

【論 文】

バイオマス燃料燃焼灰からのカリウムとりんの連続抽出

吉田俊介*・桑原智之*・佐藤利夫*

【要旨】 バイオマス燃料の燃焼灰を有効活用するため、カリウムとりんの回収を検討した。混合燃焼灰（竹チップ、牛ふんペレット、下水汚泥ペレット）からカリウムとりんを連続的に抽出した結果、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl を用いることによってりんを損失することなくカリウムを選択的に抽出できた。また、一度りん抽出に使用したりん含有抽出液に 70% H_2SO_4 を添加することによって、抽出液を再使用することができた。抽出液を再使用して 3 回りん抽出を繰り返すことによって、りん濃度を最大約 2.8 倍に高めることができた。したがって、同一の混合燃焼灰からカリウムとりんを連続的に抽出できることが示された。また、回収したカリウム化合物の水溶性カリウム含有量は 39.6% であり、りん化合物のク溶性りん酸の含有量は 15.7% であったことから、カリウム化合物とりん化合物はいずれも肥料成分を高濃度に含有する副産肥料の原料として利用できることが示された。

キーワード：バイオマス燃焼灰、カリウム、りん、抽出、回収

1. はじめに

山間地やその周辺（中山間地域）では、間伐材や家畜ふん、排水処理施設の汚泥等、多様で豊富なバイオマス資源が存在する¹⁻⁴⁾。近年、大気中の CO_2 濃度増加に伴う地球温暖化の進行により、これらのバイオマス資源はカーボンニュートラルに位置づけられるバイオマス燃料としての利用促進が期待されている⁵⁻⁷⁾。しかし、バイオマス燃料を利用した際には必ず燃焼灰が排出されて廃棄物となっている^{1,8,9)}。しかし、燃焼灰にはカリウムやりんが含まれることから、これらを肥料として利用すれば燃焼灰を有効活用することができる^{10,11)}。また、2020 年 12 月に「肥料取締法」は「肥料の品質の確保等に関する法律」（以下、改正肥料法）に改名され、2021 年 12 月の改正によりバイオマス燃焼灰を肥料原料としてそのまま使用する際の成分濃度の規格が引き下げられた¹²⁾。この改正により、燃焼灰の利用促進が期待される一方、成分濃度の規格が引き下げられたことによって、りんやカリウム含有量の低い肥料原料の供給が増加することも

予想される。したがって、肥料としての保証値を満たすために肥料成分の含有量の高い肥料原料の需要も高まると予測する。燃焼灰の有効利用の観点からは、燃焼灰をそのまま肥料原料として利用する他に、りんやカリウムを抽出し、これらの含有量の高い肥料原料を製造することができれば、燃焼灰の用途拡大に繋がると期待できる。さらに、りんやカリウムの大部分は海外からの輸入に依存しているため、燃焼灰からこれらを回収することができれば国内での肥料原料の調達に資することができる。

バイオマス燃焼灰や焼却灰からカリウムやりんを抽出・回収する方法に関しては既に研究報告がある。カリウム回収について、Wang ら¹³⁾は麦わら燃焼灰から脱イオン水を用いてカリウムの繰り返し抽出を行なった結果、抽出率は 69.43% であり、抽出したカリウムは K_2SO_4 、 KCl 、 K_2CO_3 として回収できることを明らかにした。土手ら¹⁴⁾は豚ふん堆肥炭化物から硫酸溶液を用いてカリウムを溶出させた結果、りんの溶出率を 0.3% に抑制しつつカリウムを 74% 溶出できる条件を明らかにした。さらに土手ら¹⁵⁾はカリウム抽出液を繰り返し使用することにより、溶出後の pH が 7、溶出温度 70°C の条件において、溶出カリウム濃度を $74,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ まで高められ、液肥として利用できることを明らかにした。

りん回収については、関戸ら¹⁶⁾は鶏ふん・豚ふん焼却灰から塩酸 (HCl) でりんを抽出し、ク溶性りんを約 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 含有する水酸アパタイトとして回収できる

原稿受付 2022. 3. 15 原稿受理 2022. 6. 2

* 鳥根大学 生物資源科学部

連絡先：〒 690-8504 鳥根県松江市西川津町 1060

鳥根大学 生物資源科学部 桑原 智之

E-mail: kuwabara@life.shimane-u.ac.jp

ことを報告した。また、高橋ら¹⁷および Takahashi ら¹⁸⁾は下水汚泥焼却灰からアルカリ溶出させたりんを 100% ク溶性りんとして回収できることを報告した。さらに、岩下ら¹⁹⁾は下水汚泥焼却灰からのりん回収パイロットプラントにおいて水酸化ナトリウム (NaOH) で抽出したりんをク溶性りん 15~20% 以上含有するりん酸塩として回収できることを示し、処理コスト 8,000 円/ton-焼却灰以下を達成した。

カリウムとりんの同時回収について、Akagi ら²⁰⁾は稲わら炭化物を NaOH と HCl により pH 11~13 に調整したアルカリ水溶液により 60~70% のカリウムを抽出できることを明らかにした。さらに飽和りん吸着剤を使用したりん酸カリウムマグネシウムが生成することを報告した。

このように、バイオマスの焼却灰や炭化物からカリウムやりんを抽出回収できることは明らかであるが、実際のバイオマス燃料の種類はさまざまであり、原料の異なるバイオマス燃焼灰が混在する可能性がある。しかし、排出される燃焼灰の種類ごとに分別して収集することは難しく、さまざまなバイオマス由来の混合燃焼灰からカリウムやりんを回収することを想定する必要がある。

