

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560992

研究課題名(和文)無機性汚泥からの有価元素回収プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of recovery process of valuable elements from inorganic sludges

研究代表者

難波 徳郎(Nanba, Tokuro)

岡山大学・その他の研究科・教授

研究者番号：80218073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：下水処理汚泥は大量のリンを含むが、ほとんど再利用されることはない。当研究グループでは、鉄鋼スラグからのリンの回収プロセスの開発にも取り組んでいる。そこで本研究では、開発したプロセスを下水処理汚泥に適用し、リンの回収を試みた。リンの回収にはSiO<sub>2</sub>添加が有効であることを見出したが、他の成分との分離は困難であった。還元溶融が効果的であると考えられ、将来的にリンの選択的な分離回収が期待される。

研究成果の概要(英文)：A large amount of phosphorus is contained in sewage sludge, and hence recovery of phosphorus from sewage sludge and recycling as phosphorous resources must be quite significant. This research group is working on the chemical recycling method of phosphorus contained in iron- and steel-making slags. Then, in the present project, the developing process has been applied to sewage sludge, and the possibility of phosphorus recovery from sewage sludge was examined. It was found that SiO<sub>2</sub> addition was effective for the recovery of phosphorus, but the separation from the other constituents was quite difficult. It was finally suggested that melting under a reducing atmosphere was effective for the removal of ion, expecting the selective recovery of phosphorus.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：有価物回収 再資源化 資源循環

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

### 1. 研究開始当初の背景

近年、米国や中国などリン鉱石の生産国は、自国の需要確保のため輸出を中止、制限する傾向にある。このため、リン資源を100%輸入に頼っている我が国では、リンの安定確保が急務となっており、リンの回収リサイクルプロセスの開発研究が精力的に行われている。下水処理によって発生する汚泥中に含まれるリンの量は、我が国におけるリン鉱石の輸入量の50%に匹敵すると試算されている。下水処理汚泥中のリンの回収リサイクルプロセスが構築されることによって、国内におけるリン資源の循環型利用、国際価格に影響を受けない新しいリン供給体制の確立、グローバルな環境保全に貢献することなどが期待される。

申請者の暮らす岡山県では、児島湖の環境汚染が特に問題となっている。児島湖は1959年に児島湾を堤防で締め切った人工湖であり、日本で最も水質汚染の激しい湖沼のひとつとされている。本研究で開発する手法は、児島湖のように汚染の激しい湖底の汚泥処理に利用することが期待される。また、県南の製鉄所や発電所から排出される鉄鋼スラグや石炭灰などからリンを始めとする有価元素を回収し、再資源化することも期待できる。さらに、最終処分場に既に埋立処分された廃棄物からリンを回収することも可能である。資源の乏しい我が国においては、持続型社会の構築に資する資源循環サイクルの開発が急務であると言える。

### 2. 研究の目的

当研究グループは、ガラスの相分離を利用した無機系廃棄物中の有価元素の回収プロセスの開発に取り組んでいる。このプロセスにより、廃棄物に含まれる鉄や有害な重金属元素をほぼ完全に除去し、高純度のシリカ( $\text{SiO}_2$ )ガラスを回収することに成功している。本研究ではこれまでに得られた成果を活かし、廃棄物に含まれるシリカ以外の有価成分の回収を目指した。特に、有価元素としてリンのリサイクルプロセスの開発を中心に研究を行った。リンは下水処理汚泥中に多く含有されることが知られているが、リサイクルされる割合は決して高くない。そこで本研究では、下水処理汚泥からのリン回収プロセスを開発し、国内におけるリンの循環再利用システムの構築を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、国内2箇所の下水処理施設から排出された汚泥の焼却灰(汚泥A、汚泥B)を実験に用いた。また、汚泥Aに $\text{SiO}_2$ を添加(重量比で汚泥A: $\text{SiO}_2$ = 9:1, 8:2, 7:3)した系についても実験を行った。焼却灰および作製したガラスの組成は、各試料粉末とホウ酸リチウムを添加して作製したガラスビードを塩酸に溶解させ、ICP発光分光分析法で分析した。溶融条件は $1,500^\circ\text{C}$ -30 min、大気雰囲気、アルミナ坩堝、バッチ量10 gで行った。溶融後、プレス急冷により得られた固体を粉末X線回折法(XRD)で分析し、ガラス化を確認した。作製したガラスを $150\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、塩酸25 mlに浸した後に、吸引ろ過により固液分離を行った。得られた溶液をICP発光分光分析法、乾燥させた不溶固体の粉末を蛍光X線(XRF)分析法でそれぞれ組成分析した。

