

# リン資源のリサイクルに関する調査研究

井上 宮雄

(平成 22 年 10 月 7 日受理)

## Investigative Report on Recycle of Phosphorus Resources

INOUE, Miyao

(Received on October 7, 2010)

キーワード：リン回収, 下水処理, HAP, MAP

Key words : Phosphorus recovery, sewage treatment, HAP, MAP

### 1. はじめに

リンは、窒素、カリウムと共に植物の生育に欠くことのできない重要な元素である。植物に限らず生体内ではリンは無機リン酸化合物あるいは有機リン酸化合物として存在し、それぞれ重要な役割を担っている。前者は主に骨の主成分として、後者は生体内エネルギー化合物である ATP や、遺伝情報物質である DNA や RNA の構成要素として存在している。地球の地殻中での存在量を示すクラーク数は 13 番目にランクしているが (平均濃度: 0.08%), その埋蔵場所は北米大陸, 北アフリカ大陸および中国など一部の地域に偏在している。リンは酸化しやすい性質を有しているため単体の状態で存在していることは稀であり、主に酸化物の形態をとっている。

リンの用途は触媒, 金属の表面処理剤, 食品添加剤など多岐の分野に及んでいるが, 肥料としての利用が多くを占める。図 1 に松八重らが調査した日本国内におけるリンのマテリアルフロー図を示す。日本に輸入されるリン資源量 (約 73 万トン-P) のうち, およそ半数にあたる約 55% (約

40 万トン-P) が肥料として農地や牧草地に供給されている。肥料を始めとするこれらリン化成品はリン鉱石を原料として作られているが, 近年, このリン鉱石の枯渇が懸念されている。リン鉱石の可採年数 (埋蔵量/採掘量) は, 今後のリン鉱石の生産量の伸び率 0~3% で変動はあるが, 約 50~120 年程度と見積もられており<sup>1), 2)</sup>, 石油より先に枯渇する可能性がある資源とも言われている。今後増え続ける地球の人口を養うためにも食料生産量の増加は不可欠であるため, 肥料の三要素であるリンの需要も増え続けると予想され, 主要なリン鉱石産出国である中国, 米国, モロッコなどはリン鉱石を戦略物質の一つとして位置付けている。現に米国は資源確保の点から 1996 年以降リン鉱石の輸出を停止している。リン鉱石の輸入価格は 2005 年までは 10,000 円/トンで推移していたが, 2006 年以降徐々に上昇し始め, 2008 年には 20,000 円弱/トンに達した。その後, バイオエタノールの増産, あいつぐ異常気象による穀物の減産などの影響により輸入価格が急騰し, 一時 70,000 円/トン を記録した (図 2)。リン資源の供給を 100% 輸入に頼っている日本は価格変動の影響を大きく受け, 国内におけるリン肥料および工業用リン酸の製造産業に大きなダメージを与える。現在, リン鉱石の最大輸入国

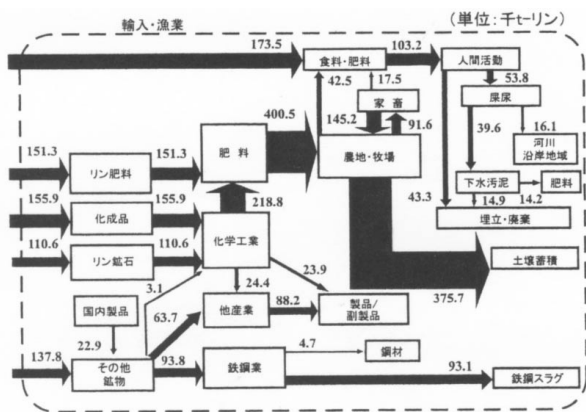


図 1 日本国内におけるリンのマテリアルフロー (2000年)  
 出典：松八重ら、「廃棄物からの人工リン資源回収」、  
 社会技術研究論文集 Vol.5、106-113、Mar.2008