本研究では、牛ふんペレット燃焼灰 (以下, CDP ash), 下水汚泥ペレット燃焼灰 (以下, SSP ash) および竹チップ燃焼灰 (以下, BC ash) の混合燃焼灰 (以下, Mixed ash) を対象にカリウムとりんの抽出・回収を検討した。このとき、既報^{21,22)}より、試薬濃度と抽出率の観点からカリウムの抽出液は 0.01 mol · L⁻¹ HCl, りんの抽出液は 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄が適することがわかっている。そこで本報では、抽出液の酸濃度の低いカリウムを抽出した後、りんを抽出するという逐次抽出工程を構築することを目的に、カリウム抽出工程でのりん損失の確認、りん抽出工程でのりん抽出液の反復利用によるりんの濃度の増加を検討した。最終的に、カリウム・りんの逐次反復抽出によるカリウム・りんの抽出率を評価し、回収したカリウム化合物とりん化合物の肥料原料としての適用性について検討した。

2. 実験方法

2.1 燃焼灰の概要

各燃焼灰の組成については既報^{21,22)}より引用し、Table 1 に示す。CDP は、牛ふんと木質粉を体積比 2:1 で混合し、おおよそ φ 6 mm × 12 mm のペレットに成形した。SSP は、宍道湖東部浄化センターの脱水汚泥と木質粉を体積比 2:1 で混合し、同様にペレット化した。なお、木質粉は牛ふんや脱水汚泥から水分を吸収し、成形しやすくするために使用した。また、竹チップはモウソウチクを伐採・玉切りし、チップパーを用いてチップ片の長さが 1~6 cm (平均 4 cm) となるよう切断した後、含水率が約 50 wt% から 20 wt% 以下になるようにビニールハウス内で 1 週間自然乾燥させて竹チップ燃料とした。これらのペレット・チップ燃料を炉内温度 650~900 °C の燃焼ボイラーで燃焼させ、灰を回収した。燃焼灰の見た目の性状は塊状であったことから、これを乳鉢で粉碎した後、粉碎機 (アズワン (株), ワンダーブレンダー WB-1) でさらに粉碎し、標準ふるい (目開き 150 μm) で分級して使用した。なお、混合燃焼灰である Mixed ash は CDP ash と SSP ash と BC ash を試験的に重量比 1:1:1 で混合して作成した。

2.2 カリウム抽出方法

カリウム抽出工程を Fig. 1 に示す。実験は室温 20~27 °C で行なった。CDP ash, SSP ash, BC ash および Mixed ash を対象にカリウムを抽出し、混合灰のカリウム抽出への影響の確認と本工程でのりんの損失を評価した。抽出液には 0.01 mol · L⁻¹ HCl を使い、固液比 (mass:vol) は 1:10 (5 g:50 mL) とした。抽出操作を以下に示す。抽出液を入れたポリプロピレン製ボトルに燃焼灰を入れ、180 rpm で往復平行振とうにより 2 時間攪拌した。その後、4,500 rpm で 15 分間遠心分離し、上澄みを孔径 0.45 μm のメンブランフィルターによりろ過した。ろ液の pH を測定し、カリウム濃度はフレイム原子吸光度法 (株島津製作所, AA-680)、副次的に抽出されるりんの濃度はモリブデン青吸光度法 (株島津製作所, UV-1800) により測定し、式 (1) により抽出率を算出した。

Table 1 Elemental components of BC²¹⁾, SSP²²⁾ and CDP²²⁾ ashes

	g · kg ⁻¹										mg · kg ⁻¹						
	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	P	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As	F
BC ash	4.30	26.0	25.9	3.00	150	19.5	0.00	12.3	4.6	N.D.*	19.3	131	29.3	N.D.*	294	1	262
CDP ash	8.28	10.1	53.2	29.5	73.2	14.9	0.42	19.8	0.70	1.1	90	119	29	13	389	3	133
SSP ash	41.0	22.9	63.5	6.82	65.6	34.0	2.22	70.9	3.30	1.2	340	618	77	33	591	11	159

* Not detected

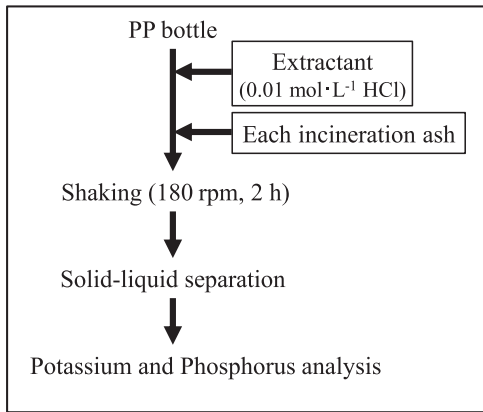


Fig. 1 Flow diagram of potassium extraction process

$$E = \frac{C \cdot V_E}{W_R \cdot A_N} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 E ：カリウムまたはりん抽出率 [wt %]、 C ：抽出液のカリウムまたはりん濃度 [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]、 V_E ：抽出液量 [L]、 W_R ：燃焼灰添加量 [g]、 A_N ：燃焼灰のカリウムまたはりん含有量 [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]である。

2.3 抽出液の反復利用によるりん濃度増加の検討

抽出したりんはカルシウム添加アルカリ沈殿によりカルシウム-りん化合物として回収する²⁾。したがって、抽出するりん濃度を高めて反応効率を上げるとともに、回収回数を少なくしてアルカリ試薬の量を減らせば試薬コストを低減できる。そこで、りん抽出液を繰り返し使用して、りん濃度の増加について検討した。なお、本検

