

岩手県内で排出される下水汚泥焼却灰および 廃酸を用いたリン回収プロセスの検討*

工藤洋晃^{1,a}・佐々木昭仁^{2,a}・河合成直¹・
佐藤佳之²・阿部貴志²・菅原龍江²

キーワード リン回収, 下水汚泥焼却灰, 廃酸,
産業廃棄物

1. はじめに

今世紀の後半には、リン鉱石の枯渇が懸念されており(黒田ら, 2005), 幅広い分野の対応が急務とされている。リン酸は農業資材(肥料ほか)に不可欠であるが、産出国の資源困り込みなどにより、原料の入手が年々困難になりつつある。

肥料原料の安定的な確保のための課題解決手段の1つとして、未・低利用資源からのリン酸回収技術の確立が挙げられる(農林水産省, 2008)。本研究では、下水汚泥焼却灰(以降、焼却灰)に注目し、これに含まれるリン酸を酸処理により溶出・回収する方法を検討した。

現在、下水汚泥よりリン酸を様々な方法で回収する技術が実用化されているが、それらの多くはランニングコストに課題がある(荻野ら, 2005)。そこで、本研究では、リン酸回収のコストダウンを図る手段として、岩手県内の企業から排出される廃酸(特別管理産業廃棄物)の有効利用と、リン酸資源の確保を同時に達成するモデルケースを提案する。本報ではそのプロセスのうち、廃酸を用いた酸処理による焼却灰からのリン酸溶出効率について検討した。

2. 供試材料

1) 下水汚泥焼却灰

Hiroaki KUDO, Teruhito SASAKI, Shigenao KAWAI, Yoshiyuki SATO, Takashi ABE and Ryukou SUGAWARA: Extraction of phosphorus from ashed sewage sludge using waste acid collected in Iwate Prefecture.

*本研究の一部は日本土壌肥料学会つくば大会(2011.8)において発表した。この研究は環境省平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金事業の支援を受けて実施した。

¹岩手大学大学院連合農学研究科(020-8550 岩手県盛岡市上田3-18-8)

²地方独立行政法人 岩手県工業技術センター(020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2)

^aこれらの著者は、本報執筆に際し等しく貢献した。

Corresponding Author: 工藤洋晃

2011年8月4日受付・2012年1月31日受理

日本土壌肥料学雑誌 第83巻 第3号 p.288~291 (2012)

2010年6月に岩手県内の浄化センター2事業所(都南浄化センター(岩手県盛岡市, 以降焼却灰A), 北上浄化センター(岩手県北上市, 以降焼却灰B))から焼却灰を採取した。両者とも分流式の排除方式であるが、前者では一部合流式となっている。収集した焼却灰の無機成分含有量および、水溶性・可溶性・ク溶性リン酸の含有量を肥料分析法(越野, 2001)に準じて測定し、表1に示した。焼却灰AおよびBには、233, 283 g kg⁻¹のリン酸が含まれ、次いでアルミニウムと鉄が多く含まれていた。特に焼却灰Aでは鉄含量が高く、その原因は、汚水処理システムでの鉄塩添加による。また、焼却灰Aでは、汚泥肥料の基準値(5 mg kg⁻¹)を上回る7.37 mg kg⁻¹のカドミウムが検出された。

2) 廃酸

焼却灰の酸処理に供試する廃酸として、岩手県内企業A社より排出された硫酸と過酸化水素の混合廃液を用いた。この廃酸の酸度は3.35 ± 0.04 mol L⁻¹(メチルレッドを指示薬として水酸化ナトリウム滴定により測定)を示した。また、ICP発光分光分析法(後述)で元素組成を分析したところ、銅および亜鉛濃度はそれぞれ41 g L⁻¹および29 mg L⁻¹と高い含有量を示した。そのほか、クロムは1 mg L⁻¹未満、アルミニウム、鉄、カドミウム、リン酸、および鉛は0.1 mg L⁻¹未満を示した。

3. 実験方法

1) 下水汚泥焼却灰の酸処理

焼却灰AおよびB 0.25 gをプラスチックチューブに採取し、酸溶液(0.5, 3, 6 mol L⁻¹硫酸(関東化学製)または廃酸)を10 mL加え、所定温度(25°C, 50°C, 80°C)で一定時間(1, 3, 6, 12時間)静置した。これらを乾燥ろ紙(No. 5C)を用いてろ過し、次いで焼却灰の酸処理に用いたチューブの洗液およびろ紙の洗液を合わせて50 mL

