

廃棄物の活用による排水中の窒素・リン削減に関する研究 (2001～2005)

川井 仁 ・ 赤澤 貴光 ・ 吉原 直樹 ・ 濱邊 聖 ・ 山口 仁士

Examination of Nitrogen and Phosphorous Removal from Nutrient Rich Water using Industrial Wastes

Hitoshi KAWAI , Takamitsu AKAZAWA , Naoki YOSHIHARA , Masashi HAMABE
and Hitoshi YAMAGUCHI

Key Words : Industrial wastes 、 Nitrogen removal 、 Phosphorous removal

キーワード: 廃棄物 窒素除去 リン除去

まえがき

大村湾は、図1に示すとおり非常に閉鎖性が強い内湾であることから、水質汚濁や富栄養化に陥りやすい。

長崎県では、大村湾の汚濁防止に関して、昭和47年12月23日に施行された長崎県条例第64号「水質汚濁防止法第3条第3項の規定に基づく排水基準を定める条例」(別表第2)によって工場・事業場に対する上乘せ排水規制を行っており、生活系排水対策に関しても、長崎県告示第677号「生活排水対策重点地域活動促進事業補助金交付要綱」(平成7年7月25日)を定めている。その結果、工場及び事業場排水由来の汚濁負荷が減少し、さらに生活系排水に関しても公共下水道の整備や合併処理浄化槽などの整備が進められ、成果が得られている。

しかし、これまで行われてきた施策はCOD負荷の総量抑制が主対策とされており、富栄養化の原因となる窒素及びリンに関する排出抑制の実施は、環境基準の類型指定が行われた平成12年以降であり、今後の人口増加や産業の発展によって、窒素及びリン負荷量が増大することが十分に予想されることから、窒素及びリン除去に関する対策が重要な課題となっている。

一方、環境負荷の軽減並びに循環型社会形成の観点から、廃棄物を利用可能な資源として再利用することが求められており、長崎県では、「長崎県長期総合計画」において廃棄物資源化を推進している。

そこで、大村湾に流入する窒素及びリン除去への対策、並びに、廃棄物の再資源化という2つの重要

な課題について取り組むため、廃棄物を再利用した浄化資材の開発と窒素及びリン処理方法の開発が同時に要求されるに至った。

なお、本研究は、大村湾環境保全・活性化行動計画の一端を担っており、民間企業、大学、県試験研究機関など産学官の連携によって、牡蠣殻や陶磁器産業廃棄物などの廃棄物を利用した窒素及びリン除去処理方法の開発を目的として2001～2005年度の5ヶ年計画で取り組んだものである。



図1: 大村湾地図

浄化資材の開発

活用する廃棄物として、長崎県には陶磁器産業廃棄物、水産業廃棄物の牡蠣殻あるいは高純度珪石粉などの無機系廃棄物がリサイクル可能な資源として存在している。(図2)、(図3)



図2:牡蠣殻



図3:陶磁器産業廃棄物

牡蠣殻、陶磁器産業廃棄物及び廃珪石粉を原料にした浄化資材は、長崎県窯業技術センターにおいて開発された。^{*1}

長崎県窯業技術センターではこれまでに、①牡蠣殻に陶磁器廃棄物、粘土を混ぜて 600℃付近の温度で熱処理し、牡蠣殻を炭酸塩のままリン除去に用いる方法(以下炭酸塩法)と、②牡蠣殻に粘土、廃珪石粉を配合し、800℃で一度熱処理した後に、180℃で水熱処理を施して珪酸カルシウム水和物として活用する方法(以下珪酸塩法)の2方法に取り組んでいる。^{1), 2), 3)}

