

下水灰酸性抽出液中のリンと重金属類の電気透析法による分離に関する研究

岩手大学 学生会員 ○長谷川健太 高橋健太
岩手大学 正会員 石川奈緒 伊藤歩 海田輝之
(財) 下水道新技術推進機構 落修一

1.はじめに

リンは生物にとって必須の元素であり、肥料等として使用されているが、日本は国内で利用されるリンのほぼ全量を輸入に依存している。下水汚泥の焼却灰には一割程度のリンが含まれており、そのリンを回収して再利用するために、下水灰に酸またはアルカリを加えて下水灰からリンを溶出する方法が報告されている。その場合、リンに加えてアルミニウムや鉄などの元素類も溶出することから、リン以外の重金属類を分離する必要がある。

本研究では、電気透析装置を用いて下水灰酸性溶出液のろ液に含まれる重金属類とリンを分離し、リンを純度の高いリン酸として回収することを目的とした。溶出液中のリン酸、陽イオン及び陰イオンを別々に回収するために、電気透析法について通電時間や下水灰溶出液の pH を変化させ、元素類の分離の程度とその有効性について検討した。

2.実験方法

下水灰酸性溶出液を作成するために、下水灰 150 g と超純水 850 ml を混ぜて、25℃恒温室内で 48 時間振とうした。振とうしている間、一定時間毎(0,0.5,1,6,12,24,48 時間)に硫酸または塩酸で pH を 1 に調整した。その後、試料を 10 分間遠心分離し、その上澄み液を孔径

0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、これを下水灰酸性溶出液のろ液とした。使用した下水灰の元素含有量を表-1 に示す。含有量は下水灰を塩酸と硝酸による分解法(処理の最後に塩酸(1+1)を無添加)で前処理し、ICP 発光分析装置(島津製作所: ICPE-9000)を用いて分析した。

本実験に用いた電気透析装置の構成と電気透析のイメージを図-1 に示す。装置は直流電源、透析セル、電極、電解槽で構成され、イオン交換膜には、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜、電極はチタン・白金電極を使用し、2 枚の陽イオン交換膜と 2 枚の陰イオン交換膜をそれぞれ交互にはさんで、中間槽、陽イオン回収槽、陰イオン回収槽、外側の電極槽の 5 部屋を作った。そして、中間槽に前述の下水灰溶出液のろ液を 75 mL と陽イオン回収槽、陰イオン回収槽には pH を 0.5 に調整した希硫酸または希塩酸を 125 mL、外側の電極槽には超純水を 1200 mL 入れた。直流電源の電圧を最大値である 31.6 V に固定し、電解時間は 10 分から 240 分の間で行い、陽イオンの取り出しを 1 回または 4 回取り出す条件で行った。4 回取り出すことにより、イオンの移動を多くする目的である。通電前後のイオンの移動のイメージを図-1 に示す。通電前に中間槽に存在しているアルミニウムやカルシウムなどの元素類を通電後に陽イオン槽に移動させ、リン酸を中間槽に留めることを想定した。通電後、それぞれの槽の溶液を採取し、pH を測定、ICP 発光分析装置(島津製作所: ICPE-9000) で溶液を 100 倍希釈したものについて元素類を分析した。

表-1 下水灰の元素含有量

元素	Al	Ca	Fe	K	Mg
g/kg	70.2	40.3	60.7	5.6	10.4
元素	P	Zn	Cu	Mn	
g/kg	77.8	4.05	1.36	1.67	
元素	As	Cd	Cr	Ni	Pb
mg/kg	12	3.1	228	325	126

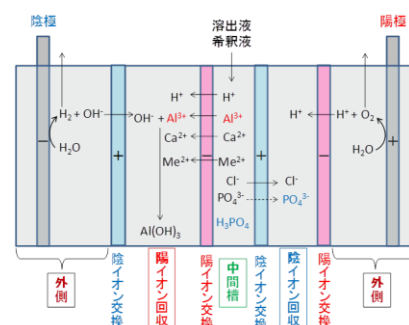
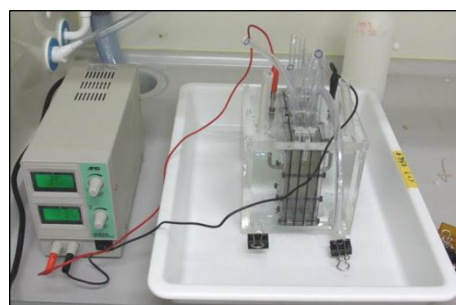


図-1 電気透析の構成(上図)と通電前後での電気透析のイメージ(下図)

キーワード リン 下水灰 電気透析装置

連絡先 岩手大学(盛岡市上田 4-3-5 TEL-FAX 019-621-6449)

3.実験結果

図-2 と図-3 に陽イオン回収槽の取り出しを 1 回とした場合での電気透析後の各槽における Al と P の回収率と最大電流値及び pH を示す。回収率はそれぞれの槽における元素の通電後の質量を通電前の質量で割り百分率で示した値であり、どの槽にどの程度の割合で元素類が移動したかが分かる。図-2 の塩酸溶出液を用いた条件を見ると、約 6 割の Al が陽イオン回収槽に移動し、約 6 割の P が中間槽に留まった。全体の回収率は 80 %程度であり、図-3 に示すように pH が 1.5 程度まで上昇しており、膜表面に沈殿物が生じて回収率が低下したと考えられる。一方、硫酸溶出液を用いた条件では、約 7 割の Al が陽イオン回収槽に移動し、約 8 割の P が中間槽に留まり分離の程度が良く、全体の回収率はほぼ 100 %であった。

