

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：津森ジュン、井上研一郎、
日高平、桜井健介

【要旨】

効率的なリン回収方法の開発を目的に白金コーティングチタン電極を用いた下水脱水分離液の電気分解実験を行いヒドロキシアパタイト結晶の形でリンが回収された。有用藻類の生産・回収方法の開発を目的に 380 L 規模の屋外水槽により藻類の下水培養を行い、下水二次処理水のみ供給により藻類が増殖することが示された。また藻類バイオマスの嫌気性消化への利用可能性や培養藻類の活性汚泥による回収方法を検討し、初期吸着の寄与が大きいことが分かった。下水汚泥焼却灰の成分実態調査を行い流入下水中に含まれる 4 割のリンが焼却灰に移行することが示された。また肥料取締法に基づき嫌気性消化液の成分安全性評価を行い、消化液の肥料利用に関する可能性を検討した。

キーワード：電気分解、藻類培養、インベントリ整備、安全性評価

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。下水道はリン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、積極的に回収し利用することが期待される。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。下水中には栄養塩が多く含まれることから下水による藻類の生産が可能となるが、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。また、下水からの効率的なリンの回収技術を確認させるためには、下水中のリンの含有特性や下水処理工程におけるリンの移行特性について全国的な統計を把握することが必須となる。さらに、下水から回収したリン資源を肥料利用するうえで安全性の担保は欠かせない。

これらの観点から電気分解による下水からの肥料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、「藻類による資源生産システムの開発」では本年度は 380 L 規模の屋外水槽にスケールアップして試験を実施し、培養藻類の嫌気性消化への利用*、「下水培養藻類の活性汚

泥による回収」に関する検討も行った。「下水中の有用元素のインベントリ整備」では全国の流入下水および下水汚泥焼却灰中の有用元素であるリンの含有特性について整理した。さらに「嫌気性消化液の肥料としての評価」*を肥料取締法に基づき行い、回収資源の安全性の検討を行った。

*「培養藻類の嫌気性消化への利用」および「嫌気性消化液の肥料としての評価」については、「6.1 低炭素型水処理・バイオマス利用技術の開発に関する研究」課題と連携し、研究を遂行した。

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。5. に後述するように、日本におけるリンの輸入量に対して 42%程度に相当するリンが下水中に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¹⁾。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²⁾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カルシウム等の元素を含む結晶として析出する³⁾ことが予想される。

本年度は下水処理工程において比較的リンの含有量の高い脱水分離液を対象とし、電極を挿入した容器に半連続的に下水脱水分離液を供給し、96 時間にわたり電気分解を行った。析出物の構造解析から、結晶形態を明らかにした。脱水分離液および析出物の元素含有量の定量を行い、析出物中の元素の構成や析出量を決める因子について検討した。



図 2-1 電気分解試験装置

2.1 方法

図 2-1 に電気分解試験装置を示す。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 4 日間(96 時間)通電した。容器内の脱水分離液は、通電開始後 20、44、68、92 時間後の 4 回、一定量(2 L)を入れ替えた。96 時間後、通電を停止した。電極上の析出物、容器内に生成した浮遊物、沈殿物を回収し、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 SPS3000 (SEIKO Instruments)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

96 時間の通電を停止したのち回収した電極上の析出物、容器内の浮遊物および沈降物の元素分析を行った。結果を図 2-2 に示す。析出物の主要成分はカルシウム、マグネシウム、リンであった。浮遊物および沈降物には主要成分としてカルシウム、リンのほか、鉄

が含まれた。これらの構成元素がどのような構造で存在するかの情報を得るため、X 線回折分析を行った。結果を図 2-3 に示す。析出物中には、いくつかのシャープなピークが見られる。これらは、ヒドロキシアパタイトおよび水酸化マグネシウムに帰属される。前述のとおり、鉄電極を用いて電気分解を行った場合、リン酸鉄が生成するが、白金コーティングチタン電極を用いることにより、ヒドロキシアパタイトが電極上で合成されることが明らかとなった。水の電気分解によって、水素と酸素が発生すると同時に陰極付近の pH はアルカリ性側に、陽極付近の pH は酸性側に変化する。アルカリ側に変化した pH を利用することによりアルカリ剤の添加を必要とせず、また種晶を用いることなしに、陰極上にヒドロキシアパタイトを合成することができた。また、水酸化マグネシウムも生成した。浮遊物および沈降物にもリンが含まれるが、これらの X 線回折ピークには、ブロードなピークしか見られない。図 2-2 に示される構成元素が非結晶の状態で存在していることが考えられた。

異なる元素組成の脱水分離液を試料として同様の試験を 4 回行った。96 時間通電後の析出物の総重量および析出物中のヒドロキシアパタイトの構成元素であるカルシウムおよびリンの含有量(重量)を求めた。これらの重量を脱水分離液試料中のカルシウム濃度に対してプロットしたところ、比例関係が認められた(図 2-4)。ヒドロキシアパタイト中のカルシウムとリンの

