

B-50 リン回収を目的とした下水汚泥焼却灰硫酸抽出液からの金属類の除去

○川上 北斗¹・伊藤 美穂²・高橋 健太³・伊藤 歩^{4*}・石川 奈緒²・海田 輝之²

¹岩手大学大学院工学研究科社会環境工学専攻 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

²岩手大学工学部社会環境工学科 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

³日鉄住金P&E (〒141-0032 東京都品川区大崎1-5-1)

⁴岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

* E-mail: aitou@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

下水中のリンの一部は下水処理を通じて汚泥に移行し、その汚泥を焼却処理すると焼却灰（以下、下水灰とする）中のリン含有量は1~2割程度となり、リン鉱石に匹敵する。日本は国内で利用されるリンのほぼ全量を海外からの輸入に依存していることから、下水灰中のリンを回収して再利用することが望まれている。また、下水灰に共存する有害な金属類についても、リンと分離して回収できれば下水灰の資源としての利用範囲も広がると考えられる。

本研究では、湿式法による下水灰からのリンと金属類の回収技術を開発するために、酸性条件下で下水灰からリンと金属類を抽出し、固液分離後の抽出液について、電気透析法を応用した金属類の除去を検討した。

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 (Shimadzu, ICPE-9000), ICP-MS (Thermo Fisher, ICAP-Q) 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、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としてY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。

下水灰からの元素類の抽出操作を行うために、1 Lの振とうフラスコで下水灰と純水を混ぜ合わせ、固形物濃度が100 g-DSLとなるように下水灰懸濁液を調製した。

懸濁液は硫酸を用いてpHを1に調整した。その後、25°Cの恒温室内で往復式振とう機を用いて120 rpmで振とうし、回分式の抽出操作を行った。一定時間毎(0, 1, 6, 12, 24, 48時間目)にpHの測定を行い、pHが設定値から外れている場合は再度調整した。遠沈管(約80 mL)に採取した試料を遠心分離(25°C, 3,000 rpm, 10 min)した後、上澄液を0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過し、そのろ液を抽出液とした。抽出液の元素濃度について上記と同様の方法によりICPを用いて分析した。

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

図-1に本実験に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(AD8724D, エー・アンド・ディ)、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(Nafion PFEA Membrane (N117), デュボン社)と陰イオン交換膜(ネオセプタ(AHA), (株)アストン)、電極はメッシュ状のチタン・白金電極(9 cm×9 cm)を使用し、2枚の陽イオン交換膜(12 cm×12 cm)と2枚の陰イオン交換膜(12 cm×12 cm)をそれぞれ交互に挟んで、中間槽(75 mL)、陽イオン回収槽(125 mL)、陰イオン回収槽(125 mL)、外側の電極槽(1200 mL)の5部屋を作った。上述の抽出液に硫酸を加えてpHを0.5に再調整した試料(以下、硫酸抽出液とする)を透析セルの中央に位置する中間槽に加え、陽イオン回収槽と陰イオン回収

槽、外側の電極槽には抽出液と同種の硫酸の希釈液 (pH : 0.5) を加えた。図-1に示すように通电後のイメージとしては硫酸抽出液中の陽イオンは陰極に引き付けられ、陽イオン交換膜を透過出来るが、陰イオン交換膜に遮断され、陽イオン回収槽内に閉じ込められる。他方、抽出液中の陰イオンは陰イオン回収槽内に閉じ込められる。そしてリンはpHが1程度であれば非解離性のリン酸 (H_3PO_4 , $pK_a=2.15$) として中間槽に残る。このような方法で抽出液中のリンとその他金属類の分離を図った。また、200 mLのビーカー内に硫酸抽出液 (pH : 0.5) を150 mL、2つの500 mLのビーカー内に硫酸の希釈液 (pH : 0.5) を300 mLずつ用意し、前者と中間槽、後者と陽イオンおよび陰イオン回収槽をチューブで接続してローラーポンプでの循環を行った。サンプルは継時的に100 μ L採取し、中間槽のpH調整には中間槽に接続した100 mLのビーカー内に硫酸を数 μ L添加して行った。通电後、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ICPを用いて分析を行った。

