

廃石膏の資源化促進技術の開発（第2報）

4 消化汚泥脱水ろ液からのリン回収実験

倉本恵治, 冠地敏栄

Study on exploitation of resources made of waste gypsum board (2nd Report)
Phosphorus recovery experiments from the filtrate of digester sludge

KURAMOTO Yoshiharu and KANCHI Toshie

The waste gypsum board was generated by building scraps, and the majority of parts were reclaimed. The depletion of mineral phosphate as a resource is a matter of grave concern. In this study, for the purpose of recycling waste gypsum board, it was investigated method to recover the phosphorus compound from the filtrate of digester sludge using the waste gypsum board.

As the results, phosphoric acid ion in the filtrate of digester sludge reacts with the waste gypsum board and it forms calcium hydrogen phosphate($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). The removal yield increased at pH 9 and more alkalescency.

キーワード：廃石膏, 消化汚泥脱水ろ液, リン回収, 資源化, リン化合物

1 緒 言

建築物の解体等に伴い排出される廃石膏ボードは、平成 18 年の環境省通達により、安定型廃棄物から管理型廃棄物に指定された。平成 20 年における廃石膏ボードの排出量は 180 万トン程度であり、そのほとんどが埋め立て処分されている状況にある¹⁾。しかしながら、現在処分場の不足などが問題視されるようになり、さらに今後は廃石膏ボード量が増大すると推測され、リサイクルが求められるようになってきている。

また、わが国は、生活や社会活動に必要となるリンのほぼ 100%を輸入に依存している。年間約 80 万トンのリンが輸入されており、その長期的・安定的確保は、持続可能な社会を構築する上でも資源・エネルギー戦略上極めて重要であり、国内に賦存するリン資源を保全・活用することが求められている。

一方で、下水道には多くのリンが流入しており、また、流入したリンを下水や下水汚泥中から資源化する技術も実用化されてきていることから、下水道におけるリン資源化に対する期待が高まっている。

そこで、廃石膏を活用するリン回収技術を開発することにより、廃石膏の有効利用を拡大するとともに、廃棄されている下水からリン資源を回収することが可能となる。

昨年度、廃石膏を使用してリン含有水溶液中からリン（リン酸態リン）を難溶解性のリン酸カルシウム化合物

として回収する手法について検討した結果を報告した²⁾。

本報では、廃石膏を使用して実排水の消化汚泥脱水ろ液からのリン酸カルシウム化合物を回収する方法について検討したのでその結果を報告する。

2 実験方法

2.1 使用した排水の分析

実験用排水として、県内のA浄化センターの消化汚泥脱水ろ液（以下「脱水ろ液」という）を採取した。下水処理場の平均流入量は約 82,000 m³/日であり、フローにおける採取場所を図 1 に、脱水ろ液の分析結果を表 1

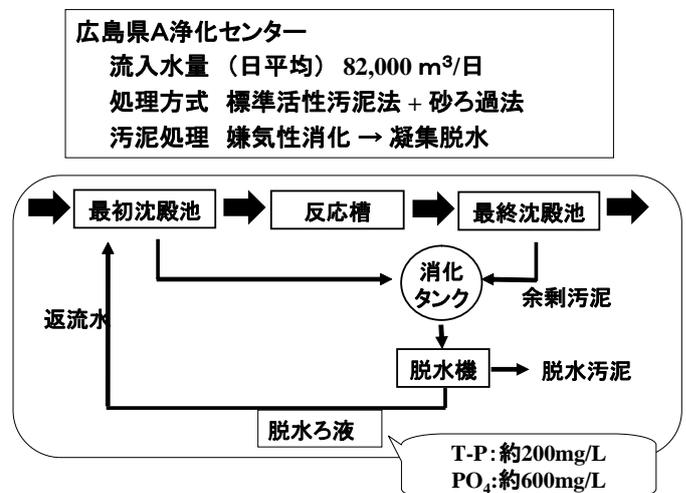


表1 脱水ろ液分析結果

項目	測定値
pH	7.9
SS(mg/L)	230
BOD(mg/L)	36
COD _{Cr} (mg/L)	628
T-N(mg/L)	623
NH ₄ (mg/L)	888
NO ₃ (mg/L)	0
T-P(mg/L)	228
PO ₄ (mg/L)	631
SO ₄ (mg/L)	43
Na(mg/L)	127
K(mg/L)	158
Cl(mg/L)	163

