

# 下水汚泥処理水からのリン回収技術に関する基礎的研究

平生 進吾

## A Basic Study on Phosphorus Recovery Technique in Treated Water from Sewage Sludge

Shingo Hirao

下水汚泥の処理工程において発生する汚泥処理水を対象として、高効率のリン回収技術の開発を試みた。ヒドロキシアパタイト法（HAP 法）及びリン酸マグネシウムアンモニウム法（MAP 法）により 10 日間連続して試験を行った結果、水中のリン濃度が減少し、リンの回収ができた。結果として、HAP 法の方が MAP 法と比較して優位であることも明らかとなった。また、MAP 法に関して、異なる処理場において回収効率に差が見られ、溶解している無機物（金属類や陰イオン類など）の影響が考えられたが、検討の結果、それを示唆するような主要因を見出すことができなかった。

### はじめに

世界におけるリンの最大の需要は、肥料の原材料としての需要であり、その比率は約 90%に及んでいる。しかしながら、現在の日本では、リン鉱石がほとんど産出されていないため、ほぼ 100%輸入に依存している。一方で、使用された肥料が消費されなかったリンが、湖沼や海域などの水環境中に放流されるといった課題（畑等からの面源負荷）がある。加えて、下水処理などの生活系排水によるもの（生活系排水点源負荷）や、工場等からの放流による富栄養化（産業系排水点源負荷）も大きな問題となっている（図 1）<sup>1)</sup>。図 2 に、愛知県の海域における発生源別に見たリンの負荷割合を示す<sup>2)</sup>。「生活系」とは、一般の人々からの下水処理等による排出を指し、およそ負荷の全体の 50%を占めている。また、工場等からの排出を指す「産業系」及び散布された肥料を由来とした「畑等」は、ともに 25%程度となっていることがわかる。

一般に、環境中に放流されたリンや窒素により、水環境は富栄養化する。これらのリンや窒素を栄養分として、植物プランクトンが急激に増殖し、それを捕食する動物プランクトンも連鎖的に増殖することで、水環境は赤潮やアオコが発生する。そして、この異常なプランクトンの増殖により、水中の酸素は消費し尽くされ、酸欠状態となって魚介類が死に至るといわれている。

現在、我が国において、水環境の保全を目的として、湖沼及び海域でリンが水質汚濁に係る環境基準として設定されており、その基準を達成するために、排出規制の対象となっている。また、プランクトンの著しい増殖をもたらすおそれがある湖沼や海域などに排出される下水処理施設などの事業所等からの排水について、リン含有量の上限が決められている（16 mg/L、日間平均 8 mg/L）。

こうした中で、下水処理施設からの下水汚泥や排水などからリンを回収する試みが各地で行われている<sup>3-8)</sup>。そこで、本研究では、リン回収により廃棄物の減容化・資源化を実現するとともに、汚泥処理場からの排水のリン濃度を減少させることで、環境の富栄養化を防止することを目的として、下水汚泥の処理工程において発生する処理水から高効率のリンの回収を試みたので、その結果を報告する。

