

(33) 塩化第二鉄を用いた前凝集沈殿汚泥からのリンおよび塩化第二鉄の回収システムに関する検討
Recovery of Phosphate and Ferric Chloride from Pre-Coagulated Sludge with Ferric Chloride

高岡昌輝*、廣田淳一**、武田信生*、藤原健史*
Masaki TAKAOKA*,Junichi HIROTA**,Nobuo TAKEDA*,Takeshi FUJIWARA*

Abstract; This study was investigated in order to develop recovery system of phosphate and ferric chloride from pre-coagulated sludge with ferric chloride. Experiments were conducted to clear the following points, 1)extraction efficiency of phosphate from pre-coagulated sludge with ferric chloride by introducing H₂S gas into sludge, 2)recovery of phosphate from the supernatant after the extraction using Ca(OH)₂, 3)simultaneous recovery of ferric chloride and H₂S from the residue after the extraction by adding HCl solution and 4)the mass balance of suspended solid,phosphorus,iron and sulfur in this total system. As the result of mass balance in this system, 40% of phosphate and 73.1% of ferric chloride from pre-coagulated sludge with ferric chloride and 47.2% of introduced H₂S gas were recovered at the optimum experimental condition.

Key Word; phosphate recovery; pre-coagulation; ferric chloride; coagulant recovery; hydrogen sulfide

1. はじめに
高度下水処理システムの1つの方法として、前凝集沈殿を行うことにより最初沈殿池でSS、リンを効率的に除去し、後段の生物処理で窒素を重点的に処理することが検討されている¹⁾。前凝集沈殿汚泥は従来型の汚泥に比べ有機資源、無機資源を非常に多く含んでいるとの視点に立つと、汚泥処理においてこれらの資源を有効に活用する資源の回収・リサイクルシステムを研究開発することが必要である。そこで、本研究では、凝集剤として塩化第二鉄を用いて作成した前凝集沈殿汚泥から無機資源としてリンおよび凝集剤を回収するシステムを実験的に検討することを目的とした。

本システムは、リンと鉄の分離、リンの回収、鉄の回収の3つの工程からなる。このシステムの原理は Rippl

*京都大学大学院工学研究科環境工学専攻(Dept.of Environ.Eng.,Graduate School of Eng.,Kyoto Univ.)
**現日本ガイシ株式会社エンジニアリング事業本部技術本部開発部
(Research&Development Dept.,Engineering Division,Engineering Business Group,NGK INSLATORS,LTD.)

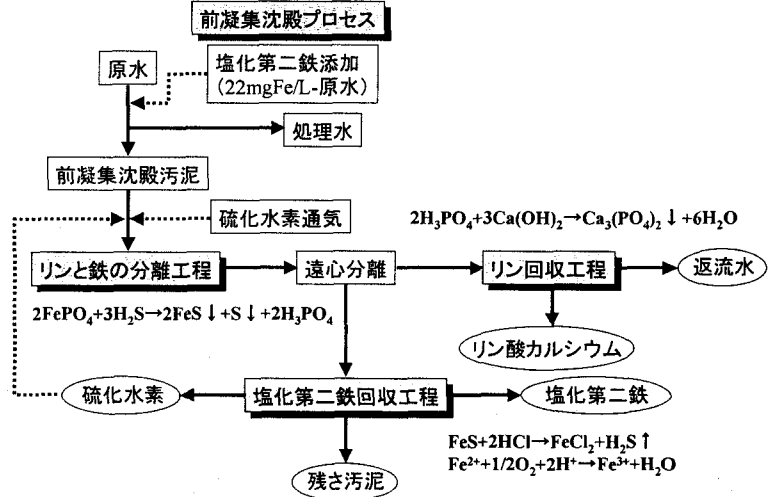


図1 本システムのフロー図

らによって提案されているが²⁾、下水汚泥に対する詳細な検討はなされておらず、この化学プロセスが成立しうるのか検討する必要がある。本システムのフローを図1に示す。まず、初めにH₂S ガス通気により前凝集沈殿汚泥中のリン酸鉄(FePO₄)を硫化鉄(FeS)とし、リンを溶出させ、遠心分離を行うことでリンと鉄を分離する。分離したリンの回収工程では、Ca(OH)₂を添加することでリンをリン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)として回収する。分離した鉄の回収工程では、FeS 含有汚泥へHClを添加し、ばっ気することでFeSをFeCl₃(塩化第二鉄)として回収し、また、FeCl₃回収時に発生するH₂S ガスを前凝集沈殿汚泥からのリンと鉄の分離工程に循環させることで外部からはHClの供給のみでリンとFeCl₃を回収するものである²⁾。今回は、主に以下の4つの側面からリンおよび凝集剤の回収システムについて検討した。

- 1)H₂S ガス通気による前凝集沈殿汚泥からのリンの溶出効果
- 2)Ca(OH)₂ 添加によるリンの回収
- 3)HCl 添加による塩化第二鉄(FeCl₃)と H₂S ガスの回収
- 4)本システムにおける SS、リン、鉄、硫黄の物質収支

2. 実験方法

2.1 H₂S ガス通気によるリン溶出実験

(1) H₂S ガス通気によるリンの溶出について

合流式で流域下水道に区分される下水処理場内に設置されたパイロットプラントにおいて、塩化第二鉄の添加量を高岡ら³⁾の研究に基づき 22(mgFe/L・原水)として前凝集沈殿汚泥を作成した。なお、パイロットプラントへの原水の流量は 640(m³/日)であり、凝集条件は急速攪拌 123rpm、3.5min、緩速攪拌 31rpm、15.7min で運転した。

また、サンプリングした生汚泥を重力濃縮させた後、TS が約 1%程度の汚泥を以降本研究における試料汚泥とした。

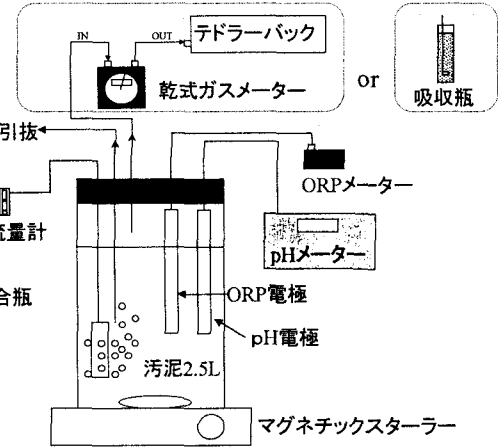


図2 実験装置

表1 実験条件

次に、汚泥の全鉄量に対して通気するH₂S ガス量のモル比(S/Fe 比)、H₂S ガス流量 (mL/min)、H₂S ガス濃度(%) がリン溶出に与える影響につ

試料	試料のT-Fe (mg/L)	試料のT-P (mg/L)	pH	S/Fe比	ガス通気時間(min)	流量 (mL/min)	H ₂ Sガス濃度(%)	希釈ガス
前凝集沈殿汚泥A	786	136	7.3	2.0	80	20	100	
前凝集沈殿汚泥A	768	129	7.4	2.1	40	40	100	
前凝集沈殿汚泥A	773	137	7.3	2.1	20	80	100	
前凝集沈殿汚泥A	887	150	7.5	1.8	40	400	10	N ₂
前凝集沈殿汚泥A	887	150	7.2	1.8	40	400	10	Air

