

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06276

研究課題名(和文) 下水汚泥の嫌気性消化における窒素・リン回収と消化性改善の実証研究

研究課題名(英文) Nitrogen/phosphorus recovery and digestibility improvement in anaerobic digestion of sewage sludge

研究代表者

高島 正信 (Takashima, Masanobu)

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：30257498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、下水汚泥の嫌気性消化において、窒素およびリンを回収するとともに、消化性の改善を行いながら投入下水汚泥の超高濃度化を図ったものである。下水汚泥濃度約10～20%、水理学的滞留時間20または30日、後処理方式または流入余剰汚泥への前処理方式でアンモニアストリッピングを組み合わせた結果、VS分解率50%以上、ガス発生率0.5NL/gVSが得られ、約20%まで嫌気性消化の可能なことが実証された。流入窒素の最大40%にあたるアンモニアの除去・回収が達成され、また、リン酸が高濃度に溶出し、高効率なリン回収の可能性が示唆された。一方、超高濃度に伴って消化汚泥の高粘度化と難脱水性化も観察された。

研究成果の概要(英文)： This study evaluated super-high solids anaerobic digestion fed with sewage sludge of 10-20% total solids (TS), and attempted efficient nitrogen and phosphorus recovery from sewage sludge. Laboratory anaerobic digesters performed well at the hydraulic retention time (HRT) of 20 or 30 days, and showed approximate VS destruction of >50% and gas production of 0.5 NL/gVS. At 15% TS or higher, ammonia stripping was combined for ammonia removal and recovery. The stripping device showed average ammonia recovery of 4.6-16.8 mgN from g influent TS or approximately 40% from influent nitrogen as the highest. The results indicated that methane production is possible up to the influent TS of about 20%, and the side-stream configuration is superior for ammonia recovery. High viscosity and deteriorated dewaterability of digested sludge pose a problem for operation, transport and further processing.

研究分野：土木環境システム

キーワード： anaerobic digestion sewage sludge nitrogen recovery phosphorus recovery ammonia stripping

1. 研究開始当初の背景

今日、地球温暖化の顕在化や世界的な資源・エネルギー需給のひつ迫が懸念され、循環型社会への転換、低炭素社会の構築が切望されている。下水道分野においても、従来の下水を排除・処理する一過性システムから、集めた物質等を資源・エネルギーとして活用・再生する循環型システムへの転換が図られている。しかし、下水道における主な資源・エネルギー利用の現況は、表1のように依然として低くとどまっている<sup>1)</sup>。貴重な資源であるリンについては、世界的なリン資源の枯渇等を背景に国内の肥料価格が上昇しており<sup>1)</sup>、下水や下水汚泥からの回収・活用が求められている。図1に示すように、下水道には年間輸入量の約1割に当たるリンが流入しており、見方を変えれば、リンが濃縮された下水汚泥はリン回収の絶好の機会と捉えられる。窒素は、言うまでもなく植物にとって三大栄養素の一つとして必須な元素である。

また、下水道は下水や汚泥の処理に伴い大量の温室効果ガスを排出している一方で、表1に示すように大きなエネルギーポテンシャルを有している。代表的なエネルギー利用が下水汚泥の嫌気性消化(メタン発酵、バイオガス化ともいう)である。嫌気性消化法は、下水汚泥の有機物を分解し、衛生的にするのに加え、分解した有機物をバイオガスに転換できる。バイオガスは6割程度のメタンを含み、ガス発電等のエネルギー源として利用できる。

国内で嫌気性消化槽を有する下水処理場は約300箇所です頭打ちとなっているが、近年、近隣の下水処理場などから脱水汚泥など濃縮された汚泥を拠点処理場に運び集約処理を行い、嫌気性消化による下水汚泥のエネル

