

(55) バッチプラントでの硫酸を用いた鶏ふん焼却灰からのリン回収に関する研究

土手 裕^{1*}・関戸知雄¹・太田靖子²・鈴木祥広¹

¹宮崎大学工学部土木環境工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1)

²南国興産株式会社 品質管理課 (〒885-1311 宮崎県都城市高城町有水 1941)

* E-mail:dote@civil.miyazaki-u.ac.jp

鶏ふん焼却灰からリンを回収するために、リンを溶出させる酸として安価な硫酸を用い 100kg の処理能力を有するプラントを運転し、薬品費や回収物の利用可能性を評価した。回収プロセスは硫酸によりリンを溶出させた後、塩化カルシウムを加えて硫酸を除去した後、消石灰を加えリン酸カルシウム塩としてリンを回収するものである。その結果、回収物当たりの薬品費は、リン溶出 pH1.6、硫酸に対する塩化カルシウムの添加モル比 0.40、回収 pH10.5 で最も安価(66 円/kg)であった。このときのリン回収率は 57%、回収物収率は 42%であった。回収物は飼料・肥料として含有物量の観点から利用可能であった。回収物は回収 pH が 6.5 以下では $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ が、それ以上ではアパタイトが主要成分であった。

Key Words: phosphorus material recovery, economics, batch plant, chicken manure incineration ash

1. はじめに

南九州は畜産業が盛んであり、家畜排せつ物が多く発生している。現状ではその多くは堆肥化されているが、過剰な農地への還元により窒素による地下水汚染が問題となっている。こうした問題を一つの背景として、宮崎県では平成 15 年からブロイラー由来の鶏ふん焼却が開始され¹⁾、鹿児島県でも平成 18 年度に鶏ふん焼却施設が稼働を始めた。鶏ふんの焼却を行うことで窒素を大気へ還元することができるため、著者らの推定では宮崎県では農地還元可能な家畜排せつ物堆肥と化学肥料由来の窒素量の約 3 割を削減することが可能である²⁾。

焼却により鶏ふん中に含まれるリンは焼却灰中に濃縮される。宮崎県では、鶏ふん焼却灰は化成肥料としてあるいは、硫酸と配合して配合肥料として利用されているが、焼却灰の pH が高いために、化成肥料として利用する場合は施肥量が制限される。また、配合肥料製造の際に硫酸と高アルカリの焼却灰が反応してアンモニアガスが発生するため、焼却灰の配合肥料への添加率を制限せざるを得ない状況である。このように、鶏ふん焼却灰は高 pH のため利用量が限定されるため、より広い用途の開発が望まれている。リンは農作物の生育に必須の元素であり、同時に多岐にわたり工業製品としての利用もあるが、日本はその全量を輸入に頼っている。また、リンは枯渇性資源であることから、これまで廃棄あるいは土壌へ

過剰に還元されていたリンを国内で循環あるいは有効利用する技術を開発することは重要である。

焼却灰からのリン回収方法として、下水污泥焼却灰からのリン回収方法が検討されているが、下水污泥焼却灰は有害重金属を含有するため、酸抽出法を用いた場合の回収物への移行が懸念され、アルカリ抽出法では抽出率が酸を用いた場合に比べて低いという欠点がある³⁾。鶏ふん焼却灰は下水污泥焼却灰に比べて比較的重金属含有量が少なく、酸抽出法が適用できると考えられた。

筆者等は鶏ふん焼却灰からリンを回収する方法としてピーカー規模の実験を行い、鶏ふん焼却灰から酸を用いてリン溶出液を作成し、アルカリ添加により pH を調整することでリン酸水素カルシウムあるいはアパタイトを主成分とする回収物が得られることを報告している⁴⁾。その中で、塩酸を用いた場合、製品 1 kg 当たりの推定薬品費が 99 円であり採算性に問題が生じる可能性を指摘した。

そこで、本研究では薬品費を改善させるために塩酸の代わりにより安価な硫酸を用い、またピーカーレベルから鶏ふん焼却灰 100kg を処理できるプラントにスケールアップを行い、薬品費の評価および回収物の肥料・飼料としての評価を行った。

2. 実験方法

表-1 鶏ふん焼却灰の組成(%)

Cl	P*	Na	Mg	K	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Pb	Ni	Cr	SO ₄
4.6	9.7(17)	2.7	4.2	18	21	0.11	0.01	0.06	0.002	0.00001 以下	0.001	0.03	0.04	0.02	4.7

*()はク溶性リン酸

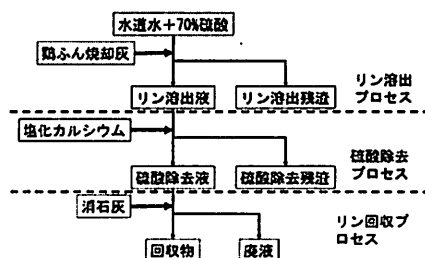


図-1 リン回収フロー

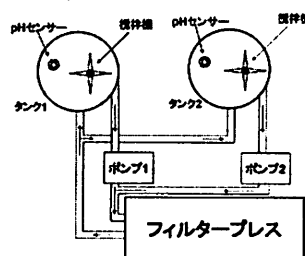


図-2 プラント概略

(1) 鶏ふん焼却灰

実験に用いた鶏ふん焼却灰はA鶏ふんボイラー発電炉（流動床式）より採取した。流動床炉ではあるが砂のような熱媒体は用いられていないため、採取した灰をそのまま用いた。表1に用いた灰の分析結果を示す。リンは約10%含まれおり、この値は以前に用いた同一施設の鶏ふん焼却灰や燃焼方法の異なる施設からの鶏ふん焼却灰中のリン含有量（それぞれ、12%, 9%）⁴⁾や文献5で報告されているプロイラー鶏ふん焼却灰(13%)と同程度であった。最も含有量の多い元素はカルシウムであり、次いでカリウムであった。重金属は0.1%以下であった。

