

下水道施設からの有用物回収技術 に関する基礎調査

1. 調査目的

下水道システムで扱われる下水・下水汚泥等には、多くの有用な物質が含まれていることが考えられる。これらの有用物を回収することは、資源のリサイクルとなり、さらには処理水や汚泥の性状を改善することにもつながる。

本調査は、平成4年より開始し、平成5年度までに以下の6種の物質を回収対象として選定した。

- ① 下水からのビタミン回収
- ② 焼却灰からのコモンメタルの回収
- ③ 焼却灰からのリンの回収
- ④ 焼却灰からのレアメタルの回収
- ⑤ 余剰汚泥の蛋白質からのアミノ酸の回収
- ⑥ 流入下水からの有機酸の生産及び回収

本年度の調査では、

- ・回収対象物質に絞込んだ下水、下水汚泥の補足実態調査
- ・回収物質の市場性（需要、供給）の調査
- ・回収技術の具体的な検討等について検討した。

2. 調査内容

2.1 実態調査の継続調査

2.1.1 実態調査の内容

実態調査の項目及び対象試料は、6種の回収対象物質に合わせて表-1の内容とした。

表-1 実態調査項目の選定

回収対象物質	実態調査項目	対象試料
ビタミン回収	ビタミンB ₁ （回収対象物質） ビタミンB ₁₂ （回収対象物質） フィチン酸（回収対象物質）	余剰汚泥
リン回収	リン（回収対象物質）	焼却灰
アミノ酸回収	蛋白質構成アミノ酸組成（18種）	余剰汚泥
レアメタル及びコモンメタル回収	定性分析による含有量上位の物質及び下水中に含まれていると想定される重金属類 Na, K, Rb, Cs, Mg, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Si, Sn, Pb, P, As, S, La, C(26種)	焼却灰、フライアッシュ、灰水 集約処理後の処理水そのほか 処理水の水質改善、濃縮など によりアミノ酸が濃縮されて いる可能性の高いもの
有機酸回収	単糖・少糖類、分解性多糖類、難分解性多糖類、有機酸、有機酸組成(6種)、遊離脂肪酸、結合脂肪酸、蛋白質物質	流入下水

調査対象処理場は、汚泥焼却設備まで設置されており、他の処理場からの汚泥流入、脱水汚泥の搬入等が無く、当該処理場だけでプロセスが完結されている3処理場とした。このうち、A、Bの処理場は、家庭排水由来の平均的処理場であり、C処理場は工場排水の流入比率が大きい。また、A処理場は昨年度に引き続き調査した。

2.1.2 実態調査の結果

(1) 有機物質

有機物質の主な組成の結果を図-1～3に示した。得られた結果は、以下の通りである。

- ・有機物質の組成、濃度は、流入下水、初沈汚泥とも各処理場で異なっており、特に炭水化物、脂質は処理場間で組成に大きな濃度差が見られた。これらの特徴は、処理場の流入下水の由来（家庭排水、工場排水）に起因するものとも考えられるが、同一の処理場においても採取日により濃度は異なった。

- 余剰汚泥の蛋白質構成アミノ酸組成は、何れの処理場でも組成の濃度差は小さかった。これは、蛋白質が活性汚泥の微生物に起因する生物由来の為であると考えられる。組成の中では、アスパラギン酸、グルタミン酸が比較的多かった。
- 余剰汚泥のビタミン類については、何れの処理場においてもフィチン酸、ビタミンB₁₂が検出された。フィチン酸は、処理場間の濃度差は大きかったが、微生物発酵に由来するビタミンB₁₂は、0.010~0.015 mg/ℓで濃度差が小さく、流入下水由来と活性汚泥由来と

