

(55) 焼却灰および嫌気性消化汚泥からの 酸溶出によるリン・重金属の分別回収

高島 正信^{1*}

¹ 福井工業大学工学部原子力技術応用工学科 (〒910-8505 福井市学園3-6-1)

* E-mail: takasima@fukui-ut.ac.jp

下水汚泥由来の焼却灰と嫌気性消化汚泥について、化学的または生物学的な酸溶出によってリンおよび重金属を溶出させ、その溶出液からリンと重金属を分別回収する方法を検討した。まず、焼却灰の硫酸溶出ではリンが溶出しやすく、重金属が溶出しにくかった。逆に、嫌気性消化汚泥のバクテリアリーチングではリンが溶出しにくく、重金属が溶出しやすかったが、リンの溶出はpH約2以下で促進されることがわかった。これらの溶出液から鉄(Ⅲ)塩とアルカリ剤を添加したpH2~2.3でリン酸鉄の沈殿回収を行ったところ、純度の高いリン酸鉄を得ることができた。焼却灰の酸溶出液では高いリン回収率が可能であるのに対し、嫌気性消化汚泥の酸溶出液では元素濃度の低さや溶存有機物による重金属のキレート作用により、リンと重金属の分別回収が容易であることが示された。

Key Words : *acidic solubilization, anaerobically digested sludge, chemical equilibrium calculation, heavy metals, incinerated ash, phosphorus recovery*

1. はじめに

世界的な人口の増加と経済活動の進展は、日々発生する廃棄物の量を増大させ、それに起因する生活環境の悪化や環境汚染を招いている。同時に、近年ではさまざまな資源の枯渇が懸念されており、石油、リン、レアアースなどを中心に各国間で奪い合いの様相を呈し始めている。このような事態を避けるために、限りある資源の循環利用が可能となる制度・技術の構築が急がれるところである。

産業廃棄物である下水汚泥については、その発生量が膨大に上ることから、リサイクルが最も望まれている廃棄物の一つである。実際、建設資材や肥料を中心として年々リサイクル率が上昇している。さらなる有効利用に向けては、成分別に回収して付加価値を高めるやり方があり、その代表的なものの一つが岐阜市で実施されている焼却灰からのリン回収¹⁾であろう。

枯渇資源とみなされているリンは、下水および下水汚泥からの回収が近年盛んに研究されており、その技術については加藤ら²⁾の総説に詳しい。現在、岐阜市で実用化されている方法は、焼却灰からアルカリ抽出されたリンをカルシウムで回収する方法である。このアルカリ抽

出法では、リン溶出率は最高60%程度であるが、有害な重金属がリン回収物の方へあまり移行しないことが長所である^{1), 2)}。

これに対し、酸を用いる溶出方法では、焼却灰からのリン溶出が80%以上に達することが大下ら³⁾などの研究によって明らかになっている。また、例えば高橋ら⁴⁾は、酸溶出液のpH4におけるリン回収、次いでpH10における重金属回収という分別回収法を提案している。高橋らの方法では、リン回収物に含まれるアルミニウムの有害さが肥料利用の際に指摘されている^{2), 5)}。そもそも従来の研究では、酸溶出に主眼が置かれていたために、その後のアルカリ回収時におけるリンおよび重金属の挙動については必ずしも明白になっていないままである。さらに、重金属については、下水汚泥から十分に除去されていれば、有機部分をリサイクルできる可能性も広がることになる。

本研究では、下水汚泥由来の焼却灰と嫌気性消化汚泥について、酸溶出とアルカリ回収を組み合わせた方法によって、リンおよび重金属を分別回収することを目的とした。リン抽出の対象としてはこれまで焼却灰が圧倒的に多かったが、その理由はリンが濃縮されているからだと思われる。本研究で嫌気性消化汚泥も用いたのは、焼

却灰と違って有機物をまだ豊富に含むからである。また、焼却という好気的処理が施された焼却灰に対して、嫌気状態であるために対比の意味もある。

焼却灰については硫酸による化学的な溶出方法、嫌気性消化汚泥についてはバクテリアリーチングという生物学的な溶出方法を適用したが、ここではこれら両方を含め、便宜的に酸溶出法と呼ぶこととする。また、酸溶出液からリン回収を達成する方法としてCambii/KREPROシステム⁶で高温・高圧処理された脱水汚泥に適用されている鉄塩添加する方法を選択し、焼却灰と嫌気性消化汚泥の両者に適用してみた。なお、有害な重金属の種類は多く、その性質もさまざまであるが、ここでは下水汚泥の緑農地利用にとって重要な銅と亜鉛のみを検討対象とした。

