

下水道汚泥焼却灰等のリン肥料化技術調査*

菅原 龍江**、佐々木 昭仁***、佐藤 佳之***

廃棄物の中には高濃度のリンが含まれているものがあるが、あまり有効活用されていない。そこで、廃棄物からリンを回収して肥料化するための技術調査を行うとともに、肥料化して市場に流通させるための課題調査を行った。その結果、下水道汚泥焼却灰や金属塗装前処理スラッジについては、リン回収の有用性があることが分かった。

キーワード：下水道汚泥焼却灰、リン肥料化、スラッジ、技術調査

Phosphorus fertilizer making technology investigation that uses drainage dirt incineration ashes*

SUGAWARA Ryukou**, SASAKI Teruhito*** and SATO Yoshiyuki***

It is not effectively used so much though there is the one including high density phosphorus in waste. Then, the problem to investigate the technology because of collecting phosphorus from waste and making it to the fertilizer, to make to the fertilizer, and to circulate it to the market was investigated. As a result, it has been understood that there is utility of the phosphorus collection about the drainage dirt incineration ash and the metallic painting preprocessing sludge.

key words : drainage dirt incineration ash, Phosphorus fertilizer making, sludge, technology investigation

1 緒 言

リンは窒素やカリウムとともに肥料の三要素の一つであり、農業が基幹産業の岩手県にとっては重要な元素であるが、その原料となるリン鉱石は日本国内では産出されないため、全量を輸入に頼っている。

ところが、近年、リン鉱石の価格高騰や産出国の資源困い込みの影響で、リン鉱石の入手が年々困難になってきている。

一方、国内に目を向けると、下水道の普及により下水処理場からの余剰汚泥が大量に発生している。その汚泥焼却灰には高濃度のリンが含まれているが、リン資源としての有効活用は進んでいない。また、これ以外にもリン成分を大量に含む産業廃棄物等が有効利用されないまま最終処理されているケースがある。

したがって、これらの廃棄物等からリン肥料を得る技術の確立は、安定した農産物生産のための重要な課題となっている。

そこで、今回、下水道汚泥焼却灰等からのリン肥料化について、その可能性の調査を行ったので、その内容について報告する。

2 調査研究方法

2-1 技術動向等の調査

下水道汚泥焼却灰等の廃棄物のリン資源化に関する文献調査や関連分野の講演会（例えば、リン資源リサイクルシンポジウム）等への参加により、リン肥料化の研究開発動向及び実用化状況の調査を行った。

2-2 下水道汚泥焼却灰の化学分析試験

岩手県内の2箇所の下水処理場（A浄化センター及びB浄化センター）で発生する下水道汚泥焼却灰を各々から入手し、全成分分析、リン含有量（全リン及びク溶性リン、水溶性リン）及び有害物質の溶出試験を行った。

2-3 下水道汚泥焼却灰からのリン回収試験

上記の2種類の下水道汚泥焼却灰に含まれるリンを実際に回収する試験を外部に委託して行った。回収方法は、下水道汚泥焼却灰に水酸化ナトリウム水溶液を加え、リン成分を抽出して不溶物（脱リン灰）をろ過し、そのろ液に消石灰を加えてリン酸塩を析出させ、それをろ過してリンを回収したものである。

2-4 金属塗装の前処理スラッジの試験

金属塗装の耐食性と密着性を向上させるため、前処理として金属表面にリン酸亜鉛の被膜を形成さ

* 基盤的・先導的研究開発推進事業

** 環境技術部（現企画デザイン部）

*** 環境技術部

せる工程があるが、その工程でリン酸鉄を主成分とするスラッジが排出される。このスラッジについて蛍光X線分析による簡易な元素含有比率の分析を行うと共に、リン回収方法の検討を行うための基礎的な試験を行った。

2-5 肥料化して市場に流通させるための課題調査

回収したリンを肥料化して市場に流通させるためには、既存の肥料製造・流通ルートに乗せる必要がある。その際の課題について、肥料登録等の制度面の調査や県内の肥料製造事業者への聞き取り調査を行った。

3 結果および考察

3-1 技術動向の調査

下水道におけるリン回収技術について、これまで検討されてきた主な方法を表1に示す¹⁾。

これらのうち、下水道汚泥等については、化学的にリン化合物を結晶化させて得る晶析法のMAP法やHAP法、酸・アルカリ抽出法、還元雰囲気中で高熱で溶融処理して得る還元溶融法が試みられており、一部の自治体ではリン回収事業が進められている(表2)^{2), 3)}。

しかし、リン回収のプラントを設置し運用すると維持費が必要となるが、採算が取れるリン回収方法

についてはまだ見出されていない。表3は岐阜市におけるプラント維持費の試算結果であるが、焼却灰1t当たりの処理経費は3.5万円になる⁴⁾。通常の焼却灰の処理経費は2.4万円/t(岩手県内のB産廃処理施設における単価)であり、下水道汚泥焼却灰からリンを回収するより、焼却灰を産廃処理に頼んだ方が安いという結果になる。

