

マグネシウム化合物を用いた浮上分離技術による 植物プランクトン及び富栄養塩の除去

瀧 和夫¹・関 竜宏²・物部 長順³・加藤 耕一³

¹正会員 工博 千葉工業大学教授 工学部生命環境科学科 (〒275-8588 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)
E-mail: taki.kazuo@it-chiba.ac.jp

²学員 千葉工業大学大学院 工学研究科生命環境科学専攻 (〒275-8588 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)
E-mail: s0207079HG@it-chiba.ac.jp

³非会員 株式会社モノベエンジニアリング (〒262-0042 千葉県千葉市花見川区花島町 149 番地)
E-mail: info@monobe.co.jp

生態系保全を重視した富栄養化湖沼の水質改善のためには、異常増殖した植物プランクトンのみならず栄養塩も含めた除去が必要であり、その除去物も資源として捉えるべきである。本研究では、浮上分離技術を用いてマグネシウム化合物による植物プランクトンおよび湖水中のアンモニア性窒素、リン酸性リンの除去可能性について検討した。結果、効果的な浮上除去に至らなかったが、水酸化マグネシウムの凝集効果による固液分離ならびに原水のpHを制御することで、各pHでの $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去量の総和および除去率は 0.25mg-P/L (90%), 0.10mg-N/L (17%) と同時除去可能であった。以上より、植物プランクトンおよび栄養塩の同時処理による水質改善、リン資源回収の可能性が見出された。

Key Words : flotation process , zeta potential , blue-green algae , magnesium compound , coagulation

1. はじめに

閉鎖性湖沼において富栄養化現象による植物プランクトンの異常発生が頻発している。この藻類の異常発生の原因は都市活動、工業活動、農業活動による排水であり、酸素欠乏による魚類の斃死、景観やレクリエーション障害、悪臭・異臭味、毒性物質の産生や浄水処理障害などの利水障害を生ずるため、迅速な対応が求められる。しかし、植物プランクトンの除去だけでは異常増殖の抑制に効果を示すとも限らず、生態系保全を重視した富栄養化湖沼の水質改善のためには栄養塩除去も含めた処理が必要となる。さらに、除去・回収物を貴重な資源と捉えるべきである。

本研究では、凝集効果および栄養塩として溶解性窒素、リン除去効果を同時に有する物質であるマグネシウムを用いて浮上分離処理による植物プランクトン粒子及び湖水中のアンモニア性窒素、リン酸性リンの除去可能性について検討した。マグネシウムの特徴として、①高 pH 条件下において凝集の核となる水酸化マグネシウムの生成^{1)~2)}、②リン酸およびアンモニアと反応しリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 生成^{3)~4)} を併せ持つ。したがって、植物プランクトン粒子および栄養塩の同時

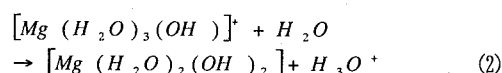
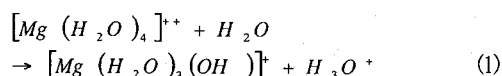
処理が期待できると共に、従来のアルミニウム系凝集剤と異なり、酸性土壌中において植物の成長阻害を生じない利点も併せ持つ。さらに、除去・回収物はリン酸、アンモニアを含有しており、リン等の有用資源の回収や肥料等として利用可能な技術である。

2. マグネシウム化合物による凝集および栄養塩除去効果

(1) 凝集核となる水酸化マグネシウムの生成

負電荷を有する微細気泡および浮遊懸濁物に対して良好な凝集効果を生じさせるためには、正電荷を有し、凝集の核となる金属水酸化物の生成が重要な要素である。

いま、マグネシウムを凝集剤として用いると、(1) および (2) 式に示す加水分解反応により正電荷を有する水酸化マグネシウムが生成することとなる¹⁾。この水酸化マグネシウムの生成は図-1 に示すように、高 pH



条件下で pH 上昇と共にマグネシウムイオン濃度は減少し、水酸化マグネシウムへと変化する。

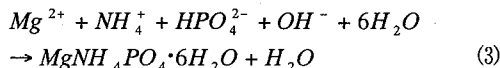
(2) 微細気泡と浮遊懸濁物の静電氣的架橋結合

浮遊懸濁物の多い湖沼水中に微細気泡を投入すると、負電荷を有する両物質間で静電的斥力による反発が生ずる。ここで、気泡と浮遊懸濁物質を効果的に付着させるためには、正電荷を有する水酸化マグネシウムによる静電氣的架橋結合が必要不可欠といえる。図-2 に微細気泡と浮遊懸濁物による静電的架橋結合の模式図を示す。

