

〈特集〉

下水汚泥焼却灰を原料とする熔成汚泥複合肥料の開発

小松 貴 司

三機工業(株) エネルギーソリューションセンター 環境エネルギー推進部

(〒103-8331 東京都中央区日本橋室町2-1-1 E-mail: takashi_komatsu@eng.sanki.co.jp)

概 要

下水汚泥焼却灰中には枯渇が懸念されているリン酸以外にも、植物に有用な成分が含まれている。このことに注目し、焼却灰から有害な重金属類を除去することでリン酸以外の成分もリン酸と共に肥料として利用する熔成汚泥灰複合肥料の製造技術を開発した。焼却灰は重金属類の含有が懸念されているが、試作品では分離・除去効果が確認でき、肥効試験結果も市販肥料とほぼ同等であったことから、肥料取締法の新規格を申請し、2004年5月に新規格が成立した。このことにより、化成肥料や配合肥料の原料として利用可能となり、広い用途に利用可能となった。

キーワード：下水汚泥焼却灰、熔成汚泥灰複合肥料、溶融、重金属分離、リサイクル
原稿受付 2009.5.22

EICA: 14(1) 19-22

1. はじめに

近年、リン鉱石の枯渇が懸念されている中、食料需要の増加やバイオ燃料需要によって、リン鉱石の国際価格が急激に上昇している。そのため、リン鉱石を全て輸入に頼っている我が国では、国内で調達可能な未利用資源の1つとして、下水汚泥や家畜糞中のリンが注目を浴びている。

下水汚泥焼却灰中には生物処理・物理化学処理を経てリン酸が濃縮されており、その含有量は20~30% (P_2O_5 換算) で、リン鉱石の29~35%¹⁾に匹敵する焼却灰も存在する。しかし、下水汚泥焼却灰を植物に利用するためには以下の2点が問題となる。

- ① 下水汚泥焼却灰中には重金属類が含まれること
- ② 下水汚泥焼却灰中のリン酸は全てが植物に利用されやすい形態では無いこと

そこで、下水汚泥焼却灰中のリン酸を植物に有効な形態に変え、かつ重金属類を分離したクリーンな肥料(熔成汚泥灰複合肥料)を製造する技術(P-ACEシステム)の開発を1998年から行っている²⁾。

下水汚泥中に含まれるリン酸を有効利用する技術開発は凝集沈殿法やMAP法、晶析法、熱溶出法、酸・アルカリ抽出法、完全還元溶融法等が開発されているが、大半の技術はリン酸を抽出して利用するものであり、抽出した残渣の最終的な処分が課題として残されている。本技術では下水汚泥焼却灰中にリン酸以外にもカリウムやマグネシウム、カルシウム、ケイ酸等の植物に有用な成分が含まれていることに注目し、リン酸を抽出するのではなく、有害な重金属類を除去して

リン酸以外の成分も肥料として利用することを特長としている。

2. 熔成汚泥灰複合肥料製造システム

2.1 製造技術の概要

熔成汚泥灰複合肥料は、下水汚泥焼却灰に副原料である酸化マグネシウムや酸化カルシウム、コークスを20~40%混合して、溶融後に溶融スラグを水冷して製造する。図1に本技術で用いる電気抵抗式溶融炉を示す。

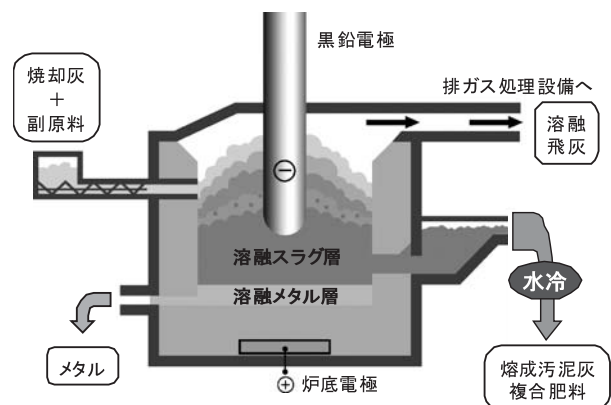


図1 電気抵抗式溶融炉

電気抵抗式溶融炉で還元溶融すると、図のように溶融スラグ層と溶融メタル層に分離することができる。コークスは還元剤として使用し、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムは塩基度調整用と肥料成分の不足分

