

凝縮水を活用した汚水中の窒素及びリン除去

吉田健一^{*}, 西 和枝^{**}, 新村孝善^{**}

Study on Removal of Nitrogen and Phosphorus in Waste Water Practical Use of Codensation Solution

Ken'ichi YOSHIDA, Kazue NISHI and Takayoshi SHINMURA

高濃度の窒素及びリンを含む有機系の汚水処理において、その成分を除去し排水基準を満たす必要がある。そこで、焼酎蒸留粕の飼料化プラントで発生する凝縮水を活用し、BOD/窒素 = 3の割合で凝縮水を添加すると、BODを上昇させることなく窒素を除去できること、そして、この際にORPを指標とした運転管理が可能であることが分かった。さらに、リン除去については、凝縮水と併せて塩化カルシウムを添加することで、処理効率が向上し、排水基準を満足する結果が得られることが分かった。

Keyword: 凝縮水, 汚水処理, 高窒素, 高リン, 酸化還元電位

1. 緒 言

水質汚濁防止法は、特定事業場からの排水について窒素及びリンの排水基準を設定しており、本県では鹿児島湾や八代海などの10海域と鶴田ダムなどの8湖沼において、一定規模以上の事業場において表1の排水基準が適用されている。

本県は、畜産食料品製造業や水産食料品製造業が盛んで、その汚水には動物性蛋白質が多いことから、表2に示すとおり窒素及びリンの濃度が高い傾向にある¹⁾。

この窒素及びリンの除去方法には、微生物を用いたA₂O法といわれる嫌気性処理と好気性処理を組み合わせた除去方法が一般的であるが、窒素濃度が高い場合は排水基準を満たすことが困難であることや、リンが沈殿槽や污泥貯留槽で再放出するという課題がある²⁾。そこで、安定で確実な窒素及びリンの除去方法が望まれている。

表1 水質汚濁防止法における排水基準(抜粋)

項 目	許容限度
pH	海域 5.8~8.6
BOD (mg/L)	160 (日平均 120)
窒 素 (mg/L)	120 (日平均 60)
リ ン (mg/L)	16 (日平均 8)

表2 本県の畜産及び水産食品製造業における有機性汚水のBOD, 窒素及びリンの濃度 (mg/L)

業 種	BOD	窒素	リン
畜産食料品製造業	600	50	15
水産缶詰製造業	2,700	210	75
水産練製品製造業	800	150	50

一方、平成15酒造年度によると本県では、焼酎の生産量増加に伴い、年間約33万tの焼酎蒸留粕(以下、焼酎粕という)が発生し、そのうち10万tが海洋投入されている³⁾。しかし、国が「海洋汚染等及び海上災害防止に関する法律」を平成16年に改正し、概ね3年以内に施行されることから、海洋投入が困難となり陸上処理へ移行すると考えられる。このような背景から県内では、焼酎粕の飼料化プラントが稼働を始めている。

その飼料化プラントでは、濃縮工程時に気化し凝縮した液体(以下、凝縮水という)が得られる。この凝縮水(主成分はエタノール)を汚水中の窒素及びリンの除去に活用することについて、当センターは特許出願している⁴⁾。

そこで、最も汎用な汚水処理の方法である活性汚泥法において窒素及びリンを除去する際に、凝縮水を活用し、その適正な使用量を判断するために指標が必要である。指標には、現場で即座に測定可能なpHや酸化還元電位(以下、ORPという)が有効と考えられることから、凝縮水の使用量との関係について試験を行った。

また、リンの除去方法は、余剰汚泥のほとんどが肥料化されていること、そしてリンが重要な肥料成分であることから、汚泥とともに有効利用することを考え試験を行った。

これらの試験の結果、凝縮水を活用して効率的に窒素及びリンを除去する方法について、良好な結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 凝縮水

飼料化プラントでは、図1に示すフローにより芋や麦の焼酎粕から飼料原料を製造している。そのフローは、焼酎粕をスクリーデカンタで固液分離し、固体部は、乾燥後

^{*} 化学・環境部(現 志布志保健所)

