

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、岡本誠一郎、桜井健介、堀尾重人、浅井圭介、井上研一郎

【要旨】下水処理場の環境を利用し、バイオマスとして利用価値の高い藻類や肥料として有効な資源の回収、生産、利用を行うための技術開発を行った。藻類の培養により下水、下水処理水中の栄養塩の低減が可能であり、下水の高度処理としても有効であることが示された。培養された藻類の構成要素としてパルミチン酸等の脂肪酸があげられ、バイオディーゼル燃料としての利用の可能性が示された。消化汚泥の脱水分離液の電気分解においてマグネシウムや他バイオマス(茶かす)を混合することにより、リンやカルシウムの回収量が増加した。肥料として有効な成分の回収が可能であることを示した。

キーワード：下水、栄養塩、電気分解、藻類

1. はじめに

世界的な食料増産・バイオマス生産のため、肥料用鉱石が戦略物資と産出国で位置づけられ、安定的な肥料の確保が食料安全保障と関連して国家的な課題となってきた。下水汚泥中には食品残渣並びにその代謝物として高濃度の栄養塩が存在しており、これらを回収して資源利用する手法を検討する必要がある。また、下水処理水中の低濃度の栄養塩についても、閉鎖性水域など高濃度の栄養塩が問題となっている地域においては、除去することで放流先の公共水域の水質改善につながることから、極力有効利用することが望ましいと考えられる。これらの達成に向け、「電気分解による下水からのリン資源の回収」、「藻類による資源生産システムの開発」を行った。

2. 電気分解による下水からのリン資源の回収

2. 1 消化汚泥の脱水分離液の電気分解

2. 1. 1 研究目的

下水処理場に集約されている栄養塩類を可能な限り多量で、かつ、資源として利用しやすい形で回収することを目的とした。処理場のマテリアルフロー中で比較的高濃度にリンを含有している消化汚泥の脱水分離液から電解によって得られるリン等の回収物の組成と量を調べた。回分実験によりリン回収率向上のための条件の検討をし、他バイオマスとの混合による回収率の検討を行った。また元素の収支の確認を行った。

2. 1. 2 研究方法

これまでのリン回収技術として MAP 法や Hap 法があるが、下水からのリン回収を目的とする場合、MAP 法ではアルカリ剤の添加とマグネシウムの添加をすることで、MAP(リン酸マグネシウムアンモニウム)として結晶物を取り出すことができ、Hap 法では pH の制御と種結晶の添加をすることで、Hap(ヒドロキシアパタイト)として結晶物を取り出すことができる。

電解法を用いた場合、水の電気分解により陽極側より酸素、陰極側より水素が発生すると同時に、陽極近傍の pH は酸性側に、陰極近傍の pH はアルカリ側に変化する。よって陰極側においてはアルカリ剤の添加が無くとも MAP や Hap などのような結晶性の物質を生成することができ、陰極への析出物や、陰極近傍で生成された結晶物を取り出すことができるとされている。

図 2-1 に実験装置概要、図 2-2 に電極板外形図を示す。実験には 5000 mL ビーカーを用い、電極板 10 枚を陽極と陰極を交互に配列することで行った。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。

表 2-1 に電解実験条件、表 2-2 に試料分析結果を示す。実処理場より採取した消化後の脱水分離液の上澄みを試料とした。条件は表 2-1 に示すように脱水液のみの条件、スターラやエアストーンを用いて流速を与えた条件、硫酸マグネシウムを投入した条件、蒸留水に貝殻などの他バイオマスを溶出させ

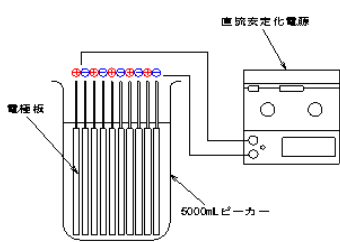


図 2-1 実験装置概要

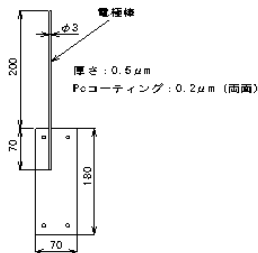


図 2-2 電極板外形図

表 2-1 電解実験条件の条件

| 試料 | 条件 | 電極枚数 | 電極割合 (m ² /m ³) | 時間 | 電流密度 (A/m ²) | 電流 (A) | 備考 |
|-------|---------------|-------|--|----|--------------------------|--------|----------------------------------|
| No.1 | — | 10 | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | |
| No.2 | 脱離液上澄み | スターラ | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | ダイヤルを2/5回した位置で回転 |
| No.3 | 脱離液上澄み | バブリング | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | 0.5L/minのエアを送る |
| No.4 | 脱離液上澄み+Mg添加 | — | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | 脱離液4999gに対して硫酸マグネシウムを1g投入 |
| No.5 | 脱離液上澄み+貝殻 | — | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | 脱離液4900gに対して貝殻の溶出液を100g投入 |
| No.6 | 脱離液上澄み+落葉 | — | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | 脱離液4900gに対して落葉の溶出液を100g投入 |
| No.7 | 脱離液上澄み+茶かす | — | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | 脱離液4900gに対して茶かすの溶出液を100g投入 |
| No.8 | 脱離液上澄み+コーヒーかす | — | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | 脱離液4900gに対してコーヒーかすの溶出液を100g投入 |
| No.9 | 畜産排水 | — | 25.2 | 4 | 40 | 5.04 | 泡が大量に発生し、溢れ出してしまったため4時間で終了 |
| No.10 | 脱離液上澄み+畜産排水 | — | 25.2 | 24 | 40 | 5.04 | 脱離液4900gに対して畜産排水を100g投入、pHの測定はなし |

表 2-2 試料測定結果

| 試料 | pH | (mg/L) | | | | | | | | |
|-------|-----|--------|-------|-----|-----|-----|------|--------------------|--------------------|--|
| | | TS | VS | SS | VSS | T-P | T-N | PO ₄ -P | NH ₄ -N | |
| No.1 | 8.0 | | | | | | | | | |
| No.2 | 8.0 | 1200 | 470 | 160 | 190 | 82 | 650 | 76 | 610 | |
| No.3 | 7.9 | | | | | | | | | |
| No.4 | 8.0 | 1200 | 400 | 130 | 140 | 60 | 670 | 47 | 600 | |
| No.5 | 8.0 | 1100 | 380 | 130 | 170 | 77 | 620 | 74 | 610 | |
| No.6 | 8.0 | 1400 | 590 | 120 | 140 | 74 | 740 | 70 | 580 | |
| No.7 | 8.0 | 1300 | 540 | 160 | 170 | 73 | 620 | 71 | 570 | |
| No.8 | 7.9 | 1200 | 460 | 120 | 150 | 79 | 670 | 77 | 600 | |
| No.9 | 8.0 | 23000 | 14000 | | | 250 | 2800 | 48 | 1600 | |
| No.10 | | 1600 | 700 | 320 | 370 | 83 | 700 | 76 | 590 | |

