

# 下水汚泥焼却灰の溶融処理による高品質リン肥料作成技術の開発

廃棄物・有害物管理工学研究室 櫛田 浩司  
指導教官 藤田 昌一 小松 俊哉 姫野 修司

## 1. 研究背景

リン(以下、P)は貴重な枯渇資源であり、今後リン鉱石を採掘できる期間は30~40年といわれており、国内需要のほぼ全量を輸入に依存している日本にとっては早急な対策が求められている<sup>1)</sup>。一方で、下水汚泥焼却灰中にはリン鉱石と同程度のPが含まれており、さらに、リン鉱石を原料として製造される溶成リン肥の製造工程と焼却灰の溶融処理工程が類似していることから、リン鉱石の代替物質として下水汚泥焼却灰を用いることができれば循環型社会の形成において重要な技術となる。

そこで、下水汚泥焼却灰の有効利用とPの循環利用の観点から、より付加価値の高いPの有効利用方法として、本研究では焼却灰からリン肥料を製造する技術の開発を行なうこととした。しかしながら、下水汚泥焼却灰の組成は季節、処理地域、処理方法などによって大きく異なり、高品質のリン肥料を作製可能な条件を明確化する必要がある。さらに、下水汚泥焼却灰において問題視されている重金属類について安全性の評価を行なう必要がある。

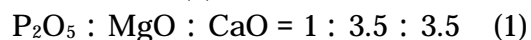
## 2. 研究目的

下水汚泥焼却灰を溶融し、より付加価値の高いスラグとしてリン肥料を製造するために、本研究では以下を目的とした。

- ・高品質な肥料を作製可能な焼却灰組成範囲の明確化
- ・スラグ肥料の安全性の検討

## 3. 試料および方法

下水汚泥焼却灰の発生量が最も多い東京都の全処理場12施設から季節の異なる焼却灰を含め、計19試料を収集して肥料原料とした。通常、溶成リン肥を製造する際にはリン鉱石の他にMg等を多く含んだ蛇紋岩を副原料として添加している。これによって肥料中肥効成分のク溶率が向上するといわれており、一般に(1)式に示すモル比で用いられている<sup>2)</sup>。



そこで、(1)式の一般比を用いて下水汚泥焼却灰に化学試薬(MgO, CaO)を添加した調製灰を作製した。溶融は、還元雰囲気とするために調製灰中に顆粒状炭素を2wt%添加した。十分混合した調製灰を黒鉛るつばに詰め、4 /minで1,400 まで昇温し、2時間溶融後、水冷方法によって冷却を行なうことでスラグ肥料を作製した。

また、肥料の肥効性能評価指標にはク溶性P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量を用いた。ク溶性とは植物の根から出る根酸(2%クエン酸溶液)に溶解する性質であり、水に溶けにくく緩効性であることから、ク溶性を高くすることで環境負荷を低減できる。そこで、2%クエン酸溶液(pH2.1)の溶出試験であるク溶性試験を行なった。さらに、スラグ肥料の安全性評価には含有量を用い、王水分解法およびアルカリ融解法を行なった。

## 4. 結果および考察

### 4.1 副原料添加による影響

副原料添加によるP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量の変化をFig.1に示す。Mgを焼却灰に添加することでク溶性P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量が5~10倍増加し、Mg, Caを添加することでMgのみを添加した場合よりもさらに3倍程度増加することがわかった。よって、MgおよびCaはスラグ中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のク溶率を向上させる

ことができ、Mg, Caの両方を添加したほうがより効果的であることが確認できた。しかし、ク溶性 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量は肥料取締法基準の12wt%を満たしておらず、スラグ A-1で6.18 wt%、スラグ B-1で1.68 wt%というように基準の1/2 ~ 1/6 となっている。

したがって、リン肥料作製において最適比の条件のみでは一般化が不十分であり、Mg, Ca添加後の調製灰全体の割合で最適範囲を求める必要がある。

#### 4.2 モデル灰の決定

灰組成の影響を明確にするため、試薬を用いたモデル灰による検討を行った。実灰の溶融工程による物質収支をFig.2に示す。主要成分のうち、Pは灰組成中の約3割が揮発するが、その他の成分(Mg, Ca, Si, K)はほぼ全量がスラグ中へ移行することを確認した。そこで、このPの揮発率を考慮し、肥料取締法基準値を最低限灰組成中に含有しなければならない制限値と設定し、品質基準を満たすことのできるモデル灰組成適用範囲を提案した。以下に、品質基準および成分揮発率によって制限される灰組成範囲を示し、それによって決定したモデル灰組成分布をFig.3に示す。

