

リン回収装置「フォスニックス®」の用途拡大

New Application for PHOSNIX Phosphorus Recovering Process



松下 知 広 Tomohiro Matsushita ①
 大 地 佐智子 Sachiko Ohchi ②
 中 村 剛 Takeshi Nakamura ③
 高 野 剛 彦 Takehiko Takano ④

あらまし

リン回収装置「フォスニックス®」は、下水処理場における富栄養化対策の設備として実績があり、またスケール対策の設備としても実用段階にある。本装置を汚泥再生処理センターの処理方式の一つである高効率型前脱水システムに組み込むことを検討した。パイロット試験を実施し、し尿と浄化槽汚泥の混合液を脱水する工程で得られたる液から、肥料として利用できる品質のリン酸マグネシウムアンモニウム（MAP）結晶を回収できることを確認した。これにより、低含水率の脱水ケーキとリン資源を同時に得られるシステムを確立した。

Abstract

Hitachi Zosen's PHOSNIX phosphorus recovery process is currently employed in a sewage treatment plant to prevent the eutrophication of the discharge area. The process is also currently in the practical application stage in scaling control facilities. We examined the possibilities of combining the PHOSNIX process with the high-efficiency sludge pre-dewatering system already in use at the sludge resource recycling treatment centers. A pilot test was carried out targeting the separated water obtained from raw sludge in the dewatering process, and confirmed the recovery of crystals of struvite usable as fertilizer. The results led to the establishment of a system that can obtain both dewatered cake with a low moisture content and a phosphorus resource.

1. 緒 言

排水中からリンを除去する方法の一つに、MAP法がある。この方法は、リン酸性リン（以下、 $\text{PO}_4\text{-P}$ とする）を通称MAPと呼ばれるリン酸マグネシウムアンモニウム（Magnesium Ammonium Phosphate）の結晶として回収し、排水中から除去する技術である。回収されたMAP結晶は、肥料三大要素（窒素、リン酸、カリ）のうち二つに相当する窒素とリン酸を含むことから、化成肥料として肥料登録することで、資源としての有効利用が可能となる。

当社は、このMAP法を用いた処理装置を「フォスニックス®」の名称で製品化している。フォスニックスはこれまでに、下水処理場で発生する消化汚泥の脱水ろ液を処理対象とする設備が、流域の富栄養化対策のために導入された実績がある^{1)・2)}。また、スケール対策として消化汚泥自体を直接処理する方法についても、現在実用段階に至っている。

これら下水処理場への適用に加え、汚泥再生処理センターの処理方式の一つである高効率型前脱水システムと組み合わせることを検討した。

汚泥再生処理センターは、主に汲み取りし尿と浄化槽汚泥を受け入れて処理するとともに、処理設備の一部を利用、あるいは新たな資源化設備を付加することで、有用資源を回収する施設である。高効率型前脱水システムは、脱水ケーキの含水率を70%以下とすることで、助燃剤として利用する資源化方式の一つである。また、リン回収も資源化設備として位置づけられており³⁾、当社に

① 環境事業本部 開発センター

② 環境事業本部 開発センター 技術士(水道部門)

③ 環境事業本部 水処理ビジネスユニット 水処理技術部

④ 環境事業本部 開発センター 技術士(衛生工学部門)

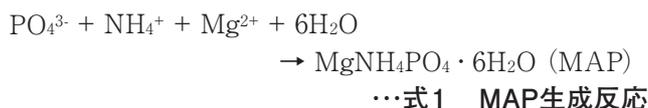
は、リンをヒドロキシアパタイト (HAP) として回収する HAP[®]設備を付加した施設の実績がある。

HAP[®]設備に続く新たなリン資源化設備として、高効率型前脱水システムと組み合わせたフォスニックスを検討した結果、肥料規格を満足する品質のMAP粒子を回収することができた。これにより、助燃剤化とリン回収を同時に行うシステムが確立されるとともに、汚泥再生処理センターにおいて、より多くの処理方式にリン回収設備が導入可能となった。

