

# 下水汚泥処理工程におけるリン組成の変化と酸抽出によるリン回収効果

## CHANGES OF PHOSPHOROUS COMPOSITION AND EFFECT OF ACID EXTRACTION ON PHOSPHOROUS RECOVERY IN SEWAGE SLUDGE TREATMENT PROCESS

都市リサイクル工学分野 太田 雅文

有効利用が進んでいない下水汚泥中のリンを効率的に回収するためには、汚泥中のリンの形態を分析する新しい方法を開発し、リン回収方法を評価する必要がある。本研究は、下水汚泥中のリンを分画・分析する試験法を用いて下水汚泥処理工程におけるリン組成やその変化を把握し、効果的なリン回収方法について考察した。その結果、メタン発酵処理後の汚泥に 1N 硫酸を 23% 添加し、脱水濾液に対して MAP 法を用いる条件で、処理コストが 1 日当たり 20,000 円減少し、52% のリン回収率を達成できると試算された。

In order to recover phosphate from sewage sludge efficiently, it is necessary to develop a new fraction method for the phosphorus composition in sewage sludge, and to estimate the recovery methods with the new method. In this study, I obtained the phosphorus composition and those changes in sewage sludge treatment process using the new method, and estimated the effective phosphorus recovery method. As a result, under the condition added of sulfuric acid at 23% to the SS weight ratio of digested sludge and using the MAP method for dewatered sludge, we obtained calculation results 20,000 yen per day reduction, and 52% phosphorus recovery rate.

### 1. 研究背景と目的

リンは主に肥料として、現代農業の安定生産・高収穫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最悪の場合、数十年程度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、増加し続ける人口やエネルギー穀物の栽培による需要の増加、資源の枯渇、そして鉱石産出国の国内資源の保護とそれに伴う輸出規制など、国際情勢の影響を非常に大きく受ける状況下にある。そうしたことから、今後は国内におけるリン資源の安定した供給が求められている。

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。また、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。

下水汚泥中のリンを効率的に回収するためには、下水汚泥に含まれるリンの形態に関する知見を整理し、形態に見合った回収方法を適用する必要がある。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。特にリンの形態が変化するとみられるメタン発酵処理過程におけるリンの形態変化に関する知見が不足しており、適切な回収方法の判断が難しい。

そこで本研究では、メタン発酵処理を中心とした汚泥処理過程におけるリンの組成やその変化を把握し、下水汚泥からの効果的なリン回収方法について検討することを目的とした。

### 2. 下水汚泥中のリン形態の分析

下水汚泥中のリン組成を把握するため、既存の下水試験方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。

#### 2.1 汚泥中のリン形態分画法

下水汚泥中のリンの分析にあたって、リンの化学形態、特にオルトリン酸の定量を詳細に行える点や操作性などの点から、下水試験方法を参考とした。下水試験方法は下水や排水を対象とした試験方法であり、下水汚泥は対象とされていない。また、下水汚泥は下水と比較してリンを 100 倍程度高濃度で含有している。そこで汚泥試料の希釈操作や標準添加実験を行い、リン形態分画法としての汚泥への適用性を確認した。浮遊性リン酸態リンに分画される標準物質として難溶性のリン酸二水素カルシウムを段階的に添加し、下水試

験方法によるリン分析を行った。試薬添加時のリン濃度計算値と測定値の関係を図-1に示す。近似線の傾きとして1.02、決定係数として0.999が得られた。添加したリン量と測定されたリン量には相関があるといえる。これらの結果から、リン酸二水素カルシウムは浮遊性リン酸態リンとして適切に測定されていることがわかった。

