

## 前凝集の適用によるエネルギー・リン回収型下水処理システム

Wastewater treatment system with pre-coagulation for the recovery of energy and phosphorus

福井工業大学建築土木工学科 教授 高島正信

### (研究計画ないし研究手法の概略)

#### 1. 背景および目的

資源枯渇や地球温暖化防止の観点から、下排水・廃棄物からの資源・エネルギー回収は近年の世界的な動きである。しかし、従来の下水処理システムは、優れた処理水質が得られる半面、有機物はCO<sub>2</sub>と活性汚泥に転換され、大量の余剰汚泥が発生する(図1参照)。また、リンなどの栄養素は主に放流水と汚泥に存在し、回収・再利用される割合は低い。そのため国土交通省は、“従来の下水を排除・処理する一過性のシステムから、資源・エネルギーとして活用・再生する循環型システムへと転換する必要がある”とした新ビジョンを打ち出している<sup>1)</sup>。

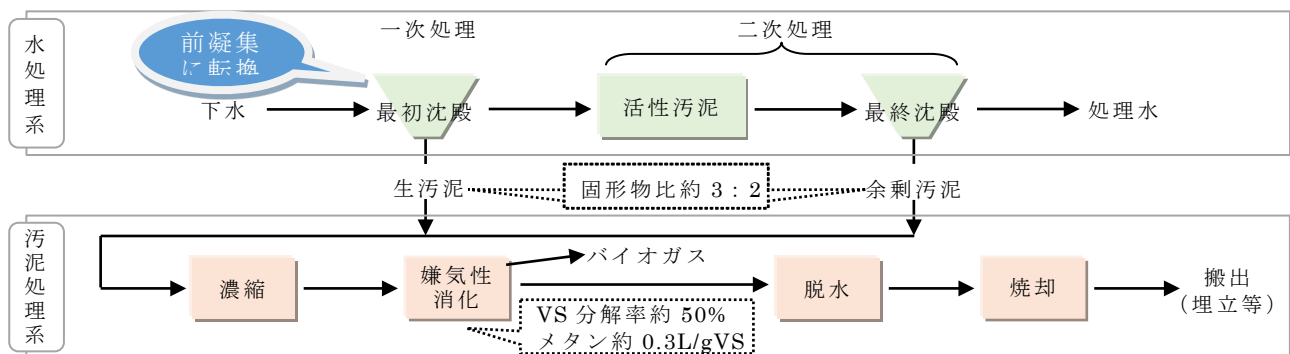


図1 標準活性汚泥法を用いた一般的下水処理フローと前凝集の適用位置

前凝集は、下水の一次処理において凝集沈殿処理を行う方法であり、有機物およびリンの大半を汚泥側に移行させることができる。本研究の目的は、前凝集によって濃縮された汚泥に嫌気性消化法とリン酸吸着法を組み合わせ、エネルギー・リン回収する下水処理システムを構築することである。前凝集には、最も一般的に使用される無機凝集剤のアルミニウム(Al)を採用した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 下水および下水汚泥

本研究では、表1に示す下水と汚泥を用いて実験した。汚泥については、実際に下水の前凝集を行って得られる汚泥でなく組成をおおまかに想定し作成した汚泥であり、このように

表1 実験に用いた下水または汚泥

前凝集		下水
嫌気性消化	実験1	生汚泥：余剰汚泥=3：1*および3：2
	実験2	生汚泥：余剰汚泥=3：1*にAl+PO <sub>4</sub> -Pを添加**
リン回収		実験2の嫌気性消化汚泥

\*前凝集による生汚泥比率の増加を想定。

\*\*前凝集による汚泥中Al+PO<sub>4</sub>-Pの増加を想定。

した理由は必要量の前凝集汚泥を作成するには大量の下水が必要となるからである。

供試下水は、福井市内下水処理場（標準活性汚泥法を採用）の最初沈殿池手前から採取し、冷蔵保存したものである。

供試下水汚泥は、同じ下水処理場から別々に採取し、冷蔵保存した生汚泥と余剰汚泥である。実験 1 では、生汚泥：余剰汚泥 = 3：1 または 3：2 の全固形物（TS; total solids）比になるよう混合した後、遠心によって TS 約 5% に調節した。実験 2 では、生汚泥：余剰汚泥 = 3：1 の TS 約 5% の汚泥に Al とリン酸態リン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）を添加したものをを用いた。これは下水中 TS が前凝集によって約 300 倍に濃縮された汚泥となり、このとき Al が 1,500 mg/L、 $\text{PO}_4\text{-P}$  が 900 mg/L 増加すると想定し、 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  で添加した。

