

~~~~~

## 第 4 章 実廃液や下水汚泥焼却灰への適用

~~~~~

4.1 目的

前章までに実際の対象物への適用について可能性があることを明らかにしたが、モデルとした水質がすべて実際の対象物の性状に一致していないので、実際の適用を検討する必要がある。

1 液相への適用として、下水処理場の返流水（リン濃度約 $70\text{mg}/\text{dm}^3$ ）と畜産生物処理水（リン濃度約 $20\text{mg}/\text{dm}^3$ ；ただしこの値は季節や処理の状況によっても変動する）を用いて pH 依存性や固/液比の影響を検討した。

2 廃棄物への適用として下水汚泥焼却灰から効率的に抽出する条件を検討して、そこからの吸着を検討した。

4.2 実験方法および材料

1) 液相からの吸着

畜産生物処理水は佐賀県畜産研究所より提供された。また、下水の返流水は佐賀市浄化センターより提供された。固形物を沈殿させたのち上澄みを実験に供した。すべての実験は共栓つき 50cm^3 のコニカルビーカーに 15mL の処理水を入れて 25mg の吸着剤を添加した。恒温しんとう機にセットして設定温度 30°C ・速度 138rpm で 24 時間攪拌して、 $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して測定したリンの処理前後濃度差から吸着率として評価した。

2) 下水汚泥焼却灰からのリン溶出と回収

焼却灰は熊本市 N 処理場より採取した。Fig.4.1 には用いた焼却灰のふるいによって調べた粒度分布を示す。75-150 μm の分布が多かったので、実験にはこの範囲の粒度を用いた。XRD の結果よりリンのほとんどは iron phosphate($\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$), aluminum phosphate($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$), Hematite(Fe_2O_3)として存在した。また水分は 1.1%, 比重 0.85, 比表面積は 4.7 m^2/g であった。

焼却灰の性状を王水分解の結果として Table 4.1 に示す。測定は ICP 法による。抽出に最適な溶媒、時間などの検討は以下の条件でおこなった。

- ① 酸抽出における液固比の検討は硫酸濃度を 0.01M から 2 M と塩酸濃度を 0.01M から 0.5M まで変えた。 攪拌時間は 30℃で 4 時間とした。
- ② 希薄濃度溶液での酸・アルカリ溶液の抽出条件の検討ではそれぞれ 0.1M として攪拌時間は 30℃で 4 時間とした。
- ③ 抽出時間の影響を 0.1M 塩酸と 0.05M 硫酸を用いて 30℃の条件でおこなった。

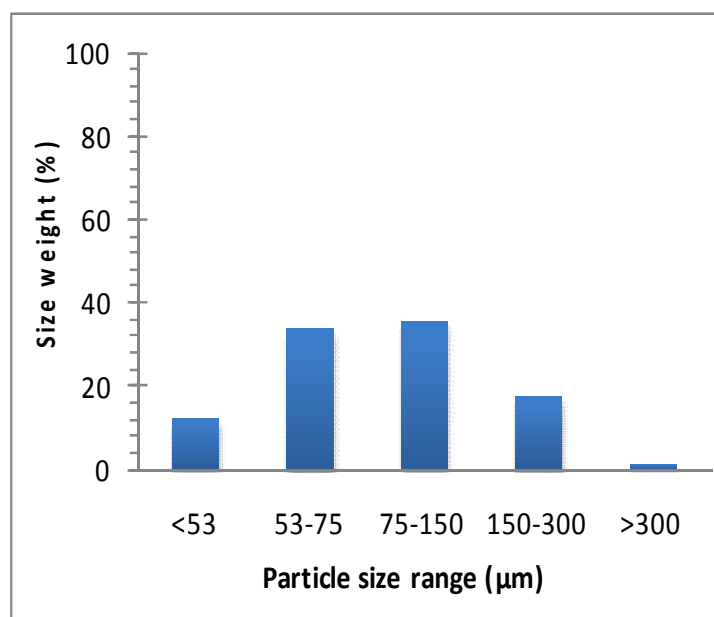


Fig.4.1 焼却灰の粒度分布

Table 4.1 王水分解による焼却灰中の成分分析

P 88.0mg/g	Al 60.4mg/g	Mg 19.3mg/g
Ca 56.5mg/g	Fe 52.1mg/g	Mn 1.22mg/g
Zn 0.76mg/g	Cu 0.72mg/g	

