

<報 文>

下水汚泥焼却灰からの酸抽出によるリン回収

平山和子・木綱崇之

キーワード ①リン資源 ②酸抽出 ③下水汚泥焼却灰 ④減容化

要 旨

地産地消によるリン資源確保と減容化による産業廃棄物最終処分場の延命に資する一方策として、下水汚泥焼却灰の性状分析や硫酸酸性下でのリン溶出・回収試験を行った結果、有害物質の混入が少ないリン化合物を回収することができた。

1. はじめに

リンは肥料原料に使用されることから農業の持続発展にとって必須のものであるが、偏在する海外からの輸入に頼っており、将来的に輸入に頼らない安定したリン資源の確保が求められている¹⁾。

このため、当所ではリンを多く含む尿汚泥焼却灰を原料に硫酸化細菌を培養して得られた硫酸を用いた新しいリン回収技術(バクテリアリーチング技術)の開発を行い²⁾、1/100スケールの実証プラントで80%以上のリンを回収することができた。

本報では、更なる地産地消によるリン資源の確保及び減容化による産業廃棄物最終処分場の延命に資するため、これまで当所で培ってきた「バクテリアリーチング技術」を活用し、また年間発生量(17,625.9 DS-t)の4割以上(7,638.7 DS-t)³⁾が埋立処分されている県内の下水処理場から発生する汚泥を新たなリン資源とするために必要となる、下水汚泥焼却灰の性状や硫酸酸性下でのリン溶出・回収についての基礎調査を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料等

下水汚泥焼却灰は、平成27年5月から平成28年4月までの1年間、県内4浄化センター(うち1施設は一部合流式)で発生した脱水汚泥を流動炉床焼却炉で焼却処分したものを実験に使用した。

また、リン溶出試験には、硫酸化細菌を用いたバクテリアリーチング培養液を想定し、硫酸試薬(特級、富士フィルム和光純薬株式会社)で調製した模擬液を使用した。

2.2 分析方法

下水汚泥焼却灰の主成分(五酸化リン(P_2O_5), 酸化アルミニウム(Al_2O_3)及び二酸化ケイ素(SiO_2))は、下水汚泥焼却灰を四ほう酸リチウム(蛍光X線分析用、富士フィルム和光純薬)に添加し、卓上型高周波ビードサンプラー(RIGAKU)でビード化したものを走査型蛍光X線分析装置(RIGAKU ZSX Primus)で測定した。

溶出させたリンの濃度(PO_4)は、水質分析計(HACH DR/890)のモリブドバナジウム法により、またリン溶出液中の有害物質濃度はICP発光分析装置(720-ES, アジレント株式会社)を用いて分析を行った。

回収したリンに含まれる有害物質は、肥料等試験法(2016, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター)に基づき行った。

3. 結果と考察

3.1 下水汚泥焼却灰の特徴

本研究で用いた下水汚泥焼却灰は、県内4浄化センター(うち1施設は一部合流式)で発生した下水汚泥を流動床式焼却炉で焼却処分して得られたもので、粒度分布は約半分が75 μ m未満(図1)で、薄い黄土色を呈していた。