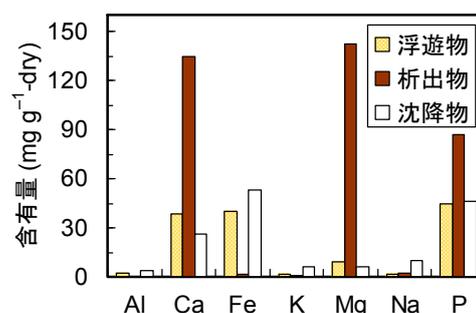


図 2-2 回収物の元素組成

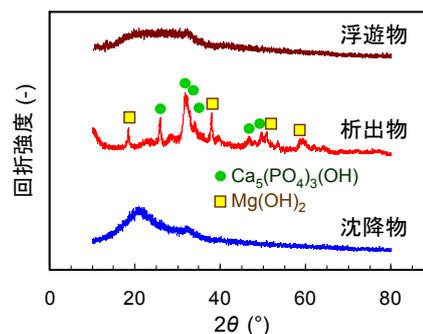


図 2-3 回収物の X 線回折

モル比は 5:3、重量比で 2.2:1 である。結晶中でより多くの重量を必要とするため、リンではなくカルシウムの濃度に依存(比例)すると考えられる。

脱水分離液から析出物へのリンの移行率を求めたところ、2 割程度にとどまった。容器の容積に対する電極面積の割合や供給量の最適化を図ることにより、移行率を向上させる必要がある。

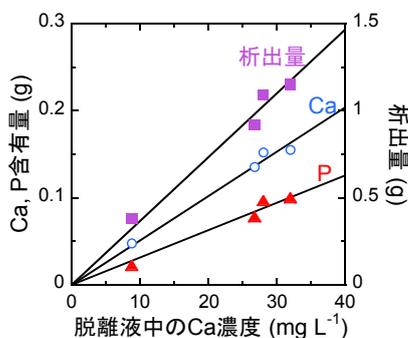


図 2-4 析出量と脱水分離液中のカルシウム濃度の関係

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⁴⁾。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⁵⁾。

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⁶⁾。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。前年度までは、下水流入水および下水二次処理水を用い、2 L フラスコによる室内培養や 20 L タンクによる屋外培養を行い、藻類中の脂肪酸や発熱量の定量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を示してきた⁷⁻¹⁰⁾。今年度はさらにスケールアップを図り、下水処理場実施に 380 L 規模の培養水槽を設置し、下水二次

処理水を用いた藻類の屋外培養を試みた。培養に伴う栄養塩の低減や回収した藻類の熱量等の特性といった観点から検討を行った。

3.1 方法

藻類の屋外培養は、国内の下水処理場実施において平成 25 年 6 月から平成 26 年 1 月までの間に実施された。図 3-1 の写真、フロー図に示すように、容量 380 L のレースウェイ型水槽内で藻類が培養され、ここから流出する藻類の含まれる培養水は、後段側に接続された容量 32 L の凝集水槽に流入する。この培養水槽および凝集水槽を組み合わせたシステムを 2 系列設置し、培養原水の流入を 6 月 18 日に同時に開始した。培養水槽に流入させる培養原水は、独自に作製した下水 2 次処理水とした。下水処理場から供給される下水流入水を水理的滞留時間(HRT) 8 日、曝気槽容積 100 L の条件で活性汚泥処理を行い、得られた 2 次処理水を 2 台の培養水槽へ連続的に供給した。作製した 2 次処理水の水質については、後述する図 3-2 の培養時の水質の変化と併せて原水のプロットとして表示している。6 月 18 日に HRT 4 日(流入速度約 64 mL min⁻¹)の条件で、培養原水である下水 2 次処理水の水槽への供給を開始した。ブローを用いて水槽内に空気流入を行い、

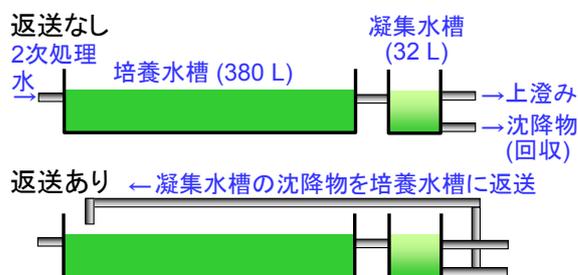


図 3-1 実処理場に設置した藻類培養・回収システムの写真(左側が返送なし、右側が返送ありの系列)およびフロー図

馴致を行った。また、2系列の水槽のうち1系列において、7月24日から返送を開始した。図3-1のフロー図に示すように返送ありの系列では、凝集水槽の底部に設けられた配管から、凝集、沈降した藻類を流速約 32 mL min^{-1} (培養水槽への培養原水の流入速度の50%) で培養水槽に返送した。返送なしおよび返送ありの系列での培養特性を比較した。8月13日に両系列とも上記の空気流入を停止し、攪拌機を用いて約 100 rpm の速度で攪拌を開始し、レースウェイ型培養水槽内の水を循環させた。また、後述する藻類の培養量を考慮し、返送なしの系列では8月23日から、返送ありの系列では10月2日からHRTを4日から8日に変更した。HRTを8日としたときの培養水の流入速度は、約 32 mL min^{-1} であり、凝集水槽から培養水槽への返送速度は約 16 mL min^{-1} とした。

