

下水汚泥焼却灰からのリン回収改善の基礎検討*

高島 正信^{*1}

Fundamental Study on Improved Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Incinerated Ash

Masanobu TAKASHIMA^{*1}

^{*1} Faculty of Engineering, Department of Architecture and Civil Engineering

In this study, improved methods of acid extraction and alkali extraction were proposed and examined for efficient recovery of phosphorus from sewage sludge incinerated ash. In the acid extraction method, iron phosphate was chosen to precipitate phosphate from the acid extraction solution, and EDTA was added to keep heavy metals soluble. The experimental results showed that 91-100% of phosphorus was recovered as iron phosphate. Also, the EDTA addition decreased the heavy metal content in the precipitate, but its effect appears to be limited. In the alkali extraction method, 55% of phosphorus was extracted by the conventional method using 0.1M NaOH at 70°C. Carbon dioxide was applied to the alkali treated ash, and dissolved 24% of phosphorus. Thus, phosphorus recovery was increased to a total of 79% from the sewage sludge incinerated ash by the improved alkali method.

Key Words : Acid Extraction, Alkali Extraction, Carbon Dioxide Extraction, Phosphorus Recovery, Sewage Sludge Incinerated Ash

1. 緒 言

リン（化学記号 P）は生物にとって必須元素であり、窒素、カリウムとともに三大栄養素を構成する。また、枯渇が懸念される元素でもある。リンが採取される天然リン鉱石は、採掘可能年数がおおむね 50～300 年と見積もられており⁽¹⁾、その多くが化学肥料の原料として、一部が産業用の化学製品の原料として利用される。現在、リン鉱石を採掘している国は 30 カ国以上あり、そのうち中国が約 45%、モロッコが約 14%、米国が 12%と上位 3 カ国だけで全体の 7 割以上を占める⁽²⁾。ここ 10 年ほどにおけるリン鉱石の取引価格は、中国の輸出制限もあり一時的に数倍に跳ね上がるなど上昇傾向にある⁽¹⁾。

わが国は、リン鉱石や肥料、食料などの形で、使用するリンの 100%（年間約 40 万トン-P）を輸入に依存している。国土交通省⁽³⁾の資料によると、そのうちの約 5 万トン-P が下水道に流入し、約 1 万トン-P が公共用水域に排出され汚染源となり、下水汚泥肥料として有効利用されているのは約 0.5 万トン-P にすぎない。残りの約 3.5 万トン-P は焼却灰、脱水汚泥などとして埋立等の処分がされている。したがって、埋立処分場はリンに関して都市鉱山であると言い方もできる。

このような背景から、下水汚泥焼却灰からのリン回収が研究対象とされてきた。実用レベルの方法として、アルカリ抽出法と部分還元溶融法がある。前者は、2010 年に岐阜市、2013 年に鳥取市で採用され、得られた製品（リン酸カルシウム）は地元 JA を通じて肥料として販売されている。後者は、1,000°C 以上という高温条件が必要なために経済的に不利となり、国内に実施は存在しない。また、わずか数パーセントの混合割合であるがリン鉱石の一部代替原料として、下水汚泥焼却灰がリン製品製造工場で使用され始めている⁽⁴⁾。

一方、長い研究開発の歴史がある方法として酸抽出法がある。Table 1 には、リン回収法としての酸抽出法とア

* 原稿受付 2017 年 2 月 28 日

^{*1} 工学部 建築土木工学科

E-mail: takasima@fukui-ut.ac.jp

Table 1 Characteristics of acid and alkali extraction methods.

		Acid extraction	Alkali extraction (Gifu-City and Tottori-City)
P form extracted	Fe-P	○	○
	Al-P	○	○
	Ca-P	○	×
	Si-P	○	×
Maximum P recovery		Appro. 100%	50～60%
Final P compound		Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Mg(NH ₄)PO ₄ , etc.	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , etc.
Others		Necessary for separating heavy metals	Reusable of the alkali-treated ash

ルカリ抽出法の特徴をまとめる．酸抽出法は 100%近いリン回収率が可能であるものの、リン酸と一緒に有害な重金属類も溶出し、その分離が難しいという短所がある．アルカリ抽出法は、重金属の問題は少ないものの、最大リン回収率が 50～60%とやや低いという難点をもつ．

上記のように、酸抽出法およびアルカリ抽出法には短所が存在する．本研究では、より優れたリン回収法の確立を目指し、それぞれの短所を克服するための改良法を考案し、実験的に検討・確認した．

