

リン酸カルシウム肥料資材としての下水汚泥焼却灰およびアルカリ廃液原料の組成調査と合成リン酸カルシウムの肥料特性評価および原料由来の有害元素の移行調査*

佐々木昭仁¹・工藤洋晃²・佐藤佳之^{1,3}・阿部貴志^{1,4}・菅原龍江¹・
守屋由介⁵・初山祥太郎⁵・添田直希⁶・河合成直⁷

キーワード リン回収、下水汚泥焼却灰、アルカリ廃液、アルカリ抽出法、リン酸肥料

1. はじめに

近年、リン酸質肥料の原料であるリン鉱石の戦略物資化が加速し(大竹ら, 2011)、安定的なリン(P)資源の確保が急務とされ、高リン含有廃棄物である下水汚泥焼却灰を原料としたリン酸質肥料(副産リン酸肥料等)の製造方法が次々と提案されている(守屋ら, 2009; 菅原ら, 2012; 工藤ら, 2012; 佐々木ら, 2013; 工藤, 2013)。この下水汚泥焼却灰は、処理施設周辺の環境(水質・土壌)や下水処理工程で用いられる凝集剤(アルミニウム(Al)系凝集剤、鉄(Fe)系凝集剤など)の違いにより、リン酸塩ほか含まれる無機物質の組成が大きく異なる。このリン酸塩の種類として、酸および強アルカリに可溶性金属(Al, Feなど)と結合した金属リン酸塩と、酸に可溶性ヒドロキシアパタイト(HAP)およびリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)などのリン酸塩の2種類が存在し、その存在比がリン酸抽出法の選択へ大きな影響を与えている。

例えば、ヨーロッパ諸国など、土壌に石灰成分を多く含

む硬水地域は下水流入水にカルシウム(Ca)やマグネシウム(Mg)成分が多く溶出するため、HAPやMAPを下水汚泥に含む割合が高い。また、CaやMg成分はリン酸(PO_4^{3-})との結合性が極めて強いため、海外では溶解効率に優れた酸溶解法が主に検討されている(M.Franz, 2012)。しかし、酸溶解法を用いた場合、下水汚泥焼却場に含まれる有害物質の溶出を促進し、回収したリン酸の精製にイオン交換法などの高度な精製工程を必要とするため、製造コストが割高である点が指摘されている。

国内においては、土壌に含まれる石灰成分が海外(ヨーロッパ諸国など)に比べ少なく概ね軟水地域であり、火山性土壌由来のAlやFe成分が下水流入水に含まれ、さらに凝集剤の成分も加わるため、AlやFeなどの濃度が相対的に高まり、HAPおよびMAPのほか、リン酸アルミニウム(AlPO_4)やリン酸鉄(FePO_4)などの金属リン酸塩の生成率が比較的高い。この種の金属リン酸塩は、多くは両性金属または両性金属としての性質が強い金属と結合しているため、酸および強アルカリに対し可溶性であり(守屋ら, 2009; 菅原ら, 2014)、2通りの抽出方法の選択が可能である。このうちアルカリ抽出法は、リン酸の抽出と同時に下水汚泥焼却灰に含まれる重金属の溶出抑制を果たすことも可能であり、リン酸精製工程の簡略化と製造コストの低減に繋がるため、国内ではアルカリ抽出法(灰アルカリ法; 守屋ら, 2009)が注目されている。

一方、下水汚泥焼却灰を原料とした汚泥肥料の場合、肥料取締法上(総務省行政管理局, 2014)、有害金属成分の許容量が厳しく規制されているが、連続施肥による下水汚泥由来の有害金属(鉛(Pb)、カドミウム(Cd)ほか)の潜在的な土壌蓄積が懸念されている(河野ら, 2012)。さらに、廃棄物由来の原料は肥料取締法令上の規制元素以外の微量な有害元素の含有も想定される。しかし、原料となる下水汚泥焼却灰や汚泥肥料について、Pや肥料取締法に掲げる無機元素以外の元素分析評価事例(湿式化学分析法による定量分析など)の報告は少なく、下水汚泥焼却灰からリン酸を抽出して肥料を合成する際に、それら無機物質が合成肥料へ移行する割合についての詳細な評価事例の報告も少ない。さらに、アルカリ抽出法は酸抽出法と比

*本研究は、平成22~24年度環境省「環境研究総合推進費補助金研究事業(旧 循環型社会形成推進科学研究費補助金)」の一環として実施した。

¹ 地方独立行政法人 岩手県工業技術センター (020-0857 盛岡市北飯岡2-4-25)

² 岩手大学 三陸復興推進機構 (020-8550 盛岡市上田3-18-8)

³ 現在、岩手県 県土整備部 下水環境課 (020-8570 盛岡市内丸10-1)

⁴ 現在、岩手県立産業技術短期大学校 電子技術科 (028-3615 紫波郡矢巾町大字南矢幅10-3-1)

⁵ メタウォーター株式会社 R&Dセンター (101-0041 千代田区神田須田町1-25 JR 神田万世橋ビル)

⁶ 株式会社日立ハイテクサイエンス 分析応用技術部 (104-0041 中央区新富2-15-5 RBM 築地ビル)

⁷ 国立大学法人 岩手大学農学部 (020-8550 盛岡市上田3-18-8)

Corresponding Author: 佐々木昭仁

2015年1月13日受付・2015年6月5日受理

日本土壤肥科学雑誌 第86巻 第4号 p.291~299 (2015)

較し、リン酸カルシウム（肥料）製造コストの低減が可能であるが、リン酸化学肥料の単価（約40円 kg^{-1} （2012年調査））に対し、アルカリ抽出に用いる水酸化ナトリウム液（試薬NaOH液；以下、試薬アルカリ）の占める経費割合が高く、収益性が依然として低い点が課題であった（菅原ら、2012）。

本研究では、下水汚泥焼却灰をリン酸化学肥料の原料として安全に有効利用するため、国内で採取した下水汚泥焼却灰（岩手県内2地域および西日本地域で採取）に含まれる無機成分（72元素）について、主にICP発光分光分析法により詳細な定量分析を行った。また、灰アルカリ法を基本とし、リンリサイクル上のリン抽出試薬のコスト削減を果たすため、岩手県内製造企業（電子プリント基板製造業社）が多量かつ安定的に排出するアルカリ廃液（廃アルカリ）の代替利用を検討した。この使用済みアルカリ廃液（特別管理産業廃棄物）の有効利用（リサイクル技術）は、多くの自治体ニーズでもある。さらに、実用化を想定したミニプラント（下水汚泥焼却灰50~100kg規模の試験が可能）によるリン酸カルシウム（リン酸化学肥料原料）合成を行い、廃棄物原料由来の無機成分が合成リン酸カルシウムへ移行する割合について調べた。これら試験結果を基に、産業廃棄物の複合利用によるリン酸カルシウム肥料原料の安定供給の可能性調査、得られた合成リン酸カルシウムの有害成分評価、および肥料成分の基礎特性を評価したので報告する。