討では最もりん含有量の高い SSP ash を対象とした。

抽出液の反復利用によるりん抽出工程を Fig. 2 に示す。抽出液には $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いた。後述するように、得られたりん含有抽出液（以下、P1S- H_2SO_4 ）に新しく SSP ash を添加して抽出すると、得られたりん含有抽出液（以下、P2S- H_2SO_4 ）の pH が上昇したため、P1S- H_2SO_4 に 70 % H_2SO_4 を 1.6 vol % 添加して 2 回目の抽出に使用した。

70 % H_2SO_4 添加済み P1S- H_2SO_4 に新たな SSP ash を固液比 1 : 10 で加え、再度抽出を行い P2S- H_2SO_4 とした。さらに 70 % H_2SO_4 を添加した P2S- H_2SO_4 を用いて同様の操作でりんを抽出し、得られたりん含有抽出液を P3S- H_2SO_4 とした。なお、1 回目の抽出では SSP ash と抽出液は 5 g : 50 mL であるが、2 回目以降は抽出液量が減少するため、固液比が 1 : 10 になるように SSP ash を減らして添加した。回収した各りん抽出液中のりん濃度はモリブデン青吸光光度法により測定した。

2.4 カリウムとりの逐次反復抽出と回収の検討

逐次反復抽出工程を Fig. 3 に示す。燃焼灰は Mixed Ash を対象にし、燃焼灰が混合されてもカリウム・りんを抽出可能か検討した。カリウム抽出は 2.2 に準じて行なったが、振とう終了後の固液分離には定性ろ紙 4 種を用いてろ液とろ紙上の燃焼灰を回収した。続いて回収した残渣（湿潤状態）を対象に 2.3 に準じてりんを抽出し、P1M- H_2SO_4 とした。2 回目と 3 回目はそれぞれ新たな Mixed ash を新たな抽出液でカリウムを抽出した

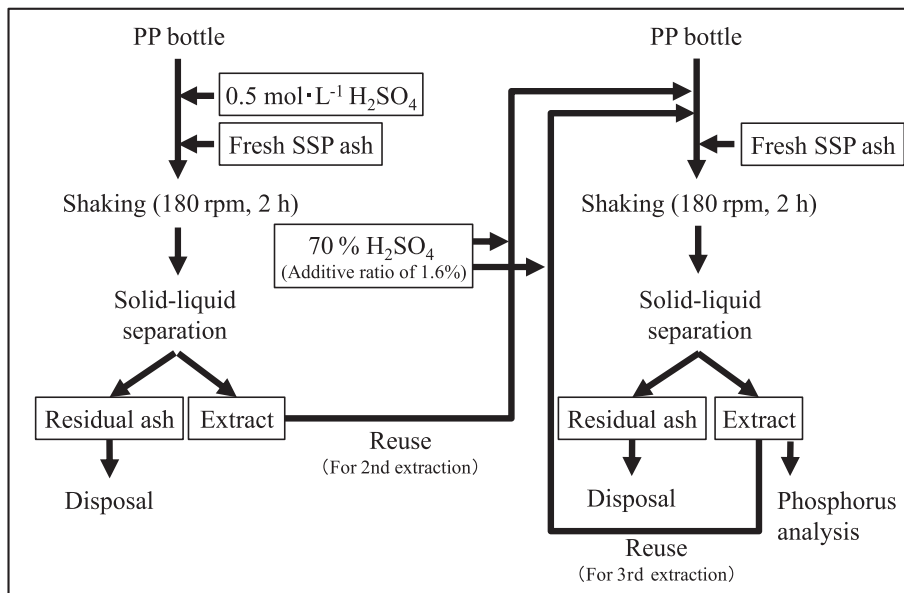


Fig. 2 Flow diagram of extraction process with repeated use of extractant to enrich phosphorus

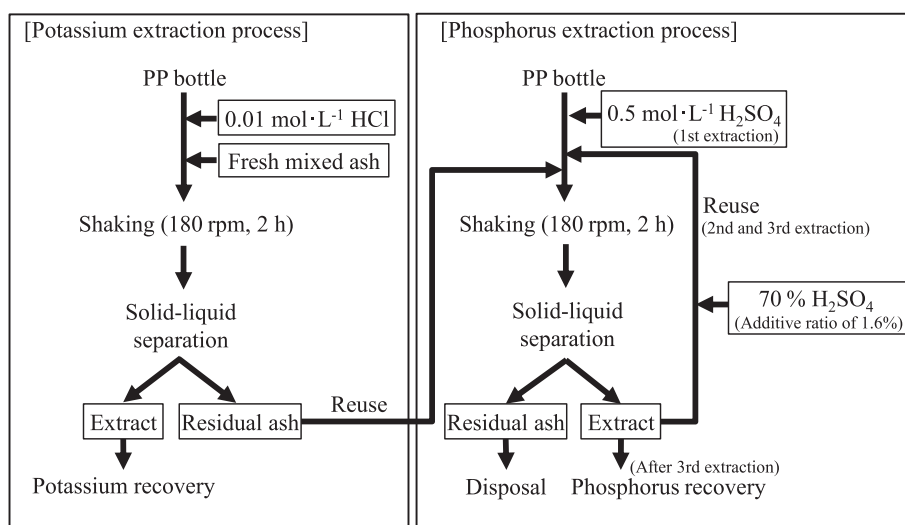


Fig. 3 Flow diagram of sequential iterative extraction process

後、70% H₂SO₄を1.6 vol%添加した使用済みりん抽出液を繰り返し用いてりんを抽出し、2回目をP2M-H₂SO₄、3回目をP3M-H₂SO₄とした。

カリウム抽出液からのカリウム回収は既報²¹⁾で報告した加熱濃縮-温度差析出法（以下、濃縮析出）によりカリウム化合物として回収した。カリウム回収率は、濃縮前の抽出液中のカリウム量（抽出液量と濃度から算出）とカリウムを析出させた後の残液中のカリウム量の差から式(2)により算出した。

$$R_K = \frac{A_{EK} - A_{RK}}{A_{EK}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 R_K ：抽出液からのカリウム回収率（%）、 A_{EK} ：濃縮前の抽出液中のカリウム量（g）、 A_{RK} ：残液中のカリウム量（g）である。

