

博士学位論文

磁気分離を活用した窒素・リン回収可能な
新たな排水処理プロセスの創成

令和4年（2022年）3月

宇都宮大学大学院工学研究科
博士後期課程 システム創成工学専攻

187103A 小野寺 利仁

目 次

第1章 序論	4
1.1 地球温暖化とマイクロプラスチックの問題がつきつける新技術の理念	4
1.2 持続的発展に寄与しうる 21 世紀型の水処理技術とは	8
1.3 磁気分離を活用した 21 世紀型の水処理技術の創成	11
1.4 本研究に關係する既往の水処理技術	13
1.4.1 日本の水環境の現状と課題	13
1.4.1.1 公共用水域(河川・湖沼・海域)における課題	13
1.4.1.2 地下水における課題	16
1.4.1.3 水処理に伴って発生する汚泥の環境負荷と資源としての潜在的可能性	19
1.5 本論文の構成と研究目的	22
第2章 分析方法	24
2.1 活性汚泥懸濁物質(MLSS)	24
2.2 活性汚泥揮発性懸濁物質(MLVSS)	24
2.3 過マンガン酸カリウムによる化学的酸素消費量(COD _{Mn})	24
2.4 ニクロム酸カリウムによる化学的酸素消費量(COD _{Cr})	28
2.5 生物学的酸素消費量(BOD)	30
2.6 アンモニア性窒素(NH ₄ ⁺ -N)	32
2.7 亜硝酸性窒素(NO ₂ ⁻ -N)	32
2.8 硝酸性窒素(NO ₃ ⁻ -N)	32
2.9 水温及び pH	33
2.10 浮遊物質(SS)	33
2.11 リン酸態リン(PO ₄ ³⁻ -P)	34
2.12 濁度	34
2.13 ろ過	34
2.14 DO(溶存酸素)	35
2.15 吸光光度分析法	35
第3章 非晶質ケイ酸カルシウムによる下水からのリン回収法への磁気分離の応用	36
3.1 緒言	36
3.1.1 潜在的な下水中のリン資源量	36
3.1.2 既往の各種リン回収法の比較と, CSH 法への磁気分離の適用	38
3.1.3 本章の研究目的	39
3.2 実験方法	41
3.2.1 m-CSH の調製	41
3.2.2 磁気分離を用いたリン回収試験	43
3.2.3 メタン発酵消化液からの連続式磁気分離によるリン回収試験	46
3.3 結果と考察	48
3.3.1 Fe ₃ O ₄ /Ca(OH) ₂ のリン回収率への影響	48

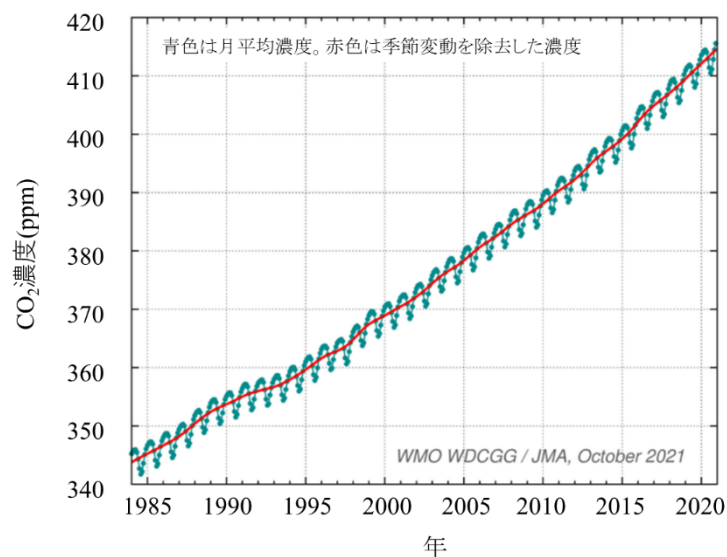
3.3.2 Ca/Si モル比によるリン回収率への影響	51
3.3.3 連続式リン回収試験の結果と考察	54
3.4 3章のまとめ	57
 第4章 畜産廃水の浄化と窒素, リン成分の回収・肥料化の検討	58
4.1 緒言	58
4.1.1 畜産廃水の歴史	58
4.1.2 畜産廃水処理	60
4.1.2.1 畜産農業に関する排水基準	60
4.1.2.2 污水处理技術	61
4.1.2.2.1 活性汚泥法	61
4.1.2.2.2 窒素除去・回収技術	62
4.1.2.2.3 リン除去・回収技術	66
4.1.2.2.4 凝集処理法	68
4.1.2.3 磁化活性汚泥法	69
4.1.3 既往の畜産排水処理について	70
4.1.4 本章の研究目的	72
4.2 実験方法	74
4.2.1 実験プロセス	74
4.2.2 農場排水の成分	76
4.3 結果と考察	78
4.3.1 C/S(凝集沈澱/アンモニアストリッピング) プロセス	78
4.3.2 MAS(磁化活性汚泥法) プロセス	81
4.3.3 CO(接触酸化) プロセス	81
4.3.4 廃水濃度変化に対する処理安定性への影響	82
4.4 4章のまとめ	85
 第5章 総括	86
 参考文献	88
 謝辞	94

第1章 序論

1.1 地球温暖化とマイクロプラスチックの問題がつきつける新技術の理念

最近の大きな環境問題として、地球温暖化と、マイクロプラスチックによる海洋汚染が挙げられる。

地球温暖化については、産業革命以降、人類の誕生以前に地下に閉じ込められていた炭素成分を利便性を理由に掘り出し、エネルギーとして利用することで、大気中の二酸化炭素濃度が1990年代手前の約350 ppmから、近年は400 ppmを超えるまで増加するに至った経年変化をFig. 1.1.1に示す(気象庁, 2021)。石炭は鉱石中に大量の炭素を含み、低コストで掘り出すことができ、そのまま燃料として使用できるため、採掘コストは低く、安価なエネルギーとして生産者に大きな利益をもたらした。石油についても同様である。経済原理から考えると、石油も石炭も利用するほど、富みをもたらし、輸出国は豊かな国となった。



気象庁 HP より引用

Fig. 1.1.1 地球全体の二酸化炭素の経年変化

しかしながら、地球温暖化が気候変動などによって無視できなくなってきた現在からみると、石炭や石油を掘り出し、炭素成分を大気中に排出するのではなく、エネルギーのみを利用し、炭素は地中に戻すなどすべきであったといえる。もちろん、カーボンニュートラルを維持しながら、石炭や石油を消費するとなると、商業的には非常に高価なエネルギーとなることが容易に想像できる。

同様な構図が現在、大きな環境問題になりつつあるマイクロプラスチックによる環境汚染の問題にも見てとれる。プラスチックは 1950 年頃に発明され、木材、金属、天然繊維に変わる安価で大量供給可能な素材として急激に普及した。1964 年に 1500 万トン/年であった生産量は 2015 年に 4 億トン/年まで増加し、容器・包装に 36%、建築資材として 16%、繊維として 14% 生産され、リサイクルされているのは 9%程度(環境省, 2019)と見積もられている。国内の資源循環基本法によれば、資源リサイクルのルールとして 3R(Reduce, Reuse, Recycle)の考え方があり、リサイクルの方法として、マテリアルリサイクルできない場合は、サーマルリサイクルという考え方があったが、カーボンニュートラルの考え方から、石油を原料とするプラスチックの焼却は温暖化の原因となるとされ、焼却処分されているごく一部である。ROLAND GEYER et al., (2017)によれば、世界で 1950 年以降 2015 年頃までに生産されたプラスチック総量は 83 億 t と推計され、12%が焼却、79%が埋立処分されている報告されている。プラスチックの分解には 100 年から数百年必要と言われ(Plastic Action Centre, 2019)、最初のプラスチックゴミがまだ環境中に残っていることになる。投棄されたプラスチックゴミや野積みされたプラスチックゴミが大雨などで海に流出し、さらに紫外線で 5 mm 以下の破片となると、マイクロプラスチックと呼ばれる新たな環境汚染物質になる。マイクロプラスチックは魚類の成長を阻害するなど海の生態系に悪影響を与えていると言われている(大塚ら, 2021)。現在すでに、日本近海を中心に、10,000 個/km² を超える海域があると推計されており(Marcus Eriksen, 2014)、今後、太平洋全域に拡大してゆく予想されている。マイクロプラスチックに含まれる難燃剤や紫外線防止剤などには生産禁止措置が取られているものがあり、生物濃縮を介して、人間にも影響を及ぼす

恐れが指摘されている。また、マイクロプラスチック表面に疎水性の有害物質が吸着・濃縮され、生物濃縮を通して小魚からヒトへの影響が懸念されている(高田ら, 2018, 山下ら, 2016)。マイクロプラスチックの表面から紫外線などで風化した $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のナノプラスチックが発生し、体内に吸収されて胎盤などに蓄積する恐れも指摘されている(Maocai Shen et al., 2019, Joana Correia Prata et al, 2020)。現在、プラスチックは年間 3,000 万トンが海洋に放出されていると推定されており、分解しないまま、蓄積し続けており、このまま改善されなければ 2050 年頃には魚の重量を海洋プラスチックの重量が上回ると言われている(World Economic Forum, 2016)。

地球温暖化やマイクロプラスチックの環境問題は、資源を使うときに排出された場合の環境影響を含めたコストを考えるべきであるという基本的な理念を思い起こさせる。これらの環境課題が人類に気候変動や海面上昇、海洋資源の汚染など顕在化する前に、環境基本法の第4条に、その理念が掲げられている。

環境基本法

(環境への負荷の少ない持続的発展が可能な社会の構築等)

第四条 環境の保全は、社会経済活動その他の活動による環境への負荷をできる限り低減することその他の環境の保全に関する行動がすべての者の公平な役割分担の下に自主的かつ積極的に行われるようになることによって、健全で恵み豊かな環境を維持しつつ、環境への負荷の少ない健全な経済の発展を図りながら持続的に発展することができる社会が構築されることを旨とし、及び科学的知見の充実の下に環境の保全上の支障が未然に防がれることを旨として、行われなければならない。

化石燃料で考えれば、石油や石炭からエネルギーを取り出した後の排出物のすべてについて、利用者である我々や製造販売によって利益を得ている事業者が責任をもつべきものであった。プラスチックの大量消費について言えば、使用後に環境中に廃棄された後の環境影響

を利用者や製造者が責任をもつべきであった。環境基本法の第8条には事業者の責務として、製造時の公害防止だけでなく、製品が廃棄物になったときの適正な処理が図られるようにするグリーン設計や、事業活動全体の LCA や環境負荷低減に関わる理念が明記されている。

環境基本法

(事業者の責務)

第八条 事業者は、基本理念にのっとり、その事業活動を行うに当たっては、これに伴って生ずるばい煙、汚水、廃棄物等の処理その他の公害を防止し、又は自然環境を適正に保全するために必要な措置を講ずる責務を有する。

2 事業者は、基本理念にのっとり、環境の保全上の支障を防止するため、物の製造、加工又は販売その他の事業活動を行うに当たって、その事業活動に係る製品その他の物が廃棄物となった場合にその適正な処理が図られることとなるように必要な措置を講ずる責務を有する。

3 前二項に定めるもののほか、事業者は、基本理念にのっとり、環境の保全上の支障を防止するため、物の製造、加工又は販売その他の事業活動を行うに当たって、その事業活動に係る製品その他の物が使用され又は廃棄されることによる環境への負荷の低減に資するように努めるとともに、その事業活動において、再生資源その他の環境への負荷の低減に資する原材料、役務等を利用するように努めなければならない。

これまで、化石燃料の使用に当たっては、大気汚染による健康被害を教訓として、硫黄酸化物、窒素酸化物、ばい塵、一酸化炭素などの大気環境汚染物質の排出抑制については、使用者責任として意識するようになった。しかし、消費した炭素成分と等モルで大量に発生する

CO₂ について環境影響物質と考えられるようになったのは最近のことである。気候変動に政府間パネル(ICPP)が設立されたのは 1988 年である。地球温暖化が化石燃料由来の CO₂ が原因というのであれば、CO₂ を地中に戻すところまでが生産者の責任ということになり、石油や石炭で作る電力は太陽光や風力で作る電力より何倍も高価なものとなると予想できる。

マイクロプラスチックについても同様に、「製造物が廃棄物となった場合に適正な処理が図られるようにする責務を事業者が負う(環境基本法・事業者の責務)」のであれば、木材などのように環境中で水や炭酸ガスまで分解し、焼却してもカーボンニュートラルなプラスチック材料への進歩してゆくべきであると考えられる。

1.2 持続的発展に寄与する 21 世紀型の水処理技術とは

排水処理技術についても、本当に環境保全技術として成立しているかを考える必要がある。活性汚泥法は、世界で最も広く利用されている微生物を利用した有機排水処理技術であり、本論文が基盤にしている汚水の浄化法である。原理は、河川などの自然環境中で、有機性汚濁物質が微生物によって CO₂ や水に分解され、水が浄化されるプロセスを排水処理プロセスとして発展させたものである。微生物による有機排水の浄化プロセスは、原理的には、大気中の CO₂ が光合成で有機物に C に還元され、家庭や工場で汚水となり、それを水処理プロセスで CO₂ に戻している構図となっているため、炭素だけでなく酸素も循環しており、太陽エネルギー

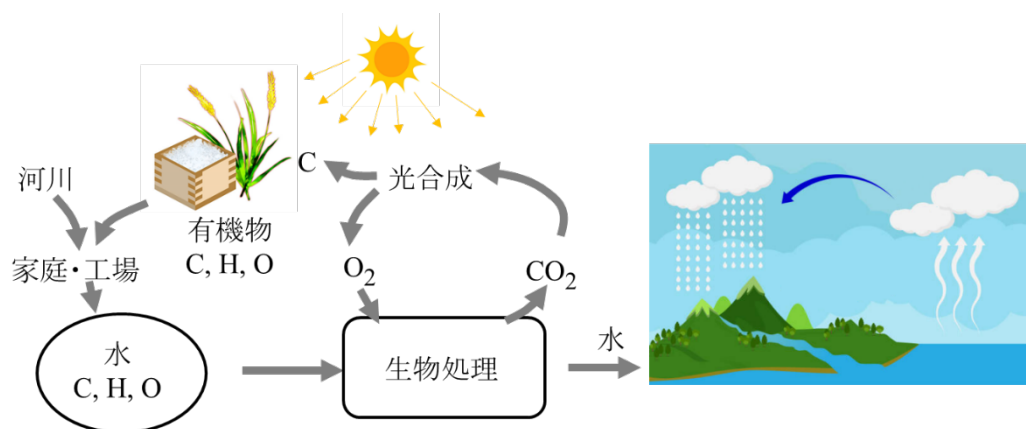


Fig. 1.2.1 本研究の枠組み

ギーがある限り、完全にサステイナブルなプロセスとなっている(Fig. 1.2.1)。

しかし、活性汚泥法になると、限られた敷地内で大量の排水や下水を浄化しなければならず、強制的な酸素供給に電力を消費し、微生物に高負荷で有機物を処理させるため、微生物が増殖し、増殖した微生物は汚泥ゴミとなっている。後述するが、国内の下水処理からの汚泥ゴミは産業廃棄物排出量の 2 割程度を占める大きな環境負荷となっている。

畜産排水処理に着目すると、下水処理と同じ活性汚泥法が多用されているが、畜産排水中に豊富に含まれる窒素やリン成分は処理が難しくそのまま放流されており、地下水汚染や農村部の湖沼の富栄養化の原因となっていると言われる。一方で、畜産に必要な飼料作物を栽培するために、肥料として窒素やリンを購入して使用している。畜産排水は下水より窒素やリンの含有濃度が高く、排水から資源として回収し、地産地消の肥料として利用すべきである。畜産排水を単なる浄化すべき対象とする従来の考え方から、肥料成分を回収し、農場内で循環使用するサステイナブルな技術の可能性を探るべきである。現状では、処理できずに放流している窒素やリン成分が環境を悪化させるコストは無視できるが、地球温暖化やマイクロプラスチックが行き着いた深刻なゴールのように、包括的な製造物責任や LCA まで考えた上で人類の持続的発展に真に寄与しうる技術でなければ、どこかで、限界が生じる可能性があると考えべきだろう。少なくとも、自然の浄化作用を基盤にしている生物処理には、真にサステイナブルな技術への進化の可能性があると思われる。

下水処理についても、リンに関して、畜産排水と同様な状況がある。4 章で詳しく論じるが、日本は 100%リンを輸入に依存している。一方、食物には一定のリンが含まれており、下水中にはリンが 1~2 mg/L 含まれる。濃度が低いため、経済的に回収は難しく、放流されている。しかし、人口の多い都市部では、排水量も多くなるため、都市部を流域とする河川が接続する閉鎖性水域へのリンの総量は環境に影響を与える量となり、東京湾、伊勢湾、大阪湾、瀬戸内海などで富栄養化の原因とされている。Fig.1.2.2 に閉鎖性海域における環境基準達成率を示

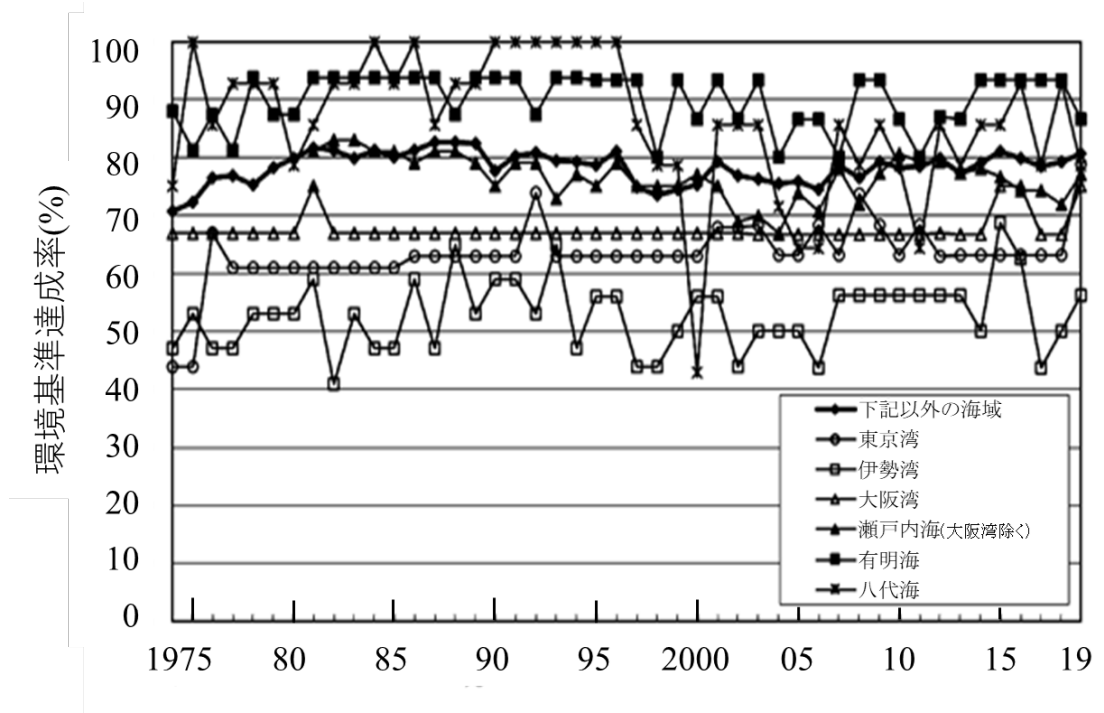


Fig. 1.2.2 閉鎖性海域における環境基準達成率

環境省令和元年度公共用水域水質測定結果より引用

す(環境省, 2020(公共用水域))。下水中のリンを全て回収できれば、日本が輸入しているリン鉱石中のリンとほぼ同量のリンを下水から回収できると推算されており、低濃度の下水中のリンを効率よく回収する技術は 21 世紀型の水処理技術として目指すべき方向と考えられる。下水処理では、大量の余剰汚泥が副生して、通常は場内でメタン発酵処理されているが、この消化液中には 100 倍前後に濃縮されたリン酸態リンが含まれることから、消化液からのリン回収が原理的に効率的な方法となる可能性がある。

1.3 磁気分離を活用した 21 世紀型の水処理技術の創成

活性汚泥法は約 100 年前に開発され、下水処理の基本技術として世界中に普及している。活性汚泥法に限らず、本論文が基盤とした、アンモニアストリッピング法によるアンモニアの回収、水酸化カルシウムによるリン酸回収法、接触酸化法、非晶質ケイ酸カルシウム(CSH)によるリン回収、活性汚泥法の余剰汚泥へのリンの濃縮とその汚泥を消化処理することによるリンの濃縮などは、既往の水処理とその周辺技術である。しかしながら、生物処理運転上の制約や、固液分離の難しさなどから、排水や下水からの窒素やリンの回収や、国レベル、農家レベルでの資源循環につなげる技術まで発展するには至っていないのが現状である。

多くの水処理技術は、発展の歴史の中で、沈降分離法を固液分離の手法として利用してきた。近年、活性汚泥法で膜分離法の適用が実用段階に入ったが目詰まりなどの課題が解決されていない。筆者が所属する研究室では、従来、水処理分野でほとんど利用されていない磁気分離法を既往の水処理技術に導入することで、新たな技術的な発展を模索してきた。

本研究の枠組みを以下に示した。ひとつはリン回収剤として実用化を目指している CSH への磁気分離の活用による実用上の課題の解決である(Fig. 1.3.1)。CSH と強磁性粉を一体化した m-CSH は、水から磁石で m-CSH を引き上げ、濃縮脱水できるため、従来の CSH の欠点が解消できると考えている。もう一つは、畜産排水中の窒素・リンを水処理プロセスの前処理と

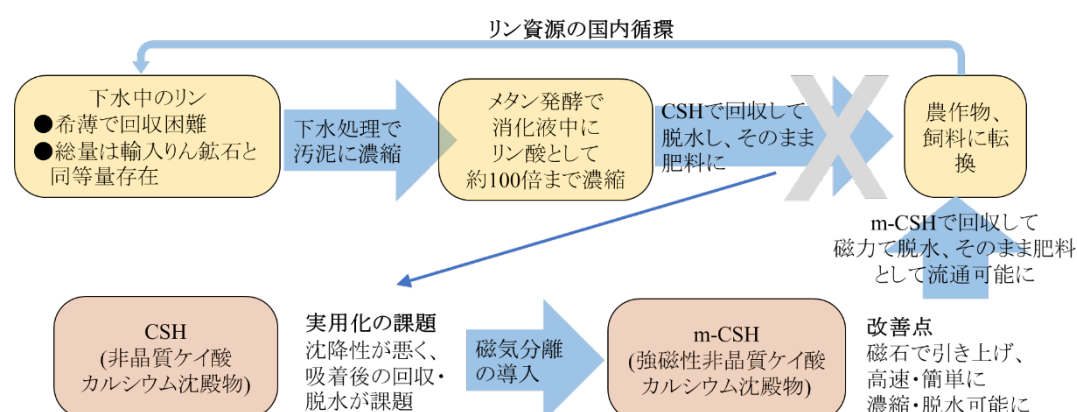


Fig. 1.3.1 m-CSH により可能となるリン資源の国内循環フロー

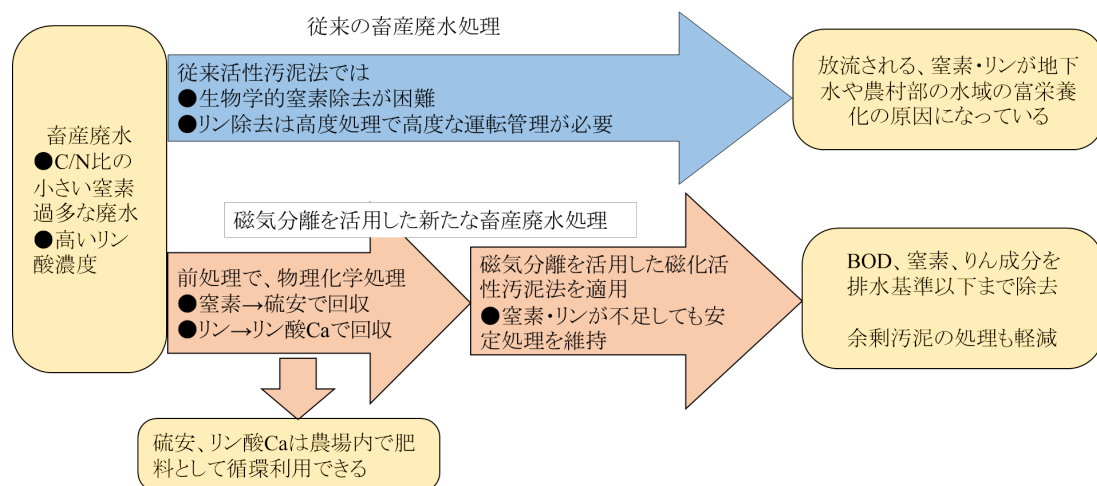


Fig. 1.3.2 磁化活性汚泥法により可能となる畜産排水フロー

して回収し、農場内で肥料として利用できるプロセスの構築である(Fig. 1.3.2)。磁気分離を活用した活性汚泥法である磁化活性汚泥法を導入することで、前処理で窒素・リン成分を除去しても安定した生物処理が可能となり、排水中の肥料成分の回収と水の浄化を両立させることができる考えた。従来の活性汚泥法では、前段で窒素とリンを除去すると、栄養塩が不足するため、沈降分離が不安定となり、本研究で提案されるプロセスの適用は困難である。回収された窒素、リン成分は硫酸、リン酸カルシウムとして回収できるため、肥料として農場内で循環利用可能と予想できる。

1.4 本研究に関係する既往の水処理技術

1.4.1 日本の水環境の現状と課題

我が国の水環境保全の現状は概ね良好であるが、以下の3つの課題が残されている。1) 公共用水域については、湖沼や閉鎖性海域における COD の改善である。原因は下水に含まれる窒素やリンが一因とされている。2) 地下水については、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素である。畜産廃水中の窒素成分除去が不十分なためと言われている。3) 三つめは水処理プロセスから発生する汚泥の問題である。産業廃棄物の中で 4 割を超えており、汚泥処理は水環境を保全する裏で大きな負担となっている。以下に概説する。