本分画法は汚泥中のリンを存在形態や化合形態によって5分画している。図-2にリン分画の形態分画の概念図を示す。

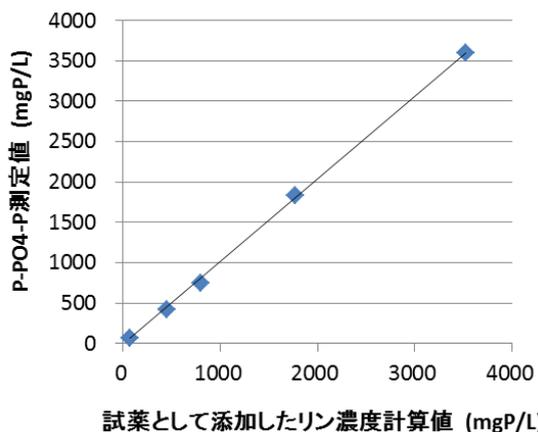


図-1 試薬添加時のリン濃度計算値と測定値の関係

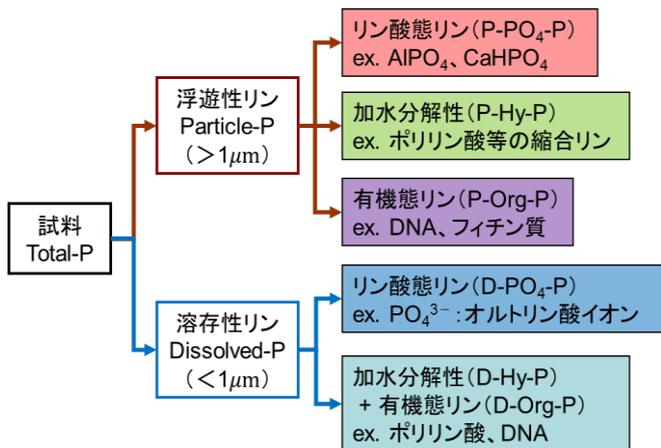


図-2 リン分画の形態分画の概念図

## 2.2 下水汚泥中のリン分析

2.1で示したリン形態分画法を用いて下水処理場の様々な汚泥を分析し、汚泥中のリン組成やその変化を考察した。対象下水処理場はA下水処理場とB下水処理場の2箇所とした。図-3に両下水処理場の簡易処理フローと汚泥採取地点を、図-4にA下水処理場の各種下水汚泥のリン分析結果を、図-5にB下水処理場の各種下水汚泥の分析結果を示す。

図-4、図-5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)が主要な形態であった。一方消化汚泥は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)が多く割合を占めており、A下水処理場の消化汚泥は浮遊性リン酸態リン(P-PO<sub>4</sub>-P)を28%、溶存性リン酸態リン(D-PO<sub>4</sub>-P)を50%、B下水処理場の消化汚泥は浮遊性リン酸態リン(P-PO<sub>4</sub>-P)を29%、溶存性リン酸態リン(D-PO<sub>4</sub>-P)を21%含有していた。このように消化処理(メタン発酵処理)を行うことで浮遊性加水分解性リンや浮遊性有機態リンがリン酸態リン(浮遊性、溶存性)に変化していることがわかる。

