

物理化学的窒素除去に関する研究

稲村 江里 山口 明男 野尻 喜好 新井 妥子

要 旨

富栄養化の原因物質のひとつである窒素化合物の物理化学的除去について検討した。

実験に当たり、物理化学的除去法としては、吸着と凝集沈殿を選び、窒素の存在形態は、アンモニウムイオンと硝酸イオンを考えた。アンモニウムイオンは、合成ゼオライトや骨炭などに吸着し、除去され、また、凝集沈殿処理でもある程度の除去の可能性が示唆された。しかしながら、硝酸イオンは、吸着、凝集沈殿のいずれの処理でも全く除去されなかった。これは、アンモニウムイオンと硝酸イオンの化学的な性質の違いによるものと思われた。

1 はじめに

湖沼や内湾などの閉鎖性水域において、藻類の大繁殖をもたらす人為的富栄養化が進行し、大きな社会問題となっている。藻類の繁殖は、リン、窒素、微量元素及びビタミン類等によることが知られており、これらの中で最も大きな制限要因となっているのはリンと窒素である¹⁾。そのため、閉鎖性水域に流れ込む河川を放流先としている排水からリンと窒素を効果的に除去することは、人為的富栄養化を防止するために不可欠である。これにより、湖沼水を水原としている地域の水道水の異臭問題や内湾の赤潮による漁業被害は、かなり解決できるものと思われる。

他方、下水処理場やし尿処理場のように、窒素だけでなく有機物含量も多い排水処理施設では、生物学的脱リン、脱窒の方法がとられ、効果をあげている²⁾が、硝酸による表面処理を行っている工場などの排水のように、高濃度の窒素分を含み、しかも有機分の少ない場合は、生物学的な脱窒法を用いることは困難であり、どうしても物理化学的な方法に頼らざるを得ないという現状である¹⁾。

また、リンは凝集沈殿や吸着などの物理化学的処理によって非常に効率的に除去することが可能であるが、

窒素の場合、排水中の存在形態が多様であり、しかも、そのどの形態もなかなか物理化学的処理では除去されにくいとされている²⁾。

ここでは、吸着と凝集沈殿による窒素の除去について検討を行い、若干の知見を得たので、報告する。

2 実験方法

2・1 バッチ試験による吸着

硝酸イオン、アンモニウムイオン、あるいはリン酸イオンをそれぞれ0-50mg/lの濃度に段階的に調整し、モデル試料とした。この試料5mlを10ml試験管にとり、吸着剤を加え、振とう器により、5分間振とうして、吸着剤の除去効果を検討した。

吸着剤は、沸騰石、ピートモス、骨炭、河川砂、リン鉱石、合成ゼオライト(A-4,A-3,F-9)、ガラスビーズ及び海砂を選んだ。使用量は、ピートモスは密度が低いので、0.05gとしたが、他は0.5gを用いた。振とう後、0.45μmのガラス繊維ろ紙でろ過し、分析に供した。

2・2 カラム試験による吸着

吸着剤として、バッチ試験で、ある程度以上効果の

あった骨炭、ピートモス、合成ゼオライト(F-9)及びリン鉱石を選び、内径10mm、長さ10cmのガラスカラムにそれぞれ4.32g,0.52g,5.39g及び8.07g充填したのち、モデル試料をペリスタポンプにより流し(1ml/min.)、吸着除去の検討を行った。モデル試料は、リン酸イオン、硝酸イオン及びアンモニウムイオンの濃度がそれぞれ60.0,97.4及び28.4mg/lとなるように混合して調整した。カラム通過後の溶出液はフラクションコレクターにより5mlずつ分取し、それぞれの分画画分について3種のイオンを分析した。

2・3 凝集沈殿

無機凝集剤として硫酸アルミニウムと塩化第二鉄を選び、それぞれ金属として500mg/l溶液を凝集剤原液とした。凝集pHは、それぞれの凝集剤溶液が単独でフロクを形成するところを選んだ。

また、凝集沈殿処理の効率をあげる目的で、凝集補助剤としてフミン酸などの添加による処理効率についても検討した。

凝集沈殿の操作は、以下のように行った。50mlのビーカーに硝酸イオンあるいはアンモニウムイオン50mg/lの溶液を10mlとり、0.01%のフミン酸、シアノコバラミンあるいは硫酸銅溶液1mlを添加する。pH調整液(1N-あるいは0.02N-水酸化ナトリウム)を適量加えた後、水を加えて47mlとし、10mg/lの高分子凝集剤(IKフロク)0.5ml、凝集剤原液2.5mlを加えて全量50mlとする。このように調整したものについて急速攪拌(200回転/分)5分及び緩速攪拌(50回転/分)5分間行って凝集させ、1時間放置して沈降させた後、上澄み液の硝酸イオンあるいはアンモニウムイオンを測定した。

