

# 廃乾電池滓を原料とする複合セラミックス製水処理材の性能評価

三津橋浩行, 佐々木雄真, 高橋 徹, 野村 隆文,  
赤澤 敏之, 笠井 靖弘\*, 川名 廣満\*, 一條 潔\*\*

## Evaluation for Water-Treatment of the Composite Ceramics Made of the Calcined Residues of Used Dry Batteries.

Hiroyuki MITSUHASHI, Takema SASAKI, Touru TAKAHASHI, Takafumi NOMURA,  
Toshiyuki AKAZAWA, Yasuhiro KASAI\*, Hiromitsu KAWANA\*, Kiyoshi ICHIJO\*\*

キーワード：廃乾電池，複合セラミックス，微生物固定化担体，水処理材，硝化

### 1. はじめに

道内北見市の野村興産(株)イトムカ鋳業所では全国から年間17,000tの廃乾電池を回収・リサイクルし，亜鉛焙焼物IZC (Itomuka Zinc Calcine)を生産している。このIZCは亜鉛のほかマンガン，鉄，カルシウム等の微生物代謝に必要な微量元素を含有しており，排水の生物処理における水処理材への有効利用が考えられる。

一方，地下水や内湾等の硝酸性窒素汚染や富栄養化を防止するため，生活・産業排水中の窒素化合物を排水処理により除去する必要がある。主に図1.1に示す生物処理法により処

理されるが，硝化工程では硝化菌の増殖速度が低く系外へ流出し易いため，処理効率を向上させるために微生物を固定化する水処理材が必要となっている。

このような背景から本研究では，IZCを主原料とする複合セラミックス製水処理材を硝化工程における微生物固定化担体として用いて硝化試験を行い，硝化性能および微生物固定化効果を評価した。さらに，IZCが亜鉛(Zn)，マンガン(Mn)を含有することから，担体からの溶出濃度および剥離量を測定し，安全性および耐久性を検討した。

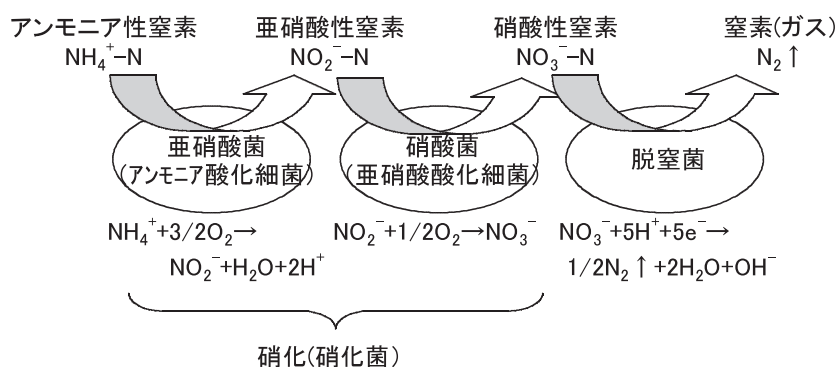


図1.1 生物処理における窒素除去過程

\* 北海道農材工業株式会社

\*\* 元北海道農材工業株式会社

事業名：受託試験研究

課題名：廃乾電池滓を原料とする複合セラミックス製水処理材に関する研究

### 2. 担体試料の内容と物性

IZC担体は，これまでの研究で得た知見を基に，北海道農材工業(株)で担体機能およびコスト，強度面から組成および作製条件を検討した3種類の試料 (I-1, I-2, I-3) を用いた。

表2.1 担体試料の内容および物性

担体No	I-1	I-2	I-3	G	B	S
通称名(商品名)	IZC担体	IZC担体	IZC担体	粘土	市販品	市販品
主原料	IZC	IZC	IZC	粘土	シリカアルミナ	シリカ
形状	中空円筒	中空円筒	中空円筒	中空円筒	サドル型	中空円筒
焼成温度	℃	1150	1150	900→1150	900	—
気孔率	%	58.2	53.9	58.7	27.6	48.2
長さ(外径)	mm	16	14	15	15	32*
幅(内径)	mm	8	8	9	8	19*
高さ	mm	16	14	17	17	16*
かさ比重	g/cm <sup>3</sup>	2.1	2.3	2.0	1.9	1.3
耐久性試験における質量減少率	%	0.65	0.55	0.65	—	0.11

