

地下水中の硝酸性窒素 トータル除去システム

—国内初の長崎県南有馬町での運転事例—



Removal of nitrate nitrogen from groundwater with a
combined system of electrodialysis and biological denitrification

(環)環境技術部環境第3技術室
八木 昌史
Masashi Yagi
(環)製品開発室
野 中 信 一
Shinichi Nonaka
(環)環境技術部環境第3技術室
西尾 弘 伸
Hironobu Nishio
石 丸 豊
Yutaka Ishimaru

地下水中の硝酸性窒素の除去を目的に国内初の電気透析法と生物脱窒法を組み合わせたトータル除去システムを1999年12月に長崎県南有馬町に納入した。電気透析により水道原水の硝酸性窒素濃度を13.0 mg/Lから3.0 mg/L以下に低減し、除去率76.9%を得た。電気透析からの高濃度排水は、生物脱窒により硝酸性窒素濃度を60.3 mg/Lから0.12 mg/L以下に低減し、除去率99.8%を得た。本システムの硝酸性窒素のトータル除去率は約80%になり、安定した運転を行っている。

The electrodialysis and biological denitrification are combined in a system for total removal of nitrate nitrogen from groundwater. The system, the first of its kind, was delivered to a water purification plant in Nagasaki Pref. in December 1999. The nitrate nitrogen is reduced from 13.0 mg/L down to 3.0 mg/L for city water with electrodialysis, achieving the removal ratio of 76.9%. The high-strength wastewater from the process is then treated with a biological denitrification system where the concentration is reduced from 60.3 mg/L to 0.12 mg/L, achieving the removal ratio of 99.8%. The system, offering the overall removal ratio of about 80%, has been operating successfully.

Key Words :

硝 酸 性 窒 素
電 気 透 析 法
生 物 脱 窒 法

nitrate nitrogen
electrodialysis
biological denitrification

まえがき

近年、地下水中の硝酸性窒素濃度が農耕地への化学肥料の多投入や家畜糞尿の地下浸透等により、水道水質基準（硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の合計が10 mg/L）を超える事例が増えている。硝酸性窒素は、乳幼児が多量に摂取すると血液中のヘモグロ

ビンを変質させ、酸素欠乏症（メトヘモグロビン血症）を引き起こしたり、妊婦が摂取すると流産を起こすとされている。日本では水道を原因とする症例の報告はないが、欧米では乳幼児の死亡例が報告されている。このためUSEPA、WHOでも飲料水中の硝酸性窒素の基準を設けている（第1表）。¹⁾ 地下

水中の硝酸性窒素はイオンとして存在しており、水道の従来処理法である凝集沈殿+砂ろ過では除去できない。さらに、カビ臭除去や消毒副生成物低減のための高度処理法である生物処理、オゾン+活性炭処理でも除去することはできない。これらのことから、硝酸性窒素濃度の高い水源を有する水道事業者では何らかの対策が必要である。現状、浄水分野での硝酸性窒素除去方法としては、イオン交換樹脂法、逆浸透膜法、電気透析法が挙げられる。これらの方法は、物理化学的に硝酸性窒素を処理水と濃縮排水に分離、濃縮する技術であり、その濃縮排水をそのまま放流すれば水域の富栄養化を引き起こすことになり、この二次汚染源となる濃縮排水の浄化方法の開発が課題であった。当社ではこの濃縮排水中の硝酸性窒素の処理問題を解決する浄化方法として、電気透析法に生物脱窒法を組み合わせた浄水分野では国内第1号となる硝酸性窒素トータル除去システムを1999年12月に長崎県南有馬町の梅谷地区簡易水道に納入した。ここではこの梅谷地区簡易水道に納入し順調に稼動している本設備の紹介とその運転状況を報告する。

を報告する。

1. 設備計画背景

島原半島の南端に位置する南有馬町は自然環境豊かな農業都市である。梅谷地区簡易水道は山間部にあり、その周辺には農地が多く、特に馬鈴薯の栽培が盛んである。梅谷地区簡易水道では、これまで深井戸を水源とし取水した水を塩素殺菌のみで給水していたが、1993年に浄水中の硝酸性窒素濃度が一時的に10 mg/Lを超え、その後やや低下し10 mg/L以下で推移していたが、1998年7月には再び13 mg/Lとなり水道水質基準を超過したため、電気透析法と生物脱窒法を組み合わせた硝酸性窒素トータル除去システムを設置することになった。

