

下水汚泥焼却灰からのリン回収方法に関する研究

佐々木 雄真, 鎌田 樹志, 吉川 琢也, 富田 恵一, 若杉 郷臣, 高橋 徹

Study on Method for Recovering Phosphorus from Sewage Sludge Incineration Ash

Takema SASAKI, Tatsuyuki KAMADA, Takuya YOSHIKAWA, Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Tohru TAKAHASHI

キーワード：リン回収, 下水汚泥焼却灰, 肥料, 酸アルカリ抽出法, 部分還元溶融法

1. はじめに

リンは生活排水, 工場排水等に多く含まれ, 環境中に流出すると, 湖沼や内湾などの閉鎖性水域において富栄養化を引き起こし, 赤潮やアオコの発生原因となる。一方でリンは肥料の三要素の一つであるが, 原料のリン鉱石は日本では産出されず, 全量を輸入に頼っている。しかし, リン鉱石は枯渇資源で, 近年, 主要産出国において輸出制限などの動きが出てきており, 価格が急騰するなど不安定な情勢となっている。そのため, 水環境の保全と資源の有効利用の観点から, 排水処理等においてリンを除去・回収する必要性が高まっている。

国内に輸入されるリンは年間約80万t-P/年で, 食料・飼料・肥料系が約56万t-P/年と70%を占めている。そのうち約10%に当たる年間約5.5万t-P/年のリンが下水道に流入している。下水道を経由するリンの量は, これからも下水道普及率の向上に伴い増加すると予想される。また, 下水処理場における高度処理導入の進展により, 下水汚泥中に含まれるリンの量も増加していくと推測される¹⁾。以上のことから, 下水汚泥からリンを回収する意義は大きいと考えられる。

本研究では, 下水汚泥焼却灰を対象としたリン回収方法として, 酸アルカリ抽出法および部分還元溶融法について検討した。酸アルカリ抽出法は, 焼却灰を酸またはアルカリ溶液に浸漬してリンを抽出した後, 抽出液にカルシウム等を加え, リン酸塩として沈殿させて回収する方法である。部分還元溶融法は, 焼却灰にカルシウムおよびマグネシウムを添加し, 適度な還元雰囲気において溶融後, 水砕処理によりスラグとメタルに分離するものである。得られたスラグは, 肥料取締法の規格を満たせば, 熔成汚泥灰複合肥料として適用できる。

これらの手法について, リン回収特性等を把握するため, 各種条件設定において試験を実施した。

2. 下水汚泥焼却灰の組成

試験には, 札幌市東部スラッジセンターにおいて2012年11月19日に採取した下水汚泥焼却灰を用いた。当センターでは, 市内を流れる豊平川の右岸に位置する3箇所の水再生プラザ(下水処理場)から下水汚泥を集めて焼却処理しており, 年間1,800t程度の焼却灰が発生し, セメント原料として利用されている。

採取した焼却灰について, 蛍光X線分析装置(㈱リガク ZSX Primus II)により, 組成を分析した。

また, 肥効成分としてリン酸全量, ク溶性リン酸, 有害成分としてヒ素, カドミウム, ニッケル, クロム, 水銀, 鉛を分析した。リン酸全量およびク溶性リン酸, ならびに水銀は肥料等試験法²⁾により, それ以外についてはマイクロ波分解処理後, ICP質量分析装置(アジレント・テクノロジー㈱ Agilent 7700x)で分析した。

焼却灰の蛍光X線分析の結果を図1に示す。SiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaOの順に多く含まれ, リンはP₂O₅として21.9%であった。また, リンと同様に肥料の三要素の一つであるカリウム(K₂O)は2.2%であった。札幌市下水道資源公社の調査によると, 平成22~24年度の平均値でP₂O₅は24.5%, K₂Oは2.8%となっており³⁾, 今回採取した焼却灰は2項目ともにこれより低い値となっていた。要因としては, 季節的な変動や, 降雨による下水への土砂の流入などが考えられる。

肥効成分の分析結果は, リン酸全量 18.7%, ク溶性リン酸 10.2%であった。有害成分については表1のとおりであった。

事業名：経常研究

課題名：リンの除去・回収技術に関する研究(平成23~25年度)

