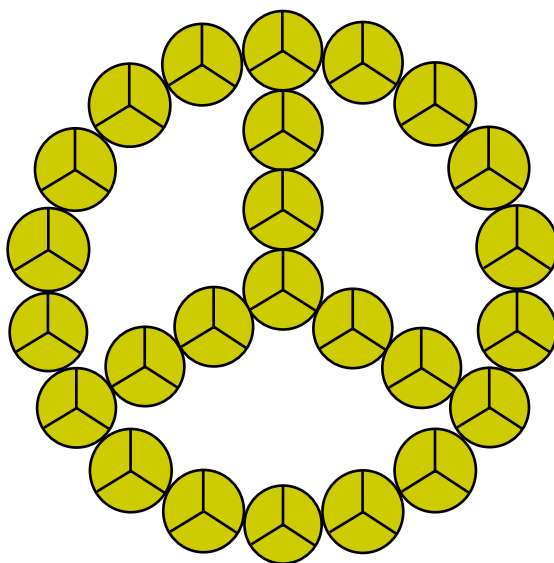


PHOSPHORUS LETTER

創立 30 周年記念

無機リン化学の基礎と応用



日本無機リン化学会

JAPANESE ASSOCIATION OF INORGANIC PHOSPHORUS CHEMISTRY

<http://www.jaipc.jp>

7.8.1 下水汚泥等からのリン回収と利用

Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge and Reuse of the Recovered Phosphorus

徳島大学 大学院ソシオテクノサイエンス研究部

杉山 茂

Shigeru SUGIYAMA

1. はじめに

本誌でも度々指摘されているように、リン枯渇に向けた対策は喫緊の課題である。我が国は、リンの原料となるリン鉱石を100%輸入しているため、リン鉱石産出国の動向に大きく影響されている。例えば、リン資源を戦略物質として捕らえ、リン鉱石の輸出を1997年に停止した米国の影響により、モロッコからの輸入が急増した²⁾。さらに、第2の輸出国であった中国では、2008年8月の四川大震災の震源地がリン鉱石の採掘場の周辺に集中したため、リンの国外流出を制限した影響により^{2,4)}、輸入リン鉱石の価格が3倍以上上昇し、それに伴って国内の肥料販売価格も上昇した。現在のリン鉱石の価格は、四川大震災前の状態に戻っているが、枯渇資源としてのリン資源対応が必要なことは明確である。燃焼すると無くなってしまいう石油資源と異なり、リン鉱石として我が国に入って来たリン資源は、形を変えて国内に保持される。例えば、施肥されるリン酸肥料の大部分は、植物に取り込まれずに環境水系に排出される。このような農業廃液とともに、家畜排せつ物、家庭排水、工業排水などリンを含む排水が集積する下水およびその汚泥には、2002年度のデータによれば、年間に輸入されるリン鉱石の36%に匹敵するリンが含まれている⁵⁾。したがって、この下水汚泥のような含リン廃棄物からリンを回収し、再利用できれば、リン資源のリサイクルが

構築でき、リン資源の安定供給に大きく寄与することになる。我が国では、リンのリサイクルの重要性について、世界に先駆けて2008年に産学官が連携して“リン資源リサイクル推進協議会”が設立され、そのメンバーが中心となって“リン資源の回収と有効利用”が発刊された³⁾。さらに、国土交通省都市・地域整備局下水道部が下水道に含まれるリン資源に着目し、“下水道におけるリン資源化の手引き”を2010年に発表している²⁾。

このような背景のもと、本稿では、含リン廃棄物として下水汚泥を取り上げる。下水汚泥からのリンの回収技術や回収リンの利用については、本誌でも多く取り上げられているが⁶⁻¹³⁾、ここではパイロットプラント化までされており、前出の手引きにおいても実用可能なリン回収技術として挙げられている²⁾、HAP法、MAP法、灰アルカリ抽出法、部分還元溶融法を概説するとともに、回収したリンの再利用法について述べる。

