

下水汚泥焼却灰からの高効率リン回収と回収リンの肥料化に関する基礎検討

西松建設株式会社 正会員 ○地井 直行, 山崎 将義, 石渡 寛之
新潟大学工学部化学システム工学科 金 熙濬*

1. はじめに

国内では年間 40 万トンを超える下水汚泥の焼却灰（以下、汚泥灰）が発生し、その多くは廃棄物として埋立処分され、埋立処分場の用地が逼迫する等の深刻な問題を招いている。一方、汚泥灰中にはリン鉱石と同程度のリンが含有しており（約 15～30wt%）、その総量は、現状 100%輸入に依存しているリン鉱石の国内需要量に相当する。すなわち、汚泥灰からのリン回収は貴重な資源の国内自給を可能にすると考えられる。汚泥灰からのリン回収技術はいくつか実用化例が報告²⁾されているがその回収率は 30%程度と低く、またリン回収後の残渣中の重金属濃度が高く、残渣の利活用に支障をきたすといった課題があった。本研究では、汚泥灰に対する酸およびアルカリによる二段階の溶出方法（以下、二段階溶出法）により、汚泥灰からの高効率でのリン回収を試みた。また、回収したリン化合物の物性および重金属の含有量を分析し、肥料としての適性を評価したので、その結果について報告する。

2. 材料および実験方法

2.1 汚泥灰試料

汚泥灰には下水処理場から採取したリン含有率（ P_2O_5 換算）15%の実試料（A 市）およびリン含有率 30%の実試料（B 市）を用いた。

2.2 リン回収実験

一般にリン回収の工程は溶出、析出および分離プロセスから構成される。本研究では図 1 に示す二段階溶出法を用いて、汚泥灰中のリンを塩酸（HCl）溶液によって酸溶出した後、一度析出し、その析出物を同様に水酸化ナトリウム（NaOH）溶液によって再度溶出、最終析出してリンを回収した。リンの溶出量および析出量は、モリブデン青吸光度法によりリン酸濃度を定量し、その結果から算出した。また、重金属の含有量は誘導結合プラズマ分光分析（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により分析した。最終析出物の肥料として特性（ク溶性および重金属含有量）の調査は、独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）により定められている肥料分析法に準拠した。

3. 実験結果

3.1 汚泥灰からのリン溶出挙動

図 2 に HCl および NaOH の各濃度に対するリン溶出率を表した結果を示す。HCl のほうが NaOH よりもいずれの濃度においてもリン溶出率が高く、溶媒濃度に伴いリン溶出率が増加した。図 3 に HCl 溶媒の濃度を 1 mol/L とした場合の、溶出温度および溶出時間に対するリン溶出率の変化を示す。溶出

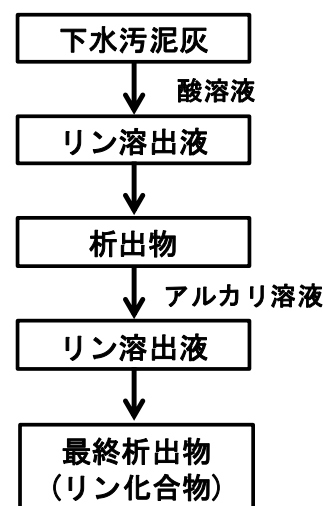


図 1 二段階溶出法フロー

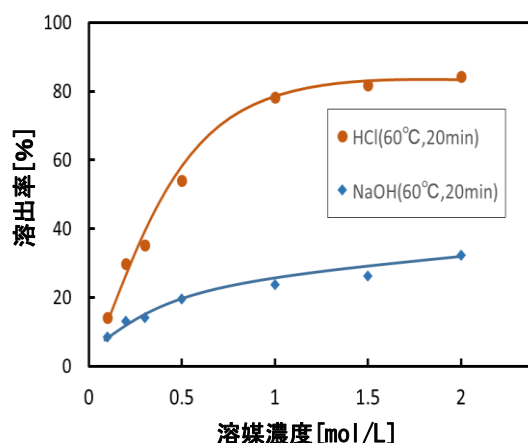


図 2 溶媒の種類と濃度のリン溶出率への影響

キーワード 下水汚泥, 焼却灰, リン, 肥料, 重金属

連絡先 〒105-0004 東京都港区六丁目 17-21 西松建設(株) 技術研究所 TEL 03-3502-0267

*〒950-2181 新潟市西区五十嵐二の町 8050 新潟大学工学部 kim@eng.niigata-u.ac.jp

時間および溶出温度に伴い溶出率が増加し、溶出温度 80℃、溶出時間 40 min 以上の条件で約 95%のリン溶出率が得られた。

3.3 析出挙動

HCl 溶液による酸溶出で得られたリン溶出液に対して、リンとカルシウムの物質質量比が 1:2 となるように CaCl_2 を添加し、pH 調整した場合の各 pH におけるリン析出率を図 4 に示す。図中の析出率は、酸溶出したリン総量に対する、リン酸カルシウムとして析出した量の割合を示している。リンは pH 1.5 から析出が始まり、pH 7 以上の条件では 100%に近い析出率となった。

