

(24) 鶏ふん焼却灰からのリン回収における硫酸除去のためのカルシウム源の評価に関する研究

土手 裕^{1*}・関戸知雄¹・園田忠道²・矢野浩司³・鈴木祥広¹

¹宮崎大学工学部土木環境工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1)

²南国興産株式会社 研究開発課 (〒885-1311 宮崎県都城市高城町有水 1941)

³大和開発株式会社 土木部 (〒880-0852 宮崎市高洲町 235)

* E-mail:dote@civil.miyazaki-u.ac.jp

鶏ふん焼却灰から硫酸を用いてリンを回収するプロセスにおいて、薬品費・廃液中の塩素濃度の低減を目的としてリン溶出液中の硫酸除去剤として塩化カルシウム代替として卵の殻の利用を検討した。また回収物のリン含有量を高めるために水洗浄を検討した。その結果、鶏ふん焼却灰中のリンに対する洗浄後の回収物へのリン回収率は卵の殻を用いると塩化カルシウムを用いた場合よりも低くなった。洗浄後の回収物のリン含有量はカルシウム源による違いは見られなかった。卵の殻を用いることにより、薬品費と廃液中の塩素濃度を低減することができた。水洗浄することでリン含有量を高めることができた。回収 pH によってはカルシウム源により異なるリン化合物が得られる場合があることがわかった。

Key Words: phosphorus recovery, economics, eggshell, chicken manure incineration ash

1. はじめに

南九州は畜産業が盛んであり、家畜排せつ物の多くは堆肥化されているが、過剰な農地への還元により窒素による地下水汚染が問題となっている。そのため、鶏ふんは農地還元ではなく、焼却・エネルギー回収されている^{1, 2)}。焼却により鶏ふん中に含まれるリンは焼却灰中に濃縮されるため、肥料原料などに利用されているが、鶏ふん焼却灰は高 pH のため利用量が限定される。そのため、鶏ふん焼却灰そのものの利用ではなく焼却灰からリンを回収しての利用が求められている。

筆者等は、100kg/バッチ規模のプラントを用いて、硫酸を用いて鶏ふん焼却灰からリンを溶出させ、硫酸を塩化カルシウムで除去したのちに水酸化カルシウムを加えて pH を調整することでリンを含む固形物を回収する技術を検討してきた³⁾。そのなかで、薬品費への寄与率は硫酸>塩化カルシウム>水酸化カルシウムであることを示した。また、廃水中の塩素濃度は主に塩化カルシウム由来であるが、最大 63,000mg/L と非常に高く、廃水の再利用や公共水域への放流が困難であることが予想された。

そこで本研究では、塩化カルシウムの代わりに、廃棄物として発生する鶏卵の殻（以後、「卵カラ」と呼ぶ）を使用することで薬品費の低減および廃水中

の塩素濃度の低減が達成できるかを、ピーカーレベルで検討した。また、回収物中のリン含有量を向上させるために、水洗浄による回収物の精製を検討した。

2. 実験方法

(1) 鶏ふん焼却灰

実験に用いた鶏ふん焼却灰は A 鶏ふんボイラー発電炉（流動床式）より採取した。流動床炉ではあるが砂のような熱媒体は用いられていないため、採取した灰をそのまま用いた。表-1 に用いた灰の分析結果を示す。リンは 9.8% 含まれおり、この値は以前に用いた同一施設の鶏ふん焼却灰リン含有量 9.7%³⁾ と同程度であった。

(2) リン回収フロー

鶏ふん焼却灰からリンを回収するプロセスは、リン溶出プロセス、硫酸除去プロセス、回収プロセス、

表-1 鶏ふん焼却灰、卵カラ組成 (%)

	P	Na	Mg	K	Ca	SO4
鶏ふん焼却灰	9.8	0.2	3.0	17.1	20.0	12.1
卵カラ	0.1	0.1	0.3	0.0	33.4	-

洗浄プロセスの4つのプロセスから成り立っている。

リン溶出プロセスでは、鶏ふん焼却灰 1.75kg に蒸留水 7.0L、濃硫酸 0.75L の割合で加えて液の pH を約 1.5 に調整後、約 30 分間攪拌を行った後、ろ紙(5 種 B)を用いて吸引ろ過することで固液分離を行った。ろ液をリン溶出液、ろ過残渣をリン溶出残渣と呼ぶこととする。溶出 pH を 1.5 に固定した理由は、薬剤費の大部分を硫酸が占めるが、硫酸当たり鶏ふん焼却灰からのリン溶出率は溶出 pH1.5 付近で最大であることをこれまでに明らかにしており³⁾、この pH 条件が最も経済的であると考えられたからである。

