

リン循環システムの構築を目指した下水汚泥焼却灰を原料とする リン酸カルシウム肥料の作成技術の開発

廃棄物・有害物管理工学研究室 07530688 酒巻 堯史
指導教員 姫野 修司, 小松 俊哉

1. 背景および目的

近年，世界規模でリン鉱石の枯渇が危惧されている。資源小国である日本においては，リン資源確保のために，リン酸（以下， P_2O_5 ）を高含有する下水汚泥中のリン（以下，P）回収技術に注目が集まっている¹⁾。本研究では，下水汚泥焼却灰からリン酸カルシウム肥料を作成することが可能なアルカリ抽出+Ca法に注目した。この方法は，焼却灰中のPを水酸化ナトリウム溶液（以下，NaOH溶液）により抽出し，続いて水酸化カルシウム（以下， $Ca(OH)_2$ ）を添加し，これによってPを水に不要なリン酸カルシウム（以下， $Ca_3(PO_4)_2$ ）として凝集沈殿させ回収する。この方法の特徴として，薬剤使用量およびエネルギー投入量が少なく低コストでリン酸カルシウムを得ることができる。現在は，P回収率が約50%と低くパイロットプラントレベルでの試験にとどまっている。現在の課題点として，よりP回収率の高い反応温度や $Ca(OH)_2$ 添加量等の条件が不明確であること，P含有率が20wt%以下のPが低濃度な焼却灰から作成したリン酸カルシウムは，公定規格を満たすことができない，などが挙げられる。下水処理場から発生する焼却灰のP濃度は季節変動により変動するが，低濃度であっても規格を満たせるリン酸カルシウムを作成できることが望まれている。

2. 実験の概要

図1に，本研究で下水汚泥焼却灰からリン酸カルシウムを生成するプロセスを示す。市販肥料として速効性リン肥料の代表である過リン酸石灰，遅効性リン肥料の代表である副産リン酸肥料は，図右のように作成される。本研究では，東京都の流域下水処理場7箇所から下水汚泥焼却灰を入手し， P_2O_5 濃度が最大の焼却灰A，最小の焼却灰Bの2サンプルでリン酸カルシウム作成実験を行った。得られたリン酸カルシウムから過リン酸石灰を作成した。実験方法を後述する。過リン酸石灰は肥料の公定規格を満たしているか確認を行った。規格は肥料の主成分について定められており， $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ など水に溶解する水溶性リン酸（以下，W- P_2O_5 ）が13wt%以上である。

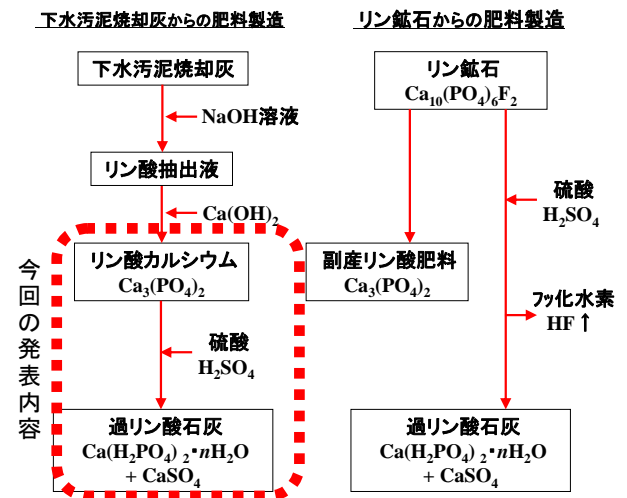


図1 本研究のP回収フロー

3. 実験方法

表1にリン酸カルシウム作成条件を示す。

また、過リン酸石灰作成実験の手順を以下に示す。

- ① ビーカーにリン酸カルシウムもしくはリン鉱石を秤量する。
- ② それぞれのBPL[%]から算出した硫酸を添加する。
- ③ 薬さじで攪拌する。
- ④ 100℃に設定した恒温槽に入れ，加温しながら反応させる。
- ⑤ 反応時間ごとにサンプルを取り出し，T- P_2O_5 ，W- P_2O_5 含有率の測定を行う。

表1 リン酸カルシウム作成条件

工程	因子	反応条件
抽出工程	反応温度	60℃
	反応時間	0.5 hr
	NaOH濃度	1M (=1mol/L)
	液固比(=NaOH溶液/灰)	1L/100g
析出工程	反応温度	20℃
	反応時間	6 hr
	$Ca(OH)_2$ の添加倍率	0.4~1.8

