

資料

下水汚泥等から回収されたリン資源の有効利用に関する研究

佐々木正人, 足立良富*, 岡正人, 西川治光

要 旨

下水汚泥をはじめとする国内未利用・低利用資源から回収されたリン資源の有効利用が求められている。また、現在、岐阜県内の下水処理施設でもリン資源としての回収が始まっているが、その用途は主に肥料としての再利用が検討されている。以上の背景から、回収リン資源について付加価値の高い工業製品への用途開発を検討するため、下水汚泥から回収されたリン資源を有効活用するために必要な情報・技術の調査を実施した。また、併せて回収リン資源の形状および性状調査などについても実施した。

下水汚泥焼却灰から回収されたリン酸塩化合物のリン回収プロセスについては、下水汚泥焼却灰から強アルカリ溶液によりリン酸イオンを抽出し、リン酸カルシウム化合物として回収するシステムであった。また、回収リン酸塩の形態分析を行ったところ、主要成分はリン酸カルシウムであり、その結晶形態はヒドロキシアパタイト(HAp)とリン酸水素カルシウムであることがわかった。

キーワード：下水汚泥, 回収リン資源, 有効利用

1 はじめに

リンは、農業分野では肥料の三要素の一つに位置づけられ、生物の生存にとって必須の元素である。このため、リン（リン酸）を肥効成分とする肥料が従来から大量に生産・消費されている。自然界では、リン酸は非常に溶解度の低い鉱石の風化や溶解によって供給されることからリン酸は生物生産の律速物質であり、長い人類の農業の歴史において不足し続けてきた物質である。このようなリン肥料の原料には、主にリン鉱石が用いられているが、工業用に利用されるリン酸含有率30%(P₂O₅として:P換算約13%)以上の優良なリン鉱床は国内にはなく、我が国は全量を輸入に頼っている状況にある¹⁾。

このような現状の中、世界的なリン資源の逼迫や主要産出国の輸出制限により、下水汚泥をはじめとする国内未利用・低利用資源からのリン回収・活用が強く求められており、現在、岐阜市の下水処理施設でもリンの資源としての回収が始まり、主に肥料としての再利用を検討している。

しかし、工業用などさらに付加価値が高いリン資源の有効利用が可能になればリンのリサイクルは飛躍的に増加するものと期待される。そこで、当研究所ではリン資源の有効利用、特に環境浄化材料への応用を目的として、岐阜市北部プラントの協力を得て下水汚泥焼却灰から回収されたリン酸塩化合物の具体的な利用方法を検討するため、予備的調査を実施した。

2 調査方法

下水汚泥等から回収されるリン資源の有効利用について検討するにあたり、現在のリン資源の現状の把握、日本国内におけるリンの利用用途、岐阜市の下水汚泥焼却灰からのリン回収の方法についての情報収集を行った。

また、岐阜市北部プラントの下水汚泥焼却灰から回収されたリン酸塩化合物（実験プラントからの回収物）の組成及び形態についての分析を行った。

岐阜県保健環境研究所：504-0838 岐阜県各務原市那加不動丘1-1

* 現 岐阜県産業技術センター：501-6014 岐阜県羽島郡笠松町北及47

2.1 回収リン酸塩化合物の組成及び形態分析方法

2.1.1 蛍光X線分析及びX線回折

蛍光X線分析は、あらかじめ低温乾燥機を用いて、試料を40°Cで約12時間乾燥させ、メノウ乳鉢で粉碎し、加圧器にてプレスを行いペレット上に成形し、その後エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて、Fundamental Parameter法により半定量分析をおこなった。X線回折は、試料をメノウ乳鉢で潰し粒が残らないように粉碎し、標準試料ホルダーにガラスプレートを用いて測定表面が平滑になるよう成形後、表1示す条件において分析を行った。

表1 X線回折 諸条件

X線ターゲット	Cu, 30 kV, 15 mA
フィルター	Kβ
スリット	発散; Variable, 散乱; 4.2 deg, 受光; 0.3mm
カウンター	シンチレーションカウンタ
走査モード	連続
スキャンスピード	6.0° /min
サンプリング幅	0.010°
走査軸	2θ / θ
走査範囲	5.0 ~ 60.0°

