

造粒基材を用いた窒素，リンの同時除去技術の検討

群馬工業高等専門学校 学生会員 ○栗原侖唯
群馬工業高等専門学校 正会員 堀尾明宏

1. はじめに

長年，産業排水や生活排水等を起因とする水環境汚染が深刻な問題となっている．特に，窒素やリン等の栄養塩の流出に伴い，湖沼，内湾等の閉鎖性水域において富栄養化を引き起こし，アオコの発生や化学的酸素要求量(COD)の増加，さらには水生生物の死滅や悪臭などの被害を起している．そこで環境負荷低減のため，窒素，リンの早急な除去対策が求められている．窒素，リンは富栄養化に起因する物質であり，生活排水系を中心に排出されている．従来の生活排水処理施設では，窒素やリンの除去機能を有していない施設も多い．一方，実現場では，安価で容易に適用できる方法が求められる．

本研究では，窒素除去とリン除去の研究について継続的に行なってきた^{[1][2]}．そこで本研究では，種々の資材の造粒化を試み，それら造粒基材の窒素，リンの除去効果の検証ならびに化学的，生物学的な観点から，実用可能な窒素，リンの同時除去技術の開発を目指すことを目的とした．窒素の除去については，硫酸酸化脱窒細菌のはたらきによる硫酸脱窒により行った．リンの除去については，最も一般的な金属塩凝集沈殿法により行った．これら窒素，リンの除去技術で用いられる資材を混合して造粒基材を作製し，排水中の窒素，リンが同時除去可能か基礎的な検証を行なった．

2. 実験概要

2.1 窒素除去方法

本研究では，硫酸粉末と石灰石粉の造粒物である硫酸-カルシウム資材(S-Ca 資材)を用いて硫酸脱窒を行った．硫酸脱窒は，無酸素条件下で硫酸酸化脱窒細菌が硫酸を取り込み，水中の硝酸イオンを使って硝酸呼吸を行い，窒素ガスを排気する．硫酸酸化脱窒細菌は取り込んだ硫酸を酸化して硫酸イオンとして排出する．

2.2 リン除去方法

本研究では，鉄粉，マグネタイト(Fe_3O_4)と，マグネシウムを主成分とした市販の環境改善剤($\text{Mg}(\text{OH})_2$)の3種類の金属資材を用いた．リンの金属塩凝集処理法は，リンと金属資材を反応させて金属塩として析出させ除去する方法である．

2.3 各種造粒基材の浸漬実験 (TEST1)

(1) 造粒基材

S-Ca 資材は 3mm 以下に破砕したもの，他金属資材は粉末状のものを用いた．これを表 1 に示す配合で S-Ca 資材 100g に対し金属資材 20g の割合で混合し，直径 10mm の筒状の発泡材に詰め込み 4 種類の造粒基材を作製した(図 1)．それぞれ造粒基材 1~4 とした．各種造粒基材の質量は 1 個あたり約 1.4g であった．本実験には，造粒基材 1, 2, 3, 4 を用いた．

(2) 実験条件

各造粒基材を 40 個(計 56g)ずつ，酸化態窒素($\text{NO}_x\text{-N}$)濃度，リン酸態リン($\text{PO}_4\text{-P}$)濃度を調整した群馬高専浄化槽処理水 150mL にそれぞれ浸漬させ，経日的に除去効果を調査した．

測定項目は，水温，pH， $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度， $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度とし， $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度， $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度はイオンクロマトグラフ法により測定した．

表 1 造粒基材配合

試料名	配 合	
造粒基材 1	S-Ca資材	-
造粒基材 2	S-Ca資材	鉄粉
造粒基材 3	S-Ca資材	マグネタイト
造粒基材 4	S-Ca資材	マグネシウム系環境改善剤



図 1 造粒基材の様子

キーワード：窒素除去，リン除去，同時除去

連絡先：〒371-8530 群馬県前橋市鳥羽町 580 番地 (群馬工業高等専門学校) TEL:027-254-9000 FAX:027-254-9022

2.4 硫化水素の発生抑制の評価 (TEST2)

(1) 実験条件

TEST1の実験開始後、1ヵ月放置した試料水を2分間脱気して臭気袋に捕集し、検知管法により硫化水素(H_2S)濃度を測定し、評価を行なった。

2.5 各種造粒基材の連続通水実験 (TEST3)

(1) 造粒基材

本実験には、表1のうち造粒基材2, 3の2種類を用いた。

(2) 実験装置

全長80mm, 幅40mm, 高さ50mm(水位高22mm)の開水路型実験装置(図2)を作製した。実験途中、短絡現象の発生が懸念されたため、短絡現象が発生しないよう装置内に仕切板を設けた。

