

土木研究所 資料第1491号
ISSN 0386-5878

高度処理汚泥中の有価資源の回収に関する調査報告書

—硫酸ばん土汚泥からのアルミニウムとリンの回収(1)—

昭和54年3月

建設省土木研究所下水道部

まえがき

湖沼、内湾等の富栄養化防止、あるいは下水処理水の再利用等のために、放流水中に含まれるリンの大巾な除去をはからねばならない下水処理場がかなりの数になるものと考えられている。現時点で、リン除去の主体となると考えられているのは各種の凝集剤を用いた、凝集沈殿法である。凝集剤としては、石灰、アルミニウム塩、鉄塩などが利用可能であり、各凝集剤ごとの処理特性、添加位置、添加方法について、多くの調査研究が行なわれてきたところである。

凝集沈殿法は所定のレベルまでリンの除去をはかることが可能な手法であるが、同時にかなりの量の汚泥の発生が避けられない。2次処理までの過程で発生する汚泥の処理、処分ですえ大きな問題点をかかえている現状からすると、凝集沈殿によって発生する汚泥の処理、処分に対する十分な対応策を立てておかないと、この面から凝集沈殿法自体の適用性を再考せざるを得ないことになりかねない。

一方、石灰の場合を別にして、凝集剤として用いられるアルミニウムおよび鉄は、我が国の場合そのほとんどを輸入しているのが現実であり、資源としての制約も存在する。また、凝集沈殿の結果発生する汚泥中には使用した凝集剤のほか、資源としての価値のあるリンも含まれているわけであり、汚泥中からこれらの有価物質の回収、再利用をはかることができれば省資源のうえで有効となるほか、汚泥処分の問題も軽減できることになる。

このような観点から、土木研究所では昭和51年度より、下水道事業調査費により「高度処理汚泥中の有価資源の回収に関する調査」を開始し、凝集沈殿を行なった場合に発生する汚泥中からの有価資源の回収法およびこの結果期待される発生汚泥量の減少の可能性等に関する調査を行ってきた。本報告は有力なリン除去法と考えられている硫酸ばん土による凝集沈殿によって生ずる汚泥中からのアルミニウムとリンの回収に関する室内実験を主体とした調査結果をとりまとめたものであり、本調査の中間報告とでもいうべきである。ここでとりあげた手法については、実用化までに解決すべき多くの問題が残されているが、省資源、省エネルギーの立場に立った処理手法の開発が強く望まれている現在、ここで取りあげたような観点に立った手法の開発は不可欠と考えられるため、あえて中間報告の形でまとめることとしたものである。

多くの方々の御助言、御協力をお願いするとともに、これまでに御協力いただいた各位に感謝の意を表する次第である。

昭和54年 3月

目 次

要 旨

第 I 章 調査の目的と方法	1
第 1 節 調査の目的	1
a. リン除去の必要性	1
b. リン除去の方法と汚泥の発生	1
c. 汚泥処理・処分の問題点	2
d. リン除去汚泥中の資源について	2
e. 調査の目的	3
第 2 節 調査の対象となる汚泥について	5
a. 石灰凝集沈殿汚泥	5
b. アルミニウム塩あるいは鉄塩による凝集沈殿汚泥	5
第 3 節 調査の方法	6
a. 調査の方向	6
b. 調査の進め方	7
第 II 章 調査結果 — 回収方法各論 —	9
第 1 節 硫酸ばん土汚泥について	9
a. ばん土汚泥について	9
b. ばん土汚泥の PH による組成変化について	9
c. ばん土汚泥からの Al, P の回収方法について	13
d. 用語の定義	14
第 2 節 PH 調整法	16
第 3 節 鉄 塩 法	17
a. 酸性下における Al, P の溶出と汚泥量の減少について	17
b. 鉄塩—2 段階法	19
c. 鉄塩—1 段階法	25
d. 第一鉄塩を用いる方法	28
e. リン除去率の経時的変化	30
f. 鉄塩法の化学量論的検討	32
第 4 節 濃 縮 法	39
a. 目 的	39
b. 再生アルミニウム濃縮法	39

c. 濃縮1段階法	41
第5節 イオン交換樹脂法	43
a. イオン交換樹脂法の概要	43
b. 実験1. — イオン交換樹脂法によるアルミニウム回収実験 —	43
c. 実験2. — イオン交換樹脂のくり返し使用について —	49
第6節 アルカリ法	52
a. アルカリ法の概要	52
b. 実験方法	52
c. 実験結果	53
d. まとめと考案	57
第7節 回収アルミニウム溶液のリン除去性能について	58
a. 実験の目的	58
b. 酸性法—鉄塩2段階法によって得られた回収Al	58
c. イオン交換樹脂法によって得られた回収Al	63
d. アルカリ法によって得られた回収Al	66
第8節 総合評価	68
第Ⅲ章 結 論	69
あ と が き	70
参 考 文 献	71

付録(資料)

資料1. イオン交換樹脂によるアルミニウムの回収実験結果

資料2. イオン交換樹脂のくり返し使用についての実験結果

要 旨

硫酸アルミニウムを用いて下水中のリンを除去することによって発生する汚泥中には、アルミニウム、リンが濃縮されている。

この汚泥より、アルミニウムとリンを回収して、再利用し、資源の有効利用をはかると共に、従来、その処理が困難であるとされていた、ばん土汚泥の処理・処分量を減少させることを試みた。現在、調査は継続中であるが、室内実験によって、いくつかの方法について、検討を行った結果、有望と思われる方法も、得られたので、ここに、現在までの成果をまとめることにした。

主要な方法について、室内実験で検討した結果を一覧表としたものが表-1であり、本調査の現在までの成果を集約したものである。

以下、第I章では本調査の目的と調査の方針について述べ、第II章で、各回収方法について、考え方、実験結果等についての詳細および、それらの方法の総合評価を行っている。第III章では、結論として得られたことを要約し、今後の検討課題を述べている。

表 1 バンド汚泥からの Al 回収各法の総合比較表

回 収 法		Al 回収率 %	P 除去率 %	汚泥量の変化等	再生 Al 溶液の組成 mg/l	Al 1kg 回収に要する薬品費	総 合 評 価	
分 類	操 作 フ ロ ー						利 点	欠 点
pH 調整法		80 ~90	0	SS 30%減少 VSS 50%→70~80% SS	Al 2,000 P 400	103円	- 操作が単純 - 安価 - 汚泥減少率が高い	リンが除けないので再生 Al のリン除去能力が劣る。
酸性法		64 ~74	84 ~97	SS 0~20%増、もし FePO4 を主体とする沈殿を資源化できると汚泥残渣のみの処分となるので pH 法と同等の SS30%減少 VSS/SS 50%→70~80%となる。	Al 1,600 P 80 Fe 144 回収率 64%	277円	- 比較的安価 - リンの回収が可能 - Al の純度が高い。	- 操作が複雑 - 再生 Al 溶液の Al 濃度が低い。 - 汚泥量の減少は FePO4 主体の沈殿を資源化できるか否かによる。
		64 ~74	84 ~97	同 上	Al 14,400 P 720 Fe 1,300 回収率 64%	523円 (277+256)	Al 濃度の高い再生 Al 溶液が得られるので保存には好都合	- 操作が複雑 - コスト高 - 汚泥量の減少は FePO4 主体の沈殿を資源化できるか否かによる。
		58 ~87	73 ~87	SS 0~18%減 VSS 50%→70% SS	Al 1,750 P 150 Fe 270 回収率 70%	273円	- 操作が比較的簡単 - 比較的安価	2段階法に比べリン除去率が少し劣る。 - 汚泥量はわずかに減少しない
		55 ~80	65 ~75	汚泥量はほとんど変化しない	Al 4,500 P 450 Fe 1,000 回収率 60% (濃縮率3倍)	319円	濃縮しない方法より Al 濃度が2倍~3倍高い再生 Al が得られるので再生 Al 濃縮法ほどではないが保存には都合がよい	- 回収率が低い - 操作が複雑 - 汚泥量が減少しない
		~50	~80	pH 法と同じ SS 30%減 VSS 50%→70~80% SS	Al 3,000 ~4,000 P 200~ 回収率 50%	717円	- Al 濃度が比較的高くかつ一定濃度の再生 Al 溶液が得られる。 - 汚泥減少率が高い。	- コスト高 - 回収率が低い - 操作が複雑 - 流出液 (P を含む) の処分を考えなければならない
アルカリ法		50 ~78	77 ~91	SS 60~130%増 VSS 46%→11~30% SS	Al 2,000 P 180 回収率 80%	541円	操作が比較的簡単	- 汚泥が増加する。 - 再生 Al 溶液の COD が高い - 再生 Al のリン除去能力が低い

注：バンド汚泥として SS 15.6g/l Al 160mg/l P 32mg/l を仮定して再生液組成とコストを計算した。

第 I 章 調査の目的と方法

第 1 節 調査の目的

a. リン除去の必要性

近年、各地の閉鎖系水域では富栄養化が進行し、それによる被害も生じている。そこで、このような水域への人的汚濁負荷量を削減して人為的な富栄養化の進行を止める為の新たな対策がとられようとしている。

閉鎖系水域の富栄養化現象は、水中の窒素とリンが他の微量物質の存在のもとで、光合成反応により、藻類を増殖させることによって起こると考えられている。そこで、従来の有機性汚濁物質に加えて、富栄養化原因物質とみられる窒素・リンの環境基準・排出基準の制定が予想される。したがって、窒素・リンの主要な排出源の 1 つである下水処理場も、何等かの対応を迫られることになる。

富栄養化現象の生じる限界の窒素・リン濃度は、きわめて低く、リンの場合で $10^{-2} \text{mg-P}/\ell$ 、窒素で $10^{-1} \text{mg-N}/\ell$ というオーダーである。このような濃度まで、下水中の窒素・リンの濃度を下げるためには、在来の生物処理法（主として活性汚泥法）による下水処理では不十分であり、特にリンあるいは窒素の除去を目的としたプロセスが必要になる。

ところで、富栄養化の制限因子としては、窒素よりリンである場合の方が一般的であり、リンの方が汚濁源の明確な場合が多いといわれている。また、除去技術の点でも、窒素にくらべリンの方が、確立されている。したがって、窒素の規制に先だってリンの規制が実施されることが十分予測されるのである。

b. リン除去の方法と汚泥の発生

下水中のリンを除くには、下水に石灰あるいは金属塩（アルミニウム化合物あるいは鉄化合物）などの凝集剤を添加して、下水中のリン酸イオンを、不溶性の塩とし、これを沈殿させて除去する方法（凝集沈殿法という）を採るのが普通である。

薬品の添加は、最初沈殿池やエアレーションタンクに行なっても良く、2 次処理の後に 3 次処理として凝集沈殿処理を行なってもよい。また、微生物を用いてリンを濃縮した後で、凝集沈殿する方法も考えられている。

いずれの除去方法を採用にしても、加えた薬品量に見合った量の汚泥が発生する。標準的なリン除去汚泥の発生量は次のようである。

表-I-1 リン除去による汚泥発生量(乾燥固型物として)

凝 集 剤	凝 集 剤 添 加 量 (g/m^3 -下水)	汚 泥 発 生 量	
		(g/m^3 -下水)	10万人(5万 m^3 /日)の処理場(t/日)
石 灰* [Ca(OH) ₂]	200 ~ 400	200 ~ 600	10 ~ 30
Al	5 ~ 10	20 ~ 40	1 ~ 2
Fe	10 ~ 20	25 ~ 50	1.25 ~ 2.5

*汚泥からの石灰回収を考慮していない

活性汚泥処理による標準的な汚泥発生量は $150g/m^3$ -下水 程度であるから、凝集剤として石灰を用いた場合130 ~ 400%, アルミニウムで13 ~ 27%, 鉄で17 ~ 33% 各々、処理場から発生する汚泥量が増加することになる。

c. 汚泥処理・処分の問題点

下水道施設の普及に伴ない、処理場から発生する汚泥量は年々増加している。これらの汚泥を如何に適切に処理・処分するかは、現在、すでに下水道界にとって、ひっ迫した問題となっている。

現在は、発生した汚泥の多くは、脱水ケーキや焼却灰として埋立て処分されているが、その処分地確保が、種々の社会情勢から困難になってきている。この問題を解決するべく、最終処分法について、主として、緑農地還元と汚泥の原・材料化の2つの方向から検討が進められているが、未だ研究の域を出ない。また、汚泥処理の点では、濃縮性、脱水性の悪化という問題をかかえており、濃縮法、脱水法の改善のための研究が行なわれているが、これも、十分な解答は得られていない。

このような状況の下で、リン除去によって前述したような割合で、処理場発生汚泥量が増加すると、ますます、汚泥処理・処分にかかる負担を増大させることになる。そして、汚泥処理・処分の困難さ故に、リン除去の実施が不可能となることも十分考えられる。したがって、リン除去の実施にあたっては、あらかじめ、リン除去汚泥の処理・処分の問題が解決済みであることが望ましい。

d. リン除去汚泥中の資源について

下水中に含まれる除去対象物質は水域環境保全上有害と見なされるものである。したがって、それらを除去することによって発生する汚泥は、除去対象物質と除去のために用いられた物質とを高濃度に含んでいる。これら、汚泥中に濃縮された物質の中には、エネルギー資源あるいは物質資源として有用なものも存在する。そのような物質あるいはエネルギーを汚泥から回収できるとすれば、下水処理においても、資源の有効利用が図れることになる。

リン除去汚泥中には、添加凝集剤の反応物とリンが多量に含まれているが、それらは、いずれも資源として有用な物質である。凝集剤としては、石灰、アルミニウム化合物、鉄化合物のいずれかが用いられる。そのうち、石灰を除く鉄とアルミニウムは、我国には、ほとんど産出せず、外国からの輸入に頼っている資源である。また、除去されたリンも、資源としては、アルミニウムと同様、そのほとんどを国外に頼っている。これらの物質の資源状態は表-1-2に示す通りである。

表-1-2 石灰・鉄・アルミニウムおよびリンの資源状況

	石 灰*(国内)	鉄鉱石(世界)	ボーキサイト**** (世界)	リン鉱石***** (世界)
埋 蔵 量	237 億 t (予想)	453 億 t **	推定 150 億 t	(既知) 500 億 t
可採掘量	134 億 t (予想)			
備 考	品位 CaO で 54 % 年間 2 億 t 採掘と して可採掘年数は 約 70 年	可採年数は 約 200 年***	5,000 万 t/年の採掘 ベース (1969) で 300 年分	5,000 万 t/年の採 掘ベース (1969) で 500 年分

* 通産省鉱業統計 (1970)

**** ** と同じ

** 日本鉄鋼協会編、製鉄・製鋼法

***** 化学工業社・リン酸塩の化学と利用

*** 科学技術庁 資源調査会報告書第 60 号

表より、これらの資源がいずれも、比較的豊富で恵まれた資源であることがわかる。しかし、これらの鉱物資源の採掘・輸送・精錬等、消費に至る迄に費される莫大なエネルギーを考えれば、資源の乏しい我国において、回収をはかることの意味は十分にあるものと思われる。

e. 調査の目的

リン除去を実施可能にするためには、先に述べたように、汚泥の処理・処分法が確立されることが望ましい。また、リン除去汚泥中には、資源として有用な物質が含まれていることもすでに述べた。

リン除去汚泥の発生量を表わした表-1-1を見ると、汚泥発生量は、石灰の場合で添加薬品量の 1~1.5 倍、アルミニウムの場合で、4 倍程度、鉄の場合で 2.5 倍程度となっている。そこで、発生したリン除去汚泥から、これら添加凝集剤とリンとを回収し、重量で添加凝集剤を 100 % 回収できたとすると、石灰汚泥の場合 67 % 以上、アルミニウムの場合で 25 % 以上、鉄の場合 40 % 以上、それぞれ処理・処分が必要な汚泥量を減少させられるのではないと思われる。

そこで、当研究室ではリン除去汚泥から、凝集剤とリンを回収して、資源の有効利用を図るとともに、リン除去汚泥量を減少させて、リン除去汚泥の処理・処分にかかる負担を軽減させるこ

とを目的とした調査を昭和 51 年度より開始した。

第2節 調査の対象となる汚泥について

a. 石灰凝集沈殿汚泥

表1-1に示したように、石灰法は、他の2法に比べて、凝集剤添加量が多く、発生汚泥量も多い。これは、下水のpHを石灰によるリン除去が可能な領域まで高める必要があり、そのために石灰添加量が増えることによる。活性汚泥法による発生汚泥量をしのぐ、石灰汚泥を、そのまま、処理・処分することは、先に、第1節で述べた理由により、困難であると考えられる。したがって、石灰法では、凝集剤の有効利用とあわせて、処分汚泥量を減少させるため、リンと結合しなかったカルシウム分を回収するプロセスが、リン除去システムの一部として不可欠であろう。

この石灰汚泥（炭酸カルシウム、リン酸カルシウムおよび有機物等から成る）に関しては、石灰とリンの回収方法がすでに確立している。

その方法は、リン酸カルシウムと炭酸カルシウムの比重差を利用して遠心分離を行ない、リン酸カルシウムを分離液として、炭酸カルシウムを脱水汚泥として、回収するものである。脱水汚泥として回収した炭酸カルシウムは90℃前後で焼いて生石灰とし、凝集剤として再利用される。また、回収したリンは肥料原料として利用可能だと思われる。このようなプロセスは、すでに、米国カルフォルニア州南タホ湖処理場などで実用化されている（ただし、回収リンは再利用されていないようである。）ので、石灰汚泥は今回の調査の対象とはしなかった。

b. アルミニウム塩あるいは鉄塩による凝集沈殿汚泥

アルミニウム塩あるいは鉄塩による凝集沈殿から発生する汚泥は、発生量の点では石灰の場合の10分の1程度であり、量的な面では石灰汚泥ほど、深刻ではない。それでも、現在より10～30%の増加となるので、汚泥の処理・処分上、第1節で述べたように問題であることに変わりはない。また、これらの汚泥はゲル状の金属水酸化物を主体としており、濃縮性、脱水性が悪いので質的な面で、処理が困難である。したがって、アルミニウム汚泥と鉄汚泥についても、何らかの方法で、処理・処分にかかる負担を軽減させる必要がある。

一方金属塩汚泥の場合、石灰汚泥のような、凝集剤とリンの回収方法について、ほとんど研究がなされていないようであり、確立された方法はないのが現状である。

そこで、金属塩汚泥を対象として、凝集剤とリンの回収および汚泥量の減少を図る方法についての調査を進めることにした。

今回は、金属塩凝集剤のうち、比較的使用頻度の高い硫酸アルミニウムをリン除去に用いた場合に発生する硫酸ばん土汚泥を対象として調査を行なうことにした。

第3節 調査の方法

a. 調査の方向

調査の最終的な目的は、すでに述べてきたように、凝集剤とリンの回収により、資源の有効利用と、リン除去にかかる汚泥処理・処分面での負担の軽減とを図ることである。そのために以下に示すような方針のもとで調査を行なうことにした。

1° 回収した凝集剤（あるいは凝集剤の成分）は凝集剤として再利用する。これは、回収物の形態にもよるが、凝集剤以外の用途の原・材料とするよりは、凝集剤として、処理場内での物質循環をはかった方が、より効率良く使えるからである。

2° 回収したリンは、リン資源として有効利用をはかる。

これは、資源の有効利用であるとともに、回収したリンを再利用することによって、人為的なリンの循環サイクルを少しでも形成して、環境中へのリンの大量放出を防ぐという意味を持つ。

3° 1°および2°の前提のもとで、回収方法としては次のような条件が要求される。

(1) 凝集剤とリンとは別々に回収されなければならない。

(2) 回収した凝集剤のリンに対する純度が高いこと。

回収凝集剤はリン除去のために再利用される。したがって、回収凝集剤の中に高い割合でリンが残留していると、回収凝集剤を用いたときに、リンも下水に回帰することになるので凝集剤添加量としては下水中のリンに対して十分な量を加えていても、トータルのリンに対しては十分な量でない場合が生じ、要求されるリン除去率が満たされないことも有り得る。

(3) 回収凝集剤の濃度が高く、一定していること。

凝集剤添加量を少量、定量とする事が、維持管理の面で要求される。

したがって、回収凝集剤は、高濃度と一定濃度である事が望ましい。

(4) 回収率が高いこと。

有効利用を目的とする以上、当然回収率が高い方が望ましい。

(5) 回収コストが低いこと。

回収コストが低いことは、もち論必要なことであるが、その評価は回収凝集剤の価値、回収リンの価値および回収にともなう汚泥処理・処分の変化等を、考えて総合的に行なわれなければならない。

(6) 回収操作が簡単であること。

操作が簡単であることは、維持・管理費の低減にもつながることであるが、同時に、受動的に常時稼働が要求される処理場にとっては、必須条件である。

(7) 回収に伴って新たな問題が生じないこと。

回収に伴って、解決困難な問題が生じることがあってはならないのは当然である。しかし、解決可能な問題であっても、そのために、余分なプロセスと経費がかかるようでは好ましくない。このような問題としては、汚濁物質の回帰や、処理困難な副産物を生じること等があげられる。

(8) 回収によって処理・処分が必要となる汚泥量を減らせること。

調査の目的でもあり、汚泥処理・処分の問題を軽減する意味で重要である。

(9) 回収リンの有効利用が図れること。

これも、調査の目的の1つである。せっかく回収したリンが有効に利用できなければ、汚泥の処分の他にリンの処分も行なわなければならない、このような事態は避けなければならない。

3°で示したような条件を満足させるような方法を求めなければならないわけであるが、そのための調査の進め方は次項に示した。

b. 調査の進め方

- ① まず調査対象となる汚泥の性状・性質について調べる。
- ② 次に可能な回収方法について、既存の資料、理論的な知識および1°の調査結果から、考え得るものをいくつか取り上げる。
- ③ 考えられる回収方法について、室内実験を行ない、結果を先の条件と照らし合わせて、最良と思われる方法を抽出する。
- ④ 最良と思われる方法について、パイロットスケールの実験を行ない、実施の可否判断を行なう。
- ⑤ 否定的な結果になった場合には、②にもどるか、あるいは、もっと根本的な面からの見なおしを行なう。

以上の進め方に従って、現在、調査は継続中であるが、室内実験の結果、有望と思われる方法も見出された。そこで、これまでに得られた知識を整理することにした。次章以下に調査の進め方に従って、現時点までに得られた調査結果を述べることにする。

なお、調査の際、成分の分析等に用いた方法は次表に示す通りである。

表 I - 3 本調査で用いた分析法

分析項目	分 析 法
pH	JIS K0102 - 8 (ガラス電極法)
リ ン*	EPA 混合試薬法
アルミニウム*	原子吸光々度法 (低濃度) および水処理剤試験法 (EDTA による逆滴定)
全 鉄*	JIS K0102 - 472 (原子吸光々度法)
COD	JIS K0102 - 13 (酸性KMnO ₄ 法)
Mアルカリ度	下水試験法
SSとVSS	下水試験法
ナトリウム	イオンメーターによる方法
カルシウム	原子吸光々度法
溶 解 性	5cろ紙通過成分とする
濁 度	積分球式濁度計による。

* 汚泥中の成分については前処理 (硝酸 - 過塩素酸) 後分析した。

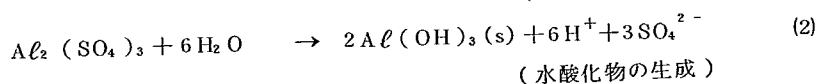
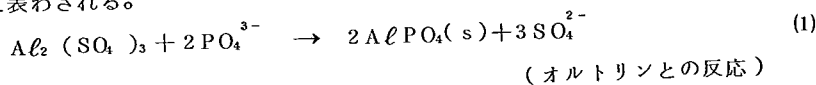
第Ⅱ章 調 査 結 果

第 1 節 硫酸ばん土汚泥について

a. ばん土汚泥について

ばん土汚泥は、水酸化アルミニウムのゲル状フロックを主体としているために、含水率・圧縮性が高く、一般的な重力濃縮法で得られる固形物濃度は、高々 1 % である。したがって、通常の活性汚泥より濃縮性が悪く、汚泥処理上問題となるといわれている。

さて硫酸アルミニウム凝集沈殿における沈殿の生成は次に示す 2 つの化学反応式により、模式的に表わされる。



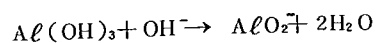
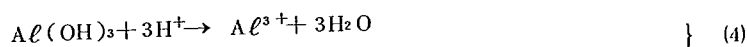
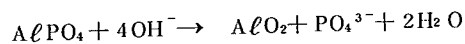
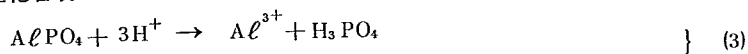
上記の反応によって生じたリン酸アルミニウム (AlPO_4) と、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) は n 分子の水を含むゲル状フロックを生成する。

また、アルミニウムイオンが水和され、加水分解される段階において生じる荷電中和反応により、コロイド状物質の凝集が生じ、これらの物質もフロックの一部を形成する。生成したフロックは次第に成長して巨大フロックとなり、沈降して、沈殿物となる。この沈殿物が、リン除去によって発生した、ばん土汚泥である。

したがって、ばん土汚泥の成分は、リン酸アルミニウムと水酸化アルミニウムを主体とし、これらに凝集したコロイド状物質や、共沈した SS 性物質の加わったものとなる。

b. ばん土汚泥の pH による組成変化について

ばん土汚泥中のリン酸アルミニウムと水酸化アルミニウムは、石灰汚泥におけるリン酸カルシウムと炭酸カルシウムのように、比重差を用いて分離することができない。しかしこれらの物質は、両性化合物であるため、酸性側でもアルカリ性側でも溶解する (式(3), (4))。



水酸化アルミニウムの溶解を表わす曲線は、イオンの種類を酸およびアルカリ性溶液中でその大部分を占める遊離の Al^{3+} と AlO_2^- の 2 種として簡単に計算することができる。

今、溶解度積定数⁽¹⁾を

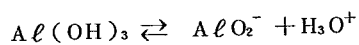
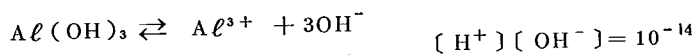
$$[Al^{3+}][OH^-] = 10^{-33} \quad (5)$$

とし

$$\frac{[OH^-]}{[AlO_2^-]} = 1 \quad (6)$$

注1
として計算した結果をグラフに表わすと図Ⅱ-1のようになった。

注1. 水酸化アルミニウムの溶解曲線は(5)式と(6)式を用い、次のようにして計算した。



であるから、(5)式および(6)式より

$$[Al^{3+}] = \frac{[Al(OH)_3] \cdot 10^{-33}}{[OH^-]^3}, \quad [AlO_2^-] = \frac{[Al(OH)_3] \cdot 10^{-14}}{[H^+]} \quad (a)$$

溶液中に存在するアルミニウムの総量 Al_T は

$$Al_T = [Al^{3+}] + [AlO_2^-] + [Al(OH)_3] \quad (b)$$

したがって、溶解しているアルミニウムは次式で示される割合をしめる。

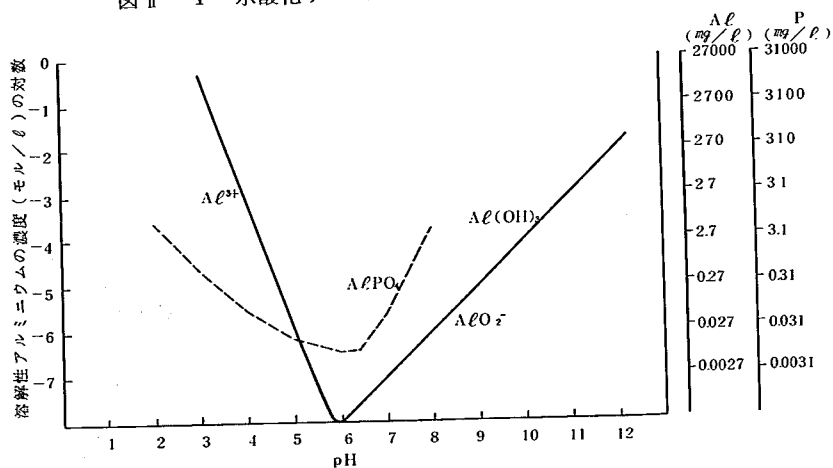
$$Al_s = \{ [Al^{3+}] + [AlO_2^-] \} / Al_T \quad (c)$$

