

- ・ 研究課題名・研究番号=高度処理浄化槽におけるリン除去・回収・資源化技術の開発とシステム評価 (K1815、K1932、K2037)
- ・ 国庫補助金精算所要額 (円) =91,099,000
- ・ 研究期間 (西暦) =2006-2008
- ・ 代表研究者名=稲森悠平 (福島大学)
- ・ 研究分担者名=蛭江美孝、徐開欽 (独立行政法人国立環境研究所)、鈴木栄一 (フジクリン工業 (株))、丸山治^{*}、眞崎哲二^{*} (パシフィックコンサルタンツ (株))
^{*}研究分担者変更 (丸山治⇒眞崎哲二)

・ 研究目的=

環境低負荷資源循環型の社会を構築するための新技術開発は重要な位置づけにある。特に、環境負荷削減項目のリンは、閉鎖性域では規制値対応施設の導入が行われつつあるが、流域に分散する合併処理浄化槽においても、浄化槽法改正のこれからの課題である流域単位でリン対策を実行しやすいリン除去のみならず回収・資源化技術の開発と導入は最大の課題である (図1)。

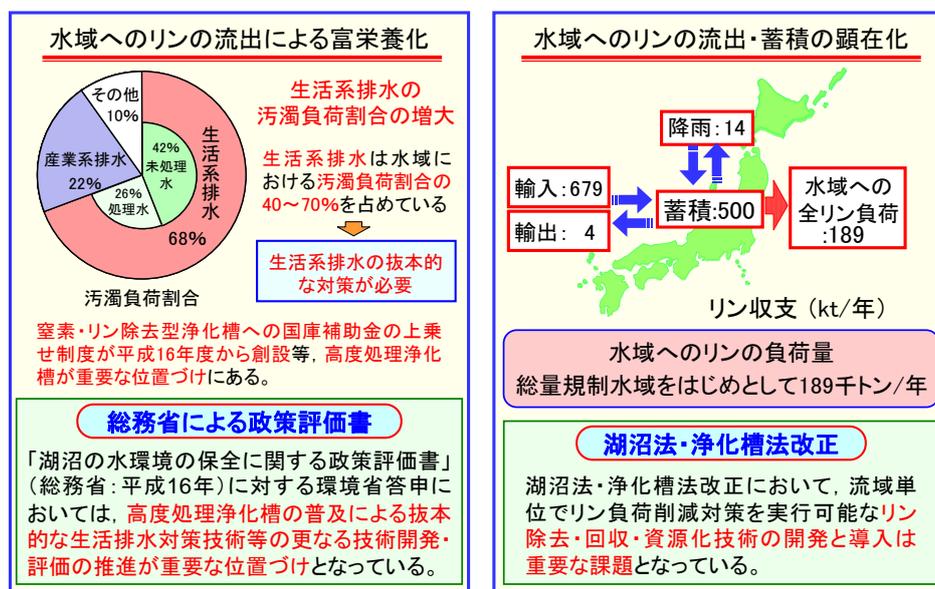


図1 環境低負荷資源循環型社会におけるリン回収・循環システム構築の社会的必要性

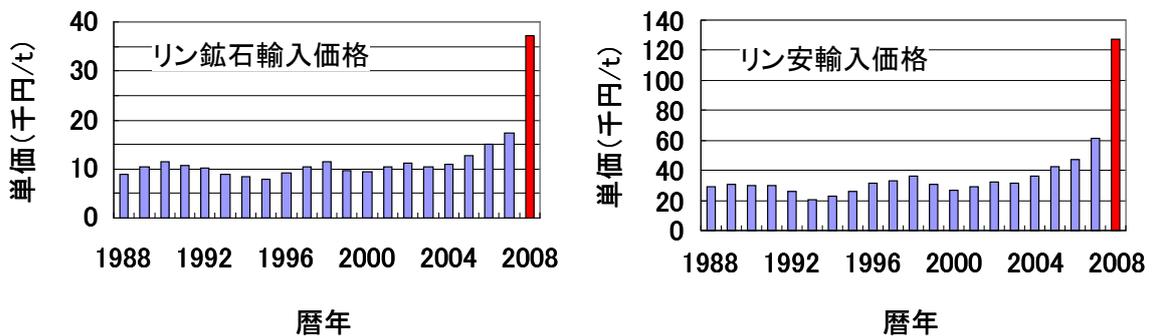


図2 我が国のリン輸入価格の推移

リンは枯渇化資源であり、リンを100%海外依存する我が国では、リン回収循環利用を図るシステムの構築が将来的な見通しから重要課題となっており、近年では、リン輸入価格も著しく高騰している状況にある(図2)。そのため、本研究では、合併処理浄化槽を中心に、公共用水域の汚濁負荷の50~70%を占める生活排水のリン対策として、環境低負荷資源循環型の理念を取り入れた吸着・電解脱リン法等を導入したシステム技術開発と、回収リンの肥料化、工業薬品化の適正技術開発と社会受け入れ度評価に基づく適正システム構築を目的として、3年計画で研究を実施する。閉鎖性水域での富栄養化は顕在化しており、その環境再生が大きな課題となっている。これを解決するには、水域で上昇傾向にあるリンの負荷削減を面的な整備、すなわち流域単位の対策システムとして構築を図ることが重要である。

