

図・本館

有機性スラリーの凍結融解と
固液分離に関する研究

川崎健二

名古屋大学図書	
和	1203465

报告号 乙、4724 号

目次

目次	-----	i
主要記号表	-----	iv
序章	-----	1
第1章 凍結融解処理操作に関する既往の研究		
1.1 緒言	-----	4
1.2 凍結融解処理操作の開発に関する研究と問題点	-----	5
1.3 汚泥の凍結機構に関連する研究と問題点	-----	11
引用文献	-----	17
第2章 凍結融解処理における余剰活性汚泥の性状変化		
2.1 緒言	-----	19
2.2 実験装置および方法	-----	19
2.2.1 実験装置		
2.2.2 実験方法		
2.3 実験結果および考察	-----	24
2.3.1 凍結融解処理汚泥の性状		
2.3.2 懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の濃度変化		
2.3.3 懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の濃度分布		
2.3.4 懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の捕捉と溶出		
2.4 結言	-----	41
引用文献	-----	44
第3章 凍結融解余剰活性汚泥の凝集特性の簡易測定法		
3.1 緒言	-----	45
3.2 実験装置および方法	-----	45
3.3 束縛水を考慮した測定法の導出	-----	47
3.3.1 束縛水体積分率の推定式		

3.3.2	束縛水を含む固形物の圧縮特性式	
3.4	実験結果および考察	51
3.4.1	各種凍結条件下の束縛水を含む固形物の密度	
3.4.2	各種凍結条件下の束縛水量	
3.4.3	部分空隙率と固形物圧縮圧力の相関	
3.5	結言	55
	引用文献	59
第4章	凍結融解余剰活性汚泥の沈降特性および凍結処理条件の評価	
4.1	緒言	60
4.2	実験装置および方法	60
4.3	実験結果および考察	62
4.3.1	沈降特性への凍結条件の影響	
4.3.2	活性汚泥フロックのフロック特性	
4.3.3	フロックの沈降速度への凍結速度の影響	
4.3.4	沈積層の最終平衡濃度	
4.3.5	沈積層の最終平衡濃度と平均固形物圧縮圧力の相関	
4.4	結言	81
	引用文献	82
第5章	凍結融解余剰活性汚泥の滲過特性および凍結処理条件の評価	
5.1	緒言	83
5.2	実験装置および方法	83
5.2.1	試料の凍結融解処理	
5.2.2	滲過特性の測定	
5.3	束縛水を含む滲過ケーキの平均比抵抗の導入	85
5.4	実験結果および考察	89
5.4.1	冷凍温度への平均滲過比抵抗の依存性	
5.4.2	凍結速度への平均滲過比抵抗の依存性	
5.4.3	冷凍時間への平均滲過比抵抗の依存性	

5.5	結言	101
	引用文献	103
第6章	凍結融解余剰活性汚泥の圧搾特性および凍結処理条件の評価	
6.1	緒言	104
6.2	実験装置および方法	104
6.3	圧搾諸特性の決定法	106
6.3.1	束縛水を考慮した圧搾特性値の導入	
6.3.2	束縛水を考慮した圧搾特性値の決定	
6.4	実験結果および考察	111
6.4.1	クリープ定数の凍結条件への依存性	
6.4.2	修正圧密係数 C_w の凍結条件への依存性	
6.4.3	平衡含水率の凍結条件への依存性	
6.5	結言	124
	引用文献	125
総括		126
付記		131

主 要 記 号 表

a_c	= coefficient of compressibility due to secondary consolidation	[1/Pa]
a_E	= coefficient of compressibility due to primary consolidation	[1/Pa]
B	= creep constant representing the ratio of secondary consolidation to the total consolidation	[-]
C_e	= modified consolidation coefficient	[m ² /s]
C_0	= initial concentration of suspended solids	[kg/m ³]
$(C_0)_{MIN}$	= minimum C_0 value in interface settling region	[kg/m ³]
C_∞	= suspended solids concentration of final sediment	[kg/m ³]
DS	= dissolved solids concentration	[mg/l]
DS'	= dissolved solids concentration of original activated sludge	[mg/l]
d_{sf}	= Stokes diameter of a single floc	[m]
E, E'	= empirical constants defined by Eqs. (3.10) and (3.7)	[1/Pa ^B]
e	= local void ratio of cake	[-]
e_1	= local void ratio of cake at the beginning of consolidation	[-]
g	= gravitational acceleration	[m/s ²]
H	= equilibrium height of sediment in a centrifugal and/or a gravitational field	[m]
h	= height measured from bottom of freezing column	[m]
H_0	= initial height of sludge in a centrifugal and/or a gravitational field	[m]
H_{30}	= height of sediment, at 30 min settling	[m]
H_∞	= final height of sediment	[m]
i	= number of drainage surfaces	[-]
K	= Ruth's filtration coefficient defined by Eq. (5.8)	[m ² /s]
k	= empirical constant defined by Eq. (6.11)	[1/s]

k_K	= Kozeny's constant	[-]
L	= thickness of solid-liquid mixture at time θ_c	[m]
L_0	= thickness of solid-liquid mixture at the beginning of preconsolidation	[m]
L_1	= thickness of mixture at the beginning ($\theta_c = 0$) of consolidation period	[m]
L_∞	= final thickness of compressed cake at $\theta_c = \infty$	[m]
m	= ratio of wet to dry cake mass	[-]
N	= rotational speed	[1/s]
n	= cooling time	[h]
p	= applied pressure	[Pa]
p_b	= solid compressive pressure at the bottom of settling tube	[Pa]
p_s	= local solid compressive pressure	[Pa]
$p_{s,i}$	= solid compressive pressure below which the local porosity is constant	[Pa]
$p_{s,i,1}$	= local solid compressive pressure at the beginning of consolidation	[Pa]
q	= filtration velocity	[m/s]
R	= radius from center of rotation to bottom of sediment	[m]
r	= radial coordinate	[m]
r_i	= radius from center of rotation to surface of sediment	[m]
s	= solid concentration of slurry	[-]
SS	= suspended solids concentration	[mg/l]
S_0	= specific surface area of solids per unit volume	[1/m]
TOC	= total dissolved organic carbon concentration	[mg/l]
TOC'	= total dissolved organic carbon concentration of original activated sludge	[mg/l]
u	= local flow velocity of liquid	[m/s]

U_c	= average consolidation ratio	[-]
$U_{c,corr}$	= average consolidation ratio defined by Eq.(6.10)	[-]
V	= volume	[l]
v	= volume of filtrate per unit medium area	[m]
V_b	= volume of bulk sludge	[m ³]
V_{bw}	= volume of bound water	[m ³]
V_{fw}	= volume of free water	[m ³]
v_m	= fictitious filtrate volume per unit medium area equivalent to filter medium resistance	[m]
V_s	= volume of solids	[m ³]
V_{sf}	= settling velocity of a single floc	[m/s]
V_t	= interface settling velocity, evaluated by settling curve in constant rate period	[m/s]
V_{t1}	= volume of thin sludge-layer	[m ³]
WDS	= mass of total dissolved solids	[mg]
WDS'	= mass of total dissolved solids of original activated sludge	[mg]
WSS	= mass of suspended solids	[mg]
WTOC	= mass of total dissolved organic carbon	[mg]
WTOC'	= mass of total dissolved organic carbon of original activated sludge	[mg]
w_w	= wet basis moisture content of compressed cake at $\theta_c = \infty$	[-]
x	= height measured from bottom of settling tube	[m]
α_{av}	= average specific resistance of cake	[m/kg]
β	= empirical constant defined by Eq.(3.7)	[-]
ϵ	= porosity of cake or sediment	[-]
η	= creep constant	[1/s]
θ	= time	[s]

θ_c	= consolidation time	[s]
μ_l	= viscosity of liquid	[kg/m•s]
ρ_a	= density of floc	[kg/m ³]
ρ_b	= density of bulk sludge	[kg/m ³]
ρ_l	= density of liquid	[kg/m ³]
ρ_s	= density of solids	[kg/m ³]
$\Delta\rho$	= effective density (= $\rho_a - \rho_l$)	[kg/m ³]
τ	= dummy variable for denoting an arbitrary consolidation time up to a given elapsed time θ_c	[s]
$\Phi(\text{SS}), \Phi(\text{TOC}), \Phi(\text{DS})$	= catching ratio of WSS, WTOC, WDS, defined by Eqs. (2.8), (2.9), (2.10)	[-]
Φ_a	= volume fraction of floc	[-]
Φ_k	= volume fraction of dry solids in the sludge	[-]
Φ_{ka}	= Φ_k/Φ_a = volume fraction of dry solids in a single floc	[-]
$\Phi_{k\infty}$	= Φ_k value at a final equilibrium state	[-]
Φ_u	= volume ratio of bound water to dry sludge solids	[-]
Ω	= angular velocity	[rad/s]
ω	= variable for indicating an arbitrary position in cake, i.e. volume of solids per unit sectional area	[m]
ω_θ	= total solids volume in the mixture per unit sectional area	[m]

<Subscripts>

av	= average value
d	= dry solids without bound water
dis	= dissolution
ex	= extended frozen sample
f	= frozen sample
G	= value in a gravitational settling

N = value at rotational speed, N, in a centrifugal settling

n = cooling hour

u = unfrozen sample

w = wet solids including bound water

0 = initial value

序 章

一般の都市排水は、集水後、粗大な懸濁固形物をスクリーニングしてから生物処理を行い、固液分離して清澄化し消毒・pH調整等の後に放流される。現在、活性汚泥法が生物処理に広く実用されているが、処理水質が良好である反面大量の余剰活性汚泥が発生するので、その安定化や処分の際には発生した汚泥を効率よく高度に濃縮し脱水する必要がある。このため、固液分離操作に先立ち物理的・化学的な前処理によって発生汚泥の難分離性を改善する場合は極めて多く、凝集剤等を添加する薬注法が研究されてきたが、1939年に、環境保全上利点の多い有望な前処理法として凍結融解処理法が、初めて発表された。それ以後、種々な汚泥を対象にして有用性が検討され、上水処理場で発生する無機汚泥の固液分離に著しい効果があることが示され、最近、我が国の上水処理場においても実用化が図られている。しかし、余剰活性汚泥など有機汚泥においては、凍結融解処理効果は小さく工業的な実用性に欠けると見做され、現在までほとんど研究されていない。

凍結融解法による前処理は、上述のように、薬品等の添加剤が不用であり、一連の汚泥処理プロセスへの負荷も大幅に増大させることなく固液分離特性をかなり大きく改善できる特徴があり、下水処理で大量に発生する余剰活性汚泥の処理・処分に適用可能となれば、社会的意義は極めて大きいと考えられる。これらの見地より、本研究では、種々な凍結融解処理条件について余剰活性汚泥の性状変化を検討して、凝集特性・フロック特性など汚泥固形物の内部構造が凍結融解処理によって大きく変化することを明らかにし、汚泥固形物に多量に存在する束縛水の影響を考慮した固液分離諸特性値の理論的・実験的解析法を提案した。また、この解析法に基づいて固液分離諸特性値に与える凍結処理条件の影響を決定して固液分離諸特性の改善効果との関係性を評価し、最適な凍結融解処理および固液分離操作・装置の設計に有用な指標を究明した。

本論文の第1章では、凍結融解処理法の開発と実用化を意図して種々の汚泥を対象として現在までに行われてきた主要な研究を取り上げ、上水汚泥など無機汚泥における凍結融解法の工業化に至る最近までの経緯を概述するとともに、余剰活性汚泥など有機汚泥

に凍結融解法を適用する場合の問題点に言及した。また、汚泥の凍結機構に関する既往の研究を、固形物濃度に応じて希薄な汚泥、濃厚汚泥、半固体状汚泥に大別して述べ、本研究の目的と背景を概述した。

第2章においては、初めに、凍結融解処理前後における余剰活性汚泥のマクロ的な性状変化を測定して、多量の生物細胞を含む余剰活性汚泥においても懸濁質は凍結融解処理によって著しい凝集効果を受けることを示した。次に、種々な凍結段階で分離した汚泥試料について懸濁固形物濃度、溶解性有機炭素濃度、溶存固形物濃度と凍結融解汚泥の性状変化との関係を検討し、凍結試料内部に発生する不純物の濃度分布および濃度変化の測定法を提出した。また、余剰活性汚泥では凍結によって懸濁固形物から溶解性有機炭素を含む溶存固形物が溶出することを明らかにし、凍結融解法では、その溶出量が他の物理的前処理法と比較して著しく小さく、良好な水質が保たれることを示した。

第3章においては、固形物が生物細胞より成りその表面および内部に多量の束縛水を含む余剰活性汚泥の場合、処理汚泥の凝集特性は束縛水の影響を考慮して決定すべきことを示し、遠心沈降による束縛水体積分率など凝集諸特性値の簡易測定法を提案した。また、この遠心沈降法に基づけば、沈積固形物層内部の圧縮圧力と空隙率の関係が束縛水を考慮して精度良く求められることを示し、固形物自体やフロック構造、また固液分離操作に及ぼす凍結融解条件の影響の評価に適用できることを示唆した。

第4章においては、固液分離の第一処理プロセスとして実用されている沈降分離について凍結融解処理効果を明らかにするため、重力沈降および遠心沈降に及ぼす凍結処理条件の影響を検討した。すなわち、種々な条件下で余剰活性汚泥を凍結融解処理して、懸濁固形物のフロック特性と凍結処理条件の関係を考察し、凍結融解処理フロックの沈降特性は、凍結速度に特に大きく支配され、緩速凍結条件において沈降速度が最大になることを示した。また、沈積層の最終平衡濃度も、フロックの沈降速度と同様に、緩速凍結において大きく増加し、沈積層の濃縮度が固形物圧縮圧力と空隙率の相関関係に基づいて評価できることを示した。

第5章においては、汚泥固形物および清澄滲液の分離に不可欠なケーキ滲過操作に及ぼす凍結融解処理効果を明らかにするため、束縛水の存在を考慮して平均比抵抗値を定義して滲過速度の改善に好適な凍結融解条件が評価できることを示した。すなわち、固形

物に多量に含まれる束縛水を考慮した滷過ケーキの平均比抵抗の決定法を導き、凍結融解処理によって余剰活性汚泥の滷過比抵抗がかなり減少し滷過速度が大きく向上することを明らかにした。次いで、種々な冷凍温度・凍結速度・冷凍時間で処理した汚泥について凍結条件と平均滷過比抵抗の変化率との一連の関係を求め、ケーキ滷過操作に適した凍結処理操作の設計指標を提出した。

第6章においては、湿潤ケーキをより高度に脱水して自燃可能とするため、また、処分する固形物量を大幅に減ずることを主目的とした圧搾分離操作に及ぼす凍結融解処理効果を明らかにするため、圧搾脱水速度および脱水度と凍結処理条件との関係を検討した。圧搾分離操作は、現在、より合理的な下水処理プロセスの開発に不可欠とされており、まず、多量に含有される束縛水を考慮して圧搾諸特性値を定義しその決定法を提案した。次いで、定圧圧搾結果に適用すれば、未凍結および凍結汚泥における圧搾諸特性値の差異が精度良く決定でき、圧搾速度や圧搾量の増大および束縛水の搾出に適した凍結処理条件がかなり詳細に評価できることを明らかにした。

第1章 凍結融解処理操作に関する既往の研究

1.1 緒言

現在わが国では、第7次下水道整備五ヶ年計画に基づき下水道の建設・整備が進められており、1990年度末の総人口普及率 44 % を 1995年度末までに 55 % に引き上げることが目標とされている²²⁾。しかし、この普及率は欧米と比較してかなり低く、湖沼、内海、内湾等の閉鎖性水域の水質は改善どころか悪化して富栄養化が進行している水域も多く、下水道設備が可能な限り広くかつ早急に普及することが切望される。

現在まで、既に、種々な下水処理技術が開発されているが、処理能力が大きく管理が容易であり、処理水質が良好なことから、活性汚泥法が最も広く採用されていると言って過言でない。しかし、この活性汚泥法では必ず多量の余剰活性汚泥が発生するため、下水道設備が普及するとともに余剰活性汚泥の発生量が増加し、放置すると腐敗して悪臭を発生し環境の悪化を招くことが懸念される。下水処理場において、大量の余剰活性汚泥の安定化とその処分は、嫌気性消化あるいは好気性消化等による安定化処理の後、焼却や埋立処分、肥料・建築材料等への有効利用によって行う場合が多いが、排出される余剰活性汚泥スラリーは固形物濃度が非常に低く、安定化や最終的な処分の前に固液分離プロセスへ導入して濃縮し脱水する必要がある。

通常、固液分離プロセスでは、余剰活性汚泥の難分離性の改善のために、固液分離に先立ち凝集剤や浮遊助剤等の添加あるいは熱利用による前処理が行われる¹⁵⁾。しかし、凝集剤や浮遊助剤の添加は処分すべき固形物量を増加させたり、添加剤の種類によっては固形物の埋立処分が不可能となったり、土壌に還元して肥料とするのに障害となる恐れがあり、添加剤が不用で効果的な前処理法が望まれる。汚泥の加熱や凍結によるいわゆる熱処理法はこの要求に沿う処理法の一つと考えられるが、加熱法によると分離液の有機物濃度が非常に増加し、再度分離液を生物処理装置に返送する必要があり、処理プロセスへの負荷が大幅に増大する¹⁷⁾。

凍結融解法は、所要エネルギーが比較的大きくその節減を図っていく必要があるが、汚泥処理プロセスに過剰な負荷を与えることなく固液分離特性を大きく改善できる特徴があり、有望な前処理法と考えられる。しかし、凍結融解処理操作に関する研究は極め

て少なく、汚泥の性状変化や各種固液分離操作への影響を明らかにして処理プロセスの合理化と省エネルギー化を図っていく必要があると考えられる。

これまで凍結融解処理操作は回分式冷凍槽を用いて行われており、大別して、冷却壁を介して汚泥を凍結させる間接冷凍法および汚泥の中へ冷媒を吹き込んで凍結させる直接冷凍法がある。両者を比較すると、直接冷凍法による分離特性の改善効果はかなり小さく²⁷⁾ 実用に適さないと推察されるため、本研究では間接冷凍法に焦点をあて、凍結融解処理条件と汚泥の改質効果との関係並びに処理条件と固液分離諸特性の改善効果との関係を系統的に究明し、最適な処理操作・装置の設計に有用な指針を得ることを目的とした。

本章では、初めに汚泥固形物の凍結融解処理操作の開発に関する研究の経緯と現状を概述する。次に、汚泥の凍結機構について現在までに行われてきた主要な研究およびそれに関連した若干の研究に言及し、問題点と本研究の背景を示した。

1.2 凍結融解処理操作の開発に関する研究と問題点

凍結融解法は、食品工業において古くから製造プロセスで実用されており、現在でも高野豆腐、寒天の製造などに不可欠な操作とされている。

排水処理における凍結融解処理法に関する最初の研究は、凍結融解処理によって下水汚泥の脱水性が非常に向上することを明らかにした 1939年の Downes¹⁰⁾ の報告と云ってよい。しかし、この論文においては、凍結融解処理汚泥は脱水が非常に容易になることが定性的に簡単に述べられているのみで、その定量的な詳細な記述は皆無であり、ほとんど注目されなかったと推察される。その後、Forsythら¹³⁾ が腐植土を凍結融解処理すると滲過および乾燥操作が容易になることを 1947年に発表した。

Clementsら⁷⁾ はこの研究報告に刺激されて、下水汚泥の凍結融解処理について一連の研究に取り組み、初沈汚泥、余剰活性汚泥、消化汚泥等の種々な下水汚泥を、未処理あるいは化学薬品の添加処理を行った場合について凍結融解処理実験を行った。その結果によれば、下水汚泥の種類に無関係に全ての沈降性が改善されること、また、化学薬品を添加すると滲過特性が非常に向上することが確かめられた。また、このような良好な結果を得るには、汚泥スラリーを時間をかけて徐々に完全に凍結するのが望ましく、ド

ライアイス等を用いて短時間に凍結する場合はほとんど改善効果が認められないことも示された。また、凍結後の汚泥の融解方法は、汚泥の固液分離特性にほとんど影響を与えず、沈降分離における上澄水の水質も未処理汚泥の場合と比較して余り変化しないことも示された。しかし、これらの貴重な結果は依然として定性的な観察を中心としており、最適な凍結融解処理やその後の固液分離操作の設計に利用できる定量的な指針は不十分といえる状況であった。Bruce、Clementsら³⁾もその後の報告において、さらに研究を積み重ねるとともに、実用規模の大規模な実験を系統的に行いデータを収集していく必要があることを提言している。しかし、その後の約 15年間、凍結融解処理に関する報告は殆ど見当たらず、僅かに、川島ら²⁰⁾が余剰活性汚泥にも若干の効果があることを報告している程度である。

Doeら⁹⁾は、1965年に上水汚泥についてパイロットプラントによる凍結融解処理実験を行い、汚泥の固液分離特性の改善のための前処理法として凍結融解処理は極めて効果的であり、潜熱を有効利用して省エネルギー化を計れば、経済的にも十分に実用性を持つ処理法であることを実例を用いて報告した。また、凍結槽についても種々な設計案を例示し、好適と考えられる装置の型式や構造を提案した²⁾。続く 1966年には、放射性汚泥への適用に関する研究⁴⁾も行われ、放射性汚泥の場合には経済的な制約が上水や下水処理汚泥と比べてかなり緩やかであり、非接触式による凍結融解処理操作は有望な前処理法として実用できる可能性を持つことが明らかにされた。

1970年に、下水汚泥を凍結融解処理すると脱水性の改善と固形物の粗大化が起こることを利用して、40～80メッシュの金網を沪材に用いて重力脱水すると、高分離速度で容易に固液分離できるとことが明らかにされた¹⁸⁾が、その後、有機性の下水汚泥の場合には凍結融解処理を行っても生成される汚泥フロックの強度が小さく、工業的な固液分離操作の前処理としては実用的でない結論づけられた¹⁾。

それ以降、凍結融解処理に関する研究は主に上水処理場等から排出される無機汚泥を対象として行われるようになり、その結果のみが報告される状況となった。例えば、凍結汚泥内部における懸濁固形物の凍結方向の濃度分布の測定に基づく凍結機構のモデル化^{23)、33)}、凍結融解法を実際に上水処理場に適用した場合の有用性に関する評価等が発表³¹⁾された。また、冷凍温度と凍結速度が共に変化する条件下において、凍結融解処理

による滷過特性の改善効果が種々な冷凍温度、凍結速度について調査され、Figs. 1. 1, 1. 2 のように、冷凍温度は高く、一方、凍結速度は小さくなるほど改善効果が増大することが定量的に報告された²⁹⁾。しかし、冷凍温度と凍結速度は独立に変化しておらず、冷凍温度が高いと凍結速度は小さくなるという関係になっており、実用的な指針としては不十分なものと考えられる。これら現在までの多くの研究結果に基づき、日本においても実際に上水処理場で凍結融解処理操作が稼動している例は多く、無機汚泥への凍結融解処理法の適用は既に実用段階といえる現状と考えられる。

しかしながら、有機汚泥に関する研究は、最近においても、pH を約 2.5 に調整して凍結融解処理を行うと脱水ケーキ量が半減して含水率が 75 % 程度とかなり小さくなるため最終的な処分費用が従来法と比べて著しく安価となるとの報告¹⁹⁾、また、凍結融解処理汚泥では平均滷過比抵抗値が約 1~2 桁、脱水汚泥の含水率が約 10~20 % 減少するとの報告²⁵⁾が行われているに過ぎず、固液分離プロセスに必要な他の固液分離諸操作への影響については定量的な研究が皆無と言って過言でない。

特に、余剰活性汚泥のように、懸濁固形物の大部分が微生物であり、固形物自体の中にも非常に多くの水分が含有されて、その表面が高い親水性の組成となっている場合は、凍結融解処理によってその性質に著しい変化が生ずると推察される。すなわち、凍結融解処理によって固形物自体の性状は勿論、固形物表面の性質も大きく変化し、処理汚泥の各種固液分離特性に顕著な影響が現れると考えられるが、その詳細については現在まではまったく不明と言ってよい。

一般に、凍結融解処理法の実用化を図る場合、凍結、融解のための所要エネルギーが大きな問題と言われている。しかし、冬期に戸外温度が氷点下まで降下する寒冷地方では余剰活性汚泥を戸外に放置すれば凍結させることができ、春になり気温が上昇すれば融解できる。すなわち、余剰活性汚泥を自然凍結に適した条件におけば、特別なエネルギーを消費することなく極めて経済的に凍結融解処理を行うことが可能となる。

1970年頃よりこのような自然凍結法の研究も行われ始め、Farrelら¹²⁾は無機汚泥の自然凍結融解処理を行い、Fig. 1. 3 に示したように、汚泥表面への積雪によって汚泥の冷凍が阻害されることを防止すれば、自然の冷却によって汚泥を凍結できることを確かめている。また、Reedら²⁸⁾はアメリカ大陸北部の気温を調査しその地方について自然凍結

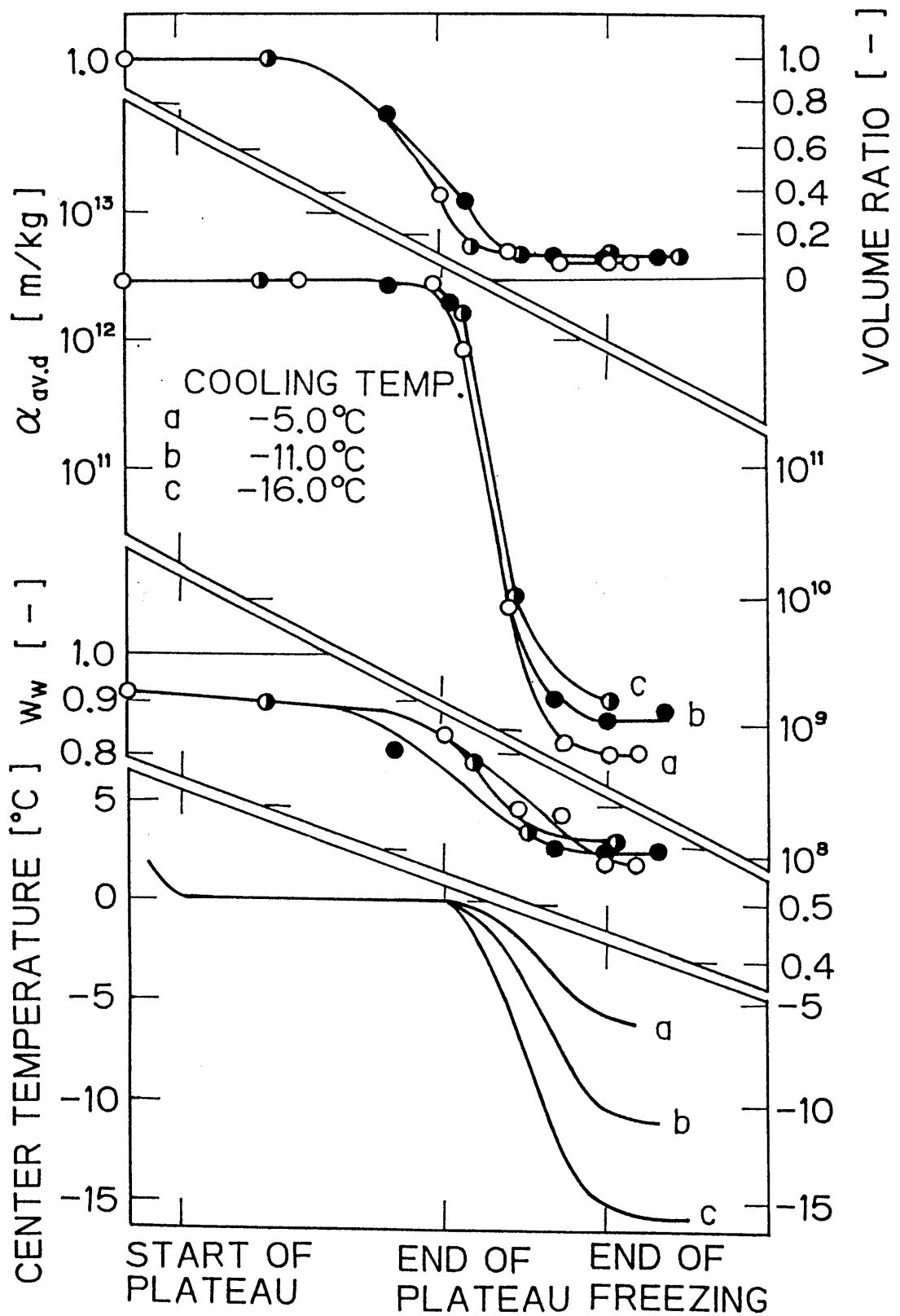


Fig.1.1 Relations between cooling temperature and volume ratio or dewaterability of water works sludge²⁹⁾

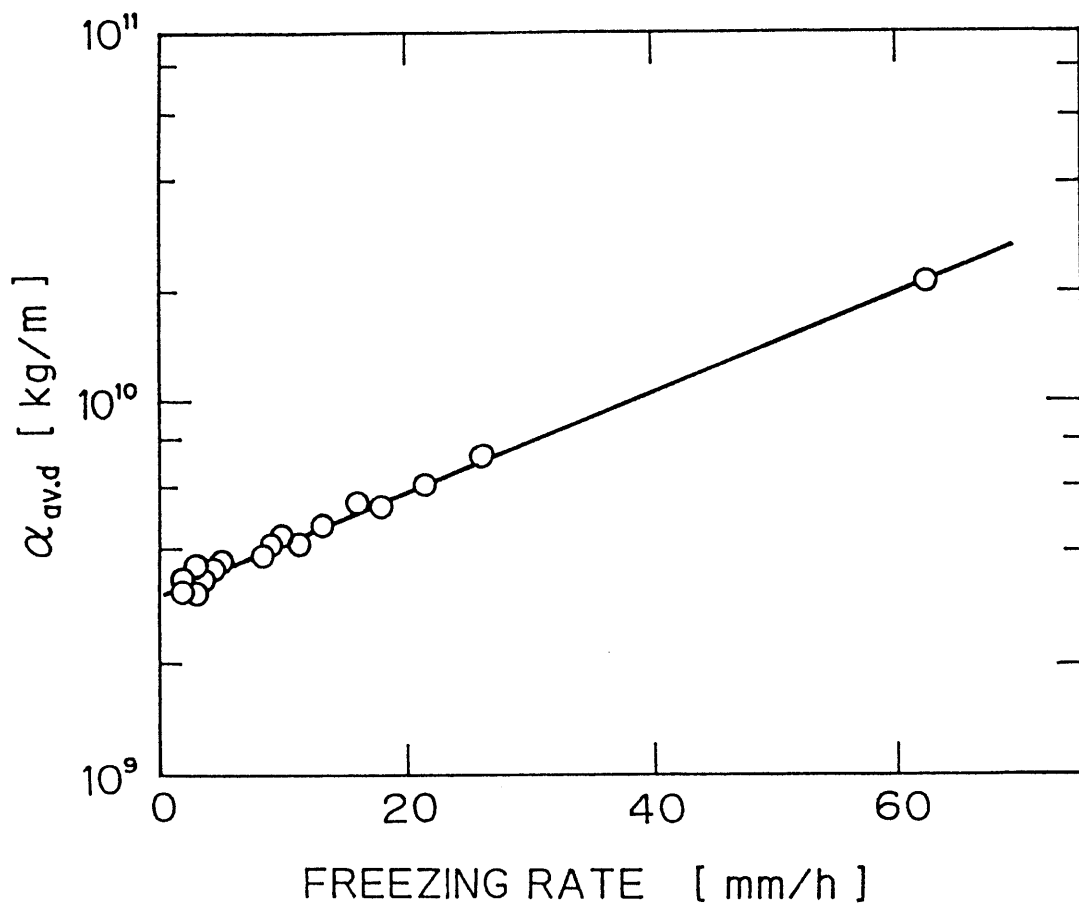


Fig.1.2 Relation between freezing rate and specific filtration resistance²⁹⁾

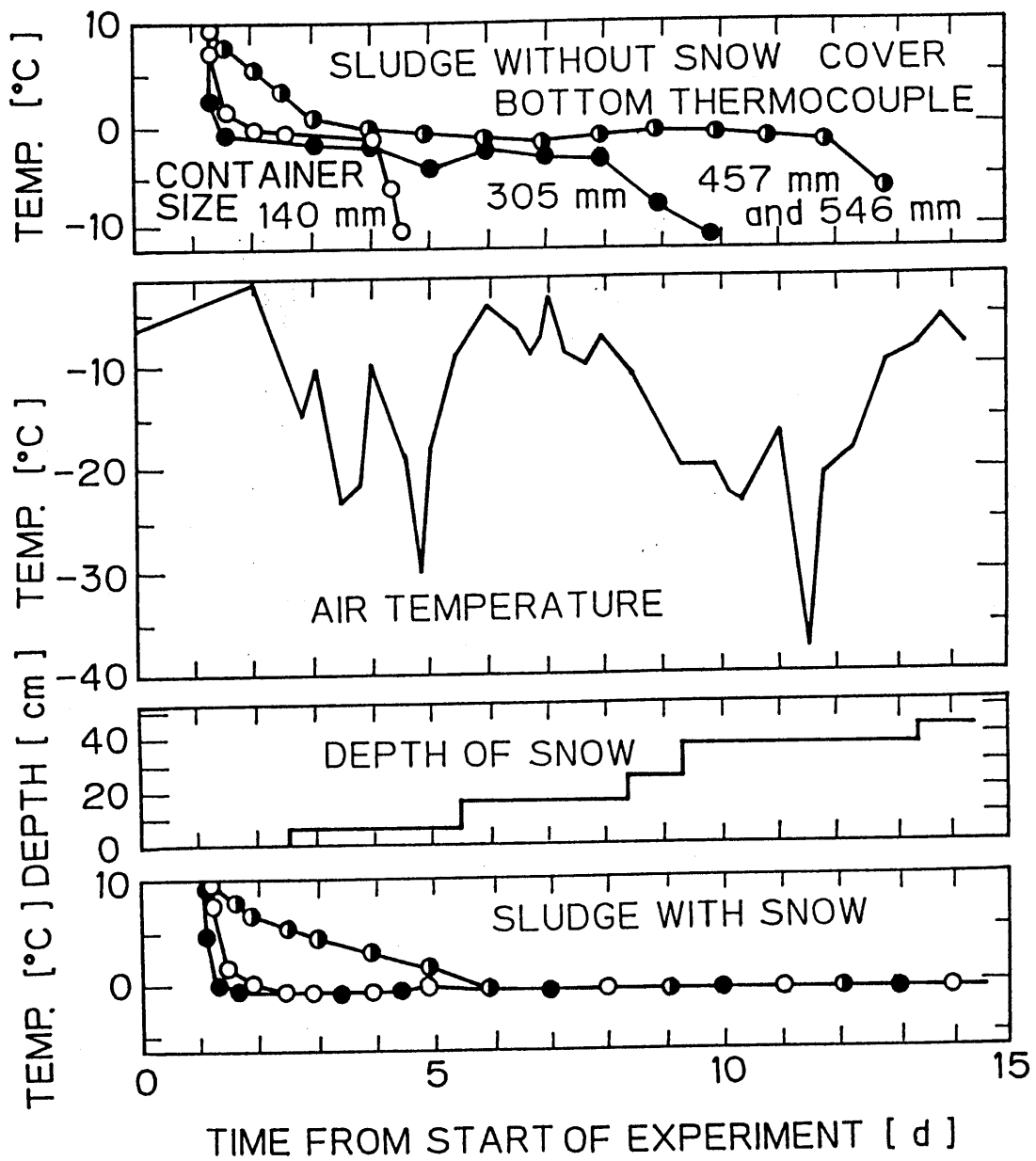


Fig.1.3 Progress of freezing in Ely experiment¹²⁾

法の適用性の有無を示しており、Martel²⁴⁾も凍結できる汚泥層の深さについて数値解析を行っている。我が国でも北海道において自然凍結融解処理による余剰活性汚泥の前処理が試みられ、良好な脱水特性が得られるほか、処理汚泥も緑地還元等に有効利用できることが報告されて³²⁾おり、凍結融解処理法は余剰活性汚泥の前処理法としても有用性の大きいものと考えられる。本研究では、この自然凍結法については言及しないが、実用的な凍結融解処理法として将来さらに検討すべきものと考えられる。

以上、実用化を目的として現在までに行われてきた凍結融解処理操作の開発に関する主な研究を概述した。特に、余剰活性汚泥のような有機汚泥については、処理前後における汚泥固形物の性状や各種固液分離特性の変化等について定量的な解明が行われていないこと、また、その変化が生ずる原因や最適凍結条件(凍結速度、冷凍温度等)も不明であることを述べ、これら諸問題の解明を計っていく必要があることを指摘した。

1.3 汚泥の凍結機構に関連する研究と問題点

凍結現象は非常に身近な現象であり、古くから多くの研究が行われている。しかし、水が氷に相変化するときには、密度の大幅な減少や極めて大きい凝固熱の発生を伴い、生成される氷自体にも9種以上の状態が存在することなど、自然界に他に例が無いほど非常に複雑な現象を呈し、その詳細は現在においても不明な点が多いと言われている。特に、水中に他の物質が懸濁したり溶解している汚泥の場合は、懸濁物質等が凍結に大きな影響を及ぼし、水の場合と比較して著しい差異が現れ、その凍結現象は一層複雑となる。

本節では、汚泥の凍結機構およびそれに関連して現在まで行われてきた研究の主な結果を、希薄な汚泥、濃厚な汚泥、半固体状の湿潤汚泥、その他の場合に大別して概述し、問題点を考察した。

1) 希薄汚泥の場合

純水を一端から冷却すると水温は冷却面近傍から低下し、やがて凍結温度以下に達すると冷却面には多数の氷の結晶が発生し、水相の過冷却状態に応じて冷却面から未凍結部分に向かって枝を伸ばし樹枝状に成長し始める。その後も冷凍を続けると、凍結部と未凍結部の境界は冷却面と平行に次第に未凍結部に向かって進み、凍結層が増大する。

これに対して、懸濁固形物や溶存固形物等を含む汚泥を側面と上面を断熱した垂直な円筒形容器に入れ底面から冷却すると、Fig. 1.4 のように、凍結は次の機構^{23), 33)}によって進行すると言われている。すなわち、底面近傍の汚泥温度が凍結温度まで降下すると、まず、底面に氷の結晶が発生し、純水の場合と同様な現象を示す。この結晶は固形物等を含有しない純粋な氷であり、固形物等は未凍結部へ押し出される結果、凍結界面近傍の懸濁固形物や溶存固形物濃度が増加する。

懸濁固形物濃度や溶存固形物濃度が小さい希薄な汚泥では、凍結界面が、純水の場合と同様に、冷却面にほぼ平行に生成されるので、凍結の進行とともに、界面近傍にできる懸濁固形物あるいは溶存固形物の高濃度層を通して水が凍結界面へ補給される。

Fig. 1.4-A~C の矢印は、補給される水の流れとその流れの難易を示す。凍結はこの水分の補給によって維持され、凍結界面は次第に上部の未凍結部に移動して氷の凍結部が成長する。やがて凍結界面近傍の固形物濃度が増大し、固形物粒子間の隙間が減少して補給水がこの層を通り難くなる (Fig. 1.4-B) と、固形物層自体が凍結部へ取り込まれ、その上部の水が新たに凍結し始める (Fig. 1.4-C)。すなわち、長時間凍結し続けると、この現象の繰り返しによって凍結部の中には氷の層と懸濁固形物層が交互に生成されて縞模様が生ずる。

2) 濃厚汚泥の場合

懸濁固形物濃度や溶存固形物濃度が大きい濃厚汚泥では、凝固点降下の影響が現れる。すなわち、汚泥の凍結が進行するとともに凍結界面近傍の固形物濃度が増加して凝固点が低下するため、次第に凍り難くなる。しかし、凍結界面から大きく離れ固形物濃度が低い位置では、凝固点の低下は小さく界面近傍より凍り易いという不安定な過冷却状態を呈する。この過冷却状態は、やがて、凍結界面から離れた凍り易い位置まで一挙に起こる一足飛びの凍結によって崩れ、凍結界面近傍に存在していた懸濁固形物および溶存固形物の高濃度層は、液状のまま凍結部へ取り込まれる。この液状部分も時間の経過とともに凍結して固形物の間から水分が除去され、凍結による圧縮圧力を受けて固形物が凝集していく。濃厚汚泥では、以上の現象が繰り返されながら凍結が進行するため、希薄汚泥の場合ほど固形物は集中せず、比較的分散した状態で凍結部の中へ取り込まれることになり、通常、氷と固形物層の縞模様は形成されない。

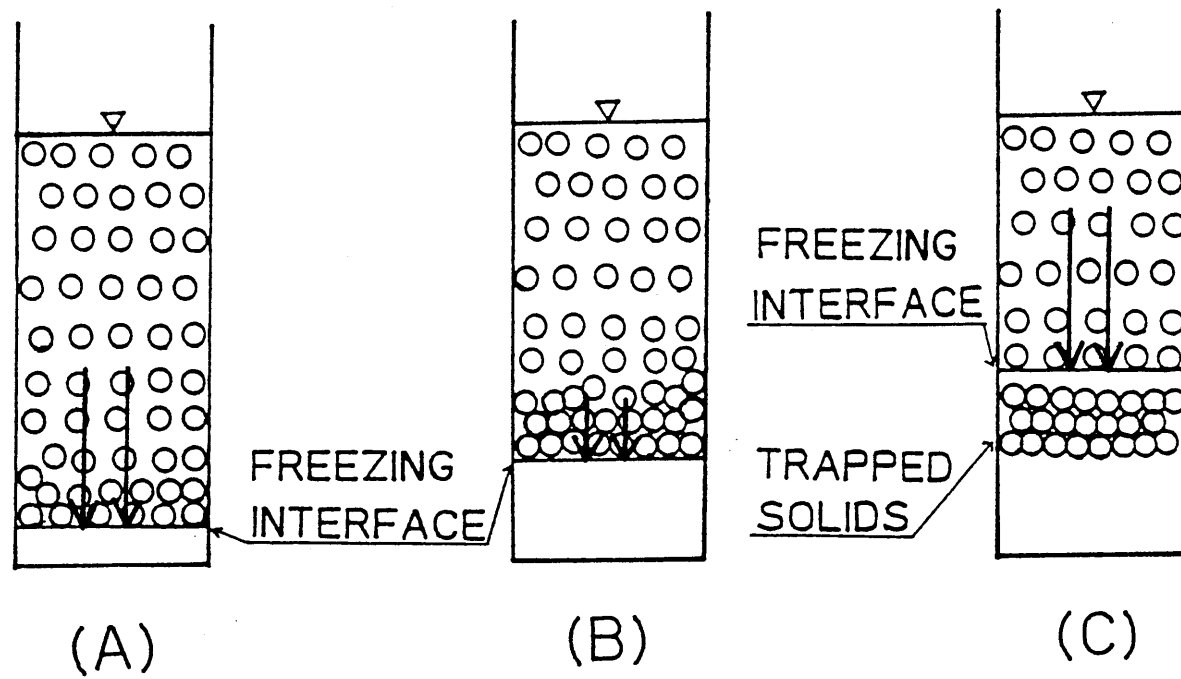


Fig.1.4 Mechanism of migration of suspended solid²³⁾

A, Water flows rapidly.

B, Poor water flow results from high solid concentration.

C, Freezing interface jumps to new location for favorable water flow.

