

(48) 塩化第二鉄を用いた凝集沈殿汚泥の性状がリンおよび凝集剤回収プロセスに与える影響

大下 和徹^{1*}・北小路 博之²・加藤 文隆¹・高岡 昌輝¹
武田 信生¹・松本 忠生¹・檜物 良一³

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂)

²中外炉工業株式会社 (〒592-8331 堺市西区築港新町2-4)

³大阪府東部流域下水道事務所 (〒577-0046 大阪府東大阪市西堤本通西2-1-12)

* E-mail: kazu_oshita@mbox.kudpc.kyoto-u.ac.jp

本研究は、塩化第二鉄を用いて発生した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に着目し、凝集剤添加量を変化させ性状の異なる8種類の汚泥を作成し、これらの性状が本プロセスに与える影響を調べた。リン抽出実験におけるリン抽出率は、凝集剤添加量の増加に伴って約30%から80%の範囲で増加した。これは主に汚泥中リンが FePO_4 として存在する割合が増加することによるものと考えられ、抽出されないリンは主にAlやCa、またはTOC成分と共存していると推測された。リン回収実験では、汚泥種によらずリン含有率が約15%で、かつ重金属類濃度の低いリン回収物が得られることがわかった。回収凝集剤でのジャーテストの結果、汚泥種によらず市販品と同等のリン除去効果を発揮した。

Key Words : Pre-Coagulation, Coagulated sludge, Phosphate recovery, Coagulant recovery, XAFS

1. はじめに

下水処理やし尿処理においては富栄養化を防止するためにリンや窒素を高度除去することが求められている。近年、この課題に対応するために塩化第二鉄を凝集剤として最初沈殿池に添加してSSやリンを効率的に除去し(以下、前凝集沈殿)、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いる^{1), 2)}。

前凝集沈殿はリンを物理・化学的に除去するため、生物学的リン除去法に見られる汚泥処理でのリンの再溶出³⁾も防ぐことができ、安定したリン除去率が得られるが、凝集剤のコストが高くつくこと、生じる前凝集沈殿汚泥の発生量が、従来システムに比較して増加することが問題となる⁴⁾。

また、リンは高度除去せねばならない反面、枯渇資源であるとされ、できるだけ回収し再利用することが求められている。そこで汚泥からリンを回収し肥料として利用することを考えた場合に、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⁵⁾、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が問題となる⁶⁾。

これらの問題に対応するため、発生する前凝集沈殿汚泥からリンを回収するとともに、凝集剤も回収するプロセスが検討されてきている⁷⁾⁻¹⁰⁾。図-1にこのプロセスの概要を示した。

本プロセスは大きく分けて、I. 前凝集沈殿汚泥に S^{2-} を添加し、式(1a)により汚泥中の FePO_4 からリンを抽出するとともに、Feを汚泥中(以下 FeS 残

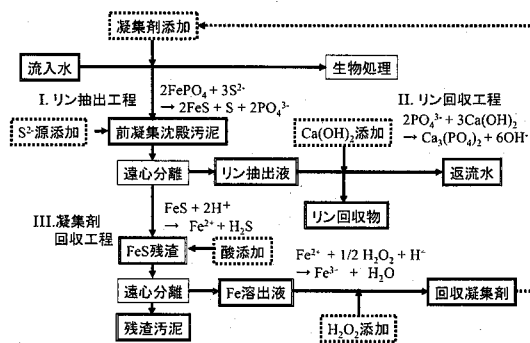
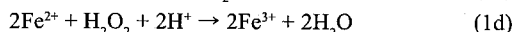
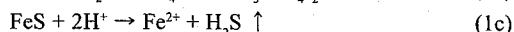
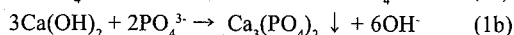
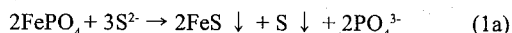


図-1 前凝集沈殿汚泥からのリン、および凝集剤回収プロセスのフロー

渣)に硫化物として固定する工程, II. 抽出されたリンに対してCa塩を添加し, 式(1b)によりCa塩として回収する工程, III. FeS残渣に酸を添加して式(1c)によりFeを Fe^{2+} の形で溶出させた後に H_2O_2 を加え, 式(1d)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。



これまでの研究では, 式(1a)における S^{2-} の供給源として硫化水素を用いることによりリンおよび凝集剤を前凝集沈殿汚泥から回収することが可能であることや⁸⁾, リン抽出性能やコスト, 取り扱い易さを考えた場合に, S^{2-} の供給源は硫化水素よりもNaHSが優れていることが明らかにされてきている⁹⁾, しかし, これらの報告は, 一定性状の前凝集沈殿汚泥についての評価にとどまっている状況にあり, 前凝集沈殿汚泥の性状が変化した場合に, このリン・凝集剤回収プロセスにどのような影響があるのかということは明らかになっていない。

今後, このプロセスを実処理場における, 前凝集沈殿を含めた高度処理システムに組み込むことを考えた場合, 流入水質や, 凝集剤添加量の変化に伴って, 前凝集沈殿汚泥の性状は変化してることが想定され, それに対応した本プロセスのリン, および凝集剤の回収特性を把握しておく必要がある。

そこで本研究では, 様々な性状の凝集沈殿汚泥を対象に, これらが, リン抽出特性, リン回収特性, Fe溶出特性, Fe酸化特性, リン回収物の組成や回収した凝集剤の性能など, 本プロセスに与える影響を調べ, それに対応したリン・凝集剤回収プロセスの操作条件を明らかにすることを目的とした。

具体的には, まず, 合流式下水処理場の流入下水やし尿処理場における生物処理水に対して, 凝集剤として塩化第二鉄を用い, その添加量を変化させて, 性状の異なる数種類の凝集沈殿汚泥を作成し, これらに対して組成分析, およびSTS法による汚泥中のリンの形態別分画やXAFS分析を用いた汚泥中のFeの化合物形態把握を行った。

次に, これらの凝集沈殿汚泥を対象に, 本プロセスのフローに沿った形でNaHSを S^{2-} 源としたリン抽出実験, リン回収実験, 回収物の組成分析, Fe

溶出実験, Fe酸化実験, 回収凝集剤の評価を行うことで, 凝集沈殿汚泥の性状変動が本プロセスに与える影響や, それに応じた操作条件を明らかにした。

2. 実験方法

(1) 汚泥サンプルとその組成分析

本研究では, 凝集沈殿汚泥の性状の変化がリン・凝集剤回収特性へ与える影響を評価することを目的としているが, 一つの汚泥に対してそのキャラクターゼーション, リン抽出実験, リン回収実験, 回収物組成分析, 凝集剤回収実験 (Fe溶出および酸化実験) 回収凝集剤の評価といった一連の操作を繰り返し実施するのに装置的・時間的な制約があったため, 繰り返し数よりも対象汚泥数を優先させ, 8種類の性状の異なる凝集沈殿汚泥それぞれに対して各実験を1回ずつ実施し, 汚泥性状変化に伴うリン・凝集剤回収特性の変動傾向を評価した。

