

下水汚泥焼却灰のアルカリ溶出による リン回収量の増大に関する研究

吉田佳子¹・野池達也²

¹川崎市役所 下水道管理部 (〒210-8577 神奈川県川崎市川崎区宮本町1番地)

E-mail:yoshida-yo@city.kawasaki.jp

²フェロー会員 工博 東北大学教授 大学院工学研究科 土木工学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉06)

リン鉱石は、世界的に枯渇の懸念されている資源の一つであり、下水汚泥はリン鉱石の代替資源として有望視されている。本研究では、アルカリ溶出による下水汚泥焼却灰からのリン回収において、圧送汚泥に凝集剤としてPAC、アルミン酸ナトリウムおよびポリ硫酸第二鉄を添加することにより、添加時pHがリン放出抑制に及ぼす影響、各凝集剤のリン放出抑制効果および得られた焼却灰のアルカリ溶出特性について、リン回収割合の増大を目的として検討した。PACは使用最適pHの範囲が広く、pH4においてアルカリ溶出可能なリンの割合が49%から84%に増大した。

Key Words : *sewage sludge, incinerator ash, phosphorus recovery, alkaline elution, pH, coagulant*

1. はじめに

下水道普及率の増大に伴い、下水汚泥発生量は、年々増大の一途を辿っている。その発生量は全国で198万Ds-t・年⁻¹(平成12年度)であり、埋立地の不足、悪臭などの対策のため、このうち79%が焼却処理され、36万t・年⁻¹の下水焼却灰(以下、「焼却灰」とする。)が発生している¹⁾。しかし、この下水汚泥を焼却処分する際、多量のリンを含む返流水が発生し、受入先の下水処理過程に過大な負荷を与え、放流水中のリン濃度の上昇をもたらしている^{2),3)}。一方、閉鎖性水域の富栄養化防止の観点から、第5次総量規制が、既設の施設については平成16年4月から開始される。このような流れを受け、全国で下水からのリン・窒素除去を目的とし、高度処理施設が次々と稼働を始めている⁴⁾。この高度処理により発生する汚泥は、汚泥処理過程で、これまでより高濃度のリンを放出することが報告⁵⁾されており、返流水受入処理場の負荷をさらに増大させる。

一方、リン鉱石は世界的に枯渇の懸念されている資源の一つである。しかし、我が国ではリン鉱石は産出され

ず、全量(約100万t・年⁻¹, P₂O₅換算で約35万t・年⁻¹)を、海外からの輸入に頼っている⁶⁾。焼却灰には下水から移行したリンが15~30%含まれており、全国から発生する焼却灰に含まれるリン量は5~10万t P₂O₅・年⁻¹と推測される。これはリン鉱石として輸入されているリンの14~28%に相当する⁷⁾。これらのことから焼却灰をリン鉱石の代替品として使用できれば、枯渇の可能性のないリン資源を確保できる。このため、著者らは焼却灰からリンなどの資源を回収する研究を行ってきた。その中で、焼却灰をアルカリ溶出することで焼却灰から有害な重金属を溶出させずに、リンとアルミニウムのみを溶出させることに成功した^{8),9),10),11)}。また、リン酸アルミニウムが焼却灰中のリン回収に重要な役割を担うことを明確にし¹²⁾、図-1に示す資源循環システムを提案した。しかし、アルカリ溶出では焼却灰に含まれるリンのうち、約50%しか溶出させることができなかった。

そこで、返流水中のリン、特に溶解性リンによる負荷を低減し、焼却灰からアルカリ溶出可能なリンの割合を増大させるため、凝集剤による汚泥からのリンの放出抑制実験を行い、これら凝集剤が焼却灰のアルカリ溶出に

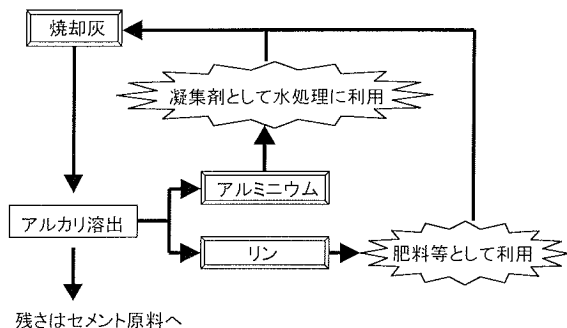


図-1 アルカリ溶出による資源循環システム

及ぼす影響を明らかにした。

凝集剤を使用する場所は水処理過程、圧送汚泥、汚泥焼却施設の返流水設備等が考えられる。返流水設備に凝集剤を使用する方法は、川崎市でも行われており、様々なところで実用化されている。しかし、返流水設備では、すでに多くのリンが汚泥から放出されており、同時に放出された有機酸等を多く含むため、多くの凝集剤を添加しなければならない^{13), 14)}。また、水処理過程に凝集剤を使用し、処理水中のリン濃度を低減させる方法は、様々な機関で実用化されている^{15), 16), 17), 18), 19)}。これらで使用された凝集剤が返流水に与える影響は、水処理過程での様々な要因が複雑に作用し合うため、解明されていない。

本研究は凝集剤のリン放出抑制効果を解明するために、様々な要因が複雑に作用し合う水処理過程ではなく、まず、圧送汚泥に凝集剤を添加し、添加時 pH がリン放出抑制に及ぼす影響と、凝集剤ごとのリン放出抑制効果

の特性および得られた焼却灰中のリンのアルカリ溶出特性について検討し、焼却灰中のアルカリ溶出可能なリンの割合の増大を目指したものである。

2. 実験方法

(1) 実験に使用する圧送汚泥と分析方法について

川崎市等々力水処理センターでは、標準活性汚泥法で発生した余剰汚泥と、最初沈殿池で発生した初沈汚泥とを混合し、圧送汚泥として入江崎総合スラッジセンターへ送泥している。実験は採取した圧送汚泥に直ちに各種凝集剤を加え、空気が入らないよう攪拌した後、所定時間静置した。その後、遠心分離でSS分を分離し、その上澄みをさらに5Cのろ紙で過後、溶解性リン酸イオン態リン（以下、s-OPとする）および溶解性全リン（以下、s-TPとする）について分析を行った。分析の手順と測定されるリンの形態を図-2に示す。s-TPとは5Cのろ紙を通過する低分子リン酸化合物および PO_4^{3-} イオン等の溶解性リンの総量である。また、s-OPとはこのうち PO_4^{3-} イオンで存在するリンであり、嫌気状態で汚泥から吐き出されるリンは、ほとんどがこの形態であると考えられる²⁰⁾。その他、分析を行った各項目についての分析方法を表-1に、使用した凝集剤の性状を表-2に示す。また使用した凝集剤のうち、アルミン酸ナトリウムは焼却灰をアルカリ溶出し、得られたアルカリ溶液からナトリウム法¹¹⁾によって、実際に焼却灰から回収されたものを使用

