

# 海水を利用したリン資源化技術 の実用化研究

## 1. 目的

近年、閉鎖性水域における窒素、リンによる富栄養化の問題が顕在化してきており、下水処理においても窒素、リンの排出量の削減が要求されてきている。一方、資源の有効利用の観点から、下水処理から有効な資源を回収する技術を確認することが求められている。

北九州市では、下水汚泥の海洋投棄の中止を決定したことにより、今後、消化汚泥の脱水量が増加する見込みであるが、嫌気好気活性汚泥法を採用しているため、返流水からのリンの負荷が増大し、放流水質に悪影響を与えることが懸念されている。また、洞海湾等の閉鎖性水域における富栄養化が問題となっており、今後、窒素、リンの排水基準の上乗せが行われる可能性がある。

本技術は、このような状況の中で下水処理からリンの回収を行い、そのリンを肥料として資源化するものであり、閉鎖性水域の富栄養化の防止、下水道資源の有効利用の促進に寄与するものである。具体的には、脱水分離液中のリンをリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)粒子として除去、回収するとともに、回収したMAP粒子を肥料として製品化する技術であり、リン回収に必要なマグネシウム源に経済性の観点から海水を利用すること、またMAPの肥料としての製品化までを行うことに特徴がある。

本実用化研究は、平成7年度から平成8年度の2

カ年度にわたって実施するものであり、海水を利用したリン資源化技術について、

- (1) 海水を用いることによるMAP製造における経済性の向上等
- (2) MAPの製品化までを含めた総合的な技術の確立
- (3) 回収したリンの高品質の肥料としての有効利用に関する検討、評価を行うことにより、本技術の確立を図ることを目的とするものである。

## 2. 研究内容

本実用化研究の主要な研究項目は、以下のとおりである。

- (1) 海水を利用したMAP製造及び製品化の前提条件
- (2) MAP製造及び製品化パイロットプラントの設計諸元
- (3) MAP製造及び製品化実験
- (4) 実用化に向けた施設の設計条件
- (5) MAP製品の品質向上
- (6) 市場性及び経済性

本年度は、MAP製造及び製品化の前提条件を検討するとともに、日明浄化センターにMAP製造パイロットプラントを建設し(図-1)、MAP製造実験を行った。また、MAPの肥料としての効果を確認するための肥効試験を実施した。これらをもとにMAP製造条件について検討するとともに、MAP製品化実験計画を策定した。

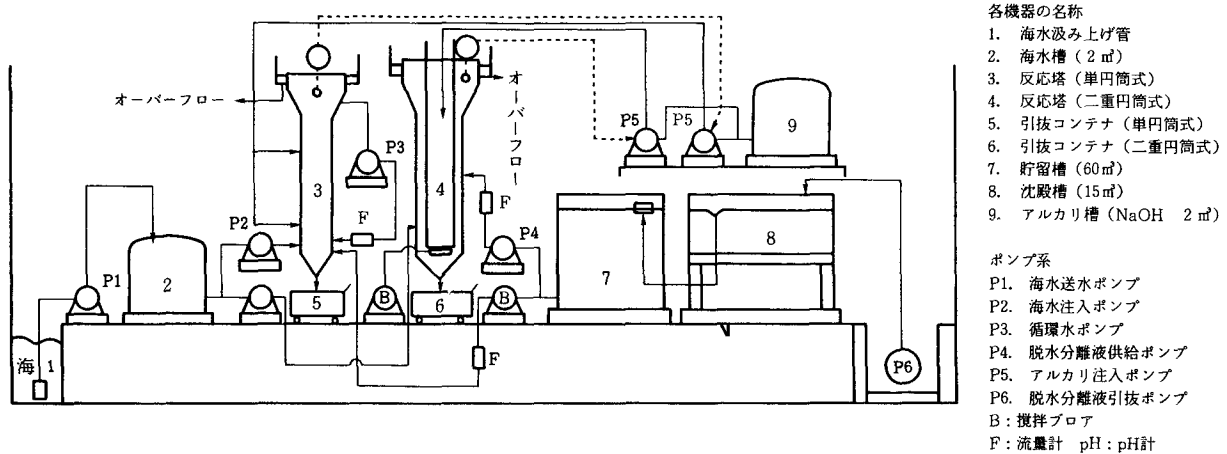


図-1 MAP製造パイロットプラント概要

### 3. 研究結果

#### 3.1 海水を利用したMAP製造の前提条件の調査

北九州市の各浄化センターにおけるリン除去の現状を踏まえて、海水を利用したリン資源化技術を導入した場合における放流水中のリン濃度の試算を行い、将来のリン濃度規制への対応について検討した。

