

高リン含有廃棄物(塗装スラッジ)からのリン酸カルシウムの合成および特性評価

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	佐々木, 昭仁 工藤, 洋晃 河合, 成直 佐藤, 佳之 阿部, 貴志 菅原, 龍江
巻/号	84巻5号
掲載ページ	p. 367-374
発行年月	2013年10月

高リン含有廃棄物（塗装スラッジ）からの リン酸カルシウムの合成および特性評価*

佐々木昭仁¹・工藤洋晃²・河合直成³・佐藤佳之⁴・阿部貴志¹・菅原龍江¹

キーワード リン回収, 工業系産業廃棄物, リン酸亜鉛化成処理工程排出スラッジ, リン酸肥料, 電解析出法

1. はじめに

国際的な高品位リン（P）鉱石の枯渇危惧は、リン資源の戦略物資化と目まぐるしい肥料価格変動を生じ、日本の安定的な食糧生産を脅かしている（藤原ら, 1993; 大竹ら, 2011）。現在、リン鉱床を持たない日本などの国々は、リン鉱石（リン酸肥料原料）の代替材料をリン含有産業廃棄物に求めた研究を展開している（守屋ら, 2009; 菅原ら, 2012）。このリン鉱石代替材料の代表例として、Pを十数%（wt%）含む、下水汚泥焼却灰が注目されている。この下水汚泥焼却灰は全国的に廃棄量が多く、処理費用や廃棄場所の確保が自治体の負担となっており、多くの自治体が早期の有効活用を求めている。さらに、組成中のP含有量の変動が少なく廃棄量が安定的であることから、リン酸肥料の安定供給が期待できる。既に、下水汚泥焼却灰中のPをアルカリ抽出した回収法が検討され、岐阜市をはじめとした市町村において、リン酸化学肥料の合成が実用化されている（佐々木ら, 2010）。

一方、下水汚泥焼却灰よりPを多く含み、有効利用が期待されている未利用廃棄物として、リン酸亜鉛化成処理工程排出スラッジ（塗装スラッジ）が注目されている。このスラッジは、リン酸塩化成処理（パーカー処理）工程において多量に発生し、塗装工程を有する工場から排出されている（石井, 2010）。多くの塗装スラッジは、Pをおよそ15~20 wt%（150~200 g kg⁻¹）含む、工業系高P含有産業廃棄物である。

リン酸亜鉛化成処理は、鋼製材料などの処理対象物表面

に防錆皮膜を形成し、塗料ぬりを高める効果がある。この工程はディップ方式（処理液中へ処理対象物を浸漬させる方式）が一般的であり、リン酸亜鉛化成処理液（酸性）中へ処理対象物を浸漬することで、鋼製材料から溶解し酸化された鉄イオン（Fe³⁺）と処理剤のリン酸イオン（PO₄³⁻）が反応し、多量のリン酸鉄（FePO₄）が発生する。この塗装スラッジはFePO₄を主成分とし、リン酸亜鉛（Zn₃(PO₄)₂）のほか、NaFeP₂O₇、Fe₃(PO₄)₂、およびZn₂Fe(PO₄)₂など、様々なリン酸塩組成が混在している。さらに、鋼製材料由来の金属成分、塗装工程由来の油分、および原料由来のポリマーを含んでいる。

塗装スラッジを排出する企業は、岩手県内で50~60社存在し、1社あたり年間数kg~数十t程度の塗装スラッジを排出している。塗装工程を有する企業の多くは、このスラッジの処分方法および処理費用負担に苦慮している。最終処分方法として、焼成灰化物を埋め立て処分またはセメント混合資材として処理しているが、塗装スラッジの有効な活用方法は見出されていない。

本研究では塗装スラッジをリン資源の一つとして注目し、下水汚泥焼却灰のリン回収で利用されている、アルカリ抽出法によるリン酸化学肥料または原料の合成検討を行った。下水汚泥焼却灰の農地への直接施肥や堆肥化の事例があるが、塗装スラッジは農業利用に適さない処理工程由来の成分（油分等の有機物、金属）を含んでいる。そこで、塗装スラッジ中の油分等を除去するために高温焼成処理を検討し、さらに焼成物からPを抽出する際の重金属の溶出挙動を調べた。これら有害成分を低減したリン酸化学肥料の合成方法を検討し、さらに、試作したリン酸カルシウムの有害重金属の含有量および肥料分析法に基づくリン酸含有量の評価を行ったので報告する。

2. 材料および方法

1) 塗装スラッジ

供試材料は、岩手県内企業A社より排出された塗装スラッジ廃棄物を用いた。A社排出塗装スラッジは、県内企業が有する塗装工程のうち廃棄量が比較的多く、一般的なディップ方式工程から排出されている。供試材料（塗装スラッジ）の前処理は、1ロット（ペール管20L）を105℃恒量乾燥後、その中から1kgを採取し、粉碎均一混合した（乾燥スラッジ（105℃））。

* 本研究は、平成22~24年度環境省「環境研究総合推進費補助金研究事業（旧 循環型社会形成推進研究事業）」の一環として実施した。また、本報告の一部は日本土壌肥料学会鳥取大会（2012.9）において発表した。

¹ 地方独立行政法人 岩手県工業技術センター（020-0857 盛岡市北飯岡2-4-25）

² 岩手大学 三陸復興推進機構（020-8550 盛岡市上田3-18-8）

³ 岩手大学農学部（020-8550 盛岡市上田3-18-8）

⁴ 岩手県 県土整備部下水環境課（020-8570 盛岡市内丸10-1）

Corresponding Author: 佐々木昭仁

2012年7月13日受付・2013年8月2日受理

日本土壌肥料学雑誌 第84巻 第5号 p.367~374 (2013)