2. 下水汚泥について

人間1人当たり1日に生活污水として排出するリン量は1.2gと報告されており、全国では1年間に5万トンリンが下水に排出されていることになる¹⁴⁾。さらに、下水には上記のような様々な背景を持ち、リンを含んでいる排水が流れ込んで下水汚泥を形成しているため、下水汚泥由来のリンを原因

第7章 応用

とする富栄養化が問題となっている。したがって、下水汚泥からのリンの除去を行えば、リンの枯渇資源対策と水環境浄化の双方を行うことができるため、様々なリン除去方法が提案されている。下水処理とリン回収の概要を図1に示す²⁾。図1の初沈の部分で下水中の汚泥物を物理的に除去し（一次処理）、反応槽における細菌による有機物を分解した（二次処理）処理水において、沈殿しない水溶液部分からの反応槽以降におけるリンの除去により水溶液系のリン回収が行われ、最終的には焼却灰中にリンは濃縮される。本稿では、下水汚泥の水溶液系からのリン回収技術として HAP 法, MAP 法および下水汚泥の最終処理状態である焼却灰からのリン回収技術として灰アルカリ抽出法, 部分還元溶融法を取り上げる。

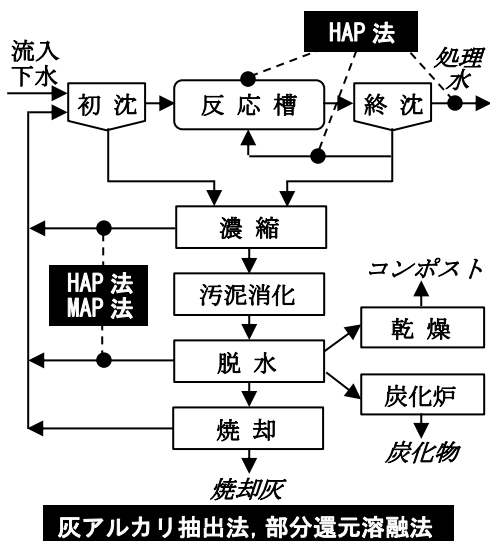


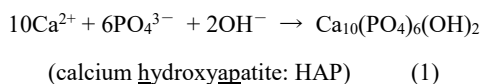
図1 各種リン除去プロセスを伴う下水処理フロー²⁾

3. 各種リン回収技術と回収リンの利用

3.1 HAP 法と回収リンの利用

最も古くから知られているリンの除去法は、下水（二次処理水）に石灰や金属塩などの凝集剤を添加し、リンを不溶化し沈殿除去する。この際に、石灰

を凝集剤とした場合は、下水中のリン酸イオンがカルシウムカチオンと反応し、難溶性のカルシウムヒドロキシアパタイト（HAP）が沈殿として得られる（石灰凝集沈殿法）。この場合、pH を高く設定する必要があり、沈殿する微細な HAP を分離するための特殊な操作、または微細沈殿の造粒操作が必要になる。一方、HAP 法は基本的には、石灰凝集沈殿法と同様である。



石灰凝集沈殿法と異なり、種結晶を利用する。沈殿する HAP が種結晶表面を覆うことにより、固液分離の回収が容易な粒状物として回収できるため、回収が容易である。さらに、カルシウムカチオンとリン酸アニオンの反応において、図2に示した溶解度曲線と過溶解度曲線の間の領域（準安定域）に下水の過飽和度を調整し、種結晶表面での HAP の析出を促すため¹⁵⁾、石灰凝集沈殿法よりも低い pH で

