下水汚泥灰酸性溶出液からの電気透析法を用いたリン酸回収に関する研究

岩手大学　学生会員　○三上　風　太田翔也　高橋健太
岩手大学　正会員　　石川奈緒　伊藤　歩　海田輝之

1.はじめに

リン(P)は生物が生きていく上で必須となる元素であり、日本は国内で利用される P のほぼ全量を海外からの輸入に依存している。下水汚泥には P が含まれており、その汚泥を焼却処理することにより下水汚泥焼却灰(以下、下水灰とする)中に高濃度の P が残留することになる。P を下水灰から回収して再利用するために、酸を加えて P を溶出する方法が提案されているが、P に加えてアルミニウム(Al)や鉄などの重金属類も溶出することが報告されている。P は肥料等として利用されていることから、溶出液から P 以外の重金属類を除去する必要がある。

本研究では、下水灰からの P 回収の技術を開発するために、酸性条件下で下水灰から P と重金属類を溶出させ、固液分離後の溶出液からイオン交換法により重金属類を取り除くために、電気透析装置を用いた P 酸の回収を検討した。

2.実験材料及び実験方法

本研究に用いた下水灰は含水率が約 34%であった。下水灰の元素類の含有量を把握するために、ICP-OES(Shimadz, ICPE-9000)、ICP-MS(Thermo ,ICAP-Qs)による元素類の分析を行った。分析は、下水試験方法 [1)] に従って下水灰を塩酸と硝酸で前処理した後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、そのろ液の希釈液に内部標準物質を添加し、内部標準法により行った。表-1 に下水灰の主要金属と微量金属類の含有量をそれぞれ示す。

表-1 下水灰の主要金属と微量金属の含有量

Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Zn
(g/kg-DS)						
70.2	40.3	60.8	5.6	10.4	77.8	4.05

As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
(mg/kg-DS)						
17.6	3.05	228	1360	1670	325	112

下水灰酸性溶出液を作成するために、下水灰と超純水を混ぜ合わせ、固形物濃度が 100 g-DS/L となるように下水灰溶液を調製した。硫酸を用いて混合液の pH を 1 に調整し、25℃の恒温室内で振とう機を用いて 48 時間振とうした。一定時間毎(0, 0.5, 1, 6, 12, 24, 48 時間)に硫酸で pH を 1 に調整し、その後、試料を遠心分離（25℃、10,000 rpm、10 min）した。上澄液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、そのろ液を溶出液とした。溶出液の元素濃度について上記と同様の方法により分析した。表-2 に溶出液(pH＝1)の重金属類の溶出率と濃度をそれぞれ示す。

表-2 溶出液中(pH=1)の重金属類の溶出率と濃度

	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Zn
溶出率(%)	88.6	15.9	19.7	109	100	98.2	44.5
濃度(g/L)	6.2	0.6	1.2	0.6	1.0	7.6	0.2
	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
溶出率(%)	69.3	109	12.8	63.3	86.7	28.2	0.1
濃度(mg/L)	1.2	0.3	2.9	86.3	145.0	9.2	0.01

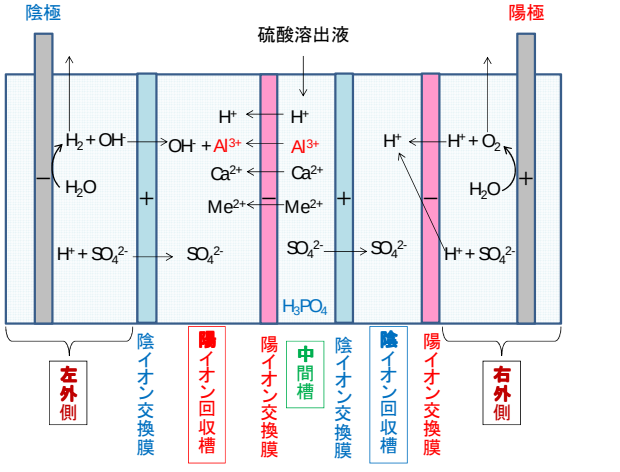


図-1 電気透析装置のイメージ図

図-1 に本実験で用いた電気透析装置の構成と電気透析のイメージを示す。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、電極はメッシュ状のチタン・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挟んで、中間槽(100 mL)、陽イオン回収槽(110 mL)、陰イオン回収槽(110 mL)、外側の電極槽(陽・陰イオン側各約 550 mL)の 5 部屋を作った。中央に位置する中間槽に上記の溶出液を加え、陽イオン回収槽と陰イオン回収槽および外部電極槽には溶出液と同種の硫酸の希釈液を加えた。経時的に中間槽、陽・陰イオン回収槽内の試料を回収するために電気透析装置とは別に、各槽と同様の液を含んだビーカーを用意し

キーワード：下水汚泥灰、リン、電気透析　連絡先：岩手大学(盛岡市上田 4-3-5　019-621-6449)