2. 実験方法

以下に共通することとして、実験は22～25℃の室温で実施した。また、実験および分析に用いる酸溶液には有害金属分析用（和光純薬）、その他の薬品は試薬特級を使用し、容器類は塩酸（1+1）を用いて洗浄した。

(1) 供試試料

実験に用いた焼却灰は、福井県内の産業廃棄物処理施設で焼却後埋め立て処分されていたものである。この施設は若干有機物が残る焼却方法を採用しており、今回の採取試料については焼却した時期が必ずしも明確でない。また、一旦埋立されたこともあり、水分を含有している。

嫌気性消化汚泥は、福井市内の下水処理場の中温嫌気性消化タンクから採取したものである。これを冷蔵庫に保管して使用した。

(2) 焼却灰の酸溶出

焼却灰100gに0.25mol/L硫酸を1L加え（L/S比10）、約300rpmの攪拌速度で4時間攪拌した。これをろ紙（5C, Advantec）でろ過し、酸溶出液を作成した。

この実験条件は、主に高橋ら⁹の報告に従ったものである。高橋らは、L/S比10、ほぼ同濃度の硫酸（pH2以下）を用いており、反応時間1時間でリン溶出がほぼ最大に達すると報告している。

(3) 嫌気性消化汚泥のバクテリアリーチング

バクテリアリーチング槽として有効容量500mL（呼称容量2,000mL）のガラス製三角フラスコに通気性のゴム栓を被せたものを用い、水理学的滞留時間（HRT）5日、旋回振とう100rpmの条件において1日1回汚泥の引き抜き

と基質（嫌気性消化汚泥）の投入を行う準連続式で運転した。また、この時pHを下げるために濃硫酸を基質100mL当たり0.5～0.75 mL添加した。サンプリングは約2ヵ月馴養してから開始し、分析にはサンプル量を増すために2日分以上のコンポジットを利用した。

Couillard and Mercier⁷や北田ら⁸によると、バクテリアリーチングの連続実験ではHRT、pH、鉄塩添加量などの影響が大きい。ここでは、重金属の溶出効果をできるだけ高めるために、長めのHRTと低めのpHの条件を採用した。

(4) 酸溶出液のアルカリ添加に伴うリンと重金属の挙動

酸溶出液からリンと重金属を分別回収するために、アルカリ添加に伴うリンと重金属の挙動を観察する基礎実験を実施した。なお、焼却灰の酸溶出液の分析結果から、リンを沈殿させるにはFe、AlおよびCaの合計量が不十分であり、Caは硫酸と硫酸カルシウム（石膏）を形成する可能性があるため、大下ら³の報告に基づいてリンを沈殿させるに十分なCa/Pモル比1でCaCl₂・2H₂Oを添加した。嫌気性消化汚泥の酸溶出液はFe、AlおよびCaの合計量はリン沈殿のための必要量を満たしていたが、焼却灰に準じてCaCl₂・2H₂Oを添加した。

実験の手順は、ポリエチレン製のサンプルびん9本にそれぞれCaCl₂・2H₂Oが添加された酸溶出液50mLを採り、1本はそのまま、残りについてアルカリ剤として10mol/L NaOHを添加し、5本はpH2～5付近、3本はpH8～10付近になるように調整し、100rpmで24時間振とうした。その後、液のpHを測定し、高速遠心（15,000rpm、5分）と0.45μmメンブレンフィルター（DISMIC-25, Advantec）によるろ過によってろ液を作成した。

(5) 鉄塩およびアルカリ剤の添加による分別回収

リンとAl、Cu、Zn等の金属を分別回収する方法として鉄（Ⅲ）塩を用いる方法を検討した。本実験では、鉄（Ⅲ）の合計モル濃度として酸溶出液中に存在するリンの約1.1倍となるようにFeCl₃・6H₂Oを添加した。そして、10mol/L NaOHを添加してpHを2付近に調整して4時間振とうし、まずリン酸鉄を主体とした沈殿を形成させる。この液のpHを測定した後、高速遠心とメンブレンフィルターによるろ過を行い、ろ液を作成した。次に、このろ液に10mol/L NaOHを添加してpHを8～9程度に調整して4時間振とうし、重金属を主体とした沈殿を形成させる。リン酸鉄の沈殿物については110℃で1晩乾燥し、数mLの濃硝酸に再溶解させた後、最終的に沈殿物濃度として1g-DS/L、硝酸濃度として約0.3mol/Lに調整し、主要元素の濃度を後述する分析方法で測定した。

