

1. はじめに

リンは限りある資源であり、日本では大部分を輸入に頼っているが、国際的な需要の高まりをうけ、安定したリンの確保が課題となっている。

下水には家庭等から排出されるリンが含まれるため、下水処理場にこれらのリンが集約し、処理の過程で汚泥に取り込まれる。

このことから、下水汚泥からリンを回収し、肥料として再利用する動きが高まっている。

栃木県では、「栃木県下水道資源化工場」にて県内の下水汚泥を集約処理していることから、効率的にリンを回収し、肥料化できる可能性がある。

本考察では、下水道資源化工場の汚泥焼却灰からリンを回収し、リン肥料を製造することを目的に、その可能性と課題について整理した。

2. リンを取り巻く国際情勢と日本

全世界のリン鉱石採掘量は、上位15ヶ国で約95%を占めており、アメリカ、中国、モロッコの上位3カ国のリン鉱石採掘量は、全体の約6割を占めている。(図1)

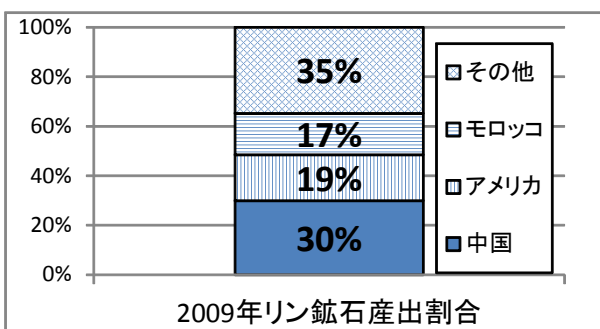


図1 世界のりん鉱石産出状況(2009年)

肥料としてのリンの需給は近年、新興国の食糧増産やバイオ燃料生産等の高まりにより、世界的に逼迫する傾向にある。くわえて主要産出国が輸出制限を行うことで、近年リン鉱石の取引価格が高騰している。(図2)

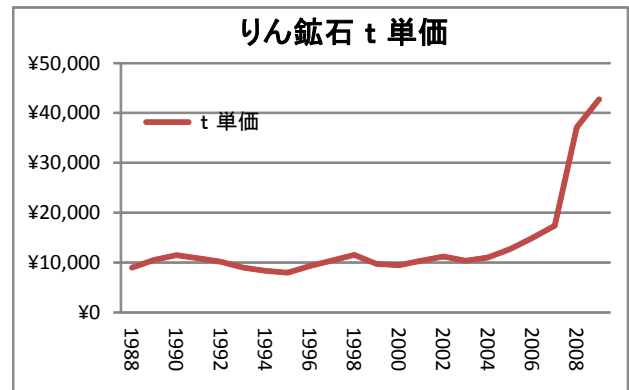


図2 リン鉱石の単価の推移*1

日本は、リン鉱石を100%輸入に依存しており、国内のリンの流通が国際的な需給、価格変動に大きく影響されるため、食料生産に必要な肥料の安定供給が重要視されている。

3. 下水道とリンの関係

りんは、食料を通じて人間に取り込まれ、排泄物として下水道に集約される。

下水中に含まれるリンは、下水処理の過程で下水汚泥に移行し、処理水から除去される。汚泥処理工程では、汚泥の濃縮、脱水、焼却が行われ、この過程でリンは濃縮され、含有率が高まってゆく。(図3)

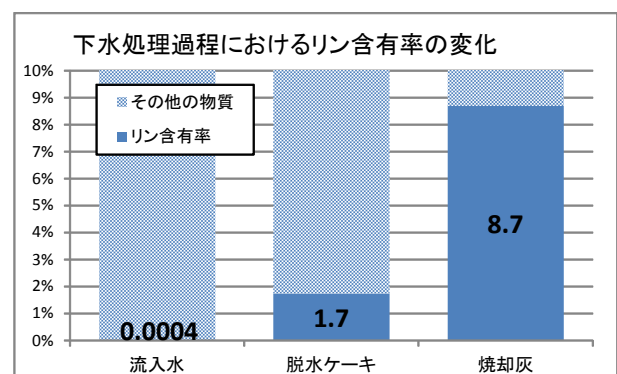


図3 下水処理過程毎のリン元素含有率(%)

