

平成 26 年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
総合研究報告書

し尿汚泥等の焼却灰からのリン回収技術の開発研究  
(3K123021 )

平成 27 年 3 月

愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 77,130,000 円

研究課題名 し尿汚泥等の焼却灰からのリン回収技術の開発研究

研究期間 平成 24 年 4 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名 中村洋祐（愛媛県立衛生環境研究所）

研究分担者 兵頭孝次、大塚将成、津野田隆敏（愛媛県立衛生環境研究所）  
治多伸介（国立大学法人愛媛大学）  
門屋尚紀、大森大輔、吉見瑠姫、寺坂晃子（株式会社ダイキアクシス）

## 目次

総合研究報告書概要	1
1 研究の目的と目標	
2 研究の方法	
3 結果及び考察	
4 環境政策への貢献	
5 研究成果の実現可能性	
6 結論	
参考文献	
本文	
第1章 研究の目的	11
1-1 研究の背景	
1-2 研究の目的	
1-3 研究の構成及び目標	
参考文献	
第2章 バクテリアリーチング (BL) によるリン溶出について	13
2-1 研究の目的	
2-2 研究の方法	
2-3 結果及び考察	
2-3-1 県内のし尿汚泥等焼却灰の調査結果	
2-3-2 振とう培養によるリン溶出	
2-3-3 振とう培養に替わる実用的培養法の検討	
2-3-4 BL溶出に影響する律速因子	
2-3-5 連続培養によるリン溶出	
2-3-6 実用的培養方法	
2-3-7 溶出工程における安全性の検討	
2-3-8 BL溶出の経済性	
2-3-9 BL溶出における数値目標	
2-4 結論	
参考文献	
第3章 リン吸着回収について	42
3-1 研究の目的	
3-2 研究の方法	
3-3 結果及び考察	
3-3-1 吸着材の選定	
3-3-2 バッチ試験による吸着能力の比較	
3-3-3 吸着・脱着の繰り返し実験	
3-3-4 最終生成物の性状	
3-3-5 適切な吸着・脱着・Ca添加条件	
3-3-6 重金属の動態特性	
3-3-7 廃液再利用の可能性	
3-4 結論	
第4章 実証ミニプラントの設計	60
4-1 設計の概要	
4-2 BL溶出液の固液分離特性	
4-3 各プロセスの設計条件及び設計緒元	

#### 4-4 実証ミニプラントの処理フロー及びプロセス諸元表

第5章 実証ミニプラント試験について .....	77
5-1 ミニプラント試験の方法	
5-2 結果及び考察	
5-2-1 リン溶出工程に係る性能評価	
5-2-2 リン吸着回収工程に係る性能評価	
5-2-3 最終回収物の評価	
5-2-4 排出物（放流水、BL 残渣）の安全性について	
5-2-5 プラント稼働に伴う維持管理経費について	
5-2-6 実用化に向けた留意点	
参考文献	
第6章 プラント実用化に向けての検討 .....	89
6-1 実施導入におけるコスト試算	
6-2 コスト削減方策の提言	
6-3 実用性、安全性に関する評価	
6-4 総合評価	
参考文献	
第7章 研究発表等 .....	95
研究概要図 .....	99
英文概要 .....	100

## 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：し尿汚泥等の焼却灰からのリン回収技術の開発研究

研究番号：3K123021

国庫補助金清算所要額：77,130,000 円

研究期間：平成24年4月1日～平成27年3月31日

研究代表者名：中村洋祐（愛媛県立衛生環境研究所）

研究分担者：兵頭孝次、大塚将成、津野田隆敏（愛媛県立衛生環境研究所）  
治多伸介（国立大学法人愛媛大学）  
門屋尚紀、大森大輔、吉見瑠姫、寺坂晃子（株式会社ダイキアクス）

### 概要

#### 1 研究の目的と目標

リン資源は、将来価格高騰により、世界的なリン肥料不足による農業への影響が懸念されている。このような状況で、し尿汚泥や浄化槽汚泥の焼却灰は、リンを多量に含んでいながら廃棄されているのが現状である。

この現状を踏まえ本研究では、し尿汚泥等の生物由来の焼却灰から、硫黄酸化細菌を用いたバクテリアリーチング（バクテリアの活性を利用して金属等を溶出させる方法、以下「BL」と記載）によりリンを溶出させる技術と吸着材によりリンを分離回収する技術を用いて、肥料として利用価値の高いリン酸カルシウムとして回収することを目的とした。

目的を達成するに当たり、実用性の高い方法であり、薬剤経費等運転に係る経費について経済性の高い方法であり、かつ運転に伴い発生する排水や不要物が公害関係法令に適合したものであり最終生成物は肥料としての基準を満たす等の安全性の高い方法を目標とした。

#### 2 研究方法

本研究において、し尿汚泥や浄化槽汚泥の焼却灰（以下「し尿汚泥等焼却灰」）に含まれるリンをリン酸カルシウムとして回収するための工程は、大きく分けて2段階の工程からできている。

最初は、硫黄酸化細菌により生成した硫酸によりこれらの焼却灰からリン酸を溶出させる溶出工程である。次に、溶出液中の懸濁物を除去した後、吸着材を用いて溶出液中のリン酸のみを選択的に吸着し、水酸化ナトリウム水溶液で脱着し、その脱着液にカルシウムを添加してリン酸カルシウムとして沈殿分離する吸着回収工程がある。最終的に溶出工程と吸着回収工程が一連で連続的に稼働可能な装置を試作し、性能等を検討・評価した。（図1参照）

本研究は、愛媛県立衛生環境研究所、愛媛大学、株式会社ダイキアックスの産学官の連携により、主として衛生環境研究所は溶出工程を、愛媛大学は吸着回収工程を担当し、ダイキアックスは検討結果を踏まえてミニプラントの試作を行い、三者で総合評価を行った。実施に当たっては、検討会を設け地域の行政機関の意向等を踏まえて実施した。主な研究方法は以下のとおりである。

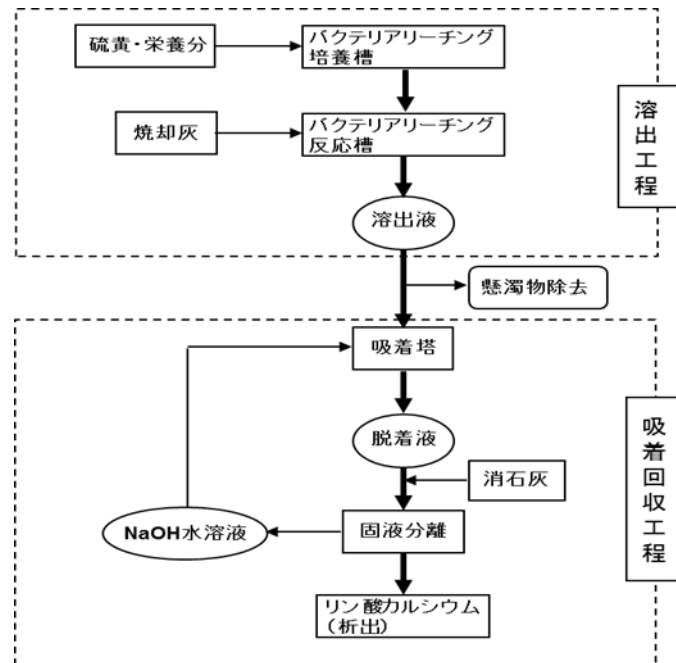


図1 本研究のリン回収フロー図

## 2 - 1 BLによるリン溶出工程について

一定量の培地から可能な限り大量のリンを溶出させることができれば、一定量のリンを回収するための単価は安く、経済的な溶出が可能となることから、高濃度のリン溶出を目標とした。吸着回収工程と一連で連続的に稼働させるために連続培養とし、装置の小型化、1日当たりの溶出量の増加のために滞留時間を短縮する方向に検討を進めた。

### (1) 県内のし尿汚泥等焼却の状況の調査方法

県内のし尿汚泥等焼却灰を排出する全 14 施設の焼却灰の排出状況についてアンケート調査等を行い、焼却灰のリンを含めた主要成分組成、重金属の含有量等の調査を行った。含有元素組成については蛍光X線を用い、含有化合物の同定はX線回折を用いた。重金属については主としてICP発光を用いた。

### (2) BLによる最適溶出条件の検索の方法

- ①14種類の焼却灰全てについて振とう培養により、焼却灰の添加率を変え、BL法によるリン溶出濃度の最も高い条件の検索を行った。
- ②主として卓上型培養装置や振とう培養器を用いて培養温度や硫黄添加量等のバクテリアの増殖に係る律速因子の検討を行った。
- ③培養方法については、振とう培養以外の実プラントで使用可能な培養法について検討した。
- ④①～③の結果を踏まえ、連続的に溶出させる方法を検討した。そのために滞留時間は可能な限り短縮する方向に曝気強度等の最適条件の検索を行った。

- ⑤経済性の観点から、使用する硫黄は製油所から排出される安価な脱硫硫黄の利用や培地成分を削減した安価な培地調製について検討した。
  - ⑥実用性の観点から、使用菌株については、し尿処理場等から採取した集積株の有効性について検討した。集積株は、クローンライブラリー解析により菌群組成を確認した。
  - ⑦安全性の観点から、BL 溶出液は、水質汚濁防止法に基づく有害金属類に係る排水基準、BL 残渣は、廃棄物処理法に基づく埋立基準等との対比により評価した。
- 以上の結果を踏まえて、ミニプラントの溶出工程設計のためのデータとした。

## 2-2 リン吸着回収工程について

- ①バッチ試験により、既存の排水処理に使用されているリン吸着材の中から、リン濃度が高く（5,000mg-P/L 程度）pH の低い（pH: 1～2）BL 溶出液からリンに対し高い吸脱着率のあるものを探査した。
  - ②カラム試験により、連続的に吸着・脱着を行うための最適な通水速度、通水量、通水方法等について検討した。
  - ③リン酸カルシウムとして回収する工程については、最適カルシウム添加条件を検索し、電子線マイクロアナライザー及びX線回折等により最終生成物の確認を行った。
  - ④溶出する重金属類は、動態特性と最終回収物及び廃液への混入について確認した。
- 以上の結果を踏まえ、ミニプラントの吸着回収工程設計のためのデータとした。

## 2-3 実証ミニプラントの設計について

2-1、2-2 の検討結果等を踏まえて、設計条件及び設計諸元を確定した。

一方、溶出工程、吸着回収工程の連続的安定運転のためには溶出工程からの懸濁物が吸着材に影響しない程度まで除去する必要があることから、BL 溶出液の固液分離特性を確認し、懸濁物の除去方法について検討した。

## 2-4 実証ミニプラント試験について

愛媛県八幡浜市保内町のし尿処理場（一楽園）に実スケールの 1/100 の実証ミニプラントを設置し、次の方法で実験を行った。（写真 1、写真 2）

### 溶出工程の実験条件（図 2）

滞留時間を短縮して溶出濃度変化を確認し性能評価を行った。（第 1～3 回目プラント実験）

集積株の使用、培地成分の削減による溶出濃度変化を確認し、性能評価を行った。（4 回目）

### 溶出工程の測定内容（図 2）

吸着回収工程稼働日を含め 4～5 日は毎日培養槽からリン抽出水槽（図 3）までの各槽全 4 か所のリン濃度、硫酸濃度、pH、電気伝導度、D0 を測定した。吸着回収工程稼働の前日に、反応槽からリン抽出水槽までの 3 か所について溶出液中の有害金属、懸濁物中の主要成分を測定した。

リン酸等の陰イオンはイオンクロマトで測定し、有害金属は、ICP 発光により測定し、懸濁物中の主要成分は蛍光 X 線を用いて測定した。

### 吸着回収工程の実験条件（図 3）

主として吸着塔の通水速度、リン回収工程のカルシウム添加量を変化させてリン回収率を確認し、性能評価を行った。

吸着回収工程の測定内容（図3）

吸着回収工程は、吸着から脱着まで各 BV 毎に試料採取し、リンの吸着率、脱着率を求めた。  
 焼却灰から溶出した重金属の吸着回収工程中における動態を確認した。

安全性の確認

プラントからの排水は最終調整槽（図3）から採取し有害金属を測定した。

脱リン処理灰（以下「BL 残渣」）については、連続実験後に濃縮分離槽（図2）から採取し、廃棄物処理法に基づく埋立基準の確認のために有害金属を測定した。

回収物（図3）については、肥料取締法の副産リン酸肥料としての基準の適否を確認した。



写真1 プラント外観（8m×10m）



写真2 プラント内部

（左：溶出工程、右：吸着回収工程）

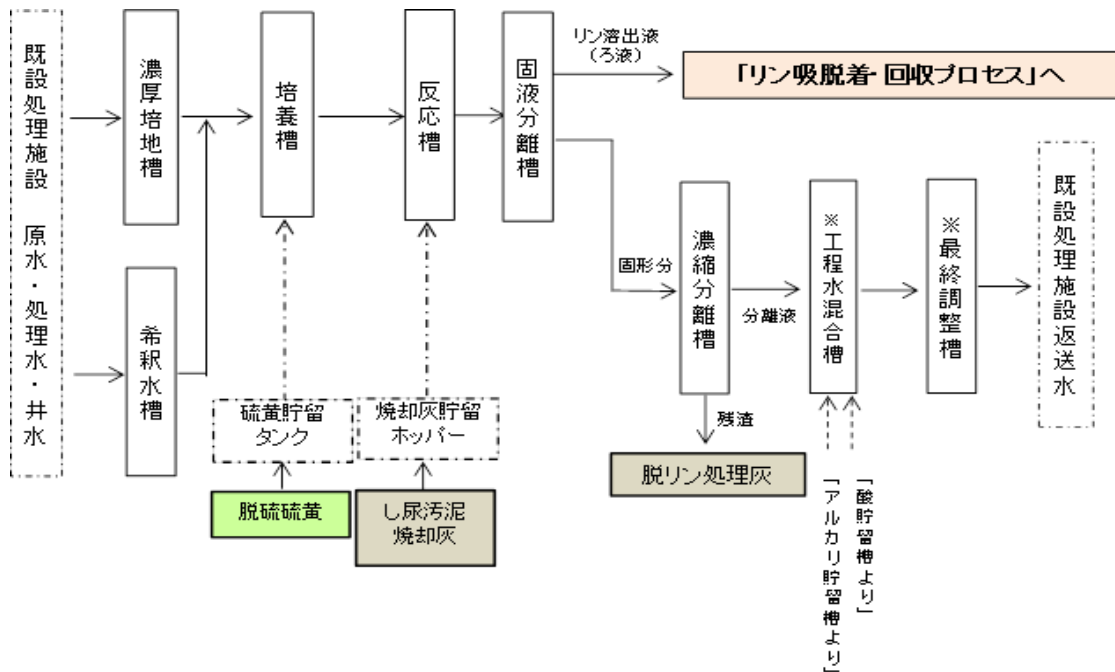


図2 リン溶出工程のフロー



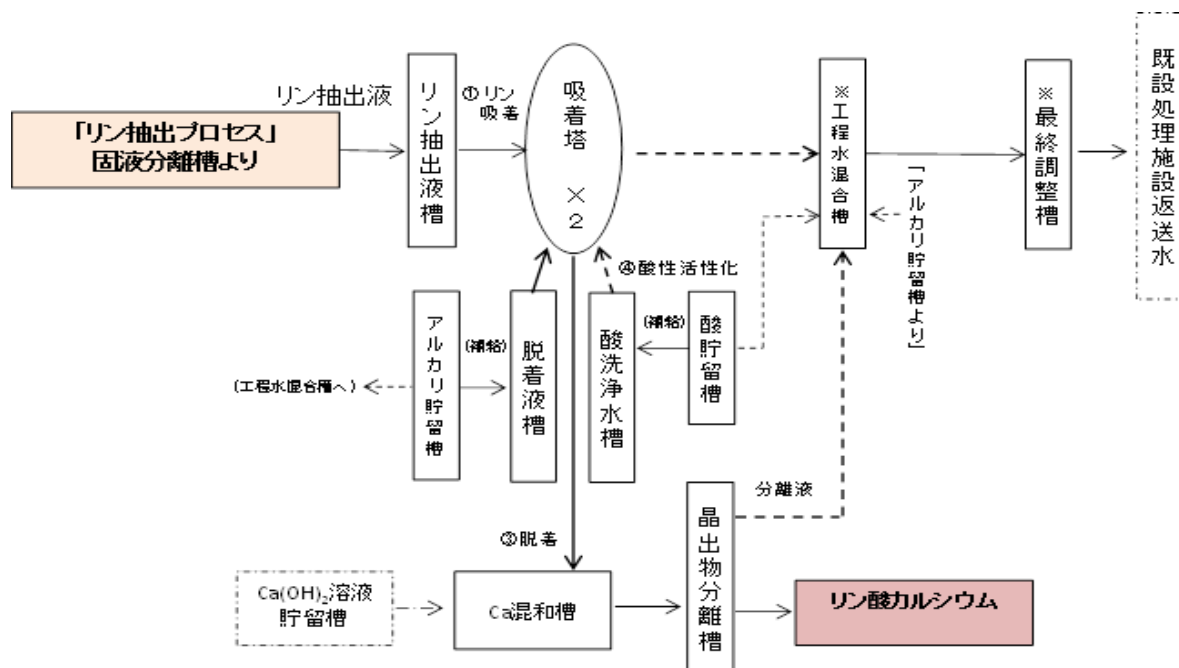


図3 リン吸着回収工程のフロー

### 3 結果及び考察

#### 3-1 リン溶出工程について

##### (1) し尿汚泥等焼却灰の排出状況

近年の本県のし尿汚泥等焼却灰の排出量は概ね年間 700 t でその内約 80%が埋立処分されている。残り 20%は溶融処理スラグとして建設資材に利用されているが、リン等の含有成分の有効利用を目的としたものではなかった。

焼却灰中のリン含有量は、一般的な下水汚泥焼却灰と比較して平均 10.3wt%と高く、有害物質含有量も低い上、季節変動が少なく安定したリン資源であることが分かった。

##### (2) 振とう培養による最適溶出条件

県内の焼却灰を排出する 14 処理場の各焼却灰について最大溶出濃度となる焼却灰添加量を調査した結果、次のような高いリン溶出濃度が確認された。L 焼却灰：5,700mg/L（添加率 6%）、K 焼却灰：5,400 mg/L（添加率 8%）、焼却灰 M：4,700 mg/L（添加率 6%）であった。

##### (3) BL 溶出に影響する律速因子

硫黄の添加条件については、振とう培養の結果、粒径は細かいほど増殖速度が速く、添加量が多いほど硫酸生成量が多いことが分かった。

卓上培養装置により曝気、培養温度について検討したところ、曝気強度は  $60\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  以上必要であり、培養温度は  $30^\circ\text{C}$  が最適であることが分かった。連続培養を行う場合に最適な培養に係る滞留時間を検討したところ、6 日が最適と考えられた。

##### (4) 振とう培養に代わる実プラントで使用可能な培養法

機械攪拌培養（機械的に培養液を攪拌し培養する）と曝気攪拌培養（曝気により攪拌する）を振とう培養と比較検討したところ、曝気攪拌培養が最適となった。培養容器については円形ホッパー形状が最適となり、以後、この形状の容器を用いることとした。

##### (5) 連続培養による最適リン溶出条件の探索

以上の検討結果を踏まえて、リン溶出濃度の最も高かったL焼却灰を中心に、連続培養によりリン溶出のための最適条件の探査を行った。

滞留時間、曝気強度については過去に実施した結果及び上記(3)を参考に検討した。滞留時間の短縮により、D0が減少し硫酸イオン濃度が低下すると曝気強度を上げる等の操作を繰り返しながら段階的に滞留時間を短縮し最適条件を探査した。その結果、培養槽の滞留時間は6日(曝気強度： $60\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ )、反応槽の滞留時間は6日(曝気強度： $120\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ )で溶出濃度7,000mg/Lとなり、反応槽では3日程度までの短縮の可能性が考えられた。このことから、所要時間は、振とう培養の1/4に短縮し、溶出濃度も格段に高くなった。

#### (6) 経済性の観点から検討した事項

使用する硫黄は、脱硫硫黄の利用が可能となり、さらに培地成分を削減した結果、L焼却灰でリン1kgの溶出単価は、16円となった。硫酸を用いた場合の142円に比較して溶出に係る薬剤経費は格段に安価となった。

#### (7) 実用性の観点から検討した事項

し尿処理場等から採取した集積株で、従来から購入使用してきたNBRCの純粋株と同等以上の集積株が確保できた。クローンライブラリー解析の結果、数種類の*Acidithiobacillus*属のバクテリアが生息していることが確認できた。

#### (8) 安全性の観点から検討した事項

BL残渣は、廃棄物処理法に基づく埋立基準を全て満たしていた。BL溶出液は、直接系外に排出されるものではないが、As、Cdが水質汚濁防止法に基づく排水基準より高い値を示した。系外に排出される段階で確認が必要と考えられた。

以上の室内実験の結果を踏まえて、実証ミニプラントにおける溶出工程部分の設計を行った。

### 3-2 リン吸着回収工程について

#### (1) BL溶出液に最適な吸着材について

バッチ試験の結果、一般の下水処理に開発されてきた吸着材の中で、ジルコニウム系吸着材、セラミクス系吸着材は、約80%以上の吸着脱着率を達成できることが分かった。一般の下水処理用に開発された吸着材の中で、BL溶出液に最適な吸着材が存在し、特に、ジルコニウム系吸着材は有望と考えられた。

回収物は、X線回折等により、純度の高いヒドロキシアパタイトであることを確認した。

#### (2) 連続的吸脱着のための最適条件

L焼却灰の溶出液について、ジルコニウム系の吸着材を用いたカラム試験を行った結果、次の通り最適条件で吸着率、脱着率とも90%以上を達成できることが明らかとなった。

通水速度 (SV) :  $2\text{h}^{-1}$ まで短縮可能

吸着工程 : 4BV (2時間)、脱着工程 : 8BV (4時間)

再生工程 : 吸着脱着を繰り返す前にカラム内部を  $\text{pH}=2.0$  にするための酸洗浄が必要

#### (3) 最適回収条件

リン酸カルシウムとして回収するための  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の最適添加率はモル比で  $\text{P} : \text{Ca}=1 : 3$  にすることにより回収率95%となった。

#### (4) 重金属の動態特性と最終回収物及び廃液への混入可能性

溶出液には As と Cd が排水基準値以上含まれていた（L 焼却灰の酸溶出液で、As:0.36mg/L、Cd:0.05mg/L）ことから、その動態特性を確認したところ次のとおりであった。

As は、Ca 添加工程では、沈殿しにくいいため最終回収物への混入リスクは極めて小さいものの、Ca 添加後の廃液に残留しやすいことが分かった。Cd は、吸着材に吸着され難く、吸着後の廃液に移行しやすいことが分かった。

以上の室内実験結果を踏まえて、実証ミニプラントにおける吸着回収工程部分の設計を行った。

### 3-3 実証ミニプラントの設計について

溶出工程、吸着回収工程の最適条件を踏まえプラント設計条件及び L 処理場の設計諸元を決定した。（表 1）

BL 溶出液の固液分離特性について測定した結果から、MF（精密ろ過）膜を用いた固液分離が必要と判断された。

表 1 実証ミニプラントの設計諸元

溶出工程		吸着回収工程	
項目	設計条件	項目	設計条件
リン抽出方式	BL方式 (バクテリアリーチング)	処理方式	吸着リン除去方式
培養液量	10L/日	吸着材	ジルコニウムフェライト系
硫黄添加量	0.1kg/日	設定吸着量	12g-P/kg
焼却灰添加量	0.6kg/日	吸着材 真/見掛比重	2.8/1.1 kg/L
培養槽容量	60L	流入水pH	2以下
培養時間	最大:12日、目標:6日	吸着塔流入リン濃度	8000mg/L
反応槽容量	30L	吸着塔流出リン濃度	15mg/L以下
溶出時間	最大:6日、目標:3日	処理水量	10L/日
ろ過条件 (固液分離)	処理方式 浸漬ろ過法(PVDF-MF平膜)	設定破過日数	1日
	ろ過条件 透過流速:0.12m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ・日	所要吸着材量	6L
リン抽出液量	10L/日	SV	1.0/時
リン溶出液目標水質	pH:2	通水方法	上向流
	リン濃度:8000mg/L	Ca混和槽 Ca添加率	Ca:P=1:5
	SS濃度:5mg/L以下	滞留時間	1hr
プラントからの排水量	140L/日	最終調整槽	容量:1000L

### 3-4 実証ミニプラント試験について

溶出工程は、8月下旬に定常運転となりその後は多少変動したが、リン溶出濃度は 6,000～8,000mg/L で安定した。吸着回収工程を繋げた連続実験は、平成 27 年 2 月までに計 4 回実施した。

#### (1) 溶出工程の性能評価

高いリン溶出濃度を確保できることが確認できた。11 月以降、3 回の実験においてバクテリアの増殖維持のためヒーターで 30℃に加熱したことによる水分蒸発を補正しても 80～100%の良好なリン溶出濃度が確認された。反応槽で溶出し、固液分離槽、リン抽出液槽で一定の滞留時間を経ることによりリン抽出液槽の水質は反応槽に比較して変化が小さく安定していた。

#### (2) 吸着回収工程の性能評価

1 回目の実験（10 月 3 日）では、溶出液から約 80%のリン回収率を達成した。その後 2、3 回目の実験（11 月、12 月）は 10℃以下に温度が低下したこと等の影響により回収率は 40～60%に低下したが、通水速度を 1/2 に下げることにより 4 回目（2 月 6 日）には 70%程度まで回復した。温度低下は、特に、脱着率に影響することが分かった。

### (3) 排水及び BL 残渣の安全性について

ミニプラントから系外に排出される排水の水質汚濁防止法上の排水基準適合状況を実験最終日に採取し確認した。分析は、Cd、Pb、Cr、As、Se について実施した。含有量等から基準超過の恐れのないもの（Hg）は除いた。その結果全 3 回の分析結果は、全て基準値内であった。

溶出工程から排出される BL 残渣は、廃棄物処理法に基づく埋立基準に適合していることが分かった。さらに土壤環境基準にも適合していた。

### (4) 回収物の評価について

1 回目と 4 回目の実験回収物について、元素組成を蛍光 X 線で分析し、含有化合物を X 線回折で同定したところ、リン酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）主体であることが確認できた。

2 回目実験の最終回収物について、肥料取締法の副産リン酸肥料の基準項目（可溶性リン酸、Cd、As）を測定したところ、全て基準を満足しており、さらに植害のないことも確認した。同法に基づく副産リン酸肥料としての基準を全て満足していることを確認した。

### (5) 実用化に向けた留意点

溶出工程については、比較的安定的に高い溶出濃度（溶出率）を得ることができた。留意事項としては、微生物を利用したシステムであるため培養温度を 15℃以上に保つこと、培養槽の DO や pH 等を指標としてバクテリアの活性を確認しながら、曝気量や通水量（滞留時間）を調整する必要があること等が挙げられる。

吸着回収工程についても、高い回収率を得ることができた。留意事項としては、リン溶出液の温度低下が回収率低下につながることから、冬季の温度管理が重要であることが挙げられる。

## 3-5 プラント実用化に向けての検討

今回の技術で実用化する場合の改善点について経済性の点を中心に検討した。

### (1) 実施導入におけるコスト試算

L 処理場の実証ミニプラントを実スケールに拡大すると、スケールメリットによりリン回収コスト（リン 1 kg 回収のための維持管理経費）は格段に安くなる。（約 58,000 円から 7,000 円/kg-P）

実スケールにおいて、吸着材の経費（59%）と脱着過程で使用する苛性ソーダの経費（21%）の負担が最も大きく、経費削減のポイントであることが明らかとなった。

### (2) コスト削減方策

吸着材については単価を 30%程度に下げ、繰り返し使用回数を現状の約 4 倍にすること、苛性ソーダの使用濃度、再使用等により使用量を 1/25 にする等の削減方策を講ずれば、さらに 950 円/kg-P にまで削減され、人件費の占める割合が大きくなった。

人件費削減のために、集約処理を想定して、リン回収コストを試算すると、近い距離にある処理場から集約し集約規模を大きくするほど安価となることが分かった。本県内の事例（30km 内の 3 処理場を規模の大きい処理場に集約）について試算すると、リン回収コストはさらに 482 円/kg-P まで安価となった。

## 4 環境政策への貢献

### ○県の策定した「愛媛県バイオマス活用推進計画」に貢献

し尿汚泥や下水汚泥については、地球温暖化対策及び省資源、コスト等の観点から、地元自治体でも燃料化について真剣に議論がなされているが、熱利用後の焼却灰からリンが回収できればバイオマスのカスケード利用が可能となる。愛媛県では下水汚泥やし尿汚泥の有効利用を目指し、平成 24 年 6 月に策定した「愛媛県バイオマス活用推進計画」<sup>1)</sup>において、10 年後のリサイクル率 85%という高い目標を掲げて強力で推進しており、本研究はこの目標を達成するための重要な研究と位置付け推進している。

### ○循環型社会の構築に貢献

し尿汚泥や浄化槽汚泥は下水汚泥に比べて発生量が少なく、処理施設も県内 19 か所に分散している。地域毎にリン回収設備を設けることにより、未利用リン資源の地産地消を図ることが可能となる。

リンを回収した上で、更なる残渣についても建設資材等として利用することにより、カスケード利用が可能となり、資源としての価値が増すとともに逼迫している最終処分場の残容量確保に寄与することが期待される。

また、石油精製過程で大量に副生する脱硫酸黄は、保管のために大きな設備投資が必要であり、十分な利用方法がないため、ある種不要物と考えられている。BL の原料として活用することで、循環資源としての有効利用が可能となる。

### ○リン肥料の確保、未利用バイオマスの有効利用に貢献

有効利用されることなく埋め立て処分されているし尿汚泥焼却灰に下水汚泥焼却灰を加えると、本県では、年間約 300 t のリン資源が確保できる試算である。これは、1 年間に県内で消費されるリン肥料の 30%を賄うことのできる量である。さらに他の生物由来の焼却灰についてもリンの含有が報告されており、それら未利用バイオマスの焼却灰についても今回の技術の利用が可能であり、リン肥料確保、バイオマスの有効利用に貢献することができる。

全国では、し尿汚泥焼却灰 25,780t (リン換算で 2,733t) が埋立処分<sup>2)</sup>されている。これは、現在リン鉱石として輸入するリンの 8%に相当する。

## 5 研究成果の実現可能性

1/100 スケールのミニプラントによる実証実験の結果、溶出工程、吸着回収工程とも一連で連続稼働でき、溶出工程では高い溶出濃度 (約 7000mg-P/L、溶出率：90~100%)、吸着回収工程では高い吸着回収率 (約 70~80%) が確認されたことから、技術的には本システムの実用化は可能と考えている。また、安価で繰り返し利用の可能な吸着材の開発、使用薬剤量の削減、近隣処理場での集約処理等によりコストダウンを進めれば、リン回収単価を 480 円/kg-P 程度まで削減することが可能であり、これは、下水汚泥焼却灰からリンを回収している既存技術<sup>3,4)</sup>による単価 (回収リン肥料の販売価格) に近い結果である。

さらに、今後のリン鉱石の価格高騰や品位の低下が考えられること。今回のプラントがリン回収設備として循環型社会形成交付金の対象となれば建設費用の 1/2~1/3 は削減可能となること等を考慮すると実現の可能性は十分あると考えている。

## 6 結論

1. 溶出工程について検討した結果、次のことが明らかとなった。(室内実験)

- (1) し尿汚泥焼却灰は、県下 14 か所のし尿処理場から排出されており、下水汚泥焼却灰に比較してリン含有量が高く、含有成分の変動が少なく安定したリン資源と考えられた。
- (2) 振とう培養に代わる実用的培養法として曝気攪拌培養が有用であることが分かった。
- (3) 培地成分の削減により硫酸を用いた酸溶出より安価に溶出可能となり、使用菌株もし尿処理場等から採取した集積株で十分対応可能であることが分かった。
- (4) 振とう培養による最大溶出濃度となる試料添加量を検索し、以上の検討結果を踏まえて連続的に焼却灰からのリン溶出を行うための滞留時間等の最適条件を検索し実証ミニプラントの溶出工程設計のデータとした。

2. 吸着回収工程について検討した結果、次のことが明らかとなった。(室内実験)

- (1) 市販の吸着材で pH が低く、リン濃度の高い BL 溶出液に使用可能な吸着材が 2 種類確認された。
- (2) カラム試験により連続的吸脱着のための通水速度、通水量等の最適条件を検索し実証ミニプラントの溶出工程設計のデータとした。
- (3) し尿汚泥焼却灰からの As、Cd の溶出濃度は高く、Cd は吸着されることはないが、As は、リン同様に吸着材に吸着されるが、消石灰添加により最終生成物に取り込まれることはないことが分かった。

3. 以上の室内実験を踏まえ、1/100 スケールのミニプラントを試作し実証実験を行った結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 溶出工程では、7,000mg/L (溶出率：90%) 以上の溶出が確認できた。
- (2) 吸着回収工程では、70～80%の回収が可能であることが分かった。
- (3) 最終回収物は、純度の高いリン酸カルシウムで、肥料取締法の副産リン酸肥料の基準に全て適合していた。
- (4) プラントの系外に排出される、溶出残渣は廃棄物処理法に基づく埋立基準、土壤環境基準を満たすもので、排水は水質汚濁防止法に基づく排水基準を満たすものであった。

4. プラント実用化のために重要なこととして次のことが明らかとなった。

- (1) リン回収コスト削減のためには、吸着材の経費と脱着過程で使用する苛性ソーダの経費の削減が必要である。
- (2) さらにコスト削減のためには、近距離の処理場を集約して処理することが有効である。

以上の通り、「し尿汚泥焼却灰から BL によりリンを溶出させ吸着材により利用価値の高いリン酸カルシウムとして回収する」という目的は達成することができた。同時に、より良いリン回収設備とするための新たな方向性が明らかとなった。

## 参考文献

- 1) 愛媛県：愛媛県バイオマス活用推進計画（平成 24 年度～33 年度）、平成 26 年 6 月
- 2) 環境省：日本の廃棄物 平成 24 年度版、平成 26 年 3 月
- 3) 岐阜市ホームページ：<http://www.gifusui.jp/common/info/rin-hiryouu.htm>
- 4) 用山徳美：肥料用リン酸製造原料としての下水汚泥焼却灰の利用、配管技術、2011、11

## 第1章 研究の目的

### 1-1 研究の背景

リンは広く生物の生命維持のために必要で、代替えのできない元素であり、特に農業には必要不可欠な資源である。

我が国は、リン資源を、中国、ヨルダン等の限られた国からリン鉱石やリンの化成品として100%輸入に依存している。将来の世界のリン需要は、採掘コストの増加や鉱石に含まれる有害物質除去のための精製コストの増加等により徐々に高騰することが予想され、我が国のみならず世界的なリン肥料不足による農業への影響が懸念されている。

こうした中、リンを多量に含みながら廃棄されている廃棄物に生物系の廃棄物焼却灰がある。例えば、し尿汚泥や浄化槽汚泥の焼却灰（以下「し尿汚泥等焼却灰」と記載）の中には、10%前後のリンが含まれている。ところが、現状は、十分な有効利用が行われることなくほとんど埋め立て処分されており、リン回収技術開発は喫緊の課題である。

愛媛県では、「愛媛県バイオマス活用推進計画」<sup>1-1)</sup>において下水汚泥やし尿汚泥の燃料化に向けた検討と合わせて新たな取り組みとしてエネルギー利用後の焼却灰からのリン回収について検討することとしている。国においてもリン回収設備を循環型社会形成推進費交付金の対象設備として加える等、枯渇資源としての回収について積極的な動きがあり、本研究はこれらの意向に沿ったものである。

### 1-2 研究の目的

本研究では、県内で排出されるし尿汚泥等の生物由来の焼却灰から、硫黄酸化細菌を用いたバクテリアリーチングによりリンを溶出させる技術と吸着材によりリンを分離回収する技術を用いて、肥料等として利用価値の高いリン酸カルシウムとして回収することを目的としている。

現在、多くのリン回収技術が検討され、一部実用化されている技術もあるが、本研究における回収技術の特徴として次の点が考えられる。

#### ○焼却灰を原料としている点

し尿処理においてリンは、排水基準遵守のために凝集沈殿により汚泥としてほとんど回収されている。汚泥は、減容化、衛生処理を目的に従来から焼却処理されてきたが、この処理により水分や可燃分がなくなりリンは濃縮され、全て溶出しやすいオルトリン酸に変換される。そのため、汚泥の状態からリンを回収する HAP 法や MAP 法に比較して、リンの取り残しが少ない。

#### ○リン溶出のために硫黄酸化細菌を利用している点

焼却灰から化学処理によりリンを回収する方法としてアルカリを使用する灰アルカリ抽出法と酸を使用する灰酸抽出法があるが、灰酸抽出法は抽出率が格段に高い<sup>1-2)</sup>。BL 溶出法は硫黄酸化細菌の生成する硫酸による、灰酸抽出法の一つである。

- ① 石油精製における脱硫工程から発生する安価な脱硫硫黄でバクテリアが増殖可能である。
- ② 簡易な設備で硫酸を生成することが可能である。
- ③ 焼却灰と反応している間も硫黄酸化細菌から新たな硫酸が生成され、特に連続培養の場合、高い増殖状態が維持されることから単に酸を添加する以上の効果が期待できる。
- ④ 硫酸は危険物であり、貯蔵のための使用材料に特別な配慮が必要であり、輸送についても専用の車両が必要である。硫黄は、固体で取り扱いが容易で量的に硫酸の約 1/3 となる。

○リン酸カルシウムとして回収するために吸着材を利用している点

BL 溶出は高いリン溶出率を示す反面、焼却灰中に多量に含まれるアルミニウムが肥料として利用価値の高いリン酸カルシウムとしての回収を妨害すること。併せて有害金属等を溶出させること。これら为了避免するためにリン吸着能が高く、リン選択性の高い吸着材を用いてリンを回収することとした。

### 1-3 研究の構成及び目標

以上の目的を達成するために、リンの BL 溶出については一定量の培地から可能な限り大量のリンを溶出させることを目標とした。BL 溶出液からの吸着回収については、リン濃度が高く pH の低い溶出液に対し高いリン選択性と高い吸脱着能のある吸着材の探査を目標に研究を進めた。溶出工程と吸着回収工程が一連で連続的に稼働するための最適条件を検索し、ミニプラントを試作しこの手法によるリン回収について、経済性、実用性、安全性の観点から検討評価した。報告書の構成は以下のとおりである。

溶出工程については、県内のし尿汚泥等焼却灰の排出状況等について調査し、全焼却灰について BL（振とう培養）により最大リン溶出濃度となる条件を検索した。卓上型培養装置等によるバクテリア増殖に係る律速因子の検討、振とう培養に代わる実用的な培養法の検討を行った。これらの結果を踏まえて連続実験により可能な限り滞留時間を短縮する方向に曝気量等の最適条件の検索を行った。以上の結果を踏まえて実証ミニプラント設計の基礎データとした。（第 2 章）

吸着回収工程については、バッチ試験により、既存のリン吸着材の内、BL 溶出液に適用可能な低 pH(1.0~2.0)、リン高濃度溶液に適用可能な市販の吸着材の検索を行った。その結果を踏まえ、カラム実験により連続的に吸着回収するための、通水速度、通水量等の最適条件、リン酸カルシウムとして沈殿分離するためのカルシウム添加条件を検索した。焼却灰から溶出する重金属(特に As、Cd)の吸着回収工程での動態を確認した。以上の結果を踏まえて実証ミニプラント設計の基礎データとした。（第 3 章）

溶出工程について室内実験で得られた結果（第 2 章、3 章）をもとに実証ミニプラントの設計条件、設計諸元を決定した。また、溶出工程と吸着回収工程を一連で連続的に稼働させるためには、溶出液中の懸濁物質が吸着材に目詰まりを生じさせることから、懸濁物の除去技術について検討した。（第 4 章）

実スケールの 1/100 の実証ミニプラントを試作し、溶出から吸着回収までの工程を一連で連続的に稼働させ、溶出濃度（溶出率）、吸着回収率等を測定し性能評価を行った。最終回収物が肥料としての法令上の基準の適否の確認を行った。また、プラント系外に排出される脱リン灰や排水については公害関係法令上の基準の適否を確認した。（第 5 章）