### 4. 研究成果

#### 4-1 ガラス作製とガラス組成

汚泥焼却灰の組成分析結果をTable 1に示した。汚泥A、汚泥Bの焼却灰にはともに2割を超える $\text{P}_2\text{O}_5$ が含まれていることが確認された。

Table 1. ICP発光分光分析法による汚泥焼却灰の組成分析結果 (mass%)

	Sludge A	Sludge B
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	13.5	4.5
$\text{P}_2\text{O}_5$	25.7	31.4
$\text{SiO}_2$	25.4	20.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16.8	18.0
CaO	9.0	16.2
MgO	2.9	5.7
$\text{K}_2\text{O}$	6.1	3.5
$\text{TiO}_2$	0.7	0.5

溶融して得られた固体をXRDで分析したところ、焼却灰に他成分を添加することなくガラス化していることが確認された。今回作製したガラスのXRDパターンには低角度域( $2\theta \leq 20^\circ$ )で不均一な電子分布に起因する散乱強度の増加が見られた。このことから溶融後に得られたガラス中では電子を多く持つFe

の分布が不均一化している、つまりFe含有量が異なる複数のガラス相に相分離していることが示唆された。各相の組成は不明であるが、酸処理により、酸に溶解する相あるいは溶解しない相からの $P_2O_5$ 回収、または $P_2O_5$ と $Al_2O_3$ の分離を試みた。

#### 4 - 2 酸処理結果

##### 【濃度変化】

塩酸の濃度を0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 Nと変化させた場合の汚泥A, 汚泥Bの酸処理後の各成分の溶出率をFig. 1に示した。汚泥 Aでは全ての成分に共通して1 Nで溶出率が最大になり、そこから酸の濃度が高くなるにつれて全体的に溶出率が低下する変化が見られた。このことから1 Nでは溶解していた各成分がそれ以外の濃度では溶解度が低下した、もしくは再析出していると考えた。汚泥Bでは1 Nの時点で $SiO_2$ 以外はほぼ8割以上が溶出し、その後は大きな変化が見られなかった。また $SiO_2$ に関しては酸濃度の増加とともに溶出率が低下している。

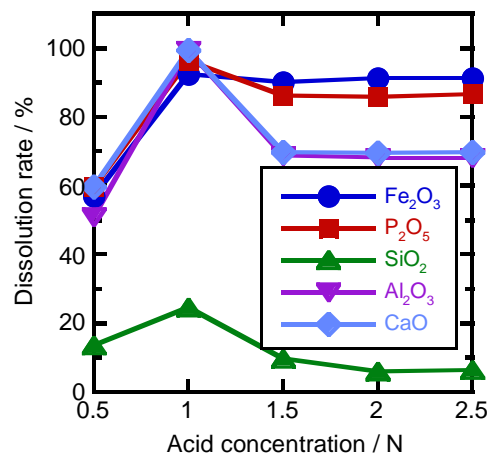
##### 【経時変化】

1 Nの塩酸への浸漬時間を20-1440 minと変化させた場合の汚泥A, 汚泥Bの酸処理後の各成分の溶出率をFig. 2に示した。

汚泥Aでは、240 minをピークに $SiO_2$ の溶出率が低下している点と不溶固体がゲル化している点からシリカの溶解再析出が生じていることが示唆された。その他の成分については480 minまでは $SiO_2$ と同様の挙動を示していることから、再析出したシリカ中に一部が取り込まれたと考えた。しかし最終的に、 $SiO_2$ 以外の成分はほぼ完全に溶解していることから、他の成分はいったんシリカに取り込まれるが、時間が経つと再度溶解すると考えられる。しかしながら、 $SiO_2$ を除く各成分の溶出率は同一ではなく、特に $Al_2O_3$ に関しては $P_2O_5$ より約20%低い溶出率を示している。このことから、再析出するシリカにはアルミニウムが優先的に吸着されるのではないかと考えた。もしそうであれば、シリカの溶解再析出を利用することで優先的に $Al_2O_3$ を固体に残し、 $P_2O_5$ と $Al_2O_3$ を分離することができる。

