下水汚泥焼却灰からのリンとアルミニウムの資源回収

高橋 泰弘*

Recovery of Phosphorus and Aluminum from Incinerator Ash of Sewage Sludge

Yasuhiro TAKAHASHI*

* Iriezaki Sogo Sludge Center, Kawasaki City Hall, 3-24-12 Siohama, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210-0826, Japan

Abstract

To effectively use sewer system resources, experiments were carried out to recover phosphorus and aluminum from incinerator ash of sewage sludge. I found that, if an alkali solution is added to sewage ash, phosphorus and aluminum can be selectively eluted to the solution and separated by adding calcium hydroxide. Phosphorus and aluminum were recovered in the form of calcium phosphate and sodium aluminate respectively. The recovered phosphorus compound was 100% citric acid-soluble, and contained 36% phosphoric acid. With respect to toxic heavy metals specified by the Fertilizer Control Law, the Cd and As contents were below the specified standards, and Ni, Cr, Pb and Hg were not detected in the available chemical analyses. The recovered phosphate was of acceptable quality for use as fertilizer. The recovered aluminum solution contained 17000mg/l Al, and may be used as flocculant in the removal of phosphorus from sewage.

Key words: phosphorus, aluminum, incinerator ash of sewage sludge, alkali elution, phosphorus recovery

1. はじめに

近年、閉鎖性水域での富栄養化の元凶の一つであるリンを下水から除去する必要性が叫ばれており、生物脱リン法、凝集剤添加活性汚泥法など様々な研究が行われている。これら下水道の高度処理方法により、リンは除去されるがそれらは、全て汚泥に蓄積されることから、より一層、汚泥のリン濃度が増加する。また下水汚泥焼却灰（以下、焼却灰）は汚泥を脱水し、焼却処理したものであるため、リンはさらに濃縮され、これは低品位のリン鉱石並みのリン含有率である。焼却灰は、日々一定量発生するため安定供給可能であり、下水道が有する有用な資源の一つである。

リンは富栄養化を引き起こす元素であるが、資源としては人間の生活になくなくてはならないものであり、農業、医薬の分野では広く用いられている。しかしながら日本にはリンの原料であるリン鉱石は、ほとんどなく全量を海外からの輸入に頼っている。そのリン鉱石も埋蔵量と生産量の関係から経済的埋蔵量は2045年に枯渇し、その後は採掘が困難となることが予測されている¹⁾。

これらのことから焼却灰からリンを回収することは、効率的であり、かつ有限なリン資源の枯渇を防ぐ有効な手段と考え、検討を重ねてきた。その過程において、焼却灰をアルカリ溶液中で攪拌するとリンとアルミニウム

が選択的に溶出することを報告した²⁾。焼却灰から溶出したリンを回収するにあたり第一に考慮したのは、資源として再利用しやすい形態で回収することである。我が国ではリンの原料であるリン鉱石を全量、海外から輸入し、その8割を肥料として利用している³⁾。このためリンを肥料として回収すれば、リンの資源循環がスムーズに行われると考え、リン酸カルシウムとして回収することを試みた。そして、アルカリ溶出で得られたリンとアルミニウムを含む溶液からアルミニウムを有機溶媒で抽出することで、リンとアルミニウムを分離させ、リンはリン酸カルシウムとして、アルミニウムは硫酸アルミニウムとして回収する方法を考案した²⁾。しかし、工程が複雑であり、有機溶媒などの試薬を使用することから排水処理、薬品管理にコストがかかり、さらに多額の薬品コストもかかることが予想された。そこで今度は、有機試薬ではなく、無機試薬のみを使用してアルカリ溶出液からリンを沈殿させることでリンとアルミニウムを分離させ、リンは同じくリン酸カルシウムとして、アルミニウムはアルミン酸ナトリウム溶液として回収する検討を行った。この方法により、より簡易な工程で、有機試薬を使用せず、薬品コストも以前の1/4に削減可能となり、より実用的なリン、アルミニウム回収方法について知見が得られたので報告する。

