

(79) 晶析技術を用いた下水汚泥からのリン資源回収プロセスの開発

島村 和彰^{1*}・水岡 亜聖¹・石川 英之²・平沢 泉³

¹荏原環境エンジニアリング株式会社 技術統括室 (〒251-8502 藤沢市本藤沢4-2-1)

²荏原環境エンジニアリング株式会社 技術統括室 (〒108-0075 港区港南1-6-34)

³早稲田大学 理工学術院 (〒169-8555 新宿区大久保3-4-1)

* E-mail: shimamura.kazuaki@ebar.com

下水放流水のリン濃度低減、リン資源回収の観点からリンを除去・回収する方法として、リン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)の形態で回収するMAP法がある。筆者らは、消化汚泥に直接マグネシウムを添加してMAPを晶析・分離回収するプロセスを開発した。本プロセスについて、基本的な晶析操作条件の検討、パイロットスケールの実証試験、実機スケールの実証試験を行ったところ、消化汚泥の全リンの30%以上、結晶化したリンの95%以上に相当する量を回収することができた。また、このプロセスを処理量21,000m³/dの嫌気性消化槽を有する下水処理場に設置した場合、放流水のリン濃度の30%以上を低減可能であること、315kg/dのMAPを回収可能であることを示した。更に、消化槽内のスケール抑制の可能性を見出した。

Key Words : *Phosphate Recovery, Magnesium Ammonium Phosphate, Crystallization, Supersaturation, Hydrocyclone, Complete Mixing*

1. はじめに

水処理工程からリンを除去する方法として、標準活性汚泥法やリンの過剰摂取現象を利用した嫌気好気法などの生物学的リン除去方法がある。これらの方法は、水処理工程からリンを除去するという観点では合理的な技術であるが、リンを除去した汚泥が汚泥処理工程、とりわけ嫌気性消化工程に流入すると、汚泥の分解過程で液中のアンモニウムイオンが増加することもあり、リン酸マグネシウムアンモニウム(以下 MAP という)のスケールが配管内などに生成し、配管閉塞などのトラブルを起こす場合があった¹⁾²⁾³⁾。また、消化汚泥を脱水した時に生じる脱水ろ液が水処理工程に返流すると、水処理工程のリン負荷が増加し、放流水の水質が悪化するなどの問題もあった。さらに、今日では循環型社会形成のため、ただ単にリンを「除去する」だけでなく「回収する」への発想の転換が重要であると考えられている。

このような背景から、筆者らは消化汚泥の脱水ろ液中のリンを結晶化させて、MAPの形態で回収するプロセスを開発した⁴⁾⁵⁾⁶⁾。しかしながら、消化汚泥には既に消化槽内で自然発生したMAPが少なからず存在しており、脱水ろ液からリンを回収する方法では、これらのMAPは

回収できなかった⁷⁾⁸⁾。そこで、消化汚泥中のリンを結晶化させると共に、消化汚泥中に既に生成しているMAPを同時に回収するプロセスを開発した。本論文では、リンの晶析操作条件の基礎的な検討結果や、リン回収プロセスのパイロットスケールでの実証試験結果、実機スケールでの実証試験結果について報告する。また、このリン回収プロセスを既存の下水処理場に設置することで、処理場全体のリンの流れが変化するので、放流水質の変化やMAP回収量のシミュレーションを行い、プロセス設置の効果を確認した。

2. 実験方法と装置

本リン回収プロセスは、汚泥中の溶解性のリンを結晶化させる晶析リアクタと、MAPを汚泥から分離・回収する液体サイクロンからなる。

晶析操作条件の基礎的な検討実験は回分的に行った。また、本プロセスの連続処理試験はリアクタ容積0.5m³のパイロットスケールの試験装置と、リアクタ容積5m³の実機スケールの試験装置を作成し実証試験を行った。

(1) 晶析操作条件の検討 (回分試験)

連続処理では、消化汚泥から MAP を分離するために液体サイクロンを用いる。液体サイクロンは粒径の小さい粒子や汚泥などの比重の軽い粒子は回収できない。MAP の晶析過程で微細 MAP が生成してしまうと液体サイクロンで回収できないので、ここでは微細 MAP の生成を抑制するための晶析操作条件について検討を行った。