## 2.2 下水の前凝集

前凝集実験は、実下水に対し凝集剤 Al の添加量を 0～30 mg/L に変化させて実施した。Al の添加には  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液（Al として 500 mg/L）を用いた。条件は急速攪拌 100 rpm、5 分、緩速攪拌 10 rpm、15 分、沈殿 30 分とし、沈殿後の上澄み水について  $\text{PO}_4\text{-P}$  などを測定した。攪拌にはジャーテスター（HOH-2093-6；高林理化）を使用した。

## 2.3 下水汚泥の嫌気性消化

実験装置を図 2 に示す。嫌気性消化槽はアクリル樹脂製、有効容量 2.0 L の完全混合型で、サーモスタット（E5CSV；オムロン）とシリコンベルトヒーター（100W；泉電熱）により温度を高温 55℃ に、攪拌機（Z-1300；EYELA）により攪拌速度を 80 rpm に制御した。

下水汚泥の投入量は 1 日当たり 100 mL とし、滞留時間を一般的な 20 日に設定した。下水汚泥の投入と消化汚泥の引き抜きは 1 日 1 回マニュアルで行った。生成した消化ガスは、乾式脱硫カラムを経て湿式ガスメーター（WS-1A、シナガワ）で計量した。

種汚泥は、生汚泥：余剰汚泥 = 3：1 の下水汚泥を用い、数か月間運転したものである。流入汚泥および消化汚泥は週 1 回の頻度でサンプリングし、分析に供した。

## 2.4 リン回収

用いたリン酸吸着剤の性状を表 2 に示す。

手順は酸溶出 → 吸着 → 脱着 → リン酸測定であり、概略は次のようである。まず嫌気性消化実験 2 の消化汚泥に 10 mol/L 塩酸を加えて pH 約 2 まで下げ、遠心（3,500 rpm、5 分）によってその上澄み液を得た。これ以降のリン酸吸着は既報<sup>3)</sup>の条件にほぼ従い、上澄み液 20 mL にリン酸吸着剤（エコリッジ；高橋金属）6.0 g を混合し、80 rpm で 20 時間吸着させた。次いで、水を切った吸着剤に 10% NaOH 溶液 10 mL を加えて 80 rpm で 20 時間反応させ、吸着したリン酸を脱着させた。最後に、各液および汚泥のリン酸を吸光光度計（DR1900；HACH）で測定した。実験はすべて室温約 25℃ で実施した。

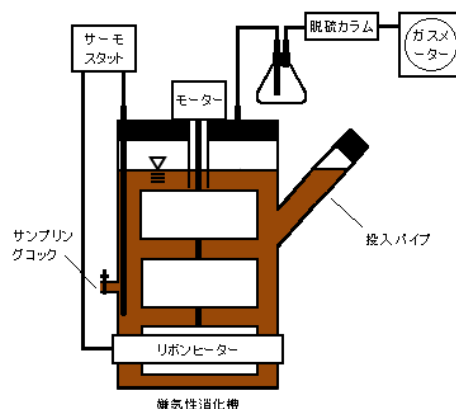


図 2 嫌気性消化の実験装置

表 2 リン酸吸着剤の性状<sup>2)</sup>

構造	多孔質水酸化鉄 ( $\beta\text{-FeOOH}$ )
みかけ比重	1.3～1.5
最大吸着量	約 20 mgP/g 吸着剤
最適 pH	約 3
粒度	0.45～2.00 mm
製造	高橋金属(株) (滋賀県長浜市)

(実験調査によって得られた新しい知見)

