

発酵産業におけるリン回収

日高 寛真

発酵産業では、微生物の働きにより、アミノ酸調味料、核酸調味料、製パン用酵母などの食品素材から、医療用のアミノ酸、抗生物質や各種医薬バルク製品まで、私たちの生活に必要なさまざまな製品が製造されている。発酵工程では、微生物の生育に必要な窒素成分やリン酸などを多く含む培地が使用される。微生物が使い切れなかった窒素成分やリン酸は、イオン交換樹脂工程、脱色工程、濃縮晶析工程、結晶分離工程といった精製工程から排出される廃水中に残存する。

協和発酵バイオの主力発酵工場（山口事業所防府および山口事業所宇部）は、瀬戸内海沿岸にある。瀬戸内海は、日本の代表的な閉鎖性海域であり、1970年代に多発した赤潮発生の防止のため、COD（化学的酸素要求量）・窒素・リンの排出総量を規制する排水規制が行われている。そのため、発酵工場にとって廃水処理技術は重要な開発課題のひとつであり、当社でも発酵母液（高濃度廃水）の肥料化技術や中濃度廃水の脱窒素脱リン生物処理技術の開発と実用化に取り組んできた。本稿では、これまでの当社の取組みを、発酵産業におけるリン回収の事例として紹介する。

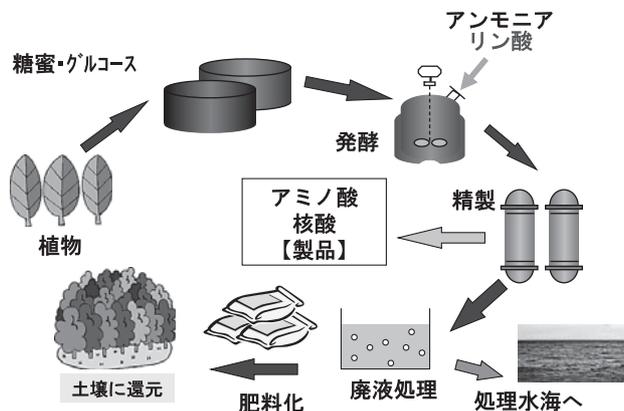


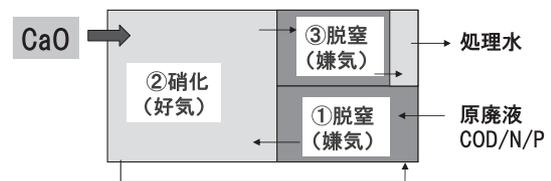
図1. 発酵工業の資源リサイクル模式図

リン回収技術開発の経緯

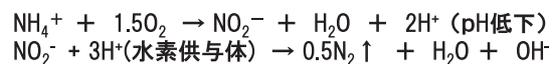
発酵母液（高濃度廃水）を主原料に用いた肥料は、窒素、リン酸、カリの主要肥料成分に加えて、有機質による肥料効果も得られ、有機化成肥料「KH肥料」として、野菜や果物など多くの作物の栽培に使用されてきた。また、山口事業所防府の廃水処理設備は、10万人規模の下水処理場と同じ規模であり、中濃度廃水の脱窒素脱リン生物処理プロセスを日々厳しく運転管理することで、海域への排出規制を遵守してきた（図1）。

しかし、大型バルク製品の製造休止にともない、発酵母液（高濃度廃水）のKH肥料製造が2003年に中止となった。ところがその後、発酵工場の高稼働が続き、廃水処理へのリン負荷が高まる一方で、排水総量規制の5年ごとの見直しにより、COD、窒素、リンについてますます排出規制が強化される傾向にあった。

従来の生物処理硝化脱窒プロセス（図2）でのリン除去機構は、化学的脱リン法であり、Caとリン酸が不溶塩を生成することを利用している¹⁾。しかし、リン酸の排水規制遵守のために、リン酸の除去率を上昇させようとすると、曝気槽内のpHを上げるために、CaOを多く投入する必要がある。この場合、副反応である炭酸カル



● 硝化・脱窒反応



● リン不溶化反応

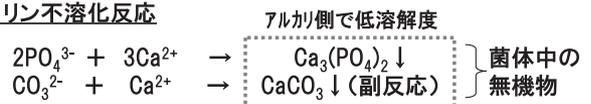


図2. 従来の硝化脱窒プロセスでのリン除去機構

シウムの生成量が増加し、活性汚泥中の無機成分が増加する。一方、廃水処理で副生する汚泥は乾燥して有機肥料原料として供給するため、肥料成分である窒素・リン成分の数値に肥料登録上の制約があり、無機成分の増加による成分の数値の低下が懸念された。

また、余剰の活性汚泥は脱水後、セメント原料化処理することもあるが、リンはセメントに悪影響を与える成分でありその含有率に制限があるため、リンの別処理が望まれていた。さらに、リン資源は世界的に不足傾向にあり、また、資源ナショナリズムや四川大地震により中国の輸送網が影響を受けたことなどから、近年リン鉱石の価格上昇が進んでいる。

こうした背景から、排水規制を守り汚泥乾燥品の肥料成分を維持する方法について、山口事業所防府の生産技術研究所で鋭意検討を行った。その結果、生物処理へのリン負荷を軽減する目的で、リンが高濃度の廃水区分のみを集約し、そこに新たにリンを除去するプロセスを導入することが提案された。さらに、資源リサイクルの考えからも回収物のリン含有率をリン鉱石並みに確保できれば、リン酸製造の原料として再利用できる可能性も見込まれた。