また、日本において年間約56万トンのリンが農業・食品の用途で輸入されており、そのうち約10%が下水道を経由して廃棄されている。

下水道には年間約5.5万t-P/年のリンが流入しているが、そのうち肥料として有効利用されているものは約10%の0.6万t-P/年程度に過ぎない。

そこで、下水道において未利用の約4.9万tを、資源として循環させるいくつかの技術が提案されている。

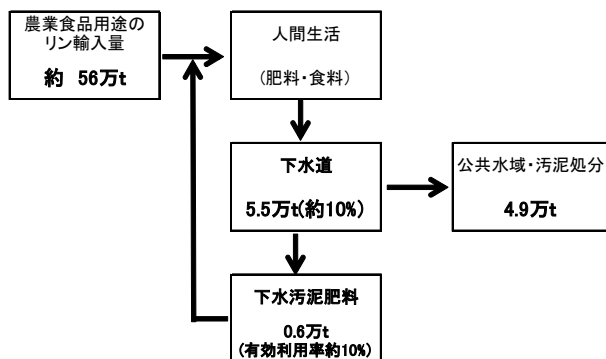


図4 リン輸入量と下水道排出量^{※1}

4. 下水道からの各種リン資源回収方法

下水処理の過程においてリン資源を回収する方法は、主に以下の4種類が提案されている。リン回収原料を「水」とするか「灰」とするか、に大別される。

1) 水中に溶解しているリンの除去・回収技術

ア) HAP法

水中に溶解しているリン酸の除去技術として用いられ、リン含有率15%以上のカルシウムヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_2\text{PO}_4(\text{OH})$)が得られ、これがリン資源となる。

イ) MAP法

消化汚泥脱水濾液等を対象とするりん酸およびアンモニアの除去技術として用いられ、リン含有率20%程度のりん酸マグネシウムアンモニウム($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$)が得られ、これが肥料資源となる。

2) 焼却灰を原料とする回収技術

ア) 灰アルカリ抽出法

焼却灰に水酸化ナトリウムを添加しリンを

溶出させる。溶出液と消石灰と反応させることで、リン含有率30%程度のリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)として回収する方法。

焼却灰発生量が中程度(年400~10,000t)の施設で採用される。

イ) 部分還元溶融法

電気抵抗式溶融炉において、焼却灰にCa, Mg等を添加し、適度な還元溶融とスラグの水砕処理により、スラグとしてリン含有率15%程度のリンを回収する方法。

焼却灰が多量(年1000~50,000t)に発生する施設で採用される。

今回の検討では、下水道資源化工場で県内下水汚泥が集約的に焼却処理されていることと、発生する灰の量が年間4000t程度であることから、「灰アルカリ抽出法」によるりん肥料化について実験を行い、検討した。

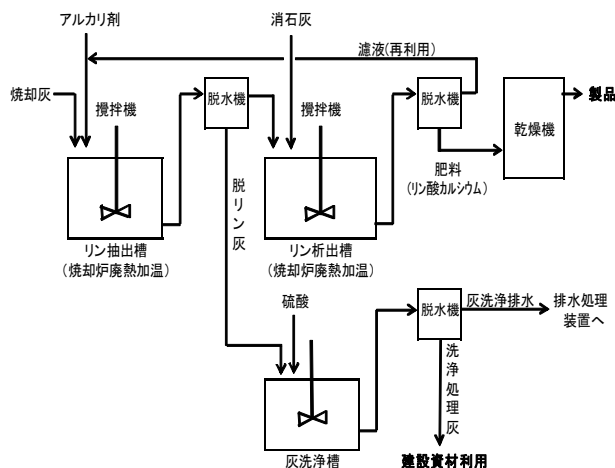


図5 灰アルカリ抽出法概略フロー

5. 研究の概要

下水汚泥からのリンの再資源化(肥料化)を事業化するにあたり、製品となる肥料が「肥料取締法に定める基準」に合致している事を確認するほか、以下のような項目について検討が必要である。

- 1) 原料(下水汚泥焼却灰)中のリン含有量
- 2) リン肥料の製造条件の検討
- 3) リン肥料の性状(リン・有害金属含有量)
(生産した肥料の肥料法との合致確認)
- 4) 製造副産物の性状と処理方法について

