

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、物質の価値等の検討の結果、リン、有機酸、レアメタル（バナジウム、銀）の物質を選定し平成7年度までに回収技術の基礎検討実験を行った。

基礎検討実験の結果、回収対象物質を焼却灰及び溶融飛灰からのリンに絞り込み、本年度は、リン回収技術について基礎調査とベンチスケール実験を行い、回収プロセスの確立、プラント建設に係る法規制の検討、回収プロセスの設計（案）と評価を行った。

2. 調査内容

2.1 リン回収プロセスの基礎検討

リン回収プロセスは、平成7年度の基礎検討調査で、強酸抽出後、沈殿法と溶媒抽出の組み合わせによるプロセスがほぼ確立されたが、工程が複雑であるため、回収物の品質（不純物としての重金属の把握）を考慮した上で操作が簡便であるリン酸工業準

拠法（酸浸出工程→溶媒抽出工程→逆抽出工程）とした。

(1) 供試試料

実験に用いる試料は高分子脱水ケーキを焼却又は溶融処理したもので、過年度に実態調査を行ったA処理場の焼却灰とD処理場の溶融飛灰とした。各灰の組成は、表-1に示す。

表-1 供試試料の無機成分

項目	溶融飛灰	焼却灰
	D処理場 (%w/w)	A処理場 (%w/w)
P	19.2	5.94
Ca	10.0	5.77
Si	7.57	19.0
K	6.30	1.49
Fe	4.26	8.04
Al	3.84	8.63
Na	1.17	0.83
Zn	1.13	0.44
Mg	0.78	1.39
S	0.35	—
Ti	0.24	—
Ag	0.11	0.01

(2) 酸浸出工程の基礎検討

表-2に示す内容で固液比、水温、pH、攪拌速度、浸出時間の最適条件を把握するための酸浸出工程の室内実験を行った。

最適浸出条件は、溶融飛灰と焼却灰で異なり、表-

3に示す結果であった。灰の含有量に対する浸出率は、溶融飛灰で約40%、焼却灰で約90%であり、灰の含有量は溶融飛灰の方が高いものの、浸出液中のリン酸濃度は、焼却灰の方が高い結果となった。

これは、溶融飛灰と焼却灰の灰中のリンの含有形態(結晶構造等の違いによるリン化合物の溶け易さ)の違いによるものと考えられた。

表-2 酸浸出条件の検討内容

項目	検討範囲
浸出時間	30分~300分
固液比	1%~20%
攪拌速度	300~500rpm
pH	pH 1~5
温度	25℃~90℃

表-3 酸浸出の最適条件

項目	溶融飛灰	焼却灰
浸出時間	210分	90分
固液比	5% w/v	10% w/v
攪拌速度	緩速攪拌(300rpm)	緩速攪拌(300rpm)
pH	pH 1	pH 1
温度	80℃	80℃
試料のリン含有濃度	19.2% w/v	5.94% w/v
リン酸浸出率	約40%	約90%

酸浸出液には、リン以外の重金属やアルカリ金属も浸出するが、表-3の条件での酸浸出液中の無機成分を表-4に、浸出率を図-1に示す。

リンとともに、亜鉛、カドミウム、鉛の重金属も浸出されている。

表-4 酸浸出液の無機組成

	溶融飛灰		焼却灰	
	含有量	浸出液濃度	含有量	浸出液濃度
	%w/w	mg/l	%w/w	mg/l
P	19.2	3977	5.94	5534
Ca	10.0	943	5.77	200
Si	7.57	369	19.0	544
K	6.30	1290	1.49	208
Fe	4.26	290	8.04	934
Al	3.84	720	8.63	3510
Na	1.17	562	0.83	814
Zn	1.13	516	0.44	79.4
Mg	0.78	317	1.39	724
Ti	0.24	7.70	-	39.1
Ag	0.11	4.00	0.01	0.055
Cd	-	1.21	-	0.386
Pb	-	3.38	-	0.249