(6) 化学平衡計算

市販の化学平衡計算ソフトである MINEQL+ (Ver. 4.5, Environmental Research Software, 米国) を使用した。これを採用した理由は、考慮できる沈殿物の数に制限がなく、しかもデータベースに元々含まれていなかった反応の追加や平衡定数の値の変更が自由にできるからである。しかし、後述するように実測データとの大幅な差異が認められたため、結局のところ、全体的な傾向をみる目的に利用した。

(7) 分析方法

pH 測定には、複合ガラス電極 (GST-5711C, TOA/DKK) を接続した pH 計 (HM-60G, TOA/DKK) を用いた。PO₄-P は、アスコルビン酸法 (Standard Methods⁹ 4500E) により分光光度計 (DR/4000U, Hach) を用いて測定した。

Cu, Zn, Fe, Al, Ca, Mg, Na および K の濃度は、原子吸光度計 (Z-5010, 日立ハイテクノロジーズ) によるフレイム法で定量した。Ca のみについては、リンによる妨害を防ぐために、10wt% の塩化ランタン溶液を試料の 1/10 量添加して測定した。また、全濃度の分析には、マイクロウェーブ (モデル 7195, O・I・Analytical) を用いた硝酸-塩酸湿式分解法 (Standard Methods 3030F) を採用した。

SO₄-S および NO₃-N の分析には、イオンクロマトグラフ (DX-120, 日本ダイオネックス), NH₄-N の分析にはアンモニア電極 (9512BN, Orion) を接続したイオンメーター (モデル 720A, Orion), TOC 分析には TOC 計 (TOC-Vcsh, 島津製作所) を用いた。

3. 実験結果および考察

(1) 焼却灰および嫌気性消化汚泥の酸溶出

表-1には、実験に用いた焼却灰および嫌気性消化汚泥の性状を示す。表-2には、酸溶出によるリン酸、亜鉛および銅の溶出結果を示す。

焼却灰からの酸溶出については、LS比、硫酸濃度などを一定とした条件で実施した。大下ら³⁾によると、焼却灰からのリンの溶出率は酸の種類によらず、リン量当たりの添加水素イオン量 (H⁺/P) の関数で表わされる。本実験のH⁺/Pは0.094であったので、大下らの回帰式によればリン溶出率は73.0%となる。実際に得られたリン溶出率は71.7%とほぼ同等であった。ZnとCuについては、およそ49%から60%の溶出率が得られている。

嫌気性消化汚泥のバクテリアリーチングについても当初は同一の条件で運転していたが、処理後pHの値によってリン酸濃度が異なったため、終盤では硫酸添加量を基質100mL当たり0.5mLから0.75mLまで増し意図的にpHを下げた。そのため、pH範囲は2.3~1.5と狭いが、リン溶出率はpH2.3で42.4%、pH1.8で54.2%、pH1.5で65.9%と上昇した。したがって、約2以下のpHがリン溶出へ大きな影響を及ぼし、焼却灰に近い比較的高いリン溶出率が可能なことがわかった。Wild et al.¹⁰⁾ の解析では嫌気性消化汚泥中の有機態リンの割合が31%あったことから、pHの低下につれ有機態リンの溶出あるいはリン酸化が生じた可能性が考えられる。

バクテリアリーチングにおける重金属については、実験および分析に起因すると思われる分析値のバラツキがあるが、Cuが約87~96%、Znが約91~100%ときわめて高い溶出率が得られた。連続培養におけるHRTを長めにと

表-1 焼却灰および嫌気性消化汚泥の性状

	水分	TS	VS	SS	VSS	T-P	T-Cu	T-Zn	T-Fe	T-Al	T-Ca	T-Mg	T-K	T-Na
焼却灰	(g/湿潤)					(mg/湿潤g)								
	35.6	64.4	13.6	—	—	53.0	0.752	1.92	38.4	39.6	43.5	6.95	2.92	4.38
嫌気性消化汚泥	(g/L)					(mg/L)								
	—	23.6	14.1	21.6	14.0	627	9.06	24.7	1,090	507	414	102	114	54.8