汚泥Bでは、汚泥Aよりも短時間で溶出率が急激に増加していた。その後はわずかに溶出率が減少しているが、ほぼ一定の値を保って

(a) Sludge A



(b) Sludge B

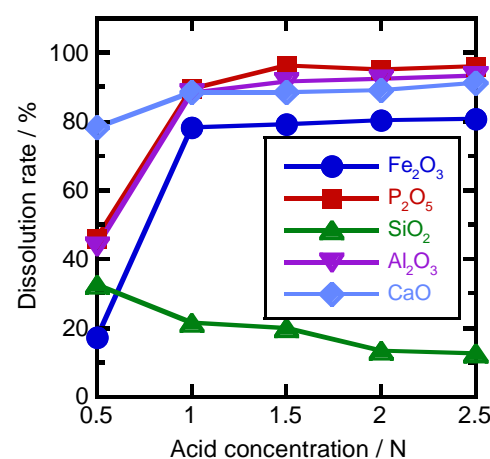
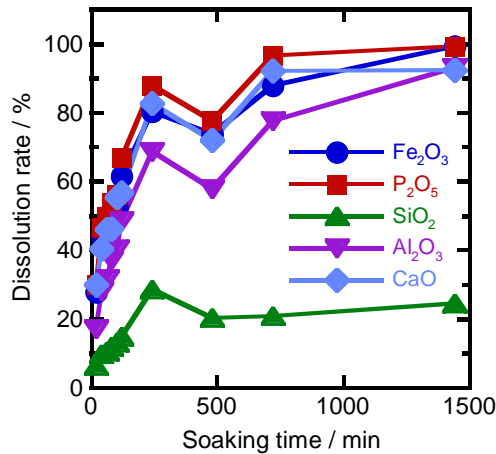


Fig. 1 塩酸濃度を変えた場合の各成分の溶出率 (a) 汚泥A, (b) 汚泥B

おり、短時間で平衡に達したと言える。汚泥Aと汚泥BではCaOの含有量が大きく異なる。CaOが比較的が多い汚泥Bは塩基度が高く、酸に容易に溶解すると考えられる。溶液中のSi濃度も急激に増加するため、再析出も短時間で進行すると考えられる。不溶固体の生成は溶解再析出によるものと考え、Fig. 1に示した溶出率の塩酸濃度依存性も説明することができる。酸濃度が高い場合、溶解が速やかに進行するため、Si濃度が急激に上昇し沈殿すると考えられる。塩基度が高い汚泥Bは、低濃度の塩酸に対しても速やかに溶解するため、溶出率の塩酸濃度依存性が低いと考えられる。塩基度が相対的に低い汚泥Aでは、塩酸濃度が高い場合、塩基度が比較的高いAlやCaとシリカが塩を形成するため、これらの成分の溶出が抑制されたと考えられる。

(a) Sludge A



(b) Sludge B

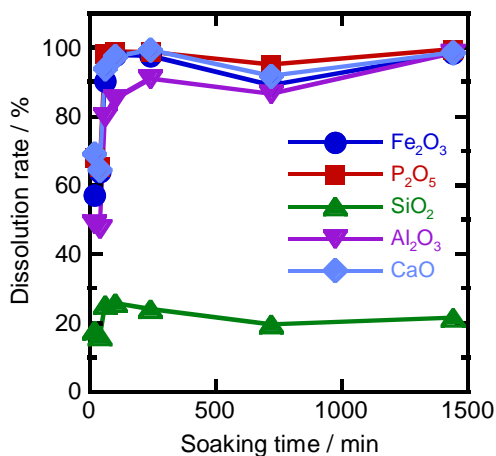


Fig. 2 各成分の1 N塩酸への溶出率の経時変化 (a) 汚泥A, (b) 汚泥B

#### 4 - 3 SiO<sub>2</sub>添加効果

汚泥AにSiO<sub>2</sub>を添加したガラスの酸処理(1N)後の各成分の溶出率をFig. 3に示した。SiO<sub>2</sub>の添加量が増えるにつれて、各成分の溶出率が減少している。これは酸処理中に溶解再析出するシリカの量が増加したことでゲル化したシリカに取り込まれる量も増加したためであると考えた。SA70si30の試料では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶出率は約4%となりほぼ完全に不溶固体に取り込むことができたが、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の溶出率も約25%と大きく低下していた。リンの効率的な再資源化にはさらなる条件探索が必要である。

