

下水汚泥焼却灰の鉱物組成と溶解性

秋山 堯

(平成 15 年 10 月 2 日受理)

Mineral Constituents and Solubility of Incineration Ash of Sewage Sludge

AKIYAMA, Takashi

(Received on October 2, 2003)

キーワード：下水汚泥, 焼却, リン酸アルミニウム, 溶解性

Key words : Sewage Sludge, Incineration, Aluminium phosphate, Solubility

1. まえがき

近年, わが国では下水道の普及率の増加ともなって下水汚泥の発生量が急増している. 有効なリサイクル方法として旧来海洋投棄や農地への施用が行われてきたが, 今日では小規模工場からの排水やその他の雑排水も流入することから種々の重金属が含有するようになった¹⁾. そこで, 下水汚泥を 850°C 付近で焼却して減容化し, これを埋め立て処分したり²⁾, さらに 1300°C 付近で溶解して水砕し, これを道路の路盤材やコンクリート混和材として利用しようとする試みがある^{3), 4)}. しかし, これらの多くは産業廃棄物として最終処分場で埋め立て処分されているのが実情である.

本報告では, 焼却灰や溶融物中から有価物のリンを回収する目的で, それらの化学組成, 鉱物組成および溶解性について調べた.

2. 実験

1) 供試試料

実験に用いた試料は, いずれも実際の終末下水処理場で焼却または溶融処分して得られたもので, 採取地域と処理条件を表 1 に示す.

2) 分析方法

いずれの試料も 6 mol/l 塩酸に十分に溶解しないので, 白金ルツボ中に試料を 0.5g 精秤し, これに炭酸ナト

表 1 供試試料

| 試料記号 | 採取地域 | 処理条件 |
|------|------|-----------|
| A | 千葉県 | 850°C 焼却 |
| B | 埼玉県 | 850°C 焼却 |
| C | 岩手県 | 850°C 焼却 |
| D | 富山県 | 1300°C 溶融 |

リウム約 3 g と水酸化カリウム約 0.5 g を加え, アルカリ溶融法で 950°C 付近に強熱して十分に反応させた. つぎに, この溶融物を冷却後 6 mol/l 塩酸に溶解させ, 化学分析を行ない, カルシウム, マグネシウム, アルミニウム, 鉄, ケイ酸分およびリン酸分の量を求めた. 銅, 亜鉛, チタンなどの重金属の量は原子吸光分析法で求めた. また, もとの試料について X 線回折で含有鉱物の同定を行ない, さらに内部標準法で含有鉱物の定量分析を行なった^{5), 6)}.

3) 溶解性

通常用いられている 2% クエン酸に対する溶解性を調べた. すなわち, 250 ml メスフラスコ中に 2% クエン酸 150 ml を入れ, これに試料 1 g を加えて 30 分間振とうし, 溶解したリンの量を求めた.

焼却灰に炭酸カルシウムを添加して強熱した場合の溶解性についても調べた.

3. 結果および考察

1) 化学組成

化学分析の結果を表 2 に示す.

表2 下水汚泥焼却物および溶融物の化学組成

| 試料 記号 | 化 学 成 分 (%) | | | | | | | | | | |
|----------|-------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------|------|------|
| | CaO | MgO | K ₂ O | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Cu | Zn | Ti |
| A | 12.26 | 1.41 | 2.86 | 16.09 | 6.44 | 26.84 | 27.97 | 2.02 | 0.09 | 0.29 | 0.61 |
| B | 13.32 | 1.70 | 4.08 | 17.42 | 5.89 | 23.76 | 29.27 | 1.26 | 0.14 | 0.31 | 0.64 |
| C | 12.75 | 2.68 | 2.57 | 16.35 | 5.97 | 25.82 | 26.13 | 2.46 | 0.38 | 0.57 | 0.74 |
| D | 9.76 | 2.66 | 1.20 | 20.15 | 10.01 | 37.05 | 18.29 | — | — | — | — |

焼却物試料A～Cでは塩基性成分のカルシウムが12～13%程度、マグネシウムが1～3%で、酸性成分のアルミニウムが16～17%程度、鉄が6%前後、ケイ酸分が24～27%、リン酸分が26～29%であった。

