

(13) 凝集剤添加型リン除去法における下水污泥からのアルカリ処理による
リンおよび凝集剤の回収について

Evaluation of the phosphorus and flocculant recovery method with alkali treatment
from the sludge generated in the simultaneous phosphorus precipitation process

加藤 薫*, 桃井清至**, 斉藤昌明***, 田代幸雄****

Kaoru KATO*, Kiyoshi MOMONOI**, Masaaki SAITO***, Yukio TASHIRO****

ABSTRACT; Recently, the effluent standard of nitrogen and phosphorus was reexamined for the prevention of the eutrophication in Suwa Lake river-basin sewerage since 1995. The simultaneous phosphorus precipitation process has been introduced as a phosphorus elimination countermeasure. The phosphorus is surely removed by the flocculant, and it is finally removed as sludge and incinerated ash. However, phosphorus is rare resources. It is being estimated, when 10~15% phosphorus of phosphate rock imported as a fertilizer is included in the municipal wastewater. Therefore, it seems to be more important that it is recycled than disposing of the phosphorus in the sludge. With the basic experiment, it was confirmed that elution amount of aluminum of flocculant metal composition and phosphorus increased by treating the sludge of the simultaneous phosphorus precipitation process with alkali. It was confirmed that it could recover the phosphorus as hydroxylapatite, when calcium chloride is added to elution liquid, and can recycle elution aluminum as a flocculant. In addition, it was confirmed that it solubilized the sludge by the alkali treatment and can drastically reduce the sludge disposal cost.

KEYWORDS; phosphorus resources, alkali treatment, reduction of sludge generation rate, flocculant, reuse

1.はじめに

近年、水質環境基準達成や富栄養化の防止のため、諏訪湖流域下水道においても平成7年より窒素とリンの排水基準が見直された。諏訪湖流域下水道では従来の二次処理方式から高度処理方式の導入をすることとなり、豊田終末処理場への高度処理方式導入にあたり、諏訪湖流域下水道管理者である長野県が、日本下水道事業団、長野県および財)長野県下水道公社をメンバーとする「諏訪湖流域下水道高度処理検討委員会」を設置し、高度処理実験を含む調査を開始した。^{1,2)}そして、当処理場では「凝集剤併用型循環式硝化脱窒法」を採用し、凝集剤添加能力は平成11年度末現在108,000m³/日に達している。

リンは窒素のようにガスとして除去されず、污泥中に蓄積されて系外へ除去されるため、污泥からの再溶出による返流水からのリン負荷の増加が問題となる場合がある。「諏訪湖流域下水道高度処理検討委員会」においてもこの点に着目し、豊田終末処理場内の施設増築、更新のつどリンの挙動調査を実施してきた。³⁾

一般的に生物学的脱リン法である嫌気好気活性污泥法により除去されたリンは、当処理場のように污泥系に消化槽などの嫌気処理を持つ場合、リンの再溶出による返流水のリン濃度の増加が懸念される。しかしながら、当処理場のようにPAC(Poly Aluminum Chloride)による凝集剤添加型リン除去法でリンを処理した場合には污泥系からのリンの返流負荷は生物学的脱リン法に比べ大きくないことが知られている。⁴⁾

一方、社会的情勢としてはリンは希少資源のひとつとなっており、都市下水中には主に肥料として利用される輸入リン鉱石の10~15%のリンがふくまれているとの試算もある。^{5~7)}

* 三機工業株式会社環境システム事業部 (Environmental Systems Administration Division, Sanki Engineering CO., LTD.)

** 長岡技術科学大学工学部環境・建設系 (Dept. Environment and Civil Engineering, Nagaoka University of Technology)

*** 財)長野県下水道公社南信管理事務所 (Nagano Pref. Sewerage Public Corporation)

**** 長野県諏訪建設事務所流域下水道課 (Nagano Pref. Suwa Construction Office)

2. システムフロー

結果として以下のことが期待できる。1) アルカリ処理によって凝集剤由来の無機汚泥の大半と有機汚泥の一部が可溶化され、発生汚泥量が減少し、凝集剤添加型リン除去法の欠点を改善でき、汚泥処理費用を低減できる。2) 下水中のリンを回収でき、肥料などとして利用できる。3) 凝集剤使用量を低減できる。



3.1 余剰汚泥のリン、アルミニウム溶出への pH の影響

(1) PAC 含有汚泥のリン、アルミニウム溶出への pH の影響

– 120 –

測定した。余剰汚泥については T-P 濃度と Al 濃度を測定した。

(2) 各種凝集剤での凝集剤金属成分とリン溶出への pH の影響

PAC 以外のリン除去が期待できる他の凝集剤についても、凝集剤金属成分とリン溶出への pH の影響を把握するため、3.1(1)と同様の実験を行った。但し、反応時間は 60 分間で pH は 2~12 に変化させた。凝集剤種類は Al 系では PAC、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $NaAlO_2$ 、Fe(III)系ではポリ硫酸第二鉄、 $FeCl_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、Fe(II)系では $FeSO_4$ 、 $FeCl_2$ を検討した。これらの凝集剤を含む余剰汚泥は PAC 以外は取得困難であったため、イオン交換水に所定量の $NaH_2(PO_4) \cdot 2H_2O$ を添加してリン濃度を調整し、所定量の凝集剤を添加した混合液について実験を行った。リン添加量と凝集剤添加量は 3.1(1)の実験の余剰汚泥と同程度の濃度となるように設定した。なお、Fe 系凝集剤添加量は Al 系凝集剤と等モル量となるようにした。

