

2槽式流動層MAPリアクタによる高効率りん回収方法の検証

島村和彰* 石川英之** 田中俊博**

Development of a High-efficiency Phosphorus Recovery Method using a 2-tank type Fluidized-bed MAP Reactor

by Kazuaki SHIMAMURA, Hideyuki ISHIKAWA, & Toshihiro TANAKA

A highly efficient, phosphorus recovery method, featuring the use of a 2-tank type fluidized-bed, MAP (Magnesium, Ammonium, Phosphate) reactor was developed. Standardizing the MAP particle size in the reactor worked to enable high-efficiency recovery. A saving on chemical cost, for treating wastewater containing high concentrations of phosphorus, was achieved by the combined use of low-cost magnesium hydroxide and sulfuric acid. Performance tests were conducted using a pilot plant (treatment capacity:20 m³/day) and an anaerobic digestion supernatant. The phosphorus concentration in the treated water (10 - 25 mg/l) was found to be significantly reduced, compared to that in the supernatant (about 300 mg/l). A phosphorus recovery exceeding 90% was attained.

Keywords: Phosphorus recovery, Crystallization, Fluidized-bed, MAP (Magnesium ammonium phosphate), Anaerobic digestion supernatant, Seed crystal, Particle size

1. はじめに

りんは21世紀中に枯渇することが予想されている限りある資源である。日本はりん資源に乏しく、そのほとんどを肥料、工業薬品、食料品及び飼料として輸入している¹⁾。

一方、嫌気性消化の脱離液には高濃度のりんが窒素と共に含まれている。資源回収と水処理系の負荷低減という観点から、廃水中のりんをりん酸マグネシウムアンモニウム結晶という形態で回収する方法（以下MAP法という）が行われている^{2, 3)}。MAP法では、りんを肥料や化学原料等に再利用が容易な形態で回収可能であり、凝集沈殿処理にみられるような無機汚泥を発生しないという特徴がある。

流動層リアクタを用いたMAP法は、リアクタ内で流動しているMAP (Magnesium ammonium phosphate)

結晶表面で新たなMAPを析出させることで、反応と固液分離を一緒に行うことができる長所がある。しかしながら、従来の1槽式のリアクタでは、リアクタ内の結晶粒径は処理過程で肥大化し、反応表面積の減少、及び肥大化により流動状態が不十分となり、処理水質が安定しないという課題があった^{4, 5)}。筆者らは、従来以上の処理性能を得るために、長期安定して高回収率を維持することを目的とした2槽式のリアクタを考案し開発を進めてきた⁶⁾。

また、MAPを生成させるには、少なくともりんと当量のマグネシウムが必要で、マグネシウム塩の薬品コストが無視できない。薬品コストの低減は必須であり、低ランニングコストのりん回収システムが要望されている。

筆者らは、前記2点に注目して、高効率で低ランニングコストが可能なりん回収システムを検討した。以下、予備的な検討を行うと共に、パイロットプラントで実証試験を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 予備実験

2-1-1 概要

りん回収率に及ぼす因子としては、反応pH、添加マグネシウムとりんの比 (Mg/PO₄-P比)、アンモニア性

* 環境エンジニアリング事業本部 水環境・開発センター 応用技術室

** 同 上・下水道技術室 下水道技術部

** 同 水環境・開発センター 工学博士

下水道協会誌論文集, vol.41, No.52, p.115~126 (2004)

窒素とリンの比 (NH₄-N/PO₄-P比)、過飽和度、りん容積負荷などの化学的因子及び結晶粒径、結晶表面積、流動状態などの結晶性状に関連した物理的因子がある。また、原水SS濃度によっては、微細なMAPがSSに取り込まれて処理水と共に流出し、回収率が低下する場合がある。晶析反応は結晶成長を伴うことから、時間の経過と共に特に結晶性状が変化し、りん回収率が変動する。筆者等は、長期安定して高回収率を得るために、結晶性状が平準化可能な2槽式リアクタを考案した。今回予備的に、2槽式リアクタの最適な運転方法及び安価な薬品の適用性について以下の3点を検討した。

①2槽式リアクタと1槽式リアクタの処理性能の比較

2槽式リアクタは、原水の80%以上を処理するメインリアクタと、種晶を生成するサブリアクタからなる。メインリアクタでは処理過程で種晶 (MAP) が肥大化する傾向にある。そこで、サブリアクタで生成した小粒径の種晶を適時メインリアクタに供給すること、メインリアクタで肥大化した種晶を適時回収することで、メインリアクタ内の結晶粒径を一定に保つ。1槽式リアクタはメインリアクタだけのため、結晶粒径が変化する。ここでは、2槽式リアクタと1槽式リアクタで連続通水実験を行い、りん回収率を比較した。なお、りん回収率は(a)式で算出し、各計算式を表1にまとめた。

②水酸化マグネシウム適用性の検討

添加するマグネシウム塩として、塩化マグネシウム (MgCl₂) や水酸化マグネシウム [Mg (OH)₂] がある。水酸化マグネシウムは取り扱いにくい反面、安価である。ここでは、りん濃度が300 mg/l、アンモニア性窒素濃度が1000 mg/lと高濃度廃水を対象として、水酸化マグネシウム単独で使用した場合と、水酸化マグネシウムとpH調整用の硫酸を併用した場合の2方法について処理性能を比較した。

③2槽式リアクタの原水分注条件の検討

2槽式リアクタでは、メインリアクタのMAP回収量と種晶の添加量の比によってリアクタ内のMAP粒径が変動する。そこで、所望粒径のMAPを流動させるために、2槽式流動層リアクタのモデル化を行い、メインリアクタとサブリアクタの原水供給量の比 (以下、原水分注比という) と結晶粒径の関係について検討を行った。

2-1-2 実験方法と条件

実験は実験A~Dの4事例について行った。実験Aは2槽式リアクタでマグネシウム源に塩化マグネシウムを用いた。実験B~Dは1槽式リアクタで、実験Bが塩化マグネシウム、実験C~Dが水酸化マグネシウムを用いた。