2. 設備概要

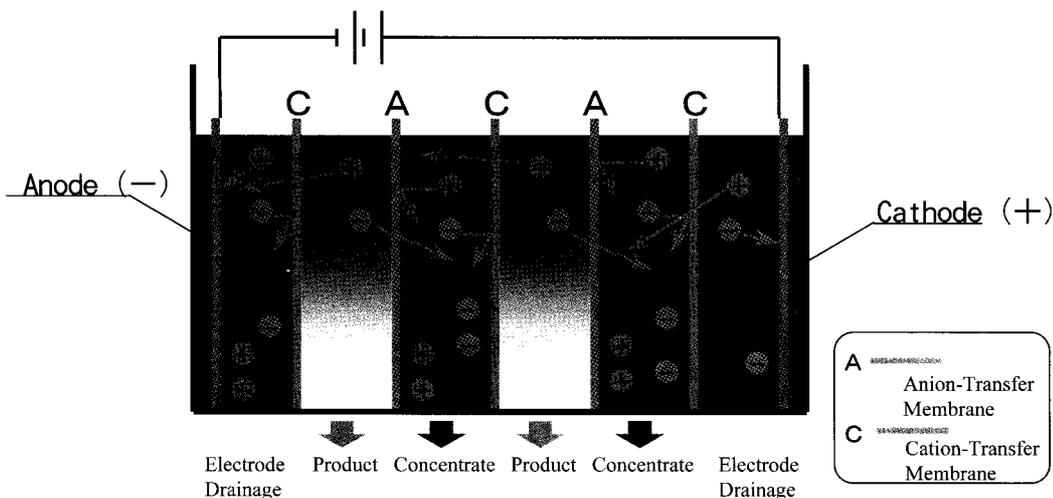
2.1 電気透析法

電気透析の原理を第1図に示す。電気透析法はイオンだけを通すことのできるイオン交換膜と電極から成り、電気エネルギーにより原水中のイオンをイオン交換膜を通過させてイオンを取り除く方法である。²⁾ 溶液中に陽極と陰極を入れ、その間に陽イオ

第1表 世界の飲料水中の硝酸性窒素の基準

Table 1 Standard of nitrate nitrogen in drinking water in the world

Japan (Waterworks Law)	WHO Guide line	USEPA MCL
nitrate nitrogen and nitrite nitrogen:10 mg/L	nitric acid:50 mg/L nitrous :3 mg/L	nitrate nitrogen:10 mg/L nitrite nitrogen:1 mg/L nitrate nitrogen and nitrite nitrogen:10 mg/L

