4　廃石膏を利用したリン回収装置の処理性能評価

倉本恵治，宗綱洋人，花ヶ崎裕洋，末村紘志，下原伊智朗，西井啓典*，築井良治*

Treatment performance of phosphate recovery system from digestion dehydrating filtrate by waste gypsum

KURAMOTO Yoshiharu, MUNETSUNA Hiroto, HANAGASAKI Hiromi, SUEMURA Hiroshi, SHIMOHARA Ichiro
NISHII Akinori* and TSUKUI Ryouji*

Waste gypsum board is generated by building scraps and the majority of parts are reclaimed. On the other hand, it is concerned that the sources of phosphate ore deposit could disappear, and there have been developed phosphorus recovery technology from sewage and sewage sludge. For the purpose of recycling waste gypsum board, it was investigated to collect the phosphorus compound from the filtrate of digester sludge.

In this study, the processing performance of the removal treatment reactor of phosphorus set up in the sewage treatment facility was investigated. The system exhibited excellent performance in phosphorus removal, achieving 85% removal rate at a reaction time of 20 min. The phosphorus compound was satisfied quality standard of fertilizer.

キーワード：廃石膏，リン回収，資源化処理，脱水ろ液

1　緒　　言

建築物の解体等に伴い大量の廃石膏ボードが排出されるが，そのほとんどが埋め立て処分されている状況にあり，今後ますます排出量の増加が予想されている。一方，わが国は，生活や社会活動に必要となるリンのほぼ100%を輸入に頼っている。このため，リンが豊富に含まれる下水処理場の排水や汚泥からリンを除去・回収する技術が関心を集めている。また，廃石膏を利用して下水からのリン回収技術を開発することにより，廃石膏の有効利用を拡大するとともに，リン資源安定供給の面でも有効な手法を提供することが可能となる。

これまで，当センターでは廃石膏を使用して消化汚泥脱水ろ液からのリン酸カルシウム化合物を回収する方法について検討してきた[1),2)]。ここでは，県内浄化センター内に設置した実験装置による消化汚泥脱水ろ液中のリン処理性能について検討した結果を報告する。

2　実験方法

2.1　装置概要および運転条件

実験装置の概要を**図１**に，外観を**写真１**に示す。装置は，実際に行われている下水処理工程から出る脱水ろ液の処理を想定して 1/100 スケールで製作しており，前段反応槽（320L），後段濃縮槽（80L）で構成される。汚

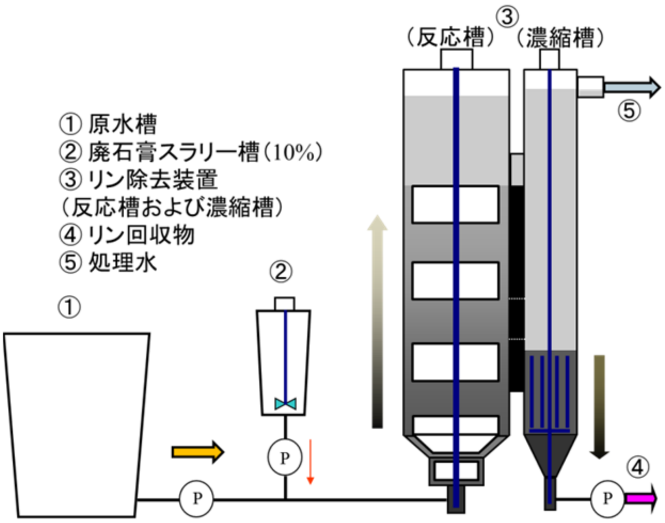

図１　実験装置概要

写真１　装置外観

*水ｉｎｇ株式会社

泥処理棟内の脱水機から採取し，原水槽に貯留した脱水ろ液に 10%に調製した廃石膏スラリーを供給して任意時間反応させた後，濃縮分離する。反応したリン化合物は，濃縮槽下部から一定時間間隔毎にポンプで引抜く。反応時間は，両槽間の隔壁の高さと流速で制御した。脱水ろ液は，pH8.0 付近でほぼ中性であり，約 200mg/L のリンが含まれている。装置立ち上げ時は，１日５時間の間欠運転を行い，その後平日 24 時間連続供給による運転を実施した。

2.2　分析方法

原水槽内脱水ろ液（原水）および濃縮槽上部処理水を採水し，水質分析に供した。リン濃度の分析は，１%硝酸酸性とした後，ICP 発光分析装置（ICPS-7510；(株)島津製作所製）を用いて測定した。pH は，pH 計（HM-20P；東亜ディーケーケー(株)製）で測定した。

