

下水道施設からの有用物回収技術 に関する基礎調査

1. 調査目的

下水道施設で扱われる下水・下水汚泥等には、多くの有用な物質が含まれている。これらの有用物を回収することは、資源をリサイクルするだけでなく、処理水や汚泥の性状を改善することにもつながる。

本調査は、平成4年度より開始し、平成6年度までに実態調査による含有量の結果、物質の価値等の検討の結果、以下の3種の物質を選定し回収技術の基礎検討実験を開始した。

- ① 下水汚泥焼却灰からのリンの回収
- ② 下水汚泥焼却灰からのレアメタルの回収
- ③ 初沈汚泥からの有機酸の発酵及び回収

本年度の調査では、

- ・上記3物質の回収技術の基礎検討実験の継続
- ・有用物回収の下水道システムへの導入の検討
- ・有用物回収に関わる各種法制度の整理と課題
- ・ベンチスケール実験実施物質の選択について検討した。

2. 調査内容

2.1 下水汚泥焼却灰からのリン及びレアメタルの回収技術の検討

2.1.1 リンの回収技術検討

(1) 回収フローの検討

下水汚泥焼却灰中のリンは表-1に示すように含有量約5%と他の廃棄物に比べて高濃度で安定

して含有されている物質である。回収技術としては、リン酸工業における湿式法(酸浸出-有機溶媒回収)が参考となるが、下水汚泥焼却灰中にはリン以外の金属類も含まれているため、その分離除去が必要となる。そこで、このような金属の分離・回収をも行う図-1のプロセスについて検討した。

表-1 焼却灰中のリンの含有量

処理場	試料	リン含有量(%)
A処理場 (流動床)	焼却灰	3.69
	EP灰	10.1
C処理場 (ストーカー炉)	焼却灰	5.41
	マルチサイクロン灰	4.41
C処理場2 (ストーカー炉)	マルチサイクロン灰	4.77
	焼却灰1	5.62
	焼却灰2	5.62

試料採取日：A処理場(H.6.8.24)

C処理場(H.6.7.27)

C処理場2

ビーカースケール実験結果、表-2に示すように2規定硫酸で30%w/vの条件で浸漬することにより、焼却灰中のリンのほぼ100%が浸出できた。さらにこの浸出液を図-1のプロセスで分離・回収することにより、リン酸アルミニウム($AlPO_4$)の形態で約60~80%を回収することがで

きた。なお、本プロセスではリンの他に鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、ニッケル等の金属も分離回収できた。