3.2 アルカリ処理による汚泥可溶化

豊田終末処理場で採取した余剰汚泥へ PAC を添加し、汚泥中 Al 含有率を変化させてアルカリ処理し、汚泥の可溶化状況を調べた。汚泥中 Al 含有率は採取汚泥の 9.3%-ds(dry sludge ベース)の条件と、この汚泥に PAC をあらたに添加して 13, 16, 18%-ds の条件に調整した。汚泥 3ℓ をビーカーに入れ 10M NaOH で pH12 に調整後、スターラーにて 150rpm、60 分間の攪拌を行い SS 濃度を測定した。

3.3 カルシウム添加によるリン回収、Al 分離条件の検討

3.2 で得られたアルカリ処理後の上澄液（以降、P、Al 回収溶液と称す）について、カルシウムを添加してリン酸カルシウムとして不溶化させ、P、Al 回収溶液のリンと Al を分離することを検討した。P、Al 回収溶液 250ml をビーカーに入れ、塩化カルシウムを $[Ca]/[P]$ モル比で段階的に設定して条件を変化させた。攪拌はマグネティックスターラーにて、最初 5 分間は 150rpm で攪拌し、その後 25 分間 60rpm で緩速攪拌した。その後は 30 分間静置した後に高速遠心分離機にて 20℃、5000rpm で 5 分間遠心分離の後、上澄液（以降、回収 Al 溶液と称す）の $PO_4^{3-}P$ 濃度と Al 濃度を測定した。

3.4 回収凝集剤のリン除去反応への pH の影響

3.3 の回収 Al 溶液について pH を変化させ、リン除去反応への影響を調べた。豊田終末処理場の生物反応槽流入水へ 1vol% となるように、所定の pH に設定した回収 Al 溶液を添加し、合計量を 100ml とした。なお添加比率 1vol% は、流入下水に対する余剰汚泥量の比率と同程度とみなし、回収 Al 溶液も同程度の割合で発生すると仮定した場合の値である。pH は 1~12 に段階的に設定した。攪拌はマグネティックスターラーにて、最初 5 分間は 150rpm で攪拌し、その後 25 分間 60rpm で緩速攪拌した。その後は 30 分間静置し、高速遠心分離機にて 20℃、5000rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄液の $PO_4^{3-}P$ 濃度および pH を測定した。

3.5 分析方法

T-P 濃度、 $PO_4^{3-}P$ 濃度、Al 濃度、BOD 濃度および pH については工場排水試験方法 JIS K 0102 にもとづいて分析を行った。SS、VSS 濃度は下水試験方法にもとづいて分析を行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 余剰汚泥のリン、Al 溶出への pH の影響

(1) PAC 含有汚泥のリン、Al 溶出への pH の影響

豊田終末処理場の余剰汚泥を用いて、リン、Al の挙動を調べた。実験前の余剰汚泥 SS 濃度は 6,870mg/ℓ、VSS 濃度は

5,000mg/ℓであり、VSS/SS比率は72.8%であった。汚泥中Al含量は8.3%-dsである。図-2にリン溶出へのpHの影響を、図-3にAl溶出へのpHの影響を示す。図-2,3に示すようにpHの調整前においては、上澄液のリン濃度は2.4mg/ℓ、Al濃度は1.7mg/ℓであり、ほとんど上澄液中に存在しないが、pHを強アルカリ性にする事で、リンとAlが上澄液に溶出していくことが認められる。なお、上澄液のリンは $PO_4^{3-}P$ のみを示しており、それ以外の上澄液中のリン成分($PO_4^{3-}P$ 以外の溶解性T-P成分)は汚泥に含めて示している。pH12では $PO_4^{3-}P$ 成分は130mg/ℓ溶出しており、Alは488mg/ℓ溶出している。溶出Alとリンの[Al]/[P]モル比は4.3になり、AlはほとんどPAC由来のものと考えられ、溶出するリンが全て等モル反応の生成物である $AlPO_4$ のものとする以上溶出するAl量が多く、汚泥中Al成分が水酸化アルミニウム化合物の形態に変化していることを示唆している。pH12でのリン溶出率は、pH調整前の汚泥中のリン濃度218mg/ℓに対し60%となった。pH12でのAl溶出率は、pH調整前の汚泥中のAl濃度568mg/ℓに対し86%となり高い値を示した。汚泥をアルカリ処理することで汚泥中からリンと特にAlが高い割合で回収できる可能性があることを確認した。

図-4にBOD溶出へのpHの影響を示す。なお、図-4に示す上澄液のBOD濃度はPAC含有汚泥採取時の上澄液BOD濃度(4~5mg/ℓ)を含む値である。アルカリ性では次第に汚泥の可溶化が進むものと考えられ、pH12では1,600mg/ℓものBODが溶出した。中性のpH7での94mg/ℓに対して酸性域では170~270mg/ℓと上回ったが、アルカリ性ほどBOD成分は溶出しにくいことが認められる。このことからアルカリ性では汚泥の可溶化が進み汚泥発生量が低減する可能性があることが認められる。

強酸性でも少なからず生体が可溶化を受けると考えられ、当然BOD濃度が増加すると考えられたが、アルカリ性側ほどの溶出は認められなかった。

小林⁹⁾の浄水汚泥を対象とした実験においては、アルカリ性に比較して酸性では溶存有機成分が凝集しやすいことを考察している。これと同様の現象と断定はできないが、BOD成分が酸性で凝集し、同時にリンとAlもBOD成分と挙動を同じくして凝集し、汚泥側に移行していることが考えられる。

