

(37) 薬剤添加による前凝集沈殿汚泥からのリン抽出および回収方法に関する研究

Phosphate Extraction and Recovery Process from Pre-coagulated Sludge

by Addition of Chemical Compounds

大下和徹*, 北小路博之*, 高岡昌輝*, 加藤文隆*, 武田信生*, 松本忠生*, 檜物良一**

Kazuyuki OSHITA*, Hiroyuki KITAKOJI*, Masaki TAKAOKA*, Fumitaka KATO*

Nobuo TAKEDA*, Tadao MATSUMOTO*, Ryouichi HIMONO**

ABSTRACT ; As a technique of disposing and recycling a large amount of sludge generated by the pre-coagulation process, which is literally one of the advanced sewage disposal system, we focused on the method of recovering phosphate and coagulant in sludge. Characteristics of extraction and recovery of phosphate were particularly examined in this process, where iron and phosphate were separated by the addition of chemical compounds. Targeting the pre-coagulated sludge with Ferric Chloride, we evaluated these following points; 1) the influence of S/Fe molar ratio and pH on the phosphorus extraction rate, 2) the influence of the amount of added calcium hydroxide on the extracted phosphate recovery rate, and 3) the composition of the material recovered.

As a result, when using potassium hydrosulfide in minimum addition amount (S/Fe=1~1.5) as its reducing agent, maximum extraction rate of around 70 % was obtained, which is effectively higher than the result when hydrogen sulfide was used before. Moreover, the extracted phosphate recovery rate hit 90% when Ca/P molar ratio was about 1.5. As for the material recovered, 15% of phosphorus was contained with quite low content of heavy metals and Al.

KEYWORDS ; Pre-coagulated Sludge, Phosphate Recovery, Ferric Chloride, Ferric Phosphate, Sodium Hydrosulfide

1.はじめに

近年わが国の下水道の普及人口および浄化槽人口が着実に増加し水洗化人口は1億人を超過しているが¹⁾、そのような中で、湖沼や海域などの閉鎖性水域における富栄養化の抑制が課題となっており、窒素とともに富栄養化の原因物質とされるリンは、閉鎖性水域における排出基準が設定されている²⁾。

下水やし尿処理におけるリンの除去法は、A2O法などの生物化学的方法と、凝集剤添加による物理化学的方法の2つに大別される。凝集沈殿法は、無機凝集剤添加によりリンを物理・化学的に汚泥中に固定するため、安定した除去率が得られ、生物化学的方法のような汚泥処理におけるリンの再溶出も防ぐことができる³⁾。

前凝集沈殿を行うことにより、最初沈殿池でSSやリンを除去し、後段の生物処理において窒素を重点的に除去する高度下水処理システムが検討されてきているが^{4), 5)}、このシステムでは限られたスペースでSS、リン、窒素の高度処理が可能となる反面、生じる前凝集沈殿汚泥は性状が従来とは異なり、汚泥発生量の増加や凝集剤コストが生じることが問題となる⁶⁾。また、汚泥からのリン回収を考えた場合、前凝集沈殿汚泥中のリンは、その多くが FePO_4 など比較的安定な鉄塩の形態で存在するものと考えられ⁷⁾、リンが必ずしも農作物が取り込みやすい形態になっていないこと、従来の汚泥よりも重金属類が多く含まれることも問題となる⁸⁾。

これらの課題に対応するために、Riplや高岡ら^{9), 10)}は、この前凝集沈殿汚泥からリンのみならず、添加し

*京都大学大学院工学研究科(Graduate School of Engineering, Kyoto University) **大阪府(Osaka Prefecture)

問い合わせ先：京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻 環境デザイン工学講座 大下和徹

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 TEL:075-753-5177 FAX:075-753-5170

E-mail : oshita@epsehost.env.kyoto-u.ac.jp

た凝集剤を回収するプロセスを検討しており、塩化第二鉄を用いた前凝集沈殿汚泥を対象に、汚泥中リンの約40%、前凝集沈殿汚泥中铁の約73.1%を回収している。図1にそのプロセスの概要を示した。本プロセスは大きく分けて、①硫化水素ガスを通気し、(1)式により前凝集沈殿汚泥中のリンと鉄を分離する工程、②溶液として抽出されたリン酸イオンに対してCa塩を添加し、式(2)によりリン酸カルシウムとして回収する工程、③分離した鉄に酸を添加して式(3)により鉄を第一鉄イオン Fe^{2+} の形で溶出させ、式(4)によって Fe^{3+} の形で凝集剤として回収する工程の三つからなる。

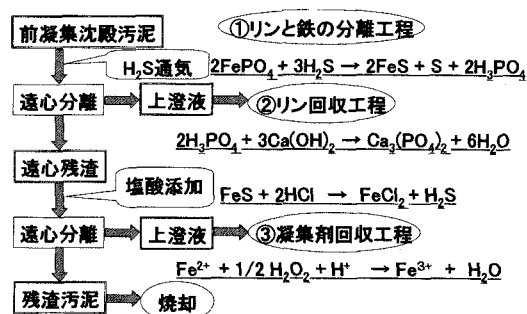
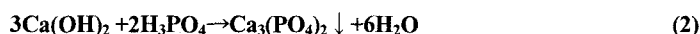
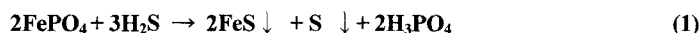


図1 前凝集沈殿汚泥からのリン回収フロー③

しかし、①の工程においてリンと鉄の分離に用いる硫化水素ガスは、濃度が薄ければ反応時間が非常に長くなるため、主に100%硫化水素ガスを用いているが、実用化を考えた場合、硫化水素ガスは毒性を有するとともに、下水管清掃現場で硫化水素中毒による死亡事故も起こった例もあり¹¹⁾、現場での取り扱いが困難であろうと考えられる。