2) 分析方法

乾燥スラッジに含まれる元素について、蛍光X線分析装置（スペクトリス（株）社製：形式MagiX-Pro PW2592/45）を用い、定性分析を実施した。

検出された主成分および肥料取締法上の有害無機成分の定量分析は、シーケンシャル型ICP発光分光分析装置（SII ナノテクノロジー（株）社製：形式SPS3520UV）を用い測定した（上本, 2010）。この定量分析用検液の調製は、乾燥スラッジを1g（一部0.5g）採取し、HNO₃（10mL）による加熱分解後、蒸留水を加え検液（100mL）とした。焼成スラッジ（後述）は一部焼結が認められたため、試料1gに王水50mLを添加し、加熱分解濃縮後（NO_x発生が落ち着いた後）、HNO₃ 5mL、H₂O₂ 1mL、およびHClO₄ 5mLを順に添加し、さらに加熱分解を行った。水銀（Hg）、砒素（As）、および一部のPの定量分析（高濃度）は、湿式化学分析法（日本工業標準調査会, 2008）を用いた。

塗装スラッジに含まれる油分について、FT-IR測定器（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）社製：形式Nicolet 6700 FT-IR）を用い、定性分析を行った。

油分分析試料の前処理として、工程排出状態（水分および油分を含む）の塗装スラッジを固液分離（吸水しないメッシュ上で簡易濾過）し、直ちに採取し、未乾燥スラッジを分析試料とした。油分含有量は、JIS K 0102のヘキサン抽出法により抽出した。また、ヘキサン抽出温度を超えた

沸点を有する油分の含有量は、850℃焼成による重量減少（低沸点無機物の揮発も含まれる）を測定し推定した。

供試材料の水分含有量は、油分分析試料を105℃恒量乾燥させ、重量減少量（105℃以下の低沸点有機物の揮発も含まれる）を測定し定量した。なお、水分含有量表示はヘキサン抽出物量を除いて示した。

分析試料のサンプリングは同一試料中の異なる2か所から採取し、得られた2点の分析結果の平均値を表示した（表1, 2）。

3) 油分等有機物の除去

塗装スラッジ中の油分や塗装由来のポリマー除去のため、電気炉による高温焼成を行い、炭化分離（分解）または二酸化炭素（CO₂）生成による気化分離を検討した。乾燥スラッジを平皿容器に小分けし、200℃条件で3時間仮焼成を実施後、5℃min⁻¹条件で850℃に昇温し、6時間保持して油分等有機物除去スラッジを得た（焼成スラッジ（850℃））。

4) リン抽出および他成分溶出試験

油分等を除去した焼成スラッジからのP抽出方法として、アルカリ抽出法（灰アルカリ法；守屋ら, 2009）を用いた。この灰アルカリ法は、供試材料を水酸化ナトリウム（NaOH）溶液中に分散することで、高効率なP抽出が可能である。本研究では、肥料成分のカリウム（K）を含む水酸化カリウム（KOH）溶液を用い、焼成スラッジを

表1 塗装スラッジ（リン酸亜鉛化成処理工程排出スラッジ）の組成分析結果

元素名 (単位)	塗装スラッジ主成分						
	P (g kg ⁻¹)	Fe (g kg ⁻¹)	Zn (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	Mn (g kg ⁻¹)	Ba (g kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)
乾燥スラッジ (105℃) サンプル A	160	150	100	46	15	2.4	0.50
焼成スラッジ (850℃) サンプル A	210	230	98	33	11	4.0	0.60
元素名 (単位)	肥料取締法上の許容値が定められている元素 (焼成汚泥肥料)						
	Al (g kg ⁻¹)	Cr (g kg ⁻¹)	Ni (g kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)
肥料取締法基準 (焼成汚泥基準値)		≤ 0.5	≤ 0.3	≤ 100	≤ 50	≤ 5	≤ 2
乾燥スラッジ (105℃) サンプル A	0.42	0.06	1.6	3.3	<0.1	<0.1	<0.01
焼成スラッジ (850℃) サンプル A	0.68	0.06	3.0	8.8	<0.1	<0.1	<0.01

値は2反復の平均値を表示。

参考として、肥料取締法上の規制値（焼成汚泥基準）を表示。

表2 合成肥料の成分分析結果

元素名 (単位)	P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	CaO (g kg ⁻¹)	K ₂ O (g kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	Zn (g kg ⁻¹)	Na ₂ O (g kg ⁻¹)	MnO (g kg ⁻¹)	BaO (g kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)
合成肥料	470	480	5.2	<0.1	<0.1	0.50	<0.1	<0.1	0.2
肥料取締法基準									
元素名 (単位)	肥料取締法 (焼却汚泥基準) 対象元素								
	Cu (g kg ⁻¹)	Co (g kg ⁻¹)	MgO (g kg ⁻¹)	Cr (g kg ⁻¹)	Ni (g kg ⁻¹)	Pb (g kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)
合成肥料	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<10	<1	<0.01
肥料取締法基準				≤ 0.5	≤ 0.3	≤ 0.1	≤ 50	≤ 5	≤ 2