(3) 実験条件

各造粒基材を40個(計56g)ずつ実験装置に充填した。これに NO_x-N 濃度, PO_4-P 濃度を調整した浄化槽処理水を実験装置左から右へと連続流入させ経日的に除去効果を調査した。9日目から新たに濃度調整した浄化槽処理水の通水を開始した。実験装置内の接触時間は、既存研究^[1]を参考に15分として通水した。採水槽より採水し、それを試料水とした。

測定項目は、水温, pH, NO_x-N 濃度, PO_4-P 濃度とした。

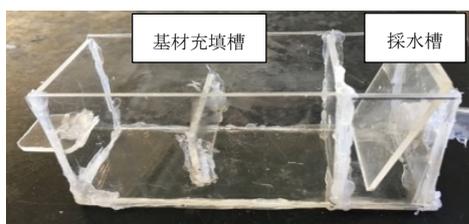


図2 開水路型実験装置

2.6 リン除去時間の検証実験 (TEST4)

(1) 資材

この実験には、鉄粉, マグネタイトと20~40mmのS-Ca資材を用いた。

(2) 実験条件

NO_x-N 濃度, PO_4-P 濃度を調整した浄化槽処理水200mLに、S-Ca資材100gと各資材20gを造粒せずに浸漬させて経時的に除去効果を調査した。

測定項目は、水温, pH, NO_x-N 濃度, PO_4-P 濃度に加え、鉄濃度を測定した。鉄濃度はICP発光分光分析法によって測定した。

3. 結果と考察

3.1 各種造粒基材の浸漬実験 (TEST1)

各試料水の水温は、20~25°Cであった。造粒基材1の試料水のpHは、初日にpH8.8あったが徐々に低下し、pH6.7~7.0で推移した。造粒基材2ではpH7.1~7.5, 造粒基材3ではpH6.5~7.2, 造粒基材4ではpH9.5~9.6で推移した。S-Ca資材を水に浸漬させた場合、通常pH7程度で推移するが、S-Ca資材を細かく破碎したことによりカルシウム成分が溶出しやすくなり、結果、造粒基材1では初期にアルカリ性を示した。その後、硫酸イオンの増加により中性化したと考えられる。

各試料水中の NO_x-N 濃度の経日変化を図3に示す。造粒基材1, 2, 3では NO_x-N 濃度の減少速度に差はあるものの NO_x-N 濃度の減少が見られ、0mg/Lまで減少した。S-Ca資材を新規に浸漬した場合、既存研究^[1]では、浸漬開始から3~5日で除去効果の発現が見られた。硫黄酸化脱窒細菌はpHの影響を受け、特にアルカリ環境下では窒素除去能力が低くなると考えられ、常にアルカリ性を示していた造粒基材4では NO_x-N 濃度の減少が見られず、初期にアルカリ環境下にあった造粒基材1では処理能力の発現が遅れたと考えられる。

各試料水中の PO_4-P 濃度の経日変化を図4に示す。すべての造粒基材で PO_4-P 濃度が0mg/Lまで減少した。リンが金属塩として凝集して沈殿したといえる。造粒基材1は、カルシウムが溶出してアルカリ性となりリンがカルシウム塩として析出したと考えられる。

3.2 硫化水素の発生抑制の評価 (TEST2)

各試料水中の硫化水素濃度を測定した結果、造粒基材1では20ppm, 造粒基材2では0ppm, 造粒基材3では0ppm, 造粒基材4では0ppmとなった。また、造粒基材1, 3, 4の試料水は無色透明, 造粒基材2の試料水は黒色に濁っていた。

水が滞留した嫌気性の環境下では、硫酸塩還元細菌が硫酸イオンを還元して硫化水素を生成する。これにより造粒基材1では硫化水素が検出されたといえる。

造粒基材2と3から硫化水素が不検出であった理由^[3]として、液中に生成した硫化水素, 硫化水素イ

オン、硫化物イオンが鉄イオンと反応して黒色の硫化鉄(FeS)やパイライト(FeS₂)を生成した。あるいは、鉄イオンと硫酸イオンが反応して硫酸鉄(FeSO₄)を生成したことにより、硫化水素の発生が抑制されたと考えられる。

造粒基材 4 から硫化水素が不検出であった理由^[4]として、液中に溶出したマグネシウムイオンと硫化物イオンが反応し硫化マグネシウム(MgS)を生成した。あるいは、マグネシウムイオンと硫酸イオンが反応して硫酸マグネシウム(MgSO₄)を生成したことにより、硫化水素の発生が抑制されたと考えられる。

3.3 各種造粒基材の連続通水実験 (TEST3)

