

ノート 各種焼却灰からのりん、金属等資源回収技術開発研究

——— 下水汚泥焼却灰からのりん回収について ———

高橋正昭、山本和久、岩崎誠二、地主昭博、松岡行利

ごみや下水汚泥などの各種焼却灰の有効利用と廃棄物処理問題の解決を図るため、これら焼却灰中のりん、アルミニウムその他重金属などの資源化技術開発を行なっている。

基礎研究として、下水汚泥焼却灰に酸を加えてりんを溶出し、これに水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムなど各種のアルカリを加えていくことにより、りんの回収試験を行なった。

硫酸を加えてpH 2 以下とすることにより、焼却灰中のりんのほとんどが溶出し、これにアルカリを加えてpH 4 とし、りん含有物を沈殿させることにより、約 90 %を回収することができた。

1. はじめに

日本における、ごみや下水汚泥等の排出量は増加の一途をたどっており、その大半が焼却処理され、焼却灰として処分場で埋立て処理されている。近年、最終処分場の確保が困難となりつつあり、その残余容量も限られていることから資源化のための処理技術の開発が急務となっている。一方、資源の側面から眺めると、各種焼却灰中には、りん、アルミニウムなど、わが国では、ほとんど輸入にたよっている元素が含まれている。とくに、りんは世界的にも枯渇が懸念されている元素の一つであり、焼却灰からのこれら資源の回収は極めて有用である。焼却灰から金属やりんを回収する方法としては酸を用いて溶融飛灰から鉛、亜鉛等の金属を回収する方法^{1)~3)}、下水汚泥焼却灰からりん酸を回収する方法⁴⁾などが検討されている。筆者らは、これら資源の有効利用を図る目的で下水汚泥やごみ等の各種焼却灰から酸を用いて、りん、アルミニウム、その他の金属を溶出させたのち、アルカリを用いて、これらを順次回収する方法^{5)、6)}について研究を行なっている。焼却灰は下水汚泥、ごみ、RDFなど、その排出源に

より組成が大きく異なり、資源回収処理方法も一様ではないと考えられ、対象物のそれぞれに応じた処理方法の検討が必要と考えられる。そこで手はじめとして、下水汚泥焼却灰を対象としてりんを回収する条件について基礎的な検討を行なった。

2. 結果および考察

2-1. 試料

試料として下水汚泥焼却灰を用いた。この汚泥は高分子系凝集剤を用いて脱水を行なった後、流動焼却炉で焼却処理したもので、性状は褐色の微粉末で含水率 0.9 % のものである。

2-2. 焼却灰からのりん回収条件の選定

2-2-1. 方法

下水汚泥焼却灰は、ごみ焼却灰に比べて、りんを多量に含んでいるが、アルミニウム、カルシウムは比較的少ない。そのため、資源化を図るうえでりんの回収および残渣物の利用用途開発が重要と思われる。そこで、図1のフローに基づき、りんおよび重金属の回収処理を行なうことにした。

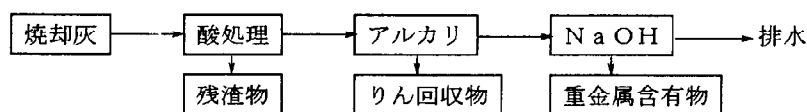


図1 焼却灰の資源化処理フロー図

2-2-2. 酸処理条件

酸を用いる条件としては、残渣物をセメント原料に利用することを主眼においている。この場合、セメント中に多量の塩素およびりんが存在すると品質低下をもたらすとされており、脱水汚泥を利用する場合の受入れ基準として、塩素 100 ppm、りん(P_2O_5) 1%以下が定められている。⁷⁾このため塩酸は塩素を含むため適切でないと考えられる。