た溶出液を投入した条件の 10 条件とした。電解時間は 24 時間とし、電流密度が 40 A m⁻²となるよう電流を 5.04 A に設定し電流一定で実験を行った。電極に析出した結晶物の回収はビーカーより電極を取り出し、イオン交換水で満たしたビーカーに浸漬させ、逆電圧(陽極と陰極を逆に接続)により剥離させた。逆電圧の時間は約 3 時間とした。

2. 1. 3 研究結果

表 2-3 に結晶物の重量測定結果、表 2-4 にリン回収率を示す。浮上物については電解によって発生する気泡と一緒に浮上してきたゴミなどが多くみられたので、電解によって移動するイオンの影響を受けたものではないと考える。析出物は電極でやり取りされるイオンの影響を受け、電極に析出しているが、沈降物については析出したものが剥れて沈降したものと、電解により陰極付近でアルカリとなることでできた結晶物が沈降した場合が考えられる。沈降物については No.4(Mg 添加)の条件で 37.8%と最も回収率が高く、析出物については No.7(茶かす混合)の条件で 7.3%と最も回収率が高い値を示した。一方、No.10(畜産排水混合)の条件で 1.5%と最も回収率が低く、析出物については No.8(コーヒーかす混合)で 0.1%と最も回収率が低い値を示した。

図 2-3 に沈降物中の金属類含有量、図 2-4 に析出物中の含有量を示す。沈降物で最も回収率の高かった No.4(Mg 添加)の条件と、析出物で最も回収率の高かった No.7(茶かす混合)の条件についての

表 2-3 結晶物重量測定結果

| 試料 | (g) | | | |
|-------|--------|--------|--------|---------|
| | 浮上物 | 沈降物 | 析出物 | 沈降物+析出物 |
| No.1 | 0.1244 | 0.1982 | 0.0002 | 0.1984 |
| No.2 | 0.0208 | 0.0611 | 0.1397 | 0.2008 |
| No.3 | 0.0537 | 0.1238 | 0.1043 | 0.2281 |
| No.4 | 0.0654 | 0.5123 | 0.0679 | 0.5802 |
| No.5 | 0.0071 | 0.1152 | 0.0409 | 0.1561 |
| No.6 | 0.0199 | 0.1842 | 0.0470 | 0.2312 |
| No.7 | 0.0373 | 0.0729 | 0.2055 | 0.2784 |
| No.8 | 0.0379 | 0.1213 | 0.0130 | 0.1343 |
| No.9 | | | | |
| No.10 | 0.2221 | 0.0696 | 0.0696 | 0.1392 |

表 2-4 リン回収率

| 試料 | リン含有量 (mg) | | | リン回収率 (%) | | | |
|-------|------------|------|------|-----------|------|-----|------|
| | 試料 | 沈降物 | 析出物 | 沈+析 | 沈降物 | 析出物 | 沈+析 |
| No.1 | 300.0 | 22.8 | 0.0 | 22.8 | 7.6 | 0.0 | 7.6 |
| No.2 | 300.0 | 3.5 | 16.5 | 20.1 | 1.2 | 5.5 | 6.7 |
| No.3 | 300.0 | 13.8 | 14.8 | 28.6 | 4.6 | 4.9 | 9.5 |
| No.4 | 209.0 | 78.9 | 9.4 | 88.3 | 37.8 | 4.5 | 42.3 |
| No.5 | 377.0 | 11.7 | 4.9 | 16.6 | 3.1 | 1.3 | 4.4 |
| No.6 | 370.5 | 21.1 | 2.8 | 23.9 | 5.7 | 0.7 | 6.4 |
| No.7 | 340.0 | 10.7 | 24.8 | 35.6 | 3.2 | 7.3 | 10.5 |
| No.8 | 332.0 | 9.1 | 0.4 | 9.5 | 2.7 | 0.1 | 2.8 |
| No.10 | 321.0 | 4.8 | 12.3 | 17.1 | 1.5 | 3.8 | 5.3 |

Mg、P、Caの含有量を示したものであるが、どの条件においても沈降物にはMgが多く含まれていることからHap主体の結晶物が生成されていることが推測され、析出物にはCaが多く含まれていることからMAP主体の結晶物が生成されていることが推測される。

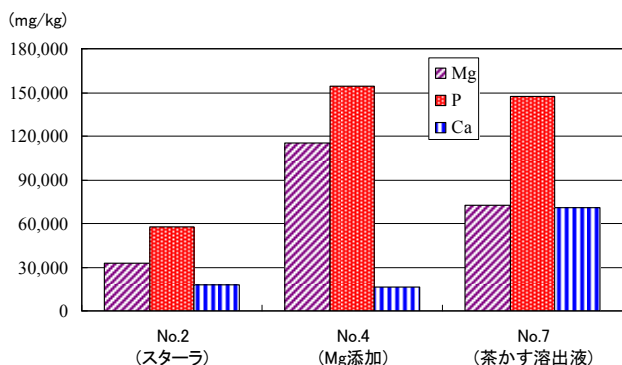


図 2-3 沈降物金属類含有量

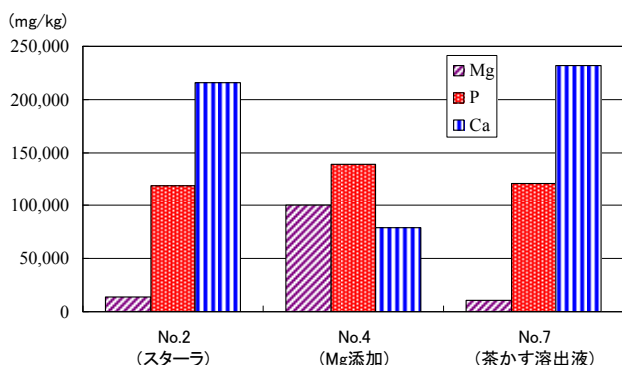


図 2-4 析出物金属類含有量

2. 2 下水汚泥の消化工程と電解のハイブリット

電解による下水からのリン回収を最もリン濃度の高いところから回収することを考えた場合、消化槽で行うことも1つの手段として考えられる。また、汚泥中で電解を行った場合、汚泥の可溶性が促進されるので電解と汚泥消化の両方でメリットがあると考えられる。しかし電解をすると陽極側からは酸素が発生するため、消化槽を嫌気性に保つことができない。そこで酸発酵槽とメタン発酵槽を分け、酸発酵槽に陽極、メタン発酵槽に陰極を挿入し、それぞれの槽間で隔膜を介して電解が行える実験装置を製作した。汚泥消化と電解を同時に行うことで相乗効果を得ることができるのかの確認を行った。

