

廃棄物を利用した排水処理方法の検討

藤村茂夫（現幡多保健所）・邑岡和昭・三宮秀治（東洋電化工業株式会社）

1. はじめに

現在、産業活動から市民生活まで社会全般にわたって循環型社会の構築が求められており、循環型社会形成推進基本法を中心に資源有効利用促進法や食品リサイクル法などの法整備が図られ、持続可能な社会システム形成に向けた枠組みづくりが整えられつつある。これらの動きを進める1つの鍵が、市場的価値を持った廃棄物の多様な再利用技術の推進と考えられる。

一方、四万十川方式は高知県の産学官組織として活動した「四万十川方式水処理技術研究会（平成5年度～11年度）」から発信された排水処理方式で、他方式には見られない自然循環型の水処理方式として全国的に注目されている。しかし、四万十川方式を3次処理等の排水処理に適用する場合、対象排水の水質組成の制約等を受けるため、窒素・リン除去効率が不十分な面があった。この改善手段として、窒素除去には食品廃棄物を、リン除去には金属系廃棄物資材を利用する方法が上記の産学官活動の中で提案された。¹⁾

本研究は、循環型社会を目指す社会要請と、上記産学官活動で提案された処理技術を具体化するため、廃棄物資材利用による四万十川方式の窒素・リン除去法と、これをベースにした廃棄物利用ネットワーク形成の可能性を検討した。

2. 本研究の主テーマと進め方

2. 1. 主テーマ

- ①食品廃棄物を利用した窒素除去法および食品廃棄物利用ネットワークの検討
- ②金属廃棄物等を利用したリン除去法および金属廃棄物利用ネットワークの検討
- ③金属廃棄物等を利用した窒素・リン同時除去法の検討

2. 2. 進め方

四万十川方式の製造メーカーである東洋電化工

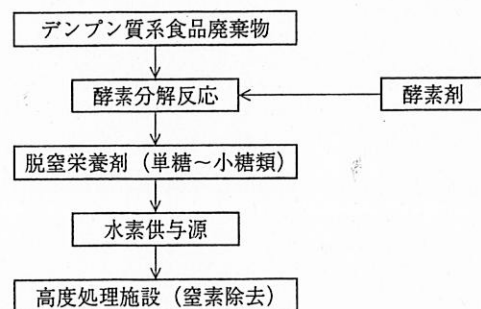
業(株)と、高知県産業技術委員会の標準契約書に則した共同研究契約を交わし、共同研究の形で進めた。両者の役割分担は、主に基礎実験分野を環境研究センター、実施設および中間スケールでの実証試験分野を東洋電化工業(株)が受けもった。

3. 結果及び考察

3. 1. 食品廃棄物を利用した窒素除去法

3. 1. 1. 基本的考え方

排水処理で多用されている標準活性汚泥法は一般に窒素除去能力が不十分であり、窒素除去率を高める場合には高度処理施設が付加される。これらの高度処理施設で現在多用されている窒素除去法は、水素供与源としてメタノールを添加する方式である。一方、現在国内で排出されている事業系食品廃棄物940万トンのうち約775万トン(83%)が焼却埋立処分されている状況²⁾であり、食品リサイクル法では食品循環資源の再生利用の促進を掲げている。食品廃棄物は栄養価の高い素材であり、この廃棄物特性を排水処理に活用できれば再利用拡大の一助となる。



本研究では、食品廃棄物利用の取り掛かりとして、デンプン質系食品廃棄物（麺・飯類）を原料に、これを水素供与効率の高い単糖～小糖類まで酵素分解した窒素除去資材（以下、「脱窒栄養剤」という。）を利用する高効率・低コストの窒素除去法を検討した。

3. 1. 2. 基礎実験結果

基礎実験では、酵素剤の選定、酵素反応条件 (pH・温度・攪拌効果・補酵素剤等)、デンプン質充填密度の影響等の試験を行い、高収率・低コストの脱窒栄養剤の製造条件を探索した。次に、検討結果の一部を示す。

(1) 試験方法

廃うどん麺2.5 gを0.01M酢酸緩衝液 (pH4.8) と硫酸カルシウム飽和水の等量混液 5 mlに入れ、これに2種類の酵素 (グルコアミラーゼ, α -アミラーゼ) を添加し、脱窒栄養剤の主成分となる還元糖 (グルコース基準) 濃度の経時変化を測定した。反応温度は20℃, 37℃, 55℃の3ケースとし、還元糖濃度はジニトロサリチル酸法によりグルコース基準で算出した。

(2) 試験結果及び考察

試験結果を、原料の廃うどん麺に対する還元糖の生成収率変化として表すと図1のとおりであり、2日間の反応時間で還元糖 (グルコース基準) が8~18%の収率で生産された。反応温度の条件は、酵素活性の限界である50~60℃を上限に高温ほど収率がよくなるが、反応時間については50hr付近から収率向上が頭打ちになる傾向が示された。さらに、酵素添加量に単純比例して収率向上するのではなく、コスト面から最適添加量が存在することも示唆された。その他、酢酸緩衝液のpHや濃度、添加酵素の種類・組合せ等につき検討したが、収率とコスト面から上記条件が最も有利と考えられた。

このような検討の結果、当該方法で生産される脱窒栄養剤の製造コスト (人件費・輸送費および後述のアミロペクチン残さ処分費用を除く) は、メタノール単価40~50円/kg (ローリー受け) に対して、脱窒栄養剤は9~16円/kgと試算された。また、次式のように、メタノールとグルコースの水素供与原単位には差があり、NO₃-Nの1 kg当りメタノール必要量は1.91 kg, グルコースは2.68 kg必要となる。高知工科大学の施設ではグルコースが4 kg/日程度必要と見込まれており、上記関係を適用すると、メタノールでは2.85 kg/日必要となり、1日当たりの原料費用は、本法によるグル

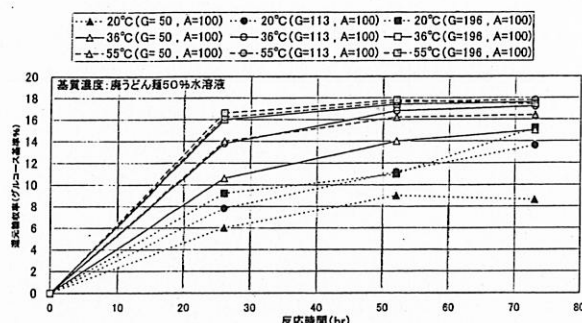
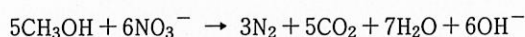
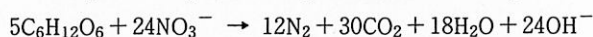


図1 還元糖生成収率
(0.01M酢酸緩衝液 pH4.8+石膏飽和水の等量混合水)

コース主体の脱窒栄養剤が36~64円/日に対して、メタノールは114~142円/日と試算された。



NO₃-N : 1 kg当りの CH₃OH 必要量 = 1.91 kg



NO₃-N : 1 kg当りの C₆H₁₂O₆ 必要量 = 2.68 kg

なお、小麦粉など一般的なデンプン組成はアミロース20%程度、アミロペクチン80%程度が通常といわれる。収率を上げるには、アミロペクチンの分解が円滑に行われることが重要になるが、検討した限りではミロペクチンの骨格構造部分の α (1→6) 結合の枝切酵素は高価かつ分解力が弱く、実用的ではないと判断された。このため、現行の方式ではアミロペクチンを主成分とするデンプン残さが残ることになる。この残さが活用されず再び食品廃棄物になるならば処分コストに上乗せされることになり、実用化に向けて残さの有効利用法の検討が必要視される。

3. 1. 3. 実証試験結果

(1) 試験方法

廃うどん麺を原料として脱窒栄養剤を製造し、高知工科大学の四万十川方式施設に注入する実証試験を行った。当該施設は合併処理浄化槽による2次処理排水を高度処理する3次処理施設であり、実証試験は次の条件で行った。