北九州としての放流水のリン濃度の目標値はまだ決定されていないが、概ね0.5mg/ℓになる可能性が高いと考えられる。現在の各浄化センターでの嫌気好気活性汚泥法によるリン除去率は87.0~91.5%であり、現状で本技術（リン除去率70%）を導入した場合、いずれの浄化センターにおいても放流水のリン濃度は0.5mg/ℓを下回る結果となった。また、日明浄化センターにおいて消化汚泥の海洋投棄を中

止し全量脱水を行った場合の放流水のリン濃度の試算結果では、MAP法を導入することで、放流水のリン濃度は0.5mg/ℓ以下となった。

#### 3.2 MAP製造装置の最適操作条件の検討

MAP製造パイロットプラント（二重円筒式と単円筒式）を運転し、運転条件を変化させた場合のリン除去率との関係を探るとともに、MAPの生成量、性状・成分等の測定及び種晶の必要性について検討した。

##### (1) リン除去率の検討

二重円筒式では、pH無調整の下、処理水量が最大計画時の70%負荷で、T-P除去率は概ね70%、D-P除去率は75~80%が得られ(図-2)、目標値を達成できた。今後はLVを変化させ、ま

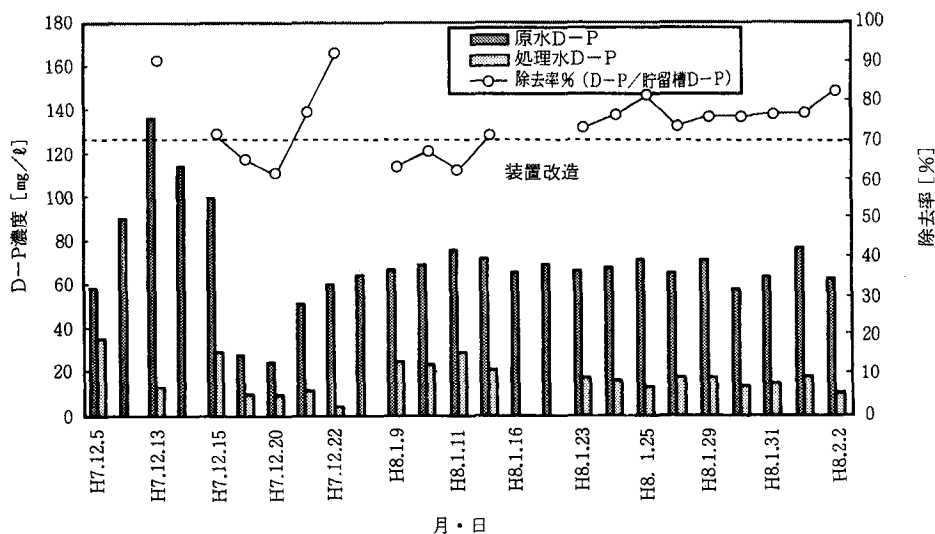


図-2 二重円筒式 D-P除去率

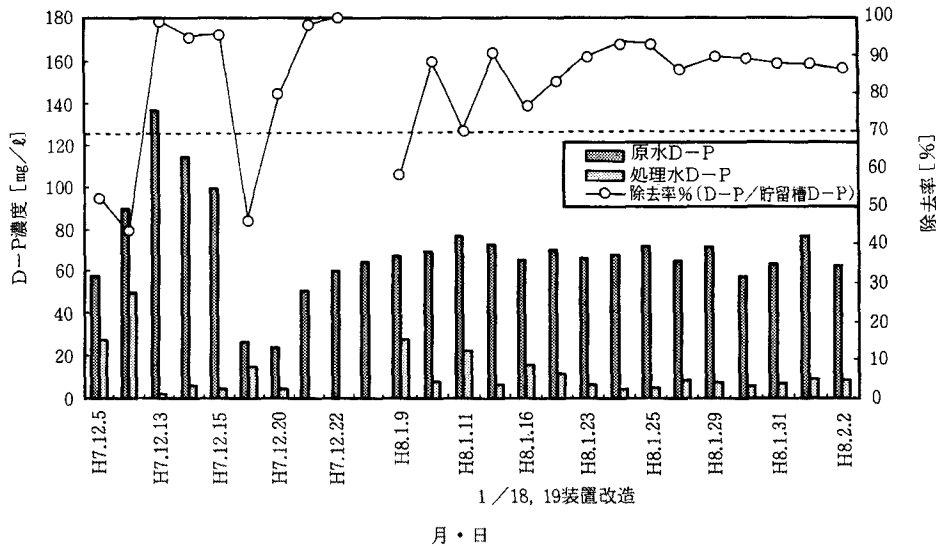


図-3 単円筒式 D-P除去率

た、MAP保持量 (MV) とリン除去率の関係を求める予定である。Mg/P比とリン除去率の関係は、現状では明確になっていないが、目標リン除去率を70%とした場合、流入原水のリン濃度の変動に対する安定性を考えるならば、Mg/P比は1.5~2.0が望ましい。(図-4)

単円筒式では、pH8.5に調整しており、処理量の変化に対してもT-P除去率80%、D-P除去率90%と安定した除去率が得られ(図-3)、目標値を達成できた。

Mg/P比に関しては、T-P除去率70%の場合、Mg/P比は1.2程度、T-P除去率80%の場合、Mg/P比は1.5以上であることが判明した。(図5)