の違いが現れていると考えられる。

(2) 無機物質

図-4~7に焼却灰及び排ガスダストの無機物の含有量を比較した。無機物の含有量の特徴は、以下のようにまとめられる。

- 含有量は各処理場で大きく異なるが、コモンメタルについては、何れの処理場もほぼ同レベルの含有量であり、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、リン (P)、カルシウム (Ca)、カリウム (K)、マグネシウム (Mg) 等の含有量が多かった。
- レアメタルの含有量は、A処理場で少なく、

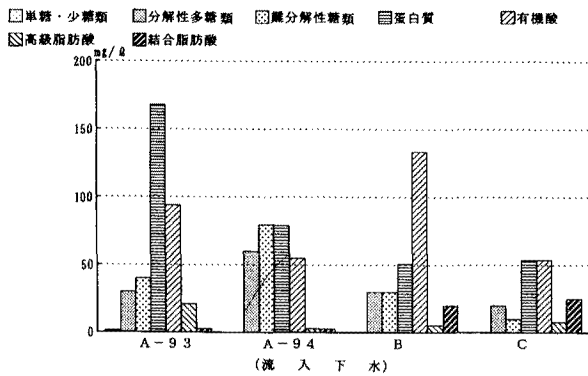
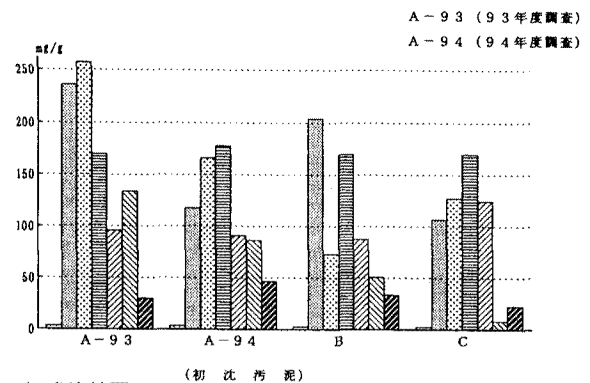


図-1 有機物質の組成比較図



(初沈汚泥)