回分実験の処理フローを図-1 に示す。処理の対象とする原汚泥は、下水消化汚泥とした。なお、消化汚泥には $\text{PO}_4\text{-P}$ が約 200mg/L、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が約 800mg/L 含まれている。実験開始時は、リアクタ内に消化汚泥を 8L 供給すると共に、予め作成した MAP を種晶として所定の濃度となるように添加した。種晶の平均粒径は 0.32mm で、液体サイクロンで回収可能な粒径相当の大きさとした。Mg 溶液(1200mg-Mg/L)を所定の供給速度で供給し MAP を生成させて、供給量が MAP の反応当量である 2L となった時点で実験を終了した。なお、リアクタ内の pH は一定に保つために NaOH 溶液を適時供給した。操作因子として MAP 濃度と Mg 供給速度を変えて微細化率(F_p)と結晶化率(C_p)を比較した。なお、Mg 供給速度を変化させたのは MAP の生成速度を変化させるためであり、連続処理における原汚泥の供給速度の検

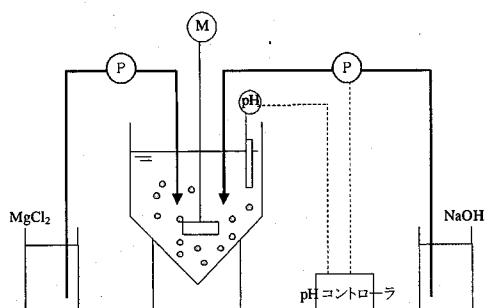


図-1 回分試験装置

表-1 計算方法

結晶化率 C_p (%)	$(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{in}} - \text{PO}_4\text{-P}_{\text{out}}) / \text{PO}_4\text{-P}_{\text{in}} \times 100$
微細化率 F_p (%)	$(F\text{-P}_{\text{out}} - F\text{-P}_{\text{in}}) / (\text{PO}_4\text{-P}_{\text{in}} - \text{PO}_4\text{-P}_{\text{out}}) \times 100$
回収率 R (%)	$(T\text{-P}_{\text{in}} - T\text{-P}_{\text{out}}) / T\text{-P}_{\text{in}} \times 100$

$\text{PO}_4\text{-P}$: 溶解性のリン濃度

F-P: 沈降速度 60mm/min 以下の粒子に含まれるリン濃度

T-P: 全リン濃度

添字 in: 原汚泥

添字 out: 処理汚泥

表-2 回分実験条件

		Run 1	Run 2
原水 $\text{PO}_4\text{-P}$	(mg/L)	225	227
攪拌速度	(r.p.m.)	150	150
反応 pH	(-)	8	8
MAP 濃度	(g/L)	10, 25, 50, 100	50
Mg 供給速度	(mg-Mg/min)	80	10~480
Mg/ $\text{PO}_4\text{-P}$ 重量比	(-)	1.3	1.3

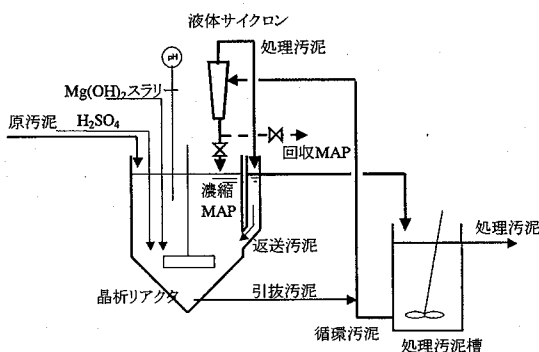


図-2 リン回収プロセスの処理フロー

表-3 連続処理装置の仕様

	装置 A	装置 B
処理量	6.0 (m^3/d)	50
晶析リアクタ有効容積	0.5 (m^3)	5.0
液体サイクロンのサイズ	2 (インチ)	4

討をするために行った。結晶化率と微細化率の計算方法を表-1 に示す。結晶化率は、反応したリンの割合、微細化率は反応したリンの内微細な MAP (沈降速度約 60mm/min 以下)となった割合と定義した。

実験条件を表-2 に示す。Run 1 は MAP 濃度の影響を、Run 2 は Mg 供給速度の影響を調べた。Run 1 は、MAP 濃度を 10~100g/L として、他の条件は同一とした。Run 2 は Mg の添加速度を 10~480mg/min として他の条件は同一とした。