表1 下水汚泥焼却灰の元素組成

全量(王水分解)	焼却灰 A		焼却灰 B	
	(g kg ⁻¹ 焼却灰)			
リン酸	233 ± 2*		283 ± 2*	
アルミニウム	52.6 ± 0.6		66.4 ± 0.9	
銅	1.01 ± 0.02		1.57 ± 0.01	
鉄	60.3 ± 0.9		16.2 ± 0.2	
マンガン	1.24 ± 0.01		0.748 ± 0.005	
亜鉛	2.39 ± 0.03		2.41 ± 0.01	
	(mg kg ⁻¹ 焼却灰)			
カドミウム	7.37 ± 0.09		4.84 ± 0.04	
クロム	87.7 ± 1.0		51.9 ± 0.4	
ニッケル	106 ± 1		57.1 ± 0.2	
鉛	検出下限未満		検出下限未満	
	(g kg ⁻¹ 焼却灰)			
水溶性リン酸	0.479 ± 0.032*		0.489 ± 0.021*	
可溶性リン酸	95.6 ± 7.4*		130 ± 3*	
ク溶性リン酸	146 ± 8*		200 ± 9*	

* P₂O₅換算

リン酸全量および、水溶性・可溶性・ク溶性リン酸の含有量を、肥料分析法(越野, 2001)に準じて測定した。データは焼却灰1g中の含量に換算し、3反復の平均±標準偏差で表示した。

に定容し試料液とした。

2) 酸処理抽出液のイオン交換

湿潤したアンバーライト IR120B (オルガノ社) 約 4 mL を 10 mL 容 (胴径 17.2 mm) のシリンジ (SS-10SZ, テルモ社) に充填し, 陽イオン交換カラムとした。このカラムには一定 (毎分約 3 mL) の流速で液を流した。

上記の試料液 (0.5 mol L⁻¹ 硫酸抽出液および廃酸抽出液) を 1 mL 流下し, 続いて約 50 mL の脱イオン水を流下して通過液を回収した。試料液を流下したカラムに続けて同一試料液を 1 mL 流下し, 同様に脱イオン水を流下しながら通過液を回収した。この操作を合計 9 回行なった。

3) 元素濃度の測定

マルチ型 ICP 発光分光分析装置 (ICPE-9000, 島津製作所) およびシーケンシャル型 ICP 発光分光分析装置 (SPS3520UV, SII ナノテクノロジー社) を用いて, 各試料液中のアルミニウム, 鉄, カドミウム, クロム, 銅, リン酸, 鉛, 亜鉛濃度を測定した。ICP 発光分光分析においては JIS 規格 (K 0400-52-50) で定められた第一推奨波長を用いたが, アルミニウムの分析には第二推奨波長 (396.152 nm) を採用した。

4) 統計分析

実験を 3 反復で行ない, 全てのデータについて岩手大学情報処理センターの IBM eServer xSeries336 を用いた分散分析を行なった (SAS Institute Inc., 2008)。

4. 結果と考察

1) 下水汚泥焼却灰からのリン酸溶出に対する硫酸濃度, 静置温度, 静置時間の影響

焼却灰の硫酸処理により, アルミニウム, 鉄, リン酸の溶出が認められた。試料液中のカドミウム, クロム, マンガン, ニッケル, 亜鉛濃度は 0.1 mg L⁻¹ 未満であった。

リン酸溶出効率を検討するにあたり, 硫酸の濃度と静置温度を変え, 3 時間静置した。その上清へのリン酸回収率を測定した結果, 焼却灰からのリン酸回収率に著しい変化は認められなかった (図 1A)。よって, 本研究で供試した焼却灰に含まれるリン酸は, 0.5 mol L⁻¹ 硫酸により容易に溶出する形態であることが明らかになった。一方, 焼却灰からのリン酸回収率は, 焼却灰 A が焼却灰 B を上回った。この際, 焼却灰 A および B 両試料からのアルミニウム回収率に著しい増減は認められなかった (図 1B)。焼却灰 A では, 濃度の高い硫酸を用いて高温で処理すると鉄の回収率が増加したが, 焼却灰 B からの鉄回収率はそれらの影響をほとんど受けなかった (図 1C)。焼却灰 A および B からの鉄回収率の差は, 污水处理系統での鉄塩添加の有無に起因すると考えられる。また, 高濃度硫酸を用いた高温環境下の静置では, 両焼却灰のリン酸回収率に相違が認められなかった。よって, 焼却灰中のリン酸を効率よく溶出させる条件として, 0.5 mol L⁻¹ の硫酸を用い, 室温 (25 °C) 環境下での静置が適当であることが明らかとなった。さらに, 0.5 mol L⁻¹ 硫酸を用いて 25 °C 環境下で静置時間を変えても, 焼却灰 A および B 両試料でリン酸回収

