

戦-9 下水中の栄養塩を活用した資源回収・生産システムに関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 21～平 25

担当チーム：材料地盤研究グループ（リサイクル）

研究担当者：岡本誠一郎、宮本豊尚、山下洋正

【要旨】

下水処理場の環境を利用した様々な資源回収・生産手法のうち、電解処理法による栄養塩類の回収、下水汚泥焼却灰の高付加価値化、下水処理水等を用いた藻類培養による資源生産について可能性の検討を行った。下水汚泥消化液の上澄みに対して電解処理を施したところ、リンが概ね3～4割程度除去され、MAP及びHApの形成が示唆された。バイオマスと汚泥の混焼により焼却灰中の成分調整ができた。焼却灰自身も肥料成分が認められ、試験栽培では施肥の効果が確認でき、灰の肥効成分を直接的に利用できる可能性が見出された。下水の二次処理水を用いて *Botryococcus* を培養することができたが、他の藻類の増殖に伴い生育が妨げられた。

キーワード：下水処理、栄養塩、電解処理法、肥料化、藻類培養

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¹⁾、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、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。

2. 研究の目的

本研究では下水処理場の環境を利用して上記課題を解決するため、高濃度の栄養塩類を有効活用する手法として①電解処理法による栄養塩類の回収と②下水汚泥焼却灰の高付加価値化に関する検討を行った。また低濃度栄養塩を活用する手法として、③下水処理水等を用いた藻類培養による資源生産の可能性について検討を行った。

3. 結果

3.1 電解処理法による栄養塩類の回収

電解処理法とは、水溶液中に電極板を設置し、電気分解を行うことで起きる酸化作用等の効果によって処理を行う手法である²⁾。晶析法等の他のリン等の回収技術と異なり、薬品を必要としない、副産物として水素を得ることができる、電力を多く消費するといった特徴がある。

これまでに電極に鉄やアルミニウムを使用した手法は検討されてきているが^{3),4)}、これらは廃水中の栄養塩類や有機溶存物を除去することを第一の目的としている。このとき得られるリン含有物は、リン酸鉄やリン酸アルミニウムとなり、これらは植物にとって利用し難い形態となる。他方、資源回収に力点を置いた電解処理法として白金電極を使用する手法がある。田中らは白金電極を用いて畜産排水処理液からのリン等有用資源回収を試み、植物が比較的利用しやすいMAPおよびHApの形態で回収している⁵⁾。本研究では資源回収を第一の目的とすることから、田中らの方法に準じて実験を行った。資源回収の対象とした液体は、消化汚泥の上澄みとした。

H21年度は電解処理の基礎的な反応特性を把握するため、処理液中のリン等の除去率や、得られる回収物の組成の把握を行った。図-1に装置の写真と概略を、表-1、に実験条件を示す。なお、実験に用いた極板は8枚で、

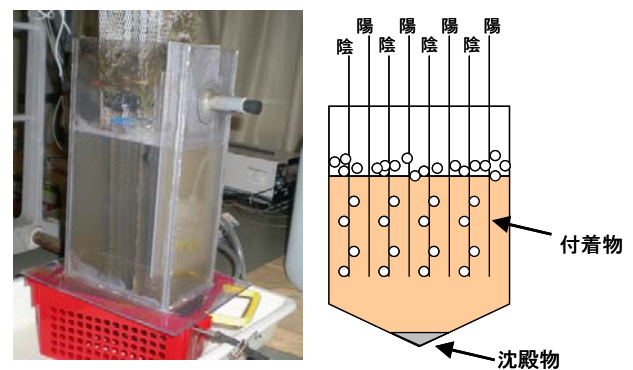


図-1 実験装置の写真（左）と概略図（右）

表-1 実験条件

実験系	処理対象汚泥			電極枚数	通電時間	印加電流	印加電圧		液面下の極板長さ
	汚泥種類	前処理	対象処理量				(初期)	(実験終了時)	
Case1	A市 消化汚泥の上澄み	3000rpm 20min	2.5L	8枚	16h	1A	3.0V	4.00V	150mm
Case1'	A市 消化汚泥の上澄み	3000rpm 20min	4L	8枚	16h	0.72A	2.71V	3.24V	200mm
Case2	A市 消化汚泥の上澄み	Case1処理前にMg添加	2.5L	8枚	16h	1A	2.8V	3.52V	150mm
Case3	A市消化汚泥+爆砕物の混合消化後の上澄み	3000rpm 40min	3L	8枚	16h	1A	3.0V	3.76V	150mm

