

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-351306

(P2004-351306A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO2F 3/10	CO2F 3/10	4D003
BO1J 39/02	BO1J 39/02	4D024
CO2F 1/28	CO2F 1/28	4D025
CO2F 1/42	CO2F 1/42	4D040
CO2F 3/34	CO2F 3/34	1O1D

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-151308 (P2003-151308)	(71) 出願人	000173809 財団法人電力中央研究所 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
(22) 出願日	平成15年5月28日 (2003.5.28)	(74) 代理人	100068618 弁理士 粂 経夫
		(74) 代理人	100093193 弁理士 中村 壽夫
		(74) 代理人	100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
		(72) 発明者	本田 晴朗 千葉県我孫子市我孫子1646 財団法人 電力中央研究所 我孫子研究所内
		Fターム(参考)	4D003 AA01 EA14 EA23 EA24 EA38 FA10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付着生物殻を有効活用した水質浄化材

(57) 【要約】

【課題】 発電所廃棄物であるイガイ類、フジツボ類などの付着生物殻を、水質浄化材として有効活用する。

【解決手段】 発電所廃棄物である付着生物殻を、水質浄化用の接触材（濾材、微生物担体）、リン、窒素などの吸着材として有効活用することを特徴とする。また、リン、窒素を吸着した付着生物殻を肥料として、さらに活用する資源リサイクル型の廃棄物有効利用技術である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ムラサキイガイなどのイガイ類貝殻、アカフジツボなどのフジツボ類殻などの付着生物殻を用いることを特徴とする水質浄化材。

【請求項 2】

ムラサキイガイなどのイガイ類、アカフジツボなどのフジツボ類などの付着生物より貝肉を除去し、得られたこれらの付着生物殻を水洗、乾燥し、所要の大きさに破碎し、必要に応じて焼成することからなる水質浄化材の製造方法。

【請求項 3】

付着生物殻を主成分とし、これに粘土等のセラミック材料を加えて焼成してなるセラミックス水質浄化材。 10

【請求項 4】

付着生物殻を原料としたイオン交換材。

【請求項 5】

栄養塩を吸着せしめた付着生物殻を原料とした肥料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発電所の冷却水路等で捕集されるイガイ類、フジツボ類などの付着生物殻を活用した水質浄化材、その製法並びにその用途に関するものである。 20

【0002】

【従来の技術】

内湾、湖沼、ダム湖などの富栄養化を防ぐためには、流入する河川・水路などを通じての栄養塩の負荷削減が必要である。しかし、窒素、リンを除去する三次処理はコストがかかる。また、窒素については生物学的硝化脱窒反応により除去可能であるが、リンについては物理化学的方法に依存しているのが現状である。富栄養化を防ぐためには、排出源における排水処理が極めて重要となっており、経済的で取り扱いの簡単な水質浄化材の開発が望まれている。

【0003】

一方、発電所冷却水路系に付着、増殖するムラサキイガイやフジツボは、冷却機能等を低下させるため、定期的に除去される。除去されたこれらの付着生物は、焼却あるいは埋め立て処分されている。しかし、処分場不足や堆積した場合の悪臭発生などの問題があり、有効利用策の開発が急務とされている。 30

【0004】

有効利用策として、殻のセメント原料への使用が一部で行われている。また、貝肉については、コンポスト化が試みられているが、悪臭発生などにより地元を受け入れられない場合もある。

近年になって、ムラサキイガイの肉部を利用した配合飼料（特許文献1）、またタンパク質分解酵素を用いた貝の軟体部を分離取得し殻と分ける方法が開発されたが（特願2002-130881参照）、貝殻の水質浄化材への有効利用に関しては検討例がない。 40

【0005】

【特許文献1】

特開平11-28061号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来、発電所廃棄物とされるムラサキイガイ貝殻やフジツボ殻を活用した水質浄化材の開発を目的とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者は、付着生物殻の有効活用ならびに処理について種 50

々検討した結果、ムラサキイガイなどのイガイ類貝殻、アカフジツボなどのフジツボ類殻などの付着生物殻が水質浄化用の接触材（濾材、微生物担体）への利用はもとより、リンなどの吸着材として有効活用できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

【発明の実施の形態】

発電所冷却水路では、年間を通して周辺海域より数度高い温度の海水が流れている。このため、これを適水温とするムラサキイガイ、ミドリイガイ、フジツボなどの付着生物が多数生息、繁殖する。発電所としてはこれらの処理が必要となる。