率に変化が認められなかった (図 2A)。静置時間に伴うアルミニウムおよび鉄回収率に著しい増減は認められなかった (図 2B, 2C)。これら検討の結果, 静置時間については 1 時間でよいことが分かった。

2) 廃酸を用いた酸処理による下水汚泥焼却灰からのリン溶出

硫酸を用いた試験結果より, 焼却灰からリン酸を溶出するための酸濃度は, 0.5 mol L⁻¹ 以上が適していた (図 1, 2)。廃酸の酸度は 3.35 ± 0.04 mol L⁻¹ であったことから, この廃酸を焼却灰からのリン酸溶出に利用できる可能性が示された。

そこで, 廃酸を用いて焼却灰を酸処理した結果, リン酸, アルミニウムおよび鉄の回収率は 0.5 mol L⁻¹ 硫酸とほぼ同様であった (図 3A)。すなわち, 廃酸を用いて焼却灰からリン酸を容易に回収できることが明らかとなった。ただし, 廃酸に由来する銅の多量混入が認められ (図 3B), こ

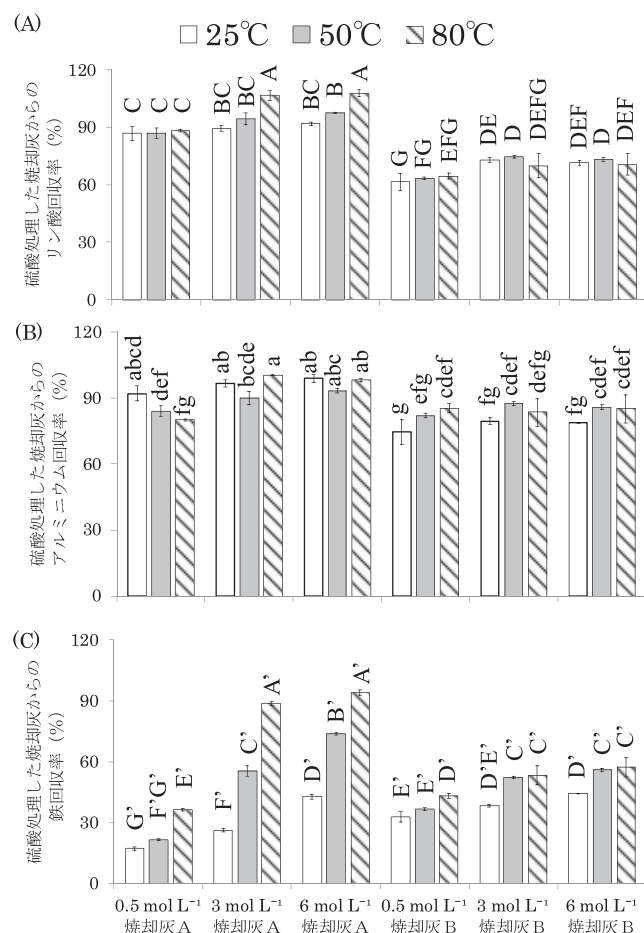


図1 0.5 mol L⁻¹, 3 mol L⁻¹, 6 mol L⁻¹硫酸処理により下水汚泥焼却灰から溶出された (A) リン酸, (B) アルミニウム, (C) 鉄の回収率

下水汚泥焼却灰 0.25 g に濃度の異なる硫酸を 10 mL 加え, 25 °C, 50 °C, 80 °C で 3 時間静置した上清に溶出した元素量を測定した。焼却灰に含まれる各元素の全量および酸処理による溶出量から回収率を求めた。図中の値は 3 反復の平均値, エラーバーは標準偏差を示し, 系列上の異なるアルファベットは Tukey 法 (p < 0.05) による有意差を示す。

れを除去するための対策の必要性が示された。

3) 酸処理抽出液のイオン交換

0.5 mol L⁻¹ 硫酸および廃酸により抽出した試料液を陽イオン交換カラムに流下したところ、硫酸抽出液からはリン酸のみが、廃酸抽出液からはリン酸と0.2~0.7 mg L⁻¹の銅が検出された(図4)。測定試料中の他の元素は0.1 mg L⁻¹未満であった。いずれの場合も、カラムに流下したリン酸はほぼ全量が通過液中に回収された。廃酸で抽出した試料液中の銅の99%以上が陽イオン交換カラムで除去されたが、流下回数が増えるにつれて銅の通過量が微増する傾向が見られた(図4C)。