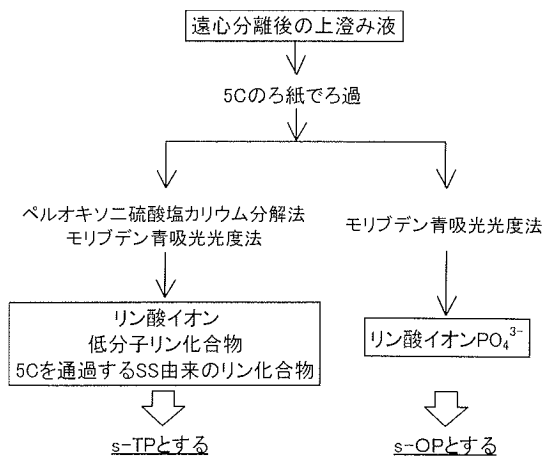


図-2 リンの形態と分析方法

表-1 各物質の分析方法

項目	分析方法
pH	JIS K 0102 12.1
リン	JIS K 0102 46.1.1
アルミニウム	JIS K 0102 58.2
亜鉛	JIS K 0102 53.1
カドミウム	JIS K 0102 55.1
鉄	JIS K 0102 57.2
マンガン	JIS K 0102 56.2
鉛	JIS K 0102 54.1
銅	JIS K 0102 52.2
クロム	JIS K 0102 65.1.2
ヒ素	JIS K 0102 61.2
セレン	JIS K 0102 67.2
カルシウム	JIS K 0102 50.2

表-2 実験で使用した凝集剤の性状

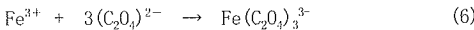
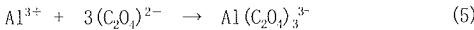
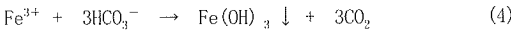
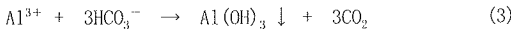
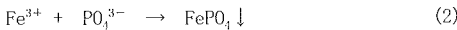
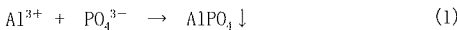
名称	分類	pH	有効成分濃度
PAC(ポリ塩化アルミニウム)	アルミニウム系凝集剤	酸性	62000mgAl/l (2300mmol/l)
アルミン酸ナトリウム	アルミニウム系凝集剤	アルカリ性	30000mgAl/l (1100mmol/l)
ポリ硫酸第二鉄	鉄系凝集剤	酸性	150000mgFe/l (2700mmol/l)

した。

(2) 各凝集剤の使用最適 pH の確認

アルミニウムイオンが最も沈殿しやすいのは pH 8 付近であるが、ケイ酸、重合ケイ酸およびフミン酸などのイオンの共存量が多くなれば適正 pH は酸性側に移り pH 8 では沈殿しなくなる¹⁰⁾。図-1 に示す資源循環を効率よく行うため、できる限り、リンを汚泥内部に留めることが重要と考えられる。そこで各凝集剤が最も効率よくリンの放出抑制能力を発揮する使用最適 pH の確認を行った。

また、凝集剤中のアルミニウムイオンおよび鉄イオンは式(1)および式(2)に従い、水中のオルトリン酸イオンと反応し、リン酸アルミニウムおよびリン酸鉄を生成する。これを沈殿除去することで排水中のリンを除去することができる。しかし、排水中に存在する炭酸水素イオン（アルカリ度）および有機酸等により式(3)から(6)のように、アルミニウムイオンおよび鉄イオンが消費されるため^{13), 11)}、凝集剤はリン除去のみに必要とされる凝集剤量の3倍 mol 以上の凝集剤添加が必要とされている^{21), 22)}。



実験で使用した圧送汚泥には、全リンとして年平均 220mg/l および s-OP として 30mg/l のリンが含まれている。そこで、実験は送泥前の圧送汚泥に、当初含まれると予想される 30mg/l の s-OP に対して 3 倍 mol 量のアルミニウムもしくは鉄イオンを含む凝集剤を添加した。凝

集剤添加後、3 分後の pH が所定 pH になるように硫酸および水酸化ナトリウムで pH 調整を行った。静置後、30 分、1、2、4 および 20 時間で、試料の一部を採取し遠心分離を行った。遠心分離後、上澄み液を 5 C のろ紙で濾過後、s-OP および s-TP の分析を行った。

また、凝集剤を添加しない圧送汚泥のリン放出についても同様に分析を行った。

(3) 凝集剤添加した圧送汚泥から得られた焼却灰の溶出特性

著者らはこれまで焼却灰のアルカリ溶出について実験を行ってきた^{8), 9), 10), 11), 12)}。そこで各凝集剤がこのアルカリ溶出の割合にどのような影響を及ぼすかについて検討するために、凝集剤を添加して得られた焼却灰の溶出特性の比較実験を行った。実験は圧送汚泥に対して、各凝集剤を 3 倍 mol 量添加し、硫酸を用いて pH 4 に調整し、20 時間静置後、遠心分離を行い上澄みと SS 分とに分離した。分離された上澄み液は(2)の実験と同様、5 C のろ紙でろ過後、鉄、アルミニウムおよびリンについて分析を行った。また、分離した SS 分は電気炉で 800°C、3 時間焼却し焼却灰として回収した。次に、得られた焼却灰 0.5g を 10%濃度の水酸化ナトリウム溶液 50ml で溶出し、アルカリ溶出可能な全てのリンとアルミニウムを溶出させ、その溶出濃度について分析を行った。また、凝集剤添加後、pH 調整を行わなかった試料についても同様に上澄みの分析、得られた焼却灰のリンおよびアルミニウム含有試験およびアルカリ溶出試験を行った。