また、溶融物試料Dでは塩基性成分のカルシウムが比較的少なく、酸性成分のアルミニウム、鉄およびケイ酸分がかなり多く、リン酸分がかなり少なくなっている。これは、溶融処理の際にエネルギーコストを下げる目的で融点を下げるために少量の粘土を添加したことによると思われる。

重金属の銅と亜鉛は試料AとBで比較的少なく、試料Cで比較的多いが、これは試料Cでは小規模工場からの排水が流入したことによる。

2) 鉱物組成

試料A, B, C, DについてそれぞれX線回折で同定を行なった結果を図1に示す。

図1から、試料A, BおよびCでは、いずれの場合もリン酸塩としてリン酸鉄アルミニウム(Al, Fe)PO₄、β型リン酸カルシウムβ-Ca₃(PO₄)₂、カリウムレナリットKCaPO₄、シリコカーノタイトCa₅(PO₄)₂SiO₄などが認められた。その他、石こうCaSO₄、アノーサイトCaAl₂Si₂O₈、ペロプスカイトCaTiO₃、メリライト(アケルマナイトCa₂MgSi₂O₇とゲーレナイトCa₂Al₂SiO₇との固溶体)および石英SiO₂が認められた。溶融物の試料Dはほぼ完全に無定形で、結晶性の化合物は認められなかった。

試料A, B, Cの含有鉱物をX線回折で定量分析した結果を表3に示す。

表3中に示す鉱物のうち、2%クエン酸に対してリン酸カルシウム、カリウムレナリットおよびシリコカーノタイトはよく溶け、メリライトもかなり溶けるが、リン酸鉄アルミニウム、アノーサイト、ペロプスカイト、石英などはほとんど全く溶解しない^{6), 7)}。

表3 下水汚泥焼却灰の鉱物組成(%)

| 鉱物名 | 試料A | 試料B | 試料C |
|--|-----------|-----------|-----------|
| (Al, Fe)PO ₄ | 40(75:25) | 41(75:25) | 37(75:25) |
| β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 3 | 2 | 2 |
| KCaPO ₄ | 8 | 8 | 8 |
| Ca ₅ (PO ₄) ₂ SiO ₄ | 3 | 4 | 3 |
| CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | 7 | 8 | 6 |
| CaSO ₄ | 2 | 2 | 2 |
| CaTiO ₃ | 2 | 2 | 2 |
| Ca ₂ (MgSi, Al ₂)SiO ₇ | 7(75:25) | 7(75:25) | 12(70:30) |
| SiO ₂ | 21 | 16 | 17 |
| 計 | 93 | 90 | 89 |

