下水消化汚泥中のリン組成分布と 酸処理による変化

若山 聖¹・貫上 佳則¹・太田 雅文¹・白井 麻結²・水谷 聡¹

¹ 大阪市立大学院工学研究科都市系専攻 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

² 大阪市立大学工学部都市学科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

E-mail: kanjo@eng.osaka-cu.ac.jp

リンが原因とみられる下水汚泥焼却処理工程でのトラブルを回避し、下水汚泥からリンを除去・回収するための合理的な処理法を検討するため、下水汚泥中のリンの組成分析と酸を用いた可溶化処理を実施した。11箇所の都市下水処理場の消化汚泥に含まれるリンの組成分析の結果から、消化汚泥中のリンは他の汚泥と異なり、全リンの73～89%がリン酸態リンで、浮遊性リン酸態リンは全リンの24～62%と多く含まれることがわかった。また、消化汚泥に酸を添加すると浮遊性リン酸態リンを可溶化することができ、硫酸、クエン酸、酢酸を用いた場合、それぞれpHが2, 5, または4ではほぼすべての浮遊性リン酸態リンが可溶化できることがわかった。これらの結果から、消化汚泥を酸処理することで、全リンに対する溶解性リンの割合を2倍以上に増やすことが可能であることがわかった。

Key Words: sewage digestion sludge, phosphorus composition, acid extraction

1. はじめに

リンは窒素やカリウムと共に肥料の三大栄養素の一つであり、現代農業において安定生産・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世界の一部の地域にのみ偏在している上、経済的に採掘可能なリン鉱石は今後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、人口増加や食料需要の増加、リン資源の枯渇、そしてリン資源産出国の輸出規制など、国際情勢の影響を非常に大きく受けやすい^{1), 2), 3)}。そのため、リン資源を輸入に依存するだけでなく、国内で再利用可能なリンを回収していくことが求められている。

一方、国内では生活由来のリンが下水道に流入し、下水汚泥や処理水に集約されるが、現状ではこれからのリンの有効利用率は2割程度と低い^{4), 5), 6)}。また、下水高度処理施設が普及するにつれ、リン除去が高度化し、下水汚泥に含まれるリンも増加しているため⁷⁾、下水汚泥からのリン回収が求められている。また、汚泥消化工程をもたない下水処理場では、汚泥に含まれるリンの多くは汚泥焼却工程から焼却灰に移動していると考えられる。

しかし、汚泥焼却の際にリンが結晶化し、焼却灰中

のリン化合物質が焼却炉の排気ダクトや流動砂に付着することで、ダクトの閉塞や流動不良といった問題を引き起こしている⁸⁾。これらのことから、脱水ろ液からのリン回収量を増やし、焼却対象である脱水ケーキ中のリン含有量を減少させることが重要で、この目的に合致したリンの回収技術⁹⁾を発展させ、普及させていく必要がある。

また、下水汚泥中のリンを効率よく回収するためには、下水汚泥に含まれるリンの形態に関する情報が不可欠であり、リン形態に見合ったリン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るが、汚泥の種類や各下水処理場によりリン形態は異なり、それぞれ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く、明らかにしていく必要がある。

そこで本研究では、下水試験方法に規定されている汚水中のリン分析方法(6分画法)を準用して下水汚泥中のリンの形態分析法として用い、複数の都市下水処理場から採取した下水汚泥中のリンの組成とその分布を調べた。また、これらの組成分析結果に基づき、消化汚泥を対象として、酸処理によるリン形態の変化について把握し、脱水ろ液からのリン回収量を増加させるための効果的な酸処理条件について検討した。

表-1 6分画法によるリンの分画

		画分
試料	浮遊性リン >1μm	リン酸態リン P-PO ₄ -P
		加水分解性リン P-Hy-P
		有機態リン P-Org-P
	溶解性リン <1μm	リン酸態リン D-PO ₄ -P
		加水分解性リン D-Hy-P
		有機態リン D-Org-P

表-2 測定値からの各画分算出法

略称	測定値からの算出方法
P-PO ₄ -P	(⑤) - (⑥)
P-Hy-P	(③) - (⑤) - ((④)-(⑥))
P-Org-P	(①) - (③) - ((②)-(④))
D-PO ₄ -P	(⑥)
D-Hy-P	(④) - (⑥)
D-Org-P	(②) - (④)