2. 材料と方法

1) 下水汚泥焼却灰

リン酸化学肥料のP原料となる下水汚泥焼却灰は、岩手県内にある下水処理場2事業所（都南浄化センター（盛岡市）、北上浄化センター（北上市））から採取した（以下、都南灰A、北上灰B）。さらに、比較評価試験サンプルとして、県外の下水処理場1事業所（西日本地域）で採取した下水汚泥焼却灰（以下、西日本灰C）を供試した。

都南灰Aおよび北上灰Bは、共に活性汚泥法により発生した下水汚泥を濃縮、消化、脱水、および焼却（約850℃）の各工程を経ており、西日本灰は活性汚泥法を基本としているが消化工程を有していない。また、岩手県は東日本大震災（平成23年3月11日）の影響を受け、震災直後の下水処理が停電等により断続的であったため、下水汚泥焼却灰の性状分析および経時変化の調査は、震災前（平常時）のサンプル（都南灰A、北上灰B：平成22年7月および平成22年12月採取（X線回折測定用サンプルは平成22年6月採取））を用いた。西日本灰Cは、震災の影響を受けていないことから、採取当月（平成24年5月採取）の灰を供試した。

2) 廃アルカリ（水酸化ナトリウム廃液）

P抽出用試薬アルカリの代替材料として、岩手県内電子機器製造企業D社から排出されたNaOH廃液（以下、廃アルカリ）を用いた（平成22年9月、平成23年5月、

および平成24年6月採取）。この廃アルカリは、電子基板製造工程から高分子膜を剥離させる工程において多量に排出されており、通常、特別管理産業廃棄物として処理されている。また、アルカリ濃度はNaOHに換算して約0.3~0.7 molL^{-1} を示し、岩手県内で排出される廃アルカリの大半を占めている。この廃アルカリを供試材料として用いた際、プリント基板由来の高分子膜夾雑物（ゴミ）をろ紙（5A、アドバンテック社製）または同等の性能を示すろ布を用いて除き、清澄なる液を得てこれを供試した。

3) リン（P）抽出条件の検討

廃アルカリを代用する際、NaOH換算で約0.5~1 molL^{-1} の範囲で変動が予想されたため、アルカリ濃度を試薬NaOH（一級試薬；関東化学社製）により、0.5、0.75、および1 molL^{-1} の条件に設定し、さらにプラント（後述）の昇温可能温度（最大値70℃）内で50℃、60℃、および70℃に変化させ、最適なP抽出条件を求めた。ここでは、焼却灰（平成22年7月採取）300gに対しアルカリ溶液3Lを用いて抽出し、1次抽出液と1次抽出残渣に固液分離し、さらに同量のアルカリ溶液を用いて1次抽出残渣を再度抽出した。この1次抽出液と2次抽出液を混合して試料液とした。

また、廃アルカリ0.47 molL^{-1} （平成22年9月採取）を用い、50℃、60℃、および70℃に変化させ、試薬NaOHを用いた場合と同じ試験条件により、最適なリン抽出条件を求めた。

4) ミニプラントによるリン酸化学肥料合成の検討

実用化を目指すにあたり、実験室レベルの試験検討結果は実用化レベル（量産ベース）の検討結果と異なることが多いため、100kg試験規模のミニプラント（リン回収実証プラント；メタウォーター社製）を使用し、上記3種の灰（都南灰A（平成23年3月採取）、北上灰B（平成23年4月採取）、および西日本灰C（平成24年4月採取））とアルカリ液（試薬アルカリ、廃アルカリ（都南灰Aおよび北上灰B試験用：平成23年5月採取、西日本灰C試験用：平成24年6月採取））を用いて、灰アルカリ法によるリン酸カルシウム合成試験（リン回収実証試験）を行った。

ミニプラント試験のP抽出条件は、反応槽（1.5 m^3 ）に充填した試薬アルカリ（1 m^3 ）または廃アルカリ（0.5 m^3 ）を70℃に加温し、下水汚泥焼却灰（試薬アルカリ試験時100kg、廃アルカリ試験時50kg）を投入後30分間攪拌混合した。抽出後、ろ布（ろ紙5A相当）により固液分離を行い、1次リン酸抽出液および抽出残渣を得た。さらに、1回目の固液分離で回収不能なPを効率良く回収するため、1次抽出残渣へ新たな試薬アルカリ（1 m^3 ）または廃アルカリ（0.5 m^3 ）を加え、同様の条件により再度抽出（2回抽出）を行い、2次リン酸抽出液および最終残渣を得た。最終的に、1次リン酸抽出液と2次リン酸抽出液を併せ、リン酸抽出液（約1 m^3 または約2 m^3 ）を得た。

都南灰Aおよび北上灰Bを原料としたリン酸カルシウ

ム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) の合成は、リン酸抽出液に P 濃度当量の 1.3 倍に相当する (上述 3) の検討結果により) 消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 一級; 関東化学社製) を添加し、常温 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) で 12 時間攪拌混合により行われた。西日本灰 C を原料とした場合は、都南灰 A を原料とした場合に添加した Ca 量と等量の消石灰を添加した。

5) 分析方法

固体分析試料のサンプリングは同一試料中の異なる 2 点または 3 点から採取し、液体分析試料のサンプリングは同一試料中から 2 回採取した。分析結果はそれぞれの分析点の平均値を示した。

供試材料に含まれる元素の分析、肥料取締法上の有害無機成分、および環境省 (庁) 告示規程上の成分分析は、固体試料の場合はあらかじめ蛍光 X 線分析装置 (スペクトリス社製: 形式 MagiX-Pro PW2592/45) による定性分析を行った。また、X 線回折装置 (Rigaku 社製; 形式 RINT-2200) により XRD (X 線回折パターン) 測定を行い、構成される化合物を同定した。下水汚泥焼却灰を構成する粒子は、EPMA (電子線プローブマイクロアナライザ, 日本電子社製; 形式 JXA-8900M) 用い、観察と元素マッピングを行った。その後、各元素の前処理方法 (溶解法) を選定し (日本下水道協会, 2007; 日本下水道協会, 2007; 日本工業標準調査会, 2008; 越野, 2001), 後述の前処理を経た試料溶解液をシーケンシャル型 ICP 発光分光分析装置 (日立ハイテクサイエンス社製; 形式 SPS3520UV) または原子吸光分光光度計 (島津社製; 形式 AA-6300) を用いて定量分析 (表 1 に掲げる元素のうち, C, N, S, Hg および Si を除いた 67 元素) を行った。