(2) プラント概要

リン回収フローを図1に示す。また、プラントの概略を図2に示す。タンク1（容量1m³、外径1106mm、プラスチック製）に予め水道水450Lと70%硫酸（高杉製薬株式会社）を所定量だけ投入した後、鶏ふん焼却灰を100kg投入して攪拌を開始した。所定のpHになるように硫酸を追加しpHを調整した。所定pHに達してから20分間攪拌した後、pHメーター（株式会社トーケミ、型式NN-2000）によりpHを測定した。これをリン溶出pHと呼ぶ。溶液をフィルタープレス（日本ろ過装置株式会社、800m/m×8室PFM-8C型）を用いてろ過し、ろ液をタンク2（タンク1と同様の仕様）で受けた。なお、ろ過開始時のろ液は懸濁成分が混じっていたので、ろ過開始直後はろ液をタンク1に戻し、ろ液が清澄であることを確認してからろ液をタンク2に送った（以後、この方法を循環ろ過と呼ぶ）。また、タンク1に残った残渣は水道水を用いて洗い出し、全量フィルタープレスに送った（以降の硫酸除去プロセス、回収プロセスのろ過でも同様の操作を行った）。ろ過が終了してタンク2に得られたろ液をリン溶出液と呼び、フィルタープレスで分離された残渣をリン溶出残渣と呼ぶこととする。

リン溶出液中の硫酸を除去するために、リン溶出液に所定量の塩化カルシウム（セントラル硝子株式会社）を加えた。約20分攪拌後、フィルタープレス

を用いて循環ろ過し、ろ液をタンク1に送った。ろ過が終了してタンク1に得られたろ液を硫酸除去液と呼び、フィルタープレスで分離された残渣を硫酸除去残渣と呼ぶこととする。

回収物を回収するために、硫酸除去液に所定pHに達するように消石灰（江藤石灰工業株式会社）を加えた。所定pHに達してから20分間攪拌後、pHを測定し（これを回収pHと呼ぶ）、フィルタープレスを用いて循環ろ過し、ろ液をタンク2に送った。ろ過が終了してタンク2に得られたろ液を廃液と呼び、フィルタープレスで分離された残渣を回収物と呼ぶこととする。

(3) 分析方法

リン溶出液、硫酸除去液、廃液、鶏ふん焼却灰、リン溶出残渣、硫酸除去残渣、回収物について分析を行った。リン溶出残渣、硫酸除去残渣、回収物については、含水率を測定した。鶏ふん焼却灰、リン溶出残渣は硝酸・過塩素酸を用いて分解し、硫酸除去残渣、回収物については濃硝酸を用いて分解して、分析用試料液を得た。また鶏ふん焼却灰および、ろ過残渣の塩素分析用の試料を得るために、焼却灰あるいはろ過残渣20gと蒸留水200mLをポリ瓶に入れ200rpmで1時間振とうし、0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過したものを試料とした。

P、Ca、Na、K、Mg、Fe、Cu、ZnをICP-AES(Shimadzu, ICP-8100)を用いて分析し、硫酸、塩素についてはイオンクロマトグラフィー(DIONEX, QIC ANALYZER)を用いて分析した。

回収物の飼料としての評価のための分析は中外テクノス株式会社にて飼料分析法⁶⁾に則って行った。肥料としての評価については、ク溶性リン酸については肥料分析法⁷⁾に則り行い、それ以外の項目については飼料分析結果を用いた。これは両者の分析方法での試料の前処理（分析液の調整）はずれも塩酸による抽出を行っており、また回収物は容易に酸に溶解したことから分析法による大きな違いは無いと考えたからである。

また、硫酸除去残渣、回収物についてはX線回折

表-2 実験条件の目標値と実測値

Run	目標値			実測値		
	溶出pH	添加塩化カルシウム比	回収pH	溶出pH	添加塩化カルシウム比	回収pH
1	2	1.0	5	2.1	0.40	4.7
2	2	1.0	6	2.1	0.88	6.5
3	2	1.0	10	1.8	0.89	10.1
4	1.5	1.0	10	1.4	0.55	9.8
5	2.5	1.0	10	2.8	0.89	9.7
6	1.5	0.5	10	1.6	0.40	10.5
7	1.5	0.8	10	1.3	0.67	8.7
8	1	1.0	10	0.8	0.76	9.7
9	1	1.0	6	0.7	0.59	4.8

