

ノート

浄水汚泥を原材料とした環境浄化材料の開発

吉岡 理, 片山 貴幸, 市岡 高男, 塚田 進

Development of the Environmental Clean-up Material from Water-purifying Sludge

Osamu YOSHIOKA, Takayuki KATAYAMA, Takao ICHIOKA
and Susumu TSUKADA

県内10カ所の浄水場で採取した浄水汚泥を風乾あるいは 105 ~ 600 で加熱処理した試料を用い, 廃水処理剤, 汚染土壌不溶化材等環境浄化材料に適用することを目的として, その各種汚染物質に対する除去能の評価を行った. 廃水処理用として試験を実施したところ, 六価クロム, ふっ素に対しては高い除去率を示したが, セレンに対しては六価物と四価物で除去能力が異なっていた. また, 汚染土壌不溶化用として, 模擬汚染土壌に重量比 20 % の浄水汚泥試料を混合, 養生することにより, 不溶化材としての効果を試験した. 六価クロム, ふっ素および四価セレンに対して, 土壌溶出量基準を満足する結果が得られたが, 六価クロム汚染土壌に対し, pH変化に対する安定性試験を実施したところ, アルカリ剤添加で溶出量が増加する傾向が認められた.

キーワード: 浄水汚泥, 廃水処理, 土壌汚染, 不溶化, 活性 Al

はじめに

浄水場の沈殿池において生成する浄水汚泥は, 主成分が原水中に含まれる濁り成分と浄水処理において添加する凝集剤 (ポリ塩化アルミニウム (PAC) 等) であり, 土砂成分, Al 化合物, 有機物等から成り立っている. 三重県においては年間発生量は約5,000乾燥重量トンで, そのうち約49%が園芸用土や土壌改良材等に再資源化されているが, 近年再生利用先が減少し, 埋立処分やセメント原料への有償処分が進み, 新たな利用先についての技術開発が望まれている.

浄水汚泥の有効利用先として, 廃水処理用のリン酸吸着剤等としての利用について, これまで多く報告されている¹⁻⁴⁾が, 有害金属等を対象とした報告例は少ない.

そこで本研究では, 浄水汚泥を加熱することにより活性 Al が生成することに着目し, 各種有害物質を吸着除去する廃水処理剤や汚染土壌の不溶化材等環境浄化材料への適用可能性につい

て検討したので, その結果を報告する.

実験方法

1. 試料調製方法

浄水汚泥は表 1 に示す県内10カ所の浄水場で採取し, 風乾後ウイレー粉砕機で粉砕し, この粉体10種およびマッフル炉を用いてさらに105 ~ 600 で1時間強熱した粉体60種, 計70種を実験に用いた. 105 加熱物について, 蛍光 X 線分析装置および X 線回折装置を用いて浄水汚泥の元素組成および鉱物組成の分析を行った. また, 比較のためリン酸等の吸着に関与する活性 Al 量を, 酸性シュウ酸塩溶解法⁵⁾により測定した.

2. 汚染物質除去能評価方法

廃水処理剤等への適用可能性を検討するため, 100mL 容の共栓付き三角フラスコ中に粉体試料 1g と有害物質標準液100mL (濃度: 4.3 ~ 100 mg/L) を入れ, 振とう機を用い室温 (約20)

表1 調査対象浄水場

浄水場名	所在地	水源	用途	汚泥乾燥方法	備考
播磨	桑名市	木曾川	上水	天日乾燥	
水沢	四日市市	三重用水	上水	天日乾燥	
大里	津市	長良川	上水	天日乾燥	
高野	津市	雲出川	上水	天日乾燥	
磯部	志摩市	磯部川	上水	天日乾燥	
多度	桑名市	三重用水	工業用水	天日乾燥	
山村	四日市市	木曾川	工業用水	天日乾燥	
滝川	伊賀市	天道川	上水	天日乾燥	
大屋戸	名張市	名張川	上水	機械脱水	粉末活性炭使用
富貴ヶ丘	名張市	名張川	上水	天日乾燥	粉末活性炭使用

