

# 下水汚泥と厨芥の混合消化過程と脱水過程における リンの分画解析

都市リサイクル工学分野

高橋宗大

リンは食料供給の面で重要な資源の一つであるが、100年以内に枯渇することが懸念されるため、研究・調査が行われている。また下水処理場ではバイオマスの有効利用のため、消化槽に下水汚泥以外のバイオマスを投入することが検討されている。仮に下水処理場に厨芥由来のリン資源が集約されるとしたら、下水処理場でのリンの回収意義が高まる。そこで本研究では、下水汚泥と厨芥の混合メタン発酵実験を行い、厨芥の混合割合によってリンの画分がどのような変化するか把握することを目的とした。さらに、脱水処理での高分子凝集剤、PACの影響を把握するため、脱水実験を行った。その結果、厨芥の割合を増やすことによりS-PO<sub>4</sub>-Pの濃度が上がった。脱水実験の結果、PACを増やすと浮遊態リンが増え、高分子凝集剤はリンにあまり影響を与えないことがわかった。

## 1. 研究背景と研究目的

リンは農業分野では肥料の三要素の一つに位置づけられ、生物の生存にとって必須の元素である。このため、リン(リン酸)を肥効成分とする肥料が従来から大量に生産・消費されている。その原料となるリン鉱石はこのまま消費した場合、100年以内に枯渇するといわれている。今後の食料供給の面でもリン資源の長期的かつ安定的な確保が必要である。日本では輸入量の約10%が下水処理場に流れているため、下水処理システムからのリン回収は、リンの枯渇問題を解決する一つのルートとして注目され、様々な媒体からリンを取り出すための研究・調査が行われている<sup>1)</sup>。

現在、全国の下水処理場のうち約300ヶ所は消化槽をもつが、景気の低迷、食生活の変化、分流式下水道の普及など、社会的要因の変化により現状で受け入れ余力がある処理場が多い<sup>2)</sup>。このような施設の有効利用、さらに石川県珠洲市のように下水処理場でのバイオマスの積極的な活用を目指して、下水汚泥と厨芥等のバイオマスを混合メタン発酵する試みが検討されている。仮に下水処理場に厨芥由来のリンが集約されることになれば、さらに下水処理場でのリン回収の意義が高くなる。下水処理場ではメタン発酵を行った後、脱水処理が行われる。ここでは凝集剤を加え、脱水がされ脱水ろ液は汚水処理等に返送される。下水処理場の処理フローを図1に示す。

そこで本研究では、下水汚泥と厨芥の混合メタン発酵を行い、リンの各形態がどのような変化をするのか、また培養による経時変化を把握することを目的とした。

また、高分子凝集剤、無機凝集剤によるリンの形態変化を把握することを目的とした。

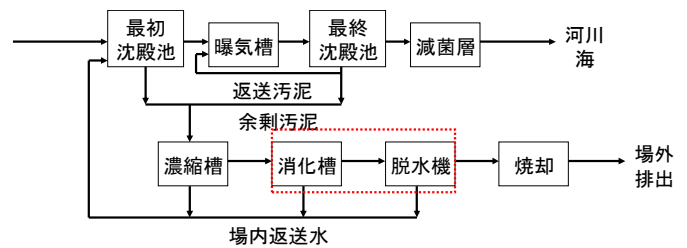


図1 下水処理場の処理フロー図

## 2. 研究対象物質

表1に研究対象物質であるリンの各形態と他の分析項目を示す。表2に測定方法と計算方法を示す。

表1 研究対象物質

名称	化学式
全りん	T-P
オルトリン酸	PO <sub>4</sub> -P
加水分解性リン	Hydro-P
有機態リン	Org-P
溶解性全リン	S-T-P
溶解性オルトリン酸	S-PO <sub>4</sub> -P
溶解性加水分解性リン	S-Hydro-P
溶解性有機態リン	S-Org-P
浮遊性全リン	P-T-P
浮遊性オルトリン酸	P-PO <sub>4</sub> -P
浮遊性加水分解性リン	P-Hydro-P
浮遊性有機態リン	P-Org-P
強熱残量	VSS

表2 測定項目および分析方法

	分析方法、計算方法
T-P	下水試験方法(1997)
PO <sub>4</sub> -P	
Hydro-P	
S-T-P	
S-PO <sub>4</sub> -P	
S-Hydro-P	
Org-P	(T-P)-(PO <sub>4</sub> -P)-(Hydro-P)
S-Org-P	(S-T-P)-(S-PO <sub>4</sub> -P)-(S-Hydro-P)
P-T-P	(T-P)-(S-T-P)
P-PO <sub>4</sub> -P	(PO <sub>4</sub> -P)-(S-PO <sub>4</sub> -P)
P-Hydro-P	(Hydro-P)-(S-Hydro-P)
P-Org-P	(Org-P)-(S-Org-P)
VSS	下水試験方法(1997)