2. 実験方法

2.1 供試焼却灰

下水汚泥焼却灰は、福井県内の下水汚泥焼却施設から採取した．この施設では、下水汚泥以外の産業廃棄物も混ざることがあり、また、若干有機物が残る焼却方法を採用している．

2.2 酸抽出法

2.2.1 酸抽出液の作成

乾燥させた焼却灰 50g と蒸留水 500mL (L/S 比=10) をガラスビーカーに入れ、硫酸が約 0.5M となるように加え、4 時間、100rpm で巡回振とうし、一晩静置した後の上澄み液を硫酸抽出液とした．この実験条件は、反応時間 1 時間でリン溶出がほぼ最大に達するという、高橋ら⁽⁵⁾と工藤ら⁽⁶⁾の報告に基づいている．

2.2.2 リン酸鉄の回収

上記のように得られた硫酸抽出液からリン酸をリン酸鉄として分別回収した．下排水からのリン回収においては、ヒドロキシアパタイトやリン酸マグネシウムアンモニウムとして回収することが一般的である．ここでリン酸鉄として回収するのは、Table 2 にあるように酸性 pH 条件でも沈殿が形成され、重金属を排除する可能性が高まるからである．硫酸抽出液中のリン酸に対する鉄の濃度比率が小さいため、Fe/P=1.1 のモル比となるように塩化鉄 (FeCl₃・6H₂O) を添加した．また、このとき、代表的なキレート剤である EDTA (エチレンジアミン四酢酸) の影響を見るために 0.01 または 0.1M の濃度条件で添加した．

反応容器として PP 製遠心管、硫酸抽出液の容量として 20mL を用いた．これにキレート剤と pH 調整のための 10M 水酸化ナトリウムまたは塩酸を添加し、室温、100rpm で 2 時間振とうして反応させ、pH を確認後、高速遠心 (10,000rpm, 10 分) によって沈殿と上澄み液を分離した．沈殿は、数十 mL の超純水で磁皿に移し、110℃で乾燥させることによってその乾燥重量を測定した．また、沈殿の組成分析には、乾燥沈殿を硝酸に溶解させ、その後超純水で希釈した水溶液を用いた．

Table 2 Predominance of phosphate precipitates⁽⁷⁾.

pH range	< 3	3 ~ 6	> 6
Predominant precipitates	Iron phosphate	Aluminum phosphate	Calcium phosphate Hydroxyapatite Magnesium ammonium phosphate

2.3 アルカリ抽出法

2.3.1 アルカリ抽出液の作成

アルカリ抽出には、下水汚泥焼却灰からリン回収を実施している岐阜市の条件⁽⁸⁾を採用した。焼却灰 50g が入ったガラスビーカーに 500mL の 1M NaOH 溶液を投入し (L/S 比=10)、70℃、100rpm で 1 時間スターラー攪拌した。その後、一晩静置した後の上澄み液をアルカリ抽出液とした。また、残った焼却灰をろ紙に入れ大部分の水分を除いた後、110℃で乾燥させたものをアルカリ処理灰とし、その乾燥重量を測定した。

2.3.2 二酸化炭素抽出

上記のように得られたアルカリ処理灰 1g と蒸留水 90mL を 100mL の圧力容器に入れ、圧力が数段階となるようにガスボンベから CO₂ を封入した。約 3 時間静置した後、上澄み液を CO₂ 抽出液とした。

2.4 分析方法

pH 測定には、複合ガラス電極を接続した pH 計 (F-52S, HORIBA) を用いた。リン酸態リンは、アスコルビン酸法 (Standard Methods⁽⁹⁾ 4500E) により分光光度計 (DR/4000U, HACH) を用いて測定した。

金属濃度は、原子吸光光度計 (Z-5010, 日立ハイテクノロジーズ) によるフレイム法で定量した。Ca のみについては、リンによる妨害を防ぐため、10w/v% の塩化ランタン溶液を試料の 1/100 量添加して測定した。また、焼却灰の全濃度分析の前処理として、硝酸-塩酸湿式分解法 (Standard Methods 3030F) を採用した。

3. 実験結果および考察

3.1 供試焼却灰の組成

供試下水汚泥焼却灰の組成を、主要元素について Table 3 に示す。また、参考として天然リン鉱石の一般的組成も示す。使用した焼却灰は、リン鉱石に比べ、リン含有量はおよそ半分で、金属 (アルミニウム、鉄など)、ケイ素、重金属 (鉛、亜鉛など) が多かった。一方、リン鉱石はカルシウムの含有量がきわめて高く、重金属を多く含む粗悪なものも存在するということである⁽⁴⁾。

Table 3 Major constituents of incinerated ash and phosphate rock.

