

## 加熱処理によるリン抽出法の大阪市下水汚泥への適用可能性と抽出効率に影響を及ぼす要因の検討

西尾孝之

### Applicability and Efficiency of Heat Treatment for Phosphorus Recovery from Sewage Sludge in Osaka City

Takayuki NISHIO

#### Abstract

Effects of metal contents on phosphorus recovery efficiency from sewage sludge by heat treatment were examined. High correlation was found between the amounts of Fe, Al, Ca, and Mg, which produce insoluble compounds with phosphate, and phosphorus content in the sludge. Negative correlations were observed between Fe, Al, Ca, and Mg contents in the sludge, and the amounts of phosphorus extracted by heat treatment from digestion sludge.

**Key words:** phosphorus recovery, sewage sludge, coagulant, heat treatment method

#### I 緒言

リンは、あらゆる生物が生命活動を営むためには必須の元素である。リン鉱石が産出される地域は局在しており、日本は必要なリンの全量を輸入に頼っている。その内、肥料、飼料、食料等の形で輸入されるリンの量は年間約 80 万 ton P にのぼる[1]。農耕地や山林に散布された肥料の大部分は大地にとどまると考えられるが、一部は河川などに流入したり、農作物として収穫後に様々な経路を経て排水系に流入し、水域の富栄養化による自然環境の悪化を招いている[2]。

閉鎖性の水域では、陸上から流入する有機性汚濁物質や栄養塩類の滞留時間が長くなり富栄養化を招く結果、海洋性植物プランクトンの著しい増殖や貧酸素水塊の発生による弊害が問題となっている。このため、東京湾、伊勢湾、大阪湾、および瀬戸内海に COD、窒素およびリンの水質総量規制がなされている。現在、平成 26 年度を達成目標年度とした第 7 次水質総量規制の削減基本方針が策定され、大阪府では、公共用水域へのリンの流出総量を平成 21 年度の実績である 4.0 t/day を平成 26 年度までに 3.6 t/day に削減するよう目標が設定されている[3]。また、大阪湾の環境基準達成を目的として、下水道法に基づいた大阪湾流域

別下水道整備総合計画が策定されているが、平成 22 年 8 月には平成 37 年を目標年次とした改訂が行われ、大阪府下の下水処理場に対しては、0.8 mg-P/L が計画処理水質として設定されることとなった[4]。

日本全国で、水・畜産系排泄物や食品加工を行う際の排水を含め水系に流入するリンは、1998 年の資料では年間約 14 万 ton に達すると見積られていたが[2]、その 4 割程度が下水道を経由すると考えられる[5]。

現在の下水処理技術では、COD などの有機物や窒素は分解除去されるが、流入するリンのおよそ 3/4 は汚泥に蓄積される[5]。全国の下水処理場から排出される脱水汚泥の乾燥重量は、年間約 180 万 ton とされ[6]、下水汚泥からリンを回収するシステムを確立することができれば輸入量の削減につながり、水域の富栄養化防止にも寄与すると考えられる。また、日本は必要なリンを全量輸入しているが、輸出制限をする国もあるなど、石油などと共に戦略物資的扱いを受けるようになってきていることから、資源循環を図りつつ環境を保全するために、下水汚泥からリンを効率よく回収する技術の開発努力がなされている[5-9]。消化汚泥分離液などの溶液中のリン酸を難溶解性 Mg 化合物であるリン酸アンモニウムマグネシウム(MAP)や難溶解性 Ca 化合物であるヒドロキシアパタイト(HAP)として回収する方

法や汚泥焼却灰から抽出する方法が検討されている[5-9]。

大竹らは、加熱処理という簡便な方法により下水汚泥から効率よくリンを抽出回収する手法を確立した[10-12]。本研究では、大阪市の下水汚泥への加熱抽出法の適用可能性について検討を行い、抽出効率に影響する要因について検討を行った。

## II 材料および方法

### 1) 下水汚泥

大阪市内にある12下水処理場のうち、他の処理場の汚泥が混ざっていないA~Fの6下水処理場から消化汚泥の提供を受けた。F下水処理場からは、消化汚泥に加え脱水汚泥と濃縮汚泥の提供を受けた。B下水処理場から提供された消化汚泥は濃縮されていなかったため、静置後、上澄みを取り除いて用いた。上澄みの体積は分与された消化汚泥の約55%であった。