りん含有抽出液からのりん回収は、P3M-H₂SO₄を対象に既報の方法²²⁾に従った。すなわち、りん抽出液にカルシウム源としてCaCl₂水溶液を添加した後に6 mol·L⁻¹ NaOH水溶液を用いてpHを上昇させてりん酸カルシウム化合物を生成させた。このとき、CaCl₂溶液の濃度は500 g·L⁻¹、添加率は7.5 vol%とした。りん回収率は、反応前の抽出液中のりん量（液量と濃度から算出）と反応後に生成したりん酸カルシウム化合物をろ過回収した際のろ液のりん量の差から式(3)により算出した。

$$R_P = \frac{A_{EP} - A_{RP}}{A_{EP}} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 R_P ：抽出液からのりん回収率（%）、 A_{EP} ：反応前の抽出液中のりん量（g）、 A_{RP} ：ろ液のりん量（g）である。

回収したカリウム化合物とりん酸カルシウム化合物は105℃で24時間乾燥させ、粉碎・分級をして粒径1mm以下にし、重量測定と肥料化の検討に必要な各種成分の分析を行なった。また、粉末X線回折装置（株式会社、SmartLab）を用いて回収化合物の構成成分相の同定を行なった。

2.5 回収カリウム化合物とりん化合物の肥料としての評価

改正肥料法では副産肥料のりん酸と加里の最小量は1%であるが、本研究では旧肥料取締法における塩化加里や副産りん酸肥料の含有量と比較し、成分値の観点から評価した。塩化加里（KCl）の公定規格は、肥料成分として水溶性加里（以下、W-K₂O）が50.0%以上である²³⁾。そこで、カリウム化合物のW-K₂O含有率を既報²¹⁾に従い測定した。また、りん酸質肥料には詳細な分類があり、その分類によって公定規格も異なるが、既報²²⁾と同様に副産りん酸肥料の公定規格で評価した。副産りん酸肥料の公定規格は肥料成分として、水溶性りん酸（以下、CS-P）がP₂O₅換算で15.0%以上の含有である²⁴⁾。そこで既報²²⁾と同様の方法でCS-Pを測定して、CS-P含有量の観点から肥料としての利用可能性について検討した。

3. 結 果

3.1 カリウム抽出工程におけるカリウムとりんの抽出

3.1.1 カリウム抽出工程におけるりんの損失について

カリウム抽出工程における各燃焼残渣のカリウムおよびりん抽出率を Fig. 4 に示す。BC ash, SSP ash, CDP ash, Mixed ash のりん抽出率は、それぞれ 3.02, 1.18, 2.36×10^{-3} , 2.40 wt% と非常に低かった。これは、りん抽出には比較的高い濃度の酸が必要であることを示しており、燃焼灰に含まれるりん化合物は希塩酸ではほとんど溶解しなかったためと考えられる。したがって、カリウム抽出工程においてりんの損失はほとんど皆無であることが示された。

3.1.2 燃焼灰の混合によるカリウム抽出率への影響

Fig. 4 に示すように、Mixed ash のカリウム抽出率は 33.4 wt% であった。単独の BC ash, SSP ash, CDP ash の抽出率はそれぞれ 65.4, 0.364, 60.4 wt% であり、SSP ash の抽出率が著しく低かった。このことから、Mixed ash のカリウム抽出率は、カリウム抽出率の低い燃焼灰の影響を受けることが示された。既報の各燃焼灰の粉末 X 線回折の結果より、CDP ash と BC ash のカリウムは KCl (水溶性) として含有していた²¹⁾が、SSP ash には KCl のピークは観察されておらず²²⁾、どのような化合物でカリウムが含有されているのかわかっていない。SSP ash の元素組成測定の際には濃硝酸等で分解できているため、今回のカリウム抽出条件である $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl では酸濃度が足りないことが推察される。SSP ash からのカリウム回収方法の改善については今後の課題である。

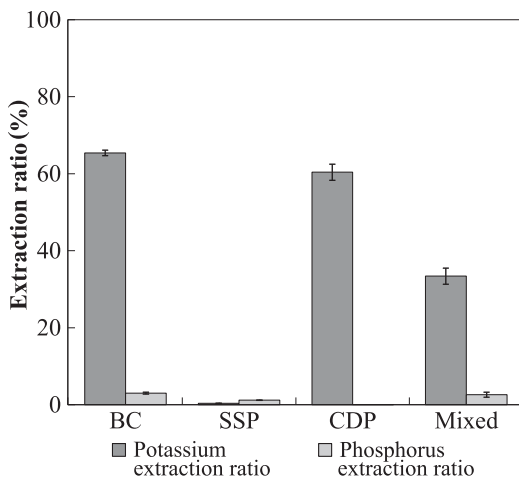


Fig. 4 Extraction ratios of potassium and phosphorus from each incineration ash sample using $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl at a solid/liquid ratio of 1/10 (error bars indicate standard deviation)

また、Mixed ash から抽出されたカリウム濃度は $3.22 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。仮に、BC ash と CDP ash の 2 種類を等比で混合した燃焼灰の場合、抽出率 60 wt% とすると、カリウム濃度は $6,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度になると予想され、後のカリウム回収も効率的に実施できる。しかし、今回の Mixed ash のようにカリウムの抽出が難しい燃焼灰が混入した混合灰の場合、最終的にカリウム化合物回収の効率低下をもたらす可能性がある。

