

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560667

研究課題名(和文)形態分類分析に基づく下水汚泥処理工程からの合理的なリン回収方法の提案

研究課題名(英文) Rational recovery method for phosphorus from sewage sludge treatment process based on the chemical fractionation analysis

研究代表者

貫上 佳則 (KANJO, Yoshinori)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90177759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：下水汚泥からの合理的なリン回収方法を見出すため、汚泥中のリンを5種類に分画した結果、消化汚泥中のリンの50～80%はリン酸態リンであり、他の汚泥の組成と大きく異なっていた。脱水工程でろ液としてより多くのリンを回収するための条件を検討したところ、クエン酸もしくは酢酸で消化汚泥を酸処理し、その後ヒドロキシアパタイトの結晶としてリンを回収することで、リン回収率が倍増できると推定された。

研究成果の概要(英文)：In order to find a rational recovery method for phosphorus from sewage sludge, the developed fractionation method was applied to several kinds of sewage sludge. The results showed that 50 to 80 % of phosphorus in digestion sludge was the fraction of phosphate ion or insoluble phosphate and phosphorus composition was quite different from other sludge. If we apply the acid treatment to digestion sludge with citric acid or acetic acid and crystallization of hydroxyapatite from filtrate of acidified digestion sludge, it was suggested that the phosphorus recovery ratio leached to almost double.

研究分野：環境工学

キーワード：下水汚泥 リン回収 組成分析 メタン発酵 酸処理 MAP HAP

1. 研究開始当初の背景

(1) リン回収の重要性

リンは主に肥料として、現代農業の安定生産・高収獲のために欠かすことのできない物質である。しかし原料となるリン鉱石は一部の地域にのみ偏在している上、経済的に採掘可能な鉱石は数十年で枯渇すると予測されている。また、日本はリン鉱石の全量を輸入に依存しているため、国際情勢の影響を大きく受ける状況下にある。一方、国内では食物由来のリンが下水道を通じて下水汚泥に集約されているが、現状ではリンの有効利用率は1割程度と低い。さらに、処理水からのリンの除去能力が高い下水高度処理施設の普及によって下水汚泥へと集約されるリンはさらに増加すると考えられる。そのため、下水汚泥からのリン回収がより一層強く求められている。

(2) 下水汚泥中のリン回収の現状

下水汚泥中のリンは様々な形態で存在していると推定されているが、実際にどのような形態で含まれているかについてはまだ不明な点が多い。特にリンの形態が大きく変化するとみられる消化処理工程におけるリンの形態変化に関する知見が不足しているため、現状では下水汚泥からの合理的なリン回収方法を判断することが困難である。

下水汚泥からのリン回収技術は、脱水ケーキを経た焼却灰を対象としたものと、脱水濾液を対象としたものの双方で開発されているが、効率的にリン回収を行うためには、脱水ケーキ側か脱水濾液側のどちらか一方にできる限りリンを集約すべきである。現状では消化汚泥に無機凝集剤が添加され、溶存性リン酸態リンの一部も含めて脱水ケーキ側に集約されていると想定されるが、リンを脱水濾液側に集約する方法についてはほとんど検討されていない。

2. 研究目的

上記の観点から、以下の3点を研究目的とした。

- (1) 消化処理工程を含む汚泥処理工程全体におけるリンの組成やその変化の把握
- (2) 溶存性リン酸態リンとして集約することを想定して、酸処理による消化汚泥中の浮遊性リン酸態リンの可溶化効果の把握
- (3) 消化処理後の脱水ろ液中のリンを MAP あるいは HAP として回収することを想定し、消化汚泥中の浮遊性リン酸態リンをより多く可溶化するための酸処理条件の把握

3. 研究方法

(1) 下水汚泥中のリン組成の分析

下水汚泥中のリン組成を調べるため、下水試験方法に規定されている排水を対象としたリンの6分画法を下水汚泥に適用し、汚泥中リンの組成やその変化を調査した。ただ、

調査の結果、下水汚泥中には溶存性の加水分解性リンと有機態リンの割合がいずれも少なかったため、両者を1つの画分として扱って、図-1に示すように汚泥中のリンを5つに分画した。この方法により、消化槽を有するA、B2つの都市下水処理場(中温消化と高温消化)で消化汚泥を採取し、実験に用いた。A下水処理場は分流式で中温消化処理を行っている処理場であり、B下水処理場は合流式で高温消化処理を行っている処理場である。いずれも日量20~30万m<sup>3</sup>の下水を処理している施設である。