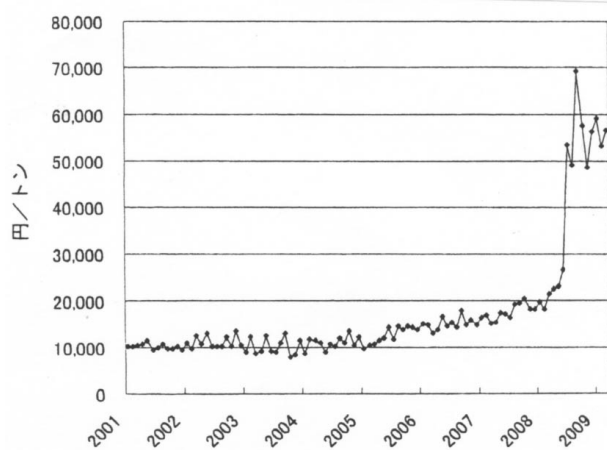


図 2 リンの輸入価格

は中国であるが、今後、中国国内での消費が優先されると考えられ、外国からのリン鉱石の確保は困難化すると予想される。日本国内におけるリサイクルを見据えたリン資源の確保が緊急の課題となっている。

また、リンは閉鎖性水域の富栄養化を引き起こす原因物質の一つでもある。図1に示すように日本に供給されるリン資源量のうちおよそ10%が下水道を経由し、公共用水域に流出している。環境基本法では環境基準、水質汚濁防止法では排水基準が設定され公共用水域の水質改善の取り組みが行われているなか、下水がその最大のリン負荷源となり、下水汚泥が大きなシンクの一つになっている。このような廃棄物の中からリンを回収することができれば富栄養化による水質汚濁を回避することができるのみならず、我が国のリン資源の確保にも貢献することができる。しかし、一部の下水処理センターで回収処理が行われているが、下水道処理の中のリサイクルシステムとして完全には確立されていない。

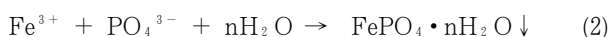
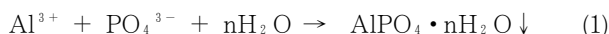
本稿では、排水中に含まれる無機態リン酸を回収するための技術的な方法について簡単にまとめ、それらの技術を応用して実践されている下水道処理工程におけるリン資源リサイクルの取り組み事例についていくつか報告する。

## 2. 水処理におけるリンの除去技術

リンの回収に関する研究は以前より数多く行われているが、ここでは水中に溶解している無機態リン酸に関する除去方法について紹介する。現在、技術的に完成している方法は、凝集沈殿法、晶析脱リン法、吸着脱リン法、生物脱リン法がある。以下に、それぞれの方法の特徴について述べる。

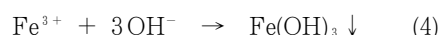
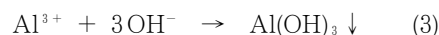
### ①凝集沈殿法

リン酸イオンは水溶液中のpHに依存して一価( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )、二価( $\text{HPO}_4^{2-}$ )、または三価( $\text{PO}_4^{3-}$ )の負の電荷を持つ陰イオンの状態をとるが、それらの存在割合は水のアルカリ性が強くなるにつれて一価<二価<三価の順に多くなる。 $\text{Al}^{3+}$ や $\text{Fe}^{3+}$ などの金属イオンが存在すると難溶性の金属リン酸塩を作り(1)式および(2)式)、沈殿物を生じる。リン酸アルミニウムやリン酸鉄の最小溶解度は、それぞれ、約0.01mgP/L (pH6)、約0.5mgP/L (pH5)である。凝集沈殿法はこの原理を利用して、ポリ塩化アルミニウム、硫酸バンド( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )、塩化第二鉄( $\text{FeCl}_3$ )の凝集剤を用いて対象水中のリンを除去する方法である。



$\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ は酸性側で溶解している割合が多く、一方、 $\text{PO}_4^{3-}$ はアルカリ性側で溶解している割合が多くなるため、

(1)、(2)式の反応の最適pH域は5~7の中性域になる。このpH域では(3)、(4)式に示す水酸化物の生成も同時に起こり、フロックと呼ばれる凝集物が形成される。このフロックにその他の懸濁物と共に難溶性リン酸金属塩( $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )が吸着され、重力沈殿により固液分離される。従って、リン除去と共に処理水を清澄化する利点があるが、汚泥発生量が多くなる欠点がある。また、回収したリンを肥料としてリサイクル利用する場合でも、アルミニウムを含むと植物に悪影響を及ぼす恐れがあるなどの指摘があり、リサイクル資源としての利用に難点がある。



