

海水を利用した リン資源化技術の実用化研究

1. 目的

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。しかし、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。

この対策として、MAP法によるリン回収技術が注目を集めているが、実用化にあたっては、MAP製造における経済性、さらには、回収したリンの安定的な有効利用に配慮することが求められている。

海水を利用したリン資源化技術は、下水処理の過程でリンの回収を行うとともに、そのリンを肥料として資源化するものであり、リン回収に必要なマグネシウム（Mg）源に経済性の観点から海水を利用すること、また、リンの回収から肥料としての製品化までを含めた技術であることを特徴としている。

本実用化研究は、平成7年度から平成8年度の2カ年度で実施され、本技術について、

- (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製造パイロットプラント及びMAP製品化装置から得られるデータを基に、MAP製造及び製品化の最適操作条件を求め、本技術の実施設への適用性について検討した。一方、MAP及びMAP製品の肥料効果を確認し、さらに、広く市民に認知してもらう目的で、展示用圃場試験を行った。また、これらの結果を踏まえて、MAP製品品質向上方法を検討するとともに、市場性及び経済性に関して検討を加えた。

3. 研究結果

3.1 MAP製造装置の最適操作条件の検討

MAP製造実験から得られる各種データを基に、製

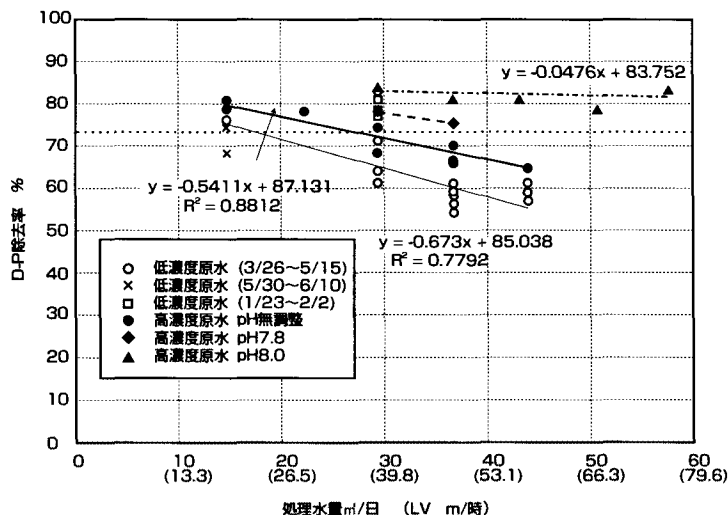


図-1 二重円筒式 D-P除去率

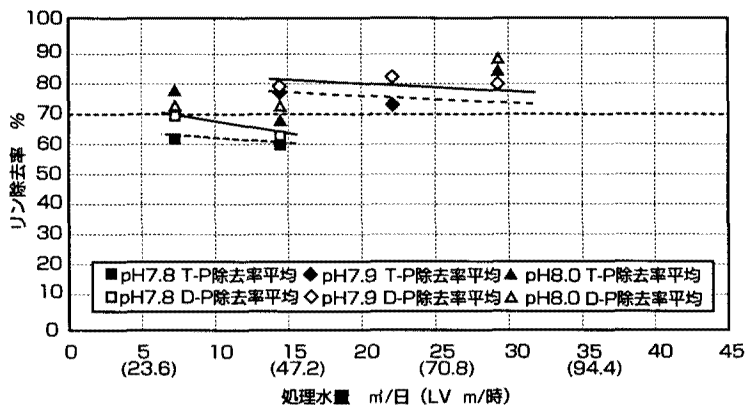


図-2 単円筒式 リン除去率 (高濃度原水)

造装置の最適条件を求め、本技術の実施設への適用性、計画条件を検討した。また、Mg源として海水を用いた特性を検討するとともに、経済性に関して検討を加えた。

(1) 原水水質

実験の原水には、当初、ベルトプレスろ布洗浄水を含んだリン濃度が低濃度（概ね60～80mg/l）の脱水分離液を使用した。リン除去の効率化を図るために、ろ布洗浄水を含まない高濃度（概ね100～150mg/l）のものを使用して実験を継続した。しかし、高濃度原水には、未反応の高分子凝集剤が残存しており、この影響を除くため原水の前曝気を行えるようにプラントを改造した。

(2) リン除去率の検討

二重円筒式においては、低濃度原水では、処理水量22m³/日（LV29.2m/時、容積負荷4.1kg/m³・日）以下で、D-P除去率は70%以上となった。高濃度原水では、処理水量30m³/日（LV39.8m/時、容積負荷9.5kg/m³・日）以下で、D-