3. 実験結果と考察

3.1 前凝集

実下水に Al 添加量を変化させて行った前凝集実験の結果を図 3 に示す。PO<sub>4</sub>-P は Al 添加量 5 mg/L でおおよそ 7 割が除去され、10 mg/L 以上ではほぼ完全に除去された。全リン (T-P; total phosphorus) も Al 添加量を増すほど低下したが PO<sub>4</sub>-P と異なり 1 mg/L 弱で下げ止まっており、凝集沈殿しない浮遊物質に含まれていたものと思われる。

式(1)のように、Al と PO<sub>4</sub>-P は容易に沈殿形成するため、PO<sub>4</sub>-P は下水から除かれ汚泥中に含有される。



リン酸が少なすぎると、後段の活性汚泥処理において微生物の栄養素としてリンが不足する恐れがある。一方、Al 濃度が高くなると、後段の嫌気性消化微生物への阻害が懸念される。そのため、嫌気性消化実験 2 とその消化汚泥を用いるリン回収では、PO<sub>4</sub>-P が若干残存する 5 mg/L の Al 添加量を採用した。

3.2 嫌気性消化

(1) 実験 1 : 汚泥比率の影響

流入汚泥の生汚泥 : 余剰汚泥比率を前凝集を想定した 3 : 1 と通常の 3 : 2 に設定し、連続実験したときの消化槽有機物 (VS; volatile solids) とメタン発生量の経日変化を図 4 に、結果まとめを表 3 に示す。なお、VS 分解率とメタン発生率は、それぞれ下式(2)、(3)により算出した。

$$VS \text{ 分解率} = (\text{流入 VS} - \text{流出 VS}) / \text{流入 VS} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{メタン発生率} = \text{メタン発生量} / (\text{流入 VS} \times \text{流入汚泥量}) \quad (3)$$

生汚泥 : 余剰汚泥 = 3 : 1 の方が、消化槽 VS 濃度は低く、メタン発生量は多くなった。結果として、VS 分解率、メタン発生率とも 3 : 1 の方が優れていた。よって、流入汚泥中の生汚泥比率が高い方が嫌気性消化に有利なことが確認され、前凝集の効果が表れている (通常は VS 分解率 50%強、メタン発生率 0.3 NL/gVS 前後であるが、場所や季節、時間の影響を強く受ける)。

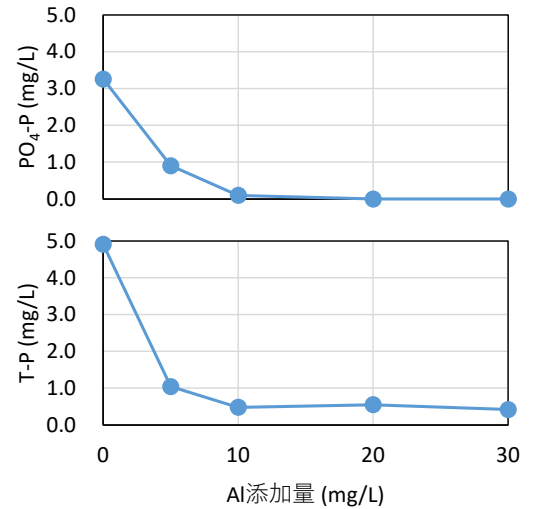


図 3 前凝集の実験結果 (2 回平均) (上 : PO<sub>4</sub>-P、下 : T-P)

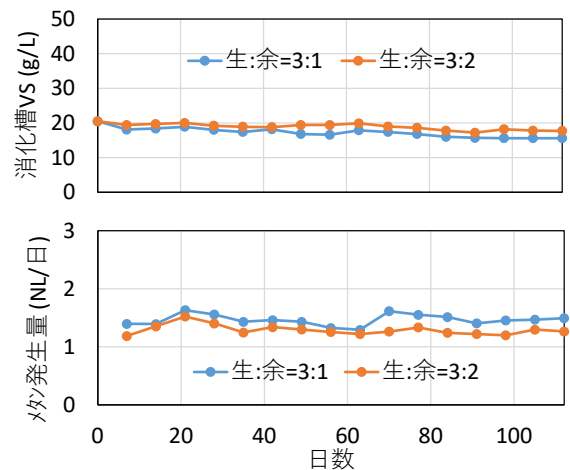


図 4 嫌気性消化実験 1 の経日変化 (上 : 消化槽 VS、下 : メタン発生量)

