

N-12 硝酸態窒素濃度の高い環境水の硫黄石灰石 脱窒カラムによる省エネ水質改善

○味澤 洋太¹・堀尾 明宏^{2*}・青井 透²

¹群馬工業高等専門学校 専攻科環境工学専攻（〒371-0845群馬県前橋市鳥羽町580）

²群馬工業高等専門学校 環境都市工学科（〒371-0845群馬県前橋市鳥羽町580）

* E-mail: horio@cvt.gunma-ct.ac.jp

1. はじめに

群馬高専では、開設当初から合併処理浄化槽（1,100人槽）で生活排水の処理を行っている。この浄化槽の処理方式は接触曝気方式であり、脱窒機能を有していないことから、浄化槽処理水の硝酸態窒素濃度は25～35mg/lと高い濃度である。処理水の一部はさらに、膜処理で高度処理され、学校ビオトープに放流することで、再利用している。この膜処理水は、BODが5mg/l以下、SS1mg/l以下を維持している。

一般的に生活排水処理分野における窒素除去技術は、硝化液循環型の生物学的脱窒法が行われており、浄化槽分野では、20、15、10mg/lを処理目標とした窒素除去型浄化槽が市販されている。しかし、富栄養化対策のために、同様な方法で窒素除去を行うためには、複雑な設備の改修が必要となるため、多額の設備投資が必要となる。

一方、近年では低コストで管理が容易な方法として、硫黄・カルシウム系基材を用いた硫黄酸化脱窒細菌による硝酸性窒素除去技術が注目されており、硝酸性窒素による地下水汚染対策や高濃度の窒素を含む畜産排水などの適用検討^{1)~3)}がなされている。

著者らは、浄化槽の処理水や再利用水の硫黄・カルシウム系基材を用いた窒素除去についての研究⁴⁾を継続的に行っているため、その成果を報告する。

2. 実験概要

(1) 実験装置

実験は硫黄・カルシウム系充填剤を充填した、容積の異なる2系統のカラム（以下、小カラム、中カラム）を作成して行った。

(a) 小カラム

小カラム（図-1）は、内径24mm、全容積240mL、充填

剤容積140mLとし、流入水は群馬高専浄化槽膜処理水（以下、原水）をダイアフラムポンプを用いて送水した。装置は、室内に設置した。

(b) 中カラム

中カラム（図-2）は、内径78mm、全容積5230mL、充填剤容積3540Lとし、小カラムと同様の原水を用い、ダイアフラムポンプで送水した。装置は野外に設置し、遮光のため木製の箱を被せ、運転を行った。

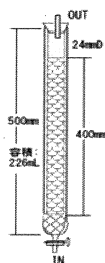


図-1 小カラム

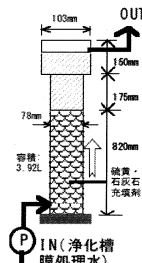


図-2 中カラム

(2) 測定項目と測定方法

測定項目は水温、酸化還元電位（ORP：mV）、水素イオン指数（pH）、電気伝導度（EC：mS/m）、溶存酸素濃度（DO：mg/l）、塩化物イオン濃度（Cl⁻：mg/l）、紫外線吸光度（波長220、250）、硫酸塩濃度（SO₄²⁻：mg/l）、アンモニア態窒素濃度（NH₄-N：mg/l）、亜硝酸態窒素濃度（NO₂-N：mg/l）、酸化態窒素濃度（NO_x-N：mg/l）、リン酸態リン（PO₄-P：mg/l）の12項目で、pH、EC、DO、Cl⁻の測定は下水試験法に従って行った。紫外線吸光度は島津紫外可視分光光度計：UVmini-1240を使用し、1cm石英セルを用いて波長220nmと250nmにおける吸光度を測定した。その後、測定した値を用いて、NO_x-Nを算出した。SO₄²⁻は、硫酸バリウム比濁法により測定した。その他、各態窒素、PO₄-Pはオートアナライザーにより測定した。