本発明者は、付着生物殻が主として炭酸カルシウムからなることに着目し、これらの有効活用ならびに処理法について種々検討した結果、水質浄化用の接触材への利用、アルカリ供給材、リン酸態リンの吸着材としての活用、栄養塩吸着後の殻の肥料化等により付着生物殻の有効活用、減容化が図れること、さらには、アンモニア態窒素などの吸着材（イオン交換材）としても活用できることを見出した。以下、ムラサキイガイを例に記述するが、他の付着生物殻も同様に活用できる。

10

【0009】

[貝殻の調製]

本発明の接触材、吸着材等に使用するための付着生物殻としては、特に限定されないが、年間を通して同じ温度条件下で生育する発電所冷却水路での付着生物の殻が好ましい。付着生物としてのムラサキイガイは、1cm以下の小さなものから10cm以上のものが一回の冷却水路の清掃の際に除去される。このようなムラサキイガイから貝肉を除去して使用する。貝肉の除去は、熱湯によって貝を開かせるか、または、貝殻を一部破碎した後、

20

パイン等の蛋白分解酵素を用いて、貝肉の一部若しくは全部を分解し、水洗、篩分け等によって貝肉を除去する。貝殻は、小さなものはそのまま、大きなものは適当な大きさに破碎して、目的に応じて粒度を調整して使用に供する。貝殻は、目的に応じて焼成処理する。焼成は、貝殻の破碎前または後のいずれでもよく、電気炉やオイルバーナー方式などの通常の焼成炉等で焼成してよい。焼成温度は、特に限定されないが、ダイオキシンの発生等を考慮して800以上の温度が望ましく、好ましくは800～900付近である。

【0010】

[接触材（水質浄化材）]

付着生物殻は、養魚用の循環濾過水の浄化や生活排水浄化等の接触材として適用できる。一例として、循環濾過養魚への活用について述べる。循環濾過飼育では魚の排泄物であるアンモニアを微生物の働きにより、亜硝酸経由で低魚毒性の硝酸に酸化する。この作用では、水中のアルカリを消費するため、飼育水中のpHが低下する。飼育水のpHが6以下になるとアンモニアの酸化率が著しく低下する。このため、炭酸水素ナトリウム等を加え、pHを7程度に保つ必要がある。

30

【0011】

ムラサキイガイ殻を飼育水との接触材に用いると、アンモニア酸化微生物がほとんど棲息しない状態からアンモニア酸化菌が十分繁殖し、初期濃度50mg/Lのアンモニアが水中から消滅するまでの約60日間、水のpHは7.5から7.9に保たれた。一方、従来のプラスチック濾材を用いた場合には、炭酸水素ナトリウムの添加が必要であった。ムラサキイガイ殻は、焼成または未焼成で、採取時に破碎された状態のもの、更に砕いたもののいずれも同様の結果を示し、どちらでも使用できることが認められた。好ましくは未焼成で使用される。

40

【0012】

ムラサキイガイ殻はプラスチック濾材よりアンモニア酸化細菌の繁殖に適しており、新たにセットした水槽において、プラスチック濾材より速くアンモニアの減少が起こる。

ムラサキイガイ殻は、新たに構築した循環路養魚システム（特公平755116号公報、特許第2035885号公報）の濾材として活用できる。処理すべき循環水量および濾過槽の規模に応じて貝殻の破碎粒度を選択するとよい。

50

【0013】

例えば、ムラサキイガイ殻を循環濾過飼育の接触材として用い、1日あたりのアンモニア負荷量を4ないし5mg/Lとした場合、約60日後には殻重量は30から40%減少した。したがって、付着生物殻をアンモニアの酸化に接触材として用いると、水中へのアルカリ供給源となるとともに、殻の減容処理ができる。そのため、付着生物殻を河川浄化などに用いた場合、貝殻のカルシウム成分はもと来た海へ帰ることとなり、海棲生物の環境保持にも好ましい結果を与えるものと考えられる。

【0014】

[リン吸着]

ムラサキイガイ殻はそのまま無処理（未焼成）でも、リン酸態リンを吸着する性質があることを見出した。処理・未処理のいずれの場合でも、リン吸着能は殻の粒度を小さくするほど高く、リン酸態リン濃度10mg/L程度では粒径0.5mm未満では24時間以内に90%以上の吸着率を有する。また、0.5-1.0mm粒度では24時間以内に50%の吸着率を示し、48時間では吸着率65%を示す。さらに、1週間（168時間）での吸着率は85-90%となる。1.0mm以上10.0mm未満の粒度では24時間で約40%の吸着率である。使用目的によって粒度を選択する。

