７－１　焼却灰のりん肥料化技術の開発に関する調査

計画調整部技術開発課　本間　誠二
計画調整部計画課　内海 真隆
(元：技術開発課)

１．はじめに

当局は、最終処分場の延命化を図るため、汚泥の資源化を進めており、下水道構想 2001 では、資源化率を進めゼロエミッションを目指すとしている。しかし、現在の資源化率 40.3%（H13 年度、脱水ケーキベース）との間には、大きな開きがあり、新たな資源化技術の開発が必要となっている。

しかし、資源化を建設資材に限定すると資源化製品の販売(汚泥の最終処分に相当する)が市場の活況に左右され、安定的な処分に支障を招くリスクが高くなる。これを避けるには、意識的に幅広い産業分野へ資源化技術を展開することで、市況がもたらすリスクを分散しておくことが必要である。建設資材化以外の分野で、汚泥の資源化を考えると、汚泥中に含まれる有用物を利用することが考えられる。図１は、焼却灰中成分の「資源化価値」を、市場価格（酸化物の薬品価格）と焼却灰への濃縮倍数(対地殻中の存在量との比)の積と考えて、含有濃度との関係で示している。りんは焼却灰中の他の物質と比べて、資源化への有望性が高いことがわかる。また、りんは、今後導入される高度処理により汚泥中にいっそう濃縮してくることから汚泥中のりんを活用した資源化技術は、今後の当局の事業展開の方向性からも有利である。

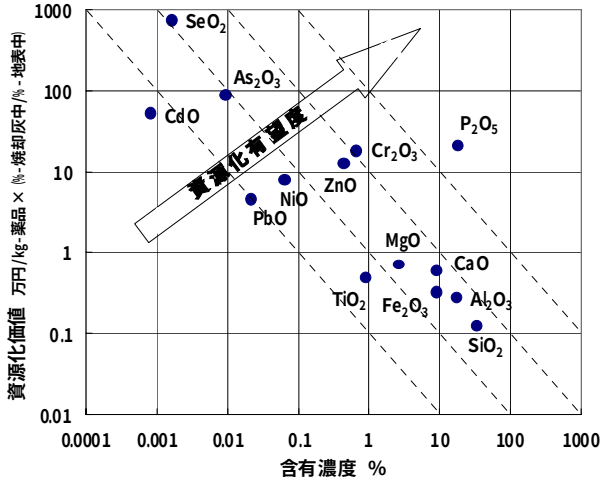


図１　焼却灰中成分の含有濃度と資源化価値

さらに、りんは、食料生産に必須の肥料原料として、将来にわたり確実に確保し続けなければならないが、国内消費量のほぼ１００％を輸入に頼っている限りある貴重な天然資源であり、資源の枯渇が懸念されている。

従って、「りんが汚泥中に濃縮する下水道の特性を活かし、そのりんを活用する資源化技術」は、汚泥の最終処分という廃棄物問題だけでなく、天然資源枯渇問題にも貢献できる、供給側と利用側の思惑が一致した「付加価値の高い資源化製品」として流通させることが可能になると考えられる。

このような背景から、平成１４年度に汚泥中のりんを活用した資源化技術の開発に関する調査を実施した。

２ 調査目的

下水道では、汚泥の資源化への努力が続けられてきた。りんについても近年多くの調査・研究がなされてきている。りんに着目し、資源化を狙った技術の一覧を表１に示す。各技術の中で「部分還元溶融(熔成りん肥料化)技術」は、

①資源化後の汚泥処分が不要
②りん以外の焼却灰成分も有効利用でき、廃棄処分量が少ない
③資源化製品の付加価値が高い

等の特徴がある。特に、資源化と汚泥の最終処分が一体となった技術である点が他の技術と比較して有利であることからりん活用技術として「部分還元溶融(熔成りん肥料化)技術」に着目し、焼却灰の肥料化の可能性を明らかにすることを目的に、「技術内容」、「市場性」および「関連法令等」の三点についての基礎検討を実施した。

表１(１)　下水道からのりん回収方法

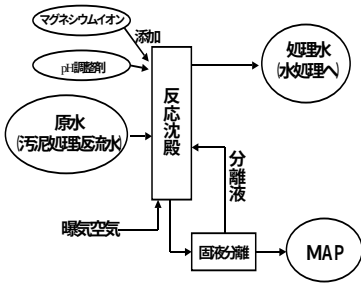
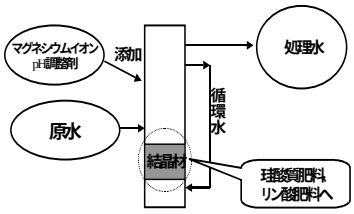
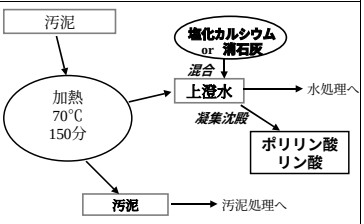
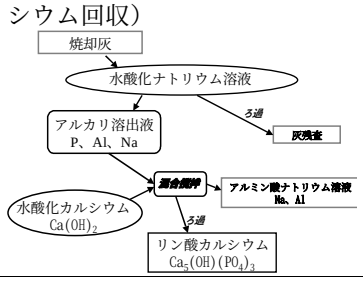
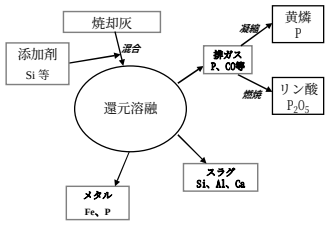
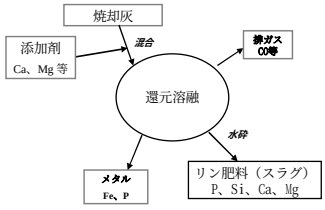
方法 比較項目	ＭＡＰ	晶析脱りん	熱溶出
１．概　　要	処理原水にマグネシウムイオンを添加し、pH を 8～9 に調整して、式(1)に示す様なりん酸マグネシウムアンモニウム（以下、ＭＡＰとする）を生成させることで、処理原水中のりんやアンモニア性窒素をＭＡＰとして除去する。 ＭＡＰは曝気により造粒し、肥料原料として有効利用可能 $PO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4\text{-}6H_2O$　…(1)	処理原水を pH 調整し、カルシウムイオンを添加したものを種結晶材（珪酸質、石灰質）に通水させることで、処理原水内のりん酸イオンをヒドロキシアパタイト（ $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ ）として晶析させる。	りんを含んだ汚泥を 70℃、150 分間加熱する事で、汚泥中りんの約半分が溶出する。その上澄液に消石灰を加え、りん酸、ポリリン酸を凝集沈殿させる。
２．フ　ロ　ー			
３．処　理　対　象	汚水（汚泥処理返流水など） 原水の PO_4^{3-}－P 50 mg/L 程度以上、NH_4^+－N 濃度 100 mg/L 程度以上がよい。消化汚泥脱水ろ液が最も適。	汚水	汚泥
４．りん回収率（対処理対象）	70%程度	70～85%程度	40～80%程度
５．長　　所	肥料として利用可能 P,N のみ回収のため、製品の純度が高い	肥料として利用可能	りん鉱石より高りん酸含有
６．短　　所	汚泥処理、最終処分が必要。 後段でスケール発生する問題があり。	汚泥処理、最終処分が必要。 設備大	鉄等の金属イオンがポリリン酸の溶出を妨げるため、キレート等の金属処理剤添加の必要がある。 汚泥処理、最終処分が必要。
７．技術レベル	実設備 ・宍道湖、北九州、福岡		実験プラントにおける開発段階
８．総合評価	○ 高付加価値製品が得られるが、設備が大きくなるうえ、汚泥処理が必要。 後段でのスケール発生の問題あり	○ 高付加価値製品が得られるが、設備が大きくなるうえ、汚泥処理が必要。	△ 高付加価値製品が得られるが、加温のマスが大きいため、エネルギーコスト大。さらに汚泥処理が必要。

