

りん除去回収プロセスの紹介

Phosphorus Removal and Recovery Process



(技)第2研究開発部第5研究室
糠 信 輝 領 謹
Kiminori Nukanobu

ここに紹介するりん除去回収プロセスは、嫌気好気活性汚泥法によるりん除去と、汚泥を加熱することによりりん酸のポリマーであるポリりん酸を抽出し回収する技術を組み合わせたものである。この技術の最大の特徴は、加熱という簡単な操作でポリりん酸を抽出することができ、りん鉱石以上のりん含有量を誇るりん回収物が得られることである。このプロセスの実用化に向け、100 m³/dの排水処理量を有するパイロットテスト機を製作し実証試験をおこなっている。このプロセスと実証試験について紹介する。

Described below is a phosphorus removal and recovery process, which consists of; i) removing phosphorous compounds from wastewater using the anaerobic-oxic activated sludge method and ii) extracting polyphosphate from the activated sludge by heating. The main features of this process are that polyphosphate can be extracted from the sludge simply by heating, and that the phosphorus content of the recovered material is higher than that contained in natural phosphorite deposits.

In order to put this process to practical use, we have set up a pilot plant of a 100m³/d treatment capacity and are now conducting pilot tests. Hereinafter, we describe this process and report the pilot tests.

Key Words :

り	ん	Phosphorus							
り	ん	鉱	石	Natural phosphorite deposits					
資	源	循	環	Recyclable resources					
活	性	汚	泥	Activated sludge					
嫌	気	好	気	活	性	汚	泥	法	Anaerobic-oxic activated sludge process

まえがき

りんはあらゆる生物にとって必須元素でありながらその必要量は炭素や窒素に比べわずかである。りんはこのような特徴を持つため、自然界のりんバランスが崩れるとそれは大きな影響となって現れる。現代農業は高効率で作物を収穫するため、農地のりんは不足しりんバランスは崩れる。したがって農地には大量の肥料をまかななければならない。だがこの

肥料の原料となるりん鉱石は有限であり、質の良いりん鉱石の埋蔵量は残り少ないといわれている。一方、食料、飼料などを経たりんは排水からも自然界に放出され、湖沼、港湾などの閉鎖性水域では、りんバランスが崩れ、りんの過剰がもたらす富栄養化が問題となっている。

排水処理は、りんを除去し富栄養化を防止することに貢献できるほかに、りんを回収することで有限

なりん資源の保全に貢献できる可能性がある。りん回収技術についてはMAP法、晶析法、吸着法およびイオン交換法などが知られており、最近では汚泥焼却灰からの回収が試みられている。

今回紹介するりん除去回収プロセスは広島大学と当社が開発した技術で、嫌気好気活性汚泥法（以下、嫌気好気法と述べる）によるりん除去と、汚泥を加熱することによりりん酸のポリマーであるポリりん酸を抽出し回収する技術である。この技術の最大の特徴は、加熱という簡単な操作で、りん鉱石以上のりん含有量を誇るりん回収物が得られることである。次にこのプロセスの概要と、現在おこなっている実証試験について紹介する。

1. りん除去回収プロセスの概要

第1図にりん除去回収プロセスの基本フローを示す。

本プロセスは、除去プロセスと回収プロセスに大別できる。除去プロセスは嫌気好気法による生物学的なりん除去プロセスである。回収プロセスは広島大学と当社の共同研究によって得られた加熱りん抽出プロセスである。それぞれについて次に概要を示す。

