



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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）
Author(s)	塚越, 亨; 西尾, 守男; 平岡, 幸子 他
Description	第5回衛生工学シンポジウム（平成9年11月6日（木）-7日（金） 北海道大学学術交流会館） . 2 評価・モデル . 2-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 5, 82-86
Issue Date	1997-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7709
Type	departmental bulletin paper
File Information	5-2-6_p82-86.pdf



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)

(株) エステム 技術開発部 塚越 亨・西尾 守男・平岡 幸子・
鈴木 真紀・丸山 武夫・井上 祥一郎

1.はじめに

下水道をはじめとする污水处理施設では、汚水から発生する硫化水素が人体や施設に被害をもたらす危険性がある。今回筆者らが調査を行ったU社の排水処理施設においても硫化水素による人体への危険性と施設への被害がかつては問題であった。

污水处理における硫化水素対策として、鉄系凝集剤を汚水に添加する方法が丸田らによって報告されている。U社の排水処理施設においても硫化水素対策として、鉄系凝集剤であるポリ硫酸第二鉄溶液（以下ポリ鉄という）をFig. 1に示す部分に添加する方法を用いた。その結果、脱水機室内の気相中で検出（携帯用ガスモニター使用）された硫化水素濃度の最大値が、ポリ鉄添加前には100 ppm（検出限界）以上であったのに対し、添加後は8.8 ppmとなった。このことから、汚水にポリ鉄を添加することで、硫化水素放散抑制ができたと評価される。しかし、この施設において、硫化水素放散のより合理的な抑制方法および他施設への効果的な利用方法を検討するために、硫黄と鉄の物質収支を調査することにした。

筆者らは、今回の調査を通して、今後この調査を進める上で検討すべき内容と問題点について考察したので第1報として報告する。

2.調査方法

2-1 調査した施設の概要

U社は、魚の加工残さを原料に飼料を製造している。今回調査を行ったのは、その製造排水の処理施設である。Fig. 1にそのフローシートを示した。排水は、スクリーン、前曝気槽（調整槽）をへて加圧浮上槽へと入る。ここでポリ鉄が添加されて加圧浮上処理が行われた後、活性汚泥による生物処理、沈殿分離の二次処理へと進み、さらに凝集沈殿、急速ろ過、活性炭吸着の三次処理をした後放流される。加圧浮上槽および各沈殿槽から分離された汚泥は、汚泥槽にて混合、脱水機で脱水される。脱離液は前曝気槽へ戻り、脱水ケーキはそのまま搬出埋め立て処分される。なお、平成8年度における、前曝気槽水（処理原水）および放流水のBOD平均値は、Table 1に示す通りである。