3) 半固体状湿潤汚泥の場合

固形物濃度が著しく大きくなり半固体状を呈する湿潤汚泥の凍結機構についてはこれまでほとんど報告が行われていないが、参考にできる類似な現象として寒冷地帯で起こる凍上現象がある。凍上現象は地盤が凍結する時に内部の水分が凍結界面に吸引され、外圧に抗して氷の層として析出し、地面がその氷の分だけ盛り上がる現象である。すなわち、汚泥処理における凍結融解処理法と同様に、水と固形物の混合物の中から水分が浸出して氷が生成される現象であり、凍上現象に関する研究では、凍結する水と氷の界面に作用する種々な力や凍上速度の解析、また、凍上現象の発生機構についても究明が行われている^{16)・30)}。凍上現象の防止のために、凍上しにくい地盤や材料との置換工法や、凍上性の地盤の下に断熱材を敷く断熱工法等の研究もある。また、塩溶液を土壌の中へ注入して凝固点を下げて凍結性を弱める薬剤工法、薬剤を入れて土壌の粒度組成を変える土質改良法、凍結界面への水の補給を断つ遮水工法等の開発に関する研究もある²¹⁾。

4) その他の場合

凍結によって液中の不純物を除去して純粋な氷を生成する研究の中に、種々な不純物を溶解あるいは懸濁している水を一方向から凍結して冷却面からの距離と不純物濃度の関係を調査し、不純物の物性と濃縮特性との関係を究明した報告がある^{5)・8)・14)}。種々な物質を懸濁あるいは溶解した水を一端から凍結してそれらの凍結濃縮分離特性を調べると Fig. 1.5 のようになり¹⁴⁾、不純物の粒径が大きく、接触角および面積が大きいほど濃縮され易く、また凍結速度を十分に小さくすると不純物を全て濃縮できると報告されている。

不純物を含む物質(サリチル酸フェニルやモノテルペンのような有機物^{6)・11)}や金属等)においても、一度融解した後凝固速度等を適切に設定すると純粋な物質が生成できることが知られている。この現象は、高純度の材料を効率よく製造可能な技術として半導体工業等において不可欠となっており、大規模な工業化が行われている。

また、注射液の輸送や保管中に懸濁している固形成分が凍結融解されて凝集や粗大化するのを防止する研究も行われており²⁶⁾、粒径が小さい懸濁固形物はその性質・種類には無関係に凍結融解処理によって凝集し、この凝集は凍結速度が小さいほど顕著となる

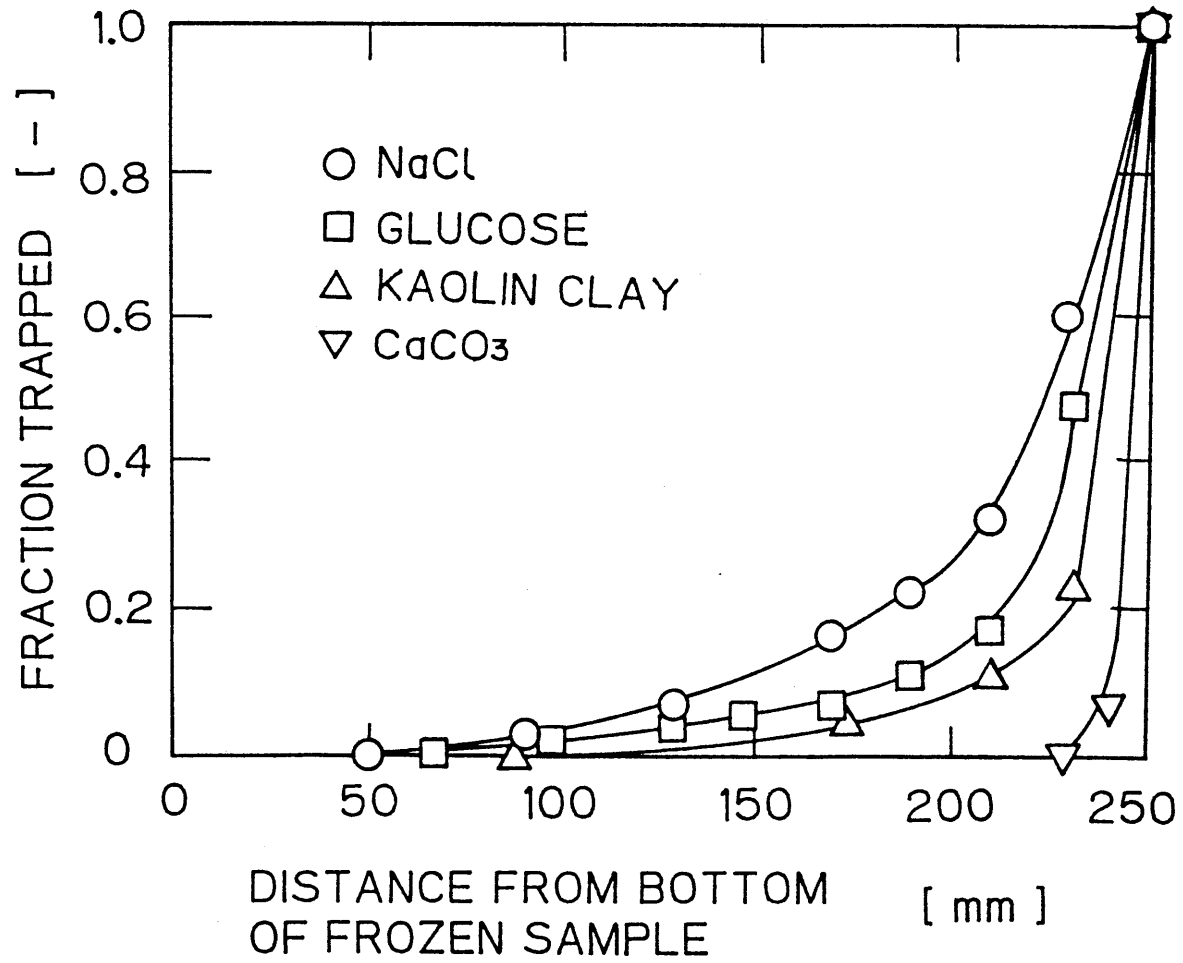


Fig.1.5 Effects of impurity size on separation efficiency¹⁴⁾

ことが明らかにされている。また、この凝集を防止するには、注射液の製造時に粒子径を可能な限り大きく保つとともに、液の中へ親水性物質を添加して液全体の完全な凍結を防ぐこと、また、凍結が避けられない場合はできるだけ短時間に凍結させてしまうことが望ましいことも報告されている。

不定形、親水性の懸濁固形物および大量の溶存固形物を含む下水処理場の余剰活性汚泥は、一般的な無機質が懸濁する汚泥とは著しく異なった凍結現象を呈すると推察される。本節で概述したように、無機質を含む汚泥においても凍結機構は不明な点が多く、これらの既往の研究結果が余剰活性汚泥にそのまま適用できるか否かは不明であり、余剰活性汚泥の凍結機構の詳細についても今後の究明が必須な現状と考えられる。

Literature cited

- 1) Baskerville, R. C. : Filtration & Separation, 8, 141 (1971)
- 2) Benn, D. and P. W. Doe : Filtration & Separation, 6, 383 (1969)
- 3) Bruce, A., G. S. Clements and R. J. Stephenson : Jour. and Proc. Inst. Sew. Pur., Part 4, 238 (1953)
- 4) Burns, R. H., J. H. Clarke, T. D. Wright and J. H. Myatt : Proc. Symp. Practices in the Treatment, 17 (1966)
- 5) Cisse, J. and G. F. Bolling : J. Crystal Growth, 10, 67 (1971)
- 6) Cisse, J. and G. F. Bolling : J. Crystal Growth, 11, 25 (1971)
- 7) Clements, G. S., R. J. Stephenson and C. J. Regan : Jour. and Proc. Inst. Sew. Pur., Part 4, 318 (1950)
- 8) Corte, A. E. : J. Geophysical Research, 67, 1085 (1962)
- 9) Doe, P. W., D. Benn and L. R. Bays : Water & Sewage Works, 112, 401 (1965)
- 10) Downes, J. R. : Water Works & Sewerage, 86, July, 282 (1939)
- 11) Edie, D. D. and D. J. Kirwan : Ind. Eng. Chem. Fundam., 12(1), 100 (1973)
- 12) Farrell, J. B., J. E. Smith Jr., R. B. Dean, E. Grossman III and O. L. Grant : J. American Water Works Association, 62, 787 (1970)
- 13) Forsyth, W. G. C. and G. K. Fraser : Nature, 160, November 1, 607 (1947)
- 14) Halde, R. : Water Research, 14, 575 (1980)
- 15) 平岡正勝, 酒井伸一 : 下水道協会誌, 21(243), 48 (1984)
- 16) Jakson, K. A., D. R. Uhlmann and B. Chalmers : J. Applied Physics, 37, 848 (1966)
- 17) 加藤 矯 : 廃水・廃棄物処理 廃水編, 203, 講談社 (1977)
- 18) Katz, W. J. and D. G. Mason : Water & Sewage Works, 117, 110 (1970)
- 19) 河相好孝, 本多敏一 : 下水道協会誌, 21(240), 27 (1984)
- 20) 川島 晋, 八木道子 : 水処理技術, 6(12), 19 (1965)
- 21) 木下誠一 : 永久凍土, 197, 文言社 (1980)
- 22) 栗原秀人 : 水質汚濁研究, 14, 209 (1991)

- 23) Logsdon, G. S. and E. Edgerley Jr. : J. American Water Works Association, **63**, 734 (1971)
- 24) Martel, C. J. : J. Cold Regions Engineering, **2**, 145 (1988)
- 25) 松井三郎, 辰田道隆, 小沢建樹 : 下水道協会誌, **20**(228), 19 (1983)
- 26) Nakamura, A. and R. Okada : Colloid & Polymer Sci. **254**(5), 497 (1976); **254**(8), 718 (1976); **255**(4), 343 (1977)
- 27) Randall, C. W., M. Z. A. Khan and N. T. Stephens : Water Research, **9**, 917 (1975)
- 28) Reed, S., J. Bouzoun and W. Medding : J. Water Pollution Control Federation, **58**, 911 (1986)
- 29) 佐藤敦久, 石橋良信 : 水道協会雑誌, No. 519, 12 (1977); No. 525, 18 (1978)
- 30) Takagi, S. : Cold Regions Science and Technology, **3**, 57 (1980)
- 31) 寺田 武, 佐藤哲朗, 吉田正孝, 山岡一博 : 富士時報, **48**, 174 (1975)
- 32) 占部一誠 : 月刊下水道, **5**(10), 26 (1985)
- 33) Vol' khin, V. V. and E. I. Ponomarev : Colloid J., **27**, 10 (1965)

第2章 凍結融解処理における余剰活性汚泥の性状変化

2.1 緒言

第1章 で凍結融解処理の既往の研究について概説した。しかし、凍結融解処理のメカニズムを明らかにし、固液分離操作との関連性を系統的に究明した研究は極めて少ない。特に、余剰活性汚泥は排水処理において固液分離の高性能化が望まれているにもかかわらずその研究は皆無といえる現状であり、凍結の進行過程で生ずる汚泥の性状変化でさえ不明と言って過言でない。

一般に、不純物が懸濁する水を凍結させると、水は不純物を未凍結部へ押し出しながら凍結し、未凍結部分の不純物濃度は徐々に増加する。やがて、不純物濃度がある程度以上に増加すると、成長する境界面にも不純物の一部が取り込まれるようになり、凍結部分には不純物の濃度分布が生ずる状態となる。余剰活性汚泥では、凍結により懸濁固形物から溶解性有機炭素を含む溶存固形物が溶出し、原液中に存在する溶解性有機炭素および溶存固形物量にも大きな変化を与える。これらの諸点を明らかにし固液分離特性への影響を究明するため、本章では、まず凍結融解処理過程における汚泥のマクロ的な性状変化を調べ、次に、凍結の種々の進行段階で分離して得た液状の未凍結試料、固体状の凍結試料およびこの凍結試料をさらに長時間冷凍した凍結継続試料について、懸濁固形物濃度、溶解性有機炭素濃度、溶存固形物濃度等を測定し、凍結によって生ずる濃度分布および濃度変化等の性状変化を検討した。

2.2 実験装置および方法

2.2.1 実験装置

冷媒間接接触式試験用冷凍装置の概要を Fig. 2.1 に示した。凍結管には、内径 50 mm、高さ 250 mm、厚さ 3 mm のアクリル製円筒容器を用いた。汚泥試料は凍結管の中へ 400 ml 入れ、すべて一定の層高 (204 mm) にして冷凍した。冷凍期間中、水分の蒸発を防ぐとともに、冷媒のエチレングリコール等が汚泥の中へ溶解するのを防止するため、凍結管の上端はビニールシートで密封した。また、汚泥試料が管の中で底部から凍結するのを防ぐために、管底部および底面から高さ 20 mm の周壁に厚さ 50 mm の断熱材を

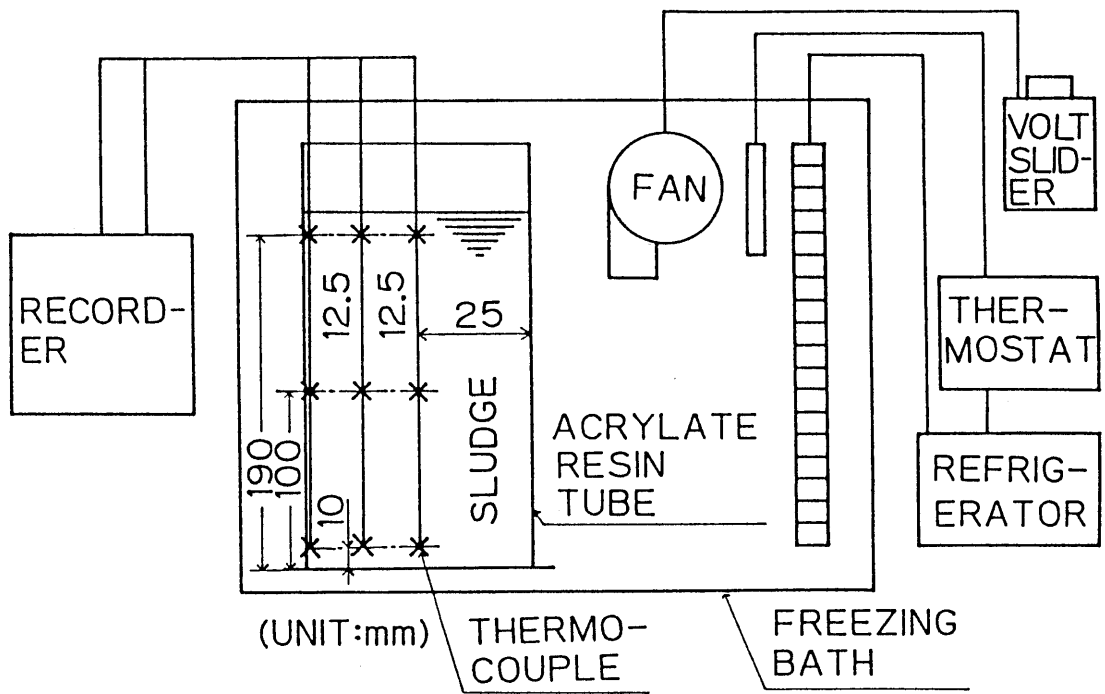


Fig.2.1 Schematic illustration of freezing apparatus

取り付けた。管壁から中心に向かう半径方向の凍結状態を測定するため、Fig. 2.1 に示したように半径 r および高さ h を変えて 9 箇所、または凍結管中心部のみに C-C 熱電対を設けて温度の経時変化を測定した。

実験用の汚泥には、松山市下水道中央処理場(標準活性汚泥法)の余剰活性汚泥を用いた。採取時の固体濃度は約 0.5 wt% であり、かなり低濃度である。したがって、そのまま凍結融解処理を行うと冷凍過程で固形物が沈降して凍結融解処理効果が不明確となるため、採取汚泥は、まず 5 °C の冷蔵庫の中に 18時間静置して固形物を沈降させた後、上澄液を除いて沈積層のみとし、これを冷蔵庫の中で凍結させた。本章で使用した汚泥の諸特性値を Table 2.1 に表示した。

2.2.2 実験方法

凍結期間中、予め設定した時間に凍結管を冷蔵庫より取り出し、凍結管を傾けてまだ凍結していない汚泥を流出させ、凍結試料と未凍結試料に分離した。なお、凍結部と未凍結部の界面に未凍結の汚泥が付着して膜状に残るのを防ぐために、界面を 0 °C の蒸留水で数回洗浄したが、この洗浄操作による固形物の消失量は小さく全固形物質量の 4 % 程度以下であった。

汚泥試料の上表面が凍り、内部に未凍結部分が存在する場合は、表面の氷を破って内部から液状の未凍結汚泥を流出させた。これらの液状汚泥を、本論文では上記のように“未凍結試料”と定義した。また、凍結部分を“凍結試料”と名付けて区別し、これは直ちに 30 °C の恒温水槽に浸して融解後、測定に用いた。

以上 2種類の試料のほか、分離した上記の凍結部分を再度冷蔵庫に入れ、冷凍時間の総和が“凍結完了時間”と等しくなるまで冷凍したものを“凍結継続試料”と名付け、これも 30 °C の恒温水槽の中で融解して諸特性値の測定に用いた。なお、“凍結完了時間”とは、凍結管内の全ての汚泥が凍結を完了する時間である。これら 3種類の汚泥試料の相互関係は Fig. 2.2、また、測定項目は以下に示した通りである。

[測定項目]

(1) 体積 (V) [l]

(2) 懸濁固形物濃度 (SS) [mg/l]

Table 2.1 Physical properties of raw activated sludge after 18 h settling

RUN		1	2	
	pH	[-]	6.77	6.77
	Sludge concentration x 10 ²	[kg/kg]	0.864	0.897
	MLVSS / MLSS*	[-]	0.822	0.811
	DS ₀ **	[mg/l]	353	260
	TOC ₀ ***	[mg/l]	33.5	26.8
	$\alpha_{av,d} \times 10^{-11}$	[m/kg]	8.21	9.10

* (Mixed liquor volatile suspended solid concentration) / (Mixed liquor suspended solid concentration)

** Dissolved solid concentration in the centrifuged supernatant

*** Dissolved organic carbon concentration in the centrifuged supernatant

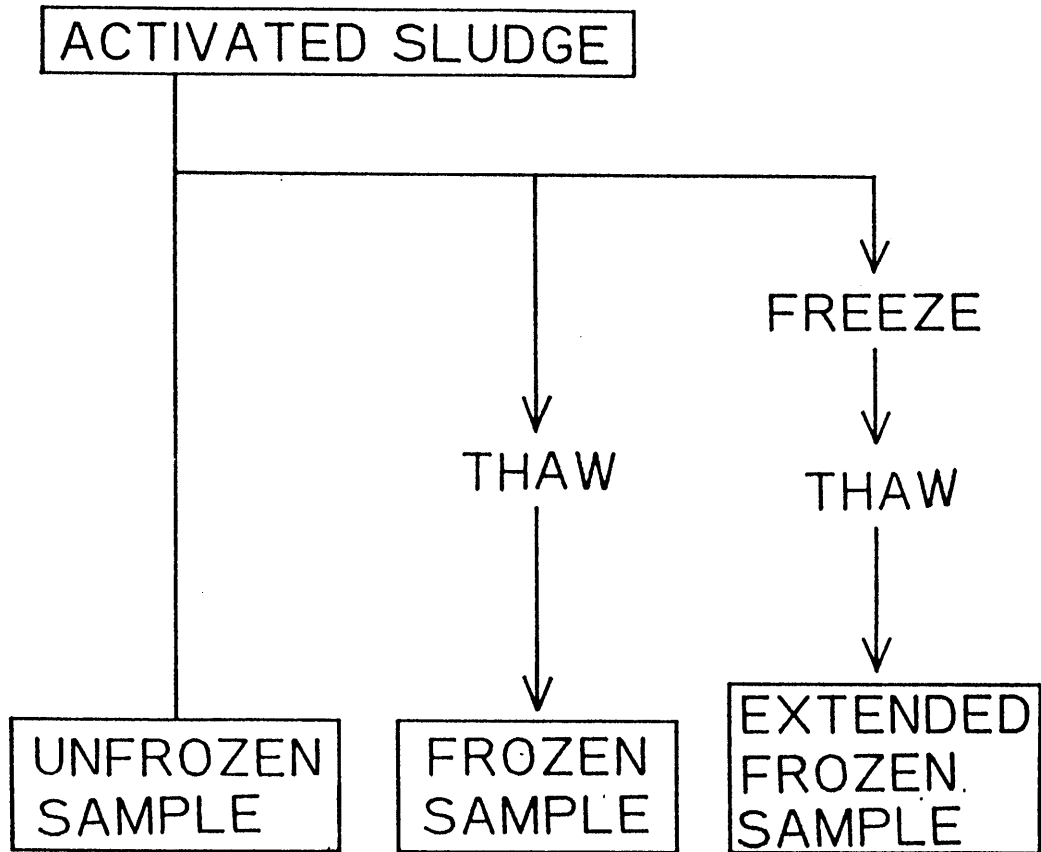


Fig.2.2 Experimental procedure

(3) 溶存固形物濃度 (DS) [mg/l]

(4) 溶解性有機炭素濃度 (TOC) [mg/l]

すなわち、懸濁固形物濃度は一定体積分取した汚泥試料の固形物濃度から、項目(3)の溶存固形物濃度を減算して求めた。また、溶存固形物濃度は試料を 10分間、2500 r. p. m. で遠心分離して上澄液を分離し、その中の溶存固形物質量の測定から得た。項目(4)の溶解性有機炭素濃度は遠心分離した上澄液を TOC計(島津 TOC-10B)で測定して求めた。なお、測定に用いた試料の凍結速度は全て 2.1 mm/h である。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 凍結融解処理汚泥の性状

完全に凍結した汚泥試料の断面写真を Fig. 2.3 に示した。断面外周近傍の透明な部分は固形物を含まない氷であり、中心部近傍ほど多量の固形物が認められる。Fig. 2.4 は、この凍結汚泥試料を融解した結果である。写真の中心部は、汚泥固形物の集塊で多数の細孔を持つ海綿体状の粒子構造をしており、融解後も静かに放置すればその形状を長く保つことができる強度を有する。凍結管上端に設けた密封用ビニールシートと汚泥試料上面の間の空気が断熱材として作用し、また、下端にも断熱材を取り付けたため上下両面からの冷却は極めて小さく、汚泥試料は周壁から冷凍されて、次第に中心部に向かって固形物を押し出しながら凍結する。図の中央部に残る凝集体は、この推察の妥当性を示していると考えられる。

Figs. 2.5, 2.6 には、それぞれ採取汚泥(未凍結汚泥)および凍結融解処理汚泥の汚泥粒子の顕微鏡写真を示した。なお、冷凍温度は -16.5°C である。図から明らかなように、未凍結汚泥の固形物はほとんど全てが分散状態を呈すが、凍結融解処理後は、互いに結合して大きな凝集体を形成する。Fig. 2.7 は、これら両試料をそれぞれ上下に数回振盪し静置して沈降させ、30分間後に上澄液と沈降層の界面の位置を測定した結果である。右の未凍結試料ではほとんど変化が認められない。しかし、凍結融解試料では約 $1/2$ の高さまで沈下しており、大略 50% の上澄液層の生成が認められる。また、沈積層の固形物濃度は約 2.0% まで濃縮され、初期濃度の 2倍以上となる。明らかに固形物の著しい凝集による結果であり、凍結融解処理によれば重力沈降によって汚泥を簡単に

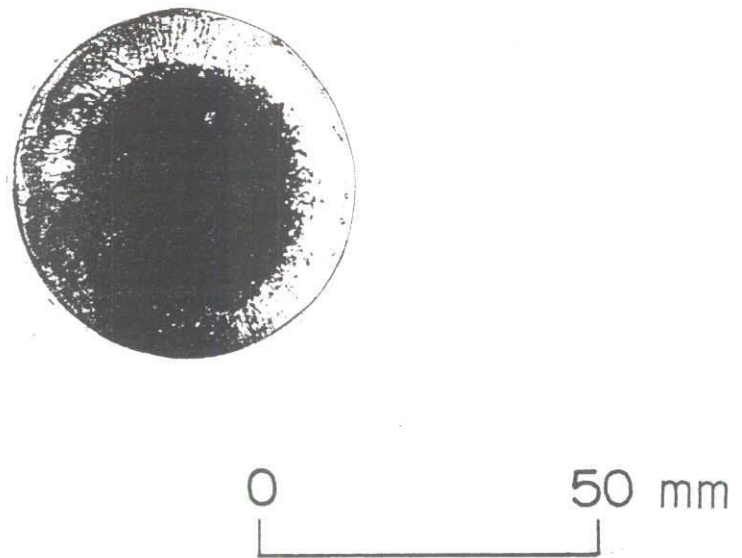


Fig.2.3 Photograph of cross section of completely frozen sludge

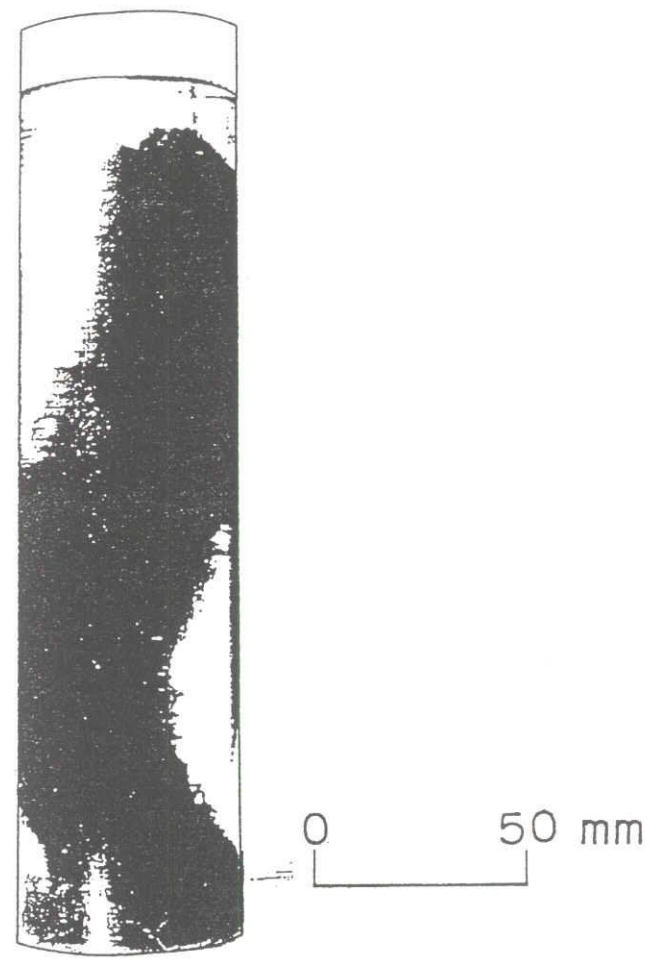


Fig.2.4 Sludge solids after freezing and thawing treatment

0 0.5 mm

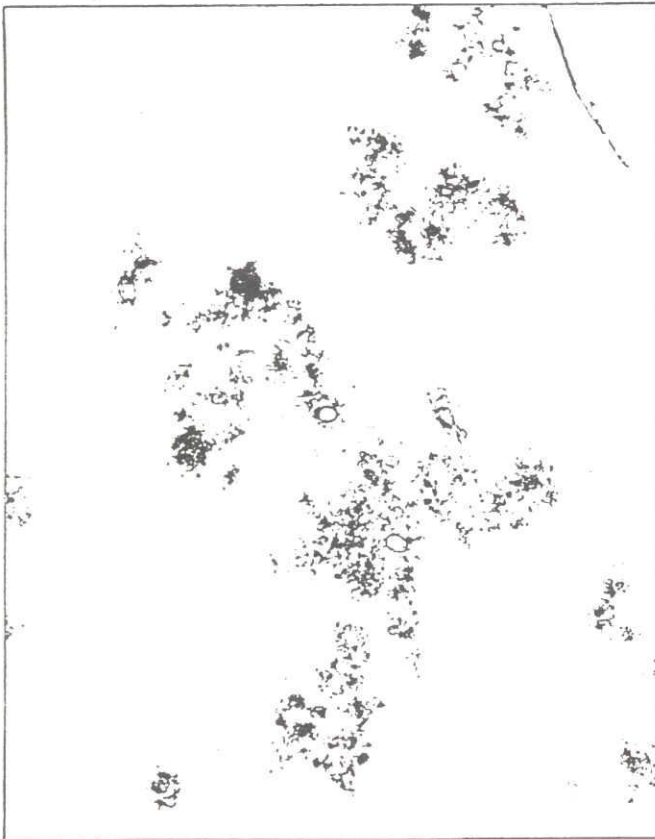


Fig.2.5 Suspended solids in unfrozen sludge

0 0.5 mm

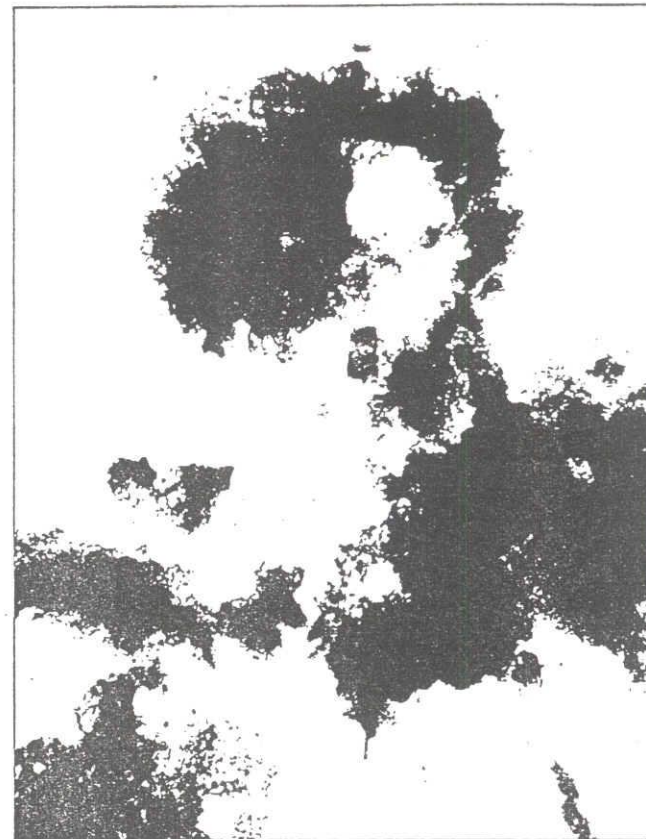


Fig.2.6 Suspended solids in frozen and thawed sludge
(Cooling temp. = -16.5°C)

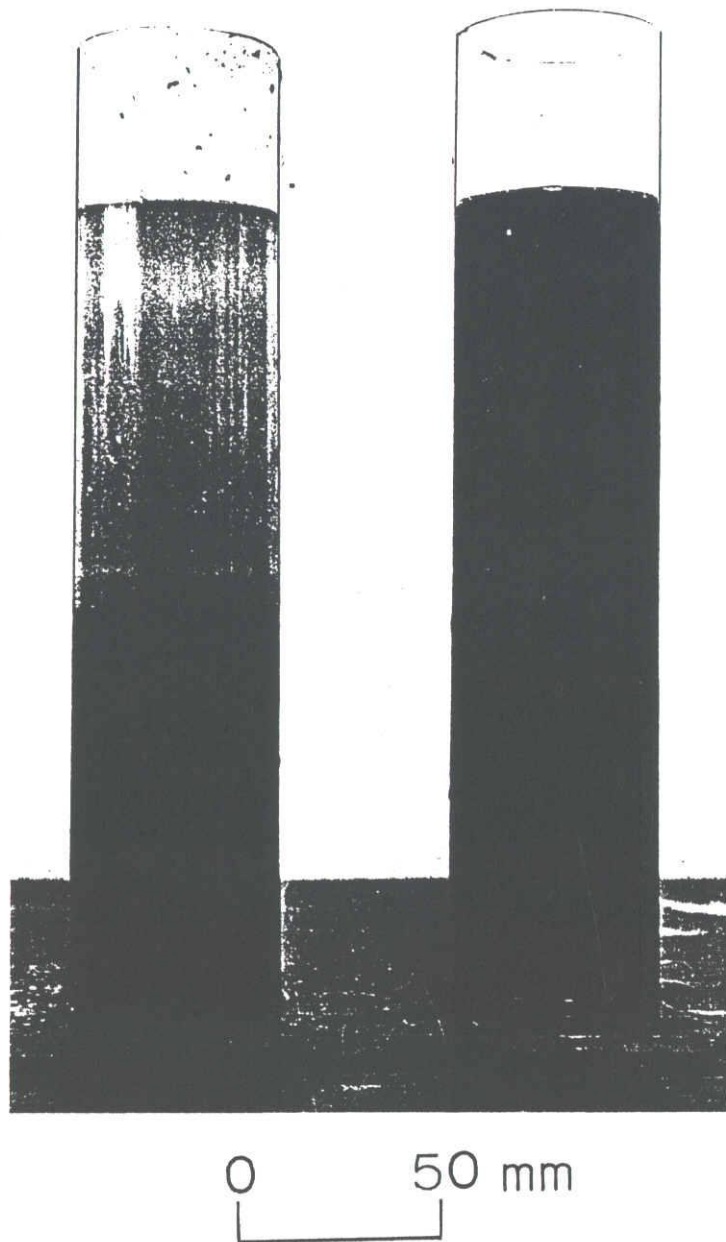


Fig.2.7 Height of solid liquid interface after 30 min gravitational settling ;
(left): Shaken sludge treated by freezing and thawing process at -16.5°C ,
(right): Unfrozen sludge

濃縮でき、滷過、圧搾などその後の固液分離操作で処理すべき汚泥量を著しく減ずることができると考えられる。

2.3.2 懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の濃度変化

1) 懸濁固形物の濃度変化

Fig. 2.8 には、半径 $r = 0, 12.5, 25.0$ mm および高さ $h = 10, 100, 190$ mm の合計 9 箇所について汚泥温度の経時変化を測定し、例示した。ただし、冷凍温度は -16.5 °C、予冷温度は約 5 °C である。汚泥内部各位置の温度は、全てが、まず冷凍開始約 1 時間後に汚泥自体の凝固点まで低下し、次いで約 7 時間後、再び急激な低下を起こす。それ以後約 4 時間経過すると、温度低下が最も遅い管中心部(△印参照)を含め凍結管各部の温度は全て冷凍温度(-16.5 °C)に達し、汚泥試料は完全に凍結する。すなわち、凍結管中心部(△印)の汚泥温度を測定すれば、凍結開始および完了等の凍結状態が推定できる。Fig. 2.9 は、未凍結、凍結および凍結継続試料の体積(V)と冷凍時間の関係を示した。試料の定義から明らかなように、凍結試料と凍結継続試料の体積は等しく、ほぼ直線的に増加し、それに対応して未凍結試料の体積は直線的に減少する。各体積の直線的な変化から、管壁からの除熱速度はほぼ一定とみなすことができ、汚泥の凍結現象は凍結管外の空気側の伝熱が支配していると考えられる。Fig. 2.9 より求めた凍結速度から凍結管外面基準の総括伝熱係数を計算すると約 7 W/($m^2 \cdot K$) となり、垂直管における空気の自然対流による伝熱係数にほぼ等しい値となった。

Fig. 2.10 には、各冷凍時間における未凍結、凍結および凍結継続各試料の懸濁固形物濃度(SS)を示した。固形物濃度が比較的小さい場合、汚泥は前述のように懸濁固形物を未凍結部分に押し出しながら凍結し、凍結管の周壁近傍には固形物をほとんど含まない凍結層が生成される。一方、未凍結部は凍結部から移動した固形分だけ濃縮され²⁾、凍結の進行とともに懸濁固形物濃度 SS は図のように次第に増加していく。やがて、SS が過大になると成長する凍結面に懸濁固形物が捕捉されるようになり、凍結試料の SS も増加し始めると考えられる。なお、凍結試料と凍結継続試料の固形物濃度は当然のことながら一致した値を示し、凍結完了時の濃度は未凍結試料の初期値とほぼ一致した。

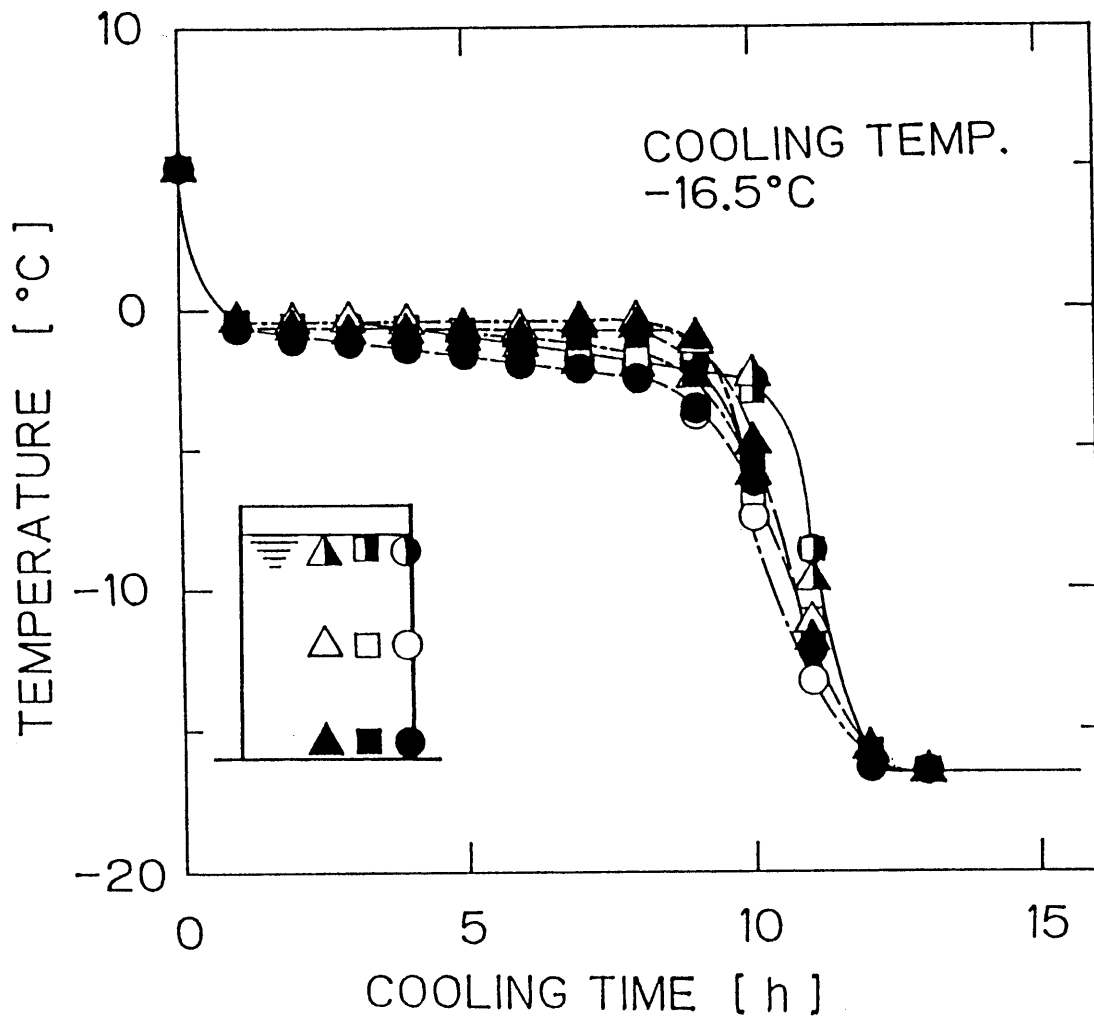


Fig.2.8 Change of sludge temperature with cooling time

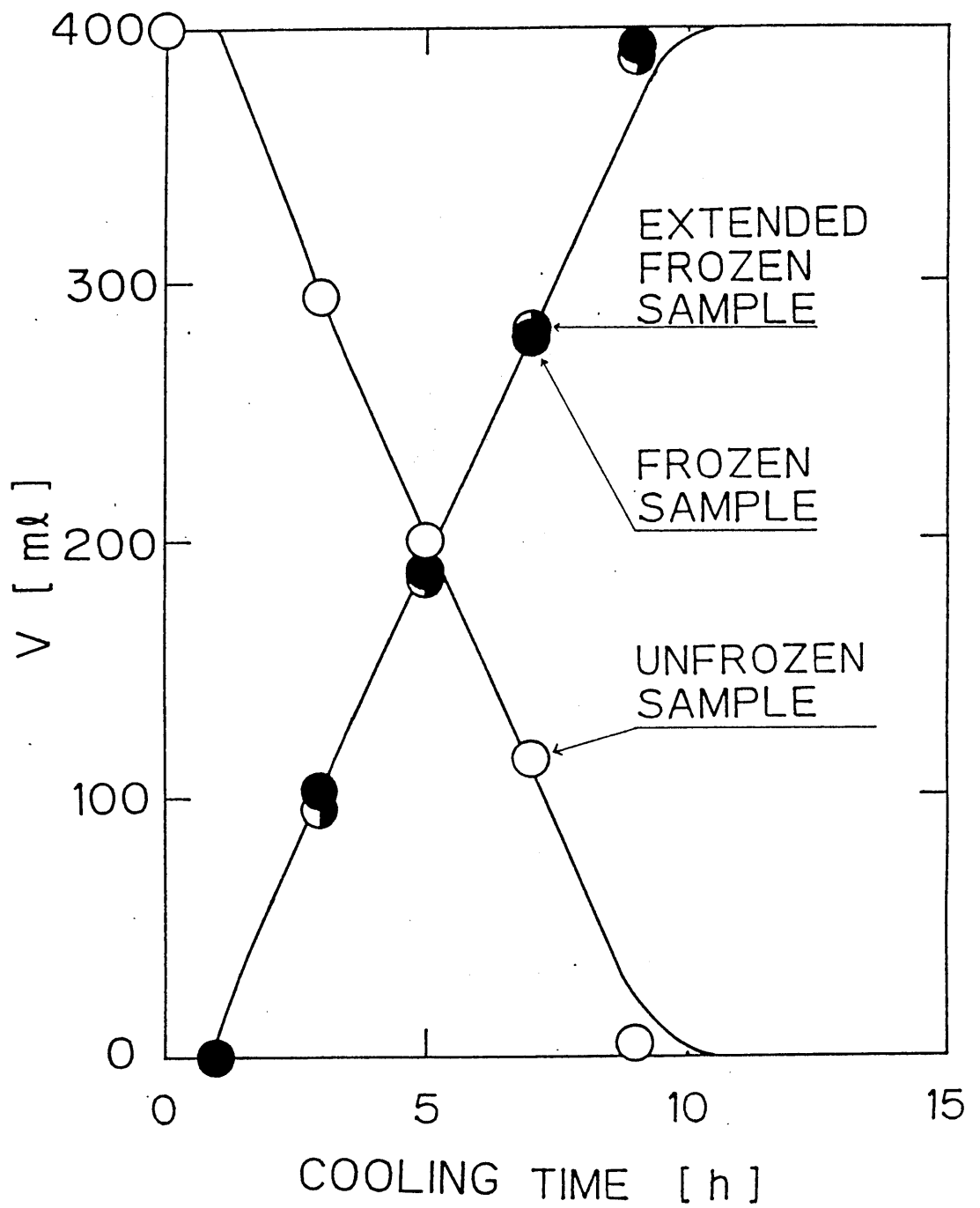


Fig.2.9 Time dependent change in volume of unfrozen, frozen and extended frozen samples