(3) 実験方法

(a) 小カラム連続運転試験

経次的に運転を行う連続運転試験を行った。実験はH25年6/15に開始し、9/6まで連続的に通水した。ポンプの運転は2段階の送水量で行い、6/15～7/26の滞留時間は32min、7/26以降は、8/15,16を除き滞留時間は6.6minと変化させた。これはポンプの設定可能値10%, 30%に依る。測定毎にカラム本体を振り、発生した気体による短絡を防いだ。

(b) 中カラム連続運転試験

連続運転試験のみ行った。カラム内滞留時間は4/26～5/28で8.7min、5/29～7/9で5.7min、7/11～9/6で3.6minの三段階で運転を行った。また、SSIにより間隙が目詰まりを起こし、水压で充填剤が持ち上がったタイミングで洗浄を行っている。洗浄は、充填剤を全て出し、バケツで米を研ぐように洗浄する方法で行った。

(c) 小カラム流量負荷試験

流量負荷試験は9/11に行い、一定の時間毎に流量を10%から30, 50, 70, 90%と変化させたときの、処理性能の変化を追った。この時の滞留時間はそれぞれ32, 6.6, 3.4, 2.4, 1.8minとなっている。

3. 結果と考察

(1) 原水の性状

中カラム、小カラムに用いた原水の性状を表-1に示す。

原水水質のpH, DO, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$, SO_4^{2-} , Clは、平均値でそれぞれ7.0, 5.2, 0.5, 21, 44, 42mg/Lであった。硝化率($\text{NO}_x\text{-N}/\text{Inorg-N}$)は、98%を占めていた。

表-1 原水の性状

	Temp	pH	DO	EC	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_x\text{-N}$	SO_4^{2-}	Cl
	℃	-	(mg/L)	$\mu\text{S/cm}$	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
頻度	48	42	44	46	31	47	6	40
平均値	27	7	5.2	52	0.5	21	44	42
最大	32	7.5	8.5	63	2.7	32	51	61
最少	19	4.9	1.8	36	<0.1	6.1	37	16
標準偏差	2.9	0.4	1.6	8.4	0.4	8.4	5.2	12

(2) 小カラム連続運転試験

通水し始めた調査2回は24, 19mg/Lと高かったが、3回目以降で除去率90%となり、その後は0.1～3.4mg/L (平均1.3mg/L)と大変安定して、低濃度に推移した。立ち上がりとしては約4日と考えられた。流量変化による除去性能の比較では、ポンプ目盛10%(滞留時間: 32min)で0.1～2.4mg/L (平均1.0mg/L), 30%(6.6min)で0.5～3.4mg/L (平均2.2mg/L)と滞留時間の長い10%の方がより低濃度となった。

(3) 中カラム連続運転試験

図-3に4/26～9/6の中カラムの除去率、原水および中カラム処理水の $\text{NO}_x\text{-N}$ をまとめたものを示す。矢印a (6/30), b (7/20), c (8/11) で中カラム内の充填剤の洗浄を行った。矢印dで示す期間は、夏季休業であり原水の $\text{NO}_x\text{-N}$ が低かった。6/17～6/29はポンプの故障で運転を停止した。立ち上げ後の5/14～6/15までは、原水の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度(平均値) 27mg/Lに対して、処理水の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度(平均値)は7.4mg/L, 除去率(平均値)は73%, $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度は10mg/Lと良好な結果が得られた。内3回の調査では $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度1.0mg/L以下、除去率97%を超えた。また、流量変化による除去性能の比較では、立ち上げを除いた30%(滞留時間: 8.7min)で $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度4.7mg/L, 除去率83%, 50%(5.7min)で $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度11.9mg/L, 除去率52%となり、30%(8.7min)の方が除去性能が良かった。著者らの実験⁴⁾では、これまで20分以上で検討し、良好な結果が得られているが、本実験では10分以内の短時間でも良好に除去された。運転再開後の7/1～7/9 (滞留時間: 5.7min)では、原水の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度22mg/Lに対して、処理水の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度は5.8mg/L, 除去率74%と同様に良好であった。また、6/30のカラム洗浄前と比較しても、処理能力に改善がみられた。原水の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度が15mg/L (平均: 11mg/L)と低かった期間(7/25～9/3)では、処理水 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度3.5mg/L, 除去率69%と良好な結果であった。この期間中も8/11に洗浄を行った。前後の処理性能を比較してみると、洗浄前では処理水 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度4.4mg/L, 除去率63%であったが、洗浄後では、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度2.6mg/L, 除去率75%と処理水質に改善がみられた。これより、過