実証ミニプラント実験を通じて得られた結果から実プラントを稼働させた場合について、主として経費的な面から実現可能性、改良の必要な問題点について検討を行った。（第 6 章）

### 参考文献

- 1-1) 愛媛県：愛媛県バイオマス活用推進計画（平成 24 年度～33 年度）、平成 24 年 6 月
- 1-2) 加藤文隆、高岡昌輝、大下和徹、武田信生：下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望、土木学会論文集 G Vol163No. 4, 413-442, 2007, 11



## 第2章 バクテリアリーチング (BL) によるリン溶出について

### 2-1 研究の目的

し尿汚泥や浄化槽汚泥の焼却灰 (以下「し尿汚泥等焼却灰」) から BL によりリンを高濃度で連続的に溶出させるための最適条件を把握することを目的に研究を行った。

### 2-2 研究の方法

県内し尿汚泥焼却灰の排出状況や成分組成等を調査するとともに振とう培養及び連続培養による最適溶出条件を確認することでミニプラント設計のためのデータとした。また、並行して振とう培養に替わる実用的な培養方法の検討も行った。

#### 2-2-1 県内のし尿汚泥等焼却灰の調査方法

県内のし尿処理施設の処理状況、焼却灰の発生状況についてはアンケート調査等を行った。

発生焼却灰の成分組成について、焼却灰を排出する全 14 処理場を調査した。

分析法：蛍光 X 線法 (FP 法)、フィリップス社製 PW2400

重金属のうち Cd, Cr, Pb, As, Se: ICP 発光 (ICP-OES 720-ES, Agilent Technologies)

Hg: 還元気化水銀測定装置 (MERCURY RA-3320A, Nippon Instruments, Co., Ltd)

調査時期：平成 24 年 8 月 (夏季)、11 月 (秋季)、平成 25 年 1 月 (冬季) の 3 回実施した。

プラント実験を行った L 処理場は、平成 26 年 9 月から 11 月にわたり詳細調査を実施した。

X 線回折 (Rigaku 社製 SmartLab) により、焼却灰中の化合物の同定解析を行った。

#### 2-2-2 振とう培養によるリン溶出に係る実験方法

焼却灰の添加量を変えてリン溶出濃度が最大となる条件を検索した。また、これらのデータを用いた多変量解析により、焼却灰成分組成からリン溶出濃度を予測する手法を検討した。

検討対象試料：夏季採取試料 (14 試料)

振とう培養条件：30°C、120rpm

使用菌株：*Acidithiobacillus thiooxidans* NBRC13701

培地組成：1L の純水に、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.2g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5g、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.3g、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.3g、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01g、ブロムフェノールブルー10mg を溶解し、硫黄 10g と合わせて使用 (以下「St\*10 培地」)

BL の手順：①500mL 三角フラスコに 2g 硫黄を入れオートクレーブ滅菌

②1~2mL 植菌、St\*10 培地を加えて 200mL とし前培養開始

③増殖を確認後 (概ね 10 日) 所定の焼却灰試料を添加、BL 開始

④BL 開始後、1、5、10、15 日後、試料採取分析

分析項目、分析法

pH:pH 計 (榊東興化学研究所 TPX-999i)、菌体数:バクテリアカウンター (サンリードガラス社製)

陰イオン等:イオンクロマト (日本ダイオネクス社製)

#### 2-2-3 振とう培養に替わる実用的培養法

実用的な培養法として曝気攪拌培養及び通気攪拌培養を検討した。比較対象として振とう培養も加え、各々の硫黄酸化細菌の増殖状況 (pH、DO、菌体数) から最適な培養法を検討した。

曝気攪拌培養：曝気により基質の攪拌と合わせてバクテリアへの酸素供給を行う。

培養槽の容器として直方体形状のものと円筒形状のものを検討対象とした。

通気攪拌培養：機械攪拌による基質の攪拌と通気によるバクテリアへの酸素供給を組み合わせた培養法<sup>2-1)</sup>

## 2-2-4 BL 溶出に影響する律速因子

硫黄酸化細菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*)は、無機硫黄化合物をエネルギー源とする好気性の独立栄養細菌であることから、バクテリアの増殖に係る律速因子として硫黄の添加条件、曝気強度、培養温度等についてその影響を調査した。

### 1 硫黄の添加条件に関する検討方法

硫黄酸化細菌の場合、培地成分の中で律速因子として最も大きいのは、硫黄であると言われている<sup>2-2)</sup>。粒径が小さく添加率が多いほど増殖効率の向上が期待できることから、硫黄の粒径及び添加率を調整して比較試験を行った。

#### 1)使用硫黄

県内石油製油所より入手した脱硫硫黄

乳鉢等で破砕して乾式篩い分け(2,000、100 $\mu$ m)したもの、及び高速粉砕機(三庄インダストリー(株)、SC-01)で微粉砕して湿式篩い分け(10 $\mu$ m)したものを使用した。(表2-2-4)

#### 2)使用菌株:*A. thiooxidans* NBRC13701

#### 3)使用培地:St\*10培地

表 2-2-4 硫黄添加条件

No	試料名	粒度分布	添加率(%)
1	2,000 $\mu$ m-1.0%	1,000~2,000 $\mu$ m	1.0
2	100 $\mu$ m-1.0%	75~100 $\mu$ m	1.0
3	10 $\mu$ m-0.5%	10 $\mu$ m未満	0.5
4	10 $\mu$ m-1.0%	10 $\mu$ m未満	1.0
5	10 $\mu$ m-2.0%	10 $\mu$ m未満	2.0

#### 4) 硫黄の粒径・添加率が増殖速度に及ぼす影響の確認

①500mL 三角フラスコに上記粒径及び添加率の硫黄を添加し滅菌

②植菌後、培地を加え 200mL とし、振とう培養開始(培養条件:30 $^{\circ}$ C、120rpm)

③振とう培養開始以降、毎日増殖を確認

測定項目:pH、硫酸イオン、測定法:2-2-2と同様

### 2 連続培養における滞留時間の検討方法

連続培養において、一定の希釈率(=培養液供給速度/培養液量)で培養を続けると定常状態となる。このとき、希釈率=比増殖速度の関係が成り立つ<sup>2-3)</sup>。この関係を利用することで、培養槽における比増殖速度を調査し、最適な希釈率(滞留時間)を探索した。併せて希釈率の限界点(wash out point)を予測した。

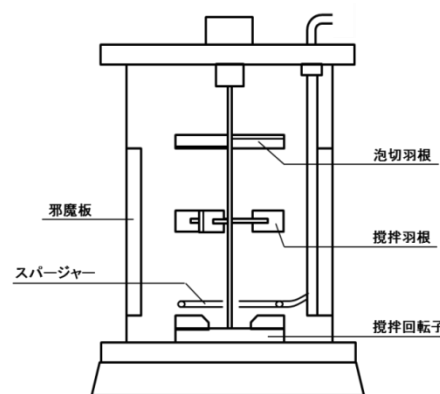


図 2-2-4 卓上型培養装置概略図

連続培養は卓上型培養装置 (Bioneer-C200 型 2L(S),B.E. MARUBISHI) を用い実施した。(図 2-2-4)

使用菌株 : *A.thiooxidans* NBRC13701

実験条件 : St\*10 培地 1200mL、硫黄添加量 1.0% (脱硫硫黄使用)、攪拌速度 350rpm、  
曝気強度  $25\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 、培養温度  $30^\circ\text{C}$ 、滅菌操作なし

希釈率を 0.1~0.5 まで段階的に大きくしながら実施。

連続培養中は pH、菌体濃度、溶存酸素濃度 (DO) の経時変化をモニタリングした。

### 3 培養槽の曝気強度に関する検討方法

使用する硫黄酸化細菌は好気性細菌であることから、培養槽の基本的性能を調査するため、溶液中への酸素の溶解速度の指標である総括酸素移動容量係数 (KLa) および酸素溶解効率 (Ea) の測定を行った。これらにより、培養槽で設定する最適な曝気強度について検討した。総括酸素移動容量係数および酸素溶解効率は、「下水道試験法および下水道施設設計計画・設計指針と解説」に準じて水温  $20^\circ\text{C}$  に換算した値をそれぞれ算出した。調査は卓上型培養装置および実験プラントでも採用している培養方法と同様の曝気攪拌培養装置 (2-2-5 参照) で実施した。曝気強度はそれぞれ  $25\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 、 $60\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  に設定した。

### 4 培養温度について

温度変化による増殖活性を調査した。卓上型培養装置で所定の温度を保持しながら回分培養により試験を実施した。各パラメータ値および操作条件は前述の 2-2-4 の 2 と同様とした。硫黄酸化細菌の生育最適温度は  $30^\circ\text{C}$  との報告がある<sup>2,3)</sup>ことから、実用性を考慮し  $30^\circ\text{C}$  以下の温度  $10^\circ\text{C}$ 、 $15^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  でそれぞれ試験を行った。培養中は pH、菌体濃度、溶存酸素濃度 (DO) の経時変化をモニタリングし、各温度における増殖速度の違いによりその効果を確認した。

## 2-2-5 連続培養によるリン溶出

試料は、実験 2-2-2 よりリン溶出濃度が最大となった L 及び排出量が多く原料の安定確保が期待できる E を使用した。硫黄、試料添加量等は振とう培養で得られた最適条件を適用した。

連続培養によるリン溶出実験を以下のような手順で実施した。本実験では装置を小型化し、1 日当たりの回収量を多くするため、滞留時間の短縮を目標とした。

1) 使用試料 : 試料 E (H25.6 採取 P : 10.99wt%)、試料 L (H25.6 採取 P : 13.05wt%)

2) 使用菌株 : *A. thiooxidans* NBRC13701

3) 使用培地 : St\*10 培地 (水道水で培地を調製、滅菌操作は省略)

4) 槽の形状 : 培養槽、反応槽とも円形ホッパー形状 (図 2-2-5)

培養槽 : 容量 6L、直径 13mm  $\phi$  の VP 単管により曝気 (硫黄酸化細菌を培養する槽)

反応槽 : 容量 6L、機械的に攪拌 (300rpm) する場合 (培養液中で焼却灰を機械攪拌)

容量 6L、曝気により攪拌する場合 (培養液中で焼却灰を曝気攪拌)

5) 連続式 BL の手順

①前培養 : 30mL 植菌、培地を加えて 6L とし培養槽、反応槽とも曝気攪拌で前培養開始

②増殖を確認 (pH、菌体数) した後、所定量 (E:4%、L:6%) の焼却灰を添加し機械攪拌または曝気攪拌で BL 開始

③毎日、滞留時間相当量の溶出液を反応槽から、培養液を培養槽から抜き取り、培養液と焼却灰を反

応槽に、液体培地を培養槽に補充する。

④分析結果を確認し、曝気強度を変えながら滞留時間を段階的に短縮する。

#### 6) 分析方法

分取した試料を遠心分離後、0.8 $\mu$ m シリンジフィルターでろ過し pH、ORP、リン溶出濃度を分析した。

測定法: 2-2-2 と同様

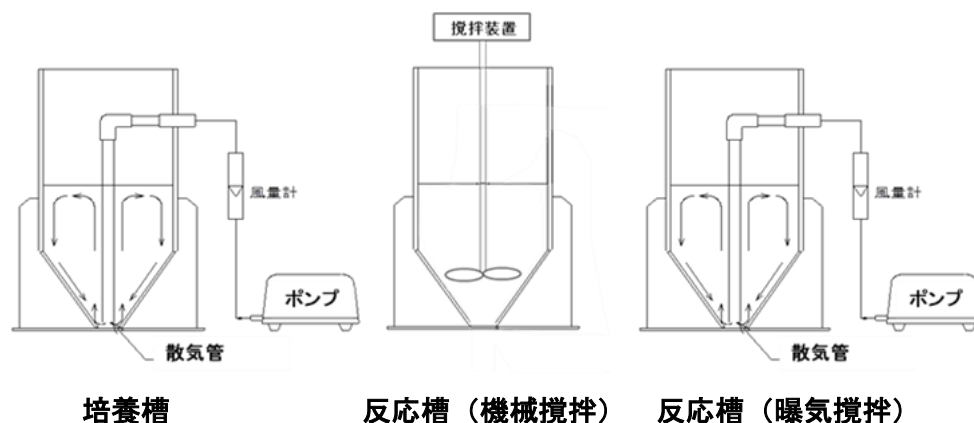


図 2-2-5 実験装置概略図

### 2-2-6 実用的培養方法

#### 1 脱硫硫黄及び集積株の有効性に関する検討方法

実用性の観点から、使用菌株を純粋株から下水処理場等で採取した集積株に、経済性の観点から、培養に用いる硫黄を市販品から安価な脱硫硫黄(石油精製副産物)に代替できないか検討を行った。

- 1) 使用硫黄: 市販の硫黄(和光純薬製)、脱硫硫黄(県内製油所から入手)
- 2) 使用菌株: 集積株: m、h、y 純粋株: *A. thiooxidans* NBRC13701(比較対象)
- 3) 使用培地: St\*10培地
- 4) 集積株の有効性の確認

2-2-2 と同様の振とう培養により増殖速度、生成硫酸濃度から有効性を評価

振とう培養開始以降 1 日 1 回増殖を確認

測定項目: pH、硫酸イオン

測定方法: 前項の実験 2-2-5 の 6) と同様の方法

#### 2 培地成分の削減に関する検討方法

実用性や経済性の観点から、培地成分の削減やし尿処理施設 L の排水利用について検討した。

- 1) 使用硫黄: 市販硫黄(和光純薬製)
- 2) 使用菌株: *A. thiooxidans* NBRC13701
- 3) 使用培地成分

2-2-2 に示す St\*10 培地成分のうち、硫黄(必須成分)と BPB(pH 指示薬)以外の 5 成分の全ての組み合わせについて振とう培養を行い、最も削減可能な組み合わせを確認した。

- 4) 培地調製に使用する水: 超純水(MQ 水)と、し尿処理施設 L の排水の比較

5) 増殖状況の確認方法:上記1の4)と同様

## 2-2-7 溶出工程における安全性の検討

連続培養(2-2-5の方法)により得られた、試料LのBL溶出液及びBL残渣について公害関係法令基準との対比によりその安全性について検討した。

### 1 BL溶出液

基準値:水質汚濁防止法に基づく排水基準値

試験方法:環境庁告示第64号

Cd, Cr, Pb, As, Se: ICP発光(ICP-OES 720-ES, Agilent Technologies)

Hg:還元気化水銀測定装置(MERCURY RA-3320A, Nippon Instruments, Co.,Ltd)

※As, Se分析には水素化物発生装置(VGA77, Agilent Technologies)を用いた。

### 2 BL残渣

基準値:廃棄物処理法に基づく埋立て基準

試験方法:環境庁告示13号

前処理

① 残渣100gに対し純水を1L加え、200rpm、振とう幅4~5cmで横方向に6時間振とう

② 3,000rpmで20分遠心分離後、30分静置

③ 上澄み液を0.45μmシリンジフィルターでろ過し分析

分析項目、分析方法はBL溶出液と同様

## 2-2-8 BL溶出の経済性

これまでの実験データ(リン溶出濃度:7,000mg-P/L)及び工業薬品取扱業者(以下「取扱業者」)から聞き取りした薬剤単価を基に、リン溶出工程における経済性(電気代等は含まず薬剤費用のみ)を評価し、硫酸抽出法と比較した。

## 2-2-9 BL溶出における数値目標

以上の実験結果及び文献等からBL溶出における数値目標を設定した。

## 2-3 結果及び考察

### 2-3-1 県内のし尿汚泥等焼却灰の調査結果

#### 1 アンケート調査結果

概要を表2-3-1-1に示す。

平成23年度の県内し尿汚泥等焼却灰の発生量は合計662tであった。(23年度中に焼却処分を中止した処理場を除く)そのうち有効利用されることなく埋立処分されている焼却灰が539t(約80%)であった。焼却灰の処理として14件中10件が埋立処分で残り4件は熔融処理によりスラグとして再利用を行っていたが、建設資材としての利用が主でリン等の含有成分の有効利用を目的としたものではなかった。

使用する凝集材は14件中アルミ系が9件、鉄系が5件であった。

#### 2 し尿汚泥焼却灰中のリン等の含有量調査結果

14処理場について3回実施した含有量調査結果を表2-3-1-2に示す。

リン含有量の最大は、Lの試料(L1)で13.7wt%であった。

特徴的なことは、アルミ系の凝集材を使用している処理場(B、C、D、E、F、G、J、L、M)はAl含有率が高く、鉄系の凝集材を使用している処理場(A、H、I、K、N)はFeが高かった。また、リン等主要成分の含有量の季節変動はほとんど見られなかった。L処理場について平成26年4～11月にかけて14試料の成分分析を行ったところ、リン含有率は、11.2～12.3wt%と安定していた。

以上のことからし尿汚泥焼却灰は安定したリン資源であることがわかった。

全国の事例<sup>2-4)</sup>や本県の下水汚泥焼却灰と比較(表2-3-1-3)すると、リン含有量が高いが、AlやFeの凝集材由来の元素の含有率が高く、Caの含有率が低い特徴が明らかとなった。

含まれている有害金属Cd、Cr、Pb、As、Se、Hgについて分析した結果を表2-3-1-4に示した。3季の変化を見ても、リン等他の含有成分と同様に季節変動は小さいことがわかる。また、下水汚泥焼却灰と比較してCd以外は明らかに、し尿汚泥等焼却灰の方が有害物質含有率が低い。これは、し尿処理施設は下水に比較して、事業所系の排水が流入する可能性が低いためと考えられる。

### 3 し尿汚泥焼却灰 X線回折の結果

14箇所の処理場からの焼却灰(3回採取した内の夏季の試料のみ)についてX線回折による含有する化合物の同定結果を表2-3-1-5に示す。

14箇所の焼却灰に含まれているリン化合物は、G以外すべてにCa<sub>9</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>及びAlPO<sub>4</sub>の存在またはその可能性が確認された。Gについては、Ca<sub>9</sub>MgNa(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>の存在が確認されている。

また全ての試料についてケイ素の含有率が高いが、存在形態はSiO<sub>2</sub>(石英、クリストバル石)であることが明らかとなった。由来は、浄化槽等に流入する土砂と思われる。

鉄系の凝集材を使用しているし尿処理場(A、H、I、K、N)の焼却灰には、鉄の酸化物Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Hematite、Magnetite)の存在が確認された。

表 2-3-1-1 し尿処理場の現況調査結果

し尿処理施設	し尿処理方法※	し尿処理凝集剤	汚泥処理凝集剤	焼却灰発生量 (t/年)	焼却方式	焼却灰の処理
A	高負膜分	無	塩化第二鉄	34	回転アーム式	熔融
B	標脱	硫酸バンド 高分子凝集剤	無	17	多段式焼却炉	熔融
C	高負膜分	硫酸バンド	硫酸バンド	22	回転アーム式	熔融
D	標脱	硫酸バンド 高分子凝集剤	高分子凝集剤	119	流動床式	海面埋立
E	標脱	硫酸バンド 高分子凝集剤	高分子凝集剤	136	ロータリーキルン	埋立
F	標脱	硫酸バンド 高分子凝集剤	高分子凝集剤	50	回転アーム式	熔融
G	標脱	硫酸バンド 高分子凝集剤	高分子凝集剤	10	回転アーム式	埋立
H	高負膜分	硫酸バンド 塩化第二鉄 高分子凝集剤	高分子凝集剤	19	ストーカー式	埋立
I	高負膜分	硫酸第二鉄	高分子凝集剤	51	流動床式	埋立
J	高負膜分	硫酸バンド	高分子凝集剤	13	回転アーム式	埋立
K	標脱	硫酸第二鉄 高分子凝集剤	高分子凝集剤	69	流動床式	埋立
L	標脱	硫酸バンド	高分子凝集剤	24	回転アーム式	埋立
M	標脱	硫酸バンド 高分子凝集剤	高分子凝集剤	50	ストーカー式 バッチ焼却炉	埋立
N	高負膜分	硫酸第二鉄	高分子凝集剤	48	回転アーム式	埋立

※高負膜分:膜分離型高負荷脱窒素処理方式、標脱:標準脱窒素処理方式

表 2-3-1-2 し尿汚泥等焼却灰の主要成分分析結果

(単位：wt%)

し尿処理施設	試料採取時期	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Ba
A	A1 24年 8月	1.80	1.32	4.51	5.81	7.35	1.04	4.06	33.34	0.79
	A2 24年11月	1.45	0.90	4.00	4.99	7.36	0.97	2.23	38.08	0.74
	A3 25年 1月	3.15	0.72	3.32	3.82	5.36	1.12	2.22	42.49	0.46
B	B1 24年 8月	0.67	1.23	28.54	6.78	8.08	0.50	3.64	1.31	0.39
	B2 24年11月	0.59	1.21	29.50	6.25	7.69	0.46	3.38	1.40	0.71
	B3 25年 1月	0.93	1.48	28.64	6.15	7.69	0.62	4.08	1.30	0.40
C	C1 24年 8月	1.80	1.58	23.18	6.59	10.56	1.40	4.96	0.87	0.46
	C2 24年11月	1.75	1.35	24.48	6.13	10.20	1.33	4.58	0.85	0.35
	C3 25年 1月	1.94	1.42	23.78	6.18	10.60	1.62	4.50	0.83	0.34
D	D1 24年 8月	1.35	1.39	26.20	6.09	9.72	0.60	4.81	0.96	0.46
	D2 24年11月	1.19	1.17	28.05	6.24	8.87	0.62	3.92	0.96	0.42
	D3 25年 1月	1.37	1.25	28.45	5.56	9.18	0.81	3.68	0.82	0.54
E	E1 24年 8月	1.63	2.56	12.09	8.78	12.12	1.47	6.76	1.62	1.13
	E2 24年11月	1.60	2.58	12.62	8.60	12.06	1.56	6.79	1.85	1.08
	E3 25年 1月	1.65	2.51	12.48	8.42	12.38	1.73	6.31	2.07	1.51
F	F1 24年 8月	0.64	2.32	16.23	9.01	11.21	1.05	6.99	2.32	0.93
	F2 24年11月	0.54	1.94	17.24	8.75	10.96	0.84	7.35	2.31	1.70
	F3 25年 1月	0.76	1.98	16.16	8.74	11.40	1.25	7.03	2.17	1.48
G	G1 24年 8月	7.16	3.70	7.98	4.53	9.22	1.42	5.57	3.53	0.48
	G2 24年11月	10.17	4.55	11.66	5.24	10.83	1.88	6.03	3.49	1.01
	G3 25年 1月	10.05	3.86	9.45	4.73	10.98	2.39	5.75	7.07	1.01
H	H1 24年 8月	2.17	2.21	4.24	6.23	12.86	2.21	7.39	16.48	0.73
	H2 24年11月	2.00	2.21	4.65	6.06	12.30	1.92	5.98	19.32	1.16
	H3 25年 1月	2.46	1.95	2.95	5.25	9.93	2.27	5.96	9.93	0.90
I	I1 24年 8月	2.31	2.44	5.15	7.37	9.41	1.40	7.11	19.64	1.33
	I2 24年11月	2.29	3.27	5.37	10.72	8.83	1.41	8.47	10.80	2.39
	I3 25年 1月	2.83	2.82	4.46	8.49	8.75	1.44	8.09	15.98	2.18
J	J1 24年 8月	3.08	2.14	20.00	6.36	10.54	1.48	5.20	1.85	0.47
	J2 24年11月	2.44	2.30	18.23	6.39	11.70	1.65	6.38	2.01	1.27
	J3 25年 1月	2.70	2.50	14.67	7.85	12.70	2.17	6.76	1.83	1.16
K	K1 24年 8月	1.20	2.52	5.29	8.94	10.46	1.10	7.24	17.80	1.21
	K2 24年11月	1.05	2.33	5.42	8.24	9.91	1.05	6.90	20.19	1.60
	K3 25年 2月	0.99	2.38	4.79	7.50	10.29	1.29	6.14	21.96	1.09
L	L1 24年 8月	0.88	2.44	16.74	6.73	13.65	0.95	7.99	1.78	1.02
	L2 24年11月	0.70	2.29	15.99	8.04	12.54	0.89	8.05	2.25	1.40
	L3 25年 2月	0.83	2.24	17.20	7.08	13.04	1.00	7.54	1.99	1.30
M	M1 24年 8月	0.82	1.79	19.80	7.26	12.02	0.96	5.66	1.77	0.65
	M2 24年11月	0.76	1.71	19.78	7.52	11.28	1.04	5.85	1.91	0.78
	M3 25年 2月	2.11	1.68	18.86	5.72	12.40	1.56	5.56	1.99	0.74
N	N1 24年 8月	2.42	2.92	3.02	4.77	10.94	1.77	6.16	25.30	0.96
	N2 24年11月	3.06	2.54	2.75	5.41	9.67	1.88	6.06	25.91	1.10
	N3 25年 2月	2.37	2.00	2.29	4.74	7.37	1.46	4.03	21.79	0.57
基本統計量	n	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	平均値	2.18	2.14	13.81	6.76	10.34	1.32	5.79	9.34	0.96
	標準偏差	2.12	0.79	8.89	1.53	1.88	0.49	1.57	11.42	0.48
	最小値	0.54	0.72	2.29	3.82	5.36	0.46	2.22	0.82	0.34
	最大値	10.17	4.55	29.50	10.72	13.65	2.39	8.47	42.49	2.39

表 2-3-1-3 下水汚泥焼却灰等との比較

(単位：wt%)

成分元素		P	Si	Al	Ca	Fe	Mg	K
し尿汚泥等焼却灰	※1	10.3	6.8	13.8	5.8	9.3	2.1	1.3
下水汚泥焼却灰	※2	8.2	14.9	8.5	11.9	4.3	2.3	1.5
県内下水処理場焼却灰	※3	12.0	10.0	8.9	11.0	5.6	3.5	1.1
リン鉱石	※2	14.3	1.5	0.1	39.8	0.1	0.2	0.1

※1：県内 14 施設の平均値、※2：岩井ら（廃棄物資源循環学会誌<sup>2-4)</sup>、※3：平成 22 年度当研究所調査結果<sup>2-5)</sup>

表 2-3-1-4 有害金属含有量

(単位：μg/g)

分析項目	県内14L尿処理場																下水汚泥焼却灰 ※1			
	夏季				秋季				冬季				3季分				最大	最小	平均	標準偏差
	最大	最小	平均	標準偏差	最大	最小	平均	標準偏差	最大	最小	平均	標準偏差	最大	最小	平均	標準偏差				
Cd	43	2	10	10	13	4	8	3	13	2	8	3	43	2	9	6	11	0	4	3
Cr	130	5	66	42	153	12	76	43	120	13	65	36	153	5	69	40	4,500	29	554	1,041
Pb	99	15	34	23	200	34	68	45	69	6	30	18	200	6	44	35	271	4	96	57
As	15	2	7	3	16	3	7	3	15	3	6	3	16	2	6	3	71.7	2.3	18.5	6.8
Se	0.90	0.03	0.20	0.27	9.52	0.04	1.43	2.46	9.42	0.03	1.44	2.48	9.52	0.03	1.03	2.06	11.8	0.1	4.5	3.3
Hg	0.42	<0.01	0.04	0.11	0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.20	<0.01	0.03	0.06	0.42	<0.01	0.03	0.07	0.6	<0.01	0.2	0.2

※1：岩井ら（廃棄物資源循環学会誌<sup>2-4)</sup>

表 2-3-1-5 焼却灰中に存在が確認された化合物

同定化合物	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Hematite	○	-	-	-	-	-	△	○	△	-	○	-	-	○
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Magnetite	○	-	-	-	-	-	-	△	-	-	△	-	-	△
3 Ca <sub>9</sub> Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> , Calcium Aluminum Phosphate	△	△	○	△	△	○	-	○	○	○	○	○	○	△
4 Al(PO <sub>4</sub> ), Aluminum Phosphate	△	△	△	△	△	△	-	△	-	△	△	△	△	△
5 SiO <sub>2</sub> , Quartz	△	○	○	△	○	○	△	△	△	○	△	○	○	○
6 SiO <sub>2</sub> , Cristobelite	△	○	○	○	△	△	-	△	-	△	△	○	○	△
7 Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ), Anorthite	△	△	△	-	-	-	-	△	-	-	-	-	-	△
8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Aluminum Oxide	-	△	△	△	-	-	-	-	-	△	-	-	△	-
9 Al <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )O, Pyrophyllite-1A dehydroxylated	-	-	-	△	△	△	-	△	-	△	-	-	△	-
10 NaH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sodium Pentahydrogen bis(phosphate(V))-beta	-	-	-	-	△	-	-	△	-	△	△	-	-	-
11 Ca(SiO <sub>3</sub> ), Pseudowollastonite	-	-	-	-	-	△	-	-	-	-	-	-	-	-
12 Ca <sub>9</sub> MgNa(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> , Merrillite	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-
13 その他上記以外 Na <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (OH)・3H <sub>2</sub> O, Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 等	-	-	-	-	-	-	○	○	△	-	△	-	-	△

注： ○：含有している、△：含有の可能性あり

## 2-3-2 振とう培養によるリン溶出

### 1 最大溶出濃度

14 箇所のし尿処理場から排出された焼却灰（夏季試料のみ）について、溶出濃度が最大となった条件及び溶出率等を表 2-3-2 に示す。

単位体積当たりの培地調製コストを一定とすれば、リン溶出濃度が増加するにつれて単位重量当たりのリン回収コストが低下することから、既報<sup>2-5)</sup>において示した下水汚泥焼却灰（試料 MT）の添加量 4%（溶出濃度 3,900mg-P/L）を参考に添加量を調整しながら BL を行い、最大溶出濃度となる試料添加量を検索した。

最大溶出濃度は、試料 L：試料添加量 6%で 5,700mg-P/L（溶出率 69%）、ついで、試料 K：試料添加量 8%で 5,400mg-P/L（溶出率 64%）、試料 M：試料添加量 6%で 4,700 mg-P/L（溶出率 64%）であった。以後、溶出濃度の高い試料 L を中心に検討を行った。

また、本県において一般的なし尿処理の方法（標準脱窒素法）や処理薬材（アルミ系凝集材）を採用し、焼却灰排出量の最も多い事業所の試料 E を試料 L と合わせて代表的試料として検討した。

### 2 リンの溶出状況

試料 E と試料 L の溶出状況を図 2-3-2-1 に示す。

試料 E では、1 日後にほぼ溶出が完了し、試料 L では 10～15 日後にほぼ溶出が完了している状況であった。このことから、実用モデルとして連続培養を検討する場合の滞留時間は 15 日より短縮可能と思われた。

### 3 BL によるリン溶出濃度の予測

焼却灰に関しリン資源としての有効性を見る場合、振とう培養による溶出濃度の確認は必ず必要であるが、今回の振とう培養により得られた溶出濃度と蛍光 X 線法（FP 法）で得られた焼却灰の主要成分含有率からリンの溶出濃度（特に高濃度側の数値）を予測できることが分かった。



最初に、判別分析を用いて、溶出濃度 3,000mg/L 以上を高濃度溶出とし、3,000mg/L 以上と以下を判別するために焼却灰の含有率の高い 8 成分 (Al、P、Fe、Si、Ca、Na、Mg、K) の添加量 (試料添加量×成分含有率) 全 61 組のデータから図 2-3-2-2 のとおり判別関数を得ることができた。

この判別関数により 89%の確率で高濃度溶出を判別できることが分かった。特に 4,000mg/L 以上の高濃度 (K、L、M) は正しく判別されていた。

標準化係数から P の添加量が多いほど、Ca の添加量が小さいほど高濃度溶出である確率が高い。

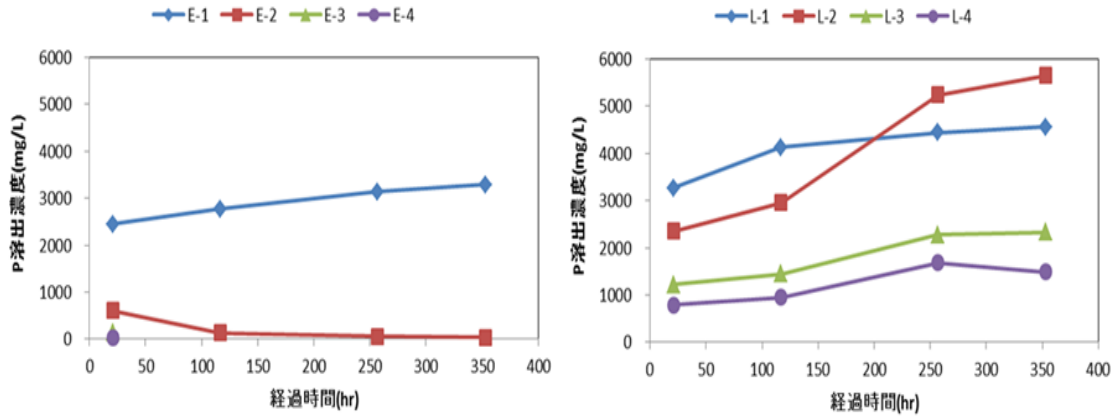
次に、高濃度溶出が測定された 27 組のデータを用いて溶出率(溶出濃度÷100%溶出濃度×100)を予測する有意な重回帰式を得ることができた。その結果を図 2-3-2-3 に示す。

高濃度溶出試料については、P の添加量を増加させるほど、Ca の添加量を減少させるほど溶出率は減少することが判明した。概ね、溶出率±10%、溶出濃度±500mg/L の範囲内で予測可能である。

以上のとおり、一般的に回帰式のみでは高濃度側の溶出濃度を予測することは難しいが、判別関数と重回帰式を組み合わせることにより予測は可能と考えられる。今後さらに新たな実験データを追加することによりさらに精度の高い予測式が得られると考えられる。

表 2-3-2 BL 最適溶出条件 (最大溶出濃度)

試料名	試料添加量 (%)	pH		リン溶出濃度 (mg/L)	リン溶出率 (%)
		1日後	15日後		
A	12.0	1.97	1.70	3700	42
B	2.0	2.07	1.21	1100	68
C	4.0	2.20	1.19	3300	79
D	2.0	2.37	1.23	1500	77
E	4.0	2.61	1.33	3300	67
F	2.0	1.52	0.84	1400	60
G	4.0	2.27	1.39	3000	80
H	4.0	1.68	0.94	1800	35
I	6.0	2.04	0.81	1500	27
J	4.0	2.64	2.33	2100	50
K	8.0	2.31	1.74	5400	64
L	6.0	2.41	1.91	5700	69
M	6.0	2.56	1.93	4700	64
N	10.0	1.98	1.92	3000	27
MT	4.0	1.80	1.22	3900	83



試料添加量 E-1: 4.0%、E-2: 6.0%、E-3: 8.0%、L-1: 4.0%、L-2: 6.0%、L-3: 8.0%、L-4: 10.0%

図 2-3-2-1 リン溶出状況

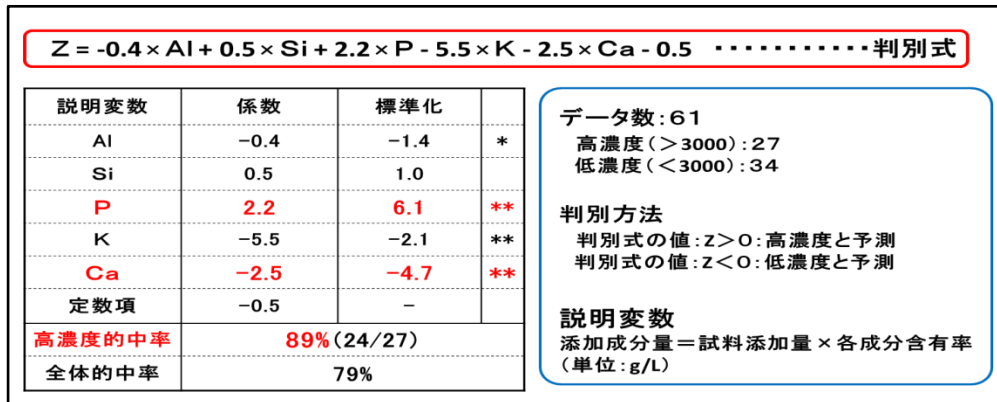


図 2-3-2-2 判別分析結果

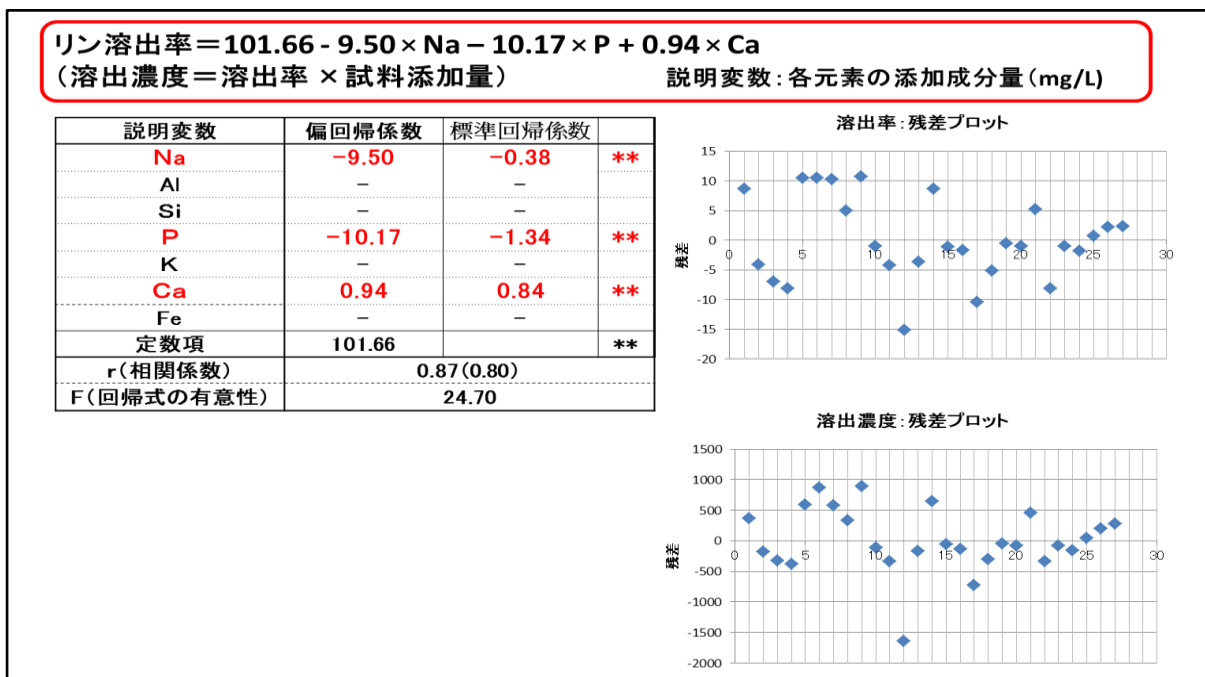


図 2-3-2-3 重回帰分析結果

### 2-3-3 振とう培養に替わる実用的培養法の検討

実験室培養法である振とう培養に替わる培養手法として、合併処理浄化槽をはじめとする排水処理システムに一般的に用いられている曝気培養法による培養試験を行い、実際にプラント想定条件下の培養が可能か確認を行った。

#### 1 曝気培養の検討結果

試験条件は、表 2-3-3-1 に示すとおりである。

表 2-3-3-1 培養試験条件

試験条件	曝気攪拌培養						通気攪拌培養	振とう培養
	Run1-1	Run1-2	Run1-3	Run2-1	Run2-2	Run2-3		
試験期間	2012/11/7~12/28 (50 日間)						11/7~12/3 (26 日間)	
培養槽概寸 (mm)	直方体 (スロット底部) 形状 150×200×400H			円筒 (ホッパー底部) 形状 φ200×500H			円筒形状 Φ100×200H	三角フラスコ 500mL
培養槽有効容量 (L)	6.25						1.0	0.2
曝気強度等 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ・h)	72	72	30⇒72 13 日目以降	29	29	14⇒29 19 日目以降	30 攪拌速度： 240rpm	—
水温 (°C)	試験開始~30 日目...室温依存 試験開始 30 日目以降...下記設定温度にて定温制御を実施 ⇒15    ⇒20    ⇒30    ⇒15    ⇒20    ⇒30						室温依存 (平均 16°C)	30
使用培地	St*10 培地							
硫黄添加率 (wt%)	1.0							
初期菌体数 (cell/mL)	2.4×10 <sup>5</sup>							
測定項目	培養槽内培養液の「水温」「DO 濃度」、「pH」、「菌体数」							