本研究では、吸着・電解脱リン法を中核としたリン除去・資源循環システムの構築を目的とする。本システムは、従来の非循環型の汚泥・廃棄物へのリンの流れを資源としての流れへと変えるパラダイムシフト技術であり、国際化の進む浄化槽の発展へ大きな波及効果が得られる。また、本研究では重要なリン除去システムになると考えられる吸着脱リン法と同時に、鉄電解脱リン法で派生するリン含有物の資源化技術および適正維持管理技術の開発を行い、高度処理浄化槽におけるリン除去回収資源化技術の適用化を目指す。

すなわち、本研究成果は環境低負荷・資源循環型社会の構築に資する重要な成果が得られ、その波及効果は甚大であるといえる。

・研究方法=

本研究では、以下の方法の下に3年計画で研究を推進した。

1. 脱リンの除去安定化システム開発として、土浦市等のモデル地域における長期的リン除去特性、維持管理特性、エネルギー特性について、季節変動等を検討し、除去安定性の高い脱リンシステムを構築する。
2. 吸着・鉄電解脱リンシステムの機能比較解析として、物理化学的処理技術としての吸着脱リン法と鉄電解脱リン法の両システムにおいて、流入負荷条件、水温条件の制御下において、リン除去性能、脱窒性能、汚泥生成能、リン含有率、リン回収特性等について適正条件を検討し、最適なシステムを構築する。

3. 脱リン・回収・再生・資源化、安定化システムの開発として、リン吸着飽和・除去特性和時間変化との関係、回収・再生の適正条件、維持管理性を検討すると同時に、リン回収量、リン回収純度、回収コスト等の適正条件の開発と解析評価を行う。
4. 回収リンの肥料化、工業薬品化の適正技術の開発として、高度処理浄化槽において活用される吸着脱リンシステムにおいては、低温真空濃縮法を活用したリンの回収と純度向上化技術開発、鉄電解脱リンシステムにおいては、鉄含有汚泥からのリン溶出技術等を導入したリンの回収と純度向上化技術開発を行う。これらの回収されたリンについては、リン酸ナトリウム化、リン酸カルシウム化等の修飾機能を付与し、肥料化、工業薬品化特性を検討し、最適資源化維持管理技術のシステムを構築する。
5. リン除去・回収・資源化法の社会システムへの適合性評価として、流域単位でのリン資源循環システムを構築するため、回収リンの純度の程度による肥料的価値、工業的価値およびリンの枯渇化に伴うリン販売コストを踏まえた短期・中長期的な損益分岐点、リンの流通経路等マーケティング評価を行うとともに、モデル流域を選定し、浄化槽処理区域で本システムを導入した場合の環境負荷削減効果と導入適合性評価を行う。

・結果と考察=

生活排水等からのリン除去・回収資源化技術の開発は閉鎖性水域の富栄養化防止と枯渇化資源の確保の両面から極めて重要な位置づけとなってきていることから、生活系排水からのリン除去・回収技術として、分散型小規模排水処理施設としての浄化槽における吸着脱リン技術の開発を行うとともに、中・大規模プロセスに適応可能な集中処理として、吸着から脱離・回収・再生までを連続的に行うオンサイト型の吸着法によるリン除去・回収パイロットシステムを構築し、リン濃度等をパラメーターとしたリン除去・回収資源化技術を開発することを目的として検討を行った。

これまでに本研究グループにおいて開発を推進してきている吸着脱リン法は、排水中に含有されるリンをリン親和性の著しく高いジルコニウム系等の担体に吸着させ、吸着飽和に達したリンはアルカリ添加で脱離し、かつ濃縮し再生することにより、リンの資源回収と吸着担体の再利用を高効率に行うものである（図3）。

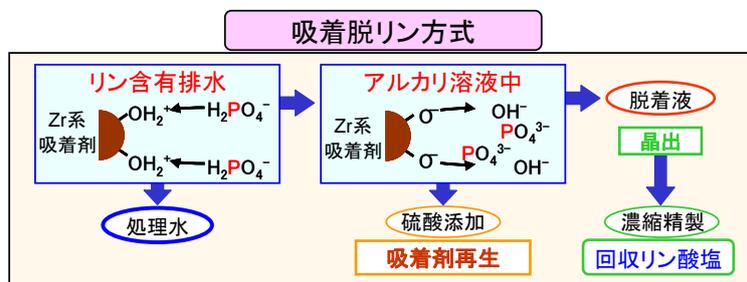


図3 吸着脱リン法によるリン除去・回収システムの原理

本研究においては、モデル地域における家庭用浄化槽（5～10人槽）において、BOD、窒素除去型浄化槽（BOD $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、T-N $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）に吸着脱リン法（T-P $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）を