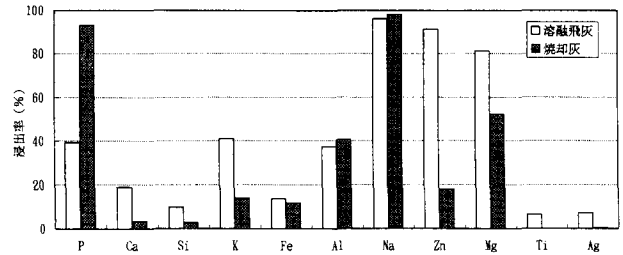


図-1 無機成分の酸浸出率の比較

基礎検討の最適条件により、図-2に示す各反応槽容量約10ℓ酸浸出ベンチスケール実験装置により、溶融飛灰の連続浸出実験を行い、安定性の確認を行った。

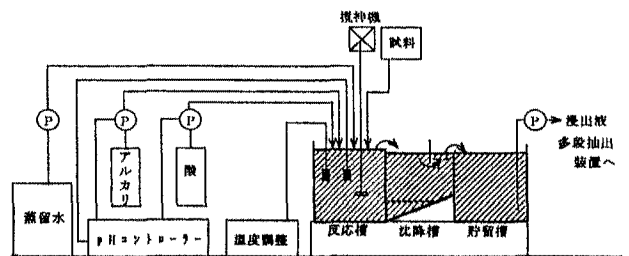


図-2 酸浸出装置概要図

連続実験では、図-3に示す様に安定した浸出が行えた。

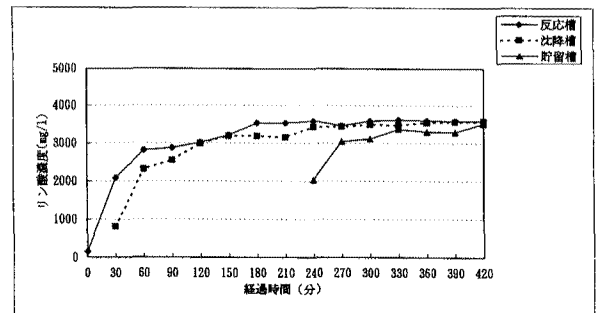


図-3 溶融飛灰の酸浸出連続実験結果

(3) 溶媒抽出工程及び逆抽出工程の基礎検討

ベンチスケール連続実験で得られた溶融飛灰酸浸出液(リン酸濃度約4,000mg/ℓ)を用いて溶媒種、溶媒抽出比(酸浸出液/溶媒)の基礎検討を行った結果、溶媒としてリン酸トリブチル、溶媒比は10/0.5、逆抽出比(溶媒/水)は1/0.5の結果が得られた。

基礎検討の条件により、40段の多段液液交流抽出装置(AAO-4型)を用いて連続抽出実験を行った結果を表-5に示す。代表的な重金属として確認した

亜鉛は、溶媒抽出時に酸浸出液残渣に残り、回収液中の濃度は低いため、重金属等の不純物の課題は少ないと思えるが、溶媒抽出時のリン酸抽出率も約0.3%と低く、溶媒抽出時のリン酸回収率を高くする検討が必要となった。

表-5 溶媒抽出工程の連続実験結果

実験No.	PO ₄ -P			亜鉛濃度 (mg/l)		
	酸浸出液濃度 (mg/l)	回収液濃度 (mg/l)	酸浸出液に対する回収率(%)	酸浸出液	溶媒抽出後浸出液	逆抽出液
1	3240	339	0.26	419	410	0.02
2	3620	374	0.26	463	451	0.25
3	4640	554	0.30	555	483	0.35
4	6450	726	0.28	815	732	0.00
5	6140	849	0.35	810	785	0.00

注1) 酸浸出液に対する回収率=回収液濃度/酸浸出液濃度/(溶媒抽出比×逆抽出比)×100
 注2) 溶解飛灰で酸浸出液のリン酸濃度が異なるのは、溶解飛灰の粒径の違いによる。
 実験No. 1~3 試料粒径: 2 mm 以下
 4~5 試料粒径: 粉砕し1 mm 以下

リン酸の回収を阻害する要因を把握し、回収率を上げるための検討として、酸種、共存イオンによる妨害の確認、抽出比の検討を行い、結果は以下の様であった。

- ① 酸種は、硫酸が最も適切であった。
- ② 共存イオンの存在しない同濃度のリン酸標準液との比較の結果、共存イオンの妨害は殆ど無い結果となった。
- ③ 溶媒抽出比（酸浸出液/溶媒）を変えて行った実験の結果は、図-4に示す結果となり、リン酸回収率に溶媒抽出が大きく影響することが判明した。