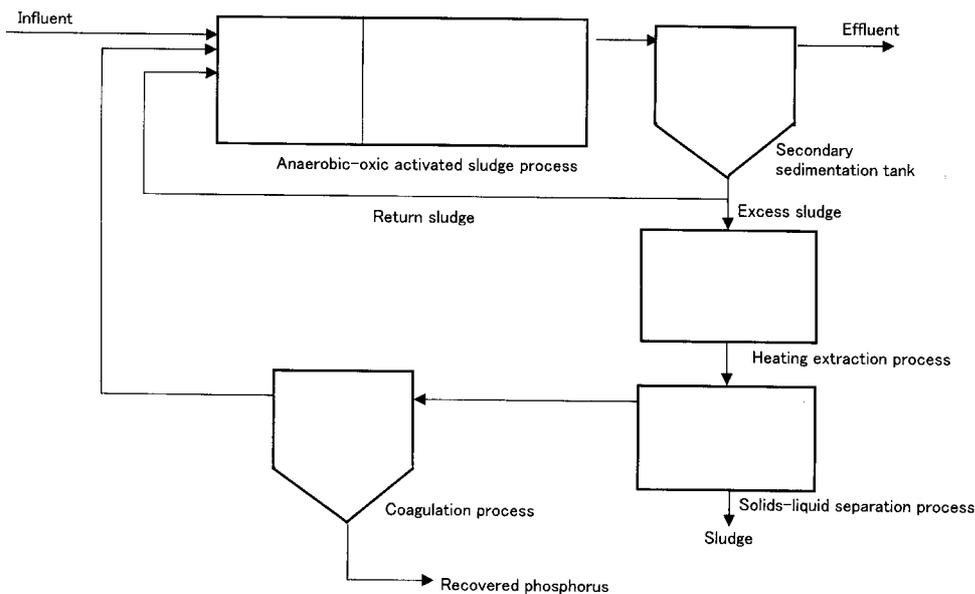
1.1 りん除去プロセス

嫌気好気法は、標準活性汚泥法の反応槽を仕切り、その前半部を嫌気槽、後半部を好気槽としたものである。嫌気好気法では、汚泥返送により汚泥が嫌気

条件と好気条件を繰り返すことにより、ポリりん酸というりん酸のポリマーを菌体内に合成・蓄積することができるりん蓄積菌が増殖する。このりん蓄積菌の増殖については次のように考えられている。嫌気条件下では、通常の活性汚泥中の微生物は、酸素がないため効率的にエネルギーを得ることができず、有機物を効率よく取り込むことができない。これに対してりん蓄積菌は嫌気条件下でも菌体内のポリりん酸をりん酸に分解・放出し、このときに得られたエネルギーを用いて有機物を取り込むことができる。その結果りん蓄積菌が優先して増殖をすることができる。

このりん蓄積菌は好気条件下で、蓄積した有機物からエネルギーを得てりん酸からポリりん酸を合成・蓄積する。その時に嫌気条件下で分解・放出した以上のりん酸をポリりん酸として蓄積する性質がある。したがって排水処理を考えた場合、排水中のりん濃度は嫌気槽で一時上昇するが、好気槽では元の排水中のりん濃度より低くなり、りんが除去される。

嫌気好気法により発生した余剰汚泥はりんを多量に含む。標準活性汚泥法の汚泥は汚泥乾重量あたり1～2%程度のりんを含むが、嫌気好気法の汚泥は3～5%のりんを含む。この余剰汚泥は余剰汚泥処理工程の嫌気性消化でりんを再放出するという問題点がある。本プロセスでは嫌気好気法の汚泥がポリりん酸というりん酸のポリマーの形でりんを多



第1図 りん除去回収プロセスの基本フロー

Fig. 1 Flow diagram for phosphorus removal and recovery process

量に蓄積していることに着目し、次に述べるりん回収プロセスを提案した。

1.2 りん回収プロセス

広島大学と当社は菌体内にポリりん酸を蓄積した嫌気好気法の汚泥からりんをポリりん酸として抽出する技術を考案した。汚泥を60~90℃で1時間程度加熱することにより、汚泥中のポリりん酸を液相に放出する技術である。この技術により液相に放出されたポリりん酸は、固液分離ののちカルシウムなどの凝集剤を添加することにより容易に凝集沈殿し、回収することができた。このときの凝集剤量はりん酸の凝集沈殿に比べ少なく済むことがわかった。この結果、回収した凝集沈殿物中のりん含有率は、りん鉱石に比べ高いものとなり、りん鉱石以上の品質の回収物を得ることができた。

人工下水を用いて培養した汚泥からのりん回収実験結果を次に示す。

1) りん抽出

加熱によるポリりん酸の放出速度は高温になるほど上昇し70℃では約60分、90℃ではわずか10分で汚泥中のほぼ全量のポリりん酸が液相に放出された。このとき汚泥中のりんの90%ほどが液相に放出された。90℃以上ではポリりん酸放出速度にほとんど変化がなかった。また高温になるほどポリりん酸の加水分解速度が上昇し、短時間でポリりん酸がりん酸に分解された。