(2) 連続処理試験

連続処理試験はリアクタ容積並びに液体サイクロンのサイズを変えて 2 種類行った。

連続処理の試験装置の概略図を図-2 に、各装置仕様を表-3 に示す。装置 A は、処理量 $6\text{m}^3/\text{d}$ 、リアクタ容積 0.5m^3 で、2 インチサイクロンを用いた。装置 B は、処理量 $50\text{m}^3/\text{d}$ 、リアクタ容積 5m^3 で、4 インチサイクロンを用いた。

両装置ともに、処理方法は同一とした。原汚泥は消化槽から引抜いた消化汚泥を目開き 2mm の振動ふるいを用いて、し渣を除去した消化汚泥とした。MAP の生成に必要な Mg 源は安価な $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーを用いた。原汚泥、及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーはリアクタに連続的に供給した。リアクタ内は、所定の MAP 濃度を維持し、この MAP の表面で溶解性のリンを結晶化させた。また、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーを供給することでリアクタ内の pH が上昇するので、 H_2SO_4 溶液を適時供給して pH を一定に保った。リアクタ内の MAP を含む引抜汚泥は、処理汚泥の一部である循環汚泥と混合した後に液体サイクロンに投入した。液体サイクロンのアンダ(流量比調節ノズル)より流出した濃縮 MAP は、全量リアクタに返送することでリアクタ内の MAP 濃度を一定に保った。サイクロンオーバ(溢流上昇管)より流出した処理汚泥は、一部を

表-4 連続処理試験の操作条件と原汚泥の性状

	Run A	Run B
<運転条件>		
攪拌回転速度 (r.p.m.)	150	100
原汚泥流量 (m ³ /hr)	0.25	2.1
リアクタ内		
MAP濃度 (g/L)	94	108
pH (—)	8.2	8.2
液体サイクロン		
投入流量 (m ³ /hr)	3.9	18.2
引抜流量 (m ³ /hr)	1.3	6.4
<原汚泥性状>		
pH (—)	8	7.2
TS (g/L)	16.6	13.1
VTs (g/L)	11.8	9.2
T-P (mg/L)	741	707
PO ₄ -P (mg/L)	178	273 ^{*1}
NH ₄ -N (mg/L)	895	601

*1 消化汚泥のPO₄-Pが低かったため、リン酸1カリウムで濃度を調整した

返送汚泥としてリアクタに返送すると共に、残りを処理汚泥槽に供給した。晶析反応が進行すると、リアクタ内のMAP濃度が上昇するので、一日に一回、一日分の晶析量を抜出した。抜出しは、濃縮ラインと回収ラインに設置してあるバルブの開閉を逆転させることで行った。

処理条件を表-4に示す。装置Aを用いた実験をRun A、装置Bを用いた実験をRun Bとした。Run Aは、原汚泥の供給流量を0.25m³/hr、液体サイクロンの投入流量を3.9m³/hrとした。Run Bは原汚泥の供給流量を2.1m³/hr、液体サイクロンの投入流量を18.2m³/hrとした。

3. 実験結果

(1) 晶析操作条件の検討 (回分試験)

Run 1の結果を図-3-1に示す。Run 1は、MAP濃度を変えて微細化率(F_p)と結晶化率(C_p)を比較した。図-3-1より、結晶化率は、いずれのMAP濃度の場合も90%以上で変化は見られなかった。微細化率は、MAP濃度が高いほど低下する傾向が見られ、濃度100g/Lで20%となった。この結果より、微細結晶の生成を抑制するためには、十分なMAP量をリアクタ内に保持する必要があることが明らかとなった。

Run 2の結果を図-3-2に示す。Run 2は、Mgの供給速度を変えて微細化率と結晶化率を比較した。図-3-2より、結晶化率はMg供給速度480mg-Mg/minの場合を除き概ね90%であり、変化は見られなかった。また、微細化率はMg供給速度が遅い程低下し、供給速度40mg-Mg/minで27%となった。供給速度40mg-Mg/minは、MAP生成速度で表すと、403mg-MAP/min(=40×245/24.3)となる。この実験のリアクタ容積は10Lなので、リアクタ容積あたりのMAP生成速度

