

原 著

各種焼却灰からのリン，金属等資源回収技術開発研究 ()

下水汚泥焼却灰からのリン酸塩回収方法

高橋正昭，加藤進，男成妥夫，円城寺英夫

下水汚泥焼却灰中に多量に含まれているリンを回収する方法として酸・アルカリを用いたpH調節による方法を検討している。この方法で回収されるリンはリン酸アルミニウムの形態であり，利用用途が少ないことから強酸性下においてアンモニウムイオンを加えて硫酸アルミニウムアンモニア複塩を形成させることによりリン酸アルミニウム中のアルミニウムを分離除去する方法を検討した。下水汚泥焼却灰から回収した200gのリン回収物(主にリン酸アルミニウムと硫酸カルシウムから構成される。)に硫酸を加えて，回収物中のリンを溶解した。これに硫酸アンモニウムを加えて冷却し，硫酸アルミニウムアンモニウム結晶を分離回収した。分離液にアルカリとして炭酸ナトリウムあるいはアンモニア水を加えてpH4~5にして未反応のリン酸アルミニウムを除去，さらに，これらのアルカリを加えた結果，リン酸ナトリウム12水和物(310g)あるいはリン酸アンモニウム(95g)を回収した。

キーワード：焼却灰，リン酸塩，資源回収

はじめに

下水汚泥からのリン回収方法の1つとしてこれら汚泥の焼却灰あるいは炭化物から酸を用いてリン，金属を溶出し，これに各種アルカリを加えてpH調節によりリン回収物および重金属含有物に分別回収する簡易方法¹⁾を研究している。

しかし，この方法で回収されるリン回収物は主にリン酸アルミニウム^{2,3,4)}の形態であると考えられている。リン酸アルミニウムは肥料に不向きであり，また，利用用途が限られていることから，リン酸アルミニウムの利用用途の開発あるいは，これをリン酸カルシウムやリン酸ナトリウムといった他のリン酸塩に転換することが必要^{5,6)}となっている。

この一方法として汚泥焼却灰等から回収したリン酸アルミニウムを硫酸で溶解し，これにアンモニウムイオンを添加し，溶解したアルミニウム分がアンモニウムイオンと複塩を形成し晶析分離しやすくなることに着目し，汚泥等の焼却灰から得られたリン回収物中のリンとアルミニウムを分離除去する方法⁷⁾を検討した。

リン酸塩回収方法

下水汚泥焼却灰等からのリン酸塩回収フローを図1に

示す。汚泥焼却灰あるいは炭化汚泥から硫酸・炭酸カルシウム処理により回収されたリン回収物は主にリン酸アルミニウムと硫酸カルシウムから構成されている。これに再度，硫酸を加えて回収物中のリン酸アルミニウムを溶解する。強酸性条件下では溶解したリン酸アルミニウムはリン酸とアルミニウムイオンの状態で解離して存在すると考えられる。これに硫酸アンモニウムあるいは硫酸カリウムを加えると溶液中のアルミニウムは硫酸アンモニウムと複塩を生成し，硫酸アンモニウムアルミニウムあるいは硫酸アルミニウムカリウムを生成すると考えられる。これらの複塩は低温域において低い溶解度を示し，冷却により容易に晶析分離が可能であると考えられる。今回の研究では硫酸アンモニウムを用いて晶析分離条件の検討を行なった。

リン酸アルミニウム溶液中のアルミニウムを硫酸アルミニウムアンモニウムとして除去した残液中には一部，未反応のリン酸アルミニウムが存在する。これを除去するため，アルカリを加えてpH4~5に調節し，沈殿により分離除去する。このアルカリとしては水酸化ナトリウム，炭酸ナトリウム，重炭酸ナトリウム，水酸化カリウムあるいは水酸化アンモニウムなどの各種アルカリが用いられる。未反応のリン酸アルミニウムを除去した残液中に残った

