

二酸化炭素を用いたリンの回収

学校法人静岡理工科大学静岡北高等学校
2 年 科学部水質班 齊藤 悠樹 柴田 華那

1 研究背景

自宅で栽培している野菜が、ナメクジによる被害にあった。そこで私たちは、ナメクジ除去剤であるスラゴ[1] を用いて除去を行った。スラゴの主成分は、リン酸第二鉄「以下、リン酸鉄」である。リン酸鉄を含む錠剤をナメクジが摂食することで、リン酸鉄が内臓器官へ生理的変化を引き起こし、駆除ができるとのことだった。私たちは除去剤の効果を調べていく上で、リン酸鉄やそれを構成しているリンに関心を持った。

リンは植物の成長に不可欠であり、DNA や細胞膜、さらにはエネルギー源となる ATP にも含まれ、代替できない重要な元素である。しかしリンは溶解度が極めて低い鉱石から供給されるため、人類の農業の歴史において不足し続けてきた。人口増加に伴う食糧生産は、採掘されたリン鉱石の 8 割が肥料に用いられたことで支えられた。しかし採算がとれるリン鉱石の埋蔵量は、約 180 億 t で今後 100 年後に枯渇されると予想されている。[2] またリン鉱石は中国、米国、モロッコ、ロシアに偏在しており、産出量の約 95%を占めている。中国は 2001 年、米国は 2008 年から戦略物資として輸出規制を行っており、価格が 1 年で 5 倍以上に高騰した。[3] 日本にはリン資源が全く存在しないため 100%輸入に頼っており、その量は年間約 72 万 t に上る。また主なリンの排出は土壌への蓄積が 36 万 t、製品として 11 万 t、スラグ 10 万 t、廃棄物 9 万 t、水域への流入 5 万 t、輸出に 0.3 万 t となっている。[4] このような現状から、日本においてリン資源の回収技術の開発は重要である。リンは焼却施設から排出される下水汚泥焼却灰「以下、焼却灰」に含まれており、表 1 に示す方法で除去および回収が行われている。国内における焼却灰からのリン回収は、鳥取県や岐阜県で灰アルカリ抽出+Ca 法が採用されており、回収されたリンは肥料「とっとりん」、「岐阜の大地」として販売されている。[5][6] しかし、私たちが住む静岡県においては、リンの回収が行われていない。その理由として回収プラントの建設費は 4 億円規模であり、試薬を含めたコストが大きいことが考えられる。また、現在、静岡市で採用されている処理方法は焼却灰をガラス状にして重金属を閉じ込めるものであり、道路建材として利用していることから、有価資源の回収ができていない状態である。

表 1 焼却灰からのリン回収技術の概要

処理対象	名称	原理	課題
焼却灰	完全還元溶融法	焼却灰に含まれているリンを電気抵抗式溶融炉内で還元して、純度の高い黄リン等を得る方法である。[7]	黄リンは毒劇物取締法該当毒物および消防法危険物第 3 類に指定され、取り扱いに注意が必要である。またエネルギーコストが大きい。[8]
	部分還元溶融法	焼却灰にカルシウムやマグネシウムを添加し、電気抵抗式溶融炉内で還元して、リン、ケイ素、カルシウム、マグネシウムを主成分とするスラグを生成させる方法である。[7]	エネルギーコストが大きいことに加えて、重金属などの有害物質が基準値を超える可能性がある。[8]

	酸溶出+Ca 法	焼却灰に硫酸を添加し，pH2 以下にすることで，最大 80%以上のリン酸を溶出させ，カルシウムを添加し，リン酸カルシウムを主成分とするリン酸塩を回収する。[9]	重金属が 60%程度溶出するため，重金属廃液が生じ，また灰アルカリ抽出に比べ，経済性が低い。[9]
	灰アルカリ抽出+Ca 法	焼却灰に NaOH あるいは KOH 溶液を添加して 50～70℃に保持し，リン酸を溶出させ，リン酸塩析出工程で分離した抽出液と消石灰を反応させ，リン酸カルシウムを主成分とするリン酸塩を回収する[10]	<u>NaOHを追加しないとリンの抽出率が大きく低下する。</u> また凝集剤が石灰系の場合には，アルカリ抽出が阻害されるため，アルカリ抽出に影響がない鉄系凝集剤等への変更が必要となる。また，アルミニウム系凝集剤が焼却灰中に 10%以上含まれる場合，リン酸カルシウム中のく溶性リン濃度が低下する傾向がある[11]