\*B(バイオキャリア)の長さ、幅、高さは投影面での値



中空円筒 サドル型

図2.1 担体試料の形状

比較試料として市販品2種(B, S)および粘土をIZC担体と同形状に作製した試料(G)の計3種を用いた。市販品B(岩尾磁器工業社製バイオキャリア)は汚水処理, 河川浄化, 活魚水槽浄水化等で実績のある微生物固定化担体であり, また市販品S(SCHOTT社製シポラックス)は硝化菌用の微生物担体で観賞魚水槽水のアンモニア処理に用いられている。

担体試料の物性一覧を表2.1に示す。形状は市販品Bを除き中空円筒であり, 外径等のサイズもほぼ同じである。市販品Bはサドル型と呼ばれ, 充填時の空隙率が高く汚泥による目詰まりが少ない形状である。図2.1に中空円筒であるIZC担体およびサドル型の市販品Bの写真を示す。

気孔率は粘土Gが最も低く27.6%, 市販品Sの70%が最も高い。IZC担体3種は53.9~58.7%であり, I-2が僅かに低いが市販品Bの48.2%より高い。

耐久性試験は, pH=2に調製した硝酸水溶液中に浸漬した試料に超音波(35kHz, 320W, 15min)を照射し, 溶解あるいは剥離による試料の質量減少率を測定する試験である。いずれの試料も質量減少率が1%以下であったが, 市販品2種と比較してIZC担体3種が高い。

### 3. 試験方法

#### 3.1 試験装置

硝化試験は図3.1に示す試験装置を用い, 担体試料6点に加え, 担体を用いない「担体なし」の計7点で行った。担体試料は, 試験容器内に設置した試料充填槽に, 表3.1に示した量を充填した。この充填量は, 担体の細孔容積を除く見かけの容積が, 試験容器有効容積(2L)の容積比1/10で同等になるように設定した。市販品Bは同容積での充填が困難であったため, 試料充填槽に投入可能な最大量を充填した。

#### 3.2 試験内容

##### 3.2.1 硝化性能評価

担体充填後, 表3.2に示した組成のアンモニア性窒素含有無機人工排水(以下, 無機人工排水)で試験容器を満たし, 下水処理場にて採取した活性汚泥を加えて室温, 連続ばっ気下で2週間培養後, 無機人工排水を流量20ml/hで2週間通水し, さらに80ml/hで2週間通水して馴致した。

馴致後, 無機人工排水を室温(18-25℃)下で通水量320ml/h, 水理的滞留時間6h, アンモニア性窒素負荷16mg-N/h/Lで硝化試験を行った。試験期間中に処理水を適宜採取してアンモニア性窒素(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), 亜硝酸性窒素(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N)および硝酸性窒素(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)を比色法により測定し, 硝化率を算出して硝化性能を評価した。