(2) 各種凝集剤での凝集剤金属成分とリン溶出へのpHの影響

PAC以外の凝集剤に着目し、リン、凝集剤回収法が適用可能であるか、リンと凝集剤金属成分の挙動についてpHの影響を調べた。その結果を図-5に示す。図-5左側はリン、右側は凝集剤金属成分の挙動である。

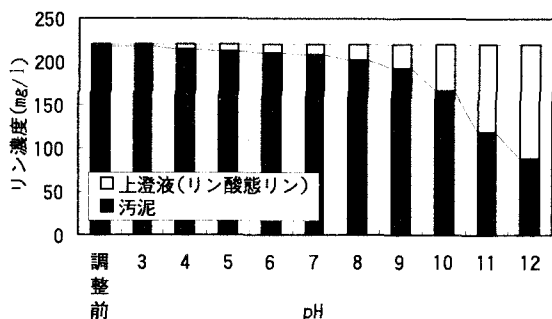


図-2 PAC含有汚泥のリン溶出へのpHの影響(24h後)

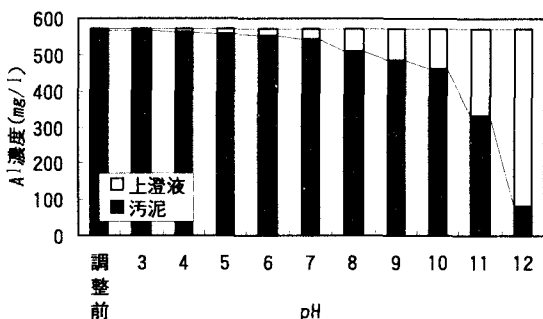


図-3 PAC含有汚泥のAl溶出へのpHの影響(24h後)

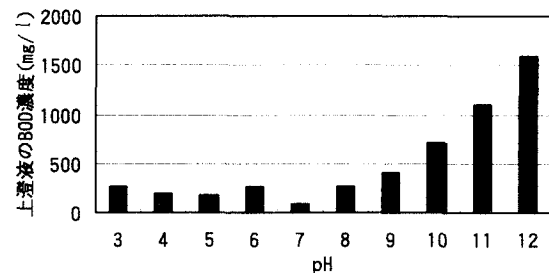


図-4 PAC含有汚泥のBOD溶出へのpHの影響(24h後)

