

[研究紹介]

下水汚泥焼却灰からのリン回収

福井工業大学 工学部建築土木工学科 教授 高島正信

1. 概略

リンは植物の三大栄養素の一つであるが、枯渇が懸念される元素でもある。わが国は原料となるリン鉱石を 100%海外から輸入しており、食料・飼料・肥料系リンの約 1 割が下水道に流入し、その大半が焼却灰として廃棄される。下水汚泥焼却灰からのリン回収法として、実用レベルのものは①リン鉱石の一部代替、②灰アルカリ抽出法、③部分還元溶融法がある。本稿では、硫酸抽出したリン酸をリン酸鉄として回収する、筆者が検討中の新しい方法を紹介する。リン酸鉄は低い pH で形成可能なため重金属類を排除しやすく、比較的高価なことも魅力である。技術的・経済的な問題は依然として存在するが、リン資源の枯渇に備えてより効率的な回収法の開発を急ぐ必要がある。

2. リン資源の現状¹⁾

リンはあらゆる生物に必須である一方、枯渇が懸念される元素である。リンが採取されるリン鉱石は、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。わが国は、リン鉱石の 100%を輸入に依存している。現在、リン鉱石を採掘している国は 30 カ国以上あり、そのうち上位 3 カ国（アメリカ、中国、モロッコ）だけで全体の約 6 割を占める。経済的に採掘できる埋蔵量は約 180 億 t、現在の採掘量（1.42 億 t／年）から採掘可能年数は約 130 年と推定されている。ここ数年間におけるリン鉱石の取引価格は、中国の輸出制限もあり乱高下している。

国内には年間約 80 万 t-P／年のリンが輸入されており、その中で食料・飼料・肥料系が約 56 万 t-P／年と 70%を占める。下水道には年間約 5.5 万 t-P／年のリンが流入しているが、下水処理水として約 1.3 万 t-P／年が公共用水域に放出され、残りは焼却灰（70%）、コンポスト（11%）、溶融スラグ（10%）、脱水汚泥（7%）などの形態をとる。肥料として有効利用されているものは約 0.6 万 t-P／年に過ぎず、他は埋立等により廃棄されている（図 1）。今後の世界的な人口増加・経済発展にともなう使用量の増大などにより、より需給が逼迫する可能性が指摘されている。

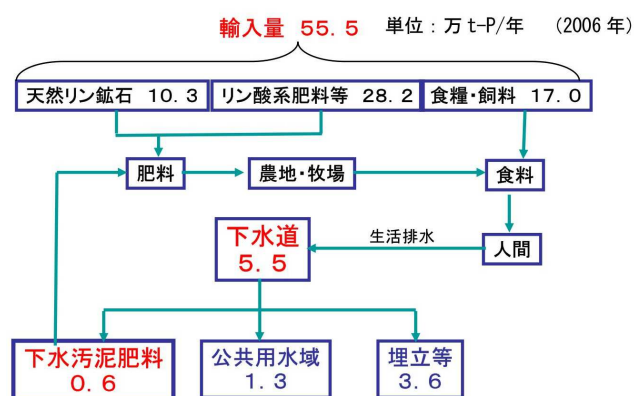


図 1 国内におけるリンのフロー

3. 実用レベルの焼却灰リン回収法

(1) リン鉱石の一部代替²⁾

下水汚泥焼却灰のリン鉱石代替原料としての使用が、日本燐酸（株）で検討されている。

焼却灰は、リン鉱石に比べ不純物が多い（表 1）。すなわち、リン濃度はリン鉱石と遜色ないが、金属（アルミニウム、鉄、マグネシウム）、シリカ、重金属（鉛、亜鉛）が多く、自ずと使用可能な比率が制限される。

一般的なリン鉱石精製工程では、まず硫酸と反応させて沈殿物を利用可能な石こうとして分離し、上澄み液をリン酸液として回収する。焼却灰は突出して鉛が多く、精製工程で鉛は難溶性を示し石こうに移行する。Pb 濃度 50mg/kg 以下の焼却灰を選別すれば、リン鉱石に対して 2～3% の混合使用が可能となる。また、亜鉛についても、これぐらいの使用比率であれば変動範囲内にある。

一方、焼却灰の使用比率が 10% 以上になると、シリカが多くなることによって石こうの結晶形が変化し、石こうボード製造に悪影響を与える。また、焼却灰中にはアルミニウムが多いことにより $\text{AlNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$ のような難溶性リン酸塩が形成され、リン酸成分の肥料としての効能が低下する。このため焼却灰の使用比率 10% では、リン安が生産物のとき水溶性リン酸の割合が製品規格（87%）を保証できなくなる。

