

6.2 下水道を核とした資源回収・生産・利用技術に関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 23～平 27

担当チーム：リサイクルチーム

研究担当者：内田勉、井上研一郎、
桜井健介

【要旨】

下水処理場実環境下において電気分解による下水からのリン資源の回収や藻類バイオマスの培養を試みた。下水脱水分離液の上澄みの電気分解では、硫酸マグネシウム水和物の添加によりリンの回収量が約 2 倍に増加した。白金コーティングチタン電極の使用により、リン鉱石等の結晶の形でリンを析出させることが可能であった。下水による藻類の屋外培養では、藻類の株や栄養塩等を外部から供給することなく、下水のみを用いた培養により藻類が増殖した。夏季では培養開始後の最初の 7 日間、冬季では 14～28 日間にかけて培養が大きく進んだ。水理学的滞留時間の制御や CO₂ 添加により、培養水中の窒素の消費が進み、緑藻の細胞数も増加した。培養藻類の発熱量等の分析から下水培養された藻類バイオマスのエネルギー利用の可能性が示された。

キーワード：下水、資源回収、電気分解、藻類屋外培養

1. はじめに

リンは肥料用資源として欠かすことができないが、日本ではその多くを海外からの輸入に頼っている。一方、輸入価格の高騰によりリン資源の入手が困難となる場合があり、その安定した確保が求められている。また、原子力発電所の事故による代替エネルギーの確保等の観点から、バイオマス燃料の利用が注目されている。なかでも、単位面積あたりの収穫量が高い藻類バイオマスを生産し、燃料として利用する試みが国内でも見られるようになった¹⁾。下水道は資源を大量に保有していることから、地域の特性を踏まえ、これらを積極的に利用することが期待される。

これらの観点から電気分解による下水からのリン資源の回収を目的とし「高濃度栄養塩含有物質からの資源回収・利用技術の開発」を行った。また、栄養塩を多く含む下水を利用して培養した「藻類による資源生産システムの開発」を行い、バイオマスエネルギーとしての利用可能性を検討した。

2. 高濃度栄養塩含有物質からの資源回収・利用技術の開発

輸入価格の高騰によりリン等の肥料用資源の入手が困難となる場合があり、これらの安定した確保が重要な課題となっている。下水中には、わが国が輸入している肥料用資材の 13% 程度に相当するリンが

含まれていることから、これまでに種々の回収技術が開発されてきた²⁾。当チームにおいては、白金コーティングチタン電極を用いた電気分解による下水試料からのリン資源の回収方法を検討してきた。たとえば、電極に鉄³⁾を適用した場合、析出物としてリン酸鉄が得られる。一方、白金電極を用いた場合、電極触媒反応によりリンは下水中に多く存在するマグネシウムやカルシウムを含む結晶として析出する⁴⁾ことが予想される。

平成 23 年度は、下水中でリンが多く含まれる脱水分離液の上澄みを用い、電気分解によってリンを回収する方法を 24 時間にわたる回分試験により検討した⁵⁾。脱水分離液に他バイオマス(茶かす)や硫酸マグネシウム水和物を混合することによりリン回収率の向上が示された。

平成 24 年度は同様の電気分解を 14 日間にわたって半連続試験により行い、得られた析出物の元素分析と構造解析を行った。併せて、硫酸マグネシウム水和物を混合した場合のリン回収量の向上や電気分解に係る消費電力の低減効果について検討した。

2.1 方法

図-1 に電気分解試験装置の概要を示す。電気分解の容器には 5 L ビーカーを用いた。電極板 4 枚を陽極と陰極を交互に配列した。電源には直流安定化電源(菊水電子工学(株)、PCM 18-5A)を用いた。実処