1.4.1.1 公共用水域(河川・湖沼・海域)における課題

日本の環境問題の歴史として、昭和 30 年代前半の水俣病、イタイイタイ病など各地で公害問題が続発したため昭和 42 年(1967 年)に公害対策基本法が制定され、昭和 45 年(1970 年)には同法の改正と水質汚濁防止法等の 14 の関係法律が成立した。さらに、自動車排ガスによる窒素酸化物(NO_x)、浮遊粒子状物質の大気汚染や、生活排水による閉鎖系水域での富栄養化といった複雑化・多様化した環境汚染問題に対応するため平成 5 年(1993 年)には公害対策基本法に代わって環境基本法が施行された。

国内の水環境保全の取り組みは全体としては順調に進んでいる。水質関係の環境基準は、有害物質に係わる健康項目と生活環境に係わる生活環境項目に大別される。公共用水域(河川、湖沼、海域)の健康項目については、Table 1.4.1 に環境省がまとめた令和元年度の環境基準達成率を示した(環境省, 2020(公共用水域))。環境基準が設定されている 27 項目について、環境基準達成率は 99%を超えているが、若干、非達成の測定点が多いひ素とふっ素に関しては、自然由来のものが含まれるとされる。有害物質に関しては問題となることはほとんどなくなっている。一方で、生活環境項目については、改善の余地がある項目が残っている。Table 1.4.2 及び Fig. 1.4.1 には BOD, COD についての環境省が公表しているデータを示す

Table 1.4.1 水質関係有害物質の環境基準達成(非達成率)

	令和元年度									平成30年度		
	河川		湖沼		海域		全体			全体		
	a:超過 地点数	b:調査 地点数	a:超過 地点数	b:調査 地点数	a:超過 地点数	b:調査 地点数	a:超過 地点数	b:調査 地点数	a/b (%)	a:超過 地点数	b:調査 地点数	a/b (%)
カドミウム	4	3,046	0	262	0	745	4	4,053	0.10	6	4,114	0.15
全シアン	0	2,700	0	213	0	656	0	3,569	0	0	3,611	0
鉛	3	3,137	0	266	0	774	3	4,177	0.07	5	4,243	0.12
六価クロム	0	2,805	0	235	0	714	0	3,754	0	0	3,820	0
砒素	21	3,130	2	268	0	763	23	4,161	0.55	21	4,217	0.50
総水銀	0	2,899	0	247	0	739	0	3,885	0	0	3,967	0
アルキル水銀	0	507	0	49	0	128	0	684	0	0	734	0
PCB	0	1,675	0	119	0	378	0	2,172	0	0	2,281	0
ジクロロメタン	0	2,579	0	202	0	565	0	3,346	0	0	3,375	0
四塩化炭素	0	2,568	0	198	0	530	0	3,296	0	0	3,300	0
1,2-ジクロロエタン	1	2,567	0	202	0	557	1	3,326	0.03	1	3,350	0.03
1,1-ジクロロエチレン	0	2,577	0	202	0	556	0	3,335	0	0	3,339	0
シス-1,2-ジクロロエチレン	0	2,578	0	202	0	556	0	3,336	0	0	3,341	0
1,1,1-トリクロロエタン	0	2,609	0	206	0	562	0	3,377	0	0	3,365	0
1,1,2-トリクロロエタン	0	2,576	0	202	0	557	0	3,335	0	0	3,341	0
トリクロロエチレン	0	2,607	0	211	0	584	0	3,402	0	0	3,435	0
テトラクロロエチレン	0	2,610	0	211	0	584	0	3,405	0	0	3,439	0
1,3-ジクロロプロペン	0	2,591	0	200	0	535	0	3,326	0	0	3,361	0
チウラム	0	2,555	0	193	0	515	0	3,263	0	0	3,290	0
シマジン	0	2,563	0	188	0	508	0	3,259	0	0	3,262	0
チオベンカルブ	0	2,555	0	188	0	507	0	3,250	0	0	3,253	0
ベンゼン	0	2,548	0	205	0	561	0	3,314	0	0	3,322	0
セレン	0	2,599	0	195	0	557	0	3,351	0	1	3,370	0.03
硝酸性窒素及び 亜硝酸性窒素	2	3,060	0	360	0	785	2	4,205	0.05	2	4,285	0.05
ふっ素	14 (28)	2,540 (2,553)	1 (2)	185 (186)	0 (0)	0 (148)	15 (30)	2,725 (2,887)	0.55	15 (27)	2,859 (2,896)	0.52
ほう素	0 (90)	2,418 (2,521)	0 (4)	173 (180)	0 (0)	0 (147)	0 (94)	2,591 (2,828)	0	1 (81)	2,739 (2,838)	0.04
1,4-ジオキサン	0	2,521	0	194	0	573	0	3,288	0	0	3,349	0
合計	42 <45>	3,876	3 <3>	405	0 <0>	1,037	45 <48>	5,318	0.85	46 <52>	5,347	0.86

注：１）硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、ふっ素、ほう素は、平成１１年度から全国的に水質測定を開始している。

２）ふっ素及びほう素の環境基準は、海域には適用されない。これら２項目に係る海域の測定地点数は、（ ）内に参考までに記載したが、環境基準の評価からは除外し、合計欄にも含まれない。

また、河川及び湖沼においても、海水の影響により環境基準を超過した地点を除いた地点数を記載しているが、下段（ ）内には、これらを含めた地点数を参考までに記載した。

３）合計欄の上段には重複のない地点数を記載しているが、下段< >内には、同一地点において複数の項目が環境基準を超えた場合でも、それぞれの項目において超過地点数を１として集計した、延べ地点数を記載した。なお、非達成率の計算には、複数の項目で超過した地点の重複分を差し引いた超過地点数45により算出した。

環境省令和環境省令和元年度公共用水域水質測定結果より引用(環境省, 2020(公共用水域))

(環境省, 2020(公共用水域))。湖沼の BOD, COD は、50～60%の環境基準達成率で安定しており、ほぼ改善が認められない。また、閉鎖性海域についても、海域により 60～90%の環境基準達成となっているが、それぞれ改善が進んでいないことがわかる。これは、窒素やリンの除去が不十分なため、藻類が光合成によって炭酸ガスを同化し有機物に転換する、いわゆる COD の内部生産が起きているためである。理論的に窒素は 1 kg は 12 kg の有機物に転換

Table 1.4.2 水質関係 BOD, COD の環境基準達成率

環境省令和元年度公共用水域水質測定結果より引用（環境省, 2020(公共用水域)）

水 域	年 度											
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
河 川		92.3	92.3	92.5	93.0	93.1	92.0	93.9	95.8	95.2	94.0	94.6
湖 沼		53.0	50.0	53.2	53.7	55.3	55.1	55.6	58.7	56.7	53.2	54.3
海 域		76.4	79.2	78.3	78.4	79.8	77.3	79.1	81.1	79.8	78.6	79.2
東京湾		74	68	63	68	63	63	63	63	63	63	68
伊勢湾		56	56	56	56	56	56	50	69	63	44	50
大阪湾		67	67	67	67	67	67	67	75	75	67	67
瀬戸内海*		72	77	81	79	79	77	78	77	74	74	72
瀬戸内海		72	77	80	78	78	77	77	77	74	74	72
有明海		93	93	87	80	87	87	93	93	93	93	93
八代海		79	86	79	64	86	79	86	86	93	79	93
全 体		87.4	87.6	87.8	88.2	88.6	87.3	89.1	91.1	90.3	89.0	89.6
水 域 数		3,331	3,335	3,337	3,326	3,329	3,335	3,339	3,340	3,338	3,341	3,342

- 注) 1) 河川はBOD、湖沼及び海域はCODである。
 2) 達成(%)は = (達成水域数／類型指定水域数)×100
 3) 瀬戸内海は、三河湾を含む
 4) 瀬戸内海は、冗談が大阪湾をぎ属、花壇が大阪湾を含む

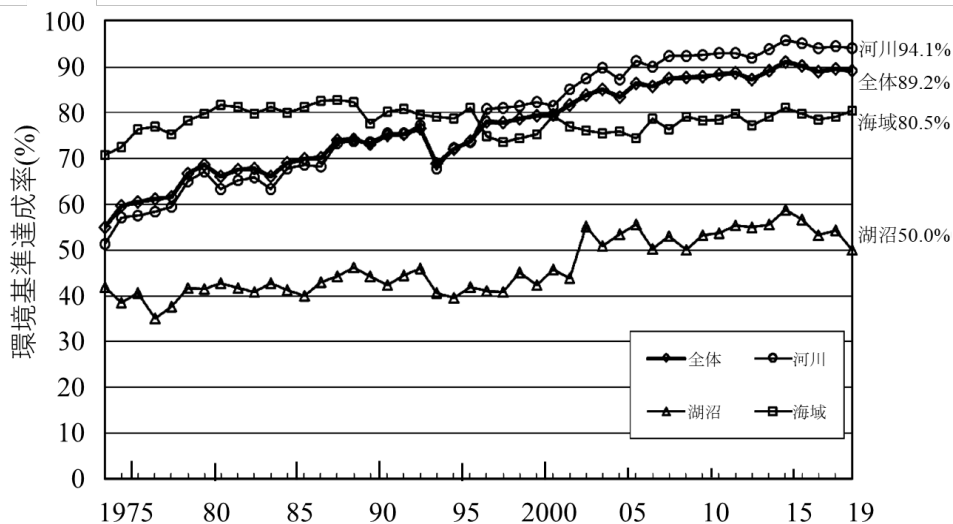


Fig.1.4.1 水質関係 河川、湖沼、海域の BOD, COD の推移

環境省令和元年度公共用水域水質測定結果より引用（環境省, 2020(公共用水域)）

され、りん 1 kg は 154 kg の有機物に転換される。水処理で有機物を十分に除去しても、窒素とリンが存在すれば、COD が藻類によって炭酸イオンと太陽光から生産され、結果的に COD 上昇の原因となっている。

1.4.1.2 地下水における課題

地下水については、健康項目のみ環境基準が設定されている。Table 1.4.3 に全国の調査井戸の環境基準超過率を示した(環境省, 2020)。有害物質の項目別で超過率が高いのはヒ素と硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素である。ヒ素は鉱脈など自然由来の場合があるため、地

Table 1.4.3 全国の調査井戸の環境基準超過率

項 目	概況調査結果					(参考) H30年度 概況調査結果		
	調査数 (本)	検出数 (本)	検出率 (%)	超過数 (本)	超過率 (%)	調査数 (本)	超過数 (本)	超過率 (%)
カドミウム	2,613	10	0.4	0	0	2,602	0	0
全シアン	2,440	0	0	0	0	2,418	0	0
鉛	2,786	129	4.6	12	0.4	2,726	10	0.4
六価クロム	2,640	4	0.2	0	0	2,664	0	0
砒素	2,822	322	11.4	58	2.1	2,757	54	2.0
総水銀	2,605	2	0.1	0	0	2,592	0	0
アルキル水銀	617	0	0	0	0	571	0	0
P C B	1,929	0	0	0	0	1,935	0	0
ジクロロメタン	2,647	0	0	0	0	2,680	0	0
四塩化炭素	2,567	9	0.4	3	0.1	2,592	0	0
クロロエチレン(別名塩化ビニル又は 塩化ビニルモノマー)	2,379	17	0.7	1	0.0	2,390	1	0.0
1,2-ジクロロエタン	2,567	1	0.0	0	0	2,585	0	0
1,1-ジクロロエチレン	2,530	10	0.4	0	0	2,560	0	0
1,2-ジクロロエチレン	2,662	39	1.5	1	0.0	2,686	0	0
1,1,1-トリクロロエタン	2,664	9	0.3	0	0	2,698	0	0
1,1,2-トリクロロエタン	2,437	3	0.1	0	0	2,458	0	0
トリクロロエチレン	2,734	54	2.0	4	0.1	2,767	3	0.1
テトラクロロエチレン	2,727	83	3.0	6	0.2	2,762	6	0.2
1,3-ジクロロプロペン	2,243	0	0	0	0	2,257	0	0
チウラム	2,189	0	0	0	0	2,190	0	0
シマジン	2,184	0	0	0	0	2,188	0	0
チオベンカルブ	2,183	0	0	0	0	2,188	0	0
ベンゼン	2,595	1	0.0	0	0	2,612	0	0
セレン	2,447	41	1.7	0	0	2,432	0	0
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	2,957	2,520	85.2	88	3.0	2,954	85	2.9
ふっ素	2,733	1,034	37.8	26	1.0	2,725	22	0.8
ほう素	2,590	935	36.1	5	0.2	2,570	9	0.4
1,4-ジオキサン	2,400	4	0.2	1	0.0	2,405	0	0
全 体	3,191	2,927	91.7	191	6.0	3,206	181	5.6

注1：検出数とは各項目の物質を検出した井戸の数であり、検出率とは調査数に対する検出数の割合である。

超過数とは環境基準を超過した井戸の数であり、超過率とは調査数に対する超過数の割合である。

環境基準超過の評価は年間平均値による。ただし、全シアンについては最高値とする。

注2：全体とは全調査井戸の結果で、全体の超過数とはいずれかの項目で環境基準超過があった井戸の数であり、全体の超過率とは全調査井戸の数に対するいずれかの項目で環境基準超過があった井戸の数の割合である。

環境省平成30年度地下水質測定結果より引用(環境省, 2020(地下水))

下水汚染では、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素が最も超過率の大きい項目である。

概況調査における地下水環境基準超過率の推移を Fig. 1.4.2 に示した(環境省, 2020(地下水))。家畜排泄物の地下浸透を禁じる法律が平成 11 年から施行され、猶予期間を経て、平成 16 年から本格施行されたため、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の環境基準超過率は改善傾向が見られ、地下水の窒素成分の由来が畜産業であることが推察される。改善傾向であるが、令和元年でも、依然として、地下水汚染で最も大きな環境基準超過率となっている。

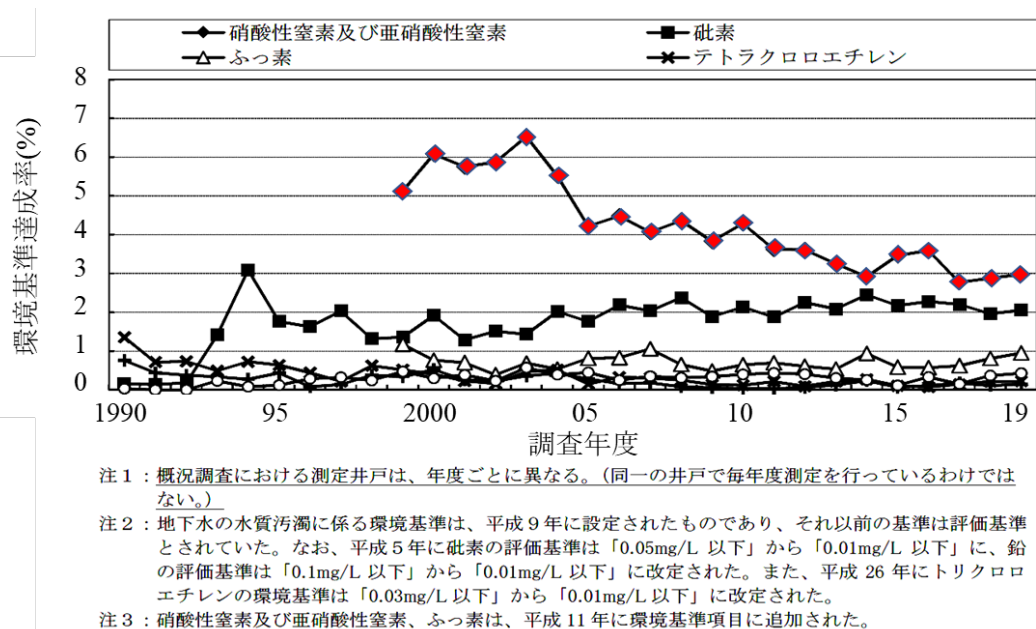


Fig. 1.4.2 概況調査における地下水環境基準超過率の推移

環境省平成 30 年度地下水質測定結果より引用 (環境省, 2020(地下水))

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素が環境基準を超過した調査井戸を有する市町村に色付けした日本地図を Fig. 1.4.3 に示した(環境省, 2020(地下水)。工業地域や都市部より, 都市近郊部や農村部で環境基準超過井戸が多く見られ, 農畜産業地域での環境汚染であることが示唆されている。これらの現状を改善するには, 施肥の適正化や畜産・酪農廃水から窒素成分を除去する畜産・酪農廃水の高度処理が期待されているが, 生物学的水処理法による窒素除去はプロセスが複雑で, 専門知識が必要なため, 農家が運転管理するには簡単な窒素除去法が望ましい。

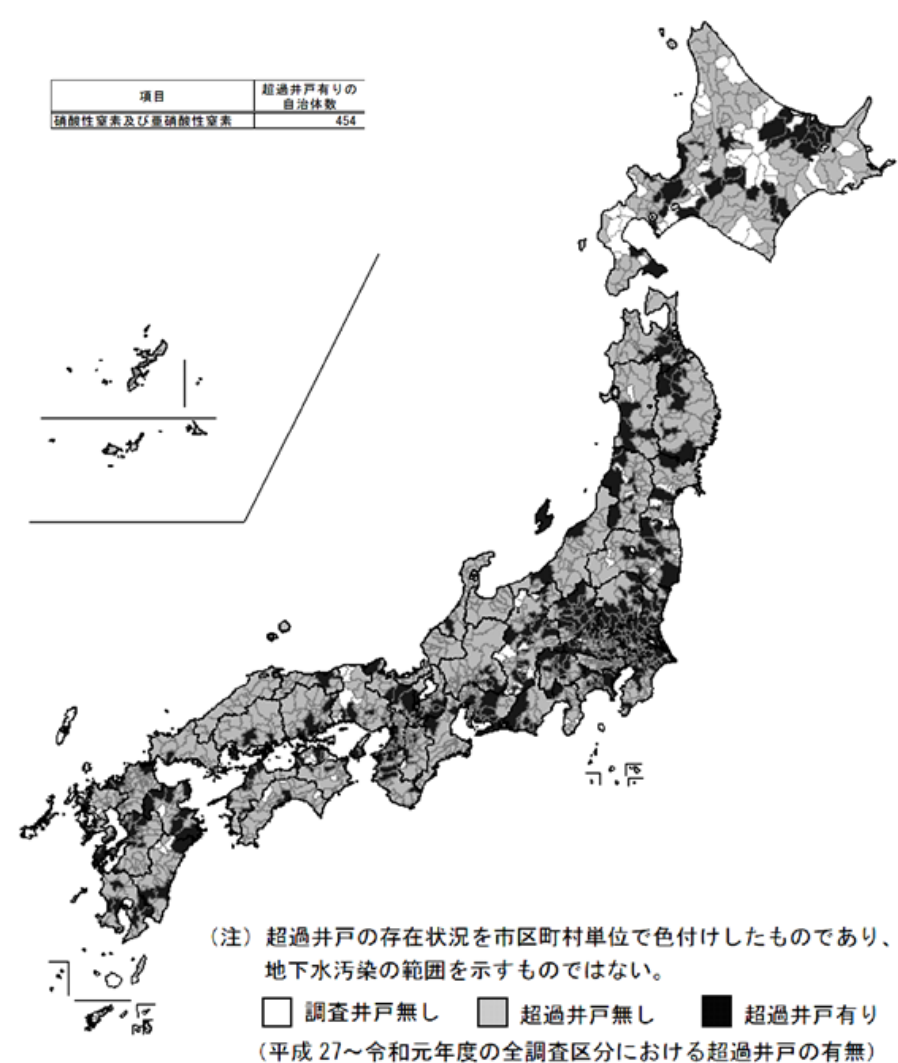
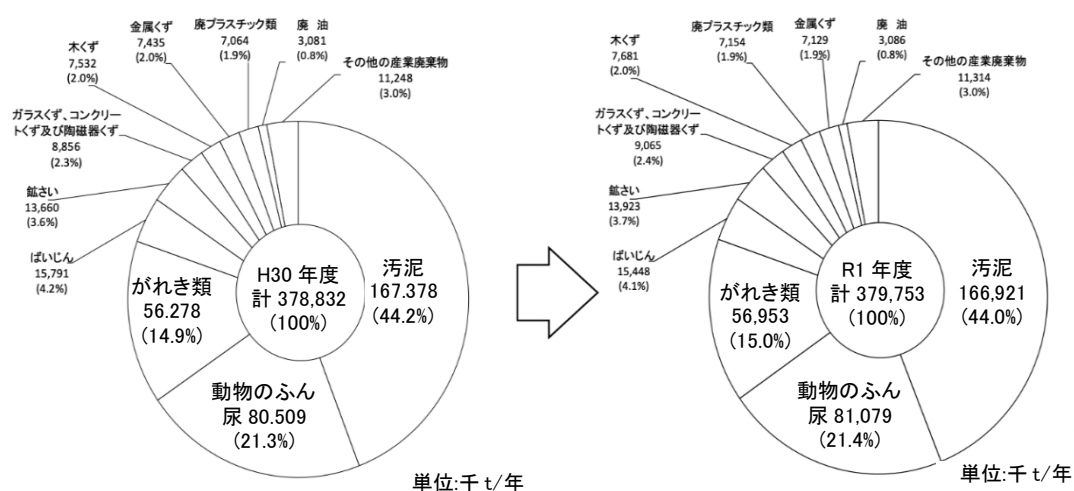


Fig. 1.4.3 環境基準超過井戸が存在する市区町村図(硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素)

環境省平成 30 年度地下水質測定結果より引用 (環境省, 2020(地下水))

1.4.1.3 水処理に伴って発生する汚泥の環境負荷と資源としての潜在的可能性

現在の日本の産業廃棄物発生量は、次の Fig.1.4.4 に示す通り、令和元年度において年間約 379,753 千トンであり、調査の結果、汚泥の排出量が最も多く、約 166,921 千トン(全体の 44.0%)、次いで動物のふん尿が約 81,079 千トン(同 21.4%)、がれき類が約 56,953 千トン(同 15.0%)であった(環境省, 2021(産廃))。これら 3 種類からの排出量が全排出量の約 8 割を占めている(環境省, 2021(産廃))。



令和 2 年度事業 産業廃棄物排出・処理状況調査報告書 令和元年度速報値(概要版)より引用

Fig. 1.4.4 産業廃棄物の種類別排出量 (環境省 令和元年度実績値)

また、Fig. 1.4.5 には産業廃棄物の種類別再生利用率を示すが、動物のふん尿は堆肥化などにより再生利用率は 95%と高い一方で汚泥は 7%に留まっていることがわかる(環境省、2021(産廃)。下水汚泥は 97%の含水率で集計されており、水分は脱水、焼却処理で除かれるが、脱水の電力、自燃するまで乾燥させる補助燃料に化石燃料が使用されるため、温室効果ガス排出の原因となっている。

令和 2 年度事業 産業廃棄物排出・処理状況調査報告書 令和元年度速報値(概要版)より引用

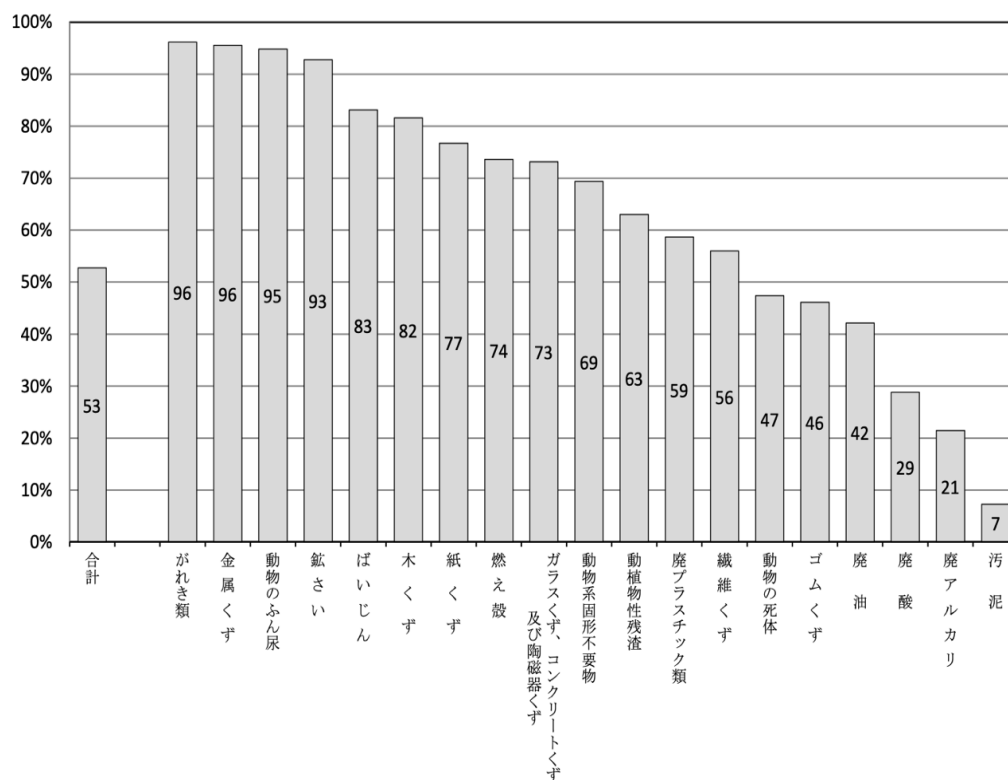


Fig. 1.4.5 産業廃棄物の種類別再生利用率 (環境省 令和元年度実績値)

資源という観点から、下水を考えると、以下に述べるように、下水はリン資源としての可能性をもっている。

日本は、現在、国内で消費されるリンを全て輸入に依存している。リン鉱石の価格は2008年の中国四川省での大地震を発端とするいわゆるリンショックによって急騰し、その後ある程度の落ち着きを見せているが、食料安全保障の観点からリンの安定供給は課題の一つとなっている(Fig. 1.4.6)。大竹(2010)によると、工業用原料としてのリンの市場価格は、それほど高いものではないが、世界のリン需要の約85%が肥料用途であり、日本では、下水処理場へ約5.5万トン-P/年が流入している。近年のリン鉱石輸入量を約25万t/年、Pとして15%含有しているとすると、3.75万トン-P/年と計算され、輸入量よりも多いことがわかる。潜在的には、輸入している全リン鉱石と同等以上のリン資源となる可能性をもっている。しかし、現状では、下水中リンの一部は汚泥として産業廃棄物となり、最終処分され、残りは、処理水中に1~2 mg/Lの低濃度で含まれたまま放流されている。従って下水からのリン回収技術は循環型社会実現のためにも非常に重要な技術である。

