

リン封鎖が有機性汚泥の資源化に及ぼす影響

有地裕之

概要

コンポスト化は、産業廃棄物として排出される有機性汚泥の主要な資源化技術であり、山形県庄内地方においては、下水汚泥や生ゴミを資源化するために市町村で採用している例が多い。コンポスト化の工程は、発生した汚泥を脱水し、更に副資材を添加することで発酵に最適な水分に調整し、主として好気性微生物の働きにより短期間で堆肥とするものである。

本研究は、鶴岡市コンポストセンターで発生した発酵過程内における障害について発生原因を追跡し、汚泥の脱水行程に用いる助剤の成分が発酵に影響を及ぼすことを確認し、特に助剤によるオルトリン封鎖が発酵障害の主要原因となることを明らかにしたものである。

1. はじめに

有機性汚泥の資源化技術には、緑農地還元を目的とするコンポスト化、建設資材利用を目的とする焼却・熔融、また処理プロセスから熱やメタンを回収する方法などがある。この内下水汚泥では、コンポスト化が全国の年間発生汚泥量 567,000 トン（汚泥発生時乾燥重量ベース）の約 22% を占め⁽¹⁾、資源化技術としての一翼を担っている。

コンポスト化は、発生した汚泥を脱水し、更にバークやモミガラなどの副資材の添加により含水率を 60% 付近に調整後、好気性雰囲気の下で微生物の働

きにより汚泥を堆肥化する技術である。

脱水に用いる脱水助剤には一般に高分子凝集剤が用いられるが、より低含水率の脱水汚泥を得るために、金属塩を添加する方法がある。これは、負に帯電している汚泥粒子を金属イオンにより電氣的に中和し、汚泥粒子間距離を密にすることで脱水性能を高める方法で、金属塩と高分子凝集剤の2液を用いることから、通常2液法と呼ばれる。

筆者は、2液法による脱水汚泥をコンポスト化する際、発酵障害が発生することを指摘し⁽²⁾、その原因は、金属イオン (M^{3+}) と汚泥中のオルトリン (PO_4^{3-}) が結合することで、発酵微生物が生体合成に必要とするオルトリンが欠乏するためであると推論⁽³⁾した。

本研究は、下水処理過程で生ずる活性汚泥を用い、汚泥中のオルトリンの濃度とその呼吸活性を調査し、前述した推論を評価したものである。また、有機性汚泥の生物学的処理に対して安全な金属塩の種類及び添加量の範囲についても、一定程度明らかにすることができた。

2. 発酵障害

T コンポストセンターのフローは、図2-1に示すように、脱水汚泥と破碎したモミガラ、返送製品を混合し、15日間の1次発酵を経た後50日間の2次発酵を行い製品とするものである。

表2-1は、Tコンポストセンターにおける、1次発酵終了時の1液脱水汚泥と2液脱水汚泥の運転データの平均値である。ここで最も注目されるのは、1次発酵時に排出されるアンモニアガスの濃度が、2液脱水汚泥では1液脱水汚泥のおよそ5分の1に低下していることである。