現在、フォスニックスを資源回収設備として付加した汚泥再生処理センターが建設され、供用を開始している。

2. フォスニックス[®]の概要

2.1 MAP法の原理 MAP法により排水中からPO₄-Pを除去する反応は、式1で表される。リン酸イオン、アンモニウムイオンとマグネシウムイオンが等モルで反応してMAP結晶を生成する。ただし、反応を十分に進めるには、反応の進行に伴い低下するpHをアルカリ剤の添加などで維持することが必要となる。



2.2 対象排水 MAP結晶を生成する反応が式1に基づくことから、フォスニックスは一般に、PO₄-Pと同時にアンモニア性窒素（以下、NH₄-Nとする）が含まれる排水を対象としている。また、排水量に対して回収されるMAP結晶が多いほど、肥料としての販売収入が運転費を補てんできる割合が高くなることから、PO₄-P、NH₄-Nともに比較的高濃度な排水が、コスト的に有利となる。

これに該当する排水としては、下水処理場における嫌気性消化汚泥の脱水ろ液（PO₄-P濃度～300mg/L程度、NH₄-N濃度～1000mg/L程度）など、メタン発酵処理を経た液が代表例となる。

2.3 処理フロー フォスニックスの処理フローを図1に示す。処理の中心となる反応塔は、二重円筒からなる反応部と、その上部を取り巻くように配置された分離部で構成される。反応部へ原水を連続的に供給するとともに、反応を促進させるためのマグネシウム源として水酸化マグネシウムを添加し、反応塔底部から供給する空気で攪拌する。これによりMAP結晶が生成するとともに、液側のPO₄-P濃度が減少する。生成直後の微細なMAP結晶は、反応部を流動する間に、結晶表面で生じる晶析反応によって顆粒状に成長していく。処理水は分離部を経て排出されるが、分離部に入り込んだMAP結晶は比重1.7と水より重いため沈降し、再び反応部へ戻り流動を続ける。

水酸化マグネシウムは、対象排水のPO₄-P濃度に対して、モル比[添加Mg]/[PO₄-P]が1前後の範囲で添加され

る。また、MAP結晶の生成を促進させるためには、反応塔内のpHを8～9の範囲に維持する必要があるが、水酸化マグネシウムはアルカリ性であることから、MAP生成反応（式1参照）に伴って低下するpHを補う役割もある。ただし、水酸化マグネシウムの添加量はPO₄-P濃度に対するモル比1前後の範囲で決められるため、この量で必要なpH8～9が維持できない場合は、補助的に苛性ソーダを添加することもある。

反応塔内に蓄積されたMAP結晶は、1週間に1回程度の頻度でMAP分離スクリーンを通過させ、スクリーン目幅（0.5mm前後）よりも大きな粒径の結晶が回収され、肥料として利用される。

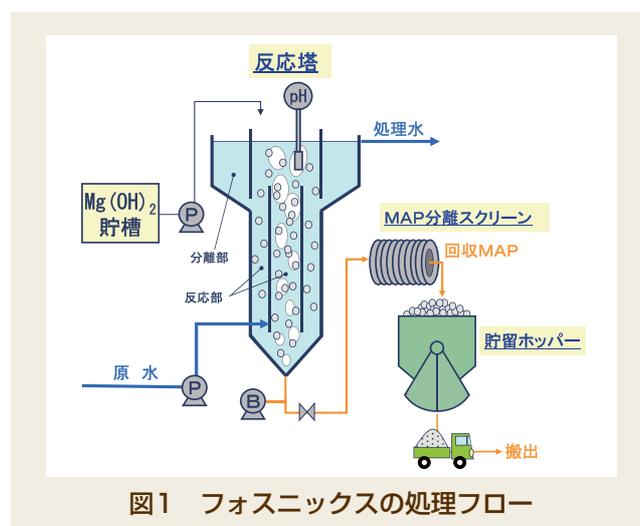


図1 フォスニックスの処理フロー

3. 下水道への適用事例

3.1 富栄養化対策としての適用⁴⁾

3.1.1 導入の経緯 フォスニックスは、1998年から2000年にかけて、鳥根県の宍道湖東部浄化センターに、消化脱水ろ液の処理能力1150m³/日を有する実設備として導入され、2017年現在まで約20年の運転実績がある。図2にフォスニックス設備と回収されたMAP結晶の外観を、また、図3に同センター全体の処理工程の概略フローをそれぞれ示す。

