

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560670

研究課題名(和文) 酸溶出法に基づいた下水汚泥焼却灰からのリン・重金属の分別回収

研究課題名(英文) Fractional recovery of phosphorus and heavy metals from sewage sludge incinerated ash based on acidic solubilization

研究代表者

高島 正信 (Takashima, Masanobu)

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：30257498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸とアルカリの組み合わせにより、下水汚泥焼却灰中のリンをリン酸溶液またはリン酸カルシウムとして分別回収することを試みた。焼却灰からリンを溶出させた硫酸溶出液に対して、一つは鉄塩を加えてpH2付近でリン酸鉄、もう一つは何も加えずにpH4付近でリン酸鉄+リン酸アルミニウムを一旦沈殿させ、その後アルカリ性にして金属類を分離する方法である。これらの中間物質を介することによって、重金属含有量の低いリン酸溶液またはリン酸カルシウムが得られ、最終的に焼却灰中リンの71～87%が回収可能なことが確認された。その一方で、濃縮された重金属溶液の回収も可能なことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, the recovery of phosphate solution or calcium phosphate was attempted from sewage sludge incinerated ash, based on acid leaching of the incinerated ash and subsequent precipitation through iron phosphate and/or aluminium phosphate. The precipitation of iron phosphate and/or aluminium phosphate from the acid leaching solution was performed at the pH of about 2 and 4, respectively. Adding sodium hydroxide, metals were separated from the precipitate, and phosphate was dissolved into the solution. It was confirmed that overall phosphorus recovery of 71-87% from the incinerated ash was possible with minimized heavy metal contents. On the other hands, it was indicated that heavy metals can be recovered as concentrated heavy metal solutions.

研究分野：土木環境システム

キーワード：リン回収 下水汚泥焼却灰 酸 アルカリ リン酸鉄 リン酸アルミニウム リン酸カルシウム

### 1. 研究開始当初の背景

世界的な人口の増加と経済活動の進展は、日々発生する廃棄物量を増大させ、それに起因する生活環境の悪化や環境汚染を招いている。同時に、さまざまな資源の枯渇が懸念されており、石油、リン、レアアースなどを中心に各国間で奪い合いの様相を呈し始めている。このような事態を避けるために、限りある資源の循環利用が可能となる技術・制度の構築が急がれている。

なかでも生物にとって必須であるリンは、あと数十年で枯渇することが懸念されており、リンをほぼ100%輸入しているわが国では回収・再利用がもっとも望まれている元素の一つである。国土交通省によると、下水道には年間輸入量の約1割に当たるリンが流入しており、そのうちのわずかしが再利用されていない<sup>1)</sup>。見方を変えれば、リンが濃縮された下水汚泥は、リン回収の絶好の機会と捉えることができる。

現在、下水汚泥の焼却灰を対象とした場合、実用化レベルの方法として、アルカリ抽出法と還元溶融法がある<sup>2)</sup>。後者は経済的に不利であると言われ、わが国では実施の報告はないが、ヨーロッパでは高温下の熱化学反応に基づく実施が2カ所報告されている<sup>3)</sup>。また、リン鉱石からのリン酸製造において、下水汚泥焼却灰を原料の一部として混合する取り組みも始まっている<sup>4)</sup>。

前者のアルカリ抽出法は、わが国では岐阜市と鳥取市で下水汚泥焼却灰に適用されており、50~60%程度の抽出率が得られている<sup>5)</sup>。これに対し、実施はないが酸抽出法も存在し、100%近くのリン溶出が可能であるものの、リンと一緒に溶出した有害重金属を経済的に分離することが難題であるとされている<sup>2)</sup>。

酸抽出法に基づきリンの分別回収を目指した報告として、例えば高橋ら<sup>6)</sup>は酸抽出液のpH4におけるリン回収、次いでpH10における重金属回収という方法を提案している。また、Cambii/KREPROシステム<sup>7)</sup>では、硫酸酸性下で高温・高圧処理された脱水ろ液に鉄塩添加してリン酸鉄として回収する方法が採用されている。しかしながら、これらの方法ではリン回収物に含まれるアルミニウムや鉄の有害さが肥料利用の際に指摘されている<sup>6)、8)</sup>。