* 財団法人川崎市下水道公社 入江崎総合スラッジセンター 〒210-0826 川崎市川崎区塩浜3-24-12

Table 1 Chemical composition of incinerator ash of sewage

Element	P	Al	Si	Fe	Ca	Zn	Cu	Mn	Cr	Ni	Pb	As	Cd	Se
Incinerator Ash	65000	68000	220000	62000	47000	2500	1200	1000	300	160	160	34	4.1	<2.5

mg·kg⁻¹

2. 実験方法

2.1 試料および測定方法

(1) 試料

実験に用いた焼却灰は、川崎市入江崎総合スラッジセンターで採取したものを使用した。当汚泥処理施設では市内4箇所の水処理センターで発生した下水汚泥を集約し、汚泥に高分子凝集剤を加え、ベルトプレスにより脱水し、流動焼却炉にて焼却処理している。

焼却灰の成分の一例を Table 1 に示す。Table 1 に示したように、焼却灰にはケイ素に次いでアルミニウム、リンが多く含まれているが、その他に鉛、クロム、ヒ素、カドミウムなど有害な金属も含まれていることが確認された。

(2) 測定方法

全ての分析は JIS K 0102法にもとづいて行った。リンの定量分析はモリブデン青吸光度法により、島津製作所社製可視紫外分光計 UV-2200を用いて測定した。また、アルミニウム、カルシウム、その他重金属は、島津製作所社製原子吸光分析計 AA-6800を用いて測定した。

2.2 リン回収実験

Table 1 に示したように焼却灰にはクロムなど有害な重金属が含まれているが、水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液中で攪拌することでリンとアルミニウムが選択的に溶出することはすでに報告した²⁾。本論では、アルカリ溶出にて得られた溶液（以下、アルカリ溶出液）からリンとアルミニウムを分離・回収する方法について報告する。

(1) 原理

アルカリ溶出液は高アルカリであることから、カルシウムを加えると下記の式(1)により、リンはリン酸カルシウム〔ハイドロキシアパタイト (HAp) Ca₅(OH)(PO₄)₃〕となり、白色の沈殿を生じる。

一方、アルミニウムはカルシウムとほとんど反応せず、アルミン酸ナトリウムとして溶液のまま存在することから、沈殿したリン酸カルシウムを回収することでリンとアルミニウムを分離することが可能と考えた。

(2) アルカリ溶出液

アルカリ溶出液(20w/v%)は、水に対して焼却灰を200 g・l⁻¹、水酸化ナトリウム濃度を4%、40°Cで1時間攪拌させ、ろ過したものを使用した。同様にアルカリ溶出液(40w/v%)は、水に対して焼却灰を400 g・l⁻¹、水酸化ナトリウム濃度を8%、40°Cで1時間攪拌させ、ろ過したものを使用した。主な分析結果を Table 2 に示す。

Table 2 Contents of alkali eluate

	pH	P	Al	Zn	Pb	As	Se
20w/v%	12.5	7300	5400	<2	<2	0.3	0.4
40w/v%	12.7	14000	6700	<2	<2	0.6	0.6

(mg・l⁻¹)

2.2.1 pH とリン、アルミニウム回収率

カルシウムを添加するとき、アルカリ溶出液の pH がリン、アルミニウムの回収率にどのような影響を与えるかを調べるためにアルカリ溶出液を pH 未調整 (Run1) と20%水酸化ナトリウムで pH13に調整 (Run2) したときの比較実験を行った。アルカリ溶出液 (20w/v%) 100 ml にアルカリ溶液中のリンに対して理論量 (HAp を生成するのに必要な量; Ca/P の mol 比=1.67) の塩化カルシウム水溶液 (4.4g/水30ml) を添加し1時間攪拌し遠心分離後、ろ過した。

2.2.2 水酸化カルシウムによるリン回収

先の実験ではカルシウム源として塩化カルシウムを使用した。ここでは水酸化カルシウムによるリン回収を試みた。水酸化カルシウムは水に溶けにくいことからアルカリ溶出液中のリンとの反応性は塩化カルシウムより低いと考えたため、添加するカルシウムはアルカリ溶液中のリンに対して理論量の1.2倍とし、攪拌時間は同じく1時間とした (Run3)。実験は2.2.1と同じスケールで行った。比較のために pH13に調整した後、カルシウム量を理論値の1.2倍にした塩化カルシウム水溶液を添加した実験 (Run4) も行った。