同センターは、放流先が閉鎖性水域である宍道湖・中海となるため、放流水の全リン濃度の目標を0.4mg/Lと厳しく設定している。このため、当初は活性汚泥処理を行う反応タンクへ凝集剤を添加し、PO₄-Pを不溶化する方法が採られていた。ただし、下水処理に伴い発生する汚泥の処理工程に嫌気性消化法を導入していることから、消化汚泥に由来する高濃度のPO₄-Pを含んだ脱水ろ液が汚泥返流水として活性汚泥処理の前段に戻るようになる。このため、凝集剤の使用量が多くなり、またPO₄-Pの処理も不安定になっていた。

フォスニックスは、下水処理場からの放流水リン濃度を低減化・安定化するために、消化脱水ろ液を個別に処理してPO₄-Pを低減し、返流水のリン負荷を削減する設備として導入された。



図2 宍道湖東部浄化センターのフォスニックス設備と回収MAP結晶の外観

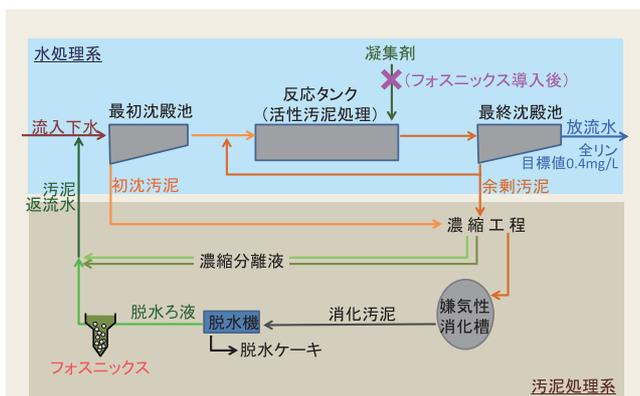


図3 宍道湖東部浄化センターの処理工程概略フロー

3.1.2 導入の効果 フォスニックスの導入前後に測定された、同センターの流入下水と放流水の全リン濃度の推移を図4に示す。同センターから放流される全リン濃度は、本図のとおり、凝集剤で対応していた時期と比べ、安定して目標水質を達成できるようになった。このとき、フォスニックスの処理対象となる消化脱水ろ液の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 120mg/L 前後、処理後の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は概ね 20mg/L 以下であった。

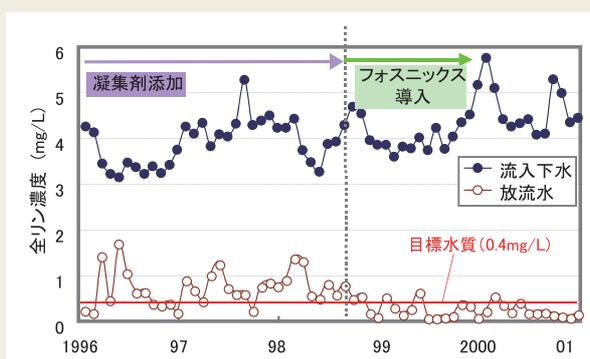


図4 流入下水と放流水の全リン濃度の推移

3.2 スケール対策設備としての適用

3.2.1 背景 嫌気性消化法を導入している下水処理場の一部では、消化汚泥中に微量に含まれるマグネシウムイオンが高濃度の $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と反応し、配管内壁などにMAPのスケールとなって生成することが知られている。このMAPスケールが成長すると、配管有効径の減少によるポンプ吐出圧の上昇など、日常運転に支

障をきたすため、当該の処理場では、このスケールの抑制が運転管理上の課題の1つとされている。

従来からの対策には、消化汚泥へ凝集剤を添加して $\text{PO}_4\text{-P}$ を不溶化する方法や、配管を解体して生成したスケールを除去する方法などがあるが、より経済的・効果的な対策が望まれている。

3.2.2 試験の概要

(1) 適用方法 上記のMAPスケール対策のための設備として、図5の方法によるフォスニックスの適用を検討した。すなわち、消化槽から流出直後の消化汚泥をフォスニックスに導き、マグネシウムの添加によって強制的にMAP結晶を生成させることで $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を低減し、これより後段に自然発生していたMAPスケールの抑制を図るものである。