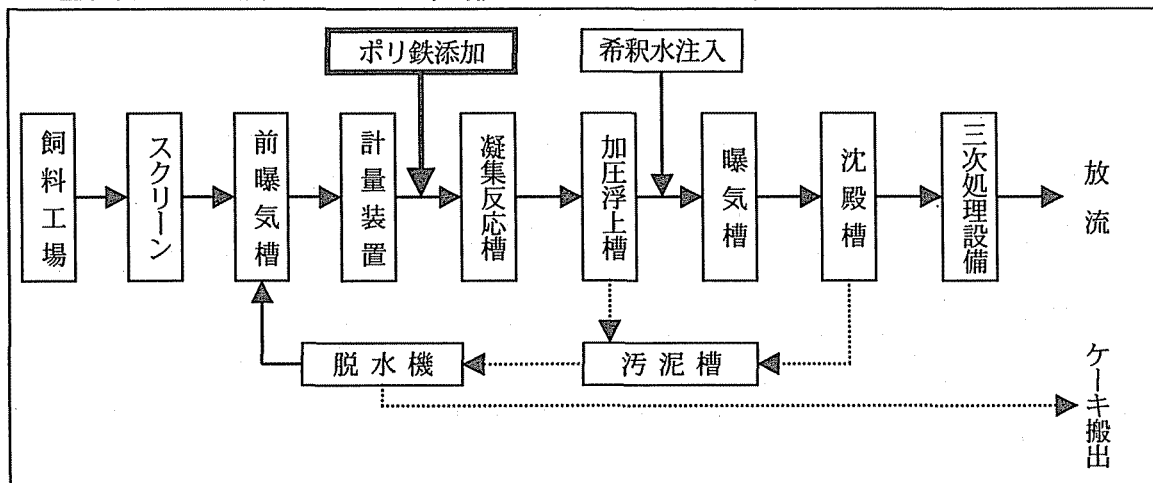


Fig. 1 U社排水処理フローシート

Table 1 BOD 平均値 (平成 8 年 4 月～平成 9 年 3 月)

	前曝気槽水 (処理原水)	放流水
生物化学的酸素要求量 (BOD)	4487mg/l	14.5 mg/l

2-2 鉄と硫黄の反応

硫化水素(H₂S)等は主に嫌気条件で発生することが知られているが、調査した施設の前曝気槽水の酸化還元電位(ORP)は、-250～-450 mV と常に嫌气的である。そのため、この槽内において H₂S、HS⁻、S²⁻が生成されると考えられる。生成した H₂S、HS⁻、S²⁻は、ポリ鉄を添加することによってポリ鉄中の鉄と反応し、黒色の硫化鉄(FeS)やパイライト(FeS₂)になると考えられる。なお、Fig. 2 に鉄と硫黄の反応例を示した。

実際に、加圧浮上槽で分離されるフロスは黒色を呈している。これは、フロス中に硫化鉄やパイライトが存在することを示す。

これらをふまえて、Table 2 に示す試料について、Table 3 に示す分析および測定を行った。また、本調査で行った分析および測定結果の関係を Fig. 3 に示した。

