

研究報告

各種焼却灰からのリン、金属等資源回収技術
開発研究(第2報)

- 下水汚泥焼却灰からのリン等回収物の挙動について -

高橋正昭、岩崎誠二、地主昭博、佐来栄治、
市岡高男、早川修二、加藤進

下水汚泥焼却灰からリン、アルミニウム、その他重金属等の回収技術の確立を図るため、焼却灰に硫酸を加えてリン、金属等を溶出させ、これに各種アルカリを加え、pH調節によりリン、重金属等を分別回収する方法について検討を行った。Run-1はアルカリとして炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムを、Run-2はアルカリとして炭酸カルシウム、水酸化カルシウムを使用した。Run-1、Run-2ともにリン、重金属を分離回収することができた。Run-1の場合には100gの焼却灰からリン回収物32g、重金属含有物4g、Run-2の場合にはリン回収物55g、重金属含有物3.5gが得られた。酸溶出した重金属の多くは重金属含有物中に移行した。排水は、ほとんどが塩類で環境への排出が容易であり、特にRun-2の場合には塩分濃度も低く、再利用も可能と考えられた。

1. はじめに

下水汚泥焼却灰からリン、アルミニウム等を回収し廃棄物の有効利用を図るための技術開発を行っている^{1,2)}。

前報では県下の下水処理場から排出された汚泥焼却灰について硫酸および各種アルカリを用いた処理による汚泥焼却灰からのリン回収条件等の検討結果について報告を行った³⁾。

本報においては前報の結果から得られた回収条件をもとにして焼却灰から処理された、リン、その他の回収物について組成等を調べた結果⁴⁾を報告する。

2. 結果および考察

2.1 試料

試料として前報⁵⁾と同一の下水汚泥焼却灰を用いた。

2.2 リン等の回収方法

前報と同様に図1のフローに基づいて行った。

この場合、使用するアルカリについては種々の選択が考えられる。ここではRun-1として良好なリン回収物が得られると思われる組み合わせとしてアルカリ1に炭酸水素ナトリウム、アルカリ2には水酸化ナトリウムを使用した。Run-2は安価な試薬と考えられる組み合わせとしてアルカリ1として炭酸カルシウム、アルカリ2には水酸化カルシウムを使用した。

処理は、汚泥焼却灰100gに水を1000mLと硫酸30gを加え、pH1.8で1時間攪拌した。これをろ過し、残渣を乾燥した。残渣間隙水中に一部残った溶出液を除去するため、残渣にさらに洗浄水500mLを加え、この洗浄水と前述のろ液を合わせたものにアルカリを加えた。

Run-1においてはアルカリ1として炭酸水素ナトリウム結晶粉末を加え、pH4に調節して1時間、攪拌を行った。生成した沈殿をろ過、乾燥し、リン回収物とした。リン回収物についても同様に、洗浄水500mLを加え、これらろ液を合わせたものにアルカリ2として水酸化ナトリ

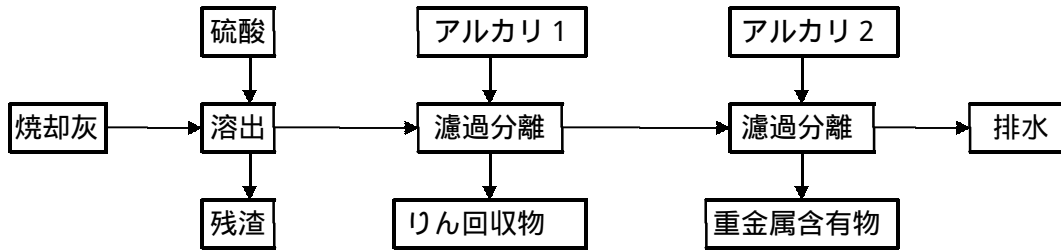


図1 資源回収フロー

表1 回収物等の収量

	試料	硫酸	酸溶出 残渣	アルカリ 1	アルカリ 2	リン 回収物	重金属 含有物	排水 中 塩類
Run 1 (g)	100	H ₂ SO ₄ 30	80	Na ₂ CO ₃ 25	NaOH 2	32	4.0	38
Run 2 (g)	100	H ₂ SO ₄ 30	80	CaCO ₃ 15	Ca(OH) ₂ 1	55	3.5	9.5

