

原 著

炭化汚泥からのリン，金属等除去回収について

高橋正昭，加藤 進，岩崎誠二，山下 晃

山本君二^{a)}，奥村 洋^{a)}，安藤志野^{a)}

下水汚泥等から製造される，炭化汚泥中にはリン，重金属等が多量に含まれており，これが有効利用を図るうえでの障害となっている。

炭化汚泥に硫酸を加えて，リン，アルミニウム，重金属を溶出させ，これに炭酸水素ナトリウム，炭酸カルシウムなどの各種アルカリを加えて pH 調節することにより，これらリン，アルミニウム，重金属等を分別回収する方法を試みた。

200 g の炭化汚泥から Run1 は炭酸水素ナトリウムと水酸化ナトリウムを用いてリン回収物 57g，重金属含有物 10g を回収した。Run2 は炭酸カルシウムと水酸化カルシウムを用いて同様に試験を行ったところ，リン回収物，重金属含有物の回収量は，それぞれ 122 g，10 g であった。

組成分析の結果，リン回収物は Run1 の場合にはリン酸アルミニウム Run2 の場合にはリン酸アルミニウムと硫酸カルシウムの混合物であると推定された。また，重金属含有物中には鉄が多く含まれていた。これらリン，金属を除去した炭化汚泥のメチレンブルー試験による吸着能を測定したところ，吸着性能は 10 倍以上，向上した。

キーワード：下水汚泥，炭化，リン，金属，資源回収

はじめに

近年，下水や，し尿処理汚泥等から炭化物を製造し，有効利用する技術の開発が進められている。しかし，これら汚泥から製造された炭化物中には多量のリン，アルミニウム，その他重金属が含まれており，有効利用するにあたっての妨げとなっている。

これまで汚泥焼却灰から酸，アルカリを用いた pH 調節による資源化方法の検討を行ってきた¹⁻³⁾。

この手法を応用して，図 1 に示す方式による炭化汚泥からのリン，アルミニウム，重金属等の除去回収および炭化物の品質向上方法を検討した。

実験方法

1. 酸処理条件の検討

炭化汚泥は下水硝化汚泥を炭化炉で無酸素雰囲気において 700℃，20 分，加熱処理したものをを用いた。

この炭化汚泥（粒状）からのリンの溶出条件（溶出温度，処理時間，pH）を検討するための試験を行った。

まず，炭化汚泥 20 g に硫酸 18 g および水 200mL を加えて，異なる温度条件下で溶出量の時間変化

を調べたところ（図 2），水の沸騰点以下で，処理時間が 1～2 時間程度を前提とした場合，処理温度は 90℃ が適切と考えられた。

炭化汚泥 10 g に水 100 mL と各種分量の硫酸を加えて溶出液の pH を 1～3 に調節し，90℃ において 2 時間加熱して炭化汚泥からのリン溶出濃度を調べたところ（図 3），pH 2 以下でリンの溶解性が増加し，pH 1.5 以下で横ばいとなったので，酸処理条件として pH 1.5 を設定した。

試験結果及び考察

1. リン，アルミニウム，重金属の除去回収試験

200 g の炭化汚泥に硫酸および水 2000mL を加えて，90℃ で 2 時間加熱処理後，ろ紙（5A）を用いて，ろ過し，酸溶出液の分離を行った。酸溶出を徹底するために，この酸処理を行なった炭化汚泥にさらに水 2000mL を加えて 90℃ で 1 時間加熱洗浄した。この洗浄液と酸溶出液を合わせたものにアルカリを加えてリン，重金属の分離回収を行なった。

Run1 はアルカリとして炭酸水素ナトリウムを，アルカリとしては水酸化ナトリウムを用いた。また，Run2 はアルカリとして炭酸カルシウム粉

a)株式会社 T Y K

末、アルカリⅡには水酸化カルシウム粉末を用いた。Run1においてリン、重金属の回収が終わった排水中のリン濃度は20～50mg/Lであったので、塩化カルシウム粉末を2g加え、ろ過したところ、リン濃度は1mg/L程度に減少した。Run2では排水中のリン濃度は0.1mg/L程度であった。これらの排水を蒸発乾固し、残渣を回収した。試薬の使用量および酸処理済み炭化汚泥、リン回収物、重金属含有物などの回収量を表1に示す。酸処理によるリン、金属等の溶出にともない、炭化汚泥の重量(乾燥物)は処理前の70～75%に減少した。未処理炭化汚泥および酸処理済炭化汚泥は600℃で12時間かけて灰化後、また、リン回収物、重金属含有物、排水残渣は105℃で乾燥後、蛍光X線分析装置(株式会社リガク製 RIX-3000)により、組成分析を