値は2反復の平均値を表示。

参考として、肥料取締法上の規制値（焼成汚泥基準）を表示。

KOH 溶液中に分散して P 抽出液を得た。

基礎的な抽出条件調査として、焼成スラッジを 5 g 採取し、所定濃度の KOH 溶液を 50 mL 加え、恒温振とう機により所定温度で 30 分間攪拌抽出を行った。P 抽出率と KOH 濃度との関係の調査は、室温 (22 °C) 環境下において、0.5, 1, 2, 3, 4 ~ 12 mol L⁻¹ の KOH 水溶液を加えた。一方、P 抽出率と温度関係の調査は 1 mol L⁻¹ の KOH を用い、30, 40, 50, 60, および 70 °C 条件下で抽出を行った。さらに、肥料合成条件を精査する際は、焼成スラッジを 100 g 採取し、0.5, 1, 2, 3, 4 ~ 12 mol L⁻¹ の KOH 水溶液を 1 L 加えて混合した後、ホットスターラーを用い、70 °C 環境下で 30 分間攪拌抽出を行った。いずれの場合も攪拌抽出後、No.5C ろ紙（アドバンテック社製 No.5C ろ紙）を用いてろ過し、P 抽出液と抽出残渣に分離した。

各成分（元素）の溶出率は、塗装スラッジに含まれる各元素重量 (wt%) と溶出重量 (wt%) の比を %（パーセント）で表記した。なお、抽出試験は 3 回反復試験を実施した。

5) 重金属除去

焼成スラッジに含まれる鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、およびニッケル (Ni) などの重金属の除去方法として、アルカリ抽出の特性を活かし、金属水酸化物（抽出残渣）形成による分離を検討した。高濃度のアルカリ抽出の際、亜鉛 (Zn) などの両性元素は金属水酸化物を形成せず、P 抽出液中へ溶出することから、電解析出法による Zn の低減および除去を検討した（藤島ら、2004；電気鍍金研究会編、1986）。

P 抽出液に溶存する Zn および重金属の電解析出分離条件として、定電流電解装置（北斗電工（株）社製 HAB-151A）を用い、白金板 (5 × 3 cm²) の陽極および陰極に定電流 1.0 A を印加し、室温 (22 °C) 環境下で 12 時間電解析出を行った。電解効率を高めるため P 抽出液（電解液）中の硝酸イオンを除去する必要があるが、本研究ではこれを省略し、直接 P 抽出液の電解析出を行った。

このように、アルカリ抽出により得た P 抽出液を電気分解することにより、精製したリン酸液（リン酸抽出液）を得た。

6) リン酸化学肥料の合成

リン酸肥料は様々な組成のものが見られるが、本研究ではリン鉱石の品位の指標物質である Ca₃(PO₄)₂ と同じモル比となるよう、リン酸カルシウムの合成を目指した。

合成条件として前述の P 抽出最適条件を用い、焼成スラッジ 100 g に対し 3 mol L⁻¹ KOH 溶液 1 L の割合で攪拌抽出を行い、電解析出法により精製したリン酸抽出液を得た。このリン抽出液中の P 含有量を ICP 発光分光分析により定量し、検出された P 濃度 (mol) に対して Ca₃(PO₄)₂ の組成比 (モル比) に必要なカルシウム (Ca) 濃度 (mol) を算出した。Ca 添加には、前述のモル比に相当する量の炭酸カルシウム (CaCO₃, 約 100 g) を HNO₃ (溶解に必要な最少量) と純水により溶解し、1 L に定容した Ca 溶液を用いた。この Ca 溶液 (1 L) とリン

酸抽出液 (1 L) を室温 (22 °C) 条件下で徐々に攪拌混合し、アルカリ域 (pH 14) で 30 分間反応させ沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過分離（アドバンテック社製：No.5A ろ紙）し、純水 2 L で洗浄し、105 °C 条件下で恒量乾燥を行い、最終的にリン酸カルシウム（白色粉末）を得た。

試作したリン酸カルシウム（合成肥料）の化学量論組成の推定は、X 線回折装置（（株）リガク社製：形式 RINT R-2200）を用い、X 線回折測定により行った。

7) 合成したリン酸カルシウムの安全性および基礎的な肥料評価

合成肥料の P の肥効を調べるため、肥料分析法に従ってリン酸全量、ク溶性リン酸、可溶性リン酸、水溶性リン酸を分析した（越野、2001）。尚、リン酸の定量は、リンバナドモリブデン酸法による吸光光度法により行った。

3. 結果および考察

1) 塗装スラッジの組成

乾燥スラッジの蛍光 X 線分析を行ったところ、P, Fe, Zn, Mn, およびナトリウム (Na) が 1 wt% (10 g kg⁻¹) オーダー以上で検出された。検出された主成分および肥料取締法上の規制対象元素について、ICP 定量分析結果を表 1 に示す。P 換算で 160 g kg⁻¹ (P₂O₅ 換算で 370 g kg⁻¹) を示し、高濃度の P 含有が認められた。焼成スラッジはリンの濃縮が進み、P 換算で 210 g kg⁻¹ (P₂O₅ 換算で 480 g kg⁻¹) を示した。また参考として、同県内 B 社排出塗装スラッジの P 含有量を調査したところ、P 換算で 180 g kg⁻¹ 含んでいた。リン鉱石評価 [BPL (Bone Phosphate of Line)] に換算すると、データは省略したが、調査した塗装スラッジはリン酸が最も低いものでも BPL 68% 以上（リン鉱石の場合は中・高品位リン鉱石に該当する値）を示していた（藤原ら、1993）。また、塗装スラッジは FePO₄ を主成分とし、Zn のほか、処理対象物（鋼材）の溶出成分である Mn および Ni を含んでいた。

