

MAP 法によるリン回収資源化システム

Recovery of Phosphate Using MAP Method

白毛 宏和
HIROKAZU SHIRAGE

JFEエンジニアリング (株)

水エンジニアリング事業部計画部 〒230-8611 神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目1番地

TEL: 045-505-7779 FAX: 045-505-7854

E-mail: shirage-hirokazu@jfe-eng.co.jp

JFE Engineering Corporation Water and Waste Water Engineering Div. Planning Dept., 2-1 Suehiro-cho,
Tsurumi-ku, Yokohama, 230-8611, Japan

キーワード: リン回収, MAP, し尿, 化成肥料, 汚泥再生処理センター

Key words: Recovery of Phosphate, Magnesium Ammonium Phosphate, Night Soil, Compound Fertilizer,
Comprehensive Sludge Recycling Plant

(原稿受付 2004年9月30日/原稿受理 2005年1月13日)

1. はじめに

循環型社会形成の取り組みの一環として、廃棄物の有効利用を考慮した資源化技術が要望されている。特にリンについては枯渇資源とされているにもかかわらず、年間約42万tのリンを食糧や肥料として輸入し、肥料等として輸出されるリンは年間約1.3万tであり、差し引き約40万tのリンが国内に排出蓄積されることになっている³⁾。そのような背景の中で、リンを回収して肥料や肥料原料として農業利用することは、循環型社会にとって有意義であり、リン回収技術の開発が注目されている。

ここに示す「MAP法によるリン回収資源化システム」は、汚泥再生処理センター(し尿処理場)を対象として、リンを多量に含むし尿と浄化槽汚泥からリン回収を図るとともに、回収したリンを質の高い肥料として再利用することを目指したものである。本技術は、し尿と浄化槽汚泥の前処理混合液に凝集剤を添加し、固液分離を実施した前凝集分離液に対して、アルカリ領域で、マグネシウム剤を添加してアンモニアの存在下で反応を起し、リン酸マグネシウムアンモニウム(Magnesium Ammonium Phosphate, 以下MAPとする)として回収資源化するものである。

MAP法によるリン回収資源化システムを汚泥再生処理センターに適用することを確認するために、JFEエンジニアリング(株)、三機工業(株)、(株)タクマ、東レエンジニアリング(株)、日立造船(株)、三井鉱山(株)、三井造船(株)、三菱化工機(株)の8社は、すでに下水処理場汚泥返流水からのリン回収で実績のあるユニチカ(株)の所有するユニチカ造粒脱リンプロセス

(MAP法)に注目して、ユニチカ(株)を含む9社でPD(フォストドリーム)研究会を立ち上げ、共同で本システムの検証試験を実施した。

検証試験は、大阪府河内長野市衛生処理場の協力により、平成15年1月~9月の9ヶ月間に渡って実施し、(財)日本環境衛生センターの「廃棄物処理技術検証事業」により認定され、平成16年2月に検証結果書「廃技検第5号」により報告された。

本報告は、汚泥再生処理センターへ適応するために実施した検証試験とその結果について報告する。

2. リン回収設備の概要

2.1. し尿からのリン回収

一般的なし尿処理方式は、バキューム車等により搬入受入れたし尿、浄化槽汚泥を前処理により夾雑物を除去した後、生物学的脱窒素処理、高度処理を行っている。近年採用されている処理方式は、希釈水を使用せずに生物処理し、活性汚泥の固液分離に膜分離方式を採用した「膜分離高負荷脱窒素処理方式」が多く採用されている。さらに浄化槽の普及に伴って、浄化槽汚泥の搬入量の増加に対応した「浄化槽汚泥の混入比率の高い脱窒素処理方式」も多く採用されるようになってきている。一般的に浄化槽汚泥はし尿と比較して性状の変動も大きく、BOD成分の多くはSSなどの不溶性のものも多く、固液分離することにより比較的容易にBOD除去が可能であるとされている。このことから「浄化槽汚泥の混入比率の高い脱窒素処理方式」は、し尿と浄化槽汚泥の前処理混合液に対して、生物処理前に凝集剤を添加し、固液分離を実施(前凝集分離)することにより、後段の生物処理

と高度処理を簡略化した処理方式である。ここで示す「MAP 法によるリン回収資源化システム」では、この生物処理前の前凝集分離液よりリンを回収しようとするものである。し尿処理ブロックフローを図1に示す。