いて調べるため、前凝集沈殿汚泥 2.5L を図2に示す実験装置に投入し、表1に示す実験条件でH₂S ガスを通気し、マグネチックスターラーで攪拌した。実験開始時から終了時まで pH、ORP を5分間隔で測定した。また5分間隔で試料を装置から引き抜いて、溶解性全リン濃度 (S-T-P)と溶解性 PO₄-P 濃度(S-PO₄-P)の経時変化(S/Fe 比による変化)を調べた。pH、ORP、リンの測定は下水試験法に基づいて行った。なお、表1において汚泥中のリン量を表す場合、汚泥乾燥重量中の質量で表すのが一般的であるが、本研究では、汚泥濃度が比較的薄く TS で1%程度であったため容量ベースとした。また、以降においても汚泥中の元素濃度は容量ベースとした。

(2) H₂S ガス通気前後の前凝集沈殿汚泥のリン形態分画

前凝集沈殿汚泥 300mL に 100%H₂S ガスを流量 20(mL/min)で 10 分間通気(S/Fe 比 2.0 程度)し、リンを十分

に溶出させた後、通気前後の汚泥を試料汚泥としてリンの形態分画を行った。リンの形態分画は、味埜らが
行っている STS 法に準じて行い⁴⁾、 H_2S ガス通気前後の汚泥中のリンを汚泥の $\text{S-PO}_4\text{-P}$ を表す画分 1、 $\text{S-non-PO}_4\text{-P}$ を表す画分 2、主に汚泥中の金属リン酸塩(汚泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$)を表す画分 3、主に汚泥中の低分子ポリ
リン酸を表す画分 4、汚泥中の高分子ポリリン酸とその他の生物体を構成するリンを表す画分 5 に形態を分
けて分析した。

2.2 Ca(OH)_2 添加によるリン回収実験

(1) Ca(OH)_2 添加量の決定

H_2S ガス通気により前凝集沈殿汚泥から溶出させたリンの回収に最適な Ca(OH)_2 添加量を調べた。図 2 に
示した実験装置で前凝集沈殿汚泥 2.5L に、100% H_2S ガスを 20(mL/min)で S/Fe 比が 2.0 となるように通気(ガ
ス通気時間では約 80 分)してリンを十分に溶出させた後、3000rpm、15 分間遠心分離を行い、孔径 1 μm のガ
ラス繊維ろ紙でろ過して上澄み液を採取した。採取した上澄み液は、S-T-P、S- $\text{PO}_4\text{-P}$ を下水試験法に基づい
て測定した。また、上澄み液を硝酸・硫酸で酸分解した後 ICP 発光分析装置(ICPS-8000：島津製作所製)で Fe、
Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 濃度を測定した。

次に、採取した上澄み液 300mL をビーカーに入れ、上澄み液の S- $\text{PO}_4\text{-P}$ に対して Ca(OH)_2 を Ca/P のモル
比を 0~2.2 まで変化させて添加した。 Ca(OH)_2 を添加した後、室温で約 5 時間マグネチックスターラーで攪
拌し、リンをリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)として析出させた。その後、孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙でろ過し
て、ろ液中の S-T-P、S- $\text{PO}_4\text{-P}$ 、Fe、Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 濃度を上澄み液と同様の方法で測定した。

(2) リン回収物の元素組成の分析

Ca(OH)_2 を Ca/P のモル比 1.75 で添加して回収したリ
ン回収物(ろ過物)に対して、X 線光電子分光分析装置
(ESCA-3200：島津製作所製)でリン回収物中の元素の
化学形態を調べた。また、試薬のリン酸三カルシウム
($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ：EP：ナカライテスク)と 100(mgP/L)のリン
酸溶液に Ca(OH)_2 を Ca/P のモル比 1.75 で添加して回
収したリン回収物についても同様に化学形態を調べた。
表 2 に ESCA の分析条件を示した。

また、前凝集沈殿汚泥に H_2S ガスを流量 20(mL/min)
で S/Fe のモル比が 1.5、2.0 となるように通気した後 Ca/P のモル比 2.0 の Ca(OH)_2 添加率で回収したリン回収
物についてリン回収物中の元素組成を蛍光 X 線分析装置(XRF-1700：島津製作所製)で測定した。

表 2 ESCA の分析条件

分析機器		ESCA-3200(Shimadzu)				
X線源出力		MgK α 10kV, 30mA				
バスエネルギー		75eV				
サンプルの取り付け方		両面接着テープ				
分析室の圧力		<10 ⁻⁶ Pa				
Arイオンガンの加速電圧と電流		2kV, 20mA				
Analysis line	Scan range (Binding Energy)eV	Step size (eV)	Dwell time (mS)	Sweep times	Relative Sensitivity Factor s(-)	
Wide	1150.0~10.0	1.0	300	1	-	
O 1s	543.0~523.0	0.1	100	3	2.85	
S 2p	180.1~160.1	0.1	100	3	1.74	
Ca 2p	356.8~336.8	0.1	100	3	5.13	
P 2p	142.9~122.9	0.1	100	3	1.25	
Fe 2p _{3/2}	735.0~700.0	0.1	100	3	10.54	
C 1s	300.0~280.0	0.1	100	3	1	

2.3 HCl 添加による塩化第二鉄と H_2S ガスの回収実験

(1) 0.1NHCl 添加量の決定

H_2S ガス通気により固形物中(SS 中)に固定された FeS に HCl を添加して塩化第一鉄(FeCl_2)として溶出させ
る際に最適な HCl 添加量を調べた。

100% H_2S ガスを流量 20(mL/min)で S/Fe 比が 1.5、2.0 となるように通気した汚泥 20mL で、遠心分離を
3000rpm、15 分間行い上澄み液を捨て、残った固形物(以降 FeS 含有汚泥とする)を試料とした。

まず、FeS 含有汚泥を硝酸・硫酸で酸分解した後 ICP 発光分析装置(ICPS-8000：島津製作所製)で Fe、Cr、
Cu、Zn、Cd、Pb 濃度を測定した。

次に、HCl 添加による FeS 含有汚泥からの鉄の溶出率(FeS 含有汚泥中の全鉄量に対する 0.1NHCl で溶出し
た鉄量の割合)を調べるために、遠沈管内の FeS 含有汚泥に 0.1NHCl を HCl/Fe のモル比を 1.2~5.0 まで変化
させて添加した後、少量蒸留水を補充し、ガラス棒で十分かき混ぜて、鉄を FeCl_2 溶液として溶出させた。

その後、3000rpm で 15 分間遠心分離を行い、上澄み液を孔径 $1\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙でろ過した後、ろ液と遠心分離残さ中の Fe、Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 濃度を測定した。