今後はアルカリ剤の使用量を下げた運転を実施する予定である。

(2) 生成MAPについて

MAP製造装置から回収したMAP量は、両方式とも除去率から計算したMAP生成量とほぼ合致した。形状は、二重円筒式では0.71~0.85mmの粒子の割合が一番多かった。単円筒式では粒径1.5mm程度で、ほぼ均一であったが、平成8年1月以降実験条件の変更に伴いMAP粒子は小粒化し、灰色でもろい性状となった。成分は、両方式ともほぼ理論値通りであり、重金属等についても問題ない値であった。

今後は両方式についてLV等の運転条件と回収MAP粒径との関係を求めるとともに、単円筒式では二重円筒式と比べ、MAP粒子の色が灰色のもろい性状であることから、今後、反応方法、pH条件等との関係を詰めていく予定である。

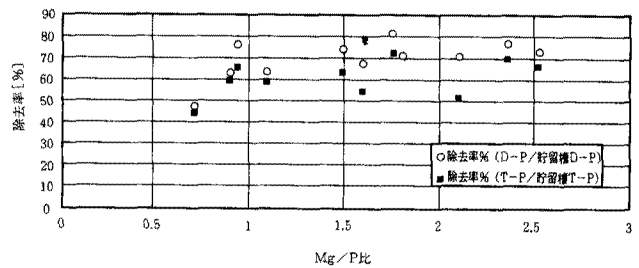


図-4 二重円筒式 Mg/Pとリン除去率

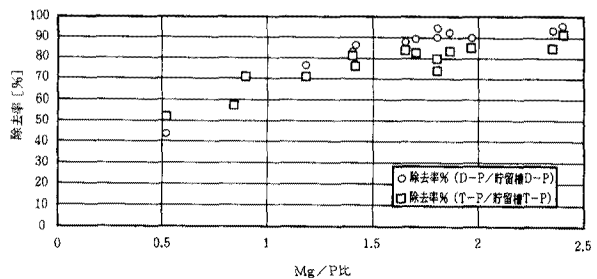


図-5 二重円筒式 Mg/Pとリン除去率

3.3 MAP製品化の前提条件の調査

(1) 製品化への法的手続きに関する調査

MAPを肥料として生産、流通、販売するために必要な肥料取締法に基づく登録及び届出の手続きについて調査した。

MAP及びMAP製品は普通肥料として扱われており、普通肥料には登録肥料、仮登録肥料、指定配合肥料があるが、MAP製品は登録肥料の範疇に入ると考えられる。

肥料取締法によると、登録肥料 (= 公定規格に

定められている肥料)の生産業者は、自らが生産しようとする肥料について、その銘柄ごとに農林水産大臣または都道府県知事の登録を受けなければならないとされている。また、肥料の販売を行う際には肥料の容器ごとに保証成分量などを明示した保証票を添付しなければならないと同時に、販売業者は肥料販売業務の開始を事業場の所在地を管轄する都道府県知事まで届け出なければならない。