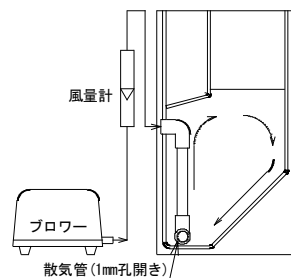
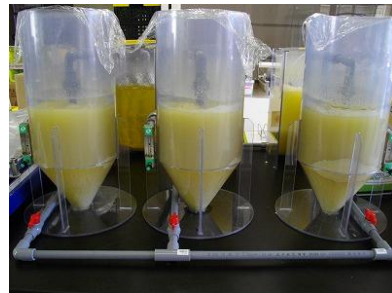
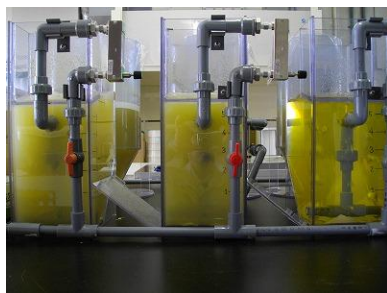


図 2-3-3-1 直方体形状培養槽概略

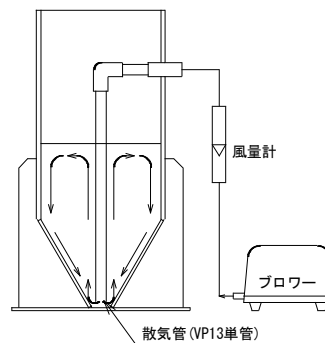


図 2-3-3-2 円筒形状培養槽概略

図 2-3-3-3 に培養槽の各測定項目の経日変化を示す。

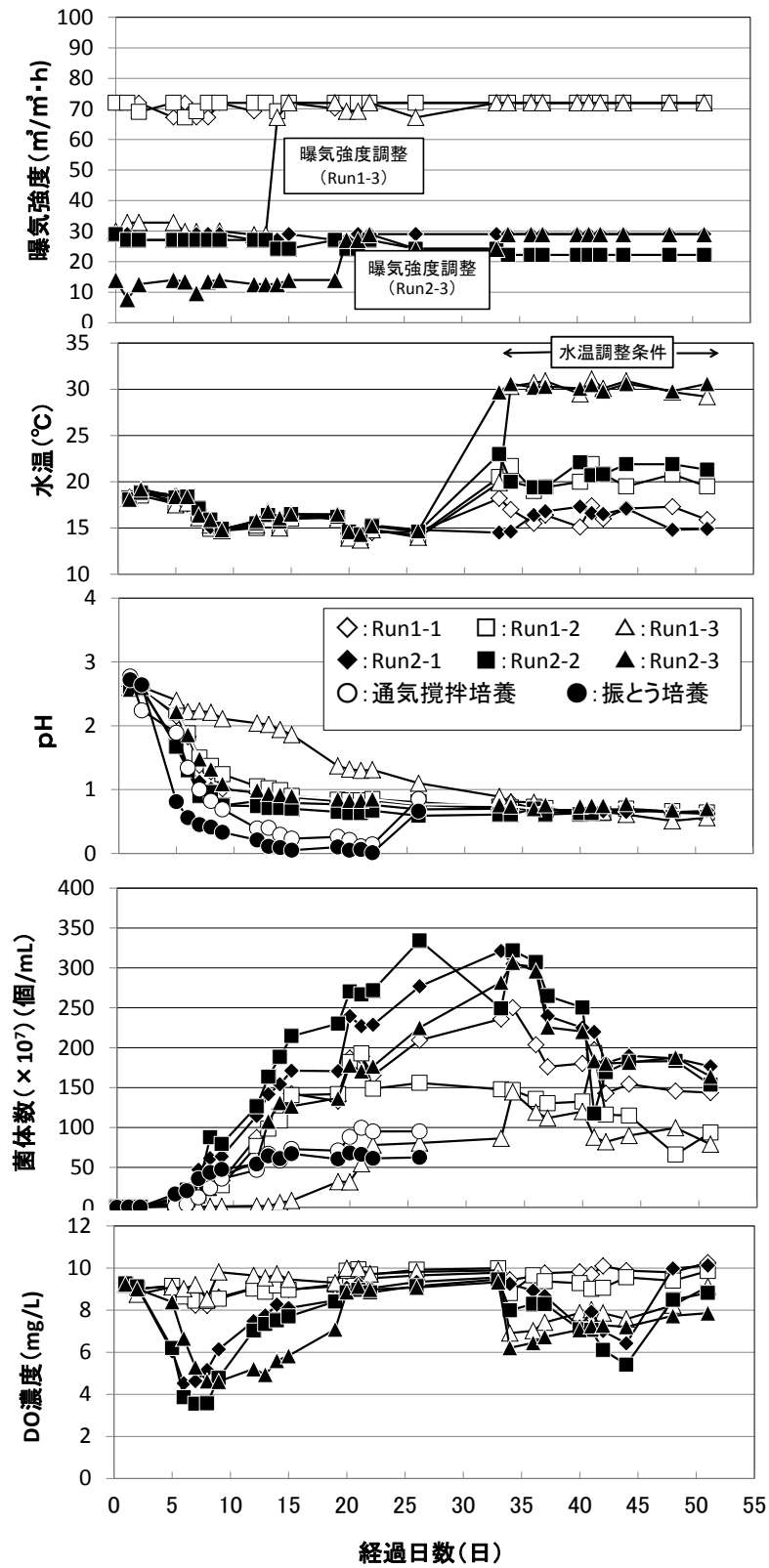


図 2-3-3-3 : 培養槽測定項目の経日変化

曝気攪拌培養では Run1-3 を除く全条件において、試験開始 10 日前後で、pH は 1.0 まで低下した。また pH の低下に伴い、硫黄酸化細菌の増殖が確認できた。Run1-3 については pH の低下が顕著に表れず、かつ菌体の増殖が他の条件に比べて少なかったため、曝気量を増やしたところ菌体数は若干ながら増加に転じる傾向を示した。

pH と菌体数については、振とう培養と通気攪拌培養を同時並行で行った挙動をグラフ中に記したが、曝気攪拌培養でも十分硫黄酸化細菌が培養できる事を示した結果と評価出来る。

試験開始より 35 日目にこれまで室温ベースで試験を行った培養槽の温度を Run1、Run2 とも 15℃、20℃、30℃に設定したが、いずれも菌体増殖の傾向を示さなかった。これは、試験開始より培養日数が経過したことにより、対数増殖期を終え、すでに増殖能力が失われた菌が多数を占める静止期に入ったと考えられた。データの正確性を期すためには、対数増殖期における同条件下の試験を実施する必要があると考え、再試験を行うこととした。(3-2-2 参照)

本試験では、曝気攪拌培養条件下で pH は低下と、菌体数の増殖が確認でき、プラント化検討において検討のバリエーションを増やせる可能性を示唆した結果となった。また、培養槽の形状については、直方体形状よりも円筒形状の方が小さい曝気強度で多く菌体を維持することが可能であった。これは円筒+ホッパー底部の形状が死水域を無くし、菌体と基質との効率的な接触攪拌に寄与していることが推測された。

また従来、衛生環境研究所で行っていた振とう培養、通気攪拌培養<sup>2)</sup>と比較して同等以上の増殖が確認できた。

曝気強度については、試験槽形状に対して必要な設計数値が存在することを示唆した。

## 2 考察

リン溶出プロセスは、主に 3 つの単位装置から成り立つと仮定する。

- (1) 培養槽：硫黄酸化細菌を培養し、pH1~2 の硫酸酸性溶液を製造する。
- (2) 反応槽：焼却灰と培養液と反応させ、焼却灰中のリンを溶出させる。
- (3) 分離槽：固液分離によりリン溶出液とその他の固形物とを分離させる。

固液分離の手法は、沈降分離法もしくは膜分離法を想定  
実用的培養法検討の結果、得られた設計諸元概略は、以下の通りである。

i) 反応槽に関して（愛媛県立衛生環境研究所の結果を参考）

- ① 反応槽への焼却灰の添加割合は 4~6%程度が見込まれる。  
→焼却灰添加割合を反応槽容量に対し 4~6%とする。
- ② 焼却灰の反応（溶出）時間は、1~2 日程度が見込まれる。  
→目標反応時間を 1 日とする。

ii) 培養槽に関して（ダイキアクシス、愛媛県立衛生環境研究所の結果を参考）

- ① 培養日数（滞留時間）は、10 日以内に設定が可能である。
- ② バッチ培養試験の結果、培養開始 5~10 日目の対数増殖期を効果的に連続培養する条件を見出せば、培養日数をさらに短縮可能と見込まれる。  
→目標設計滞留時間を 5 日とする。

## 2-3-4 BL 溶出に影響する律速因子

### 1 硫黄の粒径及び添加率について

粒径 2,000 $\mu\text{m}$ ～10 $\mu\text{m}$  の硫黄を 1.0% 添加した場合、及び粒径 10 $\mu\text{m}$  の硫黄を 0.5～2.0% 添加した場合の増殖状況を確認した。粒径の違いによる影響を確認するため pH の変化(図 2-3-4-1) 及び硫酸イオン生成量(図 2-3-4-2) に示す。また、添加率の違いによる影響についても同様に図 2-3-4-3 及び図 2-3-4-4 に示す。

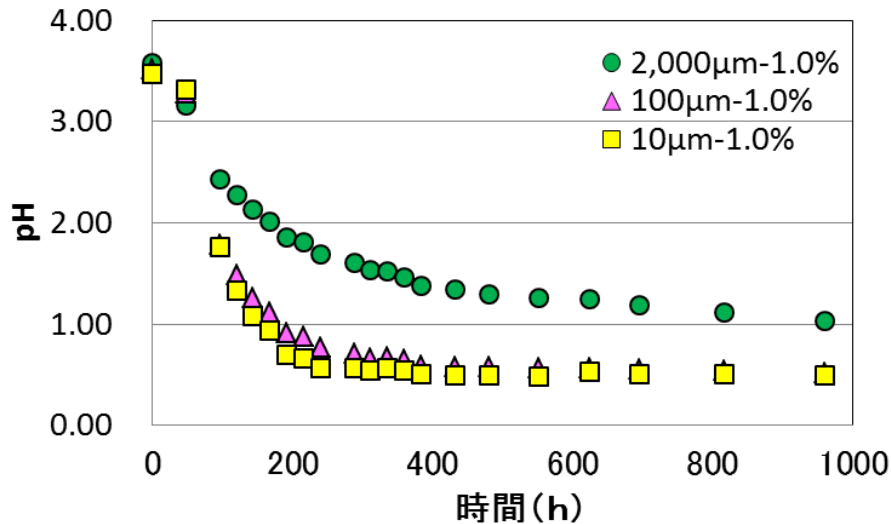


図 2-3-4-1 硫黄の粒径による増殖状況 (pH) への影響

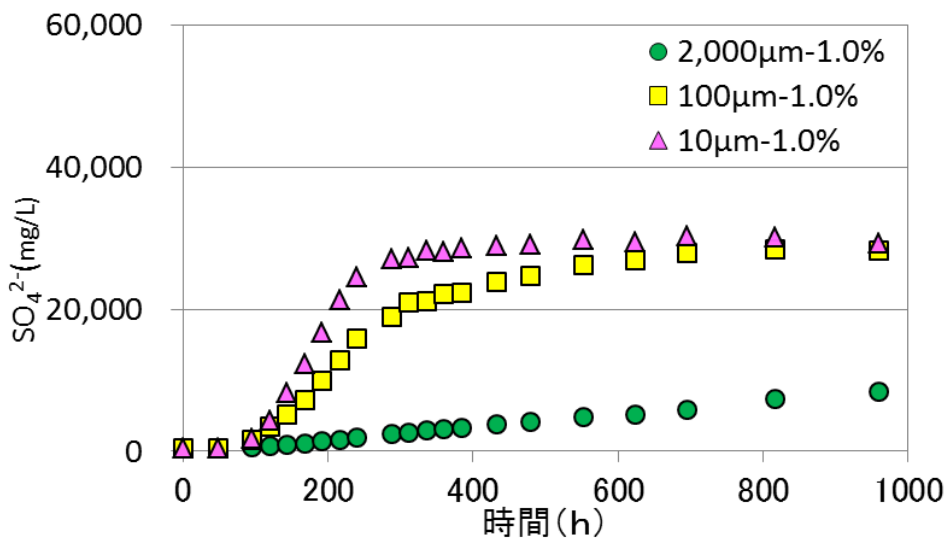


図 2-3-4-2 硫黄の粒径による増殖状況 (硫酸イオン) への影響

図 2-3-4-1、図 2-3-4-2 より、硫黄の粒径による増殖状況 (pH、硫酸イオン濃度) への影響は顕著であり、粒径 10 $\mu\text{m}$  では 200 時間程度で pH1.0 以下、硫酸イオン生成量 20,000mg/L 以上に到達するのに対し、粒径 2,000 $\mu\text{m}$  では 1,000 時間以上を要した。また、100 $\mu\text{m}$  と 10 $\mu\text{m}$  では 1,000 時間経過後の pH 及び硫酸イオン生成量は同等であったが到達速度に違いがあることから、実際のプラントでは、これらを指標とした滞留時間等に応じた粒径調整 (100～10 $\mu\text{m}$ ) を要することが分かった。

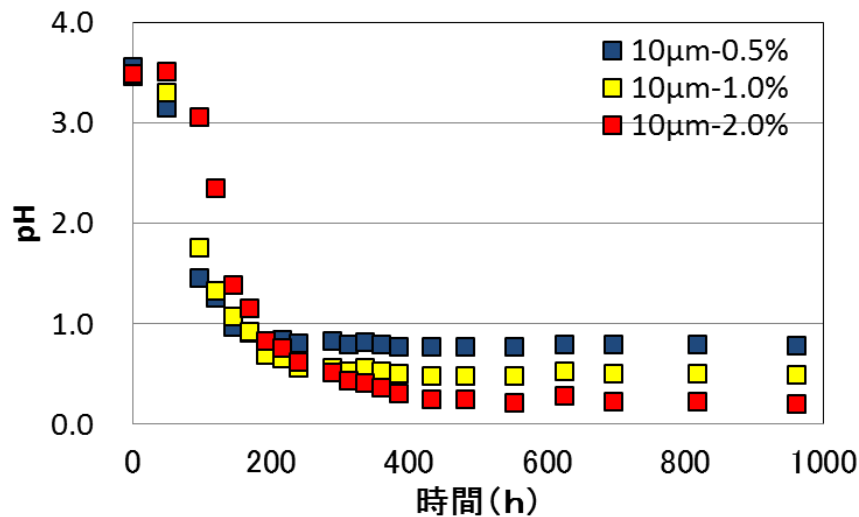


図 2-3-4-3 硫黄の添加率による増殖状況 (pH) への影響

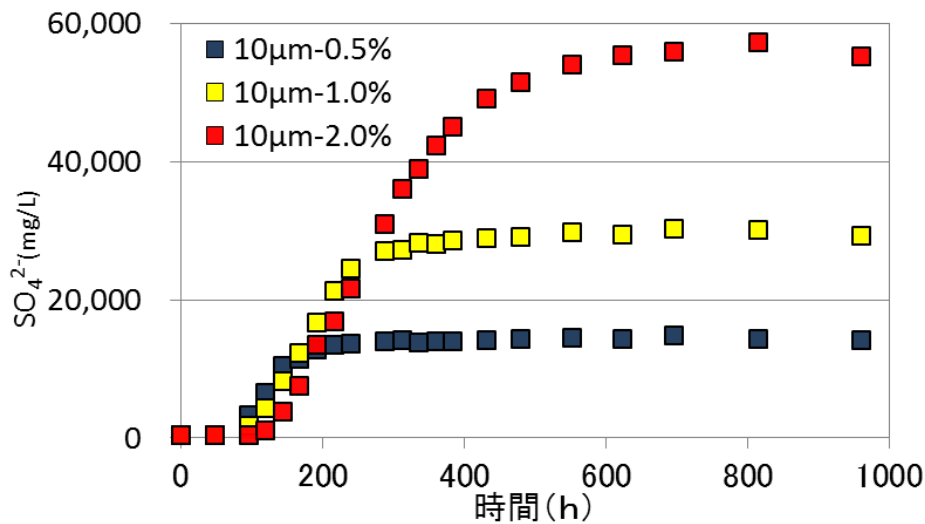


図 2-3-4-4 硫黄の添加率による増殖状況 (硫酸イオン) への影響

図 2-3-4-3、図 2-3-4-4 より、増殖曲線の傾きについては大きな差が出なかったが、到達 pH 及び硫酸イオン生成量は、硫黄添加率に大きく左右されることが分かった。目標とするリン溶出率を達成するために必要な培養液条件 (pH、硫酸イオン濃度) を求めておけば、実際のプラントでは、滞留時間等に応じて硫黄添加率を調整すれば良いことが分かった。ただし、硫黄添加率の増加に伴って硫酸イオン濃度が平衡状態となるまでの時間を多く要するため、短い滞留時間で添加率を上げると、未利用の元素硫黄が多く排出されるものと予想され、経済性が悪化する可能性が示唆された。また、実験開始から 200 時間程度の初期段階においては、添加率が低いほど早い時期に pH はより低く、硫酸イオンはより多く生成するという逆の結果 (再検証したが結果は同様であった) となったが、増殖初期においては硫黄の過剰添加が必ずしも増殖に寄与しないことが示唆された。これらの実験結果より、硫黄酸化細菌の増殖速度は硫黄の粒径が律速要因となり、その上限値 (pH、硫酸イオン生成量) は硫黄添加率に依存することが分かった。

## 2 連続培養における滞留時間について

実験により得られた希釈率と菌体濃度、pH の関係を図 2-3-4-5 に示す。希釈率  $0.25 \text{ day}^{-1}$  まではその変動にあまり影響を受けず、ほぼ一定の菌体濃度を維持することができた。よって菌体濃度から考えると、本連続培養での最大比増殖速度は  $0.25 \text{ day}^{-1}$  ( $=0.010 \text{ h}^{-1}$ ) であることが明らかとなった。ここで、pH の結果に着目すると pH は希釈率を上げていくにつれて徐々に上昇しており、し尿汚泥焼却灰の溶出に用いることができる pH レベルは希釈率が最大  $0.167$  のときであると考えられた。また、wash out point は希釈率  $0.56 \text{ day}^{-1}$  ( $=0.023 \text{ h}^{-1}$ ) であると推測できた。

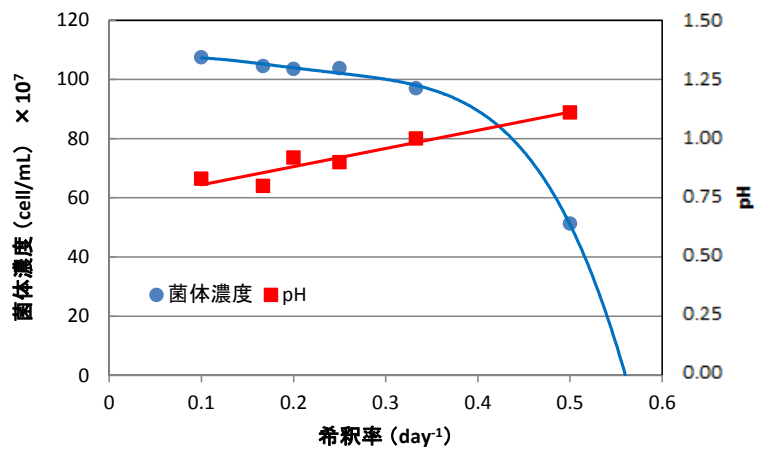


図 2-3-4-5 連続培養における希釈率と菌体濃度、pH の関係

次に、連続培養での pH 変化から定常状態 1 日分の硫酸イオン生成量を試算した結果を図 2-3-4-6 に示す。硫酸イオン生成量のピークは希釈率  $0.333$  のときであり、そのときの硫酸平均生成速度は  $55 \text{ mg/L} \cdot \text{h}$  であった。図 2-3-4-5 と比較すると分かるように、硫酸イオン生成量は希釈率の上昇に伴い増加するが、一方で pH は上昇した。これは培地の供給速度に硫酸イオン生成速度が追い付いていないことが原因であると考えられる。

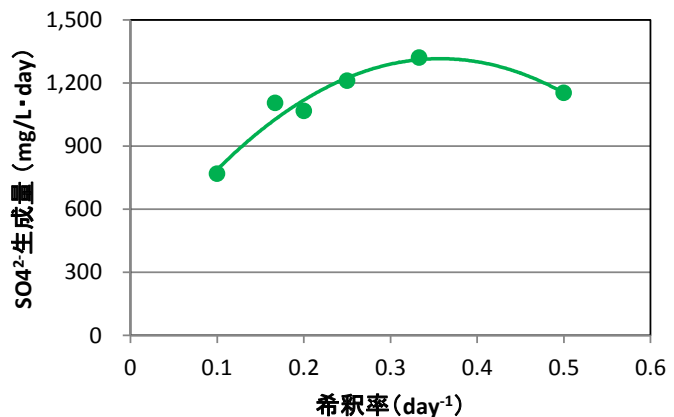


図 2-3-4-6 連続培養における希釈率と硫酸生成量の関係

以上の結果から、菌体濃度、硫酸生成速度が大きく、pH が低い希釈率  $0.167$  が適当な希釈率であると判断できる。よって、連続培養で設定する培養槽の希釈率は  $0.167$ 、すなわち滞留時間 6 日が最適であると考えられた。連続培養は、増殖速度および硫酸生成速度を大きく保ちながらの効率的な培養が理想である。最大比増殖速度 ( $0.25 \text{ day}^{-1}$ ) 付近で硫黄添加量を増加するなど、硫酸がより生成する条件で培養を行えば、今後滞留時間短縮の可

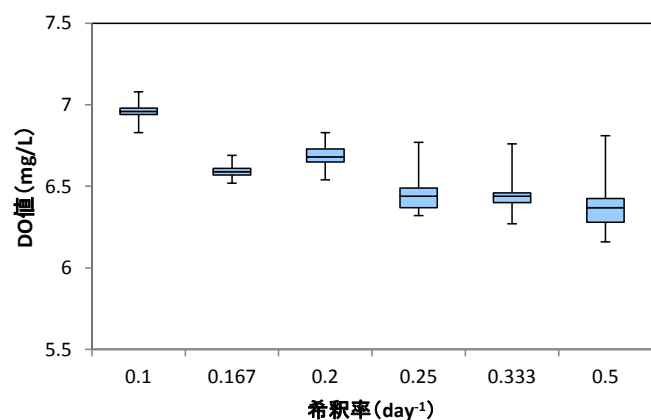


図 2-3-4-7 連続培養における希釈率と定常状態 1 日分の DO 値変動



能性があると考えられる。

また、各希釈率の定常状態 1 日分の溶存酸素濃度 (DO) 変動の結果を図 2-3-4-7 に示す。希釈率が大きくなるにしたがって DO 値の変動幅が大きくなっている。これは硫酸生成量が増加したことが一因であると考えられる。今回の連続培養では曝気強度  $25 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  で DO 値を  $6 \sim 7 \text{ mg/L}$  の範囲で維持することができた。このことは卓上型培養装置の培養方法では曝気強度  $25 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  で酸素供給がどの希釈率に対しても十分であり、連続培養が行えることを示唆している。

### 3 培養槽の曝気強度について

卓上型培養装置および曝気攪拌培養装置における酸素溶解効率を調査した結果、得られた DO の経時変化を図 2-3-4-8 に示す。それぞれ異なる溶解曲線となり、酸素溶解速度が違うことが明らかとなった。この結果より算出した総括酸素移動容量係数、酸素溶解係数を表 2-3-4 に示す。総括酸素移動容量係数および酸素溶解効率は卓上型培養装置の方が高いことが判明した。これは卓上型培養装置には酸素供給に有効な攪拌装置等が備わっていることや散気管が  $\phi 1 \text{ mm} \times 8$  個に対して曝気攪拌培養装置は  $\phi 13 \text{ mm} \times 1$  個という差異が大きく影響していると推察できる。よって、卓上型培養装置では曝気強度  $25 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  で連続培養可能であったが、曝気攪拌培養装置では  $60 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  以上の曝気強度が必要であると考えられた。

### 4 培養温度について

温度を  $10^\circ\text{C}$ 、 $15^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  で一定に保ち培養を実施した結果、 $10^\circ\text{C}$  および  $15^\circ\text{C}$  では増殖がみられなかった。 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  の菌体濃度、pH、DO の経時変化は図 2-3-4-9～11 のようになった。菌体濃度から算出した比増殖速度は  $30^\circ\text{C}$  のとき  $0.029 \text{ h}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C}$  のとき  $0.020 \text{ h}^{-1}$  となり、 $30^\circ\text{C}$  のときの方が約 1.5 倍大きくなった。本実験から、培養温度は  $30^\circ\text{C}$  が最適であると考えられた。

また、回分培養で得られた比増殖速度は前述の連続培養時と比較すると大きくなっ

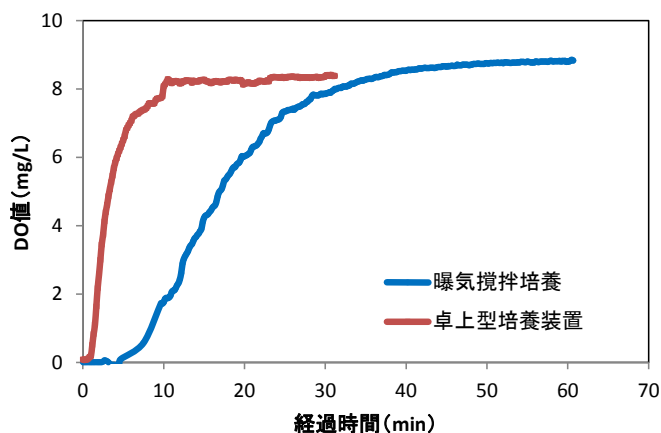


図 2-3-4-8 酸素溶解効率調査における DO 値の経時変化

表 2-3-4 酸素溶解効率調査結果

		卓上型 培養装置	曝気攪拌 培養装置
総括酸素移動 容量係数	( $\text{h}^{-1}$ )	8.27	2.20
酸素溶解効率	(%)	67.5	54.0

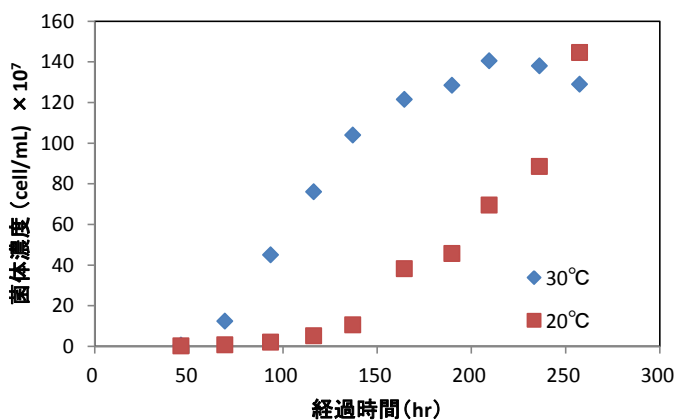


図 2-3-4-9 各培養温度における菌体濃度の経時変化

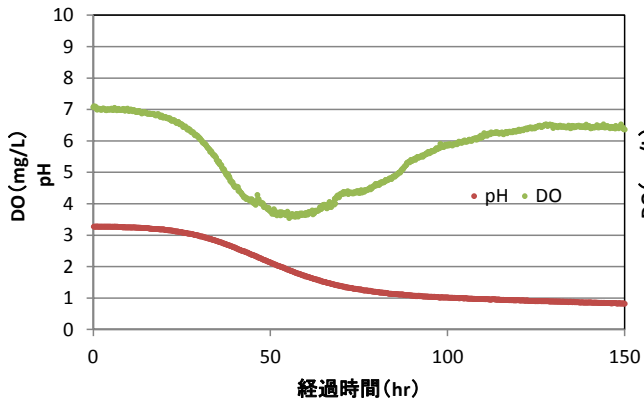


図 2-3-4-10 培養温度 30℃における pH, DO の経時変化

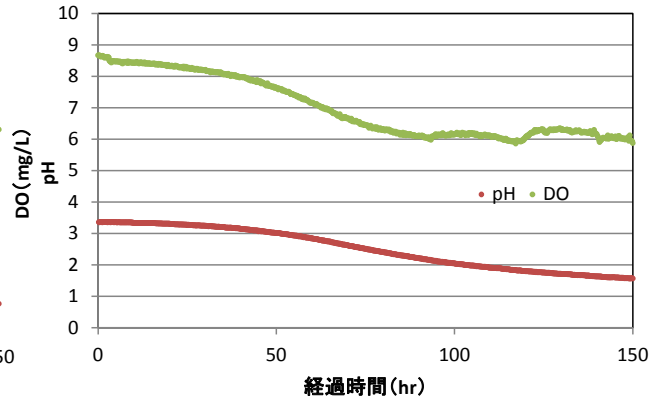


図 2-3-4-11 培養温度 20℃における pH, DO の経時変化

た。これは、現在採用している連続培養方法であると硫黄酸化細菌の周辺環境が大きく変化するためであると考えられる。よって、連続的に培地供給することができれば最大比増殖速度が大きくなる可能性がある。

### 5 その他律速因子について

中村らは、*A.thiooxidans* NBRC13701 を用いた通気と機械攪拌による回分培養で、最適条件として硫黄添加量 1.0%、培養温度 30℃、通気量 30m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>・h、攪拌速度 240rpm と報告<sup>2-1)</sup>しており、今回の連続培養の最適条件を検索するに当たり参考とした。

今回使用している硫黄酸化細菌は、硫黄が最も増殖に影響する成分であり、最適な添加量は 2.3%で、その他の KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>等の成分については有意な効果は見られなかったとの報告<sup>2-2)</sup>もある。硫黄の添加量については、多ければ増殖は良いことは実験等で確認はしているが、経済性の点から最も培地調製経費の嵩む成分であることから、他の文献等も参考に 1.0%を上限として他の律速因子を絞る方向で最適条件の検討を進めた。

## 2-3-5 連続培養によるリン溶出

機械式攪拌による実験条件を表 2-3-5-1、反応槽のリン溶出濃度を図 2-3-5-1 に示す。

表 2-3-5-1 連続式 BL 溶出実験条件 (機械式攪拌)

試料E(添加率4%)					
	連続1	連続2-1	連続2-2	連続3-1	連続3-2
培養槽の滞留時間 (日)	10	6	6	5	5
反応槽の滞留時間 (日)	5	3	3	2	2
培養槽の曝気強度 ( $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ )	30	30	60	60	84
反応槽の攪拌速度 (rpm)	300	300	300	300	300
試料L(添加率6%)					
	連続1	連続2-1	連続2-2	連続3-1	連続3-2
培養槽の滞留時間 (日)	10	6	6	5	5
反応槽の滞留時間 (日)	10	6	6	5	5
培養槽の曝気強度 ( $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ )	30	30	60	60	84
反応槽の攪拌速度 (rpm)	300	300	300	300	300

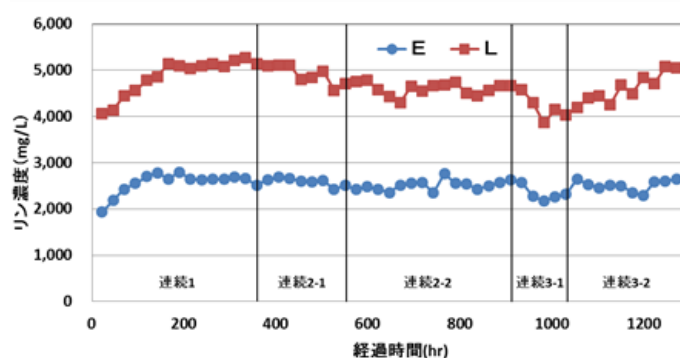


図 2-3-5-1 反応槽のリン溶出濃度

試料 E では滞留時間を 2 日に短縮してもリン溶出量 2,600mg-P/L (溶出率 60%)、試料 L では滞留時間を 5 日に短縮してもリン溶出量 5,100mg-P/L (溶出率 65%) を維持することができた。既報<sup>2-6)</sup>の振とう培養法の場合、硫黄酸化細菌の培養に 2 週間、焼却灰からのリン溶出に更に 1 週間要したが、今回の連続式 BL 法では、培養工程と反応工程を分けて同時進行させることにより、システム全体の滞留時間を 5 日程度まで短縮できることが判明した。回分式 (振とう培養) と比較すると反応槽容量が同じであれば、1 日当たりの回収量は E で 10 倍、L で 4 倍となる。

培養槽、反応槽の pH 変化について、図 2-3-5-2、図 2-3-5-3 に示す。反応槽 E では培養槽の pH 変化の影響を顕著に受け、変動が見られたが、反応槽 L では一定の pH を維持していた。これは、反応槽 E と比較して、反応槽 L の方が活性状態の硫黄酸化細菌が多数生息していることが一因であると考えられた。このように反応槽での pH や硫黄酸化細菌の状態が焼却灰によって異なることが明らかとなり、実用化の際はこれらを把握しておく必要がある。

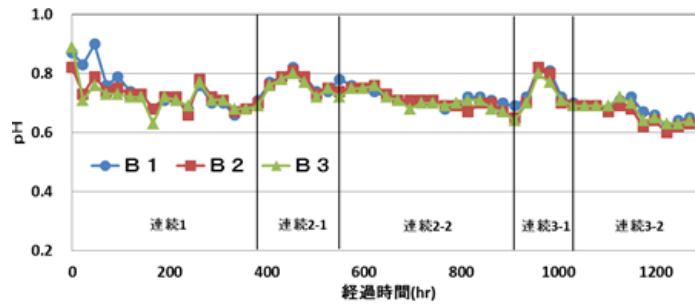


図 2-3-5-2 培養槽の pH 変化

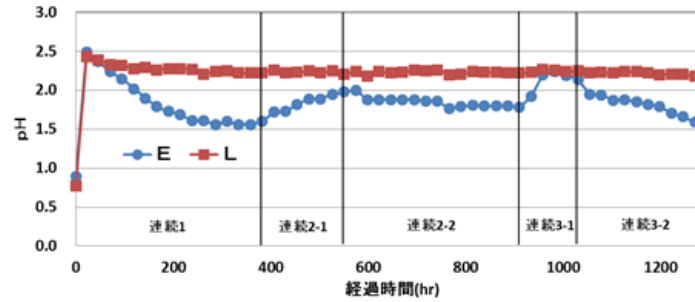


図 2-3-5-3 反応槽の pH 変化

次に、培養槽の硫酸イオン濃度変化、DO 変化の結果を図 2-3-5-4、図 2-3-5-5 に示す。培養槽において、連続 2-1 や 3-1 のように、滞留時間を短くすると DO 値が減少し、硫酸イオンの濃度も低下した。そこで、連続 2-2 や 3-2 のように曝気量を増加させると、DO 値が回復し、硫酸イオン濃度も高くなった。これは、硫黄酸化細菌が活性を維持するために、一定の溶存酸素が必要であることを示唆している。また、曝気量を増加させたことによる基質の攪拌効率の改善もこの結果を導く要因であったと考えられた。このことから、曝気量の適正な管理が培養槽における滞留時間短縮の重要な因子であると考えられた。

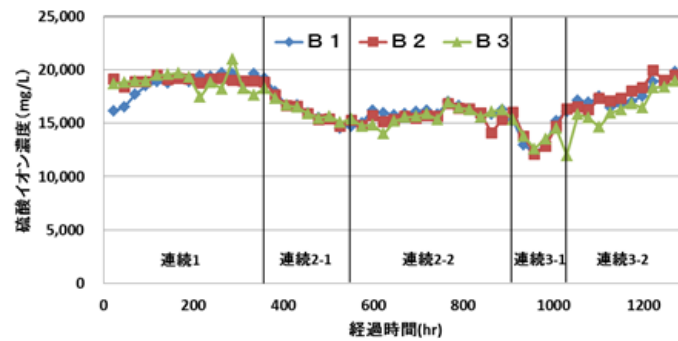


図 2-3-5-4 培養槽の硫酸イオン濃度変化

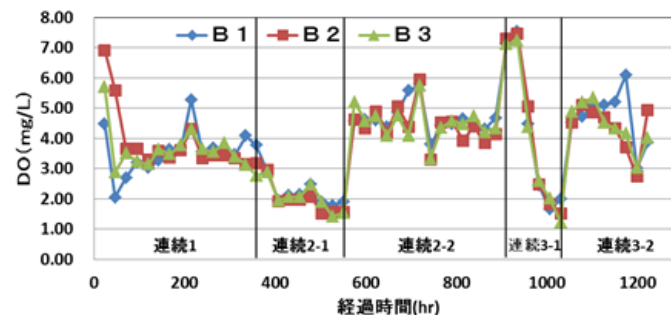


図 2-3-5-5 培養槽の DO 変化

次に反応槽を機械攪拌から曝気攪拌方式に変更した場合のリン溶出濃度を図 2-3-5-6 に示す。試料 L については、表 2-3-5-2 の実験条件(連続 4)により、リン溶出濃度が大幅に増加(7,000mg-P/L、溶出率 90%)したが、好気性の硫黄酸化細菌にとって曝気が有利に働いたものと思われた。なお、培養槽の滞留時間を 4 日、反応槽の滞留時間を 2 日(連続 5)に短縮すると溶出濃度が極端に低下したことから培養槽の滞留時間を延ばす等の対策を講じたが回復することはなかった。以上のことから、最適条件は培養槽の滞留時間は 6 日、反応槽の滞留時間は 3~6 日の範囲と予想された。

表 2-3-5-2 連続式 BL 溶出実験条件 (曝気式攪拌)

試料E(添加率4%)		
	連続4	連続5
培養槽の滞留時間 (日)	6	4
反応槽の滞留時間 (日)	3	2
培養槽の曝気強度 ( $m^3/m^3 \cdot h$ )	60	120
反応槽の曝気強度 ( $m^3/m^3 \cdot h$ )	120	180
試料L(添加率6%)		
	連続4	連続5
培養槽の滞留時間 (日)	6	4
反応槽の滞留時間 (日)	6	2
培養槽の曝気強度 ( $m^3/m^3 \cdot h$ )	60	120
反応槽の曝気強度 ( $m^3/m^3 \cdot h$ )	120	180

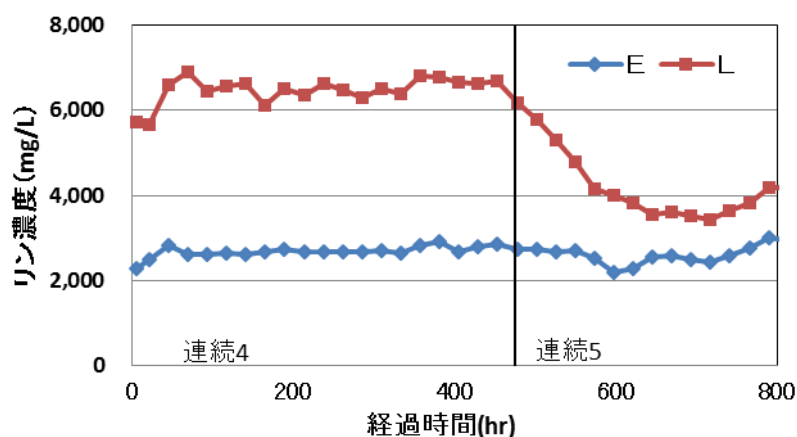


図 2-3-5-6 反応槽のリン溶出濃度

## 2-3-6 実用的培養方法

### 1 脱硫硫黄及び集積株の有効性について

集積株は菌群組成が多様で純粋株より環境適応能力が高いと考えられ、有望な集積株が得られれば実用性が増すことから、下水処理施設等から採取した集積株の利用を検討した。また、使用する硫黄についても安価な脱硫硫黄で代替できないか併せて確認した。純粋株(NBRC)と集積株の増殖状況の違いを図 2-3-6-1~4 に示す。

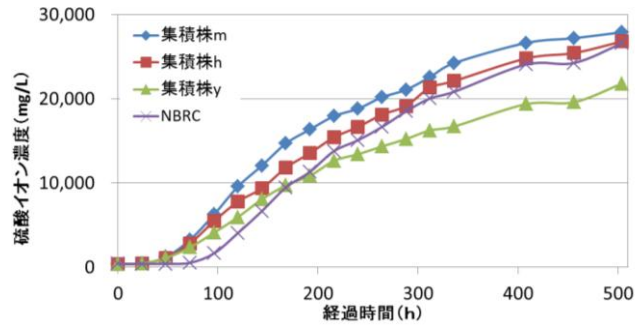


図 2-3-6-1 市販硫黄による増殖状況 (硫酸イオン)