2.2.3 最適な水酸化カルシウム添加量

先の実験2.2.2では水酸化カルシウム量を理論量の1.2倍として実験を行ったが、カルシウム添加量の増大がリン回収率、アルミニウム損失率、リン酸カルシウムのリン、アルミニウム含有率にどのように影響するかを調べるために実験を行った。水酸化カルシウム添加量は理論量の1.2倍 (Run5)、1.5倍 (Run6)、2倍 (Run7) とし、攪拌時間は同じく1時間とした。

2.2.4 攪拌時間

リンと水酸化カルシウムとの反応に必要な時間を調べるために攪拌時間とリン濃度の関係を調査し、アルミニウムについても同様に調査した。またアルカリ溶出液のリン濃度によって最適反応時間が異なるかを調査するために焼却灰濃度20w/v%のアルカリ溶出液と40w/v%のアルカリ溶出液、2種類において実験を行った (Run8, 9)。実験条件はアルカリ溶出液100ml に理論量の1.2倍の水酸化カルシウムを加え、1~16時間攪拌し、リン酸カルシウムろ過後のろ液のリン、アルミニウム濃度を測定した。

2.2.5 水酸化カルシウム添加方法の検討

リンと水酸化カルシウムとの反応時間を短縮させる目的で水酸化カルシウムの添加方法を粉末から水に懸濁させる方法に変更して実験 (Run10) を行った。焼却灰濃度40w/v%のアルカリ溶出液100ml にリンに対して理論量の1.2倍の水酸化カルシウムを水に懸濁 (6.7g/水20ml) させ添加後1~5時間攪拌させ溶液中のリン、アルミニウム濃度を測定した。以上の実験について Table 3 にまとめた。

2.2.6 アルカリ溶出時に使用する水酸化ナトリウム量の削減

Table 3 Precipitation condition

Run No.	Adjustment of pH	Concentration of ash(w/v%)	Reagent of Ca	Amount of Ca	Reaction time(h)
1	-	20	CaCl ₂	×1	1
2	13	20	CaCl ₂	×1	1
3	-	20	Ca(OH) ₂	×1.2	1
4	13	20	CaCl ₂	×1.2	1
5	-	20	Ca(OH) ₂	×1.2	1
6	-	20	Ca(OH) ₂	×1.5	1
7	-	20	Ca(OH) ₂	×2	1
8	-	20	Ca(OH) ₂	×1.2	1~16
9	-	40	Ca(OH) ₂	×1.2	1~16
10	-	40	Ca(OH) ₂ suspension	×1.2	1~5

Fig. 1 Flow of continual recovery of P, Al

アルカリ溶出液に水酸化カルシウムを加えてリンを回収すると下式(2)の反応により、アルカリ溶出の際に消費した水酸化ナトリウムの一部が再生される。

このことからリン回収後のろ液を再びアルカリ溶出液として使用することにより、新たに溶出時に添加する水酸化ナトリウム量を削減する実験を行った。

Fig. 1 に示した連続実験を想定して、実験は焼却灰濃度40w/v%のアルカリ溶出液からリン回収後のろ液（リン濃度50mg・l⁻¹）とアルカリ溶出後の焼却灰を灰と同量の水で洗い流した洗浄水（リン濃度6,800mg・l⁻¹）とを合わせた溶液（リン濃度2,600mg・l⁻¹）のうち100ml を使用して行った。焼却灰を濃度40w/v%になるように加え、新たに水酸化ナトリウム2.5~4.5%量を添加し通常通り40°C、1時間攪拌し溶出を行った。