##### (1) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量について

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は揮発成分であり、灰組成中の30%程度が揮発分離することから、ク溶率を90~100%とする場合、ク溶性 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量基準12wt%を満たすためには調製灰中に最低限17wt%以上必要となる。

##### (2) MgO量について

MgOは揮発率が約2%であり、灰組成中のほぼ全量がスラグ中に固定するため、ク溶率を90~100%とする場合、ク溶性 MgO基準12wt%を満たすためには調製灰中に最低限15wt%以上必要となる。

##### (3) アルカリ分 (MgO+CaO) について

MgO, CaOは揮発率がそれぞれ2%, 3%と灰組成中のほぼ全量がスラグ中に固定するため、調製灰中に合計量がアルカリ分の基準値である40wt%以上必要となる。

##### (4) SiO<sub>2</sub>量について

SiO<sub>2</sub>は揮発率が1%未満であり、灰組成中のほぼ全量がスラグ中に固定することから、調製灰中には可溶性 SiO<sub>2</sub>量基準値である10wt%以上必要となる。

##### (5) K<sub>2</sub>O量について

K<sub>2</sub>Oは揮発率が1%程度であり、灰組成中のほぼ全量がスラグ中に固定することから、調整灰中にはク溶性 K<sub>2</sub>O基準値である1%程度必要である。

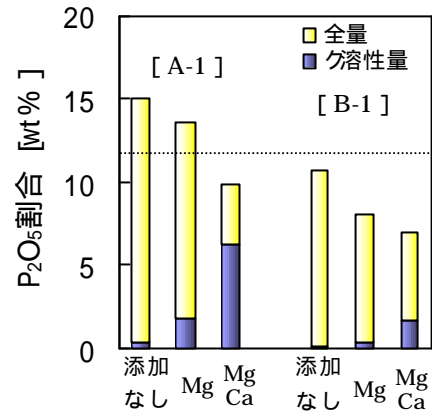


Fig.1 副原料添加による影響

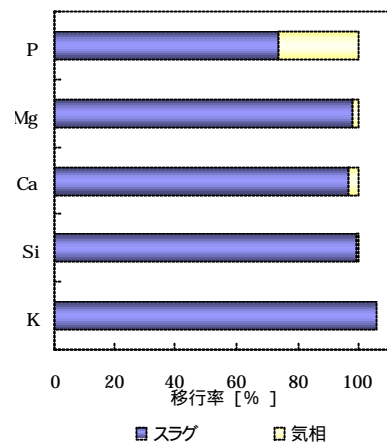


Fig.2 溶融工程における物質収支

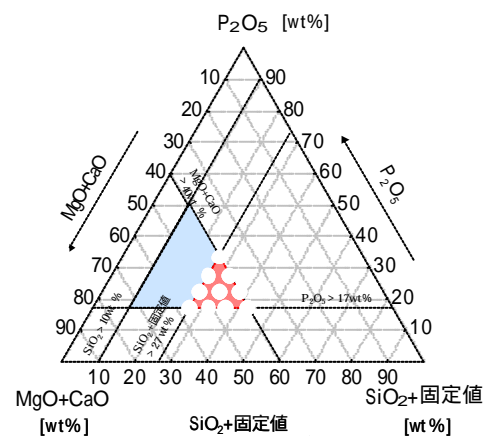


Fig.3 モデル灰組成分布

これらの条件によって決定した灰組成適用範囲内としたモデル灰を用いてスラグを作製し、組成がク溶性  $P_2O_5$  に及ぼす影響を検討した結果を Fig.4 に示す。大部分の組成でク溶性  $P_2O_5$  量基準を満たすことがわかった。しかし、No.10 のように、灰組成適用範囲内であっても、 $P_2O_5$  量が低く、 $SiO_2$  量が多い組成に関しては、 $P_2O_5$  と  $SiO_2$  の競合によって  $P_2O_5$  の揮発が促進し、基準量を満たせない可能性があることが示唆された<sup>3)</sup>。