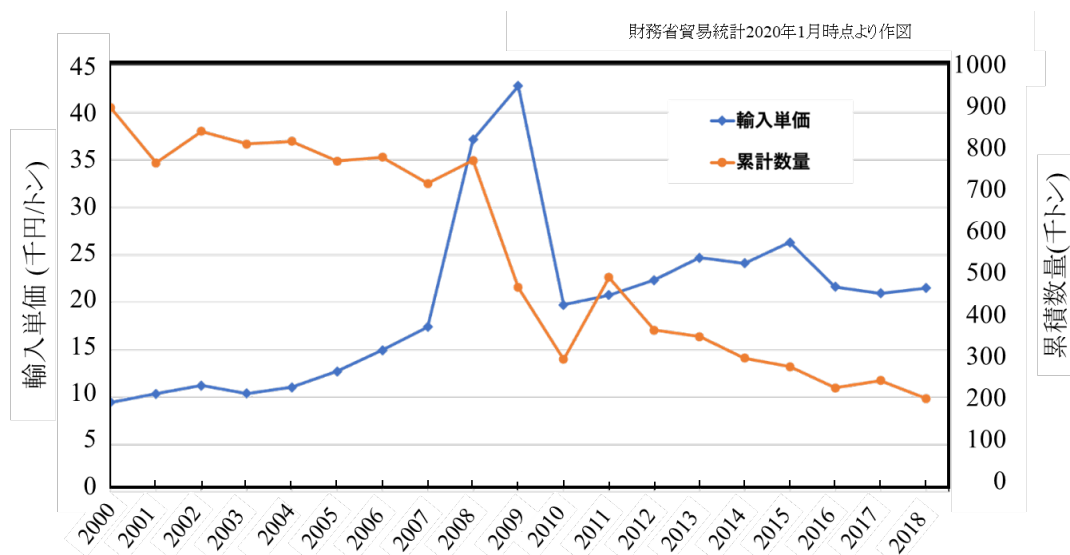


Fig. 1.4.6 リン鉱石の年間輸入累積数量と輸入単価の推移

1.5 本論文の構成と研究目的

本論文は 2 つの研究から成っている。1 章は序論で、本章である。2 章は研究に共通する水処理や肥料に関する分析方法をまとめた。3 章は非晶質ケイ酸ナトリウムを用いたリン回収方法への磁気分離に応用についてまとめた。4 章は磁気分離を活用した畜産廃水の浄化と窒素、リンの肥料としての回収を両立させるプロセスについてまとめている。5 章は総括である。

序論にまとめたように、人類の持続的発展に寄与しうる 21 世紀型の水処理技術の発展を考えると、下水からのりん回収と畜産廃水処理における廃水浄化と窒素、リンの回収、肥料化技術の創成は挑戦すべき重要な課題であるといえる。

日本にとって、りん資源は 100%輸入に依存しているが、輸入リン鉱石に含まれるリンの総量をうわまわるリンを下水処理で回収できずに環境中に放流している。そのリンが閉鎖性海域や湖沼の富栄養化による環境汚染を引き起こしている可能性が指摘されている。リンを下水から効率良く回収できれば、リン資源の国内でのリサイクルを実現し、閉鎖性水域の富栄養化防止も推進できる可能性がある。

畜産廃水処理は、我が国における水環境保全の行政の枠組みの中で、改善が進まず、暫定基準(緩和措置基準)が設定されている懸案部分である。窒素やリンの成分濃度が高く、単純な生物学的水処理法では良好な処理が困難なためである。一方で、高濃度のリンや窒素を肥料として回収できれば、それらを肥料として農場内で循環利用できるだけでなく、水処理の負担が軽減され、良好な処理が達成できる可能性がある。

これらの 2 つの水処理技術分野における課題は、様々な検討がされているが、従来の技術では、経済的に実現困難であった。本研究では、水処理分野でほとんど利用されてこなかった磁気分離を固液分離に活用し、新たなプロセスフローを提案することを目的としている。さらに、ベンチスケール実験装置によって、模擬廃水だけでなく、実廃水を用いて、実用レベルに

近い条件で, これらの新たなプロセスの資源回収性能, 水処理性能を評価し, 資源回収型の新たな水処理プロセスを創成することを目的とする。

第2章 分析方法

本章では、本研究における実験で使用した分析方法に用いた主な分析方法をまとめた。また、回収した肥料の分析は、肥料等試験法(2019)に従って行った。

2.1 活性汚泥懸濁物質(MLSS)

MLSS は JIS K0102, 2013, 14.2 全蒸発残留物に従って測定した。以下に手順を示す。

試料をメスシリンダーに採取し体積を測定する。あらかじめ強熱してデシケーター中で放冷した後、質量を測定してあるるつぼに蒸留水で洗い込み、100℃, 24 時間以上乾燥させる。その後、デシケーター中で放冷し、質量を測定した。その差 a (mg)から次式により算出した。

$$\text{MLSS (mg/L)} = a \text{ (mg)} \times 1000 / \text{採取した試料体積(mL)}$$

2.2 活性汚泥揮発性懸濁物質(MLVSS)

MLVSS は JIS K0102, 2013, 14.3 溶解性蒸発残留物に従って測定した。以下に手順を示す。

MLSS の測定後、るつぼをそのままマッフル炉で 600℃, 6 時間以上乾燥し、デシケーター中で放冷後、質量を測定した。そのときの減少質量 b (mg)から次式により算出した。

$$\text{MLVSS (mg/L)} = b \text{ (mg)} \times 1000 / \text{採取した試料体積(mL)}$$

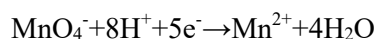
2.3 過マンガン酸カリウムによる化学的酸素消費量(COD_{Mn})

化学的酸素消費量(COD)は JIS K0102, 2013, 17, 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Mn})に従って測定した。試料に酸化剤を加え、一定条件の下で反応させ、その時消費した酸化剤の量を酸素の量に換算して表す試験である。使用する酸化剤の種類、濃度によって値は異なるため、一定条件での試験が必要である。COD 試験のうち、過マンガ

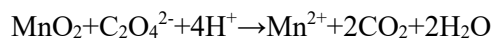
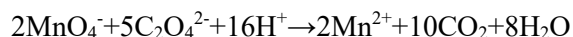
ン酸カリウムを酸化剤とし、酸性で反応させる方法、同じ酸化剤を用いてアルカリ性で反応させる方法、及び二クロム酸カリウムを酸化剤とし、強酸性で反応させる方法が代表的である。現在、日本では 100 °Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Mn})が主な方法として用いられている。この方法は二クロム酸カリウムによる酸素消費量よりも酸化力が弱く、酸素消費量の値は低くなる。COD_{Mn} は炭素質の有機物は酸化しやすく、窒素質は酸化しにくい。また、亜硝酸塩、第一鉄塩なども容易に酸化されるため、試料採取後直ちに試験を行う必要がある。また、懸濁物質を均一に分取しないと誤差が大きくなる。

反応式

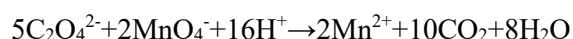
① 試料の酸化反応



② 一定量のしゅう酸ナトリウム溶液を加えた時の反応



③ 余分なしゅう酸ナトリウムを滴定するときの反応



試薬

a. 水

この試験に用いる水は、JIS K 0057“用水・排水の試験に用いる水”に規定する A4 の水とした。また、一般的な調整方法としては、イオン交換水または蒸留水に硫酸(1+2)を加えて酸性にし、過マンガン酸カリウム溶液(3g/L)を加えて赤紫色に着色させた後蒸留して精製した。イオン交換樹脂で精製した水は、有機物を含むため使用してはならない。また、イオン交換樹脂を通した水を蒸留しても有機物は完全には除かれないので使用に適さない。

b. 硫酸(1+2)過マンガン酸カリウム混合液

硫酸には被酸化性物質が含まれている場合があるので、調製直後の熱いうちに微紅色を呈するまで過マンガン酸カリウム溶液(3 g/L)を加えた。

c. 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液

過マンガン酸カリウム 0.8 g を 1050～1100 ml の水に溶解し、1～2 時間静かに煮沸してから一昼夜放置した。その後、ガラスろ過器 G4 を用いてろ過し(ろ紙は水洗いしない)、ろ液をあらかじめ 30 分間の水蒸気洗浄をした褐色瓶に保存した(冷暗所保存)。そして、しゅう酸ナトリウム標準液による滴定でファクターを求めた。

標定は以下のように行い、ファクターを求めた。

容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムをあらかじめ 200 °C で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷し、その約 0.42 g を 1 mg のけたまではかりとり、少量の水に溶かして、メスフラスコ 250 ml に移し入れ、メスアップした。この溶液 25 ml を三角フラスコ 300ml にとり、水で約 100 ml とし、硫酸(1+2)過マンガン酸カリウム溶液 10 ml を加えた。液温 25～30 °C で、ビュレットでこの 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液約 22 ml を一度に加え、紅色が消えるまで放置したのち、50～60 °C に加熱し、この 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定した。終点は微紅色を約 30 秒間保つときとした。次の式によって 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター f を算出した。

$$f = a \times \left(\frac{b}{100}\right) \times \left(\frac{25}{250}\right) \times \left(\frac{1}{x \times 0.001675}\right)$$

a: しゅう酸ナトリウムの量(g)

b: しゅう酸ナトリウムの純度(%)

x: 滴定に要した 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液(ml)

0.001675: 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml のしゅう酸ナトリウム相当量(g)

d. 硝酸銀溶液(200 g/L)

硝酸銀 20 g を水に溶かして 100 ml としたもの。冷暗所保存。

e. 12.5 mmol/L しゅう酸ナトリウム溶液

しゅう酸ナトリウム 1.8 g を水に溶かして 1 L としたもの。

実験操作

試料 100 ml (あるいは適量とり, 水を加えて全液量を 100 ml) を三角フラスコにとり, 硫酸 (1+2) 過マンガン酸カリウム混合液 10 ml, 硝酸銀溶液 (200 g/L) 5 ml, 過マンガン酸カリウム溶液 (5 mmol/L) 10 ml を加え, すぐに沸騰水溶液中で 30 分加熱。水浴から取り出して, しゅう酸ナトリウム溶液 (12.5 mmol/L) 10 ml を加え振り混ぜてよく反応させた。その後, 60°C に保ちながら過剰のしゅう酸ナトリウムを過マンガン酸カリウム溶液 (5 mmol/L) で滴定した。わずかに赤くなった時を終点とした。

COD_{Mn} の値は, 以下の計算式によって算出した

$$\text{COD}(\text{mg} - \text{O/L}) = (a - b) \times f \times \left(\frac{1000}{V}\right) \times 0.2$$

a: 滴定値

b: ブランクの滴定値

f: 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

V: 試料体積 (ml)

注 1) 試料の採取量

試料は, 30 分の加熱後, 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の残留量が 4.5~6.5 ml になるように採取した。ただし, 試料の COD_{Mn} が 11 mgO/L 以下の場合には 100 ml とした。試料の COD_{Mn} が予測できる場合は, 試料の採取量 V は以下のようにして求めた。また, 予測できない場合は予備実験を行って COD_{Mn} の値を推定した。

$$\text{採取量 } V (\text{ml}) = 4.5 (\text{または } 3.5 \sim 5.5) \times 1000 \times 0.2 / \text{COD 予測値} (\text{mg-O/L})$$

注 2) 銀塩の影響

銀塩は塩化物イオンの妨害を防ぐほか, 酸化触媒として作用する。塩化物イオンを含まない試料では硝酸銀の添加量を 1 g 以上で, また, 塩化物イオンを含む試料でも塩化物イオンの当量よりも 1 g 以上の過剰量で同一の滴定値が得られる。

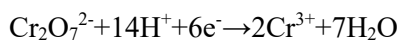
注 3) 加熱時間が重要なので、操作③の所要時間だけずらして沸騰水に入れた。また、このとき液面が沸騰水浴の液面よりも下になるようにした。

2.4 ニクロム酸カリウムによる化学的酸素消費量(COD_{Cr})

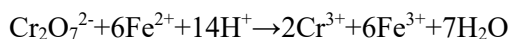
JIS K0102, 2013, 20. ニクロム酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Cr})に従って測定した。試料に一定量の硫酸とニクロム酸カリウム、及び硫酸銀を加え、還流冷却器を付けて 2 時間煮沸し、その時消費したニクロム酸カリウムの量を酸素に換算して表す方法である。反応したニクロム酸カリウムの量を求めるには、その残留量を硫酸アンモニウム鉄(II)溶液で滴定する。この方法は、有機物に対する酸化力がとても強く、芳香族炭化水素、環式窒素化合物を除いては 80%以上の高い酸化率が得られる。このため、ほかの化学的酸素消費量の試験と異なり、水中の全有機物の指標とする目的で用いることが多い。

反応式

①試料の酸化反応



②滴定反応



試薬

a. 1,10-フェナントロリン鉄(II)溶液

1,10-フェナントロリン 1.48 g と FeSO₄·7H₂O 0.70 g とを水に溶解して 100 ml とした。

b. 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液

硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 10 g を水約 500 ml に溶かし、硫酸 20 ml を加えて冷やしてから 1 L にメスアップした。

標定は以下のように行い、ファクターを求めた。

標準物質の二クロム酸カリウムをあらかじめのう乳鉢中で碎き、150℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷してから二クロム酸カリウム 100%に対して 0.246 g を 1 mg の桁まではかりとった。200 ml にメスアップし、そこから 20 ml を三角フラスコに移して水を加えて約 100 ml にし、硫酸 30 ml を加えた後冷却した。1,10-フェナントロリン鉄(II)溶液を 2,3 滴加え硫酸アンモニウム鉄(II)で滴定し、青緑から赤褐色に変わった点を終点とした。次式によって 25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクターfを算出した。

$$f = a \times \left(\frac{20}{200}\right) \times \left(\frac{1}{x \times 0.001226}\right)$$

a:二クロム酸カリウムの量(g)

x:滴定量(ml) c

c. 硫酸銀-硫酸溶液

硫酸銀 11g を硫酸 1L に溶解させて調製した。

d. 1/240 mol/L 二クロム酸カリウム溶液

実験操作

試料をそれぞれ適量採り、蒸留水で 20 ml にしてすり付きフラスコに入れる。これに二クロム酸カリウム溶液 10 ml, 硫酸銀－硫酸溶液 30 ml を加えた。そこに沸騰石を 3～4 粒入れ、還流冷却管をつけ 2 時間加熱した。30 分の冷却後、蒸留水約 10 ml で還流冷却管を洗い込んだ。そこに指示薬として 1,10-フェナントロリン鉄(II)溶液を 2～3 滴加え、25 mmol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液で溶液の色が青緑から赤褐色になるまで滴定した。また、ブランクとして蒸留水を 20 ml 採り、同様の操作を行ない、次式により COD_cを算出した。

$$\text{COD}(\text{mg-O/L}) = (b - a) \times f \times 1000 \times \frac{0.2}{V}$$

a: 滴定に要した N/40 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂溶液 (mL)

b: ブランクにおいて滴定に要した N/40 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂溶液 (mL)

f : N/40 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液のファクター

V:採取した試料の体積 (mL)

0.2:N/40 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 1 mL の酸素相当量 (mg)

2.5 生物学的酸素消費量(BOD)

生物化学低酸素消費量(BOD)の分析は JIS K0102, 2013, 21 に従って測定した。

BOD とは, 水中の好気性微生物によって消費される溶存酸素の量をいう。試料を希釈して希釈し, 20 °Cで5日間放置したとき消費された溶存酸素の量 (O-mg/ml)から求める。

試薬

a. 水(A3)

b. 塩酸(1+11)

c. 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)

水酸化ナトリウム4 g を水に溶かして 100 ml とした。

d. 緩衝液(A 液)

リン酸水素二カリウム 21.75 g, リン酸二水素カリウム 8.5 g, リン酸水素二ナトリウム・12 水 44.6 g 及び塩化アンモニウム 1.7 g を水に溶かして 1 L とした。この緩衝液の pH は 7.2 である。

e. 硫酸マグネシウム溶液(B 液)

硫酸マグネシウム七水和物 22.5 g を水に溶かして 1 L とした。

f. 塩化カルシウム溶液(C 液)

塩化カルシウム 27.5 g を水に溶かして 1 L とした。

g. 塩化鉄(III)溶液

塩化鉄(III) 六水和物 0.25 g を水に溶かして 1 L とした。使用時に聴視した。

h. 希釈水

水温を約 20 °Cとし、曝気して溶存酸素を飽和させた水 1 L に対して、A 液、B 液、C 液及び D 液をそれぞれ 1 ml ずつ加えた。この溶液の pH が 7.2 からずれていた場合、塩酸もしくは水酸化ナトリウム溶液で調節した。

i. 植種液

下水の上澄み、河川水、土壌抽出水を用いるが、今回は曝気槽内の上澄みを用いた。

j. 植種希釈水

試験に際し植種液の適量を希釈水に加えて調製した。

実験操作

泡が入らないように注意して希釈水または植種希釈水をメスシリンダー1000 ml に約半分まで入れ、試料の適量を加えてからメスシリンダーに希釈水または植種希釈水を 1000 ml まで入れ、静かに混ぜ合わせた。調製した希釈試料 1 種類につき培養瓶を 2～4 本用意して、希釈試料を移し入れ、十分にあふれさせた後密栓した。1 組の培養瓶のうち 1 本は培養前の溶存酸素の定量に用いた。そのほかは 20±1 °Cで培養した。

培養前の溶存酸素の測定は、試料を調製後 15 分放置してから測定し、そのほかは 5 日間の培養後測定した。

必要な試料の量は次式で概算した。

$$V \text{ (ml)} = (3.5 \sim 6.2) \times 1000 / E$$

E: BOD 予測値 (mg-O/L)

BOD の算出は、次式で算出した。

$$\text{BOD (mg-O/L)} = (D1 - D2) / (\text{試料} / \text{希釈試料})$$

D1: 15 分後の溶存酸素 (mg-O/L)

D2: 培養後の希釈試料の溶存酸素 (mg-O/L)

試料が正常ならば $D1 - D2 = 3.5 \sim 6.2 \text{ mg/L}$ である。

2.6 アンモニア性窒素(NH_4^+-N)

アンモニア性窒素の分析は JIS K0102, 2013, 42.2 インドフェノール青吸光光度法に従って測定した。

試料の適量(NH_4^+ として 5～100 μg を含む。)を 50 ml 比色管(有栓形)にとり、蒸留水を加えて約 25 ml とした。ナトリウムフェノキシド溶液 10 ml を加えて振り混ぜてから、次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 10 g/L) 5 ml を加え、蒸留水を標線まで加えた後、栓をして再び振り混ぜた。液温を 20～25 $^{\circ}\text{C}$ に保って、約 30 分間放置し、溶液の一部を吸収セルに移し、波長 630 nm 付近の吸光度を測定する。検量線からアンモニウムイオンの量を求め、試料中のアンモニウムイオンの濃度(NH_4^+ mg/L)を算出した。吸光度測定は、島津製作所(株)製 UV-2400 の分光光度計を使用した。

2.7 亜硝酸性窒素(NO_2^--N)

亜硝酸性窒素の分析は JIS K0102 (2016) 43.1.1 ナフチルエチレンジアミン吸光光度法に従って測定した。以下に手順を示す。

試料の適量(NO_2^- として 0.6～6 μg を含む。)を 10 ml メスシリンダー(有栓形)にとり、蒸留水を加えて 10 ml とした。4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1 ml を加えて振り混ぜ、約 5 分間放置した後、二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアニウム溶液 1 ml を加えて振り混ぜ、室温で約 20 分間放置した。溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540 nm 付近の吸光度を測定し、検量線から亜硝酸イオンの量を求め、試料中の亜硝酸イオンの濃度(NO_2^- mg/L)を算出した。

2.8 硝酸性窒素(NO_3^--N)

硝酸性窒素の分析は JIS K0102, 2013, 43.2.4 ブルシン吸光光度法に従って測定した。以下に手順を示す。

試料の適量(NO_3^- として 5～100 μg を含む。)から 2 ml ずつを 2 個の 50 ml ビーカー A_1 , B_1 にとる。ビーカー A_1 にはブルシン・4-アミノベンゼンスルホン酸溶液 1 ml を安全ピペットを用

いて加え、ビーカーB₁にはブルシン・4-アミノベンゼンスルホン酸溶液の代わりに蒸留水 1 ml を加えた。別に、2 個の 50 ml ビーカーA₂, B₂に硫酸(20+3) 10 ml ずつをとり、ビーカーA₂にビーカーA₁の溶液を注意して移し、よく振り混ぜた。次に、ビーカーA₂の溶液をビーカーA₁に移し、再びよく振り混ぜた。この操作を 5 回繰り返した後、暗所に約 10 分間放置した。ビーカーB₂にはビーカーB₁の溶液を注意して移し、よく振り混ぜた。次に、ビーカーB₂の溶液をビーカーB₁に移し、再びよく振り混ぜた。この操作を 5 回繰り返した後、暗所に約 10 分間放置した。ビーカーA₂及びビーカーB₂に蒸留水 10 ml をそれぞれ加えて振り混ぜ、器壁を洗った後、洗液をそれぞれビーカーA₁及びビーカーB₁の溶液に合わせて振り混ぜた。0～10 °Cの暗所に約 30 分間放置し、ビーカーA₁の溶液の一部を吸収セルにとり、ビーカーB₁の溶液を対照液として波長 410 nm 付近の吸光度を測定した。検量線から硝酸イオンの量を求め、試料中の硝酸イオンの濃度(NO₃⁻ mg/L)を算出した。

2.9 水温及び pH

pH メーター(東亜ディーケーケー株式会社 IM22P)(リン酸標準液 pH 6.86 でゼロ校正し、フタル酸標準液 pH 4.01 でスパン補正する)を用いて測定した。装置の管理のために適時校正を行なった。

2.10 浮遊物質(SS)

浮遊物質の分析は JIS K0102, 2016, 14.1 懸濁物質に従って測定した。以下に手順を示す。ガラス繊維ろ紙を吸引ろ過器に取り付け、蒸留水で十分に吸引洗浄した後、このろ過材を、105～110 °Cで約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、その質量を測る。ろ過材をろ過器に取り付け、試料の適量をろ過器に注ぎ入れて吸引ろ過した。試料容器及びろ過管の器壁に付着した物質は、水でろ過材上に洗い落とし、ろ過材上の残留物質に合わせ、これを水で数回洗浄した。残留物は、ろ過材とともにピンセットなどを用いてろ過器から取り外し、105～

110 °Cで 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、その質量を測り、次の式によって懸濁物質(mg/L)を算出した。

$$SS=(a-b) \times 1000 / V$$

SS:懸濁物質(mg/L)

a:懸濁物質を含んだろ過材の質量(mg)

b:ろ過材の質量(mg)

V:試料(ml)

2.11 リン酸態リン(PO_4^{3-} -P)

リン酸態リンの分析は JIS K0102, 2016, 46.1.1 モリブデン青(アスコルビン酸還元)吸光光度法に従って測定した。以下に手順を示す。

試料の適量(PO_4^{3-} として 2.5~75 μg を含む。)25 ml 比色管(有栓形)にとり、蒸留水を 25 ml の標線まで加えた。モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合液 2 ml を加えて振り混ぜた後、20~40 °Cで、約 15 分間放置した。溶液の一部を吸収セルに移し、波長 800 nm 付近の吸光度を測定した。検量線からリン酸イオンの量を求め、試料中のリン酸イオンの濃度(PO_4^{3-} mg/L)を算出した。

2.12 濁度

HACH 2100P 型を用いて測定した。

2.13 ろ過

本研究におけるろ過はすべて吸引ろ過で行なった。ろ紙は東洋ろ紙(株)製ガラスフィルター GB140 (残留粒子径 0.4 μm)を用いた。

2.14 DO(溶存酸素)

DO メーター(東亜ディーケーケー株式会社 DO-24P)を用いて測定した。装置管理のために適時校正を行なった。

2.15 吸光光度分析法

分光光度計((株)島津製作所 UV-2400)を使用し、極大吸収波長、最大吸収波長を測定した。まず、蒸留水を石英セルに適量採取し、対照値を差し引く。目的成分濃度が既知で、濃度が異なるいくつかの試料について、吸光度の測定を行い、吸光度と目的成分の濃度との関係を示した検量線を作成した。次に、測定試料の測定を行い、試料に含まれている目的成分の濃度を検量線によって算出し、定量を行った。吸光度の測定は、適正範囲(吸光度の値が1未満)となるように希釈し、測定波長 200 nm～800 nm での測定を行った。

第3章 非晶質ケイ酸カルシウムによる下水からのリン回収法への磁気分離の応用

3.1 緒言

3.1.1 潜在的な下水中のリン資源量

序論 1.4.1.3 水処理に伴って発生する汚泥の環境負荷と資源としての潜在的可能性で論じたように、下水中には数 mg/L 程度のリンが主にリン酸態リンとして含まれている。年間の下水処理量は約 150 億 m³ と推計されており、下水中に含まれるリンの総量は 5.5 万トン-P/年と言われている(大竹, 2010)。これは、近年の輸入リン鉱石に含まれるリンの 1 年分, 3.8 万トン-P/年よりも多い。資源回収・リサイクルを考えると、広く、少量ずつ散在する回収対象物を集めるための輸送コストやエネルギーを考えると LCA などで総合的に考えると、原理的に資源として集める意義を見出せない場合も多くあるが、下水の場合は、水処理されるため、すでに各家庭から集められている利点がある。下水からのリン回収方法として様々な方法が検討されており、中でも代表的な HAP(ヒドロキシアパタイト)法と MAP(リン酸マグネシウムアンモニウム)法はリン酸態リンを 1 mg/L 以下まで難溶性塩として回収する方法として確立している(加藤ら, 2007)が、低濃度、大流量の下水から晶析法で回収するには、晶析時間を確保するために大きな回収槽を用意する必要があり現実的には適用困難である。また HAP 法や MAP 法の晶析法では特にシビアな pH 調整が必要であり、pH 調整用の薬剤の添加コストもかかる点から下水処理プロセスにリン回収プロセスを組み込むことは容易ではない。リンの高度処理が必要な場合は凝集剤を添加して余剰汚泥といっしょに引き抜き、汚泥処理によって、焼却灰としてセメント骨材にリサイクルされる、もしくは最終処分されている。なお、セメント骨材として利用するにはリンはコンクリートの性能を劣化させる原因としてむしろ忌避される存在であるため、汚泥からのリン回収は、汚泥焼成灰のセメント利用の面でもメリットとなる。