開発された浄化資材の中で、管型及び球型(図4)については、①の方法で作成されており、発泡型(図5)は②の方法で作成されている。



図4:①の方法で作成された浄化資材



図5:②の方法で作成された浄化資材

浄化資材用いた窒素及びリンの処理方法の開発

窒素の除去方法

排水中の窒素化合物の処理技術としてはランニングコストの低い、微生物による硝化、脱窒素機能を利用した生物処理法が最も広く利用されている。

微生物による硝化には二つのグループの細菌が関与しており、まず、亜硝酸菌によってアンモニア態窒素が亜硝酸に酸化され、さらに硝酸菌によって硝酸まで酸化される。このようなアンモニア態の窒素を硝酸態へ酸化する細菌グループを硝化菌と呼んでおり、好氣的な条件下で生育する。他方、硝酸態の窒素は嫌氣的(還元的)条件下では脱窒菌によって亜硝酸、亜酸化窒素を経て窒素ガスへ還元され、大気中へ放出される。(図6)

*1 特許公開番号：2006-26616 (P2006-26616A)

特許公開日：平成18年2月2日(2006.2.2)

発明の名称：水浄化材、および水浄化材の製造方法

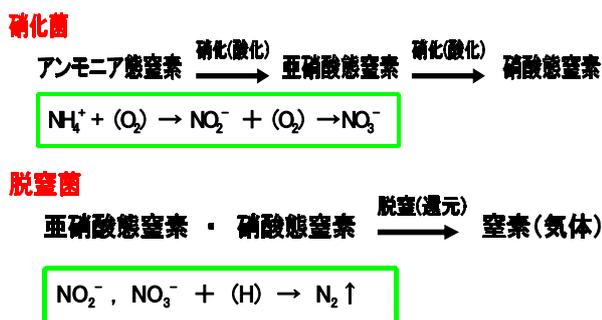


図6: 窒素除去の原理

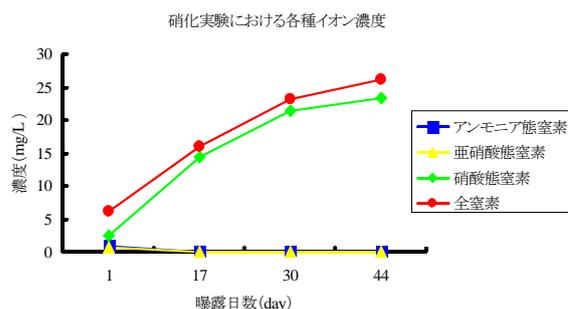


図8: 硝化実験結果

そこで、硝化菌及び脱窒菌による硝化及び脱窒を安定させるため、細菌が着生し、増殖するための担持体として浄化資材を活用し、窒素の除去を行った。実験には細菌が着生しやすい形状という理由から、発泡型の浄化資材を用いた。

硝化菌及び脱窒菌の着生実験

硝化菌及び脱窒菌の着生実験においては、硝化菌及び脱窒菌共に浄化資材への着生が確認された。また、細菌の着生状況は既存の担持体(市販品)と同等の結果が得られた。

浄化資材を用いた硝化・脱窒実験

水槽に硝化槽及び脱窒槽を連結した実験装置(図7)において、硝化槽及び脱窒槽にそれぞれ浄化資材を担持体として用いて実験を行った結果、図8及び図9に示すとおり、硝化並びに脱窒共に効果が確認された。



実験装置 (水槽, 脱窒槽および硝化槽)

