下水汚泥焼却灰の硫酸抽出液からの電気透析法による金属類除去と水溶性リン酸塩の生成

伊藤 歩¹・川上 北斗²・石川 奈緒³・用山 徳美⁴・落 修一⁵・海田 輝之⁶

¹正会員 岩手大学大学院准教授 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@iwater-u.ac.jp

²正会員 (株) ドーコン (〒004-8585 札幌市厚別区厚別中央1条5丁目4番1号)

³(株) 正会員 岩手大学助教 理工学部システム創成工学科社会基盤・環境コース (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

E-mail: naoki@iwater-u.ac.jp

⁴非会員 日本燐酸(株) (〒299-0266 千葉県袖ヶ浦市北袖14)

⁵正会員 (公財) 日本下水道新技術機構 (〒162-0811 東京都新宿区水道町3番1号 水道町ビル 7階)

E-mail: s-ochi@jiwet.or.jp

⁶正会員 岩手大学教授 理工学部システム創成工学科社会基盤・環境コース (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

E-mail: umita@iwater-u.ac.jp

電気透析装置を用いて下水汚泥焼却灰の硫酸抽出液に含まれるAlやその他の金属の除去を試験した結果、抽出液のpHを0.5に維持し、電気透析時間を10時間とすることで、AlやZn, Cu, Cd, Niの85~95%程度を除去でき、Pの60%程度を保持できた。電気透析後の硫酸抽出液をNH₃水で中和した後、乾燥させて得られた粉末試料の水溶性Pの含有率は、90%程度であり、Pの大部分を速効性のP化合物として回収できた。粉末試料をXRDとFE-SEMでそれぞれ分析した結果、(NH₄)₂SO₄、NH₄H₂PO₄およびP₂O₅の回折パターンと類似したピークが観察され、元素マッピングではNの分布とは重ならないPの分布も確認されたことから、粉末試料中のSとPの大部分は上記の化合物として存在していると推察された。

Key Words : Sewage sludge incinerated ash, phosphorus recovery, extraction with sulfuric acid, metals removal, electrodialysis

1. はじめに

日本是国内で消費されるリン(P)のほぼ全てを海外からの輸入に依存しており、価格の高騰や将来的なリン鉱石の枯渇あるいは品質低下の問題などから、持続可能なリン資源の確保が求められている。国土交通省が取りまとめた「下水道におけるリン資源化の手引き」¹⁾によると、リン鉱石、リン酸系肥料および食糧・飼料として年間55.5万トン(2006年)のPが輸入されており、そのうちの約1割が下水道に流入し、更にその約7割に相当する4万トンのPが下水汚泥に移行していると推定されている。日本では下水汚泥の発生固形物量の約7割が焼却処理されており²⁾、その焼却灰(以下、下水灰とする)に残存するPの含有率は5~15%に達する¹⁾。そこで、下水灰を対象としたリン回収技術が開発されてきて

岐阜市では灰アルカリ抽出法によるリン回収が実用化されている。本手法ではアルカリ溶液によって下水灰中のAlとPを抽出した後、Pを肥料として利用可能なリン酸カルシウム塩として回収できる^{3~5)}。しかしながら、Pの抽出には加熱を必要とし、その抽出率は50%程度であり、アルカリ溶液では抽出されない重金属類が処理後の灰に残存するといった欠点がある。一方、酸(主に硫酸)を用いた抽出法も広く検討されており、下水灰のpHを1~2程度に低下することで80~90%程度のPを抽出できる^{6~11)}。抽出後は共存するAlや他の重金属類との分離が必要であり、Pをリン酸アルミニウム⁷⁾やリン酸第二鉄^{9, 10)}の化合物として回収できるが、これらの沈殿物は溶解度が低いため肥料原料としてそのまま利用することは難しい。そのため、陽イオン交換樹脂¹²⁾やZr(IV)含有吸着剤¹³⁾を用いて硫酸抽出液中の重金属類を除去する方法が検討されており、重金属に加えてAlも

