下水汚泥からのリン回収プロセスの開発

萩 野 隆 生¹・平 島 剛²

Development of a Process for Recovering Phosphorus from Sewage Sludge

Takao HAGINO¹ and Tsuyoshi HIRAJIMA²

¹ EBARA Corporation, Environmental Technology Development Center, 4-2-1, Honfujisawa, Fujisawa, Kanagawa 251-8502, Japan

² Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Fukuoka 812-8581, Japan

A novel process for effectively recovering phosphorus from waste has been developed. By this process, magnesium ammonium phosphate (hereinafter referred to as MAP) is recovered from anaerobic digestive sludge in sewage. The MAP recovery process involves recovering inorganic fine particles, which include the MAP particles, from digestive sludge through a successive line of separating devices such as, a vibrating screen, a hydro-cyclone, and a revolving-cylindrical type thin flow separator or multi-gravity separator. Continuous tests for MAP recovery carried out to study the performance of this process indicate that it was possible to recover about 90% of MAP.

Key words: Sewage, Sludge, Phosphorus, Recycle, MAP, Cost

1. 緒 言

資源のリサイクル問題は人口が多くなるほど、生活環境が発展するほど切実さを増す問題である。今日、数多くの資源に対するリサイクルプロセスが提案され実用化されているものも少なくないが、歴史的に見て資源リサイクルプロセスの実用化を実質的に阻んできた最大の障壁は「リサイクルコスト」である場合が多い。

人間にとって必須元素でありかつ枯渇が懸念されている資源の一つとしてリンがあげられる。リンは、人間を始めとする動物にとって体内の骨やアミノ酸等を構成する必須元素であり、植物にとっても肥料三大元素の一つとして欠かすことのできない元素である。我が国はリン鉱石をほぼ 100% 輸入にたよっているが、欧米ではリンを戦略物資として位置付け輸出規制を行っている国も見られる。我が国はリン資源をリン鉱石だけでなく肥料、農作物、海産物等の形態で輸入しているが、リン資源輸出国からの供給が十分でなくなる事態が生じれば、即座にわが国の社会、経済及び個人生活に甚大な影響を与えることになる。輸入されるリンの多くは最終的に人間が

摂取すべき食物を生産するために使用される。人が食したリンはその 2/3 以上がし尿として下水道放流され、下水処理場にて活性汚泥処理等の排水処理プロセスを経た後に、その大部分が下水汚泥中に濃縮される。下水汚泥に濃縮されなかったリンは下水放流されるが、そのリンは、水域、海域において水環境汚染物質として作用するため、下水放流水中リン負荷量が多くなると場合によっては富栄養化等の環境悪化を招くことにもなりかねない。リンが水環境に与える富栄養化負荷は COD の 140 倍以上、窒素の 7 倍以上に及ぶと言われている¹。今後、水環境保全の観点から、また水環境における環境負荷排出税や排出権取引等が導入されるような時代が到来した時には、下水から取り除かれ汚泥に濃縮されるリンの量は今以上に大きくなると思われる。

下水汚泥は有料で処分される廃棄物でありその割合は廃棄物中で最も大きい。この下水汚泥からリンを全量回収することができれば我が国の輸入リン資源の 2~3 割を賄えるという試算がある。下水汚泥からリンを回収する技術は 20 年以上前から様々提案されており、その方式や回収形態も様々存在し技術的には完成された処理フローと思えるプロセスも 2, 3 あるように思われる。しかしながら、実際はこれらのリン回収方式はどれひとつとして今日において広く普及することはなかった。筆者らは、汚泥からのリン回収技術が広く普及しない最大の障壁として「リン回収コスト」にあると考えた。ただ、個々の処理コストに関する情報は企業秘密に属する問題も含むた

キーワード: 下水, 汚泥, リン, 回収, MAP, コスト

¹ (株)荏原製作所環境事業カンパニー環境システム事業部水・環境開発室応用技術グループ

² 九州大学大学院工学研究院地球資源システム工学部門資源処理工学研究室

平成 17 年 8 月 26 日受理

めに一般的には開示されない場合が多く、これまで整理されることは少なかった。

このような背景から本研究では、「下水からのリン回収技術として自立採算性のある安価なプロセスを開発する」という最終目標を設定し、具体的な研究開発に取り組み始めた^{2,3)}。

まずは、従来法としての下水からのリン回収技術を「処理コスト」という視点で定性的に整理した。次に、「処理コスト」という観点から見た従来技術の問題点を打開するための方法を模索し、全く新しい概念の低コストリン回収方式を考案した。さらに、本処理方式をパイロットスケールの実験装置として構築し、実験装置の運転結果より得られた本システムのリン回収性能及びリン回収コストの評価を行った。

2. 既存の下水からのリン回収技術

下水由来のリンを回収する方法として、これまでに開発されている既存方式のうち実用化レベルに達している主なプロセスを Table 1 に示す。リン回収の対象物としての形態は、下水放流水、返流水、余剰汚泥、消化汚泥、汚泥焼却灰と様々であるが、対象成分はほとんどがリン酸であり、回収物はヒドロキシアパタイト (HAP)、もしくはリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) が多い。本稿では前者を HAP 法、後者を MAP 法とする。

HAP 法は液中の PO_4^{3-} と Ca^{2+} 及び OH^- が結合して生成するヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ の生成反応 ((1) 式) を利用して、液中の PO_4^{3-} を結晶化させる方式である。本方式では、石灰等の薬剤を添加することにより Ca^{2+} や OH^- を供給し液中を過飽和状態とする必要がある。結晶化する HAP を付着させるためのベットとなる脱リン接触材としてはリン鉱石、骨炭、珪酸カルシウム