また、コスト面から、硫酸と硝酸を比較した結果、安価である硫酸を用いることとした。酸処理は、汚泥焼却灰に硫酸を加えて珪素および一部の酸不溶性のアルミニウム、カルシウム等を分離する。この処理において適切な処理時間を求めるため、試料 20 g に希硫酸 (3+97) 200 mL を加えて、pH 約 1.0 とし、攪拌を行なった。逐次、上澄み液 1 mL を採取し、ろ紙 (5A) を用いてろ過を行い、りんの溶出量と攪拌時間の関係を調べた。この結果、図 2 に示すように半時間以上でりんの溶出量がほぼ一定となっており、この程度の攪拌で酸溶解性のりんが全量溶出されるものと考えられた。次に適切な pH を求めるため、試料 10 g に対して希硫酸 (濃硫酸の添加量を 1.5~5 mL に調節し、水を加えて 100 mL としたもの) を加えて 2 時間攪拌後、ろ過を行い、ろ液の pH とりんの溶出量の関係を調べた。図 3 に示すように pH 2 以下で、りんの溶出量はほぼ一定となり、この範囲の pH で酸溶解性りんの大部分が溶出するものと考えられた。

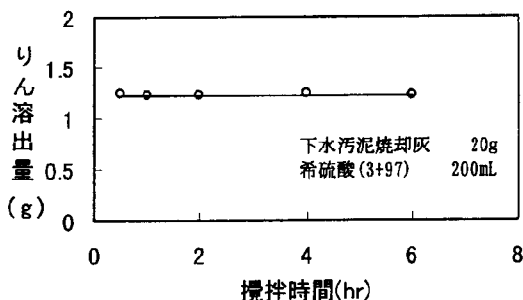


図 2 攪拌時間とりん溶出量の関係

2-2-3. りん回収条件

酸溶出液中にアルカリを加え、溶出したりんをりん酸塩として沈澱、回収を行なった。アルカリとして炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭

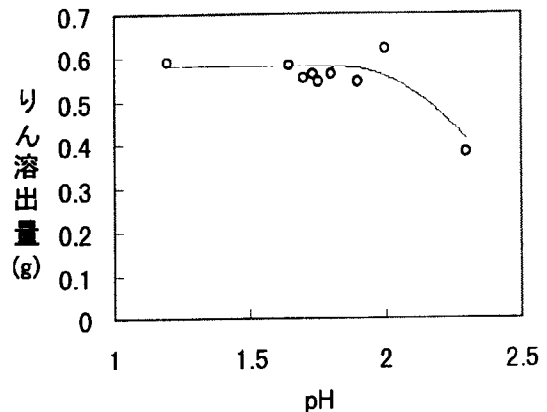


図 3 りんの溶出量と液pHの関係

酸カルシウム、水酸化ナトリウムなどを用いてりんの回収率を検討した。酸溶出処理を行なったろ液に、1 時間程度攪拌を行いながら、これらのアルカリを徐々に加えて pH 4.0 とし、ろ過を行い、りんを回収した。アルカリを加えた前後の溶液中のりん酸濃度から回収率を求めた。炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウムを用いたときのりんの回収率は 88~93% であった。この原因としては、りんの沈澱に必要な量のアルミニウム、カルシウム、鉄などの成分が不足するためと考えられた。そこで、必要と予想されるアルミニウム分を硫酸アルミニウムとして加えることによって、りんの回収試験を行なった。不足すると予想される量の硫酸アルミニウムを加えた結果、表 1 に示すように溶出液からのりん回収率は約 98~99% に増大し、溶出液中のりんをほぼ全量回収することが可能であった。実用化にあたっては、必ずしも硫酸アルミニウムとして加える必要は無く、アルミニウム分の多い上水道汚泥やごみ焼却灰を添加することで充分と考えられる。

2-3. りん回収量の把握

この下水汚泥焼却灰について硫酸を用いて回収量および必要試薬量の把握を行なった。試料 100 g に硫酸アルミニウム ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$) 10 g および希硫酸 (9+491) 1000 mL を加えて pH 2 以下とし、2 時間、攪拌を行なった。これをろ過し、残渣物は洗浄水 500 mL を加えて 1 時間、攪拌を行なった後、再度、ろ過を行い、残渣物を回収した。このろ液および洗浄液を合わせたものに、

炭酸水素ナトリウム 25 gを加えてpH 4 とし、2 時間、攪拌を行なった後、ろ過し、りんを回収を行なった。この沈澱物についても洗浄水 500 mLを加えて同様に洗浄を行なった。このろ液に水酸化ナトリウムを加えてpH 10 とし、重金属の回収

を行なった。このようにして行なった試薬量及びりんの回収量を表2に示す。焼却灰からのりん含有物として回収されたりんの量は汚泥焼却灰中りんの約 90 %であった。

表1 酸溶出液からのりん回収率

項目	アルカリの種類						
	NaHCO ₃	NaOH	CaCO ₃	NaHCO ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃
硫酸アルミニウムの添加	無	無	無	有	有	有	有
りん回収率 (%)	93	88	93	99	98	99	99