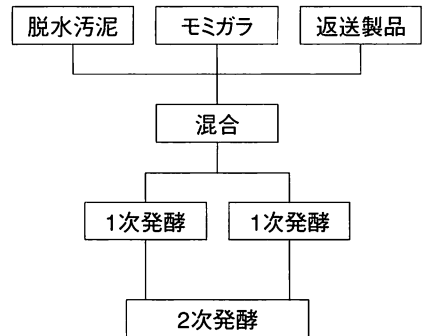


図2-1 Tコンポストセンター

発酵槽内では、汚泥中の有機物あるいは窒素をエネルギー源とする種々の生物反応が行われるが、アンモニア (NH₃) を生成する主な反応は、次の2つの反応である。

表 2-1 運転データ平均値

	1液法	2液法
NH ₃ 濃度 (ppm)	400	80
水分減少率 (%)	45	35
有機分解率 (%)	16	10

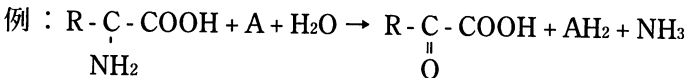
①従属栄養細菌群の内生呼吸

この反応は、細胞物質を酸化することでエネルギーを得る反応であり、その際、アンモニアを生成する。



②独立栄養細菌群の酸化的脱アミノ反応

この反応は、水素受容体を与え、アミノ基が酸素と置換することでエネルギーを得る反応であり、その際、アンモニアを生成する。



A:水素受容体

1次発酵におけるアンモニアガス濃度の低下という現象は、これらの反応がうまく行われていないことであり、従属栄養細菌群の内生呼吸の低下に着目すれば、その前提である発酵微生物の増殖がなんらかの原因で抑制されていると考えられる。

水分減少率の低下は、反応熱の低下に起因するもので、これもアンモニア濃度の低下と同様に生物反応の抑制現象を示すものである。

有機分解率の低下は、アンモニア濃度の低下に比べて著しい数値ではないが、これは、脱水汚泥と比較して難分解性有機物であるモミガラや返送製品が、見かけの数値を小さくしているもので、仮に脱水汚泥のみの有機分解率を測定すれば、アンモニア濃度と同様の低下が示されるものと考えられる。

これらの現象から、2液脱水汚泥には、生物反応を阻害する何らかの作用が働くことが容易に推察でき、1液法と2液法の違いは、金属塩の添加であることから、発酵障害は金属塩にその原因があると判断した。

3. 金属塩が生物反応に及ぼす影響

では、なぜ金属塩が生物反応を抑制するかであるが、これには2つの要因が考えられる。

1つは、金属塩の有する毒性である。金属は生物に必要な必須元素であるものが多いが、過剰に摂取した場合生体維持機能に影響を及ぼす。生物処理の分野でも、硫酸バンド、PACなどのアルミニウム塩は、硝化細菌にダメージを与えることが知られている。

2 液法脱水に必要な金属塩濃度は、T 処理場の場合、脱水前汚泥（消化汚泥）のポリウムに対して600mg/l程度であり、反応しない余剰の金属塩は脱水の際に水と共に系外へ排出される。このことから、①汚泥量に対し添加する金属塩の量が微量であること、②脱水汚泥に残存する金属は、汚泥中の物質と反応し安定化することから、金属塩の毒性が、後続するコンポスト化発酵に直接影響を及ぼす可能性は小さいと考えられる。

要因の2つ目は、リン封鎖である。

活性汚泥中のリンの形態は、微生物摂取により蓄積されたポリリンと、リンが液中のカルシウムなどの陽イオンと結合した、ヒドロキシアパタイトを始めとする化学結合性のリンが主なものである。このうちポリリンは、微生物により容易に加水分解され、オルトリンとして液中に放出されるため、汚泥中のリンの形態は、汚泥の水分中に存在するオルトリンと、固形物中に存在するポリリン、化学結合性リンの3つに分類される。これら3つの形態のリンのうち、微生物が生体合成に利用するリンはオルトリンであり、金属塩と反応するリンの形態もまたオルトリンである。

T 処理場の脱水前汚泥の形態別リン濃度は、オルトリン144 mg/l、ポリリン164 mg/lである。一方、2液法脱水に要する600 mgの金属塩で封鎖可能なオルトリン重量は、鉄塩(Fe^{3+})を用いた場合1,022 mg、PAC(Al_2O_3)では1,118 mgであり、オルトリンを全て難溶性の塩に変化させてしまう。従って、2液法により脱水された汚泥にはオルトリンは存在せず、