表１(２)　下水道からのりん回収方法

方法 比較項目	酸・アルカリ溶出	完全還元溶融（黄りん・リン酸）	部分還元溶融（熔成りん肥）
１．概　　要	焼却灰中のりんを酸やアルカリで溶出させ、固液分離によりりん酸塩を抽出する技術。 酸溶出では P の他に様々な重金属類が溶出して混入してしまう恐れがある。 アルカリ溶出ではりん酸カルシウム，りん酸ナトリウムとしての回収法が検討されている。	電気抵抗式溶融炉にて焼却灰を還元溶融し、焼却灰中のりん酸（P_2O_5）を完全還元することで、りんを黄燐（P_4）として排ガス中に揮発させ、排ガス処理工程にて黄燐もしくはりん酸（P_2O_5）として回収する。 電気抵抗式溶融炉内では重金属類はメタルとして沈降し、スラグと分離するため、同時に重金属類含有量の少ないスラグ、鉄主成分のメタルが製造される。	電気抵抗式溶融炉にて焼却灰に Ca、Mg 等を添加し、適度な還元溶融とスラグの水砕処理により、Si、Ca、Mg、P を主成分としたスラグをりん肥料とする技術。市販品の「溶成りん肥」に酷似した製品を製造可能。 電気抵抗式溶融炉内では重金属類はメタルとして沈降し、スラグと分離するため、重金属類の含有量が少ない肥料、鉄主成分のメタルが製造される。
２．フ　ロ　ー	例）アルカリ溶出（りん酸カルシウム回収） 		
３.処 理 対 象	焼却灰	焼却灰	焼却灰
４．りん回収率（対処理対象）	60～97%程度 （工程の繰返回数による）	85％程度（黄燐 70%，メタル 15%）	95%程度 （肥料 85～90%，りん鉄 5～10%）
５．長　　所	焼却灰から選択的にりん酸カルシウムを回収可能。 製品は高りん含有（40%）	P を高純度の黄燐もしくはりん酸として回収可能。黄燐回収時の黄燐純度は 99.94%（市販品相当）。 黄燐、りん酸は工業的にも非常に高価値（黄燐：全量輸入 2.5 万 t/年）。 スラグは建設資材、メタルもりん鉄としての利用が見込め、最終処分量は極わずか。	P を中心に焼却灰中のほとんどの主要成分が含まれるスラグを高付加価値の肥料として再利用できる。 市販の「溶成りん肥」は 20,000～50,000 円/ton 程度で取り引きされている。 メタルもりん鉄としての利用が見込め、最終処分量は極わずか。
６．短　　所	処理時間が長く、バッチ処理および操作が複雑で、設備が大規模になることが実用化には欠点。反応後の焼却灰残査や副産物、酸・アルカリの処理が別途必要。 酸溶出では P の他に様々な重金属類が溶出して混入してしまう恐れがある。 汚泥処理、最終処分が必要。	黄燐は毒物で、取扱いに注意を要する エネルギーコスト大	りん肥料としての性質は、原料となる焼却灰のりん等の含有量に依存する。 エネルギーコスト大
７．技術レベル	ベンチテストにおける開発段階	実験設備における開発段階	実験プラントにおける開発段階
８．総合評価	△ 高付加価値製品が得られるが、操作が複雑なうえ、薬品コストが大。さらに汚泥処理が必要。	○ エネルギーコストはかかるが、マスは小さく効率的。汚泥処理が不要なうえ焼却灰ほぼ 100%リサイクル可能。ただし、高付加価値製品（黄燐）は一部。大部分、安価な建設資材利用。	◎ エネルギーコストはかかるが、マスは小さく効率的で、投入コスト以上の効果が期待できる。汚泥処理が不要、焼却灰のほぼ 100%をリサイクル可能、高付加価値製品（肥料）化が可能。

3 技術検討

3．1 焼却灰のりん肥料化技術の概要

肥料取締法で規定されている肥料の概要を図2に示す。本調査で開発を目指したのは、「熔成りん肥」として分類されている肥料である。「熔成りん肥」とは、りん鉱石に副原料を添加･溶融することでク溶性（2%ｸｴﾝ酸 PH2.0 に溶ける性質を意味し、農業や肥料分野で使用される用語）を持たせた肥料である。

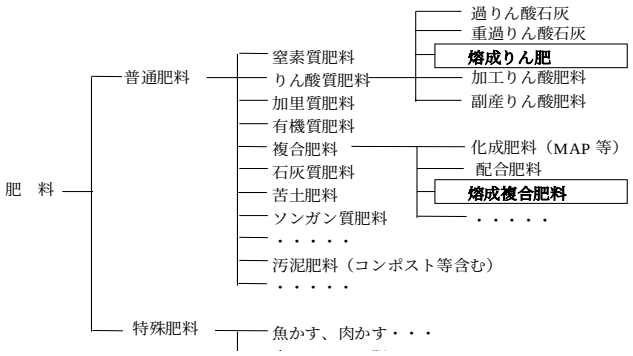


図２　肥料分類系統図（抜粋）

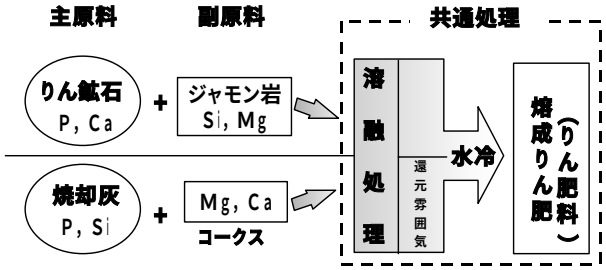


図３　下水汚泥焼却灰の溶融処理法と熔成りん肥の製造法比較

市販されている熔成りん肥は、りん鉱石（主成分：P、Ca）と副原料（ジャモン岩（主成分：Mg、Si））を電気炉あるいは平炉で溶融(1350～1500℃)後、急冷する方法で製造されている。焼却灰を原料とする場合との製造比較を図3に示す。副原料が異なるだけで製造工程は同一である。