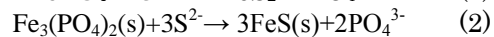
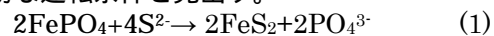
ギー利用を促進させる動きがある。現在では流入下水汚泥約5%TSの高濃度消化が実現しており、多くの既往研究で約10%TSまでの超高濃度消化が可能であると報告されているが、それ以上になるとアンモニア性窒素が約4,000mg/Lを超え、嫌気性微生物が障害を受けることがわかっている。もし10~20%TSの超高濃度下水汚泥の嫌気性消化が可能になれば、槽容積や加温エネルギーが大幅に削減されるなど設備費および運転費の軽減につながるメリットがあり、上記した脱水汚泥の集約処理も現実味を帯びてくる。

2. 研究の目的

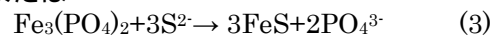
本研究の目的は、下水汚泥の嫌気性消化において、主要栄養素である窒素およびリンを回収するとともに、消化性(特に汚泥分解とバイオガス生成)の改善を行いながら投入下水汚泥の高濃度化が可能であることを実証することである。このとき高濃度消化(流入約5%TS)と超高濃度消化(流入約10%TS以上)について、アンモニア阻害の有無によって2種類のフローを検討する(後述参照)。具体的な研究内容を列挙すると、次のようになる。

消化汚泥のアンモニアストリッピングについて、pH(アルカリ添加量)、温度、気液比(ガス投入量)と回収率の関係を明らかにする。本法は下水処理水などで60年代から検討されているが、塩分濃度、流動性(粘度)などが大きく異なるため確認が必要である。また、本法を用いる類似の研究として西尾<sup>2)</sup>があるが、本研究では一般的な混合汚泥(生汚泥+余剰汚泥)であることとアンモニア回収を主目的としていることで相違がある。

消化汚泥からのMAP晶析-サイクロン分離によるリン回収には島村らによる先行研究があり<sup>3)</sup>、ほぼ実規模レベルに達している。本研究ではさらに、筆者により、下式に従ってリン酸が嫌気性消化槽内で過剰に溶出することが報告されているので<sup>4)</sup>、安価な硫酸を用い嫌気性微生物による硫酸塩還元によって硫化物イオン(S<sup>2-</sup>)を供給し、消化汚泥からのリン溶出を強化する方法について適切な運転条件を見出す。



または



リン・窒素回収時の消化汚泥がアルカリ性かつ高温になることは汚泥分解を促すので、これを消化槽に供給することによる汚泥分解とガス生成の向上を把握する。また、この条件はその後の汚泥脱水でも有利に働く。筆者は、膜分離嫌気性消化法の場合であるが、熱アルカリ処理を組み合わせることで汚泥分解率が顕著に改善されることを報告済みである<sup>5)</sup>。また、汚泥分解率が向上すればリン酸とアンモニアの溶出も比例するので、資源回収率の上昇にもつながる。さらに、アンモニア回収によって嫌気性微生物に対するアンモニア

ポテンシャルの区分	貯存量	利用状況
下水汚泥	下水汚泥発生量: 223万トン/年 (乾燥ベース) 発電可能量: 36億kWh/年 →約67万世帯の年間電力消費量に相当	エネルギー利用された割合は約1割
下水熱	下水処理量: 140億m <sup>3</sup> /年 7,800Gcal/h →約1,500万世帯の年間冷暖房熱源に相当	下水熱を利用した地域熱供給は3箇所
リン	流入するリン: 6万トン/年 我が国の農業・食糧に關わるリン輸入量の約1割に相当	利用されたリンの割合は約1割

