

汚泥再生処理センターの資源化設備 としてリン回収設備の提案

(社)日本環境衛生施設工業会 技術委員会 副委員長 河窪 義男

環境省は汚泥再生処理センターの補助要件について、自治体の実情、食品リサイクル法等他省庁に関係した有機性廃棄物の再資源化の動向をみて検討をおこなっている。その結果、平成15年度から生ごみ等有機性廃棄物に集落排水処理汚泥や下水処理汚泥が含まれることや処理過程で発生する汚泥を従来の含水率より低くすることによって、ごみ焼却施設においてごみと混焼する場合に、補助燃料を不要とし熱回収に効果的な高効率脱水設備を資源化設備として加えることとした。

しかしながら、当工業会が機関誌 JEFMA (ジェフマ) 46号 (2002年1月発行)、47号 (2002年8月発行)、48号 (2003年1月発行) の紙上等で紹介、提案してきたリン回収設備は残念ながら見送られた。

当工業会が発行した会員各社の水処理技術を紹介した「水処理施設ガイドブック 2003」(2003年3月発行) によれば18社がリン回収設備を提供できるとし、7社が技術内容の紹介を

おこなっている。本設備の特徴は設備費が安価であり、維持管理費についてもリン回収で使用する薬品費は増加するが、凝集分離の薬品費はリン除去分だけ削減されるので全体では従来のし尿・浄化槽汚泥の処理と同程度である。

枯渇資源であるリンの回収は経済性の高い資源化設備であるので、環境省にはぜひ平成16年度より、汚泥再生処理センターの資源化設備のメニューに加えていただきたいと考える。

当工業会会員各社が有するリン回収技術はヒドロキシアパタイト (HAP) 法とリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 法であるが、最近、この2法についての実証試験が会員各社で組織した研究グループでおこなわれている。以下にその結果の一部を紹介する。

なお、本原稿の執筆に関して、HAP法はアタカ工業(株) 塩谷隆亮氏に、MAP法はJFEエンジニアリング(株) 白毛宏和氏に全面的にご協力をいただいた。

I. ヒドロキシアパタイト (HAP) 法によるリン回収技術

1. はじめに

従来、し尿処理施設の生物処理水中のリンは無機凝集剤で固定し、凝集汚泥として焼却後処分場で埋立て処分されている例が多い。本技術はし尿を生物処理した後に、残留する高濃度のリンを晶析脱リン法 (アパタイト法) により回収を行い肥料化する技術である。

本技術の実証試験は、浅野工事(株)、アタカ工業(株)、(株)荏原製作所、(株)クボタ、住友重機械工業(株)、(株)西原環境テクノロジー、三菱重工業(株)の7社共同で那珂湊衛生センター (茨城県) に行った。なお、(財)日本環境衛生センターの廃棄物処理技術検証事業にて、「し尿と浄化槽汚泥からのアパタイト法によるリン回収システ

ム]として検証中である。

2. ヒドロキシアパタイトによる晶析法(HAP法)

ヒドロキシアパタイトはリン酸カルシウム化合物の中で最も溶解度が小さく、結晶化しやすい物質である。但し、この結晶を析出させるためには過飽和の溶液に何かのきっかけを与えて析出させる必要がある。この晶析操作として、生成させる結晶と同種の結晶を種晶として過飽和溶液に接触させて晶析を行う。

本技術ではリン酸溶液を含む生物処理水に晶析槽にてカルシウムを添加し、pHコントロールすることにより、ヒドロキシアパタイトを晶析させる。晶析槽にはあらかじめヒドロキシアパタイト種晶が流動しており、その表面に新たにヒドロキシアパタイトが析出する。液中のリンは、以下の反応式のように反応して生成する

ヒドロキシアパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ として固定される。



3. 試験方法

(1) 施設概要

試験装置は、茨城県ひたちなか市的那珂湊衛生センター（処理能力：38m³/d、処理方式：膜分離高負荷脱窒素処理＋高度処理）の敷地内に設置した。

(2) 試験装置およびフロー

施設フロー及び設備フローを図1、図2に試験設備概要を表1に示す。

晶析槽内部には、バツフルプレートを設置し、内側を晶析部、外側を分離部とし晶析物の固液分離の機能を持たせている。

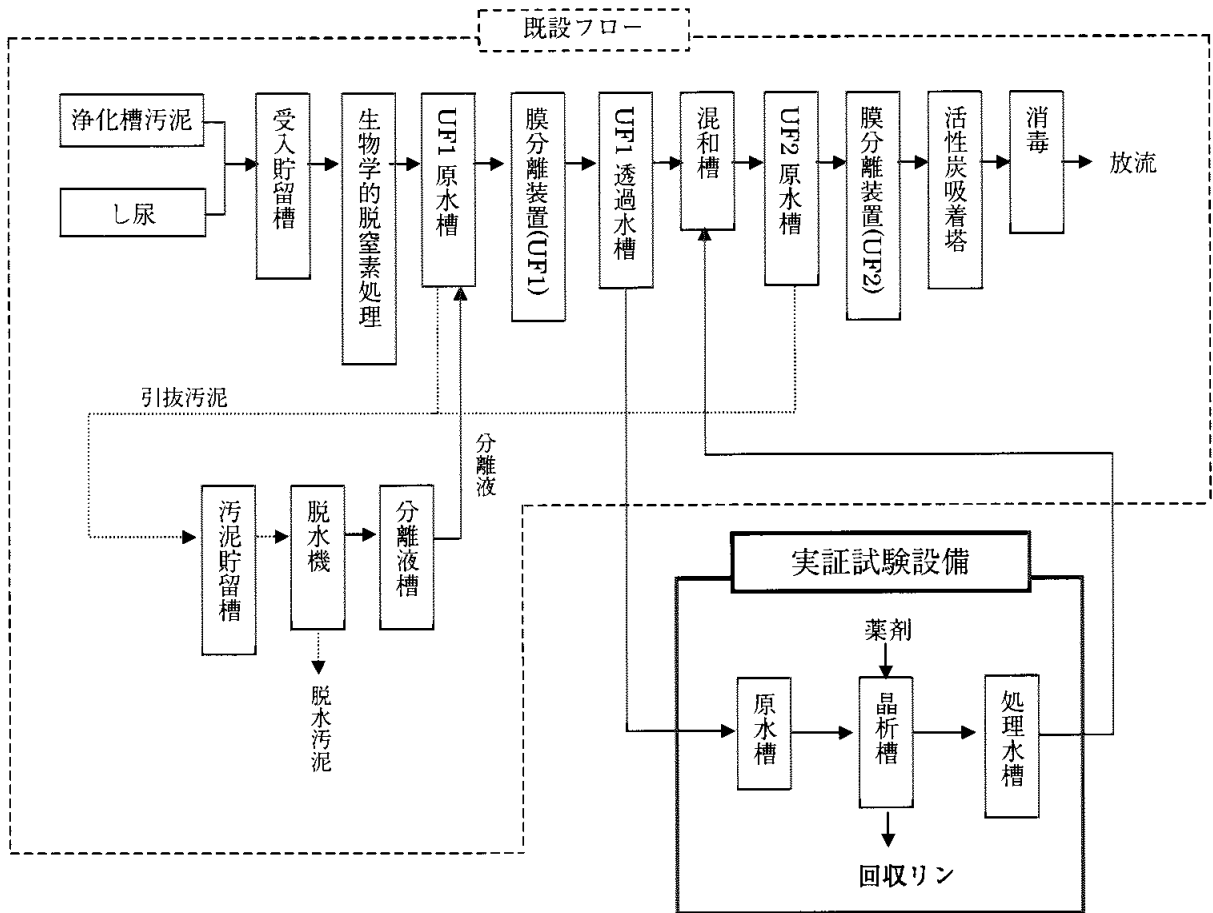


図1 実証施設全体フロー

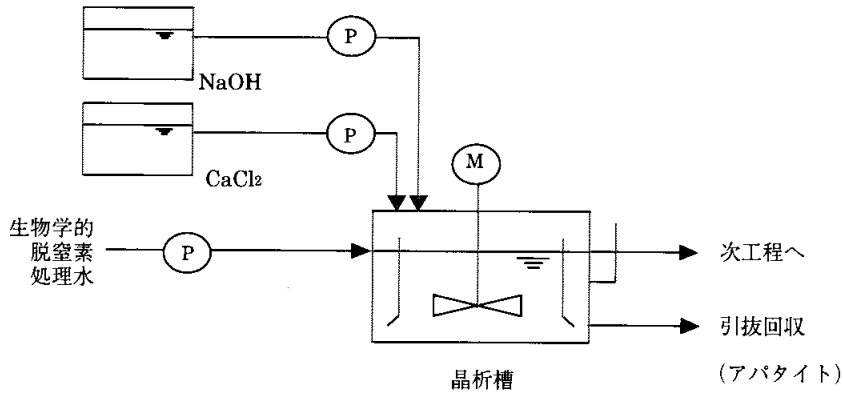


図2 実証設備フロー

表1 試験設備概要

晶析槽	SUS製 円筒型 600mmφ×1,100mmH 晶析部 160L 分離部 95L
晶析槽攪拌機	縦型パドル式 0.2kW

表2 運転条件

項目	操作条件
処理原水	し尿高負荷法による生物処理水
処理水量	2~4m ³ /d
pH	pH7.5に設定 (pH7.3、7.5も一部実施)
Ca添加率	$2.15 \times \text{流入 PO}_4\text{-P(mg/L)} + 100(\text{mg/L}) - \text{原水 Ca(mg/L)}$
晶析槽	晶析部 滞留時間 : 1~2時間 アパタイト粒子濃度: 20,000~40,000mg/L
	分離部 滞留時間 30~60分