に示す。脱水ろ液中に、リン酸イオン約 600mg/L (全リンとして約 200mg/L) が含まれていることがわかる。また、今回使用した排水の pH は 7.9 とほぼ中性であった。廃石膏は、前回と同様に S 社から入手した廃石膏ボードを乳鉢で粉碎し試験に供した。

2.2 リン回収の実験方法

廃石膏を用いたリン回収実験は、500mL のビーカーにリン酸二水素カリウムの模擬排水（以下「模擬排水」という）または脱水ろ液を 400mL 入れ、粉碎した廃石膏を添加し、攪拌して反応させた。実際の実験装置を写真1に示す。

反応終了後、沈殿物をろ過し、ろ液中のリン（リン酸イオン）濃度を測定した。ろ液中のイオン成分は、イオ

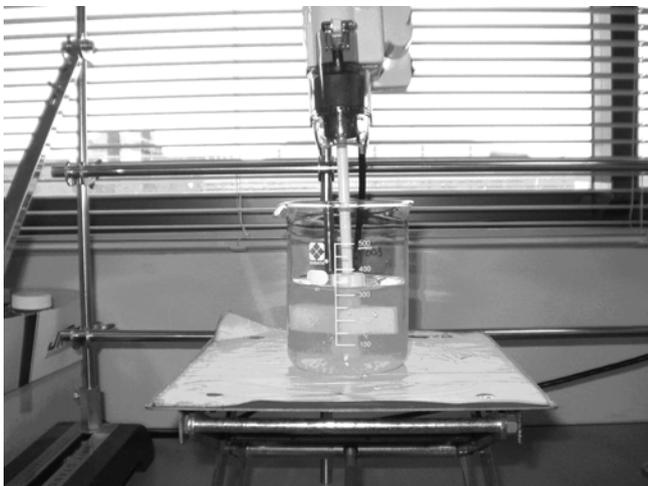


写真1 リン回収実験装置

ンクロマトグラフ (DX-AQ, 日本ダイオネクス(株)製) で分析し、生成した沈殿物の結晶構造は、X線回折装置 (UltimaIV-185, (株)リガク製) を用いて同定した。

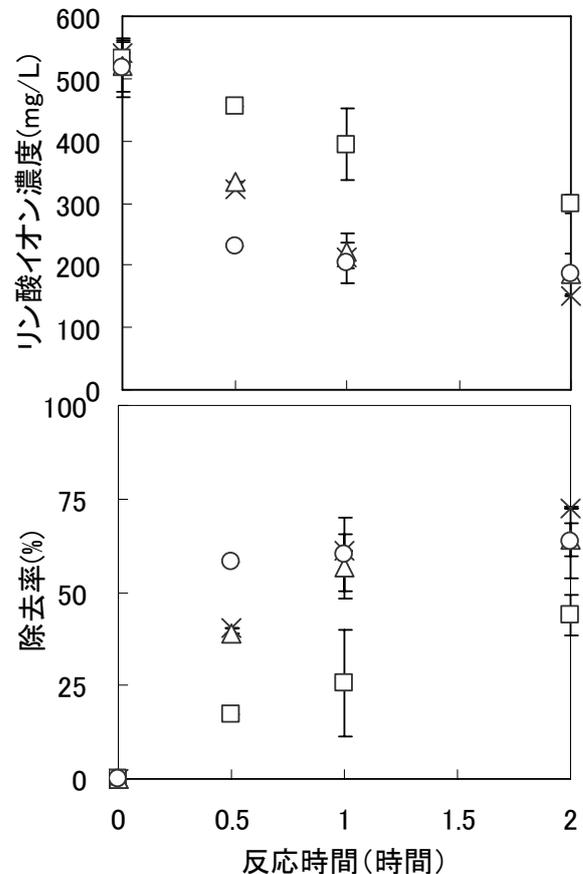
3 結果と考察

3.1 廃石膏によるリン除去特性

pH 8 の模擬排水と脱水ろ液を用いたリン除去における反応 2 時間後の除去率を表 2 に示す。なお、廃石膏は、リンに対するモル比で 1.5 倍 (重量比で 2 倍) となるように添加した。脱水ろ液を用いた試験結果は、pH 8 の模擬排水試験と比較して、リンの除去率が低い結果となった。昨年度の模擬排水を用いた実験結果^{2)~3)}では pH および添加量により、反応効率が異なり、アルカリ側で処理効率が高いことが明らかとなっている。そこで、リン除去に対する pH の影響について検討するため、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で pH を 9 および 10 に調整して同

