

晶析技術を用いた嫌気性消化汚泥からの りん資源回収プロセスの開発

島村 和 彰* 水岡 垂 聖** 萩野 隆 生**
石川 英 之** 府中 裕 一** 平沢 泉***

Development of a Novel Process for Recovering Phosphorus from Anaerobically Digested Sludge using a Crystallization Reactor

by Kazuaki SHIMAMURA, Asei MIZUOKA, Takao HAGINO, Hideyuki ISHIKAWA, Yuichi FUCHU, & Izumi HIRASAWA

The authors have developed a novel phosphorus recovery process for recovery of MAP (Magnesium Ammonium Phosphate), as well as for separation-recovery of crystallized phosphorus from digested sludge in water treatment plants. The process was developed in an effort to reduce the phosphorus load and increase the MAP recovery amount in water treatment systems. The main components of this process are a complete-mixing type crystallization reactor and a hydro-cyclone. The crystallization phenomenon of phosphorus in digested sludge was studied through a preliminary experiment and conditions for suppressing the generation of micro-crystal MAP determined. A demonstration test using anaerobically digested sludge was carried out using a pilot test system (treatment capacity: 6 m³/day) which was installed in a wastewater treatment plant. Stable MAP recovery, constituting over 30% of T-P in the digested sludge, was achieved through the 6 month duration of the demonstration test, thus demonstrating the practicality of this process.

Keywords: Phosphorus recovery, Crystallization, Magnesium Ammonium Phosphate, Anaerobically digested sludge, Hydrocyclone, Complete mixing, Scale, Eutrophication, Sewage

1. はじめに

閉鎖性水域の水環境の改善を実効的に進めるために、富栄養化の原因物質である窒素，りんを併せた総合的な汚濁負荷削減対策として、第五次水質総量規制が平成13年12月に施行されている。一方で、わが国では、窒素やりんを肥料、工業薬品などの原料、食料や飼料として大量に輸入し消費している。とりわけ、りんは枯渇しつつある資源であることから、循環型社会形成のためにも「除去」から「回収」への転換が重要であると考えられている。

嫌気性消化槽では、汚泥に取り込まれたりんが溶出したり、たんぱく質などの分解過程で大量のアンモニウム

イオンが生成することで、量的な差はあるもののりん酸マグネシウムアンモニウム (MgNH₄PO₄ · 6H₂O : MAP) が結晶化している場合が多い^{1, 2, 3)}。消化槽で自然に生成したMAPは脱水ケーキとして処分されており、従来りん資源の回収という視点があった。また、消化汚泥には溶存しているりんが多く含まれており、消化汚泥を脱水したろ液を水処理系に返流すると、生物処理槽でりん負荷が増加する⁴⁾。この問題に対して、脱水ろ液にマグネシウムを添加することでMAPを生成しりんの除去と回収を行う試みが実施されている^{5, 6, 7, 8)}。

筆者らは、水処理系のりん負荷低減とMAP回収量の増加を目的に、消化汚泥中のMAPを回収すると共に、消化汚泥中にMAPを結晶化させて分離回収するプロセスを考案した。本プロセスは完全混合型の晶析リアクタと液体サイクロンからなる。一般的に晶析法は汚泥を除去した後の分離水に適用することが多いが、今回は高濃度の汚泥を含む消化汚泥からMAPを生成させるため、ここでは汚泥中のMAPの晶析条件について検討を行った。とりわけ、液体サイクロンで分離可能なMAPの粒子径は数十μm以上であるので、微細なMAP結晶の生成を抑制する晶析条件について詳細な検討を行った。更に、処理量

* 荏原環境エンジニアリング(株) 環境エンジニアリング事業統括部
水・環境開発室 博士 (工学)

** 同 同

水・環境開発室

** 同 同

技術統括室

** 同 同

開発推進室

*** 早稲田大学 理工学術院 教授 工学博士

下水道協会誌論文集 Vol.43, No.529, p.108~118 (2006)
一部加筆

6 m³/dの連続処理プラントをK下水処理場に建設し、パイロットスケールでプロセスの実証試験を行い処理の安定性を検証した。前記の連続処理試験では、6箇月以上にわたり、消化汚泥中の30%以上のりんを安定して回収することができたので以下に結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 りんに着目した消化汚泥の分画方法

消化汚泥には種々の形態のりんが存在し、溶解性のりんや生体を構成しているりんのほかに、化学結合しているりんもある。ここでは、消化汚泥中の全りん（以下T-P）を、①PO₄-P、②有機物由来のりん（以下org-P）、③酸で溶解する無機性のりん（以下inorg-P）の3種類に分画した。液体サイクロンでは所定密度及び所定粒径以上の粒子（ここでは粗粒子という）だけが回収可能なので、org-Pは回収できず、またinorg-Pの中でも回収可能なりんは粗粒子に含まれているりに限られる。そのため、inorg-Pは更に粗粒子中のりん（以下R-P）と微細粒子中のりん（以下F-P）に分画した（**図1**）。また、「A-P」を有機物由来以外のりん（以下A-P）と定義した。T-PやPO₄-Pの測定は下水試験方法に準じ、inorg-P、F-Pは次に示す方法で測定した。