① 下水汚泥焼却灰の分析

下水汚泥焼却灰は偏析が認められることから、100 g 単位で採取し、 105°C 条件下で恒量乾燥したサンプルを遊星型ボールミル (フリッチュ・ジャパン社製; 形式 P-4) により微粉碎したものを供試した。

下水汚泥焼却灰の正確な定量を行うため、アルカリ溶解法による全溶解処理を経て検液の調整を行った。試料をジルコニウム (Zr) またはニッケル (Ni) 製のつばへ $0.5 \sim 0.1$ g 採取し、さらにアルカリ融剤として四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (無水小粒), 特級; 和光純薬社製), または過酸化ナトリウム (Na_2O_2 (粒状), 特級; メルク社製) および炭酸ナトリウム (Na_2CO_3 , 特級; 和光純薬社製) を 3:2 に混合した融剤をそれぞれ試料の約 10 倍相当量を添加し、ブンゼンバーナーを用いた強熱によりアルカリ溶解を行った。溶解および放冷後、つば外壁面を蒸留水で水洗し、200 mL ビーカーへ移し入れ、溶解物を硝酸 (HNO_3) 希釈液 (HNO_3 (EL 級; 関東化学社製): 蒸留水 = 1:1) により完全溶解し、250 mL のポリエチレン製メスフラスコまたはガラス製メスフラスコへ硝酸希釈液を用いて定容した。その後、この溶解液を測定元素ごとの最適濃度に蒸留水を用いて定容し、標準添加法により測定した (上本, 2012)。

分析手法が特殊な成分である水銀 (Hg), 砒素 (As), けい素 (Si), 全窒素 (N), 炭素 (C), 硫黄 (S), 一部の高濃度成分 (Ca, バリウム (Ba)) の定量分析、および水分含有量分析は、下水汚泥分析方法および JIS (K 0102) に規定される湿式化学分析法や燃焼赤外吸収法を参考に実施した (日本下水道協会, 2007; 日本工業標準調査会, 2008)。

② 廃アルカリの分析

ろ布またはろ紙により夾雑物を除した廃アルカリをメスフラスコ (100 mL) へ 5 mL または 10 mL 採取し、酸 (HCl または HNO_3) で中和後、さらに 5 mL 酸 (中和に用いた酸) を加え蒸留水で希釈した。その後、測定元素ごとの最適濃度に成るよう更にメスフラスコへ分取し、酸および蒸留水を添加して定容し供試した。尚、ICP 発光分光分析を行う際は標準添加法により測定した (上本, 2012)。

③ 合成リン酸カルシウムの分析

合成リン酸カルシウムの肥料成分の分析は、肥料分析法 [農林水産省農業環境技術研究所法] (越野, 2001) に従い、定量分析を行った。肥料分析法に規定されていない成分の定量分析用検液調整は、供試試料 $1 \sim 0.5$ g をテフロンまたはガラス製ビーカーへ採取後、王水 (HCl (特級; 関東化学社製): HNO_3 (特級; 関東化学社製) = 1:1) 50 mL を加えて加熱分解を行い、その後、 HNO_3 5 mL, 過酸化水素水 (H_2O_2 , 特級; 関東化学社製) 1 mL, および過塩素酸 (HClO_4 , 特級; 関東化学社製) 5 mL を順に添加し、さらに加熱分解を行った。尚、塩素 (Cl) 混入による揮散が懸念される元素は、試料 $1 \sim 0.5$ g に HNO_3 10 mL 添加し、穏やかに加温溶解を行った。得られた分解または溶解物は、ろ紙 (5C, アドバンテック社製) による固液分離後、蒸留水を加えて検液 (100 mL) とした (上本, 2012)。

6) 合成リン酸カルシウムの基礎的な肥料評価

得られた合成リン酸カルシウムは、リン酸全量、ク溶性リン酸、可溶性リン酸、および水溶性リン酸を測定した (越野, 2001)。また、リン酸の定量はバナドモリブデン酸アンモニウム法による吸光光度法を用いた。

3. 結果および考察

1) 下水汚泥焼却灰の組成

都南灰 A と北上灰 B (平成 22 年 7 月および同年 12 月に採取)、および西日本灰 C (平成 24 年 5 月採取) の組成分析結果を表 1 に示す。3 試料共に Si, P, Al, Ca, および Mg を主成分とし、アルカリ金属 (ナトリウム (Na), カリウム (K)), アルカリ土類金属 (ストロンチウム (Sr), Ba), 両性元素 (亜鉛 (Zn)), および金属成分 (チタン (Ti), マンガン (Mn), Fe, Cu など) を含んでいた。P は約 $0.10 \sim 0.15 \text{ kg kg}^{-1}$ 程度含有し、HAP, MAP, リン酸アルミニウム、およびリン酸鉄などの形態で、P が含まれているものと推察された。また、7 月 (夏季) と 12 月 (冬季) において、12 月採取の下水汚泥焼却灰は P の含有率が低下する傾向が見られたが、Fe や Al などの成分に大きな

