

資源回収型下水処理法の基礎研究*

高島 正信^{*1}

Fundamental Study on Wastewater Treatment Technology with Resource Recovery

Masanobu TAKASHIMA^{*1}^{*1} Faculty of Engineering, Department of Architecture and Civil Engineering

A fundamental study was conducted on the municipal wastewater treatment technology with resource recovery. Here, organic particles in wastewater were separated with sieves, and nitrogen and phosphorus were recovered as ammonia and orthophosphate, respectively, by adsorption. The sieving of wastewater revealed that the particle size of 22 μm or larger consists of 92% of suspended solids. The maximum adsorption capacity was 17 mg-N/g-adsorbent for the ammonia-zeolite system, and 0.89 mg-P/g-adsorbent for the phosphate-water treatment sludge system. A column experiment showed that the linear velocity of 0.1 m/h or less is recommended for continuous operation. Better adsorbents and experimental conditions should be further investigated for efficient nutrient recovery.

Key Words : Adsorption, Resource Recovery, Sieving, Wastewater, Water Treatment Sludge, Zeolite

1. 緒 言

今日、石油、石炭、天然ガス等の化石燃料の使用は地球温暖化防止の観点から好まれず、徐々に再生可能エネルギーへ移行している。また、リンは生物にとって必須の元素であるが、短かければ今後数十年での枯渇が心配されている。窒素については、大気中に窒素ガスとして膨大な量が存在しているが、窒素ガスは不活性であるため使用しにくい。そのため、ハーバー・ボッシュ法によって窒素ガスをアンモニアに転換しているが、この方法は高温高压下で行われるため膨大なエネルギーを消費する。具体的には、地球上のエネルギー消費量の1%以上が、このアンモニア合成に使用されていると言われている¹⁾。また、アンモニアは、水素キャリアとしてエネルギー源となりうることに近年注目が集まっている。

人間活動によって排出された下水には、有機物、窒素およびリンが含まれているので、上述のような背景から、国土交通省もこれら物質を回収・有効利用する将来ビジョンを打ち出している。本研究は、下水から効率的に有用物質を回収するための基礎研究を行うことを目的とした。特に今回は、下水からの浮遊物質(SS)の除去および窒素・リンの吸着による回収を中心に検討を行った。

2. 従来の下水処理法

下水中の有機物、窒素およびリンは、様々な形態で存在している。粒子の大きさから区別すると、約1 μm を境にして浮遊性(懸濁性)と溶解性に分かれる。化学形態で区別すると、窒素はタンパク質、アミノ酸およびアンモニア、リンは有機態とリン酸が主体である。

下水の処理は、沈砂池、最初沈殿池、反応槽(エアレーションタンク)、最終沈殿池、塩素接触槽の順に下水を

* 原稿受付 2021年4月16日

^{*1} 工学部 建築土木工学科

E-mail: takasima@fukui-ut.ac.jp

流す過程で行われる。流入した下水は、まず、沈砂池で大きなゴミが取り除かれ、土砂が沈殿させられる。次に、最初沈殿池で下水をゆっくり流し、下水に含まれる沈みやすい粒子を沈殿させる。反応槽では、下水と活性汚泥に空気を送り込み、6～8時間ほど混合攪拌することによって、下水中の有機物を微生物が分解し、一部は微生物に付着され、沈降しやすいフロックになる。最終沈殿池では、反応槽でできた活性汚泥のフロックを3～4時間かけて沈殿させ、上澄み（処理水）と汚泥とに分離させる。塩素接触槽では、処理水を塩素消毒して大腸菌等を消毒してから、川や海に放流する。

下水に含まれるリンおよび窒素については標準的な活性汚泥法とは別の除去・回収方法が必要となり、それらを Table 1 にまとめる。どちらの元素についても物理的、化学的または生物学的な除去・回収法が存在し、表 1 から除外してあるが、物理的な沈殿によって懸濁性の物質が除かれればそれに応じた除去がある。また、低濃度までの除去を達成しながら純物質に近い形で元素を回収するのは難しく、特に窒素については、除去方法の主流である活性汚泥変法（生物学的脱窒法）では窒素が窒素ガスとして下水から除去されるので、回収が困難である。

Table 1 Removal and recovery technologies for phosphorus and nitrogen in wastewater

	Technology	Removal*	Recovery**
Phosphorus	Crystallization		○
	Electrodialysis	○	
	Coagulation	○	
	Bio-sorption by activated sludge	○	
	Adsorption	○	○
Nitrogen	Ammonia stripping		○
	Breakpoint chlorination	○	
	Activated sludge denitrification	○	
	Adsorption	○	○
	Bio-accumulation by algae and plant	○	○

*Removal: possible to remove to low levels.