<inorg-P (mg/L) >

- (1) 予め汚泥のPO₄-Pを測定 (PO₄-P₁)。
- (2) 汚泥のpHを2に低下させて溶解させる（粒子の酸溶解操作）。
- (3) 30分攪拌する。
- (4) 汚泥を分離してPO₄-Pを測定 (PO₄-P₂)。
- (5) (inorg-P) = (PO₄-P₂) - (PO₄-P₁)

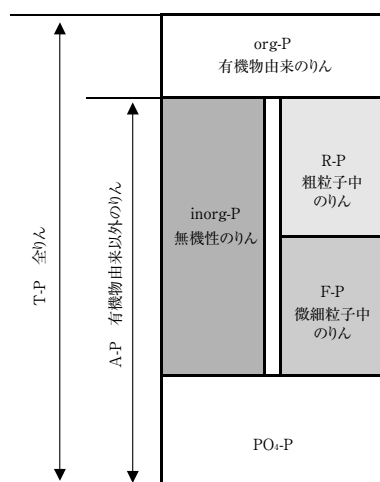


図1 消化汚泥のりんの形態
Fig. 1 The form of phosphate in digested sludge

<F-P (mg/L) >

- (1) 予め汚泥のPO₄-Pを測定 (PO₄-P₁)。
- (2) 汚泥0.2 Lと純水をpH8.5に調整した液0.8 Lを混合する（汚泥の粘性を低下させる操作）。
- (3) 2分静置する（沈降操作：沈降速度60 mm/min相当）。
- (4) 上澄汚泥(沈降性の良い粒子を除いた汚泥)を0.8 L採取（粒子の分離操作）。
- (5) 上澄汚泥のpHを2に低下させて溶解させる（微粒子の酸溶解操作）。
- (6) 30分攪拌する。
- (7) 汚泥を分離してPO₄-Pを測定 (PO₄-P₂)。
- (8) (F-P) = 5 × (PO₄-P₂) - (PO₄-P₁)

<R-P (mg/L) >

- (1) (R-P) = (inorg-P) - (F-P)

<A-P (mg/L) >

- (1) (A-P) = (inorg-P) + (PO₄-P)

2-2 晶析操作因子のりん回収率に及ぼす影響

図2に示す実験装置を用いて、晶析操作因子のりん回収率に及ぼす影響を調べた。この実験装置（容積10 L）は下部が逆円錐形の円筒リアクタで、回転速度を変更できる攪拌装置と、pHを一定に制御できるpHコントローラが備えられている。リアクタ内には予め所定量の種晶と原汚泥を8 L供給し、一定の攪拌速度で攪拌翼を回転させることで、原汚泥と種晶を流動させた。原汚泥は消化槽から引抜いた消化汚泥とし、種晶は予め生成したMAPとした。原汚泥中にはPO₄-Pが約200 mg/L程度存在するので、リアクタにMgCl₂溶液（1200 mg-Mg/L）を供給することで、種晶の表面で新たなMAPを生成した。MgCl₂溶液の供給が2 Lとなった時点で実験を終了し、各分析を行った。

実験条件を表1に示す。Run Aは攪拌回転速度の影響、Run Bは反応pHの影響、Run Cは種晶の添加量の影響、

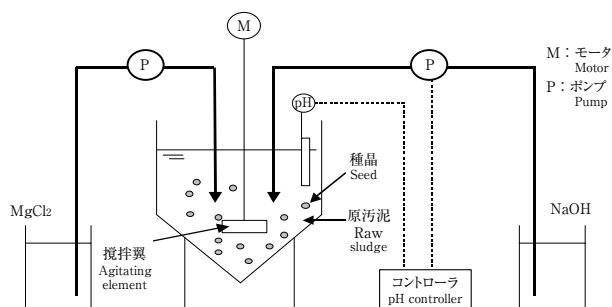


図2 回分試験装置
Fig. 2 Batch test system

表1 晶析実験条件
Table 1 Experimental conditions

| | Run A | Run B | Run C | Run D |
|---|---------------------|---------------------|--------------------|--------|
| 原汚泥PO ₄ -P (mg/L) Raw sludge PO ₄ -P | 230 | 225 | 225 | 227 |
| 攪拌回転速度 (min ⁻¹) Agitation rate | 100, 150, 200 | 150 | 150 | 150 |
| 反応pH (-) Reaction pH | 8.0 | 7.5, 8.0, 8.7 | 8.0 | 8.0 |
| 種品の添加量 (g/L) Amount of seed MAP | 50 | 50 | 10, 25, 50, 100 | 50 |
| Mg供給速度 (mg-Mg/min) Mg supply rate | 40 | 40 | 80 | 10~480 |
| Mg/PO ₄ -P質量比 (-) Mg/PO ₄ -P by mass | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |

表2 計算式
Table 2 Calculating formulas

| | | |
|---|--|-----|
| 微細化率 F _p (%) Micro-crystallization of MAP | $(F\text{-}P_{\text{out}} - F\text{-}P_{\text{in}}) / (PO_4\text{-}P_{\text{in}} - PO_4\text{-}P_{\text{out}}) \times 100$ | (1) |
| T-P回収率 (%) T-P recovery | $(T\text{-}P_{\text{in}} - T\text{-}P_{\text{out}}) / T\text{-}P_{\text{in}} \times 100$ | (2) |
| A-P回収率 (%) A-P recovery | $(A\text{-}P_{\text{in}} - A\text{-}P_{\text{out}}) / A\text{-}P_{\text{in}} \times 100$ | (3) |
| 結晶化率 C _p (%) Crystallization | $(PO_4\text{-}P_{\text{in}} - PO_4\text{-}P_{\text{out}}) / PO_4\text{-}P_{\text{in}} \times 100$ | (4) |

