

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560510

研究課題名(和文) 改良型嫌気性消化法による汚泥中リンおよび重金属の除去・回収に関する実証研究

研究課題名(英文) IMPROVED ANAEROBIC DIGESTION FOR REMOVAL AND RECOVERY OF PHOSPHORUS AND HEAVY METALS FROM 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

研究成果の概要(和文)：本研究は、酸加熱を組み込む改良型嫌気性消化法において、リンの効率的回収も同時に試みたものである。まず、下水汚泥の嫌気性消化に中間処理または後処理の形態で酸加熱処理(170℃、1時間、pH 5～6：硫酸使用)を組み込んだところ、コントロールに比べて15～36%も汚泥分解率が高まり、汚泥脱水性も向上した。リンについては、下水汚泥中の22～43%を溶出・回収できることがわかった。この改良型嫌気性消化法の影響を水処理系も含めた下水処理システム全体で検討したところ、水処理系への影響はわずかであると推定された。よって、汚泥量の減少、脱水性の向上やリンの回収には本法は有効であると結論付けられた。さらに、嫌気性消化汚泥にバクテリアリーチング法を適用すると、有害な重金属である銅を84%以上、亜鉛を94%以上除去できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to demonstrate the feasibility of anaerobic digestion with acidic thermal treatment and subsequent phosphorus removal and recovery, when applied to sewage sludge. The results showed improved solids reduction of 15-36% and excellent dewaterability. 22-43% of phosphorus in sewage sludge was able to be released and recovered. Recycle load from sludge treatment to wastewater treatment was insignificant with respect to color and nutrients. Therefore, the anaerobic digestion with acidic thermal treatment can be an attractive alternative for solids reduction and handling, and for phosphorus recovery. Furthermore, heavy metals in the digested sludge were efficiently removed by a bioleaching method.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2008年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2009年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：環境衛生工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：嫌気性消化、下水汚泥、酸加熱処理、リン回収、重金属除去

1. 研究開始当初の背景

(1) わが国の下水道普及率は順調に伸びており、それに比例して下水汚泥は年間223万トン発生し(平成17年度乾燥重量)、産業廃棄物の約2割を占めるに至っている。しかしながら、埋め立て処分場の逼迫と地球温暖化に

対する懸念が深刻化しており、下水汚泥の処理・処分にはますます工夫が求められている。さらに近年では、原油などのエネルギーやリン、レアメタルなどの資源が不足し始め、価格の高騰を招くようになっている。これらのエネルギー・資源をほとんど持たないわが国

では、下水汚泥などの廃棄物から積極的に回収することが避けられない情勢となっている。(2)下水汚泥からのエネルギー回収プロセスとしては、嫌気性消化が代表的なものである。嫌気性消化法は、下水汚泥の減量化・安定化ならびに衛生的な安全性を達成できる処理プロセスである。近年ではとくに、生成バイオガスのエネルギー利用が可能なことから、地球温暖化防止に貢献しうるプロセスとして注目度も高い。

(3)筆者らは以前、嫌気性消化に加熱処理を組み込むと、処理効率が向上することを報告した。また、嫌気性消化システムに硫酸が添加されると、リン酸が多量に汚泥から溶出することを発見した。下水汚泥からのリン酸溶出量を増大させることができれば、汚泥処理の過程においてリン回収が達成できることになる。その反面、加熱処理の利用には色度生成という短所もある。

2. 研究の目的

- (1)酸加熱処理に最適温度条件である 170℃と強酸として硫酸を用いたとき、下水汚泥の二段消化における中間処理として、および一段消化における後処理として酸加熱処理を施し、その効果を把握する。
- (2)これらの処理プロセス形態におけるリンの溶出について確認する。
- (3)改良型嫌気性消化法の水処理系への影響を実下水を用いたベンチスケール実験で評価する。
- (4)嫌気性消化汚泥からの重金属の除去について、バクテリアリーチング法によって検討する。

