



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	し尿と浄化槽汚泥からのアパタイト法によるリン回収システム
Author(s)	梁瀬, 克介; 伊藤, 俊彦
Description	第12回衛生工学シンポジウム (平成16年11月4日 (木) -5日 (金) 北海道大学クラーク会館) . 一般セッション . 5 廃棄物処理とリサイクル . 5-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 12, 157-160
Issue Date	2004-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/1254
Type	departmental bulletin paper
File Information	5-5_p157-160.pdf



5-5 し尿と浄化槽汚泥からのアパタイト法によるリン回収システム

梁瀬 克介 (住友重機械工業株式会社)
○伊藤 俊彦 (住友重機械工業株式会社)

1. はじめに

近年、生物体を構成する必須元素の一つであり、肥料の重要成分の一つでもあるリンは、地球規模でその枯渇が懸念されている。また、リンは湖沼や内湾に流出すると富栄養化の原因となることが知られており、排水からの除去も求められている。そのような中、日本では国内で消費するリンのほとんどを輸入に依存している状態であり、環境保全や循環型社会の構築のためには、消費されるリンの回収及び再利用が大変重要となってくる。

こうした状況に対応すべく浅野工事株式会社、アタカ工業株式会社、株式会社荏原製作所、株式会社クボタ、住友重機械工業株式会社、株式会社西原環境テクノロジー、三菱重工業株式会社の7社は、国内で排出されるし尿及び浄化槽汚泥に含まれる年間9千トン余りのリンに着目した。そして、汚泥再生処理センターにおけるし尿等を生物処理した後に残留する高濃度のリンに対して、小規模な装置で運転管理及び回収物の取扱いが容易な晶析法(以下、アパタイト法とする)によりリンを回収する実証試験を実施した。

2. 実証試験方法

2-1 原理

アパタイト法は、リン酸態リンを含むし尿等の生物処理水を、晶析槽の晶析部内であらかじめ槽内に流動させたヒドロキシアパタイトの種結晶と接触させる。その際、適量のカルシウムの添加と pH コントロールのための水酸化ナトリウムを添加することによって、ヒドロキシアパタイトの結晶を析出させてリンの回収を行うものである。以下にその化学式、**図 1** に得られたヒドロキシアパタイトの写真を示す。

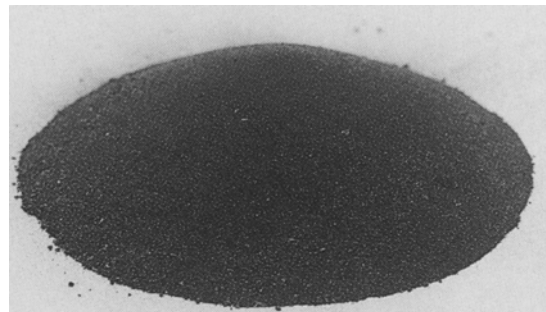
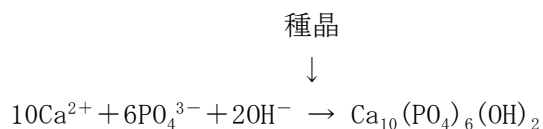


図 1 ヒドロキシアパタイト

2-2 試験設備概要

実証試験設備の写真を**図 2**に、実証試験設備のフローを**図 3**に示す。本システムは晶析槽と薬品注入設備を中心に構成される。

し尿等の生物処理水(原水)を、ヒドロキシアパタイトの晶析反応を行う晶析槽へ定量的にポンプ移送する。晶析槽は晶析部と分離部の二重筒構造となっており、内筒の晶析部に原水を供給する。晶析部では供給原水に対して適量のカルシウム(CaCl₂10%溶液)の添加、槽内の pH 調整のための水酸化ナトリウム(NaOH5%溶液)の添加をそれぞれ



図 2 実証試験設備

れ行うことで、供給原水中に溶解しているリン酸をヒドロキシアパタイトの結晶として析出させる。この晶析部ではあらかじめ晶析の種(核)となるヒドロキシアパタイトの結晶が攪拌機によって均一に流動した状態になっている。

流入水は晶析反応後、外筒の分離部でヒドロキシアパタイトの結晶と処理水とに固液分離される。そして処理水は次工程の高度処理設備へ、沈降したヒドロキシアパタイトは槽底部から定期的に引抜を行い回収する。

