

下水汚泥焼却灰からリンを選択的に回収

～二次リン資源中のリンの選択的分離回収技術の開発～

ポイント

- ・ 塩化物の沸点差を利用することにより下水汚泥焼却灰からのリンの選択的回収に成功。
- ・ 塩素化処理→炭素添加→塩素化処理のみの非常にシンプルな再資源化プロセスを開発。
- ・ 産業廃棄物や産業副産物などの二次資源を対象としたリン循環サイクルの進展に期待。

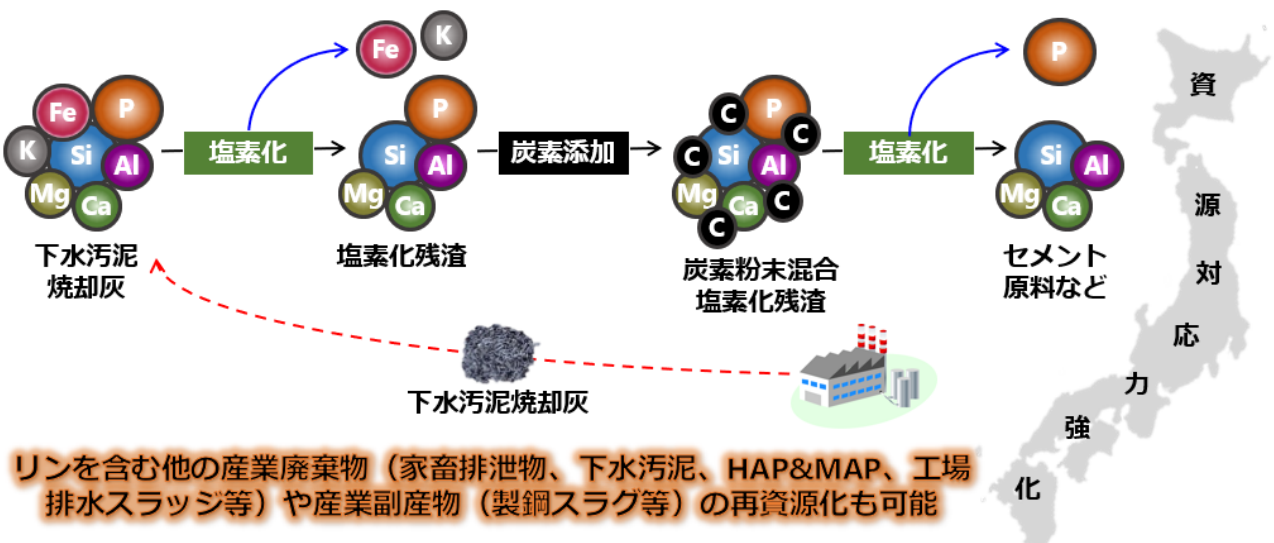
概要

北海道大学大学院工学研究院の坪内直人准教授と望月友貴特任助教の研究グループは、下水汚泥の焼却灰（下水汚泥処理施設で焼却され灰になったもの）を、塩素ガス中で加熱（塩素化処理）した後、固体残渣に炭素粉末を加えて再塩素化処理するのみの単純なプロセスにより、リンを塩化リン形態で高効率・高選択的に分離回収することに成功しました。塩化リンは工業原料に用いられており、また、水溶解により容易に生成するリン酸も肥料を含む様々な製品の原料として使用できます。

これまで湿式法や乾式法によるリン回収が検討されてきましたが、前者はプロセスが複雑化かつ大型化し、また、廃液処理が必要なため設備コストが高くなること、後者は前者に比べエネルギー効率やリン回収率が低いことが問題でありました。そのため、シンプルなプロセスを用い、温和な条件でリンを効率よく分離回収できる下水汚泥焼却灰処理技術の開発が強く望まれていました。

開発した手法は、家畜排泄物や下水汚泥の炭化物、下水 MPA（リン酸マグネシウムアンモニウム）処理回収物、工場排水スラッジ、製鋼スラグなどにも適用でき（特願 2023-005999）、今後は、二次リン資源の性状変化などにも対応可能な新しいリン回収技術となるプロセス開発に繋がります。