3.2 抽出液の反復利用によるりん濃度の増加

SSP ash を用いた各抽出回数におけるりん濃度を Fig. 5 に示す。1 回目で得られたりん含有抽出液 P1S- H_2SO_4 (No addition) のりん濃度は $9.25 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。P1S- H_2SO_4 (No addition) を 2 回目のりん抽出にそのまま使用した場合、P2S- H_2SO_4 (No addition) のりん濃度は $9.80 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、2 回目の濃度増加はほとんど認められなかった。抽出後の pH は P1S- H_2SO_4 (No addition) では 0 であったが、P2S- H_2SO_4 (No addition) では 2.3 まで上昇した。したがって、新たに SSP ash を添加しても pH を強酸性に維持できるように H_2SO_4 の追加が必要と考えられた。そこで、P2S- H_2SO_4 (No addition) の pH が 0 になる 70% H_2SO_4 の量として 1.6 vol % を P1S- H_2SO_4 に添加することとした。

70% H_2SO_4 を添加した場合の P1S- H_2SO_4 , P2S- H_2SO_4 , P3S- H_2SO_4 (Add 70% H_2SO_4) のりん濃度はそれぞれ 9.48×10^3 , 1.71×10^4 , $2.32 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、2 回目と 3 回目のりん濃度はそれぞれ増加した。したがって、70% H_2SO_4 を添加することにより、SSP ash では少なくとも 3 回の反復抽出で 2.5 倍程度までりん濃度を高めることができた。なお、70% H_2SO_4 添加条件における

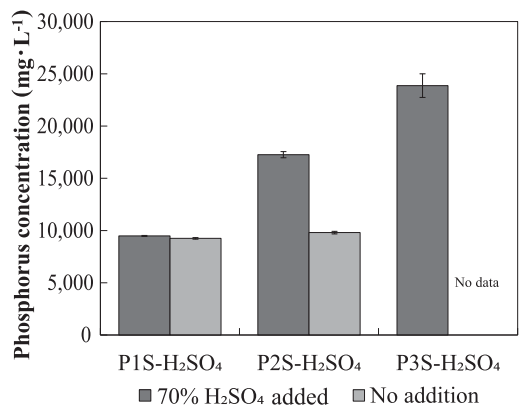


Fig. 5 Extracted phosphorus concentrations of P1S- H_2SO_4 , P2S- H_2SO_4 and P3S- H_2SO_4 from SSP ash in the extraction process with repeated use of extractant (error bars indicate standard deviation)

Table 2 Amount of reagent required to extract and recover P from 3 kg of SSP ash and reduction ratio of reagent usage due to repeat extraction

	Extraction		Recovery	
	70 % H ₂ SO ₄ for 0.5 mmol/L extractant	70 % H ₂ SO ₄ for direct addition	NaOH	CaCl ₂
Three times	1299 mL (433 mL/kg×3)	0 mL	1440 g (480 g/kg×3)	570 g (190 g/kg×3)
Repetition	433 mL	320 mL (160 mL/kg×2)	1200 g	375 g
Reagent reduction ratio	42 % (as 70 % H ₂ SO ₄)		17 %	34 %

P1S-H₂SO₄, P2S-H₂SO₄, P3S-H₂SO₄の抽出直後の pH はそれぞれ 0, 0.6, 0.6 であり、2 回目と 3 回目の抽出を行っても pH が上昇しなかったことから、抽出液を反復利用するには 70 % H₂SO₄を一定量添加して pH の上昇を抑制することが重要であると示された。

また、SSP ash からのりん抽出・回収において、通常の抽出と抽出液の反復利用による試薬の使用量と削減率を Table 2 に示す。SSP ash を 1 kg ずつ 3 回に分けて抽出した場合、0.5 mol/L の抽出液を作成するために 70 % H₂SO₄を約 1,300 mL 使用する。一方、抽出液を反復利用した場合、1 回目の抽出液と 2 回目・3 回目の添加に使用する 70 % H₂SO₄は合計で約 750 mL である。したがって、抽出液の反復利用では原料となる 70 % H₂SO₄の使用量を約 42 % 削減することができた。また、本報では SSP ash のみから抽出したりん回収結果については割愛するが、実際にりん回収を試みた結果、りん濃度が約 2.5 倍に高まったことにより、使用した NaOH 量は約 17 %、CaCl₂量は約 34 % 削減することができた。したがって、抽出液の反復利用は試薬コストの削減に有効であることが示された。

3.3 カリウムとりんの逐次反復抽出

各抽出工程におけるカリウム、りん濃度を Fig. 6 に示す。抽出したカリウム濃度は $3.22 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、りん濃度は P1M-H₂SO₄, P2M-H₂SO₄, P3M-H₂SO₄においてそれぞれ、 4.12×10^3 , 7.83×10^3 , $1.15 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。3.2 で対象にした SSP ash のりん含有率は 7.1 wt% であり、抽出 3 回目のりん濃度は $2.32 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。Mixed ash のりん含有率は 3.4 wt% であり、SSP ash の約 50 % のりん含有量であることから、Mixed ash の抽出 3 回目のりん濃度は $11,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度になると予想した。実際の濃度は $1.15 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であったことから、カリウム抽出工程を経た燃焼灰であってもおおむね想定した濃度までりんを抽出することができ、りん抽出濃度はりん含有量から予想できることが示された。したがって、Mixed ash のカリウム