まず, 大阪府寝屋川北部流域下水道・鴻池水みらいセンターに設置したパイロットプラントを用い, 流入下水に凝集剤 (塩化第二鉄) を添加して前凝集沈殿汚泥を作成した。凝集剤添加条件としては, 0, 6, 11, 18, 23, 32, 53(mgFe/L)の割合で添加し7種類の前凝集沈殿汚泥を作成した。本論文ではこれらの汚泥を以下, 汚泥0, 汚泥6, 汚泥11, 汚泥18, 汚泥23, 汚泥32, 汚泥53と表記する。パイロットプラントのフローを図-2, 装置諸元と運転条件を表-1にそれぞれ示した。プラントは, 原水槽, 混和槽, 沈殿槽, 沈殿汚泥貯留タンク, 上澄み水貯留槽, 薬注設備からなる。沈殿槽で沈殿した汚泥を, 沈殿汚泥引き抜きポンプで1時間あたり1分間の割合で引き抜くことを約1~2日繰り返す。

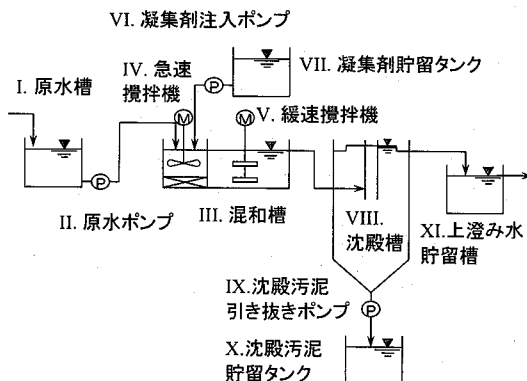


図-2 パイロットプラントのフロー

表-1 パイロットプラントの諸元と運転条件

運転条件	処理量	14.3m ³ /日
急速 攪拌槽	寸法	400mm ^W ×250mm ^L ×450mm ^H (有効水深350mm ^H)
	滞留時間	3.5min
	攪拌機 回転数	123 rpm
	G値	227 sec ⁻¹
	寸法	400mm ^W ×600mm ^L ×900mm ^H (有効水深650mm ^H)
緩速 攪拌槽	滞留時間	15.7min
	攪拌機 回転数	31rpm
	G値	57 sec ⁻¹
	寸法	Φ510mm×1800mm ^H
沈殿槽	水面積 負荷	70m ³ /m ² ・日
	沈殿時間	25min

返し、沈殿汚泥貯留タンクに貯留した汚泥をサンプリングした。

また、これらの前凝集沈殿汚泥に加えて、Nし尿処理場における硝化脱窒型生物処理の後段の上澄み水に塩化第二鉄を800(mgFe/L)の割合で添加し、表-1におけるパイロットプラント運転条件とできるだけ同様となるように攪拌、沈殿操作を実施して凝集沈殿汚泥を作成した。本汚泥は以下、汚泥800と表記する。

これら8種類の凝集沈殿汚泥のサンプリング条件を表-2に示した。

これらの汚泥サンプルは組成分析として、蒸発残留物(TS)、浮遊物質(SS)、強熱減量(VTS)、溶解性オルトリン酸態リン濃度(S-PO₄-P)を下水試験方法¹¹⁾に基づいて測定した。また元素組成を把握するため、リン、Fe、K、Ca、Na、Mg、Al、Cd、Cr、Ni、Pb、Cu、Zn濃度を硝酸・硫酸分解後、ICP発光分析装置(ICP IRIS Intrepid Duo：サーモエレクトロン製)を用いて分析した。また、汚泥中リン、Feの溶解性成分として、汚泥サンプルを3,000rpmで15分間遠心分離し、その上澄液中のリン、Feを同様の方法でICP発光分析装置により分析した。さらに汚泥サンプル中のリンについては、STS法^{12), 13)}

表-2 汚泥サンプルのサンプリング条件

サンプル名	サンプリング日	凝集剤添加量 (mgFe/L)	Fe/Pモル比 (-)
汚泥0	H.17.10.24	0	0.0
汚泥6	H.17.09.27	6	0.79
汚泥11	H.17.10.17	11	2.0
汚泥18	H.17.08.01	18	2.7
汚泥23	H.17.06.14	23	4.9
汚泥32	H.17.09.30	32	2.7
汚泥53	H.17.10.20	53	6.2
汚泥800	H.17.07.05	800	9.9

*Fe/Pモル比は、原水中リンに対する、添加凝集剤中のFeのモル比

により形態別の分画を行った。また汚泥中TOC(全有機炭素)濃度を、全有機炭素計(TOC-V_{CSH}, SSM-5000A：島津製作所製)によって測定した。

(2) X線吸収微細構造(XAFS)分析による汚泥中Feの化合物形態同定

本研究では凝集剤として塩化第二鉄を用い添加量を変化させ、性状の異なる汚泥を作成したが、それぞれの凝集沈殿汚泥中のFeの化合物形態は変化してくるものと考えられ、本研究で対象とするリン・凝集剤回収プロセスでは、この汚泥中のFe化合物形態の情報は非常に重要になってくると考えられる。

そこで特定元素の化学形態の同定が可能なX線吸収微細構造(XAFS)測定を実施し、汚泥サンプル中のFeの化合物形態の同定を行った。XAFS測定の原理や手法に関しては省略するが、詳しくは成書を参照されたい^{10), 11)}。

XAFS測定は(財)高輝度光科学研究センターのSPring-8内のビームラインBL01B1で行った。

測定対象は、標準試料として、Fe、Fe₂O₃、FeS、FePO₄、FeO(OH)、Fe³⁺(FeCl₃:1,000mgFe/L水溶液)、Fe²⁺(FeCl₂:1,000mgFe/L水溶液)とし、実試料として、作成した8種類の凝集沈殿汚泥とした。XAFS測定はSi(111)2結晶分光器を用い、Fe-K吸収端について行った。標準試料のうち、Fe、Fe₂O₃、FeS、FePO₄、FeO(OH)に関しては、FT-IR用錠剤成型器を用いてペレット化し透過法で測定した。また、標準試料の水溶液サンプル、および実試料に関しては、ポリエチレン製の袋に封入し19素子Ge半導体検出器を用いた蛍光法により測定を行った。測定の結果得られた実試料のXANESスペクトルの解析については、XAFS解析用ソフトREX-2000 Ver.2.2.3(理学電機社製)を使用し、標準試料のXANESスペクトルを用いたパターンフィッティングにより、実試料中のFe化合物形態の同定を行った。

(3) 凝集沈殿汚泥からのリン抽出実験

本研究で対象とした8種類の汚泥のうち、汚泥0は、凝集剤を添加せずに得られた汚泥であり、実処理場における初沈汚泥、もしくは初沈濃縮汚泥に相当するものと考えられる。これまでの研究により初沈汚泥、初沈濃縮汚泥中のリンは本プロセスによってほとんど抽出されないことが明らかになっており¹²⁾、汚泥0を除いた7種類の凝集沈殿汚泥を対象とし、NaHSを用いてリン抽出実験を行った。

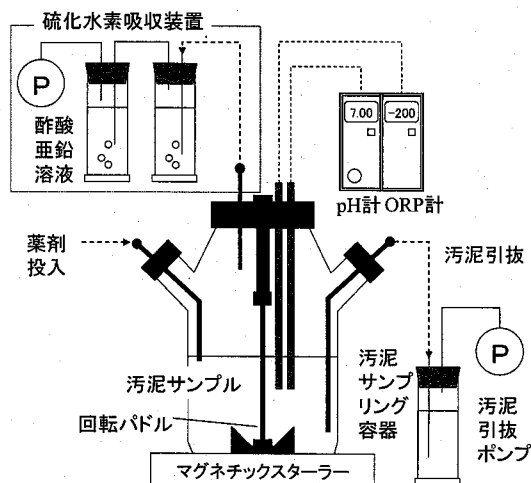


図-3 リン抽出実験装置

なお、本実験では、凝集沈殿汚泥からリンを抽出するための条件として、汚泥の組成そのものの影響を把握するために、各汚泥サンプルのTS濃度を20,000 mg/Lに統一した。また、リン抽出時のpHは、アルカリ側であればリン抽出液へのAlの混入、酸性側であれば、リン抽出率の低下やリン抽出液へのFeや重金属の混入が考えられたため、塩酸を用いて6程度の中性域に調整することとした。