これにより、下水汚泥焼却灰からのリンの分離・回収技術として、以下の手法を確立した。

2 規定硫酸浸出→pH調整によるリン酸アルミニウムの沈殿生成回収

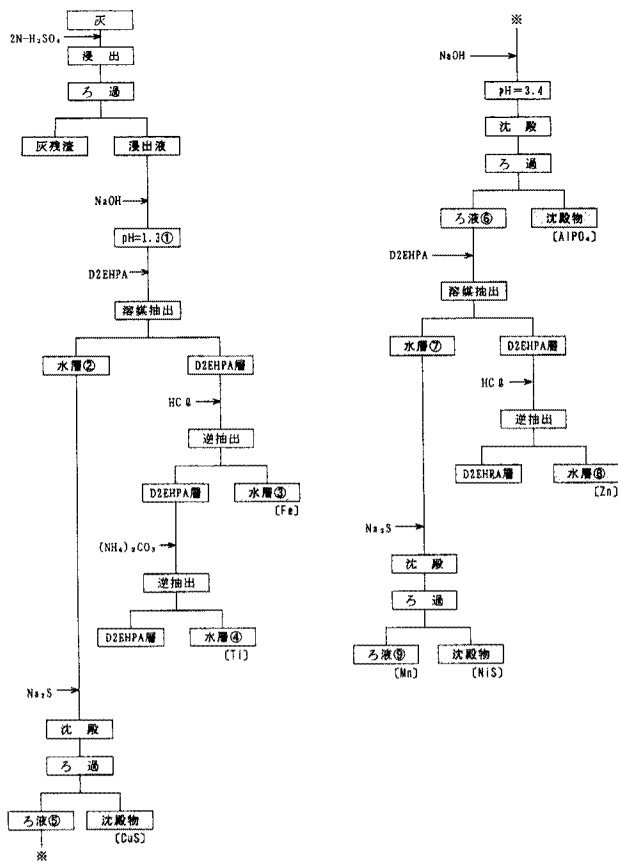


図-1 下水汚泥焼却灰からのリンの回収プロセス

表-2 本プロセスによる焼却灰からのリンの回収結果

試料	硫酸浸出率 (%)	リン回収率 (%)	その他の回収金属
A処理場焼却灰	(291.9)	66.2	Cu: 約100%
A処理場EP灰	101.5	59.9	Al: 約86%
C処理場焼却灰	107.2	79.0	Mn: 約90%
C処理場マルチサイクロン灰	109.1	83.8	Zn: 約60%

注) 硫酸浸出率は、実験試料と含有量分析試料が異なるため、含有誤差より100%以上の計算結果となった。

(2) リンの精製回収技術の検討

リン酸アルミニウムの形で回収されたリンは、そのままでは肥料等として利用できないので、さ

らにアルミニウムを分離する必要がある。この分離方法として、リン酸でリン酸アルミニウムの沈殿を溶解し、①アルミニウムを溶媒抽出で分離除去する方法と②リン酸イオンを直接溶媒抽出する方法とについて検討した。(図-2)

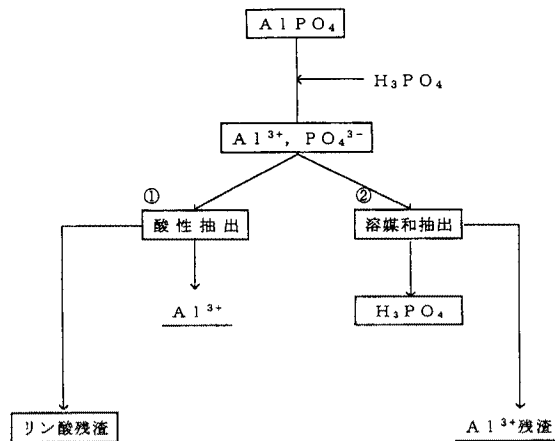


図-2 リン酸アルミニウムからのリンの分離回収フロー

リン酸アルミニウムの5%リン酸溶液に対する溶解度は、12.5g/lであった。

D2EHPA (酸性リン酸エステル型陽イオン交換液: Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid) を用いたアルミニウムイオンの抽出率はpHが高いほど高くなる傾向があり、pH3で約30%であったが、それ以上のpHでは沈殿が生成し相分離不能となった。

各種有機溶媒によるリン酸イオンの抽出効率は、エーテル>イソブチルアルコール>TBP (トリブチルリン酸)の順に高かった。いずれの抽出剤でも酸濃度が高いほど抽出率が高く、リン酸濃度が20%の時、抽出率は約30%であったが、さらにリン酸濃度が高い場合は水相と抽出剤相の分離が困難になった。

以上より、リン酸アルミニウムからリンを回収する手法として、下記のプロセスを考案した。

リン酸アルミニウムの沈殿をリン酸で溶解する→pH2.8でD2EHPAによりアルミニウムを多段抽出する→(残留したリン酸溶液をTBPで逆抽出してリン酸を精製する)

2.1.2 レアメタルの回収技術の検討

(1) 回収対象レアメタルの選定

平成6年度までの下水汚泥焼却灰中のレアメタル・貴金属の調査結果より、回収対象物質として、比較的含有量が多く、かつ回収価値が高い物質として銀とバナジウムを選定した。

(2) 銀の分離・回収

銀はイオン化傾向が極めて小さい金属であるため、焼却灰の酸浸出液から金属置換反応あるいは銀のリサイクルで行われている電極反応を応用することにより、分離・回収を行なうものと実験を行なった。

アルミニウム回収の第1段階操作である2規定硫酸浸出液からは銀が検出されなかったため、浸出残留液をさらに10規定塩酸で3時間浸出した。この浸出液に金属銅を添加して、金属置換反応を行なったが、金属銀の析出は肉眼では確認できなかった。同じ10規定塩酸浸出液に1.7voltでの電析を行なった結果、陰極上に黒色の銀化合物が析出した。