表1 下水道の主な資源・エネルギーポテンシャル<sup>1)</sup>

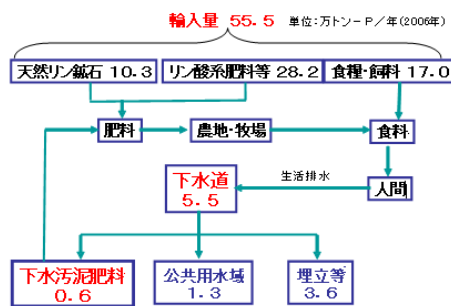


図1 輸入リンの下水道経由フロー<sup>1)</sup>

障害が軽減されるので、投入下水汚泥を超高濃度領域の 10%TS 以上に高めて運転できることを実証する。

以上の実験結果に基づき、窒素・リン回収、消化性と経済性を考慮し、最終的に総合評価と最適化を行う。例えば、アンモニアストリッピング法では、できるだけアルカリ添加量と温度が抑えられる費用対効果の高い条件を採用するようにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 下水汚泥および濃縮

供試下水汚泥は、福井市内下水処理場から 1~2 カ月に 1 回の頻度で別々に採取し、冷蔵保存した生汚泥と余剰汚泥である。連続実験では、これらを当下水処理場と同様の TS 比約 3:2 で混合した。TS 濃度約 10%では遠心濃縮(約 5,000 g、10 分)のみ、約 15~20%ではポリアクリル酸エステル系のカチオン性高分子凝集剤(TS 当たり添加率 0.5~0.8%:ダイヤフロック KP1200B、三菱レイヨン)を用いた遠心濃縮を採用し、濃度が不足するときには 35℃で数時間乾燥させて水分を除去した。

#### (2) 連続嫌気性消化

用いた実験装置の概略を図 2 に示す。嫌気性消化槽はアクリル樹脂製、有効容量 2.0 L の完全混合型で、サーモスタット (E5CSV、オムロン) とリボンヒーター (100W、野中理化器) により温度を約 35℃、攪拌機 (Z-1300、EYELA) により攪拌速度を約 10rpm に制御した。攪拌羽根の外側には槽内壁に接するゴム板を高さ方向一杯に取り付け、高濃度汚泥に起因する槽内デットスペースを解消した。

水理学的滞留時間 (HRT) は 20 または 30 日の一定とした。下水汚泥の投入と消化汚泥の引き抜きは 1 日 1 回マニュアルで行い、投入には消化槽横に付けた内径約 3cm のパイプ、引き抜きには中ぐらいの高さに設けたサンプリングコックを使用した。流入汚泥濃度が高まると、消化汚泥容量の減少が無視できないため、引き抜き量を水位を保つように調整した。生成した消化ガスは、乾式脱硫カラムを経て湿式ガスメーター (WS-1A、シナガワ) で計量した。種汚泥は、超高濃度の下水汚泥を処理していた中温嫌気性消化汚泥を濃縮して使用した。流入汚泥および消化汚泥は週 1 回の頻度でサンプリングし、分析に供した。

#### (3) アンモニアストリッピング

流入 TS15~20%では、汚泥中アンモニアを除去するため、図 3~5 に示す後処理方式または前処理方式でアンモニアストリッピングを適用した。1 週間に 1 度の頻度で消化汚泥に対してアンモニアストリッピングを回分式で実施し、その後返送した。

実験装置は、ストリッピングカラムとしてシリンドーまたはオートクレーブ(ともに容

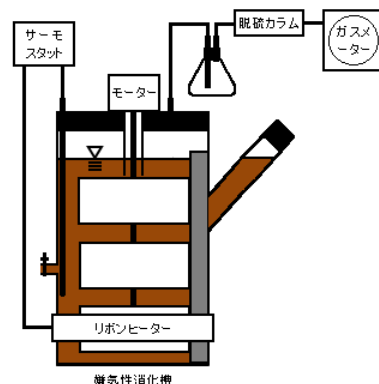
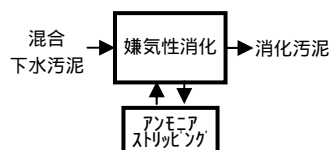
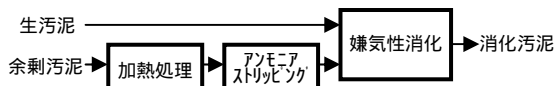