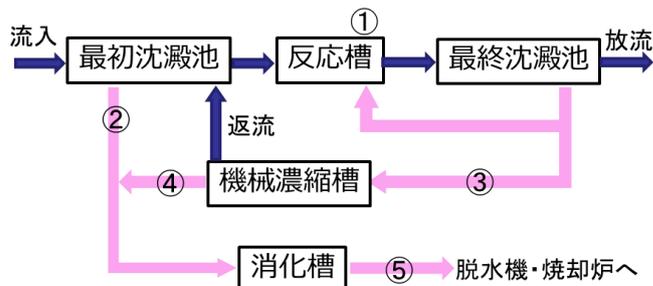


図-3 両下水処理場の処理フローと汚泥採取地点

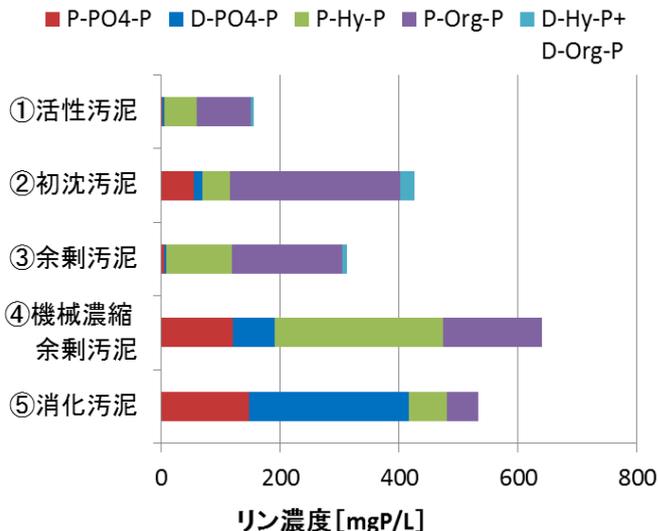


図-4 A下水処理場の各種下水汚泥のリン分析結果

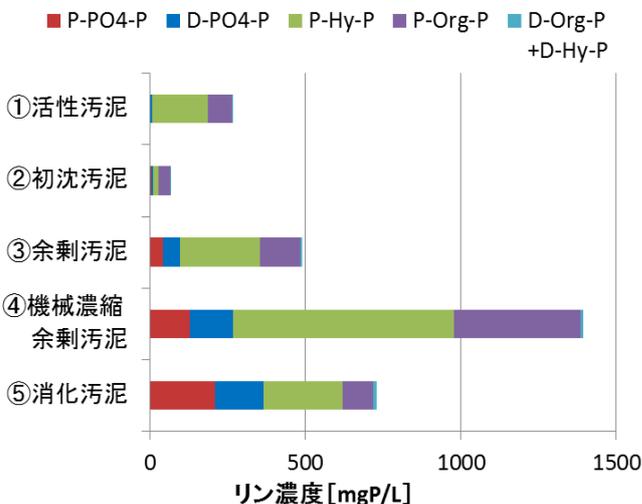


図-5 B下水処理場の各種下水汚泥のリン分析結果

### 3. メタン発酵処理がリン形態に与える影響

メタン発酵処理がリンの形態変化に与える影響をより詳細に把握するため、室内スケールでの回分式メタン発酵実験を行ないリン形態の経時変化を把握した。

#### 3.1 実験方法

表-1に示すように、実験は加温のための循環水温度や汚泥試料の投入比率を変化させて行った。消化温度や消化日数は下水処理場の実績値を参考とした。汚泥試料は初沈汚泥と余剰汚泥を混合した汚泥（以下混合汚泥）と、消化汚泥を培養しメタン発酵の立ち上げに必要なメタン菌や加水分解菌などを含んだ汚泥（以下種汚泥）を使用した。発酵過程において試料を採取しリン形態分画を行うことで、メタン発酵過程におけるリンの経時変化を把握した。また、実験装置は気密性を保つため、500mLのねじ口瓶を使用し、そこに発生したバイオガス捕集のためのガスパックを接続した。瓶内部の試料の攪拌にはマグネチックスターラーを用いた。試料の加温は恒温水循環器を使用し、中温消化、高温消化それぞれ一定温度で加温した。実験装置の概要図を図-6に示す。

表-1 回分式メタン発酵実験の実験条件

循環水温度	中温消化	37 [°C]
	高温消化	55 [°C]
発酵日数	中温消化	28 [日]
	高温消化	14 [日]
投入試料	中温消化	・種汚泥:333 [mL] +混合汚泥:167 [mL] ・種汚泥:250 [mL] +混合汚泥:250 [mL]
	高温消化	・種汚泥:250 [mL] +混合汚泥:250 [mL] ・種汚泥:200 [mL] +混合汚泥:300 [mL] ・種汚泥:167 [mL] +混合汚泥:333 [mL]

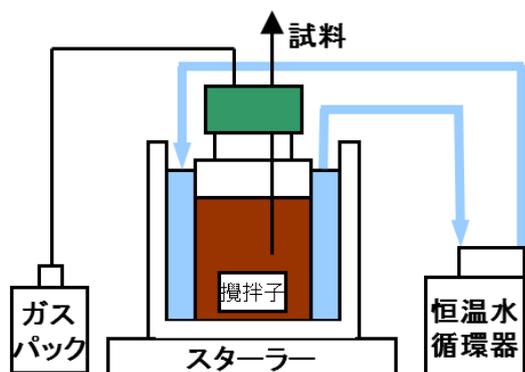


図-6 回分式メタン発酵実験の実験装置

### 3.2 中温メタン発酵処理におけるリン形態の経時変化

中温メタン発酵におけるリン組成の経時変化を図-7に示す。経過日数にかかわらず中温消化における消化汚泥中のリンは主としてリン酸態リンとして存在しており、特に溶存性リン酸態リン (D-PO<sub>4</sub>-P) が全リンの50%から60%程度を占めていた。これは2.2で示した下水処理場から採取した消化汚泥と同様の傾向を示していた。メタン発酵処理によるリン組成の大きな変化は見られず、経過日数とともに、徐々に浮遊性加水分解性リン (P-Hy-P) が減少し、D-PO<sub>4</sub>-Pが増加した。

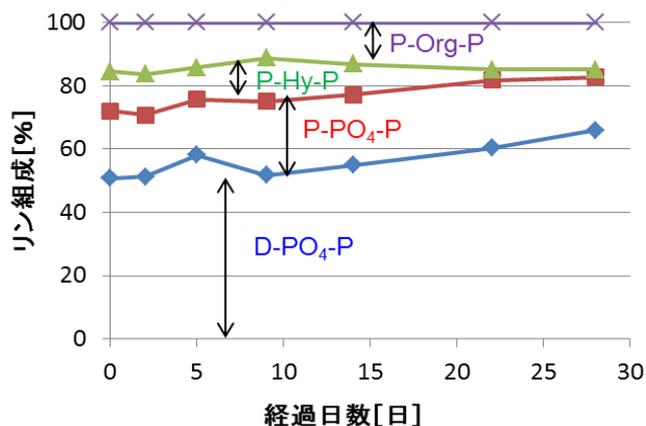


図-7 中温メタン発酵におけるリン組成の経時変化

### 3.3 高温メタン発酵処理におけるリン形態の経時変化

高温メタン発酵処理におけるリン組成の経時変化を図-8に示す。高温消化における消化汚泥中のリンは主としてリン酸態リンとして存在しており、時間とともにP-PO<sub>4</sub>-PとD-PO<sub>4</sub>-Pの割合が増加し、P-Hy-PとP-Org-Pの割合が減少する傾向が見られた。高温メタン発酵終了後のリンは、中温消化と同様に主としてリン酸態リンとして存在しており、全リンのうち80%程度を占めていた。しかしP-PO<sub>4</sub>-PとD-PO<sub>4</sub>-Pの組成割合は大きく異なり、P-PO<sub>4</sub>-Pが50%程度、D-PO<sub>4</sub>-Pが30%程度と、P-PO<sub>4</sub>-Pの割合が大きかった。