リン溶出液中の硫酸を除去するために、リン溶出液に所定量の塩化カルシウム(二水和物)あるいは卵カラを加え、約 30 分間攪拌を行った後、ろ紙(5 種 B)を用いて吸引ろ過することで固液分離を行った。このろ液を硫酸除去液、ろ過残渣を硫酸除去残渣と呼ぶこととする。カルシウム源(塩化カルシウム、卵カラ)の添加量は、リン溶出液中の硫酸に対するカルシウム源のカルシウムのモル比(Ca/SO₄)が、塩化カルシウムの場合は 0.4, 0.8, 1.2、卵カラの場合 0.2, 0.8, 1.2 となるように加えた。このモル比を添加比と呼ぶこととする。卵カラは、料理店から廃棄された鶏卵の殻を 105℃ で 1 日乾燥後、粉碎し、目開き 0.5mm の篩いを通過したものを用いた。卵カラの組成も表-1 に示すが、主要な元素はカルシウムであり、その含有量は試薬の炭酸カルシウムのカルシウム含有量分析値(43%)と同程度であった。また、XRD 分析の結果、主要なピークは炭酸カルシウムのものであった。以上から卵カラの主要成分は炭酸カルシウムであることが確認された。

回収プロセスでは、硫酸除去液に攪拌しながら水酸化カルシウムを加えて約 30 分かけて所定の pH に調整した後、ろ紙(5 種 B)を用いて吸引ろ過することで固液分離を行った。このろ液を廃液、ろ紙上の固形物を回収物と呼ぶ。ろ過の際には、蒸留水による回収物の洗浄は行わなかった。回収物は、105℃ で 1 日乾燥後、粉碎して次の水洗浄に用いた。

洗浄プロセスでは、粉碎した回収物をポリ瓶に取り、回収物重量の 10 倍重量となるように蒸留水を加え、200rpm で 1 時間振とう後、ろ紙(5 種 B)で吸引ろ過を行い、洗浄回収物を得た。

(3) 分析方法

リン溶出液、硫酸除去液、廃液については、これらをさらに 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過をして、ろ液を分析に供した。リン溶出残渣、硫酸除去残渣、回収物、洗浄回収物については、105℃ で 1 日乾燥後、乳鉢で粉碎し、濃硝酸と蒸留水を加え、200℃ で加熱後、ガラス繊維ろ紙(GFB)を用いて吸引ろ過を行い、含有量分析用の試料とした。鶏ふん焼却灰についても同様に濃硝酸で処理して含有量分析用の試料を得た。

液体試料中の P、Ca、Na、K、Mg、S は島津シーケンシャル形プラズマ誘導発光分析装置(ICP-8100)を用いて分析した。本研究では ICP 測定した S を SO₄

換算した。リン溶出液について、ICP で測定した S(SO₄換算)とイオンクロマトグラフィーで測定した硫酸イオンの濃度を比較して 99%以上の S が硫酸イオンで存在していることを確認した。これ以降、SO₄を硫酸と表記する。廃液中の塩素についてはイオンクロマトグラフィー(ダイオネクス社製 DX-120, AS50; カラム、DIONEX AS14A; 溶離液、3.5mM Na₂CO₃/1.0mM NaHCO₃)で分析した。

硫酸除去残渣および洗浄回収物中の化合物形態の同定は X 線回折分析(XRD)を(PANalytical、X'Pert PRO)により行った。なお、用いた試料は 800℃ で 1 時間焼成を行ったものを用いた。

3. 結果と考察

(1) リン溶出液

硫酸除去剤のカルシウム源毎にリン溶出液を作成した。鶏ふん焼却灰の不均一性がリン溶出液組成に影響を与えることが懸念されたが、表-2 に示すようにほぼ同程度の溶液が得られた。このときの鶏ふん焼却灰中のリンの溶出率は塩化カルシウム用のリン溶出液で 81.5%、卵カラ用で 80.3%であった。

(2) 硫酸除去プロセス

a) リン、硫酸の挙動

リン溶出液から硫酸除去液へのリン回収率・硫酸残存率(いずれもリン溶出液中の成分重量に対する硫酸除去液中の成分重量の比)を図-1 に示す。リン回収率は添加比の増加と共に減少し、卵カラを用いた場合は添加比 1.2 で若干増加した。塩化カルシウムよりも卵カラを用いた方がリンの回収率は低かった。カルシウム源によるリン回収率の差は、添加比 0.4 以下ではわずかであり、添加比 0.8 の場合のほうが添加比 1.2 の場合よりも大きかった。

表-2 リン溶出液組成

カルシウム源	pH	P	Na	Mg	K	Ca	SO ₄
塩化カルシウム	1.35	24,100	7,100	11,000	36,900	573	101,000
卵カラ	1.31	23,900	5,160	11,800	28,200	695	87,300

(単位: pH 以外は mg/L)