3. 実験結果と考察

(1) 凝集剤の使用最適 pH とリン放出抑制効果

焼却灰からリンをより多く回収するためには、より多くのリンを汚泥中に留めることが重要と考えられる。そ

表-3 PAC 添加後の上澄み中のリン分析結果

時間	無添加			pH3			pH4			pH5.1		
	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP
0.5	6.3	38	40	3.4	5.9	6.6	4.2	0.29	0.63	5.4	0.36	0.91
1	6.3	37	39	3.4	5.8	6.6	4.3	0.25	0.61	5.4	0.41	0.97
2	6.2	41	42	3.4	5.1	6.0	4.3	<0.25	0.48	5.5	0.48	1.1
4	6.3	43	45	3.5	5.2	6.4	4.4	<0.25	0.40	5.6	0.41	0.92
20	6.1	48	49	3.5	4.2	5.9	4.6	<0.25	0.32	5.9	0.97	1.4

時間	pH5.5			pH5.9			pH6.3		
	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP
0.5	5.7	0.26	0.64	6.0	0.20	0.72	6.4	0.19	1.0
1	5.7	0.28	0.76	6.0	0.22	1.0	6.4	0.26	1.1
2	5.8	0.68	1.1	6.1	0.64	1.5	6.4	0.84	1.9
4	5.8	0.94	1.4	6.1	1.1	2.0	6.4	1.7	3.0
20	6.0	1.5	1.9	6.1	2.3	2.9	6.3	3.3	4.2

s-TP および s-OP の単位は mg/l

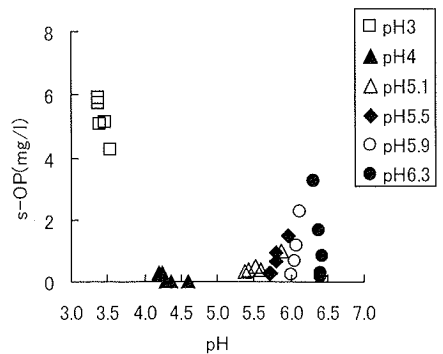


図-3 PAC の pH と残留リン濃度

ここで各凝集剤が最も効率よくリンの放出抑制能力を發揮する使用最適 pH の確認を行った。

a) PACの使用最適 pH とリン放出抑制効果

PACを加え各 pH に調整した後の圧送汚泥と、凝集剤を添加しない圧送汚泥の上澄み中のs-OPおよびs-TPの分析結果を表-3に示す。凝集剤を添加しない圧送汚泥は時間経過とともに上澄み中にリンを放出し、20時間後、s-TPの値は49mg/lとなった。この時、s-TPとs-OPの差はほとんど変化しておらず、圧送汚泥から放出されるリンのほとんどはs-OPで示されるリン酸イオン態リンであることが確認された。

圧送汚泥は3分間かけて設定値 pH になるように調整を行ったが、その緩衝作用のため時間経過とともに pH が変動した。実験の結果からアルミニウム系凝集剤ではこの変動後の pH と残留リン濃度 (s-OP) との間に相関が見られたため、設定 pH ごとに変動後の pH と s-OP の結果を図-3に示した。結果からPACでは pH 4以下、pH 5.5以上でわずかではあるが、時間経過とともに汚泥の緩衝作用により、設定 pH から変動しリンが放出される傾向が見られた。図-3の結果から使用最適 pH を求めると、pH 4~5.5付近であり、pH 4に調整した場合、最もその効果が大きかった。結果から使用最適 pH は処理水等に使用する場合に比べ²³⁾、低 pH 側に移動し、さらに領域

も狭い結果となった。これは圧送汚泥に含まれる塩類が、アルミニウム化合物の沈殿生成に何らかの影響を与えていると考えられる^{29),25)}。しかし、PACのリン除去性能は pH 4以上では20時間放置後も、上澄み液中のリン濃度は4mg/l以下と非常に良好な結果が得られた。

圧送汚泥の初期 pH は pH 6 付近であり、PAC は強酸性の凝集剤であることから、PAC 添加直後の圧送汚泥の pH は pH 5.5 付近となる。このことから、PAC では pH 調整を行わず、PAC の酸性のみでリンの放出を抑制できる結果となった。

b) アルミン酸ナトリウムの使用最適 pH とリン放出抑制効果

凝集剤としてアルミン酸ナトリウムを加えたときのの上澄み中の s-OP および s-TP の分析結果を表-4に示す。PAC と同様に図-4 よりアルミン酸ナトリウムの使用最適 pH は、pH 4~5 付近であった。しかし、PAC と異なり、この pH 領域からはずれるとリン除去性能は急激に低下する結果となった。このときの s-TP と s-OP の差を図-5に示した。図-5が示す結果からアルミン酸ナトリウムは使用最適 pH 以外では、s-TP と s-OP の差が大きく、上澄み中に s-OP だけでなく低分子リン化合物および5Cの紙を通過する SS 分由来のリンが増加したことが確認された。これらが上澄み中に増加することで、圧送汚

表-4 アルミン酸ナトリウム添加後の上澄み中のリン分析結果

時間	pH3			pH4			pH4.5			pH5		
	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP
0.5	3.2	22	27	4.5	0.82	2.6	4.9	2.0	4.5	5.2	1.7	3.6
1	3.2	22	27	4.5	0.74	2.5	5.0	2.1	4.4	5.2	1.7	3.6
2	3.3	21	26	4.7	0.75	2.6	5.2	1.6	3.9	5.3	1.9	4.1
4	3.3	21	27	4.7	0.80	2.6	5.2	2.2	4.4	5.4	1.9	3.9
20	3.3	19	27	4.8	0.80	2.7	5.6	2.4	4.6	5.6	2.1	4.3

時間	pH5.5			pH6			pH7			pH8		
	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP	pH	s-OP	s-TP
0.5	5.9	1.7	3.3	5.8	8.0	12	7.0	21	28	7.5	27	33
1	6.0	1.8	4.0	5.9	11	15	7.0	17	24	7.5	21	28
2	5.9	1.9	4.1	5.9	8.3	11	7.0	21	27	7.4	23	30
4	5.9	2.0	3.7	6.0	11	15	7.0	19	25	7.3	24	29
20	6.9	4.6	7.2	6.1	13	16	6.6	12	16	6.8	15	18