本技術の特長は、溶融時に若干のコークス等を添加することで炉内を還元雰囲気にし、焼却灰中の重金属類を金属単体に還元する点にある。比重が重い金属は、炉底に沈降して、溶融ﾒﾀﾙとなる。Pb、Zn、Cd、Hg等の低沸点金属は気化するので、排ガスと共に炉外へ排出される。従って、還元分離が難しい一部の重金属類を除いて溶融スラグ（りん肥料となる部分）は、重金属をほとんど含まないクリーンな溶融スラグとなる。

3．2 焼却灰性状の変動

焼却灰中のりん含有率は、製品品質の良否に直結する。そこで、東部ｽﾗｯｼﾞﾌﾟﾗﾝﾄで発生する焼却灰のりん含有率の変動を調査した。結果を図4に示す。りん肥料としての品質に最も重要な影響を与えるりんの含有量は、12.4～23.2%(P_2O_5換算)であった。SiO_2は、P_2O_5と逆相関の関係にあった。P_2O_5が生物由来であるのに対し、SiO_2は土砂由来と考えられることや合流式下水道であることなどから、雨天時の土砂流入がSiO_2の増加をもたらし、P_2O_5含有率の相対的な低下をもたらしていると考えられる。区部では合流式下水道が不可避であることを考えると、りん含有量の変動は避けられないものと言える。従って、製品に要求されるりん含有率の保障値は、焼却灰の含有量変動幅の最低値を基準に決める必要がある。この方法は、製品管理が簡単になる反面、製品の販売価格がりん含有量に左右されるため市販品(含有率保障 18%)より低い価格設定が必要になる。また、焼却灰中のりん含有率が18%を満たす割合が、東部ｽﾗｯｼﾞﾌﾟﾗﾝﾄ50%、南部ｽﾗｯｼﾞﾌﾟﾗﾝﾄ83%であることを考えると、最低含有率を保障値とすることは、実際の製品価値を反映していない。これを防ぐには、焼却灰中の含有率が少ない場合、りんを多く含む廃棄物（例えば、肉骨粉等の食品廃棄物）を混入し、常時 18%以上を確保する

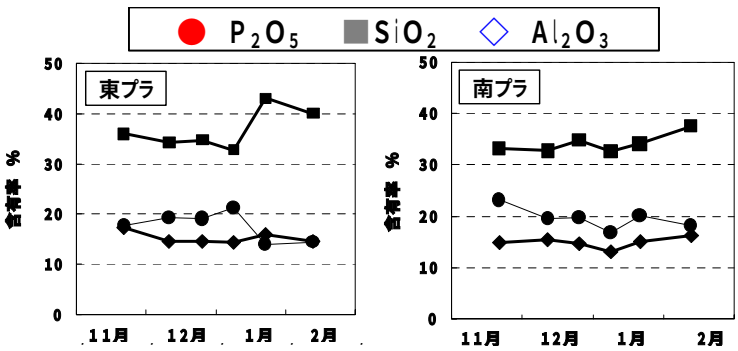


図４　焼却灰成分の変動

などの工夫が必要である。

３．３　りん回収率の向上

「りん肥料」の製造時に留意することは、焼却灰中のりんをできる限りスラグ中に残し、かつその存在形態を植物が吸収しやすい形に変化させるのに最適な溶融条件の決定である。ここでは、東部スラッジプラントの焼却灰をるつぼを用いて溶融し、スラグ中の全りん含有量（P_2O_5として）とク溶率（ク溶性りん含有量／全りん含有量：肥料としての有効性を表す指標）を指標に最適運転条件を明らかにする調査を行った。

1）溶融温度･溶融時間

溶融の温度条件および溶融時間と試作スラグ中のP_2O_5含有率、りんク溶率の関係を図5、図6に示す。

①全りん含有率

溶融温度 1400℃程度までは、りんの揮発はほとんどなく、ほぼ 100%がスラグに残存していた。1400℃以上でりん含有率は、徐々にが低下している。溶融条件によっては、りんがスラグ中に残存せずに一部が排ガス側へ揮発していることを示している。また、1,400℃程度までは溶融の滞留時間によるりんの揮発は見られなかった。

②りんク溶率

りんク溶率は、溶融温度 1400℃程度までは 100%に近い値を示した。それ以上では、減少している。また、溶融の滞留時間は、りん残存率と同様にりんク溶率に影響を与えていなかった。

以上の結果から、溶融条件は、溶融温度 1,350～1,400 程度が良く、溶融時間(5～60 分)の影響はないことが明らかとなった。

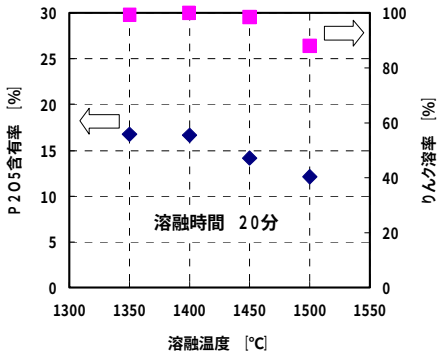


図５　溶融温度とりん含有率及びりんク溶率の関係

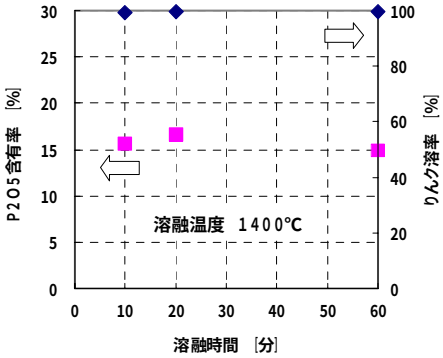


図６　溶融時間とりん含有率及びりんク溶率の関係

2）副原料添加比の影響

副原料の最適添加比は、りんク溶率に影響する因子であるとともに、副原料購入等のコストにも反映する重要な指標である。ここでは、前項の結果を参考に、溶融温度を1400℃、溶融滞留時間 20 分とした運転条件で、副原料の添加比の影響を調べた。

