下水汚泥焼却灰のリン回収プロセス*

中原 啓介**

Vitrification Process for Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge Ash

Keisuke Nakahara

In order to construct a resources recycling society, waste reutilization as resources is attracting increasing attention. Vitrification treatment has possibilities of not only utilizing waste as civil construction materials, but also recovering valuable chemical components through high temperature treatment. Proposed process recovers phosphorus from incinerator ash of sewage sludge. This process both produces highly utilizable slag, and recovers yellow phosphorus from sludge incinerator ash by vitrifying it in a reducing atmosphere and volatilizing phosphorus. This report verified effectiveness of the phosphorus recovering vitrification process for incinerator ash of sewage sludge.

1. はじめに

リン鉱石の経済的採掘が見込める埋蔵基礎量は、約 340 億 t と推定される¹⁾が、一部の地域では、枯渇を生じ、鉱石品質が低下している。このため、低品位鉱石の利用とリン資源のリサイクルが求められる。日本のリン鉱石の輸入量は、1990 年に 150 万 t であったが、米国がリン鉱石を戦略物資として輸出制限したこともあり、2000 年には 90 万 t に減少し、食品、肥料、飼料、リン化学品などの製品、半製品の輸入が増加している。リンは、生物代謝の必須元素として食品、肥料、飼料に不可欠であり、各種工業に利用されることから、リン資源の安定した確保が望まれる。

下水に排出されたリンは、下水処理により汚泥に移行し、さらに汚泥の焼却処理により焼却灰に濃縮される。全国の下水汚泥焼却灰が含むリン量は、 P_2O_5 換算で 5~10 万 t/年 に及ぶ。これらのリンは未利用であり、リン鉱石を産出しない日本では、下水汚泥焼却灰は有望なリン資源である。

資源循環型社会の構築に向け、廃棄物の再生利用が注目される。廃棄物を千数百℃で溶融する溶融固化処理は、廃棄物をスラグとして土木建設資材に利用することに合せて、高温反応を活用して、廃棄物が含む有用成分を回収できる可能性がある。リンが還元揮発の可能な元素であることに着目し、下水汚泥焼却灰のリン回収プロセスを開発した。

このプロセスは、下水汚泥焼却灰を還元条件で溶融することにより、焼却灰が含むリンを黄リンガスとして揮発、凝縮して、黄リンを回収するとともに、焼却灰をスラグ、メタルとして利材化する。

本稿では、ベンチプラント実験と回収黄リンの品質評価からプロセスの有効性を示すとともに、黄リン製造における下水汚泥焼却灰の優位性を示す。

2. 黄リンの用途と需要

肥料に利用されるリン化学品は、リン鉱石を硫酸で浸出して製造される湿式リン酸から生産される。一方、化学薬品、医薬品、食品などに利用される乾式リン酸、無水リン酸、塩化リン、次亜リン酸ソーダ、赤リンなどのリン化学品は、リン鉱石の電気炉溶融により製造される黄リンから合成される。黄リンはリン化学工業の基礎原料である。日本の黄リンの生産量と輸入量の推移を図 1 に示す。黄リンの国内生産は、電力コストの高負担から、1980 年頃に打切られ、現在は全需要量である 2~2.5 万 t が、中国などから輸入されている。

図 1 黄リンの生産量と輸入量の推移

資源処理技術

*平成 15 年 6 月 5 日 本会第 110 回例会において発表

** J F E エンジニアリング(株)

平成 15 年 2 月 28 日受理

3. 下水汚泥焼却灰

3.1 下水汚泥焼却灰の発生と処分

下水処理で発生する汚泥 198 万 Ds-t/年の 79% (平成 12 年度) が焼却処理され、30~35 万 t/年の焼却灰が発生している。下水汚泥焼却灰の 60% がセメント原料などに利用され、40% が埋立処分されている³⁾。