硫酸アルミニウムの添加量は、Al₂(SO₄)₃・14~18H₂O 1 g

表2 回収試験結果

項目	試料	H ₂ SO ₄	NaHCO ₃	NaOH	酸溶出残渣	りん回収物	重金属回収物	排水
重量 (g)	100	30	25	2	80	36	4	2000
りん含有量 (g)	6.1	—	—	—	0.3	5.5 *	0.06	<0.01
りん回収率 (%)	100	—	—	—	5	90	1	0

* りん回収物中の P₂O₅ 含量 35 %

3. まとめ

下水汚泥はすでに一部でセメントの原料としての利用が進められている。しかし、汚泥中にはりんが多量に存在し、これが大量の汚泥を利用するうえでの障害となっている。反面、汚泥中のりんは資源として有望視されている。そこで下水汚泥の資源化を図るため、硫酸を用いて汚泥焼却灰からのりんの回収法を検討した。

その結果

- (1) 酸処理条件としてpH 2.0、攪拌時間 1 時間程度で可能と考えられた。
- (2) 加えるアルカリとしては炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カルシウムなどの各種アルカリを用いることにより、りんの回収が可能であった。
- (3) りんの回収に必要なアルミニウム、カルシウム、鉄などの成分が少し不足と推定されたことからアルミニウム塩を一部添加したところ、りんの回収率は 98~99 %に達し、酸溶出したりんのほとんどを回収することが可能であった。

- (4) りん回収物中のP₂O₅含量は 35 %程度もあり、りん鉱石の含量 30~40 %と同程度であり、りん資源として活用できるものと考えられた。今後、これら回収りん含有物の成分分析、さらには重金属回収物等の内容物分析を行なって行きたい。当資源化研究は未だ始まったばかりである。基礎技術の検討から工業的技術開発、回収物の利用用途開拓など多くの課題がある。これらについても今後検討を行なって行きたい。

謝 辞

なお、この研究を行なうにあたり、試料の提供にご協力頂きました四日市市役所関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 金鍾和、梁鍾奎、樺田栄一、李淳和：下水汚泥飛灰から金属類を分離・回収するプロセス、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、270-272 (1996)
- 2) 河端博昭、木成寿秀、片山学：溶融飛灰からの金属

- 類分離回収技術、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、488-490 (1996)
- 3) 中原啓介：ごみ焼却残渣の熔融処理と金属回収の可能性、化学工学会レアメタルプロセス研究会、第4回例会、1-12 (1996)
- 4) 園田健一、徳倉勝浩、森隆之、駒沢勲、和田武：下水汚泥焼却灰からのリン酸回収について、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、267 - 269 (1996)
- 5) 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)、36-40(1997)
- 6) 高橋正昭、島洋久：焼却灰からの各種資源回収法、「下水汚泥の再利用化技術開発の動向について」講習会資料、工業技術会(1997)
- 7) 早瀬宏：下水汚泥有効利用技術の現状と課題、月刊下水道、18(6)、81-88 (1995)

Study on Technology to Recover Various Elements from Incineration Ashes

—— Phosphorus Recovery from Sewage Treatment Sludge Ashes ——

TAKAHASHI Masaaki, YAMAMOTO Kazuhisa, IWASAKI Seiji,
JINUSHI Akihiro and MATSUOKA Yukimichi

With a view to solving waste management problems and promoting effective utilization of incineration ashes like the one from refuse or sewage treatment sludge, a study is underway to develop "recovery techniques" for resources such as phosphorus, aluminum, heavy metals, etc. in the ashes.

An experiment of phosphorus recovery was carried out for a basic study in the following procedure:

1. Sulfuric acid was added to the sewage treatment sludge ashes for elution of phosphorus.
2. Various kinds of alkalis such as sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium bicarbonate, calcium carbonate, etc. were added for precipitation of the eluted phosphorus.

The acid worked to lower the pH value below 2, which allowed of phosphorus in the ashes to get eluted. Then the alkalis acted to adjust the pH value to 4 at which phosphorus components could get precipitated. Thus about 90 % of phosphorus was successfully recovered through filtration.