

硝酸塩・硫酸塩含有排水の2-プロパノールを用いた脱窒の処理性能と処理機構

岐阜工業高等専門学校 河村将和（学）、谷口由将、松尾和龍、角野晴彦（正）

国立環境研究所 珠坪一晃（正） 長岡技術科学大学 幡本将史（正）

1 はじめに

電子産業工場からの排水には $\text{NO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ を含んでいるものが想定される。本研究では、脱窒の有機物として、電子産業で廃棄される2-プロパノール（IPA）の利用を試みている¹⁾²⁾。このリアクターでは、従属栄養性脱窒、硫酸塩還元、硫黄脱窒などの反応が競合する可能性がある。本研究では連続処理実験、回分供給実験、活性試験などによって、処理性能と処理機構を解明する。

2 実験方法

2-1 連続処理実験

本研究で用いたUSBリアクターは、高さ120 cm、内径8 cm、水容量6 Lの円柱状のカラム部と高さ30 cm、水容量2 LのGSS部で構成されている。植種として、本校合併処理浄化槽の活性汚泥と、脱窒歴のあるグラニューールを用いた。処理温度は20℃、HRTは2.5 hとした。流入排水は、 NO_3^- 排水とIPA排水の2種類の人工排水を作成し、2台の供給ポンプによって流入させた。 NO_3^- 排水は、 NO_3^- 50 mg-N/Lとした。IPA排水は、IPA 10,000 mg-COD/L、酵母エキス 250 mg-COD/L、 NH_4^+ 50 mg-N/Lとした。運転60日から71日まで休止期間を設けた。運転71日以降、IPA排水は、IPA 5,000 mg-COD/Lとした。全期間で両排水に SO_4^{2-} 300 mg-S/Lを含め、その他栄養塩類、pH緩衝剤を含めた。脱窒を完全に進めるためにCOD/N比を5に設定した。そのため NO_3^- 排水とIPA排水の流入比は、運転60日まで40:1、運転71日以降20:1とした。

2-2 回分供給実験

IPA排水の流量を回分的に増やしCOD/N比を14とした。サンプリングは、HRTの3倍時間以上後に行った。

2-3 活性試験

活性試験は従属栄養性脱窒、硫酸塩還元、硫黄脱窒の活性を測定した。従属栄養性脱窒と硫酸塩還元の有機物はIPAを用いた。硫黄脱窒の硫黄はチオ硫酸を用いた。試験条件は無酸素（ N_2 置換）、温度20℃、振とう速度130 r/minとした。

2-4 生菌判別試験

Live/Dead法（Invitrogen社）で生菌と死菌を計測した。

3 実験結果

3-1 連続処理実験

連続処理実験の流入と流出の窒素を図-1に示す。流入は両排水の混合後とした。運転14日で $\text{NO}_3^- \cdot \text{NO}_2^-$ は検

出されなかった。リアクターは迅速に立ち上がった。それ以降 NO_3^- 除去は完全であった。休止期間後、処理を再開しても処理性能に変化はなく NO_3^- 除去は完全であった。10日程度の休止期間は NO_3^- 除去に影響を与えなかった。