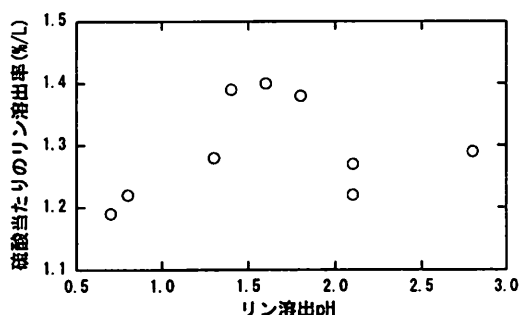


図-4 リン溶出 pH と添加硫酸当たりリン溶出率

分析(XRD)を行った (PANalytical、X'Pert PRO)。その際、硫酸除去残渣は 105℃で 1 日乾燥させて分析試料に用いた。回収物については乾燥させただけだとブロードなピークが得られたので、800℃、1 時間焼成した試料を分析に用いた。

3. 結果と考察

(1) リン溶出プロセス

表 2 に目標とした実験条件と実際の測定値を示す。硫酸除去のために加えた塩化カルシウムはリン溶出液中の硫酸に対する塩化カルシウムのモル比(以後、添加塩化カルシウム比と呼ぶ)を指標として条件を設定した。

図 3 にリン溶出 pH とリン溶出率(焼却灰中のリンに対するリン溶出液中のリンの重量比)の関係を示す。溶出 pH1.8 以下では、リン溶出率は 55-60%であった。溶出 pH を 1.8 より高くするとリン溶出率は低下した。図 4 にリン溶出 pH と添加硫酸当たりのリン溶出率の関係を示す。溶出 pH1.5 付近で添加硫酸当たりのリン溶出率が最も高くなり、この pH で最も効率よくリンを溶出させることが可能であった。溶出 pH が 1.5 付近より高くなると必要な硫酸量は減少するが、その効果以上にリン溶出率の減少が大きいため添加硫酸当たりのリン溶出率は減少した。また、溶出 pH が 1.5 より低くなると硫酸を添加して pH を下げてもリン溶出率が変わらなくなるため、添加硫酸当たりのリン溶出率が低下した。

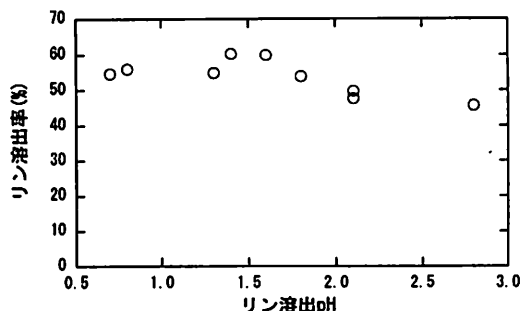


図-3 リン溶出 pH とリン溶出率

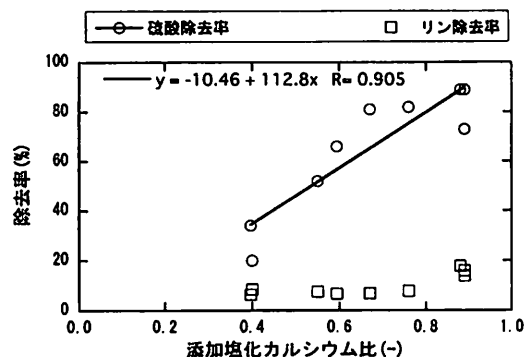


図-5 添加塩化カルシウム比と硫酸除去率、リン酸除去率

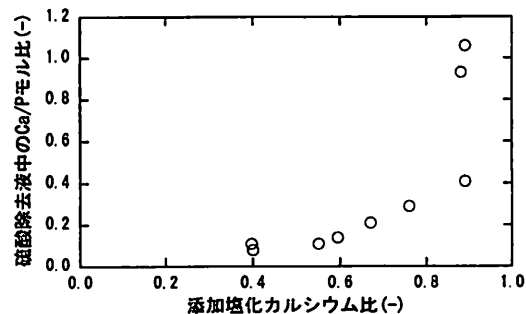


図-6 硫酸除去液中の Ca/P モル比

分析データは示さないが、焼却灰に含まれていたカルシウムの 98%以上がリン溶出残渣中に残留しており、リン溶出液からリンを回収するためにカルシウムを添加する必要性が認められた。

(2) 硫酸除去プロセス

添加塩化カルシウム比と硫酸除去率、リン除去率との関係を図 5 に示す。ここでの除去率とは、リン溶出液中の硫酸あるいはリンに対する、硫酸除去残渣中の硫酸あるいはリンの重量比で定義される。添加塩化カルシウム比と硫酸除去率の間には比例関係が見られ、添加塩化カルシウム比と硫酸除去率(無次元)はおおむね一致した。最小除去率は 20%、最大除去率は 89%であった。リン除去率については 6-19%と低く、また添加塩化カルシウム比の影響は見られなかった。