5) イニシャル・ランニングコスト

今回の研究では、国土交通省の作成した「下水道におけるリン資源化の手引き」や先進県の事例を参照しながら、上記1)～4)の事項について、測定や実験を行った。

6. 実験結果

1) 下水汚泥焼却灰中のリン含有率の測定

原料となる下水汚泥焼却灰は、各家庭等から排出される下水に由来しており、リンの含有量は地域により差があり、不安定である。

本研究ではエネルギー分散型蛍光X線装置を用い、下水道資源化工場の焼却灰中に含まれるリン含有率の変動を把握した。

下水道資源化工場焼却灰のリン含有率は、リンとして7.8～10.8% (平均9.7%)であった。全国的な焼却灰中のリン含有率平均値(8.3%)と比較し、同等以上の値であり、肥料原料として、不足のない焼却灰であると推察された。

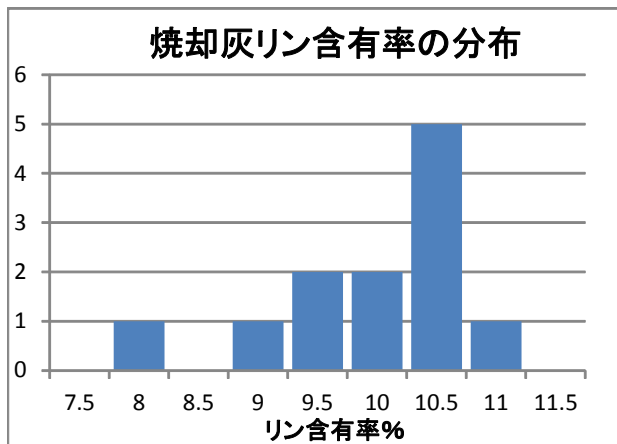


図6 資源化工場焼却灰中のリン濃度 (試料採取期間2011.2～2012.11)

2) リン肥料の製造条件の検討

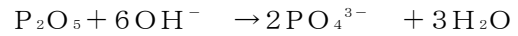
灰アルカリ抽出法によるリン肥料の製造工程は、「抽出工程」と「析出工程」とに大別される。それぞれの工程について実験し、最適条件を求めた。

2-1) 抽出工程

焼却灰中のリンは、リン酸化物(P_2O_5 等)の状態に含まれており、このリン酸化物は固体・酸性塩の状態、他の不純物等と共に焼却灰中

に含まれている。

「抽出」工程は、焼却灰に強アルカリを添加して、焼却灰中のリン酸化物を溶解し、アルカリ溶液として溶解抽出する工程である。



(固体のリン酸化物が、アルカリにより可溶化する反応)

アルカリ抽出液中には、リンの他、アルミニウムなども抽出されるが、有害な重金属類は大部分が溶解せず、焼却灰中に残留し、リンと分離される。

効率よく抽出させるためには、アルカリ濃度・抽出温度・抽出時間が重要な因子となる。

・アルカリ剤濃度

リン抽出率、ランニングコストに影響

・抽出温度

抽出時間、抽出率に影響

・抽出時間

抽出率、反応槽容積、時間処理量に影響

これら3因子について実験を行ったところ以下のような結果となった。

ア) アルカリ濃度と抽出率について

試験条件を、抽出温度60℃、抽出時間30分に固定し、アルカリ濃度を0.5～4mol/Lまで変化させ抽出率を測定した。その結果、アルカリ濃度が約2mol/Lまではリン抽出率の向上が認められた。(図7)

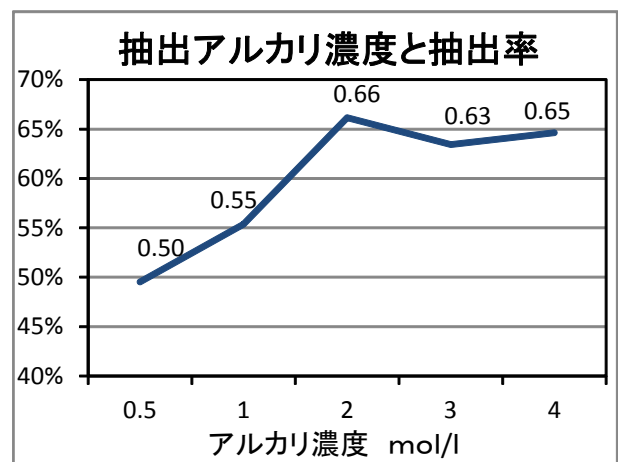


図7 抽出アルカリ濃度と抽出率

イ) 抽出時間とリン抽出率について

試験条件を、抽出温度60℃、アルカリ濃度1 mol/Lに固定し、抽出時間を15～45分まで変化させ抽出率を測定した。その結果、抽出時間約30分まではリン抽出率の向上が認められた。(図8)

