

畜産廃棄物の資源化プロセスにおけるリンの化学形態変化の評価(1)

Change in chemical state of phosphorous
in resource recovery process from livestock waste(1)

高岡昌輝^a, 大下和徹^a, 塩田憲司^a, 孫秀翠^a, 中村高陽^a, 戸田覚之^a, 山口修史^a
Masaki Takaoka^a, Kazuyuki Oshita^a, Kenji Shiota^a, Sun Xiucui^a, Takahi Nakamura^a, Satoshi Toda^a,
Shuji Yamaguchi^a

^a 京都大学大学院工学研究科

^aGraduate School of Engineering, Kyoto University

畜産廃棄物中リンの有効利用のため牛ふん熱処理残渣からリンを回収するプロセスを検討している。より効率的なプロセスの開発のため、熱処理およびリン回収過程におけるリンの化学形態の変化を調べるため、リンの K 吸収端 XANES 測定を行った。その結果、熱処理前後およびリン回収過程においてリン原子の局所構造はあまり大きく変化していないと考えられた。標準物質との比較から、リン酸カルシウムと類似の特徴が見られた。

We develop a phosphorus(P) recovery process from thermal treated residue of livestock waste. To investigate a change in the chemical state of phosphorous in thermal treatment and P recovery process from livestock waste, such as cow manure, P K-edge XANES measurements were performed. As a result, it seems that the local structure around P atoms does not change remarkably before and after treatment. The spectra of samples had some features of calcium phosphate in comparison of reference compounds.

Keywords: livestock waste, cow dung, P K-XANES, thermal treatment, recovery process

背景と研究目的: 日本では、枯渇資源であるリン資源を全量輸入に依存している[1]。畜産廃棄物中に含まれるリンは年間約 10.7 万トンと見積もられ、このリンを効率よく回収できればリン資源の輸入依存量を減らすことができると考えられる。

年間発生する畜産廃棄物のうち、牛ふんが最も多く湿重量ベースで約 60%を占める[2]。鶏ふんに対して熱処理後の残渣からのリン回収が試みられているが[3]、牛ふんについてはその試みはほとんど行われていない。そこでわれわれは牛ふんに熱処理を行ったのち残渣を水洗し、リンを最終的に残渣側に濃縮するリン回収プロセスの開発を検討した。牛ふんの処理過程におけるリンの化学形態変化や最終的な化学形態はリン資源としての利用方法にもつながるため、XAFS 測定により化学形態分析を行った。

実験: XAFS測定に供した牛ふん試料は下記の手順で準備した。

牛ふんは高知大学農学部より提供された。リンのXAFS測定は真空中で行うため、牛ふ

んを乾燥機中105℃で24時間乾燥したものを熱処理前の牛ふん試料とした。熱処理はパイロットスケールのロータリーキルン式燃焼装置により、温度750℃および850℃、雰囲気を空気比(完全燃焼に必要な理論空気量を1とする指標)0.9および1.4の条件で行い、熱処理後残渣とした。熱処理後残渣をイオン交換水を用い液固比2および4mL/gで1分間洗浄した残渣を牛ふん同様に乾燥させ、水洗後残渣とした。リン濃度は乾燥重量ベースで熱処理前牛ふん0.8~1.3%、熱処理後残渣3~6%、水洗後残渣6~7%であった。

XAFS測定は立命館大学SRセンター BL-10にて、熱処理前の乾燥牛ふん、熱処理後残渣、および水洗後残渣中リンのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はGe(111)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

結果、および、考察: Fig. 1 に標準物質および空気比 0.9 の条件で熱処理を行った残渣のP K吸収端XANES測定の結果を示す。熱処理前牛ふん、750℃熱処理後残渣、850℃熱処理後残渣、および液固比 4mL/g水洗処理後残

渣いずれにおいても 2152 eV 付近に吸収ピークを持ち、ほぼ同様の形状を有するスペクトルが得られた。また、いずれのスペクトルについても、2161 eV 付近にブロードではあるが小さいピークが見られた。

標準物質と比較すると、2161 eV 付近のピークはリン酸カルシウムに見られる特徴であった。水洗前後において、熱処理後残渣中リンの 90% 以上が水洗処理後の残渣に含まれることが元素分析からわかっており、水への溶解度が低い化学形態のリンが主成分であると考えられる。また、水洗前後においてはスペクトルがほとんど変化していないことから支持される。リン酸カルシウムは水への溶解度が低く、牛ふん、およびその熱処理残渣中におけるリンの化学形態のひとつとしてリン酸カルシウムが存在すると考えられた。

熱処理前後で比較すると 2154 eV 付近のショルダーピークが熱処理前ではやや小さく、熱処理後は大きくなっていることがわかる。このこともリン酸カルシウムの存在を支持するものと考えられた。逆にピーク位置からリン酸アルミニウム等は考えにくいことが示唆された。空気比 1.4 の場合も、空気比 0.9 の結果とはほぼ同様のスペクトル形状であった。

以上より、牛ふんの熱処理によるリン回収プロセスにおいて、牛ふんおよび各処理残渣中リンの化学形態はリン酸カルシウムを主成分に含むと考えられた。

文 献

- [1] 松八重一代ら, 社会技術研究論文集 5 (2008) 106
- [2] 農林水産省, 畜産環境をめぐる情勢
- [3] 土手峪ら, 環境工学研究論文集 47, (2010), 451

論文・学会等発表 (予定)

IWA AGRO 2013 (Kochi, Japan)

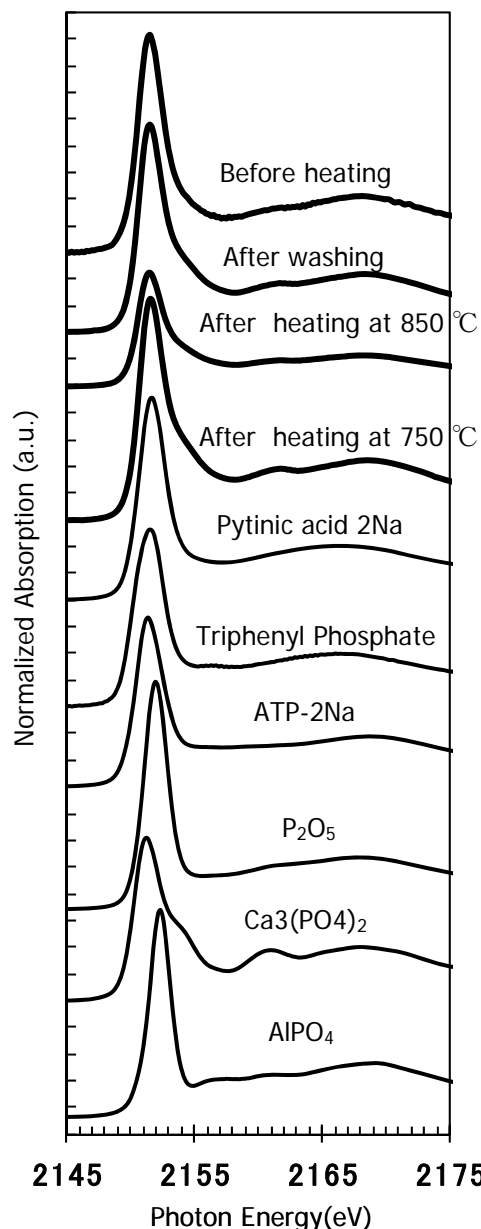


Fig. 1. P K-edge XANES spectra in livestock waste (common thermal treatment condition: air ratio of 0.9)