表1 計算式
Table 1 Calculating formulas

| 項目 Items | 単位 Unit | 計算式 Calculating formulas | 式番号 Formula No. |
|---|----------------------------|--|--------------------|
| りん回収率 P recovery ratio | (%) | $\frac{((T - P)_{Rw} - (T - P)_{Tw})}{(T - P)_{Rw}} \times 100$ | (a) |
| りん容積負荷 Volumetric P load | [kg-P/(m ³ ·d)] | $(T - P)_{Rw} \times Q/V$ | (b) |
| 過飽和度比 Supersaturation | (-) | $\frac{((PO_4^{3-})(NH_4^+)(Mg^{2+}))/K_{sp}}$ | (c) |
| アレンの式 Allen's equation | (m/s) | $U_t = \sqrt{\frac{4}{225}} \times (\rho_s - \rho_f)^{1/2} g^2 / \rho_f \mu^{1/3} D_s$ | (d) |
| <回収MAP量> <Amount of recovered MAP> | | | |
| メインリアクタ Main reaction tank | (kg/d) | $Q_m \times C \times R_m \times (245/31)$ | (e-1) |
| サブリアクタ Sub reaction tank | (kg/d) | $Q_s \times C \times R_s \times (245/31)$ | (e-2) |
| <MAP1個あたりの質量> <Mass of a MAP particle> | | | |
| 回収MAP Recovered MAP | (kg/個) | $4/3 \times \pi \times r_1^3 \times \rho_s$ | (f-1) |
| 種晶MAP Seed MAP | (kg/個) | $4/3 \times \pi \times r_2^3 \times \rho_s$ | (f-2) |
| 微細MAP Fine MAP | (kg/個) | $4/3 \times \pi \times r_3^3 \times \rho_s$ | (f-3) |
| <成長量> <Amount of growth> | | | |
| メインリアクタ Main reaction tank | (kg/d) | $4/3 \times \pi \times (r_1^3 - r_2^3) \times \rho_s \times A$ | (g-1) |
| サブリアクタ Sub reaction tank | (kg/d) | $4/3 \times \pi \times (r_2^3 - r_3^3) \times \rho_s \times A$ | (g-2) |

記号表
Symbol

| | |
|--|---|
| A : 結晶個数 (個/d) Amount of crystals | 添字Rw : 原水 Subscript Rw Raw water |
| C : りん濃度 (kg/m ³) P Concentration | 添字Tw : 処理水 Subscript Tw Treated water |
| D _s : MAPの粒径 (m) MAP paticle size | 添字1 : 回収MAP Subscript 1 Recovered MAP |
| K _{sp} : 溶解度積 (mol/l ⁴) Solubility product | 添字2 : 種晶MAP Subscript 2 Seed MAP |
| Q : 原水流量 (m ³ /d) Flow rate of raw water | 添字3 : 微細MAP Subscript 3 Fine MAP |
| R : 回収率 (-) P recovery ratio | 添字m : メインリアクタ Subscript m Main reaction tank |
| r : 結晶半径 (m) Radius of crystal | 添字s : サブリアクタ Subscript s Sub reacton tank |
| T-P : 全りん濃度 (kg/m ³) Total P | [] : モル濃度 mol/l Mole concentration |
| u _t : MAPの沈降速度 (m/s) Sedimentation velocity of MAP | |
| V : MAP充填容積 (m ³) Volume of MAP particle layer | |
| ρ _s : MAPの真密度 (kg/m ³) Density of MAP | |
| ρ _f : 液の密度 (kg/m ³) Density of water | |
| μ : 液の粘性係数 (kg/m·s) Biscosity of water | |

実験Aで用いた2槽式リアクタの概略図を図1に示す。2槽式リアクタは、前述のようにメインリアクタとサブリアクタからなる。メインリアクタとサブリアクタ共に、原水及び循環水はリアクタ底部から上向流で通水した。処理水は、上部から流出させ処理水の一部を循環

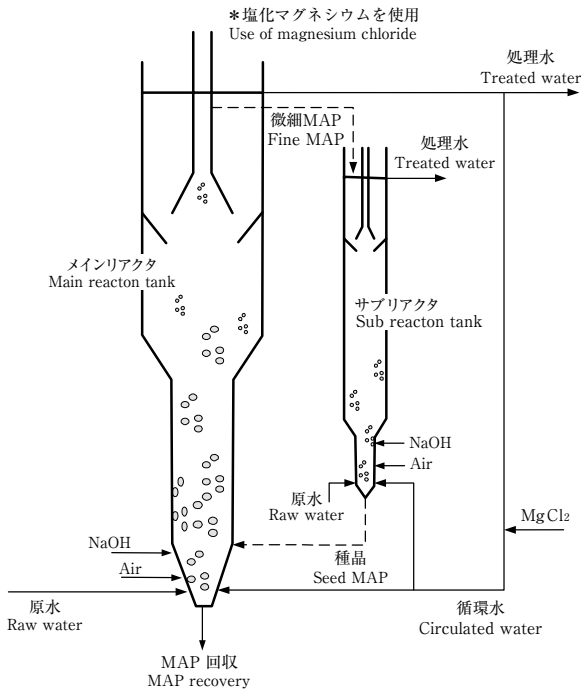


図1 2槽式リアクタ

Fig. 1 Two-tank type reactor

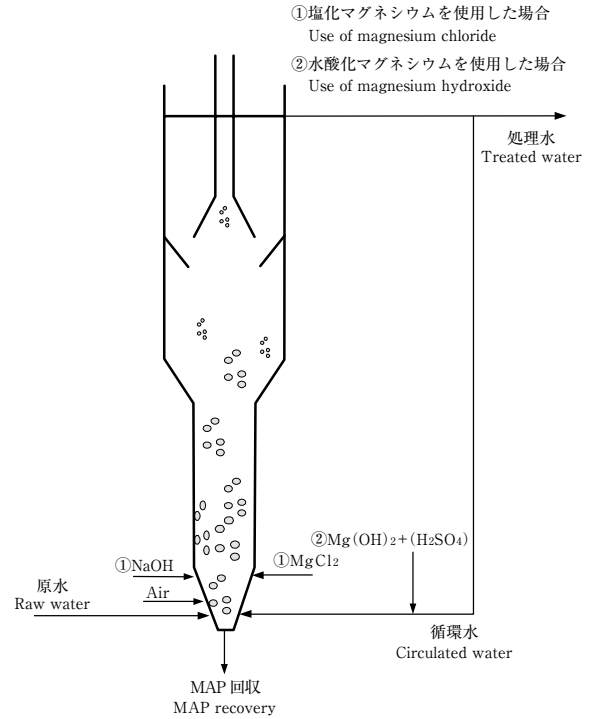


図2 1槽式リアクタ

Fig. 2 One-tank type reactor

水とした。塩化マグネシウムは循環水に、pH調整用の水酸化ナトリウム (NaOH) はリアクタ底部に供給した。サブリアクタでは種晶を生成し、これを適時メインリアクタに供給した。メインリアクタで更に成長したMAPは、1日当たりリアクタ充填量の10%を回収することで、充填高さを一定に保つことができた。種晶の生成方法は、メインリアクタ上部に浮遊している微細MAP及びサブリアクタで生成したMAP核を約0.3 mmまで成長させた。

