

## <論文>

# 下水汚泥からのエネルギー・リン回収システムにおける

## オゾン+アルカリ併用処理の相乗効果について

齊藤禎司、安永 望、平敷 勇、黒木洋志、神谷俊行、古川誠司

三菱電機(株) 先端技術総合研究所 環境システム技術部

(〒661-8661 尼崎市塚口本町 8-1-1 E-mail:Saito.Tadashi@dy.MitsubishiElectric.co.jp)

### 概要

下水汚泥の新たな再利用技術として、下水汚泥からエネルギー源としてのメタンと枯渇資源のリンを回収するシステムを開発した。嫌気性消化でのメタン発生を高めるとともに汚泥からリンを多く溶出・回収するため、余剰汚泥を対象とし嫌気性消化前段での物理化学的処理方法について検討した。その結果、オゾン注入に続きアルカリを添加する併用処理が非常に有効であり、その相乗効果によって余剰汚泥の溶解及び汚泥からのリン溶出が促進され、消化処理との組み合わせによりメタンを従来より多く回収できることを見出した。この相乗効果は、リン蓄積菌の細胞変化観察から、各単独処理では困難な細胞壁の破壊や損傷が併用処理することで進行したためと推察された。

キーワード: オゾン、下水汚泥、嫌気性消化、メタン発酵、リン

## 1. はじめに

下水汚泥の排出量はこの20年間で約2倍以上に増加し、全産業廃棄物量の約20%に達している<sup>1)</sup>。循環型社会構築の観点から、産学官連携のもと、その発生量を減少させるとともに再利用に関する技術開発が推進されている<sup>2)</sup>。嫌気性消化は、微生物によって汚泥を溶解しながら、エネルギーとして利用可能なメタンを得ることができるため、エネルギー回収型の汚泥処理方法として見直されている。しかし、現状、嫌気性消化は下水処理場全体の約25%の採用に止まっている<sup>3)</sup>。その一因として、嫌気性消化での有機性固形物の溶解率は、現状50%程度が限界で、メタンへの転換率が低いことが挙げられる。よって、嫌気性消化プロセス普及対策の一つとして、汚泥の溶解を促進しメタン発生量を増大させることが重要となる。このような観点から、嫌気性消化槽汚泥、または嫌気性消化に投入する初沈及び余剰汚泥に対し、オゾン処理<sup>4-5)</sup>、超音波処理<sup>6-7)</sup>、高温高压処理<sup>8-9)</sup>などの物理化学的処理を導入するプロセス開発が進められている。しかし、高いメタン転換率を得るには多くの投入エネルギーが必要となるケースが多く、投入エネルギーを低減し且つ高い性能を得ることが技術的課題と言える。

一方、リンは採掘可能年数が数十年との試算もあり<sup>10)</sup>、枯渇が懸念される資源のため、その回収・再利用が重要な課題である。下水中には人間の生活によって排出されたリンが集約され、その量はリン鉱石輸入量の約2/3に相当する<sup>11)</sup>。下水中のリンは、嫌気好気活性汚泥法<sup>12)</sup>の普及に伴い余剰汚泥に蓄積されることから、リン回収源として余剰汚泥が有望となる<sup>13)</sup>。また、汚泥中に蓄積されたリンは、汚泥処理過程でリン酸アンモニウムマグネシウム(MAP)を形成し汚泥配管を閉塞させるなど障害の

原因となる<sup>14)</sup>。さらに、汚泥処分で生成される溶融スラグを道路資材等に再利用する場合、スラグ中のリンが強度発生の遅延原因にもなる<sup>15)</sup>。よって、汚泥処理の早い段階でリンを回収できれば、このような障害を回避し維持管理の効率化が期待できる。汚泥からリンを回収するには、汚泥からリンを溶出させ、汚泥とリンを分離する必要がある。溶出方法には加熱処理<sup>16)</sup>などがあるが、加熱時間が1時間以上と長く、汚泥の加熱・冷却に多くのエネルギーが必要となる。よって、少ないエネルギーで且つ短時間にリンを溶出させる技術開発が求められている。

これらを踏まえ、筆者らは下水汚泥の新たな再利用技術として、下水汚泥からメタンとリンを同時に回収するシステムの開発を行っている。本論文では、初沈汚泥と比較して生物分解性やメタンへの転換率が低く、多くのリンを蓄積している余剰汚泥に着目し、この嫌気性消化の前処理として各種物理化学的処理方法を検討した。まず短時間で余剰汚泥からリンを溶出させる処理方法を探索し、選定した処理方法について余剰汚泥の溶解性やメタン発生量を評価した。また、選定した処理方法の反応メカニズムについても検討した。

## 2. 実験条件及び方法

### 2.1 実験に用いた供試汚泥

供試汚泥には、嫌気好気活性汚泥法で運転されている下水処理場から、リンを多く蓄積した余剰汚泥を採取して用いた。また、下水処理場の嫌気性消化槽から、十分に消化処理された消化汚泥を採取して用いた。

- ・余剰汚泥:リン溶出、汚泥溶解、メタン発生量評価に使用。
- ・消化汚泥:消化処理の種汚泥、及び汚泥溶解特性に使用。

## 2.2 リン溶出方法の探索

余剰汚泥からリンを短時間で溶出させる物理化学的処理方法を探索した。物理化学的処理は小型の実験装置を用いて行い、溶出したリン量を評価した。物理化学的処理方法は、汚泥溶解効果が報告されている(1)超音波ホモジナイズ処理、(2)加熱処理、(3)オゾン処理を行った。各処理をさらに促進させるため、(4)として(1)~(3)の各処理後に酸またはアルカリ添加する新たな方法も行った。また、対照系として攪拌(約 300rpm)のみによる実験も行った。オゾン処理装置を Fig.1 に、実験条件を Table 1 に示す。Table 1 中のオゾン条件は、オゾン処理時に汚泥が吸収したオゾン消費量で示した(以後、オゾン条件はオゾン消費量で示す)。オゾン消費量は、注入オゾン量、排オゾン量の積算値の差から求めた。各処理方法の処理汚泥量に対する投入エネルギーは、実験装置の規模などから、超音波:約 13.3kWh/gSS、加熱:約 2.9kWh/gSS、オゾン:0.8kWh/gSS で行った。各処理後の汚泥は、孔径 1 μm のガラスフィルタで濾過した。その濾液中の溶解性全リン濃度(D-TP : Dissolve-TP)及びオルトリン酸濃度(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P)を分析し、その差をポリリン酸濃度とした。また、汚泥の全リン濃度(S-TP : Sludge-TP)も測定した。全リン(D-TP、S-TP)の測定には全自動リン濃度計(Yanaco; PHS-301)を、オルトリン酸の分析にはイオンクロマトグラフ(横河アナリティカルシステムズ;IC7000)を用いた。