し尿からのリン回収としては、晶析法と吸着法があるが、一般的には晶析法が適応されている。し尿処理として採用される処理方式により、晶析法は MAP によるリン回収とカルシウムアパタイトによるリン回収の2つの方式をとることが可能である。MAP による回収はアンモニアの存在する生物処理の前段階で、カルシウムアパタイトによる回収はアンモニアの存在しない生物処理後の段階でリン回収が実施される。それぞれのリン回収処

理の特徴を整理すると表1のとおりである²⁾。

MAP によるリン回収設備は、図1に示すとおり、前凝集分離後にリン回収設備を設置するだけで、特別なフローの変更も必要なく適応できるので、「浄化槽汚泥の混入比率の高い脱窒素処理方式」に適応することを前提として開発したものである。

2.2. MAP 法の原理

MAP 法のリン回収の原理は、対象水中のリン酸イオン、アンモニウムイオン及びマグネシウムイオンと反応して、リン酸マグネシウムアンモニウムの6水塩の結晶を生成する反応に基づいている。

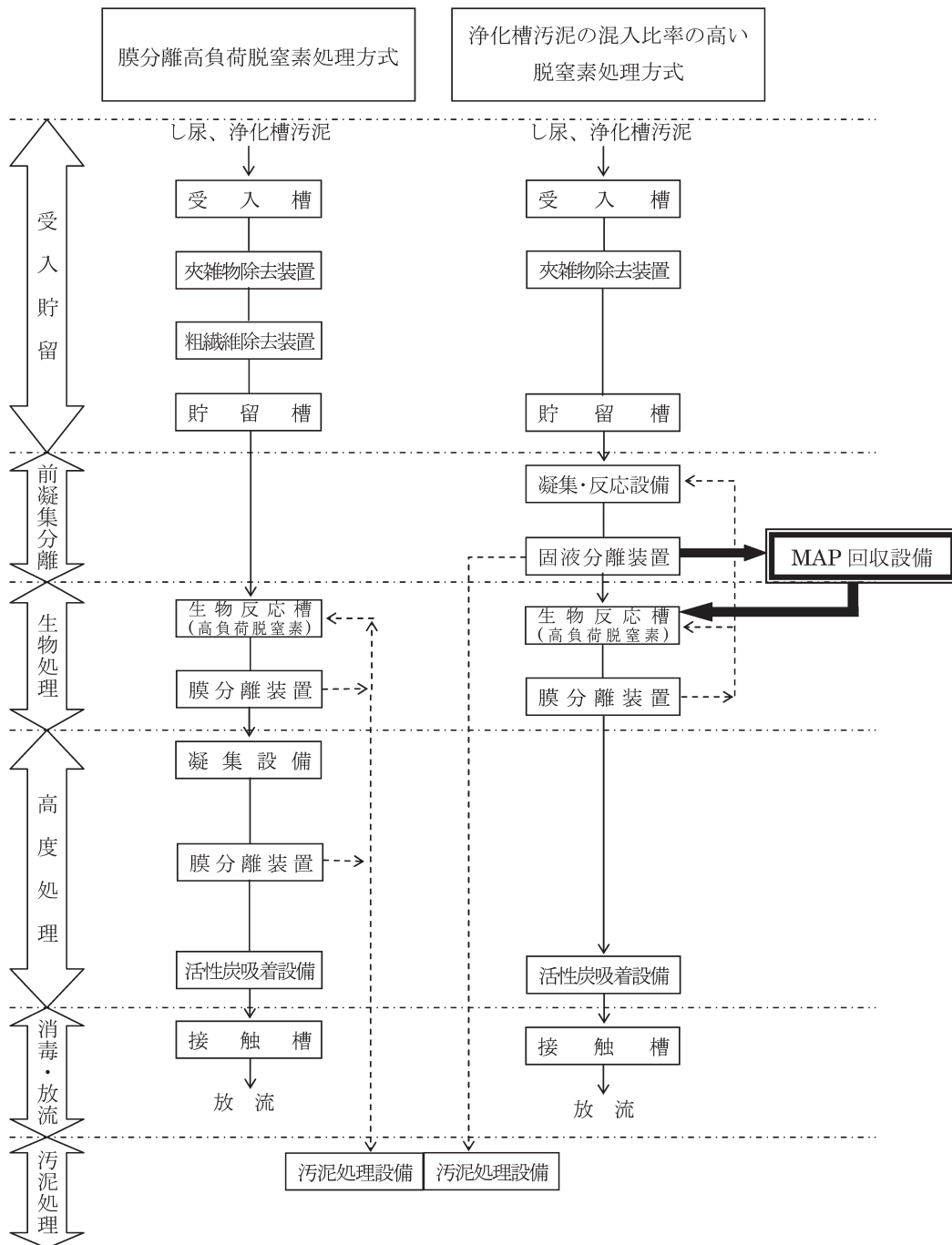


図1. し尿処理ブロックフロー。

表 1. リン回収処理の特徴。

	MAPによる回収法	カルシウムアパタイトによる回収法
概要	アンモニアとリン酸が共存する場合に、マグネシウムを添加して窒素とリンを同時にリン酸マグネシウムアンモニウムとして回収する。	リン酸が存在する場合に、カルシウム塩を添加してヒドロキシアパタイト(リン酸カルシウム)として回収する。