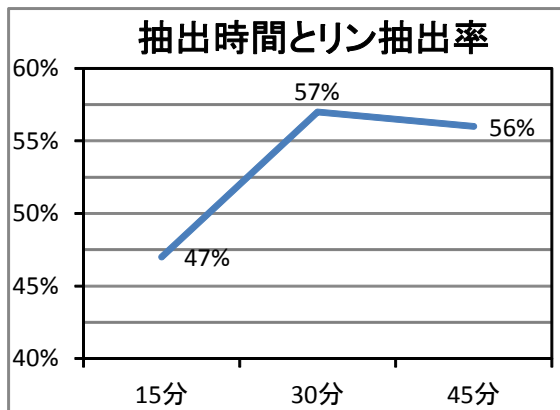


図8 抽出時間とリン抽出率

ウ) 抽出温度とリン抽出率について

試験条件を、抽出時間30分、アルカリ濃度1 mol/Lに固定し、抽出温度を50～70℃に変化させ抽出率を測定した。その結果、抽出温度約60℃までは、リン抽出率の向上が認められた。(図9)

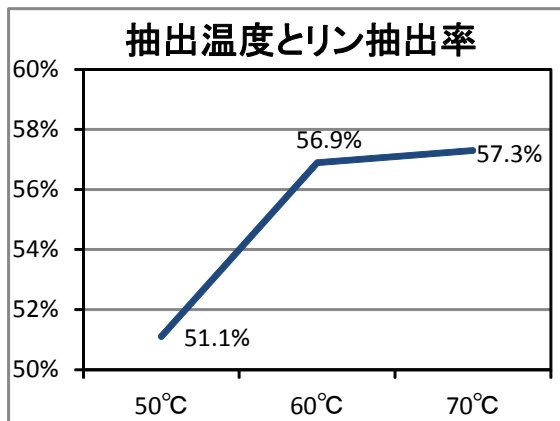


図9 抽出温度と抽出率

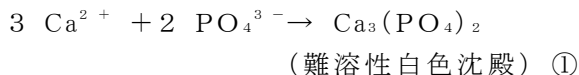
以上の実験から抽出工程最適条件は次のとおりとなった。

アルカリ濃度	2 mol/L
抽出温度	60℃
抽出時間	30分

2-2) 析出工程

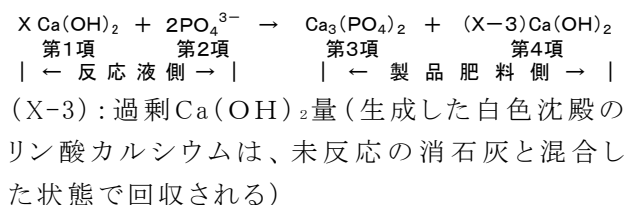
抽出液中のリン酸イオンは、カルシウムイオンと選択的に反応し、難溶性塩であるリン酸カル

シウムを生成し沈殿する。



析出工程では、①の式により、目的とするリン酸イオンとカルシウムイオンの選択的反応を利用し、抽出液中のリン酸のみをリン酸カルシウム沈殿物として、抽出液から分離回収しようとする工程である。

本工程における注意点として、消石灰の添加率があげられる。消石灰は水に難溶性の物質であり、消石灰添加率がリンに対して過剰であると、肥料製品中に消石灰が残存し、肥料中のリン含有率が低下する。



肥料中のリン濃度を高めるためには、消石灰の添加率を最小限とすることが求められる。

一方、リン回収率を高めるためには、リンと反応する十分な消石灰を添加する必要がある。

消石灰添加量は、両条件の視点から適切なものとする必要がある。

消石灰添加率の外、効率よく析出させるには、析出温度・析出時間が重要な因子となる。

- ・消石灰添加率
製品中のリン濃度、回収率、ランニングコストに影響
- ・析出温度
析出反応時間に影響
- ・析出時間
反応槽容積、時間処理量に影響

これら3因子について実験を行った結果、以下のとおりとなった。

ア) 消石灰添加率と析出反応時間について

試験条件を、析出温度40℃に固定し、消石灰添加率が反応リン当量の6.3、4.5、3.2倍の試料を作成した。それぞれの試料について15～12

0分抽出反応させ、抽出液中のリン残存濃度を測定した。その結果、消石灰の添加倍率が高いほど析出反応は早く進む傾向があるが、いずれも30分で析出率95%以上に達した。(図10)