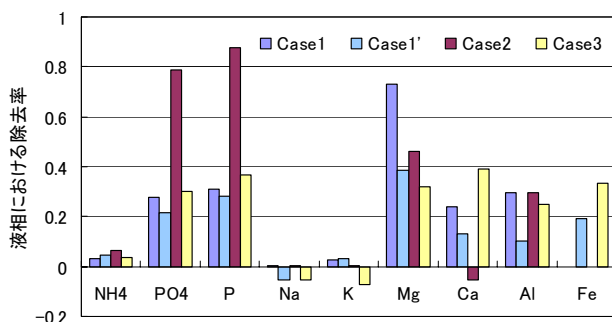


図-2 各成分の液相からの除去特性

電極間隔は10mmとし、チタン母材に白金めっきを施したメッシュ状の電極板を用いて実験を行った。

①液相からの金属等の除去性能

図-2に示すように、消化汚泥の上澄み液を用いた場合には電解処理を行うことで、リンが概ね3~4割程度、マグネシウムが5~7割、カルシウムが1~3割程度液相から除去された。除去された成分から推測すると、MAP及びHApの形態で析出していると考えられる。MAP法と同様にマグネシウム塩を添加したCASE2では液相からのリンの除去量が増加し、処理液中の9割が除去された。また、爆砕物を混合嫌気性消化した後の消化汚泥中にはカルシウムが多く含まれており、その結果リンの除去率が高まっている。

一方で、アルカリ金属であるナトリウム、カリウムは液相に残存しており、NH₄⁺についてはほとんど除去されなかった。畜産排水を対象とした田中の行った連続式の実験結果では⁹⁾、NH₄⁺が除去されていると報告されている。畜産排水中にはマグネシウムイオンが高濃度で存在しているためMAPが形成されるが、下水汚泥消化液中には比較的少ないため、NH₄⁺の除去に貢献できなかったと考えられる。

②付着物の特性

通常の消化汚泥の上澄みを用いたCase1、Case1'では、単位処理量あたり0.08g/L程度の固形物が電極板に付着した。また、マグネシウム塩を添加した系だけでなく爆砕物を混合消化した汚泥を用いた場合には収率が上がった

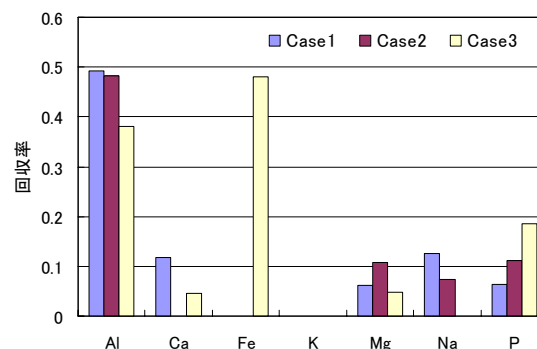


図-3 各成分の回収特性

ており、薬品添加ではなくマグネシウムやカルシウムを含む資材を混合メタン発酵することにより回収量を向上させる可能性が見出せた。また、いずれの実験系においても、実験装置下部に沈殿物は得られなかった。

電極板に付着した回収物を分析した結果、液相から除去された元素から推測される回収物の組成と、今回実験で得られた回収物の組成には差異があった。アルミニウムや鉄では50%弱が回収されていたが、リンやマグネシウム・カルシウムについては回収率が10%程度と非常に悪くなっていた(図-3)。水素の発生に伴う泡によって系外に除去された可能性や網状の電極を使用したことで、結晶として析出する上で必要となる表面積がなく結晶化が十分進まなかったことが原因として考えられる。結晶化が進めばカリウムを捕捉できる可能性があり⁵⁾、電極板の形状を考慮した検討が必要である。また金属種によって析出するまでの時間に違いがあることから、時系列での元素挙動に関する検討を行い、最適な処理液の滞留時間を求める必要がある。