2.2.7 連続回収実験

実験2.2.6より、リン回収後のろ液をアルカリ溶出時に使用することによって水酸化ナトリウムの消費量を削減できることから、Fig. 1 に示すフローに従い連続実験を行った。一つ目の工程はアルカリ溶出であり、最初は水400ml に焼却灰を160g、水酸化ナトリウム32gを加え、アルカリ溶出を行った。2回目以降は水酸化ナトリウムを約60%削減し14gで実験を行った。リン酸カルシウム回収後のろ液はアルミン酸ナトリウム溶液として一部回収し、残り全ては次のアルカリ溶出に使用した。アルカリ溶出後の灰は灰と同量の水で洗浄し、同様にリン酸カルシウムも水で洗浄し、洗浄液はどちらもリン酸カルシウムろ液（アルミン酸ナトリウム水溶液）に加えた。

3. 結果および考察

3.1 pH とリン、アルミニウム回収率について

pH を調整せずに塩化カルシウムを添加した時と pH を13に調整した後に塩化カルシウムを添加した結果を Table 4 に示した。

アルカリ溶出液の pH は12.5であったが添加した塩化カルシウム水溶液の pH が9.4であったことから pH 未調整の時はカルシウム添加後のろ液の pH は11.6となった。生成したリン酸カルシウムは沈降性が悪く、2時間放置してもほとんど分離せず、そのため遠心分離後、ろ過することによってリン酸カルシウムを回収した。ろ過に要した時間は3時間以上であり、回収物は多くの水を含んでいた。それに対して pH を13に調整した実験ではリン酸カルシウムの沈降性は若干良くなり、2時間後には固液界面が確認できたが、ろ過には多大な時間を必要とした。

Table 4 より、pH を調整しないとリンはほぼ100%回収できたがアルミニウムも約65%が沈殿してしまった。pH を13と高アルカリ条件下で塩化カルシウム水溶液を添加するとリンの回収率は約89%となり、pH 未調整の時と比べると若干悪化するがリン酸カルシウム回収後のろ液には多くのアルミニウムが含まれていた（Al 損失率8.9%）。pH を13にすることでカルシウムとアルミニウム（アルミン酸）との下式(3)の副反応を抑えることにより、リンのみがカルシウムと反応したと考えられる。

以上の結果から、アルカリ溶出液（リン、アルミニウム混合液）からそれぞれを効率よく分離回収するには

Table 4 Relation between pH of alkali eluate and P, Al recovery

	pH	Filtrate(ml)	P		Al	
			Concentration(mg·l ⁻¹)	Recovery(%)	Concentration(mg·l ⁻¹)	Al loss(%)
Alkali elution	12.5	—	7300	—	5400	—
CaCl ₂	11.6	85	15	99.8%	2200	65%
pH13 CaCl ₂	13.2	123	670	88.7%	4000	9%

Table 5 Comparison between Ca(OH)₂ and CaCl₂

	pH	Filtrate(ml)	P		Al	
			Concentration(mg·l ⁻¹)	Recovery(%)	Concentration(mg·l ⁻¹)	Al loss(%)
Alkali elution	12.5	—	7300	—	5400	—
Ca(OH) ₂ ×1.2	13.5	93	350	95.5%	5000	14%
pH13 CaCl ₂ ×1.2	13.2	118	1	100%	2600	43%

pH 未調整よりも高アルカリ側 (pH13) に調整した方が良かった。

3.2 水酸化カルシウムによるリン回収

実験2.2.1より、アルミニウムを沈殿させずにリンを選択的に沈殿させるにはアルカリを加え pH を13に調整してからカルシウムを加えなければならないことがわかった。そこでカルシウム源を塩化カルシウムから水酸化カルシウムに変更することにより、アルカリ溶出液の pH 調整とカルシウム供給を一つの試薬でまかなうことが可能であると考えた。水酸化カルシウムは塩化カルシウムに比べて安価な試薬であり、かつ pH 調整に必要な試薬が必要ないことからコスト削減につながると考え実験を行った。

