

氏名	かとうふみたか 加藤文隆
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2781号
学位授与の日付	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科都市環境工学専攻
学位論文題目	硫黄系薬剤による前凝集沈殿汚泥からのリン、凝集剤回収の実験的検討 および評価
論文調査委員	(主査) 教授 武田 信生 教授 津野 洋 教授 田中 宏明

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、硫黄系薬剤による前凝集沈殿汚泥からのリンおよび凝集剤回収システムの確立を目指したもので、実験的な検討を行うとともに、最適なリン回収システムの構成および本回収技術の評価を行った一連の研究をまとめたものであり、8章からなっている。

第1章は序論であり、リン回収技術の背景と意義、既存研究のレビューを行い、本研究の目的および意義、ならびに本論文の構成について述べた。

第2章では、各種リン回収技術の特性を把握すること、および、各種リン回収技術の定式化を行うことを目的に、MAP法、HAP法、下水汚泥焼却灰からのリンの酸・アルカリ抽出・回収、ならびに下水汚泥からのリンの加温抽出、超音波抽出および酸・アルカリ抽出・回収について、同一の下水処理場のサンプルを対象に実験的検討を行い、各種リン回収方法の特性を把握した。

第3章では、硫黄系薬剤を用いた前凝集沈殿汚泥からのリン抽出方法の適用可能性を検討することを目的に、前凝集沈殿汚泥および汚泥中に含まれるとされる $\text{FePO}_4$ に対して、各種硫黄系薬剤を添加し、リン抽出実験を行った。 $\text{FePO}_4$ からのリン抽出はpH変化による溶出ではなく、 $\text{S}^{2-}$ による還元作用によるものであり、リン抽出には $\text{S}^{2-}$ や $\text{HS}^-$ を含む薬剤が有効であることを明らかにした。また、リン抽出での最適抽出条件とコスト試算をまとめ、最適なリン抽出薬剤としてNaHSを提案した。

第4章ではNaHSを用いた前凝集沈殿汚泥からのリン抽出における諸因子(汚泥種類、汚泥濃度、凝集剤添加量、pH)の影響および反応メカニズムを明らかにした。NaHSの添加により、前凝集沈殿汚泥、し尿汚泥および $\text{FePO}_4$ 試薬では、リン抽出率の増加が見られた。少ないNaHS添加量で高いリン抽出率を得るのに最適な塩化第二鉄添加量は $23\text{ mgFe/L}$ と決定した。汚泥濃度の増加にともない、リンの抽出率への影響は少ないが、鉄の溶出率は減少することがわかった。pHが酸性またはアルカリ性域の場合にリン抽出率は増加したが、鉄および重金属類の溶出率も増加したため、最適pHは6と決定した。

第5章では、凝集剤添加量の異なる前凝集沈殿汚泥を対象に、リン抽出、リン回収および鉄の溶出・回収についてその特性および最終残さの性状を実験的に明らかにした。リン回収では、全ての汚泥から、リンを約15%以上含有し、Al含有量が少なく、重金属類は基準値を満たす良好な回収物が得られた。鉄の溶出・回収では、塩化第二鉄添加量 $23\sim 53\text{ mgFe/L}$ が最適であり、回収凝集剤は市販塩化第二鉄に比較して同等の性能が得られた。以上より、本システムは塩化第二鉄添加量 $23\text{ mgFe/L}$ の前凝集沈殿汚泥が最適と決定した。

第6章では、反応セル内での*in situ* XAFS(X線吸収微細構造)分析により、NaHSを用いた前凝集沈殿汚泥からのリンの抽出、鉄の溶出および鉄の酸化における鉄化合物形態の経時変化をみた。リンの抽出では、前凝集沈殿汚泥中の $\text{FePO}_4$ またはVivianite( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ )はNaHSと反応し、 $\text{FeS}_2$ および $\text{FeS}$ を生成することを明らかにした。鉄の溶出では、

FeS 残さ中の  $\text{FeS}_2$  や初沈汚泥由来の鉄の一部を  $\text{Fe}^{2+}$  として溶出させることを明らかにした。鉄の酸化では、鉄溶出液中の  $\text{Fe}^{2+}$  が、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加により  $\text{Fe}^{3+}$  に変化することを確認した。

第7章では、各種リン回収技術を比較・評価するため、下水処理システムへ仮想的にリン回収技術を適用し、目的関数をコスト、 $\text{CO}_2$  発生量、リン回収量等とした場合について、それぞれに最適なリン回収システムの構成を検討した。リン回収を導入するとき最も運転コストが低く導入しやすいものは脱水ろ液に晶析法を適用したもの、リン資源回収の観点から最も運転コスト等が低く効果的にリン回収可能なものは余剰濃縮汚泥に超音波抽出+Ca凝集を適用したもの、良好な処理水質が得られ、かつリン回収に伴う  $\text{CO}_2$  発生量を少なくできる技術は本回収技術であると考えられた。

第8章は、結論であり、本論文で得られた成果について要約した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、硫黄系薬剤による前凝集沈殿汚泥からのリンおよび凝集剤回収システムの確立を目指したものであり、実験的な検討を行うとともに、最適なリン回収システムの構成および本回収技術の評価を行った一連の研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1.  $\text{FePO}_4$  および前凝集沈殿汚泥を対象に各種硫黄系薬剤によるリン抽出特性を実験的に検討し、最適抽出条件とコスト試算をまとめ、最適な硫黄系薬剤として NaHS を提案した。
2. NaHS を用いた前凝集沈殿汚泥からのリン抽出における諸因子（汚泥種類、汚泥濃度、凝集剤添加量、pH）の影響および反応メカニズムを明らかにした。
3. 凝集剤添加量の異なる前凝集沈殿汚泥を対象に、リンの抽出・回収、Fe の溶出・回収について、その特性および最終残さの性状を実験的に明らかにした。
4. *in situ* XAFS（X線吸収微細構造）分析により、NaHS を用いた前凝集沈殿汚泥からのリンの抽出および Fe の溶出ならびに Fe の回収における Fe の化合物形態の同定を行い、リンの抽出では、前凝集沈殿汚泥中に含まれる  $\text{FePO}_4$  または Vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) は NaHS と反応し、 $\text{FeS}_2$  および FeS を生成することを明らかにした。
5. 各種リン回収技術を比較・評価するため、下水処理システムへ仮想的にリン回収技術を適用し、目的関数をコスト、 $\text{CO}_2$  発生量、リン回収量等とした場合について、それぞれ、最適なリン回収システムの構成を示した。

以上要するに、本論文は硫黄系薬剤による前凝集沈殿汚泥からのリンおよび凝集剤回収システムを実験的に検討するとともに、各種リン回収技術と比較することで、最適リン回収システムの構成および本回収技術の有効性を評価したものであって、その成果は、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。