リン回収試験

実験室スケールでの検討を行った結果、図3のリン酸回収プロセスを決定し、山口事業所防府の排水処理設備に、脱リン試験設備を2006年10月に建設した。この設備を用いて同年11月から運転条件の最適化や回収スラッジ成分の安定化など、さまざまな試験運転を行い、運転を定着させた。本設備の主な構成は、廃液にカルシ

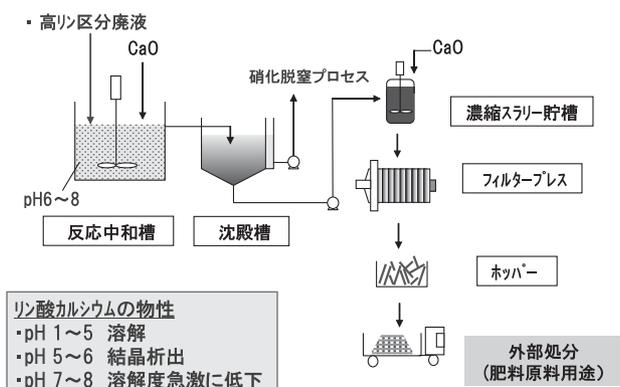


図3. リン酸回収プロセス

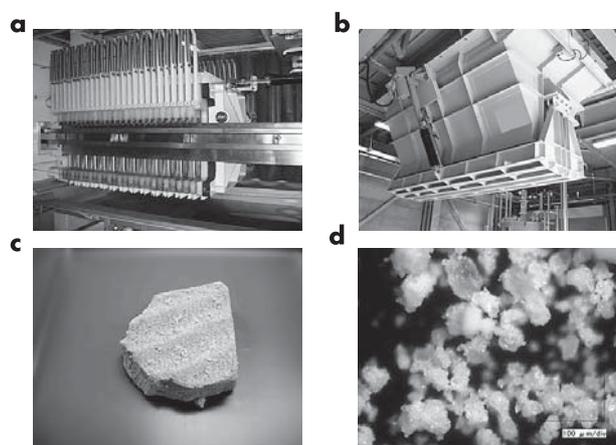


図4. 導入されたリン回収設備。a: フィルタープレス, b: ホッパー, c, d: 回収された脱水ケーキと顕微鏡写真。

ウムを加えリン酸カルシウムを析出させる反応中和槽、析出した結晶を沈殿分離する沈殿槽、沈殿物を脱水するフィルタープレス（図4a）、脱水リンケーキを貯めるホッパー（図4b）からなる。図4c, dは、試験運転中に回収された脱水リンケーキとその顕微鏡写真であるが、大型のリン酸カルシウム結晶が得られていることがわかる。得られた結晶の成分分析結果を見ると、乾物基準P₂O₅含量が約29%と、輸入されるリン鉱石に匹敵する含量のリン酸カルシウムが得られていた（表1）。

ちなみに、汚泥乾燥品ではP₂O₅含量は2~3%であり、活性汚泥で回収する方法と較べて、10倍ほど含有率の向上が認められた。現在、取得された脱水リンケーキは、主に農業資材として処理しているが、リン含量が高いため脱水リンケーキを乾燥させて、肥料原料としても有価で売却している。また、発酵工場の生産品目が同一ではないため厳密に比較できないが、リン回収プロセスの導入前と較べて工場からの排水中のリン濃度が半分以下となり、リン酸回収設備が瀬戸内海の環境保全にも効果を上げた。

表1. 脱水リンケーキおよび、リン鉱石リン含量

	脱水リンケーキ		リン鉱石産地		
	実測値		モロッコ	ブラジル	アメリカ
P ₂ O ₅	29		31	32	32
CaO	59		51	43	47
有機物	12		8	16	6

リン回収プロセスの課題

発酵産業では微生物を取り扱っており、リンを使用することを避けては通れない。しかし、発酵は微生物が生育して成立する工程であり、基本的に発酵廃液は生物に有害な物質を含まず、そこから回収されるリンは再資源化しやすいといえる。脱リンプロセスの今後の課題としては、マテリアルリサイクルを成立させるために、脱水リンケーキを乾燥しリン酸製造会社に売却することにより、発酵工場で使用するリン酸の一部としてリサイクルできるシステムを確立することにある。今後の発酵プロセスは、原料として使用するリンについても、環境にやさしい循環型として完成させて行くことにより社会貢献できるものとする。

要 約

①2006年10月、廃液のリン規制遵守とリン酸回収を目的に、山口事業所防府に発酵廃水からのリン酸回収設備を建設した。

- ②リン酸回収設備の運転で回収した脱水リンケーキの P_2O_5 平均含量は、乾物基準で約29%と目標値を達成し安定運転が続いている。
- ③回収した脱水リンケーキは、主に農業資材として処理しているが、リン含量が高いため乾燥させ、肥料原料としても有価販売を行っている。
- ④発酵工場の生産品目が同一ではないため厳密な比較ではないが、山口事業所防府の総合排水ではリン濃度が、2006年度0.55 ppmから、2007年度0.19 ppm、2008年度0.17 ppm、2009年度0.25 ppm、2010年0.26 ppmと半分以下で推移し、リンの排出総量で年間約4トンの削減が可能となった。本リン酸回収設備の設置により、瀬戸内海的环境保全にも効果を上げた。

文 献

- 1) 大竹久夫, 水上俊一: リンの回収・再資源化に重点を置いた有機性廃棄物の処理システムの研究開発
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/kohog/news/h13/NEDO.pdf>