表2 排水中の重金属濃度 (Run2)

項目	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Hg
濃度 mg/L	<0.01	<1	<1	<0.001	0.01	<0.0005

ウム粒状を加え、pH10に調節し、1時間攪拌、生成した沈殿を重金属含有物として除去回収した。排水(2L)は蒸発乾固し、水溶性塩類等を回収した。Run-2は酸溶出液にアルカリ1として炭酸カルシウム粉末を加え、同様にpH4で1時間攪拌、リン回収物を得た。また、アルカリ2として水酸化カルシウム粉末を加え、pH10で同様に重金属含有物を回収した。各回収物は105℃で乾燥を行なった。

回収物の収量は表1のとおりであった。汚泥焼却灰100gから得られた酸溶出残渣はRun-1、2とも80g前後であった。リン回収物はRun-1の場合は32g、Run-2の場合は55gであった。

重金属含有物はRun-1の場合は4.0g、Run-2の場合は3.5gであった。排水中の塩類はRun-1の場合は38g、Run-2は9.5gであり、Run-2の場合には塩類濃度が0.5%程度であるためこれを再度、酸処理用水としてリサイクルも可能と考えられた。

2.3 回収物組成

この各回収物について蛍光X線分析装置(島津製作所(株)製 XRF-1700)を用いて組成分析を行った(図2および3)。

汚泥焼却灰はSiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、CaOなどの成分から構成されていた。酸処理残渣中のP₂O₅は大きく減少し、酸処理により溶出されたことを示した。Run-1、2ともに、酸処理残渣中にはSO₃が原灰にくらべ増加したが、これは硫酸と灰中のカルシウムが反応して生成した硫酸カルシウムが混入したことによるものと考えられた。リン回収物はRun-1の場合には主にAl₂O₃、P₂O₅から構成されていたことから、リン回収物は主にAlPO₄であると思われた。Run-2の場合にはリン回収物はAl₂O₃、P₂O₅ほかにCaO、SO₃が大幅に増えていたが、これはアルカリ1として用いた炭酸カルシウムと硫酸との反応により生成した硫酸カルシウムが混入したものと考えられた。

Run-1、2とも重金属含有物の50%はSiO₂であ

った。Run-2の排水中の塩類は SO_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO などから構成されていた(図4)。これらは排水中の塩類の多くが酸アルカリ処理で生成したカリウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムなどの各種硫酸塩により構成されているものと考えられた。

2.4 回収物中の重金属

これら回収物中の重金属等の濃度を化学分析および蛍光X線分析により求めた。

図5に回収物中の亜鉛の状況を示す。原灰中の ZnO の濃度は 3200mg/kg であったが、酸処理残渣中の濃度は $3500\sim 3700\text{mg/kg}$ となり、原灰よりも高い値を示した。これは亜鉛の酸溶出量が少ないため、酸処理により他の酸溶解性成分が減少したことによる相対的濃度上昇と思われた。リン回収物中の亜鉛濃度は原灰に比べ低く、酸溶出した亜鉛の多くは重金属含有物中に移行した。

マンガンの状況を図6に示す。原灰中の MnO は 7400mg/kg であったが、酸処理残渣中の MnO は $3700\sim 4000\text{mg/kg}$ で、この差が酸による溶出と考えられた。溶出したマンガンの多くは重金属含有物へ移行したと思われた。

銅の状況を図7に示す。銅の場合には原灰中のかなりの部分が酸により溶出した。溶出した銅は主に重金属含有物へ移行したが、Run-2の場合にはリン回収物中にも一部、残ったものと思われた。