水和物等を用いるのが一般的である。回収した HAP はリン酸質肥料や工業用リン酸の原料として用いる方法が検討されている⁴⁾。

MAP 法は液中の PO_4^{3-} と NH_4^+ 及び Mg^{2+} の反応によって生成するリン酸マグネシウムアンモニウム MgNH_4PO_4 の生成反応 ((2) 式) を利用して、液中の PO_4^{3-} を結晶化させる方式である。本方式では、塩化マグネシウムや苛性ソーダ等の薬剤を添加することにより Mg^{2+} や OH^- を供給し液中を過飽和状態とする必要がある。一般的に MAP 法は結晶生成速度が速いため、脱リン接触材は使用しないことが多い。回収した MAP はリンとアンモニアを等モルずつ含有するのでリン酸アンモニウム系肥料等の原料として用いる方法が検討されている⁵⁾。

処理方式①～④ (Table 1) の中で①～④の方式は全て薬品を使用し、その薬品は脱炭酸処理用の希硫酸、Ca 添加剤の消石灰、Mg 添加剤の水酸化マグネシウムや塩化マグネシウム、pH 調整剤の苛性ソーダや硫酸等多岐にわたり、それぞれプロセス毎に必要なに応じて使用される。各々の処理プロセスの基本構成を基に各方式を化学量論的、物質収支的に分析し、実装置における歩留まり等も考え合わせて判断すると、①～④の方式による薬品コストは少なくとも約 40 円～約 150 円/(kg-回収産物)は必要になると思われる。さらに、処理プラントを構成するポンプ、攪拌機、ブローア、乾燥機、固液分離装置等の装置を稼働させる為の動力は少なくとも約 20kw 以上は必要になると考えられ、電力単価を 12 円/kwh とした場合、いずれの方式も少なくとも約 20 円/(kg-回収産物)以上の動力費用が必要となると思われる。

①～④の方式によりリンを回収するためには、以上に推定した薬品コストや動力コストが必要となるがこれら

Table 1 Technologies applied for the removal of phosphorus from sewage

P recovery system	Basic operations	Substance	Ingredient	Recovered products	Main expenses
① Contact Crystallization	Decarboxylation Crystallization (Contact media)	Sewage effluent	Phosphoric acid	HAP	Chemicals
② MAP crystallization in returned water	Anaerobic digestion Crystallization (Fluid bed)	Returned water	Phosphoric acid	MAP	Chemicals
③ HAP crystallization in returned water	Anaerobic digestion Crystallization (Fluid bet)	Returned water	Phosphoric acid	HAP	Chemicals
④ Phostrip	AO process Sludge separation Crystallization or Coagulation settling	Activated sludge	Phosphoric acid	HAP	Chemicals Power consumption

のコストには、プラントのイニシャルコスト、運転維持管理コスト、回収産物の運搬費用等は含んでおらず、それらを含めた総コストはさらに大きくなる。以上の考察より、薬品費と動力費の合計だけでコスト計算した場合でも、①～④のリン回収コストはほとんどの処理方式において少なくとも約60円/(kg-回収製品)以上になると考えられる。

一方、回収した MAP や HAP 等是有価物としてリサイクルされるが、調査により実際に実用化されている①、②、④等での引取りの実勢価格は、MAP、HAP とともに約0～28円/kg-回収製品と値幅の広い引取り実績があることがわかった。場合によっては無料または有償で引き取ってもらう場合もあるという実態が明らかになった。

調査上、回収リン産物としての MAP の最高引き取り価格であった28円/kg-回収MAPをベースにコスト計算をしてみる。MAPは常温下では1分子中にリンと窒素とマグネシウムを1分子ずつと6つの水分子を含有する(構造式: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ので分子量は245である。このMAPを純度100%で1kg回収するためには $1000 \div 245 = 4.1 \text{ mol}$ の Mg を必要とする。MAP 晶析反応に使用する Mg 源はスラリー状で反応性の悪い水酸化マグネシウムよりも溶解性で反応性の高い塩化マグネシウムを使用する場合が多いが、塩化マグネシウムの関東・新潟エリアの取引価格は製品35%液体のローリーベースで539円/kg-Mgである。これより Mg の原子量24として4.1molのMgの費用は $4.1 \times 24 \times 539 \div 1000 = 53 \text{ 円}$ となる。つまり1kgのMAPを生産するのにMgだけでも53円のコストが必要となるにもかかわらずMAPは最大でも28円/kg-MAPでしか売却できないというのが現実である。

これら回収した MAP や HAP の利用方法は、一般的にはリン含有物質としてリン肥料、化学製品原料、土壌改良剤等として再利用される場合が多い。回収 MAP や回収 HAP 中の重金属類濃度は肥料取締法の規制値を十分に下回っている場合が多く、さらにその肥料としての効能はこれまでに論文発表等でも十分に証明されているにもかかわらず、「何が混入しているか分からない下水汚泥由来のリン」というイメージが先行していること、リン鉱石輸入価格の低位安定していること等を理由にMAP引取りの実勢価格は今日においても上昇する気配が見られない。

