

(43) カルシウム焼結セラミックス担体を充填したバイパス式
嫌気好気循環汚濁水路浄化法における浄化特性

Purification Characteristics of Anaerobic-Aerobic Circulation
By-pass Stream Purification Process Using Calcium Ceramics Carrier

○西村 浩¹, 徐 開欽², 稲森悠平², 須藤隆一³, 竹川 愛⁴, 戎野棟一⁴

H. Nishimura¹, K. Q. Xu³, Y. Inamori³, R. Sudo², A. Takekawa⁴ and T. Ebisuno⁴

ABSTRACT : In this study, experiments were conducted to clarify the characteristics of the ceramics-formed contact carriers made by burning with calcium as its main component, to make clear the adaptability of contact carrier made from oyster shell used anaerobic-aerobic circulation biofilm process, as well as performing the stream purification process for effective biological nitrification and denitrification. Experiments were also carried out to evaluate the reuse of the carrier. The following results were obtained. During the period from the start-up to 200 days, dissolved phosphorus(D-P) removal ratio was about 60%, among which 70% was phosphate($\text{PO}_4\text{-P}$). It was suggested that hydroxyapatite formed by reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{PO}_4\text{-P}$, and hydroxyapatite could adsorb Ammonia($\text{NH}_4\text{-N}$) dissolved in domestic wastewater. After that, the removal ratio decreased with the time course. However the Ca-carrier could be easily regenerated through acid washing. And the acid solution used by the regeneration of the lowered-adsorption capacity of Ca-carrier could be also collected as fertilizer components containing $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$.

KEYWORDS : calcium ceramics carrier, anaerobic-aerobic circulation biofilm process, phosphorus and ammonium adsorption, efficiency of nitrification

1.はじめに

現在稼働している河川・水路浄化施設の多くは、有機物の除去を目的としており、富栄養化の原因となる栄養塩類の除去能を期待できない構造となっている^{1) 2)}。したがって、今後河川浄化法の開発を行うに当たっては、有機物除去と同時に栄養塩類までも高度に除去可能とし、維持管理上メンテナンスフリーを目指した高度簡易処理システムの開発と導入が必要不可欠である。

また、近年、廃棄物の資源化・循環再利用によるゼロエミッション型産業の構築化が重要とされている^{3) 4)}。その中で、社会活動を通じ廃棄、蓄積されている資源の活用に目が向けられており、今後更にリサイクル活用を促進するためにも元素組成に着目した資源的価値から評価する必要があるものと考えられている。とくに、ヘドロ、火山灰、貝殻などは、①表面積の確保に優れる、②有用微生物との親和性に優れる、③逆洗などを通じ、生物膜厚制御が比較的容易である、などの利点を有する焼結セラミックス加工が可能で、生物膜処理プロセスにおける接触担体として有効な材質として評価されている⁵⁾。

中でも、各地で盛んに行われているカキ養殖では、カキ殻廃棄物の処理処分法が重要な課題となっている。カキ殻の約98%は CaCO_3 を主成分とした多量なカルシウムを含有し、リン吸着作用を促進させ水酸化アパタイトが生成されることがわかっている⁶⁾。この水酸化アパタイトはイオン交換能に優れ、 Ca^{2+} の代わりに Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sr^{2+} , Pd^{2+} などの金属イオンに容易に置換され、陰イオンについても OH^- に代わり F^- やカルボキシル基を持つアミノ酸、有機酸、蛋白質などを吸着することが明らかにされている⁷⁾。それゆえに、この特性を活用

1 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 (船橋市建設局計画部都市計画課エコシティ推進室)

Department of Civil Engineering, Tohoku University (Eco-city Promotion Section, City Planning Division, Funabashi City)

2 国立環境研究所地域環境研究グループ National Institute for Environmental Studies

3 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 Department of Civil Engineering, Tohoku University

4 東邦大学理学部化学科 Faculty of Science, Toho University

することで栄養塩類の吸着など水質浄化システムへの応用も可能で、さらには吸着栄養塩類の回収による肥料の原料としての再資源化も考えられる^{8) 9)}。

本研究では、上記のような背景を鑑み、カキ殻を由来に作成したセラミックス状の水質浄化接触担体を嫌気・好気循環式生物膜法に適用し、生物学的硝化・脱窒が効率的に行えるバイパス式河川直接浄化法における浄化効果と、吸着低下担体のリサイクル再生・回収手法を明らかにすることを目的として検討を行った。