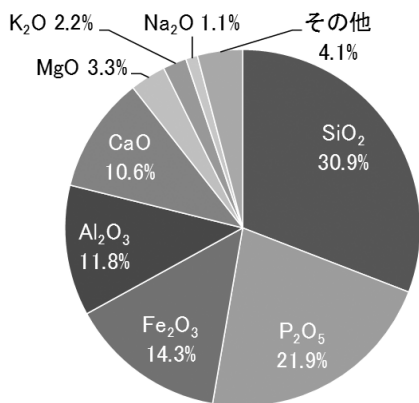


図1 下水汚泥焼却灰の組成

表1 下水汚泥焼却灰の有害成分

成分	ヒ素	カドミウム	ニッケル	クロム	水銀	鉛
含有量 (mg/kg)	49	2.5	73	127	62	1.5

3. 試験方法

3.1 酸アルカリ抽出法

3.1.1 溶出特性試験

下水汚泥焼却灰からのリン等の溶出特性を調べるため、酸液またはアルカリ液に焼却灰を入れ、各種条件設定において溶出試験を行った。溶媒には、酸液として塩酸、硫酸、硝酸、アルカリ液として水酸化ナトリウム溶液を用いた。溶媒の濃度は、酸液では0.1N, 0.2N, 1Nとし、アルカリ液では0.1N, 0.5N, 1Nとした（塩酸、硝酸、水酸化ナトリウムは1N=1 mol/L, 硫酸は1N=0.5mol/L）。温度は25℃, 50℃, 70℃（アルカリ液のみ）、溶出時間は60分または120分（酸液のみ）に設定した。ポリ瓶250mlに酸液またはアルカリ液を100ml, 焼却灰を5g入れ、恒温振とう器により150rpmで往復振とうした。所定の時間が経過した後、No.5Cのろ紙でろ過して溶出液を得た。

この溶出液について、リン濃度、有害物質であるヒ素およびカドミウム濃度をICP質量分析装置により分析した。

3.1.2 回収特性試験

酸またはアルカリによる溶出液からのリン回収特性を調べるため、溶出液に水酸化カルシウムを添加し、リン酸塩として沈殿させた。

ポリ瓶250mlに0.5Nの塩酸、硫酸、硝酸、または1Nの水酸化ナトリウム溶液100ml, 焼却灰10gを入れ、温度は酸液25℃およびアルカリ液70℃とし、150rpmで60分振とう後、No.5Cのろ紙でろ過して溶出液を得た。

これらの溶出液を10mlずつ分取し、水酸化カルシウムの量を100~180mgに変化させて添加し、よく振り混ぜた後、

一晩静置してリン酸塩を沈殿させた。

溶出液および沈殿生成後の上澄み液について、リン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ（メトローム社 IC861）により分析した。また、沈殿物を乾燥して得られた回収物について、X線回折装置（株式会社 楳リガク Ultima IV）により解析した。

3.2 部分還元溶融法

3.2.1 適正条件の探索

部分還元溶融法の適正な条件を把握するため、カルシウムおよびマグネシウムの添加量、溶融温度を変化させ試験を行い、得られたスラグの性状・組成等を評価した。

試験のフローを図2に示す。試験に用いた下水汚泥焼却灰のP₂O₅ : CaO : MgOのモル比は、蛍光X線分析の結果をもとに算出すると1 : 1.2 : 0.5であった。生成スラグのク溶率（=ク溶性リン酸/リン酸全量）を高めるためには、P₂O₅ : CaO : MgO = 1 : 2.5~3.5 : 2.5~3.5の範囲となるようにCaOおよびMgOを添加すると良いとされている⁴⁾。そこで、不足分のCaOおよびMgOを補うため、焼却灰に試薬の酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムを加え、モル比を1 : 1.5 : 1.5, 1 : 2.5 : 2.5, 1 : 3.5 : 3.5の3段階に調整した。これらに還元剤として活性炭を2%ずつ添加したものを黒鉛のつばに入れ、電気炉で溶融した。温度は1,300, 1,350, 1,400℃に設定し、室温から設定温度まで90分程度で上昇させ、保持時間は15分とした。水砕処理により得られたスラグおよびメタルの混合物は、110℃で乾燥させた。メタルは鉄を多く含み、磁石につく性質があることから、磁力選別によりスラグとメタルに分離した。さらに、スラグについては振動ミルにより粉末状とした後、肥料等試験法により肥効成分としてク溶性リン酸およびク溶性カリウムを分析した。