リン及び窒素の分析は、それぞれ工場排水試験法(JIS K 0102)、下水試験方法、あるいは衛生試験法に準拠した。

3 結果及び考察

3・1 バッチ試験による吸着

図1 吸着剤別の窒素とリンの吸着効率

それぞれの吸着剤の吸着効率について、図1に示す。

硝酸イオンはどの吸着剤にもほとんど吸着しなかったが、アンモニウムイオンは合成ゼオライトに非常によく吸着し、ほぼ100%の除去率を示すことが分かった。他方、リン酸イオンは骨炭とリン鉱石に吸着し、

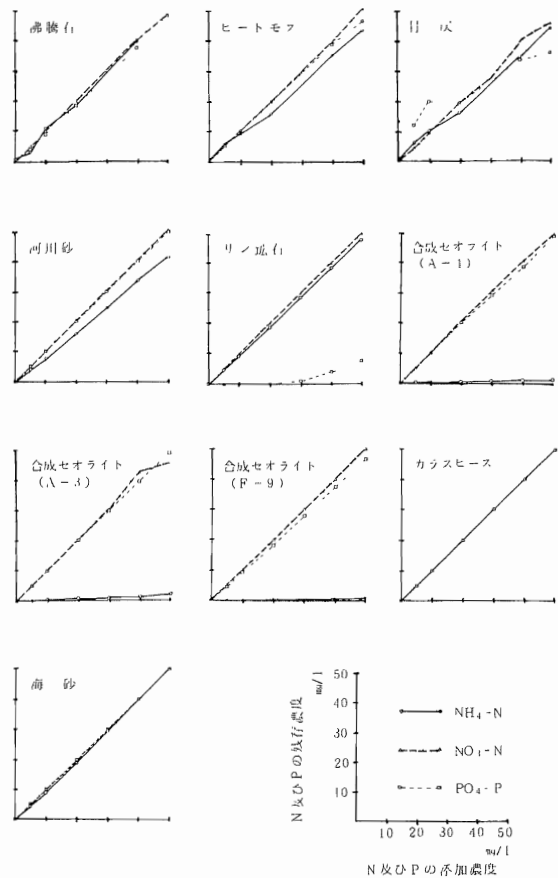


図1 吸着剤別の窒素とリンの吸着効率

それぞれ約30%,65%の除去率を示すことが分かった。

アンモニウムイオンは、天然ゼオライト(沸騰石)によく吸着することが知られており、下水処理水中のアンモニウムイオン除去にも一部用いられている⁴⁾が、今回の吸着実験に用いた市販の沸騰石には吸着しなかった。

3・2 カラム試験による吸着

それぞれの吸着剤について、3種のイオンの溶出液中の残存率を図2に示す。

硝酸イオンはいずれの吸着剤にもほとんど吸着しないことがわかった。また、アンモニウムイオンは骨炭に60%、ピートモスに50%、合成ゼオライトに100%及びリン鉱石に20%程度吸着した。リン酸イオンは、骨炭に25%、リン鉱石に97%程度吸着したが、ピートモス、合成ゼオライトへの吸着はほとんどなかった。

