

廃石膏ボードを利用したリン回収システムの研究開発

— 回収したリンの肥料としての評価 —

環境エネルギー科 中島大介*
三和建商株式会社 松下和弘
静岡大学 一家崇志

Research on phosphorus recycling system using waste gypsum boards

— Evaluation of recycled phosphorus as a fertilizer —

Daisuke NAKASHIMA, Kazuhiro MATSUSHITA and Takashi IKKA

Waste gypsum boards, which are used for walls and ceilings, are discharged while dismantling a building. It is required that waste gypsum boards are disposed of at a controlled landfill site. The running costs for such sites are relatively high. Demands for the recycling of waste boards are increasing as the remaining lifetime of the sites decreases. On the other hand, phosphorus is one of the elements used for producing fertilizers. Japan depends on imports for its phosphate ore supply because it is not produced domestically. However, its production area is limited worldwide, so the stability for the world supply depends on the economic situation of each producing country. Therefore, there is a need for a technological method of procuring phosphorus without relying on imports. We have been studying how to recover calcium phosphate. For the purpose, we applied two elements (phosphorus extracted using alkaline solution from ash incinerated of sewage sludge, and calcium contained in waste gypsum boards). Consequently we succeeded in recovering calcium phosphate by use of the ash and hemihydrate gypsum derived from the boards. It was confirmed that the quality of the fertilizer satisfied "the fertilizer official standard" and that it would meet the demand for the stable supply thereof. Besides it was confirmed that aluminum extracted simultaneously with phosphorus did not significantly affect the quality of the fertilizer up to 1 wt% of itself although it was supposed to inhibit assay plants from growing by contact with calcium phosphate.

Keywords : waste gypsum board, phosphorus, recycling

キーワード : 廃石膏ボード、リン、リサイクル

1 はじめに

1.1 廃石膏ボードの現状

石膏ボードは断熱性、防火性、遮音性に優れた建築資材であり、建物の壁や天井などに広く使用されている。しかし、建物を解体する際にはこれが廃石膏ボードとして排出されることになり、その処理方法が問題となっている。

廃石膏ボードは2018年で97万t発生しているとされており、2038年には220万tまで増加するとみられている¹⁾。処分する際には管理型最終処分場での埋立てが義務付けられているが、その埋立て費用は高額であり、不

法投棄の要因になっている。管理型最終処分場の残余年数もひっ迫しているため、積極的なリサイクルが求められている。しかし、現状での再利用率は全体の40%程度だと言われており¹⁾、新たな再利用方法の確立が求められている。

1.2 リンと下水汚泥焼却灰

リンは肥料として利用される元素であるが、これを含む鉱石は日本では産出されない。そのため、調達をほぼ輸入に頼っており、平成30年で約22万tのリン鉱石が輸入されている²⁾。しかし、リン鉱石の産出地は世界的にも限られている。世界全体の生産量のうち上位3カ

*) 現 新産業集積課

【報告】

国で約7割を占めると言われ³⁾、今後もリンの安定供給は産出国の経済状況によって左右される。限りある資源であるため将来的には枯渇すると考えられており、日本国内でリン資源を循環利用する手段が求められている。そのひとつとして注目されているのが、下水処理場からの汚泥焼却灰に含まれるリンの抽出である。

下水処理場から発生する汚泥は全体の73%はなんらかの方法で再利用されているが⁴⁾、再利用されないものは焼却された後に埋立て処分される。この汚泥焼却灰には20~35wt% - P₂O₅のリンが含まれているとされており、リン鉱石35wt% - P₂O₅と比較しても遜色がない³⁾。しかし、汚泥焼却灰に含まれる重金属や、リンの含有量が安定しないことなどにより、十分な利用がされていない現状がある。

1.3 灰アルカリ抽出法

こうした状況を打破すべく、汚泥焼却灰からアルカリ溶液でリンのみを抽出し、水酸化カルシウム（消石灰）等のカルシウム源でリン酸カルシウムとして固定化・回収する技術（灰アルカリ抽出法）が検討されている。しかし、リンとともに抽出されるアルミニウム（Al）は植物の生育阻害⁵⁾や肥料中のく溶性リン酸含有量を低下させることが知られている。く溶性リン酸とは2%くえん酸溶液に溶けるリンのことであり、植物が根から分泌する根酸（有機酸）で溶出するリンを想定した指標である。く溶性リン酸含有量の低下は、りん肥料としての品質の低下を意味する。さらに、灰アルカリ抽出法は一般的に採算性を確保することが難しく、実用化例は未だ2例のみである。