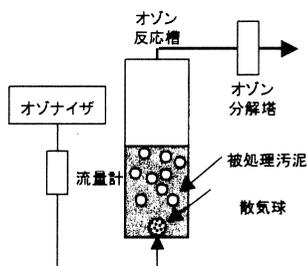


Fig.1 オゾン処理装置

Table 1 処理条件

	処理方法	処理条件	処理時間	備考
(1)	超音波ホモジナイズ	60 W, 19.9 kHz	30 min	—
(2)	加熱	温度 70 °C	30 min	—
(3)	オゾン	約 60 mgO <sub>3</sub> / gSS	10 min	—
(4)	各処理+ 酸またはアルカリ	酸: pH2 アルカリ: pH12	各処理時間後 + 5 min	酸: 1N-HCl添加 アルカリ: 8N-NaOH添加
対照系	攪拌	スターラー攪拌	30 min	—

## 2.3 オゾン+アルカリ処理によるリン溶出特性の評価

前節で高いリン溶出効果が得られたオゾン注入に引き続きアルカリ添加を行う処理(以下、オゾン+アルカリ処理とする)について詳細に検討するため、オゾン消費量及び汚泥 pH を変化させた処理を行い、リン溶出量(D-TP)を評価した。処理方法は、オゾン単独処理、アルカリ単独処理及びオゾン+アルカリ処理で行った。処理条件を Table 2 に示す。オゾン消費量は、オゾン処理時間で制御した。

Table 2 処理条件

処理方法	処理条件	処理時間	備考
オゾン	約 0~90 mgO <sub>3</sub> / gSS	~10 min	
アルカリ	pH10, 11, 12	5 min	8N-NaOH添加
オゾン+アルカリ	上記組み合わせ	~15min (オゾン: ~10min アルカリ: 5 min)	

## 2.4 オゾン+アルカリ処理による余剰汚泥の溶解性及びメタン発生量の評価

嫌気性消化の前処理としてオゾン+アルカリ処理の効果を調べた。初沈汚泥と比較すると生物分解性が低いと考えられる余剰汚泥に対しオゾン+アルカリ処理を行い、(1)式に従い汚泥の溶解性を評価した。オゾン+アルカリ処理条件を Table 3 に示す。オゾン消費量は、オゾン処理時間で制御した。なお、前節で確認したアルカリ処理の効果を促進させるため、この実験からアルカリ処理条件を pH12 以上、処理時間を 30 分とした。次いで、オゾン+アルカリ処理後の余剰汚泥の pH を約 7.5 に調整した後、消化汚泥と混合して消化処理を行い、汚泥の溶解量とメタン発生量を調べた。消化処理は、余剰汚泥と消化汚泥を約 1:2 の割合で混合し、窒素で十分にバージし酸素を除去した嫌気条件下、約 35°C で十数日間保持した。評価は、汚泥溶解とメタン発生に変化が見られなくなった状態での値を用いた。対照系として、オゾン+アルカリ処理を行わない余剰汚泥の消化処理を行った。汚泥の VSS (Volatile Suspended Solid: 揮発性浮遊物質)濃度を公定法<sup>17)</sup>で測定した。さらに、消化処理中に発生した消化ガス量を測定し、ガスクロマトグラフ(島津製作所;GC-14B)を用いてメタンガス濃度を分析した。

$$\text{VSS溶解率 (\%)} = \frac{\text{溶解したVSS量}}{\text{* 原余剰汚泥のVSS量}} \times 100 \quad \dots (1)$$

\* 原余剰汚泥: 処理前の余剰汚泥

Table 3 処理条件

処理方法	処理条件	処理時間	備考
オゾン+アルカリ	約 0~90 mgO <sub>3</sub> / gSS、 pH13	~40 min (オゾン: ~10min アルカリ: 30 min)	8N-NaOH 使用

## 2.5 オゾン+アルカリ処理による汚泥溶解特性の評価

消化処理における汚泥溶解に対し、オゾン+アルカリ処理がどのように影響しているかを詳細に検討するため、微生物によって溶解されにくい有機物が蓄積していると考えられる消化汚泥を用いて、以下の実験を行った。消化汚泥にオゾン+アルカリ処理を行い、この処理後の消化汚泥と未処理の消化汚泥を混合して、再度消化処理を行い微生物による汚泥溶解性を調べた。また、オゾン単独処理、アルカリ単独処理後の消化汚泥、対照系として未処理の消化汚泥についても同様の消化処理を行った。処理条件を Table 4 に示す。オゾン消費量は、前節で効果が高かった約 90mgO<sub>3</sub>/gSS となるように設定したが、排オゾンが想定した以上に大きかったため約 80mgO<sub>3</sub>/gSS となった。消

化処理は、各処理後の pH を約 7.5 に調整した消化汚泥と未処理の消化汚泥を約 1:2 の割合で混合し、窒素ページで酸素を除去した嫌気条件下、約 35°C で十数日間保持した。消化処理による汚泥の溶解性は、汚泥溶解が変化しなくなった状態での VSS 量から、(2)式に従って消化処理における VSS 溶解率で評価した。

Table 4 処理条件

処理方法	処理条件	処理時間	備考
オゾン	約80 mgO <sub>3</sub> / gSS	10 min	
アルカリ	pH12	30 min	8N-NaOH使用
オゾン+アルカリ	上記組み合わせ	40 min (オゾン:10min+ アルカリ:30 min)	8N-NaOH使用

$$\text{消化処理後 VSS溶解率 (\%)} = \frac{\text{消化処理で溶解したVSS量}}{\text{各物理化学処理後のVSS量}} \times 100 \quad \dots (2)$$