以上のことから、既存方式のリン回収技術は、処理に必要な薬品コスト、動力コスト等が大きいために、最終的には「リン回収コスト」≫「リン資源市場調達コスト」となるケースがほとんどであり、回収リン含有物の売却益でリン回収コスト全て賄う「自立採算性のあるリン回収技術」が現状の技術では困難であることが判明した。このことが今日においても下水汚泥からのリン回収プロセスが全国的に広がりを見せない最大の理由の一つであると判断する。

3. 汚泥中に自然発生する MAP に関する調査

3.1 嫌気性消化汚泥脱水ケーキの中の結晶物の存在

我が国の下水処理場約1200施設の内1/4にあたる約300施設では、下水汚泥の嫌気性消化処理を採用している。下水処理により発生した混合生汚泥を嫌気性消化処理することにより汚泥の減量化及びメタンガス回収が行えるが、消化汚泥中には固形物として消化残渣、メタン生成菌等の微生物、無機物質等が、溶解物質として NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 等が多く含まれる。消化汚泥は脱水処理されて固形物は脱水ケーキとなるがその脱水ケーキを良く観察するとキラキラと光る0.3～1.0mm程度の結晶物がケーキ中に散りばめられているのを目視で簡単に発見することができる。この結晶物がMAPであることは古くから知られていることである。MAPはpH7.0～7.6の弱アルカリ領域である消化槽内では徐々に生成するがpH5.5～6.5の弱酸性領域である混合生汚泥中では生成しない。消化汚泥中のMAP構成成分濃度はそれぞれ $\text{NH}_4\text{-N}$: 約1000～1500mg/l、 $\text{PO}_4\text{-P}$: 約250～500mg/l、 Mg^{2+} : 約20mg/l以下でありMg律速により消化槽内のMAP生成反応が制限を受けていると考えられる。消化汚泥中に自然発生したMAP粒子は固形物なので、汚泥の脱水処理工程において脱水ケーキ側に移行し、最終的にはピロリン酸マグネシウムの形態で焼却灰まで残留する。つまり汚泥中のMAP性リンは回収されないまま最終的には埋立処分されている。一方、脱水ろ液中の高濃度の $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{PO}_4\text{-P}$ は返流水として水処理系に戻り一般的には生物学的脱窒・脱リン処理や化学的脱リン処理が施されるが、先に示したTable1の②、③等の処理プロセスによりその一部が回収されている場合もある。

ここで、筆者らは、汚泥返流水中の溶解性リンを高価なMg系添加剤の使用によりMAPを生成し回収するのではなく、消化汚泥中に自然発生して存在するが全く回収されていないMAP粒子に着目し、このMAPをできるだけ低コストで回収するプロセスの開発を目指すという方針を立てた。そこでまずは次節において、消化汚泥中のMAP粒子の実態調査を行った。具体的には実際に稼働する下水処理場より採取した消化汚泥を用いて、消化汚泥中のMAP量の測定方法の検討、及び複数の消化汚泥の性状分析によるMAPまたはリンの形態について調査を行った。

3.2 消化汚泥中MAP量の測定方法検討

3.2.1 汚泥の希釈によるMAP分離

前節で述べたように汚泥中のMAPの存在は汚泥脱水ケーキ中のキラキラと光る結晶物から確認できるが、その量を定量的に測定することは難しい。なぜなら、下水汚泥中にはSi、Fe、Al、Ca等を含む様々な化合物微粒子

Fig. 1 Relationship between sludge concentration and viscosity.

Fig. 2 Procedure for MAP Separation.

が存在する上、下水由来の植物の種子や木屑や髪の毛等の夾雑物も混在しているからである。しかし、MAPは物性としては密度が約 1.7 g/cm^3 と比較的大きく、脱水ケーキを手でほぐしてピンセットで分離できるMAP結晶は約 0.5 mm ～約 1.0 mm 程度の大きさのものもあることから、他の微粒子と比較して沈降性が大きいのではないかと推定した。そこで、汚泥を数倍に希釈して粘性を小さくすることで汚泥から沈降分離する実験を試みた。

Fig. 1 に汚泥濃度と粘性の関係、Fig. 2 にMAP分離操作手順をそれぞれ示す。

消化タンク内は中温消化の場合通常 35°C に保たれている。Fig. 1 はA処理場より採取した消化汚泥を 35°C に加温し、同じく 35°C に加温した水道水で段階的に希釈することで汚泥濃度を減少させて粘性を測定したデータをプロットした図である。汚泥の希釈倍率が大きくなるほど粘性が低下し、5倍希釈する場合には粘性は $18.9\text{ mPa}\cdot\text{s}$ から $3.4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ まで低下した。

汚泥からMAPを分離する方法に関して検討した結果、Fig. 2 に示すように消化汚泥を約5倍に希釈して攪拌後約2分静置し上澄み水を除去することで底部に沈降したMAPを主体とする無色透明の沈殿物粒子を得ることができた。

3.2.2 分離回収MAPの性状分析

Table 2 にMAP沈殿物の定量分析結果、Fig. 3 にMAPの粒径分布をそれぞれ示す。消化汚泥から希釈沈降分離

Table 2 Quantitative analysis of a MAP deposit

Element	Weight percent (wt%)	Mole ratio
P	11.5	1.00
Mg	8.8	0.99
Si	1.1	—
Fe	0.9	—
Al	0.5	—
Ca	0.4	—
Other metals	0.6	—
N	5.0	0.97

Fig. 3 Particle size distribution of MAP.