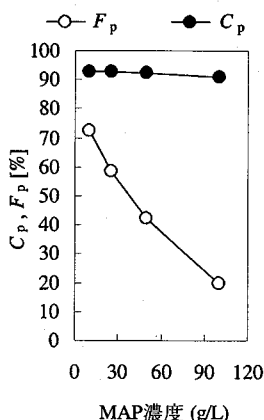


図-3-1 MAP濃度の影響

反応条件: PO₄-P:225 mg/L, pH: 8.0, 攪拌回転速度: 150 r.p.m., Mg 供給速度: 80mg-Mg/min

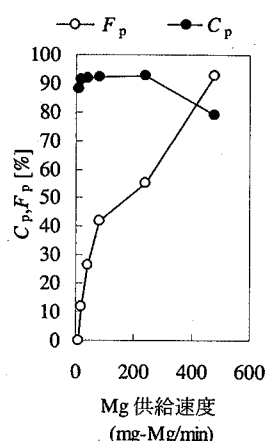


図-3-2 Mg供給速度の影響

反応条件: 原汚泥PO₄-P:227 mg/L, pH: 8.0, MAP濃度: 50g/L, 攪拌回転速度: 150r.p.m.

は40mg-MAP/L/minとなる。微細なMAPの生成量を抑えるには、少なくとも、MAP生成速度をこの値以下で運転するのが好ましいことが分かった。ここで行った回分実験はMg供給速度を変化させることでMAPの生成速度を変化させた。連続処理では、原汚泥の供給速度を変化させてMAPの生成速度を変化させることになるので、原汚泥の供給速度を適切に設定する必要があることが分かった。

以上の結果を踏まえて、連続処理ではリアクタ内のMAP濃度を高く維持すると共に、原汚泥の供給速度を適切に設定した。

(2) 連続処理試験結果

a) 処理性能

装置Aの連続処理試験の処理結果を図-4-1に、装置Bの処理結果を図-4-2に示す。

装置Aは、原汚泥の供給速度を0.25m³/hr、リアクタ内MAP濃度を94g/Lとした。図-4-1から分かる通り、期間を通して処理は安定していた。平均の水質は、原汚泥のT-P 741mg/L、PO₄-P 178mg/Lに対して、処理汚泥のT-Pは510mg/L、PO₄-Pは22.8mg/Lであり、T-Pの回収率は31%、結晶化率は87%であった。原汚泥のPO₄-Pから処理汚泥のPO₄-Pを引いたΔPO₄-Pは155mg/L、同様にΔT-Pは231mg/Lであった。ΔPO₄-PよりもΔT-Pが高いことから、反応したリン濃度以上にリンが回収できた。これは原汚泥に含まれていた消化槽内で生成したMAPも同時に回収できたことを意味している。

装置Bは、原汚泥の供給速度を2.1m³/hr、リアクタ内のMAP濃度を108g/Lとした。図-4-2を見ると、装置A同様に処理は安定していた。平均の水質は、原汚泥のT-P 707mg/L、PO₄-P 278mg/Lに対して、処理汚泥の