①脱窒栄養剤の製造

K麺業(株)の協力を得て、図2のフローにより脱窒栄養剤を製造して、実証試験施設へ搬出した。

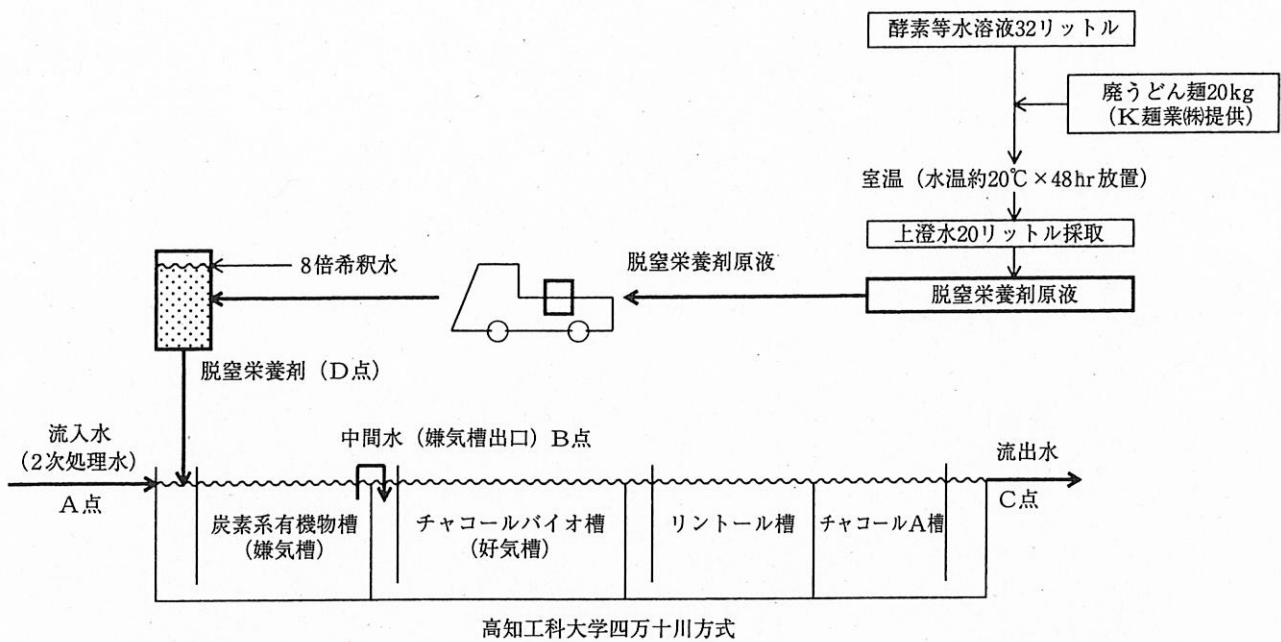


図2 実証試験フロー図

②実証試験施設周辺フロー

製造した脱窒栄養剤原液をポリ容器で実証施設まで搬送のうえ、水道水にて8倍希釈して脱窒栄養剤タンクへ貯蔵した。脱窒栄養剤は、四万十川方式への排水流入量に対し貯蔵タンクから一定比率で引き抜き、炭素系有機物槽前に自動注入した。

水質分析のサンプリングは、栄養剤添加直前と、連続添加6日間経過後について、それぞれA～D点にて実施し、分析法は全てJISK0102の該当法によった。

(2) 試験結果及び考察

実証試験期間の6日間に四万十川方式へ流入した排水量は延べ889m³であり、これに対し表1-1の組成をもった8倍希釈脱窒栄養剤延べ365リットルを一定比率で連続添加した。脱窒栄養剤の添加効果を見るため、添加前後の水質調査結果を表1-2、図3-1～図3-2に示した。

また、比較データとして、四万十川方式水処理技術研究会が同じ高知工科大学四万十川方式施設で行ったグルコース添加試験結果(平成11年)を表2-1～表2-2、図4-1～図4-2に示し

た。この試験では、1000mg/ℓグルコース水溶液(BOD=650mg/ℓ)を排水に対し5.5%の割合で50日間添加し、その前後の脱窒性能変化を見ている。

①実証試験結果

脱窒栄養剤添加直前に行った調査結果は、流量178m³/日(平均水温22℃)で、流入水のBOD濃度27.8mg/ℓ・T-N濃度24.0mg/ℓに対し、T-N除去率10%・T-N除去量427.2g/日であった。この後、引き続き連続6日間栄養剤添加を続けた後の結果は、流量165m³/日(平均水温24℃)で、流入水のBOD濃度17.8mg/ℓ・T-N濃度26.8mg/ℓに対し、T-N除去率40%・T-N除去量1749g/日となり、T-N除去量が約4倍上昇した。

この時の脱窒栄養剤の添加割合は、排水流量に対して約0.005% (1/20,000) という低率であり、このため脱窒栄養剤添加によるBOD上昇幅は次式のとおり1.5mg/ℓ程度のごくわずかなものであったと推定された。

＜脱窒栄養剤添加によるBOD上昇幅の推定値＞

$$3697\text{mg}/\ell \times 365\text{リットル} \div 889\text{m}^3 = 1.5\text{mg}/\ell$$

表 1-1 脱窒栄養剤の組成平均値

	反応水温	pH	糖 度	BOD	T-N	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
脱窒栄養剤原液	19.3	3.3	3.7%	24,500	0.08	—	—	—
8 倍希釈水	—	3.4	0.4%	3,697	0.20	0.02	<0.01	0.02

表 1-2 脱窒栄養剤添加前後の水質調査結果

単位 (mg/ℓ)

	処理流量	調査地点	SS	BOD	T-N	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
栄養剤 添加直前	178m ³ /日 (22℃)	流入水 (A点)	14.0	27.8	24.0	3.7	0.5	19.8
		中間水 (B点)	9.8	14.0	22.0	4.0	0.4	17.4
		流出水 (C点)	< 1.0	1.8	21.6	ND	ND	21.4
		除去率 (%)	96	94	10	100	99	-8

↓ 6 日間に合計処理水量889m³に対し, 8 倍希釈栄養剤合計365リットル注入。

	処理流量	調査地点	SS	BOD	T-N	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
添加 1 週間 経過後	165m ³ /日 (24℃)	流入水 (A点)	32.7	17.8	26.8	1.5	0.03	21.9
		中間水 (B点)	4.8	4.3	22.3	2.1	0.15	19.3
		流出水 (C点)	< 1.0	5.5	16.2	0.03	ND	16.0
		除去率 (%)	98	69	40	98	83	27

注) 水質調査は1時間毎に24時間連続採水後1サンプルに処理流量に比例混合したものを分析。

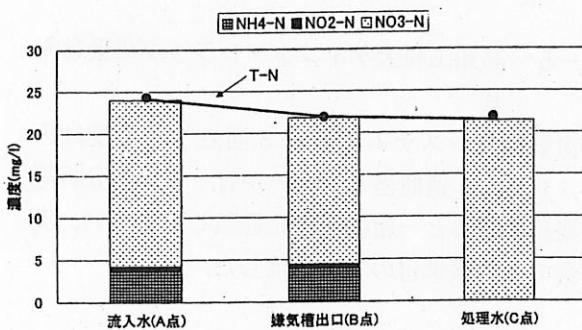


図 3-1 栄養剤添加直前の窒素濃度状況

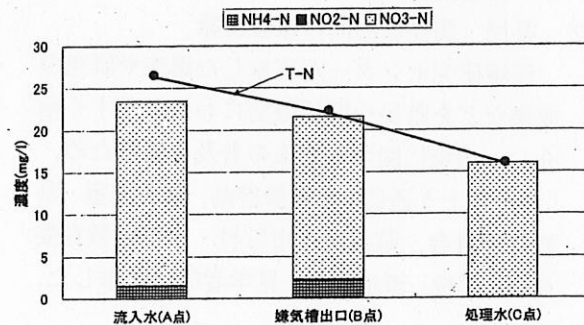


図 3-2 栄養剤添加継続1週間後の窒素濃度状況

②比較データ (グルコース添加試験結果)

グルコース添加直前に行った調査結果は, 流量 164m³/日 (平均水温28℃) で, 流入水の BOD 濃度 26.9mg/ℓ・T-N 濃度 25.6mg/ℓ に対し, T-N 除去率 29%・T-N 除去量 1200g/日であった。この後, 連続50日間のグルコース添加後では, 流量 161m³/日 (平均水温24℃) で, 流入水の BOD 濃度 12.5mg/ℓ・T-N 濃度 25.7mg/ℓ に対し, T-N 除去率 51%・T-N 除去量 2110g/日となり, T-N 除去量が添加前に比べ1.8倍上昇した。

この時のグルコース添加は, 排水に対して 1000mg/ℓグルコース水溶液 (BOD = 650mg/ℓ) を約5.5% (1/18) の高割合で添加したものであり, グルコース添加による BOD 上昇幅は, 次式のとおり36mg/ℓ程度と推定された。

<グルコース添加による BOD 上昇幅の推定値>

$$\text{BOD 上昇幅} : 650\text{mg}/\ell \div 18 = 36\text{mg}/\ell$$

表 2-1 添加グルコース液の組成 単位 (mg/ℓ)

添加液	BOD	COD	TOC
1000mg/ℓグルコース水溶液	650	640	480

表 2-2 グルコース添加前後の水質調査結果

単位 (mg/ℓ)

	処理流量	調査地点	SS	BOD	T-N	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
グルコース 添加直前	164m ³ /日 (28℃)	流入水 (A点)	9.0	26.9	25.6	14.4	0.2	9.9
		中間水 (B点)	—	26.4	19.7	7.4	1.8	10.3
		流出水 (C点)	< 1.0	3.5	18.3	0.9	0.0	17.0
		除去率 (%)	100	87	29	94	100	-72

↓ 排水量に対し1000mg/ℓグルコース水溶液を5.5%の割合で50日間連続添加後

	処理流量	調査地点	SS	BOD	T-N	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
添加 50日間 経過後	161m ³ /日 (24℃)	流入水 (A点)	36	12.5	25.7	0.5	0.2	20.8
		中間水 (B点)	—	3.3	13.7	0.3	1.8	8.3
		流出水 (C点)	< 1.0	1.0	12.6	0.2	0.0	10.2
		除去率 (%)	100	92	51	60	100	51