培養時における培養水および培養原水の水質分析は既報と同様⁷⁻¹⁰⁾、下水試験方法¹¹⁾に基づいて行った。全リン(TP)、全窒素(TN)、溶解性全リン(DTP)、溶解性全窒素(DTN)、リン酸イオン態リン($\text{PO}_4\text{-P}$)、アンモニア性窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)、亜硝酸性窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)、および硝酸性窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)の定量に関しては、連続流れ分析装置 TRAACS 2000 (Bran+Luebbe)を用いた。溶解性無機炭素(DIC)および溶解有機性炭素(DOC)に関しては、TOC-5000 および ASI-5000 ((株)島津製作所)を用いて分析した。このほか、アルカリ度(OH)、浮遊物質(SS)、水温、pHを測定した。また培養水槽内の藻類種の観察を行った。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。凝集水槽底部から回収した藻類の高位発熱量の定量を JIS M 8814 に基づき行った。培養期間中の平日1日につき1回、凝集水槽の底部に設けられたコックから、凝集、沈降した藻類を回収し、20 L プラスチック容器に移し、冷蔵保存した。2週間おきに、容器内の回収液の上澄みを捨て、沈降藻類の凍結乾燥、粉碎を行ったのち、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

培養期間中における2系列の培養水槽内の水、および供給される原水の水質分析結果の経時変化を図3-2に示す。6月18日にHRT4日の条件で水槽への原水の供給を開始した後、1週間程度で水槽内の水が緑色に変化し、藻類の増殖が確認された。同時に、原水に比べ培養水槽内の水の溶解性リン、溶解性窒素の値が減少した。藻類の増殖に伴い、これらの栄養塩が消費

され、藻類中に取り込まれることが示された。また、二次処理水を使用したため、窒素の多くは硝酸性窒素として存在している。藻類の株や栄養塩等を添加することなく、下水二次処理水のみ供給により藻類が増殖した。2系列の水槽のうち1系列において、7月24日から返送を開始した。8月7日の時点で返送ありの系列の方がSS(培養量)が少し増加した(原水中のSSはほぼ 0 mg L^{-1} であることから、SSは増殖した藻類の乾燥重量として考える)。8月13日に両系列とも攪拌を開始したところ、返送ありの系列は返送なしの系列に比べ、培養量が1.8倍増加し、返送なしの系列において溶解性リンの値が大きく上昇した(8月21日)。攪拌前には藻類が水槽内で不均一に増殖していたが、攪拌を行うことで水槽内の藻類存在の状態がより均一になり、培養量の少ない攪拌なしの系列ではリンの消費が低下し、また、沈降性の藻類の量が増加する傾向が見られた。このため、8月23日に返送なしの系列のHRTを8日に変更した。変更後は、再びリンの消費量が増加し、浮遊性の藻類が増加したが、返送ありの系列においても次第に培養量の減少、栄養塩の消費量の低減が見られるようになったため、10月2日にHRTを8日に変更した。HRT8日の条件であっても、特に10月30日以降は水温の低下に伴い培養量が大きく減少した。12月中旬から翌年1月まで、水の供給を停止し、回分培養を実施したが、培養量の増加は見られなかった。

培養水槽内の藻類種の同定、計数を行った結果を図3-3に示す。前年度までの、室内培養や20 L タンクによる屋外培養では、藍藻や種々の緑藻が多く観察されたが、本培養においては、緑藻であるオオキスティス科、セネデスムス科が優占した。8月の返送なしの系では、この2科の優先率は96%であったが、これを除く7~11月期のすべての系において99%を占めた。また、12月期は総細胞数が大きく減少した。返送なしの系では11月期に比べ総細胞数が1%以下に減少したが、珪藻であるニッチア科は110倍に増加した。緑藻、特にセネデスムス科の中にはバイオ燃料として有用な成分も含まれる^{12,13)}ことから、さらなる細胞数の増加を検討する必要があると考えられる。8月の返送なしの系において細胞数が大きく減少しているが、これは前述の攪拌によるリンの消費の低下に起因しているものと考えられる。