なお、本研究成果は、2024年4月20日（日）に Resources, Conservation and Recycling 誌にオンライン掲載されました。



塩素化処理をベースとした下水汚泥焼却灰からのリンの選択的分離回収

【背景】

リンは生物分野では「命の元素」、工業分野では「産業の栄養素」と位置づけられており、その用途は肥料、半導体、医薬品、電気自動車用電池、燃料電池、太陽光パネル、触媒など多岐にわたります。その原料となるリン化合物は主にリン鉱石から製造されていますが、政情が不安定な地域に偏在し、米国や中国では国策で産出量と輸出量が制限されています。さらに、リン鉱石から製造される黄リンの輸出国はベトナムやカザフスタンなどに限定されていることから、近年、価格上昇が大きな問題となっています。そのため、今後は放射性物質を含み、かつ、リン濃度の低い劣質・未利用リン鉱石も使う必要があるとされていることに加え、現行の消費速度を維持すると50～100年後には枯渇するという報告もあります。従って、資源の乏しい我が国では、リン資源を輸入に頼らず国内で安定供給を図るための技術、つまり、国内で発生する二次リン資源の有効利用技術の開発が社会的課題になっています。

下水汚泥焼却灰中には、比較的多くのリンが存在することから、二次リン資源として注目されています。そのため、これまでも湿式法（酸抽出、アルカリ抽出、有機溶媒抽出など）や乾式法（溶融還元や炭素還元など）によるリン回収が広く検討されてきましたが、前者はプロセスが複雑化かつ大型化し、また、廃液処理が必要なため設備コストが高くなるという問題があります。一方、乾式法は湿式法と比較し、プロセスの簡便さ及び設備のコストの面では有利ですが、エネルギー効率やリン回収率の面では不利となります。そのため、シンプルなプロセスを使用し、温和な条件下においてリンを効率よく分離回収できる下水汚泥焼却灰処理技術の開発が強く望まれていました。

【研究手法】

研究グループは、二次金属資源（例えば、ジスプロシウム含有ネオジム磁石など）からの有用元素回収に関する研究に取り組んでおり、その結果、複合酸化物を炭素還元しながら塩素ガスと反応させ、生成する塩化物種の沸点の差を利用することにより、目的有価元素を選択的に気相へ揮発分離もしくは固相へ濃縮分離できることを見出しました。このような知見をベースにした技術が下水汚泥焼却灰にも適用可能であれば、炭素還元と塩素化反応のみの単純な手法でリンを高効率・高選択的に回収できると着想しました。開発した手法の概略（図1）では、下水汚泥焼却灰を塩素化処理し、例えば、リンと類似温度域で多く揮発してリンの選択的分離を阻害する鉄を事前に除去し（ステップ1）、次に固体残渣に炭素を加え（ステップ2）、最後に再塩素化処理することにより、炭素還元と塩素化反応の組み合わせで安定なリン化合物を塩化リン形態で選択的に回収する（ステップ3）イメージを示しています。

本研究では、①ステップ1では鉄とカリウムのみが放出され、一方、リンは $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ として固体残渣中に留まること、また、②その残渣に炭素粉末を添加して塩素化処理（ステップ2及び3）すると、炭素還元と塩素化反応の両効果により 800°C 付近からリンの揮発が顕著に進行することを見出しました。さらに、リン回収率は温度が高く処理時間が長いほど大きくなるものの、他の元素の放出が殆んど無い選択的回収には 800°C 保持が適していることを明らかにしました。本研究のようなシンプルな手法かつ温和な条件下において、リンを選択的に分離回収した例は見当たりません。