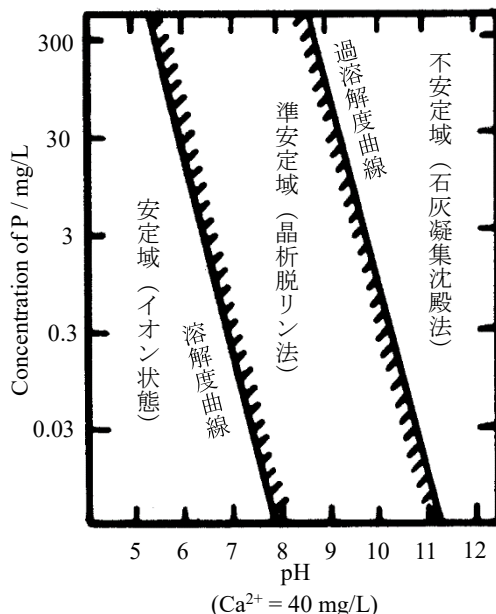


図2 カルシウムヒドロキシアパタイトの溶解度¹⁵⁾

回収が可能となる。したがって、添加するアルカリ薬剤の添加も石灰凝集沈殿法に比較すると格段に減少できる特徴がある。このため、HAP法は晶析脱リン法とも呼ばれる。種結晶にHAPを用いると、晶析物も純度の高いHAPとなるため、その後の利用も容易である。このため、図1で示したようにHAP法は、二次処理水以外からのリン回収に利用されている。

このような特徴があるため、岐阜県下呂市、福島県北塩原村、さらには愛知万博等、日本各地で実証試験が実施されてきたが²⁾、二次処理水に炭酸が溶解していると、HPAよりは炭酸カルシウムや炭酸アパタイトが種結晶の表面を覆い、リンの回収効率が悪化することが明らかになった。したがって、HAP法では脱炭酸工程を取り入れた図3が基本フローとなっている¹⁶⁾。二次処理水の脱炭素工程では、pHを4.5まで下げて空気を送り込み、二次処理水に含まれる炭酸由来物質から炭酸を遊離させる炭酸ガストリッピングを行い除去する。その後、消石灰によりHAPの晶析に相応しいpH(pH=9)に調整して、晶析反応槽にてHAP法を行うものである。晶析反応槽には、HAPの析出による種結晶の固結と凝集物による閉塞を防ぐために、逆洗装置が付いている。HAP法の利点は、アルカリ薬剤の使用量が少ないことであるが、脱炭酸工程を取り入れたことにより、使用薬剤量の低減ができなくなっている現状がある。このため、HAP法はパイロットプラントまでの展開にとどまる例が多くなったと考えられる。脱炭酸工程を不要とするため、種結晶の検討が行われ、トバモライト(ケイ酸カルシウム)を主成分とする種結晶の利用も検討されている¹⁷⁾。

HAP法で下水から回収される生産物の組成例は、水分13.7%、リン酸(P_2O_5)全量26.0%、く溶性リン酸(P_2O_5)15.8%、水溶性リン酸(P_2O_5)0.07%、石灰

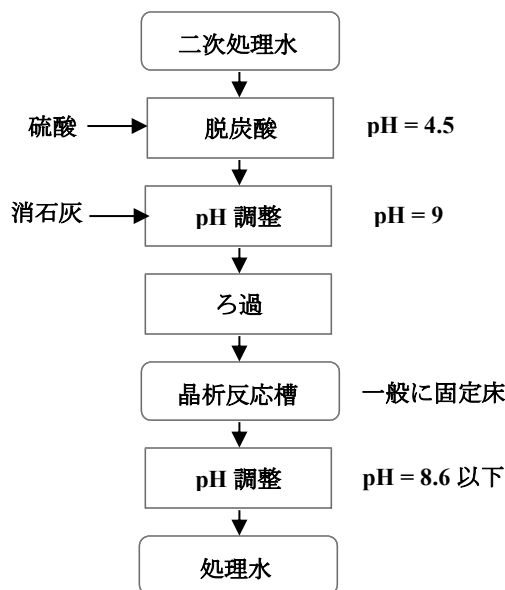


図3 HAP法の基本フロー¹⁶⁾

(CaO)全量25.0%であり²⁾、不純物をほとんど含んでいない。回収の際には、白色の5mm以下の粒径で回収されるが、回収時の反応や攪拌条件に粒径や粒径分布は依存する。したがって、リン酸質肥料として登録され、例えば福島県北塩原村ではベニバナインゲンを用いた施肥効果の検討から、収穫枝豆数比で[肥料添加無し]:[市販肥料]:[HAP肥料]=100:108:137の高い施肥効果も報告されている²⁾。リンの回収後の利用として、ほとんどの部分が肥料として考えられているのは、HAPがリン鉱石の主成分であるということを考えると、現状のリン鉱石由来のリン化合物製造プロセスに直接還元することができるため、回収リンを肥料だけでなく、先端材料の製造に現状のプロセスを変更せずに転用できることは留意すべきである。