2 研究目的

2020 年に日本政府は二酸化炭素の削減目標を発表した。これを踏まえ，焼却場から排出される 二酸化炭素を用いて，焼却灰におけるリン酸鉄から，リンを低コストかつ重金属を含まずに回収する方法の開発を目標とした。

しかし，リン酸鉄(Ⅲ)への二酸化炭素の吹き込みを試みたが，難溶性であることから溶解ができなかった。これは炭酸鉄(Ⅲ)の安定性が低いためと考えられる。

炭酸鉄の生成条件を確認するため，硝酸鉄(Ⅲ)，硫酸鉄(Ⅱ)にそれぞれ炭酸水素ナトリウムを加えた。硝酸鉄(Ⅲ)の場合，赤褐色の水酸化鉄(Ⅲ) (Fig. 1)が生じ，硫酸鉄(Ⅱ)の場合は灰色の炭酸鉄(Ⅱ) (Fig. 2)が生じた。以上のことから，炭酸鉄(Ⅱ)を生成させるためには二価の鉄イオンであることが重要であることが分かった。そこで，私たちは還元剤として，世界需要以上に過剰生産されている鉄[12]を用いることにした。

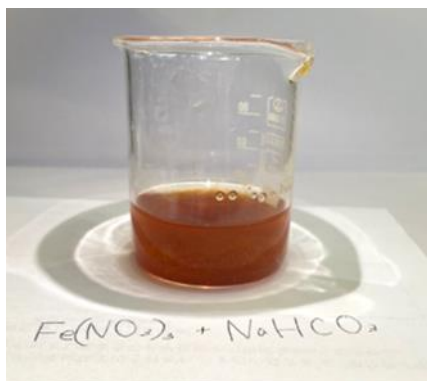


Fig. 1 硝酸鉄(Ⅲ) + 炭酸水素ナトリウム

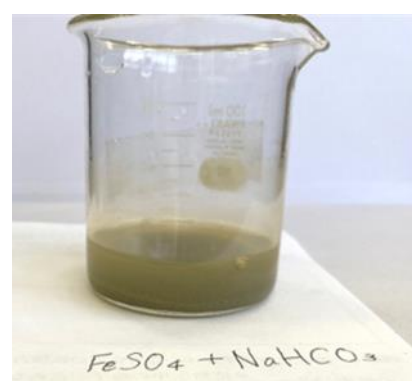


Fig. 2 硫酸鉄(Ⅱ) + 炭酸水素ナトリウム

この研究では、リン酸鉄(III)からリンの回収において、Fig. 3 に示すプロセスを検証することを目的とした。これは3つの工程からなる。

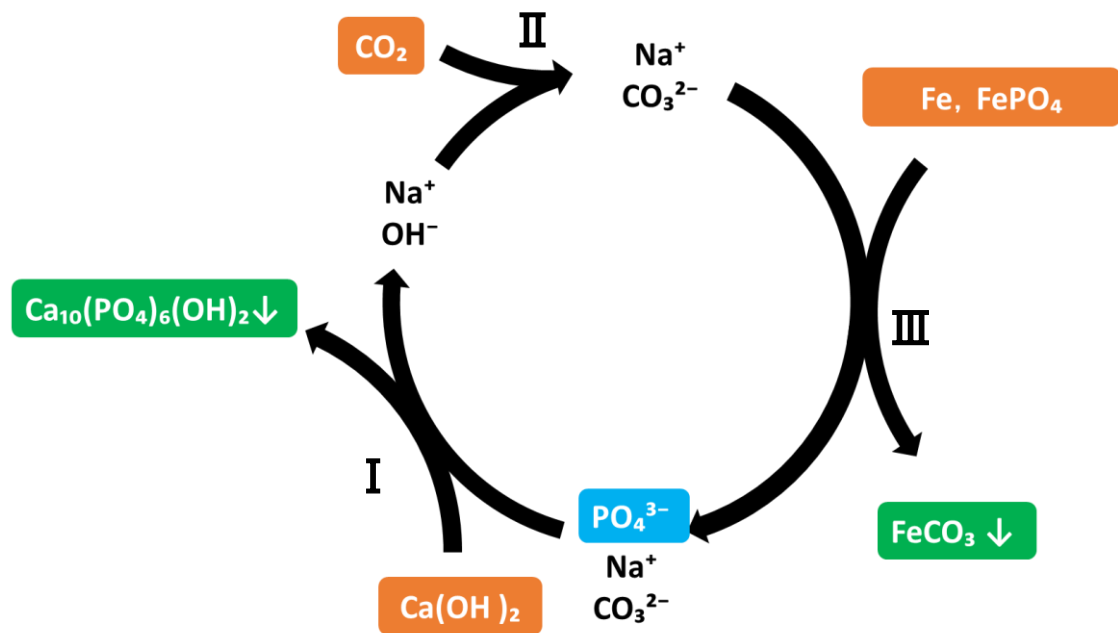
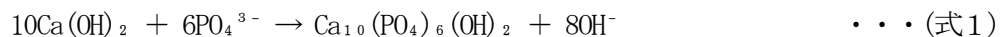


Fig. 3 リン回収プロセス

I カルシウムによるリンの回収

溶出したリン酸イオンを、ヒドロキシアパタイト(以下, HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ として回収する工程。