したがって、現行では下水道汚泥等からリン回収事業は採算が取れない状況にあるが、それでも一部の自治体ではリン回収事業が行われている。その理由として考えられるのは、以下のとおりである。

(1) 水質改善が主目的

湖沼や湾等の閉鎖性水域にリンを多く含む排水が流入すると、その水域の富栄養化が進み、藻の大量発生や貧酸素化など水質環境が悪化する。それらを防止して水質改善を図るため、排水中のリン分を除去する排水処理が以前から行われてきたが²⁾、リン回収にはその技術が応用できることから、その事業を行っている下水処理場は、下流に閉鎖性水域を抱えている地域が多い。

これらの施設は下流水域の水質改善が主目的であり、リン回収の採算性への優先度は低いように思われる。

表1 下水道におけるリン回収技術

回収技術		技術の概要
晶析法	MAP法、HAP法	リン化合物から成る種結晶表面にリンを吸着(晶析)させる方法
	流動床式晶析脱リン	処理水などのpHを上げることにより、リンを析出させる方法
	フォストリップ法	返送汚泥の一部を膜分離槽に導き、嫌気的条件下で、汚泥からリンを放出させ放出したリンを結晶化させて回収する方法
	ヒートフォス法	余剰汚泥に熱を加えて可溶化し、可溶化した液からリンを析出させる方法
	酸・アルカリ抽出	焼却灰から酸・アルカリで溶出させ、溶出液からリンを析出させる方法
吸着法		リン吸着能力を持つ吸着剤を用いて、リンを回収(吸着脱離反応の利用)する方法
還元溶融法	完全還元溶融法	リンを黄リンとして揮発させ回収する方法
	部分還元溶融法	焼却灰を部分的に還元して、リン化合物を回収する方法
炭化法		脱水汚泥を炭化してそのまま利用する方法

表2 自治体における下水道汚泥(し尿処理汚泥等を含む)からのリン回収事業

		事業の概要
MAP法	福岡市	H8~9にかけて市内の3下水処理場で施設設置。MAP出荷量95トン(H20実績)
	島根県	H10に宍道湖東部浄化センターに施設設置。MAP出荷量112.5トン(H19実績)
	大阪市	H21に大野下水処理場に施設設置。MAP出荷は未定
HAP法	福島県北塩原村	H18に裏磐梯浄化センターに施設設置。HAP出荷は未定
	秋田県仙北市	H20に汚泥再生処理センター(し尿および浄化槽、農集排汚泥を対象)を設置し、年間3.7トンのリン回収(HAPで53.5kg/日)を予定
	奈良県十津川村	H22に汚泥再生処理センター(し尿および浄化槽、農集排汚泥を対象)を設置し、年間1トンのリン回収を予定。
アルカリ抽出法	岐阜市	H22に岐阜市北部プラントに施設設置し、1日あたり2.27トンのリン酸塩を回収する予定。
炭化法	群馬県	H22から炭化施設の建設を計画。生成炭化物は4トン/日を予定

表3 岐阜市におけるプラント維持費試算

項目		金額
支出	動力費	0.6万円
	燃料費	1.2万円
	薬品・材料費	2.0万円
	人件費（点検・修繕）	2.2万円
	計	6.0万円
収入	リン肥料売却	2.5万円
	計	2.5万円
差引の維持費（支出－収入）		3.5万円

(2) エコ推進によるイメージアップ

自治体にとって、エコ推進の姿勢は観光客や優良企業の誘致において重要な要素になっているが、廃棄物からのリン回収は、取り組んでいる自治体がまだ少ないこともあり、その自治体にとってエコ推進の姿勢を強くアピールできる象徴的な事柄と考えられる。

以上のことから、下水道汚泥からのリン回収についての基本的な技術は、ほぼ確立されてきているが、採算面においては解決すべき課題があり、さらなる技術改良が必要なことが分かった。

3-2 下水道汚泥焼却灰の化学分析試験

岩手県内の2箇所の下水処理場（A浄化センター及びB浄化センター）で発生する下水道汚泥焼却灰について、全成分分析、リン含有量（全リン及びク溶性リン、水溶性リン）及び有害物質の溶出試験を行った。

はじめに、両浄化センターの汚泥焼却灰中のリン成分含有量を表4に示す。

両焼却灰とも水溶性リンの含有量はわずかであったが、全リン及びク溶性リンの含有割合は高く、リンの回収対象として有望であることが分かった。

次に、下水道汚泥焼却灰の有害物質溶出試験の結果を表5に示す。

A浄化センターの焼却灰からは基準を超える有害物質は検出されなかったのに対し、B浄化センターの焼却灰からは、ヒ素、セレン、ホウ素について基準を超える有害物質が検出された。