（２） 灰アルカリ抽出法¹⁾

本法では、リン抽出工程で焼却灰に 4% 程度の NaOH 溶液を添加して 50～70℃ に保持し、リン酸を溶出させ、リン酸塩析出工程で分離した抽出液と消石灰を反応させ、リン酸カルシウムを主成分とするリン酸塩を回収する（図 2）。抽出に用いる反応液の循環利用によって、運転に必要な薬剤費の低減を図っている。実施設が岐阜市と鳥取市で稼働しており、50～70℃ への加温に焼却炉の余剰熱を用いれば必要熱量は十分に確保できる。

原料とする焼却灰のリン濃度は P_2O_5 として 25% 以上が望ましいが、18～25% でも適用は可能である。使用している凝集剤が石灰系の場合には、アルカリ抽出が阻害されるため、本法を適用する場合にはアルカリ抽出に影響がない鉄系凝集剤等への変更が必要となる。また、アルミニウム系凝集剤が焼却灰

表 1 焼却灰・リン鉱石の一般的な化学成分

	焼却灰	リン鉱石
P_2O_5 (%)	24～35	32～38
CaO (%)	10～14	48～53
Al_2O_3 (%)	10～14	0.2～0.8
Fe_2O_3 (%)	2～15	0.2～0.7
MgO (%)	4～6	0.2～1.0
SiO_2 (%)	24～33	2～11
As (mg/kg)	2～10	2～20
Cd (mg/kg)	1～11	0.1～15
Pb (mg/kg)	40～100	1～15
Zn (mg/kg)	2,000～5,000	10～300

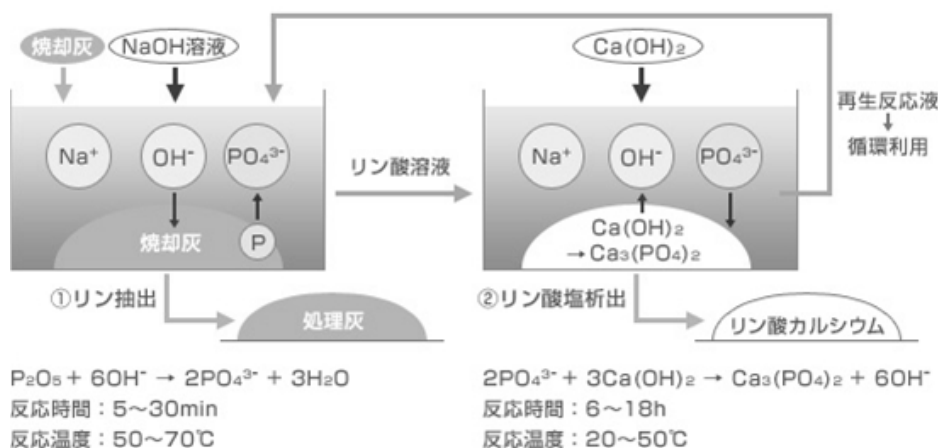


図 2 灰アルカリ抽出法³⁾

中に 10%以上含まれる場合、リン酸カルシウム中の可溶性リン濃度が低下する傾向があるため留意する必要がある。

灰抽出リン酸カルシウムは、不純物をほとんど含まず、用途としては肥料や飼料の原料が考えられる。肥料としての肥効性は高く、現在、肥料取締法で副酸リン酸肥料に該当する。リン資源化後の処理灰には、焼却灰の約 8 割に相当する量の処理灰が発生する。分離された処理灰の有効利用が採算性確保の鍵となり、土質改良材等への利用が考えられている。重金属濃度が低いものはそのままの利用が可能であるが、リン資源化工程でアルカリ溶出ししない金属は処理灰に残存・濃縮される場合があることに留意する。本法の短所は、焼却灰中リンの回収率が 50～60%と比較的低いことである。

(3) 部分還元溶融法¹⁾

本法は、電気抵抗式溶融炉にて焼却灰に Ca, Mg 等を添加し、適度な還元溶融とスラグの水砕処理により、P、Si、Ca、Mg を主成分としたスラグとしてリンを資源化する。原料とする焼却灰のリン濃度は P_2O_5 として 20%以上が望ましく、このとき得られる製品中の可溶性リンは 13%程度となる。電気抵抗式溶融炉内では重金属類はメタルとして沈降し、スラグと分離されるため、重金属類の含有量が少なく、市販品の熔成りん肥に酷似した製品となる。沈降したメタルも鉄主成分の有価物として資源化される。さらに、溶融時の飛灰もリサイクルが可能である。

現在、スラグは肥料取締法で熔成汚泥灰複合肥料に該当する。肥料としての特徴は、灰抽出リン酸カルシウムなどに比べてリン酸含有量は低い、肥料成分としてカリウムの他にケイ酸やマグネシウムを含む。最終的な廃棄物処分量はごくわずかで済むものの、最大の問題点はエネルギーコストが高いことであり、国内に実施はまだない。