4. 実験結果

焼却灰 B を用いて、表 1 に示したリン酸カルシウム作成条件にて P 抽出液を作成した。これに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量 / 反応等量を 0.4~1.8 倍までとしてリン酸カルシウムを作成した。図 2 に作成したリン酸カルシウムの $\text{C}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率および P 析出率を、図 3 に各リン酸カルシウムから作成した過リン酸石灰の $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率を示す。図 2 から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量 / 反応等量が 0.6 以下のリン酸カルシウムから作成した過リン酸石灰は、過リン酸石灰の肥料規格である $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率 13wt% 以上を満たした。このことから、硫酸添加量を反応等量とすると、反応等量の 1.4 倍 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加すれば、過リン酸石灰の原料に適することがわかった。一方で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量 / 反応等量が 0.8 以上のリン酸カルシウムから作成した過リン酸石灰の $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率は肥料規格を満たすことができなかった。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量 / 反応等量が 0.8 以上のリン酸カルシウムは未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含有し、これが $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に優先的に硫酸と反応し、過リン酸石灰の $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率が低くなったと考えられた。

このことからリン酸カルシウムから過リン酸石灰を作成する場合、リン酸カルシウム析出工程の析出率と過リン酸石灰の $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率がトレードオフの関係であることがわかった。

次に、焼却灰 B を用いて作成したリン酸カルシウムから過リン酸石灰を作成した。ここで過リン酸石灰の作成条件は、用いた硫酸の濃度は 70%、添加量は反応等量に際して 1.0 倍、1.2、1.5、2.0 倍の 4 条件、反応温度を 100°C 、反応時間は 21 日間（サンプリング：0.5、1、2、5、10hr、1、3、7、21day）として過リン酸石灰を作成した。

図 4 から硫酸添加量 1.5、2.0 倍量では $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率 13wt% 以上を満たしていた。しかし硫酸添加量 1.2、1.0 倍では反応時間の経過に伴い $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率が減少した。

5. まとめ

リン酸カルシウムから過リン酸石灰を作成するにあたっては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 H_2SO_4 の添加量が過リン酸石灰の品質に大きく影響することがわかった。焼却灰からリン酸カルシウムを作成するにおいては焼却灰の P、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 H_2SO_4 を所定の量を添加すれば焼却灰からリン酸カルシウム、過リン酸石灰を作成可能であることがわかった。

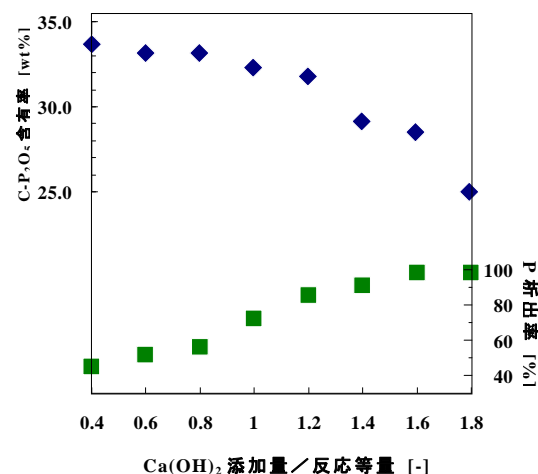


図 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量 - P 析出率, $\text{C}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率

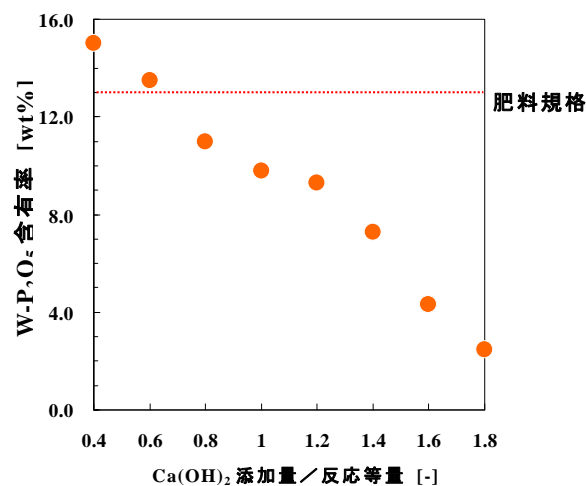


図 3 過リン酸石灰の $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率

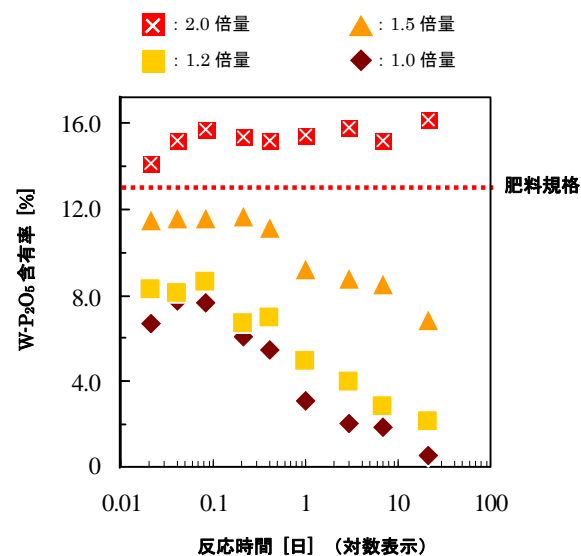


図 4 硫酸添加量 - $\text{W}\text{-P}_2\text{O}_5$ 含有率

<参考文献> 1) 加藤ら, 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望,

土木学会論文集 G Vol.63 No.4, 413-424, 2007.11