※添字 : in 原汚泥 Raw sludge, out 処理汚泥 Treated sludge

及びRun DはMg供給速度の影響について調べた。それぞれの実験は、操作因子以外の条件を一定として、微細化率を比較した。微細化率はF-Pが増加した割合であり、種品の表面で結晶化せずに微細な結晶となった割合である。微細な結晶は液体サイクロンで回収できないのでりん回収率の低下となる。微細化率の計算方法を表2(1)に示す。なお、Run Cは、種晶添加量の影響がはっきり分かるようにMg供給速度を80 mg-Mg/minで試験を行った。

2-3 連続処理試験

2-1と2-2の検討結果を踏まえて、連続処理試験を行った。りん回収プロセスの処理フローを図3に示す。プロセスは、溶解性のりんを結晶化する晶析リアクタ（容積0.6 m³）と、汚泥とMAPを分離する液体サイクロン（2インチ）からなる。液体サイクロンは、消化槽内で生成したMAPと晶析リアクタで結晶化したMAPの両方を同時に分離する。原汚泥は消化槽から引抜いた消化汚泥を目開き2 mmの振動ふるいを用いて、し渣を除去した消化汚泥とした。原汚泥、及びMg源（MgCl₂溶液又はMg(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、攪拌機で攪拌す

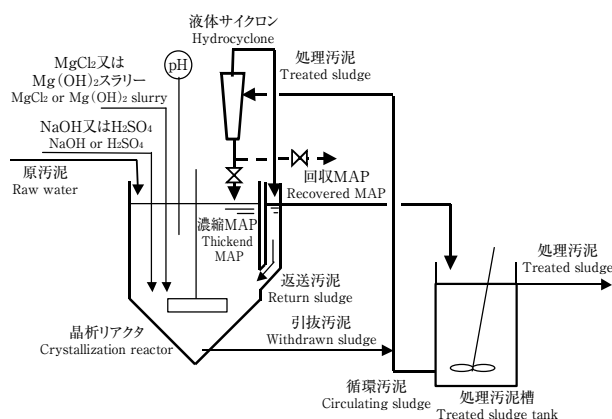


図3 りん回収システムの処理フロー
Fig. 3 P recovery process

ると共に、pH調整剤（NaOH溶液又はH₂SO₄溶液）を供給することでpHを一定に保った。リアクタ内のMAPを含む引抜汚泥は循環汚泥と混合した後、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）から流出した濃縮MAPは全量リアクタに返送した。サイクロンオーバ（溢流上昇管）から流出した処理汚泥は、一部を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。処理汚泥槽内の処理汚泥は、一部が越流すると共に、一部を循環汚泥に用いた。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、1日に1回、1日分の晶析量相当を抜出した。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。バルブの開閉逆転時間は1日4~8分とした。

実験条件を表3に示す。Run 1は液体サイクロンに投入する消化汚泥のNVS（強熱残留物：non-volatile solids）濃度がA-P回収率に及ぼす影響を調べた。なお、予備的にリアクタ内の消化汚泥中のMAP濃度とNVS濃度の相関を測定したところ、表3の欄外に示すとおり、MAP濃度はNVS濃度と比例関係にありおおむね2倍であった。MAP濃度よりNVS濃度が低いのは、NVS測定時にMAPに含まれる水和物やアンモニウムイオンが気化するためである。Run 1の実験方法は、リアクタ内のMAP濃度が増加してもMAPを系外に排出せず、サイクロン投入のNVS濃度を上昇させた。Run 2は攪拌回転速度の影響を調べた。回転速度を50~300 min⁻¹に変化させてA-P回収率を比較した。Run 1とRun 2はMg源としてMgCl₂溶液を、pH調整剤としてNaOH溶液を用いた。Run 3は、Mg源にMg(OH)₂スラリーを、pH

表3 連続処理実験の処理条件
Table 3 Experimental conditions

| | Run 1 | Run 2 | Run 3 |
|---|---------------------|-------------------|--------------------------------|
| 実験期間 Experimental period | 05.10~05.11 | 05.11~06.01 | 06.01~06.4 |
| Mg源 Source of magnesium | MgCl ₂ | MgCl ₂ | Mg(OH) ₂ slurry |
| pH調整剤 Source of pH adjustment | NaOH | NaOH | H ₂ SO ₄ |
| 攪拌回転速度 (min ⁻¹) Agitation rate | 300 | 50~300 | 150 |
| 原汚泥流量 (m ³ /h) Raw sludge flow rate | 0.24 | 0.25 | 0.25 |
| リアクタ内 In reactor | | | |
| TS (Total solids) (g/L) | 115 (73.9~150) | 89.8 | 76.6 |
| VTS (Volatile total solids) (g/L) | 34.0 (25.1~41.9) | 28.7 | 26.4 |
| NVS* (Non-Volatile solids) (g/L) | 81.4 (48.8~110) | 61.2 | 50.2 |
| 平均水温 (°C) Water temperature AV. | 26.3 | 19.3 | 22.5 |
| 液体サイクロン Hydrocyclone | | | |
| 投入流量 (m ³ /h) Inlet flow rate | 3.9 | 3.7 | 3.9 |
| オーバ流量 (m ³ /h) Overflow rate | 3.1 | 2.8 | 3.0 |
| アンダ流量 (m ³ /h) Underflow rate | 0.8 | 0.9 | 0.9 |
| 引抜流量 (m ³ /h) Withdrawn flow rate | 1.5 | 1.5 | 1.3 |
| 投入NVS (g/L) Inlet NVS conc. | 15.6~35.3 | 21.5 | 15.5 |