実験B～Dの1槽式リアクタの概略図を図2に示す。1槽式リアクタは、メインリアクタだけからなる。メインリアクタにあらかじめ生成した粒径約0.4～1.0 mmの種晶を充填した。原水及び循環水の供給方法は2槽式リアクタと同様とした。実験Bでは、塩化マグネシウム及びpH調整のための水酸化ナトリウムをリアクタ底部に添加した。実験Cでは、水酸化マグネシウムだけを循環水に添加した。実験Dでは水酸化マグネシウムを循環水に添加すると共に更に硫酸を添加した。硫酸を添加する目的は、水酸化マグネシウムの形態に必要なマグネシウム量を添加するとリアクタ内のpHが高くなり過ぎるので、pHを調整するためである。硫酸の添加量は、リアクタ内のpHが8.1となるように調整した。

メインリアクタで増加したMAPの回収方法は2槽式

リアクタと同様とした。

実験条件を表2に示す。いずれの実験も、りん容積負荷は約23 kg/(m³・d)で一定とした。りん容積負荷の算出式を表1 (b) 式に示す。また、リアクタ底部の過飽和度が高くなり過ぎないように、原水と循環水が混合した直後のPO₄-Pがおおむね50 mg/lとなるように循環比を決めた。液の上昇流速は、アレンの式から求めたMAP粒子の沈降速度のおおむね1/10の速度とした。アレンの式を表1 (d) に示す。

実験Aと実験Bで用いた原水は、食品廃水を嫌気処理した処理水にりん酸1カリウムを添加して、T-P (全りん) が100 mg/lとなるように調整した人工廃水を用いた。反応pHは8.5とした。実験Bでは、リアクタ内のMAP粒径の肥大化で流動が悪くなると考え、循環水量をあらかじめ増やした。実験Cと実験Dの原水は、下水処理場の嫌気性消化した脱水ろ液であり、T-Pは約300 mg/lであった。実験Dの反応pHは、原水NH₄-Nが約1000 mg/lと高いことから過飽和度が高くないように8.1とした。なお、両実験共に粒径の影響がでないように、粒径が1 mmとなった時点で実験終了とした。

表2 予備実験条件
Table 2 Experimental conditions

| 実験番号 Run No. | 実験A Run A | 実験B Run B | 実験C Run C | 実験D Run D |
|--|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| リアクタの形式 Type of reactor | 2槽式 リアクタ 2-tank reactor | 1槽式 リアクタ 1-tank reactor | 1槽式リアクタ 1-tank reactor | |
| マグネシウム源 Source of magnesium | MgCl ₂ | | Mg(OH) ₂ | |
| pH調整剤 Source of pH adjustment | NaOH | NaOH | なし | H ₂ SO ₄ |
| <原水の性状と反応条件> <Raw water properties and reaction conditions> | | | | |
| 原水T-P Raw water T-P (mg/l) | 111 | 78 | 281 | 276 |
| 原水PO ₄ -P Raw water PO ₄ -P (mg/l) | 90.1 | 58.6 | 259 | 243 |
| 原水NH ₄ -N Raw water NH ₄ -N (mg/l) | 177 | 145 | 1030 | 1040 |
| 原水SS Raw water SS (mg/l) | 66 | 269 | 260 | 173 |
| 反応pH Reaction pH (-) | 8.5 | 8.5 | 8.8 | 8.1 |
| Mg/PO ₄ -P質量比 Mg/P by mass (-) | 1.5 | 1.4 | 1.0 | 1.3 |
| <メインリアクタ> <Main reaction tank> | | | | |
| りん容積負荷 [kg-P/(m ³ ·d)] P volumetric loading | 27 | 23 | 23 | 20 |
| 流量 原水 (m ³ /d) Flow rate Raw water | 6.7 | 10.5 | 2.8 | 2.5 |
| 循環水 (m ³ /d) Circulated water | 6.7 | 22.1 | 12.4 | 12.5 |
| 期間中のMAP平均粒径 (mm) MAP particle size | 0.9~1.2 | 0.79~3.0 | 0.4~1.0 | 0.4~1.0 |
| MAP静置高 (m) Height of MAP particle layer | 2 | 2 | 2 | 2 |
| <サブリアクタ> <Sub reaction tank> | | | | |
| 流量 原水 (m ³ /d) Flow rate Raw water | 0.3 | — | — | — |
| 循環水 (m ³ /d) Circulated water | 0.3 | — | — | — |

ネシウムを用いた場合を実験2とした。

実験装置を図4に装置仕様を表3に示す。実験1は、溶解槽に塩化マグネシウムを添加しpH調整用の水酸化ナトリウムを各リアクタ底部に供給した。実験2は、溶解槽に水酸化マグネシウムと硫酸を添加し、硫酸の添加量は溶解槽のpHで制御した。種品の生成時間は3日として、サブリアクタ内で生成した種品は3日に1回の頻度で全量メインリアクタに移送した。移送はサブリアクタに併設したエアリフトポンプを用いた。種品の移送と同時に、メインリアクタ上部で浮遊している微細MAPがサブリアクタに供給される。MAPの回収は、メインリアクタに併設したエアリフトポンプを用いて1日に1回行った。1日当たりMAPの回収量をリアクタ充填量の10%とすることで、MAP充填高さを一定に保った。そ

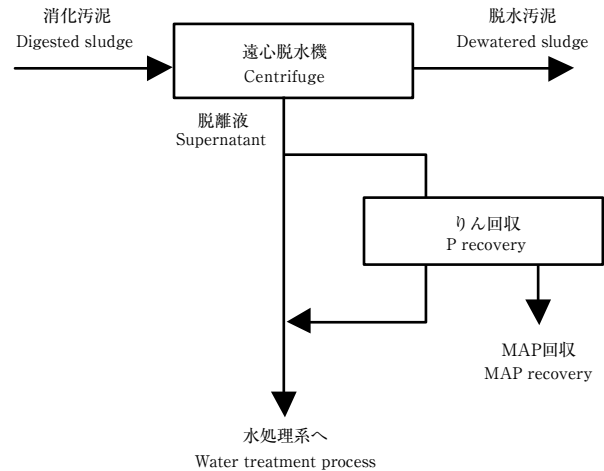


図3 処理フロー

Fig. 3 P recovery process

2-2 パイロットプラント実験

2-2-1 概要

処理量20 m³/d (原水りん濃度は約300 mg/l) の2槽式リアクタのパイロットプラントをMセンターに設置し実証試験を行った。処理フローを図3に示す。りん回収の原水は消化汚泥を遠心脱水したろ液とした。処理水は水処理系に返送した。実験はマグネシウム源に塩化マグネシウムを用いた場合と水酸化マグネシウムを用いた場合の2事例について実施した。pH調整剤としては、塩化マグネシウムを用いた場合には水酸化ナトリウムを、水酸化マグネシウムを用いた場合には硫酸を使用した。