で60分間振とうさせ、得られた試験液を孔径0.45 μmのメンブランフィルターで固形物をろ別後、残存濃度を測定することにより行った。また、振とう試験において一定時間毎にサンプル溶液を採取し、直ちにろ過した後、同様に残存濃度を測定することにより、除去速度を評価した。試験を実施した有害物質およびその分析方法を表2に示す。

表2 有害物質および分析方法

有害物質	測定方法
P O ₄ ³⁻	JIS K 0102 46.1.1 モリブデン青法
C r ⁶⁺	JIS K0102 65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光度法
F	JIS K0102 34.1ランタン - アリザリンコンプレキソン吸光度法
S e	JIS K0102 67.2水素化物発生原子吸光度法

次に、汚染土壌の不溶化材としての適用可能性を検討するため、まず山土と各種有害物質標準液を混合、1週間程度風乾させて模擬汚染土壌を調製し、その汚染状況を環境省告示第18号による土壌溶出量測定方法および環境省告示第19号による土壌含有量測定方法により確認した。本汚染土壌に重量比20%の浄水汚泥試料を加え、

湿潤状態で混合、風乾後、土壌溶出量調査を実施し、その不溶化効果を評価した。

また、汚染土壌の不溶化措置後、酸性雨あるいは地下でのコンクリート打設等により起こることが予想されるpHの変化によって、有害物質が溶出する恐れがあることから、浄水汚泥を用いた不溶化処理土壌が、酸あるいはアルカリに曝された場合の安定性の評価を試みた。(社)土壌環境センターが制定した「重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法」⁶⁾に基づき、硫酸添加溶出試験法および消石灰添加溶出試験法により溶出試験を実施した。

結果および考察

1. 浄水汚泥の性質

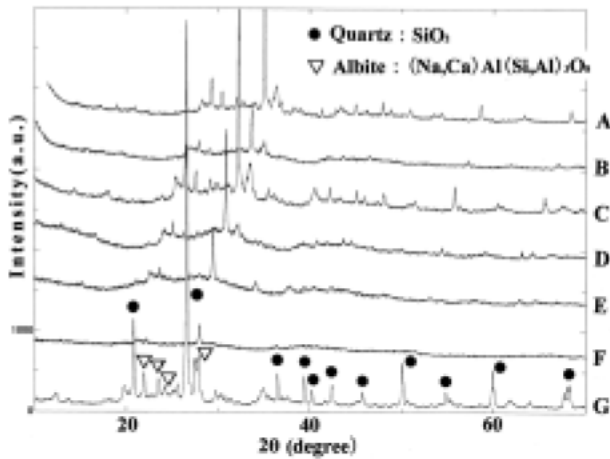
表3に成分組成および強熱減量測定結果を示す。主成分はAl、SiおよびFeであり、Al成分量は、各浄水場で大きく異なった。これは工業用水の場合には供給先によって要求される濁度基準が、上水道の場合には取水される水道原水の性状等が浄水場によりそれぞれ異なり、PACの投入量が異なることが原因と考えられた。

図1にX線回折測定結果を示す。石英、曹長石および少量の粘土鉱物の存在が認められたが、結晶性の成分は少なく、全般的に非晶質、微粒子状の物質が大部分を占めていると考えられた。凝集沈殿剤に由来するAlを成分とする物質のピークは認められず、非晶質の形で存在していると考えられた。また、強熱後の粉体についても測定したが、酸化アルミニウム等の明確なピークは認められなかった。

図2に活性Al量測定結果を示す。Al成分量の少ない山村や滝川を除き、風乾物では70~100 mg/g程度であったものが、300~500で加熱す

表3 浄水汚泥成分組成および強熱減量測定結果 (単位 = %)

