B−61 硫酸塩還元処理による下水汚泥からのメタンガス回収量の増加と高濃度リン含有汚泥の生成

○鍛冶　達彦[1]・池本　良子[2*]・中木原　江利[2]・本多　了[2]

[1]金沢大学大学院自然科学研究科（〒920-1192 金沢市角間町）

[2]金沢大学理工研究域（〒920-1192 金沢市角間町）

[3]金沢大学サステナブルエネルギー研究センター（〒920-1192 金沢市角間町）

*E-mail: rikemoto@se.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

下水汚泥の嫌気性消化は，古くから用いられてきた技術であるが，近年下水汚泥のバイオマスとしての利用方法として再注目されている。しかし，汚泥の分解率が低くメタンガス回収率が低いことが欠点となっている。特に，最終沈殿池から発生する終沈汚泥は，ほとんどが微生物細胞から構成されており分解性が悪いことが知られている。そのために，汚泥をあらかじめ可溶化し分解率を向上させる方法として，オゾン処理，水熱反応，熱分解，超音波，酸加熱法などが提案されているが，これらの方法は大きな設備やエネルギーを必要とする。

一方，リン資源は，世界的に枯渇状況にある。リン鉱石として輸入される量の4〜5割が下水道に排出されていることから，リンを効率的に下水から回収することが求められている。さらに，リンは閉鎖性水域の富栄養化の要因であり，多くの湖沼はリン制限の状況にあることから，下水道においてリンを除去することが極めて重要である。

筆者らは，混合汚泥を硫酸塩還元条件によって培養することにより，効率的に分解が進行することを報告している。そこで，本研究では，分解性の悪い終沈汚泥を硫酸塩還元条件で可溶化するとともに汚泥中のリン再放出を抑制した後，可溶化した汚泥を基質としてメタン生成を行う二層式嫌気性消化プロセスを想定し，硫酸カルシウムの添加による汚泥の前処理実験を行い，硫酸塩還元条件での汚泥の分解性とリン再放出の抑制効果について検討を行った。さらに，前処理した汚泥を用いたメタン発酵連続実験を行うことにより，メタンガス回収量及びメタン発酵槽でのリン再放出の抑制効果について検討した。

2. 実験方法

(1) 硫酸塩還元による汚泥の分解実験

実験装置には，図1に示す容積1000mLのセパラブルフラスコを用いた。装置内に金沢市城北水質管理センターから採取した終沈汚泥と硫酸塩を表1に示す実験条件に従って投入し，恒温水槽内で温度を一定に保ちながらマグネチックスターラーで撹拌した。1日1回、槽内汚泥の引抜と終沈汚泥の投入を行うことにより表1に示すような滞留時間に調整した。Run 1-2では、投入汚泥に硫酸カルシウムを添加して，硫酸塩還元条件で培養を行った。定期的に投入した汚泥と反応槽から引き抜いた汚泥

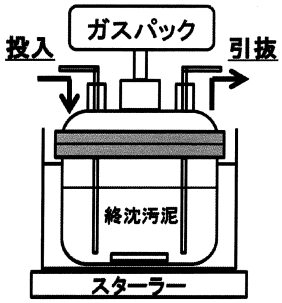

図1　実験装置概略図

表1　実験条件（汚泥の前処理実験）

Run No.	期間(日)	滞留時間(日)	投入汚泥	温度(℃)	硫酸塩濃度(mg/L)
1-1	1(0〜36)	3	終沈汚泥 (TS:20,000mg/L)	30	0
	2(37〜119)	3		25	
	3(120〜167)	3		25	
	4(168〜245)	6		25	
	5(246〜)	10		25	
1-2	1(0〜36)	3	終沈汚泥 (TS:20,000mg/L) + $CaSO_4$	30	500
	2(37〜119)	3		25	500
	3(120〜167)	3		25	750
	4(168〜245)	6		25	750
	5(246〜)	10		25	1500

を採取し、0.2μmのろ液について水質分析（pH, TS, DTN, DOC, 有機酸濃度, イオン濃度）を行った。

(2) 前処理汚泥のメタン発酵実験

実験装置には，2章1節と同様に，容積1000mLのセパラブルフラスコを用いた。金沢市城北水質管理センターから採取した消化汚泥を種汚泥とし，Run 2-1では未処理の終沈汚泥を，Run 2-2ではRun 1-2の期間5から引き抜いた汚泥を窒素パージして表2に示す条件で投入した。