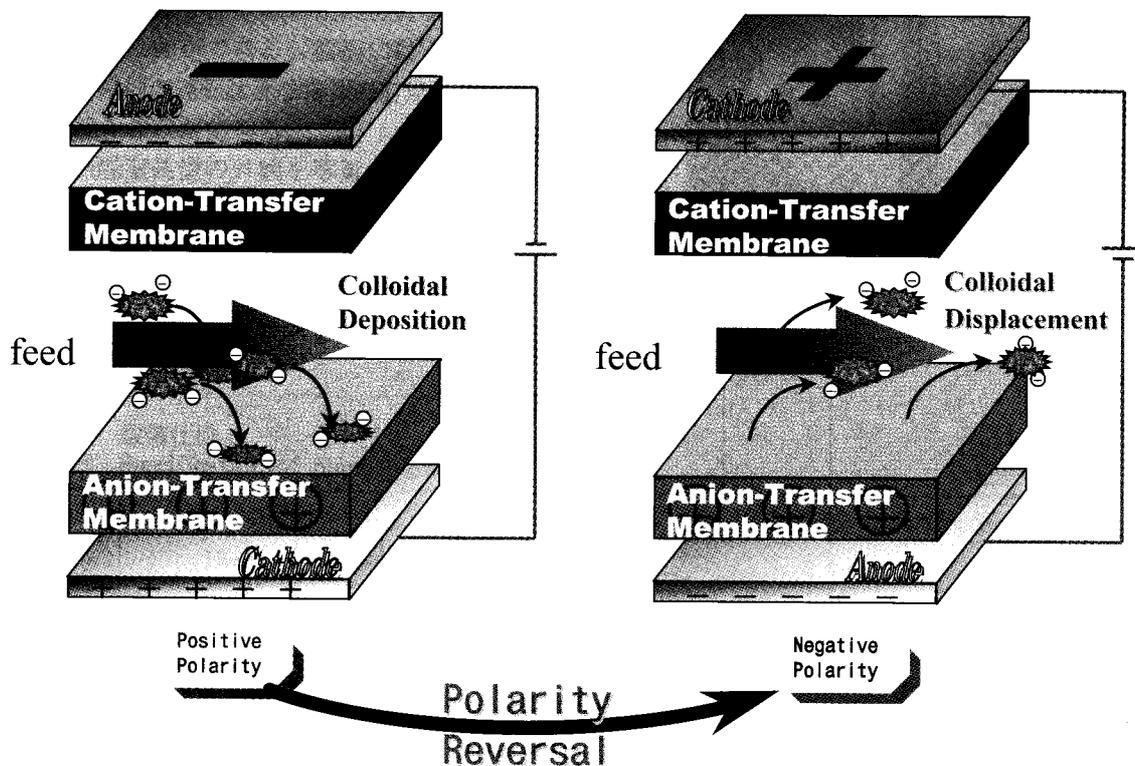


第1図 電気透析の原理

Fig. 1 Principle of electrodialysis

ン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列する。陽イオン交換膜は陽イオンを通過させるが陰イオンを通過させず、陰イオン交換膜は陰イオンを通過させるが陽イオンを通過させない選択透過性を持つ。このため、その両端から直流電流をかけると、イオン交換膜間にはイオンが少なくなる場所（希釈側）と、多くなる場所（濃縮側）が交互に存在する。これにより水道原水が浄水と濃縮排水に分離される。

また、本法における装置は一定時間毎に電極の極性を切り替える極性転換方式（Electro Dialysis Reversal:EDR）を採用しており、この原理の模式図を第2図に示す。極性転換により濃縮側で発生するスケールや付着したコロイドを電気的に溶出、脱着する。これによりスケール防止剤等の薬品を注入する必要がなくなり、電力の供給のみで硝酸性窒素を除去することができるため、維持管理費が安価になる。無薬注のため、原水槽があるフローの場合は電極排水を回収することができる。極性転換直後の生成水は硝酸性窒素濃度が設定値を上回るため排水するが（始動排水）、この始動排水も回収することができる。

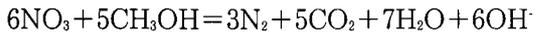


第2図 EDRの模式図
Fig. 2 Scheme of EDR

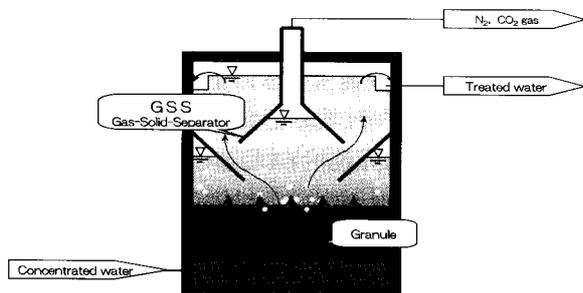
2.2 生物脱窒法

生物脱窒法は、脱窒菌の脱窒反応により原水中の硝酸性窒素を窒素と二酸化炭素に転換し、硝酸性窒素を除去する排水処理法である。水系や土壌中には硝酸性窒素を窒素ガスに還元除去する能力を持った微生物（脱窒菌）が多く存在する。本法は脱窒菌を含む自己造粒化したグラニュール汚泥を用い、高濃度の脱窒菌をグラニュール汚泥中に保持させ高効率で脱窒を行なう方式を採用している。本法に使用している脱窒槽の概略構造を第3図に示す。³⁾ 脱窒槽は、グラニュール汚泥が保持されているベッド部と発生ガスの捕集及びグラニュール汚泥の流出を防ぐGSS部（Gas-Solid Separator）で構成されており、原水は槽下部より流入しグラニュール汚泥と接触し、処理水として上部から流出する。グラニュール汚泥は、原水及び発生ガスの上昇流により膨脹床を形成するが、グラニュール汚泥の粒径が2～3mmと大きく、沈降速度が大きいいため、処理水には流出しない。