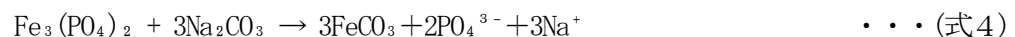
II 二酸化炭素の回収

生じたアルカリにより、二酸化炭素を回収し、炭酸ナトリウムを生じさせる工程。



III リン溶出および炭酸鉄の生成

リン酸鉄を鉄粉により還元し、炭酸イオンと陰イオン交換させることで、リン酸イオンを溶出させ、炭酸鉄として沈殿させる工程。



3 研究方法および結果

(1) カルシウムによるリンの回収

ア 水酸化カルシウムによるリンの回収

イオン交換水 100 mL にリン酸水素二ナトリウム十二水和物 10 mmol を加えて、100 倍希釈し 1.0mM のリン水溶液 ($\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度; 31mg/L) とした。リン水溶液 50 mL に水酸化カルシウムをそれぞれ 0.25 mmol, 0.50 mmol, 0.75 mmol, 1.0 mmol, 2.0 mmol を加え、30 分間攪拌し、ろ過した。ろ液のリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) 濃度をモリブデン青法[13]により測定した。

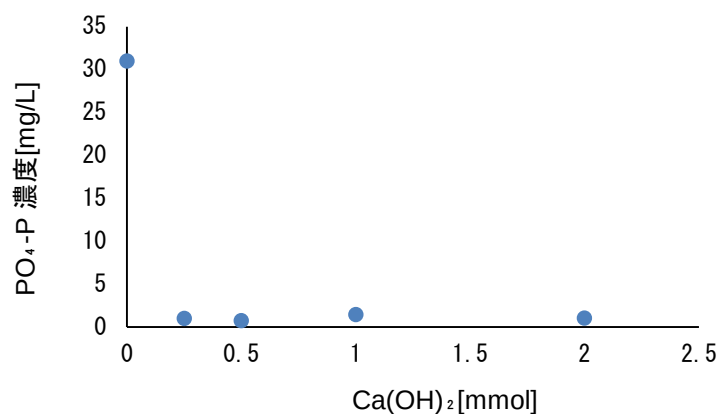


Fig. 4 Ca(OH)₂添加によるPO₄-P濃度の変化

リン0.05mmolに対して、水酸化カルシウム0.25mmolで約100%のリン回収を回収できることが分かった。(Fig. 4) これにより、リンの5倍量の水酸化カルシウムの添加があればリン回収には十分であることがいえる。