### ②晶析脱リン法

溶解成分を不溶化して分離することを凝析というが、溶液を過飽和状態にして溶質成分を結晶化させ分離することを特に晶析と呼ぶ。晶析は結晶の核発生現象と結晶核の成長現象から成る。図3に溶解成分の液相における状態図を示す。一般的に、安定域、準安定域、不安定域に分けて考えられ、それらは溶解度曲線、過溶解度曲線で区切られる。溶解度曲線以下の安定域では未飽和域のため結晶の析出が起こらない。過溶解度曲線以上の不安定域は自発的な核発生が支配的に起きる。溶解度曲線と過溶解度曲線の領域である準安定域は、結晶の成長は起こるが新たな結晶核の発生は起こらない領域と考えられている。図3で示されるように安定域状態にある溶液のpHを上昇させていくと準安定域に入るが、溶液中に結晶がない場合には結晶の析出は起こらず、過飽和曲線を越えた段階で結晶核が発生する。結晶核の生成により溶液中の成分濃度が減少すると、再び準安定域に入り、微細結晶が成長する晶析反応が起こる。この晶析反応を利用した方法として、ヒドロキシアパタイト(HAP)やストラバイト(MAP)を生成させリンを除去する方法が知られている。

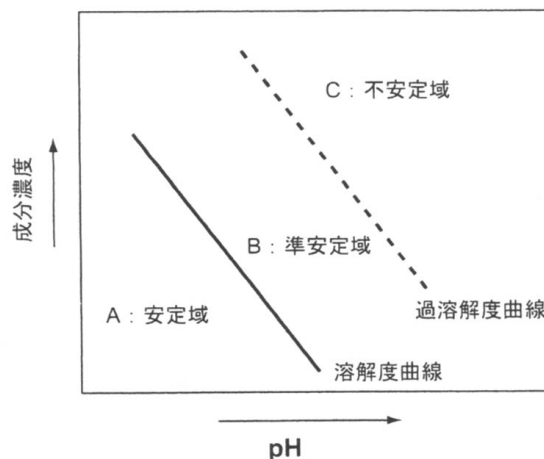


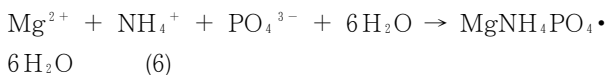
図3 溶解度曲線と過溶解度曲線

HAP法は、 $\text{PO}_4^{3-}$ を含む溶液に $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{OH}^-$ を添加し、 $\text{pH}8\sim9$ の弱アルカリ条件下で生成するヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ の晶析反応を利用する方法である。反応式を(5)式に示す。回収したHAPはリン酸肥料の原料として使われる。

$10\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 6\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  (5)

ヒドロキシアパタイトはリン酸カルシウム的一种であり、リン酸カルシウムには $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ などの化合物が幾つも存在する。溶液から析出するリン酸カルシウムの形態は、その溶液の過飽和度、 $\text{pH}$ の条件により異なるが、最終的にはHAPに転移することが報告されている<sup>3)</sup>。HAPはリン酸カルシウムの化合物の中で最も溶解度が小さく（溶解度積： $\log K_{sp} = -114$ ）、結晶化しやすい物質である。HAPの結晶物質が溶解平衡に達するまでの時間は長いいため、時間を短縮するために種晶を導入して、種晶表面でHAPを生成する方法が取られている。種晶としては、リン鉱石、骨炭、珪酸カルシウム水和物が用いられている。弱アルカリ性の条件下で反応が進行するため、HAP生成と同時に重炭酸イオン（ $\text{HCO}_3^-$ ）に起因する炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）の生成が種晶表面で起こり、リン除去活性を低下させる原因となる。この影響を除くため、被処理液を弱酸性にして曝気により $\text{CO}_2$ を放出させる前処理が必要である。リン回収率は概ね70~98%であり、処理水のリン濃度を1mgP/L以下にすることが可能である。下水処理では二次処理水などの低濃度のリン含有水に対して適した処理法であり、後述するMAP法よりもリン濃度を低下させたい場合に用いられている。

MAPは、従来、污水处理施設にて配管やポンプ部内に自然発生して付着するスケールと呼ばれている物質であり、配管の閉塞やポンプの故障などのトラブルの原因となっていた。 $\text{pH}8\sim9$ の弱アルカリ条件下の溶液中で $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ が反応して生成するリン酸マグネシウムアンモニウム6水和物（ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）である。反応式を(6)式に示す。MAP法はこの晶析反応を利用して対象液からリンを除去する方法である。



