

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：材料資源研究グループ

研究担当者：南山瑞彦、高部祐剛

【要旨】

白金コーティングチタン電極を用いた電気分解により、消化脱離液からのリン回収率 41%および回収析出物でのリン含有率 160 mg-P/g を達成し、回収リン資源の肥料利用の可能性を示した。エネルギー生産を目的として下水処理水を用いた土着藻類培養を実施し、屋外連続培養で SS 培養量 12.9 g/m²/day、高位発熱量 16.4 kJ/g を達成した。また、藻類増殖を表現する数理モデルを構築し、処理場へのモデルの適用手法を示した。全国処理場へのアンケート調査により、焼却灰の可溶性リン供給のためのリン資材としての利用可能性を示した。

キーワード：電気分解、リン回収、土着藻類培養、再生可能エネルギー、焼却灰、肥料

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、「高濃度栄養塩含有物質からの資源回収・利用技術の開発」、藻類による資源生産システムの開発、「下水中の有用元素のインベントリ整備」、「回収・生産した資源の有効利用のための安全性評価方法の開発」を行った。

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

下水道には、リンが豊富に存在することが広く知られており、下水道からのリン回収によるリン資源確保への貢献が期待されている。一方で、リン回収におけるコスト、安定的な取引先の確立といった課題が存在し、広く普及に至っていないのが現状である。

これまでのリン回収技術として MAP (リン酸マグネシウムアンモニウム)法や Hap (ヒドロキシアパタイト)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 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 として結晶物を取り出すことができる。

一方で、電気分解 (以下、電解と記す)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ても 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の取り出しが可能であることが報告されている²⁾。

本研究では、下水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 (以下、消化脱離液と記す)、および汚泥濃縮過程での分離液 (以下、濃縮分離液と記す)を電解することで得られるリン等の回収物の組成と量を調べた。

2.1 方法

2.1.1 濃縮分離液の電解

図 2-1 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。白金コーティングチタン電極 (以下、電極と記す)板 (図 2-2)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濃縮分離液の上澄み 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。容器内の濃縮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、MgSO₄・7H₂O を濃縮分離液の上澄みに 0.25

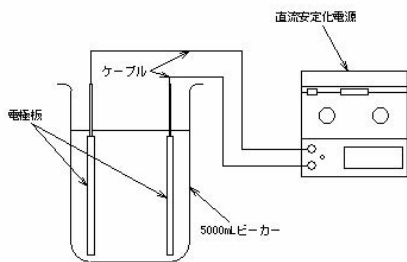


図 2-1 電気分解試験装置の概要

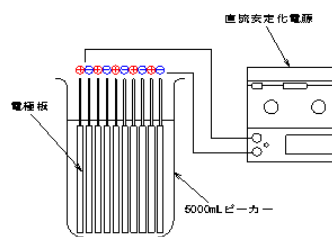


図 2-3 実験装置概要

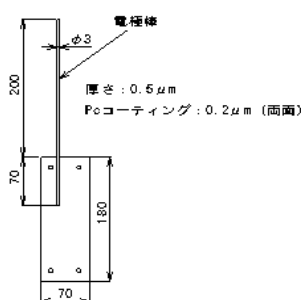


図 2-2 電極板外形図

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。

次に、同様の実験系において、電流を 5 A に設定し電流一定で 4 日間 (96 時間) 通電した。容器内の濃縮分離液の上澄みは、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、濃縮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。

2.1.2 消化脱離液の電解

図 2-3 に実験装置概要を示す。実験には 5 L 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脱離液の上澄みを試料とした。条件は表 2-1 に示すように消化脱離液のみの条件、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、転極 (陽極と陰極を逆に接続) により剥離させた。転極の時間は約 3 時間とした。

次に、5 L ビーカーに、実消化脱離液をそのまま注ぎ、電極板 2 枚 (1 cm 間隔) を 1 組とした電極セットを計 4 組配置した。各電極セットにおいて、片側の電極が陽極、もう片側が陰極となるように直流電流 (4A) を各電極セットに流した。電流を 3 時間流した後、電流の向きを変え転極させ、そのままの状態でも 3 時間通電した。最後に、再度転極し、10 分間通電した。

実験前の実消化脱離液中の全リン (TP) および溶存態リン (DTP) を測定し、懸濁態に含まれるリンを TP と DTP の差から算出した。実験終了後は、表層水 1L を採取し、ここに含まれる懸濁態を「懸濁態 (浮上)」と定義した。また、表層水 1 L 以外の試料に含まれる懸濁態を「懸濁態 (沈殿)」と定義した。それぞれの懸濁態に含まれるリンを TP と DTP の差から算出した。また、各試料の懸濁物質 (SS) を測定した。

TP および DTP は HACH の全リン測定キット (HACH1471) を用いて測定し、SS は、Standard method³⁾ に従って測定した。

2.1.3 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、汚泥の可溶化が促進されるの

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		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

	pH	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

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。

図 2-4 に下水汚泥連続実験装置概要を示す。実験装

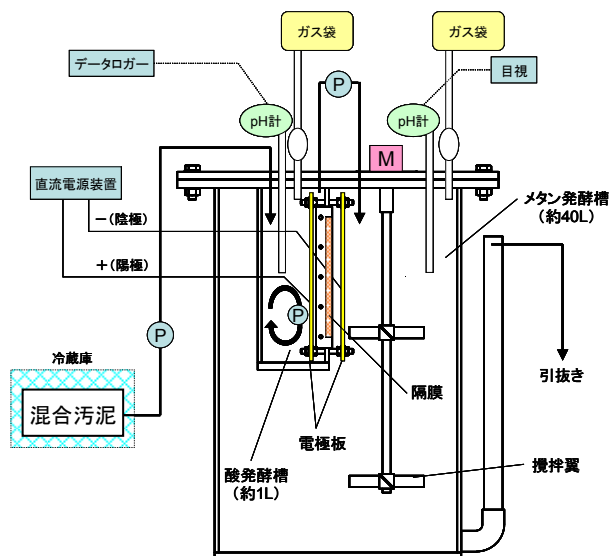


図 2-4 下水汚泥連続実験装置概要

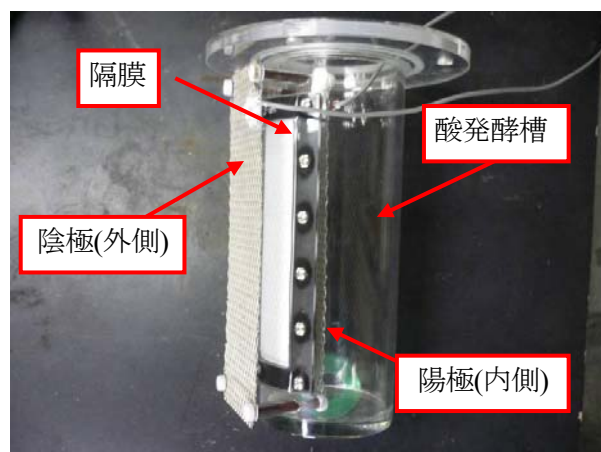


図 2-5 電解部写真

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 2-5 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せた。

2.2 結果

2.2.1 濃縮分離液の電解

図 2-6 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、濃縮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濃縮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。電極に鉄を適用した場合、析出物としてリン酸鉄が得られることが報告されている⁴⁾。一方で、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 $MgCa_2(PO_4)_2(H_2O)_2$ 、 $Ca_2P_2O_7$ 、 $Ca_5F(PO_4)_3$ の形で回収され、電極に鉄を用いた場合は異なることが明らかとなった。また、濃縮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 2-7)。回収率は、濃縮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。

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 2-8 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 2-9 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、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 2-8 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。

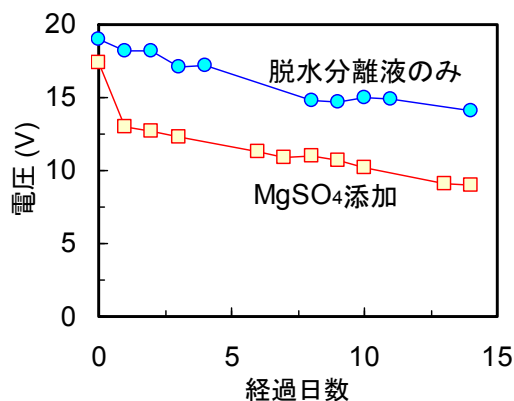


図 2-6 電気分解中の電圧の変化

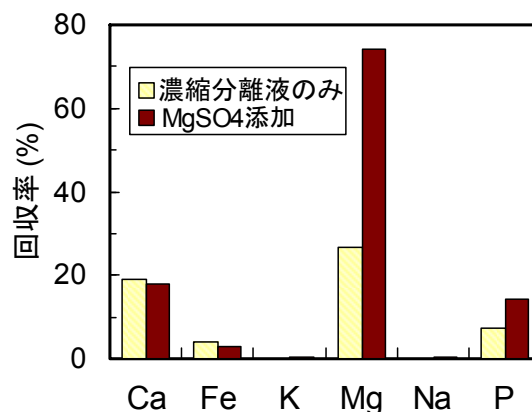


図 2-7 濃縮分離液上澄みに対する析出物中の元素の回収率

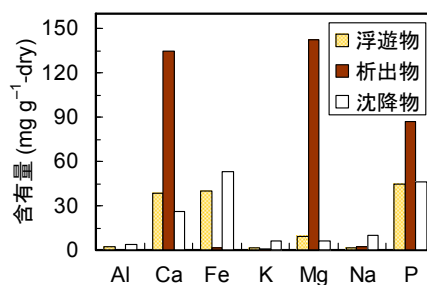


図 2-8 回収物の元素組成

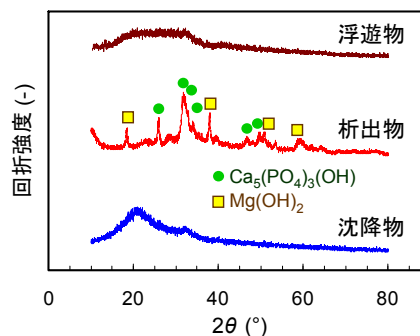


図 2-9 回収物の X 線回折

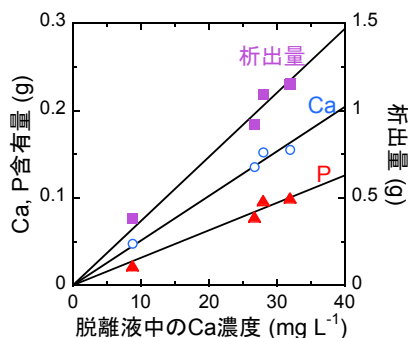


図 2-10 析出量と濃縮分離液中のカルシウム濃度の関係

さらに、異なる元素組成の濃縮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。これらの重量を濃縮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 2-10)。ヒドロキシアパタイト中のカルシウムとリンのモル比は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。

2.2.2 消化脱離液の電解

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 2-11 に沈降物中の金属類含有量、図 2-12 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 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 MAP 主体

表 2-3 結晶物重量測定結果

		(g)			
		浮上物	沈降物	析出物	沈降物+析出物
No.1	脱離液 上澄み	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	脱離液 上澄み+Mg添加	0.0654	0.5123	0.0679	0.5802
No.5	脱離液 上澄み+貝殻	0.0071	0.1152	0.0409	0.1561
No.6	脱離液 上澄み+落葉	0.0199	0.1842	0.0470	0.2312
No.7	脱離液 上澄み+茶かす	0.0373	0.0729	0.2055	0.2784
No.8	脱離液 上澄み+コーヒーかす	0.0379	0.1213	0.0130	0.1343
No.9	畜産排水				
No.10	脱離液 上澄み+畜産排水	0.2221	0.0696	0.0696	0.1392

表 2-4 リン回収率

		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	脱離液 上澄み	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	脱離液 上澄み+Mg添加	209.0	78.9	9.4	88.3	37.8	4.5	42.3
No.5	脱離液 上澄み+貝殻	377.0	11.7	4.9	16.6	3.1	1.3	4.4
No.6	脱離液 上澄み+落葉	370.5	21.1	2.8	23.9	5.7	0.7	6.4
No.7	脱離液 上澄み+茶かす	340.0	10.7	24.8	35.6	3.2	7.3	10.5
No.8	脱離液 上澄み+コーヒーかす	332.0	9.1	0.4	9.5	2.7	0.1	2.8
No.10	脱離液 上澄み+畜産排水	321.0	4.8	12.3	17.1	1.5	3.8	5.3

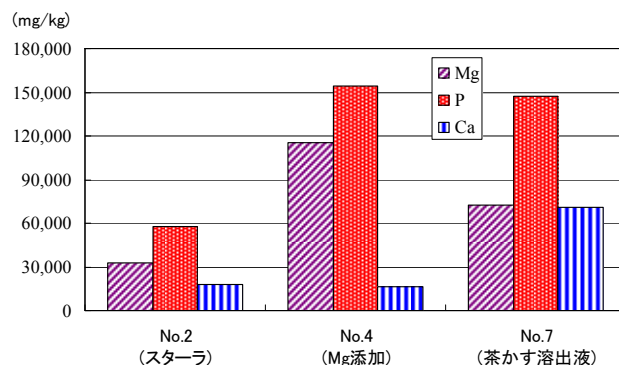


図 2-11 沈降物金属類含有量

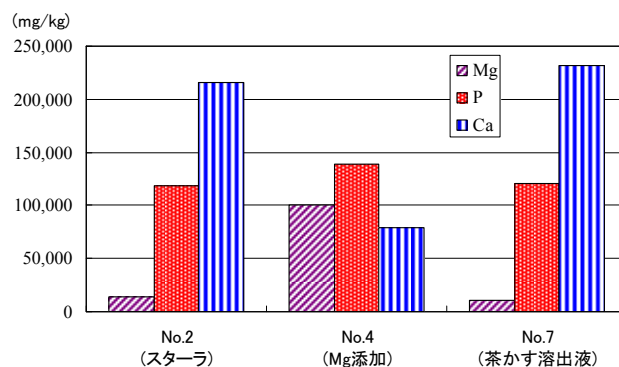


図 2-12 析出物金属類含有量

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 Hap 主体の結晶物が生成されていることが推測される。