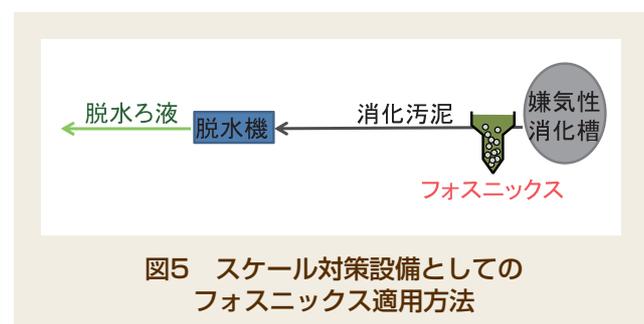


図5 スケール対策設備としてのフォスニックス適用方法

(2) パイロット試験 スケール抑制効果を確認するためのパイロット試験を、高温消化を行う大阪市大野下水処理場で2005年に⁵⁾、また中温消化を行うA市下水処理場で2011～2012年に⁶⁾それぞれ実施した。両試験ともに、図6に示す処理量 $5\text{m}^3/\text{日}$ 規模の試験装置を使用した。



図6 フォスニックスパイロット試験装置

試験装置には、スケール抑制効果を確認するため、フォスニックス処理前・後の汚泥をそれぞれ常時循環させるモデル配管を設置し、数か月後に内部の様子を観察した。その結果、どちらの処理場における試験においても、図7に示すように、処理後の汚泥を循環させた配管にはスケール生成が全くみられず、効果は明確であった。

また、両パイロット試験で回収されたMAP結晶の肥料成分としての分析を行った結果、いずれも化成肥料と

して必要な主成分含有量、および有害成分許容量の条件を満足していた。



図7 パイロット試験 モデル配管内壁の状態

(3) 実証設備 大阪市の大野下水処理場では、パイロット試験終了後、同処理場で発生する消化汚泥の約半分に相当する300m³/日を処理する実証設備が2008年より稼働しており、実規模レベルの設備を用いて種々の検討を行ってきた。ここで得られた成果も含め、現在、スケール抑制装置としてのフォスニックスの適用は実用段階に至っている。

4. 汚泥再生処理センターへの適用

4.1 高効率型前脱水システムへの適用 近年、汚泥再生処理センターでは、搬入されたし尿および浄化槽汚泥を予め脱水し、脱水ろ液を後段へ送る「前脱水方式」のシステムが採用されるケースがある。この前脱水方式には、脱水ろ液を生物処理、凝集処理などの高度な処理を経て河川に放流するケースに加え、脱水ろ液を希釈して下水道へ放流する方式が採用される場合もある。当社は、脱水ケーキの含水率を助燃剤として利用可能な70%以下とする高効率の前脱水システムを「EZシステム」として製品化している。

し尿と浄化槽汚泥を凝集固液分離した液から、フォスニックスによってMAP結晶を回収する方式は、一般財団法人 日本環境衛生センターによる廃棄物処理技術検証事業において検証され、2004年に「廃技研第5号」として評価を取得している⁸⁾。今回、この凝集固液分離の方

式をEZシステムとしたパイロット試験を行い、汚泥助燃剤化とフォスニックスを組み合わせたシステムを確立した。

フォスニックスを組み込んだEZシステムのフロー例を図8に示す。MAP結晶の生成にはNH₄-Nが必要となることから、フォスニックスは、前脱水処理で発生する濃縮ろ液、脱水ろ液を原水としている。また、前記の下水道放流型施設にも適用可能である。