P除去率、T-P除去率とも、70%以上となった。（図-1）また、MV（MAP表面積）とリン除去率の関係を検討した結果、低濃度原水による実験では、MVを3.3%までに低下させたときにD-P、T-Pとも除去率の低下が見られたが、高濃度原水による実験では、MVを4～12%（循環MAP表面積50m²～151m²）の範囲で変動させてもリン除去率はほぼ一定であった。しかし、パイロットプラントの運転に当たっては、安定した運転のため、100m³以上の種晶が存在した方が良く考えられる。

単円筒式においては、低濃度原水では、pH8.3以上のとき処理水量43.2m³/日（LV102m/時）において、D-P除去率は85%程度、T-P除去率は80%程度であった。低濃度原水による実験における処理水pHとリン除去率の関係をみると、低濃度原水では処理水pHが高いほどリン除去率は高くなる傾向が認められ、D-P除去率80%以上を安定して得るためには処理水pHを8.1以上に調整する必要がある。高濃度原水では、pH7.8以下ではリン除去率の低下、pH8.0以上では生成MAPが

汚泥状となった。(図-2) この生成MAPの性状は処理水の一部を循環することにより改善され、循環水量/処理水量比3以上、pH7.9、処理水量14.4m³/日(LV34m/時)以下の条件で、D-P除去率80%、T-P除去率75%前後が得られ、生成MAPの性状も良好となった。なお、このpHを確保するためのアルカリ注入量は、平均370ml/m³(20%NaOH)であった。

(3) MAP製造装置の最適操作条件の検討

日明浄化センターにおける試算では、放流水のリン濃度を0.5mg/l以下にするためには、MAP法による消化汚泥脱水分離液のリン除去率は70%以上を確保する必要がある。このため、高濃度原水を用いた運転結果から、D-P除去率を二重円筒式で75%、単円筒式で80%とし、このリン除去率を達成するための運転操作条件をまとめた。(表-1)

二重円筒式における最適操作条件は、pH7.8程度、MV11%、MAP表面積100m²以上、粒径1.4mm以下、Mg/Pモル比1.5以上、エアリフト空気量最大130 m³/m²・時、処理水量30.0m³/日(LV39.8m/時)であった。単円筒式における最適操作条件は、pH7.9、MAP体積/反応部容積比約40%、Mg/P比1.5以上、処理水量14.4m³/日(LV34m/時)以下、循環比3倍以上であった。しかし、単円筒式は低濃度原水では安定した処理性能が認められたが、高濃度原水においては狭い運転操作範囲であった。

(4) マグネシウム(Mg)源に海水を用いる効果

Mg源として海水を用い、Mg/P比を1.5以上で運転すれば、特別な注入制御等をしないで、安定したリン除去率が得られるとともに、原水リン濃度の変動に対しても運転管理が容易であることが分かった。

これに対して、Mg源に塩化マグネシウムや水酸化マグネシウムという薬品を使用する場合には、その薬品費の負担が必要となること、また、MAP製造においては、無駄のない添加が必要であり、そのための設備が複雑化するとともに、薬品の取り扱い性等運転管理面での課題があることから、海水を使用することの効果が高いことが分かった。

なお、海水利用量は、日明浄化センターの脱水分離液を全量本技術により処理したと仮定した場合でも、浄化センターへの流入水量の約0.04%にすぎず、水処理に影響を与えるものではないと判断される。

(5) 経済性の検討

日明浄化センターへの実施の導入を仮定した場合、建設費及び維持管理費も含めたMAP製造装置の製造MAP1kg当たりの製造経費は、二重円筒式で約336円/kgMAP、単円筒式で約298円/kgMAPとなった。単円筒式の方が安価となった要因は建設費の差によるものであるが、維持管理費のみをみると、二重円筒式で約56円/kgMAP、単円筒式で約64円/kgMAP、と二重円筒式の方が約10%低かった。

3.2 MAP製品化装置の最適操作条件の検討

平成8年度は、MAP製品化パイロットプラントを建設し、このプラントを用いて、製品化実験を行った。(図-3)

表-1 各反応塔の最適運転条件

操作条件	二重円筒式	単円筒式
アルカリ注入	基本的に不要	必要
pH	pH7.8程度	pH7.9
処理水量 m ³ /日 (LV m/時)	30 39.8	14.4 34
MV %	11	MAP体積/反応部容積 =約40%
MAP表面積 m ²	100m ² 以上	2.1以下
MAP粒径 mm	1.4以下	2.1以下
Mg/Pモル比	1.5以上	
エアリフト空気量 m ³ /m ² ・時	最大130	—
循環水量/処理水量比	—	3以上
種品の必要性	必要	
沈殿池	滞留時間20~30分、水面積負荷3.5/時以下	