3. 研究の方法

(1)実験装置および方法

①中間処理プロセス

検討した処理プロセス形態を表 1 に整理する。表中 I および II は一段消化、III および IV は二段消化である。I と III はそれぞれ一段消化、二段消化のコントロールとして利用し、酸加熱処理を II は前処理として、IV は第一槽と第二槽の間で中間処理として組み込んでいる。二段消化では、第一槽が高温 55℃、第二槽が中温 35℃に制御した温度相分離方式とした。いずれの処理プロセスにおいても消

化槽の水理的滞留時間 (HRT) のトータルは 20 日に統一した。

酸加熱処理は、容積 2.5L の压力容器を用いて 170℃、1 時間の条件で実施し、このとき処理後 pH が約 5 になるように硫酸 (有害金属分析用) を添加した。

②後処理プロセス

実験システムの概略を図 1 に示す。水処理系から発生した汚泥は重力濃縮後、嫌気性消化槽、汚泥沈殿池および後処理形態での酸加熱処理 (強酸として硫酸を使用、温度 170℃、1 時間、pH5~6) を組み合わせた嫌気性消化システムで処理した。さらに、図示されていないが、脱離液からリンを除去・回収する工程を付加した。

HRT は、一般的な嫌気性消化槽 20 日、汚泥沈殿池 10 日とした。消化槽は温度約 35℃、マグネチックスターラーによって攪拌速度約 500rpm で運転し、生成したバイオガスは湿式ガスメーターで計量した。

酸加熱処理後、 Na_2SO_4 をさらに添加することによって、流入汚泥中の P 濃度を 300mg/L と仮定したときリン溶出に必要な S 量の合計 1.5 倍となるように調整した (後述参照)。

脱離液からのリン除去・回収はリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 法で実施した。その手順は、浮遊物質をあらかじめ沈殿除去した脱離液に $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 350mg-Mg/L 添加し、10M NaOH で pH9~9.5 に調整後、ジャーテスターで凝集沈殿操作を行い、数時間沈殿させた上澄み液を MAP 処理液とした。なお、この Mg 添加量は脱離液中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 300mg/L を仮定したときに Mg/P モル比が 1.5 となる量である。

③重金属除去

バクテリアリーチング槽として有効容量 500mL のガラス製三角フラスコを用い、HRT5 日、回転振とう 100rpm の条件において 1 日 1 回汚泥の引き抜きと嫌気性消化汚泥の投入を行う準連続式で運転した。また、この時 pH を下げるために濃硫酸を基質 100mL 当たり 0.5~0.75 mL 添加した。バクテリアリーチングの連続実験では HRT, pH, 鉄塩添加量などの影響が大きい。ここでは、重金属の溶出効果ができるだけ高めるために、長めの HRT と低めの pH の条件を採用した。なお、本実験の嫌気性消化汚泥は、下水処理場の嫌気性消化タンクから採取したものをを用いた。

表 1 検討した処理プロセス形態

| No. | 段数 | 名称 | フロー* |
|-----|------|---------|-----------------------------------------------|
| I | 一段消化 | コントロール | 下水汚泥→消化槽 (35℃、 20d) |
| II | | 前酸加熱処理 | 下水汚泥→前酸加熱処理→消化槽 (35℃、 20d) |
| III | 二段消化 | コントロール | 下水汚泥→第一消化槽 (55℃、 5d)→第二消化槽 (35℃、 15d) |
| IV | | 中間酸加熱処理 | 下水汚泥→第一消化槽 (55℃、 5d)→中間酸加熱処理→第二消化槽 (35℃、 15d) |

