下水汚泥焼却灰からのリン回収

京都大学　(学)岩下真理　(正)高岡昌輝　(フェロー)武田信生

1　研究背景および目的

地球上のリン鉱石（$Ca_5(PO_4)F$）の埋蔵量は,400～900 億 t が確認され,年間 1～2 億 t(3000 万 t‐P/年)が産出され消費されて中,現在のコストで産出できるのは今後 50 年程度という推定もあり,資源としての枯渇問題を抱えている [1].一方,高分子系下水汚泥焼却灰にはリン鉱石に匹敵するリンが含まれているといわれており(表 1),リンを回収することは,資源をリサイクルするだけでなく,処理水や汚泥性状の改善にもつながる.

これまで焼却灰からのリン回収についてはいくつか報告があるが [3)～5)],温度や時間と回収率の関係にはばらつきが認められ,全く逆の傾向を示しているものもある.よって本研究では,焼却灰の種類,温度,時間,酸濃度,試料濃度,酸の種類などを変化させ,リン回収率の違いを検討した.

表 1 下水汚泥焼却灰リン鉱石の成分例 [2)]

	P_2O_5	CaO+MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
下水汚泥焼却灰	%	%	%	%	%
高分子系	21.9	8.6	49.8	12.4	3.8
石灰系	14.7	46.1	13.3	15.4	8.2
燐鉱石	%	%	%	%	%
フロリダ　BPL68	31.3	47.4	9.1	0.9	1.4
モロッコ　BPL75	34.1	51.7	1.4	0.2	0.2

2.実験方法

2-1　試料および条件

試料は共存する他の金属類の影響を考えるため,2 種類の高分子系下水汚泥焼却灰を用いた.それぞれの成分を表 2 に示す.また実験条件を表 3 に示す．ただし,撹拌方法は速度の一定性や撹拌の十分性からパドル式機械撹拌方式とした.撹拌速度はすべて 140rpm である.

表 2　用いた試料の組成

	P	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Cu	Zn	K_2O	Na_2O
K焼却灰	6.1	3.8	2.5	17.6	12.3	36.5	0.3	2.0	2.8	1.0
I焼却灰	11.6	8.6	3.7	12.2	15.3	22.0	0.3	1.1	5.0	0.7

表 3　実験条件

撹拌方法	酸の種類	撹拌時間	酸濃度	試料濃度	温度
機械撹拌	硫酸	0.5h	0.1%	10g/L	20℃
	塩酸	1.0h	1.6%	50g/L	40℃
	王水	2.0h	3%	100g/L	60℃
		3.0h	10%	200g/L	80℃

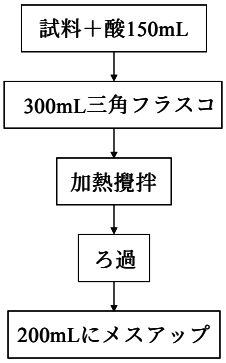

図 1　実験フローチャート

2-2　実験操作

実験操作のフローチャートを図 1 に示す.試料を計量し,設定した濃度の酸 150mL と共に 300ml 三角フラスコに入れ,ホットプレートで加熱しながら,設定時間撹拌した.その後孔径約 1.0μm のガラスファイバーろ紙を用いて真空ろ過を行い,200mL にメスアップした.リンはモリブデン青吸光光度法により測定した.

3.実験結果

3-1　硫酸による抽出

硫酸を用いて,「撹拌時間」,「酸濃度」,「試料濃度」,「温度」の順に抽出パラメーターを変化させ,実験を行った.結果を図 2~図 4 に示す.撹拌時間に関しては,図 2 より K 焼却灰では 2 時間で約 80%となり,この条件における限界に達していると思われた.また I 焼却灰では,撹拌時間 0.5 時間以後はほとんど変化がなく,抽出率は 65%前後となり K 焼却灰より低い結果となった.

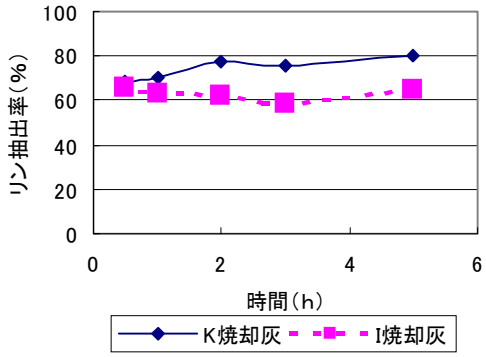

図 2　時間と抽出率の関係（硫酸）
条件：常温（20℃）硫酸 1.6%,試料濃度

Key Word: リン,焼却灰,酸濃度,試料濃度,撹拌時間,温度

連絡先:〒606-8501 京都市左京区吉田本町　京都大学工学研究科環境工学専攻
高岡昌輝　TEL075-753-5177　FAX075-753-5170　takaoka@epsehost.env.kyoto-u.ac.jp

温度に関しては,図 3 に示すように抽出率はどちらの焼却灰も約40℃で一番抽出率が高く,特にI焼却灰に関しては温度が上がるにつれ,抽出率は減少していた.

酸濃度と試料濃度に関しては,図 4 に水素イオン(H^+)濃度と抽出液中のリン濃度との関係を示したように酸濃度と試料濃度のどちらを変化させても,試料(g)あたりの H^+量が増加するにつれ抽出量は上昇し,それぞれ約 80%に達した.

