

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00610

研究課題名(和文) 不純物を活用した未利用リン資源からの新規機能性材料の開発

研究課題名(英文) Development of novel functional materials from unused phosphate resources utilizing impurities.

研究代表者

高松 さおり (TAKAMATSU, Saori)

富山高等専門学校・物質化学工学科・講師

研究者番号：10547855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：下水汚泥中に含まれる不純物であるアルミニウムと鉄に着目し、下水汚泥焼却灰等から酸抽出したリンを水酸化アルミニウムゲルにより濃縮・固定化し、鉄を合成したリン酸カルシウムの機能強化の「助剤」とすることで、環境浄化資材などへの利用可能性について検討を行った。その結果、水酸化アルミニウムゲルを利用することでリン回収率が向上するとともに、本法を実試料にも適用でき、合成したリン酸カルシウムにはフッ素除去資材としての利用可能性を見いだすことができた。

研究成果の概要(英文)：This research focused iron and aluminum ions that need to remove for phosphate recovery, and attempted utilize its. We investigated effect of aluminum gels on phosphate recovery from aluminum containing phosphate solution, and effect of iron ion on phosphate recovery. Recovery efficiency of phosphate in simulated solution was improved by using aluminum gels. By using this method, 90 % of phosphate in extract from sewage incinerated ash and carbonized sewage sludge were recovered. From these results, preparation of calcium phosphate by using aluminum gels is applicable to recover unused phosphate in acid extract from sewage sledges.

研究分野：環境材料・リサイクル

キーワード：未利用リン資源 下水汚泥焼却灰 水酸化アルミニウム 水酸アパタイト

### 1. 研究開始当初の背景

リンは生物が生命を維持するための必須元素であるとともに、肥料、医薬品、金属表面処理等の工業利用においても需要が高く、日本の基幹産業を支える上でも必要不可欠な存在である。日本ではこれらのリン原料のほとんどを海外からの輸入に依存しており、リン鉱石及びリン鉱石を出発原料して製造される黄リン、リン酸、その他リン酸塩化合物などの形態で輸入している。リン鉱石の主な輸入先は南アフリカやヨルダン、中国、黄リンについてはベトナムや中国から輸入している。しかし、近年、リン鉱石の主要産出国による輸出制限やリン鉱石市場の寡占化による価格支配、需要増加に伴う価格上昇などが懸念されている。このような背景により、海外のリン鉱石への依存度を低減するため、国内における未利用リン資源のリサイクルに関する研究が盛んに行われてきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、下水処理プロセス過程で下水汚泥焼却灰等に濃縮される未利用リンの再資源化について検討を行った。

下水処理システムからのリン回収に関する既存研究の多くは、回収したリンを「肥料」として利用することを主眼においたものが多い。その際、肥料化の障壁となるのが下水汚泥中に含まれるアルミニウムやマグネシウム、鉄などの重金属である。リン回収物にこれらの金属成分が含まれていると肥料を製造した際に、難溶性のリン酸鉄やリン酸マグネシウムアンモニウム等を形成し、水溶性のリン酸の有効成分が低下してしまう。従って、リン回収物の高純度化が求められ、いかにこれらの金属成分を「分離・除去」するかが大きな課題であった。

研究代表者らは、下水汚泥中に含まれる不純物のうち、アルミニウムと鉄に着目した。アルミニウムは両性金属であることから、酸性付近ではアルミニウムイオン、アルカリ性ではアルミン酸イオンとして存在し、中性付近では水酸化アルミニウムを形成する。リン酸とアルミニウムを含む溶液の pH を操作することにより、リンを水酸化アルミニウムゲル中に濃縮・固定化し、さらにカルシウム塩を加えてリン酸カルシウムを合成し、鉄は合成したリン酸カルシウムの機能強化の「助剤」とすることを着想し、環境浄化資材などの機能性材料としての利用可能性について検討を行った。