実験手順としては、濃度調整した各汚泥サンプル2.5Lを図-3に示す実験装置に投入し、NaHSを汚泥中の全Fe量に対する比率(S/Feモル比)を0.5～2.5の範囲で変化させ添加し、マグネチックスターラーで150rpmで30分間攪拌した。

NaHS添加後の汚泥については、全リン、全Fe、溶解性リン、溶解性Feを、2.(1)での汚泥の組成分析と同様の方法でICP発光分析した。

(4) リン抽出液からのリン回収実験

a) リン回収実験

リン抽出実験で、7種類の凝集沈殿汚泥からの最適リン回収条件が明らかとなったが(表-3)。

表-3 各凝集沈殿汚泥における最適リン抽出条件と、最適Fe溶出条件

サンプル名	リン抽出条件		Fe溶出条件	
	S/Feモル比		H+/Feモル比	
汚泥0	1.5		4.0	
汚泥6	2.0		4.0	
汚泥11	1.5		4.0	
汚泥18	1.5		4.0	
汚泥23	1.5		4.0	
汚泥32	1.5		4.0	
汚泥53	2.0		4.0	
汚泥800	2.0		3.0	

* S/Feモル比は、汚泥サンプル中Feに対する添加NaHS中Sのモル比

* H+/Feモル比は、FeS残渣中Feに対する、添加HClのモル比

この条件で得られたリン抽出液に対して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、リンをCa塩として沈殿、回収する実験を行った。

実験手順としては、表-3に示した最適リン抽出条件で各汚泥からリン抽出操作後、処理後の汚泥200mLを3,000rpmで15分間遠心分離した。次に、その上澄液を孔径1 μm のメンブレンフィルターでろ過してリン抽出液を得た。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量は、リン抽出液中のリン量に対して、Ca/Pモル比で0.5～2.0まで変化させ添加した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した後、マグネチックスターラーを用いて約5時間攪拌し、リンをCa塩として沈殿させた。この際には上澄み液のpHを測定した。その後、孔径1 μm のメンブレンフィルターでろ過して沈殿物を分離した。ろ液については、S-T-P濃度、S- PO_4 -P濃度を下水試験方法¹³⁾に基づいて測定した。

b) リン回収物の組成分析

7種類の各凝集沈殿汚泥に由来するリン抽出液から得られたリン回収物の元素組成を調べることで、各リン回収物の評価を行った。上記の実験において、特にCa/Pモル比を1.5とした場合について、リン回収物中の元素組成を2.(1)での汚泥の組成分析と同様の方法でICP発光分析した。

(5) FeS残渣(リン抽出後残渣)からの凝集剤回収実験

a) Fe溶出実験

7種類の各凝集沈殿汚泥からリンを抽出した後に残るFeS残渣に、酸としてHClを添加しFeを溶出する実験を行った。FeS残渣を得るためのリン抽出条件は、表-3の最適リン抽出条件である。実験手順としては、FeS残渣を図-4に示した実験装置にとり、FeS残渣中の全Fe量に対して、HClを H^+/Fe モル比として1.6～5.0の範囲で変化させて添加した。HCl添加後、マグネチックスターラーで30分間攪拌し、3,000rpmで15分間遠心分離後、さらに上澄液を孔径1 μm のメンブ

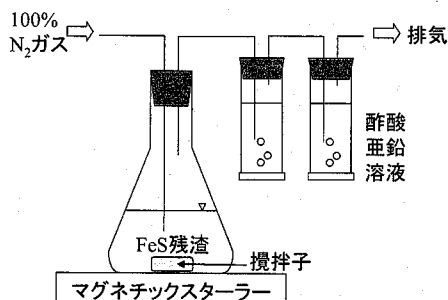


図-4 Fe溶出実験装置

レンフィルターでろ過しFe溶出液とした。もともとのFeS残渣、およびFe溶出液中のリン、Fe、さらにFeS残渣中のTOC濃度を2.(1)での汚泥の組成分析と同様の方法で測定した。

b) H₂O₂添加によるFe酸化実験

7種類のFeS残渣から溶出したFeをH₂O₂で酸化し、3価のFeとして回収する実験を行った。この場合対象となるFe溶出液の作成条件、すなわちHCl添加量の条件は、前項のFe溶出実験から得られた最適条件(表-3)とした。

作成した各Fe溶出液に対し、Fe溶出液中の全Fe量に対し0.3% H₂O₂を式(1d)に従ってH₂O₂/Feモル比が0.5になるように添加し、1時間振とうした。次に、7種類のFe溶出液および比較対象として市販の塩化第二鉄溶液中のFeについて、H₂O₂で酸化する前後のFeを下水試験方法¹³⁾中のフェナントロリン吸光光度法によって測定した。ここでは、全Fe濃度、および2価のFe濃度を別々に測定し、全Feにおける2価のFeの割合を求めた。

c) ジャーテストによる回収凝集剤の性能評価

次に、前項の実験で得られた7種類の回収凝集剤、および市販の塩化第二鉄を用いてジャーテストを行い、回収凝集剤と市販の塩化第二鉄の性能の比較を行った。ジャーテストで処理対象とする下水サンプルは、前凝集沈殿汚泥作成のパイロットプラントを設置している大阪府寝屋川北部流域下水道・鴻池水みらいセンターの流入下水を用いた。

ジャーテストの実験条件は、表-2に示した各凝集沈殿汚泥の作成時と同じ条件になるように、流入水中のリン量に対してのFeの添加量(Fe/Pモル比)で決定した。実験条件を表-4に示した。ただし、汚泥53および汚泥800から回収した凝集剤によるジャーテストの条件では、処理水のpHが強酸性となり、そのままでは十分な性能を発揮することができなかったため、回収凝集剤と同時に1M-NaOH溶液を添加して、pHを中性近くに調整した。

表-4 ジャーテスト実験条件

サンプル名	Fe/Pモル比 (-)	1M : NaOH添加量 (mL)
汚泥0	0.00	-
汚泥6	0.79	-
汚泥11	2.00	-
汚泥18	2.70	-
汚泥23	4.90	-
汚泥32	2.70	-
汚泥53	6.20	0.3
汚泥800	9.90	1.8
FeCl ₃ (市販凝集剤)	0.79-9.90	-

ジャーテストの実験手順は、300mL ビーカーに300mLの下水サンプルを採り、各凝集剤を添加後、120rpmで3分間の急速攪拌、30rpmで10分間の緩速攪拌を行って、30分静置し、上澄液を液面から3cmのところから採取し、処理サンプルを得た。下水サンプル、およびジャーテスト後のサンプルについては、SS、T-P、S-PO₄-Pの測定を下水試験方法¹³⁾に基づいて行い、pH測定も行った。