として使用する。

このとき、重金属類の中で高沸点重金属類（ニッケル、クロム等）は還元され比重差によって熔融メタル層に沈降分離し、低沸点重金属類（ヒ素、カドミウム、水銀、鉛等）は揮発して排ガス側へ分離することで、肥料として利用するスラグ層から分離・除去することができる。排ガス中の重金属類は、排ガス処理設備で熔融飛灰として回収する。また、焼却灰中のリン酸は、副原料を調整して熔融・水冷処理を行うことで、ほぼ全てのリン酸をク溶性リン酸に変えることができる。

生成物の重量比は、スラグが85～90%、メタルは5～10%、熔融飛灰は2～3%であり、生成物の85%以上を肥料として利用するが可能である。副産物のメタル（主成分は鉄とリン）も、リン鉄として製鉄業のリン添加剤としての利用が見込め、熔融飛灰には重金属が濃縮されていることから、山元還元により金属としてリサイクルが可能である。

2.2 市販肥料との比較

市販品である熔成リン肥は、リン鉱石（主成分：リン酸、酸化カルシウム）と酸化マグネシウムとケイ酸を含有する鉱さいを電気炉や平炉で1,350～1,500℃に熔融し、その後水冷して製造している³⁾。この熱処理工程により、含有する成分（リン酸、酸化マグネシウム、ケイ酸）は、植物が吸収するのに有効な形態であるク溶性（2%クエン酸溶液への溶解性）や可溶性（0.5 mol/L 塩酸溶液への溶解性）の成分に変わる。

図2に熔成汚泥灰複合肥料と熔成リン肥の原料と製品の成分例を示す。図に示すように、原料である下水

汚泥焼却灰とリン鉱石の成分は大きく異なるが、製品ではほとんど同じ成分で、熔成汚泥灰複合肥料には、酸化カリウムと酸化アルミニウムを含有する点が異なる。酸化カリウムは、肥料の3要素の1つで植物に有用な成分であるが、酸化アルミニウムは農業サイドより懸念される成分である。しかし、東京農業大学との共同研究により、植物に害が認められないことを確認している⁴⁾。

また、本技術も熔成リン肥製造方法と同様に熔融・水冷処理によって肥料を製造するため、含有する成分もク溶性や可溶性となっており、植物に対する効果もほぼ同等である⁵⁾。

3. 熔成汚泥灰複合肥料の試作

3.1 小型実験設備の概要

熔成汚泥灰複合肥料の試作を、図3に示す小型実験設備で行った。小型実験設備は、直流式電気抵抗炉（有効容積30 L, 30 kVA）で、処理能力0.5 t/日の設備を設計・製作した。

スクリー式投入機によって熔融炉内に投入された混合原料（焼却灰+副原料）は、ジュール熱によって熔融する。熔融スラグは出滓時、水冷処理を行うことで製品（熔成汚泥灰複合肥料）となる。