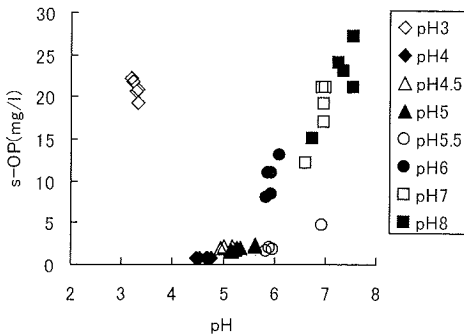


図-4 アルミン酸ナトリウムの pH と残留リン濃度

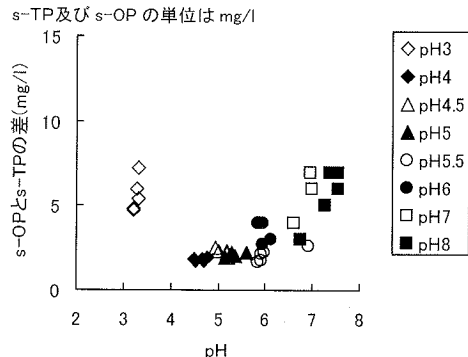


図-5 使用最適 pH と s-TP と s-OP の差

泥は遠心分離を行っても SS 分と上澄みが鮮明に分離せず、濁った状態のままであった。

また、アルミン酸ナトリウムはアルカリ性溶液であるのにも関わらず、その使用最適 pH は PAC と同様、酸性側であった。このため、圧送汚泥に使用する際には、硫酸等で pH 調整を行わなければその成果は発揮されない結果となった。

c) ポリ硫酸第二鉄の使用最適 pH とリン放出抑制効果

凝集剤としてポリ硫酸第二鉄（以下、ポリ鉄とする。）を加えたときのの上澄み中の s-OP および s-TP の分析結果を表-5 に示す。比較のため表中に凝集剤を添加しなかった圧送汚泥（無添加）の上澄み中の s-OP および s-TP の分析結果もあわせて記載する。図-6 よりポリ鉄の使用最適 pH は pH 4 付近と考えられる。しかし、pH 3 以下ではリン濃度およびその他の重金属濃度の上昇が予想されるため、使用可能な pH 範囲は PAC およびアルミン酸ナトリウムに比べて、はるかに狭い結果となった。この他、ポリ鉄の特徴として、ほとんどの設定 pH で変動後の pH に関係なく時間経過とともにリンの放出が見られた。このとき凝集剤無添加の汚泥から実験開始 30 分から 20 時間の間に放出されたリンは 5mg/l であった。しかし、pH 4 より高い pH に調整した汚泥から放出さ

れたリンは 13~23mg/l であり、ポリ鉄は、圧送汚泥から新たに放出されたリンを補足できないだけでなく、凝集剤添加直後には補足していたリンを再び放出してしまうと推測された。このため、ポリ鉄は圧送汚泥のリンを長時間、汚泥中にとどめる目的では使用できないと考えられる。また、ポリ鉄では、上澄み液中に鉄が残留し、この鉄イオンが時間経過とともに圧送汚泥から発生する硫化水素と反応するため、汚泥および上澄み液は時間経過とともに黒変していく傾向が見られた。

d) 各凝集剤の比較

実験で使用した凝集剤の pH と残留リン濃度の比較を図-7 に示す。結果から、使用した凝集剤の中で最も使用最適 pH 範囲が広いのは PAC であり、その使用最適 pH は、pH 4.5 から 5.5 であった。また、PAC は他の凝集剤と異なり、多少、使用最適 pH からはずれても、良好なリン除去性能を示した。アルミン酸ナトリウムでも使用最適 pH 範囲内では良好な結果が得られた。ポリ鉄では、時間経過とともにリンが放出される結果となった。これは、時間経過とともに、凝集剤添加直後には凝集剤の鉄イオンと反応して、リン酸鉄となったリンが再び再溶解したためと考えられる。これは、圧送汚泥は嫌気状態となると、リンを放出するだけでなく硫化水素を発生する

表-5 ポリ鉄添加後の上澄み中のリン分析結果

時間	無添加		pH3		pH4		pH5					
	pH	s-OPs-TP	pH	s-OPs-TP	pH	s-OPs-TP	pH	s-OPs-TP				
0.5	5.6	25	29	3.6	1.3	2.5	4.4	0.73	1.4	5.1	-	2.6
1	5.6	24	32	3.7	1.4	2.6	4.4	0.90	1.5	5.1	1.5	3.0
2	5.5	27	34	3.7	1.4	2.8	4.5	1.2	2.0	5.2	2.4	3.9
4	5.5	28	35	3.8	1.4	3.1	4.5	1.6	2.5	5.2	3.2	5.3
20	5.0	30	37	3.9	2.6	4.8	4.7	11	14	5.0	16	20

時間	pH6		pH7		pH8				
	pH	s-OPs-TP	pH	s-OPs-TP	pH	s-OPs-TP			
0.5	6.1	1.1	1.7	6.8	1.7	3.6	7.4	4.0	11
1	6.1	1.6	2.6	6.7	2.7	5.1	7.2	4.1	11
2	6.3	5.2	7.9	6.7	5.9	9.7	7.1	5.4	12
4	6.2	6.5	8.6	6.6	6.8	11	7.0	6.4	13
20	5.7	24	25	6.2	23	27	6.5	21	25

s-TP および s-OP の単位は mg/l

表-6 焼却灰中の重金属化合物の溶解度積²⁷⁾

金属塩	K _{sp} (25°C)	金属塩	K _{sp} (25°C)
Fe(OH) ₂	8x10 ⁻¹⁶	FeS	6x10 ⁻¹⁸
Fe(OH) ₃	7.1x10 ⁻⁴⁰	FePO ₄	1.3x10 ⁻²²

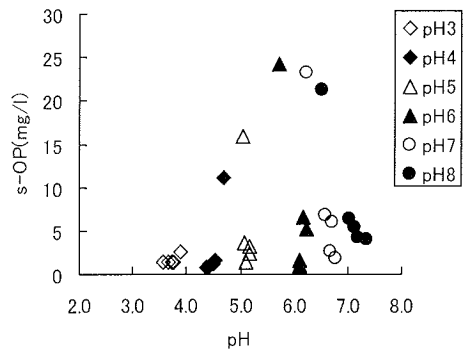


図-6 ポリ鉄の pH と残留リン濃度

▲: PAC, ○: アルミン酸, △: ポリ鉄

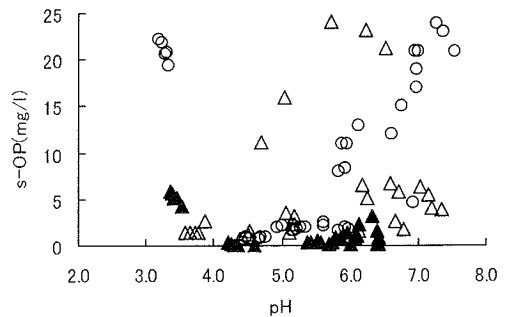
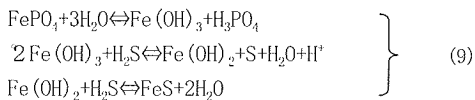
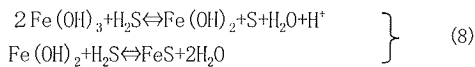
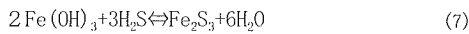