水酸化マグネシウムが気泡および浮遊懸濁物表面へ付着することによる静電的斥力＜ファン・デル・ワールス引力により両物質間の接触が容易となる。その結果、水酸化マグネシウムによる静電氣的架橋結合が形成され、この時、気泡および浮遊懸濁物のゼータ電位値が 0mV となり、最大凝集効果を示すであろう。

(3) MAP 生成による栄養塩除去効果

(3) 式に示すリン酸イオン、マグネシウムイオン及びアンモニウムイオンの反応によるリン酸マグネシウムアンモニウム（以下 MAP）生成により、水中のアンモニウム、リン酸の除去が可能である。



MAP の溶解度は一般に、pH 5～7 以上の条件下で急激に減少し、結晶が生成される。ただし、pH 9 以上では pH 上昇に伴ってリン酸マグネシウムの生成が進行することが報告されている⁵⁾。従って、中性 pH 領域においてアンモニウム性窒素、リン酸性リンの同時除去が期待できる。一方、水酸化マグネシウムが生成される高 pH 領域では藻類増殖の制限因子であるリン酸の除去効果は期待できるが、アンモニウム性窒素の除去率は低いと推測できる。

3. マグネシウム化合物を用いた浮上分離処理

植物プランクトンおよび栄養塩としてアンモニウム性窒素、リン酸の除去可能性を検討するために浮上分離処理とマグネシウム化合物を用い、室内実験により試みた。

(1) *Maeruginosa* およびカオリン懸濁液

いま、湖沼水中の浮遊懸濁物の多くを占めている植物プランクトンについて、特に、アオコを形成する代表的な藍藻類 *Microcystis aeruginosa*（以下 *Maeruginosa*）を用い、これを窒素濃度 10mg/L およびリン濃度 1mg/L となるよう調整した STANDARD METHODS 8010-IV（淡水藻

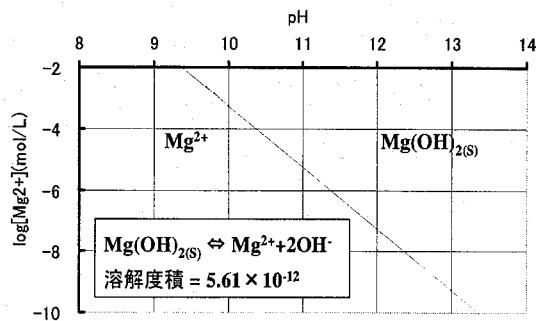


図-1 pH 変化に伴う Mg^{2+} 濃度と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の関係

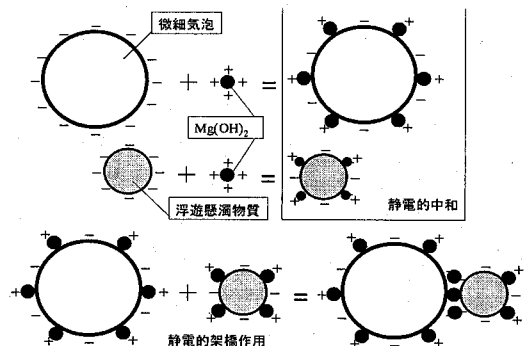


図-2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による気泡、粒子間の静電的架橋結合

類用培地)にて単種培養を行い、培養条件は 20℃～25℃、白色蛍光灯による照度 3000 Lux とした。*Maeruginosa* は湖沼内では群体を形成しているのが一般的であるが、本培養系では分散した単細胞状の *Maeruginosa* 粒子を使用した。なお、浮上分離処理効率の比較のため市販のカオリン（昭和一級）を無機物の SS 成分として用いた。

(2) 浮上分離装置および実験手順

浮上分離装置は図-3 に示す通り、浮上槽部（内径 30cm、高さ 150cm、容量 105L）と調整槽部（容量 65L）からなっている。浮上槽底部には超高速巡回方式による微細気泡発生装置（M2-SM/PVC、ナノプラネット）を取り付けてある。