リン酸成分が、加えられたアルカリと反応してリン酸塩を形成する。

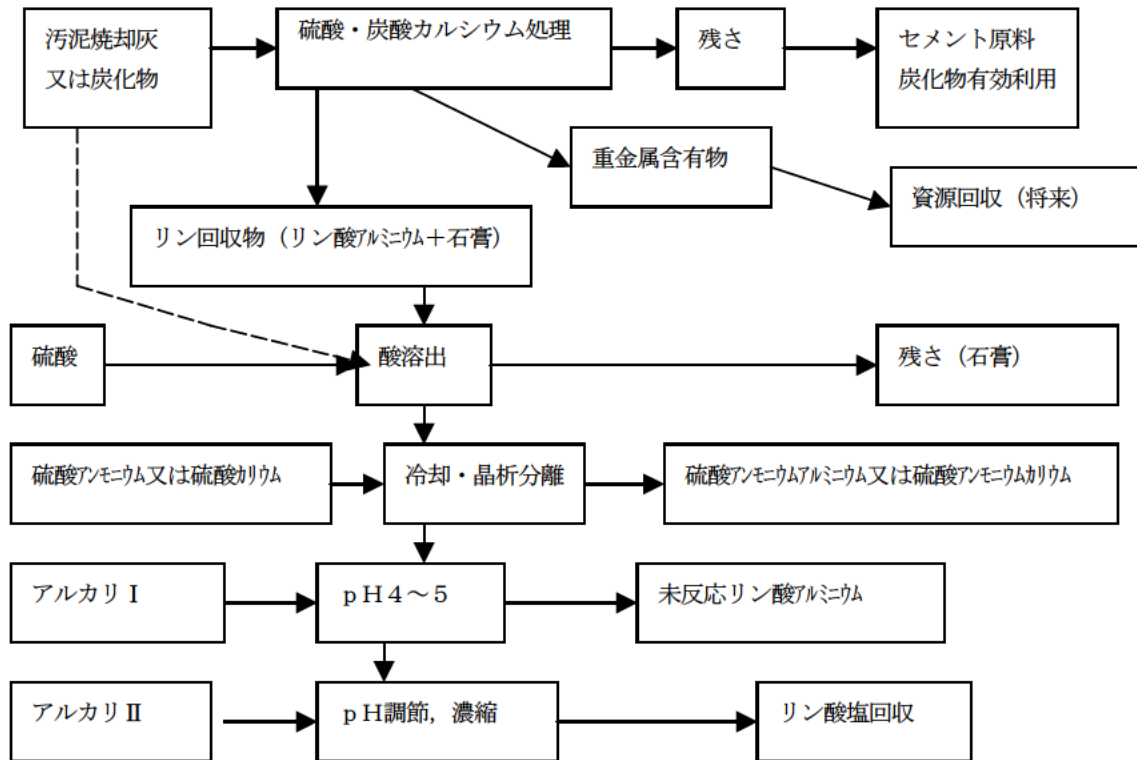


図1 下水汚泥からの各種リン酸塩製造フロー

生成したリン酸塩は必要に応じて pH 調節した後、濃縮により回収が可能と考えられる。

また、下水汚泥焼却灰から硫酸を用いて抽出したリン酸アルミニウムを含む溶液に硫酸アンモニウムを加え、同様にリン酸ナトリウムなどのリン酸塩に転換する方式(図1点線)も考えられる。これらの可能性についても検討を行った。

結果と考察

1. 試験材料

試験材料としては三重県内の下水処理場から発生した汚泥焼却灰から硫酸により溶出し、これに炭酸カルシウム粉末を加えて pH 4 に調節して得られたリン回収物を使用した。この回収物はリン酸アルミニウムと石膏の混合物で 44 % がリン酸アルミニウムであると推定された。

2. 回収物量, 組成

Run 1 は、このリン回収物粉末 200 g に硫酸 135 g 及び水 1000 mL を加えて回収物中のリンを溶解した。これをろ過分離し、ろ液 (800 mL) に硫酸アンモニウム結晶 65

g を加えたところ、一部微結晶の沈殿が生じたのでこれを一旦、80 °C に加温、溶解したのち、3 °C において 24 時間放置した。生成した結晶をろ過し、硫酸アンモニウムアルミニウムを回収した。