*カッコ内は運転温度と水理的滞留時間。

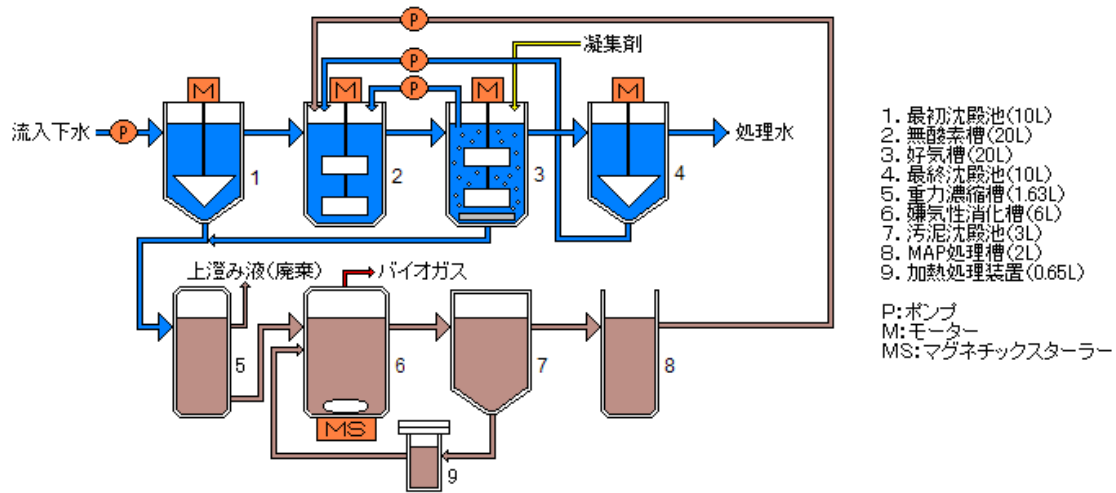


図1 実験装置の概略

(2) リン分画および分析方法

消化汚泥中リンの分画を Mederios *et al.* の方法に従って実施した。手順は、汚泥試料 10mL (乾燥重量として 0.2~0.3g 程度) を高速遠心して上澄み液を除いた後、まず 20mL の 1M NaOH 溶液を用いて室温で 16 時間振とう抽出した。その後、高速遠心した上澄み液に 8mL の 3.5M HCl を加え 16 時間静置し、その上澄み液を非 Ca 結合無機態 P 画分 (Al、Fe 等の酸化物や水酸化物と結合) の抽出液とした。次に、1M NaOH 抽出後の沈殿物に 20mL の 1M HCl 溶液を加え、室温で 16 時間振とうし、高速遠心後の上澄み液を Ca 結合無機態リン画分とした。以上の残差が固形性の有機態 P となるが、本実験では T-P から溶解性 T-P、非 Ca 結合無機態および Ca 結合無機態 P を差し引くことによって算出した。

その他の分析方法は、主として Standard Methods に従った。

4. 研究成果

(1) 酸加熱処理の効果

約 100 日またはそれ以上連続運転した結果を、平均値で表 2 に示す。表 2 には、酸加熱

処理を前処理として組み合わせたものも比較対象として載せておく。

酸加熱処理を組み込んで連続実験すると、消化汚泥の VSS 濃度および VSS/SS 比は組み込まなかったものとの間で徐々に差が生じた。実験終盤の VSS/SS 比は、コントロールの約 0.5 に対し 0.4 程度まで減少した。これは有機物質がより分解されて無機物質の蓄積がより増えた結果である。

下水汚泥の有機物分解性を VSS 減少率で見ると、終盤における平均値は一段消化-コントロール 33.6~48.7%、一段消化-前処理 65.8%、二段消化-コントロール 52.7%、二段消化-中間処理 67.6%、一段消化-後処理 69.2% (酸加熱処理に塩酸を使用)、一段消化-後処理 73.1% (同硫酸を使用) となった。よって、酸加熱処理が組み合わせられると VSS 減少率が 15~36%も改善されたことがわかる。典型的な中温嫌気性消化における汚泥減少率は SS 30~40%、VSS 45~55%程度であるので、本実験のコントロールの結果はその範囲内またはやや低めであった。コントロール同士を比べると二段消化の方が一段消化より約 4% 高く、一方、VTS 減少率で見ると、VSS 減少