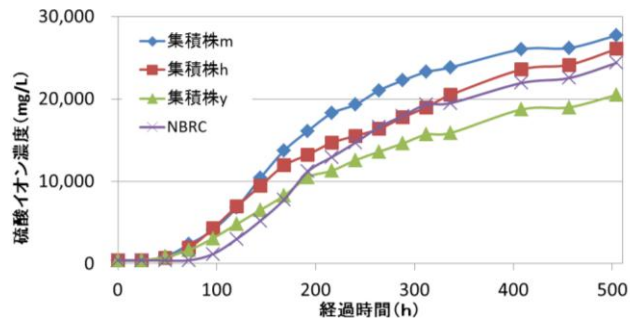


図 2-3-6-2 脱硫硫黄による増殖状況 (硫酸イオン)

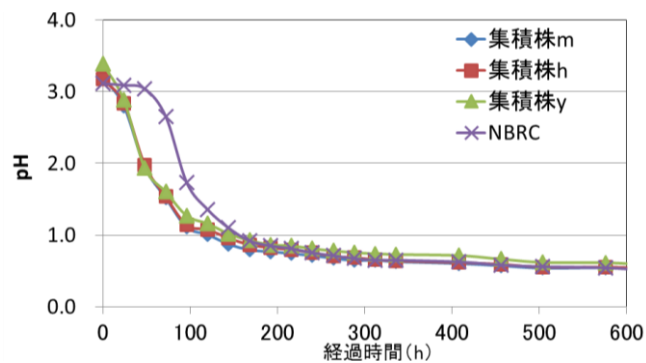


図 2-3-6-3 市販硫黄による増殖状況 (pH)

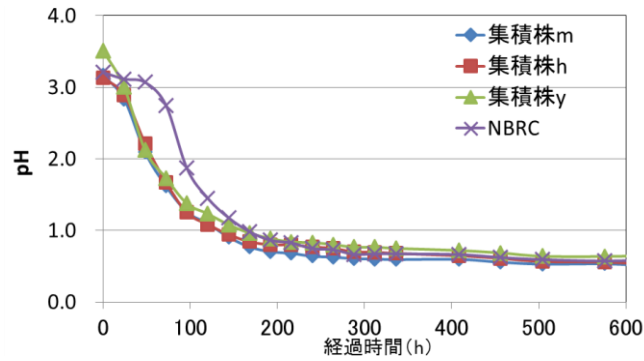
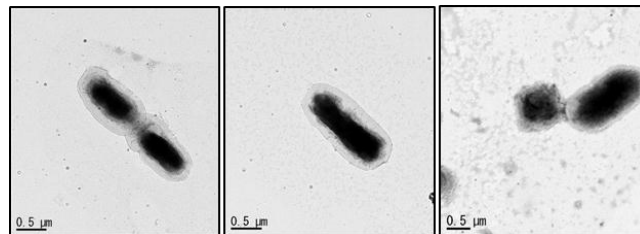


図 2-3-6-4 脱硫硫黄による増殖状況 (pH)

集積株 m、h については、到達 pH (0.5 以下) や硫酸イオン生成能力 (25,000mg/L 以上)、増殖曲線の傾き等から、従来用いていた NBRC13701 (純粋株) と同等以上の性能を有していることが分かった。また、硫黄の種類による増殖速度の違いは特に認められず、安価な脱硫硫黄で代替できるものと考えられた。

3 種の集積株についてクローンライブラリー解析を行った結果を表 2-3-6-1 に示す。y が *Acidithiobacillus caldus* 1 種類であるのに対し m は 3 種類、h は 4 種類の菌種が含まれていた。

透過型電子顕微鏡写真 (6000 倍) から明らかに、何れも *Asidithiobacillus thiooxidans* と同様の桿菌の形状を示していた。



集積株 m      集積株 h      集積株 y

写真 2-3-6 集積株の電子顕微鏡写真

表 2-3-6-1 菌群組成

菌種	m	h	y
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	3	11	0
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> 又は <i>Acidithiobacillus sp.</i>	53	35	0
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	40	49	0
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	0	1	96
Total	96	96	96

## 2 培地成分の削減について

経済性を検討する上で薬剤経費が大きい<sup>2-7, 2-8)</sup>ため、硫酸生成量を比較する手法により、培地成分の削減効果について確認した結果を表 2-3-6-2 に示す。表 2-3-6-2 の結果から、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  については絶対に欠かせない成分であること、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  と  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  が同時に入っている培地は良好な増殖を示し、これらに  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  も加われば通常の St\*10 培地 (No.31) と同等の増殖を示すことが分かった。

表 2-3-6-2 培地成分削減結果 (N=1)

No	培地成分					硫酸生成量 (mg/L)
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
1	○					9,877
2		○				678
3			○			639
4				○		668
5					○	736
6	○	○				15,429
7	○		○			5,493
8	○			○		17,818
9	○				○	18,342
10		○	○			641
11		○		○		661
12		○			○	641
13			○	○		477
14			○		○	669
15				○	○	871
16	○	○	○			6,225
17	○	○		○		15,704
18	○	○			○	20,763
19	○		○	○		16,051
20	○		○		○	26,748
21	○			○	○	20,589
22		○	○	○		645
23		○	○		○	610
24		○		○	○	658
25			○	○	○	699
26	○	○	○	○		8,655
27	○	○	○		○	28,986
28	○	○		○	○	19,172
29	○		○	○	○	27,511
30		○	○	○	○	592
31	○	○	○	○	○	27,971
32						629



また、バクテリアを利用した実験にはある程度変動幅があることから、表 2-3-6-2 の No.9、18、20、21、27、28、29、31 の組み合わせについて、サンプル数を増やして再度検証した結果を図 2-3-6-5、-6 に示す。その結果、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  の 3 成分が同時に含まれる組み合わせは、他の成分に関わらず St\*10 培地 (No.31) と同等の増殖を示すことが確認できた。

影響因子： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \gg \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{KH}_2\text{PO}_4$

表 2-3-6-3 培地成分削減結果 (N=3)

No	培地成分					硫酸生成量 (mg/L)
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
9	○				○	16,168
18	○	○			○	16,615
20	○		○		○	25,722
21	○			○	○	14,403
27	○	○	○		○	23,910
28	○	○		○	○	17,101
29	○		○	○	○	25,320
31	○	○	○	○	○	25,070

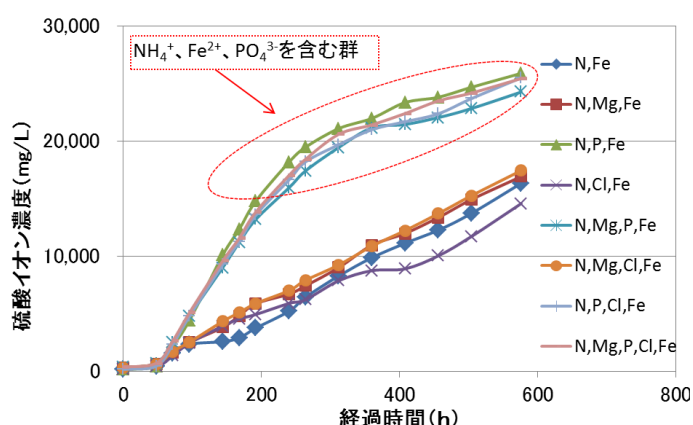


図 2-3-6-5 各培地の増殖状況 (硫酸イオン)

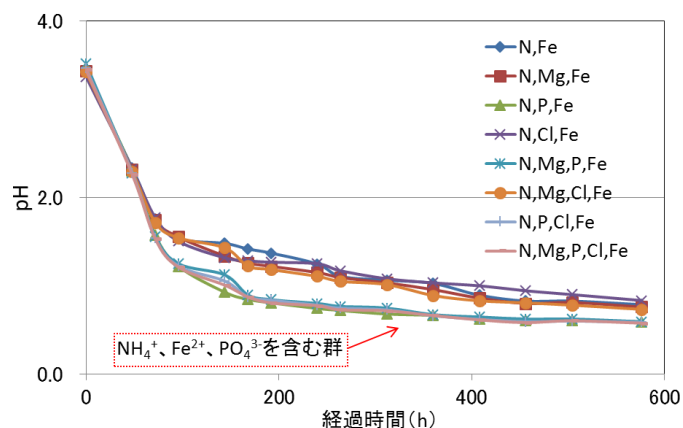


図 2-3-6-6 各培地の増殖状況 (pH)

し尿処理施設の工程水には窒素やリンなど有用成分も含まれていることから、し尿処理施設 L の攪拌槽、曝気槽、沈殿槽の各工程水で調製した培地による菌の増殖状況を確認した。培地成分は特に重要と考えられる(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のみ添加した。また工程水単独での菌の増殖を確認するため、攪拌槽の水については培地成分無添加のものも用意し、通常の St\*10 培地と比較した。その結果を図 2-3-6-7 に示す。

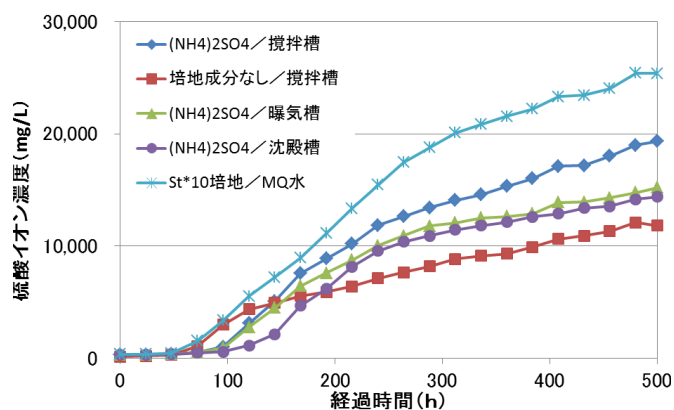


図 2-3-6-7 各培地の増殖状況 (硫酸イオン)

図 2-3-6-7 より、攪拌槽の工程水を利用すれば(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>だけでも St\*10 培地の 8 割程度の硫酸生成能力が期待できることが分かった。攪拌槽の工程水は、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>が 28ppm、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が 0.4ppm であり、St\*10 培地が各々220ppm、43ppm であることから考えると、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加は必要であるが、金属類やリンの豊富な BL 溶出液を利用すれば培地成分を更に削減できると考えられた。

### 2-3-7 溶出工程における安全性の検討

分析の結果を表 2-3-7-1、-2 に示す。溶出工程から排出されるリン抽出残渣溶出試験液において、全ての重金属について基準値を満たしていた。BL 溶出液については As、Cd の濃度が基準値を超過するレベルとなっていた。重金属類含有量調査の結果、焼却灰 L には排水基準を超過するレベルの Hg および Se 以外の元素が含有していることが判明したことから、Cd、Pb、Cr、As の 4 元素についてはその動態について詳しく把握しておく必要がある。

表 2-3-7-1 BL 溶出液重金属類分析結果

項目	基準値 <sup>1)</sup>	濃度 (mg/L)
Hg <sup>2)</sup>	0.005	ND
Cd	0.03	0.07
Pb	0.1	ND
Cr <sup>3)</sup>	0.5	ND
As	0.1	0.27
Se	0.1	ND

1) 水質汚濁防止法による一律基準値

2) 水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物の基準値

3) 六価クロムの基準値

表 2-3-7-2 リン抽出残渣溶出試験液重金属類分析結果

項目	基準値 <sup>4)</sup>	濃度 (mg/L)
Hg <sup>2)</sup>	0.005	ND
Cd	0.3	0.03
Pb	0.3	ND
Cr <sup>3)</sup>	1.5	ND
As	0.3	ND
Se	0.3	ND

4) 「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令」に定める基準

### 2-3-8 BL 溶出の経済性

取扱業者からの聞き取りによる薬剤価格をもとに、1m<sup>3</sup>当たりの培地調製コストを試算すると、従来の St\*10 培地では 1,212 円となるが、コスト削減等に係る実験（2-3-6 実用的培養方法）の結果から不要となる培地成分を除くと表 2-3-8 のとおり 112 円に削減された。更に、リン溶出濃度に係る実験（2-3-5 連続培養によるリン溶出）における試料 L（溶出濃度 7,000 mg-P/L）を前提条件とすると、リン 1kg を溶出させる試薬コストは、(112 円/m<sup>3</sup>) / (7kg-P/m<sup>3</sup>) = 16 円となり、濃硫酸（35 円/kg）で溶出させた場合のコスト（992 円/m<sup>3</sup>） / (7kg-P/m<sup>3</sup>) = 142 円を大幅に下回った。これは、財務省貿易統計（2014）から試算したリン 1kg の単価 164 円と比較しても安価である。

表 2-3-8 培養液 1 m<sup>3</sup> を調製するための培地成分単価

培地成分	添加率(wt%)	単価(円/kg)	価格(円)
硫黄	1	100 (脱硫硫黄)⇒10	1,000 (脱硫硫黄)⇒100
硫酸アンモニウム	0.02	60	12 ⇒ 12
硫酸マグネシウム	0.05	60	30 ⇒ 0
リン酸二水素カリウム	0.03	500	150 ⇒ 0
塩化カルシウム	0.03	60	18 ⇒ 0
硫酸第一鉄	0.001	200	2 ⇒ 0

	濃硫酸	36	N	比重(kg/L)	重量(kg)	単価(円/kg)	コスト(円/m <sup>3</sup> )
×	添加量	15.4	L	1.84	28.34	35	991.76
÷	液量	1000	L				
=	規定度	0.554	N				
	pH	0.26	-log(N)				
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	27,166	mg/L				

### 2-3-9 BL 溶出における数値目標

BL 溶出における数値目標は、実験室において確認された最高溶出濃度（7,000mg/L）を基に算出したリンの抽出コスト 16 円/kg-P となった。

BL 溶出は、灰酸抽出法の一つであることから、無機硫酸を使用した抽出単価より安く抑えることは最低限の条件と考えた。2-3-8 で述べたとおり 7,000mg/L のリンを溶出させるために使用する硫酸溶液 1 m<sup>3</sup> の単価を 992 円と考えると濃硫酸によるリンの溶出単価は 142 円/P-kg となる。したがって、BL 溶出であれば 790mg/L 以上の溶出濃度があれば硫酸より安いコストでリン回収が可能となる。この溶出濃度であれば、県下全てのし尿汚泥等焼却灰について無機硫酸より BL 溶出が経費的に優れていることが明らかとなった。今後、目標として 7,000mg/L（溶出率 90%）

以上という高い溶出濃度を旨することと、最低でも溶出濃度 790mg/L 以上（無機硫酸による溶出単価：142 円/P-kg 以下）が必要と考えられる。

これまでの実験結果から、溶出濃度 7,000mg/L（溶出率 90%）以上を得るための運転管理目標としては以下の通り考えている。

培養温度：最低 15°C 以上、（理想温度：30°C）

今回検討した培養法は、曝気による上昇流で基質攪拌効果を狙った曝気攪拌培養であることから、元々の通気量自体が大きく、DO が律速因子となることはあまり想定されないが、連続培養において滞留時間を短縮した際、DO 値の落ち込みとそれに伴うバクテリアの活性低下（pH 上昇、菌体数減少）が見られたことから（図 2-3-5-5 参照）、運転管理目標値として 2.0mg/L 以上に保つように曝気量等を調整することとした。

連続的に BL 溶出させるためには、1 日当たりのリン溶出量を最大（培養槽等装置の小型化）にすることが必要であることから、培養槽の滞留時間：6 日以下、反応槽滞留時間：6 日以下（2-3-5 の検討結果より）を目標とした。

## 2-4 結論

本章ではし尿汚泥等焼却灰から BL によりリンを高濃度で連続的に溶出させるための最適条件の把握を目的に研究を行った。

し尿汚泥等焼却灰からリンを溶出させる前段階として、県内のし尿汚泥等焼却灰について調査した。その結果、し尿汚泥等焼却灰はその 80%が有効利用されずに埋立処分されていることが明らかとなった。焼却灰中のリン含有量は平均 10.3wt%であり、リン鉱石並に高い含有量であった。季節変動も少なく、安定したリン資源であることが判明した。また、Al や Fe といった凝集材由来の元素含有量が高く、下水汚泥焼却灰と比較して有害物質含有量が低い傾向がみられた。

し尿汚泥等焼却灰を用いた振とう培養試験によって BL 溶出最適条件を探索した結果、L 焼却灰において最大溶出濃度 5,700mg/L（焼却灰添加率 6%）を得た。本試験によって得られた全焼却灰溶出濃度のデータおよび蛍光 X 線による含有成分結果から、3,000mg/L 以上溶出する焼却灰においてリンの溶出濃度予測が可能となった。

実証ミニプラントの設計にあたって、プラント設計値等を設定するための検討を実施した。振とう培養以外の実用的培養法について検討した結果、円筒ホッパー形状の培養容器での曝気攪拌培養が最適であることが判明した。BL 溶出に影響する律速因子を検討した結果、硫黄の粒径は増殖速度に、添加率は硫酸イオン生成量等の上限値に影響することが判明した。培養温度は 30°C が最適であり、連続培養実施時の培養槽の滞留時間は 6 日、曝気攪拌培養装置の曝気量は 60  $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  以上必要であることが明らかとなった。より詳細な滞留時間等のデータを得るため、これらの知見を踏まえた連続実験を 2-3-5 で実施した。その結果、培養槽の滞留時間は 6 日（曝気強度：60  $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ）、反応槽の滞留時間は 6 日（曝気強度：120  $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ）で所要時間が振とう培養の 1/4 で 7,000mg/L のリン溶出濃度を達成し、振とう培養以上の高効率なリン溶出条件を明示できた。

また、本章では実用性、経済性、安全性と 3 つの観点から検討を行っている。

実用性の面では、し尿処理場等から採取した集積株が従来から使用している NBRC の純粋株と同等以上の性能を有することを確認した。環境適応能力の高い集積株が得られたことから、より実用的な技術になると考えられた。

経済性の面では、脱硫酸黄の使用、培地成分の削減が可能となったことで、L 焼却灰ではリン 1kg の溶出単価が 16 円となることが判明した。硫酸を用いると 142 円の溶出単価となり、格段に安価となった。リン鉱石価格から試算したリン 1 kg あたりの単価 164 円と比較しても安価であり、リン回収技術としての可能性があると考えられた。

安全性の面では、実用化の際、系外に排出される BL 溶出残渣は、廃棄物処理法に基づく埋立基準を全て満たすことが確認された。系外に排出されない BL 溶出液では As、Cd が水質汚濁防止法に基づく排水基準を超過したことから、これらの元素についてはその詳細な動態を把握する必要がある。

以上のように、BL によるリン高濃度溶出の最適条件を明らかにすることができた。得られた知見を参考にし、第 4 章の実証ミニプラント溶出工程の設計に反映した。

## 参考文献

- 2-1) 津野田隆敏, 大塚将成, 中村洋祐: バクテリアリーチングによる愛媛県の廃棄物からの金属溶出に関する検討 (第 3 報), 愛媛県立衛生環境研究所年報, 14, 25-32. (2011)
- 2-2) Liu, H. L., Lan, Y. W., Cheng, Y. C.: Optimal production of sulphuric acid by *Thiobacillus thiooxidans* using response surface methodology, *Process Biochemistry*, 39, 1953-1961. (2004)
- 2-3) 千田 信: 微生物資源工学, コロナ社 (1996)
- 2-4) 岩井良博, 定塚徹治, 小林剛, 亀屋隆志, 三宅祐一, 小林貴司, 高木禎史, 三品文雄: 下水汚泥焼却灰を原料とした熔成リン酸質肥料製造における各種成分比と熔融条件の影響, 廃棄物資源循環学会論文誌, 20, 3, 203-216. (2009)
- 2-5) 中村洋祐, 大塚将成, 宇野克之, 篠崎由紀: バクテリアリーチングによる愛媛県の廃棄物からの金属溶出に関する検討 (第 2 報), 愛媛県立衛生環境研究所年報, 12, 22-28. (2009)
- 2-6) 大塚将成, 中村洋祐, 治多伸介, 大森大輔, 寺坂晃子, 門屋尚紀: バクテリアリーチングによるし尿汚泥等焼却灰からのリンの溶出について, 第 47 回日本水環境学会年会講演集, 183. (2013)
- 2-7) 岐阜市: 焼却灰からのリン回収と販売について, 第 1 回リンリサイクルシンポジウム事例発表資料 (2009)
- 2-8) 環境省: し尿・浄化槽汚泥からのリン回収・利活用の手引き (2011/3)

## 第3章 リン吸着回収について

### 3-1 研究の目的

バクテリアリーチング(以下、BL)によって得られる溶出液は、強酸性で、かつ高濃度のリン酸を含有している。さらに、この溶液は、リン酸イオン以外にも、多量の硫酸イオンやアルミニウムなどの無機イオンを含むという特性を有している。一方、リン吸着材としては、これまで様々なものが開発されてきたものの、その多くは、対象とする溶液の pH が中性で、かつ、リン酸を始めとする様々な含有物質濃度が比較的低い状況である一般的な下水を想定して作られてきたものである。そのため、今回の提案技術の確立のためには、BL 溶出液に対して適応性が高い吸着材を、既存の吸着材から選定ないし新規開発し、その適切な利用方法、利用条件を検討する必要がある。

そこで、本章では、室内実験によって、それらの内容を検討した。具体的には、まずは、一般の下水処理用に開発されてきたリン吸着材の中に、今回の提案技術に対して有望な吸着材があるかどうかを明らかにすることを目的にバッチ試験を行った。それにより、有望な吸着材が見出されたため、その吸着材に対する適切なリン吸着・脱着条件を見出すためのバッチ試験を実施するとともに、その脱着液から得られる最終回収物の性状を明らかにした。その上で、実際のプラントと同じ連続系での適切な吸着材の利用条件や、脱着液への Ca 添加条件、重金属動態特性と最終生成物の安全性、廃液再利用の可能性を解明するために、室内でのカラム試験を行った。

### 3-2 研究の方法

バッチ試験は、具体的には以下の条件で行った。

- ①温度は室内を恒温条件の 20℃とした。20℃は、実際の施設での年間の平均的な条件を想定して設定した。
- ②試料と吸着材の混合には、写真 3-2-1 の機器を用い、150rpm の振とう速度で行った。
- ③溶出液と吸着材の振とうは、10mL ないし 50mL の蓋付きガラス瓶を用いた。
- ④振とう時間は、1 時間と 6 時間を設定した。
- ⑤利用した溶出液は、し尿焼却灰からの人工溶出液(pH=1、pH=2)と実際の BL 溶出液の 3 種類である。

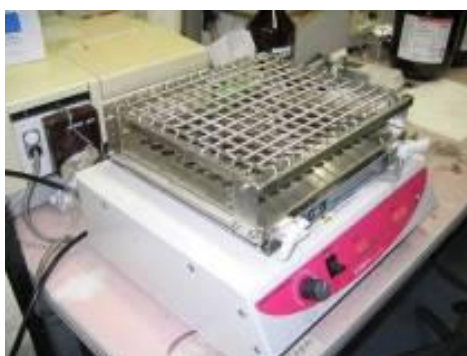


写真 3-2-1 利用した振とう器

上記⑤に示したように、今回は、実際の BL 溶出液だけでなく、吸着実験用に模擬溶出液を作成すると効率的に実験が進められるため、その作成を行った。溶液は、BL で達成される実際の pH を考

慮し、pH=2 と pH=1 の 2 種類を作成した。焼却灰の添加量は、実際に利用が想定される範囲にある 4%(水温 20℃)とし、攪拌機で完全混合状態として、2 日間溶出させた。焼却灰は、前述の愛媛県下の施設で実際に排出されている「し尿汚泥焼却灰」のうち、代表的な「E 施設の試料」とした。

人工溶出液で得られた結果の確認を行うためには、実際の BL 溶出液を利用した。これに用いた試料も、E 施設の試料であり、それを重量 4%の添加量で 15 日間溶出させた試料である。

リン酸脱着実験も、吸着実験と同様に、連続試験(カラム試験)ではなく、バッチ試験で行うこととした。脱着実験の具体的条件は、以下のとおりである。

- ①温度は室内を恒温条件の 20℃とした。
- ②脱着液には、今回検討した吸着材のメーカーが、これまで推奨してきた溶液の代表的なものである「NaOH 5%」溶液を利用した。
- ③試料と吸着材の混合には、上記の吸着の場合と同様に、写真 3-2-1 の機器を用い、150rpm の振とう速度で行った。
- ④脱着用吸着材には上述の吸着実験の 6 時間振とう実験後のものを利用した。すなわち、予め、上述の吸着実験で、比較的多くのリン酸が吸着された状態の吸着材を利用した。
- ⑤溶出液と吸着材の振とうは、10mL ないし 50mL の蓋付きガラス瓶を用いた。
- ⑥振とう時間(脱着時間)は、6 時間と 24 時間を設定した。

模擬溶出液および BL 溶出液のリン酸濃度と硫酸濃度を表-3-2-1 に示す。今回検討した溶出液のいずれもが、想定通り、高いリン酸濃度と硫酸濃度であることが確認された。また、実際の BL 溶出液と、pH、リン酸濃度、硫酸濃度ともに類似していたのは、pH=2 の模擬溶出液であった。

表 3-2-1 模擬溶出液と BL 溶出液の概要

	模擬溶出液		バクテリアリーチング 溶出液
	2	1	1.8
pH	2	1	1.8
PO <sub>4</sub>	5,960	8,840	7,470
SO <sub>4</sub>	15,150	117,700	20,860

連続試験(カラム実験)に用いた溶出液は、BL 液ではなく、模擬溶出液とした。すなわち、愛媛県下の 2 施設のし尿汚泥焼却灰(E、L)を、24 時間後に pH=2 となるように調整した「超純水と硫酸(試薬硫酸)の混合液」に投入(重量で各々 4-6%)し、室温 20℃、溶出時間 24 時間の条件でリン酸を溶出させ、模擬的な溶出液とした。その作業状況例を写真 3-2-2 に示す。



写真 3-2-2 人工溶出液の作成状況

そして、その溶出液に対して、20℃でカラム試験を行った。具体的には、写真 3-2-3 に示すような、ジルコニウム系吸着材ないしセラミクス系吸着材を充填したカラム(40ml)に、溶出液を上向流で通水(吸着工程)し、その後、5%NaOH 溶液でリンを脱着(脱着工程)させた。その後、脱着液に様々な Ca 塩を添加してリンを遠心分離回収した。



写真 3-2-3 カラム実験装置 (ジルコニウム系吸着材を充填した場合)

### 3-3 結果及び考察

#### 3-3-1 吸着材の選定

先ず、各種文献調査や関係者への聞き取りによって、これまで、一般的な下水処理における利用を前提として開発されてきた吸着材の中から、以下の条件に適合性が高いと考えられる代表的な吸着材を探索した。

- ①リン酸の選択吸着能力が高い
- ②リン酸の脱着能力が高い
- ③吸着、脱着の繰り返し利用が可能であり、耐久性が高い
- ④現時点で比較的容易に入手できる



その結果、以下の4種類の吸着材が検討すべき代表的な吸着材と考えられたため、以下の実験は、これらを対象として実施することとした。

- ① ジルコニウム系吸着材            ② セラミクス系吸着材
- ③ アルミナ系吸着材                ④ ハイドロタルサイト系吸着材



写真 3-3-1 今回選定した吸着材

左から、① ジルコニウム系 ② セラミクス系 ③ アルミナ系 ④ ハイドロタルサイト系

### 3-3-2 バッチ試験による吸脱着能力の比較

模擬溶出液および実際の BL 溶液のいずれに対しても、NaOH で pH を 2.5 以上に上昇させると白濁が生じ、pH を 3 以上にすると極めて多くの白色の沈殿が出来る(写真 3-3-2) ことが、吸着実験の予備調査で明らかとなった。この白濁沈殿の成分は未分析であるが、Al 水酸化物や  $\text{CaSO}_4$  と推測され、場合によっては、リン酸自体も多量に含まれる可能性が考えられた。その様な状況への吸着材投入は、リンの吸着材での回収率を低下させ、かつ吸着材の細孔に対する目詰まりなどの不具合に繋がる可能性がある。また、実際に、pH を上昇させてからの吸着材投入は、システムの煩雑性を高めてしまい、実用化の支障になると考えられる。そこで、今回実施した実験での吸着材投入は、模擬溶出液や実際の BL 溶液に対して、特に pH を調整せずに実施した。



写真 3-3-2 NaOH で pH=3 に調整した焼却灰溶出液の例(模擬溶出液 pH=1)

図 3-3-2-1 は、pH=2 の模擬溶出液 10mL に対して、吸着材の投入量を変化させて、リン酸の吸着率を見た結果である。ハイドロタルサイト系の吸着材は、目視でも溶解が激しく、利用するには問題があると考えられた。そのため、実験結果は、それ以外の 3 種類の吸着材に対する結果を示した。

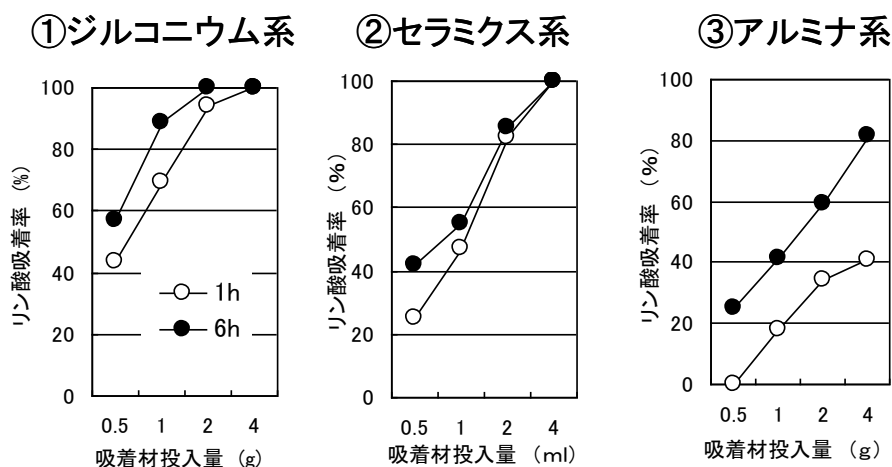


図 3-3-2-1 pH=2 の模擬溶出液に対するリン酸吸着率(溶出液量：10mL)

ハイドロタルサイト系以外は、いずれの吸着材もリン酸吸着能力を発揮し、特に、ジルコニウム系の吸着能力が高かった。また、いずれの吸着材についても、吸着時間が 1 時間よりも 6 時間で高い吸着率が得られたものの、その差は、アルミナ系以外の、ジルコニウム系およびセラミクス系では小さかった。

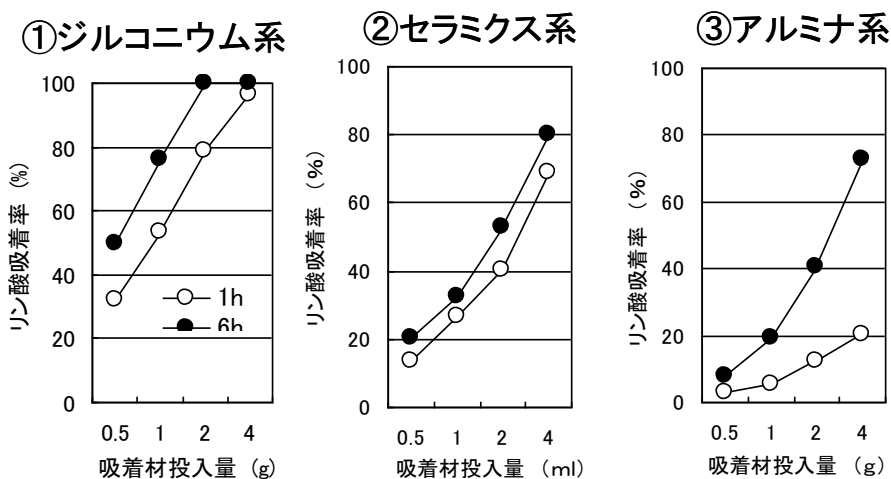


図 3-3-2-2 pH=1 の模擬溶出液に対するリン酸吸着率(溶出液量：10mL)

図 3-3-2-2 には、pH=1 の模擬溶出液 10mL に対して、吸着材の投入量を変化させて、リン酸の吸着率を見た結果を示した。吸着率は、何れの吸着材についても、pH=2 の場合よりも低下したが、最も低下度合いが小さかったのはジルコニウム系であった。また、ジルコニウム系で、pH=2 と pH=1 の場合のリン酸吸着量(6 時間後)を比較したところ、図 3-3-2-3 のように、吸着量は pH=1 の方が高かった。また、この傾向は、セラミクス系でも同様であった。

以上より、BL 溶出液に対しては、ハイドロタルサイト系以外の 3 種類の吸着材の利用が有望であり、特にジルコニウム系の吸着材が有望であることが分かった。

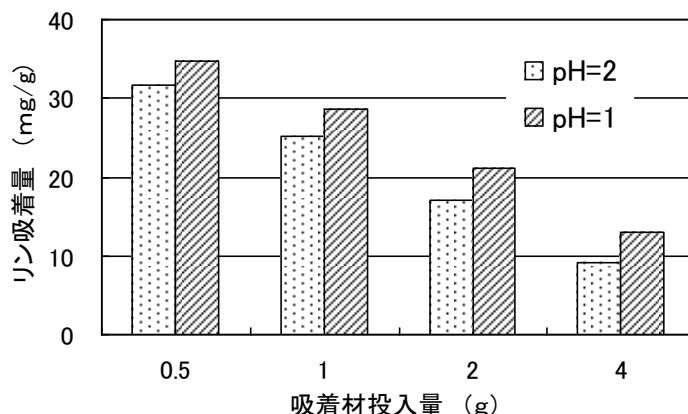


図 3-3-2-3 pH=1 の模擬溶出液に対するリン酸吸着率 (溶出液量 : 10mL)

図 3-3-2-4 には、実際の BL 溶出液(pH=1.8)に対するリン酸吸着実験の結果を示した。リン酸吸着率は、いずれも pH=2 の模擬溶出液とほぼ同等であり、模擬溶液を用いたリン酸吸着に関する実験結果は、実用的にも、比較的信頼性が高いことが示唆された。

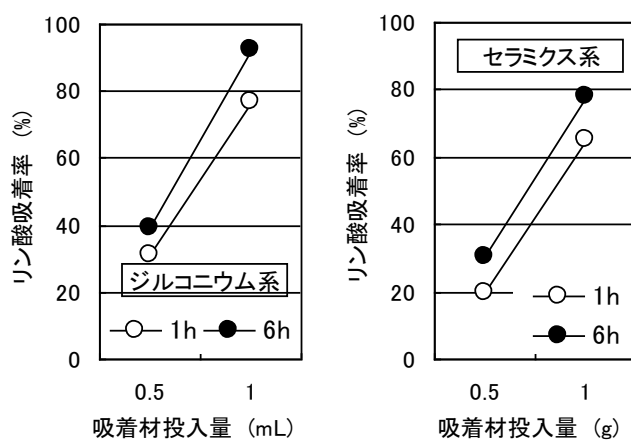


図 3-3-2-4 実際の BL 溶出液に対するリン酸吸着率(溶出液量 : 10mL)

図 3-3-2-5 には、pH=2 模擬溶出液 6h 吸着後の吸着材に対する、ジルコニウム系とセラミクス系の脱着実験結果を示した、ジルコニウム系でもセラミクス系でも 6h と 24h では、脱着率は殆ど変わらなかった。そして、ジルコニウム系では吸着材量によらず 70-80%以上の高率の脱着率が得られた。セラミクス系では、吸着材量が多くなると脱着率は低下する傾向が見られたものの、0.5g と 1g で 70-80%程度の高率の脱着率が得られた。

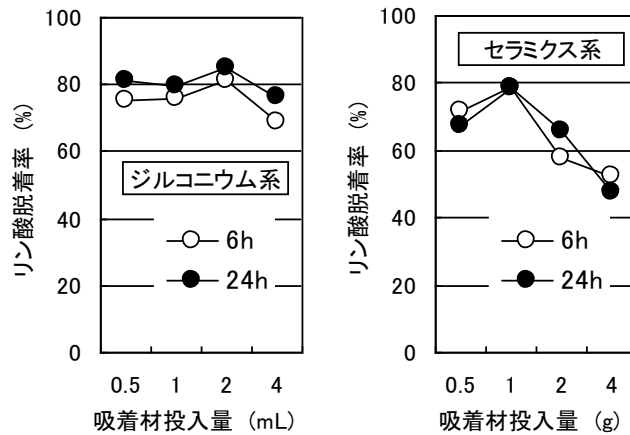


図 3-3-2-5 pH=2 の模擬溶出液で利用した吸着材のリン酸脱着率(溶出液量：10mL)

図 3-3-2-6 には、pH=1 模擬溶出液 6h 吸着後の吸着材に対する、ジルコニウム系とセラミクス系の脱着実験結果を示した。ジルコニウム系でもセラミクス系でも 6h と 24h では、脱着率は殆ど変わらず、この状況は pH=2 の場合と同様であった。ただし、ジルコニウム系、セラミクス系ともに、吸着材の投入量が多いほど脱着率が低下する傾向は顕著となり、pH=2 の場合より比較して脱着率は低くなる傾向が見られた。

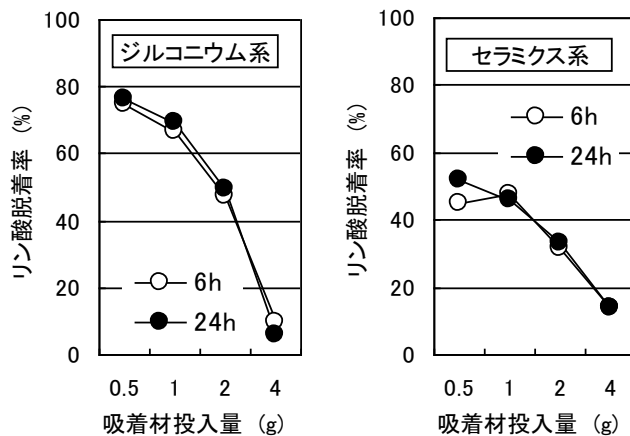


図 3-3-2-6 pH=1 の模擬溶出液で利用した吸着材のリン酸脱着率(溶出液量：10mL)

以上のように、ジルコニウム系とセラミクス系のいずれにおいても 6h でリン酸脱着は生じたため、BL 溶出液には、どちらの吸着材も有望と考えられた。ただし、脱着率はジルコニウム系の方が高く、また pH=1 よりも pH=2 の方が脱着率が高かった。従って、脱着の観点からは、ジルコニウム系を pH がやや高めの条件で利用することが特に有望と考えられた。

なお、吸着材投入量が多くなると脱着率が低くなる現象は、一般に生じる現象であることを、関係者への聞き取りで確認した。すなわち、吸着材へのリン酸吸着量が多い程(飽和吸着量に近い程)、脱着は生じやすくなるため、このような現象が起こると考えられた。

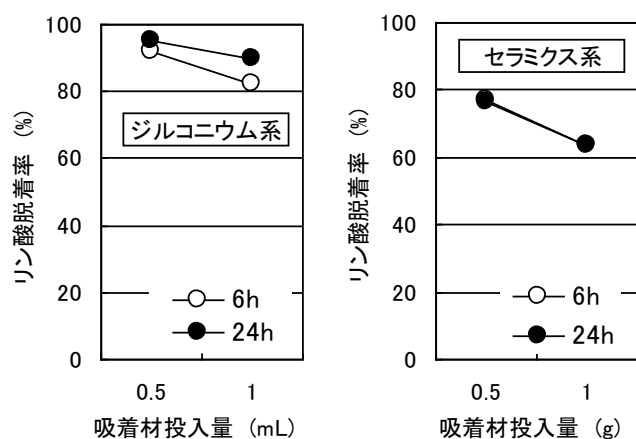


図 3-3-2-7 実際の BL 溶出液で利用した吸着材のリン酸脱着率(溶出液量：10mL)

図 3-3-2-7 には、実際の BL 溶出液で利用した吸着材におけるリン酸脱着実験の結果を示した。リン酸脱着率は、いずれも pH=2 の模擬溶出液とほぼ同等であり、模擬溶出液を用いたリン酸吸着に関する実験結果は、実用的にも、比較的信頼性が高いことが示唆された。