1) PO<sub>4</sub>-P<sup>3)</sup>

・オルトリン酸(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)もしくはリン酸塩として存在するリンで、pHによって、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>などの形にもなる。

2) S-PO<sub>4</sub>-P

無機態で最も単純な PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の形態のリン。

3) Hydro-P<sup>3)</sup>

沸騰温度で酸が加わると加水分解される形態のリン。

4) S-Hydro-P<sup>4)</sup>

合成洗剤や水処理剤、工場排水などに由来して含まれるメタリン酸 [(PO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub>]、ピロリン酸 [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>]、トリポリリン酸 [P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup>] などの形態。

5) Org-P<sup>3)</sup>

工場排水および動植物の死骸や排泄物などに起因するさまざまな有機物の形態のリン。

6) S-Org-P<sup>4)</sup>

粒径が 1μm 以下の Org-P。

3. 混合メタン発酵過程でのリンの形態変化

3.1 培養汚泥の発酵の運転条件と状況

本研究で用いる消化汚泥の培養を行った。まず発酵槽に下水処理場から採泥した消化汚泥を 3L 加えた。培養してから 2 日目より混合汚泥 100mL(初沈汚泥と余剰汚泥を 1:1)、模擬厨芥を 30g 加えた。温度は温水循環装置で 37℃調整し、槽内は、原料とメタン発酵汚泥が攪拌混合されるように、攪拌棒で常時攪拌をおこなった。消化汚泥の培養実験装置の概観を図 2 に示す。

消化汚泥の培養実験装置からのバイオガス発生量及びメタンガス濃度は、培養期間 3 ヶ月で、トータル 91.0L で、バイオガス中のメタンガス濃度は 45.0 % だった。

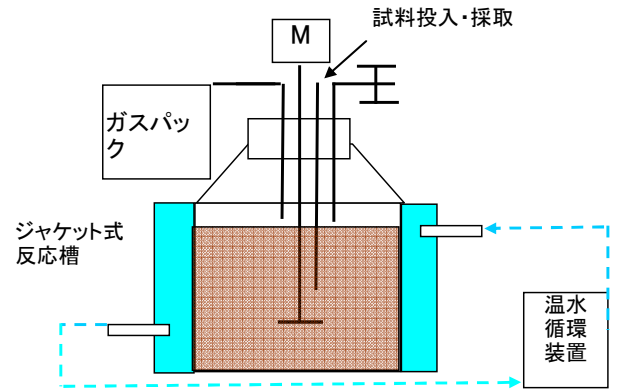


図 2 消化汚泥の培養実験概略図

3.2 混合メタン発酵実験条件

実験は 3 組の 500mL の培養ビンを用いて行った。発酵温度は 37℃、攪拌速度は 500min<sup>-1</sup>、pH は 6.5~7.5 に調整した。実験 1 は今回培養した消化汚泥 200mL のみを加えて回分式メタン発酵実験を行い、実験 2 は下水汚泥 200mL と消化汚泥 200mL、実験 3 は下水汚泥 200mL と厨芥 25mL と消化汚泥 200mL で回分式メタン発酵実験を行った。実験条件を表 3 に、概略を図 3 に示す