表 3 嫌気性消化実験 1 まとめ (平均 ± 標準偏差)

	生汚泥 : 余剰汚泥 (固形物比)	
	3:1	3:2
VS 分解率 (%)	62.0 ± 2.2	58.1 ± 2.3
メタン発生率 (NL/gVS)	0.321 ± 0.019	0.287 ± 0.015

計算によって各汚泥の VS 分解率、メタン発生率をそれぞれ 2 元連立式から推定したものを表 4 に示す。今回採取した下水処理場の汚泥は生汚泥の方が余剰汚泥より約 1.6 倍分解されやすいうえ、メタン発生率が約 3 倍も高いことが認められた。

## (2) 実験 2 : Al+PO<sub>4</sub>-P 添加の影響

前凝集を想定して Al+PO<sub>4</sub>-P を添加した流入汚泥について、連続実験の消化槽 VS とメタン発生量の経日変化を図 5 に示す。また、実験結果を表 5 にまとめる。

メタン発生量については、Al+PO<sub>4</sub>-P 無添加系、添加系の両者間で同等であり、この結果から前凝集を想定した嫌気性消化は Al による阻害を受けず、健全に運転されたといえる。

消化槽内汚泥の全固形物濃度 (有機物+無機物) を表す TS は、当然ながら Al+PO<sub>4</sub>-P 添加系では無添加系より上昇していた。しかし、添加された AlCl<sub>3</sub> と Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の合計が 12.1 g/L であるのに対し、無添加系と比べた TS 濃度上昇は約 20 g/L に達し、添加濃度を上回っていた。また、消化槽内汚泥の有機物濃度を表す VS は、無機物質のみ添加されたにもかかわらず、Al+PO<sub>4</sub>-P 添加系の方がやや高くなり、VS 分解率が低下していた。メタン発生量が同じことは分解された有機物量が同じであることを意味し、VS 濃度も同じになるはずである。以上のような結果となったのは、Al の昇華によって VS 濃度が上昇する、凝集作用によって汚泥が消化槽内に蓄積しやすくなるなどといった実験上の理由が考えられるが、今後の検討課題である。

前凝集によって固形物濃度が増加するのは消化槽の運転に不利となりうる。汚泥濃度が上がれば、攪拌エネルギーが増加する傾向にあるからである<sup>4)</sup>。

## 3.3 リン回収

### (1) 酸溶出条件の予備検討

嫌気性消化汚泥からリン酸を酸溶出させる条件 (処理時間および pH) について予備検討した結果を図 6 に示す。なお、処理温度は室温 25℃ 付近とした。

処理時間については 2 時間以上で高い溶出率が得られており、今回は 4 時間を採用した。時間とともにリン酸濃度が低下したが、これは溶液 pH が初期より上昇したためと思われる。下の処理 pH については約 2.1 以下でほぼ最大となっており、今回は 2.0 を採用した。

表 4 各汚泥の推定分解率およびメタン発生率

	VS 分解率 (%)	メタン発生率 (NL/gVS)
生汚泥	68.5	0.391
余剰汚泥	42.5	0.131

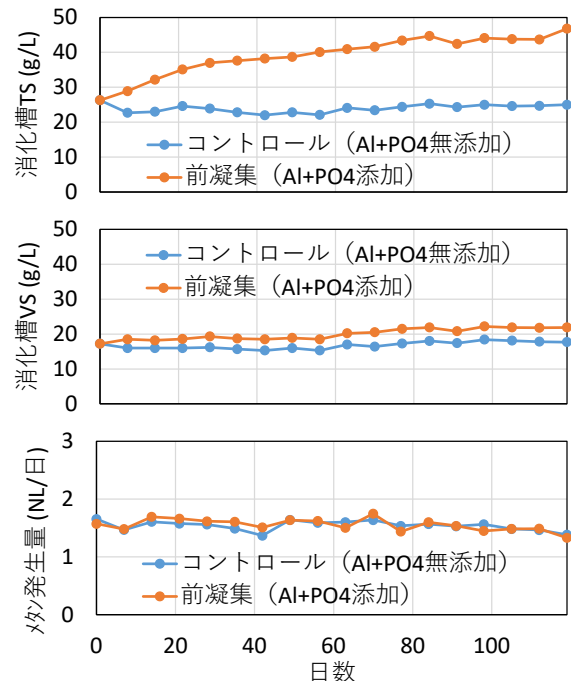


図 5 嫌気性消化実験 2 の経日変化 (上: 消化槽 TS、中: 消化槽 VS、下: メタン発生量)