そこで本研究においては、硫化水素に替えて、添加時に取り扱いの容易な硫黄系の薬剤を中心に添加することにより前凝集沈殿汚泥中のリンと鉄を分離し、凝集沈殿汚泥からリンおよび凝集剤を回収するプロセスの構築を目指した。従来のリン抽出に関しては(1)式に示されるように硫化水素と汚泥中リンの気固反応が主であり、硫黄系薬剤を用いてリン抽出を行う場合は、気固反応だけではなく、硫化物イオンとリン酸鉄の間の固液反応も想定される。従ってハンドリングの向上に加えて添加量や、pH調整を行うことで、硫化水素ガスの気散による反応効率の低下を防ぐことができると考えられ、そのためには薬剤を用いてリンと鉄を分離した場合の、硫化水素の発生挙動や、pHがリン抽出に及ぼす影響についても明らかにする必要がある。

以上のことから、本研究では、硫化水素の代わりに硫黄系薬剤を用いた場合のリンと鉄の分離工程、リン回収工程について実験的に検討することを目的とした。

具体的には、まず $FePO_4 \cdot 4H_2O$ の試薬および実際の前凝集沈殿汚泥に対して、様々な硫黄系薬剤添加によるリン抽出実験を行い、薬剤の種類、添加量およびpHが本プロセスにおけるリン抽出に与える影響を明らかにすることを試みた。次に抽出されたリンをCa塩添加により回収するプロセスについて検討し、回収物組成の評価を行った。最終的に、これらリン抽出・回収プロセスにおけるP、S、Fe、Al、Pbの物質収支を明らかにし、種々の抽出薬剤を用いたそれぞれのケースについて、本システムにおけるリン抽出・回収プロセスのコスト試算を行った。

2.実験方法

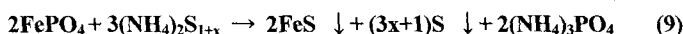
2.1 $FePO_4 \cdot 4H_2O$ 試薬を用いたリン抽出実験

本研究では、塩化第二鉄を用いて作成した前凝集沈殿汚泥を対象として、硫化水素ガスよりも取り扱いが容易な硫黄系薬剤を中心に使用し、汚泥からのリンの抽出を評価するが、まず予備実験として、凝集沈殿汚泥に含まれる主なリンの形態を想定し、試薬：リン酸第二鉄($FePO_4 \cdot 4H_2O$:ナカライテスク)を対象として、各薬剤によるリン抽出特性を調べた。

薬剤は、前凝集沈殿汚泥に含まれると考えられる $FePO_4$ からリンを抽出するために、 $FePO_4$ の鉄を還元

し、後段で鉄を回収するために鉄を不溶性の FeS として固定できる、すなわち硫黄を含有する薬剤を中心に選定した。実際には、硫化ナトリウム($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: ナカライテスク、純度 98%)、硫化カリウム(K_2S : ナカライテスク、純度-)、水硫化ナトリウム(NaHS : ナカライテスク、純度 70%)、水硫化カリウム(KHS : 関東化学、純度 17.6%)、硫化アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$: 関東化学、硫黄濃度 0.5-1.0%)、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4) の計 6 種類を用いた。 NaBH_4 に関しては硫黄分を含まないが、本薬剤は非常に強い還元性を有するために選定した。

ここでこれらの薬剤に関して、本研究で想定されるリン抽出に関する化学反応式を式(5)~(9)に示した。 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2S 、 NaHS 、 KHS を用いた場合は、それぞれ式(5)~(8)より、塩酸を添加することにより硫化水素を間接的に発生させ式(1)により FePO_4 と反応させることを想定している。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ を添加した場合は式(9)のように直接 FePO_4 と反応させることを想定し、酸は添加せずに実験を行った。



実験手順は、蒸留水 2.5L に $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 800mg/L 程度となるように添加した試料を図 2 に示す実験装置に投入し、試料中の全鉄量に対する薬剤中硫黄量の比率(S/Fe モル比、ただし、 NaBH_4 を添加した場合は B/Fe モル比)を変化させ、各薬剤を添加し実験を行った。また、 Na_2S と K_2S を添加した場合は、式(1)、式(5)、式(6)の反応を仮定して S:HCl=1:2 の割合で塩酸を添加し、 NaHS と KHS を添加した場合は、式(1)、式(7)、式(8)の反応を仮定して S:HCl=1:1 の割合で塩酸を添加した。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ を添加した場合は前述したように塩酸は添加しなかった。また、 NaBH_4 を添加した場合に関しては、pH は 8~9 の範囲を示したが、塩酸を添加して pH を 4~5 に調整した場合の実験も行った。

これらの試料をマグネチックスターラーで 150rpm、1 時間攪拌後、サンプルを 150ml 採取して分析を行った。実験は再現性確認のために、各薬剤につき 2 回ずつ行った。実験条件としての、薬剤中の硫黄/鉄比 (S/Fe モル比、 NaBH_4 の場合は B/Fe モル比)を表 1 に示した。各薬剤および塩酸の添加量は、表中の S/Fe モル比を各薬剤の純度に基づいて算出し決定した。ただし K_2S に関しては純度標記がなかったため純度が 100%であるとみなして算出した。薬剤添加前後の試料については、全リン濃度(TP)、溶解性全リン濃度(S-TP)、溶解性オルトリン酸態リン濃度(S- $\text{PO}_4\text{-P}$)を下水試験法に基づいて測定し、抽出された各形態のリン量を定量した。

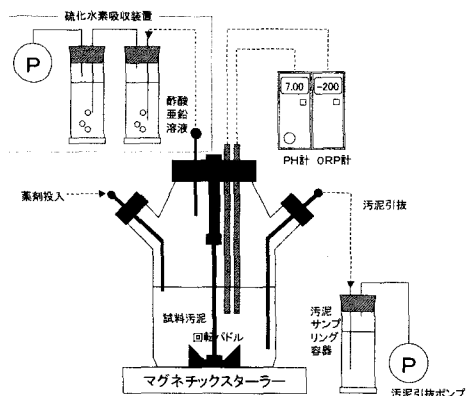


図 2 リン抽出実験装置図

表 1 実験条件(薬剤添加量、S/Fe モル比と薬剤純度)