これらの結果より、銀の回収プロセスとして、図-3に示すリン回収残 汚泥を対象としたものを考案した。

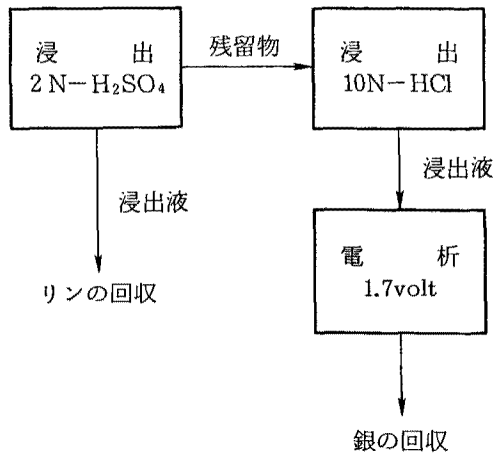


図-3 銀の回収プロセス

(3) バナジウムの分離・回収

バナジウムは、重油触媒・石炭フライアッシュ・製鋼ダスト等の廃棄物からの回収プロセスがほぼ確立されている。それらの回収プロセスを参考とすると、下水汚泥焼却灰からの分離・回収は図-4に示す方法が可能であると考えられる。しかし、回収が実用化レベルにある上記の廃棄物に比べて下水汚泥焼却灰中のバナジウムの含有量は0.01%と極めて少なく技術的・経済的に低位にあるといえる。

下水汚泥焼却灰

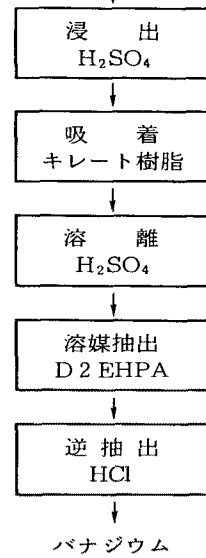


図-4 バナジウムの分離・回収プロセス

(4) 銀及びバナジウムの回収の有為性の検討

銀及びバナジウムの回収の有為性について表-3に示す項目について検討した結果、バナジウムの回収は経済的にも資源的にも有為性は少ないため回収対象物質から除外し、銀は処理場によっては含有量が多く、電析法を用いれば純度の高い回収も可能であるので、リン回収の副次的な回収物質として今後の検討を行うこととした。

表-3 銀及びバナジウム回収の有為性検討

項目		銀	バナジウム
実 態	含有量	焼却灰 50~800 mg/kg	100~300 mg/kg
	数量と含有量の比較	地殻 457~11,000	地殻 0.584~2.50
		石炭飛灰 0.232~0.991	
	価格	価格 18,489 円/kg (1994年)	900 円/kg (1994年)
	安定性	変動大	変動大
	備蓄性	×	48ヶ月(1988年)
自給性	自給率20%以下	100%輸入	
代替性	銀食器→ステンレス鋼	鉄合金→ニオブ、モリブデン、チタン	
	反射面(鏡)→アルミニウム、ロジウム	クロム、マンガン、タンタム	
	外科用品→タンタル	触媒→白金 特殊性状により代替は困難	
市場性	主要用途	写真 電気工業	鉄鋼用 酸化触媒
	需給バランス	供給>需要 供給：横遣い 需要：横遣い	供給<需要 供給量：上昇 需要：上昇
	枯渇性	埋蔵量>>需要量	埋蔵量>>需要量
	需要予想成長率	2.1%(2000年まで)	5.1%(2000年まで)
	回収技術	沈殿法(硝酸銀が塩化銀)	煤煙浸出法
		電解法	溶媒抽出法
		溶媒抽出法(ジチゾン法)	沈殿法(Hg(NO ₃) ₂ (Pb(OAc) ₂ (オキシ)
	他資源からの回収	フィルム印画紙 (全供給量の5%)	重油触媒 (900 t/年) 火力発電所フライアッシュ (300 t/年)