3.2 下水汚泥焼却灰の高付加価値化に関する検討

下水汚泥には、食品由来のリンが大量に含まれており、リン輸入量の14%相当が下水システム中に存在するといわれている⁶⁾。下水汚泥焼却灰は、下水汚泥から水分と有機分を除いた無機物であり、リンの含有量はリン鉱石と同等であった⁷⁾。リン鉱石粉末自体にも肥料としての効果があることから⁸⁾、焼却灰の肥料としての性質について把握するための検討を行った。

また、既往の分析結果では一方でリン以外の主要な肥

表-2 バイオマスの混合燃焼条件

バイオマス	供給量[kg/h]		混合DS比 汚泥:バイオマス	焼却 時間
	汚泥	バイオマス		
チップ	154.4	53.3~63.6	0.6~0.7:1	5h
牧草	176.8	20.2	1.4:1	5h

表-3 リン酸・カリの形態

	専焼灰	汚泥+チップ	汚泥+牧草
T-P ₂ O ₅	26%	26%	27%
C-P ₂ O ₅	5.5%	7.8%	5.8%
W-P ₂ O ₅	0.020%	0.024%	0.046%
T-K ₂ O	2.4%	4.7%	4.2%
C-K ₂ O	1.2%	2.3%	1.6%
W-K ₂ O	0.15%	0.29%	0.40%

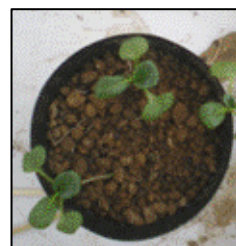
※ T:含有量、C:ク溶性、W:水溶性

料成分である窒素とカリウムについては焼却灰中には乏しい。窒素は焼却時にNO_xガスとして失われてしまうが、カリウムは焼却により失われにくいと考えられる。そこでH21年度は、長万部に設置している過給式流動燃焼炉⁹⁾を用いて、カリウムを多く含んでいる草木系バイオマスを下水汚泥と混合燃焼し、焼却灰中のカリウム濃度等の変化特性を調べた。得られた灰については肥料取締法に準拠した試験を行い肥料としての性質を把握するとともにコマツナを用いた試験栽培を行った。

表-2に示す割合で汚泥と草木灰を混合燃焼し、含有量(マイクロウェーブ分解法)・ク溶性・水溶性の資源量を肥料分析法¹⁰⁾に準拠して測定した。分析結果を表-3に示す。焼却灰中のT-P₂O₅濃度は混燃の有無に係らず25%以上あった。カリウムについては、混燃を行った系ではT-K₂Oとして5%弱まで高まっており、混燃により濃度を調整する可能性が見出せた。

実際に肥料として利用可能なク溶性ならびに水溶性の形態は、単体では焼成リン肥や化成肥料等の規格を満たしていない¹¹⁾。一方予備実験で用いた別の焼却灰ではク溶性リン酸の割合が13%程度と高く、化成肥料等の規格を満足していた。肥料取締法に基づく肥料ないし肥料原料としての利用を行うためには成分保証が必要になることから、今後は原料汚泥や焼却炉の形式による違いや、日々の変動についても把握する必要があると考えられる。

また、長万部で製作した焼却灰を用い、コマツナを用いた試験栽培を行った。播種は冬季に行い、温室(温度制御なし)で試験を行った。実験期間中の室温は日中でも10℃程度となることもあった。実験には市販の赤玉土を



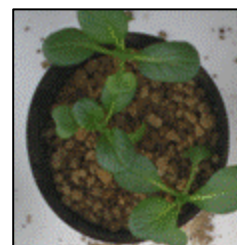
(1) 無リン



(2) 過リン酸石灰施肥



(3) 汚泥専焼灰施肥



(4) チップ混焼灰施肥

図-4 播種65日後のコマツナの生育状況(冬季)

用い、元肥としてリン肥料(各焼却灰と過リン酸石灰)をP₂O₅として0.8mg与えた。窒素肥料はほとんど与えず、播種15日後に塩化アンモニウムを0.25mg追肥したのみである。休日を除く毎日、水を5~10ccほど与えていたが、土の表面は乾燥していることが多かった。