4. 灰酸抽出法に基づいたリン酸鉄回収法⁴⁾

本法は、筆者の研究室で検討している硫酸抽出に基づいたリン資源化法である。硫酸を加えて焼却灰からリン酸を溶出させる工程と第 2 鉄を加えてリン酸鉄塩を形成させる工程からなる。リン酸鉄として回収する利点は、リン酸鉄は低い pH で生成可能な沈殿物であるため重金属類を排除しやすいことと、少なくともヨーロッパでは主な無機リン酸塩化合物の中でもっとも高価なためである。

実際の下水汚泥焼却灰で実験したところ、まず、0.5mol/L 程度の硫酸による抽出操作に

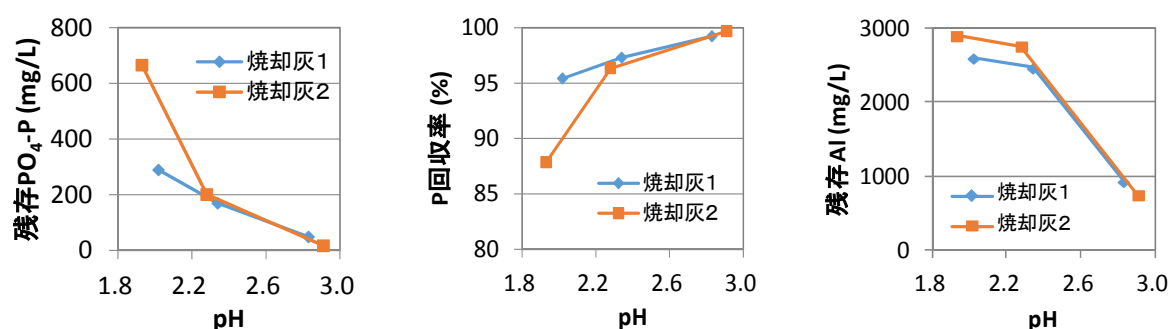


図3 硫酸抽出液からのリン酸鉄回収における

残存リン酸濃度（左）、リン酸回収率（中）および残存アルミニウム濃度（右）

より、焼却灰中リンのおよそ 90～100%がリン酸として抽出可能であった。次に、硫酸抽出液からのリン酸鉄塩回収において、第 2 鉄の添加量を Fe/P 比 1.1 としたとき、リン酸の残存濃度、回収率およびアルミニウム残存濃度を図 3 示す。リン酸は pH2 付近で数百 mg/L、pH3 近くで数十 mg/L 残存し、最終的な回収率はこの pH 範囲で約 80%以上あった。pH3 に近づくと、リン酸アルミニウムも生成し始めたことが推定され、このアルミニウムが不純物となる。

表 2 得られたリン酸鉄の化学成分

	供試 焼却灰	リン酸鉄	肥料取締法の 許容最大量等
P (%)	5.4~7.1	10.1~13.2	
Fe (%)	3.7~6.6	32~39	
Al (%)	3.6~4.4	2.0~2.1	
Cd (mg/kg)	1.5~4.2	n.d.~0.4	5
Pb (mg/kg)	67~110	3.5~5.3	100
Ni (mg/kg)	250~700	33~66	300
Cr (mg/kg)	83~120	48~77	500
Cu (mg/kg)	650~770	35~120	300
Zn (mg/kg)	1,300~1,800	240~340	900

表 2 に、焼却灰と pH 約 2 で得られたリン酸鉄塩の成分分析結果を示す。これから、肥料基準は充分に下回るものの、上記したリン回収法で得られるリン酸塩に比べて重金属類がやや高めの濃度で存在していた。もう少し低い重金属含有量を目指し、現在は錯体形成物質の適用などを検討中である。

本法では、引き続きアルカリ抽出と組み合わせることにより、リン酸鉄塩を重金属含有量のきわめて低いリン酸液またはリン酸カルシウムとして回収することも可能である。このとき、リン酸鉄塩形成は重金属排除のための前処理的な位置づけとなる。

本法における処理灰はほとんどの重金属類が除去されているので、再利用に問題ないと思われる。反面、リン酸が回収された後の硫酸抽出液には重金属類が多量に残存しているので、その処理が課題として残っている。

4. おわりに

提案した灰酸抽出法により、下水汚泥焼却灰中のリンを重金属含有量の低いリン酸鉄塩として約 80%以上回収できることが確認された。今後は、廃酸の適用やリン以外の元素の分別回収などについても検討する予定である。リン回収率や生産物の純度以外にも、プロセスの経済性、副産物の用途・市場の開拓など、事業化への技術的、経済的なハードルはとても高いが、深刻化するリン資源事情を鑑みると、より効率的な技術の開発が早急に求められる。

参考文献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：下水道におけるリン資源化の手引き、2010.
- 2) 用山徳美：燐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、p. 49-54、2014.
- 3) メタウォーター（株）：リン回収システム、http://www.metawater.co.jp/product/sewer/rin_collection/index.html
- 4) 高島正信：下水汚泥焼却灰からのリン酸鉄を介したリン回収の基礎検討、第 49 回日本水環境学会年会、p. 493、2015.