この脱窒反応には水素供与体として有機物が必要であり、メタノールを原水に供給している。その反応を次式に、硝酸性窒素の除去概念図を第4図に示す。



脱窒菌の働きによりメタノールは水と二酸化炭素に分解され原水中の硝酸は窒素に還元され、発生ガスとして系外へ排出される。所要メタノール量は理論値で1.9 g/g-NO₃-Nとなる。生物脱窒処理ではメタノールの他にリン、マグネシウム、カルシウム等の微量の無機栄養塩が必要である。地下水中にはほとんど含まれていないリンは外部からの注入が必要であり、かつ、脱窒反応でpHが上昇することからリン酸を原水に供給している。添加したリンは、脱窒菌の細胞合成にほとんど使用されるため、処理水に残



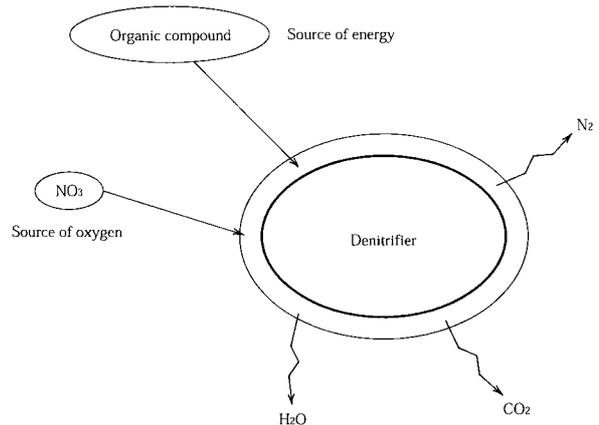
第3図 脱窒槽の概略構造
Fig. 3 Scheme of denitrification tank

