

炭酸カルシウムを用いたリンの回収方法

学校法人静岡理工科大学 静岡北高等学校
科学部環境研究班 鈴木 雅人（他2名）

1 研究目的

リンは植物の生育に不可欠であり、細胞を構成する核酸やリン脂質の材料になるだけでなく、細胞のエネルギー源である ATP を構成しており、その他の栄養素では補えない元素である。しかし、リン鉱石は限りのある資源であり、50-100 年後に枯渇すると予想されている。¹⁾さらに我が国では、リン資源が全く存在しないため、100%の輸入に頼っており、我が国にとってリン資源の回収技術の開発は重要であると考えられる。

本校の近隣にごみ焼却施設があることから、下水汚泥焼却灰（以下「焼却灰」）からのリン回収に着目した。炭酸カルシウムを焼却灰に含まれるリンと反応させて、リン酸水素カルシウムとして回収ができれば、安価な肥料として再生利用が可能である。本研究では、リン酸鉄(Ⅲ)からリンを溶出させて、炭酸カルシウムによって回収する画期的な方法の開発をした。持続可能なリンの回収を実現するには、回収コストを安くすることが重要である。アルカリを用いたリン酸鉄(Ⅲ)からリンの溶出では、アルカリを再生利用していかなければならない。

2 研究方法

リンの溶出において、炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムから強アルカリを製造することで、アルカリの再生利用ができ、かつその際、生成された炭酸カルシウムと溶出したリンが反応することで、リン回収ができるのではないかと考えた。プロセスを Fig. 1 として考案して検証した。

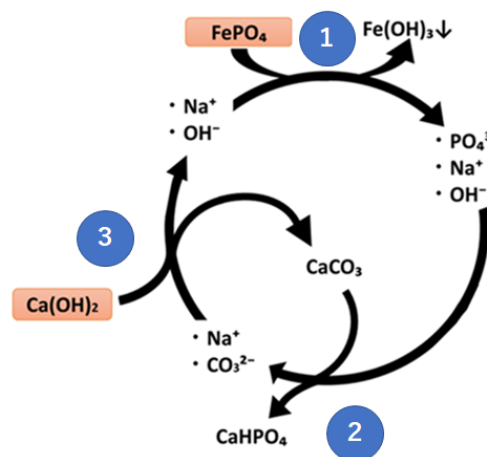


Fig. 1 リン回収のプロセス

私たちが開発した、炭酸カルシウムを用いたリン回収方法は次の3つの工程からなる。

- ① 水酸化ナトリウムによりリン酸鉄(Ⅲ)からリンを溶出させる。
- ② リンの溶出液に炭酸カルシウムを加え、リンを回収する。
- ③ ろ液に水酸化カルシウムを加えて、水酸化ナトリウムを生成させ、この溶液を用いて、リン酸鉄(Ⅲ)からリンを溶出させるための強アルカリとして再生利用する。また併せて、生成される炭酸カルシウムもまた、工程2に利用出来る。

3 結果と考察

(1) リンの溶出における水酸化ナトリウム濃度の比較

0.10 mol/L(M), 0.50 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M の水酸化ナトリウム水溶液 100 mL にリン酸鉄(Ⅲ) 6.6 mmol を加え, 5 分間攪拌してろ過した後, 10,000 倍希釈して $\text{PO}_4 - \text{P}$ 濃度を測定した。

$$\text{リンの溶出率(\%)} = \frac{\text{PO}_4 - \text{P 濃度}[\text{mg/L}] \times \text{溶液量}[\text{L}] \times \text{希釈倍率} \times \text{リン酸鉄(Ⅲ)式量}}{1000[\text{mg/g}] \times \text{リン原子量} \times \text{リン酸鉄の質量}[\text{g}]} \times 100 \cdots \text{式 1}$$

リンの溶出は 1.0M 以上の水酸化ナトリウムで攪拌すれば, 約 70% 近くのリンの溶出が得られることがわかった。このことからリン酸鉄(Ⅲ)からのリンの溶出には 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いることにした。(Fig. 2)