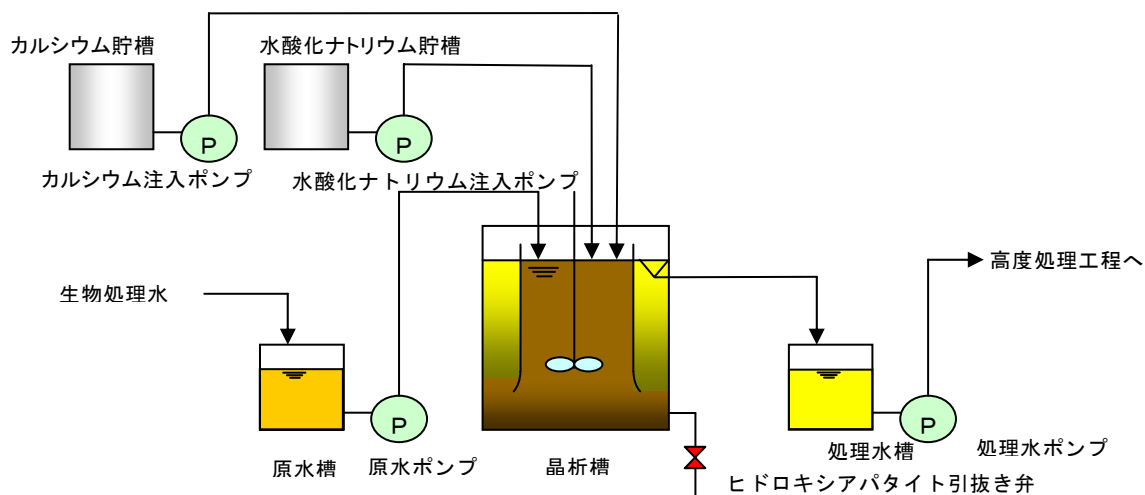


図3 実証試験設備フロー

2-3 試験方法

実証試験は、茨城県ひたちなか市那珂湊衛生センター(計画処理量：38m³/日、処理方式：膜分離高負荷脱窒素処理方式+高度処理)の敷地内において、平成14年9月から平成15年4月までの期間で行った。実証試験設備の処理規模は2m³/日を基本とした。表1に実証試験の運転条件を示す。

表1 実証試験の運転条件

試験項目	試験内容					試験期間
	pH	槽内粒子濃度(mg/l)	滞留時間	SS(mg/l)	Ca添加量(mg/l)	
RUN1	低濃度リン酸(T-P=30mg/l)に対する試験					9/2~12/27
RUN1-①	7.3	20,000	2時間	-	2.15×原水PO ₄ -P濃度 +100-原水Ca濃度	9/2~10/3
RUN1-②	同上	同上	同上	-	2.15×原水PO ₄ -P濃度	10/4~10/31
RUN1-③	7.3~7.8	20,000~40,000	1~2時間	-	RUN1-①に準じる	11/5~12/27
RUN2	高濃度リン酸(T-P=100mg/l)に対する試験 ^{※1}					1/6~2/12
RUN2-①	7.8	40,000	2時間	-	RUN1-①に準じる	1/6~2/4
RUN2-②	7.5	同上	同上	-	同上	2/5~2/12
RUN3	原水の性状変化等の影響確認試験					2/13~4/23
RUN3-①	7.5	40,000	2時間	100 ^{※2}	RUN1-①に準じる	2/13~3/4
RUN3-②	同上	同上	同上	200 ^{※2}	同上	3/5~3/27
RUN3-③	同上	同上	1時間	100 ^{※2}	同上	4/1~4/23

※1 リン酸試薬を外添し、高負荷の生物処理水の標準的リン濃度になるように調整した。

※2 生物膜原水を添加し、重力式固液分離法の生物処理水と同様の水質となるよう調整した。

3. 実証試験結果

実証試験の結果を図4、表2及び表3に示す。(図中及び文中のT-P、PO₄-P、S-PO₄-Pはそれぞれ総リン、リン酸態リン、溶解性リン酸態リンをあらわす。)

