

浄水発生土によるリン回収過程における各種元素の挙動とKMPとしての回収可能性

中尾賢志、西尾孝之

Phosphorus recovery from water clarifier sludge as KMP and behavior of some elements in the recovery process

Satoshi NAKAO, Takayuki NISHIO

Abstract

The behavior of certain elements in an alkaline phosphorus desorption process was examined by using water clarifier sludge (sintered sludge). In low concentrations of NaOH solution, phosphorous was completely desorbed from sintered sludge, whereas the desorption rate of potassium was relatively low. However, potassium was completely desorbed in high concentrations of NaOH. Aluminum, which inhibits plant growth, was dissolved and completely removed in high concentrations of NaOH solution. Only a small amount of magnesium was desorbed. Iron and calcium, which may prevent KMP (potassium struvite : $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) precipitation, were also desorbed in small amounts. Further investigation is required to determine how to obtain a minimal aluminum desorption rate while maintaining a high phosphorous desorption rate.

Key words: phosphorus recovery, water clarifier sludge, KMP, alkaline desorption

I 緒言

浄水場の凝集沈殿処理工程で生成される浄水発生土は、水道事業者から発生する産業廃棄物に分類されている。浄水発生土は有害物質をほとんど含まないにもかかわらず十分に有効利用されておらず、依然として廃棄物最終処分場で埋立処分されていることが多いのが現状である。

浄水発生土の主な構成成分は粘土やシルトなどの鉱物質と水中に浮遊していた菌体や藻体などの有機物であり、それに浄水工程で添加されたポリ塩化アルミニウム(PAC)や硫酸アルミニウム(硫酸バンド)などの凝集剤に由来するアルミニウムが含まれている。この浄水発生土に含まれるアルミニウムの化学吸着効果を期待して廃棄物の有効利用方法としてリンを含む様々な物質の吸着の研究が行われてきた[1-11]。他にも浄水発生土の有効利用については数多く検討されているが、その大半は農園芸用培養土原料や土木建設材料への利用である。しかし、農園芸用培養土には植物の

生育を阻害するアルミニウム濃度が高いこと、またレンガや軽量骨材などへの利用は強度や品質の安定性の点で問題があるとされている。このように各地の最終処分場の残余容量が少なくなるなかで、新たな有効利用方法についての技術開発が模索されている。大阪市を例にとると、大阪市では港湾域の浚渫土砂を海面埋立処分場に最終処分しており、埋め立てた浚渫土砂から栄養塩類が溶出して内水面に植物プランクトンが大発生し、排水中のpHやSSが高い値となることもある[12]。このため薬剤(酸や凝集剤)を添加することにより排水基準を満足しているが、処理に多量の薬剤を要する。薬剤使用量を削減するためには内水の栄養塩類濃度を低下させて植物プランクトンの発生を抑制する必要がある。そこで、我々は浄水発生土の化学吸着効果に注目して浄水発生土を焼成して改質し、ろ過材としての浄水発生土のリン吸着能を確認し、海面埋立処分場内水中のリンを浄水発生土により除去し、リンを吸着した浄水発生土からリンを回収した[13-15]。さらに、浄水発生土からリンを回収する過程において、水酸化ナトリ

ウム溶液によってリンやアルミニウム以外にカリウムの溶出が確認された[15]。

近年、リンとカリウムは肥料高騰によりそれらの鉱石の世界的な偏在が懸念[16]されており、リンとカリウムを産出しない日本においてはリンとカリウムの回収は喫緊の課題である。そこで我々はリンを吸着した浄水発生土からリンとカリウムを同時に回収できるのではないかと考えた。リンとカリウムはマグネシウム塩を添加することによりKMP(リン酸マグネシウムカリウム)として回収できるという報告が県立広島大学と佐賀大学の研究グループにより畜産排水を想定した回収実験によってなされている[17,18]。また、し尿分離トイレの尿からリンとカリウムを同時回収する研究が行われている[19,20]。リンとカリウムを同時に回収できれば個別に回収するよりも効率良く肥料成分として利用可能であると考えた。ただ、既往の研究ではKMP生成は生成時間が短い、生成 pH 条件が狭い等の技術的困難が明らかにされている。また、KMP生成を阻害すると考えられる金属類がどの程度浄水発生土から脱着するかを明らかにする必要がある。