2-2-2 実験方法と条件

塩化マグネシウムを用いた場合を実験1、水酸化マグ

表3 装置仕様

Table 3 Equipment specifications

| | | | |
|-------------------------------|--|---------------------|-----|
| メインリアクタ Main reaction tank | 反応部 Reaction portion | 直径 (cm) Diameter | 35 |
| | | 高さ (m) Height | 2.2 |
| | 沈殿部 Setting portion | 直径 (cm) Diameter | 80 |
| | | 高さ (m) Height | 1.8 |
| | エアリフト管 Airlift pipe | 直径 (cm) Diameter | 6.5 |
| サブリアクタ Sub reaction tank | 反応部 Reaction portion | 直径 (cm) Diameter | 25 |
| | (含む沈殿部) (Including the setting portion) | 高さ (m) Height | 2.4 |
| | エアリフト管 Airlift pipe | 直径 (cm) Diameter | 4.0 |

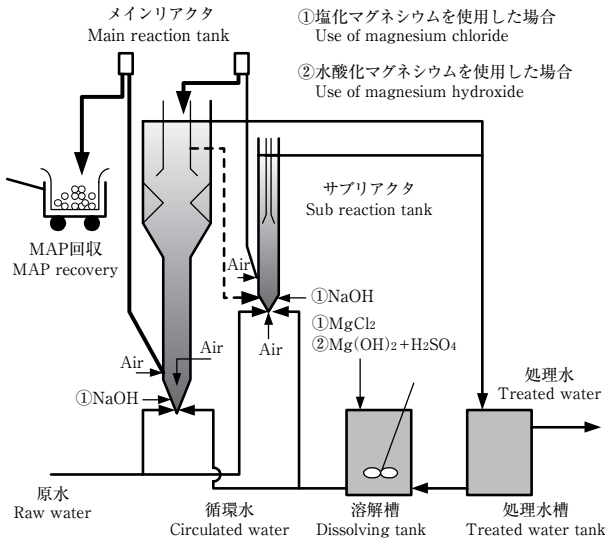


図4 パイロットプラント
Fig. 4 Pilot plant

表4 パイロットプラントの実験条件
Table 4 Experimental conditions

| | 実験1 Run 1 | 実験2 Run 2 |
|--|-------------------|--------------------------------|
| マグネシウム源 Source of magnesium | MgCl ₂ | Mg(OH) ₂ |
| pH調整剤 Source of pH adjustment | NaOH | H ₂ SO ₄ |
| <原水の性状と反応条件> <Raw water properties and reaction conditions> | | |
| 原水 T-P Raw water T-P (mg/l) | 270 | 260 |
| 原水 PO ₄ -P Raw water PO ₄ -P (mg/l) | 236 | 230 |
| 原水 NH ₄ -N Raw water NH ₄ -N (mg/l) | 971 | 999 |
| 原水 SS Raw water SS (mg/l) | 248 | 217 |
| 反応 pH Reaction pH (-) | 8.1 | 8.1 |
| Mg/P質量比 Mg/P by mass (-) | 1.0 | 1.0 |
| <メインリアクタ> <Main reaction tank> | | |
| りん容積負荷 P volumetric loading [kg-P/(m ³ ·d)] | 18 | 17 |
| 流量 Flow rate | | |
| 原水 (m ³ /h) Raw water | 0.5~0.8 | 0.5~0.8 |
| 循環水 (m ³ /h) Circulated water | 1.0~1.6 | 1.0~1.6 |
| MAP静置高 Height of MAP particle layer (m) | 2.2 | 2.3 |
| <サブリアクタ> <Sub reaction tank> | | |
| 流量 Flow rate | | |
| 原水 (m ³ /h) Raw water | 0.06 | 0.07 |
| 循環水 (m ³ /h) Circulated water | 0.12 | 0.14 |

他の操作方法は、前述の予備実験の図1と同じとした。

実験条件を表4に示す。両実験は、薬品の種類及び添加方法が異なる以外、ほかの操作条件は同一とした。原水の性状は、両実験とも原水 T-Pは約300 mg/l、NH₄-Nは約1000 mg/lである。原水量は0.5 m³/hあるいは0.8 m³/hで、循環水量は原水量に対し2倍とした。サブリアクタの原水量はメインリアクタの原水量が0.5 m³/hの場合で、0.06~0.07 m³/hとした。

3. 実験結果と考察

3-1 予備実験

3-1-1 2槽式リアクタと1槽式リアクタの処理性能の比較 (実験Aと実験B)

実験Aの処理水質及び粒径変化を図5に示す。原水 T-Pは約100 mg/lで、処理水の T-Pはおおむね20 mg/l以下、処理水 PO₄-Pはおおむね10 mg/l以下であった。約2週間連続運転しても、処理水 T-Pが上昇することなく安定した処理を行うことができた。メインリアクタ内の MAP平均粒径は、0.9~1.2 mmで安定していた。サブリアクタから小粒径(およそ0.3 mm)の種晶を適時供給したこと、リアクタ底部から比較的大粒径の MAPを回収したことによって、平均粒径が平準化したと考えられる。

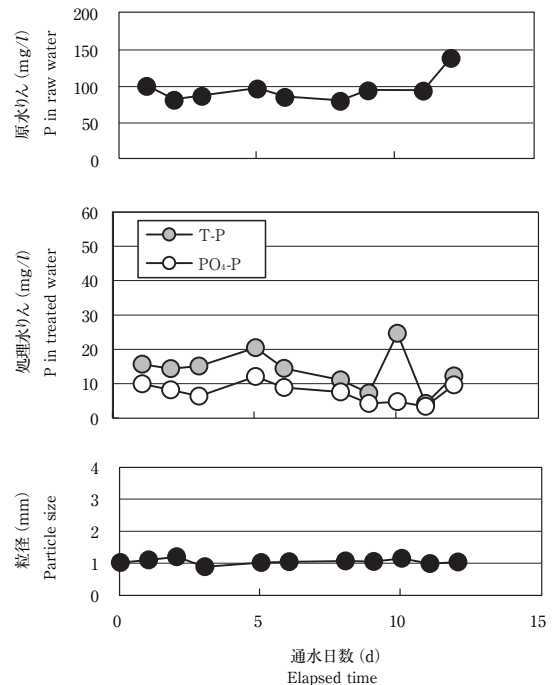


図5 実験Aの処理結果
Fig. 5 Treatment results of Run A

実験Bの処理水質及び粒径変化を図6に示す。原水T-Pは約100 mg/lで、処理水のT-Pは、通水日数25日以前でおおむね30 mg/l以下、通水日数25日以後で約40 mg/lとなり、時間の経過と共に増加する傾向が見られた。リアクタ内の平均粒径は、実験開始時が0.79 mm、7日後が1.8 mm、25日以降が3.0 mm以上であり、時間の経過と共に増加する傾向が見られた。