3-2　王水と塩酸による抽出

図 5 に王水と塩酸を使用したときの酸濃度変化と試料濃度変化の結果を示す.いずれも試料(g)当りの H^+量が増加するにつれリン濃度は上昇した.また王水に関しては温度上昇や時間経過に伴い,リン濃度が減少した.そこで残灰表面を X 線光電子分光分析で測定したところ表面に多くのリンが析出していることがわかった.よって王水では一度抽出したリンが再結晶して沈殿したのではないかと考えられた.

3-3　H^+/P と抽出率

図 6 に酸濃度変化の結果より常温(20℃),2 時間撹拌したときの H^+/P と抽出率の関係を示す.図 6 より温度と撹拌時間が同じ時,リンの抽出率は酸の種類によらずリン 1g に対する水素イオンの量（mol）のみに依存し,その他の金属の含有量や形態,抽出率には影響しないことがわかった.また H^+と P の比は約 0.16 で抽出率は約 76%に達し,これ以上の酸の添加は抽出率を向上させなかった.

4.まとめ

実験より 2 時間撹拌,温度 40℃,H^+/P＝0.16 のとき最適抽出条件となり,含有リンの約 76%が抽出されることがわかった.焼却灰からのリン回収を検討する際,用いた焼却灰中に含まれるリンの含有率を調べることで加える酸量を規定できると考えられるが,他の要因による影響も考えられるため,今後より詳細な検討が必要である.

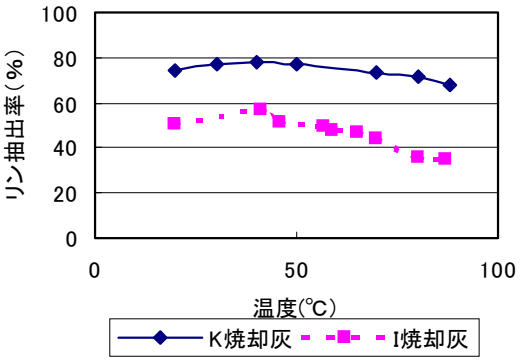

図 3　温度と抽出リン濃度の関係(硫酸)
条件：硫酸 1.6%,2 時間,試料濃度 100g/L

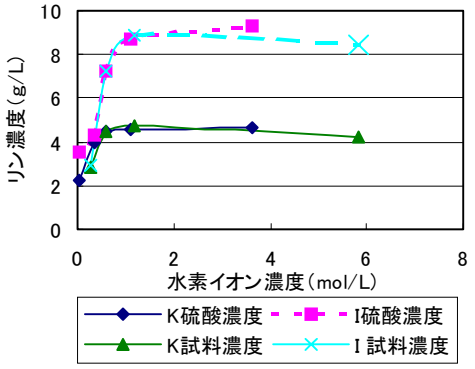

図 4　水素イオン濃度と抽出率の関係
条件：硫酸,2 時間,20℃

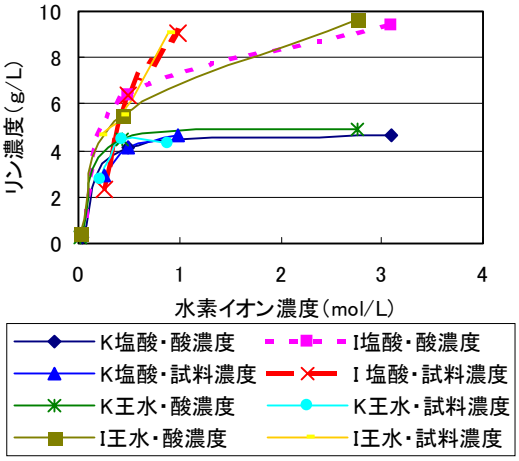

図 5　水素イオン濃度と各酸の抽出率

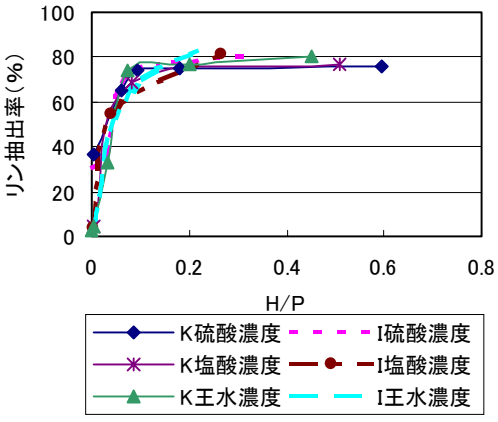

図 6　各酸の H^+/P と抽出率の関係

参考文献

1)中島広樹,榊原豊;鉄電極を用いた新しいリン除去・回収に関する基礎的研究,環境工学研究論文集第 36 巻,p129（1999）

2)山本浩,南條行雄,田部井清吉;下水汚泥焼却灰の還元溶融に関するリン回収プロセス,第 37 回下水道研究発表会講演集,p954（2000）

3)薗田健一,森隆之,石川理;下水汚泥焼却灰からのリン回収について,第 31 回下水道研究発表会講演集,pp.930-932(1994)

4)山根昭,横川佳重,平野裕司;下水道施設からの有価物回収技術に関する基礎調査,1996 年度下水道新技術研究年報,pp.39-44

5)岩部秀樹,小松敏宏,小出典宏;吸着剤を用いた下水汚泥焼却灰からのリン回収技術,第 34 回環境工学フォーラム講演集,pp.31-33(1997)