2.2 初沈汚泥からの有機酸回収の検討

(1) 実験の方法

有機酸の回収は、初沈汚泥の易分解性有機物を酸発酵して有機酸とし、回収した有機酸を高度処理の脱窒における電子供与体として有効利用しようとするものである。

実験は、F処理場の実汚泥を用いて、図-5の装置で連続実験を行なった。実験条件は表-4に示す内容で行なった。酸発酵の還元条件はORPを指標として制御し、開放系で行なった。

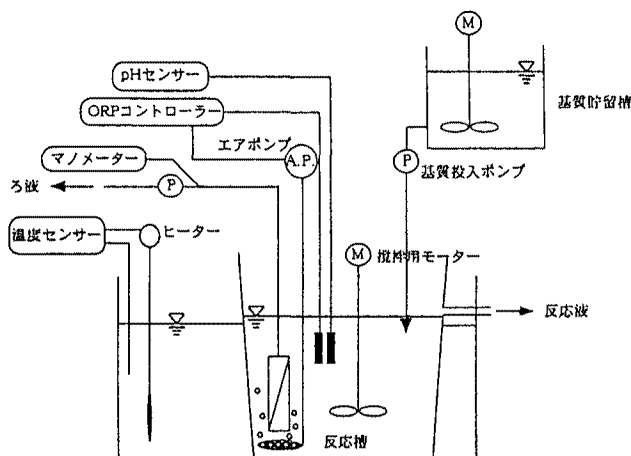


図-5 実験装置図

表-4 実験条件

共通条件	HRT 3日	
	温度 30℃	
	制御ORP -300mV	
Run 1	ろ液率 0.7	SRT 10日
Run 2	ろ液率 0.8	SRT 15日
Run 3	ろ液率 0.9	SRT 30日

(2) 実験結果

約1ヶ月の連続実験の結果、それぞれのケースで表-5に示す結果となった。

3回の実験で有機酸の回収率はおおよそ30~40%であり、膜分離のろ液中の有機酸濃度は60~70%であった。生成有機酸の組成は3回とも酢酸、プロピオン酸の濃度が高く、合計すると、60~70%であった。

回収したろ液には、有機物分解によって生じるアンモニア性窒素が約400~700mg/lと高濃度に含まれており、ろ液中のC/N比は、DOC/NH₄-Nで約4であった。

連続運転時の膜分離操作の圧力損失は、曝気と培養液攪拌で膜面洗浄が行われたため、約0.04

atmと安定していた。

また、ORP制御が比較的良好に行なえたため、メタン生成菌や硫酸還元菌等の細菌群の生育を抑制することができた。

表-5 有機酸回収実験の結果

項目	Run 1	Run 2	Run 3
投入基質TOC (mgC/l)	5270	3670	5270
ろ液有機酸濃度 (mgC/l)	1454	1050	2025
有機酸変化率 (%)	27	29	38
有機酸回収率 (%)	19	23	35
ろ液DOC (mgC/l)	2456	1525	3175
ろ液中有機酸比率 (%)	60	70	64
系外ガス化率 (%)	8	12	21
アンモニア性窒素 (mg/l)	687	410	576

なお、ろ過率を高くするほど未分解の有機物を反応槽内に蓄積し、時間をかけて分解すること、ろ液自体の量も増え、有機酸濃度の高いろ液が多く回収できる結果となった。

回収有機酸を硝化脱窒プロセスの中の最終脱窒工程の水素供与体として用いる場合には、回収ろ液中のアンモニア性窒素を除去しなければならない。このため、ゼオライトを用いた選択吸着手法を検討したが、吸着容量が比較的少なくさらに検討が必要であることがわかった。

2.3 有用物回収構想下水処理システムの検討

2.3.1 焼却灰からのリンの回収システム

(1) リン資源としての下水汚泥焼却灰の検討

現在、リン原料であるリン鉱石は100%輸入に依存し、焼却灰の含有量に基づいた概略の計算では、全国処理場の焼却灰中のリンは輸入量の4~7%にあたる計算となり、資源としての安定性があると考えられる。