薬剤	S/Feモル比(-)	純度
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.20, 0.50, 0.80, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0	98%
K_2S		-
NaHS		70%
KHS		17.6%
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$	0.22, 0.45, 0.69, 0.79, 0.80, 0.96, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0	0.5-1.0%
NaBH_4	0.50, 0.80, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0	-

したが、 K_2S に関しては純度標記がなかったため純度が 100%であるとみなして算出した。薬剤添加前後の試料については、全リン濃度(TP)、溶解性全リン濃度(S-TP)、溶解性オルトリン酸態リン濃度(S- $\text{PO}_4\text{-P}$)を下水試験法に基づいて測定し、抽出された各形態のリン量を定量した。

2.2 前凝集沈殿汚泥からのリン抽出実験

2.2.1 本実験で用いた汚泥

本実験では、対象とする汚泥として、大阪府鴻池処理場に設置したパイロットプラントを用いて、前凝集沈殿汚泥を作成した。パイロットプラントの流入水(処理場における最初沈殿池流入水に相当)に凝集剤として塩化第二鉄を用い、23.0(mgFe/L-流入水)の割合で添加した。得られた汚泥は、蒸発残留物(TS)、浮遊物質(SS)、全リン濃度(T-P)、溶解性オルトリン酸態リン濃度(S-PO₄-P)を下水試験法に基づいて測定し、汚泥中全鉄濃度(T-Fe)は、硝酸・硫酸分解後に ICP 発光分析装置(ICP IRIS Intrepid Duo : サーモエレクトロン社製)で測定し、全有機炭素濃度(TOC)は全有機炭素計(TOC-V、SSM-5000A : 島津製作所製)で測定した。得られた汚泥の性状を表 2 に示した。

表 2 供試汚泥の性状

TS(mg/L)	9770
SS(mg/L)	8470
T-P(mgP/L)	149
S-PO ₄ -P(mgP/L)	0.1<
T-Fe(mgFe/L)	1760
TOC(mgC/L)	2780

2.2.2 リン抽出実験

本実験では、前凝集沈殿汚泥からリンを抽出するための薬剤として、Na₂S・9H₂O、K₂S、NaHS、KHS、(NH₄)₂S_{1+x}の計 5 種類を用いた。

実験手順は、2.1 における FePO₄・4H₂O 試薬を用いた実験と同様にして行った。薬剤添加前後の汚泥については、全リン濃度(T-P)、溶解性全リン濃度(S-T-P)、溶解性オルトリン酸態リン濃度(S-PO₄-P)を下水試験法に基づいて測定した。特に Na₂S・9H₂O でリン抽出した時の薬剤添加前後の汚泥に関して、汚泥中リンを STS 法¹²⁾により、形態分画を行うことで、本実験による汚泥中リンの形態変化を評価した。リン抽出時に発生した硫化水素ガスは、下水試験法 2.36.1 に従って酢酸亜鉛溶液に吸収させて ZnS の形で固定し、王水によるマイクロウェーブ分解(MDS-2000 : CEM 社製)の後、ICP 発光分析装置(ICP IRIS Intrepid Duo : サーモエレクトロン社製)で S 分を測定した。

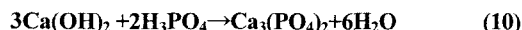
2.2.3 前凝集沈殿汚泥からのリン抽出に対する pH の影響

2.1 および 2.2.2 の実験では pH が各薬剤での実験によって多少異なったため、pH そのものがリン抽出率に及ぼす影響を調べた。対象とした前凝集沈殿汚泥に薬剤を加えずに、塩酸(電子工業用、関東化学)またはアンモニア水(1mol/L、ナカライテスク)を加えて pH を酸性またはアルカリ性に調整し、その際の各 pH でのリン抽出率を調べた。実験手順は、開放条件下でビーカーに前凝集沈殿汚泥を 100mL とり、塩酸またはアンモニア水を加えて汚泥 pH を酸性またはアルカリ性に調整、1 時間攪拌の後、S-PO₄-P および T-P を測定し、リン抽出率を調べた。pH は攪拌後にも測定し、測定には pH 計(SS974 : HORIBA 製)を用いた。

2.3 リン抽出上澄み液からのリン回収実験

薬剤として特に、KHS を使用して得られたリン抽出液について、Ca(OH)₂ 添加によるリン回収実験を行い、回収に必要な Ca 添加量や得られた回収物の組成について検討した。

前凝集沈殿汚泥 2.4L に、KHS 溶液および塩酸を、Fe : S : HCl = 1.0 : 2.0 : 2.0 となるように添加し、十分にリンを抽出させた後、3000rpm、15 分間遠心分離を行い、口径 1μm のガラス繊維ろ紙でろ過して上澄液を採取した。次に、採取した上澄液 200mL をビーカーに入れ、上澄液の S-PO₄-P に対して Ca(OH)₂ を Ca/P モル比 1.0、1.5、2.0 の 3 条件で変化させて添加した。マグネチックスターラーで 5 時間攪拌し、リンを以下に示す式(10)に従ってリン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)として析出させた。その後、サンプルを 3000rpm で 15 分間遠心分離し、上澄液中の S-T-P、S-PO₄-P 濃度を下水試験法に基づいて測定し、抽出されたリンの回収率を求めた。



また、上記の実験で特に Ca/P のモル比を 1.5 とした場合について、リン回収物を硝酸によるマイクロウェーブ分解(MDS-2000 : CEM 社製)の後、回収物中の各元素濃度を ICP 発光分析装置で測定した。

3.実験結果

3.1 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いたリン抽出実験

6種類の還元剤を用いて、 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ からリン抽出を行った結果を、リン抽出率として図3に示した。リ

$$\text{リン抽出率(\%)} = \frac{\text{S-PO}_4\text{-P(mg/L)}}{\text{T-P(mg/L)}} \times 100 \quad (11)$$