本検討では、植物生育の阻害要因であるアルミニウム、KMP生成の阻害要因である鉄とカルシウムのアルカリ脱着による挙動を明らかにするとともに、浄水発生土からリンとカリウムをKMPとして回収する可能性を探った。

II 材料および方法

1) 浄水発生土とその組成分析

浄水発生土は、大阪市内A浄水場の無薬注機械脱水による脱水汚泥ケーキを用いた。この浄水場では凝集剤として硫酸バンドを使用している。

浄水発生土中の全窒素(T-N)、全リン(T-P)、カリウム、金属類、強熱減量および含水率について測定した。

2) 浄水発生土の改質

浄水発生土を目開き4.75 mmの篩を通して粒状化し、600℃で2時間焼成した。そのあと、篩によって1 mm以上2 mm未満の粒子とした(以下、焼成発生土)。

焼成発生土中の全窒素(T-N)、全リン(T-P)、カリウム、金属類について測定した。

3) 模擬リン酸カリウム排水による浄水発生土へのリンとカリウムの吸着

リン酸水素二カリウムとリン酸二水素カリウムをそれぞれ200 mmol L⁻¹作成し、pH 7.0になるよう混合し調整したものを蒸留水で希釈して2 mmol L⁻¹とした。これを焼成発生土5 gを充填したカラム(内径 1.0 cm φ、充填高さ12.9 cm)に24時間以上通水(通水速度:50~60 mL h⁻¹)させ、リンとカリウムで吸着飽和させた。

吸着飽和させた焼成発生土(以下、吸着発生土)の全窒素(T-N)、全リン(T-P)、金属類について測定した。

4) リンとカリウム、マグネシウムのアルカリ脱着実験

0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.0, 10%の12段階に調製した水酸化ナトリウム溶液50 mLを吸着発生土1 gが入った三角フラスコに入れてロータリーシェイカーで120 rpm、約25℃の条件で3時間振盪後、1日静置して上澄み液を孔径0.45 μmのメンブレンフィルター(ADVANTEC製DISMIC 25CS045AN)でろ過した。ろ液中のリンとカリウム、金属類の濃度を測定した。脱着に水酸化ナトリウムを用いるのは、下水汚泥焼却灰のリン回収工程において脱着後のリン精製に有利なことが明らかになっているからである。

5) 化学分析

浄水発生土中の各成分の含有量分析については底質調査法[21]に準拠した。含有量分析やアルカリ脱着実験のリンとカリウム、金属類についてはICP発光分析計(日本ジャーレルアッシュ製IRIS1000)により測定した。

III 結果および考察

1) 浄水発生土と焼成発生土、吸着発生土の成分組成

浄水発生土と焼成発生土、吸着発生土の成分組成分析結果を表1に示した。焼成することにより、窒素分は95%以上除去されたが、それ以外の元素は濃縮により母材1 gあたりの含有量が増加した。模擬排水の通水により、リンは焼成発生土に吸着したが、カリウムは吸着せず反対に含有量は減少した。また、鉄やマグネシウムもカリウムと同様模擬排水の通水により、含有量が

表1 浄水発生土(脱水ケーキ)と焼成発生土、吸着発生土の成分組成

	含水率 (%)	強熱減量 (%)	T-N	T-P	K	Mg	Al	Fe	Ca
脱水ケーキ	64.6	23.9	0.58	0.12	0.16	0.14	2.9	0.53	0.11
焼成発生土	—	—	0.029	0.14	0.20	0.16	4.0	0.56	0.15
吸着発生土	—	—	0.029	0.24	0.18	0.14	4.1	0.44	0.17

mmol g⁻¹ dry

減少した。

リンは焼成発生土に吸着したにもかかわらず、カリウムは吸着せずにやや減少した原因は、焼成発生土に含まれるアルミニウムが陰イオンであるリン酸を吸着したが、陽イオンであるカリウムイオンを吸着する陰イオン吸着基が多くなかったためだと考えられる。模擬排水の通水により、カリウムや鉄といった元素の含有量が減少したのは、通水により液側に移行したためだと思われる。