以上より、本研究では下水灰の硫酸抽出液について異なる時間で電気透析を行った後、それらのろ液を回収して NH_3 水による中和と乾燥による固形物化を検討した。更に回収した固形物の粉末試料に含まれる水溶性リンの存在率を調査するとともに X 線を利用した分析技術による粉末試料の構成成分の推定を行った。

には希硫酸（純水で希釈し pH を 0.5 に調整）を加えた。図-1 に示すように通電後のイメージとしては中間槽内の試料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、陰イオンは陰イオン回収槽内に閉じ込められる。そして P は pH が 0.5 程度であれば非解離性のリン酸 ($\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{p}K_{\text{a1}}=2.12^{20}$) として存在することから中間槽に留まると予想した。

中間槽、陽イオン回収槽および陰イオン回収槽の pH を測定 (TOA DKK, HR-25M) できるように電解槽とは別に 3 つのビーカーを用意し、各ビーカーと各槽をチューブで繋ぎ、ローラー式定量ポンプ (Master Flex, 7553-70) を用いて試料を循環 (72 mL/min) できる装置構成とした (写真-1)。陽イオンおよび陰イオン回収槽に接続したビーカーには上述の希硫酸を 300 mL 加えた。一方、中間槽に接続したビーカーには抽出ろ液を 150 mL 加え、ポンプで循環しながらビーカー内において抽出ろ液の pH を希硫酸で 0.5 に調整した。電流値を 2.7 A に設定して通電を開始した後、各槽の試料を経時的に採取し、元素類の濃度について ICP を用いて分析した。また、硫酸イオン (SO_4^{2-}) 濃度をイオンクロマトグラフ (DIONEX, DX-500) で測定した。電気透析時間を 6 時間と 10 時間の 2 条件に設定し、電気透析終了後に抽出ろ液を回収し、次の固形物化実験に使用した。

図-1 電気透析装置のイメージ

写真-1 実験装置の構成 (写真中央：電解槽，写真左：直流電源，写真手前：pH電極，写真奥：定量ポンプ)

(4) 抽出ろ液の固形物化実験

電気透析後の抽出ろ液に残存するPとSを肥料原料として利用可能な固形物として回収するために、電気透析後（6時間後と10時間後）の抽出ろ液を中間槽から取り出し、 NH_3 水で中和し、硫酸イオンを硫酸（硫酸アンモニウム： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）、リン酸イオンをリン酸（リン酸アンモニウム： $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ または $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）あるいは五酸化リン (P_2O_5) として回収することを試みた。電気透析後の抽出ろ液50 mLに NH_3 水（28%）をpHが9.8になるまで滴下した。その際、白色沈殿の生成が観察された。その後、この懸濁液を複数のガラス製シャーレに移して45°Cで24時間乾燥させ、析出物を回収し、乳鉢で粉末状にした後、成分分析のため110°Cで2時間乾燥した（以下、粉末試料とする）。粉末試料について、前述のICPによる元素類の含有量と水溶性量の分析に加えて、XRD (Rigaku, RINT 2200 VPC/IHK) による粉末結晶の同定とFE-SEM（日本電子（株），JSM-7001F）とEDX (OXFORD, INCA x-act) による元素マッピングを試みた。水溶性元素量については肥料分析法（農林水産省農業環境技術研究所法）²¹⁾を参考に、粉末試料0.5 gと純水40 mLを30分間混合した後、ろ過を行い、そのろ液を分析した。元素類に加えて $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度をインドフェノール青吸光光度法によって自動分析装置で分析した。

3. 実験結果および考察

(1) 電気透析による抽出ろ液からの金属類除去

図-2に電気透析における各槽のAlとPの存在率の経時変化を示す。図中の存在率は各槽の元素量（=濃度×体積）を中間槽の初期元素量で除したものである。なお、計算に用いた各槽の任意の時間での体積を電気透析中に把握することはできなかったため、電気透析前後での体積の増減分 ($\Delta V = V_{t=0} - V_{t=10}$, t : 透析時間[hr]) を全透析時間 (=10[hr]) で割り、それを各時間毎に案分した体積 ($V_t = V_{t=0} + \Delta V/10 \times i$) を用いて各時間での存在率を求めた。また、中間槽以外の各槽には希硫酸を加えていることから、中間槽以外の各槽の初期値は0とした。