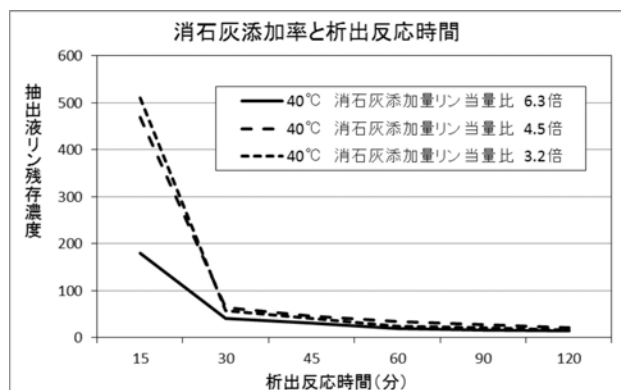


図10 消石灰添加率と析出反応時間

イ) 析出温度と析出反応時間について

試験条件として、消石灰添加率を反応リン当量の3.2倍に固定し、析出温度30℃・40℃で15～120分抽出反応させ、抽出液中のリン残存濃度を測定した。その結果、析出率95%以上に達する時間を比較すると、30℃では約60分、40℃では約30分となった。析出温度は析出速度に大きく影響する結果となった。(図11)

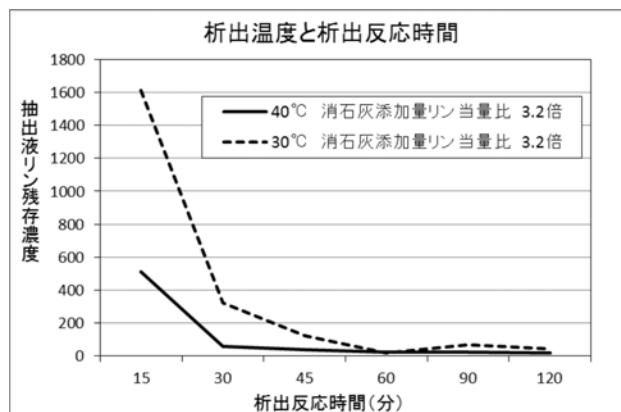


図11 析出温度と析出反応時間

ウ) 消石灰添加率と肥料のリン濃度について

消石灰添加率を変動させ、生成した肥料中のク溶性リン濃度を測定し、アルカリ抽出法による肥料公定規格(副産リン酸肥料 ク溶性リン15%以上)の合致を確認した。(図12)

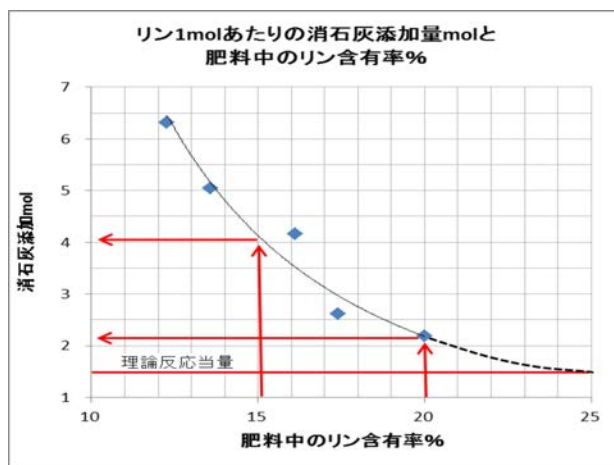


図12 リン1molあたりの消石灰添加量と肥料中のク溶性リン含有率

規格値であるリン含有率15%以上を達成するためには、消石灰添加量を4mol以下とする必要がある。

また、未反応の消石灰が生じない理論反応当量(1.5mol)におけるリン含有率は、約25%となり、製品リン濃度の上限と考えられる。

実際には、リンの析出回収率と併せて添加量を考慮することから、リンの反応当量より過剰に消石灰を添加する必要がある。消石灰添加量を約2molに設定し、リン含有率20%程度のリンを製造することが目標になると推測される。