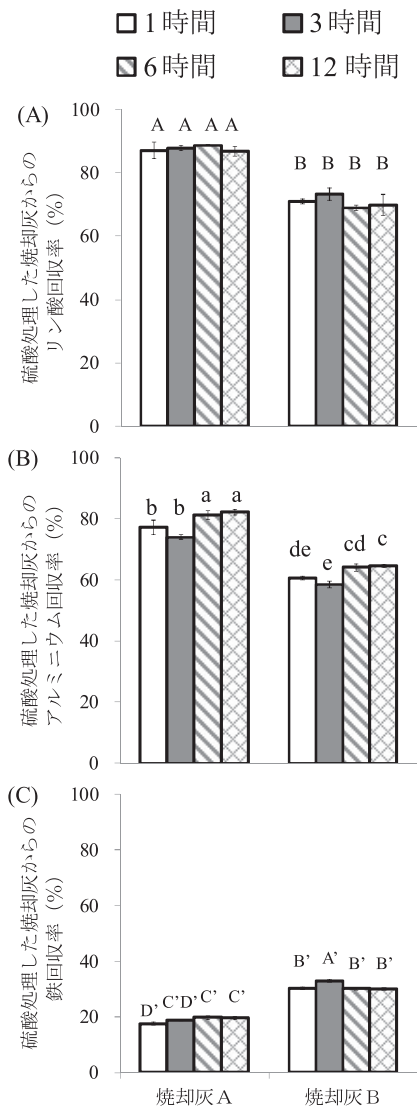


図2 0.5 mol L⁻¹硫酸処理により下水汚泥焼却灰から溶出された (A) リン酸, (B) アルミニウム, (C) 鉄の回収率
下水汚泥焼却灰0.25 gに0.5 mol L⁻¹硫酸を10 mL加え、25 °Cで1時間、3時間、6時間、12時間静置した上清に溶出した元素量を測定した。焼却灰に含まれる各元素の全量および酸処理による溶出量から回収率を求めた。図中の値は3反復の平均値。エラーバーは標準偏差を示し、系列上の異なるアルファベットはTukey法 (p < 0.05) による有意差を示す。

5. まとめ

焼却灰からリン酸を抽出するには、酸処理が有効な方法であることが分かった。リン酸抽出液として0.5 mol L⁻¹の硫酸を用い室温で1時間以上静置することにより、焼却灰に含まれるリン酸の70%以上の回収が可能であった。回収リン酸溶液にはアルミニウムと鉄が混入したが、これを陽イオン交換カラムに通導することにより、リン酸の回収率を損なうことなく除去することが可能であった。この方法は、本研究で定量した重金属以外の有害陽イオン除去にも極めて有効であり、回収リン酸の高度精製工程として組み入れられることが期待される。

焼却灰からのリン酸抽出について、岩手県内の企業から大量に排出される廃酸が硫酸と同等のリン酸溶出力を示すことが明らかになった。しかし、本研究で供試した廃酸には多量の銅が含まれていたため、回収リン酸溶液への多量混入が認められた。廃酸から混入した銅は、焼却灰から溶