*Method for recovering phosphorus from ash of sewage sludge by acid extraction

**Kazuko HIRAYAMA, Takayuki KIZUNA (愛媛県立衛生環境研究所)

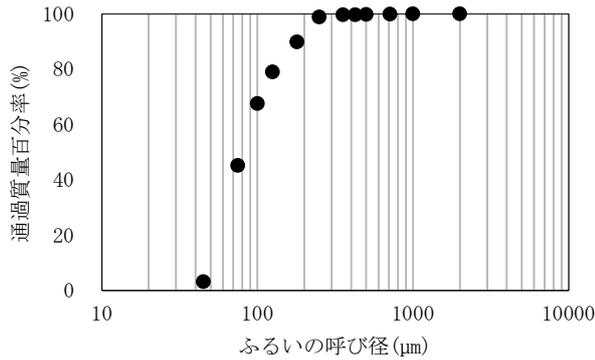


図1 実験に用いた下水汚泥焼却灰の粒度分布

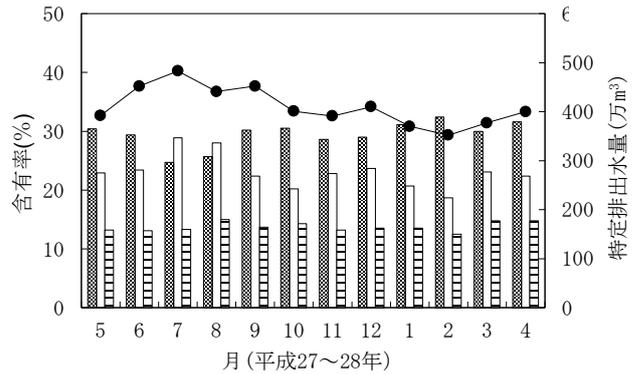


図2 主要成分の季節変動(●: 特定排出水量, ▨: P_2O_5 , □: SiO_2 , ≡: Al_2O_3)

下水汚泥焼却灰中の P_2O_5 、 Al_2O_3 及び SiO_2 の含有率の年間変動(平成27年5月から平成28年4月まで)を調べた結果を図2に示す。 P_2O_5 は24.7~32.4mass%で変動はあるが年間を通じて高い含有率(平均29.5mass%)であった。また、污水处理工程で使用される硫酸アルミニウム由来と思われる Al_2O_3 は12.5~15.0mass%の変動幅であったが、 P_2O_5 の含有率が低いときに SiO_2 の含有率が高くなる傾向がみられた。これは、 SiO_2 が夏場に高く、冬場に低いこと⁴⁾、また4浄化センターの有収率(下水処理場で処理した全水量のうち、下水道使用料徴収対象となる水量)が72.0%⁵⁾であることから、降雨による土砂の流入が影響していると考えられる。この降雨による P_2O_5 含有率の変動を考慮しても、県内の下水汚泥焼却灰はリン資源として十分利用できる量を含むことがわかった。

3.2 リン溶出試験

3.2.1 下水汚泥焼却灰の投入量の最適化

0.5 mol/Lの硫酸溶液量L(ml)に対し添加する下水汚泥焼却灰量S(g)を変え、それぞれ24時間攪拌した後のろ液中のリン濃度(PO_4)を測定した結果を図3に示す。L/S=10以上になると硫酸溶液量を増やしても溶出率は一定となった。そこで、硫酸濃度を変えて同様の測定を行ったところ、硫酸濃度が低くなるほど液固比(L/S)が大きくなり、 PO_4 溶出量が一定となるL/Sと硫酸濃度は一定の関係がみられた(図4)。このことから、この関係を利用し、抽出に用いる硫酸溶液やバクテリアリーチング培養液のpHをモニタリングしながら投入する下水汚泥焼却灰の量を調整すれば、効率よくリンを溶出させ、またリン回収後の廃液も最小限にすることができると考えられる。