1.4 廃石膏ボードの灰アルカリ抽出法への応用

そこで我々は、廃石膏ボードの主成分である硫酸カルシウムをカルシウム源として利用する方法を検討した。こうすることで、廃石膏ボードの処分費が収益となり、灰アルカリ抽出法の採算性が改善する。また、低迷する廃石膏ボードのリサイクル率も向上すると考えられる。これまでの検討から、廃石膏ボードの主成分である二水石膏よりも、それを加熱して生成する半水石膏のほうがリン回収用資材として優れていることを見出した⁶⁾。そこで、本研究では実際の廃石膏ボードと汚泥焼却灰を利用してリン酸カルシウムを回収し、リン肥料として利用した場合の品質を評価した。

2 方法

2.1 原料の採取

試験に用いた廃石膏ボードは実際に解体現場で発

生したものを粉砕し、表面の紙をとりのぞいた後に200℃、30分で加熱処理し、半水石膏に加工したものを使用した（以下、廃石膏粉）。汚泥焼却灰は平成30年6月から平成31年1月までの期間に下水処理場で発生したものを月に1度採取し、105℃で乾燥したものを使用した。

2.2 リン抽出

汚泥焼却灰を60℃に加温した1N水酸化ナトリウム溶液に120g/Lになるように添加した。ホットスターラーで攪拌しつつ60±5℃を20分間維持した。攪拌後ただちに流水で放熱し、吸引ろ過（アドバンテック東洋(株)定量ろ紙No.5B）してリン抽出液を得た。

得られたリン抽出液は希釈し、pH3程度に調節した上で発色試薬（バナジン（V）酸アンモニウム1.12g、セモリブデン酸六アンモニウム50g及び硝酸150mlを混合し蒸留水で1Lとしたもの）を10ml加えて発色させ、50mlにメスアップして吸光光度計でリン濃度を測定した。

2.3 リン酸カルシウム回収

あらかじめ廃石膏粉を蒸留水に106g/Lになるように添加し、石膏懸濁液とした。2.2で測定したリン濃度をもとに、石膏懸濁液にリン抽出液をリンとカルシウムがモル比でP/Ca=0.66となるように添加し、20分間攪拌した。攪拌後、反応液を吸引ろ過（アドバンテック東洋(株)定量ろ紙No.5B）して固形物を回収した。固形物を十分量の蒸留水で水洗いした後、ろ紙ごと105℃で乾燥してリン酸カルシウムを得た。

得られたリン酸カルシウムについて、肥料等試験法⁷⁾に従って有害金属（Cd、As、Cr、Pb、Ni、Hg、Al）、リン酸全量、く溶性リン酸の含有量を分析した。Cd、Cr、Pb、Niの分析は肥料等試験法の中からICP発光分光分析法に従って行った。同じくAsの分析は肥料等試験法5.2.a 水素化物発生原子吸光法、Hgは肥料等試験法5.1.a 還元気化原子吸光法に従って分析した。AlはCd、Cr、Pb、Niと同時にICP発光分光分析装置 iCAP 7400（サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製）にて分析した。また、リン酸全量、く溶性リン酸含有量はともに肥料等試験法の中からバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法に従って行った。さらに、植物の生育への害の有無を調査するため、「植物に対する害に関する栽培試験の方法」（59 農蚕第1943号農林水産省農蚕園芸局長通知）に基づき害害試験を行った。

2.4 アルミニウムがく溶性リン酸に与える影響

蒸留水にアルミン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを添

加し、液中のAlが0.4wt%、Naが1 mol/Lになるように調整した。不純物の鉄分を取り除く目的で遠心分離を行い、回収した上澄み液にリン酸二水素カリウムを添加し、7,500ppm-Pに相当するAl添加リン溶液を調整した。このAl添加リン溶液と試薬の半水石膏を2.3と同様に反応させ、吸引ろ過をしてAlを1 wt%含んだリン酸カルシウムを得た。同様にしてアルミン酸ナトリウムを添加せずにリン溶液を調整し、半水石膏と反応させてAlを含まないリン酸カルシウムを作成した。