これは、A浄化センターの焼却灰には消石灰が1%添加されているのに対し、B浄化センターの焼却灰には消石灰を添加されておらず、消石灰が有害

表4 焼却灰中のリン成分含有量(%)

	A浄化センター	B浄化センター
全リン	25.1	28.8
ク溶性リン	13.7	15.9
水溶性リン	<0.01	0.09

(注) ク溶性：クエン酸に対する溶解性。肥料の緩効性（ゆっくり効くかどうか）を見る指標

表5 焼却灰の有害物質溶出試験結果(mg/L)

	土壌溶出量基準(mg/L)	A浄化センター	B浄化センター
As	0.01	<0.002	0.38
Se	0.01	0.003	0.06
Cd	0.01	0.002	0.004
CN	不検出	不検出	不検出
Pb	0.01	<0.001	0.001
Cr(VI)	0.05	<0.02	<0.02
Hg	0.0005	<0.0002	<0.0002
F	0.8	<0.25	<0.25
B	1.0	0.05	1.12

物質の溶出抑制に寄与したためと考えられる。

3-3 下水道汚泥焼却灰からのリン回収試験

岩手県内の2箇所の下水処理場（A浄化センター及びB浄化センター）で発生する下水道汚泥焼却灰についてアルカリ抽出法によりリン回収試験を行った。

まず、両浄化センターの汚泥焼却灰からのリン回収試験の収率を表6に示す。

A浄化センターとB浄化センターとでは、リン抽出率以外はかなり差が出たが、これば消石灰の添加が影響していると考えられる。

今回は、2種類の焼却灰とも同じ方法で回収試験を行ったが、A浄化センターの焼却灰については消石灰添加に適したリン回収方法を採用すれば、収率は向上すると思われる。

表6 リン回収試験の収率(%)

	A浄化センター	B浄化センター
リン抽出率	41.1	41.5
リン析出率	69.0	88.7
リン回収率	28.4	36.8
リン生成率	24	33
無害化灰生成率	33	78

(注) リン抽出率=溶解したリン/灰中のリン
 リン析出率=析出したリン/溶解したリン
 リン回収率=抽出率×析出率
 リン生成率=生成リン酸Ca塩/元灰
 無害化灰生成率=生成無害化灰/元灰

次に、回収リンの主要成分含有量を表7に示す。比較検討のため、天然リン鉱石（モロッコ産）のデータを参考記載した。

全リンについては、いづれも天然リン鉱石より含有量は少なめであったが、ク溶性リンについては遜色なかった。ク溶性リンは、施肥した場合に土壤中ですぐに溶けていく成分であることから、植物の成長にとっては重要とされており、回収リンを肥料原料として使用するには有望であることが分かった。

表7 回収リンの主要成分含有量

	A 浄化センター	B 浄化センター	参考：天然リン鉱石(モロッコ)
全リン (%)	25.4	30.2	35.2
ク溶性リン (%)	24.0	28.3	26.5
水溶性リン (%)	<0.01	<0.01	—
Al ₂ O ₃ (%)	3.22	2.82	0.57
SiO ₂ (%)	3.67	3.62	1.61
CaO (%)	48.2	48.3	53.6
Cd(mg/kg)	<1	1	23
As(mg/kg)	2.9	3.8	14.9

また、Al₂O₃ や SiO₂ についても天然リン鉱石より含有量が高めであることが分かった。

一方、有害物質であるカドミウムやヒ素については天然リン鉱石より含有量が低く、回収リンの利用は環境保全のためには有効なことが分かった。

3-4 金属塗装の前処理スラッジの試験

金属塗装において、その耐食性と密着性を向上させるため、前処理として金属表面にリン酸亜鉛の被膜を形成させる工程があるが、その工程でリン酸鉄を主成分とするスラッジが排出される(5~10トン/年)。

このスラッジについて、蛍光X線分析による簡易な元素含有比率の分析を行うと共に、リン回収方法の検討を行うための基礎的な試験を行った。

このスラッジの蛍光X線分析による主な元素含有比率(酸化物表示)を表8に示す。

このように、スラッジ中には高濃度のリンが含有されていることが分かった。

次に、このスラッジからリン酸塩を得られるか確認するため、スラッジに硝酸と硫酸を加えて試料を溶解させ、残渣をろ過した後にアルカリ中和しろ過した後、マグネシウム塩(塩化マグネシウム)を投入したところ、リン酸塩(リン酸マグネシウム)の形でリンを回収することができ、本スラッジがリン資源として有望であることが分かった。

表8 スラッジの元素含有比率 (%)

元素表示	含有比率	元素表示	含有比率
P ₂ O ₅	51.24	NiO	0.389
Fe ₂ O ₃	33.53	SO ₃	0.252
ZnO	8.73	CaO	0.250
NaO	3.73	BaO	0.158
MnO	1.18	K ₂ O	0.106