法で回収した無色透明の沈殿物をデシケータ中で24時間以上常温乾燥した後の試料に対して蛍光X線分析装置(XRF; (株)リガク社製、RIX3000)による定量分析を行った結果、Table 2 に示すようにPとMgがほぼ等モル存在することが分かった。さらに、本試料に対して下水道試験法に従ったケルダール窒素を測定すると、PとMgとほぼ等モルのNが存在することが分かった。これらの結果より、Fig. 2の方法で沈殿分離して得た沈殿物がMAPであると推定された。

次に、この沈殿物常温乾燥物をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置((株)堀場製作所製、LA-910)により粒径分布を測定したところ、Fig. 3 に示すような $100\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1000\text{ }\mu\text{m}$ の存在率が95%以上で平均粒径 $449\text{ }\mu\text{m}$ という粒径分布が得られた。

3.2.3 「粗MAP」という汚泥中MAP量の指標値

Fig. 4 に添加MAPと回収MAPの関係を示す。なお、Fig. 4 中の横軸の「MAP添加量」は元々の汚泥中に存在した既知のMAP量を含めた合計値であり、その値はFig. 4 の白抜き○印で示した。Fig. 2 の分離操作を経て分離回収しかつFig. 3 に示した粒径分布が既知であるこのMAP粒子を元々の消化汚泥に添加量を変えて添加し、十分に攪拌した後にFig. 2 に示す方法で再びMAPを分離回収したところ、添加したMAPの96～97%が回収できることが分かった。このことは、Fig. 2 の方法により汚泥を5倍

Fig. 4 Relationship between the recovered amount of MAP and the amount of added MAP.

希釈して沈降分離することで汚泥中に存在する100 μ m以上のMAP粒子が95%以上回収することができることを意味すると考えた。以上の結果を踏まえて、このFig. 2の方法で得られる沈殿物を「粗MAP」とし、その量を汚泥中に存在するMAP量の指標値として以後用いることとした。また、別の回分実験を行った結果、常温時に6水和物の $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であるMAPは、105 $^{\circ}\text{C}$ で10時間乾燥時には水和水分子と一部のアンモニアが揮発し重量が45%減少することが判明したことから、粗MAP量はFig. 2の方法により分離した沈殿物を105 $^{\circ}\text{C}$ で10時間乾燥した後の重量を0.55で除して求めた。

今回、開発したこの「粗MAP」の評価方法により、少量の水とビーカー等があれば短時間でMAPの分離性能を確認することができるため、汚泥中のMAP概算量に関する迅速測定法を新たに考案することができたといえる。実際に4章で行ったMAP回収システム開発では、本方式の採用によりシステム評価速度がきわめて迅速に行うことが可能になった。

3.3 消化汚泥中MAP量の実態調査

3.3.1 消化汚泥中に存在する粗MAP量

Fig. 5に全国に点在する10ヶ所の下水汚泥嫌気性消化施設から採取したから汚泥中の粗MAP量を示す。この10ヶ所は、水処理系、汚泥処理系ともに鉄系助剤を使用しない処理場として選んでいる。消化汚泥中のMAP量は基質の濃度によって異なるので処理場によってばらつきがあり粗MAP量としては0.5~1.4g/lの範囲で存在し、その平均値は0.8g/lであった。また、一般的な消化汚泥中の全リン量を850mg/lとすると、汚泥に含まれる全リン中の粗MAPの割合は7~20%に達すると推定される。

3.3.2 消化汚泥の形態別リン比率

Fig. 6にM処理場から採取した消化汚泥の形態別リン比率を示す。Fig. 6より汚泥中リン全体の約半分にあ

Fig. 5 Rate of recovered coarse-MAP from sewage sludge in 10 treatment plants.

Fig. 6 Type of phosphorus in anaerobic digested sludge from M treatment plant.

る47%は溶解性のリンであり、残り53%は固形性リンであるがその内訳はMAPが15%でそれ以外の有機固形性リンと思われる分が38%であった。近年、汚泥の発生量を軽減しかつバイオガスの回収率を高めるために汚泥の可溶化処理に関する研究が盛んに行われており、この分野の研究が進展するに伴って38%の有機固形性リンが減少し溶解性リンとMAPリンの比率がますます高まると予想される。

3.3.3 汚泥性状分析

性状分析に供した汚泥は、下水汚泥の嫌気性消化処理として一般的な処理を行うA処理場と、消化汚泥にポリ硫酸第二鉄を添加しているB処理場の2箇所の処理場より採取した消化汚泥である。B処理場において消化汚泥にポリ硫酸第二鉄を添加するのは汚泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ （約250~500mg/l）をリン酸鉄として固定し返流水中のリン含有量を軽減するためである。Table 3に汚泥性状分析結果、Photo. 1に粗MAPとして回収した沈殿物の写真を示す。

なおTable 3のpH、TS（Total Solid: 蒸発残留物）、SS（Suspended Solid: 懸濁物質）、VTS（Volatile Total Solid: 強熱減量-蒸発残留物）、VSS（Volatile Suspended Solid: 強熱減量-懸濁物質）、及び $\text{PO}_4\text{-P}$ の分析方法は全てJIS K1020に準じ、Mアルカリ度は下水道試験法に準じて行った。

A処理場の汚泥は $\text{PO}_4\text{-P}$ が360mg/l、粗MAP量が0.78

Table 3 Properties of digestive sludge

Treatment plant	pH (–)	TS (g/l)	SS (g/l)	VTS (%)	VSS (%)	PO ₄ -P (mg/l)	Alkalinity (mg/l)	Coarse-MAP (g/l)
A	7.0	22.2	20.7	64.9	67.1	360	3890	0.78
B	7.3	19.7	20.5	52.6	54.3	61.7	3210	<0.1