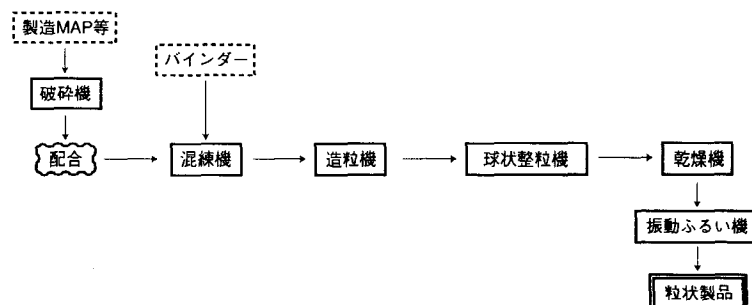


図-3 MAP製品化工程

表-2 MAP製品化実験

実験項目	配合条件			製品性状		歩留 (%)	備考
	原料	N:P ₂ O ₅ :K ₂ O	バインダー	水中崩壊性	硬度 (kg)		
RUN 1	MAP+硫加	4:25:4	水	A	4.8	73	
RUN 2	MAP+オキサミド+硫加+ゼオライト	10:10:10	水	E	1.0	92	
RUN 3	MAP+硫安+硫加	10:10:10	水	A~C	1.5	79	
RUN 4	MAP+硫安+硫加	10:10:10	水	F	0.7	54	MAP, 硫安破碎せず
RUN 5	MAP+硫安+硫加	6:18:6	水	A	1.1	72	MAPに対する硫酸塩化率 1:1
RUN 6	MAP+硫安+硫加+ゼオライト	9:9:9	水	F	4.6	76	
RUN 7	MAP+硫安+硫加	10:10:10	CMC	F	2.3	69	
RUN 8	MAP+硫安+硫加	10:10:10	PVA	C	2.4	70	
RUN 9	MAP+IB尿素+硫加	12:12:12	水	F	0.2	82	
RUN10	MAP+IB尿素+硫加+ゼオライト	10:10:10	水	F	0.3	74	
RUN11	MAP+IB尿素+硫加	12:12:12	CMC	E	1.1	75	
RUN12	MAP+IB尿素+硫加	12:12:12	PVA	E	0.2	79	
RUN13	MAP+硫安+IB尿素+硫加	11:11:11	水	F	1.1	80	

(1) 配合条件と製品性状に関する検討

配合条件によるMAP製品の水中崩壊性、硬度、粒径及び歩留まりを測定した。(表-2)

水中崩壊性については、RUN1、RUN3、RUN5といったMAPに硫酸カリウムのみあるいは硫酸アンモニウムと硫酸カリウムを添加した製品が最も低かったが、窒素分としてオキサミド、I. B. 尿素を添加したものは水中崩壊性が高くなった。

特に、ゼオライトを添加したものは、原料に関わりなく水中崩壊性が高くなった。また、CMC溶液やPVA溶液といったバインダーを加えても水中崩壊性は低くならなかった。

製品硬度については、水分添加量が少ないと高くなり、添加量が多くなると低くなる傾向が認められた。また、窒素分としてI. B. 尿素を用いた製品と比較して、硫酸アンモニウムを用いた製品の方が硬度が高かった。MAP+硫酸アンモニウム+硫酸カリウムの組み合わせの製品の場合、ゼオライトを添加することによって硬度が高くなった。

製品の粒径については、目標の粒径を3~5mmとしたが、添加水分量が少ないと、粒径の小さなものが増え、添加水分量を増やすと、大粒径のものが増加する傾向が見られた。

また、歩留まりについては、最終的に得られた製品総重量は、投入原料総重量に対して全体的に概ね70~90%前後であった。なお、連続運転により、歩留まりはさらに向上すると考えられる。

(2) MAP製品化装置の最適操作条件の検討

MAP+硫酸アンモニウム+硫酸カリウムの組み合わせの製品について、製品化装置の最適操作条件を検討した。(表-3)

造粒については、ダイスの径3mm、深さ6mmのものによる製品の硬度が最も高くなった。また、整粒については、整粒時間が長いほど、製品硬度が低くなる傾向が認められ、回転数としては250~500rpm程度が適当であると判断された。乾燥温度に関しては、温度80℃、時間4~10時間程度で製品を乾燥させた場合に、製品の水中崩壊性が低く、硬度の高い製品を安定的に得られることが確認された。