3.2.2 リン溶出時間の最適化

当所で開発したバクテリアリーチング技術で使用したバクテリアリーチング培養液相当濃度の0.35 mol

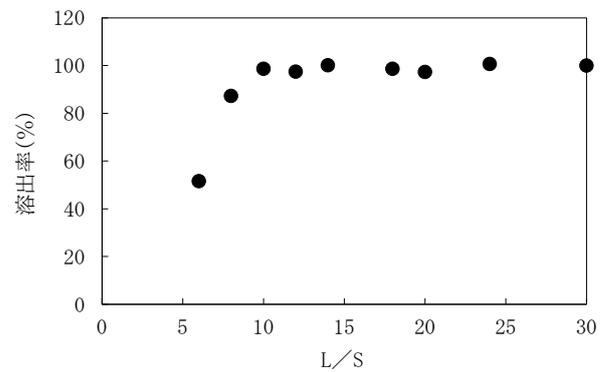


図3 硫酸濃度(0.5mol/L)での液固比と溶出率

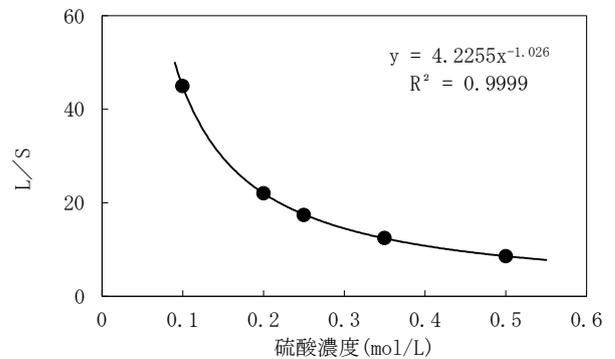


図4 リン溶出における液固比と硫酸濃度の関係

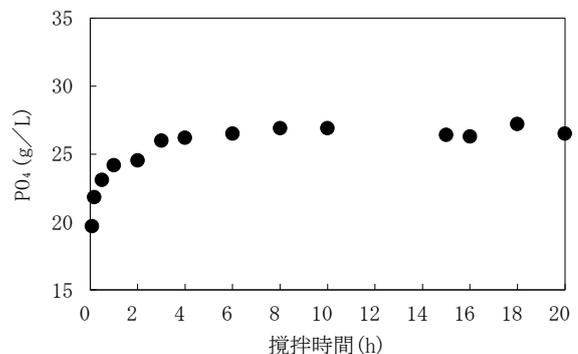


図5 硫酸酸性下での溶出リン濃度の経時変化

/L硫酸溶液を用い、図4で求めたL/Sの最適値(L/S=12.5)での溶出試験の結果を図5に示す。硫酸溶液による下水汚泥焼却灰からのリンの溶出は初期溶出型で、以降、長時間攪拌しても緩やかに硫酸溶液中の PO_4 濃度が増減するだけであった。なお、下水汚泥焼却灰中の有害物質は攪拌開始直後からそのほとんどが溶出してしまうため、攪拌時間の調整によりリン溶出液中の有害物質濃度を低減されることはできないが、硫酸溶液でのリン溶出工程で高濃度のリン抽出液を得るためには、3時間の攪拌でも十分であることがわかった。

3.3 リン回収試験

3.3.1 カルシウム化合物によるリン析出挙動

0.35 mol/Lの硫酸溶液、L/S=12.5でリンを溶出させた溶出液を用い、水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)飽和水を滴下して溶出液のpHを変えながらリンを回収したときの溶出液中の PO_4 濃度を調べた結果を図6に示す。溶出液pH2付近までは $Ca(OH)_2$ 飽和水を滴下しても溶出液中の PO_4 濃度に変化はないが、pH2を超えると急激に PO_4 濃度が減少した。なお、この溶出液中の PO_4 濃度の変化は、 $Ca(OH)_2$ 飽和水の代わりに炭酸カルシウム($CaCO_3$)飽和水を用いてリンを回収しても $Ca(OH)_2$ 飽和水と同様の挙動を示すことから、養殖真珠の廃貝殻などもリン回収のカルシウム源として活用できる。

得られた回収リンに含まれる有害物質を分析した結果、溶出液pH1.6→3.0でリンを回収したものよりpH3.0→4.6で回収した方がCdやAsの含有量が高くなった(表1)。このことから、 $Ca(OH)_2$ 飽和水を滴下してリンを回収する場合、 $Ca(OH)_2$ 飽和水滴下後のpHを3付近でとどめた方が有害物質の混入が少ない回収リンを得られることがわかった。

3.3.2 有害物質混入量の低減方法の検討

溶出液中のリン濃度が大きく減少しはじめる直前のpH2.0で一度沈殿物を除去(手順A)したろ液を用い、溶出液pH3.0でリンを回収したところ、手順Aを行わなかった時の回収リンよりAs混入量を低減させることができた(表2)。手順Aの有無によるろ液のpHごとに減少したFeとAsのモル比(As/Fe)をプロットした結果(図7)、pH2からpH3の間では手順Aを行わなかった場合のAs/Fe値は手順Aを行った場合に比べて大きく、次第にAs/Fe=2に収束していた。このことから、手順Aがない場合はpH増加に伴い減少したFe以外のもの、すなわちpH2.0までに沈降した沈殿物にAsが吸着していることが示唆された。現時点で吸着サイトとなる物質の特定には至っていないが、Asとの共沈⁶⁾⁷⁾が知られている