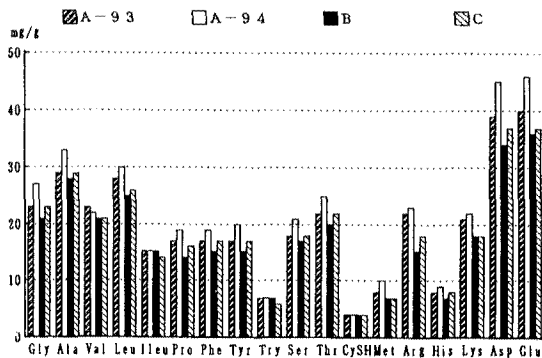


図-2 余剰汚泥の蛋白質構成アミノ酸の組成

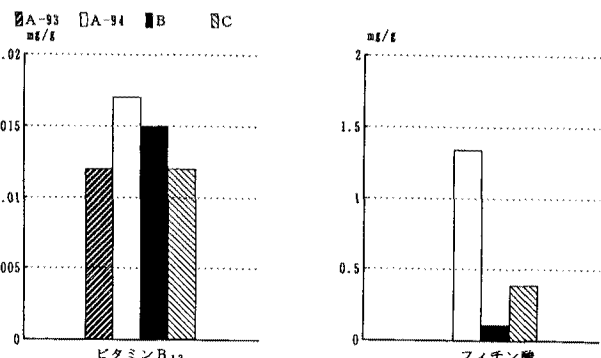


図-3 余剰汚泥のビタミン類の組成

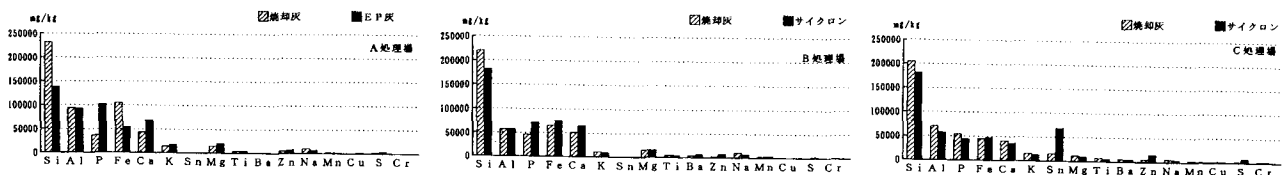


図-4 焼却灰と排ガスダストの無機物質の含有量の比較

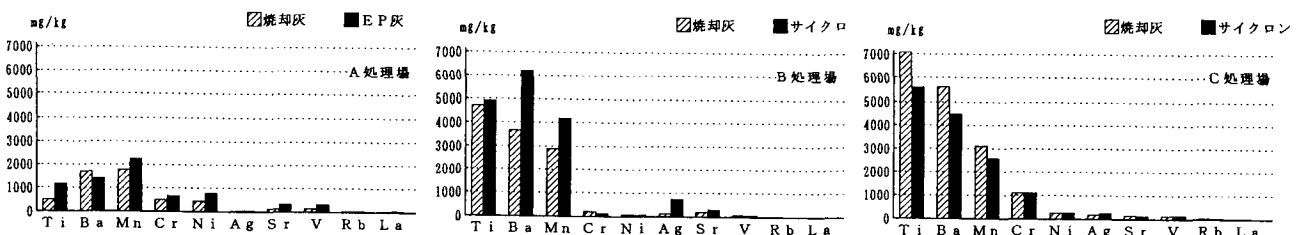


図-5 焼却灰と排ガスダストのレアメタルの含有量の比較

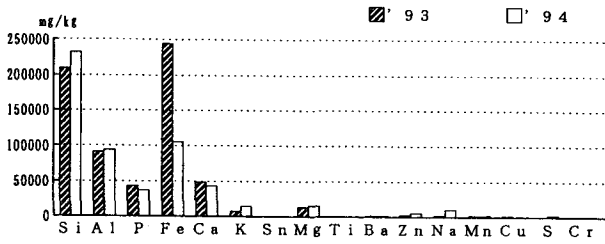


図-6 無機物質の含有量の昨年度調査との比較

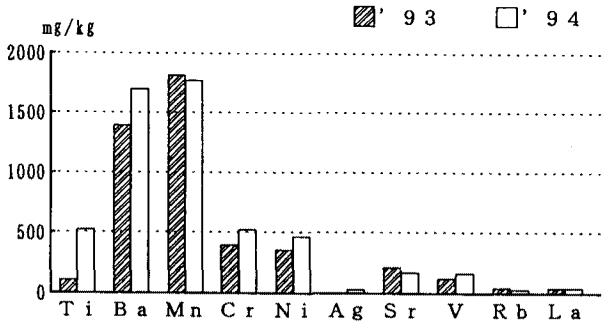


図-7 レアメタルの含有量の昨年度調査との比較

C処理場で多く、組成は各処理場で大きく異なったが、比較的多く何れの処理場においても含有が確認された物質は、チタン (Ti)、バリウム (Ba)、マンガン (Mn)、クロム (Cr) であった。

- 工場排水の流入比率の高いC処理場においては、スズ (Sn)、クロムが比較的高濃度で検出された。
- B処理場及びC処理場からは、貴金属の銀 (Ag) が有意な濃度で検出され、特にB処理場のサイクロン灰は、773 mg/kgと比較的高濃度であった。
- 焼却灰と排ガスダストの組成は、各処理場で異なる結果となったが、これは焼却方式の違い (A処理場は流動式、他は階段式) と排ガ

スタストを採取した装置のガス処理温度の違いによるものと思われる。排ガスダストの濃度が大きかった物質は、リン、スズ、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni)、バリウム、銀等であった。