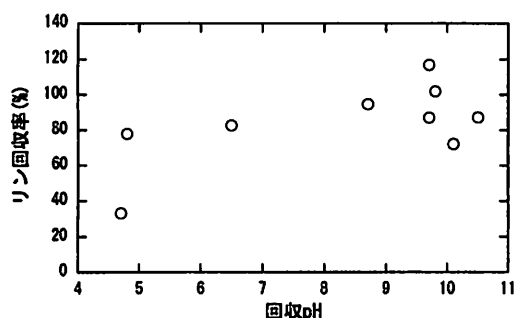


図-7 回収 pH と硫酸除去液からのリン回収率

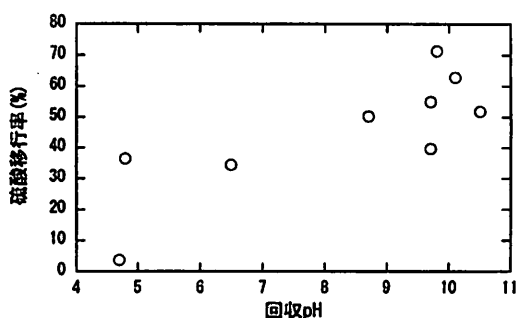


図-8 回収 pH と回収物への硫酸移行率

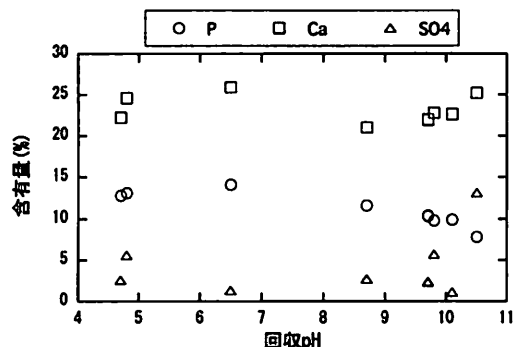


図-9 回収物のリン、カルシウム、硫酸含有量 (dry 基準)

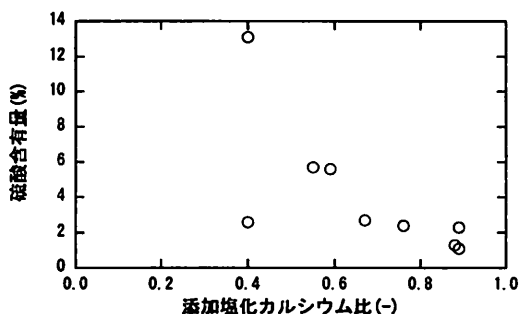


図-10 添加塩化カルシウム比と回収物の硫酸含有量 (dry 基準)

硫酸除去液中の Ca/P モル比を図 6 に示すが、最大で 1.1 であった。後で示すように、回収物中の Ca/P は 1.3 以上であるので、硫酸除去液中のカルシウムはリンに対して不足していた。また、データは示さないが XRD 分析の結果、硫酸除去残渣の主成分は二水セッコウと半水セッコウのどちらかあるいはその混合物であった。

(3) 回収プロセス

a) 回収物

図 7 に回収 pH と硫酸除去液からのリン回収率(硫酸除去液中のリンに対するリン回収物中のリンの重量比)の関係を示す。回収 pH の増加と共にリン回収率も増加し、回収 pH4.8 以上でおおむね回収率 80% 以上であった。回収 pH4.7 (Run1) での回収率は 33% と低かったにもかかわらずわずかに pH0.1 だけ高い回収 pH4.8 (Run9) で回収率が 80% に大きく向上した。この理由は、後で示すように、回収 pH4.7 (Run1) では硫酸除去液中のリンに対してカルシウムが不足しているが、回収 pH4.8 (Run9) ではカルシウムは十分供給されていたため回収率が大きく上昇したと考えられた。

図 8 に回収 pH と硫酸の回収物への移行率(硫酸除去液中の硫酸に対するリン回収物中の硫酸の重量比)の関係を示すが、回収 pH が高くなるにつれて硫酸移行率も増加することが分かった。回収 pH 10 付近では硫酸移行率は 40-70% であった。

図 9 に回収物中のリン、カルシウム、硫酸の含有量を示す。リンについては回収 pH6.5 以下では 13-14% で一定であるが、pH が高くなるとリン含有量

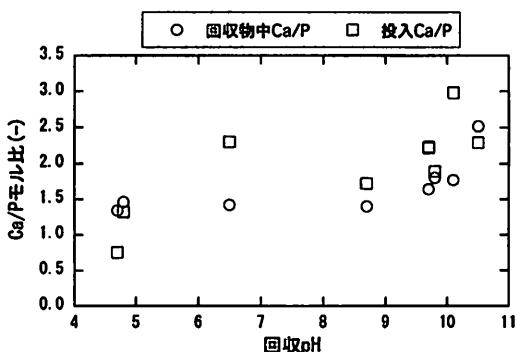


図-11 回収 pH と回収物の Ca/P、投入 Ca/P (モル比)

は低下した。最も低いリン含有量は 8% であった。カルシウム含有量は 22-26%、硫酸含有量は 1-13% の範囲であり、いずれも回収 pH の影響は見られなかった。回収物の硫酸含有量は、硫酸除去プロセスでの添加塩化カルシウム比の影響を受けると予想されるので、添加塩化カルシウム比と回収物の硫酸含有量の関係を検討した(図 10)。添加塩化カルシウム比が高くなると回収物の硫酸含有量が低下し、硫酸除去の効果が見られた。添加塩化カルシウム比 0.7 以上では硫酸含有量が 1-3% で一定になることが分かった。