3.2 下水汚泥焼却灰のリン含有量

下水汚泥は、下水処理に使用される凝集沈降剤の種類により、高分子系下水汚泥と石灰系下水汚泥に区分され、焼却灰も高分子系下水汚泥焼却灰と石灰系下水汚泥焼却灰に区分される。表 1 に下水汚泥焼却灰と代表的なリン鉱石の成分例⁴⁾⁵⁾を示す。高分子系下水汚泥焼却灰のリン含有量は、 P_2O_5 換算 15~30% であり、リン鉱石に匹敵する。

4. リン回収プロセス

4.1 プロセス原理

リン回収プロセスは、下水汚泥焼却灰を還元溶融することにより、焼却灰が含む酸化リンを黄リンガスとして揮発させ、冷却凝縮して液体黄リンを回収することを基本にする。

下水汚泥焼却灰が含むリンの化学形態は、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどである。これらリン化合物からリンを還元揮発するには、リンを CaO、 Al_2O_3 から遊離する必要がある。リン酸カルシウムを主成分にするリン鉱石では、ケイ石 [SiO_2] を混合溶融してケイ酸カルシウムを生成させて、CaO からリンを遊離させるが、高分子系下水汚泥焼却灰は SiO_2 を多く含むことから、ケイ石を混合する必要はない。

下水汚泥焼却灰と炭素の混合系の 1000~1500℃ における P, Si, Ca, Al の化学形態を、化学平衡計算ソフト GEM⁶⁾、データベース MALT 2⁷⁾ により計算した。計算条件を表 2 に示し、化学平衡計算結果を図 3 に示す。炭素混合量は、焼却灰が含む酸化リンと酸化鉄に対する反応当量とした。

P の化学形態を示す図 3(a) から、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムは 1000℃ 以上で黄リン [P_4 , P_2] に変換され、1200℃ 以上では、リンの大部分は黄リンになり、数% がリン鉄 [Fe_2P] として存在することが推定された。Si, Ca, Al の化学形態を示す図 3(b), (c), (d) から、黄リンの生成反応は①、②のように推察される。

黄リンの沸点は 281℃、融点は 44℃ であり、揮発した黄リンガスを、約 60℃ で凝縮することにより、液体黄リンを回収できる。リン揮発のあとに残る主要な灰分は SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO であり、図 2 に示す状態図⁸⁾から、灰分組成は Anorthite の生成領域にあり、融点は約 1400℃ であることが推定される。

このように、下水汚泥焼却灰を炭素と混合して 1400℃ に加熱したとき、リンの一部はリン鉄、大部分が黄リンガスとして揮発し、灰分は溶融スラグになることが推察できた。

図 2 SiO_2 - Al_2O_3 -CaO 状態図⁸⁾

表 1 下水汚泥焼却灰とリン鉱石の成分例⁴⁾⁵⁾

	P_2O_5	CaO +MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
焼却灰	%	%	%	%	%
高分子系	21.9	8.6	49.8	12.4	3.8
石灰系	14.7	46.1	13.3	15.4	8.2
リン鉱石	%	%	%	%	%
フロリダ鉱石	31.3	47.4	9.1	0.9	1.4
モロッコ鉱石	34.1	51.7	1.4	0.2	0.2

表 2 計算条件

下水汚泥焼却灰の組成					
	P_2O_5	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
%	21.9	10.1	32.3	12.2	3.1
kmol/灰-t	1.54	1.80	5.37	1.20	0.19
炭素の混合量					
99.2kg/灰-t, 8.27kmol/灰-t (=1.54×5+0.19×3)					
反応当量(P_2O_5+5C, Fe_2O_3+3C)

図3 化学平衡計算結果

4.2 下水汚泥焼却灰の還元溶融

下水汚泥焼却灰の還元溶融は、密閉構造の溶融炉に下水汚泥焼却灰とコークスなど炭素源を供給することにより実現でき、図4に示す電気抵抗式灰溶融炉が適用できる。電気抵抗式灰溶融は、溶融状態のスラグに電流を流し、溶融スラグが発生する抵抗熱により、溶融スラグ上に浮遊する灰を溶融スラグに溶け込ませる方式である。溶融炉は深い溶融スラグ層に電極を設置して通電できる構造であり、溶融スラグの温度を1300～1500℃に保持できる。炉内では、灰に含まれる鉄分などが還元され溶融メタルとして溶融スラグ層の下部に沈降し、溶融メタル層を形成する。溶融スラグと溶融メタルは、ヘッド圧を利用してそれぞれの専用口から排出される。排出された溶融スラグは空冷処理あるいは水砕処理される。空冷処理では砕石状スラグ、水砕処理では砂状スラグが製造される。溶融メタルは空冷処理によりインゴットとして回収される。