2.方 法

2.1実験条件

(1) 供試接触担体

カキ殻を粉碎し、粘土と混合して製造したセラミックス担体を供試担体（以下Ca-担体）とした。また、対照担体としてはCa-担体と同様のセラミックス加工製法によって得られ、清掃工場より排出される焼却灰を前述と同様の方法で焼結したセラミックス担体（以下対照担体）を用いた。表1は各種未利用資源担体の化学的性状について示したものである。担体は直径約0.8cm、長さ約1.4cmの円筒形で、これらを反応槽内に空隙率約60%となるように充填した。

(2) 嫌気・好気生物膜法による浄化特性

塩化ビニール製の円筒槽に接触担体を充填したものを生物膜処理反応槽とした（図1）。反応容積は、容積比1:1では嫌気槽、好気槽ともに670mlとし、容積比3:1では嫌気槽2,010ml、好気槽670mlとした。処理水は好気槽から嫌気槽へ循環させ、容積比1:1ではHRT6、12hrで循環比を0、0.5、1、2に設定し385日間運転し、容積比3:1ではHRT12hrで循環比を2のみの設定とし、190日間運転した。供試生物としては、生活排水処理施設の活性汚泥を嫌気槽に $5,000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、好気槽に $1,000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 接種した。供試流入水は生活排水処理施設の実排水を希釈し、水質を $\text{BOD} 46.4 \sim 60.3\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{T-N} 9.20 \sim 21.8\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{T-P} 2.0 \sim 4.6\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度に調整したものを用いた。なお、実験条件および供試水質については表2、表3に示した。

(3) カルシウムセラミックス担体の再生化と肥料資源の回収

$\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着能の低下したCa-担体の充填された嫌気・好気生物膜法（容積比3:1）の好気槽に、 H_2SO_4 を反応槽内濃度が0.5Nになるよう加え30min放置し、リアクター内のエアレーションを通じた攪拌により酸洗いを実施した。このとき、嫌気槽から好気槽への流入および循環は行わず、また、付着していた生物膜についても酸洗浄するようにした。その後、酸洗浄液を回収し肥効成分となる窒素・リンの含有量を調べた。リアクターについては水洗したあとに復帰させ、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着能および硝化能の回復を評価した。

表1 未利用資源焼成セラミックス担体の含有成分

主成分
Ca-担体 カキ殻由来セラミックス（直径0.8cm、長さ1.4cm） 【粉碎カキ殻 60：粘土 40 焼成温度・900℃】 粉碎カキ殻の含有成分・ CaCO_3^* (98%) (*主成分の CaCO_3 は、900℃で焼成することで CaO に変化)
対照担体 清掃工場焼却灰由来セラミックス（直径0.8cm、長さ1.4cm） 【焼却灰 60：粘土 40 焼成温度：1,100℃】 焼却灰の含有成分： SiO_2 (45%), Al_2O_3 (15%), CaO (10%), Fe_2O_3 (5%)
バインダー
粘土 含有成分・ SiO_2 (70%), Al_2O_3 (15%), Fe_2O_3 (5%)

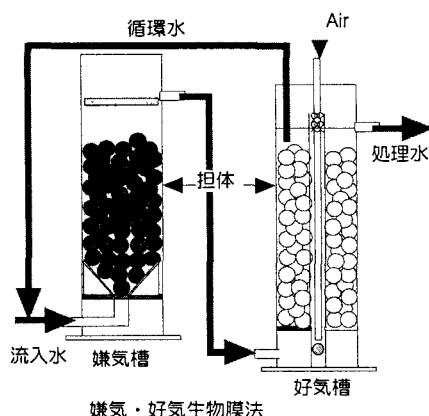


図1 嫌気・好気循環式河川浄化法実験装置図

表2 実験条件

温度	20℃
HRT	6, 12hr
反応槽容積 (担体充填部)	
1 : 1	(嫌気槽670ml + 好気槽670ml)
3 : 1	(嫌気槽2,100ml + 好気槽670ml)
循環条件	0, 0.5, 1, 2Q
空隙率	60%
担体充填条件	
Ca-担体系	
1 : 1	嫌気 : Ca-担体 + 好気 : Ca-担体
3 : 1	嫌気 : 対照担体 + 好気 : Ca-担体
対照系	嫌気 : 対照担体 + 好気 : 対照担体