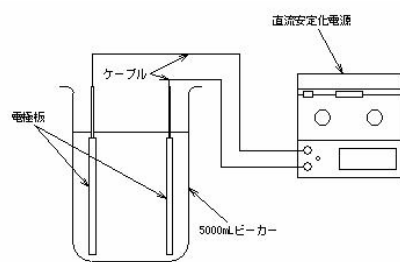


図-1 電気分解試験装置の概要

理場より採取した脱水分離液の上澄み 5 L をビーカーに入れた。その後、電流を 5 A に設定し電流一定で 14 日間通電した。容器内の脱水分離液の上澄みの液は、試験期間中の平日、1 日 1 回交換を行い、水理学的滞留時間(HRT)が約 15 日となるように交換量を調節した。また、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を脱水分離液の上澄みに 0.25 wt% 添加した系でも試験を行った。電極上の析出物を回収し、凍結乾燥、粉碎、秤量後に元素分析と構造解析を行った。

元素分析は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によった。析出物を加圧ボンベ法(MLS1200MEGA、Milestone)で硝酸により分解したのち ICPS-8000E ((株)島津製作所)を用いて定量した。また、脱水分離液の上澄みの液体試料についても、硝酸による分解ののち定量した。構造解析に関しては、粉末 X 線回折分析装置((株)リガク、RINT2200)により回折パターンを求め、解析ソフト(MDI JADE6)を用いて析出物中のリン酸塩結晶を同定した。

2.2 結果と考察

前述のとおり、電気分解試験は脱水分離液の上澄みのみ、および脱水分離液の上澄みに $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を 0.25 wt% 添加した系で行った。電流は 5 A で一定とし 14 日間にわたり電気分解を行った。図-2 には電圧の変化を示すが、 MgSO_4 の添加によりイオンの量が増加するため、脱水分離液のみの系に比べ電圧が低くなる傾向が示された。電気分解後に得られた析出物の乾燥重量は脱水分離液のみの系では 0.62 g、 MgSO_4 添加の系では 2.4 g となった。 MgSO_4 の添加により、電気分解に係る消費電力の低下、回収量の向上が示された。

粉末 X 線回折により析出物の構造解析を行った。白金コーティングチタン電極を用いた場合、リンは電極触媒反応によりリン鉱石等の結晶 $\text{MgCa}_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ の形で回収され、前述の電極に鉄を用いた場合とは異なること

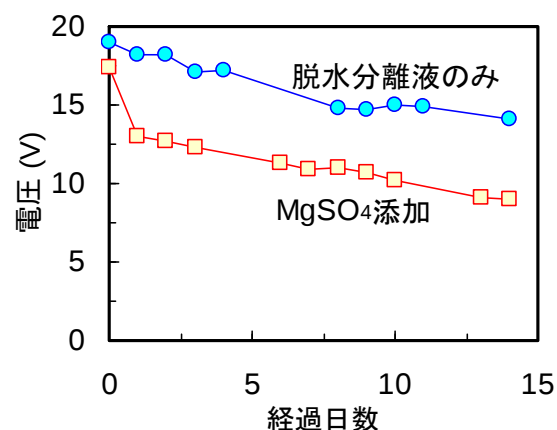


図-2 電気分解中の電圧の変化

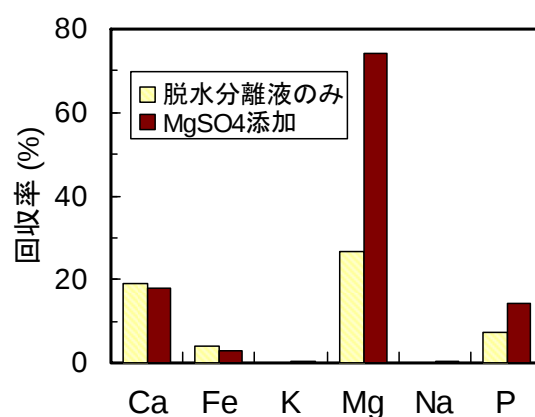


図-3 脱水分離液上澄みに対する析出物中の元素の回収率

が明らかとなった。また、脱水分離液の上澄み中および析出物中の元素成分を定量し、回収率を求めた(図-3)。回収率は、脱水分離液中に含まれる元素の重量(MgSO_4 添加の重量を含む)に対する析出物に含まれる元素の重量の割合で示した。カルシウムや鉄では、回収率にほとんど違いが見られないが、リンの回収率は MgSO_4 添加により約 2 倍増加し 14% 程度となった。平成 23 年度に実施した回分試験の結果に比べ、リン回収率(析出物への移行率)を大きく増加させることが可能となった。