下水を対象としたリン回収を考える際、排水が希薄なため、どのプロセスの部分にリン回収工程を導入するべきか考えることは重要である。活性汚泥法における曝気槽ではリンの大部

分が微生物の増殖に利用され、菌体中に取り込まれる。この後、固液分離のため最終沈澱池で沈降分離されるが、増殖した菌体は余剰汚泥と呼ばれ、水処理プロセスから引き抜かれ、汚泥処理プロセスに送られる。Fig. 3.1.1 に一般的な活性汚泥法のプロセスを示す。余剰汚泥は、通常、下水処理場内でメタン発酵により減容化される。下水流量に比べて、余剰汚泥プロセスの処理流量は 1/100 程度に減少するため、リン回収プロセスをコンパクトに設置できる。メタン発酵プロセスでは脱水処理により脱水汚泥と消化液に分けられるが、消化液中にはリンが下水と比べて 100 倍程度まで濃縮されており、リン回収プロセスの効率化に有利となる。

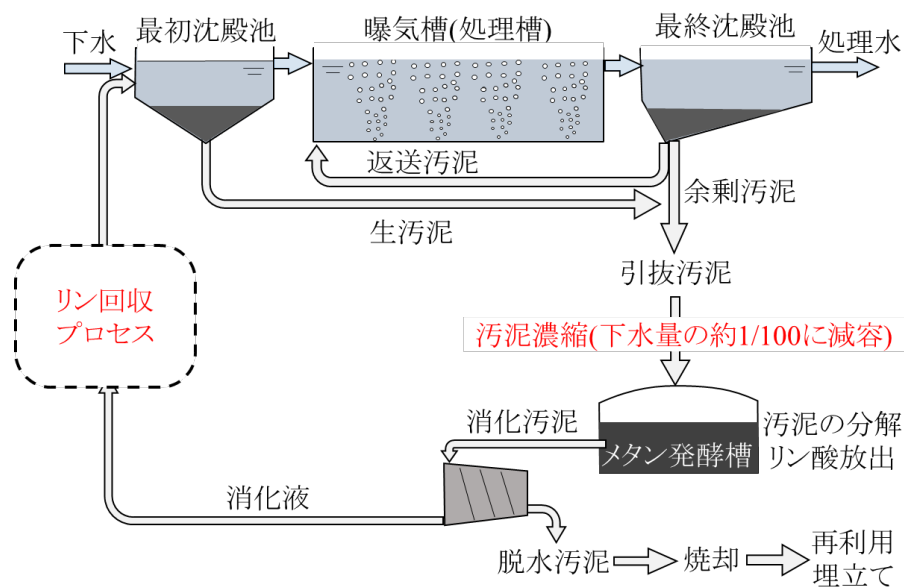


Fig. 3.1.1 下水処理における効果的なリン回収ポイント

既往のリンの回収プロセスとして、ヒドロキシアパタイトによる晶析法(HAP 法) (島田ら, 2005) やリン吸着剤(江ら, 2006 ; 大島ら, 2007)が提案されている。しかしながらリン濃度が低く、水量が多い上、晶析や吸着には時間がかかるため、場合によっては、曝気槽より大きなリン回収槽の追加が必要となる。実用性を考えると汚泥濃縮後の汚泥処理プロセスの中で脱水後の消化液からのリン回収が合理的と考えられる。

3.1.2 既往の各種リン回収法の比較と、CSH 法への磁気分離の適用

現在、一般的に考えられる下水からのリン回収法を比較して Table 3.1.1 にまとめた。Table 中の CSH 法とは非晶質ケイ酸カルシウムによるリン回収剤を用いた場合を意味する。

Table 3.1.1 各種リン回収法の比較表

	m-CSH法	CSH法	HAP法	MAP法
リン回収時	～30min	～30min	～1day	～1day
維持管理	容易	容易	難しい	難しい
固液分離	容易	やや難しい	粒径大きい容易	粒径大きい程容易
炭酸の影響	小さい	小さい	大きい	-
肥料の区分	副産りん酸肥料	副産りん酸肥料	副産りん酸肥料	化成肥料
その他	磁性粉の添加			スケールの発生

HAP 法や MAP 法が回収時間に 1 日要する場合もあるのに対して、30 分程度の反応時間で回収できる利点がある。消化液からのリン回収法としては、MAP 法が検討されているが(岡崎ら, 2017), 晶析から固液分離時間も含めた時間を要する晶析法では、大きな晶析槽が必要となる。消化液には、メタン発酵で発生する炭酸ガスが炭酸イオンとして溶解しており、HAP 法は炭酸カルシウムの沈澱が生成し、結晶化が阻害されることから利用できない。CSH は炭酸イオンの影響を受けにくく消化液への適用が可能である(明戸剛, 2014)。下水汚泥の消化液からのリンの回収剤として、CSH は 15～30 分程度の反応でリン回収が完了するなど吸収速度に優れるが、一方で、結晶を晶析法のように、数 mm まで大きくさせないため、他の晶析法と比べると沈降性に課題があった。リンの回収時間が 30 分以内で完了しても、分離に 1～2 時間の沈降時間必要なため、CSH の速いリン回収特性が生かせず、装置が大型化するなど、実用化の課題の一つとなっている。そこで、本研究では、CSH の合成の際にマグネタイトを混合することで、マグネタイトを CSH の沈澱中に取り込ませ、磁性を付与して磁気分離を活用できないかと考えた。この CSH を magnetic-CSH (以下、m-CSH)と名付けた。磁気分離の適用が可能となれば、CSH を高速分離できるだけでなく、水から磁石で引き上げることで、脱水プロセス

の簡便化, 省エネルギー化も期待できる。

3.1.3 本章の研究目的

本章はリン回収剤として高速回収が期待できる CSH に強磁性を付与し, 磁気分離の活用によって, 固液分離や濃縮脱水プロセスを高速化, 省エネルギー化を可能とするで, 下水に含まれるリン資源の回収と肥料としてのリサイクルを目指したものである。CSH 法と m-CSH 法のスキームを Fig.3.1.2 に示す。Fig.3.1.2 の上図に示すように, 従来の CSH は固液分離性が課題で, 沈降分離, 濃縮, 脱水に時間, 設備, 電力が必要で現行のリン肥料の価格に見合う市場競争力が得られなかった。Fig. 3.1.2 の下図に示す m-CSH によるリン回収・肥料化のスキームは, 磁気分離装置により, 固液分離と濃縮が数分で実現できる可能性があり, 脱水にも磁気力が活用できるため, CSH によるリン回収・肥料化の課題を解決できると考えた。

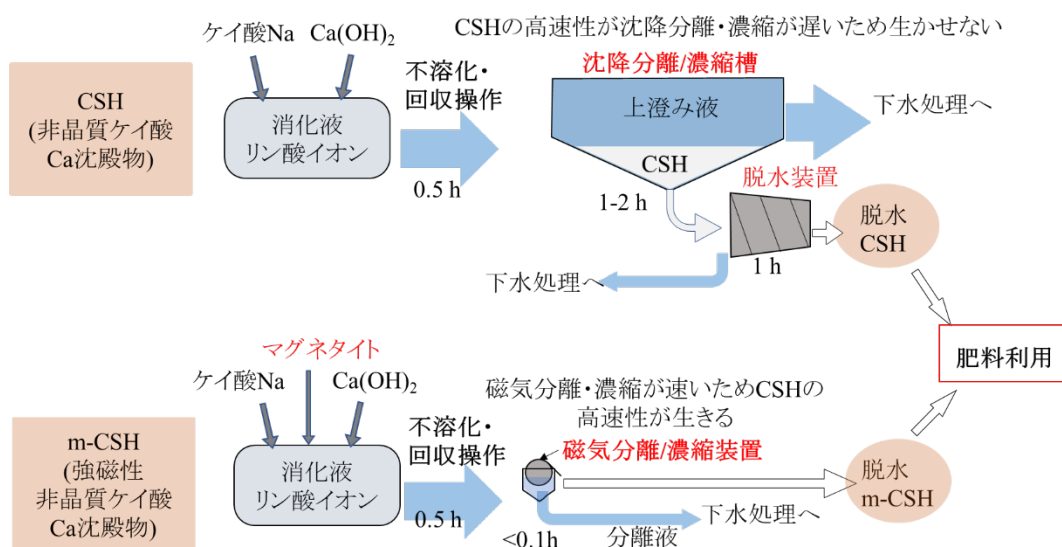


Fig. 3.1.2 CSH と m-CSH によるリン回収から肥料利用のスキームの比較

この技術が確立すれば、農作物消費者(ヒト、家畜)から下水に排出されるリンを、効率よく回収し、肥料として再利用し、再び農作物(野菜、肉など)へと循環させるリンの資源循環システムの構築ができ、100%リン資源を海外依存しているが日本にとって有用な技術となり得ると期待できる。

回分式のリン回収試験により、m-CSH 原料の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に対する Fe_3O_4 の添加割合および、カルシウムとシリカのモル比(Ca/Si モル比)によるリン回収率への影響を検証した。また、連続式の磁気分離によるリン回収について評価を行い、リン回収率のほか、リン回収物が肥料の規格である副産リン酸肥料の規格を満たすかどうか確認を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 m-CSH の調製

小野田化学工業(株)製の非晶質シリカ($\text{SiO}_2 = 47.7\%$, 水分 = 49.7%)を5%水酸化ナトリウム溶液に水浴で 80°C に加熱し常圧下で1時間かけて溶解させ, 4.95%- SiO_2 のケイ酸ナトリウム溶液を調製した(以下, 調製ケイ酸ナトリウム溶液)。次に, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10 gに対し Fe_3O_4 (磁性粉)を1, 1.5, 2, 5, 10, 15 gの割合でビーカーに入れ, 水を136 g添加した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Fe_3O_4 の混合スラリーを攪拌翼でよく混合し, Ca/Si モル比が1となるように調製ケイ酸ナトリウム溶液を約3分間かけて添加し, 添加開始から常温で1時間反応させ, この間, ビーカー内が均一になるよう攪拌し続けた。添加水量は調製ケイ酸ナトリウム溶液を加えた後のスラリーの液固比が30となるように逆算して求めた。なお, 本研究では Fe_3O_4 はこの液固比の外割で添加したため, 液固比は(調製ケイ酸ナトリウム溶液+添加水)/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の重量比である。Table 3.2.1に Fe_3O_4 の添加量を変化させた時のm-CSHの合成条件を示す。同様の手順でCa/Siモル比を変えたm-CSHをTable 3.2.2 (次ページ)に示した条件で合成した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は薬仙石灰社製(JIS R 9001:2006 特号消石灰に準拠)を使用した。

Table 3.2.1 Fe_3O_4 添加量を変化させた m-CSH の合成条件

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量(g)	Fe_3O_4 添加量(g)	Ca/Si モル比	4.95%- SiO_2 珪酸ナトリウム 溶液量(g)	添加水量(g)
0		0			
0.1		1			
0.15		1.5			
0.2	10	2	1	164	136
0.5		5			
1.0		10			
1.5		15			

Table 3.2.2 Ca/Si モル比を変化させた m-CSH の合成条件

Ca/Si モル比	Ca(OH) ₂ 量(g)	Fe ₃ O ₄ 添加量(g)	4.95%-SiO ₂	添加水量(g)
			珪酸ナトリウム 溶液量(g)	
0.8	10	5	205	95
1.0			164	136
1.1			149	151
1.2			137	163
1.5			109	191
3.5			47	253

3.2.2 磁気分離を用いたリン回収試験

リン回収試験は、Okano et al., (2013)の文献を参考とした。

リン酸イオン濃度、アンモニウムイオン濃度となるよう調整した模擬排水(KH_2PO_4 : 0.392 g L^{-1} , NH_4Cl : 1.89 g L^{-1}) 5 L中へ、Ca/Pモル比が2になるように各m-CSHを添加した。m-CSH添加後、常温で1時間反応させ、磁気分離を行った。

磁気分離は、1時間リン回収反応させた溶液中へ、厚さ0.04 mmのポリエチレン製の袋へ入れた直径30 mm厚さ15 mmの円柱状ネオジム磁石(最大磁束密度0.5 T)を5 Lのビーカーに入れて20秒間浸しつつゆっくり動かして液中から引き上げることによって行った。バッチ式リン回収試験の模式図をFig. 3.2.1に示す。 Fe_3O_4 を含む試料についてこの操作を3回繰り返した。引き上げた回収物はろ紙上に移してから吸引ろ過し、その後 100°C で恒量になるまで乾燥させた。

なお、 Fe_3O_4 を含まない比較試料であるCSHは、リン回収反応後に、沈澱物を吸引ろ過し、 100°C で恒量になるまで乾燥させた。この時、吸引ろ過時間を測定した。吸引ろ過では、直径110 mmのアドバンテック東洋(株)製No.5Bろ紙を使用した。

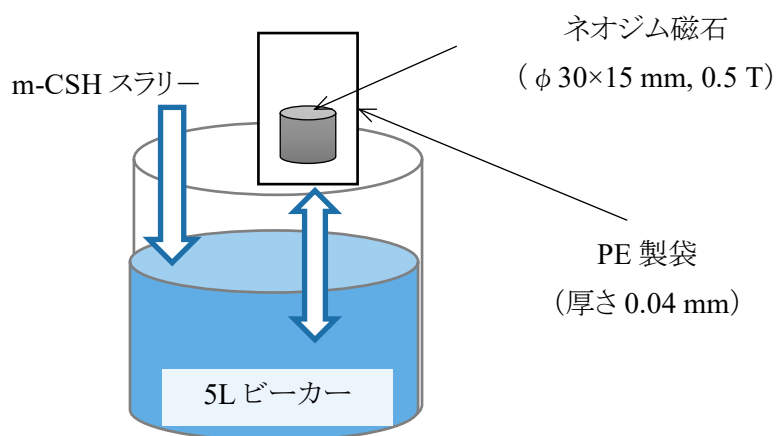


Fig. 3.2.1 ネオジム磁石によるm-CSHの回収操作

リンの回収率と Fe_3O_4 の除去率を求めるために、磁気分離後の液(以下、分離水)をあらかじめ均一に約250~300mLを2つのビーカーへ分取し、1つは鉄の分析に供した。もう片方の分取液には(1+1)塩酸を少量添加してpH1にし、これをアドバンテック東洋(株)製No.5Bろ紙でろ過後、分離液中の全リン酸を測定し、

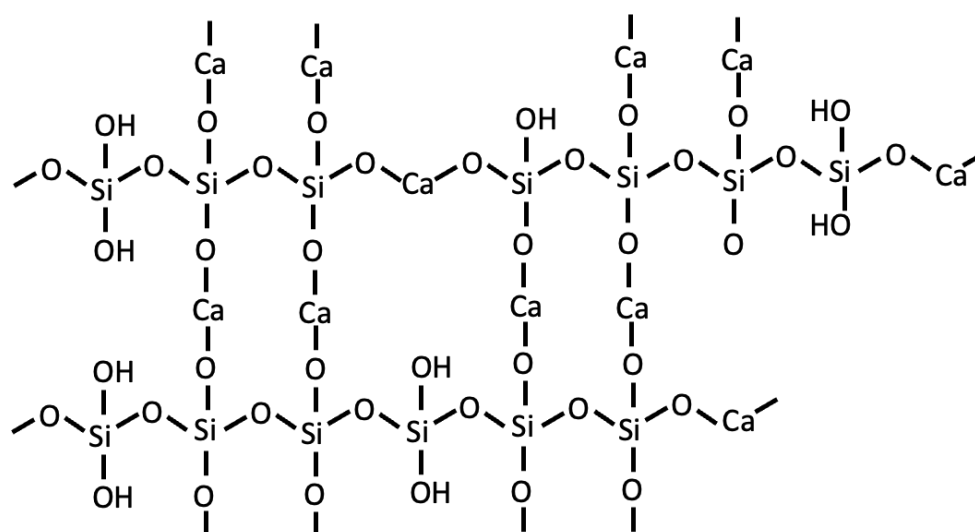
$$(1 - \text{分離水中全リン酸濃度} / \text{初期リン酸濃度}) \times 100$$

をリン回収率(%)とした。

磁気分離による回収物、吸引ろ過による回収物のリン酸全量($\text{T-P}_2\text{O}_5$)、およびク溶性リン酸($\text{C-P}_2\text{O}_5$)は、それぞれ肥料等試験法で規定されるバナドモリブデン酸アンモニウム法により分析した。

鉄分析用の分取液はガラスろ紙(アドバンテック東洋(株)製ガラスろ紙 GS-25)でろ過し、乾燥物を王水により分解後、その希釈液を規定されるフレイム原子吸光法によって分析した。原子吸光の分析には、HITACHI製ZA-3300偏光ゼーマン原子吸光光度計を使用した。

さらに、m-CSHの解析のため各Ca/Siモル比で合成したm-CSHについてXRD測定を行った。各m-CSHを吸引ろ過し、100°Cで恒量になるまで乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎して分析用試料とした。装置は株式会社リガク製MiniFlexを使用し、管球にはCu-K α 管を使用し、ステップサイズ $2\theta=0.02^\circ$ 、測定範囲 $5^\circ\sim60^\circ$ とした。物質の同定はICDDデータベースとの比較にて行った。Okano et al (2018)の報告により、CSHの構造が推定された。この報告を参考に核磁気共鳴分光解析 ($^{29}\text{SiNMR}$)から推定されるCSHの構造($n=4$)をFig.3.2.2(次ページ)に示す。装置はAVANCE400 spectrometer (Bruker, MA, USA)を用い、回転数 7.0kHz、緩和時間 60 秒、試料温度 30°Cの条件で測定を行った。なお、一般式は $(\text{Ca}_{3.5}(\text{SiO}_{3.3})_{3.5}\text{H}_2)_n$ である。



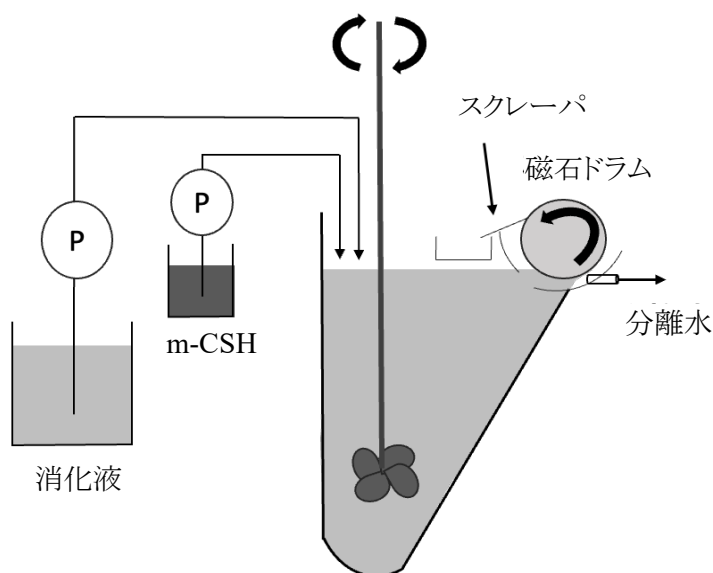
K.Okano らの報告 (2018) を元に作図

Fig. 3.2.2 核磁気共鳴分光解析 ($^{29}\text{SiNMR}$) から推定されるCSHの構造 (n=4)

3.2.3 メタン発酵消化液からの連続式磁気分離によるリン回収試験

使用したメタン発酵消化液は、栃木県の水再生センターの活性汚泥を研究室で馴養したものをメタン発酵により消化し、そのメタン発酵消化液を用いた。

4.7 L 容積の反応槽とドラム型磁気分離装置部分から成る装置へメタン発酵消化液を 157 mL min^{-1} の流量で流入させた。滞留時間 30 分となる。実験装置図を Fig. 3.2.3 に示す。m-CSH は 3.2.2 節の試験で導き出した磁気分離に最適な条件(m-CSH を構成する Ca/Si モル比 =1, m-CSH 乾物重量あたりのマグネタイト含有率 19%)のものをスラリー状のまま使用し、廃水中の溶存性リン酸(S- $\text{PO}_4\text{-P}$)に対して m-CSH 中の Ca のモル比が 2(Ca/P=2)となるようにマイクロチューブポンプを用いて 1.39 g min^{-1} (湿潤重量)の流量で添加した。Ca/P モル比 2 はヒドロキシアパタイトが生成する理論モル比である 1.67 よりやや高い設定である。反応槽は攪拌翼で連続的に混合される。m-CSH スラリーの体積がメタン発酵消化液の 1/100 程度であるため、反応槽の滞留時間は 30 分とみなすことができる。



磁石ドラム回転: 直径 9.8 cm, 長さ 8 cm, 回転数 1 rpm

Fig. 3.2.3 メタン発酵消化液からの連続式磁気分離によるリン回収試験装置図

反応槽の m-CSH 懸濁液は、磁気分離装置に流入し、1 rpm で回転する直径 9.8 cm の磁石ドラム(最大磁束密度 0.08 T)で磁気分離された(Fig. 3.2.4)。磁気分離分画(磁気分離された m-CSH, 以下、リン回収物と呼ぶ)として、スクレーパで磁石ドラムに付着した m-CSH 濃縮スラリーを全量回収した。m-CSH が磁石ドラムに付着して除かれたあと、処理水が磁気分離装置から連続的に流出する。測定に供するための、処理水とリン回収物のサンプリングは 30 分毎に行った。

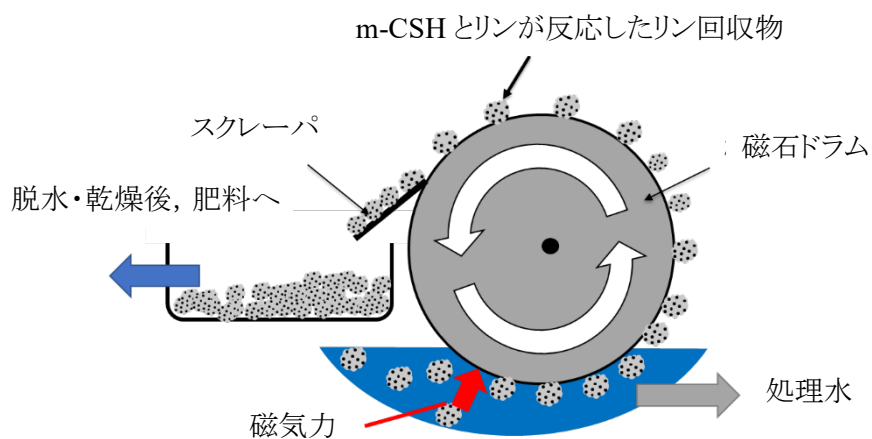


Fig. 3.2.4 磁気分離による m-CSH リン回収物の固液分離の模式図

3.3 結果と考察

3.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ のリン回収率への影響

Fe_3O_4 の添加量を変えた m-CSH を用いてリン回収試験を行った結果を Fig. 3.3.1 に示す。m-CSH は、最大 86% のリン回収率であり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ が 0.5 未満で急激に磁気分離効率が低下し、リン回収率が低下した。m-CSH のリン回収では、m-CSH 自体はフロック状をしているが、リン回収物もフロック状を維持して磁性粉が保持されるため、リン回収物が磁気分離可能であるため、素早く磁気分離できたと考えられる。なお、本試験ではリン回収率が最大 86% と、約 90% 弱であったが、これは、CSH 及び m-CSH が排水中のリン酸イオンと反応してアモルファスリン酸カルシウムの形成、ケイ酸イオンとの置換反応、そして表面への吸脱着が起きている中、平衡状態となっていると考えられ、これ以上のリン回収率の向上のためには別途回収能力の高い CSH を合成する必要があると考えられる。CSH における明戸(2014)の報告においても最も高いリン回収率で 94% であり、CSH の特性であると思われる。

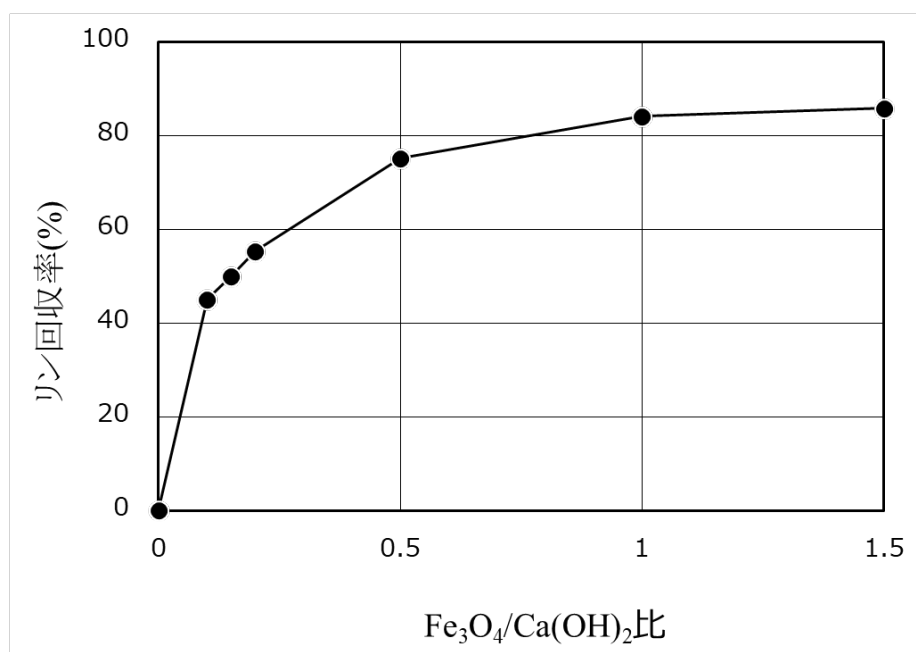


Fig. 3.3.1 m-CSH の $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ のリン回収率への影響

Fig. 3.3.2 に、Fig. 3.3.1 の図の横軸を 5L ビーカー中の Fe_3O_4 濃度換算した際のリン回収率と、リン回収物の $\text{C-P}_2\text{O}_5$ の関係を示す。 $\text{C-P}_2\text{O}_5$ は 2% のクエン酸へ溶解するリンの割合を意味し、肥料登録の際には $\text{C-P}_2\text{O}_5$ の値が必要となる。肥料成分は製品重量当たりの成分の含有率で示すので、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合が高いとリン回収物の乾物重量あたりの Fe_3O_4 の割合が高くなるため相対的に $\text{C-P}_2\text{O}_5$ の割合が低下している。このことから、m-CSH のマグネタイト含有率は高ければ高いほど良いというわけではなく、リン酸肥料として現実的なリン回収物となるようなマグネタイト含有率である必要がある。肥料の規格の一つである副産りん酸肥料には、 $\text{C-P}_2\text{O}_5$ が 15% 以上必要であるため、今回の実験結果からは、マグネタイト濃度が約 200mg/L (214 mg/L) の時を最適条件とした。