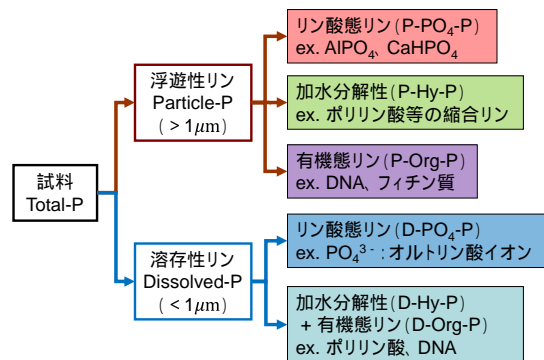


図-1 汚泥中のリンの各画分と対象物質の例

(2) 消化汚泥に対する酸処理実験

浮遊性リン酸態リンを可溶化させる酸には、硫酸と有機酸であるクエン酸および酢酸を用いた。具体的には、消化汚泥100mLに対し1規定の硫酸、10% (重量%) のクエン酸溶液あるいは酢酸溶液のいずれかを段階的に添加し、ジャーテスターを用いて10分間混合攪拌を行った後、pHの測定と、それぞれの汚泥中のリンを上述の方法で分画し、リン濃度を測定した。

(3) 酸処理後の消化汚泥脱水ろ液からのリン回収実験

リン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 処理では、酸処理後の消化汚泥のろ液 (300mL) に対し、MgSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O をリン酸態リンのモル比で 0.2~5 (mol-Mg/mol-P) 添加し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N が 300mg/L となるように NH<sub>4</sub>Cl を添加した上で、pH を 8~9 に調整してスターラーで2時間攪拌した後、メンブレンフィルターによるろ液に対して、Mg<sup>2+</sup>イオンを ICP 発光分析装置で分析するとともに、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N とリン酸濃度を下水試験方法によって分析した。

ヒドロキシアパタイト (HAP) 処理では、酸処理後の消化汚泥のろ液 (300mL) に対し、CaCl<sub>2</sub> をリン酸態リンのモル比で 0.5~5 (mol-Mg/mol-P) 添加し、pH を 9~10 に調整してスターラーで2時間攪拌した後、メンブレンフィルターによるろ液に対して、Ca<sup>2+</sup>イオンを ICP 発光分析装置で分析するとともに、D-PO<sub>4</sub>-P 濃度を下水試験方法によって分析した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 下水汚泥中のリン組成の分析

図-2と図-3にA、Bそれぞれの下水処理場における各下水汚泥のリン分画結果を示す。これらより、活性汚泥、初沈汚泥、余剰汚泥、機械濃縮余剰汚泥では浮遊性加水分解性リン(P-Hy-P)と浮遊性有機態リン(P-Org-P)が主要な形態であることがわかる。

一方、消化汚泥中のリンは、A処理場の場合、浮遊性リン酸態リン(P-PO<sub>4</sub>-P)と溶存性リン酸態リン(D-PO<sub>4</sub>-P)がそれぞれ28%と50%を占めており、全体の78%がリン酸態リンの形態であった。同様に、B下水処理場の場合、P-PO<sub>4</sub>-PとD-PO<sub>4</sub>-Pがそれぞれ29%と21%であり、汚泥中の半分をリン酸態リンが占めていた。このように、消化汚泥は他の汚泥中のリンの形態と大きく異なり、リン酸態リンが主要な形態であることがわかる。すなわち、消化処理を行うことで有機態リンの分解だけでなく、加水分解性リンも減少し、低分子のオルトリン酸リンもしくはその金属結合体に変化していることがわかる。

さらに、中温消化処理の場合はD-PO<sub>4</sub>-Pの割合が多くなったが、高温消化処理の場合は、D-PO<sub>4</sub>-PよりもP-PO<sub>4</sub>-Pの割合が多くなる傾向も見られた。この点については、室内における汚泥の消化処理バッチ実験でも確認された。