ろ液にアルカリ I として炭酸水素ナトリウム結晶粉末 165 g を加えて攪拌、pH 4.5 に調節して硫酸アンモニウムアルミニウムとして回収されずに残ったリン酸アルミニウムを沈殿させ、ろ過により除去した。ろ液にアルカリ II として水酸化ナトリウム粒を 20 g 加えて攪拌、pH 9.5 に調節し、これを 90 °C に加温、蒸発乾固し、リン酸塩を回収した。

Run 2 は、Run 1 と同様にリン回収物粉末 200 g に硫酸及び水を加えて、Run 1 と同様に硫酸アンモニウムアルミニウムを回収した。このろ液にアルカリ I としてアンモニア水 100 mL を加えて pH 4.5 にして残った同様にリン酸アルミニウムを沈殿、除去した。残さに洗浄水 500 mL を加えて洗浄を行い、ろ液および洗浄液を合わせたものを蒸発乾固し、リン酸塩を回収した。

Run 1, Run 2, の回収物量等を表 1 に示す。回収物を 105 °C で脱水し、X 線回折及び蛍光 X 線分析装置で分析を

行った。酸溶出残さはほとんどがSO₃, CaOで構成される ことから主に硫酸カルシウムであると推定された。

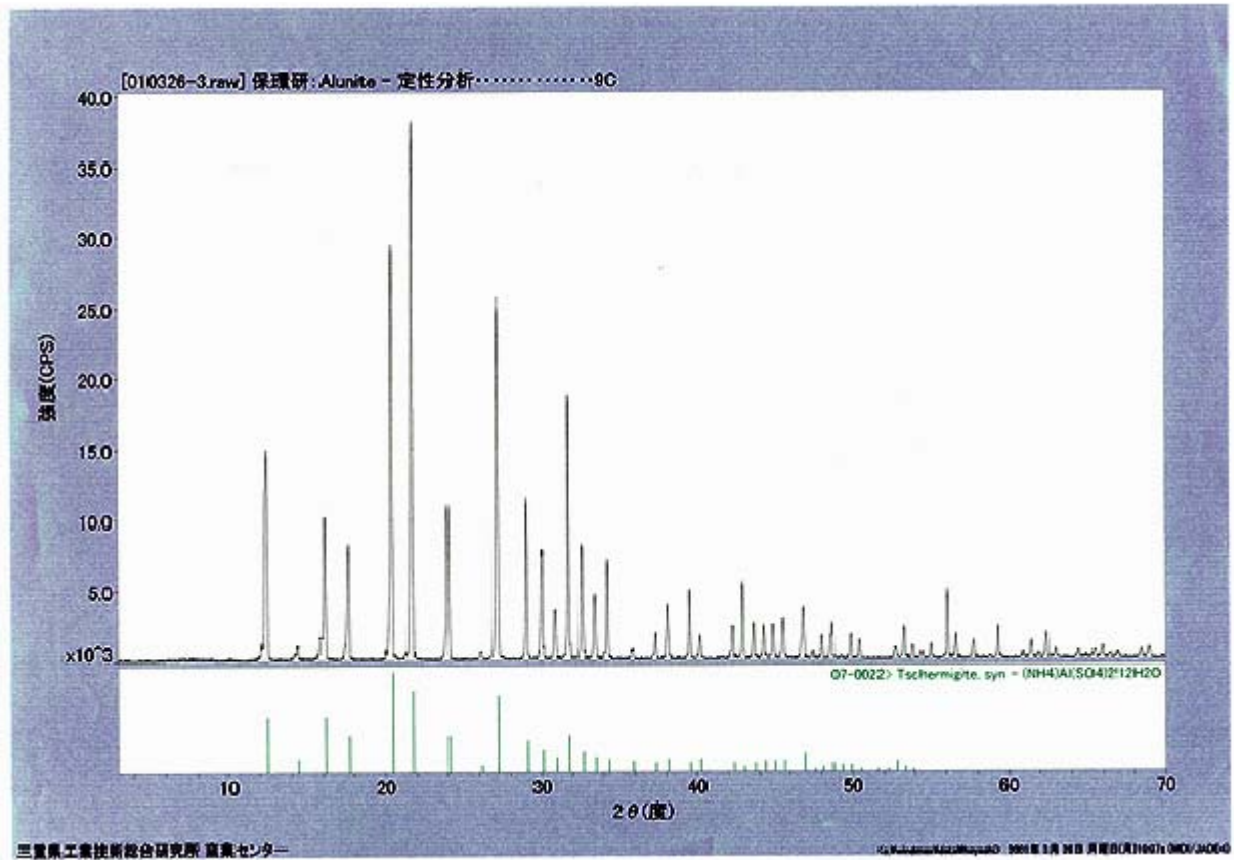


図2 硫酸アンモニウムアルミニウムのX線回折チャート

表1 試薬使用量および回収物量

	リン回収物	硫酸処理残さ	硫酸アンモニウムアルミニウム回収物	未反応リン酸アルミニウム	回収リン酸塩 (Run1)	回収リン酸塩 (Run2)
Run 1	200g	95g	253g	32g	310g	---
Run 2	200g	90g	248g	22g	---	95g

表2 回収物の組成 (%)

組成	リン回収物	未反応リン酸アルミニウム (Run2)	硫酸アルミニウムアンモニウム回収物	回収リン酸塩 (Run1)	回収リン酸塩 (Run2)
P ₂ O ₅	21.8	30.0	0.56	24.7	26.6
Al ₂ O ₃	12.7	5.0	17.2	<0.01	0.11
SO ₃	31.4	28.9	66.8	19.3	51.7
Na ₂ O	<0.01	0.05	<0.01	52.1	<0.01
NH ₃	<0.01	23.5	14.5	3.6	20.5
Fe ₂ O ₃	2.6	11.3	0.10	<0.01	<0.01