注) 水質調査は1時間毎に24時間連続採水後1サンプルに処理流量に比例混合したものを分析。

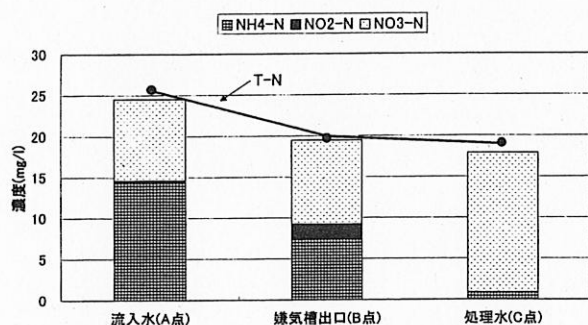


図 4-1 グルコース添加直前の窒素濃度状況

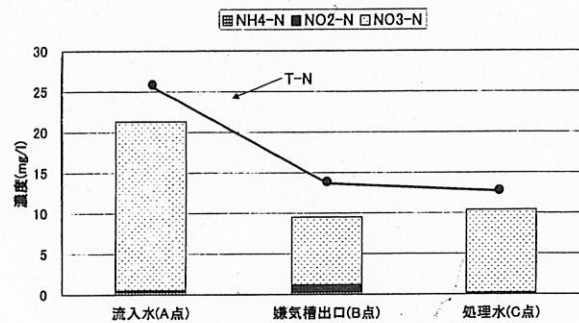


図 4-2 グルコース添加継続50日後の窒素濃度状況

③両試験結果から見た脱窒栄養剤の性能評価

今回の実証試験では、脱窒栄養剤を排水流量に対し約0.005% (1/20,000) 添加し、それによるBOD上昇幅は1.5mg/ℓ程度と推定されたが、窒素除去量は約4倍に増えT-N除去量が約1300g/日増加した。一方、1000mg/ℓグルコース水溶液の添加試験結果は、約5.5% (1/18) の添加率でBOD上昇幅は36mg/ℓと推定され、窒素除去量は約1.8倍に増えT-N除去量が約900g/日増加した。

両者を比較すると、脱窒栄養剤がグルコースに比べ少量の添加率 (BODベースで $1.5/36 = 1/24$) で、ほぼ同程度の窒素除去量の増加を実現したことになる。メタノールはグルコースよりも水素供与体として優れているともいわれるが⁴⁾、上記の添加率の差に現れたほどの差はないことから、メ

タノールやグルコース等の単成分薬剤に比べて、本法脱窒栄養剤のような食品廃棄物等を利用した多成分系剤は、生物学的脱窒に効率的な面があることを示唆していると考えられた。

次に、脱窒状況を槽別に考える。

まず、嫌気脱窒槽である炭素系有機物槽ではCN比 (C/N) が問題になり、これが大きいほど脱窒には有利となる。この場合は、流入水 (A点) のBOD/T-N濃度比が同じ意味をもつ。高知工科大学四万十川施設への流入排水のBOD/T-N濃度比をみると、次式のとおり両試験時とも濃度比は小さく、窒素過多な条件であった。これは、当該施設への流入水が生物処理を受けた後の2次処理水のためであり、独立して3次処理を行う施設では避けがたい条件といえる。

＜脱窒栄養剤添加試験の場合＞

$$\begin{cases} \text{添加前: BOD/T-N} = 27.8/24.0 = 100/86 \\ \text{添加後: BOD/T-N} = 17.8/26.8 = 100/151 \end{cases}$$

＜グルコース添加試験の場合＞

$$\begin{cases} \text{添加前: BOD/T-N} = 26.9/25.6 = 100/95 \\ \text{添加後: BOD/T-N} = 12.5/25.7 = 100/206 \end{cases}$$

これに対し、脱窒栄養剤添加試験では栄養剤添加により BOD 約 1.5mg/l が与えられたが、炭素系有機物槽への流入排水の CN 比は次式のとおりに $\text{BOD/T-N} = 100/151 \rightarrow 100/139$ とわずかに改善されたにすぎない。このため、当該試験での炭素系有機物槽での T-N 濃度低下は、添加前の 2.0mg/l に対して添加後は 4.5mg/l とわずかな向上しか得られていない。(表 1-2, 図 3-1 ~ 3-2)

＜脱窒栄養剤添加後の脱窒槽流入水の CN 比＞

$$\text{BOD/T-N} = (17.8 + 1.5)/26.8 = 100/139$$

一方、グルコース添加試験ではグルコース添加により BOD 約 36mg/l が与えられ、炭素系有機物槽への流入排水の CN 比は次式のとおりに $\text{BOD/T-N} = 100/206 \rightarrow 100/53$ となり、窒素過多の条件は大幅に改善されていたと推定される。このため、グルコース添加試験では炭素系有機物槽の T-N 濃度低下は、添加前の 5.9mg/l に対して添加後は 12.0mg/l とかなりの向上が得られている。(表 2-2, 図 4-1 ~ 4-2)

＜グルコース添加後の脱窒槽流入水の CN 比＞

$$\text{BOD/T-N} = (12.5 + 36)/25.7 = 100/53$$

嫌気脱窒槽での生物学的脱窒が、従属栄養型の通性嫌気性細菌である脱窒菌によって NO_3^- 等の結合酸素が呼吸作用に利用されることに伴う脱窒現象を利用するものであり、また脱窒速度の遅い内生呼吸脱窒(利用する有機物がないため細菌体内の貯蔵物質を利用)ではなく、速度が 5 ~ 10 倍大きい体外有機物を利用する呼吸作用に支配される方式であることを勘案すると¹¹⁾¹²⁾、一定量以上の BOD 源添加は不可欠である。したがって、上記両試験における炭素系有機物槽での脱窒成績の差は、添加 BOD 量の差が原因と考えられ、炭素系有機物槽での脱窒率向上には今回の実証試験以上の脱窒栄養剤の添加が必要であったと考えられる。

次に、炭素系有機物槽以降の槽における脱窒状況を見る。脱窒栄養剤添加の場合は、炭素系有機物槽以降の槽での T-N 濃度低下は、添加前の 0.4mg/l に対して、添加後は 6.1mg/l と増加している。(表 1-2, 図 3-1 ~ 3-2) 一方、グルコース添加では、炭素系有機物槽以降の槽での T-N 濃度低下は、添加前の 1.4mg/l に対して添加後は 1.1mg/l とほとんど変化していない。(表 2-2, 図 4-1 ~ 4-2)。このような脱窒栄養剤とグルコースの違いは、食品廃棄物を原料にした脱窒栄養剤が多成分系材料であるため、生物活性を高める微量栄養素を含み菌体増殖等による窒素取込みを促す可能性、あるいは分解速度の遅い BOD 成分が含まれていて未消費のまま後段の槽に流入し充填材内部に存在する部分的嫌気環境下で脱窒菌の水素供与源になっている可能性などが理由として考えられる。いずれにしても、脱窒栄養剤の単成分薬剤には見られない特長と考えられる。

今回の試験では、食品廃棄物利用ネットが未整備のため原料である廃棄物量の確保がむずかしかったこと、および加温なしの比較的低温で酵素反応させたため原液の還元糖濃度が低かったことなどにより脱窒栄養剤の製造量が十分でなく、1.5mg/l というわずかの BOD 上昇分しか添加できなかった。今後、栄養剤の製造条件(十分な原料確保のためのネット整備、廃熱利用等の温源確保等)が整って、十分な脱窒栄養剤の添加が可能ならば、今回以上の除去性能の向上が期待できると考えられる。

以上の試験結果から、本法による脱窒栄養剤は製造条件が整備されるならば、メタノール等の単成分薬剤に替わる脱窒剤として、四万十川方式だけでなく、その他の脱窒用施設への適用も可能と考えられた。

3. 1. 4. 食品廃棄物利用ネットの検討

本法が実用化されると、従来は有償で廃棄処分されてきた食品廃棄物の一部を排水処理に有効活用できることになり、食品メーカーと排水処理事業者との連携ネット形成の可能性が生まれる。この食品廃棄物を利用した窒素除去法による廃棄物利用ネット形成前後のイメージを次に示す。

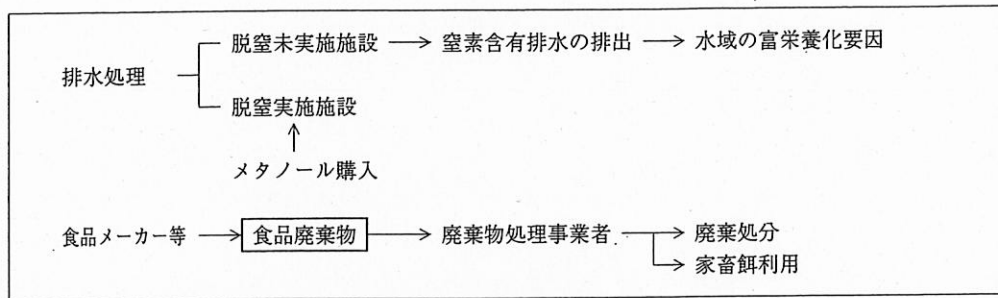


図5-1 現状のフロー

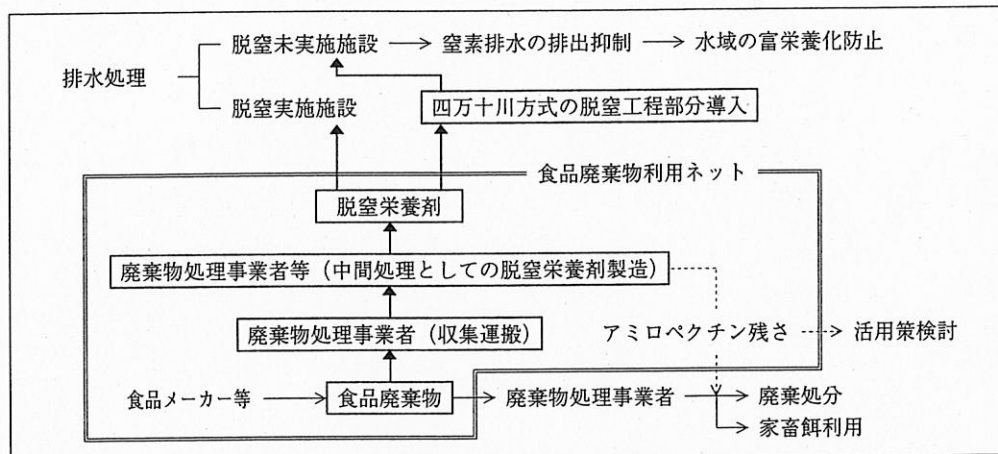


図5-2 食品廃棄物ネットワーク整備後のフロー

3. 1. 5. 今後の課題

①酵素分解残さ（アミロペクチン残さ）の処理法検討

残さ分の有効利用について未検討であり、できるだけ2次廃棄物を出さないための追加検討が必要視される。特に、デンプン質系残さはアミロース主体であり、もち米に類似した組成として有効利用法の検討が期待される。