	Incinerated ash used	Ref: Phosphate rock ⁽⁴⁾
P (%)	6.7	14~17
Ca (%)	7.9	34~38
Fe (%)	5.2	0.1~0.5
Al (%)	3.6	0.1~0.4
Mg (%)	0.80	0.1~0.6
Si (%)	26	1~5
Cd (mg/kg)	4.0	0.1~15
Pb (mg/kg)	110	1~15
Zn (mg/kg)	1,800	10~300

3.2 酸抽出法

3.2.1 酸抽出

実験の結果、硫酸溶液に溶出したリン酸濃度は 6,620mgP/L であった。リン抽出率は 99.5% と計算され、ほぼ 100% に近い値が得られた。

3.2.2 リン酸鉄回収

リン酸鉄回収におけるリン回収率を Fig. 1、リン含有量を Fig. 2 に示す。また、リン酸鉄中の金属含有量を Fig. 3 に示す。

まず、EDTA の添加がない場合、リン回収率および含有量はそれぞれ 98.7%、8.7% であり、硫酸抽出液中リン

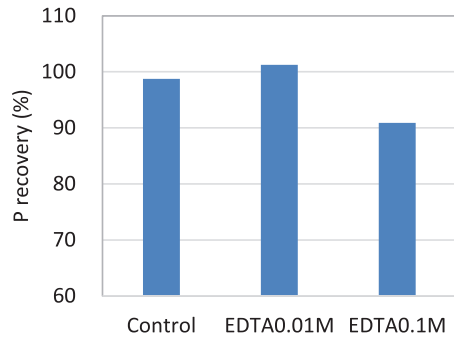


Fig. 1 Phosphorus recovery in acid extraction method.

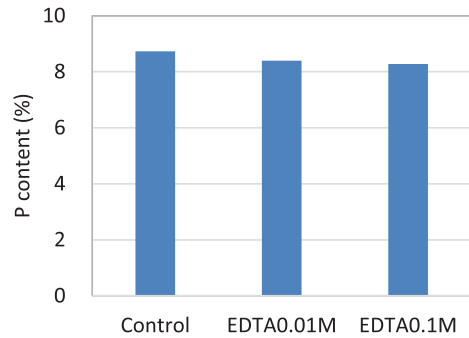


Fig. 2 Phosphorus content in acid extraction method.

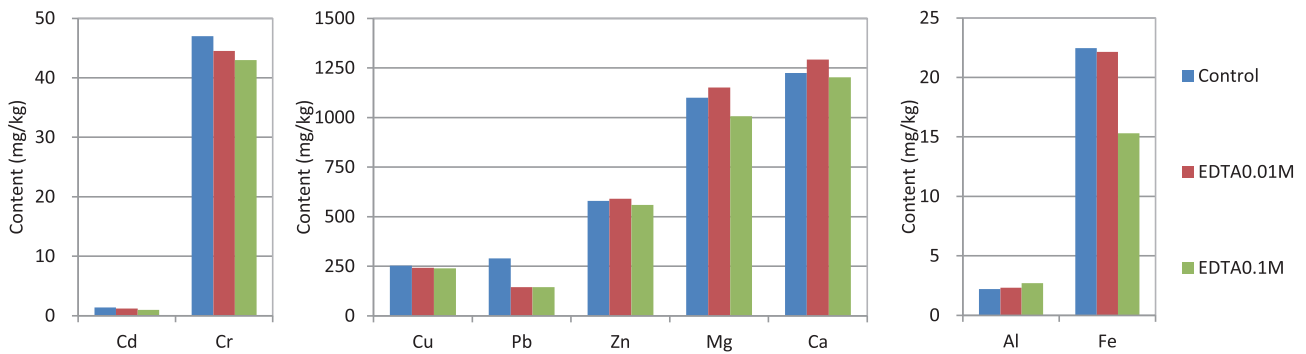


Fig. 3 Metal content in iron phosphate recovered.

