

# リン含有廃棄物からの金属類の溶出特性

【リサイクルチーム】

有田 雅一、門木 秀幸、星川 淑子<sup>1)</sup>

## 1 はじめに

リンは化学肥料の原料など農業分野を始め我々の生活には不可欠な資源である。しかし、日本ではリン鉱石は産出されず、全量を海外に依存している。一方、世界的にはリン資源の需要が増大しており、2050年頃には経済埋蔵量の半分程度が消費されてしまうとの予測<sup>①</sup>もされている。リン資源の枯渇は農業生産だけでなく産業分野にも大きな影響を与えることから、廃棄物からリンを回収し、再生利用するための技術開発が重要となる。

特に、下水汚泥には年間約4万トンのリンが濃縮されているとの推計も報告<sup>②</sup>されている。下水汚泥は減量化のために、脱水・焼却処理が行われており、下水処理場からはリンが高濃度( $P_2O_5$ 換算で10~30%)に濃縮された下水汚泥焼却灰が発生する。また、製鋼スラグには鉄鋼原料に由来するリンが含まれ、国内で排出される鉄鋼スラグ中のリンは、約9万トンとも推計<sup>③</sup>されている。

本研究では、リンの回収、再資源化を進めるための基礎的な情報とするために、下水汚泥焼却灰、鉄鋼スラグに含まれるリン及びその他の金属の溶出特性について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 試料調製

下水汚泥焼却灰は、目開き500 $\mu$ mの篩いでふるい、篩い上に残ったものは、粉碎し、全量を篩い下に通し、試料とした。

鉄鋼スラグは、鉄鋼スラグを粗粉碎し、目開き4.75mmの篩いでふるい分け、篩い下のものを再度粉碎し、目開き500 $\mu$ mの篩いでふるい分け、篩い上に残ったものは、再度粉碎し、全量を篩い下に通し、試料とした。

### 2.2 含有量分析

下水汚泥焼却灰2gをビーカーに量りとり、塩酸30mL、硝酸10mLを加え、加熱分解した。分解後、100mLに定容し、溶液中のP、Fe、Al等について、ICP-AESを用いて、分析を行った。

製鋼スラグ2gをビーカーに量りとり、塩酸30mL、硝酸10mLを加え、加熱分解した。溶液をろ紙5種Bでろ過し、ろ液を100mLに定容した。ろ過残渣は、ろ紙ごとと白金るつぼに移し、炭酸ナトリウム1g、ホウ酸0.5gを加え、900 $^{\circ}$ Cで15分間加熱した。放冷後、るつぼごとビーカーに移し、硝酸(1+1)40mLを加えて、溶解し、100mLに

定容した。溶液中のP、Fe、Al等について、ICP-AESで分析を行った。

### 2.3 pH依存性溶出試験

下水汚泥焼却灰5gに水または、硝酸(0.01~1N)または、水酸化ナトリウム水溶液(0.000001~0.1N)を50mL加え、200rpmで24時間振とうした。振とう後、3000Gで20分間遠心分離し、1 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中のP、Fe、Al等について、ICP-AESを用いて分析した。

また、製鋼スラグ5gに水または、硝酸(0.8~2N)50mLを加え、200rpmで24時間振とうした。振とう後、3000Gで20分間遠心分離し、1 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中のP、Fe、Al、Si等について、ICP-AESを用いて分析した。

### 2.4 シリアルバッチ試験

下水汚泥焼却灰または、製鋼スラグ20gをプラスチック製ボトルにとり、水200gを加え、200rpmで24時間振とうした。振とう後、3000Gで10分間遠心分離し、1 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を試料とした。ろ紙上の残渣をもとのプラスチック製ボトルに洗い込み、水を先ほどの洗浄液と合わせて200g加え、同様に振とう、遠心分離、ろ過の操作を繰り返し、ろ液として計10試料を得た。