【0015】

ムラサキイガイ殻のリン酸態リン吸着能は、熱処理することにより吸着能が高くなる。100から200程度の熱処理では、未処理の殻と吸着能は変わらない。400から600の熱処理は、処理水中のリン酸態リン濃度を高める場合もあり、好ましくない。800から900で1時間処理（焼成）すると、貝殻の形状のもので、100mg/L濃度のリン酸態リンに対し、24時間以内に90%以上の吸着能を有するようになる。この熱処理の場合には貝肉が存在しても差し支えない。

【0016】

取り扱いの観点から、ムラサキイガイ殻を適当な大きさに破碎し、これに粘土等のセラミック材料を加えて混合・造粒し、乾燥後、焼成してセラミックスとすると扱いやすく、便利である。殻の破碎粒の大きさは特に限定されないが、粘土との混合性、成形性などの点で0.5mm未満の粒度が好ましい。粘土との混合比は、ムラサキイガイ殻細粉の量を50から60%とするとよい。これよりムラサキイガイ殻が多いと保形性が悪くなり、使用時に破損することがある。焼成時間は800から900で3時間程度がよい。焼成後は炉中で常温まで冷やす。その後は、密閉容器に保存するか、直ちに淡水（蒸留水が望ましいが、水道水でも可）に浸漬し、その後、自然乾燥すると、強度が保たれ、崩れにくくなる。このセラミックス貝殻のリン酸態リン吸着能は、焼成した貝殻と変わらない。セラミックス貝殻の大きさは、特に限定されないが通常粒径5~10mm前後とするとよく、5cm以下であれば実用上問題なく使用できる。形状は、通常粒状とするが、目的に応じてレンガ（煉瓦）状など種々の形状としてもよい。

【0017】

リン酸態リンの吸着処理に用いたムラサキイガイ殻は、リンおよびカルシウム肥料としてさらに活用できる。我が国は、リン鉱石資源を有せず、リン肥料は輸入に頼っているのが現状である。本発明によれば、水質浄化材のみならず肥料として、リン酸態リンを吸着したムラサキイガイ殻を有効利用できる。

【0018】

[イオン交換]

未処理および800で処理したムラサキイガイ殻は、アンモニア態窒素に対して吸着能を有しない。しかし、ごく少量のリン酸態リンを添加すると、800で処理した殻はアンモニア態窒素を吸着する。この現象は、カルシウムイオンとのイオン交換によって吸着されるものと推測される。同様に、リン酸態リンを吸着したムラサキイガイ殻はカルシウムイオンとの交換でカドミウム、水銀、鉛などの金属イオンを吸着することが期待できる。

このイオン交換能は、800の焼成温度の殻に限定されることなく、800以上の温

度で焼成した貝殻に同様の効果が得られる。

イオン交換によりアンモニア態窒素を吸着したムラサキイガイ殻も肥料として緑・農地へ有効利用できる。

【0019】

【実施例】

以下、実験例に基づき本発明を説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0020】

実験例1

ムラサキイガイ殻を接触材として用いた実験例を示す。新たに準備し、アンモニア酸化細菌の生息していない状態の容量10Lの水槽に、アンモニア態窒素濃度50mg/Lとなるように塩化アンモニウムを入れ、小型の濾過槽に各々100mLのプラスチック製濾材、無処理のムラサキイガイ殻碎片を入れ、循環濾過方式で実験を行った。

ムラサキイガイ殻では実験開始後20日でアンモニア濃度の低下が見られるようになり、61日目には0mg/Lとなった。一方、プラスチック濾材(EC濾材)では、アンモニアの酸化がなかなか進まず、77日で約50%となった。この間、プラスチック濾材区のpHは6まで低下し、pH維持のため炭酸水素ナトリウムを4g添加した。一方、ムラサキイガイ殻区のpHは7.5から7.9に保たれた。なお、濾材を入れなかったプランク区でも、水槽壁などにアンモニア酸化細菌が繁殖し、アンモニア濃度の低下が見られた。結果を図1に示す。

【0021】

実験例2

容量200mLの三角フラスコに濃度2mg/Lのリン酸態リン溶液を100mL、粒径0.5mm未満の無処理のムラサキイガイ殻を10g入れ、65rpmで振盪した。その結果、図2に示したように、24時間後のリン酸態リン濃度は0.1mg/Lとなった。