2. リン組成分析

2.1 下水汚泥発生箇所によるリン組成比較

下水処理場で発生する汚泥の発生箇所ごとのリン組成の把握を目的として、A 都市下水処理場（日平均流入水量：約 17 万 m³/日、標準活性汚泥法、中温消化方式）から 5 種類の下水汚泥を採取し、下水汚泥中のリンの分析を行った。この処理場では下水汚泥の濃縮の際に高分子凝集剤のみを添加していた。

2.1.1 分析方法

下水試験方法において汚水中のリン分析法として定められているリン分析方法 10)（以下 6 分画法）を下水汚泥に対して適用した。この 6 分画法では、含まれているリンが表-1 のように 6 種類に分画される。この 6 分画は汚泥分析では規定されていないが、汚泥を希釈して 6 分画法を適用することで表-1 に示されている形態に概ね分画されるものと想定した。

リンの分析を行うために、浮遊物を含む試料（Total 試料）と、汚泥試料を遠沈管（PP 製）にとり、遠心分離機（KOKUSAN H-701FR）を用いて 20℃ 3000rpm 10 分の条件で遠心分離し、上澄み液をガラス繊維濾紙（ADVANTEC, GS-25）を用いて減圧濾過を行った溶解性試料に対して、各々以下の 2 つの前処理を行った。

(1) 前処理法 A

試料を適量 100mL ビーカーにとり、蒸留水を加えて 20mL とした後、硝酸を適量加えて弱酸性とした。その後、設定温度 240℃ の電熱ホットプレート（AS-ONE, HI-1000）上で液量が 10mL になるまで加熱濃縮した。硫酸（1+1）を 2mL、硝酸を 5mL 加え、硫酸白煙が激しく発生するまで加熱濃縮を行った。Total 試料のみ硝酸 5mL さらに加え、再び硫酸白煙が激しく発生するまで加熱濃縮した。放冷後、蒸留水約 30mL 加え、加熱して可溶塩を溶かした。p-ニトロフェノール指示薬を 3 滴加え、溶液がわずかに黄色を呈するまで水酸化ナトリウム溶液（200g/L）を滴下した。溶液を全量 50mL メスフラスコに移し、共洗

いの後、蒸留水を標線まで加えた。

(2) 前処理法 B

試料を 10mL ずつ 200mL ビーカーにとり、蒸留水を加えて 50mL とした後、硫酸と硝酸（濃硫酸：濃硝酸 = 1：1、体積比）の混酸を 1mL 加えた。設定温度 240℃ の電熱ホットプレート（AS-ONE HI-1000）上で静かに煮沸し、液量が 25mL になれば蒸留水を加えて液量を 25mL～50mL に保ち、90 分間煮沸した。冷却後、濾紙 5 種 B（ADVANTEC）を用いて濾過し、濾紙及び沈殿を洗浄し、洗液を濾液に合わせた。p-ニトロフェノール指示薬を 3 滴加え、溶液がわずかに黄色を呈するまで水酸化ナトリウム溶液（200g/L）を滴下した。溶液を全量 50mL メスフラスコに移し、共洗いの後、蒸留水を標線まで加えた。

(3) 各態のリン濃度の測定

以上の前処理ののちに各試料を適量 50mL メスフラスコに取り、発色試薬（アスコルビン酸溶液とモリブデン酸アンモニウム溶液を 1：5 で混合した溶液）を 3.5mL 加え、水を標線まで加えて、15 分静置した。静置後、紫外可視分光光度計（島津製作所 UV-1800）により波長 880nm の吸光度を測定した。また前処理をせずに試料を蒸留水で 1000 倍以上希釈した Total 試料と溶解性試料に対して、同様にリン濃度を分析した。

前処理法 A を行った Total 試料と溶解性試料のリン測定値を各々①、②とし、前処理 B を行った後の各々のリン測定値を③、④、前処理なしで直接測定を行った各々の試料の測定値を⑤、⑥とし、各態のリン濃度を表-2 により求めた。

2.1.2 下水汚泥中のリン組成分析結果

図-1 に採取した 5 種類の下水汚泥を 6 分画法で分析したリン分画結果を示す。

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、他の汚泥中のリン形態と大きく異なり、浮遊性リン酸態リン（P-PO₄-P）と