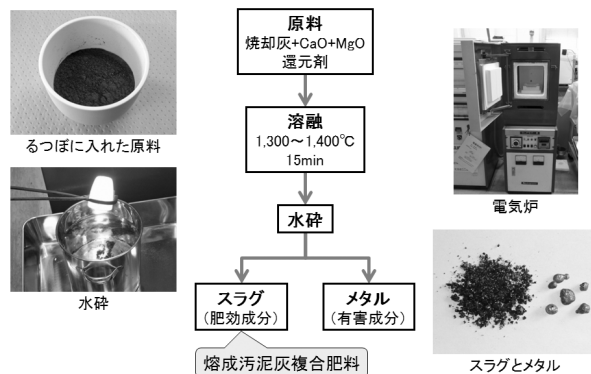


図2 部分還元溶融法のフロー

3.2.2 廃棄物由来の添加物の適用

次に、部分還元溶融法の低コスト化を図る目的で、添加物として廃棄物を適用することを検討した。表2に示すように、酸化カルシウムとして試薬の代わりにライムケーキ焼成物、

還元剤として活性炭の代わりに農作物残渣炭化物を用いることとした。ライムケーキは、砂糖を精製する工程で排出され、主成分は炭酸カルシウムである。これを900℃以上で焼成したものをを用いた。また、農作物残渣はトマトの茎葉とし、これを600℃の還元雰囲気中で炭化したものをを用いた。これらについては、蛍光X線分析により組成を調べた。

添加物として試薬類を用いた場合と、廃棄物を用いた場合について比較するため、同一の配合比および溶融条件においてスラグを作製した。

スラグとメタルを分離し、重量を測定後、スラグについては振動ミルで粉末状とし、肥効成分および有害成分を分析した。分析項目は、肥料取締法に基づく熔成汚泥灰複合肥料の公定規格で定められている肥効成分のク溶性リン酸およびク溶性カリウム、有害成分のヒ素、カドミウム、ニッケル、クロム、水銀、鉛とした。分析方法は、前述の下水汚泥焼却灰と同様とした。

表 2 添加物の種類

	酸化カルシウム源	酸化マグネシウム源	還元剤
試薬添加	試薬CaO	試薬MgO	活性炭
廃棄物添加	ライムケーキ焼成物	試薬MgO	農作物残渣炭化物

4. 結果および考察

4.1 酸アルカリ抽出法

4.1.1 溶出特性試験

各種条件における溶出試験により得られた溶出液について分析を行った。酸液として塩酸、硫酸、硝酸を用いた場合の溶出液のリン濃度を図3に示す。0.1N~1Nの範囲では酸の濃度が高いほど溶出量が増加する傾向となり、酸の種類には依存しないことがわかった。また、振とう時間および温度については、60分と120分、25℃と50℃で大きな差は認められなかった。有害成分であるヒ素およびカドミウムについては、図4,5のとおり、リンと同様に酸の濃度が高いほど濃度が高くなる傾向となり、酸の種類、振とう時間、温度には依存しないことがわかった。ただし、カドミウムがリンとよく似た傾向を示したのに対し、ヒ素については酸の濃度による溶出量の差が小さかった。

アルカリ液として水酸化ナトリウム溶液を用いた場合の溶出液のリン濃度を図6に、ヒ素濃度を図7に示す。酸液を用いた場合に比べ全体的に溶出量は少なく、カドミウムについてはすべての条件において定量下限値(0.009mg/L)以下であった。リンおよびヒ素の溶出量は、酸液を用いた場合と同様、溶媒の濃度が高いほど多かった。また、温度については高いほど溶出量が多くなった。温度に依存する点は、酸液と異なっており、アルカリ液を用いた場合の特徴であることがわかった。