浄水場	汚 泥 成 分											強熱減量
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	MnO	Cl	P ₂ O ₅	Na ₂ O	
播磨	36.0	44.4	9.1	1.6	2.8	0.3	2.5	0.2	0.6	1.2	0.3	30.0
水沢	43.7	36.8	9.9	1.8	1.3	0.5	2.7	0.4	0.5	0.9	0.1	27.7
大里	32.8	47.3	9.8	1.5	2.9	0.4	1.7	0.5	0.4	1.4	0.2	27.2
高野	44.4	37.4	9.0	1.8	1.2	0.5	2.9	0.4	0.4	0.9	0.1	31.2
磯部	42.7	35.0	9.7	2.3	1.0	0.3	2.2	4.4	0.3	1.2	0.0	40.5
多度	59.5	12.1	12.3	1.1	0.8	0.1	7.8	3.9	0.7	0.8	0.0	42.1
山村	18.8	60.1	10.1	2.0	4.8	0.6	0.5	0.4	0.1	0.7	0.5	9.5
滝川	24.4	50.6	15.6	1.3	4	0.4	0.6	0.6	0.2	0.8	0.2	21.4
大屋戸	41.5	34.5	10.1	1.9	1.7	0.3	3.8	0.6	2.3	1.7	0.1	55.2
富貴ヶ丘	38.2	43.7	6.6	1.5	2.3	0.2	3.6	0.6	0.9	1.5	0.1	33.9



A: 播磨 B: 水沢 C: 大里 D: 高野
E: 磯部 F: 多度 G: 山村

図1 浄水汚泥のX線回折測定結果

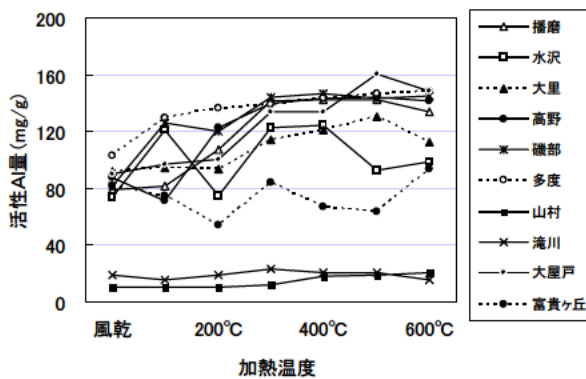


図2 活性Al量測定結果

ることにより、ほとんどが100~140mg/g程度に増加した。これについては、乾燥、熱分解時の脱水や結晶水等の脱離、有機物の熱分解等による影響が大きいものと考えられる。

2. 汚染物質除去能評価結果

1) 廃水処理剤としての性能評価

(1) リン酸イオン

初期濃度 100mgPO₄-P/Lについての除去率測定結果を図3に示す。除去率の最大値は大屋戸(加熱温度400°C)で95.4%、最小値は磯部(加熱温度200°C)の2.2%であった。おおむね加熱温度300~500°Cで最大除去率を、200°C付近で最小除去率を示し、浄水場、加熱温度による除去率の差は大きかった。

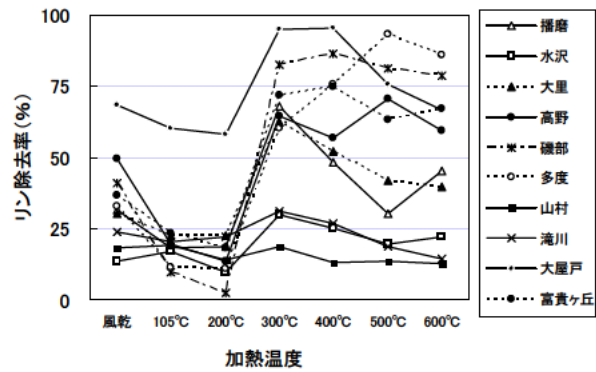


図3 リン除去率測定結果

(2) 六価クロム

リン酸イオンに対し高い除去率を示した大屋戸等3種類の汚泥を用い、初期濃度10mg/Lについての除去率測定結果を図4に示す。除去率の最大値は大屋戸(加熱温度400°C)が最大で99.7%、最小値は磯部(加熱温度600°C)の10.0%であった。大屋戸は風乾物を含め400°C以下加熱物が、除去率98%以上で優れていた。多度および磯部は加熱温度による差が大きく、風乾物および300°C加熱物の除去率が大きかった。