次に、消化脱離液をそのまま用いて電解を行った実験系における、実験開始前と実験開始後のビーカー内でのリンの存在実態について、図 2-13 に示す。

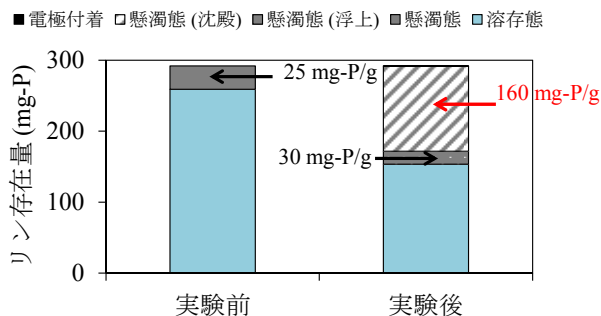


図 2-13 電解前後でのリンの存在実態

実験開始前は、系内での 11% のリンが懸濁態リンとして存在していたが、実験終了後は、47% のリンが懸濁態リンとして存在し、割合が増加した。これは、電解により溶存態リンが析出し、かつ転極により、リンを含む析出物が液中に懸濁物として剥離した結果であると考えられる。以下の式(2-1)を用いて電解によるリン回収率を算出した結果、リン回収率は 41% となった。

$$\text{リン回収率 (\%)} = \frac{(\text{実験後の系内の懸濁態リン量 (mg-P)}) - (\text{実験前の系内の懸濁態リン量 (mg-P)})}{\text{実験前の系内の溶存態リン量 (mg-P)}} \times 100 \quad (2-1)$$

本実験においては、理論的に約 10 L/h の気体 (酸素+水素) が電解により発生するが、消化脱離液に元々含まれていた懸濁態は、この発生したガスにより水面に浮上する一方で、電極より剥離した析出物は、ガスの発生にかかわらず、ピーカーの底に沈殿することを目視で確認した。結果として、消化脱離液に元々含まれていた懸濁態と電極による析出物が分離され、析出物を多く含む懸濁態 (沈殿) でのリン含有率が 160 mg-P/g と高いことが明らかとなった。なお、懸濁態 (沈殿) の肥料利用の可能性については、第 5 章において検討を行っている。

2.2.3 下水汚泥の消化工程と電解のハイブリット

図 2-14 に pH の推移を示す。実験開始から 1 月 31 日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、メタン発酵槽では除々に上昇した。

図 2-15 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 2-16 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

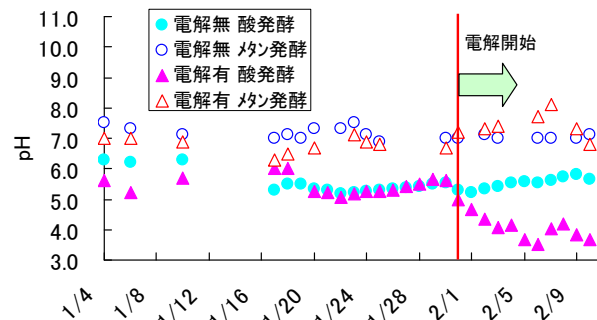


図 2-14 pH の推移

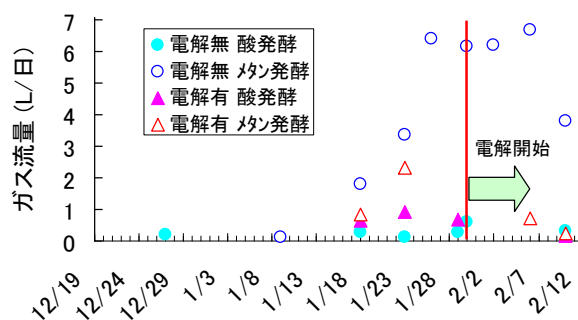


図 2-15 ガス発生量の推移

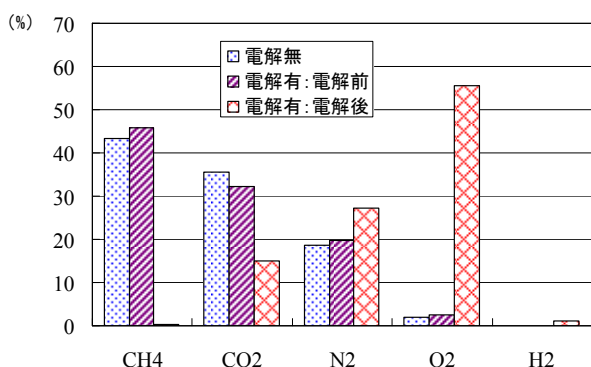
により陽極から O₂ が発生したためである。メタン発酵槽については電解開始後からわずかではあるが H₂ が検出された。これも電解により陰極から H₂ が発生したためである。

表 2-5 に COD_{Cr} 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全固形物濃度が上昇し、COD_{Cr} の値も上昇している。よって滞留時間を 1 日として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 10,500 mg/L 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。電解開始後も有機酸は減少し、安定した値を示していた。

(a) 酸発酵槽



(b) メタン発酵槽

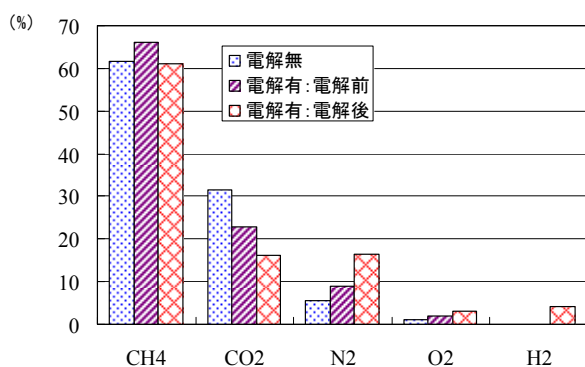


図 2-16 ガス分析結果

表 2-5 CODcr 分析結果

	(mg/L)			
	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

図 2-17 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 から 270 mg/L 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 2-18 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 48,000 mg/kg 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。

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

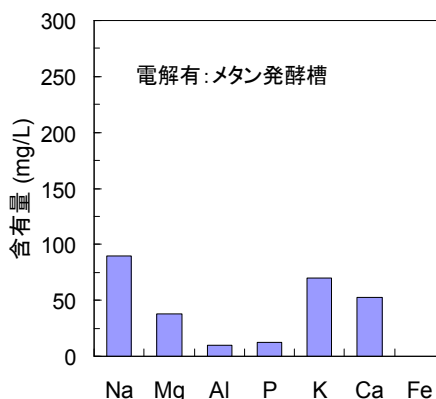
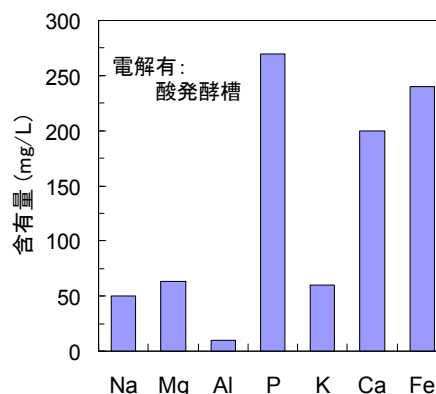


図 2-17 連続実験装置槽内溶解性金属類元素

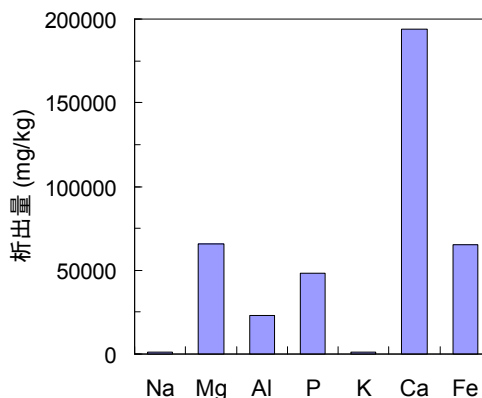


図 2-18 析出物金属類元素

2.3 まとめ

本章では、濃縮分離液、消化脱離液を対象として、電解法によるリン回収手法の検討を行った。白金コーティングチタン電極による電解により、リンがヒドロキシアパタイトの形で回収されることが分かった。また、実消化脱離液中溶存態リンについて、電極法によりリン回収率41%を達成した。また、電解により発生する気体により、消化脱離液に元々含まれていた懸濁態は、水面に浮上する一方で、電極より剥離した析出物は実験系の底に沈殿し、結果として、電極での析出物を、リン含有率160 mg-P/gの沈殿物として回収できることを示した。

3. 藻類による資源生産システムの開発

化石燃料の枯渇への懸念、化石燃料利用にとまなう地球温暖化を背景に、再生可能エネルギーの利用が推進される現代において、藻類を用いたエネルギー生産に大きな注目が集まっている。近年では、都市下水や工場排水に豊富に含まれる窒素、りんといった栄養塩を用いた藻類培養の試みを実施されてきている^{5),6)}。日本のように下水道システムが広く普及している国々では、処理プロセスを経た処理水に含まれる栄養塩や、焼却炉や消化ガス由来CO₂といった下水処理場が有する資源および下水処理場でのストック(土地、施設)を活用した藻類培養によるエネルギー生成が期待される。

既往研究において^{7),8)}、ボトリオコッカスやクロレラといったオイル含量の高い特定藻類を対象に、下水処理水を用いた培養がラボレベルで実施されているが、これら特定の藻類の培養は、実環境下での適用性に課題が残る。

そこで、本研究では、特定藻類の接種は行わず、下水処理水を直接培養液として用い、与えられた環境条件で優占する土着藻類(以下、藻類と記述)の培養技術の確立および培養藻類のエネルギー利用手法の検討を目的とした。

3.1 方法

3.1.1 室内実験

A 下水処理場の処理水(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)、Japan)に2.0L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 μmol/m²/s)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。

水理的滞留時間(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(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・曝気いづれもなしの4条件で試験した。

各態窒素{全窒素(TN)、溶存態全窒素(DTN)、NH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻}、各態リン{全リン(TP)、溶存態全リン(DTP)、PO₄³⁻}、無機炭素(IC)および全有機炭素(TOC)、懸濁物質(SS)、クロロフィルaおよびb、ならびに重金属類の測定を行った。また、藻類種の同定・計数を行った。

CO₂添加条件を最適化するために、別途の室内実験を行った。藻類の培養は、B下水処理場の処理水を用いた。B下水処理場の実流入下水を活性汚泥法処理装置(曝気槽容量:100L、HRT:6時間)を用いて処理し、50L容の最終沈殿池の上澄みを採取し、藻類培養に用いた。培養実験は、人口気象器(LPH-350SP、日本医化器械製作所、Japan)内で実施し、気温および光量子束密度をそれぞれ25°Cおよび130 μmol/m²/sに設定した。明/暗の時間は、それぞれ12時間とした。4つの三角フラスコに処理水をそれぞれ3.0L入れ、HRTが4日となるように、0.75L/日でフラスコ内培養水と処理水を交換した。一般的に、微細藻類の増殖に関する至適pHは7-9であるため⁹⁾、3つのフラスコには、培養水のpHが6.7-7.0(リアクターA)、7.7-8.0(リアクターB)、8.9-9.0(リアクターC)となるように、市販のCO₂(純度:99.95%)を添加した。残り1つのリアクター(リアクターD)には、CO₂を添加しなかった。リアクターA、BおよびCでの培養水のpHは、pHコントローラ(NPH-660NDE、日伸理化、Japan)で調整した。培養水でのSSおよび高位発熱量を測定した。

3.1.2 20L容培養装置を用いた屋外培養

藻類の屋外培養を、B下水処理場で、2012年7月か

ら12月に行った。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日となるように処理水の交換量を調節した。

培養時における培養水に含まれるDTP、DTNの分析を行った。また、培養終了後、藻類種の同定・計数を行った。さらに、藻類の高位発熱量の定量を行った。

3.1.3 380L 容培養装置を用いた屋外培養

2013年および2014年に、B下水処理場の屋外に設置したRaceway型380L培養装置に連続的に処理水を流入させ、藻類培養を行った。

図3-1に示すように、水深0.25m、容量380LのRaceway型培養水槽内で藻類が培養され、ここから流出する藻類を含む培養水は、後段側に接続された容量32L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培養装置を2系列設置した。実流入下水を標準活性汚泥法処理装置(容積:100L、HRT:6-8時間)で連続的に処理し、50L容の最終沈殿池の上澄みを採取し、藻類培養に用いた。

まず、2013年6月から2014年1月までの間、藻類の返送の有無が藻類培養特性に与える影響を把握した。2つの培養装置に、6月18日にHRT4日(流入速度約64 mL/min)の条件で、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、馴致を行った。また、2系列の培養装置のうち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(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、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であり、凝集水槽から培養水槽への返送速度は約16 mL/minとした。