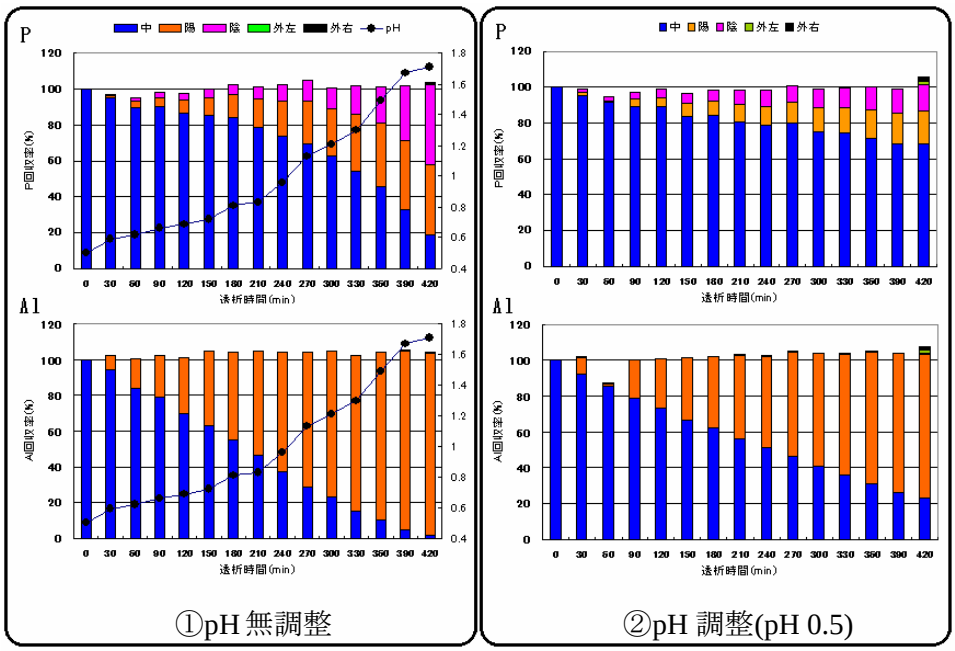
た。電気透析装置とビーカーをビニールチューブで繋ぎ、ポンプ(1.2 mL/s)を使い各槽内の液を循環した。中間槽に入れる硫酸溶出液の初期 pH 値を硫酸により 1.0、0.5、0.1 に調整し、透析中に各初期 pH 値に調整した条件と調整しない条件で実験を行った(表-3 に初期 pH 0.5 の場合を示す)。透析の進行に伴い電圧値が上昇することから電気透析終了の目安として、電圧が 31.6 V と最大になった時点あるいは、長時間通電して電圧が最大にはならず電圧値が変動しなくなった時点で実験を終了した。通電後、各槽内の分離液をポリエチレン容器に回収し、沈殿物が生じていた場合は硝酸を加えて溶解させ、元素濃度について分析を行った。

表-3 電気透析条件

	溶出液の初期pH	イオン回収槽の溶媒と初期pH	外部電極槽の溶媒と初期pH	中間槽容量(ml)	イオン回収槽容量(ml)	中間槽pH調整	透析時間(minute)	最終電圧値
①	0.5	希硫酸 0.5	希硫酸 0.5	250	410	無	420	31.6
②	0.5					有(0.5)		

3.実験結果および考察

pH 0.5(表-3 の電気透析条件)のときの P および Al(溶出液中の濃度が高い)の分離を図-2 に示す。経時的に各槽に移動した元素量および中間槽に残った元素量の合計量を、電気透析前の中間槽内にある元素量で除して 100 分率で表したものを回収率とした。中間槽内にある溶出液の pH 無調整のグラフ(図-2.①)を見ると、pH 値の上昇と供に P および Al が中間槽から他の槽へ移動していることが分かる。図-2 のグラフ①(pH 無調整)と②(pH 調整)を比較してみると、pH 調整をしたほうが P の陽イオンあるいは陰イオン回収槽への移動が抑制されていることが分かる。



①pH 無調整　②pH 調整(pH 0.5)

図-2 P および Al の回収率

図-3 に図-2 の①(pH 無調整)、②(pH 調整)における P と Al の陽イオン回収槽への移動量を示す。グラフより、pH 調整の有無における Al と P の移動を比較すると、pH 調整あり(②)の傾きが小さく、リンの移動量を抑制する効果が有ることが示された。電気透析終了時に①と②の差が最大となっており、Al の移動量における P の移動量が①では約 650 mg である一方、②では約 300 mg と 2 分の 1 以下の値に抑制できることが分かった。

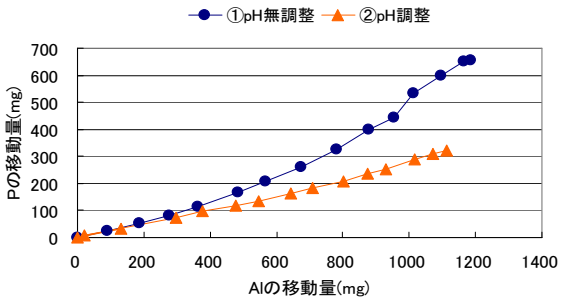


図-3 陽イオン回収槽への Al と P 移動量

表-4 に電気透析前後の中間槽における各元素濃度を示す。電気透析前後の濃度だけをみると、Al の濃度は減少しているが P においては著しい減少はみられなかった。その他の各元素濃度においても減少が見られた。

また、今回各初期 pH(1.0、0.5、0.1)で電気透析を行った結果、pH 0.5 の時に透析時間中における元素の移動率が高かったため、pH 0.5 に注目した。

表-4 電気透析前後の中間槽における各元素濃度

	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Zn
透析前(g/L)	5.53	0.50	1.00	0.40	0.88	7.09	0.15
透析後(g/L)	1.83	0.08	0.92	0.07	0.21	7.05	0.04
	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
透析前(mg/L)	1.83	0.34	2.13	70.60	143.4	5.2	0.01
透析後(mg/L)	1.59	0.07	1.51	19.35	41.71	1.5	0.002

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、下水灰の硫酸溶出液から P と重金属類を分離し、P を回収することを検討した。電気透析中に溶出液の pH(0.5)を維持することにより、Al（重金属類）の移動に対して P の移動を抑制することができることが分かった。また、硫酸溶出液(中間槽)中において、P 濃度を維持しながら Al 濃度およびその他の各元素濃度を減少できることが分かった。しかしながら、透析に要する時間が長いため電気透析装置の改良が必要であると考えられた。