図７は、副原料添加比を変えたときのりんク溶率を示している。りんク溶率は、$(CaO+MgO)/P_2O_5=5.5$ 程度から 100%近い値を示しており、最適な添加比は、5～6 程度であった。りん鉱石からの製造においても $(CaO+MgO)/P_2O_5$ 値が 7 以上になるとりんク溶率が下がることが知ら

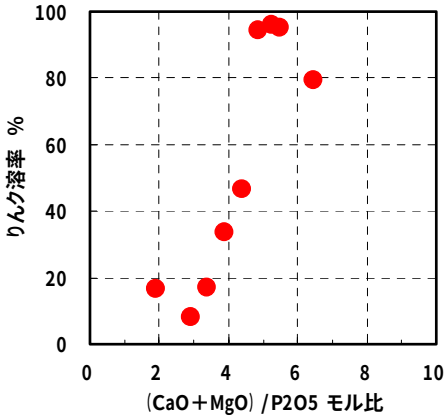


図７　副原料の添加比とりんク溶率の関係

れている。本実験でも添加比 6.5 付近からりん ク溶率が低下している。このことは、添加比の最適範囲は比較的狭いことを示しており、製造には原材料の管理が重要であることが明らかとなった。

３．４ 溶融処理による物質収支

本技術の特長は、部分還元溶融することにより、肥効成分であるりんをスラグ（肥料）に残存させ、かつ重金属類を分離する点にある。焼却灰中の各成分がどのような挙動を示すのかを明らかにするため、東部スラッジプラント焼却灰を対象に図８に示す半連続式実験設備を用いて物質収支を把握した。

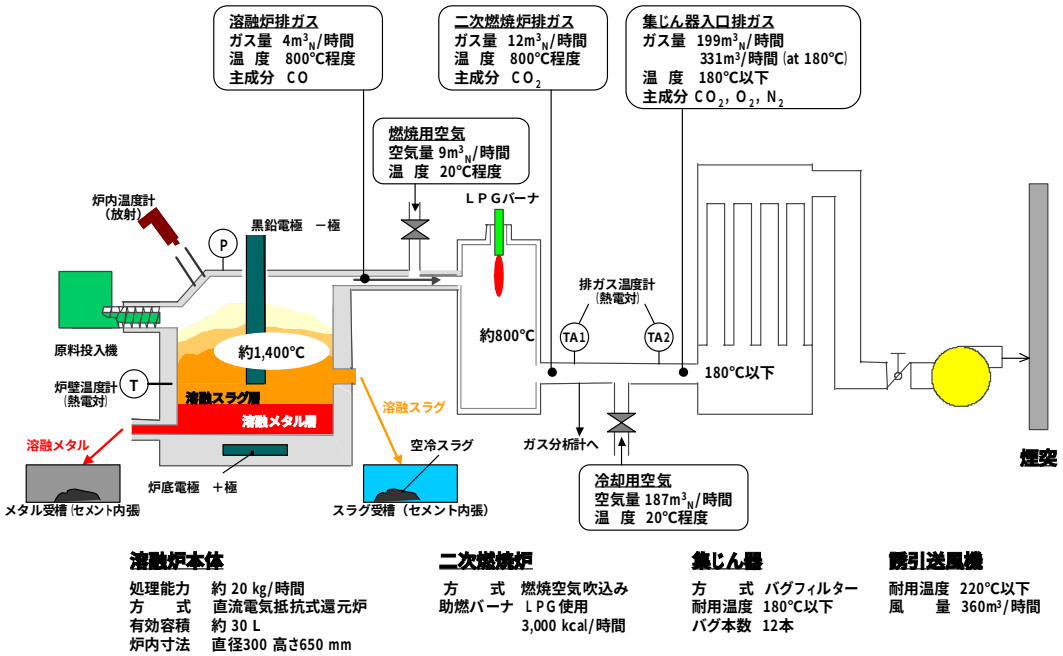


図８ 灰溶融実験設備処理フロー

調査時の焼却灰と副原料の添加率、成分含有率および混合原料の組成（計算値）を表２に、これを溶融処理して得られた物質収支を図９に示す。

表２ 溶融原料の成分比及び副原料の添加率

		混合原料（計算値）	原料の配合					
			焼却灰	副原料 酸化マグネシウム	副原料 生石灰			副原料 コークス
添加率（焼却灰量 1）			1	0.143	0.137	添加率（焼却灰量 1）		0.02
P2O5	%	15.0	19.4	0.78	0.092	P	%	0.035
MgO	%	12.37	2.69	93.1	0.63	Mg	%	0.053
CaO	%	17.44	9.33	0.53	96.8	Ca	%	0.20
SiO2	%	25.6	33.1	0.90	0.30	Si	%	2.42
K2O	%	1.38	1.78	0.017	0.027	K	%	0.077
Al2O3	%	13.7	17.6	0.53	0.51	Al	%	1.48
Fe2O3	%	7.02	9.09	0.12	0.07	Fe	%	0.38
Ni	%	0.040	0.051	0.004	0.006	Ni	%	0.001
T-Cr	%	0.35	0.45	0.003	0.002	T-Cr	%	0.008
Zn	%	0.28	0.36	0.009	0.008	Zn	%	0.002
Ti	%	0.41	0.52	0.017	0.026	Ti	%	0.092
As	mg/kg	56.2	71.7	9.50	<0.5	As	mg/kg	<0.5
Cd	mg/kg	6.05	7.30	2.41	1.59	Cd	mg/kg	0.09
T-Hg	mg/kg	0.01	0.01	<0.01	<0.01	T-Hg	mg/kg	<0.01
Pb	mg/kg	151	195	6.5	4.5	Pb	mg/kg	2.2
Se	mg/kg	9.3	11.8	1.3	0.7	Se	mg/kg	0.9

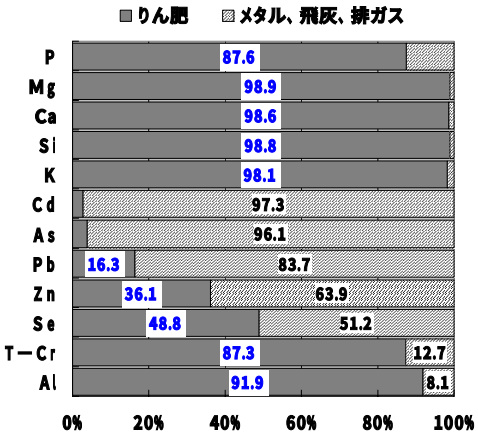


図９ 主要物質の収支

各物質の挙動を見ると、肥効成分であるＰ、Mg、Ｃａ、Ｓｉ、Ｋは、そのほとんどがスラグ中に残存しており、焼却灰中の有効成分を損なうことなく有効に活用できている。Ｆe、Ｎｉ は、大半がメタル