リンの主要用途は肥料であり、近年の需給バランスはほぼ安定している。価格は、肥料卸売価格が約20円/kg、リン鉱石輸入価格が約10円/kgとなっている。但し、リン鉱石の埋蔵量と生産量の関係では、経済的埋蔵量は2045年に枯渇し、その後は採掘が困難となることからリン鉱石の価格上昇が予測されている。

下水汚泥焼却灰は、リン鉱石に比べて重金属等の不純物の濃度が高く、肥料等の主用途における安全性を考慮すると、重金属を分離することが必要である。また、リン含有量が約5%とリン鉱石に比べて低く、回収コストが高くなる。そこで、より含有量の高い資源として、下水汚泥溶融炉の

飛灰を調査した結果、リン含有量が約21%と非常に高く、かつ溶融炉に投入されたリンの約60%が飛灰中に移行していることがわかった。これより、下水からのリン資源として、溶融炉の飛灰が有望であると考えられる。

(2) 回収プロセスの検討

経済性（操作の簡便性、回収率、不純物の除去等）を考慮して、リンの回収プロセスを検討し、本プロセスの他にその途中工程を省略した簡便法（代替案1、図-5）とリン酸工業の製法に準拠した方法（代替案2、図-6）について比較、検討した結果を表-6、表-7に示す。

リンの回収形態としては、既存リン鉱石よりもリン含有量が高く、かつ従来のリン生産設備で精製できる化合物であること、精製費用が輸入原料の費用と同等以下であることが望ましい。

現況ではリン鉱石の価格が低いので、焼却灰からのリン回収は経済的評価は低いが、溶融炉飛灰からのリン回収は経済的にも評価し得ると考えられる。

表-6 リン回収プロセスの比較

	回収実験におけるプロセス	代替案1 プロセス簡便法	代替案2 リン酸工業準拠法
プロセスの簡便性	△	○	◎
リン酸回収量	△	○	◎
回収率の制限要因	各工程でのロス 酸浸出の浸出率	酸浸出の浸出率	溶媒抽出の回収率
回収物の品質	○	△	△
使用試薬の種類	硫酸 水酸化ナトリウム D2 EHPA 硫化ナトリウム リン酸	硫酸 水酸化ナトリウム D2 EHPA リン酸	硫酸 1-ブタノール
使用試薬の量	多	多	多
主な廃棄物	重金属高含有沈 殿物 廃棄溶媒 (D2 EHPA) 酸性汚泥 (重金属少) 酸性廃液 (pH3)	酸性汚泥 (重金属少) 廃棄溶媒 (D2 EHPA) 電金属含む 廃棄溶媒 (TBP)	酸性汚泥 (重金属少) 廃棄溶媒 (1-ブタノール、重金属含む) 酸性廃液 (重金属含む)
副回収物	アルミニウム 各種重金属	アルミニウム	

表-7 リン回収の評価

資源としての価値	リン鉱石 含有量	プロセス 簡便法	プロセス 簡便法	リン酸工 業準拠法
製造価格	◎	×	△	○
資源の枯渇性	×	◎	◎	◎
リン酸回収量	◎	△	○	△
製品品質の安定性	◎	○	△	△

2.3.2 高度処理システムにおける有機酸回収システムの検討

有機酸回収は、下水高度処理システムにおける脱窒工程での電子供与体（炭素源）として利用することを想定している。

有機酸回収システムを利用した高度処理には、アンモニアを除去した有機酸を利用する方法（硝化内脱窒法への導入）とアンモニアの除去工程を入れずに前段の脱窒槽に回収有機酸を投入する方法（循環式脱窒法への導入）とが考えられる。そこで、標準活性汚泥法と各種高度処理システムを想定し、物質収支を比較することにより、その有為性について検討した。