適応フロー	浄化槽汚泥の混入比率の高い脱窒素処理方式	高負荷(膜分離)脱窒素処理方式
適応箇所	前凝集処理後、生物処理の前段階	生物処理後(膜分離後)、高度処理の前段階
反応式	$PO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$6PO_4^{3-} + 10Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$
処理 pH	8.5程度	7.5程度

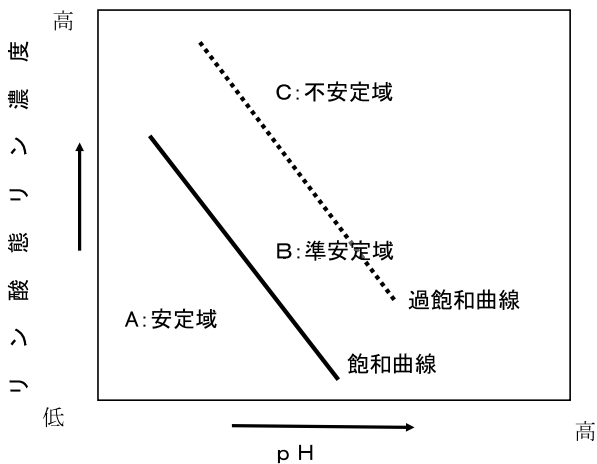


図 2. pH とリン酸態リン濃度の関係。

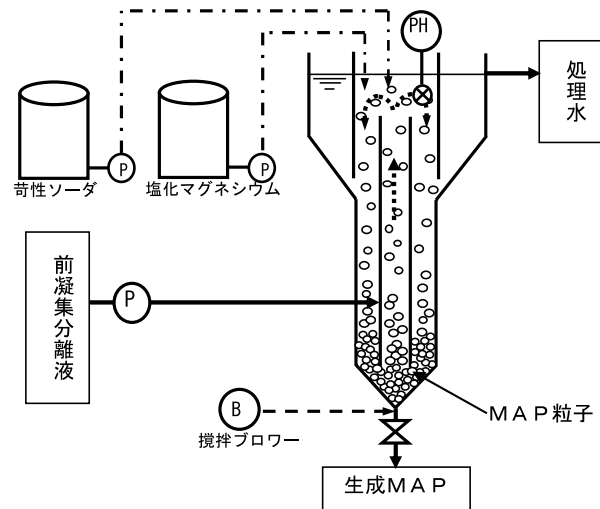


図 3. リン回収設備フロー。

MAP の生成に関する pH とリン酸態リン濃度との相関関係の模式図を、図 2 に示す。

不安定領域においては瞬時反応が起こり、MAP は微細結晶となるが、準安定領域においては晶析反応が起こり、微細結晶は成長して粒径の大きい MAP 粒子が生成する。安定域は、反応が起こらずそれぞれイオン状態で存在する領域である。

なお、MAP 粒子は pH のほかにアンモニアおよびマグネシウムの濃度によりその溶解度に変化する。

2.3. 設備概要

本リン回収設備は、MAP 反応塔、散気設備、薬注設備の 3 の設備より構成される。リン回収設備の概要と特徴について以下に示す。リン回収設備フローを図 3 に示す。