組み合わせたシステムを構築し、長期モニタリング調査を行った。吸着脱リン装置は、処理水中の $T-P$ $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下として約3ヶ月間連続で通水できる量の吸着剤を吸着脱リン装置に充填した。浄化槽処理水は下降流で通水、吸着脱リン装置処理水を逆洗水として利用できる構造としている（図4）。

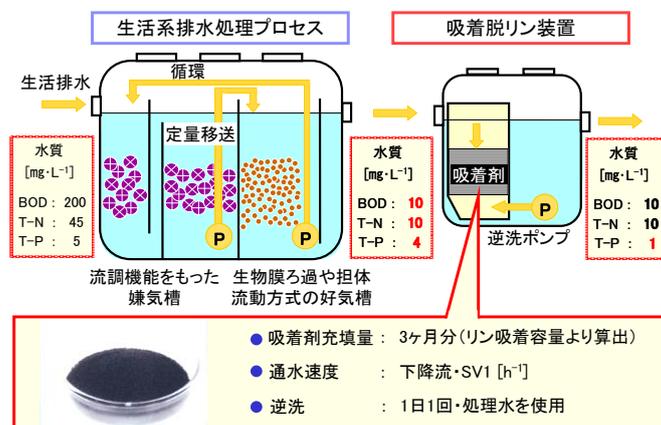


図4 モデル地域に導入した分散型の吸着脱リンシステム

このような吸着脱リン法を導入した現場の試験結果の例を図5に示す。吸着脱リン装置への流入水 $T-P$ 濃度に幅があっても処理水 $T-P$ 濃度は $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下が達成できることが明らかとなった。また、破過した吸着剤の再生を行い、同現場に再導入したところ、再生吸着剤は新しい吸着剤と同等の除去性能が得られ、繰り返し使用によるコスト低減が可能となった。さらに、長期間使用による吸着剤劣化等も認められず、吸着塔は一日一回の逆洗を行なうことにより、目詰まりなどの発生も無かったことから、分散型処理システムとして有効に活用可能であることが示唆された。

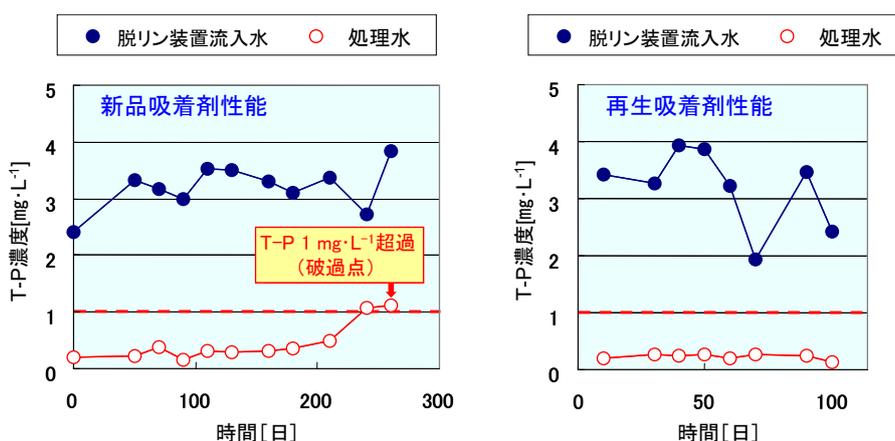


図5 浄化槽における吸着剤再生・再使用試験による機能解析

集中処理システムに対応可能なオンサイト型メリーゴーランド方式リン吸着・回収パイロットシステムでは、ジルコニウム系吸着剤を約30kg充填した槽を3槽設け、吸着・脱

離・再生の各工程を順次切り替えることにより、連続・効率的な吸着脱リン、吸着剤再生、リン回収が可能なパイロットシステムを構築した(図6)。ここで、実生活排水を用いた中規模の窒素除去型膜分離浄化槽の処理水(リン濃度:約 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、リン酸塩で調製した高濃度リン(リン濃度:約 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)含有排水、SSへの対応としてのトイレトペーパー破砕物または浄化槽汚泥によりSSを調整した高濃度SS(SS濃度:約 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)・高濃度リン(リン濃度:約 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)含有排水での吸着破過試験を行うとともに、高濃度リン含有排水(リン濃度:約 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)での最適運転条件の決定を目的とした吸着塔2槽連結による吸着破過試験を行い、カラム中の吸着飽和帯、吸着帯の解析を行った。