凝集水槽から回収した藻類の高位発熱量の定量を行った。前述のとおり、凝集水槽底部からの回収物を2週間おきに乾燥させ、粉碎したのち定量した。結果

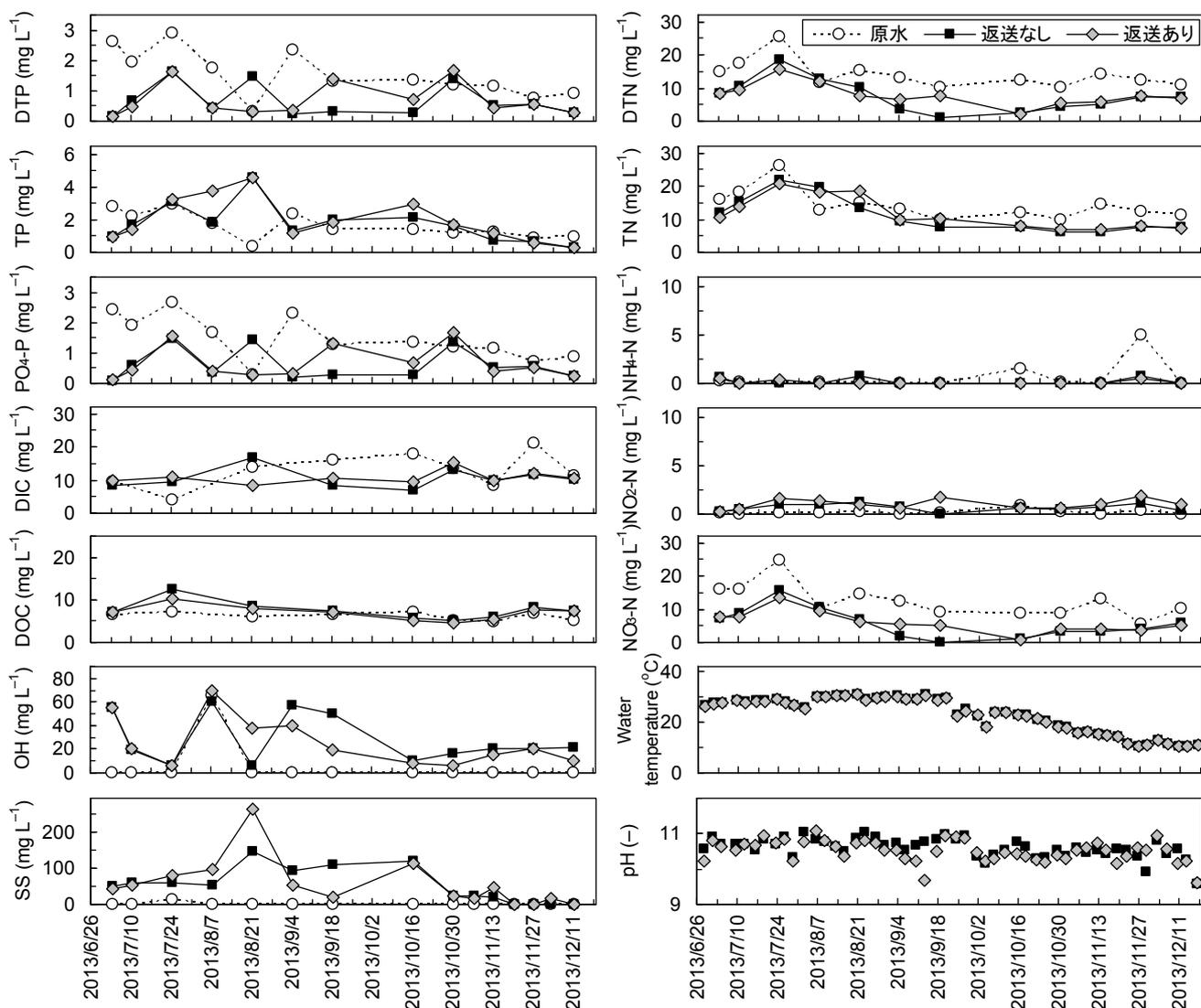


図3-2 培養期間中における培養水槽内の水・供給される原水の水質の経時変化

を図3-4に示す。7月24日から9月18日に乾燥させた藻類の定量結果の平均値(返送なし、ありでそれぞれ5回定量)を示した。さらに既報の^{7,9)}、2Lフラスコによる室内培養藻類や20Lタンクによる屋外培養藻類の定量結果も併せて示した(いずれもHRT4日、二次処理水による培養である)。前年度までの培養と比べ、本年度の380L培養では高位発熱量が低下した。20Lタンクによる二次処理水培養では、HRTを4日から10日に長くすることにより発熱量が1.3倍増加することを報告した⁸⁾。また、2Lフラスコによる培養では、流入下水(固形分を排除した上澄み)を用いることにより 25000 kJ kg^{-1} の高位発熱量を達成した^{7,9)}。本年度は、培養水中の栄養塩が枯渇しない状態での培養を試みたが、発熱量は減少する結果となった。今後は、培養水の種類やその供給速度、攪拌速度といった諸条件を見直し、さらに発熱量の高い藻類の培養を検討する必要

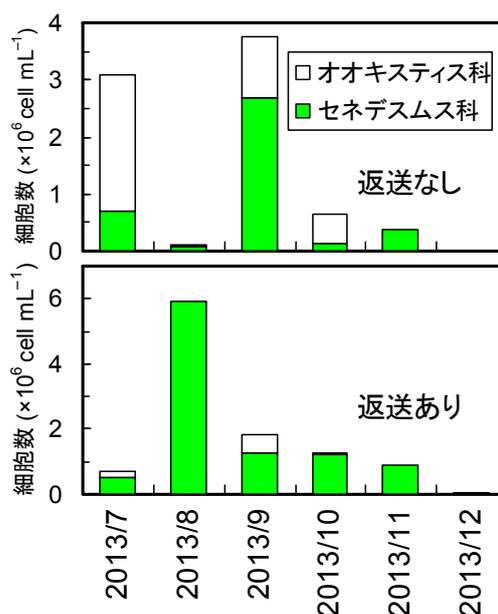


図3-3 2次処理水培養水槽内の藻類

があると考えられた。さらに熱的特性とは別に、培養藻類の嫌気性消化への利用に関する検討も行った。結果は 6.1 低炭素型水処理・バイオマス利用技術の開発に関する研究に記述されている。