発酵に最適な環境下においても微生物が生体合成に必要なリンを摂取することができず、増殖できない。このリン封鎖が発酵障害の主原因であろうと推論するに至った。

4. 脱水汚泥の呼吸活性とオルトリン量

段階的に金属塩を添加しリン封鎖した脱水汚泥を製造し、そこに含まれるオルトリンの濃度を測定し、更にその汚泥の呼吸活性について調査した。

4-1. 脱水汚泥の製造

実験case1では、表4-1に示す性状の活性汚泥500mlに、金属塩を添加しない系(control)、鉄塩(Fe^{3+} 11%溶液)12mlを添加した系、及びアルミニウム塩(Al_2O_3 12%溶液)12mlを添加した系各々に、同量の高分子凝集剤を加えて遠心脱水した。実験case2では、鉄塩をゼロから6mlまで段階的に添加した4つの系、実験case3では、アルミニウム塩を段階的に添加した4つの系を、実験case1と同様の操作で製造した。製造した脱水汚泥は、各実験caseでの含水率を一定に調整した。

表 4-1 余剰活性汚泥の性状

pH	TS(mg/l)	VS(mg/l)	T-P(mg/l)
6.8	17,250	12,420	1,380

4-2. 脱水汚泥中のオルトリンの測定

製造した脱水汚泥のオルトリン濃度を測定した。脱水汚泥のオルトリンの測定方法には公定法が存在しないことから、実験を重ねた結果、再現率の高い以下の方法により測定した。

製造した脱水汚泥の適量を採取し、蒸留水100mlを加え手早く攪拌し、これに出力120W、38KHz、の超音波を10分間照射した。これをろ過し、そのろ液に溶解しているリン酸イオン態リンを、モリブデン青法にて測定した。この方法の再現率は、20回を超えるテストで80%以上であった。

汚泥試験は水質試験に比して、①微生物量が多く経時変化が急激であること、

②夾雑物が多量に存在すること、③サンプルの均一化が困難であること、④色が測定障害となることなどから、一般に難しい。特に、オルトリンの測定は、汚泥の水分にのみ存在することや、微生物が摂取・放出を繰り返すため、経時変化が著しい。この方法は、①超音波を照射することで汚泥が均一に分散すること、②超音波により微生物活性が低下し、一定時間オルトリンの摂取と放出が行われないことから、比較的高い再現率が確保できたものと考えられる。以下の表中に示すリン濃度 (P mg/kg) は、全てオルトリン濃度 (PO₄-P) である。

4-3. 実験 case 1 の呼吸活性

実験 case 1 では活性汚泥 500 ml に、鉄塩とアルミニウム塩をそれぞれ 12 ml ずつ添加した。添加後の金属塩の系内の濃度は、鉄塩の系では鉄塩の比重を 1.45 とすると、3,830 mg/l、リンの封鎖濃度は 6,517 mg/l であり、アルミニウム塩の系では、比重を 1.19 とすると 3,430 mg/l、リンの封鎖濃度は 6,390 mg/l である。これは、2 液法で添加する金属塩のおよそ 6 倍の金属塩濃度であるが、実験 case 1 では、リン完全封鎖の場合の呼吸活性について調査するため、多量の金属塩を添加したものである。

各系の脱水汚泥を同量づつグラスワールに付着させ、容量 500 ml のガラス製カラムに充填した。これに 30℃ の条件下で 350 ml/h の送気を行い、排気を袋に捕集した。測定は 9 日間行い、汚泥の VS (有機物) 当たりの CO₂ 排出速度 (以下「呼吸速度」という。) の経時

表 4-3 実験ケース 1 の汚泥性状

項目	Control	Fe添加系	Al添加系
重量 (g)	72	72	72
含水率 (%)	95	95	95
pH	6.8	2.7	3.8
P (mg/kg)	560	0	0