吸着塔を3系並列に設置し、順次、吸着反応、脱離反応、再活性化を行うことで切れ目無く連続運転が可能。

図6 メリーゴーランド方式リン除去・脱離・回収
オンサイト型パイロットシステム

本システムにおいて、吸着試験を行った結果、いずれの試験においても、通水開始直後より、吸着処理水のT-P濃度は $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下となり、高いリン除去性能が得られた。吸着破過点を高度処理対応の $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ としたときのリン吸着量を図7に示した。膜分離型浄化槽の処理水を通水した結果、リン吸着量は $10.6\text{ g}\cdot\text{P}\cdot\text{kg}\cdot\text{吸着剤}^{-1}$ となった。一方、リン酸塩を用いて約 $50\text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{L}^{-1}$ に調製した高濃度リン含有排水を対象として試験を行った場合は $6.7\text{ g}\cdot\text{P}\cdot\text{kg}\cdot\text{吸着剤}^{-1}$ となった。また、高濃度SS含有排水では、トイレトペーパーによるSS調整を行った場合で $5.4\text{ g}\cdot\text{P}\cdot\text{kg}\cdot\text{吸着剤}^{-1}$ 、浄化槽汚泥によるSS調整を行った場合で $0.9\text{ g}\cdot\text{P}\cdot\text{kg}\cdot\text{吸着剤}^{-1}$ となり、特に浄化槽汚泥SSによる吸着塔の目詰まりによる排水の短絡や吸着剤の吸着部位への生物膜への付着等が起こり、リン除去性能に大きく影響することがわかった。このことから、本システムにおいては1日1回の逆洗操作においてSS含有排水にも対応可能であるものの、通水する排水のSS成分を事前に除去することにより、所期の性能を十分に発揮できることが明らかとなった。

さらに、高濃度リン含有排水の高度処理対応として、吸着塔2槽を連結することにより、前段の吸着塔の吸着容量を活用することとした。高濃度リン含有排水を1槽に通水し、破過に達した時点において、吸着塔を連結し、吸着破過試験を継続した結果、前段における

吸着塔の吸着容量は $10.5 \text{ g-P} \cdot \text{kg-吸着剤}^{-1}$ となり、膜分離型浄化槽の処理水を通水した結果と同程度となった。このことから、2槽連結方式を採用することにより吸着剤の吸着容量を最大限に活用できることがわかり、高濃度排水に対して高度処理化を推進する上では、2槽を連結で運転することにより高度処理対策としての水質を担保し、かつ、吸着容量を活用できることが明らかとなった。

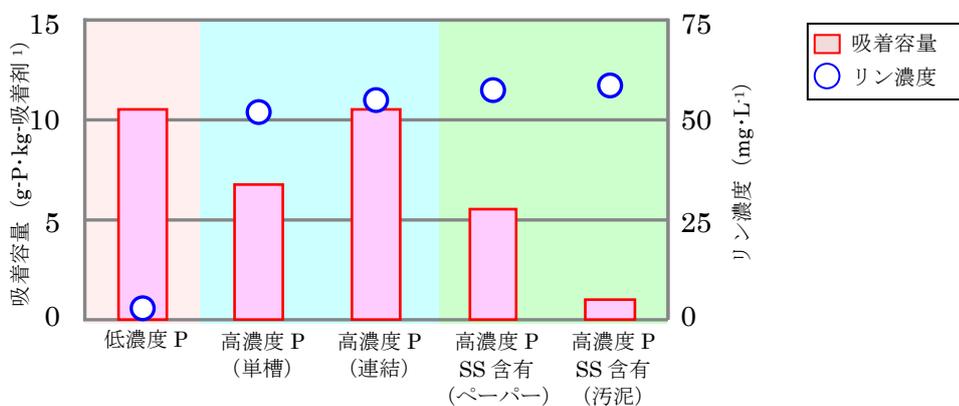


図7 メリーゴーランドシステムにおける浄化槽処理水のリン吸着試験による特性評価

吸着試験で破過に達した吸着剤は、吸着剤からのリンの脱離を粗取りと仕上げの2回に分けて行う2段階脱離法に供し、本法によって、2回目の脱離液を次の新たな破過吸着剤の1回目(粗取り)の脱離液として使用することで、脱離液量は増やすことなく、脱離液中のリンの高濃度化が可能となり、効率的な脱離が行えることが確認できた。脱離液からのリン回収においては、低温真空濃縮法により、水酸化ナトリウムに対する溶解度差からリンを析出・分離させ、新たに水酸化ナトリウムを添加することなく脱離液からリン酸結晶を得ることができた(図8)。回収したリンの発芽試験を行った結果、良好な発芽率が確認され、生活排水から回収したリンを肥料として有効活用可能であることが確認された。さらに、低温真空濃縮法により濃縮した濃縮液に対して、回収リン酸結晶を種結晶として添加することにより、安定した結晶成長が促進されることがわかった。

- 脱離液からのリン回収においては、**低温真空濃縮法**により、水酸化ナトリウムに対する**溶解度差からリンを析出・分離**させ、新たに水酸化ナトリウムを添加することなく脱離液からリン酸結晶を得ることができた。