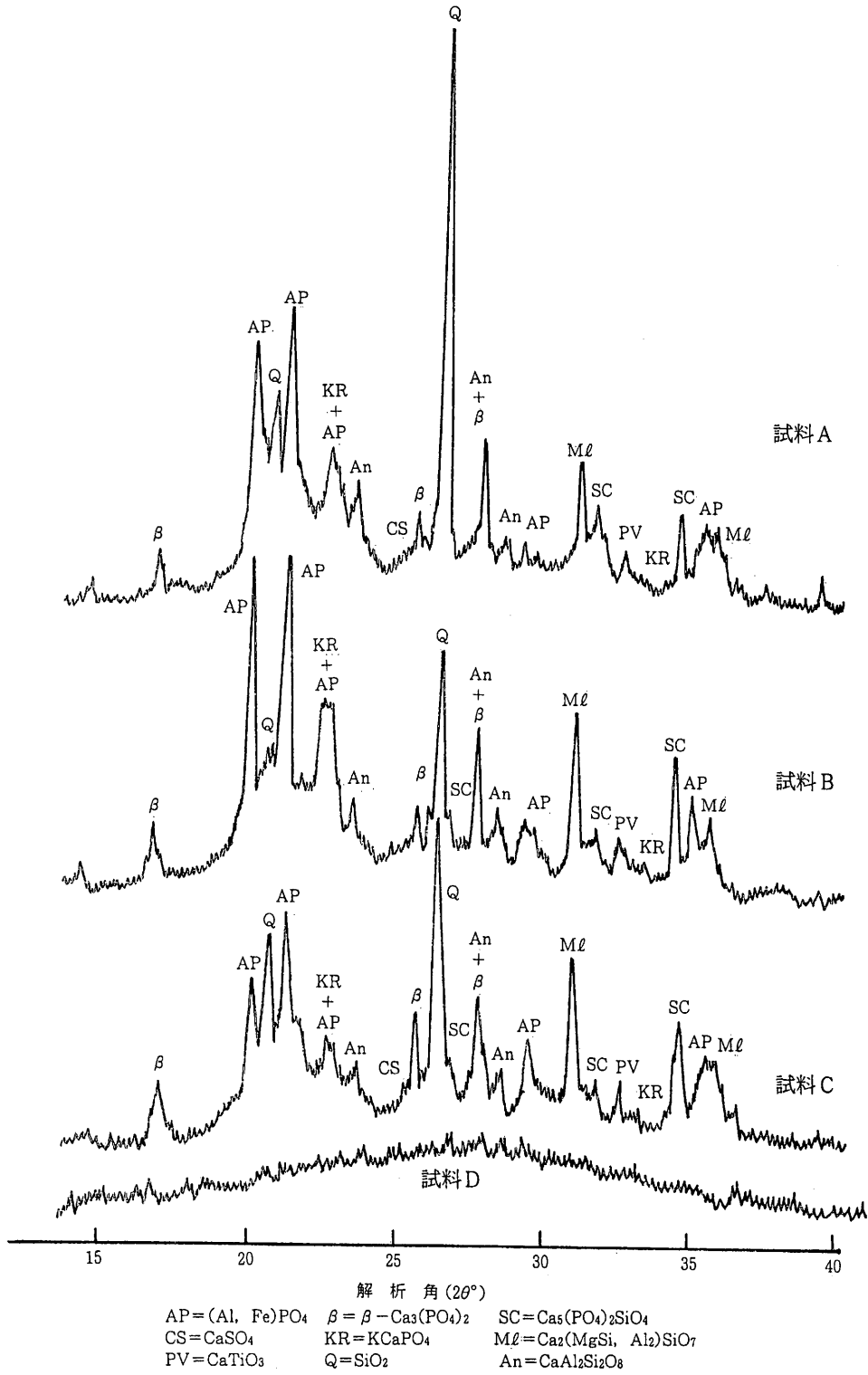


図1 下水汚泥焼却物および熔融物のX線解析図
(図中の試料記号は表1の場合と同じ)

3) 溶解性

各試料中のリン酸分がどの程度2%クエン酸に溶解するかを測定した結果、試料Aでは32.2%、試料Bでは32.3%、試料Cでは34.7%であった。このことから、CaO/PO₄モル比が溶解性に影響すると考え、既報⁸⁾の場合と同様に炭酸カルシウムを混合して高温で焼成した場合の溶解性を調べた。得られた結果を図2に示す。

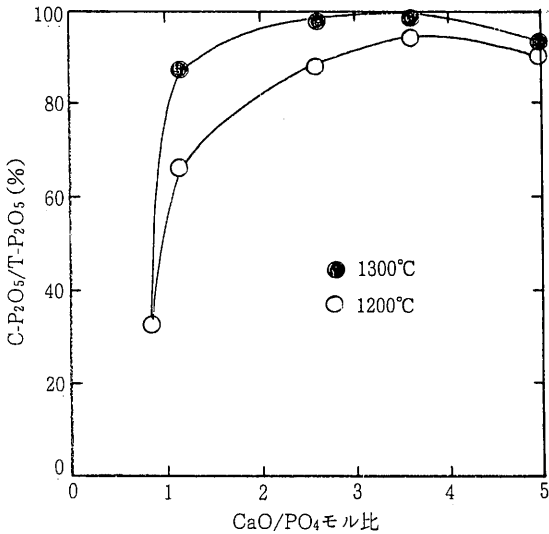
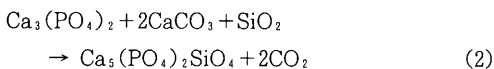
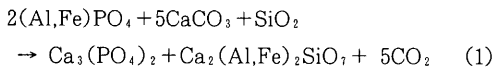