側に移行しており、低沸点金属のＺn、As、Cd、T-Hg、Ｐb は、大半が排ガス側(飛灰を含む)へ揮発し、スラグから分離されていることから、還元溶融の効果が表れている。Ａｌと T-Ｃｒ の大半、及びＳｅ の半分は、スラグに移行していた。T-Ｃｒは、肥料としての資源化に対して不安材料となるが、スラグ中の含有量は、表３（同時に調査した葛西処理場のデータも記載）のように、熔成りん肥市販品と比較しても同等以下であり、また、土壌、肥料に関する法令等の基準値も満足していた。

表３　溶融処理生成物の各成分含有率

	単位	比較対象			試作スラグ	
		土壌Ａ	土壌Ｂ	熔成りん肥市販品Ａ	東部スラッジプラント	葛西処理場
Ａｓ	mg/kg	12.4	10.3	5.5	2.1	1.5
Ｃｄ	mg/kg	0.42	0.18	0.02	0.18	0.15
Ｐb	mg/kg	12.3	15.6	1.5	30.2	11.3
Ｔ－Ｃｒ	mg/kg	350	330	3400	3400	600
Ｔ－Ｈｇ	mg/kg	0.10	0.19	<0.01	<0.01	<0.01
Ｓｅ	mg/kg	0.6	0.3	<0.2	5.2	8.2
Ｎｉ	mg/kg	30	30	1300	20	10
Al_2O_3	%	18.7	19.0	1.2	14.2	12.6

３．５ 重金属の分離

試作したスラグ(熔成りん肥)中の重金属含有量は、3.4 で明らかにしたように、市販の肥料と比べ遜色なく、また土壌、肥料に関する法令等の基準値を満足していた。

しかし、「下水汚泥原料の肥料」という背景がある以上、含有重金属類は低いことが望ましい。ここでは、分離が不十分であったクロム、セレンの分離法について検討した。還元溶融処理における各物質の挙動は、炭素介在時の酸化物の安定性を表す生成自由エネルギー変化温度図（エリンガム図）により予測できる（図10）。本技術は、COにより酸化物を元素単体に還元するため、溶融炉の運転温度点において、対象物質の曲線が CO 曲線より上であれば還元分離が優位となる。図から、クロムはりんに比べると還元に要するエネルギーが比較的高いことが読み取れる。従って、クロムをスラグから完全に分離しようとすると、溶融炉の温度が高くなり、りんが排ガス側に移行し、スラグ中のりん濃度が減少する。つまり品質の低下が懸念される。肥料製造時には、「りんの回収」および「重金属の分離」の両条件をバランスさせた運転が必要と考えられる。そこで、T-Cr、Se の溶融条件に対する挙動をるつぼを用いて調査した。

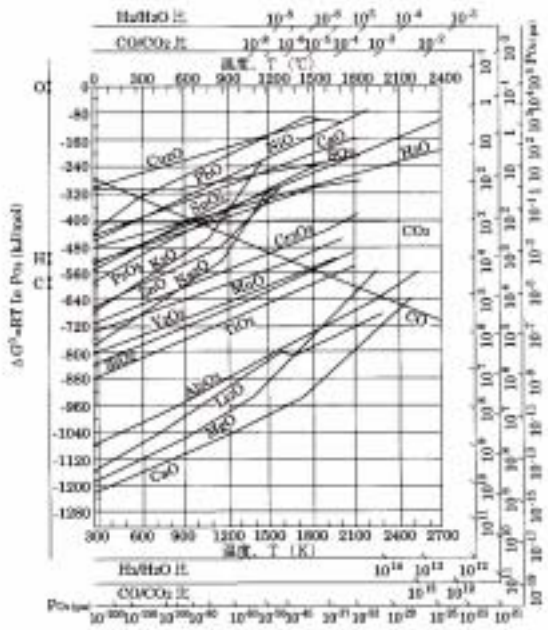


図１０　酸化物生成の標準自由エネルギー変化温度図（$O_2$1mol あたり）

１）クロムの挙動及び分離法

溶融条件とクロムの挙動の関係を図１１に示す。るつぼ試験では、スラグ中の含有率が他成分の分離状況に影響され、単純に比較できない。そこで、ほぼ全量スラグ中に残留

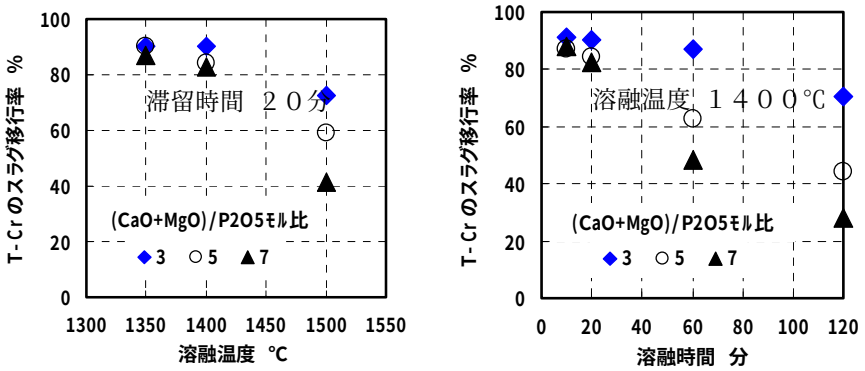


図１１　溶融条件とＴ-Ｃｒの挙動

するアルミニウム含有率との比によりクロムのスラグ移行率を算出した。図から①溶融温度が高く(CaO+MgO)/P_2O_5 値が高いほど、②溶融時間が長く、(CaO+MgO)/P_2O_5 値が高いほどクロムは分離される事が分かる。ただし、りんのスラグ残存率を上げ、高い品質の製品を製造するには、溶融温度を上げることは望ましくない。りん回収率は溶融時間の影響を受けないことからクロム分離の方法として溶融時間を長くとる②の条件が適していると言える。(CaO+MgO)/P_2O_5 を 5.5～6.0 とすると、溶融時間 60 分程度で５割近くのクロムが分離できる。この結果から、仮に焼却灰中のクロム含有量が高く、熔成りん肥製造にあたりクロムの分離が必要となった場合にもスラグ滞留時間（炉内容量）を大きくとることで対応できることがわかった。

２）セレンの挙動及び分離法

セレンの挙動結果を図１２に示す。クロム同様、アルミニウム含有率との比によりセレンのスラグ移行率を算出した。(CaO+MgO)/P_2O_5＝3 の場合、セレンのスラグ移行率は溶融温度、滞留時間によらず低い事が分かる。しかし(CaO+MgO)/P_2O_5 値が 5 以上では、溶融温度が高いほど、溶融時間が長いほどセレンのスラグ移行率が上がっている。仮にセレン濃度が問題となる場合は、副原料の添加量をできるだけ少なくし溶融温度 約 1400℃での運転となる。