### 2. 研究の目的

本研究では、最終的に肥料利用しやすいリン酸カルシウムへの転換を念頭に置き、酸とアルカリを組み合わせることにより有害重金属類の少ないリン酸溶液またはリン酸カルシウムを高い回収率で得ることを目的とした。具体的には、酸抽出法の焼却灰からの高いリン抽出率とアルカリ抽出法の重金属を排除できるという長所を組み合わせ、その際、中間物質としてリン酸鉄またはリン酸アルミニウムを介する方法である。

### 3. 研究の方法

以下に共通することとして、実験は21~25の室温で実施した。また、原則として、実験および分析に用いる酸溶液には有害金属分析用(和光純薬)その他の薬品には試薬特級、分析用希釈水には超純水を使用し、容器類は酸洗浄した。pH調整には、アルカリ溶液として10mol/L水酸化ナトリウム、酸溶液として3.5mol/L塩酸を用いた。

#### (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2度にわたり採取したものである。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) 硫酸溶出液の作成

乾燥させた焼却灰100gを三角フラスコに入れ、蒸留水1L(L/S比=1)と硫酸24~30mLを加え、約4時間、130rpmで巡回振とうし、一晚静置した後の上澄み液を硫酸溶出液とした。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<sup>6)</sup>と工藤ら<sup>7)</sup>の報告に基づいている。

#### (3) リン酸の分別回収

##### リン酸鉄を介する方法

硫酸溶出液中のリン酸を、主としてリン酸鉄を介してリン酸溶液またはリン酸カルシウムとして分別回収する工程を図1に示す。本法では硫酸溶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( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を添加した。

まず、リン酸鉄沈殿におけるpH影響を調べるため、pHをおおむね2~3の間で変化させた実験を実施した。次いで、得られたリン酸鉄沈殿からのアルカリpHにおけるリン酸放出へのpH影響を調べるため、pHを8~14の範囲で変化させた実験を実施した。

反応容器として容量約40mLのふた付きPP製遠心管、硫酸溶出液として容量30mLを用いた。これに薬品を添加した度に、約1時間、100rpmで振とうして反応させ、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質量を測定した。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。

##### リン酸鉄+リン酸アルミニウムを介する方法

硫酸溶出液中のリン酸を、主としてリン酸鉄およびリン酸アルミニウムを介してリン酸溶液またはリン酸カルシウムとして分別回収する工程を図2に示す。本法では硫酸溶出液中におけるリン酸に対して鉄およびアルミニウムがほぼ同等の濃度比率で存在するため、鉄塩またはアルミニウム塩の

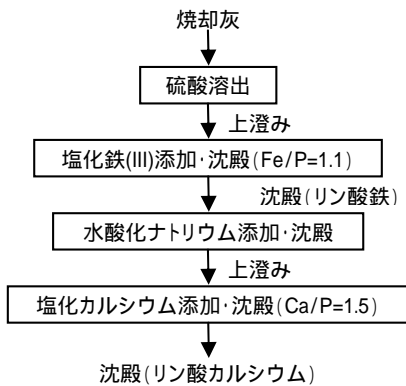


図1 リン酸鉄を介する方法

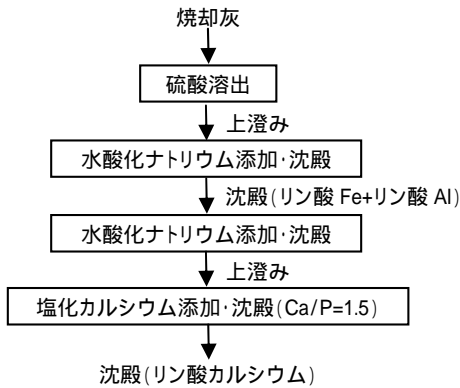


図2 リン酸鉄 + リン酸アルミニウムを介する方法

添加は行わなかった。

ここでは、リン酸鉄 + リン酸アルミニウムの沈殿形成と上澄み液組成に対する pH 影響を調べるため、硫酸溶出液の pH を 3~7 の間で数段階に調整したものを実施した。その他の実験のやり方はと同様であった。

#### 4. 研究成果

##### (1)硫酸溶出液

実験に使用した下水污泥焼却灰2種とそれらから作成した硫酸溶出液について、組成の分析結果をそれぞれ表1、表2に示す。なお、ここでは、下水污泥焼却灰中に相対的に多く含まれているとの報告<sup>4)</sup>があるCd、PbおよびZnを有害重金属として取り上げた。