【研究成果】

北海道札幌市下水道河川局西部スラッジセンターから入手した下水汚泥焼却灰を、ガス流通式固定床反応器内に入れ、塩素ガス中 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱したところ、 700°C を超えると鉄とカリウムが放出され、 1000°C での揮発率は各々90%と25%を上回りましたが、他の元素の放出は起こりませんでした（図2a）。つまり、鉄とカリウムを除く元素は安定な状態で含まれており、特に、リンは塩素化後 $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ の

形態で固相に留まることが判明しました。このように、塩素化処理のみではリン回収はできなかったため、焼却灰に炭素粉末を加えて炭素還元を組み合わせた手法を検討した結果、リンの揮発は進行しましたが、その他の元素も同時に放出され、リンの選択的回収は難しいことが分かりました。

次に、鉄とカリウムの多くを脱離させた塩素化残渣（図 2a 後の固体残渣）に炭素粉末を添加して再塩素化処理を施せば、リンのみを選択的に分離できるのではと考え研究を実施したところ、800°Cを超えるとリンの揮発が著しく起こり、一方、 $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ の X 線回折ピーク強度は低下し、1000°Cでの揮発率は75%に達することが明らかとなりました。そこで、より温和な条件下においてリンを効率よく分離することを目指し、リンの揮発が起こり始める 800°Cで保持を行ったところ、図 2b に示すように揮発率は10min までは大きく増加して40%となり、その後も緩やかに増大して60min 後には約60%に達することが見出されました。現在、反応条件の最適化に取り組む一方、僅かではあるものの揮発した他元素の除去法（例えば、冷却堆積法など）を検討しているところです。

本論文では、水洗処理を用いる塩化物生成の検証、リンの揮発に関わる速度論解析なども行い、また、熱力学的平衡計算による塩化リンの生成機構についても提案を行いました。

【今後への期待】

本研究で開発した手法は、炭素添加（もしくは炭素化）と塩素化の共通工程の下、家畜排泄物や下水汚泥の炭化物、下水 HAP（ヒドロキシアパタイト）並びに MPA 処理回収物、工場排水スラッジ、製鋼スラグなどの産業廃棄物・産業副産物にも適用できるため（図 3）（特願 2023-005999）、今後は、二次リン資源の性状の変化などにも対応可能な新規リン回収技術となるプロセスの開発に取り組みます。

【謝辞】

本研究の一部は、独立行政法人日本学術振興会の科学研究費補助金・基盤研究（B）（23H03572）の支援を受けて実施されました。また、下水汚泥焼却灰は北海道札幌市下水道河川局西部スラッジセンターからご提供いただきました。関係各位に感謝申し上げます。

論文情報

論文名	Recovery of phosphate from incineration ash of sewage sludge by chlorination and carbochlorination（塩素化と炭素存在下での塩素化による下水汚泥焼却灰からのリンの回収）
著者名	望月友貴、坪内直人（北海道大学大学院工学研究院）
雑誌名	Resources, Conservation and Recycling（省資源とリサイクルに関する専門誌）
DOI	10.1016/j.resconrec.2024.107645
公表日	2024年4月20日（日）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 准教授 坪内直人（つぼうちなおと）

T E L 011-706-6850 F A X 011-726-0731 メール tsubon@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://chemeng-hokudai.jp/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課（〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目）