吸着実験は0.05M 塩酸および硫酸で抽出した溶液 10 c m³に加える Zr-SOJR の量を変えて 24 時間攪拌しその濃度を測定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 畜産生物処理水への適用

Fig.4.2 は吸着剤あり・なしの平衡後の pH と濃度の関係を示す。初期濃度はリン酸態リンで 18.6mg/L である。吸着材がないときには pH5 まで変化は少なく、pH の上昇とともに減少し pH 10 のときにはほぼ 0 となった。生物処理水にはカチオンが残留しており、おもな濃度は $\text{Ca} = 123$, $\text{NH}_4 = 253\text{mg/dm}^3$, $\text{Mg} = 22.5\text{ mg/ dm}^3$ であった。pH 増加に伴ってそれは $\text{Ca}=3.19$, $\text{NH}_4 = 4.95$, $\text{Mg} = 0.69\text{mg/ dm}^3$ に減少したことからリン酸と塩を形成したことにより濃度の減少がみられた。

吸着剤がある場合には pH 1-6 の範囲で濃度が 90%以上減少した。pH7 以上では濃度が増加して吸着率が減少した。当グループの Biswas らは試薬で今回とほぼ同じ濃度に調整したリン溶液での検討において pH9 までの吸着率は 80%としている^{[17][18]}。この違いは、生物処理後にも残留する色度成分の有機物がジルコニウムに影響するためと考えられた。

4.3.2 下水返流水への適用

pH 依存性の結果を **Fig4.3** に示した。濃度はリン酸溶液で検討したバッチ試験のほぼ 3 倍で 68mg/L であった。吸着率は中性域の pH では、50%程度であったが pH 1-2 ではほぼ 100%を示した。しかし、濃度から計算すると単位重量あたりに吸着するリンの量は、ほぼリン溶液での結果と同じである。次に固（吸着量の変化）／液（処理量）比を変えた実験をおこなった。また、比較のため脱水ろ液のリン濃度に調製したリン酸溶液をモデル溶液として同様の実験をおこなった。結果を **Fig.4.4** に示す。合成溶液でも実廃液でも吸着率に差は少なく共存物質・有機物の影響は考えなくてもよい。