3. 実験結果および考察

(1) 汚泥サンプルの組成分析

8種類の汚泥サンプルの組成分析結果を表-5に示した。ただし、各汚泥は蒸留水を用いて希釈し、TSを20,000(mg/L)に統一している。

表より汚泥中Fe濃度は、凝集剤添加量が増加するにともない増加する傾向が見られた。凝集剤添加量が増加するにともなってTOCやVTSのTSに占める割合はわずかに小さくなり、逆にFe濃度は高くなる傾向が見られることから、凝集剤の添加により無機物の割合が比較的高い汚泥となったと考えられる。特に汚泥800は、屎尿処理場における生物処理後の二次処理水に塩化第二鉄を添加し得られた凝集沈殿汚泥で、TOCが約2,000mg/Lであり、他の汚泥と比較しても極端に低い値となった。

また汚泥中のリン濃度は、汚泥0に比較して凝集剤を添加した汚泥では2倍以上になっていたが、汚泥6に比較して、汚泥32や汚泥53ではリン濃度は20～50%減少していた、これは凝集剤添加量が増加するにつれてリンの汚泥への移行量は増加す

表-5 汚泥サンプルの組成分析結果

分析項目	汚泥0	汚泥6	汚泥11	汚泥18	汚泥23	汚泥32	汚泥53	汚泥800
TS	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
SS	9700	18000	18000	18000	19000	18000	19000	18000
VTS	17000	14000	16000	15000	11000	12000	11000	11000
Fe	356	2270	1240	2090	3190	3430	4270	6830
S-Fe	110	257	303	381	561	498	226	293
T-P	179	606	357	606	387	473	310	619
S-T-P	7.75	2.38	17.1	8.60	2.30	0.189	N.D.	5.76
S-PO ₄ -P	2.09	1.28	2.27	1.15	1.38	1.93	0.893	4.60
K	27.1	26.9	42.3	30.6	30.9	21.0	25.9	148
Ca	112	270	180	220	201	142	93.8	19.7
Na	67.1	97.2	53.4	87.4	89.5	49.0	87.7	614
Mg	16.8	29.5	26.3	25.1	26.6	19.9	12.2	12.6
Al	219	324	320	250	203	202	120	5.33
Cd	0.0375	0.109	0.0928	0.113	0.0261	0.142	0.255	0.477
Cr	4.30	3.31	5.15	1.78	2.03	2.13	2.50	N.D.
Ni	1.07	2.20	1.64	0.827	0.291	0.550	N.D.	N.D.
Pb	0.489	1.02	0.269	1.47	0.981	0.659	0.607	0.405
Cu	4.30	10.2	7.99	6.35	6.47	6.40	3.89	0.577
Zn	24.9	55.8	37.3	30.7	27.5	38.2	24.5	1.50
TOC	8260	6910	8760	8380	7500	6880	6080	1930

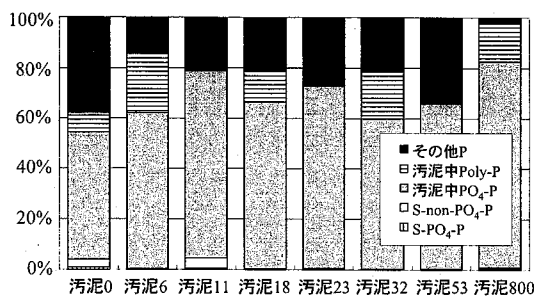


図-5 STS法による汚泥中リンの分画結果

るものの、凝集剤成分であるFeが汚泥へ移行したり、その他のSS、BOD成分の除去に伴って汚泥量が増加し、濃度で表現した場合は前者の効果を後者が上回るために汚泥中のリン濃度が減少したことによるものと考えられる。

またSTS法によって、汚泥中リンの形態をS-PO₄-P、S-non-PO₄-P、汚泥中PO₄-P、汚泥中poly-P(汚泥中の低分子ポリリン酸)、その他Pの5分画^{14), 15)}に分画した結果を図-5に示した。

図より、汚泥中リンの形態は、全ての汚泥で汚泥中PO₄-Pの割合が最も多く50～80%を占めており、凝集剤を添加することによりこの割合がわずかに増加するものの、凝集剤添加量と汚泥中PO₄-Pの割合の関係はあまり明確にはみられなかった。

(2) X線吸収微細構造分析(XAFS)による汚泥中Feの形態同定

標準試料および実試料のXANESスペクトルを図-6に示した。いずれの汚泥も形状に大きな変化は見られなかったが、汚泥53および汚泥800のスペクトルでは7140eV付近にわずかな膨らみが見られ、7155eV付近の落ち込みが7160eV付近に移動しており、これはFe₂O₃や、FeO(OH)のスペクトルの特徴と類似していた。

これらのXANESスペクトルを用い、各汚泥中のFeの化合物形態をパターンフィッティングにより同定した。パターンフィッティングは式(2)で示されるR値(実試料のスペクトルと標準試料の合成スペクトルとの残差の二乗和)が、最も低くなるような標準試料の組み合わせ、組成割合を抽出することで行った。

$$R = \sum (X_{obs} - X_{cal})^2 / \sum X_{obs}^2 \quad (2)$$

ただし、X_{obs}: XANES測定値

X_{cal}: XANES計算値

また、凝集剤を添加していない汚泥0について、

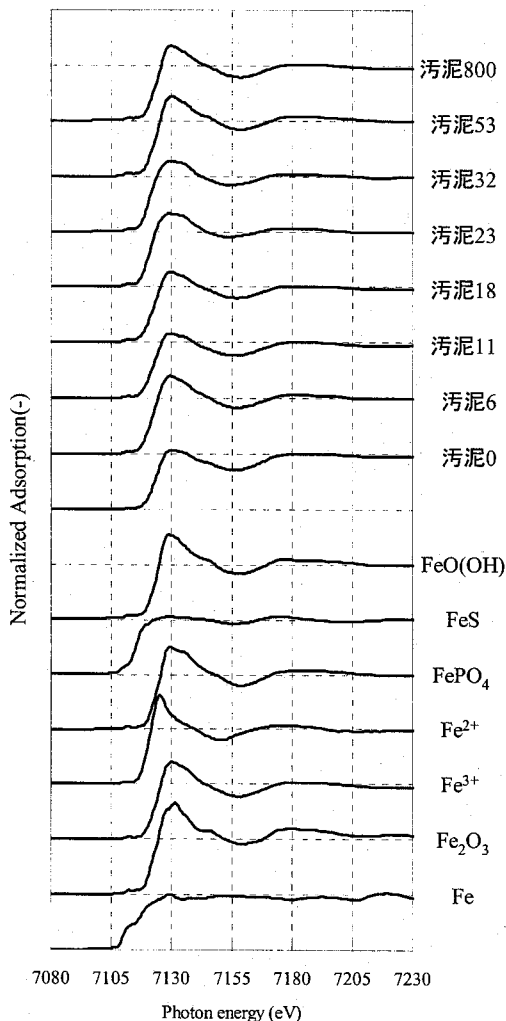


図-6 各汚泥サンプルおよび標準物質のFe-K吸収端のXANESスペクトル

標準試料のスペクトルを用いてパターンフィッティングを実施したが、その際のR値は他の汚泥で0.004～0.025程度であったのに対し、汚泥0では0.06以上と高くなったため信頼性の低いものと考え、汚泥0自体を標準物質の一つとしてとらえ、汚泥6～汚泥800中のFe化合物の同定を行った。汚泥0中のFe形態の同定が困難であった原因としては、凝集剤を添加していないために、汚泥中Fe濃度が他の汚泥に比べて低いことに加え、汚泥中のFeは、生物体に含まれるか、例えばフミン酸塩等とコロイド性の有機錯体を形成するなど¹⁶⁾、複雑な形態で存在している可能性が考えられる。