【0022】

実験例3

容量200mLの三角フラスコに濃度2mg/Lのリン酸態リン溶液を100mL入れ、ここに、熱処理をした粒径0.5から1mmのムラサキイガイ殻10g、対照として同一粒径の無処理の殻10gを入れ、65rpmで振盪した。結果は図3に示すとおりであった。すなわち、400および600で処理した殻はリンを吸着せず、時にはリン濃度が初期値より増加した。100、200処理と無処理の殻ではリン吸着に差が認められず、24時間後の吸着率は50%であった。また、800で処理した殻のリン酸吸着率は91%であった。

【0023】

実験例4

実験例2、3と同様にして、800で処理した貝殻片の大きさ別(0.5-1.0mm、1.0-10.0mm、10.0mm以上)のリン吸着能について調べた結果、図4に示したとおり、大きさによる吸着率の差は認められなかった。すなわち、800で処理すれば、貝殻の大きさのままで吸着材として利用できる。

【0024】

実験例5

粒径0.5mm未満のムラサキイガイ殻細粉と粘土(60:40)を混ぜ造粒し、乾燥後に焼成して作製したセラミックス(粒径約5mm)のリン吸着能について調べた。実験方法は実験2、3、4と同様とし、10gのセラミックスを三角フラスコに入れ、初期濃度を4mg/Lとした。結果を図5に示した。14時間後のリン酸態リン濃度は1.5mg/Lであり、24時間後には0.17mg/Lとなり、吸着率は96%となった。

【0025】

実験例6

容量200mLの三角フラスコに濃度12mg/Lのアンモニア態窒素溶液100mLを

10

20

30

40

50

入れ、ここに、800 で熱処理した粒径0.5 - 1.0 mmのムラサキイガイ殻10 gを入れ、アンモニアの吸着について検討した。その結果、図6に示したように192時間後まで、アンモニアの減少は起こらなかった。

そこで、155 µg / L濃度のリン酸態リン溶液0.2 mLを加えた。リン酸態リン溶液添加24時間後には、アンモニアの減少が認められるようになり、48時間後(288時間)には75%のアンモニア態窒素が吸着された(図6参照)。なお、ブランクは熱処理しない粒径0.5 - 1.0 mmのムラサキイガイ殻を同量用いて同様に行った。

【0026】

実験例7

リン酸態リン濃度と800 で処理した粒径0.5 - 1.0 mmのムラサキイガイ殻の単位重量当たりのリン吸着量について調べた。図7に示したようにリン酸濃度の増加とともにリン吸着量も増加し、96 mg / Lでは0.85 mg / gの吸着量となった。これらの値、関係を用いれば、肥料成分の含有量が算出できる。

10

【0027】

【発明の効果】

本発明は、以上説明したように、これまで発電所廃棄物として取り扱われていた付着生物殻を、接触材、リン吸着材、イオン交換材などの水質浄化材として活用できる。また、リン酸態リンやアンモニア態窒素を吸着した付着生物殻は、リン、窒素、カルシウム肥料として有効活用できる。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】濾材とアンモニア酸化能との関係を示すグラフである。