※MAP(g/L)=2.0×NVS(g/L)-6.2

調整剤としてH₂SO₄溶液を用いて、Run 2との処理性能を比較した。

各実験において、りん回収率はT-PやA-Pで比較した。また、原汚泥のPO₄-Pの内、反応した割合を結晶化率として評価した。各計算方法を前述の表2 (2) (3) (4)に示す。

3. 実験結果と考察

3-1 りんに着目した消化汚泥の分画方法

K下水処理場の消化汚泥の分画結果を図4に示す。消化汚泥のT-P817 mg/Lの内、org-Pは22%、微細粒子中のりん(F-P)は36%、粗粒子中のりん(R-P)は14%、PO₄-Pは28%であった。ここで更にF-PとR-Pのりんの形態を調べた。

F-P測定のリットル物は主に粗粒子であり、粗粒子を洗浄して天日乾燥させた固体をX線回折によって同定を行った。その結果、ほとんどのピークがMAPに帰属したこと

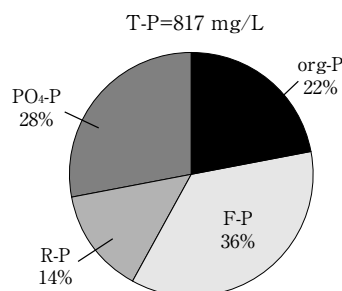


図4 りんに着目した消化汚泥の分画
Fig. 4 The constituents of phosphorus in digested sludge

から、R-Pは主にMAP由来のりんであると判断できる。

微細粒子と汚泥の分離は困難なので、F-Pのりんの形態は、F-P測定時に得た上澄汚泥を酸で段階的に溶解させて、Mg, Al, Feの溶出量を測定することで推測した。結果を図5に示す。pH7.5から4.5に低下させる過程では、りん濃度が上昇すると共にMg濃度も上昇した。この間のΔPが135 mg/Lであるのに対し、ΔMgは76 mg/Lであった。このpH域では、AlやFeの増加がほとんど確認されなかったことから、おおむねMAPが溶解したと考えられる。pH3.5から2.0に低下させる過程では、りん濃度が更に上昇すると共に特にAl濃度が上昇し、この間のΔPが185 mg/Lであるのに対し、ΔAlは217 mg/L、ΔFeは25 mg/L、ΔMgはゼロであった。このpHの低下過程ではMg濃度は変化しなかったことから、おおむねAl塩やFe塩由来のりんが溶出したと考えられる。以上の結果から、F-PはpH2で溶解するりんの濃度なので、F-PはMAP由来のりんが約40%、Al塩やFe塩由来のりんが約60%と判断できる。

晶析リアクタでは粗粒子の表面にPO₄-Pを結晶化し、

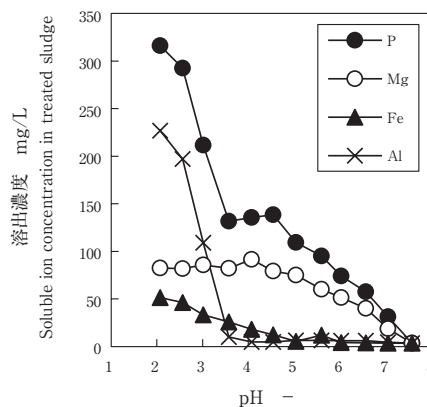


図5 各pHにおけるイオンの溶出濃度
Fig. 5 The relationship between pH and soluble ion concentration in treated water

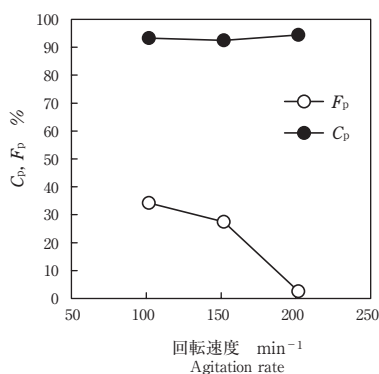


図6 (1) 回転速度の影響

反応条件: pH=8.0, MAP充填量=50 g/L, Mg供給速度=40 mg-Mg/min

Fig. 6 (1) The effect of agitation rate

Reaction conditions : pH=8.0, Amount of seed MAP =50 g/L, Mg supply rate=40 mg-Mg/min