2.1.2 陰イオン分析

試料を2mmのふるいにかけて、純水との割合が1対10になるように混合し、30分間超音波抽出をおこなった。その後0.45μmのメンブランフィルターを用いて上澄み液を吸引ろ過し、残った沈殿物に純水150mlを新たに加え、再度30分間超音波抽出を行った。これをさらに2回繰り返し、計4回、120分間超音波抽出を行うって試験液とし、各抽出液をイオンクロマトグラフによって定量し、含有量を求めた。

2.1.3 陽イオン分析

陰イオン分析と同様の前処理操作を行い、試験液を得た後、各抽出液についてナトリウムイオン及びカリウムイオンについては、原子吸光光度法にて定量し、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンについては、ICP発光分析法にて定量を行い、それぞれの含有量を求めた。

3 結果及び考察

3.1 リン資源の現状の把握

日本はリン資源の大部分をリン鉱石として輸入している。図1はその輸入量の推移を示しているが、

近年、中国、モロッコ等に依存している。各国の輸出制限政策などにより、輸入量が減少しているのが現状である。

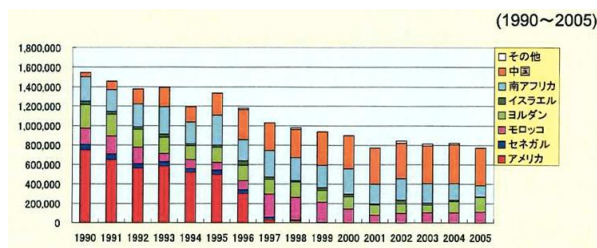
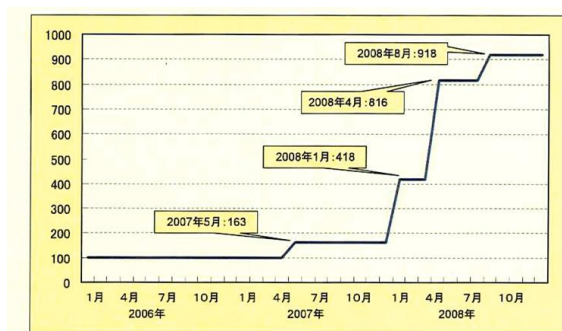


図1 日本のリン鉱石の国別輸入量の推移

また、図2には、リン鉱石の価格変動を示した²⁾。図より2008年には2006年の約9倍に価格が上昇している現状にある。そのため、すでにアメリカ合衆国では戦略物資として輸出を禁止しており、有力な産出国である中国も輸出を制限し化学肥料へ加工しての輸出へとシフトする傾向となっている¹⁾。



○リン鉱石の国際価格は、2006年との比で見れば、約9倍に上昇している。

図2 リン鉱石の国際市況 (指数)

このように我が国では近い将来輸入リン資源の不足・枯渇が危惧されている。

3.2 リンの利用用途

現在日本におけるリンの約80%は化学肥料に使われており、数%が家畜飼料添加用、残りの十数%が界面活性剤や金属処理³⁾などに使われているが、優良なリン鉱石については、可採埋蔵量が限られており採掘可能年数は60年程度といわれる世界的な枯渇資源である。図3に、主な日本におけるリンの利用用途を示した。

リンは生物の構成成分として不可欠であり、現在の日本においては、工業用では食品添加物としても

利用されている。

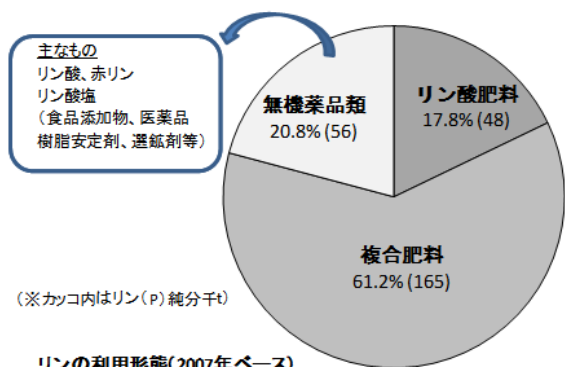


図3 日本におけるリンの利用用途

3.3 岐阜市の下水汚泥焼却灰からリン回収プラント調査

リン資源については、昨今のリン資源回収の重要性の認識の広まりから、近年、下水道等の生活排水処理分野では、リン資源回収の技術開発が行われており、そのいくつかは実用化されている⁴⁾。