### 3-3-3 吸着・脱着の繰り返し実験

図 3-3-3 には、pH=2 の模擬溶出液を利用し、ジルコニウム系とセラミクス系の吸着材を用いて、吸着・脱着の繰り返し実験を行った結果を示した。いずれの吸着材でも、10 回の繰り返しでは、吸着率、脱着率ともに回数増加にしたがって低下する傾向は顕著には見られなかった。従って、これらの吸着材は、これまで適用されてきた一般の下水処理と同様に BL 溶出液に対しても、かなりの繰り返し利用の可能性が示唆された。すなわち、メーカーによると、一般の下水処理では、少なくとも 100 回程度の繰り返し利用は可能であるとされていることもあり、BL 溶出液に対しても、吸着材交換のコストは比較的安く抑えられる可能性があることが分かった。

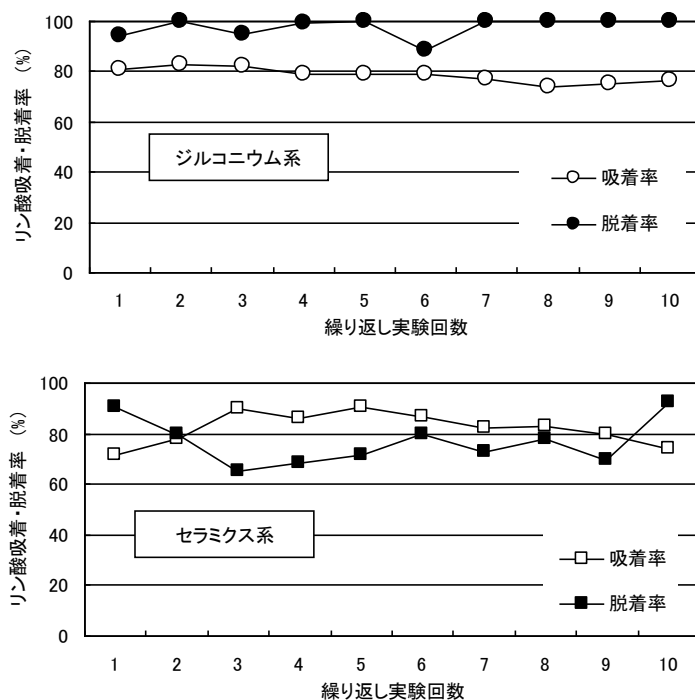


図 3-3-3 pH=2 模擬溶出液に対するリン酸の吸着・脱着率  
(溶出液量 5mL、吸着材投入 1g、脱着液量 5mL)

### 3-3-4 最終生成物の性状

表 3-3-4 には、50mL の溶出液に 10g ないし 10mL の吸着材を投入し 6 時間振とうし、50mL の脱着液でリン酸を 18 時間脱着させた脱着液に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を、P : Ca のモル比 1 : 5 になるように投入して回収した最終生成物の元素組成(重量%)を示した。表に示した何れの条件でも、最終生成物の主要成分は P、Ca、O であり、リン酸カルシウムが主体であることが分かった。また、不純物の Al は 1% 程度、S は 1-2% 程度と少ないことが明らかとなった。そして、脱着液中からの P の最終生成物への回収率は、いずれも 80% 以上と高く、溶出液(pH=2)に利用した吸着材からの回収率は約 95% と特に高かった。

表 3-3-4 最終生成物の元素組成 (EPMA 測定結果)

	ジルコニウム系			セラミクス系		
	模擬溶液 pH=2	模擬溶液 pH=1	BL 溶出液	模擬溶液 pH=2	模擬溶液 pH=1	BL 溶出液
Ca	28.0	30.4	32.0	31.1	37.9	29.6
O	54.0	50.5	51.6	51.4	44.2	53.4
P	12.4	11.9	11.5	13.2	13.5	11.6
C	3.4	4.0	1.4	2.9	1.5	3.2
S	1.1	2.8	2.4	0.8	1.0	1.2
Al	0.9	0.3	0.9	0.4	1.7	0.8
Mg	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2

WT%

図 3-3-4 には、ジルコニウム系吸着材を利用した BL 溶出液からの最終生成物(表 3-3-4 の左から 3 番目)の X 線回折チャート図を示す。チャート図の下に示したのは、比較対象とした Hydroxylapatite と Brushite の回折チャートである。図 3-3-4 より、BL 液からの最終生成物は、殆どが Hydroxylapatite で、若干 Brushite を含むということが分かった。

以上より、吸着材からの脱着液に  $\text{Ca(OH)}_2$  を添加することで、高い回収率で、純度の高いカルシウムアパタイトを回収することが可能であることが明らかとなった。なお、一般の下水処理の晶析脱リン法を参考に、骨炭を入れた上で  $\text{Ca(OH)}_2$  検討を行ったところ、同じ Ca 添加量でリン回収率がやや上昇する現象が見られた。従って将来的には、骨炭などの種晶を利用することで、より効率的にリン回収を行える可能性が考えられる。

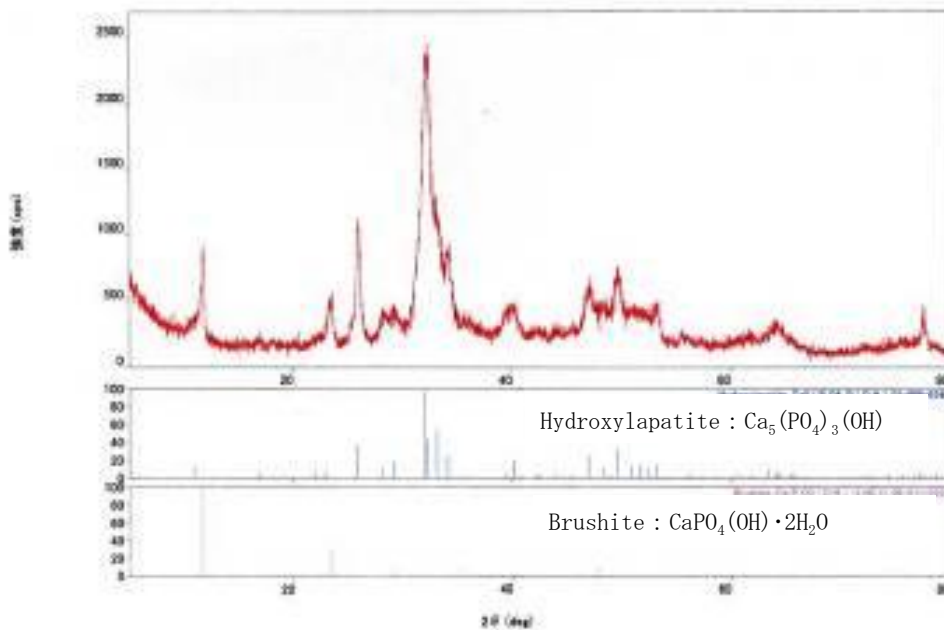


図 3-3-4 最終生成物の元素組成

### 3-3-5 適切な吸着・脱着・Ca添加条件

前節までに示したバッチ実験によって、し尿汚泥焼却灰のBLによる酸性溶出液からのリン回収には、ジルコニウム系吸着材(写真 3-3-5-1)とセラミクス系吸着材(写真 3-3-5-2)が特に有望であることがわかった。

そこで、本節と次節以降では「ミニプラント建設」のための基礎となる知見を得るために、ジルコニウム系およびセラミクス系の吸着材を用いて検討を行った。



写真 3-3-5-1 ジルコニウム系吸着材写真

写真 3-3-5-2 セラミクス系吸着材

#### a) 吸着・脱着工程での沈殿物の生成と改善方法

ジルコニウム系吸着材を用い、E 焼却灰溶出液(P:約 3,000mg/L)に対し、吸着・脱着工程を SV(Space Velocity)  $0.5h^{-1}$  で 3 回繰り返して行ったところ、BV(Bed Volume)を吸着工程で 4 (8 時間相当)、脱着工程で 8 (16 時間相当)とすることで、第 1 回目は、吸着率 100%程度、脱着率 90%程度が達成できた(図 3-3-5-1)。ところが、第 2 回目以降は、吸着工程、脱着工程ともに白色ないし黄色の沈殿物がカラムの内部および上部に生じ(写真 3-3-5-3)、吸着率、脱着率は各々 80%、70%に低下した(図 3-3-5-1)。一方、脱着工程後に、pH2 の硫酸溶液を通水して、内部を pH2 に回復させる過程を入れたところ、沈殿物は脱着工程 2PV(Pore Volume)時点でカラム上部に僅かに生じるだけとなり、沈殿物は自然流出して通水障害には繋がらなかった。なお、生じた沈殿物については、沈殿物を酸溶解させて元素の含有量分析した結果、 $AlPO_4$  が主成分と推定された。

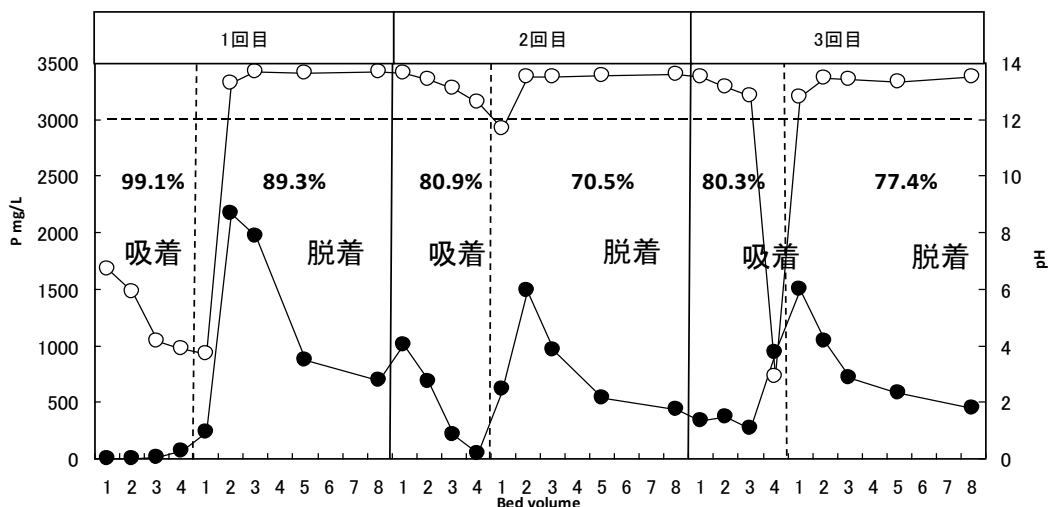


図 3-3-5-1 吸着・脱着ともに  $SV 0.5h^{-1}$  (2 時間で 1BV) で 3 回繰り返し実験を行った結果 (E 焼却灰利用)



吸着工程後

脱着工程後



写真 3-3-5-3 吸着・脱着の繰り返しに伴うカラム状況の変化(3 回目の状況)

b) 吸着・脱着工程の時間短縮

a)に示したように「脱着工程後の硫酸溶液によるカラム内部の pH2 への回復過程」を入れたところ、E 焼却灰溶出液の吸着・脱着工程を  $SV0.5\text{ h}^{-1}$  から  $2.0\text{ h}^{-1}$  までに短縮しても、吸着工程 7BV(3.5 時間相当)で吸着率 95%以上、脱着工程 8BV(4 時間相当)で 85%程度が達成できた。そこで、E 焼却灰よりも P 濃度が高い L 焼却灰溶出液(P: 約 7、000mg/L)を通水したところ、吸着工程 5BV(2.5 時間相当)、脱着工程 8BV(4 時間相当)で 3 回繰り返しても安定した吸着・脱着反応と吸着率(約 80%以上)、脱着率(90%以上)を達成できた(図 3-3-5-2)。なお、図 3-3-5-2 から見る限り、吸着工程を  $SV=2\text{ h}^{-1}$  のままで 4BV 等と短くすれば、90%以上の吸着率が可能と考えられた。

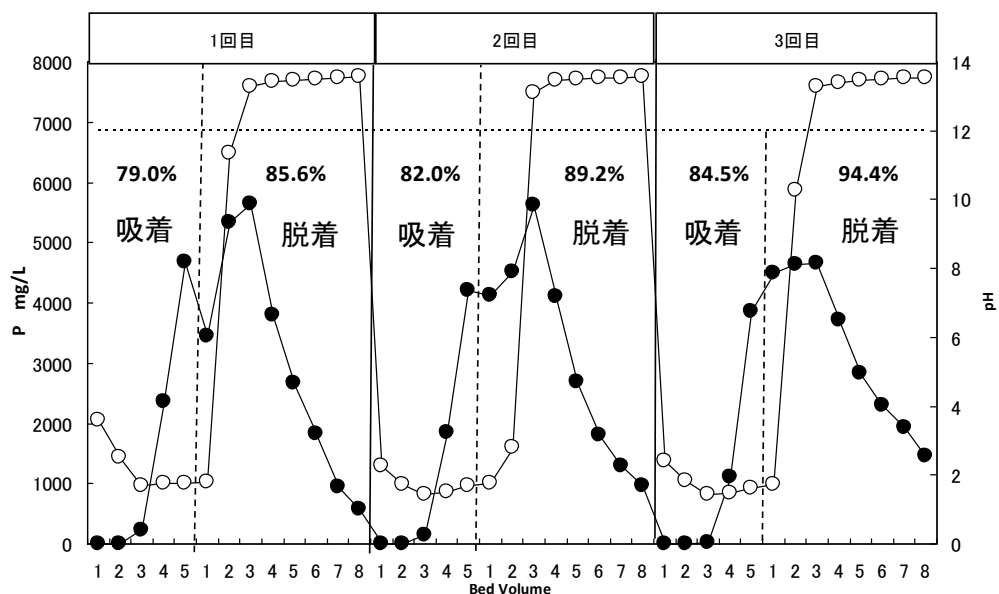


図 3-3-5-2 脱着工程の後に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を通水してカラム内を pH=2 にし、吸着・脱着を  $SV\ 2\text{ h}^{-1}$  (0.5 時間で 1BV)とした結果(L 焼却灰利用)

図 3-3-5-3 と図 3-3-5-4 には、ジルコニウム系吸着材とセラミクス系吸着材を利用した「吸着・脱着工程の事例」を比較して示した。セラミクス系吸着材は、吸着能力がジルコニウム系よりやや小さく、セラミクス系吸着材を利用するにあたっては、吸着・脱着工程の時間を、ジルコニウム系よりも短めとすることが望ましいと考えられた。

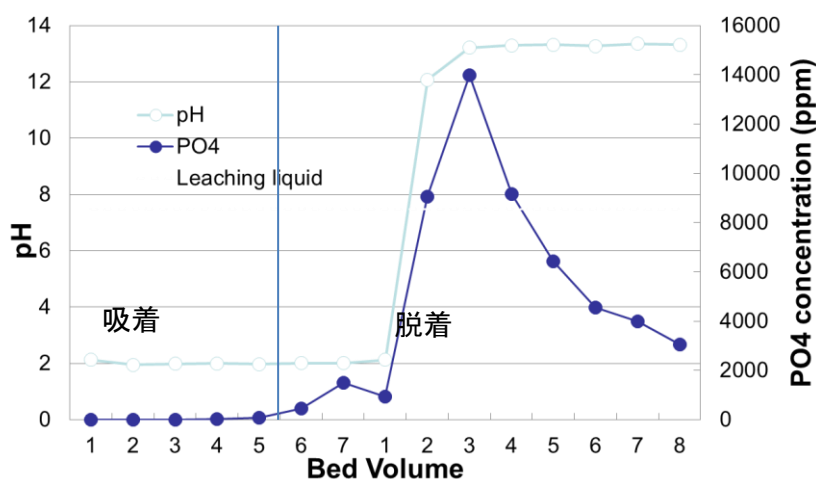


図 3-3-5-3 ジルコニウム系吸着材利用、 $SV=2h^{-1}$ 、E 焼却灰利用

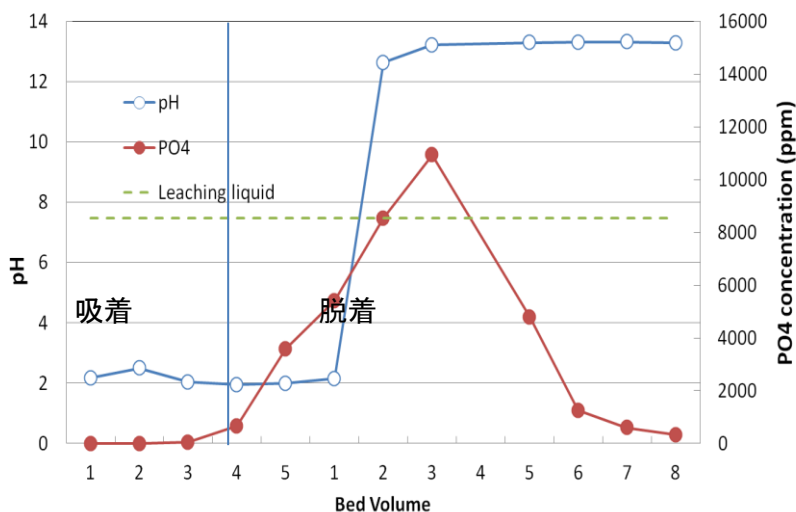


図 3-3-5-4 セラミクス系吸着材利用、 $SV=2h^{-1}$ 、E 焼却灰利用

### c) 脱着液に対する Ca 添加条件

図 3-3-5-5 には、図 3-3-5-2 に示した吸着・脱着実験における 1 回目の脱着液に対する Ca 添加の結果を示した。添加後 5 分間振とう 2 時間静置の条件で、 $Ca(OH)_2$  添加を、モル比  $P : Ca=1 : 1.5$  で行ったところ、沈殿物への P 回収率は 60% に留まった。同様な添加条件で、 $CaCl_2$  と、 $CaO$  を添加しても、回収率は殆ど向上しなかった。しかし、 $Ca(OH)_2$  添加のモル比  $1 : 3$  にすれば回収率 95% を達成

することができた。従って、ミニプラントでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加で、モル比 1 : 3 以上を、一つの目安にすることが望ましいと考えられた。

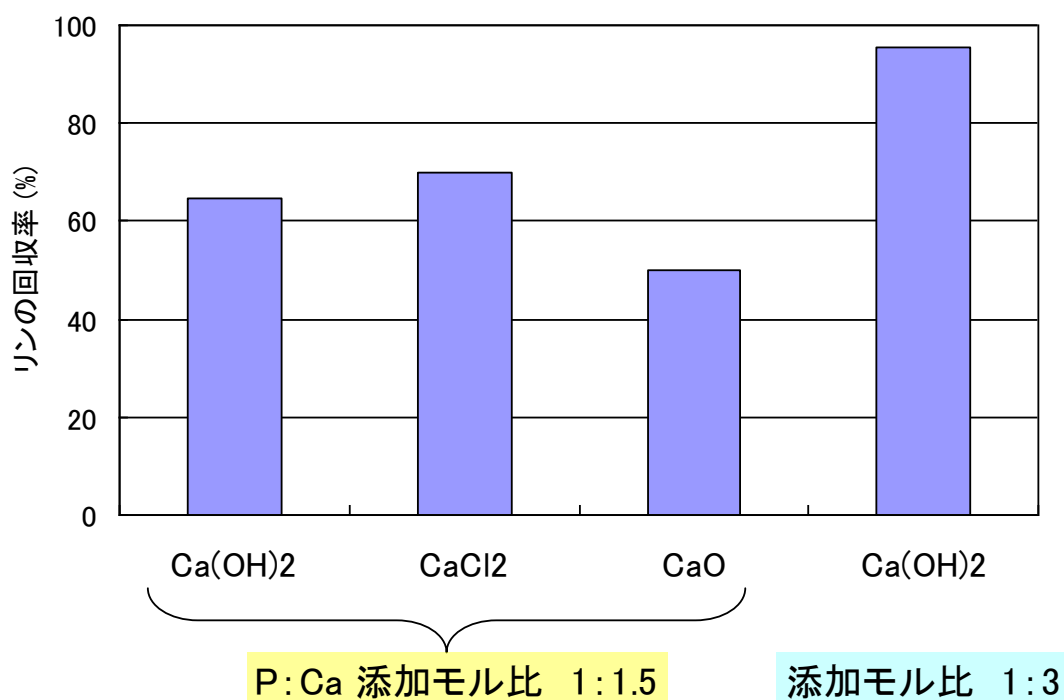


図 3-3-5-7 カラム脱着液に対して  
添加する Ca 塩の種類と量を変化させた場合のリン回収率の変化

### 3-3-6 重金属の動態特性

図 3-3-6-1 には、L 焼却灰中の重金属濃度と、試薬硫酸による溶出状況を示した。溶出率は元素毎に多様で、As が最も高く(100%)、As 濃度は排水基準の 3 倍以上であった。次に溶出率高かったのは Cd(12.3%)で、Cd 濃度は排水基準の 1/2 程度であった。一方、Cr、Pb の溶出率は、それらより低く、濃度は排水基準を大きく下回った。すなわち、図 3-3-6-2 に示すように、重金属類に関しては、溶出液で排水基準濃度と同程度か、それ以上となった成分は As と Cd(L 焼却灰溶出液で、As 0.36mg/L、Cd 0.05mg/L)のみであった。

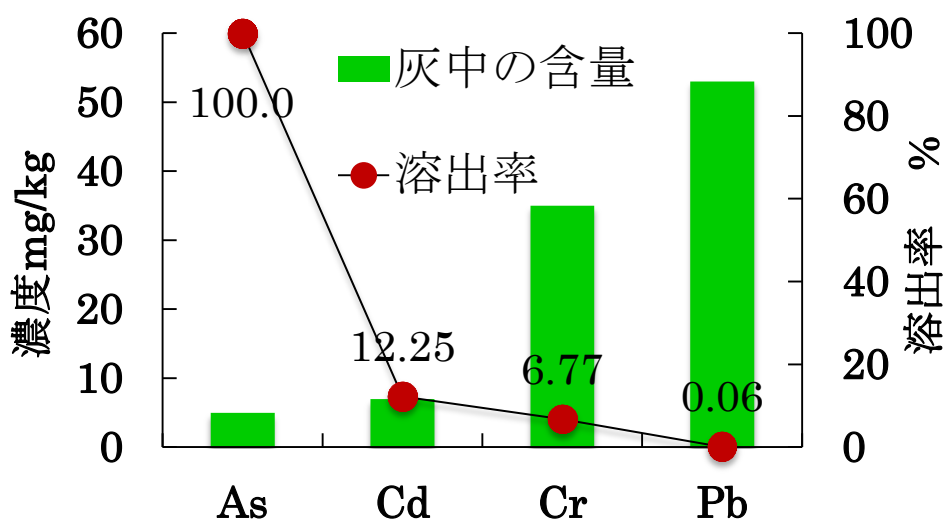


図 3-3-6-1 L 焼却灰の重金属含有量と硫酸(pH=2)溶出率

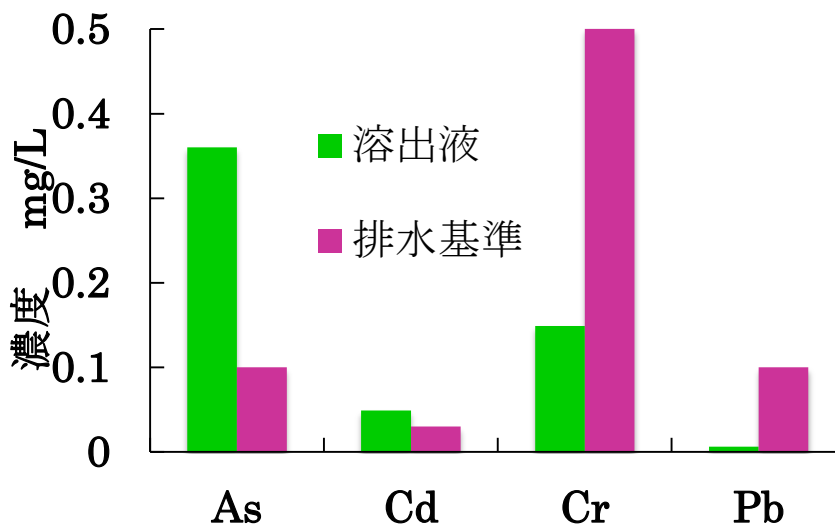


図 3-3-6-2 L 焼却灰溶出液中の重金属濃度と排水基準の比較

一方、図 3-3-6-3 には、既に図 3-3-5-2 に示したカラム試験での吸着後の廃液と、脱着液中の As、Cd 濃度の経時変化を、P 濃度と比較して示した。本実験では、As は高い吸着性(吸着率：約 100%程度)と脱着性(脱着率：約 80%)を示し、脱着液の平均濃度(0.168mg/L)は排水基準以上となった。一方、Cd は殆ど吸着されず、脱着液に移行した量は僅かで、脱着液の濃度は排水基準を大きく下回った。

このように As が吸着、脱着されやすく、Cd が脱着し難かったのは、ジルコニウム系吸着材が陰イオン吸着材であり、陰イオンの As を吸着しやすく、陽イオンの Cd を吸着しにくかったためと考えられる。

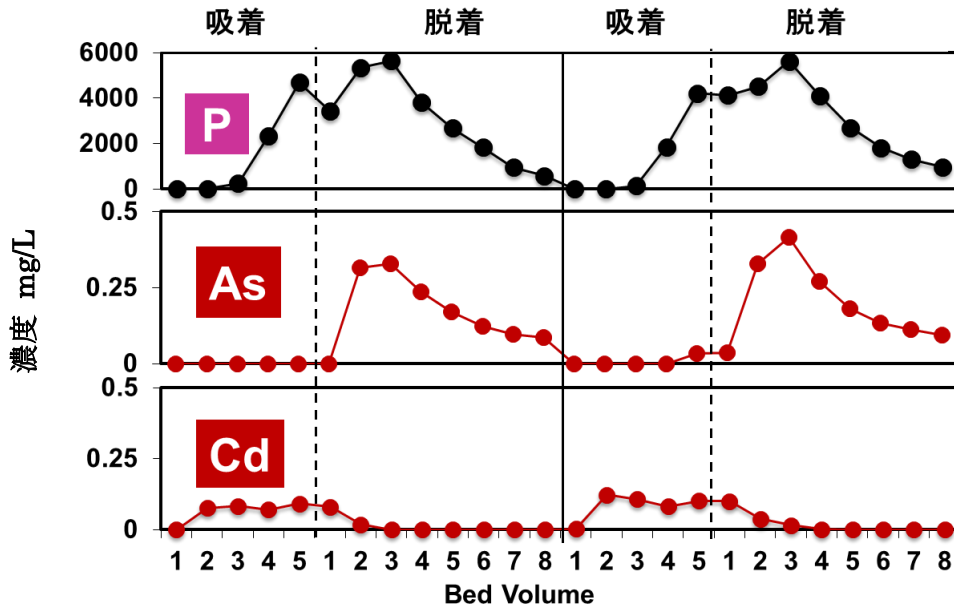


図 3-3-6-3 カラム試験での吸着後の廃液と、脱着液中の As、Cd 濃度の経時変化(P 濃度と比較)

一方、表 3-3-6 には、脱着溶液からリン回収物への As と Cd の移行率を示した。また、図 3-3-6-4 には、リン回収物中の As と Cd 濃度と肥料取締法基準を比較して示した。As は、脱着液に比較的高濃度で残留していたにもかかわらず、沈殿物への移行率は低く、最終回収物への混入は僅かであった。Cd は沈殿物への移行率は高かったものの、脱着液に対する混入濃度が低いために、最終回収物への混入は僅かであった。以上のことから、As と Cd は、ともに、最終回収物(リン酸カルシウム)への混入リスクは極めて小さいことが明らかとなった。

表 3-3-6 Ca 添加による脱着液からリン回収物への As と Cd の移行率

重金属	リン回収物への移行率 %
As	21.4
Cd	100.0

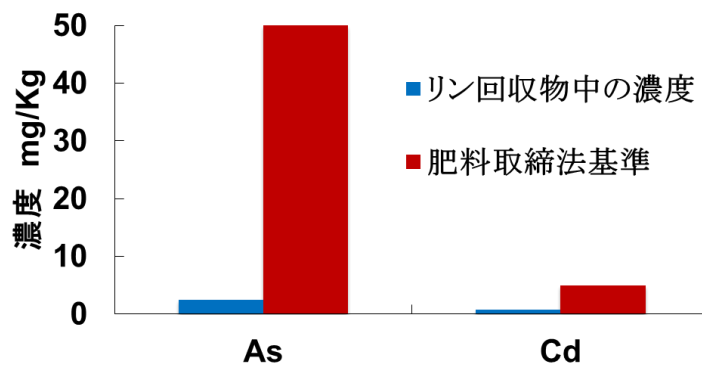


図 3-3-6-4 リン回収物中の As・Cd 濃度と基準値の比較

### 3-3-7 廃液再利用の可能性

図 3-3-7 には、図 3-3-5-2 の実験と同条件で、1 回目の吸着・脱着後の酸性化工程に対して、1 回目の吸着後の廃液を用いた実験結果を示した。その結果、第 2 回目の吸着工程においては、カラム内部に白濁が生じ、2 サイクル目の吸着率は大きく低下した。

一方、次の脱着に、1 サイクル目の Ca 添加後の廃液を利用したところ、脱着は問題なく高率(95%以上)で行えた。

これらの結果は、カラム内部の酸性化工程には、最初から吸着後廃液を利用することは望ましくなく、例えば、前半にはバクテリアリーチングで得られた硫酸を利用し、後半に廃液を利用するといった工夫が必要であることを示唆する。一方、Ca 添加後の廃液は、脱着液とし再利用が可能であると考えられる。

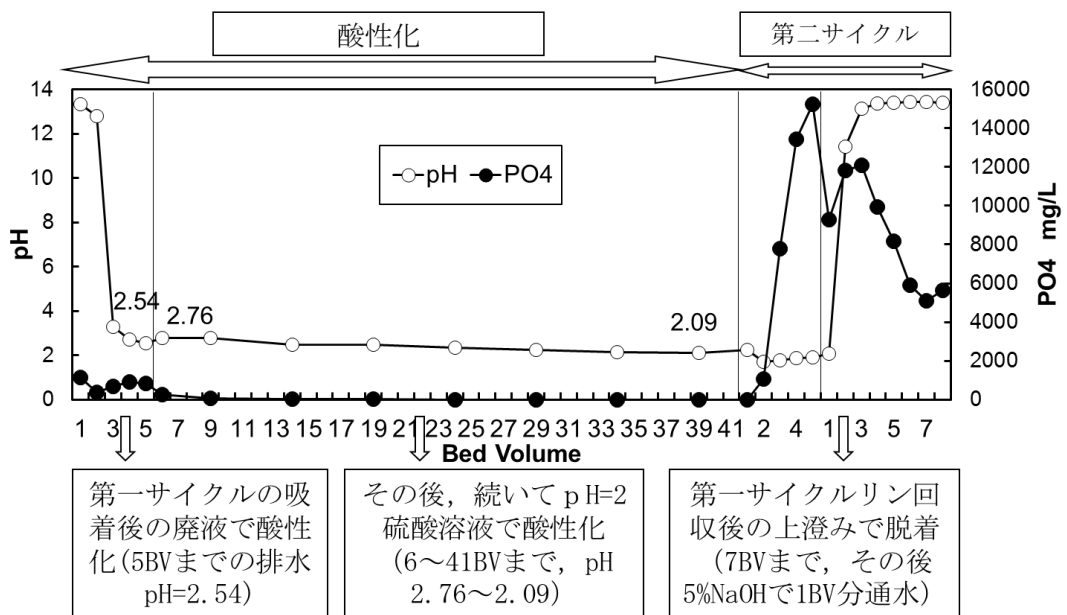


図 3-3-7 廃液を再利用した場合の吸着・脱着状況

### 3-4 結論

バッチ試験により、し尿汚泥焼却灰の BL による酸性溶出液からのリン酸回収に用いる吸着材としては、これまで一般の下水処理のために開発されてきた吸着材の中で、既に有望なものが存在していることが明らかとなった。そして、その1つとしては、ジルコニウム系吸着材があげられ、セラミクス系吸着材も有望であることが示唆された。

具体的には、ジルコニウム系吸着材によって、1時間の吸着時間と6時間の脱着時間で80-100%程度の吸着率および脱着率が得られることが分かった。さらに、ジルコニウム系吸着材は、10回の吸着、脱着の繰り返しでは吸着および脱着性能の低下は見られず、一般の下水処理では100回以上の繰り返し利用が可能とされていることから、長期間にわたる繰り返し利用が可能であることが示唆された。また、脱着液に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を加えて生成させた最終生成物は、含有重量%が P 12%、Ca 28%、0.5% 程度のカルシウムアパタイト主体の生成物であり、不純物の Al、S は 1%程度であった。また、この過程での P 回収率は約 95%以上であった。

以上の結果を踏まえて実施した連続試験(カラム試験)においても、今回提案したリン回収システムは、ジルコニウム系ないしセラミクス系の吸着材を利用すれば、実現性が高いことが分かった。ただし、吸着・脱着工程後には、カラム内部での沈殿物生成防止のため、酸性溶液によるカラム内部の酸性化工程を入れることが極めて重要である。

連続実験(カラム実験)で明らかとなった適切な通水速度は、ジルコニウム系吸着材とセラミクス系吸着材ともに、吸着工程、脱着工程ともに  $\text{SV}$  (空間速度) =  $2\text{h}^{-1}$  であり、これを目安に実験ミニプラントを設置することにより、吸着率、脱着率ともに 90%以上程度の達成が期待できるものと考えられた。また、Ca 添加については、モル比  $\text{P}:\text{Ca}=1:3$  で回収率 95%を得た。廃液の利用は、Ca 添加後の廃液は脱着に利用できるが、吸着後の廃液は、再利用するとカラム内に白濁を生じさせるので、前半にはバクテリアリーチングで得られた硫酸を利用し、後半に廃液を利用するなどの工夫が必要である。

重金属に関しては、注意すべき成分は As と Cd である。ただし、As は Ca 添加で沈殿しにくく、Cd は脱着液に殆ど移行しないため、最終回収物への混入リスクは低い。注意すべきなのは廃液で、As は Ca 添加後の上澄みに、Cd は吸着過程の後の廃液に移行しやすい。すなわち、最終回収物(リン酸カルシウム)への重金属混入リスクは低いものの、廃液(吸着後廃液の Cd および Ca 添加後廃液の As の再利用や処理の際には、簡便・安価な重金属対策が求められる可能性がある。

## 第4章 実証ミニプラントの設計

### 4-1 設計の概要

平成26年度に実証ミニプラントを用いた実地適用の検討を行うにあたり、過去2年間にわたって実施された基礎試験の結果を踏まえて設計検証を行った。

なお、設計にあたっては、

- ・100m<sup>2</sup>程度の敷地に無理なくレイアウトでき、短期間で製作設置が可能なこと
- ・試験水が漏出しても、周辺住民に被害を生じさせないこと
- ・1人ないし2人の最少人数で、メンテナンス対応が可能なこと

を考慮して、実プラントの100分の1サイズで検討を行った。また、吸着材を用いたリンの選択的回収を行うにあたっては、リン溶出液中に含まれる焼却灰（固形分濃度で約6%）を効率的に除去しなければならないことから、焼却灰の特性に関する検討を行って具体的な固液分離手法を探索した。

### 4-2 BL 溶出液の固液分離特性について

#### 4-2-1 検討の目的

BL 反応液の固液分離に係る液性状の測定、分析を行い、ミニプラントにおける固液分離方法で最適と考えられるフローの検討を行った。

#### 4-2-2 試験方法および試験条件

##### (1) 焼却灰の BL 溶出処理

<硫黄酸化細菌の培養>

12Lの培養槽を用い、St\*10培地で滞留時間（以下「HRT」）が概ね12日になるよう半回分培養を行った。

<BL 反応によるリンの溶出操作>

BL 反応は、施設Lの焼却灰を用い、投入濃度は6%とした。

2013年12月18日に培養液6L、焼却灰360gを反応槽に投入し操作を開始した。

以降は、反応液を6L維持しながら反応槽のHRTが概ね6日になるよう培養液投入→反応液抜き取りの操作を行った。

##### (2) BL 溶出液の測定

主な測定項目は以下のとおりである。

#### SV (Sludge Volume)

1Lのメスシリンダーにサンプルを取り、任意時間(0.5h~24h)経過時の沈降界面を測定した。

#### ろ紙ろ過量 (5C ろ過速度)

焼却灰混合液及び沈降上澄み液を測定対象とした。本測定は、膜分離活性汚泥法（以下「MBR法」）による排水処理システムの膜分離槽の汚泥管理指標として用いられる。50mLの検液を5Cろ紙でろ過を行い、開始5分後通水量で目詰まりの可能性を簡易的に評価するものである。

#### SS(DR)

焼却灰混合液を直接ろ過したろ液、焼却灰混合液を2時間沈降させた上澄み液、上澄み液をろ過したろ液を測定対象とし、DR890(HACH)によるSSの簡易測定を行った。ろ過操作は、5Cろ紙(孔径1μm)、MF中空糸膜(孔径0.4μm)で行った。

#### TOC



SS の測定に用いたサンプルを測定対象とした。

#### 4-2-3 結果

##### (1) pH、P04-P の挙動

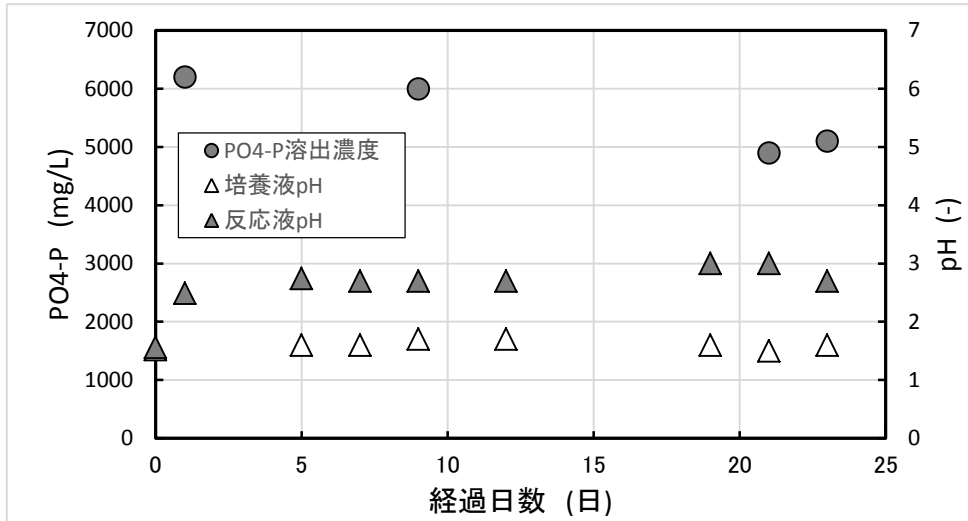


図 4-2-1 pH (培養液、反応液)、P04-P の経日変化

反応槽に移送した際の培養液 pH は概ね 1.7 前後であった。

試験開始直後 (焼却灰投入 10 分後) の反応槽 pH は 1.7 で培養液とほとんど変わらなかったが、時間の経過とともに上昇し、開始 1 日目で pH 2.5 となった。以降は 2.6~3.0 の範囲で推移した。

PO4-P は 5,000~6,000mg/L-P (15,000~18,000mg/L-P04) の範囲で推移した。(図 4-2-1)

