

VII-23

下水汚泥焼却灰からの重金属類とリンの回収に関する研究

岩手大学工学部 学生会員 ○山田浩司 中川大輔

岩手大学工学部 正会員 伊藤 歩 相沢治郎 海田輝之

1. はじめに

現在、可燃性の廃棄物の多くは、焼却後に埋め立て処分されているが、処分地不足の問題だけでなく、資源リサイクルの観点からも、焼却灰の再資源化が重要な課題となっている。しかしながら、下水汚泥焼却灰中には種々の重金属及び高濃度のリンが含まれていることから、再利用する前に焼却灰の無害化と有価物の回収を行う必要があると考えられる。筆者らは

①、下水汚泥焼却灰から、硫黄

酸化細菌とその基質として硝化ガスの脱硫過程から生じた硫黄を含む廃棄物を利用して金属類を溶出できることを示した。

表-1 重金属含有量、溶出濃度及び溶出率

	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	P
汚泥焼却灰(mg/kg)	77185	25.7	84058	7.04	118	968	67684	2207	127	3277	—
溶出濃度(mg/l)	1009	0.391	564	0.130	0.393	130	178	34.9	0.273	18.1	1624
溶出率(%)	65	76	34	92	17	67	13	79	11	28	—

本研究では、酸を用いて下水汚泥焼却灰の pH を低下させ重金属類とリンの溶出を行った後、溶出液に含まれる重金属類とリンの種々の pH での除去特性と、低 pH でのリンの除去に及ぼす第二鉄添加の効果について検討した。

2 実験材料及び実験方法

2.1 実験材料

実験には岩手県北上川上流域下水道都南浄化センターから採取した下水汚泥焼却灰を用いた。焼却灰からの重金属類及びリンの溶出は、焼却灰濃度を蒸留水で 2% に調整し、硫酸により pH を 1.5 に保ち、24 時間振とうして行った。その後、振とうを停止し 2 時間放置後、上澄液を孔径 1 μ m のメンブレンフィルターによりろ過したものを重金属類とリンの溶出液とした。

2.2 実験方法

(1) 溶出液中の重金属類とリンの種々の pH での沈殿特性

溶出液の pH を 2 に調整し、1 時間攪拌後、試料を採取し、重金属類、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び硫酸イオンを分析した。次に、pH を 2.5、3、4、5、6、7、8、9 に段階的に上昇させ、各々の pH で同様の操作を行った。分析は試料を孔径 1 μ m のメンブレンフィルターでろ過した後、このろ液を用いて、重金属類については硝酸及び塩酸による煮沸溶出法で前処理した後に ICP-MS、 $\text{PO}_4\text{-P}$ についてはモリブデン青吸光度法、硫酸イオンについては比濁法により行った²⁾。

(2) 低 pH でのリンの沈殿に及ぼす第二鉄添加の効果

溶出液に FeCl_3 を Fe の濃度として 2、5g/l になるように添加し、攪拌しながら pH を 2.5 まで上昇させた。試料の採水は pH 調整前と、pH 調整開始後 1、2、4、8、12 時間目に行い、重金属と $\text{PO}_4\text{-P}$ の測定は 2.2(1) と同様の方法により行った。なお、 FeCl_3 を添加しない条件も併せて行った。

3. 実験結果及び考察

表-1 に焼却灰の重金属類の含有量と pH1.5 での焼却灰からの重金属類の溶出濃度及び溶出率を示す。また、図-1 に一例として pH に対する溶液中の $\text{PO}_4\text{-P}$ と SO_4 濃度を示す。pH を 2.5 から 3 にした場合、約 800mg/l のリンが沈殿しているが、

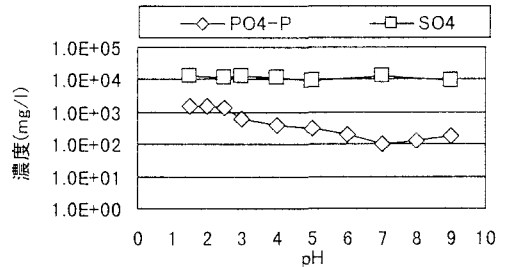


図-1 溶出液中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 、硫酸イオン濃度

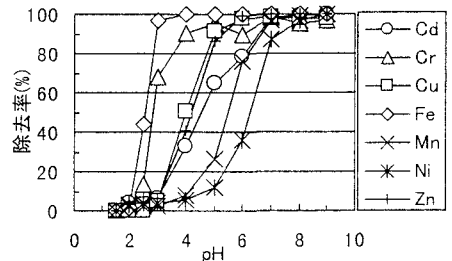


図-2 重金属の除去率

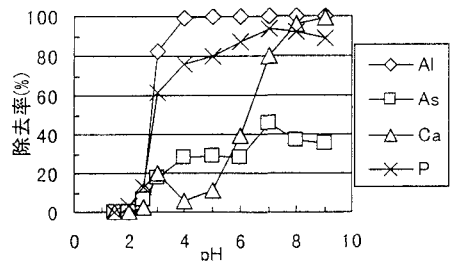


図-3 金属類の除去率

SO₄はほとんど沈殿しないことが分かる。

図-2、3 に溶出液中の金属類の除去率と pH の関係を示す。これより pH2~3 で Cr、Fe、Al、PO₄-P、pH3~5 で Cd、Cu、Zn、pH5~7 で Ca、Mn、Ni の除去率が大きく上昇している。As は pH の上昇とともに徐々に除去率が増加しているが、100%近い除去率は得られなかった。As は Fe(OH)₃ や Al(OH)₃ と共沈することが報告されているが、低 pH では共沈率が低いことと、pH が 4 以上では本実験の方法では、Fe や Al が既に沈殿しているため除去率が上昇しなかったと思われる。