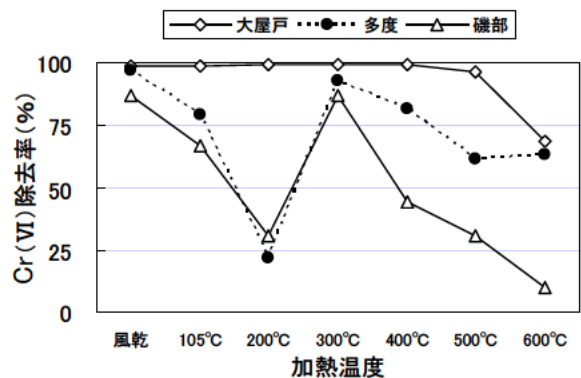


図4 六価クロム除去率測定結果

(3) ふっ素

大屋戸等3種類の汚泥を用い、初期濃度10mg/Lについての除去率測定結果を図5に示す。除去率の最大値は大屋戸(加熱温度300°C)が最大で99.0%、最小値は多度(加熱温度200°C)の41.5%であった。大屋戸は風乾物を含め400°C以下加熱物が、除去率92%以上で優れていた。多度および磯部は加熱温度による差異は大きく、300°C加熱物の除去率が大きかった。

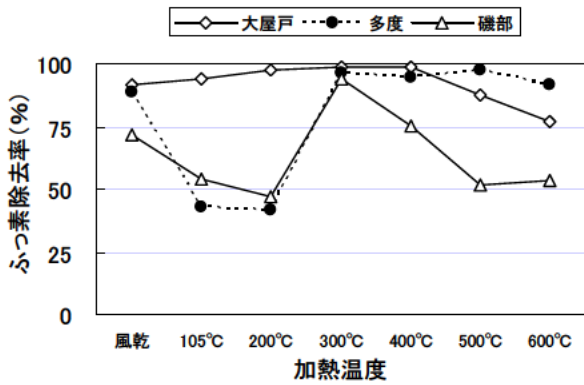


図5 ふっ素除去率測定結果

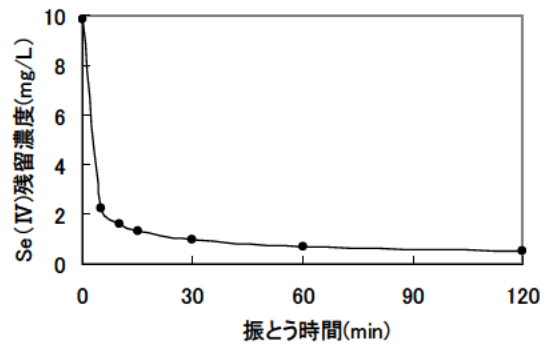


図7 四価セレン除去速度測定結果

(4) 四価セレンおよび六価セレン

まず四価セレン（初期濃度10mg/L）についての除去率測定結果を図6に示す。除去率の最大値は磯部（風乾物）が最大で99.7%，最小値は水沢（加熱温度200℃）の8.3%であった。おおむね加熱温度300～500℃で最大除去率を，105～200℃で最小除去率を示し，リン酸イオンと同様な傾向であるが，加熱温度による除去率の差は小さかった。高い除去能を示す磯部（加熱温度300℃）を用いた除去速度についての測定結果を図7に示す。初期濃度10mg/Lで開始5分後に除去率77%が得られ，除去速度は非常に速かった。同じく磯部（加熱温度300℃）について，濃度1～50mg/Lの四価セレン標準液に対する除去能を測定した。図8に吸着等温線を示すが，この結果を Freundlich の吸着等温式で整理したところ， $Q_e=1.57C_e^{1/1.81}$ であった。四価セレン平衡濃度0.1mg/Lの時，除去量は浄水汚泥1g当たり約0.44mgであった。

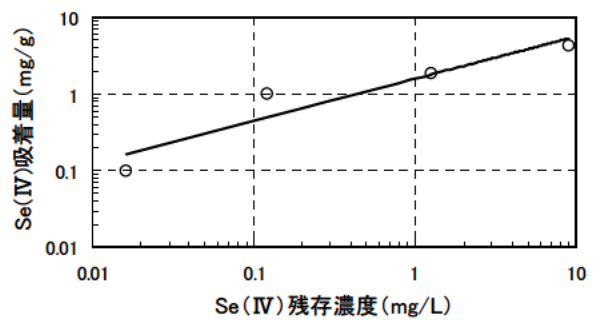


図8 四価セレン吸着等温線

四価セレンに対し高い除去率を示した磯部および多度を用い，六価セレン（初期濃度4.3mg/L）についての除去率測定結果を図9に示す。除去率の最大値は多度（加熱温度300℃）が最大で84.0%，最小値は磯部（加熱温度300℃）の25.9%であった。六価セレンの除去率は四価セレンに比べ全般的に低く，濃度0.4～21mg/Lの六価セレン標準液に対して同様に測定したところ，多度（加熱温度300℃）について， $Q_e=0.199C_e^{1/2.10}$