表 2 処理結果のまとめ

| | 前処理 | | 中間処理 | | 後処理 | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|-----------|--------|-----------|
| | 一段消化 | | 二段消化 | | 一段消化 | | 一段消化 | |
| | コントロール | 前酸加熱処理 | コントロール | 中間酸加熱処理 | コントロール | 後酸加熱処理-塩酸 | コントロール | 後酸加熱処理-硫酸 |
| VTS減少率 (%) | 49.5 | 57.5 | 53.2 | 59.6 | 33.5 | 58.0 | 40.4 | 63.3 |
| VSS減少率 (%) | 48.7 | 65.8 | 52.7 | 67.6 | 33.6 | 69.2 | 41.4 | 73.1 |
| COD _{Cr} 減少率 (%) | 52.1 | 59.0 | 53.3 | 60.3 | 38.7 | 65.3 | 45.9 | 69.2 |
| COD _{Cr} 回収率 (%) | 94.7 | 89.8 | 94.2 | 89.1 | 100.4 | 82.3 | 97.2 | 79.5 |
| メタン化率 (COD _{Cr} %) | 46.8 | 48.9 | 48.5 | 49.4 | 39.1 | 47.6 | 43.1 | 48.8 |
| リン溶出率 (%) | 3.0 | 26.9 | 2.0 | 34.2 | 2.4 | 4.0 | 1.2 | 22.2 |
| 脱水性 (秒・L/g-SS) | 17.0 | 6.3 | 17.0 | 6.8 | 9.4 | 7.5 | 11.0 | 7.5 |
| 色度 (ADMI) | 2430 | 6220 | 1850 | 6370 | 420 | 1410 | 410 | 1590 |

率ほど酸加熱処理の有無による差が開いていないが、これは酸加熱処理によって色度成分などの難分解性有機物が残存するためであると考えられる。この解析結果から、一段消化、二段消化といった段数よりも酸加熱処理組み込みの方が、汚泥分解に対する影響が断然大きいと解釈される。

メタン発生量を表2のメタン化率（有機物量から理論的に計算したメタン発生量に対する割合）でみると、酸加熱処理の有無にかかわらず、どの処理プロセスでも比較的似通っていた。ちなみに、一般に得られる消化ガス発生量は有機物 1kg 当り 500~600L（メタン濃度 60~65%）と報告されている。本実験では、投入 VTS1kg 当りのガス発生量は 400~500L 未満と低めであった。酸加熱処理を組み込むと汚泥分解は著しく改善されたが、硫酸を使用したことによって、メタン前駆物質が硫酸塩還元反応に消費されるはずである。今回の硫酸添加量では、流入 COD_{Cr} のうち 0.5~0.7g/L 程度の消費になると理論計算される。また、酸加熱処理時における有機物損失や着色成分への転換も若干あるため、酸加熱処理を組み込んだ処理プロセスでは有機物分解に比例したメタンガス発生量につながらなかったと考えられる。

消化汚泥の脱水性は、CST 試験の結果でみると、酸加熱処理を施すと 10 秒・L/g-SS 未満、コントロールではほとんどが 10 秒・L/g-SS 以上であるので、改善されていることがわかる。汚泥脱水性は加熱処理温度が上がるほど改善されることが Haug *et al.* によって報告され、また、pH 酸性でさらに改善されることが筆者によって観察されているので、このような改善も納得できることである。しかし、硫酸の添加によって汚泥中の硫化物が増えると圧密性に欠け、しかも浮上しやすくなること観察されており、このような汚泥性状が脱水性に影響を及ぼすこともある。

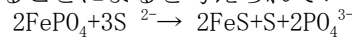
加熱処理の欠点として色度生成がある。酸加熱処理が組み込まれた消化汚泥の溶解性液は、コントロールと比べると、色度が 3 倍ほどに上昇していた。以前、筆者は pH がおおむね 3~8 の範囲において低くなるほど色度生成が抑制されることを報告した。しかし、別の実験では酸加熱処理の pH が約 6 でも約 3 倍色度が上昇していることから、今回の酸加熱処理 pH 約 5 への低減は明白な差異を示すほどの効果がなかったか、あるいは色度生成が投入汚泥の性状に影響された可能性がある。