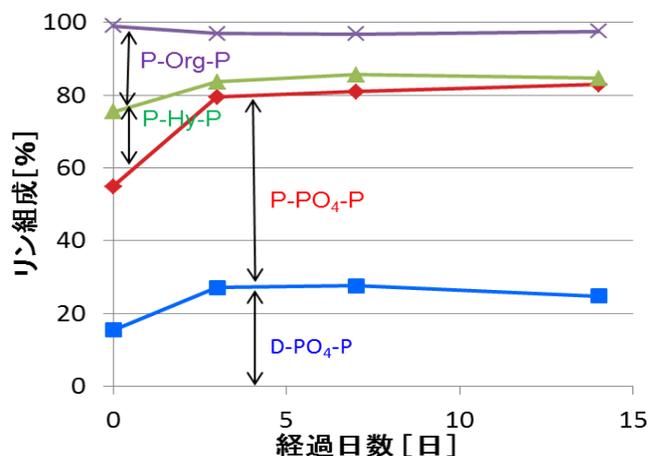


図-8 高温メタン発酵におけるリン組成の経時変化

#### 4. 消化汚泥中浮遊性リンの可溶化条件の検討

図-8より、高温メタン発酵処理を行った消化汚泥は、浮遊性リン酸態リン、溶存性リン酸態リンを共に多く含有していた。しかしこれらの形態のリンは、後の脱水処理によって浮遊性リン酸態リンは主に脱水ケーキへ、溶存性リン酸態リンは主に脱水濾液へと分離されることになる。これまで、リン回収技術は脱水ケーキ側、脱水濾液側の双方で提案されているが、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リンを集約する必要がある。現状では消化汚泥に無機凝集剤を添加し、ケーキ側にリンが集約されているが、リンを脱水濾液側に集約する方法は検討されていない。そこで本実験は高温メタン発酵処理を行った消化汚泥に対し酸を添加し、浮遊性リン酸態リンを溶存性リン酸態リンに変化させて脱水濾液として回収率を上げる条件について検討した。酸は硫酸とクエン酸を使用した。

##### 4.1 硫酸を用いた場合のリン組成

酸の添加による浮遊性リン酸態リンの可溶化条件を検討するため、消化汚泥 100mL に対し 1N 硫酸を添加して 10 分間混合攪拌し、pH を 8 から 2 まで段階的に下げ、それぞれの汚泥中のリンを分画した。実験結果を図-9 に示す。消化汚泥の pH を下げると P-PO<sub>4</sub>-P が減少し、D-PO<sub>4</sub>-P が増加する傾向が見られ、pH2 において P-PO<sub>4</sub>-P は全て可溶化して D-PO<sub>4</sub>-P へ変化した。

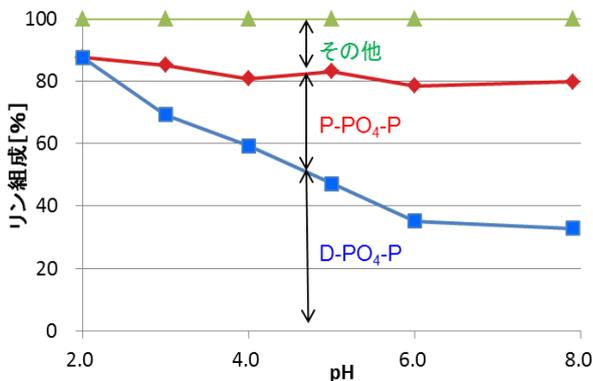


図-9 硫酸による可溶化処理の各 pH におけるリン組成

##### 4.2 クエン酸を用いた場合のリン組成

弱酸による浮遊性リン酸態リンの可溶化条件を検討するため、消化汚泥 100mL に対し 10% (重量%) クエン酸溶液を段階的に添加し、10 分間混合攪拌を行った後、それぞれの汚泥中のリン濃度を分画した。実験結果を図-10 に示す。消化汚泥に 10%クエン酸を添加すると P-PO<sub>4</sub>-P が減少し、D-PO<sub>4</sub>-P が増加する傾向が見られた。クエン酸を 12mL 添加すると P-PO<sub>4</sub>-P は全て可溶化して D-PO<sub>4</sub>-P へ変化した。