図 2 連続嫌気性消化の実験装置



(a) 後処理方式: 消化汚泥にアンモニアストリッピングを適用



(b) 前処理方式: 流入余剰汚泥の前加熱処理後にアンモニアストリッピングを適用

#### 図 3 アンモニアストリッピングの適用形態

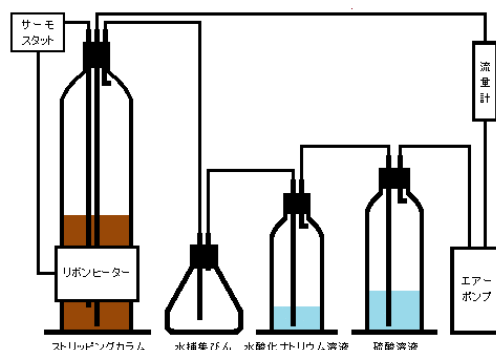


図 4 アンモニアストリッピングの実験装置 (後処理方式)

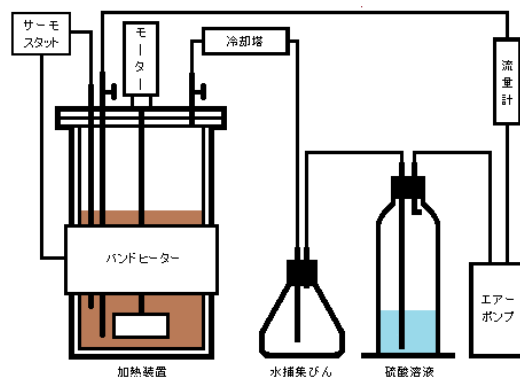


図 5 加熱処理およびアンモニアストリッピングの実験装置 (前処理方式)

量 1,000mL)、サーモスタットとバンドヒーターにより加温した。その後には蒸発水の捕集びん(容量 300mL)、CO<sub>2</sub>の捕集びん(容量 250mL、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 50 mL)、アンモニアの捕集びん(容量 500 mL、2 mol/L 硫酸溶液 100 mL)を配置し、エアポンプ(DTC-21、ULVAC)により密閉循環型で送気した。実験中、各捕集びんは冷却剤で冷却した。操作条件は温度約 80、初期 pH 約 9、送気量約 12 L/分で、処理汚泥量はおおむね 500~700 mL、処理時間は 2 ないし 3 時間とした。

#### (4) 分析方法

TS、揮発性物質(VS)、浮遊物質(SS)、揮発性浮遊物質(VSS)、pH、アルカリ度などの一般的な分析項目は、Standard Methods<sup>6)</sup>に準拠した。溶解性液は、15、000 rpm で 30 分間高速遠心した後、0.45 μm メンブレンフィルター(A045A047A、アドバンテック)でろ過して作成した。アルカリ度は、pH4.8 まで滴定する M-アルカリ度として測定した。

溶解性液の化学的酸素要求量(S-COD<sub>Cr</sub>)は、分光光度計(DR/4000U、HACH)を用いた Closed Reflux Colorimetric Method (Standard Methods 5220D)で実施した。アンモニア性窒素の分析には、同じ分光光度計と AmVer 試薬セット(HACH1295)を用いるサリチル酸法を採用した。

ガス成分はカラム Parapak Q とキャリアガス Ar を用いた TCD 検出器付きガスクロマトグラフ(GC-9A、島津)、揮発性有機酸(VFA)はポストカラム pH 緩衝化法によるイオンクロマトグラフ(LC-10A シリーズ、島津)で測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 嫌気性消化

図 6~9 に主要項目の時間経過、および表 2 では結果まとめを示す。なお、流入汚泥が超高濃度になると、有機物分解に伴って消化汚泥量も無視できないほど減少する。本報ではその減少分を考慮し、有機物の比重を 1(=0.001 L/g)、無機物の変化はないと仮定した(4)式で補正した<sup>7)</sup>。

$$\text{分解率(\%)} = \frac{C_i - C_o}{C_i(1 - 0.001C_o)} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 $C_i$ : 流入濃度 (g/L)、 $C_o$ : 流出濃度(g/L)。