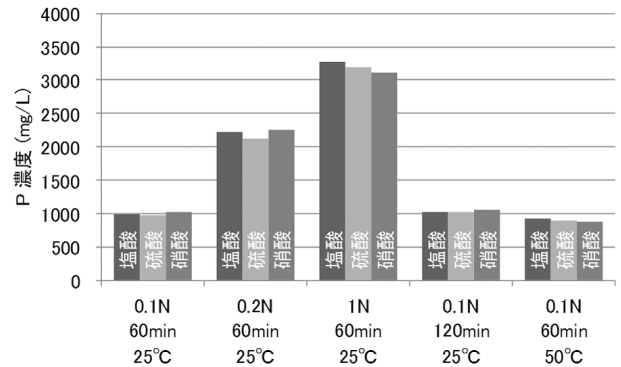


図3 酸溶出液のリン濃度

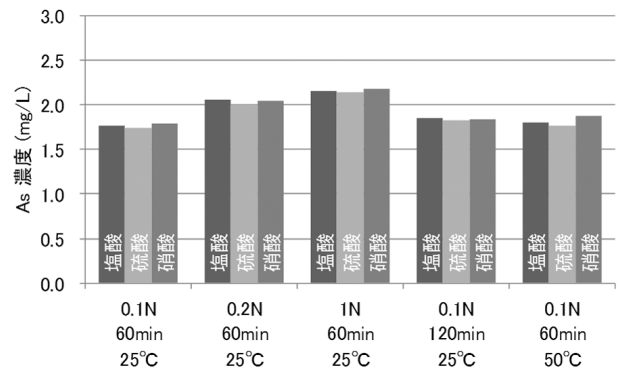


図4 酸溶出液のヒ素濃度

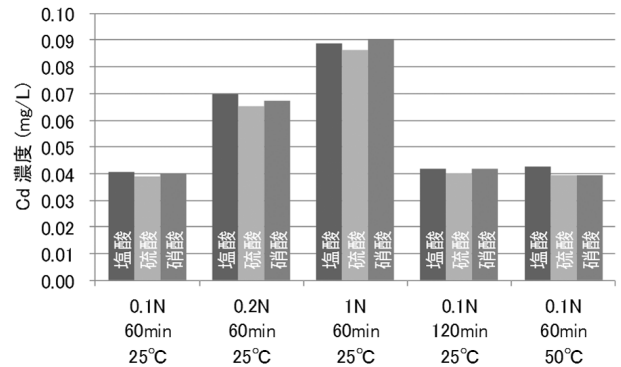


図5 酸溶出液のカドミウム濃度

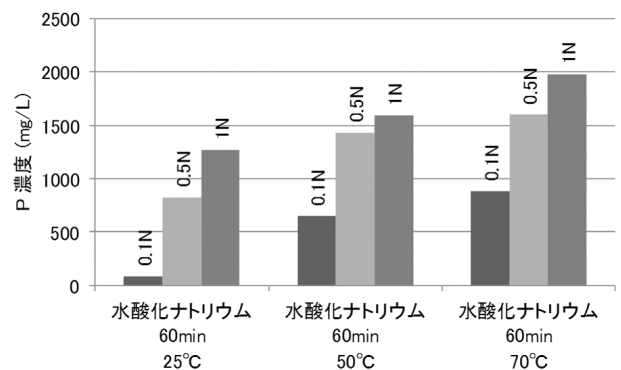


図6 アルカリ溶出液のリン濃度

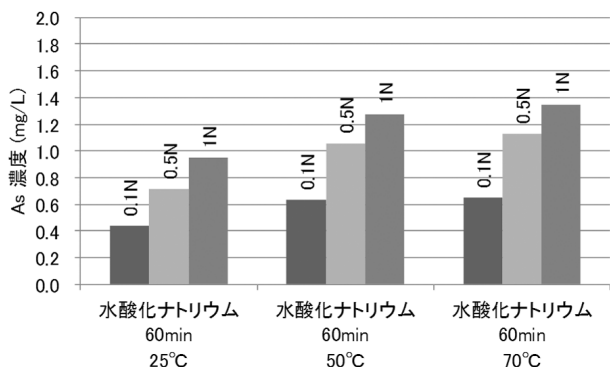


図7 アルカリ溶出液のヒ素濃度

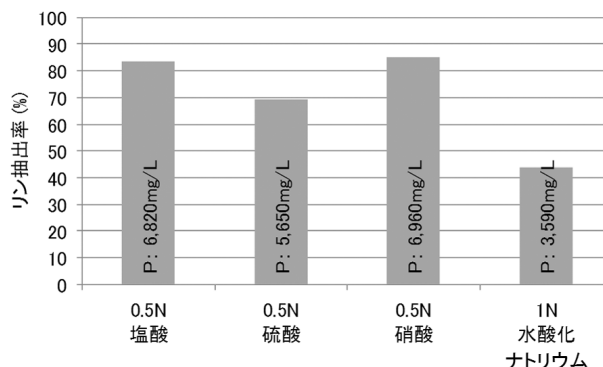


図8 酸アルカリ液によるリン抽出率

4.1.2 回収特性試験

試験方法3.1.2の条件において得られた溶出液のリン濃度を分析した。この濃度と焼却灰のリン酸全量の分析値から算出したリン抽出率を図8に示す。酸液の溶媒濃度はすべて同一だが、リンの抽出率は塩酸で83%、硝酸で85%であったのに対し、硫酸では69%と低かった。また、アルカリ液では溶媒の濃度は酸液の2倍だが、抽出率は44%であった。

次にこれらの溶出液を一定量ずつ分取し、水酸化カルシウムの量を変化させて添加し、リン酸塩の沈殿物を生成させた。初期の溶出液および沈殿物生成後の上澄み液のリン酸イオン濃度からリン回収率を求めた。図9のとおり、いずれの溶出液についても、回収率95%程度までは水酸化カルシウムの添加量に比例して回収率が高くなり、それ以上では傾きが緩やかになる傾向が認められた。