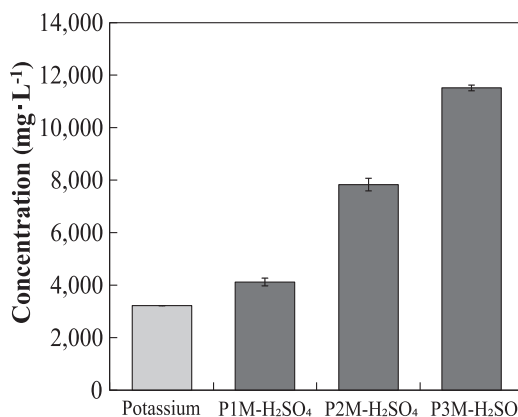


Fig. 6 Extracted concentrations of potassium and phosphorus from mixed ash in the sequential iterative extraction process (error bars indicate standard deviation)

抽出では混合前の各燃焼灰のカリウムの抽出しやすさに影響を受けて抽出率が低下することが示されたが、逐次反復抽出全体としては同一の燃焼灰からカリウムとりんを選択的に抽出できることが示され、りん濃度を約 2.8 倍に高められることが明らかになった。

3.4 回収カリウム化合物とりん化合物の肥料原料としての評価

3.4.1 カリウム化合物の肥料原料としての評価

カリウム抽出液から濃縮析出により得たカリウム回収物の粉末 X 線回折図を Fig. 7 に示す。カリウム回収物の主要なピークとして Sylvine (KCl) や KMgCl₃ が確認され、水溶性カリウムとして回収できることが示された。なお、KMgCl₃に含まれる Mg は肥料の 5 要素の一つであり、含有に問題はないと考えられる。一方、カリウム抽出液からのカリウム回収率は 15.6 wt% と極めて低い値となった。これは、前述したように Mixed ash から抽出したカリウム濃度が低かったことが原因である。BC ash 単独のように $9.81 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ という高いカリ

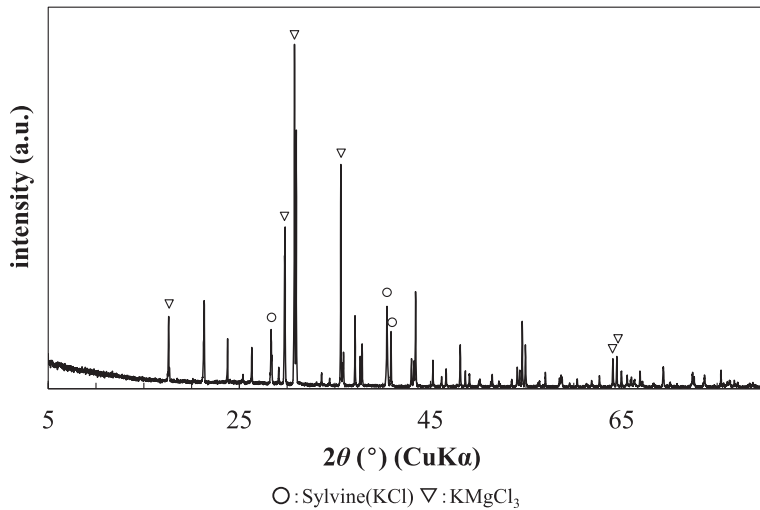


Fig. 7 XRD pattern of recovered potassium from mixed ash in potassium extraction with sequential iterative extraction process

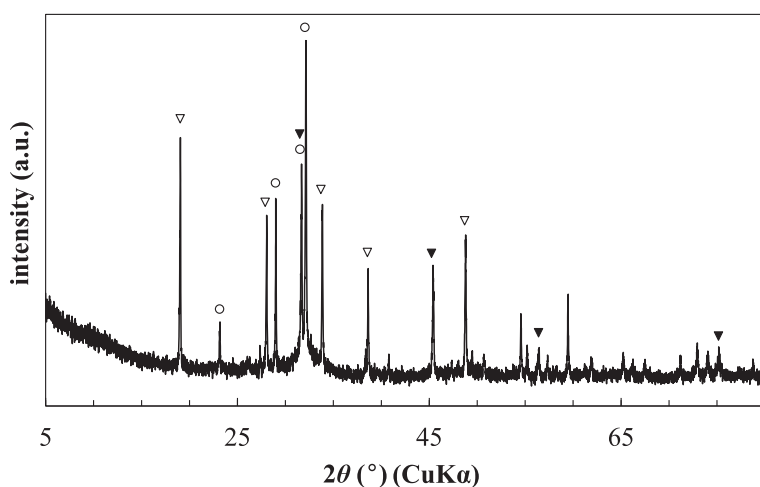
ウム濃度 (Fig. 4) であれば濃縮析出によるカリウム回収が容易であるが, Mixed ash ($3.22 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) のようにカリウム濃度の低い場合, 濃縮析出によるカリウムの回収効率率は低くなる。カリウム回収率を向上させる方法として, 濃縮後のカリウム抽出液を新たな濃縮前のカリウム抽出液に添加することによる初期濃度の上昇が考えられるが, 有害元素の濃縮の可能性といった問題点も有するため, 今後の検討が必要である。