表 3 混合メタン発酵の実験条件

実験	実験材料	消化汚泥
1	なし	0.2L
2	下水汚泥(0.2L)	0.2L
3	下水汚泥+厨芥(0.2+0.025L)	0.2L

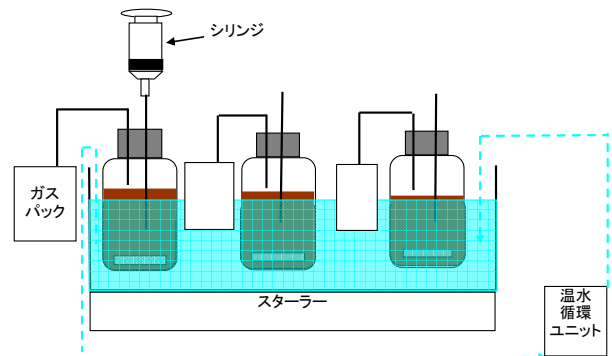


図 3 回分式メタン発酵実験の概略図

3.3 本研究で用いた試料の性状

本研究で使用した試料のリンの形態分析した結果を図 4 に示す。

図 4 から、今回用いた厨芥は、他のサンプルと比べて Org-P の濃度とリンの組成比がどちらも高く、Org-P は組成比で約 25% も占めていた。他に PO<sub>4</sub>-P が約 60%、Hydro-P は 15% であった。下水汚泥の PO<sub>4</sub>-P が約 80%、Hydro-P は 19% で Org-P はほとんど含まれていなかった。消化汚泥は Hydro-P がリンの組成の約 65% 占めており、PO<sub>4</sub>-P は約 30%、Org-P が約 5% 占めていた。