### 3. 研究の方法

下水汚泥焼却灰等に含まれる未利用リン資源を回収し、リン回収物の機能性を評価するため以下の手順で検討を進めた。

#### (1) 酸を用いた下水汚泥焼却灰からのリン

#### 酸の抽出

- (2) 水酸化アルミニウムゲルによるリン酸の濃縮・固定化の最適条件
- (3) 水酸化アルミニウムゲルによるリン酸カルシウムの合成
- (4) リン酸カルシウム合成における鉄の影響
- (5) 実試料によるリン酸カルシウムの合成
- (6) 環境浄化資材としての利用

### 4. 研究成果

#### (1) 下水汚泥焼却灰からのリン酸の抽出

0.1 mol/L 硝酸 1000 mL に下水汚泥焼却灰 5, 10, 20g をそれぞれ加え、リン酸の溶出量を測定した結果を表 1 に示す。下水汚泥焼却灰を添加後 1 時間まではいずれの添加量においても直線的にリン酸イオンが溶出した。下水汚泥焼却灰 5 g を添加した場合、200 分経過後には約 1500 mg/L でリン酸濃度が横ばいとなり、10 g では 150 分経過後に約 2500 mg/L、20 g では 60 分経過後に約 2500 mg/L で同様の挙動が見られた。また、下水汚泥焼却灰からはアルミニウムや鉄等の金属イオンも同時に溶出しており、その溶出挙動はリン酸と同様であった。リン酸の溶出に伴い抽出液中の pH が徐々に上昇し、下水汚泥焼却灰の添加量を増やしてもリン酸の抽出に限度があることがわかった。そこで、以降の実験では模擬リン酸抽出液のリン酸濃度を 2000 mg/L とした。

表 1 酸抽出によるリン酸と共存金属の溶出濃度

下水汚泥 焼却灰 [g]	溶出濃度[mg/L]		
	PO <sub>4</sub>	Al	Fe
5	1508	616	35
10	2587	1025	56
20	2616	999	51

#### (2) 水酸化アルミニウムゲルによるリン酸の濃縮・固定化

次に水溶液中のリン酸を水酸化アルミニウムゲル中に高効率で濃縮・固定化する最適条件について検討した。先の実験結果より、模擬リン酸抽出液のリン酸濃度を 2000 mg/l とし、pH とアルミニウムイオン濃度を変えてリン酸と反応させ、反応後のリン酸回収率を求めた。水溶液中のリン酸は pH6 以上でほぼ水酸化アルミニウムゲル中に濃縮・固定できた。そこで、溶液の pH を 7 に調整し、アルミニウムイオン濃度を 250~2000 mg/L としリン酸と反応させた結果、アルミニウムイオン濃度が 750 mg/L 以上になるとほぼリン酸が水酸化アルミニウムゲル中に濃縮・固定されていることが確認できた。(図 1)

これらの結果から、2000 mg/L のリン酸を水酸化アルミニウムゲル中に濃縮・固定する場合、溶液の pH を 7、アルミニウムイオン濃度 1000 mg/L とするのが最適であることがわかった。