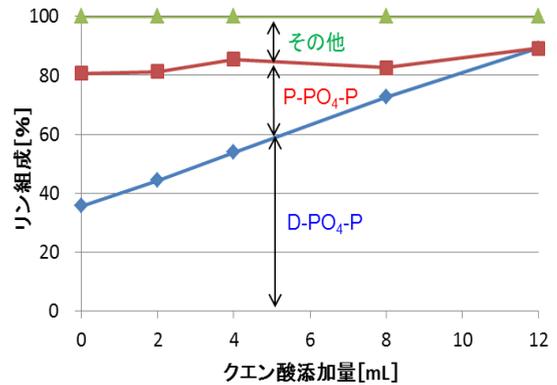


図-10 クエン酸による可溶化処理の各 pH におけるリン組成

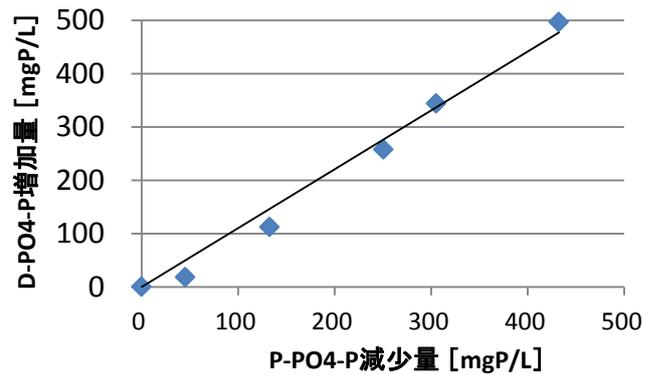


図-11 硫酸による可溶化処理の P-PO<sub>4</sub>-P 減少量と D-PO<sub>4</sub>-P 増加量との関係

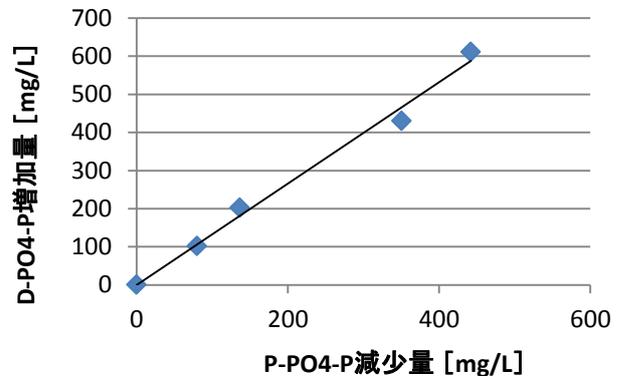


図-12 クエン酸による可溶化処理の P-PO<sub>4</sub>-P 減少量と D-PO<sub>4</sub>-P 増加量との関係

図-11より、近似直線の傾きが 1.10、決定係数が 0.984 となっているので、P-PO<sub>4</sub>-P 減少量と D-PO<sub>4</sub>-P 増加量には相関があり、硫酸を添加することによって P-PO<sub>4</sub>-P は D-PO<sub>4</sub>-P に変化しているといえる。図-12も同様に近似直線の傾きが 1.329、決定係数が 0.990 となっているので、P-PO<sub>4</sub>-P 減少量と D-PO<sub>4</sub>-P 増加量には相関があり、クエン酸を添加することによって P-PO<sub>4</sub>-P は D-PO<sub>4</sub>-P に変化しているといえる。

以上の結果から、pH と D-PO<sub>4</sub>-P 率との関係を図-13 に、酸添加率と D-PO<sub>4</sub>-P 率との関係を図-14 に示す。ここで酸添加率とは消化汚泥中の SS (固形物) 量に対

する酸の添加重量を、D-PO<sub>4</sub>-P 率とは全リン酸態リンの重量に占める溶存性リン酸態リンの重量を表した値である。

図-13 から、硫酸とクエン酸ではクエン酸がより高い pH で同じ D-PO<sub>4</sub>-P 率を得ることができた。また、図-14 から、硫酸とクエン酸では硫酸がより低い添加率で同等の D-PO<sub>4</sub>-P 率を得ることができた。

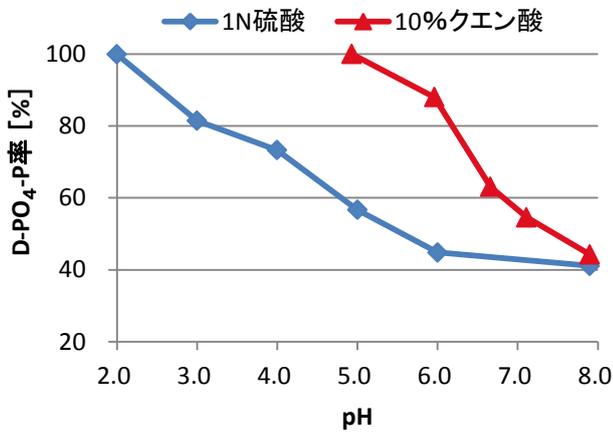


図-13 可溶化処理した場合の pH と D-PO<sub>4</sub>-P 率の関係

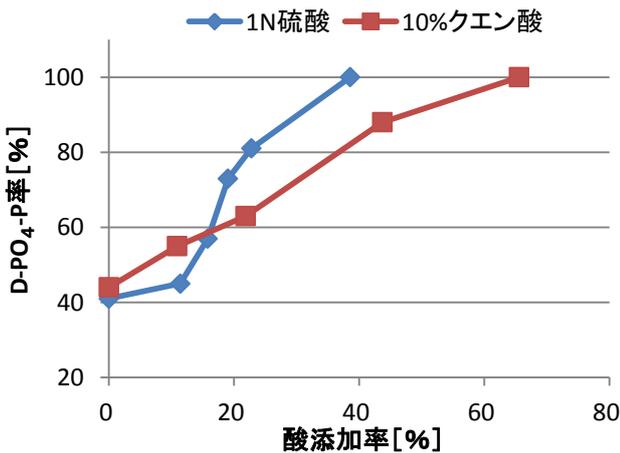


図-14 可溶化処理した場合の酸添加率と D-PO<sub>4</sub>-P 率の関係

## 5. リン回収方法の検討

図-13、図-14 で得られたデータを元に高温メタン発酵処理を行った消化汚泥を対象として、酸抽出処理に必要な薬剤コストやリン回収時に得られる売却コストなどのコスト評価を行い、本研究が提案する酸抽出によるリン回収効果や、その際のリン回収率について検討した。