2. 2. 1 実験方法

図 2-5 に下水汚泥連続実験装置概要を示す。実験

装置は2系列準備し、一方は電解有の系列、もう一方は電解無の系列とした。電解有には図 2-6 に示すように酸発酵槽に電解をするための機構が備わっており酸発酵槽(内側の小さい水槽)の側面に開口を設け、隔膜を貼り付ける。隔膜の前後に電極を取り付け、酸発酵槽、内側の電極を陽極、外側を陰極として電解を行う。隔膜を入れることでイオンのみを通過させることができ、電解による酸素発生がメタン菌への影響を及ぼさないようにしている。電解無についてはこのような機構が備わっておらず、開口や隔膜の取り付けもできないただの水槽となっている。

実験ではまず酸発酵槽とメタン発酵槽に消化汚泥(タネ汚泥)を規程量まで投入し、しばらく馴致期間として攪拌のみを行った。その後、混合汚泥の投入を初め、どちらの系列も安定したガスが発生するようになってから、電解有の系統にのみ電解を開始さ

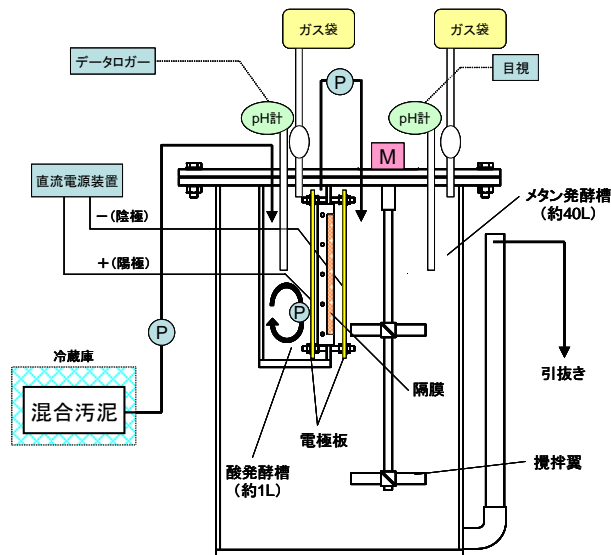


図 2-5 下水汚泥連続実験装置概要

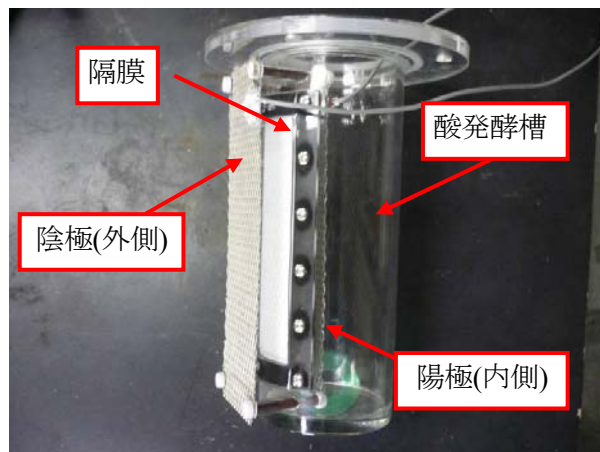


図 2-6 電解部写真

せた。

2. 2. 2 実験結果および考察

図 2-7 に pH の推移を示す。実験開始から 1/31 の電解開始までの期間で、電解有、電解無のどちらの系列においても酸発酵槽の pH は約 5.0~6.0 程度を示しており、メタン発酵槽の pH は約 6.3~7.5 を示した。電解開始後は電解有の系列において酸発酵槽の pH は低下し 3.5 を示した。また、メタン発酵槽では徐々に上昇した。

図 2-8 にガス発生量の推移を示す。消化汚泥(タネ汚泥)と混合汚泥(投入汚泥)の採取した処理場が異なることから、ガス発生までに時間がかかっている。

図 2-9 にガス分析結果を示す。酸発酵槽については、電解開始後から O₂ の割合が大きくなった。これは電解により陽極から O₂ が発生したためである。メタン発酵槽については電解開始後からわずかではあるが H₂ が検出された。これも電解により陰極から H₂ が発生したためである。

表 2-5 に CODcr 分析結果を示す。前述のとおり、今回の実験では連続での投入をしており、20 L のポリタンクからポンプを用いて投入しているため、タンク内の汚泥が減るにつれ TS 濃度が上昇し、CODcr の値も上昇している。よって滞留時間を 1 日として

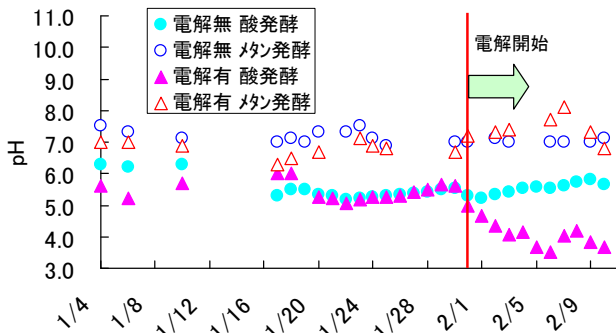


図 2-7 pH の推移

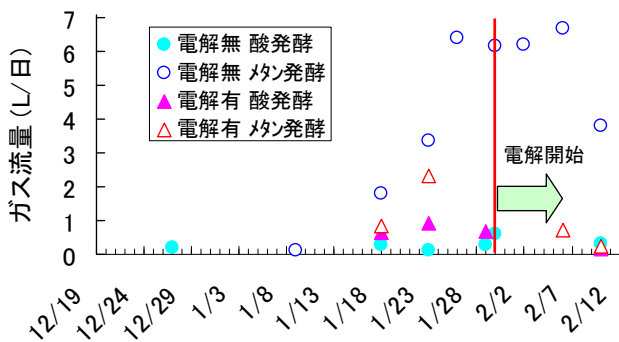
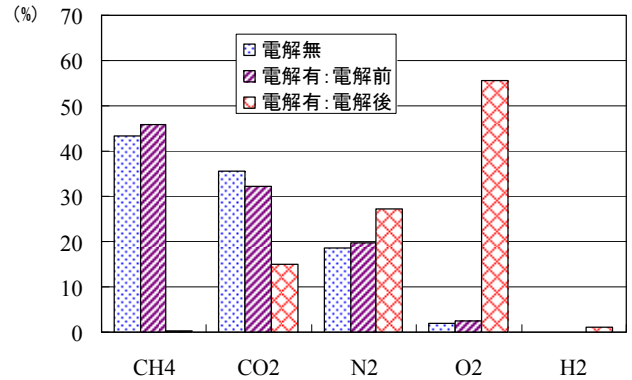


