

(株)クボタ 岩部秀樹
小松敏宏
○ 小出典宏

1. はじめに

下水汚泥やその焼却灰はこれまで廃棄物と見なされ、その多くが有効利用されことなく主に埋め立て処分されてきた。しかし近年それらは有価物を含む資源として見直されてきており、リンについても有用な資源として注目されている。リンは資源としての価値が高く、また今後下水処理場への高度処理普及に伴う汚泥中リン濃度の増加が予想されることから、下水汚泥焼却灰からのリン選択的回収技術は有効な技術となる。

これまで下水汚泥焼却灰からのリン回収技術として、酸抽出・溶媒抽出法が報告されているが^{1), 2), 3)}、本研究では酸抽出・吸着法によるリン回収を試みた。その結果、リンを非常に高収率、高選択的に回収でき、またコスト的にも非常に有望であることが明らかになったので報告する。

2. リン回収フロー

図1に本法のリン回収フローを示す。希硫酸により下水汚泥焼却灰からリンを酸抽出し、固液分離する。抽出後のリン含有硫酸溶液からは吸着剤にてリンを吸着除去し、リンを除去した硫酸溶液は再び酸抽出に用いる。一方リンを吸着した吸着剤はNaOH 溶液と接触することにより、リンをNaOH 溶液中に溶出する。このリンが溶出した NaOH 溶液を冷却することでリン酸ナトリウムの結晶を得る。結晶を固液分離した後、溶液は再び脱着工程に用いる。リンを脱着した吸着剤は再びリン吸着剤として使用できる。

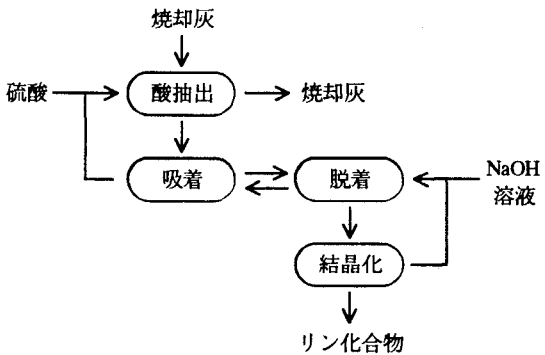


図1 リン回収フロー

3. 実験方法および結果

3.1 酸抽出工程

表1に示す組成の下水汚泥焼却灰（高分子系）を1%（v/v）硫酸中で攪拌することにより、酸抽出を行った。灰濃度 50 g/L の場合リンはリン酸として速やかに焼却灰より溶出し、30分で80%、4時間で90%の抽出率を達成した。

硫酸濃度を0.1%から3%で、焼却灰濃度を50 g/Lから300 g/Lで変え、抽出時間3~4時間で焼却灰からのリン溶出の変化を調べた。焼却灰からのリン溶出は溶出後の硫酸溶液のpHに依

存し、図2に示すようにpH2を境に溶出率は大きく変化し、pH<2では溶出率はほぼ80%以上となる。これは、金属のリン酸塩がpHの低下により溶解度が上昇したものと考えられる。

硫酸濃度1%、灰濃度100 g/L、抽出時間4時間の条件で、焼却灰からのリンおよび金属の溶出を調べた（図3）。

表1 供試焼却灰の成分 (mg/kg)			
成分	濃度	成分	濃度
P	65900	Cu	2000
CaO	64700	Zn	7100
MgO	25800	Cr	1400
Al ₂ O ₃	171500	Cd	37
Fe ₂ O ₃	162700	Pb	450
SiO ₂	335600	As	18
		Mn	3100

リンは79%が溶出し、重金属類はMnが42%、Cuが22%、Cdが24%の溶出率で、Zn、Crは10%以下の溶出率であり、Pbは溶出が確認されなかった。リンの溶出率に対し、金属は低い溶出率であった。

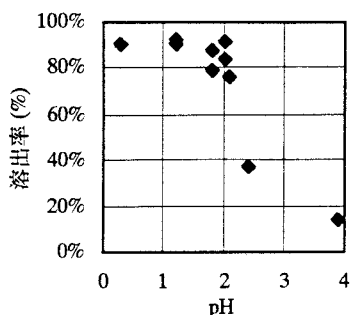


図2 リン溶出率のpH 依存性

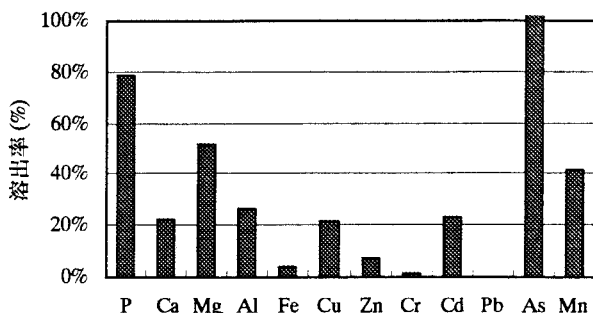


図3 リンおよび金属の焼却灰からの溶出率

3.2 吸着工程

鉄水和酸化物を主成分とする吸着剤を用いて、焼却灰からリンを抽出した硫酸溶液から、リンを吸着除去した。リン含有硫酸溶液に吸着剤を入れて静置しておくと時間の経過とともに溶液中のリン酸濃度は減少し、6～8時間程度で溶液中のリン酸濃度はほぼ一定となった。

初期リン酸濃度4600 mg-P/L、pH 2.0のリン含有硫酸溶液に吸着剤を入れ24時間静置した場合、吸着剤濃度200 g/Lで91%、400 g/Lで99%の吸着除去率を達成した。また吸着剤は最大36 mg-P/gのリン吸着能を示した。