岐阜県においても、岐阜市上下水道事業部において下水汚泥からのリン資源回収が行われているが、その背景としては、岐阜市（北部プラント）では従来、下水汚泥焼却灰を路盤材として再利用してきたが、その「はけ口」が行き詰まりを見せてきたため、路盤材製造を取りやめ、全国で初めて「下水汚泥焼却灰からリンを回収するプラント」を計画・稼働させたこととなった。数年にわたるミニプラント実験を実施し、平成22年3月から大型プラントが本格稼働している。図4に岐阜市における下水汚泥焼却灰からリンの回収方法を示した。

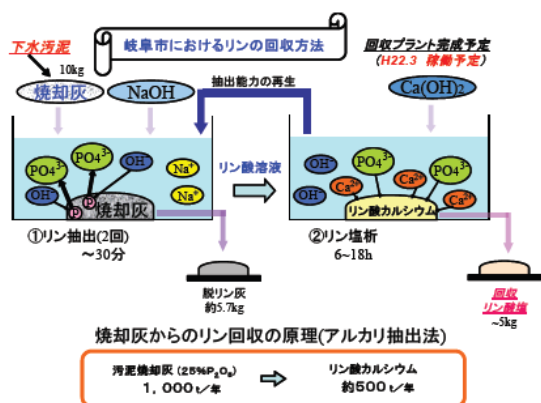


図4 岐阜市における下水汚泥焼却灰からのリン回収方法

本プラントではまず、下水汚泥焼却灰を強アルカリ溶液に浸漬し、リン酸イオンを抽出する。抽出したリン酸イオンを別の槽に移し、これに消石灰を投入して反応させ、リン酸カルシウム化合物として回収するシステムである。この方式では年間約千トンの下水汚泥焼却灰から約500トンのリン酸カルシウム系化合物を回収することができることがわかった。

3.4 回収リン酸塩の組成と形態分析

岐阜市の下水汚泥焼却灰からのリン回収プラント（実験用ミニプラント）で得られたリン酸カルシウム系化合物含有サンプルについて、蛍光X線分析により得られた分析結果を表2に示す。また溶出試験により得られた主要イオンの結果について表3に併せて示す。

表2 蛍光X線分析結果 (%)

元素名	含有量
カルシウム	56
リン	31
アルミニウム	3.8
ケイ素	3.2
硫黄	2.2
マグネシウム	0.31
鉄	0.17
カリウム	0.17
ストロンチウム	0.04
亜鉛	0.03

表3 溶出試験による主要イオン成分結果
陰イオン分析結果 (mg/Kg)

項目	成分量
リン酸イオン	1.3
フッ素イオン	0.1 未満
塩化物イオン	120
亜硝酸イオン	1.7
硝酸イオン	17
硫酸イオン	180

陽イオン分析結果 (mg/Kg)	
項目	成分量
ナトリウムイオン	1.3
カリウムイオン	0.1 未満
カルシウムイオン	120
マグネシウムイオン	1.7
硝酸イオン	17
硫酸イオン	180

蛍光X線の分析結果から、回収リン酸塩化合物サンプルの主要成分は、カルシウムならびにリンを主成分とした、リン酸カルシウムであると推定され、その他含まれる成分としては、アルミニウム、ケイ素、硫黄などが含まれていることがわかった。また、X線回折の結果、その結晶形態については、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) とリン酸水素カルシウム (CaHPO_4) が混在する状態であることがわかった。

溶出試験の各種主要イオン成分結果からは、蛍光X線による主要成分のカルシウムが多く溶出していたが、一方のリンについては、それほど溶出はしておらず、このことからその組成はリン酸カルシウムを主成分としていることが窺える。この中で、カルシウムが多く溶出しているのは、おそらくリン酸カルシウムとしてリンを回収するために添加する消石灰に含まれるカルシウムが多く残っているため、その溶出量が多くなったものと思われる。また、その他の成分についても有害な成分等の溶出は見受けられず、回収リン資源の有効利用として、環境浄化材料への適応についても問題が無いものと考えられる。