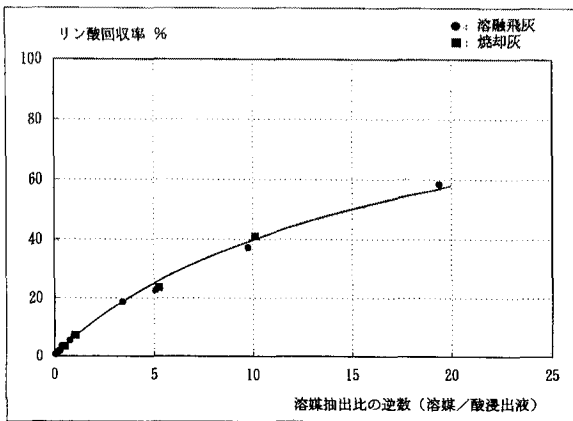


図-4 溶媒抽出比とリン酸回収率の関係

(4) ベンチスケール実験の条件設定

基礎検討実験の結果を踏まえて、リン酸の回収率20%を当面の目標として、表-6に示す実験条件を設定した。

表-6 ベンチスケール実験の条件設定

対象試料	焼却灰	溶解飛灰	
酸浸出工程	酸	硫酸	
	固液比	10% w/v	5% w/v
	pH	1	1
	攪拌速度	300rpm	300rpm
	温度	80℃	80℃
	浸出時間	90分	210分
溶媒抽出工程	溶媒	リン酸トリブチル	
	酸浸出液: 溶媒	1 : 5	
逆抽出工程	溶媒: 水	2 : 1	

2.2 リン酸回収プロセスベンチスケール実験

図-5に示す実験フローにより、ベンチスケール実験を行った。

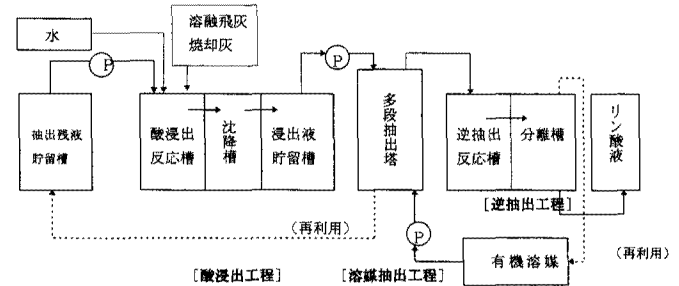


図-5 ベンチスケールプロセスフロー

(1) 連続実験による再現性

焼却灰及び溶解飛灰の連続実験による再現性の結果を表-7に示す。

結果は、いずれの灰も再現性は良く、酸浸出液に対する回収率が約21~22%であった。

表-7 ベンチスケール連続実験の結果

ケースNo.	溶媒抽出比	PO ₄ -P		
		酸浸出液: 溶媒	酸浸出液濃度 (mg/l)	回収液濃度 (mg/l)
溶解飛灰	1:4.8	3917	327	20.9
	1:4.7	3773	314	20.8
	1:5.0	3927	353	22.5
平均		3873	331	21.3
焼却灰	1:4.9	5478	489	22.3
	1:5.0	5512	481	21.8
	1:5.0	5539	515	23.2
平均		5510	495	22.5

(2) リン回収プロセスの効率性の検討

リンの回収率は、溶媒抽出工程における溶媒量を増やすことで上げられるものの、高価な溶媒の大量

使用は、コスト高に繋がるため、リン回収プロセスの効率性を高める必要がある。

効率性向上には表-8に示す対策があり、これらの基礎検討を行った。

表-8 リン回収プロセスの効率性の向上対策

分類	対策	概要
リサイクル対策	酸浸出液の循環使用	溶媒抽出後の酸浸出液を繰り返し利用する また、溶媒抽出残液中には、リンが多く残されているため、酸浸出液中のリン酸濃度の増加にも繋がることになる。
	溶媒の連続使用	溶媒抽出工程において溶媒を繰り返し利用し、使用量を減らす。但し、不純物の混入があるため、再生や不純物の簡易除去工程が必要となる。
回収リン酸の濃縮	逆抽出液のリン酸濃度を高める	溶媒/水比は、抽出効率からあまり大きくは出来ない為、逆抽出水層をくり返し利用することにより、回収リン酸濃度を高める
	回収液の濃縮	加熱蒸発等により濃縮し、回収リン酸濃度を高める

