

セラミックス多孔体による汚濁水中の窒素・リンの除去に関する研究

名和正博 不二門義仁

Development of Removing Nitrogen and Phosphorus
in Wastewater by porous Ceramics

Masahiro NAWA and Yoshihito FUJITO

瀬戸地区では陶磁器製造工程および珪砂精製工程から多量の廃棄物が排出し、その資源化が望まれている。このことから、廃棄物として砂キラ等を取り上げ、これらを主原料とする水質浄化用セラミック多孔体を開発し、赤潮等、海域の水質汚濁につながる窒素・リンの除去について検討した。

重量比で砂キラ50%、よわ土50%を混合し、押出成形した後、1330℃で45時間焼成したセラミックス多孔体を実験装置に280kg充填し、下水放流水を6.3m³/dayの流量で通水し、付着した生物膜による窒素・リンの生物学的除去を図った。窒素の除去率が11%であり、期待値より低かった。除去率を上げるには放流水との接触時間を長くするか、または充填材を多くする必要がある。

リンは初期濃度が1.0mg/lのとき、除去率は約30%であった。初期濃度を3.0mg/lと増し、通水流量を小さくしても除去率は変わらなかった。

またセピオライトを主成分としたセラミックス多孔体を600℃、1時間還元焼成したものをを用いた物理化学的なリンの除去では、リン酸イオンと多孔体に含まれるカルシウムとの反応はPHに依存し、PH 1.0前後が良く、リン濃度5.0mg/l、多孔体量0.5kgで処理したときの、除去率は約50%であった。

さらに紫外吸光度と溶性性有機物の間には良い相関があり、測定した下水放流水のCODと紫外吸光度との関係は、 $COD = 100 \times A_{254}$ であった。相関係数は、0.92 (n=24) で、紫外吸光度法はCODの代用として、有機汚濁度の指標として使えることが判明した。

1. 緒言

瀬戸地区では陶磁器製造工程から約3万トンの廃棄物が、ガラス用珪砂精製工程から副産物としての、砂キラ（微砂）が年間約51万トン排出し、その資源化が望まれている。一方、都市の河川、水路等は生活雑排水により水質汚濁が進み、その改善が強く求められている。そのため愛知県では伊勢湾COD総量規制をはじめ、三河湾の類型指定など水質浄化総合対策を実施している。

しかし、これらの有機汚濁対策だけでは閉鎖水域での赤潮等の富栄養化現象の進行を防止することはできず、その原因物質としての排水中の窒素・リンを除去する必要性が高まり、様々な除去方法が考案され、実用化に向けての技術開発が活発に行われている。¹⁾

当センターでは窯業系廃棄物を利用した各種の水質浄化用セラミックスの開発を行ってきた²⁾。今年度はセラミックス多孔体を使い、汚濁水中の窒素・リンの除去について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

使用原料の化学分析値と耐火度を表1に示す。

よわ土は愛知県珪砂工業協同組合第三鉱山から産出する低火度の低級雑粘土である。

砂キラはガラス用珪砂を精製したときの副産物で、年間約51万トン排出され、その大部分が廃棄物として埋め立て処理されている。

またセピオライトはスペイン産を使用した。

2.2 セラミックス多孔体の作製

セラミックス多孔体は、重量比で砂キラ50%、よわ土50%を混練した後、棒状に押出成形し、各焼成温度に対する曲げ強さ、吸水率、かさ比重、みかけ比重等の基礎的な試験を行った。表2に基礎性状を示す。

生物学的除去試験に用いた多孔体は押出成形機を用いて遊星歯車状に押し出し、磚子用トンネル窯（最高温度1330℃、所定の温度で還元焼成）を用いて約45時間で焼成した。同じくセピオライトを主成分とする多孔体は押出成形機でリング状に成形し、600℃で1時間還元焼成した。

表3に物性値を示す。

2.3 窒素・リンの生物学的除去実験

簡易浄化槽をパイプで連結した実験装置にセラミック多

表1 使用原料の化学分析値と耐火度 (単位: wt%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg.LOSS	耐火度
よわ土	76.9	13.1	2.03	0.59	0.15	0.58	0.46	2.50	3.66	SK14-
砂キラ	93.5	3.41	0.18	0.14	tr	tr	0.28	1.54	0.63	SK27
セピオライト	53.5	2.0	0.5	-	2.0	23.0	0.3	0.5	18.0	SK14