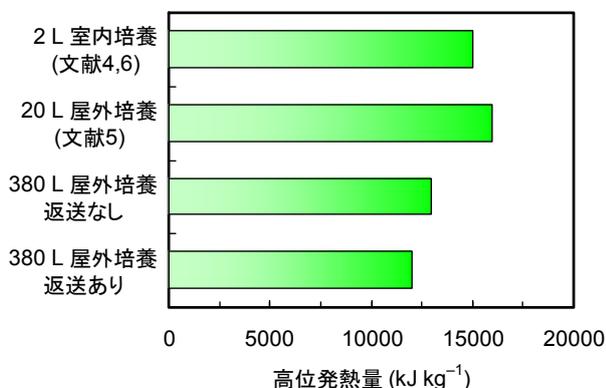


図 3-4 培養藻類の高位発熱量

4. 下水培養藻類の活性汚泥による回収

排水処理の一つに、High Rate Algal Ponds (HRAP)がある。HRAPは、滞留時間2-8日間、水深0.2-1mで継続的に攪拌されたポンドであり、藻類の光合成による酸素供給によって、排水中の溶解性有機物が従属栄養細菌によって好気分解するのを促進する方法である¹⁴⁾。HRAPによって得られた藻類は、嫌気性消化によりエネルギー化されることが検討されている¹⁵⁾。しかし、藻類は沈殿しにくいいため、藻類の除去効率が悪いことが、HRAPの課題の一つである。

一方で、活性汚泥は、有機物等を吸着・摂取することが知られている¹⁶⁾。HRAPで培養された藻類が活性汚泥により効果的に吸着・摂取され、活性汚泥と共に沈殿することにより、除去される可能性が考えられる。

そこで、本研究の目的は、HRAPと活性汚泥を組み合わせた処理方法の開発の可能性を評価するため、簡易試験により、HRAPで培養された藻類の活性汚泥による除去効果を明らかにすることである。試験では、藻類の量を示す指標としてクロロフィルaを使い、活性汚泥とHRAP試験装置の処理水を用いたバッチ試験により、曝気時間と活性汚泥濃度の観点から、評価した。

4.1 曝気時間が下水培養藻類の除去に与える影響

4.1.1 試験方法

曝気時間と上澄みに残留するクロロフィルaの関係を把握するため、藻類培養液 100mL に、活性汚泥

100mLを混合し、ブロワーを用いて異なる曝気時間、曝気した後に、容量200mLのメスシリンダーで30分間静置させて上澄み50mLを採取し、水質を分析した。試験の様子を図4-1に示した。曝気時間は、10分、30分、2時間、4時間とした。藻類培養液は、HRAP(滞留時間8日、水深0.2m、容量380L)と沈殿池(滞留時間約16時間、容量約32L)で構成されたHRAP試験装置の処理水を用いた。そのため、処理水には、直径数十 μm 以下の沈殿しにくい藻類が多く含まれていた。HRAPには、実際の下水処理場に流入する下水を実験用の標準活性汚泥装置によって処理した二次処理水を供給した。活性汚泥は、同じ下水を処理している別の標準活性汚泥装置から採取し、30分間静置した後、半分の上澄みを取り除き、約2倍に濃縮したものを用いた。実験は、系列毎に異なる日にHRAP試験装置の処理水や活性汚泥を採取し、実施した。また、各系列において、対照系として、活性汚泥100mLの代わりにイオン交換水100mLを用いて、10分間曝気した試料も同様に調査した。



図 4-1 試験の様子（藻類培養液と活性汚泥を混合し、曝気している）

4.1.2 水質分析

水質分析は採取した試料の上澄み中のクロロフィルa濃度と濃縮活性汚泥の浮遊物質(MLSS)を測定した。各系列に添加した濃縮活性汚泥のMLSSは表4-1のとおりであった。クロロフィルaの分析は、分光光度計(島津製作所株式会社、Spectrophotometer UV-160)を用い、河川水質試験方法(案)の三波長吸光度法に