流入 TS10%のみ HRT20 日と異なったが、容積負荷は 4.0 gVS/L-日~5.2 gVS/L-日と比較的一定の範囲であった。消化槽内平均のアンモニア濃度は 1,750~3,270 mg/L の範囲にあり、強い阻害濃度レベル以下であった。実験結果より、いずれの条件においても、VS 分解率は 50%以上、ガス発生率はおよそ 0.5 NL/gVS が得られた。これは標準的な処理成績であるがあるが、流入の負荷および濃度が標準より高いことを考慮すると、きわめて優

れていると考えられる。

流入 TS10%の場合のみ、嫌気性消化槽はアンモニア濃度を制御せずに運転することができ、この結果は日高および津森(2014)<sup>8)</sup>と同様であった。一方、超高濃度では消化汚泥の粘度は増加し、脱水は難しくなり、これは消化汚泥の攪拌、輸送やさらなる工程などにとって都合が悪い。前処理方式では VS 分解率とガス発生率が最大となり、前処理として余剰汚泥の加熱処理を組み合わせは効果的であった。余剰汚泥は生活污水に比べて難分解性であった

#### (2) アンモニアストリッピング

サイドストリーム方式では、平均のアンモニア除去率は 62~75%であった。ストリッピ

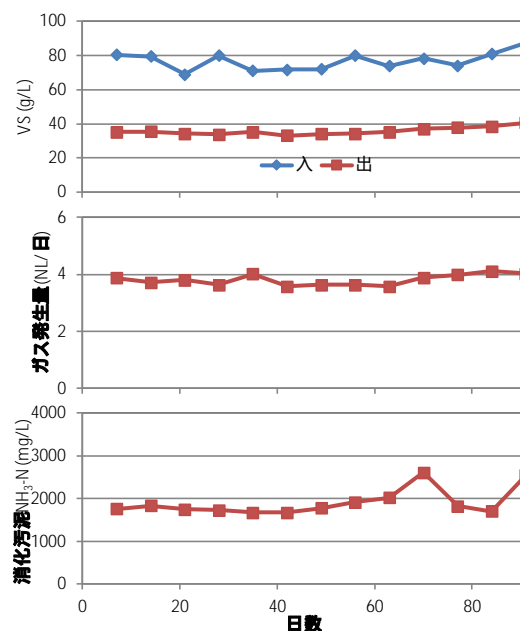


図 6 実験経過(流入 TS 約 10%)

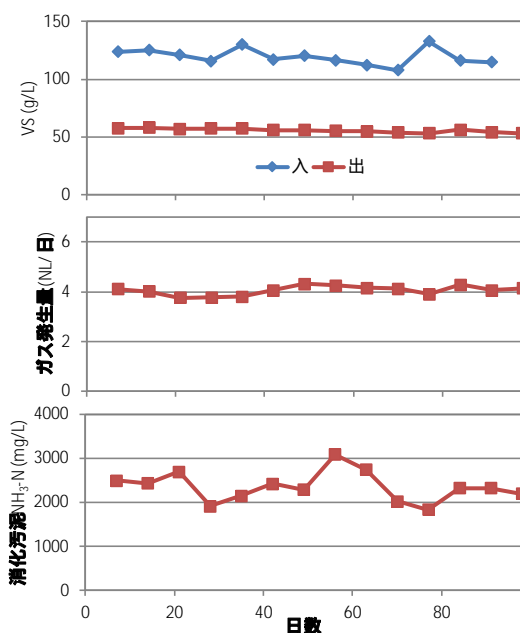


図 7 実験経過(流入 TS 約 15%)