#### 4.3 実灰を用いたスラグ肥料への適用

実灰は多種の微量成分を含んでおり、地域や処理方法などによって組成が変動することから、これまでにモデル灰で得られた結果が実灰に対して適用可能であるか確認した。そこで、東京都内の下水汚泥焼却灰をもとに様々な分布となるように副原料 ( $MgO, CaO$ ) を添加した調製灰を用いてスラグ肥料を作製し、モデル灰の結果が適用可能であるか検討を行なった。調製灰組成分布を Fig.5、ク溶性試験結果を Fig.6 に示す。適用範囲外となる2組成についてはク溶性基準を満たすことができなかったが、適用範囲内となる6組成全てにおいてク溶性  $P_2O_5$  量が基準の 12wt% を満たすことが確認できた。したがって、灰組成適用範囲は実灰においても適用可能であり、組成を適用範囲内に調製することで、肥料取締法基準を満たす高品質スラグ肥料が作製可能であることがわかった。

#### 4.4 スラグの安全性の検討

下水汚泥焼却灰中の含有量が高い Cr および Pb を対象として重金属含有量による安全性の評価を肥料取締法の重金属含有量基準 ( $P_2O_5$  および  $K_2O$  の含有率 1% あたりの含有量) を用いて行なった。重金属の挙動を明確にするために灰組成中に  $Cr_2O_3$  および  $PbO$  としてそれぞれ 0.5wt% ( $Cr: 3,420mg/kg$ ,  $Pb: 4,650mg/kg$ ) 含有させた。スラグ化することで、Cr は灰組成中の 4~5 割がスラグ中に固定し、Pb は 9 割以上が揮発分離することを確認した。また、実灰を用いたスラグ肥料において肥料取締法によって定められている重金属含有量基準を指標として安全性の検討を行った。原料には東京都より夏季に収集した 7 試料を用いた。肥料取締法での有害成分基準値は試料中の  $P_2O_5$  と  $K_2O$  の含有率 1% あたりに対する含有量であるため、この換算値を Table 1 に示す。実灰を用いたスラグ肥料中の Cr 換算含有量は 14~

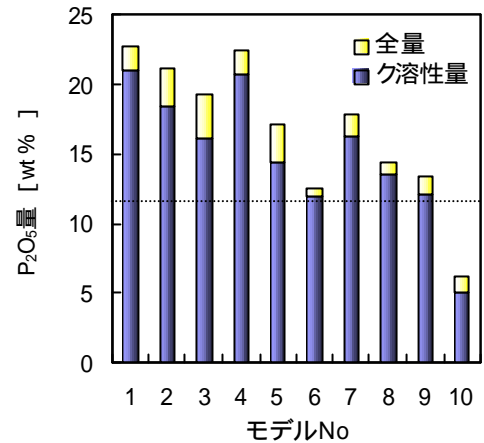


Fig.4 モデルスラグの  $P_2O_5$  量

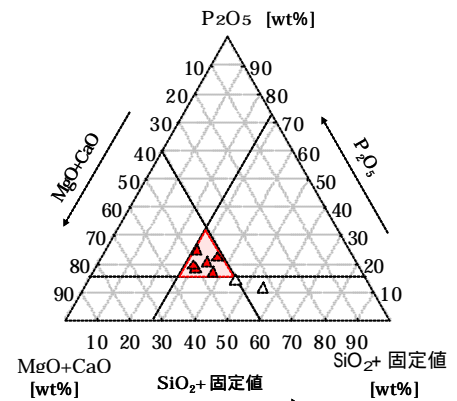


Fig.5 調製灰組成分布

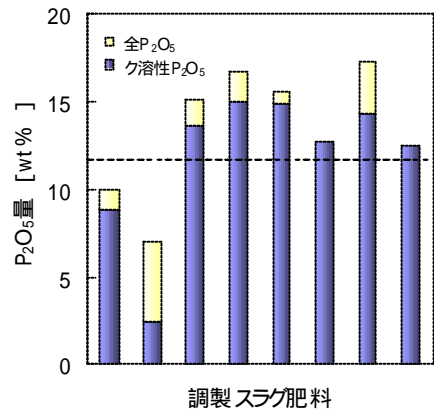


Fig.6 調製スラグの  $P_2O_5$  量

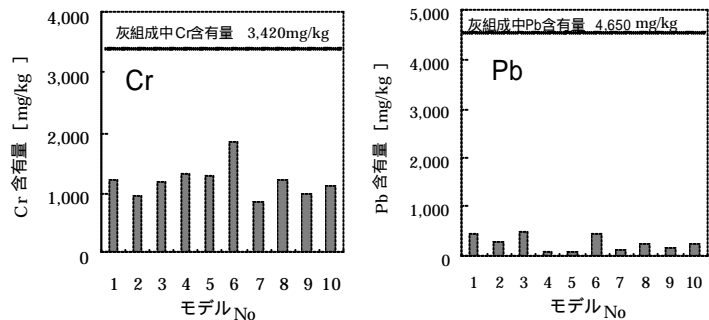


Fig.7 モデルスラグ中の重金属含有量

25mg/kg であり，Cr 含有量基準 500mg/kg の 20～35 倍の安全性があることがわかった。

また，Pb は 7 試料中 3 試料が N.D. となり，検出された試料においても Pb 換算含有量が 0.17～0.66mg/kg と Pb 含有量基準 30mg/kg の 50～180 倍の安全性を有していることがわかった。