## 2.6 オゾン+アルカリ処理前後の細菌細胞観察

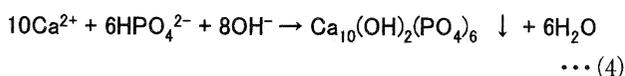
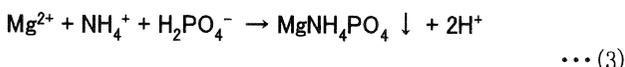
オゾン+アルカリ処理によるリン溶出、汚泥溶解メカニズムを調べるため、処理前後における細菌の細胞形態変化を観察した。活性汚泥中には様々な微生物が存在しており、処理の効果を細菌の細胞レベルで評価するのは困難と判断し、純粋細菌であるグラム陰性のリン蓄積細菌 (*Acinetobacter calcoaceticus*, 財団法人発酵研究所より入手、登録 No.13006) で細胞変化を調べた。栄養液体培地で嫌気・好気状態を繰り返して培養することで菌体内にリンを蓄積させた。培養した純粋細菌のオゾン単独処理、アルカリ単独処理及びオゾン+アルカリ処理を行い、処理前後の菌体を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。処理条件を Table 5 に示す。オゾン消費量は、前節と同条件となるようにしたが、排オゾンが大きかったため約 70mgO<sub>3</sub>/gSS となった。

Table 5 処理条件

処理方法	処理条件	処理時間	備考
オゾン	約70 mgO <sub>3</sub> / gSS	10 min	
アルカリ	pH12	30 min	8N-NaOH 使用
オゾン+アルカリ	上記組み合わせ	40 min (オゾン:10min+ アルカリ:30 min)	

## 2.7 リン回収

余剰汚泥から溶出したリンを再利用しやすい固形物として回収する方法には、リン酸アンモニウムマグネシウム (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>) として回収する方法<sup>18)</sup>、ヒドロキシアパタイト (Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) として回収する方法<sup>19)</sup>がある。これら反応式を(3)、(4)式に示す。



両者ともに、アルカリ条件下で反応が進行するため、本システム

には有効な回収方法である。しかし、オゾン+アルカリ処理した余剰汚泥中のアンモニア濃度を測定 ((株) 東興化学研究所; Ti-9001Ka) した結果、数 mg/L となり処理前と比較してもほとんど変化はなかった。溶出したリン濃度は、100mgP/L 以上であるため、リン酸アンモニウムマグネシウムとして回収するには、マグネシウム塩に加えアンモニアも添加する必要がある。一方、ヒドロキシアパタイトとして回収する場合、添加剤はカルシウム塩のみで制御も容易となる。よって、本システムにはヒドロキシアパタイトとして回収する方法が有効と判断し、カルシウム塩を用いた凝集沈殿法を検討した。

オゾン+アルカリ処理で得られた試料から汚泥成分を除去したリン溶出液に、塩化カルシウムをリンとカルシウムとのモル比 (以下、Ca/P モル比とする) が所定の値となるように添加した。添加後、スターラーで 5 分間攪拌し 30 分間静置させた。実験条件を Table 6 に示す。なお、オゾン+アルカリ処理条件は、リン溶出実験結果との相関を把握するため、ほぼ Table 1 の条件に即した。静置後の上澄み液を孔径 0.45 μm のフィルターで濾過し、濾液の溶解性全リン濃度 (D-TP) から、(5) 式に従いリン反応率を求めた。(5) 式中の Ca 添加後全リン濃度とは、上記濾液中の全リン濃度 (Ca と反応せず溶液成分として残存したリン) である。溶解性全リン濃度は、公定法に従いモリブデン青法で測定した<sup>20)</sup>。カルシウム濃度は、イオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス; IC25) を用いて測定した。

Table 6 処理条件

項目	処理条件
オゾン+アルカリ	オゾン消費量: 約60mgO <sub>3</sub> / gSS アルカリ: pH13 (8N-NaOH) 処理時間: 15 min (オゾン: 10 min + アルカリ: 5 min)
凝集沈殿法	リン溶出液濃度: 約160 mgP/L 添加カルシウム塩: CaCl <sub>2</sub> (約10 gCa/L) 添加量: Ca/Pモル比で0.4~3.3 処理時間: 攪拌5 min : 静置30 min

$$\text{リン反応率 (\%)} = \frac{\text{Ca添加前全リン濃度} - \text{Ca添加後全リン濃度}}{\text{Ca添加前全リン濃度}} \times 100 \quad \dots (5)$$

## 3. 結果-考察

### 3.1 リン溶出方法の探索

短時間でリンの溶出量が多く得られる物理化学的処理方法の結果について示す。Fig.2 は、各処理法を用いて余剰汚泥から溶出させたリン溶出量の結果である。縦軸のリン溶出量は、物理化学処理によって溶出したリン量 (D-TP) を示す。Fig.2 より、余剰汚泥に物理化学的処理を加えることでリンを溶出できることがわかった。しかし、汚泥から溶出した溶解性全リン (D-TP) は最大でも余剰汚泥中の全リン (S-TP) の約半分程度であったため、各処理後の汚泥に酸またはアルカリを添加し、同様の評価を行った。Fig.3 に結果を示す。各処理に酸またはアルカリを添

加した併用処理は、ほとんどのケースで溶解性全リン(D-TP)量がさらに増大しており、特にアルカリ添加の効果が高かった。また、アルカリ処理を併用した場合は、溶解性全リン(D-TP)だけでなくポリリン酸も増大した。汚泥中のリン蓄積菌は、好気下でオルトリン酸をポリリン酸の形態で蓄積し、嫌気下でオルトリン酸の形態で排出する。よって、ポリリン酸溶出量の増大は、アルカリ併用処理によって汚泥の損傷や溶解が促進され、強制的に汚泥内からポリリン酸が排出されたと推察された。酸処理を併用した場合、溶解性全リン中のポリリン酸量は、オルトリン酸量より少なかった。これは溶出したポリリン酸が酸によってオルトリン酸に加水分解されたためと考えられた。

