

下水灰の肥料用原料化技術の開発研究

公益財団法人日本下水道新技術機構 資源循環研究部

国立大学法人名古屋大学大学院 工学研究科

国立大学法人岩手大学 工学部

日本肥料アンモニア協会

落 修 一
窪 田 光 宏
伊 藤 歩
成 田 義 貞

1. はじめに

昨今の国際的な肥料および肥料原料の高騰は我が国の農業に大きな影響を及ぼしている。その中で、下水道には国民の生活を通じてリン等の肥料資源が効果的に集積され、下水の処理過程から発生する汚泥、中でもそれを焼却した灰にはリン鉱石に匹敵するリン酸を含有していることから、その資源化・利用の重要性が認識されている。しかし、現在のリン酸肥料はリン鉱石からリン酸を抽出・精製して製造される化学プラントとなっており、下水の灰は、組成がリン鉱石とは異なることから直ちに代替資源に成り得ない。また、下水汚泥には重金属が含まれるという風評も消えておらず、円滑な利用には大きな支障となっている。こ

のために、量的にも含有量的にも安定資源として価値が高い下水の灰について、農林水産省の研究開発事業により2011年度から3カ年をもって本開発研究「下水灰の肥料用原料化技術の開発研究」を行ったものである。ここでは、下水灰中に微量に存在する重金属の除去技術やリン酸液としての抽出回収技術の開発に取り組んだ成果の概要を報告する。

2. 背景と目的

我が国は、リンとカリの全量を輸入に依存している。財務省貿易統計に基づくリン鉱石の輸入価格とカリ肥料の輸入価格の推移を図1に示す。従前はリン鉱石が10,000円/トン、カリ肥料が23,000円/トンほどに安定した推移をみせていた