ン抽出率とは、式(11)で定義したものである。

全体として、 NaBH_4 以外の試薬においては、薬剤添加量が増加するに連れてリン抽出率は増加している傾向が見られた。 FePO_4 の溶解度積は 1.3×10^{-22} であり¹³⁾、さらに pH を 1~9 の範囲で変化させても 5.0(mgP/L)以上は溶解してこないことが報告されており¹⁴⁾、本節の実験においては、その溶解量は、抽出されるリン量に比べて無視できる量であると考えられる。よって本実験におけるリン抽出は、pH の変化そのものにより FePO_4 が溶解することよりも、薬剤添加による影響が大きいものと考えられた。

薬剤について個別に見ると、 Na_2S 、 NaHS 、 KHS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ を用いた場合は S/Fe モル比 1.0~1.5 の薬剤添加で 100% 近い抽出率が得られた。この

ときの実験後の pH は、 Na_2S および NaHS で 3~6 の弱酸性域、 KHS で 4~8 の中性域、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ で 9~11 のアルカリ域であった。これらのことから、それぞれの薬剤で FePO_4 からリン酸イオンを、S/Fe モル比が 1.0~1.5 以上で十分に抽出することが可能であり、その際の pH の挙動は薬剤によって異なるということがわかった。

K_2S に関しては、リン抽出率が最大でも 50%であり、他の薬剤を添加した場合に比べて低くなり、pH も他の薬剤より低く 1~4 の強酸性域であった。 K_2S を用いた場合は、前述したように、塩酸を加えることによって式(6)にしたがって硫化水素を発生させてから式(1)によってリンを抽出させることを想定しているが、リン抽出が低くなった原因としては、式(6)の反応が完全に進まず HCl が過剰となって pH が低下し、HCl の消費に伴って発生する H_2S が FePO_4 に対して不十分であった、もしくは pH が低下しすぎたために、添加した薬剤の一部が FePO_4 と反応せずに H_2S ガスとして気散したため反応効率が低下した、という 2つの可能性が考えられた。

NaBH_4 を加えた場合は、塩酸を添加しないアルカリ条件下および塩酸を添加した酸性条件下で実験を行っ

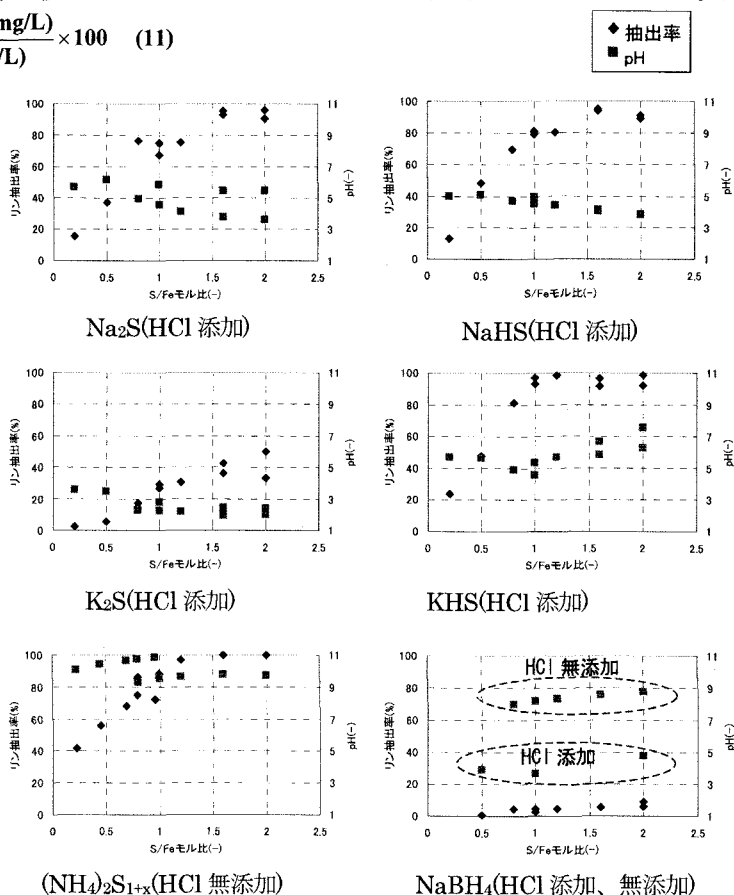


図3 実験結果(FePO_4 からのリン抽出率)

ているが、どちらの場合もリン抽出率は10%未満であった。ここで、例として Na_2S を用いた場合と NaBH_4 (アルカリ条件下での反応) を用いた場合の ORP 変化を図 4 に示した。図より、 NaBH_4 を添加したときの方がはるかに ORP が低く、強還元状態にあることがわかる。

以上から、 NaBH_4 では pH、ORP にかかわらずリンは抽出されず、本プロセスでのリン抽出には、硫黄を含んでいる薬剤を用いることが必須であることがわかった。

以上をまとめると、① FePO_4 からのリン抽出は pH 変化による溶出ではなく薬剤添加の影響であること、②それぞれ pH 域はことなるものの、 Na_2S 、 NaHS 、 KHS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ の 4 種類の薬剤を用いた場合に高いリン抽出率が得られるということ、③本プロセスでのリン抽出には硫黄を含んだ薬剤が必要であることがわかった。

3.2 前凝集沈殿汚泥からのリン抽出実験

前凝集沈殿汚泥を対象としてリン抽出実験を行い、S/Fe モル比とリン抽出率の関係を図 5 に示した。ここで、リン抽出率は式(11)で定義したものである。

Na_2S および NaHS を添加した場合、それぞれ S/Fe モル比 1.6 および 1.0 の添加でリン抽出率は 50% で一定となった。KHS では、S/Fe モル比が他薬剤の場合に比べて多いが、その抽出率は約 60% となった。 K_2S では、リン抽出率は一定とはならなかったが、添加量が S/Fe モル比 1.0 未満であるにもかかわらず、その抽出率は約 40% であった。 FePO_4 試薬を用いた場合とは異なり、 K_2S を用いても、他の硫黄を含む薬剤と同様のリン抽出率を示した。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ を添加した場合はリン抽出が 70% を超えたが、このケースについては塩酸を加えていないため、硫化水素ガスの発生が見られず、前凝集沈殿汚泥の pH がアルカリ性であったことから、この反応は式(1)によるものではなく、式(9)のように、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ が直接前凝集沈殿汚泥中のリンと反応したものと考えられる。以上から、前凝集沈殿汚泥からリンを抽出するための薬剤としては、性能面からは、硫化水素との反応を想定した場合 KHS が、硫化物イオンとの反応を想定した場合 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{1+x}$ が有利であると考えられた。