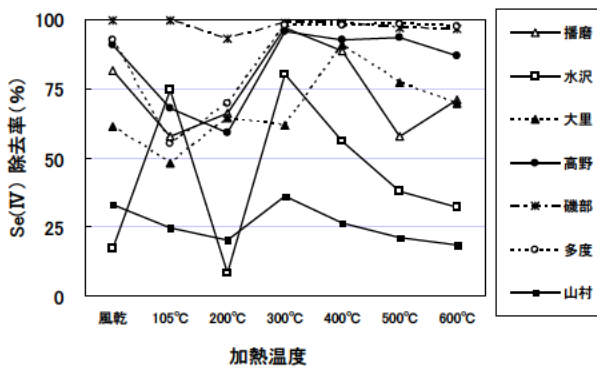


図6 四価セレン除去率測定結果

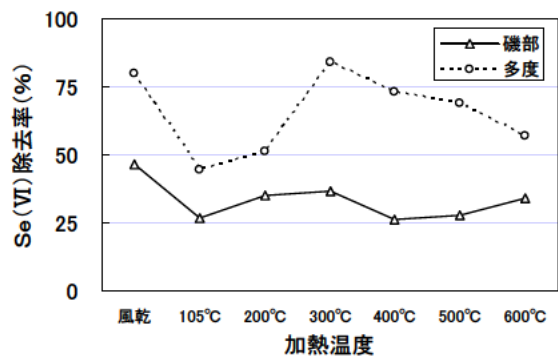


図9 六価セレン除去率測定結果

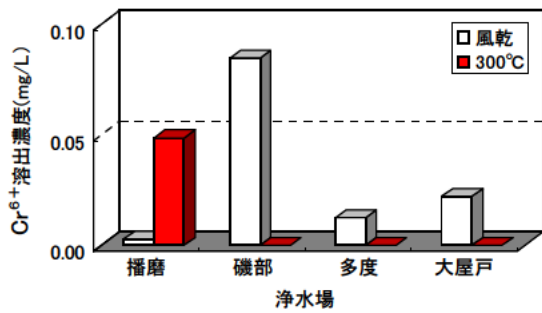


図10 六価クロム溶出量に及ぼす浄水汚泥の種類と加熱温度の影響

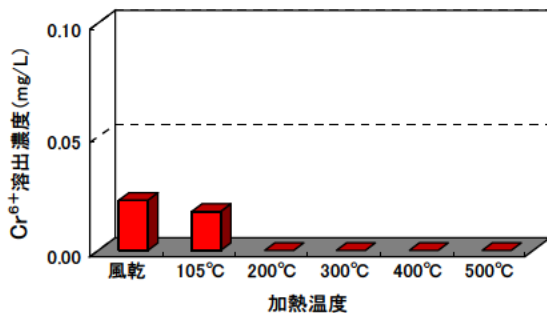


図11 六価クロム溶出量に及ぼす大屋戸浄水場汚泥の加熱温度影響

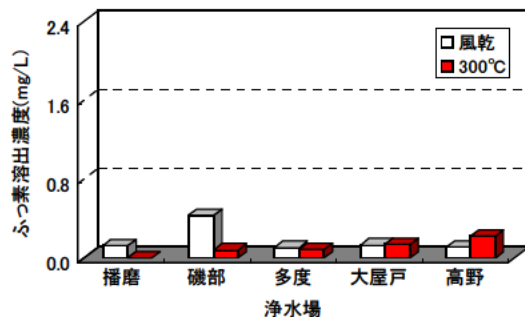


図12 ふう素溶出量に及ぼす浄水汚泥の種類と加熱温度の影響

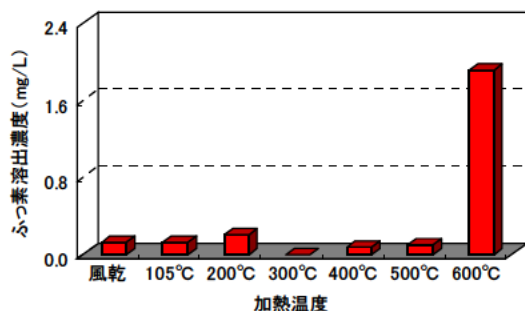


図13 ふう素溶出量に及ぼす磯部浄水場汚泥の加熱温度影響

が得られ、六価セレン平衡濃度0.1mg/Lの時、除去量約0.07mg/gとなり、四価セレンの約1/6の除去量となった。

(5) 加熱温度と汚染物質除去能との関係

浄水汚泥試料のリン酸イオン除去率は、加熱温度による影響が非常に大きく、特に加熱温度200℃における落ち込みは、全ての浄水場汚泥に共通している。一方、一般土壌にもリン酸イオンを吸着する性質があり、加熱温度500℃までは温度上昇に伴い、吸着量が増大するとされている⁷⁾。このため、浄水汚泥の加熱温度による特異的なリン酸イオン除去率の変動は、添加されたPACに起因することが考えられる。また、活性Al量は酸性(pH3.0)シュウ酸塩溶液により抽出されたAl量であり、一部浄水場汚泥において加熱温度200℃で落ち込みが見られるが、ほとんどが加熱温度上昇に伴い増加する。従って、浄水汚泥の200℃加熱により、PACに由来するAl化合物の質的变化が引き起こされ、リン酸イオン吸着能に影響を及ぼしていることが考えられる。

2) 汚染土壌不溶化材としての性能評価