カドミウムの状況を図8に示す。カドミウムの場合には大部分が酸により溶出し、その多くが重金属含有物へ移行した。

鉛の状況を図9に示す。鉛の場合には、酸処理残渣中のほうが原灰よりも高い値を示している。これは鉛が硫酸と反応し、水に難溶性の硫酸鉛となったことによると思われた。このためリン回収物及び重金属含有物中の鉛濃度は低い値を示した。

砒素の状況を図10に示す。酸溶出した砒素はリン回収物と重金属含有物の双方に移行することが示された。これは砒素がリンと類似の化学的性質を有するためと思われた。

Run-2の排水中の重金属は表2に示すように砒素が 0.01mg/L 検出されたほかはいずれも検出限界以下であり、排水は容易と考えられた。

3. まとめ

下水污泥焼却灰から硫酸-アルカリを用いてリン、重金属等の回収試験を行った。その結果

(1) 焼却灰からリン回収物、重金属含有物を分離回収することができた。

(2) リン回収物はリン酸アルミニウムを主体とし、アルカリとして炭酸カルシウムを用いた場合にはこれに副生した硫酸カルシウムが混入するものと考えられた。

(3) 酸により溶出した重金属の多くは重金属含有物中に移行した。

(4) 排水は主にカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどの硫酸塩から構成され、重金属濃度も低いことから環境への排出が容易と考えられた。また、アルカリとして炭酸カルシウムを使用した場合には塩分濃度も低いことから酸処理用水として再利用も可能と考えられた。

焼却灰は多種多様であり、排出源により、その組成も大きく異なることから、今後とも各種污泥焼却灰について試験を行いたい。また、回収物の利用用途開発、工業的処理方法などにむけて多くの課題がある。

謝辞

この研究を行うにあたり回収物の分析などに御協力いただきました三重県工業技術振興機構の國枝勝利(元窯業試験場次長)、雲出川左岸浄化センターの河合啓之(元窯業試験場技師)、環境政策課の松岡行利(元環境科学センター主幹研究員)、企業庁志摩水道事務所の山本和久(元環境科学センター研究員)、津地方県民局生活環境部の前田雅也(元環境科学センター研究員)の各氏に厚くお礼申し上げます。