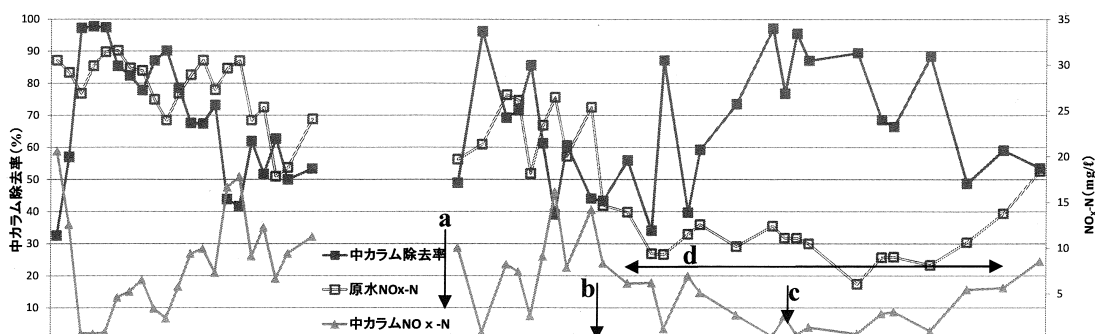


図-3 中カラム連続運転試験結果

剰な生物膜の生成による詰まりに対して、洗浄は有効であると考えた。5/14～6/15（滞留時間：8.7及び5.7ml/min）の期間に比べて、7/25～9/3（3.6ml/min）の期間の処理水質は、短い滞留時間に関わらず、より安定しており良好であった。これは、原水の水温が高かったためや、夏季休業中であったため、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度が低かったためだと考えられる。また、7/27～8/25で処理水の SO_4^{2-} 濃度と $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度の関係を調べた結果を図-4に示す。 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度が低いと、 SO_4^{2-} 濃度は高い値を示し、対して $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度が高いと、 SO_4^{2-} 濃度は低い値を示した。硫酸酸化細菌の代謝機構上、 SO_4^{2-} 濃度の上昇は脱窒が行われていることを示しているが、この実験で用いた充填剤は、脱窒の際に発生する SO_4^{2-} が充填剤内の、 CaCO_3 と結合し、石膏（ CaSO_4 ）となり、処理水の SO_4^{2-} 濃度を抑える働きをするはずなので、この結果より、 CaSO_4 の生成が不十分であったと考えられる。

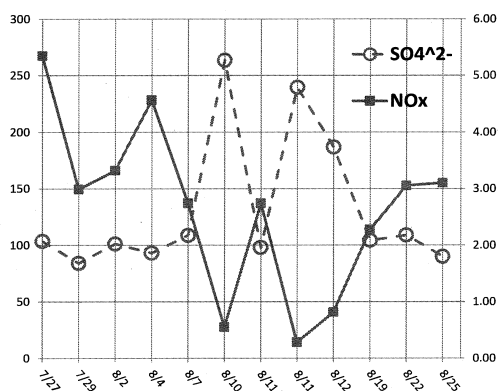


図-4 処理水の SO_4^{2-} 濃度と $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度の関係