各試料水の水温は、20~27℃であった。通水前の浄化槽処理水は pH6.7~7.5 で推移していた。造粒基材 2 の試料水は pH7.0~7.5, 造粒基材 3 では pH6.8~7.0 で推移し、実験装置の通水前後で pH の大きな変化は見られなかった。

各試料水中の NO_x-N 濃度の経日変化を図 5 に示す。どちらの造粒基材においても NO_x-N 濃度の減少が見られた。造粒基材 2 の最大除去率は 23%で、造粒基材 3 の最大除去率は 58%となった。既存研究^[1]では、接触時間 12 分で十分な除去率を得ることができ、また、接触時間を長くするほど除去率の向上が期待できた。接触時間をさらに長くすることによって除去率の向上が見込めると考えられる。

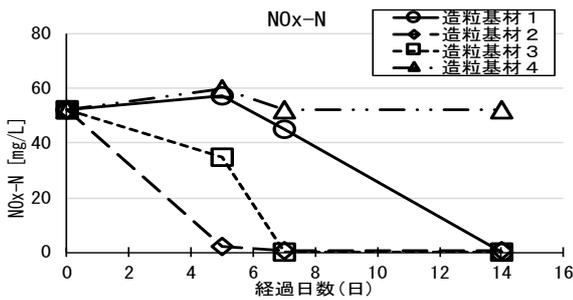


図 3 TEST1 - NO_x-N 濃度の経日変化

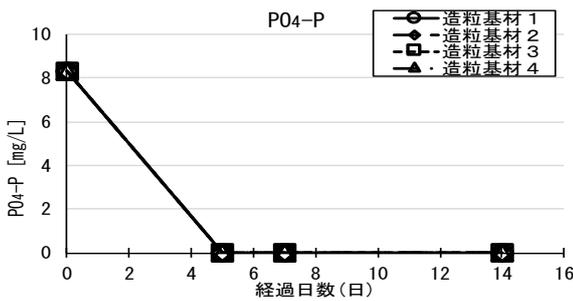


図 4 TEST1 - PO₄-P 濃度の経日変化

各試料水中の PO₄-P 濃度の経日変化を図 6 に示す。どちらの造粒基材においても少量であるが PO₄-P 濃度の減少が見られた。造粒基材 2 の最大除去率は 24%で、造粒基材 3 の最大除去率は 17%となった。TEST1 では、両造粒基材とも 0mg/L まで除去できたが、TEST3 では、TEST1 に比べて除去能力の低下が見られた。このことから、接触時間によって除去可能な量があるといえる。そして、徐々に鉄が消費され除去量が低下していくと考えられる。造粒基材 3 の 7 日目、装置通水前の PO₄-P 濃度よりも高い値が検出されているが、その理由については不明である。

3.4 リン除去時間の検証実験 (TEST4)

各試料水の水温は 11~13℃で、pH は両試料水とも pH7.2 から徐々に上昇し、24 時間後には、鉄粉を浸漬させた試料水で pH7.8, マグネタイトを浸漬させた試料水で pH8.1 となった。

各試料水中の NO_x-N 濃度の経時変化を図 7 に示す。この実験期間では処理能力が発現していないため、NO_x-N 濃度の減少はなかったといえる。

各試料水中の PO₄-P 濃度の経時変化を図 8 に示す。浸漬開始直後から PO₄-P 濃度の減少が見られた。鉄粉の試料水は 24 時間後に PO₄-P 濃度が 0mg/L に減少しているがそれよりも早期に減少していたと推測される。両試料水で除去量に差がある理由として、鉄イオンの溶出量の違いによって除去量の差が生じた

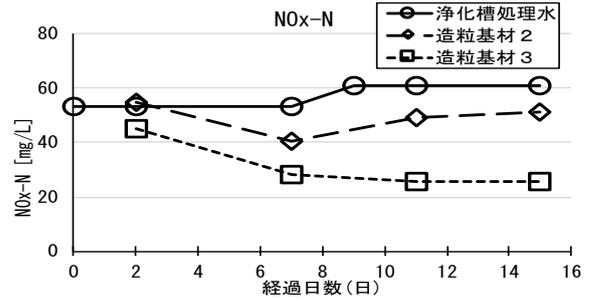


図 5 TEST3 - NO_x-N 濃度の経日変化

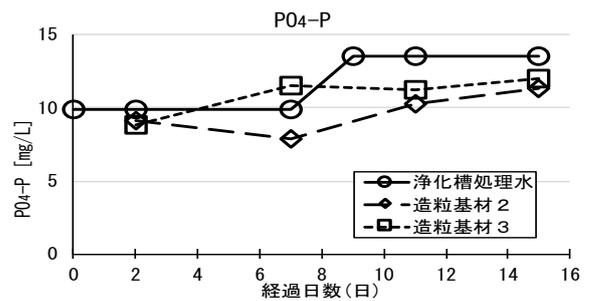


図 6 TEST3 - PO₄-P 濃度の経日変化

と考えられるため、実験時の試料水の溶解性鉄を測定したところ、マグネタイトに比べ鉄粉の試料水の方が約33倍の溶解性鉄が多い結果となった。時間の経過につれ $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が減少していることから、接触時間を長くすることで除去率の向上が見込める。