行った。酸処理により、炭化汚泥中の P_2O_5 濃度は16.8%から2.9%に減少し、 Al_2O_3 濃度も9.9%から3.6%に減少した。また、 Fe_2O_3 、 MnO などの減少も認められた。回収物の組成から、酸溶出したリンの97～99%はリン回収物中に回収された。リン回収物はRun1の場合にはリン酸アルミニウムから、Run2の場合はリン酸アルミニウムと硫酸カルシウムの混合物であると推定された。重金属含有物はRun1、Run2とも Fe_2O_3 が多量に存在し、亜鉛、マンガンが濃縮されていた。排水は、ほとんどがアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩であり、環境への排出、あるいは酸処理用水としての再利用が容易であると考えられた。

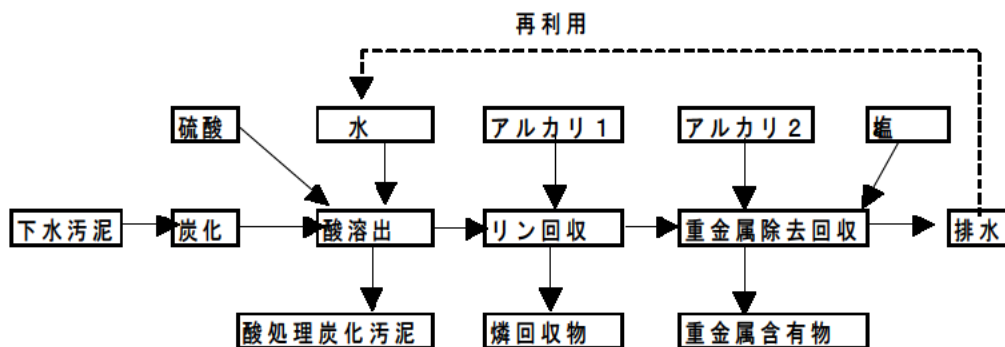


図1 炭化汚泥の処理フロー

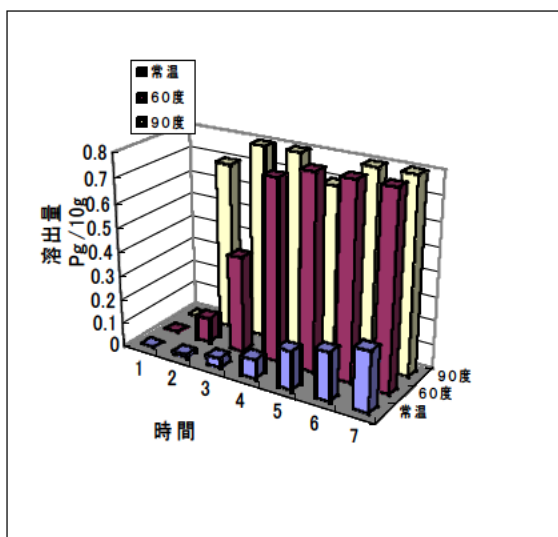


図2 酸溶出量の温度変化

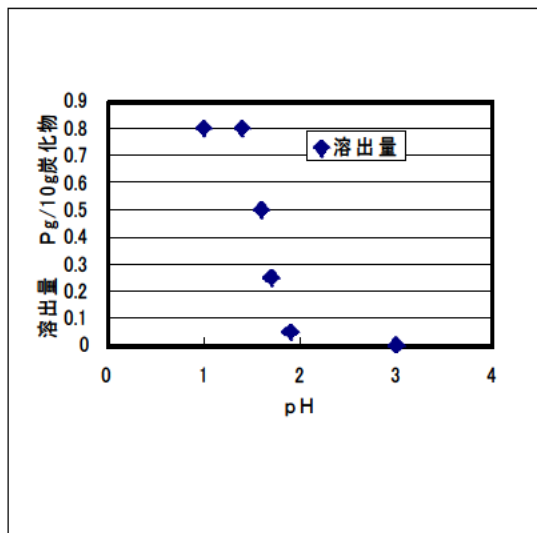


図3 リン溶出量とpHの関係

表 1 試薬使用量及び回収物量

項目	原炭化 汚泥	硫酸	アルカリ	アルカリ	酸処理 炭化物	リン 回収物	重金属 含有物	排水 残渣
Run1	200g	70g	70g	9g	145g	57g	10g	67g
Run2	200g	70g	55g	6g	150g	122g	10g	9g

表 2 炭化汚泥及び回収物の組成 (Run 1)