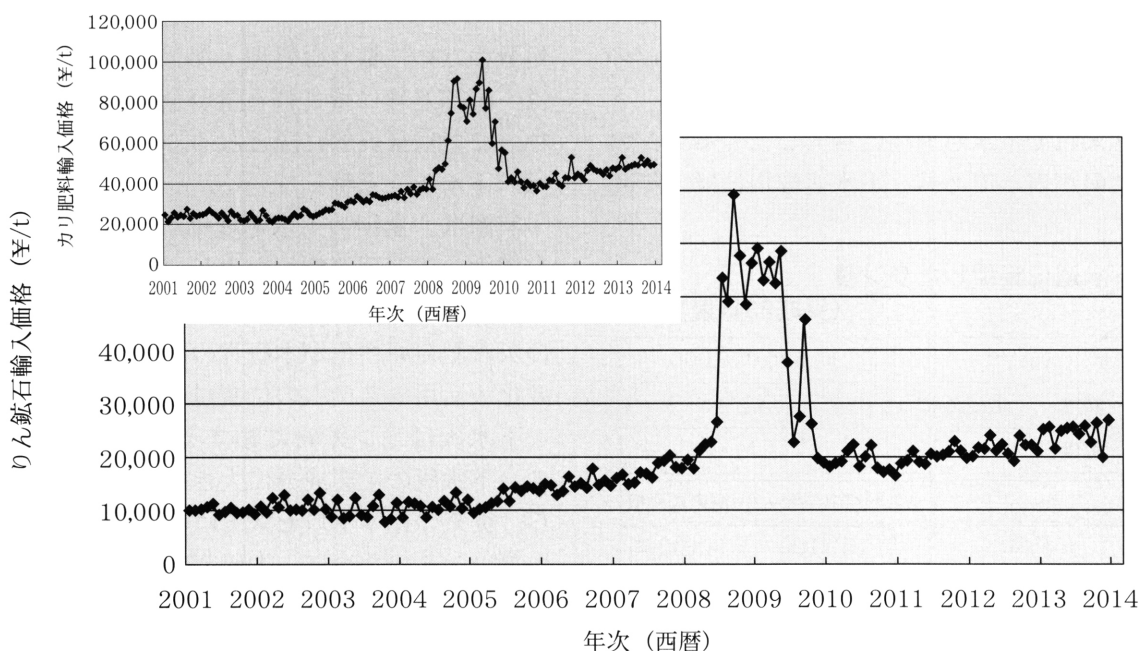


図1. リン鉱石およびカリ肥料輸入価格の推移

ものが、2005年から徐々に上昇し始め、2008年3月に暴騰が起こった。この暴騰は約1年間で落ち着いたものの、その後の輸入価格には安定した上昇傾向が見られる。

農林水産省農業物価統計調査に基づいた国内における主要化学肥料の価格の推移の一例を図2に示す。国内における主要な化学肥料の価格も前述の輸入肥料や原料の推移に合わせるように上昇しており、国内価格は国際情勢に大きく左右されている。

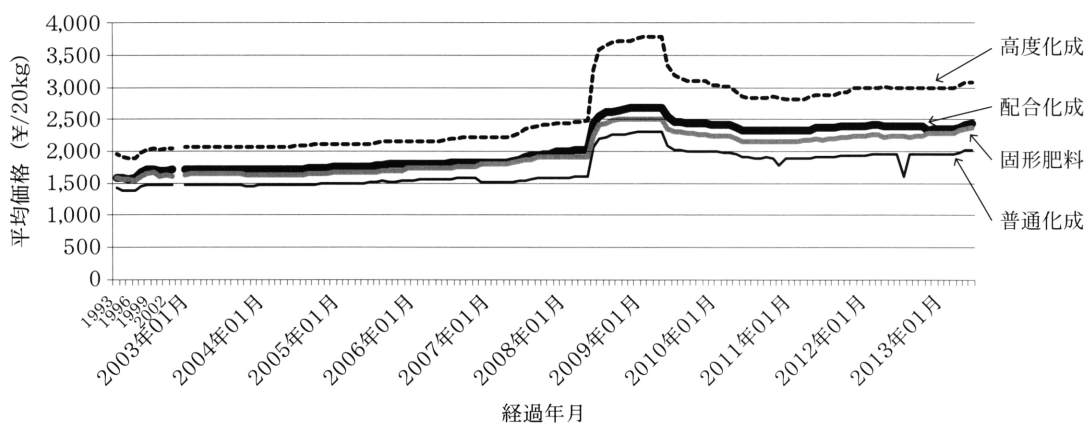


図2. 国内主要化学肥料の価格の推移 (一例)

我が国の平成23年度末時点における下水道の人口普及は93,547,831人、人口普及率で75.8%に達している。そこからは、年間に約145億m³の下水が発生・収集され、浄化処理されている。下水中に含まれて下水処理場に流入してくるリンの量を見たのが表1である。下水処理場には、年間

表1. 下水道に集積したリン量

(平成23年度実績)

流入水量 (m ³ /年)	14,520,000,000	
流入リン濃度 (mg/L)	4.1	
流出リン濃度 (mg/L)	1.11	
	下水中に流入	汚泥中に回収
リン量 (t-P/年)	59,100	43,000
リン酸換算量 (t-P ₂ O ₅ /年)	135,500	98,600
リン鉱石換算量* (t-リン鉱石/年)	452,000	329,000

*リン鉱石のリン酸含有率を30%と仮定して換算した

5万9千トンほどのリンが集まり、その内の4万3千トンが汚泥中に回収されている。この汚泥中のリンが本研究で扱う資源であり、例えば、これを輸入している高品質リン鉱石の量に換算すると、約33万トンとなる。