**Recovery: possible to recover as almost pure materials.

3. 検討した下水処理システム

検討した資源回収型下水処理システムを Fig. 1 に示す。下水処理におけるエネルギー回収の中心は、汚泥の嫌気性消化である。このため、まず第 1 段階の固液分離においてふるい分離を採用し、できるだけ多くの浮遊物質（SS）を汚泥側に移行し、汚泥処理系の嫌気性消化において消化ガス発生量を増大させる。また、水処理系の負担が軽くなることによって、ばっ気に必要なエネルギー量を節約することも可能となる。

第 2 段階では、ふるい分離によって SS がほぼ除かれた下水を好気性生物処理し、有機物を除去するとともに、膜分離を組み合わせる次の吸着ろ過のために SS を除去する。また、タンパク質やアミノ酸はアンモニアに転換されるが、このときアンモニアが硝酸・亜硝酸まで硝化されないように留意する必要がある。

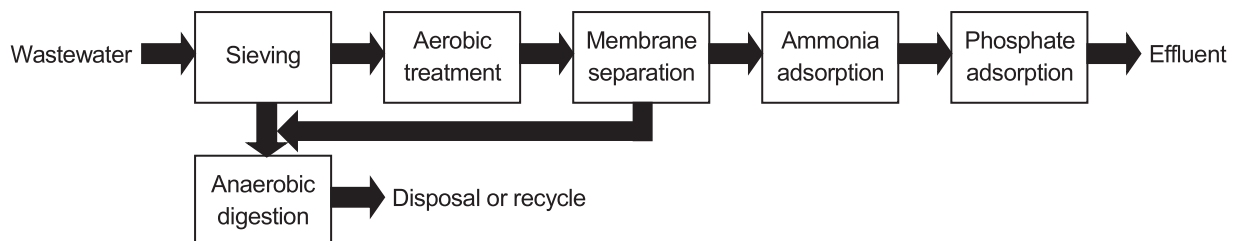


Fig. 1 Resource recovery wastewater treatment system examined

最終の第3段階では、アンモニア吸着剤とリン酸吸着剤を直列に配置し、それら栄養塩類を吸着によって除去する。吸着後、適当な溶出液（一般に酸またはアルカリ溶液）を用いて溶出操作を行えば、吸着させた物質を回収することができる。

4. 実験方法

4.1 供試下水

実下水は、福井市日野川浄化センターにおいて、最初沈殿池手前（スクリーン後）で採取した。

好気性生物処理には大量の実下水が必要となるため、今回はこの目的に人口下水を代用した。用いた人工下水は、稲森ら²⁾が長年使用してきたペプトン系人工下水（BOD 濃度約 10,000 mg/L, Table 2）である。これを 100 倍希釈し、BOD 濃度約 100 mg/L に調節して流入させた。また、窒素濃度が低かったため、塩化アンモニウム（ NH_4Cl ）2.0 g/L を原液に追加した。

4.2 ふるい分離

実下水のふるい分離は、53, 106, 250, 500, 1,000 μm の金属ふるいと孔径 11 μm （Whatman No.1）および 22 μm （Whatman No.5A）のろ紙を用いて実施した。ふるい分離後、ろ液の SS を測定した。

4.3 カラム吸着

吸着カラムとして、内径 11 mm、長さ 50 mm のアクリル樹脂製カラムを用いた。アンモニア吸着剤としては、最も一般的なゼオライト（天然ゼオライト 5～10 mm；（株）チエ）を採用し、粉碎して粒度 0.6～2.0 mm に調整後、カラム当たり 10 g 乾重（Dry weight; DW）投入した。

リン酸吸着剤は、産業廃棄物のリサイクルとして福井市九頭竜浄水場から排出された浄水汚泥（Water treatment sludge; WST）を採用した。この場合も粉碎して粒度 0.6～2.0 mm、投入量は 10 g 乾重とした。実験条件を Table 2 に示す。