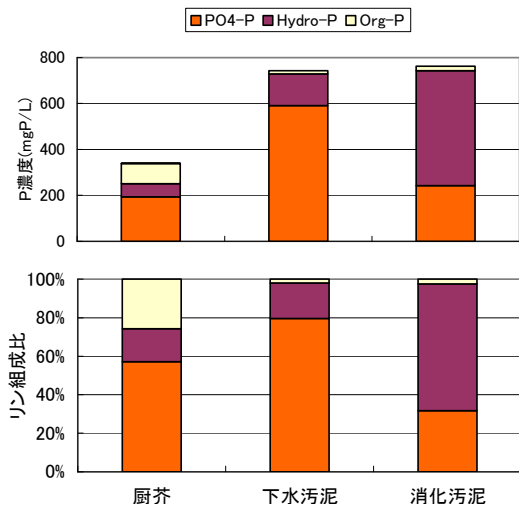


図4 試料の各リン形態濃度

### 3.4. 混合メタン発酵実験の結果

#### 1) 実験1：培養汚泥のみ

消化汚泥の回分式メタン発酵実験のリン形態の経時変化を図5に示す。

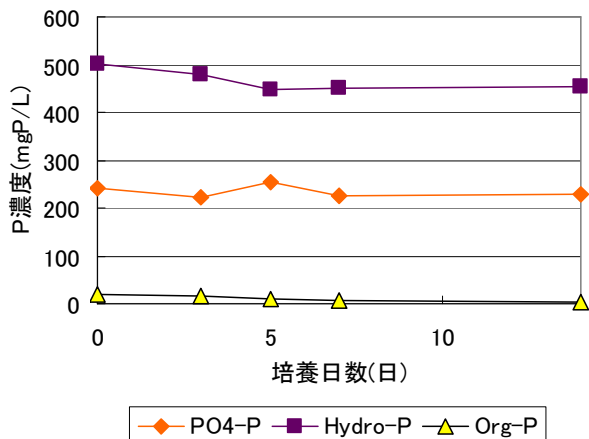


図5 実験1の各リンの形態の経時変化

図5より、Hydro-Pの濃度は14日間で約50mgP/L減った。PO4-P、Org-P濃度はわずかに減ったがほとんど変わらなかった。

#### 2) 実験2：下水汚泥+消化汚泥

下水汚泥と消化汚泥の回分式メタン発酵のリンの形態の経時変化について図6に示す。

図6より PO4-Pの濃度が約100mgP/L増加したが、Hydro-Pは約100mgP/L、Org-Pは約70mgP/L減少した。

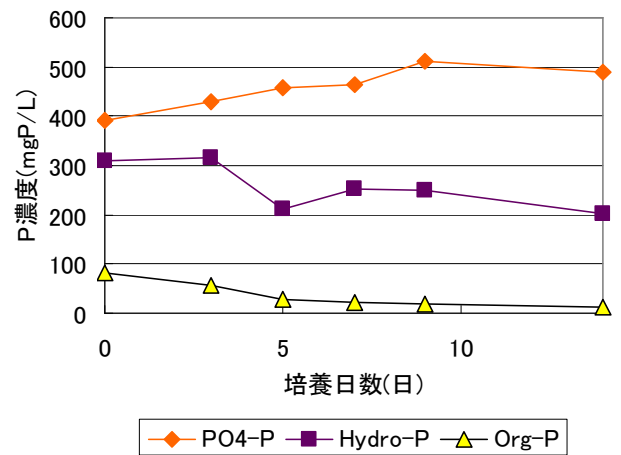


図6 実験2の各リンの形態の経時変化

#### 3) 実験3：下水汚泥+厨芥+消化汚泥

下水汚泥と厨芥と消化汚泥の回分式メタン発酵のリンの形態の経時変化について図7に示す。

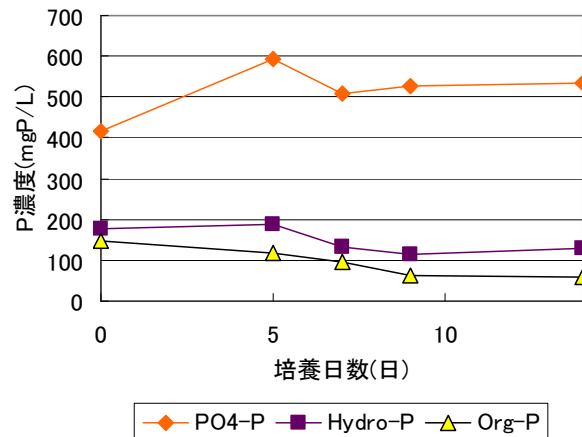


図7 実験3の各リンの形態の経時変化

図7より、PO4-Pの濃度が約100mgP/L増加したが、Hydro-Pは約100mgP/L、Org-Pは約70mgP/L減少した。

次に PO4-Pの増加分、Hydro-Pと Org-Pの減少分がどの形態に変化したのか調べるために、Hydro-Pの減少量と Org-Pの減少量の分析値と、PO4-Pの増加量との関係を図8に示す。今回 PO4-Pの増加量、Hydro-P、Org-Pの減少量を  $\Delta PO_4\text{-P}$ 、 $\Delta \text{Hydro-P}$ 、 $\Delta \text{Org-P}$  と表す。 $\Delta PO_4\text{-P}$ 、 $\Delta \text{Hydro-P}$ 、 $\Delta \text{Org-P}$ の値は初期値(初日)との差で表した。

図8より、各実験の多くのデータが  $y=x$  の上にある。これは、Hydro-P、Org-Pの減少分が PO4-Pの増加分と同じ値であると示している。従って、Hydro-Pと Org-Pは PO4-Pに変化しているとわかった。

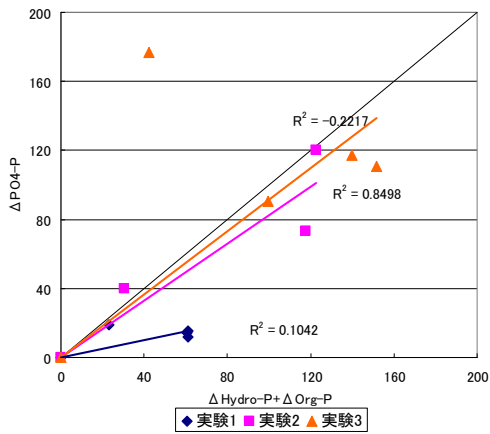


図 8 ΔHydro-P+ΔOrg-P と ΔPO<sub>4</sub>-P の相関図

#### 4. 脱水処理過程でのリンの形態変化

##### 4.1 実験概要

脱水工程における高分子凝集剤・無機凝集剤の添加による、リンの形態変化を調べた。

##### 4.2 実験条件

実験は 200mL ビーカーに培養した消化汚泥を 100mL 入れて無機凝集剤(PAC)を消化汚泥の VSS に対して 0、5、10、15、20%と添加し、両性高分子凝集剤溶液(0.3%)を VSS に対して 1%を加えた。その後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みのリン濃度を測定した。10%の無機凝集剤(PAC)を添加後、両性高分子凝集剤を VSS に対して 0、0.5、1、1.5、2%を添加する実験を行い、遠心分離後の上澄み液のリン濃度を分析した。