今回は、MAP+硫酸アンモニウム+硫酸カリウムの組み合わせのMAP製品についての最適操作条件を検討したが、MAP製品は、原料の組み合わせ、その成分量、製品化条件により、完成製品の性状を調整することができ、これにより、緩効的、あるいは速効的な、あらゆる用途に適応した製品を製造することが可能である。このため、それぞれの用途に応じて運転操作条件を変更することが必要である。

(3) MAP製品化の経済性

表-3 MAP製品化装置最適操作条件

混練機		造粒機ダイス		整粒機		乾燥		
投入量 (ℓ)	混合時間 (分)	径 (mm)	深さ (mm)	整粒時間 (秒)	回転数 (rpm)	投入量 (ℓ)	温度 (℃)	乾燥時間 (時間)
3.0	3	3	6	30	483	0.2~0.3	80	4~10

日明浄化センターへの実施の導入を仮定した場合、製品化施設の建設費及び維持管理費を含めたMAP製品化装置のMAP製品1kg当たりの製造経費は、オール10系のMAP製品で、135～149円/MAP製品kgとなった。この価格では、市販製品に対し価格競争力が低いものと判断されるが、国庫補助金等の活用により、経費の削減は可能と考えられる。

3.3 肥効試験

(1) 展示用圃場試験

MAPの肥料としての利用を広く市民に認知してもらうことを目的に、北九州市内の公園（グリーンパーク）において、展示用圃場試験を行った。試験は、張り替え用芝生、露地花壇及び温室内に設置したプランターの3ヶ所で実施した。なお、施肥設計に当たっては、MAPを基本とし、N成分として硫酸アンモニウム、K成分として硫酸カリウムを用いた。また、標準肥料には公園で用いられている市販製品を用いた。

芝生については、刈り込みと、追肥を行いながら実験を行った。刈り取った芝の重量測定の結果から、生育量は標準区とMAP+N、K区がほぼ同程度か、もしくはMAP+N、K区の方がやや多く、MAPのみの区の生育量は少なかった。また、90日以降のMAPのみの区と無施肥区とを比較すると、MAPのみの区の方が生育が良くなった。これらの生育差は、窒素の成分量や溶出速度の違いによるものと考えられるが、MAPは速効性の窒素及びカリ分を添加することにより、市販肥料と遜色無い肥効を示すことが確認された。

露地花壇について、各試験区の生育状況を比較すると、標準区及びMAP+N、K区の生育は同程度であったが、窒素もしくはカリ分のみを補正した区は標準区よりやや生育が劣った。MAPのみの区においては生育が悪く、MAP+P区は7試験区中最も生育が悪かった。このように、MAPを花壇の肥料として用いる場合には、MAPのみよりはN、Kを補正した方が望ましく、また、窒素分及びカリ分（速効性）を添加することで、市販肥料と遜色無い肥効が得られることが確認された。

プランターについては、ペゴニアを用いて、残った株から各試験区の生育状況の違いを観察するという実験を行った。生育状況の差を大まかに見ると、一番生育状況が良いのは標準区、MAP+N、K区であり、次にMAPのみの区、成育状況が低かったのはMAP製品（グリーンサムポット系）区であった。プランター試験では、生育状況の差は

花壇ほど明確ではなかったが、同様の傾向が認められた。但し、グリーンサムポット系のMAP製品は、土中での崩壊性が極めて低かったことから、肥料成分が有効に利用されなかったものと考えられ、K成分を補正しているにも関わらず、MAPのみの区よりもかえって生育が劣った。このことから、MAPの製品化に当たっては、製品の適度な崩壊性や粒径についても検討する必要があると考えられる。

(2) MAP肥効試験

MAP製品のリン酸及び窒素肥料としての肥効を植物栽培試験により確認した。

MAP製品の肥効は、粒砕したMAPに硫酸カリウムを混合して造粒すると、堅く固結しすぎるため、窒素とリン酸の速効的肥効が著しく劣ることが分かった。しかし、これは、MAP本来の持つ肥効特性としての緩効性が強化されたと見なすこともできる。

MAP製品の速効的肥効を期待するためには、造粒されたMAP製品の土壌中での崩壊性を高めることが必要であるが、この方法としてゼオライトを添加することが考えられる。また、MAP製品を施用した土壌の電気伝導率は、同量の硫酸アンモニウム・過リン酸石灰・塩化カリウムを施用した土壌に比べて著しく低い。（図-4）すなわち、MAP製品は、植物の根にやさしいリサイクル肥料といえる。