表3 供試流入水質

BOD	46.4~60.3
TOC	12.1~25.4
T-N	9.20~21.8
NH ₄ -N	5.80~12.3
NO ₂₊₃ -N	0.29~1.15
T-P	2.0~4.6
PO ₄ -P	0.56~2.00
SS	28.0~264
pH	6.94~7.23
(pHを除きmg・ℓ ⁻¹)	

2.2 測定方法

試料の採取は、流入水および嫌気槽および好気槽処理水とした。水質に関する項目としては、BOD（生物化学的酸素要求量：ウィンクラーアジ化ナトリウム変法）、TOC（全有機炭素：全有機炭素自動分析法）、SS（浮遊懸濁物：ガラス繊維ろ紙法（Whatman（GF/C））、pH（ガラス電極法）、アルカリ度（総アルカリ度：MR混合指示薬による硫酸滴定法）について下水試験法に準じて測定を行った。また栄養塩類の測定は、アンモニウム性窒素（NH₄-N：インドフェノール青吸光光度法）、亜硝酸性窒素（NO₂-N：エチレンジアミン吸光光度法）、硝酸性窒素（NO₃-N：Cd-Cu還元カラムを利用したスルファニル酸法）、全窒素（T-N：アルカリ性ペルオキシ2硫酸カリウムによる分解法）、溶解性窒素（D-N）、全リン（T-P：同上）、溶解性リン（D-P）、リン酸態リン（PO₄-P：モリブデン青吸光光度法）について、TRAACS800による自動分析にて行った。

3.結果および考察

3.1 嫌気・好気生物膜法におけるCa-担体充填法の相違とリン除去特性

リンの除去特性については、SS由来物質は高率で嫌気槽で浄化されるため、溶存態の除去効果を検討するものとして、D-P、PO₄-Pに着目し評価を行った。図2は処理水のD-P除去率と運転日数の関係について示したものである。D-P除去率については循環比の差異による影響はみられなかったが、容積比1 : 1のCa-担体の系では運転開始300日目までは40%以上のD-P除去率が得られており、運転日数の経過と共に除去率も低下することが明らかとなった。容積比3 : 1におけるCa-担体の系では、容積比1 : 1の系と比較して半分の期間にあたる150日付近で吸着破過がみられた。このことはCa-担体の充填量に関与するものであり、容積比1 : 1の系ではCa-担体のPO₄-P負荷量が6.59mg・担体・kg⁻¹・d⁻¹であったのに対して、容積比3 : 1では13.2mg・担体・kg⁻¹・d⁻¹と約2倍3 : 1の系で高かったことから裏付けられる。一方、Al₂O₃、FeO、SiO₂、CaOなどが焼結することで得られた対照系については、Ca-担体と比較してPO₄-Pとの効率的な反応に寄与する化合物がなく、しかも構造的に安定化しているため、リン除去に対しての十分な効果は得られなかった。

図3はCa-担体の系におけるD-P除去率とPO₄-P除去能の関係をに示したものである。近似式の傾きからもD-P除去能の約7割がPO₄-Pに由来していることがわかる。このことは、カキ殻の主成分である

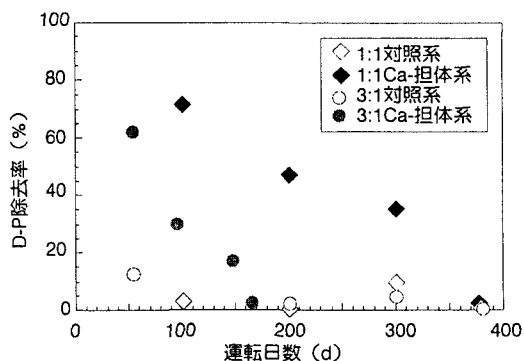


図2 Ca-担体の存在の有無とD-P除去率と運転日数との関係 (HRT12hr)