(a), (b), (c)の3式から $Al_T = 1$ とおけば PH の関数として、

$$Al_s = \frac{[H^+]^3 \times 10^9 + [H^+]^{-1} \times 10^{-14}}{1 + [H^+]^3 \times 10^9 + [H^+]^{-1} \times 10^{-14}} \quad (d)$$

が得られる。

図Ⅱ-1 水酸化アルミニウムの溶解

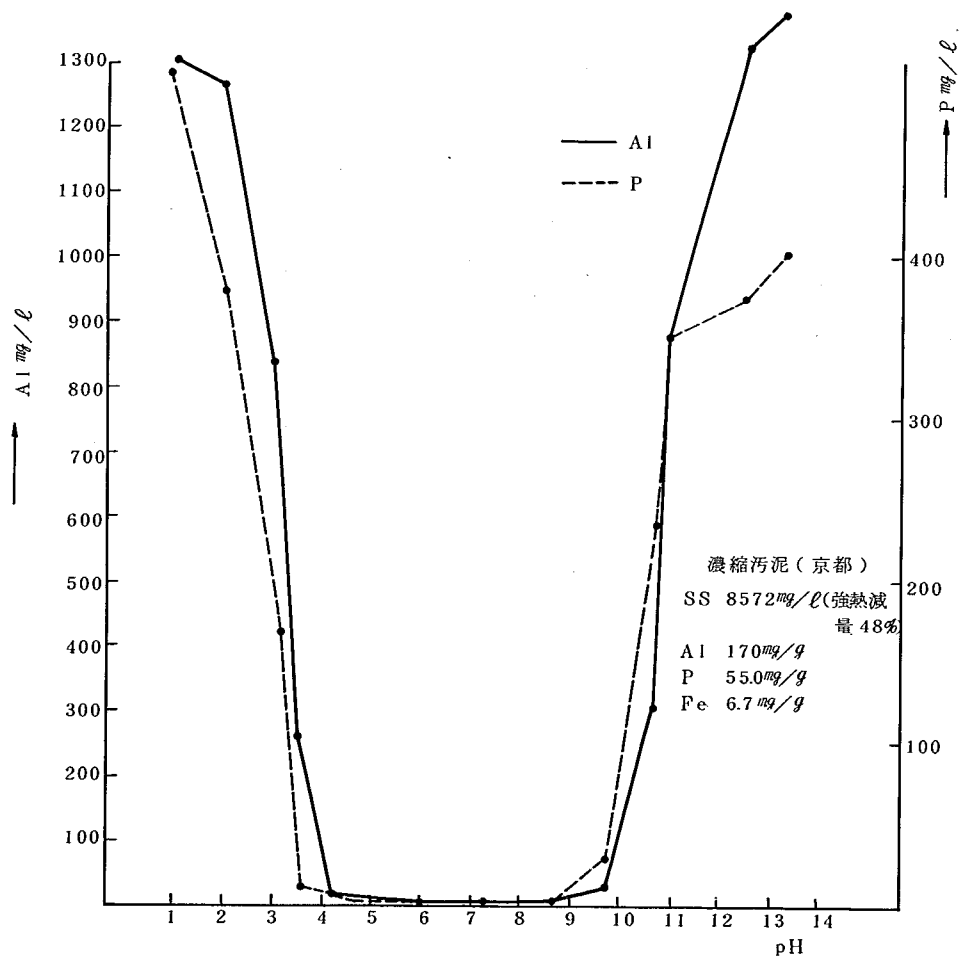


図Ⅱ-1には、StummとMorgan⁽²⁾により求められたリン酸アルミニウムの溶解曲線も示してある。

この図より、水酸化アルミニウムとリン酸アルミニウムは類似の溶解傾向を示すものといえる。これらは、机上の計算によって求められたものであるから、実状に即さないことも十分考えられる。そこで、実際のリン除去硫酸ばん土汚泥のpHを変化させて、溶解傾向を調べてみた。

供試試料は、3種類（土木研究所が京都市、名古屋市および横須賀市に設置した高度処理実験施設において得られたばん土汚泥）とした。各々の試料に酸またはアルカリを加えて攪拌、pH調整を施した後、遠心分離し、上澄液中の成分の分析を行なった。その結果の一例を図Ⅱ-2に示す。

図Ⅱ-2 硫酸ばん土汚泥からのAl, Pの溶出



図Ⅱ-2から、実際のばん土汚泥でもアルミニウムとリンはほとんど同じ溶出傾向を示すことがわかる。図Ⅱ-2に示した試料の他の試料についても同じ溶出傾向であった。

一般的に、ばん土汚泥中のアルミニウムとリンが、図Ⅱ-2に示されたような溶出傾向を示すものとする、次のようなことが言える。

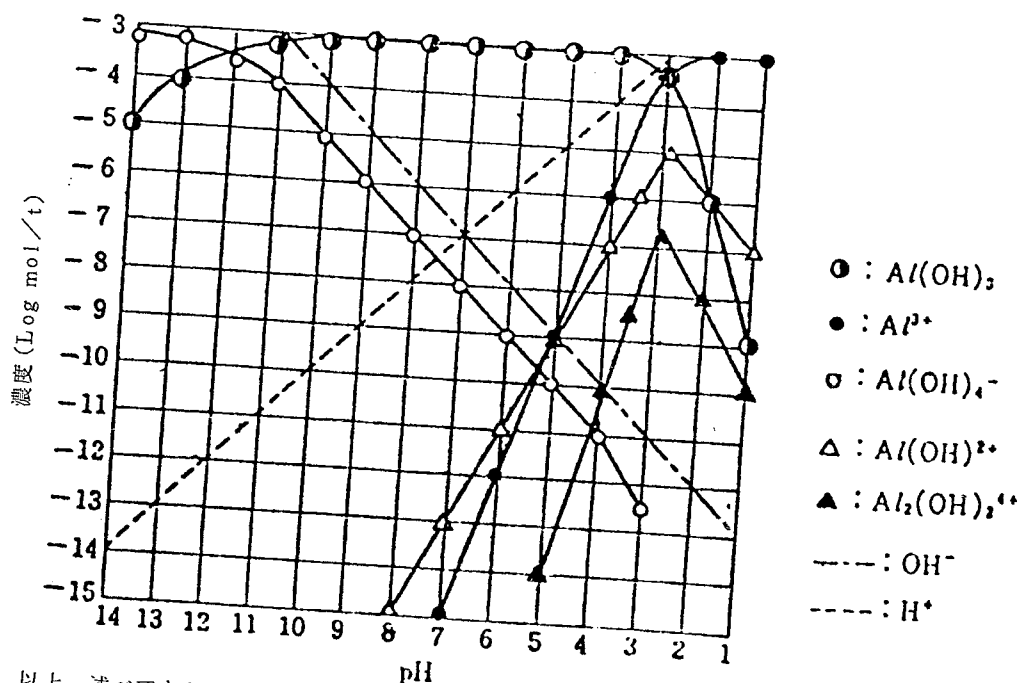
- 1° アルミニウムとリンの溶出傾向は、ほとんど同じである。
- 2° 酸性側では pH3.5~4 で溶出が始まり、pH2 では、ほとんどが溶出する。
- 3° アルカリ性側では pH10 付近で溶出が始まり、pH13 では、アルミニウムはほとんど溶出する。

図Ⅱ-2の溶出曲線のうちアルミニウムの方は、中村が求めた水酸化アルミニウムの pH による濃度変化⁽³⁾（これは、表Ⅱ-1に示すアルミニウムの加水分解の反応式をもとにして、各化学種の pH による濃度変化を計算によって求めたものである。その結果は、図Ⅱ-3に示すようである。）とよく似ている。

表Ⅱ-1 アルミニウムの加水分解

アルミニウムの加水分解反応式		平衡定数
$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)]^{2+} + H^+$		$K_1 = 10^{-5.03}$
$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Al_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+$		$K_2 = 10^{-6.27}$
$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(s) + 3H^+$		$K_3 = 10^{-9.1}$
$Al(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- + H^+$		$K_4 = 10^{-12.47}$
$8Al^{3+} + 20H_2O \rightleftharpoons [Al_8(OH)_{20}]^{4+} + 20H^+$		
$6Al^{3+} + 15H_2O \rightleftharpoons [Al_6(OH)_{15}]^{3+} + 15H^+$		$K_5 = 10^{-47}$

図Ⅱ-3 アルミニウム化学種の pH による変化



以上、述べてきたことから、ばん土汚泥の組成は pH 3~4 と、pH 10 付近を境に急激に変化し pH 4~9 の間がいわゆるばん土汚泥として存在しうる範囲であると言える。

c. ばん土汚泥中の、アルミニウムとリンの回収方法について

硫酸ばん土は、上水道原水の濁度除去のための凝集剤として、古くから使用されている。浄水場で発生するばん土汚泥は硫酸で溶解した後そのまま回収アルミニウムとして用いられている例もある。その場合、浄水場では濁質の負荷変動が大きく、濃度の低い回収アルミニウムでは、大きな貯留槽を必要とすることが問題となっている。

リン除去ばん土汚泥の場合、リンとアルミニウムを分別して回収しなければならないが、石灰汚泥の場合のように遠心分離でリン酸アルミニウムと水酸化アルミニウムを分解するといった、単なる物理的な方法で分離することは不可能と考えられる。そこで、汚泥を酸またはアルカリで溶解する化学的な方法に限って検討を行なった。

浄水場汚泥の場合は、酸で溶解して回収アルミニウムとすることが可能である。しかし、リン除去ばん土汚泥の場合、図Ⅱ-2 に示したように、リンとアルミニウムが、ほとんど同じような溶出傾向を示すため、単に溶解するだけでは、不十分である。一方、図Ⅱ-1 によれば、水酸化アルミニウムとリン酸アルミニウムの溶解度の差が pH 3 付近で大きくなっている。そこで、溶

解時の pH をこの 2 つのアルミニウム化合物の溶解度の差が大きくなる付近に調整して、アルミニウムとリンの分離をはかる方法が考えられる。ところが、図 II-2 ではアルミニウムとリンが共に、同じような溶出傾向となることが示されており、溶解度の差を利用する方法で、I-3-a に示したような条件を十分に満足できる結果を得ることは困難と予想される。

溶解時の pH を調整してアルミニウムとリンの分離をはかる方法が不可能な場合は、いったん溶解させた後に、何らかの方法を用いてアルミニウムとリンを分離する方法が考えられる。

溶解液中の 2 種のイオンを分離する方法としては、一方のイオンと選択的に化合して沈殿を生じる物質を加えて沈殿分離する方法とか、イオン交換樹脂を用いて一方のイオンを除去する方法が可能である。

沈殿分離する方法の場合、アルミニウムが両性元素であることと、回収アルミニウムを溶液の形で得た方が操作上有利であることから、リンが沈殿物として除去される方が都合が良い。酸性側でのリンの沈殿剤としては第二鉄が、アルカリ性側では、カルシウムが考えられる。また、これらの物質は、比較的安価な物質である。

d. 用語の定義

第 2 節以下で、各回収方法の実験結果を述べるわけであるが、その中で用いる用語の定義は次に示す通りである。

1° 回収方法

- (1) pH 調整法…汚泥溶解時の pH を適当に調整してリンとアルミニウムの分離をはかる方法。
- (2) 酸性法…酸性側で汚泥の溶解を行なう方法の総称。
- (3) 鉄塩法…酸性法の 1 つ。汚泥溶解後あるいは溶解時に鉄塩を加えてリンを沈殿として分離しようとする方法。鉄塩法は、使用する鉄塩として第二鉄塩を用いる方法と、第一鉄塩を用いる方法に分けられる。後者を第一鉄塩法と称することにする。特に断わらずに鉄塩法という場合は、第二鉄を用いる方法をいうことにする。
- (4) アルカリ法…アルカリ側で汚泥の溶解を行なう方法の総称。リンの沈殿剤として、カルシウムを用いる方法である。
- (5) 二段階法…操作上の区分で、汚泥を溶解した後、残渣を分離し、上澄液にリンとアルミニウムを分別するための薬品を加えた後、pH 調整をする方法をいう。
- (6) 一段階法…操作上の区分で、汚泥溶解後、残渣を分離せずに薬品を加えるか、汚泥溶解時に薬品も同時に加える方法をいう。
- (7) イオン交換…酸性法の 1 つ。汚泥溶解後、残渣を分離し、上澄液をイオン交換樹脂を充てた樹脂法 ンしたカラムに通じ、アルミニウムとリンを分離する方法である。

- (8) 再生Aℓ …回収したアルミニウムをさらに濃縮する方法である。濃縮法としては、他に、濃縮法 あらかじめ原汚泥を濃縮する方法があり、その方法は、濃縮〇〇〇法と呼ぶことにする。

2° 実験データの表わし方

- (1) 溶 出 量…溶解上澄液中のその成分の量から溶解前の汚泥の上澄液中のその成分の量を引いた量。単位は、全量 (mg) または濃度 (mg/ℓ)。ただし、後者は便宜上の表現。
- (2) 溶 出 率… $\{ (\text{溶出量}) \div (\text{原ばん土汚泥中のその成分の量}) \} \times 100 (\%)$
- (3) 上 澄 液…上澄液とは、遠心分離 (3,000 rpm 10 分) 後に沈殿物と分離できた液体の (上澄水) 部分を示すことにする。
- (4) 残 渣…汚泥を溶解して遠心分離 (3,000 rpm 10 分) した際に沈殿物として分離された物質を示すことにする。
- (5) 回 収 率…回収液中のその成分全量 (mg) の、回収前のその成分の全量 (mg) に対する割合 (%)。
- (6) 除 去 率… $\{ 100 - (\text{回収率}) \} (\%)$

以上にあげた他の特別な用語については、その都度、定義を示すことにする。

第2節 pH調整法

この方法は、ばん土汚泥中に含まれている $Al(OH)_3$ と $AlPO_4$ の溶解度の差を利用して、 Al の溶解度が P の溶解度より大きい領域(pH3~4)にpHを制御することによって、 Al と P を分離しようとするものである。

Ⅱ-1-bで、ばん土汚泥のpHによる溶出特性を求めた時と同じ方法で実験を行なった。実験結果を表Ⅱ-2に示す。

表Ⅱ-2 pHとアルミニウム及びリンの溶出

プラント名 項目	横 須 賀					西 山					京 都				
pH	Al溶出量 (mg/l)	Al溶出率 (%)	P溶出量 (mg/l)	P溶出率 (%)	P/Alの モル比	Al溶出量 (mg/l)	Al溶出率 (%)	P溶出量 (mg/l)	P溶出率 (%)	P/Alの モル比	Al溶出量 (mg/l)	Al溶出率 (%)	P溶出量 (mg/l)	P溶出率 (%)	P/Alの モル比
0.5	1,720	99.1	258	80.6	0.13	1,170	81.5	475	70.1	0.35	1,300	89.5	395	83.9	0.27
1.0	1,715	98.8	256	80.0	0.13	1,130	78.7	460	67.8	0.36	1,300	89.5	395	83.9	0.27
1.5	1,700	98.0	255	79.7	0.13	1,080	75.3	440	64.9	0.36	1,290	88.9	390	82.8	0.26
2.0	1,680	96.8	253	79.1	0.13	1,020	71.1	415	61.2	0.35	1,260	86.7	380	80.7	0.26
2.5	1,600	92.2	248	71.5	0.14	920	64.1	355	52.4	0.34	1,170	80.5	345	73.2	0.26
3.0	1,440	83.0	218	68.1	0.13	400	27.9	90	13.3	0.20	940	64.7	260	55.2	0.24
3.5	1,150	66.3	153	47.8	0.12	127	8.9	16	2.4	0.11	275	18.9	15	3.2	0.05
4.0	330	19.0	5	1.6	0.02	89	6.2	8	1.2	0.08	64	4.4	0.6	0.1	0.01
5.0	8	0.4	0.1	0.0	0.01	54	3.8	2	0.3	0.03	14	1.0	0.1	0.0	0.01
6.0	2	0.1	0.1	0.0	0.04	15	1.0	0.1	0.0	0.01	6	0.4	0.1	0.0	0.01
7.0	1	0.1	0.1	0.0	0.04	4	0.3	0.0	0.0	—	1	0.1	0.0	0.0	—
8.0	1	0.1	0.2	0.1	0.17	4	0.3	2	0.3	0.44	2	0.1	0.3	0.1	0.13
9.0	4	0.2	0.6	0.2	0.13	8	0.5	31	4.6	3.38	8	0.6	4	0.8	0.44
10.0	7	0.4	2	0.6	0.25	78	5.4	110	16.2	1.23	75	5.2	58	12.3	0.67
10.5	280	16.1	16	5.0	0.05	250	17.4	210	31.0	0.73	300	20.6	220	46.7	0.64
11.0	710	40.9	80	25.0	0.10	630	43.9	330	48.7	0.46	910	62.6	295	62.6	0.28
11.5	940	54.2	140	43.8	0.13	760	53.0	390	57.5	0.45	1,110	76.4	345	73.2	0.27
12.0	1,100	63.4	171	53.4	0.14	830	57.9	415	61.2	0.46	1,200	82.6	375	79.6	0.27
12.5	1,240	71.5	192	60.0	0.14	890	62.0	420	61.9	0.41	1,280	88.1	395	83.9	0.27
13.0	1,380	79.5	202	63.1	0.13	950	66.2	440	64.9	0.40	1,330	91.5	405	86.0	0.27
13.5	1,500	86.5	215	67.2	0.13	1,010	70.4	445	65.6	0.38	1,370	94.3	420	89.2	0.27
原 汚 泥	1,735	—	320	—	0.16	1,435	—	678	—	0.42	1,453	—	471	—	0.28

pHを3に制御すると、表より、横須賀ばん土汚泥では、上澄液の P/Al のモル比は、原汚泥の0.16から0.13へと1.2倍純度が増し、 Al は原泥中の83%が溶出した。同様に、西山ばん土汚泥と京都ばん土汚泥では、上澄液の P/Al のモル比は、それぞれ原泥の1.2倍、2.1倍に純度が増し、 Al は28%、65%溶出した。しかし、表Ⅱ-2を全体として見れば、pHによる溶解度の差を利用して Al と P を分離するためには、 Al の溶出量を低くとるか、 Al の純度を低下させるかのいずれかにならざるを得ないということができる。したがって、先に第I章、第3節のaの3°に示した回収方法として要求される条件のうち、(2)と(4)が同時に満足されることがなく、回収方法としては、十分な方法とは言えない。

第 3 節 鉄 塩 法

a. 酸性下における Al, P の溶出と汚泥量の減少について

酸性法の各回収方法について述べるまえに、ばん土汚泥を酸で溶解する際に生じる各成分の溶解条件、汚泥量の減少などについて調べた。

1° 実験操作

京都ばん土汚泥（濃縮汚泥）100ml に 10 % 硫酸溶液を、各、0, 1, 3, 5, 6, 8, 10 ml 添加して攪拌した後、遠心分離機にかける。上澄液中の Al, P, Fe および COD 成分を定量し、その溶出率を調べ、かつ、汚泥残渣量を測定する。

2° 実験結果

表 II-3 に実験に用いた汚泥の組成表を、表 II-4 に分析結果を、表 II-5 に、各成分の溶出率と汚泥減少率を示す。図 II-4 は、表 II-5 を図化したものである。なお、表 II-5 中の汚泥減少率は、乾泥としての重量の減少率である。

表 II-3 ばん土汚泥の組成

SS	13.1	g/l
VSS	5.1	%
Al	15.1	mg/g-乾泥
P	3.6	mg/g-乾泥
COD	322.4	mg/l

（濃縮ばん土汚泥 京都パイロットプラント）

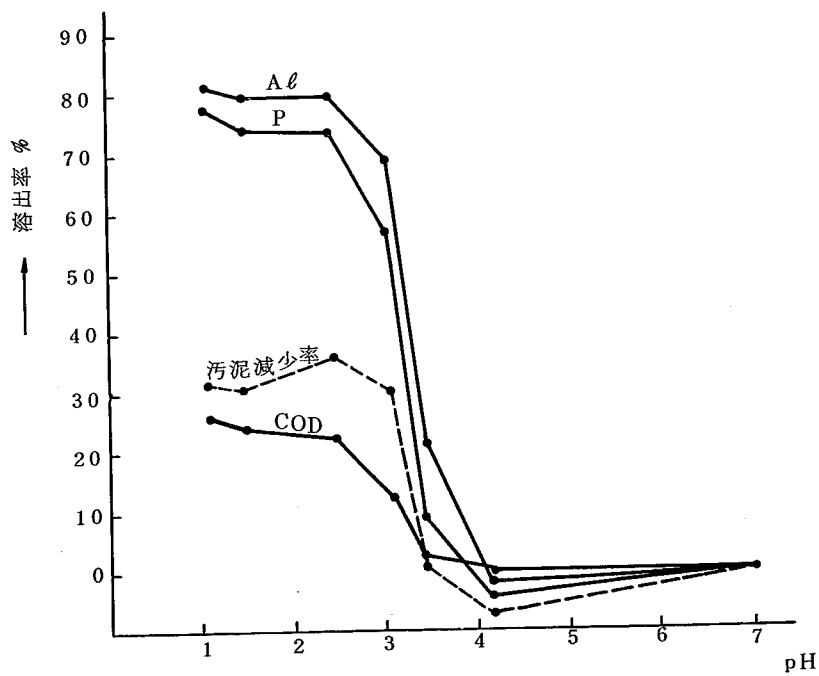
表 II-4 酸性側でのばん土汚泥の溶解実験の結果 (I)

No	10%硫酸 添加量	遠沈前 の pH	遠沈後 の pH	遠沈後 の上澄 水 量	上 澄 水				汚 泥 残 渣 量
					Al mg/l	P mg/l	Fe mg/l	COD mg/l	
1	0 ml	7.24	7.45	69ml	124	31.9	1.69	276	13.1g/l
2	1	4.15	4.18	73	58.9	1.48	11.6	139	14.1
3	3	3.40	3.46	79	650	83.8	22.4	272	12.9
4	5	3.02	3.10	88	1654	333	29.5	610	9.2
5	6	2.39	2.46	84	1977	441	40.1	1013	8.4
6	8	1.48	1.53	84	1972	442	44.3	1070	9.2
7	10	1.12	1.10	89	1909	438	50.6	1063	9.0

表 II - 5 酸性側でのばん土汚泥の溶解実験の結果 (II)

	遠沈前 溶出時 pH	Al 溶出率	P 溶出率	COD 溶出率	汚泥減少率	汚泥残渣 強熱減量
2	4.15	-2.17 %	-4.43 %	-0.824 %	-7.3 %	53 %
3	3.40	21.4	9.28	2.66	7.6	59
4	3.02	68.8	57.1	12.6	30	70
5	2.39	79.5	73.8	22.5	36	73
6	1.48	79.3	74.0	23.9	30	77
7	1.12	81.5	77.9	25.4	31	79

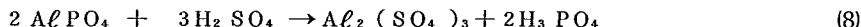
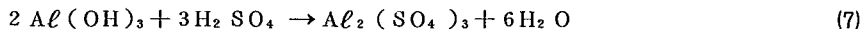
図 II - 4 酸性側でのばん土汚泥中の各成分の溶出



3° まとめと考察

- (1) アルミニウムについては、pH 2.5 付近で、操作上 80 % の溶出率が得られ、これ以上 pH を下げても、溶出率の顕著な増加は認められない。したがって、pH 2.5 付近で、ばん土汚泥中のアルミニウムのうち酸溶解可能な部分は、ほぼ、溶解したものと考えられる。

このことは、 $Al(OH)_3$ 、 $AlPO_4$ の硫酸による溶解



に要する理論的な濃硫酸量が今回用いた汚泥では 5.9 mg/l - 汚泥 であるのに対して、実験上、pH 2.5 付近に pH を調整するのに要する濃硫酸量が 6 mg/l - 汚泥 (濃硫酸 3 ml/g - Al にあたる。) であることから考えて妥当であろう。なお、この溶出率 80 % という数値は実験操作上得られた数値であって、汚泥残渣中の液相部分に溶解している Al は溶出しなかったものとして計算されている。したがって、実際の溶出率は、もっと高くなっているものと思われ、推算 (汚泥残渣の体積を原泥の 20 %、含水率を 90 % と仮定した) によれば、ほぼ 100 % となった。

- (2) P は、ほぼ Al と同様な溶出傾向を示すが、 Al よりは数パーセント低い溶出率を示している。
- (3) 汚泥減少率については、pH 3 付近で 30 % となり、それ以上 pH を下げても変化はない。ただ、pH を 2 以下にすると、遠心分離後の沈殿と上澄み液の分離性の悪化が観察されたので、溶出時の pH を 2 以下に下げない方が良いと考えられる。
- (4) 汚泥残渣の強熱減量は、酸処理により、原泥の 51 % から 70 ~ 80 % に増加する。このことから、酸溶解後の汚泥残渣は、有機物を主とする汚泥となっていることが想像される。
- (5) COD の溶出は pH 3.5 付近から始まり、pH 2 付近で、ほぼ終了する。この場合、最大溶出率は 25 % 程度であった。

以上の結果および考察から、酸性側で、ばん土汚泥を溶解する場合、ばん土汚泥中のアルミニウム 1 g あたり 3 ml の濃硫酸添加か、または、pH が 2 ~ 2.5 に下がるまで硫酸を添加するかのいずれかの方法で、アルミニウムとリンは、ほぼ 100 % 近く溶解できると考えられる。

b. 鉄塩 - 2 段階法

1° 実験の目的

pH 調整法では、アルミニウムとリンの分別回収が十分に目的を達することができそうにないことがわかり、酸性側で、ばん土汚泥を、溶解した場合にはアルミニウムとリンが、ほぼ同じ溶出傾向を示すことがわかった。したがってアルミニウムを、より有効に使用するためには、

何らかの方法で、溶解液中のリンを除去しなければならなくなった。

そこで、リン酸第二鉄とリン酸アルミニウムの溶解度積が異なり、溶解度も pH により若干異なることから、鉄塩によってリンを除去することを検討することにした。

なお、ばん土汚泥溶解液（以下酸処理上澄液という）に鉄塩を加えることにより、リンとアルミニウムが分離できるかどうかについて、化学量論的に検討を行なったが、それについては、この節の最後に記述しておくことにした。

2° 実験方法

実験 1. 第二鉄イオンの有効性検討実験

第二鉄イオンが、酸性下におけるリンの沈殿剤として有効であるかどうか確認するために、対照として、第二鉄イオンの代わりに、新たに過剰の硫酸アルミニウムを添加したものを作り、同じように pH を調整する。アルミニウムとリンの共に溶解している酸処理上澄液から、リンを沈殿として除去できる場合、リンに対する沈殿剤の量の多少だけの問題であれば、沈殿剤としては、アルミニウムでも、鉄でも、かまわないはずである。