②食品廃棄物の利用範囲拡大

現状は、利用する食品廃棄物を麺・飯類のデンプン質系に留めているが、食品廃棄物の利用範囲の拡大が必要視される。

③脱窒栄養剤の単独商品化検討

実証試験で効率的な窒素除去性能が確認され、四万十川方式以外の排水処理施設への適用可能性が期待されたが、これは廃棄物利用ネット拡大の面からも望まれる。この場合、滅菌処理等による品質維持方法が要検討課題と考えられる。

④酵素反応時の熱源検討

酵素反応の最適温度は50～55℃付近であり、収

率向上には加温が望ましい。低温熱源で対応できるので、廃熱等の利用についても検討が必要視される。

3. 2. 金属廃棄物を利用したリン除去法

3. 2. 1. 基本的考え方

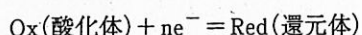
排水処理で多用されている標準活性汚泥法では一般にリン除去が不十分なため、リンの高度除去にあたっては様々な方式の高度処理施設が付加されている。本研究では、四万十川方式水処理技術研究会が提案した異種金属間の電位差を利用する異種金属脱リン法を実用化するため、これに利用可能な金属廃棄物の組合せや反応条件等を探索した。

すなわち、異種金属間には電位差があり両者を接触させると、卑金属側は電子を放出し陽イオンとなって排水中へ溶出する方向に作用し、貴金属側は電子を受け取る電極として作用する。このとき、溶出した卑金属陽イオンが PO_4^{3-} と結合して難溶性塩をつくるなら排水中からリン酸イオンが除去され、この異種金属対はリン除去材として

の機能を有することになる。これらの条件を満足する異種金属対が見出されれば、熱力学的に外部エネルギーを要しない形でリン除去反応が進行することになり、コスト・保守管理性両面で有利なリン除去が可能になると考えられた。

なお、具体的な異種金属の組合せは、次の判断指標を基に最適条件を探索した。

- ① Nernst 式で示される電極電位データから適当な電位差が期待される組合せ



$$E = -\Delta G/nF$$

$$= E_0 - RT/nF \times \ln(\text{Ox/Red})$$

- ② 卑金属側陽イオンによって難溶性リン酸塩を形成する材料
③ 再生利用ルートが整備し易い金属廃棄物

3. 2. 2. 基礎実験結果

(1) 試験方法

上記の①～③の判断指標を基に、次の卑金属と貴金属の異種金属の各種組合せについて、ビーカースケールでリン除去性能や充填方法などの確認試験を行った。

- 貴金属側候補：銅、スズ、ステンレス、炭素（各種木炭・工業用炭素電極材）
卑金属側候補：亜鉛、鉄、アルミニウム

試験排水は、蒸留水1リットルに KNO_3 を32.6mg と KH_2PO_4 を7.2mg 溶解させて、 NO_3^- 硝酸イオン濃度20mg/l、 PO_4^{3-} 濃度5 mg/l に調整したものを使用した。リン酸イオンの分析法はモリブデン青（アミノナフトールスルホン酸）法によった。

(2) 試験結果及び考察

各種の卑金属・貴金属の異種金属組合せを試験した結果、卑金属側には鉄やアルミニウムの旋盤くず等の金属資材が、貴金属側には木炭や廃炭素電極等の炭素材の組合せが PO_4^{3-} の除去に有効で、これらの異種金属対は卑金属を単独使用したものよりも効率的なリン除去が可能なが確認された。

このことを示す事例として、卑金属側を鉄材、貴金属側を木炭～銅とした場合の比較結果を図6に示した。リン除去率の順位は、貴金属なし＜銅＜木炭の順であり、また貴金属／卑金属の面積比率を一定以上に広くすると除去率が高まることが示唆された。

次に、「アルミニウム材＋炭素材」を組合せた場合の実験結果を示す。図7は、同程度の大きさの木炭に市販のアルミ箔を短冊状に畳んで巻きつけたものを1セットとし、これを種々の充填密度で充填して試験排水中に2.5hr 浸漬させた結果である。脱リン率は脱リン材の充填密度に比例する形で向上し、アルミ箔のみ使用した場合よりも高い除去率を示した。

図8は、同量のアルミ旋盤くずに対し、廃炭素電極量を3段階に充填した容器に、試験排水を連続注入し、任意の滞留時間で処理水を分画サンプリングした結果である。本図から、滞留時間が長いほど、また貴金属側の廃炭素電極の面積比率を広くするほど、リン除去率が向上する傾向が示された。この面積比率の効果は、「鉄材＋木炭」の組合せの図6でも、「鉄材＋銅材」の図9でも同様に示されており、卑金属側面積に対する貴金属側の面積比率は1～2倍が適値と考えられた。

コスト面は、アルミニウム旋盤くずと炭素電極廃棄物を利用した場合、リン酸イオン1t当りの処理費用は数万円程度と見込まれ、他方式と比べても十分実用に耐える低価格なリン除去法になると考えられた。

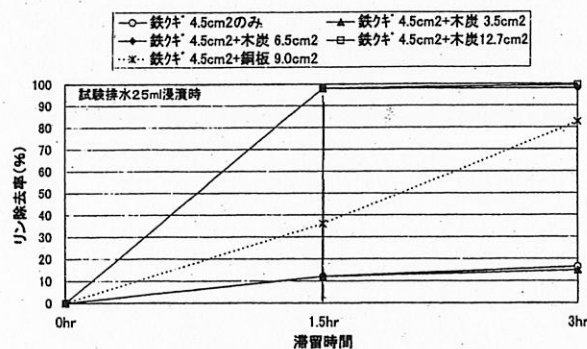


図6 貴金属側材料によるリン除去能の差

また、本方式は異種金属脱リン材をパッケージ的に浸漬し排水と接触させるだけでリン除去ができるので、四万十川方式以外の排水処理施設への適用も可能と考えられた。

3. 2. 3. 実証試験結果

東洋電化工業(株)敷地内に備えた中間規模の試験装置を使用して実証試験を行った結果を次に示す。

(1) 試験方法

①試験装置の概要

図10に示したフローにより、実際の生活排水を導水して、その一定量を異種金属脱リン材を充填した槽内へポンプ圧送した。なお、脱リン材充填槽は表3に示すNo1～5の異種金属材料を充填した5系列を並列設置して試験した。

②処理流量（滞留時間）の設定

処理開始後18日後までは処理流量188L/分（滞留時間2.4hr相当）に設定して行っていたが、リン除去率が高いため、19日から41日までの23日間は処理流量を倍量の375L/分（滞留時間1.2hr相当）に設定変更して行った。

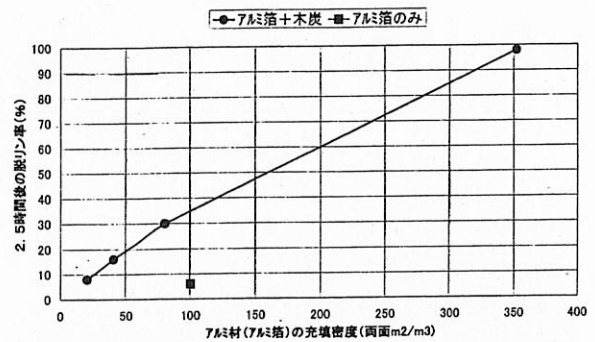
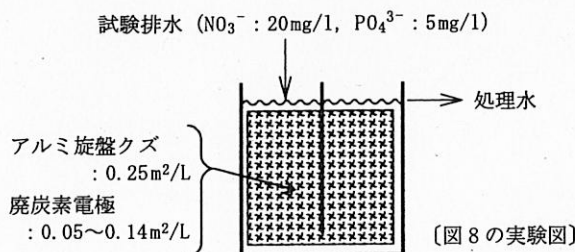