図 2-8 ガス発生量の推移

(a) 酸発酵槽



(b) メタン発酵槽

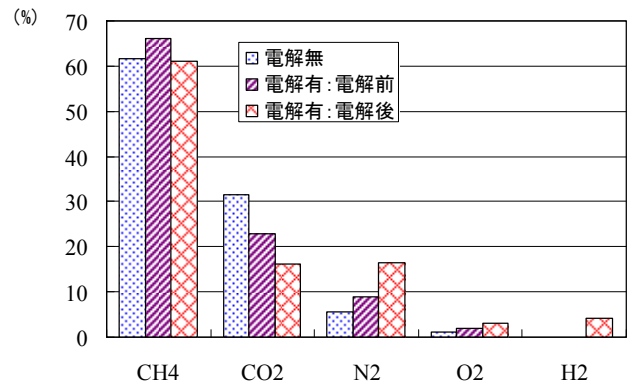


図 2-9 ガス分析結果

いる酸発酵槽はほぼ混合汚泥(投入汚泥)の値となる。メタン発酵槽については滞留時間を 35 日としているためあまり影響はされない。

電解有のメタン発酵槽のガス発生は電解開始前に止まっている。ガス発生が止まってしまったにも関わらず、2月7日の電解有のメタン発酵槽の分析結果は 10500 mg L⁻¹ で電解開始前の 1月24日と比較してもあまり差はなく、有機物のメタンガスへの転換やメタン菌の活性は衰えていないと考えられる。1月24日と2月7日を比較すると値はわずかに高くなっているが、混合汚泥(投入汚泥)の値の変化に一致しているため、メタン菌は電解の影響を受けていないと考えられる。

表 2-6 に有機酸分析結果を示す。電解開始後も有

表 2-5 CODcr 分析結果

| | 電解無 | | 電解有 | |
|-------|-------|--------|-------|--------|
| | 酸発酵槽 | メタン発酵槽 | 酸発酵槽 | メタン発酵槽 |
| 1月10日 | 21000 | 8400 | 21000 | 8400 |
| 1月24日 | 22000 | 10000 | 25000 | 8900 |
| 2月7日 | 55000 | 12000 | 52000 | 11000 |

(mg/L)

表 2-6 有機酸分析結果

| | 電解無:酸発酵槽 | | 電解無:メタン発酵槽 | | 電解有:酸発酵槽 | | 電解有:メタン発酵槽 | |
|--------|----------|------|------------|------|----------|------|------------|------|
| | 電解前 | 電解後 | 電解前 | 電解後 | 電解前 | 電解後 | 電解前 | 電解後 |
| コハク酸 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 1.5 | N.D. | N.D. |
| 乳酸 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| ギ酸 | 1.4 | 0.90 | 0.49 | 0.17 | 2.8 | 2.4 | 0.40 | 0.15 |
| 酢酸 | 2100 | 1800 | 610 | 39 | 2600 | 1500 | 170 | 39 |
| プロピオン酸 | 1600 | 1300 | 140 | 12 | 2100 | 900 | 79 | 4.7 |
| イソ酪酸 | 140 | 160 | 12 | 5.3 | 150 | 130 | 5.2 | N.D. |
| 酪酸 | 740 | 730 | N.D. | N.D. | 800 | 680 | N.D. | N.D. |
| イソ吉草酸 | 180 | 210 | 58 | N.D. | 190 | 190 | N.D. | N.D. |
| 吉草酸 | 320 | 300 | N.D. | N.D. | 330 | 250 | N.D. | N.D. |

単位:mg/L, N.D.は検出限界以下

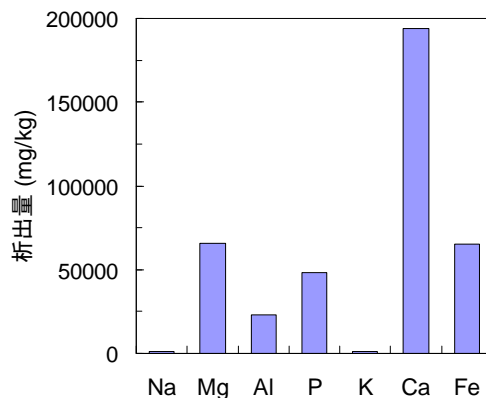


図 2-11 析出物金属類元素

機酸は減少し、安定した値を示していた。

図 2-10 に連続実験装置槽内の溶解性金属類元素組成を示す。電解有の酸発酵槽の金属元素をもととの混合汚泥(投入汚泥)と比較すると、Na、Mg、Al、K、Ca、Fe についてはわずかに低くなった。リンの濃度については 100 mg L^{-1} から 270 mg L^{-1} へと大幅に高くなった。電解有の酸発酵槽の金属元素についてはリンの濃度は混合汚泥(投入汚泥)より小さくなった。

図 2-11 に析出した金属類元素組成を示す。析出物は実験後電極に析出したあるいは付着した結晶物

を逆電圧により剥離させ、分析したものである。リンの析出量は 48000 mg kg^{-1} であった。消化汚泥を用いた場合は電極に汚泥の塊が付着してしまう。析出物金属元素に示された値は、析出物のみではなくその他の汚泥についても分析しているので結晶物としての質も低いと思われる。

3. 藻類による資源生産システムの開発

3. 1 はじめに

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。日本においては、原子力発電所の事故の影響でエネルギー需要が逼迫され、また、平成 22 年 6 月に閣議決定されたエネルギー基本計画においてバイオマス等の再生可能エネルギーが一次エネルギー供給に占める割合について 2020 年の目標を 10% に設定している¹⁾ことから、バイオマス燃料の利活用により、低炭素社会・循環型社会の形成や一層の推進が求められている。

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²⁾。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、下水道にはバイオマス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活用し、エネルギー供給を促進することが求められる。

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燃料として藻類が注目されている³⁾。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

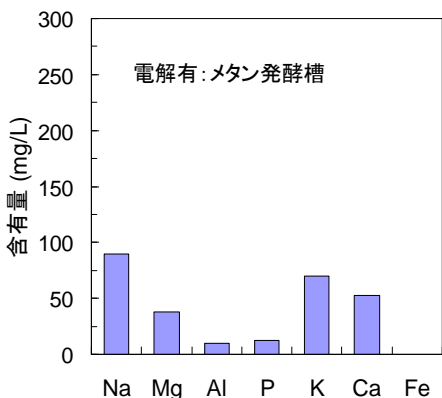
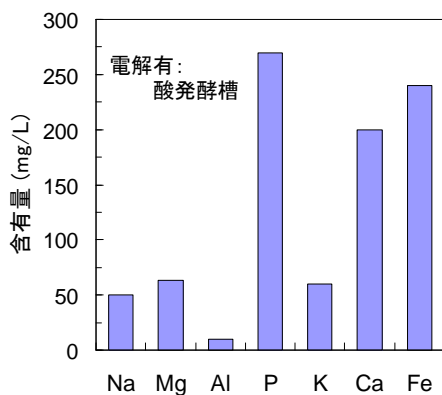