(2) リン溶出・回収

実験結果の一例として、後処理プロセスにおける脱離液（消化汚泥から懸濁物質を沈殿によって除いた液）のリン濃度の変化を図2に示す。

消化汚泥中 PO₄-P の平均濃度はコントロールや酸加熱処理に塩酸を用いた場合には 10 数 mg/L であったが、硫酸を用いた酸加熱処理が中間処理または後処理として組み込まれたプロセス形態では、はるかに高い 200mg/L 前後に達している。これは、流入 T-P に対する PO₄-P 溶出率として、コントロールでは 2~3% であるのに対し、22~34% に相当する。

薬品またはガス状の H₂S による化学的な PO₄ の溶出は、下式に示すようにリン酸鉄態の Fe(III) が H₂S によって還元され、これに伴い Fe(II) による硫化鉄の生成と PO₄ の放出が起こることによって考えられている。



この式に基づく化学量論から、1mol の P 当り 1.5mol の S が必要となる。嫌気性消化槽に硫酸が投入されると、硫酸塩還元反応によって微生物学的に生じた H₂S が上式のように作用すると推察される。

硫酸添加量から、例えば二段消化の中間処理では 240mg/L (=0.59mmol/日) の PO₄-P の溶出が可能であると計算される。実際は、207mg/L の定常値となっており、コントロールが 12~18mg/L と低かったことを考慮すると、添加した硫酸のおよそ 80% が有効に作用したと推測される。

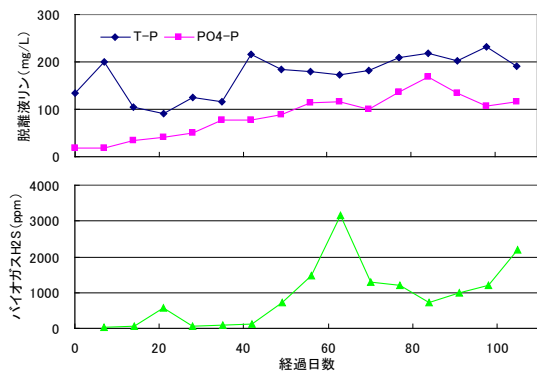


図2 脱離液リンおよびバイオガス H₂S の濃度変化

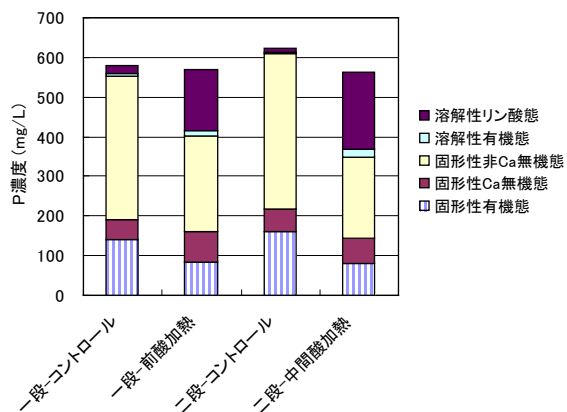


図3 消化汚泥のリン分画

脱離液中のリン濃度およびバイオガス中の H_2S 濃度の経日変化も図2に示す。図中のバイオガス中の H_2S 濃度は、溶出 PO_4 -P濃度に対応するような挙動をおおむね示している。硫酸塩還元によって生じた H_2S は、当初は消化槽内に存在した汚泥との反応（汚泥中リン酸との置換や重金属類との沈殿など）に消費されたが、これがほぼ終了して流入汚泥との反応が主となってからは過剰になり、バイオガス中に放出されたと考えられる。

図3には、消化汚泥のリン分画の結果を示すが、酸加熱処理の有無によって傾向が異なっている。酸加熱処理が施されると、固形性非Ca結合無機態および固形性有機態の割合が減少している。この結果から、消化汚泥中の溶解性 PO_4 の上昇は、前術した硫酸塩還元によって生じた H_2S による化学的な PO_4 溶出のみでなく、汚泥分解の向上に伴う固形性有機態Pのリン酸化も寄与していると考えられる。また、変化量は小さかったものの、このように溶出した PO_4 が余剰なCaと結合し、固形性Ca結合無機態画分の増加につながったことも示唆される。