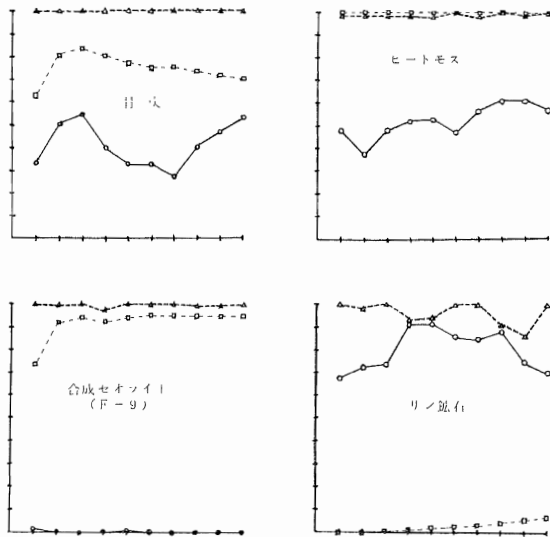


図2 吸着カラムの充填剤別窒素, リンの除去効果

以上のことから、アンモニウムイオンの吸着除去には合成ゼオライトが、リン酸イオンにはリン鉱石が有効であることがわかった。

3・3 凝集沈殿

無機凝集剤として硫酸アルミニウムを用いたときの結果を表1に、塩化第二鉄の場合を表2に示す。

硝酸イオンは、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄の無機凝集剤ではともに除去できないことが分かった。他方、アンモニウムイオンは、無機凝集剤として塩化第二鉄溶液を用い、凝集補助剤としてフミン酸を添加したときの凝集沈殿による除去率は48.3%と高く、アンモニウムイオンを凝集沈殿によってある程度除去することができることが分かった。

さらに、最もよい除去率を示した塩化第二鉄-フミン酸系について、pHを変化させて除去率を調べ、その

表1 硫酸アルミニウムを用いた凝集沈殿処理における硝酸イオンとアンモニウムイオンの除去

	添加物	凝集pH	除去率(%)
硝酸イオン	なし	5.7	3.5
	フミン酸	5.8	4.2
	シアノコバラミン	5.6	0.7
アンモニウムイオン	なし	5.1	2.4
	フミン酸	5.1	20.1
	シアノコバラミン	5.1	21.7
	硫酸銅	5.1	24.9

表2 塩化第二鉄を用いた凝集沈殿処理における硝酸イオンとアンモニウムイオンの除去

	添加物	凝集pH	除去率(%)
硝酸イオン	なし	12.3	6.6
	フミン酸	12.5	3.3
	シアノコバラミン	12.5	2.7
アンモニウムイオン	なし	12.9	37.9
	フミン酸	13.0	48.3
	シアノコバラミン	13.0	1.3
	硫酸銅	13.0	24.6

結果を図3に示した。

図3から、除去率の高かったのはpHが9.5と13.0の二点で、pH9.5の時に最も除去率が高かった(65.3%)。

凝集沈殿により汚濁物質の除去が行われる際、その汚濁物質と用いられた凝集剤とが難溶性の塩を作って沈殿する(難溶性塩生成型)場合と、微細な懸濁物質の粒子間の電荷を中和することで、表面電荷の反発力を低下させ、微粒子を凝集させたり吸着したりして除去する(微粒子凝集型)場合がある⁵⁾。前者はおもに重金属の除去や、オルトリン酸とアルミニウム、鉄あるいはカルシウム塩との凝沈メカニズムであり、後者

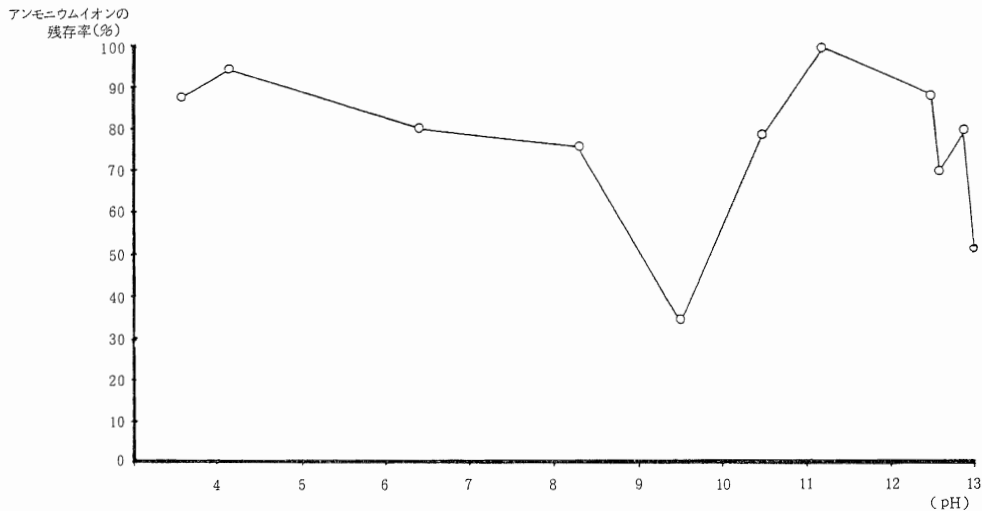


図3 無機凝集剤に塩化第二鉄を、添加剤にフミン酸を用いた時のpH変化におけるアンモニウムイオンの除去率の変化

表3 無機凝集剤とリン酸イオン、アンモニウムイオンあるいは硝酸イオンとの反応生成物とその溶解度(wt%)