硫酸溶出液は2度作成したが、焼却灰の採取時期が異なることによってその組成と得られた硫酸溶出液の組成も異なっていた。また、2度の作成においては硫酸添加量が少し違っていたが、やはり添加量の多い方が溶出濃度の高い傾向にあった。大下ら<sup>9)</sup>によると、焼却灰からのリンの溶出率は酸の種類によらずリン量当たりの添加水素イオン量(H+/P)で決定される。

得られたリン溶出率は、焼却灰1で89~94%、焼却灰2で98~100%となり、後者の方がリンを抽出しやすいことがうかがえた。

##### (2)リン酸鉄を介する方法

鉄添加による硫酸溶出液からのリン酸鉄回収

図3に、硫酸溶出液からのリン酸鉄回収において、リン酸の残存濃度と回収率を示す。リン酸はpH2付近で数百mg/L、pH3近くで数十mg/L残存し、pHが高い方がリン酸がよく除かれていたが、回収率はすべて約90%以上と高かった。リン酸の沈殿物は、~約3.2でリン酸鉄、約3.2~6.1でリン酸アルミニウム、約6.1~でヒドロキシアパタイトと、pHにより優先形態が変化することが知られている<sup>10)</sup>。pH3付近では、リン酸アルミニウムの同時生成も推定され、図4に示すように

表1 焼却灰の組成

|            | 焼却灰 1 | 焼却灰 2 |
|------------|-------|-------|
| P (%)      | 7.1   | 5.6   |
| Fe (%)     | 5.2   | 6.7   |
| Al (%)     | 3.6   | 4.4   |
| Ca (%)     | 13    | 12    |
| Cd (mg/kg) | 4.0   | 1.2   |
| Pb (mg/kg) | 110   | 67    |
| Zn (mg/kg) | 1800  | 1300  |

表2 硫酸溶出液の組成

|               | 焼却灰 1     | 焼却灰 2     |
|---------------|-----------|-----------|
| 硫酸添加量 (mol/L) | 0.43~0.54 | 0.43~0.54 |
| P (mg/L)      | 6300~6710 | 5480~5650 |
| Fe (mg/L)     | 3390~4070 | 4290~4950 |
| Al (mg/L)     | 3640~3780 | 4150~4420 |
| Ca (mg/L)     | 1420~1470 | 1320~1570 |
| Cd (mg/L)     | 0.18~0.21 | 0.03~0.04 |
| Pb (mg/L)     | 0.33~0.40 | 0.17~0.23 |
| Zn (mg/L)     | 160~177   | 117~138   |

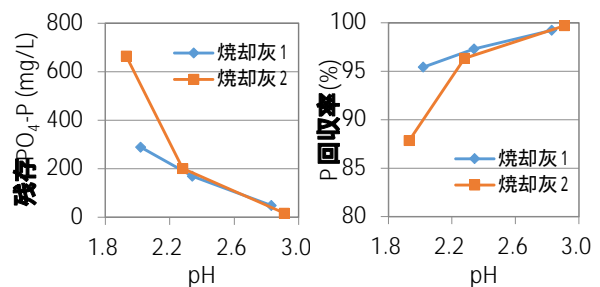


図3 硫酸抽出液からのリン酸鉄回収における残存リン酸濃度(左)とリン酸回収率(右)

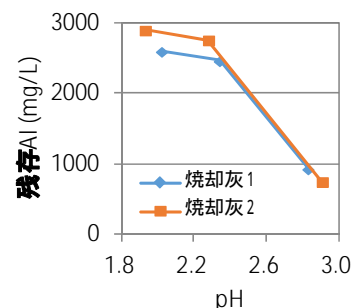


図4 硫酸抽出液からのリン酸鉄回収における残存アルミニウム濃度

上澄み液中のアルミニウム濃度は pH2.3 より上で急激に低下していた。よって、アルミニウムをできるだけ排除したリン酸鉄の回収には pH2 付近が適当であると判断した。

形成されたリン酸鉄は、正確にはリン酸鉄二水和物と推定される。表3には、得られたリン酸鉄の組成を示す。純粋なリン酸鉄二水和物ならば、リン含有率約17%となるが、実際は12~13%程度と低く、リン含有率を基にした純度はおよそ73~80%となった。その分、アルミニウムが2%程度、カルシウムが0.5%混入しているという結果であった。一方、低pHで沈殿形成させたことによって重金属の含有率は比較的低くなり、一般的な肥料基準（後出の表6参照）は下回っていた。