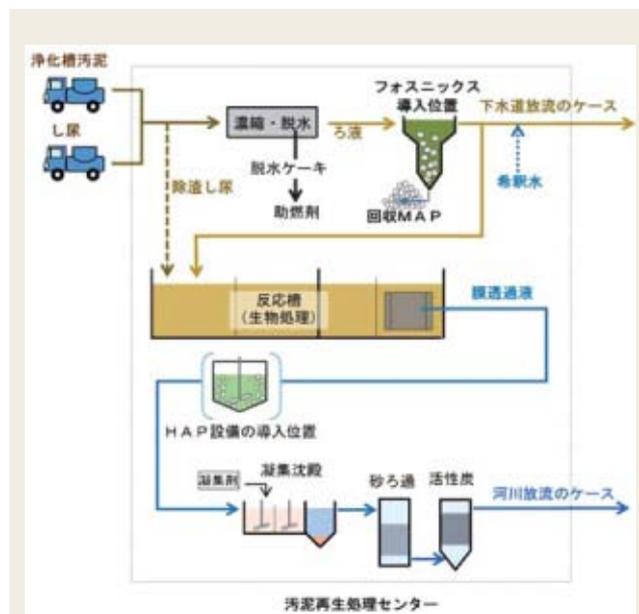


図8 フォスニックスを導入したEZシステムのフロー例

4.2 HAP方式との比較 汚泥再生処理センターにおける当社HAP方式のリン資源回収設備は、2017年6月現在、6件の実績を有する。図8に示すとおり、HAP®設備は生物処理後の膜透過液を原水としてリン回収を行う。

HAP®設備とフォスニックスの比較を表1に示す。前脱水方式に対応したリン回収設備としてフォスニックスが加わることで、汚泥再生処理センターにおける種々の処理方式にリン回収設備を導入することが可能となる。

表1 HAP®設備とフォスニックス®の比較

		HAP設備	フォスニックス
の汚泥再生処理方式 適用可能な 汚泥再生処理センター	下水道放流型 (=前脱水方式)	×	○
	河川放流型	前脱水方式	○
		非前脱水方式	○
処理対象		生物処理後の膜透過液	前脱水工程のろ液
添加薬品		カルシウム塩	マグネシウム塩
リアクターの攪拌方式		機械攪拌	空気攪拌
回収物		カルシウム ヒドロキシアパタイト Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (通称 HAP)	リン酸マグネシウム アンモニウム MgNH ₄ PO ₄ ・6H ₂ O (通称 MAP)
回収物の用途		肥料 (副産りん酸肥料)	肥料 (化成肥料)

4.3 パイロット試験

4.3.1 実施期間・場所 2012年5月にB市のし尿処理施設において、フォスニックスを組み込んだEZシステムのパイロット試験を実施した。

4.3.2 試験装置 試験装置の概略フローを図9に示す。前段のEZシステムは凝集槽、濃縮機、脱水機からなり、浄化槽汚泥とし尿の混合比率を6:4または10:0(=浄化槽汚泥100%)の2条件として処理を行った。ここで濃縮機から発生する濃縮ろ液をフォスニックスの原水とした。なお、凝集槽で添加する凝集剤には鉄系、アルミ系の無機系薬品を使用せず、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を低下させない有機性高分子を用いた。

後段のフォスニックスで添加する薬品には、塩化マグネシウムとpHを維持するための苛性ソーダの2液を使用し、標準の添加条件を従来からの標準的な条件である[添加Mg]/[流入 $\text{PO}_4\text{-P}$]モル比1.0、pH設定値8.5とした。

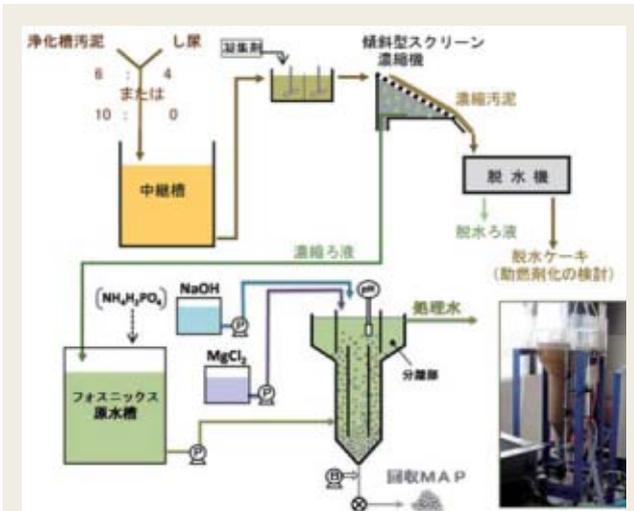


図9 EZ+フォスニックス試験装置の概略フロー

4.3.3 試験方法

(1) $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度条件 近年は、し尿よりも $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の低い浄化槽汚泥がより多く汚泥再生処理センターへ搬入される傾向があり、し尿と浄化槽汚泥の混合液の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、一般に数十mg/Lの値となる。本試験では、4.1項に記載の「廃技研第5号」で行われた実証試験⁹⁾をもとに、想定する $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の範囲を30~100mg/Lとした。このため、試験期間の前半は、濃縮ろ液にリン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)を添加し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を100mg/Lに調整して原水とした。後半はリン酸二水素アンモニウム添加をせずに処理を行った。