表3は、後処理プロセスの実験において、溶出 PO_4 -P濃度が比較的安定した実験終盤のリン濃度の平均値を示したものである。流入汚泥ではT-P 287mg/L、 PO_4 -P 5.1mg/Lだったが、脱離液では124mg/Lまで PO_4 -Pが溶出したことがわかる。その後、MAP処理によって脱離液 PO_4 -P濃度が0.7mg/Lに低下し、差し引き約123mg/Lのリンが除去・回収されたことになる。これは汚泥処理系に流入したリンの43%、脱離液中のリンの62%に相当する。同じ下水処理場の下水汚泥を用いた筆者らの別の実験では、通常の嫌気性消化後の PO_4 -Pは流入汚泥T-Pのわずか2.4%とリン酸が溶出されにくかったことを考慮すると、汚泥処理プロセスにおけるリン回収としてはかなりの向上である。

(3) トータルシステム

汚泥処理系からの逆流負荷が水処理系に悪影響を及ぼすことがあり、汚泥分解率が向上すると逆流負荷量がさらに増大することが懸念される。また、改良型嫌気性消化法で採り入れた加熱処理は、液に茶褐色のつくことが最大の欠点である。そこで、逆流負荷に着目してトータルシステムとして検討した。図4には主な負荷量を示す。

酸加熱処理によって色度が生成された結果、脱離液の色度が流入汚泥より約2倍に上昇していた。一方、色度を図4に示す平均負荷量で見ると、水処理系の方が流量が圧倒的に大きいので、脱離液によるものは流入下水の2%、処理水の3%を占めるという計算結果となり、負荷量で見ればほぼ無視できる量だと思われる。

表3 後処理プロセス実験における実験終盤の平均リン濃度

| | 流入汚泥 | 脱離液 | MAP処理液 |
|------------------|------|-----|--------|
| T-P (mg/L) | 288 | 198 | 4.7 |
| PO_4 -P (mg/L) | 5.1 | 124 | 0.7 |

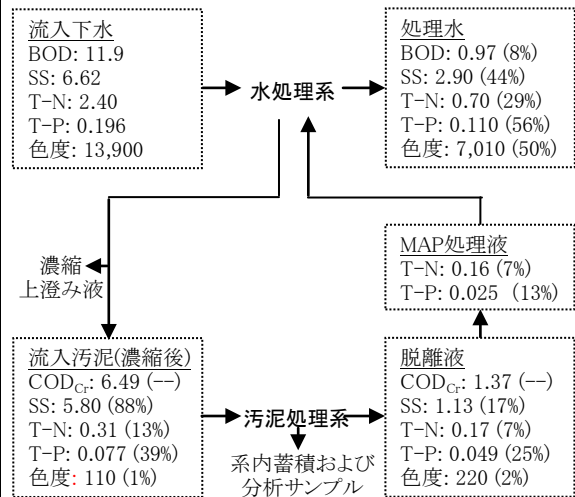


図4 主な負荷量の平均値（単位：BOD, COD_{Cr} , SS, T-N および T-P については g/日，色度については ADMI-L/日．カッコ内は流入下水の負荷量に対する％．MAP 処理液の T-N は PO_4 -P 減少量に基づく計算値）

リンについては、MAP 法によって脱離液から除去・回収されたことにより水処理系への逆流負荷量が半減した。この結果、栄養塩類の逆流負荷量は、流入下水に対して窒素 7%、リン 13%と一般的な範囲内におさまっており、水処理系への影響は大きくないと考えられる。