- ① 酸溶出液のくり返し連続使用の実験の結果、くり返し利用により、酸浸出液中のリン酸濃度は、くり返し回数にほぼ比例して増加する結果が得られた。但し、不純物である重金属の濃度も同様に濃くなった。
- ② 溶媒のくり返し連続使用の実験の結果、酸浸出液当たりの1回のリン酸抽出率は約20%で安定しており、くり返し利用がリン酸抽出率を低下させることは無かったが、溶媒中の不純物量(水の混入など)が増えるため、長期間の連続使用では、溶媒の精製や不純物の簡易除去の対策が必要である。
- ③ 逆抽出液のくり返し利用による回収液中のリン酸濃度の濃縮効果についての実験では、濃縮効果はあるものの、くり返し利用により1回当たりの回収率は徐々に低下し、5回で濃度として約17%の回収ロスがみられた。
- ④ 逆抽出液の加熱による濃縮実験の結果、加熱濃縮でほぼ蒸発量に比例する濃縮効果が得られた。50倍に濃縮した結果、回収リン酸濃度は、約1%となった。
- ⑤ 溶融飛灰は焼却灰に比較して、粒径のバラツキが大きく、粒子の大きさによりリンの含有量が異なる。従って、溶融飛灰の原料として用いる場合は、安定した操作性を得るために灰の粉碎による粒径の調整工程を前処理に取り入れる必要があると考えた。

(3) リン回収プロセスにおける副次生成物の検討

検討するプロセスでは、表-9に示す副次生成物が発生する。これらを処理場内の水処理施設及び汚

泥処理施設で再処理できるかどうか、産業廃棄物としての位置付けについて検討した。

表-9 リン回収プロセスの副次生成物の検討

工程	副次生成物	分類	目的	検討内容
酸浸出工程	酸浸出残渣	酸性残土	残渣の有効利用	含有試験
			廃棄物としての位置付け	溶出試験
溶媒抽出工程	溶媒抽出残液	酸性廃液	廃棄物としての位置付け(リサイクル利用するとしても最終的には廃棄物となる)	含有試験(pH調整有無)
逆抽出工程	逆抽出残液	有機溶媒廃液	基本的には再生(外注)利用する	-

- ① 焼却灰の場合、酸浸出工程において、重量で約37%が酸に溶解し約63%が酸浸出残渣として残された。この灰は、基本的にはpH調整、脱水の後、再焼却する方針であるが、産業廃棄物として系外で処理する場合もある。環境庁告示第13号による金属等の溶出試験の結果は、表-10に示すとおり、埋立処分の基準に適合するものであった。
また、残渣灰は重金属やリンは浸出されたものの、シリカやカルシウム等の組成は大きく減少していないため、再焼却によらずとも既存の建材有効利用の原料としても利用可能であると思われる。

表-10 酸浸出残渣の溶出試験結果(焼却灰)

分析項目			酸浸出残渣	埋立て処分基準
アルキル水銀	Ar-Hg	mg/l	<0.0005	不検出
総水銀	T-Hg	mg/l	<0.0005	0.005
カドミウム	Cd	mg/l	0.023	0.3
鉛	Pb	mg/l	0.15	0.3
有機リン	OP	mg/l	<0.01	1
六価クロム	Cr ⁶⁺	mg/l	<0.01	1.5
砒素	As	mg/l	0.007	0.3
亜鉛	Zn	mg/l	6.39	-

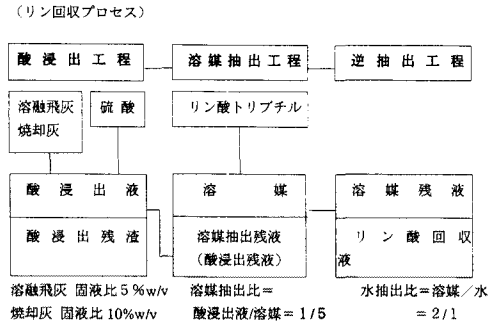
- ② 溶媒抽出残液(溶媒抽出後の酸廃液)は、効率向上の対策として連続利用が可能であるとしたが、系外に排出する場合は、pH処理により重金属を沈殿処理した後、水処理プロセスに返流できる。pH処理後の上澄み液の重金属濃度は、表-11に示す通り低減されるため、水処理に返流しても問題はないと考えられる。尚、pH処理による沈殿物の量は減量の灰に対して23.9%であり、これは基本的に再焼却処分する。