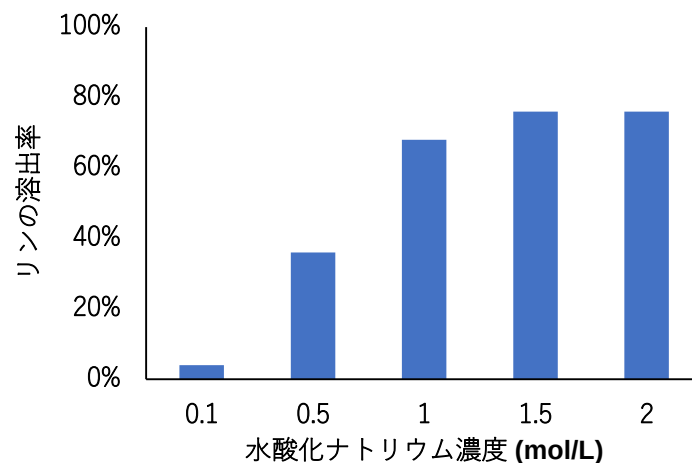
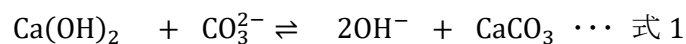


Fig. 2 水酸化ナトリウム濃度とリンの溶出率の関係

(2) 強アルカリの製造および製造した強アルカリによるリン酸鉄(Ⅲ)からリンの溶出

水酸化カルシウムではリンの溶出ができない。³⁾水酸化カルシウムの溶解度積 ($K_{\text{sp}} = 5.5 \times 10^{-5}$) に比べて炭酸カルシウムの溶解度積 ($K_{\text{sp}} = 8.7 \times 10^{-9}$) が極めて小さいことから, 水酸化カルシウムと炭酸イオンが共存すると, 炭酸カルシウムが生成する方向へ化学平衡が移動すると考えられる。(式 2)



ア 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムによる強アルカリの製造

6.5 mmol の水酸化カルシウムを水 65 mL に加えて水酸化カルシウムの懸濁液を調製し、3 分間攪拌した。その後 15 mL を取り遠沈管に移して遠心分離にかけた。上澄みの pH を測定した後、1000 倍希釈し、フタレインコンプレクソン法でにより、カルシウムイオン Ca^{2+} 濃度を測定した(反応前)。次に残りの水酸化カルシウムの懸濁液 50 mL に炭酸ナトリウム 5.0 mmol を加え、30 分間攪拌した。その後 15 mL を取って遠沈管に移し遠心分離にかけた。上澄みの pH を測定した後、1,000 倍希釈し、 Ca^{2+} 濃度を測定した(反応後)。同様の実験を炭酸ナトリウム 5.0 mmol, 10 mmol, 20 mmol, 30 mmol でも行った。

Ca^{2+} の減少率は、いずれも 水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムとの反応前後で Ca^{2+} 濃度が 90 ~99%程度減少した ことが確認された。(Fig. 3)

$$\text{Ca}^{2+} \text{ の減少率} = \frac{\text{反応前} \text{Ca}^{2+} \text{ 濃度} [\text{mg/L}] \times \text{希釈倍率} - \text{反応後} \text{Ca}^{2+} \text{ 濃度} [\text{mg/L}] \times \text{希釈倍率}}{\text{反応前} \text{Ca}^{2+} \text{ 濃度} [\text{mg/L}] \times \text{希釈倍率}} \dots \text{式 2}$$