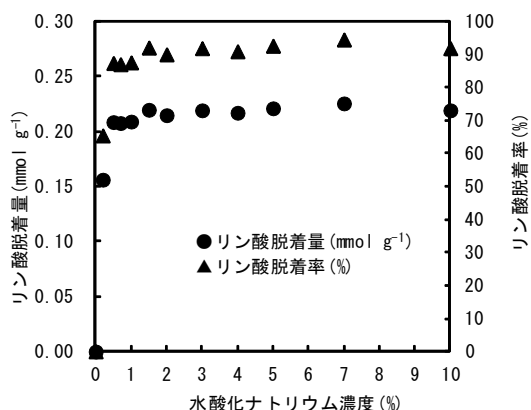


図1 水酸化ナトリウム溶液によるリンの脱着

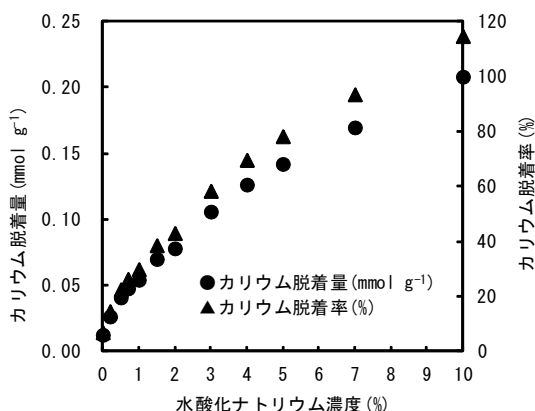


図2 水酸化ナトリウム溶液によるカリウムの脱着

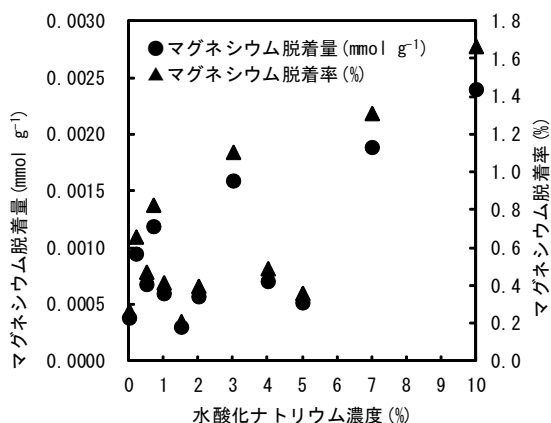


図3 水酸化ナトリウム溶液によるマグネシウムの脱着

リンとカリウムを KMP (リン酸マグネシウムカリウム: $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) として同時回収する際にはリンとカリウム、マグネシウムのモル比は 1 対 1 対 1 である。吸着発生土にはリンが 0.24 mmol g^{-1} 、とカリウムが 0.18 mmol g^{-1} 含有 (表 1) していたので、吸着発生土のカリウムをリンとともに 100% 脱着することができるのであれば KMP は 0.18 mmol g^{-1} 回収できると考えられた。マグネシウムの含有量はリンやカリウムとほぼ同程度であったので、マグネシウムの脱着量がカリウムに見合う程度であれば、KMP 生成時に添加するマグネシウムを削減できる可能性が考えられた。

2) リンとカリウム、マグネシウムのアルカリ脱着実験結果

図 1 に水酸化ナトリウム溶液により脱着したリンの量と脱着率、図 2 と図 3 にカリウムとマグネシウムについて同様に示す。

リンの脱着量は水酸化ナトリウム溶液 2% で 90% 以上の脱着率を示し、脱着量は約 0.22 mmol g^{-1} となった。水酸化ナトリウム溶液 2% 以上では変化はみられなかった。それに対しカリウムは水酸化ナトリウム溶液の濃度上昇に応じてカリウム脱着量が増加し、水酸化ナトリウム溶液 7% で約 90% 脱着し、その量は約 0.17 mmol g^{-1} となった。マグネシウムは脱着量が非常に少なくばらつきが大きかったことから、KMP 生成には浄水発生土に元から含有されているマグネシウムを利用することは困難であり、少なくとも水酸化ナトリウム溶液を用いる方法では、外部からマグネシウムを添加する必要があることが分かった。