(2) 回収した塩化第二鉄と市販品とのジャーテストによる凝集性能の比較

上記の FeS 含有汚泥に HCl/Fe のモル比 3.0 になるよう 0.1NHCl を添加して、作成された FeCl_2 溶液を空気で 3 時間ばっ気して酸化した溶液(以降凝集剤 A)と FeCl_2 溶液を空気で 3 時間ばっ気した後、0.3%(w/v)過酸化水素水を $\text{Fe}24\text{mg}$ あたり 2.5mL 加えて酸化し、さらに超音波による脱気を 90 分間行った溶液(以降凝集剤 B)を作成した。対照試験試料として、市販されている塩化鉄(III)6 水和物(EP: ナカライテスク)を回収した凝集剤の Fe 濃度と同程度の濃度となるように蒸留水に溶解させた溶液(市販品 A)、市販品 A に対して $\text{Fe}24\text{mg}$ あたり 0.3%(w/v)過酸化水素水を 2.5mL 加えた後、超音波による脱気を 90 分間行った溶液(市販品 B)を作成した。その後、それぞれについてジャーテストを行い、回収した凝集剤 A、B と市販品 A、B との比較を行った。サンプルとしてプラントの流入水と同じである下水処理場流入生下水を用いた。凝集剤添加量は、凝集剤 A は 0、24、36(mgFe/L-原水)と、凝集剤 B および市販品は 0、12、24(mgFe/L-原水)とした。ジャーテストは、1L ビーカーに原水を探取し、凝集剤を各添加量で投入した後、急速搅拌を 120rpm、3 分間および緩速搅拌を 30rpm、10 分間行った後、30 分静置し、上澄み用サンプルを水面から 3cm の点でピペットにより採取した。分析項目は、SS と T-P、S-T-P、 $\text{S-PO}_4\text{-P}$ であり、それぞれ下水試験法に基づいて測定した。

2.4 本システムにおける SS、リン、鉄、硫黄の物質収支

2.3 節までの実験から最適と考えられた 100% H_2S ガスの通気条件として、S/Fe 比を 1.5、ガス流量を 20(mL/min)とし、リン回収工程での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量を Ca/P のモル比 2.0、塩化第二鉄回収工程での 0.1NHCl 添加量を HCl/Fe のモル比 3.0 と設定して、本システムにおける SS、リン、鉄、硫黄の物質収支を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 H_2S ガス通気によるリン溶出実験

(1) H_2S ガスの通気によるリンの溶出について

前凝集沈殿汚泥に 100% H_2S ガスを 20(mL/min)で通気した場合のリン溶出率の経時変化を図 3 に示し、図 4 に S/Fe 比とリン溶出率の関係を示した。ここで、S/Fe 比はガス流量 20(mL/min)と通気時間の積から総通気ガス量を計算し、各通気時間での通気ガス量(mol)を試料の Fe 量(mol)で割ったものである。リン溶出率は T-P に対する $\text{S-PO}_4\text{-P}$ の割合である。なお、未反応でテトラバックあるいは吸収瓶に吸収された H_2S ガスは、最大で通気量の 1.5%程度と少量であったので考慮しなかった。

図 3、図 4 からリンはガス通気 20 分(S/Fe 比 0.5)前後から急激に溶出し始め、通気時間約 50 分(S/Fe 比 1.25)で約 60%のリン溶出率ではほぼ飽和に達した。これは、 FePO_4 と H_2S ガスの反応機構に関係していると思われる。本プロセスにおける FePO_4 と H_2S ガスの反応を式 3.1.1 に示したが、浅井らによると、 $\text{Fe}(\text{III})$ 水溶液に H_2S ガスを吸収させた場合、反応する化学種はアニオンの種類によらず FeOH^{2+} であり、これに基づく式 3.1.1 は式 3.1.2~式 3.1.5 で示される⁵⁶⁾。

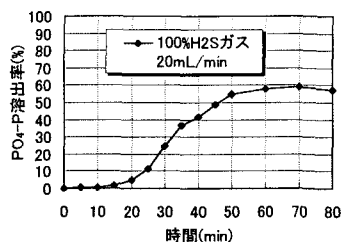


図 3 リン溶出率の経時変化

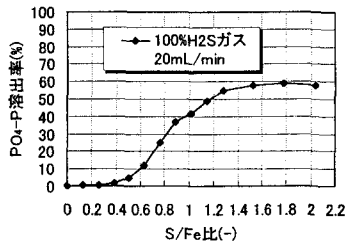
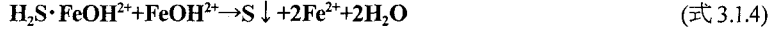
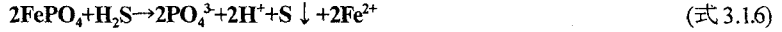


図 4 リン溶出率の S/Fe 比による変化



リンの溶出は、式 3.1.2 によって起こるが、式 3.1.3、式 3.1.4 で FeOH^{2+} が消費されることで式 3.1.2 の反応が右辺に進み、リンが溶出する(リン溶出反応)。式 3.1.2～3.1.4 をまとめた式を式 3.1.6 に示した。



次に、式 3.1.5 において式 3.1.4 で生成した Fe^{2+} と H_2S が反応し FeS が生成する(FeS 生成反応)。

式 3.1.1 から、リンの溶出に必要な H_2S 量は S/Fe 比 1.5(理論値)であるが、上記のようにリン溶出反応と FeS 生成反応とに分割して考えると、リン溶出反応に利用される H_2S 量は式 3.1.6 から理論値の 1/3、 S/Fe 比 0.5 であり、 FeS 生成反応に利用される H_2S 量は式 3.1.5 から理論値の 2/3、 S/Fe 比 1.0 である。しかし、実際にはリン溶出反応(式 3.1.2～式 3.1.4)と FeS 生成反応(式 3.1.5)が平衡して起こるために、リンの溶出は S/Fe 比 0.5 ではなく、 S/Fe 比 1.25 程度の通気ではほぼ飽和に達したと考えられる。また、 S/Fe 比 1.25 以降の H_2S ガスは FeS の生成反応(式 3.1.5)に利用されたと考えられる。しかし、汚泥によって汚泥中の FePO_4 量が異なったり、 FePO_4 以外の H_2S と反応する物質の存在量により H_2S の消費量が異なると考えられるので、汚泥によってリンの溶出が飽和となる通気量(S/Fe 比)やリンの溶出率は異なると思われるが、この点については 3.1 節(2)項で述べた。

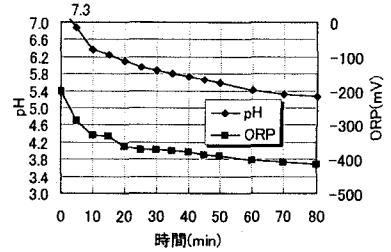


図5 pH、ORP の経時変化

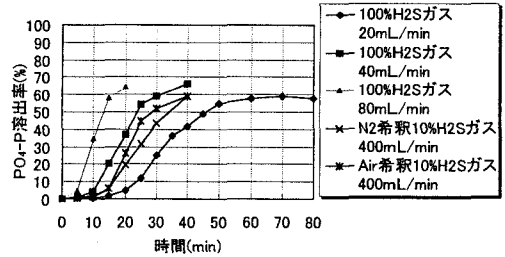


図6 各流量でのリン溶出率の経時変化

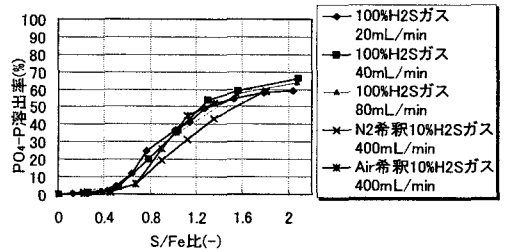


図7 各流量でのリン溶出率の S/Fe 比による変化

また、リンの溶出が、ガス通気 20 分(S/Fe 比 0.5)前後から急激に進んだのは、 FePO_4 の溶解度積が $1.3 \times 10^{-22} (\text{mol}^2/\text{L}^2)$ と非常に小さいために、式 3.1.2 の反応が進行するまでに時間がかかったか、あるいは汚泥中に存在する FePO_4 以外の形態の Fe (例えば $\text{Fe}(\text{OH})_3$) との反応や他の H_2S と反応する物質(H_2S が還元剤として働く)との反応が先に進んだためではないかと推測される。