図-1 汚泥中のリン組成

溶解性リン酸態リン (D-PO₄-P) がそれぞれ 28% と 50% を占めており、全体の 78% が浮遊性リン酸態リンと溶解性リン酸態リンの合計である全リン酸態リン (T-PO₄-P) の形態であった。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、加水分解性のリンも減少して、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。図中の点線は溶解性リンと浮遊性リンの境界を示すが、P-PO₄-P は、モリブデン青 (アスコルビン酸還元) 吸光光度法で用いられる硫酸酸性のモリブデン酸アンモニウム溶液の添加によって溶解してイオン化するリンの画分である。すなわち、汚泥の酸処理によって P-PO₄-P まで可溶化できると、図-1 の実線までが溶解性のリンとして取り扱うことができ、用いた消化汚泥では約 80% に達することがわかる。

2.1.3 消化汚泥中のリン組成の分布

2.1.2 より、T-PO₄-P の割合が大きかった消化汚泥を対象とし、2015 年 10 月から 2016 年 1 月に 11 か所の都市下水処理場から合計 12 種類の消化汚泥を採取し、6 分画法により消化汚泥中のリン組成を分析した。

試料を 6 分画法により分析した結果を図-2 に示す。なお、①～⑥の下水処理場は高温消化方式、⑦～⑫の処理場は中温消化方式の汚泥消化槽を有している。

消化汚泥中の P-PO₄-P の割合は 24 ～ 62% (平均 45%)、D-PO₄-P の割合は 11 ～ 54% (平均 32%) であった。高温消化の消化汚泥は中温消化の消化汚泥に比べ P-PO₄-P の割合が大きい傾向がみられた。特に⑤、⑥処理場の消化汚泥は他の処理場に比べ P-PO₄-P の割合が大きかった。

また、溶解性全リン (D-P) の割合は、高温消化と中温消化の消化汚泥ではそれぞれ 13 ～ 39% (平均 28%)、33 ～ 58% (平均 43%) であり、消化処理後の脱水工程でろ液に移行できるリンの割合は中温消化の方が約 1.5 倍多いことがわかる。

図-2 6 分画法によるリン組成分析結果

また、消化汚泥の酸処理により P-PO₄-P を全量可溶化した場合、汚泥の脱水後に脱水ろ液として回収できるリンの割合は、高温消化と中温消化の消化汚泥では、それぞれ 76 ～ 86% (平均 81%)、71 ～ 92% (平均 81%) となり、溶解性リンが 2 倍以上増加すると推定される。特に高温消化の消化汚泥では酸処理によって 2.8 倍に増え、含まれる T-P の約 8 割が脱水ろ液に移行できる可能性があることがわかった。

図-2 の中で、⑪と⑫は同一の下水処理場で同じ流入下水を処理した際に発生する消化汚泥であり、⑪は汚水処理方式が標準活性汚泥法、⑫は高度処理法と異なる。T-PO₄-P の割合はどちらの消化汚泥も約 80% であったが、標準活性汚泥法による処理系統の消化汚泥 (⑪) は D-PO₄-P の割合が大きく、高度処理法による処理系統の消化汚泥 (⑫) は P-PO₄-P の割合が大きいことがわかる。

3. 酸処理による消化汚泥中のリン形態変化

3.1 実験概要と目的

上述したように、P-PO₄-P は酸の添加により可溶化する画分であり、下水汚泥に対して酸を添加することで溶解性リンを増やし、脱水ろ液に移行するリンを増やすことにより焼却処理される脱水ケーキ中のリン含有量を減らすことができる可能性がある。また、脱水ろ液に対して、MAP や HAP として脱水ろ液からより多くのリンを回収^{11), 12), 13)}できると推定される。

そこで、P-PO₄-P を可溶化するために適切な酸の種類と添加量を調べるため、消化汚泥に対する酸処理実験を行い、汚泥中のリン組成の変化を調べた。添加する酸として、1N 硫酸、1.4N クエン酸一水和物溶液、および 17N 酢酸を使用した。

図-3 硫酸添加後の各 pH におけるリン組成

図-4 クエン酸添加後の各 pH におけるリン組成

図-5 酢酸添加後の各 pH におけるリン組成

3.2 実験方法

酸処理実験として、まず消化汚泥にそれぞれの酸を消化汚泥に添加し、120rpm で 5 分間の搅拌と、続く 40rpm で 10 分間の搅拌¹⁴⁾の後、消化汚泥の pH を pH メーター（東亜 DKK HM-20P）にて測定した。また、pH 測定後の消化汚泥に対して 6 分画法を実施した。

3.3 実験結果

a) 消化汚泥への硫酸の添加

2013 年に①処理場から採取した消化汚泥 100mL を 300mL ビーカーに入れ、1N 硫酸を 4.3mL、5.9mL、7.1mL、8.5mL、14.4mL と段階的に添加した。