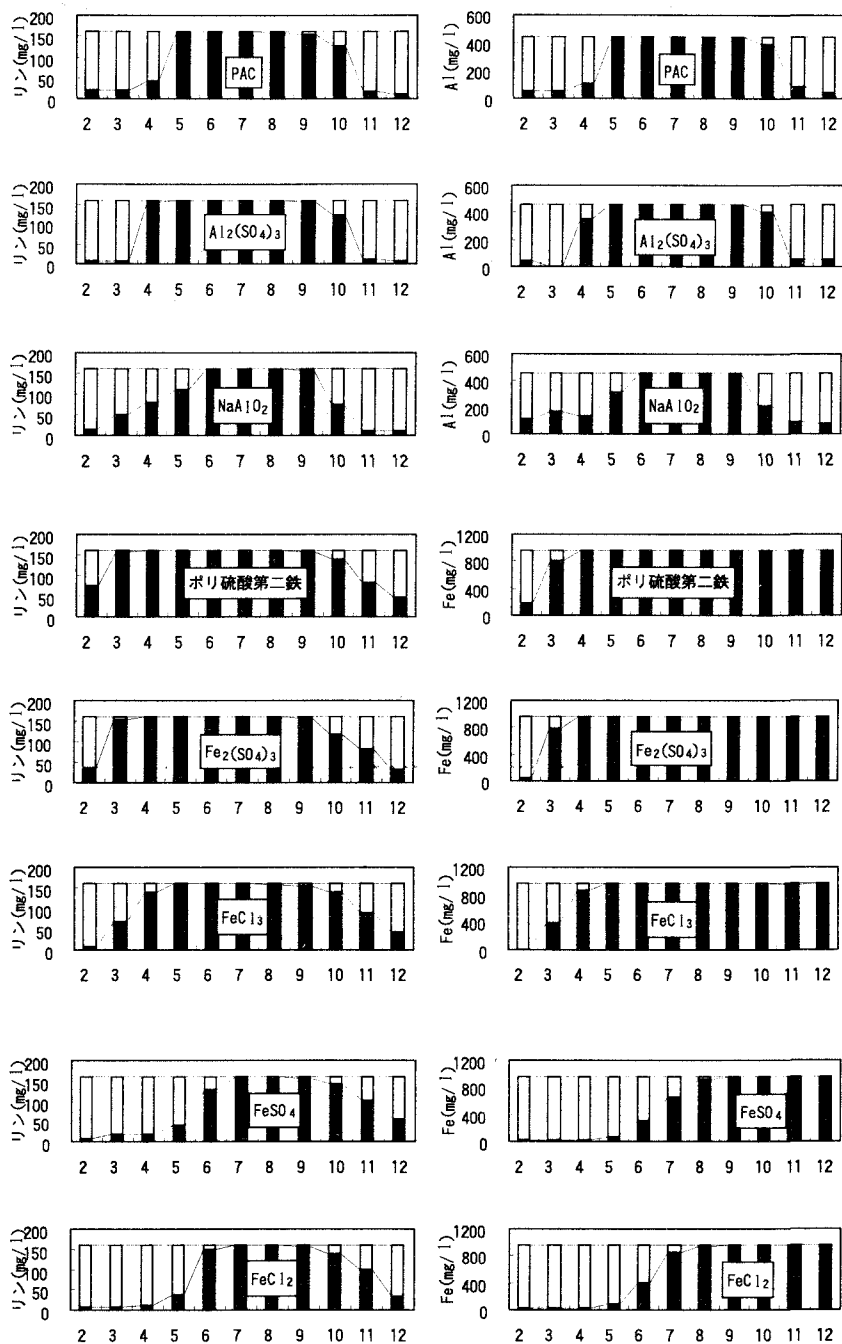


図-5 各種凝集剤とリンとの凝集沈殿物のリン、凝集剤金属成分溶出への pH の影響
(横軸は pH を示す。□上澄液 ■沈殿物成分)

イオン交換水に $\text{NaH}_2(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と PAC を混入させた混合液でのリン、 Al の溶出状況は図-5 最上段に示しており、酸性とアルカリ性で溶出が生じている。これに対して 4.1(1)での PAC を含んだ余剰汚泥のリン、 Al の溶出状況(図-2,3)ではアルカリ性で溶出し、酸性では溶出していない。この違いは 4.1(1)で推察したように、酸性域あるいはアルカリ性域で溶出する BOD 成分がリン、 Al との凝集作用に関与していることが考えられる。

他の Al 系の $\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ では、酸性でリンの溶出し始める pH が 3 で、PAC での溶出 pH の 4 に較べやや低い以外は同様の傾向が観察された。 NaAlO_2 では酸性でのリンと Al の溶出は pH5 から始まっており、PAC や $\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ に比較し早い段階で溶出が生じているが、酸性での上澄液への溶出率はやや低下する傾向にある。

Fe (Ⅲ) 系のポリ硫酸第二鉄と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ではリンと Fe の溶出状況はほぼ同様の傾向を示している。 Al 系と比較して溶出は低下する傾向にあり、特に酸性では pH2 に達しないとリンは溶出しにくい傾向がある。アルカリ性では Fe 成分は溶出しにくい傾向があり、リンの溶出と挙動が一致していない。これは Fe 成分がアルカリ性において $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として凝集するためと考えられる。 FeCl_3 では、ポリ硫酸第二鉄と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ に比較して、リンの溶出する pH が 4 でやや高く、その他はほぼ同様の傾向を示している。

Fe (Ⅱ) 系では FeSO_4 および FeCl_2 ともリンと Fe の溶出状況は同様の傾向を示している。 Fe (Ⅲ) 系に比較して高い pH で溶出しており、特に Fe 成分は中性である pH7 で溶出している。アルカリ性で Fe 成分が全く溶出していないのは、 Fe (Ⅲ) 系と同様に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生じていると考えられる。

以上の結果からリン、凝集剤回収法では、図-2 と図-3 の結果から、実際の余剰汚泥を使用する場合は (PAC 以外の凝集剤では確認していないが、)、酸性においてはリンが溶出しにくい可能性の高いこと、また、リン酸カルシウムを不溶化させてリン回収を行う操作はアルカリ性である必要性から、アルカリ性でリンと凝集剤を回収をする必要があると考えられる。リンの回収率の点では、図-5 より Al 系のほうが Fe 系よりもアルカリ性で回収率が高いので、 Al 系の凝集剤がやや有利と考えられる。凝集剤回収率の点では、回収した凝集剤のリンとの反応効率が重要であり、一概に回収率が高ければよいとはいえず、今後 Al 系と Fe 系でのリンとの反応効率の比較を検討していく必要がある。

4.2 アルカリ処理による汚泥可溶化

余剰汚泥を pH12 でアルカリ処理した場合の SS 成分の可溶化状況を調べた。なお、あらかじめ採取した余剰汚泥へ PAC を添加し、発生 SS 量を変化させて SS の可溶化状況を調べた。結果を図-6 に示す。可溶化前の汚泥中 Al 含有率が 9.3%-ds から 18%-ds へ増加するにつれ、可溶化前の SS 濃度が 6,850mg/ℓ から 21,400mg/ℓ へ増加するが、可溶化後の SS 濃度は 2,600~3,890mg/ℓ と可溶化前ほど増加せず、SS 可溶化率は 62 から 82%へと増加した。アルカリ処理をすることで、PAC 由来の SS が上澄液へ可溶化し、汚泥発生量を低減できることを確認した。

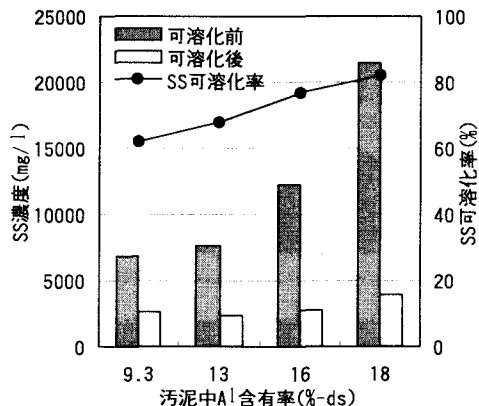


図-6 SS 可溶化への汚泥中 Al 含有率の影響

4.3 カルシウム添加によるリン回収、 Al 分離条件の検討

アルカリ処理後に溶出したリンと Al を分離するため、カルシウムを添加し、リン酸カルシウムとしてリンを不溶化して回収する際に、カルシウムの適正な添加量を把握する必要がある。4.2 で得られた、汚泥中 Al 含有率 9.3, 13, 16, 18%-ds の余剰汚泥をアルカリ処理した後の上澄液に、塩化カルシウムを添加して実験を行った。 $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ モル比と反応前後の上澄液中の PO_4^{3-}P 濃度を図-7 に示し、これに対応する $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ モル比と反応前後の上澄液中の Al 濃度を図-8 に示す。