### 5.1 ケーススタディの条件設定

コスト評価は、消化汚泥の脱水処理による固液分離からリン回収技術を適用しリンを資源として回収するまでのプロセスのうち、リンに係る項目を対象として行った。リン回収方法や酸抽出の有無により、以下のケース 1 からケース 4 までの計 4 ケースを設定した。

ケース 1 は現状のフロー（リン回収なし）とし、消化汚泥に無機凝集剤を添加し、リン回収は行わないとした。コスト計算項目は、現状のリン対策として使用されている凝集剤費を計上した。図-15 にケース 1 の処理プロセスとコスト計算項目を示す。

ケース 2 は焼却灰に灰アルカリ抽出法を適用したリン回収法とし、ケース 1 のプロセスに灰アルカリ抽出法プロセスを追加し、脱水ケーキ側からリン回収を行うとした。コスト計算項目は、ケース 1 の凝集剤費に加えて、灰アルカリ抽出法に関わる抽出維持管理費、回収したリン酸カルシウムと脱リン灰売却益を計上した。図-16 にケース 2 の処理プロセスとコスト計算項目を示す。

ケース 3 は脱水濾液に MAP（リン酸マグネシウムアンモニウム）法を適用したリン回収法とし、MAP としてリン回収を行うとした。コスト計算項目は、MAP 法に関わる MAP 維持管理費、回収した MAP 売却益を計上した。図-17 にケース 3 の処理プロセスとコスト計算項目を示す。

ケース 4 は可溶化処理した消化汚泥の脱水濾液に MAP 法を適用したリン回収とし、ケース 3 の前段階として可溶化処理を行うことで溶存性のリンを増加させ、脱水濾液側からリン回収を行うプロセスとした。コスト計算項目は、ケース 3 の MAP 維持管理費、MAP 売却益に加えて、可溶化薬剤費と、脱水濾液の pH を中性まで上昇させるための pH 調整薬剤費を計上した。可溶化薬剤費と pH 調整薬剤費は図-13 と図-14 の値を使用し、各々の酸添加率の場合で評価を行った。図-18 にケース 3 の処理プロセスとコスト計算項目を示す。

全てのケースにおいて、処理コストとリン回収率を算出した。ここでリン回収率は、回収し有効利用されるリン重量を消化汚泥中の全リン重量で割った値である。

対象とする下水処理場の規模は、処理人口 350,000 人、消化汚泥発生量 500 m<sup>3</sup>とした。

対象とする消化汚泥の形態別リンの濃度や SS 等の性状は、実験で求めた値を使用した。

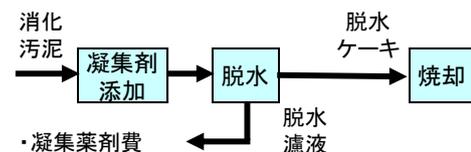


図-15 ケース 1 の処理プロセスとコスト計算項目

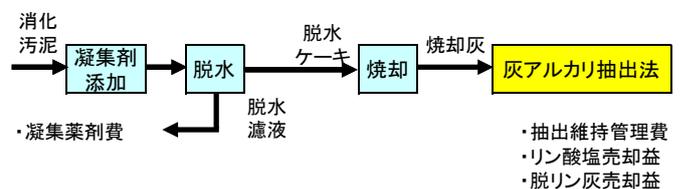


図-16 ケース 2 の処理プロセスとコスト計算項目

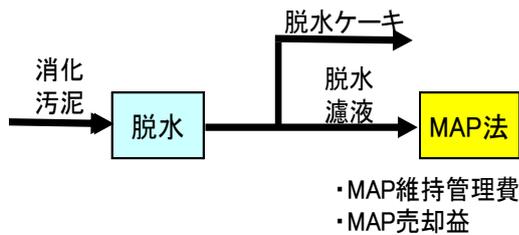


図-17 ケース3の処理プロセスとコスト計算項目

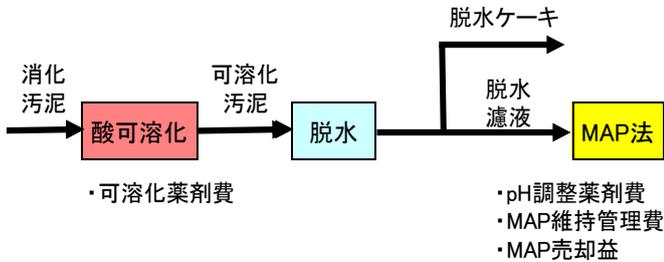


図-18 ケース4の処理プロセスとコスト計算項目

### 5.2 コスト収支とリン回収率の試算結果

4.1で設定した各ケースのコスト収支とリン回収率の試算結果を図-18に示す。図-18の減少コストは現状のフローであるケース1のコストを基準として表した。

ケース1から4を比較すると、ケース1（現状のフロー）では、脱水濾液中のリン除去のための無機凝集剤費が高額となったため、ケース2、3とケース4の一部はコスト収支が優位となった。