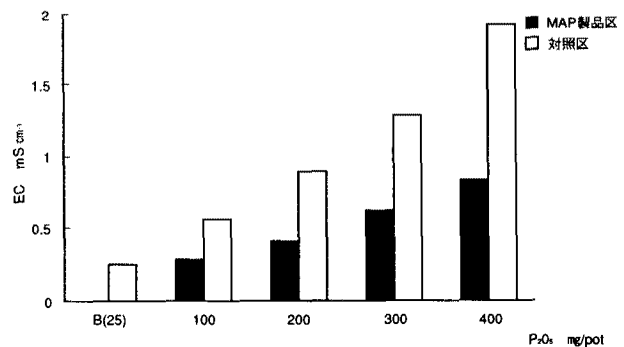


図-4 MAP製品の施用が土壌の電気伝導率に及ぼす影響

さらに、MAPのリン酸肥料としての肥効は、その粒径により相違し、MAPの粒径を変えることにより、肥効を調整できることが分かった。また、MAP製品と市販肥料との比較でも、両者の肥効の差は認められなかった。

以上より、MAPはリン酸及び窒素肥料として極

めて有効な資材であり、環境と土にやさしいリサイクル肥料といえる。

3.4 品質向上方法の検討

MAP製品については、肥効試験により市販品と同等の効果を示すことが確認されたが、さらに製品製造工程における原料の組み合わせ、配合比、粒形等により、速効性、緩効性の肥料効果の早さ、肥効成分の調整ができること、また、MAP製品は比較的肥料成分の溶出率が低く、土壌の電気伝導率も高めないという特徴がみられ、環境保全型の農業資材であるということが分かった。現在、肥料業界ではこのようなタイプの製品開発に努力しており、製品に対する潜在需要は非常に高いと考える。また、肥効試験で示された緩効性を生かした製品を製造することにより、市場競争力を品質的にも、経済的にもより強化できることが考えられる。

3.5 MAP製品の市場性及び経済性の検討

本技術により得られるMAP製品の市場性については、実規模プラントから製造されるMAP量は約130t/年であり、これをオール10系の製品に製品化すると、約360t/年となる。これをもとに北九州市における需給関係を見ると、公園・緑地関係が約75%の需要量を示し、農業分野では約18%の供給量となる。このことは潜在需要の開拓を十分行えば北九州市の行政区域内での消費が可能であることを示している。また、農業分野での需要があれば需要関係が大きく好転し、需要に応じきれないことも予想される。

また、MAP製品単価は、緩効性の家庭園芸用肥料としては競争力はあると考えられるが、一般的な農業生産での利用は、単価が高く競争力に乏しいことが予想される。しかし、本技術は下水処理における高度処理として適用され、回収したリン資源はさらに利用価値の高い高品質の肥料として有効利用するというものである。このため、経済性については、単に、製品価格だけでの評価では十分でなく、水環境保全への効果や高品質としての製品価値を考慮する必要があるものと考えられる。

4. まとめ

本実用化研究においては、MAP製造における海水を用いる有利性が確認されるとともに、MAP製品化においては、用途に応じた高品質のMAP製品の製造ができること、また、MAP製品が環境と土にやさしい肥料として高品質の肥料であることが分かった。

一方、本実用化研究の目的としては、MAP製造技術における、海水利用による装置の効率化及び経済性の向上を目的とするだけではなく、回収したMAPを、高品質な肥料として製品化するという、一連の技術としての確立を図ることを目的としてきた。この点に関しては、MAP製造における種晶の製造及び製品化において必要な設備（破碎機、乾燥機、篩い分け機等）を共有することにより、効率的かつ経済的なシステムの構築ができることが分かった。

このように、効率的且つ経済的な海水を用いるMAP製造技術から、MAPの肥効特性を踏まえたMAP製品化技術までの一連の技術の成果が得られたことにより、実用化に向けて技術の確立ができたと考えられる。

今後は、リン除去を行うことによる水環境の保全、枯渇化していく資源のリサイクルへの寄与等の観点から、本技術が実用化されていくことが期待される。

5. 実用化の際の留意事項

平成7～8年度における本実用化研究から、実用化に向けた成果が得られたが、実用化の際には次の事項について、留意することが必要である。

- (1) 経済性の検討から、MAP製品化費用が高い結果となったことから、将来の対策としては広域的処理場等によるMAP製造量の増大化に伴うコストダウン化の検討やリン資源のリサイクルの観点からの認識を啓蒙していく必要がある。
- (2) MAP自体を肥料の原料として民間会社に渡している例があるが、MAP製品の製造について、自治体の立場として、流通・販路をどのように位置づけていくか検討する必要がある。

●この研究に関する問い合わせは

研究第一部長	山根	昭
研究第一部主任研究員	鎌田	勝美
研究第一部主任研究員	磯野	益美
研究第一部主任研究員	井上	茂治