培養水槽での各態窒素、各態リン、IC、溶存態有機炭素(DOC)、アルカリ度、SS、水温、pHを測定した。また、培養水槽内の藻類種の同定・計数を行った。さ

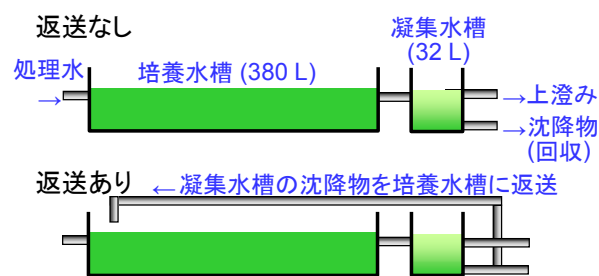


図3-1 Raceway型380L藻類培養装置の写真および概要(上側が返送なし、下側が返送ありの系列)

らに、凝集水槽底部から回収した藻類の高位発熱量の定量を行った。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、20L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、沈降バイオマスを凍結乾燥、粉碎を行ったのち、高位発熱量を定量した。

2014年には、培養装置1系列に、培養水のpHが7.7-8.0となるように、培養水槽にCO₂を添加した。2013年の培養と同様にHRTは4日とし、藻類の返送は行ななかった。培養水槽へのCO₂添加を2014年6月6日より開始し、11月21日に装置の運転を停止した。培養水槽のpHは、pHコントローラ(FP-01、東京硝子器械、Japan)で調整した。培養水での水温、pHおよびDO、各態窒素、各態リン、クロロフィルa、SS、DOCおよびICを継続的に測定した。また、藻類および動物プランクトンの同定を実施するとともに、凍結乾燥したバイオマスを粉碎した後、高位発熱量および全脂質含量を測定した。

3.1.4 異なる下水処理場での屋外培養

下記する数値モデルの異なる下水処理場への適用性を検討するため、2015年に、B下水処理場およびC下水処理場で藻類培養実験を行った。

藻類培養のための処理水は、B下水処理場において

は、実流入下水を標準活性汚泥法処理装置（容積：100 L、HRT：6-8 時間）で連続的に処理し、50 L 容の最終沈殿池の上澄みを用いた。C 下水処理場においては、実処理水（疑似嫌気好気法の最終沈殿池上澄み）を用いた。

水深 0.25 m、容積 22 L の円柱型の藻類培養装置（図 3-2）を、両処理場に設置し、培養装置内 HRT が 2 日となるように、処理水を流入させた。それぞれの培養装置には、培養水の pH が 7.7-8.0 となるように、CO₂ を添加した。運転期間は、2015 年 7 月 3 日から 11 月 17 日である。培養水槽の pH は、pH コントローラ（B 下水処理場：FP-01、東京硝子器械、Japan；C 下水処理場：NPH-660NDE、日伸理化、Japan）で調整した。

水温、DO、各態窒素、各態リン、クロロフィル a、SS、DOC および IC を継続的に測定した。また、藻類の同定を実施するとともに、凍結乾燥したバイオマスを粉砕した後、高位発熱量を測定した。

数理モデルでの係数を算出するために、C 下水処理場での処理水を用いた簡易な室内実験を実施した。実験は、人口気象器（LPH-350SP、日本医化器械製作所、Japan）内で実施し、気温および光量子束密度をそれぞれ 25°C および 130 μmol/m²/s に設定した。明/暗の時間は、それぞれ 12 時間とした。ガラスビーカーに処理水を 2 L 入れ、HRT が 2 日となるように、1 L/day でフラスコ内培養液と処理水を交換した。培養水での SS、TP および DTP を測定した。

3. 1. 5 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 0.2-1 m 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¹⁰⁾。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¹¹⁾。しかし、藻類は沈殿しにくいので、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¹²⁾。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、

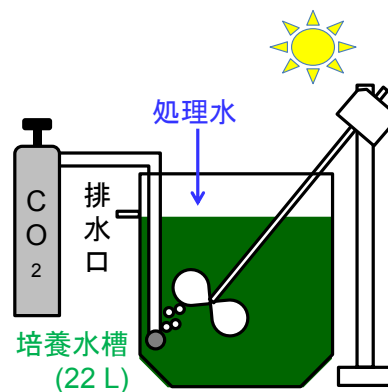


図 3-2 22 L 容藻類培養装置の概要

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。

3. 1. 5. 1 下水培養藻類の活性汚泥による回収

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 100 mL に、活性汚泥 100 mL を混合し、ブローを用いて異なる曝気時間、曝気した後、容量 200 mL のメスシリンダーで 30 分間静置させて上澄み 50 mL を採取し、水質を分析した。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 (HRT: 8 日、水深 0.25 m、容量 380 L) と沈殿池 (HRT: 約 16 時間、容量約 32 L) 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 100 mL の代わりにイオン交換水 100 mL を用いて、10 分間曝気した試料も同様に調査した。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。

3. 1. 5. 2 活性汚泥濃度が下水培養藻類の除去に与える影響

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 100 mL にイオン交換水で希釈されて濃度の異なる活性汚泥を

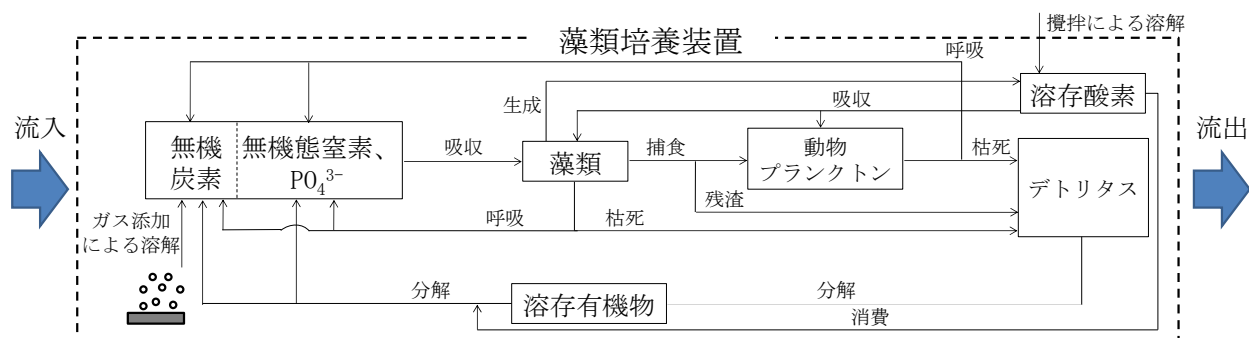


図 3-3 数理モデルの概念図

100 mL 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、390 mg/L とした。さらに、活性汚泥 0 mg/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 100 mL を添加し、試験した。

3.1.6 水質等分析

B 下水処理場での培養実験においては、pH および水温は、HM-31P (東亜ディーケーケー、Japan) で、DO は DO-31P (東亜ディーケーケー、Japan) でそれぞれ測定した。C 下水処理場での培養実験においては、水温は、PH72 (横河電機、Japan) で、DO は CyberScan DO 110 (Eutech、Singapore) でそれぞれ測定した。各態窒素および各態リン濃度は、TRAACS2000 (Bran Luebbe、Germany) で、また、TOC、DOC および IC は、TOC-V CPH (島津製作所、Japan) でそれぞれ測定した。SS、MLSS およびアルカリ度、クロロフィル a、高位発熱量、ならびに全脂質はそれぞれ Standard method³⁾、下水試験方法¹³⁾、河川水質試験方法 (案)¹⁴⁾、JIS M 8814¹⁵⁾ および Zhou ら¹⁶⁾ の手法に従い測定した。藻類および動物プランクトンの同定は、光学顕微鏡 (BH-2、オリンパス、Japan) で行った。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。クロロフィル a 測定でのろ過は、孔径 1.2 μm の GF/C (Whatman、USA) で、その他の水質項目についての溶存態濃度測定の際は、原則孔径 1.0 μm の GF/B (Whatman、USA) でろ過を行った。

3.1.7 藻類増殖に関する数理モデルの構築

藻類培養・エネルギー生産システムの下処理場への普及支援に際して、藻類培養システム導入を検討し

ている下水処理場において、どの程度の培養藻類量が見込めるかを予測するツールが必要となる。培養藻類量は、水温、日射量、降雨といった自然環境の変化、水質の変動といった因子が複雑かつ相互に関係し影響が及ぼされるため、その予測には、これらの因子を考慮した数理モデルを構築・利用することが有効である。そこで、藻類増殖を表現する数理モデルの構築を行った。

数理モデルの概念図を図 3-3 に示す。数理モデルは、Tsuno et al.¹⁷⁾ の湖沼モデルを参考に構築し、さらに本研究では藻類の増殖における無機炭素の影響を考慮した。状態変数は、藻類 (M : mg-Chl a/L)、動物プランクトン (Z : mg/L)、デトリタス (D : mg/L)、溶存有機物 (C : mg-C/L)、無機炭素 (IC : mg-C/L)、無機態窒素 (N : mg-N/L)、 PO_4^{3-} (P : mg-P/L) および DO (O : mg-O₂/L) である。なお、以下に示す数式において、系内への各状態変数の流入は、右下に "in" と表記する。

藻類の増殖での影響項は無機炭素、無機態窒素および PO_4^{3-} 濃度、水温ならびに全天日射量を考慮し、影響項の式は既往研究を参照とした^{17), 18)}。藻類の増殖、呼吸・枯死は一次式で、また動物プランクトンによる捕食は温度影響および藻類濃度による影響を考慮した¹⁷⁾。

培養水槽内での各状態変数の物質収支について、式 (3-1) から (3-11) に示す。なお、培養槽での無機炭素の変化は、実測値を直線的に変化するものとし、培養槽内は完全混合であるとした。また、モデルで用いる諸係数については、2014 年の屋外培養実験で得られた値、または文献値¹⁷⁾⁻²⁵⁾ を参照した。

藻類

$$\frac{dM}{dt} = \frac{O}{V} M_{in} + \mu_{max} M f_T f_I f_{CNP} \cdot M^{-k_{dM}} \cdot M^{-F_{maxZ}} \cdot \frac{T}{20} \cdot \frac{K_{MZ}}{K_{MZ} + M} \cdot MZ - \frac{O}{V} M \quad (3-1)$$

$$f_T = -\frac{(T - T_{opt})^2}{T_{opt}^2} + 1 \quad (3-2)$$

$$f_i = \frac{e}{(\alpha + \epsilon_0(\gamma_{MD} \cdot M + Z + D)) \cdot H} \left[\exp \left\{ -\frac{I}{I_{opt}} \cdot \exp(-(\alpha + \epsilon_0(\gamma_{MD} \cdot M + Z + D)) \cdot H) \right\} - \exp \left(-\frac{I}{I_{opt}} \right) \right] \quad (3-3)$$

$$f_{CNP} = \frac{IC}{K_{ICM} + IC} \cdot \frac{N}{K_{NM} + N} \cdot \frac{P}{K_{PM} + P} \quad (3-4)$$

動物プランクトン

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{Q}{V} Z_{in} + \gamma_{MZ} \cdot Y_{MZ} \cdot F_{maxZ} \cdot \frac{T}{20} \cdot \frac{K_{MZ}}{K_{MZ} + M} \cdot M \cdot Z - k_{dZ} \cdot Z - \frac{Q}{V} Z \quad (3-5)$$

デトリタス

$$\frac{dD}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot D_{in} + \gamma_{MD} \cdot Y_{MD} \cdot k_{dM} \cdot M + \gamma_{MD} \cdot (1 - Y_{MZ}) \cdot F_{maxZ} \cdot \frac{T}{20} \cdot \frac{K_{MZ}}{K_{MZ} + M} \cdot M \cdot Z + Y_{ZD} \cdot k_{dZ} \cdot Z - k_{dD} \cdot D - \frac{Q}{V} \cdot D \quad (3-6)$$

溶存有機物

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot C_{in} + \gamma_{DC} \cdot k_{dD} \cdot D - k_{dC} \cdot C - \frac{Q}{V} \cdot C \quad (3-7)$$

無機態窒素

$$\frac{dN}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot N_{in} + \gamma_{CN} \cdot k_{dC} \cdot C + \gamma_{MN} \cdot (1 - Y_{MD}) \cdot k_{dM} \cdot M + \gamma_{ZN} \cdot (1 - Y_{ZD}) \cdot k_{dZ} \cdot Z - \gamma_{MN} \cdot \mu_{maxM} \cdot f_T \cdot f_i \cdot f_{CNP} \cdot M - \frac{Q}{V} \cdot N \quad (3-8)$$

PO₄³⁻

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot P_{in} + \gamma_{CP} \cdot k_{dC} \cdot C + \gamma_{MP} \cdot (1 - Y_{MD}) \cdot k_{dM} \cdot M + \gamma_{ZP} \cdot (1 - Y_{ZD}) \cdot k_{dZ} \cdot Z - \gamma_{MP} \cdot \mu_{maxM} \cdot f_T \cdot f_i \cdot f_{CNP} \cdot M - \frac{Q}{V} \cdot P \quad (3-9)$$