各汚泥中のFeの形態をパターンフィッティングにより同定した結果を、各汚泥中全Feに対する各化合物の割合として図-7に示した。

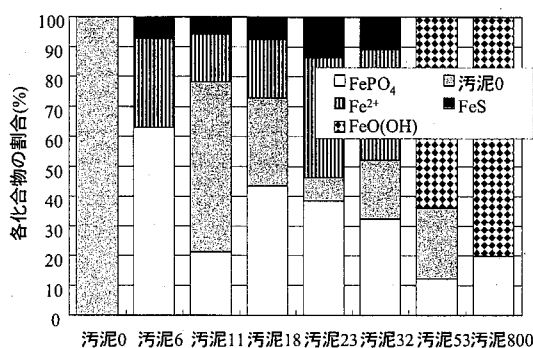
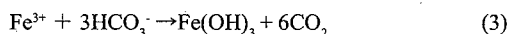


図-7 汚泥中Feのパターンフィッティング結果

図より、 FePO_4 は凝集剤を添加した全ての条件で同定され、汚泥中Feの10～60%の範囲で含まれていた。また、32mgFe/L以下の凝集剤添加量では、 Fe^{2+} やFeS、汚泥0が同定される一方で、逆に53mgFe/L以上の添加量では FeO(OH) が大きな割合で同定された。これは流入下水中のリンに対して Fe^{3+} 過剰になると、流入下水中のアルカリ度と以下の反応式(3)により生成した水酸化鉄の割合が増加することによるものと考えられる。



(3) 凝集沈殿汚泥からのリン抽出実験

各汚泥について、S/Feモル比とリン抽出率の関係を求めた結果を図-8に示した。ただし、リン抽出率 $E_p(\%)$ は、汚泥サンプル中のT-P濃度を $C_{0,T-P}$ (mgP/L)、リン抽出後の汚泥中のS-T-P濃度を C_{S-T-P} (mgP/L)として、式(4)で定義したものである。

$$E_p = \frac{C_{S-T-P}}{C_{0,T-P}} \times 100 \quad (4)$$

まず、全ての汚泥についてS/Feモル比が増加するにつれて、リン抽出率は増加し、S/Feモル比が1.0～2.0の範囲でやがて一定となる傾向が見られ

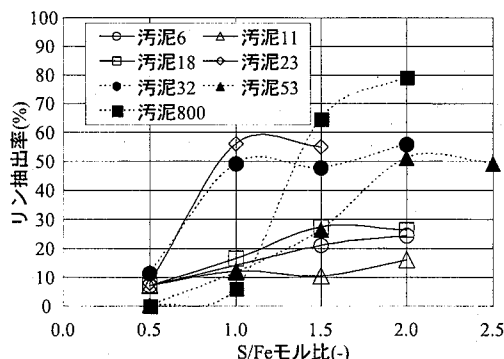


図-8 リン抽出実験結果

た。リン抽出率の最大値(以下最大リン抽出率)に着目すると、汚泥6、汚泥11、汚泥18ではリン抽出率は最大でも30%未満であったのに対し、汚泥23、汚泥32、汚泥53の汚泥では最大50～60%のリンが抽出された。また、生成由来が異なる汚泥800では最大約80%のリンが抽出された。結果として、各汚泥からの最大リン抽出率については、凝集剤添加量が増加するにともなってリン抽出率が増加する傾向がみられた。

このように、最大リン抽出率が汚泥ごとに異なった原因としては、凝集剤添加量の増加に伴って、式(1a)に従ったリン抽出反応に関与する FePO_4 の割合が増加してくることによって考えられた。ただし、汚泥800は、含有するリンのほとんどをリン酸イオンの形態で含有するし尿処理場の生物処理水を対象に凝集沈殿させた汚泥であり、凝集剤添加量が多いことに加えて汚泥中の FePO_4 の割合が多くなるような原水組成であったことも影響しているものと考えられる。汚泥中の FePO_4 は、図-5におけるSTS法によって分画された汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ に含まれるものと考えられ、ここでその割合と、本実験で得られた最大リン抽出率を各汚泥ごとに図-9に示した。

図-9より、STS法による汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ の割合は、60～80%の間でそれほど変わらないが、最大リン抽出率は凝集剤添加量が増加するにつれて大きくなる傾向がみられ、逆にこの2つの量の差に相当する割合は凝集剤添加量が増加するにつれて減少していく傾向が見られた。この割合は、NaHSにより抽出されないが、STS法においては汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ として分画されるリンの割合(以下NE-Pと表記)ということの意味しているが、これがどのような形態であるのかはわからなかった。

そこで、このNE-Pがどのような形態で存在するのか推定するために、NE-Pの実濃度を図-9の結果

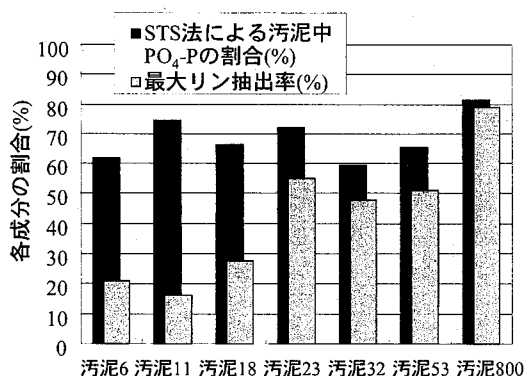


図-9 汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ の割合と最大リン抽出率

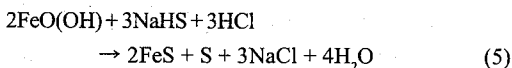
表-6 NE-Pと汚泥中各成分との相関係数

T-P	0.292
K	-0.418
Ca	0.817
Na	-0.466
Mg	0.784
Al	0.856
Cd	-0.558
Cr	0.605
Ni	0.866
Pb	0.458
Cu	0.777
Zn	0.706
TOC	0.658

および、表-5におけるT-P濃度の値から算出し、表-5における汚泥の元素組成の各成分との相関をとり、それぞれの相関係数を表-6に示した。表より抽出されないリン濃度と相関が高い成分としてMg, Ca, Al, Cr, Ni, Cu, Zn, TOCが相関係数0.6以上となり、比較的高い正の相関が見られた。表-5より、特に濃度が低い重金属やMgを除くと、Al, Caは容易にリンと結合し得ること、リンは有機物中にも存在すること、これまでの研究により、初沈汚泥、余剰汚泥中に含まれるリンやAl塩として存在するリンは本抽出プロセスではほとんど抽出されないことから^{12), 16)}、NE-PはAl塩やCa塩として存在しているか、TOC成分と共存しているものと推測された。

次に、図-8においてS/Feモル比に着目すると、汚泥6～汚泥32ではS/Feモル比が1.5以下で、リン抽出率はほぼ最大値で一定となっているのに対し、汚泥53および汚泥800ではリン抽出率が最大となり一定となるのに少なくともS/Feモル比2.0に相当するNaHS添加量が必要であり、凝集剤添加量の大きい条件で作成した汚泥ほど、多量のNaHSを必要とする傾向が見られた。