回収したリンの**植害・肥効試験**を行った結果、**良好な結果**が得られ、生活排水から**回収したリンを肥料として有効活用可能**であることが確認された。

図8 メリーゴーランドシステムによって除去・回収したリン酸塩

さらに、本研究では、小規模分散型の高度処理浄化槽におけるリン除去回収資源化技術の適用化を目指す上で、鉄電解脱リン法で派生するリン含有物の資源化技術および適正維持管理技術の開発を実施した。

モデル地域の実家庭に設置した流量調整型嫌気ろ床担体流動生物ろ過方式の鉄電解脱リン導入浄化槽(図9)について調査を行った結果、循環比5以上の条件下で処理水のBOD、SSについてはほとんどの現場で目標水質(BOD10mg・L⁻¹、SS10mg・L⁻¹)を達成していた。リンについては調査開始当初は6割の現場で目標水質(T-P1mg・L⁻¹)が達成されていたが、実使用人員に対応した初期設定値から電流値を上げて調査を継続した結果、処理性能の向上が認められ、物理化学処理である鉄電解脱リン法で安定したリン除去性能が得られることがわかった(図10)。一方、窒素については適正な維持管理が行われておらず、除去性能が悪化していた現場が認められた。このことにより、現場の状況に合わせた適切な維持管理が重要であることが示唆された。また、浄化槽の維持管理が適正でなかった現場においても、リンに関しては高い達成率が得られていたことから、鉄電解脱リン法により、高効率で安定したリン除去が可能であることがわかった。鉄電解脱リン法における微小動物相について調査した結果、すべての浄化槽で生物膜法において、重要な役割を担う繊毛虫類、輪虫類、肉質虫類、貧毛類等の原生動物・微小後生動物が確認され、良好な処理が行われていることが示唆された。

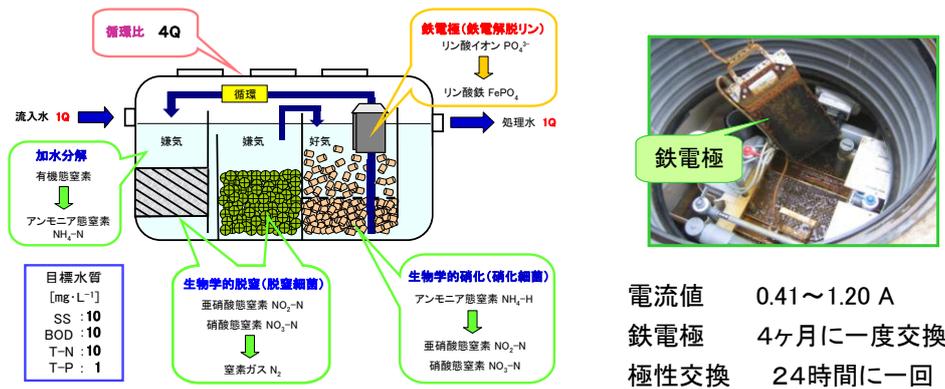


図9 鉄電解脱リン法を導入した高度処理浄化槽システム

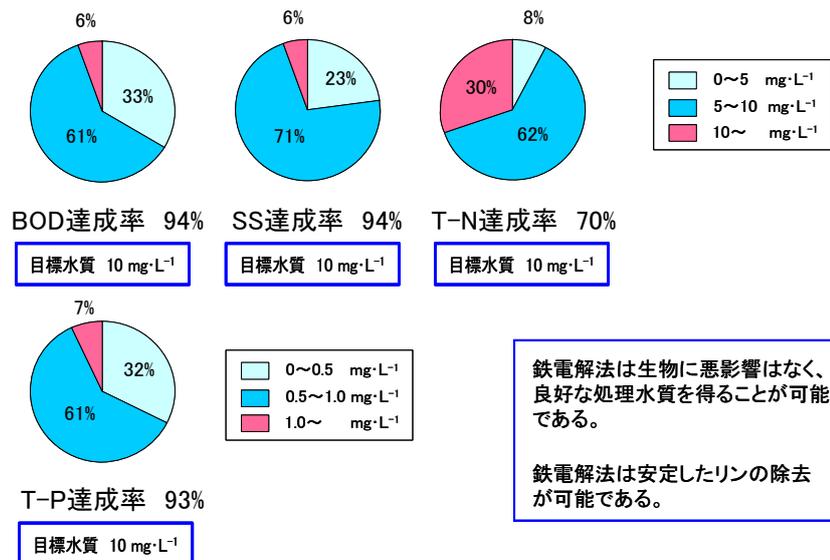


図10 鉄電解脱リン方式高度処理浄化槽の水質調査に基づく特性解析

鉄電解方式の浄化槽においては、排水中のリンは鉄と結合してリン酸鉄として汚泥中に蓄積することから、リン除去性能のない窒素除去型の浄化槽の嫌気貯留汚泥を採取し、リン含有率の比較解析を行った。その結果、鉄電解法を導入した浄化槽汚泥のリン含有率は6%程度と高い値が得られ、リン除去機能のない浄化槽の嫌気槽貯留汚泥のリン含有量と比べると6倍程度高いという結果となった（図11）。

