

# 下水汚泥焼却灰のアルカリ溶出に 及ぼす温度の影響

吉田佳子<sup>1</sup>・野池達也<sup>2</sup>

<sup>1</sup>川崎市役所 下水道管理部 (〒210-8577 神奈川県川崎市川崎区宮本町1番地)

E-mail:yoshida-yo@city.kawasaki.jp

<sup>2</sup>フェロー会員 工博 東北大学教授 大学院工学研究科 土木工学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉06)

下水汚泥焼却灰(以下、「焼却灰」とする.)は、下水道の普及率の増加に伴い、年々増加の傾向にある。リン鉱石は世界的に枯渇が懸念されている資源の一つであり、焼却灰はその代替資源として非常に有望と考えられる。本研究では、温度が焼却灰のアルカリ溶出へ与える影響を検討するため粉末X線回折及び溶出実験を行った。その結果、溶出時に40℃程度の温度を加えることで、焼却灰から亜鉛等の両性元素を溶出させることなく、リンをアルカリ溶出できることが明らかとなった。また、焼却灰から溶出する物質はリン酸アルミニウムであることが証明され、焼却灰に含まれるリンの約50%はリン酸アルミニウムであることが判明した。

*Key Words : sewage sludge, incinerator ash, phosphorus, aluminum phosphate, alkaline elution*

## 1. はじめに

下水道普及率の増大に伴い発生する下水汚泥の量は年々増大の一途をたどっている。下水汚泥の発生量は全国で198万Ds・t・年<sup>-1</sup>(平成12年度)であり、このうち79%が焼却処理され、36万t・年<sup>-1</sup>の焼却灰が発生している。有効利用された焼却灰のうち98%が建設資材として利用され、このうち約50%がセメント原料として利用されている<sup>1)</sup>。しかし、焼却灰中にはリンが多く含まれており、これがセメントの強度低下と硬化遅延を引き起こすことが報告されている<sup>2)</sup>。近年、閉鎖性水域の富栄養化防止の観点から、下水からのリン・窒素除去を目的とし、高度処理施設が次々と稼働を始めており、焼却灰に含まれるリンの含有量は増大するものと考えられる。

一方、リン鉱石は世界的に枯渇の懸念されている資源の一つである。しかし、我が国ではリン鉱石は産出されず、全量(約100万t・年<sup>-1</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で約35万t・年<sup>-1</sup>)、海外からの輸入に頼っている<sup>3)</sup>。高分子系汚泥から得ら

れた焼却灰には、下水から移行したリンが含有量として15~30%(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算)含まれており、全国から発生する焼却灰に含まれるリン量は5~10万t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・年<sup>-1</sup>と推定される。これはリン鉱石として輸入されているリンの14~28%に相当する<sup>4)</sup>。これらのことから焼却灰をリン鉱石の代替品として使用できれば、枯渇の懸念されないリン資源を確保できる。このため、これまで焼却灰からリンを取り出す研究が盛んに行われてきた。主な方法として焼却灰を酸溶出し、リンを溶出させる方法があげられる。しかし、この方法ではリンだけでなく、焼却灰に含まれる有害な重金属まで溶出してしまう。そこでこの酸溶出液から再利用可能なリンを取り出すために、様々な研究が試みられてきているが<sup>5),6),7),8)</sup>、それぞれかなり複雑な工程が必要とされる。著者らは、これまでにアルカリ溶出によって、リンとアルミニウムを選択的に溶出させることができることを確認し、これを焼却灰からのリン回収プロセスに応用することを世界で初めて行った<sup>9),10)</sup>。本法では、アルカリ溶出による焼却灰からリンとアルミ

ニウムのみを溶出させることにより、酸溶出に比べて簡易な方法でリンとアルミニウムのそれぞれを再利用しやすい形態で回収することが可能になった<sup>11), 12), 13), 14)</sup>。

著者はこれまで焼却灰のアルカリ溶出を行うことで、図-1 に示す資源循環を目指し、研究を行ってきた。アルカリ溶出では焼却灰中に含まれるリンのうち約 50%しか溶出させることができない。そこで、本研究では、このアルカリ溶出を効率的に行うため、アルカリ溶出によって焼却灰から溶け出す物質を明らかにした。また、アルカリ溶出に及ぼす温度の影響について検証し、より効率よいアルカリ溶出について検討したものである。

## 2. 実験方法

焼却灰のアルカリ溶出に関わる物質を明らかにし、温度の影響について明らかにするために、以下の実験方法によって検討した。

### (1) 焼却灰の含有成分試験

川崎市では市内4カ所の水処理センターから発生する下水汚泥を、全量、川崎市総合スラッジセンターで集約処理し、焼却灰としている。ここから発生する焼却灰に含まれる化合物の季節変動を確認するため、流動焼却炉で発生した焼却灰を採取し、年間を通じての焼却灰の成分について調査を行った。本実験で使用した焼却灰は全て、標準活性汚泥法により得られた汚泥から生成した。また、川崎市では返流水設備で、主に返流水中のSS分を除去するために、ポリ硫酸第二鉄と高分子凝集剤が使用されている。その使用量は汚泥性状等により変動するが、使用された凝集剤の鉄イオンが全て焼却灰中に回収されたと仮定すると、(2)の実験に使用した焼却灰の場合、