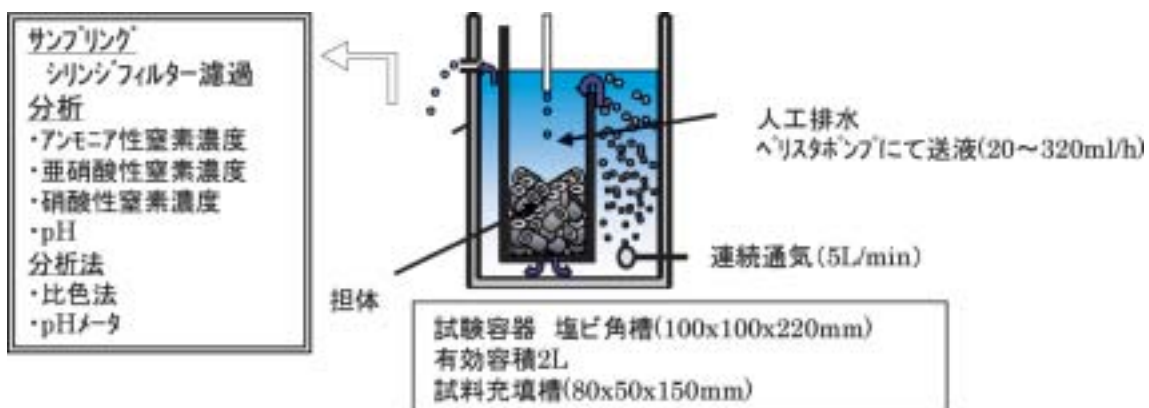


図3.1 試験装置

表3.1 担体試料の硝化試験における充填量

担体No		I-1	I-2	I-3	G	B	S
硝化試験における充填量	cm <sup>3</sup>	209	200	208	198	154**	200
	g	439	460	417	377	200	180
	個	105	110	100	100	60	130

\*\*B (バイオフィリア) の充填量試料充填槽に充填可能な最大量

表3.2 アンモニア性窒素含有無機人工排水<sup>5)</sup>

アンモニア性窒素源	塩化アンモニウム	mg/L	382
pH緩衝剤	リン酸2水素カリウム	mg/L	70
微量金属塩	硫酸マグネシウム7水塩	mg/L	15
	塩化カルシウム2水塩	mg/L	15
	塩化ナトリウム	mg/L	25
	塩化カリウム	mg/L	50
アルカリ度調整	炭酸水素ナトリウム	mg/L	1500
アンモニア性窒素濃度 (計算値)		mg N/L	99
無機人工排水		pH	8.0

### 3.2.2 微生物固定化効果の調査

担体表面あるいは内部への微生物固定化効果を調査するために、硝化性能評価後の担体を無機人工排水で流水洗浄して表面上の微生物を含む汚泥の多くを除去した。この担体を新たに準備した試験容器に移して無機人工排水で試験容器を満たした後、直ちに無機人工排水を硝化性能評価と同条件で通水し硝化試験を行った。

### 3.2.3 溶出濃度および剥離量の調査

IZC担体の試験系において、硝化性能評価試験直後の排水を採取して亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)濃度をICP-AESにより分析し溶出濃度を測定した。また、IZC担体の試験系において、硝化性能評価試験後に試験容器の汚泥を含む沈殿物を全量回収し、濾別・水洗後に600℃、1hで強熱して得た残留物を測定し、担体からの剥離量とした。

## 4. 試験結果

### 4.1 硝化性能評価

原水のアンモニア性窒素から亜硝酸性窒素および硝酸性窒素まで硝化した割合を硝化率として下式により求め、経過日数に対する硝化率を図4.1に示した。

硝化率の算出式

$$\text{硝化率 (\%)} = \frac{\text{NO}_2^- - \text{N}_{\text{out}} + \text{NO}_3^- - \text{N}_{\text{out}}}{\text{NH}_4^+ - \text{N}_{\text{in}}} \times 100$$

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N<sub>out</sub> : 出口排水の亜硝酸性窒素濃度 (mgN/L)

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N<sub>out</sub> : 出口排水の硝酸性窒素濃度 (mgN/L)

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N<sub>in</sub> : 原水のアンモニア性窒素濃度 (mgN/L)

いずれの試験系においても経日により硝化率が上昇し、担体なしで50%程度の硝化率に対し、全ての担体で70%以上の硝化率を示した。IZC担体は市販品Bと比較して同等以上の

硝化率であり、特にIZC担体I-2および市販品Sでは硝化率90%以上の硝化性能を示していた。

IZC担体3種類で硝化性能の差が見られた。表2.1に示すように気孔率、形状、大きさ等のマクロでの物理的性状に大きな違いはないが、混練方法および焼成方法等の作製条件が異なっており、表面上のミクロな物理的性状や構造または化学的性質が異なっている可能性がある。今後、表面性状の解析を行い、作製条件との関係および硝化性能への影響を検討する必要がある。