RUN1-①では、リン酸態リンの回収率(= $\frac{\text{原水PO}_4\text{-P}-\text{処理水PO}_4\text{-P}}{\text{原水PO}_4\text{-P}} \times 100$ として算出)は平均59.8%であった。処理水中のリン酸態リン濃度も平均13.5mg/lであった。(以降、単に回収率及び処理水リン濃度と表記する。)

RUN1-②では、カルシウムの添加量を定量的に削減したところ回収率は、平均42.3%と低下し、処理水中のリン濃度も平均18.0mg/lと若干RUN1-①と比較して悪化した。

RUN1-③では一度RUN1-①の設定に戻した後、滞留時間を1時間に変更して試験を行った。数日経過しても槽内の粒子濃度は高まらず、回収率も低下したため、滞留時間を2時間に戻して運転を続けた。しかし、それでも状態がよくならなかったため、晶析槽内のpHを7.8でコントロールするように設定をして運転を再開し、槽内粒子濃度を40,000mg/lにすると、回収率は最大66.7%まで回復した。処理水の水質も回収率が回復した頃には15.0mg/l程度となったが、平均すると25.4mg/lという結果であった。

RUN2-①では、回収率は平均87.8%、処理水リン濃度も平均12.1mg/lと原水のリン濃度によらず良好であったが、ヒドロキシアパタイトの粒子径が小さくなり脱水性が若干悪くなった。そこでRUN2-②のようにpHを7.5に調整することでRUN2-①時の良好な回収率及び処理水質を維持しながらヒドロキシアパタイトの粒径を大きくできた。図5及び図6にRUN2-①及びRUN2-②におけるヒドロキシアパタイトの顕微鏡写真を示す。

RUN3-①及びRUN3-②において、重力式固液分離方式の生物処理水を想定し、原水にSSを添加し試験を行った。この試験より、原水SS濃度が200mg/l程度までは回収率80%以上、処理水リン濃度は概ね20mg/l以下を達成することが可能であるとわかった。

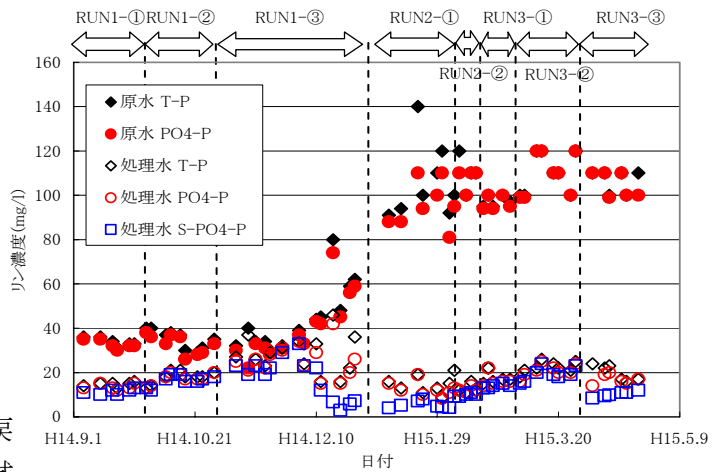


図4 原水及び処理水リン濃度経日変化

表2 リン酸態リンの回収率

	回収率 (%)		
	平均値	最大値	最小値
RUN1-①	59.8	65.8	53.1
RUN1-②	42.3	47.2	34.6
RUN1-③	31.7	66.7	3.1
RUN2-①	87.8	92.5	82.7
RUN2-②	87.9	89.1	86.3
RUN3-①	83.9	89.1	78.0
RUN3-②	80.6	82.5	79.2
RUN3-③	84.5	85.5	83.0