	リン酸イオン	アンモニウムイオン	硝酸イオン
Al	AlPO ₄ 1.59×10 ⁻¹⁹ (20°C)	AlNH ₄ (SO ₄) ₂ 5.58(20°C)	Al(NO ₃) ₃ 42.5(20°C)
Fe	FePO ₄ 1.96×10 ⁻²¹ (20°C)	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O 32.6(25°C)	Fe(NO ₃) ₃ 45.2(20°C)

(化学便覧より)

はおもに水中の微細なコロイドの凝沈メカニズムである。

また、無機凝集剤とリン酸イオン、アンモニウムイオンあるいは硝酸イオンとの反応生成物の溶解度を表3に示す。

表3から、無機凝集剤との反応生成物の溶解度は、リン酸イオンの場合非常に小さいが、アンモニウムイオンや硝酸イオンでは、溶解度が大きいため、通常の処理すべき排水温度では沈殿が生じないことが分かる。しかしながら、今回の凝集沈殿実験から、前述の通り、無機凝集剤によりアンモニウムイオンがある程度除去されることが分かった。

pH変化による除去率の変化(図3)、鉄-アンモニウム塩の溶解度が非常に高いこと(表3)、硫酸アルミニウムではほとんど除去されないこと、及びフミン酸やCu(II)の添加により除去率が上昇することなどから、アンモニウムイオンの凝集沈殿メカニズムは、微粒子凝集型沈殿に近いことが考えられる。アンモニウムは種々の金属イオン、特に遷移元素と安定で大きなアンミン錯塩を作ることが知られている。塩化第二鉄による凝集沈殿処理である程度の除去率を示し、また、Cu(II)の添加によって除去率が上昇することから、アンモニウムイオンの凝集沈殿には、このアンミン錯塩の生成が大きく関与していると思われる。

今後、アンモニウムイオンの凝集沈殿メカニズムや、アンミン錯塩との関連、リン酸との同時除去の可能性及び硝酸イオンの物理化学的処理についてもさらに検討する予定である。

4 まとめ

窒素の物理化学的な処理法として、吸着除去と凝集沈殿除去の検討を行い、以下の結果を得た。

1 吸着剤として沸騰石、ピートモス、骨炭、河川砂、リン鉱石、合成ゼオライト(A-4,A-3,F-9)、ガラスビーズ及び海砂を選び、硝酸イオンとアンモニウムイオンの吸着を検討したところ、硝酸イオンはどの吸着剤にも吸着しなかったが、アンモニウム

イオンは3種の合成ゼオライトにほぼ100%吸着することが分かった。

2 リン酸イオン, 硝酸イオン及びアンモニウムイオンそれぞれ60,97.8及び28.4mg / lの混合溶液を用い, 吸着剤を充填したカラムを通過させてその除去効果を検討した結果, リン酸イオンは骨炭とリン鉱石に, アンモニウムイオンは合成ゼオライトに吸着除去されたが, 硝酸イオンはどの吸着剤にも全く吸着されなかった。

3 無機凝集剤として硫酸アルミニウムあるいは塩化第二鉄を用いて, 硝酸イオンとアンモニウムイオンについて凝集沈殿実験を行ったところ, 硝酸イオンはほとんど除去されなかったが, アンモニウムイオンは塩化第二鉄(pH12.9)のみで37.9%除去されることが分かった。

文 献

- 1) 坂本 充 : 水域の富栄養化とその機構, 環境研究, 29, 4-15, 1980
- 2) 田中 稔 : 窒素, リン除去技術の問題点, 産業公害, 19, 909-913, 1983
- 3) W.F.Ritter and R.P.Eastburn : A Review of Denitrification in On-Site Wastewater Treatment Systems, Environ. Pollut., 51, 49-61, 1988
- 4) 白水 暢ら : 天然ゼオライトによる下水処理水中のアンモニウムイオンの吸着ならびにアンモニア回収法の実験研究, 水道協会雑誌, 540, 29-43, 1979
- 5) 浦野 紘平, 立川 裕隆 : 排水中のリンの除去技術の特徴と経済性, 用水と廃水, 29, 425-434, 1987