- A処理場の組成、含有量は昨年度と異なっており、日変動が大きいと考えられる。

2.2 有用物回収の構想

2.2.1 回収対象物質の検討

レアメタル等の無機物質から回収対象物質を選択する為汚泥中の含有量の特徴及び物質の価値を検討した。

下水汚泥の無機物組成の特徴を明らかにするため、元素ごとに下水汚泥焼却灰の含有量を地殻中の元素の存在量及び石炭飛灰、都市ゴミ焼却灰の含有量で除した結果を図-8に示した。

ここで、1以上は下水汚泥の方が多く含まれている物質であり、10以上は下水汚泥に特徴的に濃縮されている物質と考えられる。

地殻と比較すると、銅、銀、亜鉛、カドミウム、スズ、鉛、リン、ヒ素が10倍以上含有している。特にスズ、銀は地殻含有量に比べてかなり多量に含まれているが、処理場により含有量が大きく異なり、普遍的であるとはいえない。

リンは、石炭飛灰、都市ゴミ焼却灰との比較でも10倍以上であり、リンの含有量が多い事が下水汚泥の特徴である。

レアメタルについては、チタン、マンガン、クロム、ニッケル、バリウムの含有量が多い。

表-2は、下水汚泥焼却灰含有量に金属元素の単体製品価格 (国際価格) を乗じて、含有価格という

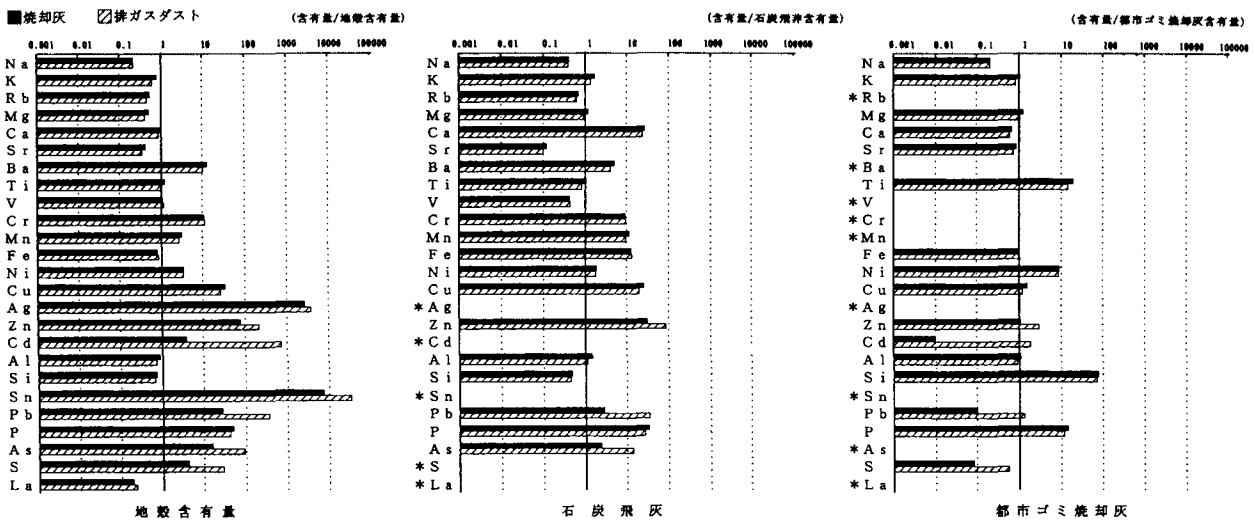


図-8 焼却灰中の無機物の各種焼却灰含有量に対する比率の比較 (C処理場)