(4) 小カラム流量負荷試験

小カラムでの流量負荷試験の結果を図-5に示す。

原水の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度は12mg/L。水温は 30.4 ± 0.4 で推移した。10%の時に処理水から H_2S 臭が確認されたが、30%以降では臭気は確認できなかった。

処理が最も良好であったのは、30%（6.6min）で $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度1.4mg/L、除去率88%、次いで10%（32min）で $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度4.5mg/L、除去率61%であった。ここで得られた結果は、(2)で得られた結果と異なった。また、10%ではORPが-320mVで H_2S 臭がしたが、30%では-173mVで臭気

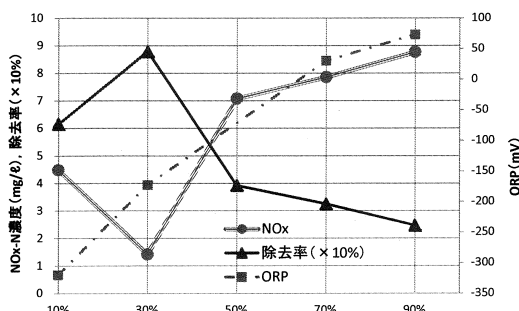


図-5 小カラム流量負荷試験結果

は確認されなかった。このことより、10%流量において、カラム内では、硫酸還元働きが強くなり、性能の低下につながったと考えられた。反対に、70%、90%ではORPがプラスを示したことから、滞留時間が短すぎたため、DOが残留しており、それが処理能力の低下につながっていたと考えられた。よって、DO消費が十分でない性能の低下がみられることから、原水のDOの値も、運転管理の指標として重要であると考えられる。

4.今後の課題

本除去装置の課題として、以下のことが挙げられた。

- 窒素ガスがカラム内に溜まるため、ガス抜き対策が必要である。（これまでの実験⁹⁾では、ダイアフラムポンプの脈流がガス抜き対策の一つになったと報告されているが、今回は効果が顕著に表れなかった。）
- 流量負荷が高かったことで、生成した生物膜によるカラムの閉塞、短絡が見られた。SSの多い試料水や生物膜の肥厚化による目詰まりの解消のため、定期的な洗浄と洗浄方法の検討が必要である。
- 充填材は脱窒効果とともに摩耗していく。また、充填剤の小径化も目詰まりの一要因と考えられる。そこで、小径化した充填剤の除去や、減容分の補充方法を検討する必要がある。

以上のことから、現在、これらの課題を解決するために実験装置を改良中である。

5.まとめ

- 夏期の水温が高く条件の良いときは、10min以下の滞留時間であっても、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度10mg/L以下で処理することができた。
- 生物膜によるカラムの閉塞、短絡に対して、洗浄を行うことの必要性和有効性が示唆された。
- 滞留時間が長いほど除去率は高くなる傾向にあるが、DO消費が早いと、硫酸還元が強くなり、 H_2S の生成と除去率の低下がみられた。反対に、滞留時間が短くDOの消費が十分でない処理能力の低下がみられた。

参考文献

- 新日鉄エンジニアリング㈱，日鉄環境エンジニアリング㈱（2009）平成20年度実証調査概要。硫酸・カルシウム系基質を用いた硫酸酸化脱窒細菌による浄化技術（パンプ）
- 手島信貴他1名：硫酸・カルシウム資材および独立栄養細菌を用いた脱窒法（SLAD法）による畜舎排水中の硝酸性窒素除去効果，福岡県産業総合試験場研究報告，pp.79-83(2009)
- 宮田朋保他1名：硫酸造粒物による脱窒手法の実験的研究，2003年度 土木学会第58回年次学術講演会，pp.177-178
- 青井透，味澤洋太，塩澤大和：硝酸性窒素の高い高専浄化槽処理水の硫酸石灰石脱窒カラムによる水質改善，第50回下水道研究発表会，p.15