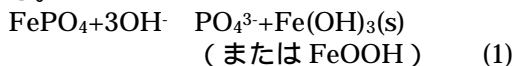
リン酸鉄は、有機農業における有害虫の駆除や、リン酸鉄リチウムイオン電池の正極の原料といった新しい用途<sup>1)</sup>もある。よって、精製は必要だろうが、リン肥料への中間物質とではなく、そういった用途の原料として使用することも将来期待される。

表3 リン酸鉄沈殿の組成

|            | 焼却灰1 | 焼却灰2 |
|------------|------|------|
| 沈殿pH       | 2.0  | 2.0  |
| P (%)      | 12.1 | 13.2 |
| Fe (%)     | 39.2 | 31.8 |
| Al (%)     | 2.1  | 2.0  |
| Ca (%)     | 0.54 | 0.53 |
| Cd (mg/kg) | 0.40 | 0.12 |
| Pb (mg/kg) | 5.3  | 3.5  |
| Zn (mg/kg) | 340  | 240  |

アルカリ添加によるリン酸鉄からのリン酸溶出

図5に、リン酸鉄沈殿からのアルカリ添加によるリン酸溶出において、リン酸の溶出濃度と溶出率を示す。式(1)に示すように、アルカリの添加とともにリン酸鉄中の鉄が水酸化鉄となってリン酸が放出されると考えられる。



リン酸の溶出率は pH 約 13 で約 85%、pH 約 14 で約 90%に達した。このときの水酸化ナトリウムの添加量は、それぞれ約 0.41、0.67mol/L であり、この後のアルカリ添加ではおおむね 2 倍濃度となる 1.3mol/L を採用することとした。岐阜市や鳥取市のアルカリ抽出法による実規模施設では 1mol/L が採用されており、この濃度とほぼ一致する。

このようにして得られた溶液は、主に陽イオンとしてナトリウム、陰イオンとしてリン酸を含むアルカリ性リン酸溶液と考えられる。用途によってはこのままの状態でも差し支えないかもしれないし、一方では、肥料として用いる場合には固形状の方が都合のよいことも多い。

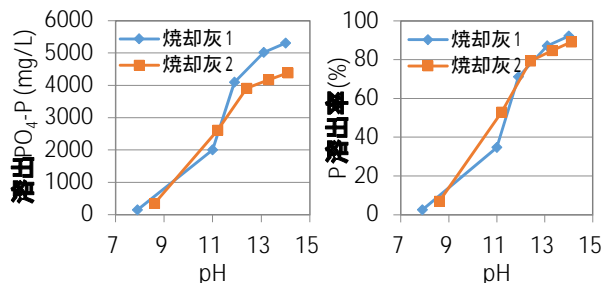


図5 リン酸鉄からの溶出リン酸濃度(左)とリン酸溶出率(右)

### (3)リン酸鉄+リン酸アルミニウムを介する方法

図6に、硫酸溶出液からのリン酸鉄+リン酸アルミニウム回収において、リン酸の残存濃度と回収率を示す。pHの上昇とともにリン酸を含む沈殿が形成し、残存リン酸濃度が低下したことがうかがえる。図7には、このときの残存カルシウムの濃度を示すが、pHが約4を超えるとその濃度が低下していることから、リン酸カルシウムの沈殿が生じ始めていたと考えられる。この結果から、リン酸鉄+リン酸アルミニウムの形態でリンを回収するには、沈殿pHは約4付近が適当であると判断した。

リン回収率はもっともpHの低いpH3でも90%を超えており、pH約4では94~97%に達していた。2種類の焼却灰でリン回収率が異なったのは、焼却灰1の硫酸溶出液はPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Pに対するFe+Alのモル比が0.99に対し、焼却灰2では1.38と大きな差があり、焼却灰1ではリン酸を沈殿させる鉄イオンとアルミニウムイオンの総量が不足していた可能性が高い。

