

2-3-1 吸着剤による脱水分離液からのりん回収・資源化技術

の開発について

計画調整部 技術開発課 豊嶋 喜貴
太平洋セメント株式会社 佐野 浩希、片岡 誠

1 汚泥処理工程からのりん回収について

砂町水再生センターでは 5 つの水再生センター（落合、中野、みやぎ、三河島、有明）から発生した汚泥を集約処理しているため、りんの負荷が非常に大きく、放流水のりん濃度を安定させることが課題である。「東京都下水道事業 経営計画 2021」では、放流水質改善のためりんを処理する施設を整備し、副次的に得られたりんを資源として有効利用することを打ち出している。

一方、りん資源については国内の動向として、原料であるりん鉱石を海外からの輸入に依存しているため、生産量の減少等で輸入量が激減すれば価格が高騰するなどの懸念がある。このことから、食料生産に不可欠な肥料の原料として安定供給を支援していく重要性が強く認識されている。中でも下水道に流入するりんは、国内における貴重な未利用資源として循環利用していくことが必要である¹⁾。

このようなニーズがある中で、汚泥処理工程からのりん回収の技術として現在、国内で実施されている技術は MAP 法のみである。この技術は消化工程を有する汚泥処理工場の脱水分離液等、高濃度のりんやアンモニア性窒素を含む廃水を回収の対象としている。消化工程を有していない汚泥処理工場の脱水分離液を回収の対象とする技術としては HAP 法が知られている。しかし、適用条件や妨害物質の影響など課題があり²⁾、下水道で現在実施されている事例はない。

当局ではこれらに対しても広く適用可能なりん回収の技術として、吸着剤を用いた方法でりんを高い効率で除去・回収する共同研究を行い、実用化技術として評価を行った。本研究では、実証プラントを設置して脱水分離液からりんを回収し、肥料原料として資源化が可能であることを実証したので報告する。

なお本研究は、当局と太平洋セメント株式会社とのノウハウ+フィールド共同研究として、下水道技術研究開発センター（砂町水再生センター内）において行ったものである。

2 りん回収の実証プラントについて

(1) 使用するりん吸着剤の特徴

実証プラントで用いた吸着剤はセメント原料から合成したカルシウム系の資材で、太平洋セメント株式会社と小野田化学工業株式会社が開発したものである。この資材は含有するカルシウムが水溶液中のりん酸イオンと結合し、図 1 に示すとおり表面にりん酸カルシウムを生成させて沈殿・回収するもので、以下の特徴を有している。

- ・非晶質ケイ酸カルシウム水和物を主成分とするもので、多孔質で表面積が非常に大きい

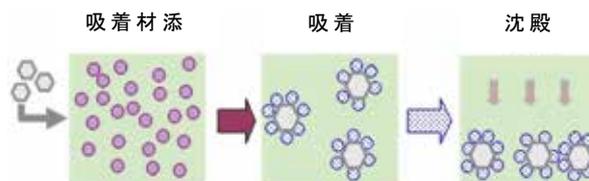


図 1 りん回収のイメージ

ことが特徴である。このため消石灰のような結晶性カルシウム系の資材に比べて、溶液中でりん酸との反応速度が格段に速い。

- ・含有するケイ酸鎖が凝集効果を発揮するため、高分子凝集剤等の薬品を添加することなく速やかに沈降し、脱水性が良好な回収物を得ることができる。
- ・過去に研究例のある再生利用型の吸着剤では、りん吸着後に酸などの薬品を用いた脱着工程が必要であったが、一回使い切り型の吸着剤のためこれらの工程は不要で、設備の構成を単純とすることができる。
- ・選択的吸着性が高いため不純物の混入が少ない。そのため、脱水乾燥後の回収物はそのまま肥料として利用が可能である。
- ・りん回収時にカルシウムが妨害物質として重炭酸イオンと結合することが知られている²⁾が、これらの影響を受けにくい²⁾ため、脱炭酸工程が不要である。

