

廃石膏の資源化促進技術の開発（第1報）

13 リン含有水溶液中からのリン回収実験

倉本恵治, 冠地敏栄

Development of exploitation of resources made of waste gypsum board (1st Report)
Phosphorus recovery experiments from phosphate solution

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 the study, for the purpose of recycling Waste Gypsum Board, it was investigated method to recover the phosphorus compound from Phosphate solution using the Waste Gypsum Board.

The results are as follows.

1) Phosphoric acid ion in the water reacts with the Waste Gypsum Board at pH 5 or more, and it forms phosphorus compound. The yield age became a maximum at pH 9 and 2 hours.

2) The products were characterized by means of X-ray diffractometry, they were synthesized calcium hydrogen phosphate and hydroxylapatite.

3) It was found that the phosphorus compound satisfied quality standard of fertilizer.

キーワード：廃石膏, 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大量の廃石膏ボードが排出されるが、そのほとんどが埋立処分されている状況にあり、今後ますます排出量の増加が予想されている¹⁾。しかし、廃石膏ボードは埋立の条件によっては硫化水素の発生要因となることから、管理型処分場での処理が義務付けられており、管理型処分場の逼迫要因として懸念されている。

一方、我が国はリン鉱石を全く産出しないため、国内で消費される年間約 70 万 t のリンの全量を海外からの輸入に頼っている。また、近年リン資源の枯渇・国際価格の急騰から、下水処理場の排水や汚泥からリンを除去・回収^{2)・3)}する技術が関心を集めているが、薬品費などコスト面での問題から実用化はあまり進んでいない状況にある。

そこで、廃石膏を活用する低コストのリン回収技術を開発することにより、下水からリン資源を回収するとともに、廃石膏を有効活用できる新たな用途拡大が可能となる。

本報では、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する。

2 実験方法

2.1 使用材料

廃石膏は、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。化学組成は蛍光 X 線分析装置（RIX2000, 理学電機工業(株)製）で測定した。試料の成分分析結果を表 1 に示す。主成分は、硫酸カルシウムである。また、数%の炭素分は、ボード成形の際に加える発泡剤あるいは紙が残っているものと考えられる。

表 1 粉碎した廃石膏の化学組成

| 試料 | Ca(%) | S(%) | C(%) |
|-----|-------|------|------|
| 廃石膏 | 63 | 31 | 4.6 |

2.2 リン回収実験方法

廃石膏を用いたリン回収実験は、リン酸二水素カリウムを添加して、約 500mg-PO₄/L に調整したリン含有水溶液を用いて行った。調整したリン含有水溶液をビーカーに入れ、石膏の粉末を添加、攪拌をして反応させた。石膏 (CaSO₄・2H₂O) は、廃石膏ボードを粉碎し試験に供した。反応終了後、懸濁物をろ過し、ろ液中のリン（リン酸イオン）濃度を測定した。石膏の添加量と pH に対する反応の影響を調べるため、重量比で 1, 2, 3 倍、pH

を 5, 7, 9, 11 と変えた。また、最適な反応時間を求めるために経時変化をとった。水溶液中のイオン成分は、イオンクロマトグラフ (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) を用いて測定した。

3 結果と考察

3.1 廃石膏によるリン除去特性

各 pH における 1 時間反応後の水溶液中のリン酸濃度と除去率を図 1 に示す。pH 5 の場合、リン濃度に変化は見られなかった。pH 7, 9 とアルカリ側に变化するにつれて、リン酸濃度は減少し、pH 11 では pH 9 とほとんど差がなかった。各 pH における除去率は、pH 7 が 47%, pH 9 が 77%, pH 11 が 76% となった。これらの結果から、アルカリ水溶液中で、効率よくリンを回収できることがわかった。廃石膏の添加量については、リン酸二水素カリウムに対して重量比で 2 倍以上添加することで最も回収効率が良くなった。今回の実験では、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ の反応であり、廃石膏を重量で 2 倍添加するとモル比で 1.5 倍となる。重量比で 1 倍は、添加量が少ないため、反応効率が低かったと考えられる。

次に廃石膏を重量比 1 倍で添加した場合の各 pH にお

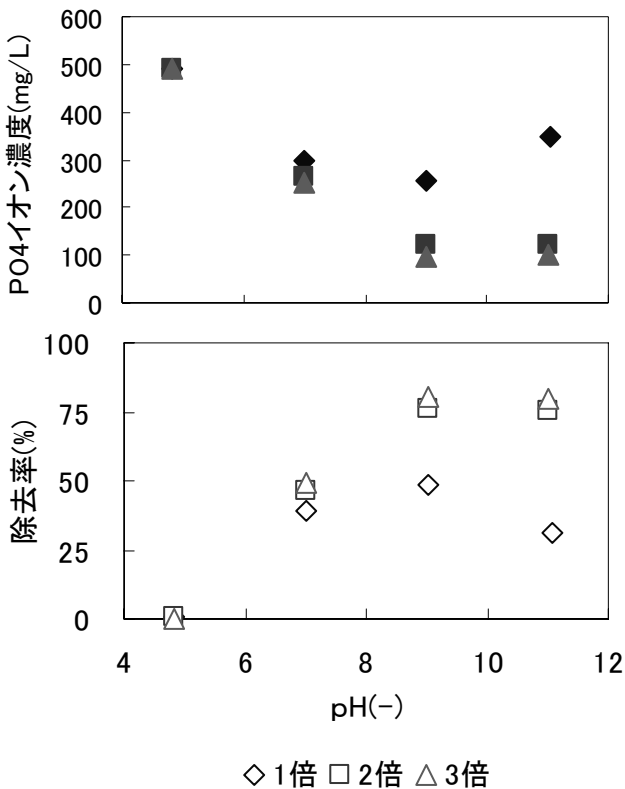
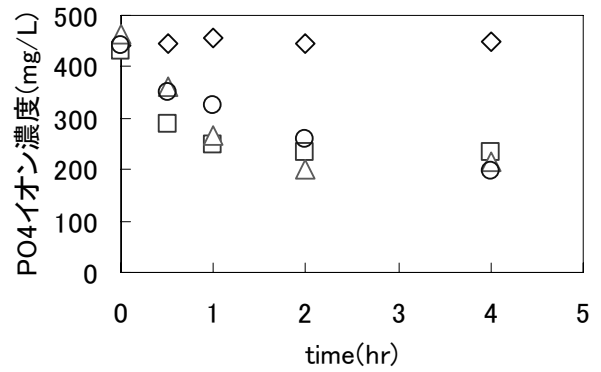