Table 2 Experimental conditions for column adsorption

Run	Approximate linear velocity (m/h)	Zeolite	WTS
1	1.0	10 gDW	10 gDW
2	0.5		
3	0.1		

4.4 吸着平衡

アンモニアゼオライトおよびリン酸ゼオライトの吸着平衡関係は、複数の三角フラスコに約 20 mg-N/L のアンモニア溶液または約 1 mg-P/L のリン酸溶液 100 mL と質量を変化させた吸着剤を投入し、平衡時間 5 日以上、振とう速度 100 rpm, pH7.1～7.5 の条件で回分式で決定した。pH 調整には希 HCl と希 NaOH の溶液、ろ液作成には 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いた。

5. 実験結果と考察

5.1 実下水のふるい分離

Fig. 2 に実下水のふるい分離の結果を示す。図より、22～53 μm 、500～1000 μm および 1000 μm 以上の分画で SS の存在量が高いことが分かる。22 μm 以上の SS の割合は 91.6% を占めることから、90% 以上の SS を汚泥処理系に移行させるには、およそ 22 μm 以上の SS を分離できる装置の開発が求められる。

5.2 アンモニアとリン酸の吸着平衡

回分実験による吸着平衡関係は、飽和吸着量が得られる式(1)のラングミュア式を採用することとし、実験結果

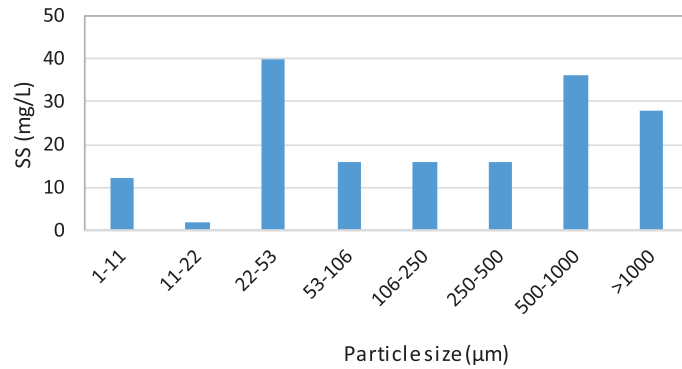


Fig. 2 Particle size distribution of wastewater

を Fig. 3 にプロットする。

$$q = q_{\max} KC / (1 + KC) \quad (1)$$

ここで、 q : 吸着量 (mg/g 乾重), C : 平衡濃度 (mg/L), q_{\max} : 飽和吸着量 (mg/g 乾重), K : 定数. 得られた定数を Table 3 にまとめる.

天然ゼオライトのアンモニア吸着量は 5~10 mg-N/g 乾重程度と報告されており³⁾, 今回の飽和吸着量 (17 mg-N/g 乾重) はやや高い値が得られた.

浄水汚泥のリン酸吸着能力を詳しく調べた報告として Yang et al.⁴⁾があり, 吸着能力は pH に依存し, pH7.0 で 2.4 mg-P/g 乾重, pH 8.5 で 0.8 mg-P/g 乾重であった. これらの値は本研究で得られた飽和吸着量 (0.89 mg-P/g 乾重) に近いことから, 浄水汚泥の出所が違っても吸着能力は同等であることが示唆された.

5.3 アンモニアとリン酸のカラム吸着

線速度約 0.95, 0.46 および 0.07 m/h の実験経過を Fig. 4 に示す. 図からわかるように, 線速度の高い 0.95 と 0.46 m/h では数日以内にアンモニアとリン酸は高濃度で流出した.

各条件におけるカラムの破過時間をまとめたものを Table 4 に示す. カラム実験における破過時間 t_b (日) は, 次式より推定される³⁾.

$$t_b = q_e \times M / \{Q \times (C_o - C_b) / 2\} \quad (2)$$

ここで、 q_e : 平衡吸着量 (mg/g 乾重), M : 吸着剤量 (g 乾重), Q : 流量 (L/日), C_o : 流入濃度 (mg/L), C_b : 破過濃度 (mg/L).