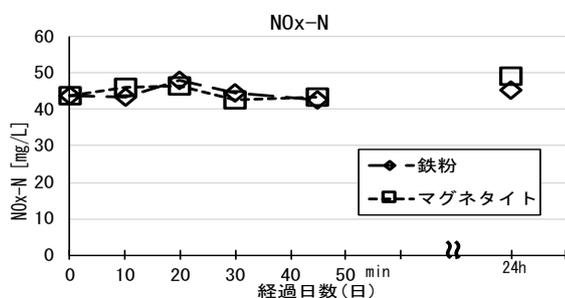


図7 TEST4 - NO_x-N 濃度の経時変化

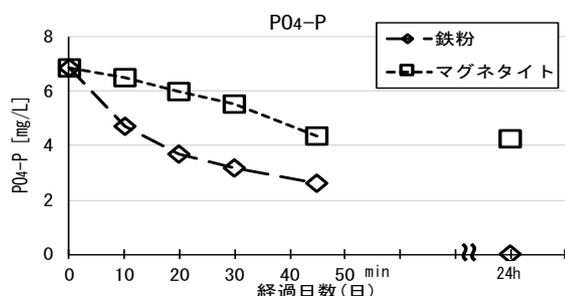


図8 TEST4 - PO₄-P 濃度の経時変化

4. 造粒基材の評価

(1) 造粒基材 1 (S-Ca のみ)

本研究では、細かく粉碎したことによりリンをカルシウム塩として凝集沈殿することが可能であったが、液性がアルカリ性となったため、硫黄脱窒が行えない状態になった。S-Ca 資材のみでは同時除去に適さないといえる。

(2) 造粒基材 2 (S-Ca, 鉄粉)

本研究では、S-Ca 資材と鉄粉による造粒基材は、窒素、リンの同時除去が期待できるものであった。窒素、リン除去について、接触時間を長くすることで除去率の向上が見込める。さらに、硫化水素の発生の抑制が期待できると考えられる。しかし、硫化鉄などを生成するため黒色の濁りの除去が課題となった。

(3) 造粒基材 3 (S-Ca, マグネタイト)

造粒基材 2 同様、窒素、リンの同時除去が期待でき、接触時間を長くすることで窒素、リンの除去率

を向上させることが可能であると考えられる。鉄粉に比べて鉄イオンの溶出量が少なく、リンの除去量が少ないのが難点であった。

(4) 造粒基材 4 (S-Ca, マグネシウム系環境改善剤)

リン除去と硫化水素の発生抑制は安定して行える。しかし、液性がアルカリ性であるため、硫黄脱窒には向かない。この資材の組み合わせは同時除去に適さないといえる。

5. まとめ

本研究では、4種類の資材の造粒化を試みたところ、硫黄-カルシウム資材と、鉄粉あるいはマグネタイトの組み合わせが窒素、リンを同時除去できると考えられた。また、鉄イオンの溶出量が多かった鉄粉の方がマグネタイトより適していた。

今後は、詳細な接触時間と除去率の関係について検証する必要がある。また、長期間にわたって窒素、リンの高い除去率を安定して維持できるかが課題となる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、(一財)岐阜県環境管理技術センターの皆様には厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 堀尾明宏, 栗原伶唯, 他5人, “硫黄・カルシウム系基材を用いた窒素除去技術の浄化槽処理水への適用とその除去特性,” 第29回全国浄化槽技術研究集会, pp.40-43, October.2015
- [2] 味澤洋太, 堀尾明宏, 他2人, “硫黄カルシウム基材を用いた浄化槽処理水中の窒素除去の検討,” 第49回日本水環境学会講演集, pp.699, March.2015
- [3] 塚越亨, 西尾守男, 他4人, “硫化水素対策として鉄系凝集剤を用いた排水処理施設における鉄と硫黄の物質収支(第1報),” 第5回衛生工学シンポジウム論文集, pp.82-86, November.1997.
- [4] 山浦研二郎, 安藤広信, 瀧和夫, “マグネシウムによる下水処理施設で生成される硫化水素ガスの抑制,” 第38回土木学会関東支部技術研究発表会公演概要集, 2011