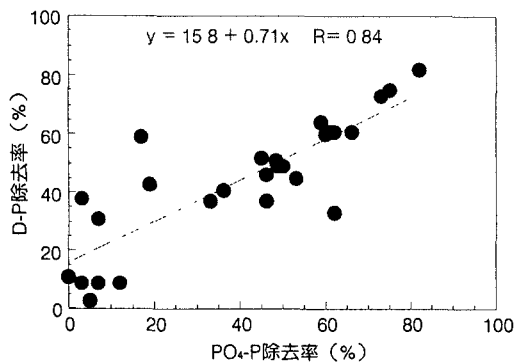


図3 Ca-担体（容積比1：1，HRT12hr）系におけるD-P除去率とPO₄-Pとの関係

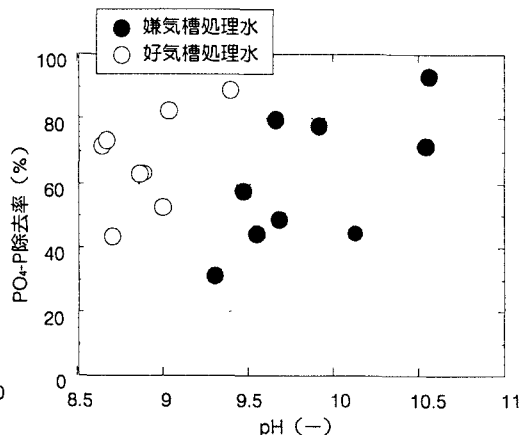
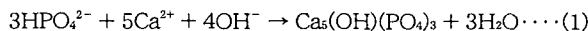


図4 Ca-担体（容積比1：1，HRT12hr）系におけるpHとPO₄-P除去率の関係

CaCO₃がセラミックス加工工程においてCaO，あるいはCa(OH)₂が主成分となるために他の系ではほとんど除去できなかったPO₄-Pを効率的に吸着⁹⁾できたものと考えられた。なお，Ca(OH)₂とCaCO₃の溶解度を比較するとそれぞれ0.118，0.00114（g・水-100g⁻¹（0℃））であり，Ca(OH)₂が約100倍溶解度が高いことがわかっている。これより，Ca-担体のリン除去機構は次式のとおりと推定できる¹⁰⁾。



すなわち，遊離した1molのCa²⁺に対して4/5molのOH⁻がリンとの結合に関与し，難溶性の塩である水酸化アパタイト（Ca₅(OH)(PO₄)₃）が生成されることにより，Ca-担体において高いリン除去能が得られるとともに，運転期間の経過によりCa-担体のCa²⁺が減少していくため，リン除去能が次第に低下していったものと理解できた。さらに，Ca-担体の系ではpHが8.0～10.5まで上昇する傾向がみられており，PO₄-Pとの反応に寄与しない6/5molのOH⁻が水塊に放出されるために起こったものと考えられた。しかしながら，図4のCa担体（容積比1：1，HRT12hr）の系におけるpHとPO₄-P除去率の関係について示すように，好気条件下では嫌気条件下と同程度の除去能を得られながらもpHは中性付近となっていることがわかる。通常，CaとPO₄-Pの反応は(1)式示すようにOH⁻が存在するアルカリ側で行われる¹⁰⁾ものであるが，好気槽ではpHの上昇を抑制しつつPO₄-Pを高率に除去を可能とすることが明らかとなった。

3.2 嫌気・好気生物膜法におけるCa-担体充填方式の相違と窒素除去特性

窒素除去特性については，HRTおよび循環条件を変化させて行ったが，Ca-担体による効果および生物学的硝化脱窒に由来する除去能を評価する上での比較要件としては，容積比1：1，3：1，HRT6，12hr，循環比2の条件を中心に検討を行うこととした。また，SS由来物質は高率で嫌気槽で浄化されるため，ここでは溶存態窒素をいかに除去できるかについて，D-Nに着目し評価を行った。HRT，循環比を変化させたときのD-N除去率は，図5に示した。本図より，循環比2では容積比3：1，HRT12hrのCa-担体の系でD-N除去率が約