なお、当該研究の一部について第9回廃棄物

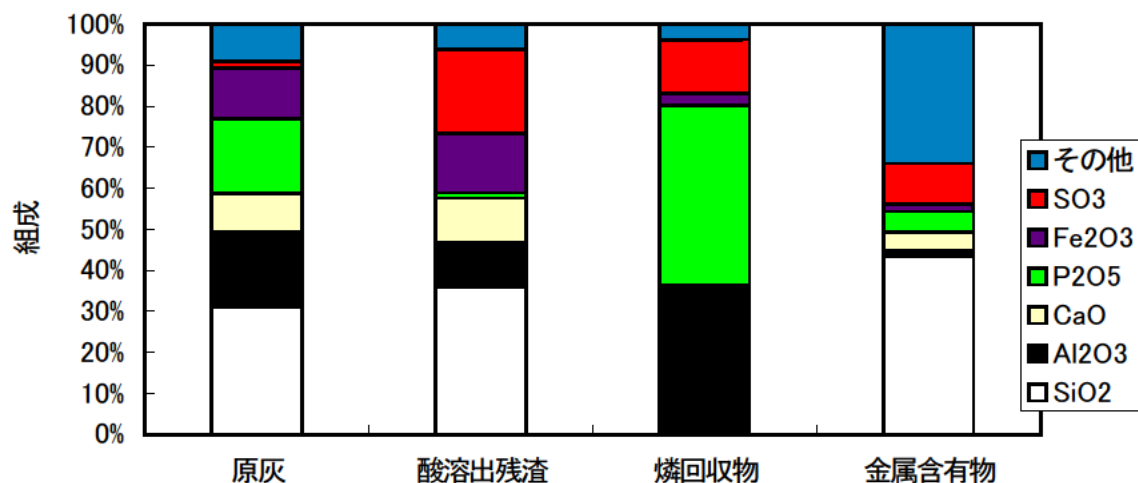


図2 回収物の組成 Run 1

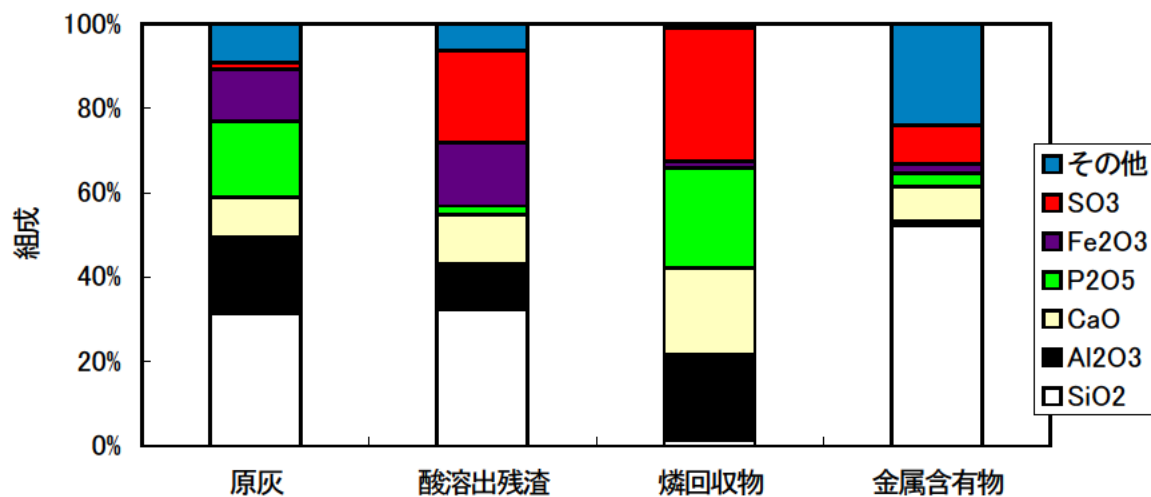


図3 回収物の組成 Run 2

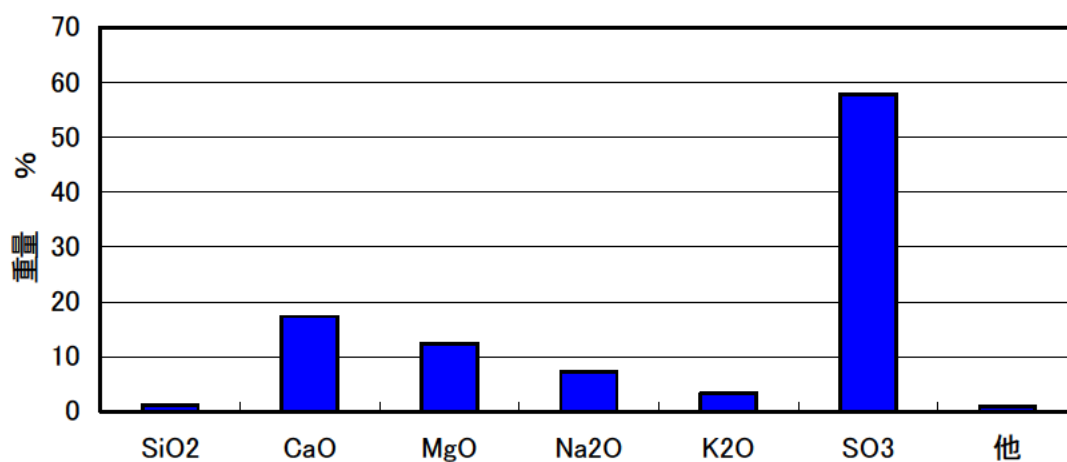


図4 排水中塩類の組成 (Run 2)