*焼却灰は2つ、嫌気性消化汚泥は3つの分析試料の平均値。

表-2 酸溶出の結果

	原液			酸溶出液				酸溶出率		
	T-P (mg/L)	T-Cu (mg/L)	T-Zn (mg/L)	pH	PO ₄ -P (mg/L)	S-Cu (mg/L)	S-Zn (mg/L)	PO ₄ -P (%)	Cu (%)	Zn (%)
焼却灰	5,300	75.2	192	1.5	3,800	44.9	93.6	71.7	59.7	48.8
嫌気性消化汚泥	627	9.06	24.7	2.3	266	7.87	24.5	42.4	86.9	99.2
				1.8	340	8.70	24.8	54.2	96.0	100.4
				1.5	413	8.28	22.5	65.9	91.4	91.1

*焼却灰は3つの分析試料の平均値、嫌気性消化汚泥はそれぞれ1つの分析試料の値。

り、pHを約2以下まで低くした効果が表れたと思われる。

Babel and Dacera¹¹⁾, Pathak et al.¹²⁾や海田¹³⁾のレビューによれば、バクテリアリーチングによる重金属の溶出率として実に幅広い値が報告されている。おそらく、汚泥や重金属の種類、運転方法・条件が異なるからであろう。その中で、ZnよりもCuの方が溶出しにくいことが一般的な見解である。海田¹³⁾によると、化学的酸溶出法ではZnは比較的溶出しやすいが、CuはpH1でもせいぜい30%程度しか除去されないという。これと100%近い溶出率が得られた実験結果から、本実験ではバクテリアリーチングにおける微生物の関与について検証していないが、硫黄酸化細菌などが作用したことは疑いないと考えられる。

加藤ら³⁾によれば、焼却灰中のリンは、Al、Fe、Caのリン酸塩あるいはSiの結晶構造に取り込まれた形態で存在する。下水汚泥中のリンは、主に有機態リンやポリリン酸として存在する。重金属は、焼却灰中では酸化物、嫌気性消化汚泥中では硫化物として主に存在する。焼却灰と嫌気性消化汚泥の間で溶出率の異なった理由として、このような元々の元素の存在形態の違いが考えられる。すなわち、リンについては、有機態より燃焼され無機化されていた方が溶出しやすいと考えられる。重金属については、例えばTessier et al.¹⁴⁾の逐次抽出法では酸化物態の方が早く溶出すると定義されているものの、硫黄酸化細菌などが作用すれば硫化物態の方が溶出しやすくなると判断される。

(2) 酸溶出液のアルカリ添加に伴う挙動と化学平衡計算

アルカリ添加および化学平衡計算に用いた酸溶出液の主要元素濃度を表-3に示す。また、アルカリ添加に伴う濃度変化を、焼却灰については図-1、嫌気性消化汚泥については図-2に示す。実験の結果、PO₄-P、FeおよびAlの大半は、pHを約3に上げる間に急激に沈殿し、酸溶出液から除去されていた。ZnおよびCuもほぼ同様の傾向であるが、沈殿するpHは若干上がっていた。Caだけは比較的一定の濃度を示しており、添加により過剰となっていたと考えられる。

図-1および図-2には、MINEQL+による化学平衡計算の結果も示されている。残存濃度の形状は大まかには表現されているものが多いが、実測値と計算値がよく一致し

ているAlもあれば、Feのように計算値がほぼゼロになった元素もあり、合致性は元素によって随分異なっている。不一致の理由は必ずしも定かでないが、重要な反応の見落とし、平衡定数の不適切さ、共沈、補正されるもののイオン強度の影響や、後述するような溶存有機物質によるキレート作用などがあるかもしれない。

実測に基づいて大きく分けると、PO₄-P、FeおよびAlとZnおよびCuはそれぞれpHに対して似たような挙動を示すので、高橋ら⁴⁾が提唱したpH4付近を境に、PO₄-P、FeおよびAlとZnおよびCuを沈殿分離することはある程度可能であると思われる。細かく見ると、焼却灰の場合にはpH4よりも3~3.5の方がより適当である。嫌気性消化汚泥の場合には、ZnとCuのほとんどが除去されたpHは焼却灰より1単位ほどアルカリ側にシフトしている。焼却灰と嫌気性消化汚泥では酸溶出液の元素濃度が数倍違ったため、あるpHにおける残存濃度が同様でも沈殿除去された濃度（または除去率）が大幅に異なることになる。また、酸溶出液のTOC濃度が嫌気性消化汚泥（262mg/L）は焼却灰（11mg/L）の約24倍あったことから、溶解性有機物が金属とキレートを形成し、溶解性の状態に保った可能性もある。いずれにしても、嫌気性消化汚泥の方がPO₄-PとZn、Cuとの分別回収がやや容易そうである。その一方で、嫌気性消化汚泥の酸溶出液では、pH 8~10に上げてCuが顕著な濃度（1~2mg/L）で残存していた。よって、最終的な重金属の除去性という点においては、焼却灰が有利そうである。