### 2) 加熱抽出法による下水汚泥中のリンの回収

100 mL容の共栓付き三角フラスコに汚泥を湿重量で10g秤量し、蒸留水40 mLを加え良く混合した。30、50、70、90℃の恒温水槽で100 rpmで振盪しながら加熱

し、10、20、40、60、120分後に取り出して氷冷後15,000 rpm × 5分間遠心を行い、上清を分取し加熱抽出液試料とした。

### 3) 化学分析

汚泥および加熱抽出試料中の全窒素及び全リンは、Kjeldahl分解液を適宜希釈してBL-tech製AA3全窒素全リン計を用いて分析した。

汚泥および加熱抽出試料中の重金属類は、底質調査方法に従い灰化した試料を適宜希釈してThermo Jarrell Ash製IRIS1000 ICP発光分光光度計により測定した。

## III 結果および考察

### 1) 下水汚泥中の窒素、リンおよび主要金属類の含有量

各下水汚泥中の含水率、窒素、リンおよび主要金属類の含有量を表1に示した。全窒素含有量は乾燥重量ベースで3.6-5.9 mmol g<sup>-1</sup> dry、全リン含有量は0.69-1.18 mmol g<sup>-1</sup> dryの幅があった。何れの下水処理場も基本的には標準活性汚泥法による処理を行っている。一部の下水処理場ではAO法やMAP処理をお

表1 下水処理場消化汚泥の含泥率と汚泥中の主要金属含有量

試料名	含水率	TN	TP	Fe	Al	Ca	Mg
A	96	4.2	0.69	0.53	0.62	0.38	0.20
B	96	4.9	1.04	1.08	1.10	0.52	0.21
C	96	4.9	0.64	0.39	0.58	0.35	0.18
D	97	4.9	0.77	0.78	0.51	0.37	0.25
E	97	5.6	0.89	0.88	0.56	0.39	0.26
F	98	5.9	1.16	0.92	0.85	0.49	0.30
〃 (濃縮)	95	5.7	1.18	0.72	0.48	0.33	0.28
〃 (脱水)	78	3.6	0.77	1.12	0.87	0.42	0.16

含水率の単位は%, それ以外は mmol g<sup>-1</sup> dry

F 下水処理場については消化汚泥の他に濃縮汚泥と脱水汚泥も測定した

表2 消化汚泥の主要金属含有量に対するTP含有量および加熱処理によるTP抽出割合との相関係数

	Fe	Al	Ca	Mg	Fe+Al	Ca+Mg	Fe+Al+Ca	Fe+Ca+Mg	Al+Ca+Mg	Fe+Al+Ca+Mg
TP含有量	0.862	0.726	0.903	0.714	0.877	0.993	0.885	0.925	0.858	0.916
TP抽出量	-0.664	-0.431	-0.416	0.043	-0.609	-0.283	-0.586	-0.577	-0.412	-0.562

TP抽出量:90℃20分の加熱処理により抽出されたTP量

こなうなど工程に異なる部分があり、下水中の窒素やリン除去効率に影響を与えている可能性もあると考えられるが、処理工程と汚泥中の窒素及びリン含有量の差についての検討は行わなかった。

消化汚泥中の金属類は、Fe、Al、Ca、Mgの含有量が他の金属よりも高く、消化汚泥中の全リン含有量は、これら何れの金属とも高い相関が認められた(表2)。Fe、Al、Ca、Mgの何れもがリン酸と反応して非常に難溶性の沈殿を形成するので、最終沈殿池において汚泥が分離される際に汚泥に含まれるこれら金属とリンが挙動を共にしたためと考えられる。Takiguchiらも、活性汚泥表面のAl、Mg、CaとPの存在割合に明瞭な正の相関関係を見出している[13]。CaやMgは単体でリン酸を捕捉するには濃度的に不足するので、消化汚泥中のリンは複数の金属塩として存在していると考えられる。

F下水処理場の汚泥乾燥重量当たりのリン含有量は、消化汚泥と濃縮汚泥ではほぼ同程度であったが、脱水汚泥中のリン含有量は消化汚泥の約66%であった。最初沈殿池(初沈)汚泥、消化汚泥や脱水汚泥には、リン除去、MAPスケール防止、および臭気(硫化水素)対策として塩化第2鉄やポリ硫酸第2鉄を添加しているが(後述、図5参照)、消化汚泥、脱水汚泥の順番で添加される鉄塩の量が増えているにも拘わらず、脱水汚泥の全リン含有量は逆に減少している。鉄は、嫌気条件下では2価になっているが、水酸化第1鉄は水酸化第2鉄に比べて溶解し易く、リン酸を捕捉する能力も低いので、消化汚泥を脱水する際に汚泥に保持されずに汚泥濃縮脱離液に溶出したためと考えられる。

