

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656327

研究課題名（和文）

硫酸塩還元微生物を活用した消化促進と高濃度リン酸含有汚泥の生成

研究課題名（英文）

Improvement of digestion and production of high phosphorus containing sludge using sulfate reducing microorganisms

研究代表者

池本 良子 (Ikemoto Ryoko)

金沢大学・環境デザイン学系・教授

研究者番号：40159223

研究成果の概要（和文）：

余剰汚泥に硫酸塩カルシウムを添加して、汚泥の可溶化とリンの回収効果を検討した結果、硫酸塩の添加により硫酸塩還元が進行し、脱離液中の酢酸塩が増加するとともに、リンが汚泥中に回収されることが分かった。生成した汚泥のメタン生成ポテンシャルの増加はあまり認められなかったことから、硫化物の除去が必要であると考えられた。次に、嫌気性消化槽への硫酸カルシウム添加効果を検討した結果、硫酸塩の添加によりメタン生成量が増加する傾向が認められた。硫酸添加汚泥中には、不完全酸化型の硫酸塩還元微生物の活性が高かった。

研究成果の概要（英文）：

Degradation of excess sludge and recovery of phosphorus by the addition of CaSO_4 were investigated in a laboratory scale reactor. When CaSO_4 was added to the excess sludge and cultivated in the anaerobic conditions at 25 °C, acetate was produced and phosphorus was accumulated in the sludge according to sulfate reduction. However, the amount of methane production did not increase. The effects of the addition of CaSO_4 on sludge digestion were also examined. Methane yield of raw sludge was increased by the addition of CaSO_4 . The activity of sulfate reduction which produce acetate was high in the digested sludge.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	870,000	4,030,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：下水汚泥，嫌気性消化，硫酸塩還元，リン回収

1. 研究開始当初の背景

嫌気性消化は、古くから用いられてきた技術であり、汚泥を無害化、減容化できることに加え、メタンガスを回収することができることから、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方法である。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、オゾンを利用したものや水熱反応、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ことから実用化は困難である。そこで、規模の大きな設備の

加増を伴わずに汚泥を可溶化できる方法が必要とされている。

一方で、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我が国のリンの需要を賄い、農業を活性化させるために必須となりつつある。また、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、余剰汚泥に硫酸ナトリウムを添加することにより、汚泥が可溶化し、酢酸を主体とする溶存態有機物が生成されることを報告している。しかし、本方法では薬剤添加によるコストが増大することとなる。硫酸ナトリウムに替り、廃棄物として発生する石膏ボードの主成分である硫酸カルシウムを利用することができれば、コスト削減だけでなく、汚泥から溶出したリンのカルシウムによる汚泥中への固定化が可能となり、生成汚泥をリン含有量の高い汚泥肥料として利用可能となることが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、硫酸塩還元条件で汚泥を可溶化し、リンを汚泥中に蓄積させリンの回収を行うと共にメタンガスの回収量を増大させるプロセスとして、①最終沈殿池で生成された余剰汚泥を硫酸塩還元条件で前処理した後に、メタン発酵槽に生汚泥とともに導入する方法と、②硫酸塩を直接メタン発酵槽に添加する方法に 2 つのプロセスについて検討を行った。

まず、実験室内で、余剰汚泥に硫酸カルシウムを添加することによる汚泥の可溶化、リン回収実験を行うとともに、可溶化した汚泥の連続メタン発酵試験を行った。次に、生汚泥に直接硫酸カルシウムを添加した連続メタン発酵実験により、ガス発生量と微生物活性の変化を検討した。

3. 研究成果

(1) 硫酸カルシウム添加による余剰汚泥の可溶化とリン回収効果

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恒温水槽内に設置し、マグネチックスターラーで攪拌した。運転条件を表 1 に示す。Run 1-1 では、装置内に金沢市城北水質管理センターから採取した返送汚泥を投入基質として添加し、滞留時間が 3 日となるように、1 日に 1 回槽内の汚泥を引き抜き、新たに汚泥を添加した。期間 2 で