3. 藻類による資源生産システムの開発

化石燃料の枯渇や地球温暖化防止の観点から、バイオマス燃料の利用が促進されている。典型的なバイオマス燃料の原料としてサトウキビやトウモロコシ等があげられる。これらと比べ、単位面積あたりの収穫量が高く、また一般に食料と競合しないバイオマス燃料として藻類が注目されている⁶⁾。国内でも震災復興等の観点から、石巻市において燃料等の

生産を目的とした藻類の培養が行われるようになった⁷⁾。

下水道事業における電力使用量は日本全体の電力使用量の約0.7%であり、また温室効果ガスの排出量も日本全体の約0.6%を占めている⁷⁾。これらは下水道普及率の向上に伴い、年々増加傾向にある。一方、下水道は大きなエネルギーポテンシャルを有することから、地域の特性を踏まえ、これらを積極的に利活用しエネルギー供給を促進することが求められる。

下水中にはリンや窒素等の栄養塩が含まれることから下水処理場の環境を利用した藻類の培養が期待される。しかし、実際の下水の性状を考慮した培養に関する知見は十分に得られていない。本研究では、下水処理場実施施設において下水流入水、下水二次処理水を用い藻類の屋外培養を試みた。培養水の種類、HRT、培養水中へのCO₂供給や培養時季等の与える藻類培養への影響を検討し、培養条件の最適化を図った。さらに藻類中に含有する燃料成分を分析し、バイオマス燃料としての利用可能性について検討した。

3.1 方法

藻類の屋外培養は、国内の下水処理場実施施設において平成24年7月から12月に行った。培養原水(下水流入水または下水二次処理水)を透明の培養容器(容量20L、ポリカーボネート製)に入れ、屋外に設置し半連続培養した。空気量約4 L min⁻¹で曝気(培養水中に空気を送風)しながら培養した。容器内の培養水は培養期間中の平日、1日1回交換を行い、HRTが4日または10日となるように下水流入水、二次処理水の交換量を調節した。また、CO₂供給の影響に関する試験においては培養水中にCO₂を流量約30 mL min⁻¹で連続的に供給した。

培養時における培養水に含まれる溶解性全リン(DTP)、溶解性全窒素(DTN)の分析を行った。下水試験方法に基づき試料を孔径1.0 μmのガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、そのろ液を連続流れ分析装置TRAACS 2000 (Bran+Luebbe)を用いて分析した。また培養終了後、容器内に残存した藻類種の同定を行った。検鏡により生細胞を対象に種の同定、計数を行った。計数した細胞数は1 mLあたりの細胞数に換算した。

藻類中の燃料成分の定量は、ガスクロマトグラフー質量分析法によった。乾燥・粉碎後の藻類検体をn-ヘキサンに溶解させ、Agilent 6890/5973 (アジレン

ト・テクノロジー(株))を用いて定量した。藻類の高位発熱量の定量は、JIS M 8814に基づき行った。乾燥・粉碎後の藻類検体をボンベ型発熱量計1013-B((株)吉田製作所)を用いて定量した。

3.2 結果と考察

3.2.1 藻類の下水培養

流入下水および二次処理水を用いた培養における培養水中の栄養塩濃度の変化を図-4に示す。図-4に示す培養は10～12月に実施し、期間中の平日は毎日、処理場から原水采取し容器内の培養水を交換することにより半連続培養を行った。図中には培養原水の濃度も示した。流入下水中の栄養塩濃度は変