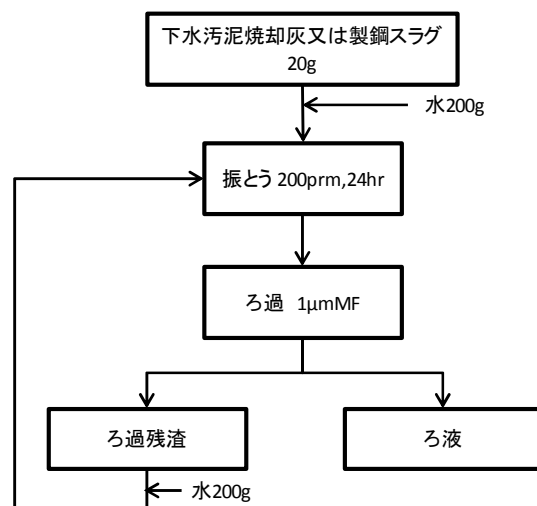


図1 シリアルバッチ試験のフロー

1) 鳥取大学

### 3 結果

#### 3.1 含有量分析結果

表 1 に下水汚泥焼却灰の各成分の含有量の分析結果を示す。ここでは、ICP-AES での分析値を基に酸化物に換算した。主成分は、P が  $P_2O_5$  換算で 29%、Ca が CaO 換算で 13%、Al が  $Al_2O_3$  換算で 11%であった。その他の主成分は含有量の多い順に Mg、Fe、Mn であった。

また、表 2 に鉄鋼スラグの含有量分析結果を示す。主成分は、Ca が CaO 換算で 48%、Fe が  $Fe_2O_3$  換算で 24%であった。その他の主成分は、含有量の多い順に Mg、P、Mn、Al であり、P の含有量は、 $P_2O_5$  換算で 3%であった。

表 1 下水汚泥焼却灰の含有量分析結果

項目	mg/kg
$P_2O_5$	290,000
$Al_2O_3$	110,000
CaO	130,000
$Fe_2O_3$	36,000
MgO	58,000
$MnO_2$	23,000
$Na_2O$	7,900
$PbO_2$	88
$B_2O_3$	140
CuO	1,700
ZnO	1,900

表 2 鉄鋼スラグの含有量分析結果

項目	mg/kg
$P_2O_5$	30,000
$Al_2O_3$	12,000
CaO	480,000
$Fe_2O_3$	240,000
MgO	67,000
$MnO_2$	26,000
$Na_2O$	520
$Cr_2O_3$	1,500

#### 3.2 pH 依存性溶出試験結果

図 2 に下水汚泥焼却灰の pH 依存性溶出試験の結果を示す。Al は pH6 以下または pH8 以上で溶出量が増加した。Fe、Mn、B、Cu、Zn は pH7 付近より酸性側で溶出量が増加した。Mg は、pH の低下とともに溶出量が増加した。K は、pH5~13 では溶出量はほぼ一定となり、pH5 以下で溶出量が増加した。Pb は、全ての pH 条件で 0.1mg/L 未満であった。

P は pH10 以上または、pH8 以下で溶出量が増加した。酸性側では pH2 以下で溶出量がほぼ一定となった。例えば、pH1.8 のとき P 抽出率は 86% であった。ただし、酸性側では Cu 等の重金属も溶出することに注意が必要である。

一方、アルカリ側での抽出では、pH12.9 で 1.3% であった。アルカリ側での溶出量は、pH12.9 までの範囲で大きく増加し続けていることから、pH13 以上のより強アルカリな条件とすることで溶出量は増加するものと予想される。

次に、図 3 に鉄鋼スラグの pH 依存性溶出試験の結果を示す。Al、Fe は pH7 以下で溶出量が増加した。Ca は、どの pH 条件でも高い溶出量を示した。Mg は、pH の低下とともに溶出量が増加し、pH8 以下ではほぼ一定となった。Mn は pH10 以下で溶出量が増加し、pH6 以下ではほぼ一定となった。また、Si は pH の低下とともに溶出量が増加し、pH3~7 ではほぼ一定となり、pH2.1 でさらに溶出量が増加した。