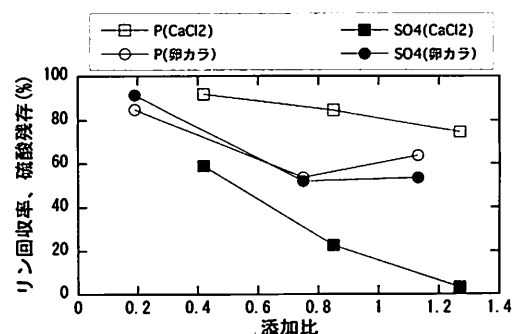


図-1 硫酸除去プロセスにおけるリン回収率、硫酸残存率

硫酸残存率については、塩化カルシウムを用いた場合は、添加比の増加に伴い硫酸残存率は直線的に減少し、添加率 1.2 では残存率は 3.2%であった。卵カラを用いた場合は、添加比 0.8 までは 60%まで残存率は低下し、添加比を 1.2 に増やしても残存率はほぼ一定であった。硫酸除去に関しては塩化カルシウムより卵カラの方が能力が劣った。

硫酸除去液中の pH と成分組成を表-3 に示すが、塩化カルシウムの場合は添加比の増加と共に pH は低下し、添加比 1.2 では pH は 0.19 であった。それに対して卵カラの場合は、卵カラの主成分がアルカリである炭酸カルシウムなので、添加比の増加と共に pH は上昇し、添加比 0.8 以上で 4.1-4.3 であった。リン濃度は、塩化カルシウムを用いた場合と比べて、卵カラを用いた場合の方がやや低く、硫酸濃度は高かった。また、カルシウムはいずれのカルシウム源を用いた場合でも低濃度であった。

b) 硫酸除去残渣の分析結果

硫酸除去残渣のリン含有量は、塩化カルシウムを用いた場合、添加比によらず約 2% で一定であったが、卵カラの場合は、添加比 0.2 では 1.2% であるが、添加比 0.8 以上で 6-9% となり、塩化カルシウムを用いた場合よりも高かった。硫酸除去残渣の XRD 分析の結果を図-2 に示す。塩化カルシウムを用いた場合はいずれの添加比においても硫酸カルシウム (CaSO_4) のみが検出された。卵カラを用いた場合、硫酸カルシウムに加えて、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (クロロアパタイト、CAP) が検出され、カルシウムがリンとも反応したことが示された。なお、用いた卵カラには CAP は含まれていなかった。また添加比 0.2 に比べて 0.8 以上の方が CAP の強度が大きかった。

c) 卵カラを用いた影響

卵カラを用いた場合は、卵カラの主成分である炭酸カルシウムの溶解により硫酸除去液の pH は高くなる。溶けたカルシウムは硫酸と反応して硫酸カルシウムを生成するが、pH が高いとリンとも反応して CAP

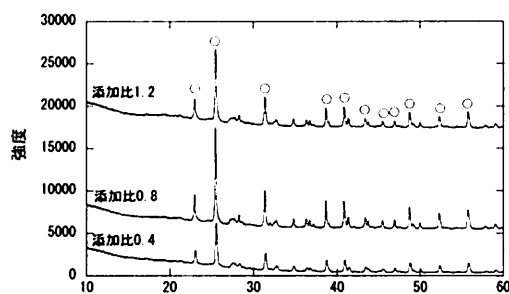
を生成する。そのため、塩化カルシウムを用いた場合と比べて硫酸残存率が低下すると共に、リン回収率も低下すると考えられた。

また、分析結果は示さないが、未焼成の硫酸除去残渣を XRD 分析したところ、いずれの添加比でも炭酸カルシウムを検出し、卵カラの一部が未溶解であることが分かった。卵カラを用いた場合、添加比を 0.8 から 1.2 に増加させても、リン回収率と硫酸残存率がほとんど変化しなかった。これはカルシウムイオンの供給が増えなかったことを意味していることから、0.8 以上では卵カラの溶解は同程度であると推定された。

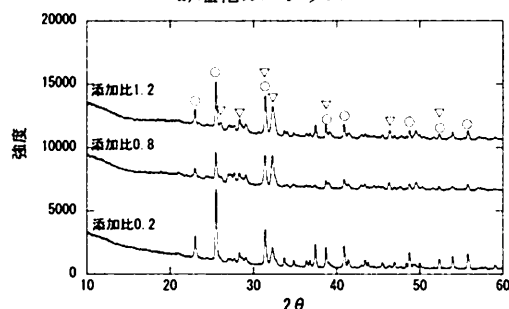
(3) 回収・水洗浄プロセス

a) 回収プロセスでのリン、硫酸の挙動

硫酸除去液から回収物へのリン回収率(硫酸除去液中のリン重量に対する回収物中のリン重量の比)を図-3 に示す。卵カラを用いた場合は、上述したように添加比が 0.8 以上では硫酸除去液の pH が 4 以上となったため、添加比 0.8 以上での回収 pH 4 のデー



a) 塩化カルシウム



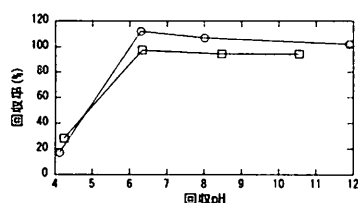
b) 卵カラ

図-2 硫酸除去残渣の XRD 結果
(○ : CaSO_4 , ▽ : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$)