さらに，ク溶性試験での Cr，Pb の経時変化を Fig.8 に示す。肥効成分 Pb，Cr，K およびスラグ骨格成分 Si，Ca，Al などは試験開始後，速やかに溶出が起り，P，Mg を除く主成分において溶出率が 100% となり，スラグ骨格が完全に崩壊することがわかった。これに対し，重金属 Pb，Cr，Fe は振とう後 3 時間においても溶出率は Pb 3.4%，Cr 6.7%，Fe 27% と著しく低くなることがわかった。これは重金属類の大部分がスラグ骨格中に取り込まれず，金属の形態で存在するために残渣中に残存している<sup>4)</sup>，または，イオン化されないため，溶出しないことが原因と考えられた。したがって，重金属類が溶融工程において分離しきれずスラグ中に含有しても溶出が起りにくく，肥料としてより安全に使用可能であることがわかった。

Table 1 実灰スラグの重金属含有量評価

実灰 スラグ	Cr		Pb	
	含有量	換算値	含有量	換算値
A-1	370	18	14	0.66
B-1	380	24	N.D.	N.D.
C-1	470	26	7	0.38
D-1	430	18	4	0.17
E-1	440	21	N.D.	N.D.
F-1	540	24	5	0.23
G-1	390	14	N.D.	N.D.

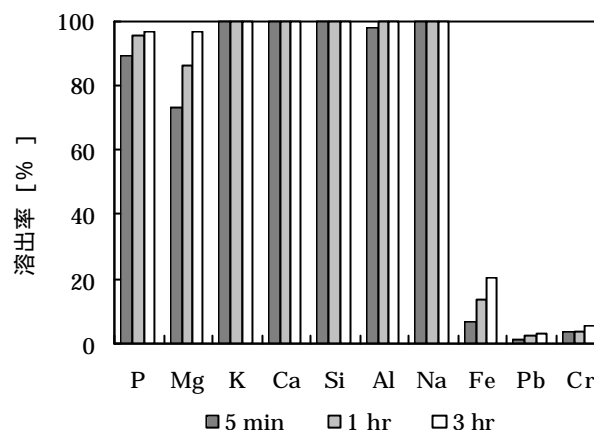


Fig.7 ク溶性試験による成分溶出率の経時変化

## 5. まとめ

- (1) 肥料取締法の品質基準と実灰の溶融工程における物質収支の結果から，リン肥料としての品質を得られるスラグを作製可能な灰組成適用範囲を提案した。
- (2) モデル灰での検討結果より，適用範囲内の灰組成を用いたスラグ肥料はク溶性  $P_2O_5$  基準を満たすことが明らかとなった。
- (3) モデル灰での適用範囲は実灰に化学試薬 (MgO, CaO) を添加した調製灰で作製した調製スラグにおいても適用可能であることを確認した。
- (4) スラグ肥料は肥料取締法によって定められている含有量基準を十分に満たすことがわかった。
- (5) ク溶性試験によるスラグ肥料からの成分溶出挙動は，肥効成分およびスラグ骨格形成成分は振とう後速やかに溶出率が 100% となるが，重金属類は長時間振とうしても溶出率は著しく低く，肥効成分が選択的に溶出していることが明らかとなった。

## 6. 参考文献

- 1) 安藤順平，小田部廣男：リン資源の現状と資源のリサイクル，再生と利用，vol.14，No.53，pp40-46 (1991)
- 2) 三品文雄，定塚徹治，小松貴司：焼却灰の肥料化の可能性に関する一考察，第 37 回下水道研究発表会講演集，pp.175-177 (2000)
- 3) 岩部秀樹：下水污泥集約処理施設における污泥溶融プロセス内でのリンの挙動解析と制御に関する研究，pp.63-81 (2001)
- 4) 国立環境研究所：スラグ等再生利用促進調査 (2003)