Maeruginosa 懸濁液は、純水 100L 中に塩化アンモニウム 0.3g を加えた STANDARD METHODS 8010-IV 培地成分および定常期の *Maeruginosa* を添加・懸濁させ、*Chla* を 100～150 $\mu\text{g/L}$ に調整した。また、カオリン懸濁液は水道水 100L 中にカオリン粒子を懸濁させ、SS を 100mg/L に調整した。ここで、使用した水道水中の金属イオン組成を表-1 に示す。本実験での水道水は主に井戸水を処理した水であり、溶存する金属イオン濃度が高い水である。なお、水道水はカオリン懸濁液の作成にのみ使用した。

浮上分離処理の実験は懸濁液 40L を浮上槽に、また、

調整槽に 60L 入れ、凝集剤及び pH 調整剤を調整槽に添加した後、浮上槽、調整槽間で 5 分間循環させる。次に調整済み懸濁液と共に微細気泡を浮上槽内へ導入する。浮上槽の懸濁液が 100L に達した時点で微細気泡の注入を停止させ、この時を分離時刻 0 秒とした。90 分間静置させた後、処理水は図-3 の③に示す排水バルブ（底部からの高さ 14cm）から処理水を分取し、これに含まれる残留粒子量を測定することとした。本実験では凝集剤として塩化マグネシウムを用い、添加量 0g, 11.9g (30mg-Mg/L), 23.8g (60mg-Mg/L) と変化させた。また、微細気泡と共に懸濁液は流量 6L/min で浮上槽内に導入され、気体注入量は 10~30mL/min に調整した。

Maeruginosa およびカオリン除去率はそれぞれ *Chla* (抽出測定法) および SS (ガラス繊維ろ紙法) から次式より求めた。

$$R = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$M_f = (B - A) \times W \times \left\{ \frac{C}{C + D} \right\} \quad (5)$$

$$R_f = \frac{(B - A) \times W \times \left\{ \frac{C}{C + D} \right\}}{B \times W} \times 100$$

$$= \frac{M_f}{B \times W} \times 100 \quad (6)$$

ここで、R：除去率(%), M_f ：浮上物重量 (mg), R_f ：浮上除去率(%), A：90 分後の *Chla* or SS 濃度 (mg/L), B：初期 *Chla* or SS 濃度 (mg/L), C：浮上物層厚さ (mm), D：沈殿物層厚さ (mm), W：原水量 (100L) である。なお、浮上分離除去率は実験で求めた浮上槽内の浮上層および沈殿層の厚さから、(5) および (6) 式を用いて求めた。

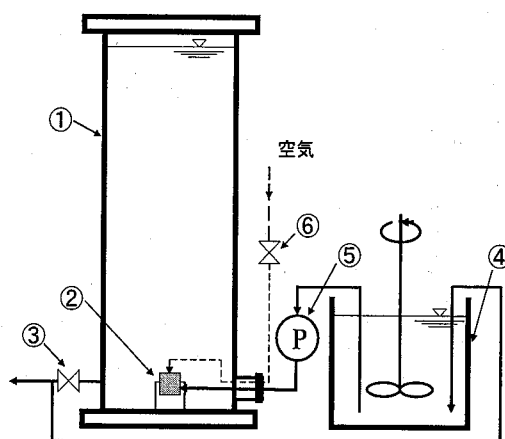
さらに、水酸化マグネシウムによる *Maeruginosa* 粒子、カオリン粒子、微細気泡の静電的特性および架橋効果の検討を行うためゼータ電位を測定した。なお、*Maeruginosa* 粒子およびカオリン粒子表面の電荷状態を顕微鏡電気泳動装置 (ZEEMOM ZC-2000, マイクロテックニチオン製) にて行った。測定手順は $MgCl_2$ 及び NaOH を添加し調整した *Maeruginosa* もしくはカオリン懸濁液をサンプルセルに注入し、セル内の静止層においてゼータ電位測定を行った。ここで、加電圧は 50V である。