焼却灰を施肥した場合、発芽率が若干低下する傾向が見られたが、65日後には図-4に示すように無リン系と比べて生育がよく、化学肥料と比べても葉の大きさや枚数等を比べても遜色がなかった。植物は焼却灰中の栄養塩を吸収しているといえ、焼却灰の肥効成分を直接的に利用できる可能性が見出せた。

3.3 藻類培養による資源生産の可能性検討

下水中には大量の栄養塩が含まれており、下水処理プロセスの中で多くは除去され、清浄な処理水として公共用水域に放流されている。しかしながら処理水中には、依然として相当の栄養塩類が含まれており、最終沈殿地や放流水路で藻類が繁茂している事例がある¹²⁾。そこで、これらの栄養塩類を用いて有用な藻類の培養を試み、資源回収の可能性について検討を行った。

緑藻の一種である*Botryococcus*(図-5)は、重油相当の炭化水素を作る能力を有しており、単位面積当たりの油収量では、パームや菜種などのバイオ燃料の原料植物と比べても多く、食糧生産

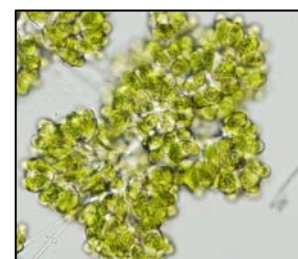


図-5 *Botryococcus braunii*

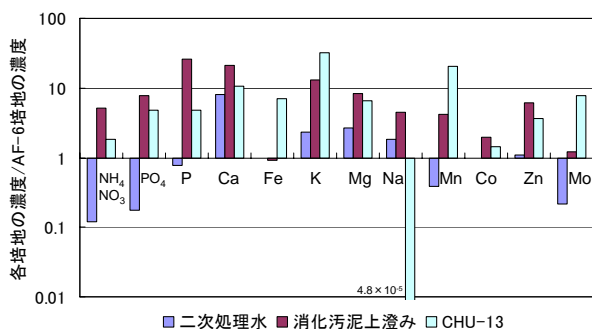


図-6 各培地の成分比較

表-5 *Botryococcus* の培養条件

培地	温度	照度	明暗時間	振とう
AF-6/ 二次処理水	24°C	4000~5000Lux	各12時間	有/無

と競合しないため将来の有望なエネルギー資源として注目されている¹³⁾。そこで本研究では、下水処理水及び高濃度に栄養塩を含んだ消化液の上澄みを用いて、*Botryococcus*の培養可能性に関する基礎検討を行った。

使用した株は、(独) 国立環境研究所微生物系統保存施設より委譲されたNIES-836 を利用した。同施設が推奨する培地はAF-6 であるが¹⁴⁾、他文献ではCHU-13 培地を利用した実験が行われている¹⁵⁾。これらの培地と二次処理水・消化液の上澄みの成分を比較した。図-6 はそれぞれの成分量をAF-6 培地の成分値で除したものであり、CHU-13 培地の値と1 の間に二次処理水・消化汚泥上澄み液の成分が収まっていれば栄養塩類・金属に関しては培養に問題がないと考えられる。栄養塩類は二次処理水で不足、消化汚泥で過剰であり、金属ではNaが過剰となっていた。

成分を把握した上で表-5 の条件で培養試験を行ったところ、いずれの培地でも *Botryococcus* の増殖がみられたが、二次処理水を用いた場合にはAF-6 培地に比べると増殖速度は遅い傾向にあった。この原因の一つとして栄養塩濃度が薄いことが考えられる。若干の振とう (rpm=30) を行うといずれも増殖速度が速くなる傾向が確認された。

また、二次処理水を用いた場合には滅菌を行っていないため他の藻類が発生しており、培地に色がつき始めると急激に数が減る傾向が確認された。

4. まとめ

下水処理場の環境を利用した資源回収・生産は多種多様な方法が考えられるが、このうち有効な手法と考えられる電解処理法による栄養塩類の回収、下水汚泥焼却灰

の高付加価値化、下水処理水等を用いた藻類培養についての可能性を検討した。

下水汚泥消化液の上澄みに対して電解処理を施したところ、リンが概ね3~4割程度除去され、MAP 及びHAp の形成が示唆された。また、マグネシウムやカルシウムを供給することにより、リンの回収率を高められた。