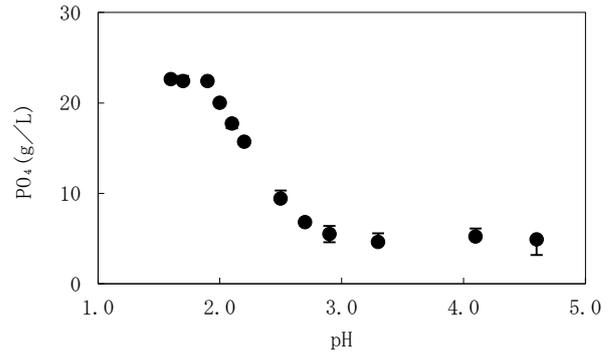


図6 $Ca(OH)_2$ を用いた溶出液からリン回収

表1 得られた回収リンの有害物質含有量

項目	(mg/kg)	
	pH1.6 → pH3.0	pH3.0 → pH4.6
Cd	<1	11
Hg	<0.4	<0.4
As	11	14
Cr	<100	<100
Pb	<20	<20

表2 手順Aの有無による有害物質含有量の違い

項目	(mg/kg)	
	手順Aあり pH2.0 → 3.0	手順Aなし(表1) pH1.6 → 3.0
Cd	<1	<1
Hg	<0.4	<0.4
As	1.6	11
Cr	<100	<100
Pb	<20	<20

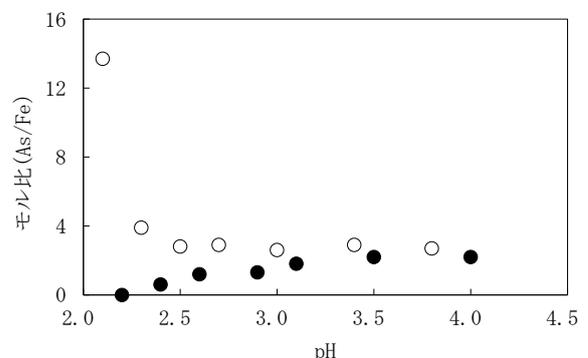


図7 pHとリン溶出液から減少したAsとFe濃度の関係
○：手順Aなし、●：手順Aあり

Fe由来の吸着サイトであれば、ポリ硫酸第二鉄の使用でFeを多く含む下水汚泥焼却灰をリン資源として用

いた場合でもCa(OH)₂飽和水滴下でAsの混入が少ないリンを得る一方策になると思料される。

以上の結果から、下水汚泥焼却灰からリンを溶出・カルシウム化合物を用いて回収する際に廃液量が少なく、より多くのリンを溶出させ、回収リンに有害物質の混入を抑える最適条件を図8のフローをまとめた。なお、図8のフローで得られた回収リンを用い、愛媛県の施用基準に準じて平坦地園(花崗岩土壌)に植栽された12年生宮川早生施用試験を行った結果、土壌中の無機成分、収量、果実の品質などにおいて悪影響は認められず、生理障害、病害虫の発生などにおいて特記すべき事項は確認されなかった。

3.3.3 リン溶出残さの特徴

0.35 mol/Lの硫酸溶液、L/S=12.5でリンを溶出させた後のリン溶出残さの主要成分について調べた結果を表3に示す。リンを溶出させた後の残さは元の下水汚泥焼却灰に比べケイ酸の含有率が40%以上となり、有害物質も検出限界以下となっていた。近年、水田などでケイ酸不足が問題⁸⁾になり、さまざまなケイ酸補給材が取り扱われるようになってきていることから、圃場でのケイ酸補給材の原料として再利用も期待できる。