運転条件を表2に示す。晶析槽の設定pHを7.5とし、水酸化ナトリウム注入ポンプのオン・オフ制御を行った。Ca添加率は流入リン濃度に対してヒドロキシアパタイトの理論Ca/P比である2.15倍し、さらに平衡Ca濃度100mg/LとなるようにCaCl₂を添加した。また、アパタイト粒子濃度が20,000~40,000mg/Lになるように晶析槽から定期的に晶析物を引き抜いた。

実証試験は主に処理対象液を以下の3通りに分けて試験を行った。

- RUN 1: 施設（膜分離）の生物処理水のみ（T-P=30~60mg/L）
- RUN 2: 生物処理水にリンを外添（Na₂HPO₄、NaH₂PO₄）し、T-Pとして100mg/L（高負荷の生物処理水の標準的リン濃度）になるように調整した。
- RUN 3: RUN2の条件にさらに、生物反応槽のMLSSを添加して、重力式固液分離法の生物処理水と同様な水質（SS=100、200mg/L）に調整した。

4. 試験結果

(1) リンの回収

図3に示す通り、RUN 1の後半を除き、原水のリン濃度変化に係わらず処理水のPO₄-Pは20mg/L以下であった。但し、RUN 1後半部はCaの添加率を削減した期間と晶析槽の滞留時間を減少させたためにPO₄-Pの処理水濃度が上昇した。混合液添加し、SS = 100、200とした場合も (RUN3) 同様にPO₄-Pは20mg/L以下であった。

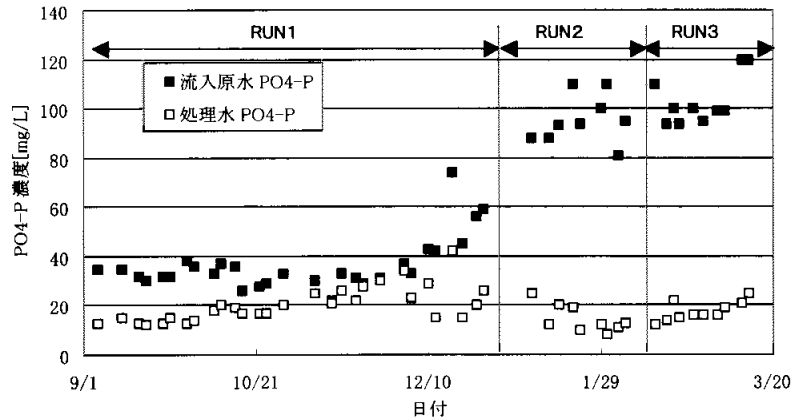


図3 原水、処理水のPO₄-P濃度

(2) アパタイト粒子の大きさ

図4にアパタイト粒子の顕微鏡写真を示す。この写真に示されるように晶析槽のpHが低い方が粒子が大きくなり、さらに原水に活性汚泥のSSを含む場合はさらに大きくなる傾向であった。