(2) 実証フィールドおよび設備構成

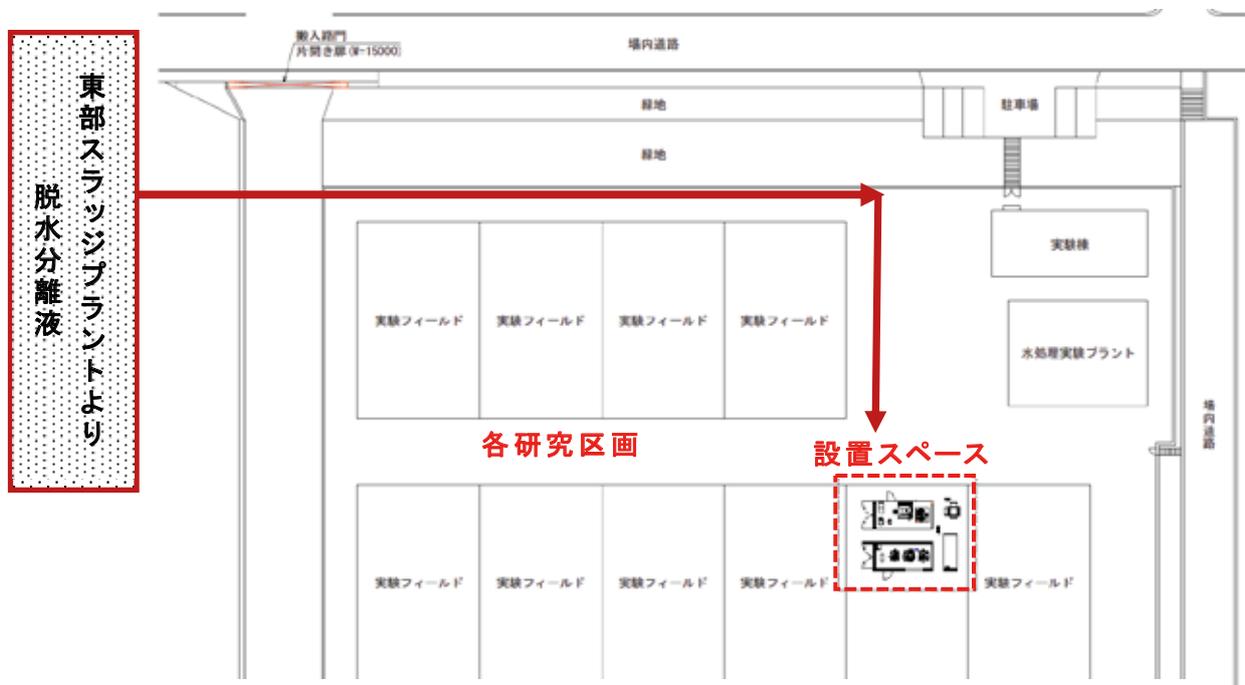


図2 下水道技術研究開発センター研究区画（砂町水再生センター）

以上の特徴を有したりん吸着剤を活用することで、省スペース化と容易な維持管理を可能とする実証プラントを構築し、図2のとおり下水道技術研究開発センター（砂町水再生センター内）の研究区画内に設置した。ここでは汚泥の集約処理を行っている東部スラッジプラントで発生した遠心脱水分離液を、研究用の送水管によって供給することができる。構成設備の概略を図3とともに以下に示す。

- ①前処理：加圧浮上装置により浮遊物質を除去する。
- ②吸着処理：吸着剤を5%スラリーとしてりん回収槽において所定量添加後、苛性ソーダ水溶液（48%）でpHを9.0程度に調整する。
- ③沈殿処理：沈降槽においてりん回収物を沈降させ底部から引き抜く。
- ④中和処理：中和槽において上澄水を希硫酸（75%）で中和し、返流水として水処理工程へ戻す。
- ⑤脱水処理：引き抜いた回収物スラリーをフィルタープレスで脱水する。

3 調査内容

調査期間は2019年5月から2020年3月の間で、先行の研究方法³⁾を基に行った。主な検討事項・確認事項は以下のとおりである。

(1) りん回収の条件

目標りん回収率（※）を85%以上として、吸着剤の適切な添加量および反応時間を検討した。反応後生成するりん酸カルシウム化合物は、pH等条件の違いによって組成が変わる。このため必要とするカルシウム量は化学量論上の理論値より幅があると考え、実際の脱水分離液を用いてビーカー実験により決定した。添加量はカルシウムとりん酸性りんの溶液中でのモル比（Ca/P）として、1.6～2.2の範囲で4段階に設定した。また反応時間は15分・30分・60分の3段階に設定し、りん回収槽は必要な時間を把握することでコンパクト化を図った。pHは苛性ソーダ水溶液により、予備調査で最適であった9.0に調整した。