なお、前凝集沈殿汚泥に 100% H_2S ガスを 20(mL/min) で通気した場合の pH、ORP の経時変化を図 5 に示した。図 5 から H_2S ガスの通気により汚泥の初期 pH、ORP がそれぞれ 7.3、-200mV 程度から 5.2、-400mV 程度まで低下したが、その経時変化とリン溶出率の経時変化にはあまり相関が見られなかった。

次に H_2S ガス流量とガス濃度がリン溶出率に与える影響を調べるために、前凝集沈殿汚泥に 100% H_2S ガスを流量 20、40、80(mL/min)、 N_2 、Air で希釈した 10% H_2S ガスを流量 400(mL/min) で通気した。リン溶出率の経時変化を図 6 に示し、図 7 に S/Fe 比とリン溶出率の関係を示した。10% N_2 希釈 H_2S ガスの場合は、若干反応性が低下したが、Air 希釈の場合では反応性が低下しなかったことから、 N_2 の影響ではなく流量が大きすぎたために、実験装置内で発生する気泡が大きくなるなどして反応性が低下したことによると考えられる。100% H_2S ガスを通気した場合は流量が大きくなるにつれて、リンの溶出速度は速くなった。図 7 から S/Fe 比あたりのリンの溶出率はほとんど変化しておらず、100% H_2S ガスの流量 20-80(mL/min) では影響はなかった。したがって、流量がリンの溶出に影響を与えない範囲ではリンの溶出は、 S/Fe 比(通気した H_2S ガス総量)に基づくことが確認された。このことから、できるだけ低流量で反応を行わせることが望ましいと考え

られたため、以降本論文では H_2S ガスの最適な通気条件として基本的に 100% H_2S ガスを流量 20(mL/min)、S/Fe 比を当量である 1.5、(一部 2.0)と設定して実験を行った。

(2) H_2S ガス通気前後の前凝集沈殿汚泥のリン形態分画

3.1 節(1)項では、S/Fe 比 1.25 程度の H_2S ガスの通気でリン溶出率が約 60%で飽和となったが、汚泥によっては含まれる FePO_4 量が異なったり、 H_2S と反応する FePO_4 以外の物質の存在量が異なるために H_2S の消費量が異なり、リンの溶出が飽和となる通気量(S/Fe 比)やリンの溶出率は変化すると思われる。そこで、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含有率の異なる 2 種類の前凝集沈殿汚泥 A(3-1-1 項と同じ汚泥)、B を用いて、 H_2S ガス通気前後の前凝集沈殿汚泥のリン形態分画を行った。

図 8、図 9 にそれぞれ前凝集沈殿汚泥 A、B における H_2S ガス通気前後の汚泥のリン組成変化を示す。また、画分 1～5 はそれぞれ、S- $\text{PO}_4\text{-P}$ 、S-non- $\text{PO}_4\text{-P}$ 、主に汚泥中の金属リン酸塩(汚泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$)、主に汚泥中の低分子ポリリン酸、汚泥中の高分子ポリリン酸とその他の生物体を構成するリンを表している。

図 8 から前凝集沈殿汚泥 A は、画分 1、2 がほとんどなく、画分 3 が 80.4%、画分 4 が 4.6%、画分 5 が 14.8%と分画された。 H_2S ガス通気後の汚泥については、画分 1 の S- $\text{PO}_4\text{-P}$ が 59.5%となり、画分 2 の $\text{PO}_4\text{-P}$ 以外のリンは 0.5%とわずかであった。また、 H_2S ガス通気後には画分 5 が 11%と若干低下しており、画分 5 のうち若干画分 4 や画分 3 に形態を変えるリンが存在することがわかった。

図 9 から前凝集沈殿汚泥 B も画分 1、2 がほとんどなく、画分 3 が 62%、画分 4 が 7.5%、画分 5 が 30.1%と分画された。また、 H_2S ガス通気により、画分 1 の S- $\text{PO}_4\text{-P}$ が 44.8%となった。また、前凝集沈殿汚泥 A と同様に H_2S ガス通気後は画分 5 が減少し、画分 4 や画分 3 に形態が変わっていた。

ここで、前凝集沈殿汚泥 A では、 H_2S ガス通気により溶出した $\text{PO}_4\text{-P}$ は 59.5%であり、前凝集沈殿汚泥 B では 44.8%であった。すなわち、みかけ上の $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出率は前凝集沈殿汚泥 A の方が大きい。しかし、汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ のうち通気により溶出した $\text{PO}_4\text{-P}$ の割合は前凝集沈殿汚泥 A では 80.4%のうちの 59.5%で 74.0%であり、前凝集沈殿汚泥 B では、62%のうちの 44.8%で 72.3%となりほぼ同程度であった。すなわち汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ のうち通気により溶出する $\text{PO}_4\text{-P}$ の割合は汚泥によってあまり変化しないと推測された。また、汚泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ から溶出するリン量は 70%程度であったが、これは、汚泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の一部は生体由来の $\text{PO}_4\text{-P}$ や原水中に浮遊していたアパタイトのような形態のリンであるために、 H_2S ガスの通気では溶出しなかったと考えられた。また、前凝集沈殿汚泥のリン組成が異なったのは、流入原水のリン組成の変動によると思われる。

3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加によるリンの回収実験

(1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の決定

前凝集沈殿汚泥に H_2S ガスを S/Fe 比 2.0 で通気して、リンを十分に溶出させた汚泥上澄み液に対して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加して、上澄み液中のリンを $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として再沈殿させて回収することを狙い実験を行った。想定した反応を式 3.2.1 に示す。



図 10 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加率(Ca/P のモル比)と上澄み液中の S- $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の関係を示した。図 10 に示したよう

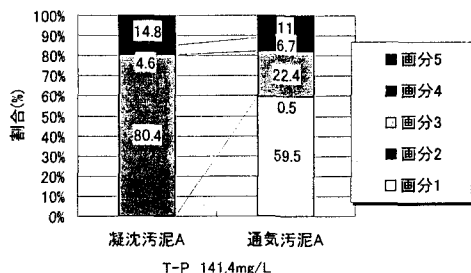


図 8 H_2S ガス通気によるリン組成の変化

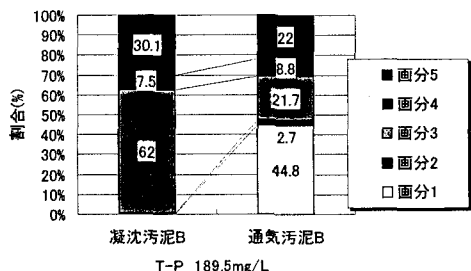


図 9 H_2S ガス通気によるリン組成の変化

に、Ca/P のモル比 1.5 以上では、 $\text{S-PO}_4\text{-P}$ が $10(\text{mg/L})$ を下回るようになり、Ca/P モル比 1.8 で、 $\text{S-PO}_4\text{-P}$ が $2.2(\text{mg/L})$ 、Ca/P のモル比 2.2 では $2.1(\text{mg/L})$ となり、Ca/P のモル比 2.0 前後ではほぼ反応が終了した。上澄み液からの $\text{S-PO}_4\text{-P}$ 回収率は、Ca/P のモル比 1.5 で約 80%、Ca/P のモル比 1.75 で約 90% となった。Ca/P のモル比 2.0 前後で反応がほぼ終了すると推測され、さらに上澄み液中の $\text{S-PO}_4\text{-P}$ 濃度はモル比 1.5 以上では $10(\text{mg/L})$ を下回り、水処理系に返流しても影響が小さいと考えて、本実験では Ca/P のモル比を 2.0 と決定した。