ケース2（灰アルカリ抽出法、脱水ケーキ側でリン回収）のコスト縮小幅は2,500円/日と少なかった。これは灰アルカリ抽出法がケーキ側にてリン回収を行うため、今回対象とした溶存性リンを多く含む消化汚泥には適していないといえる。

ケース3（MAP法、脱水濾液側でリン回収）ではコスト減少幅が最も多く、70,000円/日となった。

ケース4の硫酸で可溶化処理を行った条件では、pH調整薬剤費が少量で済むため硫酸添加率の低い方がコスト的には優位となった。一方クエン酸で可溶化処理を行った条件では全てが20,000円/日を超すコスト増となった。これは薬剤費、添加率がともに高く、現状では不向きであるといえる。

リン回収率は、ケース2で39%、ケース3で25%となった。ケース4で可溶化処理を行うと、従来のMAP法（ケース3）の回収率である25%から最大64%まで高めることができた。

処理コストとリン回収率から総合的に判断すると、処理コストが減少する範囲でリン回収率が最大となる条件は、硫酸を23%添加する条件であり、その際のリン回収率は52%となった。

### 6. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) メタン発酵処理によって下水汚泥中のリン形態は大きく変化し、浮遊性加水分解性リンと浮遊性有機態リンが減少し、浮遊性リン酸態リンと溶存性リン酸態リンが増加する傾向が見られた。特に中温メタン発酵処理では溶存性リン酸態リンが、高温メタン発酵処理では浮遊性リン酸態リンが消化汚泥中のリンの主要な形態であることがわかった。
- (2) 硫酸添加率39%、クエン酸添加率66%で、消化汚泥中の浮遊性リン酸態リンを100%可溶化できた。
- (3) 処理コストが減少する条件でリン回収率が最大となるリン回収方法は、1N硫酸で浮遊性リン酸態リンを可溶化し、脱水・中和後の脱水濾液に対してMAP法を適用する方法であり、その際の処理コストは22,000円/日減少し、リン回収率は52%となった。