得られたリン酸カルシウムについてく溶性リン酸含有量を行った。また、Alを含んだものについては、植害試験も行った。

3 結果および考察

3.1 有害金属含有量

月毎の有害金属及びAlの分析結果を表1に示す。

表1 各月リン酸カルシウムの有害金属含有量

採取月	項目						
	Cd	As	Cr	Pb	Ni	Hg	Al
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	wt%
6	<5	-	<5	<9	<6	-	0.4
7	<5	-	<5	14.2	<6	-	0.6
8	<5	9	<5	14.6	<6	0.03	0.4
9	<5	-	<5	35.8	<6	-	0.6
10	<5	8	5.0	17.5	<6	0.03	0.6
11	<5	-	<5	14.3	<6	-	0.5
12	<5	-	<5	15.0	<6	-	0.2
1	<5	-	<5	15.8	<6	-	0.3
定量下限値 ^{※1}	5	-	5	9	6	-	0.0019
規格値 ^{※2}	45	1200	500	100	300	2	-
適応規格	副産リン酸	副産リン酸	焼成汚泥	焼成汚泥	焼成汚泥	焼成汚泥	-

※1 JIS K 0116「発光分光分析通則」より算出

※2 く溶性リン酸 30wt%-P₂O₅として算出

肥料公定規格の中から、副産リン酸肥料及び焼成汚泥肥料に指定されている項目と比較した結果、期間中はどの項目についても規格値を大きく下回った。このことから、今回の条件で得られるリン酸カルシウムに関して、肥料取締法が肥料公定規格の中で求める有害金属含有量を上回る可能性は低いと考えられる。

またAlについては、期間を通して約0.5wt%程度含まれていることがわかった。後述の3.3、3.4でく溶性リン酸含有量への影響、植物の生育への影響を検討する。

3.2 リン含有量とリン肥料としての性質

月毎のリン酸全量、く溶性リン酸の分析結果を図1に示す。

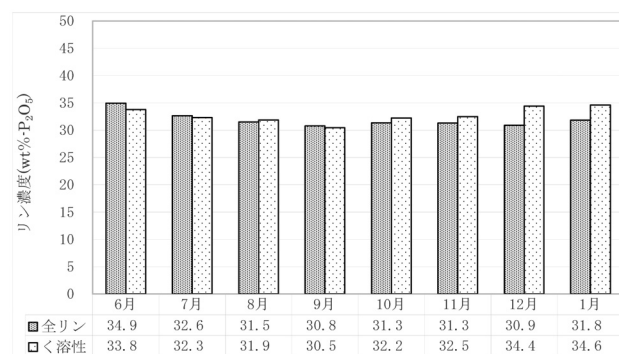


図1 各月リン酸カルシウムのリン酸全量、く溶性リン酸含有量

各月ともリン酸全量、く溶性リン酸ともに30wt%-P₂O₅以上

どの月に得られたリン酸カルシウムも、リン酸全量、く溶性リン酸ともに30wt%-P₂O₅程度であり、両者の数値はほぼ一致した。このことから、得られたリン酸カルシウムに含まれるリンはく溶性リン酸であると考えられる。このことから、今回得られたリン酸カルシウムに含まれているリンは、根酸が作用して初めて溶出する遅効性のリン肥料として有効であると言える。ところで、先行事例より、灰アルカリ抽出法で得られたリン酸カルシウムは副産リン酸肥料として肥料登録されている。副産リン酸肥料の規格ではく溶性リン酸含有量が15wt%-P₂O₅以上となるように定められており、試験期間中に得られたリン酸カルシウムはこの規格を満たしている。この結果と3.1の結果から、今回の条件を適用することで肥料公定規格を満たすリン酸カルシウムが安定して得られると考えられる。