^{**} 化学・環境部

飼料原料に、そして液体部は濃縮を行う。濃縮工程時に得られる凝縮水は、無色透明な水溶液で、その割合は焼酎粕の約80%に相当する。凝縮水はアルコールを回収したのち、污水処理され放流される。

今回は、平成15年12月に採取した芋焼酎粕（約7%麦の焼酎粕が含まれている）から得られた凝縮水を実験に用いた。

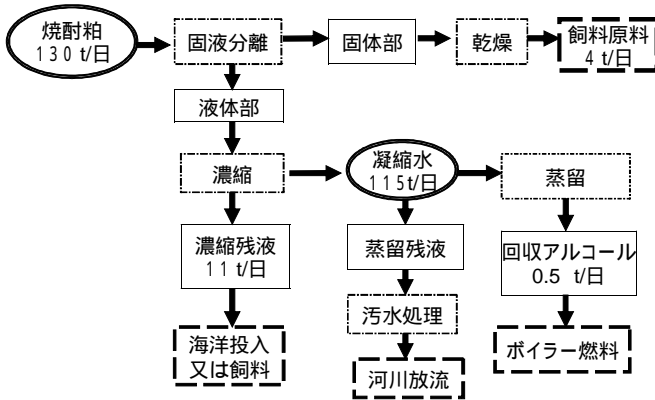


図1 焼酎粕の飼料化プラントのフロー

2.2 窒素及びリンの除去

実験で用いた合成污水の組成を表3に示す。窒素源としてポリペプトンと硫酸アンモニウムを、リン源としてリン酸二水素カリウムを、そして無機炭素源として炭酸水素ナトリウムを用いた。各成分量は、BOD、窒素及びリンの比をそれぞれ100、20及び2とし、BODに対する窒素及びリンの割合が高濃度になるように調整した。これを20倍希釈し、図2に示す污水処理フローの第1槽に連続で流入させた。その污水濃度は、BOD2,000mg/L、窒素400mg/L及びリン40mg/Lで、有機体炭素（以下、TOCという）については、1,450mg/Lであった。

処理フローは、第1槽に污水を80mL/hrで流入させ、循環式による硝化脱窒を行った。各槽は、第1槽（5L）、第2槽（15L）で、第2槽の処理水は、流入量に対して4~5倍量を第1槽に返送した。第1槽はモーター攪拌（50rpm）のみとし、第2槽は、(株)昭和エンジニアリング製の担体（ポリプロピレンとセラミックを混合し発泡した中空円柱形体：10×5mm、硝化菌用担体）を3L投入し、コンプレッサーにより風量1,000mL/minで空気を供給し、モーター攪拌（100rpm）を行った。

この時のBOD容積負荷は0.8kg/m³・日、窒素容積負荷は0.16kg/m³・日、第2槽の液温を25に調整した。この時の第1槽の液温は17~20であった。また、第2槽の溶存酸素量は、4.0~4.5mg/Lとした。

実験中における汚泥濃度（以下、MLSSという）は、第1槽4,900mg/L、第2槽3,800mg/Lであった。なお、実験

中は汚泥引き抜きによるMLSSの調整は行わなかった。

表3 合成污水の組成 (g/L)

成分	濃度
ポリペプトン	24
グルコース	48
硫酸アンモニウム	22.6
リン酸二水素カリウム	3.5
炭酸水素ナトリウム	50.4

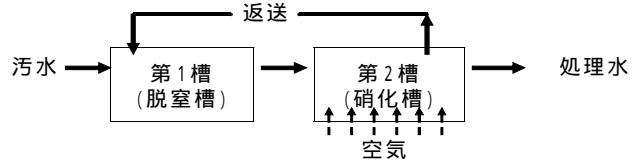


図2 污水処理フロー

2.3 凝縮水添加による窒素及びリン除去

第2槽の後段に窒素除去を目的として、第3槽（5L）を新たに設置しモーターによる攪拌（50rpm）を行った。そして、凝縮水を第3槽にBODと窒素の比が3（BOD/窒素=3と記載する。以下同じ）になるように⁵⁾、第2槽からの処理水と同量にて、連続で第3槽に添加した。この時の、第3槽のpH、ORP、BOD、TOC、窒素及びリンを測定した（図3）。