表-11 溶媒抽出残液の重金属濃度

	pH無調整 (pH1)		pH調整 (pH7)		
	酸浸出液	残液濃度	酸浸出液に 対する比率	残液濃度 (沈殿上澄液)	酸浸出液に 対する比率
	mg/l	mg/l	%	mg/l	%
Si	544	519	95.4	10.1	1.86
Al	3510	3480	99.1	0.14	0.004
Fe	934	929.5	99.5	0.45	0.048
PO ₄ -P	5534	5498	99.3	40.8	0.74
Ca	200	77.4	38.7	42.0	21.0
K	208	162	77.9	156	75.0
Mg	724	580	80.1	410	56.6
Ag	0.055	0.010	18.1	0.00	0.00
Zn	79.4	79.2	99.7	1.20	1.51
Cd	0.386	0.084	21.7	0.002	0.51
Pb	0.249	0.099	39.7	0.002	0.80

きる。溶媒は高価なため、再生利用を基本とする。

表-12 リン回収プロセスの検討結果



(4) ベンチスケール実験の結果の評価

ベンチスケール実験の結果は、以下のように評価される。

- ① 原料としてのリン含有量は、供試試料の場合、溶融飛灰で約20%、焼却灰で約6%であり、溶融飛灰の方が濃度は高かったが、酸浸出率は、焼却灰が溶融飛灰の約40%に対し約90%と高いため、酸浸出液中のリン酸濃度は、焼却灰の方が高かった。
- ② 酸浸出工程で安定した操作性を得るために、溶融飛灰については粒径の調整が必要である。
- ③ 溶融飛灰を焼却灰と同一粒径としリン酸浸出率を調査した結果、溶融飛灰の浸出率の向上は見られなかった。
- ④ 酸浸出工程での固液比は、効率を考慮して焼却灰で10%、溶融飛灰で5%としたが、浸出液中のリン酸濃度を高めるためにはさらに固液比を大きくする方法もある。
- ⑤ 酸浸出液はくり返し利用が可能であり、それにより浸出液中のリン酸濃度も高められるが、同時に重金属濃度も濃縮される。
- ⑥ 溶媒抽出工程における抽出率は、溶媒量に比例して高くなる傾向にあるが、経済的には酸浸出液1に対して溶媒量5程度が適当である。この時の抽出率は、約20%である。
- ⑦ 溶媒抽出工程では、焼却灰と溶融飛灰は同様の挙動を示した。
- ⑧ 溶媒及び逆抽出液は連続使用が可能であり、逆抽出液のくり返し利用により回収リン酸濃度を高くすることが出来る。
- ⑨ プロセスの副次生成物には、酸浸出残渣の灰と溶媒抽出残差の酸液、廃棄溶媒があるが、灰は焼却処分、酸液は中和処理後水処理へ返流で

溶融飛灰

工程	試料	濃度	リン酸回収率(%)		実験条件
			焼却灰 対象	酸浸出液 対象	
酸浸出工程	溶融飛灰 酸浸出液	19.2%w/v 3873mg/l	100 40.3	— 100	固液比 5%w/v, pH 1.80°C, 浸出時間 210分
溶媒抽出工程	—	—	—	—	酸浸出液/溶媒 = 1/5 (5倍希釈)
逆抽出工程	回収液	331mg/l	8.6	21.3	溶媒/水 = 2/1 (2倍濃縮)

焼却灰

工程	試料	濃度	リン酸回収率(%)		実験条件
			焼却灰 対象	酸浸出液 対象	
酸浸出工程	焼却灰 酸浸出液	5.94%w/v 5510mg/l	100 92.7	— 100	固液比 10%w/v, pH 1.80°C, 浸出時間 90分
溶媒抽出工程	—	—	—	—	酸浸出液/溶媒 = 1/5 (5倍希釈)
逆抽出工程	回収液	495mg/l	20.9	22.5	溶媒/水 = 2/1 (2倍濃縮)