4. まとめ

- ・下水汚泥焼却灰に含まれるP₂O₅は、降雨による土砂の流入の影響を受けて変動(24.7~32.4mass%)しやすいが、年間を通じて含有率は高く(平均29.5mass%)、リン資源として有用であることを確認した。
- ・溶出に用いる「硫酸の濃度」と「下水汚泥焼却灰の量に対する硫酸溶液の量(液固比)」には相関関係があり、最適な液固比を選定することで最小限の液量で効率よくリンを溶出させることができた。
- ・カルシウム化合物を用いてリンを回収する場合、pH2で一度沈殿物を回収することで、有害物質の混入をより抑えることができ、また回収リンを圃場に施用しても生理障害、病害虫の発生などの悪影響はなかった。
- ・リンを溶出させた後の溶出残さは、もとの重さの約40%まで減量できるだけでなく、下水汚泥焼却灰そのものよりケイ酸含有量が多くなるため、土壌へのケイ酸補給材原料としての利用が期待できる。

5. 謝辞

本研究を実施するにあたり、下水処理技術について情報提供いただいた松山市下水浄化センターの岡田真規子氏、施用試験に御協力いただいた愛媛県農林水産研究所の森川隆久氏及び果樹研究センターの三堂博昭氏に、この場をお借りして深謝申し上げます。

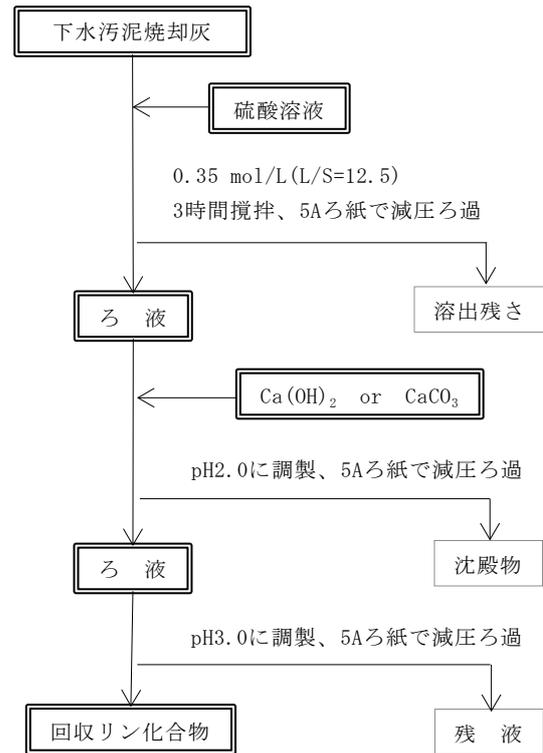


図8 リン回収のフロー

表3 主要元素の構成変化

	(mass%)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	その他
下水汚泥焼却灰	13.2	22.9	30.4	15.4	18.1
リン溶出残さ	9.2	55.1	0.9	13.3	21.5

6. 引用文献

- 1) 大竹久夫:リン資源の回収と有効利用,サイエンス&テクノロジー,390,2009
- 2) 大塚将成他:バクテリアリーチングによるし尿汚泥焼却灰からのリン回収について.第40回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集,74-75,2013
- 3) 国土交通省:下水道データ室.<http://www.milt.go.jp/common/0018591.pdf>(2018.7.13アクセス)
- 4) 布施雅美他:県内下水処理場の脱水汚泥及び焼却灰の性状.新潟県衛生公害研究所年報,5,127-131,1989
- 5) 総務省財政自治局:平成27年度地方公営企業年鑑.http://www.soumu.go.jp/main_sosiki/c-zaisei/ko uei_kessan.html(2018.7.13アクセス)
- 6) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構:抗廃水処理の原理.2006
- 7) 藤川陽子:水環境中での砒素の挙動・特性に対応した除去方法の選択.環境技術,35,270-276,2006

- 8) 農産漁村文化協会編:現代農業10月号, pp. 223-253,
農産漁村文化協会, 東京, 2017