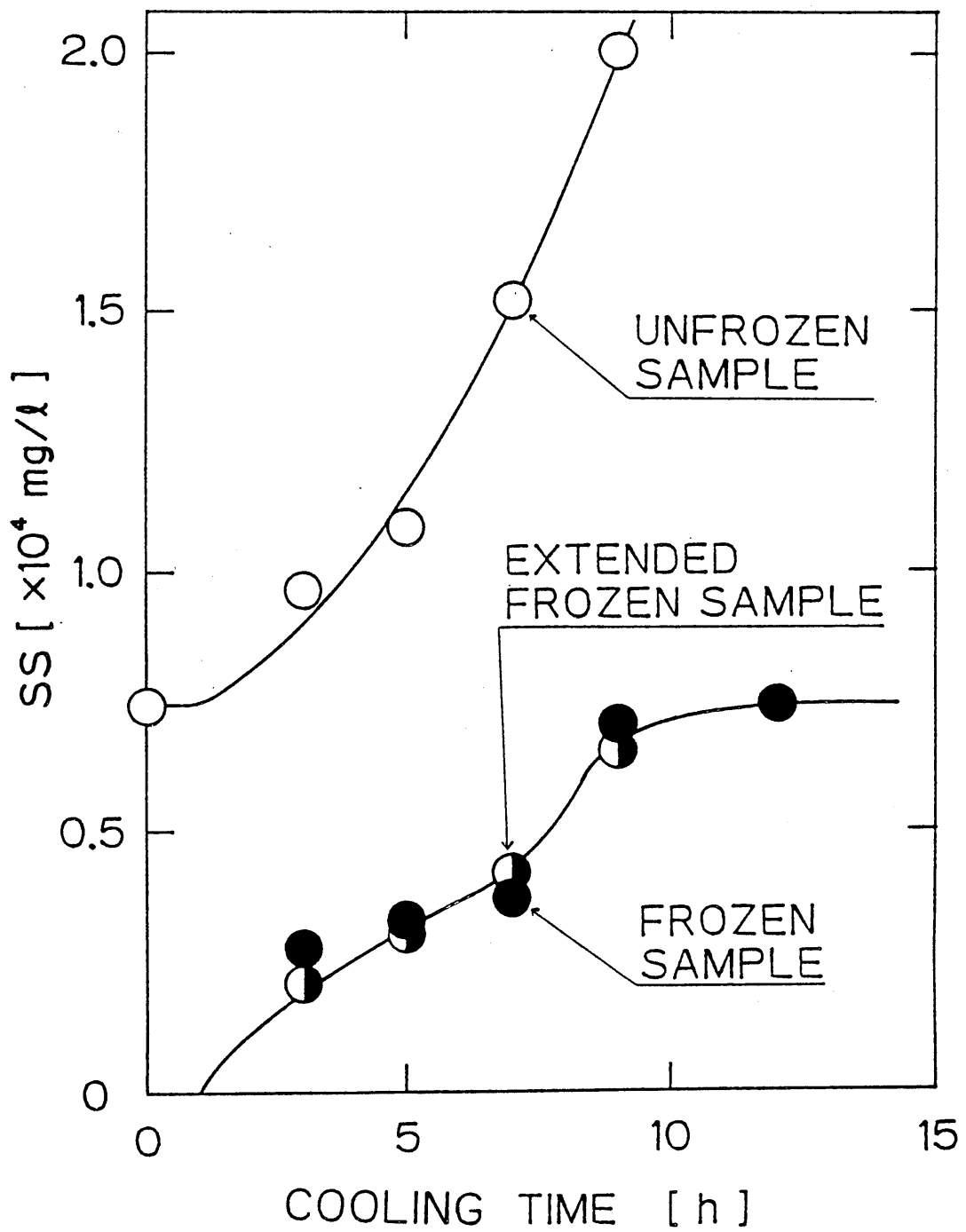


Fig.2.10 Change of suspended solids concentration (SS) of unfrozen, frozen and extended frozen samples with time

2) 溶存固形物および溶解性有機炭素の濃度変化

凍結融解処理によって、溶解性有機物濃度が増加することは既に報告されている¹⁾が、その理由の詳細は依然として明らかでない。初めに、この変化が凍結のどの段階で生ずるか検討するため、TOC、DS の経時変化を測定しそれぞれ Figs. 2.11, 2.12 にプロットした。○印は未凍結、●印は凍結、●印は各時間において分離した凍結試料を再び凍結したいわゆる凍結継続試料の実験結果である。図のように、未凍結試料の場合、TOC、DS は冷凍時間とともに増加しており、凍結時に、溶解性有機炭素および溶存固形物が共に未凍結部へ移動し、懸濁固形物と同様な現象を呈する。凍結試料においても、TOC、DS は凍結が進むとともに増加するが、約 9 時間後の凍結過程の末期に急激に増加し、懸濁固形物の場合とは若干異なる現象を呈する。これは、主として凍結過程の末期に汚泥細胞が凍結し、その細胞から多くの有機物等が溶出するためと考えられる。すなわち、これらの現象を考慮して、凍結試料を冷凍した場合に TOC あるいは DS の変化を測定すれば、活性汚泥細胞の凍結状態を容易に推察できると考えられる。

凍結継続試料における TOC、DS 値は、いずれの場合も 初めはある程度まで増加するが、継続冷凍時間が 1.5 h 程度経過するとほぼ一定になる傾向を示す。Fig. 2.13 には凍結継続試料内部の温度変化を例示した。供給汚泥を 5 h 冷凍した後、未凍結部分を除去し、凍結部分のみを冷凍庫に戻し再び冷凍した場合である。Fig. 2.8 の場合と比較して温度は急速に低下し、継続凍結時間が約 1.5 h で冷凍温度に達する。すなわち、未凍結部が共存すると、凍結部の活性汚泥細胞は十分な凍結状態に達しないが、凍結部のみを分離して冷凍すれば、1.5 h 程度で汚泥細胞が完全に凍結し、細胞から有機物や無機物が溶出して TOC、DS の増加が生ずると考えられる。すなわち、生物細胞は、その周囲で凍結が起こると水分を引き抜かれて変形し、また、細胞内外の氷晶の大型化や細胞内部のガスの分離・膨張によって細胞壁が損傷を受けることも報告されている⁴⁾。活性汚泥においても同様な現象が起こり、細胞の表面や内部に存在する可溶性の有機物や固形物が凍結によって溶出し、融解処理後も元に戻ることなく TOC や DS を増加させると推察される。

なお、凍結完了時の TOC 値(約 500 mg/l)は過マンガン酸カリウム法による化学的酸素要求量 COD_{Mn} に換算すると約 250 mg/l に相当するので、処理して規制値以下に減じ

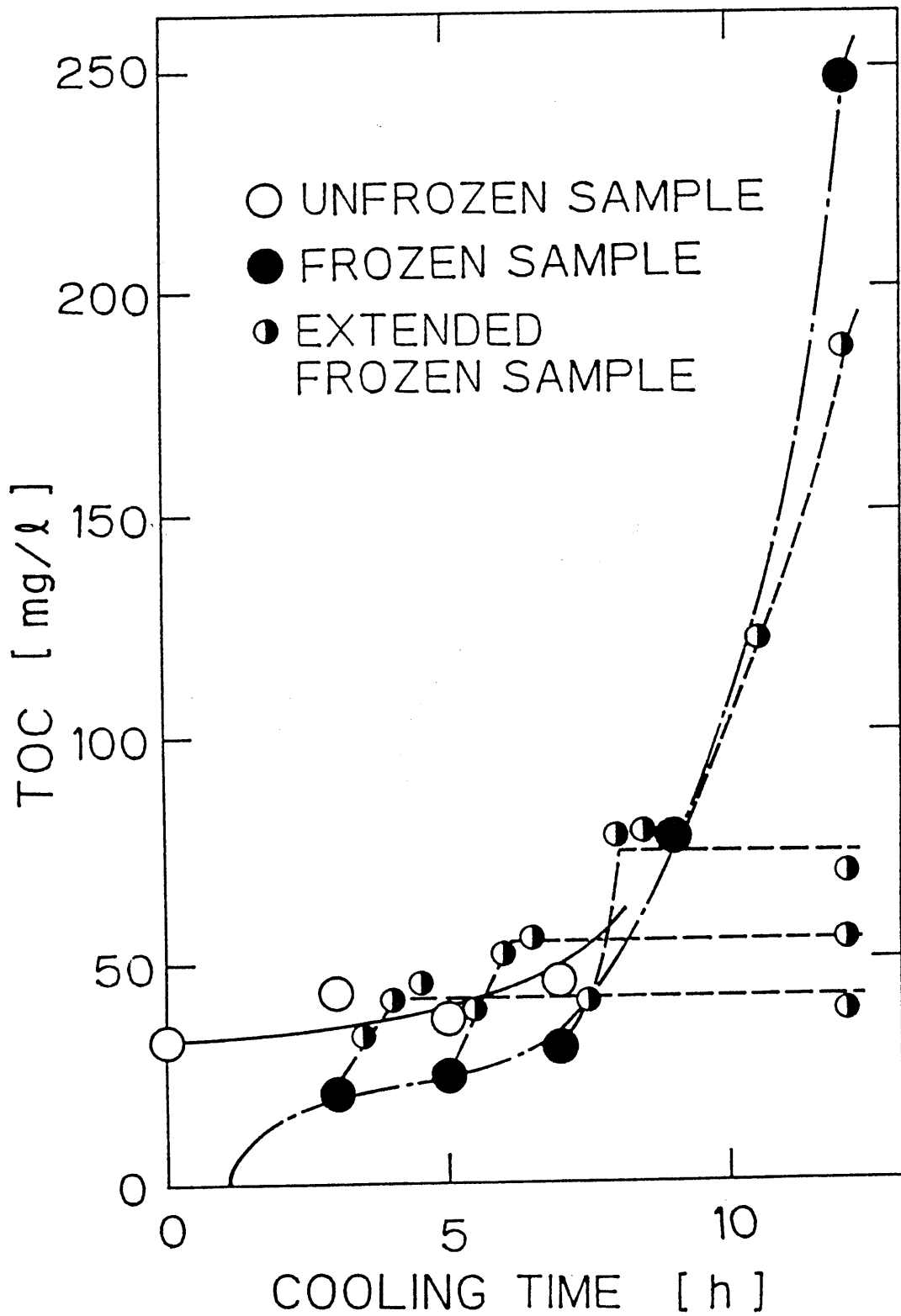


Fig.2.11 Change of dissolved organic carbon concentration (TOC) of unfrozen, frozen and extended frozen samples with time

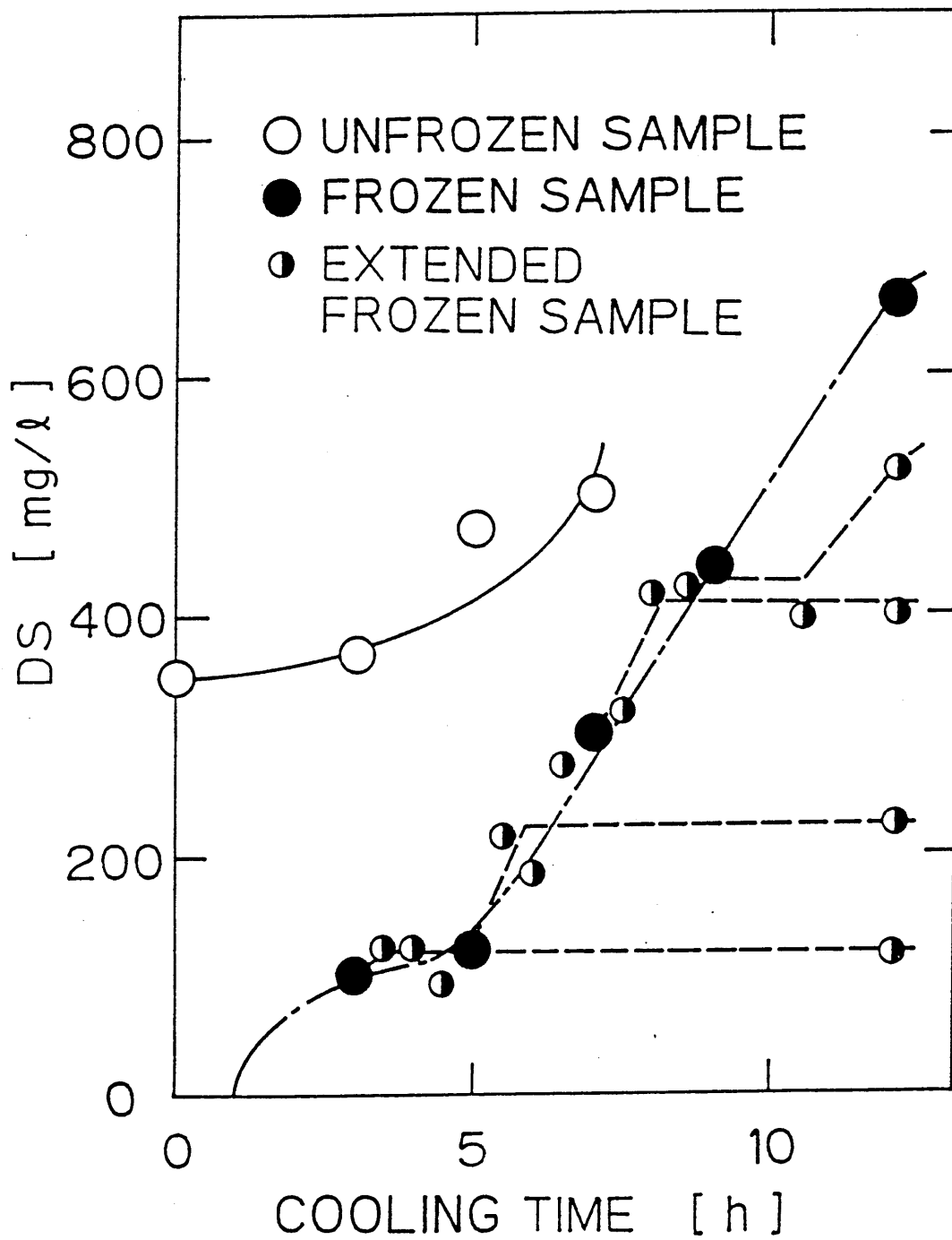


Fig.2.12 Change of dissolved solids concentration (DS) of unfrozen, frozen and extended frozen samples with time

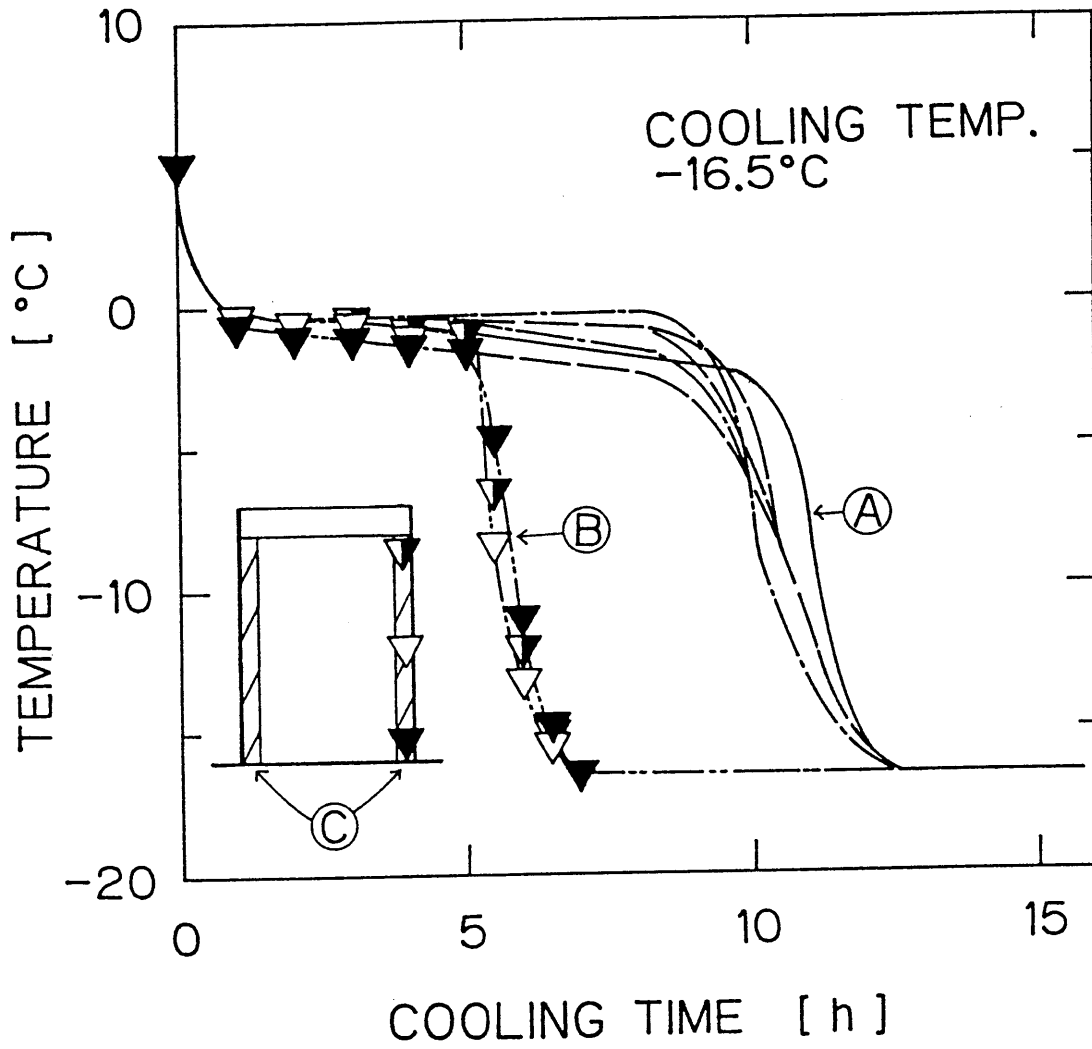


Fig.2.13 Change of temperature of extended frozen sample with time

Ⓐ Temperature of original sludge in Fig.2.8.

Ⓑ Temperature of extended frozen sample Ⓒ

て排出する必要がある。しかし、同じ固液分離の前処理法であるオートクレーブ法では、処理水の COD_{Mn} 値が 2000~4000 mg/l に達する⁵⁾ことを考慮すると、凍結融解法は処理水の有機物濃度を比較的強く抑えることができる前処理法と考えられる。

2.3.3 懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の濃度分布

Fig. 2.14 には、固形物、溶解性有機炭素および溶存固形物について、凍結試料内部半径方向の濃度分布をプロットした。採取日が異なる 2つの汚泥試料の結果である。前節 2.3.2 で述べたように、汚泥は冷凍を開始し 1 h 後から凍結し始めるので、冷凍時間 1 h における凍結試料の各種測定値(V_f 、 SS_f 、 TOC_f 、 TOC_{ex} など)は 0 である。図のプロットでは、Figs. 2.9~2.12 に示した凍結開始点を通る実験曲線から 1時間毎の値を読み取り、以下のように計算した。ただし、凍結継続試料の値 TOC_{ex} 、 DS_{ex} については、未凍結部分を分離した時間上にその値をプロットした図を別に作り、計算に必要な値を求めた。また、実験試料の初期懸濁固形物濃度 SS_0 は約 9000 mg/l であるのに対して、凍結融解処理による溶存固形物濃度の増加量すなわち SS の減少量は 300 mg/l 程度以下と著しく小さいので、簡単のために、凍結期間中の SS の変化は無視した。

すなわち、濃度分布の計算のために、凍結試料を中心に向かって成長する円筒殻の氷層の集まりとみなし、1時間毎に生成した氷層に分割する。次に、これらの氷層のうち (n-1) から n 時間に至る間に生成した第 n 番目の氷層に着目し、その測定値を例えば $(\Delta SS_f)_n$ のように表し、n 時間に生成した全氷層(凍結試料)中の懸濁固形物質量 $(WSS_f)_n$ および (n-1) 時間から n 時間の間にできた氷層に含まれる懸濁固形物質量 $(\Delta WSS_f)_n$ を、Figs. 2.9, 2.10 の実験値を使ってそれぞれ次式(2.1), (2.2)から計算する。

$$(WSS_f)_n = (V_f)_n(SS_f)_n = (V_f SS_f)_n \quad (2.1)$$

$$(\Delta WSS_f)_n = (V_f SS_f)_n - (V_f SS_f)_{n-1} \quad (2.2)$$

また、(n-1) から n 時間の間に生成された氷層の懸濁固形物濃度 $(\Delta SS_f)_n$ を、次のように算出する。

$$(\Delta SS_f)_n = (\Delta WSS_f)_n / (\Delta V_f)_n \quad (2.3)$$

ただし、 $(\Delta V_f)_n = (V_f)_n - (V_f)_{n-1}$ である。

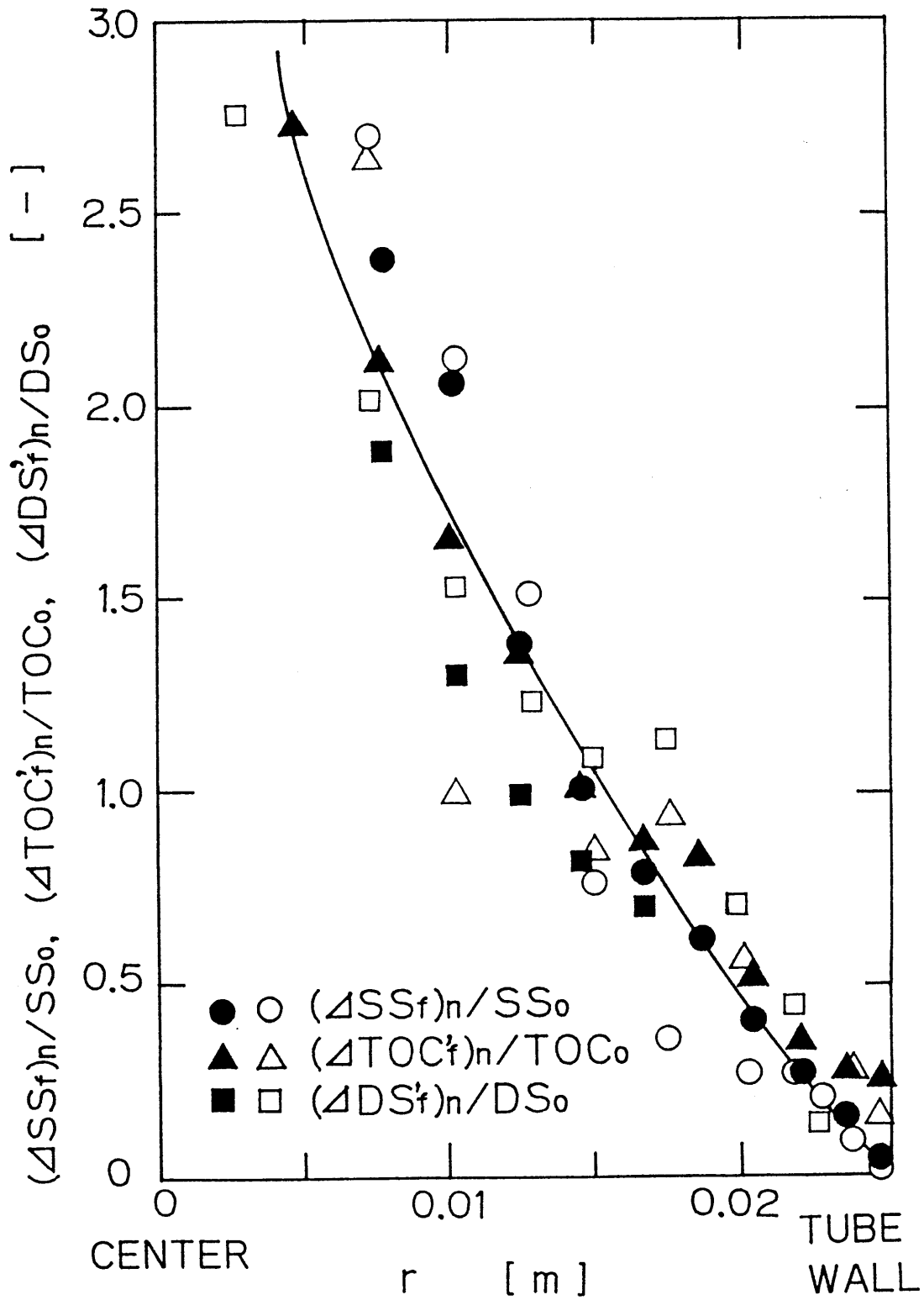


Fig.2.14 Radial distribution of $(\Delta SS_r)_n / SS_0$, $(\Delta TOC'_r)_n / TOC_0$ and $(\Delta DS'_r)_n / DS_0$ across freezing tube

余剰活性汚泥には溶解性有機炭素成分が初めに $WTOC_0$ だけ含まれており、凍結が進むとともに徐々に氷層の中へ取り込まれる。(n-1) から n 時間までに成長した氷層の中に取り込まれる溶解性有機炭素の濃度 $(\Delta TOC'_f)_n$ は、その氷層に取り込まれた溶解性有機炭素質量と氷層体積の比として算出できる。ただし、有機性炭素が凍結中に懸濁固形物から溶出するので、凍結試料の TOC は凍結の進行とともに増加するが、この場合でも $(\Delta TOC'_f)_n$ 値は、未凍結試料の TOC 値を併用して以下の方法で算出できると考えられる。

すなわち、凍結中でも未凍結部では溶解性有機炭素の溶出が起こらないことを考慮すれば、冷凍開始後 n 時間に生成された氷層に取り込まれる溶解性有機炭素質量 $(WTOC'_f)_n$ は、実験試料の初期溶解性有機炭素質量 $WTOC_0$ と未凍結部に残留する溶解性有機炭素質量 $(WTOC_u)_n$ ($= (V_u TOC_u)_n$) との差として次式(2.4)で求めることができる。

$$(WTOC'_f)_n = WTOC_0 - (WTOC_u)_n = V_0 TOC_0 - (V_u TOC_u)_n \quad (2.4)$$

また、 $WTOC_0$ のうちで (n-1) 時間から n 時間の間にできた氷層に含まれる溶解性有機炭素質量 $(\Delta WTOC'_f)_n$ は、

$$(\Delta WTOC'_f)_n = (WTOC'_f)_n - (WTOC'_f)_{n-1} = (V_u TOC_u)_{n-1} - (V_u TOC_u)_n \quad (2.5)$$

したがって、 $(\Delta TOC'_f)_n$ は次式(2.6)で計算できる。

$$\begin{aligned} (\Delta TOC'_f)_n &= (\Delta WTOC'_f)_n / (\Delta V_f)_n \\ &= \{(V_u TOC_u)_{n-1} - (V_u TOC_u)_n\} / \{(V_f)_n - (V_f)_{n-1}\} \end{aligned} \quad (2.6)$$

溶存固形物についても溶解性有機炭素と同様にして、次式(2.7)で $(\Delta DS'_f)_n$ が求められる。

$$(\Delta DS'_f)_n = \{(V_u DS_u)_{n-1} - (V_u DS_u)_n\} / \{(V_f)_n - (V_f)_{n-1}\} \quad (2.7)$$

Fig. 2.14 は、上式(2.3)、(2.6)、(2.7)を用いて得た値 $(\Delta SS_f)_n$ 、 $(\Delta TOC'_f)_n$ 、 $(\Delta DS'_f)_n$ と各々の初濃度 SS_0 、 TOC_0 、 DS_0 との比をとり、規格化した結果である。なお、横軸の r は凍結管中心からの半径である。図から明らかなように、いずれの値も周壁近傍ではほとんど 0 であり、中心部(r=0)に近くなるとかなり急激に増加する。すなわち、供給した余剰活性汚泥に含まれる懸濁固形物、溶解性有機炭素および溶存固形物は、氷晶の成長とともに、いずれも凍結管中心部に向かって押し出されて濃縮される結果、管壁近傍の凍結部にはほとんど残留しない。また、懸濁固形物、溶存固形物、溶解

性有機炭素の半径方向の濃度分布は、すべて同じ分布曲線で表すことができ、いずれの不純物成分も、凍結時に氷の中に同じ様に取り込まれていくものと推察される。

2.3.4 懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の捕捉と溶出

1) 凍結層における捕捉率

各成分の氷中への取り込まれ方を、その時点における未凍結試料の濃度と関係づけて考える。ただし、凍結界面では各成分が生成される氷の部分から押し出される結果、未凍結部分では凍結界面近傍ほど高濃度となるが、この界面濃度は測定困難なために、以下では未凍結部の平均濃度を用いて考察する。いま、1時間毎に生成される氷に取り込まれる各成分の濃度とその時点における未凍結試料濃度の比を捕捉率と定義すれば、 n 時間経過後の懸濁固形物の捕捉率 $\Phi(SS)_n$ は次のように書ける。

$$\Phi(SS)_n = (\Delta SS'_f)_n / [\{(SS_u)_{n-1} + (SS_u)_n\} / 2] \quad (2.8)$$

同様に、溶解性有機炭素、溶存固形物の捕捉率についてもそれぞれ次式で与えることができる。

$$\Phi(TOC)_n = (\Delta TOC'_f)_n / [\{(TOC_u)_{n-1} + (TOC_u)_n\} / 2] \quad (2.9)$$

$$\Phi(DS)_n = (\Delta DS'_f)_n / [\{(DS_u)_{n-1} + (DS_u)_n\} / 2] \quad (2.10)$$

Fig. 2.15 には、各成分の捕捉率分布を示した。図のように、捕捉率は管壁近傍では小さく、中心部では 1 に近い値を示す。また、全ての捕捉率をほぼ同じ分布曲線で表すことができ、氷の中への取り込まれ方は、粗大な懸濁固形物と微細な溶解性物質がほぼ同じになると考えることができる。しかし、既往の研究によれば、大きさが異なる不純物を単独に水中に懸濁、又は溶解させて凍結すると、粒径がより大きい方が濃縮分離され易いと言われている³⁾。Fig. 2.15 が既往の傾向と異なる理由は、主として、活性汚泥が多孔性のフロックから構成されているためと考えられる。すなわち、フロック中の間隙水には溶解性有機炭素、溶存固形物が含有されており、これが、凍結時にフロックとともに氷層に取り込まれる結果、図のように、各成分の捕捉率がほぼ等しくなるものと推察される。Fig. 2.14 において、各成分の濃度分布が同一曲線で表せるのも同じ理由と考えられる。

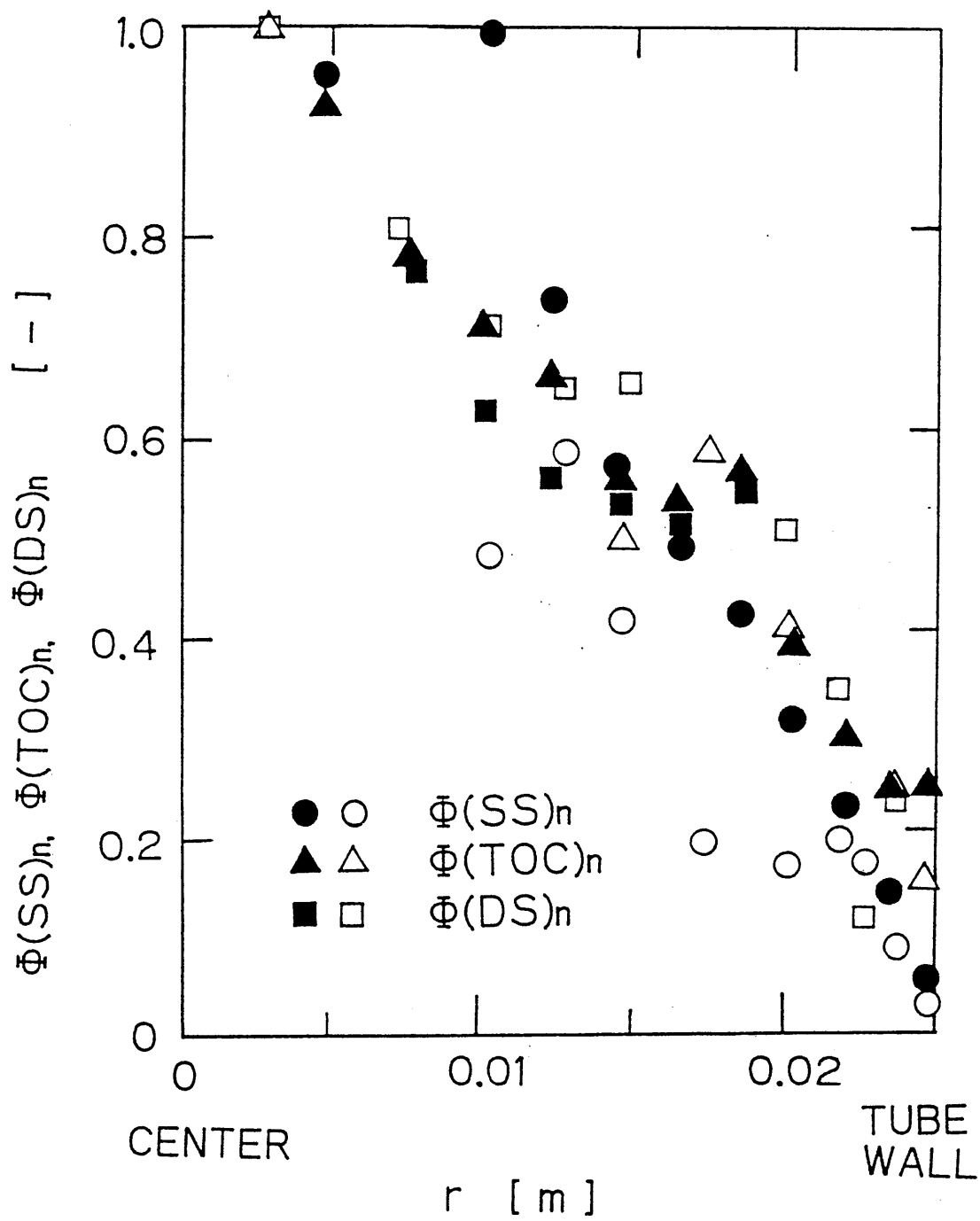


Fig.2.15 Change of catching ratio (Φ) with time

2) 汚泥固形物における溶出量

凍結を中断し液状の未凍結部分を除去して得た凍結試料を再度冷凍庫に入れて完全に凍結する場合、この凍結継続試料における溶解性有機炭素質量 $(\Delta \text{WTOC}_{ex})_n$ は、前述の $(\Delta \text{WTOC}'_f)_n$ と凍結時に懸濁固形物から溶出した溶解性有機炭素質量 $(\Delta \text{WTOC}_{dis})_n$ の和となり、 $(\Delta \text{WTOC}_{dis})_n$ は次式(2.11)から計算できる。

$$\begin{aligned}(\Delta \text{WTOC}_{dis})_n &= (\Delta \text{WTOC}_{ex})_n - (\Delta \text{WTOC}'_f)_n \\ &= \{(V_f \text{TOC}_{ex})_n - (V_f \text{TOC}_{ex})_{n-1}\} - \{(V_u \text{TOC}_u)_{n-1} - (V_u \text{TOC}_u)_n\} \\ &= (V_f \text{TOC}_{ex} + V_u \text{TOC}_u)_n - (V_f \text{TOC}_{ex} + V_u \text{TOC}_u)_{n-1}\end{aligned}\quad (2.11)$$

したがって、 n 番目の氷層において単位質量の懸濁固形物から溶出した溶解性有機炭素質量 $(\Delta \text{WTOC}_{dis})_n / (\Delta \text{WSS}_f)_n$ は、次式(2.12)で求められる。

$$\begin{aligned}(\Delta \text{WTOC}_{dis})_n / (\Delta \text{WSS}_f)_n \\ = \{(V_f \text{TOC}_{ex} + V_u \text{TOC}_u)_n - (V_f \text{TOC}_{ex} + V_u \text{TOC}_u)_{n-1}\} / \{(V_f \text{SS}_f)_n - (V_f \text{SS}_f)_{n-1}\}\end{aligned}\quad (2.12)$$

溶存固形物についても同様にして次式(2.13)から求められる。

$$\begin{aligned}(\Delta \text{WDS}_{dis})_n / (\Delta \text{WSS}_f)_n \\ = \{(V_f \text{DS}_{ex} + V_u \text{DS}_u)_n - (V_f \text{DS}_{ex} + V_u \text{DS}_u)_{n-1}\} / \{(V_f \text{SS}_f)_n - (V_f \text{SS}_f)_{n-1}\}\end{aligned}\quad (2.13)$$

採取日が異なる試料について上式(2.12)、(2.13)から得た実験結果を Fig. 2.16 に示した。図のように、実験値は半径 r に無関係にはほぼ一定となり、その平均値は、溶存固形物および溶解性有機炭素について、それぞれ 0.036 g-溶存固形物/g-懸濁固形物、0.014 g-溶解性有機炭素/g-懸濁固形物 となる。すなわち、懸濁固形物から溶出する溶存固形物質量は位置 r によらず懸濁固形物 1 g 当たり 0.036 g であり、その内の 38 % に相当する量 0.014 g が溶解性有機炭素となる。

2.4 結言

下水処理場で採取した余剰活性汚泥を円筒容器に入れて凍結融解処理を行い、凍結による汚泥の性状変化とともに凍結試料内部の懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の濃度分布、また、これら成分が氷中へ取り込まれるときの捕捉率など各種諸特性を考察した。以下には、主な結果を要約した。

1) 凍結が進行するとともに汚泥固形物は中心部に集まり、それが凍結時に凝集粗大化

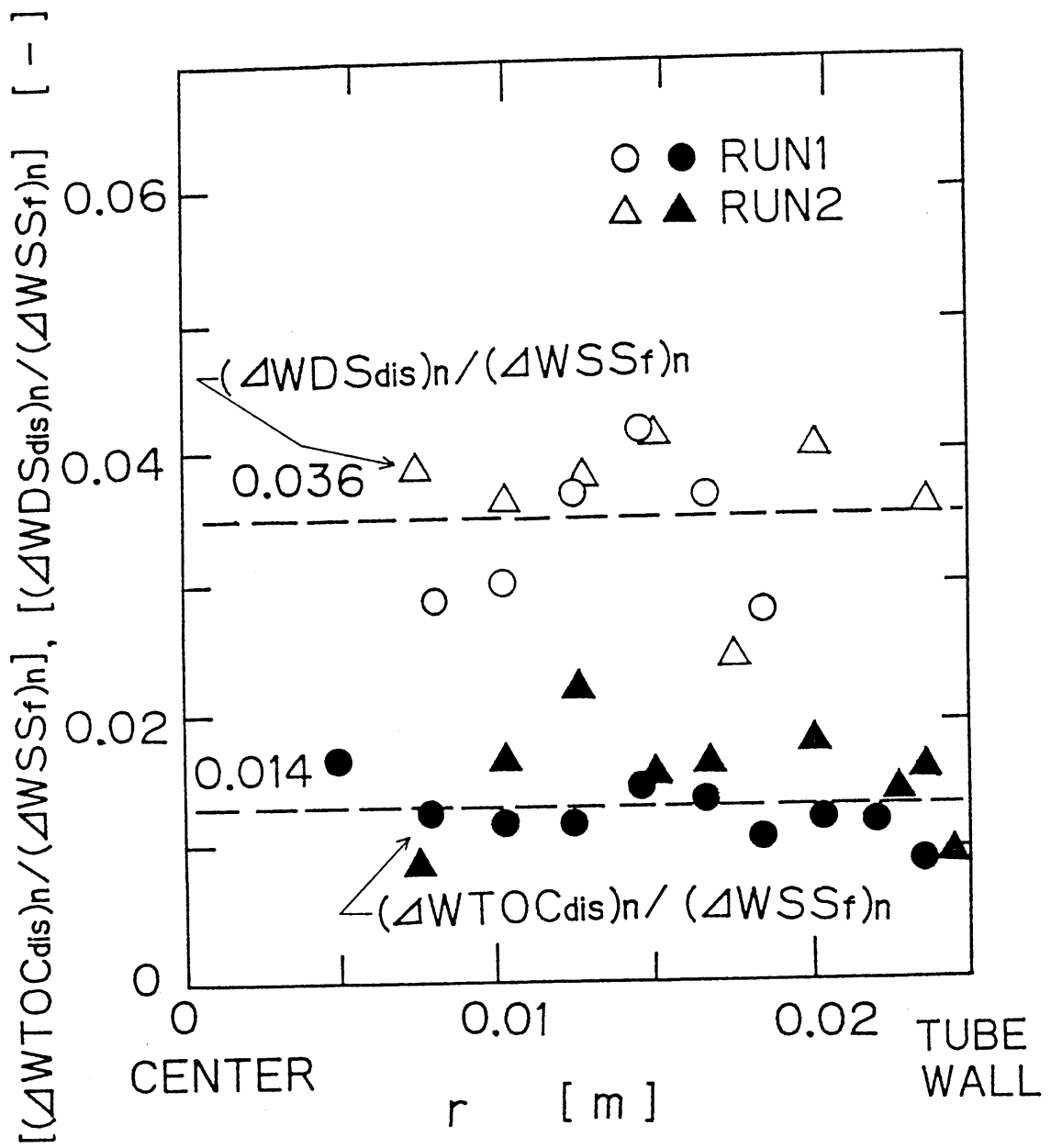


Fig.2.16 Mass of dissolved organic carbon and dissolved solids which are dissolved out by freezing and thawing treatment

して、固液分離特性の改善をもたらす。また、凍結部分の TOC、DS の急増は汚泥温度が凝固点温度からさらに低下し始める時点で生ずる。

2) 懸濁固形物、溶存固形物、溶解性有機炭素等の各種成分は凍結時に未凍結部へ押し出され、凍結管中心部近傍ほど高濃度となるが、これらの濃度分布は本章の方法で実験的に求められる。いずれも濃度分布はほぼ同一曲線で表すことができ、本実験試料の場合、各種成分の粒径には無関係な傾向を示す。

3) 凍結時に氷中に取り込まれる懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の捕捉率は、冷凍時間、および凍結管断面内の位置に無関係にほぼ等しい値を示す。また、懸濁固形物単位質量当りの溶出溶存固形物質量は 0.036、その中の約 38 % すなわち 0.014 が溶解性有機炭素となる。

Literature cited

- 1) Clements, G. S., R. J. Stephenson and C. J. Regan : Jour. and Proc. Inst. Sew. Pur., Part 4, 318 (1950)
- 2) Corte, A. E. : J. Geophysical Research, 67, 1085 (1962)
- 3) Halde, R. : Water Research, 14, 575 (1980)
- 4) 加藤舜郎 : 食品冷凍の理論と応用, 375, 光琳書院 (1966)
- 5) 加藤 矯 : 廃水・廃棄物処理 廃水編, 203, 講談社 (1977)

第3章 凍結融解余剰活性汚泥の凝集特性の簡易測定法

3.1 緒言

一般に、汚泥は固形物、自由水、束縛水より成る。余剰活性汚泥のように固形物が生物細胞より成る場合、細胞の表面および内部にも多量の束縛水を含み、固液分離特性に著しい影響を及ぼす。また、凍結融解処理を行うと固形物やフロックの表面および内部構造が変化し、束縛水量は処理条件に応じてかなり大きく変化する。最近、束縛水量の測定については、酸化鉄や粘土等の無機汚泥のような、低圧縮性試料を対象として乾燥法の有用性⁵⁾が報告されているが、余剰活性汚泥のように多量の生物細胞を含む高圧縮性試料では大きな誤差を伴う場合が多く、凍結融解余剰活性汚泥の処理効果の解析に精度良く利用することは困難と考えられる。各種固液分離操作の解析に必要な固形物層の圧縮および透過特性についても、余剰活性汚泥のように容易に変質する固液混合物の短時間かつ高精度な簡易測定のために、最近、遠心沈降法^{2)、4)}、濾過面積急縮小や電気抵抗測定を利用したケーキ濾過法^{1)、7)}、圧搾法³⁾が提案されているが、束縛水の影響を受ける場合についてはさらに検討が必須な現状である。

本章では、遠心沈降法を用いて凍結融解処理前後の余剰活性汚泥の凝集特性の簡易測定法を提案し、フロック特性および束縛水体積分率等が精度良く測定でき、固形物自体やフロック構造への凍結融解処理条件の影響が考察できることを示した。また、この遠心法を利用すれば、固形物圧縮圧力の広い範囲にわたって、部分空隙率と圧縮圧力の相関関係が合理的に求められることを明らかにした。

3.2 実験装置および方法

実験には松山市下水道中央処理場の余剰活性汚泥を用いた。Table 3.1 には本章で用いた採取汚泥の主な諸特性値を表示した。

実験に先立ち、採取した汚泥を 5 °C の冷蔵庫内に 18時間静置して重力沈降させて上澄液と沈積層に分離し、沈積層の濃縮汚泥を“未凍結試料”として実験に用いた。また、この一部分を高さ 250 mm、直径 137 mm および 147 mm の凍結管に 204 mm の高さまで入れて、エチレングリコールおよび空気を冷媒として冷凍温度を -16.5 °C に設定して