表2 基礎性状

試験項目	焼成温度								
	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃	1300℃	1330℃	1350℃	
焼成収縮率%	3.7	4.1	4.0	5.1	8.0	9.9	9.7	7.8	
吸水率%	16.9	17.6	17.5	14.7	8.6	0.9	1.1	3.8	
かさ比重	1.79	1.78	1.78	1.85	2.05	2.12	2.16	1.60	
気孔率%	30.2	31.2	31.2	27.2	17.5	1.8	2.4	6.1	
湿潤曲げ強さ	MPa	4.0	7.1	9.0	17.2	27.8	29.6	24.1	13.8
	kgf/cm ²	41.4	71.9	91.4	176.2	283.0	302.1	245.4	140.4

表3 物性値

試験項目	物性値
吸水率%	59.4
かさ比重	0.98
見掛比重	2.38
気孔率%	58.6

孔体を280Kg充填し、下水放流水を6.3m³/dayの流量、滞留時間約2時間の条件で通水し、多孔体に付着した生物膜による放流水中の窒素・リンの除去実験を行った。図1に実験装置の概略を示す。BOD及び窒素・リンの測定はT-N, T-Pとし、JIS K 0102により測定した。

2.4 リンの物理化学的除去試験

図2の水槽(幅58cm、深さ32cm、奥行き27cm)に純水を45ℓ入れ、リン酸の濃度を5.0mg/ℓに設定し、ろ過槽にセピオライトを主とした多孔体を0.5kg充填しポンプで循環させ、吸着または化学凝集によるリンの除去を試みた。

2.5 下水放流水のCODと紫外吸光度測定。

2.3で用いた下水放流水のCODと254nmの紫外吸光度を測定し、溶存性有機物と紫外吸光度の関係について検討した。CODは公定法で、紫外吸光度は、日立製分光光度計UV-1100で測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 窒素の生物学的除去

汚濁水中の窒素は有機態、アンモニア態、亜硝酸態、硝酸等の状態で存在している。有機態窒素は、微生物によりアンモニアに分解される。アンモニア態窒素は好気条件下で亜硝酸菌、硝酸菌の働きで亜硝酸態窒素、硝酸態窒素に酸化される(硝化)。これら酸化態窒素は、溶存酸素の存

在しない嫌気条件下で、脱窒菌の働きを受け無害な窒素ガスに還元される。排水中の窒素化合物を無害な窒素ガスとして排水中から除去する方法である。硝化反応は次式で行われる。



脱窒は嫌気状態で微生物がNO₂⁻、NO₃⁻中の分子状酸素を用いて水素供与体を酸化する反応で、次式で示される。AH₂+NO₃⁻→A+H₂O+N₂↑…(3)²⁾

実験は放流水を通水し、セラミックス多孔体に十分生物膜を付着させた状態でを行った。生物膜による窒素の除去には嫌気、好気性状態が関与し、下水放流水は図3に示すように溶存酸素(採取位置0は入口濃度、5は出口濃度を示す)をふくみ、生物膜の表面では好気性で式(1)及び(2)のような硝化反応が起こっている。生物膜に吸収された酸化態窒素は生物膜内部での嫌気性雰囲気下で脱窒菌