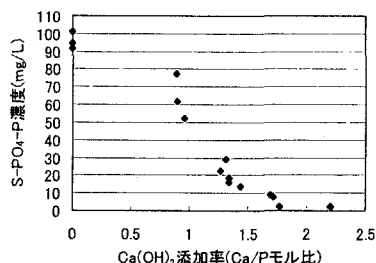


図 10 Ca/P のモル比と $\text{S-PO}_4\text{-P}$ 濃度の関係

(2) リン回収物の元素組成の分析

図 11 に試薬の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、図 12 に $100(\text{mgP/L})$ のリン酸溶液に Ca/P のモル比 1.75 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加率で回収したリン回収物、図 13 に汚泥上澄み液に Ca/P のモル比 1.75 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量で回収したリン回収物のリン(P)に対する炭素(C)、酸素(O)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、硫黄(S)のモル比、O に対する Ca のモル比とエッチング時間の関係を示した。ここでは、エッチング時間が長くなるほど回収物の内層部の状態を示している。

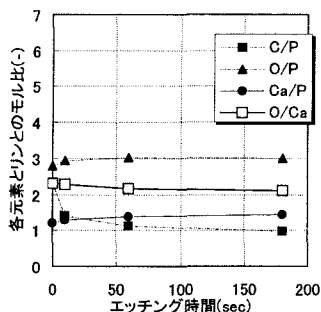


図 11 ESCA による分析結果
($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

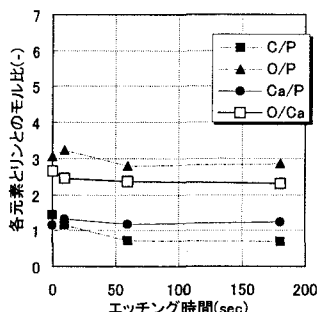


図 12 ESCA による分析結果
(リン酸溶液からのリン回収物)

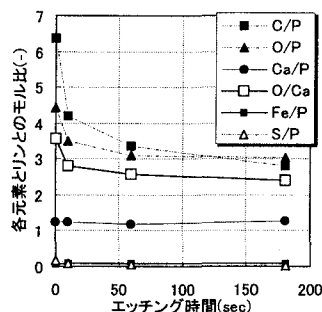


図 13 ESCA による分析結果
(汚泥上澄み液からのリン回収物)

図 11 から、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中の Ca/P のモル比は表面では 1.2 でありエッチング時間 180(sec)では、1.4 となり理論値の Ca/P のモル比 1.5 に近くなった。また、図 12、図 13 からリン酸溶液から回収したリン回収物と汚泥上澄み液から回収したリン回収物の Ca/P のモル比は 1.2 程度ではほぼ一定であった。リン回収操作において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加することにより pH はリン酸溶液を用いた場合には 11 程度、汚泥上澄み液では 8-9 程度であったが、pH8~11 程度ではリン酸は HPO_4^{2-} で存在するため、 CaHPO_4 として沈殿したものが多かったのではないかと考えられる。しかし、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ との違いはあまり顕著ではないので、リン回収物は CaHPO_4 と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の混合物のような形で存在していると推測される。また、リン回収物中の Ca/P のモル比は表面から内層部までほぼ一定であったので、均質に結晶が生成していると思われる。

次に $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中の O/Ca のモル比は 2.1(理論値 2.7)程度であり、 CaHPO_4 の O/Ca のモル比の理論値は 4 である。リン回収物が CaHPO_4 であるならば、O/Ca のモル比は ESCA による $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中の O/Ca のモル比の測定値 2.1 よりも大きいはずである。リン酸溶液から回収したリン回収物と汚泥上澄み液から回収したリン回収物の O/Ca のモル比は 2.5 程度となり若干大きくなっていったが、 CaHPO_4 の理論値よりは小さく O/Ca のモル比からも CaHPO_4 と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の混合物のような形態で沈殿しているのではないかと推測された。次に、蛍光 X 線分析装置(以降 XRF)によるリン回収物の各種元素の重量(%)を表 3 に示す。また、XRF で分析したリン回収物は、前凝集沈殿汚泥に H_2S ガスを流量 $20(\text{mL/min})$ で S/Fe のモル比が 1.5、2.0 となるように通気した後 Ca/P のモル比 2.0 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加率で回収したものである。なお、ESCA で分析したリン回収物と同

じ試料ではない。

表3 からリン回収物の元素組成は、 H_2S ガス通気量の違い (S/Fe のモル比 1.5 と 2.0) によらずほぼ同じ組成であった。リン回収物中のリンとカルシウムに注目するとリンの重量(%)は約 15%(P_2O_5 換算では約 34%)、Ca の重量(%)は約 21%であり、これを Ca/P のモル比に換算すると、約 1.1 となる。これは、上述の ESCA による分析結果とほぼ一致していることから、リン回収物は、汚泥上澄み液中に存在するリンがカルシウムと反応して再沈殿したもので、用いた汚泥が異なってもほぼ同じ組成のリン回収物ができていると考えられた。

リン回収物の利用価値という観点から、回収物中の元素組成を見ると、例えば、農業利用する場合では、肥料成分として重要であるリンが約 15%が含まれていることから、普通肥料の公定規格に定められるリン酸質肥料としての利用が考えられる⁷⁾。また、他の肥料成分としては、多量必須元素であるカリウム(K)が約 0.8%、マグネシウム(Mg)が約 1%含まれており、植物の微量必須元素である鉄(Fe)が 0.2%、亜鉛(Zn)が 2.3%含まれていた。しかし、汚泥上澄み液中の亜鉛量は定量限界以下であったことから、実際にリン回収工程に流入した亜鉛量はほとんどなかったと考えられるため、この亜鉛の 2.3%という数値には疑問が残った。なお、農業利用上問題となる重金属であるヒ素(As)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、鉛(Pb)、セレン(Se)、コバルト(Co)などは 0.1%以下であり検出されなかった。また、本システムで得られる回収物は、 H_2S ガスの通気によって重金属類を硫化物として汚泥中に固定するために、MAP などに代表される他の下水処理システムからのリン回収物と比較しても、重金属の混入は少ないことが予想される。しかし、今回使用した前凝集沈殿汚泥の上澄み液中にもともと重金属類があまり含まれていなかったため、そのような効果をみることはできなかった。また、肥料としての利用価値を考える場合には、リン回収物中のリンが肥料成分として有効であるか肥料分析法に基づいて調べる必要がある⁸⁾。

3.3 HCl 添加による塩化第二鉄と H_2S ガスの回収実験

(1) 0.1NHCl 添加量の決定

前凝集沈殿汚泥に対して 100% H_2S ガスを流量 20(mL/min)で S/Fe のモル比が 1.5、2.0 となるように通気して作成した H_2S ガス通気汚泥を遠心分離して得られた固形物(FeS 含有汚泥)に対して、0.1NHCl を添加して FeCl_2 溶液と H_2S ガスを回収することを狙い実験を行った。想定した反応を式 3.3.1 に示す。