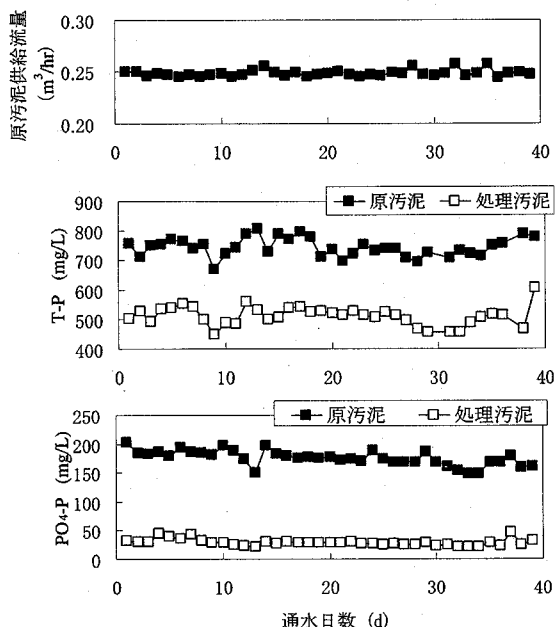


図-4-1 装置Aの処理試験結果

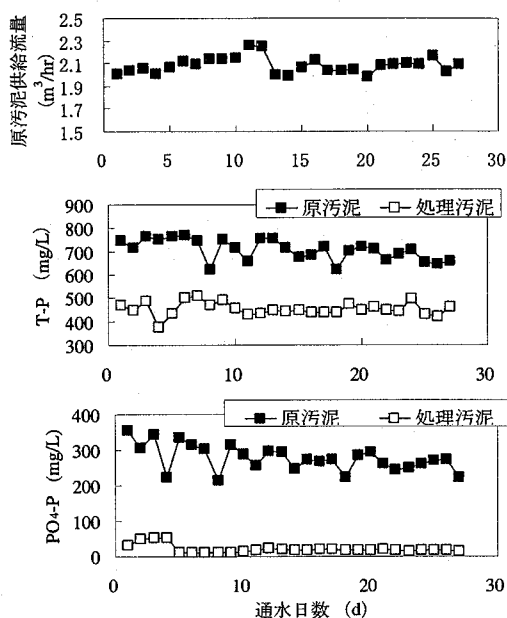


図-4-2 装置Bの処理試験結果

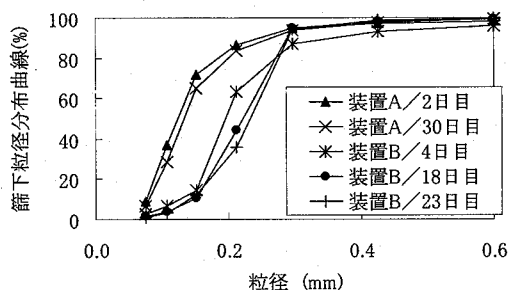


図-5 回収MAPの粒径分布

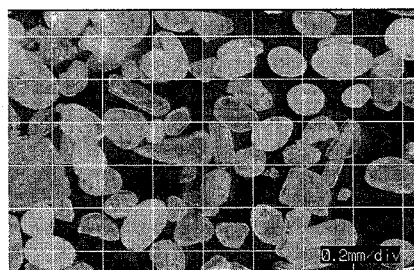


写真-1 回収したMAPの形状

T-P は 454mg/L、PO₄-P は 21.2mg/L であり、T-P 回収率は 36%、結晶率は 92%であった。また、 Δ T-P は 253mg/L、 Δ PO₄-P は 257mg/L であり、反応したリンに相当する濃度を回収することができた。

Δ T-Pが Δ PO₄-Pに比べて低い場合は、リンが反応したものの微細なMAPとなり処理汚泥と共に流出したことになる。今回の装置A、装置B共に、 Δ T-Pは Δ PO₄-Pと同等かそれ以上の濃度であったので、反応したリンは微細MAPとなることなく、良好にMAP結晶の表面で晶析して回収できたといえる。また、装置Bの処理量は装置Aの処理量の8倍以上であるにも関わらず、同等のリン回収率を得ることができたので、装置のスケールアップが良好にできたと考えられる。

b) 回収物の粒径

装置Aと装置Bで回収したMAPの粒径分布を図-5に示す。装置Aで回収したMAPの平均粒径(重量基準)は0.15~0.16mm、装置Bで回収したMAPの平均粒径は0.22~0.24mmであり、各期間で安定していた。晶析過程の進行と共に結晶が成長するので、平均粒径は大きくなると考えられるが、この場合はならなかった。これは、写真-1に見られるように、MAPの形状が球形であることから、サイクロン内で結晶の磨耗が起こったためと考えられる。

また、装置Bで回収したMAPは装置AのMAPよりも平均粒径が大きかった。この理由としては、液体サイクロンのサイズが異なるため、遠心加速度等が異なるためと推測した。

4. 下水処理場におけるリン収支変化のシミュレーション

処理量 $21,000\text{m}^3/\text{d}$ の嫌気好気法を採用している下水処理場をモデルケースとして、ここで述べたリン回収プロセスを適用した場合の処理場全体のリン収支変化をシミュレーションした。とりわけ、下水放流水の水質、消化槽内で自然発生する MAP 量、リン回収プロセスでの MAP 回収量について詳細に検討した。計算は、以下のように行った。

- (1) 下水処理場に流入するリンの全量は $126\text{kg}/\text{d}$ とする。各流入下水の性状は、SS $220\text{mg}/\text{L}$ 、BOD $186\text{mg}/\text{L}$ 、T-P $6.0\text{mg}/\text{L}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ $3.0\text{mg}/\text{L}$ とする。
- (2) 返流水が水処理工程に流入するので、水処理工程と污泥処理工程で水量、水質について循環計算を行う。
- (3) 生物処理槽の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率は 80% 、S-BOD-SS 転換率は 50% とする。
- (4) 沈殿工程、濃縮工程、脱水工程ではそれぞれの SS 除去率を設定する。
- (5) 消化槽内の MAP 生成量は、MAP の固液平衡理論に基づき計算する。MAP の溶解度積は $10^{-12.6}$ を用いる。なお、消化污泥中のリンの形態として、菌体合成しているリンや、鉄やアルミニウムに結合しているリンもあるので、これらのリンは MAP 反応に寄与しないものとする。
- (6) リン回収プロセスでは、消化槽内で自然発生した