コスト面から、回収率95%程度となるように水酸化カルシウムを添加するのが適切と考えられる。この回収率が得られる水酸化カルシウムの添加量は、塩酸溶出で13g/L、硫酸溶出で15g/L、硝酸溶出で13g/L、水酸化ナトリウム溶出で17g/Lであった。

回収率95%以上となる条件で得られた沈殿物のX線回折結果を図10~13に示す。塩酸溶出では、図10のとおりCaHPO₄およびCaHPO₄・2H₂Oが主成分と推定された。硫酸溶出では、図11のとおりCa(HPO₄)(SO₄)・4H₂OおよびCaSO₄・2H₂Oの回折パターンと比較的高い一致が認められた。硝酸溶出では、図12のとおり主成分はCaHPO₄と考えられた。水酸化ナトリウム溶出では、図13のとおりCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂が主成分と推定された。リン酸塩の回収において、塩酸および硝酸溶出液に比べ、硫酸および水酸化ナトリウム溶出液で水酸化カルシウムを多く必要とするのは、前者はCaSO₄・2H₂Oの生成にもCaが消費されるため、後者はCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂の生成がPO₄:Ca=3:5(モル比)の反応であるためと推察される。

以上の結果から、塩酸または硝酸を用いるとリンを多く抽出でき、かつ水酸化カルシウムの添加量も少なくできることがわかった。ただし、コストや得られる回収物の種類などを考慮して、適切な条件を選択する必要があると考えられる。