図 1 リン除去に及ぼす廃石膏の添加量と pH の影響



◇ pH 5 □ pH 7 △ pH 9 ○ pH 11

図 2 各 pH におけるリン除去の経時変化

ける経時変化を図 2 に示す。pH 5 の場合、反応時間を長くしてもリン濃度に変化は見られなかった。pH により、反応効率に差はあるが、約 2 時間程度で反応は終了すると推測できる。

3.2 反応による生成物について

各 pH における 1 時間反応後の生成物の成分分析結果を表 2 に示す。生成物の主要組成は、カルシウムとリンであり、リン酸カルシウムの化合物が生成されていることがわかった。石膏の主要組成元素の硫黄が数%程度含まれていたことから、未反応の石膏が含まれていると考えられる。なお、pH 5 では、沈殿物はほとんど回収できなかった。

次に生成物の X 線回折結果を図 3 に示す。B は pH 7 での反応生成物、C は pH 9 での反応生成物、D は pH 11 での反応生成物である。なお、A は原料の廃石膏である。B は、主にリン酸水素カルシウムの顕著なピークが認められる。pH 9 での反応生成物についても、主はリン酸水素カルシウムであるが、非晶質物質が形成されかけている。pH 11 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。

表 2 生成物の主要元素組成

| 反応条件 | Ca (%) | P (%) | S (%) |
|------|--------|-------|-------|
| pH7 | 65 | 33 | 1.7 |
| pH9 | 69 | 29 | 1.5 |
| pH11 | 72 | 25 | 2.2 |

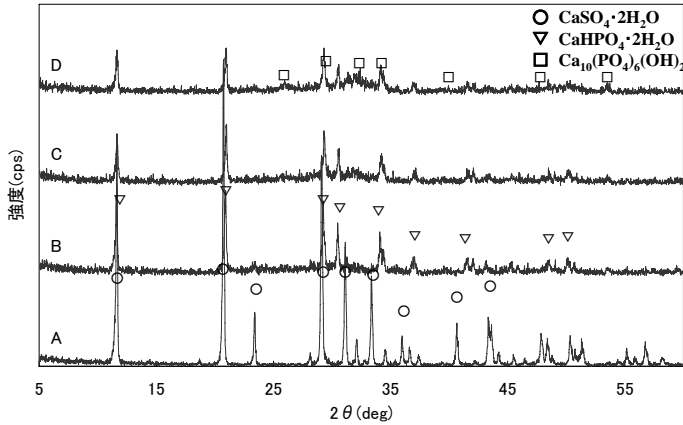


図3 反応生成物のX線回折測定結果

3.3 飼料、肥料としての利用について

飼料安全法および肥料取締法による基準値を表3に示す。表2の生成物の組成分析結果から、飼料としてリン、カルシウムとも基準値を十分満たしている。飼料は、可溶性リン酸が基準であり、これはリン酸 (P₂O₅) としての値である。最もリンの含有量が少ないpH 11の回収物を換算した場合でも、57%程度となり含有量を満足している。カルシウムとリンの含有量は十分であるが、実廃水で試験した場合は、重金属等の分析が必要である。

表3 飼料・肥料としての基準値

| | リン | カルシウム | 可溶性リン酸 | ヒ素 | 水銀 | カドミウム |
|----|-------|-------|--------|-----------|-----|-------|
| | %・Dry | | | mg/kg-Dry | | |
| 飼料 | 18以上 | 20~24 | / | 7以下 | 1以下 | 2.5以下 |
| 肥料 | / | / | 15以上 | 40* | / | 1.5* |

4 結 言

廃石膏を使い、リン酸水溶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) pHおよび添加量により、反応効率が異なり、アルカリ (pH 9) で処理効率が低い。反応時間2時間、リン酸に対し、廃石膏を2倍量添加することで、約80%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 7の場合、リン酸水素カルシウム (CaHPO₄) のピークとほぼ一致した。pH 9, 11の場合、ヒドロキシアパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) も生成していることが示唆された。
- 3) 回収した沈殿物のカルシウムとリンの含有量は、飼料および肥料としての基準値を満たしていた。しかし、他の項目についても検討する必要がある。

今後は、廃石膏を使用して下水処理場の消化汚泥脱水ろ液からのリン回収について検討する予定である。

文 献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部, 平成20年度廃石膏ボードの再資源化促進方策検討業務調査報告書, 平成21年
- 2) 蛭江義孝ら, 再生と利用, 30 (2007), 6-10
- 3) 日本工業新聞社, 地球環境, vol.3(2009), 61-74