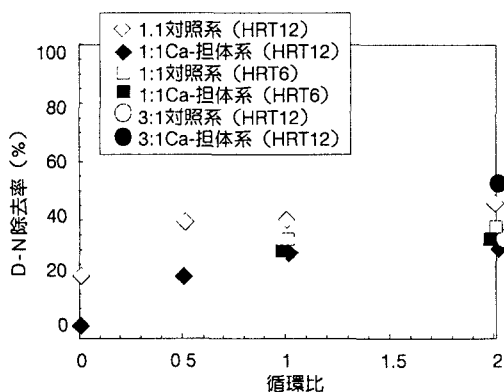
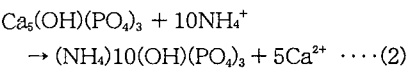


図5 Ca-担体の存在の有無と反応槽容積比の相違によるD-N除去率と循環比との関係

55%と最も高まったのに対して、同じHRTでも容積比1:1では最も低く、HRT6でも同様に対象系より低い除去率となった。すなわちこのことは、Ca-担体との接触時間が長いほど除去率が低下する結果となっているが、嫌気槽にCa-担体を充填していない容積比3:1の条件下ではD-N除去率が対象系より大きく上回ったことから、Ca-担体の嫌気槽での充填の有無に関与しているものと考えられた。そこで、嫌気槽に流入および流出するT-N、NH₄-N、NO₂₊₃-Nの増減をもとに、生物学的硝化脱窒、または汚泥担体中に基づくT-N除去率の収支について求めたところ、図6に示すようにとくに容積比1:1、HRT12hrの条件下で対象系と比較して生物学的硝化脱窒は約10%低く、またこのときのT-N除去率は流入SSに基づくため、対象系とほぼ同程度であったことからCa-担体の系ではSSの捕捉以外の担体中への取り込みがあったものと考えられた。このことから、Ca-担体にはNH₄-Nの吸着効果を有することが明らかとなったが、同時に脱窒への影響性が見受けられ、本実験条件ではD-N除去率の向上に反映されなかったものと考えられた。その要因としては、嫌気槽においてCa-担体によるpHの上昇と、CaとPO₄-Pとの反応により得られた水酸化アパタイトが陽イオン交換能に優れる²⁷⁾ため、(2)式に示すCa²⁺とNH₄-Nとの間の置換反応により吸着されたものと考えられた。



上式より、NH₄-Nの吸着量を左右する因子としては水酸化アパタイト中に含有するPO₄-Pに関与し、PO₄-P3molに対して最大10molのNH₄-Nが吸着可能であることがわかる。

また、図6と同様、嫌気槽に流入および流出するNH₄-N、NO₂₊₃-Nの増減をもとに、図7に嫌気・好気条件下における硝化率の関係について示した。本図より運転条件に関わらず硝化率は85%以上が得られているが、硝化率全体のうち40~50%は嫌気槽においても硝化反応が進行していることがわかる。このことは、好気槽からの循環によるDOの持ち込みにより嫌気槽のDOが約0.4mg・ℓ⁻¹と上昇したために嫌気槽でも硝化が進行しやすい雰囲気を得られたためと考えられたが、とくにCa-担体の系ではHRTを短縮しても硝化率の低下はみられず、対照系より高い硝化率が得られた。なお、硝化反応の活性を左右する因子に硝化細菌の至適pHやアルカリ度の供給¹¹⁾が挙げられるが、対照系の嫌気槽および好気槽のpHは7~8で推移していたのに対してCa-担体の系ではpHが8以上であった。このことは、(1)式で示したようにCa-担体においてカルシウム化合物を由来とした水酸化イオンの放出が起こることで、硝化細菌の至適pH条件下に保持⁸⁾されたためHRTの短縮による硝化能の影響を受けなかったものと考えられた。しかしながら、容積比1:1、HRT12hr、循環比2の条件下で