回収したリン化合物は，バケツで計量し，乾燥した試料を回収物中のリン濃度測定に供した。リンなどの組成分析は，走査型電子顕微鏡（JSM-820；日本電子(株)製）を用いて定量し，結晶構造は，Ｘ線回折装置（UltimaⅣ-185，(株)リガク製）を用いて同定した。また，ヒ素，カドミウムの微量成分は，ICP 発光分析装置で測定した。

３　結果と考察

3.1　反応時間とリン除去性能

間欠運転条件における原水と処理水のリン濃度およびリン除去率を**図２**に示す。ここで，リン除去率（%）＝（原水リン濃度－処理水リン濃度）/（原水リン濃度）×100　とした。原水のリン濃度が 100-200mg/L と変化したが，55 日目まで反応時間 60min でリン除去率は概ね 85%で安定して推移した。この期間における pH は，原水 7.5～8.8，処理水は 6.8～8.0 の間で推移し大きな変化はなく，リン除去への影響は見られなかった。運転開始から 10,25,34,47 日目におけるリン回収物のＸ線回折結果を**図３**に示す。ヒドロキシアパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$）のピークが確認でき，主たる生成物であることが示唆された。

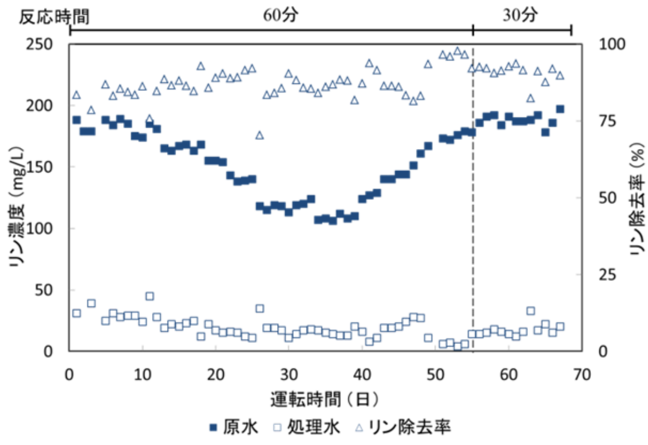

図２　リン濃度および除去率の経日変化

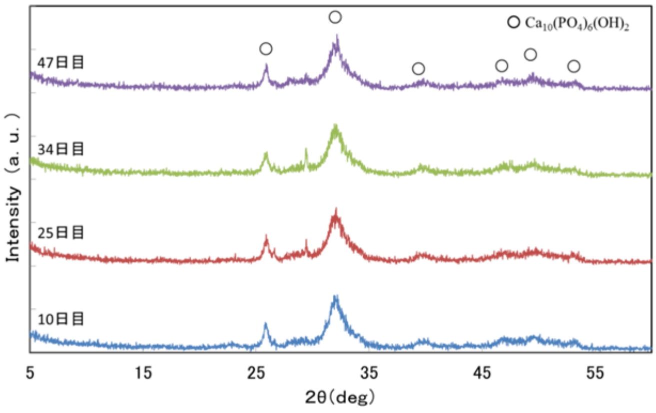

図３　回収物のＸ線回折結果

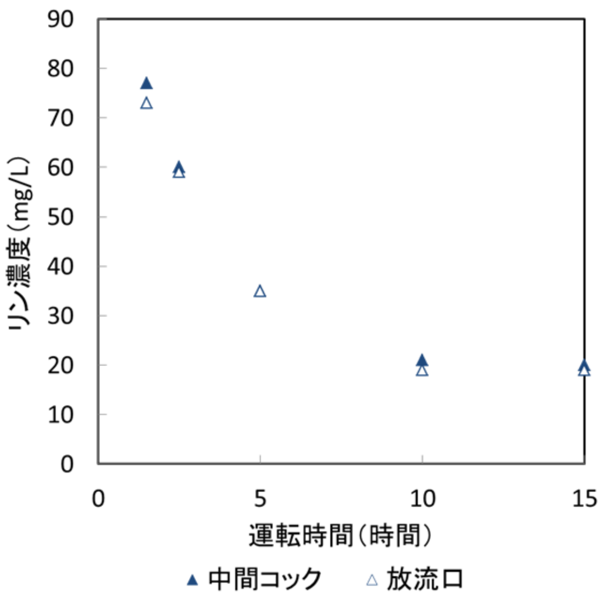

図４　反応槽中間のリン濃度変化（26 日目）

運転期間中一時停止し，再立上げ時（26 日目）に反応槽に設けた中間サンプリング口より採取して，反応時間の影響を確認した結果を**図４**に示す。反応槽のサンプリング口と放流口で採取した検体中の溶存態リン濃度を装置運転開始時から 1.5，2.5，5，10，15 時間後にサンプリングして分析した。その結果，両検体ともほぼ同じリン濃度であり，中間サンプリング口位置までで，ほぼ反応が終了していると推測されたため，56 日目以降反応時間 30min に短縮して運転を継続した。この期間においても，85%のリン除去が可能であった。