また、同様に無添加の場合とBOD/窒素=1及び5の場合について実験を行った。

なお、第3槽のMLSSは約6,000mg/Lで、実験中におけるMLSSの調整は行わなかった。

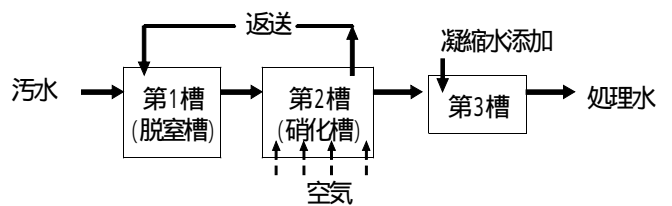


図3 窒素及びリン除去理（凝縮水添加）

2.4 塩化カルシウムの添加によるリンの除去

2.4.1 リン除去の予備試験

塩化カルシウムを用いてリンの凝集沈殿について試験を行った。リンとカルシウムは、(1)式により沈殿物を生成する。

第2槽の処理水を用いて、pH無調整のもの（pH8.2）と水酸化ナトリウムでpH9に調整したものを用意し、ジャーテストを用いて塩化カルシウムの添加量の違いによる処理水中のリン酸イオンの濃度変化を測定した。

塩化カルシウムによるリンの凝集沈殿は、アルカリ側でより除去率は高いが、脱窒菌の至適 pH が 7 ~ 8 であることを考慮し pH 9 とした⁶⁾。



2.4.2 塩化カルシウムの添加による処理

先の予備試験にもとづき、3槽からなる連続式の硝化脱窒処理において、pHを調整した塩化カルシウム水溶液と第3槽のpHが9になるように凝縮水を同量連続流入した。この時の処理水中におけるBOD、窒素、リン、pH及びORPの変化を測定した。

2.5 分析方法

BOD、MLSS、窒素及びリンは、JIS K 0102に準拠した分析を行い、窒素及びリンはそれぞれ紫外吸光度法及びペルオキソ二硫酸カリウム分解法により分析し、吸光度は(株)島津製作所製UV-2550を用いて測定した。TOCは(株)住化分析センター製GCT-12N型を用いて測定した。

pHは東京理化器械(株)製FC-10型を用い、ガラス電極法で測定した。ORPは電気化学計器(株)製HBU-14型を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 凝縮水の性状

今回実験に用いた凝縮水の性状を表4に示す。pH3.4、BOD11,300mg/L、TOC4,200mg/L、窒素20mg/L、リンは1mg/L未満と炭素成分が多く、栄養成分を含まない性状である。麦の焼酎粕が含まれていたため、芋の焼酎粕のみから得られる凝縮水(BOD9,300mg/L)より、BODが少し高かった⁴⁾。

表4 実験に用いた凝縮水の性状

項目	濃度
pH	3.4 (20.5)
BOD (mg/L)	11,300
TOC (mg/L)	4,200
窒素 (mg/L)	20
リン (mg/L)	< 1

3.2 窒素及びリンの除去結果

2槽による循環式の硝化脱窒処理の結果について、第2槽のBOD、TOC、窒素、リン及び窒素除去率を図4に示す。

処理20日目においてTOCは51mg/L、BODは29mg/Lで、その時のBOD除去率は98.6%であった。窒素は108mg/Lで除去率は74.0%であった。リンは45mg/Lと原水よりも高くなった。これは、汚泥引き抜きを行わなかったこと及び

滞留日数が7.8日と長かったため、リンが再放出したと考えられる。次に、第1槽及び第2槽のpH及びORPをそれぞれ図5、図6に示す。20日目において第1槽のpHは8.2、第2槽は7.7であった。第1槽のORPは-300~-360mV、第2槽は200mV付近となった。