滞留時間は，Run 2-1では30日に設定し，Run 2-2では硫酸塩還元処理と合わせた滞留時間が同程度となるように20日に設定した。定期的に投入汚泥と反応槽から引き抜いた汚泥を採取し，TS, VSの測定を行うとともに，ろ液の水質分析（pH, TS, DTN, DOC, 有機酸濃度, イオン濃度）を行った。また，ガス発生量の応じて適宜ガス発生量，ガス組成の分析を行った。

表2 実験条件（メタン発酵実験）

Run No.	2-1	2-2
種汚泥	消化汚泥	
基質汚泥	終沈汚泥	
基質汚泥の前処理	無	有
滞留時間（日）	30	20
温度（℃）	35	

3. 実験結果と考察

(1) 硫酸塩還元による汚泥の前処理実験

図2，図3にRun 1の溶存有機炭素濃度及び硫酸塩濃度の経日変化を示す。Run 1-1では，滞留時間を3日に設定した期間1-3では有機酸の生成が認められたが，滞留時間の延長に伴い，消失した。メタン発酵が同時に進行したものと考えられる。しかし，ガス発生量は少なかった。硫酸カルシウムを添加したRun 1-2では，期間1と期間2においては500mg/Lであったものが200mg/L以下まで低下した。硫酸塩濃度を750mg/Lまで増加した期間3では，硫酸塩濃度が概ね300mg/Lまでしか還元されなかったものの，滞留時間を3日から6日に延長した期間4では，硫酸塩濃度は100mg/L以下まで低下した。硫酸塩還元量の増加に伴い，酢酸が増加する傾向が認められた。図4は，各期間において滞留時間の3倍以上経過後の硫酸塩還元量と酢酸生成量の関係をプロットしたものである。期間5の最後を除くと，硫酸塩還元量と酢酸生成量に関連が認められた。期間5では，滞留時間が長いために，25℃の条件でもメタン発酵が同時進行したものと考えられるが，ガス生成量はわずかであった。