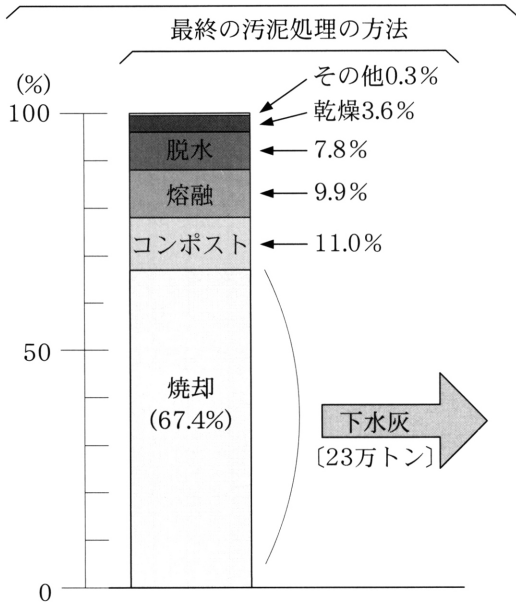
ここで言う汚泥とは、下水を浄化処理する過程で発生する有機物や栄養素に富んだ物質で、大部分が生物由来の物質である。これを我が国では下水汚泥 (bio-solids) と称している。

下水汚泥は、下水道の普及人口に比例して発生しているものであり、その汚泥は安定化や利用、処分のために様々な処理・加工がなされる。近年は、焼却処理に資される量が全体の70%近くを占め、これは最終的に灰となる。この灰を本研究では“下水灰”と称している。

実際は、全国の下水処理場から約230万トンの有機性の汚泥固形物が発生し、そこから焼却処理により約23万トンの下水灰が発生している。この灰の肥料原料化が本研究の課題であり、その資源化・活用システムの位置付けを図3に示す。

下水灰はリン鉱石に類するリン酸を含むものの、下水灰の主要成分に大きな違いがあることから、従来の化学プロセスではリン肥料までには行かない。このために、本研究では下水灰から肥料成分であるリン酸を効果的に分離・精製する方法の開発を目的とした。また、下水汚泥はその利用に際して重金属の含有が問題視されてきた。それ

汚水の処理から年間に発生する汚泥の固形物 (Total Solids) 分の最終的な処理の形態 [100%=230万トン-TS/年]



3. 塩化揮発法による微量重金属の分離・除去

塩化揮発法は、光和精鉱株式会社において昭和36年2月の会社設立当初より、硫酸焼鉱（酸化鉄粉）を原料として高炉用ペレットを製造し、併せて焼鉱中に含まれる有価金属を回収する目的で、会社独自の技術として開発、実用化されてき