MAPは結晶生成反応が速いためHAP法のような種晶を導入することなく、晶析反応で結晶成長した粒状MAPを回収することができる。MAPは比較的溶解度積が大きく（ $\log K_{sp} = -12.6$ ）、高濃度のリン含有水の処理に適した方法である。十分にリン濃度の低い処理水を得るためには、溶解度積の関係から $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ を高濃度に維持しなければならない。MAP法によるリン回収率は、リン、窒素、マグネシウム濃度によるが、概ね60~97%である。

### ③吸着脱リン法

リン吸着剤を粒状にして処理水の中に入れ、リン除去をはかる方法が吸着脱リン法である。吸着剤として粘土鉱物（鹿沼土）、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどが使われている。図1に示すように農地や牧場に散布された肥料のうち90%以上のリンが土壤に蓄積されているが、これは土壤表面にあるイオン交換基 $\text{Al-OH}_2^+$ や $\text{Fe-OH}_2^+$ がリン酸イオンのOH基と直接交換して強く結合し、リン酸アルミニウムやリン酸鉄などの不溶性のリン酸塩として固定化される事に起因する<sup>4),5)</sup>。吸着剤によるリン除去のメカニズムもまた、吸着剤表面にある陰イオン交換基とリン酸イオンによるイオン交換反応による吸着であると考えられる。

### ④生物脱リン法

微生物の力を利用して処理水中のリンを除去する方法は、ポリリン酸蓄積細菌（PAO）を用いた嫌気好気法が主流である。この方法の開発の発端は1960年代にLevinが活性汚泥のリン過剰摂取現象を観察したことに始まり、1975年に米国のAir Products & Chemicals Coの技術者と南アメリカの研究者Barnardによってそれぞれ独立に開発された。通常、活性汚泥は反応槽の中で曝気による好気状態下で微生物の呼吸と共に処理水中の有機物の酸化分解をおこなっているが、彼らは生物反応槽の上流側に酸素を供給しない嫌気状態の反応槽を設置させた（図4）。嫌気状態下ではPAOは菌内に蓄えているポリリン酸を加水分解することによりエネルギーを得て、無機リン酸として液中に放出しながら有機物を摂取してゆき、その有機物の大部分を脂肪酸ポリマーに変換してゆく（図5(a)）。他の細菌は嫌気状態では活動できないため、PAOが活性汚泥中の優先細菌となる。好気状態になると、脂肪酸ポリマーは急速に分解され、それと同時に嫌気状態で放出した以上の

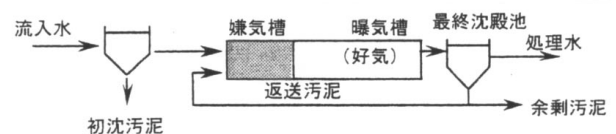


図4 嫌気好気式活性汚泥法

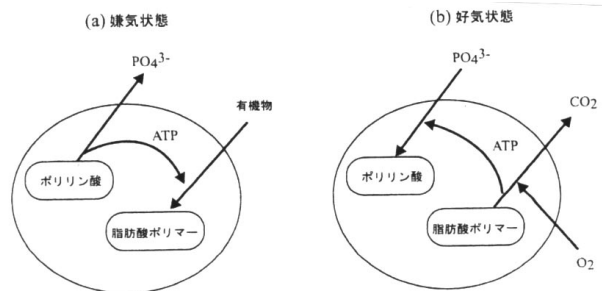


図5 リン蓄積細菌の代謝の概略

無機リン酸を液中から吸収し、PAO内でポリリン酸として蓄積していく(図5(b))。結果的に活性汚泥中にリンが蓄積され、最終的に余剰汚泥として引き抜くことで処理水からリンを除去することができる。下水処理場のような大規模の処理には、施設の、コスト的にみて生物学的処理がふさわしいと言われている。