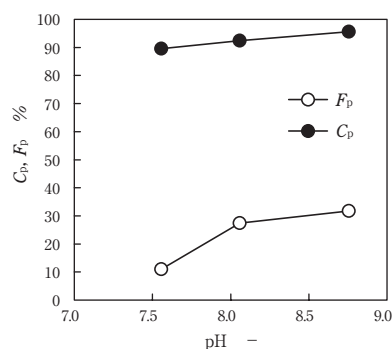


図6 (2) pHの影響

反応条件: 回転速度=150 min⁻¹, MAP充填量=50 g/L,

Mg供給速度=40 mg-Mg/min

Fig. 6 (2) The effect of reaction pH

Reaction conditions : Agitation rate=150 min⁻¹, Amount of seed MAP =50 g/L, Mg supply rate=40 mg-Mg/min

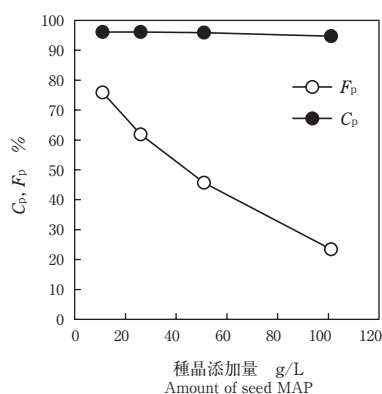


図6 (3) 種晶添加量の影響

反応条件: pH=8.0, 回転速度=150 min⁻¹, Mg供給速度=80 mg-Mg/min

Fig. 6 (3) The effect of seed MAP amount

Reaction conditions : pH=8.0, Agitation rate=150 min⁻¹, Mg supply rate=80 mg-Mg/min

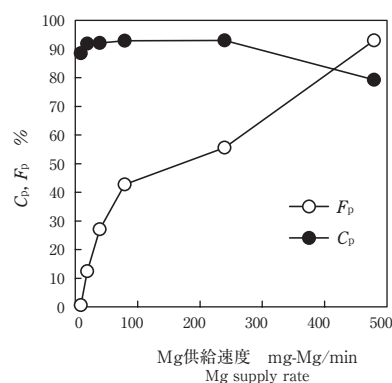


図6 (4) Mg供給速度の影響

反応条件: pH=8.0, 回転速度=150 min⁻¹, 種晶添加量=50 g/L

Fig. 6 (4) The effect of Mg dosing rate

Reaction conditions : pH=8.0, Agitation rate=150 min⁻¹, Amount of seed MAP=50 g/L

液体サイクロンで粗粒子を回収する。そのため本プロセスで回収可能なりんの状態はPO₄-Pと粗粒子のR-Pとなり、微細粒子のF-Pは回収できない。消化汚泥中のりんの状態は各処理場によって異なるが、この消化汚泥の場合、回収対象となるりんの割合はT-Pの内42%となる。

3-2 晶析操作因子のりん回収率に及ぼす影響

攪拌回転速度の影響を図6 (1) に示す。図6 (1) より結晶化率 (C_p) はいずれの回転速度の場合も90%以上であった。微細化率 (F_p) は回転速度が遅いほど上昇する傾向があり、200 min⁻¹で2%、100 min⁻¹で33%となった。回転速度が遅い場合は添加したMgCl₂溶液と汚泥の混合が悪く、また、高濃度のMgCl₂溶液が拡散しにくい状態にある。そのためMgCl₂溶液によってリアクタ内で局所的に高過飽和状態となり、高過飽和状態の場

所で微細なMAPの核が多数発生したために微細化率が上昇したと考えられる。更に、種晶となるMAP粒子の流動が悪く、固液接触が悪かったことも原因として挙げられる。微細なMAPの生成を抑制するためには、攪拌速度や攪拌動力を適切に設定し良好な流動状態を保つことが重要であることが確認できた。

反応pHの影響を図6 (2) に示す。反応pHが高いほど微細化率と結晶化率共に上昇した。結晶化率と微細化率はそれぞれpH7.5で89%、10%、pH8.7で95%、31%であった。反応pHが高いとPO₄-Pの結晶化は促進されたが、一方でpHが高いことでPO₄³⁻の存在比率が高まり、リアクタ内全体が高過飽和状態となり、微細化も同様に促進されたと考えられる。りんの回収率を高めるためには結晶化率が高いほど好ましいのでpHを高

く、また微細化率は低いほど好ましいのでpHを低くする必要があります。両者のバランスを考慮し適度なpH域を維持する必要があることが分かった。

種晶 (MAP) 添加量の影響を図6 (3) に示す。微細化率は種晶添加量が多いほど低下し、25 g/Lで60%、100 g/Lで20%であった。なお、結晶化率はいずれも90%以上であった。種晶の添加量が少ない場合は反応に寄与する結晶の総表面積が小さく、表面反応律速となったために微細化率が上昇したと考えられる。リアクタ内の種晶濃度を高くして、表面積を大きくすることが微細化を抑制する手段となることが分かった。