## (2) MAP製品市場調査

最適なMAP製品化工程及び製品の適切な販売方法を検討するため、市場における競合製品の需給状況、価格、品質、流通・販路等を中心にMAPの市場性について調査した。特に、最も主要な市場であると予測される家庭園芸肥料については、重点的に調査した。

全国を対象とする市場調査の結果からは、リン酸肥料としての需給関係を見ると、家庭園芸用肥料に絞ったMAP製品の供給では、供給過剰問題が想定される。一方、農業用無機肥料は環境保全対応という課題を抱えており、MAP製品はこれらの課題に対しての適応性が高い製品と期待できる。したがって、MAP製品は特定の市場を対象としない緩効性無機肥料として、汎用性のある製品製造を考慮する必要がある。

また、北九州市における市場調査結果からは、農業分野で総耕地面積の約10%に現在使用しているリン酸肥料の代替品としてMAPを使用すると同時に、公園緑地でMAP生産量の約20%程度を消費することが可能であれば、需給関係が均衡することが分かった。

## (3) MAPの用途、肥料形状、肥料成分の検討

法的手続に関する調査及び市場調査に基づき、製品化するMAPの用途、肥料形状、肥料成分に関する目標値を設定するとともに、製品形状と成分バランスについて検討した結果、以下の二条件の製品を試作し、肥効試験等により条件を絞ることとした。(表-1)

① 製品形状は、粒状とタブレット状の二種類とする。

② 成分配合は、市販されているMAP製品と高度化成肥料に類似したものとする。

## 3.4 肥効試験

### (1) MAPの肥効に関する試験

MAPのリン酸あるいは窒素肥料としての効果を植物栽培試験により確認した。(表-2, 表-3)

この結果、供試したMAPの成分は、ほぼ理論値に等しく、有害元素含有量も極めて低く、肥料としての利用上全く問題とならない値であった。

また、コマツナを用いた栽培試験の結果では、MAP中の窒素は硫酸に匹敵する肥効を呈した。MAPの主成分であるリン酸はく溶性すなわち緩効性であり、対照肥料として用いた過リン酸石灰に比べてコマツナ中のリン酸含有量および吸収量は若干低下する傾向にあったが、コマツナの生育量は対照肥料区と同等であった。MAP中のマグネシウムに関しても、リン酸と同結果であった。

以上より、MAPはリン酸および窒素肥料として、極めて有効であることが確認され、「環境と土に優しいリサイクル肥料」をMAPのキャッチフレーズとすることが提案された。

### (2) MAPの土壤中での窒素の溶出に関する試験

MAP中のリン酸については、先に報告した栽培試験によりその肥効が緩効的であることが判明した。しかし、窒素については土壤中での挙動が明らかでない。そこで、一定量のMAPを土壤に施用して、畑条件での溶出性と硝酸化成作用に及ぼす影響を明らかにする試験を実施した。この結果、MAP中の窒素は、速効性化学肥料である硫酸アンモニウムに比較して溶出性が緩効的で、土壤の電気伝導率の上昇を抑制する効果があり、「根にやさしい窒素肥料」であることが分かった。

## 3.5 MAP製品品質向上方法の検討

MAP製品化の前提条件の調査結果を踏まえて、

表-1 MAP製品試作条件

| 形状     | 成分配合(%)<br>N-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O-MgO | 添加物及びMAPとの配合                        |
|--------|--|-------------------------------------|
| 粒状     | 4-25-4-14 (グリーンサムポット系)   | MAP:硫酸カリウム=10:1                     |
|        | 10-10-10-5 (オール10系)  | MAP:オキサミド:硫酸カリウム:ゼオライト=10:7.5:5.3:5 |
| タブレット状 | 4-25-4-14 (グリーンサムポット系)   | MAP:硫酸カリウム=10:1                     |
|        | 10-10-10-5 (オール10系)  | MAP:オキサミド:硫酸カリウム:ゼオライト=10:7.5:5.3:5 |