【図2】ムラサキイガイ殻のリン吸着能を示すグラフである。

【図3】熱処理したムラサキイガイ殻のリン吸着能を示すグラフである。

【図4】熱処理したムラサキイガイ殻の粒径とリン吸着能との関係を示すグラフである。

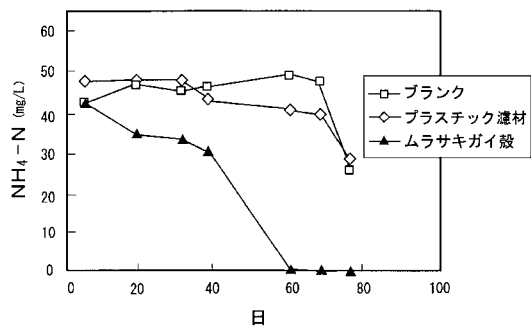
【図5】ムラサキイガイ殻セラミックのリン吸着能を示すグラフである。

【図6】ムラサキイガイ殻のアンモニア吸着能に及ぼすリン添加効果を示すグラフである。

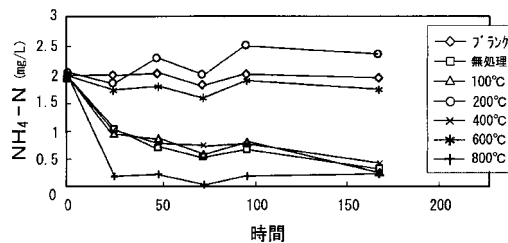
。

【図7】リン濃度とムラサキイガイ殻の単位重量当たりのリン吸着能の関係を示すグラフである。

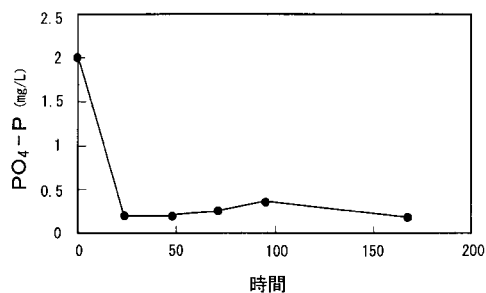
【 図 1 】



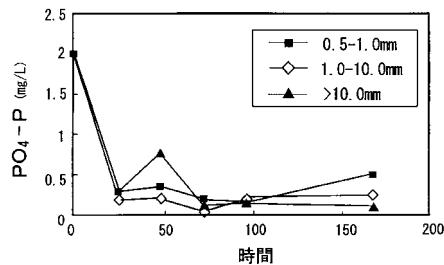
【 図 3 】



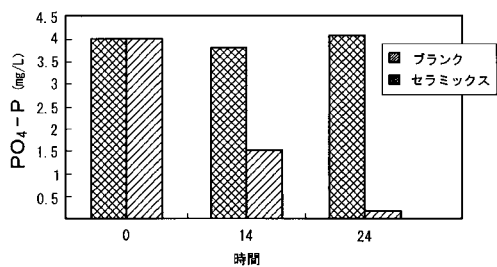
【 図 2 】



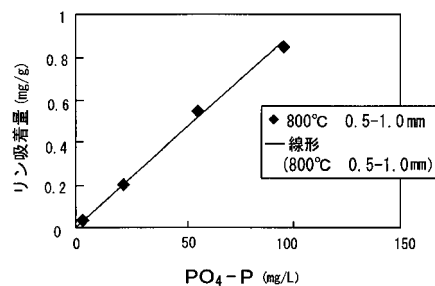
【 図 4 】



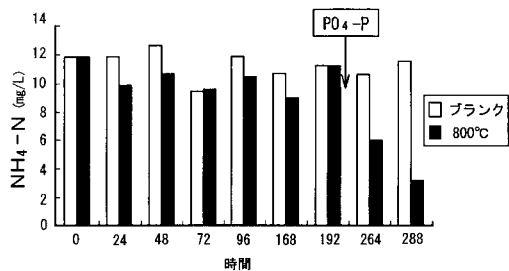
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



【手続補正書】

【提出日】平成15年7月30日(2003.7.30)

【手続補正1】

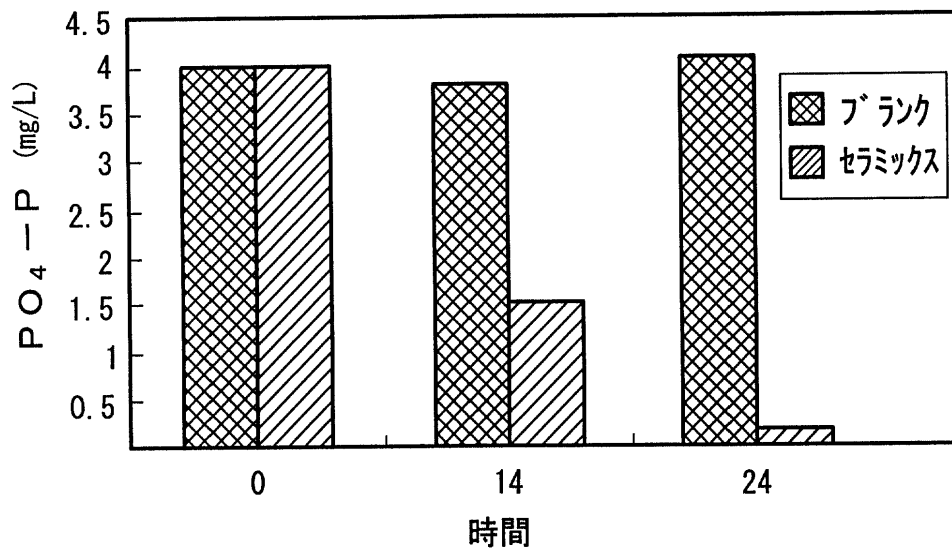
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D024 AA04 AA06 AB12 BA01 BB01 BC01
4D025 AA09 AA10 AB09 AB25 AB27 AB28 BA02 BA04 BA22
4D040 BB02 BB42 BB52 BB82