4. 結果および考察

(1) 水酸化マグネシウムによる *Maeruginosa* およびカオリンの除去特性

a) *Chla* および SS 除去率

図-4 に塩化マグネシウム添加による懸濁液中のマグ



① 浮上槽 ② マイクロバブル発生装置 ③ 排水バルブ
④ 調整槽 ⑤ ポンプ ⑥ 気体調整バルブ

図-3 浮上分離装置概要

表-1 水道水中の金属イオン組成

1価陽イオン	mg/L	2価陽イオン	mg/L
Na^+	16.25	Mg^{2+}	6.67
K^+	17.90	Ca^{2+}	19.41

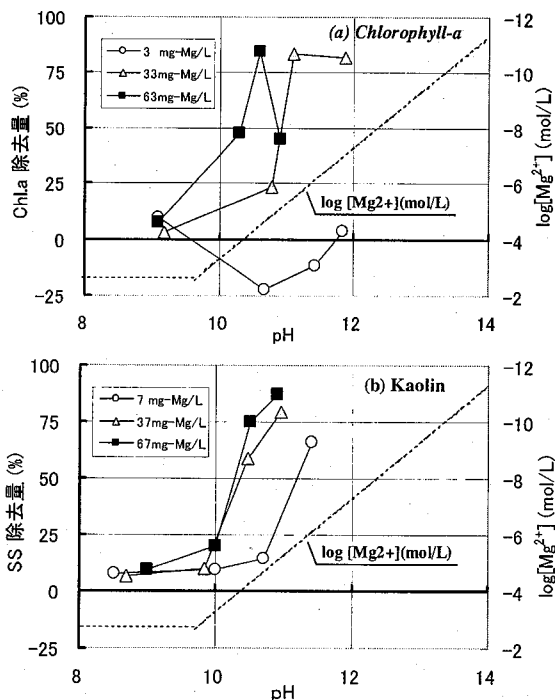


図-4 *Chla*, SS の除去率および溶存 Mg^{2+} 濃度の関係

ネシウムイオン濃度、pH 変化に伴う *Chla*, SS の除去率および溶存マグネシウムイオン濃度を示す。なお、図に示す除去率は沈殿効率も含まれている。図より塩化マグ

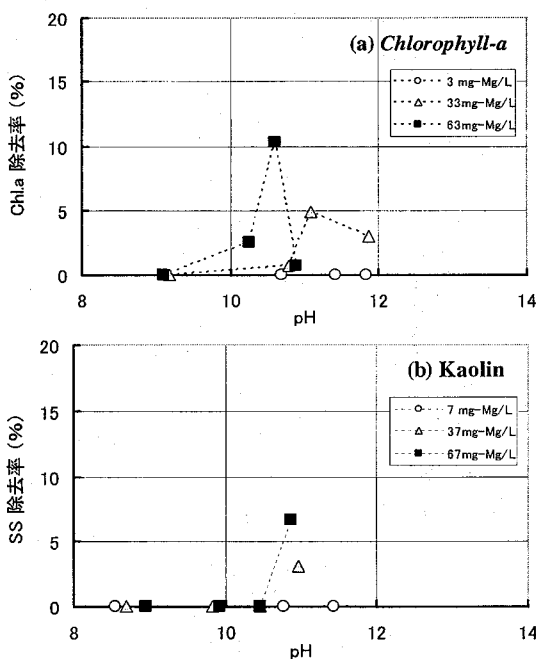


図5 ChlaおよびSSの浮上除去率

ネシウムを添加した場合、pH上昇と共にChlaおよびSS除去率は増加する傾向が認められる。Chla除去率が急激に増加したpH値はpH 10~11と、マグネシウムイオン濃度により異なったが、SS除去率はマグネシウムイオン濃度による違いはなくpH 10である。最大除去率は各マグネシウムイオン濃度において80%前後と高い除去率を示し、マグネシウムイオン濃度による違いはない。一方、3mg-Mg/LにおけるChla除去率はpH変化により大きな違いは見られず10%にも満たない。

溶存マグネシウムイオン濃度から理論的に推定した水酸化マグネシウム生成領域は、マグネシウム添加量33, 63mg-Mg/LにおいてpH 9.7以上となる。これはpH 10以上にて高い除去率を示す上記結果と一致し、水酸化マグネシウムによる固液分離は可能であることが確認できる。

b) ChlaおよびSSの浮上除去率

実験で求めた浮上槽内の浮上層および沈殿層の厚さから(5)および(6)式を用いて求めたChlaおよびSSの浮上による除去率を図-5に示す。図よりChla浮上除去率の傾向は前項で示す除去率と類似しているが、マグネシウムイオン濃度3, 33, 63mg-Mg/Lにおいて最大0%, 4.9%, 10.3%と低い。また、SS除去率についても同様にマグネシウムイオン濃度7, 37, 67mg-Mg/Lにおいて0%, 3.1%, 6.7%と低く、両物質の浮上除去率を比較するとChla除去率のほうが高い。原因として藻体およびカオリン密度の違いと考えられ、密度の小さい藻体に対して浮上分離は効果的であるといえる。しかし、前項で