2) ポリりん酸凝集沈殿

りん酸とカルシウムが凝集沈殿する場合、カルシウムヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ が生成し、理論上りん1モルに対してカルシウム1.67モルが必要となる。これに対してポリりん酸とカルシウムが凝集沈殿する場合、りん1モルに対してカルシウム0.5モルという割合であった。実際に70℃1時間の加熱抽出をした場合、液相の凝集沈殿ではりん1モルに対してカルシウム0.76モルという割合であった。これはりん酸のポリマーであるポリりん酸の場合、りんの原子数に対して凝集剤と結合できるりん酸残基が、少なくなるためである。

りん酸の凝集沈殿をする場合、pH10程度が必要である。実際に70℃1時間の加熱抽出をした場合、液相のpHは6.8付近でありpH調整をせず凝集沈殿をしたところりん回収率は50~60%であった。pHを7.5まで上昇させると70%を超えるりん回収が可能であった。これはポリりん酸のpKaが低いために広範囲のpH域においてカル

シウムと結合するためである。

3) りん回収物

りん回収物の化学組成を分析したところ、りん含有率は16%であった。標準的なりん鉱石のりん含有率は13%であるので、このりん回収物はりん資源としてりん鉱石以上の品質であることがわかった。またりん回収物のカルシウム含有率は18%であった。りん鉱石のカルシウム含有率は約30%であるので、この回収物のカルシウム含有率はりん鉱石に比べ低いものであった。これは前述したようにポリりん酸の場合、凝集沈殿に必要なカルシウム量が少ないためである。

りんをりん酸として回収するよりもポリりん酸として回収した方がカルシウム必要量、りん回収物のカルシウム含有率が少ないということは、本プロセスの有利な点の一つである。

2. 実証試験の紹介

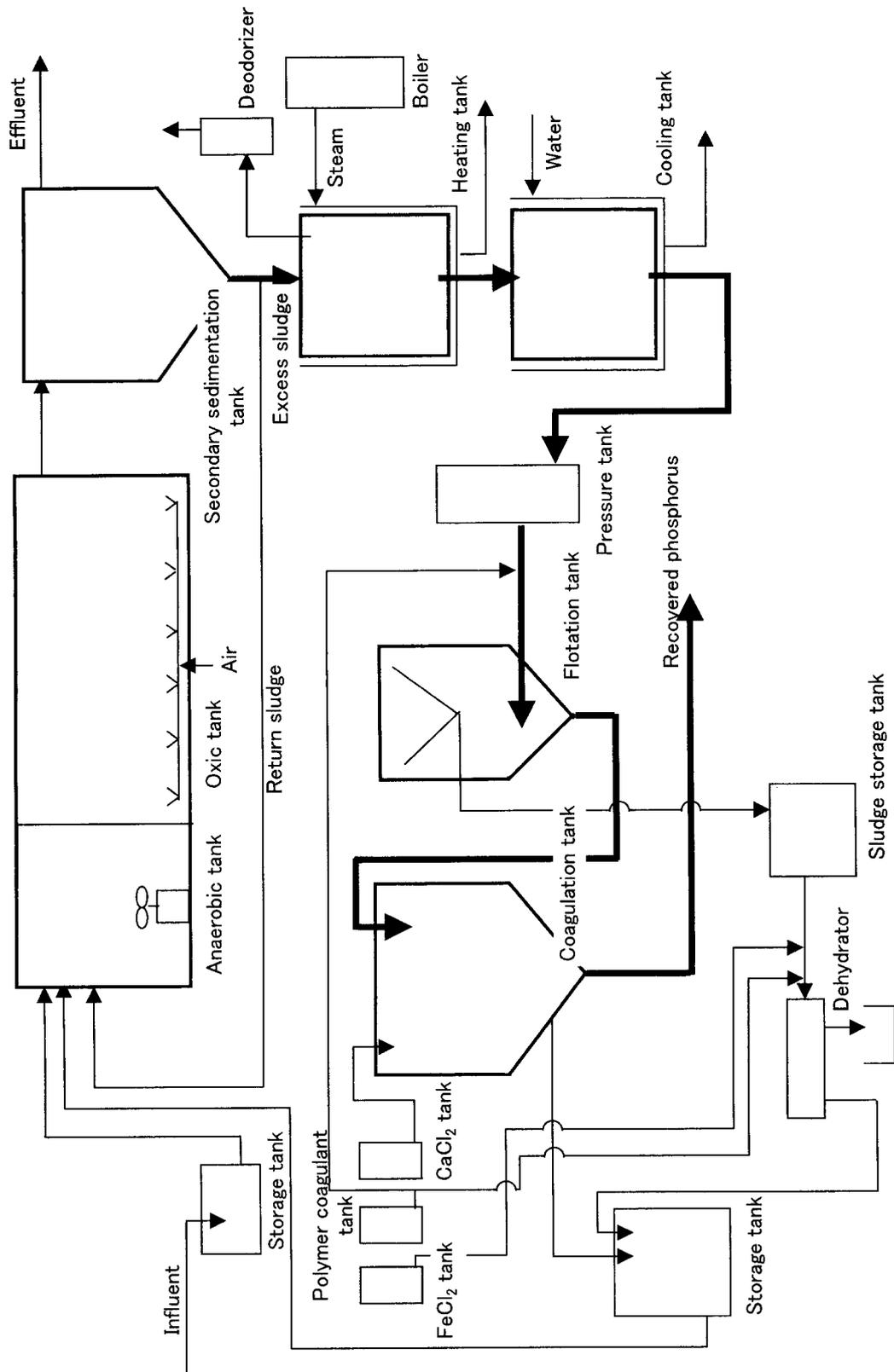
前述のりん除去回収プロセスは、人工下水を用いた培養汚泥での結果であり、実際の排水を用いた実験はおこなわれていない。そこで次に示すパイロットテスト機を製作し、実下水を用いた実証試験をおこない、本プロセスの有効性を調査することにした。