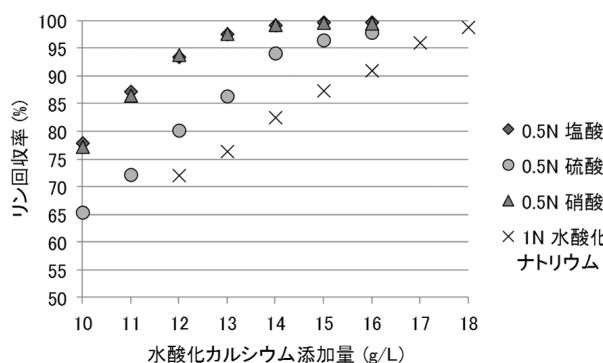


図9 水酸化カルシウム添加量とリン回収率

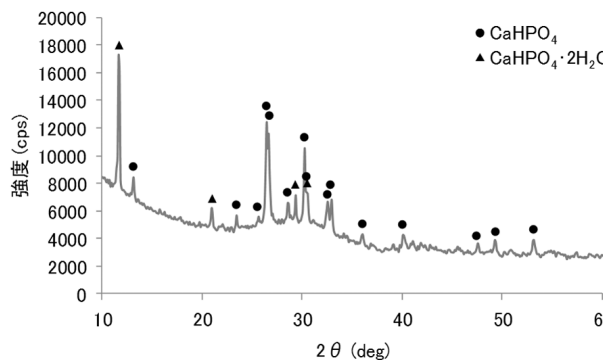


図10 塩酸溶出液からの回収物のX線回折結果

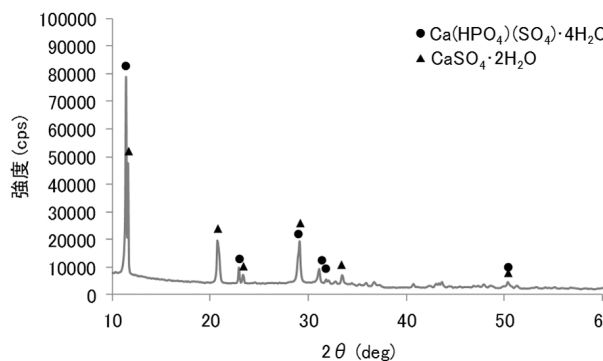


図11 硫酸溶出液からの回収物のX線回折結果

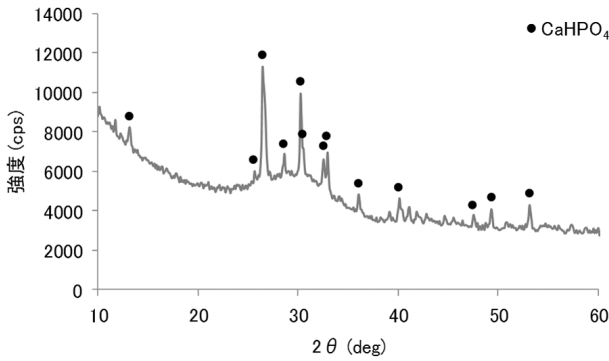


図12 硝酸溶出液からの回収物のX線回折結果

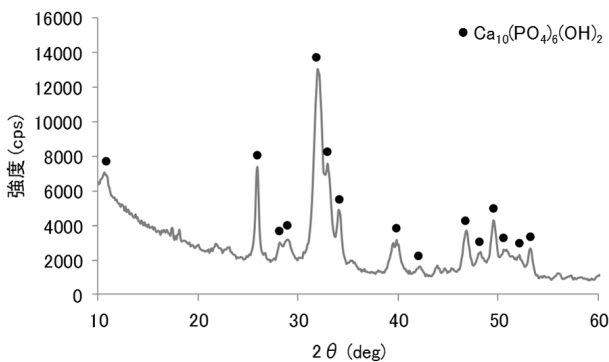


図13 水酸化ナトリウム溶出液からの回収物のX線回折結果

4.2 部分還元溶融法

4.2.1 適正条件の探索

下水污泥焼却灰の部分還元溶融法によるスラグ化の適正条件を求めるため、各種条件下において試験を行った。適正か否かの判断材料として、「溶融物の流動性」、「スラグとメタルの分離性」、「スラグの肥効成分含有量」の3つの項目について評価した。

溶融物の流動性は、水砕処理の際、るつぼからの流れ落ちやすさを表したもので、表3のとおり、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムの添加量が多いほど良好な結果が得られた。逆に、添加量が少ないと、溶融物の粘性が高く、るつぼから流れ落ちずに残存する量が多かった。このことから、適切なP₂O₅:CaO:MgOのモル比は1:2.5~3.5:2.5~3.5であることがわかった。

スラグとメタルの分離性を表4に示す。分離性が悪いと、スラグとメタルが混在する粒子の存在比率が高くなる。このような粒子は、磁石につくためメタルとして回収され、結果としてスラグの収率が低下する。溶融温度が高いほど分離性は良好で、1,400℃以上が望ましいと考えられた。