Mg 供給速度の影響を図6 (4) に示す。微細化率はMg供給速度が速いほど上昇する傾向にあり、20 mg-Mg/minで12%、240 mg-Mg/minで55%、480 mg-Mg/minで93%であった。結晶化率はMg供給速度480 mg-Mg/min以外の場合で90%以上となった。Mg供給速度が速いと、リアクタ内のMg濃度が一時的に高くなることで高過飽和状態となり、微細なMAPの生成が促進されたと考えられる。また、微細なMAPが生成することで種晶の成長が抑制されたことも原因として考えられる。微細化を抑制するためには、MgCl₂溶液を少しずつ添加し急激に過飽和度を上昇させないと共に、結晶表面積に合ったMg源の添加速度に設定するのが好ましいことが分かった。

3-3 連続処理試験

連続処理試験の経日変化を図7に示す。以下に各操作

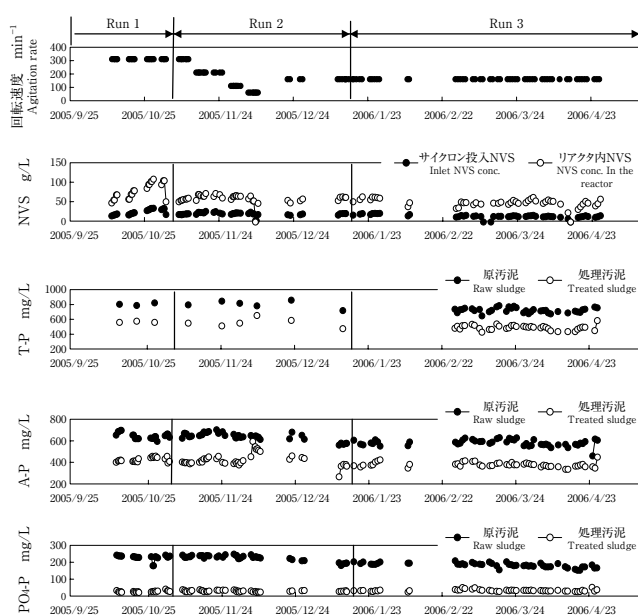


図7 連続処理試験の経日変化

Fig. 7 Daily variations of the test results during continuous operation

因子のりん回収率に及ぼす影響について述べる。

(1) 投入NVSの影響 (Run 1)

リアクタ内のMAP濃度は、晶析反応の進行と共に増加する。Run 1では、晶析リアクタ内で増加したMAPの抽出しをせず、リアクタ内のNVS濃度を40 g/Lから110 g/Lに増加させることで、液体サイクロンに投入するNVS濃度を16 g/Lから35 g/Lに上昇させた。なお、希釈倍率 (循環汚泥量/引抜汚泥量) は1.6倍とした。この期間、原汚泥のA-P約650 mg/Lに対し、処理汚泥のA-Pは400 mg/Lから450 mg/Lに増加した。ここで、液体サイクロンに投入するNVS濃度とA-P回収率の関係を図8 (1) に整理する。図8 (1) より、投入NVS濃度が高いほど、すなわちMAPの濃度が高いほどA-P回収率は低下する傾向にあり、A-P回収率は投入NVS10 g/Lで

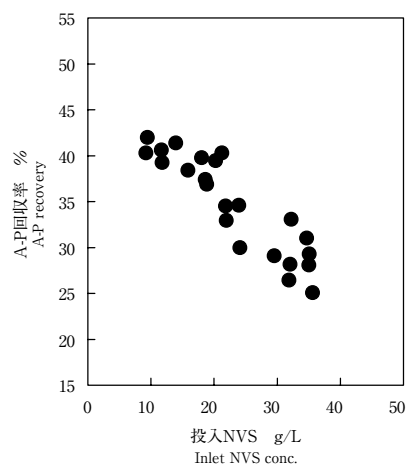


図8 (1) 液体サイクロン投入のNVSとA-P回収率の関係
Fig. 8 (1) The relationship between Inlet NVS concentration and A-P recovery

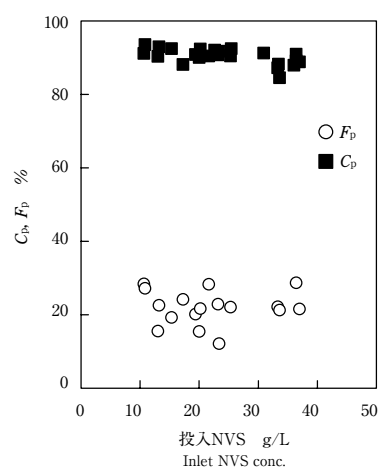


図8 (2) 液体サイクロン投入のNVSと微細化率及び結晶化率の関係
Fig. 8 (2) The relationship between Inlet NVS concentration and C_p , F_p

40%, 20 g/Lで35%, 30 g/Lで30%となった。図8 (2)より微細化率と結晶化率はそれぞれ20%, 90%で変化はなかったことから、A-P回収率が低下した理由は、サイクロン投入汚泥のNVS濃度が高いことで、粗粒子の一部がサイクロンオーバから流出し、処理汚泥と共に排出されたためと考えられる。この結果から、りん回収率を高めるためには液体サイクロンに投入するMAP濃度は低いほど好ましいことが分かった。一方で図6 (3)に示したように、晶析リアクタ内の種晶(=MAP)の濃度は高いほど好ましいので、晶析リアクタ内の汚泥を液体サイクロンに投入する際には、処理汚泥などを用いて汚泥中に存在するMAPを所定の濃度以下に希釈する必要がある。晶析リアクタ内のMAPの濃度を100 g/Lとすると、少なくとも循環汚泥量は引抜汚泥量と同量以上必要となる。