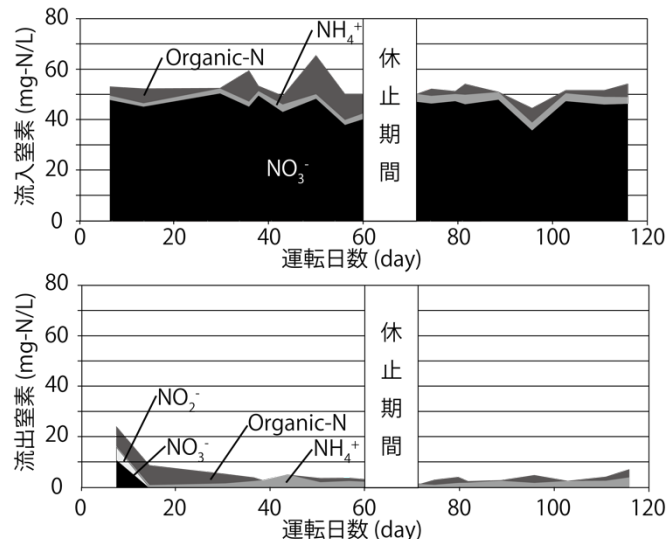


図-1 流入と流出の窒素濃度

連続処理の流入と流出のT.CODを図-2に、 SO_4^{2-} を図-3に示す。平均の除去T.CODは180 mg/L程度であった。化学量論より、従属栄養性脱窒は NO_3^- 1 mg-N/Lの消費に対しCOD 3 mg/L消費し、硫酸塩還元は SO_4^{2-} 1 mg-S/Lの消費に対しCOD 2 mg/L消費するとした。平均の除去 NO_3^- は46 mg-N/Lであったため、従属栄養性脱窒によってCOD140 mg/L程度が除去されている。 SO_4^{2-} は、運転30日から56日で減少が確認された。他

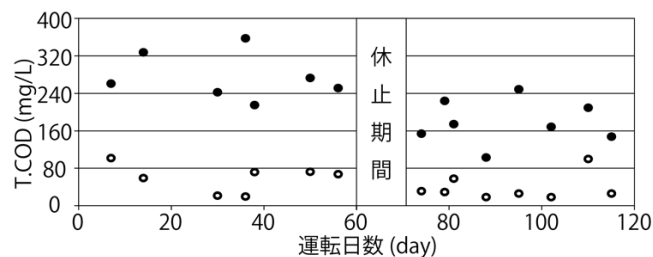


図-2 流入と流出のT.COD

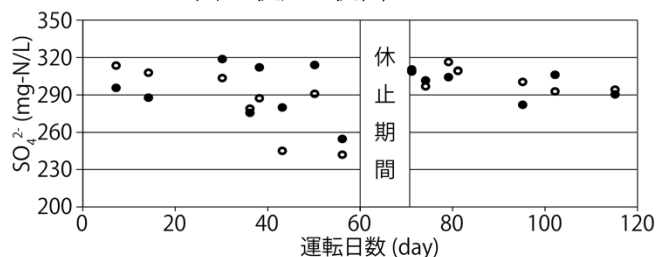


図-3 流入と流出の SO_4^{2-}

の期間では、 SO_4^{2-} の除去はほぼ見られず、増加している場合もあった。COD 除去量と SO_4^{2-} 除去量の関係に規則性はなかった。有機物除去機構は、従属栄養性脱窒が主であり、硫酸塩還元は寄与は小さかった。

3-2 回分供給実験

回分供給実験におけるリアクター内の状況を図-4 に示す。(a) は比較のための運転 50 日の連続処理の結果、(b) は COD/N 比を 14 に増加させた場合の結果である。流入から高さ 40 cm を説明する。20 cm で NO_3^- 除去は完全だった。汚泥界面は高さ 60 cm 程度であるため、窒素負荷の一時的な上昇に対応できると考えられる。除去 NO_3^- と除去 SO_4^{2-} は、(a) 49 mg-N/L と 23 mg-S/L、(b) 50 mg-N/L と 39 mg-S/L だった。除去 COD は、実測値で (a) 209 mg/L、(b) 240 mg/L に対し、従属栄養性脱窒と硫酸塩還元を合わせた理論値で (a) 193 mg/L、(b) 228 mg/L だった。よって本リアクターでは、従属栄養性脱窒と硫酸塩還元が起こっている。(a) の除去 SO_4^{2-} は、従属栄養性脱窒によって利用可能な COD が消費されたため、(b) より小さくなったと考えられる。高さ 40 cm から 100 cm を説明する。COD、 SO_4^{2-} は、ほとんど変化せず維持した。

高さ 100 cm から 120 cm を説明する。(a) の SO_4^{2-} は増加、(b) の SO_4^{2-} は減少していた。 SO_4^{2-} の増加は、既往の研究で確認された嫌氣的硫酸化の可能性がある¹⁾。 SO_4^{2-} の減少は、同時に COD の減少がなく硫酸塩還元では説明できない。このような SO_4^{2-} の不規則な変化が、図-3 の COD 除去量と SO_4^{2-} 除去量の関係に規則性がなかった原因だと考えられる。