さらに、AlをPO₄-PとFeから分離するためには、適当なpH範囲は低く、かつ絞られてくるように見える。参考として表-4に、アルカリ添加を実施したpHにおいて、MINEQL+によって計算されたもっとも存在割合の高い沈殿物を優先種としてまとめる。これによると、pHが約2までの低pHではFePO₄・2H₂O、そこから中性付近まではAlPO₄、アルカリ側ではCa₃(PO₄)₂OH（ヒドロキシルアパタイト）が優先するとなる。焼却灰と消化汚泥の溶出液の間で多少の差異はあるが、pH2付近でFePO₄・2H₂OとAlPO₄の優先が入れ替わると推定される。したがって、このpHまでにリン酸を鉄（Ⅲ）を用いて分離すれば、アルミニウムをあまり含まないリン酸鉄の沈殿物が回収できることになる。

表-3 酸溶出液の主要元素濃度

		Al ³⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Cr ²⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	SO ₄ ²⁻ -S	Zn ²⁺
焼却灰	mg/L	1,850	6,780	96.0	44.9	1,880	155	308	411	—	97.0	3,800	6,770	93.6
	mol/L	6.84x10 ⁻²	1.84x10 ⁻¹	2.70x10 ⁻³	7.06x10 ⁻⁴	3.37x10 ⁻²	3.97x10 ⁻³	1.27x10 ⁻²	1.79x10 ⁻²	—	6.93x10 ⁻³	1.22x10 ⁻¹	2.12x10 ⁻¹	1.43x10 ⁻²
嫌気性消化汚泥	mg/L	204	1,150	161	8.70	414	101	58.8	43.3	900	94.0	340	3,640	24.8
	mol/L	7.56x10 ⁻²	4.08x10 ⁻²	4.54x10 ⁻³	1.37x10 ⁻⁴	7.41x10 ⁻²	2.57x10 ⁻³	2.42x10 ⁻³	1.88x10 ⁻³	6.43x10 ⁻²	6.71x10 ⁻³	1.10x10 ⁻²	1.14x10 ⁻¹	3.79x10 ⁻³

*Ca²⁺は、CaCl₂・2H₂O添加後の濃度。 **化学平衡計算においては、CO₂は大気開放系、pHは焼却灰が1.2, 2.2, 3.0, 3.5, 4.1, 5.0, 7.7, 9.0および10.1、嫌気性消化汚泥が1.6, 2.4, 3.0, 3.4, 4.0, 4.9, 8.0, 9.0および9.8の条件で計算した。