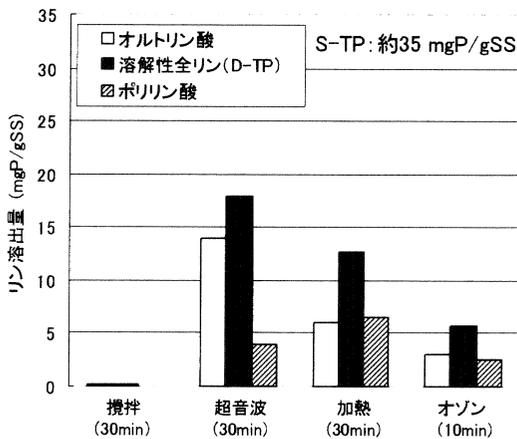


Fig.2 物理化学的処理によるリン溶出量変化  
(攪拌: 約 300rpm, 超音波: 60W, 19.9kHz, 加熱: 約 70°C, オゾン消費量: 約 60mgO<sub>3</sub>/gSS)

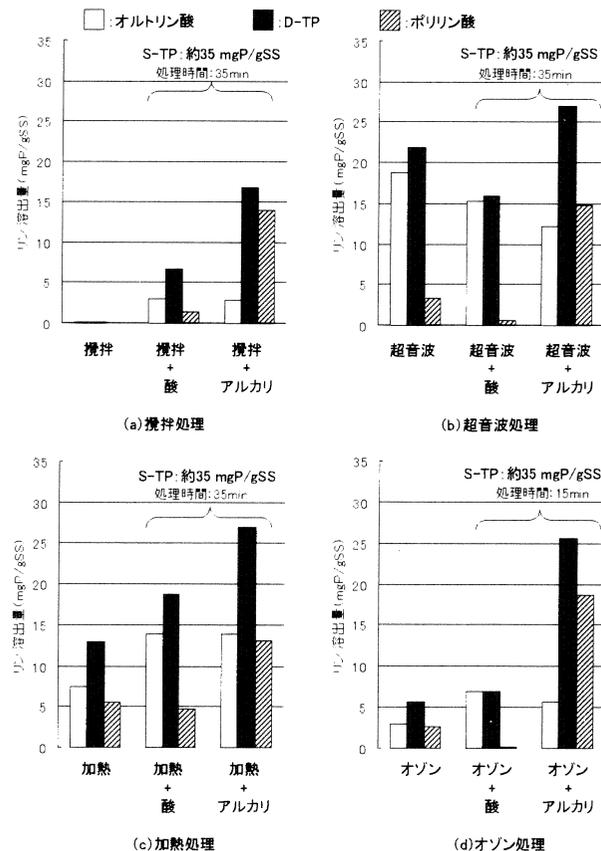


Fig.3 各処理におけるリン溶出量の変化  
(酸処理: pH2, アルカリ処理: pH12)

後述するが、カルシウム塩を用いた凝集沈殿によるリン回収では、溶解性全リン(D-TP)中にポリリン酸が多い方が、少ないカルシウムの添加量で多くのリンを回収できるという利点がある。今回の実験で、最も多くのポリリン酸が溶出した処理方法は、オゾン+アルカリ処理であった。また、オゾン+アルカリ処理の投入エネルギー(kWh/gSS 換算)は、加熱の約 1/4、超音波の約 1/17と他の方法に比べ少なく、且つ 15分という短い時間でほぼ同等の溶解量が得られており、目的とする効率良く短時間で多くのリン溶出量が得られる処理方法として有効と判断した。

### 3.2 オゾン+アルカリ処理によるリン溶出特性の評価

上記のオゾン+アルカリ処理について詳細に検討した結果を示す。余剰汚泥をオゾン単独処理、アルカリ単独処理及びオゾン+アルカリ処理し、溶出した溶解性全リン(D-TP)量の結果を Fig.4 に示す。オゾン処理では 1.7 mgP/gSS のリンが溶出し、アルカリ処理では 12.2mgP/gSS のリンが溶出した。一方、オゾン+アルカリ処理で溶出したリン量は 29.6 mgP/gSS となり、余剰汚泥中の全リン量(S-TP)約 37 mgP/gSS に対して約 80 %のリンが溶出した。また、この溶出量は、オゾン単独処理とアルカリ単独処理各々の合計よりも大きい値であり、併用処理による相乗的なリン溶出効果があることを見出した。

次に、オゾン消費量及びアルカリ処理時の pH を変化させた際の溶解性全リン溶出量(D-TP)の変化を Fig.5 に示す。縦軸は、併用処理による相乗効果によって増加したリン溶出量を示す。Fig.5 より、相乗効果によって増加したリン溶出量は、オゾン消費量が約 18mgO<sub>3</sub>/gSS まではほぼゼロ、すなわちオゾン単独処理とアルカリ単独処理各々の合計とオゾン+アルカリ処理に大差はなく、相乗効果は見られなかった。しかし、オゾン消費量が増加するにつれ、またアルカリ処理の pH が高くなるにつれ、その相乗効果が大きくなり、余剰汚泥中からリンを多量に溶出することがわかった。

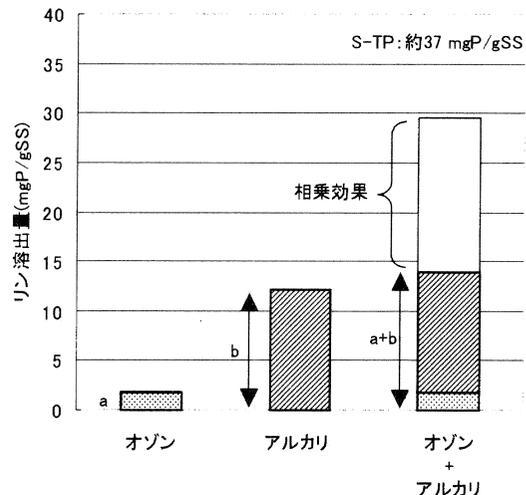


Fig.4 オゾン処理とアルカリ処理の相乗効果  
(オゾン消費量: 約 88mgO<sub>3</sub>/gSS, アルカリ処理: pH12)