一方、工業製品は国際的に RoHS 規制（EU 諸国などに輸出する際、有害成分に対する規制）の制約があり（EUR-Lex, 2003）、多くの日本企業がこれら規制に対応している。例えば、各製品部材は Pb ≤ 1,000 ppm, Hg ≤ 1,000 ppm, およびカドミウム (Cd) ≤ 100 ppm などの規制値を満たす必要がある。ゆえに、リン酸化処理膜中において、それらの有害重金属がほとんど含まれていない。そのため、今回供試した塗装スラッジは、それぞれ鉛 (Pb) < 10 mg kg⁻¹, Hg < 0.01 mg kg⁻¹, および Cd < 0.1 mg kg⁻¹ を示していた。

国内規制として、焼成汚泥を原料とする肥料は焼成汚泥肥料に区分され、最終的に精製された肥料中の成分はそれぞれ As ≤ 50 mg kg⁻¹, Cd ≤ 5 mg kg⁻¹, Hg ≤ 2 mg kg⁻¹, Ni ≤ 300 mg kg⁻¹, クロム (Cr) ≤ 500 mg kg⁻¹, および Pb ≤ 100 mg kg⁻¹ の規制値を満たす必要がある。表 1 に示す通り、用いた乾燥スラッジは Ni の値のみが基準値の約 5.3 倍（焼成供試材料約 10 倍）を示していたが、他の成分は

十分に規制値を下回っていた。

2) 焼成による油分等の除去

塗装スラッジの含水量 (H_2O)、油分含有量 (ノルマルヘキサン抽出油分)、および 850°C 焼成による重量減少量 (処理剤由来の低沸点化合物、塗装由来のポリマー) は、それぞれ 130 g kg^{-1} 、 39 g kg^{-1} 、および 130 g kg^{-1} (含水量およびノルマルヘキサン抽出量を除く) であった。また、堀口ら (1983) の方法による、ノルマルヘキサン抽出物の FT-IR 分析の結果、供試した塗装スラッジ中にパラフィン系油分が含まれていた。安全性が求められる肥料合成において、前述の廃棄物 (塗装工程) 由来の油分およびポリマー成分などの混入を抑制するため、焼成法などによる原料前処理段階での除去の必要が認められた。

焼成によるダイオキシンなどの発生を抑制するため、 850°C の条件下で焼成処理を検討したところ、スラッジ中の油分は完全に炭化または除去 (CO_2 による気化) された。残存した炭化物は、P 抽出工程上のろ過 (後述) により、リン酸抽出液と分離が可能であった。

乾燥スラッジと焼成スラッジの濃度を比較すると、焼成スラッジではリン酸と Fe は濃度が明らかに高まっていたが、他の成分を含めて含有量の増減とその変動幅は成分毎に異なった (表 1)。これは、乾燥スラッジに含まれる油分やポリマーの影響による元素の偏析が影響したものと考えられた。

3) リン抽出効率および他成分溶出率

アルカリ (KOH) 濃度の変化による P 抽出効率の変化を図 1 に示す。 H_2O 抽出を行った場合、P 抽出効率は 0.1% 以下であった。一方、KOH 0.5 mol L^{-1} 溶液を用いた場合、P 抽出効率が約 9% に向上した。さらに、室温条件下 (22°C) で KOH 濃度を徐々に増加して P 抽出を行った結果、1, 3, 6, および 12 mol L^{-1} における抽出効率はそれぞれ 13, 18, 39, および 98% を示した。室温条件下 (22°C)

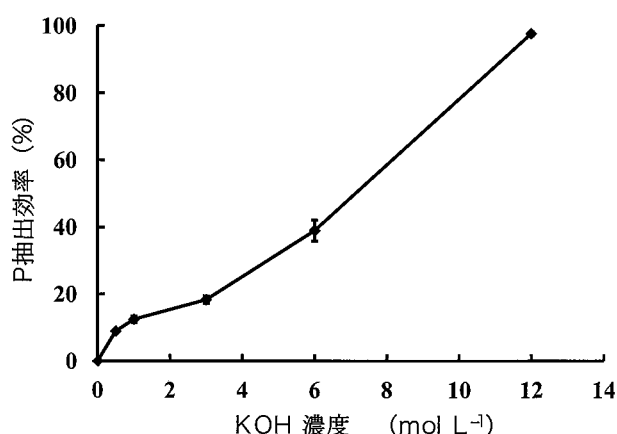


図1 KOH 濃度の変化とリン (P) 抽出効率の変化

室温 (22°C) 環境下で抽出。

値は 3 反復の平均値を表示。

試料は 5g 採取し KOH 溶液 50mL へ分散。

焼成スラッジ (850°C) 中の P 全量に対し、各 KOH 濃度条件ごとの抽出液中の P 含有量を定量し、P 抽出効率 (%) を算出。

において、KOH 濃度を増加させることで P 抽出効率が 95% 以上まで改善したが、KOH 濃度が 1 mol L^{-1} 増加することで試薬アルカリのコストが倍になり、高濃度アルカリ利用は実用的ではないと判断された。

P 抽出コスト低減のため、低濃度アルカリ溶液を用い、抽出温度制御による P 抽出効率の改善を検討した。KOH 水溶液 1 mol L^{-1} を用い、抽出温度と P 抽出効率の関係を図 2 に示す。抽出温度 30°C の場合、P 抽出効率は約 8% 程度であったが、 40°C 、 50°C 、 60°C 、および 70°C において、それぞれ 11, 14, 22, および 43% と P 抽出効率の改善が見られた。抽出温度を高めることにより、飛躍的に P 抽出効率の改善が認められた。しかし、 70°C を超える抽出環境の構築は、工業化学的に設備が大掛かりとなるため、製造コストとのマッチングを要する。本研究では、加温条件の最大温度を 70°C に設定し、以降の実験を進めた。