P は、pH が 3~13 の範囲で酸性側に向かうに従って溶出量がゆっくりと増加する傾向が見られ、pH2.1 で溶出量が大きく増加した。よって、鉄鋼スラグから、酸性側で P を抽出するには、pH が約 2 以下の条件が必要であると考えられる。例えば、pH2.1 のとき P の抽出率は 91%であった。一方、アルカリ側では、P の溶出量は低値であり、例えば pH12.9 の条件では P の溶出量は 0.1mg/L 未満であった。

下水汚泥焼却灰では、P の溶出量が pH10 以上または、pH8 以下で増加した。一方、鉄鋼スラグは、pH3~13 の範囲では溶出量は低値であったが、pH2.1 で溶出量が大きく増加し、pH に対する P の溶出特性に違いが見られた。

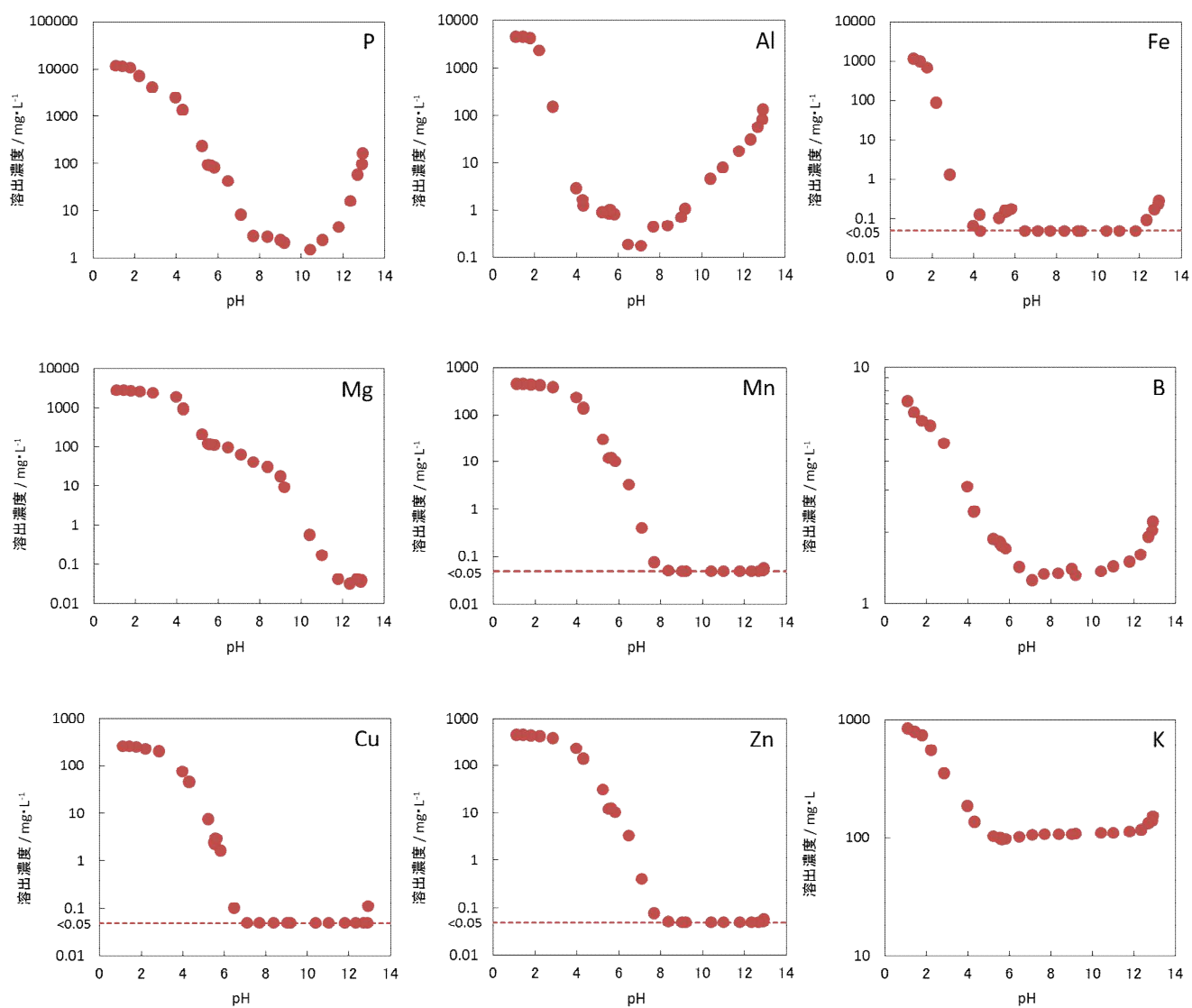


図2 下水汚泥焼却灰の pH 依存性溶出試験の結果

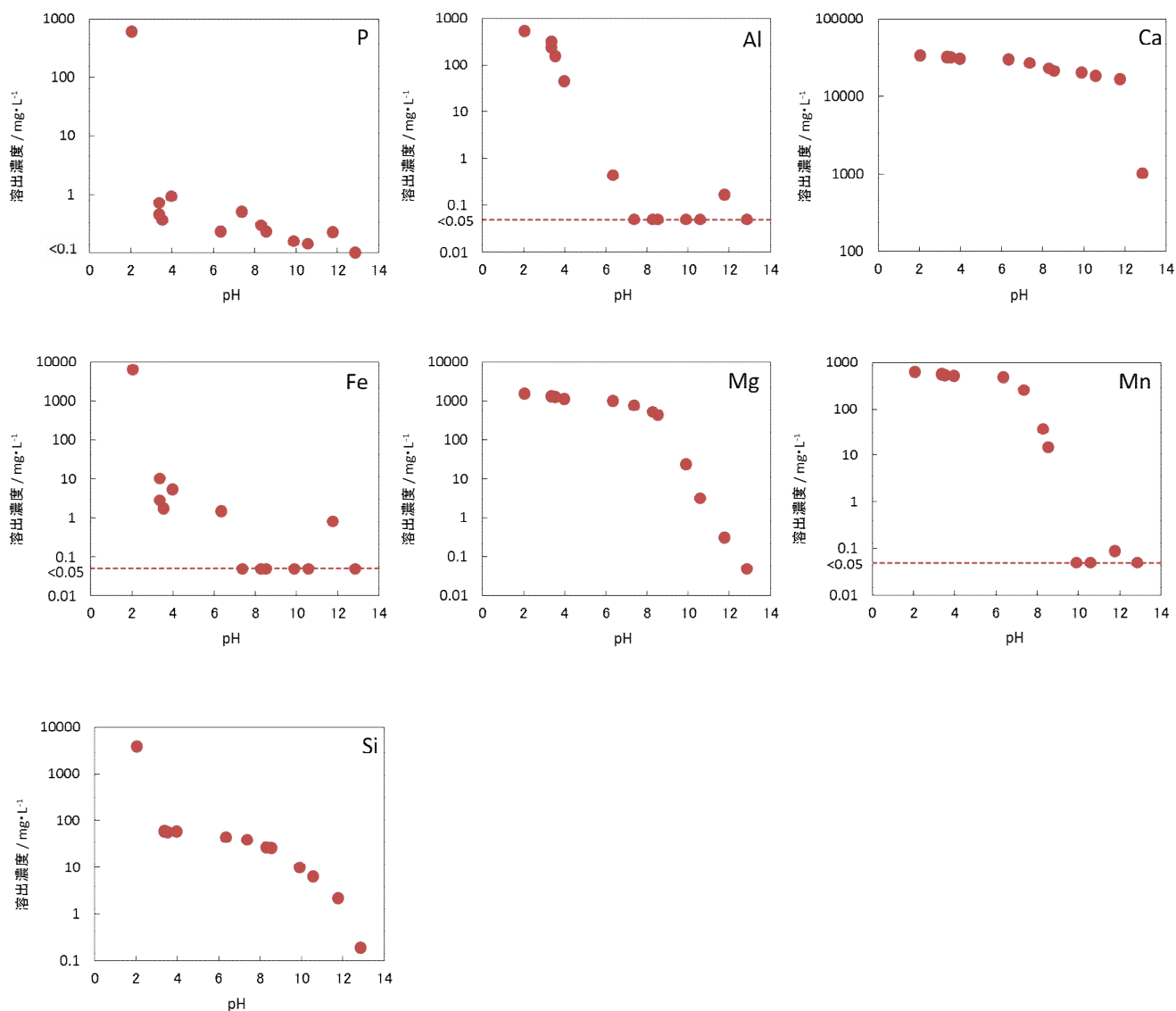


図3 鉄鋼スラグの pH 依存性溶出試験の結果

### 3.3 シリアルバッチ試験結果

図4に下水汚泥焼却灰のシリアルバッチ試験の結果を示す。pHは溶出を繰り返すに従い、5.5から徐々に上昇し、6.7まで上昇した後、ほぼ一定となった。

また、P、Kについて、1回目の溶出試験の溶出量はPが90mg/L、Kが97mg/Lであったが、いずれも2回目で溶出量が大きく低下し、その後も減少傾向であった。Siも同様に1回目の溶出試験が最も溶出量が高く、2回目以降の溶出試験では、溶出量は減少した。一方、Feは、1～3回目で溶出量が増加した後、4～10回目で溶出量が減少する傾向が見られたが、原因は不明である。

また、図5に鉄鋼スラグのシリアルバッチ試験の結果を示す。pHは溶出を繰り返すに従い、若干

の低下傾向が見られたが、12.9付近でほぼ一定であった。

鉄鋼スラグ中のP、Feの溶出量は、すべての試料でPが0.1mg/L未満、Feが0.05mg/L未満であった。また、Kは、1回目の溶出量は2.5mg/Lであったが、2回目以降は、1.0mg/L未満であった。Siについても溶出量は最大で0.36mg/Lとわずかであった。

鉄鋼スラグの場合、すべての試料でPの溶出量は0.1mg/L未満であり、水によるPの抽出はできなかった。これは、溶出回数を重ねても溶出液のpHが、12.9付近からほとんど低下しなかったためと考えられる。