表-8 物質収支による計算結果

	標準活性汚泥法 CASE1	高度処理システム				有機酸脱窒導入高度処理システム	
		CASE2	CASE3	CASE4	CASE5	CASE6	
600,000							
水	流入水量 (m ³ /日)	500,000	500,000	492,000	500,000	492,000	491,000
	処理水量 (m ³ /日)	249	64	262	87	79	79
	排水分一キ量 (m ³ /日)	11,366	1,943	11,750	10,774	10,547	10,543
炭	回収有機酸水量				1,362	1,361	1,361
	回収有機酸のDOC (mg/l)				48,400	48,300	48,300
	回収有機酸のNH ₄ -N (mg/l)				53.75	5,368	5,368
流入水質	DOC (mg/l)				90.0		
	POC (mg/l)				131.0		
	TOC (mg/l)				221.0		
	NH ₄ -N (mg/l)				11.00		
	NO ₃ -N (mg/l)				1.20		
	DON (mg/l)				18.00		
	PON (mg/l)				6.55		
	TN (mg/l)				36.75		
	DOC (mg/l)	9.2	0.0	1.3	6.2	4.2	2.2
	POC (mg/l)	4.6	12.6	20.9	16.1	1.7	1.7
TOC (mg/l)	13.9	12.6	22.3	22.3	5.9	3.9	
NH ₄ -N (mg/l)	27.78	0.15	0.05	0.29	0.13	0.07	
NO ₃ -N (mg/l)	1.23	8.11	2.31	1.00	6.06	3.10	
DON (mg/l)	1.85	0.00	0.27	1.24	0.83	0.44	
PON (mg/l)	0.23	0.63	1.05	0.61	0.09	0.09	
TN (mg/l)	31.09	8.89	3.67	3.35	7.11	3.70	
TOC除去率 (%)	89.4	90.4	83.0	83.0	95.5	97.0	
TN除去率 (%)	-26.4	63.9	85.1	86.4	71.1	85.0	