MAP 反応塔は、二重筒構造になっており、原水(し尿と浄化槽汚泥の前凝集分離液)は内筒部へ投入される。また、塔の下部より散気することにより内筒と外筒を循環する流れを形成される。塔上部より、塩化マグネシウムを注入し、塔内循環液の pH を 8.5~9.0 に調整することによって、原水中のアンモニアとリン酸は、マグネシウムと反応して、MAP の結晶が生成する。生成した MAP の結晶は、塔内の循環液にとまって流動しながら、成長して粒径が大きくなり塔下部(コーン部)に沈殿する。沈殿した MAP の結晶は定期的に引き抜き、水切りをする。

MAP 反応塔には全く可動部分がなく、MAP の装置

内部への付着によるトラブルの発生を防止できるようになっている。

3. リン回収実証実験

3.1. 実験方法

本技術の性能を実証するために、処理量 5 m³/日の能力を有する実証プラントを建設し、大阪府河内長野市衛生処理場にてリン回収実験を実施した。

(1) 河内長野市衛生処理場の概要

処理能力：132 kL/日

処理方式：膜分離高負荷脱窒素処理方式

テスト期間：平成15年1月~9月

(2) 実験条件

実験を実施した処理施設の処理方式は、膜分離高負荷脱窒素処理方式であるため、前凝集分離設備を実験用に別途設置して実験を実施した。設置した前凝集分離設備では、除渣後のし尿および浄化槽汚泥を所定の割合で混合した後、凝集剤を添加してろ布ろ過型または多重円盤型の固液分離装置により固液分離を行い、分離した前凝集分離ろ液(原水)をリン回収実験に供した。MAP 反応塔の反応時間等の試験条件及び MAP 反応塔の仕様は、次の通りである。

①反応 pH：8.5

②Mg 添加濃度：原水 PO₄-P 濃度×0.8

③反応部滞留時間：25分

- ④分離部滞留時間：20分
- ⑤分離部水面積負荷：30 m³/m² 日
- ⑥MAP 反応塔仕様：反応部 86 L 300 φ×1,500 H
分離部 80 L 0.21 m² 600 φ

ちなみに、河内長野市衛生処理場の規模にスケールアップした場合の反応塔の仕様は次のとおりである。

- MAP 反応塔：反応部 2.48 m³ 950 φ×3,500 H
分離部 5.33 m³ 4.2 m² 2,500 φ

(3) 実験内容

①リン回収性能の確認

MAP 反応塔の制御 pH=8.5 として、し尿と浄化槽汚泥の混合比率を変え、入り口リン酸濃度を変更してそれぞれのリン回収性能を確認した。

Run 1：低リン酸濃度条件

Run 2：高リン酸濃度条件

②MAP 成分分析と肥効試験

生成した MAP を引き抜き、水切りし、風乾燥したのうち、肥効成分および重金属類の成分を分析した。また、肥料登録をする際に必要な肥効試験を（財）日本肥糧検

定協会に依頼して実施した。

3.2. 実験結果

(1) 原水および処理水の性状

表 2 に原水および処理水の性状を示す。

リン回収処理水（MAP 反応塔処理水）の性状は、「浄

表 2. 原水及び処理水の性状（平均値）。

	原 水		処 理 水	
	Run 1	Run 2	Run 1	Run 2
BOD (mg/L)	320	1,200	240	990
SS (mg/L)	710	750	600	900
T-N (mg/L)	220	670	210	630
NH ₄ -N (mg/L)	180	600	170	560
T-P (mg/L)	39	100	25	36
PO ₄ -P (mg/L)	24	84	3.7	1.9