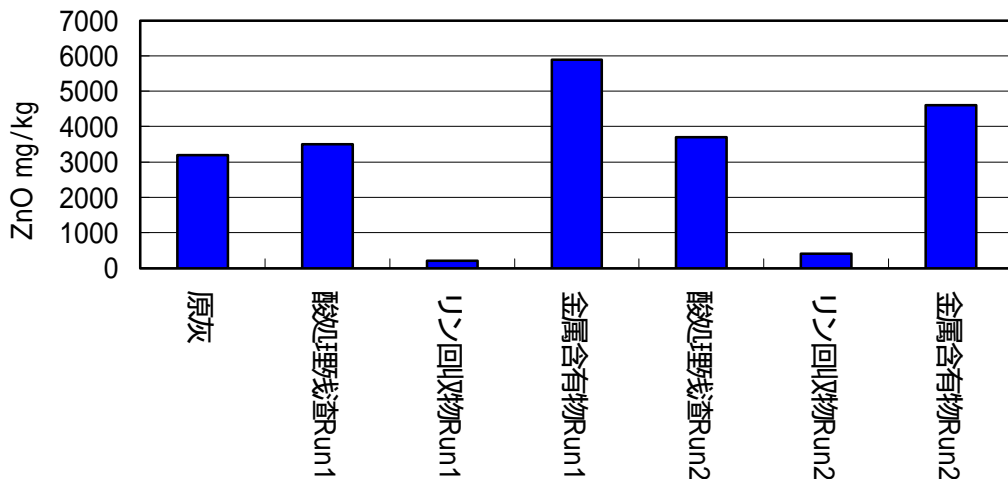


図5 回収物中のZnO含量

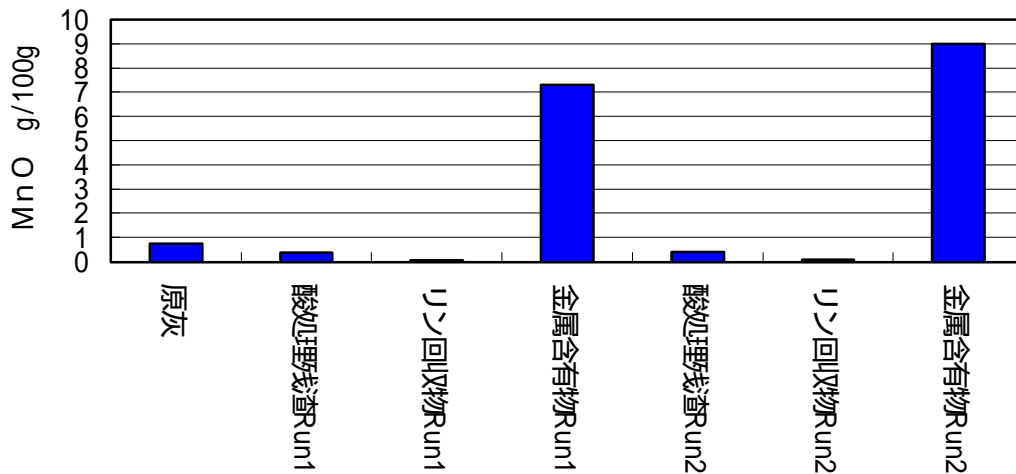


図6 回収物中のMnO含量

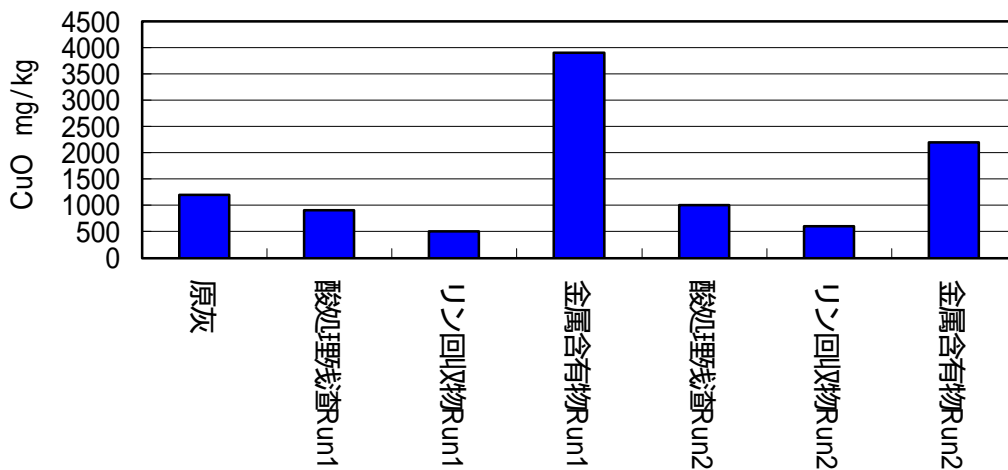


図7 回収物中のCuO含量

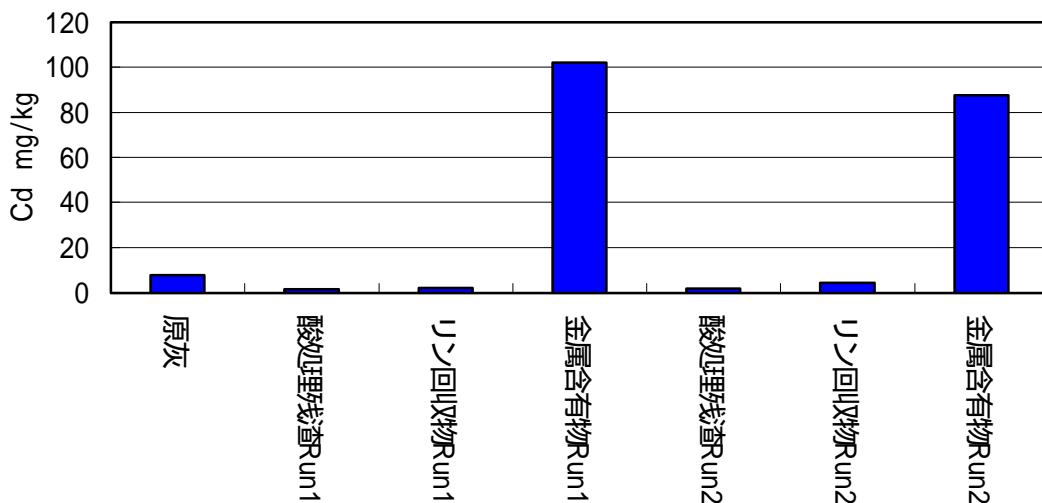


図8 回収物中のCd含量

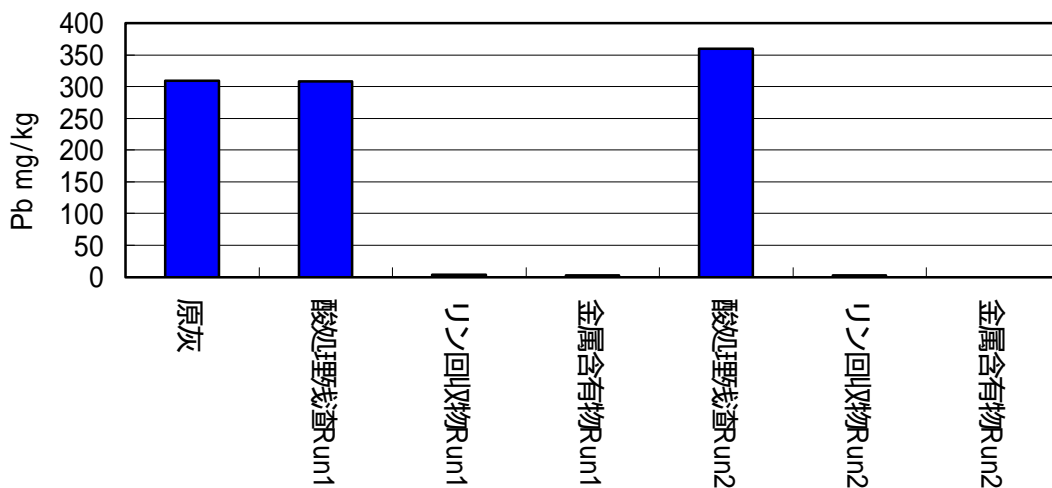


図9 回収物中のPb含量

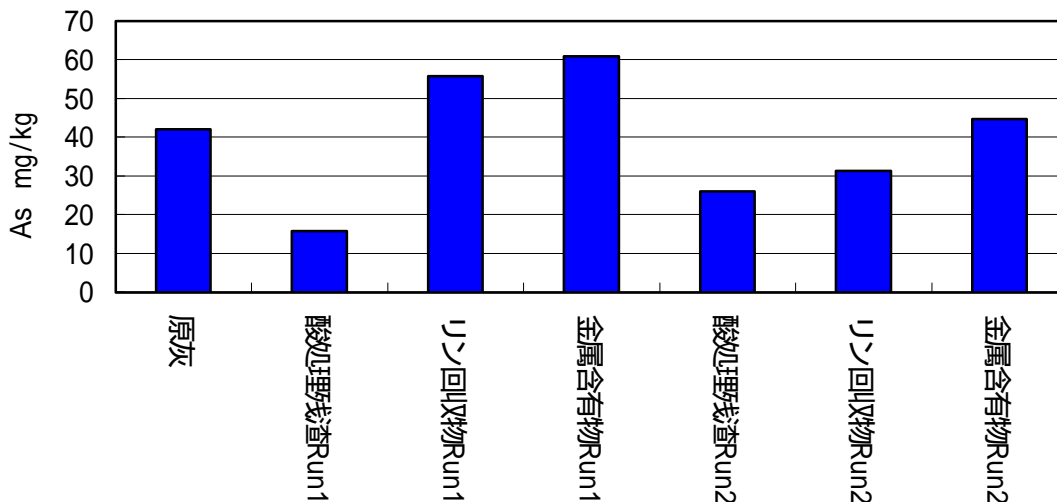


図10 回収物中のAs含量

図 1 0 回収物中のAs含量

図 / 回収物中のCuO含量

学会研究発表会で発表した。

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) 高橋正昭、島洋久：下水汚泥等各種焼却灰からのりん、金属等資源回収技術の開発「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(1997)
- 3) 高橋正昭、山本和久、岩崎誠二、地主昭博、松岡行利：各種焼却灰からのりん、金属等資源回収技術開発研究、三重県環境科学センター研究報告、18、65-68(1998)
- 4) 高橋正昭、加藤進、早川修二、市岡高男、佐来栄治、前田雅也、地主昭博、岩崎誠二、宮尻英男、島洋久：下水汚泥等各種焼却灰からのりん、金属等資源回収について：第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、16-1、p455-457 (1998)