DO

$$\frac{dO}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot O_{in} + k_L \cdot \frac{A(O_{sat} - O)}{V} + \gamma_{MO} \cdot \mu_{maxM} \cdot f_T \cdot f_i \cdot f_{CNP} \cdot M - \gamma_{MO} \cdot (1 - Y_{MD}) \cdot k_{dM} \cdot M - \gamma_{ZO} \cdot (1 - Y_{ZD}) \cdot k_{dZ} \cdot Z - \gamma_{CO} \cdot k_{dC} \cdot C - \frac{Q}{V} \cdot O \quad (3-10)$$

$$O_{sat} = 16.5 - \frac{8.0}{22.0} T \quad (3-11)$$

ここで、 Q : 系内への流入・流出水量 (m³/day)、 V : 系内の水量 (m³)、 A : 系内の水表面積 (m²)、 H : 系内の水位 (m)、 T : 水温 (°C)、 I : 全天日射量 (MJ/m²/day)、 O_{sat} : 飽和溶存酸素濃度 (mg-O₂/L)、 f_T : 水温による影響項 (-)、 f_i : 日射量による影響項 (-)、 f_{CNP} : 無機炭素、無機態窒素およびPO₄³⁻濃度による影響項 (-)、 μ_{maxM} : 藻類の最大比増殖速度 (day⁻¹)、 T_{opt} : 藻類の最適水温 (°C)、 I_{opt} : 藻類の最適全天日射量 (MJ/m²/day)、 K_{ICM} : 無機炭素の半飽和定数 (mg-C/L)、 K_{NM} : 無機態窒素の半飽和定数 (mg-N/L)、 K_{PM} : PO₄³⁻の半飽和定数 (mg-P/L)、 k_{dM} : 藻類の呼吸・枯死速度 (day⁻¹)、 α : 水の吸光係数 (m⁻¹)、 ϵ_0 : SSの吸光係数 (L/mg/m)、 F_{maxZ} : 動物プランクトンの最大ろ過速度 (L/mg/day)、 K_{MZ} : 動物プランクトンのろ過の半飽和定数 (mg-Chl a/L)、 k_{dZ} : 動物プランクトンの呼吸・枯死速度 (day⁻¹)、 k_{dD} : デトリタスの分解速度 (day⁻¹)、 k_{dC} : 溶存有機物の分解速度 (day⁻¹)、 k_L : 酸素ガス移動係数 (m/day)、 Y_{MD} : 藻類の呼吸・枯死にお

けるにおける枯死の割合 (-)、 Y_{ZD} : 動物プランクトンの呼吸・枯死における枯死の割合 (-)、 Y_{MZ} : 動物プランクトンによる藻類の捕食の割合 (-)、 γ_{MD} : クロロフィルaから乾燥重量への換算係数 (mg/mg-Chl a)、 γ_{MZ} : 藻類から動物プランクトンへの換算係数 (mg/mg-Chl a)、 γ_{DC} : デトリタスから溶存有機物への換算係数 (mg-C/mg)、 γ_{MO} : 藻類の光合成・呼吸における酸素発生・消費量 (mg-O₂/mg-Chl a)、 γ_{ZO} : 動物プランクトンの呼吸における酸素消費量 (mg-O₂/mg)、 γ_{CO} : 溶存有機物分解時の酸素消費量 (mg-O₂/mg-C)、 γ_{MN} : 藻類の窒素含有量 (mg-N/mg-Chl a)、 γ_{ZN} : 動物プランクトンの窒素含有量 (mg-N/mg)、 γ_{CN} : 溶存有機物の窒素含有量 (mg-N/mg-C)、 γ_{MP} : 藻類のリン含有量 (mg-P/mg-Chl a)、 γ_{ZP} : 動物プランクトンのリン含有量 (mg-P/mg)、 γ_{CP} : 溶存有機物のリン含有量 (mg-P/mg-C)

上述したとおり、本数理モデルの一部の係数は、2014年のB下水処理場での屋外培養実験より算出した。そこで、本モデルについて、同じ処理場での異なる年における藻類培養状況の再現が可能かについて、2015年のB下水処理場での屋外培養実験結果を踏まえ考察した。また、異なる処理場への数理モデルの適用性については、下記するようにB下水処理場の処理水と水質が異なるC下水処理場の処理水を用いた2015年の屋外培養実験結果を踏まえ検討した。

3.2 結果および考察

3.2.1 室内培養結果

HRTの及ぼす藻類培養への影響について、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DTP、DTN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唆された。HRT2日の場合、DTP、DTN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TP、DTPの値より、約9L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(TPからDTP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

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

条件		pH	TP	TN	DTP	DTN	IC	TOC	クロフィル _a	クロフィル _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

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²⁶⁾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、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 3-4a、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^{27), 28), 29)}。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。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 3-5)。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-dry 含まれることがわかった。

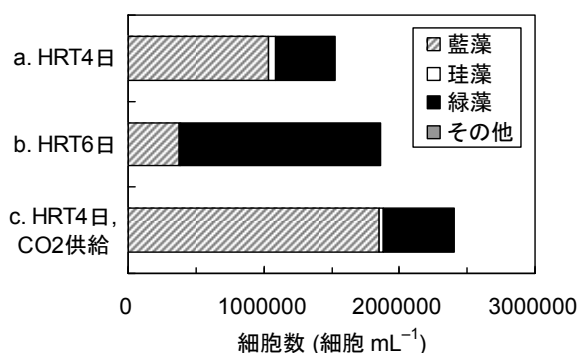
培養水に CO₂ を流入することによる藻類培養への影響を検討した。CO₂ 添加により培養に必要な炭素源の取り込みを拡大させ、藻類の生産を促進させると

いう報告がある²⁶⁾。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^{9), 26)}。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 (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 3-4c)。

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、DTP は、0.7 mg/L 以下に、DTN は、2.9 mg/L 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 3-6 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 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

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)

条件		pH	TP	TN	DTP	DTN	IC	TOC	クロロル _a	クロロル _b
培養 原水(1)	培養開始	7.3	3.7	16	3.6	15	39	10	0.00024	0.000083
	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

図 3-4 HRT を変えた場合、CO₂ 供給を行った場合の培養藻類種

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、曝気の場合cが総細胞数が最も多くなった(図 3-7)。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。

CO₂ 添加条件を検討したリアクターAからDにおけ

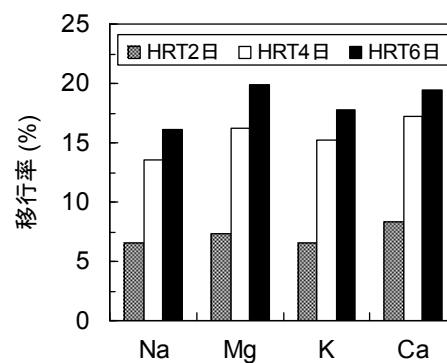
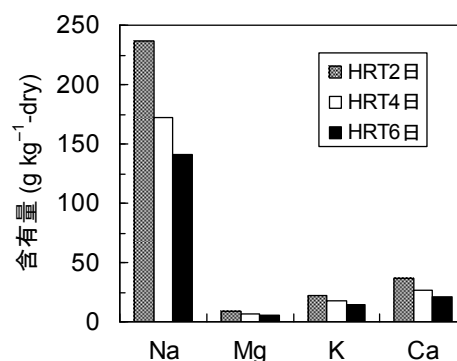


図 3-5 HRT を変えた場合の藻類中重金属含有量と培養原水からの移行率

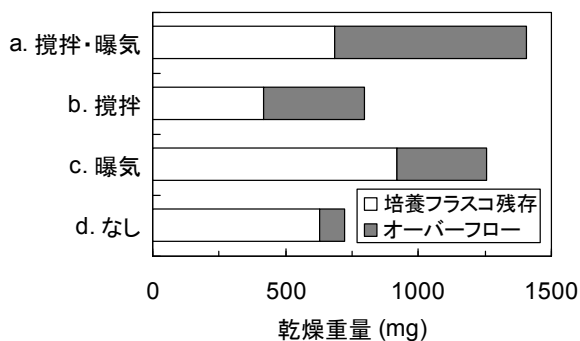


図 3-6 攪拌・曝気条件を変えた場合の培養藻類の乾燥重量

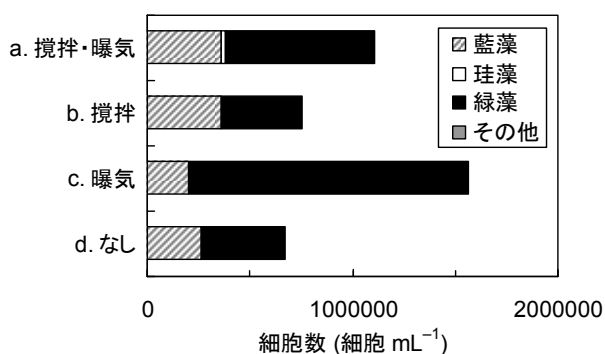


図 3-7 攪拌・曝気条件を変えた場合のフラスコ内に残存した藻類種

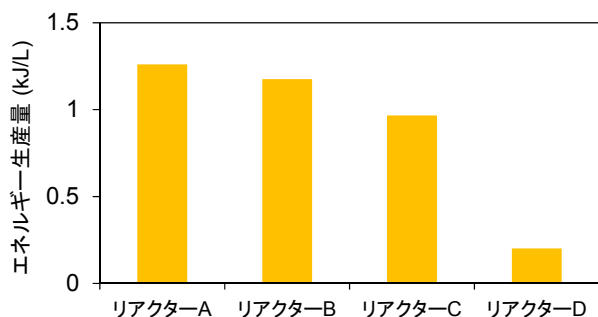


図 3-8 CO₂添加がエネルギー生産量に与える影響

るエネルギー生産量 {SS (g/L)×高位発熱量 (kJ/g)}を 図 3-8 に示す。CO₂を添加したリアクターA から C でのエネルギー生産量は、CO₂を添加していないリアクターDの4.9-6.3倍であり、CO₂添加によるエネルギー生産量の向上が明らかとなった。また、リアクターCに比べ、リアクターBでのエネルギー生産量はやや多かった一方で、リアクターA および B では同程度であった。CO₂添加により培養水のpHを6.7-7に保つリアクターAに比べ、pHを7.7-8に保ったリアクターBの方が、CO₂添加に必要なエネルギー消費量は少ないと考えられ、培養水のpHを8付近に保つようにCO₂添加を行うことが適切であると判断された。

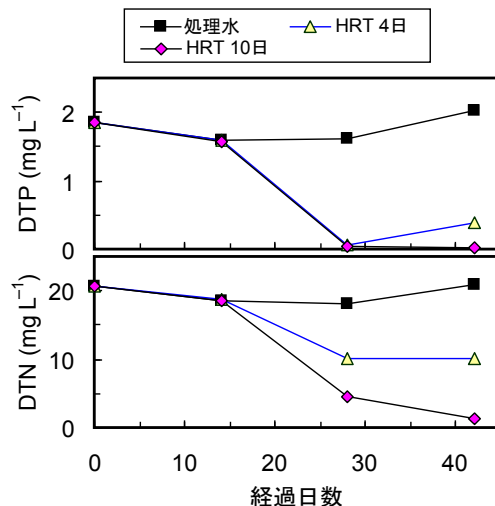


図 3-9 培養時の培養水中の栄養塩濃度

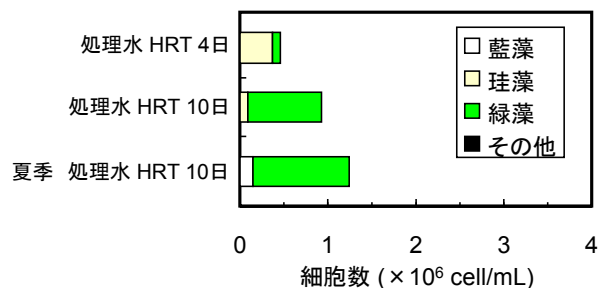


図 3-10 培養された藻類種 (最後段以外は 10~12 月に培養)

3. 2. 2 20L 容培養装置を用いた屋外培養結果

培養水中の栄養塩濃度の変化を図 3-9 に示す。図 3-9 に示す培養は 10~12 月に実施し、期間中の平日は毎日、処理場から原水を採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。図中には処理水の濃度も示した。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 3-10 に示す。

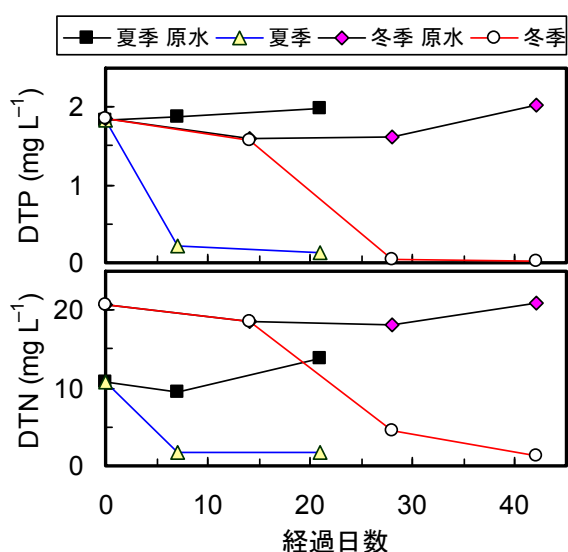


図 3-11 夏季・冬季培養時の培養水中の栄養塩濃度 (HRT 10 日)

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、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 3-10 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。

HRT10 日の条件で同様に 7~8 月 (夏季)に培養を行った。図 3-11 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°C、冬季は 1.7~16°C 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 3-10)。

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、半連続培養を行った。藻類種を同定した結果を図 3-12 に示す。攪拌および曝気を行った場合に