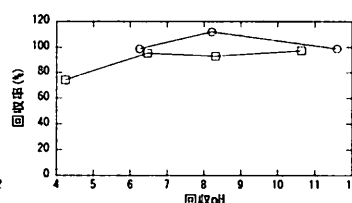
表-3 硫酸除去液組成

カルシウム源	添加比	pH	P	Na	Mg	K	Ca	SO4
塩化カルシウム	0.4	1.35	23,200	6,310	11,000	36,200	720	61,200
	0.8	0.65	22,700	6,280	10,100	35,700	1,370	26,100
	1.2	0.19	21,000	6,130	10,100	36,100	5,170	3,920
卵カラ	0.2	1.61	20,100	6,290	9,330	26,700	709	80,500
	0.8	4.09	16,100	5,960	9,210	22,500	976	57,200
	1.2	4.28	16,900	5,950	9,270	24,000	1,200	51,800

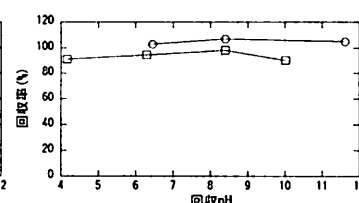
単位: pH 以外は mg/L



a) 添加比 0.4 以下



b) 添加比 0.8



c) 添加比 1.2

図-3 硫酸除去液からの回収物へのリン回収率 (□ : 塩化カルシウム, ○ : 卵カラ)

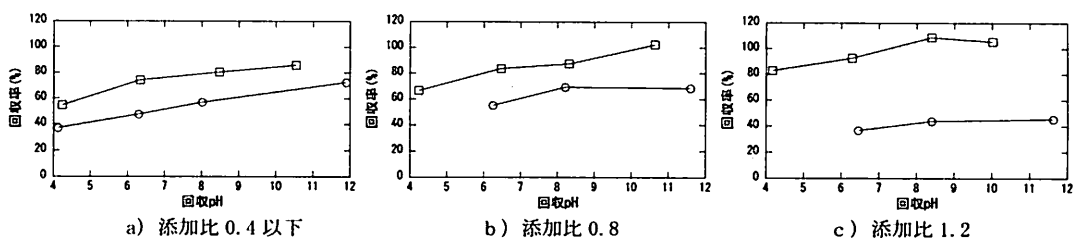


図-4 硫酸除去液からの回収物への硫酸回収率 (□: 塩化カルシウム、○: 卵カラ)

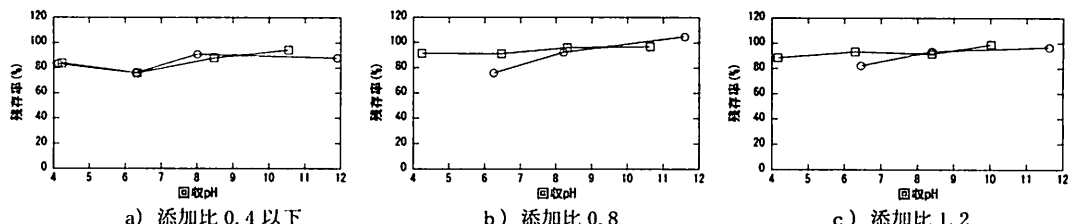


図-5 水洗浄プロセスでの洗浄回収物へのリン残存率 (□: 塩化カルシウム、○: 卵カラ)

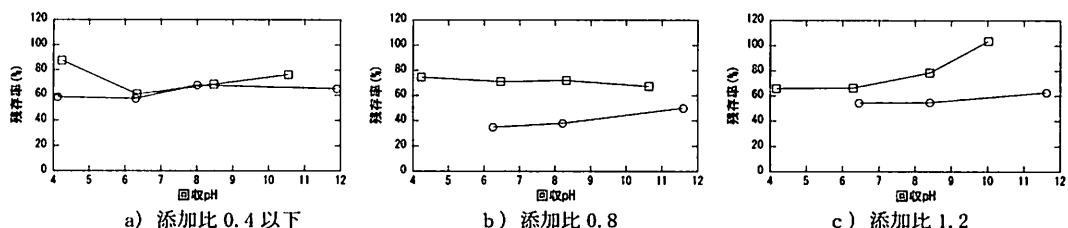


図-6 水洗浄プロセスでの洗浄回収物への硫酸残存率 (□: 塩化カルシウム、○: 卵カラ)

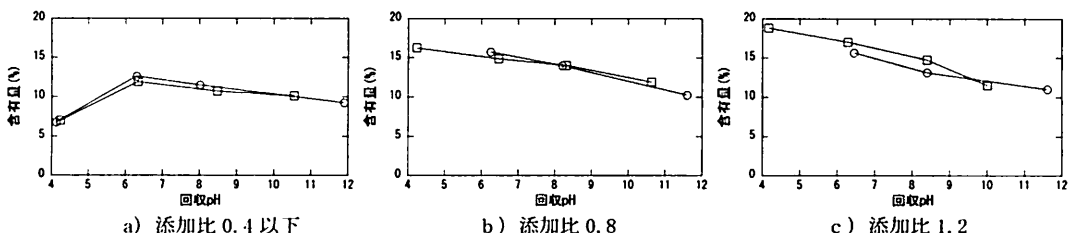


図-7 洗浄回収物中のリン含有量 (□: 塩化カルシウム、○: 卵カラ)