リンと鉄含有量の相関が高いのは、汚泥濃縮脱離液を反応槽に返送しているために鉄塩とともにリンが処理工程内を循環していることを反映していると推測される。このことは、濃縮汚泥には鉄塩を添加していないにも拘わらず比較的高濃度の鉄を含むことから明らかである。

## 2) 濃縮汚泥を用いたリン回収のための加熱抽出条件の検討

当初、脱水汚泥を用いて加熱抽出を試みたが、抽出効率の高いことが想定される90℃で実験をしてもリン抽出量に殆ど変化が認められなかった。原因は、脱水工程でFe(II)からFe(III)への酸化があったか、汚泥と強固に結びついたリンが保持されているためと考えられた。試みに、消化汚泥、濃縮汚泥と共に90℃で加熱抽出を行い、遠心上澄の全リン濃度を比較検討した結果、濃縮汚泥が最も抽出効率が良いことがわかった(図1)。

濃縮汚泥を用い、リン加熱抽出効率の温度依存性について検討を行った(図2)。30℃で加熱した場合、120分処理しても汚泥からのリンの放出は殆んど認め

られなかったが、50℃で加熱した場合、加熱時間とともに全リンが徐々に抽出された。70℃および90℃の場合は、20分間の加熱で120分間加熱処理時の70%以上が放出された。50℃では細胞膜の破壊が徐々に進行するが、70℃以上では蛋白質の熱変性や細胞膜の破壊が急速に進行して細胞質に存在するリンが漏出したと考えられる。

尚、30℃では時間と共に抽出量が僅かに減少する傾向が認められた。これは、嫌気条件下でリン酸第1鉄として存在していたものが好氣的条件下で振盪したために、より難溶性のリン酸第2鉄に酸化されて汚泥に物理吸着した可能性がある。なお、90℃120分間の加熱抽出で回収される全リンは、濃縮汚泥乾燥重量当たり全リン含有量の高々13%に過ぎなかった。Kurodaらは、生物学的リン除去工程を採用する下水処理場の汚泥を用いた場合に、polyP顆粒の回収率が高かったことを報告しているが[11]、大阪市の下水処理場では生物学的リン除去工程を採用していないことに加え、細胞から放出後に鉄と共沈したか汚泥残渣に再吸着されるなどして回収率が低くなったと考えられる。

## 3) 消化汚泥からのリン加熱抽出効率の比較

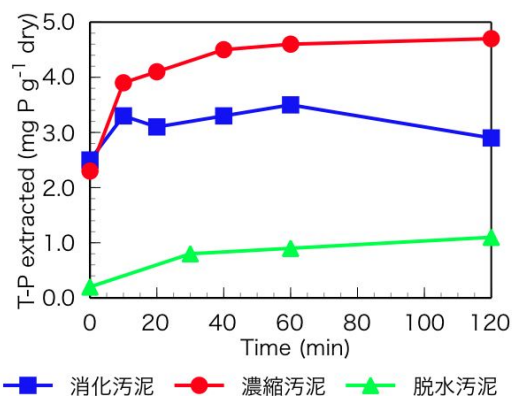


図1 F下水処理場の下水汚泥から加熱抽出されるリン濃度の経時変化

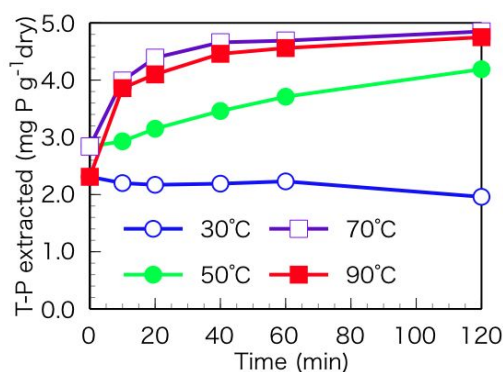


図2 F下水処理場濃縮汚泥からのリン加熱抽出効率の温度依存性

6ヶ所の下水処理場の消化汚泥を用いて、90℃ 20分間の加熱抽出によるリン回収効率を比較した。加熱抽出処理により回収できた全リン量は、汚泥中全リン含有量の3.6から20%と変動が大きかった。