Alの存在率は時間の経過とともに中間槽で減少する一方で陽イオン回収槽で増加し、10時間目には約95%のAlが中間槽内の抽出ろ液から除去され、陽イオン回収槽に移動した。Pの存在量は中間槽で徐々に減少し、陰イオン回収槽と陽イオン回収槽の双方に移動し、10時間目では約60%のPが中間槽に留まったが、残りの40%は他の槽に移動し、上述の予想とは異なる結果となった。

図-2 電気透析における各槽のAlとPの存在率の経時変化

表-2に電気透析前後での中間槽、陽イオン回収槽、陰イオン回収槽および電極槽の溶液の体積変化とその変化率を示す。変化率は電気透析後の体積を電気透析前の体積で除したものである。中間槽内のろ液の体積は電気透析によって減少し、その減少率は電気透析時間10hrで36%であった。一般に、電気透析ではイオン交換膜を介してイオンだけではなく電気浸透水として水の移動も生じる²⁹。陽イオンおよび陰イオン回収槽の溶液の体積は電気透析後に増加していることから、中間槽内のろ液の一部が陽イオン回収槽と陰イオン回収槽に移動したと考えられる。上述の中間槽のろ液体積の減少率はPの移動率とほぼ一致することから、中間槽内のPの大部分はイオンではなく非解離性の H_3PO_4 として存在するが、その状態で陽イオン回収槽と陰イオン回収槽へ移動した可能性がある。なお、各槽の増減の収支が一致しないが、これは図-1に示すように電極槽で H_2O が分解され、その結果として生じた H_2 と O_2 が大気に放出されたためである。

表-2 電気透析前後での中間槽、陽イオン回収槽、陰イオン回収槽および電極槽の溶液の体積変化と変化率（単位：変化率以外はmL）

槽		陽イオン回収	中間	陰イオン回収	電極
透析前	体積	410	250	410	1100
透析6hr後	体積	464	196	470	1022
	増減	+54	-54	+60	78
	変化率	1.13	0.78	1.15	0.93
透析10hr後	体積	500	160	510	970
	増減	+90	-90	+100	-130
	変化率	1.21	0.64	1.24	0.88

表-3に電気透析前後での中間槽（抽出ろ液）の元素類の濃度を示す。電気透析前（透析時間0 hr）の濃度は下

水灰からの抽出ろ液の濃度とほぼ等しく、表-1に示したように元素類の抽出率は、Alで97%、Pでほぼ100%であった。抽出ろ液の元素類濃度はP、AsおよびPbでは電気透析前後でほとんど変化しなかったが、他の元素類の濃度は電気透析時間が長くなるにつれて減少する傾向がみられ、特に共存するAlやZn、Cu、Cd、Niの除去率は透析時間10時間で85～95%程度に達した。電気透析前後においてPやAsの濃度が変化しなかった理由としては、前述のように、これらの元素が非解離性のリン酸とヒ酸（あるいは亜ヒ酸）として存在していたためと考えられる。表には示していないが、抽出ろ液の硫酸イオン濃度は約46 g/Lであり、電気透析10時間後で約30 g/Lに減少したが、硫酸が残存していることが分かる。

表-3 電気透析における中間槽の元素類濃度の時間変化

透析時間 (hr)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Zn
	(g/L)						
0	6.8	0.76	1.8	0.52	0.96	7.9	0.17
6	2.6	0.13	0.98	0.39	0.32	7.8	0.061
10	0.95	0.033	0.80	0.058	0.10	7.8	0.019

透析時間 (hr)	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
	(mg/L)						
0	1.6	0.30	5.5	87	160	11	0.009
6	2.0	0.17	0.20	28	59	1.2	0.011
10	1.7	0.040	1.7	11	21	1.0	0.010