は水温を 25℃とし、その後滞留時間を段階的に延長した。Run 1-2 では、汚泥に硫酸カルシウム混合し、Run 1-1 と同様な条件で運転を行った。原則として週に 1 度投入汚泥および引き抜き汚泥について、TS、VS の測定を行うとともに、0.5 μ m のろ液について、pH (pH メータ)、TOC および TN (TOC/TN 計)、有機酸 (イオンクロマトグラフ有機酸分析装置、陽イオンおよび陰イオン (イオンクロマトグラフデュアル分析装置)) を行った。

可溶化した汚泥のメタンガス発生量を検討するため表 2 に示す条件で回分実験を行った。容量 100mL のシリンジに、城北水質管理センターの嫌気性消化槽から採取した中温消化汚泥 10mL と、可溶化装置から取り出した汚泥 20mL を空気が入らないように投入し 35℃で振倒培養した。Run 1-2 の汚泥については、汚泥中の硫化水素を除去するための前処理として、Run 2-5 では塩化鉄(II)の添加、Run 2-6 では窒素パージ、Run 2-7 では遠心洗浄 (10000rpm, 20min. 2 回、BOD 希釈水再懸濁) したものをを用いた。1 日に 1 回ガスの発生量を記録した。ガスの生成が完全に停止した時点で、ガスの組成分析を行った。

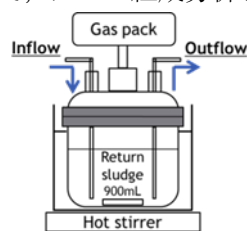


図 1 可溶化実験概略図

表 1 汚泥可溶化実験の実験の条件

RUN No.	期間(日)	滞留時間(日)	流入	温度(°C)	硫酸塩濃度(mg/L)
1-1	1 (0~36)	3	返送汚泥 (TS:20000mg/L)	30	-
	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	返送汚泥 (TS:20000mg/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

表 2 可溶化汚泥を用いた回分実験条件

RUN No.	種菌	基質	温度 (°C)
2-1	消化汚泥 (TS:14000mg/L)	-	35°C
2-2		返送汚泥 (TS:20000mg/L)	
2-3		RUN1-1流出汚泥	
2-4		RUN1-2流出汚泥	
2-5		RUN1-2流出汚泥+FeCl ₂	
2-6		RUN1-2流出汚泥+窒素パージ	
2-7		RUN1-2流出汚泥+BOD希釈水	

(2) 嫌気性消化における硫酸塩添加効果

(1) と同様な 1000mL のセパラブルフラスコからなる実験装置を、35℃の恒温室内に設置し、種菌として城北水質管理センターから採取した消化汚泥を投入し、基質として固形物濃度を 3% に調整した生汚泥を滞留時間が 25 日となるように投入した。運転条件を表 3 に示す。Run 3-1 はブランクとして生汚泥の

みを投入した。Run 3-2 は汚泥に硫酸塩濃度が 50mg/L となるように硫酸カルシウムを添加して消化槽内に投入した。定期的に投入汚泥および引き抜き汚泥の分析を行った。さらに、発生したガス量と組成の測定を行った。

期間 3 において、引き抜き汚泥の硫酸塩還元活性とメタン生成活性を 100mL のシリンジを用いた回分実験により求めた。実験条件を表 4, 5 に示す。35℃の恒温槽で振とう培養を行い、硫酸塩還元活性試験では、定期的に汚泥を採取し水質分析を行った。メタン生成活性試験については、定期的にガスの発生量を測定した。

表 3 実験条件 (半連続式嫌気性消化実験)

RUN No.	流入	硫酸塩濃度 (mg/L)	滞留時間(日)	温度(℃)
3-1	生汚泥 (TS:30000mg/L)	—	25	35
3-2	生汚泥 (TS:30000mg/L) + CaSO ₄	50		

表 4 実験条件 (硫酸塩還元活性試験)