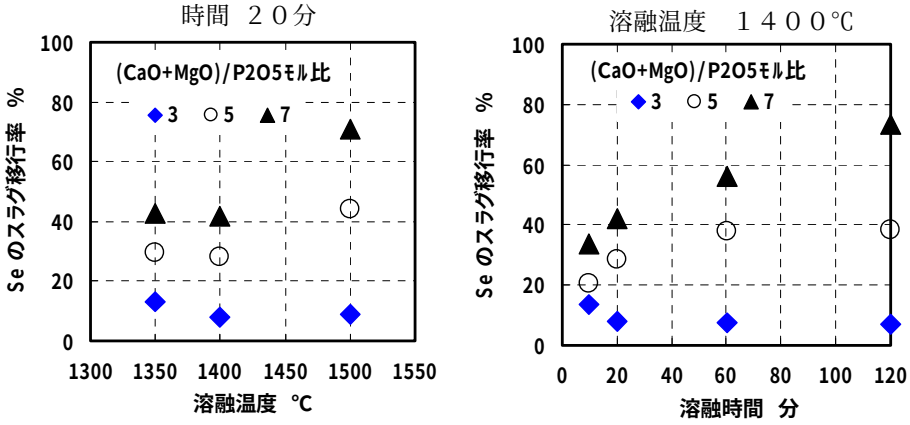


図１２ 溶融条件とＳｅの挙動

焼却灰中のセレンは昇華点が 317℃の酸化セレンと言われており、高温条件下では、ガス側に移行すると考えられる。実際に、汚泥焼却では、高温で運転する電機集塵機に比べ 200℃以下まで冷却するバグフィルターでより多く捕集されている実情がある。このことは、高温条件下でも、セレンがスラグに残留している今回の結果と必ずしも整合していない。セレンの挙動については、不明の部分が残されており今後の課題である。

３．６ 試作スラグの肥効および植害

焼却灰を原料にした肥料を製造して市場に流通させるには、植物への効果を確認しておく必要がある。

また、下水汚泥焼却灰を原料とする場合、有害物による植物への害や土壌への蓄積といった利用者サイドの心配を払拭するためにも、これらの使用による弊害が無いことを実際に確認しておく必要がある。

そこで溶融処理実験で製造した試作スラグの肥料成分分析および植物への施肥試験を行った。

表４に試作スラグの肥料成分等の分析結果を、表５に肥効・植害試験の結果を示す。また、写真１は肥効試験結果、写真２は植害試験結果である。

表４　試作スラグの肥料成分等

項　目	単　位	東部スラッジプラント	葛西処理場
ク溶性P_2O_5	%	11.34	9.15
全P_2O_5	%	14.75	10.43
ク溶性MgO	%	10.25	11.67
ク溶性K_2O	%	1.25	1.57
全量K_2O	%	1.58	1.77
可溶性SiO_2	%	29.75	36.75
アルカリ分	%	40.01	39.55
Ｃｄ	mg/kg	0.19	0.06
Ｎｉ	mg/kg	11	5.4
Ｔ－Ｃｒ	mg/kg	1936	141
Ｔｉ	mg/kg	4380	3395

表５　肥効・植害試験結果

項　目		施肥量	単位	東部ｽﾗｯｼﾞﾌﾟﾗﾝﾄ	葛西処理場	対照肥料（熔成りん肥A）
肥効試験	生育指数	標準量区	－	82	73	100
		2倍量区	－	89	73	106
	りん吸収指数	標準量区	－	55	49	100
		2倍量区	－	65	53	121
植害試験	発芽率	標準量区	%	98	100	98
		2倍量区	%	98	100	95
		3倍量区	%	98	98	98
	生育指数	標準量区	－	114	107	111
		2倍量区	－	130	109	125
		3倍量区	－	125	110	131

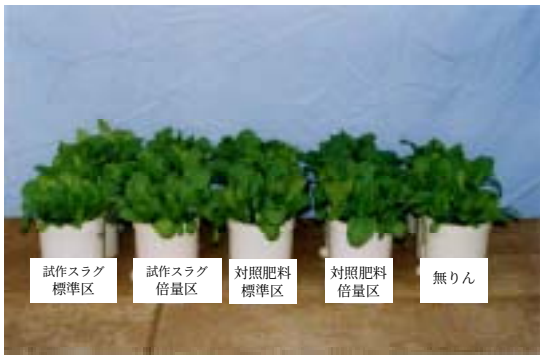


写真１　肥効試験

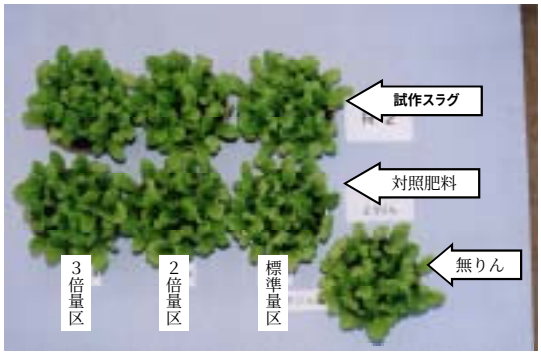


写真２　植害試験

両処理場の焼却灰から試作した肥料に植害は、全く見られなかった。しかし、肥効（生育）については、対象肥料との比較で差がみられた。肥効試験の生育指数は、対照肥料と比べて、東部スラッジプラントで8割程度、葛西処理場で7割程度であった。りん吸収指数は、どちらの試作スラグとも半分程度であった。

両試験結果の差は、肥効、植害の両試験方法の違いと試作肥料の性状に起因していると考えられる。両試験法で使用するポットは、肥効試験 200cm2、植害試験 100cm2 であるのに対して、施肥りん密度（単位体積当りに混入するりん量）は、ほぼ同じである。植害試験は、肥効試験と比べてポット（鉢）容積が小さい。このため、ポット内に根が密にまんべんなく張るため、植害試験では、根とりん肥料の接触する確率が高く、肥効試験と比べて、生育指数が良好な成績であったものと考えられる。

このことから、試作スラグのりん肥としての性状は、植物には吸収される形態にはなっているものの、市販品と比べて吸収スピードが遅い、つまり、「より遅効性」の成分であると考えられる。