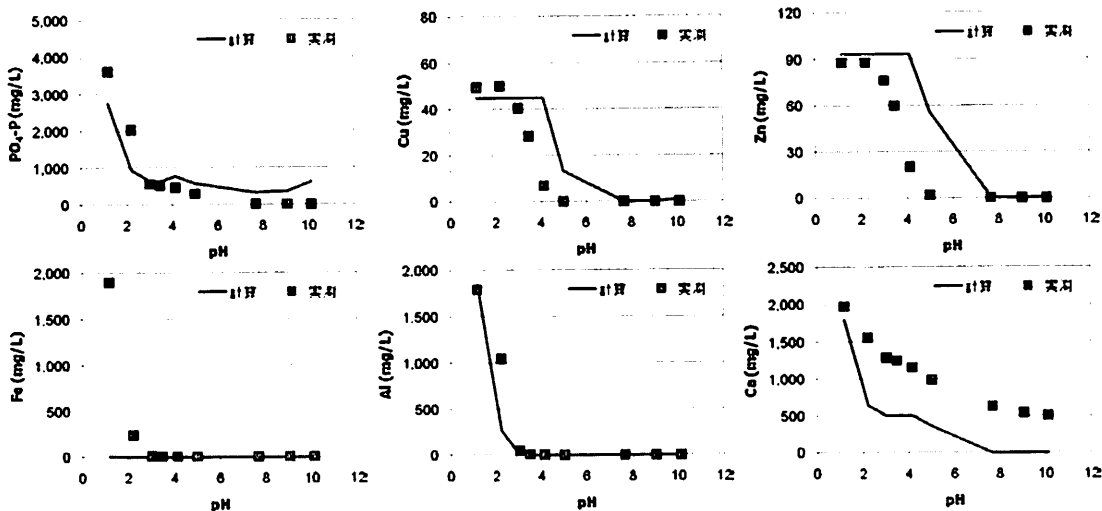


図-1 酸溶出液のアルカリ添加に伴う主要元素の溶解性濃度の変化（焼却灰）

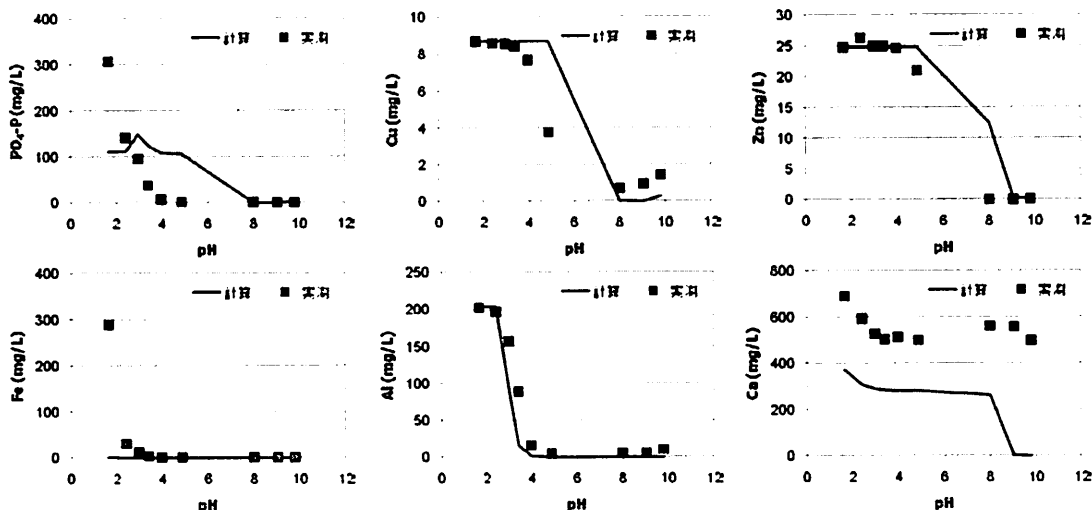


図-2 酸溶出液のアルカリ添加に伴う主要元素の溶解性濃度の変化（嫌気性消化汚泥）

表-4 MINEQL+による沈殿物の優先種

pH	12~16	22~24*	3.0	3.4~3.5	4.0~4.1	4.9~5.0	7.7~8.0	9.0	9.8~10.1
優先種	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AlPO_4 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AlPO_4	AlPO_4	AlPO_4	AlPO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}$

*このpHのみ、焼却灰は AlPO_4 、嫌気性消化汚泥は $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が優先種。

(3) 鉄塩およびアルカリ添加による分別回収

酸溶出液に鉄塩を添加して、酸性側でのリン酸鉄としてのリン回収とアルカリ性側での重金属回収を行った結果を表-5に示す。また、得られたリン酸鉄沈殿物の組成分析結果と純粋なリン酸鉄の組成を表-6に示す。

結果的に、リン酸鉄回収時の液のpHは焼却灰が2.0、嫌気性消化汚泥が2.3であった。この時 $\text{PO}_4\text{-P}$ は、焼却灰で96.1%、嫌気性消化汚泥で81.4%除去されており、濃度

の高い焼却灰の方がリン酸回収率が高くなっていた。一方、この工程におけるAlの残存率は、焼却灰で81.0%、嫌気性消化汚泥で97.0%となっており、焼却灰の方が高い割合でAlが沈殿物に取り込まれていたと思われる。ZnとCuの重金属は、焼却灰、嫌気性消化汚泥の両方ともほとんどが液中に残存していた。

アルカリ側での重金属回収は、pH8.6~8.8で行われたが、焼却灰についてはごく低濃度まで除去され、除去率

表-5 鉄塩およびアルカリ添加による分別回収実験の残存濃度

		pH	PO ₄ -P (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)
焼却灰	酸溶出液	1.5	3,620	7,070	1,790	571	88.0	49.5
	リン酸鉄回収後ろ液	2.0	140	305	1,450	545	85.9	49.0
	重金属回収後ろ液	8.8	0.14	0.05	1.3	387	0.003	0.005
嫌気性 消化 汚泥	酸溶出液	1.8	340	638	204	484	24.8	8.70
	リン酸鉄回収後ろ液	2.3	63.4	46.1	198	451	27.5	9.04
	重金属回収後ろ液	8.6	0.28	0.08	1.0	416	0.05	1.41