70°C 加温条件下における KOH 濃度の変化と、P 抽出効率の関係を図 3 に示す。 70°C 加温抽出条件は P 抽出効率を大幅に改善し、 2 mol L^{-1} 程度の低アルカリ濃度で P が約 80% 抽出された。このことから、抽出温度の上昇により、低 KOH 濃度による P 抽出効率が飛躍的に向上することが分かった。なお、 12 mol L^{-1} の KOH を用いることで、P がほぼ 100% 抽出された。

これら一連の実験結果から判断し、 $2\sim 3\text{ mol L}^{-1}$ 程度の比較的低濃度の KOH を用い、 70°C 抽出を行うことで P が効率的に抽出されたことから、この条件を P 抽出の最適条件とした。

前述した通り、塗装スラッジの主成分として Fe, Zn, Mn, Ni および Na が含まれていたことから、P 抽出の最適条件 (70°C 条件) におけるこれらの元素の溶出量を調査した。ICP 発光分光分析の結果、スラッジ組成 (g kg^{-1}) と比較して、Na および Zn はそれぞれ約 10 g kg^{-1} および 20 g kg^{-1} 相当が溶出し、Fe, Mn, および Ni の溶出は 0.1

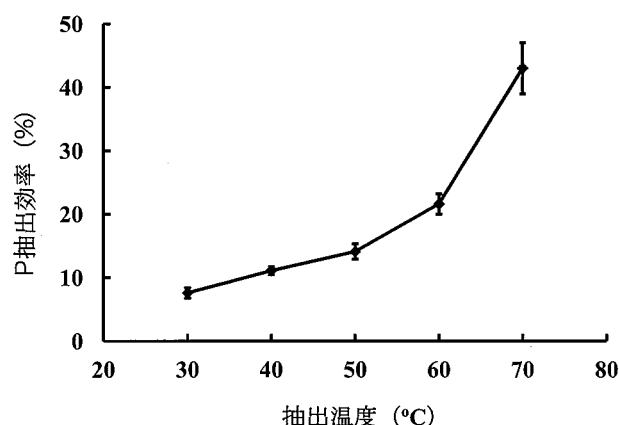


図2 抽出温度とリン (P) 抽出効率の変化

1 mol L^{-1} の KOH 溶液により抽出。

値は 3 反復の平均値を表示。

試料は 5g 採取し KOH 溶液 50mL へ分散。

焼成スラッジ (850°C) 中の P 全量に対し、各温度条件ごとの抽出液中の P 含有量を定量し、P 抽出効率 (%) を算出。

g kg^{-1} 相当以下に抑制された。重金属はほぼ残渣へ移行し、P抽出液にはほとんど残存していなかったが、Znのみ残存量が多かった。なお、Znと同じく両性元素であるアルミニウム (Al) の溶出は、塗装スラッジ中の含有量が少ないことから (表1), 0.1 g kg^{-1} 相当以下を示した。Znの詳細な溶出率を調べたところ、各社より排出された塗装スラッジのZn濃度は各企業の有する工程の特性により異なり、およそ $50 \sim 100 \text{ g kg}^{-1}$ を含むことが明らかとなっている (斎藤ら, 1996)。

KOH濃度の変化 ($1 \sim 12 \text{ mol L}^{-1}$) による、P抽出液へのZn溶出効率 (溶出率) を図4に示す。Zn溶出率はPに比べ低く、KOH 1 mol L^{-1} で約1.2%を示し、2, 3, 5, 6, および 12 mol L^{-1} では、それぞれ約4.1, 19, 40, 46, および65%の溶出率を示した。したがって、P最適抽出条件であるKOH濃度 $2 \sim 3 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲において、Znは $4 \sim 19 \text{ g kg}^{-1}$ (供試材料中に含まれる亜鉛総量に対し $4 \sim 19\%$ 相当) が溶出していた。

一方、KOH 2 mol L^{-1} 溶液を用いて焼成スラッジからPを抽出した場合、酸化鉄 (Fe_2O_3) と思われる微粒 (茶褐色) が生じた。この微粒はろ過分離 (No.5C) が困難であり、清澄なる液が得にくいいため、以下KOH 3 mol L^{-1} 溶液抽出を最適条件とした。

アルカリによる塗装スラッジ (主成分：リン酸鉄) 中の PO_4^{3-} 抽出メカニズムを検証するため、抽出アルカリ濃度を変化させ、得られたP抽出残渣のX線回折測定を行った。測定の結果、KOH (アルカリ抽出液) 濃度を高めることでP抽出率は向上し、同時に得られた残渣はリン酸鉄から酸化鉄 (Fe_3O_4) へと相変化していた (データ略)。

この結果より、アルカリ抽出液の濃度を高めることで、NaOH, KOH などの水酸化物イオン (OH^-) と FePO_4 および $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ を構成する PO_4^{3-} との間において、溶解性リン酸アルカリ塩へのイオン交換を促進し、リン酸溶解 (遊離) が発現することで Fe_3O_4 残渣が得られるものと推察