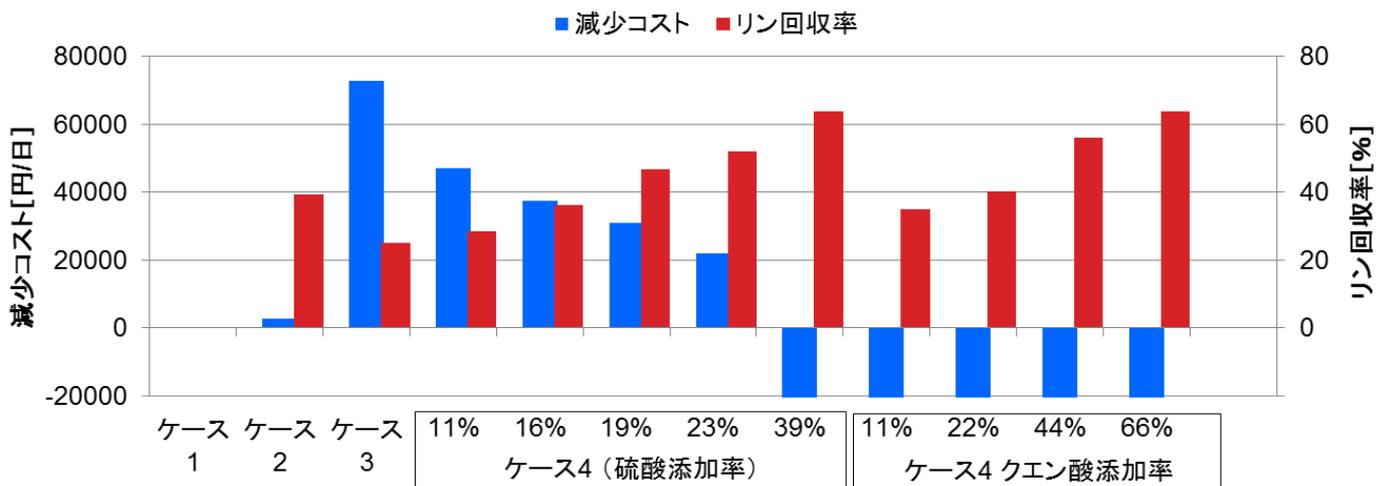


図-18 減少コストとリン回収率の試算結果

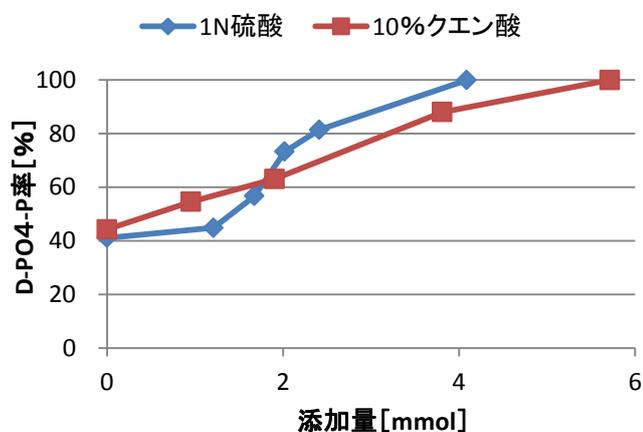
## 討議

### 討議 [ 矢持進 先生 ]

1. 回収したリンを売却するとすれば、どの方法が一番有効か。
2. 図-13 において、なぜ酸の表記が規定度と%表記で異なっているのか。モル濃度表記にするとどうなるのか。
3. 図-4、図-5 において、③余剰汚泥から④機械濃縮余剰汚泥の間でリン濃度が上昇したのはなぜか。

### 回答

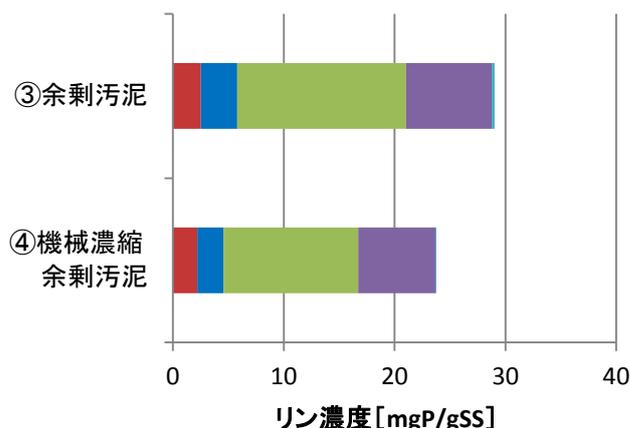
1. 本研究のコスト評価は薬剤費を中心とした維持管理費と回収したリンの売却費を計上しています。図-18 より、現状ではコスト的に最も有利な回収方法はケース 2: 消化汚泥の脱水濾液に MAP 法を適用する方法です。また、今後回収したリンの売却益が上昇すれば、ケース 4: 1N 硫酸で浮遊性リン酸態リンを可溶化し、脱水・中和後の脱水濾液に対して MAP 法を適用する方法が有利になると考えます。
2. 酸の表記が規定度と%表記となっていることに特に理由はありません。酸の添加量をモルで示した図は以下の通りです。



硫酸とクエン酸で可溶化処理した場合の酸添加量と D-PO<sub>4</sub>-P 率の関係

3. 図-4、図-5 において濃度が上昇したのは、図-4、図-5 におけるリンの濃度表示が [mgP/L 下水汚泥] となっているためであり、濃縮処理によって汚泥そのものの体積が減少すると、[mgP/L 下水汚泥] で示したリン濃度は上昇します。リン濃度を [mgP/gSS (乾重量)] で示した図は以下の通りで、汚泥濃縮による変化が少なくなります。

■ P-PO<sub>4</sub>-P ■ D-PO<sub>4</sub>-P ■ P-Hy-P ■ P-Org-P ■ D-Org-P +D-Hy-P



B 下水処理場の各種下水汚泥のリン分析結果

### 討議 [ 水谷聡 先生 ]

浮遊性リン酸態リンの可溶化には、何が影響しているのか。

### 回答

pH が最も可溶化に影響していると考えています。図-13 より硫酸を添加した条件、クエン酸を添加した条件共に pH の低下にともなって D-PO<sub>4</sub>-P 率が上昇しています。また、同等の pH においてクエン酸の方が高い D-PO<sub>4</sub>-P 率となったのは、pH 以外にクエン酸のキレート剤としての効果も影響しているのではないかと考えています。

### 討議 [ 貫上佳則 先生 ]

1. コスト評価は高温メタン発酵を行った場合について試算しているが、中温メタン発酵を行った場合についての試算は可能か。
2. コスト評価における課題は何か。また、計算精度向上のために何の指標を加えるべきか。

### 回答

1. 中温メタン発酵処理を行った消化汚泥における酸添加率と、その際の D-PO<sub>4</sub>-P 率に関するデータが不足しているため、現時点ではコスト評価は行えません。
2. コスト評価の課題は施設建設費や水処理、焼却等其他処理に関わる経費を計上することであるとと考えています。指標としては、リン回収施設や可溶化施設建設コスト、リンを水処理系で処理する際のコスト、焼却に関するコストなどが考えられます。