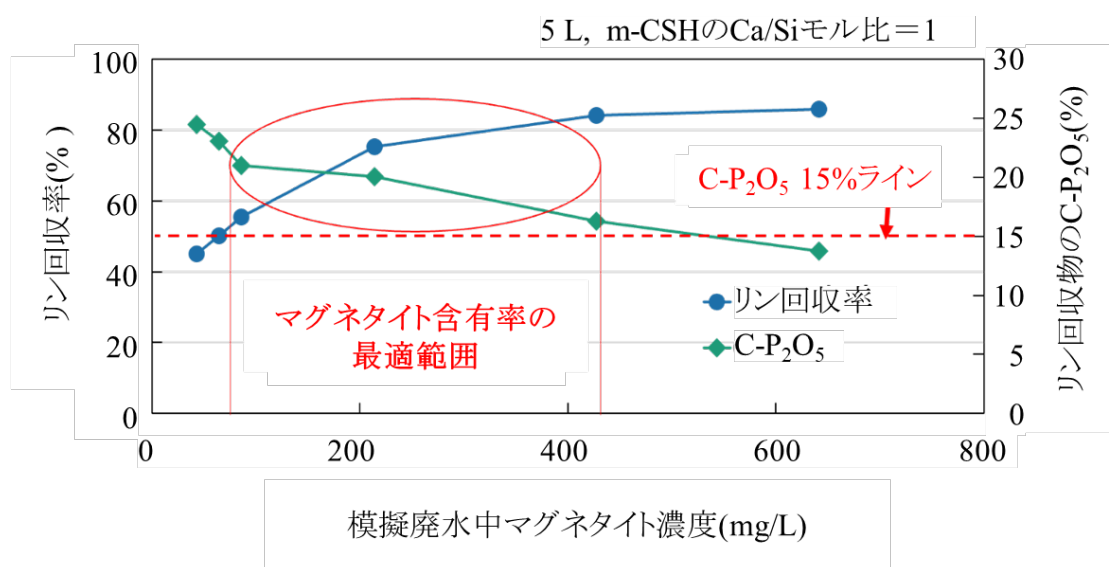


Fig. 3.3.2 マグネタイト含有率の異なる m-CSH でのリン回収試験結果

固液分離速度の比較のため、簡易的に、CSH の吸引ろ過と m-CSH の磁気分離の時間を比較したところ、Table 3.3.1 のようになった。吸引ろ過では 5 L 全てをろ過するまでに 17 分かかったのに対して、磁気分離では 20 秒での磁気分離を 3 回繰り返し、トータルで約 1 分かかった。また、吸引濾過前に 30 分沈降分離によって沈降させ、上澄みから濾過した結果である。

単純な比較は難しいものの、磁気分離は分離速度に関しては、高速であることが改めて確認できただけでなく、リン回収率などの結果も問題なかったことから、m-CSH に適用可能であることが確認できた。

Table. 3.3.1 CSH と m-CSH における、固液分離速度の比較

	沈降時間 (min)	吸引ろ過時間 (min)	磁気分離時間 (min)	固液分離時間 (min)
m-CSH	-	-	1	1
CSH	30	17	-	47

磁気分離に関する式として、分離対象物質を球形と想定した場合の磁気力は次式[1]によって表され、これを一次元表示すると次式[2]で表される(西嶋, 2014)。

$$F_m = V(m \cdot \nabla)B \quad \cdots [1]$$

$$F_x = V \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{dB}{dx} \quad \cdots [2]$$

ここで、 F_m 、 F_x :磁性粒子にかかる磁気力[N]、 V :分離対象物質の体積[m³],
 m :粒子の磁化[A m⁻¹], B :粒子の位置における磁束密度[N A⁻¹ m⁻¹], χ :磁化率[-],
 μ_0 :真空の透磁率[N A²]である。

m-CSH は、Fe₃O₄ が CSH の構造に取り込まれているため、体積 V が大きく式[2]に示すように、粒子にかかる磁気力が大きい。m-CSH の平均粒径(メジアン径)は 25 μm, 使用した Fe₃O₄ の平均粒径は 2.5 μm であるため、粒子が両者とも球形であると仮定すると、[2]式の体積比は、粒径の 3 乗の比となるので $25^3/2.5^3=1000$ である。

m-CSH の粒子の体積磁化率が分からないため正確な磁気力の強さの算出はできないが、Ca/Si モル比=1, Fe₃O₄/Ca(OH)₂ = 0.5 の m-CSH では、Fe₃O₄ は m-CSH の乾物重量当たり約 20%の含有率である。100%の Fe₃O₄ 粒子と比べると、重量割合は目安にしかならないが、体積磁化率は 1/5 よりも小さくなると予想される。仮に体積磁化率を 1/10 とすると、それぞれの粒

子にかかる磁場が一定であると仮定すると, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.5$ の m-CSH にかかる磁気力は, Fe_3O_4 粒子と比較して $1000/10 = 100$ 倍となる。

なお, 粒度分布の測定装置はアントンパール社製 粒度分布測定装置 Particle Size Analyzer 1090 を使用した。

3.3.2 Ca/Siモル比によるリン回収率への影響

Fig. 3.3.3 に Ca/Si モル比を変えた際の m-CSH によるリン回収率を示す。Ca/Si モル比が高いほど m-CSH によるリン回収率が低下しており, Ca/Si モル比の上昇に伴い, 遊離するカルシウムが増加し磁気分離されないリン回収物が増えたためと考えられる。リン回収率と同様にマグネタイト除去率もほぼ同じ挙動を示しており, 高 Ca/Si モル比であるほど低下した。磁気分離されないリン回収物が分散する際に m-CSH の構造で保持されていたマグネタイトが分散してしまい, 磁気分離効率が低下することによってマグネタイト除去率がリン回収率とともに低下するものと考えられる。Ca/Si モル比 0.8, 1.0 でのリン回収率はそれぞれ 74, 75%とほぼ同じだが,

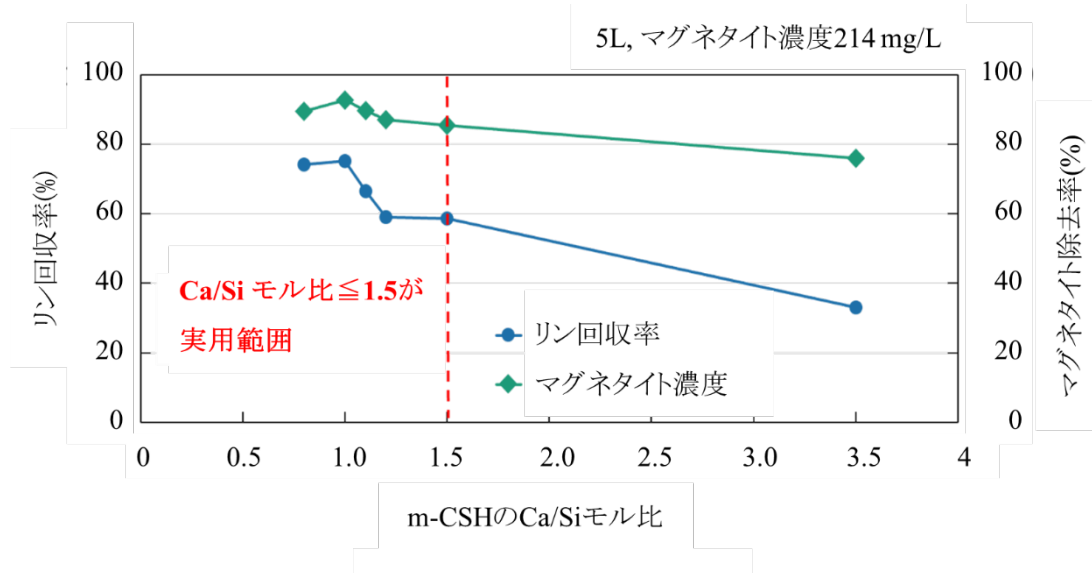


Fig. 3.3.3 m-CSH の Ca/Si モル比によるリン回収率とマグネタイト除去率の変化

モル比 1.1 では 66%, モル比 1.2 と 1.5 ではどちらも 59%と低下していき, 高モル比の 3.5 となると 33%まで低下した。Ca/Si モル比が 1.1 や 1.2 といった, あまりモル比を大きく変化させていない水準においてもリン回収率への影響が大きかった。光田(1982)によると Ca/Si モル比 1 付近におけるわずかな違いが C-S-H への熱水反応時に影響すると報告しており, 常温での反応においても, 影響があったと推測されることから, Ca/Si モル比は 1.0 以上の高い値を設定するのは, m-CSH では難しいと思われた。

ここで, Fig. 3.3.4 に Ca/Si モル比を変化させた際の m-CSH の XRD チャートを示す。Ca/Si モル比 0.8~1.5 はほぼ同じピークを示すチャートとなっているが, Ca/Si モル比 3.5 では XRD チャートに原料由来の Ca(OH)_2 のピークが見られ, Ca(OH)_2 が過剰に存在していることが分かる。 Ca(OH)_2 が過剰に存在すると, 水へ m-CSH を添加した際に Ca(OH)_2 が分散し, Fe_3O_4 も一緒に分散してしまうため m-CSH の磁気分離性能が大きく低下したと考えられ, これまでの結果と一致する。

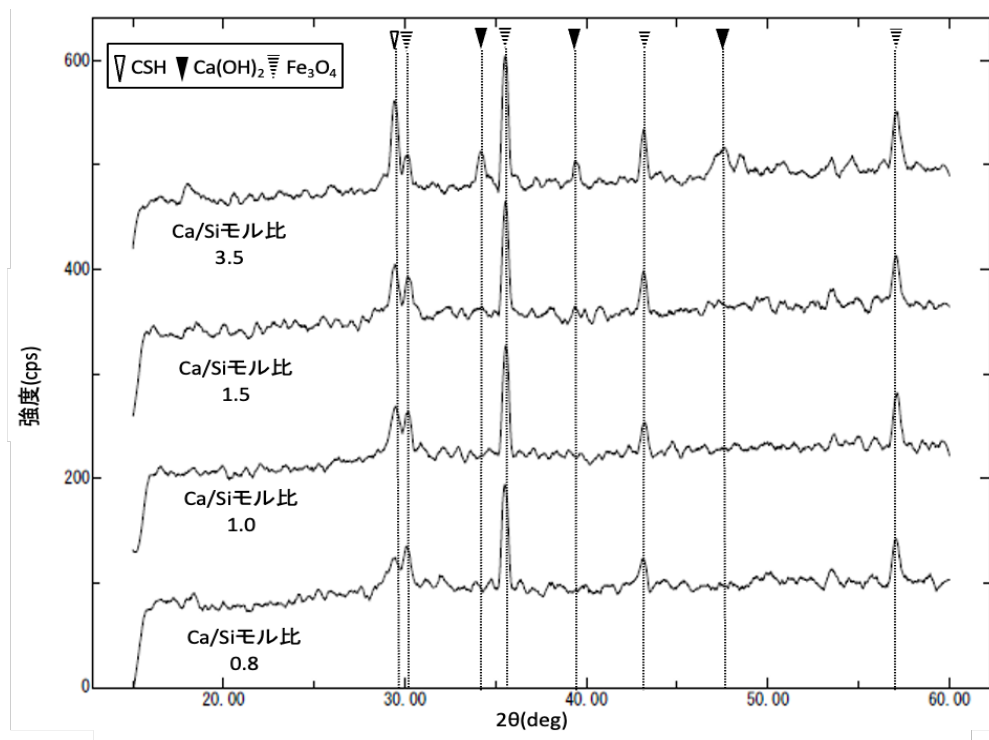


Fig. 3.3.4 Ca/Si モル比の異なる m-CSH の XRD チャート比較

続いて、各 Ca/Si モル比における m-CSH, CSH によるリン回収物の C-P₂O₅ を Fig. 3.3.5 に示した。なお、m-CSH は磁気分離、CSH は吸引ろ過によって回収したものである。

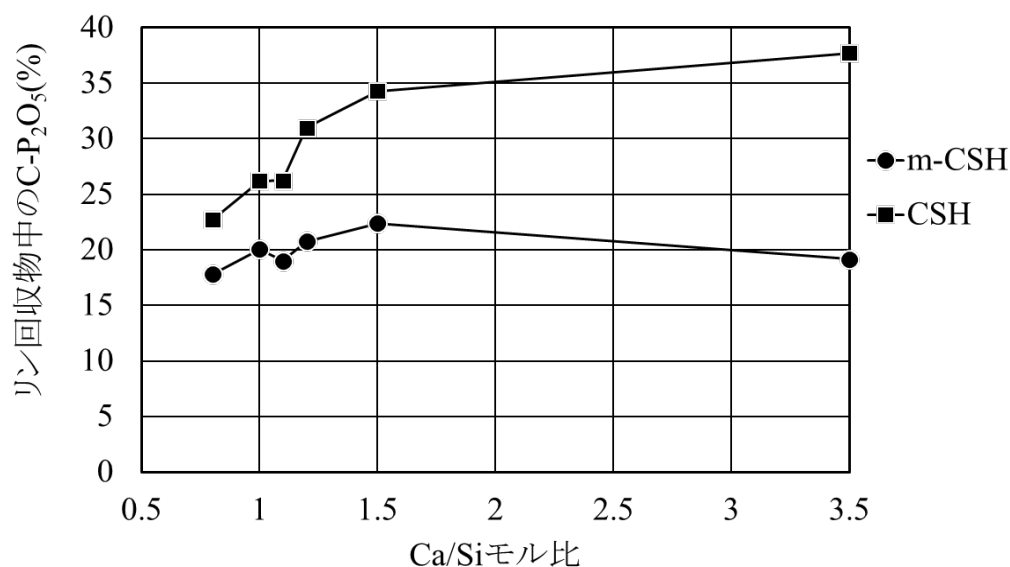


Fig. 3.3.5 Ca/Si モル比によるリン回収物中の C-P₂O₅ への影響

CSH および m-CSH によるリン回収物の C-P₂O₅ は、肥料取締法で定められた副産りん酸肥料の規格 15%以上を満足したが、Ca/Si モル比が 3.5 のように遊離の Ca(OH)₂ が発生する設定とすると、磁気分離できないリン回収物が増え、CSH との C-P₂O₅ 差が開くため、磁気分離を利用するメリットが低下してしまう。Ca/Si モル比 1.2 程度から CSH との差が大きくなっていることから、m-CSH の Ca/Si モル比は 1 前後であることが、磁気分離のロスがなく、望ましいという結果が改めて得られた。なお、CSH と m-CSH の C-P₂O₅ の差は、乾物重量当たりの割合として、約 20%の磁性粉を含むため、この分リンの含有率が低くなっていることに起因する。Ca/Si モル比 1.2 程度から差が開いたことから、高 Ca モル比の場合には、遊離するカルシウムが増え、磁気分離できるリン回収物が減り、相対的に磁性粉の割合が高くなったことによるものと考えられる。

m-CSH は磁力による固液分離と濃縮操作が 1 分以内で行なえるため、ほぼ回収時間のみ

で脱水 m-CSH リン回収物が得られる。従来の CSH は 1～2 時間必要とする濃縮操作後も 98～99%の水分を含むため、流通させるには、さらに脱水処理が必要となる。これらの時間と手間と設備のため、現在のリン肥料の価格より安価な下水からの回収リン肥料を得ることは難しく、下水からのリンのリサイクルが回らないのが原因となっている。m-CSH は、磁気分離の活用という、従来とは異なったアプローチで、この沈降分離/濃縮、脱水操作を軽減し、よりコンパクトな設備かつ省エネルギーで下水からのリン回収を目指している。マグネタイトは安価に入手でき、重金属などの汚染がないものを使用すれば、肥料に混在しても問題ない物質とされているため、磁気分離で分離・濃縮・脱水した m-CSH は、そのまま、肥料として利用することができる。

3.3.3 連続式リン回収試験の結果と考察

Table 3.3.2 に使用した廃水と処理水の濃度変化を示す。メタン発酵消化液は有機物が分解され、炭酸イオンを高い濃度で含有している。本実験では、炭酸イオンが主成分と思われる溶解性無機炭素(S-IC)濃度を炭酸イオン由来とした。また、メタン発酵は嫌気的な生物処理であり、この際、活性汚泥中の体内に蓄積されていたポリリン酸をリン酸イオンとして放出するため廃水中に高い濃度のリン酸を含んでいる。m-CSH ではカルシウムを原料に用いているが、水酸化カルシウムを使用したときに顕著に見られる炭酸イオンの阻害が見られず、80%以上の除去率を示した。従って、炭酸イオン濃度が高い廃水から、脱炭酸を行わず、沈降分離無し

Table 3.3.2 連続式リン回収試験の排水と処理水の成分(n=3 の平均値)

流出開始からの経過時間 (min)	消化液	処理水		
	—	30	60	90
S-PO ₄ -P [mg L ⁻¹]	59.0	11.3	10.4	10.8
S-IC [mg L ⁻¹]	120.9	74.1	74.5	86.0
NPOC [mg L ⁻¹]	10.0	8.44	8.41	8.12
SS [mg L ⁻¹]	33.1	30.7	24.9	25.3
T-N [mg L ⁻¹]	197.8		—	
COD _{Cr} [mg L ⁻¹]	57.0			

に、30 分の滞留時間でリンを廃水中から除去できた。リン回収試験の間、pH は最初のサンプルリングまでに 8.9 程度で安定し、リン回収のための pH 調整は行わずに運転を行うことができた。

Fig. 3.3.6 と Fig.3.3.7 に連続式リン回収試験(2 回運転)での処理水成分の経時変化を示す。

どちらもほぼ同じ傾向を示し、S-PO₄-P が排水から 80%程度低下した状態で流出し、リンが回

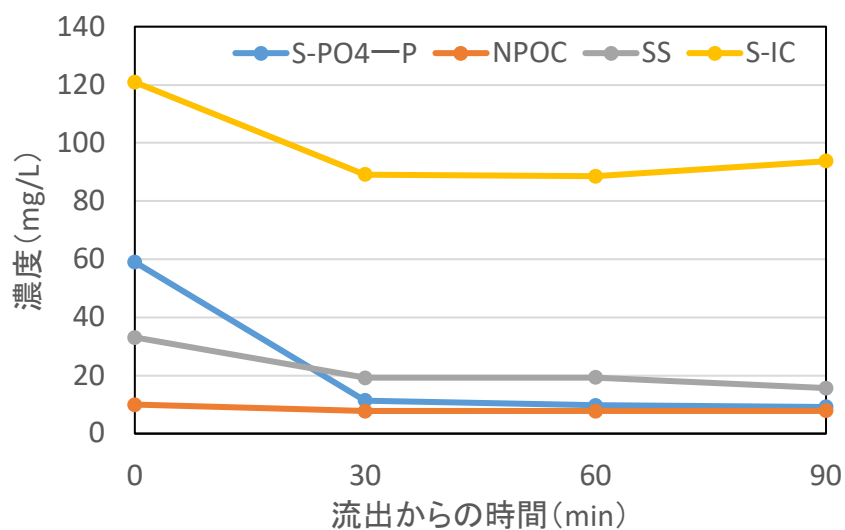


Fig. 3.3.6 連続式リン回収試験流出水中成分経時変化(run1)

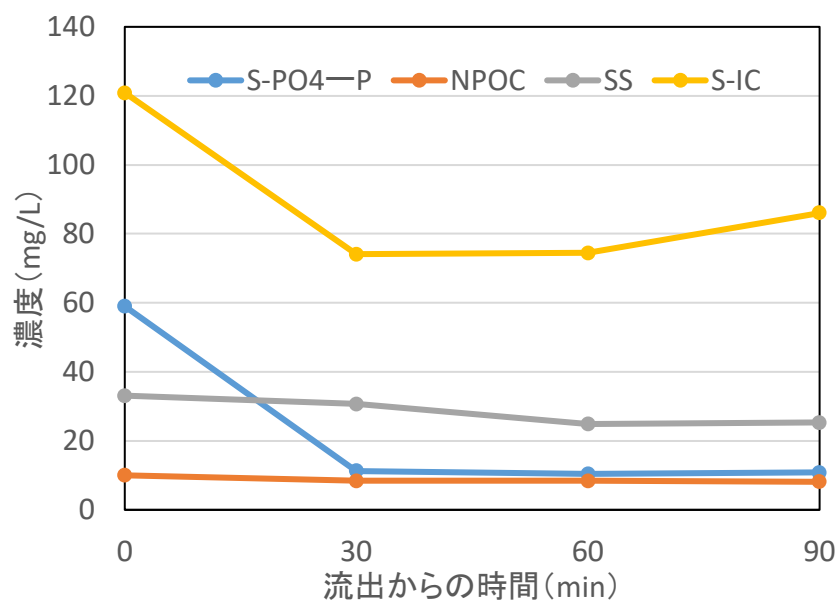


Fig. 3.3.7 連続式リン回収試験流出水中成分経時変化(run2)

収されている。一方で、NPOC や SS はほとんど排水の濃度のまま流出しており、リン回収反応に影響していないことが確認された。また、炭酸イオンが主成分の S-IC についても、約 60～70%程度残留したまま流出しており、カルシウム系のリン回収剤でありながら、炭酸イオンの阻害をあまり受けずにリンを選択的に回収していることが流出水からも確認された。

Table 3.3.3 にはリン回収物の成分を示した。リン回収物には廃水から除去されたリンが濃縮され、C-P₂O₅(2%クエン酸で溶出するリン酸成分。肥料として有効なリン酸成分に相当する)は、肥料取締法で定められた副産りん酸肥料の規格 15%以上を含有していることが確認された。下水中に希薄に存在する多量のリンを、下水処理場で水処理を行ないながら活性汚泥中に濃縮し、汚泥減容のメタン発酵プロセスから排出される消化液から m-CSH によって回収し、リン含有肥料としてリサイクルできる可能性が確かめられた。m-CSH は CSH と同様に 30 分でリン酸イオンを平衡濃度まで高速で吸着できるという反応速度の速さはそのままに、磁気分離装置によって簡単に廃水からリン回収物を固液分離することができた。このことから、リン回収物もマグネタイトを保持したままであることが示唆され、m-CSH が磁気分離を活用したリン回収剤として優れていることが確認できた。沈降分離を行わないため、従来の CSH のプロセスと比較して沈澱槽が不要である。現在、m-CSH の分離装置としては、永久磁石を用いた回転ドラム型の磁気分離装置で 200 m³/d の汚泥分離性能をもつ磁気分離装置が開発されている。

Table 3.3.3 リン回収物の成分(乾物重量当たりの割合)

流出開始からの経過時間 [min]	30	60	90
C-P ₂ O ₅ [%]	16.2	16.5	16.8
C-K ₂ O [%]	0.14	0.13	0.13
T-N [%]	-	-	0.43

3.4 3章のまとめ

炭酸イオンや SS が混在する, 実際の消化液を用いた m-CSH によるリン回収試験において, 下水中に希薄に存在する多量のリンを, 汚泥減容のメタン発酵プロセスから排出される消化液から m-CSH によって回収し, リン含有肥料として資源循環できる可能性が確かめられた。m-CSH は 30 分でリン酸イオンを平衡濃度まで高速で吸着でき, 磁気分離装置で簡単に分離濃縮できた。得られたリン回収物は $C-P_2O_5$ が 15%以上のリンを含有しており, リン酸肥料としての規格に適合することから, リンのリサイクル技術へ磁気分離が活用できることが示された。

第4章 畜産廃水の浄化と窒素、りん成分の回収・肥料化の検討

4.1 緒言

4.1.1 畜産廃水の歴史

畜産廃水問題の歴史は古く、第二次世界大戦前の日本では有畜農家でも1～2頭の牛馬を飼う程度だったので、そのふん尿は肥料として自己の経営内部で処理・利用されていた。ところが、昭和30年代後半から畜産物の需要が急増したことで需要に合わせながら生産量を拡大していく選択的拡大が急速に進み、日本農業の特徴である零細農によって家畜の排せつ物量が堆肥の消費量を超えてしまい、40年代初めにはふん尿処理に困る事態となった。これにより河川への放流による水質汚濁、乾燥過程における悪臭、さらに多頭羽に伴う騒音などが発生し、いわゆる“畜産公害”として社会問題になった。農作物を作る耕種農家においては30年代の集約化に伴い家畜の飼育をやめ、堆肥の代わりに化学肥料の多投を行った結果、40年代後半から土壌の荒廃が顕著になった。昭和40年代末から50年代に入るや、耕種農家側からは堆肥の見直しと施用による土作り運動が起こり、畜産農家側でも浄化による処分ではなく土壌に還元利用することの有用性が認識され始めた。そして、畜産・耕種農家それぞれが家畜を飼育し、排せつ物を処理・堆肥化する経営内部での自己完結に代わって、地域内で堆肥を融通しあうことで地域全体としての利益を追求する“地域複合農業”が大きく取り上げられるに至り、家畜による公害問題は48年の11,676件をピークに沈静化の方向に向かった(森田琢, 1999)。

また、近年では畜産経営の大規模化の進行、高齢化に伴う農作業の省力化等を背景として、家畜排せつ物の資源としての利用が困難となるとともに、家畜排せつ物を土壌にそのまま放置する「野積み」や土を堀りそこへ投入する「素堀り」をはじめとする家畜排せつ物の不適切な管理が多く見られるようになり、その管理のあり方をめぐり畜産農家と地域住民との間で問題が生ずる事例が見受けられるようになった(桧垣繁光, 1979)。さらに、クリプトスポリジウム(動物や

家畜に寄生する場合がある)を含む排せつ物の河川などへの流出や、硝酸性窒素による水道水源等の汚染の可能性が指摘された。クリプトスポリジウムは主に牛の排泄物から河川に放出される原虫であり、通常の塩素消毒で死なないため、人の体内に取り込まれて死亡する場合もある重篤な症状を引き起こす。硝酸性窒素は「野積み」、「素掘り」によってふん尿中の窒素成分が微生物によって酸化され、河川への流出や地下水中への浸透により水道水を通じて摂取された。特に妊婦が摂取するといわれる「ブラックベビー」と呼ばれる胎児の皮膚の色が黒ずんだ状態で生まれてくる症状が見られた。平成 11 年(1999 年)に家畜排せつ物法が制定され、平成 13 年 7 月には水質汚濁防止法に係る有害物質として硝酸性窒素が指定されることになった。1.4.1.2 に地下水の環境基準超過率を示したが、微減の傾向はあるものの環境基準を超える井戸が今現在も残っている。