### 3. 下水処理工程におけるリン回収事例

図1に示すように、下水処理場には年間約5.5万トンのリンが流入し、処理水に約1.5万トン、汚泥に約4万トンのリンが流出している。余剰汚泥として処分される汚泥は、通常、重量を減らすため脱水処理が行われ、その脱水汚泥の中のリン含有量は約1.2%になる。さらに、焼却処理された汚泥焼却灰には約9.7%まで濃縮されてリンが存在する。これら下水処理水、余剰汚泥、汚泥焼却灰からのリンの回収は一部の施設で行われているにすぎない。以下に現在行われているリン回収事例についていくつか紹介する。

#### ①余剰汚泥消化処理後の返流水を対象としたリン回収例

島根県松江市の宍道湖東部浄化センターでは、生物脱リン処理した余剰汚泥を消化槽の中で嫌気状態にすることで汚泥からリンを溶出させ、その高濃度にリンが含有した返流水を晶析反応塔中でMAPを生成させてリンを回収している。処理フローを図6に示す。晶析反応塔は二重筒構造になっており、この中に $Mg^{2+}$ イオンと $OH^{-}$ イオンを強制的に添加してMAPが生成する。 $Mg$ 源となる $Mg(OH)_2$ はリン含有量の1.1~1.2倍のモル比になるように加え、1 mol/LのNaOHでpH8.5~9の弱アルカリ性になるように調整する。 $NH_4^{+}$ イオンは汚水中に存在しているものを利用する。反応塔の下から曝気することにより

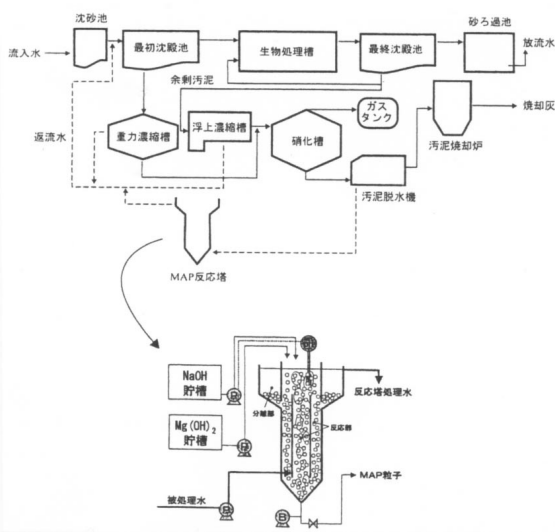


図6 宍道湖東部浄化センターの下水処理フロー

溶液が攪拌され、晶析反応で大きく成長した顆粒状のMAP粒子のみが反応塔の下に蓄積する。30分程度の滞留時間で0.5~2mmの粒径のMAPが得られる。

#### ②下水汚泥焼却灰を対象としたリン回収例

岐阜市では、下水汚泥焼却灰からアルカリ溶出法によりリンを回収するプラントを平成22年4月から稼働させている。アルカリ溶出法によるリンの回収原理を図7に示す。下水汚泥焼却灰をNaOH溶液の中に入れ約50~70°Cの温度で20分程度反応させ、下水汚泥焼却灰中のリン酸を溶出分離させる。その後、リンに対して当量から1.5倍量の消石灰( $Ca(OH)_2$ )を分離液に加え、約6時間反応後に生成したHAPの沈殿物を固液分離して回収する。抽出液として使用したNaOH溶液は、再生しながら再度循環利用する。回収したHAPには可溶性リン酸が30%前後含んでいる結果が得られ、副産リン酸肥料として販売されている。リン溶出後の残焼却灰も建設資材等の原料として使用されている。