図-7 各凝集剤の使用 pH に対する残留リン濃度

ため、式 (7) もしくは式 (8) に従って、鉄イオンが還元され、硫化鉄になると考えられる²⁶⁾。さらに表-6 に示す²⁷⁾ように、水酸化鉄とリン酸鉄では溶解度積に若干の差があり、生成したばかりのリン酸鉄は式(9)の反応によって、水酸化鉄を経て硫化鉄に変換され、このことで、一度リン酸鉄として除去されたリンが再溶解する結果となったと考えられる。



(2) 凝集剤添加した圧送汚泥から得られた焼却灰の溶出特性

送泥直前の圧送汚泥に各凝集剤を添加し、20時間静置した後、遠心分離によって上澄み液とSS分とに分離を行った。この時の上澄み液に分析結果を表-7および表-8に示す。

凝集剤添加後、pH4に調整することで、各試料とも最終pHがpH5付近となり、各凝集剤の使用最適pH内に収まり、上澄み中のリン濃度はいずれも低い結果となった。pH調整を行わない場合、アルカリ性凝集剤である

アルミン酸ナトリウムのみが使用最適pHを大きくはずれ、上澄み中のリン濃度も高い結果となった。また本来、鉄イオンはpH未調整汚泥の最終pHであるpH6.4では、水酸化鉄となって沈殿すると考えられるが、ポリ鉄を使用した試料では上澄み中に高濃度の鉄が残留しており、pH4およびpH未調整でも、添加した鉄の約50%が上澄み中に残留した。これは式(7)~(9)に示す過程で二価の鉄イオンが生成したためと考えられるが、これ以外にも汚泥中の有機酸(フミン酸類)とキレートを生じ、上澄み中に残留したものと考えられる¹⁶⁾。

各凝集剤から得られた焼却灰のリンおよび重金属の含有試験結果を、pH4およびpH未調整に対して、表-9および表-10のそれぞれ示す。この値をもとに得られた焼却灰量から回収された各物質の総量の計算結果をpH4については表-11に、pH未調整は表-12に示す。

各分析結果に記載されているBlankは、圧送汚泥に凝集剤を添加せず、pH4もしくはpH未調整とし、その他の試料と同様の操作を行ったもので、凝集剤およびpH調整による影響を知ることができる。結果からpH調整のみを行っただけでは、ほとんどの物質について回収総量は変化しなかった。しかし、凝集剤を添加し、各凝集剤の使用最適pHであるpH4に調整した焼却灰では、リンの回収総量はBlankにくらべてアルミニウム系凝集剤で142%、鉄系凝集剤で133%に増大した。これは凝集剤によって、本来、上澄み液に流出するリンが焼却灰中に保留されたためである。また、凝集剤を使用することで、同量の圧送汚泥から発生する焼却灰は、Blankに比べて約

表-7 得られた上澄みの分析結果 (pH4)

pH4	最終pH	リン		重金属		
		s-TP	s-OP	Zn	Fe	Al
Blank	4.7	44	42	ND	3.6	ND
PAC	5.0	0.39	0.19	ND	3.4	ND
アルミン酸	4.9	2.9	1.3	ND	3.6	ND
ポリ鉄	4.9	0.55	0.31	ND	77	ND

pH以外の溶出濃度単位はmg/l

表-8 得られた上澄みの分析結果 (pH未調整)

pH未調整	最終pH	リン		重金属		
		s-TP	s-OP	Zn	Fe	Al
Blank	6.5	45	44	ND	1.7	ND
PAC	5.9	2.6	2.2	ND	2.0	ND
アルミン酸	7.8	19	16	ND	0.8	ND
ポリ鉄	6.4	7.4	7.2	ND	75	ND

pH以外の溶出濃度単位はmg/l

表-9 各凝集剤から得られた焼却灰の含有試験結果 (pH4)

pH4	Zn	Cd	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr	As	Se	Ca	Mg	Al	P
Blank	6100	<30	91	18000	380	120	1700	90	<2.5	<2.5	38000	7200	80000	120000
PAC	5400	<30	69	13000	190	85	1400	75	<2.5	<2.5	16000	6800	160000	140000
アルミン酸	5000	<30	73	13000	170	92	1500	73	<2.5	<2.5	14000	6100	140000	140000
ポリ鉄	6000	<30	84	110000	1400	88	1600	83	<2.5	<2.5	16000	5700	71000	140000

単位は全てmg/kg

表-10 各凝集剤から得られた焼却灰の含有試験結果 (pH未調整)

pH未調整	Zn	Cd	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr	As	Se	Ca	Mg	Al	P
Blank	3100	<30	110	22000	440	120	1700	90	<2.5	<2.5	34000	7500	71000	120000
PAC	2800	<30	82	17000	350	95	1400	146	<2.5	<2.5	23000	5900	130000	130000
アルミン酸	2500	<30	73	17000	430	79	1400	79	<2.5	<2.5	34000	6300	110000	110000
ポリ鉄	2800	<30	110	120000	1900	93	1500	97	<2.5	<2.5	22000	6800	58000	130000

単位は全てmg/kg

表-11 回収された各物質の総量 (pH4)

pH4	回収灰量	Zn	Cd	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr	As	Se	Ca	Mg	Al	P
Blank	1.02g	6.2	—	0.09	19	0.39	0.12	1.7	0.09	—	—	39	7.3	81	120
PAC	1.21g	6.6	—	0.08	16	0.23	0.10	1.7	0.09	—	—	19	8.2	170	170
アルミン酸	1.19g	5.9	—	0.09	15	0.20	0.11	1.8	0.09	—	—	16	7.2	170	170
ポリ鉄	1.16g	6.9	—	0.10	120	1.7	0.10	1.8	0.10	—	—	19	6.6	83	160