図 14 に 0.1NHCl 添加率と FeS 含有汚泥からの鉄(Fe)、リン(P)、亜鉛(Zn)の溶出率の関係を示した。ここでいう溶出率とは、FeS 含有汚泥中の Fe、P、Zn 量に対する 0.1NHCl により上澄み液に溶出した Fe、P、Zn 量の割合である。また、Cr、Cu、Cd、Pb に関してはほとんど定量限界以下であったので割愛した。

図 14 から、HCl/Fe のモル比 2.0 までは 0.1NHCl の添加により急激に鉄が溶出するが 3.0 以上ではほぼ飽和となり、約 74%の溶出率であった。また、0.1NHCl の添加により FeS 汚泥中に残存する P も溶出した。これは、添加量によって鉄を溶出させた塩化第一鉄溶液の pH は異なるが、0.1NHCl を HCl/Fe 比 3.0 で添加したとき、FeS 含有汚泥の pH が 5.2 程度に対して、塩化第一鉄の pH は 2 程度になったことから、汚泥中の酸

表 3 XRF による元素組成分析結果

ガス通気条件	100% H_2S ガス 20(mL/min) S/Fe比1.5	100% H_2S ガス 20(mL/min) S/Fe比2.0
Ca(OH) ₂ 添加率	Ca/P=2.0	Ca/P=2.0
汚泥サンプリング日	2000/12/26	2000/12/26
Fe	0.2	0.2
P	15.3	15.0
S	1.6	1.6
Ca	20.3	21.7
O	34.3	37.6
N	4.5	0.0
Ba	2.6	2.1
Cl	3.6	2.3
Zn	2.3	2.3
K	0.8	0.7
Mg	1.0	0.8
Mn	0.1	0.1
Ni	0.0	0.0
Cu	0.1	0.2
C	14.0	16.0

単位は重量(%)

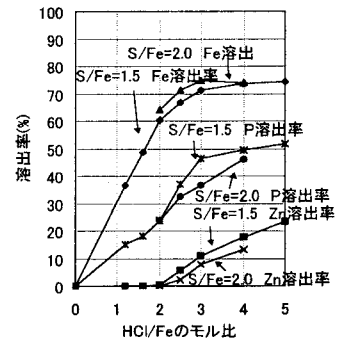


図 14 Fe、P、Zn 溶出率と 0.1NHCl 添加率の関係

可溶性の P が溶出したと考えられる。いずれにしても、溶出したリンはほぼ $\text{PO}_4\text{-P}$ であった。P の溶出は、S/Fe のモル比 1.5 で H_2S ガスを通気した汚泥では、S/Fe 比のモル比 2.0 で通気した汚泥よりも溶出率が高くなったが、 HCl/Fe のモル比 3.0 程度でほぼ一定となっており HCl/Fe のモル比 3.0 で FeS 汚泥からのリン溶出率は 46.3% であった。

亜鉛に関しては、 HCl/Fe のモル比 2.0 以下では全く溶出しなかったが、 HCl/Fe のモル比 2.0 以上では徐々に溶出が始まり、モル比とともに増加した。しかし、溶出した鉄量 624(mgFe/L-前凝集沈殿汚泥)に対して溶出した亜鉛量 0.63(mgZn/L-前凝集沈殿汚泥)と少なかった。

HCl/Fe のモル比 3.0 で鉄の溶出はほぼ一定となり、その時の溶出する P、Zn 量は溶出した Fe 量と比較しても少ないことから、最適添加率を HCl/Fe のモル比 3.0 と決定した。

(2) 回収した塩化第二鉄と市販品とのジャーテストによる凝集性能の比較

使用した原水の SS は 132(mg/L)で、凝集剤の添加なしで攪拌後 30 分間自然に重力沈降させただけで SS 除去率は 71.7% であった。回収した塩化第一鉄溶液を空気中で 3 時間ばっ気した凝集剤 A と試薬の塩化第二鉄溶液である市販品 A でジャーテストを行った結果、市販品 A を用いた場合では、添加量 12、24 (mgFe/L-原水)で SS 除去率ではそれぞれ 92.9、96.0%とほぼ原水中の SS は除去されていた。一方、凝集剤 A を用いた場合では、添加量が増加するにつれて SS 除去率が低下した。

また、原水の T-P 濃度、S-T-P 濃度、 $\text{S-PO}_4\text{-P}$ 濃度はそれぞれ 4.7、3.2、2.6(mgP/L)であったが、凝集剤添加なしでは、原水とほぼ同じ値であり、自然に重力沈降させるだけでは除去できなかった。市販品 A を用いた場合では、添加量が増加するにつれてリンは除去され添加量 24(mgFe/L-原水)では T-P 除去率は 87.2% であった。しかし、凝集剤 A を用いた場合では市販品 A に比べリンはほとんど除去されなかった。

凝集剤 A が市販品 A に比べて、SS 除去率、リン除去率で劣った原因として、3 時間の空気ばっ気では、0.1N 塩酸の添加により回収した塩化第一鉄溶液が十分に酸化されていなかったのではないかと考え、空気中で 3 時間ばっ気した後(こままでが凝集剤 A)、酸化剤として 0.3%(w/v)過酸化水素水を凝集剤中の Fe24mg に対して 2.5mL 添加し、回収した塩化第一鉄溶液中の Fe を完全に酸化させ、さらに超音波で 90 分脱気することで残存する H_2O_2 を除去した凝集剤 B を作成した。過酸化水素の酸化反応式を式 3.3.2 に示す。



また、添加量の 2.5mL は、式 3.3.2 から計算して 24mg の Fe を酸化するのにほぼ当量の過酸化水素量である。

比較のため

表 4 ジャーテスト結果(凝集剤 B と市販品 A、B)

に市販品 A に Fe24mg あたり 0.3%(w/v) 過酸化水素水を 2.5mL 加え、さらに超音波により 90 分間脱気して市販品 B を作成し、凝集剤

	SS (mg/L)	SS除去率 (%)	T-P (mg/L)	S-T-P (mg/L)	S- $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	T-P除去 率(%)	S-T-P除 去率(%)	S- $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率(%)	凝集剤中 のP(mg)	補正T-P 除去率(%)	補正S-T-P 除去率(%)
原水	236		5.1	3.5	2.6						
0mgFe/L	52	78.0	4	3.4	2.6	21.6	2.9	0.0			
市販品A添加量 12mgFe/L	27.5	88.3	1.2	0.6	0.2	76.5	82.9	92.3			
市販品A添加量 24mgFe/L	16	93.2	0.5	0.2	0.0	90.2	94.3	98.8			
市販品B添加量 12mgFe/L	26.0	89.0	1.2	0.7	0.2	76.5	80.0	92.3			
市販品B添加量 24mgFe/L	21.0	91.1	0.5	0.2	0.0	90.2	94.3	98.8			
凝集剤B添加量 12mgFe/L	26	89.0	1.5	0.9	0.5	70.6	74.3	80.8	0.7	74.3	78.7
凝集剤B添加量 24mgFe/L	17.5	92.6	0.6	0.3	0.1	88.2	91.4	98.1	1.5	90.9	94.0