MAP の 30% と、消化污泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の 90% を回収する。

シミュレーション結果を図-6 に示す。放流水で流出するリン量はリン回収プラントがない場合で $22.2\text{kg}/\text{d}$ ($1.06\text{mg}/\text{L}$)、リン回収プロセスを設置した場合で $15.1\text{kg}/\text{d}$ ($0.72\text{mg}/\text{L}$) となり、約 30% 低減できることが分かった。流出するリン量が低下したのは、リン回収プロセスを設置することで、返流水のリン量が $40.6\text{kg}/\text{d}$ から $4.6\text{kg}/\text{d}$ に低下し、水処理系のリン負荷が低下したためである。また、消化槽内で MAP として自然に析出するリン量は、リン回収プラントがない場合で $36.5\text{kg}/\text{d}$ 、リン回収プロセスを設置した場合で $28.8\text{kg}/\text{d}$ であり、約 30% 低減したことから、消化槽内或いはその後段での MAP スケールの低減の可能性を見出すことができる。更に、リン回収プロセスにおいて、MAP の形態で回収できたリン量は $39.9\text{kg}/\text{d}$ であった。

従来の無機凝集剤を添加してリンを除去する方法では、安定した処理水質を得ることができるものの、リンは無機污泥として排出されていた。今回のシミュレーション結果より、今回開発したリン回収プロセスは放流水のリン濃度を低減すると共に、リンを資源として回収可能なプロセスであることが明らかとなった。