単位はmg

表-12 回収された各物質の総量 (pH未調整)

pH未調整	回収灰量	Zn	Cd	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr	As	Se	Ca	Mg	Al	P
Blank	1.01g	3.1	—	0.11	22	0.44	0.12	1.7	0.09	—	—	34	7.5	71	120
PAC	1.28g	3.6	—	0.11	21	0.45	0.12	1.8	0.19	—	—	29	7.6	170	170
アルミン酸	1.29g	3.2	—	0.09	22	0.55	0.10	1.8	0.10	—	—	43	8.1	140	140
ポリ鉄	1.19g	3.3	—	0.13	140	2.2	0.11	1.8	0.12	—	—	26	8.1	69	160

単位はmg

表-13 焼却灰の含有率と溶出濃度から計算された溶出割合 (pH4)

pH4	使用した 焼却灰量 (g)	リン				アルミニウム					
		焼却灰		上澄み		焼却灰		上澄み			
		含有	総量	溶出濃度	総量	溶出濃度	総量	溶出割合			
Blank	0.4992	120000	62	610	30	49%	80000	40	430	21	53%
PAC	0.5001	140000	70	1200	58	84%	160000	78	830	42	54%
アルミン酸	0.5007	140000	70	1100	56	81%	140000	70	790	39	57%
ポリ鉄	0.5003	140000	69	940	47	68%	71000	36	570	28	80%

単位：含有はmg/kg, 溶出濃度はmg/l, 総量はmg

表-14 焼却灰の含有率と溶出濃度から計算された溶出割合 (pH未調整)

pH未調整	使用した 焼却灰量 (g)	リン				アルミニウム					
		焼却灰		上澄み		焼却灰		上澄み			
		含有	総量	溶出濃度	総量	溶出濃度	総量	溶出割合			
Blank	0.5011	120000	62	610	31	49%	71000	35	400	20	57%
PAC	0.5001	130000	65	910	46	70%	130000	67	740	37	55%
アルミン酸	0.5009	110000	56	500	25	45%	110000	55	450	22	41%
ポリ鉄	0.5018	130000	66	720	36	55%	58000	29	450	23	78%

単位：含有はmg/kg, 溶出濃度はmg/l, 総量はmg

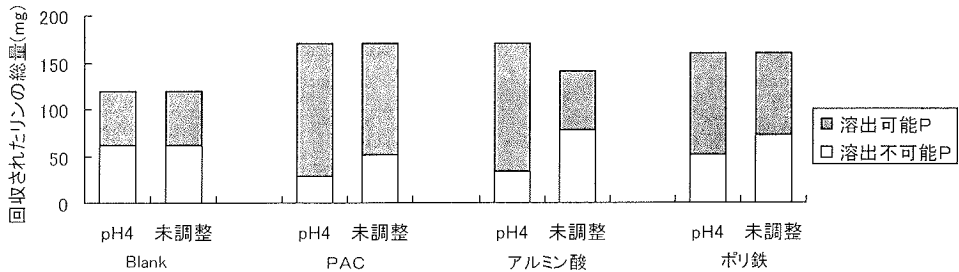


図-8 焼却灰として回収されたリンの総量と溶出可能なリンの割合

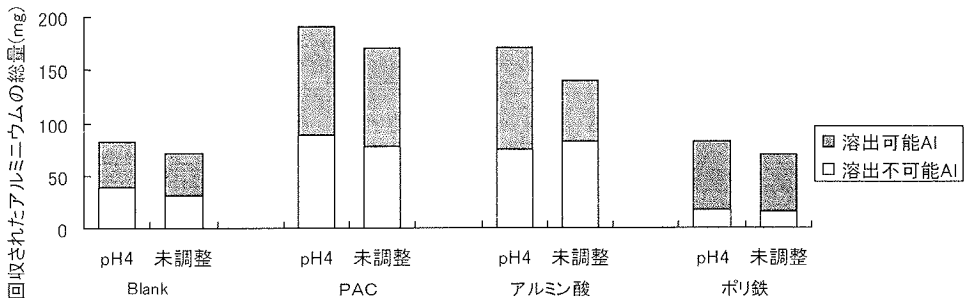


図-9 焼却灰として回収されたアルミニウムの総量と溶出可能なアルミニウムの割合

1.2倍量と増大した。このため、焼却灰中のリン含有量はPAC使用時で1.16倍程度の増大にとどまった。各凝集剤を添加しpH調整を行わない場合、アルカリ性凝集剤であるアルミン酸ナトリウムでは最終pHが使用最適pHから大きく外れた。このため回収されたリンの回収総量は、Blankと比較して116%となった。しかし、添加された凝集剤によって焼却灰の回収量が増大したため、焼却灰中のリン濃度はBlankに対して92%と低下した。これはアルミン酸ナトリウム中のアルミニウムがリン酸アルミニウムとしてではなく、水酸化アルミニウムとして沈殿した割合が、他の凝集剤より大きいと推測される。

次に、得られた焼却灰のアルカリ溶出と、これらの結果から計算されたリンとアルミニウムの溶出割合を、表-13および14に示す。さらにその中から焼却灰中のリンの総量とそのうちの溶出可能なリンと溶出不可能なリンの割合を図-8に、アルミニウムの割合を図-9に示す。

通常、焼却灰のアルカリ溶出は亜鉛の溶出を押さえるため、溶出温度40°C、焼却灰に対して0.2g NaOH・g dry ash¹のアルカリ濃度で行われる。このため、リン酸アルミニウムより溶解度の低い水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物はほとんど溶出しなかった¹⁰⁾。本実験でアルカリ溶出時、かなり過剰のアルカリを使用することで、本来のアルカリ溶出では溶出することのないアルミニウムが溶出してしまふ。このため、使用したアルカリ濃度は10%程度とした。結果から、Blankから得られた焼却灰の溶出割合は、実際に汚泥焼却施設から得られる焼却灰とほぼ同様の溶出割合を示し、過剰アルカリを使用したことによるアルミニウムの過剰溶出は認められなかった。さらに、BlankではpH4とpH未調整の間では回収されたリンの総量および溶出割合に違いは見られず、pH調整で使用した硫酸はリン回収に影響を与えないことが確認された。

凝集剤を添加し、生成した焼却灰の溶出試験結果よりPACではpH4およびpH未調整では回収されたリンの総量にほとんど差が見られなかった。PACは他の凝集剤と違い、広いpH範囲でリンの除去効果があるため、pH4とpH未調整の間で、上澄み中のリン濃度に差が出なかったことが原因として挙げられる。しかし、溶出割合には差が見られ、pH4付近に調整することで、より多くのリンが溶出可能となった。