Photo. 1 Coarse MAP particles from sludge treatment plants A (left) and B (right).

g/lそれぞれ存在した。Photo. 1からも粗MAPとして回収した沈殿物の多くがMAPの結晶であることが確認できる。一方、B処理場の汚泥はPO₄-Pが61.7mg/l、粗MAP量が0.1g/l未満であった。Photo. 1からもB処理場の汚泥にはMAPがほとんど存在しないことがわかる。B処理場汚泥はポリ硫酸第二鉄が汚泥に添加されていることからPO₄-Pの大部分がリン酸鉄として固定化されていると思われる。しかし、汚泥中に存在するリン酸鉄は回収されずに廃棄物として焼却灰まで残留することになる。

4. 消化汚泥MAP回収システム実験

4.1 実験概要

前章では消化汚泥中に約0.8g/lのMAPが存在し、そのMAPは密度約1.7g/cm³、粒径約450μmで汚泥中の他の微粒子より沈降分離性が高いことを示した。そこで本実験では、消化汚泥中に自然発生して存在するMAPを物理選別回収するシステムを考案し、そのシステムの回収性能をパイロットスケールの実験装置により評価した。筆者らが想定した処理フローは消費電力の比較的小さい汚泥移送ポンプや低速回転装置のみで構成し、かつ洗浄水量は処理汚泥量の1/10以下とする物理選別プロセスを目指した。最終的には回収リン重量あたりのランニングコストが既存のリン回収プロセスの中で最小コストであるプロセスの開発を目指した。

実験は予備実験とパイロット実験の2種類を行った。予備実験では2インチ液体サイクロンによる汚泥中MAP

分離実験を行った。パイロット実験では、予備実験結果を鑑みて下水消化汚泥とMAP粒子の特性を考慮した「消化汚泥MAP回収システム」と称するプラントを考案し、処理規模約5m³/hのパイロット実験装置により実証実験を行った。予備実験は平成14年8月20日に行い、パイロット実験は平成14年11月11日～22日の期間にA下水処理センターにおいて行った。

4.2 予備実験（2インチ液体サイクロンによる汚泥中MAP分離実験）

Fig. 7に液体サイクロンによるMAP分離実験結果を示す。供試汚泥はA下水処理場の嫌気性消化汚泥とし、2インチの液体サイクロンによるMAP分離実験を行った。実験は液体サイクロンの運転条件として供給流速3.7m³/h、Spigot Cap(SC)径3.2mm、Vortex Finder Cap (VC)径14mmとして行った。評価項目はMAP回収率のみとした。MAP回収率(%)は(サイクロン濃縮汚泥中MAP/サイクロン投入汚泥中のMAP)×100とした。液体サイクロンにより97.1%のMAP回収率が得られた。MAPをアンダーフロー産物として濃縮可能であったことから、さらに微粒子用比重選別機の適用によりMAPの回収が可能であるとの発想に至った。

4.3 パイロット実験

4.3.1 汚泥性状

Table 4に本実験で使用した消化汚泥の性状を示す。実験に供した汚泥の性状は、pH、TS、VTS、PO₄-P等いずれも一般的な消化汚泥の性状と判断できる値であり、消化汚泥として問題はなかった。粗MAP量は0.79g/lであった。

Fig. 7 Layout and results of the test for the separation of MAP using a hydrocyclone.

Table 4 Properties of digestive sludge in the treatment plant A

pH (-)	TS (g/l)	SS (g/l)	VTS (%)	VSS (%)	PO ₄ -P (mg/l)	Alkalinity (mg/l)	Coarse-MAP (g/l)
7.2	20.4	18.0	64.4	68.3	347	4260	0.79

Table 5 Equipment specifications

No	Equipment	Specifications
①	Vibrating screen	Q: 5 m ³ /h, ϕ 600 mm, openings: 1.18 mm
②	4inch hydrocyclone	Q: 20 m ³ /h, ϕ VF: 35 mm, ϕ SC: 10 mm
③	2inch hydrocyclone	Q: 4 m ³ /h, ϕ VF: 14 mm, ϕ SC: 3.2, 4.5, 6.4 mm
④	MGS	Q: 0.06 ~ 0.18 m ³ /h, Rotating speed: 280, 300, 318 rpm

Fig. 8 Flow sheet for the recovery of phosphorus from sewage sludge.

4.3.2 実験方法

予備実験の結果より消化汚泥中の MAP を分離回収する手段として比重選別機等の適応が可能であることが示唆されたことから、筆者らは「消化汚泥 MAP 回収システム」と呼ぶ嫌気性消化汚泥から直接 MAP 粒子を回収するシステムを考案し、その処理性能を調査した。Fig. 8 に実験装置処理フロー、Table 5 に単位装置の機器仕様をそれぞれ示す。実験ではそれぞれの単位装置を単独で運転することで装置の最適運転条件を検討し、それぞれの装置における最適運転条件時において処理性能を重ね合わせた時にシステム全体として MAP 回収率が 90% 以上、MAP 純度が 90% 以上を満足することを目標値とした。本処理フローの構成は、最初夾雑物除去装置として振動ふるいを採用し MAP 以外の粒径 1.0mm 以上の夾雑物を取り除き、次に 4 インチ液体サイクロンで 1 段目の濃縮を行い、その濃縮汚泥を 2 インチ液体サイクロンにて再度濃縮する。2 段の液体サイクロンで濃縮した汚泥は遠心式薄流選別装置である MGS (Multi Gravity Separator) により比重差による粒子の分離と洗浄を行う。4 インチ液体サイクロン、2 インチ液体サイクロンの VC 径と SC 径は、Table 5 に示したものをを使用した。

実験に使用した MGS の概略図を Fig. 9 に示す。MGS

Fig. 9 Laboratory/pilot scale Mozley multi-gravity separator (MGS).