イ 卵殻によるリンの回収

(1)-アと同様の1.0mMリン水溶液50mLに卵殻を1.5g加え、温度をそれぞれ26℃, 30℃, 40℃, 50℃, 60℃に保って30分間攪拌し、遠心分離した。上澄みのPO₄-P濃度を測定した。式6より、測定したPO₄-P濃度から回収率を求めた。

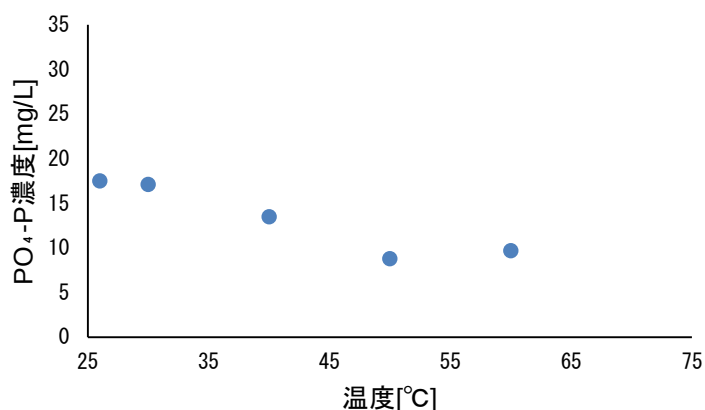


Fig. 5 卵殻によるリンの回収の温度の影響

反応は温度に影響され、50℃で約70%のリンが回収された。水酸化カルシウムには劣るが、卵殻によるリン回収が可能であることが分かった。

(2) 二酸化炭素固定の可能性と炭酸鉄の生成の検証

イオン交換水50mLに水酸化ナトリウム20mmolを加え、0.40mol/L(0.4M)水溶液を調製した。二酸化炭素235mLを添加し、pH10.5にした。リン酸鉄5.0mmol、鉄粉5.0mmolを加えて2時間攪拌し、懸濁液を遠心分離した。沈殿物を取り出し乾燥させた。X線回折装置(XRD)を用いて、沈殿物(試料)を測定した。X線回折法とは結晶が持つ固有の結晶構造に、X線を照射し、回折のパターンから物質を特定する測定方法である。ここでは各物質の固有の回折パターンで顕著なもののピークと呼ぶこととする。