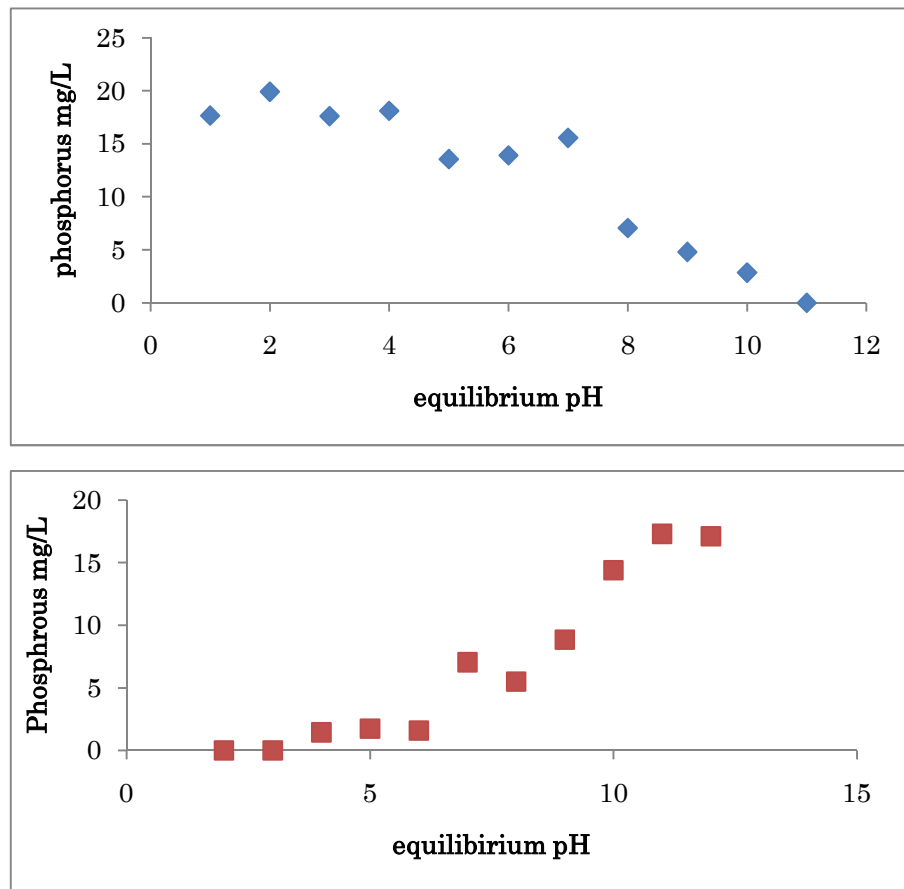


Fig.4.2 上段 吸着材なしの状態でのpH 依存性 下段 吸着材存在下でのpH 依存性

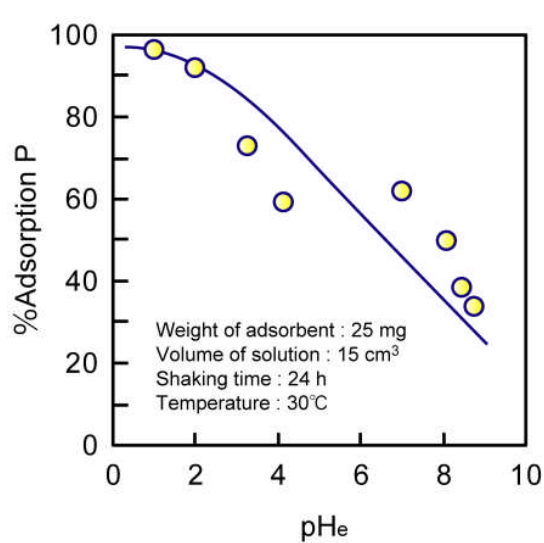


Fig.4.3 リン吸着のpH 依存性

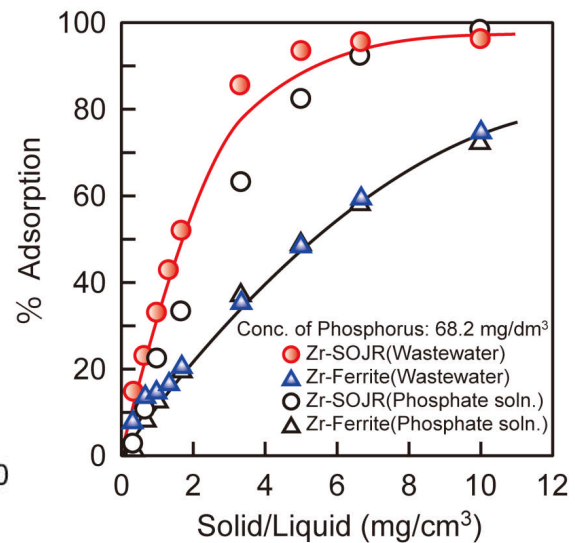


Fig. 4.4 固液比変化の影響

4.3.3 下水汚泥焼却灰からのリン溶出

Fig.4.5は硫酸抽出, **Fig.4.6**は塩酸による抽出の濃度と液固比と溶出率との関係を示す.

その結果, 硫酸では比が 10 以上かつ濃度 0.2M 以上で, 塩酸では液固比が 10 以上で濃度 0.5M 以上でほぼ 90%以上の溶出率となった.

最近の研究には pH13 とするとアルカリ抽出においてリン酸アルミンの生成が抑えられるとする報告がある^[19]. そこで, **Fig.4.7** には硫酸, 塩酸および NaOH による溶媒の違いの影響を濃度の薄い 0.1M の場合として検討した. しかし図よりあきらかに NaOH 溶液は希薄濃度での抽出が難しい. また我われの既往の研究において pH が低いほうが Zr-SOJR のリンの吸着率が高いことも分かっている. 吸着には酸抽出のほうがメリットが大きい^[20].