される。

一般的なZnの溶解過程において、pH 10.5 以上では、ヒドロキ錯体の亜鉛酸陰イオン ($[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$) などを段階的に形成して溶解し、 PO_4^{3-} または Zn^{2+} の溶解はアルカリの濃度の上昇と共に促進されると考えられる (独) 製品評価技術基盤機構, 2008)。したがって、pH 14 以上の高アルカリ (KOH $2 \sim 3 \text{ mol L}^{-1}$) 域において、大部分のZnはP抽出液中に存在するものと考えられるが、前述の結果の通り、多くのZnが抽出残渣中に残っている。この結果により、Znは $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の形態のみではなく、塗装スラッジ (リン酸鉄) が沈殿形成する際に一部構造内部に取り込まれ、溶出しにくいFeとZnの共沈形態として存在すると考えられる (三好, 2002)。実際、総リン酸とFeおよびZnの総てが FePO_4 および $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ を形成すると仮定した場合、FeおよびZnが過剰に存在している (表1)。これらの結果は、前述で述べた通り、FeおよびZnはスラッジ中で NaFeP_2O_7 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, および $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ などの組成の存在のほか、共沈現象を示しているものと推察される。

4) リン抽出液中の亜鉛除去

P抽出液には多量の PO_4^{3-} が含まれ、中和の際、緩衝作用によりpH 4前後で $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ を安定的に析出することが観察された。中和滴定およびX線回折測定の結果、pH 6付近より $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ が徐々に析出し、pH 4.2付近で最大析出が認められた。なお、上述のリン抽出最適条件により得られたリン酸抽出液は、 OH^- のほか PO_4^{3-} を共存し、水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) では無く、リン酸亜鉛 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) を安定的に析出することが明らかとなった。

一方、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 析出の際、反応熱により液温の上昇が認められた。Zn化合物は比較的溶解性が高いことから、Znの溶解度を極力低減させるため冷却 (15°C 前後) し、ろ過分離を行った。その結果、P抽出液中のZnを約90%以上分離 (除去) することが可能であった。実際、この

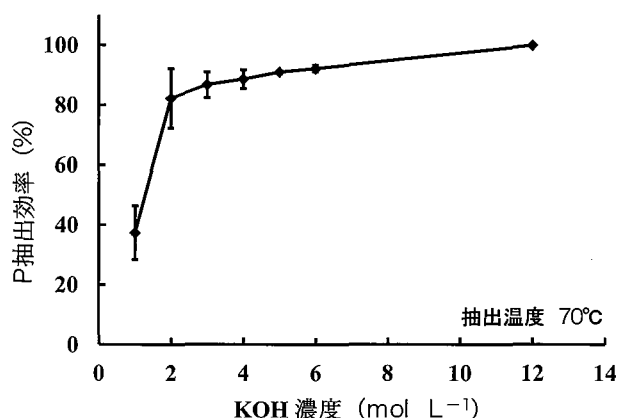


図3 KOH濃度の変化によるリン (P) 抽出効率の変化 (70°C) 恒温槽により 70°C に加温し抽出を実施。

値は3反復の平均値を表示。

試料は 100 g 採取しアルカリ溶液 1000 mL へ分散。

焼成スラッジ (850°C) 中のP全量に対し、各KOH濃度条件ごとの抽出液中のP含有量を定量し、P抽出効率 (%) を算出。

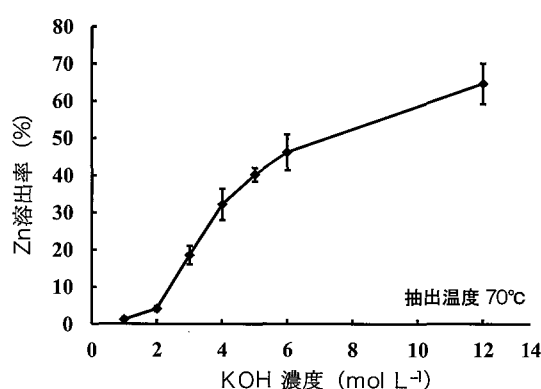


図4 KOH濃度の変化と亜鉛 (Zn) 抽出効率 (溶出率) の変化 (70°C)

70°C 環境下 (図3と同様) で抽出を実施。

値は3反復の平均値を表示。

試料は 100 g 採取しKOH溶液 1000 mL へ分散。

焼成スラッジ (850°C) 中のZn全量に対し、各KOH濃度条件ごとの抽出液中のZn溶出量を定量し、Znの抽出効率 (溶出率, %) を算出。

分離段階で、リン酸抽出液中の Zn 濃度をおよそ 1 wt% (10 g kg⁻¹) 相当以下に低減することで、合成リン酸カルシウム (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) (後述) の Zn 混入量を 0.5 wt% (5 g kg⁻¹) 以下に抑えることが可能であった。実施例として、塗装スラッジに Zn が 98 g kg⁻¹ 含まれる場合、前述の最適抽出条件で得られた P 抽出液中の Zn 濃度は約 15 g L⁻¹ であり、中和および過分離後のリン酸抽出液中の Zn 濃度は約 1.2 g L⁻¹ を示し、およそ 92% 相当の Zn 低減が可能であった。このリン酸抽出液を用いてリン酸カルシウムを合成した結果、Zn の含有率は約 2.8 g kg⁻¹ であった。

土壤管理基準 (農用地における土壤中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準) によると、Zn の管理基準 (1 kg 土壤) は 120 mg kg⁻¹ であり (環境省, 1984), Zn 混入肥料の連続施肥は、この管理基準に抵触する可能性がある。ゆえに、P 抽出液中の Zn は可能な限り、低減または除去することが望ましいと考える。

Zn 化合物の水への溶解度は、塩の化合形態によっては高く、pH, 温度、または酸・アルカリ濃度等の条件により変化するため、P 抽出液中の Zn 濃度を 0.1 wt% 相当以下に抑えることが難しい。そこで本研究では、電解析出法による微量溶解 Zn の析出分離を検討した。Zn は pH 調整すること無くアルカリ側 (pH 14) での電解析出が可能であり、P 抽出液 (アルカリ) を直接電解析出させることで、P 抽出液中の Zn 濃度を 100 mg L⁻¹ 以下に低減することが可能であった。