項目	炭化 汚泥	酸処理 炭化汚 泥	リン回 収物	重金属 含有物	排水 残渣
炭素	49.8	66	<0.01	<0.01	<0.01
SiO ₂	10.5	17.2	0.16	6.5	0.11
Al ₂ O ₃	9.9	3.7	25.2	5.5	0.02
CaO	4.7	2.6	1	10.4	5.8
P ₂ O ₅	16.8	2.9	49.3	7.2	0.05
Fe ₂ O ₃	4.4	2.4	6.8	28	0.02
MgO	0.63	0.34	<0.01	3.7	1.2
Na ₂ O	0.76	0.05	1.2	6.5	18.4
K ₂ O	1.1	0.71	0.73	0.54	4.3
SO ₃	0.33	2.1	15.3	25.8	64
MnO	0.07	0.02	<0.01	1.1	<0.01
ZnO	0.3	0.12	0.07	4.5	<0.01
CuO	0.08	0.14	<0.01	0.09	<0.01

単位：g/100g dry 回収物

表 3 炭化汚泥及び回収物の組成 (Run 2)

項目	炭化 汚泥	酸処理 炭化汚 泥	リン回 収物	重金属 含有物	排水 残渣
炭素	49.8	68	<0.01	<0.01	<0.01
SiO ₂	10.5	15.5	0.09	11.2	0.2
Al ₂ O ₃	9.9	3.5	12.7	2.1	0.02
CaO	4.7	2.6	31	41	39
P ₂ O ₅	16.8	2.9	21.8	3.2	0.03
Fe ₂ O ₃	4.4	2.2	2.6	26.3	0.03
MgO	0.63	0.31	0.01	2.6	3.5
Na ₂ O	0.76	0.04	<0.01	0.2	0.44
K ₂ O	1.1	0.62	0.26	0.34	7.3
SO ₃	0.33	2.7	31.4	7.8	49.3
MnO	0.07	0.02	0.01	1.2	0.01
ZnO	0.3	0.1	0.07	3.9	<0.01
CuO	0.08	0.11	<0.01	0.08	<0.01

単位：g/100g dry 回収物

2. 酸処理炭化汚泥の吸着性能試験

炭化汚泥の酸処理による効果を調べるため、JIS - k 1474 活性炭試験法に準じたメチレンブルー吸着試験を行ったところ、硫酸処理炭化汚泥は、未処理の炭化汚泥に比べ 10 倍以上の吸着性能を示した(表 4)。

まとめ

炭化汚泥中に多量に含まれているリン、アルミニウム、重金属等を酸処理により除去し、これにアルカリを加える pH 調節による資源回収法及び炭化汚泥の性能向上方法を検討した。

炭化汚泥に硫酸を加えて、炭化汚泥中のリン、金属を溶出させ、これに各種アルカリを加えて、pH 調節することにより、炭化汚泥中のリンの 90 %を除去し、リン回収物として回収することが可能であった。また、アルミニウム、鉄、マンガンなどの減少が認められた。これらリン、金属を除去した炭化汚泥は吸着性能が処理前に比べ 1 桁上昇し、品質の向上が示唆された。

表 4 酸処理炭化汚泥のメチレンブルー試験結果

	炭化物のメチレン ブルー吸着能
処理前	2mg / 炭化物 dry
処理後	35mg / 炭化物 dry

今後、更にデータの蓄積を行うとともにリン、重金属の除去率の向上、大量処理方法の確立へむけて、検討を行っていきたい。

この内容の一部について第 11 回廃棄物学会年会において発表した。

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), p 36-40(1997).
- 2) 高橋正昭, 加藤 進, 早川修二, 市岡高男, 佐

来栄治，前田雅他，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講演論文集，16-1,p455-457(1998).

3)高橋正昭，加藤 進，早川修二，市岡高男，佐

来栄治，前田雅他，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講演論文集，16-1,p455-457(1998).

Study on Technology to Recover Various Elements from Incinerated Ashes(4)

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

Masaaki TAKAHASHI, Susumu KATO, Seiji IWASAKI, Akira YAMASITA
Gunnji YAMAMOTO^{a)}, Hiroshi OKUMURA^{a)} and Shino ANDO^{a)}

Key words: swage, sludge, carbonization, acid, alkalization, phosphorus, utilization

A bench-top study of phosphorus recovery from carbonized sanitary wastewater treatment sludge was conducted for fundamental procedure analysis. The controlled experiment began by adding sulfuric acid to carbonized sanitary wastewater treatment sludge for the elution of phosphorus.

The acid worked to reduce the pH level below 1.5 which allowed the phosphorus in the coal of sludge to be extracted.

Many heavy metals were removed with the phosphorus. 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 200g of coal made from wastewater treatment sludge, 75g of phosphorus and 10g of heavy metal sediment were recovered on run 1, 122g of phosphorus and 10g of heavy metal sediment were also collected respectively 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 for treating acidic water.

a) T Y K Co.