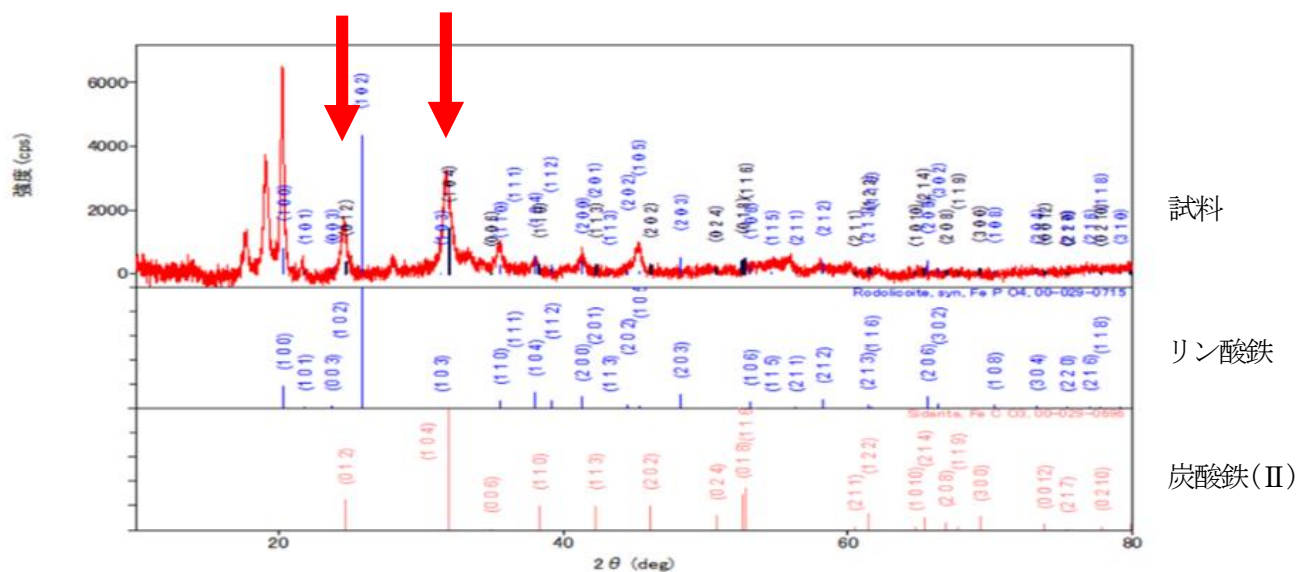


Fig. 6 XRD による解析結果

XRD による解析では、矢印で示す 2θ (deg)=24, 32 近傍で、試料と炭酸鉄(II)のピーク値が一致した。また、 2θ (deg)=20 近傍でリン酸鉄のピークも確認されたため、すべてのリン酸鉄が炭酸イオンと反応しているわけではなかった。多量ではないが炭酸鉄(II)の存在が確認された。(Fig. 6)

これにより、リン酸鉄と鉄粉により、炭酸鉄を生じさせることで二酸化炭素の回収が可能であることが分かった。

(3) リン溶出の検証

ア リン酸鉄の溶解における、鉄および炭酸ナトリウムの影響

(ア)イオン交換水 50 mL に、リン酸鉄 0.1 mmol を加えて 1 時間攪拌し、遠心分離した。上澄みの $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。式 5 より、リンの溶出率[%]を算出した。

(イ)イオン交換水 50 mL に、リン酸鉄 0.1 mmol, 炭酸ナトリウム 23.8 mmol を加えて 1 時間攪拌し、遠心分離した。上澄みを $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。

(ウ)イオン交換水 50 mL に、リン酸鉄 0.1 mmol, 鉄粉 (#300) 5.0 mmol を加えて 1 時間攪拌し、遠心分離した。上澄みを $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。

(エ)イオン交換水 50 mL に、リン酸鉄 0.1 mmol, 炭酸ナトリウム 23.8 mmol, 鉄粉 5.0 mmol を加えて 1 時間攪拌し、遠心分離した。上澄みを $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。

$$\text{リンの溶出率}[\%] = \frac{\text{PO}_4\text{-P 濃度}[\text{mg/L}] \times \text{溶液量}[\text{L}]}{\text{リン酸鉄の物質}[\text{mol}] \times \text{リン原子量}[\text{g/mol}] \times 1000[\text{mg/g}]} \times 100 \quad \dots (式5)$$

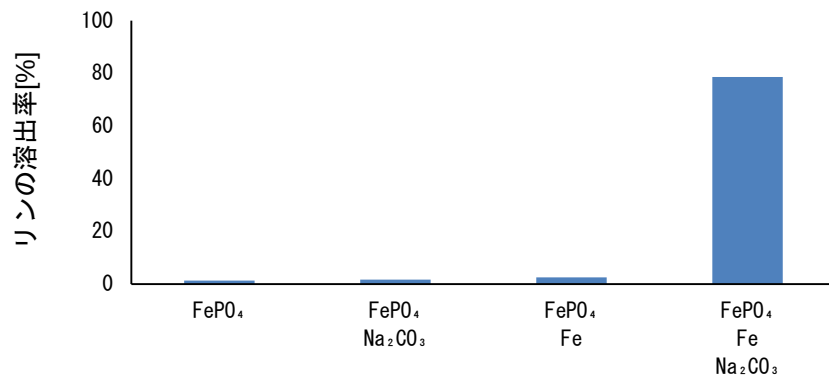


Fig. 7 鉄粉および炭酸ナトリウム共存によるリン溶出

リン酸鉄、リン酸鉄+炭酸ナトリウム、リン酸鉄+鉄粉の組み合わせではいずれにおいてもリンはほぼ溶出しなかった。それに比べ、リン酸鉄+炭酸ナトリウム+鉄粉末の組み合わせではリン溶出が著しく増加した。

イ 鉄粉の添加量によるリン溶出量の変化

イオン交換水 50 mL にリン酸鉄 5 mmol、炭酸ナトリウム 20 mmol、鉄粉末 5 mmol と 50 mmol を加えて攪拌し、遠心分離した。上澄みの PO₄-P 濃度をそれぞれ測定した。