タは欠けている。いずれのカルシウム源を用いても回収 pH が 6 以上では 90% 以上のリンが硫酸除去液から回収されたが、添加比 0.4 以下、回収 pH 4 では回収率が 30% 以下であった。

硫酸除去液から回収物への硫酸回収率を図-4 に示す。いずれの添加比でも回収 pH が高くなると硫酸回収率は高くなった。また、卵カラを用いた方が硫酸回収率は低かった。

b) 廃液中の塩素濃度

廃液中の塩素濃度は、塩化カルシウムを用いた場合は添加比 0.4 でも平均 39,000mg/L と高く、添加比を高くするにつれ塩素濃度は 67,000、101,000mg/L に増加した。一方、卵カラは、各添加比の平均濃度は、5,100-5,800mg/L で塩化カルシウムを用いた場合に比べて低濃度であった。このことから、卵カラを

用いることによる廃液中の塩素濃度の低減効果が認められた。

c) 水洗浄プロセスでのリン、硫酸の挙動

回収物中のリンの洗浄回収物への残存率(回収物中のリン重量に対する洗浄回収物中のリン重量の比)を図-5 に示す。回収 pH の増加に伴い、リン残存率も増加する傾向が見られた。カルシウム源による差は見られなかった。残存率は平均で 90% であり、回収物中のリンの多くは不溶性の化合物であると考えられた。

回収物中の硫酸の洗浄回収物への残存率を図-6 に示す。添加比 0.4 以下ではカルシウム源の違いは見られなかったが、添加比 0.8 以上では卵カラを用いた方が塩化カルシウムを用いた場合よりも硫酸残存率が低かった。硫酸残存率は概ね 80%-35% であり、

硫酸は回収物中に可溶性化合物としても相当量含まれていることが分かった。

d) 洗浄回収物中の組成

図-7に洗浄回収物中のリン含有量を示す。添加比 0.4 以下の pH4 のデータを除いて、回収 pH の増加と共にリン含有量は低下した。カルシウム源によるリン含有量の差はほとんど見られなかった。

図-8に洗浄回収物中の硫酸含有量を示す。添加比 0.8 以下では、硫酸含有量についてカルシウム源による差は見られないが、添加比 1.2 では塩化カルシウムを用いた場合の硫酸含有量が平均 2.5% に対して、卵カラを用いた場合は 12% と高かった。これは表-3に示したとおり、添加比 1.2 では硫酸除去液中の硫酸濃度が、卵カラを用いた場合の方が、塩化カルシウムを用いた場合に比べて 13 倍高く、硫酸カルシウムが多く生成したためであると考えられた。

表-4に XRD で検出された化合物の一覧を示す。表中の () 内の数値はリン酸カルシウム化合物の Ca/P モル比の範囲を示している。カルシウム源による主な違いは、回収 pH 6 と 10 の条件で見られた。回収 pH 6 では、卵カラを用いた場合、 $Mg_2P_2O_7$ が検出された。また、回収 pH10 では、塩化カルシウムを用いた場合は CAP が検出されたが、卵カラの場合は、ハイドロキシアパタイトが検出された。この違いは、表-3に示した通り、塩化カルシウムを用いた場合では、卵カラを用いた場合より廃液中の塩素濃度が 5-20 倍高いことから、回収プロセスでの塩素濃度の違いによるためであると考えられた。

e) 回収プロセスでのリン回収に関する考察

上述した様に回収プロセスにおいて、添加比 0.4 以下、回収 pH4 で硫酸除去液からのリン回収率が他の条件と比較して低かった。硫酸除去液からのリン回収率には pH の他に、反応液中のカルシウム量も影響すると予想された。カルシウム供給量（硫酸除去液と水酸化カルシウム中のカルシウムの合計量）か

ら実際に硫酸カルシウム生成に使われたカルシウムを除いたカルシウム (Ca') のモル数と硫酸除去液中のリンのモル数の比 (Ca'/P モル比) を図-9に示す。ここでは除去された硫酸は全て硫酸カルシウムで除去されたと仮定した。添加比 0.4 以下、回収 pH4 では、塩化カルシウム、卵カラいずれの場合も主要なリン化合物は $Ca_9MgNa(PO_4)_7$ であり (表-4)、この化合物中の Ca/P モル比は 1.3 である。この添加比・回収 pH 条件 (添加比 0.4 以下の図の左端のデータ) での Ca'/P は 0.29 以下であり 1.3 よりも小さかった。よって、この条件でリン回収率が低い理由は硫酸除去液中のリンに対してカルシウムが不足しているためであると考えられた。

また、卵カラの場合、いずれの添加比でも回収 pH 6 (図-9中の各図の右から 3 番目のデータ) では

表-4 洗浄回収物の化合物同定結果 (括弧内の数値はリン酸カルシウム化合物の Ca/P を表す)