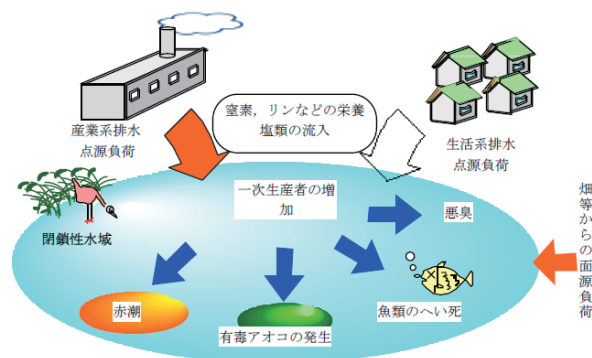


図 1 富栄養化の概略図

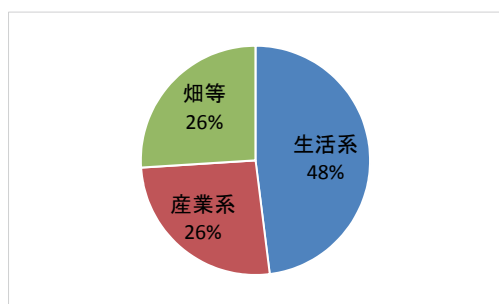


図2 平成21年度の発生源別に見たリンの負荷の割合（愛知県の海域）

## 調査方法

### 1. 試料

名古屋市内にある山崎汚泥処理場及び柴田汚泥処理場から発生する種々の汚泥処理水の中から、実験に供する試料水として、回収の効率を考慮して、比較的浮遊物質量が少なく、比較的リン濃度が高い箇所からの処理水をそれぞれ選定した。山崎汚泥処理場は1箇所とし、柴田汚泥処理場は、2箇所（A及びB）とした。表1に、3つの試料水の基本的な水質を示す。いずれの試料も中性に近い弱酸性で、アンモニア性窒素の濃度もほぼ同じであった。

表1 試料水の水質

|     | pH   | 溶存酸素量<br>(mg/L) | 浮遊物質量<br>(mg/L) | アンモニア性窒素<br>(mg/L) |
|-----|------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 山崎  | 6.67 | 1.6             | 84.7            | 3.52               |
| 柴田A | 6.57 | 1.1             | 177             | 3.51               |
| 柴田B | 6.23 | 0               | 17.85           | 3.44               |

### 2. リン回収方法

一般に、水中のリンの回収技術として、主にヒドロキシアパタイト法（HAP法）及びリン酸マグネシウムアンモニウム法（MAP法）の2種があり、それぞれの手法の最適な水質（pHやアンモニア性窒素の濃度など）が異なっていることが判っている。HAP法は、弱塩基性下（pH 7.5程度）でカルシウム源を供給することで、ヒドロキシアパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ）を析出させてリンを回収する。その際に、アンモニア性窒素が高いと反応の進行が阻害されると言われている。一方、MAP法は、弱塩基性下（pH 8.0から9.0）でマグネシウム源を供給することで、リン酸マグネシウムアンモニウム（ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ）を生成させてリンを回収する。反応には、十分なアンモニア性窒素が必要となる。今

回、2種の手法について、図3に従って比較検討を行った。スターラーによる攪拌を2日から10日間に亘って実施した。なお、本試験において、pHなどの水質の調整を行わなかった。

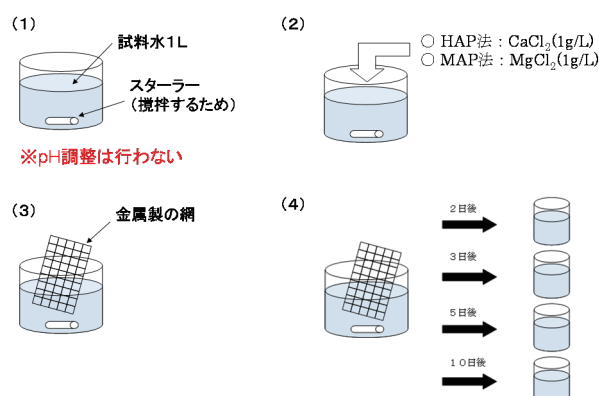


図3 HAP法及びMAP法によるリン回収試験

### 3. リン回収の評価

析出したヒドロキシアパタイトやリン酸マグネシウムアンモニウムを漏れなく回収することは困難である。そこで、試験開始前の水中のリン濃度を100%として、試験後の水中のリン濃度を析出せず残存したリンとし、それとの比較により、減少量が析出したリンに相当するものとして水中のリン残存率を算出した。また、水中のリン濃度は、工場排水試験方法 JIS K0102 (2016) の「46.3.2 硝酸一過塩素酸分解法」に従って濃度の計測を行った。

## 結果及び考察

### 1. 10日間のHAP法とMAP法の比較

各試料水を対象に、10日間の反応期間中の水中のリン残存率の試験を行い、その結果を示す。

#### 1.1. 山崎汚泥処理場からの汚泥処理水の結果

図4に、HAP法及びMAP法による10日間までの水中のリンの残存率の推移を示す。図4から、HAP法及びMAP法共に2日目では、60%程度の残存率を示していた。しかしながら、MAP法では、それ以降、10日目までほぼ横這いで推移し、反応がほぼ停止していることが示唆された。一方、HAP法では、徐々に残存率が低下し、5日目で20%、10日目で10%になり、反応が進行していることがわかった。以上のことから、山崎汚泥処理場からの汚泥処理水に対して、HAP法がMAP法より良好であるとの結果が得られた。