は、汎用の揺動テーブルの水平面を丸めて回転ドラムに押し込んだとでも表現できるもので、テーブル表面をドラムに置き換えることによって通常の数倍の重力を粒子に作用させることができる。このことにより、MGS では汎用のテーブルよりも細かい粒子までの比重選別が可能である。実験は、所定洗浄水量及び所定ドラム回転速度に調節した後、実験スラリーを所定供給速度で供給して行った。なお、実験では特に記述していない場合はドラムの傾斜角度は 4 度、ドラムの振幅は 15 mm、振動数は 4.8 回/秒に固定して行った。

本実験の評価項目は主に MAP 回収率と MAP 純度とした。MAP 回収率は単位装置またはシステム全体に投入される汚泥中の MAP 量と得られた MAP 濃縮液中の MAP 量の比率から算出した。MAP 純度は粗 MAP 量に粗 MAP 中の MAP の含有率 (105°C、10 時間乾燥物の塩酸溶解液 PO₄-P 濃度より推定した 6 水塩 MAP 換算量の比率) として算出した。

4.3.3 実験結果

4.3.3.1 夾雑物除去装置

Table 6 に夾雑物除去装置としての振動ふるいの分離実験結果を示す。振動ふるいは、MAP 分離回収に先立って、液体サイクロン等の MAP 分離装置の分離性を阻害する比較的大きな粒子（植物の種、髪の毛等）をあらかじめ取り除くことを主眼としている。後段の液体サイクロンの SC 径は、4 インチが 10mm、2 インチが 3.2～6.4mm であり、それぞれの液体サイクロンの仕様としてはフィード粒径をそれぞれ 2.0、1.0mm 以下にすることが望ましいとされている。そのため、本実験では直径 600mm、目開き 1.18mm の振動ふるいを使用し、処理速度 5.0m³/h で汚泥を投入した。分離性能としては、汚泥当たりの夾雑物除去量は 0.08%(v/v)、夾雑物含水率は 87.4%、SS 除去率は 0.5% であった。MAP 回収率（振動ふるいにより汚泥から取り除かれずに汚泥にとどまった MAP 粒子の割合）は 99.3% であった。MAP 回収率が 99.3% と高かったことから振動ふるいによる MAP 排除量は無視できるレベルであると言える。ただし、経験的には 1mm 以上の粒径を持つ MAP 粒子を多く含む消化汚泥も存在するので、汚泥が変われば消化汚泥中の MAP の粒径分布に応じてふるいの目開きを最適化する必要があると思われる。

4.3.3.2 MAP 濃縮装置

Fig. 10 に MAP 濃縮装置としての液体サイクロン供給原汚泥中の粗 MAP 量とその量に対するアンダーフロー産物中の粗 MAP 量の百分率（粗 MAP 回収率）との関係

Table 6 Result of the test with a vibration screen as a separation tool

Foreign substances		Suspended solids	MAP
Removal rate (% of sludge)	Moisture content (%)	Removal rate (%)	Recovery (%)
0.08	87.4	0.5	99.3

Fig. 10 MAP recovery as a function of MAP concentration in the feed during hydrocyclone processing.

を示す。なお、Fig. 10 には Table 5 の条件で行った結果をすべてプロットしている。

4 インチ液体サイクロンへの汚泥投入量は約 20m³/h である。原汚泥粗 MAP 量が 0.08g/l と比較的小さい場合には粗 MAP 回収率は 84.0% と低かったが、原汚泥粗 MAP 量が 0.57g/l と通常の濃度では回収率は 94.8% であり、アンダーフロー流量はフィードの約 1/50 であることから約 50 倍の濃縮が可能であった。

2 インチ液体サイクロンの汚泥投入量は約 4m³/h である。4 インチ液体サイクロンで濃縮した MAP 濃縮液を原汚泥とするので原汚泥粗 MAP 量は 1.34～32.9g/l と比較的濃厚である。SC 径を 6.4～3.2mm にすることで濃縮倍率を 8.2～40.3 倍まで変化可能であった。また、粗 MAP 回収率は、いずれも 98% 以上であり安定した濃縮処理が可能であることが分かった。粗 MAP 量が約 0.5g/l 以上存在する消化汚泥ならば 4 または 2 インチの液体サイクロンにより約 95% 以上の回収率で MAP 粒子を濃縮することが可能であることが明らかになった。

4.3.3.3 MAP 洗浄分級装置

MGS は、軸方向の反復運動と高速回転運動を同時に行う円筒体の内部にスラリーと洗浄水を供給し、スラリーから高比重粒子と低比重粒子を分離回収する装置である。円筒体は傾きをもち、高比重粒子は差速回転するスクレーパーによって円筒内壁面上を上流側に掻き上げられ、洗浄水はカウンターフローで上流側から流される。スズ、金、硫化鉱物などの高比重産物回収、微粒石炭の脱灰、脱硫などの応用例がメーカー及び筆者ら⁹⁾が報告しているが、いずれも密度 2.5g/cm³ 以上を高比重産物として回収したものであり、密度約 1.7g/cm³ と小さな密度の MAP 粒子を有機汚泥から高比重産物側に回収した例は報告されていない。操作項目は投入汚泥濃度、投入汚泥量、洗浄水量、傾き、回転速度等とし、MAP 回収に最も適した運転条件について検討を行った。

