

(42) 下水污泥焼却灰からの湿式リン抽出方法の体系化

Basic Study on Wet Extraction Process of Phosphorus from Sewage Sludge Ash

大下和徹\*、岩下真理\*\*、高岡昌輝\*、武田信生\*、  
Kazuyuki OSHITA\*, Mari IWASHITA\*\*, Masaki TAKAOKA\*, Nobuo TAKEDA\*

**ABSTRACT:** Sewage treatment sludge incineration ash contains significant amount of phosphorus. Therefore, this study focused on wet extraction process of phosphorus from sewage sludge incineration ash by inorganic acid. For the extraction process, experiments of phosphorus extraction from ash by wet process were carried out and mechanisms of phosphorus extraction and the optimum conditions were investigated. The optimum conditions for phosphorus extraction are: the extraction time is 2 hours, the temperature is 20°C, the acid adding dosage  $H^+/P$  is about 0.095. The extraction efficiency of phosphorus from sewage sludge belongs to the  $H^+/P$  value. The approximate exponential equation of the phosphorus extraction efficiency on the function of  $H^+/P$  was obtained. However, the extraction efficiency was disproportional to temperature. This was because the extracted phosphorus reacted with aluminum and precipitated into the sediment. This mechanism was confirmed by ESCA. According to the analysis results by SEM-EDX and EPMA, phosphorus made chemical bonds with calcium, aluminum and iron, and was embed in the Si crystal part of the sediment.

**KEYWORDS:** phosphorus,  $H^+/P$ , Al, Fe, EPMA, SEM-EDX

1.はじめに

都市生活に必要な下水道は、平成 13 年度末でその人口普及率が 63.5%まで普及した<sup>1)</sup>。それに伴い発生する下水污泥はその 79%が焼却処理され、焼却灰は年間約 35 万 t 発生している。焼却灰を含め、下水污泥の有効利用率は近年上昇傾向にあり、平成 13 年度末で約 60%が土質改良剤や、建設資材として有効利用されてきているが<sup>2)</sup>、埋立処分場の不足などから污泥有効利用量をさらに増加させる必要がある。

下水污泥焼却灰には、約 15~30% $P_2O_5$ のリンが含有されているが、リンを資源的観点から見るとリン鉱石の埋蔵量は 470 億 t 確認され、年間約 1.3 億 t が産出、消費されており、今後約 90 年で枯渇すると言われて<sup>3)</sup>。我が国ではリン鉱石の産出が皆無であり、そのほとんどを輸入に頼っている。リン鉱石のリン含有量は約 25~35%  $P_2O_5$  であり、下水污泥焼却灰中にはそれに匹敵するほどのリンが含まれている。

以上より、下水污泥焼却灰からリンを回収することは有用であると考えられる。これまで焼却灰からのリン回収に関してはいくつか報告があり<sup>4~10)</sup>、回収方法としては乾式法と湿式法に大別されるが、後者は、まずリンを焼却灰から抽出することが必要となる。しかし表 1-1 に示すように、温度、抽出溶液、固液比等や最適条件は、研究者毎にばらつきが認められ、場合によっては逆の傾向を示しているものもある。

\*京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻(Dept. of Urban and Environ. Eng., Graduate School of Eng., Kyoto Univ.)

\*\*現株式会社東芝 電力・社会システム社 社会システム事業部 社会システムエンジニアリング 部 公共システムエンジニアリング 第三担当

(Public Systems Engineering Group 3, Public & Industrial systems Engineering Dept., Infrastructure Systems Div., Industrial and Power Systems & Services Company, TOSHIBA Corporation)

例えば、抽出温度に関してみれば、文献Bでは最適を70℃とし、温度の上昇とともに抽出濃度は減少している。文献Eでは最適を40℃、文献Fでは最適を80℃としている。また抽出薬剤も多く、研究者が硫酸を用いているのに対し、文献Cでは塩酸を最適としている。また酸濃度などにもばらつきが認められ、その結果抽出率の評価が難しい。

表 1-1 文献における抽出方法<sup>4-10)</sup>

| No | 溶液                           | 温度                  | 焼却灰の量                   | 時間                   | 抽出率 | 備考                   | 文献  |
|----|------------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|-----|----------------------|-----|
| A  | 硫酸0.1~3%(v/v)                | -                   | 5~30%(w/v)              | 3~4h                 | 79% | pH=2を境に抽出率減少         | 4)  |
| B  | 硫酸2~6N<br>(最適:4N)            | 50℃~90℃<br>(最適:70℃) | 10,20,33%(w/v)          | 2~6h<br>(最適:2h)      | 95% | 温度上昇とともに減少           | 5)  |
| C  | 水、塩酸、硫酸、硝酸<br>(最適:塩酸0.8ml/L) | 25℃                 | 10%(w/v)                | 1hr                  | 73% |                      | 6)  |
| D  | 硫酸                           | -                   | 10%(w/v)                | 1hr                  | 87% | 酸pH=1                | 7)  |
| E  | NaOH,KOH<br>0.1~3%(w/v)      | 室温~80℃<br>(最適:40℃)  | 10~40%(w/v)<br>(最適:20%) | 0.25~3h<br>(最適:1h)   | 67% |                      | 8)  |
| F  | 硫酸1~20%                      | 25℃~90℃<br>(最適:80℃) | 1~20%(w/v)<br>(最適:10%)  | 0.5h~5h<br>(最適:1.5h) | 87% | 酸pH=1~5<br>(最適:pH 1) | 9)  |
| G  | 硫酸17mL/L                     | 常温                  | 10%(w/v)                | 2h                   | 78% | pH=1.8               | 10) |