酸処理上澄液のリンに対して Fe^{3+} と Al^{3+} を同じモル比で添加して、 Fe^{3+} と Al^{3+} の効果の差を確かめた。

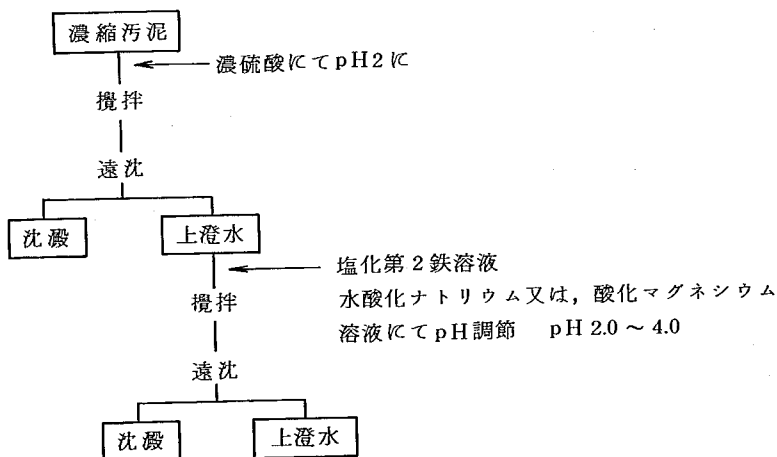
実験 2. 第二鉄イオンの最適添加量の検討実験

Fe^{3+} を酸処理上澄液中のリンに対し、モル比で 1 倍、2 倍および 3 倍加えて、検討した。

実験 3. 原汚泥の SS 濃度が小さい場合の効果

各、1～3 の実験は同じ操作で行なっている。それを、図 II-5 に示す。

図 II-5 鉄塩 2 段階法 実験操作



3° 実験結果

実験1の結果を表-Ⅱ-6に、実験2の結果を表-Ⅱ-7およびその図化したものを図Ⅱ-6に、実験3の結果を表-Ⅱ-8に示す。

表Ⅱ-6 Fe^{3+} 有効性検討実験結果

	PH	回収 Al 溶液		Al回収率 %	P除去率 %	沈殿した Fe %	Fe 沈殿 / P	MgO 使用量 g/l
		Al mg/l	P mg/l					
Fe 添加 Fe / P 186	2.0	1,272	96.4	93	76	62	1.6	約0
	2.5	1,213	34.4	89	91	84	1.8	0.8
	3.0	1,171	25.8	87	93	89	1.8	1.0
	3.5	1,023	29.8	78	92	89	1.9	1.6
	4.0	343	12.4	27	97	94	1.9	1.8
Al 添加 Fe / P 2	2.0	1,949	401	95	0			
	2.5	1,898	393	96	0			
	3.0	1,819	370	92	4			
	3.5	1,488	250	70	30			
	4.0	17	2.9	0	99			
無 添 加	2.0	1,340	414	98	0			
	2.5	1,289	401	97	0			
	3.0	1,267	392	96	0			
	3.5	851	196	64	49			
	4.0	22	6.5	0	98			

除去率、回収率は、酸添加後の上澄水を基準とした。

上澄液の組成：Al：1,409mg/l，Fe：46mg/l，P：412mg/l

表Ⅱ-7 Fe³⁺最適添加量の検討実験結果

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

濃縮汚泥 SS 7674 mg/l (強熱減量 47.5 %)

COD 1959 mg/l (上澄水 208 mg/l)

Al 160 mg/g

P 52.3 mg/g

Fe 5.63 mg/g

酸添加後汚泥残渣 SS 3592 mg/l (強熱減量 80.0 %)

溶出率、回収率は、酸添加後の上澄水を100とした。

上澄液の組成: Al:1383 mg/l P:437 mg/l Fe:33.1 mg/l COD:675 mg/l

リン酸鉄を主とする汚泥の組成

Fe/P	pH	沈澱 g/l	強熱減量 %	Al mg/g	P mg/g	Fe mg/g
1	2.5	3.3	35	27.1	99.4	209
	3.0	3.9	35	38.7	93.4	187
2	2.5	5.3	43	10.4	77.4	267
	3.0	5.9	41	0	74.4	271
3	2.5	5.4	45	8.97	62.0	263
	3.0	7.4	40	0.93	56.6	290

表 II - 8 低濃度汚泥の場合の結果 (実験 3)

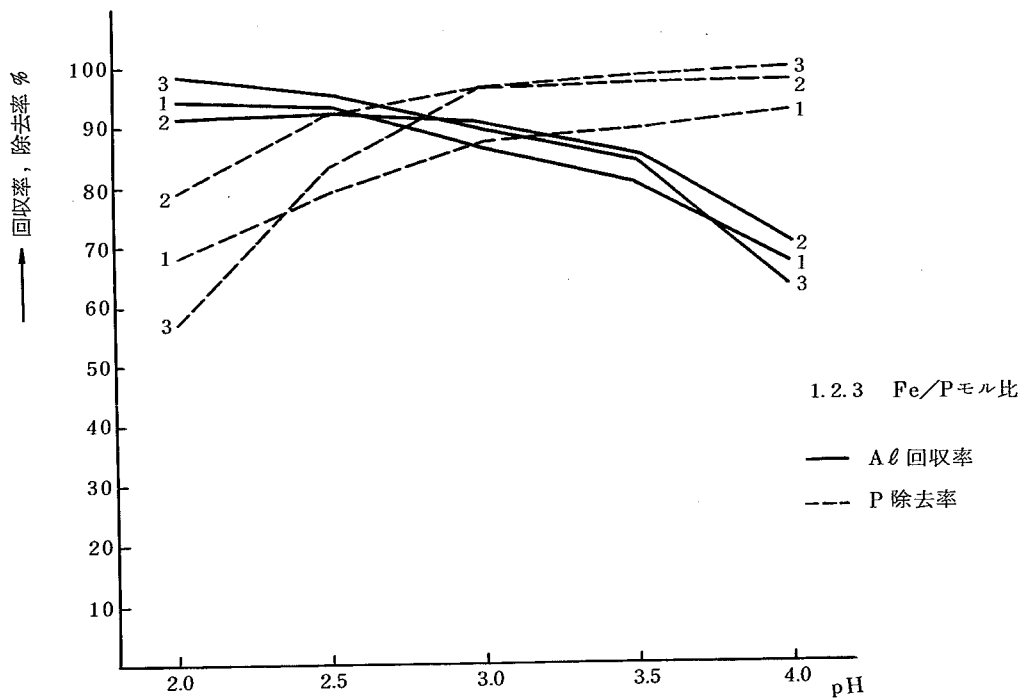
	pH	回収 Al 溶液			Al 回収率 %	P 除去率 %
		Al mg/ℓ	P mg/ℓ	COD mg/ℓ		
Fe / P 1	2.02	568	48.0	172	90	49
	2.53	553	40.8	163	89	56
	2.98	528	33.7	156	87	63
	3.51	498	24.6	146	82	73
	3.99	388	16.8	132	71	80

Al : Al+Fe の Al 換算

酸処理上澄水中の Al と P の濃度 Al : 546 mg/ℓ

P : 95 mg/ℓ

図 II - 6 鉄塩添加による Al 回収と P 除去 (実験 2)



4° まとめおよび考察

(1) 実験 1 について

第二鉄イオンを加えたものについてのみ、 Al と P の分離ができ、 $pH 2.5 \sim 3.0$ において、 Al 回収率 80 % 以上、 P の除去率 90 % 以上となった。 Fe^{3+} と同じモル倍率で Al^{3+} を加えても P の除去はできなかったもので、この結果から、一応は、第二鉄イオンが、酸処理上澄液中のリン除去に有効であると言えよう。

(2) 実験 2 について

リンと第二鉄のモル比が 1, 2, 3 のいずれの場合においても、 $pH 2.5 \sim 3.5$ で、 Al 回収率 80 % 以上、 P 除去率 80 % 以上を示した。これは満足すべき結果であり、第二鉄は、リンに対して当量程度の添加で十分効果があるものと言える。なお、図 II-6 に示されているようにリンに対し、3 倍モルと、多量の Fe^{3+} を添加した場合には、リン除去率の低下が、 $pH 3$ 以下で、他の添加量の少ない場合に比較して、激しくなっていることに注意する必要がある。これは、おそらく、溶液中に多量のイオンが存在することによって溶解度積が増大すること^{*}、あるいは、可溶性錯イオンの生成等によるものと思われる。したがって、必要量以上の鉄の添加は、マイナスの結果を生む可能性がある。

* f . 化学量論的検討 (P. 32) を参照。

(3) 実験 3 について

汚泥濃度の低い場合、鉄塩添加によって生成するリン酸第二鉄の量が少ないので、回収液中に残るリン濃度が一定濃度となるとすれば、当然のことながら、リン除去率は、若干劣る。したがって、原汚泥の濃度も、 Al 回収率とリン除去率に影響を与える要素になるものと考えられる。

(4) アルカリ剤について

鉄塩添加後の pH 調整用アルカリ剤として、実験 1 と 3 では MgO を用い、実験 2 では $NaOH$ を用いた。これは、軽焼の酸化マグネシウムが、水酸化アルミニウム等のフロックの濃縮性を改善する作用があることに着目してリン酸鉄フロックの分離性改善のために使用したものである。しかし、リン酸鉄フロック自身が重いフロックであることから、今回の実験操作のように遠心分離機を用いたのでは、その効果について、判断できなかった。ただ、 MgO は $NaOH$ よりも kg 当り購入価格が安価であり、2 価のアルカリでもあるという点からは、実用的といえよう。アルカリ剤がフロックの沈降性に及ぼす影響については、今後の検討課題である。

(5) 汚泥量について

本節の a. で述べたように、ばん士汚泥を酸処理することによって、 SS 分が減少する。例えば、実験 2. の場合には、原泥の $7.7 g/l$ から、酸添加後は、 $3.6 g/l$ へと約 50 % 減少

している。しかし、鉄塩の添加によって、新たに、リン酸第二鉄を主成分とする沈殿が発生する。その量は、表Ⅱ-7から、1倍モルの Fe^{3+} を添加し、pHを2.5に調整した時で、 $3.3\text{g}/\ell$ 、2倍モルの Fe^{3+} を添加して、同じくpH2.5に調整した時で、 $5.3\text{g}/\ell$ である。したがって、新たに発生してくる、このリン酸鉄の沈殿を、回収リンとして何らかの形で有効に利用できなければ、酸処理の1つのメリットと言える汚泥量の減少が、なくなることになる。

c. 鉄塩-1段階法

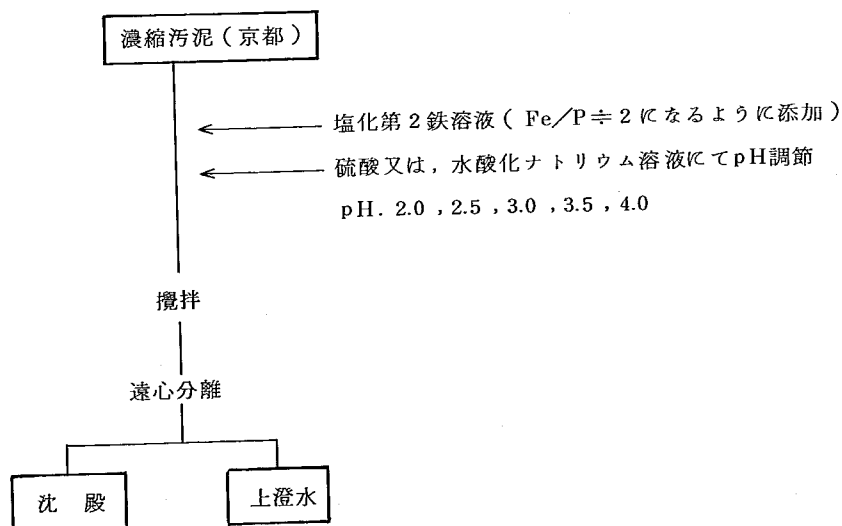
1° 実験の目的

前項の2段階法では、原汚泥から回収アルミニウム液を得るまでに、2回の固液分離操作を必要とした。ここでは、その操作を1回にするため、ばん土汚泥の溶解と、リン酸第2鉄のフロック生成を同時に行なうことについて検討をすることにした。

2° 実験方法

実験操作は、図Ⅱ-7に示す通りである。

図Ⅱ-7 鉄塩1段階法の実験操作図



3° 実験結果

実験結果のうち、回収アルミニウム液に関するものを表Ⅱ-9に、沈殿に関するものを、表Ⅱ-10に示す。また、表Ⅱ-9を図化したものを図Ⅱ-8に示す。

表Ⅱ-9 鉄塩1段階法の実験結果(I)

制御pH	実際のpH		上 澄 液				Al回収率 %	P除去率 %
	遠沈前	後	Al mg/l	P mg/l	Fe mg/l	COD mg/l		
2.0	1.85	1.89	2,471	188	694	776	87	73
2.5	2.55	2.59	2,306	178	527	409	80	74
3.0	3.15	3.17	1,709	91.2	453	292	58	87
3.5	3.76	3.75	636	6.62	398	176	21	99
4.0	4.17	4.15	286	1.92	379	166	10	100
塩化鉄のみ添加	4.20	4.13	577	7.94	453	172	19	99

濃縮汚泥 SS 15.3 g/l (強熱減量52%)

COD 4,077 mg/l (上澄水 242 mg/l)

Al 153 mg/g

P 36.8 mg/g

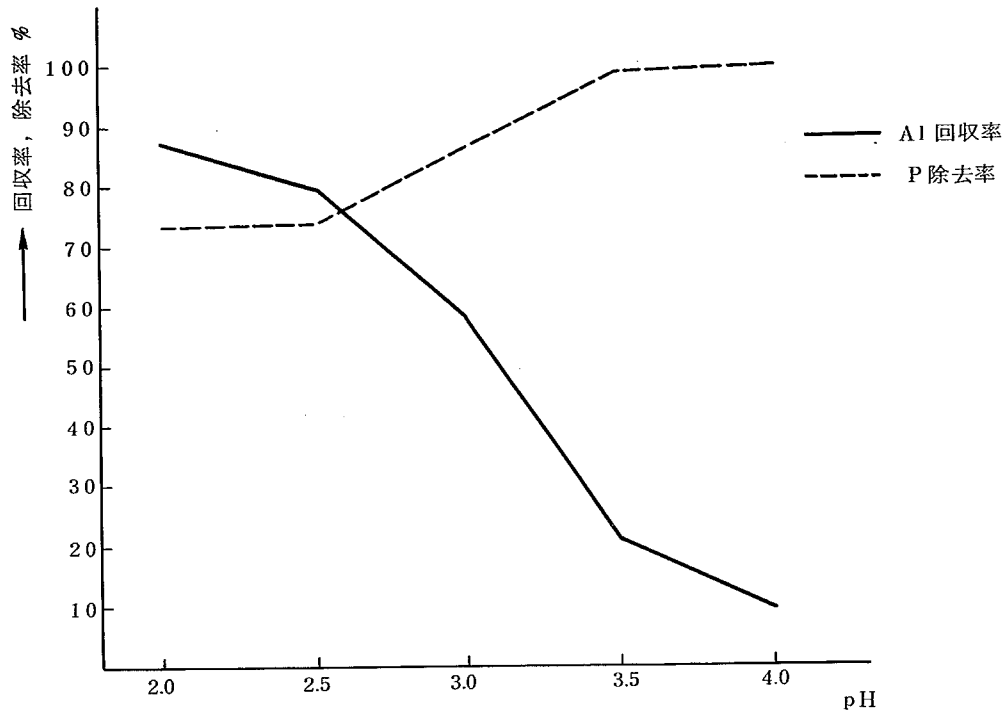
Fe 8.12 mg/g

回収率、除去率は汚泥SS中のAl, Pを100%として計算した。

表Ⅱ-10 鉄塩1段階法の汚泥の組成

pH	SS g/l	強熱減量 %	Al mg/l	P mg/l	Fe mg/l
2.0	12.5	67	35.1	29.6	45.7
2.5	13.3	64	45.7	30.4	70.4
3.0	15.6	60	68.5	30.3	57.3
3.5	17.8	54	99.1	32.0	78.5
4.0	18.5	51	117	31.7	76.1
塩化鉄のみ	17.1	52	99.1	33.6	79.0

図 II - 8 鉄塩 1 段階法の実験結果



4° まとめと考察

pH 2.0 ~ 2.5 に pH を調節することによって、Al 回収率 80 ~ 87 %、P 除去率 73 ~ 74 % を示している。双方とも、2 段階法で得られた数値より低い値である。これは Al 回収率についてはその表示が、原汚泥に対するものとなっているためである。というのは、2 段階法の場合、酸処理上澄液からの回収率で表わしているの、たとえば、酸処理上澄液で得られる原泥からの Al の回収率が 90 % であったとすれば、Al 回収率 90 % という表 II - 7 の数値は、原泥からの回収率になおせば、81 % ということになるからである。ただし、リンの除去率の場合は、2 段階法が秀れている。例えば、酸処理上澄液中に原泥中の P が 90 % 溶出しているものとする、表 II - 7 で、P 除去率 80 % と表わされている場合には、原泥からの除去率では、82 % となる。

したがって、1 段階法では、リン除去率が、やや劣るものの、アルミニウムの回収率では、2 段階法と変わらない。

操作が、簡単になることのメリットは大きい、図 II - 8 を見れば明らかなように、pH 2.5 以上では急激に Al 回収率が低下する。したがって、pH の適用範囲が、2 段階法よりもやや狭くなる。

d. 第一鉄塩を用いる方法

1° 実験の目的

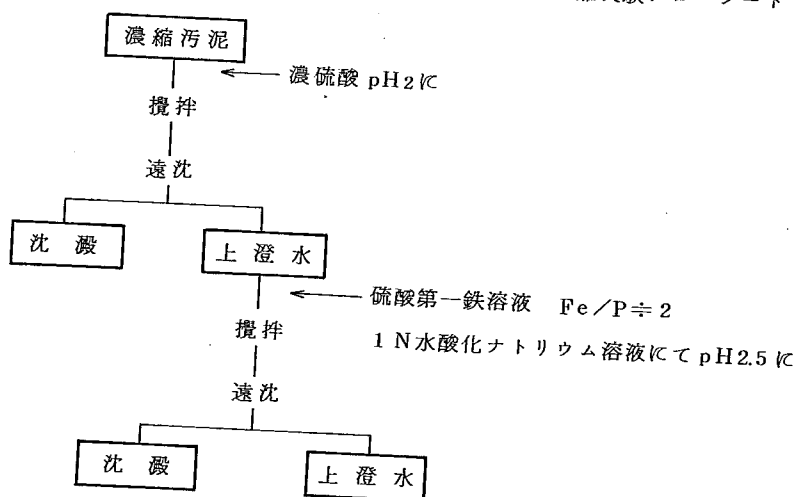
第二鉄塩は製造上、第一鉄塩を酸化剤で酸化して得られるものである。したがって鉄塩の購入価格としては、第一鉄塩の方が安価である。しかし、リン酸第一鉄は pH 8 付近で最小溶解度を示し、酸性側では溶解度が大きいので酸処理上澄液に添加しても、リン除去効果は期待できない。一方、第二鉄は、酸性側でも、リン除去に効果があることが、わかった。そこで、第一鉄が、溶液中の溶存酸素による酸化を受けて第二鉄となって、リンが除去されるかどうか、検討した。

2° 実験方法

ばん土汚泥の溶解時の pH を 2.0 とし、2 段階法による。第一鉄の添加量は、酸処理上澄液中のリンに対し、モル比で 2 倍加えた。また、第一鉄添加後の pH は 2.5 に調整した。攪拌は、ジャーテスターで、30 rpm で行ない、1.5, 10, 24, 72, 120 時間攪拌後のサンプルについて、再び遠心分離操作を加えて、上澄液を分析した。

実験操作のフローシートを図 II-9 に示した。

図 II-9 第一鉄塩によるリン分離実験フローシート



3° 実験結果

実験の結果は、表Ⅱ-11に示した。

表Ⅱ-11 第一鉄塩によるリン分離の実験結果

経過 時間	遠沈後 の pH	上 澄 水			Al 溶出率 %	P 除去率 %
		Al mg/ℓ	P mg/ℓ	Fe mg/ℓ		
1hr	2.51	2234	466	2050	100	0
5	2.56	2205	458	2065	〃	1.0
10	2.63	2265	450	2040	〃	2.8
24	2.63	2237	460	2065	〃	1.0
72	2.69	2382	494	2215	〃	1.6
120	2.56	2520	510	2250	〃	2.8

濃縮汚泥 SS 13.5 g/ℓ (強熱減量 50%)

COD 3792 mg/ℓ (上澄水 191 mg/ℓ)

Al 155 mg/g

P 38.0 mg/g

Fe 9.21 mg/g

酸添加上澄水 Al 2125 mg/ℓ

P 470 mg/ℓ

COD 1194 mg/ℓ

Al 溶出率, P 除去率は、酸添加上澄水を基準とした。

4° まとめと考察

表よりあきらかなように、長時間の機械攪拌だけでは、第一鉄の第二鉄への酸化は、pH 2.5 という条件では、ほとんど望めない。

そこで、第一鉄の第二鉄への酸化反応について、調べてみた。

第一鉄が、水中の溶存酸素により第二鉄に変化する反応速度は次式で表わされる。⁽²⁾

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = K[\text{Fe(II)}][\text{OH}]^2 \text{Po}_2 \quad (9)$$

$$K = 8.0 (\pm 2.5) \times 10^{13} / \text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mo} \ell^2 \quad (20^\circ\text{C})$$

したがって、酸性側では反応は遅いことがわかる。さらに、酸処理上澄液中には、相当量の COD が存在しているため、酸化反応は、ほとんど期待できない。

したがって、第一鉄を第二鉄に変えるためには、酸化反応が速くなる、アルカリ側に pH

を調整するか、酸化剤を加えるかしなければならない。

アルカリ側に pH 調整した場合、第二鉄への変化が生じて、リン酸第二鉄の沈殿形成のできないことが考えられ、そうすると再び FePO_4 が沈殿でき、しかもアルミニウムが溶解している pH 領域まで、pH を調整する必要があり複雑な操作と、薬品使用量の増加が見込まれる。

一方、酸化剤を用いる場合は、第二鉄の製造工程と同じ操作を処理場内で行なうことになり、コスト的に、第二鉄を用いた方が有利になると思われる。

以上の考察から、鉄塩として第一鉄を用いる方法が、第二鉄を用いる方法以上に実用面であるいは、経済的な面で、有効であるとは言えない。

e. リン除去率の経時変化

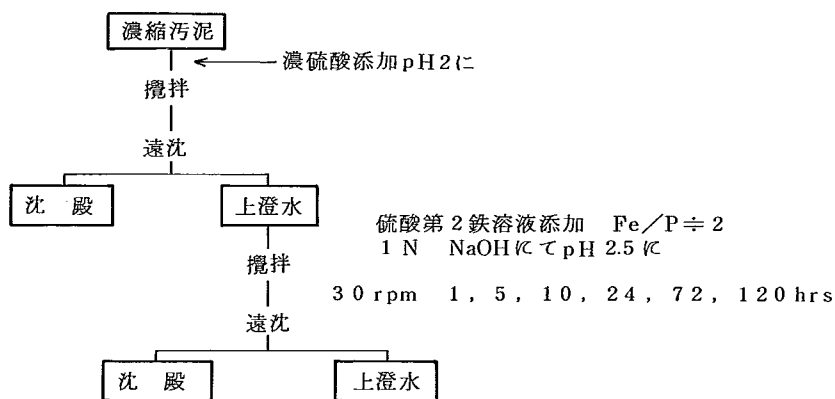
1° 実験の目的

アルミナ水和物等は、その結晶化にかなりの熟成日数を要することが知られている。本実験では、リン除去に鉄塩を加えた場合に、リン除去率が経時的に変化するか、また、沈殿の組成等に変化があらわれるか否かについて検討を行なった。

2° 実験方法

実験操作を図 II - 10 に示す。

図 II - 10 リン除去率の経時変化実験操作図



実際の $\text{Fe}/\text{P} = 2.39$

3° 実験結果

実験結果を表Ⅱ-1.2と、表Ⅱ-13に示す。

表Ⅱ-12 リン除去率の経時変化実験の結果

攪拌時間 hrs	回収 Al 溶液					Al回収率	P除去率
	pH	Al mg/l	P mg/l	Fe mg/l	COD mg/l	%	%
1	2.56	182×10 ³	44.6	0.450×10 ³	388	91	90
5	2.57	1.83 "	46.0	0.458 "	390	93	90
10	2.58	1.85 "	43.0	0.438 "	381	92	90
24	2.60	1.87 "	36.0	0.413 "	378	91	92
72	2.52	1.98 "	42.4	0.488 "	420	89	91
120	2.48	2.06 "	49.2	0.550 "	439	89	90

濃縮汚泥 SS 13.5 g/l (強熱減量 50%)
 COD 3,792 mg/l (上澄水 191 mg/l)
 Al 155 mg/g
 P 38.0 mg/g
 Fe 9.21 mg/g

酸添加速 Al 2.13×10³ mg/l (Al回収率, P除去率は, この上澄水を基準にした。)
 沈後上澄 P 470 mg/l
 水 COD 1,194 mg/l

酸添加後 SS 8.47 g/l (強熱減量 75%)
 沈殿

表Ⅱ-13 沈澱組成の経時変化

攪拌時間 hrs	沈澱量 g/l	強熱減量 %	Al mg/g	P mg/g	Fe mg/g
1	7.26	40	18.1	60.3	203
5	7.22	46	16.9	59.4	203
10	7.38	44	17.1	56.9	182
24	7.51	44	17.0	59.4	190
72	7.60	44	18.8	57.1	190
120	7.37	58	17.6	55.5	182

4° まとめと考察

本実験の条件では、攪拌時間を長くしても、リン除去率とアルミニウム回収率に、変化はなかった。沈殿の組成も、120 時間攪拌後のもので、強熱減量が他のものに比べて 14 % ほど多くなっているほかは、顕著な変化は見られなかった。

したがって、リン酸第 2 鉄を生成する反応では、余り長時間の攪拌の必要はない。

f. 鉄塩法の化学量論的検討

溶液中のアルミニウムとリンのうち、リンだけが除去されるためには、鉄の添加によってアルミニウムは溶解しているがリンは鉄との不溶性の塩を生成して沈殿を生じなければならない。リン酸と鉄との化合物としては 2 価の鉄との化合物であるリン酸第一鉄 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$ と 3 価の鉄との化合物であるリン酸第 2 鉄 $[\text{FePO}_4]$ とがある。

各々の物質の溶解度の pH による変化を検討をする前に、沈殿形成における重要な平衡定数である溶解度積定数について検討してみることにする。

理想溶液の場合、化学式が B_nA_m で表現される塩の水溶液中での溶解平衡は次式で表わされる。



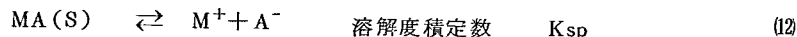
この時の溶解度積定数は、温度のみで定まる定数で、溶解している各々の物質のモル濃度を用いて

$$K_{sp} = [\text{A}^{n-}]^m [\text{B}^{m+}]^n \quad (11)$$

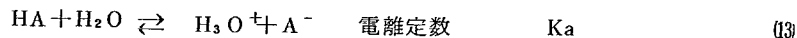
で表わされる。

弱酸の塩の場合、溶解した陰イオンは水溶液中で弱酸生成反応を行ないわずかに溶けているイオンを溶液から取り除くことにより溶解度を増加させる。この弱酸生成反応は pH に依存するため、弱酸の塩の溶解度も pH に依存することになる。溶解度がこのような理由によって変化することは、分析上の溶解度積が pH によって変化する現象として表われる。そこで、この分析上の溶解度積を有効溶解度積と名づけ pH によらない真の溶解度積定数との間の関係を求めることにする。

今、簡単な例として MA なる弱酸の塩について考える。MA なる塩の溶解平衡は



である。陰イオンの弱酸生成反応は



である。酸 HA に関する全化学種の濃度（分析濃度）を C_A とすると、 C_A は

$$\begin{aligned} C_A &= [\text{A}^-] + [\text{HA}] \\ &= [\text{A}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

で表わされる。ここで

$$\left\{ 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right\} = \frac{1}{\alpha_A} \quad (15)$$