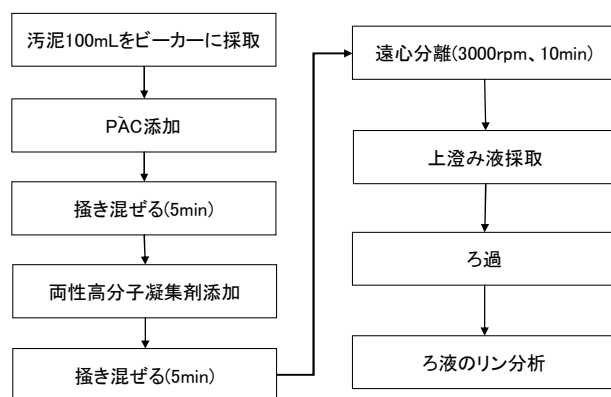


図 9 脱水実験のフロー

##### 4.3 実験結果

###### 1)凝集剤添加前の消化汚泥のろ液の分析結果

両性高分子凝集剤 1%のみ、PAC10%加えて脱水処理したろ液の分析結果を、脱水処理前の汚泥のろ液の分析結果とともに図 10 に示す。

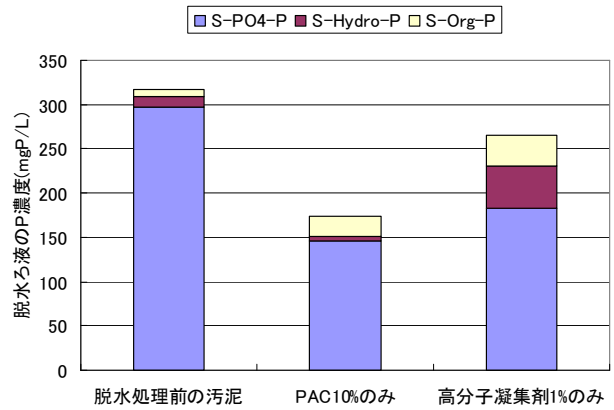


図 10 脱水処理前の汚泥と PAC のみ、両性高分子凝集剤のみを添加して脱水処理を行った汚泥のろ液のリン形態

図 10 より、PAC を添加することにより脱水ろ液の S-T-P の濃度が、脱水処理前の汚泥の半分になった。それに対して、両性高分子凝集剤のみを加えた場合は 50mgP/L しか減少しなかった。また高分子凝集剤では S-Hydro-P と S-Org-P の濃度が約 40mgP/L となった。

###### 2)PAC の添加率変動によるリンの形態の結果と考察 (高分子凝集剤 1%固定)

図 11 に PAC の添加率を変化させた場合の S-PO<sub>4</sub>-P、S-Hydro-P、S-Org-P の変化を、図 12 に S-PO<sub>4</sub>-P、S-Hydro-P、S-Org-P の減少量を表したものを示す。

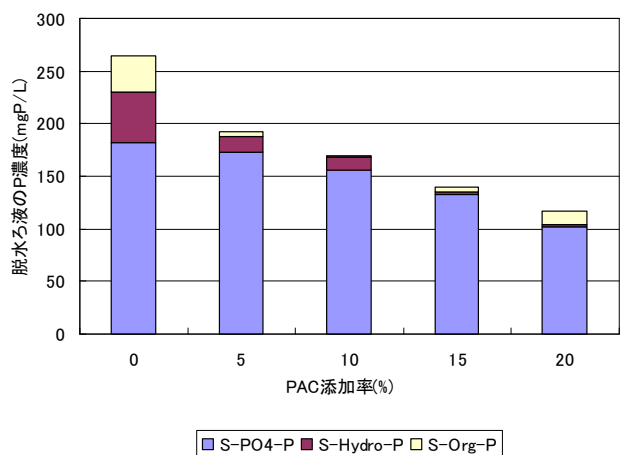


図 11 PAC の添加率による脱水ろ液のリン形態 (両性高分子凝集剤 1%)

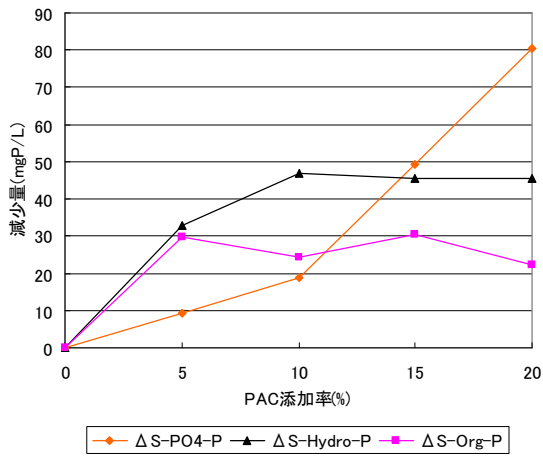


図 12 各リンの形態の減少量

図 11 より PAC 添加率を上げると脱水ろ液の S-T-P が減少し、S-PO<sub>4</sub>-P、S-Hydro-P は減少することがわかった。S-Hydro-P は添加率 15% でほとんどゼロとなり、S-Org-P は 15% まで減少した。S-PO<sub>4</sub>-P は PAC を 20% 添加すると約 80mgP/L 減少した。S-Hydro-P は添加率 10% まで増えたが、添加率が 10% を超えると減少量は一定になった。S-Hydro-P は添加率を 20% 添加すると約 45mgP/L 減少した。S-Org-P は約 30mgP/L 減少した。