また、回収 pH と回収物の Ca/P モル比、回収プロセスでの投入 Ca/P モル比との関係を図 11 に示す。投入 Ca/P モル比とは、回収プロセスで用いられた硫酸除去液および消石灰中のカルシウムとリンのモル比のことである。回収 pH が高くなると固形物中の

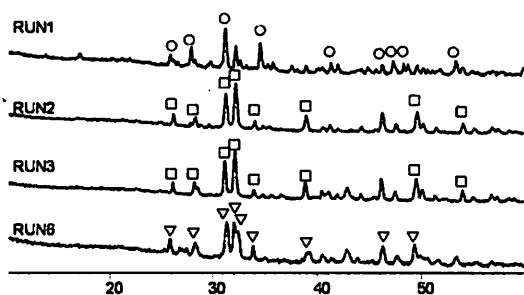


図-12 回収物の XRD 分析結果 (○ : $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$, □ : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, ▽ : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$)

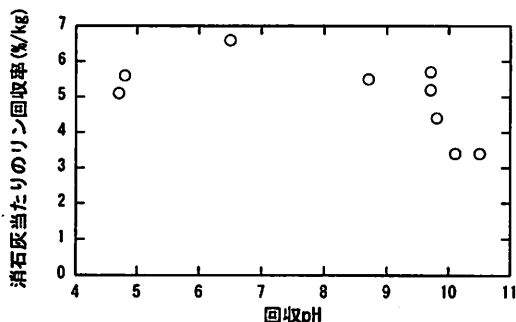


図-13 回収 pH と消石灰当たりの硫酸除去液からのリン回収率

Ca/P モル比は大きくなる傾向が見られた。最も低い費 Ca/P モル比は Run1 の 1.3 であった。

Run1, 2, 3, 6 の回収物の XRD チャートを図 12 に、主要成分を表 3 に示す。Run4, 5, 7, 8 は Run3 と同様の回折パターンであり、Run9 は Run1 と同様のパターンであった。回収 pH の低い Run1, 9 は $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ が、回収 pH が 6.5 以上では $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ や、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ 等のアパタイトが主要成分であった。Run6 (回収 pH 10.5) では回収物中の Ca/P モル比が 2.5 と高く、カルシウムはアパタイト以外の化合物としても存在すると予想されたが、XRD の結果では同定できなかった。ピーカー実験を行った既往の報告では³⁾、リンを溶出させる酸として塩酸を用い、水酸化ナトリウムを用いて pH を調整した場合、高 pH ではアパタイトが主要成分であることを報告しており、本実験の結果と一致した。しかし pH を 6 にした場合、 CaHPO_4 が主要成分であると報告しているが、本実験で同様の pH の結果 (Run2) ではアパタイトが主成分であり、一致しなかった。また、最も低い pH 条件 (Run1, 回収 pH 4.7) でも CaHPO_4 ではなく $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ が主要成分であった。これらの違いが溶出させる酸や加えるアルカリの種類の違いなのか、攪拌条件 (攪拌強度、時間、温度など) の違いなのかは不明であり、今後の検討課題としたい。

回収 pH 4.7 (Run1) では投入 Ca/P モル比は 0.75 であったが、この条件での回収物中の主要成分である $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ の理論 Ca/P モル比 1.3 よりも少ないため、カルシウムの供給不足でリンの回収率が低かったと考えられる。また、これ以外の条件ではおお

表-3 回収物の主要成分

Run	回収 pH	主要成分
1	4.7	$\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$
2	6.5	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
3	10.1	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
4	9.8	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
5	9.7	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
6	10.5	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$
7	8.7	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
8	9.7	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
9	4.8	$\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$

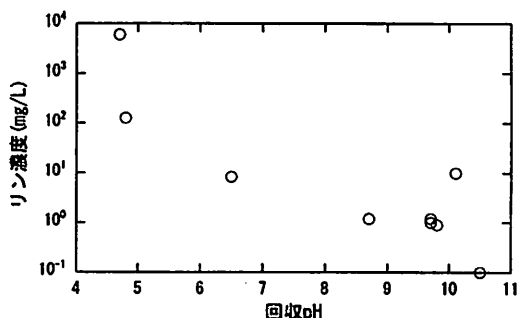


図-14 回収 pH と廃液中のリン濃度

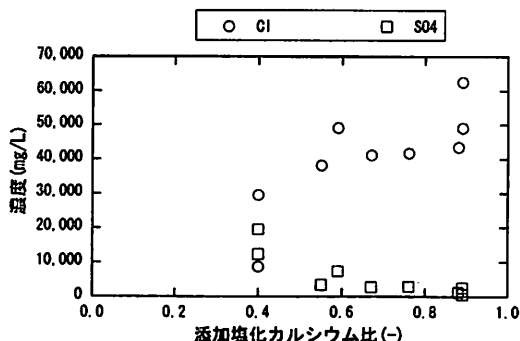


図-15 添加塩化カルシウム比と廃液中の硫酸、塩素濃度

むね投入 Ca/P モル比が回収物中 Ca/P モル比と同程度か大きく、カルシウムは十分に供給されていたと考えられた。

回収 pH と消石灰当たりの硫酸除去液からのリン回収率を図 13 に示す。消石灰はリンを回収するためのカルシウムの供給と pH 調整の二つの役割があり、回収 pH を高くすることは添加するカルシウム量も増えることを意味する。回収 pH 10 以下では、消石灰当たりリン回収率は回収 pH の影響を受けているが 4.4-6.6 (%/kg) であった。回収 pH が 10 を越えると消石灰当たりリン回収率は減少した。これは、図 7 に示したとおり、この pH では pH を増加させても、すなわち消石灰添加量を増やしてもリンの回収率は変わらないためである。

b) 廃液

図 14 に回収 pH と廃液中のリン濃度の関係を示すが、回収 pH が高くなるにつれてリン濃度は低下した。回収 pH 6 以上でリン濃度は排水基準 (16mg/L) を満足した。添加塩化カルシウム比と廃液中の硫酸、塩素