とおけば

$$C_A = \frac{[A^-]}{\alpha_A} \quad (16)$$

$$[A^-] = C_A \cdot \alpha_A$$

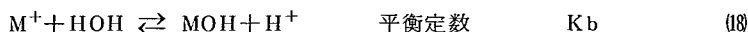
したがって

$$K_{sp} = [M^+][A^-] = [M^+] \cdot C_A \cdot \alpha_A$$

$$\frac{K_{sp}}{\alpha_A} = [M^+] C_A \quad (17)$$

となる。

一方、陽イオンも陰イオンと同じように加水分解して水酸化物の錯体を作る。水酸化物の生成反応は、



である。塩基MOHに関する全化学種の濃度をCBとするとCBは

$$CB = [M^+] + [MOH]$$

$$CB = [M^+] \left\{ 1 + \frac{K_b}{[H^+]} \right\} \quad (19)$$

$$\left\{ 1 + \frac{K_b}{[H^+]} \right\} = \frac{1}{\alpha_B} \quad \text{とすれば}$$

$$CB = \frac{[M^+]}{\alpha_B} \quad (20)$$

$$[M^+] = CB \cdot \alpha_B$$

したがって

$$K_{sp} = [M^+][A^-] = [A^-] \cdot CB \cdot \alpha_B$$

$$\frac{K_{sp}}{\alpha_B} = [A^-] CB \quad (21)$$

となる。式(17)と式(21)を合成すれば

$$K_{sp} = [M^+][A^-] = C_A \cdot CB \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B$$

$$\frac{K_{sp}}{\alpha_A \cdot \alpha_B} = C_A \cdot CB = K_{eff} \quad K_{eff} : \text{有効溶解度積} \quad (22)$$

となる。ここで α_A 、 α_B は溶液中の酸または塩基が $[A^-]$ あるいは $[M^+]$ に解離している割合を示す係数であることが式(16)、(20)からわかる。この α_A および α_B は解離度と言われるものである。

また有効溶解度積 K_{eff} は式(22)で示される。

$BnAm$ 塩の溶解平衡の場合には

$$\begin{aligned} [A^{n-}] &= \alpha_A \cdot CA & [B^{m+}] &= \alpha_B \cdot CB \\ \therefore K_{eff} &= CA^m \cdot CB^n = \frac{K_{sp}}{\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n} \end{aligned} \quad (23)$$

となる。この K_{eff} 値を pH の関数としてグラフに表わすと複雑な溶解平衡をより実用的なものとして表わす事ができる。また、実際の濃度積が K_{eff} よりも大ならば原理的にはその条件で沈殿形成が可能になる。

さて、理想溶液における沈殿形成の場合には上述したような方法で、モル濃度を直接溶解度積に代入することにより、溶解度を求めることができるが、実際の溶液の場合、とくに今考えようとしているばん土汚泥を酸で溶解した液のような濃度が比較的高い液 ($A\ell: 1,000 \sim 2,000 \text{ mg}/\ell$, $P: 200 \sim 400 \text{ mg}/\ell$) の場合には、モル濃度をそのまま用いたのでは実際の溶解度とは異なった値となることが知られている。これは以下に述べるような理由によるものである。

溶解度積は沈殿の溶解度を表わす平衡定数であって、化学平衡の法則から得られるものである。平衡定数は温度によって決まる定数であって、平衡状態に達したときの各反応物および生成物の活量の間の商で表わされる。溶質の活量は理想溶液とみなされるようなきわめて薄い溶液ではその重量モル濃度に等しくなる。すなわち活量と重量モル濃度の比 $a/m = 1$ ($m \rightarrow 0$) である。それ故、希薄溶液においてはモル濃度と、溶解度積を用いて、ある程度の溶解度を知ることができるのであるが、濃度が増すにつれてイオン間の静電相互作用によって活量が減少するので、理想溶液からのずれを生じ活量積とモル濃度積が一致しなくなる。

上に述べた、活量の減少は、次のように定義された活量係数 γ を用いて表わされる。

$$a = \gamma \cdot m \quad a: \text{活量}, m: \text{その溶質のモル濃度} \quad (24)$$

γ は、Dubye と Hückel の理論から水溶液中のイオンについて次式で表わされる。

$$-\log \gamma = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot d \cdot \sqrt{I}} \quad (25)$$

A : 定数 (25°C 水中で 0.51) B : 定数 (25°C 水中で 3.3×10^7)

d : 水和イオンの直径 (cm) I : イオン強度

Z_i : そのイオンのイオン価

I は溶液中のすべてのイオン種から求められるもので次式で与えられる。

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad C_i: i \text{ 種イオンのモル濃度} \quad (26)$$

ここで、再び、溶解度積定数 K_{sp} について考えてみる。(ここではpHによる変化は考えない。
たとえばMAなる塩については

$$K_{sp} = [M^+][A^-]$$

であるが、真の溶解度積を表わす活量積 K_{sp}° (理想状態の溶解度積定数と同じ)は次式で表わされる。

$$K_{sp}^{\circ} = \gamma_M \cdot [M^+] \cdot \gamma_A \cdot [A^-] = \gamma_M \cdot \gamma_A \cdot K_{sp} \quad (27)$$

したがって、モル濃度積で得られる溶解度積 K_{sp} は

$$K_{sp} = \frac{K_{sp}^{\circ}}{\gamma_M \cdot \gamma_A} \quad (28)$$

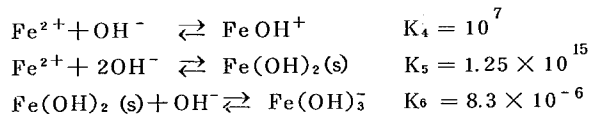
である。理想溶液では $\gamma = 1$ であるから $K_{sp} = K_{sp}^{\circ}$ であり、これが一般に溶解度積といわれているものである。理想溶液からずれるに従って活量係数が1より小さくなっていくので、モル濃度積 K_{sp} は溶解度積定数より大きくなり、したがって溶解度が増加する。

今、 Al^{3+} : 0.07 mol/l , SO_4^{2-} : 0.05 mol/l , Fe^{3+} : 0.02 mol/l , PO_4^{3-} : 0.013 mol/l としてイオン強度と活量係数を Fe^{3+} と PO_4^{3-} について式(25), (26)を用いて計算すると、 $I = 0.5635$, $\gamma_{Fe} = 0.086$, $\gamma_{po4} = 0.019$ となり、 $\gamma_{Fe} \cdot \gamma_{po4} = 1.63 \times 10^{-3}$ となつて、標準状態の場合の600倍以上の溶解度積(モル濃度積)になる。

ここまで得られた知見をもとにして、 Fe^{3+} および Fe^{2+} をばん土汚泥の酸溶解液に添加した際に、リンのみを鉄との化合物として沈殿させることができるかどうか、検討してみる。

A. 第一鉄塩を用いる場合

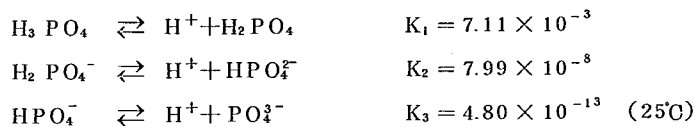
第一鉄イオンの加水分解は次に示すようである。



Fe^{2+} の解離度 $\alpha_{Fe^{2+}}$ は

$$\alpha_{Fe^{2+}} = (1 + K_4[OH^-] + K_5[OH^-]^2 + K_5K_6[OH^-]^3)^{-1} \quad (29)$$

リン酸の電離平衡は次に示すようである。

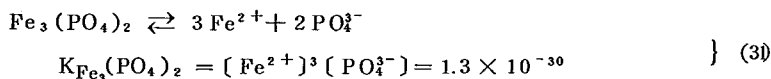


PO_4^{3-} の解離度は

$$\beta_{po4}^{3-} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \quad (30)$$

式(29)と(30)の2式から各pHにおける Fe^{2+} と PO_4^{3-} の解離度を求めておけば、リン酸第一鉄の各pH

における溶解度を次のようにして計算することができる。リン酸第一鉄の溶解平衡は



である。 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ がSモル溶解できるときは、式(31)より分析上 Fe^{2+} は3Sモル、 PO_4^{3-} は2Sモル溶解しているから、有効溶解度積 K_{eff} は、

$$[\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [3S]^3 [2S]^2 = K_{\text{eff}} \quad (32)$$

解離度を考慮すれば分析上溶解したとみなされる Fe^{2+} 3Sモルのうち、実際に Fe^{2+} として存在するのは、 $3S \cdot \alpha_{\text{Fe}^{2+}}$ 、同様に PO_4^{3-} として存在するのは、 $2S \cdot \beta_{\text{PO}_4^{3-}}$ である。したがって、

$$K_{\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2} = (3S \cdot \alpha_{\text{Fe}^{2+}})^3 (2S \cdot \beta_{\text{PO}_4^{3-}})^2 \quad (33)$$

$$\therefore K_{\text{eff}} = \frac{K_{\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}^3 \cdot \beta_{\text{PO}_4^{3-}}^2} \quad (34)$$

式(32)と(34)および式(31)より

$$S = \left(\frac{1.3 \times 10^{-30}}{108} \right)^{\frac{1}{5}} \times \alpha_{\text{Fe}^{2+}}^{-0.6} \times \beta_{\text{PO}_4^{3-}}^{-0.4} = 4.13 \times 10^{-7} \times \alpha_{\text{Fe}^{2+}}^{-0.6} \times \beta_{\text{PO}_4^{3-}}^{-0.4}$$

今、ここで、リン酸の溶解のみを考えるとすれば、リン酸第一鉄1モル中のリンは2モルであるから、リンの溶解度は $2S (\text{mol}/\ell)$ となる。したがって

$$P_T = 8.26 \times 10^{-7} \times \alpha_{\text{Fe}^{2+}}^{-0.6} \times \beta_{\text{PO}_4^{3-}}^{-0.4} \quad (35)$$

上式に各pHにおける各々の解離度を代入すれば、各pHにおける $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 中のリンの溶解度を得ることができる。計算の結果を表-Ⅱ-14に示す。表-Ⅱ-14から、酸処理上澄液中

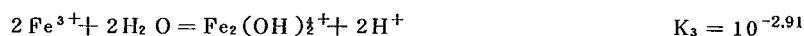
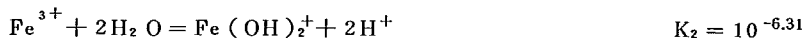
表-Ⅱ-14 リン酸第一鉄中のリンの溶解度のリン濃度は、ほぼ500mg/ℓ以下である

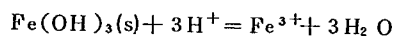
pH	$P_T [\text{mol}/\ell]$	$P_T [\text{mg}/\ell]$
2	1.7	52,700
4	3.1×10^{-2}	961
6	8.4×10^{-4}	26
8	4.9×10^{-5}	1.5
10	1.1×10^{-4}	3.4
12	1.4×10^{-3}	43

から、pH 2～4の酸性側では Fe^{2+} による沈殿生成は原理的に無理であることがわかる。

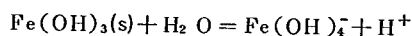
B. 第二鉄塩を用いる場合

第2鉄イオンの加水分解は次式に示すようである。(2)



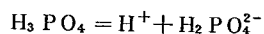


$$K_4 = 10^{3.96}$$

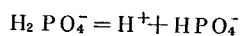


$$K_5 = 10^{-18.7}$$

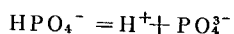
リン酸の電離は、



$$K_6 = 10^{-2.1}$$



$$K_7 = 10^{-7.2}$$



$$K_8 = 10^{-12.3}$$

である。これらの式から、 Fe^{3+} と PO_4^{3-} のpH 2～9における解離度および FePO_4 の有効溶解度積を求めた結果を表Ⅱ-15および図Ⅱ-11に示す。

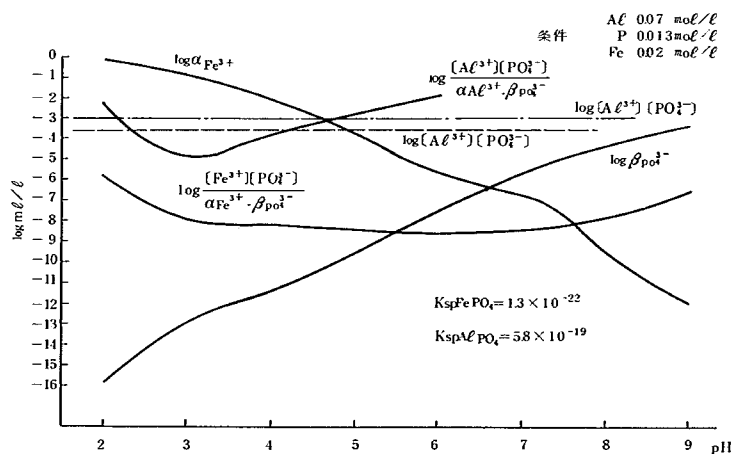
ただし、リン酸第二鉄の溶解度積定数としては、 $K_{\text{FePO}_4} = 1.3 \times 10^{-22}$ を用いた。なお、途中の計算課程は複雑なので省略し、結果のみを示すことにする。

表Ⅱ-15 リン酸第二鉄の有効溶解度積

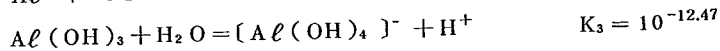
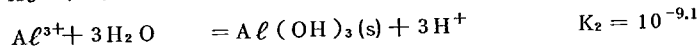
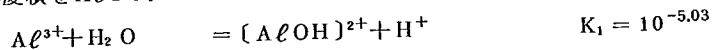
pH	解 離 度		Keff	
	$\beta_{\text{PO}_4^{3-}}$	$\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$	Ps	log Ps
2	1.41×10^{-16}	6.96×10^{-1}	1.3×10^{-6}	-5.9
3	1.10×10^{-13}	1.25×10^{-1}	9.4×10^{-9}	-8.0
4	3.01×10^{-12}	9.48×10^{-3}	4.5×10^{-9}	-8.3
5	3.16×10^{-10}	1.97×10^{-4}	2.1×10^{-9}	-8.7
6	3.01×10^{-8}	2.04×10^{-6}	2.1×10^{-9}	-8.7
7	1.93×10^{-6}	2.04×10^{-8}	3.3×10^{-9}	-8.5
8	4.27×10^{-5}	2.03×10^{-10}	1.5×10^{-8}	-7.8
9	5.01×10^{-4}	1.02×10^{-12}	2.5×10^{-7}	-6.6

$\text{Fe}_T = 0.02\text{M}$ とした時

図Ⅱ-11 有効溶解度積



この有効溶解度積を $AlPO_4$ についても、次に示す式を用いて計算し、結果を同図中に示した。



また同図中に P 濃度を 0.013 モル/ℓ, Al 濃度を 0.07 モル/ℓ, Fe^{3+} 濃度を 0.02 モル/ℓ として, $Fe_T \times P_T$ の直線と, $Al_T \times P_T$ の直線を引いてみると, $FePO_4$ の有効溶解度積曲線が, pH 2~9 の全範囲で, $Fe_T \times P_T$ 直線より下側にあり, pH 2.3~4.2 では, $AlPO_4$ の有効溶解度曲線が, $Al_T \times P_T$ 直線より下側にある。すなわち, これらの pH 範囲では, $FePO_4$ と $AlPO_4$ の沈殿形成が, 与えられた濃度条件の下では, 原理的に可能であることを示している。ここで, 更に先に述べた活量係数による補正を行なってみると, 活量係数は $FePO_4$ の場合でも, $AlPO_4$ の場合でも, 同じ値となって, それぞれ, 溶解度積が, 600 倍以上, 対数軸上では 2.78 程度の増大を示すことになる。したがって, $FePO_4$ の場合は, 活量係数による溶解度積の補正を行なった後も, pH 2~9 のほぼ全範囲で, 沈殿形成可能となるが, $AlPO_4$ の場合には, 有効溶解度積が最小となる pH 3 付近でも, 沈殿形成は不可能となる。ところで, 先に, ばん土汚泥の性質の所で述べたように pH 3.5 以上では水酸化アルミニウムの沈殿形成が始まるため, 実際に第 2 鉄によってリンのみを沈殿としてアルミニウムと分離できるのは, pH 3.5 付近までであろうと考えられる。

しかしながら, ここまで述べてきたことはすべてモデルケースであり, 実際には, 錯イオンの形成等による溶解度の増大も有り得るし, 平衡定数も, 文献によって異なることなどから異なった現象になることが考えられる。

第 4 節 濃 縮 法

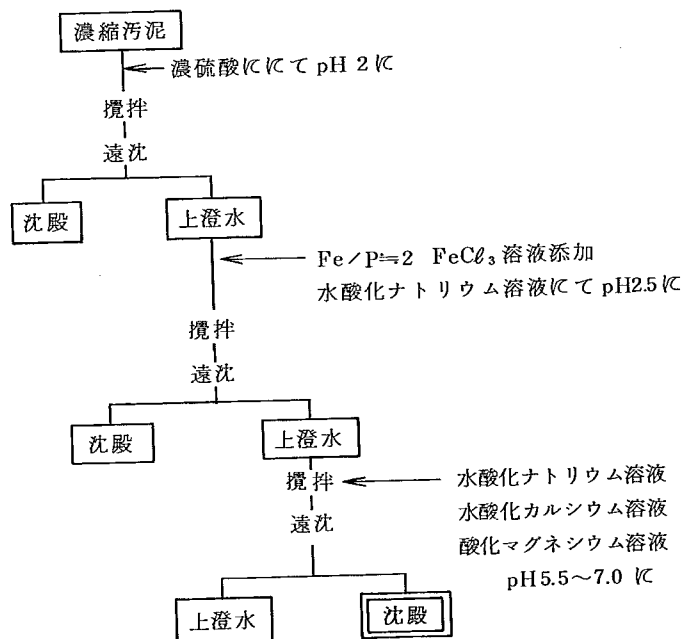
a. 目 的

回収したアルミニウム溶液を凝集剤として用いる場合には、保存上および操作上、アルミニウムの濃度が高く、かつ一定レベルの濃度であることが望ましい。本実験は、回収したアルミニウムの濃度を高くすることを目的として、2つの濃縮方法について検討を行なった。

b. 再生アルミニウム濃縮法

回収アルミニウム液にアルカリを加えて水酸化アルミニウムフロックとしてアルミニウムを分離した後、再び硫酸を加えて溶解し高濃度のアルミニウム溶液とする方法である。実験操作のフローシートを図-Ⅱ-12に示す。なお、使用するアルカリ剤としてNaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgOの3種類を用い、アルカリ剤の差が出るか否かについての検討も行なった。

図-Ⅱ-12 再生アルミニウム濃縮実験-操作フローシート-



実験結果を表-Ⅱ-16, 生成した水酸化アルミニウムの沈降性を検討した結果を図-Ⅱ-13に示す。

表-Ⅱ-16 再生アルミニウム濃縮実験結果

	沈殿時の pH	沈 殿				Al 回収率	P 除去率	上澄水 CODmg/ℓ
		沈殿量 g/ℓ	強熱減量 %	Almg/g	P mg/g			
NaOH	5.5	9.08	32	185	3.97	97	92	147
	6.0	9.16	31	196	4.29	100	91	145
	6.5	8.99	29	192	4.22	99	91	149
	7.0	8.86	26	194	4.16	99	92	146
MgO	5.5	7.66	28	222	4.90	98	92	153
	6.0	7.89	28	214	4.67	97	92	156
	6.5	7.54	28	223	4.90	97	92	160
	7.5	7.86	26	214	4.77	97	92	167
Ca(OH) ₂	5.5	17.0	22	103	2.37	100	91	133
	6.0	17.7	20	96.8	2.24	99	91	132
	6.5	17.4	20	102	2.30	100	91	131
	7.0	18.3	17	96.7	2.24	100	91	134

沈殿の分析は乾物についての数値

Al: (Al+Fe) を Al 換算したもの, (添加した Fe のうち沈殿 (FePO₄) しなかったものが含まれている)

Al 回収率: P 除去率は, 酸添加後の上澄水を基準とした。

酸添加上澄水 Al 1739mg/ℓ

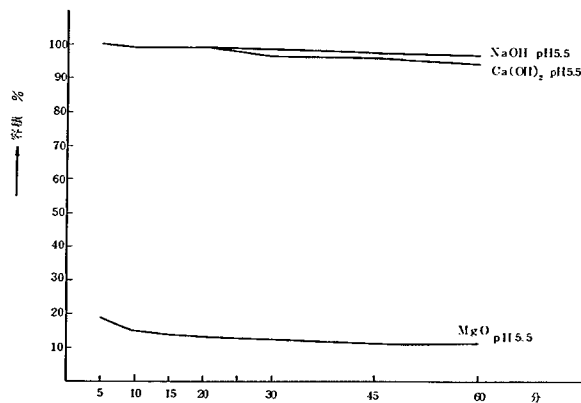
P 443mg/ℓ (Fe 添加後は, 39.7mg/ℓ に減少)

原泥 SS 103g/ℓ (強熱減量 51%)

酸添加後の沈殿量 5.50g/ℓ (強熱減量 78%)

FePO₄ 成分の沈殿量 5.59g/ℓ (強熱減量 46%)

図-Ⅱ-13 水酸化アルミニウムの沈降曲線



表より、3種類のアルカリのいずれを用いても、酸添加後の上澄水に対して100%近くのア
ルミニウムの回収率が得られた。沈降時のpHは6程度で十分であると思われる。図-Ⅱ-13
を見ると、酸化マグネシウムが特に、その沈降性を高めるのに効果がある。酸化マグネシウム
を用いた場合は30分沈降後の容積が12%になり、倍率にして9倍近く濃縮できる。この沈殿
に硫酸を加えて再び硫酸アルミニウムにすると、アルミニウム濃度は15,000~16,000 mg-Al
/ℓとなる(市販の硫酸アルミニウム溶液は Al_2O_3 で8%溶液であり、比重1.3として55,000
mg-Al/ℓ程度である。)なお水酸化カルシウムは、水酸化アルミニウムのフロックができる
と同時に不溶性の硫酸カルシウムを形成するので、本方法には適用できないと考えられる。

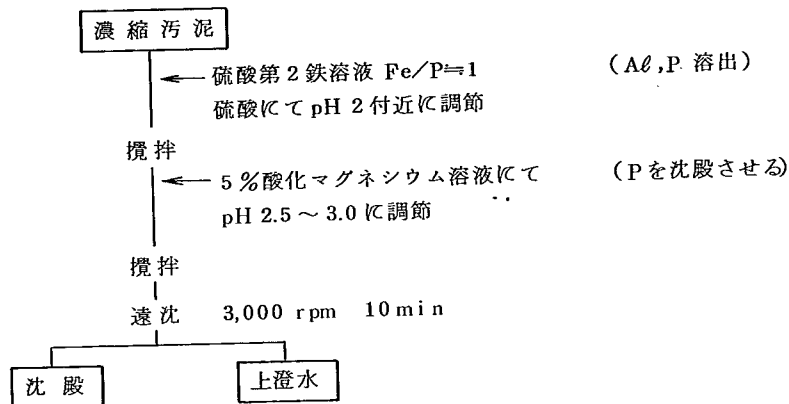
c. 濃縮一段階法

汚泥を酸で溶解する前に濃縮しておき、そうして得られた高濃度汚泥から、アルミニウムと
リンを回収することによって、アルミニウム濃度の高い回収アルミニウム溶液を得ようとする
ものである。今までの方法と同程度のアルミニウム回収率、リン除去率が得られるかどうか、
検討してみた。

図-Ⅱ-14に実験操作のフローシートを示した。高濃度の汚泥を用いたため酸で溶解した後
の上澄液と残渣の分離性が悪く、上澄液がわずかしき得られないので、遠心分離を1回ですま
せる方法をとった。

表-Ⅱ-17に実験結果を示す。アルミニウムの回収率が、濃縮率の増加と共に低くなって
行くが、リンの除去率はあまり変化しない。また、回収アルミニウム溶液のアルミニウム濃度
は、原汚泥の濃縮倍率よりは少し低い濃縮倍率を示している。高濃度溶液になってイオン強度
が高まると溶解度積が大きくなる事は先に述べたが、それは、沈殿時のpHが同じでも濃度が
高くなるに従って除去されずに溶液中に残っているリンと鉄の濃度が高くなっていることに示
されている。除去率の点では濃縮していない汚泥と同程度の値が得られたことと、鉄の残留濃
度が大きくなることから、回収アルミニウム溶液として有効な(Al+Fe)量は90%以上を維
持しており、凝集性能上、リン除去能が著しく劣化するということとはなさそうである。なお、
酸処理のみを行なった場合の(Al+Fe)有効量は70~80%である。

図-Ⅱ-14 実験操作



実際の $Fe/P=0.97$

表-Ⅱ-17 濃縮一段階法の実験結果

FePO ₄ 沈殿時の目標pH	汚泥濃度 g/l	FePO ₄ 沈殿時 pH	上 澄 水				1ℓより得られる汚泥量	Al 回収率 %	P 除去率 %	有効な (Al+Fe) %
			Almg/l	P mg/l	Fe mg/l	CODmg/l				
2.5	15.4	2.60	2282	233	419	737	13.1g	81	66	92
	20.5	2.54	3111	345	528	1128	18.4	79	64	91
	43.9	2.43	5586	710	1266	1941	44.9	56	71	90
3.0	15.4	3.15	2222	190	448	688	13.0	79	72	93
	20.5	3.10	2928	241	422	870	20.2	74	75	93
	43.9	2.99	5457	556	1055	1523	37.5	58	76	92
3.0	12.3 (濃縮ナシ)	3.09	1850	148	317	431	10.0	81	73	94

濃縮汚泥 SS 12.3 g/l

COD 3224 mg/l

Al 151 mg/g

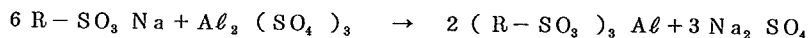
P 36 mg/g

第 5 節 イオン交換樹脂法

a. イオン交換樹脂法の概要

硫酸で溶解したばん土汚泥の上澄液に含まれるアルミニウムとリンの分離を、強酸性陽イオン交換樹脂を用いて行なう方法について検討した。一般的に、価数が高いイオンの方が、同一の樹脂では、選択的にイオン交換されるので、アルミニウムが酸性側では3価の陽イオンの形態を取ることは有利な条件である。

陽イオン交換樹脂として一般的な $R-SO_3H$ 型のものに食塩水を通じて $R-SO_3Na$ 型とした後、ばん土汚泥を酸処理した上澄液を通じた場合、次に示すような交換反応が生じる。



この反応で樹脂に吸着されたアルミニウムを取り出すには、高濃度の食塩水を用いることによって、高濃度にもなうイオン強度の増加を利用し、次に示す反応によって Al^{3+} の脱着と同時に樹脂の再生が行なわれる。



実験に用いた樹脂の諸元は次表に示すとおりである。

表-Ⅱ-18 実験に使用した樹脂

強酸性陽イオン交換樹脂	アンバーライト I R-124
単位体積重量	870 g/ℓ
有効径	0.42~0.52 mm
交換容量	110 g $CaCO_3$ /ℓ-R (19.8 g Al^{3+} /ℓ-R)
カラム	内径 46.5 mm アクリル円筒に I R-124 を 1 ℓ 充てん

b. 実験 1. イオン交換樹脂法によるアルミニウム回収実験

1° 実験方法

- ① 通液: SV (空間速度 1 /ℓ-R) 10 で下向流にて酸添加後の上澄液を流す。この時 Na^+ と Al^{3+} の交換が生じる。
- ② 逆洗: 樹脂層中の濁質を除去して目づまりを防ぐとともに樹脂層をほぐすために行なう。50% 程度の膨張率で水道水を 20 分間上向流にて流す。
- ③ 再生: 樹脂に吸収された Al^{3+} を 10~20% $NaCl$ 溶液で脱着させる。 Na^+ が Al^{3+} と交換され、樹脂の再生が行なわれる。SV 0.5 で流す。
- ④ 押出し: 樹脂層内に滞留している再生液を押し流すため、水道水を SV 0.5 で流す。
- ⑤ 洗浄: 更に残留している再生液を除くため、水道水を SV 15 で約 40 分間下向流にて流す。