(2) 攪拌回転速度の影響 (Run 2)

Run 2では、攪拌回転速度を300 min⁻¹から50 min⁻¹まで低下させた。原汚泥のA-P約650 mg/Lに対し、処理汚泥のA-Pは回転速度300 min⁻¹から100 min⁻¹に低下させる過程では変化が見られず400 mg/Lであった。回転速度50 min⁻¹では処理が悪化して処理汚泥のA-Pは500 mg/Lとなった。図9に回転速度と回収率、結晶化率、微細化率の関係を整理した。A-P回収率は、攪拌回転速度が100~300 min⁻¹では変化は見られず約38%であり、回転速度50 min⁻¹では18%まで低下した。微細化率と結晶化率はそれぞれ、100~300 min⁻¹で15%と90%、50 min⁻¹で70%と90%であり、50 min⁻¹で微細化率が上昇した。微細化率が上昇したのは、図6 (1)の回分実験で考察したように、回転速度が小さい場合は

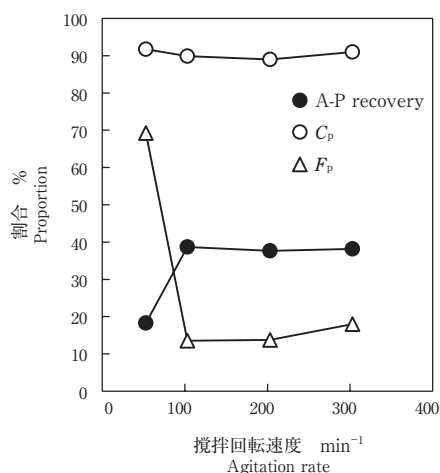


図9 攪拌回転速度と各割合の関係
Fig. 9 The effect by the agitation rate

液液混合や固液混合が悪く、微細なMAPが多数析出したためと考えられる。一度生成した微細なMAPは液体サイクロンで回収されないため、りん回収率は低下する。りん回収率を高めるためには、液の混合や粒子の流動状態を適切に維持することが重要で、このパイロットプラントでは少なくとも攪拌回転速度を100 min⁻¹以上とする必要がある。

(3) Mg源の影響 (Run 3)

Run 3は、Mg源としてMgCl₂溶液に代えてMg(OH)₂スラリーを用いた。Mg(OH)₂スラリーを消化汚泥に添加するとpHは上昇するので、リアクタ内のpHを8に維持するためにH₂SO₄溶液をon-off制御で添加した。なお、液体サイクロンの投入NVSは約20 g/L、攪拌回転速度は100 min⁻¹以上として、両因子のりん回収率に及ぼす影響が出ないようにした。図7より、原汚泥のA-P600 mg/Lに対し、処理汚泥のA-Pは380 mg/Lであり、約3箇月間大きな変化もなく安定した処理を行うことができた。

表4にMg源にMgCl₂溶液を用いた場合とMg(OH)₂スラリーを用いた場合の処理性能を比較した。なお、Run 2の結果は回転速度50 min⁻¹のデータを除いて平均した。Run 2は原汚泥のT-P 825 mg/Lに対し処理汚泥のT-Pは566 mg/L、T-P回収率は31.4%、A-P回収率は36.7%であった。Run 3は原汚泥のT-P 741 mg/Lに対し処理汚泥のT-Pは510 mg/L、T-P回収率は31.1%、A-P回収率は34.6%であった。

表4 連続処理実験の処理結果
Table 4 Treated sludge quality

| | Run 2 (MgCl ₂) | | Run 3 (Mg(OH) ₂) | |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | 原汚泥 Raw sludge | 処理汚泥 Treated sludge | 原汚泥 Raw sludge | 処理汚泥 Treated sludge |
| pH | (-) | 7.9 | 8.0 | 8.2 |
| M-アルカリ度 Total alkalinity | (mg/L) | 2900 | 3500 | 3290 |
| TS | (g/L) | 17.0 | 16.6 | 15.3 |
| VTS | (g/L) | 11.7 | 11.6 | 11.0 |
| NVS | (g/L) | 5.3 | 5.0 | 4.3 |
| T-P | (mg/L) | 825 | 741 | 510 |
| A-P | (mg/L) | 645 | 578 | 378 |
| PO ₄ -P | (mg/L) | 223 | 178 | 28.8 |
| NH ₄ -N | (mg/L) | 776 | 715 | 895 |
| T-P回収率 T-P recovery | (%) | 31.4 | | 31.1 |
| A-P回収率 A-P recovery | (%) | 36.7 | | 34.6 |
| 結晶化率 Crystallization | (%) | 89.2 | | 81.1 |
| 微細化率 Micro-crystallization | (%) | 16.1 | | 6.7 |

率は34.6%であった。両実験でT-P回収率やA-P回収率に変化は見られず、薬品の違いによるりん回収率に及ぼす影響は見られなかった。1 m³の消化汚泥を処理するのに必要な薬品コストを比較すると、MgCl₂溶液の場合207円/m³、Mg(OH)₂スラリーの場合47円/m³であり、Mg(OH)₂スラリーの方が約1/4の薬品コストであった。処理性能が同等で薬品コストが小さいことから、Mg(OH)₂スラリーを用いたプロセスがより実用的であると判断できる。