図7 リン除去率に対する「アルミ材+木炭」の充填密度影響

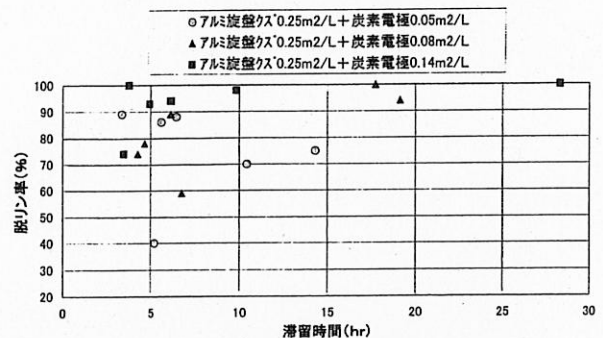


図8 脱リン率と滞留時間・貴金属側表面積の関係

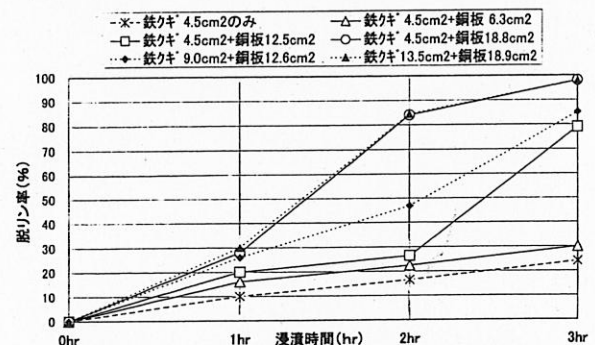


図9 「鉄材(クギ)+銅板」による脱リン状況

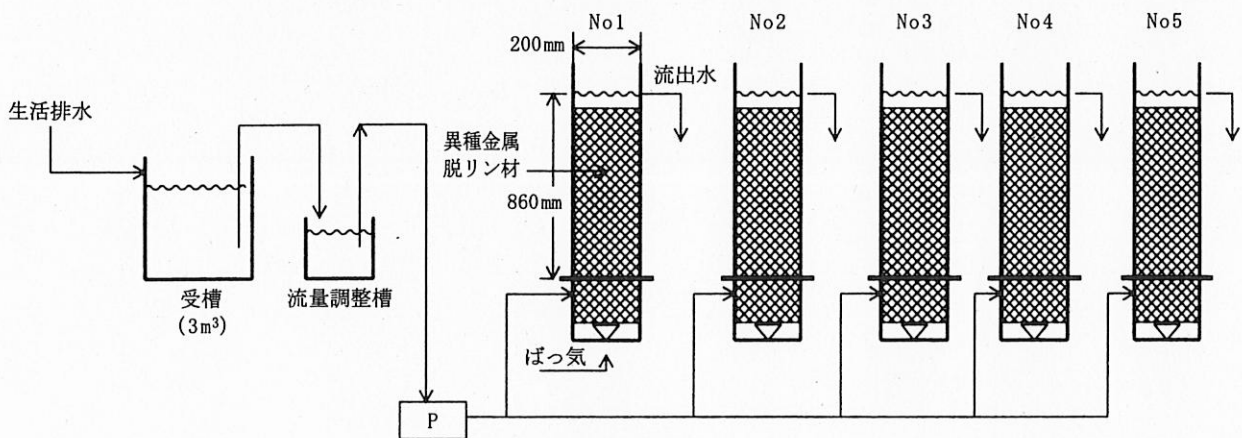


図10 実証試験フロー

表3 試験した異種金属脱リン材の組合せ

No	卑金属側	貴金属側
No 1	鋳物アルミニウム(AC7F) 旋盤クズ (4.8kg = 30L)	銅付着処理した木炭* (チャコールバイオ10L)
No 2	金属アルミニウム(AL5000) 旋盤クズ (4.8kg = 22L)	銅付着処理した木炭* (チャコールバイオ10L)
No 3	鋳物アルミニウム(AC7F) 旋盤クズ (4.8kg = 30L)	銅付着処理した炭素* (炭素電極棒5.1L)
No 4	鋳鉄(S45C) 旋盤クズ (4.8kg = 16L)	銅付着処理した木炭* (チャコールバイオ10L)
No 5	鋳鉄(S45C) 旋盤クズ (4.8kg = 16L)	銅付着処理した炭素* (炭素電極棒5.1L)

* 銅付着処理……5%硝酸銅水溶液に5日浸漬して炭表面に銅を析出させたもの

**単位は、充填材の質量(kg)と見掛け体積(L)を示した。

(2) 試験結果及び考察

①リン除去性能評価

ア) 全リン (T-P) 除去性能

T-P の除去性能は、図11-1～2 のとおり全期間を通じて、No 1 と No 3 を除きおおむね50%以上の T-P 除去率を示した。No 3 は処理流量の変更後を堺に急低下した。No 1 は流量変更後しばらく増減が見られたが35日以降には30%以下の除去率となった。No 1 と No 3 はいずれも鋳物系アルミニウム (AC7F) の旋盤くずを使用したもので、アルミニウムイオンの溶出速度が遅いため滞留時間短縮 (2.4hr → 1.2hr) の影響を受けて除去率が低下したものと考えられた。

アルミニウム純材に近い No 2 (AL5000) および鋳鉄 (S45C) の No 4 と No 5 は、同様な T-P 除去性能を示し、処理流量倍増後の滞留時間1.2hr の条件下でも実験最終日の41日まで50%程度の除去率が維持された。

イ) リン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) 除去性能

$\text{PO}_4\text{-P}$ の除去結果を図12-1～12-2 に示す。なお、今回の試験水は排水処理前の生活排水のため、T-P の中には $\text{PO}_4\text{-P}$ 以外の有機性リン等が50%前後含まれている。本方式は、 PO_4^{3-} との難溶性塩形成によりリン除去を行うものであり、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の除去性能が本方式の直接的な評価になる。

$\text{PO}_4\text{-P}$ の除去率は、T-P 除去率に比べると当然高い値が得られており、No 4～5 は90%以上で推移した。No 2 も試験期間中80%以上の高い除去率を示したが、No 1 と No 3 は試験期間後半には50%未満となった。また、No 1～3 の共通傾向として除去率の漸減傾向が見られた。この漸減傾向の原因は、脱リン反応の進行とともに生成した難溶解性の沈殿物の堆積等によりアルミニウ

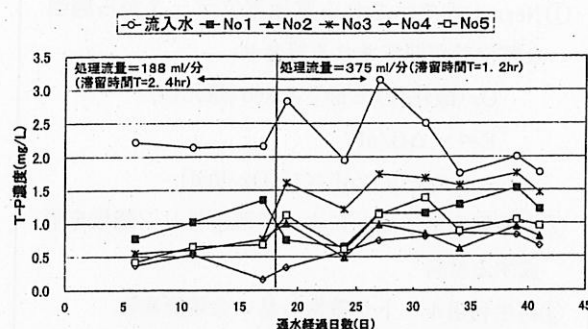


図11-1 脱リン材別の T-P 処理濃度の経時変化

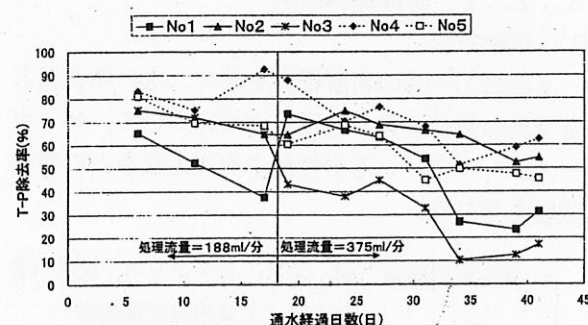
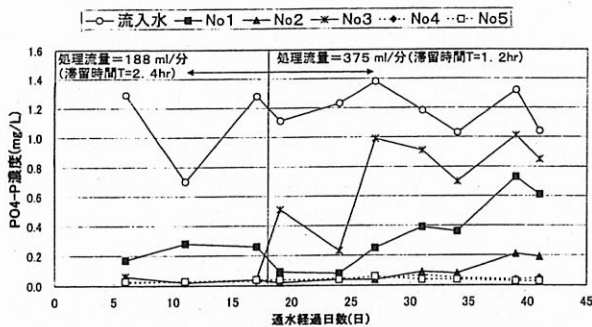
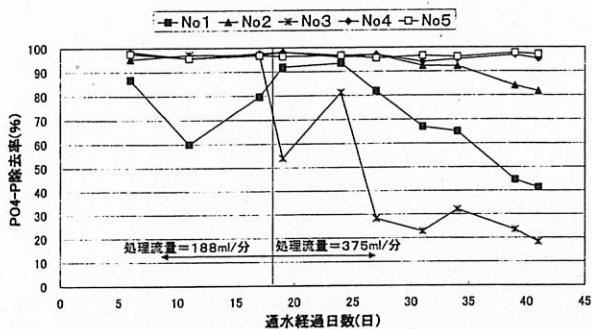


図11-2 脱リン材別の T-P 除去率の経時変化

ム表面の電気伝導性が低下していくためと推定された。このため、脱リン材充填槽の空隙部に沈殿生成物を堆積させない構造とするなどの対策が必要と考えられた。

これに関連して、鉄のみを充填してもかなり効率のリン除去性能を示すが、しだいに鉄表面に錆が固着し除去性能が低下してくるといわれる。異種金属間の電位差を利用する本方式でも、このような現象が生じるかどうかを確認するため更に長期間の試験をする必要があるが、期間内では対応できなかった。

また、本方式によるリン除去工程は、有機性リン等が PO_4^{3-} に十分変換された後に設置することが効率的であり、この面から言えば、四万十川方式でチャコールバイオ槽の後段、活性汚泥法では最終沈殿槽の後段などが適当と考えられた。

図12-1 脱リン材別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去性能の経時変化図12-2 脱リン材別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率の経時変化

なお、T-P 濃度から $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を差し引いた非 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の推移をみると、異種金属による脱リン作用以外の生物作用等によるリン挙動も一部生じていると考えられた。