カリウム回収物の $\text{W-K}_2\text{O}$ 含有率は 39.6% であり, 公定規格である 50.0% を下回った。これは, カリウム抽出液の濃縮率を上昇させたことが原因と推察される。すなわち, 前報²¹⁾ の回収条件は抽出液 1 L に対して約 50 mL までの濃縮としていたが, 本検討ではカリウム濃度が低かったことから, カリウム回収率のさらなる向上を目指し抽出液 1 L に対して約 20 mL まで濃縮した。この結果, 約 50 mL までの濃縮では析出しない元素まで析出してカリウム回収物に混入したため, 相対的に $\text{W-K}_2\text{O}$ 含有率が低下したと推察される。したがって, カリウム回収物を肥料原料として利用する場合, 肥料成分の観点からカリウム含有量の高い副産肥料の原料として利用できることが示された。カリウム含有率を高めるためには, カリウム含有量の高い燃焼灰を使用するとともに, 最良な濃縮率を検討する必要があると考えられる。なお, 改正肥料法では, カリウムを主成分とする副産肥料にも有害成分が定められ, 植害試験の実施が必要となり¹²⁾, 本カリウム回収物もこの区分に該当する可能性が高い。既報²¹⁾ ではカリウム回収物の有害成分として As, Cd, Cr, Ni, Pb を測定した結果, 基準値未満であったが, 本研究の連続抽出によるカリウム回収物の有害成分は未

調査である。過度の濃縮は有害成分の含有量増大に繋がる可能性があることに注意するとともに, 由来の異なる燃焼灰を混合する場合には有害成分の分析を実施しなければならない。

3.4.2 りん化合物の肥料原料としての評価

りん抽出液から Ca 添加アルカリ沈殿法により得たりん回収物の粉末 X 線回折図を Fig. 8 に示す。Hydroxyapatite のピークが確認され, りん酸カルシウム系化合物として回収できたことが示された。また, Thenardite (Na_2SO_4) や Halite (NaCl) の水溶性 Na 化合物のピークも多く認められた。りん抽出液からのりん回収率は 97.6% と非常に高く, Ca 添加アルカリ沈殿法によりりんを効率よく回収できることが示された。りん回収物の CS-P の P_2O_5 含有率を分析した結果, 15.7% と公定規格である 15% を上回った。一方, SSP 単独から回収したときの CS-P の P_2O_5 含有率は 20~24%²²⁾ であったため, 5~10% ほど低い値となった。これは, りん含有量の低い BC ash と混合したことが原因と考えられる。今回はりん回収物の洗浄を行っていないため, 特に NaCl のような水溶性物質の水洗・除去による CS-P の P_2O_5 含有率の上昇を検討する必要がある。また, りん回収物の含有元素分析を行い, 公定規格にのっとった有害の評価を行うこと, さらに植害試験を実施する必要がある¹²⁾。有害成分に関しては, CS-P 含有率 1.0% につきひ素含有率が 0.004% 以下, カドミウム含有率が 0.00015% 以下でなければならない。過去の研究から SSP ash または CDP ash の単独抽出では, ひ素とカドミウムの公定規格は満たしていた²²⁾ ことから, 過度に反復抽出回数を増やさなければ有害物質の含有量は問題な



○: Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), ▽: Thenardite (Na_2SO_4), ▼: Halite (NaCl)

Fig. 8 XRD pattern of recovered phosphorus compounds from mixed ash in phosphorus extraction process with sequential iterative extraction process

いと考える。したがって、肥料成分の観点としては、りん含有量の高い副産肥料の原料として利用できると示された。

5. 結 論

中山間地域におけるバイオマス燃料から排出される燃焼灰の有効利用を目的に、BC ash, SSP ash, CDP ashを混合したMixed ashからのカリウム・りんの逐次反復抽出方法について検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) カリウム抽出工程に $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl を用いることでりんを損失させずにカリウムのみを選択的に抽出することができた。
- 2) りん抽出後の抽出液の pH を H_2SO_4 で調整し、複数回のりん抽出を繰り返す反復抽出により、りん濃度を高めることができた。
- 3) カリウム抽出工程で使用した残渣を用いてりんを抽出することができ、カリウムとりんを連続的に抽出することができたが、抽出率の異なる燃焼灰の混合によってMixed ashの抽出率は変動することが示された。
- 4) 逐次抽出において、得られたカリウム回収物はSylvine (KCl) や KMgCl_3 であり、水溶性カリウムとして回収でき、肥料成分の観点からはカリウム含有量の高い副産肥料の原料として利用できると示された。
- 5) りん回収物は HAP や Thenardite (Na_2SO_4), Halite (NaCl) を含む物質であった。りん回収物の

CS-P の P_2O_5 含有率は副産りん酸肥料の公定規格である 15.0 % 以上であり、肥料成分の観点からはりん含有量の高い副産肥料の原料として利用できると示された。

【謝辞】

本研究は島根県中山間地域研究センターの支援により実施されました。また、回収化合物の同定には島根大学総合科学研究支援センターの粉末 X 線回折装置を使用しました。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) L. L. Baxter, T. R. Miles, B. M. Jenkins, T. Milne, D. Dayton, R. W. Bryers and L. L. Oden: The Behavior of Inorganic Material in Biomass-fired Power Boilers: Field and Laboratory Experiences, Fuel Processing Technology, Vol. 54, No. 1-3, pp. 47-78 (1998)
- 2) T. Kinoshita, K. Inoue, K. Iwao, H. Kagemoto and Y. Yamagata: A Spatial Evaluation of Forest Biomass Usage using GIS, Applied Energy, Vol. 86, No. 1, pp. 1-8 (2009)
- 3) J. Fujino, A. Morita, Y. Matsuoka and S. Sawayama: Vision for Utilization of Livestock Residue as Bioenergy Resource in Japan, Biomass and Bioenergy, Vol. 29, No. 5, pp. 367-374 (2005)
- 4) 中久保豊彦, 小林 緑: 地方都市・農村域における汚泥処理機能の統合化による温室効果ガス排出削減効果の解析 —— 群馬県を対象としたケーススタディ ——, 土木学会論文集 G, 第 72 巻, 第 6 号, pp. II_45-II_56