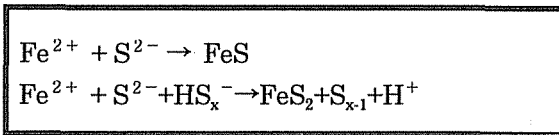


Fig. 2 鉄と硫黄の反応例²⁾

Table 2 採取試料

試料
流入原水
前曝気槽水
加圧浮上処理水
加圧浮上フロス
沈殿槽越流水
余剰汚泥
脱水ケーキ
脱水機脱離液

Table 3 分析および測定項目

分析項目
全硫黄
硫化物
硫酸イオン
全鉄
溶解性鉄含有量
参考値として測定および分析を行った項目
溶存硫化物
パイライト鉄
放散可能硫化水素

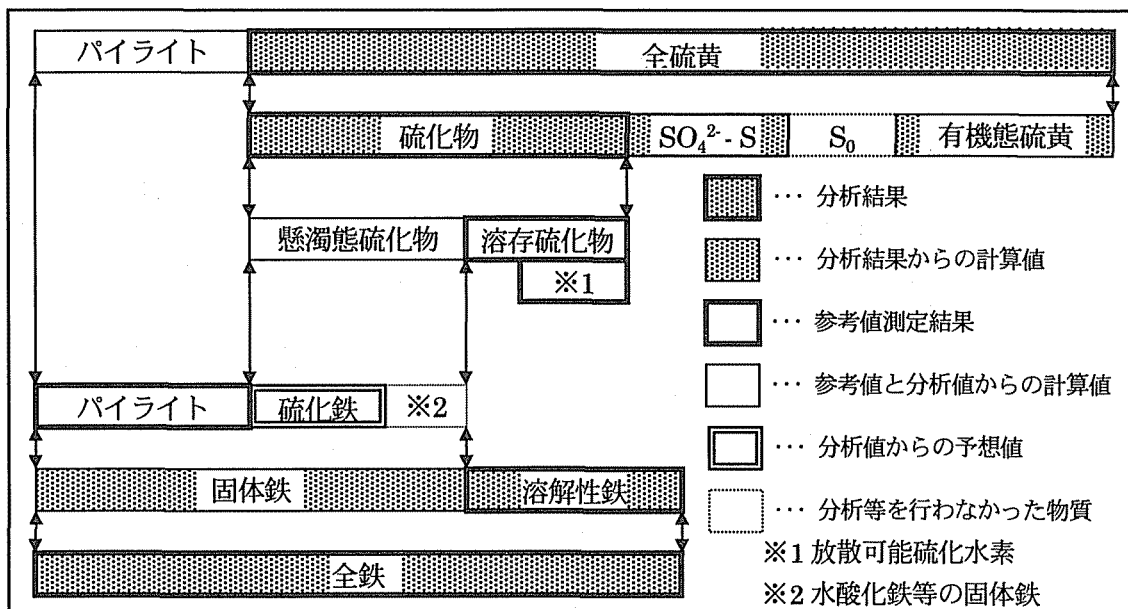


Fig. 3 本調査における分析および測定結果の関係

3.結果および考察

3-1 硫化物量の変化

Fig. 4 に硫黄各態の試料別日量（平成9年8月22日採取分）を示した。Fig. 4において硫化物について見てみると、流入原水では1363 g/day、前曝気槽水では1136 g/dayであった。これらと比較し、加圧浮上処理水では22 g/dayと低くなった。また、フロスの硫化物を見てみると、2580 g/dayであった。

これらのことから、水中の硫化物のほとんどは、加圧浮上槽においてフロスとして分離されたことが考えられる。

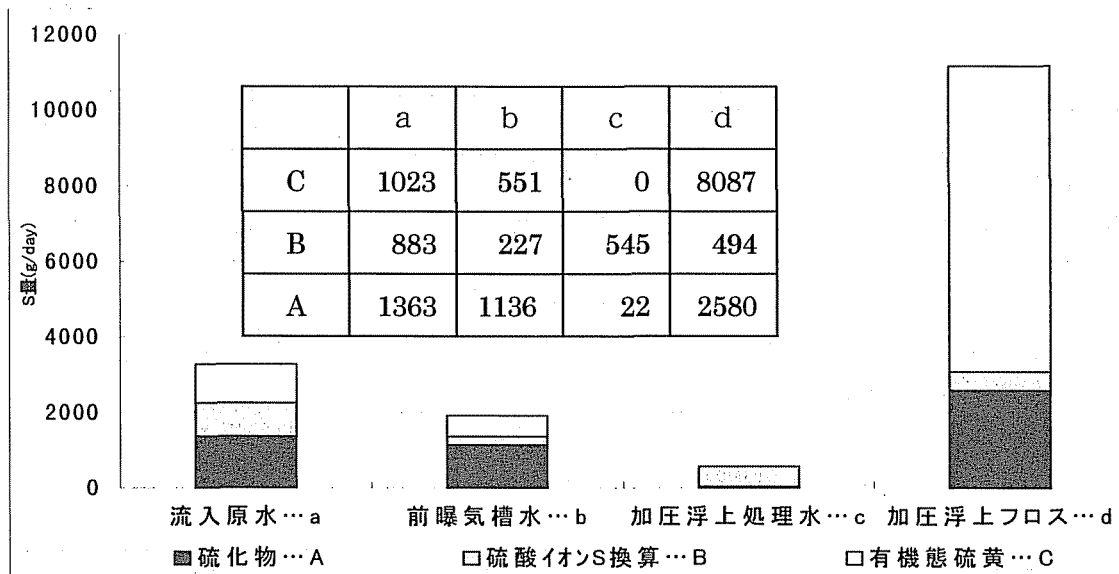


Fig. 4 硫黄各態の試料別日量（平成9年8月22日採取）

3-2 硫化水素発生量の変化

Table 4 に各試料の放散可能硫化水素と pH を、Table 5 に溶存硫化物を示した。放散可能硫化水素についてみると流入原水では24 ppmであったが、それ以外の試料では検出限界未満(<2.5)であった。また、溶存硫化物は、流入原水で2 ppm、前曝気槽水で1 ppmであったが、それ以外の試料では検出限界未満(<1)であった。