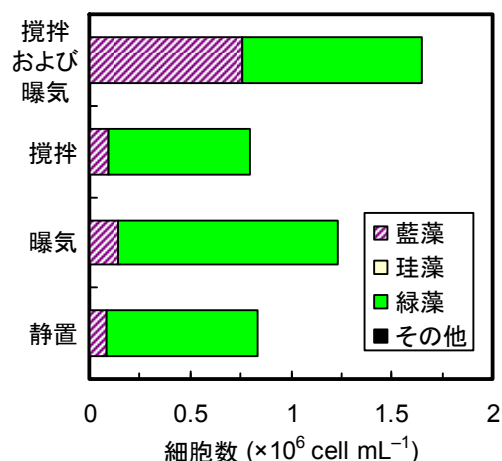


図 3-12 攪拌・曝気条件を変え培養された藻類種 (7~8 月に培養、HRT 10 日)

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、室内培養により得られた結果と同様である。

10~12 月 (冬季)に培養された藻類について、HRT 10 日の条件で培養した藻類の高位発熱量は 20 kJ/g 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。

3. 2. 3 380L 容培養装置を用いた屋外培養結果

2013 年の培養期間中における 2 系列の培養水槽内培養水および処理水の水質分析結果の経時変化を図 3-13 に示す。6 月 18 日に HRT 4 日の条件で水槽への処理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、処理水に比べ培養水の DTP、DTN 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、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、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 が少し増加した (処理水中の SS はほぼ 0 mg/L 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 DTP の値が大きく上昇した (8 月

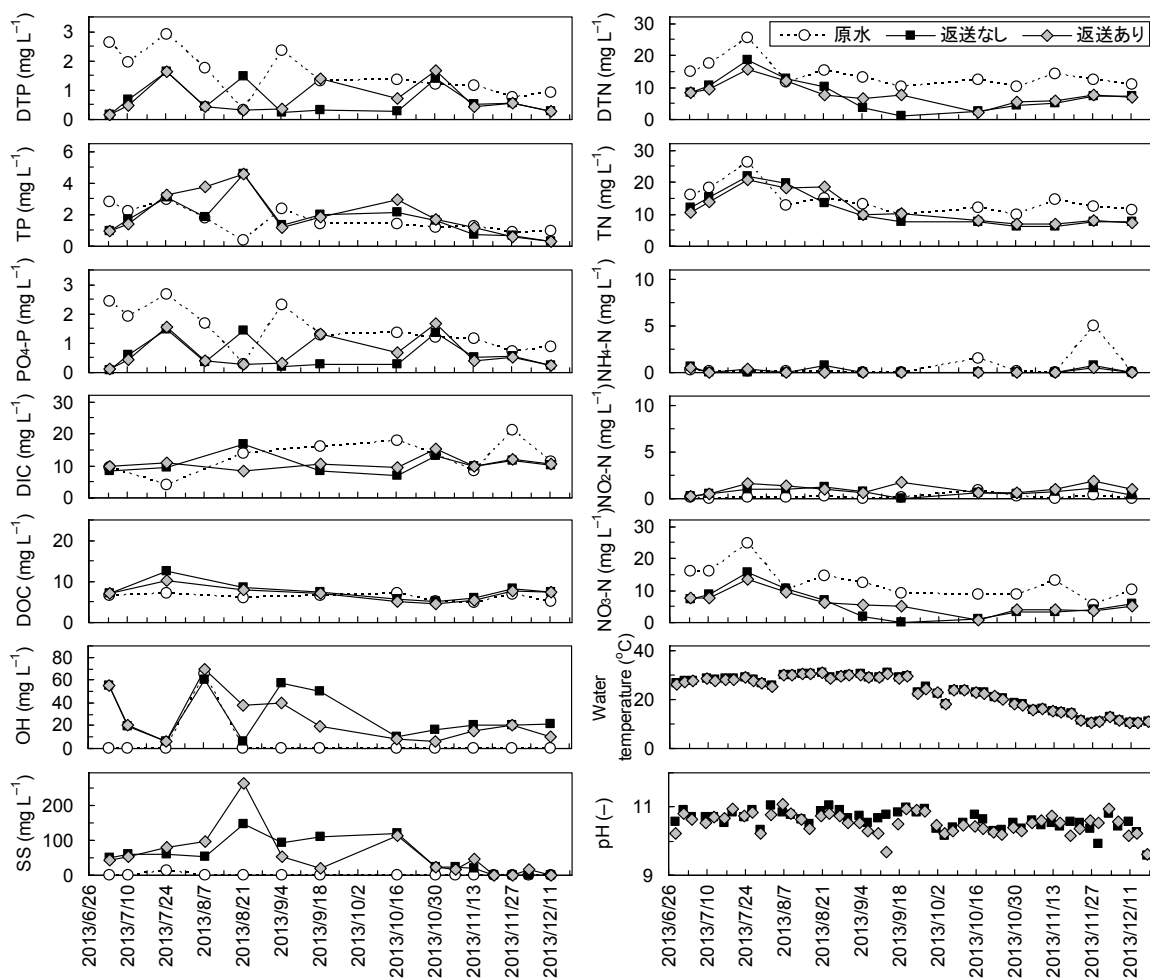


図 3-13 2013 年の屋外培養における処理水および培養水での水質変化

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。HRT 8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 3-14 に示す。室内培養や 20 L 容培養装置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、

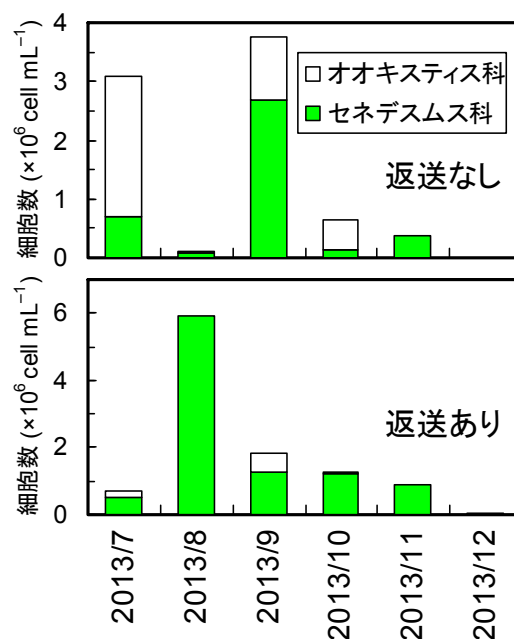


図 3-14 2013 年の屋外培養における培養水での藻類

この2科の優占率は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^{27,29}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。

次に、2014年の培養について、実験期間での培養を実施した地点における月別平均気温は12.2-26.0℃の範囲にあり8月で最も高く、また、全天日射量は7.9-18.7 MJ/m²/dayの範囲であり7月で最も高かった³⁰。

実験期間を通じた、流入下水でのSS、TOC、TNおよびTPの中央値は、それぞれ97.0 mg/L、26.4 mg-C/L、25.6 mg-N/L および3.40 mg-P/Lであったのに対して、処理水では、4.2 mg/L (除去率中央値: 95.0%)、7.20 mg-C/L (75.5%)、15.6 mg-N/L (39.7%)および2.00 mg-P/L (43.3%)であった。

藻類培養水槽でのDOは、光合成により10 mg-O₂/L以上と飽和・過飽和状態であり、pHはCO₂添加にともない7.7-8.0の間で安定していた。

ICは、処理水で11.8 mg-C/Lであったが、CO₂添加により培養水槽では21.4 mg-C/Lと増加した。また、藻類増殖におけるICの半飽和定数(3 mg-C/L)²⁴を鑑みると、培養水中ICは豊富に存在していたと考えられる。

図3-15に処理水および培養水でのSS、無機態窒素、PO₄³⁻およびDOCの経時変化を示す。6月25日から6月27日にかけて、培養水でのSSが137から30 mg/Lまで大きく減少し、無機態窒素およびPO₄³⁻が0.225から1.55 mg-N/Lおよび0.161から0.527 mg-P/Lまで上昇した。6月23日の曝気槽および処理水でのpHがそれぞれ5.67および5.89と特異的に低く、これがSSの減少に寄与した可能性が考えられる。

7月に培養水でのSSが増加した後、8月、9月で、SSが中央値で206および166 mg/Lと比較的安定した値を示した。培養水での無機態窒素およびPO₄³⁻はそれぞれの月で2.56 mg-N/Lおよび1.39 mg-P/L、ならびに1.72 mg-N/Lおよび0.521 mg-P/Lであり、処理水に比して81.5および44.4%、ならびに87.8および65.4%の除去率が得られた。10月5、6日の台風での激しい降雨(降雨量合計: 199 mm)により10月3日から7日に

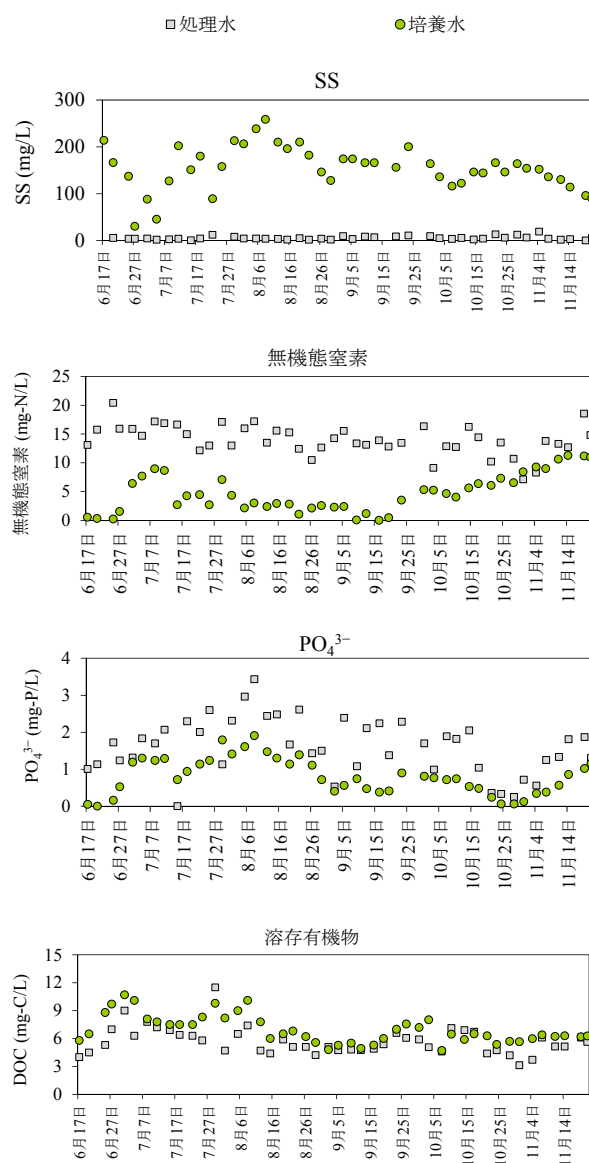


図3-15 2014年の屋外培養における処理水および培養水での水質変化

かけて、SSが136 mg/Lから116 mg/Lまで減少したが、1週間後の10月14日には146 mg/Lまで回復した。その後、10月28日から11月21日にかけてSSが164から90 mg/Lまで減少し、無機態窒素およびPO₄³⁻も6.53から11.0 mg-N/Lおよび0.062から1.16 mg-P/Lまで上昇した。このSSが減少した期間において、水温が17.4℃から10.2℃に急激に低下しており、この水温低下がSS減少の一因であると考えられる。藻類増殖における無機態窒素およびPO₄³⁻の半飽和定数(0.025 mg-N/L、0.002 mg-P/L)²³を鑑みると、培養水中無機態窒素およびPO₄³⁻は豊富に存在していたと考えられる。

培養槽で確認された動物プランクトンについて、体

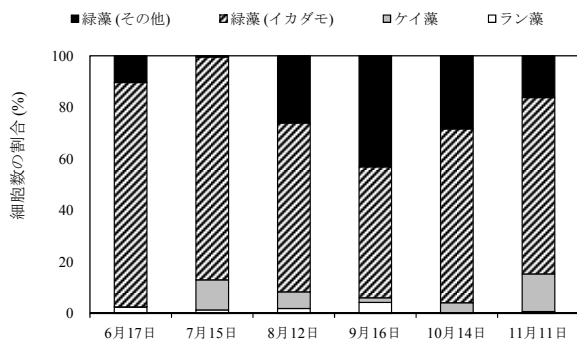


図 3-16 2014 年の屋外培養における培養水での藻類構成

積から換算した乾燥重量³¹⁾は、培養槽での SS の高々 3.2% であり、SS は藻類および藻類由来のデトリタスで構成されていると考えられる。

SS 濃度が比較的安定した 8 月での培養槽単位面積当たりの SS 培養量は 12.9 g/m²/day であった。ニュージーランドでの HRAP において、夏季 (11 月-1 月) で 15.3 g/m²/day の培養量が得られており⁵⁾、本研究での 8 月の培養量は、この HRAP での 85% の値であった。

藻類培養槽での溶存有機物濃度については、処理水中の変動に呼応する形で変化した一方で、培養期間での処理水中濃度 (中央値: 5.30 mg-C/L) に比して、培養槽 (6.40 mg-C/L) での濃度は高かった。藻類の炭素固定にともない SS が増殖し、藻類由来のデトリタスの一部が分解することで溶存有機物濃度が上昇したものと考えられる。

培養槽での藻類同定結果の一例を図 3-16 に示す。培養期間を通じて、全藻類細胞数に占める緑藻の細胞数の割合が 85-97% と高く、特にイカダモ科が 51-87% と優占した。これは、2013 年の培養結果と一致する。

図 3-17 に 2013 年および 2014 年での培養藻類中高位発熱量を示す。それぞれの値は、培養期間での n=5 の測定における平均値である。CO₂ を添加することで、高位発熱量が 16.4 kJ/g となり、CO₂ を添加していない系に比して、約 1.3-1.4 倍に増加したことから、自然条件下での藻類培養における CO₂ 添加効果が示された。