※りん回収率 = $100 \times (\text{分離液 PO}_4\text{-P 濃度} - \text{回収槽出口 PO}_4\text{-P 濃度}) / \text{分離液 PO}_4\text{-P 濃度}$

(2) 連続運転による評価

上記で決定した条件により安定的にりんを回収できることを確認するため、季節ごとに1～2週間程度実証プラントを連続運転し、目標りん除去率を達成可能か確認した。吸着剤の添加量については、脱水分離液のりん酸性りん濃度を毎日測定して、目標モル比（Ca/P）となるよう適宜調整した。

(3) 流入りん負荷量の削減効果

本法を導入した場合のりん負荷量削減効果について、砂町水再生センターを対象に試算した。東部スラッジプラントの遠心脱水分離液からりんを回収した場合、水処理側に流入する全てのりん負荷量がどの程度変化するか算出した。回収率は(2)で得られた平均値、水量・水質データは共同研究時の直近である2018年度の値を用いた。

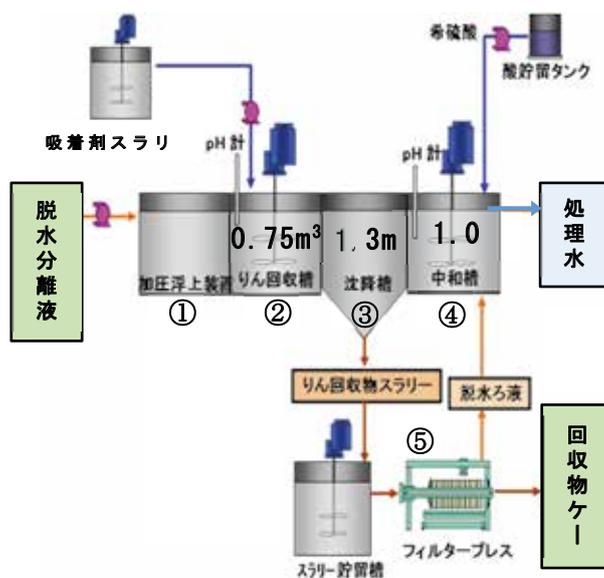


図3 実証プラント概略図

(4) 回収物の成分分析

肥料として資源化が可能である条件として、回収物が公定規格を満たすことを確認した。この場合、肥料取締法で「副産りん酸肥料」(※)に該当する。ここで規定されている項目について、肥料分析法に従い含有量の分析を行った。脱水後の回収物を 105℃で 24 時間乾燥したものを試料とした。

※肥料取締法の改正により 2020 年 12 月 1 日から肥料区分は「副産肥料」に変更され、それに伴い保証成分値も変更された。

4 調査結果

(1) りん回収条件

分離液と吸着剤の反応時間ごとの回収率を、各モル比ごとにプロットした結果を図 4 に示す。添加モル比 2.0 および 2.2 の場合は、反応時間が 15 分でも目標 85%以上の回収率となった。この結果から、添加モル比は 2.0、回収槽の滞留時間は 15 分以上（容量 0.75m³ に対して供給量 3m³/h 以下）とした。

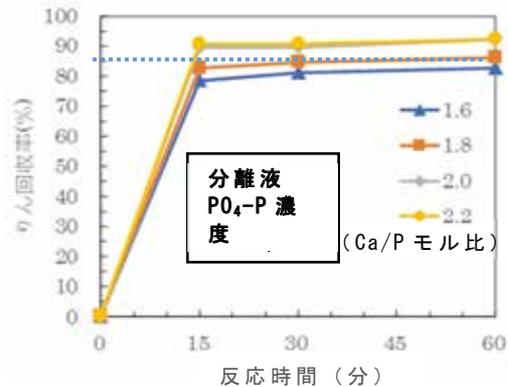


図 4 処理条件とりん回収率の関係

(2) 連続運転結果

各期間における回収率の推移および運転条件を図 5 に示す。当初は回収率が低く不安定であった。理由として当初、吸着剤の添加のみでは pH が最適条件の 9.0 以上に達しなかったため、評価から除外した。5 月 30 日以降は苛性ソーダ水溶液を添加して pH を 9.0 に調整した結果、季節によらず回収率は概ね安定し、平均 89%で目標を達成した。