表-4に下水灰の元素類含有量に基づいた電気透析後中間槽の元素類の残存率（＝電気透析後中間槽の元素濃度（表-3）×電気透析後中間槽の体積（表-2）÷（下水灰の元素類含有量（表-1）×0.1 [kg-下水灰DS]））を示す。電気透析時間が6時間と10時間で元素類の残存率を比較すると、10時間の電気透析によってPの残存率は低下するが、Asを除くその他の元素の残存率は10%以下に低下することが分かる。

表-4 電気透析後の中間槽内での元素類の残存率（%）

元素類	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Zn
6hr残存率	29.0	2.5	12.6	54.6	24.1	78.6	11.8
10hr残存率	8.7	0.5	8.4	6.6	6.2	64.2	3.0

元素類	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
6hr残存率	89.1	43.7	0.7	16.1	27.7	2.9	0.08
10hr残存率	61.8	8.4	4.8	5.2	8.0	2.0	0.06

(2) 電気透析後の抽出ろ液の固形物化とその特徴付け

電気透析後に中間槽から取り出した抽出ろ液を NH_3 水で中和する際の初期の溶解性金属濃度は、表-3（6時間と10時間）に示すとおりである。抽出ろ液を NH_3 水で中和すると白色の懸濁物が観察された。そこで、懸濁物のみを回収してICPにより元素を分析したところ、Al、Fe

およびPの含有率が高かった。従って、抽出液に残存するAlとFeが PO_4^{3-} と反応して AlPO_4 や FePO_4 が生成されたと考えられる。

表-5に粉末試料の元素類の全含有量および水溶性量を示す。ここでは NH_3 水で中和後の全ての試料の乾燥固形物の結果について述べる。Pの全含有量は80 g/kg前後であり、電気透析時間が長いほうが若干高い値を示した。Alの全含有量は電気透析6時間で25 g/kg、10時間で10 g/kgであった。KやAs、Pbにおいて水溶性量が粉末試料の全含有量を上回る場合があったが、水溶性のP量を全含有量に対する割合に換算すると、電気透析6時間で48%、10時間で93%であった。微量元素についてはAsの含有量が焼却灰の含有量とほぼ等しく、ほとんどが水溶性として残存していることが分かる。表には示していないが、水溶性の $\text{NH}_4\text{-N}$ 量は電気透析6時間で130 g/kg、10時間で140 g/kgであった。

表-5 粉末試料の元素類の全含有量および水溶性量

透析時間 (hr)	抽出 形態	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Zn
(g/kg-DS)								
6	全	25	1.1	10	0.39	32	79	0.51
	水溶性	0.013	0.22	0.018	0.78	2.2	38	0.030
10	全	10	0.37	8.7	0.75	1.1	87	0.21
	水溶性	0.009	0.073	0.007	0.81	0.64	81	0.008
透析時間 (hr)	抽出 形態	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
(mg/kg-DS)								
6	全	19	1.5	2.3	300	610	14	0.23
	水溶性	20	0.058	0.36	9.0	28	13	0.13
10	全	22	0.62	2.4	110	220	11	0.49
	水溶性	27	0.048	0.67	0.64	11	5.3	0.59

電気透析後の抽出液を NH_3 水で中和することによってPの一部は抽出液に残存するAlやFeと反応し、非水溶性の AlPO_4 や FePO_4 として沈殿すると仮定した場合、沈殿物中のAlとPあるいはFeとPのモル比はそれぞれ1であり、AlとFeのモル量の和とPのモル量の比も1になる。そこで、電気透析6時間後と10時間後での固形物中のAl、FeおよびPの非水溶性量 (=全含有量－水溶性量) をモル量に換算し、AlとFeのモル量の和 (Al + Fe) とリンのモル量との比 ((Al + Fe)/P) を求めた (表-6) 。その結果、電気透析6時間では(Al + Fe)/Pが0.88となり、1に近い値を示した。従って、電気透析6時間でPの水溶性量が低くなった原因としては、Pの一部が非水溶性の AlPO_4 や FePO_4 として存在したためと考えられる。