図-4 に Fe と Al についての pH に対する溶出液中の実濃度と水酸化物の溶解度を示す³⁾。なお、溶解度の単位は mg/l とした。試料中の Fe 濃度は溶解度とほぼ一致しているため、pH の上昇による Fe 濃度の減少は、主に Fe(OH)₃ の生成に起因していると考えられる。一方、Al は沈殿が顕著に生じた pH3~4 では実測値が溶解度よりも低かった。そこで、Al と P の関係に着目すると、pH2.5~4 での Al と P の沈殿量の比は、それぞれの原子量の比とほぼ一致していた。また、リン酸(H₃PO₄)は pH2.15(pKa=2.15)で解離し、pH2.5~3 ではイオン(H₂PO₄²⁻)として存在し、溶出液中の Fe の濃度が Al の 1/5 以下であるので、リンの大部分は AlPO₄ として沈殿したと考えられる。Fe と Al の実測値がそれぞれ pH4 以上と 5 以上で、それらの溶解度よりも高い値を示しているが、これは水酸化物以外の錯イオンの生成のためと考えられる。また pH8~9 では Al の濃度が溶解度を下回っているが、これは AlPO₄ がその pH の範囲では再溶解できないためと考えられる。

図-5 に FeCl₃ を添加した場合での溶液中の PO₄-P の除去率の経時変化を示す。鉄無添加の試料では、P はほとんど除去されなかったが、添加量 2、5g/l ではリンの除去率は増加し、特に添加量 5g/l ではほぼ 90%以上の除去率が得られた。

図-6 に Fe と As の濃度と経過時間の関係を示す。鉄添加量 2g/l において Fe と P の沈殿量の比は、Fe と P の原子量の比にほぼ一致することから、主に FePO₄ として沈殿していると考えられる。As の濃度を見ると鉄の添加量の増加にともない沈殿量が増えており、As 濃度に比較して Fe 濃度が高いため、As は Fe(OH)₃ と共沈していると考えられる。また、他の金属類の濃度の減少はほとんど見られなかった。

4. 結論

本研究では、酸を用いて下水汚泥焼却灰の pH を低下させて得られた溶出液に含まれる重金属類とリンの種々の pH での除去特性と、低 pH でのリンの除去に及ぼす第二鉄添加の効果について検討した。溶出液中のリンは pH4 で高い除去率が得られることがわかった。第二鉄を添加した場合、pH を 1.5 から 2.5 に上昇させることで、リンは 100%近く除去されるが、同時に As も沈殿するため、生成された FePO₄ を肥料として使う際には問題が残ると思われる。

<参考文献>

- 1) 伊藤歩等、下水汚泥焼却灰に含まれる重金属類の溶出に関する研究、下水道協会誌論文集 Vol.37、2000
- 2) 日本下水道協会、1997 年版下水試験方法下巻、1997
- 3) V.L.SNOEYINK and D.JENKINS、WATER CHEMISTRY、John Wiley & Sons、Inc.、1980

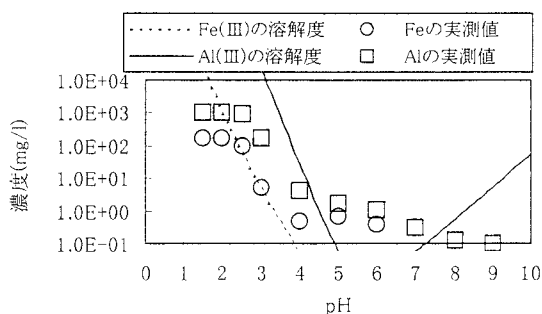


図-4 pH に対する Fe と Al の溶出液中の実濃度と水酸化物の溶解度

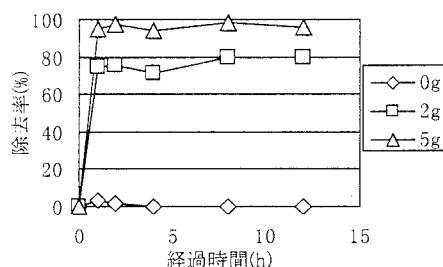


図-5 鉄を添加した場合での溶液中の PO₄-P 除去率

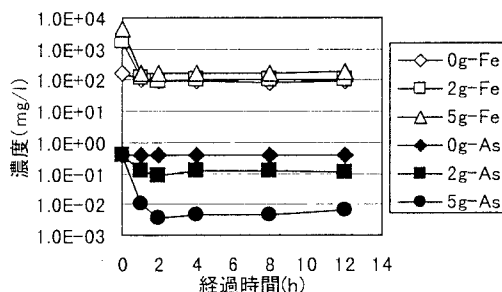


図-6 溶液中の Fe 及び As の濃度と経過時間の関係