表 4-1 添加した濃縮活性汚泥の MLSS

系列名	MLSS(mg/L)
1	3,800
2	2,800
3	3,400

従った。MLSS は、下水試験方法の遠心分離法に基づき、測定した。

4.1.3 結果と考察

曝気時間と上澄み中のクロロフィル a 濃度の関係を図 4-2 に示す。図中の曝気時間 0 分の点は、参考として、活性汚泥の代わりにイオン交換水を添加した試料の試験結果を示している。本試験より、HRAP 処理水と活性汚泥を混合し曝気し、静置することで、上澄み中のクロロフィル a は減少し、曝気時間が長いほど、その量は減少する傾向を示した。10 分より長く曝気した試料では、上澄み中のクロロフィル a 濃度は、曝気時間が長いほど、低かった。曝気時間 10 分から 30 分までは、それ以後に比べて、時間当たりのクロロフィル a の減少量が大きかった。なお、系列 1 の曝気時間 30 分の試料は測定しなかった。

HRAP 処理水に活性汚泥を加えて初めの 10 分間の減少量が大きい系(系列 1 と 3)と、ほぼ変わらない系(系列 2)があった。一般的な下水からの活性汚泥による有機物の除去では、接触後の短時間においてその多くが除去される現象(初期吸着)が知られている¹⁶⁾。例外も見られたが、藻類についても、初期吸着が生じる場合があった。

本試験より、活性汚泥により下水培養藻類を除去可能であることが明らかになり、HRAP と活性汚泥を組み合わせた方法が有用となりうることが示唆された。活性汚泥との組み合わせは、直列(HRAP の後に、活性汚泥)や並列(HRAP と異なる系の活性汚泥の活用)などの配列や曝気時間の変更など、多数の組み合わせが考えられる。本試験では、並列の活性汚泥による試験を行い、曝気時間の影響を受けることが示され、また、初期吸着現象がみられた。この結果から、一般的な標準活性汚泥法のように数時間かけた生物反応による除

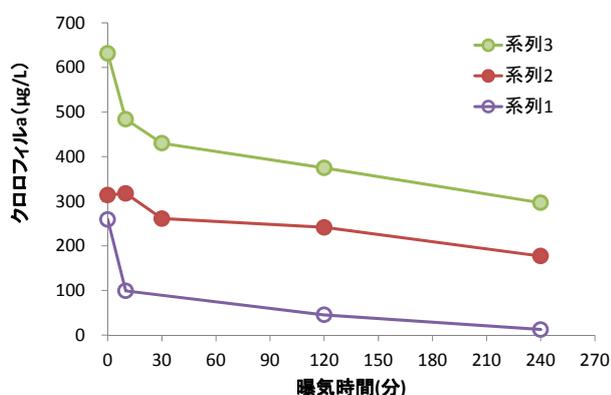


図 4-2 曝気時間と上澄み中のクロロフィル a 濃度の関係

去だけでなく、初期吸着のみを期待する活性汚泥との短時間の接触と組み合わせた方法も有用となりうることを示唆された。

4.2 活性汚泥濃度が下水培養藻類の除去に与える影響

4.2.1 試験方法

活性汚泥濃度の違いが、下水培養藻類の除去に与える影響を調べるため、HRAP 試験装置の処理水 100mL にイオン交換水で希釈されて濃度の異なる活性汚泥を 100mL 添加して、マグネチックスターラーで 10 分間攪拌して 30 分間静置した後、上澄みのクロロフィル a 濃度を測定した。水質の分析方法は、前節と同様とした。活性汚泥は、前節と同様に実下水を連続的に処理している標準活性汚泥装置から採取し、約 2 倍に濃縮して使用した。添加した活性汚泥の濃度は、3,100、1,600、780、390mg/L とした。さらに、活性汚泥 0mg/L に相当する試料として、活性汚泥の代わりにイオン交換水 100mL を添加し、試験した。

4.2.2 結果と考察

結果を図 4-3 に示す。図中の MLSS が 0mg/L の点は、活性汚泥の代わりにイオン交換水を添加した試料の試験結果を示している。HRAP 試験装置の処理水と活性汚泥の混合液中の活性汚泥濃度が高いほど、その混合液の上澄み中のクロロフィル a 濃度は低かった。除去量はおおよそ活性汚泥の量に比例することが示された。

HRAP と活性汚泥を組み合わせた方法の検討にあたり、本実験より、藻類と接触する活性汚泥量が多い方が効率的であることが示され、濃度を高くして活性汚泥を保持する方法や、濃縮された汚泥との接触を行う

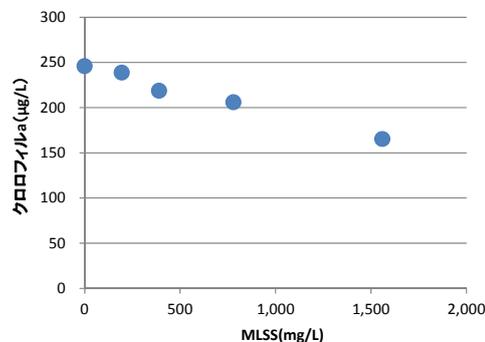


図 4-3 HRAP 試験装置の処理水と活性汚泥の混合液中の活性汚泥濃度とその混合液の曝気・静置後の上澄み中のクロロフィル a 濃度

方法などが有用となりうることが示唆された。

5. 下水中の有用元素のインベントリ整備

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。リンは下水中に多く含まれることから、本研究課題でもその回収方法について検討した結果をここまでで示した。しかし、下水中のリンの含有量や、下水処理工程において多くのリンが移行、集約されることが予想される下水汚泥焼却灰中のその含有量に関する最近の全国的な情報は少ない。