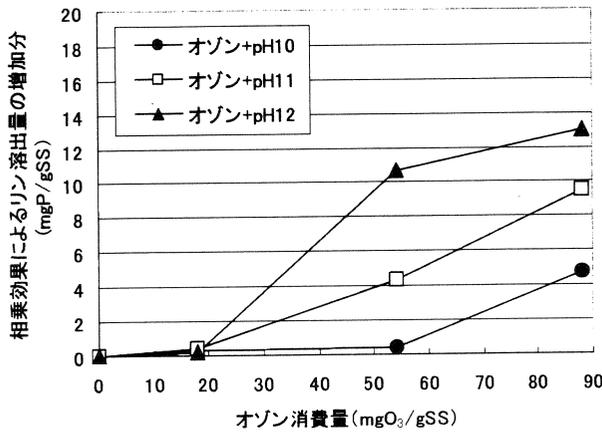


Fig. 5 相乗効果によるリン溶出量の変化

### 3.3 オゾン+アルカリ処理による余剰汚泥の溶解性及びメタン発生量の評価

嫌気性消化の前処理としてのオゾン+アルカリ処理の効果について述べる。オゾン消費量に対する VSS 溶解率の変化を Fig.6 に示す。オゾン+アルカリ処理後の VSS 溶解率 (Fig.6 中: ●印) は、オゾン消費量の増加とともに急激に高くなった後、緩やかな変化となり、50 mgO<sub>3</sub>/gSS 以下で約 50 % を得た。オゾン+アルカリ処理後の余剰汚泥を消化処理したトータルの VSS 溶解率 (Fig.6 中: □印) は、50 mgO<sub>3</sub>/gSS 以下で約 70 % 以上となり非常に高い溶解率を得た。これをオゾン+アルカリ処理を行わず消化処理した対照系の VSS 溶解率 (Fig.6 中: 点線丸印) と比較すると、汚泥溶解が約 5 倍も促進されたことになる。これは、オゾン+アルカリ処理が余剰汚泥を溶解させる効果に加え、生物分解しやすいように汚泥の改質効果も有することを示している。

次に、オゾン消費量に対するメタン発生量の変化を Fig.7 に示す。メタン発生量は、オゾン消費量の増加に伴い増大した。オゾン消費量約 50 mgO<sub>3</sub>/gSS 以上では、対照系 (Fig.7 中: 点線丸印) に対して約 1.7 倍のメタン発生量を得た。

以上より、オゾン+アルカリ処理は、生物分解性の低い余剰汚泥に対して、その一部を溶解させることができ、また微生物による汚泥溶解性を向上させる改質効果を有することがわかった。また、オゾン+アルカリ処理による汚泥溶解の促進に伴い、メタン発生量が増大することを明らかにした。

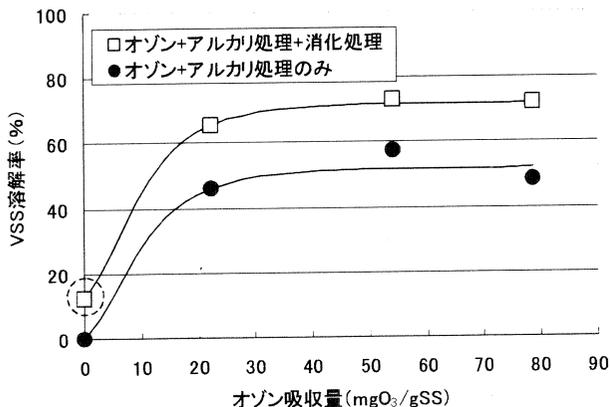


Fig.6 オゾン消費量に対する VSS 溶解率の変化

(オゾン消費量: 約 0~80mgO<sub>3</sub>/gSS、アルカリ処理: pH13)

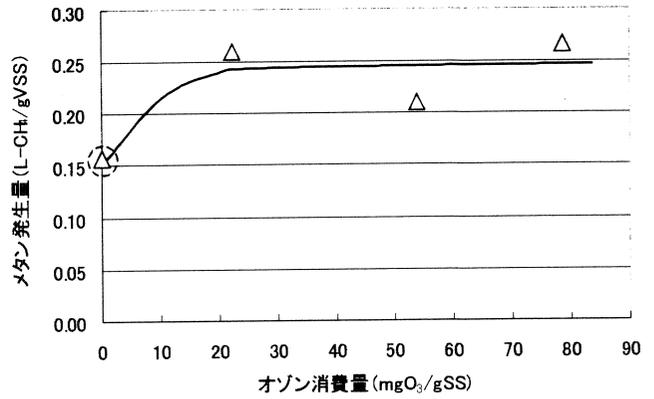


Fig.7 オゾン消費量に対するメタン発生量

### 3.4 オゾン+アルカリ処理による汚泥溶解特性の評価

消化処理における汚泥溶解性のオゾン+アルカリ処理効果について述べる。オゾン+アルカリ処理した消化汚泥と未処理の消化汚泥を混合して再度消化処理を行い、微生物による汚泥溶解性を調べた結果を Fig.8 に示す。縦軸の消化処理後 VSS 溶解率は、各処理後の VSS 量に対して消化処理で溶解した VSS 量の比率を示しており、この値が大きいほど消化汚泥の生物溶解促進効果が高い。

Fig.8 より、未処理の消化汚泥では VSS 溶解が全く進まなかったのに対し、オゾン単独処理、アルカリ単独処理、またはオゾン+アルカリ処理を行うことで VSS 溶解が進行した。また、オゾン+アルカリ処理した消化汚泥の微生物による VSS 溶解率は、オゾン単独処理、アルカリ単独処理各々の値の合計よりも大きく、汚泥の生物溶解性についても併用処理による相乗効果があることがわかった。