(3) 晶析物の肥料的価値

ヒドロキシアパタイトは肥料取締法に規定される副産リン酸肥料に該当する。この規格を表3に示す。

①く溶性りん酸について

晶析物のく溶性りん酸は表4に示す通り30%以上の含有率であり、公定規格に示される15%の値に対して倍以上の含有率であった。

表3 普通肥料副産リン酸肥料の公定規格

肥料の種類	含有すべき主成分の最小量 (%)	含有を許される有害成分の最大量 (%)	その他の制限事項
副産リン酸肥料 (次に掲げる肥料をいう。)	一 く溶性りん酸を保证するものにあつては く溶性りん酸 15.0	く溶性りん酸の含有率 1.0%につき ひ素 0.004 カドミウム 0.00015	検査試験の調査を受け手が認められないものであること。
一 食品工業又は化学工業において副産されたもの	二 く溶性りん酸のほか水溶性りん酸又はく溶性苦土を保证するものにあつては く溶性りん酸 15.0 水溶性りん酸については 2.0 く溶性苦土については 3.0		
二 下水道の終末処理場その他の排水の脱リン処理に伴い副産されたもの			

肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件 (昭和61年農林水産省告示第284号) (平成15年3月10日一部改正)

く溶性成分：植物が吸収利用できる肥料成分の保証形態の一つであり、肥料公定規格の主成分に指定されている。2%のクエン酸水溶液に可溶の成分をいい、水溶性成分に比較してやや緩効性と考えられる。

表4 晶析物のく溶性りん酸の含有率

	く溶性りん酸含有率%	備考
RUN 1	34.0	平均値
RUN 2	36.6	〃
RUN 3	35.0	〃

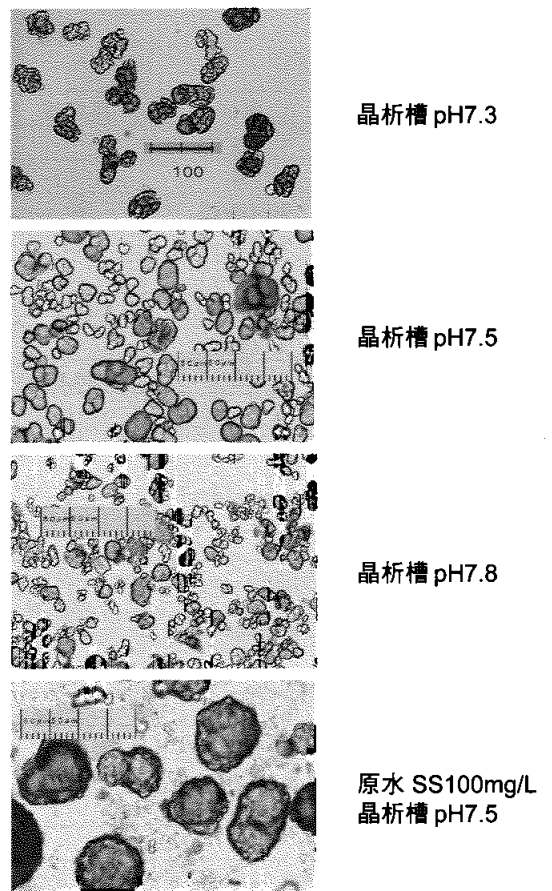


図4 晶析物顕微鏡写真 (単位 μ m)

②晶析物の元素分析結果

晶析物の元素分析結果を表5に示す。

As、Cd含有率は、測定したRUN1、RUN2、RUN3のいずれの場合も、許容量より大幅に低くなることが確認された。

晶析物中の重金属は、肥料取締法において副産リン酸肥料の許容量よりさらに厳しい工業汚泥肥料、下水汚泥肥料等の許容量の0.4～8%程度であり、極端に低いことがわかる。

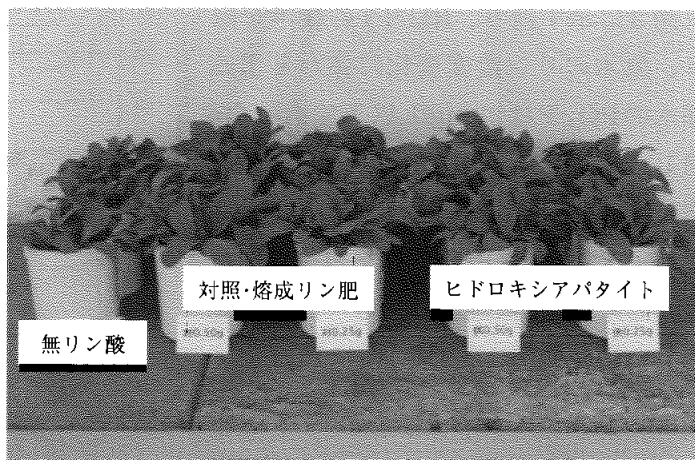


図5 晶析物の肥効試験

③晶析物の栽培試験

晶析物の肥効試験、植害試験を財団法人日本肥糧検定協会に依頼して実施した結果、問題となることはなかった。(図5参照)