3.2 物質収支

主成分及び重金属類の物質収支の試算結果を図4及び図5に示す。横軸の移行率は投入物に対する生成物（スラグ、メタル、飛灰、排ガス他）の割合を示す。各

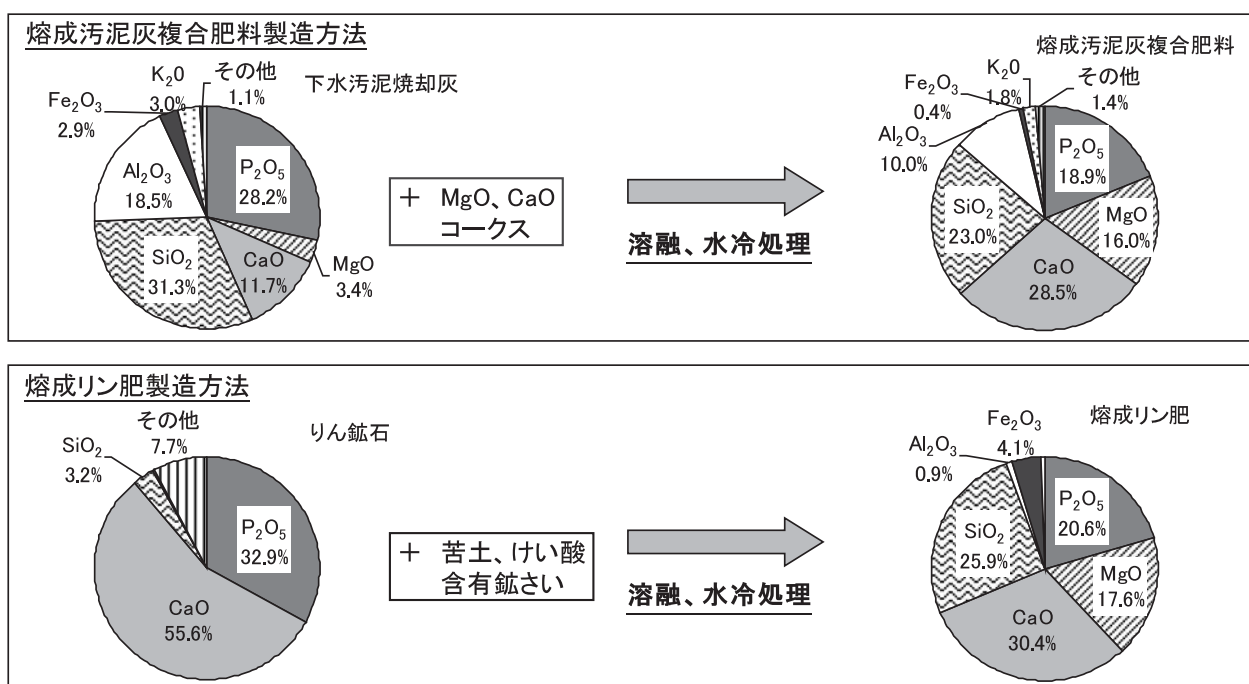


図2 熔成汚泥灰複合肥料と熔成リン肥の原料と製品の成分例

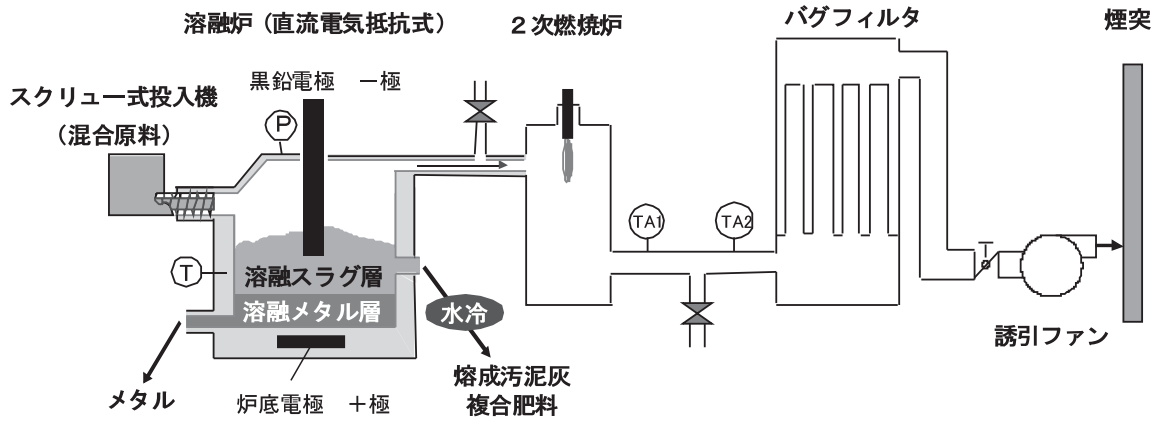


図3 小型実験設備フロー

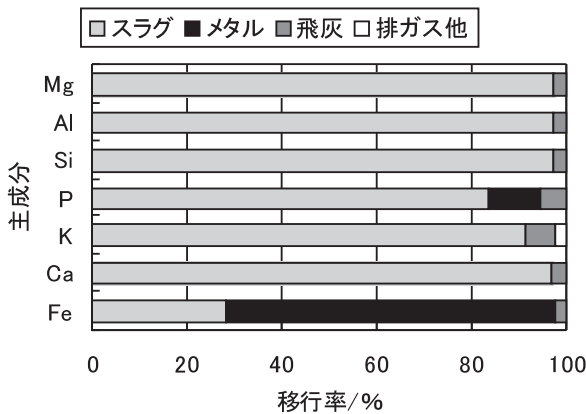


図4 主成分の物質収支結果

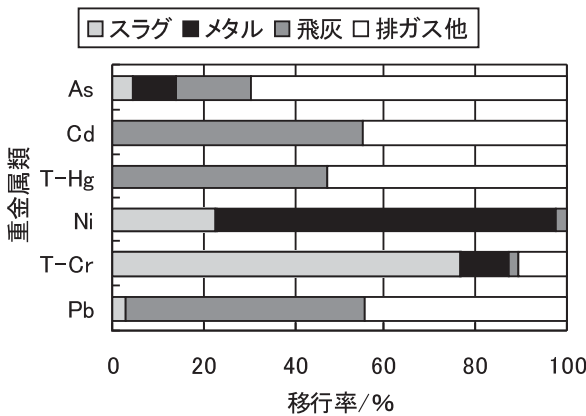


図5 重金属類の物質収支結果

成分の移行結果は以下の通りであった。

(1) 主成分の物質収支結果

主にスラグに移行した成分は Mg, Al, Si, K, Ca で90%以上が移行しており、残りは飛灰へ移行した。Pは84%がスラグ、11%がメタルに、残りが飛灰へ移行した。

主にメタルに移行した成分は Fe で70%がメタル、28%はスラグに移行した。

(2) 重金属類の物質収支結果

主に飛灰に移行した成分は Cd, T-Hg, Pb で、スラグ及びメタルにはほとんど移行していない。

主にメタルに移行した成分は Ni で75%がメタル、23%がスラグに移行した。

Asは16%が飛灰に、9%がメタルに移行し、スラグへはほとんど移行していない。T-Crは10%がメタルに、2%が飛灰に移行し、77%がスラグに移行した。「3.4 重金属類の分析結果」に示すが、スラグ中の Ni, As, T-Cr 含有量は低濃度で、肥料取締法の許容最大量を十分に満足している。

3.3 肥料成分の分析結果

試作品の肥料成分分析結果を表1に示す。また、肥料取締法における熔成汚泥灰複合肥料の肥料成分の含有すべき最小量を併せて示す。ただし、アルカリ分とは、可溶性 MgO と可溶性 CaO の合計値の CaO 換算値を言う。