ここで、 Na_2S でリン抽出した時の薬剤添加前後の前凝集沈殿汚泥中リンを STS 法により、形態ごとに分画した結果を図 6 に示した。この結果より、残渣中 P 量や汚泥中 Poly-P がほとんど変化していないことから、本プロセスでのリン抽出は汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ から $\text{S-PO}_4\text{-P}$ への転換であると考えられた。汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ の全てが抽出されていないのは、汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ の中には鉄塩以外の形態のものも含まれることが原因と考えられる。

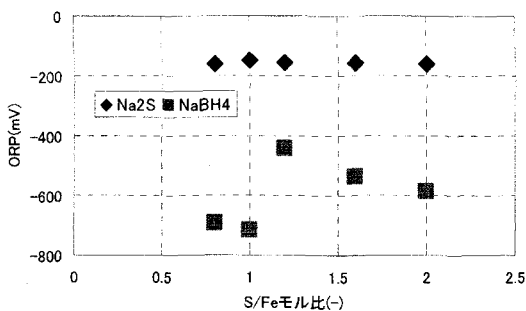


図 4 ORP 変化の比較

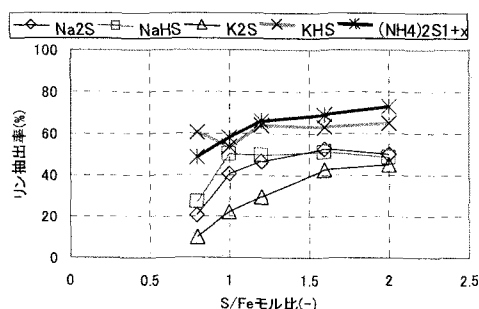


図 5 S/Fe モル比とリン抽出率

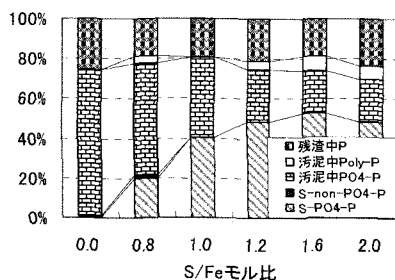


図 6 汚泥中リンの形態変化 (薬剤 NaHS)

本研究では、塩化第二鉄を下水中に 23mgFe/L で添加した条件での前凝集沈殿汚泥を対象としているが、前凝集プロセスにおいては実証プラントが稼動しており、前凝集沈殿汚泥に関しては、有機酸発酵プロセスが導入されている¹⁵⁾。有機酸発酵には、鉄系凝集剤が阻害因子となること¹⁶⁾や、後段の生物処理に必要なリンを残留させる意味から、凝集剤添加量は 23mgFe/L 以下に設定される傾向にある。この場合、前凝集沈殿汚泥中リンに占めるリン酸鉄の割合は減少し、その他の汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ の割合が増加するものと考えられる。本システムは凝集剤由来のリン酸鉄に特化した回収システムであるために、導入効果は低下するが、その他の汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ は嫌気条件下で比較的容易に溶出されるため、今後、凝集剤添加量が減少した場合には、有機酸発酵や嫌気性消化プロセスの後段に設置することが望ましいと考えられ、今後それらのプロセスとの組み合わせを検討する必要がある。

3.3 pH 変化による前凝集沈殿汚泥中リンの溶出実験および薬剤によるリン抽出効果

前凝集沈殿汚泥を対象に、薬剤を加えずに塩酸およびアンモニア水によって pH を変化させリン抽出率を調べた結果を、3.2 の前凝集沈殿汚泥を対象とした実験における pH とリン抽出率との関係と合わせて図 7 に示した。ただし、pH がリン抽出率に及ぼす影響を評価する目的で、3.2 の結果に関しては、各薬剤に関して S/Fe が十分に存在し、リン抽出率がほぼ一定になっている範囲のデータのみをプロットした。

まず、薬剤を添加せずに pH のみを変化させた場合、酸性側でもアルカリ側でもリンが溶出しており、pH を約 3.0 まで低下させることで 20% のリンが溶出、また pH を 11.5 まで上げることで 30% のリンが溶出している。

薬剤添加時については、リン抽出率は pH3 以下で約 60% であり、pH4~5 付近で約 50%、pH5 以上では、pH が高くなるほど、リン抽出率が高い傾向が得られた。しかし、pH が酸性およびアルカリ性の条件下では薬剤を添加せずともリンが溶出しているために、この結果が純粋に薬剤添加の影響であるかはわからない。

そこで、薬剤そのものの影響を見るために、図 7 においての各薬剤を添加した場合のリン抽出率から、同じ pH 下での薬剤を添加しない場合のリン抽出率を差し引いて、図 8 にプロットした。この結果からは、pH が高いほうが薬剤によるリン抽出率効果が大きい傾向が確認された。この原因として、添加した薬剤中の硫化物の形態

によるものと考え、pH と S^{2-} 、 HS^- および H_2S の存在比率との関係を解離定数¹⁷⁾から計算し、図 9 に示した。図 8 と図 9 とを比較すると、pH3~12 にかけて、pH が高くなるにつれリン抽出率は増加するとともに、 HS^- の存在比率が増加する傾向が見られた。逆に pH が酸性側に偏ると、リン抽出率は低下するが、この際は