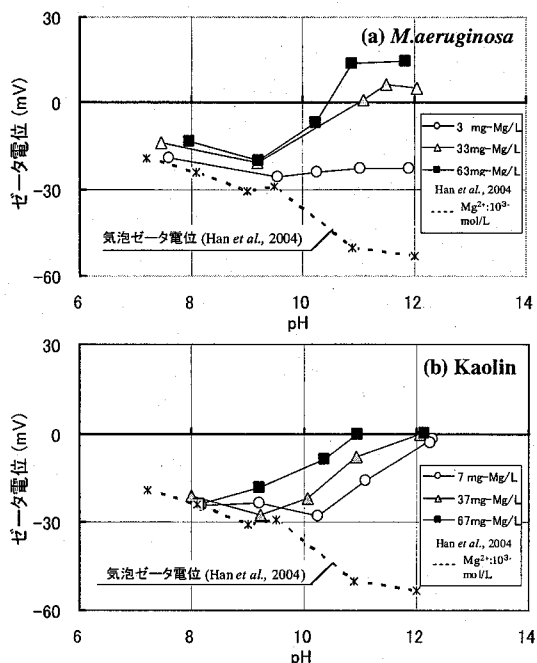


図6 MgCl₂添加量およびpH変化に伴うMaeruginosa粒子、カオリン粒子、微細気泡のゼータ電位

pH 10以上において凝集効果を示し浮遊懸濁物の固液分離が可能であったにもかかわらず、浮上による最大除去率はChla: 10.3%, SS: 6.7%と低く効果的な浮上除去に至らなかった。原因として、①本研究において、発生気泡径を均一かつ発生時の気泡径を10~40μmに制御するため、気体注入量を10~30mL/minと絞り、微細気泡による水の白濁化が起らず微細気泡発生量が少なかったこと、②Maeruginosa粒子およびカオリン粒子と微細気泡の静電的中および静電的架橋結合が不十分であることが考えられる。

従って、粒子の凝集性および微細気泡と粒子の静電的架橋効果をMaeruginosa粒子、カオリン粒子および微細気泡表面の電荷状態から検討することとする。

(2) 水酸化マグネシウムによるMaeruginosa粒子、カオリン粒子、微細気泡の静電的特性および架橋効果の検討

a) 水酸化マグネシウムによる藻体、カオリン粒子および微細気泡の静電的中の検討

図-6に塩化マグネシウム添加に伴うマグネシウムイオン濃度およびpH変化に伴うMaeruginosa粒子、カオリン粒子および微細気泡のゼータ電位を示す。微細気泡のゼータ電位としてM.Y. Han等の結果を引用した⁶⁾。図よりMaeruginosaおよびカオリン粒子のゼータ電位は塩化マグネシウムを添加した場合pH上昇に伴いゼータ電位絶対値が減少し静電的中を示した。静電的中

(等電点)を示す pH 範囲は 10.5~11 (*Maeruginosa*)、11~12 (カオリン) である。また、*Maeruginosa* (63mg-Mg/L) に関しては pH 10.5 以上においてゼータ電位値は正に増加し、一般に凝集性を示すゼータ電位範囲 $\pm 10\text{mV}$ を外れ、分散性を示した。一方、M.Y. Han 等の結果より 0.01M-NaCl 溶液中に MgCl_2 を添加した際の微細気泡のゼータ電位は、0.001mol-Mg/L (24.3mg-Mg/L) において pH の増加とともにゼータ電位は負に増加し分散性を示した。