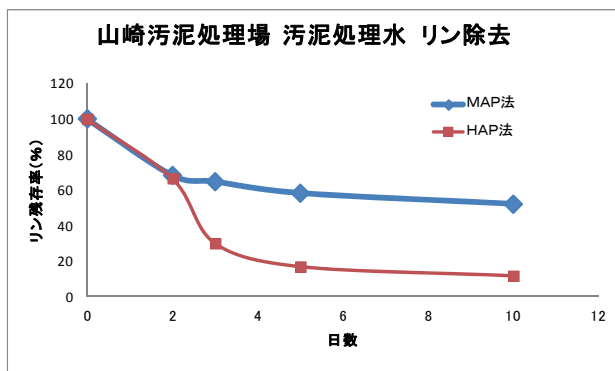


図4 HAP法及びMAP法による山崎汚泥処理場の汚泥処理水のリン回収試験

## 1.2. 柴田汚泥処理場からの汚泥処理水 A の結果

図5にHAP法及びMAP法による、10日間の水中のリンの残存率の推移を示す。図5から、MAP法では、10日目においてもほとんどリンの残存率が低下しておらず、ほぼ反応が進行していないことがわかった。一方、HAP法では、2日目においてリンの残存率が10%まで低下し、10日目ではほぼ0%になり、完全に反応が進行し、すべての水中のリンを回収できたことがわかった。以上のことから、MAP法が適用することが不可である一方で、HAP法がより良好な結果が得られた。

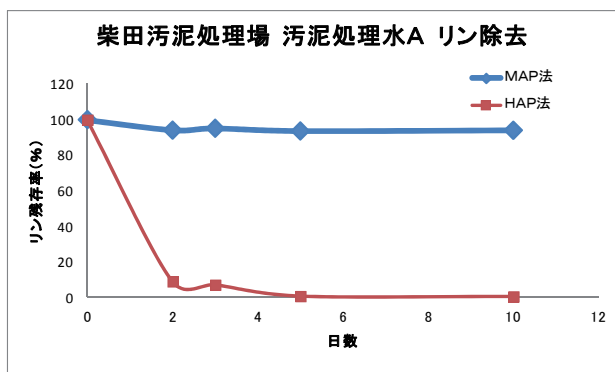


図5 HAP法及びMAP法による柴田汚泥処理場の汚泥処理水Aのリン回収試験

## 1.3. 柴田汚泥処理場からの汚泥処理水 B の結果

図6に、HAP法及びMAP法による10日間の水中のリンの残存率の推移を示す。図6から、図5の結果と同様に、MAP法では、10日目においてもほとんどリンの残存率が低下しておらず、ほぼ反応が進行していないことがわかった。一方、HAP法では、

2日目においてリンの残存率が10%以下まで低下し、完全に反応が進行し、すべての水中のリンを回収できたことがわかった。以上のことから、MAP法が適用することが不可である一方で、HAP法がより良好な結果が得られた。

図4から図6の結果、MAP法では、山崎汚泥処理場及び柴田汚泥処理場共に汚泥処理水からのリンの回収が困難であることがわかった。その一方で、HAP法では、90%以上のリン回収が達成され、良好な結果が得られた。また、HAP法とMAP法のリン回収結果の相違は、主に水質に依存していることが推察される。