表 5 嫌気性消化実験 2 まとめ (平均±標準偏差)

	コントロール (Al+PO <sub>4</sub> -P 無添加)	前凝集 (Al+PO <sub>4</sub> -P 添加)
VS 分解率 (%)	63.0±3.0	55.6±4.3
メタン発生率 (NL/gVS)	0.338±0.022	0.343±0.028

## (2) 酸溶出液からのリン回収

リン回収実験における各試料リン濃度を図 7 に示し、これから計算される回収率等を表 6 にまとめる。

嫌気性消化汚泥中の全リンは約 100%が酸溶出された。そのうちリン酸吸着剤に約 83%が吸着され、その後ほぼ同量が脱着され、リン酸ナトリウム溶液として回収された。80%超の値はきわめて高いリン回収率である。一方、吸着剤当たりのリン酸吸着量は 4.8 mgP/g 吸着剤と計算された。最大吸着量約 20 mgP/g 吸着剤<sup>2)</sup>を製造会社が報告しており、本研究室の既報<sup>3)</sup>では 10.4 mgP/g 吸着剤 (pH 約 3)であったので、pH 約 2 におけるリン酸吸着は最適から外れていたと推定される。

水酸化鉄系吸着剤を使用する既往研究は少なく、近年では下水への適用例<sup>5)</sup>があるが、下水汚泥への適用は本研究室以外にないと思われる。実用化技術のリン回収率は、岐阜市における汚泥焼却灰のアルカリ抽出法では 50%程度<sup>6)</sup>、神戸市などにおける嫌気性消化汚泥のリン酸アンモニウムマグネシウム (MAP) 晶析法では 40%程度<sup>7)</sup>と報告されている。本法は、酸性 pH 条件によって固形性リンが溶解できるようになり、また、最適ではないものの選択的リン酸吸着が可能だったことから高いリン回収率が達成されたと考えられる。

リン回収後の酸溶出液には、消化汚泥全 Al のうち平均 67%が残存しており、これを再利用すれば経済的に有利になる。一方、同時に重金属も溶出していることから、その除去について今後の検討を要する。

前述したように、凝集剤の添加によって消化槽汚泥濃度が増加したが、リン回収で酸溶出を行えば蓄積された無機物はほとんど溶解するの

で、最終的に処分される汚泥量は無添加系とほぼ同じになる。また、リン回収後の消化汚泥リサイクルについては、有害重金属やリンが低減されているので、炭化、土質改良材、セメント原料や建設資材の用途が考えられる。特に、近年増加しているセメント原料としては、高濃度のリンが悪影響を及ぼすことが知られているため<sup>8)</sup>、有利となる。

## 4. まとめ

本研究は、下水に前凝集を適用して有機物とリンをより多く汚泥側に移行させ、汚泥処理においてエネルギー・リン回収を図るものである。得られた結果をまとめると以下のよう

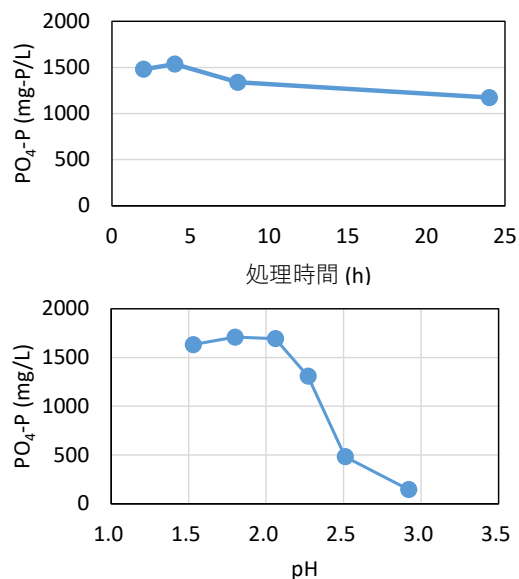


図 6 嫌気性消化汚泥の酸溶出条件 (上：処理時間、下：処理 pH)