2.3 リン回収プロセスに係る関連法規

リン回収プロセスには、種々の法規が係わるが、代表的な法規としては、以下がある。

- ① 建設に係る工場立地法
- ② 使用薬品に係る危険物、毒物、有機溶媒に関する各種法規、消防法
- ③ 公害防止 (大気、水質、悪臭等) に関する法規
- ④ 廃棄物関連法規
- ⑤ 製造物責任法 (PL法)

実プラント設計時には、これら各種法規の詳細な検討も必要である。

2.4 リン回収プロセス (案) の設計と評価

本調査のリン回収プロセス (案) を基に経済性の評価として、灰1t当たりのユーティリティを試算すると、表-13になる。このユーティリティに基づいて、回収リン酸1t当たりの製造費用を試算した結果を表-14に示した。

表-13 リン回収プロセス(案)のユーティリティ

		溶融飛灰: 1 t	焼却灰: 1 t
酸浸出工程	硫酸	10 m ³	10 m ³
		固液比 10% w/v	固液比 10% w/v
	濃硫酸	0.38m ³	0.38m ³
	砂ろ過水	9.62 m ³	9.62 m ³
	リン酸	濃度 6270 mg/l	5510 mg/l
	容量	10 m ³	10m ³
溶媒抽出工程	酸浸出液: 溶媒	1 : 5	1 : 5
	リン酸トリブチル	50 m ³	50 m ³
逆抽出工程	溶媒: 水	5 : 1	5 : 1
	砂ろ過水	10 m ³	10 m ³
	回収リン酸	濃度 1340 mg/l	1238 mg/l
		容量 10 m ³	10m ³
濃縮工程	濃縮倍率	10 倍	10 倍
	回収リン酸	濃度 13400 mg/l	12380 mg/l
		容量 1 m ³	1 m ³

表-14 焼却灰(溶融飛灰) 1 t当たりの製造費用の試算

		使用量 (m ³ /年)	単価 (円/t)	コスト (円/日)	備考
酸浸出工程	砂ろ過水	9.62	-	-	
	濃硫酸(98%)	0.38×365	24,000	16,744	比重 1.836
溶媒抽出工程	リン酸トリブチル	10	1,150,000	30,877	比重 0.98
	再生溶媒	40	100,000	10,740	"
逆抽出工程	砂ろ過水	25×365	-	-	
濃縮工程	-	-	-	-	
酸性廃液 中和処理	水酸化カルシウム (消石灰)	0.38×365	1,200	468	
計				58,829	
工業用リン酸(75%)価格			135,000		比重 1.579

表-14より、リン酸1%を1t当たり回収するのに要するコストは、回収濃度を焼却灰:1.24%、溶融飛灰:1.34%とし、1日の回収量を1.0m³、リン酸の比重を1.0として計算した回収リン酸の原価は、以下となった。

- ・焼却灰 47,443円/t/リン酸%
- ・溶融飛灰 43,902円/t/リン酸%

現在の工業用リン酸(75%)の価格は約1,800円/t/リン酸%であるから、現況では工業用リン酸に対する回収リン酸の価格は、焼却灰で26.4倍、溶融飛灰で24.4倍となり、経済性は低い。また、施設のイニシャルコスト等を加算すれば、さらにコスト増となる。

また、リン回収プロセスを酸浸出工程のみとし、酸浸出液を回収リン酸として製造原価を試算すると、以下となる。

- ・焼却灰 3,044円/t/リン酸%
- ・溶融飛灰 2,658円/t/リン酸%

この場合、コストは大幅に低くなるが、回収物の品質、特に重金属の含有等の課題がある。

しかし、将来リンの経済的埋蔵量は枯渇すると予想されているため、リン価格が高騰することも考えられ、下水汚泥中のリンの回収の将来性は十分あると考えられる。

3. まとめと今後の課題

下水汚泥からのリン回収技術を検討した結果、回収プロセスはほぼ確立された。しかし、回収リン酸はまだ経済的なレベルではないため、今後は以下の事項の課題がある。

- ・回収リン酸の品質を向上するために、重金属等の不純物を削減しつつリン濃度を高める検討とさらなる低コスト化が必要である。
- ・本実験はベンチスケールでの検討であるため、実用化の段階ではさらに詳細な検討が望まれる。

● この調査に関する問い合わせは 研究第一部長 山根 昭
 研究第一部主任研究員 横川 佳重
 研究第一研究員 平野 裕司