平均のりん回収率は、図7に示すように実験Aで

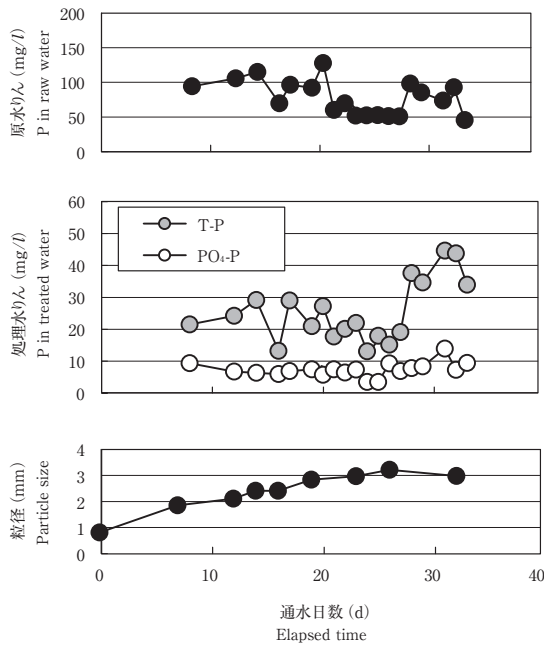


図6 実験Bの処理結果
Fig. 6 Treatment results of Run B

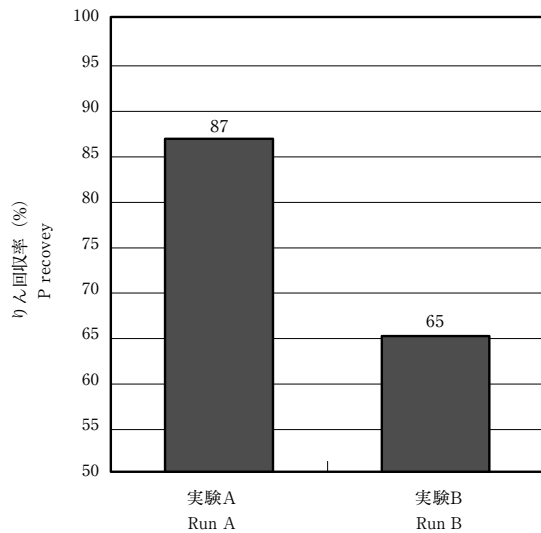


図7 りん回収率の比較
Fig. 7 Comparison of P recovery ratio

87%、実験Bで65%であった。ここで、充填層高2 m (充填容積0.035 m³)、MAPの真密度が1.7 g/cm³、かさ密度が1.0 g/cm³の場合のリアクタ内結晶表面積を算出すると、実験Aの場合では粒径が1.0 mmで126 m²となる。実験Bの場合では、粒径0.79 mmで159 m²、粒径1.8 mmで70 m²、粒径3.0 mmで42 m²となり、粒径の増加と共に結晶表面積は反比例し減少していく。実験Aは、リアクタ内の平均粒径が1.0 mmで安定しており、比較的大きな表面積 (126 m²) を保つことができたため、85%以上の回収率を維持することができた。これに対し、実験Bは、時間の経過と共に平均粒径が増加したことで比表面積が減少し、また肥大化したMAPを引き抜いたことで結晶個数が減少し、リアクタ内の反応表面積が減少した。表面積の減少で実質的にMAP表面当たりのりん負荷が増加し、微細MAPが多数発生することでりん回収率が低下したと考えられる。また、粒径の増加で流動状態が悪化し、原水のショートパス等によって同様に微細MAPが発生したことも原因として考えられる。

以上の結果から、粒径を平準化し、大きな結晶表面積を維持すること、流動状態の安定化が高回収率維持の操作条件であることが確認できた。2槽式リアクタは1槽式リアクタに比べ粒径の平準化が維持可能なことから、りん回収性能を高く維持できたと考える。

3-1-2 水酸化マグネシウム適用の検討 (実験Cと実験D)

実験C及び実験Dの反応pH及び処理水質変化を図8に示す。実験Cでは、原水のpH8.2に対し、処理水のpH (リアクタ内のpHとほぼ同一) は8.8まで上昇した。

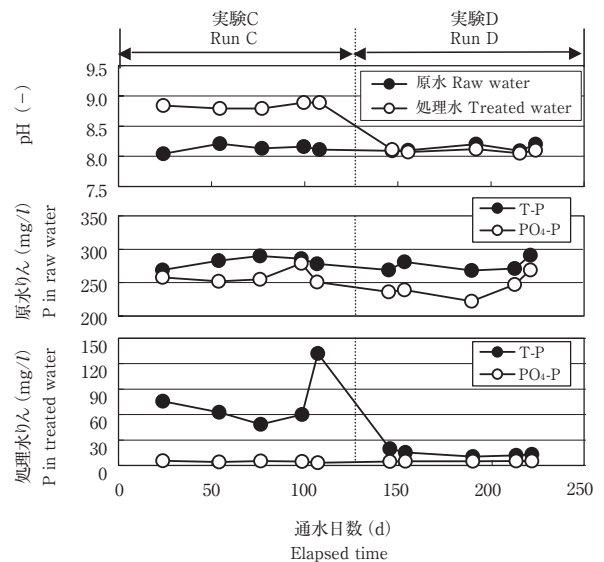


図8 実験C及びDの処理結果
Fig. 8 Treatment results of Run C and Run D

原水 T-P は 281 mg/l, 原水 PO₄-P は 259 mg/l で, 処理水の T-P は 50 ~ 130 mg/l, 処理水 PO₄-P は 6 mg/l 以下であった。実験 D では, 原水 pH 8.2 に対し, 処理水 pH は 8.1 であった。原水 T-P は約 276 mg/l, 原水 PO₄-P は 243 mg/l で, 処理水の T-P は 20 mg/l 以下まで低下した。処理水 PO₄-P は実験 C と変わらず 6 mg/l 以下であった。

図 9 にりん回収率の比較を示す。りん回収率は, 実験 C の場合で 73%, 硫酸を併用した実験 D の場合で 95% であり, 後者が 22 ポイント高かった。