ドラム回転速度 318rpm として種々の実験条件を変化させた場合の洗浄倍率と高比重側産物中の上澄水 SS の関係を Fig. 11 に、洗浄倍率と MAP 回収率との関係を Fig. 12 に示す。Fig. 11 より、本実験条件では洗浄倍率（洗浄水量／原汚泥投入量）が大きくなるほど高比重側産物中の上澄水は清澄であること、洗浄倍率が 1.5 倍以上で上澄水 SS は 10g/l 未満となることが分かった。しかし、Fig. 12 より、洗浄倍率が大きくなるほど MAP 回収率は低下するため、MAP 回収率 90% 以上を達成するためには洗浄倍率を約 3 倍以下にする必要があることから、洗浄倍率は 1.5～3 倍程度が適切と考えられる。

Fig. 13 に洗浄倍率 3.0 倍とした場合のドラム回転速度と MAP 回収率との関係を示す。なお、同図中にドラム回転速度 280rpm で洗浄倍率 1.5、2.0 倍の結果も示してい

Fig. 11 Variation of SS in the supernatant of high specific gravity product from MGS as a function of washing water ratio. (MGS rotating speed: 318 rpm)

Fig. 12 Effect of washing water ratio on the recovery of MAP by MGS. (MGS rotating speed: 318 rpm)

る。ドラム回転速度が同一である場合は洗浄倍率が小さいほどMAP回収率は高く、同一の洗浄倍率（3倍）の場合はドラム回転速度の増大に伴いMAP回収率は大きくなった。上述したようにMAP密度は、約 1.7 g/cm^3 と小さいため高比重産物として回収するためにはMAP粒子に大きな遠心力を与える必要があることが分かった。

Fig. 14にドラム回転速度を318rpmとし、洗浄倍率2または洗浄水を加えなかった場合のMAP負荷量とMAP回収率との関係を示す。いずれの場合もMAP負荷量（1分あたりにMGSに投入されるMAP量）が大きいほどMAP回収率は高くなった。MAP負荷量が200g/min以上の場合においてMAP回収率は95%以上となった。

Fig. 15にドラム回転速度を318rpmとした場合のMAP負荷量とMAP純度との関係を示す。MAP負荷量が大きいほどMAP純度は高くなり最大で88.2%に達した。MAP負荷量が200g/min以上の場合においてMAP純度は80%以上となった。

Fig. 13 Variation of MAP recovery as a function of MGS rotating speed.

Fig. 14 Variation in the MAP recovery as a function of the MAP loading rate. (MGS rotating speed: 318 rpm)

Photo. 2にMGSにより分離したサンプルの105°C乾燥物を示す。投入汚泥MAP中の黒い粒子（写真：上）がMGSにより分離され、高比重側産物（写真：左下）はよりMAP純度の高い白い粒子になっているのが分かる。

ドラム回転速度の増大、洗浄倍率（洗浄水）の低下、MAP負荷量の増大に伴い高比重産物側のMAP回収率は増大した。このような挙動は、ドラム内部に保持される粒子量に依存することが推察される。すなわち、ドラム回転速度の増大、洗浄水の低下、MAP負荷量の増大に伴いドラム内部に保持されるMAP粒子量が増大し、形成される粒子層も厚くなる。この結果、スクレーパーで高比重産物側に掃き集められるMAP量が増加し、回収率が増加したと考えられる。

以上の結果から、MGSによる最適MAP分離方法を整理すると、前段の液体サイクロンによるMAP濃縮はできるだけ高濃度にすることが望ましく、その高濃度MAP汚泥のMGS供給量はMAP負荷量ベースで200g/min以上となるよう設定することが望ましい。洗浄倍率は産物

Fig. 15 Effect of loading rate of MAP in feed on the product purity.
(MGS rotating speed: 318 rpm)

Photo. 2 Samples of materials from a MGS test dried at 105°C.
(Upper: feed, Left: High specific gravity product, Right: Low specific gravity product)

の品位を高める上では 1.5 倍～3.0 倍程度が望ましく、MAP 負荷量にもよるが全体の水量負荷はなるべく 5L/min 以下が望ましい。傾きは 2～4 度の範囲が適正であり、回転数は 318rpm かできればそれ以上に設定するこ

Fig. 16 Mass balance simulation for a MAP recovery system.

とが望ましいと考えられる。

4.3.3.4 システム全体評価

Table 7 にシステム全体の MAP 回収率集計表, Fig. 16 に本システムによる MAP 回収シミュレーション例を示す。

Table 7 に表記した MAP 回収率等のデータは、単位装置を個別に稼動させたデータを重ね合わせて計算したものである。4 種類の単位装置はいずれも単体としては MAP 回収率がほぼ 95% 以上であり、システム全体としては 90.4% であった。事前に設定した目標値の 90% 以上を満足する結果を得ることが可能であった。

Fig. 16 は、中規模下水処理場の汚泥処理量: 100t/日、汚泥濃度: 20g/l、汚泥中 MAP 含有量: 0.8g/l (本実験の A 処理場汚泥相当) を前提条件としたケーススタディーである。本 MAP 回収システムに供給される汚泥に対して、排出される汚泥は体積で 99.8%、SS で 96.7%、MAP 量で 9.6% であった。MAP を除く汚泥成分はほぼ全量排出されるので、本システムを採用することにより後段の脱水処理装置等は特に設計変更等を行う必要は無いと思われる。