図7: 実験装置

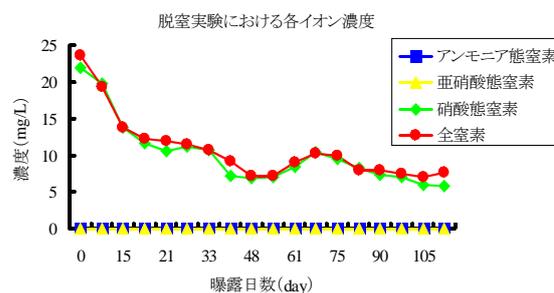


図9: 脱窒実験結果

リンの除去方法

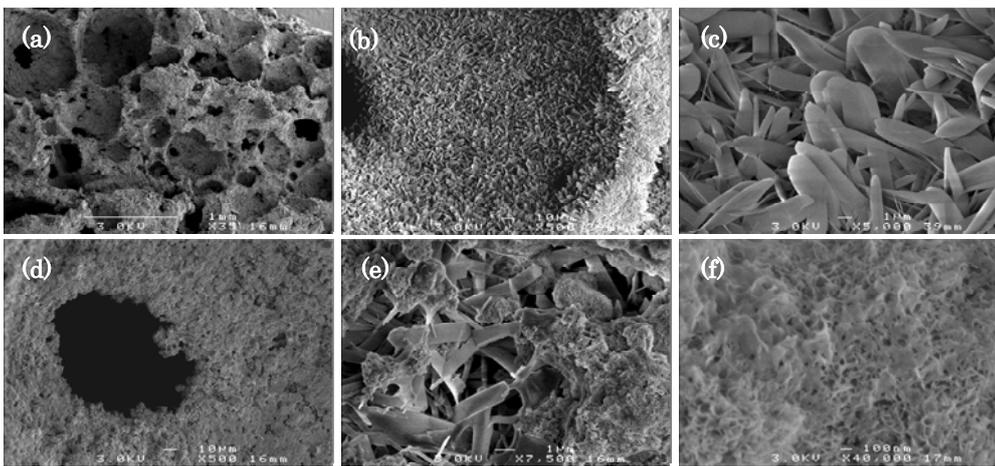
リンの除去については、最もリン除去率が高い発泡型の浄化資材をリン除去方法の検討に用いることとした。³⁾

発泡型の浄化資材は、800℃以上で熱処理してその配合中の牡蠣殻を生石灰(やがて消化により消石灰)とし、これを水熱処理することにより珪酸と反応させて、牡蠣殻をトバモライト($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)へと変化させて作られる。水中のリン酸イオンは浄化資材から溶出する Ca^{2+} イオンと反応して、トバモライト結晶上に水酸アパタイトとして析出することにより固定化される。このように浄化材中のトバモライトは、水酸アパタイトが生成する際の結晶成長の場として機能する。一旦、生成した水酸アパタイト結晶の表面に新たに水酸アパタイトが析出するため、リンの固定化は持続的である。

発泡型浄化資材の顕微鏡写真

リン除去実験前後における浄化資材の走査型電子顕微鏡写真を以下に示す。発泡型浄化資材は泡状の大気孔が連結して構成されているが、この大気孔内部には数 μm 幅の短冊状結晶(b),(c)が一面に生成していることが分かる。X線回折の所見から、この短冊状結晶は1.1nmトバモライトであると考えられる。次にリン除去実験後の気孔内組織(d)を見ると、前

記の短冊状結晶は一見消失したかに見えるが、さらに拡大すると、短冊状結晶の上に、より小さな組織の物質が沈積していることが分かる(e)。これをさらに拡大すると、沈積物は100nm程度の薄片状の物質がカードハウス状に重なっていることが分かる(f)。この物質はX線回折の所見から水酸アパタイト($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$)であろうと考えられる。(写真7)



リン除去前後における浄化資材の組織変化 (走査型電子顕微鏡写真)
 (a)浄化資材の泡状組織、(b)気孔内組織 (使用前)、(c)短冊状結晶 (使用前)
 (d)気孔内組織 (使用后)、(e)短冊状結晶上の沈積物、(f)沈積物 (拡大)

図10:発泡型浄化資材の顕微鏡写真

浄化資材のリン除去原理

発泡型浄化資材のリン除去の原理は、浄化資材内からのカルシウム溶出が起り、次いで溶出したカルシウムが排水中のリンと反応し、最終的に生成した水酸アパタイトが浄化資材内のトバモライト結晶上に析出する。(図11)

浄化資材からカルシウムが溶出し、排水中のリンと反応する

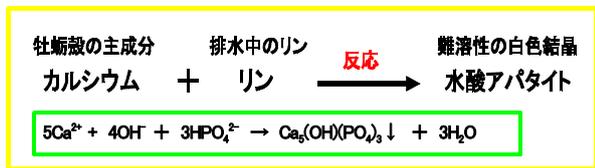


図11:リンの除去原理

返送法の導入

浄化資材を充填した脱リン槽に排水を通水するリン処理方法の場合は、槽の前半と後半で溶出したカルシウムの濃度が異なるため、浄化資材の利用率が前半は低くなる。そのため、脱リン槽からの流出水の一部を流入水に戻す「返送法」(図12)を導入するこ