3.2 MAP法と回収リンの利用

HAP法と異なり、種結晶を用いずに、下水道中のリン酸イオンとアンモニウムイオンにマグネシ

第7章 応用

ウムイオンを加え、アルカリ条件下、リン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) の微細結晶が得られるため、リン酸とともにアンモニアを同時に回収できる。下水にアルカリ試薬と塩化マグネシウムを添加することになるが、塩化マグネシウムが効果であるため、海水中のマグネシウムを利用する場合もある¹⁸⁾。

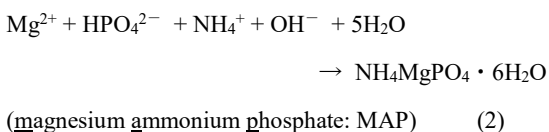


図2に溶解度関係を示した HAP 法と異なり、結晶の基になるリン酸イオン、アンモニウムイオンとマグネシウムイオン、いずれも過溶解度よりも高い濃度の不安定域の条件で MAP 核を発生させ、その後準安定域の濃度条件下で MAP 核を結晶成長させ、ろ過可能な顆粒状結晶を得る方法である⁶⁾。福岡市、島根県宍道湖流域、大阪市等に MAP 処理施設があるが、福岡市のフローは図4に示したようになっている²⁾。この下水処理においては、嫌気性消化槽を用いているため、汚泥に取り込まれたリンが再放出され、返流水に高濃度のリンが戻ってしまう。返流水中のリンの濃度を安定的に低く保つために

MAP 処理が採用されている。MAP 法による問題点は、微細 MAP 粒子が返流水に戻ってしまうことと、流通系の配管や反応槽等によって MAP のスケール生成による閉塞が起こることが指摘されている。前者に対しては、液体サイクロンの採用により低減されている。後者に対しては、MAP の特徴でもあるため、基本的な対応は難しいが、流動層回収装置の開発が広く検討されている¹⁹⁾。

MAP 法で下水から回収される生産物の組成例は、水分 3.3%、アンモニア性窒素 5.5%、く溶性リン酸 (P₂O₅) 27.6%、水溶性リン酸(P₂O₅) 0.4%、く溶性苦土(MgO) 15.5%、水溶性苦土(MgO) 1.4%であり²⁾、不純物をほとんど含んでいない²⁾。前述の HAP 法の場合と同様に、回収の際には、白色の 5 mm 以下の粒状で回収されるが、処理施設によっては若干黒味を帯びる。回収時の反応や攪拌条件に粒子径や粒径分布は依存する。MAP は、肥料の 3 大成分の中の窒素とリンを含んでいるため、肥料としての利用が有望視されている。2010 年にはリン酸肥料の肥効を同一条件でチンゲンサイと水稻を用いたポット試験の比較が報告され、MAP は、脱リンスラグ、茶灰、鶏糞灰、熔リン、過リン酸石灰 (過石) など施肥効果が認知されているリン酸肥料より良好な効果が報告されている²⁾。一方、窒素とリンを