表1 下水汚泥焼却灰の無機成分分析結果

[試料名]	[元素記号] [単位]	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si
		(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(kg kg ⁻¹)	(kg kg ⁻¹)	(kg kg ⁻¹)
都南浄化センター(岩手県) 下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	<100	<100	<100	2300	<100	4.300	0.050	0.066	0.11
	(H22.12採取)	<100	<100	<100	1700	—	4.700	0.040	0.075	0.12
北上浄化センター(岩手県) 下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	<100	<100	<100	1900	100	4.600	0.052	0.075	0.12
	(H22.12採取)	<100	<100	<100	2100	—	4.600	0.066	0.076	0.10
西日本地区 下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	<100	<100	<100	—	—	3.800	0.0099	0.14	0.13
[試料名]	[元素記号] [単位]	P	S	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
		(kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	0.13	2,500	7,200	0.082	<100	4.200	<100	130	1,500
	(H22.12採取)	0.094	3,200	8,300	0.077	<100	3,200	<100	110	1,000
下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	0.11	2,800	8,100	0.074	<100	3,800	<100	110	1,200
	(H22.12採取)	0.088	4,800	6,700	0.083	<100	4,200	<100	150	1,900
下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	0.13	—	9,000	0.042	<100	3,100	<100	<100	1,000
[試料名]	[元素記号] [単位]	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
		(kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	0.068	<100	110	1,300	3,100	<500	<100	<50	<100
	(H22.12採取)	0.064	<100	100	2,200	3,100	<500	<100	<50	<100
下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	0.023	<100	<100	2,200	3,500	<500	<100	<50	<100
	(H22.12採取)	0.021	<100	<100	3,700	3,500	<500	<100	<50	<100
下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	0.014	<100	<100	1,100	1,300	<500	<100	<50	<100
[試料名]	[元素記号] [単位]	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd
		(kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	<0.01	520	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<500
	(H22.12採取)	<0.01	630	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<500
下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	<0.01	680	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<500
	(H22.12採取)	<0.01	600	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<500
下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	<0.01	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<500
[試料名]	[元素記号] [単位]	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	Hf
		(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(kg kg ⁻¹)	(kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	<100	<100	<500	<100	<100	<100	<0.01	0.013	<100
	(H22.12採取)	<100	<100	<500	<100	<100	<100	<0.01	0.021	<100
下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	<100	<100	<500	<100	<100	<100	<0.01	0.018	<100
	(H22.12採取)	<100	<100	<500	<100	<100	<100	<0.01	0.015	<100
下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	<200	<100	<500	<100	<100	<100	<0.01	0.0032	<100
[試料名]	[元素記号] [単位]	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
		(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	<100	<100	<100	<200	<100	<100	<100	<1.0	<100
	(H22.12採取)	<100	<100	<100	<200	<100	<100	<100	<1.0	<100
下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	<100	<100	<100	<200	<100	<100	<100	<1.0	<100
	(H22.12採取)	<100	<100	<100	<200	<100	<100	<100	<1.0	<100
下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	<100	<100	<100	<200	<100	<100	<100	<1.0	<100
[試料名]	[元素記号] [単位]	Pb	Bi	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
		(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	(H22.12採取)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	(H22.12採取)	100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
[試料名]	[元素記号] [単位]	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	Th
		(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	(10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
下水汚泥焼却灰 A	(H22.7採取)	<100	<200	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	(H22.12採取)	<100	<200	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
下水汚泥焼却灰 B	(H22.7採取)	<100	<200	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	(H22.12採取)	<100	<200	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
下水汚泥焼却灰 C	(H24.5採取)	<100	<200	<100	<100	<100	<100	<100	—	—

※ 分析値は3反復の平均値であり、有効数字2桁を表示。分析感度が低い元素については有効数字1桁を表示。
 ※ 定量下限値は設定下限値のさらに2分の1の値(100(10⁻⁶kg kg⁻¹)に設定した場合は50(10⁻⁶kg kg⁻¹))の測定結果により分析値を保証。
 ※ 分析感度上、100(10⁻⁶kg kg⁻¹)を保証できない元素は100(10⁻⁶kg kg⁻¹)以上で個々に定量下限値を設定。
 ※ 定量結果のうち、SiおよびBaは重量法、CおよびSは燃焼赤外吸収法、Hgは吸光光度測定法、Nは蒸留法+吸光光度法を適用。

差は認められなかった。国内の下水汚泥焼却灰活用に関する他の報告事例においても、Si, P, Al, Fe, Ca, およびMgの元素比率が高いことが報告されている(河野ら, 2012)。

供試した下水汚泥焼却灰は、処理工程で添加される凝集剤(Al系やFe系)の種類も反映し、都南灰A, 北上灰B, および西日本灰Cはそれぞれ茶褐色, 茶灰色, およびね

ずみ色を呈していた。X線回折測定およびEPMAによる粒子の元素マッピング測定の結果、リン酸アルミニウムやリン酸鉄に基づく回折ピークが観察され(図1)、下水汚泥焼却灰中に微細な白色粒状物質が数多く含まれており、HAPまたはMAPを主とする粒子形態が認められた(佐藤ら, 2012)。

一方、肥料取締法上規制されているCd、クロム(Cr)、As、Ni、およびHgは、規制値(後述の表4に参考として併記)以下の値を示した(表1)。また、Hgをはじめとした低沸点有害金属の多くは、下水汚泥の焼成処理(約850°C)工程において揮散するものと推察された。そのほか、有害性が懸念される金属元素(テルル(Te)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、アンチモン(Sb)、およびセレン(Se))の含有量は $1.0 \times 10^{-4} \text{ kg kg}^{-1}$ 以下を示していたが、Pb含有量は肥料取締法上の規制値($1.0 \times 10^{-4} \text{ kg kg}^{-1}$)前後で変動が見られた。

下水汚泥およびその焼却灰の性状は、地域の生活環境に応じて変化し易く、肥料取締法上規制されるPbなどの物質が規制値前後で変動する場合も認められるため、土壤環

境保全と食の安全確保の観点より、下水汚泥焼却灰を肥料原料として用いる場合は精製の必要が認められた。

2) 廃アルカリの組成

廃アルカリに含まれる主成分、廃棄物規制法上の規制対象元素、および肥料取締法上の規制対象元素の定量分析結果について表2に示す。供試した廃アルカリは平成22年9月(廃アルカリ①)、平成23年5月(廃アルカリ②)、および平成24年6月(廃アルカリ③)にそれぞれ採取したものであり、NaOH濃度換算でそれぞれ0.47, 0.65, および 0.36 mol L^{-1} のアルカリ濃度を示した。電子プリント基板製品は海外輸出品へ搭載されることから、RoHS規制(EUR-Lex, 2003)に対応しており、電子プリント基板の生産工程より排出されたこれら廃アルカリ(供試材料)は、CdやHgなどの代表的な有害成分をほとんど含んでいない($\text{Cd} < 1.0 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$, $\text{Hg} < 1.0 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$)が、Cu含有量はそれぞれ2.7, 5.7, および $2.0 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ を示していた(表2)。

また、液体の産業廃棄物に関する国内規制値として、海洋投棄処分にあたる含有量試験基準(環境庁(省)告示第13号(産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法))が最も厳しいことから、この規制値(環境省, 2014; 以下、環告13号)を参考に廃アルカリを詳しく評価した。その結果、供試した廃アルカリはCuを平均で約 $3.5 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ 含み、環告13号規制値の約2倍の値を示したが、Cu以外の成分は規制値以下を示した。尚、ICP発光分光分析装置による定量分析の結果、表2に示す元素以外の成分(表1に掲げる金属成分)のうち、NaおよびKを除く元素は $1.0 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ 以下であった。