当チームでは、全国約 85 の処理場を対象にアンケート調査を行い、全国の下水汚泥焼却灰の元素組成をまとめ¹⁷⁾、全国の焼却灰の中にはリン鉱石中のリン含有率(27~37%-dry)¹⁸⁾に匹敵するものも含まれることを示した。今年度はさらに下水流入水および焼却灰中のリン含有特性について整理した。

図 5-1 には全国の下水流入水中のリン酸イオン態リン濃度のヒストグラム、図 5-2 には全国の下水汚泥焼却灰中のリン含有量(P₂O₅ 換算値)のヒストグラムを示した。それらの全国平均はそれぞれ 4.47 mg L⁻¹、19.9%-dry であった。日本におけるリンの輸入量は 1 年あたり 15 万 7 千トンである¹⁹⁾。さらに下水道統計²⁰⁾に示される全国の下水流入量および焼却灰発生量を用いて計算すると、日本全国の下水流入水に含まれるリンは、日本におけるリンの全輸入量に対して 42%(重量比)を占めることが示された。また、全国の下水汚泥焼却灰に含まれるリンは、全輸入量に対して 17%(重量比)を占めることがわかった。流入下水中に含まれる 4 割のリンが焼却灰に移行することが示された。下水中には多量のリン資源が含まれることが明らかとなるとともに、下水処理工程におけるリンの集約・移行特性をさらに検討したうえで、効率的なリンの回収技術を提示していくことが必要であると考えられた。

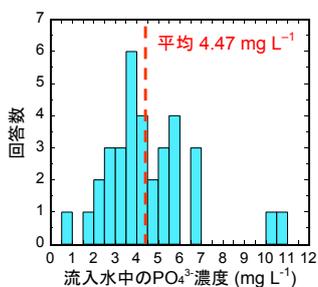


図 5-1 全国の下水流入水中のリン酸イオン態リン濃度

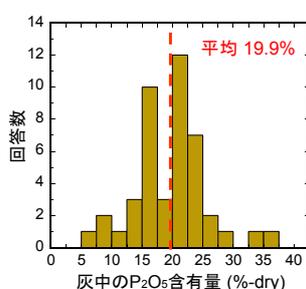


図 5-2 全国の下水汚泥焼却灰中のリン含有量(P₂O₅換算値)

6. 嫌気性消化液の肥料としての評価

6.1 方法

「低炭素型水処理・バイオマス利用技術の開発に関する研究」で対象としている、処理場 A の消化液および反応器 1 の消化液を対象として、肥料としての評価に関する分析を、肥料取締法に基づき行った。反応器 1 からの毎日の引き抜き量は、分析に必要な量と比べて少ないので、経過日数 800 日前後の約 1 ヶ月間で引き抜いた消化汚泥を冷蔵庫(4℃)で保管しまとめて分析した。処理場 A の消化汚泥は、同時期に現場で 1 回採取したものである。基礎性状および有害成分は、昭和 48 年環境庁告示第 14 号に従い分析した。溶出試験は、昭和 48 年環境庁告示第 13 号により行った。

6.2 結果と考察

肥料としての基礎性状分析結果を表 6-1 に示す。%wet 単位で表示している項目については、濃縮した影響で高い値が示されている。%dry 単位で表示している項目についてはそれほど大きな差が無かった。特に有機物割合や高位発熱量はほとんど同じであり、濃縮した基質を嫌気性消化した場合でも、基礎的な性状への影響は少ないことが示されている。

肥料としての有害成分分析結果を表 6-2 に示す。一部の項目では濃縮した基質を嫌気性消化することにより高い値で検出されていた。1、2-ジクロロエタンやシアン化合物など 24 項目を測定した溶出試験でも、同様の傾向が見られた。混合汚泥の濃縮操作を行う際に、固形性成分が濃縮されるのに対して、溶解性成分は濃縮されないため、各物質の存在状態によって濃縮効率は一定でない。ただし、いずれも基準値未満であり、高濃度化した場合でも、肥料としての活用に特に問題

表 6-1 肥料としての基礎性状分析

		反応器1	処理場A
水分	%wet	94.7	98.7
窒素全量	%wet	0.637	0.197
リン酸全量	%wet	0.277	0.155
カリウム全量(加里全量)	%wet	0.025	0.018
カルシウム全量(石灰全量)	%wet	0.103	0.034
亜鉛全量	%wet	0.0044	0.0006
銅全量	%wet	0.0030	0.0007
炭素窒素比	-	7.2	6.8
灰分	%dry	22.4	24.1
pH	-	8.0	8.1
電気伝導率	mS/cm	11.9	6.5
アンモニア性窒素	%wet	0.283	0.108
硝酸性窒素	%wet	0.001未満	0.001未満
マグネシウム全量(苦土全量)	%dry	0.729	1.28
有機物	%dry	77.6	75.9
油分	%dry	0.33	0.12
高位発熱量	KJ/kg	17,900	17,900