pH を調整せずに水酸化カルシウムを添加した結果と pH を13に調整した後に塩化カルシウムを添加した結果を Table 5 に示した。

水酸化カルシウムを添加して得られたリン酸カルシウムは塩化カルシウムの時と比較して、沈降性が良好でありろ過時間も5分程度と大幅に改善された。塩化カルシウム水溶液を使用すると塩化カルシウム水溶液中の塩化カルシウムは全て解離しているため多量に存在するカルシウムイオンとアルカリ溶出液中のリン酸イオンが一度に反応し、微細な粒子のリン酸カルシウムが生成してしまうため、沈降性、ろ過性ともに悪い結果となったと考えられる。それに対して水酸化カルシウムを添加したときは、水酸化カルシウムは水への溶解度が低く、水に微量しか溶解しないことから少しずつ式(4)の反応が起こり、次に式(5)の反応が起こるため、一度に微細な粒子のリン酸カルシウムが生成されず徐々にリン酸カルシウムが生成し、それがリン酸カルシウムまたは未反応の水酸化カルシウム表面上に付着し、粒子が成長していくため沈降性、ろ過性の良好なリン酸カルシウムが生成されたと考えられる。

添加するカルシウム量を理論値の1倍から1.2倍に増加したためリン回収率は約96%と良好であった。また水酸化カルシウムは穏やかに少しずつ反応することから、カルシウム量が過剰であるにもかかわらず、カルシウムとアルミニウム (アルミン酸) との副反応を抑えることができ、カルシウムは選択的にリンと反応したと考えられる。

比較のために行った pH13に調整した後に塩化カルシ

Fig. 2 Relation between P, Al concentration and Ca amount of addition

Table 6 Contents of P, Al in the precipitate

	yield(g)	P(%)	Al(%)
×1.2	3.6	12.2	0.8
×1.5	4.1	11.5	1.1
×2	5.2	8.5	2.3

ウム水溶液を添加した実験では、添加するカルシウム量を理論値の1倍から1.2倍に増加したためリン回収率はほぼ100%と良好な結果が得られたが、過剰に添加したカルシウムがアルミニウムと反応してしまい43%のアルミニウムが沈殿してしまった。以上のことから塩化カルシウムでは pH を13に調整してもカルシウムが過剰に存在するとアルミニウムと反応してしまい、しかも生成したリン酸カルシウムは水分を多く含んでおり、ろ過性も悪いことがわかった。

3.3 最適な水酸化カルシウム添加量について

リン酸カルシウムろ過後のろ液のリン、アルミニウム濃度とカルシウム添加量の関係を Fig. 2 に示す。

水酸化カルシウムを過剰に加えれば加えるほど、リンの回収は良好となるがアルミニウムもともに沈殿を生じ、濃度は低下していく結果となった。カルシウムは主としてリンと反応し、過剰分がアルミニウムと反応したと考えられる。

次に得られた沈殿物の主な含有成分を Table 6 に示す。

Table 6 より、カルシウム添加量が多いほど、未反応の水酸化カルシウムが多く存在することからリン酸カルシウムのリン含有率が低下した。また過剰に加えたカルシウムはアルミニウムと反応したためアルミニウム含有率

Fig. 3 Relation between P, Al concentration and stirring time

は増加する結果となった。

回収したリン酸カルシウムはリン酸肥料、リン鉱石代替品などとして利用されることを考慮した場合、回収物中のリン含有率は高く、不純物が少ない方が再利用しやすいと考えられることおよび、試薬コストを考慮するとできる限りカルシウム添加量は少ない方が良い。そのため、最適な水酸化カルシウム添加量は理論量の1.2倍とした。次に反応時間を延長することでリン回収率を向上させ、同時にリン回収物のリン含有率を向上させることを試みた。

3.4 攪拌時間について

アルカリ溶出液に水酸化カルシウムを添加した後のリン、アルミニウム濃度と攪拌時間の関係を Fig. 3 に示す。

リン濃度は焼却灰濃度40w/v%のアルカリ溶出液が20w/v%に比べて2倍高いが、どちらもカルシウムと急激に反応し、1時間で約50%、3時間後には約98%が沈殿し、攪拌を5時間行うとともにリン回収率はほぼ100%となった。回収率では違いが確認できなかったが、5時間後のリン濃度は焼却灰濃度40w/v%は $37\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、20w/v%は $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と差が確認できた。この理由としてナトリウム濃度の違いが考えられる。焼却灰濃度40w/v%は20w/v%と比べてアルカリ溶出時に使用する水酸化ナトリウム量も2倍であることからナトリウム濃度も2倍高い。ナトリウムイオンはリン酸カルシウムの生成抑制作