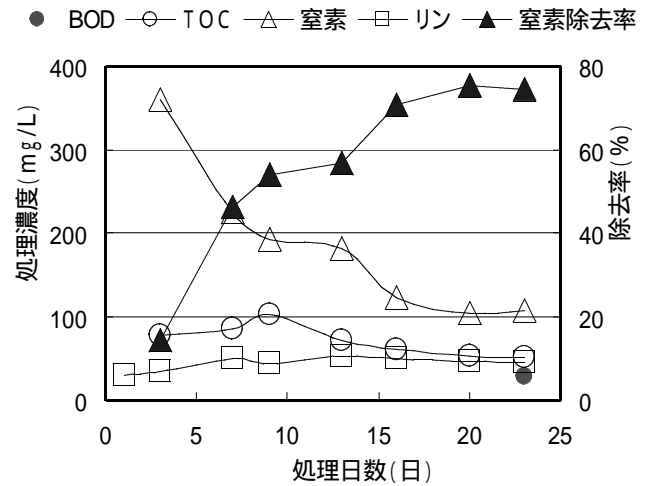


図4 第2槽の汚水処理結果

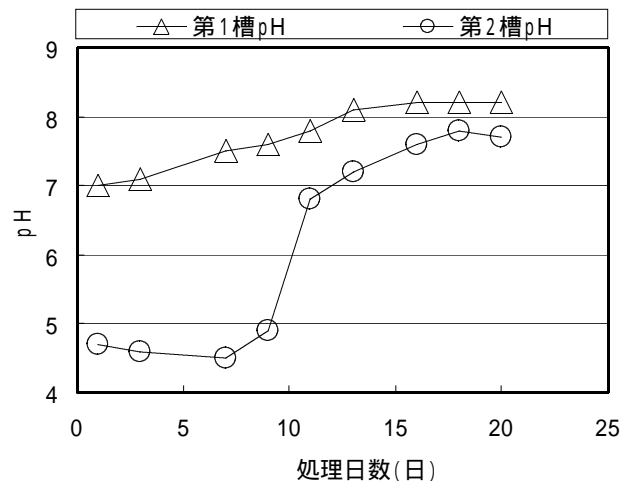


図5 2槽での汚水処理におけるpH

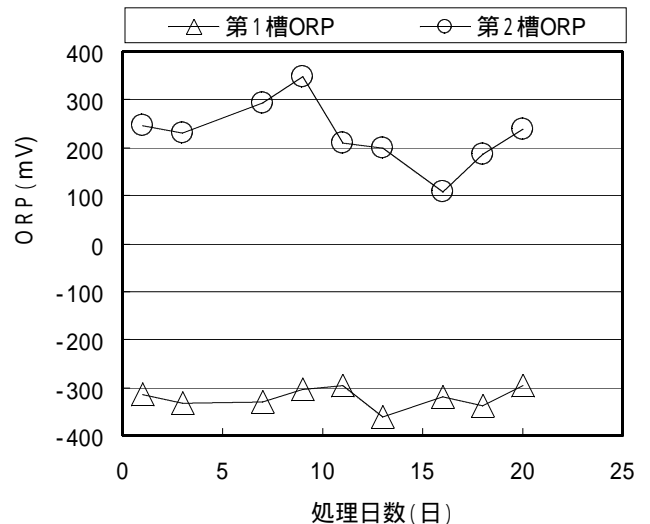


図6 2槽での汚水処理におけるORP

このように2槽による硝化脱窒処理では、表1に示した窒素及びリンの排水基準を満足しない結果となった。

3.3 凝縮水の流入による試験の結果

凝縮水を第3槽に流入させた結果について、TOC、BOD、窒素及びリン濃度をそれぞれ図7、図8及び図9に示す。

試験4日目において、TOC及びBODは、BOD/窒素=1及び3に調整した系は減少傾向にあったが、5の系では増加傾向にあった。BOD/窒素=3の系ではTOC 14mg/L、BOD 3.6mg/Lであった。窒素はBOD/窒素=3と5の系では減少したが、1の系は無添加と同等の濃度であった。BOD/窒素=3の系の窒素は39mg/Lであり、排水基準を満足し、さらに、BOD/窒素=5では良好な結果が得られた。しかし、図7の処理BOD濃度も併せて考慮すると、BOD/窒素=3がBODも低いことから望ましい調整の系である。