S-PO<sub>4</sub>-P は PAC の添加により不溶性の FePO<sub>4</sub> や AlPO<sub>4</sub> として固定されるため、PAC の Al が S-PO<sub>4</sub>-P と結合した場合と今回の実験結果を比べた。その結果を図 13 に示す。

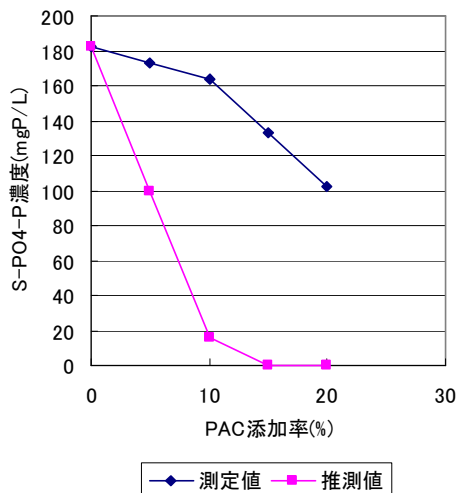


図 13 PAC 添加率による推測値と測定値

図 13 より、PAC の Al が全て PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> と結合したとすれば、PAC 添加率が 15% で S-PO<sub>4</sub>-P は全て P-PO<sub>4</sub>-P に、実験結果では S-PO<sub>4</sub>-P の濃度は約 150mgP/L と高いが、PAC の Al はリンと 25% しか結合せず、ほとんど Al(OH)<sub>3</sub> となったと考えられる。

### 3)両性高分子凝集剤の添加率変動によるリンの形態の結果と考察(PAC10%固定)

両性高分子凝集剤の添加率を変化させた場合の S-PO<sub>4</sub>-P、S-Hydro-P、S-Org-P の経時変化を図 14 に示す。

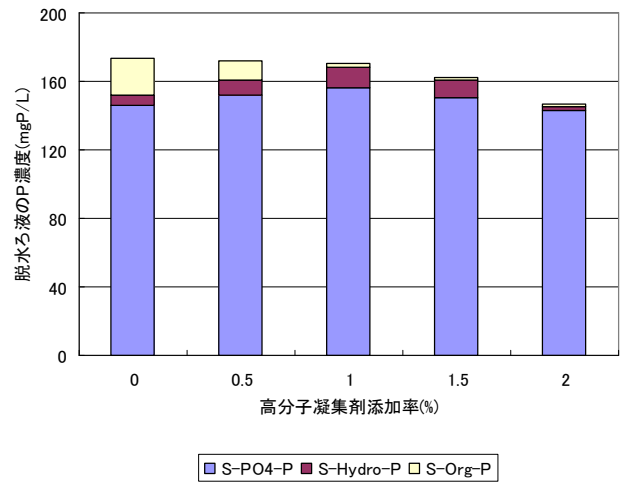


図 14 両性高分子凝集剤の添加率による脱水ろ液のリン形態(PAC10%)

図 14 より各リンの形態は高分子凝集剤を加えてもほとんど変化しなかった。

### 5.従来の消化処理のリンのフローと混合消化のリンのフロー比較

本研究で得た実験結果からに現状の処理(下水汚泥のみの汚泥処理)の場合のリンフローを図 15 に示す。図 16 に下水汚泥に厨芥を加えた場合のリンのフローを示す。今回、下水処理場の処理人口を 20 万人、処理水量を 72,000 m<sup>3</sup>/日とした。厨芥は 25t/日を加えるとした。

図 15 より、メタン発酵処理を行うと S-PO<sub>4</sub>-P の濃度が 30mgP/L 増加して約 102mgP/L になった。脱水処理を経ると、ろ液の T-P 濃度は 73.8mgP/L であり、消化汚泥中の T-P 濃度の 1/10 が脱水ろ液として水処理に戻り、残りの 9 割が焼却されていることがわかる。リン回収装置ですべての S-PO<sub>4</sub>-P が回収できた場合、その量は 0.07tP/日であった。

厨芥を加えると、消化処理前の S-PO<sub>4</sub>-P 濃度は約 89mgP/L であったが、消化処理によって約 130mgP/L に増えて 223mgP/L と、2.2 倍に増加した。脱水ろ液の T-P 濃度は 228.8mgP/L となり、混合消化した汚泥の T-P 濃度の 1/3 が脱水ろ液となった。リン回収を行った場合、下水汚泥のみの消化処理に比べ 1 日あたり 0.03tP のリンを余計に回収できる可能性が示された。