B と市販品 A、B を用いてジャーテストを行った結果を表 4 に示した。

使用した原水の SS は 236(mg/L)で、凝集剤の添加なしで攪拌後 30 分自然重力沈降させただけで、SS 除去率は 78.0% であった。市販品 A と B では違いが見られず、添加量が増加するにつれて SS は除去され市販品 A の添加量 24(mgFe/L-原水)で SS 除去率は 93.2% となった。また、凝集剤 B も添加量 24(mgFe/L-原水)で SS 除去率 92.6% と市販品と同等であった。

また、原水の T-P 濃度、S-T-P 濃度、 $\text{S-PO}_4\text{-P}$ 濃度はそれぞれ 5.1、3.5、2.6(mgP/L)であったが、市販品 A

と B では SS 除去率と同様に違いが見られず、添加量が増加するにつれてリンは除去され市販品 A、B ともに添加量 24(mgFe/L-原水)で、T-P 除去率は 90.2%となった。凝集剤 B を添加した場合は、添加量 12(mgFe/L-原水)で市販品 A、B の T-P 除去率 76.5%に対して 70.6%と若干劣ったが、添加量 24(mgFe/L-原水)では、市販品 A、B とほぼ同等の 88.2%であった。添加量 12(mgFe/L-原水)で、リン除去率が若干劣ったのは、凝集剤 B 中の Fe12mg に対して 0.1NHCl の添加により溶出したリンが 0.7mg 含まれていたため、これを原水の T-P に上乘せし補正した T-P 除去率を計算すると、T-P 除去率 74.3%となり、市販品 A、B とほぼ同等であった。したがって、凝集剤中に含まれるリンは、添加量 12(mgFe/L-原水)程度ではまだ若干原水のリン除去率に影響を及ぼすが、添加量 24(mgFe/L)では、凝集剤中のリンもほぼ除去されるといえる。

以上、回収した塩化第一鉄溶液は、3 時間の空気ばっ気のみでは十分に酸化されなかったが、酸化剤である過酸化水素で完全に酸化することで市販品と同等の凝集効果を得ることができた。空気ばっ気で十分に酸化できなかった原因として、未反応で汚泥に溶解していた H_2S や溶存有機物が影響したことが考えられるが、酸化剤の追加的な投入や回収した凝集剤の繰り返し利用によるリンの蓄積などについては、今後さらに研究を進める必要がある。

3.4 本システムにおける SS、リン、鉄、硫黄の物質収支

前凝集沈殿汚泥に対して 100% H_2S ガスを流量 20(mL/min)で S/Fe 比のモル比 1.5 で通気した場合の本システムにおける前凝集沈殿汚泥 1L あたりの SS、リン、鉄、硫黄の物質収支を図 15 に示す。また、本システムでの物質収支を計算する前提として、パイロットプラントにおいて前凝集沈殿汚泥を作成した際の流入原水、処理水、作成した前凝集沈殿汚泥の T-P がそれぞれ 4.9、1.7、182(mg/L)であったこと

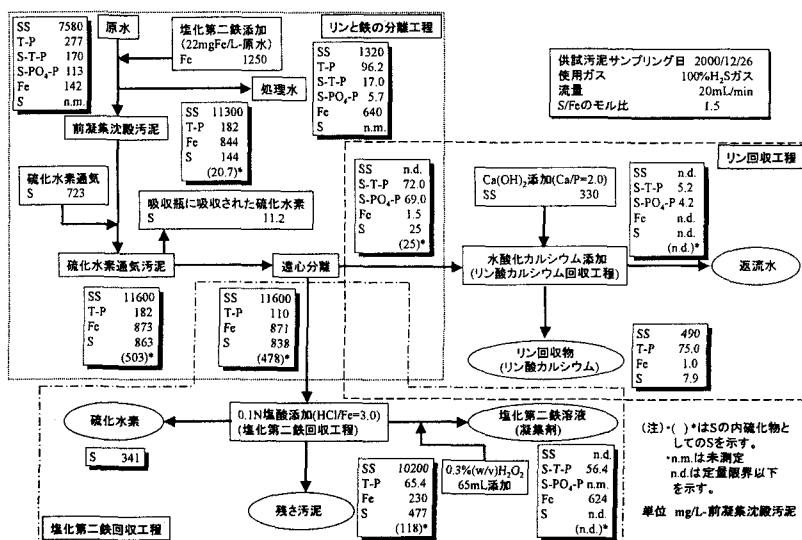


図 15 本システムにおける物質収支

から、逆算して前凝集沈殿汚泥 1L に含まれる T-P 量は流入原水 56.6L を処理した際に含まれる T-P 量に該当するとした。

1) 本システムにおける SS の物質収支

SS は、原水、処理水 SS がそれぞれ 7580、1320mg であり、前凝集沈殿汚泥の SS が 11300mg であったので、前凝集沈殿プロセスでは約 1.7 倍の SS が発生した。次に、硫化水素通気汚泥では 300mg(2.7%)が前凝集沈殿汚泥より増加した。

リン回収工程への流入 SS は 0(ろ液)であったが、 $Ca(OH)_2$ を Ca/P のモル比 2.0 で添加することで SS として 330mg が添加され、リン回収物として流出した SS は 490mg であった。3-2-2 項からリン回収物中のリンは $CaHPO_4$ (分子量 136.1) と $Ca_3(PO_4)_2$ (分子量 310.3) の混合物として存在すると思われるが、リン回収物中のリンが全て $CaHPO_4$ だと仮定すると回収物中のリン量から計算して $CaHPO_4$ 量は約 329mg となる。また、リン回

収物中のリンが全て $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ だと仮定しても回収物中の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 量は約 375mg となり発生した SS よりも少ない。したがって、残りの SS は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加することで大気中の二酸化炭素と反応して CaCO_3 を生成したり、汚泥上澄み液中の溶解性物質(DS)が固形化して析出したものであると考えられる。

塩化第二鉄回収工程への流入 SS は、11600mg であり、流出 SS はそれぞれ 10200mg であった。塩化第二鉄回収工程での H_2S としての S の回収分、塩化第二鉄としての Fe の回収分、0.1N 塩酸で溶出した P 分を足し合わせると約 1000mg 程度となることから、これは減少した SS 分とほぼ一致した。

2) 本システムにおけるリン(P)の物質収支

流入原水の T-P、S-T-P、S- $\text{PO}_4\text{-P}$ はそれぞれ 277、170、113mg であり、そのうち処理水へ T-P、S-T-P、S- $\text{PO}_4\text{-P}$ が 96.2、17.0、5.7mg が流出し、汚泥中には T-P が 182mg 汚泥中に固定された。前凝集沈殿汚泥の T-P のうち、 H_2S ガスの通気で溶出したリンはそれぞれ 72.0($\text{PO}_4\text{-P}$ は 69.0)mg であり全体の約 39.6($\text{PO}_4\text{-P}$ は約 37.9)% であった。この値は嫌気性消化汚泥からのリンの溶出率と大差がない⁹⁾。

リン回収工程に流入した P は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を Ca/P のモル比 2.0 で添加することにより、約 93.5%がリン回収物として回収された。この回収率は晶析脱リン法での代表的な値とほぼ同程度であり¹⁰⁾、下水からのリン総回収率は従来から研究されている方法と同程度であると考えられた。また、返流水中のリンは原水の 2%以下と少量であるので返流水として流出するリンは問題とならないと考えられる。