吉野ら⁷⁾によると, MAP の反応に関与する各成分の濃度の積 ([Mg²⁺], [NH₄⁺], [PO₄³⁻]; 吉野らの文献では [OH⁻] も含める; 以下イオン積という) が高いか, あるいは低いかによって, 反応生成条件の最適化の判断が可能であるとしている。ここで, 原水流入部のイオン積と溶解度積 (10⁻¹²⁶)⁸⁾ の比を過飽和度比として, 表 1 (C) 式に基づき算出した。過飽和度比は, 実験 C が 433, 実験 D が 118 であり, 前者は後者に比べ 3.7 倍高かった。実験 C は反応 pH が 8.8 と高いことで過飽和度比が高くなり, 微細な MAP が多数析出して, 処理水と共に流出したためりん回収率が低かったと考えられる。これに対し実験 D では, 硫酸によって pH 上昇を抑えることで, 高過飽和度になることなく, 微細な MAP の析出を抑えることができたため, りん回収率が上昇したと考えられる。ところで, 実験 D は 1 槽式のリアクタであるにもかかわらず, 回収率が 90% 以上と高かった。この理由としては, 前記のように過飽和度比を低く保ったこと, リアクタ内の MAP 粒径を 1 mm 以下に保ったこと, 原水りん濃度が高く回収率を高く評価できたことが挙げられる。MAP 粒径が 1 mm 以上では, 実験 B 同

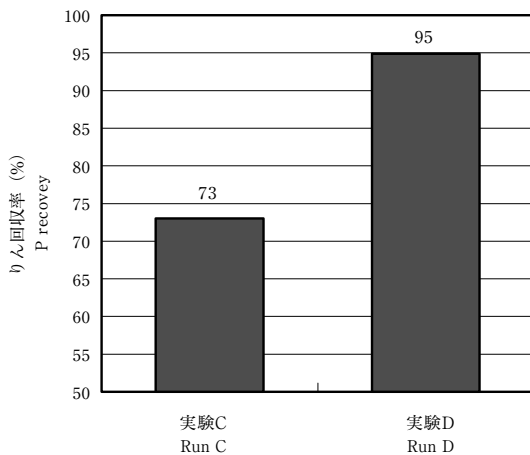


図 9 りん回収率の比較
Fig. 9 Comparison in P recovery

様に, 回収率が低下していくと推測される。

難溶性であるが安価な水酸化マグネシウムを, りん濃度が 300 mg/l と高濃度の廃水に適用する場合, 硫酸を併用することでりん回収率を低下させることなく利用できることが分かった。

3-1-3 2槽式リアクタの原水分注条件の検討

(1) モデル化

実験 B 及び実験 C では, 微細な MAP が析出し, それらは処理水と共に流出し, 回収率が悪くなった。実験 A 及び実験 D では, メインリアクタ内の粒径を過大成長させないこと, 過飽和度を低く保つことで, 微細 MAP の発生量を抑えられた。高い回収率を得るためには, 微細 MAP を発生させることなく, 種晶の表面で新たな MAP を析出させることが重要となる。メインリアクタで生成される MAP のおおよそ 90% がサブリアクタで生成した種晶の表面で析出し, 10% 未満が微細 MAP となった実験結果をもとに, MAP 晶析現象をモデル化した。

2 槽式リアクタのモデルを図 10 に示す。このモデルを以下に説明する。

①メインリアクタで微量な微細 MAP が析出し, リアクタ上部で滞留している。微細 MAP の粒径は r₃ mm とする。

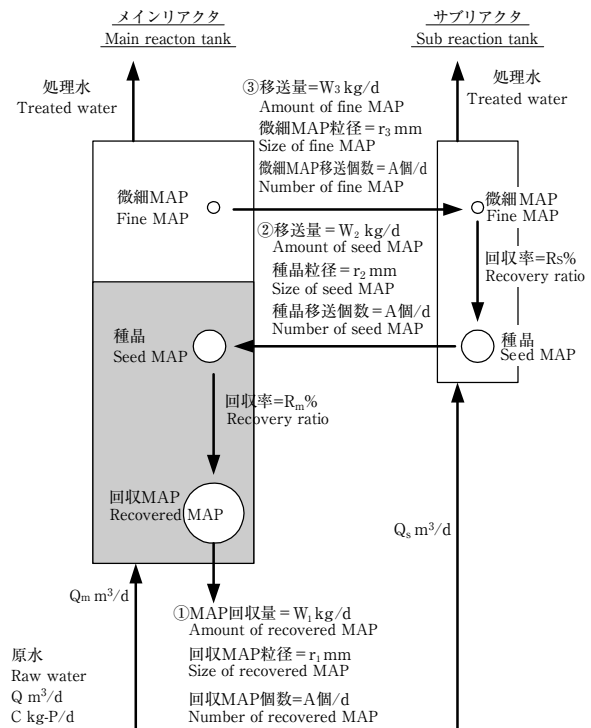


図 10 2槽型流動リアクタモデル
Fig. 10 A model of the two-tank type reactor

②微細MAPはサブリアクタに移送し成長させた後、メインリアクタに種晶として供給する。種晶粒径は r_2 mmとする。

③回収MAPは、種晶と種晶表面で晶析したMAPとする。回収MAP粒径は r_1 mmとする。

④微細MAPの一日当りの発生個数、種晶の一日当りの移送個数、回収MAPの一日当りの回収個数はA個/dで同一とする。

⑤メインリアクタのりん回収率は R_m (%)、サブリアクタのりん回収率は R_s (%)として、 R_m と R_s は同一とする。なお、実験結果では、 R_s は R_m に比べ約10ポイント低いことが確認されたが、モデルの簡略の点から R_m と R_s は同一とする。

(2) 原水分注比について

メインリアクタの物質収支をとると、液中のりん除去量とMAPの成長量は比例関係となる。りん除去量は、MAP質量に換算して (e-1) 式 (計算式は表1に記載) で表すことができる。また、MAPの成長量は (g-1) 式で表すことができる。(e-1) 式と (g-1) 式は等しくなるので、メインリアクタの収支は (1) 式となる。

$$Q_m \times C \times R_m \times (245/31) = 4/3 \times \pi \times (r_1^3 - r_2^3) \times \rho \times A \dots\dots(1)$$

同様にサブリアクタの物質収支をとると、(2) 式となる。

$$Q_s \times C \times R_s \times (245/31) = 4/3 \times \pi \times (r_2^3 - r_3^3) \times \rho \times A \dots\dots(2)$$

Q_m : メインリアクタ供給量 (m³/h)
Flow rate of raw water in the main reaction tank
 Q_s : サブリアクタ供給量 (m³/h)
Flow rate of raw water in the sub reaction tank
 r_1 : 回収MAP粒径 (mm)
Recovered MAP particle size
 r_2 : 種晶粒径 (mm)
Seed crystal particle size