②使用する炭素材の種類差

リン除去性能に対する炭素材の種類差は、卑金属側が同じで貴金属側の炭素材が異なる、No. 1 と No. 3、および No. 4 と No. 5 のそれぞれの間の差となるが、いずれも木炭使用の No. 1 と No. 4 の方が高い除去率傾向を示した。異種金属間の電位差を利用するという本法の原理からは、炭素側に求められる主要件は電気伝導性と比表面積と考えられる。今回の実証試験では、木炭と炭素電極の伝導率・表面積を合わせることが困難だったため実験結果を単純比較できないが、実用面でみれば表面積を大きく確保できる木炭も有望視された。なお、木炭はその焼成温度によって電気伝導性が大きく異なるといわれ、本法に使用する木炭は電気伝導性を確保するため比較的高温の焼成条件で製造されたものが有利と考えられる。

一方、炭素電極廃棄物も原料費が低廉で電気伝導性や強度の面も木炭より優れており、実用性は高いと考えられた。

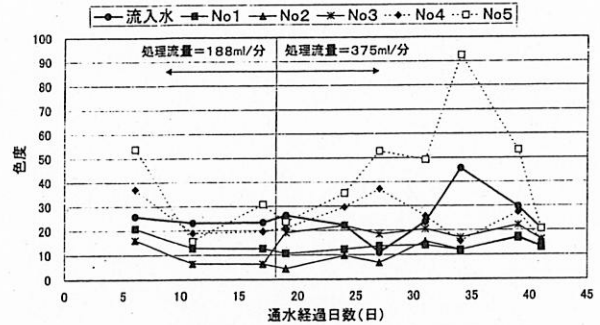


図13-1 脱リン材別の処理水色度の経時変化

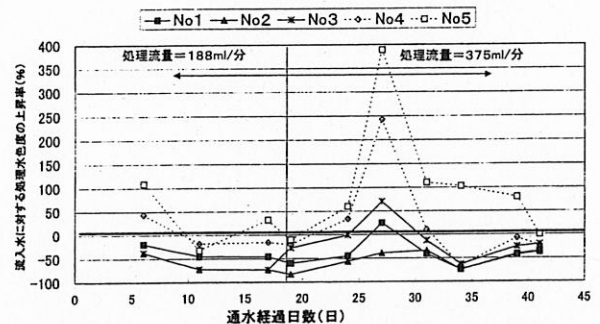


図13-2 脱リン材別の処理水色度の上昇率変化

③色度変化について

今後は、水資源の有効利用の観点から、高知工科大学で採用されているような中水利用システムへの要請が高まると考えられる。中水利用に際しては衛生面の他に、臭気・透明度など感覚的・外観的な課題もクリアしなければならないが、とくに本方式に関しては色度が留意事項になる。

今回の色度データは図13-1～13-2のとおりであったが、流入水に対し処理水の色度が上昇しているのは No. 4 と No. 5 の鋳鉄系であり、鉄錆の影響がやや見られた。No. 1～No. 3 のアルミニウム系では、逆に脱色傾向が見られた。No. 1～2 は木炭による脱色効果の寄与も考えられるが、No. 3 の廃炭素電極には No. 5 で示されているように脱色作用は殆どなく、異種金属の電極作用による脱色の可能性も考えられた。

畜産排水等でも窒素・リン対策とともに排水の着色問題があり、異種金属材の脱色作用についても今後検討する余地が考えられる。

④金属イオンの残存濃度について

本方式が、 PO_4^{3-} と難溶性塩を形成する卑金属イオンを積極的に排水中に溶出させることを原理とする関係上、処理水中の卑金属イオンの残存濃度が留意される。次に、試験期間中の残存濃度の

表4 処理水中の金属イオンの残存濃度 (mg/L)

	流入水	処 理 水				
		NO 1	NO 2	NO 3	NO 4	NO 5
T-Fe	4.3	6.0	6.4	6.2	45.0	34.6
D-Fe	0.4	0.2	0.4	0.5	0.7	1.2
T-Al	4.3	3.3	10.4	1.3	0.4	0.2
D-Al	0.1	0.1	0.2	0.1	ND	ND

平均値を示す。

流入水に対して、全鉄 (T-Fe) は高い濃度上昇が見られ、全アルミニウム (T-Al) も沈殿の舞上がり等によって濃度上昇が生じる場合も見られた。しかし、溶存性の溶解鉄 (D-Fe) と溶解アルミニウム (D-Al) は、両者とも流入水に比べ大きな濃度上昇は見られないことから、脱リン槽の後段で十分に SS 除去すれば問題となるレベルにならないと考えられた。

3. 2. 4. 金属廃棄物利用ネットワークの検討

図14-1～14-2に、金属廃棄物を利用した異種金属リン除去法による廃棄物利用ネット形成前

後のイメージを示す。本法でネット化することにより、それぞれの材料に新たな活用分野や再利用ルートを提供する可能性が生じる。すなわち、貴金属側では、今まで活用されにくかった間伐材木炭等に新たな用途の可能性を与え、廃炭素電極にも再利用方法のメニューを増やすことになる。卑金属側の旋盤クズには、電解エネルギーを使わない形の新たな再利用手段が提供できる。

3. 2. 5. 今後の課題

(1) さらに長期的な性能継続性の確認

これまでの検討では、リン除去の長期性能の確認が十分でなく、長期にわたって除去能力の低下が起こらないか、実用的観点からさらに長時間の試験を行う必要がある。

(2) 沈殿汚泥対策

本法では高濃度のリン含有沈殿物が生成することになるが、この沈殿汚泥の活用策について次の時間尺度に立って検討することも必要と考えられる。

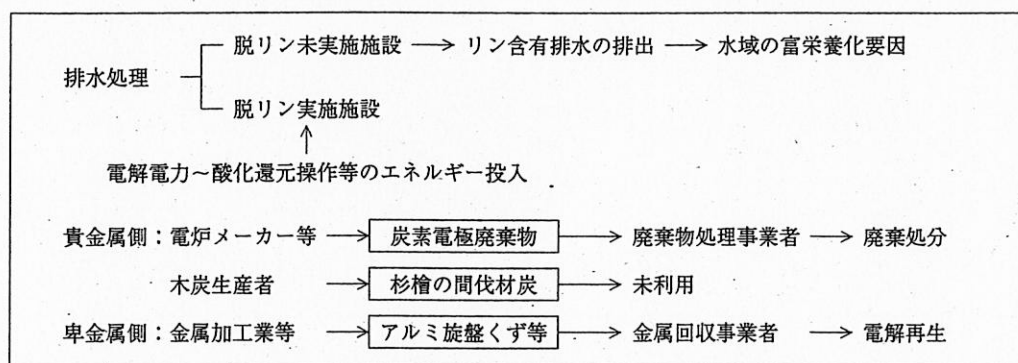


図14-1 現状のフロー

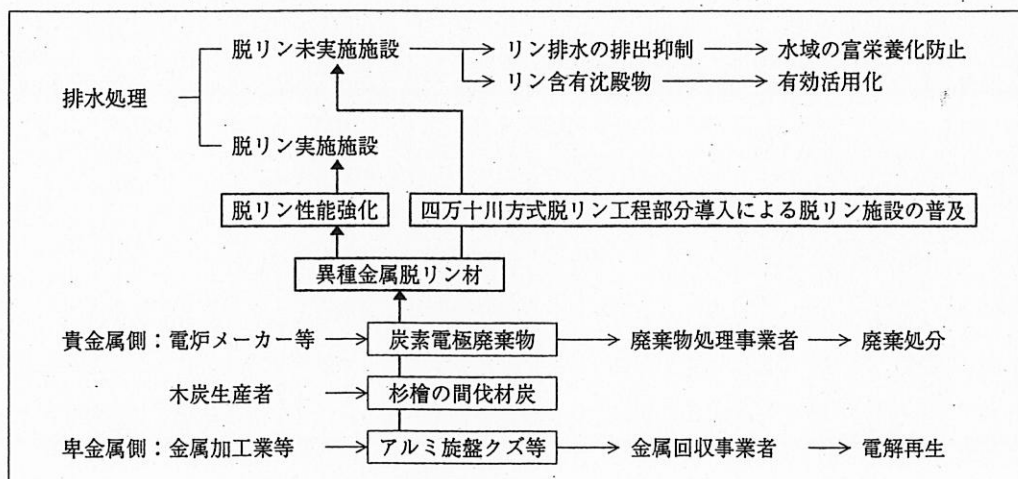


図14-2 金属廃棄物ネットワーク整備後のフロー

$Ox(酸化体) + ne^- = Red(還元体)$

$E = E_0 - RT/nF \times \ln(Ox/Red) \dots\dots$ Nernst の式

しかし、窒素原子は様々な酸化還元状態をとるため、最終段階の N_2 ガスへ単純に反応が進むとは限らない。また、水素ガス発生に見られるように pH の影響も受ける。このような状況は Nernst 式に基づく酸化還元電位の計算データからも知ることができ、その一例を表 5 と図 15 に示す。

3. 3. 2. リン・窒素同時除去の検討結果

当初のテーマになかった関係もあり、期間中の検討は基礎実験段階のみとなった。

(1) 試験方法

リン除去に関する検討で、卑金属側には鉄やアルミニウムの旋盤クズ等の金属資材が、貴金属側には木炭や炭素電極廃棄物の炭素材の組合せがリン除去に有効なことが分かった。窒素の同時除去の検討においても、これらの異種金属の組み合わせを基本にした。

試験排水は、 KNO_3 32.6mg と KH_2PO_4 7.2mg を蒸留水 1 リットルに溶解させ、 NO_3^- 濃度 20mg/l、 PO_4^{3-} 濃度 5 mg/l に調整したものを使用した。

分析法は、 PO_4^{3-} はモリブデン青（アミノナフトールスルホン酸）法、 NO_3^- はブルシン吸光光度法、 NO_2^- はスルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、T-N は UV 法によった。