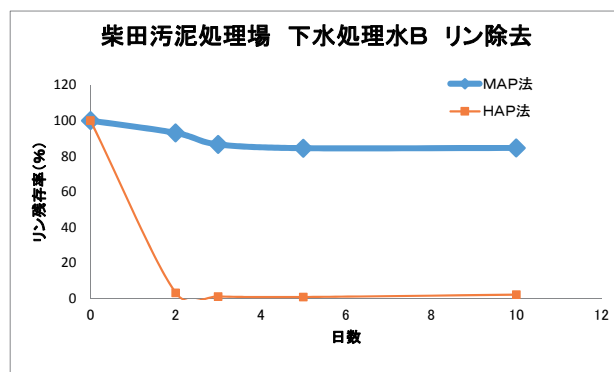


図6 HAP法及びMAP法による柴田汚泥処理場の汚泥処理水Bのリン回収試験

## 2. HAP法による2日間の反応の推移

柴田汚泥処理場の汚泥処理水を対象としたHAP法の試験において、反応開始後2日間でリンの残存率が10~20%となり、急速に反応が進行したことがわかった。そこで、柴田汚泥処理場の汚泥処理水Aを試料として、急速に反応が進行する2日間の水中のリン残存率の試験を行った。その結果を図7に示す。

図7から反応開始後6時間までは、リンの残存率にほとんど変動が見られない。しかしながら、試料水の様子を示す写真を見ると、3時間後には、試料水の白濁が生じており、反応が始まっていることがわかる。その後、12時間後には、リンの残存率が10%程度低下し始め、24時間後では、約20%程度の残存率となって、80%程度のリンの回収が達成された。さらに、30時間後には、さらに残存率が低下し、10%程度までしか残存していない状態となったことがわかった。加えて、試料水の様子は、白濁した状態から透明な状態に