表-2 コマツナの発芽率、生育及び収量（リン酸肥料としての肥効）

| 試験区    | 施用量<br>(P-mg/ポット) | 発芽率<br>(%) | 草丈<br>(cm) | 葉長<br>(cm) | 葉幅<br>(cm) | 根長<br>(cm) | 収量(地上部)<br>(g/5株) | 根重<br>(g/5株) |
|--------|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------------|--------------|
| MAP    | 標準(100)           | 78.3       | 17.6       | 8.0        | 5.8        | 11.0       | 26.0              | 1.6          |
|        | 2倍(200)           | 81.7       | 16.6       | 8.0        | 6.3        | 11.7       | 26.6              | 1.9          |
|        | 3倍(300)           | 71.7       | 18.5       | 8.4        | 6.1        | 13.4       | 26.2              | 1.4          |
|        | 4倍(400)           | 65.0       | 18.5       | 8.5        | 6.3        | 15.5       | 27.6              | 1.8          |
| 過リン酸石灰 | 標準(100)           | 76.7       | 18.4       | 7.9        | 5.8        | 14.2       | 26.5              | 2.0          |
|        | 2倍(200)           | 80.0       | 18.8       | 8.5        | 6.4        | 14.2       | 26.4              | 2.9          |
|        | 3倍(300)           | 75.0       | 18.9       | 8.6        | 6.5        | 14.8       | 25.3              | 3.0          |
|        | 4倍(400)           | 65.0       | 15.3       | 8.2        | 6.1        | 13.5       | 24.4              | 1.5          |
| 標準区    | 硫安(25),<br>過石(25) | 73.3       | 15.8       | 6.5        | 5.0        | 16.3       | 17.4              | 2.7          |

表-3 コマツナの発芽率、生育及び収量（窒素肥料としての肥効）

| 試験区    | 施用量<br>(N-mg/ポット) | 発芽率<br>(%) | 草丈<br>(cm) | 葉長<br>(cm) | 葉幅<br>(cm) | 根長<br>(cm) | 収量(地上部)<br>(g/5株) | 根重<br>(g/5株) |
|--------|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------------|--------------|
| MAP    | 標準(100)           | 80.0       | 5.7        | 6.4        | 5.3        | 9.5        | 20.6              | 0.6          |
|        | 2倍(200)           | 86.7       | 18.4       | 8.4        | 7.1        | 14.2       | 25.6              | 1.4          |
|        | 3倍(300)           | 65.0       | 20.2       | 8.4        | 6.8        | 13.3       | 28.7              | 1.4          |
|        | 4倍(400)           | 73.3       | 19.1       | 9.5        | 6.9        | 12.3       | 29.5              | 0.9          |
| 過リン酸石灰 | 標準(100)           | 73.3       | 13.3       | 5.5        | 4.0        | 7.7        | 14.6              | 0.5          |
|        | 2倍(200)           | 68.3       | 13.5       | 6.0        | 4.8        | 4.8        | 16.7              | 0.4          |
|        | 3倍(300)           | 73.3       | 13.1       | 6.0        | 5.0        | 9.1        | 13.6              | 0.5          |
|        | 4倍(400)           | 60.0       | 6.3        | 3.1        | 2.5        | 3.7        | 3.7               | 0.1          |
| 標準区    | 硫安(25),<br>過石(25) | 73.3       | 15.8       | 6.5        | 5.0        | 16.3       | 17.4              | 2.7          |