表-4 焼却灰基準のリン回収率および回収物収率の重回帰分析結果

	リン回収率			回収物収率		
	係数	t	p-値	係数	t	p-値
リン溶出 pH	-15.84	-3.98	0.01	-12.97	-4.05	0.01
添加塩化カルシウム比	7.45	0.64	0.55	-13.35	-1.43	0.21
回収 pH	3.84	3.43	0.02	5.97	6.62	0.001

濃度の関係を図 15 に示す。硫酸は図 5 に示したように添加塩化カルシウム比が高くなると硫酸除去プロセスでの除去率が上昇するために、廃液中の濃度は減少した。硫酸の最小濃度は 500mg/L であった。塩素については、添加塩化カルシウム比の増加と共に廃液中の濃度も増加し、最大濃度は 63,000mg/L であった。カリウムについては結果は示さないが、回収 pH の影響は見られず 18,000-31,000mg/L の範囲であった。また、Fe, Cu, Zn については最大でも 0.6mg/L であり排水基準を満足していた。

(4) プロセス全体としての評価

a) 焼却灰基準のリン回収率および回収物収率

焼却灰に含まれるリンを基準にした回収物へのリン回収率（焼却灰中のリンに対する回収物中のリンの重量比）は 15-62% であった。溶出 pH、添加塩化カルシウム比、回収 pH を説明変数とした重回帰分析を行った結果、有意水準 5% で有意性が認められ、寄与率は 84% であった。各説明変数の係数、t 値および p 値を表 4 に示すが、添加塩化カルシウム比の p 値が 0.05 以上有り有意性が見られなかった。リン回収率はリン溶出 pH が低く、回収 pH が高いほど、リン回収率は高くなることが分かった。

また、焼却灰 1kg から得られる回収物の重量（回収物収率）は 12-59% であった。溶出 pH、添加塩化カルシウム比、回収 pH を説明変数とした重回帰分析を行った結果、有意水準 5% で有意性が認められ、寄与率は 92% であった。各説明変数の係数、t 値および p 値も表 4 に示すが、添加塩化カルシウム比の p 値が 0.05 以上有り有意性が見られなかった。回収物収率についてもリン溶出 pH が低く、回収 pH が高いほど、回収物収率が高くなることが分かった。

b) 薬品費の評価

本プロセスで用いる薬品の単価を業者ヒアリングの結果、70%硫酸について 58.6 円/L、塩化カルシウムについて 49.4 円/kg、消石灰について 26.5 円/kg として、回収物当たりの薬品費を求めた結果を図 16 に示す。薬品費の構成は硫酸＞塩化カルシウム＞消石灰の順であり、消石灰の寄与率が最も低かった（最大 18%）。

リン溶出 pH を 2、添加塩化カルシウム比を 1 で一定にした場合、回収 pH が高くなるほど薬品費は安くなった。これは回収 pH が高くなると消石灰の量が増えるが、その効果以上に回収物収率が増加するためであった。

添加塩化カルシウム比を 1、回収 pH を 10 で一定にした場合、溶出 pH1.4 で最も薬品費が安くなった。

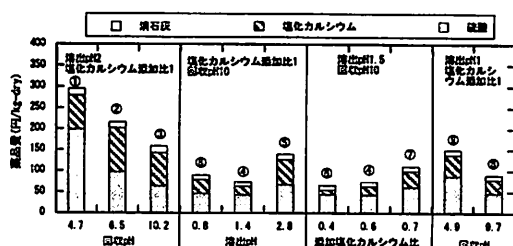


図-16 回収物当たりの薬品費（図中の丸数字は Run 番号を表す）

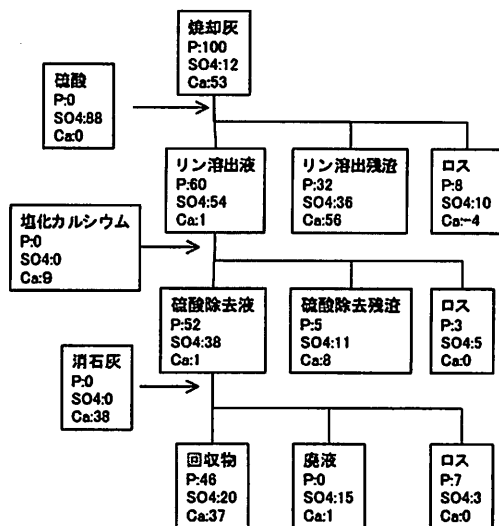


図-17 リン、硫酸、カルシウムの物質収支 (Run6)