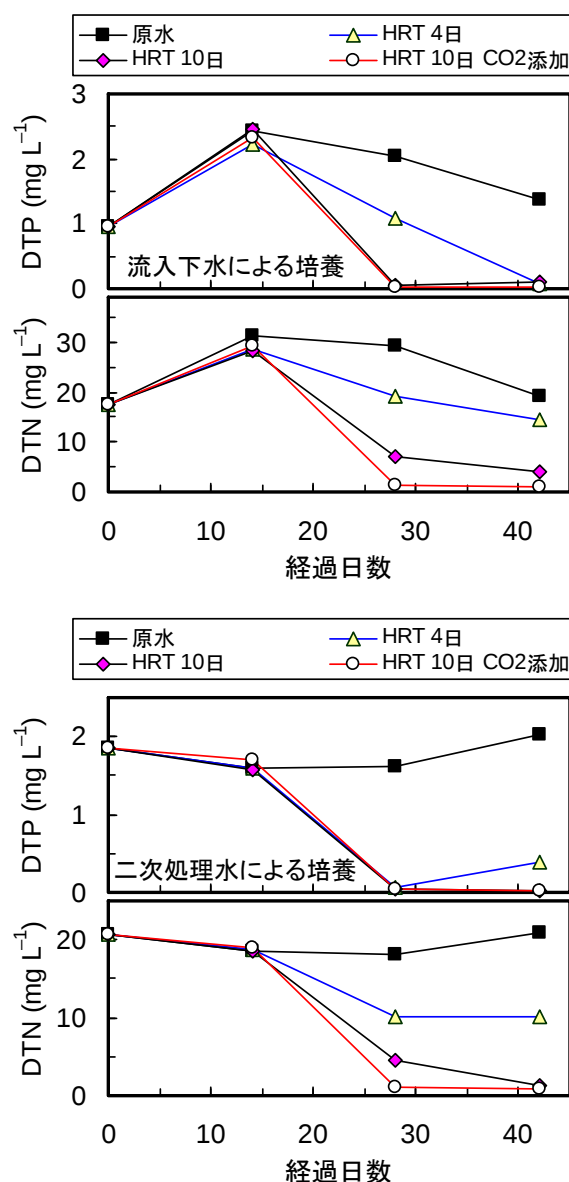


図-4 培養時の培養水中の栄養塩濃度

動が大きい。

培養開始から 14 日後までは、容器内の培養水の色はほとんど変化しなかった。原水と容器内の培養水の栄養塩濃度を比較してもほとんど差が見られない。しかし、14～28 日目にかけて培養水が緑色に着色し、栄養塩濃度も原水と培養水とで大きく差が開いた。藻類の株や栄養塩等を外部から添加、供給することなく、培養原水のみを用いた培養により藻類が増殖することが示された。また、窒素よりもリンが先に枯渇する傾向を示すとともに HRT の増加および CO₂ 添加により窒素の消費が進むことが明らかとなった。

培養 42 日後の容器内に残存した(培養水の交換時にオーバーフロー水として排出された水中の浮遊性藻類を除く)藻類種を同定した。結果を図-5 に示す。最後段の夏季の培養結果については後述する。すべての条件において主要成分として緑藻が観察された。また、二次処理水 HRT 4 日の条件では珪藻が高い割合で観察された。HRT を 4 日から 10 日に上昇させることにより、総細胞数および緑藻の割合が上昇した。図-4 を見ても培養による 42 日後の窒素の消費量は HRT 4 日より 10 日の方が大きく、培養水を長く滞留させることにより培養がより促進されることが示された。

さらに培養水中に CO₂ を添加した場合の培養への影響について検討した。CO₂ の添加により培養に必要となる炭素源の取り込みを拡大させ、藻類の生産を促進させるという報告がある⁸⁾。また、燃焼施設