そこで本研究では下水汚泥焼却灰から、特に酸抽出によりリンを抽出する方法に着目し、まず、酸による抽出を用い、酸の種類、酸の濃度、温度、抽出時間、焼却灰の種類、灰の濃度、粒径などを変化させてリン抽出実験を行い、最適条件を求めるとともに、それらの結果を体系化することを試みた。また、特に研究者毎の結果に大きな相違が見られる温度条件に関しては、X線光電子分光分析(ESCA)を使用して、焼却灰、および抽出残渣における表面の元素分布を分析し、抽出の状況を把握した。また、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)、エネルギー分散型蛍光X線装置付電子顕微鏡(SEM-EDX)を用いて焼却灰、および抽出残渣におけるリンや主要元素の分布状態、形態変化などを調べた。

## 2.実験方法

### 2.1 実験に用いた試料

表 2-1 に実験に用いた試料の種類を示した。試料は様々な方式で処理され発生した8種類の下水汚泥焼却灰を対象としたが、その内、主にI焼却灰とK焼却灰の高分子凝集剤添加汚泥焼却灰2種類を用いた。I焼却灰の発生過程をたどると、まず分

表 2-1 実験に使用した下水汚泥焼却灰の由来

| 焼却灰  | 下水道の方式       | 水処理方式             | 濃縮方式 |        | し尿混合 | 嫌気性消化 | 脱水助剤   | 脱水方法     | 焼却方式  |
|------|--------------|-------------------|------|--------|------|-------|--------|----------|-------|
|      |              |                   | 初沈汚泥 | 余剰汚泥   |      |       |        |          |       |
| C焼却灰 | 分流<br>(一部合流) | 標準                | 重力濃縮 | 遠心濃縮   | ○    | ○     | 塩鉄石灰   | ベルトプレス脱水 | 流動床焼却 |
| H焼却灰 |              | 活性汚泥法             |      | 遠心濃縮   | ○    | ○     |        |          |       |
| I焼却灰 | 分流           | 標準                | 重力濃縮 | 加圧浮上濃縮 | ○    | ○     | 高分子凝集剤 | ベルトプレス脱水 | 流動床焼却 |
| K焼却灰 | 合流           | ステップエアレーション法      |      | 重力濃縮   | —    | —     |        |          |       |
| O焼却灰 | 分流           | A <sub>2</sub> O法 | 重力濃縮 | 遠心濃縮   | —    | —     | 高分子凝集剤 | ベルトプレス脱水 | 流動床焼却 |
| S焼却灰 |              | 標準                |      | 加圧浮上濃縮 | —    | —     |        |          |       |
| T焼却灰 | 分流<br>(一部合流) | 活性汚泥法             | 重力濃縮 | 遠心濃縮   | —    | —     | 高分子凝集剤 | ベルトプレス脱水 | 流動床焼却 |
| W焼却灰 |              | ステップエアレーション法      |      | 遠心濃縮   | —    | —     |        |          |       |

流式であり、水処理としては標準活性汚泥法が採用されていた。余剰汚泥は加圧浮上方式で濃縮された後、初沈汚泥と混合され、嫌気性消化が行われていた。嫌気性消化ではし尿も混入されていた。また、K焼却灰を採取した処理場は合流式であり、水処理は、ステップエアレーション法が採用されていた。余剰汚泥の濃縮には重力濃縮と遠心濃縮の両方が用いられており、嫌気性消化は行われていない。双方ともに、脱水は高分子凝集剤添加のベルトプレス脱水方式であり、焼却方式はすべて流動床方式であった。

### 2.2 抽出装置と抽出実験操作

焼却灰中リンの抽出実験装置を図 2-1 に示した。攪拌装置としては、可変速型の機械式攪拌装置(井内盛栄堂社:SMT-103)を用いた。設定温度を保持するために、ポリプロピレン製の水槽に恒温循環水装置(EYELA:CTP-201)を用いて

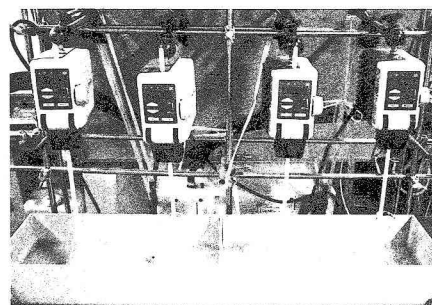


図 2-1 実験装置

温水を循環させた。抽出操作のフローチャートを図 2-2 に示した。試料を計量し、設定濃度の酸 150mL と共に 300mL 三角フラスコに入れ、設定温度に保温した水を浴槽に循環させ、水浴加熱しながら、設定した一定時間 140rpm で攪拌した。その後、約 1.0 $\mu$ m のガラスファイバーろ紙 (Whatman; GF/B) を用いて真空ろ過を行い、200mL にメスアップし、分析サンプルとした。

### 2.3 抽出条件

抽出に使用する酸としては、リン鉱石からのリン酸製造工程に用いられている硫酸(ナカライテスク：精密分析用)を基本とした。またその他の廃酸を再利用することを考え、塩酸(ナカライテスク：電子工学用)、硝酸(ナカライテスク：電子工学用)、王水(前述塩酸、硝酸を 3:1 で混合)、についても検討した。

酸の濃度に関しては、文献より<sup>4)</sup> pH2 を基準に抽出率が変化することを参考に、1.6(v/v)% (16mL 硫酸/溶液 L) を基本に 0.1、1、3、10%で行った。また塩酸、硝酸、王水についても基本的に同様の条件で行った。灰の濃度としては、100g/L を基本に 10、50、200g/Lで行った。抽出時間は、2 時間を中心に 1~5 時間の範囲で変化させた。温度は、20℃を基本に 40、60、80℃と変化させた。焼却灰は主に高分子凝集剤添加汚泥焼却灰である K 焼却灰と I 焼却灰を用い、ともに、途中でサンプルを使い切ったため、それぞれについて再度サンプリングを行い、元素分析を行って、性状がほとんど変わらないことを確認した上で使用した。