図 1 より、リンは水酸化ナトリウム溶液 2% で 90% 以上のリンが脱着したが、カリウムは水酸化ナトリウム溶液 2% では約 40% 程度しか脱着しなかった。吸着発生土での KMP 回収量を増加させるためには水酸化ナトリウム溶液の濃度を高める必要がある。例えば吸着発生土の場合、水酸化ナトリウム水溶液濃度 10% で 0.20 mmol g^{-1} のカリウムが脱着するので、KMP の回収量を増加するには高濃度の水酸化ナトリウム溶液が有効である。以上をまとめると、浄水発生土からの KMP 回収量は浄水発生土のマグネシウムとカリウムの脱着量により律速され、カリウムの必要量によっては高い水酸化ナトリウム濃度が必要である。

3) アルカリ脱着における金属類の挙動

水酸化ナトリウム溶液により脱着したアルミニウムと鉄、カルシウムの量と脱着率についてそれぞれ図 4 と図 5、図 6 に示す。

水酸化ナトリウム溶液 1% までアルミニウムの脱着量は急激に増加し、その後は水酸化ナトリウムの濃度上昇に応じてアルミニウムの脱着量は徐々に増加した。水酸化ナトリウム溶液 10% でアルミニウムの脱着率は約

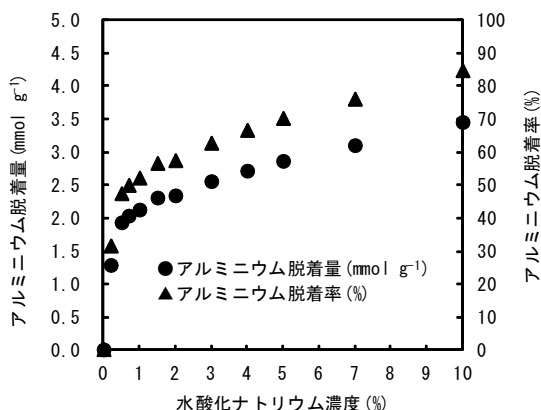


図4 水酸化ナトリウム溶液によるアルミニウムの脱着

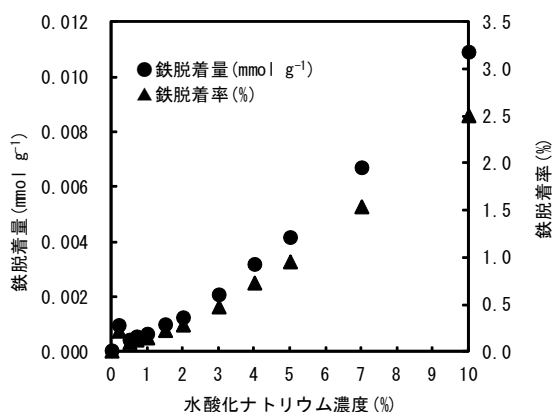


図5 水酸化ナトリウム溶液による鉄の脱着

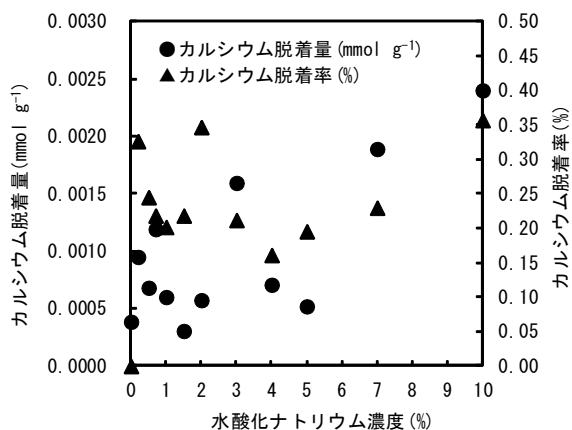


図6 水酸化ナトリウム溶液によるカルシウムの脱着

85%になった。アルミニウムは肥料に混入すると植物の生育を阻害することから、KMP生成するには分離・除去することが望ましい。そのためにはできる限り低濃度の水酸化ナトリウム溶液でリンを脱着することが望ましいが、そうするとカリウムの脱着量が低下するので、良質なKMPの生成とアルミニウムの分離・除去は相反する事象である。