スラグのク溶性リン酸およびク溶性カリウムの含有量を表5,6に示す。ク溶性リン酸、ク溶性カリウムともに、添加物量の比較では、P₂O₅:CaO:MgO=1:2.5:2.5でもっとも多かった。理由としては、P₂O₅:CaO:MgO=1:1.5:1.5

では、リン酸およびカリウム全量の値は高いもののク溶率が低く、P₂O₅:CaO:MgO=1:3.5:3.5ではク溶率は高いものの、添加物を多くしたことにより、相対的にリン酸およびカリウム全量の値が低くなったためと推察される。また、溶融温度の比較では、ク溶性リン酸、ク溶性カリウムともに、温度が低いほど多くなる傾向が見られた。

以上の項目について総合的に評価した結果、P₂O₅:CaO:MgO=1:2.5:2.5、溶融温度1,400℃が適正な溶融条件と判断した。

表3 溶融物の流動性

添加物	無し	CaO, MgO	CaO, MgO	CaO, MgO
P ₂ O ₅ :CaO:MgO(モル比)	1:1.2:0.5	1:1.5:1.5	1:2.5:2.5	1:3.5:3.5
1,400℃	×	△	○	○
1,350℃	-	△	○	○
1,300℃	-	-	○	○

表4 スラグとメタルの分離性

添加物	無し	CaO, MgO	CaO, MgO	CaO, MgO
P ₂ O ₅ :CaO:MgO(モル比)	1:1.2:0.5	1:1.5:1.5	1:2.5:2.5	1:3.5:3.5
1,400℃	○	○	○	○
1,350℃	-	○	△	○
1,300℃	-	-	△	△

表5 スラグのク溶性リン酸含有量 (%)

添加物	無し	CaO, MgO	CaO, MgO	CaO, MgO
P ₂ O ₅ :CaO:MgO(モル比)	1:1.2:0.5	1:1.5:1.5	1:2.5:2.5	1:3.5:3.5
1,400℃	-	12.0	14.5	11.4
1,350℃	-	13.0	15.0	12.9
1,300℃	-	-	16.2	13.8

表6 スラグのク溶性カリウム含有量 (%)

添加物	無し	CaO, MgO	CaO, MgO	CaO, MgO
P ₂ O ₅ :CaO:MgO(モル比)	1:1.2:0.5	1:1.5:1.5	1:2.5:2.5	1:3.5:3.5
1,400℃	-	0.30	1.16	0.98
1,350℃	-	0.39	1.18	1.03
1,300℃	-	-	1.25	1.12

4.2.2 廃棄物由来の添加物の適用

P₂O₅:CaO:MgOのモル比を適正に調整するための添加物として、試薬の酸化カルシウムの代わりにライムケーキ焼成物を、還元剤として活性炭の代わりに農作物残渣炭化物を用いることを試みた。両者の組成は、蛍光X線分析の結果、ライムケーキ焼成物にはCaO 90%のほかにP₂O₅ 3.8%, MgO 3.7%が、農作物残渣炭化物にはC 70%のほかにK 5.8%, Ca 3.0%, Mg 1.5%が含まれていた。このことから、これらの廃棄物を用いることにより、単に試薬類の代わりとなるだけでなく、肥効成分の増加も期待できることがわかった。

なお、この試験ではアルミナ製のるつぼを使用した。前述の適正条件探索試験で用いた黒鉛のるつぼは、それ自体も還元作用を有するが、アルミナではそのような作用はないため、還元剤の添加量を増加させた。アルミナるつぼを使用した場

合、還元剤の添加量を5%とすると、黒鉛るつばで還元剤を2%とした場合と同様の性状・組成のスラグが得られることを、予備試験により確認した。

試薬添加区では、試薬CaOおよび試薬MgOを用いP₂O₅ : CaO : MgO = 1 : 2.5 : 2.5に調整し、活性炭を5%添加した。廃棄物添加区では、同一の添加量で試薬CaOをライムケーキ焼成物に、活性炭を農作物残渣炭化物に置き換えた。これらを1,400℃、15分間保持で溶融した後、水砕、乾燥、磁力選別の処理を経て、スラグおよびメタルを回収した。

試薬添加区では29.0gの原料（焼却灰+CaO+MgO）からスラグ16.9gおよびメタル1.6gが、廃棄物添加区では29.5gの原料からスラグ17.8gおよびメタル1.7gを回収できた。