### 2.4 分析方法

固形物中に含まれるリン、及び各元素組成を分析するにあたっては、前処理として、硝酸(ナカライテスク：電子工学用)5mL、塩酸(ナカライテスク：電子工学用)2mL、フッ化水素酸(ステラケミファ：特級)3mL を用い、マイクロウェーブ抽出装置(CEM-社:MDS-2000)にて抽出し、0.2 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過したものを試料とした。

リンの分析はモリブデン青吸光度法により行った。他の元素組成は蛍光 X 線分析法(XRF:島津製作所製波長分散型 XRF-1700)、ICP 発光分析法(ICP-AES:島津製作所製 ICPS-8000)を用いた<sup>11)</sup>。

また抽出後残渣および回収物の形態変化、および表面での組成変化を X 線光電子分光分析(島津製作所 ESCA-3200、以下 ESCA)により調べた<sup>12)</sup>。また原灰および抽出残渣の形状および金属の分布状態を電子プローブマイクロアナライザー(日本電子製 JXA-8800、以下 EPMA)、エネルギー分散型蛍光 X 線装置付電子顕微鏡(日本電子製 JSM5800-LV: 以下 SEM-EDX)で調べた。なお、粒径の違いによる抽出率への影響を評価するため、粒径の測定をレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製 Sald-2100)で行った。

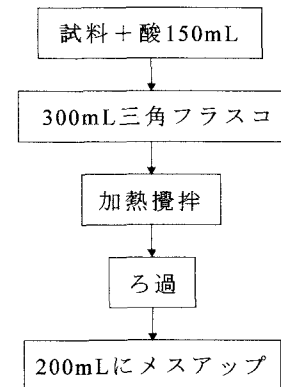


図 2-2 抽出フロー

## 3. 抽出プロセスの検討

### 3.1 予備検討

対象試料とした原灰の主要元素組成を表 3-1 に示した。

分析の結果、焼却灰は、リンの含有量に着目した場合、C 焼却灰を除き、61000~130000mg/kg 程度含まれていることが明らかになった。このリンを全て P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で存在すると仮定して換算すると、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> としての含有量は 140000~300000mg/kg となり、含有率から判断すると、その純度はリン鉱石に匹敵する結果となった。ここで表 3-1 の結果をもとに、比較的含有率の高かった Fe、Al、Ca、Si とリン含有率との関係を図 3-1 に示した。図より、焼却灰はそのリンの含有量により、グループ I : 30000mg/kg 以下、グループ II : 61000~83000mg/kg、グループ III : 110000~130000mg/kg の 3 グループに分けることができた。そのうちグループ I は C 焼却灰であり、Ca の含有量が多く、リンの含有率が低かった。これは表 2-1 より、脱水助剤として石灰を多量に使用

表 3-1 原灰の組成(mg/kg)

|    | C焼却灰   | H焼却灰   | I焼却灰   | K焼却灰   | O焼却灰   | S焼却灰   | T焼却灰   | W焼却灰   | 測定方法    |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Na | 1100   | 7900   | 6000   | 9800   | 11000  | 10000  | 11000  | 12000  | ICP-AES |
| Mg | 11000  | 20000  | 26000  | 15000  | 28000  | 33000  | 34000  | 17000  | XRF     |
| Al | 21000  | 68000  | 61000  | 75000  | 74000  | 100000 | 66000  | 84000  | ICP-AES |
| P  | 26000  | 83000  | 120000 | 61000  | 110000 | 110000 | 130000 | 70000  | モリブデン   |
| K  | 2400   | 12000  | 37000  | 22000  | 18000  | 28000  | 19000  | 14000  | ICP-AES |
| Ca | 340000 | 73000  | 64000  | 29000  | 61000  | 64000  | 54000  | 37000  | ICP-AES |
| Mn | 1000   | 2100   | 1300   | 1900   | 4900   | 700    | 2000   | 8400   | XRF     |
| Fe | 78000  | 54000  | 94000  | 79000  | 32000  | 28000  | 46000  | 97000  | XRF     |
| Ti | 1700   | 5000   | 4800   | 7700   | 4200   | 4900   | 5000   | 6700   | XRF     |
| Ba | 2900   | 9000   | 8900   | 2900   | 1100   | 8700   | 1000   | 100    | XRF     |
| Cu | 1000   | 2600   | 3200   | 2800   | 3400   | 2100   | 2500   | 2500   | XRF     |
| Zn | 1500   | 900    | 8200   | 13000  | 19000  | 0      | 1200   | 1400   | ICP-AES |
| Ni | 74     | 180    | 330    | 380    | 180    | 110    | 140    | 1500   | ICP-AES |
| Pb | 0      | 300    | 300    | 480    | 120    | 240    | 710    | 370    | ICP-AES |
| Cr | 0      | 500    | 700    | 1100   | 500    | 100    | 300    | 2300   | XRF     |
| Cl | 14000  | 890    | 210    | 370    | 0      | 120    | 1120   | 320    | XRF     |
| O  | 430000 | 490000 | 460000 | 470000 | 490000 | 500000 | 490000 | 470000 | XRF     |
| C  | 0      | 15000  | 25000  | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | XRF     |
| S  | 13000  | 5000   | 3500   | 2600   | 3000   | 2400   | 2900   | 2200   | XRF     |
| Si | 38000  | 130000 | 96000  | 160000 | 91000  | 110000 | 99000  | 130000 | XRF     |

していることに由来するものと考えられた。

グループⅡは、表 2-1、表 3-1、図 3-1 から、主に合流式(もしくは分流式一部合流式)の下水処理場より発生する H、K、W 焼却灰により構成されており、グループⅢは逆に分流式(もしくは分流式一部合流式)の下水処理場から発生する I、O、S、T 焼却灰から構成されていた。リン含有率と主要元素の含有率との関係は、グループⅡとグループⅢで Si の含有率に差が見られたが、Ca、Fe、Al との相関はあまり見られなかった。この Si は主に、合流式下水道における土砂堆積物などに由来するものと考えられた。

