

亜臨界水を用いた下水污泥からのリン回収技術の開発

山口大学大学院 ○村上奉行, 荒金光弘

山口大学工学部 今井 剛, 関根雅彦, 樋口隆哉, 浮田正夫

宇部高専 村上定瞭, 竹内正美

1. はじめに

現在, 我が国における排水処理は活性汚泥法を中心とした生物処理が一般的に用いられているが, 排水処理に伴って発生する余剰汚泥(以下, 汚泥と称す)は下水道の普及(2004年末で68.1%)とともに年々増加の一途を辿っている。その処分については, 有効利用されずに, 濃縮, 脱水工程から焼却の工程を経て最終処分場で埋立処分されるのが主となっている。また, 近い将来に枯渇することが懸念されているリンはこの汚泥中に多く含まれている。経済的に採取可能な品質の良いリン鉱石の埋蔵量は, 世界規模で長くとも今後40~50年程度と言われており, 非経済的なリン資源を含めても今後100年程度で枯渇すると予測されている。我が国において, リンのほとんどを輸入に依存しており, 年間約40万トンのリンが生活・産業系排水から水圏, 地下水圏に流出している²⁾。

そこで本研究では, 汚泥を減容化し, かつ有用資源を回収するシステムの開発を行った。本システムの概要を図1に示す。このシステムでは, 亜臨界水と呼ばれる高温・高圧の水を用いて汚泥からリンを溶出させるリン回収工程とリンの溶出した液(以下, 溶出液)にMg塩を添加し, MAP (Magnesium Ammonium Phosphate)としてリンを回収するリン回収工程により汚泥中のリンを回収するものである。

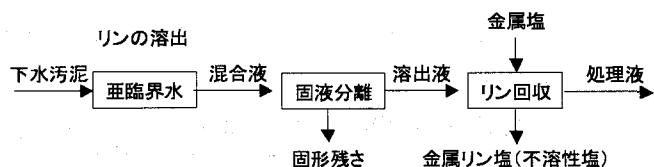


図1 下水污泥からのリン回収のフロー

2. 実験方法

2.1 供試汚泥について

試料汚泥として, 人工下水を用いたラボスケールの活性汚泥装置から発生する余剰汚泥(以下, 培養汚泥)および宇部市の下水処理場より排出される余剰汚泥(以下, 実汚泥)を実験に供した。

2.2 実験装置について

亜臨界水処理装置として, 回分式室内実験装置および宇部市の下水処理場に設置したパイロットプラント

を用いた。室内実験装置はインコネル製で反応容量40mLの回分式処理装置であり, 培養汚泥を反応させた。パイロットプラントはステンレス製の連続処理装置であって, 流量30L/hrで実汚泥を投入した。

2.3 リンの溶出に関する実験方法

培養汚泥を用いて, 回分式装置で最適リン溶出温度を求めた。汚泥40mL, 昇温30min, 反応時間1hrで反応させ, リン溶出液中の $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度をそれぞれ測定した。反応温度は100~340℃の範囲で変化させ, 圧力は飽和蒸気圧として実験を行った。

次に実汚泥を用いて, 連続式装置で実験を行った。運転条件は, 昇温30min, 反応30min, 冷却30minとし, 反応時間210℃, 圧力2.4MPaに設定した。汚泥, 亜臨界水処理残渣の金属組成および得られたリン溶出液中の $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, ICP発光分析でMg, Ca, Fe, Al, S, Siの濃度をそれぞれ測定した。

2.4 MAP法によるリン回収に関する実験方法

2.4.1 反応pHの検討

実汚泥からのリン溶出液に, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をMg/Pモル比が1.0となるように添加し, 1N-NaOHを用いてpHを8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0に調整した。この液を攪拌しながら反応させ, サンプリングを0.25, 0.5, 1hr後に行った。リン溶出液およびMAP処理液の $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, 原子吸光分析でMgを測定した。

2.4.2 添加Mg量の検討

汚泥からのリン溶出液に, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をMg/Pモル比が0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0となるように添加し, 2.4.1で求めた最適条件で実験を行った。リン溶出液およびMAP処理液の $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, Mg, Ca, Fe, Al, S, Siも測定した。

3. 実験結果

3.1 リン溶出に関する温度の影響

回分実験による亜臨界水処理温度とリンの溶出に関する実験結果を図2に示す。亜臨界水処理の設定温度を上昇させるにつれてリンの溶出量は増加していったが, 200~240℃で頭打ちとなった。200℃までは, 設定温度が低かったため, 亜臨界水処理が十分に行われ