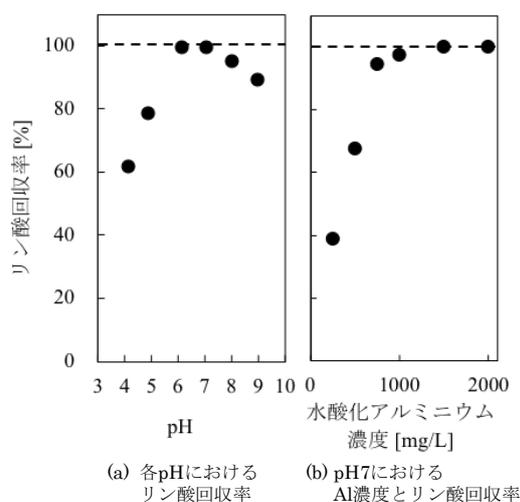


図 1 Al ゲルによるリン酸回収率

(3) 水酸化アルミニウムゲルを利用したリン酸カルシウムの合成

リン酸 2000 mg/L 及びアルミニウムイオン 1000 mg/L を含む模擬リン酸抽出液 30 mL に 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いて溶液の pH を 7 付近に調整し、150 rpm、25°C の条件で 1 時間振とうし、遠心分離により液相とゲル相に分離後、ゲル相に 1 mol/L 硝酸カルシウム水溶液を 1.9 mL 加えて 24 時間振とうした。振とう後、遠心分離により液相とゲル相に分離し、ゲル相を 1 mol/L 水酸化ナトリウム 10 mL で振とうし、遠心分離することで水酸化アルミニウムゲルをアルミン酸イオンとして分離した。得られたゲル相に付着した水酸化ナトリウムを純水で洗浄した後、遠心分離により得られた固相の結晶性を粉末 X 線回折装置にて評価した。また、各遠心分離により得られた液相は ICP 発光分光分析装置によりリン酸濃度、アルミニウム濃度を測定した。

水酸化アルミニウムゲルの有無によるリン酸回収率及び合成したリン酸カルシウムの結晶相の違いを比較するため、リン酸 2000 mg/L のみを含む溶液 30 mL を用いて同様の実験を行った。

水酸化アルミニウムゲルを用いたリン酸カルシウム合成におけるリン酸回収率は約 55% であった。一方、水酸化アルミニウムゲルを利用しない場合のリン酸回収率は約 37% であり、水酸化アルミニウムゲルを利用することでリン酸回収率が 18% 程度向上することがわかった (図 2)。

また、水酸化アルミニウムを用いて合成したリン酸カルシウムは水酸アパタイト (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) として回収することがで

きた (図 3)。Ca/P 比が 1.58 であったことから、カルシウム欠損型の HAp だと考えられる。水酸化アルミニウムゲルを用いてリン酸カルシウムを合成した系では、模擬リン酸抽出液の pH を中性付近に調整して反応させており、中性領域で最も安定な HAp が生成したと考えられる。

(4) リン酸カルシウムの合成における鉄の影響

アルミニウム以外の金属イオンが共存する場合についても検討した。共存金属イオンとして鉄を選定した。リン酸 2000 mg/L 及びアルミニウムイオン 1000 mg/L、鉄イオン 50 mg/L を含む溶液 30 mL を調整し、(3) と同様の方法にてリン酸カルシウムの合成を行った。リン酸回収率は約 70% となり、リン酸とアルミニウムイオンが共存した場合のリン酸回収率 55% より回収率が向上した (図 2)。水酸化アルミニウムゲルへのリン酸濃縮・固定化及びリン酸カルシウム合成、水酸化アルミニウムゲル溶解、純水洗浄の各工程後に遠心分離により得られた液相中の鉄イオン濃度を ICP 発光分光分析装置で測定した結果、いずれの工程においても鉄イオンが液相に溶出していないことがわかった。溶液の pH を中性にした際、水酸化鉄あるいはリン酸鉄などの化合物として沈殿し、水酸化ナトリウムを加えても溶解することなく全量が固相に移行したと考えられ、このことがリン酸回収率に寄与していると推測される。得られた固相からは HAp のピークが確認され、Ca/P 比よりカルシウム欠損型 HAp が合成されていることがわかった (図 3)。

(5) 実試料によるリン酸カルシウム合成

これまでの、下水汚泥焼却灰を酸処理した模擬リン酸抽出液を用いて、水酸化アルミニウムゲルによるリン酸カルシウムの合成を行い、リン酸回収率と得られたリン回収物の組成の評価を行った。そこで、本法の実試料への適用を試みた。汚泥焼却施設より提供された炭化汚泥及び下水汚泥焼却灰を用い、模擬リン酸抽出液と同様の方法により、リン酸カルシウム合成を行った。

模擬リン酸抽出液と同様に、酸抽出液中のリン酸は水酸化アルミニウムゲルにほぼ全量が固定化されていた。リン酸カルシウム合成後は、下水汚泥焼却灰を用いた系では模擬溶液同様にリン酸は液相に溶出しなかったが、炭化汚泥を用いた系では少量のリン酸イオンが溶出した。その後のアルミニウムゲル溶解時では、模擬溶液ではリン酸の溶出があったが、炭化汚泥では溶出は確認されず、下水汚泥焼却灰では少量のリン酸が溶出した。純水洗浄後の最終的なリン酸回収率は炭化汚泥では 88%、下水汚泥焼却灰では 90% といずれも模擬溶液を用いた系より高いリン酸回収率が得られた (図 2)。リン回収物からは HAp のピークが確