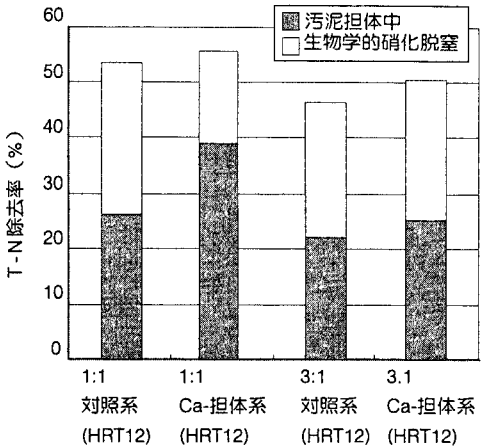


図6 Ca-担体の存在の有無と除去因子に基づくT-N除去率の収支

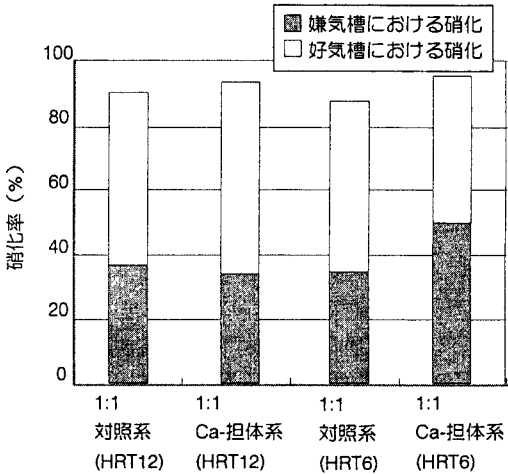


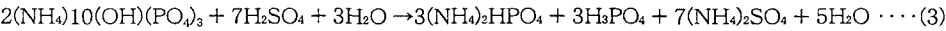
図7 嫌気・好気条件下におけるHRT、Ca-担体の存在の有無と硝化率との関係

は嫌気槽における脱窒率は29.4%と対照系の45.1%より大きく低下していたことからCa-担体の充填は好気条件が有効と考えられた。以上により、Ca-担体担体による窒素除去能は、アルカリ度の補給による硝化速度の短縮効果による嫌気好気循環条件下での生物学的硝化脱窒効果とともに吸着によるNH₄-N除去効果を有していることが明らかとなった。

3.3 Ca-担体に吸着した栄養塩類の肥料資源としての回収と担体の再生効果

Ca-担体によるPO₄-P吸着能は運転期間の経過とともに低下することが3.1より明らかとなったが、水酸化アパタイトが酸に可溶であることに着目し、容積比3：1の系でPO₄-P吸着能が低下した165日目に流入および循環を一時中止し、反応槽中において酸洗浄を実施した。図8は酸洗浄実施前後のD-P除去率および硝化率を示したものである。これより、酸洗浄2日後のPO₄-P除去率は45%であり、酸洗浄により水酸化アパタイトが剥離されることでPO₄-P吸着能は回復することが明らかとなった。一方、硝化率については酸洗浄によって生物膜も剥離されたために酸洗浄直後の硝化率は51%であったが、7日後には82%まで回復したことから比較的短期間で硝化能が回復することがわかった。

Ca-担体由来の酸洗浄液中に存在する栄養塩類含有量については、図9に示した。これより溶液1ℓ中にはNH₄-Nが107mg・担体・g⁻¹、PO₄-Pが20.4mg・担体・g⁻¹含有しており、担体に捕捉や吸着されることで、NH₄-N、PO₄-Pを除去できたことが明らかとなった。ここで生成されるリン酸塩はリン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウムと考えられるが、リン酸水素二アンモニウムが生成した時の反応式は次式のよう示唆できる。



なお、このときの反応は担体中に含まれるカルシウム量の約14%のみにとどまり、主に担体の表面付近で反応が起こったものと考えられた。また、酸洗浄液中には担体に吸着された窒素：リンが約10：1で含まれる液肥成分として回収可能なことが明らかとなった。