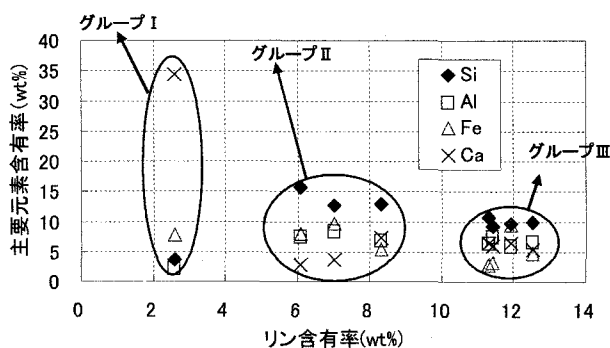


図 3-1 リン含有率と主要元素の関係

### 3.2 硫酸を用いた抽出

硫酸を用いた抽出では、攪拌時間、酸の濃度、灰の濃度の順に抽出パラメーターを変化させ、実験を行った。試料は高分子添加汚泥焼却灰である K 焼却灰、I 焼却灰を用いた。実験は 2 回行い、平均値を記載した。なお、全ての実験において XRF、ICP-AES 等により物質収支を計算したが、ほとんどの場合で 90~100%であったため、抽出率は、リン含有量に対して溶液側に抽出されたリン量の割合で求めた。

#### (1) 攪拌時間

硫酸濃度 1.6%、灰濃度 100g/L、常温(20℃)の条件で攪拌時間を変化させて実験を行い、結果を図 3-2 に示した。

K 焼却灰に関しては 2 時間で、この条件における平衡状態に達していると考えられ、抽出率は約 77%であった。I 焼却灰に関しては、攪拌時間 0.5 時間以降はほとんど変化がなく、抽出率としては 65%前後となり、K 焼却灰より抽出率は低い結果となった。これは I 焼却

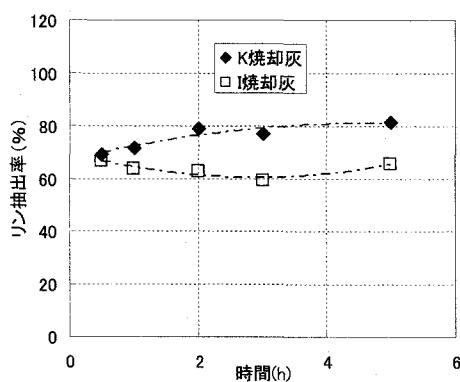


図 3-2 抽出時間と、抽出率の関係

灰の方がリンの含有率が高く、同量の酸を加えた場合に、リンに対する硫酸の量が少なくなったためであると考えられた。

## (2) 酸濃度と灰濃度

攪拌時間 2 時間、常温(20℃)の条件下で硫酸濃度と灰の濃度を変化させて実験を行い、結果を合わせて図 3-3 に示した。横軸には灰 1g 当りの硫酸の量(mL/g)として示した。

図より、両方の灰において、灰の量を変化させた場合と、酸の濃度を変化させた場合とでは同じサンプルでほとんど結果は変わらなかった。すなわち、同じ焼却灰で、リンの抽出率は灰 1g あたりへ加える硫酸の量に依存することが明らかになった。

K 焼却灰に関しては、灰 1g 当りの硫酸の量(mL/g)が 0.16 以上のときの抽出率はほぼ一定となり、約 75~78% のリンが抽出された。I 焼却灰に関しては、灰 1g 当りの硫酸の量(mL/g)が 0.32 以上でほぼ一定となり、抽出率は約 80% であった。これは、I 焼却灰には K 焼却灰の約 2 倍のリンが含まれているため、リンの抽出に必要な灰あたりの酸の量も約 2 倍になったためと考えられた。

以上のことから、灰 1g 当りの硫酸の量としては、K 焼却灰に関して 0.16(mL/g)が、I 焼却灰に関しては、0.32 (mL/g)が最適であると考えられた。

## 3.3 その他の酸を用いた抽出

硫酸以外に、塩酸、王水、硝酸を使用して、攪拌時間 2 時間、常温(20℃)の条件下で各種の酸濃度、灰の濃度、すなわち、灰 1g 当りの各酸の量(mL/g)を変化させ実験を行った。試料は K 焼却灰、I 焼却灰を用いた。実験は 2 回行い、平均結果を記載した。実験結果を、各酸に関してまとめて図 3-4 に示した。

図より、各酸それぞれにおいて、わずかではあるが I 焼却灰の方が、K 焼却灰よりも抽出率が低い傾向にあった。これは硫酸と同様の傾向であり、焼却灰中のリンの含有率が影響しているものと考えられた。また酸の比較としては、王水が最も抽出率が高く、次に塩酸、硝酸であった。これは塩酸、硝酸では本来酸化されずに残留するものが、王水の強力な酸化力によりリン酸イオンとなって抽出されることによると考えられた。

## 3.4 灰中リン濃度、酸種類、水素イオン濃度の影響

サンプルによる違い、酸の種類、固液比による影響を体系的にとらえるため、これまでの I 焼却灰、K 焼却灰をサンプルとした抽出実験のデータに関して、20℃、2 時間攪拌の条件で抽出実験を行った結果を、(灰 1g あたりの水素イオン量)/(灰 1g あたりのリン量)、すなわちリン 1g に対する水素イオン量  $H^+/P$  と、抽出率との関係として図 3-5 に示した。また、他の高分子凝集剤添加汚泥焼却灰である、H 焼却灰、O 焼却灰、S 焼却灰、T 焼却