塩化第二鉄回収工程に流入した P は 0.1NHCl を HCl/Fe のモル比 3.0 で添加することにより、約 46.3%(全体では約 31%)、回収した鉄 624mg に対して S-T-P は 56.4mg(Fe/P のモル比では約 6.2)が溶出した。また、残さ汚泥には、約 53.7%(全体の約 35.9%)が残存した。

3) 本システムにおける Fe の物質収支

流入原水の Fe は 142mg であり、前凝集沈殿プロセスで塩化第二鉄として Fe が 1250mg が添加されたが、そのうち 640mg が処理水へと流出し、汚泥中に固定された Fe は 844mg であった。汚泥中に固定された Fe はほぼ全量(約 99.8%)が汚泥中に固定され塩化第二鉄回収工程に流入し、リン回収工程に流入した 0.2%の Fe はリン回収物中に移行した。

0.1NHCl を HCl/Fe のモル比 3 で添加することにより塩化第二鉄回収工程に流入した Fe のうち、624mg(約 73.1%)が塩化第一鉄溶液として回収され、空気で 3 時間ばっ気した後、0.3%(w/v)過酸化水素水を 65mL 添加して完全に酸化することで試薬と同等の塩化第二鉄溶液を回収できた。また、前凝集沈殿プロセスで添加した塩化第二鉄(Fe)1250mg からは約 50%の回収率と低くなった。これは処理水へ 640mg(流入 Fe の 46%)が流出したためである。また、残さ汚泥に約 26.9%(添加した Fe の 18.5%)の Fe が回収されずに残存した。

4) 本システムにおける S の物質収支

S は、原水、処理水では測定していないが、前凝集沈殿汚泥中には硫黄として 144mg、そのうち硫化物として 20.7mg が存在した。 H_2S ガスを通気することで S として 723mg が流入した。

遠心分離により塩化第二鉄回収工程に流入する S のうち、 H_2S ガスの通気によって硫黄や硫化物が生成した結果前凝集沈殿汚泥より増加した S、硫化物としての S、硫黄単体としての S はそれぞれ 694(838mg-144mg)、457(478mg-20.7mg)、237(694mg-457mg)mg であり、 H_2S ガス通気により流入した S のうちそれぞれ 96、63.2、32.8%であった。

リン回収工程に流入した S はすべて硫化物としての S であり、ほとんどが通気した H_2S ガスが溶存したものであった。

塩化第二鉄回収工程において 0.1NHCl の添加により流入した硫化物のうち約 71.3%(通気した H_2S あたりでは 47.2%)が H_2S ガスとなったが、これは鉄の回収率約 73.1%とほぼ等しい。また、残さ汚泥中の S は、硫黄単体として S が 359(477mg-118mg)mg 含まれており、このうち、前凝集沈殿汚泥からの流入が 123(144mg-20.7mg)mg であるので通気により流入した S のうち 32.6%が残さ汚泥中に含まれた。

4. おわりに

本研究では、凝集剤として塩化第二鉄を用いた前凝集沈殿汚泥からリンと塩化第二鉄を回収するシステムを実験的に検討した。100% H_2S ガスを流量 20mL/min で汚泥の鉄量に対する H_2S ガス量のモル比(S/Fe 比)を 1.5 となるように通気するとリンは約 40%溶出した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を Ca/P のモル比 2.0 で添加することで前凝集沈殿汚泥の T-P の約 40%が CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の混合物として回収され、0.1N 塩酸を HCl/Fe のモル比 3.0 で添加することで、前凝集沈殿汚泥中の約 73.1%(前凝集沈殿プロセスで添加したうちの約 50%)の鉄が溶出した。また、このとき発生して回収された H_2S ガスは通気した H_2S 量の約 47.2%であった。さらに、回収した塩化第一鉄溶液は酸化することでジャーテストにおいて市販品と同等の SS 除去率、T-P 除去率を得る塩化第二鉄溶液として回収できた。

このプロセスでは、外部から HCl を投入するだけで、リン、塩化第二鉄が 100%、 H_2S が 67%回収されるはずであったが、現実にはリンが 40%、塩化第二鉄が 73%、 H_2S が 47%回収されるにとどまった。したがって H_2S および酸化剤(H_2O_2 など)の追加的な投入が必要であることがわかった。この点については、本研究では流量の関係から 100% H_2S ガスを用いて実験を行ったが、下水処理場から発生するような低濃度の H_2S ガスを利用し、さらに下水の高度処理にオゾンを用いている下水処理場では、その一部を塩化第一鉄の酸化に利用することにより、下水処理場外部からの資源の投入を限定的にできるものと考えられる。また、このシステムにより SS の 10%程度の減少が見込まれることから焼却量および埋立処分量の減少、 H_2S ガスにより重金属類が硫化物として汚泥中に固定されることから重金属類の汚泥中への固定には寄与するものと考えられる。

しかしながら、本システムを実用化する場合においては、 H_2S ガスによる腐食の問題が予想され、また H_2S ガスは人体に有毒であるということからも、 H_2S ガスのハンドリングは重要な問題である。反応槽の腐食対策としては、セラミックライニング工法などがあり、 H_2S ガス配管には耐腐食性の材質を用いる必要がある。また、反応槽から排出される未反応の H_2S ガスを循環利用または吸収して処理する工程が必要となると考えられる。今後、ハード面、コスト面を含めた総合的な本システムの評価を行う必要がある。

【参考文献】

- 1) 高岡昌輝、松本暁洋、大下和徹、武田信生、永原茂：前凝集プロセスが下水汚泥処理に与える影響、環境工学研究論文集、第 35 巻、pp.171~180(1998)
- 2) Wilhelm Ripl, Brigitte Stammert, Udo Wiesmann, Massoud Karimnia : Rückgewinnung von Phosphor und Fallungsmitteln(Eisen) aus Nachfallschlamm, *Vom Wasser*, Vol.70, pp.179~185(1988)
- 3) 高岡昌輝、大下和徹、武田信生、藤原健史、永原茂：前凝集プロセスを組み込んだ汚泥処理システムの最適化に関する研究、環境工学研究論文集、第 36 巻、pp.93~103(1999)
- 4) 味埜俊、松尾友矩、川上智規：活性汚泥のリン組成とリン代謝に関する研究(第一報)、pp.28~36、下水道協会誌、Vol.20、No.228(1983)
- 5) Satoru ASAI, Yasuhiro KONISHI, Tadahiro YABU : Kinetics of Absorption of Hydrogen Sulfide Aqueous Ferric Sulfate Solutions, *AIChEJ*, Vol.36, pp.1331~1338(1990)
- 6) Satoru ASAI, Hidemi NAKAMURA, Hideaki AIKAWA : Absorption of Hydrogen Sulfide into Aqueous Ferric Chloride Solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.30, pp.500~506(1997)
- 7) <http://ss.narc.affrc.go.jp/jyoho/kengika/fertilizer/kikakuframe.html>
- 8) <http://ss.narc.affrc.go.jp/jyoho/kengika/fertilizer/bunframe.html>
- 9) 岩部秀樹、小松敏宏、堅田智洋、松川満兆、田崎光雄：下水汚泥処理プロセスにおけるリン収支、第 33 回下水道研究発表会講演集、pp.868-870 (1996)
- 10) 原田浩幸、川上政宏、堀川賢三、塩道透、第 33 回下水道研究発表会講演集、pp.865-867 (1996)