認められ、Ca/P 比よりカルシウム欠損型 HAp が合成されていることがわかった (図 3)。本法が実試料にも適用可能であることが確認できた。

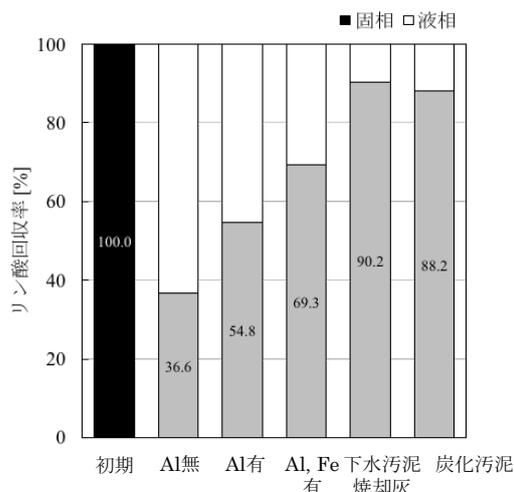


図 2 各系におけるリン酸回収率

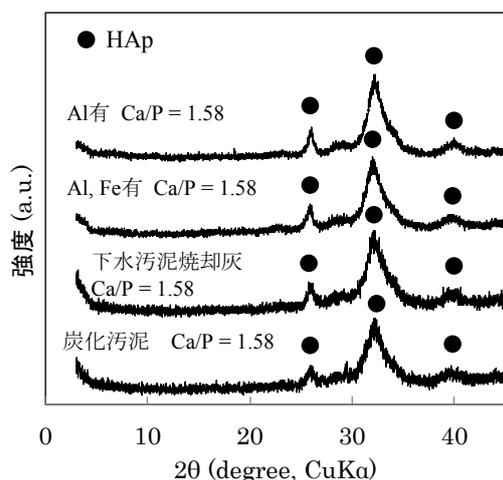


図 3 合成リン酸カルシウムの構成相

#### (6) 環境浄化資材としての利用

下水汚泥焼却灰等からのリン回収物は肥料の代替物としての利用が主に検討されているが、冒頭に記述したように肥料用途以外にもリンの需要がある。HAp は代表的なリン酸カルシウムであり、人工骨などの生体材料やイオン交換体、吸着剤や排水中のフッ素除去材などに使用されている。また、水酸化アルミニウム塩もフッ素の吸着能を示す。日本では、フッ素化合物について環境基準や排水基準が定められており、フッ素化合物を含む排水は通常、消石灰や炭酸カルシウムにより難溶性のフッ化カルシウムとして沈殿させる (一次処理) ことで処理している。しかし、この方法では排水基準である 8 mg/L を満たすことができず、鉄塩やアルミニウム塩 (PAC)、硫酸アルミニウム (硫酸バンド) を加えて凝集沈殿させ (二次処理)、基準値

以下にまで処理する必要がある。そこで、本法により得られたアルミニウムや鉄を含む HAp をフッ素除去材として二次処理への利用可能性について検討した。その結果、模擬リン酸抽出液及び下水汚泥焼却灰、炭化汚泥から合成したいずれの HAp も 1 時間で水溶液中のフッ素濃度を低下させることができた (図 4)。HAp のフッ素除去量は 8-17 mg/g 程度あり、実試料から回収した HAp の方がより多くフッ素を除去できた。以上より、水酸化アルミニウムゲルを用いて回収した HAp にはフッ素除去材としての利用可能性が見出された。

また、近年、鶏糞焼却灰から合成した HAp にアンモニアガスなどの悪臭成分を除去する効果があること、アルミニウムや鉄などの金属を含浸させた HAp に硫化水素の脱臭効果があることが報告されている。このことから、本法により合成した HAp にもこのような悪臭除去効果が期待できると考えられる。