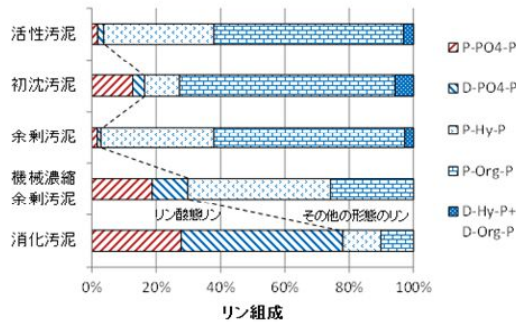


図-2 A処理場(中温消化)の汚泥中リン分画結果

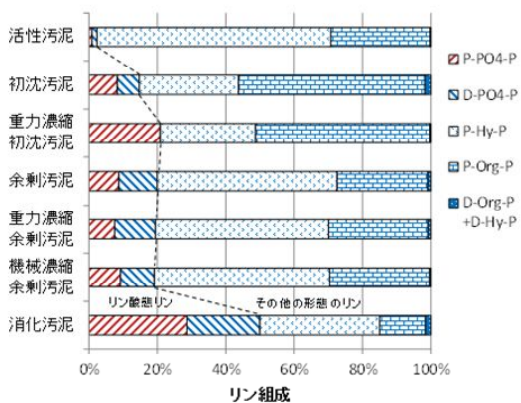


図-3 B処理場(高温消化)の汚泥中リン分画結果

##### (2) 消化汚泥に対する酸処理実験

硫酸、クエン酸、および酢酸による酸処理実験結果を図-4に示す。硫酸の場合、P-PO<sub>4</sub>-P

とD-PO<sub>4</sub>-Pの合計値はほとんど変化しないものの、消化汚泥のpHを下げるにつれてP-PO<sub>4</sub>-Pが減少してD-PO<sub>4</sub>-Pが増加する傾向が見られ、pHが2の条件でP-PO<sub>4</sub>-Pは全て可溶化してD-PO<sub>4</sub>-Pへ変化することがわかった。

クエン酸を用いた場合は、クエン酸添加量を増やしてpHを低くするとP-PO<sub>4</sub>-Pが減少し、それに伴ってD-PO<sub>4</sub>-Pが増加する傾向が見られた。また、その他の画分(加水分解性リンと有機態リン(Hy-P+Org-P))はそれぞれ32%と27%で、酸の添加に対してほとんど変化しなかった。クエン酸ではpHが5.5程度でP-PO<sub>4</sub>-Pがすべて可溶化したのに対し、酢酸ではP-PO<sub>4</sub>-Pをすべて可溶化するためにはpHを4程度まで下げることが必要であった。また、pHが4以上では汚泥から溶出する重金属は排水基準値以下であった。

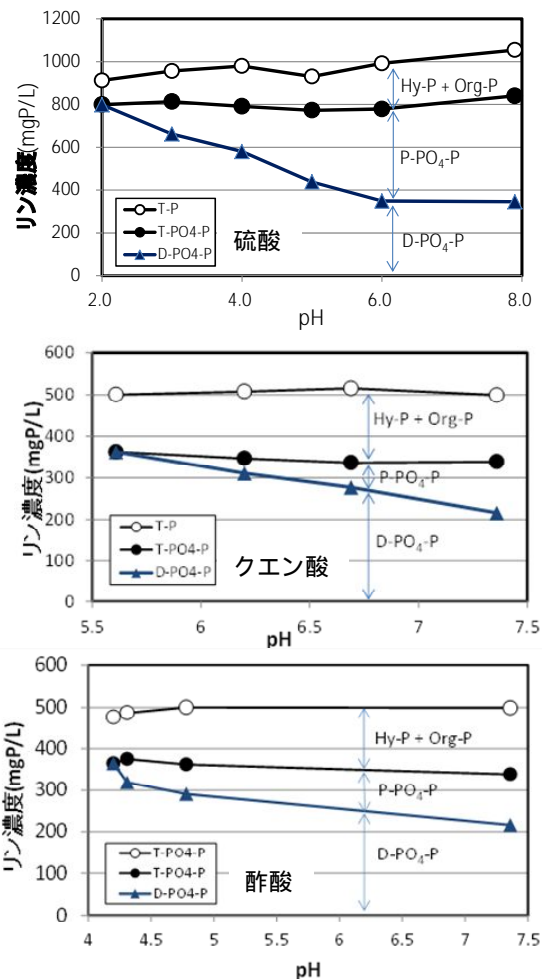


図-4 汚泥中リンの可溶化実験結果

##### (3) 酸処理後の消化汚泥脱水ろ液からのリン回収実験

図-5と図-6にMAP法における初期Mg<sup>2+</sup>濃度と残存D-PO<sub>4</sub>-P濃度の関係を示す。図中の破線は理論式(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とMg<sup>2+</sup>がモル比1:1)通り反応した場合の結果を示している。これらの図より、酢酸添加後にMAP法を適用した場合は、pHが7.36以外の場合は高いリン回収率が得られたが、クエン酸の場合はマグネ

シウムをモル比 1 : 1 以上添加しても残存 D-PO<sub>4</sub>-P 濃度が 50 ~ 100mgP/L 以上も残留し、リン回収率は 65%まで低下した。したがって、クエン酸は MAP 形成の際に悪影響を及ぼす可能性があることがわかった。