水酸化ナトリウム溶液による鉄の脱着は、水酸化ナトリウム濃度上昇に応じて鉄脱着量が増加しているもの

の、脱着量は非常に少なく脱着率も3%程度であった。カルシウムの脱着はマグネシウムと同じく規則性はなく、脱着量は非常に微量であった。マグネシウムと鉄、カルシウムの脱着量が少なかったのは水酸基と反応して難溶性の沈殿を生成した可能性が考えられる。

鉄とカルシウムはアルミニウムと異なり植物の生育に大きく影響を与えることはないが、リンをKMPで回収する際にリン酸鉄やリン酸カルシウムとしてリン酸と難溶性の化合物を形成するので低濃度であることが望ましい。

4) KMPとしての回収可能性

これまで模擬リン酸排水によりリンを吸着させた吸着発生土から水酸化ナトリウム溶液を用いて脱着させた各種元素についての挙動を示してきた。マグネシウムの脱着量は水酸化ナトリウム溶液による脱着では微量であるので、KMPの生成には水酸化マグネシウムや塩化マグネシウムといったマグネシウム塩を外部から添加する必要がある。植物の生育には塩化物イオンは阻害要因となるため、前者の水酸化マグネシウムによるマグネシウム添加が望ましいと考えられる。またKMPは高pHで生成するが、水酸化マグネシウムはpHを高くするため、KMPの生成にも都合が良いと考えられる。

本検討では、リンを吸着させた吸着発生土からKMP生成の可能性を示した。KMPを結晶として回収するためには、リンとカリウムとマグネシウムのモル濃度比が1:1:1である必要がある。今回の実験で検討した水酸化ナトリウム溶液7%でのカリウム脱着量0.17 mmol g⁻¹に対してPは約1.3倍の0.22 mmol g⁻¹脱着した。カリウムのモル濃度(0.17 mmol g⁻¹)に合わせてマグネシウム0.17 mmol g⁻¹を添加すれば、理論的には0.17 mmol g⁻¹のKMPが得られる。吸着発生土1gを1Lの水酸化ナトリウム溶液で処理したと仮定し、リンとカリウムがそれぞれ0.17 mmol g⁻¹脱着し、マグネシウムを0.17 mmol g⁻¹添加したと仮定した場合の各イオン濃度の積は4.9 × 10⁻¹²であり、KMPの溶解度積K_{sp} = 2.0 × 10⁻¹² [17]を超えるので、KMPの沈殿を生成すると考えられる。今後は水酸化マグネシウムといったマグネシウム塩を添加することによりKMPの回収を試みたい。また肥料成分として有害なアルミニウムの除去・分離が今後の課題である。

IV まとめ

吸着発生土からのリン回収の過程におけるアルカリ脱着過程において、各種元素の挙動を調べた結果、以下の知見を得た。

- 1) 吸着発生土のアルカリ脱着によりリンとカリウムは水酸化ナトリウム溶液7%で1対1.3の割合で脱着液に移行した。
- 2) 吸着発生土からのアルカリ脱着によるマグネシウ

- ムの脱着は微量であり、KMP 生成には外部からマグネシウム塩を加える必要がある。
- 3) カリウムの脱着には比較的高濃度の水酸化ナトリウム溶液が必要であるため、KMP の回収量を増加するためには高濃度の水酸化ナトリウム溶液が有効である。
 - 4) アルカリ脱着によりアルミニウムが高濃度で脱着する。植物の生育を阻害するアルミニウムは分離・除去する必要があるが、カリウムの脱着には高濃度の水酸化ナトリウム溶液が必要なため、アルミニウム分離・除去とKMP 生成は相反する。
 - 5) KMP の生成を阻害すると考えられる鉄やカルシウムの脱着量は少なかった。