3.5 回収リン資源の有効利用に関する適応性

上記での述べたとおり、岐阜市の下水汚泥焼却施設より回収された回収リン酸塩化合物は、その組成については、リン酸カルシウムを主成分としており、結晶形態については、ヒドロキシアパタイトならびにリン酸水素カルシウムが混在している。

ヒドロキシアパタイト(HAp)等のリン酸塩化合物は、色素等の特異的吸着性能、重金属とのイオン交換能、ガス状汚染物質等の接触分解性能などを有す

る機能性材料として注目されており、現在では環境浄化への応用も期待されている⁵⁾。

また、当研究所においては、これまでにHAp上でのトリクロロエチレン等の接触分解や硫黄系悪臭物質の光照射下での分解について基礎的な検討を行い、その機能発現機構についても研究を行っている^{6, 7, 8)}。

このような背景から、下水汚泥焼却施設より回収された回収リン酸塩化合物については、その結晶形態を加熱処理または化学処理等を加えることによって、HApへの形態変換法を確立することが可能になれば、回収リン酸塩化合物を肥料としての利用だけではなく、環境浄化材料として工業的にもより付加価値の高いリン資源としての有効活用が可能と考えられる。

4 まとめ

現在の日本においてリン資源の大部分はリン鉱石として輸入しているが、昨今では、世界各国においてリン資源の輸出制限施策などにより輸入量が減少しており、その価格変動は、2008年には2006年の約9倍に価格が上昇している。

岐阜市北部プラントの下水汚泥焼却灰から回収されたリン酸塩化合物については、リン酸カルシウムを主成分としており、その結晶形態についてはヒドロキシアパタイトならびにリン酸水素カルシウムであった。また、溶出試験結果からも、有害成分等の溶出は認められず、回収リン酸塩化合物として環境浄化材料等への有効利用を行う上においても、問題のない材料であることを確認した。

今後、回収リン資源の有効利用に関する研究を推進するにあたり、セラミックス研究に優れた実績のある名古屋工業大学(セラミックス基盤工学研究センター：多治見市)およびリン酸カルシウム製造企業である太平化学産業株式会社(本社：大阪市，春日井工場)と共同で研究を推進し、また、引き続き岐阜市上下水道事業部(北部プラント)には試料提供などで協力していただく予定である。

謝辞

本調査を実施するにあたり、下水汚泥焼却灰から得られた回収リン酸塩化合物の提供等のご協力いただきました岐阜市上下水道事業部ならびに岐阜市北部プラントの担当諸氏に深謝いたします。

なお、本研究は平成21年度次世代産業プロジェクト調査研究事業費で実施したものである。

文献

- 1) (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構：金属鉱物資源マテリアルフロー2006，平成18年度調査レポート，267-273，2006.
- 2) 国土交通省 下水・下水汚泥からのリン回収・活用に関する検討会 配布資料.
- 3) Valsami-Jones, E. 2004. Phosphorus availability in the 21st century
- 4) 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展望と現状，土木学会論文集 G，63，No.4，413-424，2007
- 5) 森口武史，矢野一行：ヒドロキシアパタイトの吸着性を利用した水資源の浄化，*Phosphorus Letter*，49，38-41，2004
- 6) 西川治光：カルシウム欠損型水酸アパタイトを利用した有機塩素化合物の分解，*Inorganic Materials*，3，237-243，1996.
- 7) 西川治光，小森徳久，川内義一郎，井奥洪二：廃セッコウから合成した水酸アパタイトの光励起活性による悪臭物質分解性能，*J. Soc. Inorg. Mater. Japan*，13，59-63，2006.
- 8) Nishikawa H. : A high active type of hydroxyapatite for photocatalytic decomposition of dimethyl sulfide under UV irradiation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 207, 149-153, 2004.

Studies on Effective Use of Phosphorus Resource obtained from Sewage Sludges

Masato SASAKI, Yoshitomi ADACHI*, Masato OKA, Harumitsu NISHIKAWA

Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences:

1-1, Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu, 504-0838, Japan

** Gifu Industrial Technology Center: 47, Kitaoyobi Kasamatsu-cho Hashima-gun Gifu, 501-6064, Japan*