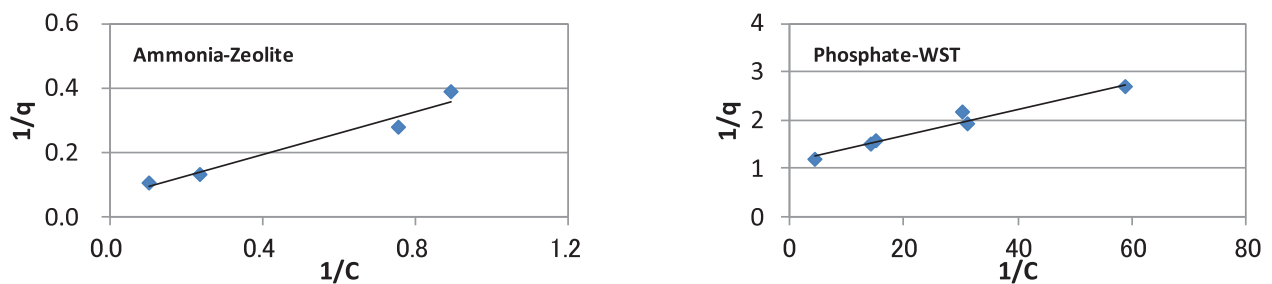


Fig. 3 Adsorption isotherm

Table 3 Langmuir constants obtained

	q_{\max} (mg/gDW)	K (—)	Coefficient of determination, R^2
Ammonia—zeolite	17	0.18	0.96
Phosphate—WTS	0.89	41	0.96

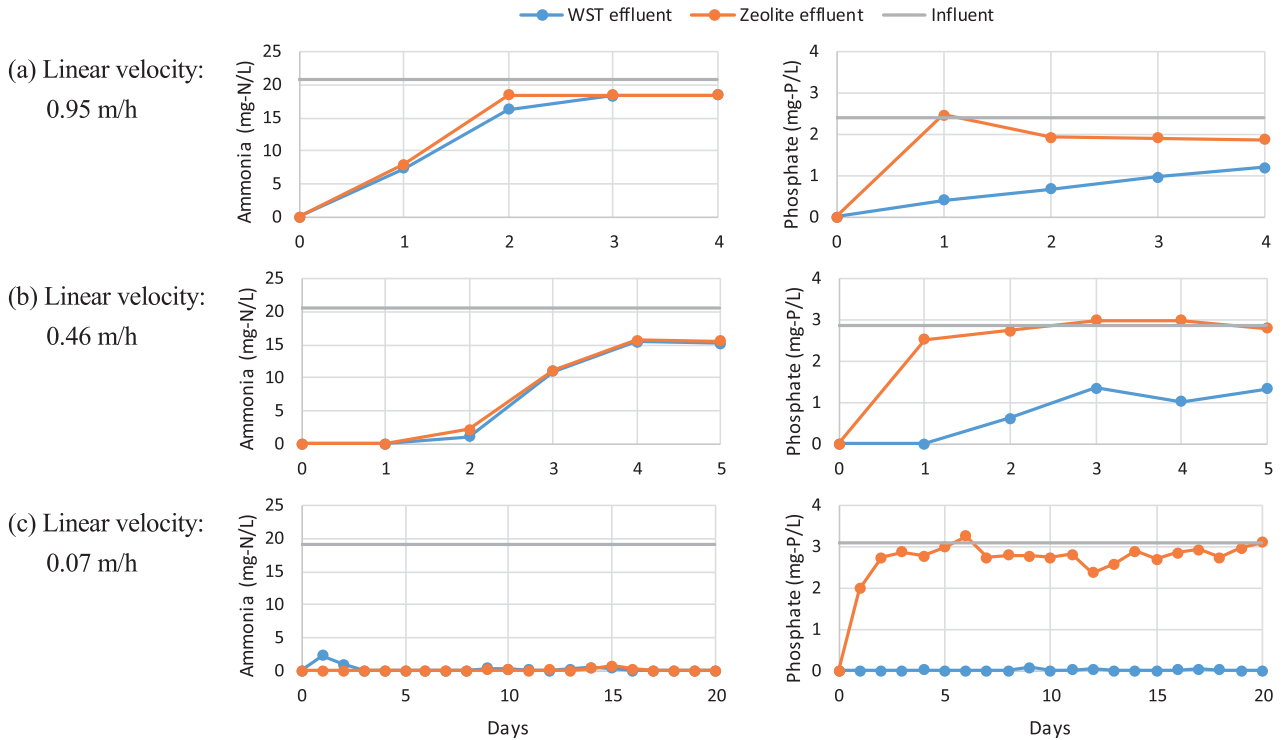


Fig. 4 Time course of column adsorption

Table 4 Breakthrough time obtained in column adsorption
(The values in parentheses were estimated from the batch experiment)