これは、溶出 pH が 1.4 よりも高くなると硫酸量は少なくなるが、その効果以上に回収物収率が低下するため、溶出 pH2.8 の方が薬品費が高くなる。溶出 pH0.8 では溶出 pH1.4 と回収物収率は同じであったが、pH をより下げるため硫酸を多く使ったことから塩化カルシウムの添加量が増えたため、薬品費が pH1.4 よりも高くなった。

溶出 pH を 1.5、回収 pH を 10 で一定にした場合、添加塩化カルシウム比は 0.40 で最も薬品費が安くなった。これは回収物収率はほぼ一定であるが、塩化カルシウムの使用量が減ったためである。

リン溶出 pH を 1、添加塩化カルシウム比 1 で一定にした場合も回収 pH が高くなるほど薬品費は安くなった。これは回収物収率が増加するためであった。

以上から、回収物当たりの薬品費が最も安くなる条件は、RUN6（実測値で、溶出 pH1.6、添加塩化カルシウム比 0.40、回収 pH10.5）のときで、66 円/kg であった。この値は、硫酸の代わりに塩酸を用いた時に推定された値（99 円/kg）の 2/3 であり、硫酸を用いることで薬品費を下げる事ができた。このときの焼却灰基準のリン回収率は 46%、回収物収率は 42% であった。

また、図 17 に Run6 でのリン、硫酸、カルシウムの物質収支を示す。図中の数字は、焼却灰、加えた

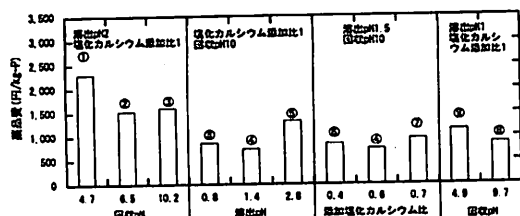


図-18 回収リン当たりの薬品費（図中の丸数字は Run 番号を表す）

硫酸、塩化カルシウム、消石灰中の合計量を 100 としたときのそれぞれの画分中の元素の量である。焼却灰から溶出したリンはリン酸除去残渣および廃液にはほとんど行かず、80%が回収物として回収された。硫酸は焼却灰中に含まれている量の 7 倍相当を硫酸溶液として加えていた。リン溶出液中硫酸の約 40% がリン溶出残渣に残った。これは、焼却灰中のカルシウムのほとんどが溶出せず、リン溶出残渣に残っていることから、硫酸とカルシウムが難溶性の化合物（おそらくセッコウ）を生成していると考えられる。また、硫酸除去プロセスでは、塩化カルシウムとして加えたカルシウムのほとんどが硫酸除去に使われていた。リン溶出液中の硫酸の 20% がリン酸除去物として除去された。回収プロセスで加えられた消石灰中のカルシウムのほとんどが回収物を作るために使われていた。

また、回収リン当たりの薬品費について図 18 に示すが、Run4 の条件で 741 円/kg-P と最も安価であった。Run6 では 851 円/kg-P であった。市販のリン酸アンモニウム肥料と飼料添加剤用リン酸カルシウムのリン(P)あたりの販売価格 502 円/kg-P、833 円/kg-P と比較すると、Run 4、6 での値は肥料の販売価格よりは高く、飼料添加剤の販売価格と同程度かやや低い値であり、さらなる工夫の必要があると言えた。

今後、リン回収の経済性を高めるためには、リン溶出残渣、硫酸除去残渣、廃液の有効利用を進める必要がある。特に廃液はカリウム濃度が高いことから液肥としての利用が期待されるが、塩素濃度が高いことが問題である。廃液中の塩素はほとんどが塩化カルシウム由来である。もし塩化カルシウムを用いなければ、表 1 に示す焼却灰の含有量から塩素はカリウムの 1/4 程度になる。硫酸除去剤として塩素を含まない薬品を検討する必要がある。

c) 回収物の飼料・肥料としての評価

回収物当たりの最も薬品費の少ない条件である RUN6 で得られた回収物の飼料・肥料分析結果を表 5 に示す。なお、飼料原料としてのリン、カルシウムの基準はないので市販されている飼料の製品規格⁹⁾を参考とした。有害物質の基準は魚粉、肉粉、肉骨粉についての基準⁹⁾を用いた。リンおよびカルシウムの含有量が市販のものと比べてやや低い、重金属含有量は基準を満足しており、飼料原料としての利用が可能であると言えた。

肥料としては、汚泥肥料の含有を許される有害成

表-5 回収物(Run6)の飼料、肥料としての評価結果（dry 基準）

	分析値	飼料基準*	肥料基準**
リン (P)	%	7.8	18以上
ク溶性リン酸(P205)	%	19.2	-
カルシウム (Ca)	%	20.2	30.5以上
ヒ素	mg/kg	2.5	7.0
水銀	mg/kg	0.01以下	1.0
カドミウム	mg/kg	1.7	2.5
鉛	mg/kg	0.7	7.5
ニッケル	mg/kg	31	300
クロム	mg/kg	16	500

*: P, Caについては市販飼料の製品規格を参考、重金属については魚粉・肉粉・肉骨粉の基準を適用

**: リンについては副産リン酸肥料の基準を、重金属については汚泥肥料の基準を適用

分の最大量¹⁰⁾と比較すると全ての有害物質について基準を満足した。また、肥効成分であるク溶性リン酸(P₂O₅)については副産リン酸肥料の含有すべき主成分の最小量である 15%を満足していた。以上から得られた回収物については肥料としては十分利用可能であると言えた。