からの排ガス中には CO₂ が含まれるため、これを培養水中に流入し藻類を培養することも考えられる。特に下水処理場に併設される焼却炉からの排ガスの利用が期待される。流入下水による培養では CO₂ 添加により緑藻の細胞数が 1.9 倍に上昇した。また、緑藻のうちセネデスマス科の細胞数が 30 倍に増加した。緑藻類⁹⁾、特にセネデスマス科¹⁰⁾の藻類には脂質が多く含まれる。CO₂ 添加により、燃料として有用となる成分を増加させることができた。

二次処理水を用い、HRT 10 日の条件で同様に 7～8 月(夏季)に培養を行った。図-6 には培養時における栄養塩濃度の変化を 10～12 月(冬季)の培養結果と併せて示した。培養時における午前 10 時の水温は、夏季は 26～37℃、冬季は 1.7～16℃の範囲にあった。夏季の培養水中の DTP、DTN 濃度は、培養開始から 7 日後までに劇的に減少している。一方、冬季の培養においては前述のとおり 14 日目では培養原水および培養水の濃度に変化が見られない。夏季では培養開始後、最初の 7 日間にかけて、冬季では 14～28 日間にかけて培養が大きく進むものと考えられた。夏季(21 日間培養)および冬季(42 日間培養)に培養された藻類種を比較すると夏季の方が緑藻の細胞数が増加している。また、夏季の培養では珪藻の割合が減少し、藍藻の割合が増加した(図-5)。

培養時における攪拌および曝気の及ぼす藻類培養への影響を検討した。攪拌および曝気、攪拌のみ、曝気のみ、攪拌・曝気いずれもなし(静置)の 4 条件で 7～8 月に 21 日間、二次処理水を用いて半連続培

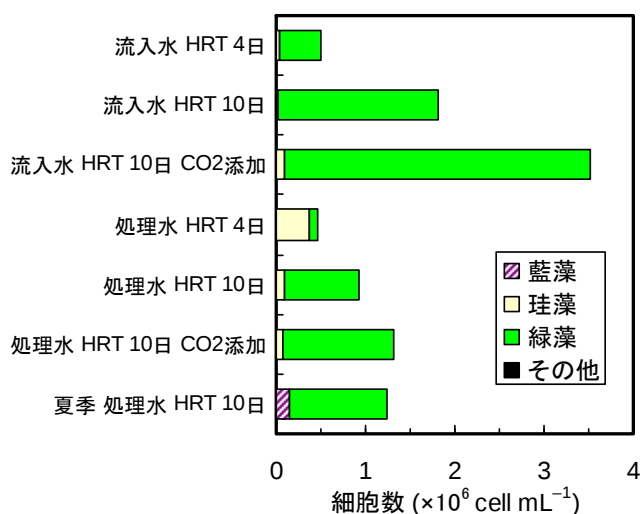


図-5 培養された藻類種
(最後段以外は 10～12 月に培養)

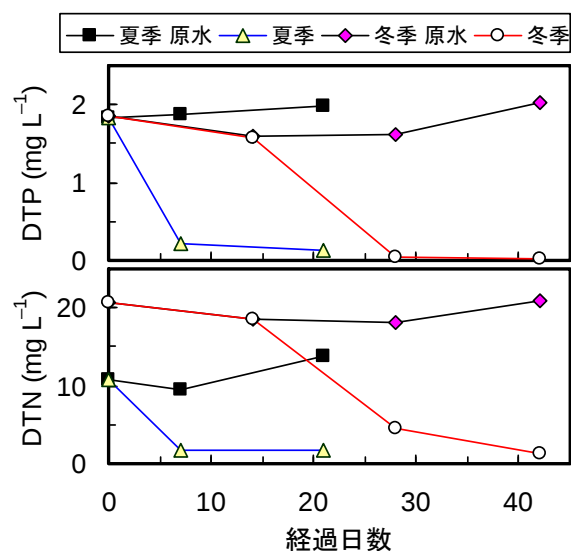


図-6 夏季・冬季培養時の培養水中の栄養塩濃度
(二次処理水を使用、HRT 10 日)