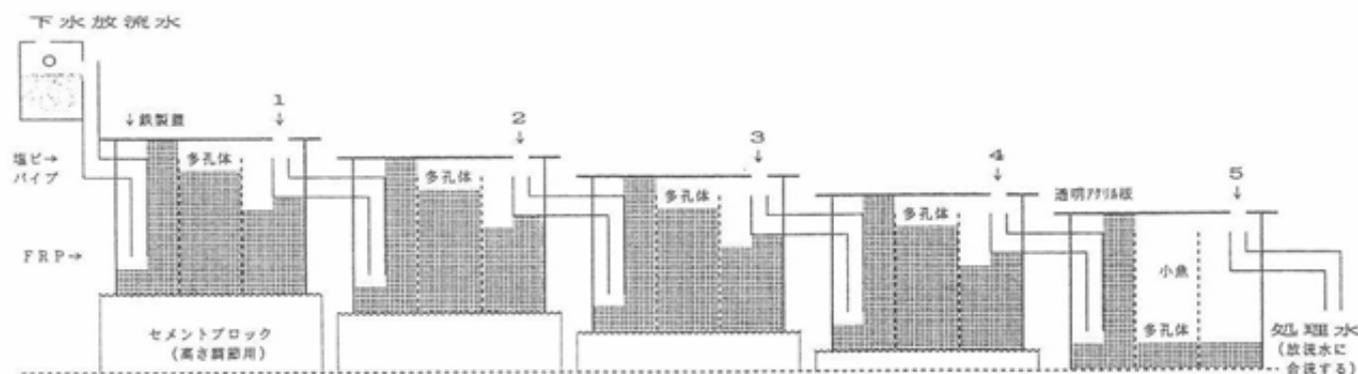


図1 実験装置の概略

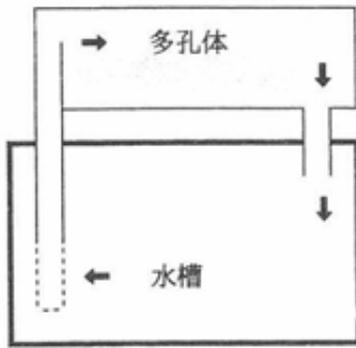


図2 実験水槽の概略

により還元される。嫌気性状態の存在は実験装置から発生した硫化水素 (H_2S) により確認できた。図4に窒素の除去量をBOD、pHと共に示す。図5に測定時の透視度及び懸濁物質の値を示す。透視度等はJIS K 0102により

測定した。多孔体による接触沈殿効果と生物膜による接触酸化によりBOD、透視度等は改善されているが、窒素の除去率が11%、除去量6g/dayと期待値より低い。除去率を上げるには放流水を循環するか、充填材を多くするか流量を小さくして生物膜との接触時間を長くする必要がある。またBODが低く脱窒菌の還元反応に使用する水素供与体が少ないのも原因と考えられる。そのためにはメタノールなどの水素供与体を外部から補充する必要がある。

3.2 リンの生物学的除去

汚濁水中のリンは有機体リンとリン酸イオンの2種があり、生物学的なリン除去技術では微生物がリンを吸収、除去するため微生物の分離が必要となる。3.1と同様な条件でリンの生物膜による除去を試みた。図6に結果を示す。

除去率は30%であった。下水放流水の窒素濃度とリン濃度の比が10:1から5:1の間で変化しており、この値は一般河川に当てはめると汚濁の進んだ河川に相当する。下水放