一方、電気透析10時間の条件では、(Al + Fe)/Pが2.72であり、PがAlやFe以外の物質と結合して存在していると考えられる。

表-6 粉末試料中のAl、FeおよびPの非水溶性量のモル換算量 (mol/kg-DS) とモル比

透析時間 (hr)	Al	Fe	Al + Fe	P	(Al + Fe)/P
6	0.93	0.18	1.10	1.32	0.83
10	0.37	0.16	0.53	0.19	2.72

本研究で得られた粉末試料の肥料原料としての利用可能性を評価するために、農林水産省告示の「肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件」²³⁾に記載されている「五 複合肥料」のうちの「化成肥料」に規定されている「含有を許される有害成分の最大量 (%)」を算出し、粉末試料の肥料成分と有害成分の含有量との比較を行った。表-7に粉末試料の肥料成分および有害成分の含有量と許容値を示す。表中のリン酸は表-5に示すリンの全含有量を P_2O_5 量に換算 (2.3倍) して示している。まず、「含有すべき主成分の最小量 (%)」として「窒素、りん酸又は加里のいずれか二以上についてそれぞれの最も大きい主成分の量の合計量10.0」を満足する必要があるが、粉末試料では窒素あるいはリン酸の含有率はいずれも10%を超えており化成肥料としての条件を満たした。

表-7 粉末試料の肥料成分および有害成分の含有率と許容値

成分	透析 時間 (hr)	分析値	公定規格 有害成分許容値		
			1 % 当たり	換算値	判定
アンモニア 性窒素	6	12.5 %	-		
	10	14.0 %			
リン酸	6	18.2 %			
	10	20.0 %			
As	6	0.0019 %	0.002 %	0.061 %	適合
	10	0.0022 %		0.068 %	
Cd	6	0.00015 %	0.00008 %	0.0025 %	
	10	0.000062 %		0.0027 %	
Ni	6	0.0014 %	0.005 %	0.15 %	
	10	0.0011 %		0.17 %	
Cr	6	0.00023 %	0.05 %	1.54 %	
	10	0.00024 %		1.70 %	
Pb	6	0.000023 %	0.003 %	0.092 %	
	10	0.000049 %		0.10 %	

次に、有害成分の許容値 (換算値) は、粉末試料に含まれる肥料成分 (アンモニア性窒素とリン酸) の含有率の合計値 (例えば、6時間の粉末試料の場合、30.7%) に各有害成分に定められている肥料成分1%当たりの許容値を乗じて求める (例えば、Asであれば $30.7\% \times 0.002\% = 0.061\%$) 。粉末試料の分析値が許容値 (換算値) を下回れば適合として判定できる。結果をみると、本研究で検討した有害成分の分析値は、全ての項目で許容値 (換算値) を十分に下回っていた。表-3に示すよう

に電気透析による有害成分（As, Cd, Ni, CrおよびPb）の除去率は最大でも85%程度であり、電気透析を行わずに有害成分が残留し、表-6に示す分析値が10倍程度に増加したとしても許容値を十分に満足できるが、電気透析を行うことによって、より安全な肥料原料を得ることができると考えられる。

なお、「化成肥料」に対する有害成分としては、表-7に示した項目に加えて「硫黄酸化物」、「亜硝酸」、「ピウレット性窒素」、「スルファミン酸」も定められているが、ここでは分析を行わなかった。また、「チタン」と「水銀」も定められているが、電気透析の条件が異なる他の粉末試料について分析した結果では許容値を十分に下回っており、同粉末を用いた植害試験の結果も問題が無いことを確認している。

図-3に10時間の電気透析処理によって得られた粉末試料と標準物質のX線回折パターンを示す。なお、標準物質の回折パターンは、統合粉末X線解析ソフトウェアのPDXL（Rigaku）より入手可能なデータベースと、国立研究開発法人 物質・材料研究機構、Mat Navi、無機材料データベース（Atom Work）²⁴⁾より引用した。粉末試料の回折パターンに最も合致する物質は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であり、リン化合物の中では $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と P_2O_5 が比較的合致した。図は示さないが、6時間の電気透析処理で得られた粉末試料の回折パターンと比較すると $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と P_2O_5 に現れる相対強度のピークは10時間の粉末の方が大きかった。