Table 3.1 Physical properties of raw activated sludge after 18 h settling

pH	[-]	6.63
Sludge concentration x 10 ²	[kg/kg]	0.459
MLVSS/MLSS*	[-]	0.814
DS ₀ **	[mg/l]	495
TOC ₀ ***	[mg/l]	14.7
$\alpha_{av.d} \times 10^{-12}$	[m/kg]	5.85

* (Mixed liquor volatile suspended solid concentration)

/ (Mixed liquor suspended solid concentration)

** Dissolved solid concentration in the centrifuged supernatant

*** Dissolved organic carbon concentration in the centrifuged supernatant

Table 3.2 Freezing conditions used to make fast and slow frozen samples
(Cooling temperature = -16.5 °C)

	Freezing column di- ameter [mm]	Refrigerant	Time required for freezing [h]	Freezing rate [mm/h]
Fast frozen	137	Ethylene glycol	7.5	9.1
Slow frozen	147	Air	39	1.9

凍結させて凍結試料を作った。凍結管のほぼ中央には、凍結速度を調べるために C-C 熱電対を設けて温度変化を測定した。実験に用いた凍結速度は 9.1 および 1.9 mm/h であり、その凍結条件を Table 3.2 に示した。凍結速度 9.1 mm/h で凍結した試料を“急速凍結試料”、速度 1.9 mm/h の試料を“緩速凍結試料”と名付け、30 °C の恒温水槽に浸して融解して測定に用いた。なお、汚泥は凍結管の側壁から中心に向かって凍結するので、上記の凍結速度は次のように算出した値である。

$$(\text{凍結速度}) = (\text{凍結管半径}) / (\text{凍結完了時間})$$

ただし、凍結完了時間とは、汚泥全体が凍結を完了するのに要する時間であり、管中心部が冷凍庫の設定温度に達するまでの時間である。これら各試料の上澄液と沈積層を所定の割合で混合し種々の供給濃度に調整して、遠心沈降および重力沈降実験を行い、凝集特性を測定した。

遠心沈降実験では、内径 39 mm、高さ 85 mm の円筒形平底沈降管に約 80 ml の試料を入れた後、一定の遠心力を作用させつつ、上澄液と沈積層の界面の平衡高さ H_N を測定した。使用した遠心分離器(国産遠心器(株)製：H-100D型)の回転軸の中心から沈降管底面までの半径 R は 136 mm、回転速度 N の範囲は 1000~3500 r.p.m. である。沈降を開始してから 1 h 以後は、沈積層の高さがほとんど変化しないので、沈降時間が 1 h における値を遠心場の平衡界面高さ H_N として採用した。

重力沈降実験では、内径 59 mm、高さ 250 mm の円筒形沈降管に約 600 ml の試料を入れて静置し、平衡界面高さ H_G を測定した。

また、上澄液および正味固形物の密度をピクノメーターを用いて測定した。

3.3 束縛水を考慮した測定法の導出

スラリーあるいは湿潤粒状層に親水性固形物が含まれる場合、その固形物表面には束縛水が強く付着する。通常、表面における束縛水は流動性が著しく小さく、束縛水は固形物と事実上一体となって挙動するため、固液分離操作では主として間隙に存在するい

* 第4章の結果によれば、1.9 mm/h の緩速凍結速度は、固液分離特性が最も大きく向上する凍結条件である。

わゆる外部自由水が分離される。生物細胞においては固形物自体に含まれる液体も存在し、固形物と等しい挙動をすると考えられるので、余剰活性汚泥の中にはかなり多量の束縛水が存在し、フロックの沈降速度、沈積層の濃縮速度など自由水を対象とする種々の固液分離特性にも著しい影響を与える。これら束縛水を考慮した凍結融解処理汚泥のフロック特性に関する測定法を得るため、まず、固形物中の束縛水体積分率、次に、沈積層における「部分空隙率 対 固形物圧縮圧力」の相関関係を理論的に求める簡易決定法を導出する。

3.3.1 束縛水体積分率の推定式

自由水、束縛水および固形物から成る汚泥試料を Fig. 3.1(a) のように沈降管に入れ一定速度で回転し遠心沈降すると、汚泥固形物は管底部へ移動して、沈積層を形成する。回転速度 N が増加すると、それに応じて固形物に作用する圧縮圧力が増加して固形物外部の間隙水(自由水)の搾出量が増し、沈積層の全圧縮量が増加する。特に、余剰活性汚泥のように固形物が生物細胞の場合、固形物は外力によって容易に変形し微細な間隙に存在する自由水も排出されるため、空隙容積は強固な固形物の場合と比べて大きく減少する。回転速度が無限大になると、作用する固形物圧縮圧力も無限大となり、固形物の著しい変形によって自由水が全て排出されて、沈積層は固形物と束縛水で構成される状態に至ると考えられる。すなわち、体積 V_b 、平均密度 ρ_b 、層高 H_0 の汚泥試料は、最終的に束縛水および固形物から成る層高 $H_{N=\infty}$ の沈積層と層高 $(H_0 - H_{N=\infty})$ の清澄液層とに分離でき、次の物質収支式(3.1)が成り立つ。

$$V_b \cdot \rho_b = V_b \cdot \frac{H_{N=\infty}}{H_0} \cdot \rho_{s.w} + V_b \cdot \left(1 - \frac{H_{N=\infty}}{H_0}\right) \cdot \rho_1 \quad (3.1)$$

また、束縛水を考慮した固形物の体積を $V_{s.w}$ ($= V_{s.d} + V_{b.w}$)、固形物の正味の体積を $V_{s.d}$ 、固形物の真密度を $\rho_{s.d}$ 、束縛水の体積を $V_{b.w}$ とし、束縛水の密度が自由水の密度に等しく ρ_1 とすれば、極限状態($N = \infty$)における上記の沈積層について次の関係も書ける。

$$V_{s.w} \cdot \rho_{s.w} = V_{s.d} \cdot \rho_{s.d} + V_{b.w} \cdot \rho_1 \quad (3.2)$$

したがって、上式(3.1)、(3.2)より、束縛水を含む固形物の密度 $\rho_{s.w}$ は、

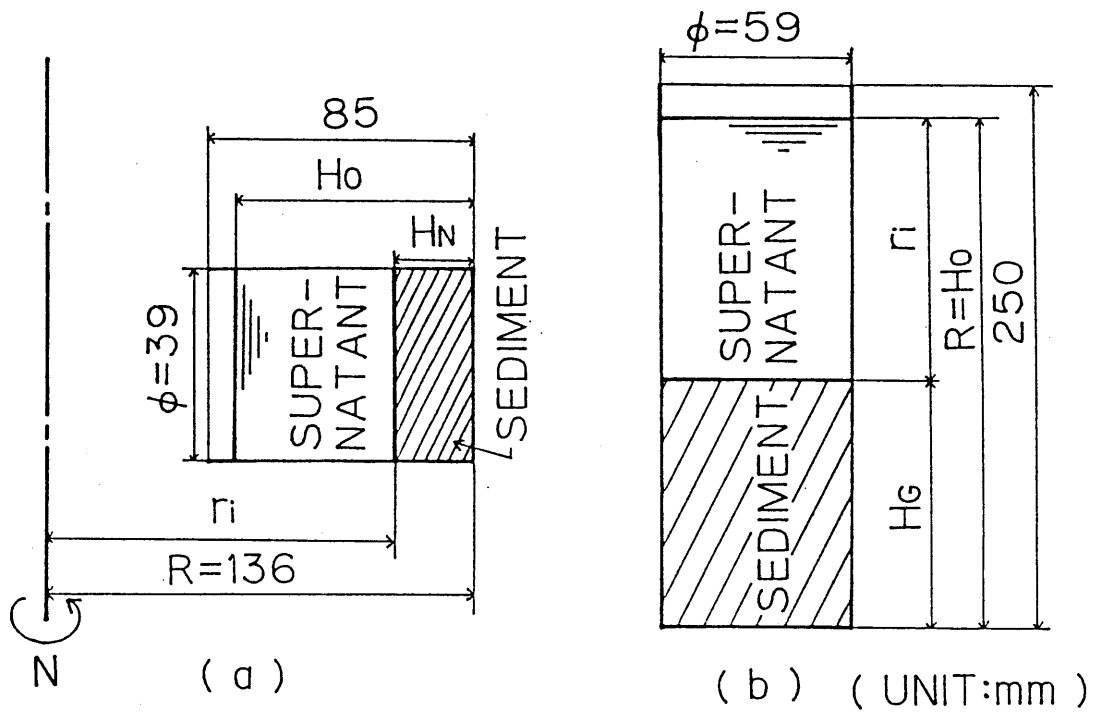


Fig.3.1 Schematic view of experimental apparatus in (a) the centrifugal settling and (b) the gravitational settling

$$\rho_{s.w} = \rho_1 + \{(\rho_b - \rho_1) / (H_{N=\infty} / H_0)\} \quad (3.3)$$

また、固形物の正味の体積と束縛水を含む固形物の体積との比、すなわち $N = \infty$ におけるフロック中の固形物体積分率 $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ は次式(3.4)で与えることができる。

$$\begin{aligned} (\Phi_{ka})_{N=\infty} &\equiv \frac{\text{束縛水を含まない正味の固形物体積}}{\text{束縛水を含む固形物体積}} = \frac{V_{s.d}}{V_{s.w}} = \left(\frac{\text{正味固形物体積}}{\text{平衡圧密層体積}_{N=\infty}} \right) \\ &= \frac{V_{s.d}}{V_{s.d} + V_{bw}} = \frac{\rho_{s.w} - \rho_1}{\rho_{s.d} - \rho_1} \end{aligned} \quad (3.4)$$

束縛水と固形物自体の体積比を束縛水体積分率 Φ_U と定義すれば、式(3.3)、(3.4)より次式(3.5)で表せる。

$$\Phi_U \equiv \frac{V_{bw}}{V_{s.d}} = \frac{\rho_{s.d} - \rho_{s.w}}{\rho_{s.w} - \rho_1} = \frac{\rho_{s.d} - \rho_1}{\rho_b - \rho_1} \cdot \frac{H_{N=\infty}}{H_0} - 1 \quad (3.5)$$

種々な回転速度 N で測定した平衡界面高さ H_N を用いて (H_N/H_0) vs. $1/N$ をプロットしその関係を $1/N = 0$ まで外挿すれば、式中の $H_{N=\infty}$ は (H_N/H_0) 軸の切片から決定できる。したがって、 $H_{N=\infty}$ 、 ρ_b 、 $\rho_{s.d}$ 、 ρ_1 の測定値を併用すれば、束縛水を含んだ固形物の密度 $\rho_{s.w}$ 、固形物体積分率 $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ 、束縛水体積分率 Φ_U 等の凝集特性が推定できると考えられる。

3.3.2 束縛水を含む固形物の圧縮特性式

沈積層が束縛水を含まない固形物および自由水から成る場合、位置 r の部分空隙率 ε_d は、一般に、

$$\varepsilon_d \equiv V_{f.w} / V_{t1} = 1 - V_{s.d} / V_{t1} \quad (3.6)$$

によって定義でき、作用する固形物圧縮圧力 p_s と実験的に次の関係がある⁶⁾。

$$\left. \begin{aligned} 1 - \varepsilon_d &= E' p_s^\beta & : p_s \geq p_{si} \\ 1 - \varepsilon_d &= E' p_{si}^\beta & : p_s < p_{si} \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

ここに、 $V_{f.w}$ は沈積層の微小薄層の中の自由水の体積、 V_{t1} は沈積層の微小薄層の体積である。また、 E' 、 β は実験定数、 p_{si} は ε_d が圧縮圧力によって変化し始める p_s の値である。固形物が束縛水を伴う場合、空隙率 ε_w は

$$\varepsilon_w \equiv V_{f.w} / V_{t1} = 1 - (V_{s.w}) / V_{t1} \quad (3.8)$$

となり、束縛水が無視できる場合の値 ε_d と次の関係をもつ。

$$(1 - \varepsilon_w) = (1 - \varepsilon_d) / (\Phi_{ka})_{N=\infty} \quad (3.9)$$

すなわち、 $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ が圧縮過程中ほぼ一定として扱えるとすれば、束縛水を含む沈積層においても圧縮特性を次式(3.10)で表すことができると考えられる。

$$\left. \begin{aligned} 1 - \varepsilon_w &= \{E' / (\Phi_{ka})_{N=\infty}\} p_s^\beta = E p_s^\beta & : p_s \geq p_{si} \\ 1 - \varepsilon_w &= \{E' / (\Phi_{ka})_{N=\infty}\} p_{si}^\beta = E p_{si}^\beta & : p_s < p_{si} \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

また、実験定数 E ($= E' / (\Phi_{ka})_{N=\infty}$) および β も、束縛水が無視できる従来の遠心沈降式²⁾に上式(3.10)を用いて得た次式(3.11)によって決定できると考えられる。

$$R - r_i = \omega_{s.w}^{(1-\beta)} \{(\rho_{s.w} - \rho_l) R \Omega^2\}^{-\beta} / \{E(1-\beta)\} \quad (3.11)$$

ただし、 R は管底部までの半径、 r_i は沈積層の表面までの半径、 $\omega_{s.w}$ は束縛水を含む単位断面積当りの固形物体積であり $\omega_{s.w} = H_{N=\infty}$ 、また、 $H_N = R - r_i$ となる。すなわち、 $(R - r_i)$ vs. $(R \Omega^2)$ は対数紙上において直線関係を示し、その傾斜および $(R - r_i)$ 軸切片の値から実験定数 E 、 β が定まり、 ε_w の圧縮特性式が決定できる。また $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ が既知であれば E' が定まり、束縛水は無視したときの値 ε_d も推定可能となる。

3.4 実験結果および考察

3.4.1 各種凍結条件下の束縛水を含む固形物の密度

種々な回転速度 N で遠心沈降を行い平衡界面高さ H_N を測定し、初期濃度 C_0 をパラメータに用いて未凍結および緩速凍結試料の実験結果を $[(H_N/H_0)$ 対 $(1/N)]$ として Fig. 3.2 にプロットした。急速凍結試料の場合も、同図のように全ての実験結果が直線関係を示す。すなわち、図の直線を $1/N = 0$ まで外挿して (H_N/H_0) 軸の切片を求めれば、回転速度 $N = \infty$ における平衡界面高さ $H_{N=\infty}$ が定まり、式(3.3)より束縛水を含む固形物の密度 $\rho_{s.w}$ 、また、式(3.4)より平衡状態($N = \infty$)の単一ブロック中の固形物体積分率 $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ が算出できる。Table 3.3 には、これら $\rho_{s.w}$ および $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ の計算結果を表示した。表から明らかなように、 $\rho_{s.w}$ 、 $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ は両者とも初期濃度 C_0 の大小には無関係に、各種試料についてそれぞれほぼ一定となるが、これらの平均値を比較すれば (未凍結試料 < 急速凍結試料 < 緩速凍結試料) となり、凍

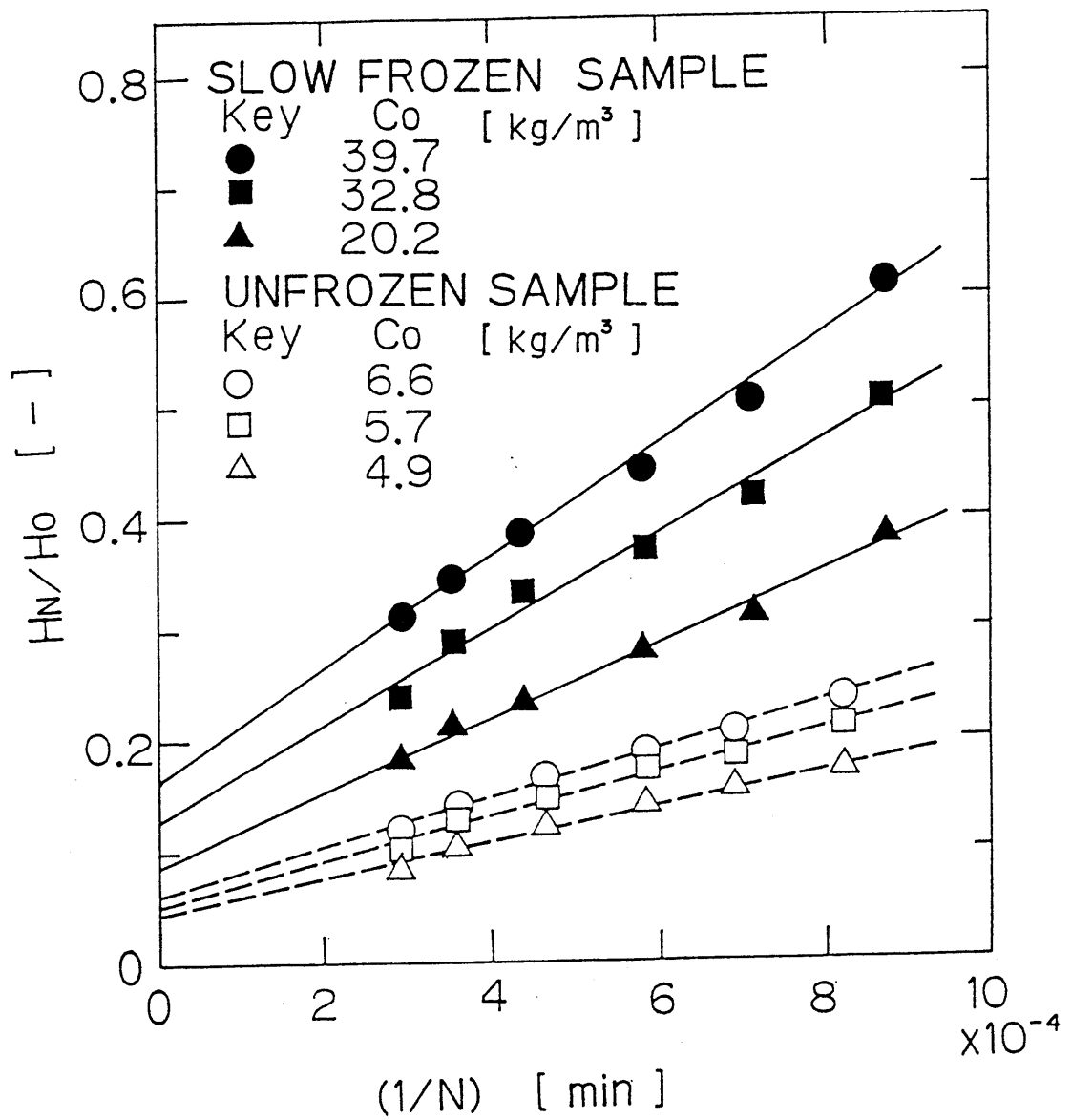


Fig.3.2 Plots of H_N/H_e vs. $1/N$ for unfrozen and slow frozen activated sludge

Table 3.3 Measurements by centrifugal settling method

	C_0 [kg/m ³]	$H_{N=\infty}/H_0$ [-]	$\rho_{s.w}$ [kg/m ³]	$(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ [-]	Φ_{ka} [-]	$\Phi_{ka}/(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ [-]	Φ_U [-]	E [Pa ^{-β]}	β [-]
Unfrozen sample	6.63	0.0610	1041.5	0.0738			13.5	0.0516	0.324
	5.67	0.0513	1040.8	0.0726			13.3	0.0498	0.338
	4.88	0.0449	1040.9	0.0727			13.6	0.0560	0.326
	Average		1041.1	0.0730	0.00234 ^{*)}	0.0320	13.5	0.0525	0.329
Value from drying method							14.2		
Fast frozen sample	17.07	0.0892	1069.7	0.1290			7.1	0.0497	0.308
	12.09	0.0599	1071.9	0.1332			6.7	0.0374	0.347
	9.78	0.0552	1066.9	0.1237			7.7	0.0411	0.338
	Average		1069.5	0.1286	0.00465 ^{*)}	0.0361	7.2	0.0427	0.331
Slow frozen sample	39.67	0.1639	1090.7	0.1721			5.3	0.0424	0.298
	32.76	0.1277	1094.1	0.1786			5.0	0.0392	0.317
	20.24	0.0870	1083.1	0.1584			5.6	0.0362	0.328
	Average		1089.3	0.1697	0.0149 ^{*)}	0.0878	5.3	0.0393	0.314
Value from drying method							6.2		

*) This value is obtained from Table 4.3.

結速度が小さいほど、汚泥内部の含有水分が減少し、固形物自体が緻密になると考えられる。

Table 3.3 には、次の値も示した。

$$\frac{\Phi_{ka}}{(\Phi_{ka})_{N=\infty}} = \frac{\text{正味固形物体積}}{\text{汚泥フロック体積}} \div \frac{\text{正味固形物体積}}{\text{束縛水を含む固形物体積}} = \frac{\text{束縛水を含む固形物体積}}{\text{汚泥フロック体積}}$$

ここに、 Φ_{ka} は懸濁状態の単一フロック中の固形物体積分率である。ただし、計算には第4章の Table 4.3 に示した値 Φ_{ka} を用いた。 $[\Phi_{ka}/(\Phi_{ka})_{N=\infty}]$ 値は未凍結および急速凍結試料では約 0.035 となるが、緩速凍結試料では約 0.088 まで増加しており、緩速凍結によるとフロック内部における固形物の占有率も増加し、固形物自体の緻密化が起こるほかフロック構造自体もより緻密化されると考えられる。

3.4.2 各種凍結条件下の束縛水量

Fig. 3.2 の切片 ($H_{N=\infty}/H_0$) を用いて式(3.5)より束縛水の体積分率 Φ_U を算出し、Table 3.3 に示した。 Φ_U は、 C_0 には無関係に各試料についてほぼ一定値を示しており、その平均値を用いて凍結融解処理の影響が評価できると考えられる。

なお、表には、従来の乾燥法⁵⁾による測定結果も示した。すなわち、深さ 0.7 mm のプラスチック製の皿に汚泥試料を入れ、温度 30 °C、湿度 0.003 kg-H₂O/kg-dry air の空気を 1.20 l/min (空塔速度 1 cm/s)で流しつつ乾燥させ、恒率乾燥から減率乾燥期間へ移行するときの含水率を測定して束縛水量を求めた結果である。未凍結、緩速凍結試料の両者とも、遠心沈降法および乾燥法による束縛水量はほぼ同じオーダーの値を示した。しかし、本試料の場合、恒率から減率乾燥期間への移行点を精度良く決定することが困難であり、乾燥法の測定誤差はかなり大きくなる恐れがあるため、余剰活性汚泥の測定には本章の遠心沈降法が簡易測定法としてより適すると考えられる。また、余剰活性汚泥の束縛水体積は、未処理の場合、正味固形物の約 13.5倍であるが、凍結融解処理後には約 5.3倍の値まで減少する。すなわち、正味固形物の 8.2倍程度の束縛水が凍結融解処理によって自由水に変化し、束縛水量は約 60 % も減少する。また、緩速凍結時の Φ_U 値は急速凍結の場合より約 1.9 だけ減少しており、凍結速度が小さいほど束縛水量が減少することも明らかと考える。

3.4.3 部分空隙率と固形物圧縮圧力の相関

Fig. 3.3 には、急速凍結試料について遠心沈降の実験結果 $[(R-r_i) \text{ 対 } R\Omega^2]$ をプロットした。実験値は全てが直線関係となり式(3.11)と一致した傾向を示すため、直線勾配および切片の値から実験定数 E および β を決定すれば、部分空隙率 ε_w 対部分圧縮圧力 p_s の関係式(3.10)が求められる。Table 3.3 には、未凍結および緩速凍結試料に関する値 E や β も表示した。 E 、 β は、凍結条件が同一であれば初期濃度 C_0 によらずほぼ一定値となるため、表には、各種処理条件下の平均値も記した。一般に、 E 値より空隙率 ε_w の大小、また β より圧縮圧力 p_s への ε_w の依存性すなわち沈積層の圧縮性の大小が評価できる。表のように未凍結、急速凍結および緩速凍結条件の場合、 E はそれぞれ 0.053, 0.043, 0.039、また β は 0.33, 0.33, 0.31 の値を示しており、凍結融解処理によって空隙率は若干増加するが、圧縮性は若干減少すると考えられる。

Table 3.3 の β 値および E 、 $(\Phi_{ka})_{N=\infty}$ を用いて算出した E' 値を併用して相関式(3.7)を求め、その計算値を Fig. 3.4 に実線と破線で示し、他の測定法による $[(1-\varepsilon_d) \text{ vs. } p_s]$ の実験結果と比較した。 $p_s = 10^5 \sim 10^7$ Pa における実験値は圧搾法、 $p_s = 10^0$ Pa 付近のデータは重力沈降法による結果である。相関式(3.7)は、かなり広範囲の部分空隙率の推定に有用と考えられる。

3.5 結言

余剰活性汚泥の凝集特性に及ぼす凍結融解処理効果を評価するため、束縛水を含む固形物の密度、束縛水体積分率、部分空隙率の測定法を検討して、以下の結果を得た。

- 1) 凍結融解処理汚泥の凝集特性は、本章の遠心沈降法によって容易にかなり精度良く測定できると考えられる。束縛水を含む固形物密度の測定結果によれば、凍結融解処理により、また凍結速度が小さいほど、束縛水を含む固形物およびフロック内部における固形物の占有率が増し、固形物それ自体およびフロック構造の緻密化が起こると推察される。
- 2) 束縛水の測定結果によれば、未凍結試料の束縛水量は正味固形物体積の 13倍程度である。しかし、凍結試料では 5倍程度であり、束縛水量は凍結融解処理によってかなり減少すると考えられる。

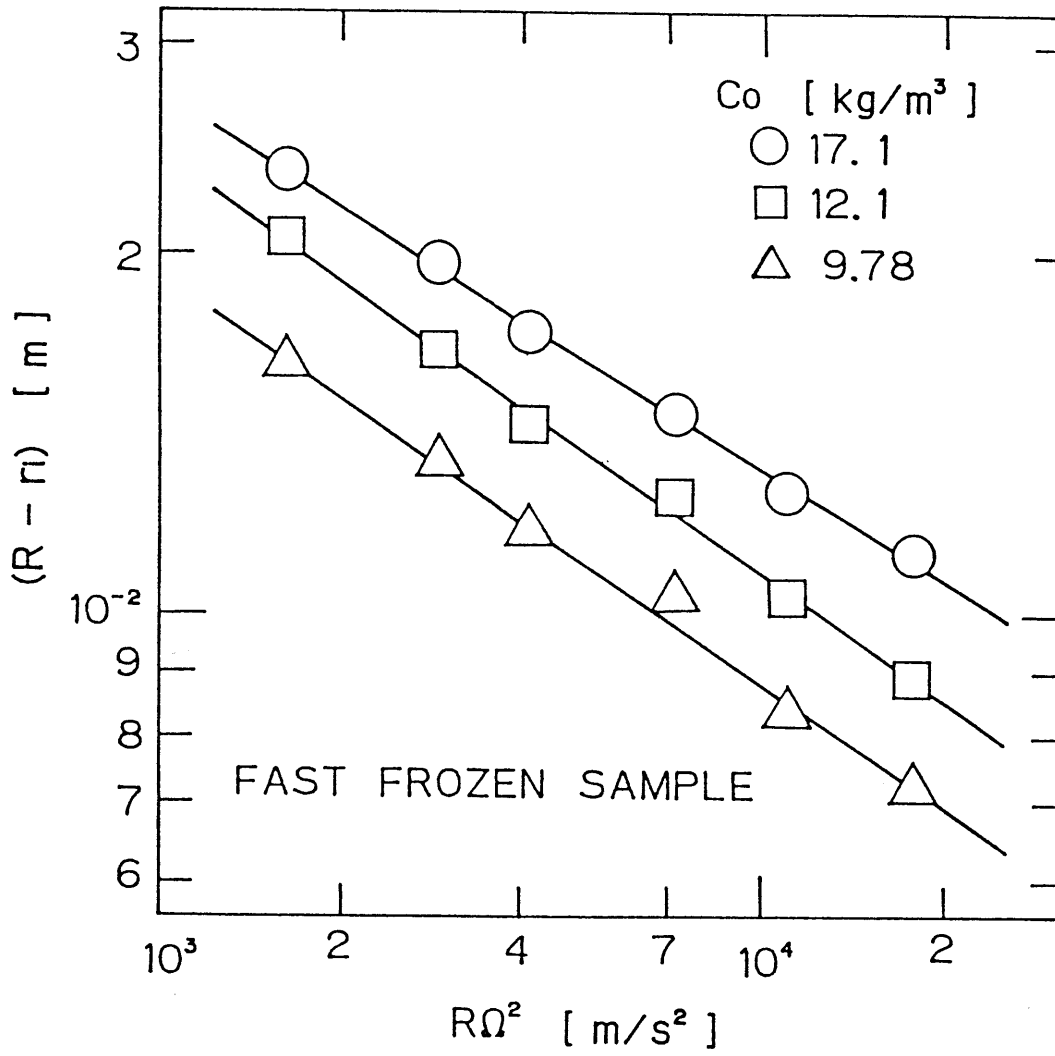


Fig.3.3 Plots of $(R-r_i)$ vs. $R\Omega^2$ for fast frozen activated sludge

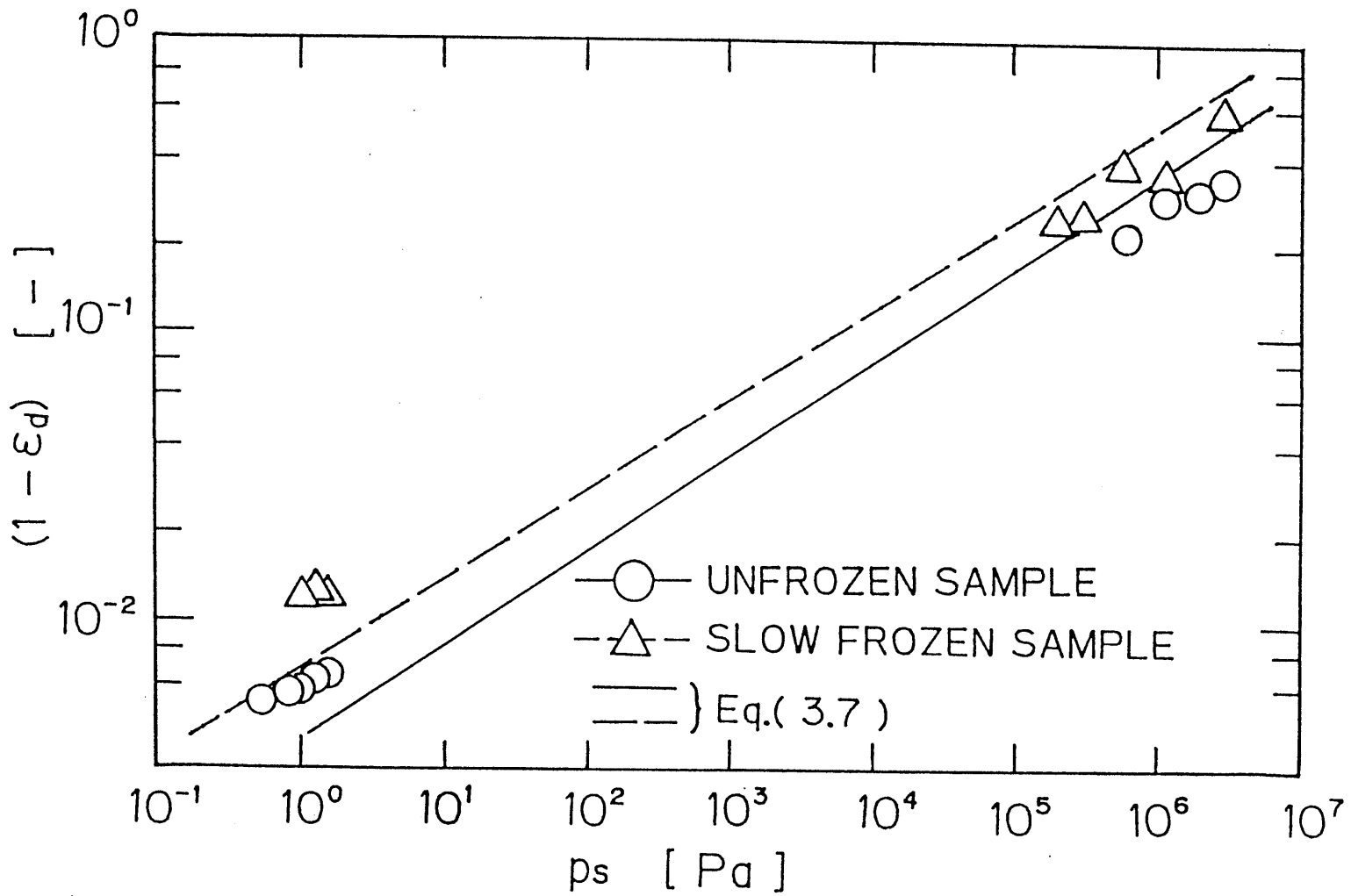


Fig.3.4 Plots of $(1 - \epsilon_d)$ vs. p_s

3) 束縛水が存在し、空隙率が大きな影響を受ける場合、固形物層内部の部分空隙率 ε_w は本章の相関式によって固形物圧縮圧力 p_s に関係づけることができる。また、本章の遠心法によれば圧縮係数 E および圧縮性指数 β が精度良く定まり ε_w または ε_d の相関式が決定でき、圧搾で必要となる高圧から重力沈降で必要とされる低圧まで、かなり広範囲の圧縮特性の推定に適用できると考えられる。

Literature cited

- 1) Murase, T., E. Iritani, J. H. Cho, S. Nakanomori and M. Shirato : J. Chem. Eng. Japan, 20, 246 (1987)
- 2) Murase, T., M. Iwata, T. Adachi, L. Gmachowski and M. Shirato : J. Chem. Eng. Japan, 22, 378 (1989)
- 3) Murase, T., M. Iwata, I. Kato, W. D. Lee and M. Shirato : J. Chem. Eng. Japan, 21, 204 (1988)
- 4) Sambuichi, M., H. Nakakura and K. Osasa : J. Chem. Eng. Japan, 24, 489 (1991)
- 5) Sato, H., S. Eto and H. Suzuki : Filtration & Separation, 19, 492 (1982)
- 6) Tiller, F. M. : AIChE Journal, 8, 445 (1962)
- 7) 尹 錫昊, 村瀬敏朗, 入谷英司, 中ノ森信也, 白戸紋平 : 化学工学論文集, 15, 740 (1989)

第4章 凍結融解余剰活性汚泥の沈降特性および凍結処理条件の評価

4.1 緒言

余剰活性汚泥を凍結融解処理すると、懸濁固形物は凝集・粗大化するとともに、固形物自体も緻密な粒子構造となり、難分離性懸濁物質の固液分離特性に好ましい影響を及ぼすと考えられる^{2)・4)}。上下水道のほか各種工業分野においてスラリーを大量に処理する場合、まず沈降分離操作によって水の清澄化や固形物の濃縮が行われるのが普通であり、その高性能化は処理プロセス全体に極めて大きな利益を与える。この見地から、これまで凝集剤を添加するいわゆる凝集沈降法について多くの理論的・実験的研究が行われ、凝集機構および沈降粒子への凝集の影響等が明らかにされてきた。しかし、沈降特性に及ぼす凍結融解処理効果に関する研究は現在まで皆無と言って過言でなく、種々の難沈降性スラリーについて、凍結融解処理後の沈降特性を究明しつつ、沈降操作における凍結融解処理操作の有用性、好適な凍結融解処理条件、それに応じた最適な沈降操作条件の設計など詳細な検討が必要と考えられる。

本章では、種々な条件下で凍結融解処理した余剰活性汚泥の重力および遠心沈降実験を行い、懸濁フロックの沈降特性および沈積層の濃縮特性を明らかにした。すなわち、内部に多量の間隙水を持つフロック粒子群の沈降速度式を得て、凍結融解処理フロックの沈降速度が凍結速度に大きく支配されることを示した。また、沈積層の最終平衡濃度も、フロックの沈降速度と同様に、緩速凍結条件において大きく増加することを示し、濃縮度と固形物の圧縮圧力との相関関係を明らかにした。

4.2 実験装置および方法

松山市下水道中央処理場で余剰活性汚泥を採取し、冷媒間接触式冷凍装置(第2章 参照)によって種々な条件下で凍結融解処理を行い、重力および遠心沈降実験に用いた。本章で用いた採取汚泥の主な諸特性値を Table 4.1 に示した。

5 °C の冷蔵庫の中で採取汚泥を重力沈降させて所定の濃度とした汚泥試料を高さ 250 mm、直径 137 mm および 147 mm (または 50 mm) の凍結管に 204 mm の高さまで入れて、エチレングリコールおよび空気を冷媒として凍結した後、30 °C の恒温水槽に浸

Table 4.1 Physical properties of raw activated sludge after 18 h settling

RUN		1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	[-]	6.98	6.61	-	6.89	6.94	6.45	6.57	6.12	6.36
Sludge concentration x 10 ²	[kg/kg]	0.673	0.570	0.775	0.724	0.973	1.52	1.11	1.38	1.09
MLVSS/MLSS*	[-]	0.798	-	0.770	0.794	0.804	0.825	0.859	0.834	0.813
DS ₀ **	[mg/l]	362	287	328	303	357	548	346	405	329
TOC ₀ ***	[mg/l]	20	14	22	8.2	10	177	64	130	79
$\alpha_{a.v.d} \times 10^{-12}$	[m/kg]	6.08	4.70	4.79	2.93	2.72	2.89	2.04	2.33	1.41

* (Mixed liquor volatile suspended solid concentration)

/ (Mixed liquor suspended solid concentration)

** Dissolved solid concentration in the centrifuged supernatant

*** Dissolved organic carbon concentration in the centrifuged supernatant

して融解し、直ちに沈降試験を行った。

使用した実験試料は、凍結速度の影響を考察するため、冷凍温度を $-16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定し、内径が異なる 2種類の凍結管を用いて作成した速度 9.1 mm/h の急速凍結試料および 1.9 mm/h の緩速凍結試料である (Table 4.2(a) 参照)。また、より細かく凍結速度を変化させるために、冷凍庫温度は上述と同様に $-16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保ち、空気を冷媒とする冷凍ショーケース (日立 RC-2606LE)、およびエチレングリコールを冷媒とする低温恒温槽 (トーマス TRL-N135) を使用するとともに、グラスウールおよび綿の断熱材を直径 50 mm のアクリルおよび鉄製の凍結管の側面に巻き、これらを適宜組み合わせ、凍結速度が $0.581\sim 25.0\text{ mm/h}$ の範囲の実験も行った。使用した冷媒および断熱材と凍結速度の関係を Table 4.2(b) に示した。

また、冷凍温度の影響を考察するため、冷凍温度を -6.4 、 -10.4 、 -16.5 、 $-29.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定し、低い設定温度では冷凍庫に入れる凍結管数の変化、他方高い設定温度の範囲では送風機を利用して伝熱速度を調節することによって、凍結速度をそれぞれほぼ一定 (2 mm/h) に保って作成した凍結試料についても実験を行った。

重力沈降では内径 59 mm 、高さ 250 mm のアクリル樹脂製の円筒形の沈降管を用いた。使用した急速凍結、緩速凍結および未凍結試料の供給固形物濃度は、予め用意した沈積層と上澄液を種々の割合で混合して調整し、未凍結試料で $1.09\sim 1.99\text{ kg/m}^3$ 、急速凍結試料で $2.46\sim 4.46\text{ kg/m}^3$ 、緩速凍結試料で $7.83\sim 25.8\text{ kg/m}^3$ とした。どの場合も、まず試料を沈降管に入れ上下に数回振盪させた後静置して、上澄液と沈降層の境界面の高さの経時変化を測定し回分沈降曲線を求めた。遠心沈降は、第3章で示した実験装置および方法により行った。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 沈降特性への凍結条件の影響

Fig. 4.1 には、未凍結試料および冷凍温度 $-16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、冷凍時間 13 h の緩速凍結試料について、重力沈降曲線を例示した。未凍結試料では、1時間経過してもほとんど沈降しないが、緩速凍結試料では約 5分間でほぼ完全に沈降するため、沈積層の濃縮度への凍結融解処理効果は 30分後の値 (H_{30}/H_0) を用いて評価できると考えられる。Fig. 4.2 に

Table 4.2(a) Freezing conditions used to make fast and slow frozen samples
(Cooling temperature = -16.5 °C)

	Freezing column di- ameter [mm]	Refrigerant	Time for com- plete freezing [h]	Freezing rate [mm/h]
Fast frozen	137	Ethylene glycol	7.5	9.1
Slow frozen	147	Air	39	1.9

Table 4.2(b) Freezing conditions used to make various frozen samples
(Cooling temperature = -16.5 °C,
Freezing column diameter = 50 mm)

Material of freezing column	Refrigerant	Insulator (Width)	Time for complete freezing [h]	Freezing rate [mm/h]
	Ethylene glycol	—	1.0	25.0
Iron	Ethylene glycol	Cotton cloth(3 mm)	3.5	7.14
(Wall thick- ness = 5 mm)	Ethylene glycol	Glass wool (25 mm)	8.0	3.13
	Air	—	10	2.50
	Air	—	13	1.92
Acrylate resin	Air	Cotton cloth(3 mm)	18	1.39
(Wall thick- ness = 3 mm)	Air	Glass wool (10 mm)	33	0.758
	Air	Glass wool (25 mm)	43	0.581