リン濃度は、BOD/窒素=1, 3, 5に調整したいずれの系も減少したものの、無添加においては67mg/Lと増加傾向が見られ、BOD/窒素=3の系においては32mg/Lで、50%減少した。

次に、pH及びORPを、それぞれ図10及び図11に示す。pHは、BOD/窒素=1, 3及び5の系において、それぞれ7.7, 8.2及び8.5で、5の系では増加した。ORPは、無添加に比べていずれも減少し、それぞれ127mV、-57mV及び-310mVであった。特に、5の系では大きく減少した。

このことから、凝縮水をBOD/窒素=3に調整して添加すると、BODが上昇することなく窒素を除去できると考えられ、この場合にORPを指標として運転管理項目に取り入れる必要がある。つまり、ORPを-50~-100mVに保持し、BODと窒素のバランスを調整して凝縮水を適量添加させることで、安定で効率的な窒素除去が可能となること示唆された。

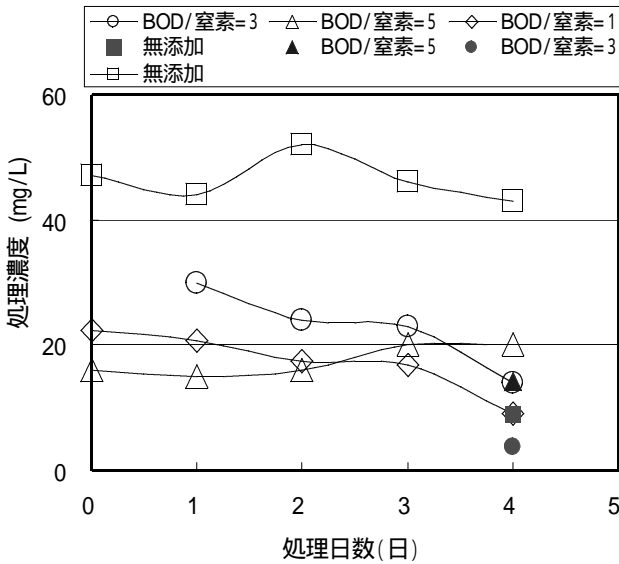


図7 TOC及びBODの試験結果

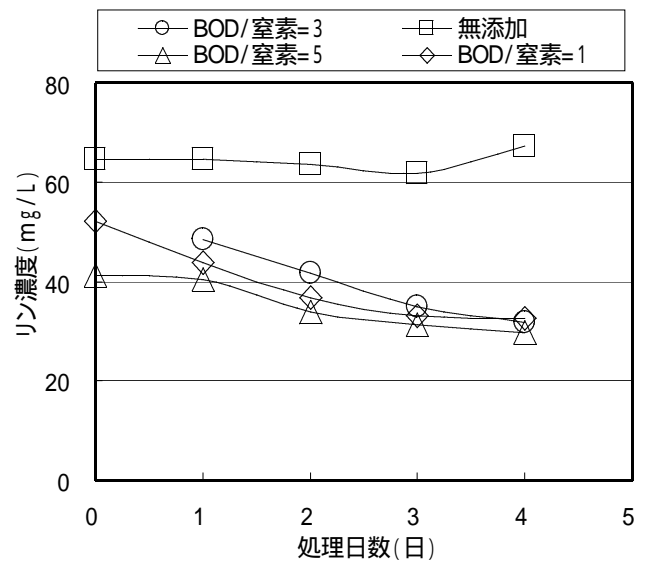


図9 リンの試験結果

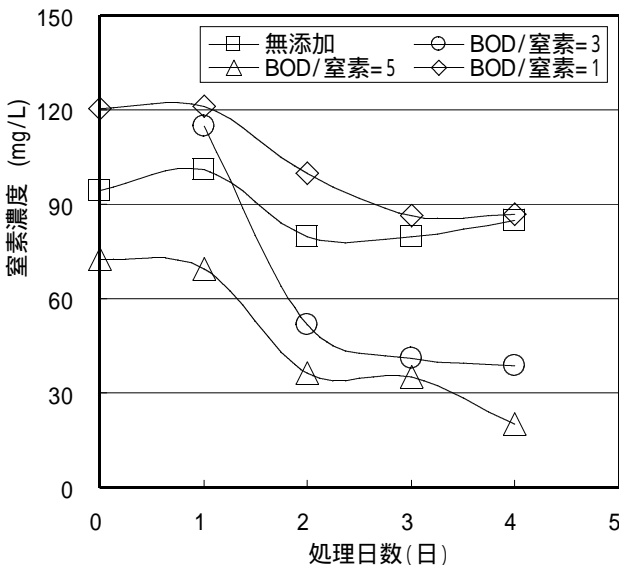