No.	S1		S2		S3		S4		S5		S6	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
温度(℃)	35℃											
使用汚泥	RUN3-1流出				RUN3-2流出							
ガス	-											
H ₂ /CO ₂ (mL)	-											
N ₂ (mL)	-											
CH ₃ COONa	-											
Poly seplone	-											
Na ₂ SO ₄	-											
NH ₄ Cl	-											
MgCl ₂ ·6H ₂ O	-											
CaCl ₂	-											
FeCl ₃ ·9H ₂ O	-											
Na ₂ S·9H ₂ O	-											
クロロホルム	-											

表 5 実験条件 (メタン生成活性試験)

No.	M1		M2		M3		M4		M5		M6	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
温度(℃)	35℃											
使用汚泥	RUN3-1流出				RUN3-2流出							
ガス	-											
H ₂ /CO ₂ (mL)	-											
CH ₃ COONa	-											
Poly seplone	-											
Na ₂ SO ₄	-											
NH ₄ Cl	-											
MgCl ₂ ·6H ₂ O	-											
CaCl ₂	-											
FeCl ₃ ·9H ₂ O	-											
Na ₂ S·9H ₂ O	-											
クロロホルム	-											

4. 研究成果

(1) 硫酸塩添加による汚泥可溶化とリン回収

図 2 に Run 1-1, 1-2 の溶存有機炭素濃度、硫酸塩濃度およびリン酸塩濃度の変化を示す。Run 1-2 の硫酸塩濃度は、期間 1 と期間 2 において 500mg/L であったものがほぼ 200mg/L 以下まで低下した。硫酸塩濃度を 750mg/L まで上げた期間 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 6 日に延ばした期間 4 では、100mg/L 以下まで低下した。硫酸塩還元量の増加に伴い、メタン発酵の基質となる酢酸塩が増加する傾向が見られた。また、どの期間においても、Run 1-1 に比べ Run 1-2 の酢酸塩濃度が高くなっていることがわかる。以上のことから、硫酸塩還元条件においてメタン発酵の基質となる酢酸の生成が促進されると考えられる。一方、リン酸塩濃度は期間 3 以降において、Run 1-1 に比べ Run 1-2