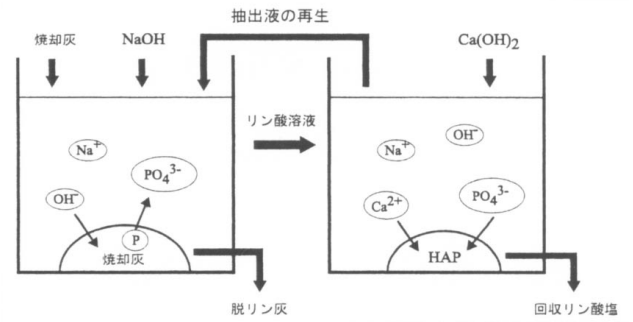


図7 アルカリ溶出法による下水汚泥焼却灰からのリン回収原理

#### ③高速吸着剤による下水二次処理水を対象としたリン回収例

旭化成ケミカルズは、容易に水中の無機リン酸イオンを高速で吸脱着させることができる吸着剤を開発した。吸着剤はイオン交換能のあるセラミックスを主成分としている。粒径0.6mmの球体の内部は比表面積が大きくなるような特殊な多孔構造を有しており、これにより従来品の10倍の速度で吸着する。また、この反応は陰イオン交換反応により吸着するが、吸着剤のリン酸イオンに対するイオン選択性は高く、通常の下水中に多く存在している塩素イオンや硫酸イオンの影響を受けにくいのも特徴である。吸着したリンはアルカリ水溶液で容易に脱着でき、ほぼ100%のリンが回収される。下水二次処理水を対象としたリン回収システムで使われ、二次処理水を吸着カラムに流し吸着剤にリン酸イオンを吸着させ、その後、カラムに脱着液(NaOH)を流してリン酸イオンを脱着し、消石灰を添加することによりHAPの沈殿物を固液分離で回収する(図8)。残りのアルカリ水溶液は次の脱着に再利用することができる。標準活性汚泥で処理された下水二次処理水に対

する実証実験の結果から、原水中のリン濃度の変動に関わらず最終処理水のリン濃度は0.05mgP/L以下に維持され、有害成分等の不純物が少なくリン含有率の高いHAP回収物が得られている。

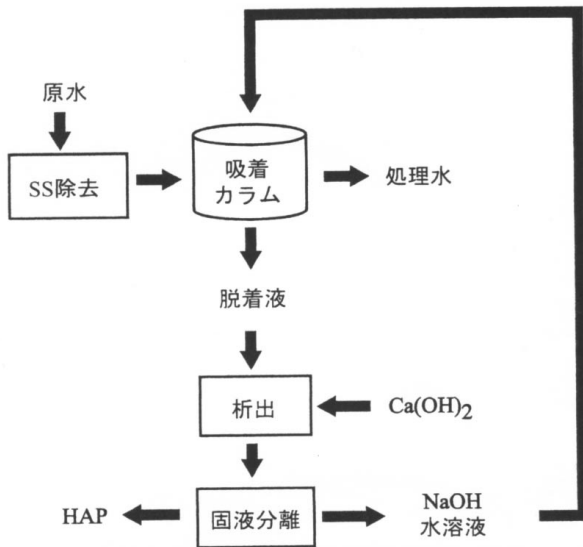


図8 高速リン吸着剤によるリン回収処理フロー

#### 4. おわりに

リン資源の枯渇が叫ばれている今日、100%輸入に頼っている我が国にとってリン資源の確保は重要な課題である。

水環境の保全も踏まえて下水からのリンの回収は大きなメリットがあると考えられる。一方で、廃棄物である下水からのリン回収物には重金属などの有害成分の含有が危惧されているが、ここで紹介したリン回収システムは下水処理工程の最も後段に位置しているため、その危険性は少ない。リン回収に関する技術は実用化段階に達しているものがあるものの、初期設備投資やランニングコストなどにかかる費用で輸入リン価格とリン回収コストに差があるのが問題である。肥料を主とした回収リンを利用するための流通システムを確立させ、リンに関する循環型社会システムを形成していくことが重要であると思われる。

(2009年9月7日中国四川大学環境学院で一部講演)

#### 参考文献

- 1) 越野正義：再生と利用，26，p6-12 (2003)
- 2) Steen I: Phosphorus availability in the 21th century, Management of a non-renewable resource, Phosphorus & Potassium, 217, p25-31 (1998)
- 3) Driessens, F. C. M : Bull. Soc. Chim. Belg., 89, p 663 (1980)
- 4) 和田信一郎：日本土壤肥料学雑誌，59，p 328-332 (1988)
- 5) 安藤淳平，小田部廣男：再生と利用，14，p40-46 (1991)

#### Abstract

Phosphorus recovery is now an essential issue because phosphorus is one of the three major nutrients which are required for plant growth, and it is an exhaustible resource. Phosphorus-recovery techniques from wastewater have been developed for the methods of chemical clarification with aluminum- or iron-containing salt, crystallization of HAP (HydroxyAPatite) and MAP (Magnesium Ammonium Phosphate), adsorption dephosphorization, and biological dephosphorization using activated sludge including PAO (Polyphosphate Accumulating Organisms). This paper reports on some recycling processes of the phosphorus recovery from the sewage treatment effluent, which make use of a combination of above these methods.