(2) 回収MAPの分析 化成肥料としての肥料登録に必要な項目の肥料成分分析を実施した。

4.3.4 試験結果

(1) 濃縮ろ液の水質 浄化槽汚泥:し尿の混合比を6:4または10:0として実施したEZ試験の濃縮ろ液の水質を表2に示す。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、混合比6:4の場合に平均およそ50mg/L、10:0の場合におよそ30mg/Lと、前章に記載の消化脱水ろ液等と比較すると、1桁下回る濃度であった。これに対し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は数百mg/Lと比較

的高く、混合比10:0とした場合でも、モル比 $[\text{NH}_4\text{-N}]/[\text{PO}_4\text{-P}]$ は10以上であり、MAP結晶の生成および回収に適する比率であった。

表2 濃縮ろ液の水質

浄化槽汚泥:し尿混合比		6:4	10:0
$\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度(mg/L)	最大値	65	43
	最小値	36	22
	平均値	52	31
$\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度(mg/L)	最大値	460	360
	最小値	190	100
	平均値	360	230
$[\text{NH}_4\text{-N}]/[\text{PO}_4\text{-P}]$ モル比	最大値	22	22
	最小値	12	10
	平均値	15	16

(2) $\text{PO}_4\text{-P}$ の除去 フォスニックスによる $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去の結果を図10に示す。

期間の前半に実施した $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を100mg/Lに調整後の原水を対象とした処理では、標準の薬品添加条件によって $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率80~90%が得られ、運転の継続でさらに上昇する傾向にあった。

後半に実施した $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を調整しない原水の処理のうち、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が60mg/L前後であった混合比6:4の原水に対しては、標準の薬品添加条件で、同じく80~90%の除去率が得られた。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が想定範囲の下限である30mg/L程度となった混合比10:0の原水に対しては、マグネシウム添加・設定pH条件をやや高めに設定したが、想定範囲であるの原水に対し、90%近い除去率が得られた。

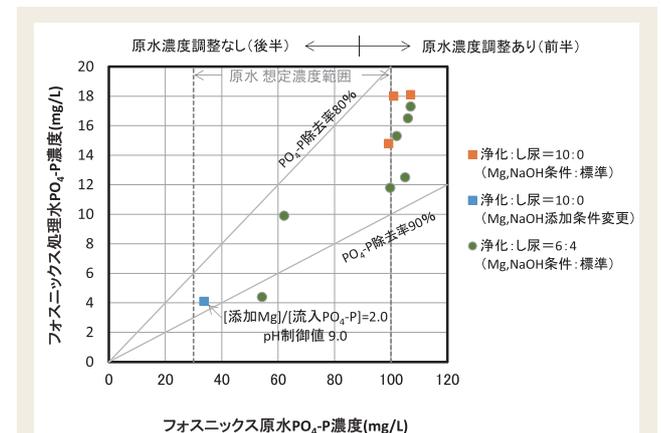


図10 $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去の結果

(3) 回収MAPの性状 回収MAPの肥料分析結果を表3に示す。主成分の含有率は純粋なMAPとほぼ同等であり、有害成分含有量についても、化成肥料に対して規定される全項目で、許容量を大幅に下回っていた。

4.4 導入事例 B市でのパイロット試験終了後、フォスニックスによるリン回収設備を導入した汚泥再生処理センターとして、2017年3月、和歌山県新宮市に紀南環境衛生施設事務組合向けの施設が完成し、供用を開始した(図11参照)。また、同年6月には本施設で回収されたMAP結晶が「紀南の恵み」として肥料登録された⁹⁾。