表5 晶析物の元素分析結果

項目	単位	理論値	RUN1	RUN2	RUN3	備考
TS	%		56.1	53.9	44.4	フレコンバッグより採取
VS (600℃)	%		13.7	10.9	13.6	
C	% (dry)	—	4.82	3.04	4.76	
H	% (dry)	0.2	0.99	0.48	1.12	
N	% (dry)	—	0.44	0.25	0.62	
O	% (dry)	41.4	43.4	44.6	42.1	下線は計算値
P	% (dry)	18.5	15.5	16.1	(16.6)	()は直近の分析値
Ca	% (dry)	39.9	34.4	34.9	(34.3)	()は直近の分析値
Mg	% (dry)	—	0.44	0.56	0.53	
As	mg/kg(dry)	—	2.5	3.1	0.6	く溶性りん酸の含有率 1%につき0.004% ¹⁾ 1200 ²⁾ 50 ³⁾
Cd	mg/kg(dry)	—	0.2	0.2	0.3	く溶性りん酸の含有率 1%につき0.00015% ¹⁾ 45 ²⁾ 5 ³⁾
T-Hg	mg/kg(dry)	—	<0.01	<0.01	0.06	2 ³⁾
Ni	mg/kg(dry)	—	19	7.3	4.0	300 ³⁾
Cr ⁶⁺	mg/kg(dry)	—	<2	<2	<2	500 ³⁾
Pd	mg/kg(dry)	—	0.9	1.7	2.2	100 ³⁾
サンプリング			H14.10	H15.1	H15.2	

1) 許容量：肥料取締法における、普通肥料の副産リン酸肥料で含有を許される最大量
 2) 換算値：く溶性りん酸30%含有時の換算値
 3) 考 値：肥料取締法における、工業汚泥肥料、下水汚泥肥料などで含有を許される最大量。(農林水産省告示第97号、施行平成12年)

表6 実用施設(100m³/d)でのリン回収設備の維持管理費と凝集設備で低減される維持管理費の合計金額

項目	金額 (円/m ³)	備考
リン回収設備	214	CaCl ₂ 、NaOH、電力費
凝集分離設備減少費用	-159	FeCl ₃ 、NaOHの消費量が1/3
合計	55	

5. アパタイト法 (HAP法) によるリン回収の経済性

(1) 建設費

実用施設 (100m³/d) のリン回収設備の建設費は、施設全体の建設費の2%程度である。汚泥再生処理センターの資源化設備のメタン発酵設備や堆肥化設備と比較すると安価である。

(2) 維持管理費

100m³/d処理規模のリン回収設備の維持管理費は薬品費と動力費合わせて、214円/m³である。但し、後段の凝集分離設備でリン濃度が減少することにより、無機凝集剤の使用量が1/3～1/2に減少し、それに伴い、アルカリ剤も減少するので、トータルの増加額は、55円/m³程度である。

このように、高負荷の処理施設の標準的維持管理費が2,200円/m³の中で、55円/m³程度の増加でリン回収ができることは、非常に有効な技術である。(表6参照)

6. 結論

し尿処理施設の生物学的脱窒処理水を原水と

しアパタイト (HAP) 法によるリン回収の連続試験を行った結果、以下の特徴が明らかとなった。

- ①試験運転期間中、原水リン濃度100mg/Lに対して処理水リン濃度20mg/L以下とすることが可能であった。
- ②回収された晶析物は、肥料的価値の高い可溶性りん酸含有率30%以上を満足するものであり、生物処理水中のリンを有価物として回収することが可能であった。
- ③回収物は不純物質が少なく有害物質もわずかで純度の高い物質として回収が可能であった。
- ④リン回収設備の建設費はメタン発酵等の資源化設備と比較して安価である。
- ⑤維持管理費についても、後段の凝集分離設備の薬品費が削減できるので、従来の水処理設備と比較して維持管理費の増加は少ない。

7. おわりに

本実証試験の実施に際して多大なご協力を頂いた、ひたちなか市那珂湊衛生センターの関係者の皆様に謝意を表します。

II. リン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 法によるリン回収技術

1. はじめに

「MAP法によるリン回収資源化技術」は、汚泥再生処理センターを対象としてリンを多量に含むし尿と浄化槽汚泥からのリンの回収を図るとともに、回収したリンを質の高い肥料として再利用することを目指したものである。