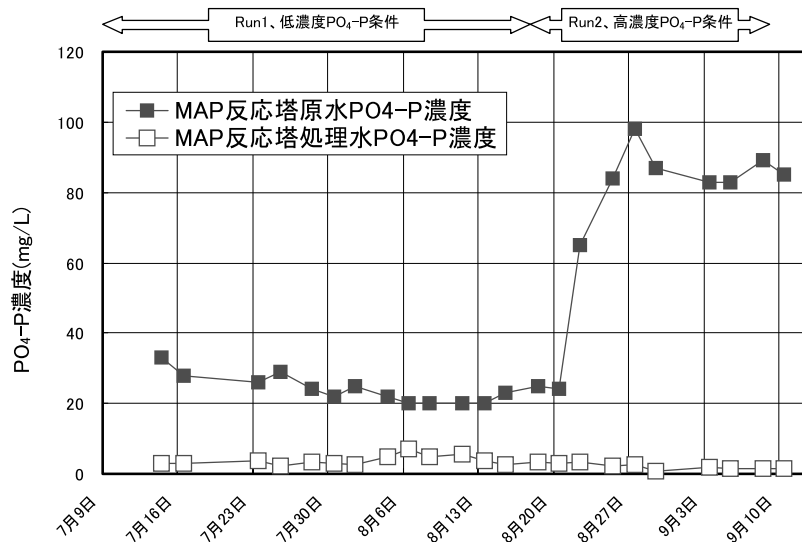


図 4. 処理水の PO₄-P 濃度経日変化。

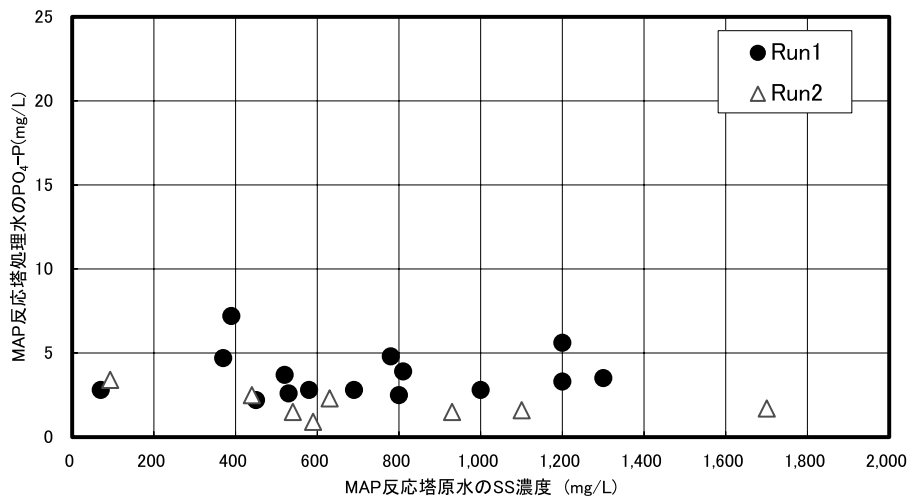


図 5. 原水 SS 濃度と処理水 PO₄-P 濃度の関係。

化槽汚泥の混入比率の高い脱窒素処理方式」における前凝集分離処理水と同等の性状であった。

(2) リン酸除去性能

図4に Run 1 と Run 2 の MAP 反応塔に供給した原水と処理水の PO₄-P 濃度の経日変化を示す。

処理水の PO₄-P 濃度は、原水 PO₄-P 濃度に対して適正な Mg 添加を行うことにより、原水濃度に関わりなく一定の値を示し、処理水 PO₄-P 濃度は 0.9~7.2 mg/L で安定していた。

(3) SS 濃度による影響

原水 SS 濃度と処理水 PO₄-P 濃度の関係を図5に示す。処理水 PO₄-P 濃度は、原水 SS 濃度が 70~2,100 mg/L に変化しても 7.2 mg/L 以下の安定したリン酸除去が行われ、SS が高濃度の場合においてもリン酸除去率へ影響が少ないことが認められた。

(4) アンモニアによる影響

原水のアンモニア濃度と処理水 PO₄-P 濃度の関係を図6に示す。アンモニア濃度は 150 mg/L 以上で、処理水 PO₄-P 濃度はいずれも 10 mg/L 以下で安定していた。アンモニア濃度が低下し、150 mg/L 以下になると除去性能が低下する。安定したリン酸除去を確保するには、アンモニア濃度は 150 mg/L 以上は必要であることが判明した。

また、表2のアンモニア濃度が Run 1 で 10 mg/L、

Run 2 で 40 mg/L 程度除去されているが、MAP 生成により取り込まれるアンモニアの理論減少量 (Run 1 の場合の理論減少量は 9.2 mg/L、Run 2 の場合は 37 mg/L) とほぼ一致した。

(5) MAP およびリン酸回収率

MAP 反応塔原水および処理水のリン酸量からリン酸除去率を求め、さらにリン酸除去量より計算した MAP 量に対する回収した MAP 量から MAP 回収率を算出した。これらの数値を乗じてリン酸回収率を求めた。Run 1 におけるリン酸除去率は80.8%、MAP回収率は84.3%であった。これらの結果からリン酸回収率としては68.3%の性能が得られた。又、Run 2 におけるリン酸除去率は98.2%、MAP 回収率は90.5%であった。これらの結果からリン酸回収率としては88.9%の性能が得られた。