- (2016)
- 5) J. L. Sarmiento, T. M. Hughes, R. J. Stouffer and S. Manabe: Simulated Response of the Ocean Carbon Cycle to Anthropogenic Climate Warming, *Nature*, Vol. 393, pp. 245-249 (1998)
 - 6) M. Cao and F. I. Woodward: Dynamic Responses of Terrestrial Ecosystem Carbon Cycling to Global Climate Change, *Nature*, Vol. 393, pp. 249-252 (1998)
 - 7) J. Kjærstad and F. Johnsson: The Role of Biomass to Replace Fossil Fuels in a Regional Energy System – The Case of West Sweden, *Thermal Science*, Vol. 20, No. 4, pp. 1023-1036 (2016)
 - 8) F. J. Frandsen: Utilizing Biomass and Waste for Power Production – A Decade of Contributing to the Understanding, Interpretation and Analysis of Deposits and Corrosion Products, *Fuel*, Vol. 84, No. 10, pp. 1277-1294 (2005)
 - 9) J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi: Combustion of Agricultural Residues, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 26, No. 1, pp. 1-27 (2000)
 - 10) C. B. Field, J. E. Campbell and D. B. Lobell: Biomass Energy: The Scale of the Potential Resource, *Trends in Ecology and Evolution*, Vol. 23, No. 2, pp. 65-72 (2007)
 - 11) K. Schiemenz and B. Eichler-Lobermann: Biomass Ashes and their Phosphorus Fertilizing Effect on Different Crops, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, Vol. 87, pp. 471-482 (2010)
 - 12) 獨農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件 (2022)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/kokuji/60k0284.pdf>
(閲覧日 2022年3月11日)
 - 13) Y. Wang, X. Wang, H. Tan, W. Du and X. Qu: Extraction and Quantitation of Various K Salts in Straw Ash, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 34, No. 2, pp. 333-338 (2015)
 - 14) 土手 裕, 関戸知雄, 上田浩三, 阪本亮一: 豚ふん堆肥炭化物からのカリウム回収方法の検討, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, B6-4 (2011)
 - 15) 土手 裕, 関戸知雄, 上田浩三, 阪本亮一: 豚ふん堆肥炭化物からのカリウム回収における溶出液再利用の効果に関する研究, 第23回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, B8-1 (2012)
 - 16) 関戸知雄, 土手 裕, 貝掛勝也, 増田純雄, 鈴木祥広: 家畜ふん焼却灰からのリン回収方法の開発と回収物性状, *土木学会論文集 G*, 第64巻, 第2号, pp. 88-95 (2008)
 - 17) 高橋泰弘: 下水汚泥焼却灰からのリンとアルミニウムの資源回収, *水環境学会誌*, 第27巻, 第3号, pp. 181-187 (2004)
 - 18) Y. Takahashi and M. Hori: The Evaluation of Sewage Sludge Incinerator Ash and Recovered Phosphorus Compound for Material Recycle, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, Vol. 13, pp. 83-89 (2006)
 - 19) 岩下真理, 内田賢治, 後藤幸造, 石田 貴: 下水汚泥焼却灰からのりん回収技術の開発, *EICA*, 第14巻, 第1号, pp. 15-18 (2009)
 - 20) K. Akagi, S. Uemoto, H. Harada, S. Oura, B. K. Biswas, T. Watari and Y. Mitoma: Simultaneous Solidification of Potassium and Phosphorus using Rice Straw Charcoal and Saturated Phosphorus Adsorbent, *Int. J. Recycl. Org. Waste in Agricult.*, Vol. 4, pp. 67-72 (2015)
 - 21) 桑原智之, 山本祥平, 吉田俊介, 西政 敏, 帯刀一美, 佐藤利夫: 竹チップ燃焼残渣からのカリウム回収の検討, *廃棄物資源循環学会論文誌*, 第28巻, pp. 50-57 (2017)
 - 22) T. Kuwabara, K. Tsuboi, S. Yamamoto, M. Nishi, K. Tatewaki, M. Maeno, S. Yoshida and T. Sato: Phosphorus Recovery from Combustion Ash of Cow Dung Pellet and Sewage Sludge Pellet, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, Vol. 24, 191-199 (2017)
 - 23) (一助)農林統計協会: ポケット肥料要覧 2019/2020, p. 280 (2021)
 - 24) (一助)農林統計協会: ポケット肥料要覧 2019/2020, p. 279 (2021)

Continuous Extraction of Potassium and Phosphorus from Biomass Fuel Incineration Ash

Shunsuke Yoshida*, Tomoyuki Kuwabara* and Toshio Sato*

* Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University

† Correspondence should be addressed to Tomoyuki Kuwabara:
Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University
(1060 Nishikawatsu-cho, Matsue-shi, Shimane 690-8504 Japan)

Abstract

To utilize the incineration ashes of biomass fuels effectively, the recovery of potassium and phosphorus contained in them was examined. Through sequential iterative extraction of potassium and phosphorus from mixed ash (bamboo chips, cow dung pellets, sewage sludge pellets), potassium was selectively extracted without loss of phosphorus by using $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl. In addition, by adding 70% H_2SO_4 to the phosphorus-containing extract that was used once for phosphorus extraction, the extract could be used again as an extractant. By repeating the phosphorus extraction three times, the phosphorus concentration in the extract was increased by as much as about 2.8 times. Therefore, it was possible to extract potassium and phosphorus continuously from the same mixed combustion ash. The water-soluble potassium content in the recovered potassium compound was 39.6%, and the content of citric-soluble phosphate in the recovered phosphorus compound was 15.7%. Both the recovered potassium compound and phosphorus compound can be used as raw materials for by-product fertilizers with high concentrations of fertilizer components.

Keywords: incineration ash, potassium, phosphorus, extraction, recovery