表-2 無機物の含有価格の試算

	価 格 (\$/kg)	A 処 理 場				B 処 理 場				C 処 理 場				
		焼 却 灰		E P 灰		焼 却 灰		フイロン灰		焼 却 灰		フイロン灰		
		含 有 量 (mg/kg)	含 有 価 格 (円/kg)	含 有 量 (mg/kg)	含 有 価 格 (円/kg)	含 有 量 (mg/kg)	含 有 価 格 (円/kg)	含 有 量 (mg/kg)	含 有 価 格 (円/kg)	含 有 量 (mg/kg)	含 有 価 格 (円/kg)	含 有 量 (mg/kg)	含 有 価 格 (円/kg)	
ルビジウム	Rb	660	29.8	1.967	30.2	1.993	28.8	1.901	22.2	1.465	47.5	3.135	42.2	2.785
銀	Ag	370	32	1.184	51	1.887	142	5.254	773	28.601	193	7.141	262	9.694
ランタン	La	227	48.3	1.096	50.2	1.140	8.2	0.186	10.3	0.234	5.6	0.127	6.8	0.154
ストロンチウム	Sr	73	173	1.263	338	2.467	212	1.548	304	2.219	157	1.146	132	0.964
スズ	Sn	14	212	0.297	197	0.276	242	0.339	338	0.473	15100	21.140	69000	96.600
バナジウム	V	14	168	0.235	337	0.472	78.8	0.110	80.2	0.112	147	0.206	154	0.216
チタン	Ti	12	522	0.626	1160	1.392	4740	5.688	4920	5.904	7080	8.496	5580	6.696
ヒ素	As	5	24	0.012	50	0.025	15	0.008	45	0.023	29	0.015	174	0.087
ニッケル	Ni	4.9	465	0.228	778	0.381	79.3	0.039	88.4	0.043	267	0.131	258	0.126
カドミウム	Cd	2.5	4.3	0.001	12.2	0.003	0.5	0.000	38.3	0.010	0.8	0.000	151	0.038
銅	Cu	1.7	845	0.144	1430	0.243	568	0.097	732	0.124	1870	0.318	1450	0.247
アルミニウム	Al	1.5	94200	14.130	93700	14.055	57200	8.580	58300	8.745	70600	10.590	58000	8.700
ケイ素	Si	1.3	232000	30.160	138000	17.940	221000	28.730	182000	23.660	205000	26.650	182000	23.660
亜鉛	Zn	0.91	6030	0.549	8360	0.761	3420	0.311	8010	0.729	5530	0.503	15600	1.420
鉛	Pb	0.48	257	0.012	331	0.016	162	0.008	673	0.032	353	0.017	4560	0.219
リン	P	0.28	36900	1.033	101000	2.828	46200	1.294	72000	2.016	54100	1.515	44100	1.235
クロム	Cr	0.2	522	0.010	691	0.014	222	0.004	128	0.003	1100	0.022	1140	0.023
鉄	Fe	0.067	106000	0.710	55100	0.369	66600	0.446	75800	0.508	45200	0.303	47400	0.318
マンガン	Mn	0.066	1780	0.012	2250	0.015	2880	0.019	4220	0.028	3100	0.020	2580	0.017

価格:1983年の国際価格(アメリカ鉱山局 "Mineral Facts and Problems" 1985)^{*)}

指標として表し、汚泥中の価値を比較したものである。

その結果、価値の高いものとしては、ケイ素、アルミニウム、鉄、リンの含有量の多い物質及びルビジウム、ランタン、銀、スズ等の製品価格の高い物質があげられる。

このうち、ケイ素の製品価格は、高純度の金属シリコンとして初めて生じるものであり、且つ国内では金属シリコンは生産されていない、アルミニウム、鉄は製品価格が低価格で回収物質は高純度であることが望まれる、ルビジウムは研究対象として使用されているのみで製品の市場性は殆ど無い、という判断により回収物質としては除外する。

銀及びスズは、特定の処理場にもみ顕著に検出され、含有量の普遍性には欠けるが、処理場により高濃度で含有している可能性があり、製品価格も高いため、回収対象物質として価値はある。