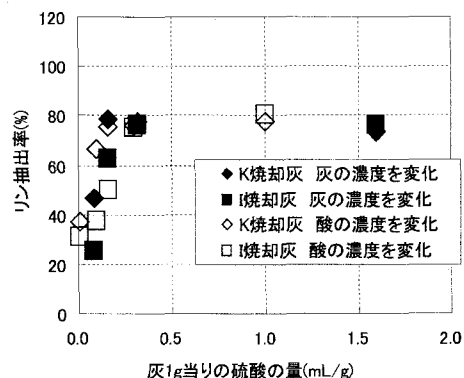


図 3-3 灰当りの硫酸量と抽出率の関係

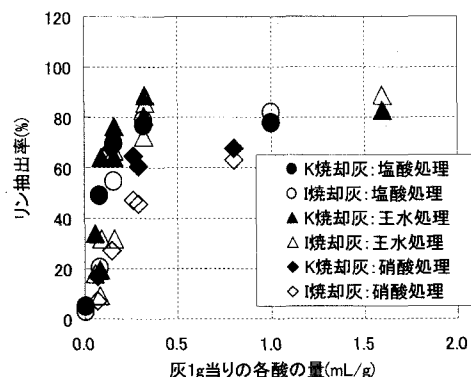


図 3-4 各酸による灰当りの酸量と抽出率の関係

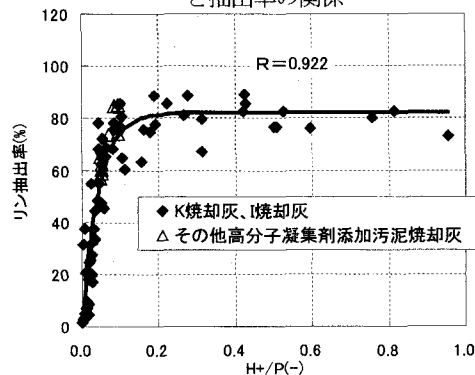


図 3-5  $H^+/P$  とリン抽出率

灰、W焼却灰に関しても、20℃、2 時間攪拌の条件に加え、硫酸濃度 1.6%、灰の濃度 100g/L で抽出実験を行った結果を図 3-5 に示した。

図よりリンの抽出率は、サンプル中のリンの含有量や酸の種類、固液比によらず  $H^+/P$  に依存し、その他の金属の含有率や抽出率にはあまり影響しないことがわかった。すなわち、高分子凝集剤添加汚泥焼却灰からのリンの抽出は全て  $H^+/P$  という指標で整理できるといえる。 $H^+/P$  の比は、約 0.095 で抽出率が、約 76% に達した。よって、今後特に高分子凝集剤により脱水した汚泥の焼却灰からのリン回収を検討する際、用いた焼却灰中に含まれるリンの含有率を調べ、その約 0.095 倍の  $H^+$  を添加すると、効果的にリンを抽出できると考えられた。

以上の結果より、リンの抽出率  $y(\%)$  と  $H^+/P : x(-)$  との関係について回帰分析を行った。その結果を図 3-5 に図示するとともに、以下式(1)に示した。

$$y = 82.2 * [1 - \exp(-23.3x)]$$

$y$ : 抽出率(%)

$x$ :  $H^+/P(-)$

(1)

相関係数は  $R=0.922$  であり、 $H^+/P$  を求め、本式によって抽出率の推定が可能になると考えられた。また、この式から  $H^+/P$  をどれだけ高くしても約 18% 程度のリンが残留してしまうことがわかった。

なお石灰系の下水汚泥焼却灰 (C 焼却灰) に関しても酸による抽出を試みたが、この焼却灰はアルカリ性を呈したため、中和に要する酸の添加量が非常に多くなり、上式では、石灰系の下水汚泥焼却灰のリン抽出率は推定できないものと考えられた。石灰系の下水汚泥焼却灰については数種類のサンプルを使用して酸抽出におけるデータを蓄積するとともに、他の方法を検討する必要がある。

### 3.5 温度の影響

I 焼却灰を対象として、硫酸、塩酸、王水、硝酸の各酸に関して、攪拌時間 2 時間、試料濃度 100g/L の条件下で攪拌時の温度を変化させた。各酸に関して濃度が条件により異なるため、20℃の場合の抽出率を 1 とし、各温度における抽出率の相対値を図 3-6 に示した。

図より、抽出率は、硫酸に関しては約 40℃で最も抽出率が高く、温度が高くなるにつれて、抽出率が減少傾向にあった。また硝酸、塩酸、王水に関しては、温度が上昇するにつれて減少する傾向にあった。

また、図には、以下の (2) 式により、 $OUTPUT/INPUT(\%)$  の値を併記した。

$$OUTPUT/INPUT(\%) = 100 \times \left\{ \frac{P_R \times W_R + P_W \times W_W}{P_A \times W_A} \right\}$$

$P_R$ : 残渣中のリン濃度(g/g)、 $W_R$ : 残渣重量(g)

$P_W$ : 抽出液中リン濃度(g/L)、 $W_W$ : 抽出液体積(L)

$P_A$ : 原灰中リン濃度(g/g)、 $W_A$ : 供試原灰重量(g)

(2)

図より、 $OUTPUT/INPUT$  の値は、温度を上昇させ、抽出率が減少した場合を含めても、86%~108% の範囲であり、概ね収支は合っているものと考えられた。

ここで、最も相対抽出率が低かった硝酸(80℃)の場合の抽出残渣に関して、比較対照を I 焼却灰原灰、および硫酸(20℃)の場合の抽出残渣の 3 試料の表面を ESCA で分析した。

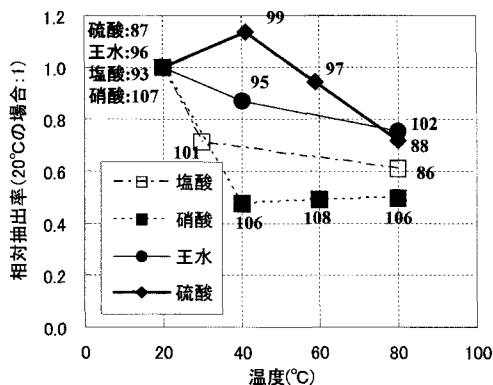


図 3-6 温度の抽出率への影響

エッチング時間による、リン、Al、Feの表面濃度の変化を図3-7に示した。図より、エッチング時間が大きくなるにつれ、リンの濃度は減少していく傾向が全ての試料で認められた。Alについては同様の傾向が認められたが、Feについては逆の傾向が認められた。