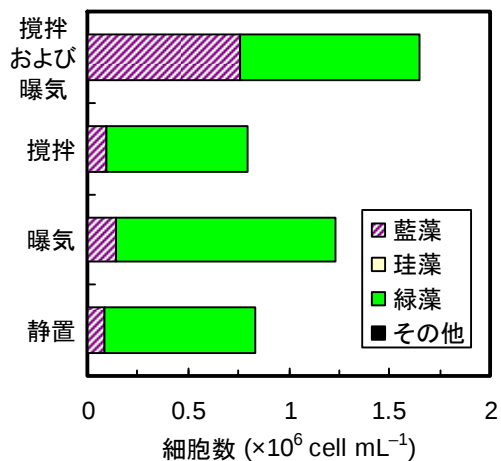


図-7 攪拌・曝気条件を変え培養された藻類種 (7～8月に培養、二次処理水を使用、HRT 10日)

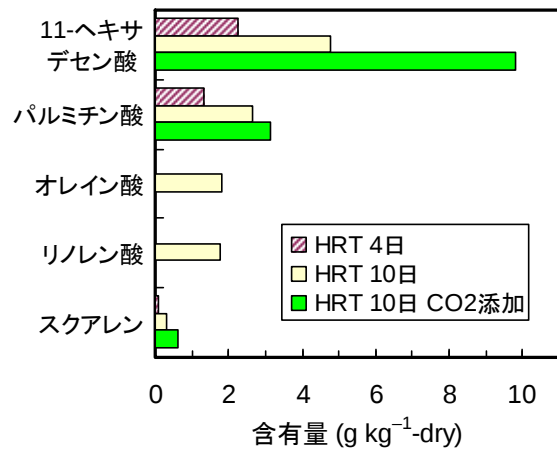


図-8 *n*-ヘキサンに溶出させた培養藻類中の有機成分 (10～12月に培養、二次処理水を使用)

養を行った。藻類種を同定した結果を図-7に示す。攪拌および曝気を行った場合に全細胞数が最も多くなった。しかし、曝気のみ条件において緑藻の細胞数および全細胞数に対する緑藻の割合が最も高くなり、燃料として有用な成分の割合が大きく上昇した。曝気のみ条件において緑藻の細胞数、構成割合が最も高くなる傾向は、前年度、室内培養により得られた結果と同様である⁹⁾。

3. 2. 2 藻類中の燃料成分

二次処理水を用いて10～12月(冬季)に培養された藻類について、前述のとおり乾燥・粉碎ののち*n*-ヘキサンに溶出させ燃料成分を定量した。*n*-ヘキサンの溶出効率は求めているが、本報告ではこの方法で溶出された成分のみを定量した。結果を図-8に示す。主要成分として脂肪酸があげられた。細胞膜を構成しているリン脂質二重層は膜の中央に脂肪酸が集まっているが、脂肪酸組成を変化させることにより細胞膜の流動性を一定に保っている。膜の流動性が減少すると融点の低い常温で液体の不飽和脂肪酸を増加させ、流動性を一定に保つ⁹⁾。温度の低い本培養条件では膜の流動性が低くなるため、11-ヘキサデセン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸が増加するものと考えられた。また、鮫の肝油から抽出される高付加価値成分であるスクアレンも下水培養により生成した。HRT 10日の条件で培養した藻類の高位発熱量は20000 kJ kg⁻¹であり、HRTを4日から10日に長くすることにより発熱量は1.3倍増加した。下水培養による藻類バイオマスのエネルギー利用の可能性が示唆された。

4. まとめ

下水処理場実環境下において電気分解による下水からのリン資源の回収や藻類バイオマスの培養を試みた。

下水脱水分離液の上澄みの電気分解を14日間行った。MgSO₄・7H₂Oの添加により電気分解に係る消費電力が低下し、リン回収量が約2倍に増加した。白金コーティングチタン電極を用いることにより、リンは下水試料中に多く存在するマグネシウムやカルシウムと反応し、リン鉱石等の結晶MgCa₂(PO₄)₂(H₂O)₂、Ca₂P₂O₇、Ca₅F(PO₄)₃の形で回収され、電極に鉄を用いた場合とは異なることが明らかとなった。