レアメタルの中で、国際価格の変動が大きく、産出国が偏在していて国際情勢により輸入が困難になる可能性のある物質は、政府がレアメタル備蓄対象物質に指定している。下水汚泥中の含有量が多い物質としては、ニッケル、バナジウム、マンガン、クロムがレアメタル備蓄対象物質に該当する。

以上より、回収対象の価値の高いレアメタルとして、銀、スズ、ニッケル、バナジウム、マンガン、クロムがあげられる。

2.2.2 回収有価物の選定

実態調査の結果及び価値の検討より、昨年度調査で回収対象物質として選定した6種の物質について検討した。

(1) 下水からのビタミン回収

ビタミンは、余剰汚泥でビタミンB₁₂が含有しているが、含有量が微量で妨害物質が多い、品質の高い回収物が望まれる、利用先が生物対象でありPL問題回避が必要である、安定した生産量が維持されている等、市場性が低い。

(2) 焼却灰からのリンの回収

リンの含有量が5%と多いのは、下水汚泥焼却灰の特徴であり、処理場による含有量の差も少ない。水処理系においてもMAP等で回収技術が実用化レベルに達しているが、焼却灰からの回収技術の検討も必要と考えられる。

(3) 余剰汚泥からのアミノ酸の回収

余剰汚泥に含まれる蛋白質のアミノ酸は、処理場間で含有量に差も無く、量も蛋白質として30~40%で高濃度である。しかし、ビタミンと同様PL問題、高品位での回収等から、市場性は低い。

(4) 焼却灰からのレアメタルの回収

レアメタルは、地球レベルでの有価物質であり、国内での原料供給が殆ど無いことより市場性は高い。但し、処理場により含有量が異なり、原料の安定供給に課題があり、焼却灰と排ガスダストでは含有率が異なるため、回収源選択の必要性がある。

回収対象としては、含有価格と安定した含有量の観点から、以下の物質に絞り込める。

銀、スズ、ニッケル、バナジウム、マンガン、クロム、バリウム

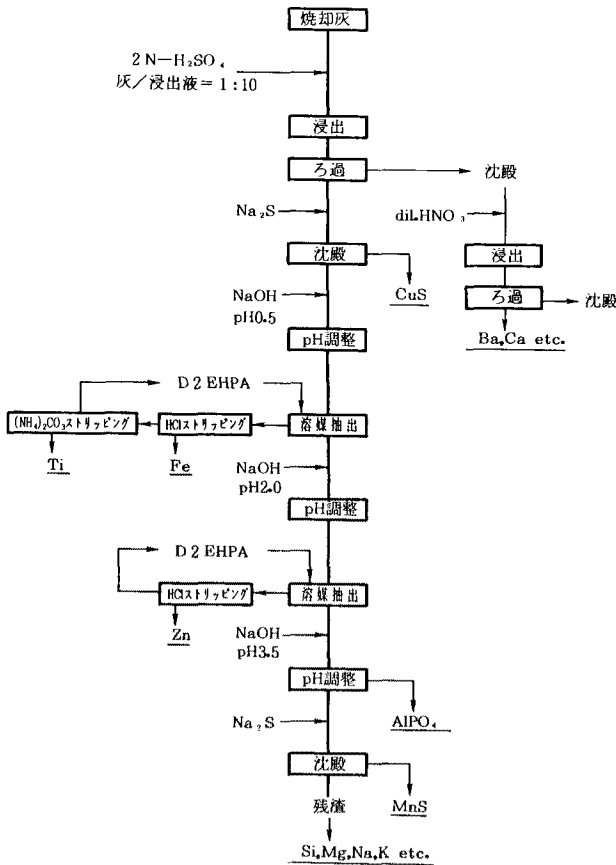


図-10 焼却灰からレアメタルを分離回収するプロセス (案)