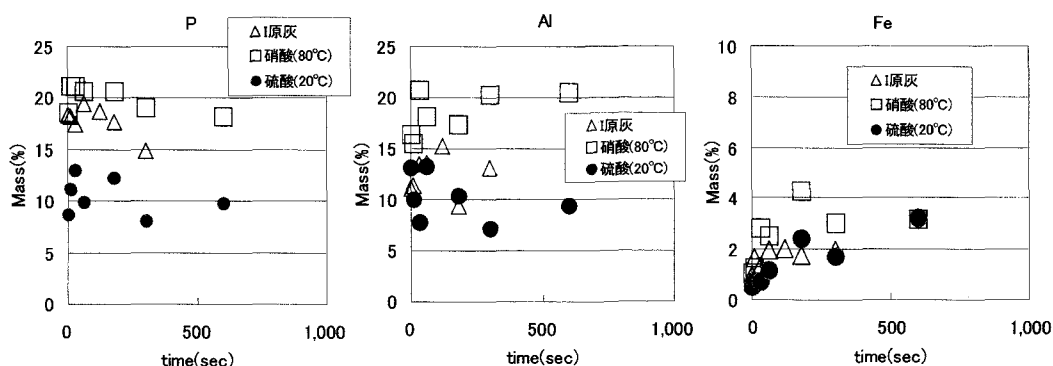


図3-7 ESCAによる焼却灰および抽出残渣の表面分析結果

硝酸(80°C)の条件においては、I 原灰や、硫酸抽出後残渣と比較して、その残渣の表面上でのリン濃度は20Mass% (5つの原子のうち1つがリン原子) と、リンが高濃度に蓄積していることが明らかになった。また、Alや、Feに関しても硝酸(80°C)の条件において他よりも濃度が高い傾向を示した。なお、これに関連して、温度を上昇させた条件でのサンプルの分析時に、残渣表面に白い結晶の析出が観察された。

以上のことから、高温での抽出において抽出率が減少した原因としては、リンは一度抽出されるがサンプルの冷却時や分析時に再度 Al と再沈殿する反応が促進されて、抽出されたリンが常温の場合よりも減少したためと ESCA の結果より推定された。

### 3.6 粒径の影響

平均粒径とリン抽出率の関係を調べるため、まず、K 焼却灰と I 焼却灰双方について、乳鉢により粉碎を行った後、原灰と粉碎処理灰で、硫酸 1.6%、抽出時間 2 時間、灰濃度 100g/L、20°C で実験を行った。平均粒径とリン抽出率の結果を図 3-8 に示した。

まず、粉碎処理により、K 焼却灰に関しては、その平均粒径が 81  $\mu\text{m}$  から約半分の 44  $\mu\text{m}$  になった。一方、I 焼却灰に関しては、その平均粒径が約 24  $\mu\text{m}$  であり、K 焼却灰に比較して細かったため、粉碎処理を行っても、その粒径はほとんど変わらなかった。抽出率に関しては、K 焼却灰では粉碎処理により抽出率が上昇した。I 焼却灰では、もともとの粒径が細かいためか、抽出率の上昇は見られなかった。データ自体が少ないためははっきりとはいえないが、基本的に同じ焼却灰では、粒径が細かい方が、リンはより多く抽出されることが示唆された。これは粉碎処理を行うことにより、抽出過程において、抽出溶媒との接触面積が増加することによるものと考えられた。

### 3.7 抽出による金属の分布の変化

焼却灰中のリンがどの元素と結合し、どのような状態で存在しているかを検討するため、EPMA、SEM-EDX を用いて、原灰、および抽出残渣における表面の元素分布を分析した。

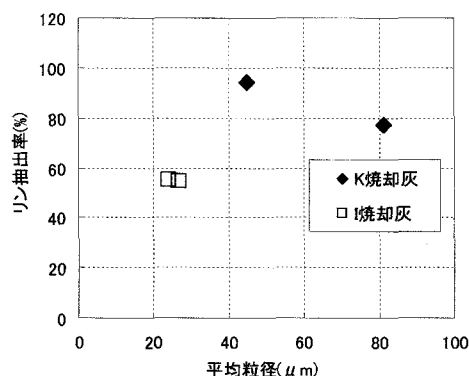


図3-8 平均粒径と抽出率との比較

### (1) SEM-EDX による点および面分析

K 焼却灰に関して、原灰および硫酸抽出後の残渣を対象として、SEM+EDX を用いて Ca、Fe、Al、P、Si に関して面分析を行った結果を、図 3-9 に示した。

図より、原灰中のリンは、Fe、Ca、Al と共存し、主にリン酸塩を形成していると考えられる細粒子の部分(A1)と、高濃度の Si、Al、Ca と共存している粒子状の部分(B1)とに分けることができた。

また、硫酸抽出後残渣に関しては、A 部分(A2)の高濃度のリンが認められなくなり、B 部分(B2)に関しては、リンが抽出されず残留する傾向が見られた。また、EDX により A1、A2、B1、B2 の各ポイントに関して、点分析を行った結果を表 3-2 に示した。この結果より、A1 におけるリンは高濃度で、主に、Al、Fe と存在しており、A2 においては逆にリンが少ない状態であった。また B1、B2 に関しては、多少 Na や Al を含むものの、Si を主成分とする粒子と考えることができ、逆にリンがわずかではあるが残留していた。したがって、B 部分は、リンは Si の結晶構造に取り込まれて抽出しにくくなっている粒子の部分と考えられ、また A 部分については比較的抽出されやすいリン酸塩と B 部分が細粒化したものと考えられた。抽出実験においては、酸濃度を増加させても、抽出されない部分が 20%程度残留する結果となったが、これはこの B 部分に起因するものであることが推測できた。