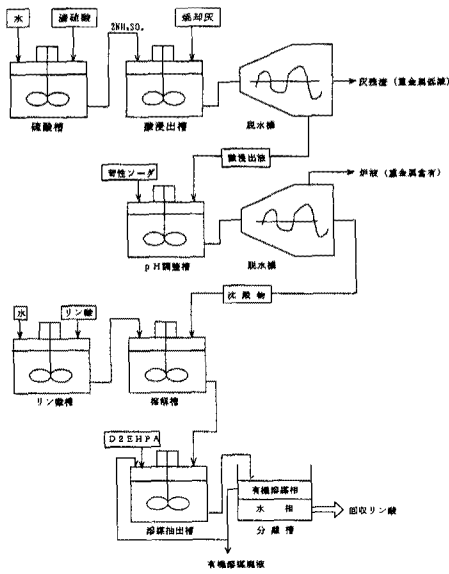


図-5 プロセス簡便法（代替案1）

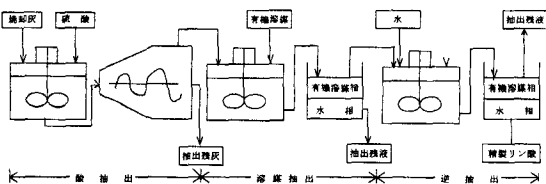


図-6 リン酸工業準拠法（代替案2）

表-9 流入下水のC/N比の違いにみる処理水質の比較

	DOC/NH ₄ -N=8.182			DOC/NH ₄ -N=4.0			DOC/NH ₄ -N=3.0			DOC/NH ₄ -N=2.0			DOC/NH ₄ -N=1.0			
	CASE3	CASE5	CASE6	CASE3	CASE5	CASE6	CASE3	CASE5	CASE6	CASE3	CASE5	CASE6	CASE3	CASE5	CASE6	
流入水質	DOC (mg/l)	90.0			44.0			33.0			22.0			11.0		
	POC (mg/l)	131.0			64.0			48.0			32.0			16.0		
	TOC (mg/l)	221.0			108.0			81.0			54.0			27.0		
	NH ₄ -N (mg/l)	11.00														
	NO _x -N (mg/l)	1.20														
	DON (mg/l)	18.00			8.80			6.60			4.40			2.20		
	PON (mg/l)	6.55			3.20			2.40			1.60			0.80		
	TN (mg/l)	36.75			24.20			21.20			18.20			15.20		
処理水質	DOC (mg/l)	1.4	4.2	2.2	0.4	1.8	0.9	0.2	1.3	0.6	0.0	0.7	0.3	0.0	0.2	0.0
	POC (mg/l)	20.9	1.7	1.7	10.3	0.8	0.9	7.7	0.6	0.6	5.2	0.4	0.4	2.6	0.2	0.2
	TOC (mg/l)	22.3	5.9	3.9	10.7	2.6	1.8	7.9	1.9	1.2	5.2	1.1	0.7	2.6	0.4	0.2
	NH ₄ -N (mg/l)	0.05	0.13	0.07	0.03	0.07	0.03	0.02	0.06	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.03	0.00
	NO _x -N (mg/l)	2.31	6.06	3.10	2.32	4.20	1.68	2.32	3.76	1.33	2.32	3.31	0.99	7.21	2.87	0.65
	DON (mg/l)	0.28	0.83	0.44	0.09	0.36	0.18	0.04	0.25	0.11	0.00	0.14	0.05	0.00	0.03	0.00
	PON (mg/l)	1.05	0.09	0.09	0.51	0.04	0.04	0.39	0.03	0.03	0.26	0.02	0.02	0.13	0.01	0.01
	TN (mg/l)	3.69	7.11	3.70	2.95	4.67	1.93	2.77	4.10	1.49	2.60	3.51	1.07	7.36	2.94	0.66
除去率 (%)	TOC除去率 (%)	89.9	97.3	98.2	90.1	97.6	98.3	90.2	97.7	98.5	90.4	98.0	98.7	90.4	98.5	99.3
	TN除去率 (%)	90.0	80.7	89.9	87.8	80.7	92.0	86.9	80.7	93.0	85.7	80.7	94.1	51.6	80.7	95.7

同一の流入下水濃度で比較した結果は、表-8となり、下水中の有機物利用の循環式脱窒法のケース3に比べて有機酸導入の優位性は少なかった。

表-9は、流入下水のC/N比を変化させて同様の検討を行なったものであるが、この結果、有機酸導入の効果は、流入下水のC/N比が1で優位になった。なお、ケース3・ケース5の循水量は0.7（硝化槽流出水中の循環水の割合）に設定した。

2.4 プラント建設にかかる法制度の調査・整理

現状では下水道法の適用下にある汚泥や処理施設で有用物回収事業を行う場合に適用を受け得る法規には以下がある。

① 廃棄物処理法

有用物回収が廃棄物の再生利用と見なされると廃棄物処分業の許可が必要となる。廃棄物の収集・運搬・処分については、都道府県知事の許可を受けるが、下水道事業団の場合のように限定指定を受け、許可を要しない事例もある。

② 工場立地法

有用物回収プラントが製品の製造、販売を目的とする施設であるとみなされる場合に適用を受け、施設は緑化等の制限を受ける。

③ 製造物責任法 (PL法)

回収した有用物は、直接消費者に結び付くものではないが、PL法が施行されたばかりの法

律であり、原料・材料レベルまで責任が及ぶ場合も考えられるので、今後の判例などに注意を払う必要がある。

3. まとめと今後の課題

平成7年度は昨年度に続き、リン、レアメタル、有機酸の回収の室内実験を行ない、以下の結果が得られた。

- ・リンの回収プロセスとして沈殿法と溶媒抽出の組み合わせによる手法をはほぼ確立した。
- ・焼却灰からのリン回収は現状では経済性が低いに対し、溶融炉飛灰からリン回収は経済的にも有望である。リン資源は、将来、枯渇することが確実であるので、今後も回収技術について調査検討することが必要である。
- ・銀の回収は電析で行なえたが含有量のばらつきが大きいため、リン回収の副次的回収物とする。
- ・下水汚泥からのバナジウムの回収に有為性は無い。
- ・有機酸発酵の回収率は約30%であった。
- ・有機酸回収の物質収支による検討では、流入下水のC/N比が約1以下の場合に優位となった。次年度は、溶融炉飛灰からのリン回収について、ベンチスケール実験（又は実験プラント）による実験を行ない、実レベルでの回収プロセスの確立、経済性の検討、施設設計（案）の検討を行なう。

-
- この調査に関する問い合わせは
- | | |
|------------|-------|
| 研究第一部長 | 佐藤 和明 |
| 研究第一部主任研究員 | 伊藤 久明 |
| 研究第一部主任研究員 | 関根 富明 |
| 研究第一部研究員 | 平野 裕司 |