本技術の検証に際して、JFEエンジニアリング(株)、三機工業(株)、(株)タクマ、東レエンジニア

リング(株)、日立造船(株)、三井鉱山(株)、三菱化工機(株)の8社は、ユニチカ(株)の所有するユニチカ造粒脱リンプロセス (MAP法) に注目して、ユニチカ(株)を含む9社でPD(フォストドリーム)研究会を立ち上げ、共同で本プロセスの検証試験を行うこととした。

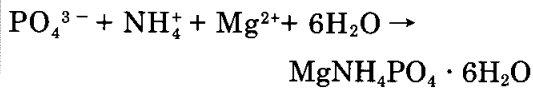
本報告は、MAP法によるリン回収プロセスを汚泥再生処理センターに適用することを確認する

ための実証実験の結果を示すものである。なお、この実証実験は、(財)日本環境衛生センターの「廃棄物処理技術検証事業」にて検証中である。

2. 技術の概要

2.1 原理

リン晶析法（フォスニックス法）のリン除去の原理は、対象水中のリン酸イオン、アンモニウムイオン及びマグネシウムイオンと反応して、リン酸マグネシウムアンモニウムの6水塩の結晶を生成する反応に基づいている。この反応式を以下に示す。



リン酸マグネシウムアンモニウム(Magnesium Ammonium Phosphate、略称MAP)の生成に関するpHとリン酸態リン濃度との相関関係を、図2-1に示す。

不安定領域においては、瞬時反応が起こりMAPは微細結晶となるが、準安定領域においては、晶析反応が起こり微細結晶は成長し、粒径の大きいMAP粒子が生成する。

なお、MAP粒子はpHのほかにアンモニアおよびマグネシウムの濃度によりその溶解度が変化する。

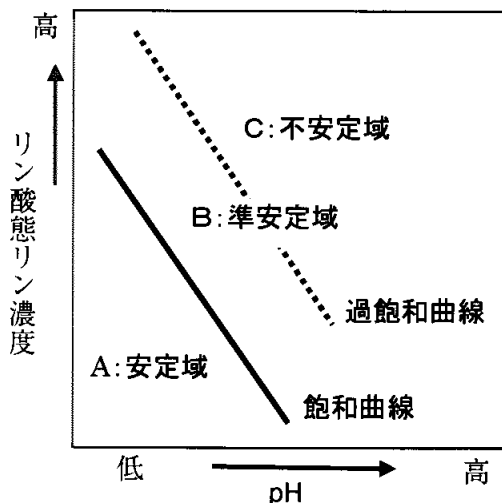


図2-1 リン酸態リン濃度とpHの関係

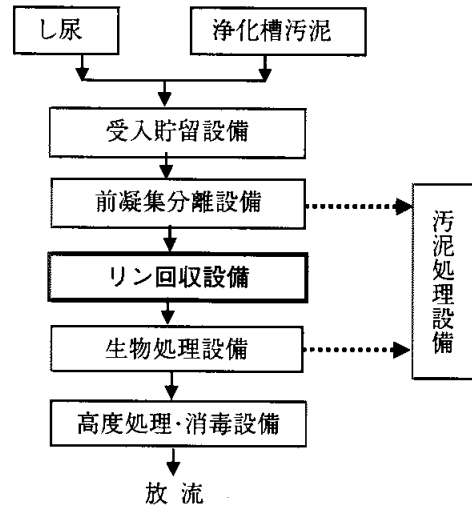


図2-2 リン回収設備の適用箇所

2.2 設備概要

本リン回収設備は、リン回収塔、散気設備、薬注設備の三つの設備より構成されている。本設備は汚泥再生処理センターにおいて、受入貯留設備の後段に設置して、生物処理する前にし尿と浄化槽汚泥中のリン回収を図るものである。

リン回収塔の概要と特徴について以下に示す。

リン回収塔は、二重筒構造になっており、原水（し尿と浄化槽汚泥の固液分離液）は内筒部へ投入される。また、塔の下部より散気することにより内筒と外筒を循環する流れを形成させる。