過給式流動燃焼炉を用いてバイオマスと汚泥を混焼することで、焼却灰中のカリウムを増やすことができた。コマツナを用いた試験栽培を行ったところ焼却灰単独でもリン肥料としての効果が認められた。

下水の二次処理水を用いて炭化水素を作る能力を有する *Botryococcus* を培養することができたがAF-6 培地と比べると増殖速度は遅い傾向にあった。他の藻類の増殖に伴い生育が妨げられた。

参考文献

- 1) 農林水産省 HP : 肥料原料の安定確保に関する論点整理 <http://www.maff.go.jp/j/press/seisan/kankyo/100226.html>
- 2) 前川孝明、馮伝平 : 電気化学的プロセスによる窒素リンの削減と資源化技術、資源環境対策、Vol.37、No.2、pp.147-151、2001
- 3) 宮本彰彦、中林昭、鈴木晴彦、澄田康光、井関正博、安田昌司 : 鉄電解を用いた下水汚泥脱離液からのりん回収、第43回下水道研究発表会講演集、pp.25-27、2006
- 4) 伊与亨、島村匡、青木正治、稲盛悠平、佐藤八郎 : アルミニウム電解脱リン法を用いた小規模合併浄化槽のリン除去効率、第33回水環境学会講演集、p.72、1998
- 5) 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、No.2、pp.79-85、2009
- 6) 国土交通省資料
- 7) 宮本豊尚、岡本誠一郎、落修一 : 安定的リン資源確保のための下水道における資源化モデル、環境システム計測制御学会、Vol.13、No.2/3、pp.199-202、2008
- 8) 吉田 : 粉碎した生磷鉱石の肥効について、日本土壌肥料学会誌、Vol.25、No.1、pp.48、1954
- 9) 宮本豊尚、岡本誠一郎、落修一、長沢英和、小関多賀美、鈴木善三 : 過給式流動炉を用いた草木バイオマスと下水汚泥の混合燃焼、土木技術資料、vol.52、No.4、pp.22-25
- 10) 農林水産省農業環境技術研究所 : 肥料分析法、http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6_data/bunsekihou.html
- 11) 農林水産省 : 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件、<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/kokuji/60k0284.htm>
- 12) 岡安祐司、南山瑞彦、鈴木穰 : 微生物固定化担体を用いた、

下水再生水放流水路における付着藻類の増殖を抑制する技術の開発、第46回環境工学研究フォーラム講演集、pp.16-18、2009
13) 渡邊信：農林畜産業からみたバイオマス利用の課題と展望
藻類によるバイオ燃料生産の展望、環境技術、Vol.38、No.3、
pp.160-164、2009
14) 独立行政法人国立環境研究所 微生物系統保存施設 HP

<http://mcc.nies.go.jp/top.jsp>

15) K.YAMAGUCHI, H.NAKANO, M.MURAKAMI, S.KONOSU, O.NAKAYAMA, M.KANDA, A.NAKAMURA, H.IWAMOTO : Lipid composition of a green alga , *Botryococcus braunii*, Agric. Biol. Chem., Vol.51, No.2, pp.493-498, 1987

A STUDY ON RESOURCES RECOVERY AND PRODUCTION SYSTEM FOR UTILIZING NUTRIENT IN SEWAGE

Budget : Grants for operating expenses

Research Period : FY2009-2014

Research Team : Material and Geotechnical

Engineering Research Group
(Recycling Team)

Author : OKAMOTO Seiichiro

MIYAMOTO Toyohisa

YAMASHITA Hiromasa

Abstract : Three methods of recovering and producing resources utilizing the nutrient in WTPs are examined. The first is phosphorus recovery by electrolytic treatment in the form of MAP and HAp. The second is making high value-added ash from sewage sludge and using like a fertilizer. And the last is fuel resources production by culturing *Botryococcus* in secondary effluent.

Key words : sewage treatment, nutrient salts, electrolytic treatment, fertilizer, algal culture.