

建設省土木研究所 正会員 〇小越真佐司
宮城県 " 太田久昭

1. はじめに

リン除去のため下水に硫酸ばん土を添加し、凝集沈殿することによって発生する汚泥中には、リン(P)およびアルミニウム(Al)の反応物が含まれている。このばん土汚泥からPおよびAlが回収できれば、資源の有効な利用が図れるものと思われる。また、ばん土汚泥の処理・処分の問題も軽減できると考えられる。ばん土汚泥中にはリン酸アルミニウム($AlPO_4$)、水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)及びAlとPの回収からみると不純物である有機物・無機物等が含まれている。 $AlPO_4$ と $Al(OH)_3$ は酸性域、アルカリ性域で共に溶解する性質を持っているため、酸性域でも、アルカリ性域でもAlとPは同時に溶出してくる。従って、AlとP除去のための凝集剤として回収する際には、溶出したPとAlとを分別しなければならない。前報では、この点に関して(1) AlとPの溶出特性 (2) PとAlを分別するための方法 (3) 酸処理による汚泥量の変化 について得られた若干の知見を報告した。前報で述べた2つの分別方法のうち、pH調整に類する方法では分別が困難であること、イオン交換樹脂を用いる方法では、AlとPの分別はできるがAlの回収費用の方が購入費用より高くなることとがわかり、いずれも実用性には乏しいものと考えられた。そこで、AlとPを安価にかつ確実に分別できる方法として新たに、いくつかの方法について実験を行なった結果、酸性側で溶解したばん土汚泥に第二鉄塩を添加する方法によって、AlとPを比較的安価にかつ分離性もよく回収できることがわかったので、ここに報告する。

2. 実験方法の概要

今回検討を行なったのは、イオン交換樹脂法・鉄塩法・アルカリ法の3つである。各々の方策について、AlとPの回収率、実験に用いた薬品量にもとづく薬品コスト、操作性等について比較検討した。各々の方策の概略は次に示す通りである。

(1)イオン交換樹脂法——酸性側で溶出したAlとPを強酸性陽イオン交換樹脂(IR-124)を用いて分離し、樹脂を捕獲されたAlを樹脂再生時に回収する方法である。今回は樹脂のくり返し使用による変化について実験を行なった。なお、再生液は食塩水を用いて行なった。

(2)鉄塩法——酸性側で溶出したAlとPをpH2~4付近で $FePO_4$ の溶解度が $AlPO_4$ の溶解度より小さいことを利用してPを $FePO_4$ の沈殿としてAlと分離し、Alは上澄液として、Pは沈殿として回収する方法である。

(3)アルカリ法(石灰法)——アルカリ性側でAl、Pを溶出させた後カルシウム塩として石灰を添加し、リン酸とカルシウムの不溶性塩の沈殿としてPとAlと分離し、Alは上澄液として回収する方法。

実験に用いたばん土汚泥は京都パイロットプラントの凝集沈殿装置から発生したばん土汚泥と名古屋西山処理場のエアレーションタンクに硫酸ばん土を添加した時の余剰汚泥とを各々濃縮したものである。その性状を表-1に示す。

表-1 濃縮ばん土汚泥の性状

	SS(g/l)	VSS(%)	Al(%)	P(%)	Fe(%)
京都ばん土汚泥	12.6	47	153	35.9	6.59
西山ばん土汚泥	9.5	51	81.0	45.4	29.2

3. 実験結果と考察

(1)イオン交換樹脂法 前報で述べたように、本法によりAl濃度が高く、Pに対する純度の高い回収Al溶液を得ることができ、くり返し使用により樹脂中に再生されずに残留するAl量、交換Al量および再生Al量の変化を検討した。その結果を表-2に示す。残留Al量は少しずつ増加する傾向を示し、それに伴って交換Al量も減

少する。また回収 Al 量もわずかながら減少する傾向を示している。くり返し回数が増加によって、一定レベルに落ち着くものかどうかは不明であるが、6 回までの結果からみると、次第に樹脂の交換能力は低下して行くものと考えられる。なお、本法による平均的な Al 回収率は 54%，P 濃度の減少は 20～50% で、P 除去率としては 80% 程度である。本法の場合 P は特に回収されないで、カラム流出液の処理は別途考えなければならぬ。また、Al 1 kg 回収に要する薬品費（主として食塩）は 50% 回収として 7/7 円である。回収 Al 液のリニ除去能力は十分であることをリニ除去実験により確かめられている。