一方、NO₃⁻ が混在した P 抽出液を電解析出する場合、本試験条件の通り、析出電極上の電流密度を高める必要があった。したがって、電解条件 (電流密度) および溶液中のイオン濃度等により、Zn の析出効率 (電解効率) が大きく異なることから、さらに電解効率を高める条件検討が必要である。

5) リン酸カルシウムの合成および評価

前述の通り、焼成スラッジ中に P は P 換算で約 210 g kg⁻¹ 含まれており、電解析出後のリン酸抽出液 1 L 中に P が約 20 g L⁻¹ 含まれていた。このリン酸抽出液へ Ca 溶解液を添加し、得られたリン酸カルシウムの X 線回折パターンを図 5 に示す。得られたリン酸カルシウム (合成肥料) の X 線回折測定を行った結果、Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ に基づく回折ピークが確認された。一般的に、リン酸カルシウム塩は Ca および P の存在割合は様々な比率を示し、また X 線回折ピークが類似している場合が多い。得られたリン酸カルシウムの回折ピークがブロードであることから、Ca : P = 10 : 6 の mol 比は多少変化しているものと推察される。

合成肥料の組成分析結果を表 2 に示す。抽出試薬由来の K などの塩を若干含むが、Zn は 0.1 g kg⁻¹ 以下の低減 (除去) が果たされた。また、供試材料の主成分である Fe などの重金属類も低減 (除去) され、肥料取締法上の規制対象成分も基準値以下を示した。

肥料分析法に基づき合成肥料を評価したところ、リン

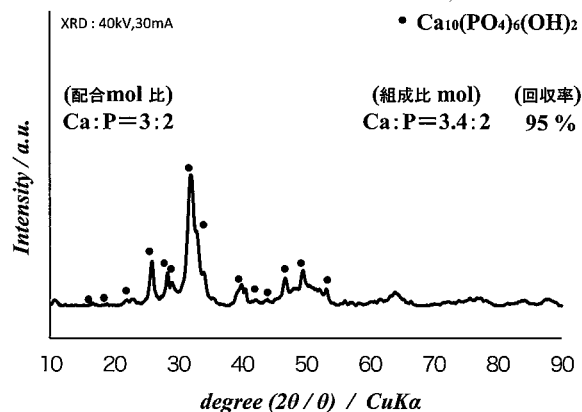


図5 合成肥料 (リン酸カルシウム) の X 線回折パターン
回折パターンは JSPDS No. 74-0566, No. 89-6495, No. 22-0805, No. 01-0667 ほかを参照。
回折走査速度 2° min⁻¹。
105 °C で乾燥後、粉末 X 線回折測定を実施。

酸全量 470 g kg⁻¹, ク溶性リン酸 400 g kg⁻¹, 可溶性リン酸 150 g kg⁻¹, 水溶性リン酸 11 g kg⁻¹ であった (P₂O₅ 表記)。Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ 組成上の理論上のリン酸全量は 424 g kg⁻¹ であるが、不純物として混入した K, Na および Al がリン酸塩として存在し、さらに P および Ca 組成の一部が非量論組成として存在しているため、実際の P の測定値が理論値を上回っているものと推察される。市販肥料の保証成分と比較すると、ク溶性リン酸は溶リンの倍以上の値であり、可溶性リン酸については過リン酸石灰並みの数値であった。このことから、肥料原料としてのみならず、肥料として十分な肥効が期待されることが明らかとなった。なお、実際の植害および肥効試験については、有機有害成分分析と併せ現在実施中である。

4. ま と め

リン資源として塗装スラッジ (工業系高リン含有廃棄物) に注目し、リン酸肥料合成用原料としての利用検討を行った。本報において、下記の結果を得た。

- ① 供試したリン酸亜鉛化成処理工程排出スラッジ (塗装スラッジ) は P を 16 wt% 程度含み、一般的に FePO₄ を主体として Zn₃(PO₄)₂ も含むこと、肥料取締上規制されている Ni を含むこと、および油分等を含むことが活用上の課題であることを認めた。
- ② 供試した塗装スラッジを 850 °C で焼成することで油分等の除去が可能であり、かつ P 濃度が P₂O₅ 換算で 370 g kg⁻¹ から 480 g kg⁻¹ へと高まった。
- ③ P 抽出条件として下水汚泥焼却灰で用いられているアルカリ抽出法を参考にし、KOH 溶液による抽出法を検討したところ、最適条件は 70 °C, KOH 2~3 mol L⁻¹ であった。
- ④ 塗装スラッジに含まれる Fe, Mn, および Ni は、アルカリ性 KOH 溶液で抽出することで不溶性の金属水酸化物を形成し、抽出残渣として分離できたが、P 最適抽出条件である KOH 濃度 2~3 mol L⁻¹ の範囲

において、含有 Zn は P 抽出液中に 4~19% 移行したため、さらなる除去対策が必要であった。

⑤リン抽出液中の Zn は、電解析出法を応用することで 100mg L^{-1} 以下に低減でき、合成肥料中の濃度は 0.1g kg^{-1} 未満となった。

⑥合成したリン酸カルシウムは、リン鉱石代替原料として利用可能なヒドロキシアパタイトを主成分とし、 K 溶性リン酸 40%、可溶性リン酸 15% を含有し（酸化物表記）、リン酸肥料として利用可能なレベルにあった。また、有害重金属の混入は認められなかった。