図2 試料Aに炭酸カルシウムを添加して高温に焼成した場合のリン酸分のクエン酸溶解性

図2から、試料Aに種々の割合に炭酸カルシウムを添加して1200°Cないし1300°Cに焼成すると、リン酸分の溶解率は明らかにCaO/PO₄モル比の増加とともに増加し、CaO/PO₄モル比3.5付近で95~100%に達することが認められた。これは、既報⁸⁾の場合と同様に次式(1)、(2)に示すような反応が生ずることによる。



すなわち、リン酸カルシウムやシリコカーノタイトが生成するとリン酸分が弱酸に溶解するようになり、リン酸分を回収するのが容易になる。他方、このような場合は道路の路盤材として使用するのが適当でない。路盤材として利用する場合は、ケイ酸分を添加してカルシウム分がケイ酸カルシウムを生成するようにするか、または溶解して試料Dのように水砕するのがよい。

4. 要約

下水汚泥焼却灰の化学組成、鉱物組成および2%クエン酸に対する溶解性を調べた結果は下記のように要約される。

1) 850°C程度で焼却して得られた試料では、塩基性成分のカルシウム(CaO)が12~13%程度、マグネシウム(MgO)が1~3%で、酸性成分のアルミニウム(Al₂O₃)が16~17%程度、鉄(Fe₂O₃)が6%前後、ケイ酸分(SiO₂)が24~27%、リン酸分(P₂O₅)が26~29%であった。1300°C程度で熔融して得られた試料では塩基性成分のカルシウムがかなり少なく、酸性成分のアルミニウム、鉄およびケイ酸分がかなり多い。

2) 焼却物中には、リン酸塩としてリン酸鉄アルミニウム、β型リン酸カルシウム、カリウムレナニット、シリコカーノタイトなどが認められた。その他、石コウ、アノサイト、ペロプスカイト、メリライトおよび石英が認められた。溶解物はほぼ完全に無定形であった。

3) 焼却物に炭酸カルシウムを添加して1200°C~1300°Cに焼成すると、β型リン酸カルシウムやシリコカーノタイトが生成し、2%クエン酸に対するリン酸分の溶解性が増加する。その溶解性はCaO/PO₄モル比が増加するにつれて増加し、CaO/PO₄モル比3.5付近で最大になった。

引用文献

- 1) 建設省：流入下水と活性汚泥中の重金属 (1975)
- 2) 日本下水道協会：平成9年度下水道統計行政編，p.1298 (1998)
- 3) EPA (USA)：Municipal Sludge Management, Environmental Factors, Technical Bull., Federal Register, 42, 211(1977)
- 4) 田野崎隆雄，他：コンクリート工業年次報告論文集，19, 283(1997)
- 5) 秋山 堯：Chem. Prod. High-Analysis Mixed Fert., p.157, Jariphos (1986)
- 6) 秋山 堯：農水省肥検回報，37, 11(1984)
- 7) 秋山 堯：東京家政大学研究紀要，第36集，5 (1996)
- 8) 秋山 堯：日本土壤肥料学雑誌，59, 260(1988)

Abstract

Studies were made by chemical and X-ray diffraction methods of analysis to clarify the mineral constituents and citric solubility of incineration ash of municipal sewage sludge. It was indicated that the ashes contained about 12 to 13% of CaO and 1 to 3% of MgO as basic component, and about 16 to 17% of Al₂O₃, about 6% of Fe₂O₃, 24 to 27% of SiO₂ and 26 to 29% of P₂O₅ as acidic component. A slag obtained by fusing the ash at about 1300°C contained less amount of basic component and more amount of acidic component.

The incineration ash contained a large amount of iron aluminum phosphate solid solution and quartz, and a small amount of β -form calcium phosphate, potassium renanite, silico-carnotite, gypsum, anorthite, perovskite, mellilite (solid solution of akermanite and gehlenite), etc; the fused ash was mostly amorphous. The presence of β -form calcium phosphate and silico-carnotite increased the citric solubility of phosphorus in the ash; the solubility increased with increase of CaO/PO₄ mole ratio and reached maximum of about 100% at the ratio of around 3.5.

*Department of Environmental Information