以上より、オゾン+アルカリ処理は、リン溶出、汚泥の生物分解性に相乗効果を有する有効な汚泥処理方法と結論できた。

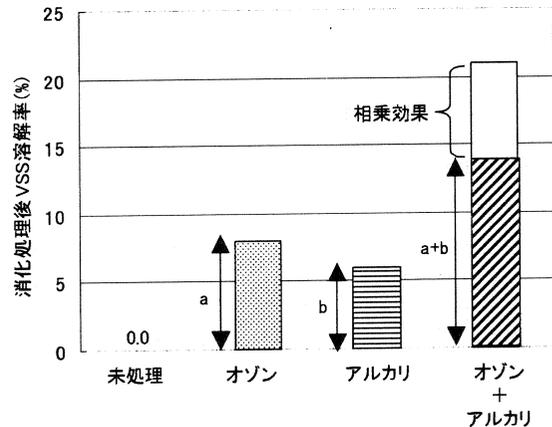


Fig.8 消化処理後の VSS 溶解率

(オゾン処理: 約 80mgO<sub>3</sub>/gSS、アルカリ処理: pH12)

### 3.5 オゾン+アルカリ処理前後の菌体細胞観察

以上のように、オゾン+アルカリ処理は、その相乗効果によって汚泥溶解、生物分解性を向上を促進でき、リン溶出やメタン発生に有効であることがわかった。この相乗効果は、オゾン処理で汚泥表面(細胞壁)の有機物質を酸化させることで、次のアルカリ処理での溶解反応性が高まったものと推定された。

この仮説を検証するため、オゾン+アルカリ処理前後におけるリン蓄積菌の細胞形態変化をTEMで観察した。TEM観察結果をFig.9に示す。Fig.9-(a)の未処理時と比較すると、Fig.9-(b)のオゾン単独処理では、細胞壁及びその外側にある外膜に若干の損傷が見られた。Fig.9-(c)のアルカリ単独処理では外膜は溶解し無くなっていたが、細胞壁形状に崩れは見られなかった。一方、Fig.9-(d)のオゾン+アルカリ処理では外膜はほとんど溶解し、細胞壁も大きく崩れていた。これより、リン蓄積菌の細胞壁はオゾン処理によって見かけ上崩れてはいないが、それを構成するペプチドグリカン等の分子構成が変化するなどの変質が生じており、続くアルカリ処理によってアルカリ単独処理では起こらないような細胞壁の大きな損傷を引き起こしたと考えられた。

Fig.3に示したように、余剰汚泥をオゾン+アルカリ処理すると、オルトリン酸だけではなくポリリン酸も多く溶出した。このリン溶出挙動とTEM観察結果から推察したリン溶出メカニズムをFig.10に示す。図示するように、オゾン処理によって細胞壁の一部が損傷し細胞内のポリリン酸や加水分解したオルトリン酸がわずかに溶出、続くアルカリ処理によって細胞壁の大部分が損傷し、細胞内のポリリン酸が一気に溶出したと考えられた。

この結果はリン蓄積菌を対象としたものであるが、同じグラム陰性菌が主となる余剰汚泥についてもオゾン+アルカリ処理を行うことで各単独処理では困難な細胞壁の破壊が生じ、汚泥溶解量が大幅に進行したと推察された。

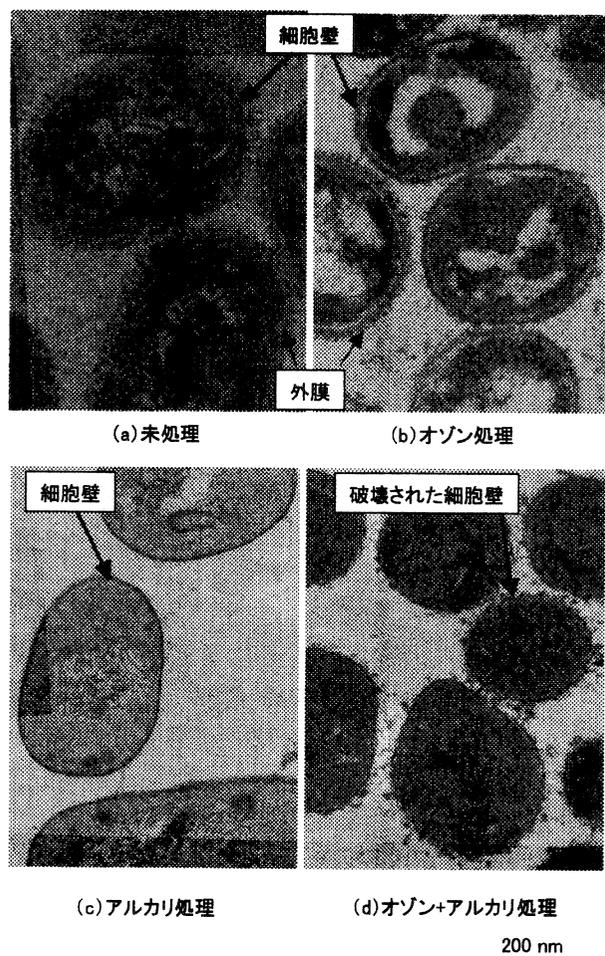


Fig.9 リン蓄積菌の細胞観察結果

(オゾン処理: 約 70mgO<sub>3</sub>/gSS、アルカリ処理: pH12)

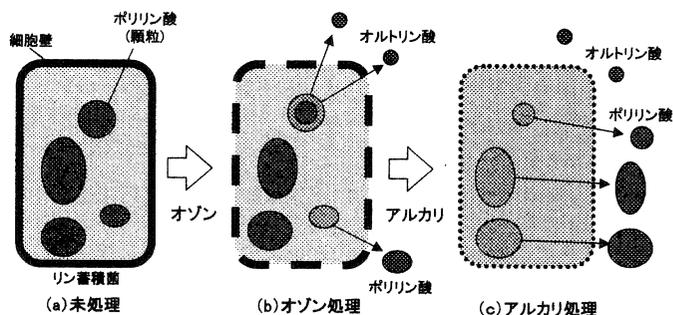


Fig.10 推察したリン溶出メカニズム

### 3.6 リン回収

オゾン+アルカリ処理で得られたリン溶出液から溶解性全リン(D-TP)を回収した実験結果を述べる。Ca/Pモル比に対するリン反応率の変化をFig.11に示す。Fig.11より、リン反応率はCa/Pモル比の増加に伴い高くなり、Ca/Pモル比約2.0以上、凝集時間5分、静置時間30分という短い時間で約90%の高いリン反応率を得た。また、カルシウムを添加したリン溶出液中には、カルシウムと反応した白い凝集物が確認された。今回実験したアルカリ性下では、カルシウムはリンの他に溶液中の炭酸根とも凝集反応し、同様の白い凝集物を生成する<sup>21)</sup>。しかし、今回のリン溶出液中の炭酸イオン濃度は、リン濃度(約160mgP/L)に比べ数mg/Lと微量であったことから、生成された凝集物のほとんどは、リンとカルシウムとの凝集反応で生成した固形物であると考えられた。