肥料成分の項目は、ク溶性 P₂O₅ とク溶性 K₂O が必須であり、アルカリ分と可溶性 SiO₂、ク溶性 MgO は保証する場合のみ適用となる。試作品全てにおいて、必須の項目だけでなく、選択可能な3項目も基準値を満たすことができた。

表1 試作品の肥料成分

試料	ク溶性 P ₂ O ₅	ク溶性 K ₂ O	アルカリ分*	可溶性 SiO ₂ *	ク溶性 MgO*
	%				
肥料取締法含有すべき最小量	12	1	40	10	12
試作品 A-1	19.70	1.37	40.29	20.20	15.61
試作品 A-2	20.30	1.41	47.49	20.85	15.51
試作品 B	18.63	1.87	49.90	20.60	15.87
試作品 C	16.61	1.87	43.30	24.45	15.97

※ 保証する場合のみ適用

3.4 重金属類の分析結果

焼却灰と試作品中の重金属類含有量の分析結果を表2に示す。T-Hgは、全ての焼却灰及び試作品において定量下限値以下であった。その他の5つの成分では、焼却灰よりも試作品の重金属類含有量が減少しており、焼却灰中に含有していた重金属類の分離・除去効果が確認できた。

肥料取締法の重金属類は、 P_2O_5 及び K_2O の主成分合計量の含有率1%について含有を許される最大量が定められている。そのため、試作品それぞれの許容最大量を計算する必要がある。表3には、試作品それぞれの許容最大量と重金属類含有量を示した。

計算例を以下に示す。例えば試作品A-1では、 P_2O_5 と K_2O の合計量が $19.71+1.38=21.09\%$ となるため、Asの上限值は $21.09 \times 20 = 422 \text{ mg/kg}$ となる。