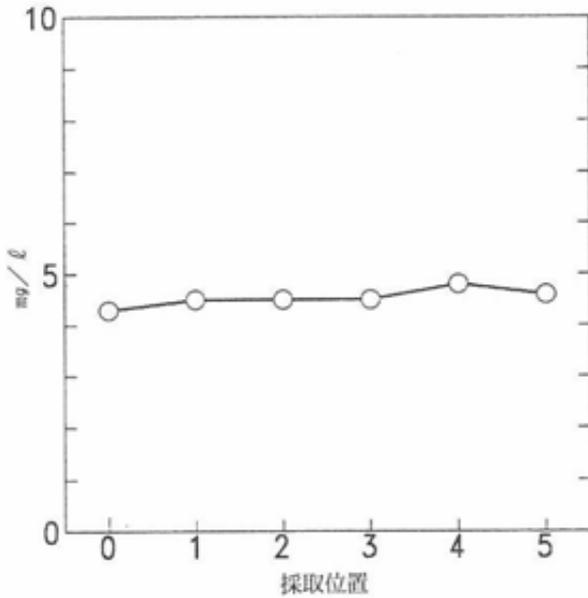


図3 下水放流水のDO

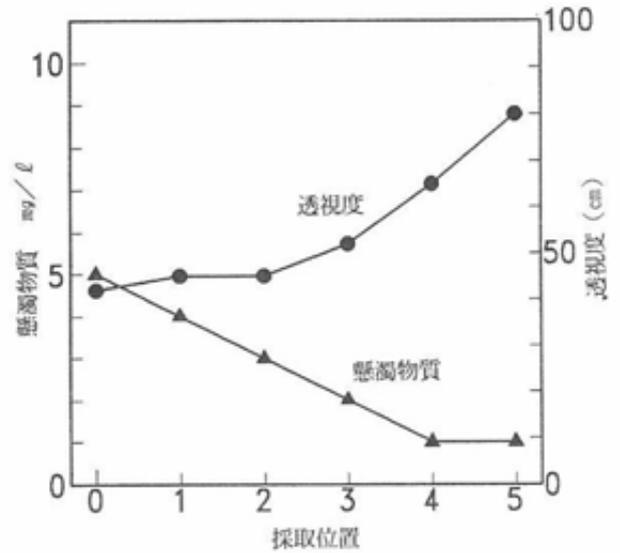


図5 懸濁物質と透視度

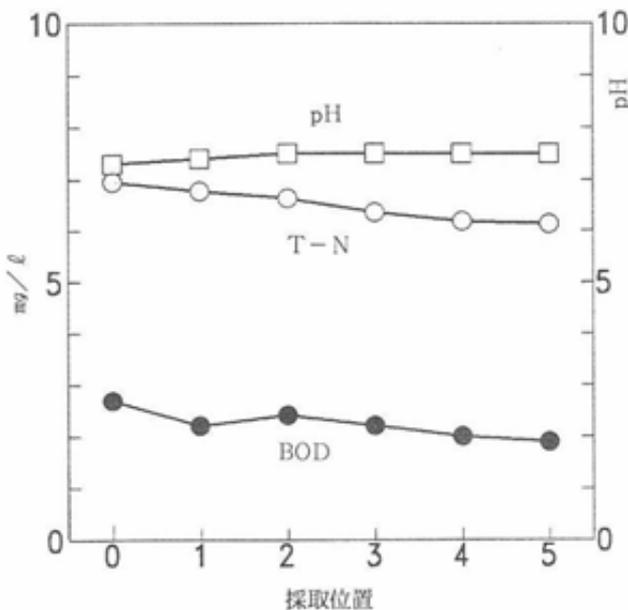


図4 窒素の濃度

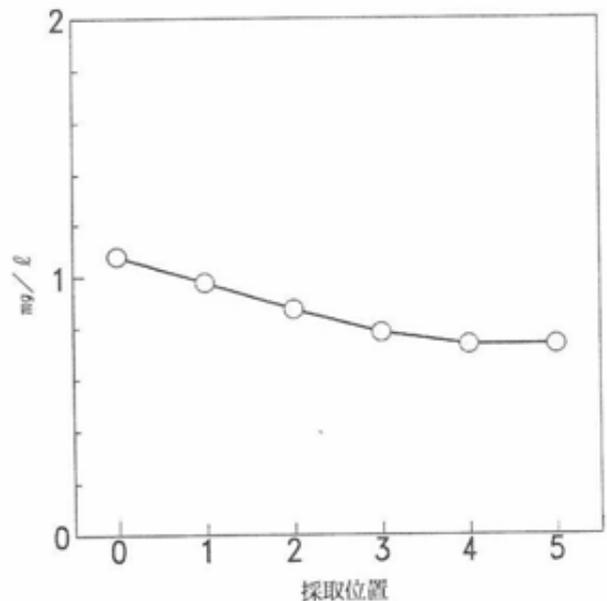


図6 リンの濃度

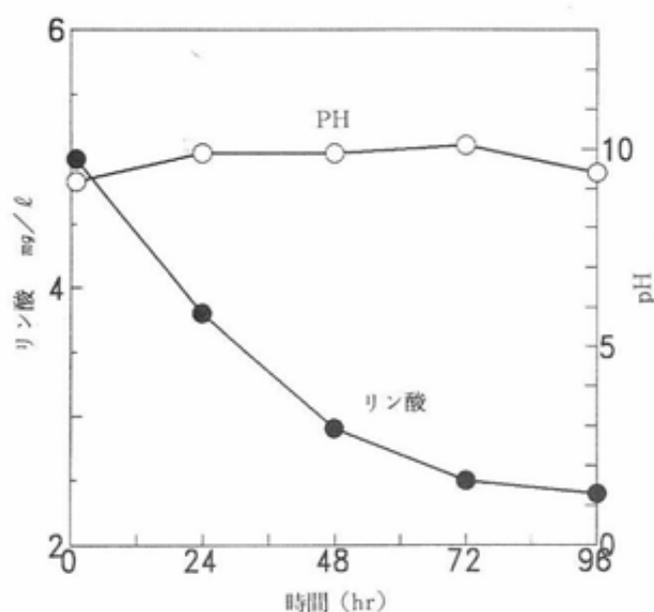


図7 pHとリン酸の濃度

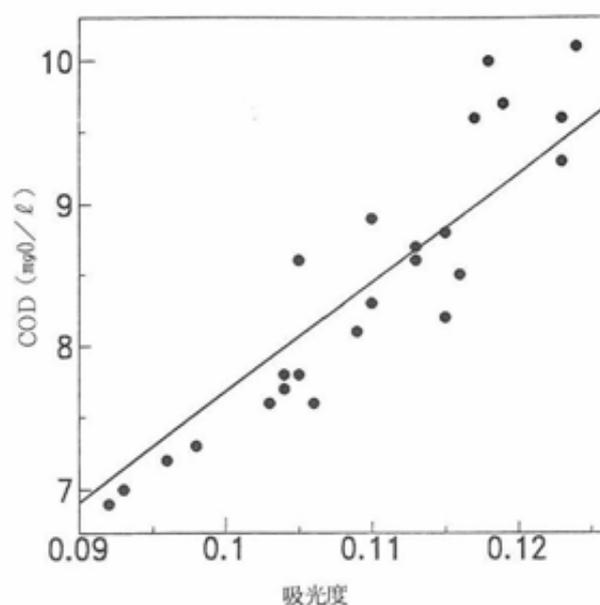


図8 CODと紫外吸光度

流水に含まれる微生物の主たるものは活性汚泥である。活性汚泥は嫌気性状態におかれると、有機物の嫌気性分解を行ってリン酸を放出するが、好気性になると、逆にリン酸を取り込む。嫌気性状態でのリン酸の放出量が大きいほど好気性でのリン酸の摂取量が増える。(嫌気ストレス)

このためリンの濃度は減少する。ただし、酸化態窒素が多量に存在するとこの反応を阻害するため、下水放流水のような多量の酸化態窒素を含む排水では、これ以上除去率を上げるのは困難で、凝集沈殿法等の物理・化学的除去法を併用する必要がある。

3.3 リンの物理・化学的除去

生物学的なリン除去技術が有機態リンやポリリン酸を対象にするに対して、物理・化学的リン除去技術は、化学凝集等が用いられ、汚濁水中の主として正リン酸態のリンが除去の対象となる¹⁾。

実験結果を図7に示す。リン酸は多孔体中のカルシウムと反応し、不溶性のヒドロキシルアパタイトを生成し、系外から除かれる。

カルシウムを使用した化学凝集ではpHを11前後に設定されるが、本実験ではpHが10前後で、リン酸が多孔体に吸着されると共に、一部は溶出したカルシウムと反応し、化学凝集していると思われる。除去率は約50%であった。

処理水のpHが高いのでpH調整などの追加処置が必要である。

3.4 紫外外部吸収とCODとの関係

下水放流水には種々多様な物質が混合、溶解しておりその組成は複雑である。水中の有機物は一般に紫外外部から可視部にわたって吸収帯をもっている。