4.3 プロセス・フロー

黄リン回収のプロセス・フローを図5に示す。下水汚泥焼却灰とコークスを混合して、溶融炉に供給し、1300～1500℃に加熱することにより、黄リンを揮発さ

せ、溶融スラグ、溶融メタルを生成する。溶融炉ガスは、黄リンガスとCOガスのほかに、炉内で揮発した重金属の凝縮物などのダストを含むため、これを集塵機で捕集する。集塵したガスは、50～60℃の温水で冷却し、黄リンガスを凝縮して液体黄リンを回収する。凝縮されなかった黄リンガスとCOガスは、空気を混合して燃焼し、COをCO₂、黄リンをP₂O₅に変換したのち、ガス洗浄により清浄化して大気に放散する。

図4 電気抵抗式灰溶融炉の構造

図5 黄リン回収プロセス

5. プロセス原理の実証

リン鉱石の還元溶融による黄リン製造は知られるが、下水汚泥焼却灰の還元溶融による黄リン回収の先例はない。下水汚泥焼却灰は、リン鉱石とは成分組成、形状が異なる。下水汚泥焼却灰の黄リン回収プロセスの有効性をベンチプラント実験により実証した。

1) 実験プラント

実験プラントのフローを図6に示す。実験プラントは、焼却灰供給装置、密閉型溶融炉、黄リン凝縮塔、ガス燃焼室、ガス洗浄塔から構成した。溶融炉は、カーボン製筒型容器(内径 200mm, 高さ 560mm)の周囲をカーボンヒータ(32kw)で加熱する方式とし、筒型容器を昇降により取り出せる構造にした。約 40kg の焼却灰を 1500℃まで加熱できる。溶融炉のガス排出口には、集塵機を設備せず、溶融炉ガスはそのまま黄リン凝縮塔に供給した。黄リン凝縮塔は、60℃の温水を循環噴霧する方式とし、凝縮塔下部には、電気ヒータにより 60℃に保温できる黄リン滞留部を設けた。黄リン滞留部は、液体黄リン層の上部に温水層を存在させて、ガス部と

接触しない構造にした。液体黄リンは、黄リン滞留部の底部に設けたバルブから排出できる構造にした。ガス燃焼室は、排ガスに空気を混合し、電気ヒータで加熱する構造にした。ガス洗浄塔は pH 管理した吸収液を循環噴霧する方式にした。

2) 実験方法

実験は、焼却灰の供給、黄リンガスの生成、凝縮を連続とし、実験途中に溶融スラグ、溶融メタルの排出は行わなかった。下水汚泥焼却灰と炭素粉末を 10:1 に混合して、ブリケットマシンによりアーモンド型のブリケット(9mm×6mm)に成型した。溶融炉内に装着した筒型容器にブリケット 15kg を充填したのち 1400℃に昇温した。1400℃に保持しながら、ブリケットを 3kg/h で 6 時間連続して供給した。ブリケットの供給を終了したのち、さらに 3 時間 1400℃に保持した。つぎに、溶融炉を自然冷却したのち、筒型容器を取り出して破碎し、スラグとメタルを回収した。黄リン凝縮塔の底部から黄リンスラッジを拔出し、60℃に保持した状態で、ガラスファイバフィルタにより吸引ろ過して黄リンを回収した。