下水流入水、下水処理水を用いて藻類を屋外培養した。藻類の株や栄養塩等を外部から添加、供給することなく、下水のみを用いた培養により藻類が増殖した。HRTの制御やCO₂添加により、培養水中の窒素の消費が進み、さらに燃料成分を増加させることが可能であった。夏季では培養開始後の最初の7日間、冬季では14～28日間にかけて培養が大きく進んだ。藻類中の燃料成分や発熱量の分析の結果、下水培養された藻類バイオマスのエネルギー利用の可能性が示された。

文献

- 1) 三陸河北新報社：石巻で石油作る藻培養、石巻かほく、第9779号、1頁、平成23年9月16日
- 2) 高岡昌輝：リン資源の現状と下水からの回収、再生と利用、34(127)、23-31、2010
- 3) 宮本彰彦、中林昭、鈴木晴彦、澄田康光、井関正博、

安田昌司：鉄電解を用いた下水汚泥脱離液からのりん回収、
第 43 回下水道研究発表会講演集、25-27、2006

4) 田中恒夫、小池範幸、佐藤孝志、新井忠男、平靖之：
電解法による畜産排水からのリン酸塩の回収、水環境学会
誌、32、79-85、2009

5) 内田勉、岡本誠一郎、桜井健介、堀尾重人、浅井圭介、
井上研一郎：下水道を核とした資源回収・生産・利用技術
に関する研究、平成 23 年度下水道関係調査研究年次報告
書集、土木研究所資料 4241 号、24-34、2012

6) Yusuf Chisti: Biodiesel from microalgae, *Biotechnology
Advances*, 25, 294-306, 2007

7) 白崎亮：汚泥エネ導入検討の契機、日本下水道新聞、
第 2094 号、3 頁、平成 24 年 1 月 26 日

8) J. B. K. Park, R. J. Craggs: Wastewater treatment and algal
production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition,
Water Science & Technology, 61, 633-639, 2010

9) 彼谷邦光：微細藻類オイルの化学、日本微生物資源学
会誌、26、1-10、2010

10) Luisa Gouveia, Ana Cristina Oliveira: Microalgae as a raw
material for biofuels production, *Journal of Industrial
Microbiology & Biotechnology*, 36, 269-274, 2009

STUDY ON TECHNOLOGY FOR RECOVERY, PRODUCTION, AND UTILIZATION OF SEWAGE RESOURCES

Budget : Grants for operating expenses

Research Period : FY2011–2015

Research Team : Recycling Research Team,
Materials and Resources Research Group

Author : UCHIDA Tsutomu, INOUE Kenichiro,
SAKURAI Kensuke

Abstract: The recovery of phosphorus resources from sewage by electrolysis and the culture of microalgae biomass were carried out at an actual sewage treatment plant. In the electrolysis of supernatant of dehydration separated liquid, the amount of phosphate recovered was doubled by adding magnesium sulfate. By using a platinum-coated titanium electrode, the phosphorus deposited as crystals such as phosphorus ore. In outdoor microalgae cultivation by sewage, the microalgae could be multiplied by supplying only sewage without any additional external microalgal stock or nutrient salt. The culture proceeded significantly during the first 7 days after beginning the culture in summer, and continued for 14–28 days in winter. By the control of hydraulic retention time and adding CO₂ into the culture water, the consumption of nitrogen proceeded and the number of green algae cells increased. The heating value of the cultured microalgae was analyzed, and the possibility of using microalgae biomass cultured by sewage as an energy source was confirmed.

Key words: Sewage, Recovery of resources, Electrolysis, Outdoor microalgae cultivation