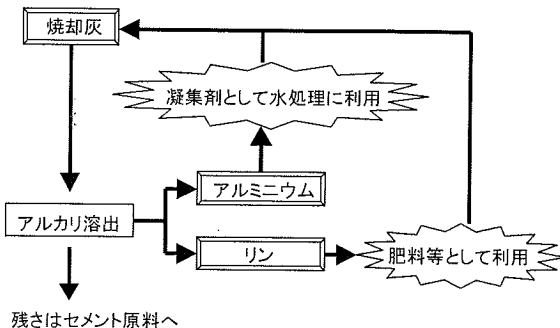


図-1 アルカリ溶出による資源循環

表-1 X線解析を行った焼却灰の含有成分試験結果

Zn	Cd	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr	As	Se	Ca	Mg	Al	P
2400	4.4	160	46000	1000	170	1400	250	44	0.35	75000	12000	56000	94000

単位は全てmg/kg

焼却灰中の鉄の約 15%に相当する。それ以外、焼却前の汚泥には無機系凝集剤は使用されていない。また、本市は比較的工場排水流入量の多い地域に位置している。

### (2) アルカリ溶出による焼却灰成分の変化

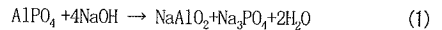
焼却灰には様々な化合物が混在するため、粉末X線回折ではその物質の正確な含有量を求めることができない。しかし、アルカリ溶出前後の焼却灰の成分を比較することで、アルカリ溶出による化合物の変化を知ることができる。そこで、アルカリ溶出前後の焼却灰に対して粉末X線回折を行った。実験で使用した焼却灰成分の含有成分試験結果を表-1 に示す。ここでは、焼却灰 20g に対して、水酸化ナトリウム濃度 10% 溶液 100ml を使用し、溶出温度 40℃、溶出時間 1 時間でアルカリ溶出をおこなった。その後、焼却灰は蒸留水でよく洗浄し、粉末X線回折を行った。

### (3) 焼却灰から溶出する化合物

焼却灰からアルカリ溶出によってリンを放出する化合物としては、リン酸アルミニウムおよびリン酸カルシウム類が考えられる。そこで、各物質に対してアルカリ溶出を行い、その溶出特性を求めた。

#### a) リン酸アルミニウムの溶出特性

焼却灰をアルカリ溶出すると式(1)に従い、リン酸アルミニウムが溶出すると考えられる。このリン酸アルミニウムの溶出特性について実験を行った。



実験はリン酸アルミニウム 4g を水酸化ナトリウム濃度 1~10%のアルカリ溶液 100ml に加え、溶出温度 40℃、1 時間の溶出時間でアルカリ溶出を行った。得られた溶

表-2 各項目の分析方法

項目	分析方法	項目	分析方法
pH	JIS K 0102 12.1	Pb	JIS K 0102 54.1
P	JIS K 0102 46.1.1	Cu	JIS K 0102 52.2
Al	JIS K 0102 58.2	Cr	JIS K 0102 65.1.2
Zn	JIS K 0102 53.1	As	JIS K 0102 61.2
Cd	JIS K 0102 55.1	Se	JIS K 0102 67.2
Fe	JIS K 0102 57.2	Ca	JIS K 0102 50.2
Mn	JIS K 0102 56.2	Si	JIS K 0102 44.3.2

表-3 温度の影響を検討するための使用した焼却灰の含有成分試験結果

Zn	Cd	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cr	As	Se	Ca	Mg	Al	P
2500	4.1	160	62000	1000	160	1200	300	34	ND	47000	8700	68000	65000

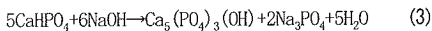
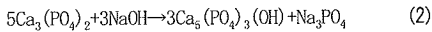
単位は全てmg/kg

出液中のリン及びアルミニウムについて、表-2の分析方法に従い分析を行った。また、以下の実験の分析は全て、表-2の方法に従った。このとき使用したリン酸アルミニウム4gは、リン含有量5.4%（含有するリンが、すべてリン酸アルミニウムと仮定した場合）の焼却灰20gを使用した時のリン量に相当する。しかし、実際には焼却灰中のリンの全てがリン酸アルミニウムとしては存在しないため、これは(2)の実験で使用したリン含有量9.4%の焼却灰に近い性質であると考えられる。