2.1 パイロットテストフロー

第2図にパイロットテストフローを、第1表に実験条件を示した。第2表にパイロットテスト機の仕様を、写真1にパイロットテスト機の外観を示した。

実証試験では、実下水でのりん除去プロセス、りん回収プロセスの調査、および返流水によるりん除去プロセスへの影響を調査するため、嫌気好気法部とりん回収部の両方を設けた。嫌気好気法部については連続処理とした。りん回収部については、連続処理をするための余剰汚泥を得るのが困難なため、1日分の余剰汚泥を6時間程度で処理する回分処理とした。凝集沈殿を除いたりん回収部の個々の工程については6時間の中で連続処理とした。

嫌気好気法部については、高度処理施設設計マニュアル(案)¹⁾に基づいたフローとして、100 m³/dの処理をおこなう。嫌気好気活性汚泥処理の早期立ち上げをはかるために、嫌気好気法を実施している下水処理場から汚泥を採取し、種汚泥として投入することとした。りん回収部については、前述1.で得られた結果を基に、次のようなフローとした。嫌気好気法部で得られた汚泥の処理については、実設備を考えた場合前濃縮を施し処理量を低減することが好ましい。しかし本実験ではりん酸の再放出を防止するため濃縮工程を設けず、直接加熱りん抽出をお



第2図 パイロットテストフロー
Fig. 2 Flow diagram for pilot test

こなうフローとした。前濃縮時のりん酸再放出については、別の実験により確認する予定である。りん抽出については、加熱槽に加えポリりん酸の過剰な加水分解を防止するための冷却槽を設けた。ポリりん酸を含んだ液相と汚泥との固液分離については、加熱による汚泥の沈降性低下を考慮し、凝集浮上分離とし、得られた液相から塩化カルシウムによる凝集沈殿によりりんを回収した。凝集沈殿時の pH 調整装置は設けず実験過程で pH 調整が必要となった場合は手動調整できるものとした。回分処理で得られた返流水は、連続して嫌気好気法部へ返流できるよう貯槽を設けた。固液分離により発生した汚泥は、実際の処理工程を再現するため脱水し、脱離液も返流できるフローとした。

2.2 実証試験項目

実証試験では次の項目について調査をおこなう。

- 1) りん除去プロセスのりん除去、ポリりん酸蓄積
実下水でのりん除去においては人工下水ではみられなかった影響が考えられる。BOD 低下によ



写真 1 パイロットテスト機外観
Photo.1 Pilot test plant

りん除去率の低下や高水温時に硝化で発生する硝酸態窒素が返送汚泥とともに嫌気槽へ流入し、りん除去率を低下させることが想定される。りん除去条件については多くの知見が得られているが、