3．7　金属の植物への吸収

クロムおよびセレン、さらに含有率が高く分離が困難なアルミニウムについて、植物への吸収量を確認した。分析結果を表6に示す。

表6　植物への重金属の吸収量

		Ｃｒ		Ａｌ		Ｓｅ	
		吸収指数	植物含有量 mg/kg-dry	吸収指数	植物含有量 mg/kg-dry	吸収指数	植物含有量 mg/kg-dry
試作スラグ（東部）	標準施肥	300	0.36	88	360	－	<0.05
	倍量施肥	106	0.38	76	340	－	<0.05
熔成りん肥 市販品A	標準施肥	100	0.1	100	310	－	<0.05
	倍量施肥	100	0.29	100	360	－	<0.05
無施肥（対標準施肥）		60	0.1	65	300	－	<0.05

＊吸収指数とは、試験栽培体中の各成分量比（対照肥料１００）

1) クロム

標準区のクロム吸収指数は無施肥や熔成りん肥より大きい。しかし倍量区では同等の値になることから、本試験に用いた植物（ヒロシマ菜）には、クロム吸収能に限界があり、その植物含有の限界量は、0.38 mg/kg-dry 程度であることが推察される。

一般的な植物体中のクロム濃度を調査した結果では、アルファルファ等の野菜で 0.11～0.91 mg/kg-dry との報告があることから、この範囲に入っている本結果の含有量は、食品として特に問題ない数値と言える。

2) セレン

セレンは、植物への吸収が全く見られなかったことから、特に問題とはならない。

3) アルミニウム

アルミニウムの吸収に関しては、試作スラグ、熔成りん肥、無施肥時で大きく変わらなかった。特に、無施肥時と試作スラグの間で吸収量に差異がなく、肥料中に含有されていたアルミニウムの植物への吸収限界は 300mg/kg-dry 程度と思われ、肥料中のアルミニウム濃度が高いからといって、より多くのアルミニウムが植物に吸収されるわけではないと言える。

従って、アルミニウムを多く含有する焼却灰を原料とした肥料を使用しても植物に含有されるアルミニウム量は、市販のものと変わらないと言える。

４．市場性の検討

肥料の流通ルートは大きく分けて、全農系と商社系に分けられている。これらの概略ルートを図13に示す。図に示すように、全農系は経済連から単位農協を通じて各農家へと供給されている。全農の化成肥料をはじめとする主要肥料の取扱量は、国内流通の70％程度を占めている。一方商社系は、肥料系の元売を通してホームセンター等へ販売しており、一般消費者を主な供給先としている。従って、りん肥料の流通においては、その多くを全農系が占めており、この中に入れるかどうかが流通の鍵と思われる。

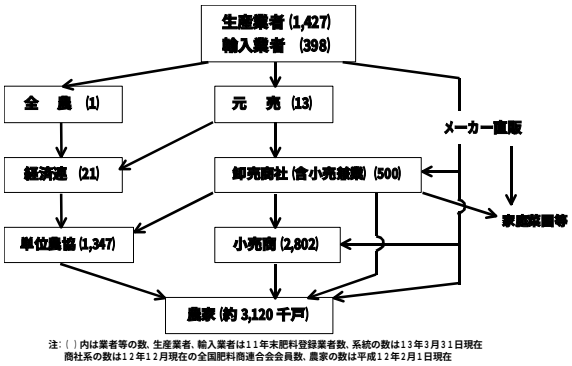


図１３　肥料の流通ルー

肥料の国内市場規模については、国内の化学肥料の販売額は、平成 11 年度で国内約 1,570 億円程度である。この内、熔成りん肥の市場は 50 億円/年程度である。前項で試算したように、製品販売価格を 15,000 円/t、製品製造量を 10,400t/年（30t/日×1.05t-製品/t-灰×330 日/年として）で設定したとしても 1.6 億円/年程度である。また、溶成りん肥の量的流通量は、平成 12 肥料年度（7 月～翌年 6 月）、海外からの輸入が P_2O_5 換算で約 1.7 万トン程度、国内生産量が約 1.8 万トン程度である。本技術により、実設備で 30ton/日で製造したとしても、1 万 ton/年(P2O5 換算で 2000t/年)程度であり、量的にも産業を圧迫することはなく十分流通可能であると考えられる。

５．関連法令等の検討

本技術により実際に製品を製造して流通、使用するには、土壌や農地への影響や、肥料としての品質、あるいは有害物（特に重金属）に関する法令等の基準を守る必要がある。そこで、製造した肥料を流通させるのに必要な関連法令について整理した。

下水汚泥焼却灰を埋立てたり、農地に利用する際には、廃棄物処理法や土壌対策汚染法、土壌の汚染に係る環境基準等の規制を受けることとなる。

表7に各法令等とその基準値（有害物）を示す。

表７(１)　下水汚泥焼却灰および肥料に関する関連法令

項　目 ＼ 法　令	肥料・農用地に関する法律			
	肥料取締法		農用地の土壌汚染防止等に関する法律	農用地における土壌中重金属類の蓄積に係る管理基準とその運用
１．概　　要	肥料の品質を保全し、その公正な取引を確保するため、肥料の規格の公定、登録、検査等を行い、もつて農業生産力の維持増進に寄与することを目的とする		農用地の土壌の特定有害物質による汚染の防止及び除去並びにその汚染に係る農用地の利用の合理化を図るために必要な措置を講ずることにより、人の健康をそこなうおそれがある農畜産物が生産され、又は農作物等の生育が阻害されることを防止し、もつて国民の健康の保護及び生活環境の保全に資することを目的とする	再生有機質資材の中にはその成分からみて，それらを長期過大に運用する等使用方法によっては，重金属等が土壌中に蓄積して作物の成育に影響が生ずることが懸念される。このため暫定的に管理指標，管理基準値を定める
２．基　準　値	熔成複合肥料	熔成りん肥		
	含有量	含有量	含有量	含有量
アルキル水銀				
総水銀				
カドミウム	りん及び加里の含有率1%につき0.000075 %	く溶性りん酸の含有率1%につき0.00015 %	1 mg/kg 米	
鉛				
ニッケル	りん及び加里の含有率1%につき0.005 %			
有機リン				
クロム	りん及び加里の含有率1%につき0.05 %			
六価クロム				
ヒ素			15 mg/kgDS	
シアン				
ＰＣＢ				
銅			125 mg/kgDS	
亜鉛				120 mg/kgDS
カルシウム				
トリクロロエチレン				
テトラクロロエチレン				
ジクロロメタン				
四塩化炭素				
1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾀﾝ				
1,1-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ				
ｼｽ-1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ				
1,1,1-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ				
1,1,2-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ				
1,3-ｼﾞｸﾛﾛﾌﾟﾛﾍﾟﾝ				
ﾁｳﾗﾑ				
ｼﾏｼﾞﾝ				
ﾁｵﾍﾞﾝｶﾙﾌﾟ				
ﾍﾞﾝｾﾞﾝ				
ｾﾚﾝ				
フッ素				
ホウ素				
チタン	りん及び加里の含有率1%につき0.02 %			
３．備　　考	現状、本技術により製造された肥料が該当するものはない。現在、公定規格の改正を申請中（平成15年3月申請）			