5. まとめ

本論文では、消化污泥中のリンを結晶化させると共に、

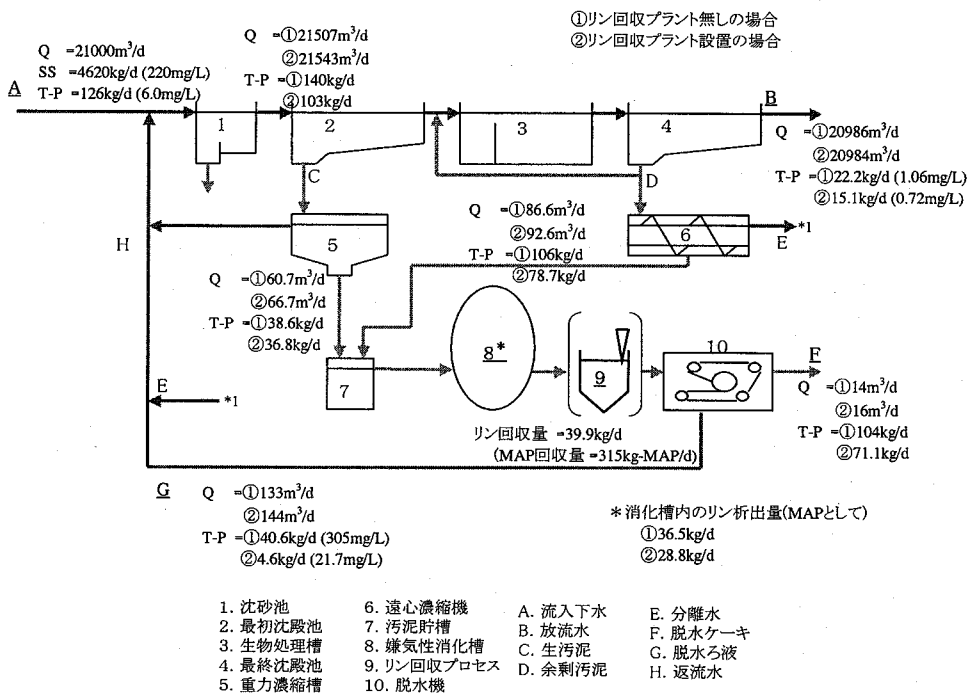


図-6 下水処理場におけるリン収支のシミュレーション結果

消化汚泥中に既に生成している MAP を同時に回収するプロセスの基礎実験、実証試験の結果を述べた。また、このリン回収プロセスを既存の嫌気性消化槽がある下水処理場に設置した場合のリン収支の変化について、シミュレーションを行った結果について報告した。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) 消化汚泥中のリンを微細化させることなく結晶化させるには、リアクタ内の MAP 濃度や、MAP の生成速度などを適切に維持することが重要であることが分かった。
- 2) 液体サイクロンと晶析リアクタからなるリン回収プロセスの実証試験を行ったところ、消化汚泥の全リンの 30%以上を、結晶化したリンの 95%以上に相当する量を回収することができた。また、反応したリン以上にリンを回収できたことから、消化槽で既に生成した MAP も同時に回収することができ、良好な処理性能を得ることができた。
- 3) 処理量 50m³/d の実機スケールの実証試験装置においても、同等の処理性能を得ることができ、良好に装置のスケールアップをすることができた。
- 4) 処理量 21,000m³/d の嫌気好気法を採用する下水処理場をモデルにして、リン回収プロセスを設置した場合のリン収支の変化についてシミュレーションを行ったところ、放流水のリン濃度を 30%以上低減することができることが分かった。また、この処理場の場合、1 日当たり 315kg の MAP が回収できることが分かった。更に、消化槽内で自然発生する MAP の生成量も 30%以上減少し、スケール低減の可能性を示した。

謝辞: 本開発を進めるにあたりサイトをご提供くださった K 下水処理場殿、並びに関係者各位に心から感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Joseph Borgerding "Phosphate Deposits in Digestion Systems" *Journal WPCF*, Vol.44, No.5, pp.813-819 (1972)
- 2) Mario Benisch, Daniel Clark, Robert G. Sprick, and Rob Baur "Struvite Deposits" *Water Environment & Technology*, august, pp.51-54 (2002)
- 3) 加藤薫,室谷憲男,松藤久良,斉藤昌明,田代幸雄, "下水処理場施設全工程にわたるリンの挙動調査" 工業用水, No.559, pp.49-62 (2005)
- 4) 島村和彰,田中俊博,石川英之 "2 槽式流動層リアクターを用いた高効率りん回収システムの開発" 下水道協会誌, Vol.41, No.502, pp.115-125 (2004)
- 5) K. Shimamura, I. Hirasawa, H. Ishikawa and T. Tanaka, "Phosphorus Recovery in a Fluidized Bed Crystallization Reactor", *Journal of Chemical Engineering of Japan* Vol.39, No.10, pp.1119-1127 (2006)
- 6) K. Shimamura, H. Ishikawa, T. Tanaka and I. Hirasawa, "Use of a Seeder Reactor to Manage Crystal Growth in the Fluidized Bed Reactor for Phosphorus Recovery", *Water Environment Research*, Vol.79, No.4, pp.406-413 (2007)
- 7) 萩野隆生,島村和彰,上田倫子,石川英之 "MAP 粒子の特性を利用したリン回収技術" 環境浄化技術, Vol.4, No.7, pp.24-30 (2005)
- 8) 山本康次,松井陸太,藤井正博,田中良晴 "造粒脱リン法によるリン除去" *PPM*, Vol.19, No.4, pp.18-28 (1988)

(2007.5.25受付)

Development of the Phosphorus Recovery Process for Anaerobic Digested Sludge Using crystallization

Kazuaki SHIMAMURA¹, Asei MIZUOKA¹, Hideyuki ISHIKAWA¹
and Izumi HIRASAWA²

¹Ebara Environmental Engineering Co., Ltd.

²Department of Applied Chemistry, Waseda University

Removal and recovery of phosphorous from swage in form of MAP (magnesium ammonium phosphate) have attracted attention from the view point of eutrophication prevention, phosphorus resource recovery. In this work, we conducted the basic investigations on the phosphorus recovery process for anaerobic digested sludge using crystallization, and the demonstration tests using a pilot scale and full-scale experimental plant. A total-phosphorus recovery ratio higher than 30% was achieved, and a reacted soluble phosphorus recovery ratio higher than 95% was achieved. A case study in applying this phosphorus recovery process for treatment of sludge from an anaerobic-aerobic process of 21,000 m³/d sewage plant, evidenced that 30% of phosphorus concentration can be reduced in the final effluent and recovering 315 kg/d as MAP.