ととした。

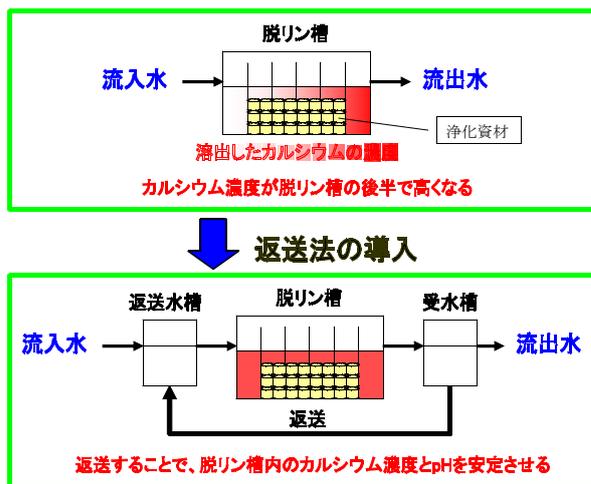


図12:返送法のイメージ図

浄化資材のリン除去能力

一定量の排水を脱リン槽に循環通水した場合、浄化資材のリン除去率は排水の滞留時間に依存することが確認された。(図13)

このことから、滞留時間は浄化資材の充填量と流速に依存するため、浄化資材の充填量と流速を調整することで、必要とするリン除去率が得られるとの結論を得た。

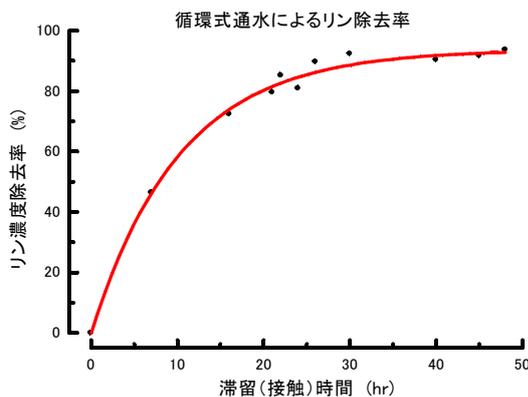


図13: 滞留時間とリン除去率の関係図

滞留時間によるリン除去率の算出

滞留時間は浄化資材充填量と流速に依存するため、以下の式が成り立つ。

$$\text{滞留時間(hr)} = \frac{\text{浄化資材充填量(L)}}{\text{流速(L/hr)}}$$

リン除去率が滞留時間に依存することから、浄化資材充填量と流速によるリン除去率の相関関係を図14に示す。

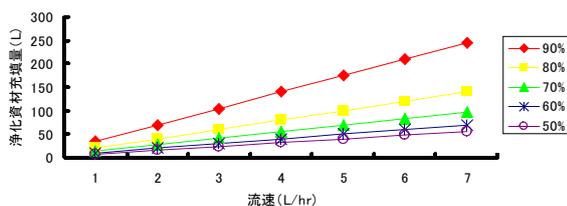


図14: 浄化資材充填量と流速によるリン除去率の相関関係

浄化資材充填量及び流速の調整によるリン除去効果

リン除去率が浄化資材充填量及び流速に依存することから、浄化資材充填量を 30L にし、流速を 1.5L/hr に設定した場合のリン除去率は 80%となるため、この条件で実験を行ったところ、図15のとおり80%程度の除去率が確認された。