焼却灰は下水汚泥を800℃で焼却処理することで得られる。また天然のリン酸アルミニウム鉱石は熱を加えることで、酸への溶解率が高くなり、肥料効果が增大することが知られている<sup>15)</sup>。そこでこの焼却処理が単体のリン酸アルミニウムのアルカリ溶出に及ぼす影響を確認するため、リン酸アルミニウムを800℃で2時間加熱し、同様にアルカリ溶出を行った。このときの溶出温度は、20℃（室温）と焼却灰のアルカリ溶出温度である40℃で行い、温度がリン酸アルミニウムのアルカリ溶出に与える影響についても、あわせて実験を行った。

b) リン酸カルシウム類の溶出特性

リン酸二カルシウム及びリン酸三カルシウムからは、式(2)および(3)に従い、ヒドロキシアパタイトが生成し、リンが溶出してくる。



実験は a) の実験で使用したリン酸アルミニウムと同

量のリンを含むリン酸三カルシウム5.08g、もしくはリン酸二カルシウム5.64gを使用した。それぞれの化合物を100mlの蒸留水に加え、水酸化ナトリウムを1~10%に加え、40℃で一時間攪拌しアルカリ溶出を行い、得られた溶出液に対してリンの分析を行った。

(4) アルカリ溶出時に及ぼす温度の影響

(1)から(3)の実験で焼却灰からアルカリ溶出されるリン化合物を明らかにし、これらから得られた知見をもとに、焼却灰のアルカリ溶出に及ぼす温度の影響を明確にするため、20~50℃の溶出温度でアルカリ溶出を行った。実験で使用した焼却灰の含有成分試験結果を表-3に示す。アルカリ溶出は蒸留水100mlに対して焼却灰20g(20w/v%)、水酸化ナトリウムを1~10%に加え、焼却灰のアルカリ溶出を行った。溶出時間は1時間で行い、溶出温度は室温(20℃)、30℃、40℃及び50℃で行った。その後、5Cのろ紙でろ過を行い、得られたろ液をアルカリ溶出液としてリン、アルミニウム及びその他の重金属について分析を行った。

3. 実験結果

(1) 焼却灰の含有成分試験

平成9年度の焼却灰成分の年間含有物変動を表-4に示す<sup>16)</sup>。焼却灰中の主要物質の平均含有量はSiO<sub>2</sub>40%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>16%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>15%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10%、CaO8.8%であった。平均含有量との変動幅が最も小さかったのはSiO<sub>2</sub>であり、そ

表-4 焼却灰の含有成分試験結果

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	平均値
SiO <sub>2</sub> (%)	37.7	39.4	41.0	36.9	42.6	38.8	40.3	36.6	43.4	36.9	42.0	44.2	40.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	16.1	16.6	16.1	16.7	16.7	17.0	16.6	17.0	16.5	16.4	14.2	13.7	16.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	16.5	16.1	14.5	15.7	12.8	15.0	14.0	16.7	13.7	17.4	16.7	8.3	14.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10.3	7.9	10.7	11.0	10.0	10.5	10.7	10.5	8.8	9.8	9.1	10.3	10.0
CaO(%)	9.6	10.0	8.0	8.3	6.9	8.0	7.7	8.6	7.2	9.3	8.9	13.4	8.8
CuO(%)	0.18	0.13	0.16	0.17	0.15	0.18	0.16	0.18	0.16	0.18	0.17	0.43	0.19
ZnO(%)	0.58	0.53	0.45	0.57	0.50	0.60	0.48	0.51	0.48	0.52	0.41	0.13	0.48
T-S(%)	0.32	0.24	0.27	0.3	0.21	0.36	0.3	0.26	0.42	0.33	0.30	0.26	0.30
Cl(%)	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.02
CdO(mg/kg)	44	11	11	4	4	9	6	7	7	6	4	6	9.9
HgO(mg/kg)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	<0.05	<0.05	0.06	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	0.1
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/kg)	7	7	3	11	10	11	16	20	20	22	15	16	13
SeO <sub>2</sub> (mg/kg)	4	1	1	3	2	1	<1	1	<1	<1	<1	2	1.9
F(mg/kg)	86	150	230	220	200	210	220	140	250	93	180	200	182

の含有量は平均値に対して92~111%であった。最も変動幅が大きかったのは $P_2O_5$ 、 $CaO$ であり、その変動幅はそれぞれ56~118%、78~152%であった。特に、 $P_2O_5$ については別の年度で含有量が21%を記録したこともあり、かなりの変動が確認された。また、焼却灰は一般に採掘されているリン鉱石に比べて、 $P_2O_5$ 、 $CaO$ の含有量が低く、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ の含有量が高い結果となった。

## (2) アルカリ溶出による焼却灰成分の変化

焼却灰の粉末X線回折の結果を図-2にアルカリ溶出後の粉末X線回折の結果を図-3に示す。結果から焼却灰中には酸化ケイ素、酸化鉄、リン酸三カルシウムおよびリン酸アルミニウムのピークが確認された。アルカリ溶出後、酸化ケイ素およびリン酸三カルシウムを示すピークは、ほとんど変化が見られなかったが、矢印で示したリン酸アルミニウムを示すピークは消失していた。このことからアルカリ溶出により焼却灰から溶出するリンのほとんどはリン酸アルミニウム由来と考えられる。