(4) 重金属除去

嫌気性消化汚泥のバクテリアリーチング処理の結果を表4に示す。当初の目的にはなかったが、処理pHの値によってリン酸濃度が異なるため、実験終盤では硫酸添加量を基質100mL当たり0.5mLから0.75mLまで増し意図的にpHを下げた。そのため、2.3~1.5とpH範囲は狭いが、リン溶出率はpH2.3で42.4%、pH1.8で54.2%、pH1.5で65.8%と上昇した。したがって、約2以下のpHがリン溶出へ大きな影響を及ぼし、バクテリアリーチング法でもリンの効率的な溶出・回収が可能になった。

重金属の溶出については、実験および分析に起因すると思われる分析値のバラツキがあるが、Cuが80~90%台、Znが90%台以上ときわめて高い溶出率が得られた。連続培養におけるHRTを長めにより、pHを約2以下まで低く

表4 嫌気性消化汚泥のバクテリアリーチングの結果

| 嫌気性消化汚泥 | | | バクテリアリーチング液 | | | | 溶出率 | | |
|---------------|----------------|----------------|-------------|------------------------------|----------------|----------------|---------------------------|-----------|-----------|
| T-P (mg/L) | T-Cu (mg/L) | T-Zn (mg/L) | pH | PO ₄ -P (mg/L) | S-Cu (mg/L) | S-Zn (mg/L) | PO ₄ -P (%) | Cu (%) | Zn (%) |
| 627 | 9.15 | 23.9 | 2.3 | 266 | 7.87 | 24.5 | 42.4 | 84.3 | 101.9 |
| | | | 1.8 | 340 | 8.70 | 24.8 | 54.2 | 94.8 | 103.8 |
| | | | 1.5 | 413 | 8.28 | 22.5 | 65.8 | 88.7 | 93.9 |

した効果が表れたと思われる。重金属について無害化された汚泥は、肥料としての利用が可能となり、また、その他再利用の用途が広がることを期待される。

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6件)

- ① M. Takashima and Y. Tanaka, Application of acidic thermal treatment for one- and two-stage anaerobic digestion of sewage sludge, Water Science and Technology, 査読有、62(11)、2647-2654、2010.
- ② 高島正信、田中義人、酸加熱処理の一段および二段嫌気性消化への適用、環境工学研究論文集、査読有、46、109-115、2009.
- ③ 高島正信、改良型二段嫌気性消化を組み合わせた下水処理システムのベンチスケール実証実験、下水道協会誌論文集、査読有、46、99-107、2009.
- ④ 高島正信、田中義人、下水汚泥の改良型二段消化とリン溶出・回収のベンチスケール実験、環境工学研究論文集、査読有、45、443-449、2008.
- ⑤ M. Takashima、Examination on process configurations incorporating thermal treatment for anaerobic digestion of sewage sludge, J. Env. Eng., ASCE, 査読有、134、543-549、2008.
- ⑥ M. Takashima and Y. Tanaka, Comparison of thermo-oxidative treatments for the anaerobic digestion of sewage sludge, J. Chem. Technol. Biotechnol., 査読有、83、637-642、2008.

[学会発表] (計5件)

- ① M. Takashima and Y. Tanaka, Evidence of enhanced phosphate release from anaerobically digested sludge through sulfate reduction, 12th World Congress on Anaerobic Digestion, Guadalajara, Mexico, 2010.
- ② 高島正信、従来型嫌気性消化への加熱処理の応用例、第47回下水道研究発表会講演集、

879-881、2010.

③ M. Takashima and Y. Tanaka, Bench-scale study on improved anaerobic digestion of sewage sludge and phosphorus recovery, Sludge Management of Water and Wastewater sludges, Harbin, China, 2009.

④ M. Takashima and Y. Tanaka, Application of acidic thermal treatment for one- and two-stage anaerobic digestion of sewage sludge, The 3rd IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Taipei, Oct. 18-22, 2009.

⑤ M. Takashima and Y. Tanaka, Bench-scale demonstration of ATPT-anaerobic digestion for upgrading wastewater sludge treatment, World Water Congress and Exhibition, Vienna, Austria, 2008.

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：30257498

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

清水芳久 (SHIMIZU YOSHIHISA)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20226260
池本良子 (IKEMOTO RYOKO)
金沢大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：40159223