4.3.4 コスト評価

Table 8 に本システムにより汚泥から MAP を回収した

Table 7 MAP recovery in different tests

Equipment	Operating conditions	MAP recovery (%)	
		For a single equipment	For the system
Vibrating screen	φ600 mm Openings: 1.18 mm	99.3	99.3
4 inch hydrocyclone	φVF: 35 mm φSC: 10 mm	94.8	94.1
2 inch hydrocyclone	φVF: 14 mm φSC: 6.4 mm	99.1	93.3
MGS	Gradient: 4° Rotating speed: 318 rpm	96.9	90.4

Table 8 Cost comparison of two systems for the recovery of phosphorus

Parameters	Process	
	MAP recovery from sludge (system referred in Fig. 16)	MAP crystallization (existing process ② in Table 1)
MAP recovery volume (kg/m ³ -feed)	0.7	1.4
Power cost (Yen/kg-recovered MAP)	22.3	20.3
Chemical cost (Yen/kg-recovered MAP)	—	81.0
Total cost (Yen/kg-recovered MAP)	22.3	101.3

Object substance: Anaerobic digestive sludge (PO₄-P: 300 mg/l, MAP content: 0.8 g/l)
Feed rate: 200 m³/D
MAP recovery rate in MAP crystallization: 75%
Unit cost of electric power: 13 Yen/kWh
Unit cost of MgCl₂: 539 Yen/kg-Mg
Unit cost of NaOH: 27 Yen/kg (48%-NaOH)

場合と Table 1 において紹介した②返流水 MAP 法 (MAP crystallization in returned water) とのコスト比較を示す。

Table 8 で比較対象として採用した②返流水 MAP 法は Table 1 の中で唯一複数の下水処理場 (約 5ヶ所) において採用実績のある方式である。コスト算出は、本 MAP 回収システム、及び②返流水 MAP 法の処理フローから必要機器を推定し、処理規模を実装置レベルの日量 200 t/日とし、汚泥中 MAP 量は A 処理場相当の 0.8 g/l として、移送ポンプや攪拌機等の付帯装置を全て含む設備として計算した。なお、このコストシミュレーションは汚泥性状や薬品単価等が変化すれば大きく変化する可能性がある。

Table 8 の結果より、本システムの回収 MAP 1 kg あたりの回収コストは②返流水 MAP 回収方式の 101.3 円/kg- 回収 MAP よりも大幅に小さい 22.3 円/kg- 回収 MAP であり、約 1/5 である。②返流水 MAP 方式の主なコストは薬品コストであり、薬品を使用しない本システムはコスト的に非常に有利であると判断できる。

5. 結 言

本研究では下水汚泥からのリン回収技術として、実用化を阻む最大の障壁である「処理コスト」に着目して実用的技術の開発に取り組んできた。その結果として得られた知見を以下に列挙する。

1. 従来法としてのリン回収技術の中で自立採算性のある実用的な方式はほとんど存在しないと考えられる。
2. 嫌気性消化汚泥中には消化タンクの中で自然発生した平均粒径約 450 μm、密度約 1.7 g/cm³ の MAP 粒子が、約 0.8 g/l 存在することが明らかとなった。
3. 消化汚泥中の MAP 粒子は 5 倍希釈沈降分離処理により汚泥から容易に分離することが可能であり、この 5 倍希釈沈降分離法を採用することにより MAP 分離装

置の簡易迅速評価を行うことが可能であることが分かった。

3. パイロットスケールでの MAP 分離実験から、「振動ふるい+4 インチ液体サイクロン+2 インチ液体サイクロン+MGS」の処理フローにより汚泥中の MAP の 90% 以上を回収することが可能であることが分かった。また、回収産物の MAP 純度は最大で 88.2% であった。
4. 消化汚泥 MAP 回収システムによる MAP 回収コストは既存の返流水 MAP 回収法と比較して大幅に小さくなる可能性があることが分かった。

さらに、著者らは今回の MAP 回収システムで得られた産物を磁力選別することにより、MAP 純度を約 5~10 % 高めることができることを明らかにしている⁷⁾。得られた MAP 産物は、肥料取締法に基づく重金属などの規制値をクリアしており、遅効性の肥料として十分使用可能であると考えられる。これらの結果を基に現在、久留米市の下水処理場において実証実験を行っており良好な実験結果を得ている。

References

- 1) S. Ishida, K. Hanaki, T. Aramaki: The 38th Mizu-Kankyo Gakkai Kouen-syu, p. 419 (2004)
- 2) T. Hagino, K. Sawai, T. Hirajima: The 41th Gesuido Kenkyu Happyou-kai Kouen-syu, pp. 462-464 (2004)
- 3) T. Hagino: Bunri-Gijutsu The 34th volume 6, pp. 379-383 (2004)
- 4) K. Moriyama: Journal of Japan Society on Water Environment, **27**, 10, pp. 636-639 (2004)
- 5) K. Shimamura, T. Tanaka, H. Ishikawa: Gesuido-kyokai-shi, **41**, 502, pp. 115-125 (2004)
- 6) T. Hirajima, Y. Kubo, K. Suzuki: J.MMIJ (Shigen-to-Sozai) (Article in Press)
- 7) T. Hirajima, M. Kose, K. Sasaki, T. Hagino: Proc. MMIJ Annual Meeting Vol. II, pp. 175-176 (2005)