カルシウム源	添加比	回収pH4	回収pH6	回収pH8	回収pH10
塩化カルシウム	0.4	$CaSO_4$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$CaSO_4$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$CaSO_4$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$CaSO_4$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)
	0.8	$Ca_3P_2O_8$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.0-1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$, (1.3-1.7)
	1.2	$Ca_3P_2O_8$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.0-1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$, (1.7)
卵カラ	0.2	$CaSO_4$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$CaSO_4$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, $Mg_2P_2O_7$, (1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, (1.3-1.7)
	0.8	-	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, $Mg_2P_2O_7$, (1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, (1.7)
	1.2	-	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, $Mg_2P_2O_7$, (1.3)	$Ca_9MgNa(PO_4)_7$, (1.3)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, (1.3-1.7)

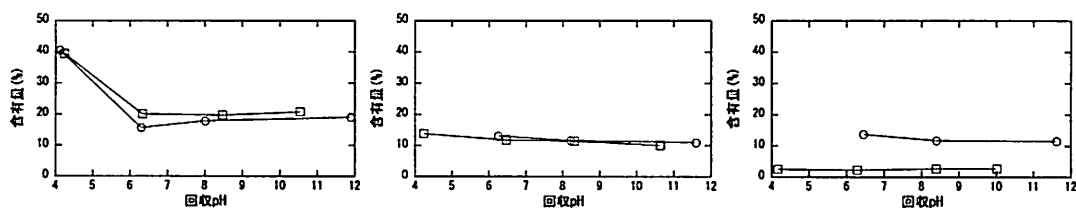


図-8 洗浄回収物中の硫酸含有量 (□: 塩化カルシウム、○: 卵カラ)

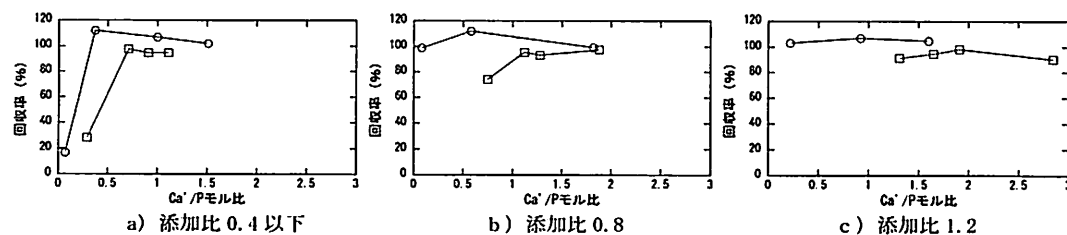


図-9 回収プロセスにおける Ca'/P モル比とリン回収率の関係 (□: 塩化カルシウム、○: 卵カラ)

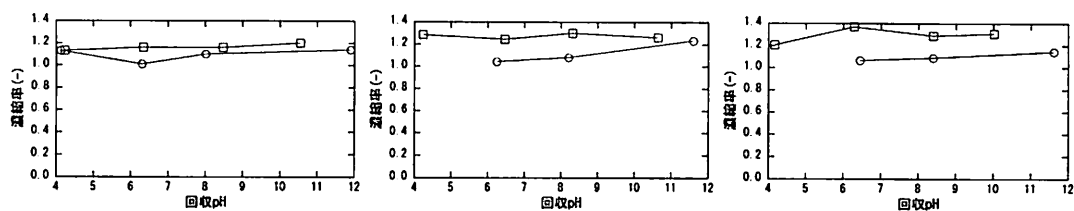


図-10 洗浄プロセスにおけるリンの濃縮率 (□：塩化カルシウム、○：卵カラ)

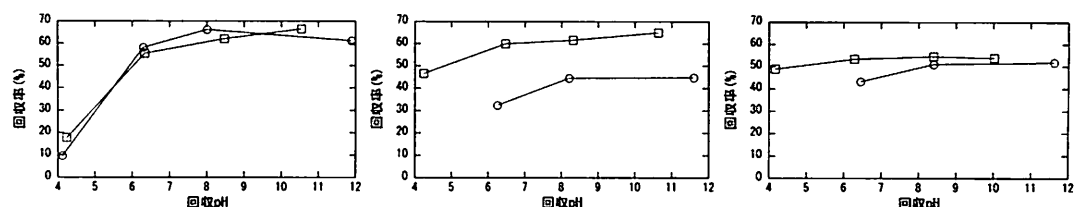


図-11 鶏ふん焼却灰中のリンに対する洗浄回収物へのリン回収率 (□：塩化カルシウム、○：卵カラ)