(2) 試験結果及び考察

① リン・窒素の同時除去の達成状況

内径 20mm・充填高 250mm のガラスカラムに、見掛け体積 60ml のアルミニウム旋盤クズと見掛け体積 45ml のチャコールバイオ木炭を異種金属材として混合充填したもの（A カラム）、同じく見掛け体積 60ml のアルミニウム旋盤クズと見掛け体積 40ml の廃炭素電極を混合充填したもの（B カラム）に対して、試験排水を任意流速で連続注水し処理水を適当な滞留時間で分画し水質分析した。

なお、この場合は、リンと窒素の除去速度を向上させる目的で、上記の異種金属混合充填材を 7.5% 硝酸銅水溶液に 60hr 浸漬して充填材表面へ微量の金属銅を付着処理したものを使用した。

A カラム

見掛け体積 60ml アルミニウム旋盤クズ }
見掛け体積 45ml チャコールバイオ木炭 }

混合充填空隙体積 65ml

B カラム

見掛け体積 60ml アルミニウム旋盤クズ }
見掛け体積 40ml 廃炭素電極 }

混合充填空隙体積 60ml

両カラムによる処理水のリン・窒素の除去結果は、図 16～図 17-3 のとおりであった。

まず、 PO_4 除去結果は、A カラム・B カラムとも滞留時間 3 hr 程度以上とすれば、ほぼ 100% 近い除去率となった。

窒素除去結果は、T-N に関しては、B カラムは滞留時間を長くしても 20% 程度以下の低い T-N 除去率に留まり、A カラムの T-N 除去率は滞留時間とはほぼ無関係に 10～60% の幅でばらつきを見せた。この変動原因の中にはサンプルの分画誤差も若干含まれるが、主原因は溶存酸素濃度の影響など想定されたが究明までには至らなかった。

硝酸態窒素 (NO_3-N) 除去については、B カラムは滞留時間 5 hr 以上で 80% 以上の除去率となり、A カラムは滞留時間が短いと B カラムよりも除去率が低く変動も大きいが滞留時間 5 hr 前後で 50～90% の除去率となった。

窒素除去について両者を比較すると、T-N に比べて NO_3-N の除去が容易なことが示されており、まず NO_3-N の分解過程が先行した後 T-N の除去過程に進むことが示唆された。この関係は図 17-3 にも示されており、両者の除去率には相関性がある、 NO_3-N の除去率が一定以上に達すると T-N 除去率が向上していく形になっている。これは、前述のように窒素は様々な酸化還元状態をとるため、 NO_3-N は脱窒過程で様々な窒素化合物に変化して単純に N_2 ガスへと還元反応が進行しにくい面があるという見方と一致し、最初の段階である NO_3-N の還元は容易だが、それ以降は反応が進みにくいことを示唆するものと考えられた。

したがって、本法の成立には NO_3^- の還元に引き続いて、最終の窒素ガス等を生成させ T-N 除

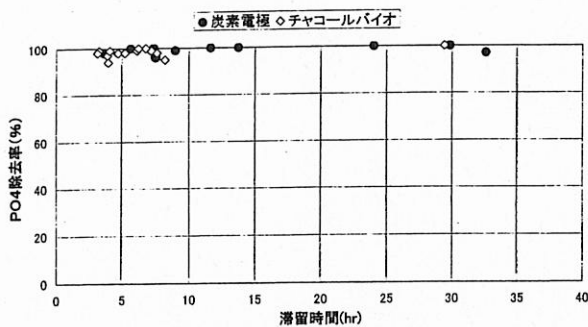
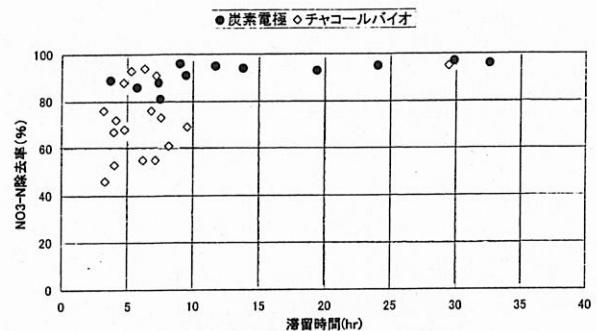
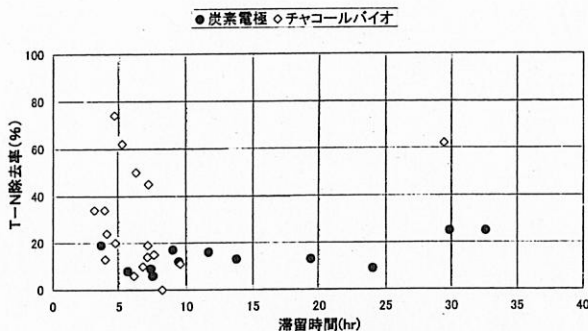
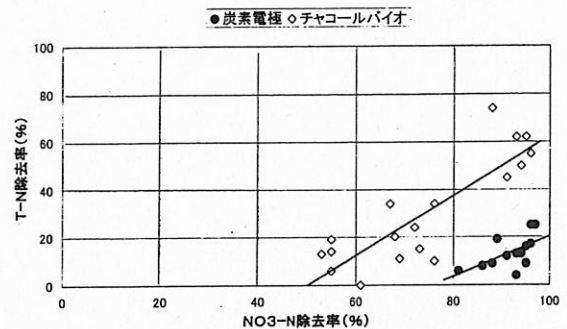
図16 PO₄除去と滞留時間図17-2 NO₃-N 除去と滞留時間

図17-1 T-N 除去率と滞留時間

図17-3 NO₃-N 除去率と T-N 除去率の関係

去に至るまでの一連の還元過程を円滑に進行させる触媒等の役割が重要になると考えられた。

現行の方法でも、リン・窒素除去の同時進行は認められるが、窒素の除去速度が遅く、滞留時間を 5 hr 程度とした場合には、リン除去率が 100% 近くなるのに対し、窒素は T-N 除去率で 10~60% の範囲に留まる結果が示された。そのため、現行の方法はリン・窒素同時除去法として確立したものとするより、リン除去を主体としつつ、嫌気性生物脱窒工程の不足を補完するとの位置付けが適当と考えられた。

また、貴金属側の炭素材料による差違も見られ、NO₃-N の除去では廃炭素電極の効率が上回るが、T-N 除去で見るとチャコールバイオ木炭の方が効率良い傾向が示された。これは、図17-3 について上述したように、NO₃-N の除去率が一定以上の段階になって T-N 除去が進行し始める関係にあり、チャコールバイオ木炭の方が NO₃-N 除去のより早い段階で T-N 除去が進行し始めることと関係すると考えられた。このような物性の異なる炭素材間の差違について、どのような物性要因が窒素除去能に寄与しているかを探索すること

がリン・窒素同時除去法の確立の鍵となると考えられる。

3. 3. 3. 異種金属法による窒素除去過程の検討

前述のように、本法による窒素除去については、NO₃-N の還元から T-N 除去に至る過程を円滑化することが重要で今後の課題として残されたが、この検討について参考となるデータを次に整理する。

(1) 試験方法

体積166mlの円筒型プラスチック容器に、見掛け体積80mlのアルミニウム旋盤クズに対し、炭素材として見掛け体積65mlの廃炭素電極（容器A：空隙体積=90ml）、同じく見掛け体積80mlのチャコールバイオ木炭（容器B：空隙体積=110ml）、見掛け体積80mlの杉木炭（容器C：空隙体積=105ml）、見掛け体積80mlの竹炭（容器D：空隙体積=110ml）を混合充填した4種の容器について、試験排水を任意流速で連続注入し、任意の滞留時間をもった処理水を分画サンプリングした。なお、このときのリン除去率は、いずれも50~100%を確保する条件を与えた。

(2) 試験結果及び考察

容器A～D容器の処理水について、試験結果を図18-1～図19-4に示す。なお、図19-1～4は処理水の窒素組成をサンプリング順に並べたものである。

T-N 除去性能は図18-1のとおり、使用する貴金属側の炭素材種によって差があり、木炭系のB～Dよりも、廃炭素電極のAが最も低い除去率となった。一方、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の除去率は図18-2のとおり4種間に大きな差はなかったが、全般にT-Nに比べて $\text{NO}_3\text{-N}$ の除去は進んでいることが

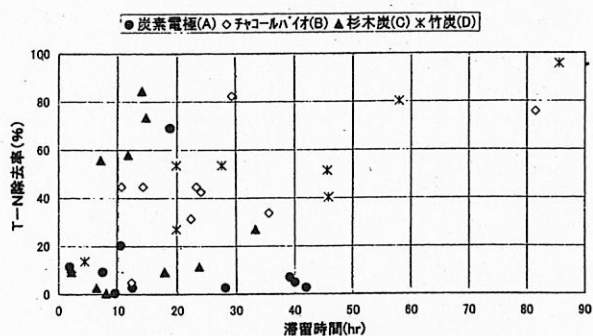
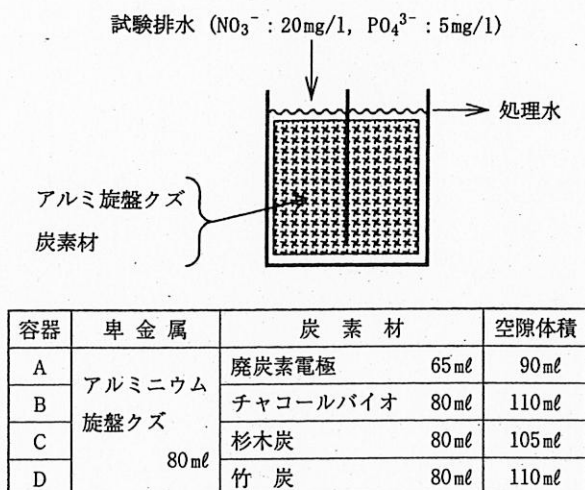
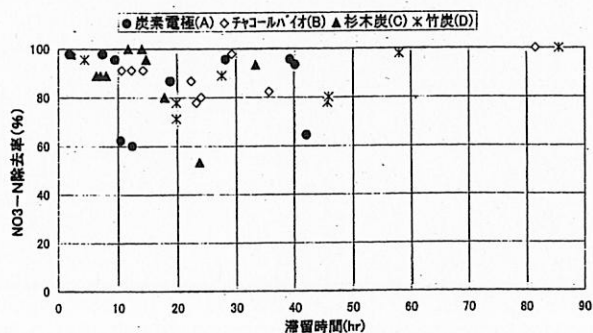