(1) 六価クロム

模擬汚染土壌(溶出濃度0.46mg/L、含有量7.8mg/kg)に重量比20%の大屋戸等4種類の浄水汚泥を混合、養生した試料について土壌溶出量試験を実施した。前項で高い除去率が得られた風乾物および300℃加熱物を用いた結果を図10に示す。磯部の風乾物を除き、土壌溶出量基準(0.05mg/L)を満たしていた。大屋戸について、加熱温度の影響を調べた結果を図11に示す。全て土壌溶出量基準を満足したが、特に加熱温度200℃以上が優れた結果を示した。

(2) ふう素

模擬汚染土壌(溶出濃度4.6mg/L、含有量49mg/kg)に重量比20%の磯部等5種類の浄水汚泥を混合、養生した試料について土壌溶出量試験を実施した。風乾物および300℃加熱物を用いた結果を図12に示すが、全て土壌溶出量基準(0.8mg/L)を満たしていた。磯部について、加熱温度の影響を調べた結果を図13に示す。600℃加熱物を除き土壌溶出量基準を満足した。

(3) 四価セレン

模擬汚染土壌(溶出濃度0.15mg/L、含有量6.9mg/kg)に重量比20%の播磨等3種の浄水汚泥を混合、養生した試料について土壌溶出量試験を実施した。風乾物および300℃加熱物を用い

た結果を図14に示すが、水沢を除き土壤溶出量基準(0.01mg/L)を満たしていた。播磨について、加熱温度の影響を調べた結果を図15に示す。600℃加熱物を除き土壤溶出量基準を満足した。

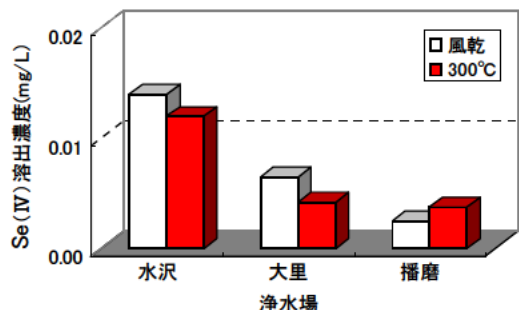


図14 四価セレン溶出量に及ぼす浄水汚泥の種類と加熱温度の影響

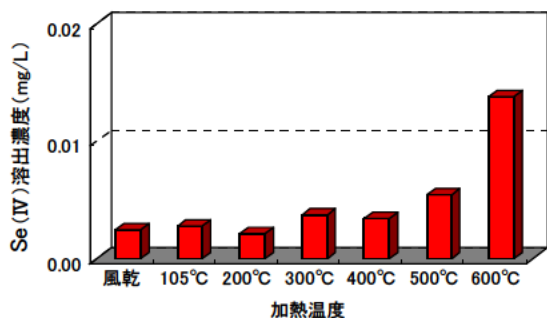


図15 四価セレン溶出量に及ぼす播磨浄水場汚泥の加熱温度影響

表4 六価クロム不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性試験結果

(単位=mg/L)