この結果から、ポリ鉄を添加する前の前曝気槽において、すでに硫化水素の放散は抑制されており、溶存硫化物も減少していた。この要因としては、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} と反応可能な鉄が脱離液中に存在していたことが考えられる。脱離液中の鉄に関しては、3-3で述べる。

Table 4 放散可能硫化水素測定結果

	流入原水	前曝気槽水	加圧浮上処理水	加圧浮上フロス	沈殿槽越流水	余剰汚泥	脱水機脱離液	脱水ケーキ
放散可能硫化水素(ppm)*1	24	N.D.	N.D.	—	N.D.	N.D.	N.D.	—
pH	8.1	8.1	7.5	—	6.7	6.7	7.7	—

*1…N.D.<2.5ppm

Table 5 溶存硫化物測定結果

	流入原水	前曝気槽水	加圧浮上処理水	加圧浮上フロス	沈殿槽越流水	余剰汚泥	脱水機脱離液	脱水ケーキ
溶存硫化物(ppm)*2	2	1	N.D.	—	N.D.	N.D.	N.D.	—

*2…N.D.<1.0ppm

3-3 硫化物中に占める硫化鉄の割合

硫化物中に占める硫化鉄の割合を知るために、固体鉄の全量が硫化鉄であった場合の硫黄量を次に示す式 1-1 によって求めた。

$$(\text{鉄} - \text{溶解性鉄含量}) \div 56^{*1} \times 32^{*2} = \text{固体鉄が硫化鉄であった場合の硫黄量} \cdots \text{式 1-1}$$

*1… 鉄の原子量を 56 として計算した。 *2… 硫黄の原子量を 32 として計算した。

式 1-1 から求めた値と硫化物の値を比較することで次のことが考えられる。

式 1-1 の値 = 硫化物 … 硫化物は硫化鉄である

式 1-1 の値 < 硫化物 … 硫化物中に溶存硫化物が含まれる

式 1-1 の値 > 硫化物 … 固体鉄中にパイライト鉄や水酸化鉄等が含まれる

Table 6 式 1-1 の計算値と硫化物の比較

	流入原水	前曝気槽水	加圧浮上処理水	脱水機脱離液
硫化物(mg/l)	18.0	15.0	5.8	0.9
式1-1による計算値	1.7	13.4	5.3	18.0
固体鉄(mg/l)	2.9	23.4	9.3	31.5
溶解性鉄(mg/l)	0.5	0.6	0.7	0.5

Table 6 に各試料の式 1-1 による計算値を示した。

①加圧浮上処理水

加圧浮上処理水の硫化物濃度は 5.8 mg/l であり、計算値は 5.3 mg/l であったことから、加圧浮上処理水中の硫化物の多くは硫化鉄であったと考えられる。

このことから、加圧浮上槽では、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} と鉄の反応による硫化鉄の生成が起きていると考えられる。

②前曝気槽と脱離液

前曝気槽水の硫化物濃度は 15 mg/l であり、計算値は 13.4 mg/l であったことから、前曝気槽の硫化物のほとんどは硫化鉄であったと考えられる。また、脱離液の硫化物濃度が 0.9 mg/l であったのに対し、計算値は 18 mg/l であった。このことから、脱離液中の固体鉄の多くは硫化鉄以外の形態であることが考えられる。

これらのことから、ポリ鉄を添加する前の前曝気槽においても、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} と鉄の反応による硫化鉄の生成がおきていると考えられる。通常の運転において前曝気槽に流入する水は、流入原水と脱離液であるため、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} と反応可能な鉄を前曝気槽に供給するのは、脱離液と考えられる。Table 5 に示したように、流入原水と前曝気槽水の溶存硫化物の差は 1 mg/l である。1 mg/l の溶存硫化物を硫化鉄にするのに必要な鉄は、1.75 mg/l である。これに対し、Table 6 に示したように脱離液中に含まれる溶解性鉄含量は 0.5 mg/l である。このため、前曝気槽において硫化水素の放散を抑制するには、流入原水の 3 倍量以上の脱離液が必要となる。通常、流入原水量は 50~80 m³/day であり、脱離液量は多い時で 20m³/day 程度であることから、脱離液中の溶解性鉄によって硫化鉄が生成される可能性は低いと考えられる。これらのことから、脱離液に含まれる硫化鉄以外の固体鉄が、前曝気槽中で一時的に溶解性の鉄になり、 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} と反応すると推察する。