アルミン酸ナトリウムでは、pH4に調整することでPACとほぼ同様の回収量と溶出割合を示した。しかし、pH未調整の場合、リンの溶出割合は最も低かった。

ポリ鉄でもpH4およびpH未調整ともに、焼却灰中に回収されたリンの溶出割合は、大幅に改善される結果となった。またアルミニウムも回収総量はBlankとほぼ同量だったにもかかわらず、溶出割合も大幅に改善され

た。

このように凝集剤を添加し、生成した焼却灰は、pH調整した場合としなかった場合では、その溶出可能なリンとアルミニウムの割合が変化した。これは、アルカリ溶出しやすいリン酸アルミニウムとして回収されたリンの割合が異なるためである。特にアルミン酸ナトリウムではその影響が大きく、表-13および図-8に示されるように、リンの溶出割合はpH未調整では45%であったものが、pH調整を行うことで81%まで改善された。pH調整を行うことで焼却灰中に回収できたリンの総量はすでに1.25倍であるため、そこからアルカリ溶出によって回収できるリンの総量は、pHも調整に比べて2.24倍と増大した。また、pH調整の影響を最も受けにくいPACの場合でもその溶出割合は70%から84%に増大した。

この理由として表-9、10に示すようにpH調整を行った汚泥と、pH未調整の汚泥から得られた焼却灰ではカルシウム濃度が異なる。これは、硫酸のみの添加(pH4, Blank)ではカルシウム含有量が変化しないことから、凝集剤と硫酸を添加したことにより、アルカリ溶出しにくいリン酸カルシウムの生成が抑制され、リンの溶出割合が増大したと考えられる。また、ポリ鉄添加灰でもアルミニウムの溶出割合が改善された。これらは、図-10²¹⁾に示すようにpH4~6の間では、リン酸アルミニウムが最も溶解度が低く、生成しやすいため、①圧送汚泥が嫌気状態になること、②凝集剤によりアルミニウムもしくは鉄イオンが大量に供給されたこと、③硫酸によってpH調整を行ったことで、リンが圧送汚泥中に存在しているアルミニウムと結びつき、リン酸アルミニウム含有量が増大したと考えられる。このように、リンがリン酸鉄やリン酸カルシウムでなく、リン酸アルミニウムとして回収されたため、アルミニウム系凝集剤ではリンの溶出割合が、鉄系凝集剤ではリンとアルミニウム両方の溶出割合が増大したと考えられる。

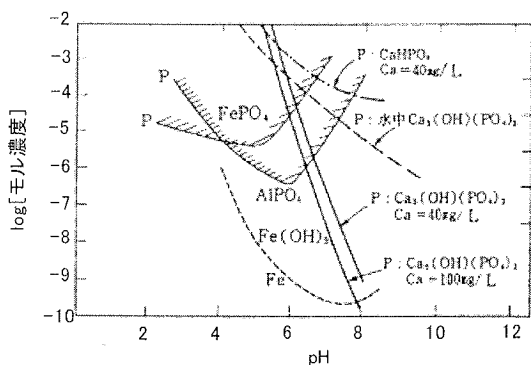


図-10 主なリン化合物のpHと溶解度の関係

4 まとめ

これまでの実験から以下のことが確認された。

- (1) 圧送汚泥にアルミニウム凝集剤を使用することで、汚泥からのリンの放出を抑えることができた。
- (2) 圧送汚泥に凝集剤を使用する際、凝集剤は汚泥中の塩類の影響を強く受けるため、使用最適 pH は、低 pH 側に移行する。この中でも PAC の使用最適 pH は最も pH 範囲が広がった。
- (3) PAC を使用した後、pH4 に調整し、得られた焼却灰には、より多くのリン酸アルミニウムが生成し、アルカリ溶出可能なリンの割合が 49% から 84% に増大した。
- (4) アルミン酸ナトリウムの使用最適 pH は、pH4~5 であった。しかし、この pH 範囲をはずれるとリン除去性能は急激に低下し、得られた焼却灰中のリンの溶出割合も改善されなかった。
- (5) ポリ鉄の使用最適 pH は、pH4~4.5 と最も狭く、上澄み中には多くの鉄イオンが残留した。この鉄イオンが時間経過とともに汚泥から発生する硫化水素と反応し、時間経過とともにリンが放出された。

以上、実験の結果をまとめると圧送汚泥中のリンの放出を抑えるためには、時間経過とともにリンを放出するポリ鉄ではなく、アルミニウム系凝集剤を使用することが望ましく、特に、使用最適 pH 領域の広い PAC が有効であると考えられる。また、PAC は酸性凝集剤であり、圧送汚泥に凝集剤を添加する際、使用最適 pH は酸性側に移行するため、pH 調整なしで使用最適 pH 内にすることができた。さらに、硫酸を加えて pH を若干調整することで更に焼却灰中のリン酸アルミニウムの割合が増加し、より多くのリンが、焼却灰から回収できる結果となった。

都市部の下水汚泥は集約処理が進められており、その圧送中に多くのリンが汚泥から放出され、それが返流水中のリン負荷を増大させる原因の一つであった。しかし、本研究により、圧送汚泥もしくは水処理中に使用されたアルミニウム系凝集剤が、圧送中のリンの放出を防ぐ働きがあることが明らかになった。

著者らはこれまで、アルカリ溶出による焼却灰からのリンの資源回収について実験を行ってきた。しかし、アルカリ溶出では、焼却灰中のリンの約 50% しか溶出、回収することができなかった。しかし、圧送汚泥に凝集剤を添加後、pH 調整を行うことで焼却灰中の溶出可能なリンの割合を大幅に増大させ、多くのリンを溶出することに成功した。このため、図-1 に示した資源循環を効率よく行うことができる。また、アルカリ溶出で得られたアルミン酸ナトリウムはそのまま凝集剤としてではなく、

パイヤー法^{28), 29)}等により水酸化アルミニウムと水酸化ナトリウムに分離回収し、水酸化アルミニウムから PAC を生成後、使用する方が効率のよい資源循環が成立すると考えられる。