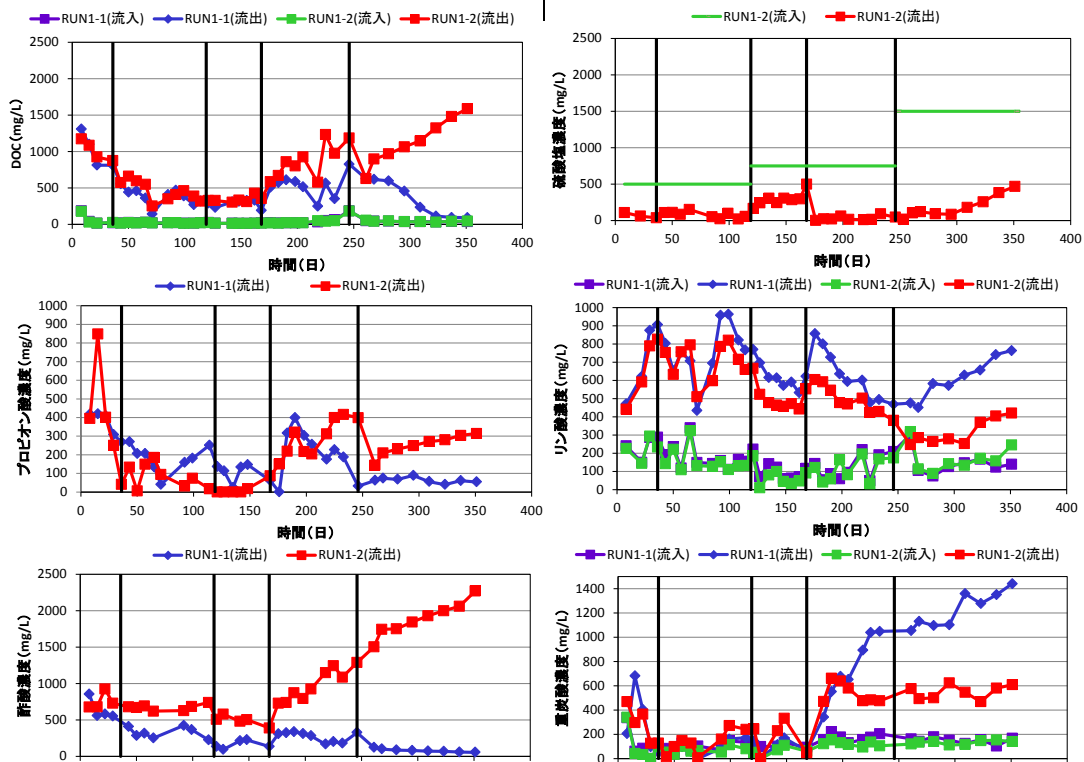


図 2 硫酸塩を添加した可溶化実験の結果 (Run 1-1~Run 1-2)

の方が低くなっていることがわかる。これは嫌気条件で液相中に放出されたリン酸がリン酸カルシウムとして汚泥中に蓄積されたためであると考えられる。

図3に回分実験における累積ガス発生量の変化を、表6に発生したガスの成分、表4に基質の固形物 1g あたりのメタンガス発生量を示す。最もガス発生量が多いのは基質として未処理の返送汚泥を投入した Run 2-2 であった。固形物 1g あたりのメタンガス発生量では、RUN 1-1 の流出汚泥を用いた RUN 2-3 が最も高い値を示した。RUN 2-5, RUN 2-6 では基質中の硫化水素を取り除くために前処理をしたが、いずれの条件においても RUN 2-3 よりもメタンガス発生量が少なかったことから、基質中の硫化水素を除去できなかった可能性がある。しかし、RUN 2-3 と RUN 2-4 のガス発生量はわずかな差しかなく、Run 2-4 は基質中の硫化水素を除去することができればさらなるガス発生が期待できると考えられる。

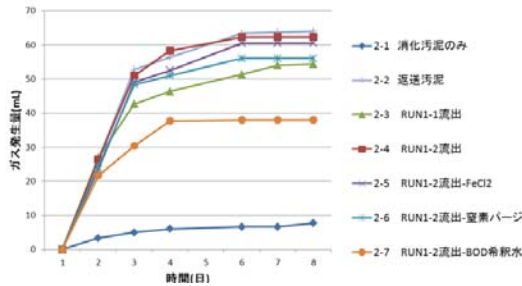


図3 累積ガス発生量の経日変化(回分実験)

表6 メタン生成量(単位:L/g-TS)

2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
0.175	0.177	0.173	0.160	0.141	0.099

(2) 硫酸塩添加嫌気性消化実験の結果

図4に Run 3-2 における硫酸塩濃度の経日変化を、図5に累積ガス発生量を示す。流入汚泥で硫酸塩濃度が 50mg/L あったものが、流出汚泥では 5mg/L 以下まで減少していることがわかる。また、ブランクである Run 3-1 に比べ硫酸カルシウムを添加した Run 3-2 の方がガスの発生量が多い傾向が認められた。以上のことから、硫酸塩還元によりメタン発酵が促進されたと考えられる。

硫酸塩還元活性試験の典型例として、S3-1 と S6-1 の結果をそれぞれ図6に示す。硫酸塩の減少速度から硫酸塩還元活性を求めた結果を表7に示す。酢酸を基質とした場合には、いずれもほとんど硫酸塩還元が進行しなかったが、水素およびペプトンを基質とした場合には、硫酸塩還元が進行した。図7からペプトンを基質とした場合に、Run 3-2 において、不完全酸化型の硫酸塩還元が進行して

いることがわかる。一方、累積ガス発生量の経時変化求めたメタン生成速度を表7に合わせて示したが、水素基質でも酢酸基質でも、同程度のメタン生成が認められた。また、Run 3-2 の方がメタン生成活性がやや高い傾向が認められた。

