

下水汚泥焼却灰からリン酸の回収および二水セッコウの形状制御

Recovery of Phosphoric Acid from Sewage Sludge Ash and Crystal Shape Control of Gypsum Dihydrate

○西村朋大¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行²*Tomohiro Nishimura¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: Sewage sludge ash is one of great industrial waste. It is discharged 2.3 million ton per year in Japan. Sewage sludge ash is increased attention because it is contained phosphorus as much as phosphate rock. This paper investigated the innovation to recover the phosphoric acid from sewage sludge ash. When sewage sludge ash is treated on acid directly, filtration performance is limited. So sewage sludge ash was calcined at 1000°C with calcium carbonate for improvement filtration performance, and samples were dissolved in sulfuric acid. Then filtration performance was improved. The sample which is mixed calcium carbonate before calcined at 1000°C was recovered phosphoric acid of 95% , when it was treated by over 0.4 mol·dm⁻³ sulfuric acid. This result indicated that phosphoric acid was able to dissolve easily because calcium carbonate and heat changed the material in sewage sludge ash.

1. 緒言

2008 年で下水汚泥焼却灰は約 230 万 t 排出されているが, 処分場の残余容量の減少が問題となり, セメント原料や路盤材などの建築資材などとして約 180 万 t がリサイクル利用されている^[1]. なかでも, 含リン量の多い下水汚泥焼却灰は肥料的利用価値が高いとされ, 国内の多数の自治体でその利用法について研究, 実用化されている^[2]. また, この肥料的価値は従来のリン産業からも注目されている.

従来のリン産業では, フッ素アパタイトを主成分とするリン鉱石を硫酸で処理することによってリン酸を回収している. このリン鉱石は, 100%海外から輸入している. 2008 年~2009 年にかけてリン鉱石価格が高騰したのを機に, リン供給の海外依存を少なくしようとする動きが活発になり, 下水汚泥焼却灰が注目されるようになった.

従来のリン産業ではリン酸を回収する際, 副産物として硫酸カルシウム二水和物 (以下, 二水セッコウ) を得ている. このとき得られる二水セッコウはリン片状で, 内装用建材のセッコウボードに利用される. しかし, 下水汚泥焼却灰を用いるとろ過性は低下し, 得られる二水セッコウは針状となった. 針状の二水セッコウは, セッコウボードの強度低下などの原因となるため利用できない. そこで, 本研究では, 下水汚泥焼却灰からリン酸の回収を目的とし, リン酸の回収率を向上させるための試料の前処理法, さらに二水セッコウの形状に及ぼす焼却灰添加量の影響について検討した.

2. 実験方法

下水汚泥焼却灰のおもな組成は酸化物換算で P₂O₅(31.6%), CaO(9.5%), SiO₂(45.0%), MgO(4.7%)となっている.

下水汚泥焼却灰を 1000°C で 30 min 焼成して下水汚泥焼却灰焼成物 (以下, 焼成灰) を得た. 下水汚泥焼却灰に炭酸カルシウムを混合して同様に焼成した炭酸カルシウム混合焼成灰 (以下, 混合焼成灰) および焼成灰に炭酸カルシウム混合した試料 (以下, 焼成灰+炭酸カルシウム) それぞれを得た. これら 3 種類の試料をそれぞれ 10g 取り, 濃度 0.1 ~ 2.0 mol·dm⁻³ に調製した硫酸と混合し, 30 min 攪拌した. その後ろ過し, 残さとろ液を得た. また, 二水セッコウ合成のためのフローシートを Figure1 に示す. 得られた試料のキャラクタリゼーションは, X 線回折, イオンクロマトグラフィーおよび走査型電子顕微鏡を用いて行った.

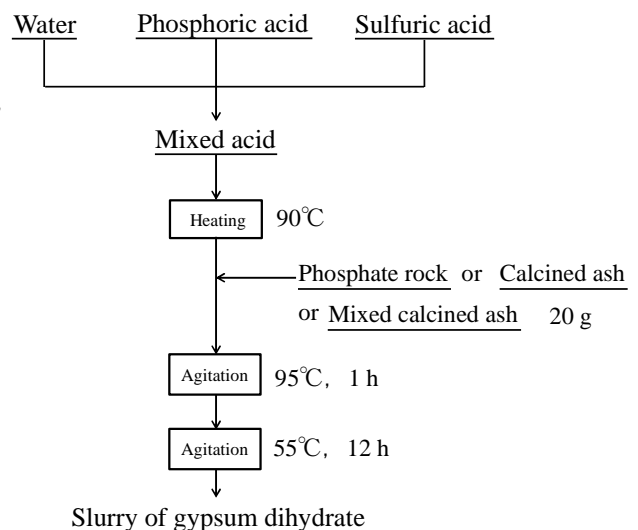


Figure1 Flowsheet for synthesis of gypsum dihydrate from each samples.

1 : 日大理工・院 (前)・応化, 2 : 日大理工・教員・応化

3. 結果および考察

Figure2 に焼成灰, 混合焼成灰および焼成灰+炭酸カルシウムの X 線回折図形をそれぞれ示す. これより, 焼成灰で存在していた $2\theta=20\sim 23^\circ$ の回折ピークが混合焼成灰では消失し, $2\theta=13.8, 17.4^\circ$ に新たに回折ピークが出現していることが確認された. よって, 下水汚泥焼却灰を混合焼成灰とすることで, 下水汚泥焼却灰中の一部化合物の形態を変化させられることが示唆された. また, 焼成灰+炭酸カルシウムでは炭酸カルシウムの回折ピークが強く現れていた.