## (3) 焼却灰から溶出する化合物

### a) リン酸アルミニウムの溶出特性

リン酸アルミニウムの溶出結果を表-5に示す。リン含有量9.4%の焼却灰とリン酸アルミニウムとのリン溶出曲線の比較を図-4に示す。また比較のための水酸化アルミニウム、焼却灰及びリン酸アルミニウムのアルカリ溶出時のpH変化を図-5に示す。これによれば、焼却灰とリン酸アルミニウムの溶出曲線の形は極めて近く、pHの変化も水酸化ナトリウム濃度3~5%の付近で急激に上昇する。一方、アルカリ溶出すると考えられる水酸化アルミニウムとは全く異なる溶出特性を示した。

次に焼却灰と同様に焼却処理されたリン酸アルミニウムのアルカリ溶出のリン溶出結果を図-6に示す。図中、焼却処理し、溶出温度20℃で溶出した時のリンの溶出結

果を $\Delta 20^\circ C$  (800℃)、溶出温度を40℃としたときの溶出結果を○40℃ (800℃)で示した。これの結果によれば焼却処理をしなかったリン酸アルミニウムは溶出温度を変化させても溶出濃度に変化は見られなかった。しかし800℃で焼却処理したリン酸アルミニウムは、溶出温度を40℃にすることにより、リンの溶出濃度が若干、増大することが示されている。

### b) リン酸カルシウム類の溶出特性

リン酸三カルシウムのアルカリ溶出の結果を図-7に、リン酸二カルシウムの結果を図-8に示す。

粉末X線回折で焼却灰中に存在が確認されたリン酸三カルシウムは、水酸化ナトリウム濃度1~10%の間でわずかではあるが、水酸化ナトリウム濃度の増大に伴い、リン溶出濃度が増大した。しかし、その濃度は非常に低く、アルカリ溶出ではリン酸三カルシウムは焼却灰からほとんど溶出しないと考えられる。

一方、リン酸二カルシウムでは同量のリンを含むリン酸アルミニウムを使用した場合に比べて、溶出濃度は低い結果となった。しかし、リン酸アルミニウムと同様に、水酸化ナトリウム濃度の上昇に従って、リンが溶出する結果となった。しかし、粉末X線回折から、焼却灰中にリン酸二カルシウムの存在は確認できず、この物質が焼却灰から溶出するリンの原因物質である可能性は低いと考えられる。これまでの実験結果から、①焼却灰中に粉末X線回折で確認されたリン酸アルミニウムのピークが、アルカリ溶出後、消失すること。②単体でのリン酸アルミニウムの溶出曲線が、焼却灰のアルカリ溶出曲線と類似していること。③リン酸アルミニウムと同様にアルカリ溶出すると考えられるリン酸二カルシウムの存在が、粉末X線回折の結果より確認することができなかったことから、焼却灰からアルカリ溶出によって溶出するリンはそのほとんどがリン酸アルミニウム由来と結論することができた。

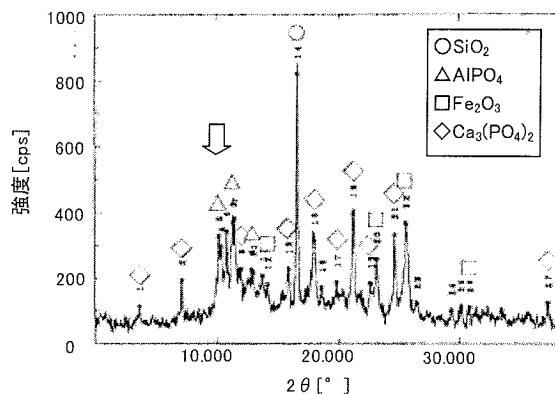


図-2 アルカリ溶出前の焼却灰成分の粉末X線回折結果

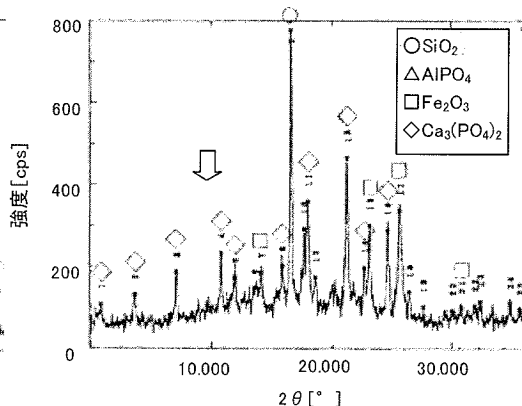


図-3 アルカリ溶出後の焼却灰成分の粉末X線回折結果

表-5 リン酸アルミニウムの溶出結果

NaOH	pH	P	Al	P(mol)/Al(mol)
1%	11.1	2500	2100	1.04
2%	11.5	5000	4100	1.06
3%	11.9	7300	5800	1.10
4%	12.1	9100	7500	1.06
5%	12.6	9300	8000	1.01
7%	13.8	9500	7700	1.07
10%	14.0	10000	7900	1.10