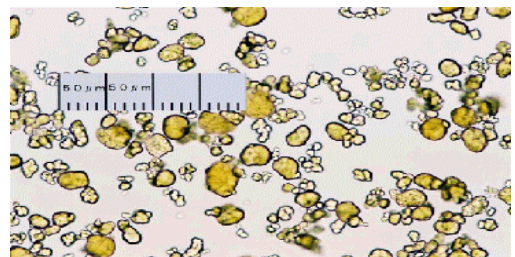


図5 RUN2-①におけるヒドロキシアパタイト

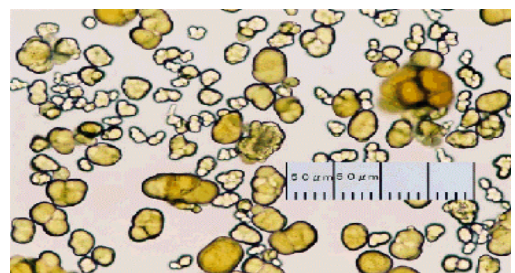


図6 RUN2-②におけるヒドロキシアパタイト

RUN3-③ではRUN1-③と同じ滞留時間1時間での処理について再検証を行った。この時、原水負荷量はRUN1-③の時よりも高かったにも関わらず回収率は平均84.5%、処理水リン濃度は平均16.0mg/lと良好な結果が得られた。これより、晶析槽の晶析部内粒子濃度を40,000mg/l程度に保つこと及び晶析槽内のpHを7.5前後で制御することが重要であると考えられた。

ヒドロキシアパタイトの品質についても、肥料取締法に基づく「副産りん酸肥料の公定規格」で示されているく溶性りん酸の最小含有量は15%以上であるのに対して、本実証試験設備より得られたものは各条件において30%以上であった。また、有害成分であるヒ素、カドミウムはく溶性りん酸1%換算値で規格の1/200以下であった。その他の「副産りん酸肥料の公定規格」にない有害物質に関しても「汚泥肥料の公定規格」を十分に満たすものであり、肥効試験及び植害試験の結果より肥料価値の高いものであることが確認された。

表3 ヒドロキシアパタイト成分分析結果

項目	単位	RUN1-②	RUN2-①	RUN3-①	RUN3-②	RUN3-③	備考
A s	mg/kg (dry)	2.5	3.1	0.6	<0.5	0.6	1200 ²⁾ 50 ³⁾
	% (く溶性りん酸1%あたり)	7.8× 10 ⁻⁶	8.9× 10 ⁻⁶	1.7× 10 ⁻⁶	<1.5× 10 ⁻⁶	1.7× 10 ⁻⁶	く溶性りん酸の含有率 1%につき0.004% ¹⁾
C d	mg/kg (dry)	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3	45 ²⁾ 5 ³⁾
	% (く溶性りん酸1%あたり)	6.2× 10 ⁻⁷	5.7× 10 ⁻⁷	8.4× 10 ⁻⁷	1.2× 10 ⁻⁶	8.3× 10 ⁻⁷	く溶性りん酸の含有率 1%につき0.00015% ¹⁾
T-Hg	mg/kg (dry)	<0.01	<0.01	0.06	0.16	0.15	2 ³⁾
N i	mg/kg (dry)	19	7.3	4.0	4.8	4.2	300 ³⁾
C r ⁶⁺	mg/kg (dry)	<2	<2	<2	<2	<2	500 ³⁾
P b	mg/kg (dry)	0.9	1.7	2.2	1.6	0.6	100 ³⁾
く溶性りん酸	% (dry)	32.2	34.8	35.8	33.6	36.1	
サンプリング		H14.10	H15.1	H15.2	H15.3	H15.4	
1) 許容量：肥料取締法における、普通肥料の副産りん酸肥料で含有を許される最大量 2) 換算値：く溶性りん酸30%含有時の換算値 3) 参考値：肥料取締法における、工業汚泥肥料、下水汚泥肥料などで含有を許される最大量 (農林水産省告示第97号、施行平成12年)							

4. まとめ

- (1) 試験設備に流入する原水中のリン (T-P=30~100mg/l 程度) に対して処理水リン濃度は20mg/l以下、資源化物 (晶析物=ヒドロキシアパタイト) の回収率は80%以上と良好な結果が得られた。
- (2) 得られたヒドロキシアパタイトは、肥料取締法における各種公定規格を十分に満たすもので、肥料価値の高いものであった。

参考文献：浅野工事株式会社、アタカ工業株式会社、株式会社荏原製作所、株式会社クボタ、住友重機械工業株式会社、株式会社西原環境テクノロジー、三菱重工業株式会社、
「し尿と浄化槽汚泥からのアパタイト法によるリン回収システム」、
廃棄物処理技術検証結果報告書—第3号—、財団法人 日本環境衛生センター、
平成15年9月。