酸のほぼ 100%を回収可能であった。Table 4 には、得られたリン回収物の組成を、岐阜市の製品（リン酸カルシウム）と比較できるように載せてある。リン回収物の種類が異なるためリン含有量に大きな差があるもののそのまの比較では、Al, Mg, Cd, Cr, Zn などについて、重金属が溶出しやすい酸抽出法で得られたリン酸鉄もアルカリ抽出法で得られたリン酸カルシウムと同レベルの含有量であった。したがって、有害重金属の排除という点においては、リン酸鉄による回収法はある程度の効果を発揮したと考えられる。

次いで、キレート剤である EDTA がリン酸鉄沈殿時に添加された場合の結果も Fig. 1～3 に示されている。リン回収率は EDTA 添加濃度 0.01M ではほぼ 100%であったが、0.1M に増加すると約 91%に減少し、リン含有率も EDTA 濃度とともに低下した。また、回収リン酸鉄中の金属含有量はややバラツキがあるものの、全体的には EDTA 濃度が増加するに伴って減少する傾向にあった。

逆に、回収リン酸鉄中の Al 含有量だけは増加していた。Table 5 には EDTA と金属イオンのキレート安定度定数を示す。キレート安定度定数は 8.69～25.1 の範囲にあり、表に載せた金属イオンの中では鉄イオンの値が最大であり、また硫酸抽出液中の濃度も大きい。加えて、既出 Table 2 にあるように pH2～3 付近において Fe^{3+} と Al^{3+} はリン酸をめくり競合するので、 Fe^{3+} がより多くキレート化された結果であると考えられる。

以上より、代表的なキレート剤である EDTA は重金属含有量を減少させたがその効果はわずかであり、一方でリン回収率を低下させるなどマイナスの作用もあると結論付けられる。

3.3 アルカリ抽出法

3.3.1 アルカリ抽出

実験の結果、アルカリ抽出液中に溶出したリン酸濃度は平均 3,070mg/L であった。これは下水汚泥焼却灰からのリン回収率 55%に相当する。一般には 50～60%と報告されているので⁽⁸⁾、得られた値はこの範囲内に入るものである。焼却灰からのアルカリ抽出における反応は、以下のように推定される。

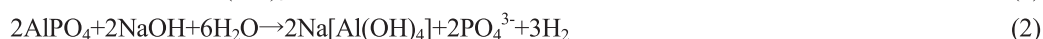


Table 4 Major constituents of products.

	Iron phosphate (this study)	Ref: Calcium phosphate (Gifu-City) ⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾
P (%)	8.7	26
Ca (%)	0.02	56
Fe (%)	23	0.17
Al (%)	2.2	3.8
Mg (%)	0.11	0.31
Cd (mg/kg)	1.4	2.2
Cr (mg/kg)	47	35
Pb (mg/kg)	290	17
Zn (mg/kg)	580	300

Table 5 Chelate stability constant of EDTA ($-\log K_{ML}$)⁽¹¹⁾.

Al ³⁺	16.13
Ca ²⁺	10.96
Cd ²⁺	16.46
Cr ³⁺	23.40
Cu ²⁺	18.80
Fe ³⁺	25.1
Mg ²⁺	8.69
Zn ²⁺	16.50

これらの反応は、鉄はアルカリ性に置かれると親和性のより高い水酸基と結合して沈殿し、アルミニウムは両性元素であるのでアルカリ性でアルミン酸として溶解し、結果としてリン酸が放出されるという考えに基づいている。他方、焼却灰中にリン酸カルシウム態として存在するリンは、リン酸カルシウムはアルカリ性で沈殿物として安定しているのでリン酸の放出はないわけである。

3.3.2 CO₂抽出

アルカリ処理灰からリン酸をCO₂抽出した結果をFig. 4に示す。CO₂分圧の増加に伴い、溶出リン酸の濃度は上昇したが、CO₂分圧1~3atm付近ではほぼ頭打ちになった。通常、大気圧で操作が行われると想定されるため、これに近い条件では150mgP/Lのリン酸が溶出し、これは焼却灰からのリン回収率24%に相当する。したがって、アルカリ抽出とのリン回収率の合計は79%となり、アルカリ抽出のみの1.5倍近くまでリン抽出を改善できたことになる。

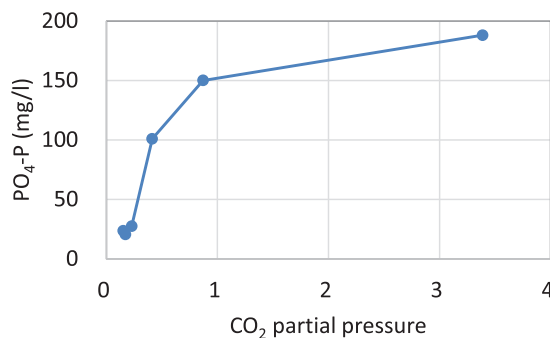
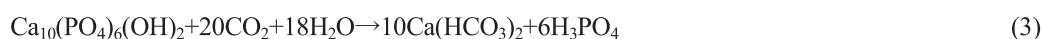


Fig. 4 Metal content in iron phosphate recovered.