図-7 に示すように、反応後 PO_4^{3-}P 濃度は汚泥中 Al 含有率と無関係に、 $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ モル比に依存している傾向

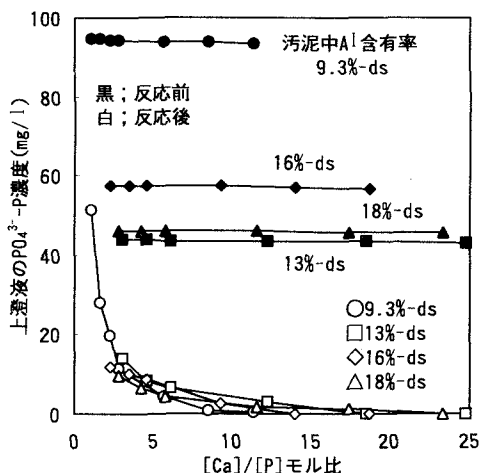


図-7 P, Al回収溶液の[Ca]/[P]モル比と反応前後の上澄液 $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度の関係

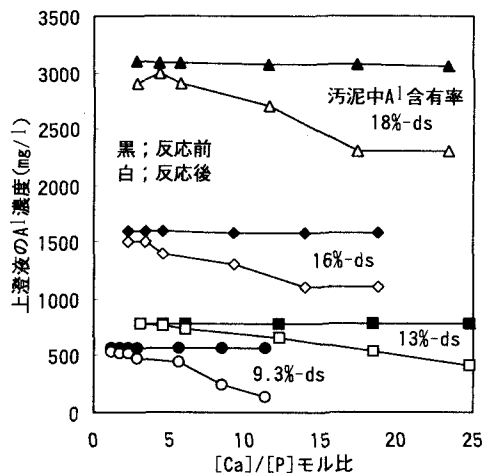


図-8 P, Al回収溶液の[Ca]/[P]モル比と反応前後の上澄液 Al濃度の関係

が認められた。なお、汚泥中 Al 含有率 9.3%-ds の実験のみ実験実施時期が異なっており、採取した余剰汚泥中のリン量が他の汚泥中 Al 含有率の実験よりも多かったことから、反応前の $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度は 93~95mg/ℓ と他の汚泥中 Al 含有率の条件よりも高くなっている。生成不溶化物をヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ と仮定すれば、必要な $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ モル比は 1.7 となる。汚泥中 Al 含有率 9.3%-ds において、 $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ モル比 1.7 での上澄液の $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度は、反応前の 95mg/ℓ から 28mg/ℓ となり、リン回収率は 70% となった。

一方、反応前後の Al 濃度は、図-8 に示すように、数モル程度の $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ モル比においては、どの汚泥中 Al 含有率においてもほとんど変化せず、90~100% の上澄液の Al 残存率が期待できるようなのである。汚泥中 Al 含有率 9.3%-ds において、 $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ モル比 1.7 での上澄液の Al 濃度は、反応前 570mg/ℓ に対し 520mg/ℓ となり、上澄液中の Al 残存率は 91% であった。

4.4 回収凝集剤のリン除去反応への pH の影響

4.3 で得られた上澄液、すなわち回収 Al 溶液を凝集剤として再利用するには、適切な pH に調整し、リン除去反応の効率を高める必要がある。図-9 に豊田終末処理場で採取した余剰汚泥（汚泥中 Al 含有率 11%-ds）から回収した回収 Al 溶液を pH 調整し、下水と反応させたときの $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度と反応後 pH を示す。反応前 $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度 2.7mg/ℓ に対して、調整 pH 4 付近から $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度が急激に低下し、リン除去の反応効率が向上することが認められる。回収 Al 溶液を pH3 以下に調整することで、 $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度 0.1mg/ℓ 未満まで $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 濃度が低下した。海老江ら¹⁰⁾ は PAC の場合には pH 緩衝領域の変曲点が pH4.3 と pH9.3 付近にあり、PAC の相変化が起こることを確認しており、図-9 の結果においてもこの現象が認められるようである。なお、反応後 pH は 6.7~7.5 でありほぼ中性付近であった。

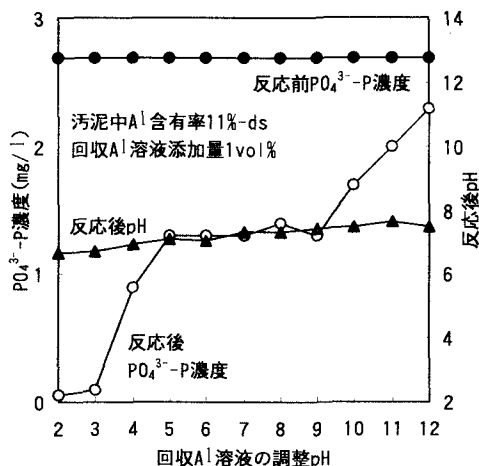


図-9 回収 Al 溶液によるリン除去反応と反応後 pH (Al 含有率 11%-ds 汚泥使用)