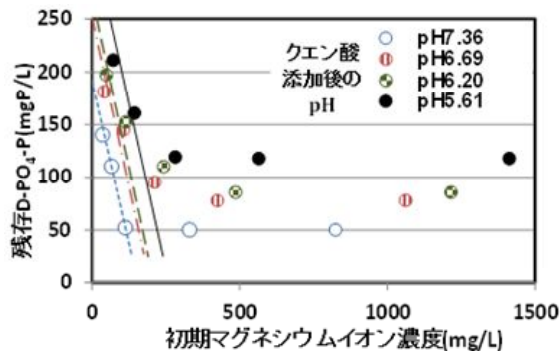


図-5 クエン酸添加後の MAP 法による初期 Mg<sup>2+</sup>濃度と残存 D-PO<sub>4</sub>-P 濃度との関係

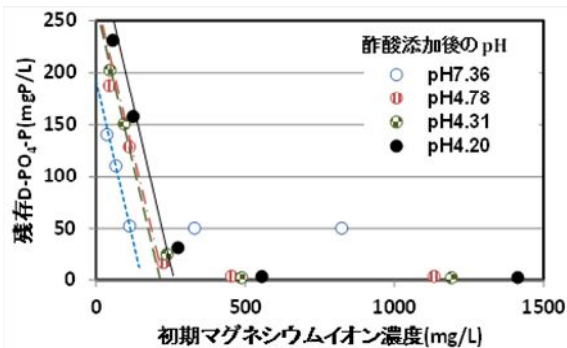


図-6 酢酸添加後の MAP 法による初期 Ca<sup>2+</sup>濃度と残存 D-PO<sub>4</sub>-P 濃度との関係

同様に、図-7 と図-8 にクエン酸あるいは酢酸で処理したる液の HAP 法における初期 Ca<sup>2+</sup>濃度と残存 D-PO<sub>4</sub>-P 濃度の関係を示す。図中の破線は理論式 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>と Ca<sup>2+</sup>がモル比 3 : 5) 通り反応した場合の結果を示している。これらの図より、クエン酸、酢酸ともに PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>と Ca<sup>2+</sup>がおおよそ理論のモル比 (3 : 5) で反応し、かつ D-PO<sub>4</sub>-P が残留せずに HAP 形成反応にほぼ使われたことがわかる。その結果、リン回収率はどちらの酸を用いても 99%を超えたことから、クエン酸、酢酸ともに HAP 形成に悪影響を及ぼさないことがわかる。

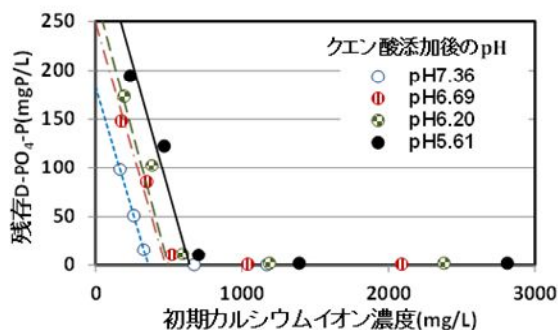


図-7 クエン酸添加後の HAP 法による初期 Ca<sup>2+</sup>濃度と残存 D-PO<sub>4</sub>-P 濃度との関係

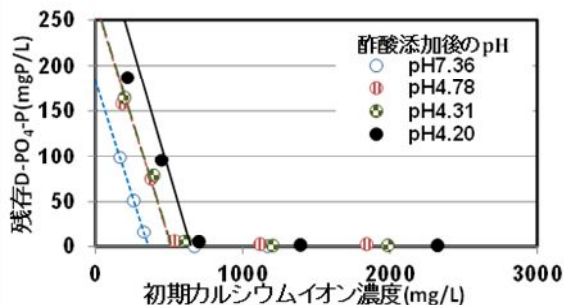


図-8 酢酸添加後の HAP 法による初期 Ca<sup>2+</sup>濃度と残存 D-PO<sub>4</sub>-P 濃度との関係

以上のことから、消化汚泥の酸処理後の脱離液に対するリン回収法としては MAP 法よりも HAP 法が適していると判断できる。クエン酸もしくは酢酸による酸処理と HAP 法を図-1 あるいは図-2 の消化汚泥に適用した場合、脱水ろ液としてのリン回収率はおよそ倍増すると推定される。今後は処理コストも踏まえた総合的な評価が必要であると考えている。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

貫上佳則、白井麻結、消化汚泥からのリン回収効果に及ぼす汚泥の酸処理条件の影響、第 52 回下水道研究発表会、平成 27 年 7 月 28 日 ~ 30 日、東京ビッグサイト(東京都江東区)

貫上佳則、水谷聡、太田雅文、下水汚泥中のリン組成と硫酸を用いたリンの可溶化効果、第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会、平成 26 年 9 月 15 日 ~ 17 日、広島工業大学(広島市佐伯区)

貫上佳則、太田雅文、下水汚泥中のリン組成と酸処理によるリン回収効果、第 51 回下水道研究発表会、平成 26 年 7 月 22 日 ~ 24 日、大阪アカデミア(大阪市住之江区)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

貫上 佳則 (KANJO, Yoshinori)  
大阪市立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90177759

### (2) 研究分担者

水谷 聡 (MIZUTANI, Satoshi)  
大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 80283654