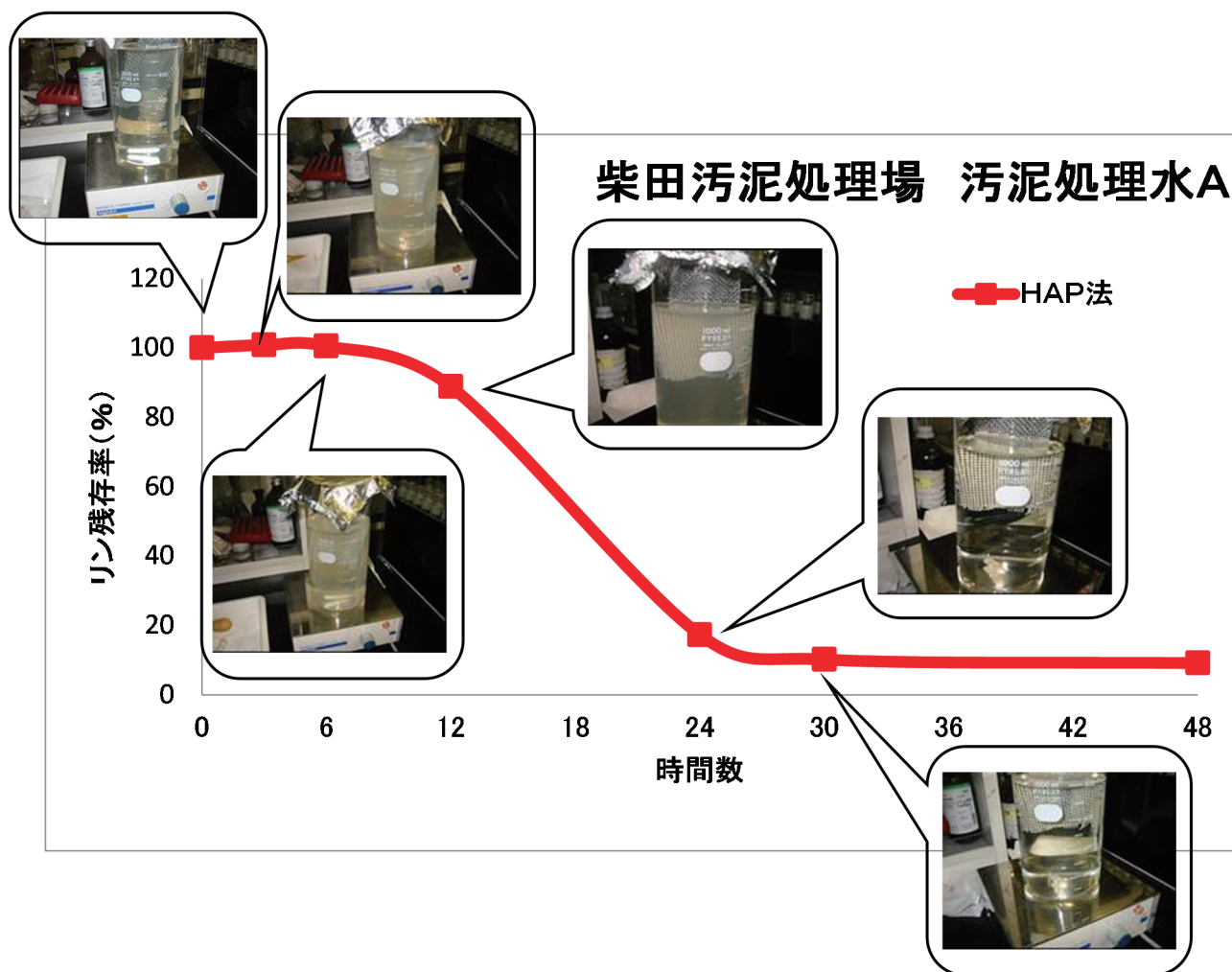


図7 2日間のHAP法による柴田汚泥処理場の汚泥処理水Aのリン回収試験

変化しており、反応の低下に伴った変遷と推察された。

以上の結果から、反応開始後 24 時間程で水中からの高効率なリン回収が概ね達成できることがわかった。

### 3. 固形物の採取

図8及び図9に、HAP法により、生成した白色の固形物の写真を示す。金網やビーカーの壁面に白色の固形物が大量に付着していることが確認された。付着している白色の固形物を集積し、硝酸一過塩素酸で分解してリン化合物であることを確認した。



図8 付着した白色の固形物





図 9 集積した白色の固形物

表 2 試料水中の金属類の濃度

|     | アルミニウム<br>Al<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | マンガン<br>Mn<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 鉄<br>Fe<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | ニッケル<br>Ni<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 銅<br>Cu<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 亜鉛<br>Zn<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | ヒ素<br>As<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|-----|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 山崎  | 7.92                                | 234                               | 321                            | 9.76                              | ND                             | 57.9                            | 2.43                            |
| 柴田A | 6.64                                | 239                               | 333                            | 10.7                              | 1.60                           | 78.5                            | 2.33                            |
| 柴田B | ND                                  | 198                               | 94.3                           | 10.3                              | 2.74                           | 141                             | 2.50                            |

|     | セレン<br>Se<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | カドミウム<br>Cd<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | アンチモン<br>Sb<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | バリウム<br>Ba<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | タングステン<br>W<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 鉛<br>Pb<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | ウラン<br>U<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|-----|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 山崎  | ND                               | ND                                 | 0.636                              | 219                               | 0.721                              | ND                             | ND                              |
| 柴田A | ND                               | ND                                 | 0.933                              | 68.8                              | 1.73                               | ND                             | ND                              |
| 柴田B | 0.303                            | ND                                 | 1.19                               | 127                               | 1.42                               | ND                             | ND                              |

#### 4. MAP 法の反応を阻害する主要因

MAP 法に関して、山崎汚泥処理場及び柴田処理場からの汚泥処理水を対象試料とした際、反応が十分に進行することがなかった。この反応を阻害する主要因を水質に起因するものと想定し、各試料水の種々の水質の計測を行い、反応阻害要因の推定を行った。

##### 4.1. pH 及びアンモニア性窒素

表 1 に示すように、3 サンプルの pH 及びアンモニア性窒素に、大きな差は認められていない。それにも拘らず、山崎汚泥処理場の汚泥処理水では、多少の反応の進行が観測された一方で、2 種の柴田汚泥処理場からの汚泥処理水では、ほとんど反応の進行がなかった。

従って、今回の試験で MAP 法の反応を阻害する主要因として、pH 及びアンモニア性窒素は、可能性が低いと思われる。

##### 4.2. 金属類

汚泥処理場においては、様々な工程で凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを投入することがある。そこで、3 つの試料水中の金属類を測定した。その結果を表 2 に示す。なお、金属類は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により、一斉分析を行った。表 2 から、アルミニウムは、柴田 B のみほとんど含有しておらず、MAP 法の実験結果と関連付けるのは困難と思われる。さらに、アルミニウム以外の金属類についても、MAP 法の実験結果の主要因となりうる元素は認められなかった。