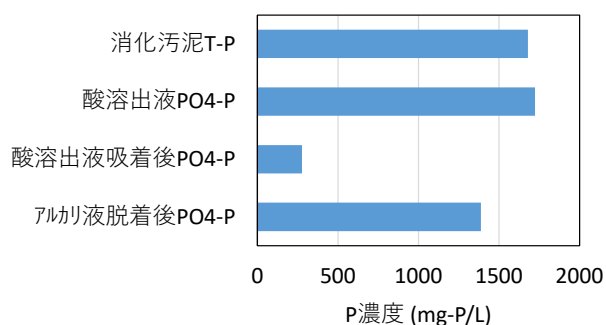


図 7 リン回収実験におけるリン濃度

表 6 リン回収まとめ

酸溶出率 (%)	102.6
リン吸着率 (%)	83.5
リン回収率 (%)	82.6
リン酸吸着量 (mgP/g 吸着剤)	4.8

注) 消化汚泥 T-P に対する % (2 回平均)

ある。

1) 下水の前凝集では、Al 添加濃度が増すにつれ  $\text{PO}_4\text{-P}$  は低下し、Al 10 mg/L 以上ではほぼ完全に除去された。T-P 等の他物質は、Al 添加濃度を高めても若干残存した。その後の前凝集汚泥を想定した実験では、Al 添加濃度として 5 mg/L を採用した。

2) 嫌気性消化では、前凝集によって生汚泥の比率が増すと、VS 分解率、メタン発生量ともに向上した。Al+ $\text{PO}_4\text{-P}$  が添加された想定前凝集汚泥では、消化槽内の全固形物 TS が著しく上昇したが、メタン発生量は同等であった。

3) 前凝集の嫌気性消化汚泥の酸溶出条件としては処理時間 4 時間、pH 約 2 で十分であり、約 100% のリン酸溶出が得られた。その後のリン酸吸着では、消化汚泥 T-P のうち約 83% がリン酸として回収できた。

以上を整理すると、前凝集によって生汚泥の比率が高まると汚泥の分解率が高まり、メタン発生量が多くなる効果があった。また、リン酸吸着剤を適用する方法は、前凝集消化汚泥からきわめて高いリン回収を達成する方法であった。一方、汚泥濃度が消化槽内で上昇することは、前凝集法の短所になると思われる。また、リン酸吸着剤の吸着条件や酸溶出液中の重金属の問題なども課題として残っている。

#### 参考文献

- 1) 国土交通省水管理・国土保全局下水道部：新下水道ビジョン ～「循環のみち」の持続と進化～、2014.
- 2) 広川載泰：多孔質水酸化鉄吸着剤「エコリッジ」を用いたリン・フッ素吸着回収技術、JETI、Vol. 58、No. 7、58-61、2010.
- 3) 高島正信、矢口淳一、中尾総一：窒素・リン回収を伴う下水汚泥の高濃度・高温嫌気性消化システム、土木学会論文集 G（環境）、75、III\_435-III\_442、2019.
- 4) (公社) 日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説、2019.
- 5) C.-K. Na, G.-Y. Park, H. J. Park: Applicability of ferric(III) hydroxide as a phosphate-selective adsorbent for sewage treatment, *Water Sci. Technol.*, 83 (12), 2911–2920, 2021.
- 6) 太田淳一：岐阜市における下水汚泥焼却灰からのリン回収について、再生と利用、Vol.42、No.156、41-45、2017.
- 7) 古賀大輔，萩野隆生：下水消化汚泥からのリン除去回収技術，エバラ時報，No. 249，8-13，2015.
- 8) (公社) 日本下水道協会：下水汚泥の建設資材利用マニュアル、2001.

#### ( 発 表 論 文 )

9th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition 2023 にて発表予定