モノクロでは識別が難しいため図は示さないが、FE-SEMとEDXによる元素マッピング分析の結果では、粉末結晶表面のPの分布はNの分布と重なる部分とそうでない部分の双方が観察された。従って、粉末試料中のリンはリン酸アンモニウムだけではなく、X線回折パターンで確認された P_2O_5 のような化合物としても存在している可能性が示された。

図-4に本研究で提案する下水灰からのリン回収プロセスのフローを示す。実際の処理では、抽出、固液分離、電気透析、中和及び乾燥のための各設備が必要であるとともに、薬剤（硫酸、中和剤）やエネルギー（電気と熱）、設備の維持管理（イオン交換膜など）などのランニングコストが必要になる。今後は実用化に向けた電気透析装置の改良と連続運転を検討し、処理コストを算出する必要がある。

以上の結果から、本プロセスを通じて下水灰中のリンの6割程度を化成肥料の原料として利用可能な水溶性リン酸塩として回収できることが分かり、本プロセスの有用性を明らかにすることができた。

図-3 粉末試料と標準試料のX線回折パターン（電気透析時間：10時間）

図-4 下水灰からのリン回収プロセスのフロー

4. まとめ

本研究では下水灰の硫酸抽出液を電気透析で処理し、そのろ液を NH_3 水で中和した後、乾燥粉末として回収し、その肥効性と構成成分の推定を調査した。以下に得られた結果を示す。

- 下水灰の硫酸抽出液のpHを0.5に維持しながら電気透析を10時間行うことによってAlの約95%を除去しつつ、Pの60%を保持できた。また、共存するZnやCuについても85%程度の除去率が得られた。
- 電気透析後のろ液を NH_3 水で中和することで白色の懸濁物が生じ、その懸濁液を乾燥することで固形物として回収できた。固形物の粉末試料に含まれる水溶性リンの含有量は透析時間が長い方が高くなった。

3) 粉末試料に含まれる窒素とリン酸の量は化成肥料に求められている量を上回り、一方、有害成分の許容量を下回っており、化成肥料の原料として利用できる可能性が示された。

4) X線回折装置とFE-SEMおよびEDXによる粉末試料の分析の結果から、粉末試料の大部分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ および P_2O_5 から構成されていると推察された。

以上の結果から、下水灰からの硫酸抽出液を電気透析で処理し、そのろ液を NH_3 水で中和して乾燥することによって、下水灰から硫酸と燐安の複合的な化成肥料の原料を回収できることが分かった。

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。また、岩手大学工学部社会環境工学科環境衛生工学研究室の所属学生である高橋健太氏、伊藤美穂氏、並びに及川俊文氏の協力を得た。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：下水道におけるリン資源化の手引き，2010。
- 2) 太田太一：下水汚泥有効利用の現状と推進に向けた取組，再生と利用，Vol.40，No.151，pp.25-34，2016。
- 3) 高橋泰弘，吉田佳子，洙田泰臣，曾根庸夫：汚泥焼却灰に含まれる有価物の効率的な回収に関する研究，下水道協会誌，Vol.38，No.468，pp.181-192，2001。
- 4) 吉田佳子，高橋泰弘，洙田泰臣，宇城碩弥：汚泥焼却灰のリンとアルミニウムの実用的な回収に関する研究，下水道協会誌，Vol.39，No.482，pp.107-120，2002。
- 5) 高橋泰弘：下水汚泥焼却灰のアルカリ溶出特性，廃棄物学会論文誌，Vol.15，No.6，pp.491-499，2004。
- 6) 伊藤歩，山田浩司，武田祐介，北田久美子，相澤治郎，海田輝之：下水汚泥焼却灰に含まれる重金属類の溶出に関する研究，下水道協会誌，Vol.37，No.458，pp.166-180，2000。
- 7) Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichioka, T., Hatyakawa, S. and Miyajiri, H.: Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge, *Chemosphere*, Vol.44, No.1, pp.23-29, 2001。
- 8) 大下和徹，岩下真理，高岡昌輝，武田信生：下水汚泥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。
- 9) 高島正信：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，土木学会論文集G（環境），Vol.67，No.7，pp.III_467-III_473，2011。
- 10) Ito, A., Yamada, K., Ishikawa, N. and Umita, T.: Separation