回収スラグの肥効成分の分析結果を図14に示す。試薬添加スラグはク溶性リン酸14.4%、ク溶性カリウム1.48%、廃棄物添加スラグではそれぞれ15.5%、1.80%であった。いずれのスラグについても、ク溶性リン酸およびク溶性カリウムの両項目について、肥料取締法の熔成汚泥灰複合肥料の規格であるク溶性リン酸12.0%以上およびク溶性カリウム1.0%以上を満たしており、特に廃棄物添加スラグのほうが、肥効成分を多く含むことがわかった。

有害成分の含有量は、公定規格による肥効成分1%当たりの許容値をもとに、それぞれのスラグの肥効成分量から算出した許容値と比較すると、表7に示すとおり、すべての項目において十分に下回っており、規格を満たしていた。

以上のことから、廃棄物由来の添加物として、ライムケーキ焼成物および農作物残渣炭化物は適用可能であるとともに、肥効成分の増加も見込めることが示された。

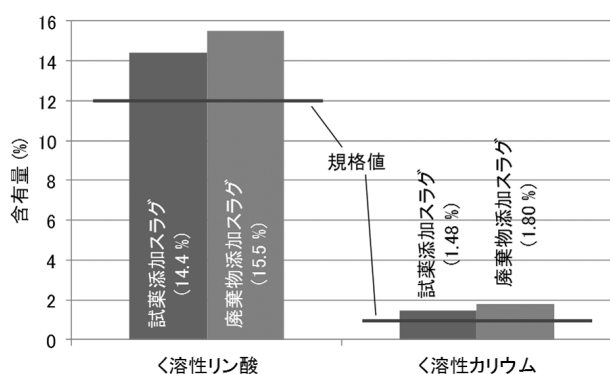


図14 スラグの肥効成分含有量

表7 スラグの有害成分含有量

	ヒ素	カドミウム	ニッケル	クロム	水銀	鉛	
公定規格 (肥効成分1% につき)	許容値 (%)	0.002	0.000075	0.005	0.05	0.00005	0.003
試薬添加 スラグ	許容値 (%)	0.03	0.0012	0.08	0.8	0.0008	0.05
	含有量 (%)	0.0003	0.000001	0.0003	0.01	<0.0000005	0.0003
廃棄物添加 スラグ	許容値 (%)	0.03	0.0013	0.09	0.9	0.0009	0.05
	含有量 (%)	0.00009	<0.0000007	0.0002	0.01	<0.0000005	0.0004

5. まとめ

札幌市の下水汚泥焼却灰を用い、リンを回収する方法として、酸アルカリ抽出法および部分還元溶融法について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 下水汚泥焼却灰からの酸液およびアルカリ液によるリンの溶出量は、酸液では酸の濃度、アルカリ液ではアルカリの濃度および温度に依存することがわかった。
- (2) 各種酸アルカリ液により抽出したリンの回収特性として、水酸化カルシウムの添加量は、抽出液のリン除去率が95%程度となるように設定するのが適切と考えられた。
- (3) 部分還元溶融法により下水汚泥焼却灰をスラグ化するための適正条件は、P₂O₅ : CaO : MgO(モル比) = 1 : 2.5 : 2.5、溶融温度1,400℃であることが明らかとなった。
- (4) 添加する酸化カルシウムおよび還元剤として、廃棄物由来であるライムケーキ焼成物および農作物残渣炭化物の適用可能性が示唆された。

謝辞

一般財団法人札幌市下水道資源公社には、下水汚泥焼却灰の採取等において、ご協力をいただきました。また、本研究で使用したICP質量分析装置、イオンクロマトグラフおよびX線回折装置は、公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 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) 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター：肥料等試験法、(2013)
- 3) 一般財団法人 札幌市下水道資源公社：調査研究事業報告書、第30号、p.12、(2013)
- 4) 岩井良博・定塚徹治・小林 剛・亀屋隆志・三宅祐一・小松貴司・高木禎史・三品文雄：下水汚泥焼却灰を原料とした熔成リン酸質肥料製造における各種成分比と溶融条件の影響、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.20, No.3, pp.203-216、(2009)