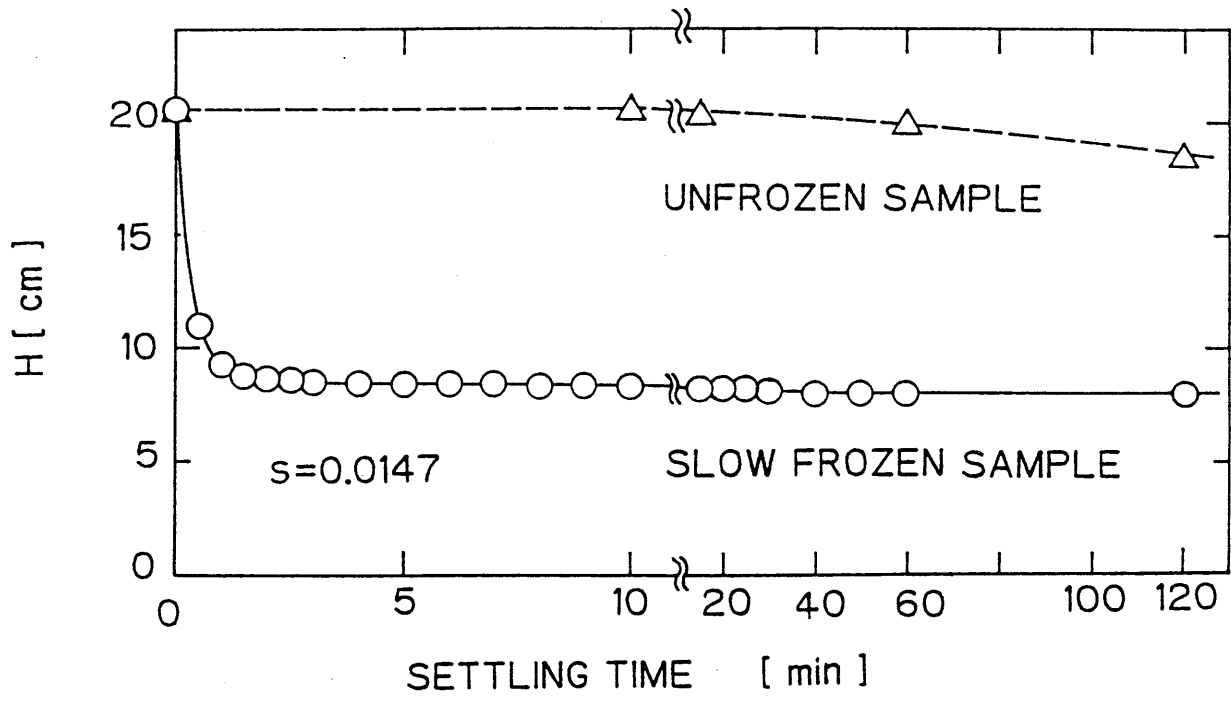


Fig.4.1 Settling curves in batchwise gravity sedimentation

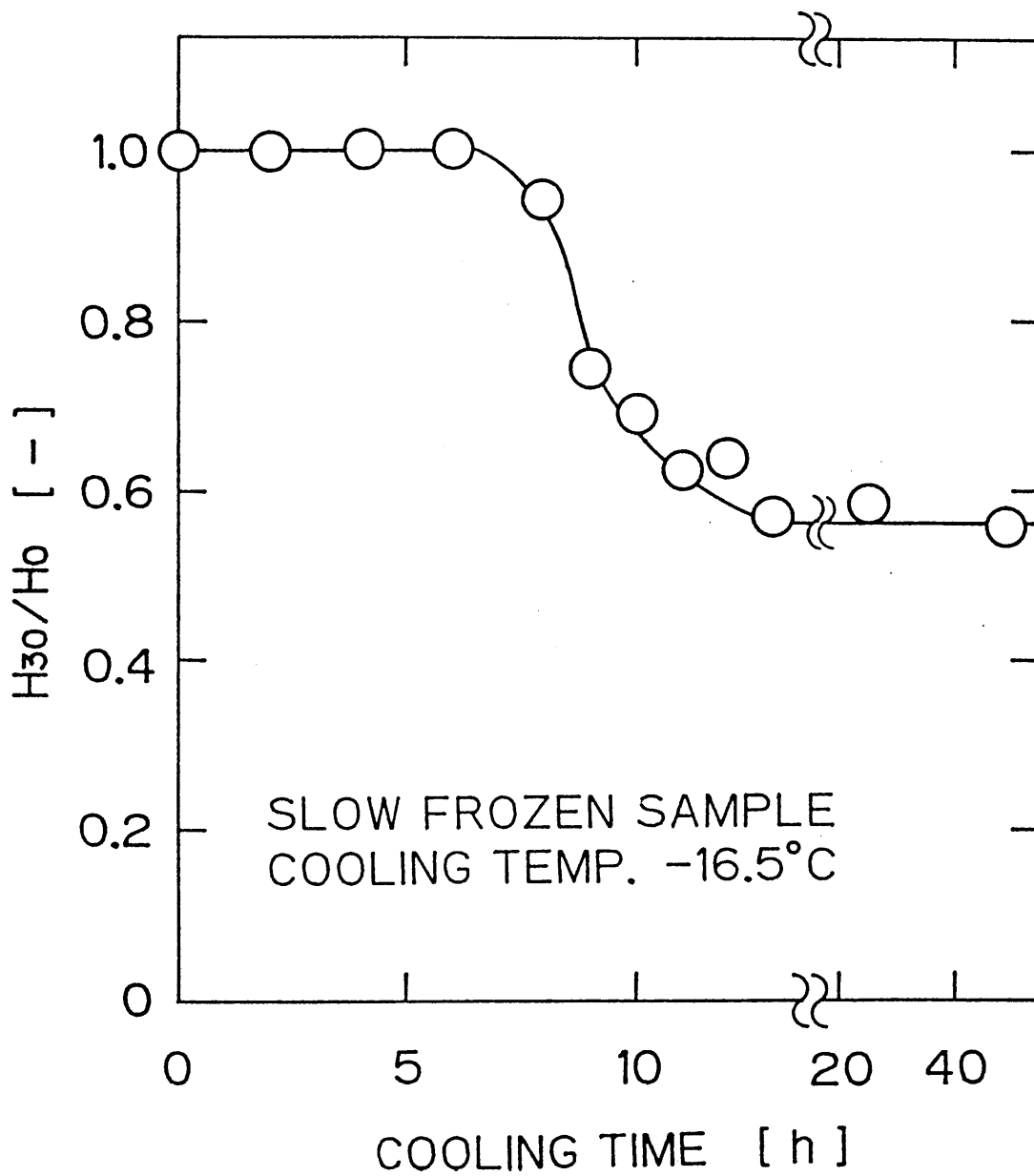


Fig.4.2 Change of H_{30}/H_0 with cooling time

は、冷凍時間による H_{30}/H_0 の変化例を示した。冷凍時間が約 8時間まで、すなわち 第 2章 で述べたように試料全体がほぼ 0°C に保たれて凍結が徐々に進行する区間では H_{30}/H_0 はほとんど変化しないが、汚泥温度が急激に低下する 8~12時間に至ると H_{30}/H_0 も著しい減少を示す。その後、汚泥全体が冷凍温度と等しくなり一定温度となると、 H_{30}/H_0 もほぼ一定値となる。凍結の進行とともに H_{30}/H_0 が減少することから、汚泥固形物は凍結融解処理によって凝集して空隙率を減じ、緻密な構造に変化すると考えられる。

種々の冷凍温度による凍結汚泥について、Fig. 4.3 には、 $(H_{30}/H_0)/s$ をプロットした。すべてがほぼ一定値 (約42) を示しており、生成フロックの緻密度は冷凍温度にはほとんど影響されないと考えられる。

Fig. 4.4 は、種々な凍結速度における重力沈降曲線である。未凍結試料では 60分間経過してもほとんど変化しないが、凍結融解処理汚泥ではかなり著しい沈降を示す。また、凍結速度が小さい程沈降速度は大きくなり、より短時間で最終状態に到達することが認められる。Fig. 4.5 には、定速沈降区間の直線勾配からフロックの沈降速度を求め、凍結速度に対しプロットした。凍結速度が小さいほど大きな沈降速度を示す。特に、凍結速度が 2~3 mm/h の条件において沈降速度の著しい増加を示し、汚泥の性質に大きな変化が生じているものと考えられる。Fig. 4.6 には、凍結速度による $(H_{30}/H_0)/s$ の変化を示した。 $(H_{30}/H_0)/s$ は、2 mm/h 以下の凍結速度ではほぼ一定となるが、2 mm/h 以上になると次第に増加する傾向を示しており、緩速凍結によると、フロックが緻密になり生成フロック径が増大すると考えられる。なお、図中の説明 (Run 1~3) は、それぞれ採取日が異なる汚泥試料の測定結果を意味する。

4.3.2 活性汚泥フロックのフロック特性

活性汚泥を細分化すると、一般に、微生物細胞の集合体であるフロックおよびその周囲の自由水に分けることができ、フロックは微生物細胞と間隙水、また、微生物細胞は表面の束縛水や細胞内水分と固形物より成る。

スラリーが内部に空隙を持たない均一径の微粒子群から成る場合、界面沈降速度 V_t は、単一粒子の沈降速度 $V_{s,r}$ および懸濁粒子の体積分率 Φ を用いて次式(4.1)で表す

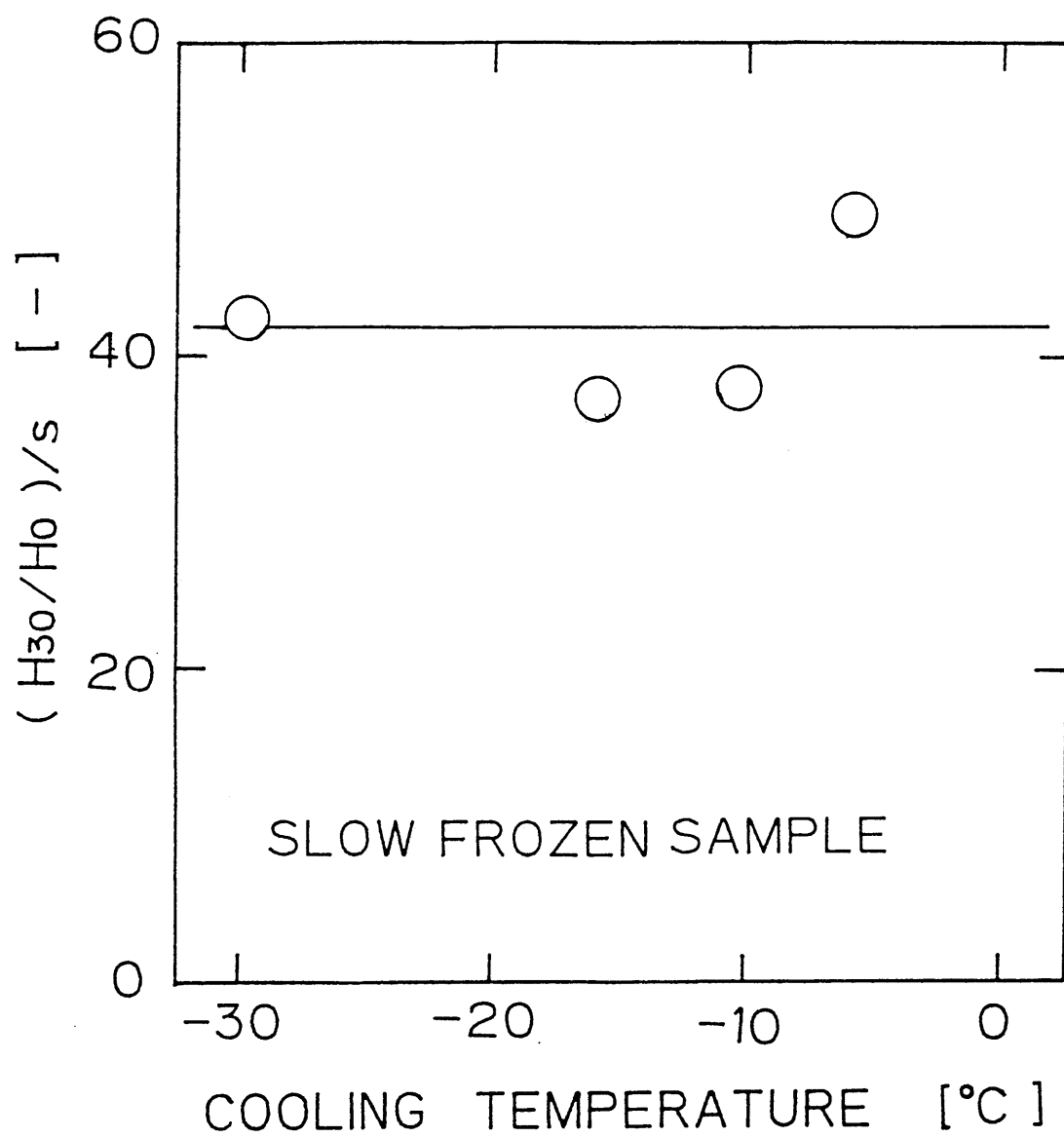


Fig.4.3 Change of (H₃₀/H₀)/s with cooling temperature

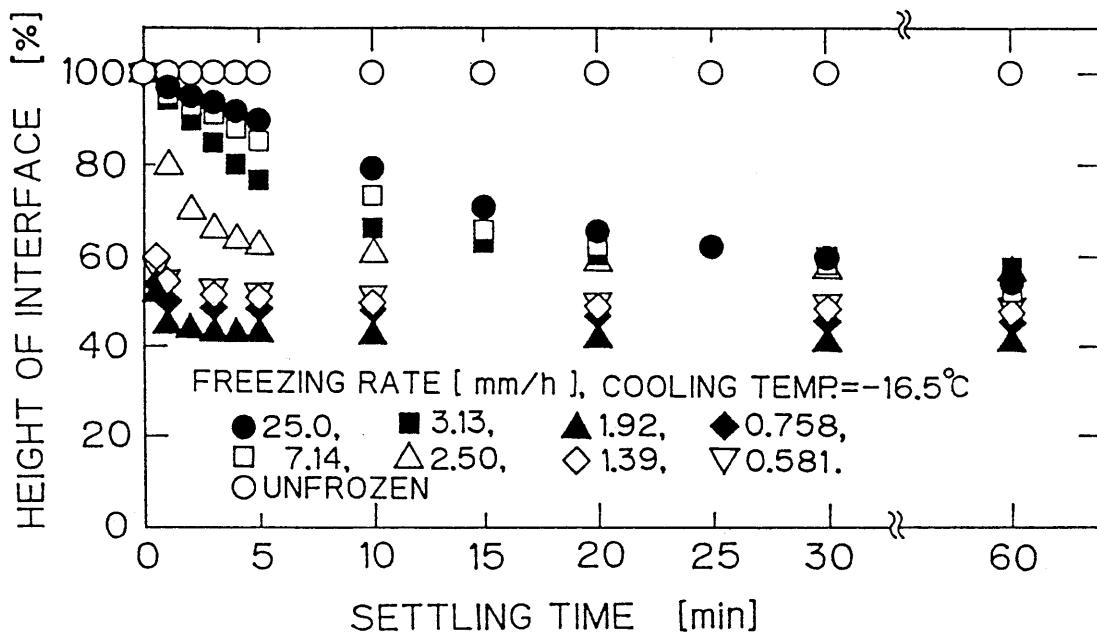


Fig.4.4 Effects on settling curve of freezing rate

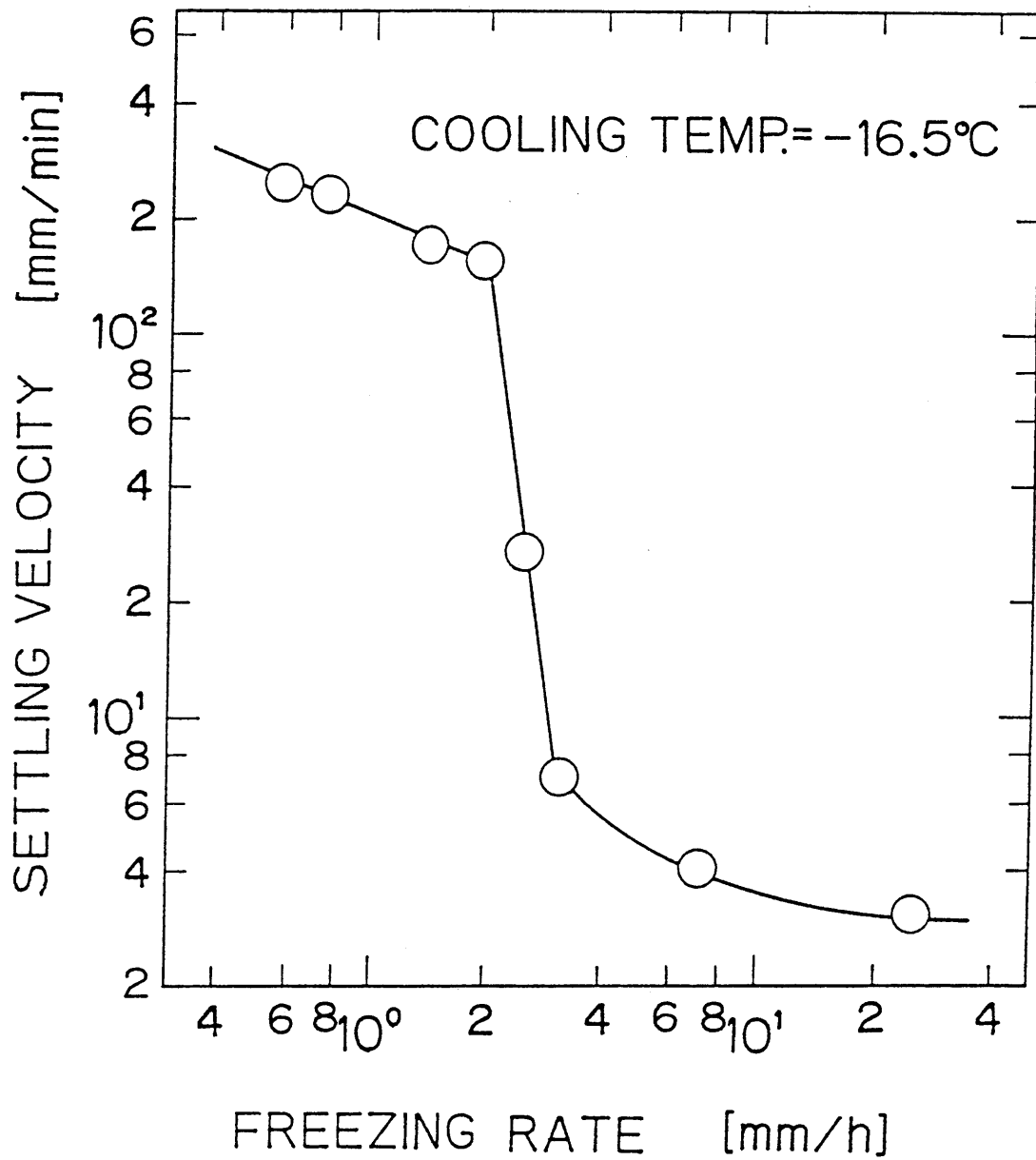


Fig.4.5 Effects on initial settling velocity of freezing rate

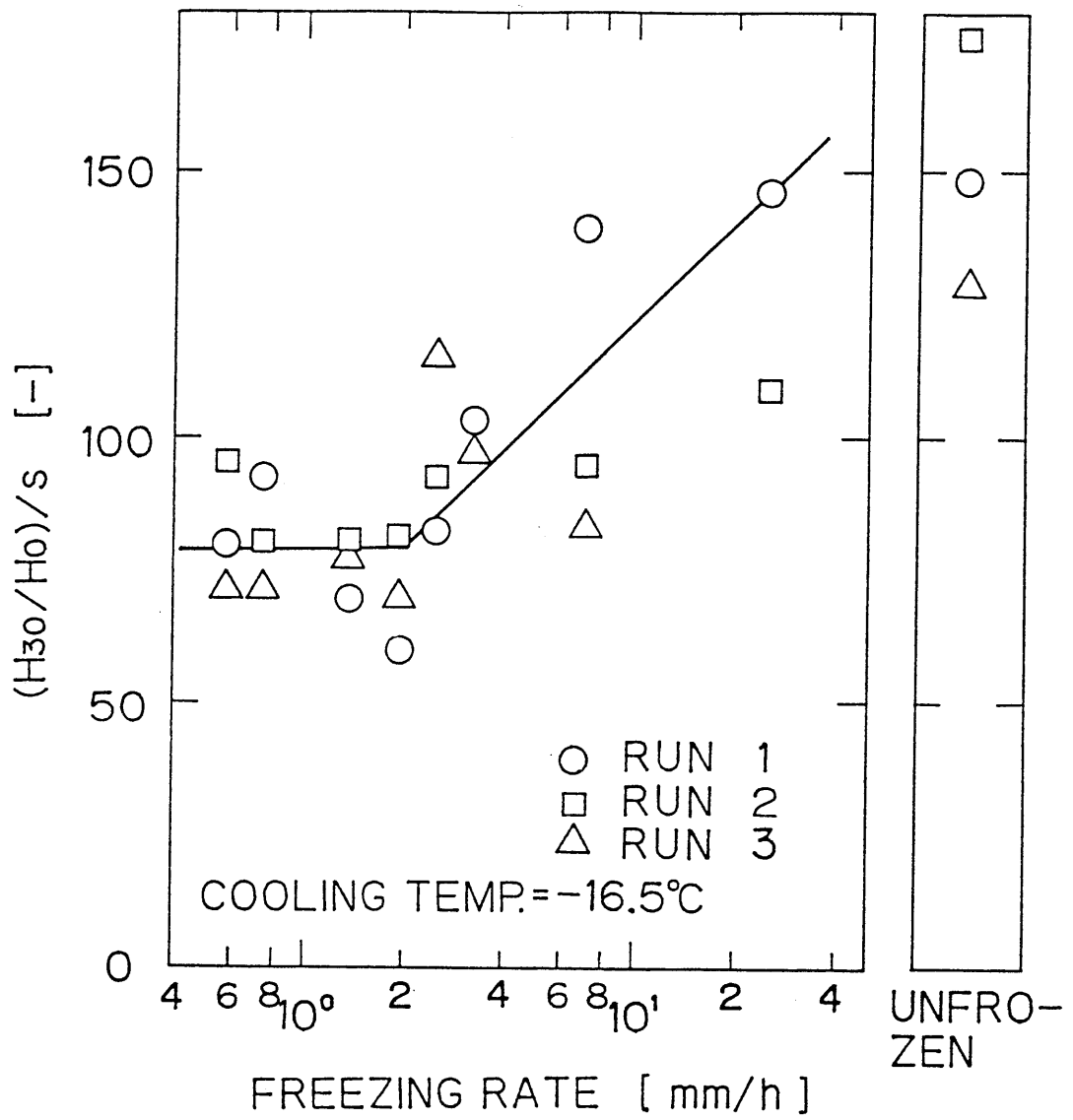


Fig.4.6 Change of $(H_{30}/H_0)/s$ with freezing rate

ことができる⁸⁾。

$$V_t = V_{s,f} \cdot (1 - \Phi_a)^{4.65} \quad (4.1)$$

すなわち、種々な濃度 Φ_a のスラリーを用いて界面沈降速度 V_t を測定すれば、上式(4.1)に基づいて単一粒子の沈降速度 $V_{s,f}$ が決定できる。

活性汚泥フロックにおいても、内部の液体をフロックの一部分と考え、フロックを空隙のない懸濁粒子と扱えば、上式(4.1)が適用できると考えられる³⁾。しかし、フロックを空隙のない懸濁粒子とみなしたときの値 Φ_a は実測が困難であり、 $V_{s,f}$ の決定には実測可能な固形物自体の体積分率 Φ_k を用いる必要がある。いま、正味の全固形物体積分率 Φ_k と懸濁している全フロックの体積分率 Φ_a との比をフロック固体体積分率 $\Phi_{k,a}$ と定義すれば、フロックの体積分率は $\Phi_a = \Phi_k / \Phi_{k,a}$ として表すことができ、式(4.2)が書ける。

$$V_t = V_{s,f} \cdot \{1 - (1/\Phi_{k,a}) \cdot \Phi_k\}^{4.65} \quad (4.2)$$

ただし、

$$\Phi_{k,a} = \Phi_k / \Phi_a = C_0 / (\rho_{s,d} \cdot \Phi_a) \quad (4.3)$$

ここに、 $\Phi_{k,a}$ は単一フロック中の束縛水を含まない固形物体積分率であり、 C_0 は汚泥の固形物濃度、 $\rho_{s,d}$ は固形物の真密度である。

極めて多数のフロックが懸濁しているいわゆる高濃度の汚泥試料では、 $\Phi_{k,a}$ 値は濃度とともに変化する場合が多いと考えられる。しかし、本実験が対象とする低濃度の範囲ではフロック相互の影響が無視でき、 $\Phi_{k,a}$ は固形物濃度に関係なく一定として扱えると考えられる。

すなわち、式(4.2)を書き改めた次式(4.4)

$$V_t^{1/4.65} = V_{s,f}^{1/4.65} - (V_{s,f}^{1/4.65} / \Phi_{k,a}) \cdot \Phi_k \quad (4.4)$$

に基づき、種々な Φ_k 値、すなわち種々な汚泥濃度 C_0 で界面沈降速度 V_t を測定して $V_t^{1/4.65}$ vs. Φ_k をプロットすれば、その直線勾配と切片から単一粒子の沈降速度 $V_{s,f}$ およびフロック固体体積分率 $\Phi_{k,a}$ 値を実験的に求められる。また、フロック密度 ρ_s と上澄液の密度 ρ_l との差 $\Delta\rho$ が、次式(4.5)

$$\Delta\rho \equiv (\rho_s - \rho_l) = \Phi_{k,a} \cdot (\rho_{s,d} - \rho_l) \quad (4.5)$$

のように表せることを考慮すれば、式(4.4)より得られる値 $\Phi_{k,a}$ を用いて、フロック密

度 ρ_a も次式(4.6)から求まる。

$$\rho_a = \Phi_{ka} \cdot (\rho_{s,d} - \rho_l) + \rho_l \quad (4.6)$$

活性汚泥フロックの中には、通常、空隙が存在するため、沈降時に水がフロックの中を通過することが懸念される^{1)・5)}。しかし、Brinkman¹⁾によれば、固形物濃度が小さい場合、水は主としてフロックの外側を流れ、フロックの中へはほとんど侵入しないと推察され、活性汚泥フロックの沈降特性は、次節のように上記諸式を適用して解析可能と考えられる。

4.3.3 フロックの沈降速度への凍結速度の影響

Fig. 4.7 には、緩速凍結試料の重力沈降の実験結果を 沈降界面の高さ vs. 沈降時間として示した。試料の初期濃度 C_0 は 7.83~25.8 kg/m³ である。何れの場合にも界面は、沈降開始直後はゆるやかに沈下しその後は次第に速く沈下する傾向を示すが、これは測定開始直前に行った沈降管の振盪によって生じた液の対流の消滅、および振盪によって分散した汚泥フロックの再凝集によるもの⁶⁾と考えられる。界面沈降速度 V_t は、界面が一定速度で沈下するいわゆる定速沈降区間における直線勾配から求めた。さらに時間が経過すると、やがて沈降層が消滅して沈積層の圧密沈降区間に移行し、ついには界面の高さがほぼ一定となる沈降平衡に到達する。試料濃度 C_0 がある値以下になると、沈降時に明確な界面が形成されない状態となる。この臨界値 $(C_0)_{MIN}$ を Table 4.3 に示した。

Fig. 4.8 には、式(4.4)の関係を考慮して、実験結果 V_t vs. C_0 を $V_t^{1/4}$ vs. Φ_k としてプロットした。○、□、△印は同一の余剰活性汚泥を用いて得た実験結果であり、Run 4 と記した。また、▽印は採取日が異なる余剰活性汚泥の結果であり、Run 5 と記し区別した。図のように、○、□、△印はすべて直線関係を示すが、▽印では、 $\Phi_k \geq 0.01$ に至ると直線から偏倚し、一定値に漸近する傾向を示す。これは、 Φ_k すなわち汚泥濃度が増加するとフロックが互いに接触して、沈降の初期からフロックが相互に影響を及ぼし合い圧密沈降区間と同様な性状を示すためと推察される。直線区間の上限値は Φ_k の値として、未凍結試料では 0.0015、急速凍結試料では 0.003、緩速凍結試料では 0.010 を得た。また、これらの直線の切片から単一フロックの沈降速度

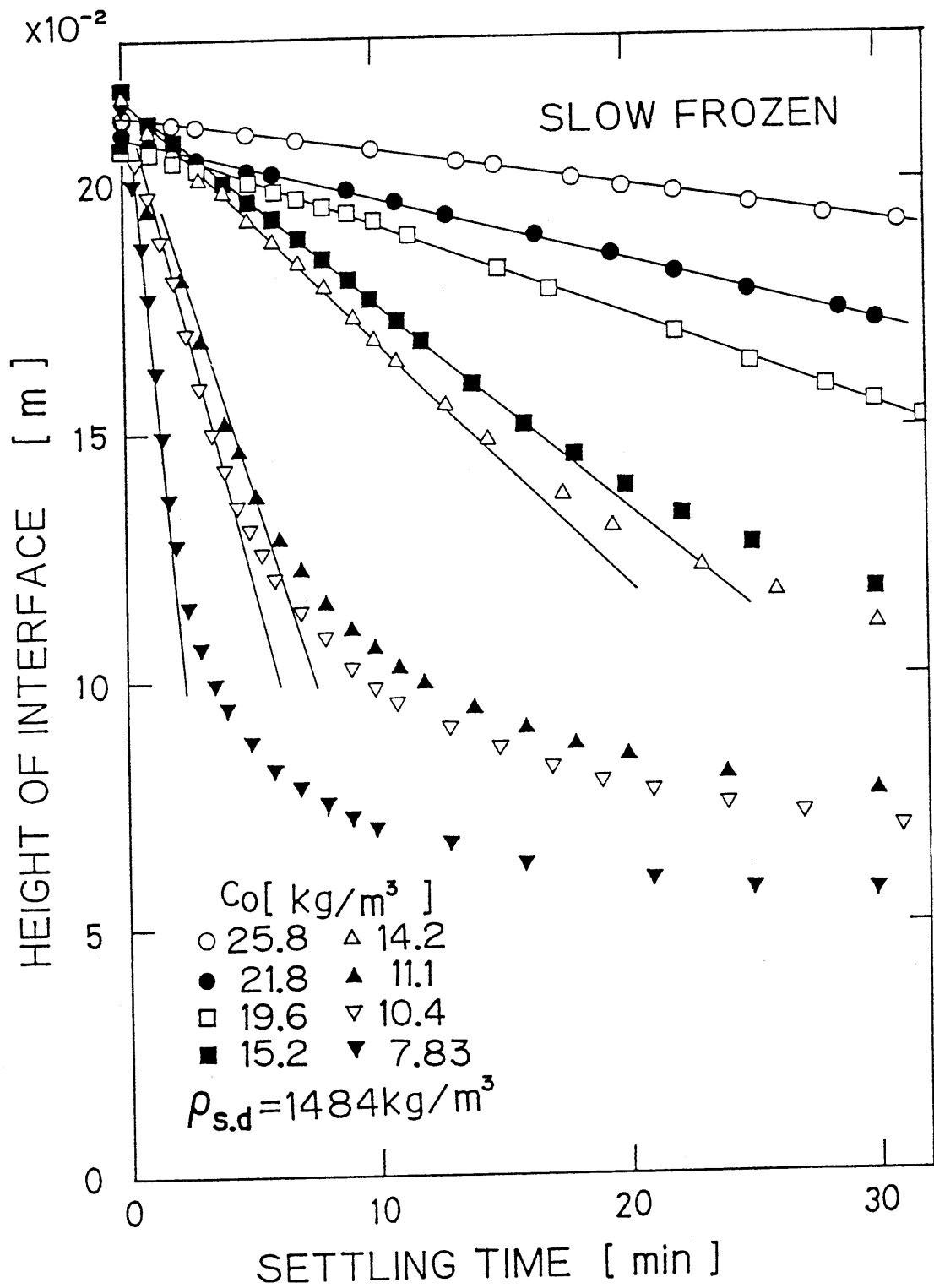


Fig.4.7 Settling curves in constant rate period of slow frozen activated sludge

Table 4.3 Experimental results of gravity settling

Materials	Unfrozen	Fast frozen	Slow frozen
Freezing Rate [mm/h]	-	9.1	1.9
V_{sf} [m/s]	0.00206	0.00282	0.00496
Φ_{ka} [-]	0.00234	0.00465	0.0149
Φ_a [-]	0.29~0.54	0.33~0.60	0.37~0.69
ρ_l [kg/m ³]	998.6	998.3	998.2
$\rho_{s.d}$ [kg/m ³]	1588.7	1588.0	1537.4
ρ_a [kg/m ³]	1000.0	1001.0	1006.2
$\Delta \rho (= \rho_a - \rho_l)$ [kg/m ³]	1.38	2.74	8.04
d_{sf} [m]	0.00170	0.00138	0.00106
$\Delta \rho \cdot d_{sf}^2 \times 10^6$ [kg/m]	3.99	5.24	9.09
$(C_\theta)_{MIN}$ [kg/m ³]	1.09	2.46	7.83
$(C_\infty)_{av}$ [kg/m ³]	8.78	21.0	37.3
$(\Phi_{k\infty})_{av} = (C_\infty)_{av} / \rho_{s.d}$ [-]	0.00553	0.0132	0.0243
$(\Phi_{k\infty})_{av} / \Phi_{ka}$ [-]	2.36	2.84	1.63

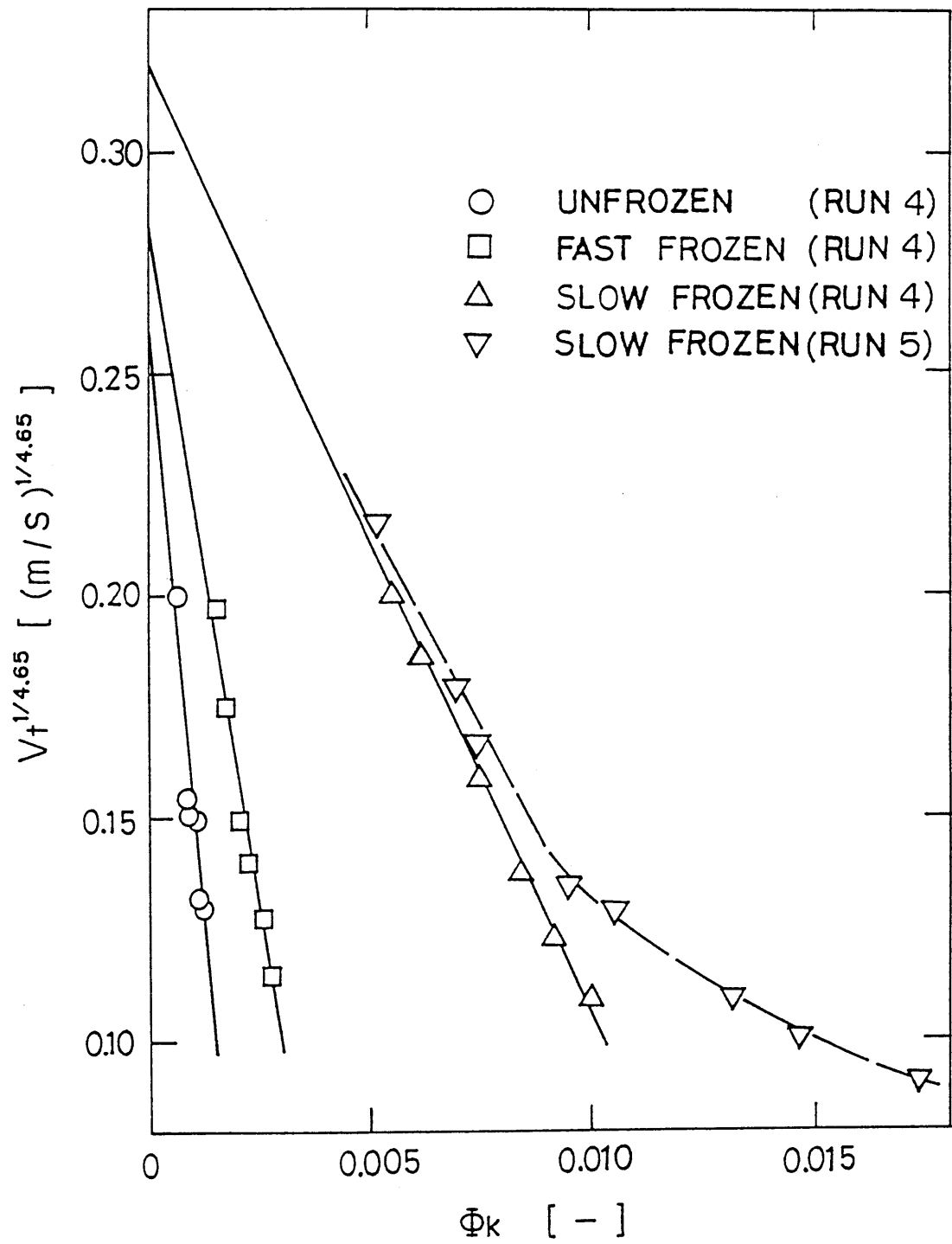


Fig.4.8 Change of $V_t^{1/4.65}$ with Φ_k at various freezing conditions

$V_{s,f}$ 、勾配からフロック固体体積分率 Φ_{k_a} を求めた。さらに、 Φ_{k_a} 値を用いて式(4.3)から Φ_a 、式(4.6)から ρ_a を算出し、Table 4.3 に表示した。

$V_{s,f}$ 値は、未凍結より凍結融解試料において、また、急速凍結より緩速凍結試料において大きな値を示す。この結果は、第2章 および 前節 4.3.1 の知見、すなわち

- ① 凍結融解処理を行うと汚泥の沈降分離特性が向上する
- ② 沈降分離特性は凍結速度が小さいほど向上する

との考察結果とも一致し、重力沈降試験で単一フロックの沈降速度 $V_{s,f}$ を決定すればその増加傾向から沈降特性に及ぼす凍結融解処理効果が定量的に評価できると考えられる。

次に Φ_{k_a} 値に着目すると、Table 4.3 から明らかな様に、未凍結<急速凍結<緩速凍結試料の順に増加する。 Φ_{k_a} は前述のように単一フロック中の固形物自体の体積分率を表すので、 Φ_{k_a} 値が大きい場合ほどフロックは緻密な構造を持つことを意味する。すなわち、緩速凍結では汚泥フロックの緻密度が最大となり、凍結融解処理によって汚泥フロックが緻密になるという 第2章 の経験的な事実に、より詳細な説明を与えるものと考えられる。実験を行った時のフロックの体積分率 Φ_a は、未凍結試料では 0.29~0.54、緩速凍結試料では 0.37~0.69 となり、かなり大きい値を示した。これらの値は、Fig. 4.8 で認められるように、直線区間の範囲にあり、式(4.2)が成立することが認められる。すなわち、この範囲では Φ_{k_a} 値は一定であり、「固形物濃度によらず Φ_{k_a} 値は一定である」とした式(4.4)の仮定は妥当と考えられる。

乾燥固形物の密度 $\rho_{s,d}$ および上澄液の密度 ρ_l は凍結速度に無関係にすべての試料においてほぼ一定であり、これらと実験値 Φ_{k_a} を併用して汚泥フロックと水の密度差 $\Delta\rho$ を式(4.5)から算出すると、その大小関係は、未凍結<急速凍結<緩速凍結試料となる(Table 4.3 参照)。凍結速度の相違によって沈降速度 $V_{s,f}$ が変化する原因の一つは、 $\Delta\rho$ の増加にあると考えられる。Table 4.3 には、沈降速度 $V_{s,f}$ へのフロック径の影響を考察するため、 $\Delta\rho$ および $V_{s,f}$ 値を用いて計算したストークス相当径 $d_{s,f}$ および $(\Delta\rho \cdot d_{s,f}^2)$ も表示した。 $(\Delta\rho \cdot d_{s,f}^2)$ は、沈降速度式(4.7)

$$\Delta\rho \cdot d_{s,f}^2 = (18\mu_l/g) \cdot V_{s,f} \quad (4.7)$$

より明らかなように、 $V_{s,f}$ に比例する。

$d_{s,f}$ は、沈降時のフロックの再凝集の相違のためか、表のように、未凍結>急速凍結

> 緩速凍結試料の値を示した。 $(\Delta\rho \cdot d_{s,f}^2)$ 値はこの $d_{s,f}$ 値と逆の順序で増加し $\Delta\rho$ の順序と同じ傾向を示すため、沈降速度 $V_{s,f}$ の増加は $d_{s,f}$ の減少よりも $\Delta\rho$ の増加の影響を大きく受ける結果と考えられる。

4.3.4 沈積層の最終平衡濃度

沈降平衡における界面高さ H_{∞} を測定して沈積層の最終濃度 C_{∞} を求め、供給濃度 C_0 に対して Fig. 4.9 にプロットした。Fig. 4.6 の傾向とも一致して、 C_{∞} は未凍結 < 急速凍結 < 緩速凍結試料の順に増加し、沈積層の最終濃度は緩速凍結処理によってかなり大きく増加する。また、同じ凍結速度であれば、供給濃度 C_0 による差は比較的小さい。Table 4.3 に示した各処理条件の平均値 $(C_{\infty})_{av}$ を比較すると明らかなように、沈降による汚泥の濃縮度は、急速凍結条件では未凍結処理の約 2 倍、緩速凍結条件では約 4 倍の値を示しており、 $(C_{\infty})_{av}$ あるいは $[(H_{30}/H_0)/s]$ は、沈降濃縮に最適な凍結速度を決定する一つの指標として有用と考えられる。なお、この緩速凍結速度 (1.9 mm/h) は、Fig. 4.5 に示したフロックの沈降速度のほか 第5章 で後述する平均滲過比抵抗などの固液分離特性の改善にも好適な処理条件の範囲内にあることが認められた。

Table 4.3 には、 $(C_{\infty})_{av}$ に対応する乾燥固形物体積分率 $(\Phi_{k\infty})_{av}$ ($= (C_{\infty})_{av} / \rho_{s,d}$) および $[(\Phi_{k\infty})_{av} / \Phi_{ka}]$ も示した。なお、これらの値はそれぞれ次のように表せる値である。

$$(\Phi_{k\infty})_{av} = (\text{全乾燥固形物体積}) / (\text{平衡沈積層体積})$$

$$(\Phi_{k\infty})_{av} / \Phi_{ka} = (\text{懸濁状態における全フロック体積}) / (\text{平衡沈積層体積})$$

$[(\Phi_{k\infty})_{av} / \Phi_{ka}]$ は重力沈降において 1.63~2.84 の値となり、1 より大となることから、沈積汚泥体積は沈降中の全フロック体積より小さいと考えられる。すなわち、沈積したフロックは自重圧密され、内部から間隙水が搾出されるものと推察される。また、緩速凍結条件において $[(\Phi_{k\infty})_{av} / \Phi_{ka}]$ が最小となることから、この処理条件によって生成されたフロックの内部構造は最も緻密であり変形しにくいと考えられる。

4.3.5 沈積層の最終平衡濃度と平均固形物圧縮圧力の相関

沈積層の最終濃度の推算式を得るため、重力沈降層内部の微小薄層における力の釣合

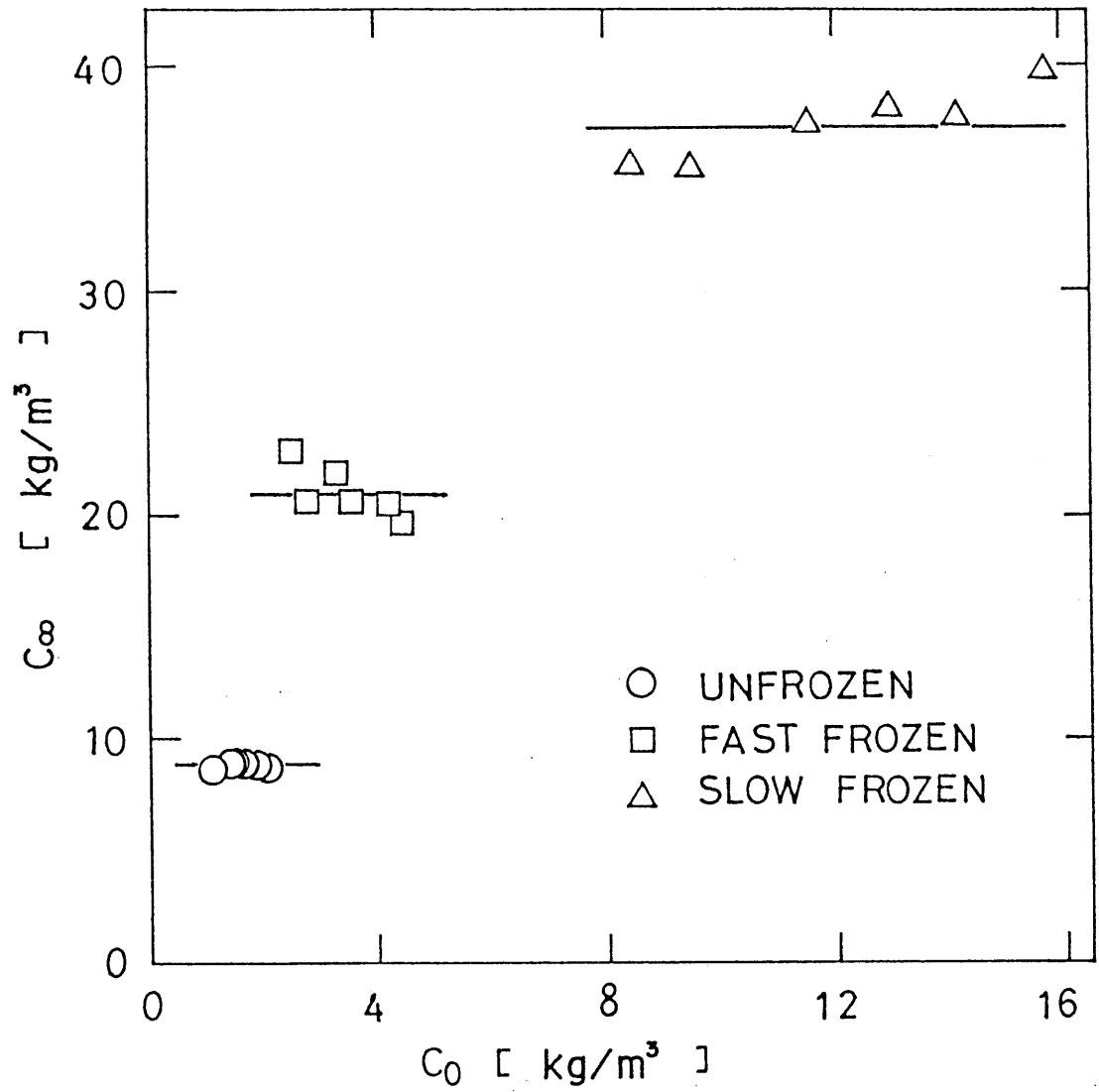


Fig.4.9 Effects of initial concentration on equilibrium solids concentration of sediment