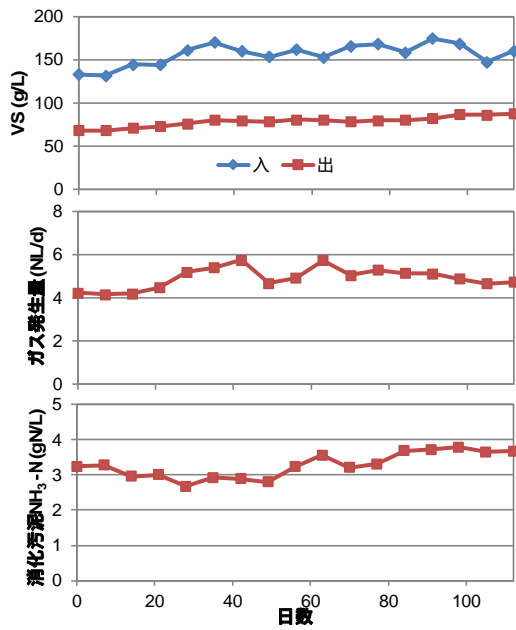


図8 実験経過 (流入 TS 約 20%)

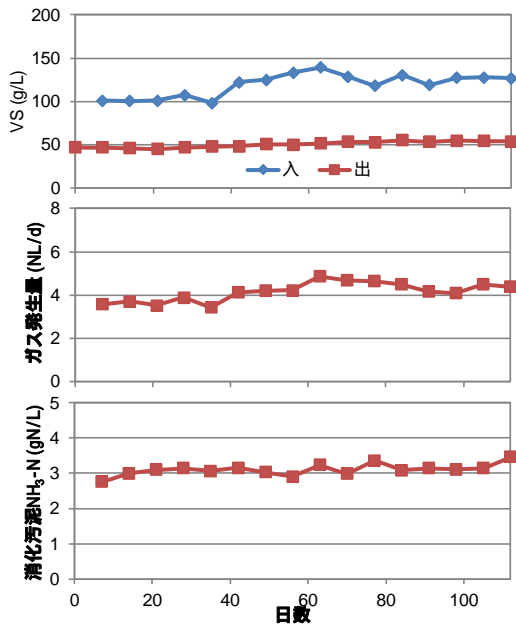


図9 実験経過 (前処理流入 TS 約 15%)

表2 実験結果まとめ (平均値)

No.	1	2	3	4
<b>嫌気性消化</b>				
流入 TS (%)	9.7	14.1	18.7	14.4
HRT (day)	20	30	30	30
VS 負荷 (gVS/L·d)	4.0	4.0	5.2	4.0
VS 分解率 (%)	53.4	56.5	53.8	60.6
ガス発生率 (NL/gVS)	0.483	0.506	0.470	0.521
消化汚泥 NH <sub>3</sub> (mgN/L)	1,750	2,690	3,270	3,100
消化汚泥 PO <sub>4</sub> (mgP/L)	277	470	648	517
消化汚泥粘度 (Pa·s)	3.6	6.0	32.5	1.8
<b>アモニア ストリッピング</b>				
方式	-	後処理	後処理	前処理
処理汚泥量 (g)	-	470	570	675
処理時間 (hours)	-	2	2	3
10M NaOH 添加量 (mL)	-	2.0	5.9	7.5
NH <sub>3</sub> 除去率 (%)	-	61.7	74.9	-
NH <sub>3</sub> 回収率 (%)	-	66.3	79.4	-
NH <sub>3</sub> 回収量 (mgN/g 流入 TS)	-	12.6	16.8	4.6

ング効率、汚泥濃度や装置に依存する。アンモニア回収率はアンモニア除去率よりも高く、これはストリップング時に消化汚泥の一部が分解することによると思われる。実際、消化汚泥の VS 濃度が平均して数%減少していた。

前処理方式においても、アンモニア阻害を回避が可能であった。また、VS 分解率とガス発生率はほぼ最大を示し、消化性向上には最も効果的であったと言える。一方では、アンモニアの回収量は最低であり、この点では不利であった。

なお、リンについては、汚泥分解の向上に比例してリン酸が高濃度に溶出しており、流入汚泥中リンのうち 15%以上に達するほどの高効率なリン回収の可能性が示唆された。

参考文献

国土交通省：資源エネルギー循環の形成 ( [http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewage/crd\\_sewage\\_tk\\_000124.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewage/crd_sewage_tk_000124.html)、2014 年 10 月 17 日 ) .