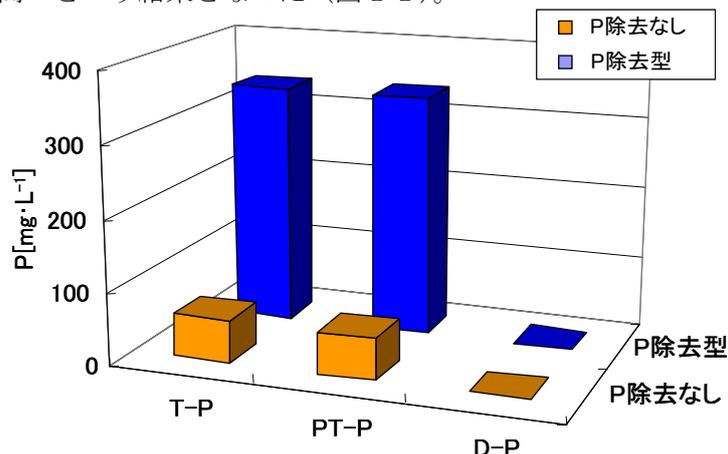


図11 鉄電解脱リン方式および通常の浄化槽における嫌気貯留汚泥のリン含有率の比較解析

さらに、リン含有汚泥からのリン回収のための溶出試験を、硫酸・硝酸・塩酸の強酸の濃度条件等をパラメーターとして試験を行った結果、いずれの酸においても pH3 以下でリンの溶出が開始し、pH2 以下であれば、低濃度の酸でリンを溶出できることが示唆された。また、リン含有汚泥からのリン溶出条件を適正化することを目的として、酸溶液の濃度とリン溶出の関係解析を行った、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の硝酸で最もリン溶出量が多くなることがわかった（図12）。

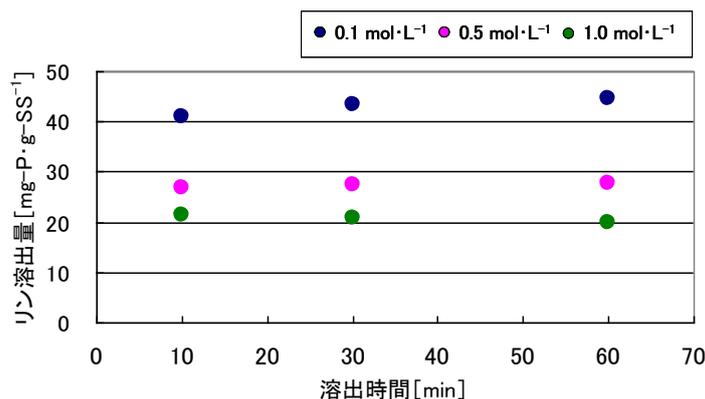


図12 硝酸の濃度差によるリン溶出量

また、溶出液中のリン濃度を高めるとともに、リン回収後の廃液量を減少させることを目的として、リン含有汚泥を遠心濃縮した濃縮汚泥からのリン溶出試験を行うとともに、1度リンを溶出させた汚泥に対して再び酸を加えることにより2段階での溶出を行った。その結果、濃縮汚泥からのリン溶出量は濃縮しない汚泥と比較して1.5倍以上となり、高濃度のリン溶出液が得られた。さらに、2段階溶出を行った結果、濃縮汚泥では一度の溶出で効

率的にリンが溶出可能であることがわかった（図13）。

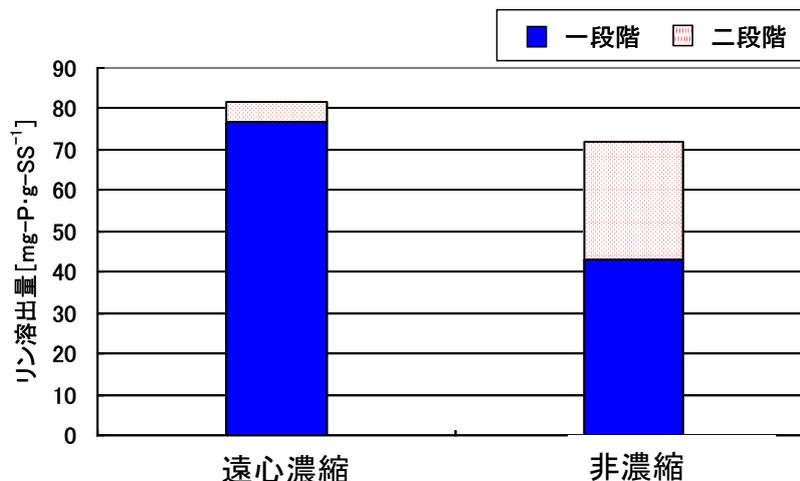


図13 遠心濃縮汚泥からのリン溶出量

リン含有汚泥から溶出したリンに対しては、リン吸着剤を活用したリン回収試験を行った。その結果、溶出したリンのほぼすべてを回収することが可能であった。5人槽浄化槽におけるリン収支解析結果を図14に示す。本浄化槽においては、年間1.62kgのリンが除去されている。浄化槽嫌気槽汚泥から算出した年間リン蓄積量は1.57kgであり、除去されたリンが汚泥として蓄積している。さらに、試験により得られた溶出率80%、回収率100%から、5人槽鉄電解浄化槽においては年間約1.3kgのリンが回収可能であることがわかった。