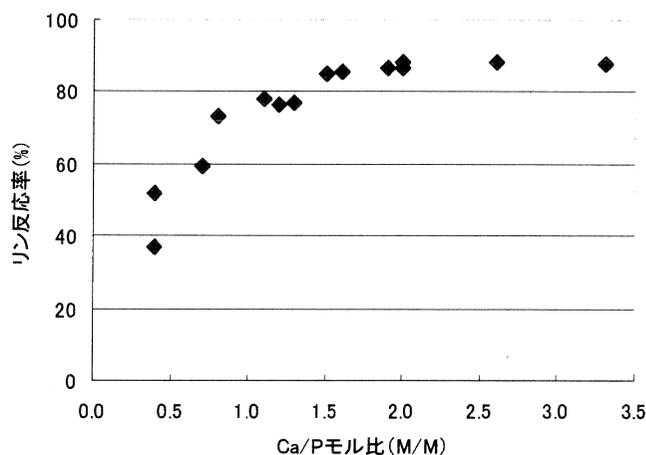


Fig.11 Ca/Pモル比に対するリン反応率の変化

(オゾン処理: 約 60mgO<sub>3</sub>/gSS、アルカリ処理: pH13、初期溶解性全リン濃度: 約 160mgP/L、凝集剤: CaCl<sub>2</sub>、凝集時間: 5分、静置時間: 30分)

次に、カルシウムとリンとの反応量のモル比 ( $\Delta Ca / \Delta P$ モル比)に対するリン反応率の変化をFig.12に示す。(4)式より、ヒドロキシアパタイト生成反応の理論反応比は、モル比で1.67となる。しかし、Fig.12に示すように、リン反応率は、理論反応比より小さいモル比でも高い値を示した。Fig.3で示したように、オゾン+アルカリ処理で溶出した溶解性全リン(D-TP)の半分以上はポリリン酸であった。(4)式は、カルシウムとオルトリン酸との反応式であるが、ポリリン酸とカルシウムは容易に凝集するとの報告もある<sup>15)</sup>。よって、Fig.12の結果は、添加したカルシウムがオルト

リン酸だけでなく、ポリリン酸とも反応したため、理論反応比より小さいモル比でも高いリン反応率を得ることができたと推察された。これより、ポリリン酸を多量に溶出させることで、少ないカルシウム添加量でも高いリン回収率を得られることが示唆された。

以上より、リン溶出工程(処理時間:15分)からリン回収工程(処理時間:35分)まで1時間弱という短い時間で、溶出したリンをポリリン酸を主な構成要素とするヒドロキシアパタイトとして回収できることが示された。

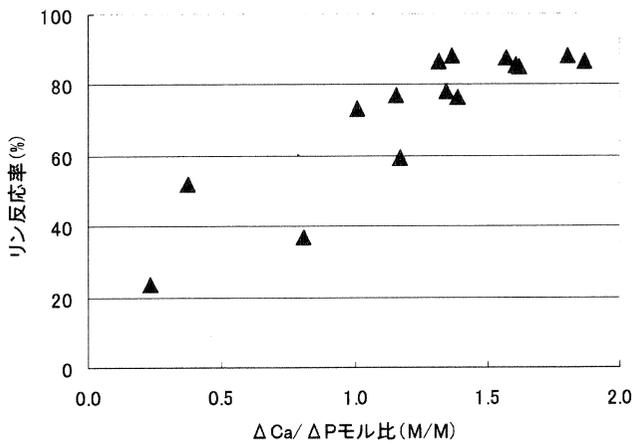


Fig.12 ΔCa/ΔPモル比に対するリン反応率の変化

### 3.7 下水汚泥からのエネルギー・リン回収システム

以上の結果より、嫌気性消化の前段で汚泥を溶解・改質させ、嫌気性消化でのメタン発生を高めるとともに、リンを溶出させる前処理方法には、オゾン+アルカリ処理が非常に有効であることがわかった。本処理を従来の汚泥処理プロセス(初沈汚泥及び余剰汚泥の濃縮、嫌気性消化、脱水、焼却工程を想定)に導入した場合のフローを Fig.13 に示す。図示するように、濃縮前の余剰汚泥にオゾン+アルカリ処理を行い、汚泥の溶解・改質(生物分解性の向上)及び余剰汚泥からのリン溶出を促進する。オゾン+アルカリ処理後の余剰汚泥を固液分離し、分離液に含有する高濃度のリンを、凝集沈殿法を用いたリン回収工程でヒドロキシアパタイトを主とする固形物として回収する。固液分離後の濃縮余剰汚泥、及びリン回収後の溶液(オゾン+アルカリ処理で溶解した有機成分を含む)を嫌気性消化槽に流入することで汚泥溶解及びメタン発生を促進する。

このように、嫌気性消化の前段で余剰汚泥に対しオゾン+アルカリ処理を行うことで、リン及びメタンといった有価物を同時に回収できる。また、汚泥の減容化の促進により、脱水に要するエネルギー、運転費用の削減が可能となる。さらに、リンを嫌気性消化の前段で回収することで、嫌気性消化以降でのMAPによる汚泥配管の閉塞障害を抑制することができ、汚泥処理プロセスにおける維持管理の効率化も期待できる。

今後は、連続処理にて最適な処理条件による性能実証を行い、実プラント規模での実証試験で長期安定性の評価を進めていく。また、オゾン+アルカリ処理後の余剰汚泥からリンを回収するため固液分離を行うが、汚泥性状(粘性や密度など)の変化で固液分離性が低下する可能性が考えられる<sup>22)</sup>。よって、今後は