図6 実験プラントのフロー

3) 実験結果

溶融炉から取出した筒型容器の内部には、未溶融の灰は認められず、供給灰の完全な溶融を確認した。筒型容器の底部から数個の粒状メタルを回収した。

表 3 に供試焼却灰、スラグ、メタルの分析例、表 4 に黄リンの分析例を示す。黄リンは工業品黄リンの受入の際に適用される分析方法に準じて分析した。

メタルとスラグ、黄リンとダストが混在し、これら生成物の分別、秤量が困難であったため、分析値から物質収支を推算して図 7 に示す。リンの分配は、スラグ：メタル：黄リン＝8：14：78 であり、焼却灰が含むリンの 78% が黄リンに分配されたと推定される。ただし、リン鉱石を原料にする商用プラントの黄リン凝縮塔（向流接触式）では、黄リンガスの 1～2% が凝縮されないという報告例³⁾があり、この実験でも、黄リンに分配された 78% の一部は凝縮されずにガス燃焼室で酸化され、洗浄塔でリン酸として洗浄水に吸収されたと推定される。

①黄リンの性状

ダストをろ過分離した黄リンの純度は、99.75% であり工業品相当であった。ただし、ヒ素の含有が工業品に比べて多い。焼却灰が含むヒ素とリンの含有比； $12/77000=0.0002$ は、黄リンが含むヒ素とリンの含有比； $390/997500=0.0004$ とほぼ同じであり、ヒ素はリ

ンと同様に挙動したと考えられる。一方、鉛、カドミウムは、黄リンに含まれず、スラグ、メタルにもほとんど含まれなかったことから、炉内で揮発し、ダストとして黄リン凝縮塔で捕集されたと推察される。

②メタルの性状

メタルは、鉄とリンを主成分にするリン鉄〔Fe₂P〕であり、銅、クロムなどを含む。

③スラグの性状

スラグは Si, Al, Ca を主成分とし、ヒ素、カドミウム、鉛をほとんど含まなかった。スラグの融点は、図 2 に示した状態図から約 1400℃ であると推定できた。

図 7 リンの分配

表 3 焼却灰、スラグ、メタルの分析例

成分	単位	焼却灰	スラグ	メタル
P	%	7.7	0.79	23.5
P ₂ O ₅	%	17.6	1.8	—
Si	%	16.2	20.6	0.70
Al	%	9.2	9.9	0.01
Ca	%	8.5	9.9	0.02
Mg	%	1.5	2.2	—
Fe	%	3.5	0.57	68.6
Mn	%	0.10	0.08	0.23
Na	%	0.89	1.1	0.01
K	%	1.5	1.9	—
S	%	0.37	0.06	0.10
Cd	mg/kg	6.0	1 未満	5 未満
As	mg/kg	12	5 未満	5 未満
Se	mg/kg	5 未満	5 未満	5 未満
Hg	mg/kg	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満
Cr	mg/kg	180	210	72
Pb	mg/kg	150	14	5 未満
Zn	mg/kg	2000	450	11

表 4 黄リンの分析例

成分	単位	回収黄リン 分析例	工業品 分析例
黄リン純分	%	99.75	99.91
ベンゼン 不溶分	%	0.25	0.09
酸不溶分	%	0.10	0.01
As	mg/kg	390	170 ^{A)} 31 ^{B)}
Cd	mg/kg	1 未満	—
Zn	mg/kg	10 未満	—
Pb	mg/kg	50 未満	—
Cu	mg/kg	10 未満	—
Fe	mg/kg	0.60	2
Mn	mg/kg	10 未満	—
Cr	mg/kg	10 未満	—
Sn	mg/kg	5 未満	—
Sb	mg/kg	5.4	6
Ca	mg/kg	5.7	7

A) 一般品, B) 低As品

6. 黄リン製造における下水汚泥焼却灰の優位性

下水汚泥焼却灰(流動層式炉)は、図8に電子顕微鏡写真を示すように十～数十 μm の粒子であり、この粒子をEDX(Energy Dispersive X-ray spectrometer)解析した結果、P, Ca, Si, Al, Oを構成元素にすることが判った。このことは、下水汚泥焼却灰では、同一粒子にCa, AlがSiと近接して存在しており、還元溶融においてリンをCa, Alから容易に遊離し、黄リンを揮発できることを示唆する。