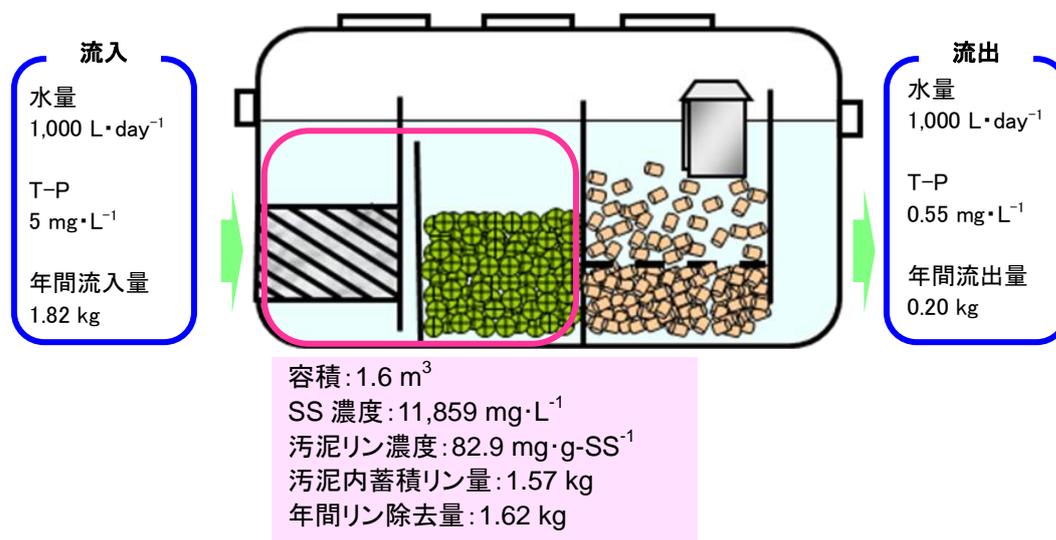


図14 鉄電解型浄化槽におけるリン収支

また、リン溶出液に対してカルシウムを添加することにより、リン酸カルシウムとしての回収試験を行った。リン含有汚泥からのリン溶出液に対し、モル比 Ca/P が 1、2、3 となるように水酸化カルシウムを添加した。その結果、モル比 Ca/P が 1 の場合においては、溶液中にリンが残存することが確認された一方で、モル比 Ca/P が 2、3 においては溶液中の

ほぼすべてのリンが沈殿することがわかった。このことから、リン溶出液に対して、Ca/P=2で水酸化カルシウムを添加することにより、90%以上のリンが効率的に溶出液中のリンが回収できることが確認できた。さらに、析出物中のリン含有率は、リン酸カルシウム（19.9%）またはリン酸ヒドロキシアパタイト（18.5%）に近い値であった（図15）。

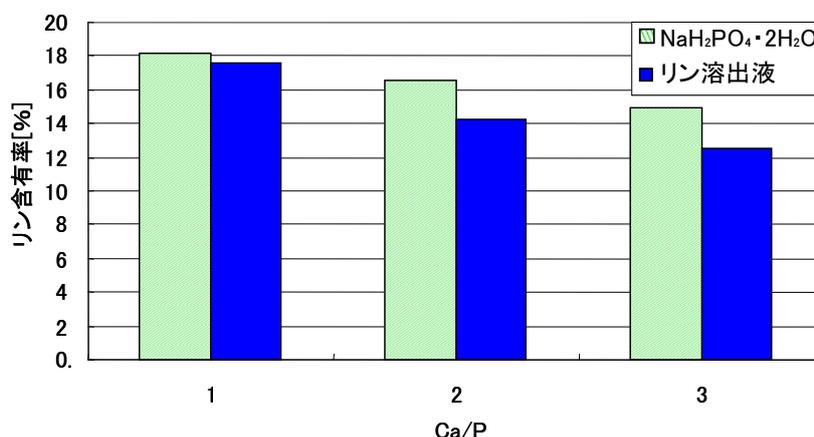


図15 析出物中のリン含有量

上記の通り、本年度の研究成果によって、浄化槽における吸着脱リン法、鉄電解脱リン法による枯渇化資源としてのリンの排水からの除去・回収資源化技術の基盤が確立され、次年度以降の研究推進によるシステム開発の基盤が構築できた。