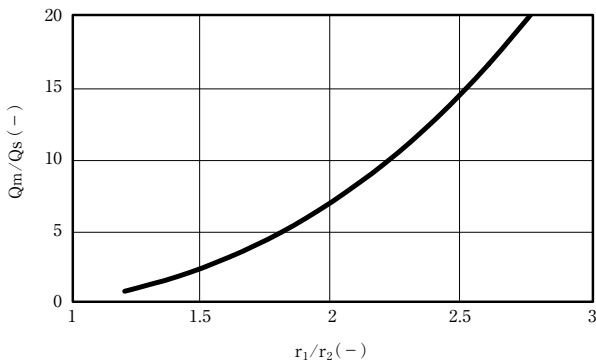


図11 r_1/r_2 と Q_m/Q_s の関係
Fig. 11 The relationship between r_1/r_2 and Q_m/Q_s

(1) 式と (2) 式を整理すると (3) 式となる。

$$Q_m/Q_s = (r_1^3 - r_2^3) / (r_2^3 - r_3^3) \dots\dots(3)$$

ここで、 $r_3 \ll r_2 < r_1$ であり、 r_3 を無視すると、(3) 式は (4) 式となる。

$$Q_m/Q_s = (r_1/r_2)^3 - 1 \dots\dots(4)$$

(4) 式を図に表すと図11となる。図11から、回収MAPと種晶の粒径比 (r_1/r_2) の増加に伴い、 Q_m/Q_s が大きくなる。

ここで、パイロットプラントの原水分注比を求める。微細MAP結晶をサブリアクタで3日間晶析反応を行うと、およそ0.3 mm (= r_2) 程度まで成長することが分かっている⁹⁾。回収するMAP粒径は、メインリアクタ内の反応表面積、流動状態などを考慮して、0.6 mm (= r_1) とする。(4) 式にこの条件を代入すると、 $Q_m/Q_s=7$ となる。

この結果に基づき、パイロットプラントの原水分注比はメインリアクタ：サブリアクタ=7：1とした。

3-2 パイロットプラント実験

3-2-1 処理性能

処理結果を図12に、平均の水質を表5に示す。図12より、実験1と実験2の原水pHは7.8~8.2であり、処理水のpHは、実験区1の場合が7.8~8.3、実験区2が8.0

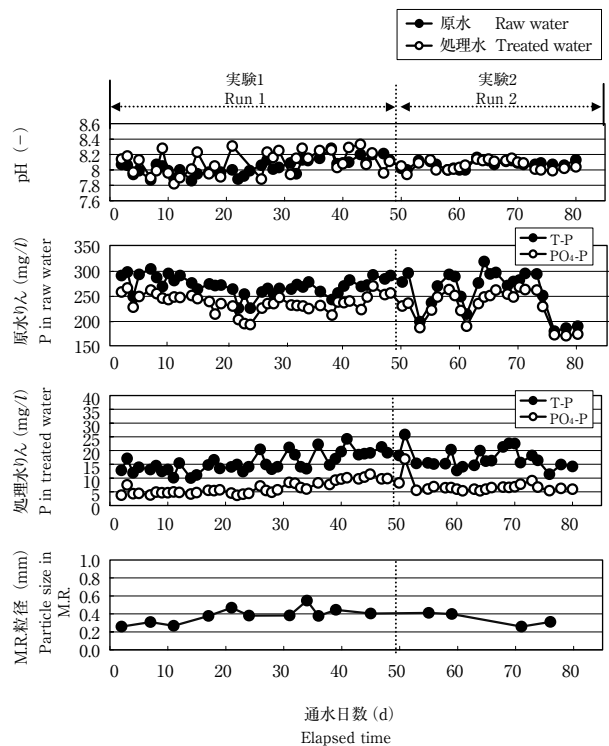


図12 経日変化
Fig. 12 Changes with the elapse of days

表5 パイロットプラント処理水質
Table 5 Treated water quality of pilot plant

| | | 実験1 Run 1 | 実験2 Run 2 |
|----------------------------|----------------------|--------------|--------------|
| pH | 原水 (-) | 8.0 | 8.1 |
| | Raw water (-) | | |
| | 処理水 (-) | 8.1 | 8.1 |
| | Treated water (-) | | |
| 総アルカリ度 Total alkalinity | 原水 (mg/l) | 3230 | 3330 |
| | Raw water (mg/l) | | |
| | 処理水 (mg/l) | 2790 | 2890 |
| | Treated water (mg/l) | | |
| SS | 原水 (mg/l) | 248 | 217 |
| | Raw water (mg/l) | | |
| | 処理水 (mg/l) | 217 | 158 |
| | Treated water (mg/l) | | |
| T-P | 原水 (mg/l) | 270 | 260 |
| | Raw water (mg/l) | | |
| | 処理水 (mg/l) | 15.7 | 17.1 |
| | Treated water (mg/l) | | |
| PO ₄ -P | 原水 (mg/l) | 236 | 230 |
| | Raw water (mg/l) | | |
| | 処理水 (mg/l) | 6.4 | 6.9 |
| | Treated water (mg/l) | | |
| NH ₄ -N | 原水 (mg/l) | 971 | 999 |
| | Raw water (mg/l) | | |
| | 処理水 (mg/l) | 848 | 862 |
| | Treated water (mg/l) | | |
| りん回収率 P recovery ratio | (%) | 94 | 93 |

～8.2であった。原水のT-Pは250～300 mg/l, PO₄-Pは200～250 mg/lであった。両実験区において、処理水T-Pは10～25 mg/l, 処理水PO₄-Pは3～10 mg/lであった。約80日間連続運転しても、処理水りん濃度の変動はほとんど見られず、安定して処理することができた。

表5から、りん回収率は実験1で94%、実験2で93%であり、両実験ともに高回収率を維持することができた。また、水酸化マグネシウムを用いた場合でも硫酸と併用することで、塩化マグネシウムを用いた場合と同等のりん回収率を得ることが可能であることが実証された。

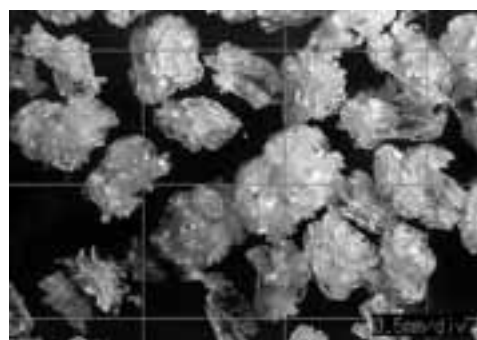
メインリアクタの粒径をみると、図12から、実験1及び実験2でMAP平均粒径はおおむね0.4 mmであり安定していた。図6に見られるように、1槽式のリアクタでは、通水開始3週間で約2 mm粒径が増加した。今回用いた2槽式リアクタでは、実験条件で述べたように、サブリアクタで種晶を生成し、種晶をメインリアクタに3日に1回供給したこと、MAP回収時に分級工程を設け、比較的粒径の大きなMAPを1日1回抜き出したことで、メインリアクタ内の粒径が平準化し、高回収率を維持できた。