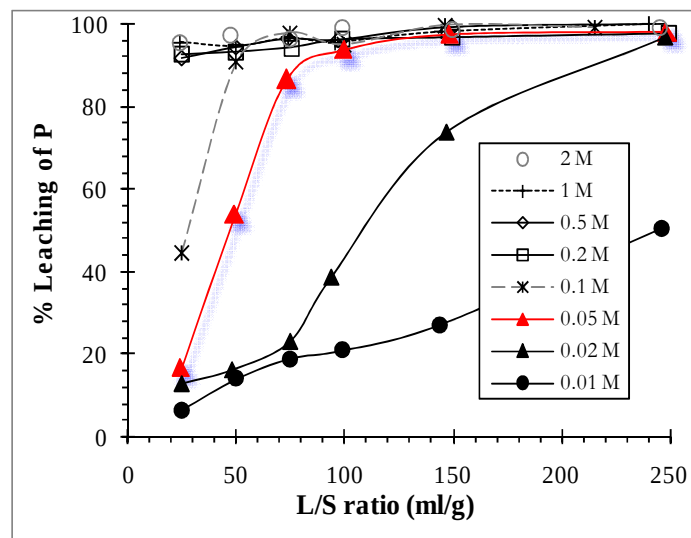


Fig.4.5 焼却灰からの硫酸によるリン抽出の濃度と液固比の影響

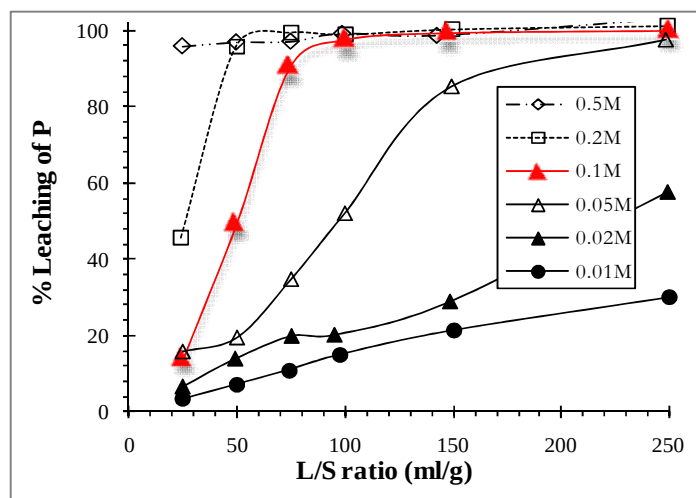


Fig.4.6 焼却灰からの塩酸によるリン抽出の濃度と液固比の影響

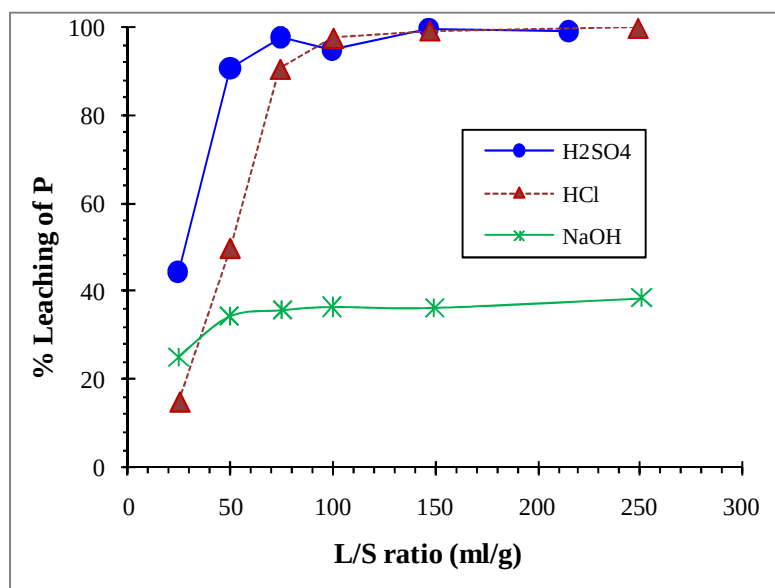


Fig.4.7 0.1M 溶媒によるリン溶出率の違い

Fig.4.8 は0.05M硫酸浸漬の時間によるリンと他主成分の溶出結果を示す。90 分の処理でリンの 95%程度が溶出することがわかる

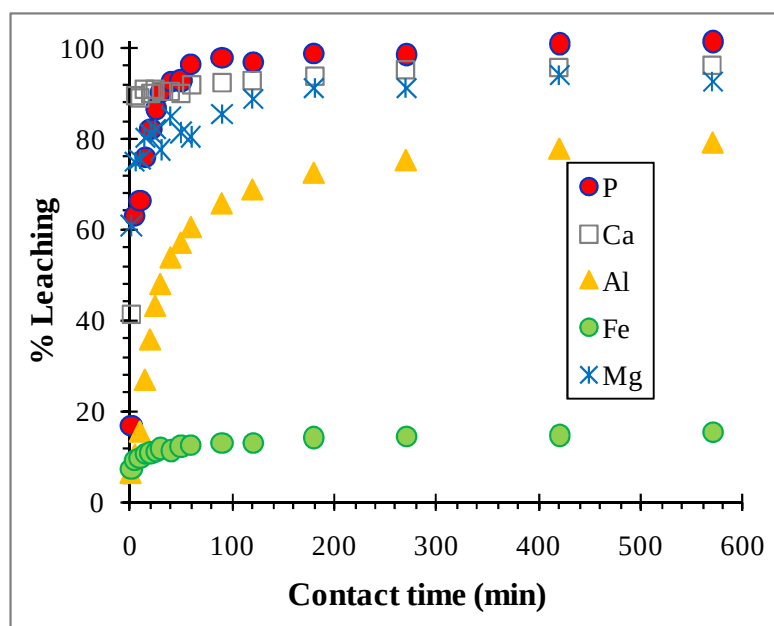


Fig.4.8 硫酸抽出における浸漬時間の各成分抽出の状況

Fig.4.9 は 0.05 M 硫酸と塩酸で抽出したリンの Zr-SOJR による吸着を示す。その結果、100mg を抽出液 10ml に添加すると吸着率は 100% となった。