Run	Linear velocity (m/h)	Breakthrough time (day)	
		Ammonia	Phosphate
1	0.95	0.7 (6.3)	1.3 (4.4)
2	0.46	2.3 (12.8)	1.8 (7.2)
3	0.07	>20 (67.2)	>20 (45.4)

一般に、下水の窒素・リン除去における処理水目標濃度は、全窒素が 10 mg-N/L 以下、全リンが 1 mg-P/L 以下とされることが多いので、ここでは破過濃度をアンモニアは 5 mg-N/L、リン酸は 0.5 mg-P/L に設定した。Table 4 のカッコ内の値は吸着平衡実験から推定される破過時間であるが、線速度 0.95 と 0.46 m/h では、実際の破過時間は吸着平衡からの推定値より 1/9～1/3 と小さかった。この理由として 1) 吸着剤の吸着速度が遅い（吸着平衡実験は純粋なアンモニアまたはリン酸溶液を用い、ほぼ平衡に達するまで実施）、2) 流入水中の水質成分が吸着を妨害する、などが推定される。一方、線速度 0.07 m/h では、実験途中であったが 20 日間にわたり破過が観察されず、良好な処理が続いた。

以上の結果を総合すると、カラム吸着は線速度の影響を強く受けると考えられる。ゼオライト、浄水汚泥の両者とも、およそ 0.1m/h 程度まで小さくならないと十分に吸着能力を発揮できなかった。しかしながら、下記のようにリン酸イオンについては様々な吸着剤が提案されている一方で、アンモニアイオンを選択的に吸着できるのは実質的にゼオライトしか候補がない³⁾。

近年開発された合成リン吸着剤においては、平衡吸着量として 100 mg/g 程度の吸着量、カラム内接触時間として 3 分以内（線速度約 4 m/h に相当）の吸着速度が報告されていることから^{5),6)}、浄水汚泥は吸着量、吸着速度ともに低いと判断される。今回、安価な天然ゼオライトと産業廃棄物のリサイクルとして浄水汚泥を適用したが、それらの実用化は低めの吸着能力と優れた経済性・環境配慮性との相対評価に委ねられると思われる。

6. 結 論

本研究では、実下水または人工下水を用いて、SS のふるい通過、アンモニアおよびリン酸のカラム吸着という資源回収型下水処理法について検討した。

- (1) 実下水を用いたふるい通過では、22 μm 以上の粒子が約 92% を占めることが分かり、これを満たすふるい通過装置の開発が求められた。
- (2) 吸着平衡実験より、ゼオライトの飽和アンモニア吸着量 17 mg-N/g 乾重、浄水汚泥の飽和リン酸吸着量 0.89 mg-P/g 乾重が得られた。
- (3) カラム吸着実験を約 0.95, 0.46 および 0.07 m/h の線速度で実施したところ、線速度の影響を強く受け、両方の吸着剤とも 0.1 m/h 程度まで下げた方がよいことが分かった。

今後は、より吸着能力の優れた吸着剤や他の回収法について検討する必要がある。また、吸着剤からのアンモニアとリン酸の溶出・回収についても確認する必要がある。

謝 辞

実下水および浄水汚泥を提供して下さった福井市下水道部、中村正建設（株）に感謝いたします。

参考文献

- (1) 山路達也，日本発！ 世界を変えるエコ技術（2011），ポット出版。
- (2) 須藤隆一編，環境微生物実験法（1988），講談社サイエンティフィック。
- (3) 村田恒夫編著：下水の高度処理技術（1993），理工図書。
- (4) Y. Yang, Y. O. Zhao, A. Q. Babatunde, L. Wang, Y. X. Ren, Y. Y. Han, “Characteristics and mechanisms of phosphorus adsorption dewatered alum sludge”, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 51 (2006), pp. 193-200.
- (5) 清水正，“高速リン吸着剤を利用した下水からのリン資源化”，水環境学会誌，Vol. 34 (2013)，pp. 21-25.
- (6) 辻秀之，河野龍興，山本勝也，辻幸志，橋本敏一，“肥料利用を目指したリン吸着剤の開発”，下水道協会誌，Vol. 49 (2013)，pp 101-106，.

(2021 年 9 月 13 日受理)