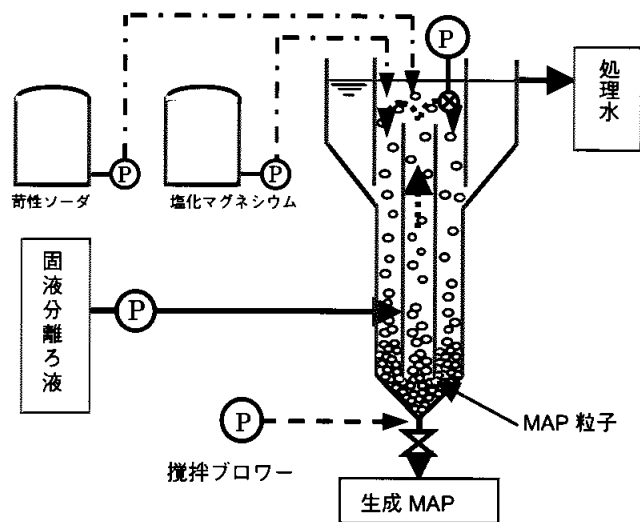


図2-3 リン回収設備フロー

つづいて塔上部より、塩化マグネシウムを注入し、塔内循環液のpHを8.5～9.0に調整することによって、原水中のアンモニアとリン酸は、マグネシウムと反応して、MAPの結晶が生成する。生成したMAPの結晶は、塔内の循環液にともなって流動しながら、成長して粒径が大きくなり塔下部(コーン部)に沈殿して行く。沈殿したMAPの結晶は定期的に取り抜き、水切りをする。

本リン回収塔本体には全く可動部分がなく、MAPの装置内部への付着によるトラブルの発生を防止できるようになっている。

2.3 特徴

本技術の特徴を以下に示す。

- (1) リン回収率が高い。
- (2) 生成物は化成肥料として登録可能。

く溶性りん酸 (P_2O_5) 28.0%、アンモニア性窒素 (N) 5.0%、く溶性苦土 (MgO) 16.0% を含む緩効性肥料としての効果があり、砒素、水銀等の有害物質を含んでいないので、肥料障害の少ない化成肥料として高く評価され、「複合肥料の化成肥料」として肥料登録可能である。

- (3) 生成物は粒状結晶で脱水設備が不要。

生成するMAP粒子は、水切りするだけで含水率30%以下にする事が可能で、MAPは吸湿性がないので取り扱いが非常に容易である。

- (4) 低ランニングコスト

凝集脱リン法に比べて凝集剤の過剰添加が不要で、発生する汚泥量も少なく汚泥処理費の低減が図れる。添加薬剤は安価なマグネシウムのみ。

- (5) 運転管理が容易

簡単な装置を追加設置するだけで、容易にMAPの回収が可能であり、維持管理が容易である。

3. リン回収実証実験

3.1 実験方法

本技術の性能を実証するために、処理量 $5m^3$

／日の能力を有する実証プラントを建設し、大阪府河内長野市衛生処理場にてリン回収実験を実施中である。

- (1) 河内長野市衛生処理場の概要

処理能力：132kl / 日

処理方式：膜分離高負荷脱窒素処理方式

- (2) 実験内容

- ① リン回収性能の確認

し尿と浄化槽汚泥の混合比率を変えて、それぞれのリン回収性能を確認した。

CASE 1：浄化槽汚泥 100%

CASE 2：浄化槽汚泥 50%、し尿 50%

CASE 3：浄化槽汚泥 70%、し尿 30%

- ② MAP成分分析と肥効試験

生成したMAPを引き抜き、水切りし、風乾燥したのち、肥効成分および重金属類の成分を分析した。

また、肥料登録をする際に必要な肥効試験を行った。なお、肥効試験は、(財)日本肥糧検定協会に依頼した。

3.2 実験結果

- (1) リン回収性能の確認

図3-1にCASE 1～3までのリン回収塔に供給した原水とリン回収処理水の PO_4 -P濃度の経日変化を示す。

CASE1ではリン回収塔内のpHを8.5として

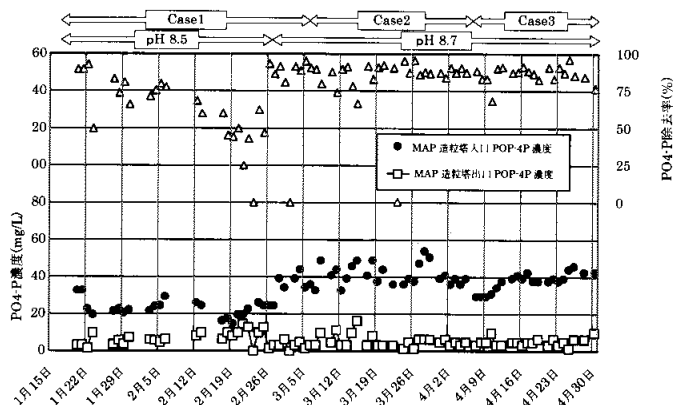


図3-1 リン回収塔に供給した原水とリン回収処理水の PO_4 -P濃度の経日変化 (グラフ上の△のプロットはリンの除去率を示す。)