この理由については、XAFSによる分析の結果(図-7)から、凝集剤添加量の大きい汚泥53および汚泥800では、 FePO_4 に加えて、 $\text{FeO}(\text{OH})$ が大きな割合で同定されており、添加したNaHSは、(1a)の反応に寄与するよりも先に、以下式(5)に示すような反応式により $\text{FeO}(\text{OH})$ と反応し消費されたため、NaHSの添加量が低い領域ではリンの抽出があまり起こらなかったものと推測される。



以上をまとめると、リン抽出工程においてリン抽出率を高くするためには、前凝集沈殿プロセス

での凝集剤添加量のある程度高くする必要がある。しかし、逆に高くしすぎると $\text{FeO}(\text{OH})$ が多く生成し、リン抽出工程で多量のNaHSを要することになる。したがって、効率的にリンを抽出するためには、望ましい凝集剤添加量の範囲が存在することが示唆された。

実処理場においては、まず、後段の生物処理へリンを残すことも考えねばならないが、鴻池水みらいセンターの場合であると、23～32(mgFe/L)程度、Fe/Pモル比で3.0～4.9程度の凝集剤添加量で前凝集沈殿処理を行った汚泥が最も効率的にリン抽出できるものと考えられた。

(4) リン抽出液からのリン回収実験

a) リン回収実験

7種類の凝集沈殿汚泥から得られたリン抽出液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加してリン回収実験を行った。リン抽出液中のS-T-Pに対して添加する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ca/Pモル比)とリン回収率の関係をまとめて図-10に示した。ただし、リン回収率 $R_p(\%)$ は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し5時間後のリン抽出液のS-T-P濃度を $CE_{5, S-T-P}(\text{mgP/L})$ 、もともとのリン抽出液S-T-P濃度を $CE_{0, S-T-P}(\text{mgP/L})$ とし、式(6)によって算出したものである。

$$R_p = 100 - \frac{CE_{5, S-T-P}}{CE_{0, S-T-P}} \times 100 \quad (6)$$

リン回収率は、汚泥11では得られたリン抽出液のリン濃度が低かったため、リン回収率が低い結果となったが、他の汚泥に関しては、Ca/Pモル比1.5以上の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加で85%以上となりほぼ一定となった。またこの時のpHに関しては、9～12の範囲であった。以上よりCa/Pモル比1.5以上の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加で、pHを9～12の範囲で制御すれば、リン回収工程におけるリン回収特性は、もともと

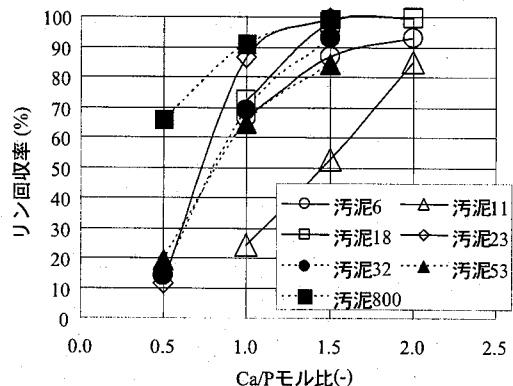


図-10 リン回収実験結果

の汚泥の性状にはあまり影響されず、高い回収率を維持できるものと考えられた。

b) リン回収物の組成分析

上記の実験結果より、Ca/P モル比 1.5 の条件で得られたリン回収物について、組成分析結果、および回収物を肥料として利用する際に規定される各基準値をあわせて表-7 に示した。

表より回収物中のリン含有率は、13.9～15.8wt.% であり、 P_2O_5 に換算すると 34.1～38.7wt.% 含まれていることになり、普通肥料のうちでリン酸質肥料の重過リン酸石灰(可溶性 P_2O_5 として、30wt.%以上を含有)¹⁸⁾に相当するものと考えられた。回収物中のリンが可溶性リンもしくは水溶性リンであるかどうかの評価は行っていないが、本実験で回収されるリンはリン酸のカルシウム塩であることが想定されるため、可溶性リンとしての規格を満たすものであると考えられる。

Al はリンと難溶性のリン酸塩を形成し、水溶性リン酸肥料が難溶化する原因となり¹⁸⁾、リン酸カルシウムを肥料として再利用する際にリンの不活性化や Ca, Mg の吸収抑制を起こすため¹⁹⁾、回収物への混入を避けなければならない。得られた回収物中の Al 含有率は、0.024～0.30wt.% となり、リンや Ca の含有量に比較して大幅に低くなった。本リン回収プロセスでは、pH6 という中性付近の領域で汚泥からリン抽出を行っているため、Al を $Al(OH)_3$ として FeS 抽出残渣へ移行してきたためであると考えられる。

また、得られたリン回収物中の重金属類含有率について、Cd, Cr, Ni, Pb について下水汚泥肥料の公定規格と、Cu, Zn について農用地における土壤中の基準と比較すると、表-7 よりリン回収物中の含有量は、これらの基準値を大きく下回った。これは、重金属類はリン抽出工程にて硫化物として FeS 残渣中に移行したためであると考えられる。

表-7 リン回収物の組成分析結果

サンプル	汚泥 6	汚泥 11	汚泥 18	汚泥 23	汚泥 32	汚泥 53	汚泥 800	基準値
Ca(wt%)	39.4	26.1	32.8	28.6	28.0	25.4	28.6	-
P(wt%)	14.8	14.8	15.8	15.0	15.5	13.9	14.2	-
Fe(wt%)	0.151	0.0768	0.0258	0.0900	0.501	0.175	0.166	-
K(wt%)	0.107	0.0688	0.138	0.0927	0.0513	0.0779	0.245	-
Na(wt%)	3.42	3.05	3.91	3.65	3.59	6.37	7.76	-
Al(wt%)	0.0634	0.0521	0.0236	0.0597	0.298	0.287	0.0260	-
Cd(mg/kg)	N.D.	0.202	N.D.	0.470	0.626	N.D.	0.390	5*
Cr(mg/kg)	139	18.2	26.1	24.2	44.4	123	12.7	500*
Ni(mg/kg)	37.4	13.2	6.65	11.7	12.7	39.2	13.6	300*
Pb(mg/kg)	N.D.	25.7	N.D.	4.12	0.626	N.D.	1.74	100*
Cu(mg/kg)	3.50	5.47	0.847	2.96	6.47	4.79	2.57	125**
Zn(mg/kg)	79.6	21.1	16.1	11.1	19.8	25.9	11.5	120**

*下水汚泥肥料の公定規格

**土壌を対象とした農用地における土壤中重金属などの蓄積防止に関わる管理基準

以上をまとめると、本実験で得られたリン回収物は全て、I. 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、重過リン酸石灰の公定規格に相当すると考えられる含有量である。II. 肥料として利用する際に問題となるアルミニウムの含有率は低い。III. 重金属類含有率は、下水汚泥肥料の公定規格などの基準値を満たす。以上の観点から、良好な回収物を対象となる汚泥の性状に関わらず得ることができるといえる。

(5) リン抽出後残渣からの凝集剤回収実験

a) Fe 溶出試験

7 種類の汚泥から得られた FeS 残渣に 1N 塩酸を H^+/Fe モル比を変化させて添加し、その際の H^+/Fe モル比と Fe 溶出率の関係を図-11 に示した。ただし、Fe 溶出率: $S_{Fe}(\%)$ は、FeS 残渣中の全 Fe 量を $M_{0Fe}(mgFe)$ 、Fe 溶出液中の全 Fe 量を $M_{Fe}(mgFe)$ として、式(7)で定義したものである。

$$S_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{M_{0Fe}} \times 100 \quad (7)$$