回収技術検討の方針は、以下の通りである。

- 全体を連続工程とし、化学プラントをイメージした実用化レベルでのプロセスとする。
- 第1工程の酸抽出条件は、リンの回収に理想的な条件とする。
- 回収物質は、塩化物や酸化物などの金属原料の形態とする。
- 高濃度の酸排水は工程内でのリサイクル利用を考慮する。
- 副次的に回収される金属は、コモンメタルでも回収量を把握する。
- 微量物質は、混合濃縮状態で回収する場合もある。

2.3.2 初沈汚泥からの有機酸の生産及び回収

図-11に示す実験装置を用いて、表-3の実験条件での回収実験を開始した。

検討の方針は、以下の通りである。

- 回収する有機酸は混合物とし、個々の分離は行わない。
- 初沈汚泥の減量を把握し、汚泥処理への負荷軽減の経済性を検討する。
- 汚泥中の妨害物質を把握し、対策を検討する。

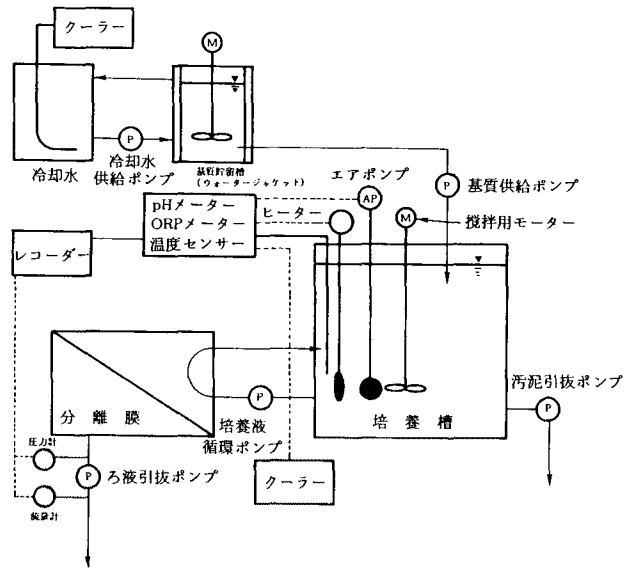


図-11 有機酸回収実験装置

表-3 有機酸回収実験条件

項目	実験条件
反応温度	30℃
HRT	2日
ろ液率	0.8
SRT	10日
ORP	300mV
分離膜	浸漬型MF膜モジュール
分析項目	有機酸, TOC, DOC, 酸生成菌数 SS, VSS, pH, ORP, アンモニア

- 脱窒工程での利用を図るために妨害となる回収液中のアンモニアの除去技術を同時に検討し、回収アンモニアの下水処理システム内でのリサイクル利用法を考慮する。
- 生成した有機酸の濃度及び量と脱窒工程での供給レベルが一致するような発酵条件を検討する。
- 生成した有機酸による悪臭濃度を把握し、環境への影響を検討する。

3. まとめと今後の課題

平成6年度の調査は、以下のようにまとめられる。

- 実態調査及び価格や市場性に基づいて、回収対象物質として以下の3種を選択した。
 - ① 焼却灰からのリンの回収
 - ② 焼却灰からのレアメタルの回収
 - ③ 流入下水からの有機酸の生産及び回収
- 汚泥中の含有量及び含有価格よりレアメタルの回収対象を、銀、スズ、ニッケル、バナジウム、マンガン、クロム、バリウムに絞り込んだ。

- 選択した物質の回収基礎実験及び回収技術の検討を大学機関に委託して開始した。
また、次年度は、
- 回収基礎実験の継続及び回収技術検討結果のまとめ
- 有用物回収技術を取り込んだ新下水処理システムを提案し、汚泥処理量の軽減等の有用物回収の効果を整理し、処理場全体での経済性を試算する。
- 実験プラントの実験計画の策定
- 回収プラントに係る各種法制度についての調査を行う予定である。

● この調査に関する問い合わせは

研究第一部長	佐藤 和明
研究第一部主任研究員	伊藤 久明
研究第一部研究員	森 正治
研究第一部研究員	高木 克也