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

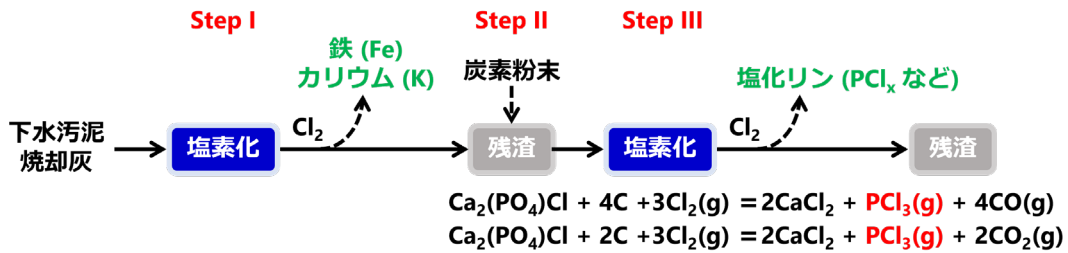


図 1. 塩素化処理をベースとした下水汚泥焼却灰からのリンの選択的分離回収のイメージ図

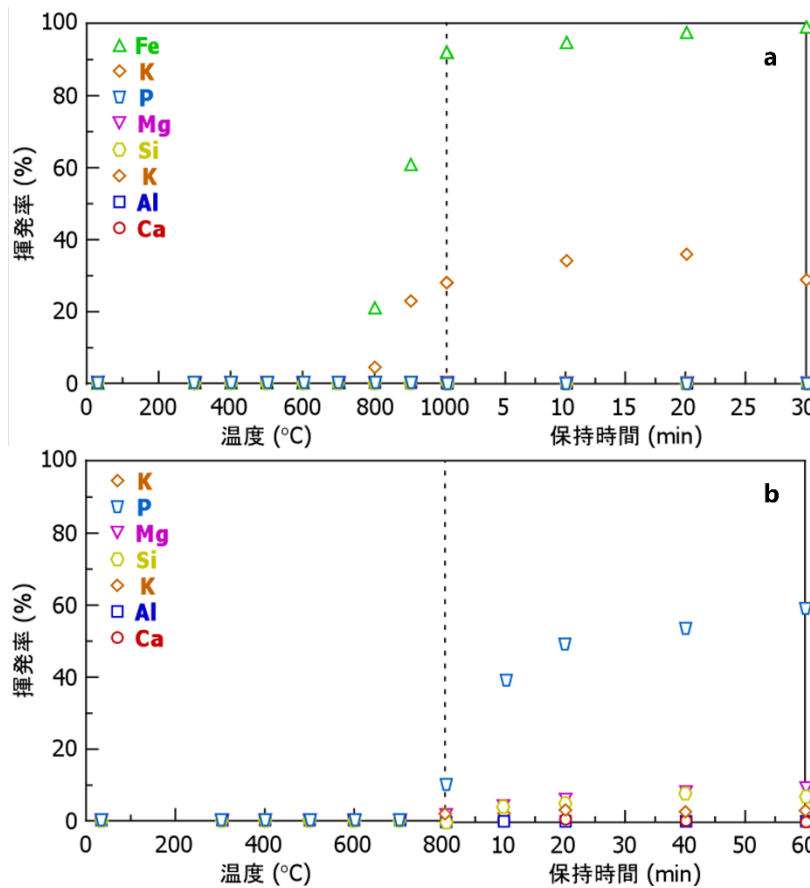


図 2. 下水汚泥焼却灰の塩素化処理 (a) 及び炭素混合塩素化残渣の再塩素化処理 (b) 時における構成元素の揮発挙動 (本論文より一部改変)

	対象物	リン回収の特徴
	製鋼スラグ	3ステップ (塩素化 ⇒ 水蒸気改質 ⇒ 炭素還元) で、鉄とリンを分離回収。 難しい組成のため処理が複雑。
適用実施例 1	鶏糞	もともと炭素化されている乾燥ペレットを使用。 塩素化処理時に、沸点の違いを利用して鉄とリンを分離。 シンプルな再資源化プロセス。
適用実施例 2	下水 (HAP法)	リン含有化合物に、炭素添加 ⇒ 塩素化処理で、リン回収。
適用実施例 3	下水 (MAP法)	シンプルな再資源化プロセス。
適用実施例 4	下水汚泥	炭素化 ⇒ 塩素化 ⇒ 融点・沸点の違いで鉄とリンを分離回収。 シンプルな再資源化プロセス。
適用実施例 5	下水汚泥焼却灰	塩素化 ⇒ 炭素添加 ⇒ 昇温保持し、リンのみ回収。 シンプルな再資源化プロセス。

リン回収の共通工程は「炭素添加 (もしくは炭素化)」と「塩素化」

図 3. 開発した再資源化プロセスの適用可能な二次リン資源 (実施例の一部) と特徴