図 2-10 連続実験装置槽内溶解性金属類元素

になったところである⁴⁾。

下水中にはリンや窒素等の栄養塩が含まれていることから、下水処理場の環境を利用した藻類を培養も期待される。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2施設における下水流入水、下水処理水を用い藻類の培養を試みた。水理学的滞留時間(HRT)、培養時における攪拌・曝気などの操作、培養水中へのCO₂供給、培養水の種類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るための基礎的知見を得ることを目的とした。

3. 2 下水処理場 A の処理水を用いた培養

3. 2. 1 研究方法

下水処理場 A の処理水(最終沈殿池流出水)を培養フラスコ(カルスターフラスコ、柴田科学(株))に2.0 L 入れた。蛍光灯により1日あたり12時間、培養フラスコの側面から光(光量子束密度: 約 165 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)を照射した。実験は恒温室内で行い、水温は約20°Cに保った。マグネチックスターラーによりフラスコに備えられた羽根(攪拌子)を攪拌しながら培養した。また、流速約1 mL min⁻¹で曝気(培養フラスコ内に空気を送風)しながら培養した。培養期間は14日間とした。HRTが4日となるように、実験原水である処理水を1日に2度に分けて培養フラスコ内にポンプで供給した。流入に伴い、オーバーフロー管から培養水を流出させ、培養フラスコ内の水位を一定に保った。実験原水である培養フラスコ供給前の処理水は4°Cの冷蔵状態で保存した。

HRTの影響に関する試験においては、HRT4日のほか、2, 6日の条件で試験した。CO₂流入の影響に関する試験においては、CO₂を流速0.01, 0.05 mL min⁻¹(曝気による流入空気量の1, 5%に相当する)で連続的に培養フラスコ内に供給した。培養時の攪拌および曝気の影響に関する試験においては、攪拌および曝気、攪拌のみ、曝気のみ、攪拌・曝気いずれもなしの4条件で試験した。

培養時における各種水質分析を行った。全リン(TP)および全窒素(TN)の分析では、下水試験方法の銅・カドミウムカラム還元法⁵⁾により水酸化ナトリウム-ペルオキソ二硫酸カリウム溶液を用い120°C、30分間試料の加熱分解を行ったのち、分析した。溶解性全リン(DTP)、溶解性全窒素(DTN)、リン酸イオン態リン(PO₄-P)、アンモニア性窒素(NH₄-N)、亜硝酸性窒素(NO₂-N)、硝酸性窒素(NO₃-N)に関しては、

試料を孔径1.0 μm のガラス繊維ろ紙(GF/B, WhatmanTM)を用いてろ過し、そのろ液を分析した。連続流れ分析装置 TRAACS 2000 (Bran+Luebbe)を用いた。無機性炭素(IC)および有機性炭素(TOC)に関しては、同様に孔径1.0 μm のガラス繊維ろ紙によりろ過したのち、TOC-5000 および ASI-5000 ((株)島津製作所)を用いて分析した。クロロフィル a および b は、河川試験方法(案)⁶⁾に準拠し、孔径1.0 μm のガラス繊維ろ紙(GF/C, WhatmanTM)によりろ過し、紫外-可視分光光度計 UV-160 ((株)島津製作所)を用いて分析した。

また、培養終了後、フラスコ内に残存した藻類の乾燥重量の秤量、藻類種の同定を行った。乾燥重量は、藻類の含まれる培養水を孔径1.0 μm のガラス繊維ろ紙によりろ過し110°Cに加熱後、放冷しろ過前後のろ紙の重量差から求めた。藻類種の同定は、平成18年度河川水辺の国勢調査マニュアル⁷⁾に準拠した。培養後のフラスコ内の藻類の含まれる培養水を攪拌し100 mLを採取し40 mLに濃縮した。濃縮した培養水を十分に攪拌した後、オートピペッターを用いて0.5 mm 間隔の界線入りスライドガラス上に0.04 mL 採り、カバーガラスを被せた。検鏡を行い、生細胞を対象に種の同定、計数を行った。なお、計数した細胞数は1 mLあたりの細胞数に換算した。

培養水中および藻類中の重金属類の定量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、高周波誘導結合プラズマ質量分析法により行った。培養原水である処理水を硝酸により分解したのち、また培養した藻類の含まれる培養水を凍結乾燥し、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)および X7CCT (サーモフィッシャーサイエンティフィック(株))を用いて定量した。

3. 2. 2 研究結果

HRTの及ぼす藻類培養への影響を検討した。合計約9Lの培養原水をHRTが2, 4, 6日となるように培養フラスコ(2L)に供給した。HRTが2, 4, 6日の時の1日あたりのフラスコへの培養原水の流入量は、それぞれ1000, 500, 333 mL、培養期間はそれぞれ7, 14, 21日となる。培養時における水質分析の結果を表3-1a,b,cに示す。HRTが4, 6日の場合における溶解性リン、溶解性窒素の培養前に対する培養終了後の濃度は、いずれも15%以下に低減されており、藻類の増殖に伴いこれらの栄養塩が除去されることが示

表 3-1 異なる HRT で培養した場合の水質の変化 (単位: mg L⁻¹)

| 条件 | | pH | TP | TN | DTP | DTN | IC | TOC | クロロa | クロロb |
|---------------------------------|------|-----|-----|-----|------|------|----|-----|--------|--------|
| a. HRT2日 | 培養開始 | 8.7 | 3.3 | 11 | 3.3 | 11 | 56 | 4.3 | - | - |
| | 7日後 | 9.0 | 3.3 | 10 | 2.5 | 6.4 | 54 | 7.8 | 0.79 | 0.077 |
| b. HRT4日 | 培養開始 | 8.6 | 3.3 | 11 | 3.3 | 11 | 55 | 6.2 | - | - |
| | 7日後 | 9.2 | 2.8 | 7.5 | 2.3 | 4.7 | 57 | 5.8 | - | - |
| | 14日後 | 9.2 | 5.1 | 16 | 0.25 | 1.2 | 58 | 13 | 2.1 | 0.69 |
| c. HRT6日 | 培養開始 | 8.8 | 3.3 | 11 | 3.3 | 9.9 | 56 | 1.7 | 0.0013 | 0.0014 |
| | 7日後 | 9.2 | 3.2 | 11 | 2.2 | 4.1 | 56 | 7.7 | - | - |
| | 14日後 | 9.1 | 1.8 | 6.7 | 0.26 | 1.7 | 60 | 11 | - | - |
| | 21日後 | 9.2 | 5.7 | 16 | 0.15 | 1.3 | 57 | 15 | 1.8 | 0.57 |
| d. HRT4日, CO ₂ 供給 | 培養開始 | 7.4 | 3.3 | 11 | 3.3 | 11 | 55 | 6.2 | - | - |
| | 7日後 | 7.5 | 2.8 | 7.8 | 1.6 | 2.0 | 62 | 7.0 | - | - |
| | 14日後 | 7.4 | 4.9 | 15 | 0.35 | 0.95 | 63 | 12 | 1.7 | 0.47 |