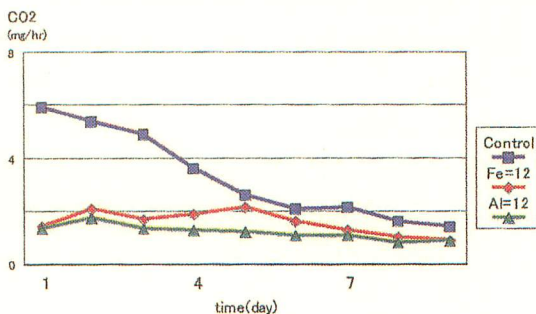


図 4-3-1 実験ケース 1 VS1g 当たりの呼吸速度経時変化

変化及びCO₂の排出総重量(以下「総呼吸量」という。)を測定した。各系の汚泥性状を表4-3に、呼吸速度の経時変化及び総呼吸量を図4-3-1、図4-3-2に示す。

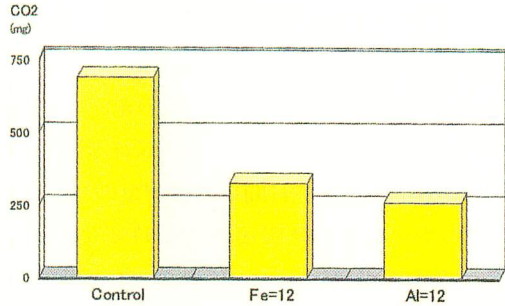


図4-3-2 実験ケース1VS1g当たりの9日間総呼吸量

4-4. 実験 case2の呼吸活性

実験 case2では活性汚泥500mlに、鉄塩0~6mlずつ添加した。2ml添加の鉄塩の系内の濃度は、

表 4-4 実験ケース2の汚泥状況

640mg/lリンの封鎖濃度は1,086mg/lであり、2液法で添加する金属塩とほぼ同濃度である。各系それぞれの汚泥の12日間の呼吸速度の経時変化及び総

項目	Control	Fe 2ml	Fe 4ml	Fe 6ml
重量(g)	107	107	107	107
含水率(%)	95	95	95	95
pH	6.5	3.7	3.2	3.0
P(mg/kg)	531	349	100	21
P(mg)	53	35	10	2

呼吸速度の経時変化及び総

呼吸量を4-3の操作と同様に測定した。各系の汚泥性状を表4-4に、呼吸速度の経時変化を図4-4-1に、総呼吸量を図4-4-2に示す。

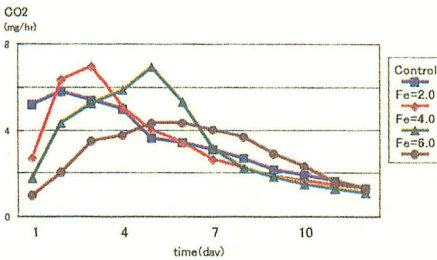


図4-4-1 実験ケース2VS1g当たりの呼吸速度経時変化

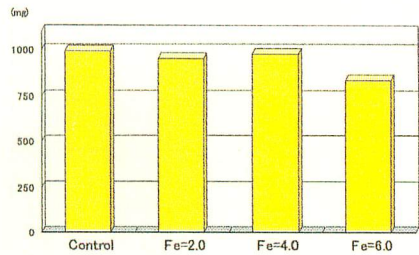


図4-4-2 実験ケース2VS1g当たりの12日間総呼吸量

4-5. 実験 case 3 の呼吸活性

実験 case 3 では活性汚泥 500 ml に、アルミニウム塩 0～6 ml ずつ添加した。2 ml 添加のアルミニウム塩の系内の濃度は、570 mg / l リンの封鎖濃度は 1,060 mg / l であり、2 液法で添加する金属塩とほぼ同濃度である。各系それぞれの汚泥の 12 日間の呼吸速度の経時変化及び総呼吸量を 4-3 の操作と同様に測定した。呼吸速度の経時変化を図 4-5-1 に、総呼吸量を図 4-5-2 に示す。

項目	Control	Fe 2ml	Fe 4ml	Fe 6ml
重量 (g)	107	107	107	107
含水率 (%)	95	95	95	95
pH	6.5	5.4	4.3	3.8
P (mg/kg)	508	371	254	104
P (mg)	46	36	24	10