CaO	31.0	0.08	<0.01	<0.01	<0.01
その他	0.5	1.17	0.84	0.30	1.09
加熱減量			52	49	

注) NH₃は酸アルカリのバランスから算出した。

加熱減量は200における減量 (%)

硫酸アンモニウムアルミニウム回収物は SO_3 、 Al_2O_3 で構成されていること、X線回折結果および乾燥温度が 105 であることなどから、硫酸アンモニウムアルミニウム 24 水塩であると推測された。未反応リン酸アルミニウムには SO_3 が多く含まれていた。これは添加した硫酸アンモニウムがリン酸アルミニウム中に残存したことによるものと推測された。

Run 1 により回収されたリン酸塩は P_2O_5 、 Na_2O 、 SO_3 の混合物であること、および蒸発温度が 105 であり、この温度域では結晶水を含有する領域であることなどからリン酸ナトリウム (12 水塩) と硫酸ナトリウム (10 水塩) の混合物と推測された。また Run 2 により回収されたリン酸塩は P_2O_5 と SO_3 であることからリン酸アンモニウムに硫酸アンモニウムが混入したものと推測された。

下水汚泥焼却灰に直接硫酸を加えてリンを抽出し、抽出したリン酸アルミニウムを含む溶液に硫酸アンモニウムを加え、同様にリン酸ナトリウムなどのリン酸塩に転換する方式についても試験を行なった。250 g の焼却灰に硫酸 100 g、水 2.5 L を加えてリン、アルミニウムを溶出した。この溶液中のアルミニウム濃度が低いため、これに硫酸アンモニウムを加えて硫酸アルミニウムアンモニウムを結晶化分離するためには濃縮が必要となる。このために、この溶液 2 L を加熱、蒸発により 1 L に濃縮処理を行なった。沈殿が生じたのでこれをろ過後、硫酸アンモニウム 70 g を加えて冷却し、硫酸アルミニウムアンモニウムを回収した。当該回収硫酸アルミニウムアンモニウムは薄緑色を呈し、共存する鉄分により生成した硫酸鉄アンモニウムが含まれていると推測された。残液にアンモニア水を加え、pH 4.2 にして未反応のリン酸アルミニウムを除去しようとしたところ、多量の沈殿が生じ、処理が困難であった。沈殿物のは薄緑色であることからリン酸鉄が多量に含まれていると考えられた。従って、焼却灰の酸溶出液から直接的にこの方法でリン酸塩を分離回収することは妥当でないと考えられた。