全ての試作品の重金属類含有量は、重金属類の全項目の許容最大量未満であり、その値は許容最大量の $1/50 \sim 1/3000$ と非常に低い値であった。

表2 試作品と原料焼却灰の重金属類含有量

試料	As	Cd	T-Hg	Ni	T-Cr	Pb
	mg/kg					
焼却灰A	35	9.6	<0.01	46	50	60
試作品A-1	0.7	0.1	<0.01	3.0	22.5	6.2
試作品A-2	2.2	0.2	<0.01	1.5	20.9	12.2
焼却灰B	17	5	<0.05	84	97	100
試作品B	0.4	0.3	<0.05	2.5	20	6.7
焼却灰C	12	8	<0.05	240	360	110
試作品C	<0.1	<0.1	<0.01	3.0	160	7.3

表3 試作品の重金属類含有量と肥料取締法における許容最大量

試料	As	Cd	T-Hg	Ni	T-Cr	Pb
	mg/kg					
肥料取締法許容最大量	20	0.75	0.5	50	500	30
試作品A-1許容最大量	422	15.8	10.5	1,050	10,500	633
試作品A-1	0.7	0.1	<0.01	3.0	22.5	6.2
試作品A-2許容最大量	436	16.4	10.9	1,090	10,900	654
試作品A-2	2.2	0.2	<0.01	1.5	20.9	12.2
試作品B許容最大量	416	15.6	10.4	1,040	10,400	624
試作品B	0.4	0.3	<0.05	2.5	20	6.7
試作品C許容最大量	371	13.9	9.28	928	9,280	557
試作品C	<0.1	<0.1	<0.01	3.0	160	7.3

4. 肥料取締法

下水汚泥を原料としたコンポスト等の肥料は、肥料取締法上で、「汚泥肥料等」に分類され、有害成分含有量が規定されているだけで肥効成分の保証がなく、化成肥料等の原料として利用できない。

しかし、本技術では、積極的に有害成分（重金属類）を分離除去するとともに、ク溶性リン酸等の肥効成分の保証が可能と考えられた。そこで、「3. 熔成汚泥灰複合肥料の試作」で示したデータと植害試験、肥効試験結果等を取りまとめて、2003年3月に肥料取締法の新規格の申請を行い、2004年5月に「熔成汚泥灰複合肥料」が新規格として施行された。

下水汚泥中には酸化カリウムを2~3%含有するため、熔成汚泥灰複合肥料中には1%以上の酸化カリウムを含有する。そのため、熔成汚泥灰複合肥料はリン酸質肥料ではなく、複合肥料（リン酸、酸化カリウム、窒素の2成分以上を含有する肥料が分類される）に分類される。また、熔成汚泥灰複合肥料は化成肥料や配合肥料の原料にも利用可能であり、流通の拡大が可能となった。

5. おわりに

熔成汚泥灰複合肥料は下水汚泥焼却灰中に含有している重金属類を分離・除去した安全・安心な肥料である。また、化成肥料や配合肥料の原料にも利用可能なため、広い用途に利用可能である。

本技術は設備規模や設置場所等の条件によって、十分に商業化の可能性があると考えている。また、熔成汚泥灰複合肥料は国内の未利用資源である下水汚泥焼却灰を原料としているため、海外情勢等に左右されることなく安定的な国内供給が可能となり、更に廃棄物のリサイクルにも貢献することが期待できる。

参考文献

- 1) 小田部広男：リン資源の現在と未来、石膏と石灰、No.210, pp.311-313 (1987)
- 2) 岩井良博, 定塚徹治, 桑子松司：下水汚泥中のリン循環システムへの取り組み, 再生と利用, Vol.26, No.98, pp.74-80 (2003)
- 3) 勸農林統計協会：ポケット肥料要覧, p.88 (2008)
- 4) 小松貴司, 久保山周子, 後藤逸男：焼却灰を用いたリン酸肥料の製品化の検討, 第41回下水道研究発表会講演集, pp.480-402 (2004)
- 5) 小松貴司, 岩井良博, 定塚徹治, 久保山周子, 後藤逸男：下水処理におけるリン資源リサイクルシステムの開発, Phosphorus Letter, No.49, pp.19-30 (2004)