いの式(4.8)

$$dp_s/dx = (\rho_{s.w} - \rho_l)(1 - \varepsilon_w)g \quad (4.8)$$

を層全体について積分すれば、沈積層の最低部における固形物圧縮圧力 $p_{s.b}$ は次式で表せる。

$$p_{s.b} = (\rho_{s.w} - \rho_l)g \int_0^{H_\infty} (1 - \varepsilon_w)dx = (\rho_{s.w} - \rho_l)g\omega_{g.w} \quad (4.9)$$

また、部分固形物分率 $(1 - \varepsilon_w)$ と部分圧縮圧力 p_s の相関式(3.10)を用いると

$$\int_0^{p_{s.b}} dp_s / (E p_s^\beta) = p_{s.b}^{(1-\beta)} / \{E(1-\beta)\} = (\rho_{s.w} - \rho_l)gH_\infty \quad (4.10)$$

式(4.10)へ(4.9)を代入し整理すれば、次式(4.11)、(4.12)が書ける。

$$1 - (\varepsilon_w)_{av} = \omega_{g.w} / H_\infty = E(p_s)_{av}^\beta \quad (4.11)$$

ただし、

$$(p_s)_{av} = (1-\beta)^{1/\beta} \{(\rho_{s.w} - \rho_l)g\omega_{g.w}\} \quad (4.12)$$

遠心沈降の場合についても、第3章の関係式(3.11)⁷⁾を用いて得た

$$(p_s)_{av} = (1-\beta)^{1/\beta} \{(\rho_{s.w} - \rho_l)R\Omega^2\omega_{g.w}\} \quad (4.13)$$

を用いれば、平均空隙率 $(\varepsilon_w)_{av}$ すなわち最終濃度 $C_\infty (= \{1 - (\varepsilon_w)_{av}\} \rho_{s.w})$ を式(4.11)によって平均圧縮圧力 $(p_s)_{av}$ に関係づけることができる。

沈降試験結果を用いて平均空隙率 $(\varepsilon_w)_{av}$ 対平均圧縮圧力 $(p_s)_{av}$ の関係を求め、Fig. 4.10 にプロットした。すなわち、平衡高さの測定値 H_∞ または H_N および Fig. 3.2 のプロット法で決定した $H_{N=\infty}$ を用いて $(\varepsilon_w)_{av}$ 、また、それに対応した β 値を Fig. 3.3 のプロット法で決定して上式(4.12)または(4.13)より $(p_s)_{av}$ を計算した結果である。同図には、第3章で求めた遠心沈降の実験結果もあわせて示した。 $(p_s)_{av} = 10^0$ Pa 付近が重力沈降、 $10^2 \sim 10^4$ Pa 付近が遠心沈降の結果である。各凍結条件について、実験結果はそれぞれ一本の直線で表わすことができ、束縛水が存在する場合においても沈積層の平均空隙率すなわち最終濃度は相関式(4.11)でかなり精度良く推算できると考えられる。

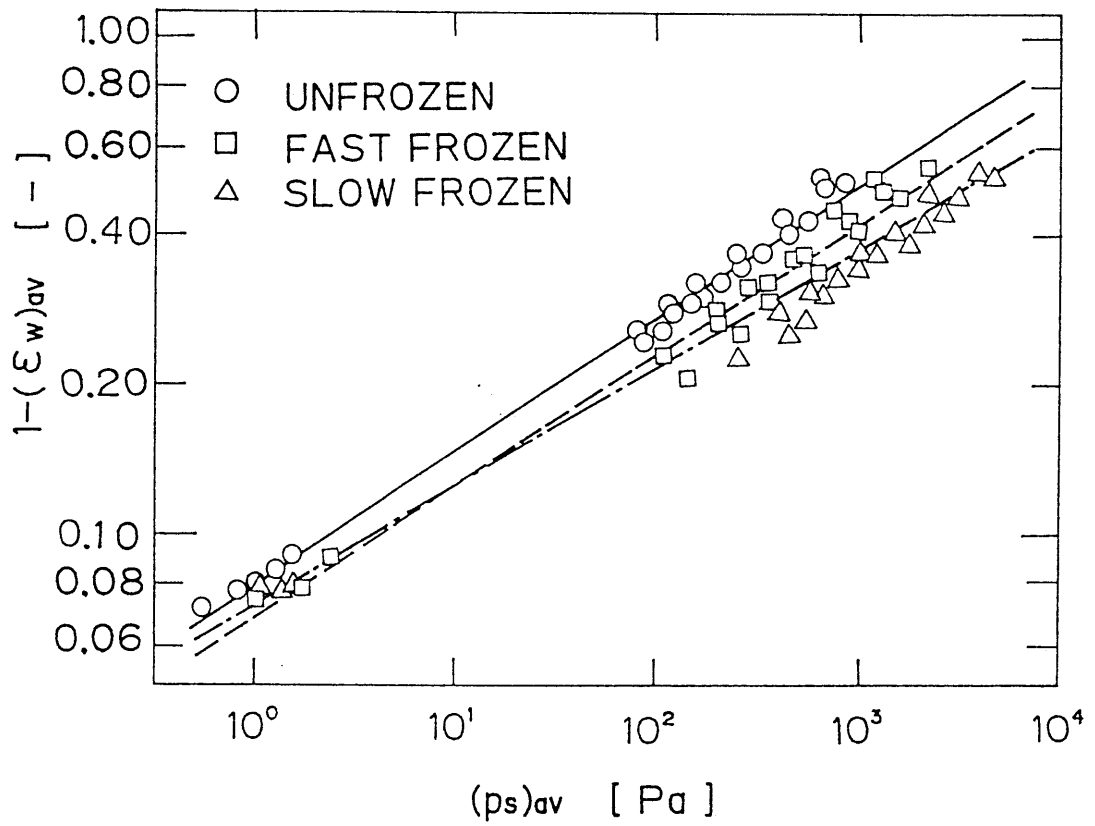


Fig.4.10 Correlations of final average porosity $(\epsilon_w)_{av}$ and average solid compression pressure $(p_s)_{av}$

4.4 結言

余剰活性汚泥およびその凍結融解処理汚泥の界面沈降速度を測定し、凍結融解処理条件と沈降分離特性の関係を検討し、次の結果を得た。

1) 凍結融解処理汚泥の沈降特性は、単一フロック中の固形物の体積分率を表すフロック固体体積分率 Φ_{ka} を定義し、Richardson & Zaki の沈降速度式に導入して合理的に解析できる。また、本章の方法によれば、単一フロックの沈降速度 V_{sf} およびフロック固形物体積分率 Φ_{ka} を実験的に決定でき、好適な凍結融解処理条件の設定指標として有用と考えられる。

2) V_{sf} および Φ_{ka} は、両者とも未凍結汚泥<急速凍結融解処理汚泥<緩速凍結融解処理汚泥の順に増加し、緩速凍結処理によると沈降分離特性が最も大きく向上し、フロック構造が最も緻密になることが明らかとなった。また、 V_{sf} の増加は、主として、凍結融解処理によるフロック密度 ρ_a の増加に起因すると考えられる。

3) 沈積層の濃縮度への凍結融解処理条件の影響は、(懸濁フロックの全体積と平衡沈積層の体積との比)を表す特性値を実験的に決定して定量的に評価できる。緩速凍結条件では、その特性値が最小となることから、変形しにくいフロックが生成され最終濃度あるいは濃縮度が最大となることが定量的に明らかとなった。また、フロックの沈降速度および沈積層の濃縮度は冷凍温度よりも主として凍結速度に支配されるが、沈降分離操作に適した凍結速度は上記 1) にも記したように本章で示した指標に基づいて設定できると考えられる。

Literature cited

- 1) Brinkman, H. C. : Appl. Sci. Res., A1, 81 (1948)
- 2) Clements, G. S., R. J. Stephenson and C. J. Regan : Jour. and Proc. Inst. Sew. Pur., Part 4, 318 (1950)
- 3) Javaheri, A. R. and R. I. Dick : J. Water Pollut. Control Fed., 41, R197 (1969)
- 4) Katz, W. J. and D. G. Mason : Water & Sewage Works, 117, 110 (1970)
- 5) Matsumoto, K. and A. Sugauma : Chem. Eng. Sci., 32, 445 (1977)
- 6) Michaels, A. S. and J. C. Bolger : Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1, 24 (1962)
- 7) Murase, T., M. Iwata, T. Adachi, L. Gmachowski and M. Shirato : J. Chem. Eng. Japan, 22, 378 (1989)
- 8) Richardson, J. F. and W. N. Zaki : Trans. Inst. Chem. Engr., 32, 35 (1954)

第5章 凍結融解余剰活性汚泥の滷過特性および凍結処理条件の評価

5.1 緒言

凍結融解法の処理条件の中で特に重要なものに、冷凍温度、凍結速度、冷凍時間がある。既往の研究では、凍結速度の影響を明らかにするため無機汚泥の滷過特性が考察され、凍結速度を減ずると滷過ケーキの平均比抵抗および含水率が好影響を受けることが定性的に示唆されている⁵⁾。しかし、下水汚泥のような有機汚泥については、冷凍温度や冷凍時間は勿論、凍結速度についても定量的な考察は全く行われておらず、凍結融解処理と滷過特性の関係について詳細な検討を行い、前章で究明した沈降分離操作とともに滷過操作についても好適な凍結条件を明らかにしていく必要がある。

この見地より、本章では、まず、下水汚泥等に多量に含まれる束縛水を考慮して滷過ケーキの平均滷過比抵抗を定義し、凍結融解処理によって余剰活性汚泥の滷過特性がかなり大きく向上することを示した。次いで、種々な冷凍温度・凍結速度・冷凍時間で処理した汚泥の凍結状態と平均滷過比抵抗値の変化率との一連の関係を測定し、ケーキ滷過操作に好適な凍結諸条件を究明した。

5.2 実験装置および方法

5.2.1 試料の凍結融解処理

採取した余剰活性汚泥の凍結融解処理には、第2～4章と同様に、冷媒間接触式冷凍法を用いた。凍結管は、内径 50 mm、高さ 250 mm、厚さ 3 mm のアクリル製円筒容器および厚さ 5 mm の鉄製円筒容器の 2種類である。管上端をラップで覆い底面および底面から高さ 20 mm の側面に厚さ 50 mm の断熱材を設けて断熱し、側壁から中心に向かって凍結を進行させた。Table 5.1 には、松山市下水道中央処理場で採取し本章の実験に用いた余剰活性汚泥の諸特性値を示した。

滷過特性に及ぼす冷凍温度の影響を検討する場合、冷凍庫の温度は -6.4、-10.4、-16.5、-29.5 °C の 4段階に設定した。ただし、凍結速度は、低温領域では冷凍庫(日立 RC-2606LE)に入れる凍結管数の変化、高温領域では冷凍庫内部を送風機で攪拌して伝熱

Table 5.1 Physical properties of raw activated sludge after 18 h settling

RUN		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	[-]	6.98	6.61	-	6.77	6.88	6.61	-	6.45	6.57	6.12	6.36
Sludge concentration $\times 10^2$	[kg/kg]	0.673	0.570	0.775	0.864	0.896	0.912	0.747	1.52	1.11	1.38	1.09
MLVSS / MLSS*	[-]	0.798	-	0.770	0.822	0.831	0.824	0.827	0.825	0.859	0.834	0.813
DS _e **	[mg/l]	362	287	328	353	314	263	335	548	346	405	329
TOC _e ***	[mg/l]	20	14	22	34	29	29	24	177	64	130	79
$\alpha_{av,d} \times 10^{-12}$	[m/kg]	6.08	4.70	4.79	8.21	7.51	7.25	8.93	2.89	2.04	2.33	1.41

* (Mixed liquor volatile suspended solid concentration)

/ (Mixed liquor suspended solid concentration)

** Dissolved solid concentration in the centrifuged supernatant

*** Dissolved organic carbon concentration in the centrifuged supernatant

速度を変化させることによって調整し、上記の全ての冷凍温度において凍結速度はほぼ一定に保った。凍結速度の影響を検討する場合は、冷凍温度を $-16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保ち、凍結速度は、空気を冷媒とする冷凍ショーケース、およびエチレングリコールを冷媒とする低温恒温槽(トーマス TRL-N135)を冷凍庫として使用するとともに、グラスウールおよび綿の断熱材を凍結管の側面に巻き、これらを適宜組み合わせて種々変化させた。

Table 5.2 には、使用した冷媒および断熱材と凍結速度の関係を示した。冷凍時間の影響を検討する場合は、上記の実験において設定時間ごとに冷凍庫から凍結管を取り出し $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽で融解処理した後、沷過実験を行った。

5.2.2 沷過特性の測定

試験用沷過装置の概要を Fig.5.1 に図示した。沷室は内径 44 mm、高さ 80 mm の円筒形であり、沷過面積は 15.2 cm^2 である。沷材には No.5A の沷紙を用い、沷室へ圧縮空気を作用させて未凍結および種々な凍結条件で準備した汚泥試料について沷過圧力 9.8 kPa で定圧沷過を行い、沷液量の経時変化を測定して平均沷過比抵抗値 α_{av} を求めた。ただし、凍結汚泥試料の場合は、融解後 30分間の重力沈降を行い、上澄液を除去して濃縮し沷室に供給した。また、下水処理場において採取日が異なると汚泥試料の性質が変化する影響を考慮して沷過特性に及ぼす凍結融解処理効果を評価するために、凍結融解試料の値 α_{av} と未凍結試料の値($\alpha_{av,u}$)の比を用いて比較検討した。

5.3 束縛水を含む沷過ケーキの平均比抵抗の導入

沷過操作に及ぼす凍結融解処理効果を評価するため、Ruth の沷過速度式(5.1)を用いる⁴⁾。

$$q = \frac{dv}{d\theta} = \frac{p(1-ms)}{\mu_l \alpha_{av} \rho_l s} \cdot \frac{1}{v+v_m} \quad (5.1)$$

ここに、 v は単位沷過面積当りの沷液体積、 p は沷過圧力、 m は沷過ケーキの湿乾質量比、 s はスラリー中の固形物の質量濃度、 v_m は沷材抵抗と等価な仮想沷液体積、 α_{av} は沷過ケーキの平均比抵抗、 μ_l は沷液粘度、 ρ_l は沷液密度である。沷過ケーキの中

Table 5.2 Freezing conditions used

(Cooling temperature = -16.5 °C,

Freezing column diameter = 50 mm)

Material of freezing column	Refrigerant	Insulator (Width)	Time for complete freezing [h]	Freezing rate [mm/h]
	Ethylene glycol	—	1.0	25.0
Iron	Ethylene glycol	Cotton cloth(3 mm)	3.5	7.14
(Wall thick- ness = 5 mm)	Ethylene glycol	Glass wool (25 mm)	8.0	3.13
	Air	—	10	2.50
	Air	—	13	1.92
Acrylate resin	Air	Cotton cloth(3 mm)	18	1.39
(Wall thick- ness = 3 mm)	Air	Glass wool (10 mm)	33	0.758
	Air	Glass wool (25 mm)	43	0.581

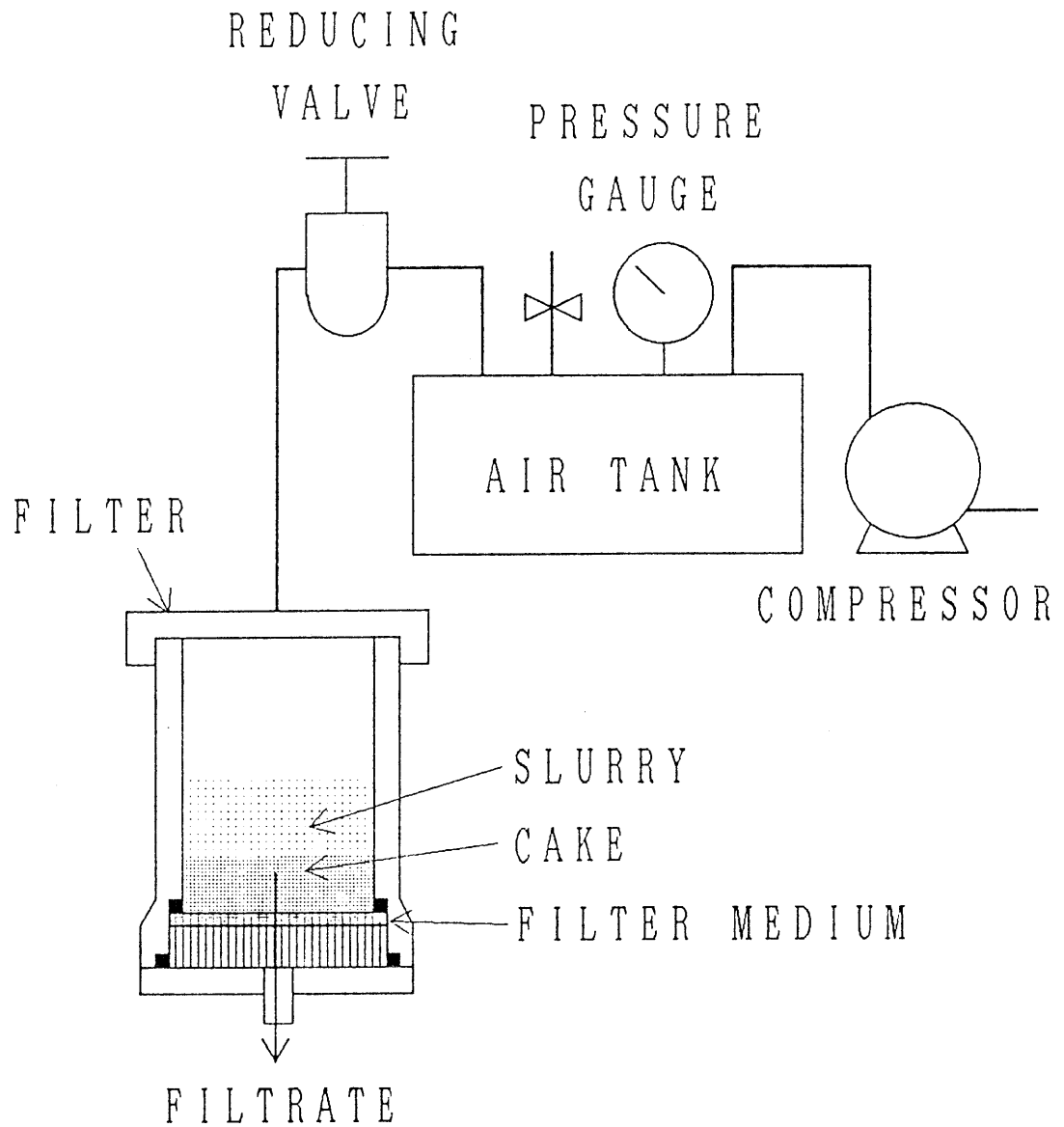


Fig.5.1 Experimental filtration apparatus

に固形物と一体となって挙動する束縛水が存在する場合、平均滲過比抵抗値は次のように書ける。

すなわち、Kozeny 式によれば、任意時間 θ における滲液流速 q は束縛水の存在を考慮すると次式(5.2)、(5.3)で表すことができる。

$$q = \frac{dv}{d\theta} = \frac{p}{\mu_l \alpha_{av.w}(1-\varepsilon_{av.w})\rho_{s.w}L} \quad (5.2)$$

$$\alpha_{av.w} = k_K S_{\theta.w}^2 (1-\varepsilon_{av.w}) / (\varepsilon_{av.w}^3 \rho_{s.w}) \quad (5.3)$$

ここに、 L は滲過ケーキの厚さ、 k_K は Kozeny 定数、 $S_{\theta.w}$ は束縛水を考慮したときの固形物の体積基準の比表面積、 $\alpha_{av.w}$ および $\varepsilon_{av.w}$ 、 $\rho_{s.w}$ はそれぞれ束縛水を考慮したときの平均滲過比抵抗、ケーキの平均空隙率(滲過ケーキ単位体積当りの自由水が占める空隙体積)および固形物密度である。平均滲過比抵抗は、固形物が含有する束縛水量の大小によって変化すると考えられ、同じ滲過速度 q を束縛水を無視して表す場合には、それに対応した平均滲過比抵抗値 $\alpha_{av.d}$ を用いて次のように区別して書く必要がある。

$$q = \frac{p}{\mu_l \alpha_{av.d}(1-\varepsilon_{av.d})\rho_{s.d}L} = \left\{ \frac{\varepsilon_{av.d}^3}{k_K S_{\theta.d}^2 (1-\varepsilon_{av.d})^2} \right\} \cdot \frac{p}{\mu_l L} \quad (5.4)$$

$$\alpha_{av.w} = [\{\rho_{s.d}(1-\varepsilon_{av.d})\} / \{\rho_{s.w}(1-\varepsilon_{av.w})\}] \alpha_{av.d} \quad (5.5)$$

式中の、束縛水を無視した値 $\varepsilon_{av.d}$ は束縛水を考慮した値 $\varepsilon_{av.w}$ と次の関係を持つ値である。

$$(1-\varepsilon_{av.w}) = (1+\Phi_U)(1-\varepsilon_{av.d}) \quad (5.6)$$

したがって、 $\alpha_{av.w}$ は上式(5.6)を式(5.5)へ代入して次のように表すこともできる。

$$\begin{aligned} \alpha_{av.w} &= [\rho_{s.d} / \{\rho_{s.w}(1+\Phi_U)\}] \cdot \alpha_{av.d} \\ &= \{\rho_{s.d} / (\rho_{s.d} + \Phi_U \rho_l)\} \cdot \alpha_{av.d} \end{aligned} \quad (5.7)$$

なお、 $\rho_{s.d}$ は上述のように束縛水を無視した場合の固形物密度、 Φ_U は第3章で式(3.5)によって提案した束縛水体積分率である。式(5.1)を書き直すと

$$1/q = (2/K) \cdot (v+v_m) \quad (5.8)$$

ただし、 K は Ruth の定圧滲過係数であって、次式(5.9)で定義した値である。

$$K = \frac{2p(1-m_w s_w)}{\mu_l \alpha_{av,w} \rho_l s_w} = \frac{2p(1-m_d s_d)}{\mu_l \alpha_{av,d} \rho_l s_d} \quad (5.9)$$

ここに、 s_w は束縛水を考慮した場合の固形物質量濃度、 s_d は束縛水を無視した場合の固形物質量濃度であり、両者は次の関係を持つ値である。

$$s_w = s_d \{1 + (\rho_l / \rho_{s,d}) \Phi_U\} \quad (5.10)$$

また、式(5.9)の m_w は束縛水を考慮した滲過ケーキの湿乾質量比、 m_d は束縛水を無視した場合の湿乾質量比である。 m_w は、束縛水体積分率 Φ_U を用いると、

$$m_w = 1 + \frac{(\rho_l \varepsilon_{av,w})}{\rho_{s,w}(1 - \varepsilon_{av,w})} = 1 + \frac{\rho_l(1 + \Phi_U)\varepsilon_{av,d} - \rho_l \Phi_U}{(\rho_{s,d} + \rho_l \Phi_U)(1 - \varepsilon_{av,d})} \quad (5.11)$$

となり、 m_w と m_d の間には次の関係がある。

$$m_w = m_d / \{1 + (\rho_l / \rho_{s,d}) \Phi_U\} \quad (5.12)$$

したがって、定圧滲過実験結果 [(1/q) vs. v] の直線勾配より K を求め、滲過ケーキを秤量して m_d を測定すれば、式(5.9)より平均滲過比抵抗値 $\alpha_{av,w}$ や $\alpha_{av,d}$ が決定できる。これら束縛水の有無を考慮した平均滲過比抵抗値の決定手順を、Fig. 5.2 に要約した。一般に、凍結融解処理によってこれらの値が小さくなる程、滲過速度が増加することになるので、平均滲過比抵抗値の変化を比較検討すれば滲過操作に好適な凍結条件が評価できる。

5.4 実験結果および考察

5.4.1 冷凍温度への平均滲過比抵抗の依存性

冷凍温度をそれぞれ $-6.4 \sim -29.5 \text{ }^\circ\text{C}$ に保って凍結し、試料の中心温度の経時変化を測定した結果を一括して Fig. 5.3 に示した。中心温度は図のように約 12 時間後に冷凍温度に等しくなり、凍結速度は全てが一定で、約 2.1 mm/h である。Table 5.3 には、凍結温度 $-16.5 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合について、凍結融解処理前および処理後の $\alpha_{av,w}$ および $\alpha_{av,d}$ 値を表示した。 $\alpha_{av,w}$ は凍結融解処理によって大きく減少して約 $1/55$ となり、滲過速度が大きく増加することが明らかである。また、 $\alpha_{av,w}$ は $\alpha_{av,d}$ よりも小さく、凍結融解処理による平均滲過比抵抗値の減少割合を $\alpha_{av,w}$ を用いて算出すると

Calculating Φ_u from Eq.(3.5) on the centrifugal settling experiment
explained in Chapter 3

↓

Measurement of s_d and $\rho_{s..d}$, and calculating s_w from Eq.(5.10)

↓

Measurement of θ and v on the filtration experiment

↓

Measurement of m_d on the filtration experiment,
and calculating m_w from Eq.(5.12)

↓

Plotting the graph of θ/v vs. v

↓

Determining of K from the graph of θ/v vs. v ,
and calculating $\alpha_{a.v..d}$ and/or $\alpha_{a.v..w}$ from Eq.(5.9)

Fig.5.2 Determination of average filtration specific resistance $\alpha_{a.v}$

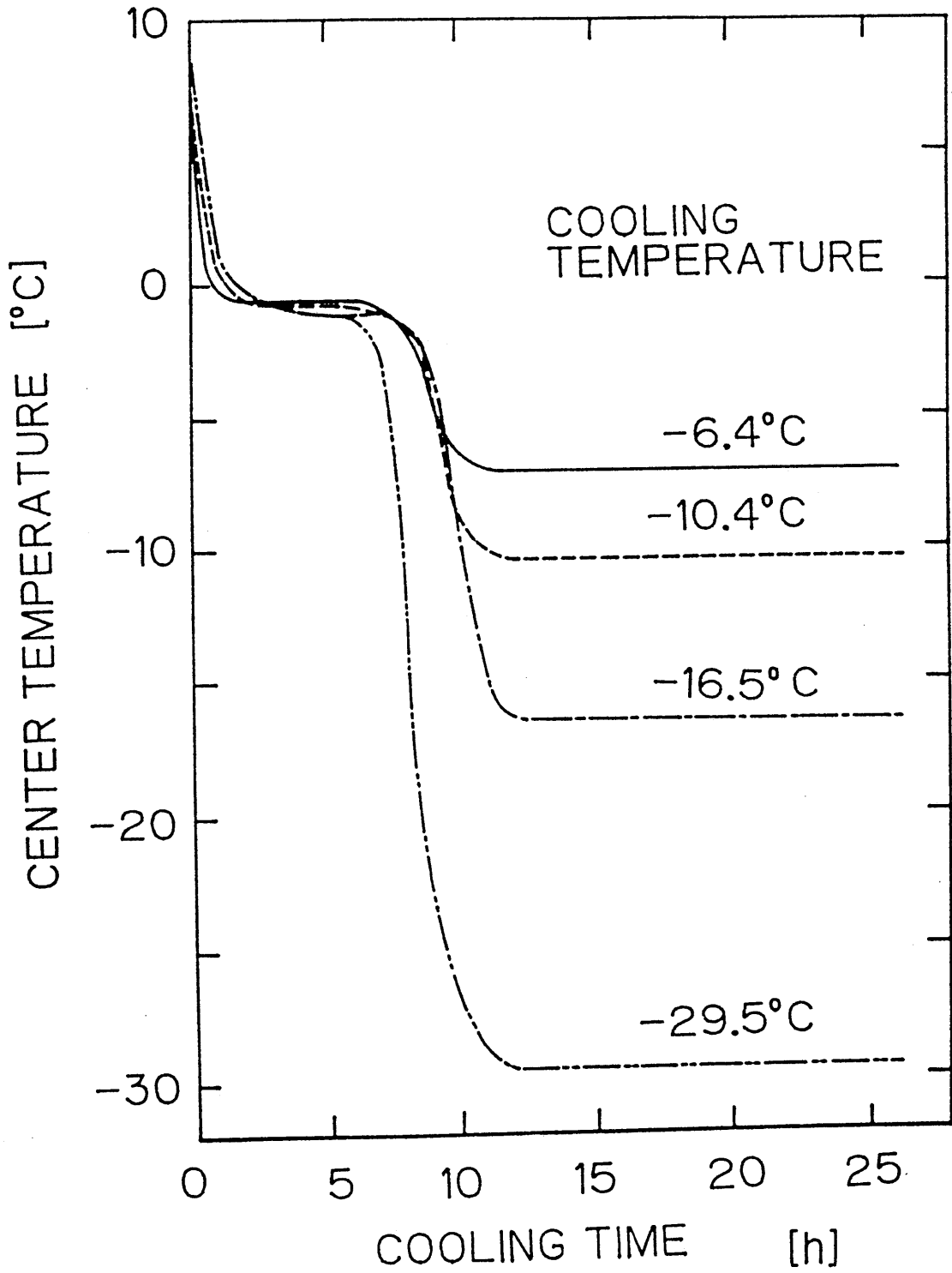


Fig.5.3 Time-dependent change in center temperature under various cooling temperature

Table 5.3 Experimental results of α_{av} of excess activated sludge
on cooling temperature = -16.5 °C

	$\alpha_{av.w}$ [m/kg]	$\alpha_{av.d}$ [m/kg]
Unfrozen sample	1.97×10^{11}	2.89×10^{12}
Frozen sample	3.64×10^9	1.83×10^{10}

$\alpha_{av,d}$ による減少割合の 1/3 程度となる。これは、固形物が束縛水を含有して大きいこと、また束縛水量が凍結融解処理によって減少することによると推察される。

Fig. 5.4 には、冷凍温度を種々変化させて得た凍結融解試料の平均滷過比抵抗値 $\alpha_{av,d}$ を $(\alpha_{av}/\alpha_{av,u})_d$ としてプロットした。なお、 $(\alpha_{av,u})_d$ は未凍結試料の実験結果であり、Table 5.1 に示した値を持つ。 $(\alpha_{av}/\alpha_{av,u})_d$ は、冷凍温度が $-16.5\text{ }^\circ\text{C}$ の場合はややばらついているが、冷凍温度の全範囲について平均すると約 0.014 の値を示し、 $\alpha_{av,d}$ は凍結融解処理によって約 1/75 まで大きく減少する。この結果は、無機汚泥 { $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^{1)・5)} および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ } や上水汚泥⁵⁾ について報告されている凍結融解処理効果にほぼ等しい値である。下水汚泥についても、既に、 $\alpha_{av,d}$ が凍結融解処理によって 1桁程度減少することが確かめられている^{2)・3)} が、本実験の場合、2桁程度の減少を示しており、凍結融解処理は下水の余剰活性汚泥にも極めて有用と考えられる。

また、凍結融解処理による $\alpha_{av,d}$ の減少割合が冷凍温度に無関係にほぼ一定とみなせる結果から、凍結速度を所定の値に保ちつつ、可能な限り高温下で凍結するのが省エネルギー的見地から有利と推察される。

5.4.2 凍結速度への平均滷過比抵抗の依存性

Fig. 5.5 には、冷凍温度を $-16.5\text{ }^\circ\text{C}$ の一定値に保ち、凍結速度を種々変化させて測定した試料の中心温度の経時変化を示した。凍結速度は、Table 5.2 のように冷媒と断熱材を組み合わせ、0.581~25.0 mm/h に変化させた。このうちの 4種類の凍結速度について、Fig. 5.6 に凍結試料の断面写真を示した。凍結速度が大きい 25.0 および 7.14 mm/h の場合は、懸濁固形物は断面全体に分散しており、中心方向への移動はほとんど認められない。しかし、凍結速度が 1.92 mm/h の場合は、中心部へ懸濁固形物が集まり、周辺部の固形物濃度が小さくなって透明となる。最小の凍結速度である 0.581 mm/h の場合は、懸濁固形物がより多量に中心部へ移動し、透明に見える周辺部の低濃度層が一層増大する。このような小さい凍結速度で処理すると、中心部に移動し濃縮された懸濁固形物層は海綿体状の強固な粒子構造を形成し、より大きな凝集フロックを生成する傾向が認められた。また、凍結融解処理による平均滷過比抵抗の変化率 $(\alpha_{av}/$

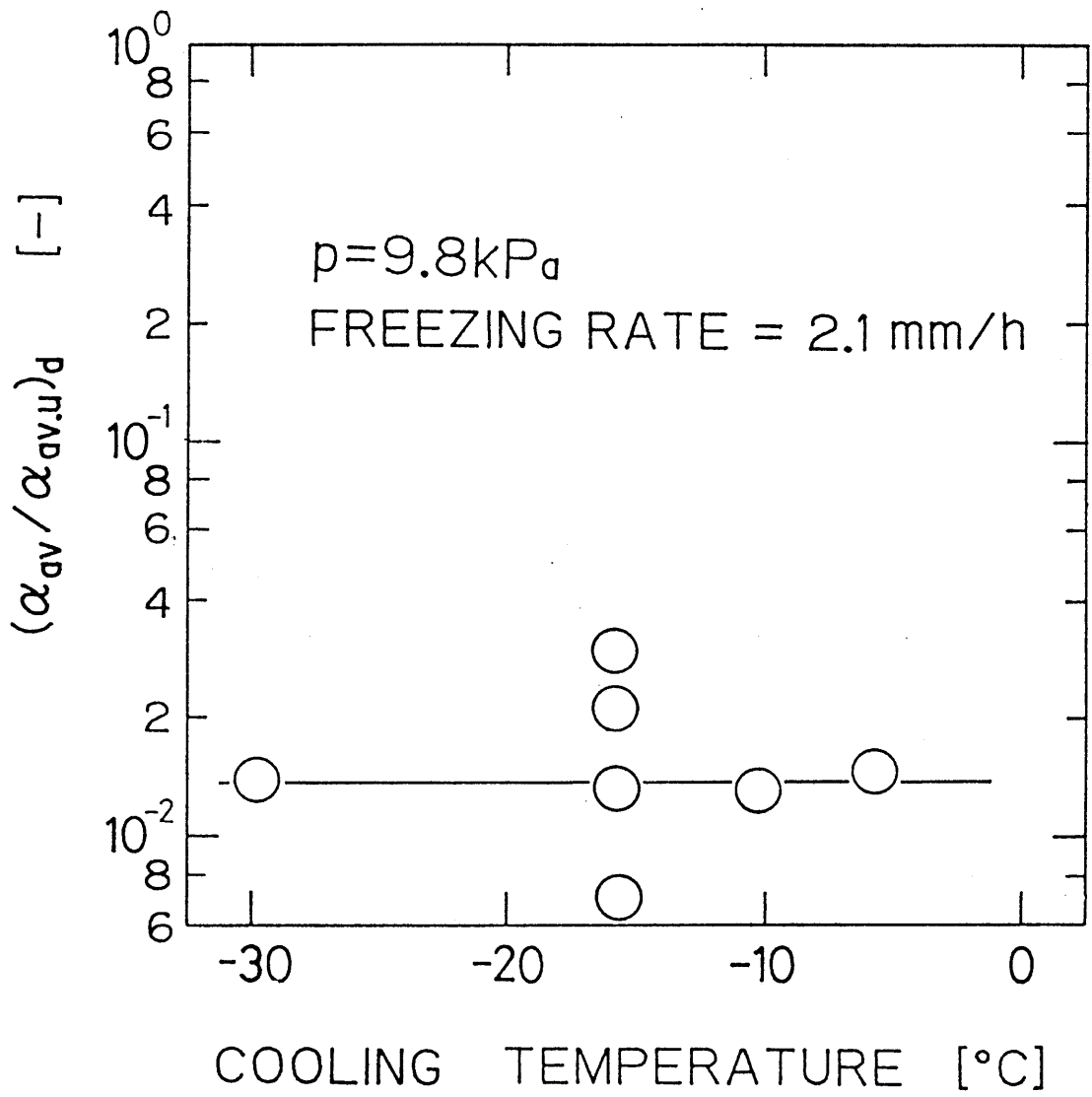


Fig.5.4 Change of $(\alpha_{av}/\alpha_{av,u})_d$ with cooling temperature

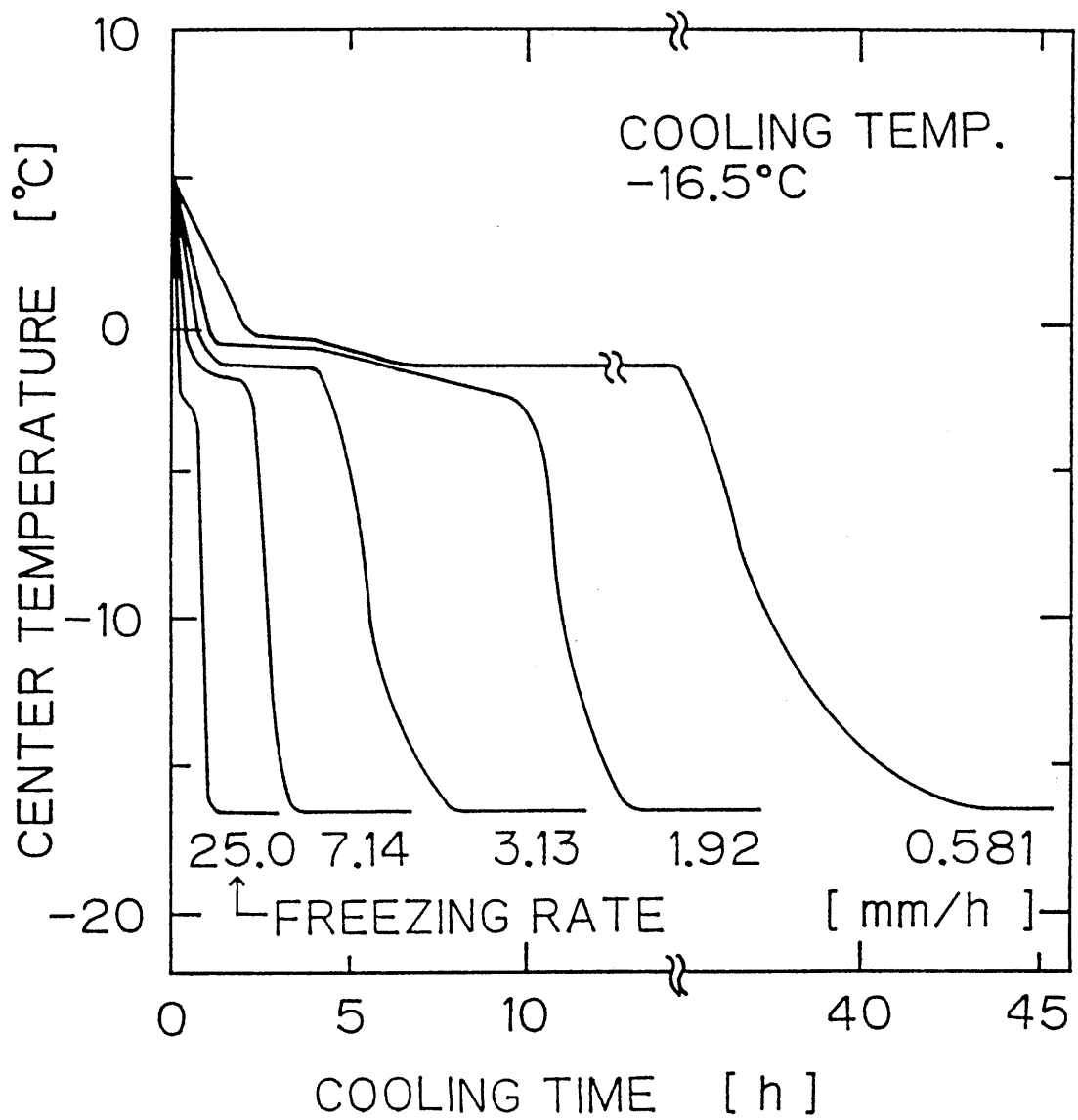
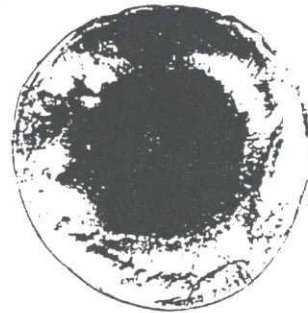
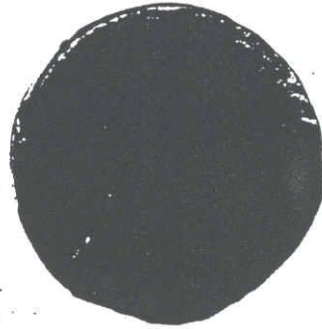


Fig.5.5 Time-dependent change in center temperature under various freezing rates

FREEZING
RATE

25.0 mm/h

7.14 mm/h



1.92 mm/h

0.581 mm/h

0 50 mm

Fig.5.6 Photograph of cross section of frozen samples
(Freezing rate = 25.0, 7.14, 1.92, 0.581 mm/h)

$\alpha_{av,u}$ は、Fig. 5.7 に示したように凍結速度が小さく凝集フロックが大きくなるほど減少し、滲過特性がかなり大きく改善される傾向を示す。ただし、凍結速度が 2~3 mm/h 以下では、図のように、凍結速度に無関係にほぼ一定となるため、凍結融解処理によって減少可能な限界値は未凍結汚泥の値の約 1/30 と考えられる。すなわち、(凍結速度 \leq 2~3 mm/h) という処理条件において滲過特性が最も向上するが、その値以下に凍結速度を減じても滲過速度はほとんど影響されないと推察される。なお、前節 5.4.1 では凍結融解処理による $\alpha_{av,d}$ の減少が約 1/75 となっており、それと比較して、Fig. 5.7 の結果 (1/30) は凍結融解処理効果が小さくなることを示唆するが、この結果でも滲過特性の改善は著しく大きいものと考えられる。なお、前節と本節における凍結融解処理効果のこの相違は、下水処理場での汚泥試料の採取日時が大幅 (27 ヶ月) に異なっており、汚泥性状自体の変化によるものと考えられる。

5.4.3 冷凍時間への平均滲過比抵抗の依存性

前節 5.4.1 および 5.4.2 では、完全に凍結した汚泥について融解後滲過実験を行い、凍結条件による平均滲過比抵抗値 $\alpha_{av,w}$ や $\alpha_{av,d}$ の変化を考察した。本節では、ある冷凍時間までに部分的に凍結させた汚泥について、冷凍時間と平均滲過比抵抗値の関係を考察した。Fig. 5.8 には、冷凍温度 $-16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、凍結速度約 2.1 mm/h で緩速凍結を行い、これを融解して凍結管内部全体の汚泥を滲過圧力 $p = 9.8\text{ kPa}$ で定圧滲過して得た値 $\alpha_{av,d}$ をプロットした。冷凍庫内部において汚泥温度は、第2章で述べたように、冷凍庫に入れてから約 1時間で凍結温度(約 $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$)まで低下し、約 7時間の間ほぼ一定の値となり、その後急激に低下して、約 4時間後には冷凍庫温度 $-16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に達して凍結が完了する。 $\alpha_{av,d}$ はこの汚泥温度とかなり一致した経時変化を示しており、中心部へ移動した懸濁固形物が完全に凍結するまで冷凍を続けると、 $\alpha_{av,d}$ を大きく減ずることができる。