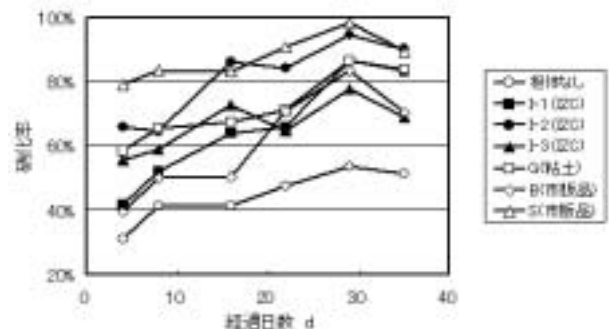


図4.1 硝化率の経日変化 (馴致後担体)

### 4.2 微生物固定化効果

無機人工排水で表面を洗浄し、微生物を含む多くの汚泥を取り除いたIZC担体1種類(I-2)、市販品BおよびS、粘土担体Gを用いて新たに硝化試験を行い、硝化率の経日変化を図4.2に示した。

いずれの担体も速やかに硝化率が上昇している。担体内部あるいは表面上に強固に付着固定化した微生物により硝化が進行したと考えられる。排水処理では流量変動により汚泥が剥離して流出する場合があります。実用上、担体には微生物を含む汚泥を付着させるだけでなく、固定化することが必要である。いずれの担体も微生物固定化効果が確認され、担体試料間では硝化性能評価での試験結果と同様に粘土担体GよりもIZC担体I-2および市販品Sが高い硝化率を示した。

### 4.3 溶出濃度

IZC担体を用いた3槽について、硝化性能試験直後に排水中のマンガン(Mn)および亜鉛(Zn)濃度を測定し、図4.3に示した。

硝化性能評価試験後のマンガン濃度は0.01~0.03mg/L、

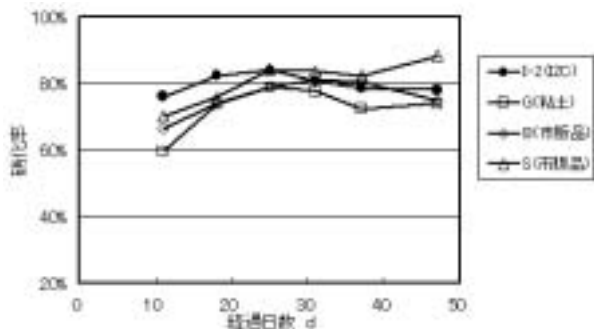


図4.2 硝化率の経日変化(洗浄後担体)

亜鉛濃度は0.07～0.24mg/Lであった。水質汚濁防止法における生活環境に係る排水基準は溶解性マンガン10mg/L、亜鉛5mg/Lであり、IZC担体からの溶出による排水中濃度はマンガンが基準値の1/200以下、亜鉛が1/20以下であった。硝化性能評価試験期間中のpHは7.5～8.5で推移しており、中性領域下でマンガンおよび亜鉛の溶出が低いことが確認された。

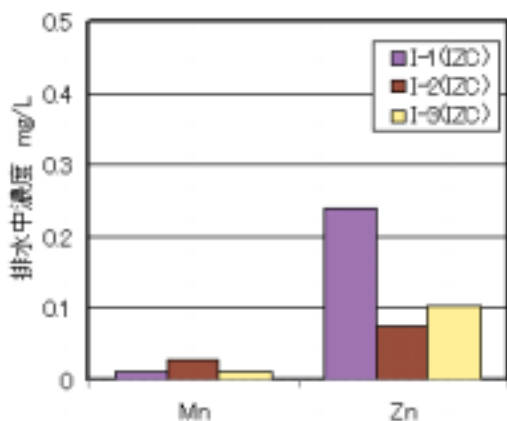


図4.3 排水中のMn,Zn濃度

#### 4.4 担体剥離量

IZC担体を用いた3槽において、培養期間および硝化性能評価試験期間を含む100日間で黒色粉状沈殿が見られた。これは担体からの剥離物であり、沈殿物を全量回収して濾別し、数回の水洗後に強熱して残留物を測定し、結果を図4.4に示した。