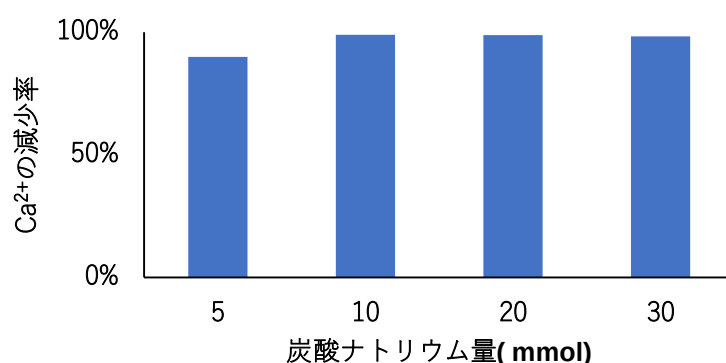


Fig. 3 炭酸ナトリウム添加による水酸化カルシウムの懸濁液中の Ca^{2+} の減少率

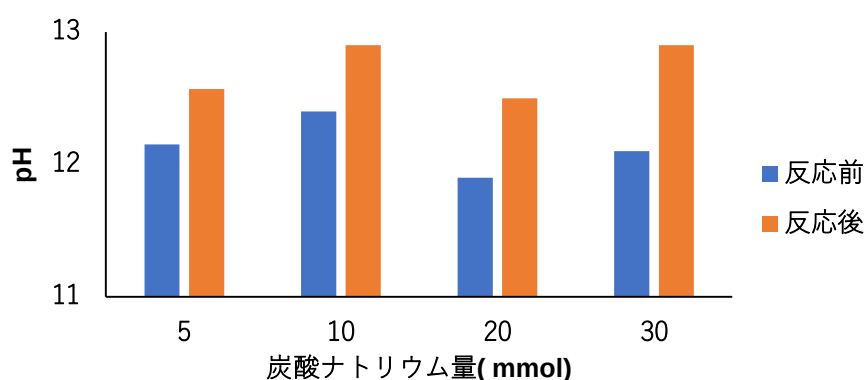


Fig. 4 炭酸ナトリウムの添加量と水酸化カルシウムの懸濁液の pH の関係

Fig. 3 より、水酸化カルシウムの懸濁液への炭酸ナトリウムの添加によるの減少は、炭酸カルシウムが生じたからだと考えられる。炭酸ナトリウム飽和溶液は pH11.4 程度、水酸化カルシウムの懸濁液は pH12.4 程度までしか到達ができない。しかし、いずれも 水酸化カルシウムは炭酸ナトリウムとの反応で pH12.5 以上に上昇する ことが確認できた。(Fig. 4) pH の上昇は、式 2 で示したように水酸化物イオンが生じていることが示唆される。このことから 水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムとの反応によって、低コストな強アルカリの製造ができた と言える。

イ 製造した強アルカリによるリン酸鉄(Ⅲ)からのリンの溶出の検証

炭酸ナトリウム 50 mmol と水酸化カルシウム 50 mmol を水 100mL に加え、30 分間攪拌してろ過した。ろ液 50mL にリン酸鉄(Ⅲ) 19.9 mmol を加え、5 分間攪拌してろ過して $\text{PO}_4 - \text{P}$ 濃度を測定したところ、リンの溶出率は 77 %であった。(Fig. 5)

すなわち、水酸化ナトリウムによるリン酸鉄(Ⅲ)からのリンの溶出ができることと同様に、水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムにより製造した強アルカリを用いても、リン酸鉄(Ⅲ)からリンを溶出させることができることが分かった。

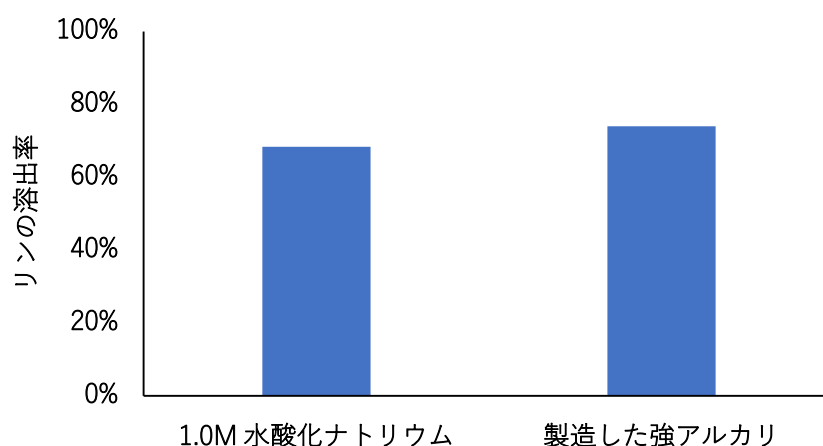


Fig. 5 1.0 M 水酸化ナトリウムと製造した強アルカリによるリンの溶出率の比較

(3) 炭酸カルシウムによるリンの回収の検証

検証を行っていく上で、条件を一様にするため、全リン量を定めたリン標準液を調製した。リン標準液はリン濃度が 1.0 mmol/L ($\text{PO}_4 - \text{P}$ 濃度: 31mg/L) になるようにリン酸水素二ナトリウム十二水和物 3.58 g を 100 mL 水に溶かし 100 倍に希釈した。