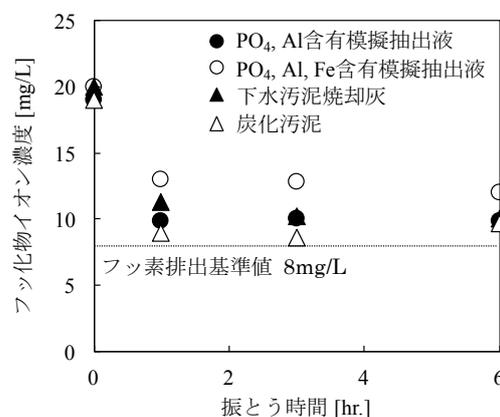


図 4 合成 HAp によるフッ素除去効果

#### (7) まとめ

本研究では、下水汚泥焼却灰等からリン酸を酸抽出し、抽出液中に含まれるアルミニウムや鉄をリン酸カルシウム合成やリン回収物の機能強化のために積極的に利用することを着想し、新たな未利用リン資源リサイクルの可能性について検討してきた。本研究で得られた成果は以下の通りである。

- ① 水酸化アルミニウムゲルを利用することで、模擬リン酸抽出液からのリン酸回収率は 55 % になり、水酸化アルミニウムゲルを利用しない場合と比較してリン酸回収率が 18 % 程度向上した。鉄を共存させるとリン酸回収率は 70 % となり、高いリン酸回収率を示した。
- ② リン回収物へのアルミニウム残存率は、アルミニウムゲルを利用した場合および鉄を共存させた場合は 12~14 % 程度であった。鉄は 100 % リン回収物に移行した。
- ③ アルミニウムゲルを利用した場合および鉄を共存させた場合のリン回収物の

構成相はカルシウム欠損型の HAp であつた。

- ④ 実試料にアルミニウムゲルを用いた方法を適用した結果、リン酸回収率は炭化汚泥では 88 %、下水汚泥焼却灰では 90 % と高い値を示した。りん回収物の構成相は、模擬リン酸抽出液と同様にカルシウム欠損型 HAp であつた。これらのことから、アルミニウムゲルを利用したリン酸カルシウム合成法は実試料にも適用可能であることが確認された。
- ⑤ 合成した HAp にフッ素除去剤としての利用の可能性を見出すことができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 高松さおり, 袋布昌幹, 丁子哲治, アルミニウムゲルを用いた下水汚泥焼却灰中未利用リン資源からのリン酸カルシウム合成, 土木学会論文集 G, 73(3), III\_385-III\_395, 2017. 【査読有】
- ② 高松さおり, 下水汚泥焼却灰等からのリン回収と利用, PHOSPHORUS LETTER, 92, 13-19, 2018. (印刷中)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 高松さおり, 袋布昌幹, 丁子哲治, アルミニウムゲルを用いた下水汚泥焼却灰中未利用リン資源からのリン酸カルシウム合成, 第 54 回環境工学研究フォーラム, 岐阜大学, 2017 年 11 月 17-19 日
- ② 福島あやめ, 高松さおり, 袋布昌幹, 豊嶋剛司, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本大学, 2017 年 3 月 15-17 日
- ③ 中里勉, 吉永浩士, 甲斐敬美, 袋布昌幹, 高松さおり, プロパン酸化脱水素における金属含有水酸アパタイトの触媒性能, 化学工学会第 81 回年会, 関西大学, 2016 年 3 月 13-15 日

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

高松 さおり (TAKAMATSU Saori)  
富山高等専門学校・物質化学工学科・講師  
研究者番号：10547855

### (2)研究分担者

中里 勉 (NAKAZATO Tsutomu)  
鹿児島大学・理工学域工学系・准教授  
研究者番号：3032330

丁子 哲治 (CHOHJI Tetsuji)  
鹿児島工業高等専門学校・校長  
研究者番号：80092790

### (4)研究協力者

袋布 昌幹 (TAFU Masamoto)  
富山高等専門学校・物質化学工学科・教授  
研究者番号：50270244