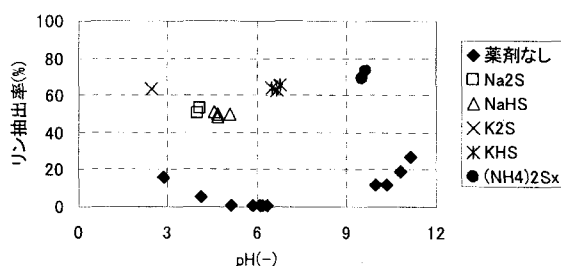


図 7 pH および薬剤のリン抽出効果

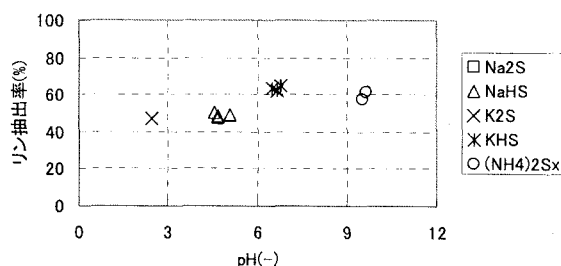


図 8 薬剤そのもののリン抽出効果

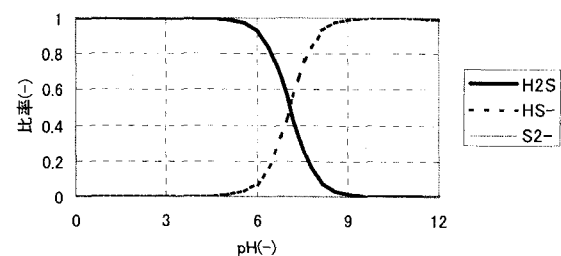


図 9 pH と硫黄の形態別存在比率

H₂S の存在比率が高くなり、未反応のまま気相に移行する H₂S が増え、それが反応効率の低下につながったと考えられた。

本実験では、式(5)～(8)に従って発生した硫化水素ガスと前凝集沈殿汚泥中の FePO₄ の反応を想定してきたが、以上の結果から、H₂S の存在比率が低い、中性～弱アルカリ pH 域でもリンが抽出されており、HS⁻が直接 FePO₄ と反応してリンが抽出される可能性が示された。

3.4 リン抽出上澄液からのリン回収実験

Ca/P モル比と S-PO₄-P 回収率および反応を開始して5時間後の溶液 pH との関係を図 10 にそれぞれ示した。ただし、リン回収率は式(12)で定義したものである。Ca/P モル比 1.5 の添加でリン回収率は一定となり、95% 以上のリンが回収された。また、pH は Ca 添加量が増加するにつれわずかに上昇したが、pH は 10.2～10.6 の範囲であった。

$$\text{リン回収率 (\%)} = \frac{\text{回収後残存した S-PO}_4\text{-P 量(mgP)}}{\text{リン抽出液中 S-PO}_4\text{-P 量(mgP)}} \times 100 \quad (12)$$

また、得られたリン回収物の元素組成測定結果を表 3 に示した。各元素の含有量は乾燥ベースでの値である。Al は肥料中リンの不活性化等を起こすため、含まれないことが望ましい元素である。下水汚泥焼却灰から回収したケースでは、高橋ら¹⁸⁾は、硫酸でリンを抽出し、さらに CaCO₃ を添加して得られたリン回収物中に Al₂O₃ として約 20%、また、岩下ら¹⁹⁾は硫酸を用いてリンを抽出後、本実験と同様に、リン抽出液に対して Ca(OH)₂ を添加して得られたリン回収物中に Al として 6.0% の Al を含有したと報告している。それらと比較して、本実験で得られたリン回収物の Al 含有率は 0.62% と低くなった。これは、本条件でのリン抽出が、汚泥を対象としていることや、比較的中性に近い pH 域で行なわれていることによると考えられた。

また、重金属類(Ni、Pb、Cr、Cd、Zn、Cu、Co、Mn)の回収物中含有率を測定し、Ni、Pb、Cr、Cd に関しては、肥料取締法で普通肥料に分類される下水汚泥肥料としての利用を想定し、基準値²⁰⁾との比較を行った。Zn、Cu に関してはそれぞれ、「土壌を対象とした農用地における土壌中重金属などの蓄積防止に係る管理基準とその運用」および「農用地の土壌の汚染防止に関する法律」中で定められる土壌中含有量の基準値と比較した。結果、Ni、Pb、Cr、Cd の 4 元素については、肥料取締法で定められている下水汚泥肥料の公定規格を満たす値であった。Zn に関しても、土壌中に乾燥重量で 0.012% 以下という基準が定められているが、本リン回収物中の含有量はそれを下回る値であり、農地での使用しても安全であると考えられた。Cu は、水田の土壌中の含有量が 0.0125% 以下と定められており、本リン回収物中濃度はそれを下回っていた。また、Mn 含有率は 0.035%、Co についても 0.01% 未満となった。これは重金属類が、リン抽出工程にて硫化物として残渣中に移行したものと考えられた。ただし、本研究では、As、Hg については回収物中の含有量を測定しておらず、今後測定する必要がある。

また、回収物組成を、肥料取締法で普通肥料に分類されるリン酸質肥料としての利用価値という観点で見ると、リンが約 15% 含まれており、リン酸質肥料に定められる²¹⁾ 公定規格に相当すると考えられる含有量

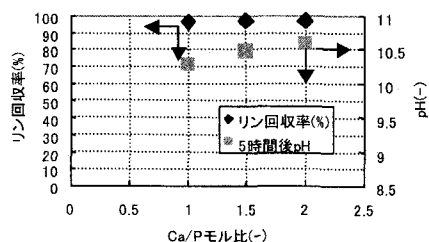


図 10 リン回収実験結果

表 3 リン回収物の元素組成(wt%)

	含有量	基準値
Al	0.62	-
Ca	16.3	-
Fe	0.39	-
K	8.9	-
Mg	0.39	-
Na	0.15	-
P	14.3	-
S	3.6	-
Co	N.D	-
Mn	0.035	-
Ni	0.0015	0.03
Pb	N.D	0.01
Cr	0.011	0.05
Cd	N.D	0.0005
Zn	0.0064	0.012
Cu	0.00037	0.0125

N.D=

Not Detected

であった。以上から、本プロセスでのリン回収物は、Al および重金属類の含有率の低い良好なリン回収物が得られた。

4. リン抽出工程および回収工程での物質収支

前凝集沈殿汚泥を対象として、S/Fe モル比 2.0 で KHS を添加してリンを抽出させ、その抽出液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を Ca/P モル比 1.5 で添加してリン回収を行ったときの、リン抽出工程からリン回収工程までの物質収支を求めた。対象元素は、P、Fe、S、Al、Pb の 5 種類であり、結果を元素ごとに図 11～14 にそれぞれ示した。図中の値は、供試前凝集沈殿汚泥と添加した KHS 中の各元素濃度の和を 100 として、それに対する割合で表記した。