塩化マグネシウムで生成したMAPと水酸化マグネシウムで生成したMAPの写真をそれぞれ写真1と写真2

に示す。

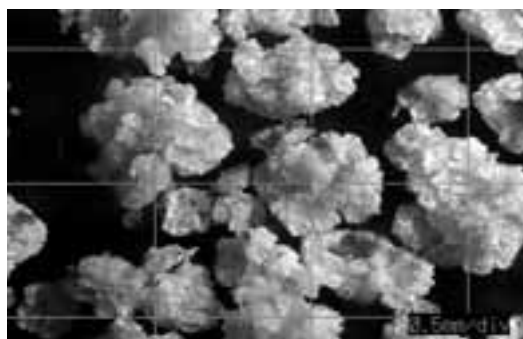
3-2-2 薬品コスト比較

薬品使用量を表6に示す。原水PO₄-Pは250 mg/l, Mg/P質量比は1とした。薬品使用量は、塩化マグネシウム方式の場合には、マグネシウム換算で0.25 kg-Mg/m³, 水酸化ナトリウムが0.28 kg-NaOH/m³であった。水酸化マグネシウム方式の場合には、マグネシウム換算で0.25 kg-Mg/m³, 硫酸0.88 kg-H₂SO₄/m³であった。



05-08 01/206

写真1 塩化マグネシウムで生成した MAP
Photo 1 MAP using magnesium chloride



05-08 02/206

写真2 水酸化マグネシウムで生成した MAP
Photo 2 MAP using magnesium hydroxide

表6 薬品使用量
Table 6 Amount of chemicals

| | | 実験1 Run.1 | 実験2 Run.2 |
|--------------------------------|--|--------------|--------------|
| MgCl ₂ * | (kg-Mg/m ³) | 0.25 | - |
| NaOH | (kg-NaOH/m ³) | 0.28 | - |
| Mg(OH) ₂ * | (kg-Mg/m ³) | - | 0.25 |
| H ₂ SO ₄ | (kg-H ₂ SO ₄ /m ³) | - | 0.88 |

* Raw water PO₄-P ; 250mg/l, Mg/P by mass ; 1.0

図13に両者のコスト比較を示した。脱離液1 m³を処理するコストは、塩化マグネシウムの場合で164円/m³、水酸化マグネシウムの場合で約63円/m³であった。後者は前者に比べ、約4割の薬品コストで処理できることが分かった。

4. まとめ

嫌気性消化の脱離液を対象に、高回収率を維持可能で、且つ薬品コストを低減したりん回収システムの開発を行った。予備実験及びパイロット実験を行ったところ以下の知見が得られた。

予備実験

(1) 1槽式リアクタは時間の経過と共にりん回収率が低下する傾向にあるのに対し、2槽式リアクタはりん回収率が低下することなく安定した処理を行うことができた。2槽式リアクタは、粒径が平準化して高回収率を維持することができた。

(2) 水酸化マグネシウムが適用可能なシステムを考案したところ、硫酸を併用すれば、原水りん濃度=300 mg/lと高濃度廃水においても回収率を低下させることなく利用可能である。

パイロット実験

(1) 原水T-Pが250～300 mg/lであるのに対し、りん回収率は、塩化マグネシウムと水酸化ナトリウムを用いた場合、水酸化マグネシウムと硫酸を用いた場合のいずれにおいても90%以上であった。処理水質は大きく変

動することもなく安定した処理を行うことができた、2槽式リアクタの処理性能を実証することができた。

(2) 塩化マグネシウムと水酸化ナトリウムを用いた場合、水酸化マグネシウムと硫酸を用いた場合で薬品コストを比較したところ、後者は前者に比べ、約4割の薬品コストで処理できることが分かった。

5. 最後に

近年、エネルギー回収及び汚泥減量化という観点から、嫌気性消化法が見直されている。今後、嫌気性消化法の効率化が進むと、より高濃度のりん及びアンモニア性窒素を含む廃水が生じ、高度のりん・アンモニア性窒素の回収技術が要望される。本MAP法は、効率的にりんを回収することを目標としたものであり、この要望に十分にこたえ得る技術であると考えられる。また、本システムはMAP回収のみならず、軟化処理等にも応用展開可能と考えられ、今後適用していきたい。

最後に本開発を進めるにあたりサイトをご提供して下さったMセンター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) 稲森悠平, 野田尚宏, 須藤隆一 “循環の時代を踏まえた窒素、リン回収と資源化技術の動向”, 資源環境対策, Vol.37, No.2 (2001), pp.1-6
- 2) 上野泰功 “下水からのりん資源回収システム”, 環境浄化技術, Vol.2, No.6 (2003), pp.37-40
- 3) 三品文雄, 坂井泰行, 石塚論 “濃縮分離液からのMAP回収効率アップのための一考察”, 第37回下水道研究発表会講演集 (2000), pp.13-15
- 4) 佐々木友幸 “福岡市のMAP設備における回収率の向上について”, 第39回下水道研究発表会講演集 (2002), pp.950-952
- 5) 島村和彰, 三浦友紀子, 本間康弘, 石川英之, 田中俊博 “流動層晶析脱りん装置を用いたMAP回収に関する研究”, エバラ時報, No.196 (2002), pp.12-20
- 6) 島村和彰, 石川英之, 沢井賢司, 田中俊博 “2槽式流動層リアクタを用いた高効率りん回収方法の開発”, 第40回下水道研究発表会講演集 (2003), pp.847-849
- 7) M. Yoshino, M. Yao, H. Tsuno and I. Somiya “Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion” Water Science & Technology Vol.48, No.1, pp.171-178 (2003)
- 8) W.スタム, J.J.モーガン著, 安部喜也, 半谷高久訳, 一般水質化学, 共立出版
- 9) K. Shimamura, T. Tanaka, Y. Miura and H. Ishikawa “Development of a high-efficiency phosphorus recovery method using a fluidized-bed crystallized phosphorus removal system”, Water Science & Technology Vol.48, No.1, pp.163-170 (2003)

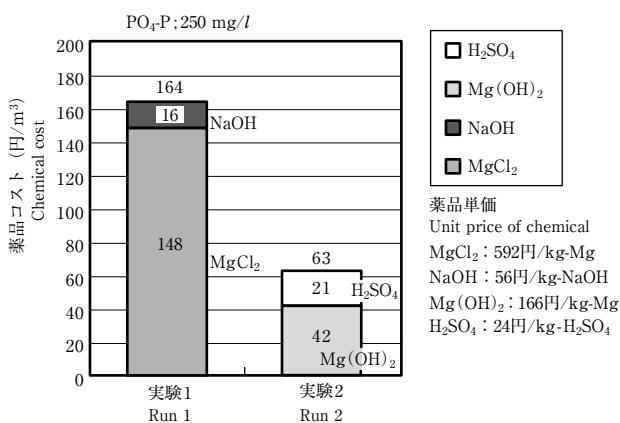


図13 薬品コスト比較

Fig. 13 Comparison in chemical cost