表3 肥料成分分析結果

主成分の分析結果	B市パイロット試験 回収MAP	MgNH ₄ PO ₄ ・6H ₂ O 理論値
<溶性リン酸 (P ₂ O ₅)	29.04	28.94
アンモニア性窒素 (N)	5.58	5.71
<溶性苦土 (MgO)	15.98	16.43
<溶性りん酸 +アンモニア性窒素	34.62	34.65
有害成分の分析結果※	B市パイロット試験 回収MAP	化成肥料の許容量
硫酸化物 (NH ₄ SCN)	<0.002	0.005
砒素 (As)	<0.000003	0.002
亜硝酸 (HNO ₂)	<0.00003	0.02
ピウレット性窒素 (N)	<0.002	0.01
スルファミン酸 (NH ₂ SO ₃ H)	<0.002	0.005
カドミウム (Cd)	<0.000003	0.000075
ニッケル (Ni)	0.00002	0.005
クロム (Cr)	0.000006	0.05
チタン (Ti)	<0.0002	0.02
水銀 (Hg)	<0.00000003	0.00005
鉛 (Pb)	0.000003	0.003

単位: %

※有害成分の分析結果は、肥料有効成分(= <溶性りん酸とアンモニア性窒素の合計)1%に対する有害成分の含有率(%)として表記した。

参考文献

- 1) 米田孟弘: 島根県における造粒脱りん (MAP) 施設の現況, 再生と利用, **1999**, Vol.22 (No.84), 78-81.
- 2) 飯島 宏: MAP法におけるりん・窒素の回収と利用, 下水道協会誌, **2008**, Vol.45 (No.553), 20-23.
- 3) 加藤俊輔: 汚泥再生処理センター整備事業の促進への取組みと資源化技術について, **2003**, JEFMA, No.48, 一般社団法人日本環境衛生施設工業会ホームページ, http://www.jefma.or.jp/jefma/48/image/odei_saisei.pdf (2017.6.19アクセス)
- 4) 松下知広: MAP法によるリン回収, リン資源の回収と有効利用, サイエンス&テクノロジー (株), **2009**, 128-136.
- 5) 中村貴昭, 中林 昭, 中村 剛: 消化汚泥からのMAP法によるリン回収実験報告, 第43回下水道研究発表会講演集, **2006**, 434-436.
- 6) 松下知広, 中村 剛, 大地佐智子: MAP法による消化汚泥配管のスケール抑制に関する検討, 下水道協会誌, **2013**, Vol.50 (No.609), 101-108.
- 7) 川端 優: 消化汚泥へのMAP法の適用—送泥管のスケール防止とリン回収—, 下水道協会誌, **2010**, Vol.47 (No.573), 26-28.
- 8) 一般財団法人 日本環境衛生センター: 廃棄物処理技術検証事業, 日本環境衛生センターホームページ, <http://www.jesc.or.jp/activity/tabid/248/Default.aspx> (2017.7.18アクセス)
- 9) 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料登録銘柄検索システム, FAMICホームページ, <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub4.html> (2017.7.18アクセス)

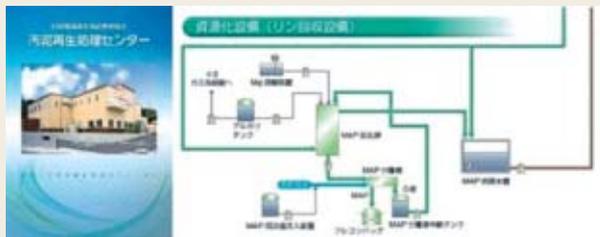


図11 紀南環境衛生施設事務組合
汚泥再生処理センターパンフレット抜粋

5. 結 言

リン回収装置「フォスニックス®」は、消化脱水ろ液を対象とする富栄養化対策としての設備を発端とし、消化汚泥を直接処理するスケール対策設備、汚泥再生処理センターにおける資源化設備と、その適用範囲を広げてきた。今後も資源循環型社会に貢献できる技術である。

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 環境事業本部
開発センター WSプロジェクトグループ
松下知広
Tel: 0774-71-8745 Fax: 0774-71-8746
e-mail: t_matsushita@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Environment Business Headquarters
Business & Product Development Division
Tomohiro Matsushita
Tel: +81-774-74-8745 Fax: +81-774-71-8746
e-mail: t_matsushita@hitachizosen.co.jp



松下 知 広



大地 佐智子



中 村 剛



高野 剛彦