このことから、必要とするリン除去率が得られるリン処理設備の設計が可能であるとの成果を得た。

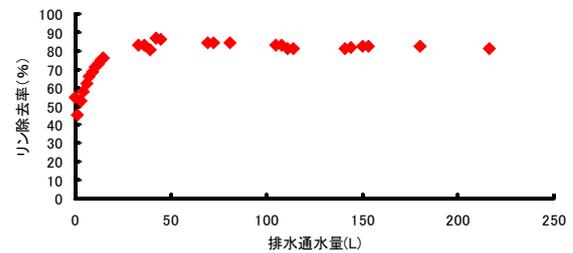


図15: 返送法によるリン除去率

使用済み浄化資材の再利用方法の検討

使用済み浄化資材の土壌改良材としての期待

無機質系土壌改良資材には特殊鉱物を主体にしたものがある。そのうち、パーライトのように、天然ガラス質(非結晶質)の岩石である黒曜石、真珠岩、松脂岩を原料にして約 1,000 °Cで焼成発泡させたものがあり、その多孔質構造から土壌の通気性、保水性、透水性などの物理性の改良に有効であるとされている。

今回、開発された浄化資材も、牡蠣殻や廃珪石粉、粘土等を原料として高温で焼成発泡させたものであり、前述のパーライトのような土壌改良効果が期待できると考えられる。

しかし、開発された浄化資材を排水処理の使用後に土壌改良材として再利用する場合には、それによる作物への影響について検証が必要である。今回は作物への生育障害の有無についてのみ実施した。

生育試験

下水処理使用済み浄化資材における作物への影響を確認するため、生育試験を表1に示す5つの試験区に分けて実施した結果、重量比で 10 %の浄化資材を牛糞堆肥に混合しても、小松菜を用いた生育試験では特に問題は認められなかった(図16)。浄化資材の多孔質構造という特性を考慮すると、土壌改良材として再利用する可能性が期待できる

表1:生育試験における各試験区内容

| 試験区番号 | 試験区内容 |
|-------|-----------------------|
| 1 | 下水処理水使用済み非加熱浄化資材+混合堆肥 |
| 2 | 下水処理水使用済み加熱浄化資材+混合堆肥 |
| 3 | 未使用非加熱浄化資材+混合堆肥 |
| 4 | 混合堆肥のみ、但し灌水が下水処理水 |
| 5 | 混合堆肥のみ(対照区) |