表 4-5 実験ケース 3 の汚泥性況

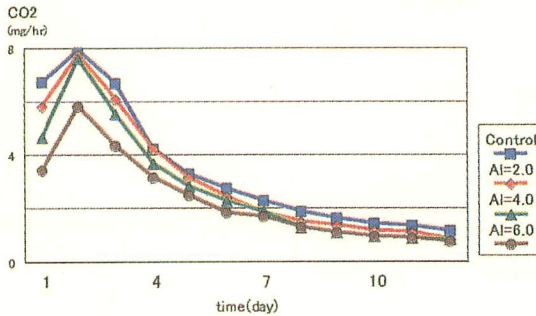


図 4-5-1 実験ケース 3 VS 1 g 当たりの呼吸速度経時変化

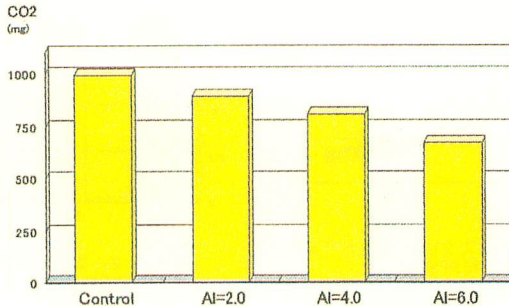


図 4-5-2 実験ケース 3 VS 1 g 当たりの 12 日間総呼吸量

5. 実験結果及び考察

5-1. 実験 case 1 (オルトリン完全封鎖)

control に対する金属塩添加系の総呼吸量 (図4-3-2) は、鉄塩の系で48%、アルミニウム塩の系で39%であり、この呼吸量の差は、各系内における微生物量の差によるものと考えられる。このことから、オルトリン封鎖は、微生物の生体合成を抑制すると判断される。鉄塩添加系とアルミニウム塩添加系との19%の呼吸量の差は、金属塩の違いによるものと考えられる。

5-2. 実験 case 2 (鉄塩による段階的封鎖)

経時変化 (図4-4-1) では、鉄塩の添加量が増加するに従い、呼吸速度のピークが遅れる傾向を示した。微生物の生体合成に利用されるオルトリンは、鉄塩に封鎖されているが、やがて徐々に汚泥中のポリリンが加水分解されオルトリンとなり、生体合成に利用される。呼吸速度のピークの遅れはこうした現象を示しているものと考えられる。

鉄塩6 ml 添加の系では、明確な呼吸速度のピークが現れず、且つ総呼吸量の低下 (Control に対して84%) が見られることから、この近傍で発酵障害が発生すると考えられる。

この実験 case において、正常な総呼吸量と認められる3つの系のCO₂ 排出重量は約1,000 mg であり、系外に排出された炭素重量はこの44分の12の273 mg である。測定期間中においては、微生物の生体維持のため、排出炭素重量と同量の汚泥中の炭素が、生体合成に利用されたと考えられる。Helmers らによると活性汚泥の組成は、C : N : P := 46 : 8 : 1 (重量比) であり、生体合成の際も、この割合でリンを同化する⁽⁴⁾。従って必要なオルトリン重量は系外へ排出した炭素重量の46分の1すなわち6 mg であり、それ以下のオルトリン重量の系では、生体合成に必要なオルトリンが不足し、発酵障害が発生するものと考えられる。

5-3. 実験 case 3 (アルミニウム塩による段階的封鎖)

総呼吸量 (図3-5-2) では、アルミニウム塩の添加量を増加するに従っ

て、段階的に呼吸量が減少しており、且つ経時変化では、添加量に応じた呼吸ピークの遅れが出現せず、鉄塩添加の場合と明らかに異なる傾向を示した。

アルミニウム塩 6 ml 添加の系内に残存するオルトリン量は 10 mg、Helmerts の活性汚泥の組成式を基に算出した生体合成に必要なリン量は 6 mg であり、生体合成に必要なオルトリン量は十分に存在していると考えられる。これらのことから、この実験ケースでの呼吸量の減少は、オルトリン封鎖による影響とは別の要因が考えられる。