またカルシウムイオンとリンは親和性があり、リンと炭酸カルシウムとの反応は式 3 として考えられる。



そこでリン標準液に、炭酸カルシウムを加える前と加えた後とのリン標準液における $\text{PO}_4 - \text{P}$ 濃度の減少の割合を、炭酸カルシウムとリンとの反応率とした。(式 4)

$$\text{リンとの反応率} = \frac{\text{反応後 } \text{PO}_4 - \text{P 濃度} [\text{mg/L}]}{\text{反応前 } \text{PO}_4 - \text{P 濃度} [\text{mg/L}]} \cdots \text{式 4}$$

リン標準液 ($\text{PO}_4 - \text{P}$ 濃度 31mg/L) 50 mL に炭酸カルシウムを 10 mmol, 20 mmol, 30 mmol, 40 mmol, 50 mmol 加えて 300rpm で 30 分攪拌した。炭酸カルシウムのリンとの反応率は、炭酸カルシウムの物質質量におおむね比例すると言える。(Fig. 6)

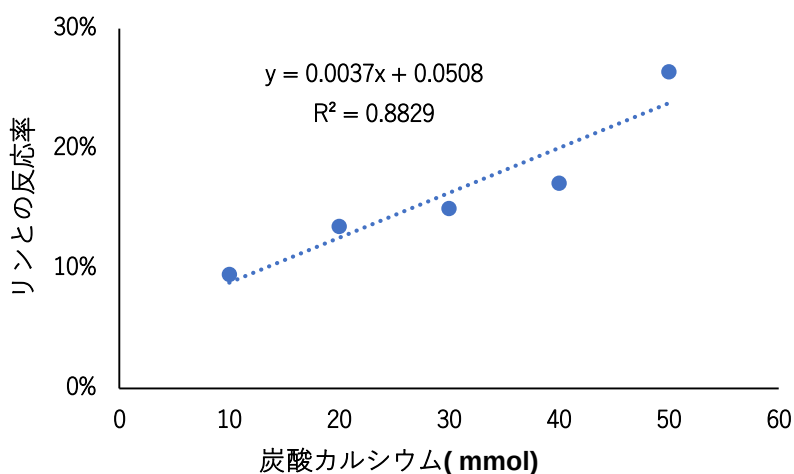


Fig. 6 炭酸カルシウムとリン酸水素イオンの反応率 (pH11.3)

(4) 製造した強アルカリによるリン酸鉄(Ⅲ)からのリンの溶出および回収

水酸化カルシウム 0.050mol, 炭酸ナトリウム 0.050mol を水 100 mL に加え, 10 分間攪拌してろ過した。ろ液 50 mL をとり, リン酸鉄(Ⅲ) 20 mmol を加えて, 5 分攪拌してろ過した。その後, ろ液の $\text{PO}_4 - \text{P}$ 濃度を測定したところ, リン酸鉄(Ⅲ)からのリンの溶出は 77% あった。ろ液に二酸化炭素を吸収させ, pH11 に調整した。その溶液に炭酸カルシウム 0.030mol を加えて 30 分攪拌してろ過した後, ろ液の $\text{PO}_4 - \text{P}$ 濃度を測定したところ, 溶出されていたリンが 5% 減少した。

4 結論

下水汚泥焼却灰に含まれているリン酸鉄(Ⅲ)は, 非常に安定している物質で, リンの溶出が容易ではなく, 水酸化カルシウムによる溶出が不可能であった。しかし, 常温における水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムを反応させることで, 強アルカリ (水酸化ナトリウム) が製造されることを私たちが発見できたことによって, 水酸化カルシウムを用いた安価なリンの回収方法を開発できた。

5 今後の展望

- (1) 炭酸カルシウムとリン酸イオンの反応における温度の影響
- (2) 循環型装置の構築と連続したリンの回収

6 参考文献

- (1) 大竹久夫, リンファイナリー技術, 生物工学会誌—90 巻, 8, 467, (2003)
- (2) 日本分析化学学会北海道支部, 水の分析-第 4 版-, 269, 化学同人(1999)
- (3) 高橋正昭, リン酸鉄含有汚泥の資源化, 2008