*酸溶出液のFeについては、鉄塩添加後の濃度。

表-6 回収されたリン酸鉄沈殿物の組成 (単位%)

	Fe	P	Al	Ca	Zn	Cu	その他
焼却灰	27.3	14.0	1.62	0.090	0.024	0.015	57.0
嫌気性消化汚泥	27.2	13.2	0.61	0.089	0.015	0.006	58.8
参考: FePO ₄ ・2H ₂ O	29.9	16.6	—	—	—	—	53.5

として99.9%以上であった。嫌気性消化汚泥については、図-2でも観察されたように、Cuが比較的高い濃度で残存し、その除去率は84.4%にとどまった。

表-6からわかるように、pH2.0～2.3で得られた沈殿物はFeとPの存在割合がかなり高く、また、それらの存在比も純粋なリン酸鉄に近い。重金属の含有量は、大部分のリンと重金属の沈殿するpHがより離れていた嫌気性消化汚泥の方がやはり少なくなっており、リン酸と重金属の分別回収が行いやすいことがわかる。今回は沈殿物をそのまま乾燥・分析したので、水による洗浄などを行えば、もう少し不純物質の少ないものが得られた可能性がある。純粋なリン酸鉄と比べたときの存在比率が鉄よりも相対的に低いリンを基準とすると、回収された沈殿物は焼却灰で84.4%、嫌気性消化汚泥で79.6%がリン酸鉄であると計算され、かなり純度の高いものが得られたと考えられる。

肥料をはじめとするリンの原料としては、リン酸カルシウムやリン酸マグネシウムアンモニウム（ストラバイト）が一般的に用いられる。リン酸鉄は肥料利用される物質ではないため、この点は望ましくはないが、純度の高い単一物質が回収できたことにある程度の価値はあると思われる。

最後に、実施設との比較が可能な焼却灰について、若干の経済的検討を加えることとする。現在稼働中の岐阜市のアルカリ抽出法によるリン回収施設は、薬品による処理費用が8,000円/ton-焼却灰以下を達成している¹⁾。今回の薬品使用量から概算すると¹⁾、硫酸が約6,800円、鉄(Ⅲ)塩が約14,800円（ここでは、酸化鉄(Ⅲ)の使用を仮定。酸化鉄(Ⅲ)が水に溶解すると1molのFe³⁺当たり3molのOH⁻が生成されるが、pH2.0へ上げるのにその9

割以上が過剰なため硫酸で中和するとした）と実施設の処理費用をはるかにオーバーする。薬品費の削減には、添加薬品の循環利用や鉄源としての廃鉄材の利用などが必要になる。しかし、岐阜市のアルカリ抽出法には、いずれもP₂O₅換算で、焼却灰中のリン含有率が25%以上必要（本研究の焼却灰は24%）、得られるリン酸カルシウムの純度が20～30%の範囲でばらつく（本研究で得られたリン酸鉄沈殿物は30～32%）などといった制約がある¹⁰⁾。また、リン酸鉄については、有機農業における有害虫の駆除や、リン酸鉄リチウムイオン電池の正極の原料といった新しい用途¹⁷⁾も生まれ始めているので、今後のさらなる検討が期待される。

5. まとめ

本研究で得られたことをまとめると、以下のようになる。

- 1) 採用した酸溶出条件では、焼却灰ではリン溶出率約72%、重金属溶出率約49～60%、嫌気性消化汚泥についてはリン溶出率約42～66%、重金属溶出率約87～100%という結果が得られ、焼却灰ではリンが、嫌気性消化汚泥では重金属が溶出しやすい傾向にあった。この結果から、元素の存在形態によって酸溶出率が異なり、また、嫌気性消化汚泥のバクテリアリーチング法ではpH約2以下でリンの著しい溶出が起こることがわかった。
- 2) 酸溶出液へのアルカリ添加により、PO₄-P、Fe、Al、Ca、Zn、Cu等の主要元素のpHに対する挙動が明らかになった。焼却灰と嫌気性消化汚泥の酸溶出液を比べると、焼却灰の方が高いリン酸回収率を得ることが可能であっ

た。一方、嫌気性消化汚泥は元素濃度の低さと溶解性有機物質によるキレートと推測される作用によって、リン酸と重金属を分別回収しやすいという結果となった。また、化学平衡計算プログラムMINEQL+による推定と実験結果は、元素によって合致の度合いは大きく異なった。