唆された。HRT 2 日の場合、溶解性リン、溶解性窒素の培養前に対する培養終了後の濃度は、それぞれ 76, 58% に留まった。培養前後の全リン、溶解性リン濃度の値より、約 9 L の培養原水から培養後のフラスコ内の藻類(オーバーフローにより流出した分を除く)へのリンの移行率を計算した(全リンから溶解性リンの濃度を引いた値の培養前後における差が、培養藻類中のリン濃度として考える)。HRT が 2, 4, 6 日のとき、リンの移行率は、それぞれ 6%, 34%, 37% であった。同様に窒素の移行率を求めると、それぞれ 8, 31, 33% であり、HRT を 4 日から 2 日に減少させることにより、栄養塩の除去率が大きく低下することがわかる。藻類培養による下水の高度処理を考慮した場合、HRT は、4 日以上の方が望ましいことがわかる。クロロフィル a の値は、既報の培養池における培養の結果⁸⁾と同程度の値を示した。藻類の株や栄養塩等を外部から添加、供給することなく、下水処理水のみを用いた培養により藻類が増殖した。

つぎに培養された藻類種を同定した。結果を図 3-1a,b に示す。HRT 2 日では、培養された藻類の量が少なく同定が困難であったため、HRT 4, 6 日で培養された藻類のみ同定した。HRT を 4 日から 6 日に上昇させることにより、総細胞数およびそのうち藍藻類に対する緑藻類の割合が上昇した。HRT 4 日では藍藻類が 68% を占めるのに対し、HRT 6 日では緑藻類が 79% を占め、セネデスムス科が全細胞数の 56% を占めた。緑藻類、特にセネデスムス科の藻類中には脂質を含有する割合が多く、通常、構成成分中の 15~17% を占める⁹⁻¹¹⁾。HRT を 6 日に長くすることにより、燃料として有用となる脂質成分を増加させることができた。さらに、藻類の培養により培養水中の重金属類の低減が可能であることが報告されている。

得られた藻類中の重金属類の含有量を定量した。

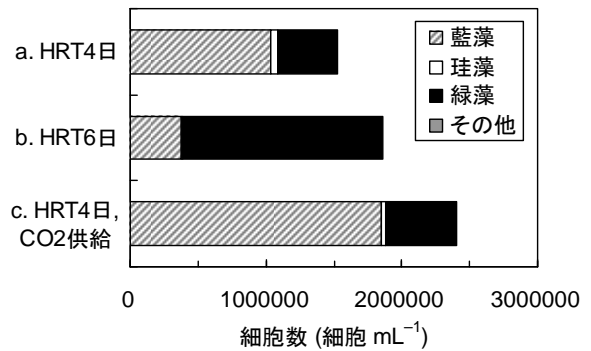


図 3-1 HRT を変えた場合、CO₂ 供給を行った場合の培養藻類種

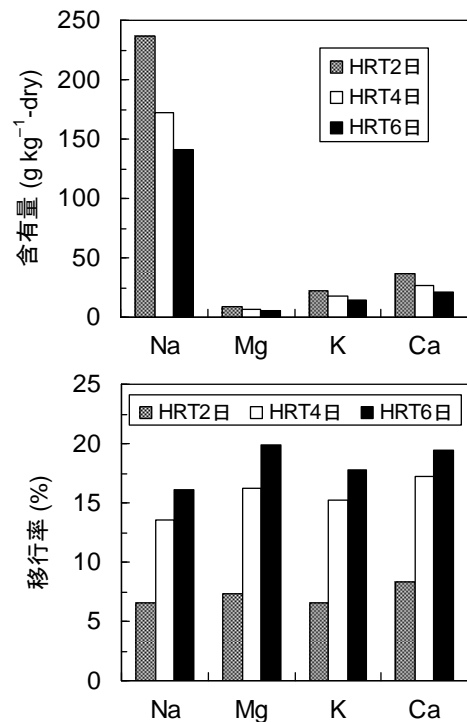


図 3-2 HRT を変えた場合の藻類中重金属含有量と培養原水からの移行率

表 3-2 異なる攪拌・曝気条件で培養した場合の水質の変化 (単位: mg L⁻¹)

| 条件 | | pH | TP | TN | DTP | DTN | IC | TOC | クロロ _a | クロロ _b |
|--------------------|------|-----|-----|-----|------|-----|----|-----|------------------|------------------|
| 培養 原水(1) | 培養開始 | 7.3 | 3.7 | 16 | 3.6 | 15 | 39 | 10 | 0.00024 | 0.00083 |
| | 4日後 | 7.3 | 3.5 | 14 | 3.4 | 13 | 40 | 12 | - | - |
| | 7日後 | - | 3.5 | 14 | 3.5 | 14 | 41 | 10 | - | - |
| 培養 原水(2) | 7日後 | 7.4 | 2.9 | 11 | 2.9 | 10 | 59 | 12 | 0.00058 | 0.00010 |
| | 11日後 | 7.6 | 2.9 | 11 | 2.8 | 10 | 58 | 10 | - | - |
| | 14日後 | 7.8 | 3.2 | 12 | 3.1 | 11 | 61 | 2.9 | - | - |
| a. 攪拌 および 曝気 | 培養開始 | 8.6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 4日後 | 8.7 | 3.5 | 12 | 3.4 | 12 | 36 | 12 | - | - |
| | 7日後 | 9.4 | 3.2 | 10 | 1.8 | 3.3 | 38 | 14 | 1.3 | 0.25 |
| | 11日後 | 9.3 | 2.6 | 9.3 | 0.27 | 1.4 | 53 | 17 | - | - |
| | 14日後 | 9.3 | 4.0 | 13 | 0.15 | 1.2 | 62 | 10 | 1.4 | 0.39 |
| b. 攪拌 | 培養開始 | 7.9 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 4日後 | 8.7 | 3.5 | 13 | 3.4 | 12 | 36 | 12 | - | - |
| | 7日後 | 10 | 2.5 | 11 | 0.78 | 7.3 | 26 | 10 | 0.64 | 0.14 |
| | 11日後 | 11 | 2.1 | 8.7 | 0.47 | 3.6 | 30 | 13 | - | - |
| | 14日後 | 11 | 3.9 | 12 | 0.64 | 2.3 | 39 | 10 | 1.2 | 0.38 |
| c. 曝気 | 培養開始 | 8.6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 4日後 | 8.7 | 3.5 | 12 | 3.4 | 12 | 36 | 12 | - | - |
| | 7日後 | 9.3 | 2.8 | 8.3 | 2.3 | 4.9 | 36 | 12 | 0.43 | 0.10 |
| | 11日後 | 9.3 | 1.9 | 5.4 | 0.93 | 1.8 | 53 | 20 | - | - |
| | 14日後 | 9.3 | 5.3 | 17 | 0.47 | 1.3 | 62 | 12 | 2.3 | 0.68 |
| d. なし | 培養開始 | 7.4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 4日後 | 8.6 | 3.5 | 13 | 3.5 | 13 | 37 | 11 | - | - |
| | 7日後 | 9.6 | 2.4 | 9.4 | 1.7 | 8.9 | 39 | 9.5 | 0.12 | 0.022 |
| | 11日後 | 11 | 1.1 | 6.0 | 0.47 | 4.9 | 30 | 12 | - | - |
| | 14日後 | 11 | 7.0 | 20 | 0.64 | 2.9 | 37 | 12 | 2.0 | 0.60 |