Ca^{+}/P が小さいにもかかわらず高いリン回収率を示した。この理由として、表-4に示すように回収 pH 6 では、 $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ に加えて $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が検出されていることから、この条件では、リンはマグネシウムと 1:1 で反応しているため、少ないカルシウム量でも十分なリン回収率が得られたと考えられる。 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中のリンとマグネシウムの組成比は 1:1、 $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ 中のリンとカルシウムの組成比は 1:1.3 である。また、中に含まれるカルシウムとマグネシウムの比は 9:1 であるので、硫酸除去液中のマグネシウムのモル数のうち、 $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ として利用される分を差し引いたマグネシウムのモル数を $\text{Mg}' (= \text{Mg} - \text{Ca}' / 9)$ として、 Mg' と $\text{Ca}' / 1.3$ の合計モル数の比に対するリンのモル比 $(= (\text{Mg}' + \text{Ca}' / 1.3) / \text{P})$ を求めたところ、添加比 0.4 以下で、0.89、添加比 0.8 で 0.86、添加比 1.2 で 0.87 であった。これらの値は 1 に近い値であることから、リンを沈殿させるためにほぼ十分なカルシウムとマグネシウムが存在していたため、低い Ca' / P の条件でも高いリン回収率を示したと考えられた。回収 pH8 の条件では、主要成分は $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ であり化合物の Ca/P は 1.3 であるが、図-9 によると、いずれの添加条件でも Ca' / P が 1.3 より小さいにもかかわらず、高いリン回収率を示した。その理由は不明であるが、検出された化合物以外のリン化合物が存在する可能性が考えられる。回収 pH10 の条件では、図-9 から Ca' / P は化合物の Ca/P よりも高く、リンとの反応に十分なカルシウムが供給されていたと考えられた。

塩化カルシウムを用いた場合は、添加比 0.8 以上の条件では、添加比 0.8・回収 pH4 の条件を除いて、 Ca' / P の値が表-4に示す化合物の Ca/P よりも概ね高い値を示しており、リン回収率も高いことからリンとの反応に十分なカルシウムが供給されていたと考えられた。添加比 0.8・回収 pH4 の条件では、 Ca' / P が $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の $\text{C}/\text{P}=1.0$ よりも低いことから、カルシウ

ムが不足したためリン回収率が若干低くなったと考えられた。添加比 0.4 の条件では回収 pH6 以上では、表-4に示す化合物の Ca/P が 1.3 であるが、 Ca' / P は 1.3 よりも低い値にもかかわらず高いリン回収率を示した。この理由も不明であるが、検出された化合物以外のリン化合物が存在する可能性が考えられる。

f) 水洗浄の効果

図-10 に水洗浄によるリンの濃縮率(回収物中のリン含有量に対する洗浄回収物中の含有量の比)を示す。いずれの条件でも濃縮率は 1 を越えており水洗浄の効果が見られた。その効果は卵カラを用いた場合の方が低かった。

g) リン回収・水洗浄プロセスにおける卵カラの効果

卵カラを用いても塩化カルシウムを用いた場合と比較して、回収プロセスのリン回収率および水洗浄プロセスでのリン残存率には差が見られなかった。また、洗浄回収物中のリン含有量についても差がほとんど見られなかった。以上より、卵カラを用いた場合でも、塩化カルシウムを用いた場合の同等のリン回収が可能であることが分かった。ただし、回収物中のリン化合物は回収 pH によっては、塩化カルシウムと卵カラで異なる場合があることが分かった。

(4) プロセス全体としての評価

a) 焼却灰基準のリン回収率

焼却灰に含まれるリン重量を基準にした洗浄回収物へのリン回収率を図-11 に示す。添加比 0.4 以下ではカルシウム源による大きな違いは見られなかった。また、添加比 0.8 以上では、卵カラを用いた場合は、塩化カルシウムを用いた場合よりもリン回収率は低かった。その差は、添加比 0.8 の場合が添加比 1.2 よりも大きかった。添加比 0.8 以上では、塩化カルシウムを用いた場合のリン回収率に対する卵カラを用いた場合の回収率の比は 0.54-0.96 であった。

カルシウム源によるリン回収率の違いの傾向は硫

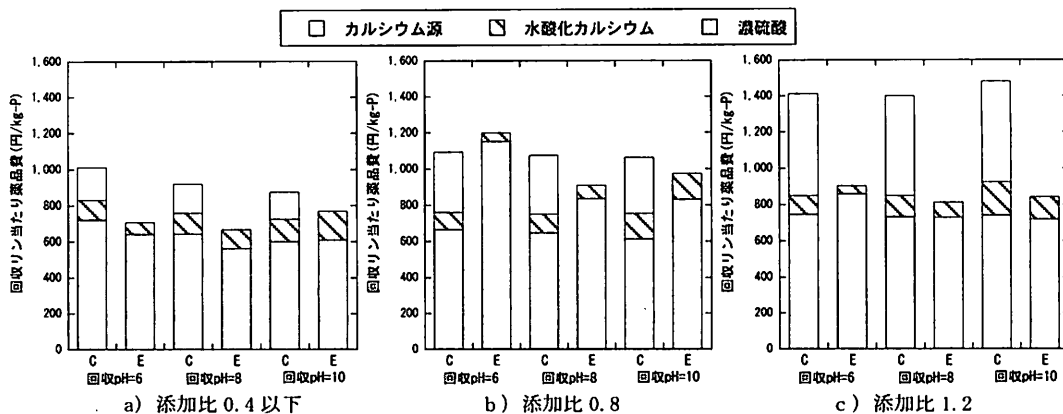


図-12 回収リン当たりの薬品費 (C:塩化カルシウム、E:卵カラ)