3.3 アルミニウムがく溶性リン酸に与える影響

Alを添加したものと未添加のもので、得られたリン酸カルシウムのく溶性リン酸はそれぞれ31.1wt%-P₂O₅、34.7wt%-P₂O₅だった。

Al未添加のものよりAlを添加したもののほうが若干低くなったものの、どちらもく溶性リン酸は30wt%-P₂O₅以上であり、肥料公定規格（副産リン酸肥料）が求める15wt%-P₂O₅を大きく上回っている。このことから、Alの含有量が1 wt%以下であれば、肥料として使用するのに十分なく溶性リン酸含有量が得られると考えられる。

3.1より、各月のAl含有量は0.5wt%程度であり、1 wt%に達したものはなかった。また3.2で示した通り、

どの月においてもリン酸全量、く溶性リン酸ともに30wt% - P₂O₅以上だった。この結果から、今回の条件で得られるリン酸カルシウムに関して、Alによるく溶性リン酸含有量への影響は小さいと考えられる。

3.4 植害試験

2.3で実際の廃石膏と汚泥焼却灰を使って作成したリン酸カルシウムと、2.4でAlを添加したリン酸カルシウムについて小松菜を用い植害試験を実施した。「植物に対する害に関する栽培試験の方法」に従い、標準～4倍量の肥料を施肥して試験を行ったところ、どの条件でも3週後の生育状況に目立った悪影響は見られなかった(図2)。このことから、今回の条件で得られるリン酸カルシウムに関して植物への悪影響がないことが確認できる。また、Alを1wt%添加したものでも目立った悪影響は見られず、3.1で示す通り、各月のAl含有量はおおよそ0.5wt%程度であったことから、植物の生育に影響を及ぼす程のAlが含まれる可能性は低いと考えられる。

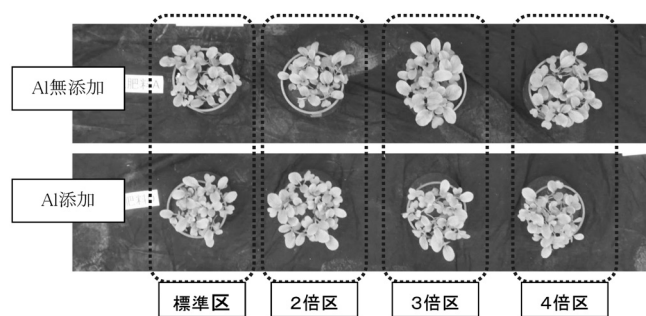


図2 植害試験の様子

Alが1wt%含まれたものであっても生育に異常はなかった。

4 まとめ

廃石膏ボードの安定した再利用方法とリンの経済的な循環方法を確立するため、廃石膏ボード由来の半水石膏と汚泥焼却灰を利用した灰アルカリ抽出法によるリ

ン酸カルシウム回収システムを検討した。

実際に廃石膏ボードと汚泥焼却灰から得られたリン酸カルシウムについて、肥料等試験法にならってリン肥料としての品質を評価したところ、肥料公定規格(副産リン酸肥料)が求める品質を十分に満たすリン酸カルシウムが得られた。灰アルカリ抽出法で懸念される製品へのAlの混入も、リン肥料としての品質に対して問題ない程度であることを確認した。今後は下水処理場、中間処理業者、肥料メーカー等関連企業と連携しながら、本技術を利用した新たなリン肥料製造・販売のためのビジネスモデルを確立していく。

謝辞

本研究の一部は平成30年度 地域課題に係る産学共同研究委託事業により支援を受けて実施いたしました。ご協力いただいた全ての皆さまに、この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- 1) (一社) 石膏ボード工業会：石膏ボードハンドブック環境編 (2016.4公表)
- 2) 財務省：財務省貿易統計
- 3) 中島謙一 他：リン鉱石の採掘量と枯渇問題、「リンの事典」, 第2版 (榊朝倉書店, 東京), 大竹久夫 他 編集, pp.68-69 (2017) .
- 4) 国土交通省：下水道データ室 都道府県別下水汚泥リサイクル率 (平成29年度末)
- 5) 国土交通省：下水道におけるリン資源化の手引き (2010.3公表)
- 6) 中島大介 他：リン回収資材としての半水石膏と二水石膏の比較. 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, pp.223-224, 東京 (2017) .
- 7) (独法) 農林水産消費安全技術センター：2018年版 肥料等試験法 (2018.6 公表)