生育試験状況

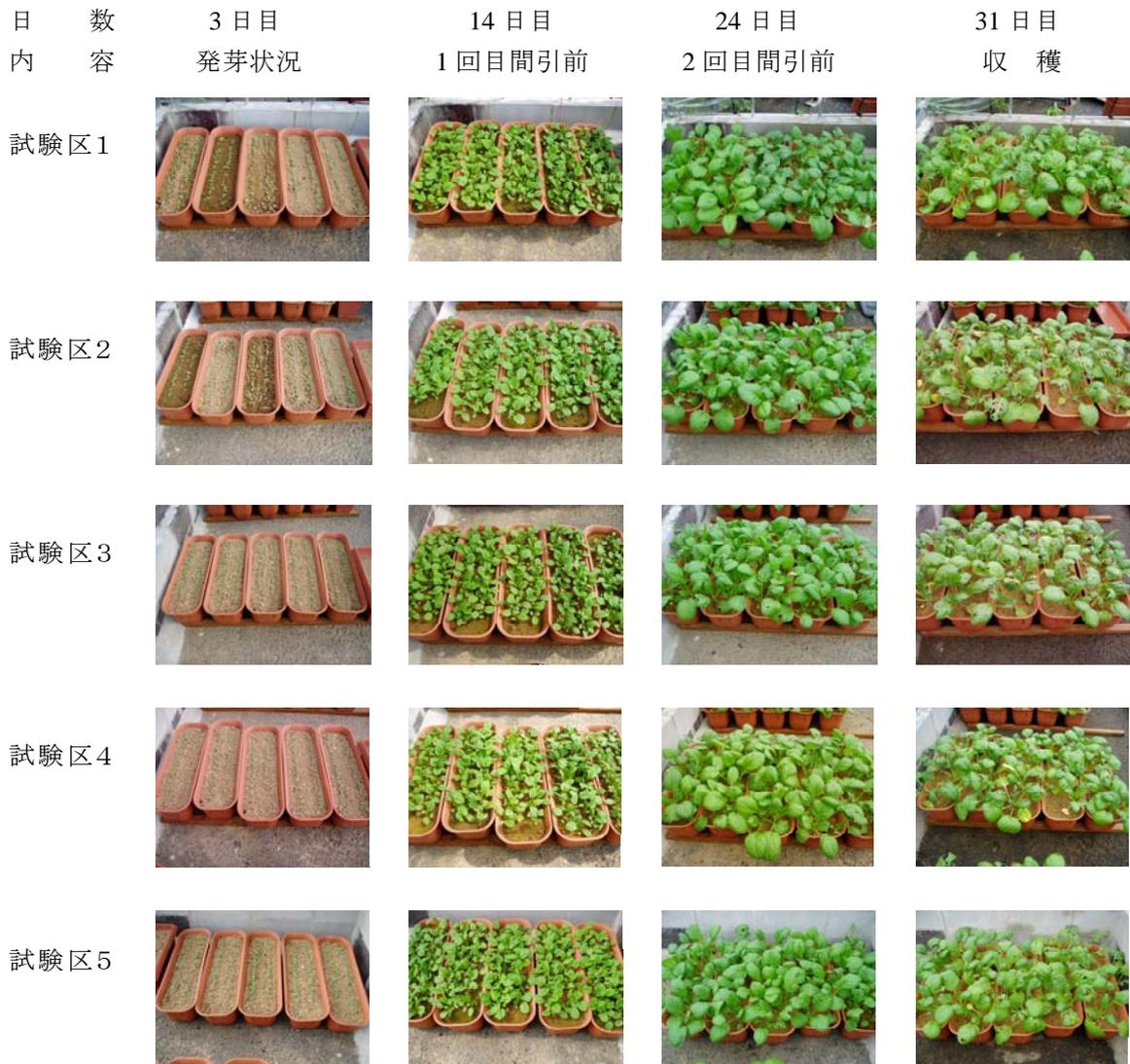


図16:生育試験結果

LCA評価による環境負荷の比較

商品が生産されてから廃棄されるまでの一生(ライフサイクル)にわたっての環境負荷を定量的に評価する方法は、ライフサイクルアセスメント(以下、LCAと記載する。)と呼ばれ、環境影響評価手法の1つの

ツールとして活用されている。

資源及び環境面から「ものの流れ」に沿って製品及び商品を見直すことは、環境負荷低減のための重要な方策のひとつである。

設定条件

排水処理において、浄化資材を利用したリン除去施設の有無による LCA 評価を実施し、環境への負荷をコスト(環境負荷によって発生する損害額)換算して評価を行った。^{*2}

対象施設

対象施設としては、大村湾周辺に所在する 1 日の平均排水量が 50m³ 未満であり、さらに排水中のリン濃度が比較的高めである小規模事業所 626 施設に対して、浄化資材によるリン除去を適用した場合と、適用しなかった場合(現状のまま)について、比較を行うこととし、ここでは、小規模事業所からの 1 日平均排水量及び排水中のリン濃度について、小規模事業場 626 施設の平均値 4.3mg/L を用いて比較を行った。

さらに、浄化資材によるリン除去に関しては、除去率を 60% に設定した場合と 80% に設定した場合においてそれぞれ比較を行った。

LCAの結果

LCA 評価の結果、表2に示すとおり、リン除去を 60% で行った場合の環境負荷コストは、16,532 円であり、リン除去を行わなかった場合の環境負荷コスト 37,700 円よりも半分以下であり、80% で行った場合の環境負荷コストは 9,518 円であり、未処理の場合に比べて、4分の1程度にまで環境負荷を軽減できることが示唆された。

表2: 浄化資材の適用による環境負荷コストの LCA 評価結果

| 検討条件 | 建屋の負荷 | 資材作製の負荷 | 水域への負荷 | 合計 |
|-------------|-------|---------|--------|--------|
| 未処理(現状のまま) | — | — | 37,700 | 37,700 |
| リン処理(60%除去) | 926 | 526 | 15,080 | 16,532 |
| リン処理(80%除去) | 926 | 1,052 | 7,540 | 9,518 |