以上の実験結果から析出工程において製品規格値のリン含有率15%を満足する最適条件は下記の通りとなった。

消石灰添加率	リン当量比4倍以下
析出温度	40℃以上
析出時間	30分以上

消石灰の添加量を下げて製品中のリン含有率を向上させる場合、反応性の低下が見られるが、安全率を考慮し析出時間を伸ばすことで析出率を確保できると推測される。

3) リン肥料の性状確認

焼却灰の抽出により製造されたリン酸カルシウム肥料は、肥料取締法により「副産リン酸肥料」に該当する。

先に決定した、抽出・析出の最適条件で、

リン酸カルシウム肥料を作成し、同法に基づき製品中のリン含有率、重金属（ヒ素・カドミウム）の含有量を測定した。（表1）

測定項目	測定値	規制値
ク溶性リン酸	17	15%以上
ヒ素(リン1%換算)	6.1	40mg/kg (P 1%あたり)
カドミウム(リン1%換算)	0.01	1.5mg/kg (P 1%あたり)

表1 肥料法に基づく副産リン酸肥料公定規格

測定の結果、下水道資源化工場焼却灰を原料として製造した肥料は、肥料取締法に求められる項目を満足し、肥料として利用可能であることが確認できた。

4) 脱リン灰の処理方法と性状について

灰アルカリ抽出法において、リン抽出後に脱リンされた灰(脱リン灰)が残る。この灰は重金属を含有し、溶出する可能性があるが、この脱リン灰の資材化の可否が、灰アルカリ抽出法におけるコストに大きく影響する。

国の作成した「下水道におけるリン資源化の手引き」では、C B R改良資材、アスファルトフィルターへの利用が提案されているほか、先進県の事例では植栽土の一部として利用している

本考察では、灰を土木資材として利用する事を検討し、先進県の灰処理法に倣い、脱リン灰の硫酸洗浄を行い、土壌汚染対策法に基づく重金属（ヒ素・カドミウム・水銀等）溶出試験を行った。（表2）

測定項目	測定値	基準値
ヒ素	0.19	0.01mg/l以下
カドミウム	<0.01	0.01mg/l以下
水銀及びその化合物	<0.0005	0.0005mg/l以下
セレン	<0.01	0.01mg/l以下
フッ素	<0.2	0.8mg/l以下
ホウ素	0.4	1mg/l以下

表2 土壌環境基準(溶出試験)

測定試料：抽出済灰を、希硫酸によりpH3にて2回洗浄した洗浄処理灰
基準値：「土壌に水を加えた場合に溶出する特定有害物質の量に関する基準」

測定の結果、希硫酸による洗浄を行った脱リン灰において、ヒ素が基準値を超過した。対策として数例の灰無害化方法が報告されているので、引き続き検証する必要がある。

また、本洗浄処理により、低pHかつ重金属を含む排水が発生するため、排水処理施設が必要となる。

7. おわりに

近年のリン資源需給の逼迫と、下水道の持つリン資源としてのポテンシャルが注目され、国土交通省から「下水道におけるリン資源化の手引き」が示された。先進地ではリン肥料製造プラントの運転がメーカー共同で進められているが、まだ実導入例は少なく、リン肥料を再資源化するために必要な情報は乏しい。

そのため、重金属等の肥料に有害な物質を含み、性状変動の大きい下水汚泥焼却灰を肥料原料とするには、個別の調査・検討が必要である。

今回、栃木県下水道資源化工場焼却灰を原料としたリン肥料製造実験では、製造条件を確認できたほか、製造した肥料は十分利用可能な品質であることが確認できた。

実際の肥料プラント化には、建設コストなどハード面での検討すべき課題が多く残されているが、本考察により、生産される肥料品質や製造条件など、ソフト面での知見を得ることができた。

下水道は、污水处理施設として環境負荷を削減するだけでなく、近年注目され事業化されている「消化ガス発電」や、今回の「肥料プラント」のように、エネルギーや資源の循環施設として多くのポテンシャルを有している。

本研究を通じ、栃木県の下水道が持つ資源としての可能性がさらに広がったことを感じる。

参考文献

- ・「下水道におけるリン資源化の手引き」（平成22年3月版）国土交通省都市・地域整備局下水道部（※1）
- ・「下水汚泥焼却灰からのリン回収技術」下水道研究発表会 岐阜市上下水道事業部・(株)NGK水環境システムズ