Study on Technology to Recover Various Elements from Incineration Ashes (II)

- Techniques to Recover Phosphorus from Incinerated Sanitary Wastewater Treatment Sludge -

Masaaki TAKAHASHI, Seiji IWASAKI, Akihiro JINUSHI, Eiji SARAI,
Takao ICHIOKA, Susumu KATO, Syuji HAYAKAWA

A bench-top study of phosphorus recovery from incinerated sanitary waste water treatment sludge was conducted for fundamental procedure analysis.

The controlled experiment began by adding sulfuric acid to ashes of incinerated sanitary wastewater treatment sludge for the elution of phosphorus.

The acid worked to reduce the pH level to below 2, which allowed the phosphorus in the ashes to be extracted.

Many heavy metals were removed with the phosphorus, however, because lead is insoluble in sulfuric acid and so escaped elution. On run 1, sodium bicarbonate and sodium hydroxide were added, and on run 2, calcium carbonate and calcium hydroxide were added as alkalis to adjust the pH level allowing the successful recovery of phosphorus and heavy metals. The recovered phosphorus primarily consisted of aluminum phosphate and eluted heavy metals were mainly collected with alkalization. From 100g of ashes, 32g of phosphorus and 4g of heavy metal were recovered on run 1, 55g and 3.7g respectively were also collected on run 2. Since the final residue contains small quantities of calcium sulfate and sodium sulfate, the inert residue can be inexpensively disposed of as non-hazardous waste or recycled and used for treating acidic water.