試料名	溶出条件	溶出濃度
Cr ⁶⁺ 汚染土壌	純水 (pH5.8~6.3)	0.46
Cr ⁶⁺ 汚染土壌 + 大屋戸浄水場汚泥	純水 (pH5.8~6.3)	<0.01
	硫酸規定量添加	<0.01
300℃加熱物 (重量比20%)	消石灰水溶液 規定量添加	0.05

(*)硫酸規定量：7.69m mol/kg乾土の硫酸
(pH4の酸性雨100年間分の酸量)
消石灰規定量：38.5m mol/kg乾土の消石灰水溶液

(4)不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の評価

六価クロム模擬汚染土壌(溶出濃度0.46mg/L, 含有量7.8mg/kg)に重量比20%の大屋戸浄水場汚泥(300℃加熱物)を混合、養生して、不溶化処理した試料について、pH変化に対する安定性試験を実施した結果を表4に示す。硫酸添加溶出試験において、六価クロム溶出量の増加は認められなかったが、消石灰添加溶出試験において、六価クロム溶出量が増加する傾向が認められた。汚染土壌不溶化材として適用するためには、今後汚泥試料添加量、pH緩衝剤の添加等を検討することが必要と考えられた。

まとめ

県内10カ所の浄水場で採取した浄水汚泥について、廃水処理剤、汚染土壌不溶化材等に適用することを目的として、その各種汚染物質に対する除去能の評価を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 浄水汚泥の主成分はAl, SiおよびFeであり、浄水場によりAl含有量が大きく異った。
2. 有害物質等の吸着に影響を及ぼす活性Al量は、300~500℃程度の加熱で増加した。
3. 廃水対策として六価クロム、ふっ素に対する除去試験を実施したところ、おおむね温度300~500℃で加熱処理した汚泥試料が最大除去率を示した。
4. 浄水汚泥の200℃加熱物は、他温度加熱物に比べ、リン酸イオン除去率が低いですが、これは添加されたPACに由来するAl化合物の質的变化によるものと推察された。
5. 六価クロム、ふっ素および四価セレン汚染土壌に対し、汚泥試料を20%混合、調製することにより、土壤溶出量基準を下回る不溶化効果が得られた。
6. 汚泥試料を20%混合、調製し六価クロム不溶化措置を行った土壌に対し、pH変化に対する安定性試験を実施したところ、アルカリ添加試験において、溶出量が増加する傾向が認められ、今後汚泥試料添加量、pH緩衝剤の添加等を検討することが必要と考えられた。

文献

- 1) 芦村雄太, 溝口忠昭, 吉岡敏明: 浄水汚泥を用いた排水中のリン除去, 第16回廃棄物学会

講演論文集，383-385(2005)。

- 2) 吉田重方：浄水場から排出する水処理廃棄物の再資源化〔2〕 - 浄水ケーキの水質浄化資材としての利用 - ，農業および園芸，80(5)，582-588(2005)。
- 3) 柳田友隆，江 耀宗：浄水ケーキの有機物，全窒素，リン酸吸着能力に及ぼす加熱・過酸化水素処理の影響，用水と廃水，40(2)，155-159(1998)。
- 4) 中野重和：浄水汚泥の下廃水処理への応用，P P M，18(11)，39-46(1987)。
- 5) 土壤環境分析法編集委員会編：土壤環境分析法，291～294，博友社（1997）。
- 6) （社）土壤環境センター：重金属等不溶化処理土壤のpH変化に対する安定性の相対的評価方法（平成20年3月7日）。
- 7) 江 耀宗，柳田友隆，和田秀徳，三谷知世：加熱土壤のリン吸着特性，水環境学会誌，27(2)，103-108（2004）。