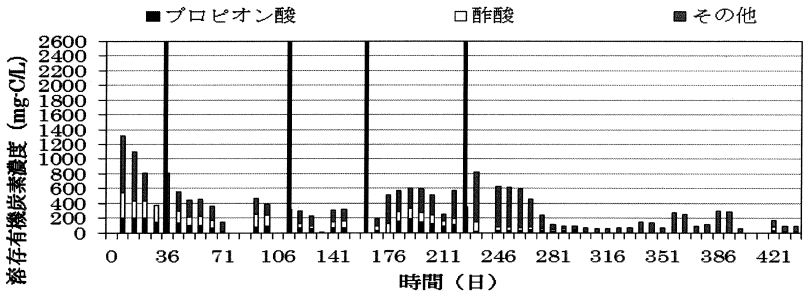

図2 溶存有機炭素濃度（Run 1-1）

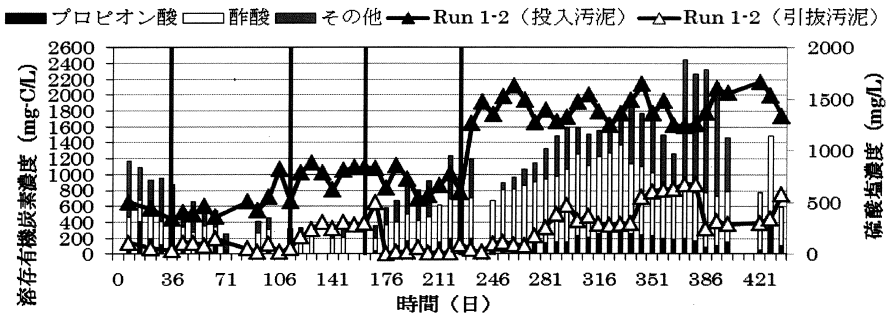

図3 溶存有機炭素濃度及び硫酸塩濃度（Run 1-2）

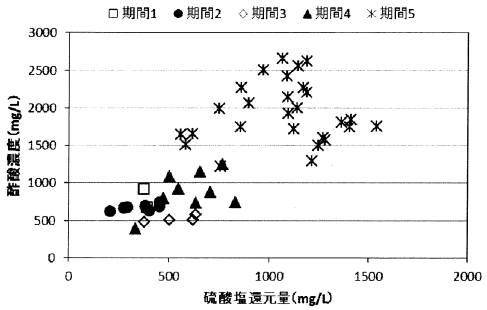

図4　硫酸塩還元量と酢酸生成量

リン酸塩濃度の経日変化を図5に示す。期間3以降において，Run 1-1に比べRun 1-2の引抜汚泥中のリン酸塩濃度が低くなっていることがわかる。カルシウムと汚泥から溶出したリン酸塩が反応することにより，汚泥から液相中へのリン酸の再放出が抑制されたと考えられる。

(2)　前処理汚泥のメタン発酵実験

図6にRun 2のメタン発酵実験における累積ガス発生量及びリン酸塩濃度の経日変化を示す。前処理汚泥を投入したRun 2-2の方が，未処理の汚泥を投入したRun 2-1よりも，滞留時間が短いにも関わらず，ガス発生量が大きい傾向が認められた。第1槽で終沈汚泥を硫酸塩還元条件に処理することにより可溶化し，酢酸を主体とする溶存態有機物に転換することにより，第2槽でのメタンガス回収量を増加させることが可能であると考えられる。

一方，前処理した汚泥を用いたRun 2-2の方が，終沈汚泥をそのまま投入したRun 2-1よりもリン酸塩の濃度が低い値を示した。これは，硫酸塩還元槽で汚泥中に固定されたリンは，メタン発酵槽で再溶出することがないことを示している。リン酸はカルシウムとの化合物として汚泥中に存在しているものと考えられ，肥料として有効な形態であると推定される。

4.　まとめ

- 終沈汚泥に硫酸カルシウムを添加することにより硫酸塩還元が進行した。硫酸塩還元量の増加に伴い，酢酸が増加する傾向が認められた。
- 硫酸塩還元後の汚泥をメタン発酵処理した結果，メタンガス生成量が増加した。
- 硫酸カルシウム添加により，汚泥から液相中へのリン酸の再放出が抑制された。

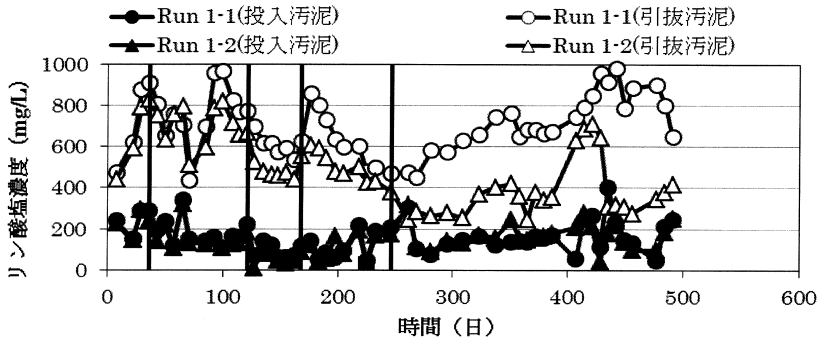

図5　リン酸塩濃度の経日変化

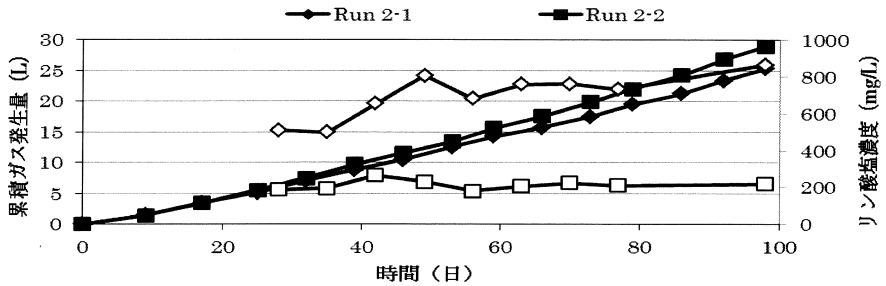

図6　累積ガス発生量及びリン酸塩濃度