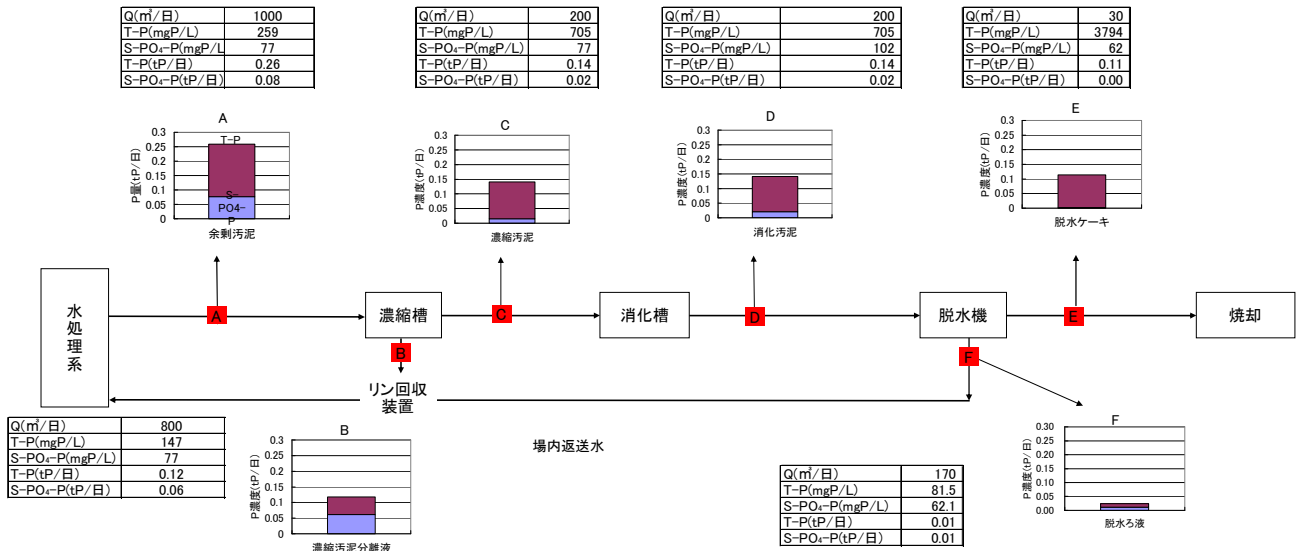


図15 従来の下水汚泥処理(消化処理)におけるリンのフロー

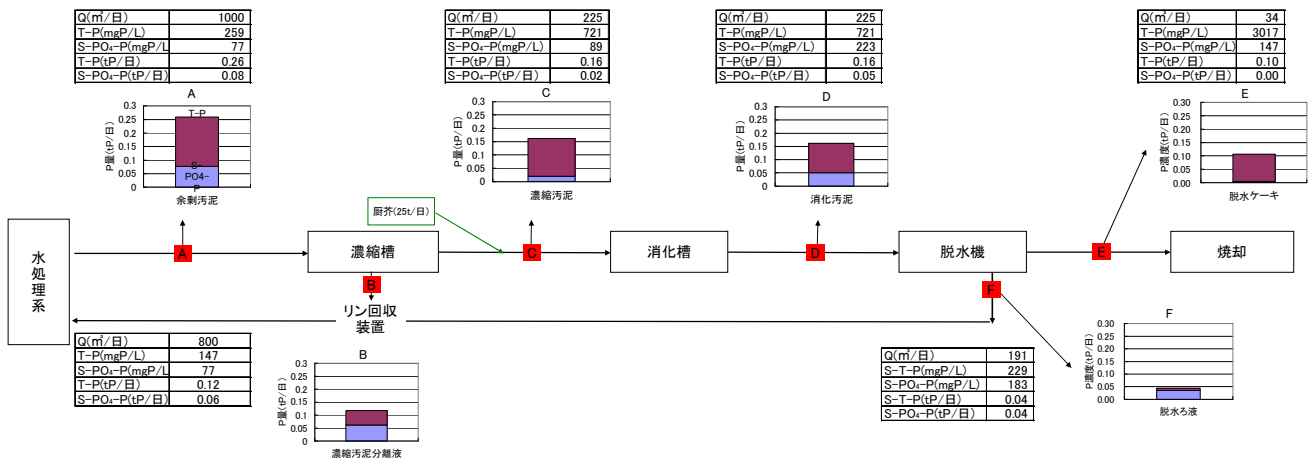


図16 厨芥(25t/日)との混合消化を行った場合のリンのフロー

## 6. 結論

- 下水汚泥と厨芥の混合メタン発酵を行った場合、培養する前の S-PO<sub>4</sub>-P 濃度は 89mgP/L であったが、培養することによって 223mgP/L に増えた。下水汚泥のみのメタン発酵の場合、培養する前の S-PO<sub>4</sub>-P 濃度は 72mgP/L であったが、培養することによって 102mgP/L に増えた。
- 下水処理場の処理人口を 20 万人、処理水量を 72,000 m³/日とした。厨芥を 25t/日加えるとした場合、リン回収を行うと下水汚泥のみと比べて、1 日あたり 0.03tP のリンを余計に回収できる可能性が示された。

- 高分子凝集剤を加えた場合、各リンの形態の値に変動がなかった。無機凝集剤を加えた場合 S-PO<sub>4</sub>-P は PAC を 20%添加すると約 80mgP/L 減少した。

## 参考文献

- 加藤文隆、大下和徹、高岡昌輝、武田信生、松本忠生、檜物良一：下水処理システムからの各種リン回収技術の仮想的適用および評価、土木学会論文集 G、Vol.62 No.1、27-40、2006.2
- 坪田潤、津野洋：下水汚泥と厨芥類の混合消化における生物学的超高温可溶化の効果に関する研究、下水道協会誌、Vol.44、No.534、2007.4
- 宗宮功、児林宏之：活性汚泥法におけるリンの挙動と除去効果、下水道協会誌、Vol.20、No.224、1983.1
- 近畿地方整備局近畿技術事務所：水質調査の基礎知識、1996.2

## 討 議 等

### ◆討議 [ 水谷准教授 ]

混合メタン発酵は、リン回収において有効となるのか。

◆回答：本研究で実施した下水汚泥のみの汚泥処理(消化処理)のリンのフローと厨芥(25tP/L)を加えて混合消化を行った場合のリンのフローを比較すると、厨芥を加えた場合の脱水ろ液に含まれる S-PO<sub>4</sub>-P の濃度が高くなる結果になった。S-PO<sub>4</sub>-P は MAP 法、HAP 法で結晶として回収されるリンの形態である。今回、S-PO<sub>4</sub>-P が高くなった理由として、メタン発酵で厨芥が加わることにより有機物の分解が進行したからだと考えられました。

### ◆討議 [ 矢持教授 ]

Hydro-P の中に Org-P は含まれるのか。

◆回答： Org-P の値を出す方法は、T-P の濃度から Hydro-P の濃度と PO<sub>4</sub>-P の濃度を引きます。そのため、Hydro-P の値に Org-P の濃度は含まれません。

### ◆討議 [ 貫上教授 ]

結果的にリンの形態をどんな形にしたいのか。またどんなリン形態をどのようにして回収するのか。