このように、リサイクル技術を含む無機工業化学および電気化学の技術を応用することで、工業系リン含有廃棄物利用上の課題を克服し、塗装スラッジからリン酸化学肥料合成用原料が得られた。

謝辞：本研究は、平成 22~24 年度 環境省「環境研究総合推進費補助金研究事業（旧 循環型社会形成推進研究事業）」の支援を受け実施した。

試験研究実施にあたり、(地独) 岩手県工業技術センター 特命部長兼 上席専門研究員 穴沢 靖氏、同 専門研究員 佐々木麗氏、同 技術スタッフ 小向隆志氏、関川貴子氏、同 コーディネーター 浪崎安治氏、同 センター技術経営アドバイザー 齊藤博之博士（農学）、東北工業大学名誉教授 新関良夫工学博士の皆様に、貴重なアドバイスまたは実験補助を戴き、心より感謝申し上げます。

文 献

石井 均 2010. 自動車車体用リン酸亜鉛処理. 表面技術, 63, 232-238.

EUR-Lex 2003. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment., <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0095:EN:NOT>

大竹久夫・長坂哲也・松八重一代・黒田章夫・橋本光史 2011. リン資源枯渇危機とはなにか. 大阪大学出版会.

上本道久 2010. ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際. (社) 日本分析化学会関東支部編, オーム社.

環境省 1984. 農用地における土壤中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準について. <http://www.env.go.jp/hourei/syousai.php?id=06000049>

斎藤哲夫・伊藤利秋・石下和年・平山俊夫 1996. 特許公開 平10-25153.

越野正義 2001. 第二改訂 詳細肥料分析法, p.96-106. 養賢堂.

佐々木正人・足立良富・岡 正人・西川治光 2010. 下水汚泥等から回収されたリン資源の有効利用に関する研究. 岐阜保健環境研報, 18, 13-17.

菅原龍江・佐々木昭仁・阿部貴志・佐藤佳之・菅原隆志・嶋 弘一・大友英嗣・工藤洋晃・河合成直・小山田哲也・羽原俊祐・晴山 渉・中澤 廣・菊池明浩・森國博全・初山祥太郎・守屋由介・柳瀬哲也 2012. 地域におけるリン含有廃棄物リサイクルの検討. 第23回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 315-316., <http://jsmcwm.or.jp/taikai2012/files/2012/11/B8-7.pdf>

電気鍍金研究会編 1986. めっき教本. 日刊工業新聞社.

独立行政法人 製品評価技術基盤機構ホームページ 2008. 亜鉛の水溶性化合物 (概要). PRTR 番号: 1., <http://www.safe.nite.go.jp/risk/riskhykd101.html>

日本工業標準調査会 2008. JISK0102 工場排水試験方法. 日本規格協会.

藤島 昭・相澤益男・井上 徹 2004. 電気化学測定法 (上). 技報堂出版.

藤原彰夫・岸本菊夫 1989. 磷と植物 (I) 磷の農学と農業技術. 博友社.

藤原彰夫・岸本菊夫 1993. 磷と植物 (II) 磷の工学と工業技術. 博友社.

堀口 博 1983. 赤外吸収図説総覧. 三共出版

三好康彦 2002. 重金属物質処理技術「汚水・排水処理の知識と技術」. オーム社, 172-184.

守屋由介・坪井博和・池田裕一 2012. アルカリ抽出法による下水汚泥焼却灰からのリン回収システム. 用水と排水, 51, 833-838.

**Synthesis of chemical phosphate fertilizer by recovery process
from industrial waste of the paint sludge**

Teruhito SASAKI¹, Hiroaki KUDO², Shigenao KAWAI², Yoshiyuki SATO³, Takashi ABE¹ and Ryukou SUGAWARA¹

¹*Iwate Industrial Research Institute*

²*Iwate University*, ³*Iwate Prefecture Government*

The aim of our study is to develop a practical method to recover phosphorus from industrial wastes in order to obtain phosphorus compounds for fertilizer use. Among the various phosphorus-rich wastes, we used the paint sludge which is generated during the Parkerizing process, because the sludge contained large amount of phosphorus. The sludge was free from toxic heavy metals such as cadmium or mercury, but contained oil and polymer substances. We chose an alkali extraction method for phosphorus recovery from the sludge. Before phosphorus extraction, the sludge was heated at 200°C for 3 hours and at 850°C for 6 hours in an electrical furnace in order to remove oil and polymer substances. Then, phosphorus was extracted by potassium hydroxide solution (1~12 mol L⁻¹) under controlled temperature (30~70°C). We needed avoid contamination of some metal elements, such as iron or zinc. Iron was not dissolved in extracted phosphorus solution. Zinc was removed from the solution containing extracted phosphorus by lowering the pH of the solution to about 4.0 with 6 mol L⁻¹ nitric acid or by employing electrodeposition. After that, calcium salt was added to the solution, and the extracted phosphorus was precipitated at different pH (pH 3~14). Results showed that an optimal condition of phosphorus extraction from the sludge was incubation with 3 mol L⁻¹ potassium hydroxide at 70°C. Removal efficiency of zinc by electrodeposition was better than that by neutralization with nitric acid. In addition, as an optimal condition of phosphorus precipitation, we chose an addition of calcium solution which dissolved calcium carbonate in nitric acid and precipitation at alkali condition (pH 12). The recovered phosphorus was precipitated as calcium phosphate containing few and little impurities. Thus, we propose that this method is applicable for recycling phosphorus in the paint sludge and producing phosphorus fertilizer.

Key words: phosphorus recycling, industrial waste, waste phosphate sludge, phosphorus fertilizer, electrodeposition

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 84, 367-374, 2013)