P, Al 濃度の単位は mg/l

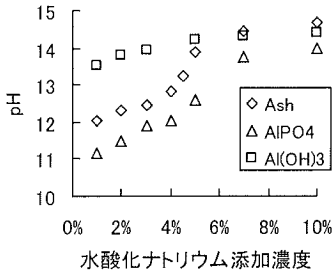


図-5 アルミニウム化合物と焼却灰の pH の比較

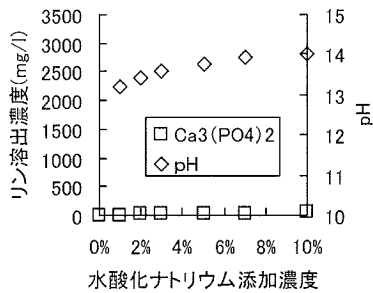


図-7 リン酸三カルシウムの溶出曲線

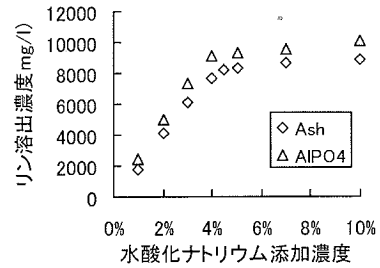


図-4 AlPO<sub>4</sub> と焼却灰のリン溶出濃度の比較

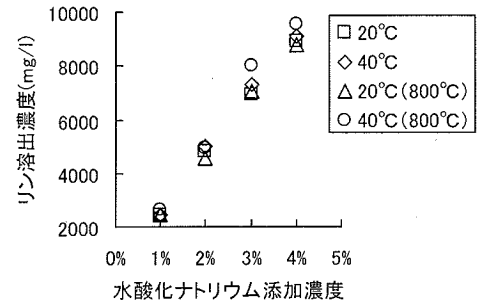


図-6 焼却処理による AlPO<sub>4</sub> 溶出濃度の変化

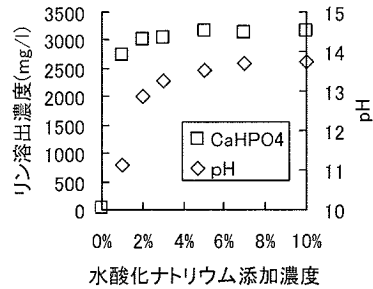


図-8 リン酸二カルシウムの溶出曲線

#### (4) アルカリ溶出に及ぼす温度の影響

アルカリ溶出液のリン及びアルミニウムの分析結果を図-9及び図-10に示す。このとき溶出したリンとアルミニウムの mol 比はほぼ 1 であった。これらの結果からも、焼却灰からアルカリ溶出によって溶出するリンはリン酸アルミニウム由来と結論することができる。リンの分析結果からアルカリ溶出に対する温度の影響は水酸化ナトリウム添加濃度 1~5%の間で大きく、添加濃度が高濃度になるに従い、溶出温度 20~50°Cの間では溶出濃度にほとんど差がなくなり、温度の影響は少なくなった。このことから、添加濃度 5%以上では、加熱を行うことなく、焼却灰中のアルカリ溶出可能なリンの全てを溶出させることができた。亜鉛の分析結果を図-11に示す。亜鉛はアルミニウムと異なり、添加濃度 5%以上でも加熱を行うと溶出濃度が上昇し続ける。これは式(4)の反応が、加熱

によりさらに進みやすくなるためと考えられるが、添加濃度が 4%以下では加熱の影響は少ない結果となった。溶出温度については 40°Cと 50°Cでリンの溶出濃度に差はみられなかった。このため、アルカリ溶出においては溶出温度 40°C、水酸化ナトリウム濃度 4% (0.2g NaOH・g dry ash<sup>-1</sup>) で亜鉛の溶出を防ぎながら、溶出可能なリンとアルミニウムをほぼすべて溶出できる結果となった。

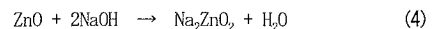


図-12及び図-13にヒ素およびセレンの溶出結果を示す。これらの結果によれば、ヒ素およびセレンの溶出濃度は、アルカリ濃度および温度に対する相関は見られなかった。式(5)に示されるように、ヒ素の化学的性質はリンと類似している。このため、川嶋ら<sup>17)</sup>によるとヒ素は