また，予備実験より廃石膏の添加モル比は，原水のリン濃度：廃石膏＝1:3 として運転を始めたが，運転 37-

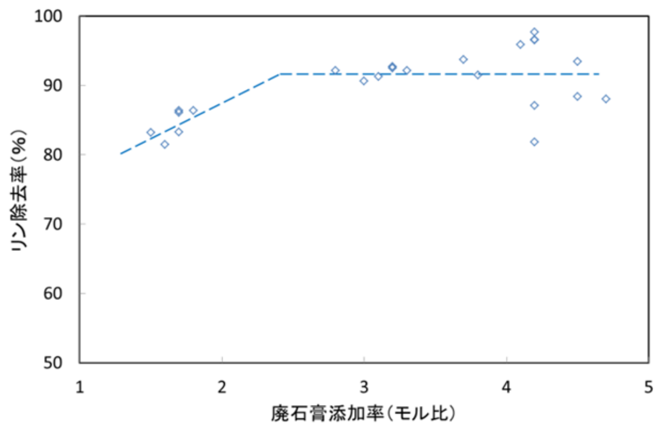

図５　廃石膏添加率とリン除去率の関係

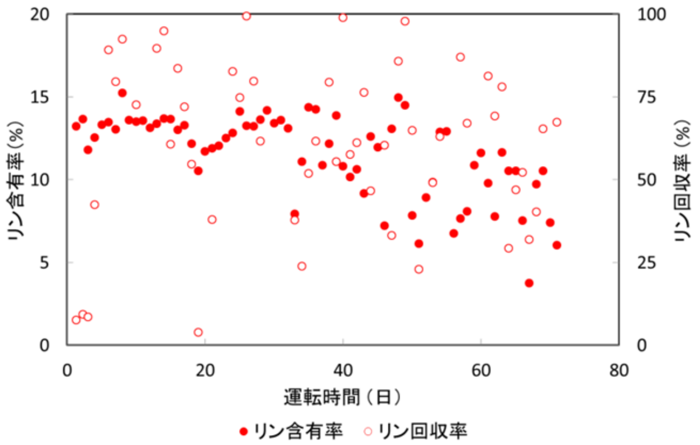

図７　リン回収率と含有率の経日変化

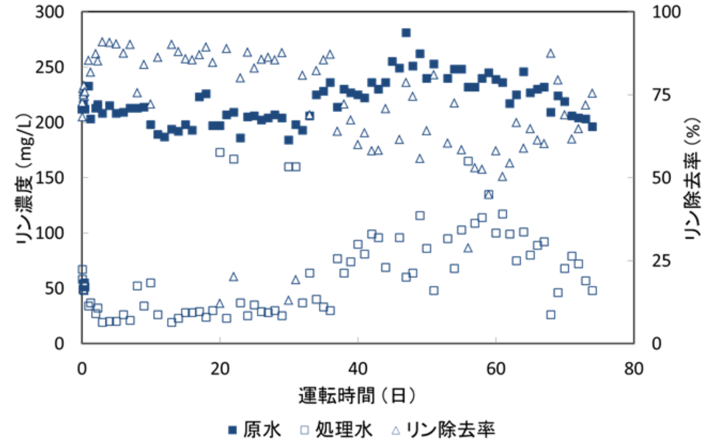

図６　リン濃度および除去率の経日変化

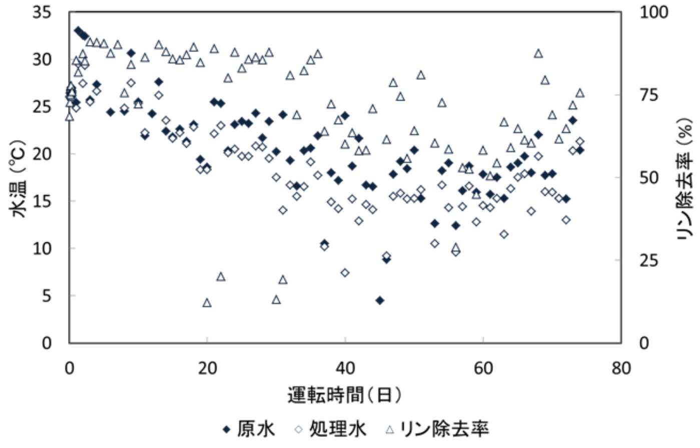

図８　水温およびリン除去率の経日変化

60日目の期間における廃石膏添加量の影響について検討を行った。廃石膏の添加モル比と除去率の関係を**図５**に示す。当初設定の石膏添加率が３以上ある場合は，処理水リン濃度は約 15mg/L 以下となり，十分反応が進み除去率も高いことが確認できた。しかし添加モル比が２以下に低下すると，処理水のリン濃度が高くなり，除去率が低下する傾向が見られた。原水リン濃度が 250mg/L 以上に上昇すると石膏添加率が２以下となるので，リン除去率を高く保つには，廃石膏スラリーの添加量を変化させる必要があると考えられる。

3.2　連続供給による装置性能

次に，平日 24 時間連続供給による運転を行った。原水と処理水のリン濃度およびリン除去率を**図６**に示す。間欠運転により，反応時間 30min で処理可能であったため，20min の条件で運転を開始した。37 日目までは，リン除去率は概ね 85％で安定して推移した。しかし，37日目以降反応が不充分となりリン除去率が低下した。

また，この期間中のリン回収率と回収物中のリン含有率を**図７**に示す。ここでのリン回収率（％）＝（回収物中のリン）／（原水から除去されたリン）×100 とした。リン回収率は変動があるが，約 80％で原水中のリンを固形物として沈殿回収できた。回収物中のリン含有率は 13％前後で安定していたが，37 日目以降リン除去が不十分となったため，リン含有率は減少した。

運転 38 日目以降，装置を停止し再立上げ操作を行ったが，リン除去性能が回復することはなかった。この期間における原水と処理水の水温およびリン除去率を**図８**に示す。運転開始から水温が徐々に低下する傾向がみられる。リン除去が不十分となった 38 日目以降は，処理水温度が 20℃以下となっており，除去率が低下することが確認された。本反応においては，温度（季節）変化に伴い，運転条件を制御する必要があることが示唆された。