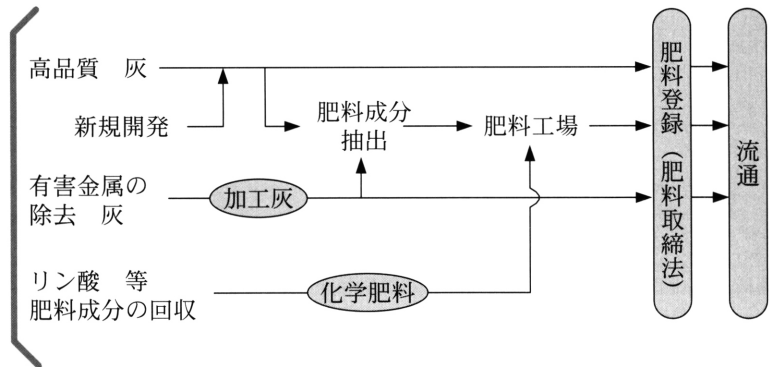


図3. 下水灰の肥料資源化・活用システム

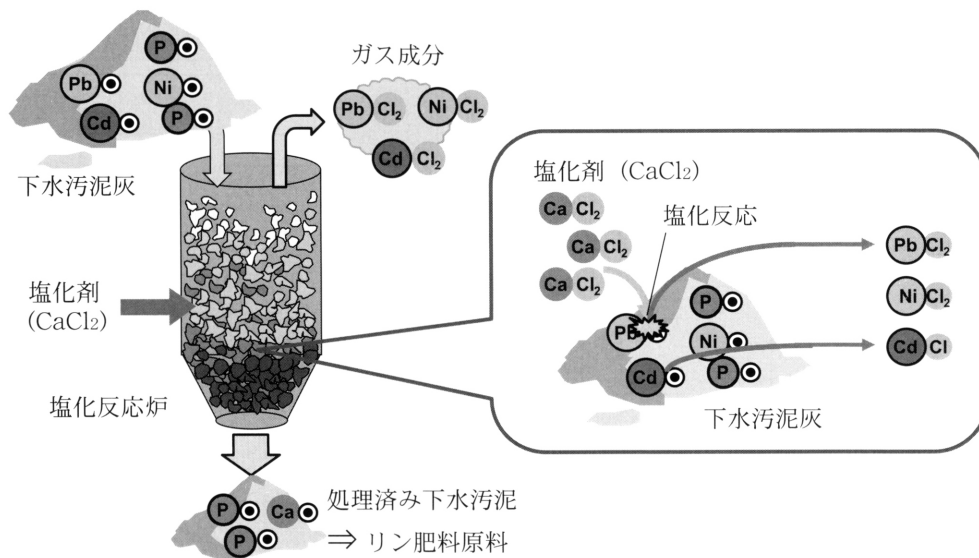


図4. 塩化揮発法による下水灰処理のイメージ

は含有量の如何に拘わらず不評の要因となっており、相当に利用が制限されてきた。そこで、下水灰の利用者にとってより安心して取り扱える条件を整えるために、極微量に含まれる重金属の分離・除去法の開発がもう一つの目的であった。

たものである。本研究においては、同じ原理を応用して下水灰中に含まれる重金属類の酸化物を塩化剤で塩化物化することにより揮発除去を目指すものである。下水灰に対する本法作用のイメージを図4に示す。

研究では、微量重金属の揮発・分離の基礎的現象を知るための各種の実験を図5に示す実験装置を用いて行った。

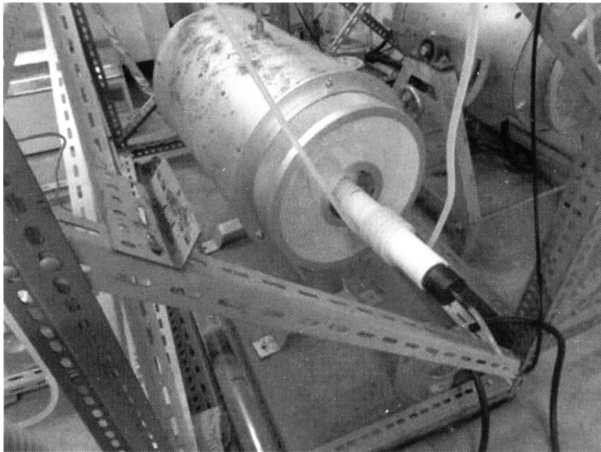


図5. 塩化揮発法実験装置

重金属化合物の塩化揮発速度の定式化を目標に、加熱温度(700~900℃)、塩化カルシウム添加量(0~10wt%)、加熱雰囲気(乾燥空気)を変化させた揮発実験を行い、特に揮発初期における各重金属の揮発率の経時変化についてのデータ収集を行った。研究成果の一例として、温度900℃、塩化カルシウム添加量10wt%での揮発実験を行った際のP、Pb、Ni、Cdの揮発率の経時変化を図6に示す。いずれの重金属類も高い揮

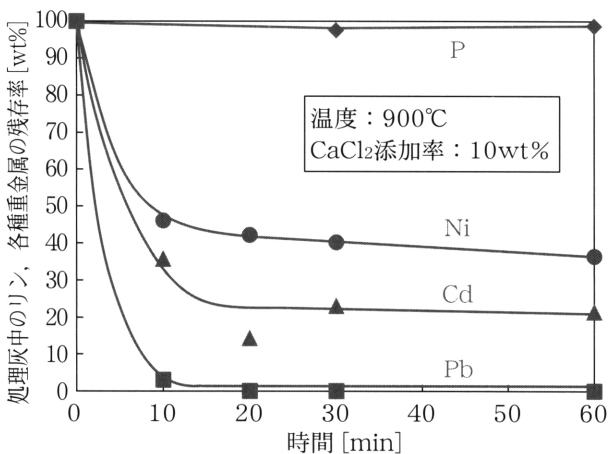


図6. 下水灰中のリン、各種重金属の残存率の経時変化

発速度を有しており、とくに鉛は加熱開始10分以内に全量が揮発している。また、ニッケル、カドミウムも20分以内に一定値に達しており、ニッケルは50%、カドミウムは20%の残存率まで低減が可能であった。一方、リンは本実験条件での揮発は確認されず、下水灰から重金属のみを揮発させた安全なリン肥料の製造可能性が示された。