図18-1 T-N 除去率と滞留時間の関係

図18-2 $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去率と滞留時間の関係

わかる。これらの結果は、4.3.2の結果と同様である。

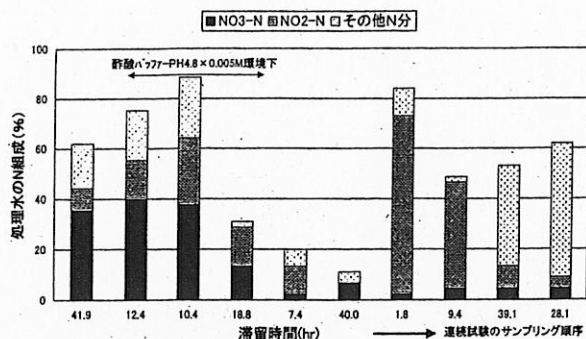


図19-1 炭素電極+アルミ旋盤クズによる処理水のN組成(A)

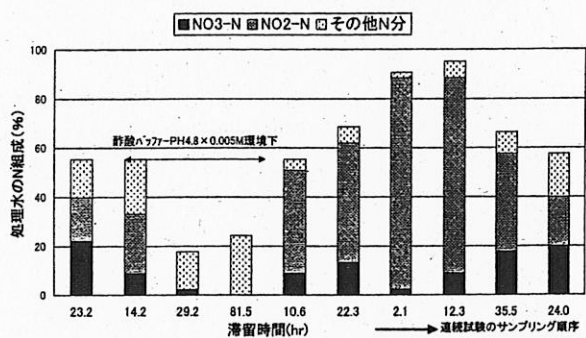


図19-2 チャコールバイオ+アルミ旋盤クズによる処理水のN組成(B)

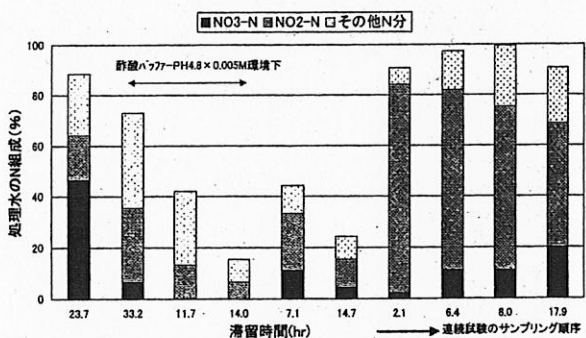


図19-3 杉炭+アルミ旋盤クズによる処理水のN組成(C)

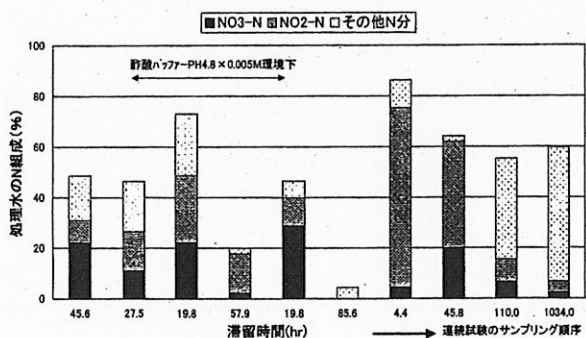


図19-4 竹炭+アルミ旋盤クズによる処理水のN組成(D)

この様子をさらに詳しく見ると、図19-1~19-4のとおりである。これらを見ると、 NO_3^- -Nは数時間程度の早期に NO_2^- 等に還元されていることが推定される。そして、滞留時間を長くするほど NO_3^- や NO_2^- 以外の窒素化合物の割合が増し、それに連れてT-N自体も減少していく傾向が伺われる。このため、T-Nの除去率向上には NO_2^- から以降の還元反応を早めることが重要と考えられた。また、有害な NO_2^- が中間産物として濃度上昇することも好ましくないことであり、 NO_2^- 以降の還元反応進行が異種金属材によるリン・窒素同時除去法の検討をさらに進める際のポイントになると考えられた。

3. 3. 4. 今後の課題

(1) 実施設での異種金属脱リン試験において窒素除去状況の併行確認

水中の溶存酸素は異種金属材による窒素除去にとってもマイナス要因になる可能性が考えられ、低溶存酸素濃度の流入水が確保できる四万十川方式の実施設試験で、リン除去性能とともに窒素除去性能も併せて確認する必要がある。

(2) 触媒検討

これまでの検討で、T-N除去率を明瞭に向上させる触媒は見出されておらず、とくに NO_2^- 以降の還元反応速度アップを図り、最終の窒素ガス等まで円滑に還元する触媒探索が望まれる。

4. まとめ

(1) 食品廃棄物を利用した窒素除去法および食品廃棄物利用ネットワークの検討

現在主流となっている窒素除去法は水素供与源としてメタノール等を添加する方法だが、薬剤費等のため高コストである。本研究では、デンプン質系食品廃棄物（麺・飯類）を原料に、これを水素供与効率の高い単糖～小糖類まで酵素分解した脱窒栄養剤を利用する窒素除去法を検討した。この結果、脱窒栄養剤を処理対象排水に対して約0.005% (1/20,000) 添加した実施設テストにおいて、添加前に比べ約4倍の窒素除去能の向上が得られ、メタノール等の薬剤添加に比べ高効率・低コストの成績を得た。また、実証試験結果の効率良さから、本脱窒栄養剤は四万十川方式だけでなく、他の脱窒用施設への適用可能性も期待された。

このような食品廃棄物の利用が広がれば、従来は有償で廃棄処分されてきた食品廃棄物の一部を排水処理に有効活用でき、食品メーカーと排水処理事業者との連携ネット形成が期待される。

今後の課題としては、利用する食品廃棄物種類の拡大、酵素分解残渣物の減量化あるいは有効利用化、脱窒栄養剤としての商品化検討などが残された。

(2) 金属廃棄物を利用したリン除去法および金属廃棄物利用ネットワークの検討

本研究では、異種金属間の電位差利用によるリン除去法を基本に、これに利用可能な金属廃棄物の組合せ等を探索した。この結果、リン酸態イオンに対して、金属イオンが溶出する卑金属側には鉄・アルミニウムの旋盤くず等の金属廃棄物資材が、貴金属側には木炭や炭素電極廃棄物等の炭素材の組合せが有効で、実用的な滞留時間内でリン除去が達成されることが確認された。コスト面でも、リン酸イオン1トン当り数万円の処理費用と見込まれ、本法により金属廃棄物等の新たな活用メニューが提供できる可能性が考えられた。また、パッケージ型脱リン材として四万十川方式以外の施設への適用も可能と考えられた。

今後の課題としては、さらに長期間の性能確認試験、リン含有沈殿物の有効利用の検討等が残された。

(3) 金属系廃棄物を利用した窒素・リン同時除去法の検討

異種金属間の電位差利用によるリン除去を検討する中で、電極反応により硝酸イオンの還元作用も生じて窒素除去が同時進行することが見出されたが、窒素の除去速度が遅いため、リン除去率が100%近くになる時点でもT-N除去率は10~60%にとどまり、ばらつきも大きかった。窒素除去が遅い原因は、亜硝酸イオン以降の還元反応が円滑に進まないためであり、この過程を円滑化させるための触媒等の検討が鍵になると考えられた。このため、現行の方法はリン・窒素同時除去法というよりも、リン除去が主体で、窒素除去は生物的脱窒の補完的役割をもつものとの位置付けが適当と考えられた。

参考文献

- 1) 四万十川水処理技術研究会, 四万十川方式(自然循環方式) 最終報告書, 2000年
- 2) 農林水産省食品流通局企画課, 生活と環境, 第45巻第8号, p31~37, 2000年
- 3) 電気化学協会編, 電気化学便覧, 丸善
- 4) 井出哲夫編, 水処理工学, 技法堂出版
- 5) 菊地英一他, 新しい触媒化学, 三共出版
- 6) 曾根興三, 酸化と還元(無機化学シリーズ6), 培風館
- 7) 高井雄・中西弘, 用水の除鉄・除マンガン処理, 産業用水調査会
- 8) 腐食防食協会, 金属の腐食・防食Q & A, 丸善
- 9) 日本プラントメンテナンス協会, 防錆・防食技術
- 10) 高井雄, 用水と廃水, 第27巻(第6号), P14~22, 1985
- 11) 千種薫, 図説微生物による水質管理, 産業用水調査会
- 12) 和田守雄・橋本奨, 下水高度処理施設の設計, 鹿島出版会