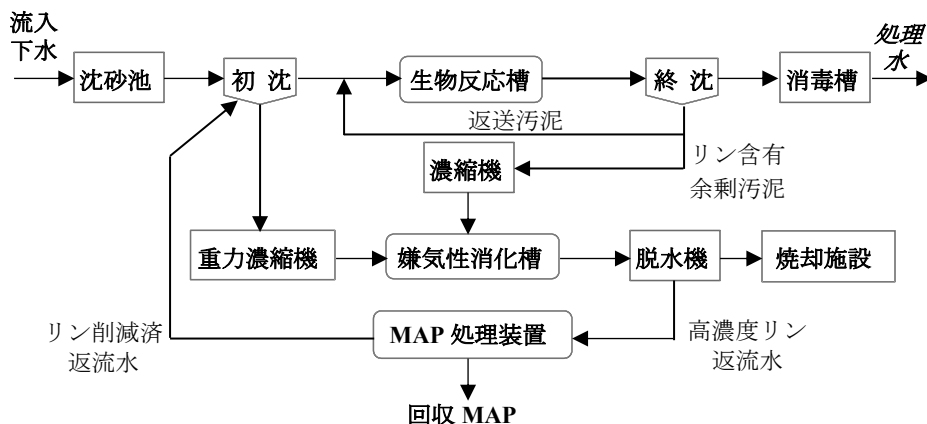


図4 MAP 処理を伴う下水処理フロー²⁾

等モル含んでいるため、一方の成分が十分にある土壌に対しては不都合を生じる場合がある。このような、MAP 特有の背景から、肥料とともに土壌改質剤としての利用が期待される。最近、MAP を 60～100℃程度で熱するとアンモニアを脱離し、リン酸一水素マグネシウム(MgHPO₄)が生成し、生成した MgHPO₄ が室温で水溶性アンモニウムを吸収し、MAP に戻ることが報告されている²⁰⁾。この技術が宇宙空間で実現できれば、宇宙ステーションなどで人類が生活する際の尿から高純度のアンモニアを半永久的に取ることができるため、NASA などが先端材料として MAP に注目を置き始めている。

3.3 灰アルカリ抽出法と回収リンの利用

灰アルカリ抽出法は図 5 に示すように、下水汚泥の最終処理状態である焼却灰を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させ、得られるアルカリ溶出液に水酸化カルシウムを添加することにより、リン酸カルシウムを結晶として析出させ、アルミン酸ナトリウム溶液と分離することにより、リンを回収する技術である^{3,21)}。一般にこのような焼却灰のアルカリや酸処理の場合、焼却灰中のアルミニウムとリンによって生成するリン酸アルミニウムにしてしまうと、利用価値が無くなるが、この方法では安価な薬品とアルカリ条件だけを利用し、利用範囲が広いリン酸カルシウムを得る簡便な方法である。焼却灰を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させることにより、“リン酸イオンを多く含む溶出液”と“リン等が除去された脱リン灰”に分離する。この溶出液に水酸化カルシウムを添加させることによりリン酸カルシウムを得る方法である。HAP 法や MAP 法のようなリン濃度が希薄な水溶液を対象とした場合に比べ、極めてリンの濃度が高い焼却灰を対象とするため、回収リンあたりの装置

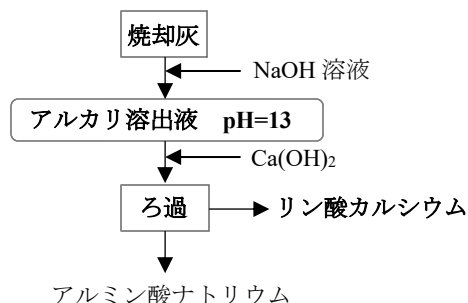


図 5 灰アルカリ抽出法による焼却灰からのリン回収フロー³⁾

規模を小規模に抑えることができる。さらに、アルカリ溶液の再利用を行い、反応温度も近接する焼却炉からの廃熱利用ができる 50～70℃程度であるため、運転経費の低減に対しても有利であり、パイロットプラントも岐阜市に設置されている。