※1事業所1年間あたりの環境負荷コスト(円)

浄化資材の寿命

浄化資材の脱リン能力は、浄化資材 100g あたり 2.8g のリンを除去できる。³⁾ このことから、大村湾周辺に所在する小規模事業所に適用した場合の寿命は、各施設の平均排水量から以下のとおりとなる。

- リン除去率 80% の場合: おおよそ 1800 日
- リン除去率 60% の場合: おおよそ 1200 日

脱リン槽の設計

大村湾周辺に所在する小規模事業所に適用した場合に必要となる脱リン槽設計図

リン除去率を 80% とするために必要となる浄化資材充填量を、小規模事業所の平均排水量 25m³ から計算すると、約 20m³ となり、設置する脱リン槽の大きさは図17のようになる。

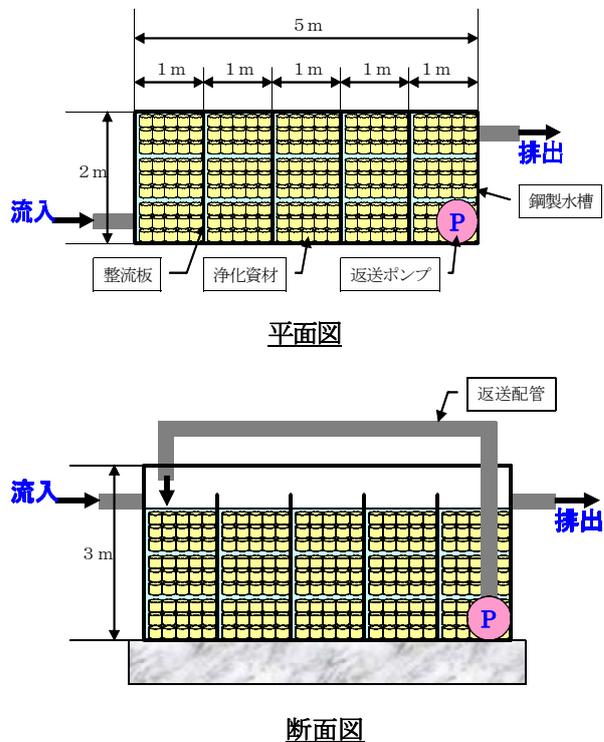


図5: リン除去に必要な脱リン槽の設計図

*2 日本版被害算定評価手法 (Life Cycle Impact Assessment Method Based on Endpoint Modeling)

ま と め

今回検討に用いた浄化資材は、窒素除去に関しては、担持体として有用であることが確認された。また、リン除去に関しては、浄化資材充填量と流速を調整することによって、リン除去率のコントロールが可能であることが認められた。さらに、使用済みの浄化資材は、たい肥との混合によって、植物の生育に影響しないことが確認されたため、土壌改良材としての可能性が示された。また、環境への負荷を対象とした LCA 評価の結果からは、浄化資材によるリン除去を行った場合、リン除去処理を行わない現在の状況よりも環境負荷を大きく軽減できることが示された。さらに、使用済み浄化資材の再利用に関しても、廃棄物とせず、土壌改良材として再利用できることが明らかとなった。

実用化に関しては、実用段階における検討がさらに必要であることはもちろんであるが、実験結果から得られた浄化資材の有効性から、全排水に対する窒素及びリン除去の処理方法として、十分に期待できる。

今後の課題としては、浄化資材の製造方法の簡便化や浄化能力の向上などが挙げられる。

参考文献

- 1) 阿部久雄, 福永昭夫, 香月幸一郎, 本多邦隆, 松尾征吾, 平成 8 年度長崎県窯業技術センター研究報告, 60-66(1997)
- 2) 阿部久雄, 福永昭夫, 本多邦隆, 坂本文秀, 平成 10 年度長崎県窯業技術センター研究報告, 11-16(1999)
- 3) 阿部久雄, 平成 15 年度長崎県窯業技術センター研究報告, 5-10(2004)