つぎに, Figure3 に各試料からのリン酸回収率に及ぼす使用硫酸濃度の影響を示す. 焼成灰では, 使用硫酸濃度が増大するに伴いリン酸回収率は緩やかに増大し, 硫酸濃度 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときリン酸回収率は約 80% となった. 一方, 混合焼成灰では, 硫酸濃度 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき, リン酸回収率は 20% 程度であったが, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ になると回収率は約 95% まで急激に増大し, 平衡に達した. これは, Figure2 で示したように, 混合焼成灰としたことで一部化合物の形態が変化し, リン酸がより溶出しやすい形態になったためと考えられる. また, 焼成灰+炭酸カルシウムでは, リン酸回収率は大幅に減少し, 回収率は 60% 程度で平衡に達した. これは, 用いた硫酸が試料中の炭酸カルシウムと優先的に反応し, リン酸溶出のために利用されなかったためと考えられる.

つぎに, Figure4 にリン鉱石, 焼成灰および混合焼成灰をそれぞれ用いて合成した二水セッコウの走査型電子顕微鏡写真を示す. これより, リン鉱石を用いた場合には粒径 $40 \mu\text{m}$ 程度のリン片状結晶が生成していることが確認された. 一方, 焼成灰を用いた場合では $100\sim 400 \mu\text{m}$, 混合焼成灰を用いた場合では $200 \mu\text{m}$ 程度の針状二水セッコウが生成していることが確認された. また, 混合焼成灰を用いた場合では, 焼成灰を用いた場合よりも二水セッコウ以外の不純物量が少なかった. これと Figure2 より, 混合焼成灰にすることで, 炭酸カルシウムは形態を変えたが二水セッコウの原料として機能していることが確認された.

4. まとめ

以上より, 下水汚泥焼却灰に炭酸カルシウムを混合して焼成することで, 下水汚泥焼却灰中のリンがより溶出しやすい形態に変化したことにより, 低濃度の硫酸で試料中の約 95% のリン酸を回収できた. また, 二水セッコウの純度も増大することが確認された.

5. 参考文献

- [1] 竹内信行ら: *Journal of The Society of Inorganic Material Japan*, 19, 180-185, (2012)
- [2] 西川治光ら: *Journal of The Society of Inorganic Material Japan*, 19, 283-287, (2012)

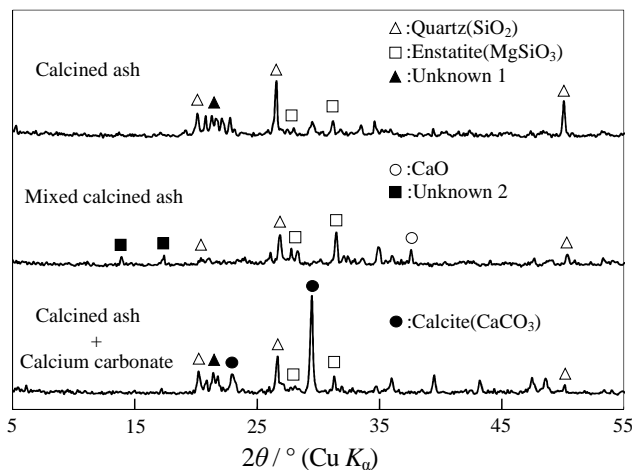


Figure2 X-Ray diffraction patterns of each samples.

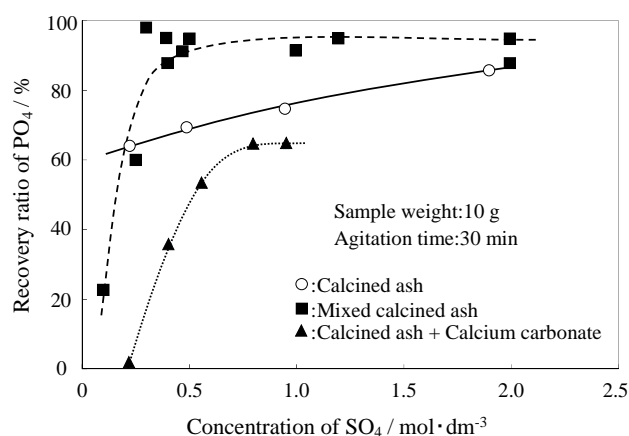


Figure3 Effect of concentration of SO_4 on recovery ratio of PO_4 .

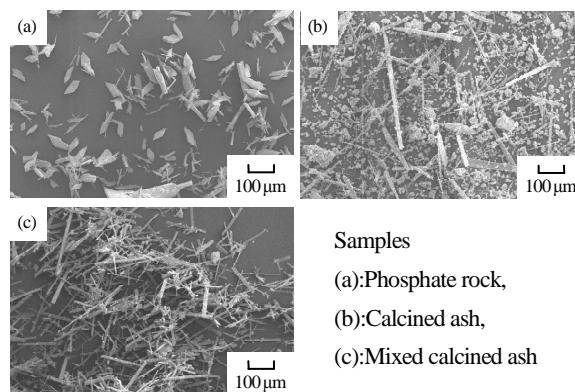


Figure4 Scanning electron microscope photographs of gypsum dihydrate made from each samples.