酸除去プロセスにおけるリン回収率に対するカルシウム源の違いの傾向と一致した。

b) 薬品費の評価

既報³⁾において業者ヒアリングにより、70%硫酸について 58.6 円/L、工業用塩化カルシウム（二水和物）について 49.4 円/kg、工業用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ について 26.5 円/kg が得られたことを報告した。これらの値を用いて、硫酸については、硫酸あたりの、カルシウム化合物についてはカルシウムあたりの単価を求め、今回使用した試薬中の硫酸あるいはカルシウムの含有量を掛け合わせることで、今回使用した薬品単価を計算し、濃硫酸 91.1 円/L、塩化カルシウム 46.3 円/kg、水酸化カルシウム 25.1 円/kg とした。卵カラの単価は 0 円/kg とした。

図-12 に回収したリン当たりの薬品費を示す。なお、添加比 0.4 以下、回収 pH 4 はリン回収率が低いため、薬品費の合計が 3,000 円/kg-P を越え、他の条件と比べて著しく大きくなったので図には示していない。添加比 0.8、回収 pH 6 以外の条件では、卵カラを用いた場合の方が塩化カルシウムを用いた場合よりも薬品費を低くすることが出来た。

4. おわりに

鶏ふん焼却灰から硫酸を用いてリンを回収するプロセスにおいて、薬品費・廃液中の塩素濃度の低減を目的としてリン溶出液中の硫酸除去剤として塩化カルシウム代替として卵の殻の利用を検討した。また回収物のリン含有量を高めるために水洗浄を検討した。その結果以下の知見を得た。

- (1) 鶏ふん焼却灰中のリン重量を基準としたリン回収率は、添加比 0.4 以下では違いはなかったが、添加比 0.8 以上では卵カラを用いた場合のリン回収率は、塩化カルシウムを用いた場合の 56-90% に低下した。カルシウム源の違いは、回収・水洗浄

プロセスでのリン回収には大きな影響を与えず、硫酸除去プロセスでのリン回収率に大きな影響を与えた。

- (2) 洗浄回収物中のリン含有量は卵カラと塩化カルシウムでほぼ同程度であった。
- (3) 回収したリン重量当たりの薬品費は卵カラを用いることで低減することができた。
- (4) 廃水中の塩化物イオン濃度については、卵カラを用いることで 5,000mg/L 程度に抑えることができた。
- (5) 回収物の水洗浄は、回収物中のリン含有量を高くすることに有効であった。リンの濃縮率は卵カラを用いた方が小さかった。
- (7) 洗浄回収物中の主なリン化合物のカルシウム源による違いは、回収 pH 6 では卵カラを用いた場合にのみ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の生成が認められ、回収 pH 10 では塩化カルシウムを用いた場合は主にクロロアパタイトが、卵カラを用いた場合にはハイドロキシアパタイトの生成が認められた。

参考文献

- 1) 甲斐敬康：宮崎県における鶏ふん焼却によるバイオマスエネルギーの利活用、畜産環境情報、Vol. 36, pp. 7-16, 2007.
- 2) www.enecho.meti.go.jp/energy/newenergy/kyuusyu.pdf
- 3) 土手 裕、関戸知雄、太田靖子、鈴木祥広：パッチプラントでの硫酸を用いた鶏ふん焼却灰からのリン回収に関する研究、環境工学研究論文集、Vol. 47, pp. 451-458, 2010.

(2011. 5. 30 受付)

Evaluation of eggshell as calcium material for sulphuric ion removal in phosphorus material recovery process from chicken manure incineration ash

Yutaka DOTE¹, Tomoo SEKITO¹, Tadamichi SONODA², Kouji YANO³, and
Yoshihiro SUZUKI¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Miyazaki

²Quality Control Div., NANGOKU KOUSAN Co., Ltd

³Civil Engineering Div., YAMATO KAIHATSU Co.

In order to reduce the cost of chemicals used in the phosphorus recovery process from chicken manure incineration ash and to reduce concentration of chloride in wastewater, the use of eggshell as calcium material for CaCl_2 in sulphuric ion removal process was evaluated. The washing of recovered phosphorus materials with water was also conducted to improve phosphorus content in the recovered materials. The use of eggshell could reduce the cost of chemicals per weight of recovered phosphorus and the concentration of chloride in wastewater lower than the use of CaCl_2 . Washing the recovered materials with water could increase the phosphorus content in recovered materials. There was little difference of phosphorus content in water-washed recovered materials between the use of eggshell and CaCl_2 . The phosphorus compounds in recovered material at pH 6 and 10 were different between the use of eggshell and CaCl_2 .