図-4 と図-5 は 240 分通電し、陽イオンの取り出しを 60 分毎に 4 回行った結果である。塩酸溶出液を用いた場合は、Al が半分程度、P の約 8 割が中間槽に留まった。硫酸溶出液を用いた方が塩酸溶出液に比べ、Al はほぼ陽イオン回収槽に移動したが P も 4 割程度移動してしまった。図-3 と図-5 の最大電流値の結果より、電流値が高くなると分離しやすくなることが示された。

次に、図-6 と図-7 は電気透析前後での中間槽の元素濃度の変化を示しており、折れ線グラフが透析前、棒グラフが透析後である。塩酸溶出液を用いた場合では P がほぼ中間槽に留まった。Al、Mg、Ca は半分程度に濃度が下がり、K、Zn はほとんど他の槽に移動した。硫酸溶出液を用いた場合は P の濃度が約 1 g/l 減少したが、Al やその他の元素は塩酸溶出液に比べて他の槽への移動が多かった。

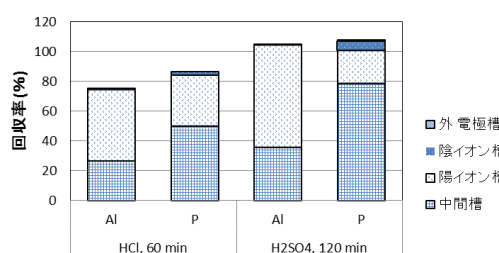


図-2 電気透析後の各槽におけるAlとPの回収率 (陽イオン取り出しが1回)

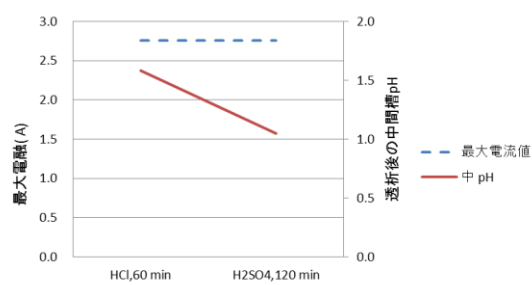


図-3 最大電流値と透析後の中間槽のPH

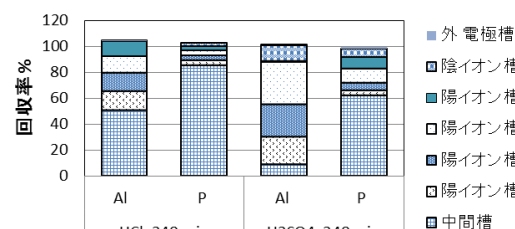


図-4 電気透析後の各槽におけるAlとPの回収率 (陽イオン取り出しが4回)

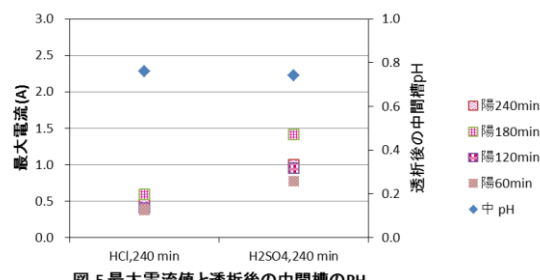


図-5 最大電流値と透析後の中間槽のPH

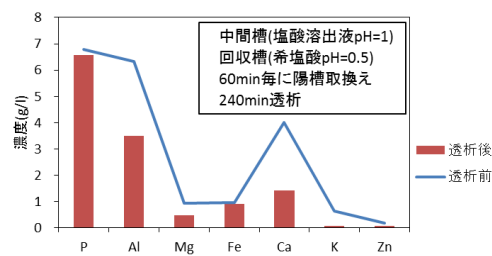


図-6 塩酸溶出液を用いた場合での電気透析前後での中間槽の元素濃度の変化

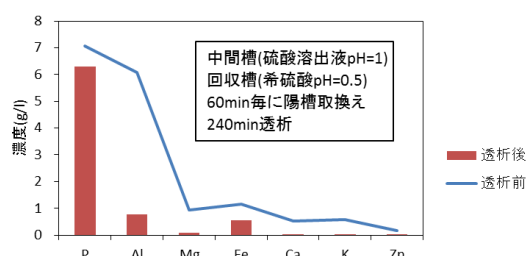


図-7 硫酸溶出液を用いた場合での電気透析前後での中間槽の元素濃度の変化

4.まとめ

イオン交換膜とチタン・白金電極を用いた電気透析法により、塩酸溶出液、硫酸溶出液のどちらを用いた場合でも溶出液中の Al の一部を P と分離できることが示された。その際、硫酸溶出液を用いて通電すると電流が高くなる傾向にあり、溶出液中の重金属類の分離が良好であった。しかし、電流値を高いまま維持してしまうと Al などの元素とともに P も移動してしまうため下水灰酸性溶出液中のリン酸と金属類の電気透析による分離操作の最適化が今後の課題である。