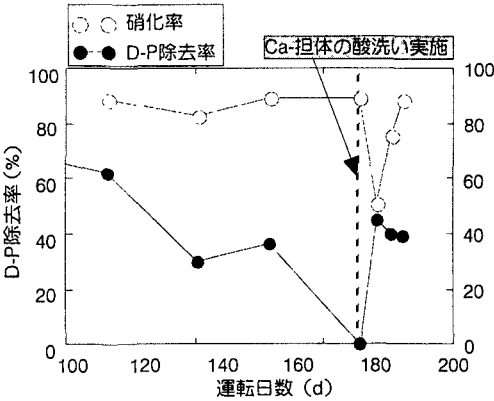


図8 吸着低下Ca-担体の吸着破過および再生に基づくD-P除去率、硝化率の経日変化

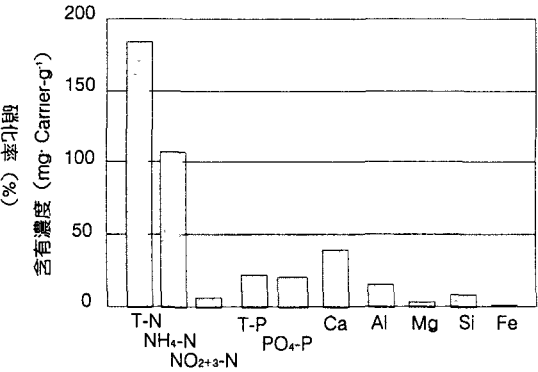


図9 Ca-担体に吸着した栄養塩類および金属の含有量

4.まとめ

- 1) Ca-担体の系におけるリン除去能は約7割がPO₄-Pに由来し、運転開始約200日目まではCaO、あるいはCa(OH)₂に基づくPO₄-P除去率が約60%であったが、時間の経過と共に除去率も低下することがわかった。

- 2) Ca-担体は、主成分となるCa(OH)₂とPO₄-Pの反応により放出されるOH⁻により、リン吸着反応と同時に硝化促進効果を有することが明らかとなった。
- 3) Ca-担体のリン吸着能の低下は、反応に寄与した表面部分を剥離させることで適正化することが明らかとなった。
- 4) 水酸化アパタイトは生活排水中に溶存するNH₄-Nの他、Al、Mg等の陽イオンについてもCaとの置換反応が進行するため、NH₄-Nの吸着能を左右することが考えられた。
- 5) 吸着を完了した担体を酸洗いすることでPO₄-PおよびNH₄-N吸着能は回復でき、さらに水酸化アパタイトを溶解した洗浄液は肥効性の高いリン酸肥料成分の回収が期待できるものと考えられた。

参考文献

- 1) 松宮洋介：河川、水路直接浄化法の現状，月間生活排水，**16**(7)11～15，(1996)。
- 2) 稲森悠平，西村浩：河川・水路等における水質浄化技術の展望，「河川水路等における水質浄化技術の現況と動向」講習会，工業技術会，6-15～6-25，(1997)。
- 3) 檜垣貫司：各種産業廃棄物，副産物の土質材料への有効利用と課題，第11回環境工学連合講演会講演論文集，9～14，(1996)。
- 4) 安井至：製造業の持続可能性とライフサイクルアセスメント，第11回環境工学連合講演会講演論文集，83～88，(1996)。
- 5) Nishimura, H., Inamori, Y., Ebisuno, T., Takahashi, N., Joe Kai-qin XU and Matsumura, M. : Characteristics of Water Purification by Biofilm Process using Non-Reused Materials, 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Asian Waterqual '97, Seoul, 462-469, (1997)。
- 6) 朝日向豊邦，朝田広治，斎藤俊雄：カキ殻を投与した浸積ろ床法での水処理研究－パイロット・プラント－，下水道協会誌，**18**(11)，(1981)。
- 7) 牧島亮夫，青木秀希：バイオセラミックス，セラミックスサイエンスシリーズ・7，技報堂出版，20～27。
- 8) 西村浩，竹川愛，稲森悠平，須藤隆一，西村修，小野木三津子：カルシウム系焼結セラミックス担体の栄養塩類吸着特性と硝化促進効果，日本水環境学会誌，(投稿中)。
- 9) 高井康雄，早瀬達郎，熊沢喜久夫：植物栄養土壌肥料大事典，養賢堂出版，1122～1160，(1976)。
- 10) 橋本奨，和田宇雄：下水処理高度処理施設の設計－水処理・汚泥処理・再利用－，鹿島出版会，20～80，(1981)。
- 11) Takai, T., Hirata, A., Yamauchi, K. and Inamori, Y.: Effects of Water Temperature and pH on the Promotion of Nitrification Activity by Recirculation in Anaerobic-Aerobic Biofilm Reactor, Proceedings of 6th International Conference on the Conservation and Management of Lakes-Kasumigaura '95, Ibaraki, 969-972, (1995)。