#### 4.3. 陰イオン類

汚泥処理場においては、様々な工程で次亜塩素酸などの種々の薬剤を投入することがある。そこで、3 つの試料水中の陰イオン類を測定した。その結果を表 3 に示す。なお、陰イオン類は、イオンクロマトグラフィーにより、一斉分析を行った。表 3 から、塩化物イオンに特段の特徴は認められなかったが、硝酸イオンについて、MAP 法の実験結果と関連付けられる可能性が認められた。硝酸イオンがある程度含まれていることで、MAP 法の進行が促される可能性があると思われる。

そこで、柴田汚泥処理場からの汚泥処理水 A を試料水として、マグネシウム源としての塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) を添加すると同時に、硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_3$ ) を 50 mg 添加して、硝酸イオンの濃度をおよそ 40 mg/L に調整し、再度 MAP 法の試験を行った。その結果、図 5 と同様の結果が得られたため、この濃度域での硝酸イオンが MAP 法の反応の阻害要因になり得ないことが示された。

これらの試験の結果、MAP 法の反応を阻害する主要因を見出すことができなかった。

表 3 試料水中の陰イオン類の濃度

|     | 陰イオン類                           |                                 |                                               |                                 |                                              |                                               |
|-----|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|     | フッ素<br>F <sup>-</sup><br>(mg/L) | 塩素<br>Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | 亜硝酸<br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | 臭素<br>Br <sup>-</sup><br>(mg/L) | 硝酸<br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | 硫酸<br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/L) |
| 山崎  | 0.20                            | 69.36                           | 2.10                                          | 0.71                            | 41.74                                        | 38.94                                         |
| 柴田A | 0.16                            | 48.07                           | 38.99                                         | 1.13                            | 1.10                                         | 18.49                                         |
| 柴田B | 0.18                            | 49.56                           | 0.61                                          | 0.73                            | 0.63                                         | 22.87                                         |

## まとめ

汚泥処理場からの汚泥処理水を試料水として、リンの回収を試み、反応条件等についての基礎的な研究を行った。その結果、HAP 法を適用して 24 時間程度で、80%以上の高効率のリン回収が達成された。一方で、MAP 法を適用しても、ほとんどリンの回収が不可能であることがわかった。この MAP 法の反応を阻害する要因について明らかとするために、種々の水質測定を行ったものの、主要因を見出すことができなかった。

一般的に、資源回収は、回収コストが売却利益を下回る必要がある。よって、大規模なリン回収に当たっては、pH 調整の省略や反応時間の短縮化などの効率化と、最適化のバランスを保った反応条件が必要になると考えられる。さらに、最適な反応条件は、水質の状況によって様々に変化するため、事前に基礎的な条件検討を行い、試料水毎の条件の最適化を行うことが重要と思われる。

## 文 献

- 1) 環境省：「富栄養化対策マニュアル」
- 2) 愛知県環境部水地盤環境課：HP「愛知県の川や海の汚れ」
- 3) 田中俊博，島村和彰：リン回収工程を有する下・廃水処理技術，*Journal of Environmental Biotechnology*, **4**, 101-108 (2005)
- 4) 白毛宏和：MAP 法によるリン回収資源化システム，*Journal of Environmental Biotechnology*, **4**, 109-115 (2005)
- 5) 島村和彰，水岡亜聖，萩野隆生，石川英之，府中裕一，平沢泉：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，*エバラ時報*, **215**, 14-22 (2007)
- 6) 島村和彰，黒澤建樹，渡邊昌次郎：下水処理分野における晶析技術を利用したりん回収，*エバラ時報*, **227**, 3-8 (2010)
- 7) 佐々木正人，足立良富，岡正人，西川治光：下水汚泥等から回収されたリン資源の有効利用に関する研究，*岐阜県保健環境研究所報*, **18**, 13-17 (2010)
- 8) 萩野隆生，古賀大輔，築井良治：下水からのリン回収と高効率脱水処理～自立採算型リン回収プロセスを目指して～，*エバラ時報*, **243**, 9-14 (2014)