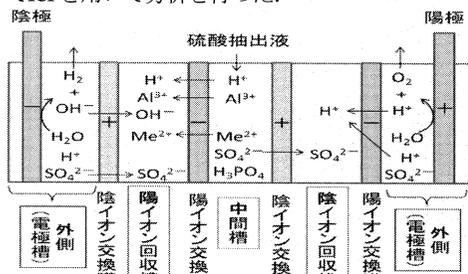


図-1 電気透析装置のイメージ

3. 実験結果及び考察

図-2に透析中にpHを調整しない条件 (以下条件1) で7時間通电 (電流値 : 2.8 A) を行った場合での中間槽内の硫酸抽出液のpHの変化と各槽におけるAl, Pの回収率を示す。なお、回収率はそれぞれの槽における元素の質量を、通电前の中間槽内の質量で除し、百分率で示した値であり、中間槽から各槽にどれくらいの割合で元素類が移動したかが分かる。図-2を見ると中間槽内のAlが経時的に陽イオン回収槽へ移動し、7時間でほぼAlの移動が終了していることが分かる。しかし、Pも経時的に陽イオン回収槽および陰イオン回収槽へ移動し、7時間目では約20%しか中間槽内に残らなかった。また、透析中における中間槽内のpHは、7時間目で1.7まで上昇した。Pが各回収槽に移動したのは非解離性のリン酸がpHの上昇によって解離性のリン酸 (H_2PO_4 等) に変化したことや、Alとの錯イオンの生成によるものと考えられる。

図-3に透析中も中間槽内の硫酸抽出液のpHを0.5に調

整した条件 (以下条件2) での各槽におけるAl, Pの回収率 (左縦軸) と物質質量 (右縦軸) を示す。本条件では7時間で中間槽内のAlの77%程度が陽イオン回収槽へ移動した。また、中間槽内のPは徐々に陽イオンおよび陰イオン回収槽へ移動したが、7時間目における中間槽内での残存率は約71%であり、条件1に比べてより多くのPを残すことができた。透析時間を10時間まで延長することにより約93%のAlを陽イオン回収槽へ移動させることができたが、中間槽内に残ったPは、透析時間7時間よりも低い60%であった。また、透析後での中間槽内の硫酸抽出液の量は約90 mL (通电前の約36%) 減少していた。

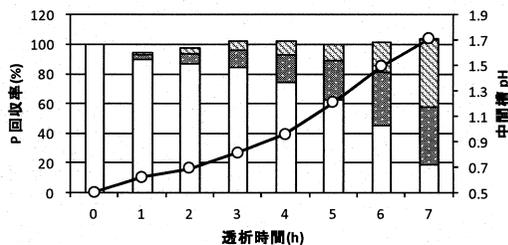
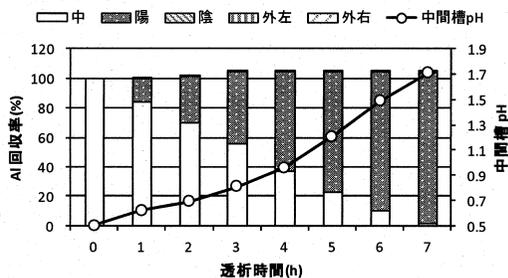


図-2 条件1でのAl (上), P (下) の回収率と中間槽pHの経時変化 (中間槽のpH調整 : 無し)

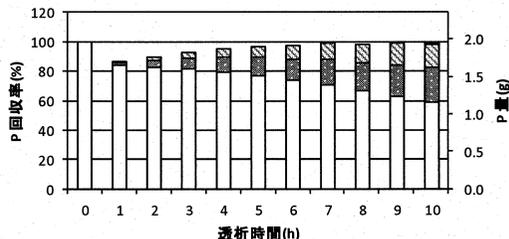
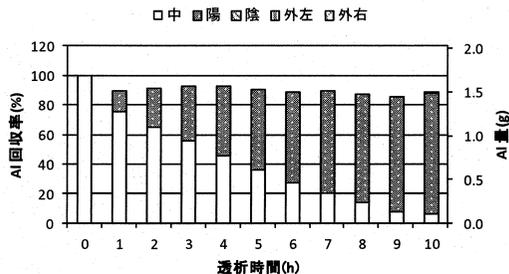


図-3 条件2でのAl (上), P (下) の回収率と各回収槽の物質質量 (中間槽のpH調整 : 有り)

中間槽内から移動したP量(約40%)と減少した硫酸抽出液の量が同程度であったことから、Pは硫酸抽出液とともに各回収槽に移動した可能性が高いと考えられる。条件1, 2での透析結果から通電中に中間槽内の硫酸抽出液のpHを0.5に調整することによりPを中間槽にある程度留めながらAlを除去できることがわかった。しかし、透析時間の経過にしたがってPの一部は陽イオンおよび陰イオン回収槽に移動することから、AlとPの移動に及ぼす電流値の影響を検討した。