表 6-2 肥料としての有害成分分析

		反応器1	処理場A	基準値
ヒ素全量	%dry	0.00070	0.00067	0.005
カドミウム全量	%dry	0.00012	0.00013	0.0005
水銀全量	%dry	0.0000992	0.000108	0.0002
ニッケル	%dry	0.0016	0.0005未満	0.03
クロム全量	%dry	0.0146	0.0005未満	0.05
鉛全量	%dry	0.0032	0.0023	0.01

はないことが確認できた。

7. まとめ

本研究では下水脱水分離液からのリン回収、下水を用いた藻類培養と回収の技術及び下水中有用元素のインベントリ分析と肥料利用の評価について検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 下水脱水分離液の白金コーティングチタン電極を用いた電気分解により、ヒドロキシアパタイトが直接合成され、肥料として使いやすい形でリンを回収することができた。また、析出物の総重量、析出物中のリンおよびカルシウムの含有量は、脱水分離液中のカルシウム濃度に依存することが明らかとなった。
- 下水処理場実施に380 L規模の培養水槽を設置し、下水二次処理水を用いた藻類培養を試みた結果、藻類の株や栄養塩等を添加することなく、下水二次処理水のみでの供給により藻類が増殖し、藻類増殖に伴い、リンや窒素が消費され藻類中に取り込まれた。緑藻であるオオキスティス科、セネデスムス科が優占した。
- 培養藻類の回収については、活性汚泥を用いることで除去可能であり、特に、初期吸着の寄与が大きいことが分かった。
- 全国処理場を対象としたアンケート調査を実施し、流入下水中のリン及び焼却灰中のリンは、日本のリン全輸入量に対して、それぞれ42%(重量比)及び17%(重量比)を占めることがわかった。また、肥料取締法に基づき消化汚泥を分析したところ、肥料としての基準値を満たしていた。

今後は、電気分解によるリン回収では、電極面積や供給量の最適化により、回収率を向上させる必要があり、また、藻類培養については、培養水の種類やその供給速度、攪拌速度といった諸条件を見直し、藻類バイオマスをエネルギー利用するうえでの最適化を図ること、藻類回収では、汚泥への吸着の影響因子を明らかにし、初期吸着量を増やす試みが重要であると考えられた。

参考文献

- 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
- 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
- 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
- Yusuf Chisti: Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 25, 294-306, 2007
- 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
- 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
- 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
- 内田勉、井上研一郎、桜井健介：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24年度下水道関係調査研究年次報告書集、土木研究所資料4275号、9-14、2013
- K. Inoue, T. Uchida, Microalgae cultured by sewage and organic constituents, *Chemosphere*, 93, 1442-1445, 2013
- K. Inoue, T. Uchida, Culture of Microalgae from Sewage Effluent, *Chemical Engineering & Technology*, 36, 2169-2173, 2013
- 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-、社団法人日本下水道協会
- 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
- Luisa Gouveia, Ana Cristina Oliveira: Microalgae as a raw material for biofuels production, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 36, 269-274, 2009
- Andy Shilton: *Pond treatment technology*, IWA publishing, 2006
- 宮本豊尚、岡本誠一郎：藻類を用いたメタン発酵の可能性検討、第47回下水道研究発表会講演集、453-455、2010
- 社団法人日本下水道協会発行：下水道施設計画・設計指針と解説 後編2009年版、2009
- 独立行政法人土木研究所：下水灰の有効利用に関するアンケート調査報告書、土木研究所資料 第4243号、2012
- 大竹久夫編著：リン資源枯渇危機とはなにか リンはい

のちの元素、阪大リーブル [029]、2011

19) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：鉱物資源マテリアルフロー2011 45.リン (P)、405-410、2012

20) 公益社団法人日本下水道協会：下水道統計(平成 23 年度版)CD-ROM 付(第 68 号)、2013

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 : TSUMORI Jun, INOUE Kenichiro,
HIDAKA Taira, SAKURAI Kensuke

Abstract: Electrolysis of centrate using a platinum coated titanium electrode succeeded to directly synthesize the hydroxyapatite, which is useful as fertilizer. Culture of microalgae using the secondary treated effluent was demonstrated with 380 liters-scale culture reactors, which was set in a wastewater treatment plant in operation. It was cleared that microalgae could be cultured only with the secondary treated effluent, and nitrogen and phosphorus were removed from the effluent by microalgae intake. In addition, green algae *Monoraphidium* sp. and Scenedesmaceae dominated the cultured microalgae. Recovery of microalgae was possible with the activated sludge, and the adsorption of microalgae onto the sludge largely contributed to the recovery. Based on the nationwide questionnaire of wastewater treatment plants in Japan, it was found that phosphorus amount in the influent wastewater and incineration ash accounted for 42% and 17% (weight base), respectively, of the total amount of import in Japan. Heavy metal concentrations in tested digested sludge met the standard qualities of the Fertilizer Control Act of Japan.

Key words: electrolysis, culture of microalgae, inventory assessment, safe assessment