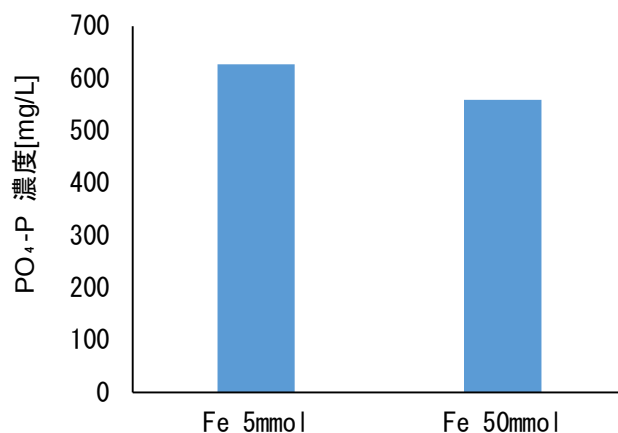


Fig. 8 Fe 添加量による PO₄-P 濃度の比較

鉄粉の添加量を変化させたが、リンの溶出量に変化はなかった。鉄粉の添加量を増やしてもリン酸鉄の還元は促進されなかった。

この原因として、鉄粉とリン酸鉄は固体同士の反応であるため、粒子同士の衝突が起こりにくいと考えた。体積は質量に比例するが、体積と表面積の増加は指数的に異なるためと考えた (Fig. 9) 粒子どうしの衝突は表面で発生する。しかし、質量が増加する一方で、表面積は一向に増加しない。そのため、鉄粉の添加量を増やしても反応する量はほぼ変わらないと考えた。

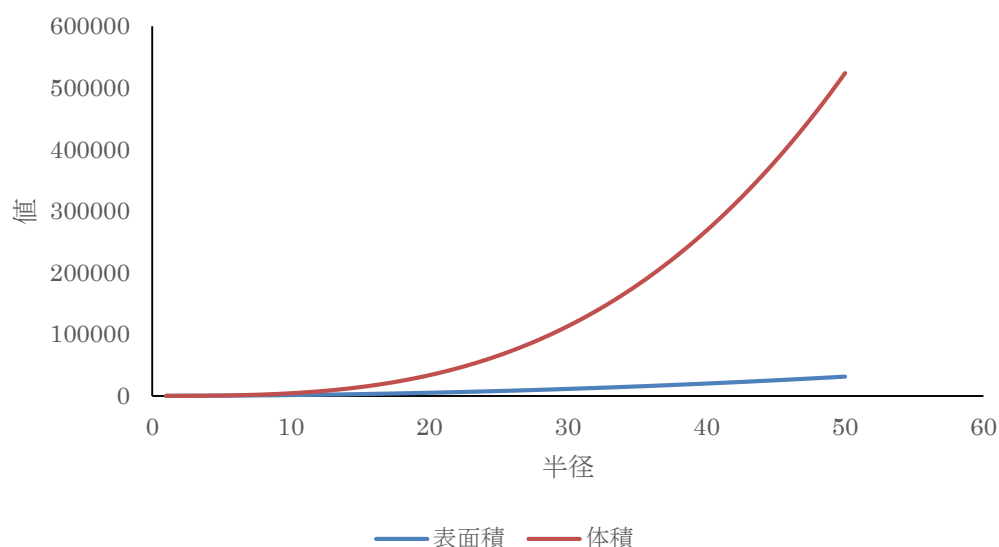


Fig. 9 表面積と体積の関係

(4) Fig. 3に示すリン回収の可能性の検証

イオン交換水 50 mL に水酸化ナトリウム 20 mmol を加え、これに二酸化炭素 242 mL を吹き込み、pH11.5 にした。これにリン酸鉄 5.0 mmol と鉄粉 10 mmol を加えて攪拌し、遠心分離した後、上澄みの $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。水酸化カルシウム 22 mmol を加え、30 分攪拌し、遠心分離した後、上澄みの $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。これに二酸化炭素 98 mL を吹き込み、pH11.7 にした。さらにリン酸鉄 5.0 mmol と鉄粉 10 mmol を加えて攪拌し、遠心分離した後、上澄みの $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。水酸化カルシウム 22 mmol を加え 30 分攪拌し、遠心分離した後、上澄みの $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。結果を表 2 にまとめた。