一方、下水汚泥焼却灰1kgと廃アルカリ10Lを原料として得られたリン酸カルシウム(約200g)において、廃アルカリ1L中にCuが $6.0 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ 含有(測定値最大 $5.7 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ 含有)し、廃アルカリ10L用いて全量移行したと仮定した場合、最大0.6gのCuを合成肥料が含むため、場合によっては施肥した際の土壤汚染が深刻となる。しかし、 0.1 mol L^{-1} (NaOH)以下の濃度でアルカリ抽出を行った場合、Cuの多くは水酸化物または他元素

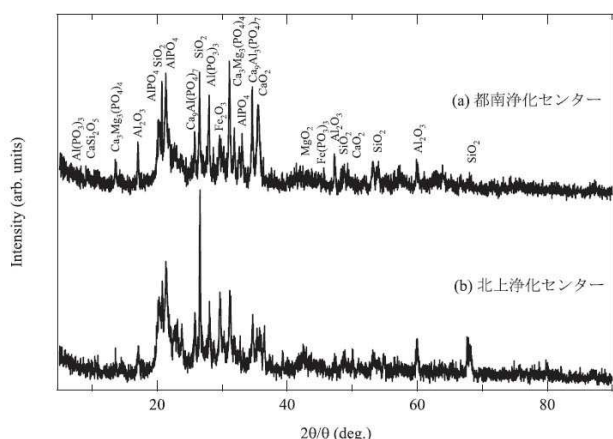


図1 下水汚泥焼却灰のX線回折パターン

※ 測定条件: X線源としてCuK α , 40kV, 30mA, 測定角度5~90°, 発散・散乱スリット1°, 受光スリット0.3mm, 走査速度2° min⁻¹.

※ 粉末X線回折法による測定を実施。

※ 平成21年6月採取サンプル。

表2 廃アルカリ液(NaOH)中の無機成分分析結果

[元素記号]	Hg	Cd	Pb	Cr (VI)	As	Cu	Zn	Be	Cr	Ni	V	Se	アルカリ濃度
[単位]	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(10^{-3} g L^{-1})	(mol L^{-1})
[サンプル名]													
D社廃アルカリ①	<0.001	<0.01	<0.01	<0.05	0.01	27	0.05	<0.01	<0.10	<0.10	<0.20	<0.002	0.47
D社廃アルカリ②	<0.001	<0.01	0.13	<0.05	0.01	57	0.14	<0.01	0.11	<0.10	<0.20	<0.002	0.65
D社廃アルカリ③	<0.001	<0.01	0.08	<0.05	0.02	20	0.06	<0.01	<0.10	<0.10	<0.20	<0.002	0.36
[環境庁告示13号基準]	<0.025	<0.1	<1	<0.5	<0.15	<10	<20	<25	<2	<12	<15	<0.1	

[元素記号]	Hg	Cd	Pb	Cr (VI)
[単位]	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)
参考【RoHS指令規制値(EU)】	≤ 1000	≤ 100	≤ 1000	≤ 1000

[元素記号]	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Ni
[単位]	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)	($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$)
参考【肥料取締法規制値(日本)】	≤ 2	≤ 5	≤ 100	≤ 50	≤ 500	≤ 300

※ 分析値は2反復の平均値を表示。

※ 参考として、環境庁告示13号告示(廃棄物処理法、海洋投入処分(廃アルカリ))の基準値、RoHS指令(EU)の規制値、および肥料取締法(日本)の許容値(焼成汚泥基準)を表示。

※ 廃アルカリ採取日1平成22年9月、2平成23年5月、3平成24年6月。

※ アルカリ濃度はNaOH換算濃度を表示。

との共沈(吸着)と共に抽出残渣中に捕捉され、合成肥料に銅を含まなかった(後述)。さらに、廃アルカリ 10L に含まれる極微量の規制対象元素がリン酸カルシウム析出物(後述)へ全量移行したと仮定して試算したところ、得られた合成リン酸カルシウムに含まれる規制成分が肥料取締法上(焼成汚泥基準)の規制値(総務省行政管理局, 2014)を十分に下回ることが明らかであった。

Cuの土壌汚染に係る環境基準[農用地(田に限る)](環境省, 2014)は土壌1kgにつき125mg未満であるが、灰アルカリ法を用いてP抽出を行う場合、合成リン酸カルシウムへの重金属混入が抑制されるため、廃アルカリは合成用原料として十分に利用可能であることが認められた。

3) リン抽出条件の検討

試薬アルカリ濃度、抽出温度、およびP抽出液(アルカリ)中のP濃度の関係を表3に示す。廃アルカリの濃度変動幅(約0.5~1.0molL⁻¹)でアルカリ濃度を増加させ、加温可能範囲で加熱して試験を実施した結果、濃度と温度の上昇はアルカリ抽出液のP濃度(P換算)を直線的に増加させる効果が認められたため、廃アルカリ使用時の最適抽出温度を70℃(プラント加熱可能最大温度)とした。

また、同程度濃度の廃アルカリ(0.47molL⁻¹; NaOH換算)および試薬アルカリ(0.50molL⁻¹)を用いたP抽出試験結果を比較したところ、P抽出率はアルカリのモル濃度と抽出温度の上昇と共に高まり、同濃度の場合P抽出に対する効果はほぼ同様であることが認められた。

しかし、下水汚泥焼却灰に含まれる全リン酸に対する抽出量を見ると、都南灰Aおよび北上灰B(平成22年7月採取)は1kgあたりそれぞれP(P換算)を130gまたは110gと総重量の約1割程度含有しているが(表1)、0.5molL⁻¹の試薬アルカリ抽出(70℃)の場合、それぞれ約39gまたは約47g程度と、重量比でそれぞれ約0.30kgkg⁻¹または約0.43kgkg⁻¹程度の抽出量であり、多くのPが残渣へ残存していた。

P抽出量が0.50kgkg⁻¹以下に留まっている理由として、岩手県内採取の下水汚泥焼却灰はHAPやMAPとしてリン酸塩の多くが存在し、アルカリに対し難溶解性を示すものと推察された。さらに、AlやFeの存在形態についても、AlやFeは含まれるが金属リン酸塩(リン酸アルミニウム、リン酸鉄ほか)としての存在割合が低く、金属酸化物としての割合が高いことも原因の一つとして推察された。実際、XRDの測定により、多くの金属酸化物(酸化鉄、酸化アルミニウムなど)に基づく回折ピークが観察されており(図1)、全リン酸塩中の金属リン酸塩の割合が低いことが認められた。

4) ミニプラントによるリン酸化学肥料合成

供試材料からリン酸化学肥料への主要な成分の移行を正確に把握するため、ミニプラントによるP抽出試験に用いた下水汚泥焼却灰(平成23年4月)の主要成分の分析結果について表4に示す。分析の結果、表1に記載した詳細元素分析の結果と概ね一致し、廃アルカリ、試薬アルカリ由来による重金属等の混入は認められなかった。