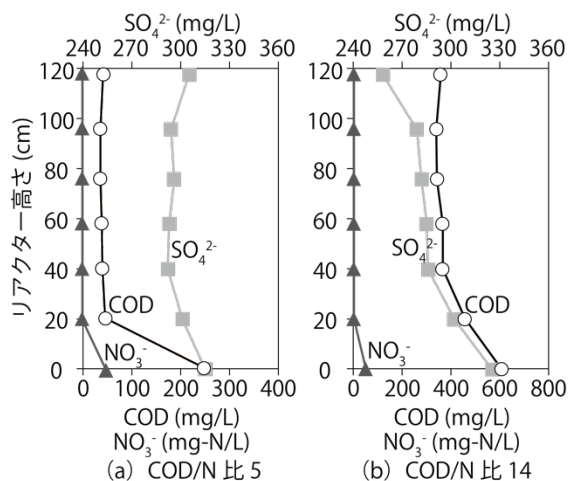


図-4 回分供給実験

3-3 活性試験

植種汚泥と運転 81 日のリアクター保持汚泥の活性試験の結果を図-5 に示す。運転 0 日から 81 日で、従属栄養性脱窒活性は 10.8 倍に増加、硫酸塩還元活性は確認できるまでに増加、硫黄脱窒活性は 0.86 倍に減少した。本リアクター内では従属栄養性脱窒と硫酸塩還元

が起こっており、活性が上昇したと考えられる。COD 換算値で従属栄養性脱窒活性は、硫酸塩還元活性の 12 倍程度だった。従属栄養性脱窒活性は、硫黄脱窒活性の 8 倍程度だった。本リアクターの有機物除去機構は、従属栄養性脱窒が主で硫酸塩還元は寄与は小さい。窒素除去機構は、従属栄養性脱窒が主で硫黄脱窒の寄与は小さい。

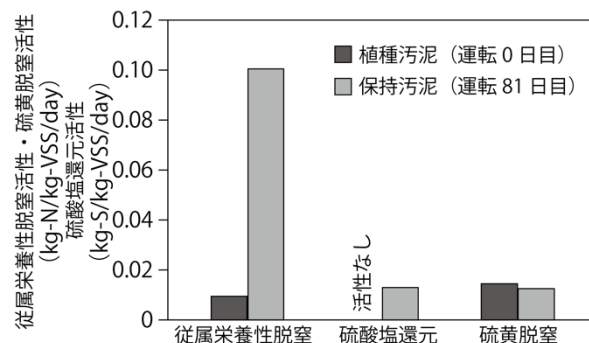


図-5 活性試験

3-4 生死菌判別試験

生死菌判別試験の結果を図-6 に示す。運転 58 日の生菌割合は 67% であった。運転 70 日の生菌割合は 75% に上昇した。既往の研究で、1 週間程度の運転休止期間を置くと活性が上昇する結果を得ている²⁾。原因は不明だが 1 週間程度の休止期間が活性や生菌割合に良い影響を与えた。運転 81 日の生菌割合は 68% となった。運転中の生菌割合は、7 割程度で維持すると考えられる。

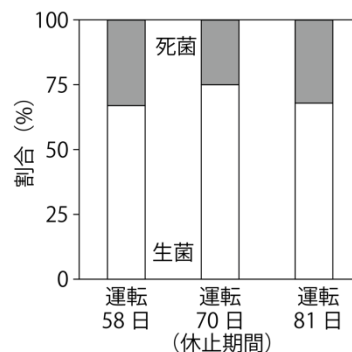


図-6 生死菌判別試験

4 まとめ

NO_3^- 50 mg-N/L、 SO_4^{2-} 300 mg-S/L、IPA 250 mg/L の排水を HRT 2.5 h、温度 20℃ で処理したところ、100 日以上 NO_3^- 除去率 100% を達成できた。また 10 日程度の休止期間は処理性能に影響を与えなかった。本リアクターの処理機構は、従属栄養性脱窒が主で、硫酸塩還元と硫黄脱窒は処理に影響を与えなかった。

謝辞 本研究の一部は (公財) 高橋産業経済研究財団、高専長岡技科大共同研究からの助成を受け実施しました。

参考文献

- 1) 河村ら、令和元年度土木学会中部支部研究発表会講演概要集、pp541-542、2020
- 2) 河村ら、土木学会第 76 回年次学術講演会講演集、VII-27、2021