Fig. 4 Comparison of suspension and powder of calcium hydroxide

Fig. 5 Relation between P concentration and NaOH amount of addition in the re-elution

用を示す⁴⁾ことからこれが要因の一つであると考えられる。生成したリン酸カルシウムの性状は、ともに違いは見られず、脱水性、沈降性ともに良好であった。

アルミニウムはどちらも水酸化カルシウム添加直後に反応し、1割程度が沈殿するが1時間以降はほとんど反応せずアルミニウムは約85%が残存する結果となった。

以上のことから、アルカリ溶出液からリンを回収する際に、カルシウム添加前のリン濃度には関係なく、5時間攪拌を行えばほぼ100%リンが回収できることがわかった。

3.5 水酸化カルシウム添加方法の検討

実験2.2.5より、リンをほぼ100%回収するには攪拌時間が5時間必要であることがわかった。しかし添加する水酸化カルシウムを粉末状から水に懸濁させることに

Table 7 Result of continual recovery of P, Al

	Filtrate (ml)	pH	P			Al		
			Concentration (mg·l ⁻¹)	Amount (mg)	Recovery (%)	Concentration (mg·l ⁻¹)	Amount (mg)	Recovery (%)
1st Eluate	310	14.0	12000	3700		7600	2400	
1st Filtrate	345	14.4	58	20	99%	5200	1800	75%
2nd Eluate	310	13.3	15000	4700		12000	3700	
2nd Filtrate	335	14.5	110	37	99%	8800	2900	78%
3rd Eluate	310	13.0	15000	4700		15000	4700	
3rd Filtrate	330	14.4	300	99	98%	11000	3600	77%
4th Eluate	307	12.9	15000	4600		16000	4900	
4th Filtrate	335	14.3	270	90	98%	13000	4400	90%
5th Eluate	320	13.0	15000	4800		18000	5800	
5th Filtrate	350	14.4	330	120	98%	15000	5300	91%
6th Eluate	315	12.9	14000	4400		20000	6300	
6th Filtrate	344	14.3	400	140	97%	16000	5500	87%
7th Eluate	315	13.0	14000	4400		21000	6600	
7th Filtrate	343	14.4	370	130	97%	17000	5800	88%
8th Eluate	314	13.1	14000	4400		21000	6600	
8th Filtrate	340	14.1	400	140	97%	17000	5800	88%
9th Eluate	312	13.1	14000	4400		22000	6900	
9th Filtrate	340	14.5	430	150	97%	17000	5800	84%
10th Eluate	310	13.3	15000	4700		22000	6800	
10th Filtrate	338	14.5	360	120	97%	18000	6100	90%

Table 8 Contents of calcium phosphate

	yield(g)	P	Ca	Al	Fe	Zn	As	Se
Average of 6th-10th	34.0	120000	290000	28000	55	6	3	3
				(mg・kg ⁻¹)				

よって、アルカリ溶出液中でカルシウムを均一に分散させ、リンとの反応を促進させることによって必要な攪拌時間が短縮できると考えた。水酸化カルシウムを粉末のまま添加した結果と懸濁させてから添加した結果をFig. 4に示した。

Fig. 4より、水酸化カルシウムは粉末で添加するより、懸濁させてから添加した方がリンとの反応は進みやすいことが確認できた。5時間後のリン濃度を比較すると粉末添加では37mg・l⁻¹であったのに対して懸濁添加では2 mg・l⁻¹であり、同じ時間なら懸濁の方がリン残留濃度は低い結果となった。このことから以後は全て水酸化カルシウムを懸濁させて添加した。

3.6 アルカリ溶出時に使用する水酸化ナトリウム量の削減

再溶出時に添加した水酸化ナトリウム量とリン溶出結果をFig. 5に示す。

Fig. 5より、再溶出時には3.5%量の水酸化ナトリウムを加えれば、アルカリで溶出するリンをほぼ溶出することができることが確認できた。このことからリン回収後のろ液を再利用することでアルカリ溶出時に使用する水酸化ナトリウム量の約60%を削減することが可能となった。