表2 模擬排水と脱水ろ液のリン除去実験結果

排水試料	原水リン酸イオン濃度(mg/L)	反応後のリン酸イオン濃度(mg/L)	除去率(%)
模擬排水	500±12	106±19	79±3
脱水ろ液	530±25	300±15	44±5



× 模擬 pH9 □ 実排水 pH8 △ 実排水 pH9 ○ 実排水 pH10

図2 リン除去に及ぼす pH の影響

様の実験を行った。反応時間2時間までのリン酸イオン濃度と除去率の関係を図2に示す。pH9および10になるとリンの除去率が上昇している。模擬排水pH9と比較しても、ほぼ同様の除去率を示している。したがって、脱水ろ液中のリンを効率的に除去するためには、pHをアルカリ側に調整する必要がある。

次に、実排水中に多く含まれている共存物質（イオン）として、高濃度に含まれている塩素イオンとアンモニウムイオンのリン除去率への影響について検討した。塩素イオンについては、模擬排水中に塩化ナトリウムを所定の濃度になるように添加した。このときのpHは9に調整した。アンモニウムイオンについてはアンモニア水を添加することによりpHがアルカリ側になるため、pHが8~10になるように添加量を変えて実験を行った。

リン除去への塩素イオン添加の影響を図3に示す。実排水中の塩素イオン濃度より高い300mg/L程度まで添加したが、添加しない場合とほぼ同様の除去率を示した。このことから、リンの除去率に塩素イオンは影響しないことが示唆された。

次に、アンモニア添加について検討した結果を図4に示す。アンモニアの添加量を増やすとpHは上昇する。模擬排水中リン酸イオンのモル比で4倍にあたるアンモニア濃度20mmol/L(360mg/L)ではほぼpH10となり、それに伴いリンの除去率も向上してほぼ100%除去できる結果となった。pH調整を水酸化ナトリウムで行った場合とアンモニア添加した場合の初期pHと反応後のpHを表3に示す。アンモニア濃度が高い実験系ほど、反応後のpHが下がりにくい傾向がある。これらの結果から、アンモニウムイオン増加によるリン除去率は、pH緩衝能が大きいほど向上するものと考えられる。

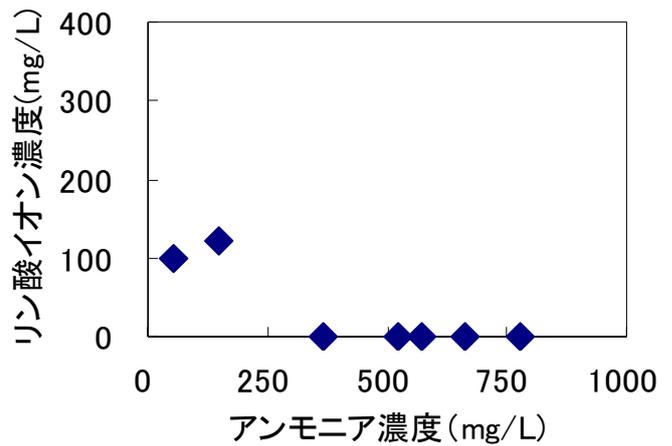


図4 アンモニア添加におけるリン除去への影響

表3 反応前後のpH変化

NH ₄ (mg/L)	pH		pHの 低下
	反応前	反応後	
0	8.1	5.9	-2.2
0	9.2	6.0	-3.2
0	10.1	6.1	-4.0
54	8.1	6.0	-2.1
149	9.1	8.0	-1.1
368	9.8	9.2	-0.6
522	10.0	9.4	-0.6
574	10.0	9.7	-0.3
663	10.1	9.6	-0.5
779	10.3	9.7	-0.6