3-5 肥料化して市場に流通させるための課題調査

3-5-1 回収リンの肥料登録状況

回収リンを肥料として利用し、市場に流通させるためには、肥料取締法による肥料登録を行う必要がある。

下水道の終末処理場その他の排水の脱りん処理に伴

い副産された肥料の種類は、「副産りん酸肥料」となるが、これにより登録されている肥料は、平成22年3月19日現在で36件ある。しかし、この中には食品工業や化学工業において副産されたものが多く、下水道汚泥からの回収リンにかかる肥料登録は、ごく一部であった。

3-5-2 岩手県内の肥料化可能性状況

岩手県内にある肥料製造事業者3社について、廃棄物からリンを回収した場合に、既存の肥料製造・流通ルートに乗せられるか聞き取り調査を行った。

まず、C社では転炉スラグを原料として肥料を製造しており、製造した肥料は自社で肥料登録し農協を通じて販売している。それ以外の廃棄物は肥料原料として使用しておらず、今後も受け入れの予定はないとのことであった。

D社では、既存の肥料をブレンドし、独自ブランドで販売している。しかし、自社でリン鉱石等の原料から肥料を製造することはなく、廃棄物を原料として受け入れて肥料を製造する予定もないとのことであった。

E社では、リン鉱石等の原料からリン肥料を製造している。現在は肥料原料として廃棄物は使っていないが、肥料取締法の規格を満たせば受け入れはできる。

ただし、現時点では産廃の中間処理の許可は取っていないので、受け入れる場合には別途許可が必要になる。

また、受け入れの際には、保管設備や製造計画等の関係から、最小限100トン~200トン/年の廃棄物をコンスタントに納入して頂く必要があるとのことであった。

岩手県内の下水道汚泥焼却灰の発生量は、年間1,000トン程度あり、リン含有量も高いので、規格を満たせば肥料化の可能性は十分あることが分かった。

3-5-3 環境技術セミナーにおける情報収集

平成22年2月2日に、「下水道汚泥焼却灰からのリン回収/肥料化技術」のテーマ名で岩手県工業技術センター主催による環境技術セミナーを開催した。

F社の講師はアルカリ抽出法によるリン回収を中心に説明したが、その方法は技術的にはほぼ完成されており、他の方法に比べるとコスト的には有利であるが、基本的にリン回収事業は赤字であり、商業ベースでのリン回収事業化は難しい、とのことであった。

したがって、リンの回収事業を円滑に推進するためには、抜本的なコストダウン技術が必要なことが分かった。

4 結 言

今回の調査研究の結果、以下の結果が得られた。

- (1) 下水道汚泥焼却灰からのリン回収には様々な方法があるが、技術的にはほぼ完成されている。

- (2) リン回収事業は、現状では基本的に赤字である。
- (3) 岩手県内で発生する下水道汚泥焼却灰はリン含有量が高く、リンの回収対象として有望である。
- (4) 焼却灰からは溶出基準を超える有害物質が検出されることもあるが、消石灰の添加等により、基準をクリアできそうである。
- (5) 焼却灰からはアルカリ抽出法によりリンを回収することができ、回収リンのリン含有量の高さや有害物質の少なさは肥料原料として有望である。
- (6) 金属塗装前処理スラッジには高濃度のリンが含有されており、リン資源として有望であるが、スラッジ発生量が少ないことから、量が必要なリン肥料より、他の用途への利用が望ましい。

以上の結果から、岩手県内の下水道汚泥焼却灰からのリン回収については、リン資源としては有望であるが、事業化すると赤字に陥る懸念があることが分かった。

したがって、下水道汚泥焼却灰等のリン肥料化においてクリアすべき技術的課題としては、コストダウンのための抜本的な手法の検討と技術的検証であり、

そのための手法検討等を進めることが、リン肥料化を図る上での重要なポイントになると思われる。

謝 辞

本研究の実施にあたり、調査にご協力頂いた岩手県北上川上流流域下水道事務所の工藤浩総括主査をはじめ、リン肥料の現状やリン回収技術についてご教示頂いた各方面の皆様には感謝申し上げます。

文 献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：下水道事業における資源エネルギー循環の形成について、第1回リン資源リサイクルシンポジウム総合討論資料（2009）
- 2) 間瀬弘幸：自治体におけるリン回収事業、リン資源の回収と有効利用、343-364（2009）
- 3) 加藤弘樹：“リン回収・循環利用”ビジネスの市場動向と展望、メガセミナー「“リン回収・循環利用”の事業化と市場展望」資料、48-55（2009）
- 4) 岐阜市：焼却灰からのリン回収と販売について、第1回リン資源リサイクルシンポジウム事例発表資料（2009）