まず、すべての FeS 残渣について、 H^+/Fe モル比が増加すると Fe 溶出率も増加し、 H^+/Fe モル比が 3～4 程度になるとほぼ一定となる傾向が見られ、酸添加量はこの程度が望ましいと考えられた。

また、ここでは、汚泥作成時において凝集剤添加量が少ない汚泥の方が、Fe 溶出率が小さくなる傾向が見られた。この原因としては、I. FeS 中における初期 Fe 含有量の影響による、II. 凝集剤添加量の少ない汚泥に関しては、有機分などにより酸が消費され、多くの酸が必要となる。III. 凝集剤添加量の少ない汚泥に関しては、鉄の形態が溶出しにくい状態になっている。以上 3 つの影響が考えられ、pH, Fe の FeS 残渣中含有量, TOC 濃度と Fe 溶

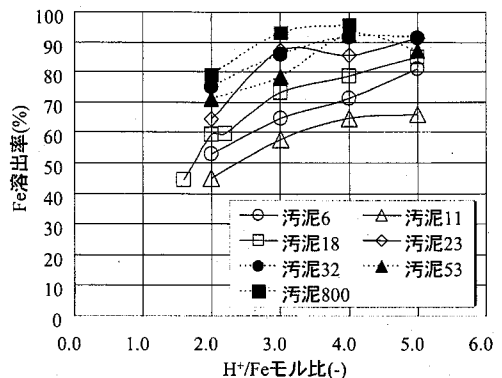


図-11 Fe溶出実験結果

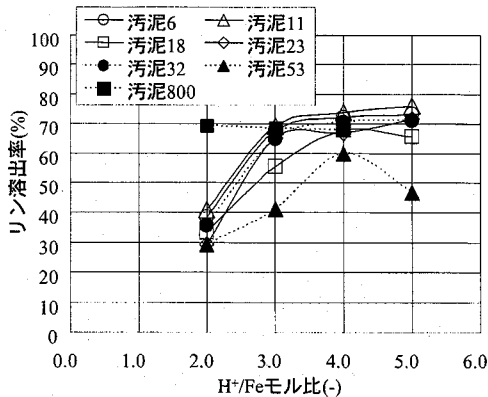


図-12 Fe溶出に伴うリン溶出

出率との関連性を各汚泥ごとに評価したが明確な関連性は見られなかった。

また、FeS 残渣に酸を添加してFeを溶出させることにより、リン抽出工程で抽出されなかったリンがどの程度溶出してくるのかを調べ、リン溶出率： $S_p(\%)$ を、FeS残渣中の全リン量を $M_{op}(\text{mgP})$ 、Fe溶出液中の全リン量を $M_p(\text{mgP})$ として、式(8)で定義し、結果を図-12に示した。

$$S_p = \frac{M_p}{M_{op}} \times 100 \quad (8)$$

図より、抽出されずにFeS残渣へ移行したリンのうち、Fe溶出試験により H^+/Fe モル比3-4程度で、その60～77%が溶出し、このときFe溶出液中リンの87%以上が $\text{S-PO}_4\text{-P}$ であった。3.(3)で述べた汚泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ としてSTS法により分画されるにもかかわらずNaHSで抽出されなかったリンがここで溶出したものと考えられる。

b) H_2O_2 添加によるFe酸化実験

3.(5).a)の実験で得られたFe溶出液に H_2O_2 を添加して酸化し、3価のFeを含む凝集剤として回収する実験を行った。各サンプルにおいて、 H_2O_2 添加前後の全Fe、2価のFeの測定からFe酸化率を求めた結果を図-13に示した。ただし、図中のFe酸化率： $O_{Fe}(\%)$ は、サンプル中の2価のFeイオン濃度(mgFe/L)を $C_{Fe-II}(\text{mgFe/L})$ 、全Fe濃度(mgFe/L)を $C_{T-Fe}(\text{mgFe/L})$ とし、式(9)で定義したものである。

$$O_{Fe} = 100 - \frac{C_{Fe-II}}{C_{T-Fe}} \times 100 \quad (9)$$

図より、 FeCl_3 (市販品)を除く全ての条件で、酸化する前はFe酸化率が低く、全Feの95%以上が2価のイオンであったのに対し、酸化処理後は

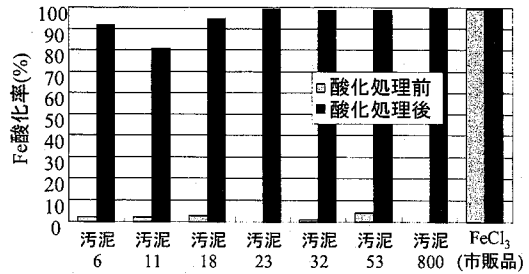


図-13 酸化処理前後のFe溶出液のFe酸化率

FeCl_3 (市販品)と同様にFe酸化率は高くなり、80%以上の大部分が3価のイオンとなっていることが確認された。この H_2O_2 による2価のFeの酸化は式(1d)で示されるが、どの汚泥を由来とするFe溶出液でも、ほぼ量論比の $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ モル比：0.5で酸化が可能であることが明らかとなった。

c) ジャーテストによる回収凝集剤の性能評価

次に、これらの回収凝集剤と FeCl_3 (市販品)を用いてジャーテストを行い、回収凝集剤の評価を行った。特にT-Pの除去率： $Z_{T-P}(\%)$ を、凝集剤を添加した後の原水中のT-P濃度を $C_{R,T-P}(\text{mgP/L})$ 、処理水中のT-P濃度を $C_{E,T-P}(\text{mgP/L})$ として、以下式(10)で定義し、その結果を、図-14に示した。

$$Z_{T-P} = 100 - \frac{C_{E,T-P}}{C_{R,T-P}} \times 100 \quad (10)$$

図より、凝集剤添加量を増やし、Fe/Pモル比を上げていくと、Fe/Pモル比が2以上で約90%のT-P除去率が得られた。回収凝集剤のT-P除去率は、もとの凝集沈殿汚泥の性状によらず、 FeCl_3 (市販品)に比較してほぼ同様の傾向を示し、劣らないことが確認できた。

また、Fe溶出試験でFeとともに溶出されたリンは、リン酸イオンの形態で、pHが低く保たれたま

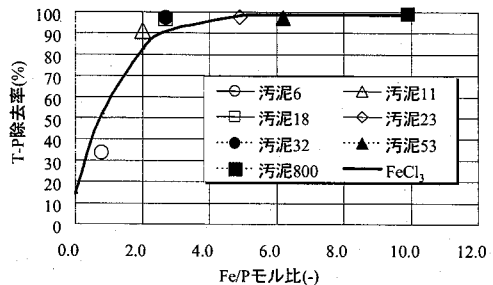


図-14 回収凝集剤および市販 FeCl_3 を用いたジャーテスト結果(T-P)

ま回収凝集剤中に混入するものの処理水質への影響は見られなかった。これらのリンは、もともとNaHSで抽出されず、回収できなかったリンであるが、酸抽出され回収凝集剤中に移行し、それを再利用する際に、最初沈殿池で FePO_4 に近い形で沈殿すれば、リン抽出工程ではNaHSにより抽出され、リン回収工程でカルシウム塩の形で回収できるものと考えられる。