3) 酸溶出液に鉄塩を添加するリン酸鉄の形態でのリンの分別回収は、得られた沈殿物の純度がかかなり高く、焼却灰および嫌気性消化汚泥の両方について適用可能な方法であった。しかし、リン酸鉄の用途や経済性の面などから、課題の存在することも示された。

参考文献

- 1) 小野田吉恭, 西村寛信, 後藤幸造, 掛布善一, 鳥居哲也, 柳瀬哲也, 池田裕一, 坪井博和: LOTUS Projectの開発技術～スラッジ・ゼロ・ディスチャージ技術下水汚泥焼却灰からのりん回収技術～下水汚泥からの重金属の除去, 再生と利用, Vol. 30, No. 117, pp. 43-46, 2007.
- 2) 加藤文隆, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信生: 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望, 土木学会論文集G, Vol. 63, pp. 413-424, 2007.
- 3) 大下和徹, 岩下真理, 高岡昌輝, 武田信生: 下水焼却灰からの湿式リン抽出方法の体系化, 環境工学研究論文集, Vol. 40, pp. 395-404, 2003.
- 4) 高橋正昭, 山本和久, 岩崎誠二, 地主昭博, 松岡行利: 各種焼却灰からのりん, 金属等資源回収技術開発研究, 三重県環境科学センター研究報告, No.18, pp. 65-68, 1998.
- 5) 高橋正昭, 加藤進, 男成妥夫, 円城寺英夫: 各種焼却灰からのリン, 金属等資源回収技術開発研究 (V) ー下水汚泥焼却灰からのリン酸塩回収方法, 三重県環年報, No.4, pp. 27-31, 2002.
- 6) Hultman B., Levin E., Stark K.: Phosphorus recovery from sewage sludge: research and experiences in Nordic countries, *SCOPE Newsletter*, No. 41, pp. 29-32, 2001.
- 7) Couillard D. and Mercier G.: Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge-bioreactors comparison, *Environ. Pollut.*, Vol. 66, pp. 237-252, 1990.
- 8) 北田久美子, 伊藤歩, 相澤治郎, 海田輝之: 下水汚泥中に成育する鉄酸化細菌による下水汚泥からの重金属の除去, 環境工学研究論文集, Vol. 36, pp. 105-112, 1999.
- 9) APHA, AWWA and WEF: *Standard methods*, 2000.
- 10) Wild D., Kislakova A. and Siegrist H.: Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion, *Water Research*, Vol. 31, pp. 2300-2308, 1997.
- 11) Babel S. and del Mundo Dacera D.: Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review, *Waste Management*, Vol. 26, pp. 988-1004, 2006.
- 12) Pathak A., Dastidar M.G. and Sreerishnan T.R.: Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review, *J. Environmental Management*, Vol. 90, pp. 2343-2353, 2009.
- 13) 海田輝之: 下水汚泥からの重金属の除去, 再生と利用, Vol. 20, No. 75, pp. 8-16, 1997.
- 14) Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, Vol. 51, pp. 844-851, 1979.
- 15) 化学工業日報社: 14906の化学商品, 2006.
- 16) 中川博: 岐阜市における下水汚泥焼却灰からのリン回収事業, 水環境学会誌, Vol. 34(A), pp. 16-20, 2011.
- 17) ウィキペディアフリー百科辞典, <http://ja.wikipedia.org/wiki/>, 2011.8月時点.

(2011.5.30受付)

Study on Fractional Recovery of Phosphorus and Heavy Metals from Incinerated Ash and Anaerobically Digested Sludge through Acidic Solubilization

Masanobu TAKASHIMA¹

¹Dept. of Application for the Nuclear Technology, Fukui University of Technology

In this study, acidic solubilization (the pH of about 2 or less with sulfuric acid) of phosphorus and heavy metals and alkaline fractional recovery of those elements were examined, using incinerated ash and anaerobically digested sludge which originated from sewage sludge. The ash showed higher solubilization of phosphorus (72%), while the digested sludge exhibited higher solubilization of heavy metals (87-100%). The recovery of phosphorus from the acidic solutions by a ferric salt and alkali addition revealed that, at the pH of 2-2.3, relatively purified iron phosphate was obtained as precipitates. Also, heavy metals were successfully removed as precipitates at the pH of 8.6-8.8. Higher recovery of phosphorus was possible with the ash. On the other hand, the fractional recovery of phosphorus and heavy metals was easier with the digested sludge, because of its lower element concentrations and chelating ability of heavy metals by soluble organic substances.