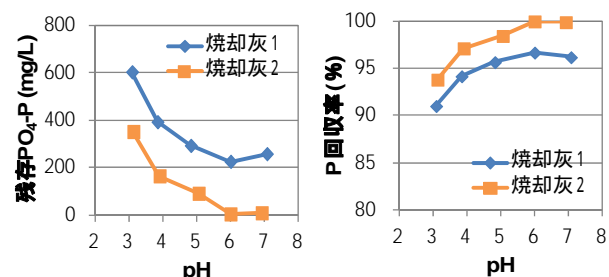


図6 硫酸溶出液からのリン酸鉄+リン酸アルミニウム回収における残存リン酸濃度(左)とリン酸回収率(右)

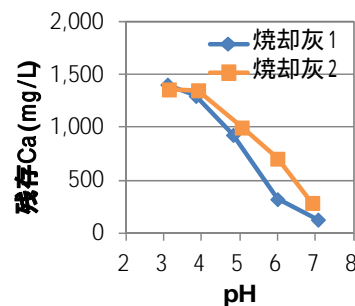
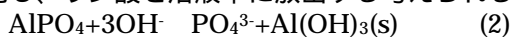


図7 硫酸抽出液からのリン酸鉄+リン酸アルミニウム回収における残存カルシウム濃度

表4には、得られたリン酸鉄+リン酸アルミニウム沈殿の組成を示す。純粋なリン酸鉄二水和物とリン酸アルミニウムならば、リン含有率がそれぞれ約17%、22%となるはずであるが、これらに比べると低かった。カルシウムが1.0~1.6%、Znが2400~2800mg/kg混入しており、上述したリン酸鉄の場合より多いという結果であった。

その後のアルカリ操作においては、リン酸アルミニウムは水酸化アルミニウムまたはテトラヒドロキソドアルミニウムイオンに変化し、リン酸を溶液中に放出する考えられる。



中間物質がリン酸カルシウムの形態では、アルカリ性pHで重金属類とリン酸カルシウムとともに溶解しにくいため分別回収が困難となる。

表4 リン酸鉄+リン酸アルミニウム沈殿の組成

|            | 焼却灰1 | 焼却灰2 |
|------------|------|------|
| 沈殿pH       | 4.0  | 4.0  |
| P (%)      | 11.1 | 8.2  |
| Fe (%)     | 8.4  | 6.0  |
| Al (%)     | 5.6  | 6.7  |
| Ca (%)     | 1.0  | 1.6  |
| Cd (mg/kg) | 2.9  | 0.7  |
| Pb (mg/kg) | 23   | 23   |
| Zn (mg/kg) | 2800 | 2400 |

### (3)総合回収率と最終・副産物

焼却灰から各工程を経てアルカリ性のリン酸溶液に至るまでの総合回収率を図8にまとめる。得られた総合回収率は約71~87%となった。焼却灰1が70%台、焼却灰2が80%台と明確に異なり、前述したように焼却灰の採取時期によって性状に違いがあったと推察される。

リン酸鉄を介した場合のリン酸溶液にカルシウム塩を添加してリン酸カルシウムとしての回収を確認したところ、98%程度の回収率でリン酸をリン酸カルシウムとして回収可能であった。また、生成したリン酸カルシウム沈殿の組成を表5に示す。リン含有率は14%前後となり、ヒドロキシアパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )の形態を仮定するとリン含有率は18.5%となるので、過剰に添加したカルシウム塩などが水酸化カルシウムなどとしてその沈殿に含まれていたと推測される。

表5には、く溶性リン15%を仮定したときの肥料基準も参考に併記されている。リン酸カルシウム沈殿中のリンについては、く溶性 $\text{P}_2\text{O}_5$ として31~34%と計算されるので、最低基準の15%を十分に上回る含有率である。また、測定した重金属類については、参考とした肥料基準の数百分の一と比べて低く、品質に優れていたことがわかる。

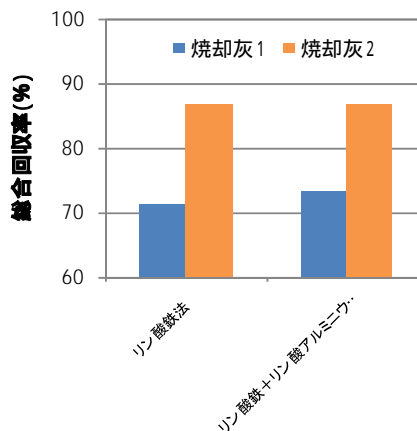


図8 総合回収率

表5 リン酸鉄法におけるリン酸カルシウム沈殿の組成

|            | 焼却灰1  | 焼却灰2  | 肥料基準*                              |
|------------|-------|-------|------------------------------------|
| P (%)      | 13.6  | 14.7  | く溶性<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ 15%* |
| Fe (%)     | 0.017 | 0.010 |                                    |
| Al (%)     | 0.61  | 0.41  |                                    |
| Ca (%)     | 1.0   | 1.6   |                                    |
| Cd (mg/kg) | 0.24  | 0.28  | 22.5*                              |
| Pb (mg/kg) | <1    | <1    | 100**                              |
| Zn (mg/kg) | 0.5   | 1.8   | 900**                              |