回収 Al 溶液によるリン除去反応が Al 量に依存するならば、Al とリンのモル比によって処理水リン濃度が決まると考えられる。 $[Al]/[PO_4^{3-}P]$ モル比と反応後 $PO_4^{3-}P$ 濃度の関係を図-10 に示す。図中に示している太線は新規 PAC の場合であり、通常の凝集剤添加型リン除去法の場合の $[Al]/[PO_4^{3-}P]$ モル比と反応後 $PO_4^{3-}P$ 濃度の関係を示している。これに対し、リン、凝集剤回収法に相当する回収 Al 溶液では、調整 pH が低下するほど反応後 $PO_4^{3-}P$ 濃度は低下する傾向にあり、調整 pH3 未満では新規 PAC よりも反応後 $PO_4^{3-}P$ 濃度は低下した。しかし、調整 pH が増加すると次第に反応後 $PO_4^{3-}P$ 濃度は増加していった。海老江ら^{10,11)} の PAC を使用した浄水汚泥を凝集剤として再利用する研究においては、除去対象は濁度成分や色度成分であるが、pH4 付近から除去効果が認められており、図-9 に示すように、pH4 付近からリン除去効果が生じ始めることから、現象としては同様のものであると考えられる。

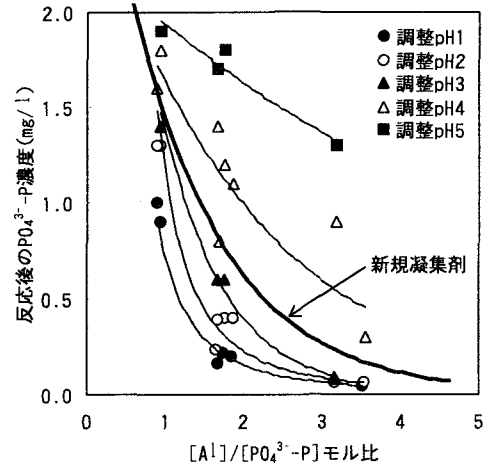


図-10 回収 Al 溶液のリン除去反応への pH の影響

4.5 リン、凝集剤回収法と凝集法の物質収支

従来のリン除去が主目的の凝集剤添加型リン除去法とリン、凝集剤回収法を比較評価するため、表-1 の条件を設定し、P、Al、BOD および SS の物質収支を計算した。表-1 以外の流量比率や対象成分の除去率などの諸条件は省略する。リン、凝集剤回収法での P、Al、BOD および SS の物質収支を図-11 に、凝集剤添加型リン除去法での物質収支を図-12 に示す。以下に図-11 と図-12 をもとに、主要事項の比較結果を述べる。

表-1 物質収支計算設定条件

主な設定条件項目	単位	条件値
(1) 流入下水と放流水		
流入下水水量	m ³ /d	100,000
流入下水 T-P 濃度	mg/ℓ	3.8
流入下水 Al 濃度	mg/ℓ	1.1
流入下水 BOD 濃度	mg/ℓ	120
流入下水 SS 濃度	mg/ℓ	83
放流水 T-P 濃度	mg/ℓ	0.35
放流水 Al 濃度	mg/ℓ	0.33
放流水 SS 濃度	mg/ℓ	1.6
(2) 生物反応槽		
容量	m ³	47,828
MLSS	mg/ℓ	1,500
BOD 汚泥転換率	gMLSS/gBOD	0.55
SS 汚泥転換率	gMLSS/gSS	1.0
汚泥自己分解速度定数	d ⁻¹	0.030
添加 PAC の SS 発生倍率 ※1	—	5
(3) P、Al 溶出工程		
PO ₄ ³⁻ P 溶出率	%	71
Al 溶出率	%	86
S-BOD 溶出率 ※2	—	12.6
(4) P 回収工程		
PO ₄ ³⁻ P 回収率	%	84
Al 残存率	%	89

※1 Al 添加率(mg/ℓ)に対して

※2 余剰汚泥中 SS-BOD が S-BOD として溶出する割合

(1) 使用 PAC 量

リン、凝集剤回収法での補給 PAC 量を Al 量で示すと 87kg/d となり、凝集剤添加型リン除去法では補給 Al 量 273kg/d でリン除去を行い、リン、凝集剤回収法での補給 PAC 量は約 1/3 である。実際のリン除去は、リン、凝集剤回収法では補給 Al 量の 87kg/d と回収 Al 溶液の 220kg/d とで合計 307kg/d の Al 量を必要とし、凝集剤添加型リン除去法の 273kg/d よりも多くなっている。これは P、Al 溶出工程で余剰汚泥から溶出するリンが回収 Al 溶液に残存して、生物反応槽でのリン負荷を増加させるためである。このためリン、凝集剤回収法では、生物反応槽での Al 添加率は 3.0mg/ℓ、凝集剤添加型リン除去法では 2.7mg/ℓとなっている。また、余剰汚泥中の Al 含有率はリン、凝集剤回収法では、5.6%-ds、凝集剤添加型リン除去法では 5.1%-ds となった。

(2) 汚泥発生量

リン、凝集剤回収法での余剰汚泥の SS 発生量は 6,356kg/d であり、P、Al 溶出工程のアルカリ処理で 3,347

kg/d の SS が可溶化することから、3,010kg/d の SS が発生する。この後遠心濃縮汚泥として、2,919kg/d の SS 発生量となる。凝集剤添加型リン除去法での遠心濃縮汚泥の SS 発生量は 5,723kg/d であり、リン、凝集剤回収法での SS 発生量は凝集剤添加型リン除去法にくらべ 49%減少した。