図-4に中間槽内の硫酸抽出液のpHを0.5に調整し電流値を1.4 Aに設定した条件(以下条件3)で10時間通電を行った場合での各槽におけるAl, Pの回収率と物質量を示す。10時間での陽イオン回収槽へのAlの移動量は66%程度であり、条件2でのAlの移動量(93%)と比較すると電流値の低下によりAlの移動速度が低下したことがわかる。さらに、条件2の実験と同様に透析後に中間槽内の硫酸抽出液の量を測定すると約74 mL減少していた。

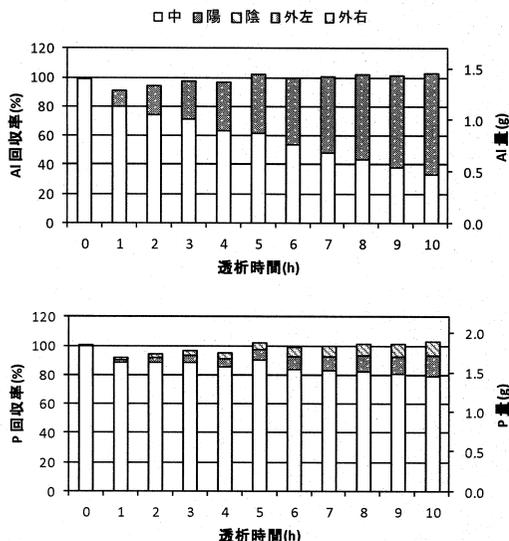


図-4 条件3でのAl(上), P(下)の回収率と各回収槽の物質量(中間槽のpH調整:有り)

異なる電流値での元素類の透析速度を比較するために、中間槽内のAlおよびPの量が時間に対して直線的に減少する時の近似式を求め、その近似式の勾配を電流値で除した値を算出し、これを電流値当たりの透析速度と定義した。電流値が2.8 Aである条件2ではAlが約71 mg/h/A, Pが約17 mg/h/Aであり、電流値が1.4 Aである条件3ではAlが約76 mg/h/A, Pが約19 mg/h/Aであった。同様に、中間槽内の硫酸抽出液量の電流値当たりの減少速度を比較すると、条件2が約33 mL/h/Aであり、条件3が約34 mL/h/Aであった。以上の結果より、電流値を2.8 Aから1.4 Aに変更しても単位電流値当たりのAl, Pの移動速度は本条

件下では変化しなかったことが分かる。

図-5に条件2での透析前後における中間槽内の硫酸抽出液中の金属濃度と硫酸イオン濃度の変化を示す。透析前後で中間槽内のほとんどの金属濃度が減少していることが分かる。しかし、P, Fe, As, Crは他の金属と比較して濃度減少が少なく、中間槽内の硫酸抽出液の減少によって金属量が減少していた。また、中間槽内の硫酸イオン濃度は透析終了後で約29 g/Lと高濃度であったため、透析後の二次利用を考慮すると硫酸イオンの除去が今後の課題になると考えられる。

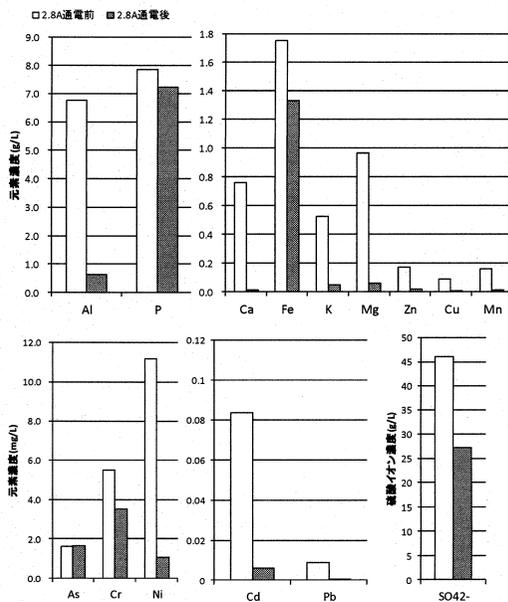


図-5 透析前後での中間槽内の微量金属濃度と硫酸イオン濃度の変化

4.まとめ

本研究の結果から、中間槽のpHを調整することによって透析中のPの移動を抑制することができた。また、電流値を低下させることによってAlの各回収槽への移動量は減少し、透析速度は抑制されたが、単位電流当たりに換算すると本条件下では同程度であった。

謝辞: 本研究の一部は、農林水産省「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」(課題番号:23012, 課題名:下水灰の肥料用原料化技術の開発研究)からの補助を受けて実施した。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 下水試験方法 下巻-1997年版, 社団法人日本下水道協会, 1997.