実験ケース 2 と実験ケース 3 では、添加した金属塩の種類以外に条件を変えておらず、また、実験ケース 1 における鉄塩添加の系に対するアルミニウム塩添加の系の呼吸量低下から、実験ケース 3 での呼吸量の減少は、アルミニウムの毒性によるものであると推察される。

アルミニウム添加の系では、呼吸が 1 度立ち上がった後急激に低下していることから、系内のアルミニウムは、当初オルトリンと結合しており毒性は呈さないが、時間の経過とともにリン酸アルミニウムが分解され、毒性を呈するアルミニウム形態になると推察される。

6. 研究のまとめ

本研究から、発酵障害に関して以下の知見が得られた。

- ①オルトリンを完全封鎖した脱水汚泥では、呼吸量が 50% 以下に低下する。この現象は、微生物が生体合成する際に必要なオルトリンが欠乏することによるものと考えられる。
- ②鉄塩を用いた脱水汚泥は、脱水時に鉄塩の添加量をコントロールすることで、正常な発酵が可能である。ただし、呼吸量のピークが遅れる傾向を示すことから、反応施設の容量が小さい場合や、脱水汚泥の投入頻度などの条件により、反応施設内部で渋滞をきたす場合が考えられる。
- ③アルミニウム塩を用いた脱水汚泥は、十分にオルトリンが残存していても発酵障害が発生する可能性がある。

これらのことから、後続に生物処理を有するプロセスにおいては、なるべく

金属塩を用いないことが望ましく、使用する場合は、アルミニウム塩は避け、鉄塩をオルトリンが残存するようにコントロールして用いる必要があると結論される。

また、実験を通して以下の知見が得られた。

④金属塩を用いて脱水した汚泥はpHが著しく低下することから、2液法脱水汚泥をコンポスト化する場合は、コンポスト化施設の劣化が懸念される。

⑤pHの低下が呼吸に及ぼす影響については追跡調査を実施していないが、よりpHの低い鉄塩添加の場合の総呼吸量が、オルトリンが適量残存していればcontrolとほぼ同様であることから、リン封鎖が及ぼす影響よりは小さいと判断される。

⑥金属塩によるリン封鎖量は封鎖理論値に対して低く、脱水汚泥にどの程度のオルトリンが残存するかは個々に測定が必要である。その際、本実験で用いた超音波溶出法が比較的再現率が高い。

⑦実験中は各系のアンモニア濃度を随時測定したが、呼吸量の低下が顕れる前にアンモニア濃度の低下が顕れること、また測定が検知管法で容易であることから、実運転での発酵管理には非常に有効である。

7. おわりに

研究の発端となったTコンポストセンターで発生した発酵障害は、アルミニウム塩であるPACを用いて脱水した汚泥で発生しており、本研究から、リン封鎖と、アルミニウム毒性の2つの要因が複合して発生した障害であると考えられる。Tコンポストセンターに汚泥を供給する処理場では、脱水を1液法に戻すとともに、脱水助剤に対する詳細な調査を実施し、2液法並みの脱水性能を持つポリビニルアミンを主成分とする高分子凝集剤を全国に先駆けて導入し、発酵障害に対処した。

参考文献

- (1) 筒井誠二「下水道汚泥資源化の現状と課題について」
下水道協会誌 Vol.36 No.437 1999/3
- (2) 有地裕之「鶴岡市におけるコンポスト製造の現況」
再生と利用 Vol.19 No.73 1996
- (3) 有地ら「コンポスト化プロセスでの金属塩による発酵障害について」
第34回下水道研究発表会講演集914-915、平成9年度
- (4) Helmers E.N. et al, Sew.and Ind.Wastes , Vol.23, No.7, 834 1951