図8 窒素の試験結果

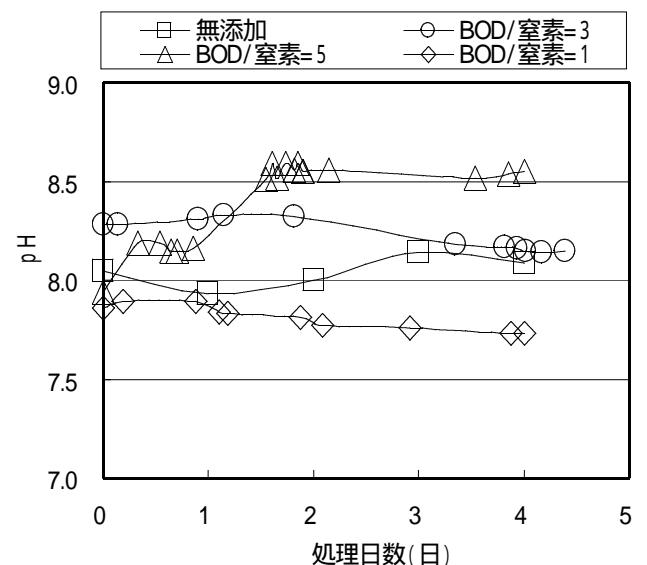


図10 pHの試験結果

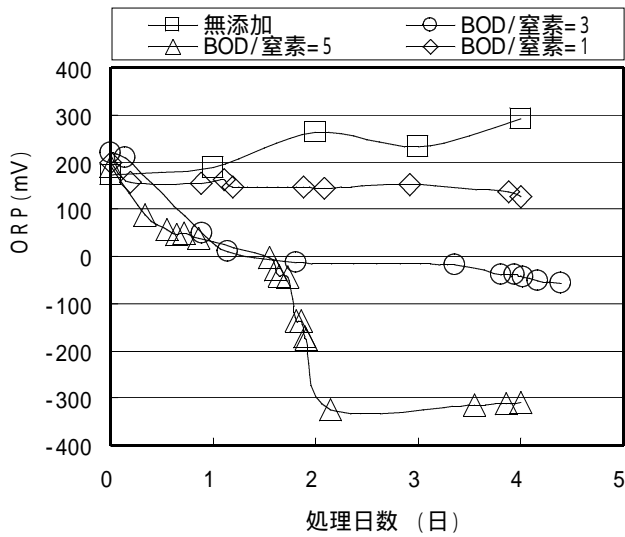


図11 ORPの試験結果

3.4 塩化カルシウムを用いたリンの凝集沈殿

3.4.1 塩化カルシウムによる予備試験の結果

図12に塩化カルシウムを用いたリンの凝集沈殿の予備試験結果を示す。pH無調整 (pH8.2) の系では、カルシウム添加222mg/Lの場合、処理水中のリン濃度は11.4mg/Lで、pH9調整の系においては、カルシウム添加111mg/Lの場合で6.1mg/L、添加222mg/Lの場合でリン濃度3.4mg/Lであった。このことからpH9に調整し、約100mg/Lのカルシウムを添加することで、リン濃度を排水基準以下に抑制できると示唆された。

3.4.2 塩化カルシウムによる試験の結果

第3槽に凝縮水と同時に塩化カルシウム水溶液を添加した結果について、BOD、TOC、窒素及びリン濃度をそれぞれ図13、図14及び図15に示す。

凝縮水と塩化カルシウムを添加しても、BOD及びTOC濃度は増加することなく、第3槽においてTOCはほぼゼロとなり、BODは19日目で5.6mg/Lときわめて良好に処理されていた。