S は、リン抽出工程において約 20% が気相中に、約 20% がリン抽出上澄み液に、残り約 60% がリン抽出残渣に移行している。これは、酸性条件下でリン抽出反応を行うため硫化水素ガスが間接的に発生し、その一部が気相中に移行したものと考えられる。約 60% の S が残渣に移行しているのは、反応式(1)にしたがって FeS および単体 S が生成したからであり、今後鉄の回収工程において、硫黄の回収についての検討も課題と

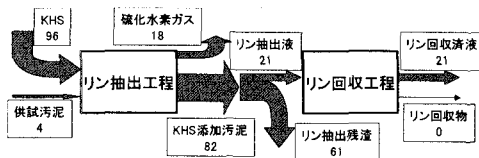


図 11 物質収支図(S)

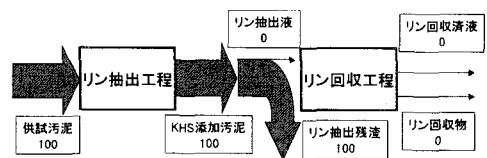


図 12 物質収支図(Fe)

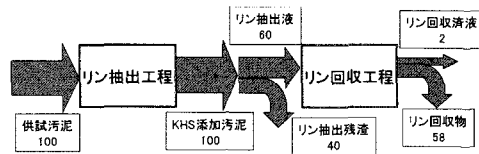


図 13 物質収支図(P)

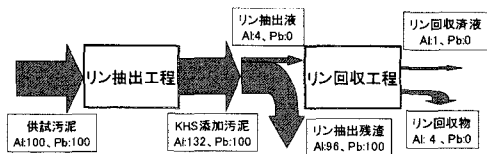


図 14 物質収支図(Al、Pb)

なる。また、リン回収工程に移行した硫黄はほとんどがリン回収後の上澄み液に移行する結果となった。

Fe は、リン抽出工程後の遠心分離で 100% 近く抽出残渣に移行しており、リンと鉄が分離されていることが確認でき、鉄は FeS として固定されたものと考えられた。

P は、リン抽出工程において 60% が抽出され、残りの 40% がリン抽出後の残渣に移行している。残渣に移行したリンについても、さらに抽出率を向上させるための検討が必要である。また、抽出したリンは Ca 塩添加により、その 96% が回収され、残り 4% が回収されずに回収後の上澄み液に移行した。

Al や重金属類の Pb はほぼ 100% リン抽出後の残渣に移行し、リン回収工程に混入することはなかった。これは、リン抽出が pH6～7 の中性付近で行われており、Al は $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿したため、また Pb は KHS の添加により PbS の形態で沈殿したことによるものと考えられた。

5. リン抽出・回収プロセスのコスト試算

本システムのうち、本研究で検討した種々の薬剤によるリン抽出・回収工程について、リンを $1\text{kg}(\text{P}_2\text{O}_5 \text{ 換算})$ 回収するのに必要な薬剤コストを、これまでの実験結果および各薬剤の価格から試算し、表 4 に示した。また、硫化水素を用いてリン抽出を行った場合についても比較のために、高岡らの実験結果¹⁰⁾を用いて試算した。なお、薬剤の価格は、塩酸、水酸化カルシウムについては工業用に市販されている価格²²⁾の値を引用し、 H_2S 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaHS 、 K_2S 、 KHS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Si}_2\text{S}_5$ に関しては、購入した試薬の価格を用いた。リン回収プロセスでは薬剤間で大差は見られなかったが、リン抽出プロセスでは薬剤間で大きな差が見られた。表よ

り、 P_2O_5 として、最も安価にリンを回収可能なのはNaHSであり、1kgの P_2O_5 を回収するためのコストは50,700円であった。これは H_2S を用いた場合に比較しても69%程度のコストで済み薬剤添加の有用性が示された。また、抽出率の高かったKHSや $(NH_4)_2S_{1+x}$ に関しては、それぞれ489,000(円/kg P_2O_5)、287,000(円/kg P_2O_5)であり、コストの面からはNaHSと比較して不利であると考えられた。本コスト試算では、後段の凝集剤の回収プロセスに必要な薬剤コストや、回収した凝集剤の再利用によるコストの低減効果までは評価できなかったが、NaHSは、他の薬剤に比較して、汎用性が高く、工業用にも広く市販されており²⁰⁾、コストの面から有利であると考えられた。

表4 本リン回収システムのコスト試算結果

			H ₂ S	Na ₂ S・9H ₂ O	NaHS	K ₂ S	KHS	(NH ₄) ₂ S _{1+x}
リン抽出工程	薬剂	S/Feモル比(-)	1.5	1.6	1.0	2.0	0.8	1.2
		リン抽出率(%)	60.0%	52.7%	49.8%	63.0%	60.5%	66.1%
		薬剂純度(%)	99.9%	98.0%	65.0%	100%	18.2%	7.50%
		薬剂コスト(¥/kgS)	9,490	38,200	8,080	11,000	120,000	51,100
		薬剂コスト(¥/kgP ₂ O ₅)	73,500	359,000	50,200	108,000	489,000	287,000
	塩酸	塩酸(¥/kg)	25					
塩酸コスト(¥/kgP ₂ O ₅)		-	15,300	505	1,600	332	-	
リン回収工程	Ca/Pモル比(-)		1.0					
	リン回収率(%)		95.6%					
	水酸化カルシウム(¥/kg)		24					
	水酸化カルシウムコスト(¥/kgP ₂ O ₅)		26.2					
合計(¥/kgP ₂ O ₅)			73,500	374,000	50,700	110,000	489,000	287,000