I-1の100mgに対し、I-2およびI-3では約190mgの残留物が測定された。剥離に影響すると考えられる通水量や通気量等の試験条件は同一であり、試験期間中のpH変化も同様であったことから、この差は担体の物理的強度が影響したと思われる。また、この量はIZC充填量の0.04～0.05%とわずかであるが、黒色であり、目視確認が容易であることおよび表面積の増加による金属溶出への影響が懸念されることから、今後、実用性をより向上させるべく剥離しにくい担体作製条件を検討する必要がある。

件を検討する必要がある。

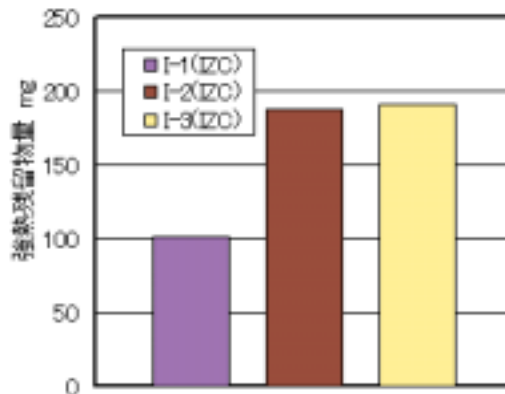


図4.4 沈殿物の強熱残留物量

#### 5. まとめ

各種製造条件で試作したIZC担体を用い、硝化性能および微生物固定化効果の確認を行った。さらに、安全性、耐久性の調査を行い、以下の結果を得た。

- ・培養により微生物を含む汚泥が付着した担体を用いた硝化試験において、IZC担体は市販品と同等以上の硝化性能を有することが確認された。
- ・担体表面上の汚泥除去後も良好な硝化性能を示し、微生物固定化効果が確認された。
- ・IZC担体試料3種類では硝化性能に差があり、さらに最適化に向けて、原因の解析と担体作製条件の検討が必要である。
- ・試験条件（水理的滞留時間6h、pH=7.5～8.5）下において排水中のマンガン濃度は排水基準値の1/200以下、亜鉛濃度は1/20以下であり、試作したIZC担体の溶出濃度は基準値を下回っていた。
- ・試験期間100日間で、IZC担体から充填量の0.04～0.05%が剥離した。その量はわずかであるが黒色粉状物として沈殿することから、実用性をより向上させるため、強度面において検討が必要である。

以上のように、IZC担体試作品は硝化工程において微生物固定化に用いる水処理材として適用可能であることを確認した。適用条件として処理水のpHが中性であることが必要であるが、処理槽に対する容積比1/10の充填量でアンモニア性窒素負荷16mg-N/h/Lの高負荷でも硝化が可能であった。一方で、実用性をより向上させるために、作製条件の最適化と強度増加に関し、さらに検討が必要であった。

## 引用文献

- 1) 環境省水環境部地下水・地盤環境室監修：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き，公害研究対策センター，359PP.，(2002)
- 2) 須藤隆一ほか編著：水処理バイオ入門，産業用水調査会，227PP.，(1994)
- 3) 須藤隆一ほか編著：微生物固定化法による排水処理，産業用水調査会，284PP.，(1993)
- 4) 赤澤敏之ほか：廃乾電池焙焼残渣粉末を用いた多孔性セラミックスの材料設計 - 微生物利用多孔性セラミックスの作製と評価 - ，北海道立工業試験場報告，No.305，pp.79-85，(2006)
- 5) 田中淳一：高度廃水処理用担体に付着する硝化細菌群の解明，塗料の研究，No.139，pp.2-10，(2002)