いたが、リンの回収率（除去率）は満足できる状態ではなかったため、pHを8.7に上げた。その結果CASE2およびCASE3では、原水中のPO₄-P濃度は40mg/l程度であったのに対し、リン回収処理水中のPO₄-P濃度は、平均6mg/l程度となった。

リン酸回収率（除去率）は85%程度の高い値となった。

(2) MAP成分分析と肥効試験

①成分分析結果

表3-1に分析結果の一例を示す。

MAP組成の量論比から計算されるMAP中の組成比であるP:Mg:N=12.6:9.9:5.7とはほぼ一致しており、不純物の少なく、含まれる重金属等の成分割合も、全て許容量未満であったことを確認できた。また、生

成したMAPの粒径は概ね1mm前後であった。

②肥効試験結果

各CASEのMAPを用いて行った肥効試験では、試験期間中において発芽および発芽後の生育は順調に推移し、植物の生育上の異常は認められず、やや緩効的であると思われるものの高い肥効があると認められた。

これらの結果より、本リン回収設備から回収したMAPは化成肥料として肥料登録に必要な条件を満たしていることが判明した。

5. おわりに

本技術の実証試験実施にあたって、多大なるご協力いただいている大阪府河内長野市衛生処理場に謝意を表します。

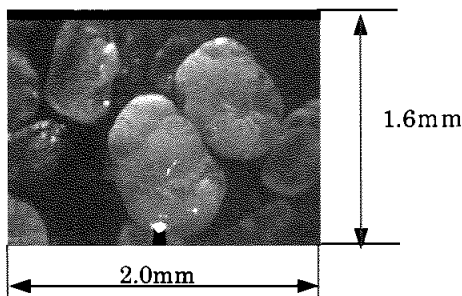


図3-2 MAP結晶

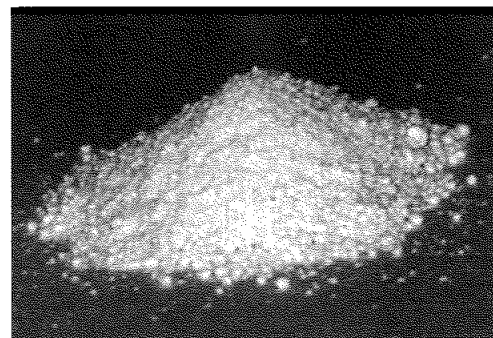


図3-3 回収したMAP

表3-1 MAP成分分析結果

分析項目	CASE1	CASE2	CASE3	有害成分許容量		定量下限値
				成分1%当たり	許容量	
T-N %	5.3	5.5	5.5	-	-	0.0001
NH ₄ -N %	5.3	5.5	5.5	-	-	0.0001
T-P %	13.0	13.1	13.2	-	-	0.0001
K %	0.16	0.088	0.060	-	-	0.0001
Mg %	9.1	9.42	8.50	-	-	0.0001
含水率 %	0.4	<0.1	<0.1	-	-	0.1
T-Hg %	<0.000002	<0.000002	<0.000002	-	-	0.000002
As %	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.002	0.058	0.0001
Pb %	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	-	0.0001
Cd %	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.000075	0.00216	0.00001
T-Cr %	<0.0001	0.0004	<0.0001	0.05	1.44	0.0001
Zn %	0.0006	0.0002	<0.0001	-	-	0.0001
Cu %	0.0005	<0.0001	<0.0001	-	-	0.0001
Ni %	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.005	0.144	0.0001
Ti %	<0.002	<0.002	<0.002	0.02	0.58	0.002
チオシアン酸塩 %	0.015	0.049	<0.005	0.005	0.144	0.005
亜硝酸 %	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.58	0.02
ピウレット性窒素 %	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.29	0.01
スルファミン酸 %	<0.005	<0.005	<0.005	0.05	1.44	0.005
く溶性りん酸 %	28.8	28.8	28.9	-	-	0.02
く溶性苦土 %	15.4	15.8	16.0	-	-	0.01

※分析方法は、肥料分析法に準拠した。(ただし、含水率は減圧乾燥法による。)