ず、汚泥中のリンが十分に溶出していなかったものと考えられる。また、240℃以上ではリンの溶出量は減少した。これは、設定温度が240℃以上において、リン溶出液中に難溶解性リンが生成したことによると考えられる。つまり、亜臨界水処理後に溶出したリンが溶出液中の金属などと反応して再沈殿し、難溶解性リンになったと考えられる。アンモニアに関しては、160℃付近から溶出量が増加し始め、300℃で定常に達した。リンの溶出量が最大となる200～240℃付近では、N/P モル比が1.0以上となっており、MAP反応にアンモニアの添加は不要であることがわかった。

以上から、亜臨界水処理したリン溶出液からリンを回収する場合、適当な亜臨界水処理の設定温度範囲は、200～240℃であると考えられる。

なお、連続実験では、実汚泥中の無機物等が溶出したリンと反応したため、リン溶出液中のリン濃度が減少した。

人工汚泥, SS:26000mg/L, 反応時間:1hr, 圧力:飽和蒸気圧

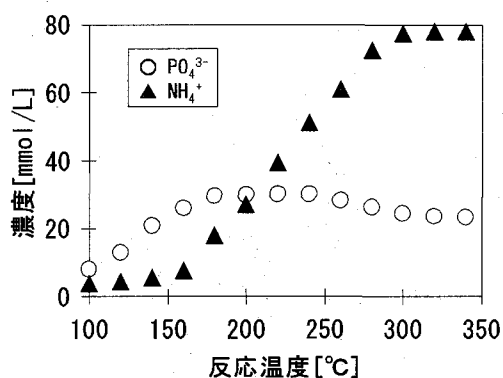


図2 人工汚泥における亜臨界水反応温度と PO_4^{3-} および NH_4^+ 溶出量の関係

3.2 リン回収実験

3.2.1 最適リン回収 pH の検討

反応pHの検討実験におけるリン回収率を図3に示す。pH9.0, 反応時間0.25hrでリン回収率95%を超え、これ以上pH, 反応時間を増加させてもあまり変化がみられなかった。したがって適当なpH, 反応時間はpH9.0, 反応時間0.25hrと考えられる。

3.2.2 最適リン回収添加Mg量の検討

添加Mg量の検討実験のリン回収率を図4に示す。添加Mg量がMg/P モル比1.0の時、リン回収率95%となり、これ以上Mg添加量を増加させてもリン回収率は向上しなかった。よって、最適Mg添加量はMg/P モル比1.0であると考えられる。Mg/P モル比1.0で反応が十分であった理由として、汚泥から溶出したMg

がリン溶出液中に存在したためと考えられる。

実汚泥からのリン溶出液, 添加Mg量のモル比Mg/P=1.0

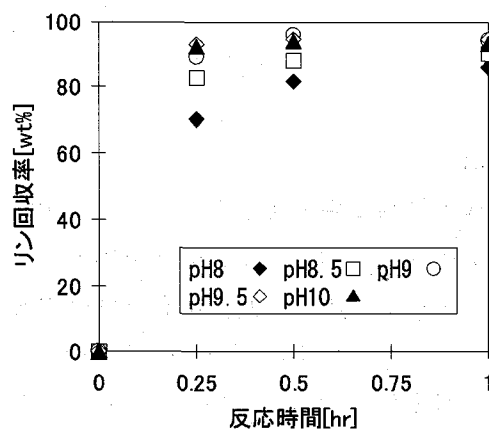


図3 リン回収の反応pHと反応時間、リン回収率の関係

実汚泥からのリン溶出液, 反応pH9.0, 反応時間0.25hr

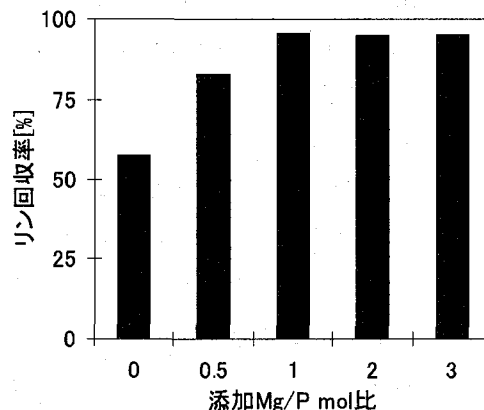


図4 リン回収のMg添加量とリン回収率の関係

4. まとめ

本研究は、亜臨界水を用いて汚泥からのリン回収技術に関する回収条件の検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 亜臨界水処理における適当なリン溶出温度は200～240℃であった。
- (2) リン溶出液からのMAP形成による適当なリン回収条件は、反応pH9.0, 反応時間0.25hr, Mg添加量についてはMg/P モル比1.0であった。

文 献

- 1) 小田部廣男：リン資源の現在と未来, 石膏と石灰, No.210, pp.307-316 (1987)
- 2) 稲森悠平, 宝月章彦, 田原邦彦：第5次水質総量規制対応 食品工場排水の最適処理ハンドブック, 株式会社サイエンスフォーラム, pp.402 (2002)