##### (2) 反応槽灰混合液の SV の挙動

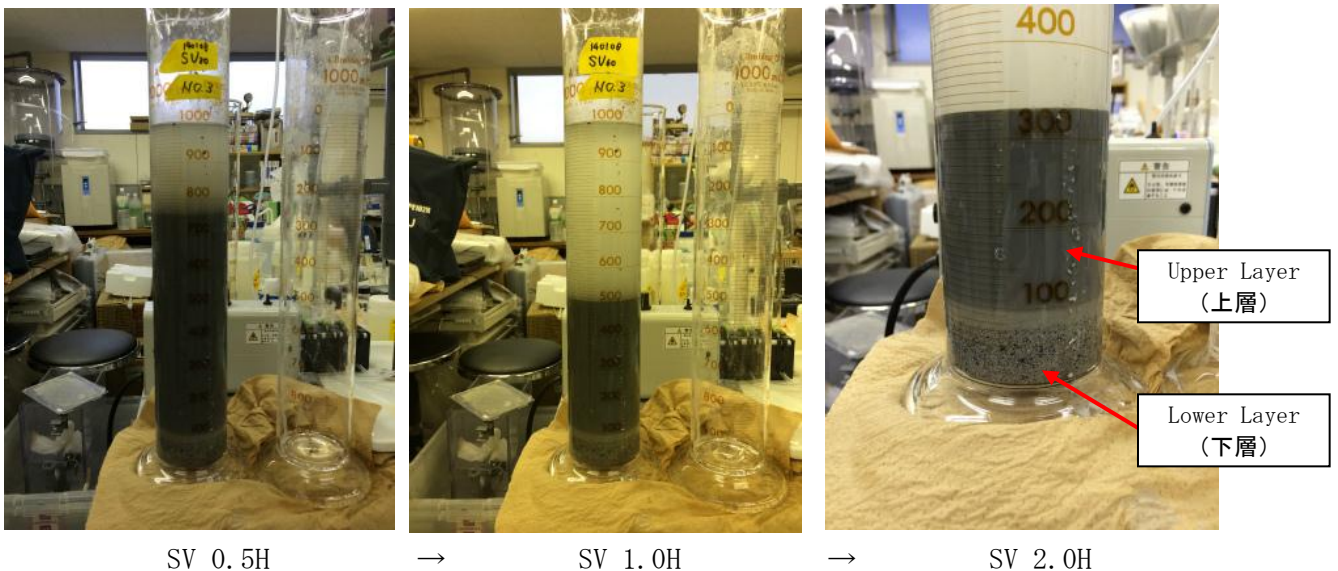


図 4-2-2 SV 測定時における焼却灰の沈殿状況 (2014 年 1 月 8 日測定)

焼却灰の粒度に違いがあるため、2 層に分かれて沈降する傾向を示した。(図 4-2-2)

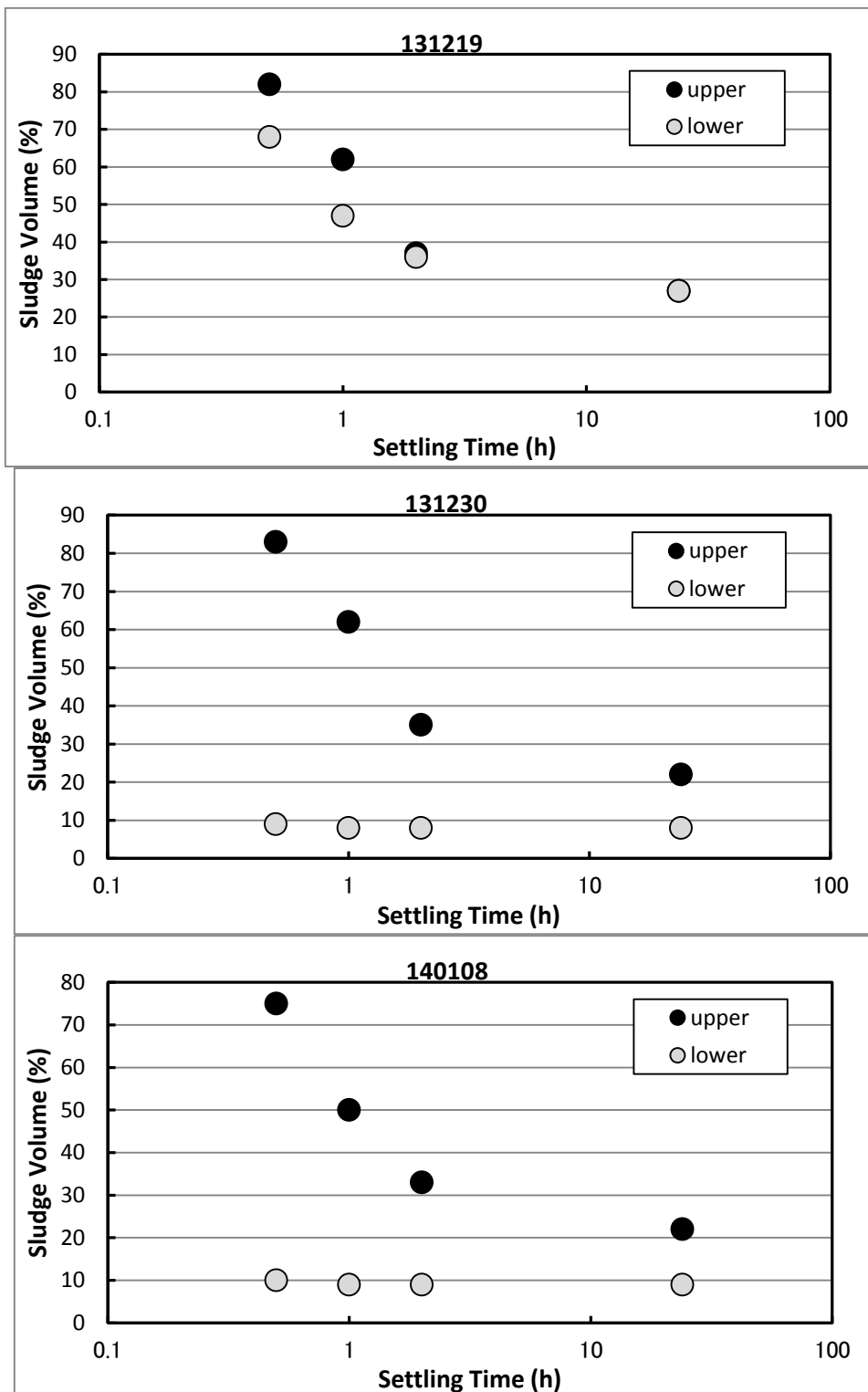


図 4-2-3 沈降時間に伴う焼却灰沈降界面の挙動 (12/19、12/30、1/8)

焼却灰は、粒度分布の違いの影響を受け、2層に分離して沈降する傾向を示した。(図 4-2-3)

試験開始直後（1日後）は2層に大きな沈降速度の違いは無かったが、開始10日目前後より下層（Lower）は直ちに沈降し、上層（Upper）は2時間以上かけて緩やかに沈降する傾向を示した。

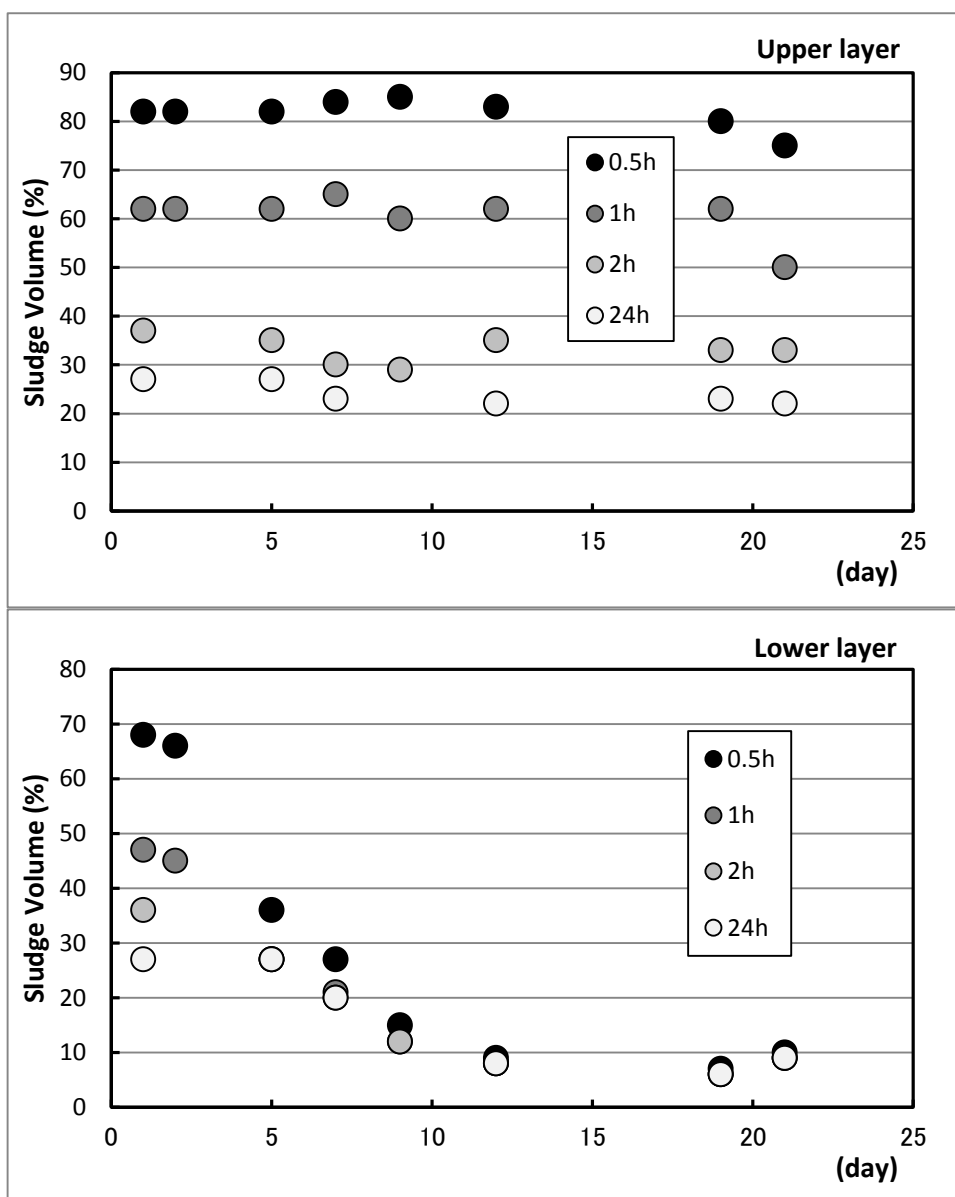


図 4-2-4 時間測定界面の経日変化

上層は試験期間を通じて大きな変化は見られず、概ね結果に示した沈降傾向で以後も推移することが推測された。一方、下層は、試験開始より10日目前まではSV10(%)近辺に徐々に時間測定界面が収束する傾向を示し、10日目以降は、SV10(%)で一定となり、以後も同様の傾向を示す事が示唆された。(図 4-2-4)

### (3) 反応槽灰混合液および沈降上澄水のろ紙ろ過量

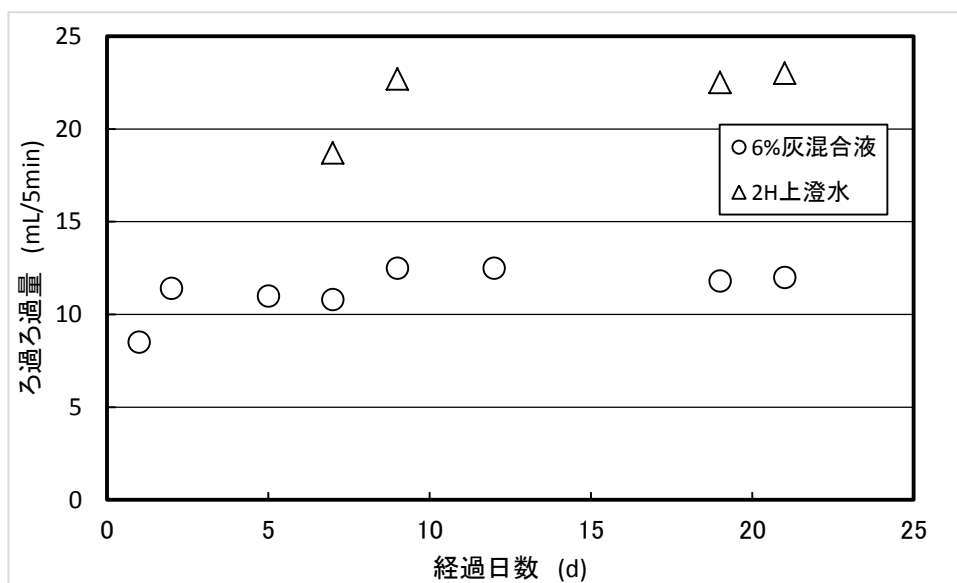


図 4-2-5 ろ紙ろ過量測定データの経日変化

ろ過試験は、反応槽の焼却灰混合液を固液分離する際に、

①沈殿分離→膜ろ過

②直接膜ろ過

の2通りのフローを想定し、反応槽混合液（6%灰混合液）と反応槽混合液を2時間沈降させて得た上澄水をそれぞれ対象とした。

なお、本試験の一般的な評価対象物質は排水処理プロセスの活性汚泥ではあるが、ろ過を行う分離膜は排水処理（MBR法）と同じ仕様の製品を用いるとの想定にて評価した。なお、一般的な膜ろ過適否境界の目安は、5mL/5minとされる。

2H上澄水が灰混合液よりろ過量が多くなる傾向を示したのは、含有するSS量の違いが影響していると考えられる。単なる数値の大小だけの評価では、2時間沈降させた上澄水が良好なろ過特性との評価ではあるが、灰混合液のろ過水量も12mL/5min前後と簡易測定ながら一応は膜ろ過

「適」の範疇であり、反応槽の灰混合液に直接分離膜を浸漬してろ過するフローも可能である事を示唆した。（図4-2-5）

(4) 固液分離方法の違いによる SS、TOC の挙動

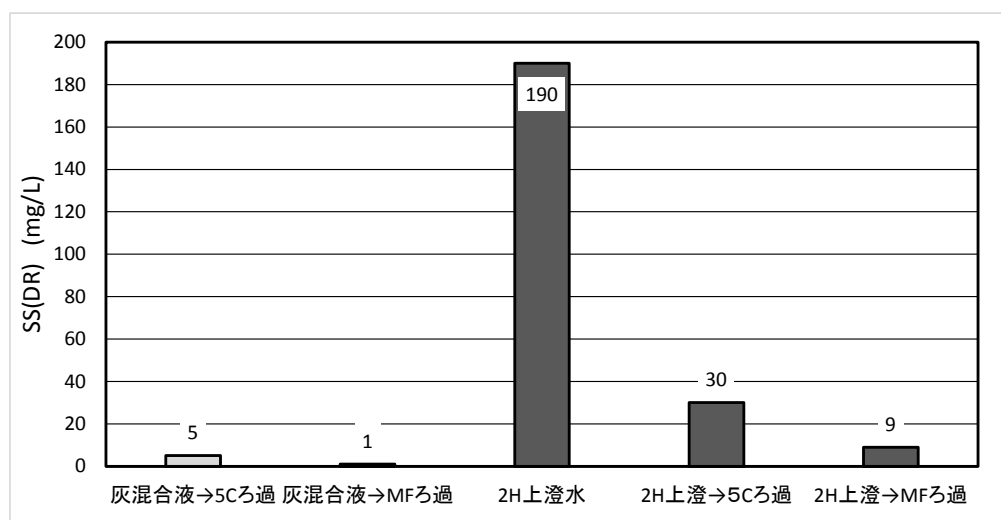


図 4-2-6 固液分離方法の違いによる SS 測定結果 (2014 年 1 月 8 日採水分)

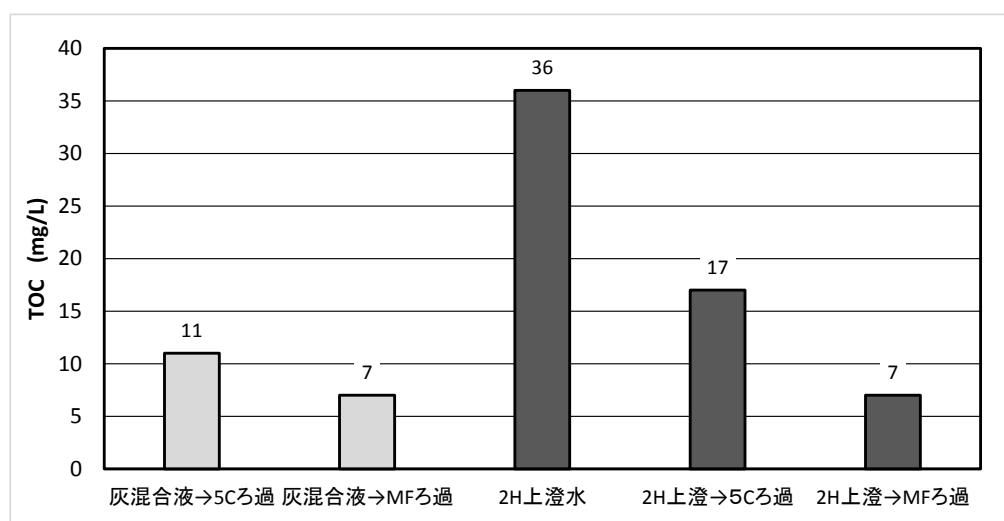


図 4-2-7 固液分離方法の違いによる TOC 結果 (2014 年 1 月 8 日採水分)

2 時間沈殿処理した上澄水の SS は 190mg/L と高かったため、この上澄水をリン溶出液として、リン吸着プロセス (吸着塔) に移行させるのは、吸着塔目詰まりの発生リスクの見地から避けた方が良くと考えられ、何らかのろ過プロセスは不可欠である。

ろ過を行うにあたり、灰混合液を直接ろ過した場合と上澄水をろ過した場合とで比較すると、灰混合液を直接ろ過した方が SS の補足効率が高くなる傾向を示した。SS の補足効率が高くなるにつれてろ過デバイス (ろ紙や分離膜) の目詰まりが懸念されるが、液中の粗大粒子がダイナミックろ過層を形成する場合もあり、かえって膜などの目詰まりを防止する効果も期待できる。なお、TOC も SS と同様の傾向を示した。よって、ミニプラント設計の際は、灰混合液中に浸漬膜を設置し、固液分離槽として吸引ろ過を行うフローを考慮した諸元とする。(図 4-2-6、図 4-2-7)

### 4-3 各プロセスの設計条件および設計諸元

#### 1 溶出工程

溶出工程のフローを図 4-3-1、設計条件を表 4-3-1 に示す。

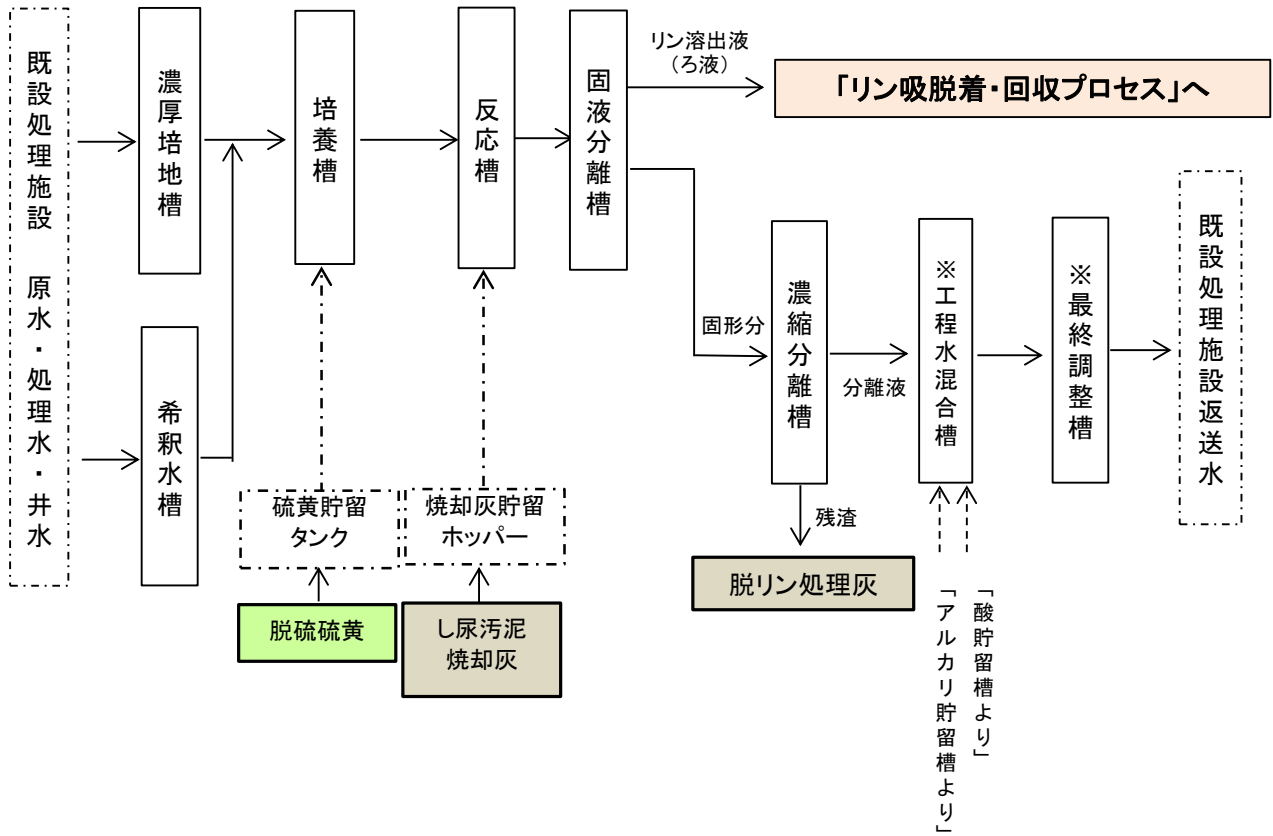


図 4-3-1 溶出工程フロー

表 4-3-1 溶出工程設計条件

項目	設計条件
リン抽出方式	BL方式 (バクテリアリーチング)
培養液量	10L/日
硫黄添加量	0.1kg/日
焼却灰添加量	0.6kg/日
培養時間	最大：12日 目標：6日
リン溶出反応時間	最大：6日 目標：3日
ろ過（固液分離）条件	処理方式：浸漬濾過法(PVDF-MF平膜)
	ろ過条件：透過流速：0.12m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ・日
リン抽出液量	10L/日
リン溶出液目標水質	pH：2
	リン濃度：8000mg/L
	SS濃度：5mg/L以下

<単位装置の容量計算>

**濃厚培地槽**

1台

濃縮倍率 日水量の10倍の濃縮倍率とする。

貯留時間 日水量の1/10倍量を1日分の移送量とし、10日分以上の貯留容量とする

必要容量  $10 \text{ (L/日)} \times 0.1 \text{ (倍)} \times 10 \text{ (日)} = 10 \text{ (L)}$

必要容量は、10.0 (L)

実容量 0.05 (m<sup>3</sup>)

付属設備 移送ポンプ 1台 攪拌機 1台

**希釈水槽**

1台

貯留時間 日水量の1日分とする。

必要容量  $10 \text{ (L/日)} \times 24 \text{ (時)} \div 24 \text{ (時/日)} = 10 \text{ (L)}$

必要容量は、10.0 (L)

実容量 0.05 (m<sup>3</sup>)

付属設備 移送ポンプ 1台

**培養槽**

2台

滞留時間 日水量の6日分とする。

必要容量  $10 \text{ (L/日)} \times 6 \text{ (日)} = 60 \text{ (L)}$

必要容量は、60.0 (L)

実容量	0.06 (m <sup>3</sup> )
	硫黄酸化細菌の滞留日数不足に備え、同容量の槽をもう1槽備える。
付属設備	移送ポンプ 1台 曝気装置 1台
<b>焼却灰貯留槽</b>	2台
貯留時間	日供給量の10日分以上とする。
焼却灰供給量	日培養液量の6wt%の添加率とする
日必要量	$10 \text{ (L/日)} \times 6 \times 0.01 = 0.6 \text{ kg/日}$
必要容量	$0.6 \text{ (kg/日)} \times 10 \text{ 日} = 6 \text{ (kg)}$
	必要容量は、 $6.0 \text{ (kg)} \times 2 \text{ (L/kg)} = 12 \text{ (L)}$
実容量	0.015 (m <sup>3</sup> )
付属設備	搬送ポンプ 1台 攪拌機 1台
<b>反応槽</b>	2台
滞留時間	日水量の3日分とする。
必要容量	$10 \text{ (L/日)} \times 3 \text{ (日)} = 30 \text{ (L)}$
	必要容量は、30.0 (L)
実容量	0.03 (m <sup>3</sup> )
	硫黄酸化細菌の滞留日数不足に備え、同容量の槽をもう1槽備える。
付属設備	移送ポンプ 1台 曝気装置 1台
<b>固液分離槽</b>	1台
滞留時間	日水量の1日分とする。
必要容量	$10 \text{ (L/日)} \times 1 \text{ (日)} = 10 \text{ (L)}$
	必要容量は、10.0 (L)
実容量	0.05 (m <sup>3</sup> )
付属設備	固液分離装置(膜分離) ろ過(吸引)ポンプ 1台
<b>固液分離装置</b>	1台
(膜分離)	
分離膜仕様	PVDF-MF 浸漬平膜 0.1m <sup>2</sup> /モジュール (枚)
設定フラックス	$5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \times 12 \text{ hr/日} = 0.06 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$
必要膜面積	$0.01 \text{ m}^3/\text{日} \div 0.06 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日} = 0.17 \text{ m}^2$
膜モジュール数	$0.17 \text{ m}^2 \div 0.1 \text{ m}^2/\text{モジュール} = 2 \text{ モジュール (枚)}$
<b>濃縮分離槽</b>	1台
滞留時間	日水量の12時間分とする。
必要容量	$10 \text{ (L/日)} \times 12 \text{ (時)} \div 24 \text{ (時/日)} = 5 \text{ (L)}$
	必要容量は、5.0 (L)
実容量	0.03 (m <sup>3</sup> )
付属設備	移送ポンプ 1台 不織布ろ過装置 1台



## 2 吸着回収工程

リンの吸着回収工程のフローを図 4-3-2、設計条件を表 4-3-2 に示す。

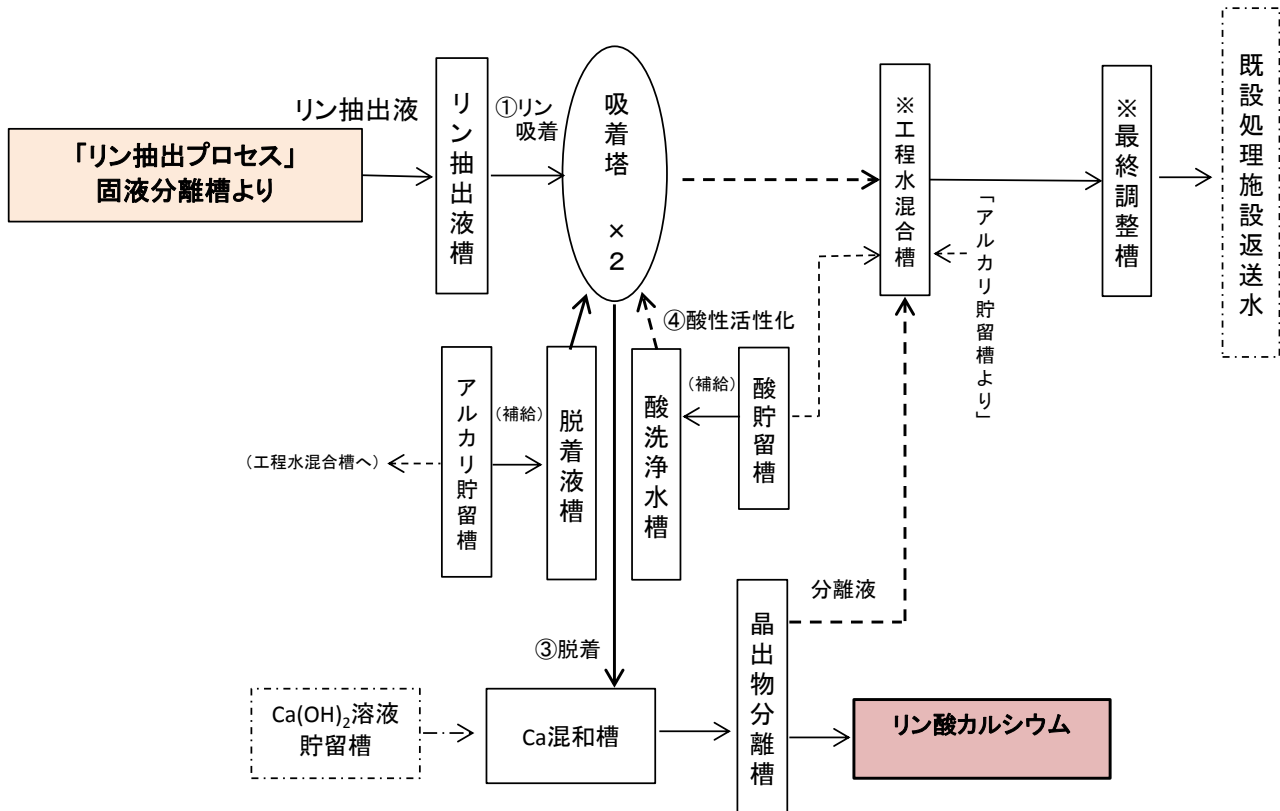
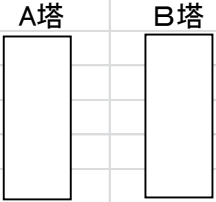
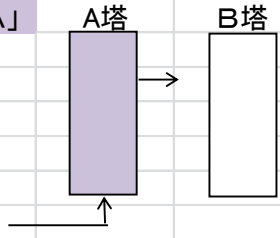
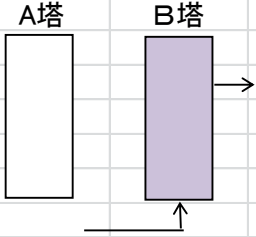


図 4-3-2 リン吸着回収工程フロー

表 4-3-2 吸着回収工程設計条件

項目	設計条件
処理方式	吸着リン除去方式
リン吸着剤	ジルコニウムフェライト系
設定吸着容量	12g-P/kg-吸着材
吸着剤：真比重/見掛比重	2.8/1.1 kg/L
通水対象原水	BL 溶出液
通水原水 pH	2 以下
吸着塔流入リン濃度	8000mg/L
吸着塔流出リン濃度	15mg/L
吸着処理水量	10L/日
設定破過日数	1 日
所要吸着剤量	6L
通水条件	SV:1.0/時 LV:0.34m/時
通水方法	上向流

<吸着塔の運転方法>

① 装置の基本構成			
			
		の2塔構成	
② 動作の基本的な考え方			
工程 1塔単位で「吸着」→「脱着」→「酸洗浄」を行う			
→ 工程「A」			
		「A」塔: 「吸着」→「脱着」→「酸洗浄」	
← 工程「B」			
		「B」塔: 「吸着」→「脱着」→「酸洗浄」	
工程「A」→工程「B」→工程「A」……の繰り返し			
③ 各プロセスの概要			
	工程名	通水経路	基本設定時間
吸着	吸着1	リン抽出水槽→吸着塔「AorB」→酸洗浄水槽	30分
	吸着2	リン抽出水槽→吸着塔「AorB」→工程水混合槽	60分
脱着	脱着1	脱着液槽→吸着塔「AorB」→工程水混合槽	90分
	脱着2	脱着液槽→吸着塔「AorB」→Ca混和槽	210分
酸洗浄	酸洗浄1	酸洗浄水槽→吸着塔「AorB」→工程水混合槽	540分
	酸洗浄2	酸洗浄水槽→吸着塔「AorB」→酸洗浄水槽	60分

<単位装置の容量計算>

**リン抽出水槽**

1台

滞留時間 日水量の 1日分とする。

必要容量  $10 \text{ (L/日)} \times 1 \text{ (日)} = 10 \text{ (L)}$

必要容量は、10.0 (L)

実容量 0.05 (m<sup>3</sup>)

付属設備 供給ポンプ 1台 攪拌機 1台 レベルスイッチ 1台

**リン吸着塔**

2台

吸着塔方式 2塔交互通水運転

吸着剤充填量 吸着剤のリン吸着量を 12g-P/kg とすると、

P (リン) 1g 除去するのに必要な吸着剤量は、0.083kg

1日に必要な吸着剤の量 (L/日)

$$= \text{リン除去量 (mg/L)} \times \text{水量 (L/日)} \times 0.1 \text{ (kg)} \div 1.2 \text{ (kg/L)} \div 10^3$$

$$= (8000-15) \text{ (mg/L)} \times 10 \text{ (L/日)} \times 0.083 \text{ kg} \div 1.2 \text{ kg/L} \div 1000$$

$$= 5.545 \text{ L/日}$$

破過するまでに必要な吸着剤量(L)

$$= 1 \text{ 日に必要な吸着剤量 (L/日)} \times \text{破過日数 (日)}$$

破過時間を 1日 とすると、

$$5.545 \text{ L/日} \times 1 \text{ 日} = 5.545 \text{ L}$$

1日あたりの通水時間は、SV=1 で破過する実測値を採用する。

※基礎試験で得られた通水時間は、概ね 4時間

必要吸着剤量：6.0L

吸着剤充填部

吸着塔は、VP150 もしくは内径 150mmJIS 規格相当の PVC パイプを用いる。

吸着塔底部に吸着剤必要量の概ね 1/2 相当量の支持材部を設ける。

吸着材必要量が 6.0L であるから、支持材の量は、

$$6.0 \times 1/2 = 3.0 \text{ L となる。}$$

必要支持材量：3.0L

必要容量

吸着塔高さ：支持材充填部高さ＋吸着剤充填部高さに 200mm 以上加算する。

$$H = 0.009 \text{ (m)} \div ((0.15/2)^2 \times \pi) + 0.2 = 0.509 + 0.2 = 0.7 \text{ (m) 以上}$$

このとき必要容量は、0.0123 (m<sup>3</sup>)

実容量

0.015 (m<sup>3</sup>/塔)

**酸洗浄水槽**

1台

通水条件 酸洗浄水 (pH2) 10Bed 分を SV=1 (/時) で通水する。

必要容量 必要容量は、 $0.006 \text{ (m}^3\text{/BV)} \times 10 \text{ (BV)} = 0.06 \text{ (m}^3\text{)}$

必要容量は、60.0 (L)

実容量

0.1 (m<sup>3</sup>)

付属設備

供給ポンプ 1台 攪拌機 1台 pH計 1台

### 脱着液槽

1 台  
通水条件 脱着液 (5wt%NaOH) 10Bed 分を SV=1 (/時) で通水する。  
必要容量 必要容量は、 $0.006(\text{m}^3/\text{BV}) \times 10(\text{BV}) = 0.06(\text{m}^3)$   
必要容量は、60.0 (L)  
実容量 0.1 ( $\text{m}^3$ )  
付属設備 供給ポンプ 1台 攪拌機 1台 pH計 1台

### Ca 剤混和槽

1 台  
滞留時間 脱着液通水量の概ね 1 時間分以上とする。  
必要容量 必要容量は、 $0.006(\text{m}^3/\text{BV}) \times \text{SV} 1.0(1/\text{時}) \times 1.0(\text{時}) = 0.006(\text{m}^3)$   
必要容量は、6.0 (L)  
実容量 0.006 ( $\text{m}^3$ )  
付属設備 供給ポンプ 1台 攪拌機 1台 pH計 1台

### 晶出物分離槽

滞留時間 日水量の 12 時間分とする。  
必要容量  $10(\text{L}/\text{日}) \times 12(\text{時}) \div 24(\text{時}/\text{日}) = 5(\text{L})$   
必要容量は、5.0 (L)  
実容量 0.03 ( $\text{m}^3$ )  
付属設備 移送ポンプ 1台 不織布ろ過装置 1台

### 工程水混合槽

必要容量 吸着工程水、脱着工程水、酸洗浄水日水量の 8 時間分とする。  
 $(10(\text{L}/\text{日}) + 60(\text{L}/\text{日}) + 60(\text{L}/\text{日})) \times 8(\text{時間}) \div 24(\text{時間}) = 0.0433(\text{m}^3)$   
実容量 0.1( $\text{m}^3$ )  
付属設備 移送ポンプ 1台 攪拌機 1台 pH計 1台  
レベルスイッチ 1台

### 最終調整槽

必要容量 吸着工程水、脱着工程水、酸洗浄水日水量の 5 日分の貯留容量とする。  
 $(10(\text{L}/\text{日}) + 60(\text{L}/\text{日}) + 60(\text{L}/\text{日})) \times 5(\text{日})$   
 $= 0.65(\text{m}^3)$   
実容量 1.0( $\text{m}^3$ )  
付属設備 移送ポンプ 1台 攪拌機 1台 pH計 1台  
レベルスイッチ 1台

### 酸貯留槽

実容量 0.1( $\text{m}^3$ )  
付属設備 薬注ポンプ 3台 供給ポンプ 1台 攪拌機 1台

### アルカリ貯留槽

実容量 0.1( $\text{m}^3$ )  
付属設備 薬注ポンプ 3台 供給ポンプ 1台 攪拌機 1台

#### 4-4 実証ミニプラントの処理フロー及びプロセス諸元表

前項までで得られた設計諸元として、図 4-4-1 に実証ミニプラントの処理フローを、表 4-4-1 に各単位装置の実プラント施設の容量等を実証ミニプラントのプロセス諸元表としてまとめた。

1/100 スケールで完成したプラントの平面図を図 4-4-2、写真を写真 4-4-1、写真 4-4-2 に示す。

表 4-4-1 実証ミニプラントのプロセス諸元表

単位装置	必要容量 (L)	実装置容量 (L)
濃厚培地槽	10	50
希釈水槽	10	50
培養槽	60	60
焼却灰貯留槽	12	15
反応槽	30	30
固液分離槽	10	50
濃縮分離槽	5	30
リン抽出水槽	10	50
吸着塔	12	15
酸洗浄水槽	60	100
脱着液槽	60	100
Ca 混和槽	6	6
晶出物分離槽	5	30
工程水混合槽	43	100
最終調整槽	650	1000
酸貯留槽	—	100
アルカリ貯留槽	—	100