Maeruginosa、カオリン表面は水酸化マグネシウムが付着可能であるのに対して、微細気泡表面は水酸化マグネシウムの付着が不十分である。

b) 藻体およびカオリン粒子と微細気泡の静電的架橋効率の検討

微細気泡と粒子の付着効率率は①気泡および粒子ゼータ電位絶対値が共に低い、②気泡もしくは粒子ゼータ電位のどちらか一方が 0mV 付近である場合に高いとされている⁷⁻⁹⁾。従って、両物質のゼータ電位積が 0mV² 付近において接触効率が高いこととなる。図-7 に *Chla* 及び SS 浮上除去率と *Maeruginosa* およびカオリン粒子ゼータ電位と M.Y. Han 等の 0.001mol-Mg/L (24.3mg-Mg/L) 添加による微細気泡ゼータ電位との積を示す。図より *Maeruginosa* およびカオリン粒子ゼータ電位と微細気泡ゼータ電位の積が 0mV² 付近において浮上除去率が最大を示したことから、浮遊懸濁物は微細気泡に接触、付着することは可能であると考えられる。

従って、水酸化マグネシウムによる静電的架橋結合は形成されており、効果的な浮上除去に至らなかった原因として微細気泡発生量が少ないことが考えられ、微細気泡発生量、気泡径の制御が今後の課題といえる。

(3) $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率

図-8 に *Maeruginosa* 懸濁液を用いた実験におけるマグネシウムイオン濃度 3mg-Mg/L および 63mg-Mg/L 条件下での $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去量を示す。懸濁液の pH を徐々に上げた場合、塩化マグネシウム添加の有無に関わらず、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去量は増加する傾向が認められる。マグネシウムイオン濃度 63mg-Mg/L における各 pH での $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去量の総和は 0.25mg-P/L (0.27~0.02mg-P/L)、0.10mg-N/L (0.64~0.54mg-N/L) であり、除去率は 90%、17%であった。ここで、 $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去量をモルで表すとそれぞれ、 8×10^6 (mol)、 6×10^6 (mol) であり、MAP としてアンモニアが除去されたと推測できる。一方、3mg-Mg/L 条件下における $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率の増加は *Maeruginosa* 懸濁液に若干含まれるマグネシウムの作用であろう。

以上の結果より、マグネシウム化合物による $\text{PO}_4\text{-P}$ 及

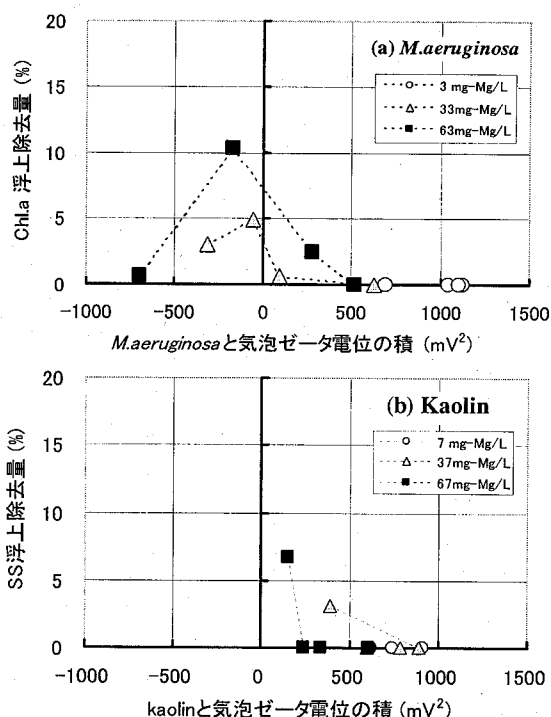


図-7 微細気泡と粒子ゼータ電位の積と浮上除去率の関係

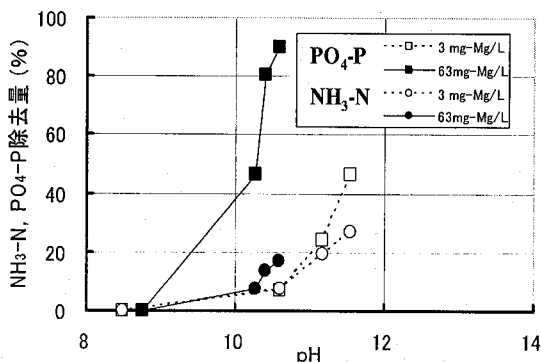


図-8 $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率

び $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去は可能であったが、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去は低い。原因として、①高 pH 条件下でのリン酸マグネシウムの生成、②本研究は実湖沼をもとに実験を行いリン酸添加量を低く設定したため、リン酸に比べ存在量の多いアンモニアは残存したことが考えられる。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率の改善策として、塩化マグネシウム添加量を増加させることで水酸化マグネシウム生成が生ずる pH を低く調整する、もしくはリン酸イオンの豊富な湖水での適用することで $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率を向上させることは可能であると考えられる。