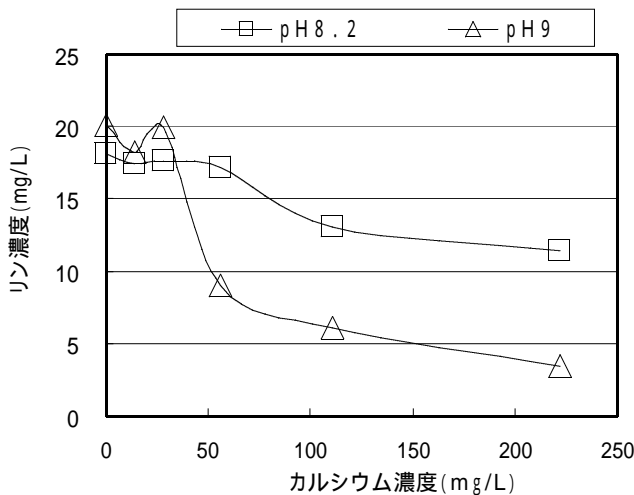


図12 塩化カルシウムの予備試験結果

窒素に関しては、第2槽の処理水の濃度は65~70mg/Lであったが、凝縮水を添加することで、第3槽の処理水濃度が15~25mg/Lと窒素除去の効果が明らかになった。さらに塩化カルシウムを同時に添加した場合で、一層、窒素が除去され、窒素濃度6.0~9.0mg/L (窒素除去率90%以上)の良好な結果が得られた。

一方、リンに関しては、第2槽の処理水が43~46mg/Lから、第3槽の処理水で凝縮水のみでは20mg/L (リン除去率60%)であったが、塩化カルシウムも併せて添加した系では8.0mg/Lとリンがさらに除去され、排水基準を満たす結果となった。また、このときの第3槽のpH及びORPを図16に示す。pHは当初7.7であったが、凝縮水のみでは8.0に、塩化カルシウムを同時に添加した場合には9.0を示した。ORPは、当初140mVから凝縮水のみでは-90mVとなり、同時に塩化カルシウムを添加した時では、-300mVとさらに電位は低下し、還元状態への移行がみられた。このことより、窒素とリン除去においては、凝縮水と塩化カルシウムを同時に添加することで、さらに効率的処理ができることが分かった。