リン鉱石の黄リン製造では、10mm程度に破碎したリン鉱石とケイ石を炉内に積層し、炉下部の熔融域でリンを遊離、発生した黄リンガスを原料塊の間隙を通過、排出する方式が適用されるが、下水汚泥焼却灰では、こうした制約はなく、簡易な溶融方式を選択できる。

リン鉱石の黄リン製造では、 SiO_2/CaO が0.8～1.2²⁾になるようにリン鉱石とケイ石を配合する。表1に示した高品位リン鉱石であるモロッコ鉱石(P_2O_5 ; 34%)の場合には、リン鉱石;100に対してケイ石;54が配合される。配合物の P_2O_5 含有率は22%になり、一般的な下水汚泥焼却灰のリン含有率と同等になる。

リン鉱石は、フッ素アパタイト [$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$] としてフッ素を3%程度含む。還元溶融において、フッ素アパタイトは SiO_2 と反応して四フッ化ケイ酸 [SiF_4] を揮発するため、排ガス、排液のフッ素処理を必要とする。一方、下水汚泥焼却灰のフッ素含有量は、リン鉱石が含むフッ素の1/10以下の200mg/kg程度であり、フッ素処理の負荷は少ない。

黄リン製造において、下水汚泥焼却灰は、ケイ石の混合を必要にしないこと、高品位リン鉱石とケイ石の配合物と同等のリン濃度を有すること、フッ素の含有が少ないことから、高品位リン鉱石を超えるリン資源であると評価できる。

10 μm

EDX解析結果; Al, Si, P, Ca, O

図8 下水汚泥焼却灰粒子の電子顕微鏡観察

7. おわりに

電気炉法による黄リン製造は18世紀末に実用され、リン鉱石を原料にした黄リン製造が広く普及した。将来のリン鉱石の枯渇に対応して、リン含有廃棄物を原料にした黄リン製造を検討することは有用である。

本稿では、実験により下水汚泥焼却灰から黄リンを回収し、回収黄リンが工業品とほぼ同じ品質にあることを示した。また、黄リン製造において、下水汚泥焼却灰は、ケイ石の添加を必要にせず、高品位リン鉱石とケイ石の配合物と同等のリン濃度であり、フッ素の含有が少なく、高品位リン鉱石を超えるリン資源であることも示した。

本プロセスの実用には、設備・操業における黄リンに関わる安全確保、黄リンの高率回収、ダスト・排水の処理などの課題があり、パイロットプラントの設計、建設、操業による技術確立を必要にする。

本プロセスの実現により、全国から発生する下水汚泥焼却灰30～35万t/年から、全需要の大部分に相当する約2万tの黄リンを回収できると試算される。リン鉱石の黄リン製造では、商用炉が50万t/年クラスであるのに対して、下水汚泥焼却灰を原料にする黄リン製造では、焼却灰の発生量と収集量、炉の安定操業性から1～5万t/年の炉規模が想定され、省力、高安全、環境低負荷の黄リン製造プラントが求められる。本プロセスは、家畜ふん焼却灰などリン含有廃棄物にも適用でき、資源循環型社会を構成するリン循環システムを提供できる。

参考文献

- 1) 安藤淳平ほか. “リン資源の現状と資源サイクル”. 再生と利用. Vol. 14, No. 53, p. 40-46(1991).
- 2) 松田尚之. “下水汚泥の処理処分と有効利用の動向”. 産業と環境. 2000. 6, p. 70-75(2000).
- 3) 高橋一彰. “下水汚泥処理および有効利用の変遷と現状”. 再生と利用. Vol. 26, No. 98, p. 98-102(2003).
- 4) 田野崎隆雄ほか. “日本の焼却灰の性状”. 無機マテリアル. Vol. 5, No. 3, p. 149-158(1998).
- 5) 堀省一郎. リン酸塩の化学と利用. 化学工業社. p. 10(1968).
- 6) 科学技術社. MALT2 用化学平衡計算プログラム GEM. 科学技術社(1992)
- 7) 日本熱測定学会. パソコン用熱力学データベース MALT2. 科学技術社(1992)
- 8) 鉄鋼便覧第3版. 第1巻基礎. 日本鉄鋼協会(1981).