\*肥料取締法の副産リン酸肥料のく溶性リン15%を仮定した場合.\*\*肥料取締法の下水汚泥肥料など仮定した場合。

本研究で考案した方法では、金属を含む排上澄み液または排沈殿物が発生する。リン酸鉄法およびリン酸鉄+リン酸アルミニウム法の両法において、鉄はアルカリ剤を加えた後の沈殿物として排出される。リン酸鉄法では、これをリサイクルすることによって鉄添加量を減少させることができるし、また、リン酸鉄+リン酸アルミニウム法でも焼却灰1で見られたように鉄とアルミニウムが不足する場合に、これをリサイクルすれば補充可能である。アルミニウムはpHにもよるが、今回適用したような高pHでは、最終段階の溶液中に多くは溶存して存在すると予想される。この場合もリサイクルすればリン酸アルミニウム生成の有利に働くことになる。重金属類の多くは、アルカリが添加された後に沈殿物となり、鉄と挙動をほぼ同じにすることになる。それでも鉄をリサイクルし、重金属が濃縮した後に排出するのがもっとも望ましいと考えられる。幸いなことに、強アルカリ下ではリン酸とアルミニウムが溶解しやすく、他の金属類は沈殿しやすいことから、リン酸溶液またはリン酸カルシウムへの重金属類の移行は顕著に生じないと予想される。酸溶出に基づく方法では、重金属排液の存在が欠点であるので、これについては今後の検討が必要である。一方では、酸抽出され

た後の焼却灰残渣は、重金属含有量が減少しており、再利用に都合が良いことになる。また、酸として硫酸を用いた場合は、焼却灰残渣に硫酸カルシウム（石こう）が比較的多く残ることになるので、この再利用等も検討が望ましい。

今回は経済性の検討を行っていないが、アルカリ抽出法<sup>5)</sup>で実施されているような排アルカリ液のリサイクルも有効である。重金属類を排除可能な本法では、工藤ら<sup>12)</sup>が実施したような重金属類を含む廃酸の使用も検討に値すると思われる、経済性に貢献する可能性がある。

#### <引用文献>

国土交通省：下水道におけるリン資源化の手引き，2010。

Evelyn Desmidt, Karel Ghyselbrecht, Yang Zhang, Luc Pinoy, Bart Van der Bruggen, Willy Verstraete, Korneel Rabaey and Boudewijn Meesschaert: Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 45, No. 4, pp. 336-384, 2015.

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, pp. 49-54, 2014.

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(A), pp. 16-20, 2011.

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（ ） 下水汚泥焼却灰からのリン酸塩回収方法，三重県環年報，No.4, pp. 27-31, 2002.

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, pp. 288-291, 2012.

加藤文隆，高岡昌輝，大下和徹，武田信生：下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望，土木学会論文集 G, Vol. 63, pp. 413-424, 2007.

Stumm W. and Morgan J. J.: *Aquatic chemistry*, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1996.

Hultman B., Levlin E., Stark K.: Phosphorus recovery from sewage sludge: research and experiences in Nordic countries, *SCOPE Newsletter*, No. 41, pp. 29-32, 2001.

ウィキペディアフリー百科辞典，<http://ja.wikipedia.org/wiki/>，2015. 5月時点。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

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、金沢、3月16-18日、2015.

M. Takashima, Fundamental study on fractional recovery of iron phosphate from acidified incinerated ash solution, The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, Kyoto, march 10-12, 2014.

M. Takashima, Study on fractional recovery of phosphorus from incinerated ash and anaerobically digested sludge, The 2012 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and materials Research, Seoul, August 26-29, 2012.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

高島 正信 (TAKASHIMA, Masanobu)  
福井工業大学・工学部・教授  
研究者番号：30257498

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

清水 芳久 (SHIMIZU, Yoshihisa)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20226260