まとめ

下水汚泥等から酸処理により回収されるリンは主にリン酸アルミニウムの形態で回収されるため、これを利用しやすい他のリン酸塩に転換することが重要となっている。この一手法として硫酸アンモニウムを加えることによるアルミニウムの除去、リン酸塩への転換方法について検討を行った。

リン回収物に硫酸を加えてリン酸アルミニウム分を溶解し、これに硫酸アンモニウムを加えることにより、硫酸アンモニウム・アルミニウムが容易に晶析分離された。この方法により、リン酸アルミニウムをリン酸アンモニウム、

リン酸ナトリウムなどの各種リン酸塩へ転換することが可能となり、汚泥焼却灰からのリンの有効活用が拡大されると推測される。

しかし、回収されたリン酸塩には硫酸ナトリウムや硫酸アンモニウムなどが混入しており、回収物の利用用途によっては純度の向上が必要となる。

今後、回収物の純度向上、コスト問題、大量処理技術へ向けての各種問題点について検討を行って行きたい。

この一部について第 12 回廃棄物学会研究発表会において発表した。

参考文献

- 1) 島洋久, 高橋正昭: 焼却灰からの各種資源回収法, 月刊「水」, 39 - 7 (No552), 36-40 (1997)
- 2) 金鍾和, 梁鍾奎, 樺田栄一, 李淳和: 下水汚泥から金属類を分離・回収するプロセス, 第 7 回廃棄物学会研究発表会論文集 p270-272 (1996)
- 3) 高橋正昭, 加藤進, 早川修二, 市岡高男, 佐来栄治, 前田雅他, 岩崎誠二, 地主昭博, 宮尻英男, 島洋久: 下水汚泥等各種焼却灰からの燐, 金属等資源回収について, 第 9 回廃棄物学会研究発表会論文集, 455-457 (1998)
- 4) 高橋正昭, 加藤進, 岩崎誠二, 山下晃, 円城寺英夫, 山本君二, 奥村洋, 安藤志野: 炭化汚泥からのリン, 金属等除去回収について, 第 11 回廃棄物学会研究発表会論文集, 384-386 (2000)
- 5) 高橋泰弘, 吉田佳子, 秦野正人: 下水汚泥焼却灰からのリン酸カルシウムとしてのリン回収実験, 第 12 回廃棄物学会研究発表会論文集, 277-279 (2001)
- 6) 吉田佳子, 高橋泰弘, 秦野正人: 下水汚泥焼却灰からのリン酸ナトリウムとしてのリン回収実験, 第 12 回廃棄物学会研究発表会論文集, 280-282 (2001)
- 7) 高橋正昭, 加藤進, 男成妥夫, 円城寺英夫, 島洋久: 下水汚泥等焼却灰からのリン酸塩回収方法: 第 12 回廃棄物学会研究発表会論文集, 283-285 (2001)

Study on Technology to recover Various Element from Incinerated Ashes (5)

-Technology for recovering phosphorus salt from incinerated ash of sewage treatment sludge-

Masaki TAKAHASHI, Susumu KATO, Yasuo ONARI, Hideo ENJYOJI

Keywords : Sewage treatment sludge, ash, phosphate salt, recovering technology, utilization

Incinerated ash of sewage treatment sludge contains significant amount of phosphorus, therefore studies on phosphorus recovering technology are going under way. However, the phosphorus recovered from this sludge is mainly composed of aluminum phosphate. To promote the utilization of aluminum phosphate, aluminum ammonium sulfate formation process was studied. On the run 1, 200g of phosphorus which was recovered from incinerated ash of sewage treatment sludge by using H_2SO_4 and $CaCO_3$ was treated with H_2SO_4 , and dissolved aluminum phosphate reacted with aqueous ammonium sulfate to form aluminum ammonium sulfate. In this reaction, 253g of aluminum ammonium sulfate (24 aq) was recovered with crystallization. 310g of sodium phosphate (12 aq.) was recovered by addition of sodium hydroxide also. On the run 2, phosphorus recovered from sewage treatment sludge was treated with H_2SO_4 and ammonium sulfate in the same way as run 1. Aluminum ammonium sulfate (248g) and ammonium phosphate (95g) was recovered with crystallization and addition of ammonium hydroxide solution .