表 2 Fig. 3に示すリン回収の可能性の検証

	溶出 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度	回収後の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度
1 回目	342mg/L	0.446mg/L
2 回目	477mg/L	0.611mg/L

式 5 より、1 回目のリンの溶出率 11.0% であり、式 6 より溶出したリンの回収率は 100% となった。式 5 より、2 回目のリンの溶出率 15.4% であり、式 6 より溶出したリンの回収率は 100% となった。

$$\text{リンの回収率}[\%] = \frac{\text{リン酸鉄(III)の物質量}[\text{mmol}] \times \text{リン原子量}[\text{g/mol}] \times 1000[\text{mg/g}]}{\text{水酸化カルシウム添加後の } \text{PO}_4\text{-P 濃度}[\text{mg/L}] \times \text{溶液量}[\text{L}]} \times 100 \cdots (\text{式 6})$$

これにより、実験室スケールでの小規模なものであれば、非常に安価に持続して二酸化炭素の固定および、リンの回収ができることが示された。

4 結論

水酸化カルシウムで十分なリン回収ができるが、廃棄物として手に入りやすい卵殻でのリン回収が可能であることを検証した。

本研究で、ラボスケールであれば、各工程が機能することが検証されたが、リン酸鉄の溶解はスケールによって大きく影響を受けることがわかった。

5 今後の展望

規模を大きくするために、リン酸鉄の溶解は、固体の還元剤を用いず、液体であることが望ましい。また還元剤が強塩基では水酸化鉄として沈殿し、酸性では炭酸鉄は分解するため、弱塩基が望ましい。細い管にリン酸鉄や鉄粉が分散した溶液を流し、超音波を当てても溶解が促進するか、検討したい。

6 参考文献

- [1] スラゴ普及会, ナメクジ・カタツムリ(マイマイ)駆除剤 スラゴ, <https://www.mitsui-agro.com/Portals/0/product/pdf/21929r.pdf>, (2021/07/15)
- [2] 大竹久夫, リンファイナリー技術, 生物工学会誌-90 巻, 8, 467, (2012)
- [3] 三品文雄, 新保高之, 下水汚泥リン脂質化の必要性, 再生と利用, 26, 13-18, (2003)
- [4] 大串和紀, 農業におけるリン循環の視覚から循環型社会を展望する, (2015), http://seneca21st.eco.coocan.jp/working/ogushi/59_05.html (2021/8/18)
- [5] 岐阜市, リン回収事業(リン酸肥料「岐阜の大地」の販売), 2020/7/9, <https://www.city.gifu.lg.jp/31752.htm>, (2021/8/18)
- [6] 「温室効果ガス削減に貢献」, 日本下水道機構情報 Vol.7 No. 18, (2013)
- [7] 中原啓介, 下水汚泥焼却灰のリン回収プロセス, 資源処理技術 50 巻 2 号, (2003)
- [8] 山本翔, ディオプサイドのヒドロキシアパタイト析出特性とリン吸着性能に関する研究, 2019
- [9] 高島正信: 焼却灰および嫌気性消化汚泥からの酸溶出によるリン・重金属の分別回収, 土木学会論文集(環境) G, Vol. 67 (7), III_467-III_473, (2011)
- [10] 岩下真理, 内田賢治, 後藤幸造, 石田貴, 下水汚泥焼却灰からのりん回収技術の開発, EICA 第 14 巻第 1 号 (2009) ,
- [11] 国土交通省都市・地域整備局下水道部, 「下水道におけるリン資源化の手引き」, (2010)
- [12] Terence P. Stewart, Elizabeth J. Drake, Jessica Wang of Stewart and Stewart, Stephanie M. Bell, and Robert E. Scott ,Surging Steel Imports Put Up To Half a Million U.S. Jobs at Risk, Economic Policy Institute, (2013)
- [13] 日本分析化学学会北海道支部, 水の分析-第 4 版-, 269, 化学同人(1999)