灰アルカリ抽出法により焼却灰から回収される生産物は白色粉末として得られ、組成例は、水分 2.5%、リン酸(P₂O₅)全量 33.2%、く溶性リン酸(P₂O₅) 31.1%、石灰(CaO)全量 50.8%であり、ヒ素、ニッケル、クロム、鉛等の有害重金属も微量であるが含まれる²⁾。肥料取締法による重金属類濃度上限値の目安をクリアできれば、肥料として有望である。例えば、植害および肥効の比較試験を HAP 法で得られた晶析リン酸と本法で得られた回収リン酸を用いて行って得られた結果が興味深い³⁾。植害試験によると、発芽率は同程度であったのに対し、収穫時の収穫量(生体重指数)は、明らかに本法で得られた回収リン酸のほうが高く、回収リンに含まれる微量有害重金属による生育異常は見られていない。さらに、肥効試験の結果からも本法で得られた回収リン酸は、晶析リン酸と同程度の効果が認められており、肥料としての利用が期待される。また、HAP 法の項で指摘したように、回収リン酸は主にリン酸カルシウムから成っており、その組成は海外から輸入されているリン鉱石に近いために、代替リン鉱石とし

第7章 応用

て利用することも可能である。

3.4 部分還元溶融法と回収リンの利用

下水汚泥の最終処理状態である焼却灰には、主要成分であるリン酸、MgO、CaO、SiO₂とともに、多くの重金属が含まれる。さらに、含有されるリン酸の平均70%がく溶性リン酸である^{3,22)}。ここまでも、しばしば出てきている“く溶性”は、2%クエン酸溶液への溶解性能を示し、く溶性のリン酸は水には溶解しないが、植物の根から分泌される有機酸により溶解され、植物に取り込まれる²³⁾。緩効性肥料に含まれるリン酸の大部分は、く溶性リン酸であるが、70%程度しかない焼却灰中のリン酸は全てを有効に利用することができない。部分還元溶融法は、図6に示すように、このような焼却灰の肥料としての欠点を改善するため、焼却灰の主要成分であるリン酸、MgO、CaO、SiO₂の比率が最終生成物（熔成汚泥灰複合肥料）中で有効な比となるとともに、重金属の存在割合が削減できるよう、焼却灰に添加物を加える。その後、1400℃程度の高温で部分還元溶融することで、リン酸成分の大部分をく溶性に変え、さらに重金属等を分離する肥料製造技術である^{2,3)}。本技術により、平均70%しかなく溶性リン酸が95%程度まで改善でき、焼却灰中のリン酸

以外の成分（MgO、CaO、SiO₂等）も肥料の構成成分として利用できる。さらには、重金属も有価物として回収、リサイクルできるため、焼却灰をほぼ全量利用できることになる。

部分還元溶融法により乳白色のスラグが得られ、大きさや形状は冷却の仕方で異なる²⁾。粉末の組成例は、水分0.02%、リン酸(P₂O₅)全量18.9%、く溶性リン酸(P₂O₅)18.6%、加里(K₂O)全量1.8%、石灰(CaO)全量28.5%、苦土(MgO)全量16.0%、く溶性苦土(MgO)15.9%、ケイ酸(SiO₂)23.0%、アルカリ分49.9%、酸化アルミニウム10.0%であり、HAP法、MAP法、灰アルカリ抽出法に比較すると、リン酸の含有量は低いが、肥料成分としてカリウム、ケイ酸、マグネシウムを含む特徴がある²⁾。本法で得られた熔成汚泥灰複合肥料が最も適していると考えられる水稻を用いた肥効試験では、比較に用いた過リン酸石灰と同等またはそれ以上の効果も報告されている³⁾。本法によって得られる回収物は、2004年の肥料取締法公定規格改定に伴って制定された熔成汚泥灰複合肥料として認定されている。現在までに、熔融炉の設備投資などがあるためパイロットプラント等での稼動実績例はないが、その有用性のための実装に向けた試算等も行われている^{2,3)}。また、焼却灰からリン酸としてではなく工業材料と