リン酸と難溶性の化合物を生成するAl、Fe、Ca、Mgとリン抽出量の相関を調べたところ、CaおよびMgとリン抽出量の相関関係は認められなかった(表2、図3)。CaやMgの含有量とリン含有量との相関係数はFeとの間よりも高かったにも拘らず、P抽出量との相関係数がFeよりも低かったことから(表2)、CaとMgで捕捉しきれなかったPが加熱処理により抽出され易い形態として汚泥中に存在しているが、その量はCaおよびMgの含有量に関係せず変動するためリン抽出量とCa+Mg含有量の相関関係が低くなったと考えられる。

一方、消化汚泥中のFe含有量が高いと、加熱抽出により溶液中に浸出する全リンの乾燥汚泥当たりの抽出割合が低下する傾向が認められた(表2、図4)。好気的条件下で活性汚泥に取り込まれたリンは、細胞内ではポリリン酸として貯蔵されていると考えられる[10-12]。図4に示す傾向から、下水汚泥に含まれるリンの中でCaやMgと結合していないかなりの部分がリン酸鉄として存在しており、ポリリン酸として存在していたものだけが加熱により抽出されたか、あるいはポリリン酸として貯蔵されていたリンが細胞外に漏出した際に水酸化鉄に捕捉されたものが汚泥に吸着した結果と考えられる。リン酸鉄は難溶性の沈殿を生成することから、汚泥に含有する鉄が多いほど抽出効率が低下したと考えられる。

Takiguchiらは、余剰汚泥中のAl、Ca、Mgがリンと反応して加熱抽出し難い形態になっていることを指摘したが、Feとの関係を見出すことができなかった[13]。今回の実験でFeとの関係が認められたのは、大阪市の下水処理工程において鉄系の凝集剤が用いられているためと考えられる。

尚、今回の実験では検討試料数が少なく、F下水処理場消化汚泥の結果を除けば、Mg+Ca含有量とリン抽出量の相関係数は-0.896と、大幅に高くなる。これら金属含有量とリン含有量に明瞭な相関関係があることと同様、リン抽出量もこれらの金属含有量に影響を受けていると考えられるが、何れの金属がより支配的であるかは試料数を増やして検討する必要がある。

#### 4) 下水処理場の処理工程におけるリンの挙動

前項までの結果より、加熱抽出法によるリン回収率は汚泥の鉄含有量に左右されることがわかった。そこで、F下水処理場の各処理工程における鉄系凝集剤の添加とリンの挙動について、本実験を行った年の下水道水質管理年報[14]に記載されているF下水処理場のリン収支を元に検討した。この年報に記載されている数値は年4回の測定値の平均値であり、大幅な変

動を含むために完全な物質収支を再現することはできないが、一部推定を加えて模式図に表した(図5)。

初沈汚泥にはアンモニアや硫化水素などによる臭気・腐蝕対策として塩化第2鉄が添加されている。リンの捕捉を目的としていないので、リンに対してモル比で2倍以上添加されているが、初沈汚泥濃縮槽分離液に流出するリンは $73/(73+53)=0.58$ とやや高い。嫌気的な初沈汚泥中では、鉄が溶解性の高い2価鉄に還元されているためと考えられる。また、添加された鉄剤の固液分配比は不明であるが、初沈汚泥の分離液に含まれる鉄は再び初沈に返送されるので、かなりの鉄が反応槽に流入していると考えられる。

一方、消化汚泥にはポリ硫酸第2鉄が添加されている。F下水処理場消化汚泥におけるポリ硫酸第2鉄の添加量は、モル比でリン含有量の1/4程度とリンの流出を防止するには不足しているはずであるが、反応槽