・結論＝

環境低負荷・資源循環型社会形成を図る上で、汚濁負荷としてのリンは同時に枯渇化が懸念される資源であることから、本研究では、「除去・廃棄型」から「回収・資源化」に向けた高度効率的な処理システムの構築を目標として3年計画で立案し、研究開発を実施した。

本研究の中核技術の一つである吸着脱リン法を導入することにより、生活排水生物処理水から効果的にT-P1mg・L⁻¹以下に除去可能なことが明らかとなった。また、実用化において重要な維持管理性については、逆洗洗浄を1日1回行うことにより、閉塞を生ずることなく安定した処理性能の得られることが明らかとなった。省コスト型を達成するための方策として、リン回収に有利な脱離条件として2段階脱離法を導入し、その有効性を確認できた。吸着剤から脱離したリンを高濃度に含有する脱離液を低温真空濃縮法により結晶化することで、高純度のリン酸粗結晶が得られ、また、種結晶を添加することにより、安定的な結晶成長を促進することができた。回収リン酸粗結晶は肥料として資源循環可能なことを確認できた。

集中処理システム対応としてのメリーゴーランドシステムにおいては、吸着・脱離・再生の各工程を順次切替え可能なメリーゴーランド方式のオンサイト型リン吸着・回収シス

テムにより、オンサイトにおける連続的なリン除去・回収が可能であることが示された。さらに、低濃度のリンを含有する生活排水のみならず高濃度のリンを含有する排水についても 2 槽連結運転を行うことにより、吸着・脱離・回収のシステムの確立により、汎用的に活用可能となることが明かとなり、浄化槽の適用範囲の拡大・普及においても重要な位置づけとなることが示唆された。

本研究のもう一つの中核技術である鉄電解脱リン法を導入した浄化槽では、適正な維持管理下において、生物処理による BOD、SS 除去と同時に、リン除去に関しても高い処理性能を示し、維持管理の最適化により生物処理と物理化学的処理の最適組み合わせによる効率的な運用が可能であることがわかった。また、鉄電解脱法を導入した浄化槽においては、鉄電解脱法によってリン酸鉄として除去されたリンが嫌気貯留部に汚泥として堆積し、通常の浄化槽と比べて極めて高いリン含有率を示すことから、効果的なリン除去と同時に、効率的なリン回収の可能性が示唆された。

さらに、リン酸含有汚泥からのリン溶出条件を検討した結果、リン酸含有汚泥を濃縮し、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の硝酸を添加することにより、溶出率および溶出リン濃度を高くすることが可能であった。リン溶出液に対してはリン吸着剤を適応することで溶出液中のほぼすべてのリンを回収することが可能であった。また、リン溶出液に対して、カルシウムをモル比 Ca/P を 2 として添加することで溶出したリンのほぼすべてを結晶化することも可能であった。

すなわち、本研究成果によって、浄化槽における吸着脱リン法、鉄電解脱リン法による枯渇化資源としてのリンの排水からの除去・回収資源化技術が構築できた。

英語概要

・研究課題名＝

「Development and evaluation of phosphorus removal and recovery system in advanced Johkasou」

・研究代表者名及び所属＝

Yuhei INAMORI (Fukushima University)

Yoshitaka EBIE, Kaiqin XU (National Institute for Environmental Studies)

Eiichi SUZUKI (FUJI CLEAN CO., LTD)

Osamu MARUYAMA (Pacific Consultants Co., LTD.)

・要旨 (200 語以内) ＝

Phosphorus removal and recovery from wastewater have gotten a lot of attention to prevent eutrophication and to avoid depletion of phosphate resource. In this study, phosphorus removal and recovery by use of adsorption and desorption process and iron electrolysis process in Johkasou was examined. The adsorbent, zirconium ferrite particles, showed highly effective phosphorus removal.

The phosphorus was desorbed from adsorbent and recovered with high purity as phosphate by crystallization. As a centralized system, merry-go-round system with three adsorbent filled columns, showed high performance for both domestic wastewater and high-phosphorus containing wastewater. Advanced Johkasou with iron electrolysis showed high removal efficiencies of BOD, SS and phosphorus. In some Johkasou, nitrogen was not effectively removed because of inappropriate maintenance. Despite this situation, phosphorus was effectively removed by iron electrolysis, indicating that this system has high phosphorus removal capability. Phosphorus in the sludge could be effectively released by concentration of sludge and subsequent addition of 0.1 M nitric acid. The released phosphorus was then easily re-crystallized by addition of calcium hydrate at the molar ratio of 2:1 (Ca/P). These processes could be proposed as a new system for recycling phosphorus that paves the way to high-purity recovery of finite phosphorus.

・キーワード (5 語以内) = Adsorption and desorption process、Advanced Johkasou、Highly-pure phosphorus、Iron electrolysis process、Phosphorus removal and recovery