3-4 硫酸イオンの変化

Fig. 4 において硫酸イオンとしての硫黄を見ると、流入水では 883 g/day であったが、前曝気槽では 227 g/day と減少し、加圧浮上処理水では、545 g/day と再び増加した。また、加圧浮上処理水中の硫黄は、そのほとんどが硫酸イオンであった。

前曝気槽で硫酸イオンが減少する要因として考えられることは、硫酸還元菌による硫化水素への変化である。流入原水と前曝気槽水を比較すると、放散可能硫化水素は Table 4 に、溶存硫化物は Table 5 に示したように減少し、硫化鉄は Table 6 の式 1-1 による計算値が示すように増加している。このことから、前曝気槽では、硫酸還元による硫化水素の生成がおき、その硫化水素は鉄と反応して硫化鉄となることが仮定できる。この仮定が成り立つには、硫酸イオンの減少に見合う硫化物の増加が必要となる。しかし、Fig. 4 に示したように、硫酸イオンの減少に見合う硫化物の増加は見られない。そのため、さらにデータを集積し、確認する必要がある。

また、加圧浮上槽で硫酸イオンが増加する要因としては、ポリ鉄中に含まれる硫酸イオンの影響が考えられる。そこで、使用したポリ鉄のカタログに記載されている硫酸イオン濃度から、加圧浮上処理水の硫酸イオン濃度の予想値を求め、Table 7 に示した。計算から求めた予想値は、444 mg/l であり、実際の分析値は 430 mg/l であった。このことから、加圧浮上処理水における硫酸イオンの増加は、ポリ鉄の添加によるといえる。

Table 7 加圧浮上処理水の硫酸イオン濃度 (分析値と予想値)

前曝気槽水		ポリ鉄		加圧浮上処理水	
日処理量(m ³ /day)	75.7	ポリ鉄添加量(m ³ /day)	0.094	予想値(mg/l)	444
硫酸イオン濃度(g/m ³)	9	硫酸イオン濃度(g/m ³)	350000	分析結果(mg/l)	430
硫酸イオン量(Kg/day)	0.7	硫酸イオン量(Kg/day)	32.9		

4. まとめ

今回の調査によって、筆者らが確認できた点として次のことが挙げられる。

- ①硫化物の多くは、加圧浮上槽においてフロスとして除去される。
- ②硫化水素の放散は、汚水にポリ鉄を添加する前の前曝気槽において、すでに抑制されている。
- ③前曝気槽水と加圧浮上処理水に含まれる固体鉄の多くは硫化鉄であった。
- ④加圧浮上処理水中に含まれる硫黄の多くはポリ鉄由来の硫酸イオンであった。

また、今後の調査する上で検討すべき内容と問題点として次のことが挙げられる。

- ①前曝気槽への鉄 (H₂S、HS⁻、S²⁻と反応可能な形態) の供給源の確認。
- ②脱離液中に存在する固体鉄の形態および H₂S、HS⁻、S²⁻との反応性の確認。
- ③前曝気槽で起きた硫酸イオン減少と硫化鉄増加の確認
- ④調査回数の増加による統計的信頼性の向上

今後は、以上の点に留意して調査を進め、より合理的な抑制方法および他施設への効果的な利用方法を検討していきたいと考える。

参考文献

- 1) 丸田浩二, 東 俊行: 下水道協会誌, Vol. 31, No. 374, 98-106 (1994)
- 2) 寒川喜三郎, 日色和夫 編著: 最新の底質分析と化学動態, p. 114., 技報堂出版 (1996)