西尾尚道: 余剰脱水汚泥等の乾式アンモニア・メタン二段発酵による減量化及びエネルギー回収、再生と利用、37 (139)、6-15、2013.

島村和彰ほか: 汚泥からのリン資源回収尾プロセス—晶析技術と液体サイクロン分離、環境浄化技術、8 (1)、40-43、2009.

高島正信: 焼却灰および嫌気性消化汚泥からの酸溶出によるリン・重金属の分別回収、土木学会論文集 G、48、\_467-473、2011.

M. Takashima et al.: Complete anaerobic digestion of activated sludge by combining membrane separation and alkaline heat post-treatment, Wat. Sci. Technol., 34 (5-6), 477-481, 1996.

APHA, AWWA and WEF: Standard methods, 2000.

Koch, K., Wichem, M., Lübken, M. and Horn, H. : Mono fermentation of grass silage by means of loop reactors, Biores. Technol., Vol. 100, 5934-5940, 2009.

日高平, 津森ジュン: 都市下水処理場の脱水汚泥の中温嫌気性消化に及ぼす固形物濃度の影響, 土木学会論文集 G, Vol.70, No.7, III\_433-III\_440, 2014.

5. 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 8 件 )

M. Takashima: Enhanced Phosphate Release from Anaerobically Digested Sludge Through Sulfate Reduction Waste and Biomass Valorization, 査読有, 1-7, 2018. DOI 10.1007/s12649-018-0349-z

M. Takashima: Effects of thermal pretreatment and trace metal supplementation on high-rate thermophilic anaerobic digestion of municipal sludge, J. Env. Eng., ASCE, 査読有, 144, 2018. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001340](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001340)  
高島 正信、中尾 総一: アンモニアストリッピングとの組み合わせによる下水汚泥の超高濃度嫌気性消化の実験的検討 - 流入 TS 濃度 17~21% の場合、土木学会論文誌 G (環境) 査読有、73(7)、\_475-482、2017.

高島正信、中尾総一: 下水汚泥の超高濃度嫌気性消化とアンモニア除去/回収、土木学会論文誌 G (環境) 査読有、72(7)、\_117-124、2016. 査読有

高島正信: 下水汚泥の嫌気性消化における前加熱処理と高濃度化の影響、福井工業大学紀要、46、89-94、2016.

高島正信: 嫌気性消化における硫酸塩還元とリン放出、再生と利用、Vol. 39, No. 150、60-64、2016.

M. Takashima and Y. Tanaka, Acidic thermal post-treatment for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge, J. Environmental Chemical Engineering, 査読有, 2, 773-779, 2014.

高島正信: 余剰汚泥のメタン発酵における前処理の検討、福井工業大学紀要、44、107-112、2014.

[学会発表] (計 4 件)

M. Takashima and N. Nakao: High-solids anaerobic digestion of sewage sludge and ammonia removal/recovery by stripping, The 15th IWA World Conference on Anaerobic Digestion, Beijing, China, 17-20 Oct., 2017.

M. Takashima, N. Nakao: Super-high solids municipal anaerobic digestion combined with ammonia stripping, The 2nd International Resource Recovery Conference, New York, USA, Aug. 5-9, 2017.

中尾総一、高島正信: 下水汚泥のバイオガス化における高効率化の検討およびその評価、第 35 回エネルギー・資源学会研究発表会、2016

M. Takashima: Effect of solids concentration and pretreatment on anaerobic digestion of sewage sludge, 6th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Beijing, China, 20-24 Sep., 2015.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高島 正信 (TAKASHIMA, Masanobu)  
福井工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 3 0 2 5 7 4 9 8

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号:

(4) 研究協力者

( )