吸着剤濃度200 g/L、吸着時間24時間の条件で、溶液中からのリンおよび金属の吸着除去を調べたところ、図4に示すようにリンは91%が移行したのに対し、金属はCrとAsを除いてほとんど移行しなかった。図3と図4の値を掛け合わせると、焼却灰から吸着剤へのリンおよび金属の移行率は図5に示すようになり、リンとヒ素を除く全ての金属がほとんど吸着剤に移行しないことが分かる。またヒ素にしても、酸抽出後の硫酸溶液中のヒ素濃度0.35 mg/Lであることを考慮すれば、ヒ素の高移行率は回収されるリンの純度にはあまり影響を及ぼさない。

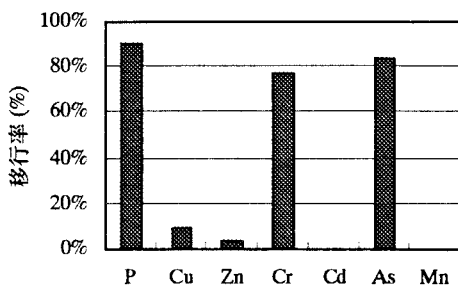


図4 リンおよび金属の溶液から吸着剤への移行率

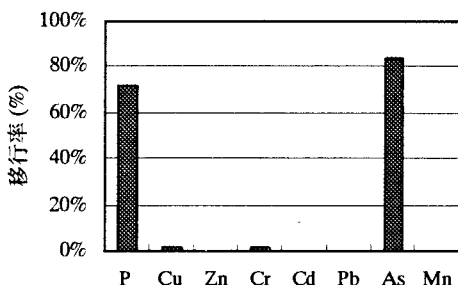


図5 リンおよび金属の焼却灰から吸着剤への移行率

3.3 脱着工程、結晶化工程

リンを吸着した吸着剤をNaOH溶液に入れて静置しておくと、吸着剤からリンが溶出した。NaOH溶液濃度0.1～10%の範囲で脱着の可否を検討したところ、いずれの濃度でもリンの脱着が起こった。脱着率は10%NaOH溶液で吸着剤濃度75 g/Lの場合、6時間で89%、24時間で99%となった。リン脱着では、1 molのリン脱着に対し3～5 molのOH⁻が溶液中から減少した。しかし溶液中のOH⁻がなくなると、リンの脱着はそれ以上起こらなかった。この結果、リン脱着にはモル比でOH⁻/P=3～5以上のNaOHが必要であることが明らかになった。

リン脱着に用いたNaOH溶液を冷却して過飽和状態にすると、溶液中から無色針状結晶が析出する。この結晶

を固液分離後、100℃で2時間乾燥し、X線回折法にて形態分析を行ったところ、 Na_3PO_4 であることが明らかになった。純粋な Na_3PO_4 は100℃で一水和物となり、この時のリン含有率は17.0 % となる。一方得られた結晶のリン含有率は16.4 % で、リンが全て Na_3PO_4 で存在するならば、結晶の純度は96 % となる。

4. コスト評価

本法によりリンを回収した場合の、ランニングコストとしての薬品費を表2に示す。リン含有率8.0 % の焼却灰1.0t を本法によりリン回収した場合、表2に示す条件ではリンとして61 kg が回収される。これは $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の形態として359 kg に相当する。薬品費は消耗分のみ計

表2 コスト計算 (焼却灰1.0t 当たり)

計算条件		結果	
灰リン含有率	8.0 %	回収リン量	61 kg-P
灰リン量	80 kg-P	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	359 kg
全回収率	77 %	薬品費	24209 円/t-灰
内訳 酸抽出率	85 %		397 円/kg-P
吸着率	90 %	内訳 H_2SO_4	5888 円/t-灰
脱着率	100 %	NaOH	18321 円/t-灰

上しており、NaOH は $\text{OH}^-/\text{P}=4$ の比率でリンと引き替えに減少する分をランニングコストとした。また吸着剤は再生利用できるため、ランニングコストに計上していない。その結果、焼却灰1.0t を処理するのに必要な薬品費は約24,200円/t-灰となり、P 1 kg 当たりの費用は約400円/kg-P となった。 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の工業試薬の単価のデータがないため単純な評価はできないが、 Na_2HPO_4 のP 当たりの単価1500円/kg-P、あるいは H_3PO_4 (75 %) のP 当たりの単価720円/kg-P と比較するならば、本法は非常に有望な方法であると言える。

5. まとめ

本研究では、下水汚泥焼却灰からのリン再資源化を目標に、酸抽出・吸着法によるリン回収方法について検討を行った。得られた結果をまとめると以下ようになる。

- ① 硫酸抽出により、下水汚泥焼却灰中のリンは80 % 以上が抽出される。抽出率はリン溶出後のpH により決まり、pH 2以下にすることが必要である。
- ② 吸着・脱着工程ではリンは90 % 以上の回収が可能で、最終的に Na_3PO_4 の形態で回収される。
- ③ リン含有率8.0 % の焼却灰1.0t から回収される $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は359 kg で、このときの薬品費は約24,000円/t-灰で、リン1 kg 当たりの回収費は約400円/kg-P となる。コスト的にも本法は非常に有望である。

今後の課題としては、本法の連続実験への適用と、さらなるコスト削減のためのリン含有 NaOH 溶液からのリン回収方法の検討が挙げられる。

<参考文献>

1) 森隆之ら：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。
2) 森隆之ら：下水汚泥焼却灰からのリン回収について（第2報），第33回下水道研究発表会講演集，pp.946～948，1996。
3) 山根昭ら：下水道施設からの有用物回収技術に関する調査，第34回下水道研究発表会講演集，pp.977～979，1997。