3.3　リン酸肥料成分としての分析結果

日本で輸入されるリン鉱石の約８割はリン酸肥料として利用されていることから，回収したリン化合物の用途としてリン酸系肥料やその原料への適用性を検討した。リン回収物を肥料として活用するためには，肥料取締法に基づく登録を受ける必要がある。同法律で規定される「副産リン酸肥料の公定規格」で示されている項目について，分析した結果を**表１**に示す。く溶性リン酸の最小

表１　リン回収物中の主要成分分析結果

（肥料取締法に基づいた副産リン酸肥料公定規格）

項　目	リン回収物	副産リン酸肥料の基準
く溶性リン酸（P_2O_5として）	34 %	15 %以上
ヒ素*	<0.0004%	0.004%以下
カドミウム*	<0.000015%	0.00015%以下
カルシウム	31 %	−
硫酸（SO_4）	1.3 %	−

＊く溶性リン酸1%あたり

含有量（15%以上）並びに有害成分であるヒ素，カドミウムについて公定規格を十分に満足しており，肥料あるいは肥料原料として有効利用できる可能性があった。

４　結　　言

実験装置を用いて消化汚泥脱水ろ液中のリン処理性能について検討し，以下の知見を得た。

1）脱水ろ液（原水）に対し，10%の廃石膏スラリー溶液をモル比で３倍量添加し，反応時間20minで85%のリン除去が可能であった。

2）リン回収物は，ヒドロキシアパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$）が主たる生成物であることが示唆された。

3）各水温とリン除去率の関係から，本反応においては，温度低下に伴い，リン除去率が低下すると考えられた。

4）得られた回収物中の肥料成分としてのリン含有量はく溶性リン酸として約 34%（P_2O_5）であり，肥料あるいは肥料原料として使用可能であった。

本反応においては，リンの除去性能は，温度（季節）変化に影響を受けるため，年間を通じて安定的な処理を行うには反応時間などの運転条件を制御することが必要である。

文　　献

1）倉本恵治他：第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会論文集(2011)，197-198

2) 倉本恵治他：広島県立西部工技研究報告，54(2011),13