(3) 放流水 BOD 濃度

リン、凝集剤回収法ではアルカリ処理によって汚泥の可溶化が進み、P、Al 溶出工程で BOD 成分が溶出し、凝集剤添加型リン除去法に比較して放流水 BOD 濃度が増加してしまうことが予想できる。図-11 に示すように、リン、凝集剤回収法での、回収 Al 溶液の BOD 量は生物反応槽流入分の 8,576kg/d に対して 724kg/d と 1/10 未満であったが、BOD 濃度は約 1,000mg/l に達し、放流水 BOD 濃度は凝集剤添加型リン除去法の 9mg/l (図-12) に対して、リン、凝集剤回収法では 10mg/l (図-11) へやや増加する結果となった。

(4) リン回収量

リン、凝集剤回収法でのリン回収量は 223kg/d となり、流入下水 380kg/d に対して 59%の回収となる。

(5) 焼却灰発生量

リン、凝集剤回収法では SS 量として 1,291kg/d の焼却灰発生量に対し、凝集剤添加型リン除去法では 1,643kg/d となり、21%焼却灰発生量が減少する結果となった。(2)の遠心濃縮汚泥量での 49%の減少量に対し、焼却灰発生量の減少割合が少ないが、最初沈殿池の引き抜き汚泥分が汚泥焼却工程に混入しているためである。

(6) 返流水リン負荷

リン、凝集剤回収法での返流水中のリン量は 46kg/d で、これに対して凝集剤添加型リン除去法では 96kg/d となり 52%減少した。リン、凝集剤回収法の 46kg/d の構成は、重力濃縮脱離液 25kg/d、脱水脱離液 11kg/d および焼却工程発生水 10kg/d であった。凝集剤添加型リン除去法の返流水中のリン量 96kg/d の構成は、重力濃縮脱離液 28kg/d、遠心濃縮脱離液 10kg/d、脱水脱離液 31kg/d および焼却工程発生水 26kg/d であった。ただし、生物反応槽流入分のリン負荷を比較すると、リン、凝集剤回収法では図-11 に示すように、生物反応槽流入 328kg/d と回収 Al 溶液 82kg/d の合計 410kg/d であり、凝集剤添加型リン除去法では図-12 に示す生物反応槽流入 366kg/d となった。流入リン負荷の比較では、リン、凝集剤回収法は凝集剤添加型リン除去法に対して 12%の増加となった。

4.6 リン、凝集剤回収法と凝集剤添加型リン除去法の運転費用比較

4.5 の物質収支をもとに、主に運転費用の大部分を占めると考えられる薬品費と汚泥処分費を比較する。運転費用の算出条件を表-2 に示す。なお、汚泥処分費は発生 SS 量を 3%の濃縮汚泥として換算し、1m³当たり 10,000 円の経費がかかるものとして算出した。図-13 にリン、凝集剤回収法と凝集剤添加型リン除去法の薬品費と汚泥処分費を下水 1m³当たりの費用として示した。リン、凝集剤回収法の 13.4 円/m³-下水に対し、凝集剤添加型リン除去法では 21.0 円/m³-下水となり、リン、凝集剤回収法では 36%の運転費用の低減となった。これはリン、凝集剤回収法では凝集剤添加型リン除去法よりも PAC 使用量が少なく、これに伴う PAC 由来の汚泥発生量が少ないためである。薬品費は凝集剤添加型リン除去法では PAC 費用のみの 1.3 円/m³-下水に対し、リン、凝集剤回収法では合計 1.8 円/m³-下水となった。リン、凝集剤回収法においてリン回収を考慮すれば、CaCl₂ 費用として 1.5 円/m³-下水の経費があらたに必要と試算され、合計 3.3 円/m³-下水となることから、凝集剤添加型リン除去法での PAC 費用 1.3 円/m³-下水の 2.5 倍となる。リン回収を考慮すると薬品費が多くなるため、今後安価なリン回収技術を検討する必要性がある。

表-2 運転費用算出条件

発生運転費用	使用薬品量(kg/d)		価 格
	P,Al回収法	凝集法	
PAC(10% Al_2O_3)	1,643	5,157	25.50 円/kg
NaOH(48.5%)	1,810	0	27.50 円/kg
$CaCl_2$ (35%)	4,688	0	33.00 円/kg
H_2SO_4 (98%)	4,572	0	20.25 円/kg
汚泥処分費	—	—	10,000 円/m ³