なお、表2より T-P の除去減少量に対して、PO₄-P の除去減少量が大きくなっているが、生成した MAP の微細粒子の一部が汚泥に付着して流出しているためと考えられる。さらに T-P としての回収率が35~60%程度でかなり低くなっているのは、有機体リンを含有しているためである。

(6) MAP 成分分析と肥効試験

①成分分析結果

表3に分析結果を示す。

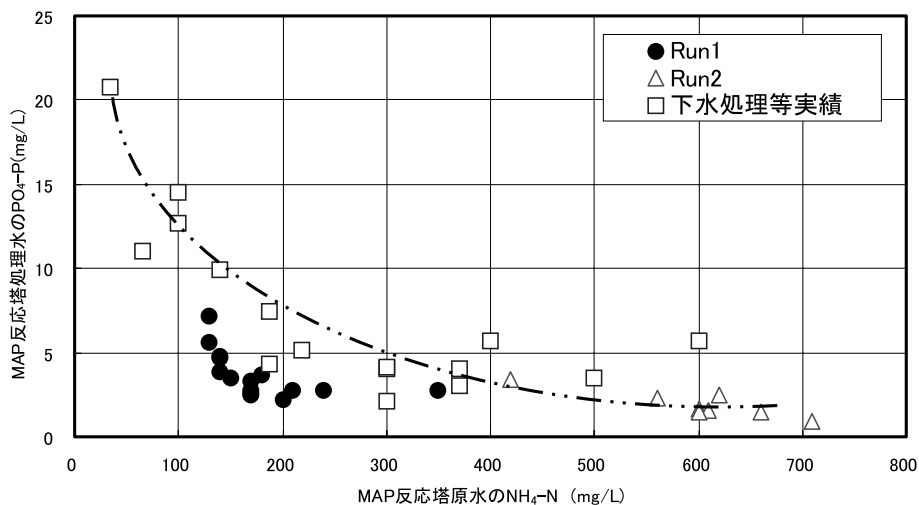


図6. 原水の NH₄-N 濃度と処理水 PO₄-P 濃度の関係。

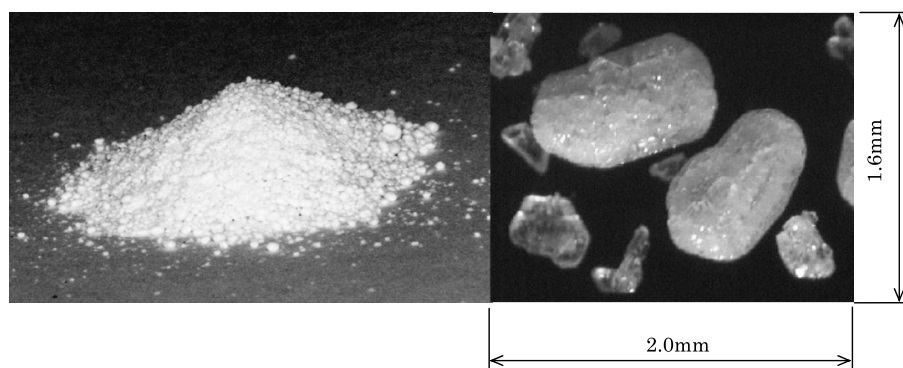


図7. 回収 MAP, 結晶写真。

表 3. 回収 MAP の成分分析結果。

	分析項目	Run 1 平均	Run 2 平均	規格値 ^a	有害成分許容量	
					成分 1 % 当たり ^c	許容量
主成分含有量	く溶性りん酸 %	29.2	29.2	1.0以上	—	—
	く溶性苦土 %	15.9	17.0	1.0以上	—	—
	NH ₄ -N %	5.6	5.5	1.0以上	—	—
	主成分量の合計 ^b %	34.8	34.7	10.0以上	—	—
		平成15年 8 月20日	平成15年 9 月10日		成分 1 % 当たり ^c	許容量
有害成分含有量	T-N %	5.5	5.5	—	—	—
	T-P %	12.9	13.1	—	—	—
	K %	0.056	0.055	—	—	—
	Mg %	9.37	9.64	—	—	—
	含水率 %	28.3	32.0	—	—	—
	T-Hg %	<0.000002	<0.000002	—	—	—
	As %	<0.0001	<0.0001	—	0.002	0.066
	Pb %	<0.0001	<0.0001	—	—	—
	Cd %	<0.00001	<0.00001	—	0.000075	0.002475
	T-Cr %	0.0001	<0.0001	—	0.05	1.65
	Zn %	0.0004	0.0002	—	—	—
	Cu %	0.0004	<0.0001	—	—	—
	Ni %	<0.0001	<0.0001	—	0.005	0.165
	Ti %	<0.002	<0.002	—	0.02	0.66
	チオシアン酸塩 %	<0.005	<0.005	—	0.005	0.165
	亜硝酸 %	<0.02	<0.02	—	0.02	0.66
ビウレット性窒素 %	<0.01	<0.01	—	0.01	0.33	
スルファミン酸 %	<0.005	<0.005	—	0.05	1.65	