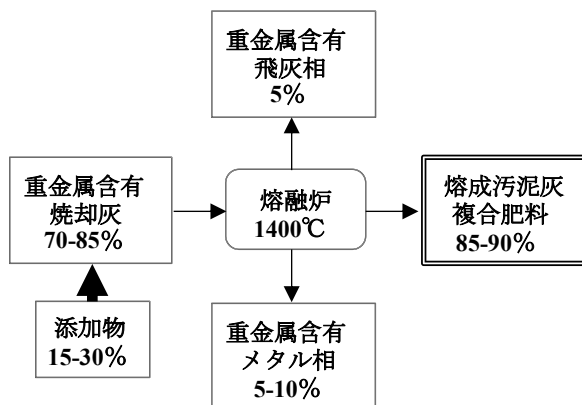


図6 部分還元溶融法の概要³⁾

して重要な黄リンを得るために、添加物としてコークスを入れる完全還元溶融法の検討も進んでいる²⁴⁾。

4. 最後に

本稿では、枯渇資源リンの問題に対応するリン回収技術のうち、下水からのリンの回収および回収後の用途について、社会実装が近いと思われる技術について概説した。本稿をきっかけとして、リンの枯渇の危機と、危機の解消のため従来厄介者でしかなかった下水および下水汚泥が人類の恒久的な繁栄につながる大きな可能性を持つ資源であることを理解していただければ幸いである。

引用文献

- (1) Sugiyama, S. *Phosphorus Lett.*, **2010**, *68*, 19-26.
- (2) 下水道におけるリン資源化検討会, 下水道におけるリン資源化の手引き, 国土交通省都市・地域整備局下水道部 (2010).
- (3) 大竹久夫監修, リン資源の回収と有効利用, サイエンス&テクノロジー (2009).
- (4) Cordell, D.; Drangert, J.; White, S. *Global Environ. Change*, **2009**, *19*, 292-305.
- (5) Matsubae-Yokoyama, K.; Kubo, H.; Nakajima, K.; Nagasaka, T. *J. Indust. Ecol.*, **2009**, *13*, 687-705.
- (6) Hashimoto, K.; Toda, Y. *Phosphorus Lett.*, **2002**, *44*, 12-19.
- (7) Suzuki, T.; Kawamoto, A. *Phosphorus Lett.*, **2002**, *44*, 27-33.
- (8) Moriyama, K. *Phosphorus Lett.*, **2004**, *49*, 4-9.
- (9) Miyake, H. *Phosphorus Lett.*, **2004**, *49*, 10-18.
- (10) Komatsu, T.; Iwai, Y.; Jozuka, T.; Kuboyama, S.; Goto, I. *Phosphorus Lett.*, **2004**, *49*, 19-30.
- (11) Umugaki, T. *Phosphorus Lett.*, **2008**, *61*, 4-9.
- (12) Yokogawa, Y. *Phosphorus Lett.*, **2012**, *73*, 7-13.
- (13) Tafu, M. *Phosphorus Lett.*, **2012**, *75*, 13-16.
- (14) 下水道施設計画・設計指針と解説 (前編), 日本下水道協会, p.45, (1994).
- (15) 村田恒雄編, 下水の高度処理技術, 理工図書, p.178, (1996).
- (16) 日本下水道協会, 高度処理施設設計マニュアル(案), (1994).
- (17) 森山克美, 三縄義和, 小島利広, 福島祐一, 松本忠司, 下水道協会誌, **2000**, *37*, 107-119.
- (18) 神代和幸, 奥村裕司, 下水協会誌, **1997**, *34*, 60-64.
- (19) Hirasawa, I.; Kaneko, S.; Kanai, Y.; Hosoya, S.; Okuyama, K.; Kamahara, T. *J. Crystal Growth*, **2002**, *237-239*, 2183-2187.
- (20) Sugiyama, S.; Yokoyama, M.; Ishizuka, H.; Sotowa, K.-I.; Tomida, T.; Shigemoto, N. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *292*, 133-138.
- (21) 宇城硯弥, 再生と利用, **2003**, *26*, 52-57.
- (22) 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, 廃棄物資源循環学会論文誌, **2009**, *20*, 203-216.
- (23) 藤原俊六郎, 小川吉雄, 安西徹郎, 加藤哲郎編, 土壌肥料用語辞典, 農文協, pp.211-212 (1998).
- (24) 中原啓介, 南條行雄, 再生と利用, **2003**, *26*, 67-73.