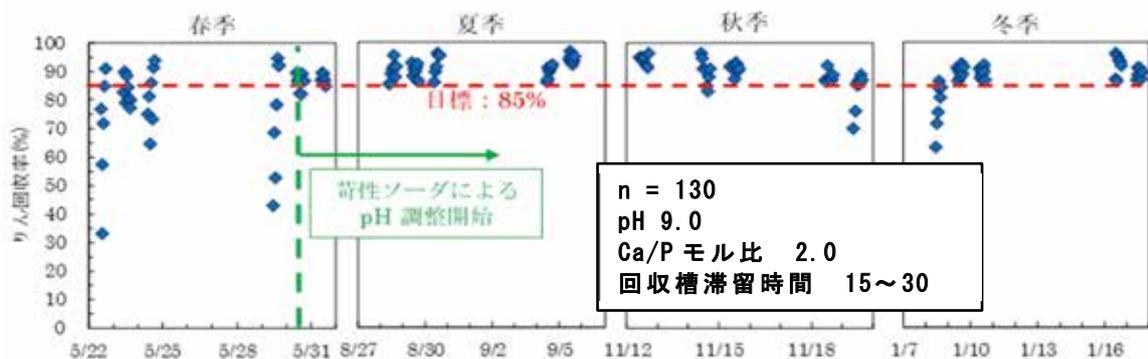


図 5 季節ごとのりん回収率の推移

(3) 流入りん負荷量の削減効果

表 1 のデータおよび(2)のりん酸性りん回収率 (89%) を用いて、流入りん負荷量の削減効果を算出した。流入りん負荷量の削減率は図 5 のとおり、回収前に対して 12%減となった。この削減効果は、放流全りん量と流入全りん量の比率が変わらないと仮定した場合、放流水全りん濃度を平均で 0.2mg/L 削減させることになる。実際には削減効果が汚泥処理工程から水処理工程へ、さらに汚泥処理工程へと循環して波及して行くことから、放流水質の改善効果はさらに高まると考えられる。

表1 砂町水再生センターの
水量・水質（2018年度平均値）

水量 【m ³ /日】	流入下水	327,600
	全返流水（東プラ）	76,210
	うち遠心脱水分離液	5,700
T-P (P04-P) 濃度 【mg/L】	放流水 (高級・高度処理)	335,910
	流入下水	4.0
	全返流水（東プラ）	21
	うち遠心脱水分離液	92 (76)
	放流水	1.4

(4) 回収物の成分分析結果

乾燥後の回収物について分析した結果を表2に示す。全ての検体で副産りん酸肥料としての規格を満たし、目標を達成した。乾燥物ベースでく溶性りん酸濃度は20%前後、有害物質であるカドミウム、ヒ素については、不検出または許容値よりも大幅に低い値であった。

5 実証プラントにおける共同研究としての評価

使い切り型りん吸着剤を用いて、脱水分離液からりんを回収、資源化するシステムについて実証実験を行った。以下の結果が得られたことから共同研究目標を達成し、実用化技術として評価した。

- ・検討した添加モル比（Ca/P）と反応時間により、実証プラントでは目標りん回収率85%以上を達成した。
- ・得られた回収率から試算した場合、砂町水再生センターの流入りん負荷量を12%を削減できる。
- ・乾燥後の回収物は副産りん酸肥料の公定規格を満たし、肥料として利用可能である。

なお、本研究成果を発展させた技術が令和4年度の国土交通省の下水道革新的技術実証事業（B-DASHプロジェクト）に採択された。採択された事業では、本研究の実証プラントを実規模レベルまでスケールアップするとともに、脱水分離液のりん酸濃度に応じて吸着剤の添加量を自動制御する機能を新たに追加し、安定した品質のりん回収物を得ることを目標としている。令和5年度中に砂町水再生センター東部スラッジプラント内に実証施設を導入する予定である。

参考文献

- 1) 国土交通省、下水道におけるリン資源化検討会、下水道におけるリン資源化の手引き、<http://www.mlit.go.jp/common/000113958.pdf>, (2012/4/30) p.6-12
- 2) 同、p.23
- 3) 明戸 剛ら、非晶質ケイ酸カルシウム水和物を用いたりん回収技術の開発、第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集（2013）p.313-314



図5 流入りん負荷量の削減効果
(砂町水再生センターでの試算結果)

表2 回収物の成分分析結果

	許容量（乾燥物）	単位	分析結果	検体数
く溶性りん酸	15以上	%	16.5~23.1	18
カドミウム	1.5 ※ 24.8~34.7に相当	mg/kg	不検出~1.0	
ヒ素全量	40 ※ 660~924に相当	mg/kg	不検出~5.0	

※ く溶性りん酸1%あたりの量