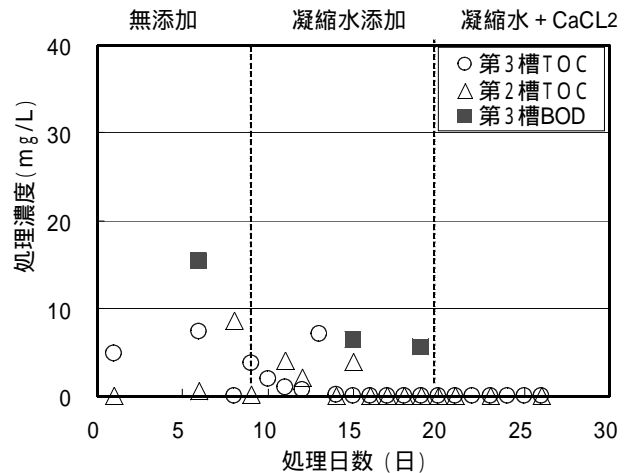


図13 塩化カルシウム添加時のTOC及びBOD

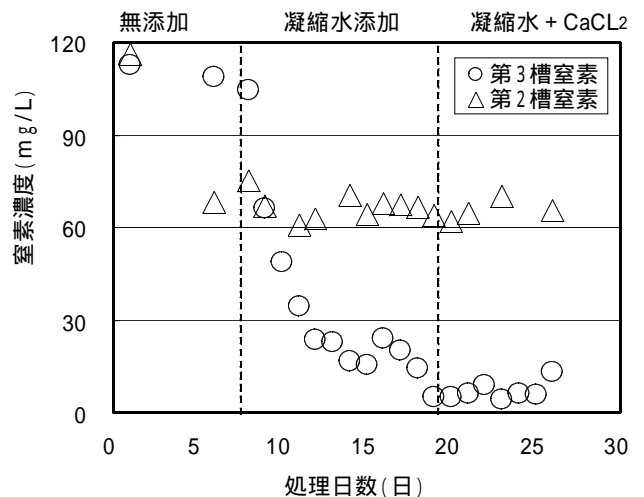


図14 塩化カルシウム添加による窒素除去

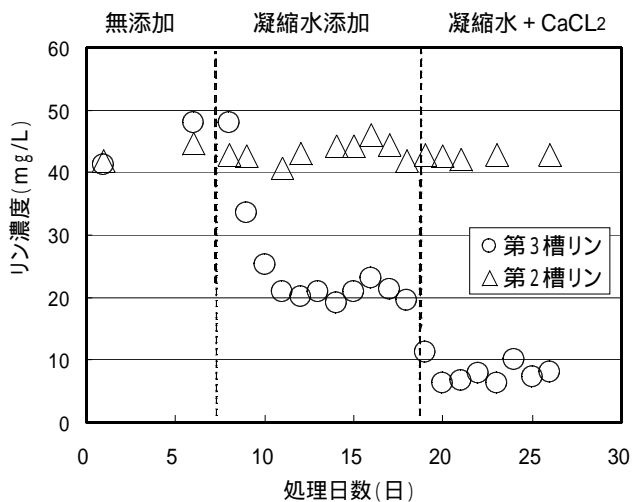


図15 塩化カルシウム添加によるリン除去

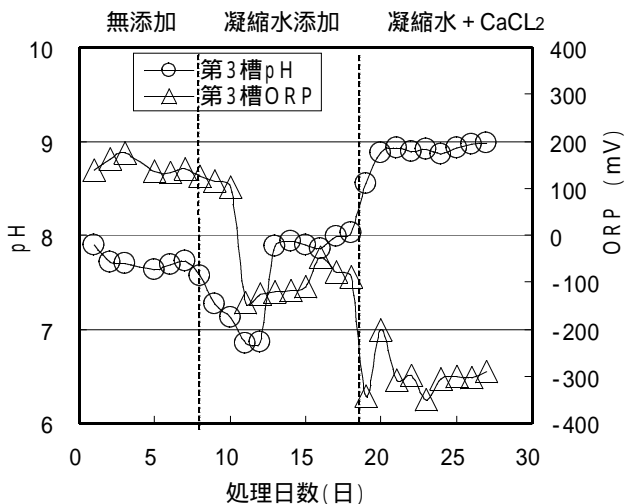


図16 塩化カルシウムのpH及びORP

4. 結 言

凝縮水を活用した窒素及びリンの除去について試験を行った結果、以下のことがわかった。

(1) 窒素及びリンは、凝縮水をBOD/窒素 = 3に調整して添加すると、BODを上昇させることなく窒素及びリンを除去できることがわかった。また、この際ORPを指標として管理することが必要であることが分かった。

つまり、ORPを -50mV ~ -100mVに保持し、BOD/窒素 = 3になるように調整して適量凝縮水を添加することで、安定した処理が可能であることが示唆された。

(2) さらに、リン除去については、凝縮水と塩化カルシウムを同時に添加することで、処理効率が向上し、排水基準を満たす良好な結果が得られた。

以上のことから、凝縮水が汚水処理における窒素及びリンの除去に有効であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 稲森悠平, 孔海南, 呉曉磊, 須藤隆一: 用水と廃水, 37, 785-793 (1995)
- 2) 千種薫: " 図説微生物による水質管理 ", 産業用水調査会(1996)p.70
- 3) 熊本国税局: " 平成15酒造年度しょうちゅう調査書 "
- 4) 鹿児島県: 特公2002-233889
- 5) 千種薫: " 図説微生物による水質管理 ", 産業用水調査会(1996)p.67
- 6) 高原義昌編著: " 廃水の生物処理 ", 株式会社地球社(1980)p.323