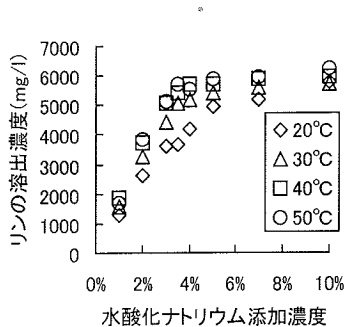


図-9 リンの溶出濃度

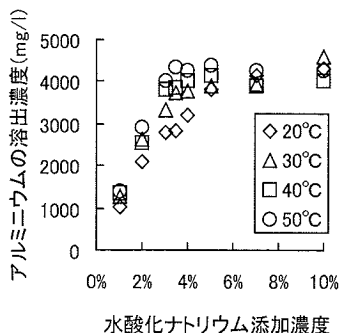


図-10 アルミニウムの溶出濃度

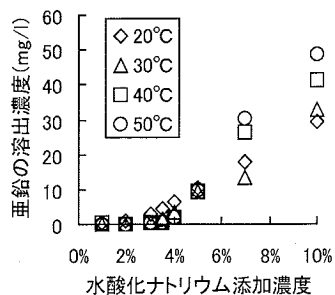


図-11 亜鉛の溶出濃度

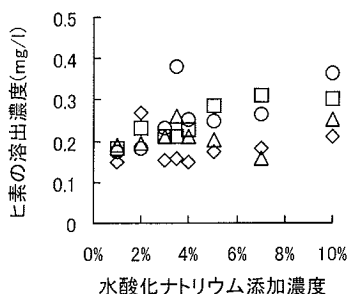


図-12 ヒ素の溶出濃度

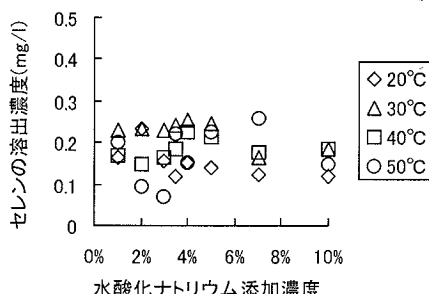
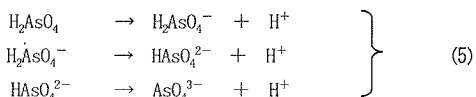


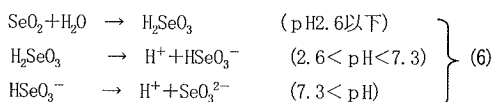
図-13 セレンの溶出濃度

汚泥中では大部分がアルミニウム、鉄およびカルシウムの水酸化物に吸着して存在しており、リンと同様の溶出特性を示すと考えられた。しかし、本実験ではヒ素の溶出量は焼却灰に含まれるヒ素の約5%であり、リンの溶出割合(50%)に対してその溶出割合は約1/10程度であった。また、得られたヒ素の溶出曲線は、水酸化ナトリウム添加濃度および温度との相関が見られず、ヒ素の化合物のほとんどがアルカリによって溶出せず、一部のヒ素が水溶性の化合物として存在し、溶出してきたと考えられる。このため、ヒ素はリンに比べて溶出量はわずかであった。



セレンもヒ素と同様、得られた溶出曲線には水酸化ナトリウム添加濃度および温度との相関は見られなかった。しかし、セレンはヒ素と異なり、焼却灰中の含有量はわずかであった。このため、セレンは焼却灰中の存在形態は大部分が  $\text{SeO}_2$  と考えられる。 $\text{SeO}_2$  の溶解度は  $94.9 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$  と大きく、水に溶けて亜セレン酸となる。亜セレン酸はpHにより式(6)のように解離し、アルカリ溶出液中に存在すると考えられる<sup>18)</sup>。しかし、焼却灰中のセレン

の含有量が非常にわずかであったため、溶出量もリンに比べて非常にわずかなものであった。これらの結果から、焼却灰から溶出するヒ素、セレンは水酸化ナトリウム添加濃度および温度での抑制はできなかった。しかし、焼却灰から溶出したヒ素およびセレンの量は、リンに比べて0.005%程度であり、アルカリ溶出後のリン回収には影響がないと考えられる。



#### 4. 実験結果のまとめ

表-6に世界的に流通している主なリン鉱石、リン酸アルミニウム鉱石および焼却灰成分の平均値を示した。成分分析から焼却灰は一般に採掘されているリン鉱石<sup>19)</sup>に比べて、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}$ の含有量が低く、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が高い結果となった。特に $\text{P}_2\text{O}_5$ の含有量は、現在採掘されているリン鉱石の約半分程度、 $\text{CaO}$ は1/4程度であった。このことから採掘されているリン鉱石のほとんどが加工の容易なリン酸カルシウム(Apatite, 燐灰石)を主体にしているのに対し、焼却灰はアルミニウム、ケイ素を多