また、リンとしての含有量は、原料焼却灰と比べて回収物の方が 0.5%だけ減少したが、ク溶性リン酸の含有量は回収物の方が 2%増加した。原料焼却灰のリンに占めるク溶性リンの割合は 80%、回収物中の割合は 90%であった。このことから、本プロセスにより鶏ふん焼却灰よりも肥効性の高い回収物を製造することができたと言える。なお、鶏ふん焼却灰の pH は L/S10 の条件で pH12 であったが、回収物の溶出 pH は 9 であり、本回収物の施肥量の制限や硫酸との配合比率の制限は少ないと考えられる。

このように、最も薬品費の少ない条件での回収物は飼料・肥料としての利用が可能であることが分かった。ただし、実際に製品として用いる場合には、飼料・肥料共に登録が必要となる。

4. おわりに

鶏ふん焼却灰からリンを回収するために、リンを溶出させる酸として硫酸を用いて 100kg の処理能力を有するプラントを運転し、薬品費の改善効果や回収物の利用可能性を評価した。その結果以下の知見を得た。

- (1) 回収物当たりの薬品費は、リン溶出 pH1.6、添加塩化カルシウム比 0.40、回収 pH10.5 で最も安価 (66 円/kg) であった。このときのリン回収率は 57%、回収物収率は 42% であった。
- (2) 各薬品の薬品費への寄与率は硫酸 > 塩化カルシウム > 消石灰であり、消石灰の寄与率が最も低く 18% 以下であった。
- (3) リン回収率・回収物収率共に、溶出 pH が低いほど、回収 pH が高いほど増加したが、添加塩化カルシウム比の影響はほとんど受けなかった。
- (4) 薬品費が最も低い条件での回収物は飼料・肥料として含有物量の観点から利用可能であった。

- (5) 回収物は回収 pH が 6.5 以下では $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ が、それ以上ではアパタイトが主要成分であった。
- 4) 関戸 知雄, 土手 裕, 貝掛 勝也, 増田 純雄, 鈴木 祥広: 家畜ふん焼却灰からのリン回収方法の開発と回収物性状、土木学会論文集 G、Vol. 64, No. 2, pp. 88-95 (2008)

【謝辞】

本研究は、先端技術を活用した農林水産研究高度化事業の助成によって行われた。また、実験については、宮崎大学土木環境工学科学生である柿木健太郎君、田嶋克予志君、矢野浩司君に協力いただいた。ここに記して感謝します。

【参考文献】

- 1) 甲斐敬康：宮崎県における鶏ふん焼却によるバイオマスエネルギーの利活用、畜産環境情報、36, pp. 7-16 (2007)
- 2) 関戸知雄、土手 裕、井上雄三：畜産廃棄物の適正資源化量決定のための窒素・リンのフロー解析、廃棄物学会論文集、Vol. 18, No. 6, 382-391 (2007)
- 3) 高橋泰弘、洙田泰臣、吉田佳子、曽根庸夫：汚泥焼却灰に含まれる有効物の効率的な回収に関する研究、下水道協会誌、Vol. 38, No. 468, 181-192, (2001)
- 5) 農文協編；家畜環境対策大事典、p. 451、社団法人農山漁村文化協会 (2000)
- 6) (独) 農林水産消費安全技術センター：飼料分析法、<http://www.famic.go.jp/ffis/feed/sub6.html>
- 7) (独) 農林水産消費安全技術センター：肥料分析法、http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6_data/sub6_analyze.html
- 8) 例えば小野田化学工業：
<http://www.onoda-kagaku.co.jp/product/002.html>
- 9) (独) 農林水産消費安全技術センター：
http://www.famic.go.jp/ffis/feed/tuti/63_2050.html
- 10) (独) 農林水産消費安全技術センター：
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/kokuji/60k0284.htm>

(2010. 5. 21 受付)

Phosphorus material recovery from chicken manure incineration ash using sulphuric acid in batch plant

Yutaka DOTE¹, Tomoo SEKITO¹, Yasuko Ohta², and Yoshihiro SUZUKI¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Miyazaki

²Quality Control Div., NANGOKU KOUSAN Co., Ltd

In order to recover phosphorus material from chicken manure incineration ash (CMIA), CMIA was treated with sulfuric acid in a batch plant with a capacity of 100 kg. The phosphorus rich solution was treated with CaCl_2 to remove SO_4 , filtrated, and then $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was added into the separated solution to form calcium phosphate precipitate. The least cost of chemicals in weight of recovered materials (66 yen/kg) was obtained at a pH of 1.6 for phosphorus elution from CMIA, CaCl_2 addition ratio of 0.40 to sulfuric acid in the elution solution in mole ratio, and a pH of 10.5 for precipitation of calcium phosphate. At this operation condition, a phosphorus recovery rate was reached to 57 %, and a yield of recovered material 42 %. The recovered material was available as feed and fertilizer in terms of composition of phosphorus and heavy metals. As the primary compound in recovered materials, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ was identified under a pH of 6.5 for precipitation, and calcium apatite over the pH of 6.5.