3.7 連続実験について

10回の連続実験結果をTable 7に示す。リン酸カルシウム回収後のろ液を次のアルカリ溶出に連続使用することによって、水酸化ナトリウム使用量を60%削減しても焼却灰からのリン、アルミニウムの溶出濃度は低下しなかった。連続実験を行うことによってアルミニウムの回収物（アルミン酸ナトリウム水溶液）濃度は徐々に高まり、定常状態を示した6回目以降は、アルミニウム濃度が17,000mg/lでの安定した回収ができた。6回目以降のリンの平均回収率は97%であり、回収したリン酸カルシウムの分析結果をTable 8に示す。

リン回収物はリンとして12%、リン酸に換算すると36%含んでおり、高含有率であった。その他にカルシウムが29%と多く、不純物であるアルミニウムは2.8%含まれていた。

3.8 リン回収物について

回収したリン酸カルシウムはリン酸として36%含んでおり、これは肥料として高含有率の部類に入る。しかも、全てのリンがクエン酸溶性であることから肥料効果は高いと考えられる。回収したリン酸カルシウムは水に溶けにくい緩効性であるため、畑等で使用しても雨水により、リンが環境中に流れ出すことはないため、富栄養化を引き起こさない環境にやさしい肥料であり、また、アルカリ性を示すことから、日本に多く存在する火山灰性の酸性土壌の中和にも役立つと考えられる。リン酸カルシウムには不純物として僅かにアルミニウムが含まれるが、アルミニウムはもともと土壌中には5~12%程度と比較的多く存在することから肥料としての効果には影響がないと考えられる。肥料取締法に基づく普通肥料の重金属についての規制はカドミウム、ヒ素ともに大きく規制値

を下回っており、ニッケル、クロム、鉛、水銀については定量限界値以下であった。以上のことから肥料として十分期待できるものであり実際にも良好な結果を得ている⁵⁾。また肥料以外の用途として飼料、リン鉱石代替品が考えられる。一般的にリン酸カルシウムは飼料添加物としても使用されている。農林水産省令で定められている飼料添加物の中にはミネラルとして水酸化アルミニウムがあることおよび、アルミニウムを多く含んだリン酸バンド鉱も飼料として使用されている⁶⁾ことからリン回収物中に極わずかアルミニウムが含まれていても問題ないとする。またリン酸カルシウムがリン鉱石代替品としてリサイクルできれば、天然資源を消費せずにほとんど全てのリン製品が製造可能となる。

3.9 アルミニウム回収物について

今回、焼却灰からアルミン酸ナトリウム水溶液としてアルミニウムを回収した。アルミン酸ナトリウムはPAC（ポリ塩化アルミニウム）、硫酸バンドと同じようにアルミニウム系凝集剤としての利用が考えられる。特に下水処理、污泥処理施設において、回収したアルミン酸ナトリウムを使用することにより、排水中のリンを除去することが可能であるため閉鎖性水域の富栄養化防止に役立つことができる。アルミニウムにより除去されたリンはリン酸アルミニウムとして存在するため、アルカリにより溶出し、リンは回収され、リン除去に使用したアルミニウムは回収可能であることが確認できている⁷⁾。また、アルミン酸ナトリウムは下式(6)により加水分解し、水酸化アルミニウムと水酸化ナトリウムが生成する。

このため現在、アルミン酸ナトリウム溶液から工業原料として利用しやすい水酸化アルミニウムとして回収するだけでなく再生された水酸化ナトリウムによるアルカリ溶出時のさらなる薬品費の節減に向けた実験も行い良好な結果を得ている⁸⁾。