①～⑤が1回の実験である。それぞれの操作中に、カラムからの流出液をフラクションコレクターとメスシリンダーを用いて一定量ずつ採取し、組成を分析する。なお、同じ樹脂のくり返し使用の実験も行なった。

2° 実験結果

実験結果の詳細については巻末の資料とし、ここにはそれから得られた図および表を示す。

表-Ⅱ-19 イオン交換による実験結果

プラント名		横 須 賀		西 山	京 都		
項 目							
実 験 条 件	くり返し回数	1	2	1	1	2	3
	再生液濃度 (%)	10	20	10	10	10	10
	再生レベル (NaCl g/ℓ-R)	220	300	330	250	300	300
	脱イオン時のSV (1/hr)	10	5	10	10	10	10
酸 処 理 溶 液	Al (mg/ℓ)	1,987	1,857	1,021	1,469	1,610	1,470
	P (mg/ℓ)	316	320	305	368	454	390
	P/Alのモル比	0.14	0.15	0.26	0.22	0.25	0.23
再 生 ア ル ミ ム	Al (mg/ℓ)	5,875	5,713	5,300	7,078	6,050	6,399
	P (mg/ℓ)	51	186	332	355	352	337
	P/Alのモル比	0.008	0.024	0.050	0.044	0.051	0.046
イ オ ン 交 換	通液によって交換したAl (eq)	1.939	1.478	1.915	2.380	1.836	1.779
	再生によって得たAl (eq)	1.369	1.285	1.414	1.664	1.866	1.829
	再生できなかったAl (eq)	0.570	0.763	0.501	0.716	0.682	0.632

1) Al濃度が4,000 mg・Al/ℓ以上の平均したもの

3° まとめと考察

表より、イオン交換法により、回収アルミニウムは、酸処理溶液中の濃度 1021 ~ 1987 mg - Al/l の 3.0 ~ 5.2 倍の 5,300 ~ 7,078 mg Al/l に濃縮されていることがわかる。また、アルミニウムとリンのモル比も処理前の 3.85 ~ 7.14 倍から、19.6 ~ 125 倍まで増大している。したがって本法により、アルミニウムとリンを分離し、同時にアルミニウムの濃度を増加させることができる。アルミニウムとリンの分別という点では十分な結果である。回収率については、表 - II - 20 に示す。この表を見ると、最も良い場合でも 55.7 % の回収率であり、イオン交換法による場合の不利な点であろう。回収率の単純平均は 44 % である。

今回行なった程度の樹脂のくり返し使用では、樹脂の交換容量が減少して行くのか、それとも一定レベルにとどまるのかについて判断はできなかった。この点については、実験 2 で、検討している。

また、図 - II - 15 には、再生液および押出し液にリンが検出されていることが示されい

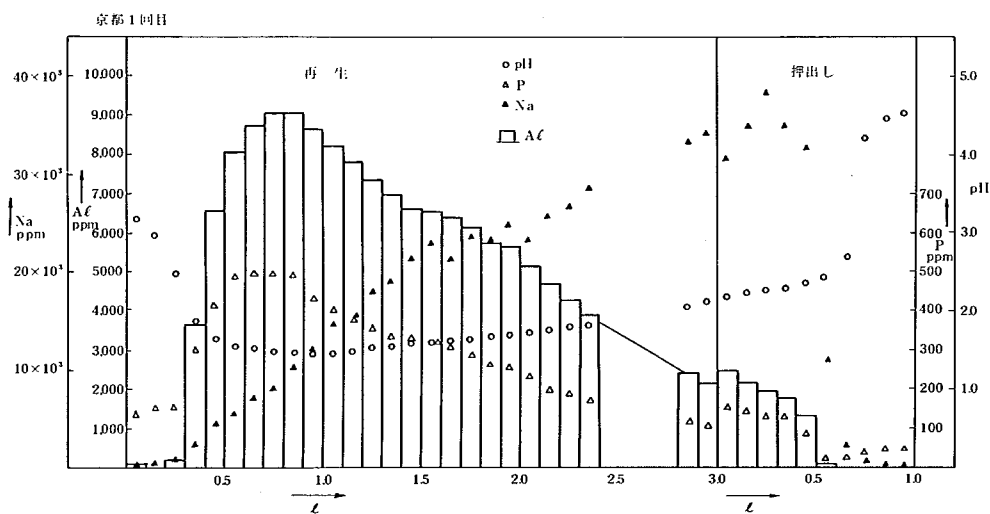
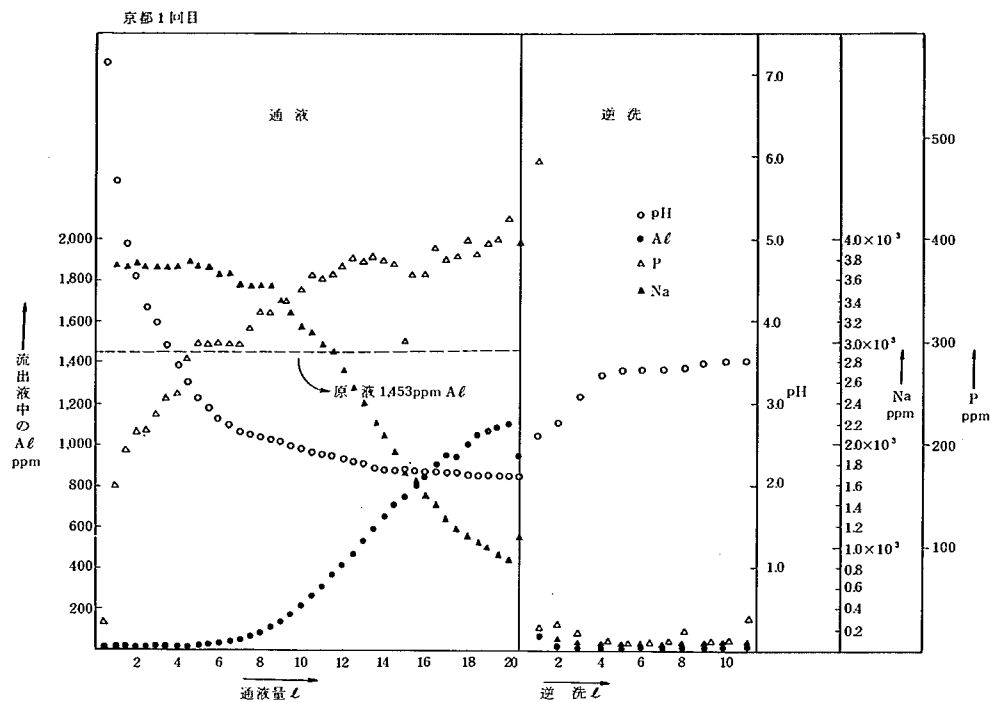
表 - II - 20 イオン交換法によるアルミニウムの回収率

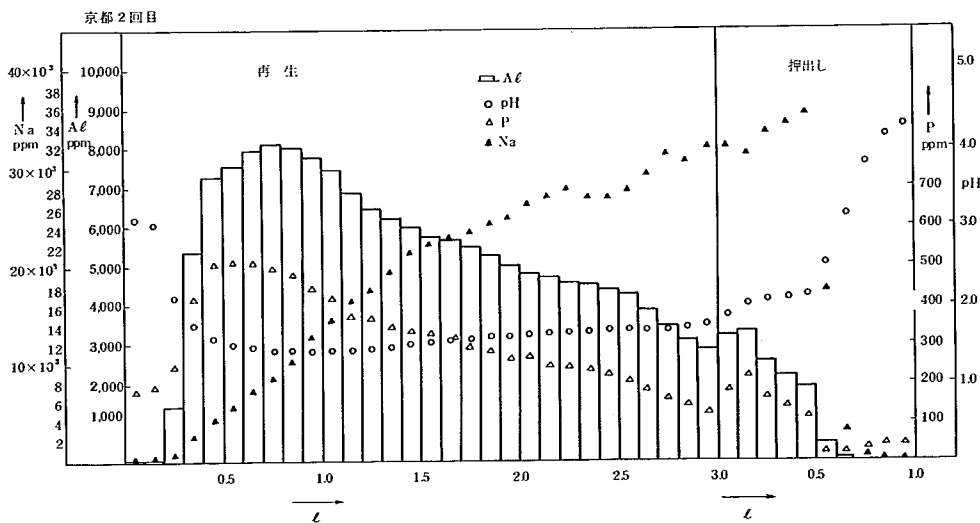
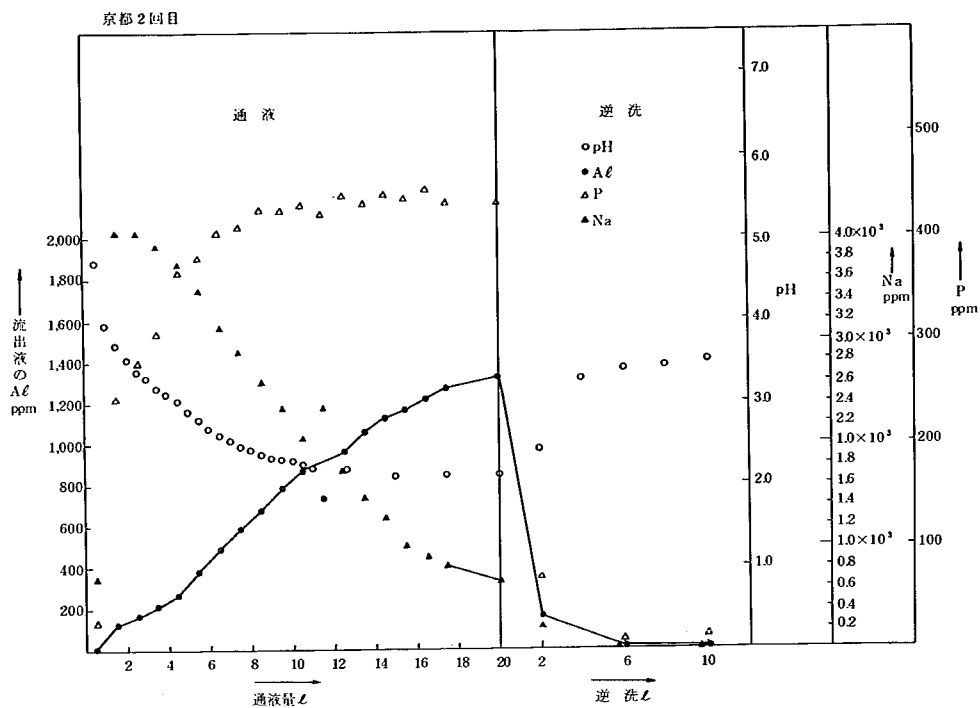
原泥の種類	通液 Al (eq)	交換 Al (eq)	吸着率 (%)	再生率 (%)	原液からの回収率 (%)	通液量 (L)
京都 1 回目	3,346	2,380	71.1	69.9	49.7	20.5
京都 2 回目	3,578	1,836	51.3	101.6	52.1	20
京都 3 回目	3,282	1,779	54.2	102.8	55.7	20
西 山	2,836	1,915	67.5	73.8	49.8	25
横須賀 1 回目	4,195	1,939	46.2	70.6	32.6	19
横須賀 2 回目	5,158	1,478	28.7	86.9	24.9	25

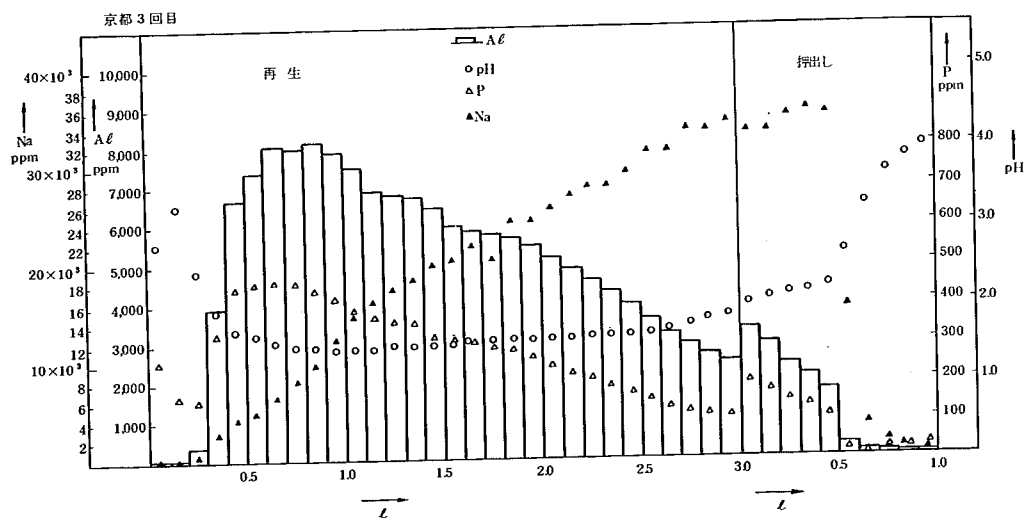
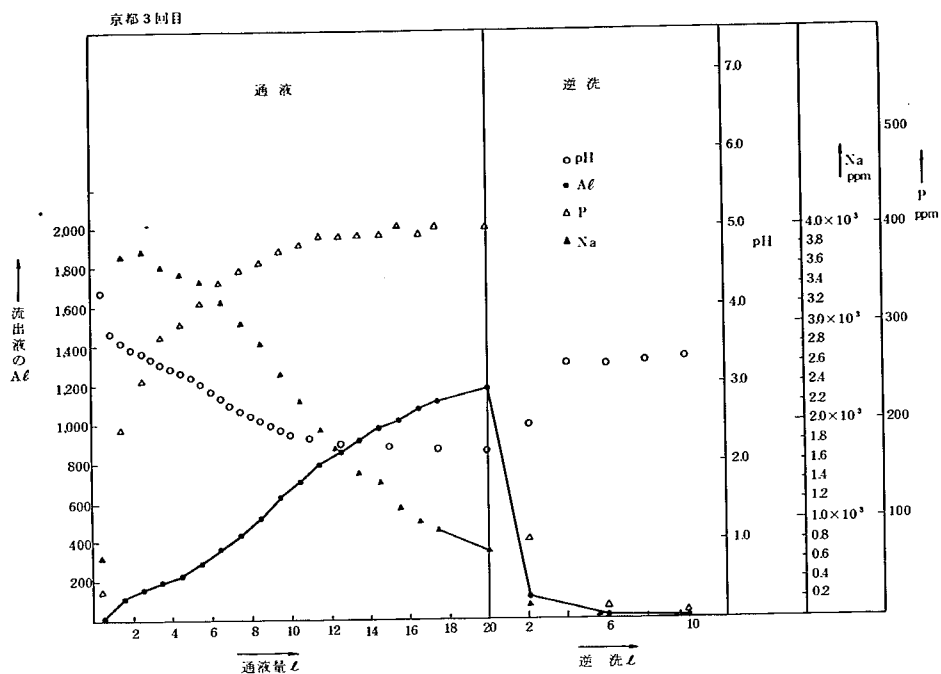
eq = 当量 (モル) 1 回目 2 回目は、同一樹脂の反復使用回数を示す。

るが、これは酸処理溶液中の金属イオンと錯体等を形成して一部がイオン交換樹脂に吸着され、再生時にアルミニウムとともに脱着してくるためであろうと思われる。

図一Ⅱ-15 イオン交換による回収実験結果





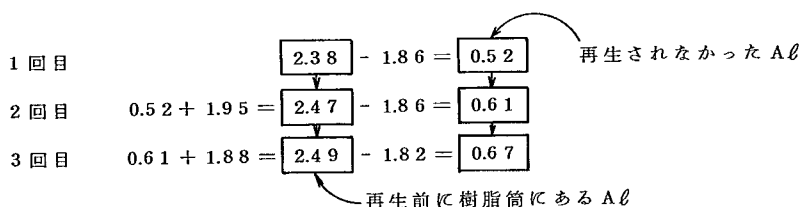


付 表

京都

IR-124 全交換容量 2.2eq/ℓ

	Aℓ原液濃度 ppm	通液により交 換したAℓ eq(Na)	再生により得 られたAℓ (Na)eq	押出しにより られたAℓ (Na)eq	再生+押出し Aℓ (Na)eq	再生レベル eq
1回目	1469ppm	2.38 (2.30)	1.75	0.11	1.86 (1.91)	5.13
2回目	1610ppm	1.95 (1.86)	1.71	0.15	1.86 (2.07)	5.27
3回目	1477ppm	1.88 (1.86)	1.68	0.14	1.82 (2.02)	5.27



c. 実験2. イオン交換樹脂のくり返し使用について

1° 実験方法

京都パイロットプラントで得られた濃縮バンド汚泥の酸添加上澄液を原液として用い実験

1と同様の操作によって行なった。

- ① 通液：SV10で16～20ℓの原液を流す。(下向流)
 - ② 逆洗：膨張率50%程度で水道水を10ℓ流す。(上向流)
 - ③ 再生：10%NaCl溶液をSV0.5で3ℓ流す。(下向流)
 - ④ 押出し：SV0.5にて水道水を1ℓ流す。(下向流)
 - ⑤ 洗浄：SV15にて水道水を10ℓ程度流す。(下向流)
- ①～⑤の操作を6回くり返した。試料のサンプリング方法は実験1と同じである。

2° 実験結果

実験結果の詳細は巻末の資料とし、ここではそれらをまとめた表をあげて検討を行なうことにする。

表-Ⅱ-21 イオン交換樹脂のくり返し使用実験結果(Ⅰ)

回	原液中のAℓ, P濃度		(再生+押出し)溶液中の平均濃度		原液の(Aℓ+Fe)有効%	(再生押出し)溶液の(Aℓ+Fe)有効	流出液中P 通液P%	原液 pH
	Aℓ mg/ℓ	P mg/ℓ	Aℓ mg/ℓ	P mg/ℓ				
1	1469	368	42×10^3	2.2×10^2	78	96	90	2.07
2	1610	454	" "	2.6 "	75	95	87	2.12
3	1477	390	4.1×10^3	2.3 "	77	95	90	2.13
4	1427	307	35 "	2.2 "	81	95	72	2.46
5	1501	253	32 "	1.2 "	85	97	56	3.05
6	1595	334	3.9 "	2.6 "	82	94	85	1.68

⑤ 5回目の再生実験に使用した試料は、酸添加した後連続式の遠心分離機(6000 rpm)を用いて分離したが、その条件が悪かったためか上澄水の中のプロックを充分に取り除く事ができなかった。そのため、通液時10ℓ付近で目詰りを起してしまった。そこで一度逆洗してプロックを取り除き、さらに8ℓ程度通液を行った。

表-Ⅱ-22 イオン交換樹脂のくり返し使用実験結果(Ⅱ)

回	原液Aℓ mg/ℓ	pH	通液量 ℓ	通液Aℓ 当量	吸着Aℓ 当量	再生Aℓ 当量	押出LAℓ 当量	再生+押出し Aℓ 当量	再生レベル Na当量	吸着Aℓ 通液Aℓ	使用した Na当量 再生Aℓ 当量
1	1469	2.07	20.5	3.35	2.38 (2.30)	1.75	0.11	1.86 (1.91)	5.13	71%	2.8
2	1610	2.12	20	3.58	1.95 (1.86)	1.71	0.15	1.86 (2.07)	5.27	54%	2.8
3	1477	2.13	20	3.28	1.88 (1.86)	1.68	0.14	1.82 (2.02)	5.27	57%	2.9
4	1427	2.46	18	2.85	1.70 (1.72)	1.38	0.17	1.55 (1.65)	4.90	60%	3.2
5	1501	3.05	18	3.00	1.71 (1.45)	1.31	0.12	1.43 (1.76)	4.81	57%	3.4
6	1595	1.68	16.5	2.92	1.53 (1.75)	1.64	0.11	1.75 (1.97)	5.13	52%	3.0

()内はNa 当量

吸着Aℓ 当量 再生Aℓ当量
 ↓
 1回目 2.38 - 1.86 = 0.52
 2 " 0.52 + 1.95 = 2.47 - 1.86 = 0.61
 3 " 0.61 + 1.88 = 2.49 - 1.82 = 0.67
 4 " 0.67 + 1.70 = 2.37 - 1.55 = 0.82
 5 " 0.82 + 1.71 = 2.53 - 1.43 = 1.10
 6 " 1.10 + 1.53 = 2.63 - 1.75 = 0.88
 再生前に
 カラムにあるAℓ当量
 (交換容量に等しいので、一定となるはずである。)

3° まとめと考察

- ① 表Ⅱ-21に示されたように、原液と再生および押し出し時の流出液をすべて採取し混合した溶液を比べるとアルミニウム濃度は $1500\text{ mg/l} \rightarrow 3000 \sim 4000\text{ mg/l}$ に、リン濃度は $300 \sim 400\text{ mg/l} \rightarrow 200\text{ mg/l}$ になり、アルミニウムは2～3倍濃縮され、リンは原液の50～80%の濃度になることがわかる。よって有効な(AI+Fe)は80%から95%に増加する。
- ② 表Ⅱ-21に示されたように通液したリンの70～90%はカラムを通過して流出する。ここで気がついたことであるが、原液のpHが高くなると通液時に樹脂に吸収されてしまうリンが多くなるようである。5回目の実験条件が悪かったので断言できないが、リンがアルミや鉄と結合してプラスの錯イオンを形成するようである。
- ③ 樹脂中に残っている再生されないアルミニウムは少しずつ増えるようである。
- ④ アルミニウム1当量再生するには、当量にして約3倍のナトリウムが必要である。これはアルミニウム1gを再生するのに約20gの塩化ナトリウムを要するという事であり、コスト高の要因となる。
- ⑤ 5回目の実験のように試料中にSSが多くなると、目づまりを起こすので、注意が必要であり、場合によっては、戸過が必要となる。
- ⑥ 樹脂のアルミニウムに対する交換容量は、一定レベルにとどまるものと考えられるので、くり返しによる性能の劣化はほとんどないと考えて良さそうである。

以上、イオン交換法について述べてきたが、本法では、リンの回収については何ら考慮されておらず、カラムを通してアルミニウムを除かれた液に対する処理法が新たに考えられなければならないという問題点を持っているということと、日本国内では、塩の価格が非常に高く、再生液として食塩水を用いる以上は非常にコスト高となること、回収率が低いことなどの不利な点があるので、実用化には適さない。

第6節 アルカリ法

a. アルカリ法の概要

水酸化アルミニウムはアルカリ性ではアルミン酸イオンの形で溶出する。ばん土汚泥の性質の項で示した図-Ⅱ-2からPH9~10でアルミニウムおよびリンの溶出が始まり、PH11以上では60%以上のアルミニウム、75%以上のリンが溶出し、PH13ではアルミニウムはほぼ100%溶出していることがわかる。そこで、酸性側と同様にアルカリ性側でも、ばん土汚泥を溶解した後、不溶性のリン酸塩を沈殿させることができれば、アルミニウムとリンの分別が可能である。分別回収法を検討した時(Ⅱ-1-C)で述べたように、アルカリ側で不溶性のリン酸塩を形成するものとしては、カルシウムがある。カルシウムは生石灰あるいは消石灰として、酸性側で用いた鉄と同様にリン除去のための凝集剤として用いられている。

そこで、ここでは消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)を沈殿剤として用い、アルカリ性域でのアルミニウムとリンの分別に関して検討実験を行なった。実験は次の3通りに分けて行なった。

実験1

消石灰はアルカリ剤としても働く。そこで、ばん土汚泥を溶解する作用とリンの沈殿剤としての働きとの両方を消石灰によって行なう場合。

実験2

酸性法で行なったのと同様に、ばん土汚泥の溶解を強アルカリである水酸化ナトリウムを用いて行ない、溶解した後、残渣を除いた上澄液に消石灰あるいは塩化カルシウム(CaCl_2)を添加する。すなわち、カルシウムは沈殿剤として作用させる場合。

実験3

水酸化ナトリウムでばん土汚泥を溶解した後、残渣を分離せず、消石灰を添加する場合。

b. 実験方法

実験1

濃縮汚泥に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0および20.0g/ℓ添加して攪拌する。攪拌後遠心分離し、上澄液をアルミニウム回収液とする。

実験2

NaOHでpHを13に調整して汚泥を溶解し、遠心分離を行なう。遠心分離後の上澄液に消石灰あるいは、塩化カルシウムを添加する。添加量はそれぞれ、実験1の場合と同じ量とする。

実験3

NaOHでpHを13とした後、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加する。添加量は2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5および15.0g/ℓとする。

c. 実験結果

実験1の結果を表Ⅱ-23と図Ⅱ-16に示す。

実験2の結果を表Ⅱ-24と図Ⅱ-17に示す。

実験3の結果を表Ⅱ-25と図Ⅱ-18に示す。

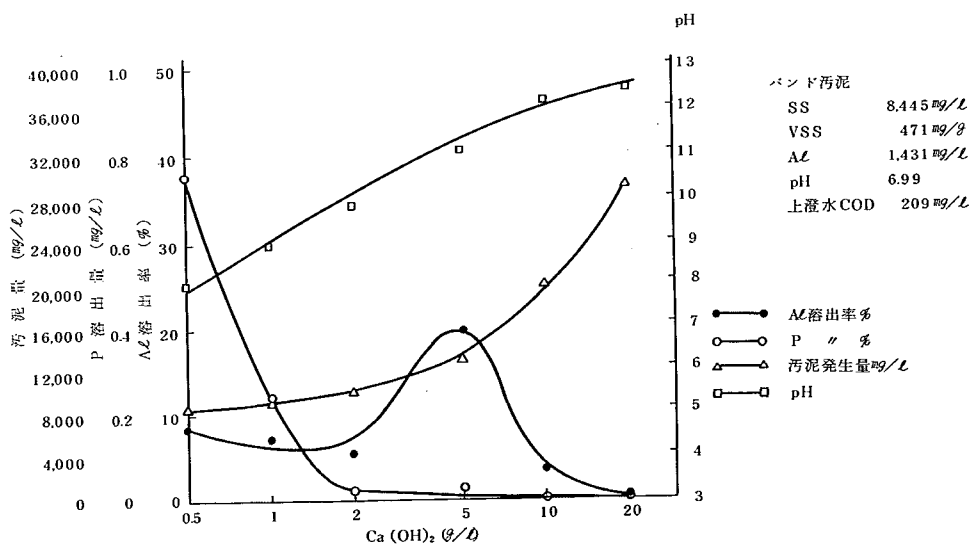
表Ⅱ-23 アルカリ法実験1の結果

Ca(OH) ₂ 添加量	上 澄 水				Al 回収率 %	P 除去率 %	沈 殿	
	pH	Al mg/l	P mg/l	COD mg/l			量 g/l	強熱減量%
g/l 0	6.99	93.2	0.036	209	4.6	100	8.45	47
0.5	7.95	115	0.744	345	5.9	〃	8.57	46
1.0	8.83	99.4	0.232	359	5.1	〃	9.25	45
2.0	9.78	75.8	0.017	233	4.0	〃	10.4	43
5.0	11.05	279	0.024	125	16	〃	13.2	37
10.0	12.21	49	0	60.3	3.0	〃	19.5	29
20.0	12.51	8.6	0.014	66.4	0.5	〃	29.9	16