### (2) EPMA による線および面分析

I 焼却灰に関して、原灰を対象として、EPMA を用いて Ca、Fe、Al、P、Si に関して線分析を行った結果の一部を、図 3-10 に示した。図より、原灰のリンは、図中の C の部分で、Si を主成分とした粒子の表面に、Ca、Al、Fe とともに共存していることが明らかになった。また、D の部分では、Si 表面以外においても、単独で、Ca、Al、Fe とともに存在していた。リンの分布に関しては、前述の SEM-EDX での面分析との結果と比較すると、この観察では、Si 粒子の中にリンを含むような(B 部分)は見られず、リン酸塩の形で存在する D 部分が認められ、この部分は A 部分に対応するものと考えられた。C 部分についてはリン酸塩が Si 粒子の表面に付着したものと考えられた。

次に I 焼却灰に関して、原灰および硫酸抽出後の残渣を対象として、EPMA を用いて Ca、Fe、Al、P に関して面分析を行った結果を、図 3-11 に示した。図より原灰中のリンはコロニー状で広く、高濃度に分布して

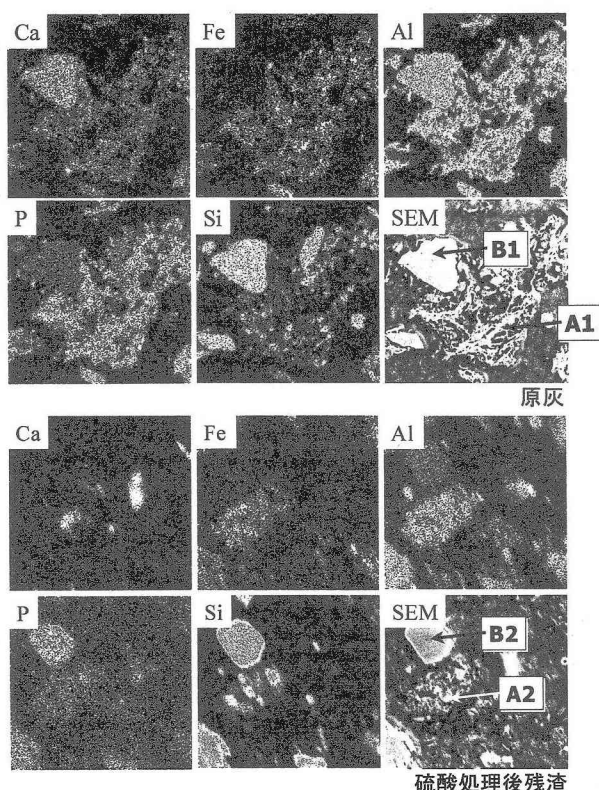


図 3-9 原灰と抽出処理後残渣の元素分析(SEM-EDX)

表 3-2 SEM-EDX による点分析結果 (wt%)

|    | O  | F   | Na   | Mg   | Al  | Si  | P    | S    | K    | Ca   | Fe   | Ti  |
|----|----|-----|------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|-----|
| A1 | 46 | 0.0 | 0.60 | 0.60 | 14  | 9.0 | 11   | 0.0  | 1.2  | 6.6  | 11   | 0.0 |
| B1 | 42 | 8.8 | 6.3  | 0.0  | 15  | 21  | 0.45 | 0.0  | 0.23 | 5.6  | 0.23 | 0.0 |
| A2 | 52 | 7.0 | 0.0  | 0.3  | 5.4 | 12  | 1.0  | 0.34 | 1.0  | 0.34 | 17   | 3.0 |
| B2 | 48 | 14  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 37  | 1.3  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 |

いた。特に図中のE部分はカルシウムと共存していることから、リンはカルシウムとの塩を形成していると推定された。また、F、Gの部分ではそれぞれFe、Alと存在しており、リンはアルミニウム、鉄との塩を形成していると考えられた。また硫酸抽出後の分析結果に関しては、Fe、Al、Caに関して偏在する部分が観察されたが、リンに関しては全体的に低濃度であり、抽出の影響によるものと考えられた。SEM-EDX との対応を考慮すると、E、F、Gそれぞれの部分は、全てリン酸塩と考えられ、SEM-EDX におけるA部分に相当すると考えられた。

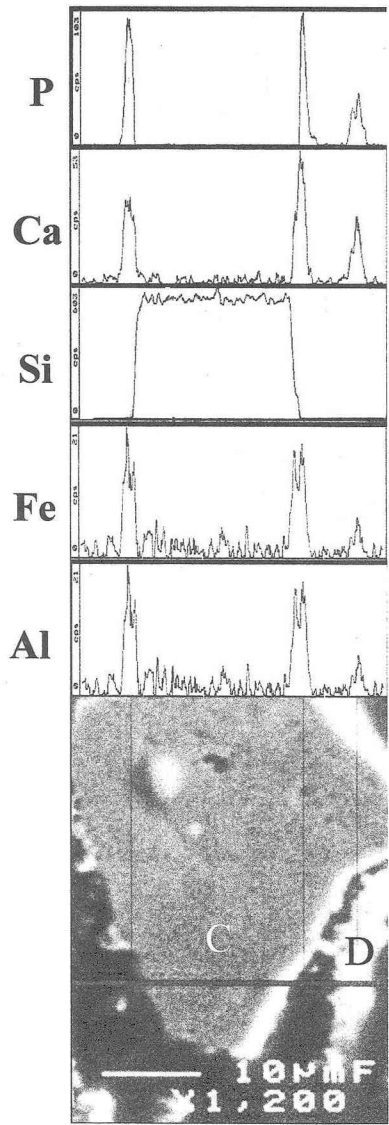


図 3-10  
EPMA による線分析結果  
(倍率 1200 倍)