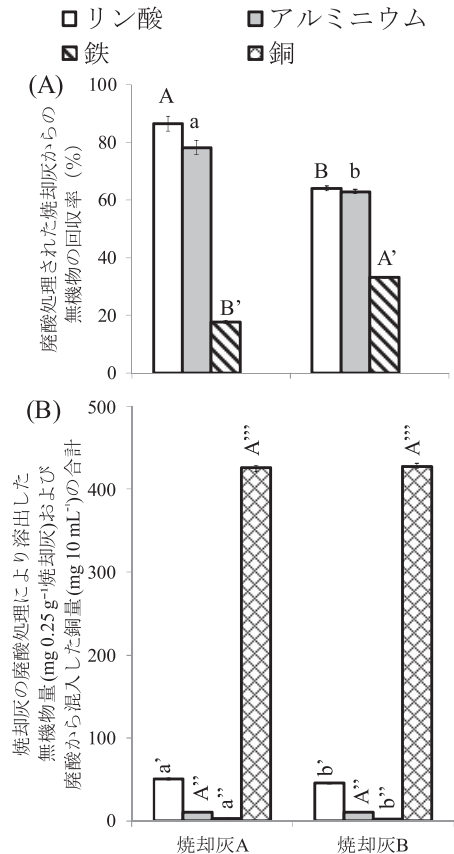


図3 廃酸処理により (A) 下水汚泥焼却灰から溶出されたリン酸, アルミニウム, 鉄の回収率および (B) 下水汚泥焼却灰から溶出した無機物量および廃酸から混入した銅量の合計
下水汚泥焼却灰0.25 gに廃酸を10 mL加え、25 °Cで3時間静置した上清に溶出した元素量を測定した。(A) 焼却灰に含まれる各元素の全量および酸処理による溶出量から回収率を求めた。(B) 上清に含まれた元素の収量は焼却灰0.25 gから得られた総量および廃酸由来の銅混入量を合わせた値で示した。図中の値は3反復の平均値。エラーバーは標準偏差を示し、系列上の異なるアルファベットはTukey法 (p < 0.05) による有意差を示す。

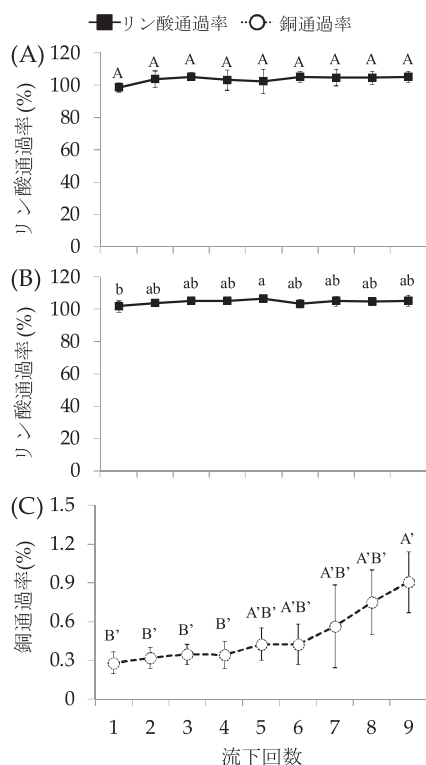


図4 下水汚泥焼却灰を (A) 硫酸処理した上清を陽イオン交換カラムに流下した通過液中のリン酸通過率、廃酸処理した上清を陽イオン交換カラムに流下した通過液中の (B) リン酸および (C) 銅の通過率

下水汚泥焼却灰を0.5 mol L⁻¹硫酸または廃酸で処理した上清1 mLを陽イオン交換カラムに流下し、脱イオン水を流下しながら通過液を回収した。試料液を流下したカラムに同じ試料液を続けて流下し同様に通過液を回収する操作を合計9回行った。流下した試料液の濃度からそれぞれの流下量を算出し、カラム通過液の濃度よりリン酸および銅の通過率を求めた。図中の値は3反復の平均値。エラーバーは標準偏差を示し、系列上の異なるアルファベットはTukey法 (p < 0.05) による有意差を示す。

出したアルミニウムや鉄と同様に陽イオン交換樹脂を用いて除去可能であったが、樹脂の陽イオン交換能を急速に低下させた。したがって、焼却灰からのリン酸抽出液として廃酸を活用する場合には、廃酸中の銅を予め除去する必要がある。現在、そのための手段を検討し、焼却灰からのリン酸抽出液としての有効利用促進を図っている。また、回収リン酸の取扱いや運搬コスト等を考慮すると、イオン交換により精製したリン酸に水酸化カルシウムを加えてヒドロキシアパタイトとして晶析するなど固形化することが好ましい。今後これら検討事項を総括し、廃酸を活用した焼却灰中のリン酸回収技術および高純度リン酸資材変換技術の提案を目指す。

文 献

萩野隆生・平島 剛 2005. 下水汚泥からのリン回収プロセスの開発. 環境資源工学, 52, 172-182.
 越野正義 2001. 詳解肥料分析法, 養賢堂.
 黒田章夫・滝口 昇・加藤純一・大竹久夫 2005. リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発. J. Environ. Biotechnol., 4, 87-94.
 農林水産省 2008. 肥料価格の現状等について. http://www.maff.go.jp/chushi/seisan/hiryou_koutou/pdf/hiryounogenjyou.pdf
 SAS Institute Inc. 2008. SAS/STAT 9.2 User's Guide. Cary, North Carolina, USA: SAS Institute Inc.