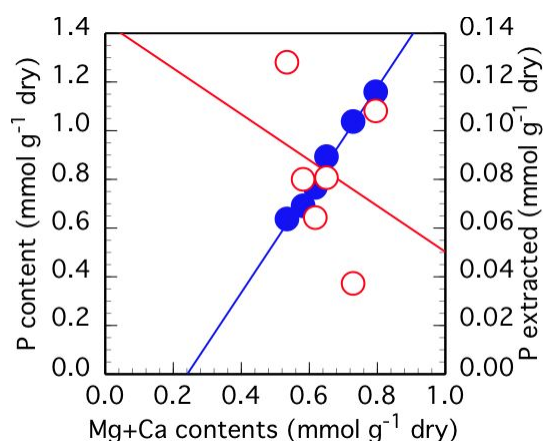


図3 6ヶ所の下水処理場消化汚泥中のCa+Mg含有量とリン含有量および加熱抽出処理におけるリン抽出量の関係  
●:リン含有量;○:リン抽出量

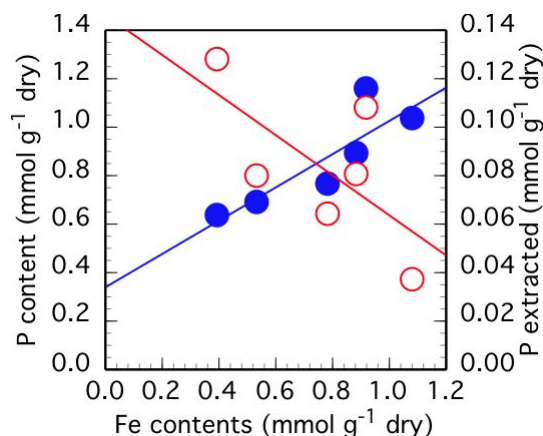


図4 6ヶ所の下水処理場消化汚泥中のFe含有量とリン含有量および加熱抽出処理におけるリン抽出量の関係  
●:リン含有量;○:リン抽出量

へ返送された No1 や No2,3 濃縮槽分離液由来の鉄剤の影響が相当量あると考えられ、濃縮汚泥、消化汚泥、脱水汚泥の順で Fe 含有量は増加する(表1)。しかしながら、脱水汚泥中のリン含有量は、濃縮汚泥、消化汚泥の 1.18、1.16 に対して  $0.77 \text{ mmol g}^{-1}$  と減少している。脱水汚泥中の鉄に対するリンの含有比率は 1.12:0.77 とリンの約 1.5 倍であることから、リンを汚泥に捕捉するためにはリンに対して 1.5 倍以上になるように鉄剤を添加する必要があると考えられる。

嫌気条件下で溶解状態にあったリン酸鉄が、好気条件下で汚泥に沈着することは、図2で行った実験でも確認されている。30℃で振盪する間に、抽出液に回収される全窒素濃度は徐々に増加したのに対してリン濃度は減少した。この実験では濃縮汚泥を用いているが、濃縮汚泥は嫌気のため実験に着手するまでに鉄に捕捉されていたリン酸が抽出液に溶出していたものが、振盪する間に好氣的になり鉄が3価に酸化されてリンを再吸着したと考えられる。この現象は実際の処理工程でも反応槽において生じていると考えられる。

#### IV まとめ

大阪市内6下水処理場の消化汚泥からリンを加熱抽出法で回収する際の効率に及ぼす因子として、汚泥に含まれるリンと難溶解性の化合物を生成する金属類との影響を検討した。

- 1) 下水汚泥中の、リン酸と難溶解性の化合物を生成する金属含有濃度とリン含有量の間には高い相関が認められた。
- 2) 濃縮汚泥、消化汚泥、脱水汚泥の順で、加熱処

理によるリンの抽出効率が低下した。

- 3) 加熱処理により消化汚泥から抽出されるリンの量は、汚泥中の Fe、Al、Ca、Mg 含有量と負の相関関係が認められた。
- 4) リン流出防止を目的として消化汚泥に添加されるポリ硫酸第2鉄は、含有するリンに対して過小であるが、反応槽に返送される汚泥濃縮槽分離液などに含まれる Fe が余剰汚泥に移行して不足分を捕っていると考えられた。

**謝辞** 下水汚泥の分与にあたり大阪市建設局下水道河川部の皆様にお世話になりましたことを深謝いたします。当研究所、中尾賢志氏と山本攻博士に有益な議論を頂きましたことを深謝いたします。また、実験を手伝って頂いた大阪市立栄養専門学校(澤谷あつ子、吉村香)の両名に深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 鉱物資源マテリアルフロー2008, JOGMEC 金属資源情報文書データベース, <http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2008-03/P.pdf>, (2012/4/30)
- 2) 手塚和彦, 能智美佳, 須藤隆一. わが国における窒素・リンの循環とその収支. 水と廃水 2002; 44, 13-20.
- 3) 大阪府. 化学的酸素要求量、窒素含有量及びりん含有量に係る総量削減計画, <http://www.pref.osaka.jp/kankyohozen/osaka-wa n/souryouplan.html>, (2012/4/30)