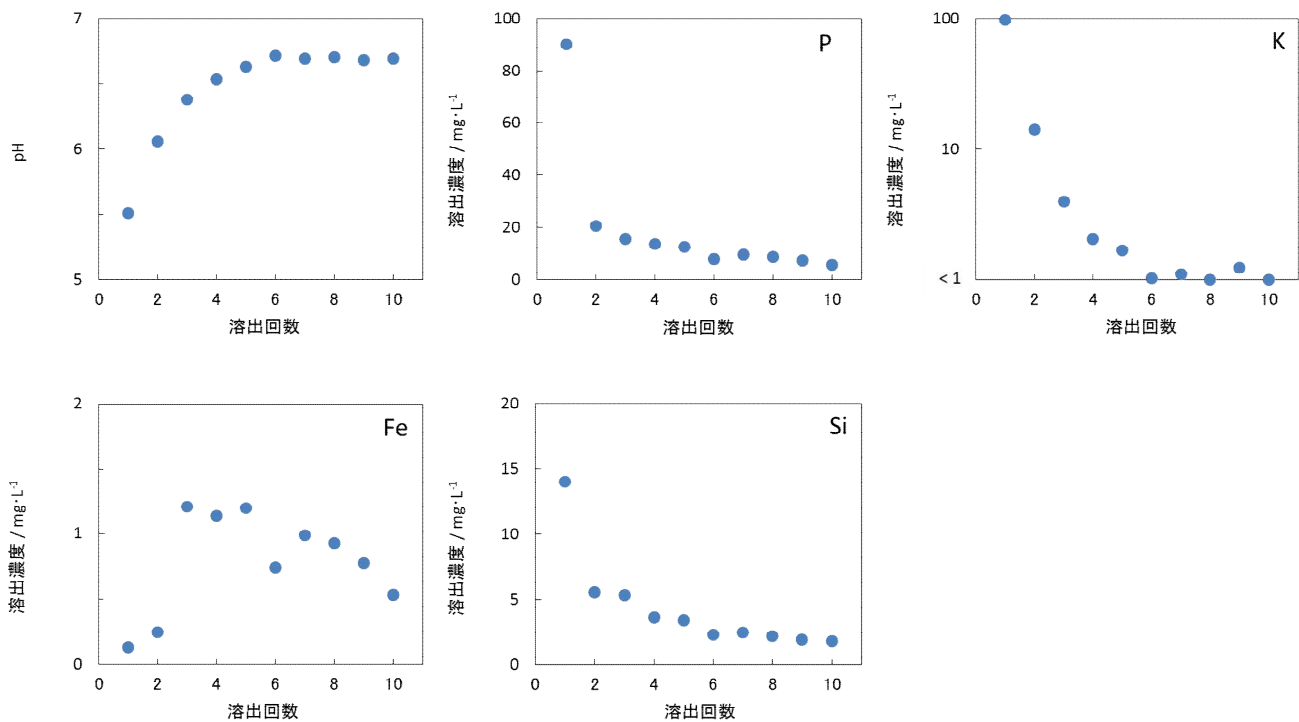


図4 下水汚泥焼却灰のシリアルバッチ試験結果

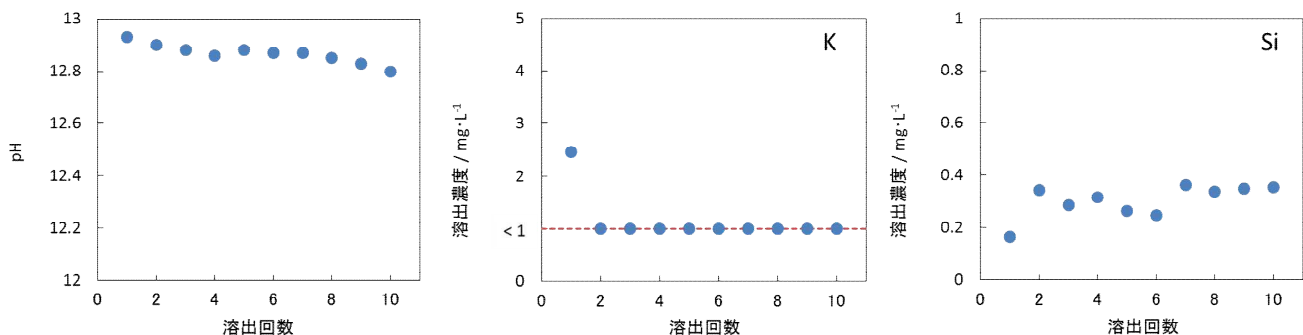


図5 鉄鋼スラグのシリアルバッチ試験結果

#### 4 まとめ

下水汚泥焼却灰及び鉄鋼スラグについて、含有量分析及び pH 依存性溶出試験、シリアルバッチ試験を行い、溶出特性を調査した。

- ・pH 依存性試験において、下水汚泥焼却灰中の P は pH8 以下または pH10 以上の条件で溶出した。一方、鉄鋼スラグでは、P は酸性条件で溶出し、アルカリ性条件ではほとんど溶出しなかった。

- ・シリアルバッチ試験では、下水汚泥焼却灰中の P は、1 回目の溶出量は 90mg/L であったが、2 回目以降は L/S の増加と伴に、溶出量は減少した。

また、鉄鋼スラグでは、pH が高いために溶出せず、10 回繰り返しても、P の溶出は 0.1mg/L 未満であった。

#### 5 参考文献

- (1) 大竹久夫、リン資源の回収と有効利用、サイエンス&テクノロジー、390p(2009)
- (2) 黒田章男、滝口昇、加藤純一、大竹久夫、リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発、J. of Environmental Biotechnology、Vol. 4、No. 2、pp. 87-94(2005)