4. 下水灰からのリン酸の回収

研究は、湿式法による下水灰中のリンと重金属類の分離システムを開発するために、図7に示すとおり、酸により下水灰中のリンと重金属類を溶出した後、そのリンと重金属類を分離するためのシステムを開発することにある。特に研究では、下水灰中に多量に存在するアルミニウムの分離・排除が大きな課題であった。

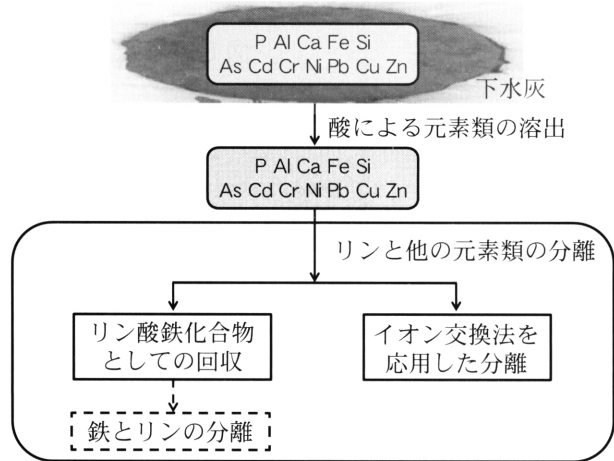


図7. 湿式法による下水灰からのリン分離研究の構成

(1) リン酸鉄塩による回収

第二鉄イオンの添加とpHの調整により溶出液中のリンをリン酸鉄化合物に変換し、溶出液に共存するアルミニウムや他の重金属類とリンを分離する方法の最適操作条件を明らかにする実験を行った。図8に示すように、硫酸あるいは塩酸を用いた下水灰からの元素類を含むpH=1の溶出液に硫酸第二鉄あるいは塩化第二鉄を添加し、溶出液のpHを2に上昇させることにより、溶解性のリン濃度は顕著に減少するが、共存する溶解性Al

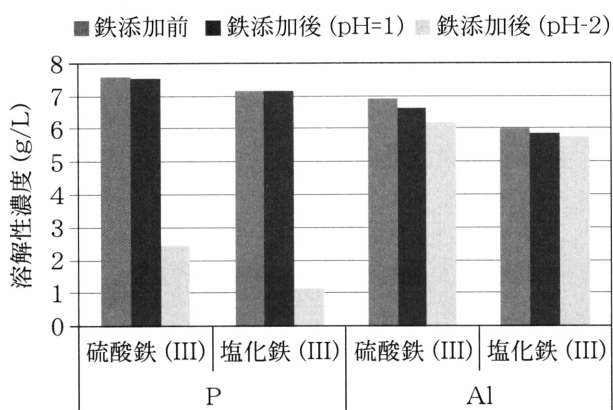


図8. 異なる鉄 (III) 塩の添加による溶出液中の溶解性のPおよびAlの濃度変化

の濃度は変化しなかった。この結果から、溶出液中のリンをリン酸鉄化合物として沈殿でき、共存する他の重金属類（ヒ素とクロムを除く）と分離できることが分かった。

遠心分離による沈殿物の沈降性について検討した結果、硫酸第二鉄を添加した場合は沈殿物の良好な沈降が観察されたが、塩化第二鉄を添加した場合には水酸化鉄と考えられる懸濁物が生成され、良好な沈降性は得られなかった。

(2) リン酸液の回収

イオン交換膜とチタン・白金電極を用いた電気透析法による溶出液中アルミニウムとリンの分離手法について、図9に示す耐酸性のイオン交換膜を利用した電気透析装置を試作した実験を行い、