量に含み、その成分はむしろリン酸アルミニウム鉱石に近いものと考えられる。

また、粉末X線回折、リン酸アルミニウムおよびリン酸カルシウムの溶出特性から、アルカリ溶出によって溶出するリンは、リン酸アルミニウム由来のものがほとんどであった。これまでの実験から、川崎市から発生する焼却灰中のリンのうち約50%がアルカリ溶出によって溶出することが確認されている<sup>19)</sup>。このことから焼却灰に含まれるリンのうち約50%がリン酸アルミニウムであると推測される。このことはアルミニウムが下水の処理過程において、特にリンの除去過程において重要な物質であると予想される。

焼却灰は溶出温度40℃、焼却灰に対して0.2g NaOH・g dry ash<sup>1</sup>の割合で水酸化ナトリウムを使用し、アルカリ溶出することで、焼却灰中の溶出可能なリンのほとんど全てが溶出することが確認された。リン酸アルミニウム結晶の溶解度は、温度に対して負の相関があるが、実験では加温によって溶解度が增大する結果が得られた。これは(3)-aの実験でリン酸アルミニウムのみを800℃で焼却した後、アルカリ溶出を行ったときも同様であった。焼却灰は生成時、800℃で焼却されている。天然のリン酸アルミニウム鉱石では、熱を加えることで結晶水が加熱脱水し、無定形化することによりクエン酸溶性が増大することが報告されている<sup>19)</sup>。これらの結果から、特に40℃までの温度範囲では、加温によるリン酸アルミニウムの溶解度の低下より、この無定形化による反応性の増大が、酸だけでなくアルカリ溶出にも効果的であったと考えられる。また、焼却されていないリン酸アルミニウム鉱石（リン含有量12%）では、鉱石50g中のリンのうち70%、アルミニウムでは90%をアルカリ溶出するために、200g/lの水酸化ナトリウム溶液、90℃の溶出温度を必要とした<sup>19)</sup>が、焼却灰はこれより、はるかに低い温度と低い水酸化ナトリウム濃度で溶出を終了することができた。これらのことから、焼却灰は、天然のリン酸アルミニウム鉱石よりも優れたリン資源であるといえる。

また、アルカリ溶出時に熱を加えることで、より少ない水酸化ナトリウム量で確実に焼却灰からのリンの溶出

を行う事ができた。表-1及び表-3に示すように、本実験で使用した焼却灰は工場排水由来の重金属が多く含まれる。このため亜鉛、クロムなどの両性元素がアルカリ溶出する可能性がある。図-14に各重金属の溶解度とpHの関係を示した<sup>20)</sup>。図-14より、亜鉛とクロムはアルミニウムに比べて高いpHでアルカリ溶出すると推測される。このことから、熱を加え、少ないアルカリで焼却灰の溶出を行うことで、亜鉛の溶出を抑制しながら、リンとアルミニウムが溶出できたと考えられる。このことから、焼却灰をアルカリ溶出することで、有害な重金属を多く含む焼却灰からもリンを回収できる。

## 5. おわりに

近年、焼却灰の量は、下水道の普及率の増加に伴い、年々増大の傾向にある。しかし一方でリン鉱石は世界的に枯渇の懸念されている資源の一つとなっている。このことから社会活動に伴い毎日排出される焼却灰をリン資源として活用することは、資源のリサイクルという観点からも非常に意義のあることと考えられる。本研究を通して以下の結論が得られた。

- (1) 焼却灰から溶出する物質は、リン酸アルミニウムであることが明らかにされた。このため、焼却灰中に含有するリンの形態として、リン酸アルミニウムを増大させることにより、焼却灰中のアルカリ溶出可能なリンを増大させることができる。
- (2) 溶出時に40℃程度の温度を加えることで、少ないアルカリで焼却灰中のリン酸アルミニウムを溶出させることができた。これによりその他の重金属の溶出を抑制できるため、工場排水を多く受け入れる地域で発生した下水汚泥焼却灰もリン資源として利用することが可能である。
- (3) 焼却灰はリン酸アルミニウム鉱石に比べて、低い温度と水酸化ナトリウム濃度で、アルカリ溶出可能なリンのほぼ全てを溶出することができ、有望なリン資源と考えられる。

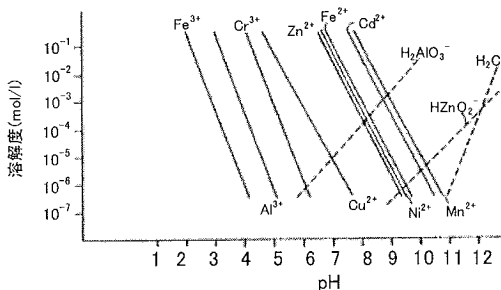


図-14 重金属の溶解度とpHの関係<sup>20)</sup>

表-6 世界のリン資源と焼却灰の比較<sup>15)</sup>

	リン鉱石	リン酸アルミニウム鉱石	焼却灰
SiO <sub>2</sub> (%)	0~18.4	16.3	40.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.01~5.7	30.4	16.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	30~42.13	34	14.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.05~10.4	6.4	10
CaO(%)	42.2~56	8.9	8.8