また、岩手および西日本地区の処理場で採取した灰は、共に約0.25kgkg⁻¹前後のリン酸含有量(P₂O₅換算)を示したほか、Mg, Al, Fe, およびCaなど、リン酸と結合可能な金属成分の含有量において地域差が認められた。さらに、西日本灰Cは都南灰Aおよび北上灰Bに比べ、Al含有量が約2.5倍高く、一方、都南灰Aおよび北上灰Bは西日本灰Cに比べCa含有量が約3倍高かった。この差を反映して、下水汚泥焼却灰に含まれるP全量に対し、リン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)として回収される割合が都南灰Aおよび北上灰B(約0.15~0.18kgkg⁻¹)に比べ、西日本灰C(約0.30kgkg⁻¹)は高かった。これら結果より、アルカリ抽出の際、Ca結合態のリン酸抽出量は少ないが、Al結合態のリン酸抽出量は多いことを示している。

一方、肥料取締法(焼却汚泥基準)の規制成分のうち、Pbのみ規制値前後を示す場合が認められたが、他の成分は規制値以下を示した。

表3 リン抽出条件の変化に伴う抽出液中のリン(P)濃度変化

下水汚泥焼却灰	アルカリ抽出液 (molL ⁻¹)	抽出温度 (°C)	抽出液P濃度 (gL ⁻¹)	下水汚泥焼却灰	アルカリ抽出液 (molL ⁻¹)	抽出温度 (°C)	抽出液P濃度 (gL ⁻¹)
	1	70	2.25		1	70	2.60
	1	60	2.14		1	60	2.56
	1	50	2.18		1	50	2.50
	0.75	70	2.22		0.75	70	2.49
	0.75	60	2.02		0.75	60	2.50
都南灰A (H22.7月)	0.75	50	2.00	北上灰B (H22.7月)	0.75	50	2.47
	0.5	70	1.97		0.5	70	2.37
	0.5	60	1.84		0.5	60	2.40
	0.5	50	1.89		0.5	50	2.31
	廃アルカリ(0.47)	70	1.91		廃アルカリ(0.47)	70	2.38
	廃アルカリ(0.47)	60	1.79		廃アルカリ(0.47)	60	2.19
	廃アルカリ(0.47)	50	1.71		廃アルカリ(0.47)	50	2.14

※ 焼却灰300gに対しアルカリ抽出液3Lを用いて抽出。1回目および2回目それぞれの抽出液を混合後分析。

※ 値は2反復の平均値を表示。

※ 廃アルカリ表示以外、試薬アルカリ調整液を使用。

※ 廃アルカリは表2のD社廃アルカリ①を使用。

これらミニプラント試験の結果より、下水汚泥焼却灰を約 $0.35\sim 0.65\text{molL}^{-1}$ 濃度のアルカリ (NaOH) へ分散し、P 抽出および固液分離後に、アルカリ抽出液中でリン酸カルシウムを沈殿合成した場合、下水汚泥焼却灰および廃アルカリ由来の不純物混入量 (共沈量) を低減し、肥料取締法上の規制対象元素の混入を抑制することが可能であった。

このように、灰アルカリ法は、酸抽出法 (2012, 工藤ら) と比較して P 抽出効率は低いが、P 抽出後の不純物除去 (高度精製) 工程を経由する必要が無く、工程が簡素である点が優れていた。さらに、県外の性状の異なる西日本灰 C と廃アルカリを用いた場合も、肥料取締法上の有害金属成分を抑制したリン酸カルシウム (肥料原料) の合成 (灰アルカリ法) が可能であることが明らかとなった。

5) ミニプラントにより得られたリン酸カルシウムの組成
ミニプラントによる、下水汚泥焼却灰 (表 4)、試薬アルカリ、および廃アルカリ (都南灰 A および北上灰 B の

場合は表 2 の廃アルカリ②, 西日本灰 C の場合は表 2 の廃アルカリ③) を原料としたリン酸カルシウムの成分分析結果を表 5 に示す。灰アルカリ法による合成肥料は、肥料取締法に掲げる有害金属成分の規制値を大幅に下回る値を示した。

また、合成肥料の Cu 含有量を分析した結果 0.1g kg^{-1} 以下を示し、廃アルカリ由来の Cu の混入も抑制されていた。上述の通り、Cu は土壤環境基準において規定 (土壤 1kg につき 125mg 未満) されているが、合成したリン酸カルシウムは施肥により、土壤汚染を引き起こす危険性が無いことも明らかとなった。

一方、リン酸カルシウムは P 濃度や Ca 濃度の変化など、合成条件の違いにより組成比が変化することが知られているが (安江ら, 1993), 試薬アルカリまたは廃アルカリより得られたリン酸カルシウムは、互いにリン含有量 (組成比) が概ね一致し、他成分においても大差は見られなかった。

表 4 プラント試験に用いた下水汚泥焼却灰の主成分分析結果

[成分] [単位]	P ₂ O ₅ (kg kg ⁻¹)	MgO (kg kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ (kg kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (kg kg ⁻¹)	SiO ₂ (kg kg ⁻¹)	CaO (kg kg ⁻¹)
[試料名]						
都南灰 A (H23.3)	0.27	0.044	0.099	0.094	0.18	0.14
北上灰 B (H23.4)	0.28	0.063	0.097	0.028	0.25	0.14
西日本灰 C (H24.5)	0.24	0.016	0.26	0.027	0.23	0.056
[元素記号]						
	肥料取締法 (焼却汚泥基準) 対象元素					
[単位]	Cr (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Ni (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Pb (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	As (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Cd (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Hg (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
[試料名]						
都南灰 A (H23.3)	200	<100	100	<20	<1	<0.005
北上灰 B (H23.4)	100	<100	<100	<20	<1	<0.005
西日本灰 C (H24.5)	<100	<100	<100	<40	<2	<0.01
【肥料取締法基準】	≤500	≤300	≤100	≤50	≤5	≤2