6. まとめ

- 1)塩化第二鉄を用いた凝集沈殿汚泥中のリンは、 $FePO_4$ 等の鉄塩として存在すると考えられ、 $FePO_4$ 試薬を対象に、薬剤添加によりリンを抽出する実験を行った結果、本プロセスでのリン抽出には硫黄を含んだ還元剤が必要であり、 Na_2S 、NaHS、KHS、 $(NH_4)_2S_{1+x}$ の4種類の薬剤を用いた場合に高いリン抽出率が得られるということがわかった。
- 2)前凝集沈殿汚泥を対象として、リン抽出実験では、KHSもしくは $(NH_4)_2S_{1+x}$ を用いた場合に高いリン抽出率が得られた。KHSではS/Feモル比1.2の添加量で60%のリン抽出率、 $(NH_4)_2S_{1+x}$ ではS/Feモル比1.6の添加量で70%のリン抽出率を示し、性能の面からは有利であると考えられた。
- 3)前凝集沈殿汚泥を対象としたリン抽出実験において、薬剤の添加量が十分であるときのpHとリン抽出率との関係を調べたところ、酸性およびアルカリ性のもとでリン抽出率が高くなる傾向が得られた。これは、汚泥中のリンがpH変化により溶出するためであると考え、pHそのもののリン溶出に及ぼす影響を調べ、核pHでのリン抽出率の値から差し引くことにより、薬剤の添加による効果を調べた。結果、溶液中の硫黄が HS^- として存在する6以上のpH域で、薬剤によるリン抽出効果が高いこと確認できた。
- 4)STSによる汚泥中リンの形態分画の結果、本プロセスのリン抽出が、汚泥中 $PO_4\text{-P}$ から $S\text{-}PO_4\text{-P}$ への転換であることが示された。
- 5)前凝集沈殿汚泥からリンを抽出した後の上澄液へ、水酸化カルシウムを添加して、リン酸カルシウムとしてリンを回収する実験では、Ca/Pモル比1.5の添加で95%以上のリンが回収された。
- 6)リン回収物元素組成を調べた結果、リン含有率は約15%であり、リン酸質肥料に相当すると考えられる含有量であった。また、リン回収物を利用する際に問題となるAlはほとんど混入せず、重金属類についても、下水汚泥由来の肥料として各法律で定められた基準を満たしていた。
- 7)硫黄を含む5種類の薬剤および硫化水素を用いてリン抽出を行った場合のリン抽出・回収プロセスのコスト試算を行った結果、NaHSが、汎用性およびコストの面から最も有利であることがわかった。

【謝辞】 本研究を進めるにあたり、ご協力頂きました大阪府寝屋川北部流域下水道鴻池処理場の方々に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 環境省編：循環型社会白書、平成 15 年度版、p.78(2003)
- 2) 高田文子：第 5 次水質総量規制のポイント、月刊地球環境、Vol.33、pp.84-85(2002)
- 3) 勝浦英雄、上野泰功：下水からのリン資源回収プロセス—造粒脱リンシステム、環境技術、Vol.27、No.6、pp. 3-8
- 4) 高岡昌輝、松本晩洋、大下和徹、武田信生、永原茂：前凝集プロセスが下水污泥処理に与える影響、環境工学研究論文集、Vol.35、pp. 171-180 (1998)
- 5) 日高平：前凝集・生物膜反応器による下水処理法の開発、京都大学博士論文、pp.1-3(2002)
- 6) 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污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、Vol.36、pp. 93-104 (1999)
- 7) 下水道技術改善対策研究会、下水污泥の処理処分対策研究専門部会：下水污泥の処理処分対策研究、pp.41-53(1992)
- 8) 有地裕之、原田一郎、尾崎正明：リン封鎖が下水污泥の好気性発酵に及ぼす影響、下水道研究発表会講演集、第 36 回、pp.887-889(1999)
- 9) W. Ripl, B.,Stammert, U. Wisemann, M. Karimnia : Ruckgewinnung von Phosphor und Fallungsmitteln (Eisen) aus Nachfallschlamm, *Vom Wasser*, Vol.70, pp. 179-185(1988)
- 10) 高岡昌輝、廣田淳一、武田信生、藤原健史：塩化第二鉄を用いた前凝集沈殿污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、環境工学研究論文集、Vol.38、pp. 322-334(2001)
- 11) 森田弘昭、高橋正宏、森一夫、島田明夫：下水管渠内維持管理作業における硫化水素発生要因に関する一考察、下水道協会誌 Vol.41、pp. 95-101 (2004)
- 12) 味埜俊、松尾友矩、川上智規：活性污泥のリン組成とリン代謝に関する研究(第 1 報)、下水道協会誌、Vol.20、No.228、pp. 28-36(1983)
- 13) 日本化学学会編：化学便覧改訂 3 版、基礎編(Ⅱ)、p. 179(1984)
- 14) 合田健：水質環境科学、丸善、pp. 182-190(1985)
- 15) 廣海敏朗、西口彰修、吉野正章、後藤雅子：前凝集と担体を用いた下水高度処理システム、下水道研究発表会講演集、第 38 回、pp.490-492(2001)
- 16) 梅染俊行：鉄系凝集剤を用いた前凝集沈殿污泥の嫌気性消化特性、京都大学大学院工学研究科環境工学専攻修士論文(2003)
- 17) 合田健：水質環境科学、丸善、pp. 135(1985)
- 18) 高橋正昭、岩崎誠二、地主昭博、佐来栄治、市岡高男、早川修二、加藤進：各種焼却灰からのリン、金属等資源回収技術開発研究 (第 2 報)、三重県環境化学センター研究報告(1999)
- 19) 岩下真理：下水污泥焼却灰からの湿式リン抽出方法の体系化とリン回収方法の検討、京都大学大学院工学研究科環境工学専攻修士論文(2003)
- 20) 榊原隆、加藤聖：下水污泥有効利用の現状と課題について、再生と利用、Vol.28、pp. 15-24(2005)
- 21) 中央農業総合研究センターホームページ、普通肥料の公定規格
<http://fruit.naro.affrc.go.jp/kajunoheya/fertilizers/kouteikikaku.html>
- 22) 13398 の化学商品、化学工業日報社