藻類の全脂質濃度は、1.0-5.4% の範囲にあった。藻類中全脂質濃度が 40% 以下であった場合は、藻類中脂質を利用するよりも、藻類の全細胞を用いた嫌気性消化によるエネルギー生産の方が適しており³²⁾、また、処理水で培養した藻類について、嫌気性消化の基質としての有効性が示されている³³⁾。そのため、処理水で培養した藻類をエネルギー生産手法の一つとして、嫌気性消化が有効であると考えられる。

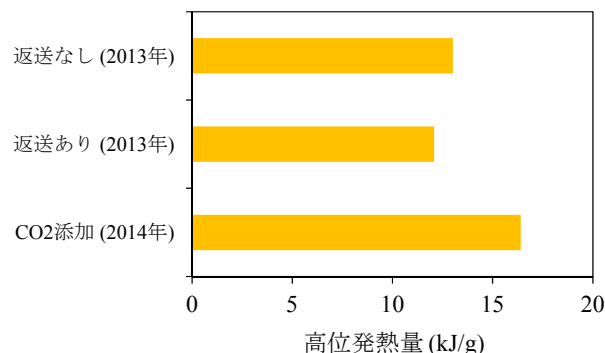


図 3-17 培養藻類の高位発熱量

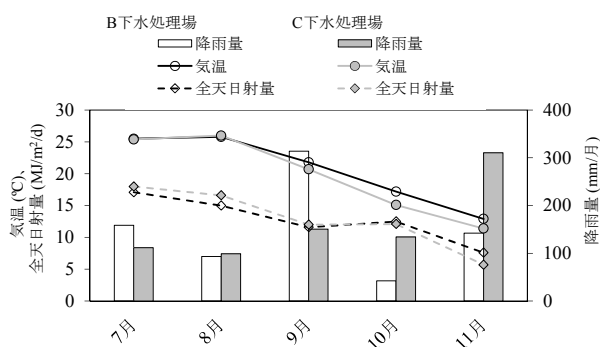


図 3-18 B、C 下水処理場での気象条件 (2015 年)³⁰⁾

3.2.4 異なる下水処理場での屋外培養結果

図 3-18 に 2015 年の B および C 下水処理場での各月の平均気温、平均全日射量および降雨量を示す³⁰⁾。月ごとの降雨量に差がある一方で、両処理場での気温および全日射量は同様の値であった。

図 3-19 に B および C 下水処理場での処理水および培養水での水質測定結果を示す。

B および C 下水処理場での処理水における炭素 (IC) : 窒素 (無機態窒素) : リン (PO₄³⁻) 比の中央値は、それぞれ 23:20:1 および 380:230:1 であった。レッドフィールド比 (106:16:1)³⁴⁾ を鑑みると、藻類増殖における律速因子は、B および C 下水処理場での処理水でそれぞれ炭素およびリンであり、律速因子が異なっていた。

B 下水処理場における SS の中央値は、113 mg/L と C 下水処理場での値 (88 mg/L) に比べ高かった。これは、下記するように下水処理場 C での培養水中のリンが枯渇していたことが一因であると考えられる。

B および C 下水処理場での培養水中の IC の中央値は、12.4 および 19.1 mg-C/L であり、藻類増殖における IC の半飽和定数²⁴⁾ を鑑みると、培養水中 IC は豊富に存在していたと考えられる。

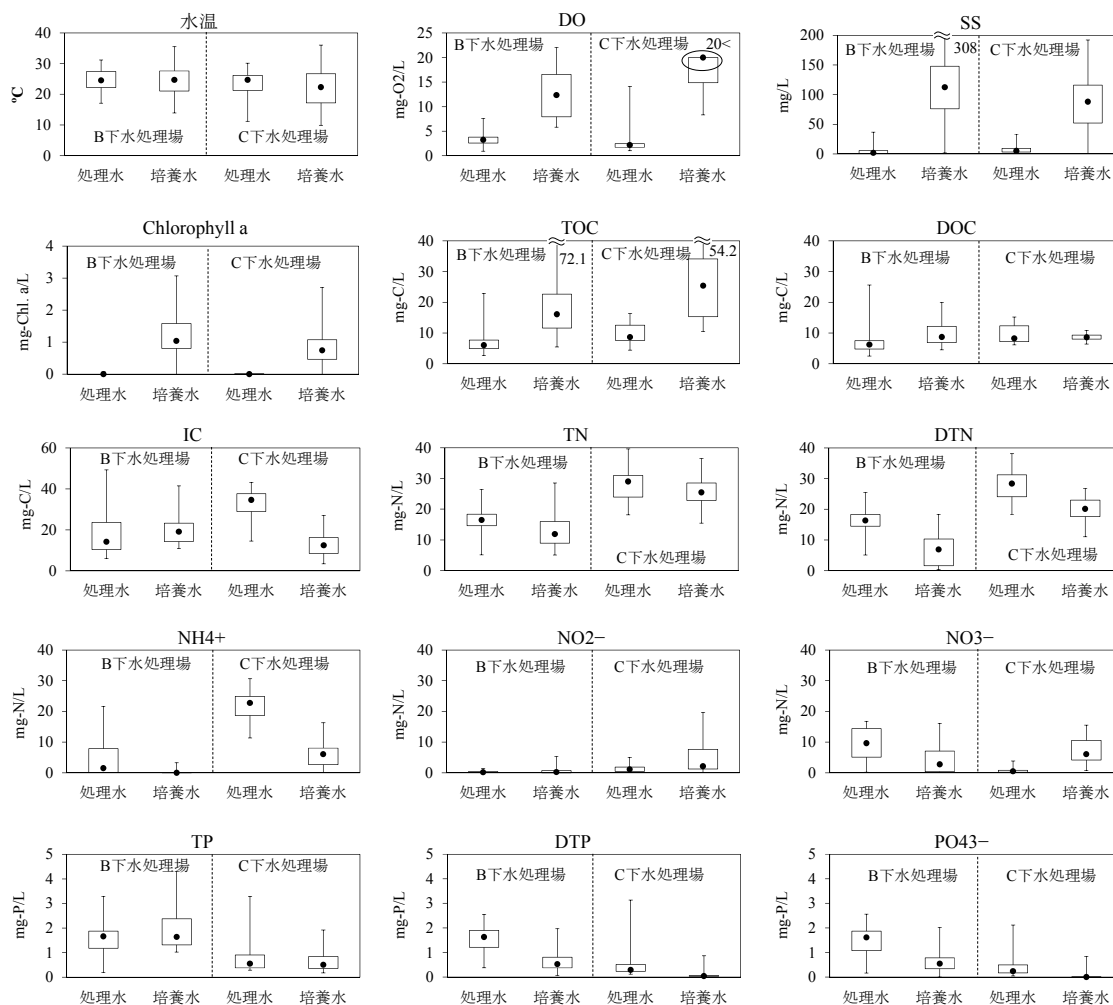


図 3-19 2015 年 B および C ト水処理場での処理水および培養水での水質分析

(中央値は黒丸、25、75 パーセンタイル値は四角、最小、最大値はエラーバーでそれぞれ示す)

両下水処理場において、処理水に比して培養水での TN はやや低い値となった。B 下水処理場においては、処理水に比して培養水での DTN および NO_3^- 濃度がそれぞれ 8.71 および 4.06 mg-N/L 低く、藻類増殖に伴う藻類体内への取り込みの寄与が考えられる。C 下水処理場において、処理水に比して培養水での NO_2^- および NO_3^- 濃度が上昇していることが分かった。 CO_2 添加により培養水 pH を 8 付近に保つことで、微生物増殖および硝化を促進することが報告されており³⁵⁾、本研究においても、 CO_2 添加による培養水 pH 調整が NO_2^- および NO_3^- 濃度の上昇に寄与していると考えられる。また、処理水に比して培養水での DTN は藻類増殖に伴い 8.90 mg-N/L 減少した。藻類増殖における無機態窒素の半飽和定数²³⁾を鑑みると、両培養水ともに無機態窒素は豊富に存在していたと考えられる。

両下水処理場において、処理水および培養水での TP 濃度は同程度であった。藻類増殖に伴い、B および C

下水処理場では、処理水に比して培養水での DTP 濃度がそれぞれ 0.890 および 0.274 mg-P/L 低下した。藻類増殖における PO_4^{3-} の半飽和定数²³⁾を鑑みると、B 下水処理場での培養水中 PO_4^{3-} は豊富に存在していた一方で、C 下水処理場では PO_4^{3-} が枯渇していることが明らかとなった。

培養水における懸濁態リン (STP: TP と DTP との差) と SS の比率について、C 下水処理場での値 (0.0063 mg-P/mg) は、B 下水処理場 (0.011 mg-P/mg) での値より低かった。藻類は、細胞外にリンが豊富にある環境では、リンを体内にポリリン酸の形で蓄積し、細胞外のリンが枯渇した環境下で、蓄積したリンを利用することが報告されている³⁶⁾。上述したように、培養水での SS は、藻類および藻類由来のデトリタスで構成されていると考えられるため、藻類とそのデトリタスでの組成が同じと考えると、下水処理場 C での STP/SS 比が低かった要因として、培養水での PO_4^{3-} 枯渇による藻

表 3-3 2015年BおよびC下水処理場における培養水での藻類構成

網(科)	細胞数の割合(%)									
	7月7日	7月21日	8月4日	8月18日	9月1日	9月18日	10月5日	10月20日	11月17日	
B下水処理場										
藍藻	0.6	3.2	17.2	35.2	27.7	47.3	6.6	5.6	30.8	
珪藻	0.7	3.6	3.9	0.0	0.2	0.3	3.2	2.6	6.8	
緑藻 (<i>Micractiniaceae</i>)	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	
緑藻 (<i>Dictyosphaeriaceae</i>)	89.7	11.0	32.2	56.1	58.5	35.3	68.1	88.0	33.5	
緑藻 (<i>Scenedesmaceae</i>)	1.4	64.8	26.6	3.6	4.2	5.6	5.8	1.8	18.4	
緑藻 (その他)	7.6	17.4	19.8	5.1	9.4	11.4	16.3	2.0	10.5	
C下水処理場										
網(科)	細胞数の割合(%)									
	7月7日	7月22日	8月5日	8月20日	9月2日	9月16日	10月6日	10月21日	11月17日	
藍藻	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	
珪藻	71.8	0.2	0.0	0.3	0.0	0.8	0.1	0.1	0.1	
緑藻 (<i>Micractiniaceae</i>)	0.0	10.6	98.0	91.7	0.0	90.6	56.5	17.9	0.0	
緑藻 (<i>Dictyosphaeriaceae</i>)	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
緑藻 (<i>Scenedesmaceae</i>)	0.3	35.5	1.9	7.1	99.9	7.9	36.4	77.5	99.8	
緑藻 (その他)	27.9	52.9	0.1	0.8	0.1	0.6	7.0	4.5	0.1	

類細胞中のリン濃度低下が挙げられる。

培養水での藻類の細胞数の割合を表 3-3 に示す。培養期間を通じて、緑藻が B 下水処理場で 52.4-98.7%、C 下水処理場で 28.2-100%と、両下水処理場で緑藻が優占することが明らかとなった。これは、2013、2014年の B 下水処理場での屋外培養実験と同様の結果であった。

藻類の高位発熱量については、B および C 下水処理場で、それぞれ 14.9 から 19.2 kJ/g および 16.1 から 20.6 kJ/g の範囲にあり、有意水準 $p=0.05$ のもとウィルコクソンの符号順位検定を行った結果、両下水処理場での高位発熱量に有意な差は見られなかった ($p=0.095$)。

3.2.5 数理モデルの検証結果

2014年のB下水処理場での屋外培養実験結果に関して、バイオマス生産の指標となるSSを対象として、培養水での実測値および構築したモデルによる計算値(藻類+動物プランクトン+デトリタス)を、それぞれ図 3-20に示す。なお、数値計算は、SSの増加が始まった7月4日から行った。

図3-20より、培養槽水での増減の傾向を良く再現できていることが理解できる。また、SSが比較的安定した8、9月での実測値および計算値の中央値は178および195 mg/Lであり、モデルでの計算値は実測値と同様の値となり、本モデルによる実測データの再現性が示された。

次に、2015年のBおよびC下水処理場での屋外培養におけるSSの実測値および計算値を図3-21に示す。

B下水処理場においては、8、9月の実測値および計算値の中央値がそれぞれ101 mg/Lと同じ値であったことに代表されるように、モデルによる計算値は実測値を再現していた。上述したように、2014年、2015年ともにB下水処理場での培養水では、IC、無機態窒素お

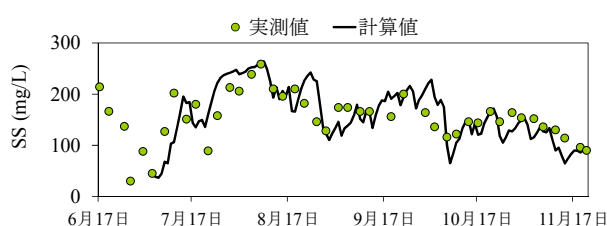


図3-20 2014年のB下水処理場での培養水中SSの実測値および数理モデルによる計算値

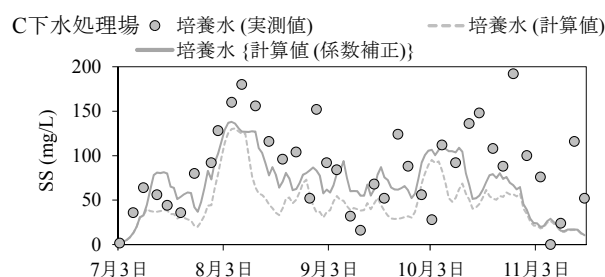
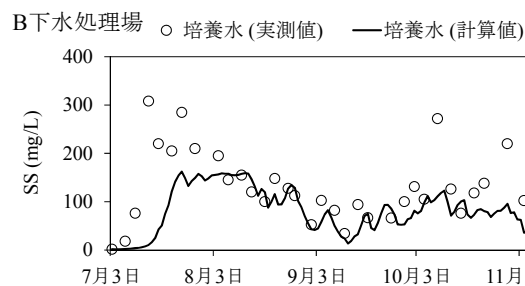