※ 値は 2 反復の平均値を表示。

※ 参考として、肥料取締法上の許容値 (焼却汚泥基準) を表示。

表 5 ミニプラント試験により合成したリン酸カルシウムの成分分析結果

[成分] [単位]	P ₂ O ₅ (kg kg ⁻¹)	CaO (kg kg ⁻¹)	SiO ₂ (kg kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ (kg kg ⁻¹)	MgO (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
[合成リン酸カルシウム試料名]						
試薬アルカリ+都南灰 A (H23.3)	0.29	0.55	0.022	0.018	6,900	4,100
試薬アルカリ+北上灰 B (H23.4)	0.28	0.46	0.013	0.026	6,400	2,400
試薬アルカリ+西日本灰 C (H24.5)	0.33	0.43	0.011	0.020	5,600	3,100
廃アルカリ+都南灰 A (H23.3)	0.30	0.52	0.018	0.010	6,100	2,700
廃アルカリ+北上灰 B (H23.4)	0.31	0.49	0.020	0.018	6,100	2,000
廃アルカリ+西日本灰 C (H24.5)	0.32	0.45	0.017	0.020	6,300	5,900
[元素記号]						
	肥料取締法 (焼却汚泥基準) 対象元素					
[単位]	Cr (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Ni (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Pb (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	As (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Cd (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)	Hg (10 ⁻⁶ kg kg ⁻¹)
[合成リン酸カルシウム試料名]						
試薬アルカリ+都南灰 A (H23.3)	<50	<50	<50	<10	<1	<0.005
試薬アルカリ+北上灰 B (H23.4)	<50	<50	<50	<10	<1	<0.005
試薬アルカリ+西日本灰 C (H24.5)	<50	<50	<50	<20	<2	<0.01
廃アルカリ+都南灰 A (H23.3)	<50	<50	<50	<10	<1	<0.005
廃アルカリ+北上灰 B (H23.4)	<50	<50	<50	<10	<1	<0.005
廃アルカリ+西日本灰 C (H24.5)	<50	<50	<50	<20	<2	<0.01
参考【肥料取締法基準】	≤500	≤300	≤100	≤50	≤5	≤2

※ 値は 2 反復の平均値を表示。

※ 参考として、肥料取締法上の許容値 (焼却汚泥基準) を表示。

表6 肥料分析法によるリン酸カルシウム基礎評価結果

[成分]	リン酸全量	ク溶性リン酸	可溶性リン酸	水溶性リン酸
[単位]	(0.01 kg kg ⁻¹)	[対リン酸全量] (0.01 kg kg ⁻¹)	[対リン酸全量] (0.01 kg kg ⁻¹)	[対リン酸全量] (0.01 kg kg ⁻¹)
[合成リン酸カルシウム試料名]				
試薬アルカリ+都南灰 A (H23.3)	100	89	23	0.02
試薬アルカリ+北上灰 B (H23.4)	100	87	19	0.03
試薬アルカリ+西日本灰 C (H24.5)	100	82	6.1	0.38
廃アルカリ+都南灰 A (H23.3)	100	88	17	0.02
廃アルカリ+北上灰 B (H23.4)	100	88	18	0.06
廃アルカリ+西日本灰 C (H24.5)	100	93	7.7	0.63

※ 肥料分析法に準拠。

※ 値は2反復の平均値を表示。

西日本灰C由来の合成肥料(リン酸カルシウム)は、岩手県内下水汚泥焼却灰に比べP含有量が高いことが確認された。これは、焼却灰中のAl含有量が高く、相対的にリン酸と結合したリン酸アルミニウムの含有割合が高いため、アルカリ抽出によるPの抽出量が向上し、等量(都南灰Aと西日本灰Cに用いた消石灰量は同じ)のカルシウム量に対し、Pの比率が高いためと推察された。

6) ミニプラントにより得られたリン酸カルシウムの肥料成分評価

得られたリン酸カルシウムのリン酸全量、ク溶性リン酸、可溶性リン酸、および水溶性リン酸の分析結果を表6に示す(越野, 2001)。都南灰Aおよび北上灰B由来のリン酸カルシウムは同様の性状を有するが、西日本灰C由来のリン酸カルシウムは可溶性リン酸値が低く、水溶性リン酸値が比較的高い。

この理由として、Caの添加量は都南灰Aおよび西日本灰Cの試験において等量であるが、リン酸カルシウム組成のうちP含有量が高いため、CaおよびPO₄で構成される結晶構造が変化し、PとCaの結合力に変化が生じることで水溶性が高いと推察された(島村, 2007)。

これらの結果より、合成したリン酸カルシウムは、リン酸化学肥料の原料のみならず、肥料として直接施肥しても十分に効果が期待される。

4. ま と め

リン酸化学肥料の原料(リン鉱石)の代替として下水汚泥焼却灰を活用し、さらにP抽出用資材としてアルカリ廃液(廃アルカリ)を用い、リン酸カルシウム(リン酸化学肥料原料)の合成とその特性評価を行った。

本研究において下記の成果を得た。

- ① アルカリ溶融法ほか全量溶解による詳細な定量分析を行い、Pほか構成元素を明らかにした。岩手県内2カ所および県外(西日本)の灰を比較した結果、P含有量は同程度であったが、AlおよびCa含有量が大きく異なり、灰アルカリ法によるP抽出量が異なった。また供試した下水汚泥焼却灰は、肥料取締法(汚泥肥料基準)上のPb含有量の規制値に近づく場合があり、安全な肥料を供給する上で、アルカリ抽出法(灰アルカリ法)による精製が必要であった。さらに、廃

アルカリを用いたP抽出およびリン酸カルシウム合成は、性状の異なる県内外の下水汚泥焼却の利用の可能性を認めた。

- ② 下水汚泥焼却灰からPを抽出する場合、電子プリント基板洗浄用アルカリ廃液(NaOH廃液)を試薬アルカリ抽出液の代用として利用することが可能であり、ミニプラント試験においても、リン酸化学肥料(リン酸カルシウム)合成が可能であった。
- ③ 灰アルカリ法において、アルカリ抽出液の濃度と温度の上昇と共にP抽出率が向上することから、下水汚泥焼却灰を用いたP抽出条件として、70℃抽出条件を最適とした。また、P抽出において、アルカリ廃液と試薬アルカリ液の性能を比較した結果、アルカリ廃液中の不純物の影響が認められず、アルカリ濃度が重要であることを認めた。

このように、下水汚泥焼却灰と比較的低汚染のアルカリ廃液(特別産業廃棄物)を活用することで、肥料取締法に定める有害金属を規制値以下に低減し、廃棄物のみを原料としたリン酸カルシウム(リン酸化学肥料原料)の合成が可能であることを実証した。

謝辞：本研究は、環境省「環境研究総合推進費補助金研究事業(旧 循環型社会形成推進研究事業)」の支援(H22-24)を受け実施した。本研究実施にあたり、岩手県北上川上流流域下水道事務所 間山秀信氏、岩手県職業能力開発協会 小向隆志氏、岩手大学農学部河合研究室 吉田有宏氏、岩手県工業技術センター研究スタッフ 関川貴子氏ほか、ご協力を戴いた皆様へ謝意を表します。