表７(２)　下水汚泥焼却灰および肥料に関する関連法令

法　令 項　目	肥料・農用地に関する法律		その他関連法令		
	土壌の汚染に係る環境基準		土壌汚染対策法		廃棄物の処理と清掃に関する法律
１．概　　要	環境基本法(平成5年法律第 91 号)第 16 条第1項による土壌の汚染に係る環境上の条件につき、人の健康を保護し、及び生活環境を保全するうえで維持することが望ましい基準(以下「環境基準」という)並びにその達成期間等		土壌の特定有害物質による汚染の状況の把握に関する措置及びその汚染による人の健康に係る被害の防止に関する措置を定めること等により、土壌汚染対策の実施を図り、もって国民の健康を保護することを目的とする		廃棄物の排出を抑制し、及び廃棄物の適正な分別、保管、収集、運搬、再生、処分等の処理をし、並びに生活環境を清潔にすることにより、生活環境の保全及び公衆衛生の向上を図ることを目的とする
２．基　準　値					金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準
	溶出量	含有量	溶出量	含有量	溶出量
アルキル水銀	ND		ND		ND
総水銀	0.0005　mg/1		0.0005 mg/1	15 mg/kgDS	0.005 mg/1
カドミウム	0.01 mg/1	農用地においては１ mg/kg	0.01 mg/1	150 mg/kgDS	0.3 mg/1
鉛	0.01 mg/1		0.01 mg/1	150 mg/kgDS	0.3 mg/1
ニッケル					
有機リン	ND		ND		1 mg/1
クロム					
六価クロム	0.05 mg/1		0.05 mg/1	250 mg/kgDS	1.5 mg/1
ヒ素	0.01 mg/1	農用地（田に限る）においては 15 mg/kgDS	0.01 mg/1	150 mg/kgDS	0.3 mg/1
シアン	ND		ND	(遊離シアン) 50 mg/kgDS	1 mg/1
ＰＣＢ	ND		ND		0.003 mg/1
銅		農用地（田に限る）においては 125 mg/kgDS			
亜鉛					
カルシウム					
トリクロロエチレン	0.03 mg/1		0.03 mg/1		0.3 mg/1
テトラクロロエチレン	0.01 mg/1		0.01 mg/1		0.1 mg/1
ジクロロメタン	0.02 mg/1				0.2 mg/1
四塩化炭素	0.002 mg/1		0.002 mg/1		0.02 mg/1
1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾀﾝ	0.004 mg/1		0.004 mg/1		0.04 mg/1
1,1-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	0.02 mg/1		0.02 mg/1		0.2 mg/1
ｼｽ-1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	0.04 mg/1		0.04 mg/1		0.4 mg/1
1,1,1-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ	1 mg/1		1 mg/1		3 mg/1
1,1,2-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ	0.006 mg/1		0.006 mg/1		0.06 mg/1
1,3-ｼﾞｸﾛﾛﾌﾟﾛﾍﾟﾝ	0.002 mg/1		0.002 mg/1		0.02 mg/1
ﾁｳﾗﾑ	0.006 mg/1		0.006 mg/1		0.06 mg/1
ｼﾏｼﾞﾝ	0.003 mg/1		0.003 mg/1		0.03 mg/1
ﾁｵﾍﾞﾝｶﾙﾌﾟ	0.02 mg/1		0.02 mg/1		0.2 mg/1
ﾍﾞﾝｾﾞﾝ	0.01 mg/1		0.01 mg/1		0.1 mg/1
ｾﾚﾝ	0.01 mg/1		0.01 mg/1	150 mg/kgDS	0.3 mg/1
フッ素			0.8 mg/1	4,000 mg/kgDS	
ホウ素			1 mg/1	4,000 mg/kgDS	
チタン					
３．備　　考					肥料取締法において、下水汚泥を原料とする場合、本基準が「その他の制限事項」となる場合がある

本技術により焼却灰を原料として製造した肥料は、農地、肥料に関する法令基準値を十分に満足している。しかし、実際に使用するにあたっては、基本的に「肥料取締法」の規制を受けることとなるが、従来の肥料区分では、本肥料が所属するカテゴリーがない。本技術により製造した肥料は、「新規肥料」として、公定規格の改正を申請中であり、新規格が定められれば、当該基準が適用されることとなり、その基準を満足すれば市場への出荷が可能となる。

６．まとめ

焼却灰を原料としたりん肥料製造技術について調査を行い以下の結果が得られた。

１）焼却灰性状の変動

主用成分は、りんおよびケイ素の含有率の変動が大きかった。焼却灰中のりん含有率は、肥料製品品質の良否を左右するため、製品化においてはりん含有率を安定化させる工夫が必要である。

２）製品品質の安定化

焼却灰中のりん含有率の変動に対しては、肉骨紛等の高りん含有廃棄物を利用すること品質の安定化が可能である。

３）肥料製造条件

るつぼ試験および実験設備における調査から、良好なりん肥料製品を製造するための最適製造条件が下記であることがわかった。

（１）溶融温度　1,350～1,400℃

（２）溶融時間　焼却灰中のクロム含有量が低い場合　２０分程度

焼却灰中のクロム含有量が高い場合　６０分程度

（３）添 加 剤　製品組成が、モル比で、$(CaO+MgO)/P_2O_5$ ＝ 5.5～6.0 程度

４）試作スラグの肥効及び植害

東部スラッジプラント焼却灰を使用して製造した肥料は、植物に対しての植害は全く見られず、肥効は対照肥料（熔成りん肥）に比べて、東部スラッジプラントで 8 割程度であった。

５)市場性

本技術により、実設備で 30ton/日で製造したとしても、1 万 ton/年程度である。現在の熔成りん肥流通量は、15 万 ton/年程度であり、かつ従来の市場以外の農業資材等としての流通も見込めることから、量的にも十分流通可能であると考える。

６）関連法令等の検討

肥料を市場へ出荷するためには、「肥料取締法」の規制をうける。現在のところ、本技術による肥料は、新規肥料として公定規格の改正を申請している。申請が認められると肥料登録を行うことで、流通が可能である。

参考文献

１）　化学便覧 基礎編Ⅰ　改訂４版，日本化学会編，丸善株式会社

２）　大橋茂（編）：無機化学全書Ⅳ-6 リン，丸善株式会社，p381，1965

３）　水谷潤太郎，栄養資源の物質循環と下水からのりん回収，再生と利用 Vol.24 No.91，2001

４）　ポケット肥料要覧 2001、(財)農林統計協会、2001

５）　農業生産資材情報センターホームページ：http://sizai.agriworld.or.jp/