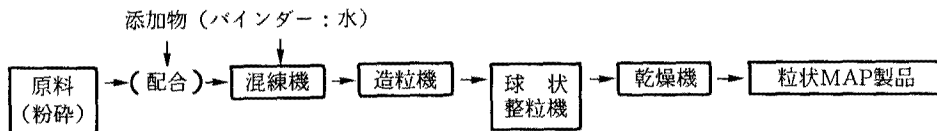


図-6 粒状MAP製品化工程

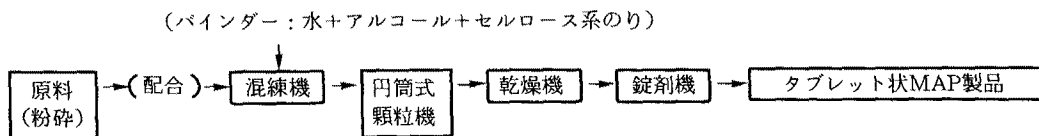


図-7 タブレット状MAP製品化工程

MAP製品（粒状、タブレット状）の試作実験を行った(図-6, 図-7)。また、この製品について品質（粒径の均一性、崩壊性）削除及び経済性の検討を行った。

(1) MAP製品の種類と形状

粒状製品の試作では、バインダーには水（注入量15～23%）のみを使用した。この結果、乾燥後の製品は強度は得られたが、製品を均一化するためには、造粒機での造粒方法の工夫が必要である

ことが分かった。また、粒度分布をみると、グリーンサムポット系の配合の場合には3.4～4.8mmの範囲に約73%、オール10系の配合の場合には2.4～4.8mmの範囲に約92%分布した。

タブレット状製品は、経口薬錠剤とほぼ同じ形状・外観であり、MAPから製品への歩留りは極めて良好であった。また、オール10系の配合にゼオライトを添加する場合は、水に崩壊しやすくなるため、使用バインダーに関する検討が必要であ

る。

## (2) 崩壊性試験

市販品肥料では、ほとんど水中崩壊性は認められなかった。一方、今回試作したMAP製品では、硫酸カリウムが添加されるグリーンサムポット系の製品については、粒状、タブレット状とも崩壊性は認められなかったが、硫酸カリウム、オキサミド、ゼオライトが添加されるオール10系の製品については、崩壊性が非常に高くなるという結果が得られた。これについては、製品のバインダーの種類を変えて試験を行ったが、いずれも崩壊性が確認された。

## (3) MAP製品化手法の経済性比較

タブレット状MAP製品化工程は、非常に高価な錠剤機を必要とするために、粒状MAP製品化工程に比べて2倍程度高くなることが分かった。一方、バインダー費用を除く運転管理費については、粒状MAP製品化工程とタブレット状MAP製品化工程に大きな差はみられないものの、バインダー費用まで含めるとタブレット状MAP製品化工程の方が高くなった。

## 4. まとめ

本研究では、北九州市としての放流水中のリン濃度の目標値は0.5mg/lになることが予想されることから、これを達成することを目標にMAP製造実験を実施することとした。

本年度の実験結果では、二重円筒式の場合にはT-P除去率で概ね70%、D-P除去率で75~80%が得られ、単円筒式の場合にはpH8.5のもとT-P除

去率で80%、D-P除去率で90%と安定した除去率が得られ、目標値をほぼ達成できる運転条件が得られたところである。

一方、MAP製品化については、製品化にあたっての法的手続きに関する資料等を取りまとめ、農業分野や公園緑地に市場性があることが分かった。また、肥効試験によりMAPはリン酸あるいは窒素肥料として極めて有効な資材であることを確認するとともに、その溶出性が緩効的であり植物の根にやさしい窒素肥料であることが判明した。平成8年度の製品化実験に向けた製品試作結果からは、粒状、タブレット状のMAP製品について、特に粒径の均一性、崩壊性といった品質に重点を置いた調査が必要であることが分かった。

## 5. 今後の課題

平成7年度の調査結果を踏まえ、今後の検討課題をあげる。

### (1) MAP製造装置の最適操作条件の検討

今後は運転範囲を広げ、十分な運転特性を把握し、リン高濃度実験における最適操作条件等の確立を目指す。また、パイロットプラントから実装置への展開性に関する検討を行う。

### (2) 肥効試験

緩効性等、MAP製品の特徴についての効果を確認するとともに、市民へのアピールを図るために、展示用の圃場試験を行う。

### (3) MAP製品品質向上方法の検討

MAP製品化に向けて、使用バインダー、成分配合及び経済性等に関する検討を行う。

## ● この調査に関する問い合わせは

研究第一部長

佐藤 和明

研究第一部主任研究員

鎌田 勝美

研究第一研究員

井上 茂治