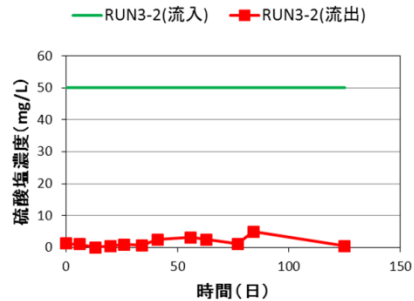


図4 Run 3-2 における硫酸塩濃度の変化

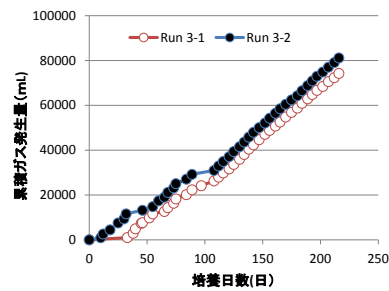


図5 累積ガス発生量投入

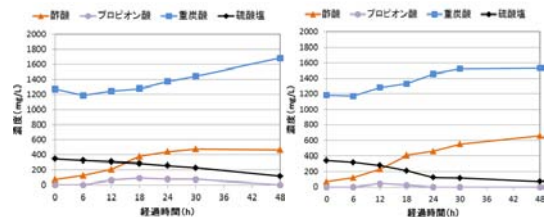


図6 硫酸塩還元回分実験の典型例

表7 硫酸塩還元活性とメタン生成活性

No.	活性(gCOD/gTS/day)
S1-1	0.013
S2-1	0.002
S3-1	0.006
S4-1	0.011
S5-1	0.002
S6-1	0.011

No.	活性(gCOD/gTS/day)
M2	0.200
M3	0.200
M5	0.215
M6	0.212

(3) まとめと今後の課題

余剰汚泥に硫酸カルシウムを添加して前処理することにより、硫酸塩還元に伴って酢酸が生成され、リンが汚泥中に回収されることが分かった。しかし、可溶化した汚泥からのメタン生成量が増加しなかったことから、硫化水素の除去方法を検討する必要がある。

低濃度の硫酸カルシウムを添加したメタン発酵連続試験を行った結果、硫酸塩を添加した方がガス発生量が増加する傾向が認められた。今後は、余剰汚泥のみの消化を行い、その効果を明らかにする予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① Sulfate-reducing bacteria in a denitrification reactor packed with wood as a carbon source. Takahiro Yamashita, Ryoko Yamamoto-Ikemoto and Jianqing Zhu, *Bioresource Technology*, Vol. 102(3), pp.2235-2241(2011) (査読有り)

〔学会発表〕(計5件)

- ① 池本良子, 戸苺丈仁, 中木原江利, 本多了, 中出貴大, 西田裕之, オキシデーシオンディッチ汚泥と廃油揚げの高濃度混合消化, 日本水環境学会年会, 2013.3
- ② T. Gu, T. Togari, T. Nakade, R. Yamamoto-Ikemoto, E. Nakakihara, R. Honda, Mesophilic co-digestion of sewerage sludge in the oxidation-ditch process and wasted fried tofu. *Proceedings of the 4th IWA Asia-Pacific Young Water Professionals Conference 2012*, pp. 148-151
- ③ 中出 貴大、大月 紳司、西田 裕之、池本良子、中木原 江利、高野 典礼, 膨張軟化前処理稲わらと下水汚泥の混合消化によるメタンガス回収と微生物叢、第49回環境工学研究フォーラム講演集、京都) 2012.11
- ④ OD 汚泥と廃油揚げの中温混合消化, 中出 貴大・池本 良子・戸苺 丈仁・西田 裕之・古 婷婷・中木原 江利, 第23回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, 2012.10
- ⑤ Degradation of Wasted Sludge Using Sulfate Reduction, E. Nakakihara, R. Yamamoto-Ikemoto and T. Yamashita, *Proceedings of The 4th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition*, 2011.9

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池本良子 (Ikemoto Ryoko)

金沢大学・環境デザイン学系・教授

研究者番号 : 40159223

(2) 研究分担者

高野典礼 (Takano Morihiro)

石川工業高等専門学校・環境都市工学科・講師

研究者番号 : 00369969

中木原江利 (Eri Nakakihara)

金沢大学・環境デザイン学系・博士研究員

研究者番号 : 00547193