さらに、合計約 9 L の培養原水中に含まれる重金属類含有量を求め、培養された藻類への重金属類の移行率を求めた(図 3-2)。HRT 4, 6 日における 4 元素の移行率は 13~20%の範囲にあるが、HRT 2 日では 6~9%の範囲にあり、リンや窒素と同様、HRT を 4 日から 2 日に減少させることにより、重金属の除去率が大きく低下することがわかった。HRT 4 日で培養された藻類中のその他の元素成分の定量的結果、B、Mn、Zn、Sr の元素が、それぞれ 55、68、67、88 g kg⁻¹-dry 含まれることがわかった。

培養水に CO₂ を流入することによる藻類培養への影響を検討した。CO₂ 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⁾。さらに、CO₂ 添加で pH の制御をすることにより、藻類の成長を抑制するアンモニア生成の防止や、リン酸塩の沈殿による栄養素損失の防止などの効果が報告されている^{8,12)}。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。CO₂ を 0.01 mL min⁻¹(曝気による流入空気量の 1%に相当する)を流入させ、培養を行ったところ、pH が 7.4 程度を保ち(表 3-1d)、培養による pH 上昇を抑制できた。培養開始後 7 日

目まで CO₂ を流入した場合はしない場合に比べ速く緑色に色付いたが、14 日経過後のフラスコ内の培養水の色に大きい変化は見られなかった。また、CO₂ の流入により、緑藻類の細胞数はほとんど変化しなかったが、藍藻類の細胞数は 1.8 倍に増加した(図 3-1c)。さらに、CO₂ 流入量を空気流入量に対して 5%に増加させ同様に培養したが、CO₂ 流入なしの条件に比し、緑藻類の培養量は 0.7 倍、藍藻類の量は 2.3 倍となった。本試験系では CO₂ の流入により、燃料として有用な脂質含有量の高い緑藻類の培養量を減少させることになった。

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 a、攪拌のみ b、曝気のみ c、攪拌・曝気いずれもなし d の 4 条件で 14 日間培養を行った。水質分析の結果を表 3-2 に示す。培養原水は、中間日の 7 日目に新たに採取したものに交換した。いずれの条件においても培養後、溶解性リンは、0.7 mg L⁻¹ 以下に、溶解性窒素は、2.9 mg L⁻¹ 以下に減少し、ここでも藻類の増殖に伴いこれらの栄養塩が除去されることが示唆された。図 3-3 に各条件における藻類の乾燥重量を示した。培養終了後のフラスコ内に残存した藻類およびオーバーフロー水中の藻類に分類して表示した。培養された藻類総重量は、攪拌および曝気を行った条件 a

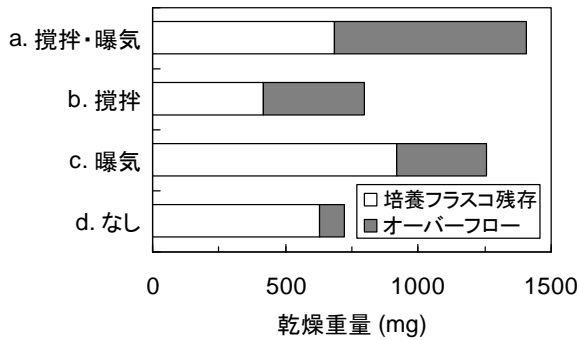


図 3-3 攪拌・曝気条件を変えた場合の培養藻類の乾燥重量

において最大となった。しかし、総重量に対するフラスコ内に残存した藻類の重量の比は、攪拌・曝気いずれもなしの条件 d で 87%、曝気のみ条件 c で 73%と、攪拌を行った場合 a,b(50%程度)に比べて高いことがわかる。攪拌を行うことにより、付着性・沈降性の高い藻類の割合が減少し、原水の供給に伴うオーバーフローによるフラスコ内からの流出量の割合が増加した。これらの 4 条件におけるフラスコ内に残存した藻類種をみると、曝気のみの場合 c が総細胞数が最も多くなった(図 3-4)。また総細胞数のうち緑藻類の占める割合が 87%、さらに緑藻類のうちセネデスムス科の占める割合が 65%に達し、燃料として有用な成分の割合が大きく上昇した。攪拌を伴うことにより、総細胞数のうち藍藻類の占める割合が増加した。

3. 3 下水処理場 B の流入水・処理水を用いた培養

3. 3. 1 研究方法

下水処理場 B の下水流入水および下水処理水(高度処理水)を静置したのちの上澄みを 3. 2 と同様に、培養フラスコに 2.0 L 入れ、蛍光灯を照射し約 20°C で 14 日間、回分および半連続培養した。攪拌および曝気(培養フラスコ内に空気を流速約 1 mL min⁻¹で送風)を伴い培養した。半連続培養においては HRT が 4 日となるように、1 日あたり 500 mL の実験原水を 2 度に分けて培養フラスコ内にポンプで流入させた。CO₂ 流入の影響に関する試験においては、CO₂ を流速 0.01 mL min⁻¹(曝気による流入空気量の 1%に相当する)で連続的に培養フラスコ内に流入させた。

その他の方法、培養時における水質分析や培養された藻類種の同定方法については 3. 2. 1 と同様とした。

藻類の高位発熱量の定量は、JIS M 8814 に基づき

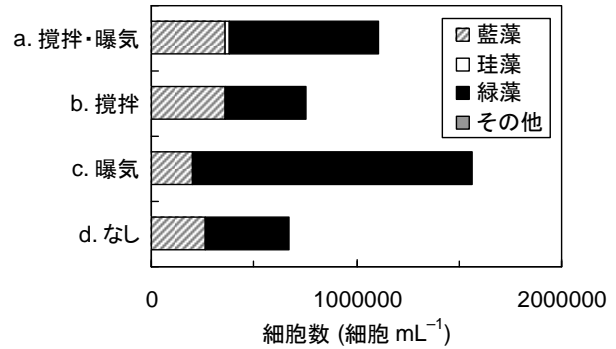


図 3-4 攪拌・曝気条件を変えた場合のフラスコ内に残存した藻類種

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。藻類中の炭水素類の定性は、ガスクロマトグラフィ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。