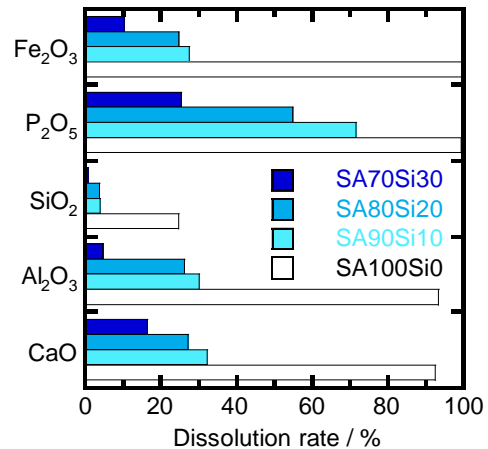


Fig. 3 SiO<sub>2</sub>(Si)を添加した汚泥A (SA) ガラスの酸処理後の各成分の溶出率

#### 4 - 4 今後の展望など

下水処理汚泥中の元素の選択的な分配が阻害されるのは、多量に含まれる鉄が原因ではないかと考えた。汚泥中の鉄分を除去することができれば、都市ゴミ溶融スラグと近い化学組成になることから、リンや他の未利用元素を効率的に回収し有効利用できると考えられる。鉄の除去方法として、還元溶融法に着目した。そこでまずは、鉄鋼スラグ(脱リンスラグ)を還元雰囲気下で溶融処理し、鉄分を金属に還元し除去することを試みた。

脱リンスラグに溶融助剤としてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を、還元剤として小麦粉を加えて混合した。それを溶融後、室温で冷却した。

還元溶融処理後、試料底部に球状の金属が確認された。還元溶融後のガラス相に鉄は2%程度しか含まれていないのに対して、金属相には90%含まれていた。スラグ中の鉄のうち、金属相に取り込まれた割合も90%と非常に高い値を示した。この時、スラグ中のリンも90%以上が金属相に取り込まれていた。これはリンがスラグの構成成分中で、鉄に次いで還元されやすいと考えられる。金属相のXRDおよびDTA測定から鉄やリンは他の成分と合金を形成していることが示唆された。



Fig. 4 還元溶融処理後の試料の外観

以上の結果より、還元溶融処理により鉄の含有率を低下させた後、従来プロセスで残ったガラス相からリンを回収したり、金属相に取り込まれたリンを酸処理などにより分離回収する、などの方法が考えられる。現時点では、下水処理汚泥を用いた実験はまだ始めたばかりで結果は得られていないが、今後は還元溶融処理を加えた再資源化プロセスの開発に取り組む。

#### 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 3 件)

Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Effect of  $TiO_2$  Addition on the Distribution of Phosphorus Associated with Phase Separation of Borosilicate Glasses, Processing, Properties, and Applications of Glass and Optical Materials: Ceramic Transactions, 査読有, Vol.231, 2012, 145-149.

Y. Benino, Y. Ohtsuki, S. Sakida, T. Nanba, Effect of additives on the distribution of phosphorus associated with phase separation of borosilicate glasses, Journal of Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol.120, 2012, 509-512, DOI: 10.2109/jcersj2.120.490.

難波徳郎, 崎田真一, 紅野安彦, ガラスの相分離を利用した有用元素の回収, セラミックス, 査読無, Vol.47, 2012, pp.105-109.

〔学会発表〕(計 9 件)

梅田浩生, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 還元溶融法による鉄鋼スラグ中の鉄の分離, 日本セラミックス協会年会, 2014 年 3

月 17 日, 横浜.

大庭康弘, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, P と Ti の分離, 日本セラミックス協会ヤングセラミストミーティング in 中四国 2013 年 12 月 21 日, 岡山.

網田吉伸, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 都市ごみ溶融スラグの構成元素の溶出挙動, 日本セラミックス協会ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2013 年 11 月 21 日, 大阪.

宮本亮, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 下水処理汚泥からのリンの回収プロセスの開発, 日本セラミックス協会基礎科学討論会, 2013 年 1 月 9 日, 仙台.

網田吉伸, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, スラグガラスから回収した固体中リンなどの元素の溶出挙動調査, 日本セラミックス協会ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2012 年 11 月 17 日, 徳島.

K. Omura, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Distribution behaviour of inorganic constituents in municipal waste slag due to phase separation of vitrified slag, Society of Glass Technology, Living Glass 2012, 2012 年 9 月 6 日, Cambridge, UK.

宮本亮, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 下水処理汚泥からのリンの回収プロセス, 日本セラミックス協会年会 2012 年 3 月 19 日, 東京.

R. Miyamoto, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Phosphorus Recycling from Sewage Sludge, The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 2011 年 11 月 24 日, 岡山.

難波徳郎, 崎田真一, 紅野安彦, ガラスの特性を利用した無機系廃棄物のケミカルリサイクル, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 9 日, 札幌.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

(該当なし)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

難波 徳郎 (NANBA TOKURO)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号：80218073

(2)研究分担者

紅野 安彦 (BENINO YASUHIKO)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：90283035

崎田 真一 (SAKIDA SHINICHI)

岡山大学・環境管理センター・助教

研究者番号：50379814

(3)連携研究者

(該当なし)