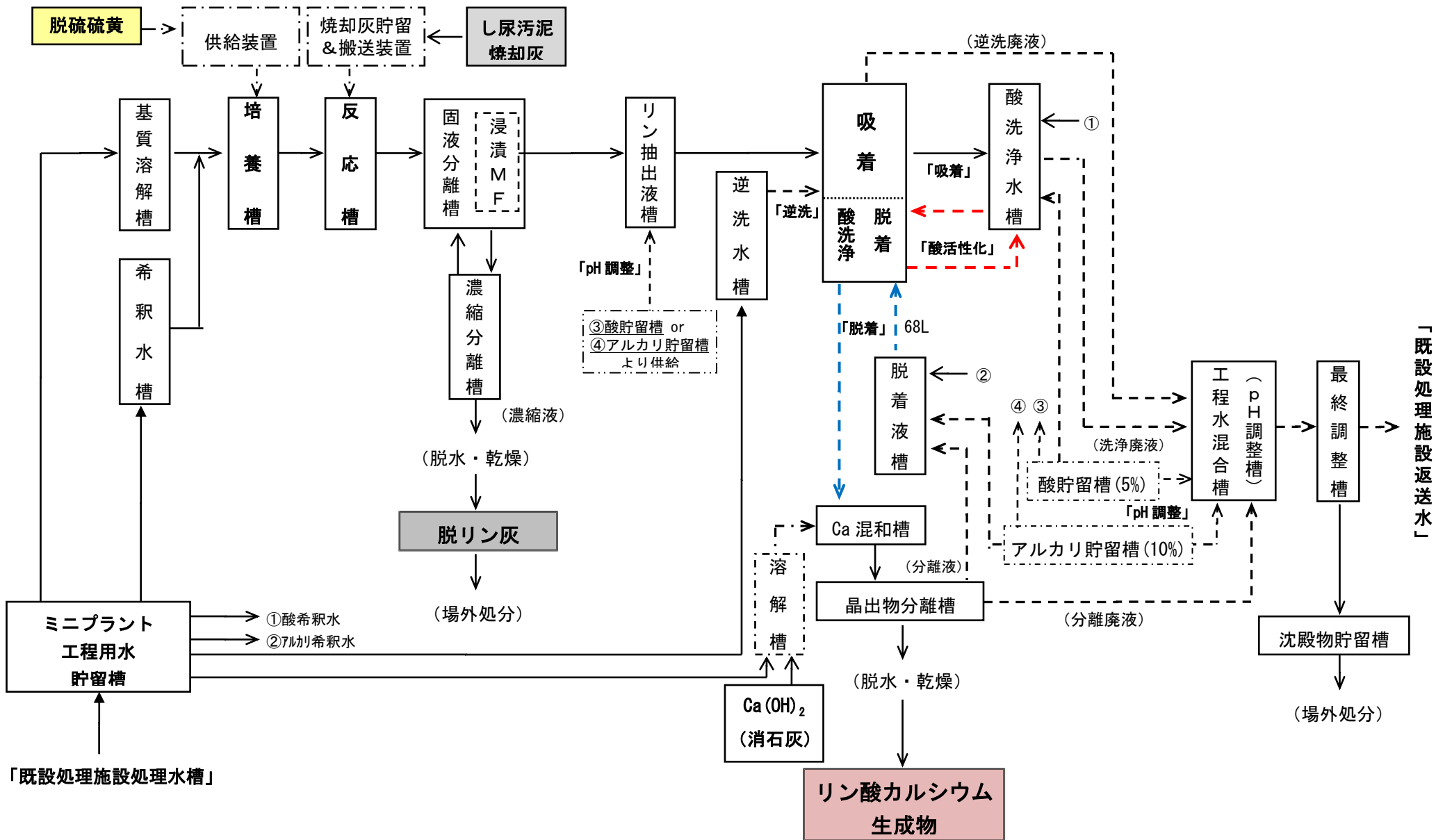


図 4-4-1 実証ミニプラントの処理フロー

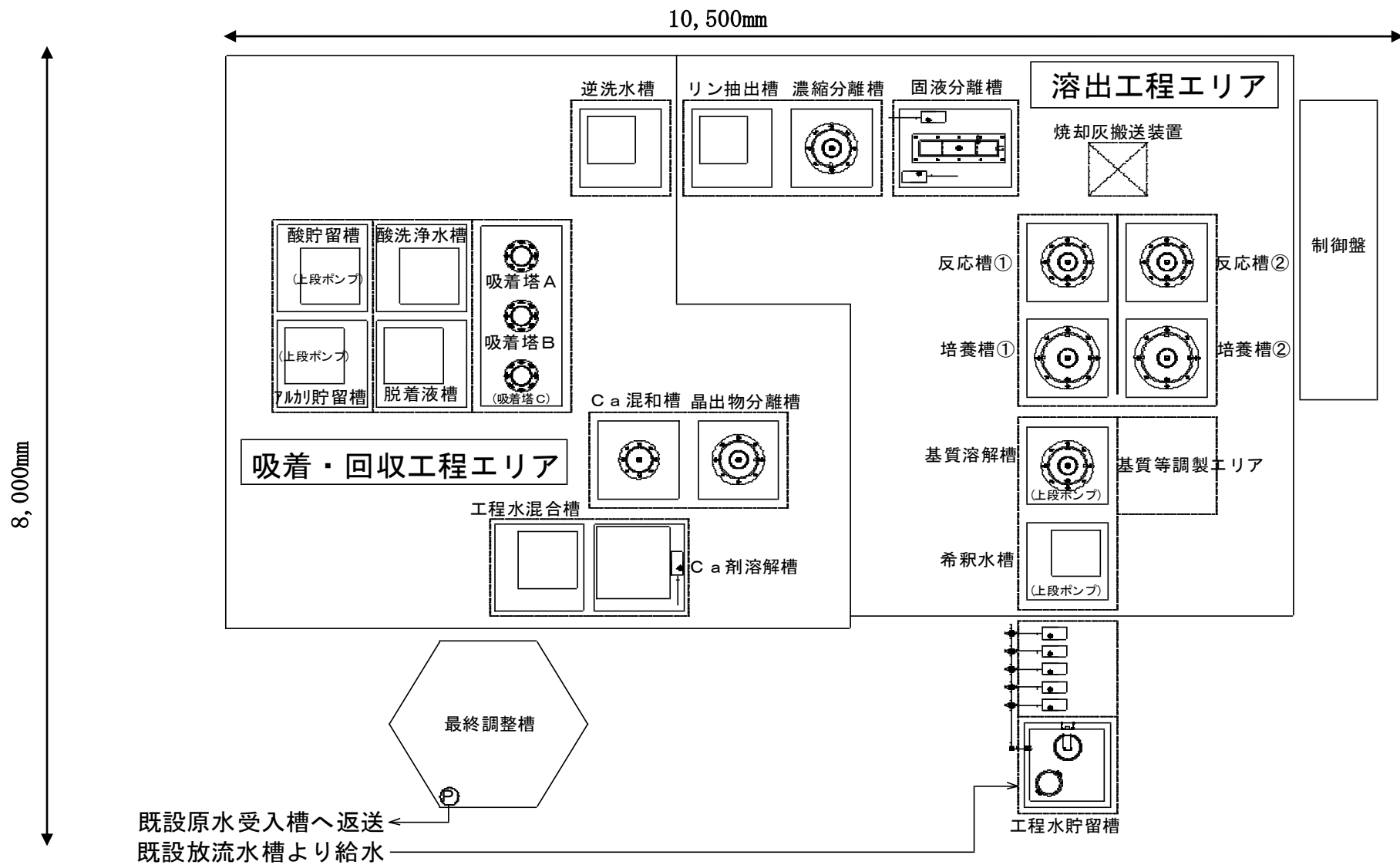


図 4-4-2 プラント平面図



写真 4-4-1 実証ミニプラントの溶出工程側



写真 4-4-2 実証ミニプラントの吸着回収工程側



## 第5章 実証ミニプラント試験について

### 5-1 ミニプラント試験の方法

主として溶出工程の滞留時間、使用菌株、培地組成、吸着工程の通水速度、晶析工程の消石灰添加量等を操作しながら4回にわたってプラント実験を行った。実験は、溶出工程の溶出状況が安定した時期に吸着回収工程に繋ぎ連続して実験した。

設定条件		実施日	第1回目 9月30日～10月3日	第2回目 11月11日～15日	第3回目 12月24日～26日	第4回目 2月5～6日
溶出工程	培養槽容量	60L				
	滞留時間	12日	6日			
	反応槽容量	30L				
	滞留時間	6日	3日			
	使用菌株	NBRC13701				集積株 <sup>m</sup>
	培地成分	St*10培地(第4回目のみMgSO <sub>4</sub> とCaCl <sub>2</sub> を削減)				
	培地供給量	5L/日	10L/日	12L/日 <sup>※1</sup>		
		※1 培養槽の加温により蒸発した水分を補うため水分増量				
	焼却灰添加量	300g/日	600g/日			
	リン溶出液量	4.5L/日	9L/日			
貯留槽容量	50L					
吸着工程	リン溶出液	概ね6000～9000mg-P/L(pH2.0以下)				
	吸着材容積	6L(1.0BV)				
	通水量	1.5BV				
	通水速度(SV)	1.0h <sup>-1</sup>				
脱着工程	脱着液	5wt%NaOH				
	通水量	4.0BV				
	通水速度(SV)	1.0h <sup>-1</sup>			0.5h <sup>-1</sup>	
	脱着液回収量	2.5BV <sup>※2</sup>			3.0BV <sup>※2</sup>	
※2 脱着開始から1.0～1.5BVまではリンが殆ど溶出しないため廃棄						
再生工程	酸洗浄水	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH1.8)				
	通水量	20BV				
	通水速度(SV)	2.0h <sup>-1</sup>				
晶析工程	Ca混和槽	6L				
	滞留時間	1時間				
	Ca(OH) <sub>2</sub> 添加モル比率	5(Ca/P)	3(Ca/P)			
	晶析物分離槽	30L				
	滞留時間	12時間				

#### (1) 溶出工程における性能評価の方法 (P66、74、75 参照)

リン溶出濃度により性能評価し、測定はイオンクロマトを用いた。

溶出濃度測定箇所：反応槽、固液分離槽、貯留槽

測定法：反応槽、固液分離槽の試料は遠心分離後シリンジフィルター（ $0.8\mu\text{m}$ ）でろ過し、溶出液中の陽イオンは ICP 発光、硫酸等の陰イオンはイオンクロマトを用いて測定した。

併せて溶出残渣や反応槽等の懸濁物中の主要元素組成を蛍光 X 線（FP 法）により確認した。

その他、DO、pH、EC を測定した。

## (2) 溶出工程及び排出水、溶出残渣の安全性評価の方法

ミニプラントから系外に排出される放流水が水質汚濁防止法の排水基準に適合するか、同法の検査方法に従って最終調整槽の有害金属等の分析を行った。また、より一層の安全性を担保するため、同プラントにおいて重金属類の発生源となる反応槽の溶出液についても評価した。

溶出残渣（リン等が溶出した後の焼却灰の残渣）については、従来通り廃棄物処理法に基づく埋立基準に適合するか、同法の検査方法に従い分析を行った。また、将来的には建設資材としての有効利用も検討するために土壌環境基準の適否についても確認した。

なお、焼却灰から 100% 溶出したと仮定しても基準値を越えない Hg 等の微量成分は省略した。

## (3) 吸着回収工程における性能評価の方法（P69、74、75 参照）

吸着工程、脱着工程におけるリン吸着率、脱着率を確認するために、BV ごとにリン酸イオン濃度を測定した。測定方法は、イオンクロマト、光吸光度法（HACH）により行った。

## (4) 吸着回収工程における安全性評価の方法

カラム試験（室内実験）により溶出が確認された As と Cd について測定した。測定法は ICP 発光を用いた。測定試料は脱着液とカルシウム混和槽の上澄み液（リン酸カルシウムを沈殿分離した上澄み液）とした。

## (5) 最終回収物の評価の方法

Ca 混和槽から回収された沈殿物の主成分を蛍光 X 線により測定するとともに、より正確な構成元素割合を明らかにするために、C を酸素循環燃焼・TCD 検出方式で、O を不活性ガス中-インパルス加熱・融解 NDIR 検出方式で、その他の元素は ICP 発光分析で定量した。また、最終生成物がどのようなリン化合物からできているか X 線回折により確認した。さらに投入した Ca の沈降率を求めるための上澄み液の分析をイオンクロマトで行った。

最終目的が肥料としての有効利用であることから、肥料取締法に基づく、副産リン酸肥料としての基準適合を確認した。分析項目は基準項目である、く溶性リン、As、Cd を分析した。合わせてコマツナによる肥効試験を行った。

## 5-2 結果及び考察

詳細は以下に示すとおりであるが、温度条件等が整えば、溶出工程では 90% 以上のリン溶出が可能であり、吸着回収工程では 80% 程度のリン回収が可能であることが分かった。これらの数値を達成するにあたり検討した中で得られた改良点も含め、実用化に向けた留意点が明らかとなった。

### 5-2-1 リン溶出工程に係る性能評価

約 1 週間程度の前培養の後、8 月 29 日から連続培養を開始した。全体を通じて概ねリン溶出濃度は  $6000\sim 7000\text{mg-P/L}$  程度（溶出率約 90%）と高濃度の溶出が確認された。システムの改良や操作

条件の変更等による溶出濃度変動が見られるが、経由する槽(反応槽⇒固液分離槽⇒リン抽出液槽)の滞留時間の関係で下流側ほど濃度が安定している。

吸着回収工程と一連で連続的に行った実験は以下のとおり4回実施した。

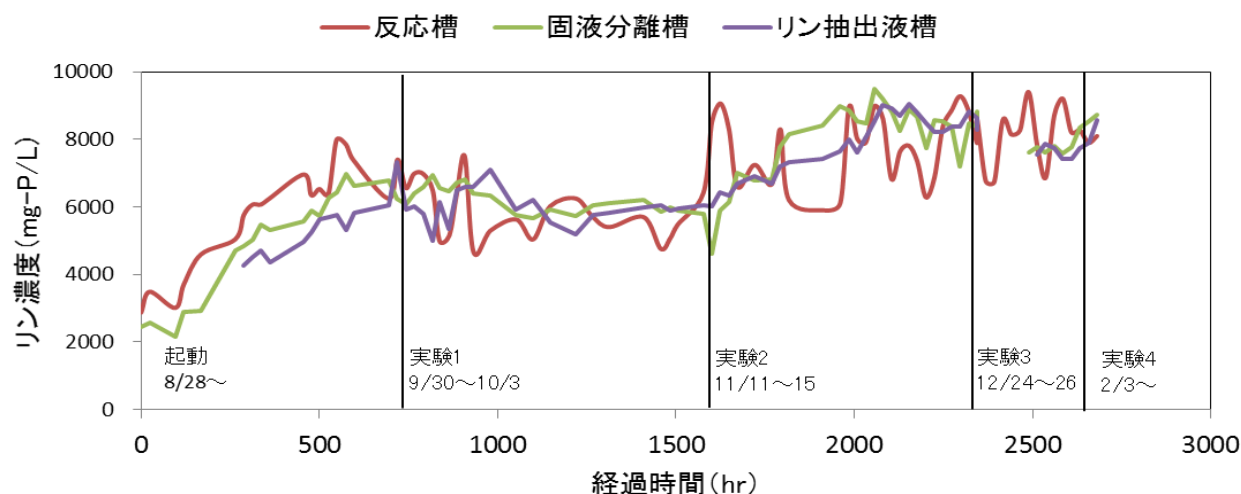


図 5-2-1-1 リン溶出濃度経時変化

#### 第1回目プラント実験

第1回目の実験では、安全側に立って、培養槽、反応槽の各滞留時間を目標値の2倍に相当する12日、6日の設定で実験を行った。蒸発水分を無視すれば、リン溶出濃度は反応槽からリン抽出液槽まで、概ね7400mg-P/L(100%)から5800mg-P/L(78%)と高濃度の溶出が確認できた。

表 5-2-1-1 プラント実験1

試料採取日	リン溶出濃度(mg/L)			リン溶出率(%)		
	反応槽	分離槽	抽出液槽	反応槽	分離槽	抽出液槽
9月30日	7,401	6,251	7,320	100	84	99
10月1日	6,558	6,069	5,931	89	82	80
10月2日	6,981	6,399	6,031	94	86	81
10月3日	6,972	6,581	5,806	94	89	78
流出液量(L/日)	5	5	5			

#### 第2回目プラント実験

第2回目プラント実験からは、外気温低下によるバクテリアの活性低下が懸念されたことから、増殖最適温度の30℃に加温したため、培養槽で1.5L、反応槽で1.0L、分離槽で0.2Lの水分蒸発があった。以後、この蒸発水分量を考慮したリン溶出率が表の「リン溶出率(%)」となっている。

表 5-2-1-2 プラント実験2

試料採取日	リン溶出濃度(mg/L)			リン溶出率(%)		
	反応槽	分離槽	抽出液槽	反応槽	分離槽	抽出液槽
11月11日	8,509	4,604	6,009	86	45	59
11月12日	9,065	5,883	6,425	92	58	63
11月13日	8,303	6,147	6,343	84	61	62
11月14日	6,591	7,007	6,672	67	69	66
11月15日	7,246	6,791	6,899	73	67	68
流出液量(L/日)	7.5	7.3	7.3			

また、今回の実験から培養槽、反応槽の各滞留時間を目標値である6日、3日に設定したところ、反応槽は常に高濃度のリン溶出が確認されているが、分離槽から貯留槽へ移るに従い、徐々に低下する結果となった。これは、第1回目のプラント実験以降、バクテリアの活性低下により工程内に低濃度溶出液が滞留していたものが、加温により改善されつつある状況と考えられる。

### 3回目プラント実験

第3回目プラント実験では、培養槽等における水分蒸発量を精査し、投入する液体培地の液量を10L/日から12L/日（水分のみを2L増加）に変更した。その結果、リン溶出濃度は3日間とも安定し、概ね8000mg/L以上の高濃度で90～100%（蒸発水分補正）の高い溶出率が確認された。

溶出濃度、溶出率を踏まえ、更なる滞留時間短縮の可能性が認められた。

なお、蒸発水分量は培養槽：2L、反応槽：1.5L、分離槽：0.2Lであった。

表 5-2-1-3 プラント実験 3

試料採取日	リン溶出濃度 (mg/L)			リン溶出率 (%)		
	反応槽	分離槽	抽出液槽	反応槽	分離槽	抽出液槽
12月24日	8,835	8,470	8,815	101	95	99
12月25日	7,888	8,382	8,628	90	94	97
12月26日	8,585	8,807	8,291	98	99	93
流出液量(L/日)	8.5	8.3	8.3			

### 主要元素のマスバランスについて

3回目プラント実験において、主要元素のマスバランスを調査したところ、最も多量に溶出するのはリン酸（210g/日前後でリン換算：70g程度、溶出率90%以上）で、次いでAl（56g/日、溶出率53%）であった。微生物反応を利用していることを考慮して、これらの溶解性無機化合物に対し溶解性有機物としてTOCを測定したところ、溶解性無機成分に比較して無視し得るほど微量なもの（反応槽で72mg/L）であった。

反応槽や分離槽の懸濁物中の元素組成を蛍光X線分析した結果から逆算しても上記とほぼ同様の結果が得られ、2回目、4回目のプラント実験においても同様の傾向であった。

表 5-2-1-4 主要元素のマスバランス

焼却灰			溶出液								
焼却灰 主要成分	含有率 wt%	添加量 g/日	溶出液 主要成分	反応槽			分離槽		抽出液槽		
				mg/L	量g/日	溶出率 %	mg/L	量g/日	mg/L	量g/日	溶出率 %
Al	17.8	107	Al	6,725	57.2	53.6	7,132	59.2	6,784	56.3	52.8
Ca	8.2	49	Ca	486	4.1	8.4	466	3.9	431	3.6	7.3
Fe	2.1	13	Fe	553	4.7	36.6	588	4.9	583	4.8	37.7
Mg	2.1	12	Mg	910	7.7	62.9	944	7.8	929	7.7	62.7
K	1.1	6	K	653	5.6	86.5	696	5.8	676	5.6	87.4
Na	0.8	5	Na	457	3.9	85.2	476	4.0	468	3.9	85.2
計	32.0	192	計	9,784	83.2	-	10,302	85.5	9,873	81.9	-
S	0.0	0	硫酸イオン	24,427	207.6	-	27,322	226.8	26,973	223.9	-
P ※1	12.4	74.1	リン酸イオン	24,198	205.7	90.6	25,713	213.4	26,468	219.7	96.7
			塩素イオン	384	3.3	-	399	3.3	395	3.3	-
計	12.4	74	計	49,009	416.6	-	53,434	443.5	53,836	446.8	-
その他	55.7	334	その他※2	72	0.6	-	-	-	-	-	-
合計	100.0	600	合計	58,865	500.3	-	63,735	529.0	63,708	528.8	-
投入量(g/日)		600	流出液量(L/日)		8.5		8.3		8.3		

※1：1日当たり投入焼却灰600g中のリン74gはリン酸換算で227gに相当する。

※2：「溶出液」の欄の「その他」は溶解性TOC測定結果を示す。

### 有害物質のマスバランスについて

Cd、Cr、As の溶出濃度、溶出率を表 5-2-1-5 に示す。Pb、Se、Hg は全て定量下限値未満であった。As は 100%、Cd は概ね 60% 程度の溶出率で、Cr は 10% 程度と低い溶出率であった。この状況は、第 2 回目、4 回目のプラント実験においても同様の傾向であった。

BL 溶出液はあくまで直接放流されることのない工程水であり、排水基準の適用対象外ではあるが、この結果を踏まえプラントからの放流水(最終調整槽の水質)については監視が必要と考えている。

表 5-2-1-5 有害物質のマスバランス

焼却灰			溶出液由要成分									
有害金属	含有量 μg/g	添加量 mg/日	有害金属	反応槽			分離槽			抽出液槽		
				mg/L	量mg/日	溶出率 %	mg/L	量mg/日	溶出率 %	mg/L	量mg/日	溶出率 %
Cd	3.0	1.8	Cd	0.1	1.1	62	0.1	1.1	58.6	0.1	1.2	66
Cr	45.0	27.0	Cr	0.4	3.4	13	0.3	2.7	9.9	0.3	2.6	10
As	4.0	2.4	As	0.4	3.4	141	0.3	2.5	102.7	0.3	2.3	95
投入量(g/日)		600	流出液量(L/日)	8.5			8.3			8.3		

### 4 回目プラント実験

今回、使用菌株を集積株mに変更し、実験 2-3-6 の結果 (P34~38) を踏まえ、培地は St\*10 培地成分中の MgSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O と CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O を削減して実施した。その結果、7,000~9,000mg/L という高いリン溶出濃度を確認した。加温による蒸発水分量を補正した溶出率でも 80~100% であり、BL 溶出の有効性、集積株の有用性が確認できた。なお、水分蒸発量は 3 回目と同様であった。

表 5-2-1-6 プラント実験 4

試料採取日	リン溶出濃度 (mg/L)			リン溶出率 (%)		
	反応槽	分離槽	抽出液槽	反応槽	分離槽	抽出液槽
2月3日	8,705	7,795	7,740	100	87	87
2月4日	9,208	7,565	7,428	106	85	83
2月5日	8,213	7,770	7,405	94	87	83
2月6日	8,273	8,347	7,742	95	94	87
流出液量(L/日)	8.5	8.3	8.3			

### 5-2-2 リン吸着回収工程に係る性能評価

図 5-2-2-1 には、第 1 回目プラント実験における溶出液と、吸脱着塔からの流出水の pH およびリン濃度を示した。第 1 回目実験では、吸着率は 100%、脱着率は 80.1% となり、全体のリン回収率は 80.1% となった。すなわち、第 3 章で示した室内実験結果と同様の高いリン回収率が得られた。

一方、表 5-2-2-1 には、第 1 回目プラント実験の結果とともに第 2 回目以降のリン吸着率、脱着率、回収率の一覧を示した。第 2 回目実験においては、吸着率は、90% 以上が保たれたものの、経日的に徐々に低下し、脱着率も低下した。このような吸着率、脱着率の低下が、吸着材の連続利用によるものかどうかを確かめるために、第 3 回目は、吸着材を新規のものに取り替えて実験を実施した。その結果、吸着率は回復せず、脱着率も大幅には改善されなかった。このことから、第 2 回目の吸着率、脱着率の低下は、吸着材の連続利用以外に原因があると考えられた。

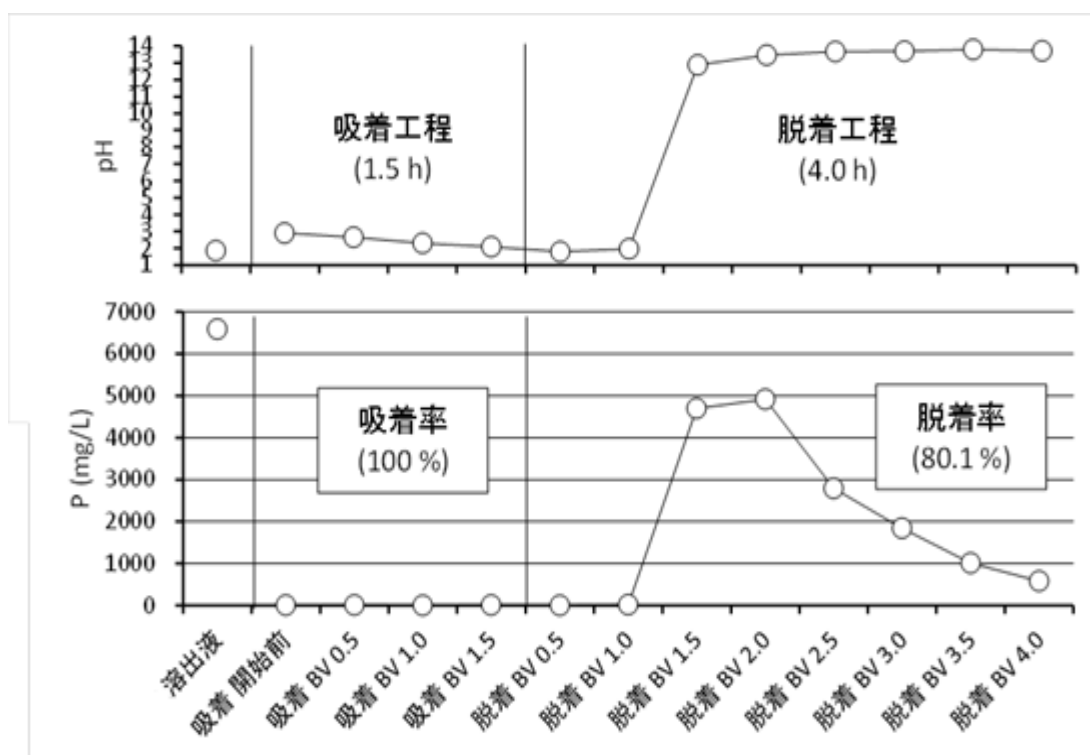


図 5-2-2-1 リン吸脱着工程の pH・リン濃度の変化例（第 1 回プラント実験）

表 5-2-2-1 リン吸着率・脱着率・回収率の変化

	第1回	第2回			第3回		第4回
実施日	10月3日	11月11日	11月14日	11月15日	12月23日	12月26日	2月6日
吸着率(%)	100.0	99.9	96.1	92.3	69.2	74.7	99.0
脱着率(%)	80.1	60.1	38.5	47.7	68.8	57.2	69.8
全体の回収率(%)	80.1	60.0	37.0	44.0	47.6	42.7	69.1
水温	22.1	14.0	10.3	9.8	7.0	5.8	4.4

そこで、図 5-2-2-2 には、各実験開始時の BL 溶出液の水温と、第 1 回目～第 3 回目実験の吸着率及び全体回収率との関係を示した。吸着率は水温 10℃程度から、水温低下にともなって大きく低下した。一方、全体のリン回収率は、水温低下に伴って、徐々に低下した。従って、第 2 回目以降のリン回収率の低下は、水温低下による可能性が高いと考えられた。

そこで、第 4 回目実験は通水速度を SV1.0h<sup>-1</sup>から 0.5 h<sup>-1</sup>に下げて、リン吸着率や回収率が回復するかどうかを検討した。その結果、吸着率 99%、脱着率 69.7%が得られ、全体で約 70%の回収率が達成できた。すなわち、通水速度を遅くすることが、水温低下による回収率低下を防止する有効な手

段であることが明らかとなった。また、実際の現場では、汚泥焼却施設の廃熱などを利用して、吸脱着において加温を行うことも、有効な方法の1つと考えられる。

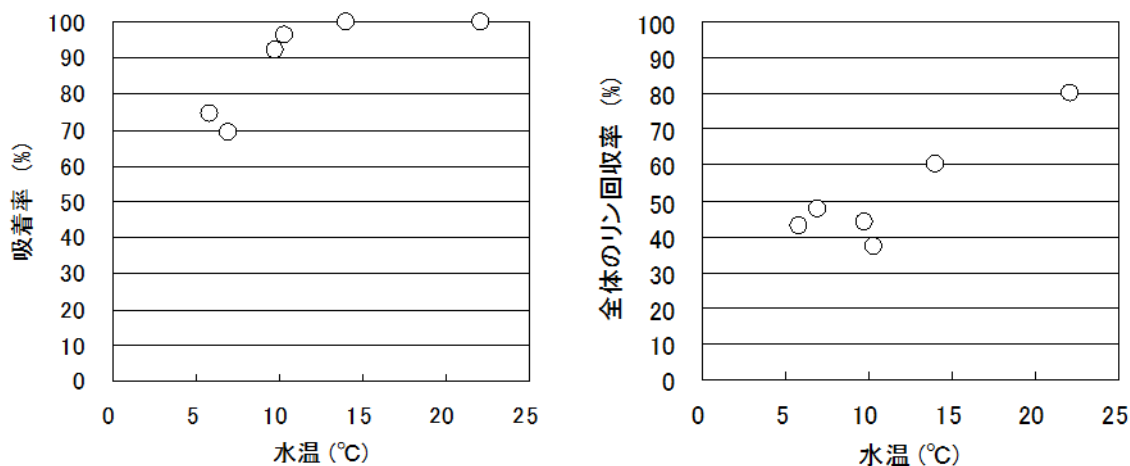


図 5-2-2-2 水温とリン吸着率・回収率の関係

### 5-2-3 最終回収物の評価

第1回目から第4回目まで、どの条件においても脱着液からのCa添加によるリン回収率は85%以上が達成された。このことから、Ca添加工程は、水温低下の影響に対しては、安定したプロセスであることが示唆された。写真 5-2-3 には、第1回目実験の最終回収物を示した。

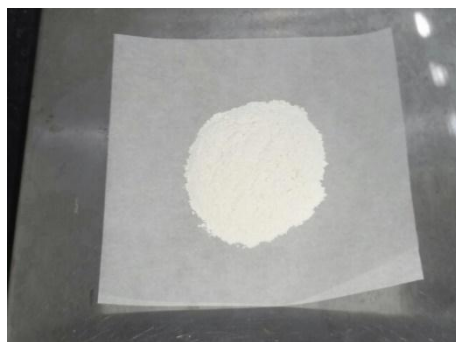


写真 5-2-3 最終回収物(第1回目実験)

図 5-2-3-1、-2 には、第1回目と第4回目の最終回収物に対するX線回折分析の結果を示す。いずれの最終回収物についても、主体はリン酸カルシウム(ヒドロキシアパタイト)であることが確認できた。

一方、最終回収物を構成する主要元素を蛍光X線分析によって検討し、それを基に、ICP 発光法などにより、蛍光X線よりも正確に構成元素の重量割合を求めた結果(第4回目実験の回収物)を表 5-2-3-1 に示す。最終回収物の主な構成元素は、ヒドロキシアパタイトの主成分であるO、Ca、Pであり、肥料成分としての不純物として混入の回避が強く求められるAl、Sは0.2%と僅かであった。なお、Ca添加後の上澄み液からのCa検出は殆どなく、Caの沈殿率はほぼ100%であった。

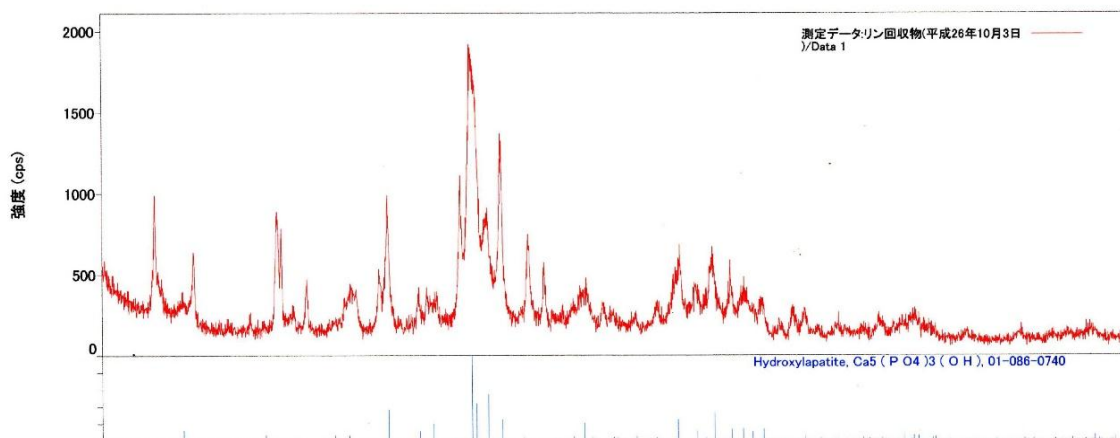


図 5-2-3-1 最終回収物(第 1 回目実験)の X 線回折分析結果

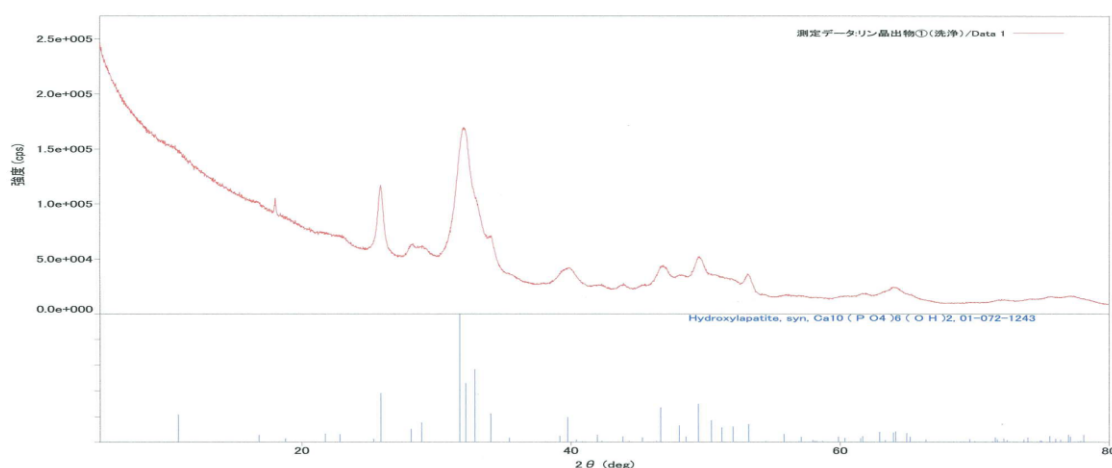


図 5-2-3-2 最終回収物(第 4 回目実験)の X 線回折分析結果

第 2 回目実験の最終回収物については、肥料分析法に従って、く溶性リン酸、ヒ素全量およびカドミウム全量を分析した。その結果、く溶性リン酸は 17%であり、ヒ素全量は 2.9mg/kg(く溶性リン酸 1%あたり 0.00002%)、カドミウム全量は 0.4mg/kg(く溶性リン酸 1%あたり 0.000003%)であった(愛媛農林水産研究所調べ)。そして、この値は、副産リン酸肥料の公定規格(く溶性リン酸 15%以上、ヒ素とカドミウムはく溶性リン酸 1%につきそれぞれ 0.004%以下、0.00015%以下)を十分に満たしていた。

表 5-2-3-1 回収物の構成元素割合 (重量%)

O	Ca	P	Na	C	S	Al	その他
37.7	37.0	18.0	3.4	1.0	0.2	0.2	2.5

また、第 2 回目実験の最終回収物については、コマツナに対する生育効果試験を実施した。その実験条件を以下に示す(愛媛県農林水産研究所調べ)。



供試土壌：所内の山土（採土 12月8日）

供試作物：コマツナ（夏楽天）

供試土壌の調製および播種：生土を 2mm のふるいを通し、消石灰 20 g / 10 k g を良く混和。ノイバウエルポットに土 500 g を入れ、それぞれに所定量の過燐酸石灰、回収リン酸カルシウムを加え混和。ポット内に 5 か所、各 2 粒は種し、土壌水分を最大容水量の 60% に調製。

栽培環境：グロスキャビネット（サンヨーMLR350）

明期（14 時間、25℃、光量子束  $150 \mu \text{Em}^{-2} \text{s}^{-1}$ ）、暗期（10 時間、18℃）。土壌水分は、生育初期は隔日、生育後期は毎日補水して最大容水量の 60% に調製。栽培期間 12/8～1/9。

その結果、生育期間の短いコマツナでは肥効は明らかにならなかった。ただし、今回の最終生成物は、遅効性のく溶性リン酸を含んでいるため、コマツナよりも生育期間の長い作物については肥効が得られる可能性が高い。実際、コマツナへの試験後の土壌の有効態リン酸の含有量は、過燐酸石灰より明確に増加していた。以上のことから、ミニプラントによって回収された最終回収物は、リン酸肥料として有効であり、植害もなく、Ca 添加率は、P に対してモル比で約 3 を目安に添加すれば、有効なリン回収が行われることが確認された。

#### 5-2-4 排出物（放流水、BL 残渣）の安全性について

実験プラントの系外に排出される BL 残渣及び放流水（最終調整槽）について、公害関係法令上の基準との対比によりその安全性について検討した。

第 1 回目から 4 回目までの分析結果を表 5-2-4-1、-2 に示す。BL 溶出液は、Cd、As の基準超過が確認されたが、他の工程を経ることにより最終排水としては全て基準値内であった。

表 5-2-4-1 プラント排水の有害物質に係る水質（単位：mg/L）

	基準値※1	1回目プラント 実験	2回目プラント 実験	3回目プラント 実験	4回目プラント 実験
Cd	0.03	-	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	0.1	-	<0.01	<0.01	<0.01
Cr※2	0.5	-	<0.01	<0.01	<0.01
As	0.1	-	<0.001	<0.001	<0.001
Se	0.1	-	<0.002	<0.002	<0.002

※1：水質汚濁防止法による一律基準 ※2：六価クロムの基準値（測定は全クロム）

BL 残渣は、全て定量下限値未満であり、埋立基準を満たしていた。第 1 回目、2 回目の実験で Cr が検出されているが、これは第 1 回目の実験において培養槽、反応槽に使用していた金属ネジからのクロム汚染の影響と考えられる。金属部分のシール措置を講じて以降は問題ないことを確認していることから、BL 残渣の埋立処分は可能と考えられる。また、当該数値は土壌環境基準についても満足するものであったが、土木資材等への有効利用、用途開発については今後の検討課題である。

なお、Hg については、焼却灰中の含有量 ( $0.01 \mu \text{g/g}$  未満) が微量であり、100% 溶出しても土壌環境基準を超えるレベルではなかった。

表 5-2-4-2 リン抽出残渣

	基準値※3	1回目プラント 実験	2回目プラント 実験	3回目プラント 実験	4回目プラント 実験	(参考) 土壌環境 基準
Cd	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Pb	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Cr※2	1.5	0.22	0.06	<0.01	<0.01	0.05
As	0.3	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.01
Se	0.3	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.01

※2：六価クロムの基準値（測定は全クロム）

※3：「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令」の基準

### 5-2-5 プラント稼働に伴う維持管理経費について

1/100 スケールのミニプラントによる実証試験をベースにした維持管理経費を表 5-2-5-1～2 に示す。

運転コスト 585 円/日（人件費含まず）に対して得られたリンは 0.072kg-P/日となり、回収コストは 8,130 円/kg-P となった。

表 5-2-5-1 電気代

No.	機器名称	メーカー・機種・仕様	電気容量	稼働台数	稼働時間	日電力消費量
1-1	基質溶解槽攪拌機	オリエンタルモーター-BMU460SA-10-3	0.06 kW	1 台	24 hr/d	1.44 kWh
1-2	基質供給ポンプ	イワキ 定量ポンプ LK-31VC-02	0.2 kW	1 台	1 hr/d	0.2 kWh
1-3	培養槽攪拌機	オリエンタルモーター-BMU460SA-10-3	0.06 kW	1 台	0 hr/d	0 kWh
1-4	培養槽ブロウ	安永エアポンプ AP-60F	0.035 kW	1 台	24 hr/d	0.84 kWh
1-5	焼却灰搬送機	イオキテック 凝集剤供給装置	0.015 kW	1 台	2 hr/d	0.03 kWh
1-6	反応槽(固液分離槽)攪拌機	オリエンタルモーター-BMU460SA-10-3	0.06 kW	1 台	0 hr/d	0 kWh
1-7	反応槽(固液分離槽)ブロウ	安永エアポンプ AP-80F	0.05 kW	1 台	24 hr/d	1.2 kWh
1-8	ろ過ポンプ	古江サイエンス ローラーポンプ RP-NB	0.006 kW	1 台	17 hr/d	0.102 kWh
1-9	濃縮液引抜ポンプ	イワキ マグネットポンプ MD-15FY-N	0.03 kW	1 台	0.5 hr/d	0.015 kWh
1-10	濃縮脱リン灰引抜ポンプ	イワキ マグネットポンプ MD-15FY-N	0.03 kW	1 台	0.5 hr/d	0.015 kWh
1-11	リン抽出水供給ポンプ	イワキ 電磁定量ポンプ EHN-B11FC2R	0.02 kW	1 台	1.5 hr/d	0.03 kWh
1-12	逆洗ブロウ	安永エアポンプ AP-80F	0.05 kW	1 台	0.1 hr/d	0.005 kWh
1-13	逆洗ポンプ	イワキ マグネットポンプ、MD-10K-N	0.031 kW	1 台	0.1 hr/d	0.0031 kWh
1-14	アルカリ貯留槽攪拌機	タクミナ攪拌機、CS15TV-0.06-1-S(SUS304)	0.06 kW	1 台	1 hr/d	0.06 kWh
1-15	アルカリ移送ポンプ	イワキ マグネットポンプ MD-15RM-N	0.031 kW	1 台	0.1 hr/d	0.0031 kWh
1-16	脱着液攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS15TV-0.06-1-S(SUS304)	0.06 kW	1 台	0.5 hr/d	0.03 kWh
1-17	脱着液供給ポンプ	イワキ 電磁定量ポンプ EHN-C36FC6R	0.024 kW	1 台	5 hr/d	0.12 kWh
1-18	酸貯留槽攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS15TV-0.06-1-S(耐硫酸)	0.06 kW	1 台	1 hr/d	0.06 kWh
1-19	酸移送ポンプ	タクミナ定量ポンプ CS II-1000-VTCF-HW(FW)-200V1-Y-C-S	0.01 kW	1 台	1.5 hr/d	0.015 kWh
1-20	酸洗浄水槽攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS15TV-0.06-1-S(耐硫酸)	0.06 kW	1 台	2 hr/d	0.12 kWh
1-21	酸洗浄水供給ポンプ	イワキ 電磁定量ポンプ EHN-C36FC6R	0.024 kW	1 台	10 hr/d	0.24 kWh
1-22	Ca剤搬送機	イオキテック 凝集剤供給装置	0.015 kW	1 台	2 hr/d	0.03 kWh
1-23	Ca剤溶解攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS8TV-0.09-1-S(SUS304)	0.09 kW	1 台	24 hr/d	2.16 kWh
1-24	Ca剤供給ポンプ	古江サイエンス ローラーポンプ RP-NB	0.006 kW	1 台	3 hr/d	0.018 kWh
1-25	混和槽攪拌機	オリエンタルモーター-BMU460SA-10-3	0.06 kW	1 台	3 hr/d	0.18 kWh
1-26	晶出分離液返送ポンプ	イワキ マグネットポンプ MD-15FY-N	0.03 kW	1 台	0.05 hr/d	0.0015 kWh
1-27	最終調整槽攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS15TV-0.06-1-S(耐硫酸)	0.06 kW	1 台	20 hr/d	1.2 kWh
1-28	処理施設返送ポンプ	ツルミ 水中ポンプ PN型 32PNA2.15	0.15 kW	1 台	0.02 hr/d	0.003 kWh
計						8.12 kWh
1日あたりの電気代			8.12 kWh	×	20 円/kWh	= 162.4 円/日
1ヶ月(30日)あたりの電気代			162.4 円/日	×	30 日/月	= 4872.4 円/月