アルカリ土類金属塩はCO₂と反応することで高溶解性の炭酸水素塩を形成しながら溶解することが知られている⁽¹²⁾。アルカリ処理灰中のリンの形態としてヒドロキシアパタイトを仮定すると、式(3)に示すように炭酸水素カルシウムとリン酸に分解すると考えられる。



CO₂は液中に溶解すると、弱酸の炭酸に変換されるガスである。このCO₂を抽出剤として用いれば、常圧ではpH約2まで下がることがないため、焼却灰からの重金属溶出はほとんど心配ないという利点がある。一方、CO₂は温暖化ガスであるため、過剰に排出させない配慮が要求される。この点、容器ヘッドスペースを小さくして使用量を少なくしたり、CO₂が溶解した液を繰り返し利用したりするなどの工夫が必要となってくる。

4. 結 言

本研究では、下水汚泥焼却灰からリン回収する酸抽出法およびアルカリ抽出法において、リン回収率や有害重金属の含有量を改善しようと試みたものである

1) 改良酸抽出法では、まず、約 0.5M 硫酸によって焼却灰からリンが約 100%溶出した。次いで、溶出したリン酸をリン酸鉄として回収したところ、キレート剤の EDTA が存在しても 91%以上のリン回収率が可能であった。一方、EDTA は回収リン酸鉄中の重金属含有量を低下させたものの、効果は限定的であった。

2) 改良アルカリ抽出法では、まず、実プラントと同じ条件でアルカリ抽出を実施したところ、55%のリン回収率が得られた。次いで、残ったアルカリ処理灰を CO₂ 抽出したところさらに 24%のリン回収率が得られ、合計してリン回収率 79%が達成された。

両法とも技術的・経済的な課題を依然として残しているが、今後はより完成度を高め、自治体に働きかけていくつもりである。

謝 辞

下水汚泥焼却灰は福井資源加工（株）から提供していただいた。また、本研究の一部は福井工業大学特別研究費による援助を受けた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- (1) D. Cordell and S. White, “Sustainable phosphorus measures: strategies and technologies for achieving phosphorus security”, *Agronomy*, Vol. 3 (2013), pp. 86-116.
- (2) USGS, *Mineral commodity summaries 2016* (2016).
- (3) 国土交通省, “資源・エネルギー循環の形成”, http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/crd_sewerage_tk_000124.html (参照日 2017 年 2 月 20 日)。
- (4) 用山徳美, “磷酸製造原料としての焼却灰利用の取り組み”, 再生と利用, Vol. 38, No. 142 (2014), pp. 49-54.
- (5) 高橋正昭, 加藤進, 男成妥夫, 円城寺英夫, “各種焼却灰からのリン, 金属等資源回収技術開発研究 (V) ー下水汚泥焼却灰からのリン酸塩回収方法”, 三重県保健環境研究所報, No.4 (2002), pp. 27-31.
- (6) 工藤洋晃, 佐々木昭仁, 河合成直, 佐藤佳之, 阿部貴志, 菅原龍江, “岩手県内で排出される下水汚泥焼却灰および廃酸を用いたリン回収プロセスの検討”, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 83, No. 3 (2012), pp. 288-291.
- (7) W. Stumm W. and J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, 3rd ed. (1996), John Wiley and Sons.
- (8) 中川博, “岐阜市における下水汚泥焼却灰からのリン回収事業”, 水環境学会誌, Vol. 34 (2011), pp. 16-20.
- (9) APHA, AWWA and WEF, *Standard methods* (2000).
- (10) 佐々木正人, 足立良富, 岡正人, 西川治光, “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”, 岐阜県保健環境研究所報, No. 18 (2010), pp. 13-17.
- (11) 日本化学会, 化学便覧基礎編, 改訂第 5 版 (2004), 丸善.
- (12) 遠山岳史, “下水汚泥焼却灰からのリン酸回収技術の開発”, 再生と利用, Vol. 39, No. 150 (2016), pp. 65-69.

(平成 29 年 3 月 31 日受理)