◆回答：下水処理場でリンを回収する際ヒドロキシアパタイト (HAP) 法、もしくはリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 法で回収します。HAP 法、MAP 法でリンを回収する際に対象となるのが S-PO<sub>4</sub>-P となります。HAP 法は液中の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>と Ca<sup>2+</sup>及び OH<sup>-</sup>が結合して生成するヒドロキシアパタイト Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>の生成反応を利用して、液中の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>を結晶化させる方式です<sup>1)</sup>。MAP 法は液中の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及び Mg<sup>2+</sup>の反応によって生成するリン酸マグネシウムアンモニウム MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>の生成反応を利用して、液中の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>を結晶化させる方式です。

### ◆討議 [ 矢持教授 ]

脱水試験において PAC の Al はリンと 25%しか結合していないとあるが整合性はとれているのか。

◆回答： Al と S-PO<sub>4</sub>-P の結合した割合を出す方法は以下の式となっています。

$$\begin{aligned} & \text{(Al と S-PO}_4\text{-P の結合した割合)} \\ & = (\text{S-PO}_4\text{-P の減少量})(\text{mgP}) \div (\text{投入した Al})(\text{mg}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{(投入した Al)(mg)} \\ & = (\text{投入した PAC})(\text{mg}) \times 0.3 \times 0.53 \\ & \quad 0.3:\text{PAC 中の Al}_2\text{O}_3 \text{ の割合} \\ & \quad 0.53:\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ の Al の割合} \end{aligned}$$

代入する値は実際の実験で出した値を用いています。

参考文献(討議等)

- 1) 萩野隆生、平島剛：下水汚泥からのリン回収プロセスの開発、環境資源工学、Vol. 52、No. 4、pp.172-182 2005