5. 結論

浮上分離処理を用いてマグネシウム化合物による植物プランクトン粒子及び湖水中のアンモニア性窒素、リン酸性リンの除去可能性について検討した結果、以下の事柄が明らかとなった。

- 1) 最大 *Chla* 及び *SS* 除去率はともに pH 10 以上の条件下で最大除去率約 80% を示し、水酸化マグネシウム生成と一致する結果が得られた。効果的な浮上除去に至らなかったが、マグネシウムによる固液分離は可能であった。
 - 2) *Maeruginosa* 粒子およびカオリン粒子のゼータ電位は塩化マグネシウムを添加した場合、pH 上昇に伴ないゼータ電位絶対値が減少し、電気的中和を示した。
 - 3) 凝集剤として塩化マグネシウムを用いた場合、原水の pH を徐々に上げることで $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去は可能であった。マグネシウムイオン濃度 63mg-Mg/L において各 pH での $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去量の総和は 0.25mg-P/L (0.27 ~ 0.02mg-P/L), 0.10mg-N/L (0.64 ~ 0.54mg-N/L) であり、除去率は 90%, 17% であった。
- 以上の結果をもって、植物プランクトン、栄養塩の同時処理による水質改善およびリン等の有用資源の除去回収の可能性が見出された。

参考文献

- 1) Mirmezami, M., Robertson, K., Gauvin, R. and Finch, J. A.: Mechanism of aggregation of silica by magnesium ion, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.43, No.4 pp 521-526, 2004
- 2) Han, M. Y., Kim, M. K. and Shin, M. S.: Generation of a positively charged bubble and its possible mechanism of formation, Journal of Water Supply Research and Technology, Vol.55, No.7/8 pp 471-478, 2006
- 3) Amano, Y., Murakami, K., Ishii, T. and Taki, K.: Elution of nutrient salts from sediment layer in eutrophic lake, Proceedings of 1st IWA Asian-Pacific Regional Conference, Vol.2, pp 193-198, 2001
- 4) Shin, H. S. and Lee, S. M.: Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts, Environmental Technology, Vol.19 pp 283-290, 1997
- 5) Tsuno Hiroshi, Sohmiya Isamu, Yoshino Masaaki: Production of struvite from phosphate and ammonium in supernatant of anaerobic digestion, Journal of Japan Sewage Works Association, Vol.28, No.324 pp 68-77, 1990
- 6) Han, M. Y., Ahn, H. J., Shin, M. S. and Kim, S. R.: The effect of divalent ions on the zeta potential of bubbles, Water Science and Technology, Vol.50, No.8 pp 49-56, 2004
- 7) Han, M. Y., Kim, M. K. and Ahn, H. J.: Effect of surface charge, micro-bubble size and particle size on removal efficiency of electro-flotation, Proceedings of IWA International Conference on Particle Separation 2005, pp 295-300, 2005
- 8) Jefferson Bruce, Sharp Emma L., Goslan Emma, Henderson Rita and Parsons Simon A.: Application of charge measurement to water treatment processes, Water Science and Technology: Water Supply, Vol.4, No.5-6 pp 49-56, 2004

REMOVAL OF PHYTOPLANKTON AND NUTRIENT SALT BY FLOTATION TECHNOLOGY USING MAGNESIUM COMPOUNDS

Kazuo TAKI, Tatsuhiro SEKI, Sakiyori MONONOBE and Kohichi KATO

The possibility of a flotation system using magnesium compounds was applied to raw water containing phytoplankton with high pH value of water and to examine the removal efficiency of phytoplankton particles, ammonia, nitrogen and phosphoric acid. The results were as follows; Firstly, it is possible to use magnesium chloride as coagulant for the solid-liquid separation. Secondly, zeta potential of *M.aeruginosa* and kaolin were observed to charge neutralization on their surface by adhesion of magnesium hydroxide precipitation with increasing pH. Thirdly, removal efficiency of $\text{NH}_3\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ were observed as 17% and 90%, respectively.