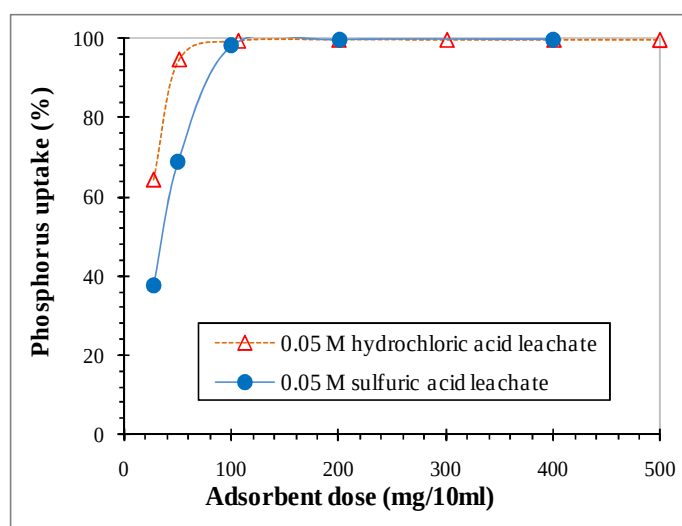


Fig.4.9 酸抽出したリンの Zr-SOJR による吸着

下水汚泥焼却灰からのリン回収には、溶出の濃度が高いので吸着剤による濃縮効果は期待できないが、酸溶出で同時に析出する重金属の影響を低減できると考えられる^[21]。またアルカリ抽出

は現在岐阜市などで試行されていて、強度のアルカリにしないとアルミン酸の形成がおこるとされる

[18]. したがって、弱酸性条件でリンを溶出・吸着して脱着時にアルカリにする手法は後の利用を考えると有効な手段の一つとなる.

4.4 まとめ

バッチ試験により、液相の畜産生物処理水、下水返流水からのリン回収を検討した.

- ・中性域 pH である廃水に対して畜産生物処理水は若干吸着率が低下したが返流水は変わらなかった.

- ・焼却灰のリンを抽出するには、0.1M 硫酸で 90 分浸漬することで 90%以上のリン抽出率を得る.

この抽出液 10ml に 100mg の Zr-SOJR で処理すると吸着率は 100%となった.