実際のプロセスで用いられるような遠心濃縮機を用いて、オゾン+アルカリ処理後の汚泥の固液分離性についても評価する予定である。

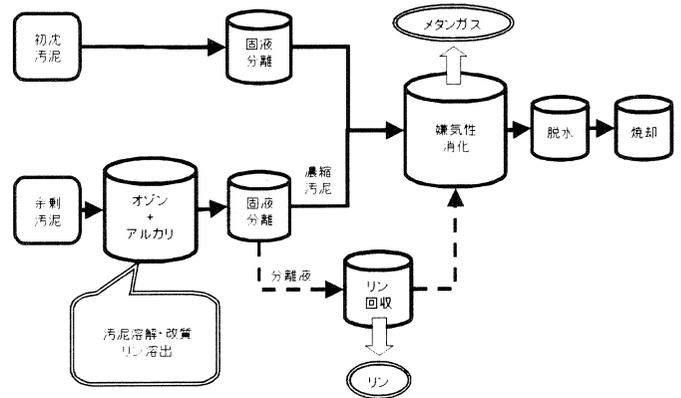


Fig.13 エネルギー・リン同時回収システム

## 4. まとめ

本論文では、下水汚泥の新たな再利用化技術として、下水汚泥からのエネルギー・リン回収システムの検討を行った。

リンを多く蓄積している余剰汚泥からリンを溶出させる各種物理化学的処理について検討した結果、オゾン+アルカリ処理が少ない投入エネルギー、且つ短時間で多くのリンを溶出できた。その溶出量は、各単独処理の合計よりも多く、併用処理による相乗的な溶出効果があることを見出した。その相乗効果は、オゾン消費量を増加させる、またアルカリ処理のpHを高くするに従い大きくなった。さらに、溶出したリンを凝集沈殿法により再利用可能なヒドロキシアパタイトとして回収できることが示された。

嫌気性消化の前処理として、初沈汚泥と比較すると生物分解性が低いとされる余剰汚泥に対しオゾン+アルカリ処理を行った結果、汚泥溶解効果、微生物による汚泥溶解性を向上させる改質効果を有すること、汚泥溶解の促進に伴いメタン発生量が増大することを明らかにした。また、オゾン+アルカリ処理は、汚泥難分解性成分の生物分解性向上にも、その相乗効果を有することを明らかにした。

相乗効果を有する反応メカニズムの仮説を検証するため、処理前後におけるグラム陰性リン蓄積細菌の細胞構造変化を観察した結果、各単独処理では困難な細胞壁の破壊・損傷が併用処理によって進行することが明らかとなり、この細胞壁の破壊・損傷がリン溶出、汚泥溶解・改質の一因と推察された。

以上のように、オゾン+アルカリ処理は、その相乗効果によって従来の消化処理に比べ大幅に汚泥を減容でき、有価物であるエネルギーとリンを回収できる有効な汚泥処理方法であると結論した。今後は、連続処理による性能実証を行い実用化の検討を進めていく。

本研究は、独立行政法人新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の基盤技術研究促進事業の開発テーマの一つとして委託を受け、研究開発したものである。

22) 井出哲夫、“水処理工学”、技報堂出版、pp.178-203(2001).

## [参考文献]

- 1) 榊原 隆、加藤 望、“下水道における資源・エネルギーの有効利用”、下水道協会誌、Vol.41、No.506、pp.4-9(2004).
- 2) 国土交通省編、“バイオリソッド利活用基本計画策定マニュアル(案)”、(2003).
- 3) 日本下水道協会編、“平成 12 年度版 下水道統計要覧”、(2002).
- 4) R. Goel, H. Yasui, and C. Shibayama, “High-performance closed loop anaerobic digestion using pre/post sludge ozonation”, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.47, No.12, pp.261-267(2003).
- 5) R. Goel, K. Komatsu, and H. Yasui, “Process performance and change in sludge characteristics during anaerobic digestion of sewage sludge with ozonation”, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.49, No.10, pp.105-113(2004).
- 6) F. HOGAN, S. MORMEDE, P. CLARK, M. CRANE, “Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion”, *Wat. Sci. Tech.* Vol. 50, No.9, pp.25-32(2004).
- 7) T. MAO, S-Y. HONG, K-Y. SHOW, J-H. TAY, “A comparison of ultrasound treatment on primary and secondary sludges”, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 50, No.9, pp.91-97(2004).
- 8) 大村友章、他、“水熱反応による下水汚泥の嫌気性消化促進技術の開発”、三菱重工技報、Vol.41、No.4、pp.220-223(2004).
- 9) 北野誠、“水熱・嫌気法による資源回収型汚泥削減システム”、月刊下水道、Vol.24、No.13、pp.14-16(2001).
- 10) 小田島廣男、“石膏と石灰”、Vol.210、p.49(1987).
- 11) 三品文雄、新保高之、“下水汚泥リン資源化の必要性”、再生と利用、Vol.26、No.98、pp.13-18(2003).
- 12) 三好康彦、“汚泥・排水処理の知識と技術”、オーム社出版局、pp.164-169(2002).
- 13) 島田正夫、“下水及び汚泥からのリン回収技術の取組みについて”、環境浄化技術、Vol.14、No.7、pp.5-7(2005).
- 14) 下水道事業団編、“沖縄県流域下水道の効率的な汚泥処理に関する技術調査(MAP スケール対策調査)報告書”(1993).
- 15) 森山克美、“都市廃水からのリン回収技術の現状と展望”、水環境学会誌、Vol.27、No.10、pp.20-23(2004).
- 16) 大竹久夫、他、“リン資源の循環再利用のためのバイオテクノロジー”、環境科学会誌、Vol.12、No.4、pp.433-441(1999).
- 17) 日本下水道協会編、“下水試験方法(上巻)”、pp.115-118(1997).
- 18) 萩野隆生、他、“MAP 粒子の特性を利用したリン回収技術”、環境浄化技術、Vol.14、No.7、pp.24-30(2005).
- 19) 村田恒雄、“下水の高度処理技術”、理工図書、pp.107-114(1992).
- 20) 日本下水道協会編、“下水試験方法(上巻)”、pp.191-202(1997).
- 21) 三好康彦、“汚泥・排水処理の知識と技術”、オーム社出版局、pp.207-208(2002).