第 1 表 実験条件

Table 1 Operation condition

Phosphorus removal process		
Influent		Effluent from primary sedimentation tank
Quantity of influent		100 m ³ /d
Seeding sludge		Sewage treatment plant sludge of anaerobic-oxic activated sludge process
MLSS	reactor	2 000 mg/L
	return sludge	6 000 mg/L
A-SRT		4.5 d
Phosphorus recovery process		
heating	temperature	60~90 °C
	HRT	1 h
Cooling	temperature	<50 °C
	HRT	1 h
Solids-liquid separation		Flotation
Coagulation	Coagulant	CaCl ₂
	pH	no adjustment or adjustment

第 2 表 パイロットテスト機の仕様

Table 2 Specification of pilot test plant

Specification		
	Dimensions	Capacity (m ³)
Anaerobic tank	W1 900 mm × L1 700 mm × H3 000 mm	8.7
Oxic tank	W5 800 mm × L1 700 mm × H3 000 mm	21.3
Secondary sedimentation tank	φ 2 300 mm × H2 700 mm	9.0
Heating tank	φ 1 000 mm × H1 500 mm	1.0
Cooling tank	φ 1 000 mm × H1 500 mm	1.0
Flotation tank	φ 1 000 mm × H2 600 mm	1.2
Coagulation tank	φ 1 600 mm × H3 000 mm	3.6

りん除去条件の確認とともに、ポリりん酸の蓄積について検証したものは少ない。ポリりん酸の形態で抽出することを大きな目的としている本実験では、ポリりん酸蓄積の状態について調査する。

2) りん回収プロセスの加熱りん抽出条件

上記1)で述べたように、実下水ではポリりん酸の蓄積状態が人工下水のそれと異なる可能性がある。さらにパイロットテスト機の加熱工程は連続式であるため、試験管規模でおこなわれた実験と異なる可能性がある。本実験では実装置を想定した連続式での最適抽出条件を調査する。

3) りん回収プロセスのりん回収率

最適な凝集沈殿条件の調査と、そのときの回収率および、このプロセスの大きな特徴である回収物のりん含有率について調査する。回収物の再利用を考え、りん以外にも重金属分析等もおこない、最終的な回収物の品質評価までおこなう。

4) 返流水の影響

返流水には主要なものとして、汚泥由来のBOD、凝集沈殿未回収分のりん、余剰凝集剤のカルシウムが含まれると考えられる。BODやりんは嫌気好気法部の負荷増となって影響し、またBODとりのバランスが崩れると、りの放出と取り込みができなくなり、りん除去ができなくなることが考えられる。また多量のカルシウムが嫌気好気法部へ流れ込むと、嫌気槽で放出されたりん酸と結合し、続く好気槽でのりん酸の取り込み・ポリ

りん酸の蓄積が阻害される可能性がある²⁾。

このような想定のもとに、返流水の影響を調査する。

むすび

加熱という簡単な操作で、りん鉱石以上のりん含有量を誇るりん回収物が得られる本プロセスは、富栄養化の防止とともに有限なりん資源の保全に貢献できる可能性が高い技術である。この技術の実用化を目指し、前述の実証試験を進めているところである。

ここに紹介したりん除去回収プロセスは、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成10年度即効型提案公募事業の委託を受けて開発した。また実証試験については平成11年度マッチング・フェンド方式による産学連携研究開発事業の委託を受け、平成12年3月15日～平成13年3月31日の期間をもっておこなうものである。

いずれの事業も、広島大学大学院先端物質科学研究科の大竹久夫教授を総括代表者とする研究開発プロジェクトである。

[参考文献]

- 1) 高度処理施設設計マニュアル(案): 日本下水道協会, 平成6年
- 2) 味埜俊ほか: 下水道協会誌, vol.20, no.228 (1983), p.28
・大竹久夫ほか: 環境科学会誌, vol.12, no.4 (1999), p.433

連絡先

糠 信 輝 領 謹
技術開発本部
第2研究開発部
第5研究室
TEL 078 - 992 - 6525
FAX 078 - 992 - 6504
E-mail k.nukanobu@pantec.co.jp