クリプトスポリジウム、硝酸性窒素のいずれについても、人の健康に直接影響を及ぼす重大な問題であるため、それらの原因の1つとされる家畜排せつ物の「野積み」、「素掘り」等の解消について適格かつ迅速な対応が求められるようになった。日本だけでなく欧米諸国においても、家畜排せつ物の適正な管理や利用のための規制が厳しくなっている。EU 委員会では地下水の硝酸塩問題が深刻になっていることから 1991 年に硝酸塩脆弱地域を指定するとともに、ふん尿処理施設の設置義務やふん尿の散布時期の制限などを盛り込んだ EU 規則を、米国では水質保全法に基づき 1,000 家畜単位以上の畜産経営体については許可制としていたものの、実際に許可を受けているのは許可対象の 10%程度にしかすぎなかったことから 1999 年に大規模畜産経営体の経営許可取得義務の強化等を盛り込んだ規制強化策を発表した。また、Table 4.1.1 に示す通り、畜産経営に起因する苦情のうち水質汚濁に関連するのは全国で 359 件(令和元年)と、全苦情発生戸数の約 20.6%を占めており、悪臭に次いで多い(農林水産省、2020)。したがって、廃水処理により発生する余剰汚泥の削減はもちろん、畜産経営から排出される廃水の処理を適切におこなう事についても非常に重要である。

Table 4.1.1 畜種・苦情の内容別の発生戸

畜産経営に起因する苦情の畜種別・内容別発生戸数(令和元年)

(単位：戸、(％))

区 分	悪臭関連	水質汚濁関連	害虫関連	その他	合計
乳用牛	240 (26.4)	75 (20.9)	50 (21.7)	87 (36.0)	389 (26.1)
肉用牛	192 (21.2)	93 (25.9)	54 (23.5)	65 (26.9)	351 (23.5)
豚	273 (30.1)	130 (36.2)	22 (9.6)	34 (14.1)	388 (26.0)
採卵鶏	120 (13.2)	40 (11.1)	97 (42.2)	14 (5.8)	218 (14.6)
ブロイラー	60 (6.6)	14 (3.9)	3 (1.3)	9 (3.7)	81 (5.4)
馬	3 (0.3)	2 (0.6)	3 (1.3)	1 (0.4)	8 (0.5)
その他	20 (2.2)	5 (1.4)	1 (0.3)	32 (13.2)	56 (3.9)
合計	908 (100.0)	359 (100.0)	230 (100.0)	242 (100.0)	1,491 (100.0)
構成(％)	52.2	20.6	13.2	13.9	100.0

注1:「悪臭関連」には、悪臭単独の苦情に加え、悪臭以外の苦情(水質汚濁、害虫発生等)を併発しているものも含む(その他の分類も同様)。

このため、各分類の戸数を合計した戸数と、「合計」欄の戸数は一致しない。

注2:「その他」に分類される苦情の内容は、ふん尿の流出、騒音等である。

農林水産省、畜産経営に起因する苦情発生状況(2020) より引用

4.1.2 畜産廃水処理

4.1.2.1 畜産農業に関する排水基準

水質汚濁防止法では、公共用水域(河川、湖沼、港湾、沿岸海域その他公共の用に供される水域及びこれに接続する公共溝渠、かんがい用水路その他公共の用に供される水路)へ排水される廃水の規制がされている。畜産農業の場合、次のいずれかに該当する施設(特定施設)を有する事業場(特定事業場)が対象となる。

- ・ 総面積が 50 m² 以上の豚房
- ・ 総面積が 200 m² 以上の牛房
- ・ 総面積が 500 m² 以上の馬房

畜産農業については、一般排水基準の遵守が直ちに困難な業種に対する経過措置として暫定排水基準値が設けられており、排水基準に違反すると、罰則規定が適用となる。次ページの Table 4.1.2 に畜産排水に対する暫定排水基準をまとめた。

Table 4.1.2 畜産排水に対する暫定排水基準値

項目	暫定排水基準値	期限	一般排水基準値
硝酸性窒素等	500 mg/L	令和4年6月末	100mg/L
全窒素含有量	130 mg/L (日間平均110 mg/L)	令和5年9月末	120 mg/L (日間平均60 mg/L)
全りん含有量	22 mg/L (日間平均18 mg/L)	令和5年9月末	16 mg/L (日間平均8 mg/L)

(汚水処理技術((社)産業環境管理協会, 2014, 三好, 2009)

4.1.2.2 汚水処理技術

4.1.2.2.1 活性汚泥法

活性汚泥法は1910年代に下水処理を目的として開発されて以来多くの知見を蓄積してきており、現在最も普及している廃水処理技術である。活性汚泥とは、凝集性に優れる微生物の集合体で、ゼラチン状のフロックである。活性汚泥法はこれらの微生物が持つ廃水中に含まれる有機物を分解する能力もしくは凝集して沈降分離する能力を利用し、水を浄化するプロセスのことである。以下の Fig. 4.1.1 に代表的な下水処理の標準活性汚泥法のフローを示した。

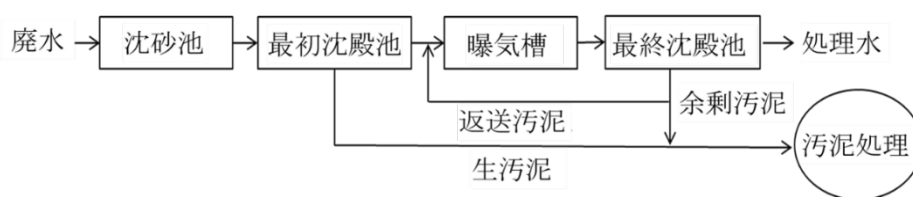


Fig. 4.1.1 下水処理の標準活性汚泥法のフロー

まず沈砂池によって大きなゴミや石を除去し、最初沈殿池で時間をかけて小さいゴミなどを沈殿させることで除去する。その後、曝気槽で大量の空気により曝気され、活性汚泥(微生物)

が有機物を炭酸ガスと水へと分解し、活性汚泥は増殖する。BOD を効率的に酸化分解するために必要な栄養塩類のバランスは経験則によって $BOD/N/P = 100/5/1$ とされている。最終沈澱池では増殖した活性汚泥のフロックを沈降させ、上澄みを塩素消毒したのち処理水として放流する。沈降したフロックは引き抜かれ一部を曝気槽に戻し、残りの汚泥は余剰汚泥として汚泥処理施設で処理される。活性汚泥法における汚泥の生成量は次式によって求められる。

$$\Delta S = aL_r - bS_a \quad \cdots [3]$$

ΔS : 汚泥生成量 (kg/d), L_r : 除去 BOD 量 (kg/d), S_a : 曝気槽内汚泥量 (kg),

a : 除去 BOD の汚泥への転換率, b : 内生呼吸による汚泥の自己酸化率 (1/d)

一般的に, a は 0.5~0.8, b は 0.01~0.07 程度を示した。

近年では、沈殿槽の代わりに精密ろ過膜(MF 膜)や限外ろ過膜(UF 膜)によって固液分離する膜分離活性汚泥法が実用化されている。

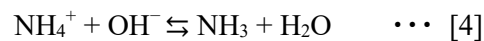
4.1.2.2.2 窒素除去・回収技術

廃水中の窒素化合物には、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素のほか有機体の窒素化合物があり、これらは化学反応、生物化学反応を通して相互に変換し、富栄養化に関係する。現在、最も適用されているものは生物学的硝化脱窒法であるが、アンモニアストリッピングも高濃度のアンモニアを含む廃水に適用されている。また、近年注目を集めている anammox (anaerobic ammonium oxidation)法は、従来の硝化・脱窒法と比べて硝化に必要な曝気動力の削減や脱窒反応の際に必要な電子供与体を削減できることから経済的な窒素除去技術として多くの研究が進められている。

i) アンモニアストリッピング法

アンモニアストリッピング法は、廃水の pH を高くし、アンモニウムイオンをアンモニアガスに変え、アンモニアガスもしくは水に溶解させてアンモニア水として回収する方法である(新・公害

防止の技術と法規 編集委員会(アンモニアストリッピング法), 2016)。水の代わりに硫酸を用いることで硫酸アンモニウム(化学肥料)として回収することもできる。水溶液中でアンモニウムイオン(NH_4^+)は遊離アンモニア(NH_3)と以下のような平衡を保っており, pH が高くなる(pH10.5 以上)と遊離アンモニアの存在比が高くなり, 遊離アンモニアは曝気やスクラバーにより容易に水中からガス化できる。

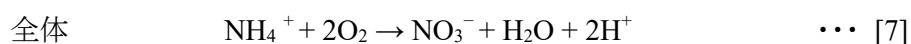
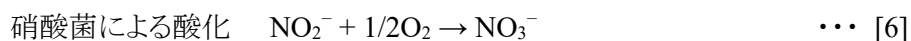
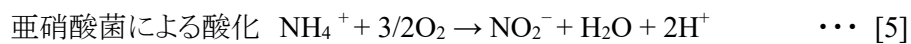


アンモニアストリッピング法では pH 調整用にアルカリ剤を用いるが, 一般的には水酸化ナトリウムが用いられる。消石灰(水酸化カルシウム)を用いるとカルシウムスケールが形成する可能性があるだけでなく, 凝集物も生成してしまう。また, アンモニアストリッピングは気液平衡反応で成り立っているので, 除去率は水温の影響を受け, 除去率を上げる目的で加温されることもある。逆に, 水温が低下する冬季などには効率が落ちる。

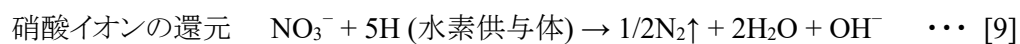
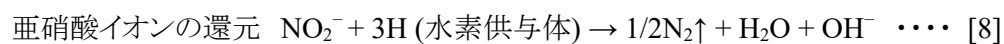
ii) 生物学的硝化脱窒法

生物学的硝化脱窒法は, アンモニア態窒素を好気条件下で微生物処理し, 亜硝酸態あるいは硝酸態窒素まで酸化する硝化工程と, その処理水を嫌気条件にすることで亜硝酸態・硝酸態窒素を窒素ガスとして還元除去する脱窒工程から成る。硝化工程に関与する微生物は, アンモニア態窒素や亜硝酸態窒素の酸化によりエネルギーを得て, 無機炭素化合物を利用して増殖する独立栄養細菌である。アンモニア態窒素の酸化に関与する細菌は亜硝酸菌(*Nitrosomonas* sp.), 亜硝酸体窒素の酸化に関与する細菌は硝酸菌(*Nitrobacter* sp.)などが代表的である。脱窒素に関与する微生物は, 増殖に有機物を必要とする従属栄養細菌であるが, 好気条件下では酸素呼吸をおこない, 嫌気条件下では硝酸あるいは亜硝酸を電子受容体とした硝酸呼吸のできる通性嫌気性細菌であり, *Pseudomonas, denitrificans* や *Micrococcns* などが関与している。以下に硝化脱窒の反応式を示した(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(硝化脱窒法), 2016)。

1) 硝化工程



2) 脱窒素工程



また、基本的な硝化脱窒法のプロセスを Fig. 4.1.2 に示した

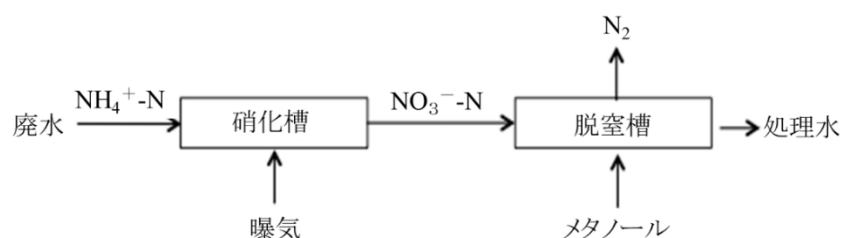


Fig. 4.1.2 硝化脱窒法の基本的なプロセス

硝化槽ではアンモニアが好気状態で大部分の硝酸と若干の亜硝酸に酸化され、従属栄養細菌によって BOD も処理される。脱窒槽に流入した廃水は、無酸素状態で攪拌され、廃水中の BOD 成分を利用しながら硝化液中の亜硝酸、硝酸を窒素ガスに転換する。実際には、脱窒槽では不足する炭素源を補うためにメタノールなどを添加して運転される例が多い。

近年、メタノールなどの水素供与体の節約のため生物学的窒素除去プロセスとして消化液

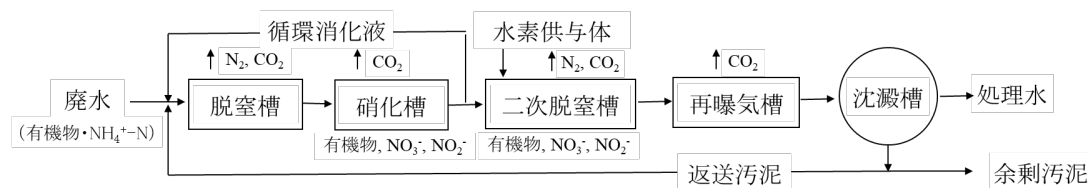
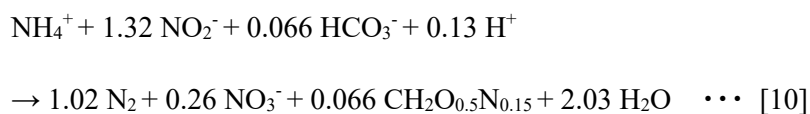


Fig. 4.1.3 消化液循環硝化脱窒法

循環硝化脱窒法が多用されている。Fig. 4.1.3 に示すように、初段の嫌気槽に 2 段目の曝気槽で生成する硝化液を脱窒槽に導いて、排水中の有機物を脱窒反応の水素供与体として利用すると同時に排水中の有機物の一部を酸化する。有機物や窒素成分の除去をさらに進めるため、必要に応じ、二次脱窒槽と再曝気槽を設ける。

iii) アナモックス法(Anammox, anaerobic ammonium oxidation process)

近年、新たな窒素除去の方法として、アナモックス法が注目されている。アナモックス法は 1995 年に世界で初めてオランダのデルフト工科大学の研究グループによって報告された(A. Mulder et al., 1995, A A van de Graaf et al., 1995)。以来、多くの研究によって様々な知見が得られ、そのプロセスも研究初期では亜硝酸化槽とアナモックス反応槽が分かれている 2 槽型のものが多かったが、現在では亜硝酸化とアナモックス反応を 1 槽でおこなう単槽型が主流となっており、アナモックス法の処理プロセスに関する論文数は全体の 60%以上を単槽型である CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite)法と deammonification が占めている(岡部聡, 2014)。以下にアナモックス反応の反応式を示した。



また、基本的なアナモックス法のプロセスを Fig. 4.1.4 に示した。

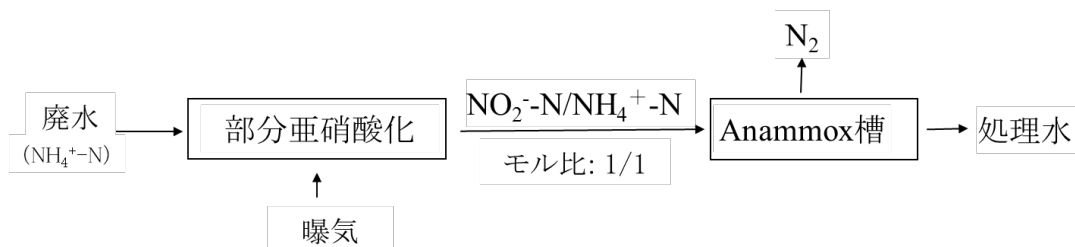


Fig. 4.1.4 Anammox 法の基本的なプロセス

Anammox 法には従来の硝化・脱窒に比べて以下のような特徴がある。

- ・ $\text{NH}_4\text{-N}$ の約半量を $\text{NO}_2\text{-N}$ に酸化すれば良いので曝気量が少なくて済む。従来の硝化・脱窒法は $\text{NH}_4\text{-N}$ の全量を $\text{NO}_3\text{-N}$ に酸化するため、曝気量が数倍多く必要。
- ・ Anammox 菌は独立栄養細菌なので有機物が不要であり、水素供与体が不要。
- ・ Anammox 菌の増殖速度は非常に遅いため発生する汚泥量が減少する

したがって、従来の硝化・脱窒法に比べて優れた窒素除去法であり、有機物が少なく窒素が多く含まれている嫌気性消化液のような廃水の窒素除去に適しているとされている。しかしながら、増殖が遅いため、有機物が共存する排水では適用が難しく、アンモニアが主として含まれる排水に適するプロセスといえる。日本での普及はまだほとんど進んでおらず、実廃水を用いた大型プラント等での研究がおこなわれている段階である(古川憲治, 2008)。

4.1.2.2.3 リン除去・回収技術

通常の生物処理において、リンは菌体合成に必要な栄養塩である。一般に、細胞中のリンの含有率は乾燥菌体質量の 1～2%程度であり、通常の生物処理で除去可能なリン量は、除去 BOD の 1/100 程度である。したがって、富栄養化対策としてのリン除去は、生物処理水を対象

に COD 除去も兼ねた無機凝集剤による凝集分離処理が主流である。また、近年では資源回収の高まる中で HAP 法や MAP 法などの晶析法によるリン酸肥料回収技術が検討されている(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(リン除去法), 2016)。

生物的脱リン法は、活性汚泥微生物によるリンの過剰摂取現象を利用するものである。Fig. 4.1.5 に窒素とリンの同時除去を行なう嫌気・無酸素・好気法 (A_2O) による生物処理プロセスを示した。生物的脱りん法は、活性汚泥微生物によるリンの過剰摂取現象を利用するものである。

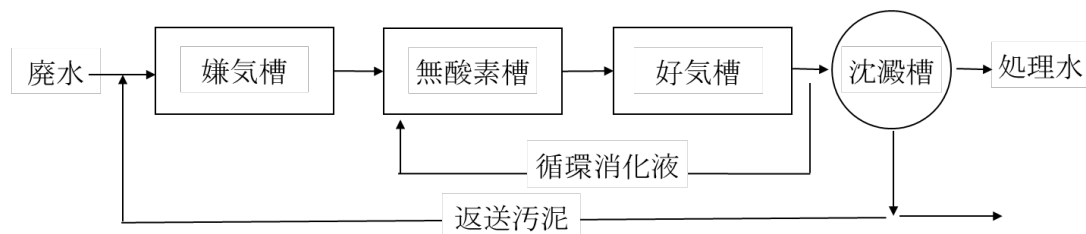


Fig. 4.1.5 嫌気・無酸素・好気法 (A_2O) による生物処理プロセス

生物的脱りん法は、ある条件で微生物の過剰摂取現象を利用するものである。この汚泥を、りん含有量の高い余剰汚泥として系外に排出する方法である。下水を中心に研究開発が進められてきたが、その処理の安定性についてはまだ難しい点もあるとされている(新・公害防止の技術と法規 編集委員会(りん除去法, 2016)。リンを蓄積する微生物としては *Pseudomonas* 属や *Arthrobacter* 属の細菌が知られているが(青木健次, 2007), これらの細菌は嫌気条件下で細胞内に蓄積したリンをオルトリン酸として細胞外に放出する。この際、廃水に含まれる有機物を取り込みグリコーゲンなどに変換して細胞内に蓄積する。好気条件にすると、細胞内に蓄積されたグリコーゲンなどをエネルギー源として嫌気条件で放出されたオルトリン酸に加えて廃水由来のリン酸塩をも細胞内に取り込み、ポリリン酸として蓄積する。そして、このリンを過剰に蓄積した細菌を含む汚泥を引き抜くことで廃水中のリンを除去することができる。

4.1.2.2.4 凝集処理法

畜産廃水はふん尿に由来する SS 濃度が高く、曝気槽に蓄積することで活性汚泥の処理性能が低下するなど悪影響を及ぼす。水に懸濁している粒子のうち、大きさが 10 μm くらいまでは普通沈殿やろ過法で分離することができるが、1 μm 以下の粒子になると凝集法を用いないと機械的な分離ができない。さらに粒子径が 0.001 μm 以下の粒子は分子状で分散しているの、化学的な方法でいったん析出させてから凝集分離をする方法がとられる。0.001～1 μm の範囲の大きさの粒子はコロイドと呼ばれ、凝集処理の対象となる。水中の安定なコロイド粒子のゼータ電位は、通常-20～-30 mV の範囲にある。この分散系に反対荷電(一般に正荷電)を持つコロイドやイオンを添加して荷電を中和し、懸濁粒子のゼータ電位が ± 10 mV 以下になると、ファンデルワールス力が表面荷電による反発力を上回ることによって凝集が起こる。このような目的に用いられる薬品を凝集剤と呼び、水処理に用いる場合は安価で無害であることが必要で、鉄またはアルミニウムの塩類が主に用いられている。これら無機凝集剤の金属の水酸化物はゲル状であるため表面積が大きく、凝集にとって優位に働く。無機凝集剤の他に、長い鎖状の分子構造を持つ水溶性高分子(以下、高分子凝集剤)があり、水に溶けたときの荷電により陽イオン性、陰イオン性、非イオン性に分類される。無機凝集剤によってできるフロックの機械的強度はあまり大きくないが、高分子凝集剤は少量の添加量で凝集効果があり、しかも大きなフロックができ、沈降速度も大きくなる特徴がある。

沈降速度は水処理分野の沈降速度式として一般的である以下のストークスの式に従うものとする、粒子の沈降速度は粒径の2乗に比例する。

$$v = \frac{g(\rho_s - \rho)d^2}{18\mu} \quad \cdots [11]$$

ここに、 v ：粒子の沈降速度 (cm/s) g ：重力加速度 (cm/s^2)

ρ_s, ρ ：粒子および水の密度 (g/cm^3) d ：粒子の直径 (cm)

μ ：水の粘度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

4.1.2.3 磁化活性汚泥法

活性汚泥法は様々な研究が行われており、標準活性汚泥法よりも処理水の水質がよく最終沈澱池を不要とする膜分離を用いたものなどが開発されて、実用化に至っているが膜交換のコスト、目詰まりやろ過速度が低いなどの問題は残っている。

我々の研究室では、磁気分離を用いて活性汚泥と水を分離する磁化活性汚泥法の研究をおこなっている。活性汚泥に磁性粉(Fe_3O_4)を添加すると、ほとんど瞬間的に汚泥フロックに磁性粉が吸着し、活性汚泥は磁性粉とともに磁石に吸引されるようになる。Fig. 4.1.6 にこの様子の経時変化を写真で示す。この汚泥を我々は磁化活性汚泥と呼んでいる。磁化活性汚泥に磁石を近づけると、磁力は磁性粉にしか作用していないのにもかかわらず、活性汚泥と磁性粉が分離することなく磁化活性汚泥が磁石に引き寄せられる。通常の活性汚泥と水の固液分離は重力沈降で分離するが、実際には活性汚泥と水の密度はほとんど変わらず、分離には時間がかかってしまう。磁化活性汚泥法では重力に代わって磁力を用いることで、磁化活性汚泥と水の固液分離速度は重力沈降よりも数十倍～数百倍速くなる。水から磁力で持ち上げることもできるため、高濃度に濃縮できる利点もある(酒井保蔵, 2012)。

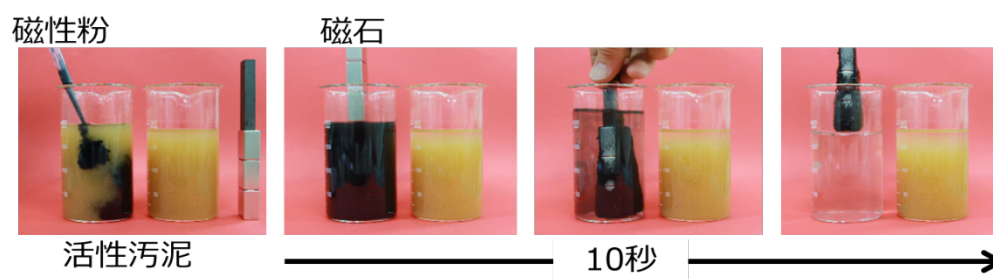


Fig. 4.1.6 活性汚泥への強磁性付与と磁石による汚泥の引き上げ

また、磁化活性汚泥法では活性汚泥中の様々な微生物から凝集性の良い微生物を選択的に分離することができる。活性汚泥法の欠点として、糸状菌の異常増殖によるバルキングが挙げられるが、フロックを形成する凝集性微生物には磁性粉がよく吸着するのに対し、糸状菌には磁性粉がほとんど吸着しない。このため、磁化活性汚泥法では磁気分離の際に磁性粉と吸

着していない糸状菌は増殖する前にそのまま系外に流れ出てしまうことになる。したがって、磁化活性汚泥法の系内では磁性粉とよく吸着する凝集性微生物が優先的に増殖するため、安定した水処理がおこなえる。

さらに、磁化活性汚泥法は汚泥滞留時間が無限大であるため、硝化菌のような増殖の遅い菌の保持にも有利であり、活性汚泥法の応用である硝化脱窒も適用可能である。微生物の増殖と自己消化がバランスし、見かけ上微生物濃度を一定に保つことができるため、従来の活性汚泥法の問題であった余剰汚泥の引き抜きが不要となる。汚泥濃度が一定になった系では [3]式において $\Delta S = 0$ となり、 $aL_r = bS_a$ が成立する(酒井保蔵, 2004)。磁性粉の添加も、余剰汚泥を引き抜く必要がないため、初期投入のみでよく、磁性粉追加のランニングコストも不要である。この磁性粉(Fe_3O_4)は強酸性では溶解するがアルカリ性では不溶で、活性汚泥法の条件下では安定である。添加による pH の変動や微生物への影響も確認されていない。

以上のことをまとめると、磁化活性汚泥法には次のことが言える

- ・ 重力沈降に比べて、磁気分離は数倍の速さで固液分離ができる
- ・ 凝集性微生物が選択的に増殖するため、微生物沈降性の管理が非常に簡単になる
- ・ 従来の硝化脱窒を適用可能であるため、窒素除去が可能である
- ・ 微生物の増殖と自己消化がバランスすることで余剰汚泥の引き抜きが必要ない