図3-21 2015年のBおよびC下水処理場での培養水中SSの実測値および数理モデルによる計算値

よび PO_4^{3-} が豊富に存在しており、類似した培養環境であったことから、数理モデルにおける係数補正の必要がなく、再現できたものと考えられる。以上の結果から、構築した数理モデルについて、同じ下水処理場での異なる年における藻類培養特性の再現が可能である

ことが示された。

C下水処理場において、計算値は、実測値の経時的変動を表現できている一方で、8、9月の実測値および計算値の中央値がそれぞれ94 mg/Lと46mg/Lであったことに代表されるように、計算値は実測値に比べ、小さい値であった。これは、培養水での PO_4^{3-} が枯渇しており、これは、モデル構築に用いた2014年のB下水処理場での培養では検討できなかった新たな培養環境であるため、再現性が悪かったものと考えられる。

そこで、数理モデルにおける藻類増殖に関する諸係数を対象として感度解析を行い、SSへの影響が大きい係数を抽出した。高いバイオマス生産効率が期待できる8月の気象条件下で、藻類増殖に関する係数を既存の値から $\pm 10\%$ 変動させ、以下の式に示されるSS変化率を算出した上で、SSへの影響を考察した。1つの係数を変動させる場合、他の係数は既存の値とした。

$$\text{SS 変化率 (\%)} = \frac{(\text{変化させた係数で算出した SS}) - (\text{既存の係数で算出した SS})}{\text{既存の係数で算出した SS}} \times 100 \quad (3-12)$$

感度解析の結果を図3-22に示す。藻類のリン含有量の変動が、SS変化率に与える影響が大きいことが明らかとなった。

C下水処理場での藻類培養特性に合うリン含有率を算出するため、上述した簡易な室内培養実験を行った。培養実験結果を図3-23に示す。藻類とそのデトリタスでの組成が同じと考え、SSおよびSTPが安定した19日目以降のデータならびに藻類でのクロロフィルaから乾燥重量への換算計数¹⁷⁾を用いて藻類のリン含有量を算出した結果、0.22 mg-P/mg-Chl. aとなった。

新たに算出した藻類のリン含有量を用いて、C下水処理場でのSSを再計算した(図3-21)。8、9月の実測値および計算値の中央値がそれぞれ94 mg/Lと77mg/Lとなる等、良好な再現性が得られた。

以上のことから、本研究で構築したモデルについて、以下のステップを踏まえることで、新たな下水処理場への適用が可能であると考えられる。

- (1) 下水処理場での処理水水質、気象データを用いて、本数理モデルの諸係数についての感度解析を実施し、SSへの影響が大きい係数を抽出
- (2) 下水処理場での処理水を用いた簡易な培養実験を実施し、(1)で抽出した係数を算出
- (3) (2)で算出した係数を組み込んだ上で、モデルによるシミュレーションを行い、バイオマス生産量予測、培養操作条件の検討等を実施

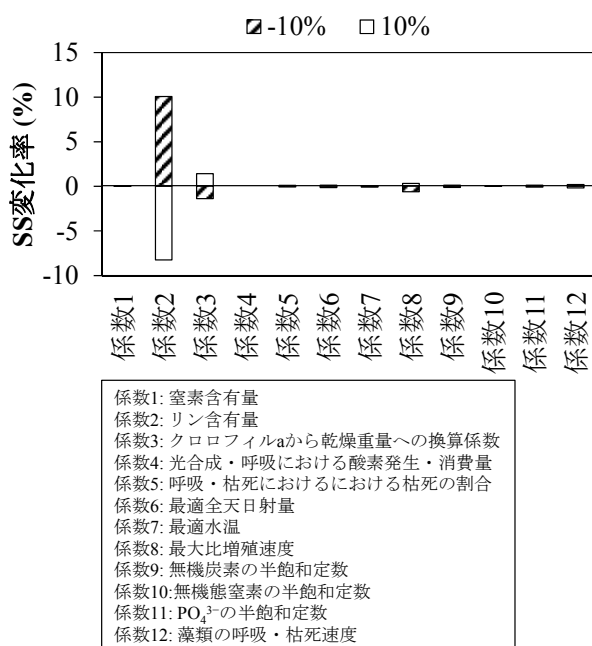


図3-22 数理モデルの感度解析結果

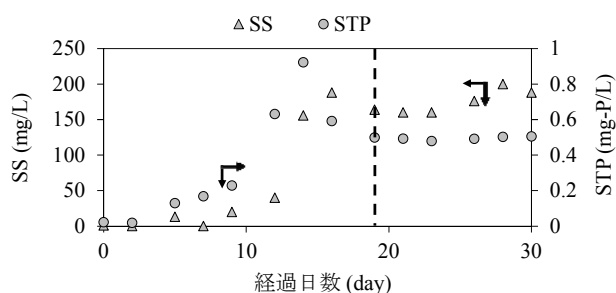


図3-23 係数算出のための室内実験結果

3.2.6 回収実験結果

曝気時間と上澄み中のクロロフィル a 濃度の関係を図3-24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

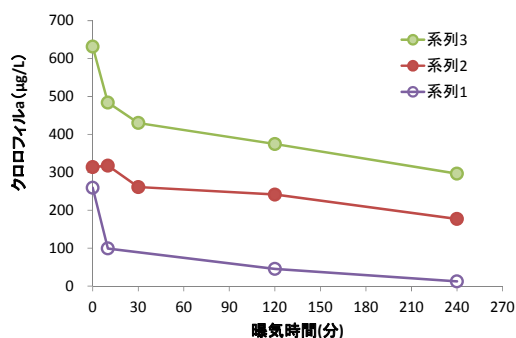


図 3-24 曝気時間と上澄み中のクロロフィル a 濃度の関係

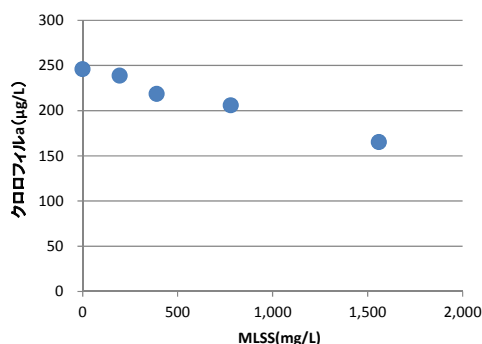


図 3-25 HRAP 試験装置の処理水と活性汚泥の混合液中の活性汚泥濃度とその混合液の曝気・静置後の上澄み中のクロロフィル a 濃度

くが除去される現象 (初期吸着) が知られている¹²⁾。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を示唆された。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。

活性汚泥濃度が下水培養藻類の除去に与える影響について、実験結果を図 3-25 に示す。図中の MLSS が 0 mg/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方法などが有用となりうることを示唆された。

3.3 まとめ

本章では、下水処理水を用いた藻類培養技術の開発およびエネルギー利用方法の検討を行った。まず、藻類の株や栄養塩等を外部から添加、供給することなく、処理水のみを用いた培養により藻類が増殖することを明らかとした。また、HRT や CO₂ 添加といった培養操作条件の変化が藻類培養特性に与える影響を踏まえた上で、屋外連続培養において、HRT4 日、CO₂ 添加 (培養水 pH を 7.7-8.0 に維持) の操作条件下で、SS 培養量 12.9 g/m²/day、高位発熱量 16.4 kJ/g を達成し、得られたバイオマスの嫌気性消化によるエネルギー化が推奨された。さらに、藻類培養・エネルギー生産システムの下水処理場への普及支援を目的とした藻類増殖を表現する数値モデルを構築し、下水処理場へのモデルの適用手法を示した。

4. 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に示した。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。

そこで、本研究では、全国 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、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 4-1 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 4-2 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、19.9%-dry であった。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、

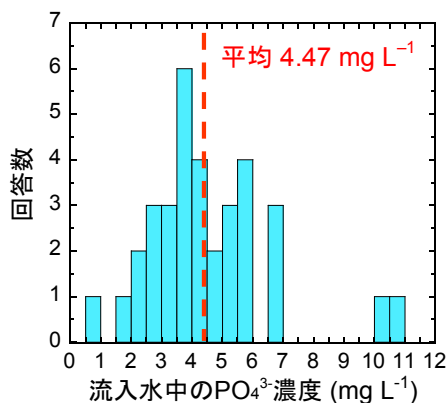


図 4-1 全国の下水流入水中のリン酸イオン濃度

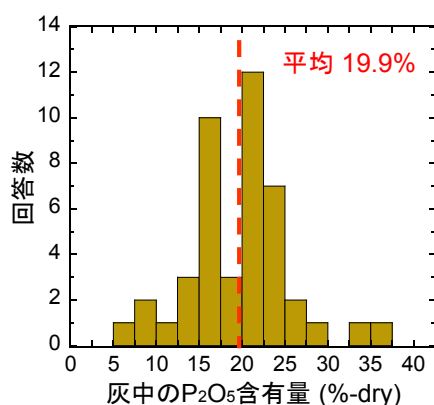


図 4-2 全国の下水流泥焼却灰中のリン含有量 (P₂O₅換算値)

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。

5. 回収・生産した資源の有効利用のための安全性評価方法の開発

回収・生産した資源については、利用可能性や安全性を検証する必要がある。本章では、肥料利用を想定した上で、第2章で電気分解により消化脱離液より回収したリン資源、第4章でリン含有特性についてアンケート調査を実施した焼却灰、ならびに嫌気性消化液を対象として、組成分析を行い、肥料取締法(昭和25年法律第127号)を踏まえた安全性評価、ならびに回収資源の利用方法の提案を行う。

5.1 方法

5.1.1 電気分解による回収リン資源

2.2.2.に記した電解により得られたリンを高濃度に含有する懸濁態(沈殿)を対象に、組成分析を行った。2.2.2.で記した手法を用いて、実消化脱離液約300Lに

対して電解を行い、懸濁態(沈殿)を回収した。懸濁態(沈殿)を凍結乾燥した後、組成分析に供した。分析対象項目は、全リン、水溶性リン、ク溶性リン、全窒素、全カリウム、ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロムおよび鉛である。水溶性リン量およびク溶性リン量は、肥料分析法³⁹⁾、それ以外の項目は下水試験方法¹³⁾に従い測定した。

5.1.2 焼却灰

第4章で実施した全国85の処理場を対象に行った焼却灰での元素組成のアンケート調査結果を踏まえ、肥料取締法で基準値が定められているヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロムおよび鉛それぞれの焼却灰での存在実態を整理し、肥料利用の可能性を検討した。

5.1.3 嫌気性消化液

「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D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D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。

5.2 結果

5.2.1 電気分解による回収リン資源

電解析出物の組成を表5-1に示す。肥料取締法での基準値に比して、各重金属の含有量は低く、電解析出物の肥料利用の可能性が示された。

析出物では、窒素、カリウムに比して、リンの含有量が高いことが明らかとなった。また、リンについては、ほとんどが緩効性のク溶性リンとして存在していることが分かった。リン肥料として利用されている熔成りん肥および腐植酸りん肥は、ク溶性リンをそれぞれ20%および15%含有しており⁴⁰⁾、これら既存のリン肥料と比してク溶性リン含有量はやや少ないものの、消化脱離液から電解により回収したリンについては、ク溶性リン供給のためのリン資材としての利用可能性が考えられる。