表 5-2-5-2 薬品代

No.	薬品名称	日使用量	薬品単価	日薬品経費
2-1	脱硫酸黄	0.1 kg/日	10 円/kg	1.0 円/日
2-2	硫酸	0.002 kg/日	60 円/kg	0.1 円/日
2-3	苛性ソーダ	1.5 kg/日 ×	70 円/kg =	105 円/日
2-4	消石灰(粉末)	0.36 kg/日 ×	20 円/kg =	7 円/日
2-5	硫酸(70% 薄硫酸)	0.384 kg/日 ×	25 円/kg =	10 円/日
2-6	リン吸着剤	0.06 kg/日 ×	5,000 円/kg =	300 円/日
1日あたりの薬品代 計				422.9 円/日
1ヶ月(30日)あたりの薬品代 計				422.9 円/日 × 30 日/月 = 12687.6 円/月

※吸着材は 100 日以上繰り返し利用できることを想定して 1/100 を乗じて算出

### 5-2-6 実用化に向けた留意点

溶出工程については、高い溶出濃度（溶出率）を得ることができたが、微生物を利用した手法であることから、培養温を 15℃以上を保つこと、培養槽の DO や pH 等でバクテリアの増殖状況をモニタリングし、曝気量や滞留時間を調整することに留意する必要がある。

吸着回収工程についても高い回収率を得ることができたが、吸着材の性能が温度や通水速度に左右されることから、冬季の温度管理及び通水速度の調整に留意する必要がある。

プラント実験を通じてさらに実用性を高めるために改良の検討が必要と考えられた点は、以下の通りであった。

#### 溶出工程について

##### 培養方法の省エネルギー化

今回は、pH の低い硫酸化細菌の培養液を取り扱うことから、あえて金属部品を使用せず構造もシンプルな曝気攪拌方式を採用している。室内実験では良好な培養方法であることを確認しているが、エネルギー効率的には卓上型培養装置の構造が参考となる。今回の実証試験で維持管理費用に占める電気代の割合が非常に大きいことが明らかになったように、より高効率な培養のために機械攪拌等も取り入れ、攪拌羽根、バッフル、散気管を取り入れた培養方法に改良することが好ましい。

この改良により、曝気等に必要となる電気代等維持管理コスト削減が可能と思われる。

(2-3-4 の「3 培養装置の曝気強度」P29 参照)

##### 硫酸の添加方法の改良

硫酸は微粉碎せずに数センチ程度の塊を網袋に入れ培養槽中で固定して使用し消費された分を追加する方法、又は粉碎するが、培養液を膜濾過する方法等により、系外への硫酸流出がない方が好ましい。

##### 培養槽から固液分離槽までの槽のコンパクト化

同一槽に培地も焼却灰も投入し連続運転する。工程の簡略化により、各槽を繋ぐ連結パイプが減り、懸濁物による閉塞リスクも少なくなる。

##### 脱リン灰の効率的捕集方法と有効利用

BL によるリン等の溶出により減量化されることは確認されており、さらに建設資材等への有効利用が可能となればリン回収コスト削減に寄与することができる。脱リン灰の捕集法においては、ろ布での捕集ではスラリーとして抜ける部分があるため、遠心分離等効率的な捕集方法に改良することが好ましい。

## 吸着回収工程について

### 温度低下によるリン回収率低下への対応

リン酸溶出液の水温低下は、リン回収率を低下させる原因となりうる。従って、吸脱着塔を、水温が低下し難い場所に設置することや、汚泥焼却の廃熱などを利用して水温低下を防止することが望まれる。また、今回利用したジルコニウム系吸着材よりも、水温低下の影響が生じにくい吸着材を利用する方法も考えられる。

### 吸着残液、脱着液の再利用

吸着塔を通過した吸着残液は、吸着回収工程での再利用（再活性化液）、工程水混合槽で中和剤として使用したり、し尿処理施設で凝集材として再利用できるため、その利用を積極的に行う。

Ca 混和槽において沈殿分離した後の上澄み液も再度脱着液として使用、または、工程水混合槽で中和剤等として再利用可能であり、その利用も推進する。

### リン酸カルシウムの効率的な回収法

リン酸カルシウムの回収効率を向上させる方策としては、種結晶としての骨炭利用が有望と考えられるため、その利用の検討も進める。それにより、最終生成物の回収方法の簡素化を図れる可能性がある。

なお、実証ミニプラントについては、八幡浜地区施設事務組合のご理解ご協力を得て、設置し実験を行うことができました。

設置場所：愛媛県八幡浜市保内町喜木 1-5-2 一楽園 敷地内

また、肥料取締法に基づく基準の確認については、愛媛県農林水産研究所のご協力によるものです。

## 第6章 プラント実用化に向けての検討

ミニプラント試験により明らかとなった結果を踏まえて、今回の技術でリン回収プラントを実用化する場合の問題点等について経済性を中心に検討した。

### 6-1 実施導入におけるコスト試算

実証ミニプラントにおける維持管理経費の試算結果（5-2-5）を踏まえ、L処理場（焼却灰排出量：60kg/日）に実スケールのプラントを導入した場合の例を示す。（表6-1-1、6-1-2）

実用化する場合のコスト試算に当たり、実証ミニプラントの前提条件と異なる点は、電気代と人件費である。電気代については、実規模に合わせた機器を選定し得られた消費電力量相当の

表 6-1-1 L事業所の実スケールにおける維持管理経費

1 電気代							
No.	機器名称	メーカー・機種・仕様等	電気容量	稼働台数	稼働時間	日電力消費量	
1-1	基質溶解槽攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS8TV-0.09-1-S(SUS304)	0.2 kW	1 台	24 hr/d	4.8 kWh	
1-2	基質供給ポンプ	タクミナ定量ポンプ 1L/min CS II-1000-VTCF-HW(FW)-200V1-Y-C-S	0.01 kW	1 台	20 hr/d	0.2 kWh	
1-3	培養槽攪拌機	液-固攪拌、低濃度スラリー液、トーケミ	0.4 kW	1 台	0 hr/d	0 kWh	
1-4	培養槽ブロウ	ルーツブロウ 3m3/min	1.2 kW	1 台	24 hr/d	28.8 kWh	
1-5	焼却灰搬送機	スパイラルフィーダ	0.04 kW	1 台	2 hr/d	0.08 kWh	
1-6	反応槽(固液分離槽)攪拌機	液-固攪拌、高濃度スラリー液、トーケミ	1.5 kW	1 台	0 hr/d	0 kWh	
1-7	反応槽(固液分離槽)ブロウ	ルーツブロウ 2.5m3/min	1 kW	1 台	24 hr/d	24 kWh	
1-8	ろ過ポンプ	自吸式ポンプ 20RQED6.2S 5L/min	0.2 kW	1 台	17 hr/d	3.4 kWh	
1-9	濃縮液引抜ポンプ	スラリーポンプ 40×32SALE6.75 33L/min	0.75 kW	1 台	0.5 hr/d	0.375 kWh	
1-10	濃縮脱リン灰引抜ポンプ	スラリーポンプ 40×32SALE6.75 33L/min	0.75 kW	1 台	0.5 hr/d	0.375 kWh	
1-11	リン抽出水供給ポンプ	ブランジャポンプ PLFXP2 4P 7.5L/min	1.5 kW	1 台	2 hr/d	3 kWh	
1-12	逆洗ブロウ	ルーツブロウ 2.5m3/min	1 kW	1 台	0.1 hr/d	0.1 kWh	
1-13	逆洗ポンプ	渦巻ポンプ 32×32FDFP6.75A 40L/min	0.75 kW	1 台	0.1 hr/d	0.075 kWh	
1-14	アルカリ貯留槽攪拌機	タクミナ 攪拌機	0.75 kW	1 台	1 hr/d	0.75 kWh	
1-15	アルカリ移送ポンプ	渦巻ポンプ 40×32 FSS2F6.4	0.4 kW	1 台	0.1 hr/d	0.04 kWh	
1-16	脱着液攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS8TV-0.09-1-S(SUS304)	0.75 kW	1 台	0.5 hr/d	0.375 kWh	
1-17	脱着液供給ポンプ	ブランジャポンプ PLFXP2 4P 7.5L/min	1.5 kW	1 台	5 hr/d	7.5 kWh	
1-18	酸貯留槽攪拌機	タクミナ 攪拌機	0.75 kW	1 台	1 hr/d	0.75 kWh	
1-19	酸移送ポンプ	渦巻ポンプ 50×40FSEDN6.75A	0.75 kW	1 台	1.5 hr/d	1.125 kWh	
1-20	酸洗浄水槽攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS8TV-0.09-1-S(SUS304)	0.75 kW	1 台	2 hr/d	1.5 kWh	
1-21	酸洗浄水供給ポンプ	ブランジャポンプ PLFXP2 4P 7.5L/min	1.5 kW	1 台	10 hr/d	15 kWh	
1-22	Ca剤搬送機	スパイラルフィーダ	0.04 kW	1 台	2 hr/d	0.08 kWh	
1-23	Ca剤溶解攪拌機	液-固攪拌、低濃度スラリー液、トーケミ	0.4 kW	1 台	24 hr/d	9.6 kWh	
1-24	Ca剤供給ポンプ	ケミカルギヤポンプGX-25 23L/min	0.75 kW	1 台	3 hr/d	2.25 kWh	
1-25	混和槽攪拌機	タクミナ 攪拌機	0.2 kW	1 台	3 hr/d	0.6 kWh	
1-26	晶出分離液返送ポンプ	スラリーポンプ 40×32SALE6.75 33L/min	0.75 kW	1 台	0.05 hr/d	0.0375 kWh	
1-27	最終調整槽攪拌機	タクミナ 攪拌機、CS8TV-0.09-1-S(SUS304)	0.75 kW	1 台	20 hr/d	15 kWh	
1-28	処理施設返送ポンプ	テラル 水中ポンプ PL型 50PLA-6.75	0.75 kW	1 台	0.5 hr/d	0.375 kWh	
計						120.19 kWh	
1日あたりの電気代			120.19 kWh	×	12 円/kWh	=	1,442 円/日
1ヶ月あたりの電気代			1,442.3 円/日	×	30 日/月		43,268 円/月
2 資材薬品代(吸着材含む)							
No.	薬品名称	日使用量	薬品単価	日経費			
2-1	脱硫硫黄	10 kg/日	10 円/kg	100 円/日			
2-2	硫酸	0.2 kg/日	60 円/kg	12 円/日			
2-3	苛性ソーダ	150 kg/日	70 円/kg	10,500 円/日			
2-4	消石灰(粉末)	36 kg/日	20 円/kg	720 円/日			
2-5	硫酸(70% 薄硫酸)	38.4 kg/日	25 円/kg	960 円/日			
2-6	リン吸着剤	6.00 kg/日	5,000 円/kg	30,000 円/日			
1日あたりの薬品代						計	42,292 円/日
1ヶ月あたりの薬品代						計	42,292 円/日 × 30 日/月 = 1,268,760 円/月
3 人件費試算							
No.	件名	時間単価	実働時間	日人件費			
3-1	維持管理作業員(1名)	1,800 円/hr	4 hr/日	7,200 円/日			
1日あたりの人件費						計	7,200 円/日
1ヶ月あたりの人件費						計	7,200 円/日 × 30 日/月 = 216,000 円/月
4 トータル運転コスト							
1日あたりの運転コスト		電気代 + 薬品代 + 人件費				50,934 円/日	
1ヶ月あたりの運転コスト						1,528,028 円/月	
リン1kgあたり回収コスト		50,934 円/日 ÷ 7.2 kg-P/日				7,074 円/kg-P	

単価に変更（20 円/kwh から 12 円/kwh）して試算した。5-2-5 では人件費を試算していなかったが、ミニプラントの実働時間は実際にミニプラントを運転した時の状況から 1 日当たり概ね 2 時間であったことから、実プラントはより大きくなった分の作業量を安全側に見積もり 4 時間として試算した。②から⑥の資材薬品代については、ミニプラント同様の条件で処理することから、焼却灰量の増加分に比例した増額となっている。

以上のことから、実スケールでは実証ミニプラントの場合と異なりスケールメリットによって、大幅なコスト削減となった。維持管理経費から試算したリン 1 kg 当たりの単価は 58,129 円/kg-P であったが、実スケールでは 7,074 円/kg-P にまでコスト削減が可能となった。一方、③吸着材と④苛性ソーダ（脱着液）のコスト（維持管理経費の 80%）削減が今後の実用性を高める大きなポイントであることが明らかとなった。（表 6-1-2）

表 6-1-2 実スケールにスケールアップすることによる経費の増減

経費内訳	ミニプラント (1/100スケール)	割合(%)	実プラント	割合(%)	備 考
① 電気代	162	4	1,442	3	プラント機器に使用する電気料金
② 培地試薬	1	0	112	0	BL 溶出工程における培地調製の薬剤経費（脱硫酸黄+硫酸）
③ 吸着材	300	7	30,000	59	吸着回収工程における吸着材購入経費
④ 苛性ソーダ	105	3	10,500	21	吸着回収工程における脱着のための薬剤
⑤ 薄硫酸	10	0	960	2	吸着回収工程における吸着、脱着後のカラム洗浄のための薬剤
⑥ 消石灰	7	0	720	1	吸着回収工程においてリンを回収するための薬剤
⑦ 人件費	3,600	86	7,200	14	プラントを運転管理するための人件費
トータルコスト(円/日)	4,185	100	50,934	100	1日当たりの維持管理経費
リン回収量(kg-P/日)	0.072		7.2		
リン回収コスト(円/kg-P)	58,129		7,074		リン 14kg回収するための維持管理コスト
焼却灰処理量(kg/日)	0.6kg/日		60kg/日		

## 6-2 コスト削減方策の提言

6-1 で示した実プラントのコストをさらに削減するために考えられる方策、また、今後目指すべき対応を以下に示す。また、それが実行された場合の事例としてプラントにおける消耗資材および管理の改善を行った場合として L 処理場の試算例を表 6-2-1 に示す。さらにこの結果を踏まえて、集約処理によるコスト削減効果について、L 処理場と同規模の処理場が一定距離内に数か所ある場合を想定して焼却灰を 1 か所の処理場に集約してリン回収を行った事例について表 6-2-2 に試算例を示す。

### (1) プラントにおける消耗資材と管理の改善（事例 1）

電気料金①については、焼却炉の廃熱を利用した蒸気発電により全て賄うこととした。

吸着工程は最も経費の負担の大きい部分で、吸着材経費③については、新規開発を見込んだ実用化の目標として活性炭並みの単価までコストダウンし、繰り返し使用回数も連続 100 回の使用の可能性はメーカーから回答があったが、さらに概ね 1 日 1 回×1 年間（400 回）連続使用可能なものとした。脱着液として使用する苛性ソーダ④については、苛性ソーダの濃度を 5.0wt% から 1.0 wt% とし、5 回まで再使用することにより、使用量を約 1/25 に削減した。晶析工程において

使用する消石灰は、リンに対してモル比でリンの5倍添加していたが、可能な最少添加量としてモル比5倍を3倍に削減することにより、使用量を3/5倍に削減した。これらの削減により、トータルコストの97%を削減することができ、リン1kg当たりの回収コストは7,074円/kg-Pから946円/kg-Pとなった。特に吸着工程における吸着材の単価の削減が重要であることが分かった。今後は、新たな吸着材の開発を含め更に経済的な吸着回収手法の検討が必要と考えられる。

表 6-2-1 維持管理コスト削減の事例 1

経費内訳	コスト削減前	コスト削減後	コスト削減方策
① 電気代	1,442 円/日	0 円/日	汚泥焼却炉の廃熱を利用した蒸気発電等により全て賄う。
② 培地試薬	112 円/日	112 円/日	
③ 吸着材	30,000 円/日	2,250 円/日	吸着剤価格5000円/kgから1500円/kgにコストダウンし、繰り返し使用回数を100回から400回とする。
④ 苛性ソーダ	10,500 円/日	420 円/日	使用する脱着液(苛性ソーダ)を、5.0w%から1.0w%に削減、5回繰り返し再利用する。
⑤ 薄硫酸	960 円/日	0 円/日	吸着材の再活性化に使用する薄硫酸をBL培養液で賄う。
⑥ 消石灰	720 円/日	432 円/日	リンに対してモル比でリンの5倍添加している消石灰を可能な最少添加量3倍にする。
⑦ 人件費	7,200 円/日	3,600 円/日	プラントの完成度を高め、現場作業時間を4時間から2時間に短縮する。
トータルコスト	50,934 円/日	6,814 円/日	
(リン回収コスト)	7,074 円/kg-P	946 円/kg-P	

## (2) 集約処理による処理規模・立地条件の効果 (事例 2)

表 6-2-1 からさらに経費削減を考える上で最も大きい人件費⑦については、集約処理による従業員数削減が考えられることから、コスト削減後のL処理場をモデルに、集約処理による効果について集約範囲、集約する処理場数を想定して試算した(表 6-2-2)。処理規模として、集約する処理場を3か所の場合と10箇所の場合、運搬距離は中山間地域を想定して30kmと60kmとした。

表 6-2-2 から、集約によって運搬費は増加するものの、運搬距離は近い程、集約規模は大きければ大きい程、リン回収コストは安価となる。効果としては、集約規模を大きくして人件費⑦を削減する方がコスト削減効果は大きいことが分かった。集約する場合は可能な限り小さな処理場を可能な限り大きな処理場に多く集約することにより焼却灰の輸送コストを抑え、人件費を大きく削減することにより大きいコスト削減が可能と思われる。

例えば、本県内には次のような事例がある。最も大きい処理場A(焼却灰排出量789kg/日)に2か所の処理場(焼却灰排出量140kg/日、Aから10km 焼却灰排出量36kg/日、Aから30km)から焼却灰を搬入すると、表 6-2-2 と同様の計算により、リン回収コストは482円/kg-Pまで削減することができた。以上のとおり年間発生する焼却灰がいくらであっても1か所の処理場に集約することで削減される人件費の方が輸送コストより大きいことから、集約するほどコスト削減となる。ただ受け入れる処理場についてはリン回収設備から発生する排水を合わせて処理する場合はその容量、プラントの機器を稼働させるための電力を供給できる能力等を考慮する必要があると考えられる。

この回収コストは、灰アルカリ法で下水汚泥焼却灰からリン酸カルシウムとして回収販売している<sup>6-1)</sup><sup>6-2)</sup>販売価格に近いものとなった。なお、平成26年1年間の貿易統計<sup>6-3)</sup>から得られた輸入リン鉱石の価格は、24,088円/t(リン含有量14.3wt-P%<sup>6-4)</sup><sup>6-5)</sup>として168円/kg-Pであった。

以上のとおり、プラント実験結果に基づき得られた実プラントの検討結果から、吸着材の繰り返し使用回数、価格や集約処理等について具体的な目標が明らかとなった。また、受け入れ能力の許せる範囲において近距離の特に規模の小さい処理場の焼却灰は集約して処理することが回収コストを削減するには効果的と考えられる。

表 6-2-2 維持管理コスト削減事例 2

		集約前		集約後	
		L処理場1か所	同規模施設が3か所	30km圏内から集約	60km圏内から集約
①電気代	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日
②培地試薬	112 円/日	336 円/日	336 円/日	336 円/日	336 円/日
③吸着剤	2,250 円/日	6,750 円/日	6,750 円/日	6,750 円/日	6,750 円/日
④苛性ソーダ	420 円/日	1,260 円/日	1,260 円/日	1,260 円/日	1,260 円/日
⑤薄硫酸	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日
⑥消石灰	432 円/日	1,296 円/日	1,296 円/日	1,296 円/日	1,296 円/日
⑦人件費	3,600 円/日	10,800 円/日	3,600 円/日	3,600 円/日	3,600 円/日
⑧灰の運搬費	0 円/日	0 円/日	110 円/日	438 円/日	438 円/日
トータルコスト	6,814 円/日	20,442 円/日	13,352 円/日	13,680 円/日	13,680 円/日
(リン回収コスト)	946 円/kg-P	946 円/kg-P	618 円/kg-P	633 円/kg-P	633 円/kg-P

		集約前		集約後	
		L処理場1か所	同規模施設が10か所	30km圏内から集約	60km圏内から集約
①電気代	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日
②培地試薬	112 円/日	1,120 円/日	1,120 円/日	1,120 円/日	1,120 円/日
③吸着剤	2,250 円/日	22,500 円/日	22,500 円/日	22,500 円/日	22,500 円/日
④苛性ソーダ	420 円/日	4,200 円/日	4,200 円/日	4,200 円/日	4,200 円/日
⑤薄硫酸	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日	0 円/日
⑥消石灰	432 円/日	4,320 円/日	4,320 円/日	4,320 円/日	4,320 円/日
⑦人件費	3,600 円/日	36,000 円/日	3,600 円/日	3,600 円/日	3,600 円/日
⑧灰の運搬費	0 円/日	0 円/日	1,096 円/日	2,192 円/日	2,192 円/日
トータルコスト	6,814 円/日	68,140 円/日	36,836 円/日	37,932 円/日	37,932 円/日
(リン回収コスト)	946 円/kg-P	946 円/kg-P	512 円/kg-P	527 円/kg-P	527 円/kg-P

### 6-3 実用性、安全性に関する評価

#### (1) 実用性について

溶出工程については溶出率 90%以上、吸着回収工程については 70~80%と高い回収率を確認し、技術的に利用可能であることが確認できた。この中で更に実用性を高めるための方向性が明らかとなった。

溶出工程については、省エネルギーに配慮した効率的な培養槽の検討、硫黄の添加方法の改善、培養槽から固液分離槽までの 3 槽のコンパクト化、効率的な脱リン灰の捕集方法等の改良点の検討によりさらに実用性が増すものと考えられた。

吸着回収工程については、温度低下によるリン回収率低下対策等の留意点が明確になるとともに、安価で耐久性のある吸着材の検討、脱着液の再利用方法の検討によりさらに実用性が増すものと考えられた。

#### (2) 安全性について

プラントからの排水については有害金属が水質汚濁防止法の排水基準を超えることはなく、脱リン灰は、廃棄物処理法上の埋立基準や土壤汚染対策法上の土壤環境基準を超えることはな



いことを確認した。ただ、焼却灰の溶出液からは Cd や As の溶出があることから留意が必要である。

最終回収物については、当初の目的であるリン酸カルシウムが含まれており、肥料取締法上の基準を全て満足していた。ク溶性リン、As、Cd の基準値を満足し、植害のないことも確認した。

#### 6-4 総合評価

今回のプラント実験を通じて、BL によるリンの溶出と吸着材によるリンの吸着回収を連結しし尿汚泥等焼却灰からリンを一連で連続的に高い割合で利用価値の高いリン酸カルシウムとして回収できることが明らかとなった。また、最終回収物については、肥料取締法上の副産リン酸肥料としての基準に適合することが明らかとなった。それと同時にこの技術をさらに高めるための方向性や具体的な目標を明らかにすることができた点において大きな意義があったと考えている。

今後、以上のような目標を設定し改善を行うことにより、焼却灰からリン回収を行う他の方法<sup>6-1)</sup>と同じ価格で販売すれば経費的には十分自立することは可能と思われる。

さらに、リン回収後の溶出残渣の建設資材等としての有効利用、リン吸着後の廃液 (A1 が豊富) の凝集材としての有効利用<sup>6-6)</sup>等系外に排出される不要物の有効利用を実施すれば支出削減、さらに新たな収入となり、事業としての自立がさらに確かなものとなる。

建設コストについては、汚泥再生処理センターのリン回収設備として今回のプラントが循環型社会形成交付金の対象となれば 1/2~1/3 は削除可能となる。

また、財務省貿易統計<sup>6-3)</sup>によると、最近の輸入リン価格は概ね 10 年後には約 2 倍となる傾向を示しており (図 6-1)、合わせて今後のリン鉱石としての品位低下の可能性も考慮すると十分自立可能な技術となる。

以上のような状況の中で、し尿処理施設等から発生するリンを取り残しなく回収し有効利用できる技術として更なる研究が必要である。

この技術の利用形態としては、中山間地において農業等の肥料としての利用が期待できる。そのような場所に地産地消として地域の循環型社会形成に貢献できるのが理想的な利用形態と考えている。この場合、小規模の処理場については可能な限り大きい処理場に集約することがコスト削減に繋がると考えている。

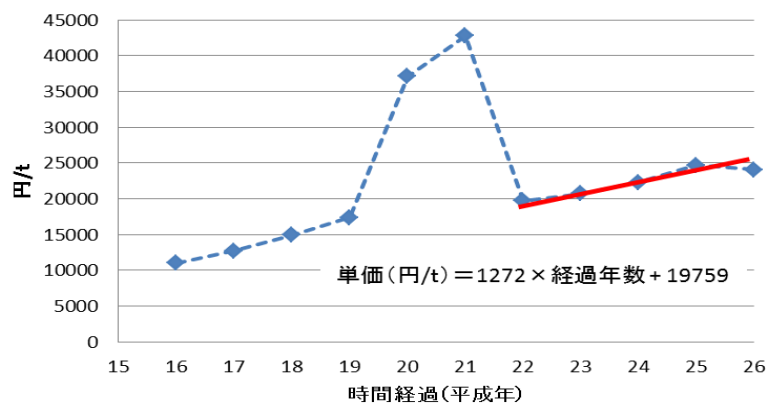


図 6-1 リン鉱石輸入価格の経年変化

## 参考文献

- 6-1) 岐阜市ホームページ <http://www.gifusui.jp/common/info/rin-hiryou.htm>
- 6-2) 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第 18 号、13-17 (2010)
- 6-3) 財務省貿易統計 <http://www.customs.go.jp/toukei/info/index.htm>
- 6-4) 岩井良博, 定塚徹治, 小林剛, 亀屋隆志, 三宅祐一, 小林貴司, 高木禎史, 三品文雄：下水汚泥焼却灰を原料とした熔成リン酸質肥料製造における各種成分比と熔融条件の影響, 廃棄物資源循環学会論文誌, 20, 3, 203-216. (2009)
- 6-5) 用山徳美：肥料用リン酸製造原料としての下水汚泥焼却灰の利用, 配管技術, 2011, 11
- 6-6) 中村洋祐, 大塚将成, 宇野克之, 篠崎由紀：バクテリアリーチングによる愛媛県の廃棄からの金属溶出に関する検討(第 2 報), 愛媛県立衛生環境研究所年報, 12, 22-28. (2009)

## 第7章 研究発表等

### 7-1 口頭発表

#### (1) 第47回日本水環境学会年会 2件

日時：平成25年3月11日、場所：大阪工業大学

演題：「バクテリアリーチングによるし尿汚泥等焼却灰からのリン溶出について」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 大塚将成、○中村洋祐、愛媛大学農学部 治多伸介  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

演題：「し尿汚泥焼却灰からのバクテリアリーチング酸性溶出液に適するリン吸着材の検討」

発表者：愛媛大学農学部 ○治多伸介、愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐、大塚将成  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

#### (2) 第40回 環境保全・公害防止研究発表会 1件

日時：平成25年11月27日、場所：愛媛県松山市「愛媛県総合社会福祉会館」

演題：「バクテリアリーチングによるし尿汚泥等焼却灰からのリン回収について」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 ○大塚将成、兵頭孝次、中村洋祐、  
愛媛大学農学部 治多伸介、  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

#### (3) 第28回公衆衛生技術研究会 1件

日時：平成26年2月21日、場所：松山市三番町七丁目6-9「愛媛県薬剤師会館」

演題：「し尿汚泥焼却灰からのリンの溶出について」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 ○大塚将成、兵頭孝次、中村洋祐、  
愛媛大学農学部 治多伸介  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

#### (4) 第48回日本水環境学会年会 3件

日時：平成26年3月17日～、場所：東北大学

演題：「県内し尿汚泥等焼却灰の特徴とバクテリアリーチングによるリン溶出に及ぼす影響について」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 ○中村洋祐、兵頭孝次、大塚将成  
愛媛大学農学部 治多伸介  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

演題：「し尿汚泥焼却灰酸性溶出液からの吸着材を用いたリン回収システムの実現性と留意点」

発表者：愛媛大学農学部 ○治多伸介、  
愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐、兵頭孝次、大塚将成  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

演題：し尿汚泥焼却灰酸性溶出液からの吸着材を用いたリン回収システムにおける重金属動態

発表者：愛媛大学大学院農学研究科 治多伸介、○余暁龍、

愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐、兵頭孝次、大塚将成  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

(5) 第 29 回公衆衛生技術研究会 1 件

日時：平成 27 年 2 月 27 日、場所：松山市三番町七丁目 6-9 「愛媛県薬剤師会館」

演題：「リン回収技術における硫黄酸化細菌の連続培養への最適化」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 ○大塚将成、中村洋祐、愛媛大学農学部 治多伸介  
株式会社ダイキアクシス 大森大輔、吉見瑠姫、門屋尚紀

(6) 第 49 回日本水環境学会年会 2 件

日時：平成 27 年 3 月 18 日、場所：金沢大学

演題：し尿汚泥焼却灰からのバクテリアリーチングを利用したリン回収システムの  
ミニプラント実験による性能評価

発表者：愛媛大学農学部 治多伸介、(株)ダイキアクシス 大森大輔、  
愛媛県立衛生環境研究所 ○中村洋祐、兵頭孝次、大塚将成  
(株)ダイキアクシス 門屋尚紀、吉見瑠姫

演題：バクテリアリーチングのための実用的な菌株と経済的な培地について

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 ○中村洋祐、兵頭孝次、大塚将成  
愛媛大学農学部 治多伸介  
(株)ダイキアクシス 大森大輔、吉見瑠姫、門屋尚紀

## 7-2 論文発表

(1) 平成 24 年度愛媛県立衛生環境研究所年報第 15 号 (2012)

バクテリアリーチングによるし尿汚泥焼却灰からのリン溶出について

愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐、大塚将成、愛媛大学農学部 治多伸介  
(株)ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

(2) 平成 25 年度愛媛県立衛生環境研究所年報第 16 号 (2013)

バクテリアリーチングによるし尿汚泥焼却灰からのリン溶出について (第 2 報)

愛媛県立衛生環境研究所 兵頭孝次、中村洋祐、大塚将成、  
愛媛大学農学部 治多伸介、(株)ダイキアクシス 大森大輔、寺坂晃子、門屋尚紀

## 7-3 国民との科学技術対話

(1) 平成 24 年度コミュニティーカレッジ 2 件

開催日：平成 24 年 9 月 3 日、開催場所：愛媛県生涯学習センター (愛媛県松山市)

開催日：平成 25 年 11 月 13 日、

開催場所：愛媛県総合科学博物館 (愛媛県新居浜市)

演題：「廃棄物の有効利用について」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐

聴講者：一般県民約 60 名（2 会場合計）

主催：愛媛県教育委員会

(2) 平成 25 年度コミュニティーカレッジ 3 件

開催日：平成 25 年 9 月 2 日、開催場所：愛媛県生涯学習センター（愛媛県松山市）

開催日：平成 25 年 9 月 24 日、開催場所：愛媛県歴史文化博物館（〃 西予市）

開催日：平成 25 年 10 月 8 日、開催場所：愛媛県総合科学博物館（〃 新居浜市）

演題：「廃棄物からの有用資源の回収」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐

聴講者：一般県民約 80 名（3 会場合計）

主催：愛媛県教育委員会

(3) 愛媛環境大学 1 件

主催：愛媛県

開催日：平成 26 年 8 月 2 日、場所：愛媛大学南加記念ホール

演題：リン資源とリンの環境循環

発表者：愛媛大学農学部 治多伸介

参加者：約 70 名

(4) 平成 26 年度研究員交流サロン 1 件

主催：愛媛大学と愛媛県の共催

開催日：平成 26 年 8 月 26 日、場所：愛媛大学南加記念ホール

演題：し尿泥焼却灰からのリン回収技術の開発研究

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐

参加者：約 110 名（大学関係者、県関係者、民間企業）

(5) 平成 26 年度コミュニティーカレッジ 3 件

開催日：平成 26 年 9 月 2 日、開催場所：愛媛県生涯学習センター（愛媛県松山市）

開催日：平成 26 年 9 月 24 日、開催場所：愛媛県文化博物館（〃 西予市）

開催日：平成 26 年 10 月 8 日、開催場所：愛媛県総合科学博物館（〃 新居浜市）

演題：「廃棄物の有効利用について」

発表者：愛媛県立衛生環境研究所 中村洋祐

聴講者：一般県民約 80 名（3 会場合計）

主催：愛媛県教育委員会

(6) 講演会

開催日：平成 26 年 10 月 26 日、開催場所：新居浜工業高等専門学校

演題：「下水処理水の農業利用の発展性」

発表者：愛媛大学農学部 治多伸介

聴講者：一般県民約 40 名

主催：新居浜環境カウンセラー等交流会

(7)報道発表

発表日時：平成 26 年 11 月 28 日 13：00～14：00

場所：八幡浜市内の実験プラント設置場所（八幡浜地区事務組合 一楽園）

発表内容：リン回収の実験プラントが完成したので研究概要を含め現地説明会を実施した。

発表者：愛媛県立衛生環境研究所

報道状況：民間放送局 1 社テレビ放送、新聞社 4 社報道

愛媛新聞（11 月 29 日）

八幡浜新聞（12 月 1 日）

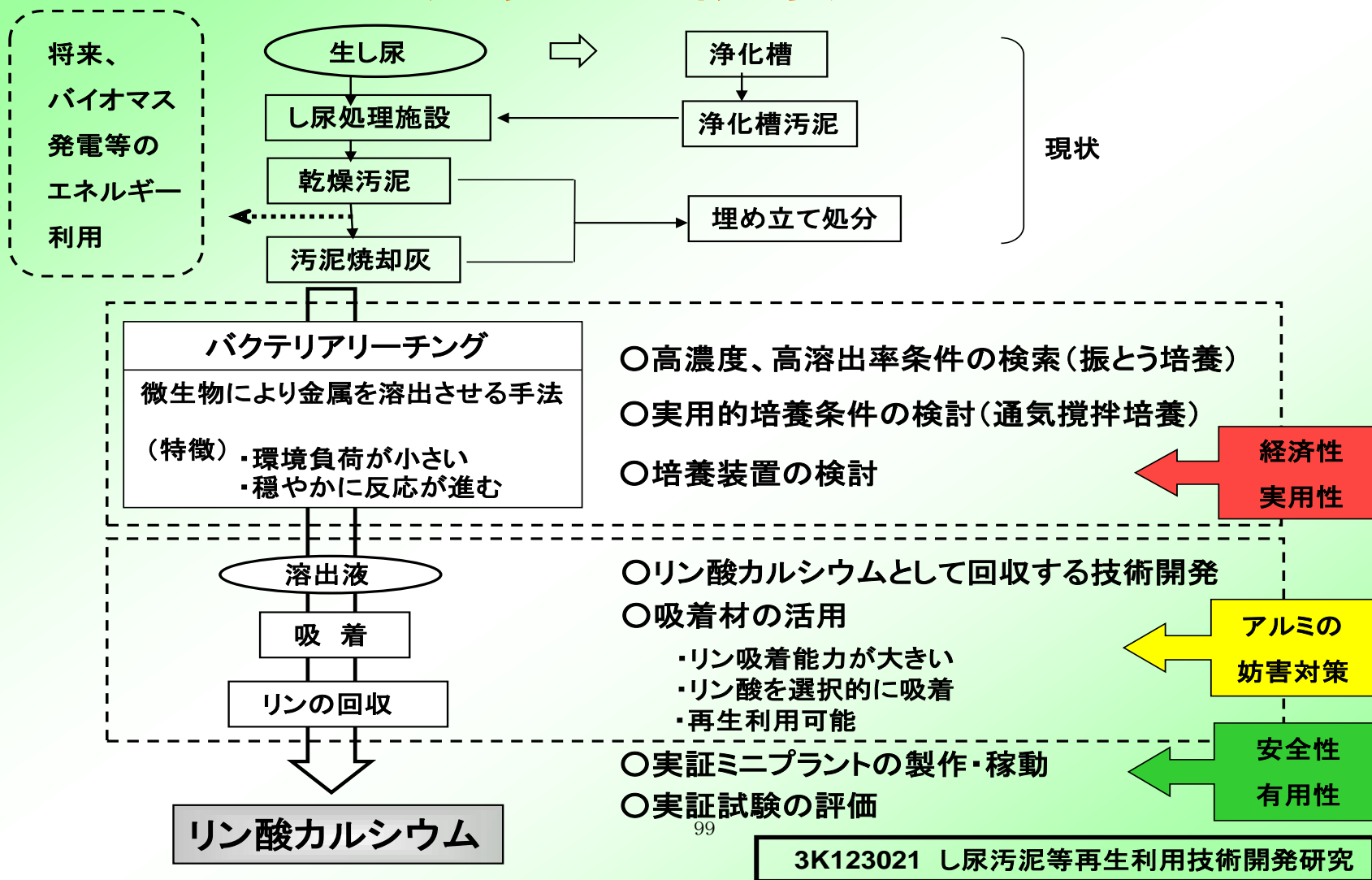
日本経済新聞（12 月 17 日）

読売新聞（27 年 1 月 29 日）

**知的財産の取得状況**      なし

**特許**                      なし

# 研究の概要



## SUMMARY

- Research Topic

Recovery of phosphorus from incineration ash of night soil treatment sludge

- Research representative(Affiliation)

Yousuke Nakamura (Ehime Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

- Those who allot research(Affiliation)

Koji Hyodo, Masanari Otsuka, Takatoshi Tsunoda (Ehime Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Shinsuke Haruta (Faculty of Agriculture, Ehime University)

Naoki Kadoya, Daisuke Omori, Rui Yoshimi, Akiko Terasaka (Daiki Axis Co., Ltd.)

- Abstract

As the phosphorus resource is expected to be exhaustible globally, lacking of it will affect the many industries in the near future. In Japan, there is no domestic production and almost all phosphorus is imported from abroad. Nevertheless, night soil treatment sludge incineration ash which contains significant amount of phosphorus have been discarded.

In this study, our objective is establishment of technology for recovering a phosphoric fertilizer, combine method of elute phosphorus from incineration ash by using bacterial leaching and selectively adsorb recovering phosphorus by using the adsorbent.

In plant test, we verified that elution process and adsorption-recovering process can be run in series. Phosphorus elute high concentration (7,000mg-P/L, leaching rate: 90-100%) in elution process, high adsorption recovery (70-80%) in adsorption-recovering process is confirmed respectively, was achieved phosphorus recovery of up to 80% in total.

In this technology, we proposed practicality and economic efficiency is high method. Hazardous substance of plant effluent is less than environmental standards values and the final product meets the reference value of the fertilizer, safety can be secured.

By taking advantage of the knowledge that was obtained in this study, it is believed that the realization of phosphorus resource recycling system.

- Key word

phosphorus, night soil sludge, sulfur-oxidizing bacteria, adsorption-recovering, fertilizer