Fig. 5.9 は、種々の冷凍時間において凍結管を冷凍庫から取り出し第2章で詳述した方法で準備した各種試料の $\alpha_{av,d}$ 値である。すなわち、未凍結試料、未凍結部分を除去して残った凍結部分を融解して得たいわゆる凍結試料、および未凍結部分を除去して

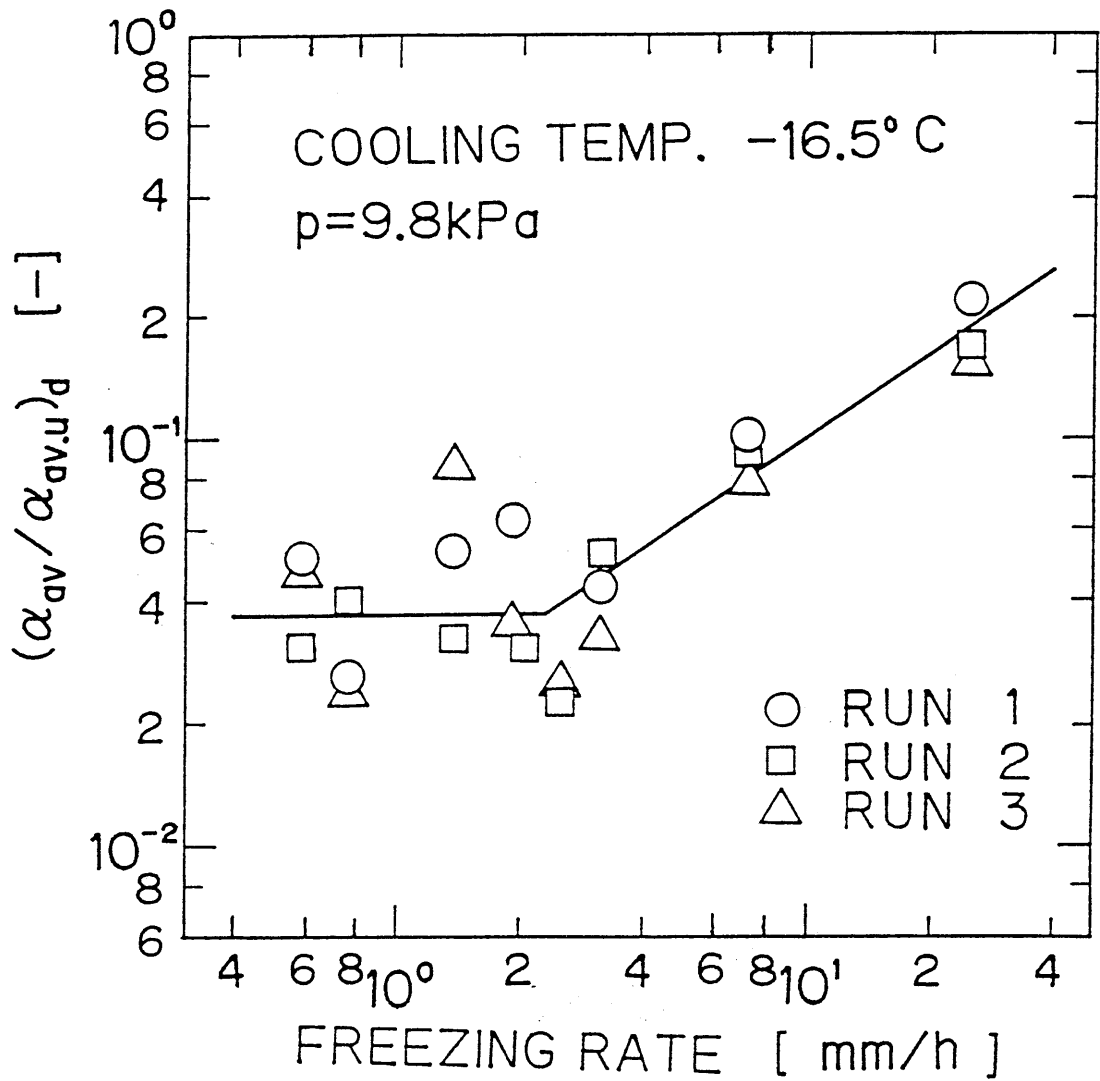


Fig.5.7 Change of $(\alpha_{av} / \alpha_{av,u})_d$ with freezing rate

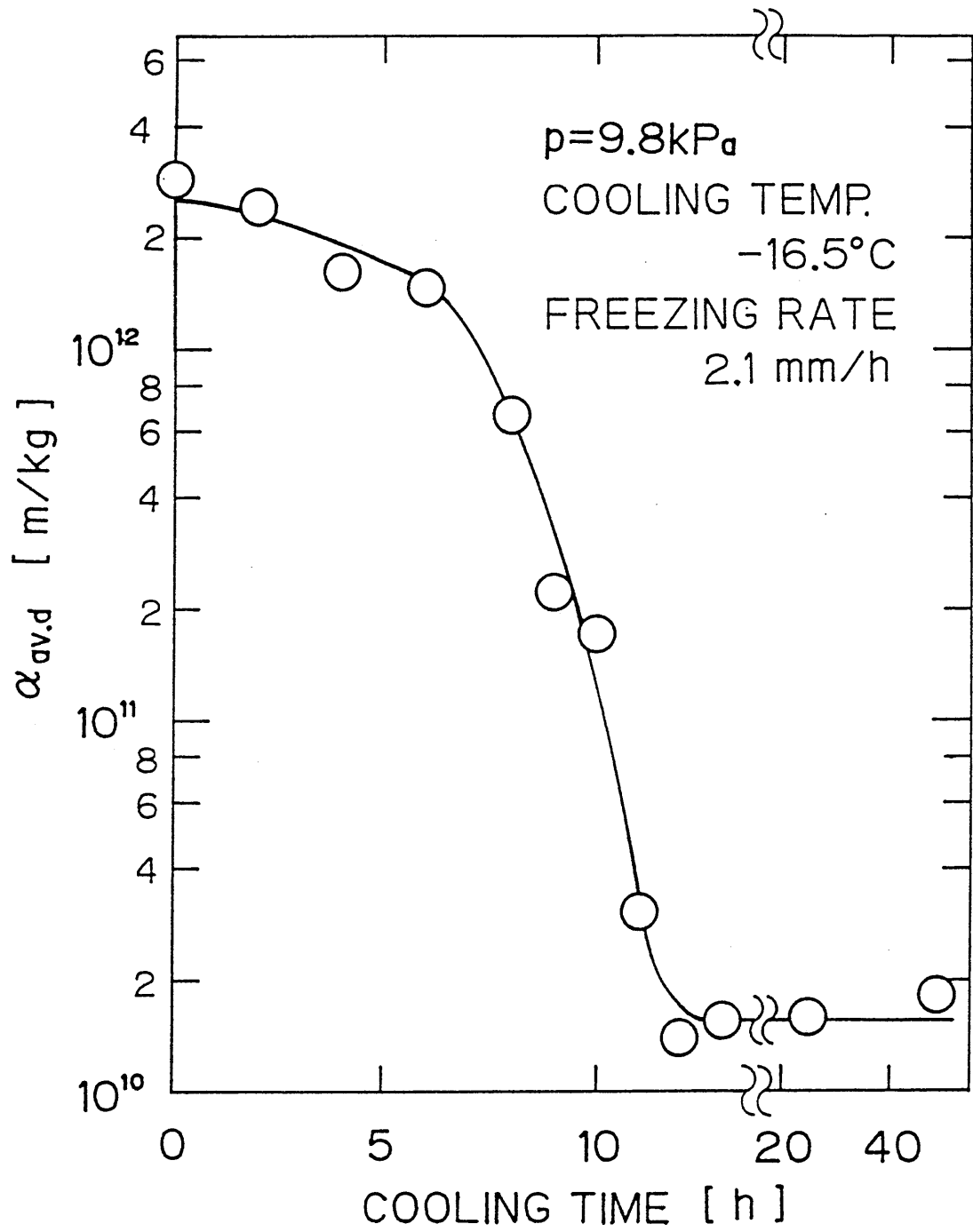


Fig.5.8 Change of $\alpha_{av,d}$ with cooling time

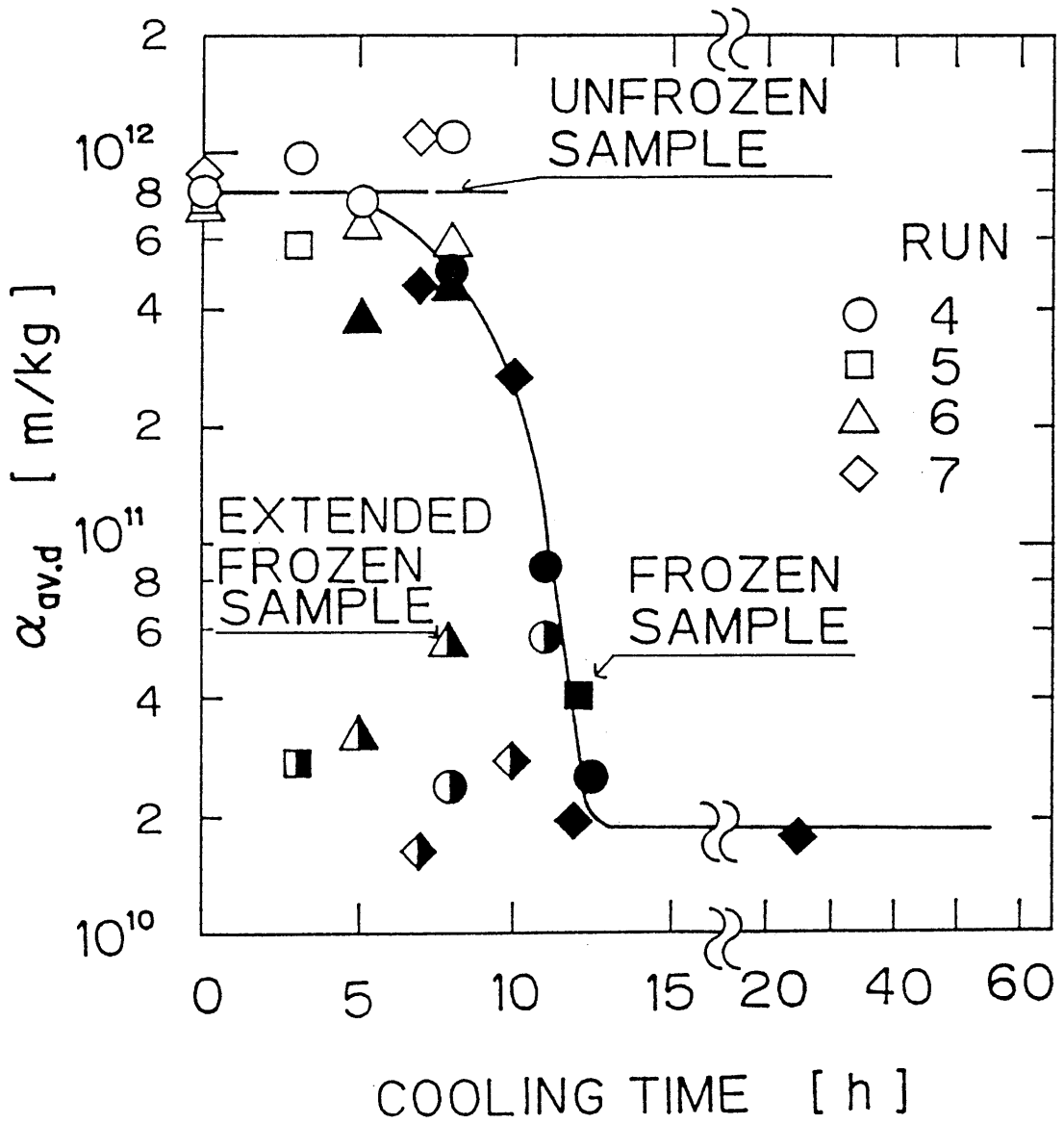


Fig.5.9 Correlations of $\alpha_{av,d}$ and cooling time for unfrozen, frozen and extended frozen samples

残った凍結部分をさらに冷凍温度に達するまで冷凍した後融解したいわゆる凍結継続試料の3種類の α_{av} 対 冷凍時間 のプロットである。点線は未凍結試料の値であり、冷凍時間によらずほぼ一定値を示した。図のように、凍結試料(黒印)の場合は冷凍時間が8 h 程度以上となると徐々に減少し始め、9 から 12 h において最小値まで減少し、汚泥温度の変化とほぼ一致した傾向を示した。すなわち、汚泥の中心温度が冷凍温度に等しくなるまで冷凍すると、凍結融解処理汚泥の α_{av} は最小値となり、それ以上冷凍時間を増加させてもほとんど変化しない。

凍結継続試料(半黒印)の結果は、横軸のそれぞれの該当時間に凍結を一旦中止し未凍結部分を除いた後、再び冷凍を続けて全冷凍時間が“凍結完了時間(12 h) (第2章 参照)”に等しくなるように冷凍して得た試料の測定値であり、同図では未凍結部分を除去した時間に対しプロットした。若干のばらつきがあるが、前述の凍結試料の最小値(冷凍時間 12 h 後の値)と同程度まで減少する傾向を示した。

以上の実験結果と、汚泥の固形物が主として生物細胞でありその凍結温度が 0°C 以下であること、また、Fig. 5.3 のように、8 h までの汚泥温度が 0°C をわずかし下回っていないことを考慮すると、冷凍開始後 8 h までの凍結試料は全体が完全には凍結しておらず、汚泥細胞のかなりの部分が未凍結状態のまま残っていると推察される。すなわち、8 h までは主に細胞外の水が凍結し、その後汚泥細胞が凍結していき、その凍結と共に温度が急激に低下すると考えられる。

また、凍結継続試料の α_{av} は冷凍時間に無関係に凍結試料の最小値とほぼ一致するので、側壁近傍で氷の中に捕捉された固形物も、管中心部で捕捉された固形物も、汚泥の凍結が完了すれば、すべて同程度まで滲過特性が改善されると考えられる。さらに、凍結によって固形物濃度は側壁近辺では小さく、管中心部近傍ほど大きくなるにもかかわらず、これら全ての α_{av} 値がほぼ等しい値を示すことから、凍結融解処理効果は汚泥濃度の大小によってほとんど影響されないと推察される。

5.5 結言

下水処理場の余剰活性汚泥について滲過特性に及ぼす凍結融解処理効果を明らかにす

るため、平均滲過比抵抗に与える冷凍温度、凍結速度、冷凍時間、懸濁固形物濃度の影響を究明し、以下の結果を得た。

- 1) 束縛水が存在する場合の平均滲過比抵抗値 $\alpha_{av,w}$ は、本章で得た解析法によって定圧滲過実験結果から決定できると考えられる。下水の余剰活性汚泥の測定値 $\alpha_{av,w}$ は、凍結融解処理によって 1/55 程度まで減少し、滲過速度がかなり大きく改善される。
- 2) 凍結速度が一定の場合、 $-6\sim-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷凍温度では、平均滲過比抵抗値に及ぼす凍結融解処理効果は全て同程度であり、冷凍温度の影響は極めて小さいと考えられる。
- 3) 無機汚泥や上水汚泥の既往の研究にならい、束縛水を無視した平均滲過比抵抗値 $\alpha_{av,d}$ で比較すると、下水余剰活性汚泥においても平均滲過比抵抗値は凍結融解処理によって 2桁程度も減少し、滲過特性の著しい改善が認められる。特に、緩速凍結を行うと、大部分の懸濁固形物は中心部へ移動して凍結して緻密な凝集フロックを生成し、滲過特性の改善に好影響を与える。しかし、その改善には限界があり、凍結速度が 2 mm/h 程度以下ではほとんど変化が起こらない。
- 4) 汚泥の中心温度が冷凍庫設定温度と等しくなる冷凍時間において、滲過特性の改善効果は最大となり、それ以上冷凍を継続してもほとんど変化が生じない。汚泥全体を完全に凍結すれば、凍結管のどの断面位置で凍結された固形物でもほぼ同じ程度の滲過特性の改善効果を呈し、凍結速度が一定であれば、平均滲過比抵抗値は固形物濃度の大小に無関係にほぼ同じ値を示すと考えられる。

Literature cited

- 1) Baskerville, R. C. : Filtration & Separation, 8, 141 (1971)
- 2) 河相好孝, 本多敏一 : 下水道協会誌, 21(240), 27 (1984)
- 3) 松井三郎, 辰田道隆, 小沢建樹 : 下水道協会誌, 20(228), 19 (1983)
- 4) 村瀬敏朗 : 「滷過・圧搾」, 化学工学会編, 化学工学便覧改訂5版, 第15章, 693, 丸善 (1988)
- 5) 佐藤敦久, 石橋良信 : 水道協会雑誌, No. 519, 12 (1977); No. 525, 18 (1978)

第6章 凍結融解余剰活性汚泥の圧搾特性および凍結処理条件の評価

6.1 緒言

難脱水性の余剰活性汚泥は、一般に、*滷*過に続いて圧搾操作によって高度に脱水されてから処理・処分される。*滷*過では、通常、ポンプで圧送できる程度の流動性を持つ原料を対象とするのに対して、圧搾では高濃度でポンプによる圧送が困難な場合や、*滷*過よりもさらに完全な固液分離が目的とされる。下水余剰活性汚泥では、含水率を70%程度以下まで減ずると自燃するといわれており²⁾、圧搾によって高度に脱水すれば汚泥輸送量の減少のほか燃焼処理にも好影響が生ずる。*滷*過操作については、下水余剰活性汚泥に凍結融解処理を施すと、かなり粗大なフロックが形成される結果、*滷*過ケーキの平均*滷*過比抵抗値が減少し、*滷*過速度がかなり著しく増加することを前章において明らかにした。圧搾脱水速度および圧搾ケーキの含水率は固形物の凝集特性、フロック特性や固形物に含有される束縛水量と密接な関係があり、圧搾操作も凍結融解処理によるこれら諸性質の変化によって著しい影響を受けると推察される。しかし、圧搾特性に及ぼす凍結融解処理効果についてはこれまで全く研究が行われておらず、圧搾に適した凍結融解処理条件およびある条件下における凍結融解汚泥に最適な圧搾操作を明らかにしていくことがより合理的な下水処理プロセスの開発に不可欠と考えられる。これらの見地より、本章では、多量の束縛水が下水余剰活性汚泥に含有されていることを考え、束縛水の影響を考慮して圧搾諸特性値を定義し、その決定法に基づき未凍結および緩速凍結試料の圧搾諸特性値を求めて比較検討し、圧搾速度および圧搾量に及ぼす凍結融解処理効果が理論的・実験的にかなり精度よく評価できることを明らかにした。

6.2 実験装置および方法

実験試料には松山市下水道中央処理場の余剰活性汚泥およびその凍結融解処理汚泥を用いた。採取後18時間沈降濃縮して測定した汚泥の諸特性値を、Table 6.1に表示した。また、第3章で提案した方法によって固形物の束縛水量 Φ_u を測定し、未凍結試料では $\Phi_u=20.7$ 、凍結融解処理試料では $\Phi_u=6.1$ の結果を得た。凍結融解処理に用いた凍結温度および凍結速度はそれぞれ $-16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 2.1 mm/h 、また、融解温度など他の処理条件

Table 6.1 Physical properties of raw activated sludge after 18 h settling

pH	[-]	6.79
Sludge concentration x 10 ²	[kg/kg]	1.067
MLVSS/MLSS*	[-]	0.834
DS ₀ **	[mg/l]	292
DOC ₀ ***	[mg/l]	28.3
$\alpha_{a.v.d} \times 10^{-12}$	[m/kg]	1.07

* (Mixed liquor volatile suspended solid concentration)

/ (Mixed liquor suspended solid concentration)

** Dissolved solid concentration in the centrifuged supernatant

*** Dissolved organic carbon concentration in the centrifuged supernatant

は 第2章 と同様である。

圧搾実験には、Fig. 6.1 に示したピストン・シリンダー型圧縮透過試験装置を用いた。シリンダーの内径は 60 mm、断面積は 28.3 cm² であり、シリンダーとピストンの底部に No. 5A の濾紙を設け濾材とした。まず、一定量の汚泥試料をシリンダーに供給し、ピストンによって 108 kPa の荷重圧 $p_{s.1}$ を作用させて圧縮平衡状態まで予圧密して、試験用の半固体状原料を準備した。次に、この原料に一定の圧搾圧力 p を作用させて定圧圧搾を行い、ピストンおよびシリンダーの両者の濾材を通して搾出液を排出させ、原料の厚さ L の経時変化をダイヤルゲージ(最小目盛り:1/100 mm)で測定した。作用させた圧搾圧力 p の範囲は 0.206~2.95 MPa、また、圧搾原料の固形物量は、装置単位断面積当りの正味固形物体積 $\omega_{s.d}$ で $(1.1\sim 1.3)\times 10^{-3}$ m³/m²、束縛水を含む固形物体積 $\omega_{s.w}$ では、未凍結試料の場合は $(24\sim 25)\times 10^{-3}$ m³/m²、凍結試料の場合は $(7.9\sim 9.4)\times 10^{-3}$ m³/m² の範囲である。なお、 $\omega_{s.d}$ は、圧搾後の原料を乾燥、秤量して、束縛水を無視した固形物の真密度 $\rho_{s.d}$ (= 1515 kg/m³) を用いて算出した。

比較のために、無機質のモデル汚泥(御作蛙目粘土-スタンダードスーパーセルの等質量混合試料)についても片面排水で定圧圧搾実験を行った。ただし、実験範囲は、予圧密の作用圧力 $p_{s.1} = 98$ kPa、圧搾圧力 $p = 0.196\sim 1.08$ MPa、 $\omega_{s.d} = (4.5\sim 8.7)\times 10^{-1}$ m³/m² である。

6.3 圧搾諸特性の決定法

6.3.1 束縛水を考慮した圧搾特性値の導入

余剰活性汚泥は、細菌、真菌、原生動物などの種々の微生物からなるフロックによって構成されている¹⁾ため、多量の水分を含み、外力による変形を受け易い。この種の汚泥を圧搾装置に供給し一定の圧搾圧力を作用させると、層内部の全ての位置に液圧が発生し、排出端との差圧を推進力として液が搾出され始める。液が搾出されると、それだけ液圧が減少し固形物に作用する圧縮圧力が増加するため、空隙構造が圧縮されてその容積が減少する。すなわち、濾材面から測って任意の位置において微小ケーキ薄層を考えると、圧搾圧力 p によって微小薄層の中に発生した液圧 p_L が液の搾出と共に次第に固形物構造へと移行し、その点の部分固形物圧縮圧力 p_s が増加しつつ圧搾が進行する。

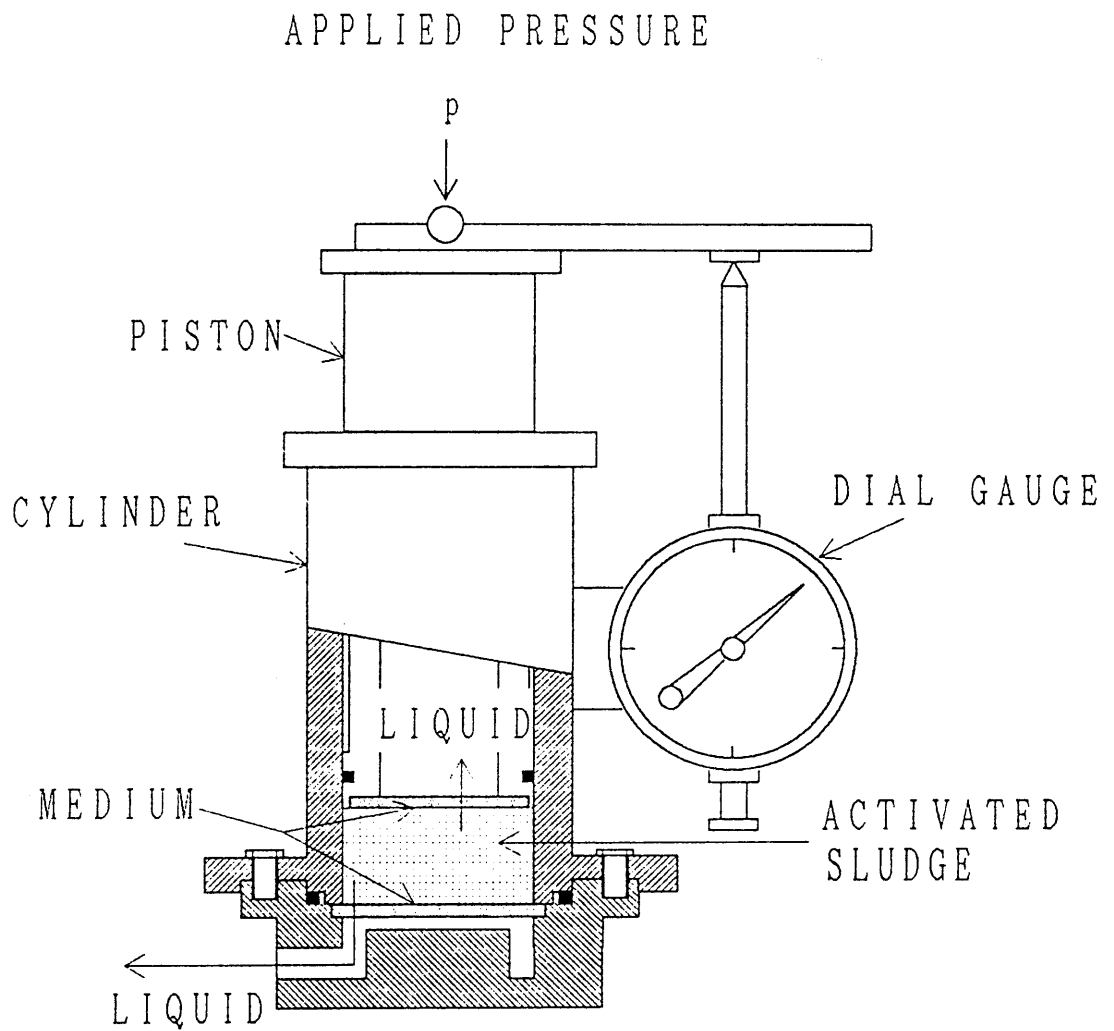


Fig.6.1 Experimental expression apparatus

この圧搾による空隙の減少は搾出液がケーキから受ける流動抵抗のほか固形物構造の変形抵抗にも大きく依存するため、空隙の減少速度はいわゆる 1次圧密および 2次圧密の両者に起因すると考えて解析する必要がある⁵⁾。1次圧密は固形物圧縮圧力 p_s の増加と同時に瞬間的に起こる圧密機構、2次圧密は p_s の増加に遅れ長時間に亘って徐々に起こるいわゆるクリープ効果にもとづく圧密機構である。

いま、Fig. 6.2 のように、濾材面から距離 ω_w において厚さ $d\omega_w$ の微小薄層を考え、部分空隙比 e_w の減少速度 $(\partial e_w / \partial \theta_c)$ が 1次圧密による減少速度 $(\partial e_w / \partial \theta_c)_E$ および 2次圧密による減少速度 $(\partial e_w / \partial \theta_c)_C$ の両者より成り、微小時間 $d\theta_c$ において空隙容積の減少量が搾出液量に等しいことを考慮すると、連続の式として次式(6.1)が書ける^{3), 5)}。

$$\frac{\partial e_w}{\partial \theta_c} = \left(\frac{\partial e_w}{\partial \theta_c} \right)_E + \left(\frac{\partial e_w}{\partial \theta_c} \right)_C = \frac{\partial u}{\partial \omega_w} \quad (6.1)$$

ここに、 u は搾出液の見かけ流速、 θ_c は圧搾時間である。また、固形物が束縛水を含む場合、式中の空隙比 e_w は空隙体積と束縛水を含む固形物体積の比として定義される値であり、束縛水を無視し固形物自体の体積を基準とした従来の空隙比 e_d とは次の関係を持つ値である。

$$e_w = (e_d - \Phi_U) / (1 + \Phi_U) \quad (6.2)$$

ω_w は束縛水を含む固形物の装置単位面積当りの体積であり、固形物自体の正味の体積 ω_d を用いて次のように表せる値である。

$$\omega_w = (1 + \Phi_U) \cdot \omega_d \quad (6.3)$$

なお、後述(6.4.3)のように束縛水は固形物圧縮圧力 p_s がある値以上に増加すると自由水と共に搾出される傾向があり、厳密には、束縛水体積分率 Φ_U を p_s の関数として扱う必要があるが、ここでは簡単化のために代表値を用いて圧搾過程中一定と扱った。

式(6.1)において、1次圧密速度 $(\partial e_w / \partial \theta_c)_E$ および 2次圧密速度 $(\partial e_w / \partial \theta_c)_C$ がそれぞれ Terzaghi モデルおよび Voigt モデルによって近似できると仮定し、搾出液の流速 u を Kozeny 式を用いて表せば、束縛水が存在する場合についても既往の解析法^{3), 5)}に基づき次式(6.4)が得られる。

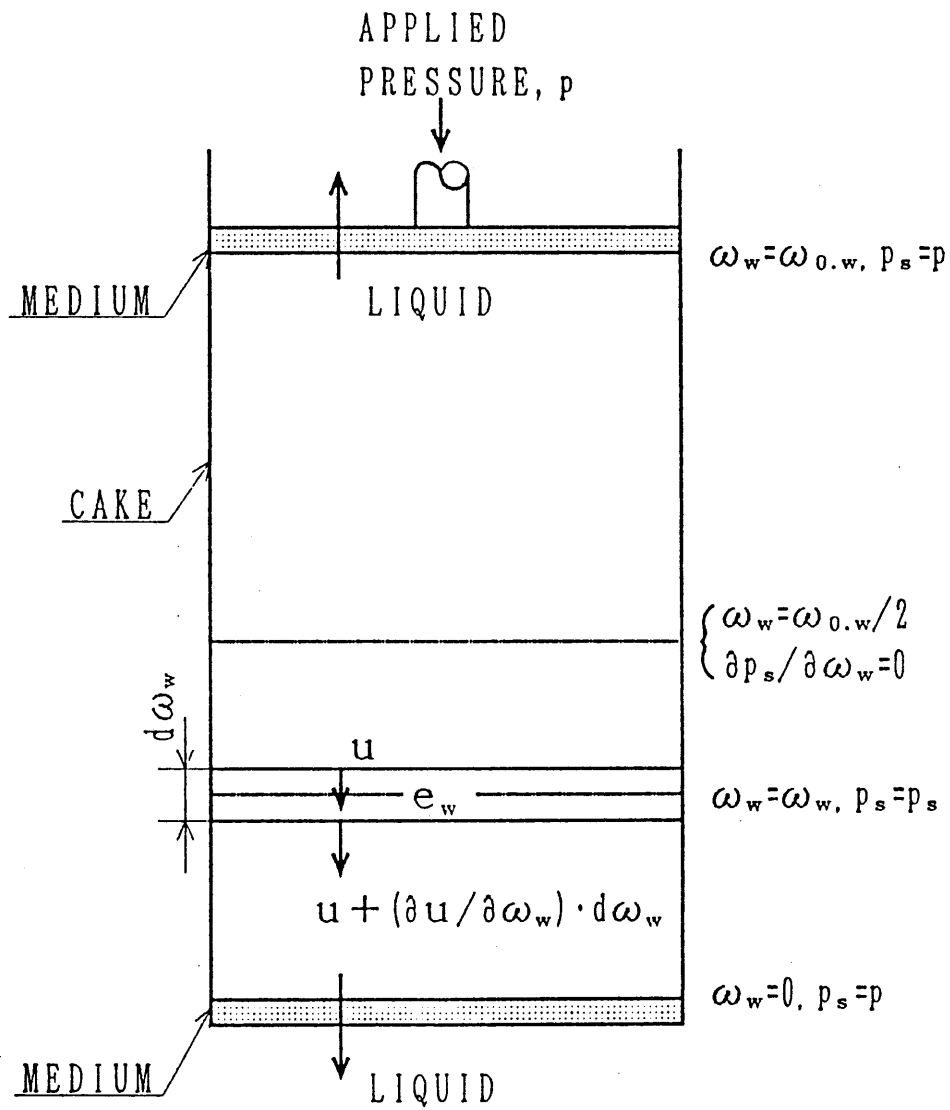


Fig.6.2 Schematic illustration of cake under expression

$$\frac{\partial p_s}{\partial \theta_c} + \frac{a_{c.w}}{a_{E.w}} \eta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta_c} \int_0^{\theta_c} (p_s - p_{s \cdot 1}) \cdot \exp\{-\eta(\theta_c - \tau)\} \cdot d\tau = C_{e.w} \frac{\partial^2 p_s}{\partial \omega_w^2} \quad (6.4)$$

ここに、 $C_{e.w}$ は束縛水を含む固形物の体積 ω_w を基準とした修正圧密係数であり、次式(6.5)で定義される。

$$C_{e.w} \equiv 1/(\mu_1 \rho_{s.w} \alpha_{av.w} \cdot a_{E.w}) = (1 + \Phi_U)^2 \cdot C_{e.d} \quad (6.5)$$

ただし、右辺第 2 項は固形物の正味体積 ω_d を基準とした従来値 $C_{e.d}$ との関係を表す。ここに、 $a_{E.w}$ 、 $a_{c.w}$ はそれぞれ束縛水を含む固形物についての 1 次および 2 次圧密に関する圧縮係数、 η は 2 次圧密速度に関する実験定数、 $p_{s \cdot 1}$ は圧搾開始時 ($\theta_c = 0$) における部分圧縮圧力、 τ はダミー変数である。

6.3.2 束縛水を考慮した圧搾特性値の決定

Fig. 6.2 の両面排出について式(6.4)を解き p_s 分布式を求めれば、次式(6.6)、(6.7)を用いて装置単位断面積当りの搾出液量 ($L_1 - L$) が求められる。

$$L_1 - L = \int_0^{\omega_{B.w}/i} \frac{\omega_{B.w}/i}{i(e_{1.w} - e_w)} d\omega_w \quad (6.6)$$

ただし、

$$e_{1.w} - e_w = a_{E.w} \int_0^{\theta_c} \frac{\partial p_s}{\partial \theta_c} d\theta_c + a_{c.w} \eta \int_0^{\theta_c} (p_s - p_{s \cdot 1}) \exp\{-\eta(\theta_c - \tau)\} d\tau \quad (6.7)$$

ここに、添字 "1" は圧搾開始時 ($\theta_c = 0$) の値を表す。 i は排水面の数であり、両面排水では $i = 2$ 、片面排水では $i = 1$ である。 $\omega_{B.w}$ は束縛水を含む固形物の装置単位断面積当りの全体積であり、束縛水を含まない固形物の正味体積 $\omega_{B.d}$ とは前述の式(6.3)と同様な関係を持つ。

本章のように初期含水率が均一な半固体状原料を圧搾する場合は、上式(6.7)で初期圧縮圧力 $p_{s \cdot 1}$ を一定とおき、平均圧密比 U_c ($\equiv (L_1 - L)/(L_1 - L_\infty)$) を近似的に次式(6.8)で与えることができる^{3), 5)}。

$$U_c \equiv \frac{L_1 - L}{L_1 - L_\infty} = (1 - B) \left[1 - \sum_{N=1}^{\infty} \frac{8}{\pi^2 (2N-1)^2} \cdot \exp\left\{-\frac{(2N-1)^2 \pi^2}{4} \cdot \frac{i^2 C_{e.w}}{\omega_{B.w}^2} \theta_c\right\} \right] + B \{1 - \exp(-\eta \theta_c)\} \quad (6.8)$$

ここに、 L_{∞} は $\theta_c = \infty$ における最終厚さ、 B ($\equiv a_{c.w}/(a_{c.w}+a_{E.w})$)はクリープ定数であり 2次圧密による圧搾量と全圧搾量の比を表す。

通常、クリープ効果に基づく 2次圧密速度は、1次圧密速度より著しく小さく η $\ll (\pi^2 i^2 C_{e.w}/4\omega_{B.w}^2)$ となるので、圧搾が長時間経過すると、右辺第 1項は $(1-B)$ で近似でき、 U_c は事実上次式(6.9)で表せる^{3),5)}。

$$U_c = 1-B \cdot \exp(-\eta \theta_c) \quad (6.9)$$

すなわち、圧搾実験結果を $\ln(1-U_c)$ vs. θ_c としてプロットすれば、その直線勾配および $(1-U_c)$ 軸切片の値より、圧搾特性値としてクリープ定数 B および η 値を求めることができる^{3),5)}。

また、これら B 、 η 値を用いれば修正圧密係数 $C_{e.w}$ も、次のように実験的に決定できる。すなわち、式(6.8)を書き改めた次式(6.10)を用いて、まず、2次圧密を補正したいわゆる修正圧密比 $U_{c.corr}$ を計算する^{3),5)}。

$$U_{c.corr} \equiv [U_c - B\{1 - \exp(-\eta \theta_c)\}]/(1-B) \\ = 1 - \sum_{N=1}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2N-1)^2} \exp\left\{-\frac{(2N-1)^2 \pi^2 i^2 C_{e.w}}{4 \omega_{B.w}^2} \theta_c\right\} \quad (6.10)$$

次に、圧搾時間 θ_c が増加すると式(6.10)は級数第 1項($N=1$)で十分に近似できることを考慮して、実験結果を $[\ln(1-U_{c.corr})$ vs. $\theta_c]$ としてプロットする。この直線勾配 k を求めれば、束縛水が存在する場合についても次式(6.11)から、修正圧密係数 $C_{e.w}$ 値が決定できる。

$$C_{e.w} = -4(\omega_{B.w}/\pi i)^2 \cdot k \quad (6.11)$$

束縛水を考慮した以上の解析法は、変圧圧搾⁴⁾操作にも適用できると考えられる。

6.4 実験結果および考察

6.4.1 クリープ定数の凍結条件への依存性

Fig. 6.3 には、未凍結および凍結融解試料の実験結果を試料厚さ L vs. 圧搾時間 θ_c として示した。 $p = 108$ kPa と記した区間が予圧密、 $p = 2950$ kPa と記した区間が定圧圧搾の測定値であり、未凍結試料供給時の厚さ L_0 は 66.08 mm、圧搾時の初期厚さ L_1 は 14.25 mm である。凍結融解試料の場合は、それぞれ $L_0 = 60.70$ mm、 $L_1 = 6.91$

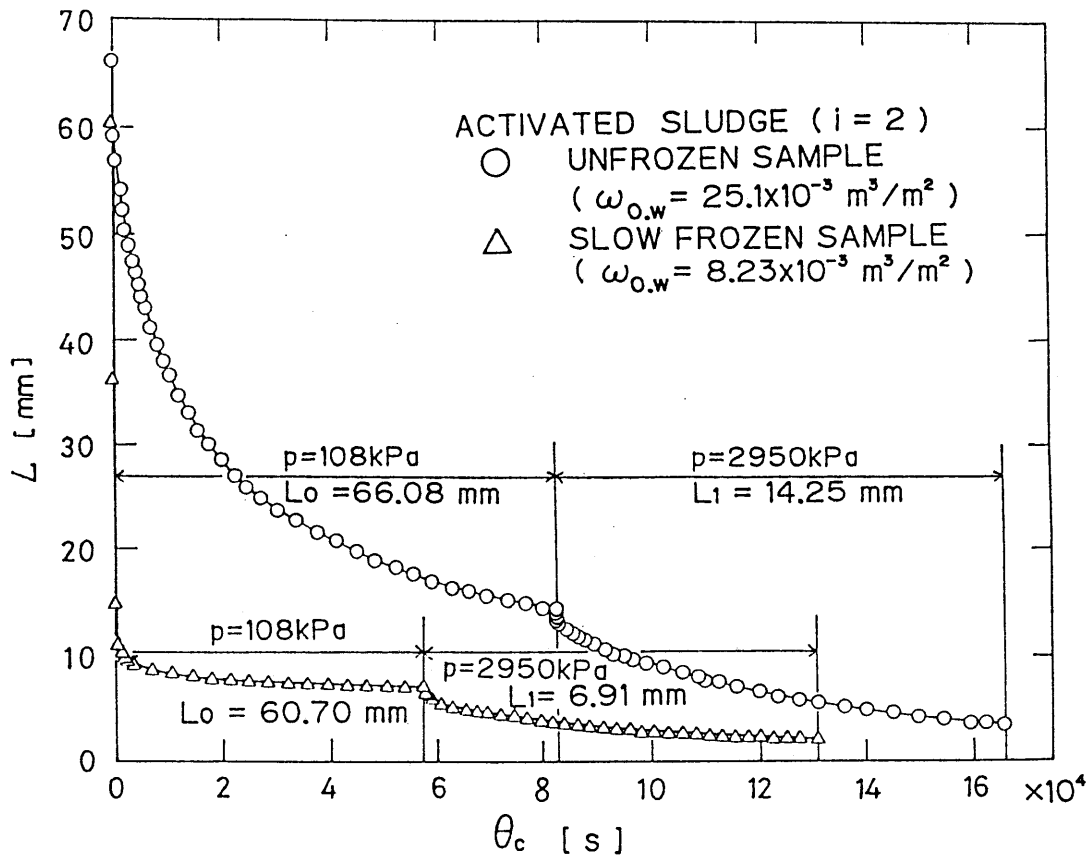


Fig.6.3 Expression curves of unfrozen and frozen activated sludge under constant pressure

mm である。厚さ L は、図のように、予圧密および圧搾期間のいずれの場合も、まず急激に減少した後、徐々に減少していくため、平衡厚さ L_{∞} となるにはかなり長い経過時間が必要となる。しかし、長時間に亘って圧搾を続けると有機質が微生物により分解されて、圧搾特性に著しい変化が起こるため、約 24 時間経過し、圧搾速度が著しく小さくなり事実上平衡状態に達したと見なせる試料の層厚を L_{∞} に用いた。Fig. 6.4 には、式 (6.8) を参照して、実験値 U_c を $(i\sqrt{\theta_c}/\omega_{0.1})$ に対してプロットした。

Fig. 6.5 は、実験結果 (U_c vs. $i\sqrt{\theta_c}/\omega_{0.1}$) を $\ln(1-U_c)$ vs. θ_c として改めてプロットした図である。未凍結および凍結融解試料の両者とも、時間 θ_c が増加するとややがて直線関係に漸近し式 (6.9) と一致した傾向を示すので、図中に記したように、直線勾配より η 、また $(1-U_c)$ 軸切片として B 値が求められる。クリープ定数 η および B 値への圧搾圧力 p および凍結融解処理効果を考察するため、Fig. 6.6 には η vs. p 、また、Fig. 6.7 には B vs. p を示した。なお、同図には、種々な作用圧力下で得た未凍結の無機質試料(御作蛙目粘土-スタンダードスーパーセル等質量混合試料)の圧搾結果もプロットして比較した。

未凍結および凍結融解試料の両者とも、 η 値は圧力 p に無関係にほぼ一定値を示しており、 η 値は無機質汚泥の場合と同様に⁶⁾原料固有の値と考えることができる。また、凍結融解試料の場合、 η 値は未凍結試料と比較して 20 % 程度増加しており、凍結融解処理はクリープに起因した 2 次圧密速度に好影響を与えられと考えられる。すなわち、凍結融解処理によって汚泥粒子の粗大化が起こり、クリープ変形が容易な固形物に変化するものと推察される。御作蛙目粘土-スタンダードスーパーセル混合汚泥の結果も余剰活性汚泥の場合とほぼ一致した値を示しており、両試料の 2 次圧密速度にはほとんど差が認められなかった。

一方、クリープ定数 B は、圧力 p の大小のほか、凍結融解処理の有無にも無関係に約 0.9 という一定値を示した。すなわち、余剰活性汚泥においては、固形物のクリープによる 2 次圧密量が全圧密量の約 90 % という支配的な値に達し、その比率は凍結融解処理を行ってもほとんど変化しない。これに対して、御作蛙目粘土-スタンダードスーパーセル混合汚泥の B 値は 0.054~0.16 の値を示しており、クリープ効果による圧密量の比率は余剰活性汚泥と比較して著しく小さい。

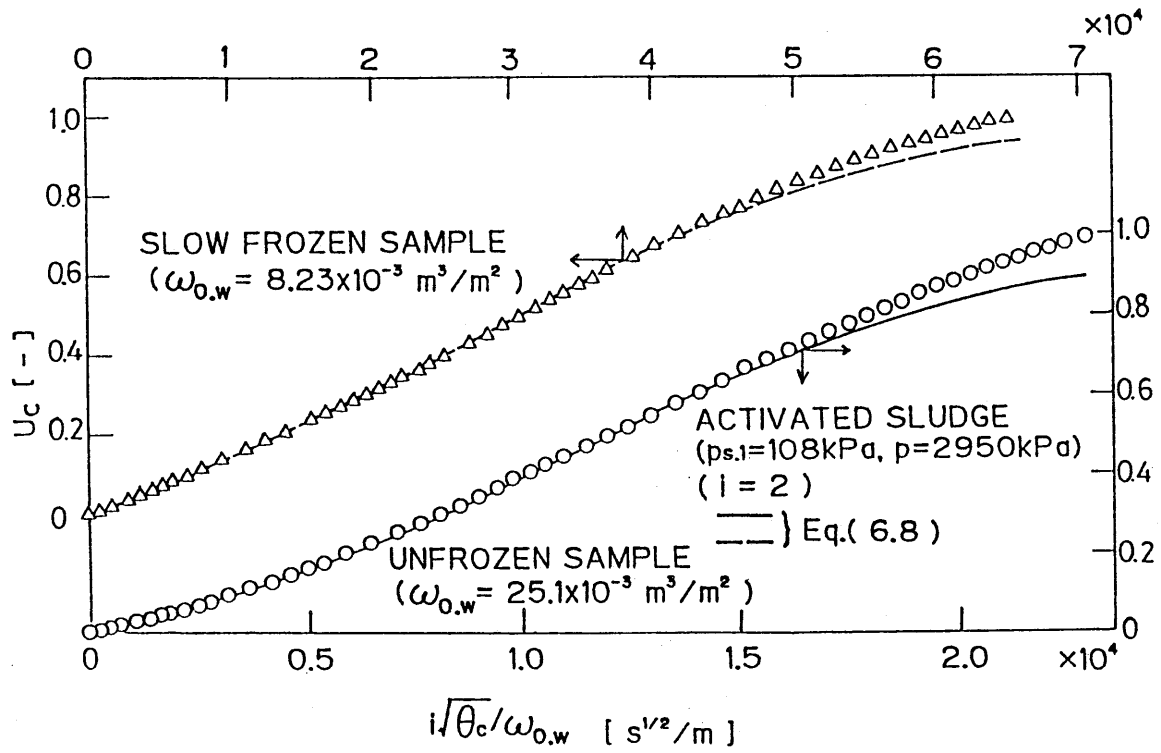


Fig.6.4 Experimental results of average consolidation ratio U_c .