Al回収率P除去率は、汚泥中に含まれているAl, Pが100%溶出した場合を基準にした。

SS 8.45g/l Al 170mg/g P 55mg/g

図Ⅱ-16 石灰添加による再生実験結果

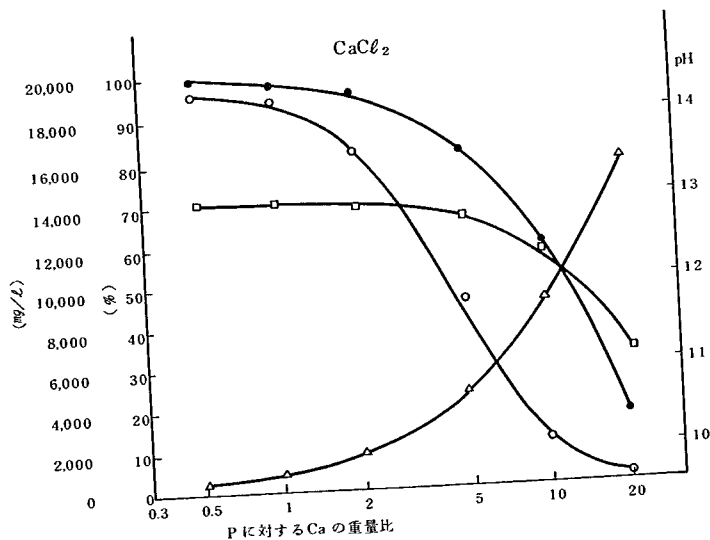


表Ⅱ-24 アルカリ法実験2の結果

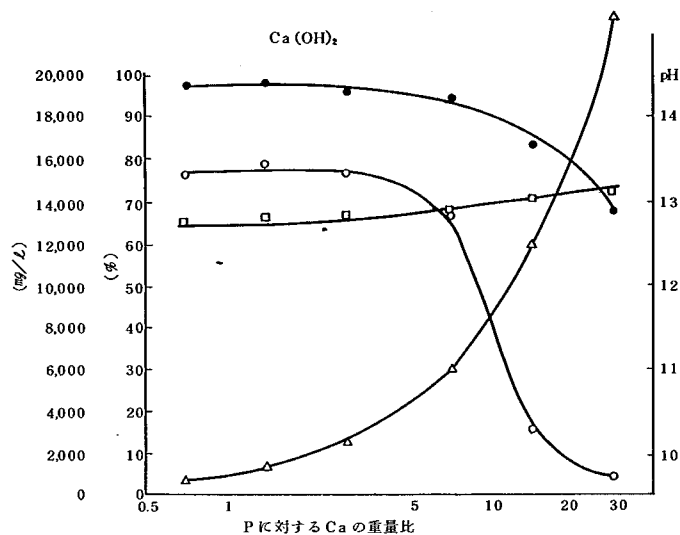
	添加量 g/l	上 澄 水				Al 回収率 %	P 除去率 %	沈 殿	
		pH	Al mg/l	P mg/l	COD mg/l			量 g/l	強熱減量 %
NaOH		12.96	1,122	381	1,359	100	0	1.96	
CaCl ₂	0.5	12.93	1,121	359	1,211	98	7	0.384	23
	1.0	12.91	1,110	352	1,487	97	9	0.812	23
	2.0	12.88	1,083	305	1,190	95	22	1.62	25
	5.0	12.72	922	168	1,073	80	57	4.46	20
	10.0	12.28	662	39.3	542	57	90	8.83	23
	20.0	11.04	195	5.54	323	17	99	15.5	32
Ca(OH) ₂	0.5	12.70	1,119	290	1,874	98	25	0.688	6
	1.0	12.80	1,125	300	1,158	98	23	1.27	4
	2.0	12.83	1,105	292	1,266	96	25	2.52	11
	5.0	12.87	1,081	252	667	94	35	6.01	15
	10.0	13.01	967	59.1	836	84	85	12.0	14
	20.0	13.10	809	15.6	828	68	96	23.9	16

Al回収率, P除去率は, 水酸化ナトリウムにて溶出遠沈後の液を基準にした。

図-Ⅱ-17 アルカリ法によるバンド汚泥の再生実験結果(2)



注) CaによりP除去をCa₅(OH)(PO₄)₃と仮定すると, このときのCa/Pの重量比は40×5/27×3=200/81≒2.5となる。



- Al溶出率 (%) } NaOH処理水遠沈後
 ○—○ P " (") } 水をベースにしたもの。
 △—△ 汚泥発生量 (mg/L)
 □—□ pH

バンド汚泥		NaOH処理後	
SS	6,861 mg/l	SS	1,958 mg/l
VSS	3,363 "	VSS	1,041 "
Al	1,163 "	Al(溶出)	1,122 "
pH	7.22	pH	12.96
上澄水 COD	179 mg/l	上澄水 COD	1,359 mg/l
		P(溶出)	381 mg/l
		NaOH添加量	0.167g 当量

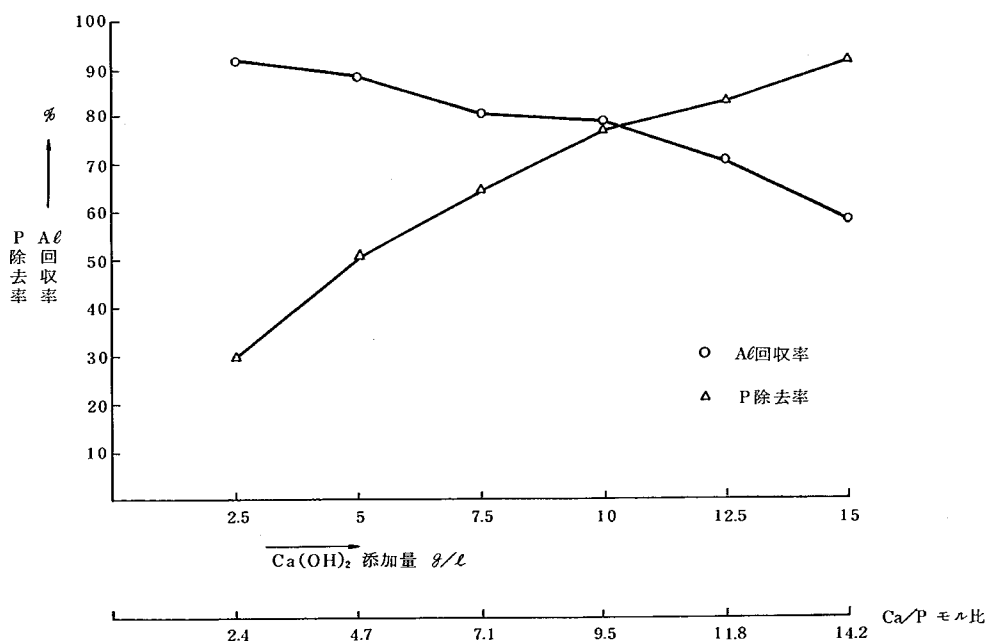
表Ⅱ-25 アルカリ法実験3の結果

Ca(OH) ₂ 添加量	pH	上 澄 水			Al 回収率 %	P 除去率 %	沈 殿				
		Al mg/l	P mg/l	COD mg/l			g/l	強熱 減量%	Al mg/g	P mg/g	Ca mg/g
0 g/l (NaOH のみ)	12.95	1,436	442	1,422	100	0	2.10	51			
2.5	12.96	1,273	302	1,327	91	30	5.37	31	30.3	32.4	279
5.0	13.04	1,225	211	1,304	88	51	8.52	30	27.1	32.3	350
7.5	13.07	1,128	155	1,266	80	64	12.0	26	27.1	27.2	375
10.0	13.11	1,099	102	1,266	78	77	14.6	30	24.5	26.2	400
12.5	13.12	1,003	76.8	1,240	70	83	18.1	28	24.3	22.6	421
15.0	13.15	831	35.7	1,179	58	91	21.3	11	27.2	21.0	421

Al回収率, P除去率は, 水酸化ナトリウムのみ用いた場合の上澄水を基準にした。

濃縮汚泥 SS 9.27 g/l (強熱減量46%)
 COD 2,013 mg/l (上澄水COD 131 mg/l)
 Al 159 mg/g
 P 54 mg/g

図-Ⅱ-18 アルカリ法実験3の結果



d. まとめと考察

1° 実験1について

石灰のみを用いた場合、リンはほとんど溶出してこない代わりに、アルミニウムも溶出せず、最高で16%しか回収できなかった。また、この方法では発生する沈殿の量は、処理前より増加している。石灰だけでは、十分に、ばん土汚泥を溶かせないのか、溶けるまでに時間をもっと必要であるのかは不明である。いずれにせよ、今回の実験の結果では、この方法は回収方法としては不適格であろう。

2° 実験2について

水酸化ナトリウムで、汚泥を溶解した後に塩化カルシウムおよび水酸化カルシウム（消石灰）を加える場合、 Ca/P のモル倍率が約10以上あれば、80%以上のリン除去率が得られる。またアルミニウムも塩化カルシウムの場合は60%、消石灰の場合は85%と、実験1の場合よりは、はるかに高い率で回収される。しかしながら、カルシウムの添加量が、これより多くなると、pHが上昇して、アルミニウムの溶解条件は満足されているにもかかわらず、アルミニウムの回収率は徐々に低下する。おそらく、リン酸カルシウムの沈殿や他のカルシウムの沈殿に、アルミニウムが吸着されるためではないかと思われる。

水酸化アルミニウムでばん土汚泥を溶解する場合、得られる上澄液は黒色のコロイド溶液状であって、CODが高く、原泥に対するCODの溶出率は50%近くになり、酸性側で溶解する場合に比べると2倍近い率になっている。その上澄液に添加するカルシウムの量を増せば、コロイド粒子は少なくなるが、同時にアルミニウムも除去されてしまうようである。したがって、アルミニウムの回収率とリンの除去率の両方を高くしておきたい場合には、ある程度黒色を帯びたコロイド溶液を上澄液（回収アルミニウム溶液）として得なければならない。

3° 実験3について

水酸化ナトリウムで溶解した後、上澄液と沈殿を分離せずにカルシウムを加えても得られるアルミニウム回収率とリン除去率は、実験2の場合とほとんど変わらない。すなわち、水酸化ナトリウムでpHを13程度にしてからカルシウムを Ca/P モル比で10程度加えておけば、各々80%程度の率で、アルミニウムは回収され、リンは除去される。その他の事項も、実験2の場合とほぼ同じである。

実験1から3について共通していることであるが、カルシウムを沈殿剤として用いる今回のアルカリ法では、汚泥の発生量（重量）が、処理前のばん土汚泥より多くなる。これは、アルカリ法の最大の短所と言えるであろう。

第7節 回収アルミニウム溶液によるリン除去凝集実験

a. 実験の目的

ここでは、今迄に述べてきたような回収方法によって得られた回収アルミニウムが、果して、再生凝集剤として有効に使用できるかどうか、ジャーテストによるリン除去凝集沈殿実験を行なって検討した結果について述べる。回収アルミニウム溶液が、新しい凝集剤と変わらない性能を有するのであれば、ばん土汚泥からの資源の回収という点では、ほぼ半分、その目的を達したことになると思われる。以下、アルミニウムとリンの分別回収が可能であった方法によって得られた回収アルミニウム溶液について、新しく調整した凝集剤（アルミニウムモノマーを成分とするもの）との比較実験を行なった結果を述べる。

○実験方法

ジャーテストー凝集剤添加後120rpmで5分間急速攪拌した後、40rpmで10分間緩速攪拌する。その後、30分間静置沈殿させて上澄みを採り、上澄液について分析を行なう。

b. 酸性法ー第二鉄塩を用いる方法によって得られる回収アルミニウム

1° 実験に使用した凝集剤

- ① 京都三次処理パイロットプラントより発生したばん土汚泥から鉄塩2段階法によって回収した回収アルミニウム溶液。
- ② 名古屋市西山処理場のエアレーションタンクから発生したばん土汚泥から①と同じ方法で回収した回収アルミニウム溶液。
- ③ 新しく調整した硫酸アルミニウム溶液
- ④ 新しく調整したアルミン酸ナトリウム溶液

2° 原水

原水としては、東京都三河島処理場最終沈殿池流出水を使用した。

3° 実験操作

- ① 凝集剤の添加割合は、原水中のオルトリンに対して（凝集剤中にリンが含まれているものは、そのリンも考慮する。） $Al + Fe/P$ のモル比が1, 2, 3, 4, 5, 6になるように各々加える。
- ② ジャーテストは先に実験方法の所で述べたとおりである。
- ③ 得られた上澄液は一部を1.2μの口紙で濾過して溶解性成分の分析に用いる。
- ④ 分析項目は上澄液について、pH, 全リン, オルトリン, COD, アルカリ度を測定する。また、ろ過試料については全リン, オルトリン, CODを測定し、各々の溶解性成分とする。

4° 実験結果

まず、回収アルミニウムを得るまでのばん土汚泥の組成変化を図Ⅱ-19および20に示す。

次にジャーテストによる凝集沈殿の結果を表Ⅱ-26, 27に示す。

図Ⅱ-19 京都再生バンドを得るまでの汚泥の組成変化

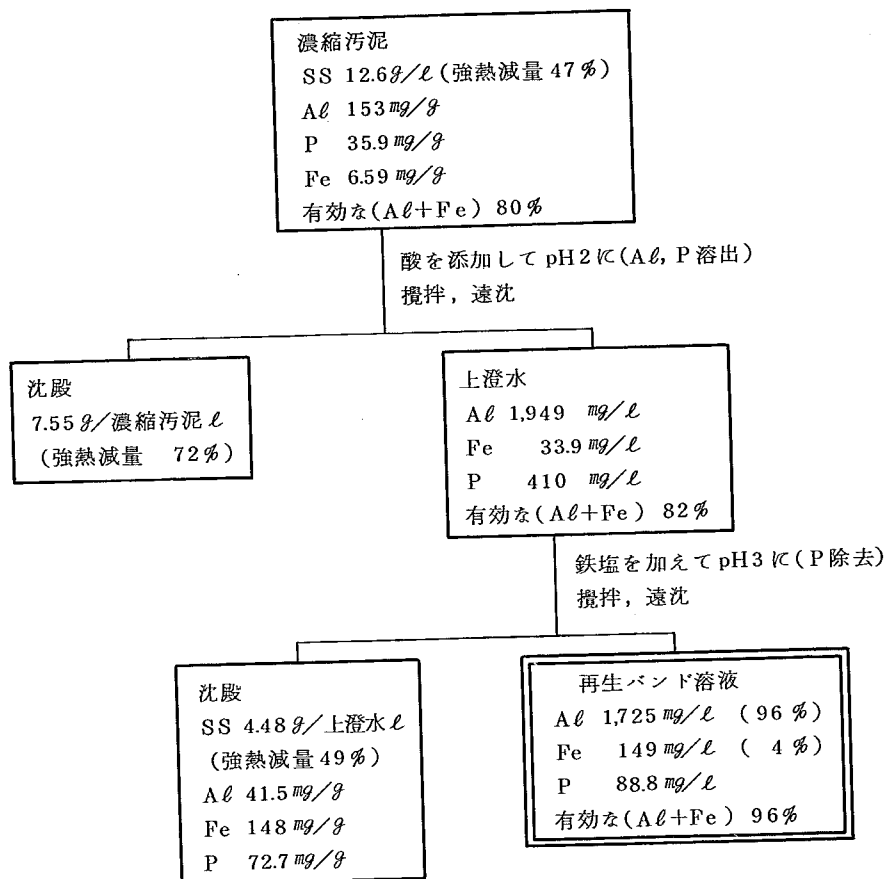


図-Ⅱ-20 西山再生バンドを得るまでの汚泥の組成変化

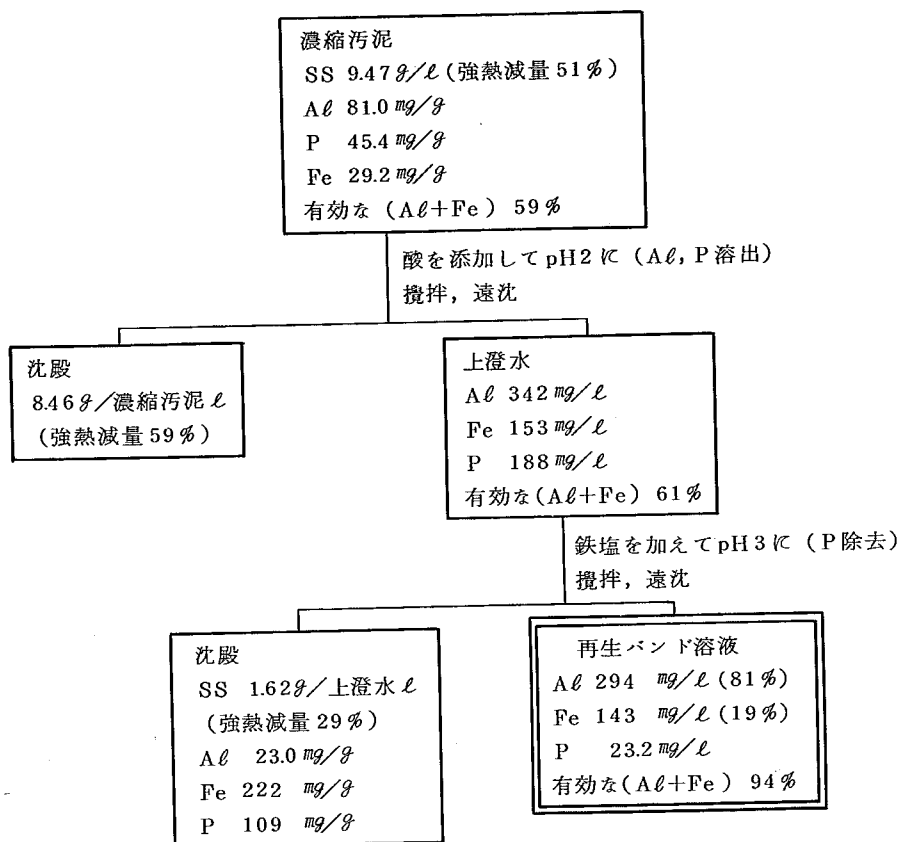


表-Ⅱ-26 凝集沈殿実験の結果 (I) -鉄塩 2 段階法による回収 Al の場合-

	Al+Fe/P モル比	pH	アルカリ 度 mg/l	COD	COD -D	P mg/l		Port mg/l	
						T-P (上澄水)	P-D (口液)	Port (上澄水)	Port-D (口液)
原水		7.75	112	11.0	9.77	0.751	0.706	0.669	0.658
新硫酸 バンド	1	7.51	110	11.1	9.66	0.717	0.572	0.652	0.525
	2	7.47	107	10.7	10.4	0.695	0.448	0.629	0.410
	3	7.41	104	10.3	9.39	0.695	0.291	0.623	0.271
	4	7.42	101	10.7	9.45	0.628	0.224	0.577	0.202
	5	7.39	98.8	10.2	9.45	0.672	0.112	0.594	0.104
	6	7.30	95.5	9.64	8.80	0.403	0.112	0.346	0.104
京都再 生バン ド	1	7.52	110	11.5	10.7	0.684	0.516	0.646	0.473
	2	7.45	107	11.4	10.2	0.616	0.403	0.594	0.381
	3	7.38	103	11.0	9.70	0.538	0.258	0.496	0.231
	4	7.25	98.5	11.0	9.74	0.437	0.146	0.404	0.127
	5	7.21	94.8	10.7	9.11	0.392	0.0672	0.335	0.0577
	6	7.18	90.3	9.95	8.88	0.336	0.0448	0.312	0.0346
西山再 生バン ド	1	7.57	109	10.4	10.3	0.784	0.504	0.710	0.462
	2	7.49	106	9.98	9.41	0.796	0.336	0.739	0.300
	3	7.43	104	10.2	9.28	0.863	0.191	0.785	0.173
	4	7.30	98.8	10.8	8.88	0.897	0.0784	0.837	0.0635
	5	7.16	94.8	10.4	8.55	0.874	0.0336	0.790	0.0289
	6	7.12	88.2	9.05	8.84	0.493	0.0224	0.450	0.0231
原水		6.94	40.9	9.4	9.2	1.36	1.28	1.22	1.24
アルミ ン酸 ナト リウ ム	1	7.07	44.1	9.7	9.3	1.37	0.964	1.21	0.908
	2	7.15	47.9	9.5	9.1	1.24	0.556	1.27	0.500
	3	7.28	50.5	9.7	10.0	1.14	0.275	1.07	0.234
	4	7.41	53.3	10.0	8.8	1.10	0.277	1.06	0.194
	5	7.65	56.2	9.8	9.0	1.13	0.686	1.06	0.579
	6	7.92	62.1	9.9	9.3	1.13	1.06	1.05	0.942

表Ⅱ-27 凝集沈殿実験結果 (I) リン除去率

	Al+Fe/P	P		Port	
		T-P (上澄水) %	P-D (口液) %	Port (上澄水) %	Port-D (口液) %
新硫酸バンド	1	4.5	19	2.5	20
	2	7.5	37	6.0	38
	3	7.5	59	6.9	59
	4	16	68	14	69
	5	11	84	11	84
	6	46	84	48	84
京都再生バンド	1	13	30	8.2	32
	2	24	48	19	47
	3	37	68	35	69
	4	51	83	50	84
	5	58	92	61	93
	6	66	95	65	96
西山再生バンド	1	1.4	33	0.42	34
	2	4.7	57	1.9	60
	3	2.3	77	2.0	78
	4	4.7	91	2.6	93
	5	13	97	15	97
	6	55	98	55	98
アルミン酸ナトリウム	1	0	24	0.7	27
	2	8.8	56	0	60
	3	17	78	12	81
	4	19	78	13	84
	5	17	46	13	53
	6	17	17	13	24

5° まとめと考察

図Ⅱ-1によれば、リン酸アルミニウムが最小溶解度を示すpHは6付近である。今実験で使用了た原水はpH7.75と高く、凝集剤を添加してもpHがそれほど下がらず、新しく調整した硫酸アルミニウム溶液も含めて、全般的にリン除去率が低かった。

回収アルミニウム溶液と、新しく調整した硫酸アルミニウムとの比較では、京都の回収ア

ルミニウム溶液が新しい硫酸アルミニウム溶液と同等以上のリン除去率を示したほか、西山の回収アルミニウム溶液も、溶解性リンについては、新しい硫酸アルミニウム以上のリン除去率が示されている。しかし、未ろ過試料ではリンとのモル比が低いと、回収アルミニウム中のリンがプラスされるためか、原水中のリン濃度より高い値を示した。これは、西山のばん土汚泥から回収したアルミニウム溶液中に鉄の含有率が高く、今回は鉄も、アルミニウムと同じくリン除去に有効であると考えて、アルミニウム量に換算して、アルミニウムに含ませてしまったことによるものかも知れない。というのは、同じモル比の添加でも、京都の回収アルミニウム溶液（鉄の含有率は小さい～図－Ⅱ－19, 20 参照）では原水のリン濃度より上澄水のリン濃度が高くなる現象は生じていないこと、および、第二鉄はアルミニウムより低い pH 側でリン除去能力が最大になることの 2 つの点があげられるからである。あるいは、西山のばん土汚泥中に含まれている鉄が、嫌気性条件下で第一鉄の形になっていたために、鉄を有効と考えたことが誤まりであったからかも知れない。なお、硫酸アルミニウムの他に对照としてはアルミン酸ナトリウムを用いているが、アルミン酸ナトリウムは原水の pH を上昇させるので、今回のように原水 pH が高い場合には、余り高いリン除去率を期待できない。

c. イオン交換法によって得られた回収アルミニウム

1° 使用した凝集剤

- ① 新しく調整した硫酸アルミニウム溶液と塩化アルミニウム溶液。
- ② 横須賀三次処理パイロットプラントで発生したばん土汚泥から回収したアルミニウム溶液。
- ③ 名古屋市西山処理場のエアレーションタンクにばん土を添加して発生した汚泥から回収したアルミニウム溶液。
- ④ 京都三次処理パイロットプラントで発生したばん土汚泥から回収したアルミニウム溶液。

2° 原水

原水としては b. と同じ、東京都三河島処理場の最終沈殿池流出水を使用した。

3° 実験操作

- ① 凝集剤の添加割合も b. と同じ、モル比で 1, 2, 3, 4, 5, 6 である。
- ② ジャーテスト方法も b. に同じである。
- ③ ろ過試料の作り方も b. と同じであるが、分析項目は上澄液について pH, 全リン, オルトリン, COD, アルカリ度および濁度であり、溶解性成分の分析項目は b. と同じである。

4° 実験結果

実験結果を表－Ⅱ－28, 29 に示す。

表Ⅱ-28 凝集沈殿実験の結果(Ⅱ) -イオン交換法による回収アルミニウムの場合-

	Al+Fe/P モル比	pH	アルカリ 度 mg/l	COD mg/l	溶解性 COD mg/l	濁度 (ppm)	全リン mg/l		オルトリン mg/l	
							T-P	P-D (ろ液)	Port	Port-D (ろ液)
原水		7.24	42.8	9.5	8.8	1.2	1.208	1.336	1.200	1.196
新硫酸 ばん士	1	7.10	38.2	7.7	8.2	0.7	0.800	0.560	0.924	0.748
	2	6.98	31.8	7.3	7.2	0.4	0.544	0.280	0.560	0.360
	3	6.87	27.2	7.1	5.8	0.2	0.344	0.080	0.260	0.096
	4	6.69	21.0	5.8	5.9	0	0.128	0.008	0.120	0.024
	5	6.51	15.7	5.6	5.2	0	0.064	0.008	0.080	0.036
	6	6.31	11.4	5.7	5.5	0.2	0.072	0.016	0.080	0.012
原水		7.05	42.6	9.1	8.5	1.1	1.392	1.376	1.220	1.220
横須 賀回 収 ばん 士	1	7.02	36.8	8.8	8.4	0.7	1.136	0.816	0.972	0.724
	2	6.80	30.7	7.8	7.3	0.2	0.616	0.312	0.590	0.276
	3	6.71	23.4	6.2	6.6	0.1	0.136	0.048	0.116	0.028
	4	6.42	17.6	6.3	5.9	0.1	0.144	0.032	0.096	0.012
	5	6.13	10.1	6.1	6.3	0.7	0.296	0.032	0.244	0.012
	6	5.52	3.9	5.8	6.8	1.7	0.472	0.024	0.432	0.016
原水		7.15	41.3	9.8	9.2	1.1	1.048	1.336	1.228	1.212
西山 回 収 ばん 士	1	7.08	37.3	9.1	8.2	1.6	1.040	0.840	1.040	0.828
	2	6.94	33.4	8.3	7.3	0.5	0.864	0.368	0.704	0.496
	3	6.92	28.6	7.1	6.8	0.3	0.390	0.338	0.406	0.245
	4	6.80	22.7	7.5	6.1	0.3	0.230	0.072	0.190	0.054
	5	6.67	16.6	6.5	6.0	0.3	0.086	0.019	0.096	0.005
	6	6.30	9.9	6.8	6.4	0.6	0.333	0.014	0.299	0.003
原水		7.20	41.8	9.1	9.1	0.9	1.160	1.176	1.216	1.200
京都 回 収 ばん 士	1	7.07	35.7	8.9	9.1	0.6	1.064	0.768	0.936	0.744
	2	6.90	29.9	7.9	7.7	0.3	0.648	0.248	0.544	0.280
	3	6.85	23.3	6.1	6.7	0.1	0.176	0.030	0.136	0.026
	4	6.60	14.7	5.8	5.9	0.1	0.155	0.010	0.170	0.006
	5	6.16	6.9	6.6	6.6	0.7	0.491	0.018	0.512	0.008
	6	4.99	2.2	6.9	6.4	1.4	0.691	0.075	0.677	0.053
原水		7.06	40.6	8.8	8.5	1.3	1.260	1.188	1.244	1.204
塩ニ 化ウ アル 溶 ミ液	1	6.91	35.1	8.1	7.6	0.8	0.960	0.816	0.976	0.784
	2	6.72	28.2	7.1	7.3	0.7	0.598	0.333	0.566	0.336
	3	6.53	24.0	6.4	6.6	0.2	0.291	0.110	0.270	0.112
	4	6.35	18.7	5.8	6.3	0.2	0.117	0.016	0.094	0.013
	5	6.11	12.7	5.6	5.5	0.04	0.096	0.016	0.083	0.032
	6	5.88	8.3	5.8	5.9	0.3	0.182	0.010	0.189	0.003