また、今後、高度処理の導入により返流水中のリンは高濃度化が予想され、このリンによる過負荷を防ぐ上で、本研究の成果は有効であると考えられる。

謝辞：本研究にあたり、多くの方々から御協力と貴重な御助言を賜りました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 高橋一彰：下水汚泥処理および有効利用の変換と現状、再生と利用、26, No. 98, pp. 98-102, 2003.
- 2) 村上孝雄：生物学的脱リン法における汚泥処理返流水リン負荷の影響とその削減方法に関する一考察、下水道協会誌、Vol. 26, No. 296, pp. 19-30, 1989.
- 3) 佐藤三男、五井正季、窪田雅一、局俊明、宮田純、角田明彦、宮永浩三：下水汚泥集約処理施設における物質収支と返流水リン負荷に関する調査、第 3 6 回下水道研究発表会講演集、pp. 803-805, 1999.
- 4) 佐々間真理子、石井実：東京都流域下水道 6 処理場における A₂O 法施設の処理実績と課題について、第 4 0 回下水道研究発表会、pp. 724-726, 2003.
- 5) 岩部秀樹、小出典宏、小松敏宏：リン挙動モデルを用いた汚泥集約処理施設へのリン負荷とその形態予測、環境衛生工学研究、Vol. 13, No. 3, pp. 26-31, 1999.
- 6) 三品文雄、新保高之：下水汚泥リン資源化の必要性、再生と利用、Vol. 26, No. 98, pp. 13-18, 2003.
- 7) 中原啓介、南條行雄：下水汚泥焼却灰の還元溶融による黄リン製造、再生と利用、Vol. 26, No. 98, pp. 67-73, 2003.
- 8) 吉田佳子、冨田泰臣、高橋泰弘：焼却灰からのリンのリン酸ナトリウムとしての回収実験、第 3 8 回下水道研究発表会、pp. 836-838, 2001.
- 9) 吉田佳子、高橋泰弘、秦野正人：下水汚泥焼却灰からのリンのリン酸ナトリウムとしての回収実験、第 1 2 回廃棄物学会研究発表会、pp. 280-282, 2001.
- 10) 高橋泰弘、吉田佳子、冨田泰臣、曾根康夫：汚泥焼却灰に含まれる有価物の効率的な回収に関する研究下水道協会誌、Vol. 38, No. 468, pp. 181-192, 2001
- 11) 吉田佳子、高橋泰弘、秦野正人、宇城碩弥：汚泥焼却灰のリンとアルミニウムの実用的な回収に関する研究、下水道協会誌、Vol. 39, No. 482, pp. 107-120, 2002.
- 12) 吉田佳子、野池達也：下水汚泥焼却灰のアルカリ溶出に及ぼす温度の影響、土木工学論文集、投稿中
- 13) Abrahamson, H. B., Rezvani, A. B. and Brushmiller, J. G. : Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids, Inorganica Chimica Acta, Vol. 226, pp. 117-127, 1994.
- 14) 凝集沈殿、用廃水管理叢書編集委員会、1966.
- 15) 渡辺昭二、武本剛、原直樹、木村文智、長坂實上、佐藤義典：実下水を用いた連続実験装置による凝集剤注入特性の検討、第 37 回下水道研究発表会講演集、pp. 521-523, 2000.
- 16) 加尔肯馬拉夫、徳純純、吉田英樹、吉田智志、菅原崇：硫酸ばん土、PAC および塩化第二鉄による下水 2 次処理水の凝集直接ろ過、環境工学研究論文集、Vol. 34, pp. 391-398, 1997.

- 17) 岩部秀樹, 堅田智洋, 小松敏宏: 無機凝集剤を併用した下水高度処理システムの処理特性, 環境衛生工学研究, No. 10, Vol. 3, pp. 251-256, 1996.
- 18) 森田隆嘉: 凝集剤添加・担体投入型無酸素-微好気-好気法, 下水道協会誌, Vol. 40, No. 486, pp. 45-49, 2003.
- 19) 料治重徳, 河嶋淳平: 凝集剤併用循環式消化脱窒法(酸化法)の運転特性, 下水道協会誌, Vol. 40, No. 487, pp. 127-134, 2003.
- 20) 宗宮功, 児林宏之: 活性汚泥法によるリンの挙動と除去効果, 下水道協会誌, Vol. 20, No. 224, pp. 9-16, 1983.
- 21) 事業場排水指導指針-2002年版-, (社)日本下水道協会
- 22) 高橋正宏, 諏訪守, 奥井淳: リンの超高度除去と回収システムの開発に関する研究(Ⅰ)リンの超高度除去に関する研究, 環境保全研究成果集(Ⅱ), 平成5年度版.
- 23) 薬品ハンドブック-第3版-, 栗田工業, 1977.
- 24) 大蔵武, 京莖賢二, 後藤克巳: 水酸化アルミニウムの凝集に対する共存物の影響, 工業用水, No. 52, pp. 1406-1412, 1963.
- 25) 張元月, 中村文雄: Fe, Al系凝集剤のフロック形成とその特性に関する研究, 工業用水, No. 521, 2002.
- 26) 丸田浩二, 東俊行: 下水処理施設から発生する硫化水素の薬品(ポリ鉄)添加による抑制, 下水道協会誌, Vol. 34, No. 374, pp. 98-106, 1994.
- 27) 松永旭, 関根孝夫: 滴定法による消化汚泥のリン酸態リン濃度の測定, 用水と廃水, Vol. 36, No. 2, pp. 138-143, 1994.
- 28) Maier, A. A. and Lapin, A. A. : Influence of chamosite on technological indices of processing of the vezhayu-vorykvinsk(sredne-timan)bauxites using the bayer technique, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, Vol. 41, No. 1, pp. 13-19, 2000.
- 29) 佐藤太一: 水酸化アルミニウムとアルミナについて, 鉱物学雑誌, Vol. 19, No. 1, pp. 21-41, 1989.

(2003. 11. 17 受付)

A STUDY ABOUT INCREASE OF QUANTITY OF PHOSPHORUS COLLECTION BY ALKALINE ELUTION OF INCINERATOR ASH OF SEWAGE SLUDGE

Yoshiko YOSHIDA and Tatsuya NOIKE

A phosphate rock is one of the natural resources of which exhaustion have been recognized in the world. Incinerator ash of sewage sludge is a hopeful substitute resource of phosphate rock. In this study, the increase in phosphorus recovery efficiency in the alkaline elution of incinerator ash of sewage sludge was investigated by adding coagulants to the sludge transported with pressure. PAC, sodium aluminate and poly-iron sulfate were used as coagulants. As a result, coagulant restrained phosphorus discharged from sludge by pH adjustment and decreased phosphorus in supernatant. PAC has wide range of use optimum pH and phosphorus recovery efficiency by alkali solution increased from 49% to 84% at pH4.