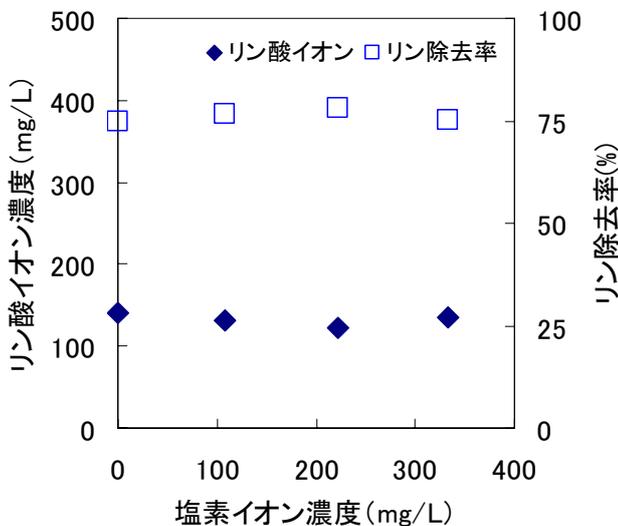


図3 塩素イオン添加によるリン除去への影響

3.2 反応による生成物について

リン回収物は写真2に示すような固体粉末である。このX線回折結果を図5に示す。AはpH8、BはpH9、CはpH10での反応生成物である。Aは、主にリン酸水

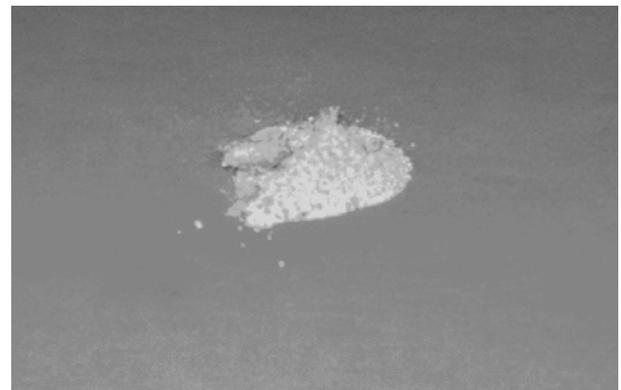


写真2 回収リンの外観

4 結 言

廃石膏を使い、硝化汚泥脱水ろ液からリンを回収する実験を実施し、以下の知見を得た。

- (1) 脱水ろ液からのリン除去については、pH により反応効率が異なり、pH 9 以上のアルカリで処理効率が高く、約 65% のリンを回収することができた。
- (2) 反応生成物の同定を行い、pH 8 の場合、リン酸水素カルシウム (CaHPO_4) のピークとほぼ一致した。pH 9 および 10 の場合、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) も生成していることが示唆された。

今後は、反応生成物の脱水性能および廃石膏を使用した脱水ろ液からのリン回収システムについて検討する予定である。

文 献

- 1) 小島芳行, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 17 (2010), 288-294
- 2) 倉本恵治ら, 西部工業技術センター, 30 (2010), 6-10
- 3) 倉本恵治ら, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会論文集(2010), 199-200

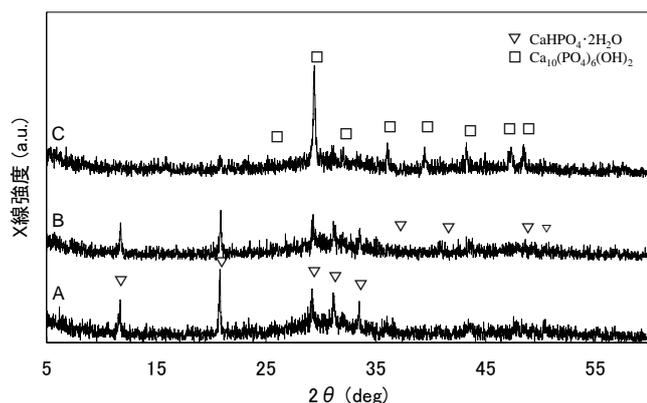


図5 反応生成物のX線回折測定結果

素カルシウムの顕著なピークが認められる。反応生成物 B についても、主はリン酸水素カルシウムであるが、非晶質も形成されかけている。反応生成物 C については、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) のピークが認められ、主たる生成物であることが示唆された。これらの結果から、pH により反応生成物が異なるものと考えられる。