3.4 最終析出物中のリンおよび重金属の含有量

各処理過程の基礎検討に基づき、二段階溶出法で得られた最終析出物中の各元素の析出率を図 5 に示す。図中の最終析出率とは、原料の污泥灰中の含有量に対する最終析出物中の含有量の割合を示す。リンの最終析出率（回収率）は 84.8%で、従来技術と比較して高いリン回収率を示した。重金属については As を除く元素は最終析出率 0~1.5%とほとんどが分離除去された。一方で、As は原料中の含有量の 14.7%が最終析出物中に移行したが、その含有量は肥料（副産リン酸肥料）としての基準値を満足することを確認した（図 6）。カドミウムについても同様に基準値を満足した。

3.5 XRD を用いた最終析出物の同定

図 7 に最終析出物の XRD による分析結果を示す。pH8 以上で析出するリン酸カルシウムは主にヒドロキシアパタイト（Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP）として存在していた。

4. おわりに

酸およびアルカリによる二段階溶出法を用いて、条件を適切化することで污泥灰から最大で約 85%の高効率でリンを回収することができた。最終析出物中のリンは主にヒドロキシアパタイトとして存在しており、肥料としての重金属（ヒ素、カドミウム）含有量の基準値を満足した。

今後は、実用化に向けたベンチスケール実験を実施するとともに、リン回収後の污泥灰残渣の利活用等の検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 柳瀬 哲也:污泥燃烧灰からのリン回収と灰の無害化, 大竹 久夫 監修, リン資源の回収と有効利用, 2009.
- 2) 林 直希・我孫子 拓郎・清水 忠明・神本 祐樹・金 熙濬: 污泥燃烧灰からの燐回収に関する基礎研究, 第23回廃棄物資源循環学会, 2012

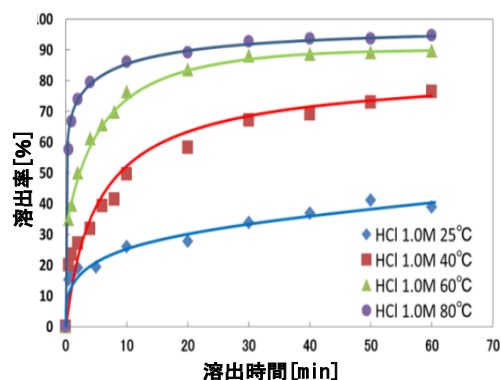


図 3 溶出温度および溶出時間のリン溶出率への影響

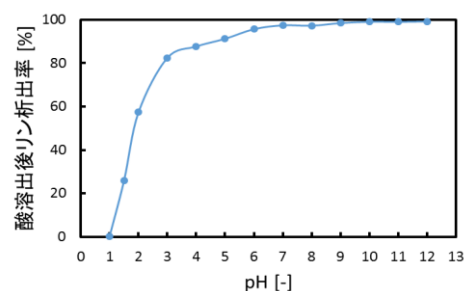


図 4 各 pH におけるリン析出率

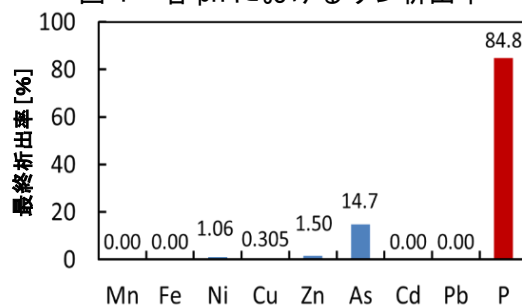


図 5 各元素の最終析出率

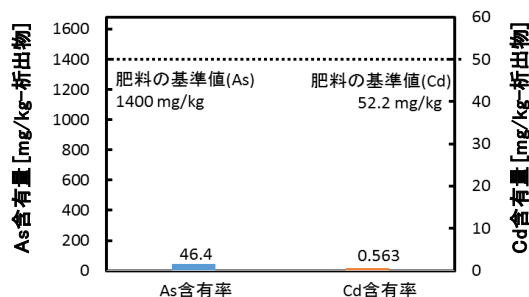


図 6 最終析出物中の As、Cd 含有量

※基準値はク溶性 35%の場合の数値

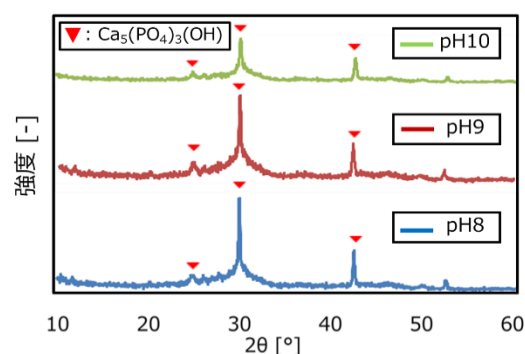


図 7 最終析出物の XRD 分析結果