図10は、粒径分布の変化を示した。いずれも50%径が概ね0.12 mmであり、変化は見られなかった。一般的に晶析法を用いると結晶は成長するので、粒径は時間の経過と共に大きくなる傾向がある。今回粒径に変化が見

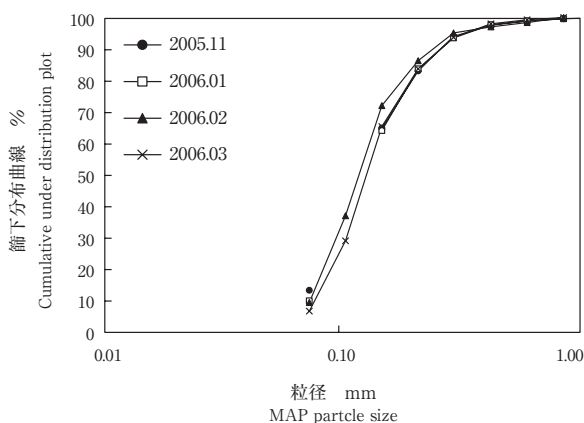


図10 粒径分布の経日変化
Fig. 10 Particle size distribution curve



07-56 01/215

写真 実機スケールの実証試験装置
Photo Full scale plant

られなかった理由として、結晶成長と液体サイクロンなどによる結晶の磨耗が平衡状態になったためと考えられる。

液体サイクロンに投入するMAP濃度を高くした場合や、攪拌回転速度が50 min⁻¹の場合を除き、本プロセスは約6箇月間にわたり、消化汚泥中のりんの内30%以上をMAPの形態で安定して回収することができた。

4. 実機スケールの実証試験

現在(2007.2)、処理量50 m³/dの実機スケールの実証試験を行っている。処理試験装置を写真に示す。実機スケールの実証試験装置の処理性能は、ここで述べた処理性能と同等以上であり、順調に稼動している。別の機会に詳細な報告を行いたいと考えている。

5. まとめ

本論文では、嫌気性消化槽から引抜いた消化汚泥を対象に、消化汚泥中に存在するMAPと消化汚泥中に溶存しているりんを、液体サイクロンを組込んだ晶析リアクタで同時に回収する方法について検証した結果について報告した。

(1) 消化汚泥中の全りんを分画したところ、微細粒子中のりんは36%、粗粒子中のりんは14%、PO₄-Pは28%含まれていた。粗粒子中のりんはMAPであり、微細粒子中のりんはMAPのほか、Al塩やFe塩となっていた。

(2) 微細なMAPを析出させないような晶析条件について検討したところ、特にリアクタ内の種晶濃度が低い場合やMg供給速度が速い場合などは表面反応律速になりやすく、適切な条件を設定する必要があることが分かった。

(3) 高濃度の汚泥を含む消化汚泥であっても、晶析リアクタと液体サイクロンの組み合わせ技術により、汚泥中のりんを結晶化させると共に結晶化したりんを汚泥から分離回収できることを実証した。

(4) 処理量6 m³/dの連続処理試験を行ったところ、消化汚泥中のりんのうち30%以上をMAPとして回収でき、良好な処理性能を得ることができた。また、Mg源に安価なMg(OH)₂スラリーを用いた場合でも処理性能を低下させることなく処理が可能であった。

6. 最後に

今日、生物学的な脱りん方法を採用している処理場は多くなった。生物学的脱りん法は、嫌気状態になると汚泥内に取り込まれたりんが再度液側へ溶出するので、嫌気性消化槽で溶出したりんがMAPを形成し、スケールトラブルを起こす事例が報告されている。本プロセスの

処理汚泥 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は30 mg/L以下まで低下しており、消化汚泥を脱水した脱水ろ液中のりん濃度は同等濃度まで低下する。本プロセスの採用で水処理系に返流するりん負荷は低減する。水処理系のりん負荷を低減すると、放流水のりん濃度が低下し、更に汚泥処理系に流入するりん量も低下するので、嫌気性消化槽周辺でのMAPスケール生成の抑制も期待できる。今後、このような効果を実証していきたい。

謝 辞

本開発を進めるにあたりサイトを提供してくださったK下水処理場、並びに関係者各位に心から感謝の意を表す。

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) 勝浦英雄, 上野泰功 “下水からのりん資源回収システム 造粒脱りんプロセス” 環境技術, Vol.27, No.6, pp.397-402 (1998).
- 4) 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りんの挙動調査” 工業用水, No.559, pp.49-62 (2005).
- 5) 飯島宏 “りんの回収と資源化利用への道” 月刊下水道, Vol.26, No.12, pp.24-27 (2003).
- 6) 阿部静夫, 室須美夫 “福岡市の高度処理とMAP法の開発について” 下水道協会誌, Vol.32, No.389, pp.89-96 (1995).
- 7) 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).
- 8) Kazuaki Shimamura, Izumi Hirasawa, Hideyuki Ishikawa and Toshihiro Tanaka, “Phosphorus Recovery in a Fluidized Bed Crystallization Reactor” Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.39, No.10, pp.1119-1127 (2006)