3. 3. 2 研究結果

下水流入水および下水処理水を用いて藻類の回分および半連続培養を行った。ここでも藻類の増殖に伴い、栄養塩が除去されることが示唆された(図 3-5)。

下水処理水半連続培養においては、CO₂ 流入を伴う培養も同時に行った。栄養塩の除去特性に関しては CO₂ の流入を行った場合と行わない場合で、大きい変化がみられなかった。培養前後の全リン、溶解性リン濃度の値より、約 9 L の培養原水から培養後のフラスコ内の藻類(オーバーフローにより流出した分を除く)へのリンの移行率を求めた。CO₂ の流入を行う場合と行わない場合で、移行率はそれぞれ、23, 24%であった。また、同様に窒素の移行率を求めると、いずれも 20%であり、CO₂ の流入による移行率の変化はほとんど認められなかった。また、下水処理水を用い回分式で培養された藻類へのリン移行率は 100%に近かった。

つぎに培養された藻類種を同定した。結果を図 3-6 に示す。流入水 a と c および処理水 b と d のそれぞれの条件を比較すると回分式よりも半連続式の方が全細胞数が増加し、さらに緑藻類の占める割合が増加した。一方、処理水による半連続培養 d では全細胞数に対する藍藻類の細胞数の占める割合が、0.001%未満になり劇的に減少した。また、処理水の半連続培養において CO₂ の流入を行った場合 e は、

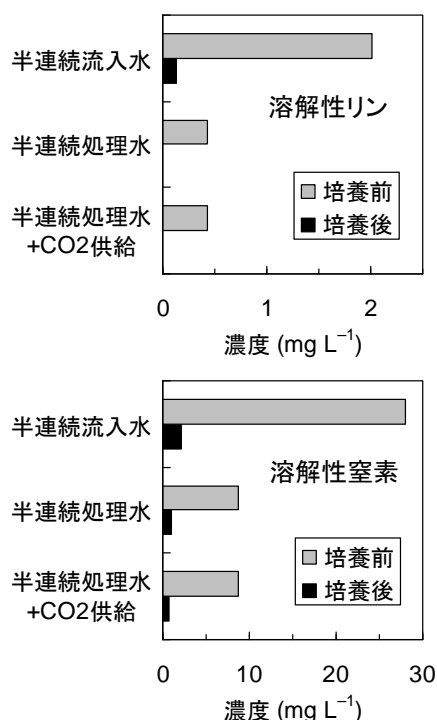


図 3-5 半連続培養における栄養塩濃度の変化

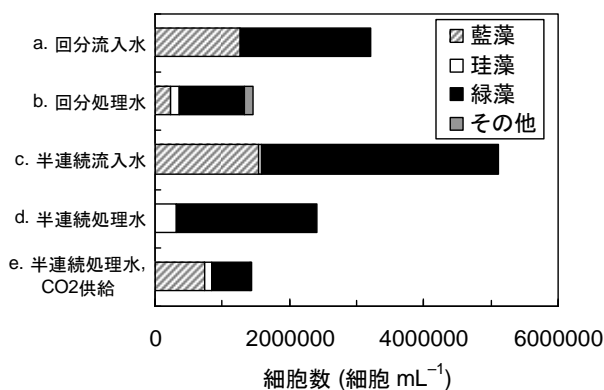


図 3-6 種々の条件における培養藻類種

行わない場合 d に比べて、藍藻類の占める割合が増加した。

ガスクロマトグラフィー質量分析により、藻類を構成する炭化水素成分の定性を行ったところ、いずれの条件においてもパルミチン酸等の脂肪酸が検出され、バイオディーゼル燃料等への利用の可能性が示唆された。さらに流入水により半連続培養された藻類の高位発熱量を測定すると、 $25,000 \text{ kJ kg}^{-1}$ であった。褐炭程度の発熱量を有することが明らかとなり(ほかの 4 条件で培養された藻類は、得られた量が十分でないため発熱量分析は行っていない)、助燃剤として発電や燃焼等への適用の可能性が示唆された。

4. まとめ

下水処理場の環境を利用し、バイオマスとして利用価値の高い資源の回収、生産、利用を行うための技術開発を行った。消化汚泥の脱水分離液の電気分解においてマグネシウムや茶かす等の他バイオマスを混合することにより、肥料として有効な成分であるリンやカルシウムの回収量が増加した。汚泥消化と電気分解を同時に行うことの可能な実験装置を製作し、リン、カルシウム、マグネシウム等の析出物の組成を求めた。リンの析出量は 48 g kg^{-1} であった。藻類の培養により下水、下水処理水中の栄養塩の低減が可能であり、培養された藻類の構成要素としてパルミチン酸等の脂肪酸が含まれていることから、バイオディーゼル燃料等としての利用の可能性が示された。その他、HRT、攪拌・曝気・ CO_2 供給等の培養時の操作等の与える藻類培養への影響を明らかにし、培養条件の最適化を図るための基礎的知見を得た。

参考文献

- 1) 白崎亮ほか:「下水汚泥資源利用の動向と今後の施策について」、再生と利用、印刷中
- 2) 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
- 3) Yusuf Chisti: “Biodiesel from microalgae”, *Biotechnology Advances*, 25, 294–306, 2007
- 4) 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
- 5) 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修:下水試験方法 上巻 —1997 年版一、社団法人日本下水道協会
- 6) 建設省河川局監修/建設省建設技術協議会水質連絡会・河川環境管理財団編:河川水質試験方法(案)[1997 年版]、技報堂出版
- 7) 国土交通省水管理・国土保全局河川環境課:平成 18 年度版 河川水辺の国勢調査 基本調査マニュアル【ダム湖版】V 動植物プランクトン調査編
- 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) Shovon Mandal, Nirupama Mallick: “Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potential source for biodiesel

production”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84, 281–291, 2009

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

12) J. B. K. Park, R. J. Craggs, A. N. Shilton: “Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production”, *Bioresource Technology*, 102, 35–42, 2011

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, OKAMOTO
Seiichiro, SAKURAI Kensuke, HORIO Shigehito,
ASAI Keisuke, INOUE Kenichiro

Abstract: A technological development was performed for the recovery of sewage resources, producing and utilizing fertilizer components and microalgae that had high utility value as a biomass. The amount of nutrient salts in the sewage and sewage treatment water decreased by the cultivation of microalgae, and therefore, it was also effective as an advanced sewage treatment. As a fatty acid such as palmitic acid was contained in the microalgae cultivated, utilization as biodiesel fuel was expected. In the electrolysis of dehydration separate liquid, the recovery amount of phosphate and calcium increased by mixing the magnesium sulfate and other biomass such as tea grounds. This indicates that the recovery of fertilizer components is possible.

Key words: Sewage treatment, Nutrient salts, Electrolysis, Fertilizer, Microalgae