表-2 イオン交換樹脂のくり返し使用実験結果

回	原液 pH	元は液中の P の通液中の P に対する割合 (%)	通液 Li-Al (当量)	流出した Al (当量)	交換した Al (当量)	回収した Al (当量)	残留した Al (当量)
1	2.1	90	3.35	0.95	2.40	1.86	0.52
2	2.1	87	3.58	1.63	1.95	1.86	0.61
3	2.1	90	3.28	1.40	1.88	1.82	0.67
4	2.5	72	2.85	1.15	1.70	1.55	0.82
5	3.0	56	3.00	1.29	1.71	1.43	1.10
6	1.7	85	2.92	1.39	1.53	1.75	0.88

表-3 鉄塩法による Al, P の分別回収実験結果

(2) 鉄塩法 $FePO_4$ は $AlPO_4$ よりやや低い pH 域で沈殿を形成する。そこで、第二鉄イオン (Fe^{2+}) と Al^{3+} , PO_4^{3-} の高濃度溶液について $FePO_4$ と $AlPO_4$ の溶解傾向を検討した結果、pH 3.5 以下では、 $FePO_4$ のみの沈殿形成が可能であることが推測された。実験は酸処理上澄液中の P に対しモル比で 1～3 の Fe^{2+} を添加した後 pH を 2～4 に調節して行なった。結果を表-3 に示す。P に対する Fe^{2+} のモル比 2 の時 pH

Fe^{2+} 添加量	pH	回収 Al 溶液				Al 回収率 %	P 除去率 %	沈 澱 g/l
		Al mg/l	P mg/l	Fe mg/l	COD mg/l			
$Fe/P \parallel$ 1 (0.97)	2.0	1314	140	287	490	94	68	2.5
	2.5	1287	90.4	164	404	93	79	3.3
	3.0	1190	58.0	112	349	86	87	3.9
	3.5	1105	50.0	91.9	306	80	89	4.4
	4.0	936	34.5	79.4	266	67	92	5.3
$Fe/P \parallel$ 2 (1.9)	2.0	1228	91.2	666	283	91	79	3.9
	2.5	1258	32.8	314	224	92	92	5.3
	3.0	1228	16.6	162	179	90	96	5.9
	3.5	1156	12.2	105	167	85	97	6.4
	4.0	938	14.0	83.1	166	70	97	7.3
$Fe/P \parallel$ 3 (2.9)	2.0	1280	178	1445	267	98	57	3.2
	2.5	1264	70.0	838	199	95	83	5.4
	3.0	1189	17.0	338	149	89	96	7.4
	3.5	1115	6.60	101	121	84	98	8.2
	4.0	818	6.08	66.9	125	63	99	9.5

2.5～3.0 で Al, P ともに 90% 以上の回収率となっており十分満足のできる結果がある。Al 1 kg あたりの薬品費も 80% 回収として 277 円とイオン交換法の約 4 割である。リニ除去能力についても新ばん土と同等以上であった。

表-4 アルカリ法による Al, P の分別回収実験結果

(3) アルカリ法 アルカリ側での Al と P の分別方法の一つとして石灰による分別法を検討した。実験結果を表-4 に示す。NaOH で pH 13 とした後、固液分離を行わずに石灰を加えた。Ca/P モル比が 10 程度で 80% 程度の Al, P の回収率が得られた。しかし、回収液は黒色のコロイド溶液で COD 濃度が高く、Al の形がアルミン酸イオンになっているためリニ除去能力も低かった。Al 1 kg 回収に要する薬品費は 54/円であった。

Ca(OH) ₂ 添加量	pH	上 澄 水			Al 回収率 %	P 除去率 %	沈 澱 g/l
		Al mg/l	P mg/l	COD mg/l			
0 g/l (NaOH のみ)	12.95	1,436	442	1,422	100	0	2.10
2.5	12.96	1,273	302	1,327	91	30	5.37
5.0	13.04	1,225	211	1,304	88	51	8.52
7.5	13.07	1,128	155	1,266	80	64	12.0
10.0	13.11	1,099	102	1,266	78	77	14.6
12.5	13.12	1,003	76.8	1,240	70	83	18.1
15.0	13.15	831	35.7	1,179	58	91	21.3

4. まとめと今後の課題

3 つの分別回収法のうち、ばん土の購入価格 (355 円/kg-Al) より低い薬品費のものには鉄塩法があり、この方法は Al と P の分別回収能力も秀れている。今後は回収リニの用途を含め実用化の為の検討を行なう予定である。