これらのことから、磁化活性汚泥法は、一般の下水処理だけでなく、維持管理の簡易化が特に要求される畜産業などの小規模な廃水処理に適していると言える。

4.1.3 既往の畜産排水処理について

畜産排水は、主に畜舎床の洗浄水や搾乳機器の洗浄水で構成されており家畜ふん尿や生乳が含まれ、一般的に高濃度の有機化合物、窒素化合物、リン酸塩が含まれている。畜産廃水で特徴的なのが、COD 濃度が季節によって変動することが挙げられ、冬には COD が高く、夏には低くなることがわかっている(A. Tikariha et al, 2014)。畜産廃水の中には、ふん由来

の高濃度の SS が含まれており、安定した廃水処理を困難にしている。また、一次沈殿槽を使用しないプロセスでは、活性汚泥中の無機浮遊物が増加し、水処理プラントの性能に悪影響を与えているものもある(Li He et al, 2013)。生物学的プロセスは、生分解性成分を高いレベルで除去することができるが、一方で、難分解性および／または緩慢な生分解性 COD に対しては、凝集沈澱法など他の処理方法を適用する必要がある(J. Dosta, 2008)。凝集沈澱法は、一般的に浮遊物質の除去に使用され、Jai Prakash Kushwaha et al. (2010)らは、無機凝集剤による乳製品の廃水処理を報告している。乳製品の廃水の化学的前処理を最適化するために、凝集剤と吸着剤の投与量の影響が検討された報告もある(A. Vijaykumar et al., 2006)。キトサン(Jin Li, 2013)やセルロース系凝集剤(Hongyi Liu, 2014)などの有機系凝集剤を用いた研究もいくつかある。搾乳パーラー(搾乳場)の排水などには、牛の尿から発生する高濃度のアンモニウムイオンが含まれていることも多く、C/N 比が 4 以下の場合は、生物学的窒素除去のために適切な量の水素供与体(メタノールなど)を添加する必要がある。畜産廃水における窒素除去法として、アンモニアストリッピング法があるが、Simon Guštin et al. (2011)は、pH 値が 10.5 および 11 の場合、アンモニア除去効率が 92.8%に急速に上昇したと報告している。

上記で示した通り単体のプロセスとしての凝集沈澱法やアンモニアストリッピング法といった処理法についての研究は行われているが、これらの後段で生物処理として標準活性汚泥法を用いた試験は研究されていない。これは、標準活性汚泥法での標準的な運転条件として BOD:N:P が 100/5/1 というバランスがあり、この比率から外れた標準活性汚泥法は運転ができないためである。

4.1.4 本章の研究目的

畜産廃水では、家畜のふん尿や畜舎清掃時の廃水が由来であるため、BOD が高い、窒素・リンが高い、懸濁成分が多いといった標準的な活性汚泥法のみでは処理困難となる廃水成分である場合が多い。また、プロセスを農家が運転管理できる簡易な装置であることが望まれる。

我々の研究室では、新しい生物学的廃水処理プロセスとして、磁気活性汚泥法(MAS 法)が研究されている。MAS 法では、活性汚泥が水から磁力により素早く分離されるため沈殿プロセスが不要である。磁気分離は、従来の活性汚泥法の重力沈降よりも高速で(Yasuzo Sakai et al., 1991), MLVSS が高濃度の状態で運転することにより、余剰汚泥の発生を抑えることができる。さらに、MAS プロセスは、間欠的な曝気を適用することで、有機物と窒素を同時に除去することができる(Yasuzo Sakai et al, 1997)ため、Chun Ying., (2010)は、搾乳パーラーの廃水処理のために、最適化された間欠的曝気を用いた単一タンクの MAS プロセスによる有機物と窒素化合物の同時除去プロセスを報告している。しかし、MAS プロセスでは余剰汚泥の引き抜きが不要である代わりに、リン酸塩を除去することができないため、リン酸塩除去には別のプロセスが必要である。一般に、畜産廃水にはアンモニウム化合物とリン酸塩が含まれているため、これらの化合物は農場で肥料として再利用されるべきであると考えられます。アンモニアとリンの回収には、生物処理の前に凝集沈澱法とアンモニアストリッピング法(C/S)が適していると考えた。MAS 法では、活性汚泥が磁気分離により強制的に曝気槽へ返送されるため標準活性汚泥法よりも柔軟な BOD:N:P のバランスでも BOD を処理できるものと考えられる。本論文の目的は、シンプルで安定した廃水処理、および窒素とリンの肥料成分として回収プロセス実現のために、凝集沈澱法、アンモニアストリッピングにより前処理で窒素とリンを回収し、この1次処理水を MAS 法により有機物を処理するプロセスを提案することである。宇都宮大学附属農場の廃水を用いたベンチスケール実験により、提案した新プロセスの評価を行った。提案するプロセスの模式図を Fig. 4.1.7 に示す。

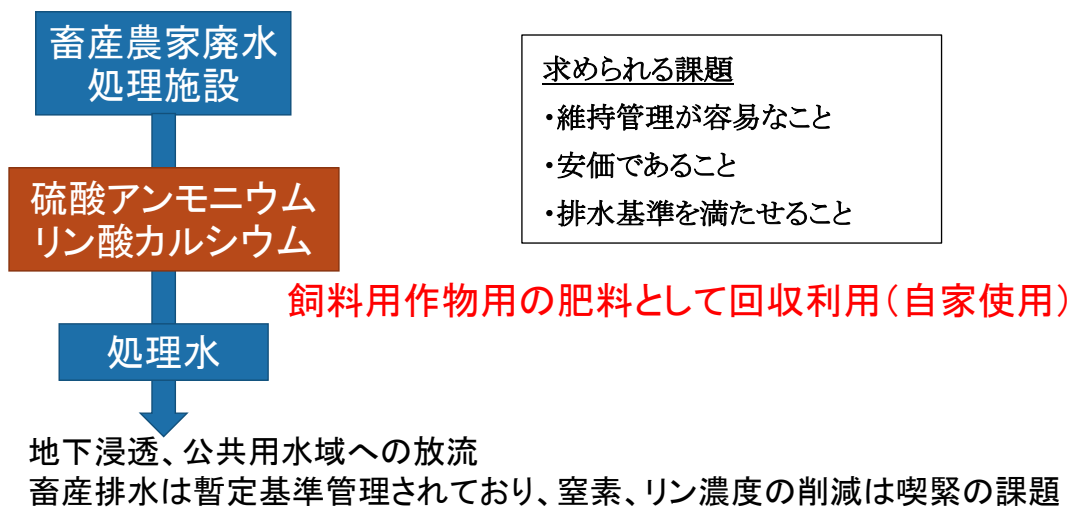


Fig. 4.1.7 提案するプロセスの模式図

4.2 実験方法

4.2.1 実験プロセス

本実験の排水処理プロセスを Fig. 4.2.1 に示す。実験廃水には附属農場の調整槽から採取したもの(粃殻での簡易濾過処理が行われたもの)を用いた。初めに畜産廃水から SS とリン、アンモニアを除去するために凝集沈殿&アンモニアストリッピング法(Coagulation and Stripping 以下, C/S 法)を行った。次に有機物と残留窒素を除去するために磁化活性汚泥法(Magnetic Activated Sludge 以下, MAS 法)で処理し, 残存する有機物をさらに分解し排水基準を満たすため, 最終処理として接触酸化法(Contact Oxidation 以下, CO 法)で処理した。提案したプロセスは, Fig. 4.2.1 に示すように, (i) 凝集沈殿アンモニアストリッピング(C/S), (ii) 磁気活性汚泥(MAS)プロセス, (iii) 接触酸化(CO)の 3 つのステップで構成されている。

第 1 段階の C/S 法では, 廃水中のアンモニア, リン酸, 懸濁物質(SS)を除去することが目的である。C/S プロセスでは 18 L の廃水を C/S タンクに充填し, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 5 g/L となるように添加し, 廃水の pH を 11 以上にすることで, 廃水中のアンモニウムイオンがアンモニウムガスとし

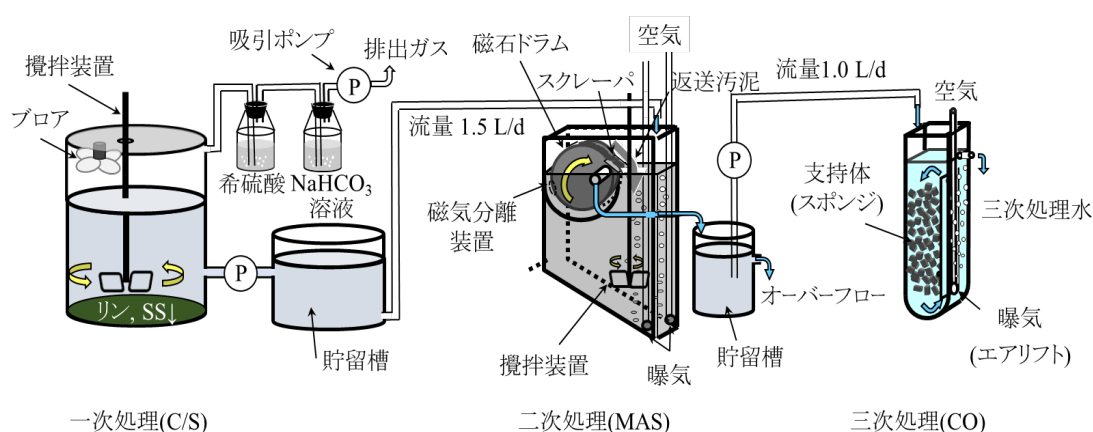


Fig. 4.2.1 本実験の排水処理プロセス

水処理実験装置は 3 段構成となっている。1 段目は凝集沈殿／アンモニアストリッピングプロセス (バッチプロセス, 18 L)。2 段目は磁化活性汚泥(MAS)法, 1.5 L 反応槽, 0.1 L 磁気分離槽。3 段目は接触酸化(CO)法, 1.0 L。

て廃水から除去することが可能となる(アンモニアストリッピング法)。また、廃水中のリン酸イオンは凝集した懸濁物質とともにリン酸カルシウムまたはヒドロキシアパタイトとして廃水中から除去される。C/S 法では廃水の攪拌および気液界面の空気をファンによって循環させた。(ブロー)。ファンは C/S 槽の上部のヘッドスペース内にファンを設置し、スペース内の空気を気液界面に吹きつけた。C/S 槽の混合中のアンモニア濃度を測定し、液の攪拌の有無におけるアンモニアストリッピングに適切な時間を検討した。アンモニアを含むガスは、2 本のガス吸収ボトルを用いて吸引ポンプで吸引し、一つはアンモニアガスをトラップするために 0.5 L の H_2SO_4 (1:1)溶液を入れ、もう一つには硫酸ミストをトラップするために 0.5 L の NaHCO_3 溶液を入れて試験を行った。

アンモニアストリッピングの後、攪拌を停止して廃水を 1 時間かけて沈降させた。この上澄みはストックタンクに送り、硫酸で中和後ペリスターポンプにより 1.5 L/d の流量で MAS プロセス(第 2 ステップ)に添加した。

第 2 段階の MAS 法の役割は、廃水中の溶存有機化合物を除去することである。MAS 法は、曝気槽(容量:1.5 L)にドラム型の磁気分離機(容量:約 0.1 L, 表面磁束密度:0.08 T, 6 mm ピッチのストライプ状の着磁パターン, ドラム回転数:10 rpm)を用いて活性汚泥を磁気分離する。実験開始時には、大学農場の畜産廃水処理場から得た活性汚泥懸濁液を曝気槽に投入して種汚泥として使用した。活性汚泥の磁気分離を可能にするために、市販のマグネタイトを活性汚泥に添加した。曝気槽の活性汚泥浮遊物質 (MLSS, Mixed liquor suspended solid) と活性汚泥有機性浮遊物質 (MLVSS, Mixed liquor volatile suspended solid) の初期濃度は、それぞれ 3400 mg/L と 1300 mg/L であり、初期マグネタイト濃度は 2100 mg/L とした。C/S 法で除去しきれなかった一部の窒素化合物を生物学的に除去するために、120 分サイクルの間欠的曝気(60 分曝気/60 分非曝気)で運転した。

1 段目の処理槽のストックタンクから、C/S プロセスの処理水を 1.5 L/d の定流量で MAS プロセスに流入させた(水理滞留時間(HRT):1d)。流入水は曝気槽で生物学的に処理され、スラ

スラッジ懸濁液として磁気分離器に流入した。マグネットセパレーターでは、スラッジ懸濁液から MAS が分離され、分離された MAS はすべてマグネットドラム表面から削り取られ、リアクターに戻された。一方、分離された水は 2 段階目の処理水のストックタンクに送られた。MAS プロセスは、325 日間の実験期間中、余剰汚泥を排出することなく運転された。第 2 段階処理水のストックタンクから、処理水を別のペリスターポンプで 1.0 L/d の一定流量で CO プロセス(第 3 段階)に供給した。

CO プロセスは、微生物を固定化するための 0.8 L (バルクボリューム) のスポンジ (1 cm³ 立方の大きさ) の固定床と、廃水を循環させるための、0.2 L のエアリフトパーティションで構成された 1 L (有効体積) の処理槽から成る。上部開口部から一定流量で MAS 槽流出水を滴下し、生物処理を行った (槽内のエアリフトによる反応液の循環時間: 約 1 分)。CO プロセスは HRT 1 d で運転され、実験中の溶存酸素濃度は 3 mg/L 以上であった。固定化床は数ヶ月に一度、攪拌による洗浄を行い、浮遊汚泥はすべて回収して MAS 反応器に戻した。

MLSS と MLVSS を測定するために 50 mL のスラッジをサンプリングする以外は、MAS と CO プロセスからの過剰なスラッジ排出は行なわなかった。すべての実験は液温 25±1℃で行った。

各汚濁成分の濃度測定は、廃水、C/S 法後、MAS 法後、CO 法後の流出水をサンプリングし、測定を行なった。

4.2.2 農場廃水の成分

大学の附属農場の廃水に含まれる物質を Table 4.2.1 に示す。これらの物質の濃度は、測定ごとに大きく変動していることが確認された。COD_{Cr} および COD_{Mn} の値は、それぞれ酸化剤として重クロム酸カリウムと過マンガン酸カリウムを用いた場合の化学的酸素要求量を意味する。この廃水の平均 BOD/N (重クロム酸カリウム/窒素による生物化学的酸素要求量), COD_{Cr}/N (重クロム酸カリウム/窒素による化学的酸素要求量) 比は、それぞれ 0.86, 3.0 であった。

農場排水の BOD/N 比は生物学的窒素除去には小さすぎることがわかった。Wei Zhi et al.,

(2014)は、BOD/N 比が 4 の条件では TN の除去効率が 50%しか得られなかったと報告している。脱窒プロセスの化学量論的 BOD/N 比は 2.86(COD/NO₃⁻-N として)である。Kumar らの報告(2012)では、BOD/N 比の増加に伴って TN 除去効率が上昇し、最終的に化学量論的 BOD/N 比よりもはるかに大きい BOD/N 比 8/1 の下で効率は 98%に達したと報告している。

平均の窒素成分濃度は 430 mg/L であることから、適正な BOD 濃度(N 成分の 8 倍)は、3440 mg/L となる。附属農場廃水の BOD は平均 368 mg/L しか含まれていないため、約 3,000 mg/L 分の BOD をメタノールなどの有機物を窒素除去のために添加する必要がある。附属農場の廃水量は約 4 m³/d とされるので、12 kg/d の BOD が必要である。メタノールなど安価な成分を使ったとしても、年間、20 万円以上の費用が発生する。それだけでなく、必要酸素量や余剰汚泥量は BOD 負荷に比例するため、曝気電力や余剰汚泥発生量も 8 倍増加する可能性がある。適正な BOD 容積負荷率を確保するため、曝気槽容量も 8 倍にする必要がある。附属農場の廃水は生物学的水処理法の適用が難しい廃水組成であると考えられ、窒素成分の濃度が高いことから、窒素として除去するのではなく、本研究で提案するように、廃水から回収し、農場で肥料として利用することが適していると考えられた。

4.3 結果と考察

4.3.1 C/S(凝集沈澱/アンモニアストリッピング)プロセス

第一段階(C/S プロセス)では, COD_{Cr} , COD_{Mn} , BOD, SS, TN および $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は, それぞれ 494, 116, 139, 88, 15 および 0.52 mg/L に減少した。C/S プロセスによる TN, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ および COD_{Cr} の除去率は, それぞれ 96, 96 および 61%を達成した。各処理水の除去率は Table 4.3.1 に後段の除去率と合わせて示した。アンモニアストリッピングの結果は Fig. 4.3.1 に示す。攪拌は液側界面の物質移動促進を, 送風(ブロー)はガス側界面の物質移動促進を狙ったものであ

Table 4.3.1 各段の汚濁物質除去率(累積除去率)

Parameters	Removal Rate(%)		
	C/S	C/S + MAS	C/S + MAS + CO
COD_{Cr}	61	86	94
COD_{Mn}	65	88	94
BOD	62	81	91
SS	57	70	95
TN	96	97	98
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	96	97	96

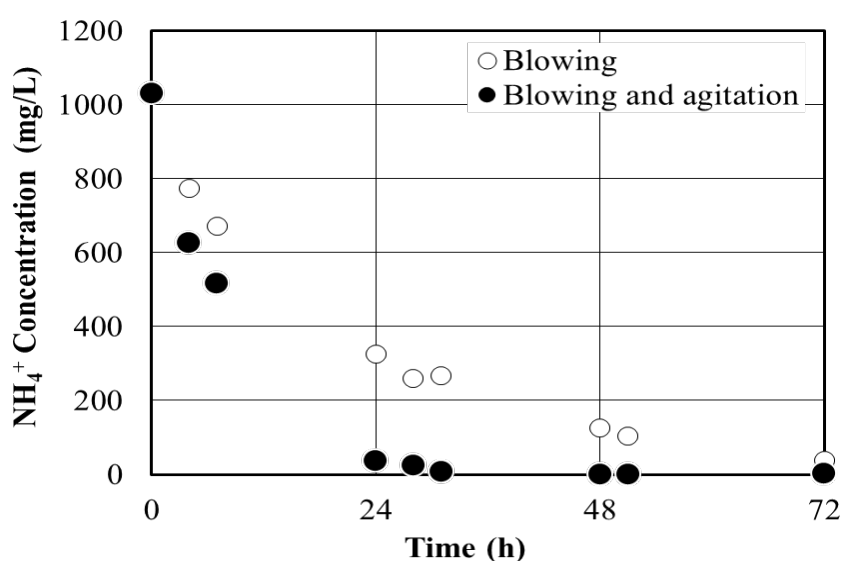


Fig. 4.3.1 アンモニアストリッピングの結果

る。ブローに加えて、液の攪拌を行ったほうが効率が高くなり、24 時間で処理可能であることが確認された。送風のみだと、攪拌なしと比べて 24 時間時点で残留するアンモニウムイオン濃度に 2 倍以上差が見られた。攪拌を行なわないと液表面に沈殿物の膜が生じたことも影響していると思われる。

さらに、C/S プロセスでは、廃水の色度のほとんどが除去されていることが確認された。Fig.4.3.2 に C/S プロセスの前後での色度の変化を写真で示した。3 段階の本プロセスのうち、C/S プロセスでほとんどの色度成分が除去できることがわかる。滞留時間 14 日の活性汚泥法単独の処理である、附属農場の施設の処理水より色度を除くことができることが示された。畜産廃水処理においては、近隣からの苦情対策として色度の除去が望まれる場合が多いため、色度が除去できることは望ましい利点といえる。

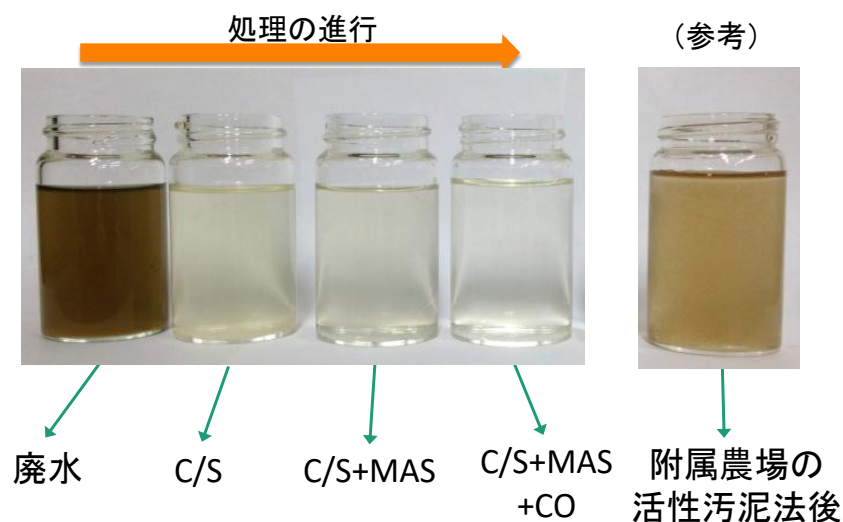


Fig. 4.3.2 各廃水の色度

Xuejun Quan et al. (2010) によると同様の方法を嫌気性消化の豚舎廃水処理に用いたところ、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、全 P、COD の除去効率はそれぞれ 91%、99%、52%以上であった。C/S 法は、アンモニウムイオンとリン酸イオンの同時除去に有効であると考えられた。除去されたアンモニアガスは、すべて硫酸アンモニウムとしてガス吸収タンクに回収された。一方、C/S 法で除去された

リン酸は、リン酸カルシウムの沈殿として回収できた。この沈殿物は、堆肥などの肥料原料やコンポストのリン成分強化用の添加剤として利用できる。この C/S プロセスを大学の附属農場プラント(廃水負荷 4 m³/d)に採用した場合、廃水から(NH₄)₂SO₄を 5.5 t/y, PO₄³⁻-P を 20 kg/y 回収できると試算された。

C/S プロセスの排水からの COD_{Mn}, BOD, SS, TN, PO₄³⁻-P の濃度を Fig. 4.3.3 に示した。MAS プロセス, CO プロセスの結果も合わせて示した。点線は日本の排水基準(一日平均値)を示す。C/S プロセスでは, SS, TN, PO₄³⁻-P を日本の排水基準値以下に除去できることが示された。一方で, COD_{Mn}と BOD の濃度は排水基準レベルまでしか下げることができなかった。日々の変動も含めて, 安定的に, すべての排水基準を達成するためには, 基準値の半分程度の濃度まで除去できる性能が望ましく, 第二段階の MAS プロセスが必要と考えられた。

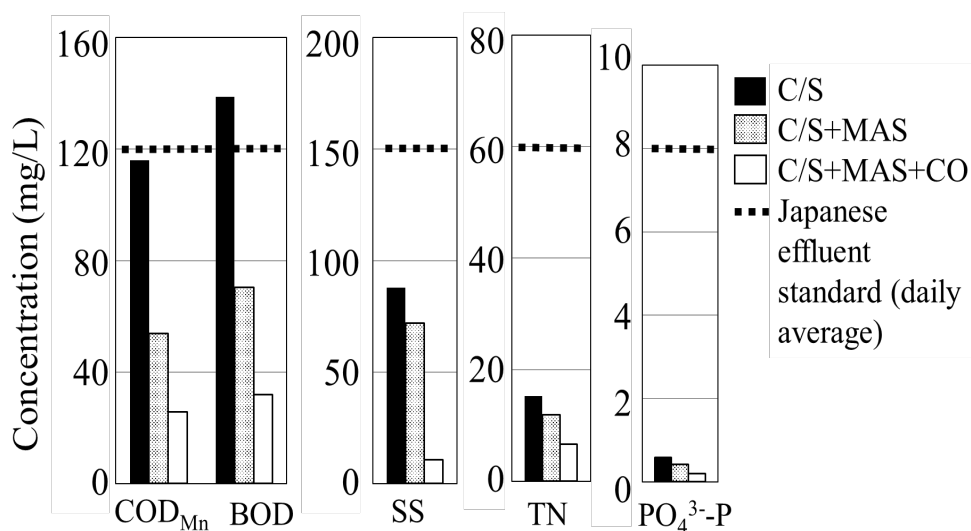


Fig. 4.3.3 処理水中の汚濁物質濃度と一律排水基準との比較

4.3.2 MAS(磁化活性汚泥) プロセス

MAS プロセスは、C/S 排水中の残留有機化合物を排水基準の約半分の値まで生物学的に分解することができた (Fig. 4.3.3)。MAS プロセスの平均 BOD 容積負荷率は約 $0.07 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ であった。この値は、標準的な活性汚泥法の値である $0.5\text{--}1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ と比較して非常に低いものであった。このため、余剰汚泥の引き抜きがないにもかかわらず、MLVSS 濃度が 2000 mg/L 以上になることはなかった。その結果、平均的な BOD 汚泥負荷率 (F/M 比, 食物と微生物の比率) は約 $0.04 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ となった。一般に、沈降分離による活性汚泥法の安定運転には、F/M 比が $0.2\text{--}0.4 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, BOD/N/P 比が約 100/5/1 の範囲が重要であることが知られている。C/S プロセス後の低 F/M 比, 低リン酸塩濃度の条件にもかかわらず、磁気分離による MAS プロセスでは、実験期間中ずっと正常に排水を処理することができた。本実験期間における BOD/N/P 比は約 140/15/0.5 (100/11/0.4) であることから、通常の活性汚泥法で処理を行おうとした場合には、水素供与体の添加および栄養塩の添加が必要となったと予想される。第 2 段階 (MAS プロセス) の後、 COD_{Cr} , COD_{Mn} , BOD, SS, TN および $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は、それぞれ 172, 54, 70, 72, 13 および 0.42 mg/L に減少した。

4.3.3 CO(接触酸化)プロセス

本実験においては、C/S および MAS プロセスにより、すべての一律排水基準が達成された。したがって、最終工程である CO プロセスは、大学附属農場排水の処理プロセスとして必須ではなかった。しかし、上乗せ排水基準を満たす必要があるなど、より清浄な処理水を必要とする場合には、CO プロセスは MAS 排水から COD_{Mn} , BOD, SS, TN をさらに除去するのに有効であると考えられる。

4.3.4 廃水濃度変化に対する処理安定性への影響

農場廃水は季節や農作業によって大幅に変動する。今回の実験においても、 COD_{Cr} は平均値 1273 mg/L に対して、 $-70\% \sim +100\%$ 以上の変動がある (Table 4.2.1)。廃水の変動に対して、処理水がどの程度変動するかについて BOD, COD_{Mn} , SS, TN, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の相関性を Fig. 4.3.4 にまとめた。