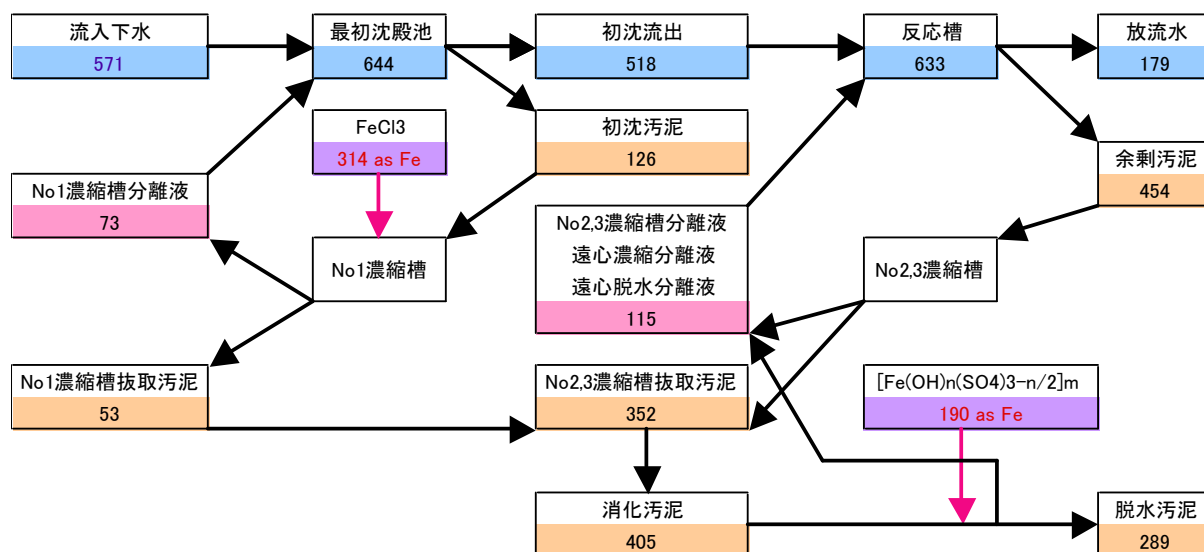


図5 F 下水処理場におけるリン収支  
単位: kg/日  
一部収支の取れない部分は推定による

- 4) 大阪府, 大阪湾流域別下水道整備総合計画 計画書 平成22年8月,  
<http://www.pref.osaka.jp/attach/302/00012000/ryuusoukeikaku.pdf>, (2012/4/30)
- 5) 国土交通省, 下水道におけるリン資源化検討会, 下水道におけるリン資源化の手引き,  
<http://www.mlit.go.jp/common/000113958.pdf>, (2012/4/30)
- 6) 日本下水道協会, 日本の下水汚泥処理・有効利用量の整理,  
<http://www.jswa.jp/data-room/data.html#article1>, (2012/4/30)
- 7) 加藤文隆, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信夫. 水処理システムからのリン回収技術の現場と展望, 土木学会論文集 G 2007; 63: 413-424.
- 8) 国土交通省 下水道におけるリン資源化検討会,  
[http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/crd\\_sewerage\\_tk\\_000036.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/crd_sewerage_tk_000036.html), (2012/4/30)
- 9) 平成 21 年度第 2 回委員会配布資料 5-1, 消化汚泥からの MAP 法によるリン回収【大阪市】  
<http://www.mlit.go.jp/common/000034508.pdf>, (2012/4/30)
- 10) 大竹久夫, 黒田章夫, 糠信輝領謹, 桂健治, 水上俊一. 下水中のリンの回収・再資源化システムの研究. 第38回下水道研究発表会講演集 2001; 628-630.
- 11) Kuroda A, Takiguchi N, Gotanda T, Nomura K, Kato J, Ikeda T, Ohtake H, A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling, *Biotechnol. Bioeng.* 2002; 78: 333-338.
- 12) Takiguchi N, Kuroda A, Kato J, Nukanobu K, Ohtake H. Pilot Plant Tests on the Novel Process for Phosphorus Recovery from Municipal Wastewater, *J. Chem. Eng. Jpn.* 2003; 36: 1143-1146.
- 13) Takiguchi N, Kishino M., Kuroda A, Kato J, Ohtake H, Effect of mineral elements on phosphorus release from heated sewage sludge. *Bioresource Technology* 2007; 98: 2533-2537.
- 14) 大阪市建設局下水道河川部, 平成19年度下水処理場水質管理年報, 2009