但し、使用した回収ばん士はⅡ-2-3の実験1で得られたものである。

表Ⅱ-29 凝集沈殿実験結果(Ⅱ) リン除去率

	Al+Fe/P モ ル 比	P		Port	
		T-P %	P-D(ろ液)%	Port %	Port-D(ろ液)%
新硫酸 ばん士	1	33.8	58.1	23.0	37.5
	2	55.0	79.0	53.3	69.9
	3	71.5	94.0	78.3	92.0
	4	89.4	99.4	90.0	98.0
	5	94.7	99.4	93.3	97.0
	6	94.0	98.8	93.3	99.0
横須賀 回収 ばん士	1	20.2	42.0	22.3	42.1
	2	57.7	78.3	57.9	78.5
	3	90.9	96.7	91.2	97.9
	4	90.6	97.9	92.9	99.1
	5	81.1	97.9	82.5	99.1
	6	70.6	98.5	69.8	98.9
西山 回収 ばん士	1	7.6	40.6	20.4	35.8
	2	28.9	75.5	49.6	64.1
	3	70.3	78.9	72.8	83.3
	4	83.9	95.8	88.2	96.6
	5	94.5	99.0	94.5	99.7
	6	80.5	99.3	84.2	99.8
京都 回収 ばん士	1	12.9	37.9	26.7	41.0
	2	49.7	81.0	59.6	78.9
	3	87.5	97.8	90.4	98.1
	4	89.3	99.3	88.7	99.6
	5	68.0	98.8	67.8	99.5
	6	57.8	95.5	60.0	96.8
塩化 アル ミニ ウム	1	23.8	31.3	21.5	34.9
	2	52.5	72.0	54.5	72.1
	3	76.9	90.7	78.3	90.7
	4	90.7	98.7	92.4	98.9
	5	92.4	98.7	93.3	97.3
	6	85.6	99.2	84.8	99.8

注) 除去率は回収アルミニウム液に含まれるリンを原水のリンに含ませて計算した。

d. アルカリ法によって得られた回収アルミニウム

1° 使用した凝集例

- ① 新しく調整したアルミン酸ナトリウム溶液
- ② Ⅱ章第6節実験2で消石灰を用いて回収したアルミニウム溶液。

2° 原水

b. と同じ、三河島処理場最終沈殿流出水を使用した。

3° 実験操作

操作は、c. と同じ要領で行なった。

4° 実験結果

実験結果を表Ⅱ-30, 31 に示す。

表Ⅱ-30 凝集沈殿実験の結果(Ⅳ)-アルカリ法によって得られた回収アルミニウムの場合-

	Al/P モル比	pH	アルカリ 度 mg/l	COD mg/l	溶解性 COD mg/l	濁 度 (ppm)	全リン mg/l		オルトリン mg/l	
							T-P	P-D (ろ液)	Port	Port-D (ろ液)
原水		6.94	40.9	9.4	9.2	0	1.360	1.275	1.216	1.243
アル ミナ ント リ ウ ム	1	7.07	44.1	9.7	9.3	0	1.368	0.964	1.208	0.908
	2	7.15	47.9	9.5	9.1	0	1.240	0.556	1.268	0.500
	3	7.28	50.5	9.7	10.0	0	1.136	0.275	1.067	0.234
	4	7.41	53.3	10.0	8.8	0	1.104	0.277	1.064	0.194
	5	7.65	56.2	9.8	9.0	0	1.125	0.686	1.059	0.579
	6	7.92	62.1	9.9	9.3	0	1.128	1.062	1.054	0.942
原水		6.81	40.6	9.1	9.5	0	1.368	1.045	1.296	1.184
アル カ 回 収 法 ば ん 土	1	7.11	52.3	9.9	10.6	0	1.555	1.014	1.347	0.851
	2	7.74	64.9	11.6	11.8	0	1.357	0.883	1.290	0.691
	3	8.33	77.2	12.7	12.2	0	1.611	1.227	1.250	1.000
	4	8.92	92.1	14.3	14.0	0	1.835	0.501	1.298	1.168
	5	9.35	113.9	15.2	15.0	0	1.555	0.819	1.610	1.427
	6	9.66	133.4	17.0	16.9	0.3	2.003	1.005	1.725	1.514

表-Ⅱ-31 凝集沈殿実験の結果(Ⅲ) リン除去率

	Al/P モル比	P		P-ort	
		T-P %	P-D(ろ液)%	Port %	Port-D(ろ液)%
アナ ルト ミン ウ 酸ム	1	0.0	24.4	0.7	27.0
	2	8.8	56.4	0.0	59.8
	3	16.5	78.4	12.3	81.2
	4	18.8	78.3	12.5	84.4
	5	17.3	46.2	12.9	53.4
	6	17.1	16.7	13.3	24.2
ア回 ル収 カば りん 法土	1	0.0	9.6	1.9	32.5
	2	11.5	27.0	11.7	48.8
	3	10.0	6.0	19.7	30.7
	4	0.0	64.6	22.2	24.9
	5	16.6	46.9	10.2	15.1
	6	0.4	40.5	11.0	17.1

5° まとめと考察

アルカリ法によって得られた回収アルミニウムは溶液中でアルミン酸の形をとっていると考えられるが、リン除去性能の点では、アルミン酸ナトリウムより劣る。pH調整を行わない今回の実験ではリン除去能力は非常に低かった。また、凝集剤の添加によるCODの増加が見られるほか、pHの上昇が、アルミン酸ナトリウムに比べても多い。したがって、使用の際には、最適pH域までのpH調整と、COD負荷の2点を考慮しなければならない。特に後者はアルカリ法回収アルミニウムを使用する上で、最も問題となる点であろう。

以上、回収アルミニウムの凝集剤としての有効性を調べてきたが、その結果として、pH7前後の水を処理するための凝集剤としては、アルカリ法で得られた回収アルミニウムは、酸性法で得られた回収アルミニウムの様な効果のない事がわかった。したがって回収アルミニウム溶液を普通の下水に対して添加してリン除去を行なおうとする場合には、酸性法が優れていると言える。アルカリ法ではリン除去効果上の問題点の他にCODが回帰して処理液のCODを処理前よりも高めるとい問題点があり、回収アルミニウム溶液を凝集剤として用いる上での問題が多い。なお、pH調整法で得られた回収液は、アルミニウムとリンの分離が不十分なので、凝集実験を行なわなかったが、原水中のリンに対して相当過剰(モル倍率で5~10)のアルミニウムを添加している凝集沈殿施設から発生する汚泥の場合には、汚泥を酸で溶解しただけの液にも、十分なリン除去能力があると考えられる。そして有効利用をはかる意味で、別の方向から検討がなされている。

第8節 総合評価

ばん土汚泥からのアルミニウムとリンの分別回収方法について、基礎的な実験と検討を行ってきた。ここで、I章第3節のaの3°で述べた回収方法の条件を考慮しながら、回収アルミニウムの凝集剤としての性能も含めて、今迄に取りあげたいいくつかの回収方法についての総合的な比較検討を行ない、回収方法としての実用可能性を考えてみる。その為に先に要旨の所に示した表-1を作成してみた。表-1は、各回収方法の操作法、その回収方法で期待できるアルミニウムの回収率とリン除去率、利点、欠点および、回収に要する薬品コスト等をまとめたものである。表中の薬品コストは実験中に使用した薬品量をもとにして、SS 15625 g/l, Al 160 mg/l, P 32 mg/lの濃縮汚泥を処理する場合を想定して、算出したものである。回収液の組成も同様の計算によって求めた。ただし、アルカリ法ではII-6の実験3で述べた方法についてののみを取り上げた。その他の方法については、可能性に乏しいと考えたので取り上げなかった。

硫酸アルミニウムの購入価格は調査時点(1977年)で、355円/Kg・Al(但し、8% Al₂O₃溶液として)であった。薬品コストのみで、この価格を超えるものは、その他の費用も含めると、非常に金のかかる回収方法ということになり、実用性には乏しいと考えられる。表より、鉄塩法とpH調整法以外の方法は薬品費がこの価格を超えており、また鉄塩法の中でも再生アルミニウム濃縮法はこの値を超えている。したがって、まずコスト面から、実用可能な方法は再生アルミニウム濃縮法を除く鉄塩法の3つの方法と、pH調整法ということになる。しかし、pH調整法は、リンとアルミニウムの分別ができないから、今回の目的からすると不適当である。そこで残るのは鉄塩法の3つの方法ということになる。

鉄塩法のうち、2段階法は、リン酸第二鉄を主成分とする沈澱としてリンも回収できる方法であり、回収リンが資源化されて処分に困らないようであれば、酸性法の利点である汚泥量の減少もはかることができる。また操作が複雑である点を除けば、回収に伴って新たな問題が生じるということもなく、I-3-aに述べた理想的な回収方法の条件を満足している。1段階法は、ばん土汚泥の処理、処分量を減少させるというメリットはないが、操作が簡単であるという利点があり、その他の点では2段階法とほとんど変わらない。従って、回収リンの処分が困難な場合には、2段階法でも汚泥量は減少しないので、その他の性能の面ではほとんど変わらない1段階法が有利になる。次に濃縮1段階法であるが、前の2つの方法に比較すると、回収アルミニウム溶液の濃度が少し高くなるほかにはとり上げるべきメリットもなく、薬品コストもかかって上昇するほか、前段の濃縮操作が必要になるなど、不利な点がある。したがって実用可能な方法としては、鉄塩法の2つの方法ということになる。

第Ⅲ章 結 論

現在までの調査で判明したことを要約すると以下に示す通りである。

- (1) リン除去ばん土汚泥中のアルミニウムとリンは、酸性側（pH 3 以下）とアルカリ性側（pH 10 以上）で溶出してくる。酸性側で、溶解可能なアルミニウムをほぼ完全に溶出させるには、汚泥中のアルミニウム 1 g あたり 3 ml の濃硫酸を添加すれば良い。
- (2) 酸性側で溶出したリンとアルミニウムを分離するには、第二鉄塩を加えて pH を 2.5 ～ 3.0 に調整すれば良く、リンは、リン酸第二鉄の沈殿としてアルミニウムと分別される。
- (3) 酸性側で溶出したリンとアルミニウムの分離は、陽イオン交換樹脂を用いても行なうことができる。しかし、樹脂に吸着されたアルミニウムの回収に多量の食塩水を要するため、また、総合的な回収率が低くなるため、コスト高の方法となる。
- (4) アルカリ側で溶出したリンとアルミニウムは、カルシウム塩類の添加によつて、リンは不溶性カルシウム塩の沈殿としてアルミニウムと分別される。しかし、回収アルミニウム液は多量の COD 成分を含み、かつ、アルミン酸の形となっているため、リン除去凝集剤としては、酸性法で得られたものに比べて性能が劣る。
- (5) pH 調整だけで、アルミニウムとリンの分離をはかるのは困難である。
- (6) 第二鉄の代わりに第一鉄を用いて、第二鉄と同じような作用をさせることは無理であるか、可能であつてもかえつて割高になるかの何れかであると考えられる。
- (7) 酸性法で回収したアルミニウム溶液の濃度を高めることは、可能であるが、コストの点と、操作が、複雑になる点で不利である。
- (8) あらかじめ濃度の高いばん土汚泥を作つておいて、回収アルミニウム溶液中のアルミニウム濃度を高める方法は、アルミニウムの回収率が低くなり、リン除去率も低下する。また、余りアルミニウム濃度を高めることもできない。
- (9) 第二鉄塩を用いる方法では、操作を比較的簡単にすることができる（1 段階法）。しかし、そうすると、リンの除去率（あるいは回収率）が低くなる。
- (10) 総合的に判断して、鉄塩 2 段階法と鉄塩 1 段階法が最も可能性のある方法と考えられる。

今後の検討課題について

今後の調査は、鉄塩法の 2 つの方法（2 段階法と 1 段階法）の実用化に向けて進めることになる。その際の中心となる課題は、

- (1) 回収リンの資源化。
 - (2) 実験室では遠心分離機で行なっている固液分離の操作を実際には、どんな方法で行なうか。
 - (3) 回収システム全体としてとらえた場合の回収コストがどの程度になるかを把握すること。
- の 3 点である。

あ と が き

硫酸ばん土を凝集剤としてリン除去を行なった場合に発生する汚泥中からのアルミニウムとリンの回収方法についていくつかの手法をとりあげ、室内実験を主体としてその適用性の検討を行ってきた。アルミニウムとリンの回収はいずれの方法でも技術的には可能であるが、本文中でものべたようにある手法は費用が高く経済的に成り立たず、ある手法はプロセスが複雑すぎて実際への適用が困難であるというように、必らずしもすべての手法が有効であるとはいえなかった。しかしながら、省資源の観点からすれば、このようなアプローチは極めて重要な意義を有していると考えている。

54年度には、現在までに検討した手法のうちで最も実用性の高いと考えられる鉄塩法についてパイロットプラントによる連続運転を行なってより総合的な観点からその適用性に関する検討を加えていく予定である。多くの方々の御助言をお願いしたい。

最後に、本報告にかかわる実験に多大の御協力をいただいた、前三次処理研究室太田久昭技官（現・宮城県土木部仙塩流域下水道事務^所）ならびに深川幸子女史（前・建設技術研究所）に感謝の意を表する次第である。

参考文献

- (1) 分析化学演習 I - 溶液内の化学平衡 -, 共立全書
- (2) Stumm & Morgan「一般水質化学」
- (3) 中村文雄「凝集剤注入量の決定方式に関する研究」水道協会雑誌 481

付 録

(資 料)

資 料 1.

イオン交換樹脂によるアルミニウムの回収実験結果

京都鳥羽 1 回目通液

項目 ℓ	pH	Al (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	備 考
原 液	2.07	1469	33.4	368	0.0643×10^3	1403(Al-Fe) ^{COD} ₁₁₆₅ ppm
0.5	7.16	12.4	0.37	28.6	0.800×10^3	12.2
1.0	5.71	24.3	1.65	160	3.73×10^3	23.5
1.5	4.97	18.9	1.62	195	3.73×10^3	18.1
2.0	4.57	20.2	1.52	212	3.77×10^3	19.5
2.5	4.27	17.8	1.43	216	3.77×10^3	17.1
3.0	3.98	18.9	1.57	230	3.73×10^3	18.1
3.5	3.70	17.8	1.56	245	3.73×10^3	17.0
4.0	3.46	16.2	1.55	248	3.73×10^3	15.5
4.5	3.25	21.1	1.56	284	3.80×10^3	20.3
5.0	3.07	22.7	1.70	298	3.73×10^3	21.9
5.5	2.93	27.1	1.85	293	3.67×10^3	26.2
6.0	2.82	31.9	1.82	298	3.65×10^3	31.0
6.5	2.74	38.9	1.85	290	3.67×10^3	38.0 ^{COD} ₁₁₇₄ ppm
7.0	2.67	53.1	1.80	291	3.57×10^3	52.2
7.5	2.63	65.3	1.91	315	3.53×10^3	64.4
8.0	2.59	85.3	2.09	328	3.55×10^3	84.3
8.5	2.55	112	2.21	321	3.53×10^3	111
9.0	2.52	134	3.12	340	3.40×10^3	137
9.5	2.48	173	2.90	352	3.30×10^3	172
10.0	2.44	210	3.47	365	3.17×10^3	208 ^{COD} ₁₁₉₆ ppm
10.5	2.41	260	4.70	353	3.13×10^3	258
11.0	2.38	307	5.95	366	2.97×10^3	304
11.5	2.34	363	7.43	377	2.87×10^3	359
12.0	2.31	415	8.88	382	2.68×10^3	411
12.5	2.28	468	11.8	374	2.57×10^3	462
13.0	2.26	536	13.2	378	2.40×10^3	530
13.5	2.23	594	15.3	371	2.20×10^3	587
14.0	2.21	663	17.2	379	2.08×10^3	655
14.5	2.20	710	18.8	376	1.88×10^3	701
15.0	2.19	753	20.0	298	1.77×10^3	743 ^{COD} ₁₂₀₂ ppm

	SS _{mg} /l	VSS _{mg} /g
污泥	8.292	438
酸	2.937	726

[illegible]

京都鳥羽 1 回目逆洗 1

[illegible]

京都鳥羽 1 回目再生

項目 ℓ	pH	Λℓ (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	備 考
NaClℓ						
0.1	3.19	<5	0.91	137	0.171×10 ³	
0.2	2.98	18.9	1.08	151	0.242×10 ³	18.4 (Λℓ-Fe)
0.3	2.47	212	1.08	150	0.417×10 ³	211
0.4	1.87	3672	1.11	299	2.42×10 ³	3671
0.5	1.64	6669	174	415	4.42×10 ³	6585
0.6	1.55	8170	219	490	5.42×10 ³	8064
0.7	1.51	8856	238	495	7.17×10 ³	8741
0.8	1.49	9137	239	496	8.00×10 ³	9022
0.9	1.47	9180	233	490	10.3×10 ³	9067
1.0	1.46	8748	220	430	12.0×10 ³	8642
1.1	1.47	8338	205	400	14.8×10 ³	8239
1.2	1.49	7902	196	377	15.4×10 ³	7807
1.3	1.52	7438	186	355	18.0×10 ³	7348
1.4	1.55	7060	179	336	19.1×10 ³	6974
1.5	1.58	6696	173	328	21.4×10 ³	6612
1.6	1.60	6615	165	317	22.9×10 ³	6535
1.7	1.62	6494	162	306	21.4×10 ³	6416
1.8	1.64	6245	148	285	23.6×10 ³	6174
1.83	1.68	5810	144	262	23.3×10 ³	5740
1.93	1.68	5724	97.5	255	25.0×10 ³	5677
2.03	1.71	5160	91.1	231	23.3×10 ³	5116
2.13	1.75	4698	82.3	199	25.8×10 ³	4658
2.23	1.78	4266	75.7	186	26.7×10 ³	4229
2.33	1.82	3923	69.7	169	28.3×10 ³	3889
2.43	2.06	2403	42.5	115	33.3×10 ³	2382
2.53	2.11	2165	35.0	105	34.2×10 ³	2148

京都鳥羽 1 回目押出し

[illegible]

京都鳥羽 1 回目洗淨

[illegible]

京都 2 回目通液 逆洗

項目 ℓ	pH	AL (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	備考
原液	2.12	1610		454	0.0521×10^3	
0.5	4.69	13.7		27.5	0.686 "	
1.5	3.70	121		245	4.06 "	
2.5	3.38	163		300	4.06 "	
3.5	3.22	213		329	3.89 "	
4.5	3.01	257		366	3.74 "	
5.5	2.79	378		380	3.49 "	
6.5	2.61	479		406	3.14 "	
7.5	2.47	591		412	2.91 "	
8.5	2.37	673		424	2.60 "	
9.5	2.30	778		424	2.34 "	
10.5	2.28	861		433	2.06 "	
11.5	2.24	732		421	2.37 "	
12.5	2.20	957		442	1.77 "	
13.5	2.16	1054		433	1.46 "	
14.5	2.13	1117		442	1.26 "	
15.5	2.12	1159		439	1.00 "	
16.5	2.12	1217		445	0.886 "	
17.5	2.12	1263		433	0.807 "	
20.0	2.12	1322		436	0.643 "	
逆洗						
2	2.43	156		70.1	0.239 "	
6	3.39	<5		8.44	0.0314 "	
10	3.52	"		15.9	0.0430 "	

京都 2 回目再生

項目 ℓ	pH	AL (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	備考
0.1	3.08	<5		186	0.221×10^3	
0.2	3.03	5.4		192	0.257 "	
0.3	2.11	1412		247	0.879 "	
0.4	1.74	5357		418	2.86 "	
0.5	1.57	7241		506	4.43 "	
0.6	1.49	7555		509	5.86 "	
0.7	1.45	7954		509	7.36 "	
0.8	1.42	8105		494	8.57 "	
0.9	1.41	8003		476	10.3 "	
1.0	1.40	7787		441	12.7 "	
1.1	1.40	7484		418	14.4 "	
1.2	1.42	6858		375	16.4 "	
1.3	1.44	6448		366	17.4 "	
1.4	1.46	6188		342	19.5 "	
1.5	1.49	5954		335	21.4 "	
1.6	1.52	5713		328	22.1 "	
1.7	1.55	5633		314	22.9 "	
1.8	1.56	5478		291	23.6 "	
1.9	1.58	5246		281	24.3 "	
2.0	1.59	4987		265	25.0 "	
2.1	1.61	4817		267	26.4 "	
2.2	1.63	4695		245	27.1 "	
2.3	1.64	4520		242	27.9 "	
2.4	1.66	4512		233	27.1 "	
2.5	1.67	4352		226	27.1 "	
2.6	1.66	4261		207	27.9 "	
2.7	1.64	3842		183	29.3 "	
2.8	1.66	3470		159	31.4 "	
2.9	1.69	3105		143	30.7 "	
3.0	1.73	2813		125	32.1 "	
NaCl					40.4×10^3	

付一6

[illegible]

項目 ℓ	pH	Δℓ (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	備考
原液	2.13	1477		390	0.0512×10 ³	
0.5	4.17	12.3		30.9	0.657 "	
1.5	3.55	111		195	3.71 "	
2.5	3.39	153		246	3.77 "	
3.5	3.26	191		290	3.60 "	
4.5	3.15	228		303	3.54 "	
5.5	2.99	291		325	3.46 "	
6.5	2.82	358		344	3.26 "	
7.5	2.65	434		355	3.06 "	
8.5	2.52	520		366	2.80 "	
9.5	2.41	620		375	2.49 "	
10.5	2.34	701		382	2.23 "	
11.5	2.28	782		392	1.94 "	
12.5	2.23	847		390	1.77 "	
13.5	2.20	907		393	1.51 "	
14.5	2.18	968		393	1.40 "	
15.5	2.16	1012		401	1.14 "	
16.5	2.15	1075		393	1.00 "	
17.5	2.14	1102		401	0.914 "	
20.0	2.12	1176		399	0.729 "	
逆洗						
2	2.47	119		80.9	0.160 "	
6	3.23	<5		10.7	0.0240 "	
10	3.31	"		6.25	0.0223 "	

京都 3 回目押し 洗浄

[illegible]

横須賀 1 回目通液

项目 ℓ	pH	Al (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	备 考
原 液	1.90	1987		315.9	3.400	
0.5	6.48	9.99		18.5	8.300	
1.0	5.30	29.00		133.6	7.500	
1.5	4.59	23.27		163.5	10.000	
2.0	3.90	23.22		172.8	13.800	
2.5	3.06	27.32		191.1	9.200	
3.0	2.59	34.34		209.6	8.200	
3.5	2.35	50.49		200.8	7.400	
4.0	2.23	72.09		205.6	8.400	
4.5	2.17	103.1		221.7	8.200	
5.0	2.13	168.3		241.9	5.800	
5.5	2.09	286.2		236.6	7.100	
6.0	2.06	438.5		248.4	6.800	
6.5	2.03	613.8		257.5	6.000	
7.0	2.00	758.5		260.9	6.200	
7.5	1.98	875.2		270.3	5.400	
8.0	1.96	1003		270.3	6.000	
8.5	1.95	1104		276.8	5.500	
9.0	1.94	1190		279.1	5.700	
9.5	1.94	1263		294.8	5.200	
10.0	1.93	1324		290.5	4.600	
10.5	1.93	1409		280.3	4.600	
11.0	1.93	1442		310.6	3.500	
11.5	1.92	1496		284.5	3.500	
12.0	1.92	1529		294.4	4.000	
12.5	1.92	1570		294.1	4.200	
13.0	1.91	1603		297.6	3.600	
13.5	1.91	1652		298.3	4.000	
14.0	1.91	1653		315.9	4.800	
14.5	1.91	1688		318.4	3.900	
15.0	1.91	1718		296.8	3.400	

横須賀 1 回目通液 逆洗

[illegible]

横須賀 1 回目洗淨

項目 ℓ	pH	Al (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	備 考
再生液	7.12	—	—		39.600	
0.1	5.32	<5		3.63	800	
0.2	4.04	〃		14.44	3.500	
0.3	3.93	〃		22.89	3.000	
0.4	3.93	〃		28.34	6.600	
0.5	2.70	133.4		23.72	4.500	
0.6	2.23	1886		29.44	5.300	
0.7	1.90	4936		47.75	7.800	
0.8	1.73	6516		57.90	8.500	
0.9	1.69	6585		57.20	10.900	
1.0	1.68	6156		52.72	12.800	
1.1	1.70	6099		52.83	12.500	
1.2	1.70	6056		51.42	12.900	
1.3	1.70	6080		52.34	16.500	
1.4	1.70	6109		54.12	18.400	
1.5	1.70	6095		53.96	15.400	
1.6	1.69	6235		53.04	16.200	
1.7	1.68	6106		52.45	17.100	
1.8	1.70	5890		49.10	23.300	
1.9	1.71	5706		48.73	19.200	
2.0	1.74	5396		45.81	19.800	
2.1	1.76	5134		42.90	23.700	
2.2	1.79	4896		41.82	23.000	
押出し						
0.1	1.80	4809		40.80	16.500	
0.2	1.82	4587		39.50	16.600	
0.3	1.82	4712		35.50	19.900	
0.4	1.83	4334		34.05	20.200	

[illegible]

横須賀 2 回目通液 2

项目 L	pH	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	P (mg/L)	Na (mg/L)	备 考
原 液	1.62	1857	22.0	319.6	2.64×10^3	1846 (Al-Fe)
0.5	4.04	<5	<1	3.937	1.14×10^3	
1.0	3.30			75.62		
1.5	3.07	176	2.14	193.4	8.57 "	175
2.0	2.96			275.5		
2.5	2.78	185	2.01	311.7	8.48 "	184
3.0	2.48			327.2		
3.5	2.19	189	2.41	323.5	8.31 "	188
4.0	1.99			313.2		
4.5	1.87	249	4.56	306.5	7.63 "	247
5.0	1.80			297.2		
5.5	1.75	498	9.38	296.5	6.57 "	493
6.0	1.72			298.6		
6.5	1.70	802	11.5	294.2	5.43 "	796
7.0	1.69			303.3		
7.5	1.68	1081	14.7	304.5	4.79 "	1074
8.0	1.67			303.1		
8.5	1.67	1252	15.5	301.9	4.43 "	1245
9.0	1.66			306.3		
9.5	1.66	1394	16.9	301.3	3.79 "	1386
10.0	1.66			299.6		
10.5	1.66	1493	17.7	302.4	3.64 "	1484
11.0	1.66			301.4		
11.5	1.65	1570	17.4	302.4	3.43 "	1562
12.0	1.65			303.1		
12.5	1.65	1603	17.7	304.5	3.14 "	1594
13.0	1.65			302.4		
13.5	1.65	1664	18.0	304.6	3.07 "	1655
14.0	1.67			308.7		
14.5	1.66	1695	18.8	307.5	2.86 "	1686
15.0	1.66			306.5		

[illegible]

横須賀 2 回 目 横須賀 再生

[illegible][illegible]

横須賀下町 2 回目洗淨

[illegible][illegible]

付一 13

SS (mg/l)	VSS (mg/l)
污泥 16.296	535
酸 13.490	688

[illegible]