※流入下水量 100,000m³/d、放流水 P 濃度 0.35mg/l を想定

※薬品価格は 1999.11.25 現在の価格範囲の中間値を使用

※汚泥処分費は発生 SS 量を 3%濃縮汚泥量に換算

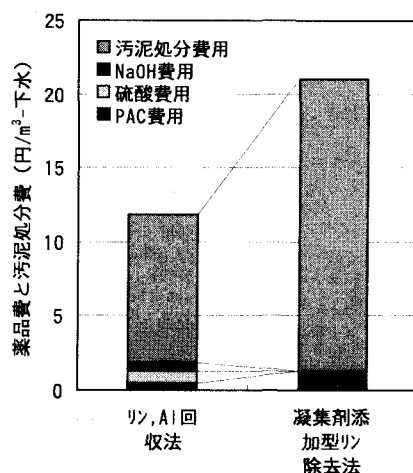


図-13 薬品費と汚泥処分費の比較

5. まとめ

PAC を用いた凝集剤添加型リン除去法の余剰汚泥をアルカリ処理することで、リンと凝集剤金属成分の Al を溶出させ、リンを肥料などの資源として回収すると同時に、凝集剤を回収して再利用し、さらに汚泥発生量の低減を目指した、リン、Al 回収法の可能性を基礎的実験により検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 凝集剤添加型リン除去法の余剰汚泥をアルカリ処理することで、リンと Al が高い割合で上澄液へ溶出することを確認した。pH12 でのリン溶出率は、pH 調整前の汚泥中のリン濃度 218mg/l に対し 60% となった。Al 溶出率は、pH 調整前の汚泥中の Al 濃度 568mg/l に対し 86% となり高い値を示した。
- 2) 余剰汚泥を pH 調整でリン、Al を溶出させる場合、酸性においてはリン、Al が溶出しな可能性の高いこと、および、リン酸カルシウムを不溶化させてリン回収を行う操作はアルカリ性である必要性から、アルカリ性でリンと凝集剤を回収をする必要があると考えられる。
- 3) 余剰汚泥をアルカリ処理することで PAC 由来の SS を可溶化させ、汚泥発生量を低減できることを確認した。
- 4) 汚泥中 Al 含有率 9.3%-ds の余剰汚泥をアルカリ処理して得られた P, Al 回収溶液のリンと Al を分離する操作においては、 $[Ca]/[P]$ モル比 1.7 で上澄液の $PO_4^{3-}P$ 濃度は反応前の 95mg/l から 28mg/l となり、リン回収率は 70% となった。また、上澄液の Al 濃度は反応前 570mg/l から 520mg/l となり、Al 残存率は 91% と高い値を示した。
- 5) P, Al 回収溶液へ Ca を添加してリン回収した後に得られる回収 Al 溶液で、下水中のリンを除去する際に、回収 Al 溶液の調整 pH を低下させるほど反応後 $PO_4^{3-}P$ 濃度は低下する傾向にあった。pH3 以下にすることで、通常の PAC によるリン除去以上の効果を得ることができた。
- 6) リン、凝集剤回収法の物資収支を正確に計算し、従来のリン除去が主目的である凝集剤添加型リン除去法と比較した結果、以下のことを確認した。
 - ・補給 PAC 量は約 1/3
 - ・SS 発生量は 49% 減少
 - ・放流水 BOD 濃度はやや増加 (9→10mg/l)
 - ・リン回収量は流入下水中リンの 59% を回収
 - ・焼却灰発生量は 21% 減少
 - ・返流水中のリン量は 52% 減少
- 7) 運転費用の大部分を占める薬品費と汚泥処分費の合計は、凝集剤添加型リン除去法の 21.0 円/m³-下水に対して、リン、凝集剤回収法は 13.4 円/m³-下水となり、36% 低減する。なお、リン、凝集剤回収法においてリン

回収を考慮すれば、 CaCl_2 費用として1.5円/ m^3 -下水の経費が上乗せになる。

リン、凝集剤回収法は従来の凝集剤添加型リン除去法よりも凝集剤使用量を低く抑え、発生汚泥量を低減できることを、基礎的実験と物質収支計算により明らかにできた。枯渇が懸念されるリン資源取得の一手段として下水中のリンを有効利用することが可能となり、将来的に有効な技術として捉えていく必要があると考えている。

参考文献

- 1) 山浦直人, 飯田幸雄, 小飼実, 高橋直人: 既設処理場におけるリン除去に関する研究(その1) - 嫌気好気法による実験 -, 第33回下水道研究発表会講演集, pp. 510~512, 1996
- 2) 中塚和司, 坂井侑, 関敏行, 加藤薫: 既設処理場におけるリン除去に関する研究(その2) - 同時凝集法による実験 -, 第33回下水道研究発表会講演集, pp. 492~494, 1996
- 3) 中塚和司, 飯田幸雄, 加藤薫, 関敏行: クリーンレイク諏訪におけるリン収支挙動調査, 第34回下水道研究発表会講演集, pp. 10~12, 1997
- 4) 中塚和司, 飯田幸雄, 三村和久, 斉藤秀仁: 余剰汚泥性状の違いによる汚泥処理でのりん挙動について, 第35回下水道研究発表会講演集, pp. 540~542, 1998
- 5) 安藤淳平, 永野洋二, 井口長光: 都市下水中のリンの回収と肥料化の基礎研究, 日本土壤肥科学雑誌, 第59巻, 第1号, pp. 33~40, 1988
- 6) 安藤淳平: リン資源の将来とわが国の進むべき方向, 日本土壤肥科学雑誌, 第54巻, 第2号, pp. 164~169, 1983
- 7) 水谷潤太郎: 総窒素・総リン物質循環の観点からみた環境に調和した下水道の可能性, 下水道協会誌, 第35巻, 第424号, pp. 81~96, 1998
- 8) 実務家のための最新下水道ハンドブック: 建設産業調査会, pp. 441~446, 1997
- 9) 小林三樹: アルミニウム回収を行う浄水プロセスにおける有機物の動態に関する研究, 水道協会雑誌, 第59巻, 第11号, pp. 2~12, 1990
- 10) 海老江邦雄, 尹泰漢, 李宰晃, 林田武志: 浄水スラッジ循環法の有効性に関する研究 - pHに伴うPAC分子量の動きと凝集効果 -, 第6回衛生工学シンポジウム, pp. 216~221, 1998
- 11) 海老江邦雄, 李宰晃: 浄水スラッジ循環法の有効性に関する基礎的研究, 水道協会誌, 第68巻, 第11号, pp. 11~20, 1999