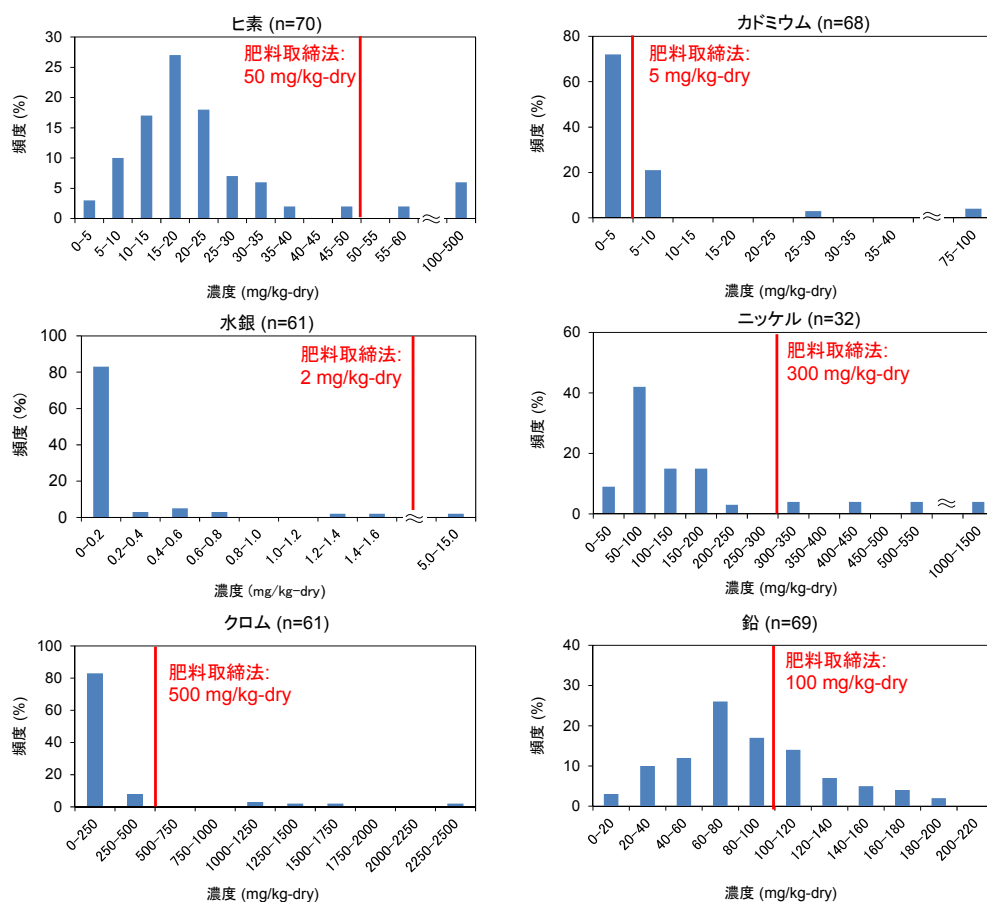


図 5-1 焼却灰におけるヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロムおよび鉛の含有量の分布

表 5-1 電解析出物の組成

対象物質	電解析出物 (%dry)	肥料取締法 基準値 (%dry)
ヒ素	0.000074	0.005
カドミウム	<0.00005	0.0005
水銀	<0.0002	0.0002
ニッケル	0.00029	0.03
クロム	<0.00025	0.05
鉛	0.00018	0.01
全リン	12.6	-
水溶性リン	0.167	-
ク溶性リン	11.9	-
全窒素	1.31	-
全カリウム	0.115	-

5.2.2 焼却灰

焼却灰におけるヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロムおよび鉛の含有量の分布を図 5-1 に示す。ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロムおよび鉛について、それぞれ 92、72、98、84、91 および 68% の下水処理場の焼却灰について、肥料取締法での基準値より低い含有量であり、焼却灰中の重金属含有量は、概ね肥料取締法を満たしていることを明らかにした。

焼却灰には、緩効性のク溶性リンが含有されている

一方で、速効性の水溶性リンは殆ど含まれていないため、焼却灰と過磷酸石灰を混合して用いることで肥料効果が得られることが報告されており⁴⁰⁾、焼却灰をク溶性リン供給のためのリン資材とした上で、水溶性リンを含むリン資材との混合利用が考えられる。

5.2.3 嫌気性消化液

肥料としての基礎性状分析結果を表 5-2 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 5-3 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

表 5-2 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
カルシウム全量(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 5-3 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、肥料としての活用特に問題はないことが確認できた。

5.3 まとめ

本章では、電解により消化脱離液から回収したリン資源、焼却灰、ならびに嫌気性消化液を対象として、肥料利用における安全性評価、ならびに回収資源の利用方法の検討を行った。肥料取締法に比して、電解法による回収リン資源、焼却灰および嫌気性消化液中の重金属濃度は概ね基準値以下であり、肥料利用の可能性が示された。また、回収リン資源および焼却灰については、ク溶性リン供給のためのリン資材としての利用可能性が考えられた。

6. おわりに

本研究では、まず、下水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脱離液および濃縮分離液からの電解によるリン回収技術の検討を行った。次に、下水処理水を用いた土着藻類培養技術の開発およびエネルギー利用方法の検討を行った。さらに、全国の下水処理場での焼却灰に含まるリン含有特性を整理した上で、他のリン資源も含め、安全性評価を行った。得られた成果を以下に記す。

1) 白金コーティングチタン電極による電解により、リ

ンがヒドロキシアパタイトの形で回収されることが分かった。また、実消化脱離液中溶存態リンについて、電極法によりリン回収率 41%を達成した。電解により発生する気体は消化脱離液に元々含まれていた懸濁態と電極から剥離した析出物を分離し、結果として、電極での析出物を、リン含有率 160 mg-P/g の沈殿物として回収できることを示した。

2) 藻類の株や栄養塩等を外部から添加、供給することなく、処理水のみを用いた培養により藻類が増殖することを明らかとし、また、概ね緑藻が優占することが分かった。HRT や CO₂ 添加といった培養操作条件の変化が土着藻類培養特性に与える影響を踏まえた上で、屋外連続培養において、HRT4 日、CO₂ 添加 (培養水 pH を 7.7-8.0 に維持) の操作条件下で、SS 培養量 12.9 g/m²/day、高位発熱量 16.4 kJ/g を達成し、得られたバイオマスの嫌気性消化によるエネルギー化が推奨された。さらに、藻類培養・エネルギー生産システムの下処理場への普及支援を目的とした藻類増殖を表現する数理モデルを構築し、下水処理場へのモデルの適用手法を示した。

3) 全国 85 の処理場を対象としたアンケート調査の結果、上記処理場の下水汚泥焼却灰中のリン含有量 (P₂O₅ 換算値) は 19.9%-dry であった。

4) 下水焼却灰に含まれる重金属含有量は、概ね肥料取締法を満たしていることを明らかにした。また、電解により消化脱離液から回収したリン資源および嫌気性消化液についても、肥料取締法を満たしていることを示し、これら3つのリン資源の肥料利用の可能性を示した。また、電解により回収したリン資源および焼却灰については、ク溶性リン供給のためのリン資材としての利用可能性が考えられた。

参考文献

- 1) 佐藤隼、佐藤俊秀、仲川祐司、林志洋、松本頌、城山英明、松尾真紀子、鎗目雅: 国内下水道からのリサイクル・リン普及の課題、社会技術研究論文集、Vol. 11、pp.108-118、2014。
- 2) 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、Vol. 32 (2)、pp.79-85、2009。
- 3) American Public Health Association Publication (APHA): Standard methods for the examination of water and wastewater, nineteenth ed. Washington, DC, USA, 2005。
- 4) 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、pp.25-27、2006.
- 5) J.B.K. Park, R.J. Craggs, A.N. Shilton: Recycling algae to improve species control and harvest efficiency from a high rate algal pond, *Water Research*, Vol.45, pp.6637-6649, 2011.
- 6) S. Chinnasmy, A. Bhatnagar, R.W. Hunt, K.C. Das: Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biodiesel application, *Bioresource Technology*, Vol.101, pp.3097-3105, 2010.
- 7) S. Cho, T.T. Luong, D. Lee, Y.K. Oh, T. Lee: Reuse of effluent water from a municipal wastewater treatment plant in microalgae cultivation for biofuel production, *Bioresource Technology*. Vol.102, pp.8639-8645, 2011.
- 8) E.B. Sydney, T.E. da Silva, A. Tokarski, A.C. Novak, J.C. de Carvalho, A.L. Woiciechowski, C. Larroche, C.R. Soccol: Screening of microalgae with potential for biodiesel production and nutrient removal from treated domestic sewage. *Applied Energy*. Vol.88 (10), pp.3291-3294, 2011.
- 9) J.B.K. Park, R.J. Craggs, A.N. Shilton: Wastewater treatment high rate algal ponds for biodiesel production. *Bioresource Technology*. Vol.102, pp.35-42, 2011.
- 10) A. Shilton: Pond treatment technology, IWA publishing, 2006.
- 11) 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、pp.453-455、2010.
- 12) 日本下水道協会: 下水道施設計画・設計指針と解説 後編 2009年版、2009.
- 13) 日本下水道協会: 下水試験方法 2012年、2012.
- 14) 建設省技術管理業務連絡会水質部会: 河川水質試験方法(案)、1997.
- 15) 日本工業標準調査会: 石炭類及びコークス類—ボンブ熱量計による総発熱量の測定方法及び真発熱量の計算方法、JIS M 8814、2003.
- 16) W. Zhou, Y. Li, M. Min, B. Hu, P. Chen, R. Ruan: Local bioprospecting for high-lipid producing microalgal strains to be grown on concentrated municipal wastewater for biofuel production. *Bioresource Technology*. Vol.102, pp.6909-6919, 2011.
- 17) H. Tsuno, T. Hidaka, S.E. Jorgensen: 2-Layer Model Development, Planning and Management of Lakes and Re-servoirs, Models for Eutrophication Management, PAMOLARE Training Package Version 1.0, UNEP Inter-national Environmental Technology Centre (UNEP-DTIE-IETC) and International Lake Environment Committee (ILEC). pp.50-73. 2001.
- 18) D.M. Di Toro, D.J. O'Connor, R.V. Thomann: A dynamic model for the phytoplankton population in the Sacramento San Joaquin Delta, *Advanced Chemistry Ser.*, Vol.106, pp.131-180, 1971.
- 19) T. Andersen, D.O. Hessen: Carbon, nitrogen and phosphorus content of freshwater zooplankton, *Limnology and Oceanography*. Vol.36 (4), pp.807-814, 1991.
- 20) S. Markager, W.F. Vincent: Spectral light attenuation and absorption of UV and blue light in natural waters. *Limnology and Oceanography*. Vol.45 (3), pp.642-650, 2000.
- 21) R.J. Geider, H.L. macIntyre, T.M. Kana: A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnology and Oceanography*. Vol.43 (4), 679-694, 1998.
- 22) 津野洋、浦邊真郎、吉川克彦、草野文嗣: 数値モデルによるエアリフト循環の余呉湖水質改善効果の予知に関する研究、*水環境学会誌*, Vol.19 (3), pp.228-235, 1996.
- 23) 奥川光治、宗宮功: 数値モデルによる富栄養化のシミュレーション解析、*土木学会論文報告集*, Vol.337, pp.119-128, 1983.
- 24) J.T.O. Kirk: Light and photosynthesis in aquatic ecosystems, Cambridge University Press., U.K., 1983.
- 25) E. Evervecq, V. Gosselain, L. Viroux, J.P. Descy, Potamon: A dynamic model for predicting phytoplankton composition and biomass in lowland rivers. *Water Research*. Vol.35 (4), pp.901-912, 2001.
- 26) J.B.K. Park, R.J. Craggs: Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science & Technology*. Vol.61, pp.633-639, 2010.
- 27) 彼谷邦光: 微細藻類オイルの化学、*日本微生物資源学会誌*, Vol.26, pp.1-10, 2010.
- 28) S. Mandal, N. Mallick: Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potential source for biodiesel production. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol.84, pp.281-291, 2009.
- 29) L. Gouveia, A.C. Oliveira: Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. Vol.36, pp.269-274, 2009.
- 30) 気象庁、過去の気象データ検索、<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/>

- 31) M.A. Gates, A. Rogerson, J. Berger, Dry to wet weight biomass conversion constant for *Tetrahymena elliotti* (Ciliophora, Protozoa). *Oecologia*. Vol.55, pp.145-1448. 1982.
- 32) B.S.M. Sturm, S.L. Lamer: An energy evaluation of coupling nutrient removal from wastewater with algal biomass production. *Applied Energy*. Vol.88 (10), pp.3499-3506, 2011.
- 33) T. Hidaka, K. Inoue, Y. Suzuki, J. Tsumori: Growth and anaerobic digestion characteristics of microalgae cultivated using various types of sewage. *Bioresource Technology*. Vol.170, pp.83-39, 2014.
- 34) A.C. Redfield, B.H. Ketchum, F.A. Richards: The influence of organisms on the composition of seawater. Interscience, New York, 1963.
- 35) J.B.K. Park, R.J. Craggs: Nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science & Technology*. Vol.63 (8), pp.1758-1764, 2011.
- 36) N. Powell, A. Shilton, Y. Chisti, S. Pratt: Towards a luxury uptake process via microalgae - Defining the polyphosphate dynamics. *Water Research*. Vol.43, pp.4207-4213, 2009.
- 37) 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)、pp.405-410、2012.
- 38) 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.
- 39) 農林水産省農業環境技術研究所: 肥料分析法、1992.
- 40) 城秀信、白石由美子: 下水汚泥焼却灰のリン酸肥料代替効果、熊本県農業研究センター研究報告、Vol.20、pp.6-14、2013.

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

Budget : Grants for operating expenses

Research Period : FY2011–2015

Research Team : Materials and Resources Research Group

Author : OKAMOTO Seiichiro, UCHIDA Tsutomu, TSUMORI Jun, MINAMIYAMA Mizuhiko, HIDAKA Taira, OKAYASU Yuji, SAKURAI Kensuke, HORIO Shigehito, ASAI Keisuke, INOUE Kenichiro, TAKABE Yugo

Abstract: Electrolysis with a platinum coated titanium electrode achieved 41% of a phosphorus recovery ratio from an anaerobic digestion effluent. The recovered precipitate contained 160 mg-P/g, and a utilization of the precipitate as a fertilizer was suggested. Indigenous microalgae cultivations with treated effluents in municipal wastewater treatment plants (WWTPs) were conducted to generate renewable energy, and 12.9 g/m²/day of SS production efficiencies and 16.4 kJ/g of higher heating value were achieved. A mathematical model for indigenous microalgae growths was developed, and a procedure to apply the model to WWTPs was shown. A utilization of the incineration ash as a phosphorus material for supplies of citric acid soluble phosphorus was suggested.

Key words: electrolysis, phosphorus recovery, indigenous microalgae cultivation, renewable energy, incinerated ash, fertilizer