of metals and phosphorus from incinerated sewage sludge ash, *Wat. Sci. Technol.*, Vol.67, No.11, pp.2488-2493, 2013。

- 11) Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M. and Jensen, P. E.: Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum, *Chemosphere*, Vol.91, No.7, pp.963-969, 2013。
- 12) Franz, M.: Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA), *Waste Management*, Vol.28, No.10, pp.1809-1818, 2008。
- 13) Biswas, B. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K. and Kawakita, H.: Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel, *J. Environ. Sci.*, Vol.21, No.12, pp.1753-1760, 2009。
- 14) Donatello, S., Tong, D. and Cheeseman, C. R.: Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA), *Waste Management*, Vol.30, No.8-9, pp.1634-1642, 2010。
- 15) Guedesa, P., Couto, N., Ottosen, L. M. and Ribeiro, A. B.: Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process, *Waste Management*, Vol.34, No.5, pp.886-892, 2014。
- 16) Ebbens, B., Ottosen, L. M. and Jensen, P. E.: Comparison of two different electrodialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash, *Chemosphere*, Vol.125, pp.122-129, 2015。
- 17) Ottosen, L. M., Jensen, P. E. and Kirkelund G. M.: Phosphorous recovery from sewage sludge ash suspended in water in a two-compartment electrodialytic cell, *Waste Management*, Vol.51, pp.142-148, 2016。
- 18) 川上北斗，伊藤美穂，高橋健太，伊藤歩，石川奈緒・海田輝之：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，第51回環境工学研究フォーラム講演集，pp.182-184，2014。
- 19) （公社）日本下水道協会：下水試験方法 上巻-2012年版-，2012。
- 20) 松尾友矩 編：大学土木 水環境工学 改訂3版，オーム社，2014。
- 21) （独）農林水産消費安全技術センター（FAMIC）：肥料分析法（農林水産省農業環境技術研究所法）-1992年版-，1992。
- 22) 井出哲夫 編：水処理工学 理論と応用，技法堂出版，1990。
- 23) （独）農林水産消費安全技術センター（FAMIC）：肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件
（<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/kokuji/60k0284.htm>）
（アクセス日：2016年5月18日）。
- 24) （国研法）物質・材料研究機構：Mat Navi，無機材料データベース（Atom Work）（<http://mits.nims.go.jp/>）（アクセス日：2016年3月1日）。

(2016.5.26 受付)

ELECTRODIALYTIC METALS REMOVAL AND FORMATION OF WATER SOLUBLE PHOSPHATE FROM ACIDIC EXTRACT OF SEWAGE SLUDGE INCINERATED ASH

Ayumi ITO, Hokuto KAWAKAMI, Nao ISHIKAWA, Tokumi Mochiyama, Shuichi OCHI and Teruyuki UMITA

Firstly, the metals removal from acidic extract of sewage sludge incinerated ash was investigated using an electrodialyzer. Through the electrodialysis at a pH of 0.5 during 10 hours, about 90% of Al, Zn and Cu in the extract were removed, while 60% of P was retained in the extract. Secondly, the extract after the electrodialysis was neutralized with 28% ammonia water and was dried at 45°C. The water soluble phosphorus content of the dried sample was about 90%. The composition of the dried sample met the quality criteria required for the chemical fertilizer. The analyses of the dried powder sample with the XRD and FESEM-EDX showed that the dried sample would be mainly composed of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ and P_2O_5 . These findings suggest that the dried sample recovered from acidic extract of the sewage sludge ash could be recycled as a raw material of fast acting fertilizers.