図-3 に 1N 硫酸を消化汚泥に添加した際の pH と汚泥中の D-PO₄-P、P-PO₄-P、およびその他の画分の変化を示す。硫酸の添加率を増やして pH を低下させるにつれて P-PO₄-P が減少し、D-PO₄-P が増加する傾向が見られた。また、pH が変化しても T-PO₄-P はほとんど一定であったため、pH の低下につれて P-PO₄-P が D-PO₄-P に可溶化したことがわかる。さらに、pH6 までは D-PO₄-P はゆるやかに増加し、pH5 以下で D-PO₄-P 増加の傾きは大きくなって pH2 で P-PO₄-P が全量可溶化した。

T-P に対する D-PO₄-P の割合は、硫酸添加前は 33% であったが、pH5 付近では 47%、pH2 付近では

88% と増加した。したがって、硫酸を用いて pH2 の強酸性の条件まで低下させた場合は、消化汚泥に含まれるリンの 88% を脱水ろ液として移行でき、MAP や HAP として回収できる可能性があると判断できる。

b) 消化汚泥へのクエン酸の添加

2013 年に①処理場から採取した消化汚泥 100mL を 300mL ビーカーに入れ、1.4N クエン酸を 2mL、4mL、8mL、12mL と段階的に消化汚泥に添加した。図-4 にクエン酸を用いた場合のリン組成の変化を示す。クエン酸を用いた理由は、肥料分析法で植物に利用可能なリン成分を示す指標としてク溶性リン（クエン酸可溶性リン）が用いられているため、クエン酸で P-PO₄-P が可溶化する可能性があると推測して実験に用いた。

図-4 に示すとおり、pH の低下につれて P-PO₄-P が減少し、D-PO₄-P が増加する傾向が見られた。pH5 まではほぼ一定の割合で P-PO₄-P が減少し、pH5 で P-PO₄-P は全量可溶化した。T-P に対する D-PO₄-P の割合はクエン酸添加前には 36% であったが、pH6 では 73%、pH5 では 89% となった。したがって、有機酸であるクエン酸を用いた場合は、pH5 の弱酸性の条件で消化汚泥に含まれるリンの 89% を脱水ろ液として移行できる可能性があり、硫酸と比べてよりマイルドな条件でほぼすべての P-PO₄-P を可溶化できることがわかった。

c) 消化汚泥への酢酸添加

図-5 に 17N 酢酸を用いた場合の消化汚泥中のリン組成変化を示す。2.1.3 の①処理場の消化汚泥（約 3 週間冷凍保存していたもの）200mL を 300mL ビーカーに入れ、酢酸を 1mL、2mL、3mL、5mL、10mL、20mL、30mL と段階的に添加した。クエン酸と同じ有機酸である酢酸を用いた場合は、pH6 から 5 の間で D-PO₄-P の濃度が大きく上昇した。また、クエン酸よりもやや低い pH4 付近でほぼすべての P-PO₄-P が可溶化したことがわかる。T-P に対する D-PO₄-P

の割合は、酢酸添加前では21%であったが、pH5付近では約52%、pH4付近では70%まで増加した。したがって、酢酸を添加した場合はpH4で消化汚泥に含まれるリンの約70%を脱水ろ液として移行できる可能性があることがわかった。

3.4 考察

以上の結果、いずれの酸を添加した場合でもpHを下げるにつれて消化汚泥中のP-PO₄-Pが可溶化することがわかった。ただし、硫酸ではpH2まで低下させなければならず、弱アルカリ性の消化汚泥に対して大きくpHを下げる必要となり、施設の腐食の問題も心配となる。さらに、消化汚泥中にわずかに重金属が含まれている場合は、同時に重金属をも可溶化する危険性も想定される。

これに対して有機酸であるクエン酸もしくは酢酸を用いた場合、それぞれpHが5あるいは4と弱酸性の条件でP-PO₄-Pをほぼ全量可溶化することが可能であり、硫酸よりもマイルドな条件であるため、腐食や重金属の問題も軽減できると考えられる。ただ、添加したクエン酸もしくは酢酸は脱水ろ液として污水处理系に返送されることになり、污水处理系の反応槽に対するBOD負荷が増えることになる。今後はコスト面も含め、下水処理場全体から判断して、消化汚泥にこれら有機酸を添加してリン回収量を増加させる本法の有効性について検討することが求められる。