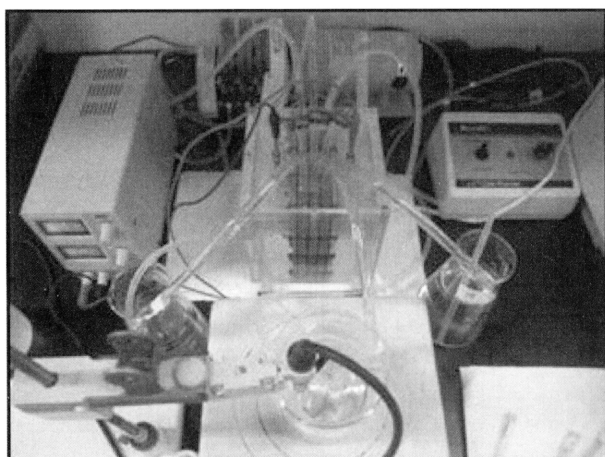


図9. 耐酸性イオン交換膜を用いた電気透析実験装置

図10に示すとおり下水灰の硫酸溶出液から鉄以外の重金属類を除去できるリンと重金属類の分離手法を開発した。

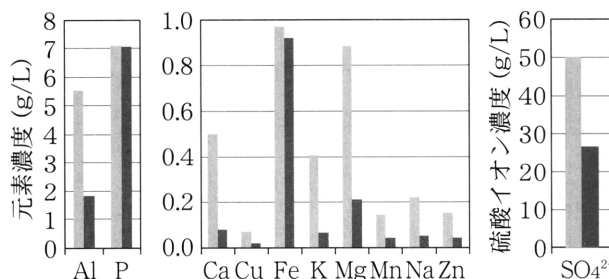


図10. 電気透析前後での下水灰硫酸溶出液 (pH=0.5) の主要重金属類および硫酸イオン濃度の変化

本法は、イオン回収槽と電極槽の双方の溶媒としてpH=0.5の希硫酸を用いるとともに、中間槽の溶出液のpHも0.5に調整することにより中間槽のリン濃度を維持しながらアルミニウム濃度を低減するものである。

本法から得られたリン酸液試料を肥料専門家による「磷安」化を行い、公的機関による品質試験に供した結果、良好な品質であるとの評価を得た。

5. むすび

下水灰の肥料資源としての重要性に気付き、これまでも多くの研究、技術開発が試みられてきているが、それが有効として普及しているものはない。その原因に下水灰の資源的価値への意識の違いもあると思われるが、技術的にも大きな問題があったと思われる。一つは、下水灰中に微量に含まれる重金属類の分離除去である。本研究では塩化揮発法という日本の企業で生まれた技術を持ってこれに取り組んだ。技術的問題のもう一つは、有効なリン回収技術が見出せなかったことである。全量を輸入に依存する我が国にあって、この技術の確立は大きな意味を持つ。本研究では試行錯誤を繰り返しながらそれが可能であることを示した。双方の技術とも3年間という研究期間で実用化までには届かなかったが、塩化揮発法はパイロットプラント実験等により実証する段階にきて

いる。リン酸液の回収技術は、プロセス化に必要な個々のパーツの性能を定める研究が待っている段階である。今後とも双方の技術の実現に向けて取り組んでいく所存である。関係各位の協力、支援をお願いするものである。

なお、本報文は「“下水灰の肥料用原料化技術の開発研究”報告書、2014年3月、公益財団法人日本下水道新技術機構 他8者」から二つの課題部分の要点を抜粋、報告した。

【謝辞】

本研究は、農林水産省農林水産技術会議「農林

水産業・食品産業科学技術研究推進事業」により2011年から2013年度までの3カ年をもって実施されたものである。本研究には名古屋大学、岩手大学をはじめ東京農業大学、独立行政法人農業環境技術研究所、独立行政法人土木研究所、月島機械株式会社、株式会社神鋼環境ソリューション、日本肥料アンモニア協会、公益財団法人日本下水道新技術機構の参画があった。また、研究には愛知県、名古屋市、岐阜市の協力を得た。ここに、記して関係機関並びに関係された方々に感謝の意を表します。