^a: 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件（昭和61年農林水産省告示第284号、平成16年農林水産省告示第71号により一部改正）による複合肥料の化成肥料の規格値

^b: く溶性りん酸、アンモニア性窒素の合計量

^c: 含有が許される有害成分の最大値は、窒素、りん酸のそれぞれの最も大きい主成分の量の合計量（アンモニア性窒素＋く溶性りん酸）の含有率に対する値である。

回収 MAP は、MAP 組成の量論比から計算される MAP 中の組成比である P:Mg:N=12.6:9.9:5.7 とほぼ一致しており、不純物も少なく、含まれる重金属等の成分割合も、全て許容量未満であったことを確認できた。

生成 MAP の粒径は、概ね 0.1~0.8 mm の範囲にあり、

表 4. 回収 MAP の粒度分布。

粒径範囲 (μm)	容 積 比 率 (%)		
	Run 1	Run 2	平均値
2000以上	0.0	0.0	0.0
840-2000	0.4	7.1	3.7
425-840	31.1	31.4	31.3
250-425	64.3	26.4	45.4
106-250	3.9	32.5	18.2
106以下	0.3	2.6	1.4

水切りして風乾するだけで簡単に含水率は30%程度になった。回収 MAP の粒度分布を表 4 に、回収 MAP と結晶の写真を図 7 に示す。

②植害・肥効試験結果

回収した MAP は（財）日本肥糧検定協会に依頼して植害・肥効試験を実施した。植害・肥効試験は、小松菜を用い、対照肥料としてはリン酸アンモニウム＋キーゼライトを使用して実施した。その結果は、試験期間中において発芽および発芽後の生育は順調に推移し、植物の生育上の異常は認められず、やや緩効的であると思われるものの高い肥効があると認められた。図 8 に肥効試験状況写真を示す。

これらの結果より、本リン回収設備から回収した MAP は「複合肥料の化成肥料」として肥料登録に必要な条件を満たしていることが判明した。

発芽状態及び生育状態の写真

(7月2日撮影)



(7月18日撮影)



図8. MAP 肥効試験状況写真。

4. まとめ

実証試験により得られた結果を、以下にまとめた。

(1) 原水の水質変動に対して性能が大きく影響されることなく、良好な処理水質が得られた。

(2) MAP 反応塔の滞留時間は、25分程度で処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 7.2 mg/L 以下が得られ、MAP が安定して生成された。

(3) く溶性りん酸 (P_2O_5) 29.0%，く溶性苦土 (MgO) 16.3%，アンモニア性窒素 (N) 5.5% を含む緩効性肥料としての効果があり、「複合肥料の化成肥料」として肥料登録要件を満たしている。

(4) 生成 MAP 粒子は $0.1\sim 0.8 \text{ mm}$ の結晶であり、水切りするだけで含水率30%以下にする事が可能であった。

(5) MAP 反応塔処理水は、残留している P, Mg 濃度が「浄化槽汚泥の混入比率の高い脱窒素処理方式」の場合と同程度であり、生物処理への影響がないことが確認できた。

5. おわりに

本技術の実証試験実施にあたって、多大なる協力をいただいた大阪府河内長野市衛生処理場に謝意を表します。

文 献

- 1) 平野克佳. 1999. MAP 法による中濃度リン含有廃液の処理に関する研究. 熊本大学自然科学研究科環境土木工学専攻 修士論文. p. 2.
- 2) 河窪義男, 塩谷隆亮, 白毛宏和. 2003. 汚泥再生処理センターの資源化設備としてのリン回収設備の提案. (社) 日本環境衛生施設工業会機関誌 JEFMA. 49: 10-18.
- 3) 財団法人日本環境衛生センター. 2003. 廃棄物処理技術検証結果報告書. 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. p. 4.