4. 結論

本研究では、下水汚泥中のリンを効率的に回収することを想定し、汚泥中のリンを6分画法により分画するとともに、その結果に基づいてより多くのリンを脱水ろ液として回収するための酸処理条件について検討した。

以下に本研究で得られた知見をまとめる。

消化汚泥中のリンは、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った。

11カ所の都市下水処理場の消化汚泥中のリンを分画した結果、消化汚泥中の全リンに対する浮遊性リン酸態リンの割合は24～62%（平均45%）、溶解性リン酸態リンの割合は11～54%（平均32%）であり、両者の合計値であるリン酸態リンは73～89%を占めた。

高温消化方式の消化汚泥中のリン酸態リンは中温消化の消化汚泥に比べ浮遊性リン酸態リンの割合が大きい傾向がみられた。

消化汚泥に硫酸やクエン酸、酢酸を添加すると、浮遊性リン酸態リンが減少して溶解性リン酸態リンに可溶化できた。硫酸ではpH2、クエン酸ではpH5、酢酸ではpH4の条件で浮遊性リン酸態リンのほぼすべてを可溶化できた。

これらの結果から、酸処理によって浮遊性リン酸態リンをすべて可溶化できれば、脱水ろ液として回収できるリンが2倍以上に増えると推定された。

施設の腐食や重金属の問題を考慮すると酢酸もしくはクエン酸が望ましいが、今後、消化汚泥の酸処理法に対して下水処理システム全体からみた評価が必要と考えられる。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金・基盤研究（C）（課題番号：24560667）および建設資源リサイクル研究会から補助を受けた。また、本研究を行うにあたり、試料を提供いただいた下水処理場の関係者の方々に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 国土交通省地域整備局「下水道部下水道におけるリン資源の手引き」（2010）
- 2) 財務省貿易統計 <http://www.customs.go.jp/toukei/info/>
- 3) JOGMEC マテリアルフロー分析(2011) http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/45.P_20120619.pdf (2016年2月3日時点)
- 4) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部「し尿・浄化槽汚泥からのリン回収・利活用の手引き」（2013）
- 5) 財団法人下水道新技術推進機構「第1回下水道におけるリン資源化検討会」（2008）<http://www.mlit.go.jp/common/000052082.pdf> (2016年2月3日時点)
- 6) 松井三郎「プロバイオティクス環境農業に貢献する下水処理場の役割」、再生と利用, Vol39, No147 (2015)
- 7) 佐藤弘泰「リン資源の効率的回収にむけて～頼れる生物学的リン除去活性汚泥法を目指して～」、再生と利用, Vol33, No124 (2009)
- 8) 田辺晃一「高度処理の推進と地球温暖化対策の推進の両立に向けた課題と対応」、東京都下水道局技術調査年報, Vol. 38 (2014)
- 9) 坂部敬祐「下水汚泥からのリン回収-KOBE ハーベスト(大収穫)プロジェクト」、環境技術学会誌, Vol43, No2, 2014
- 10) 社)日本下水道協会「下水試験方法上巻」（2012）
- 11) 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講演集, pp188-190, 2015.
- 12) 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講演集, pp. 244-246, 2014
- 14) 世界濾過工学会日本会「濾過工学ハンドブック」(2009)
- 13) 津野洋ら「消化槽脱離液からのストラバイト回収に関する研究」下水道協会誌論文集, Vol28, No. 324, p68~77 (2016. 5. 26 受付)

FRACTION OF PHOSPHORUS COMPOSITION IN SEWAGE SLUDGE AND ITS STATE CHANGE BY ACID TREATMENT

Hizuru WAKAYAMA, Yoshinori KANJO, Masafumi OHTA, Mayu SHIRAI
and Satoshi MIZUTANI

In order to recover the phosphorus from sewage sludge and to prevent from the trouble at incineration plants caused by phosphorus in sludge, fractionation analysis of phosphorus in sewage sludge of eleven municipal sewage treatment plants and acid treatments were performed. The results of fractionation analysis showed that phosphate fractions and particulate phosphate fraction in digested sludge ranged 73 to 89% and 24 to 62%, respectively. The results of acid treatments showed that particulate phosphate fraction could be dissolved to phosphate ion thoroughly at the pH condition of 2 with sulfuric acid, 5 with citric acid, or 4 with acetic acid. Judging from these results, dissolved fraction of phosphorus in digested sludge will be able to increase more than doubled using with acid treatment.