3.10 薬品コストについて

焼却灰からリンとアルミニウムを回収するのに使用する薬品は水酸化ナトリウムと水酸化カルシウムの2種類であり、どちらも工業的に使用されていることから比較的安価である。特に水酸化カルシウムの価格は水酸化ナトリウムの約1/2であり1 kgあたり23~28円程度と安価である。リンをリン酸カルシウムとして回収することにより、水酸化ナトリウム使用量を60%削減できたため焼却灰1トン処理するのに必要な試薬は水酸化ナトリウム88kg、水酸化カルシウム130kgである。また、その時得られるリン酸カルシウムは、3.7 連続実験結果から210kgと計算される。現在検討中のアルミニウムの回収方法⁸⁾を採用すれば、アルミン酸ナトリウムから水酸化アルミニウムを生成する際にも水酸化ナトリウムが再生されることから理論上は水酸化ナトリウムを使用せず、水酸化カルシウムだけでリン、アルミニウムが回収可能である。実際には各工程間での損失が考えられるため若干の水酸化ナトリウムを補充する必要があると考えられるが薬品費としては高価な水酸化ナトリウムを使用しないことから大幅に下げることが可能と考える。

4. ま と め

焼却灰をアルカリ溶出させリン、アルミニウムを回収

Fig. 6 Flow of recycle on P and Al

する実験を行った結果、以下の知見が得られた。

1) アルカリ溶出液は pH が13以下では、カルシウムを加えたとき、リンだけでなくアルミニウムも沈殿してしまうことが確認できた。

2) アルカリ溶出液にカルシウム源として水酸化カルシウムを使用すれば pH 調整せずにアルミニウムの沈殿を抑えることができ、リンとアルミニウムの分離が可能となった。

3) カルシウム源として塩化カルシウムでなく水酸化カルシウムを使用することにより、沈降性、ろ過性の良好なリン酸カルシウムを生成できた。

4) アルカリ溶出液中のリンに対して理論量の1.2倍の水酸化カルシウムを水に懸濁させ添加した後、5時間攪拌させることが最も効率的な条件であった。

5) リン回収後のろ液を再利用することでアルカリ溶出に必要な水酸化ナトリウムの約60%を削減することが可能となった。

6) 連続実験では平均リン回収率が97%と良好な結果が得られた。

7) 回収したリン酸カルシウムはリンが12%、リン酸に換算すると36%も含まれており、100%クエン酸溶性であり肥料として十分期待できる。

8) 回収したアルミン酸ナトリウム溶液はアルミニウム濃度が $17000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ での安定した回収ができ、回収物は凝集剤としての利用が考えられる。

9) 計算上、焼却灰1トン进行处理するのに水酸化ナトリウム88kg、水酸化カルシウム130kgを使用し、リン酸カルシウムが210kg得られる。

5. おわりに

下水汚泥焼却灰から有害な重金属を溶出させることなくリンとアルミニウムを選択的に回収することが可能となった。簡易なプロセスで安価な試薬のみを使用し、かつ資源として再利用しやすい形態での回収が可能となったためより実用化に近づいた。Fig. 6 に示す循環型社会に貢献できるリサイクルフローを構築し、環境保全と下水道が有する資源の有効活用、資源循環の両立を目指している。

(原稿受付 2003年7月8日)

(原稿受理 2003年12月25日)

参考文献

- 1) 佐藤和明, 伊藤久明, 関根富明, 平野裕司 (1994) 下水道施設からの有用物回収技術に関する基礎調査, 下水道新技術研究所年報, p.86.
- 2) 高橋泰弘, 吉田佳子, 洙田泰臣, 曾根庸夫 (2001) 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, 38(468), 181-192.
- 3) 村山勝男 (1992) 排水中のリン除去とリサイクリング, 資源環境対策, 28(2), 1099-1106.
- 4) 松野清一, 堀越孝和 (1980) 水酸アパタイトの生成領域, 石膏と石灰, 165(9), 9-16.
- 5) 高橋泰弘, 吉田佳子, 宇城碩弥 (2002) 焼却灰からリン酸カルシウムとしてのリン回収と肥料効果, 第39回下水道研究発表講演集, pp.37-39.
- 6) 金澤孝文 (1985) 無機リン化学, 講談社, p.9.
- 7) 原文俊, 高橋泰弘, 宇城碩弥 (2003) 汚泥処理返流水のリン除去と効率的なリン回収を目的とした汚泥処理方法の検討, 第40回下水道研究発表会, pp.985-987.
- 8) 高橋泰弘, 原文俊, 宇城碩弥 (2003) 焼却灰からリン酸カルシウムとしてのリン回収とアルミニウムの回収, 第40回下水道研究発表会, pp.415-417.