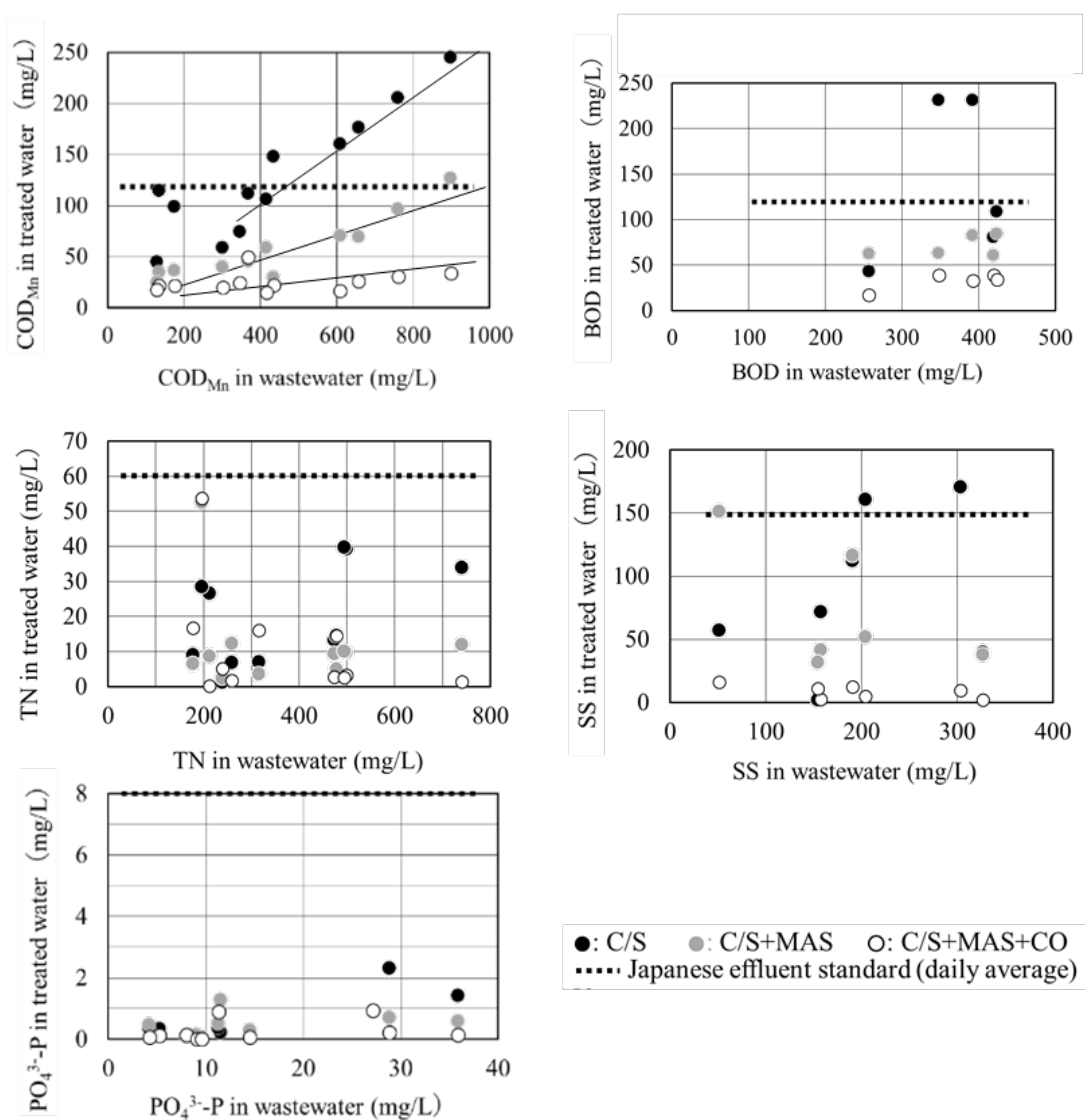


Fig. 4.3.4 農場排水と C/S, MAS, CO プロセス後の各処理水中成分の関係

C/S プロセスのみでも、すべての排水濃度において TN と $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ を日本の排水基準以下まで除去することができた。これらの除去率は廃水濃度に依存しなかった。一方、 COD_{Mn} 、BOD および SS は、廃水濃度が高い場合に排水基準を超える傾向が見られた。300 mg/L 以上の COD_{Mn} では、排水と C/S 処理水の間に強い正の相関関係(回帰直線の傾き;0.27, 決定係数;0.93)が見られた。この結果から、C/S プロセス単独では、 COD_{Mn} 濃度の大きな変動(300mg/L ~900mg/L)に対して、畜産排水中の COD_{Mn} の約 72%を安定して除去できることが確認できた。C/S と MAS を組み合わせたプロセスでは、今回の実験で最も COD_{Mn} 濃度が高い廃水条件の場合を除き、BOD、 COD_{Mn} 、SS、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ を排水基準値以下まで除去することができた。また、この複合プロセスでは、実験のすべての COD_{Mn} 範囲において、強い正の相関関係(回帰線の傾き;0.12, 決定係数;0.81)が観察された。

C/S、MAS、CO を組み合わせたプロセスでは、本実験のすべての廃水濃度の条件下で、BOD、 COD_{Mn} 、SS、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ を高度な廃水基準レベル付近まで浄化することができた。このプロセスでは、 COD_{Mn} の強い正の相関関係も観察された。回帰直線の傾きは 0.047, 決定係数は 0.97 であった。 COD_{Mn} 除去率は、130 mg/L ~900 mg/L の広い範囲で安定的に得られることが期待される。一方、TN 除去率は、排水中の TN 濃度の低下に伴い低下する傾向にあった。一般的に、活性汚泥法を用いた畜産排水処理では、HRT が 10 日から 20 日の範囲で採用されている。日本の排水基準以下に浄化する場合には、C/S (HRT:1d) や MAS プロセス (HRT:1d) を使用すればよい。したがって、C/S および MAS プロセスにより、宇都宮大学農場の廃水処理施設のスペースを 1/7 に縮小できると考えられた。排水基準が高度化した場合でも、本プロセスは多くの酪農場などの排水処理施設のスペースを大幅に削減することが期待できる。今回廃水をサンプリングした大学附属農場は 3 m³/d の規模であるが、最もスケールアップが難しいと思われる磁気分離装置については、現在最大 200 m³/d の処理量のものがパイロットプラントで稼働していることから、スケールアップは問題なく行うことが可能であ

ると考えられる。宇都宮大学附属農場の排水処理プロセスをスケールアップした際の本プロセスを Fig. 4.3.5 に示す。

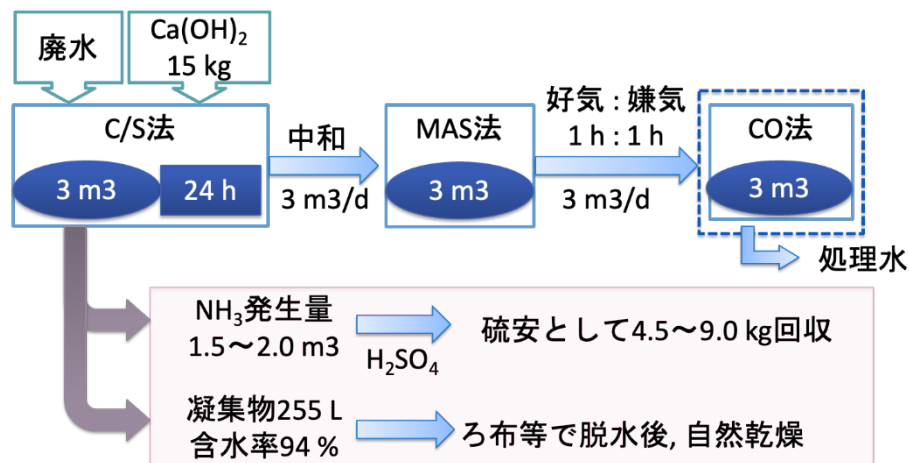


Fig. 4.3.5 宇都宮大学附属農場へフルスケールでの適用時のフロー

ここでは、C/S の容量を 3 m^3 としているが、これは滞留時間から算出した際の最小の容量であり、実際にはアンモニアストリッピングを運転している間はバッチ式の運転となるため、排水を溜めるストックタンクが必要となる可能性がある。乳牛の畜産農家では、1日に2回、朝と夕に排水が発生するといった、間欠的な発生の場合もあるため、ケースバイケースでC/Sの容量は変動する。一方で、ここまでで述べた通り、MAS法までの処理で放流のための排水基準を満たしていればCO法は不要である。

4.4 4章のまとめ

本論文では、C/S, MAS, CO プロセスを組み合わせた 3 段階の廃水処理プロセスを、搾乳パーラーの廃水における汚染物質の除去と窒素およびリンのリサイクルのために提案した。MAS 法を用いたことにより生物処理の前処理で窒素とリンを大幅に低減させても成立する新たなプロセスであり、現在の大学農場の廃水処理プロセスと比較して非常に高い性能を示した。アンモニアストリッピング法や凝集沈澱法は既存の技術であるが、これらを通常の活性汚泥法の前処理として活用した場合、BOD:N:P のバランスが崩れ、活性汚泥法でバルキングのトラブルなどが発生し、プロセスとして成立しない。C/S 法の時間を含めても MAS 法の滞留時間が短いため、現在のプロセスの 7 倍の処理速度である。廃水中のアンモニアとリンは、本研究のプロセスによって再利用することができた。MAS 法および CO 法も 325 日間の実験で安定しており、操作も簡単であった。MAS プロセスと CO プロセスからは、MLSS, MLVSS の分析時のサンプリング以外では余剰汚泥を引き抜くことなく運転できた。

一般的に、活性汚泥法を用いた酪農排水処理では、HRT が 10 日から 20 日の範囲で採用されている。日本の排水基準以下に浄化する場合には、C/S (HRT:1d) や MAS プロセス (HRT:1d) を使用すればよい。したがって、C/S および MAS プロセスにより、宇都宮大学農場の廃水処理施設のスペースを 1/7 に縮小することができると考えられた。排水基準が高度化した場合でも、本プロセスは多くの酪農場の排水処理施設のスペースを大幅に削減することが期待できる。

第5章 総括

人類の持続的発展に寄与する 21 世紀型の水処理技術の発展をゴールとして、下水からのリン回収と、畜産廃水処理における廃水浄化と窒素、リンの回収、肥料化技術の創成に磁気分離を活用するという新たなアプローチで挑戦した。

その結果、磁気分離を活用した下水からのリン回収技術の創成については、非晶質ケイ酸カルシウム(CSH)によるリン回収プロセスにおいて、従来、数時間要するとされた、リン回収後の分離時間を磁気分離によって1分以内に短縮できた。実際の消化液を用いた実験で、回収後にそのまま肥料として利用できる15%以上のリン含有率を達成できた。これまでのCSHを用いたリン回収では、回収時間が30分程度と高速だったが、分離が数時間かかったため全体として大きな装置が必要であったが、固液分離時間が磁気分離によって無視できるほど短縮されたため、回収装置の小型化が可能となり、リン回収プロセスの実用性が大きく向上した。これにより、下水中のリンの7~8割が回収できれば、輸入りん鉱石と同量程度のりんを下水から回収できると試算され、リン資源の回収・リサイクルによる持続性確保や下水中からリンが除かれることによる閉鎖性水域の富栄養化問題の改善に役立つことが期待される。本研究成果は特許の審査申請を行い、2022年2月現在、審査中である。

畜産廃水処理と廃水からの窒素、リン回収・肥料化の検討については、磁気分離を後段の活性汚泥法に適用することで、活性汚泥法が窒素やリンの一定量を安定処理のために必要とする制約が軽減されたため、前段でアンモニアストリッピング法とリン酸カルシウム沈澱法を同時並行で進めるプロセスが構築できた。前段で大部分の窒素とリンを硫酸とリン酸カルシウムとして回収、両者は肥料にそのまま用いることができるため、農場内での資源循環が可能となることが期待できる。同時に、畜産廃水処理は窒素が有機成分に対して高濃度で含まれているため、生物学的な窒素除去プロセスでは除去できず、国内の一般排水基準の適用の緩和措置がされている懸案事項であり、地下水の窒素成分に関する環境基準達成率の停滞の

原因とされているが、本研究結果は農場の実排水を処理して、有機物、懸濁物質、窒素、リンのいずれも一般廃水基準以下まで処理でき、さらに接触酸化槽を追加することで上乘せ排水基準も達成できることが示された。磁気分離を適用することで、地下水汚染の大きな原因とされ、既往の技術では、水処理性状の改善が難しいとされていた畜産廃水処理の分野で、良好な水処理性状と排水なか窒素・リンを肥料として回収できる新たなプロセスを創成することができた。本研究成果は *Progress in Superconductivity and Cryogenics* 誌へ研究論文として掲載された(Toshihito Onodera, 2021)。

参考文献

- A A van de Graaf, A Mulder, P de Bruijn, M S Jetten, L A Robertson, J G, (1995): "Anaerobic oxidation of ammonium is a Biologically Mediated Process". *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 1246-1251. DOI: <https://doi.org/10.1128/aem.61.4.1246-1251.1995>
- A. Mulder, A.A. van de Graaf, L.A. Robertson, J.G. Kuenen, (1995): "Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor". *FEMS Microbiol. Ecol.*, 16 (3), 177-184. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1995.tb00281.x>
- A. Tikariha, O. Sahu, (2014): "Study of Characteristics and Treatments of Dairy Industry Waste Water," *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, Vol. 2, No. 1, 2014, pp. 16-22. DOI: 10.12691/jaem-2-1-4
- A. Vijaykumar, Baisali Sarkar, P.P. Chakrabarti and Vijay Kale, (2006): "Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse", *Desalination*, Vol. 195, 2006, pp. 141-152.
- Chun Ying., K. Umetsu, I. Ihara, Y. Sakai, T. Yamashiro, (2010): "Simultaneous removal of organic matter and nitrogen from milking parlor wastewater by a magnetic activated sludge (MAS) process," *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 12, 2010, pp. 4349-4353.
- Hongyi Liu, Xiaogang Yang, Yong Zhang, Hangcheng Zhu, Juming Yao, (2014): "Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from *Phyllostachys heterocycla*: An efficient and eco-friendly flocculant," *Water Research*, Vol. 59, No. 1, 2014, pp. 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.022>
- J. Dosta, J. Rovira, A. Galí, S. Macé, J. Mata-Álvarez, (2008): "Integration of a Coagulation/Flocculation step in a biological sequencing batch reactor for COD and nitrogen removal of supernatant of anaerobically digested piggery wastewater," *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 13, 2008, pp. 5722-5730. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.10.021
- Jai Prakash Kushwaha, Vimal Chandra Srivastava, Indra Deo Mall, (2010): "Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies," *Water Research*, Vol. 44, No. 20, 2010, pp. 5867-5874. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.001>
- Jin Li, Shufang Jiao, Lian Zhong, Jinfen Pan, Qimin Ma, (2013): "Optimizing coagulation and flocculation process for kaolinite suspension with chitosan", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., Aspects*, Vol. 428, No. 5, 2013, pp. 100-110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.034>

Joana Correia Prata, João P da Costa, Isabel Lopes, Armando C Duarte, Teresa Rocha-Santos, (2020) Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects, *Sci Total Environ*, 2020 Feb 1;702:134455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>

K. Okano, H. Ohtake, M. Kunisada, H. Takano, M. Toda, (2018): Phosphate Recovery Using Amorphous Calcium Silicate Hydrates. *Phosphorus Recovery and Recycling*, pp.435-447. DOI: 10.1007/978-981-10-8031-9_30

Kenji Okano, Masahide Uemoto, Jumpei Kagami, Keiichi Miura, Tsuyoshi Aketo, Masaya Toda, Kohsuke Honda, Hisao Ohtake, (2013): "Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs)", *Water Research*, 47(7), 2251-2259. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.052>

Li He, Fang-ying Ji, Xiao-ling He, Wei-wei Zhou, Xuan Xu, Ming-sheng Lai, (2013): "Validation of accumulation models for inorganic suspended solids of different particle size in an activated sludge system," *Bioresource Technology*, Vol. 149, 2013, pp. 51-57. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.09.042

Maocai Shen, Yaxin Zhang, Yuan Zhu, Biao Song, Guangming Zeng, Duofei Hu, Xiaofeng Wen, Xiaoya Ren Joana Correia Prata, (2019) Recent advances in toxicological research of nanoplastics in the environment: A review, *Environ Pollut., Environmental Pollution*, Sep;252(Pt A):511-521. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.102>

Marcus Eriksen, Laurent C. M. Lebreton, Henry S. Carson, Martin Thiel, Charles J. Moore, Jose C. Borerro, Francois Galgani, Peter G. Ryan, Julia Reisser, (2014): "Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea", *PloS one*, 2014 - journals.plos.org, December 10, 2014, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>

Mathava Kumar, Pei-Yun Lee, Toshikazu Fukusihma, Liang-Ming Whang, Jih-Gaw Lin, (2012) "Effect of supplementary carbon addition in the treatment of low C/N high-technology industrial wastewater by MBR," *Bioresource Technology*, Vol. 113, 2012, pp. 148-153.

Infographic 2 - How Long Does Plastic Last? (2019). <https://plasticactioncentre.ca/wp-content/uploads/2019/04/HowLongDoesPlasticLast.pdf> (2021/12 現在)

ROLAND GEYER, JENNA R. JAMBECK AND, KARA LAVENDER LAW, (2017) "Production, use, and fate of all plastics ever made", 3(7), DOI: 10.1126/sciadv.1700782

Simon Guštin, Romana Marinšek-Logar, (2011): "Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent," *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 89, No. 1, 2011, pp. 61-66. DOI : 10.1016/j.psep.2010.11.001

Toshihito Onodera, Yasuzo Sakai, Masaru, Kashiwazaki, Ikko Ihara, (2021): Application of magnetic activated sludge process for a milking parlor wastewater treatment with nitrogen and phosphorus recovery, *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, 23(3), pp.20-25. DOI <https://doi.org/10.9714/psac.2021.23.3.020>

Wei Zhi, Guodong Ji, (2014): "Quantitative response relationships between nitrogen transformation rates and nitrogen functional genes in a tidal flow constructed wetland under C/N ratio constraints," *Water Research*, Vol. 64, No. 1, 2014, pp. 32-41. DOI:10.1016/j.watres.2014.06.035

World Economic Forum Report, (2016): *The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics*, 16, pp.7. https://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf(2021/12 現在)

Xuejun Quan, Changying Ye, Yanqi Xiong, Jinxin Xiang, Fuping Wang, (2010): "Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 178, 2010, pp. 326-332. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.083>

Y. Sakai, S. Kurakata, F. Takahashi, (1991): "Magnetic forced sedimentation of flocs in activated sludge supplemented with ferromagnetic powder of iron oxide," *J. Biosci. Bioeng*, Vol. 71, No. 3, 1991, pp. 208-210. [https://doi.org/10.1016/0922-338X\(91\)90114-V](https://doi.org/10.1016/0922-338X(91)90114-V)

Y. Sakai, T. Miama, F. Takahashi, (1997): "Simultaneous Removal of Organic and Nitrogen Compounds in Intermittently Aerated Activated Sludge Process Using Magnetic Separation," *Water Research*, Vol. 31, No. 8, 1997, pp. 2113-2116. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00023-7)

青木健次, (2007): 「基礎生物学テキストシリーズ 4 微生物学」, (株)化学同人, p. 191, ISBN 978-4-7598-1104-9

明戸剛, (2014): 「廃水からのリン回収・肥料化に関する取り組み」, 再生と利用, Vol.38, No.143, pp.115-118.

大島 久満, 桑原 智之, 佐藤 利夫, 川本 有洋, (2007): 「ハイドロタルサイトのリン吸着能力再生に使用した脱離液・再生液からの高収率なリン回収」, 水環境学会誌, 30 (4), pp.191-196. DOI <https://doi.org/10.2965/jswe.30.191>

大竹久夫, (2010): 「新しいグリーン産業としてのリン資源リサイクル」, 2010, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol. 10, No. 2, 71-78

大塚佳臣, 高田秀重, 二瓶泰雄, 亀田豊, 西川可穂子, (2021): 「マイクロプラスチック汚染研究の現状と課題」, 水環境学会誌, 44(2), pp.35-42. <https://doi.org/10.2965/jswe.44.35>, DOI <https://doi.org/10.2965/jswe.44.35>.

岡崎 裕一, 平田 卓也, 長田 朋之, (2017): 「神戸市東灘処理場 資源再生(リン)の活用-KOBE ハーベスト(大収穫)プロジェクト」, 再生と利用, 42 (156), pp.19-22.

岡部聡, (2014): 「Anammox 研究開発の動向」, 水環境学会誌(特集 Anammox プロセスの普及をめざして), Vol. 37, No. 9, pp. 316-320. , 2014.

加藤 文隆, 高岡 昌輝, 大下 和徹, 武田 信生, (2007): 「下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望」, 土木学会論文集 G, Vol.63, No.4, 413-424. DOI <https://doi.org/10.2208/jscejg.63.413>

環境省. “令和元年度公共用水域水質測定結果”, 2020, 閉鎖性海域における環境基準達成率.
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/115368.pdf> (2021/12 現在)

環境省 HP, (2019 年 2 月), プラスチックを取り巻く国内外の状況<参考資料集>, p.
8.<http://www.env.go.jp/council/03recycle/y0312-05/s1.pdf> (2021/12 現在)

環境省. “令和 2 年度事業 産業廃棄物排出・処理状況調査報告書 令和元年度速報値(概要版)”. 2021, 産業廃棄物の種類別排出量 (環境省 令和元年度実績値), <https://www.env.go.jp/recycle/R1> 産廃排出・処理状況調査報告書(概要版).pdf

環境省. “平成 30 年度地下水質測定結果”, 2020, 全国の調査井戸の環境基準超過率.
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/113347.pdf> (2021/12 現在)

気象庁. (2021) “地球全体の二酸化炭素の経年変化”, 2021,
https://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_trend.html (2021/12 現在)

江 耀宗, 柳田 友隆, 三谷 知世, 野々山 弥, (2006): 「都市下水二次処理水のリン除去に使用した火山灰土型リン吸着材からのリン回収及び回収リンの肥効」, 水環境学会誌, 29 (2006) pp.823-827. DOI <https://doi.org/10.2965/jswe.29.215>

光田武, (1982): 「CaO-SiO₂-H₂O 系の熱水反応と出発物質」, 岩石鉱物鉱床学会誌. 特別号, 3, 317-329.

https://www.jstage.jst.go.jp/article/ganko1941/77/Special3/77_317/_pdf

酒井保蔵, (2004): 「余剰汚泥ゼロをめざす磁化活性汚泥法」, 環境浄化技術, 2004, Vol. 3, No. 5, pp. 14-18.

酒井保蔵, (2012): 「磁性ビーズのバイオ・環境技術への応用展開《普及版》」, 株式会社シーエムシー出版, 2012, p. 200-208, ISBN 978-4-7813-0504-2.

島田正夫, (2005): 「下水及び汚泥からのりん回収技術の取り組みについて」, 環境浄化技術, 4(7), 5-7.

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(アンモニアストリッピング法), (2016): 「新・公害防止技術と法規 2016・水質編, III. 汚水処理特論」, pp. 269

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(リン除去法), 2016 「新・公害防止技術と法規 2016・水質編, III. 汚水処理特論」, pp. 89-91

新・公害防止の技術と法規 編集委員会(硝化脱窒法) (2016): 「新・公害防止技術と法規 2016・水質編, III. 汚水処理特論」, pp. 85-88

高田秀重, (2018): 「マイクロプラスチック汚染の現状, 国際動向および対策」, 廃棄物資源循環学会誌, 29(, No. 4, pp. 261-269. <https://doi.org/10.3985/mcwmr.29.261>

西嶋茂宏, (2014): 「磁気分離による汚染土壌の減容化の試み」, Isotope News 3 月号 No. 719, 14-20.

https://www.jrias.or.jp/books/pdf/201403_TENBO_NISHIJIMA.pdf

JISK0557:1998 用水・排水の試験に用いる水, <https://www.kikakurui.com/k0/K0557-1998-01.html> (2021/12 現在)

日本規格協会. JIS ハンドブック 環境測定II(水質). 一般財団法人日本規格協会, 2013, ISBN978-4-542-18164-9.

農林水産省, (2020): 「畜産経営に起因する苦情発生状況」, 令和 2 年

https://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/pdf/kujyou_R1.pdf

農林水産消費安全技術センター, “肥料等試験法(2019)”,

http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2019.html (2021/12 現在)

桧垣繁光 監修, (1979): 「畜産公害対策全書 昭和 54 年度版」, (株)鶏卵肉情報センター, 昭和 54 年(1979 年), p. 20-21.

古川憲治,(2008):「バイオガス化プラント排水中の高濃度アンモニアの MAP-ANAMMOX ハイブリッド処理技術の開発」, 廃棄物処理等科学研究費補助金総合研究報告書, 2008, 112p.

三好康彦, (2009): 「汚水・排水処理-基礎から現場まで-. オーム社」, 2009, 290p, ISBN 978-4-274-20750-1.

森田琢磨. 新版 畜産学 第2版. 文永堂出版株式会社, 1999, p. 409-415, ISBN 4-8300-4092-0 C 3061.

山下麗, 田中厚資, 高田秀重, (2016):「海洋生態系におけるプラスチックの動態と生物への影響」, 水環境学会誌, 66(1), pp.51-68. .DOI https://doi.org/10.18960/seitai.66.1_51

謝 辞

本研究の推進および博士論文の作成にあたり、多大なるご指導をいただきました宇都宮 大学工学研究科、酒井 保蔵准教授に心から感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本博士論文の作成にあたり、多くのご助言を賜りました、加藤 紀弘教授、飯村 兼一教授、大庭 亨教授、佐藤 正秀教授、尾崎 功一教授、吉原 佐知雄准教授に深く感謝いたします。また、本研究の推進にご助力くださった同大学の卒業生および在学生の皆様に深く感謝申し上げます。

所属する小野田化学工業株式会社の上司である戸田 雅也様、合田 卓様、美濃和 信孝様をはじめ、共同研究者である太平洋セメント株式会社 中央研究所 明戸 剛様には、多くの有益な議論をさせていただきました。深く感謝申し上げます。また、本研究の推進に対し理解を示していただき協力してくださった技術研究所の方々をはじめ、全ての関係社員の方々に御礼申し上げます。

最後に、最大の理解者であり、常に心の支えとなってくれた家族に心から感謝いたします。

2022 年 3 月 小野寺 利仁