有機物汚濁指標としてCODを取り上げ、254nmの紫外外部吸収との関係について検討した。吸光度とCODとの関係を図8に示す。

紫外外部吸光度と溶溶性有機物には良い相関があり、 $COD = 100 \times A_{254}$ であった。相関係数は、0.92 (n=24) で、

紫外外部吸光度法はCODの代用として、有機汚濁度の指標として使えることが判明した。

4. 結論

(1) 重量比で砂キラ50%、よわ土50%を混合し、押出成形した後、1330℃で45時間焼成したセラミックス多孔体を簡易浄化槽5個をパイプで連結した実験装置に280kg充填し、下水放流水を6.3m³/dayの流量で通水し、付着した生物膜による窒素・リンの生物学的除去を図った。

窒素の除去率が11%と低い。除去効率を上げるには放流水の接触時間を長くする必要がある。リンは入口濃度が1mg/Lのとき、除去率は約30%であった。

(2) 既存の水槽(W58×H32×D27cm)のろ過層に、600℃で1時間還元焼成したセピオライトを主成分とする多孔体を、0.5kg充填し、リン濃度5mg/Lの水を循環させた。リン酸イオンと多孔体に含まれるカルシウムイオンとの反応はpH10前後が良く、リン酸の除去率は約50%であった。

(3) 測定した下水放流水のCOD(化学的酸素要求量)と紫外外部吸光度との関係は $COD = 100 \times A_{254}$ (254nmの吸光度)であった。相関係数は、0.92(n=24)であり、紫外外部吸光度法はCODの代用として、有機汚濁度の指標として使えることが判明した。

文献

- 1) 藤井正博、三木理、嘉森裕史、下水のCOD、りん及び窒素の高効率処理の研究、下水道協会誌論文集、Vol.30, No.364, 97~105 (1994)
- 2) 不二門義仁、伊藤賢次、田中正洋、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、24,27-30 (1995)
- 3) 古川憲治、生物学的窒素除去技術 日本水環境学会セミナー (1994)
- 4) 小越真佐司、物理化学的リン除去技術、日本水環境学会セミナー (1994)