アルカリ溶出に関する研究を総合すると、図-1に示す資源循環が可能となる。本研究では焼却灰中からアルカリ溶出可能な物質を明らかにした。今後、焼却灰中のリン酸アルミニウムを増大させることで、リンとアルミニウムの回収量を増大させ、図-1に示す資源循環が効率よく行われると考えられる。

謝辞：本研究にあたり、いろいろな方々から御協力、御助言を賜りました。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 高橋一彰：下水汚泥処理および有効利用の変換と現状、再生と利用, 26, No.98, pp.98-102, 2003.
- 2) 西村孝彦, 佐藤三男, 五井正季：平成8年度川崎市建設局業務研究報告集, pp.267~276, 1996.
- 3) 三品文雄, 新保高之：下水汚泥リン資源化の必要性、再生と利用, Vol.26, No.98, pp.13-18, 2003.
- 4) 中原啓介, 南條行雄：下水汚泥焼却灰の還元溶融による黄リン製造、再生と利用, Vol.26, No.98, pp.67-73, 2003.
- 5) 日野彰, 平井隆之, 駒沢勲：下水汚泥焼却灰からの高純度リン酸回収プロセス, *ECO INDUSTRY*, Vol.3, No.9, pp.36-44, 1998.
- 6) 森隆之, 石川理, 藪田健一：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.
- 7) 佐藤和明, 伊東久明, 関根富明, 平井裕司：下水道施設からの有用物回収技術に関する基礎調査, 1995年度下水道新技術研究年報, 1/2巻, pp.83-89.
- 8) 高橋正昭, 加藤進, 島洋介：下水汚泥焼却灰等からのリン酸塩回収方法, 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.283-285, 2001.
- 9) 高橋泰弘, 吉田佳子, 洙田泰臣, 曾根康夫：汚泥焼却灰に

含まれる有機物の効率的な回収に関する研究, 下水道協会誌, Vol.38, No.468, 2001.

- 10) 高橋泰弘, 吉田佳子, 洙田泰臣：焼却灰からのリンのリン酸カルシウムとしての回収実験, 第38回下水道研究発表会, pp.833~835, 2001.
- 11) 吉田佳子, 高橋泰弘, 秦野正人：下水汚泥焼却灰からのリンのリン酸ナトリウムとしての回収実験, 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.280-282, 2001.
- 12) 吉田佳子, 洙田泰臣, 高橋泰弘：焼却灰からのリン酸ナトリウムとしての回収実験, 第38回下水道研究発表会講演集, pp.836~838, 2001.
- 13) 吉田佳子, 高橋泰弘, 秦野正人, 宇城碩弥：汚泥焼却灰のリンとアルミニウムの実用的な回収に関する研究, 下水道協会誌, Vol.39, No.482, pp.107-120, 2002.
- 14) 吉田佳子, 高橋泰弘, 秦野正人：下水汚泥焼却灰からのリンのリン酸ナトリウムとしての回収実験, 第12回廃棄物学会研究発表会, pp.280~282, 2001.
- 15) 小田部廣男：「リン鉱石とリン資源」, 日本磷資源研究所
- 16) 吉田佳子, 高橋泰弘, 田之倉誠, 布施洋一：焼却灰を原料とした園芸用土壌の製造の実用化に向けた検討, 平成9年度川崎市建設局業務研究報告集, pp.213-231.
- 17) 川嶋幸徳, 森田弘昭, 坪井博和：重金属汚泥への蓄積および存在形態に関する研究, 下水道協会誌, Vol.40, No.486, pp.127~139, 2003.
- 18) 川嶋幸徳, 森田弘昭, 池田裕一：焼却灰の重金属溶出特性に関する研究, 工業用水, 第528号, pp.2~9, 2002年9月
- 19) HORITA, G.I : Process for recovery of phosphorus and aluminum compounds from Maranhao aluminum phosphate rock, *Fertil Res*, Vol.34, No.1, pp.79-84, 1993.
- 20) 田中芳雄編：排水設備と除害施設, 山海堂, 1982.

(2003. 9. 8 受付)

## INFLUENCE OF TEMPERATURE ON ALKALINE ELUTION OF INCINERATOR ASH OF SEWAGE SLUDGE

Yoshiko YOSHIDA and Tatsuya NOIKE

The amount of incinerator ash of sewage sludge produced in wastewater treatment plants in Japan has increased year by year as the percent of sewerage population increases. The incinerator ash is considered to be hopeful resource of phosphorus, because phosphate ore has some fear for the exhaustion in the world today. In this study, the influence of temperature on alkaline elution of incinerator ash of sewage sludge was investigated using X ray analysis and elution experiments. Heating alkaline elution of incinerator ash at 40°C eluted phosphorus without the elution of zinc. It was found that the substance eluted from incinerator ash was aluminum phosphate which occupies about 50% of total phosphorus compounds contained in the ash.