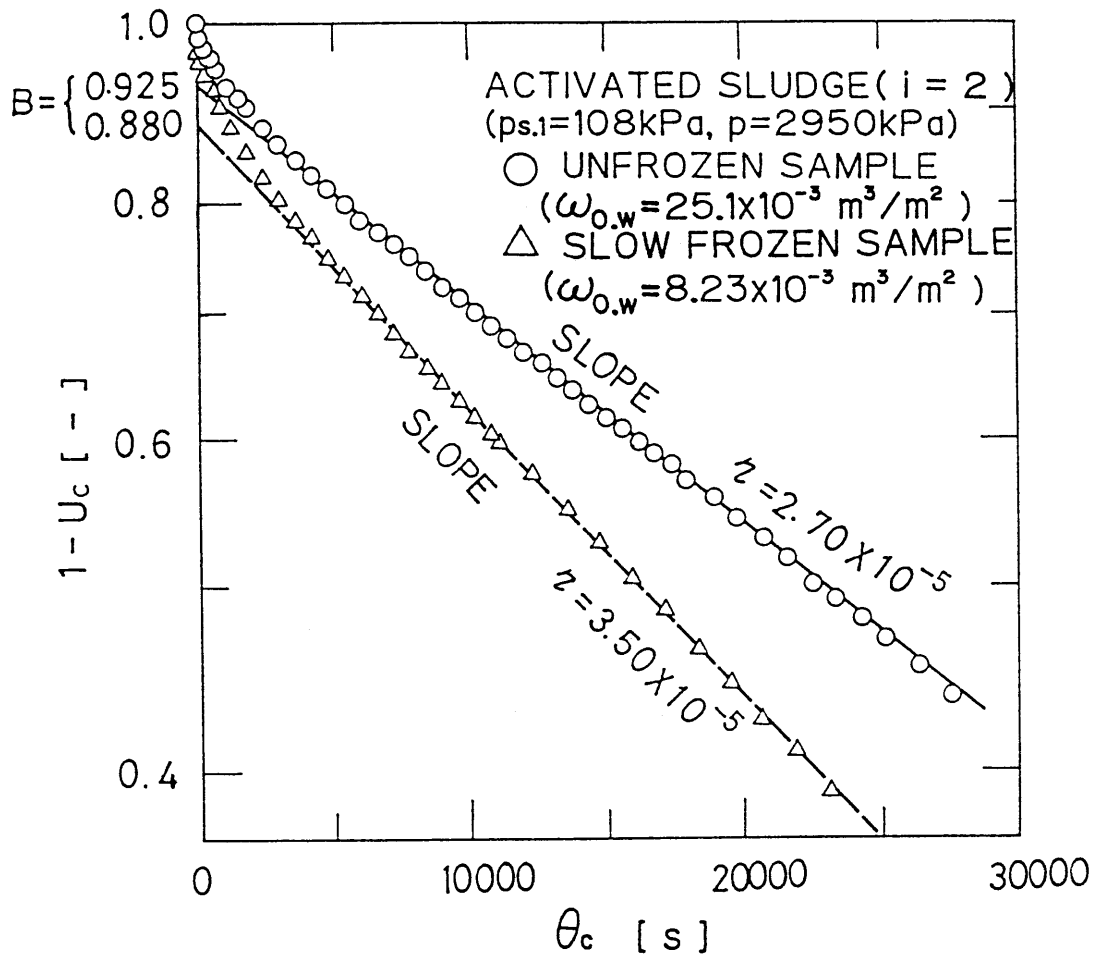


Fig.6.5 Determination of creep constants, B and η

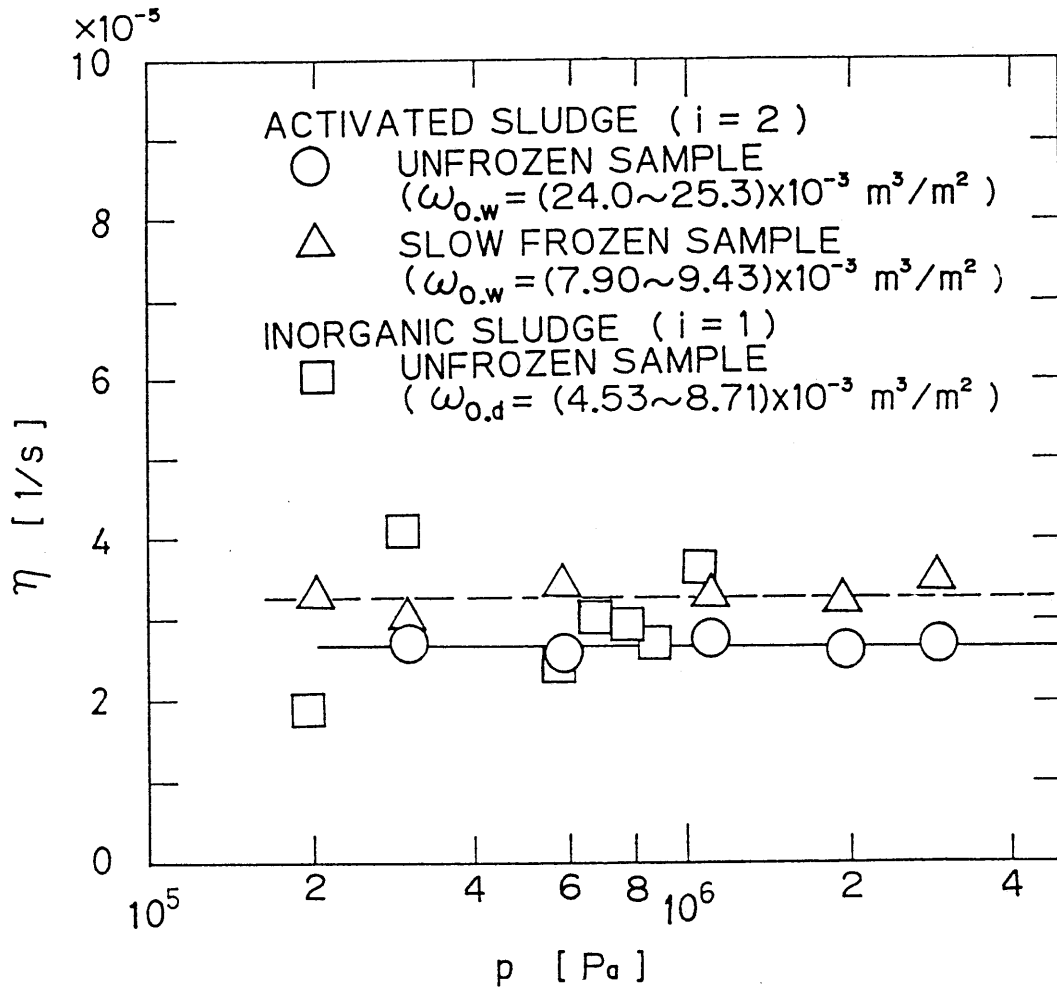


Fig.6.6 Effects on creep constant η of freezing and thawing treatment

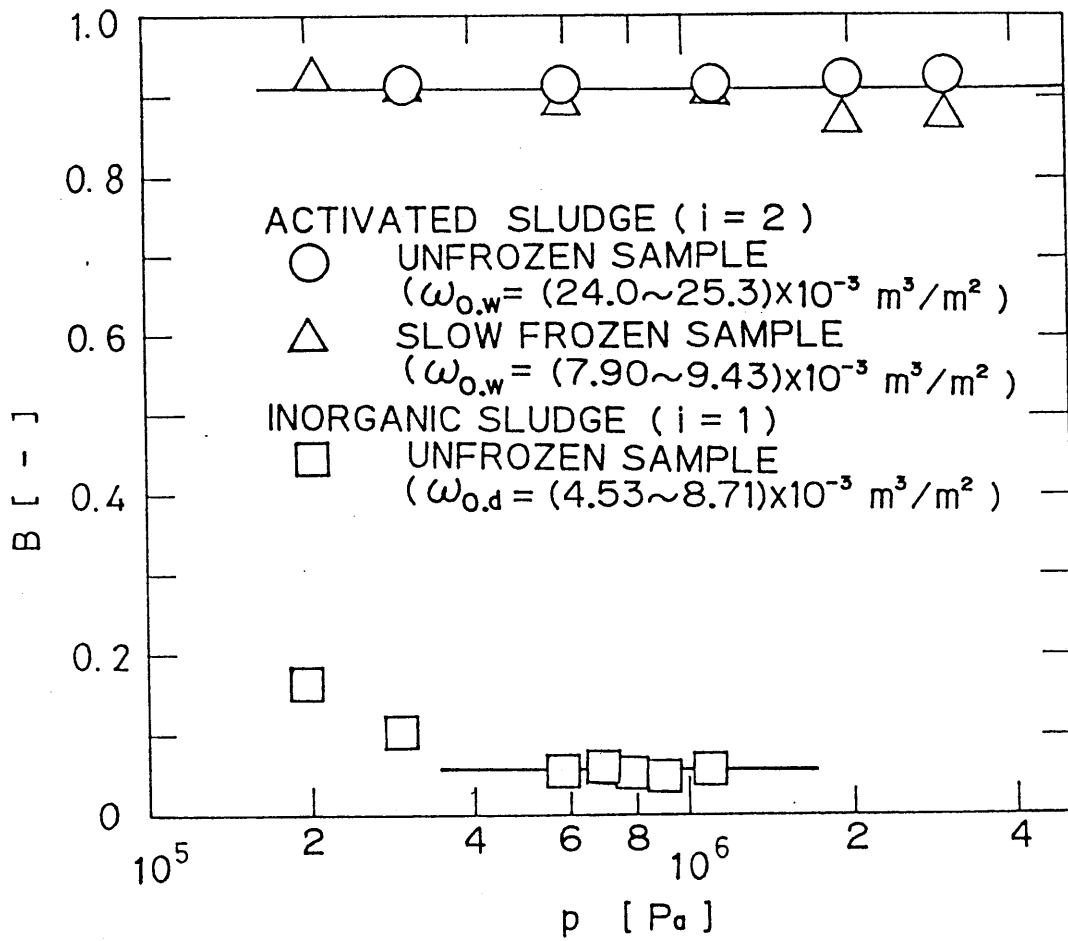


Fig.6.7 Effects on creep constant B of freezing and thawing treatment

6.4.2 修正圧密係数 $C_{e,w}$ の凍結条件への依存性

修正圧密係数 $C_{e,w}$ 値を実験的に決定するため、式(6.10)に前節 6.4.1 の値 B および η を代入して修正圧密比 $U_{c,corr}$ を計算し、 $\ln(1-U_{c,corr})$ vs. θ_0 として、Fig. 6.8 にプロットした。図から明らかなように、未凍結試料および凍結融解試料の両者とも圧搾時間 θ_0 が増加するとほぼ直線関係となり級数第 1 項で近似した式(6.10)の理論的傾向と良好な一致を示すため、直線勾配 k を求め式(6.11)に代入して $C_{e,w}$ 値を計算した。

Fig. 6.9 には、 $C_{e,w}$ vs. p をプロットした。従来、 $C_{e,w}$ 値は、束縛水が無視できる場合を対象としてフィッティング法⁵⁾によって決定されているが、Fig. 6.8 のプロット法による $C_{e,w}$ はフィッティング法による結果とほぼ一致した。

図のように、未凍結および凍結試料の $C_{e,w}$ は、圧力 p とともにやや増加傾向を示すが、 $p = 0.2 \sim 3$ MPa の範囲ではほぼ一定とみなすことができる。また、凍結融解試料では未凍結試料の約 1/7 の値を示しており、凍結融解処理によって 1 次圧密速度はかなり減少する。これは、凍結処理によって固形物が粗大化し圧縮係数 $a_{E,w}$ が増加するためと推察される。御作蛙目粘土-ハイフロスーパーセル混合汚泥の場合、 $C_{e,d}$ は 10^{-7} m^2/s のオーダーであり、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ オーダーの余剰活性汚泥と比較してかなり大きな値を示した。

1 次圧密速度と 2 次圧密速度の大きさを比較するため、式(6.8)の値 ($\pi^2 i^2 C_{e,w} / 4 \omega_{0,w}^2$) を計算すると、未凍結および凍結融解試料の両者とも η 値の約 15 倍以上となり、束縛水が存在する場合でも 1 次圧密速度は 2 次圧密速度と比べてかなり大きい値を示す。すなわち、余剰活性汚泥においても式(6.9)の導出に用いた仮定 [$\eta \ll (\pi^2 i^2 C_{e,w} / 4 \omega_{0,w}^2)$] が成立することが明らかであり、式(6.9)、(6.10)は束縛水を考慮した圧搾諸特性値 η 、 B 、および $C_{e,w}$ などの決定に適用可能と考えられる。

なお、Fig. 6.4 には、 η 、 B 、 $C_{e,w}$ の実験値を用いて式(6.8)から計算した U_0 の理論曲線を示し、実験結果と比較した。圧搾終了時近傍 ($U_0 \approx 1.0$) において若干の差異が認められるが、それ以前 ($\theta_0 \leq 40000$ s) の工業的に重要な圧搾区間では極めて良好な一致を得た。

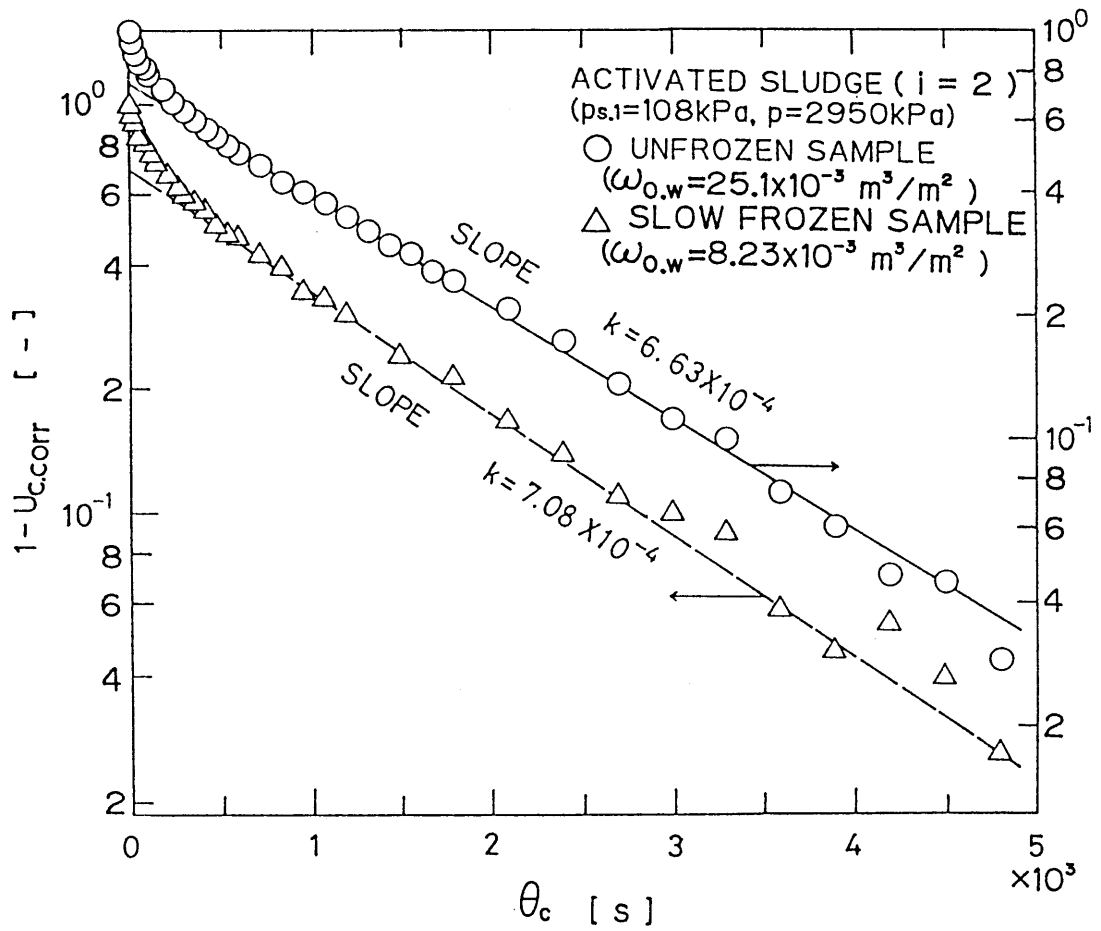


Fig.6.8 Determination of modified consolidation coefficient $C_{v,w}$

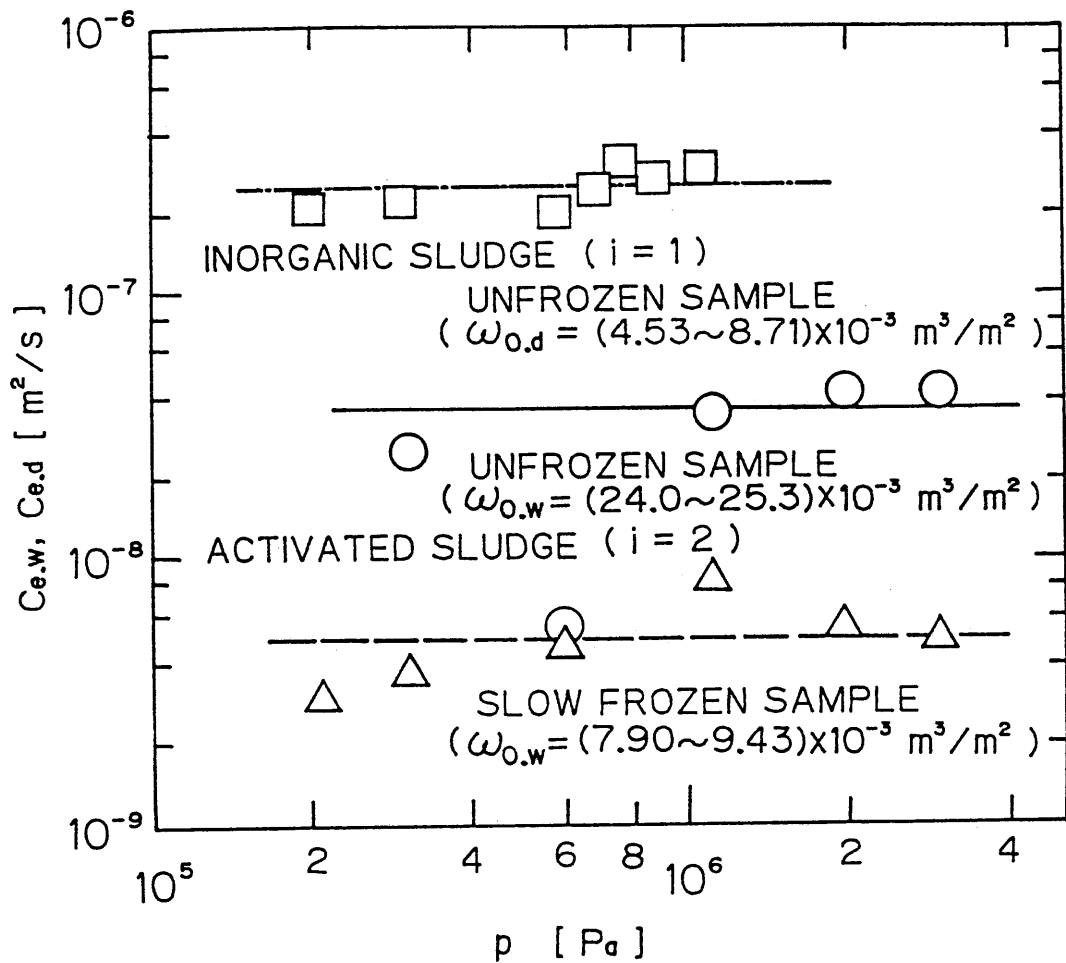


Fig.6.9 Effects on modified consolidation coefficient $C_{e,w}$ or $C_{e,d}$ of freezing and thawing treatment

6.4.3 平衡含水率の凍結条件への依存性

Fig. 6.10 には、各圧力 p における圧搾平衡ケーキの最終含水率 w_w (束縛水を考慮した湿りケーキ質量基準)を示した。未凍結および凍結融解の両試料の場合とも、含水率 w_w は作用圧力 p の増加に伴って減少するが、凍結融解試料の w_w 値は未凍結試料の場合と比べて約 0.1 程度小さい。すなわち、凍結融解処理によって汚泥細胞および汚泥ブロック構造が緻密になり、それに伴い圧搾平衡ケーキの空隙容積が減少するためと考えられる。

一般に、下水処理場から排出される余剰活性汚泥は、含水率が 0.7 程度以下に減少すると自燃する²⁾と言われている。Fig. 6.10 から明らかなように、未凍結試料では圧搾圧力 p が 600 kPa 以上になると、含水率は 0.7 以下まで減少する。しかし、凍結融解試料では 200 kPa 程度というかなり小さい作用圧力でも含水率は 0.66 以下まで減少するため、凍結融解処理を行うと、余剰活性汚泥は自燃可能な低含水率まで容易に脱水可能となる。

また、Fig. 6.11 には、式(6.2)へ実測値 e_d および $\Phi_u = 20.7$ (未凍結試料の場合)または 6.1(凍結試料の場合)を用いて圧搾平衡ケーキの空隙率 $\varepsilon_w (= e_w/(1+e_w))$ を算出しプロットした。圧力 $p = 598$ kPa の場合、未凍結試料では -3.77、凍結試料では -1.77 となり、空隙率 ε_w は全て負となる。一般に、空隙率 ε_w は次式(6.12)

$$\varepsilon_w = 1 - (\text{束縛水を含む固形物体積}) / (\text{圧搾平衡ケーキ体積})$$

$$= 1 - [\{ (\text{束縛水を含まない固形物体積}) \times (1 + \Phi_u) \} / (\text{圧搾平衡ケーキ体積})] \quad (6.12)$$

で定義される特性値であり、 ε_w が負となるのは、(圧搾平衡ケーキ体積) < [(束縛水を含まない固形物体積) × (1 + Φ_u)] を意味する。この結果は、(束縛水を含まない固形物体積)が圧搾圧力 p と無関係であることを考えると、 ε_w の算出に用いた束縛水量 Φ_u の値が実際よりも大きいことに起因すると推察される。すなわち、ある一定以上の圧力 p が作用すると、束縛水の一部が固形物から離れて自由水となり搾出されることを示唆していると考えられる。両直線を $\varepsilon_w = 0$ まで外挿して束縛水を搾出可能な最小圧力 p を求めてみると、未凍結および凍結試料の両者とも $p = 7 \times 10^4$ Pa 前後となる。ただし、この臨界値 p は前節(6.3.1)の仮定(Φ_u : 一定)に基づく近似値に過ぎないが、一つの指標として有用と考えられる。

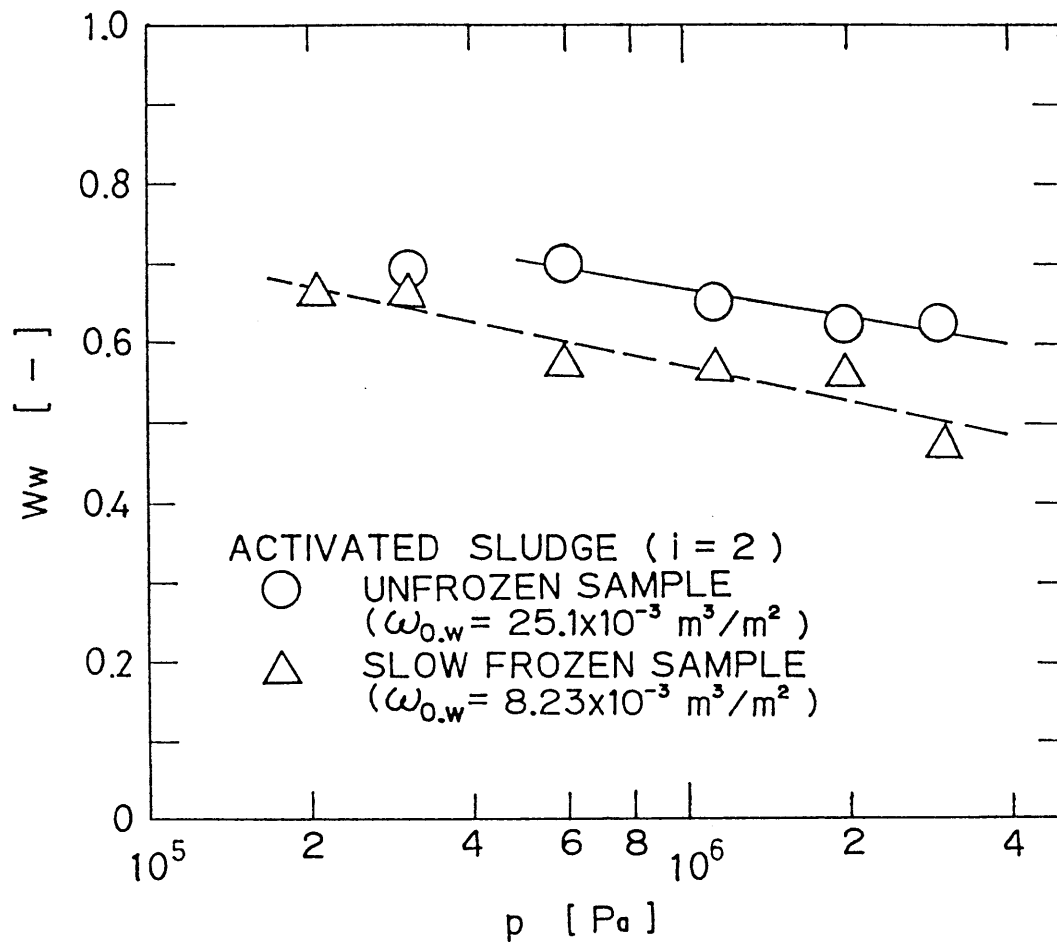


Fig.6.10 Change of final moisture content w_w of expressed cake with pressure p

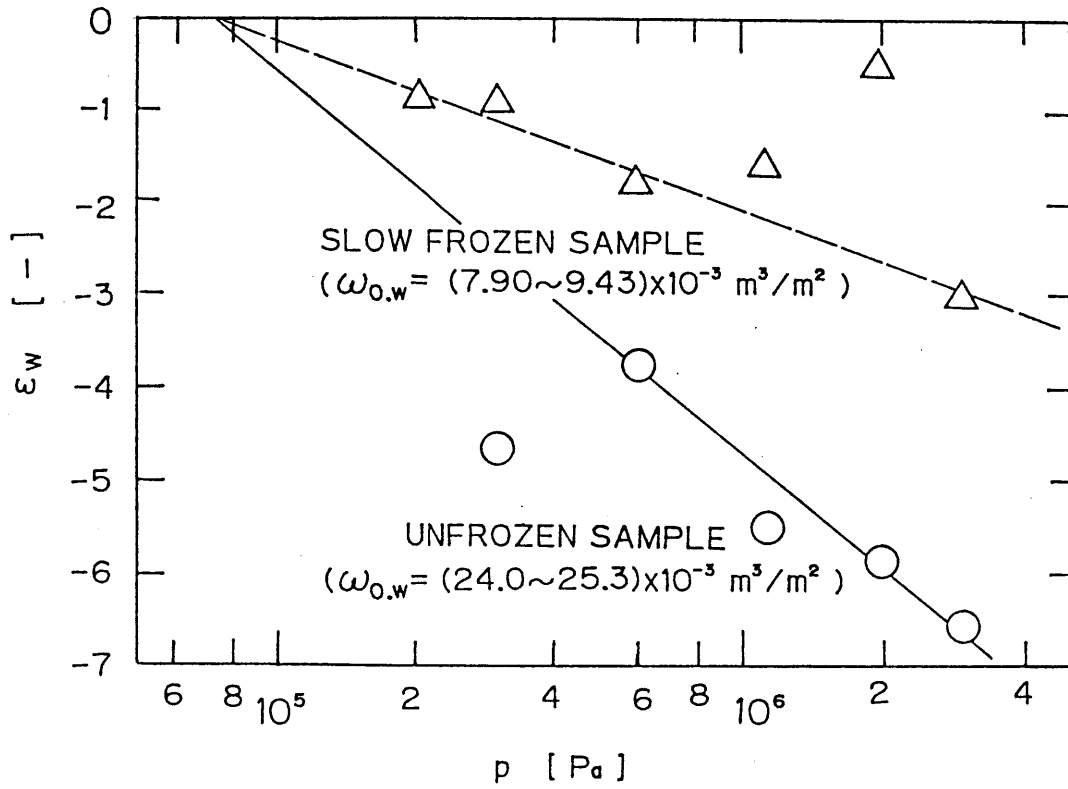


Fig.6.11 Change of final porosity ϵ_w of compressed cake with pressure p

6.5 結言

下水余剰活性汚泥について凍結融解処理および未処理汚泥の定圧圧搾を行い、束縛水を考慮して圧搾諸特性値の決定法を求め、凍結処理条件および圧搾操作条件の影響を考察し、次の結果を得た。

- 1) 束縛水が固形物に含有される場合、圧搾諸特性値 B 、 $C_{e..w}$ 、 η は本章の決定法によって求めることができ、その実験値を使用すれば圧搾操作に及ぼす凍結融解処理効果はかなり精度よく評価できる。すなわち、1次圧密速度を支配する修正圧密係数 $C_{e..w}$ 、および2次圧密速度に関するクリープ定数 η 値は、本実験範囲 ($p = 0.206 \sim 2.95$ MPa) において圧搾圧力 p によらずほぼ一定となる。凍結融解処理を行うと、 $C_{e..w}$ 値は減少し、一方、 η 値は 20~25 % 程度増加する。また、無機汚泥と比較すると、 η 値はほぼ等しく、 $C_{e..w}$ 値は 1/10~1/100 程度であり、凍結融解処理を行った場合でも余剰活性汚泥は依然として難圧搾性物質と考えて取り扱う必要がある。
- 2) 全圧搾量に占める2次圧密量の割合を示すいわゆるクリープ定数 B は、圧搾圧力の大小および凍結融解処理の有無には無関係にほぼ 0.9 となる。この値は無機汚泥の値 0.054~0.16 と比較して著しく大きく、余剰活性汚泥の圧搾脱水量は主にクリープに起因する。また、余剰活性汚泥の圧搾量が主に2次圧密によることを考慮すると、凍結融解処理によって生ずる η 値の増加は明らかに圧搾速度の促進に好ましい影響を及ぼすと考えられる。
- 3) 圧搾平衡時の含水率は、凍結融解処理を行うと未処理汚泥より 10 % 程度小さくなるため、比較的低い圧搾圧力によって自然可能な 70 % 程度の含水率まで容易に減ずることができる。更に詳細な検討が必要であるが、圧搾操作においてある臨界値以上の圧力 p を作用させると、自由水のほか固形物に含有されている束縛水も搾出可能と考えられる。また、搾出束縛水量は作用圧力 p とともに増加し、この圧搾曲線に基づけば束縛水が搾出可能な臨界圧が実験的に近似推定できると考えられる。

Literature cited

- 1) 井出哲夫 : 水処理工学第2版, 207, 技報堂 (1977)
- 2) Jacobs, A., D. Brailey and B. Pickart : Water & Sewage Works, 126, 48 (1979)
- 3) 村瀬敏朗 : 「滷過・圧搾」, 化学工学会編, 化学工学便覧改訂5版, 第15章, 693, 丸善 (1988)
- 4) Murase, T., M. Iwata and W. Lee : J. Chem. Eng. Japan, 23, 485 (1990)
- 5) Shirato, M., T. Murase, A. Tokunaga and O. Yamada : J. Chem. Eng. Japan, 7, 229 (1974)
- 6) Shirato, M., T. Murase, K. Atsumi, T. Nagami and H. Suzuki : J. Chem. Eng. Japan, 11, 334 (1978)

総括

余剰活性汚泥処理プロセスにおける固液分離特性改善の前処理法として凍結融解処理が極めて有効であることを示し、凍結処理条件と汚泥性状の改質効果並びに固液分離改善効果との関係を系統的に究明し、最適な凍結処理操作及び固液分離操作・装置の設計に有用な指標を検討した。すなわち、凍結融解処理による汚泥固形物の性状変化、その変化と凍結条件の相関、およびその変化が及ぼす固液分離特性への影響を究明し、重力沈降・遠心沈降・ケーキ濾過・圧搾分離など一連の固液分離操作の高性能化に適した凍結諸条件が生物細胞など懸濁質に多量に含有される束縛水の影響を考慮して合理的に評価できることを明らかにした。これらの結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 凍結が進行するとともに汚泥固形物は中心部に集まり、それが凍結時に凝集粗大化して、固液分離特性の改善をもたらす。また、凍結部分の溶解性有機炭素と溶存固形物濃度は汚泥温度が凝固点温度からさらに低下し始める時点で急増し、溶出溶存固形物質量は固形物単位質量当り 0.036 g であり、その内の約 38 % (0.014 g) が溶解性有機炭素である。凍結汚泥の中に生ずる懸濁固形物・溶存固形物・溶解性有機物など各種成分の濃度分布は本研究で提案した測定法によって決定でき、凍結時に氷層の中に取り込まれる懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の比は、冷凍時間および汚泥の断面位置に依存せずほぼ一定値を示す。(第2章²⁾・³⁾・¹⁰⁾)
- 2) 余剰活性汚泥は多量の束縛水を含み固液分離特性はその影響を受けるが、本研究で得た遠心沈降測定法によれば、含有される束縛水量がかなり精度良く求められる。未凍結汚泥の束縛水量は乾燥固形物体積の 13倍程度であるが、凍結融解処理後には 5倍程度にまで減少し、固液分離特性は好影響を受ける。すなわち、緩速凍結を行うと、固形物自体のほかフロック内部において固形物の占有率が増し、固形物やフロック構造の緻密化が起こる。また、束縛水を含有する固形物層の部分空隙率 ϵ_w は固形物圧縮圧力 p_s によって定まり、本研究の遠心沈降法によって両者の相関関係を精度良く求めることができる。(第3章⁶⁾・⁸⁾・⁹⁾)

3) 凍結融解処理汚泥のフロック特性の一つとしてフロック固体体積分率 Φ_{ka} を定義して Richardson & Zaki の沈降速度式に導入すれば、単一フロックの沈降速度 $V_{s,r}$ および Φ_{ka} を沈降試験データから合理的に求められる。両特性値とも未凍結汚泥<急速凍結融解処理汚泥<緩速凍結融解処理汚泥の順に増加する傾向を呈し、凍結速度が 2 mm/h のいわゆる緩速凍結処理によればフロック構造が最も緻密化して沈降分離特性が大きく向上するが、沈降速度 $V_{s,r}$ の増加は主に凍結融解処理によるフロック密度の増加によると考えられる。また、緩速凍結条件では、容易に変形しないフロックが生成され、沈積層の平衡固形物濃度あるいは濃縮度も最大となる。すなわち、処理汚泥のフロックの沈降速度および沈積層の濃縮度は冷凍温度よりも主として凍結速度に支配され、沈降分離操作に適した凍結速度は上述の $V_{s,r}$ および Φ_{ka} 値を指標として設定可能と考えられる。(第4章⁵⁾)

4) 束縛水を含有する有機汚泥を対象とした解析法に基づき平均滲過比抵抗値を測定した結果によれば、下水余剰活性汚泥の平均比抵抗は凍結融解処理によって 1/55 程度の値まで減少し滲過速度はかなり大きく増加する。ただし、凍結速度が一定の場合、-6~-30 °C の温度範囲では、平均比抵抗値は冷凍温度にほとんど依存しない。また、凍結速度が 2 mm/h 程度以上の範囲では、凍結速度が遅いほど懸濁固形物は凍結汚泥層の中央部へ移動して緻密な凝集フロックを生成して平均比抵抗値の減少をもたらし、滲過速度の改善効果を増大させる。しかし、2 mm/h 程度以下では平均比抵抗値はほぼ一定となり、滲過速度は凍結速度によってもほとんど影響されない。また、汚泥の中心温度が冷凍庫設定温度と等しくなる冷凍時間まで凍結すれば、凍結管のどの断面位置で凍結した固形物でも滲過特性の改善効果は最大となり、それ以上冷凍を継続しても滲過特性はほとんど変化を受けないことが明らかとなった。(第5章¹⁾・⁴⁾)

5) 束縛水の存在を考慮して半固体状の湿潤汚泥について圧搾諸特性値の決定法を提出した。これら諸特性値を定圧圧搾試験によって測定した結果によれば、下水余剰活性汚泥の場合、1次圧密速度を支配する修正圧密係数 $C_{.w}$ および 2次圧密速度に関するクリープ定数 η 値は、圧搾圧力 $p = 206 \sim 2950$ kPa の本実験範囲では圧力 p の大小によらずほぼ一定であるが、凍結融解処理汚泥では、未凍結汚泥と比較して $C_{.w}$ 値は減少し、一方、 η 値は 20~25 % 程度増加する。また、全圧搾量と 2次圧密量の比すなわち

クリープ定数 B は、圧搾圧力 p の大小および凍結融解処理の有無には無関係に約 0.9 という著しく大きい値を示し、余剰活性汚泥の圧搾は主に固形物のクリープに起因すると考えられ、 η の増加は圧搾速度に好影響を与える。圧搾平衡時の含水率は、凍結融解処理によって未処理汚泥より 10 % 程度減少させることができるため、比較的低い圧搾圧力によって自燃可能な 70 % 程度の含水率まで容易に減ずることができる。また、作用圧力 p を増加させると、圧搾操作によって固形物に多量に含有される束縛水も分離可能になると考えられる。(第6章⁷⁾, 11)

以上述べた本研究結果が、余剰活性汚泥のような有機汚泥の凍結融解処理および固液分離プロセスの発展の一助となれば幸いである。

研究発表論文

1. 井出哲夫, 川崎健二, 山城博隆, 松田 晃 : 余剰活性汚泥の凍結融解処理－凍結温度の影響－ : 下水道協会誌, 23(6), 21 (1986)
2. 井出哲夫, 川崎健二, 山城博隆, 松田 晃 : 余剰活性汚泥の凍結融解処理－固体状凍結部分と液体状未凍結部分の汚泥性状の経時変化－ : 水質汚濁研究, 10, 180 (1987)
3. 井出哲夫, 川崎健二, 山城博隆, 松田 晃 : 余剰活性汚泥の凍結融解処理－固体状凍結部分を継続して冷凍した場合の汚泥性状の経時変化－ : 水質汚濁研究, 10, 618 (1987)
4. 川崎健二, 石川和久, 山城博隆, 松田 晃, 井出哲夫 : 余剰活性汚泥の凍結融解処理－凍結速度の影響－ : 水質汚濁研究, 11, 520 (1988)
5. 川崎健二, 松田 晃, 井出哲夫, 村瀬敏朗 : 余剰活性汚泥の凍結融解処理－汚泥フロックの沈降特性の変化－ : 化学工学論文集, 16, 16 (1990) ; Intern. Chem. Eng., 31, 701 (1991)
6. 川崎健二, 松田 晃, 井出哲夫, 村瀬敏朗 : 遠心沈降法による凍結融解処理された余剰活性汚泥の細胞密度およびフロック特性の測定 : 化学工学論文集, 16, 401 (1990)
7. 川崎健二, 松田 晃, 村瀬敏朗 : 余剰活性汚泥の圧搾特性および最終含水率に及ぼす凍結融解処理の影響 : 化学工学論文集, 16, 1241 (1990) ; Intern. Chem. Eng., in press
8. Kawasaki, K., A. Matsuda and Y. Mizukawa : Compression Characteristics of Excess Activated Sludges Treated by Freezing and Thawing Process : J. Chem. Eng. Japan, 24, 743 (1991)
9. Matsuda, A., K. Kawasaki and Y. Mizukawa : Measurement of Bound Water in Excess Activated Sludges and Effect of Freezing and Thawing Process on It : J. Chem. Eng. Japan, 25, 100 (1992)

10. 松田 晃, 川崎健二 : 余剰活性汚泥の凍結融解処理における懸濁固形物、溶存固形物および溶解性有機炭素の挙動 : 化学工学論文集, 20, 254 (1994)
11. Kawasaki, K., A. Matsuda and T. Murase : The Effect of Freezing and Thawing Process on the Expression Characteristics and Final Moisture Content of Excess Activated Sludge : MMIJ/AusIMM Joint Symposium '94 Ube, 177 (1994)

付 記

本研究を行うに当たり、終始御懇切なる御指導・御教授を賜りました名古屋大学工学部教授・村瀬敏朗先生に心からなる感謝の意を表します。

本論文の作成に当たり、名古屋大学工学部教授・架谷昌信先生ならびに同教授・森滋勝先生、さらに同学部分子化学工学科の諸先生方より有益な御指導を賜りました。ここに、衷心より深く御礼申し上げます。

また、本研究に対して御懇篤な御教示と御指導を賜りました元愛媛大学工学部教授・井出哲夫先生ならびに愛媛大学工学部助教授・松田 晃先生に深甚なる謝意を表します。

本研究を遂行するに当たり、温かい御助言を賜りました名古屋大学名誉教授・白戸紋平先生に厚く感謝いたします。

なお、本研究に際しましては、愛媛大学工学部資源化学科、応用化学科および名古屋大学工学部化学工学科、分子化学工学科の教職員ならびに卒業生の方々に多大なる御協力をいただきました。ここに、改めて深く感謝の意を表します。