謝辞 本検討の一部は大阪湾広域臨海環境整備センター平成 24 年度「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」(研究課題番号 240004)の助成を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) 関文雄, 豊島正久, 渡辺義公, 石黒政儀, 上水汚泥によるリンの吸着に関する基礎的研究, 土木学会西部支部研究発表会講演概要集 1985: 176-177.
- 2) 豊島正久, 中石一弘, 渡辺義公, 篠原紀, 上水汚泥による陽・陰イオンの吸着機構—リン酸, マンガン, カドミウムの場合—, 土木学会年次学術講演会概要集 第2部 1988; 43: 866-867.
- 3) 野村淳一, 郷田昭一, 木村直人, 江川眞一郎, 荒井康裕, 小泉明, 浄水発生土のリン酸吸着に関する基礎的検討, 第53回全国水道研究発表会講演集 2002: 320-321.
- 4) 野村淳一, 郷田昭一, 吉元俊一, 荒井康裕, 小泉明, 森田昌克, 浄水発生土のリン酸吸着に関する基礎的検討(Ⅱ), 第54回全国水道研究発表会講演集 2003: 212-213.
- 5) 野村淳一, 郷田昭一, 木村直人, 荒井康裕, 小泉明, 浄水発生土のリン酸吸着に関する基礎的検討(Ⅲ), 第55回全国水道研究発表会講演集 2004: 292-293.
- 6) 海野修司, 岡本正美, 永渕正夫, 浄水汚泥を用いたリン除去技術, 土木学会論文集 2003; 741/VII-28: 111-121.
- 7) 玉置雅彦, 吉田重方, 浄水ケーキによる水中のリンおよび硝酸態窒素の同時除去, 農業生産技術管理学会誌 2007; 14(2): 93-98.
- 8) Chia-I Lee, Wan-Fa Yang, Chyow-San Chiou, Utilization of water clarifier sludge for copper removal in a liquid fluidized-bed reactor, J. Hazardous Materials 2006; B129: 58-63.
- 9) 市原真紀子, 西尾孝之, 浄水汚泥からの凝集剤回収法とそのリン除去能の検討, 水環境学会誌 2011; 34(12): 183-189.
- 10) 藤原康博, 西尾孝之, 改質浄水発生土を用いた最終処分場底泥からのリン溶出抑制, 平成 23 年度「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」成果発表要旨集 2012; 33-36.
- 11) Ichihara, M., Nishio, T., Suppression of phosphorus release from sediments using water clarifier sludge as capping material, Environmental Technology 2013; DOI:10.1080/09593330.2013.765924.
- 12) 西尾孝之, 藤原康博, 芳倉太郎, 福永勲, 海面埋立水底土砂処分場における植物プランクトンの増殖と水質の変動, 日本水処理生物学会誌 2001; 37(2), 63-68.
- 13) 中尾賢志, 西尾孝之, 改質浄水発生土のリン除去能とリン回収の検討, 第47回日本水環境学会年会講演集 2013; 41.
- 14) 中尾賢志, 西尾孝之, 改質浄水発生土を用いた海面埋立処分場内水のリン除去および回収, 用水と廃水 2013; 55(9): 675-685.
- 15) 中尾賢志, 西尾孝之, 改質浄水発生土を用いた海面埋立処分場内水からのリン除去・回収, 第13回環境技術学会年次大会予稿集 2013: 126-127.
- 16) 清水徹朗, 化学肥料原料の資源問題と食料安全保障, 農中総研 調査と情報 2010; 20: 4-5.
- 17) 寺中遼太, 原田浩幸, 上本誠悟, リン, カリウムの同時回収に関する研究, 第12回環境技術学会年次大会予稿集 2012: 16-17.
- 18) 山口智史, 森貞真太郎, 川喜田英孝, 大渡啓介, 原田浩幸, リンとカリウムの同時回収に関する研究, 第47回日本水環境学会年会講演集 2013: 43.
- 19) J.A. Wilsenach, C.A.H. Schuurbijs, M.C.M. van Loosdrecht, Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation, Water Research 2007; 41: 458-466.
- 20) Kangning Xu, Chengwen Wang, Haiyan Liu, Yi Qian, Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate, Chemosphere 2011; 84: 207-212.
- 21) 環境省 水・大気環境局, 底質調査方法 2012.