4. 結論

本論文では、前凝集沈殿汚泥からのリン・凝集剤回収プロセスにおいて、凝集剤添加量の異なる8種類の汚泥を対象に、それらの性状の変化がプロセスに与える影響を調査した。

得られた知見を以下に示す。

- (1) リン抽出実験において、最大リン抽出率は、凝集剤添加量が増加するに伴って30%未満から80%の範囲で増加した。これは汚泥中リンが FePO_4 として存在する割合が増加することによるものと考えられ、逆に抽出されないリンは主にAl塩やCa塩、もしくはTOC成分と共存しているものと推測された。
- (2) リン抽出実験において、十分なリン抽出率を得るためには、汚泥32まではS/Feモル比は1.5程度、汚泥53以上ではS/Feモル比が2.0程度に相当するNaHSが必要であった。これは凝集剤添加量の大きい汚泥では $\text{FeO}(\text{OH})$ が多く含まれ、NaHSが $\text{FeO}(\text{OH})$ とも反応し消費されることによるものと考えられた。
- (3) 結論(1)-(2)から、効率的にリン抽出するためには、望ましい凝集剤添加量範囲が存在し、鴻池水みらいセンターの場合であると、23～32(mgFe/L)程度、Fe/Pモル比で3.0～4.9程度の凝集剤添加量で前凝集沈殿処理を行った汚泥が最も効率的にリン抽出できるものと考えられた。
- (4) リン回収特性は、pHが9～12の範囲、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量としてCa/Pモル比が1.5程度で、85%以上の回収率を得ることができ、汚泥の性状にはあまり影響されなかった。
- (5) 汚泥の性状に関わらず、リン回収物は、13.9～15.8wt.%のリンを含み、重過リン酸石灰に相当するものと考えられた。また、Alや重金属類の含有率は低く良好な回収物を得ることができた。
- (6) Fe溶出実験において、十分なFe溶出率を得るために各汚泥ともに $\text{H}^+/\text{Fe}=3\sim4$ に相当する酸添加が必要であった。またFe溶出率は、最大で60～

90%の範囲であり、もともとの汚泥の作成時ににおける凝集剤添加量が増加するに伴って上昇した。

(7) 鉄溶出液中の2価の鉄イオンは全ての汚泥で、そのほとんどが量論比の H_2O_2 添加により酸化されて3価の鉄イオンとすることが可能であった。

(8) ジャーテストの結果、回収凝集剤のリン除去能力は、 FeCl_3 (市販品)と比較しても劣らなかった。また、鉄溶出時にはFeS残渣中のリンも同時に溶出し、回収凝集剤中に移行するが、再利用した際汚泥中に FePO_4 として再び沈殿すれば、NaHSにより抽出され回収できる可能性が示唆された。

謝辞：本研究を進めるにあたり、ご協力頂きました大阪府下水道技術研究会の皆様、寝屋川北部流域下水道鴻池水みらいセンター、Nし尿処理場の方々、本研究室の学生諸君に感謝いたします。なお本研究の一部は、(財)高輝度光科学研究センターの協力の下、SPring-8 共用ビームライン研究課題〔2005B0258-NXa-np〕にて行ったものであり関係各位、およびBL01B1ビーム担当者の宇留賀朋也博士に感謝いたします。

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, Vol.35, pp.171-180, 1998.
- 2) 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.
- 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.397-402, 1998.
- 4) 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, Vol.36, pp.93-104, 1999.
- 5) 下水道技術改善対策研究会, 下水汚泥の処理処分対策研究専門部会編: 下水汚泥の処理処分対策研究, pp.41-53, 1992.
- 6) 有地裕之, 原田一郎, 尾崎正明: リン封鎖が下水汚泥の好気性発酵に及ぼす影響, 第36回下水道研究発表会講演集, pp.887-889, 1999.
- 7) W. Ripl, B. Stammert, U. Wisemann and M. Karimnia: Rückgewinnung von Phosphor und Fallungsmitteln (Eisen) aus Nachfallschlamm, Vom Wasser, Vol. 70, pp.179-185, 1988.
- 8) 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, 環境工学研究論文集, Vol.38, pp.322-334, 2001.

- 9) 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: 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, 環境工学研究論文集, Vol.42, pp.335-345, 2005.
- 10) 宇田川康夫: 日本分光学会 測定法シリーズ26「X線吸収微細構造-XAFSの測定と解析」, 学会出版センター, 1993.
- 11) 太田敏明: X線吸収分光法-XAFSとその応用-, アイビーシー, 2002.
- 12) F.Kato, H.Kitakoji, K.Oshita, M.Takaoka, N.Takeda and T.Matsumoto: Extraction Efficiency of Phosphate from Pre-Coagulated Sludge with NaHS, *Water Science and Technology*, Vol.54, No.4, *In Press*, 2006.
- 13) 社団法人日本下水道協会: 下水試験方法 1997 年版, 1998.
- 14) 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1報)-STS法を用いた汚泥内リン組成の分析, 下水道協会誌, Vol.20, No.228, pp.28-36, 1983.
- 15) 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2報)-各種リン組成を持つ汚泥の形成とそのリン組成変化, 下水道協会誌, Vol.20, No.229, pp. 22-29, 1983.
- 16) 社団法人 日本水道協会: 上水試験方法解説編 1993 年版, pp.318-319, 1993.
- 17) 北小路博之: 薬剤添加による凝集沈殿汚泥からのリン抽出方法に関する研究, 京都大学工学部地球工学科卒業論文, 2004.
- 18) 栗原淳, 越野正義: 肥料製造学, 養賢堂, p.103, p.122, 1986.
- 19) 松田敬一郎: 茶樹に対するアルミニウムの土壌肥料的意義(第7報), 茶樹におけるカルシウムおよびマグネシウムの吸収と体内形態分布におよぼすアルミニウムの影響, 日本土壌肥料学会講演要旨集, Vol.25, p.68, 1979.

(2006. 5. 26 受付)

Influence of the Coagulated Sludge Characteristics with Ferric Chloride on the Phosphate and Coagulant Recovery Process

Kazuyuki OSHITA¹, Hiroyuki KITAKOJI², Fumitaka KATO¹, Masaki TAKAOKA¹
Nobuo TAKEDA¹, Tadao MATSUMOTO¹ and Ryoichi HIMONO³

¹Dept. of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

²Chugai Ro Corporation, Ltd.

³Osaka Prefecture, Eastern Regional Sewerage Office

Removal of phosphate in wastewater is very important because it causes the eutrophication of the lake or pond. On the other hand, phosphate recovery from sewage and sludge treatment systems is particularly important because it is a limited resource and a large proportion of the phosphate currently used in Japan must be imported. Therefore, we have been experimentally evaluating phosphate and coagulant recovery methods from pre-coagulated sludge with NaHS.

In this study, we experimentally investigated the influence of the coagulated sludge characteristics with ferric chloride on its phosphate and coagulant recovery process. The phosphate extraction and recovery from pre-coagulated sludge with various amount of FeCl_3 , the iron dissolution using HCl and the oxidation with H_2O_2 experiments were conducted.

As the result of phosphorus extraction experiment, we found that the increase of FeCl_3 dose led to high phosphorus extraction ratio because of the increase of FePO_4 in sludge and not extracted phosphorus could exist with Al, Ca and organic matter. In phosphorus recovery experiment, we could obtain good recovered materials which contained 15% of phosphorus and little heavy metals. And as the result of coagulant recovery experiment, recovered coagulant is as effective as commercial FeCl_3 .