文 献

- 上本道久 2012. ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際。(社)日本分析化学会関東支部編、オーム社。
- 大竹久夫・長坂哲也・松八重一代・黒田章夫・橋本光史 2011. リン資源枯渇危機とはなにか。大阪大学出版会。
- 河野陽子・矢内純太・山田秀和・中島健太・安居大貴・竹部和典 2012. 下水汚泥炭化物の物性評価と植物生育量への影響の検討。土肥誌, 83, 125-132。
- 環境省, 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法。http://www.env.go.jp/hourei/syousai.php?id=11000178
- 環境省, 土壌の汚染に係る環境基準について(別表「環境庁告示

- 46号]. <https://www.env.go.jp/hourei/01/000057.html>
- 工藤洋晃・佐々木昭仁・河合成直・佐藤佳之・阿部貴志・菅原龍江 2012. 岩手県内で排出される下水汚泥焼却灰および廃酸を用いたリン回収プロセスの検討. 土肥誌, **83**, 288-291.
- 工藤洋晃 2013. 岩手県内で排出される下水汚泥焼却灰および廃酸を用いたリン回収プロセスの検討について. 再生と利用, **37** (No.138), 61-67.
- 下水汚泥分析法改訂委員会編著 2007. 下水汚泥分析法. (公社) 日本下水道協会.
- 越野正義 2001. 第二改訂 詳細肥料分析法, p.96-106. 養賢堂.
- 佐々木昭仁・工藤洋晃・河合成直・佐藤佳之・阿部貴志・菅原龍江 2013. 高リン含有廃棄物 (塗装スラッジ) からのリン酸カルシウムの合成および特性評価. 土肥誌, **84**, 367-374.
- 佐藤佳之・小山田哲也・羽原俊祐・佐々木昭仁 2012. 岩手県の下水汚泥焼却灰の基礎性状およびアスファルト混合物用フィラーとしての適用性. J.MMIJ, **128**, 519-525.
- 島村和彰 2007. 難溶解性リン酸塩の晶析現象を利用した下水からのリン回収プロセスの開発. 早稲田大学大学院理工学研究科 博士論文. http://dspace.wul.waseda.ac.jp/dspace/bitstream/2065/28407/7/Honbun-4395_04.pdf
- 菅原龍江・佐々木昭仁・阿部貴志・佐藤佳之・菅原隆志・嶋 弘一・大友英嗣・工藤洋晃・河合成直・小山田哲也・羽原俊祐・晴山渉・中澤 廣・菊池明浩・森國博全・初山祥太郎・守屋由介・柳瀬 哲也 2012. 地域におけるリン含有廃棄物リサイクルの検討. 第23回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **B8-7**, 315-316. <http://jsmcwm.or.jp/taikai2012/files/2012/11/B8-7.pdf>
- 菅原龍江・佐々木昭仁・阿部貴志・佐藤佳之・守屋由介・初山祥太郎 2012. 廃アルカリ利用によるリン回収実証試験及びリン回収プラント稼働コスト試算. 第23回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, **B8-5**, 311-312.
- 総務省行政管理局. 肥料取締法施行規則. <http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S25/S25F00601000064.html>
- 日本工業標準調査会 2008. JISK0102 工場排水試験方法. (一社) 日本規格協会.
- Franz, M. 2012. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *J. Environ. Sci.*, **24**, 1533-1538.
- 守屋由介・坪井博和・池田裕一 2009. アルカリ抽出法による下水汚泥焼却灰からのリン回収システム. 用水と排水, **51**, 833-838.
- 安江 任・荒井康夫 1993. 最近の非晶質リン酸カルシウムに関する研究. *Gypsum & Lime*, **243**, 108-116.
- EUR-Lex 2003. Directive 2002/95/EC of The European Parliament And of The Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment., <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002L0095:20100925:EN:PDF>

Measurement of the elements of sewage sludge incineration ash and alkaline waste water, and assessment of component of phosphate and toxic elements derived from raw material in the recovered phosphate fertilizer

Teruhito SASAKI¹, Hiroaki KUDO², Yoshiyuki SATO^{1,3}, Takashi ABE^{1,4},

Ryukou SUGAWARA¹, Yusuke MORIYA⁵, Shotaro HATSUYAMA⁵, Naoki SOETA⁶ and Shigenao KAWAI⁷

¹ Iwate Industrial Research Institute, ² Organization of Revitalization for Sanriku-region, Iwate University,

³ Present address: Iwate Prefecture Government, ⁴ Present address: Iwate Industrial Technology Junior College,

⁵ METAWATER Co., Ltd. R&D Center, ⁶ Hitachi High-Tech Science Co., ⁷ Faculty of Agriculture, Iwate University

We examined alkaline extraction of phosphorus from sewage sludge incineration ash as a practical phosphorus recovery method for manufacturing phosphate chemical fertilizer. In addition, we examined whether alkaline wastewater can be used for the phosphorus extraction process. The extensive analysis showed that the major components of the sewage sludge incineration ash were phosphorus (0.13 kg kg⁻¹), silicon, calcium, aluminium, iron, magnesium, barium, potassium, and sodium. The results of analysis for trace elements showed that lead content of the sewage sludge incineration ash might exceed the Japanese regulation value (1.0 × 10⁻⁴ kg kg⁻¹). Therefore, in order to prevent farmland contamination by toxic heavy metals, we chose the way to recover phosphorus from sewage sludge incineration ash rather than that to compost it. The phosphorus extraction efficiency by the alkali extraction method showed a result similar to that when it was obtained with 0.5-1.0 mol L⁻¹ solution of sodium hydroxide under 70°C. In this case, heavy metals were not detected in the extracted phosphorus fraction. When alkaline wastewater (its alkaline concentration was 0.5-1.0 mol L⁻¹) was used instead of the sodium hydroxide solution (prepared with a commercial reagent), we obtained the same result as the case employing the commercial reagent in phosphorus extraction efficiency and contamination of heavy metals into the extracted phosphorus fraction. The employed alkaline wastewater did not contain heavy metals such as cadmium and mercury because the factory that discharged the wastewater is compliant with the Restriction of Hazardous Substances. Thus, the alkaline wastewater can be used in the phosphorus extraction process. We obtained calcium phosphate from the extracted phosphorus fraction. The obtained calcium phosphate contained 0.3 kg kg⁻¹ of phosphorus without contamination of heavy metals. Our results propose a possible strategy for producing high-quality phosphorus fertilizer from sewage sludge in combination with some industrial wastes.

Key words: phosphorus recovery, sewage sludge incineration ash, alkaline wastewater, alkali extraction method, phosphate fertilizer