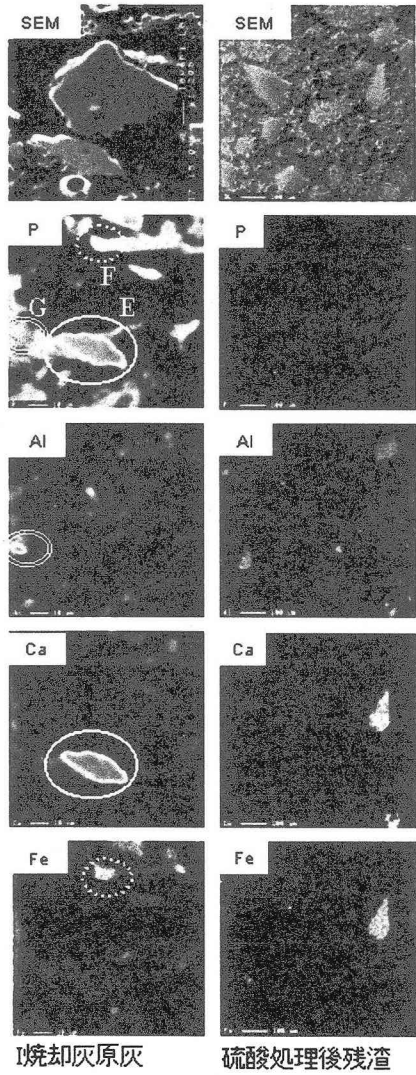


図 3-11  
原灰と抽出処理後残渣の元素分析  
(EPMA)

#### 4. まとめ

本研究では、下水汚泥焼却灰からのリン回収に関して、特に酸抽出に注目し、酸抽出に及ぼす因子について実験的に最適条件を求め、その体系化を行った。また、下水汚泥焼却灰中のリンの状態を EPMA、SEM-EDX を用いて分析し、抽出に及ぼす影響を推定した。本研究で得られた知見を以下に箇条書きにして示した。

- ・下水汚泥焼却灰は、大きく3つのグループに分類することができた、そのうち、グループⅠとグループⅡ、Ⅲの区分には、脱水助剤として石灰もしくは高分子凝集剤を使用するかどうかによるものと考えられ、グループⅡ、Ⅲの区分には下水道の処理方式が大きく関与していることが推定された。
- ・高分子凝集剤添加汚泥焼却灰を対象とした、酸によるリン抽出率は、 $H^+/P$  に依存し、抽出率は  $H^+/P$  を変数とする指数型の回帰式で近似できた。また、リン抽出の最適条件は、攪拌時間：2時間、温度：20℃、焼却灰に関して  $H^+/P \approx 0.095$  程度になるように酸を添加した場合であることが明らかになった。
- ・下水汚泥焼却灰の粒径を粉砕により細かくすることで、抽出率を上昇させることができた。ただし、平均粒径が 20  $\mu m$  程度の細かい粒子の場合は、手粉砕では効果が見られずより高度な粉砕が必要になるものと考えられた。
- ・温度を上昇させた条件でのサンプル分析時に、酸の種類によらず、残渣表面に白い結晶の析出が観察され、抽出率は常温の場合に比較して減少傾向にあった。抽出率が減少した原因としては、リンは一度抽出されるがサンプルの冷却時や分析時に再度 AI と再沈殿する反応が促進されたためと ESCA の結果より推定された。
- ・SEM-EDX、EPMA を用いて焼却灰および抽出残渣における表面の元素分布を分析した結果、焼却灰中のリンはリン酸塩として広く分布するものと、Si の結晶構造に取り込まれているものに大きく2つに分けることができ、特に、後者は抽出しにくい状態にあるものと考えられた。

今後は、これらの最適条件で抽出した溶液からのリンの回収についての実験的検討を行っていく必要がある。

#### 【参考文献】

- 1) 建設省都市局下水道部公共下水道課；平成13年度末の下水道整備状況について、下水道協会誌、Vol.39, No.480, p.116 (2002)
- 2) 高橋一彰；下水汚泥処理および有効利用の変遷と現状、再生と利用、Vol.26, No.98, pp.98-102 (2003)
- 3) U.S.Geological Surbey；MINERAL COMMODITY SUMMARIES, pp.122-123 (2002)
- 4) 岩部秀樹、小松敏宏、小出典宏；吸着剤を用いた下水汚泥焼却灰からのリン回収技術、第34回環境工学フォーラム講演集、pp.31-33 (1997)
- 5) 藺田健一、森隆之、石川理；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)
- 6) 日野彰、平井隆之、駒沢勲；溶媒抽出法を用いた下水汚泥焼却灰からのリン資源の回収、化学工学論文集、Vol.24, No.2 (1998)
- 7) 山根昭、横川佳重、平野裕司；下水道施設からの有用物回収技術に関する基礎調査、下水道新技術研究年報、pp.39-44 (1996)
- 8) 洙田泰臣、吉田佳子、高橋泰弘；焼却灰に含まれる資源の効率的な回収に関する検討（改良 MAP 法）、第37回下水道研究発表会講演集、pp.948-950 (2000)
- 9) 吉田佳子、高橋泰弘；下水汚泥焼却灰のリンとアルミの分離回収、月刊 水、Vol.43-3, No.608, pp.16-22 (2001)
- 10) 高橋正昭、宮尻英男、島洋久；下水汚泥等各種焼却灰からの磷、金属など資源回収について、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.455-457 (1998)
- 11) 高岡昌輝、中塚大輔、武田信生、藤原健史；ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光X線分析法の適用性、廃棄物学会論文誌、Vol.11, No.6, pp.333-342 (2000)
- 12) 高岡昌輝、蔵本康弘、武田信生、藤原健史；X線光電子分光分析による飛灰表面上の亜鉛、鉛、銅の化学形態の推定、廃棄物学会論文誌、Vol.12, No.3, pp.102-111 (2001)