付-14

项目 ℓ	pH	Al (mg/ℓ)	Fe (mg/ℓ)	P (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	备 考
原 液						(Al-Fe)
0.1	4.05	<5	1.10	91.7	0.100×10^3	
0.2	3.94	"	1.25	102	0.105×10^3	
0.3	4.01	"	1.24	98.3	0.104×10^3	
0.4	3.94	"	1.36	99.1	0.107×10^3	
0.5	2.91	123	136	90.7	0.617×10^3	57.3
0.6	2.50	1547	1.025	152	3.33×10^3	1052
0.7	2.23	5245	2.611	342	13.2×10^3	3984
0.8	2.23	5216	1.906	341	14.2×10^3	4295
0.9	2.17	6070	3.406	387	13.8×10^3	4425
1.0	2.17	6059	2.896	383	13.8×10^3	4660
1.1	2.17	6224	2.286	395	14.0×10^3	5120
1.2	2.16	6275	2.321	389	14.0×10^3	5154
1.3	2.16	6070	3.466	393	13.8×10^3	4406
1.4	2.16	6107	3.276	393	14.2×10^3	4515
1.5	2.18	5249	2.866	325	21.0×10^3	3856
1.6	2.19	5122	1.321	311	21.7×10^3	4484
1.7	2.21	4911	1.621	303	24.6×10^3	4128
1.8	2.22	4830	2.341	295	25.8×10^3	3699
1.9	2.23	4852	2.431	300	25.8×10^3	3678
2.0	2.23	4666	2.556	292	27.1×10^3	3431
2.1	2.24	4639	1.471	280	26.9×10^3	3929
2.2	2.25	4420	1.081	267	29.0×10^3	3898
2.3	2.26	4143	1.931	255	28.5×10^3	3210
2.32	2.27	3951	1.681	241	32.1×10^3	3139
2.42	2.28	3882	1.986	240	29.8×10^3	2923
2.52	2.29	3668	1.636	228	30.4×10^3	2878
2.60	2.32	3596	1.856	225	30.8×10^3	2700
2.7	2.33	3536	1.681	205	33.3×10^3	2724
2.8	2.33	3521	1.756	202	32.5×10^3	2673
2.9	2.34	3413	1.681	196	31.3×10^3	2601

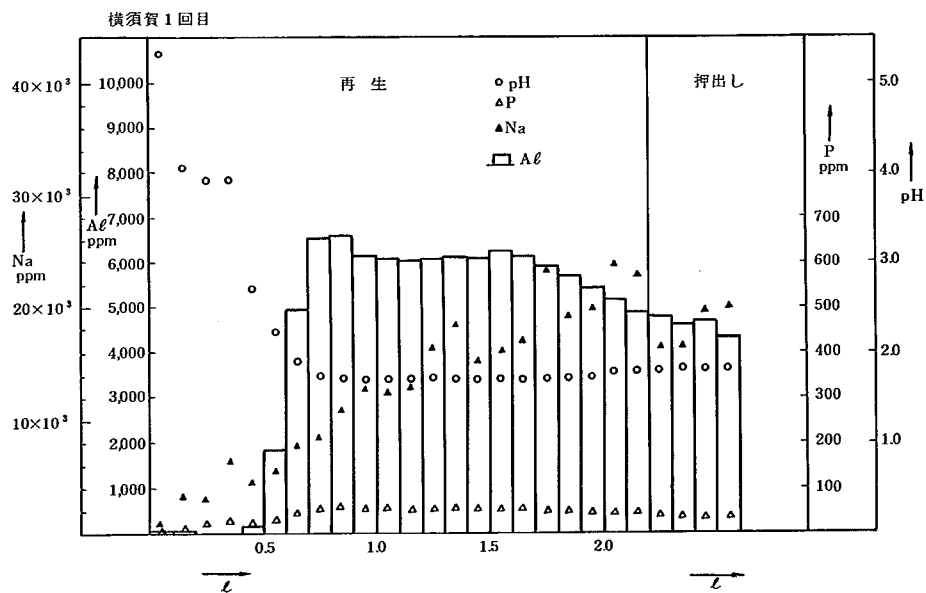
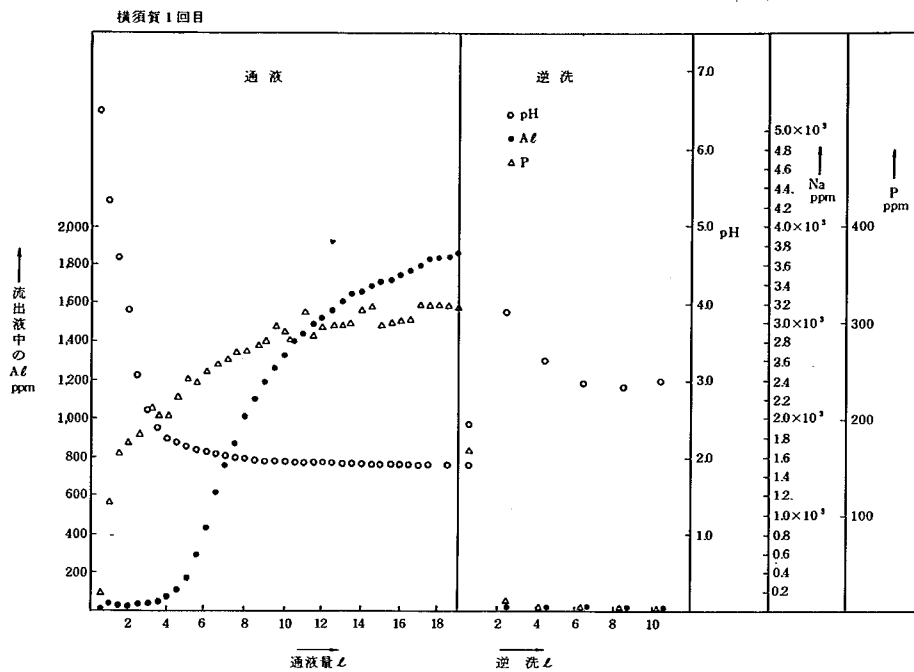
[illegible]

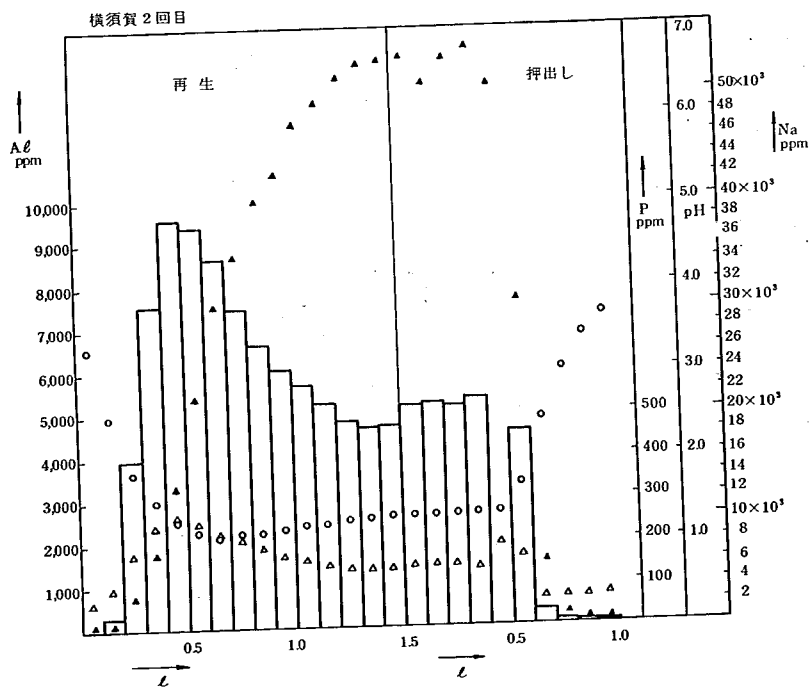
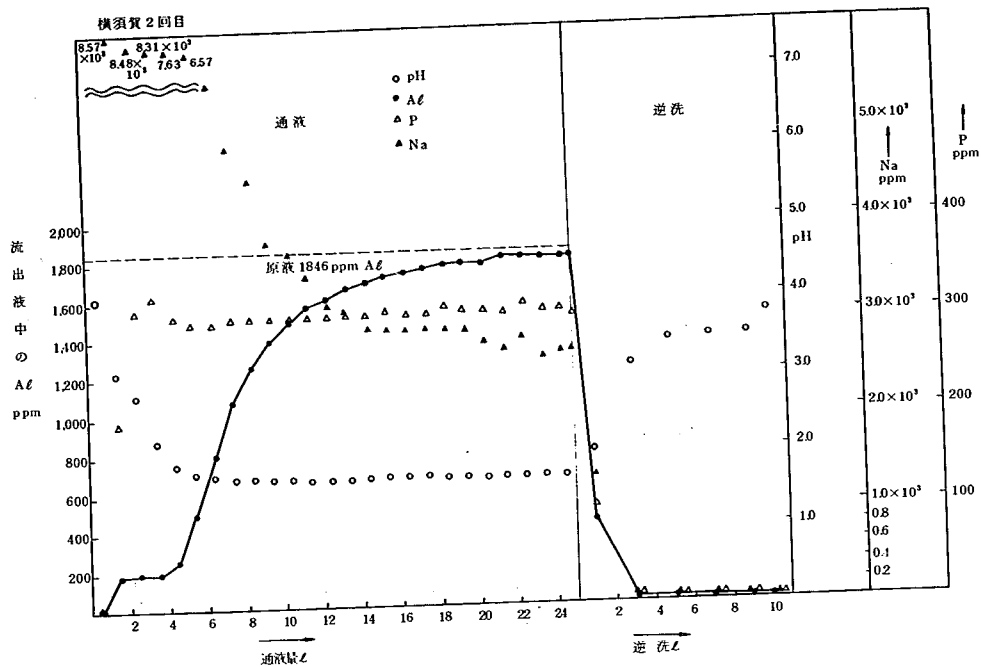
名古屋西山 再生 2

[illegible][illegible]

名古屋西山 洗淨

[illegible]



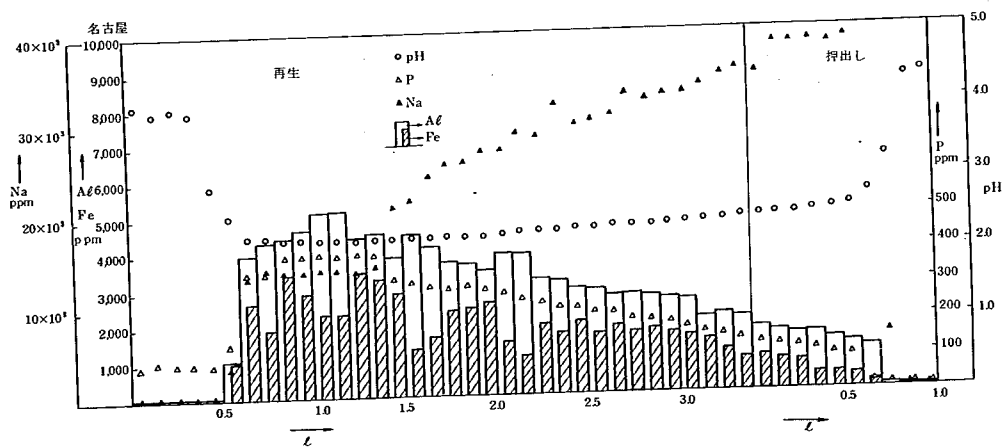
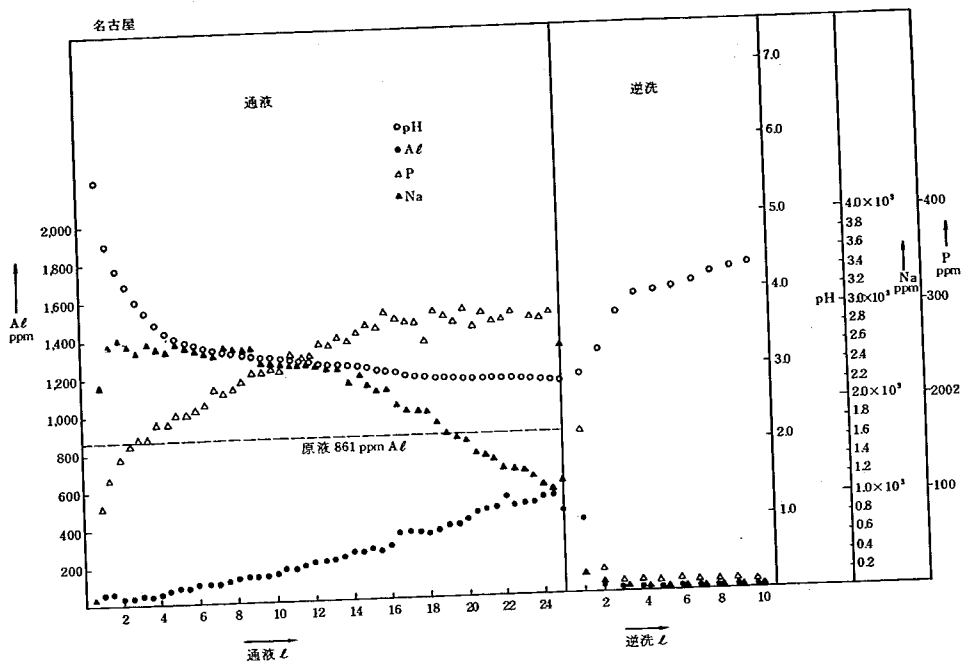


横須賀 1 回目 通液 SV10 再生レベル Na として 3.79eq, (NaCl 10%)

	原液 A	通液 B	逆洗 C	交換量 A -(B+C)	計	再 生	押出し	交換量	計	
A l	4.19	2.20	0.06	1.93	1.93	1.07	0.29 (洗浄も含む)	1.36		
F e					1.93				1.36	
N a	2.81	4.59	0.72		2.50	1.22	0.64	1.93	1.93	3.79

横須賀 2 回目 通液 SV5 再生レベル Na として 5.31eq, (NaCl 20%)

A l	5.13	3.50	0.07	1.56		0.94	0.34	1.28		
F e	0.02	0.01	—	0.01	1.57	—	—	—	1.28	
N a	2.87	4.48	0.14	1.75	1.75	1.94	1.36 (洗浄も含む)	2.01	2.01	5.31 再生液



資 料 2.

イオン交換樹脂のくり返し使用についての実験結果

V-3 実験結果

京都1回目

ℓ	pH	Al mg/ℓ	P mg/ℓ	Fe mg/ℓ	Na mg/ℓ	
原液	2.07	1469	368		0.0643×10 ³	
通液	1					
0.5	7.16	12.4	28.6		0.800 "	
1.0	5.71					
1.5	4.97	18.9	195		3.73 "	
2.0	4.57					
2.5	4.27	17.8	216		3.77 "	
3.0	3.98					
3.5	3.70	17.8	245		3.73 "	
4.0	3.46					
4.5	3.25	21.1	284		3.80 "	
5.0	3.07					
5.5	2.93	27.1	293		3.67 "	
6.0	2.82					
6.5	2.74	38.9	290		3.67 "	
7.0	2.67					
7.5	2.63	65.3	315		3.53 "	
8.0	2.59					
8.5	2.55	11	321		3.53 "	
9.0	2.52					
9.5	2.48	17	352		3.30 "	
10.0	2.44					
10.5	2.41	26	353		3.13 "	
11.0	2.38					
11.5	2.34	36	377		2.87 "	
12.0	2.31					
12.5	2.28	46	374		2.57 "	
13.0	2.26					
13.5	2.23	59	371		2.20 "	
14.0	2.21					
14.5	2.20	71	376		1.88 "	
15.0	2.19					
15.5	2.18	81	365		1.63 "	
16.0	2.16					
16.5	2.16	91	392		1.40 "	

京都1回目

ℓ	pH	Al mg/ℓ	P mg/ℓ	Fe mg/ℓ	Na mg/ℓ	
17.0	2.15					
17.5	2.15	945	386		1.18 ×10 ³	
18.0	2.13					
18.5	2.13	1053	386		1.03 "	
19.0	2.13					
19.5	2.13	1102	399		0.867 "	
20.0	2.13					
20.5	2.12	950	393		1.13 "	
逆洗						
1.0	2.60	63.1	47.7		0.209 "	
3.0	3.08	<5	16.5		0.0581 "	
5.0	3.38	"	5.70		0.0314 "	
7.0	3.41	"	9.96		0.0322 "	
9.0	3.49	"	7.15		0.0329 "	
11.0	3.51	"	30.6		0.0533 "	
再生						
0.1	3.19	<5	137		0.171×10 ³	
0.2	2.98	18.9	151		0.242 "	
0.3	2.47	212	150		0.417 "	
0.4	1.87	3672	299		2.42 "	
0.5	1.64	6669	415		4.42 "	
0.6	1.55	8170	490		5.42 "	
0.7	1.51	8856	495		7.17 "	
0.8	1.49	9137	496		8.00 "	
0.9	1.47	9180	490		10.3 "	
1.0	1.46	8748	430		12.0 "	
1.1	1.47	8338	400		14.8 "	
1.2	1.49	7902	377		15.4 "	
1.3	1.52	7438	355		18.0 "	
1.4	1.55	7060	336		19.1 "	
1.5	1.58	6696	328		21.4 "	
1.6	1.60	6615	317		22.9 "	
1.7	1.62	6494	306		21.4 "	
1.8	1.68	6245	285		23.6 "	

[illegible][illegible]

[illegible][illegible]

[illegible][illegible]

京都 3 回目						
ℓ	pH	Al mg/ℓ	P mg/ℓ	Fe mg/ℓ	Na mg/ℓ	
再生						
0.1	2.76	87.5	252		0.293×10 ³	NaCl 40.4×10 ³
0.2	3.25	10.5	169		0.221 "	
0.3	2.40	393	158		0.764 "	
0.4	1.89	3991	324		3.21 "	
0.5	1.67	6637	445		4.29 "	
0.6	1.60	7355	454		5.00 "	
0.7	1.51	8035	458		6.57 "	
0.8	1.47	7992	454		8.14 "	
0.9	1.43	8149	434		9.86 "	
1.0	1.41	7889	419		12.6 "	
1.1	1.41	7474	384		14.9 "	
1.2	1.42	6880	366		16.2 "	
1.3	1.44	6782	355		17.4 "	
1.4	1.45	6739	351		18.5 "	
1.5	1.46	6451	316		20.0 "	
1.6	1.48	5983	309		20.7 "	
1.7	1.51	5843	300		22.1 "	
1.8	1.52	5751	290		20.7 "	
1.9	1.53	5659	278		24.3 "	
2.0	1.53	5470	259		24.3 "	
2.1	1.54	5157	240		25.7 "	
2.2	1.54	4855	222		27.1 "	
2.3	1.56	4590	208		27.9 "	
2.4	1.57	4280	191		27.9 "	
2.5	1.58	3985	169		29.3 "	
2.6	1.62	3564	151		31.4 "	
2.7	1.66	3194	136		31.4 "	
2.8	1.72	2903	123		33.6 "	
2.9	1.78	2665	114		33.6 "	
3.0	1.83	2471	110		34.3 "	

V - 3 実験結果						
京都 4 回目						
流出液						
ℓ	pH	Al mg/ℓ	P mg/ℓ	Fe mg/ℓ	Na mg/ℓ	
原液	2.46	1427	307		0.0884×10 ³	
0.5	4.23	4.90	10.1		0.58 "	
1.0	3.80					
1.5	3.70	53.8	77.7		3.59 "	
2.0	3.57					
2.5	3.40	88.8	118		3.47 "	
3.0	3.28					
3.5	3.21	125	150		3.40 "	
4.0	3.14					
4.5	3.11	155	174		3.33 "	
5.0	3.06					
5.5	3.02	235	192		3.16 "	
6.0	2.97					
6.5	2.92	356	224		2.98 "	
7.0	2.86					
7.5	2.80	481	248		2.71 "	
8.0	2.74					
8.5	2.69	572	246		2.43 "	
9.0	2.65					
9.5	2.61	644	255		2.24 "	
10.0	2.58					
10.5	2.57	719	256		2.06 "	
11.0	2.55					
11.5	2.53	776	261		1.93 "	
12.0	2.51					
12.5	2.49	826	262		1.73 "	
13.0	2.48					
13.5	2.48	875	265		1.61 "	
14.0	2.46					
14.5	2.46	923	273		1.48 "	
15.0	2.45					
15.5	2.45	962	268		1.34 "	
16.0	2.44					
16.5	2.44	994	268		1.24 "	
17.0	2.43					

ℓ	pH	Al mg/ ℓ	P mg/ ℓ	Fe mg/ ℓ	Na mg/ ℓ	
17.5	2.43	1029	270		1.13 $\times 10^3$	
18.0	2.46	1041	270		1.07 "	
逆流						
2.0	2.78	148	25.0		0.221 "	
6.0	4.05	<2.5	2.54		0.0336 "	
10.0	4.45	<2.5	5.21		0.0377 "	
再生						NaCl 37.6 $\times 10^3$ mg/ ℓ
0.1	3.30	<2.5	43.0		0.100 "	
0.2	3.24	"	62.2		0.127 "	
0.3	2.41	1215	122		1.83 "	
0.4	2.15	4633	294		5.26 "	
0.5	2.03	5643	321		6.76 "	
0.6	1.96	5859	355		8.89 "	
0.7	1.91	6172	356		10.9 "	
0.8	1.87	6059	376		13.1 "	
0.9	1.85	5751	351		15.5 "	
1.0	1.85	5373	323		17.9 "	
1.1	1.85	5157	313		19.5 "	
1.2	1.86	4930	297		20.4 "	
1.3	1.87	4757	286		20.8 "	
1.4	1.89	4698	286		20.6 "	
1.5	1.91	4628	279		21.3 "	
1.6	1.91	4482	272		21.8 "	
1.7	1.92	4455	265		22.8 "	
1.8	1.93	4369	265		23.7 "	
1.9	1.95	4298	261		24.7 "	
2.0	1.96	4228	249		25.2 "	
2.1	1.98	4153	245		26.2 "	
2.2	2.00	4042	238		26.2 "	
2.3	2.02	3996	231		27.1 "	
2.4	2.03	3891	225		27.1 "	
2.5	2.04	3858	218		26.7 "	
2.6	2.05	3864	218		26.7 "	
2.7	2.06	3750	210		26.7 "	

[illegible]

京都 5 回目

ℓ	pH	Al mg/ℓ	P mg/ℓ	Fe mg/ℓ	Na mg/ℓ	
原液	3.05	1501	253		0.0884×10 ³	
通液						
0.5	4.45	<2.5	5.30		0.377	
1.0	3.95					
1.5	3.76	58.8	26.0		3.27	
2.0	3.54					
2.5	3.40	185	49.3		2.84	
3.0	3.35					
3.5	3.50	100	42.5		3.02	
4.0	3.29					
4.5	3.23	470	116		2.32	
5.0	3.20					
5.5	3.15	613	134		2.18	
6.0	3.13					
6.5	3.13	705	153		1.96	
7.0	3.12					
7.5	3.11	802	167		1.73	
8.0	3.10					
8.5	3.09	881	177		1.57	
9.0	3.09					
9.5	3.08	882	181		1.57	
10.0	3.07					目詰りのため逆洗
10.5	3.38	197	34.7		0.424	
11.0	3.37					
11.5	3.12	346	118		2.55	
12.0	3.08					
12.5	3.07	556	153		2.32	
13.0	3.06					
13.5	3.05	725	175		1.98	
14.0	3.04					
14.5	3.04	847	190		1.69	
15.0	3.04					
15.5	3.03	940	200		1.44	
16.0	3.08					
16.5	3.05	1005	196		1.26	

京都 5 回目

ℓ	pH	Al mg/ℓ	P mg/ℓ	Fe mg/ℓ	Na mg/ℓ	
17.0	3.00					
17.5	2.99	891	192		1.52×10 ³	
18.0	2.98	972	200		1.34 "	
逆洗						
0~2.5	3.40	228	40.6		0.190 "	
2.5~10.0	4.57	<2.5	<2.5		0.0343 "	
再生						NaCl 38.9×10 ³ mg/ℓ
0.1	3.19	33.0	90.1		0.510 "	
0.2	3.68	9.80	38.6		0.143 "	
0.3	4.52	<2.5	33.8		0.126 "	
0.4	3.02	983	39.6		2.91 "	
0.5	2.63	4339	135		5.41 "	
0.6	2.44	6256	197		6.93 "	
0.7	2.35	7177	241		8.85 "	
0.8	2.32	847	231		10.6 "	
0.9	2.30	6631	227		12.0 "	
1.0	2.29	6415	219		13.2 "	
1.1	2.28	6329	222		14.6 "	
1.2	2.26	6091	211		15.9 "	
1.3	2.26	6021	216		17.1 "	
1.4	2.25	5211	203		16.3 "	
1.5	2.26	5692	203		17.9 "	
1.6	2.26	5289	188		20.3 "	
1.7	2.27	4876	175		20.8 "	
1.8	2.29	4663	167		22.3 "	
1.9	2.30	4436	159		22.8 "	
2.0	2.32	3999	145		24.7 "	
2.1	2.35	3642	135		25.7 "	
2.2	2.38	3416	122		26.7 "	
2.3	2.41	3119	114		27.6 "	
2.4	2.42	2897	106		28.6 "	
2.5	2.44	2689	99.9		28.6 "	
2.6	2.47	2471	95.0		28.6 "	
2.7	2.49	2482	87.2		28.6 "	

京都 5 回目

[illegible]

京都 6 回目

[illegible]

京都 6 回目

ℓ	pH	Al mg/ ℓ	P mg/ ℓ	Fe mg/ ℓ	Na mg/ ℓ	
原液	1.68	159.5	334		0.0847×10^3	
濾液						
0.5	5.39	2.80	7.96		0.256 #	
1.0	3.66					
1.5	3.50	62.5	113		4.40 #	
2.0	3.36					
2.5	3.24	118	168		4.62 #	
3.0	3.13					
3.5	2.99	210	233		4.40 #	
4.0	2.82					
4.5	2.64	335	265		4.22 #	
5.0	2.47					
5.5	2.35	450	287		3.76 #	
6.0	2.24					
6.5	2.15	578	300		3.38 #	
7.0	2.08					
7.5	2.01	697	311		2.88 #	
8.0	1.95					
8.5	1.90	829	315		2.39 #	
9.0	1.85					
9.5	1.82	927	315		2.10 #	
10.0	1.79					
10.5	1.76	1011	317		1.81 #	
11.0	1.75	10				
11.5	1.73	1070	317		1.57 #	
12.0	1.71					
12.5	1.71	1135	320		1.34 #	
13.0	1.71					
13.5	1.69	1187	317		1.14 #	
14.0	1.69					
14.5	1.69	1232	313		1.03 #	
15.0	1.69					
15.5	1.68	1272	313		0.910 #	
16.0	1.68					
16.5	1.68	1280	317		0.910 #	

京都 6 回目

ℓ	pH	Al mg/ ℓ	P mg/ ℓ	Fe mg/ ℓ	Na mg/ ℓ	
逆洗						
0 ~ 2.5	2.20	183	62.5		0.182×10^3	
2.5 ~ 100	3.29	< 2.5	8.18		0.0257 #	
再生						NaCl 39.6×10^3 mg/ ℓ
0.1	2.75	9.72	389		0.323 #	
2	2.77	2.81	343		0.323 #	
0.3	2.62	38.5	289		0.436 #	
0.4	1.63	2565	380		2.52 #	
0.5	1.32	5468	485		3.85 #	
0.6	1.25	6143	515		4.20 #	
0.7	1.13	8154	569		4.94 #	
0.8	1.03	9342	576		6.21 #	
0.9	0.99	9412	583		7.15 #	
1.0	0.93	9779	561		8.71 #	
1.1	0.89	9607	520		11.4 #	
1.2	0.88	9018	480		13.2 #	
1.3	0.88	8575	456		14.8 #	
1.4	0.89	8014	417		16.1 #	
1.5	0.89	7506	367		17.9 #	
1.6	0.93	6534	311		19.8 #	
1.7	0.98	5886	270		22.3 #	
1.8	1.04	5292	239		23.7 #	
1.9	1.11	4698	214		25.7 #	
2.0	1.17	4261	192		26.7 #	
2.1	1.24	3861	172		28.6 #	
2.2	1.31	3505	157		30.1 #	
2.3	1.37	3227	143		31.1 #	
2.4	1.43	2959	132		32.5 #	
2.5	1.49	2724	121		32.5 #	
2.6	1.54	2516	114		33.5 #	
2.7	1.59	2336	107		33.5 #	
2.8	1.64	2174	98.6		34.5 #	
2.9	1.69	2006	94.4		34.5 #	
3.0	1.74	1940	90.3		34.0 #	