留しない。

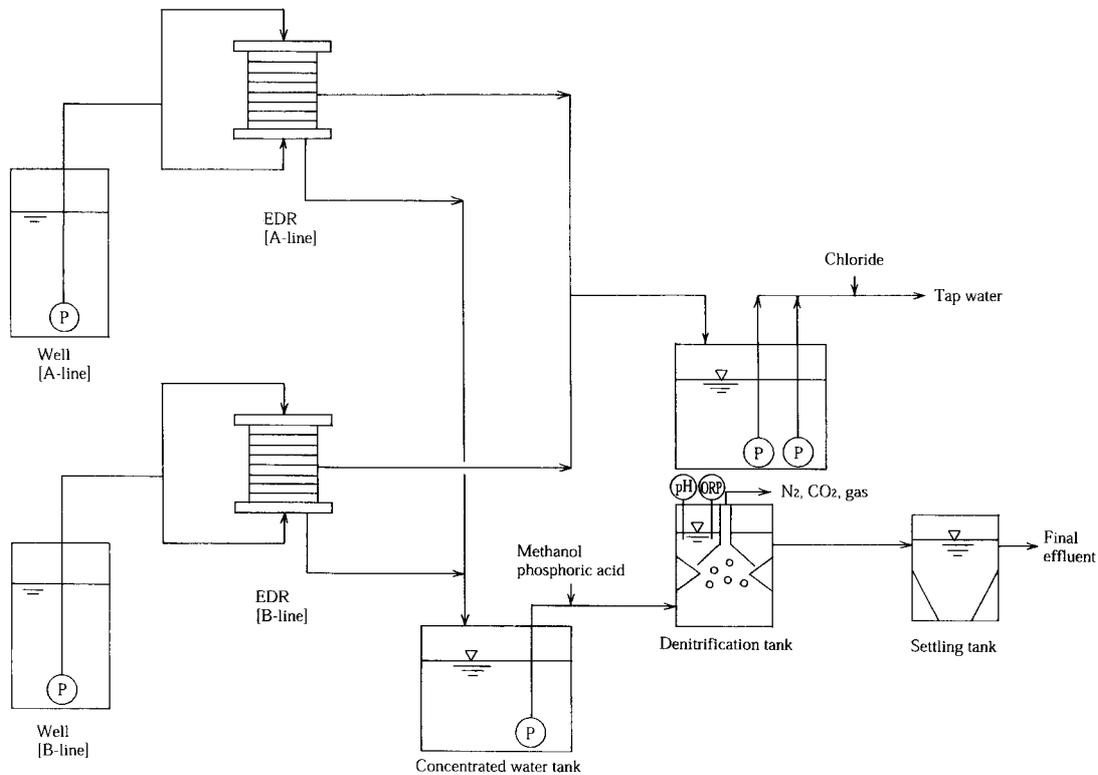
2.3 梅谷地区簡易水道の処理フローと設備仕様

2.3.1 処理フロー

本設備の処理フローを第5図に示す。屋内には2系列の電気透析装置、屋外には生物脱窒装置の主要部である脱窒槽、沈澱槽及びメタノール、リン酸注入装置から成る薬品注入設備で構成されている。水質の異なる2本の深井戸からA・Bの各系列の電気



第4図 硝酸性窒素の除去概念図
Fig. 4 Scheme of Denitrification



第5図 梅谷簡易水道フロー
Fig. 5 Flow diagram of Umetani water purification plant

透析装置へ原水を供給し、浄水と濃縮排水に分離する。その濃縮排水を脱窒槽へ供給し、硝酸性窒素を脱窒反応により無害な窒素ガスに還元して、処理水を系外へ放流している。

2.3.2 設備仕様

設備仕様を第2表に、電気透析装置の外観を写真1に示す。電気透析装置は、制御ユニットと2基の電気透析槽及び動力制御盤で構成されている。電気透析槽には縦460 mm×1 020 mmの陽及び陰イオン交換膜を1基あたり180対、2基合計で360対保有している。槽内は上段、下段に分かれ、上下に積み重ねた構成になっている。各段に電極を持ち、各段毎に電圧設定ができ、イオン交換膜数に比例した設定を行う。イオン交換膜数は、180対の内、上段が110対、下段が70対である。制御ユニットは、夾雑物除去用として目幅10 μ mのカートリッジフィルター、濃縮水を原水側へ循環する濃縮水循環ポンプ及び制御用電動弁、配管で構成されている。この電気透析装置では硝酸性窒素濃度と相関性のある電気伝導率をコントロールの指標としており、各系列に電気伝導率計を設置し、常時電気透析後の処理水の電気伝導率を計測し、設定した電気伝導率以下であることを確認し、硝酸性窒素濃度を監視している。動力制御盤には電気透析槽に与える電圧を変更するために変圧器を設置し、原水の硝酸性窒素濃度の変動にも対応することができる。盤面にはタッチパネルを配し、各系列の運転状況や警報の有無の確認をワンタッチで行うことができる。

生物脱窒装置の外観を写真2に示す。生物脱窒装置は脱窒槽、沈澱槽、動力制御盤を同一架台上に配列したユニットである。脱窒槽の設計条件は、滞留時間が1.5時間、硝酸性窒素設計負荷は4 kg/m³・日である。材質・形状はステンレス製円筒槽であり、

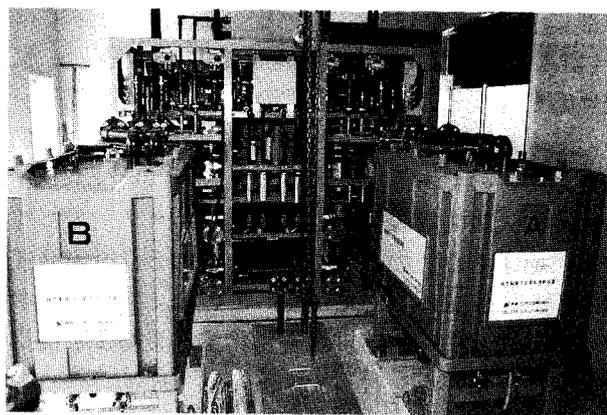


写真1 電気透析装置の外観
Photo.1 Configuration of EDR

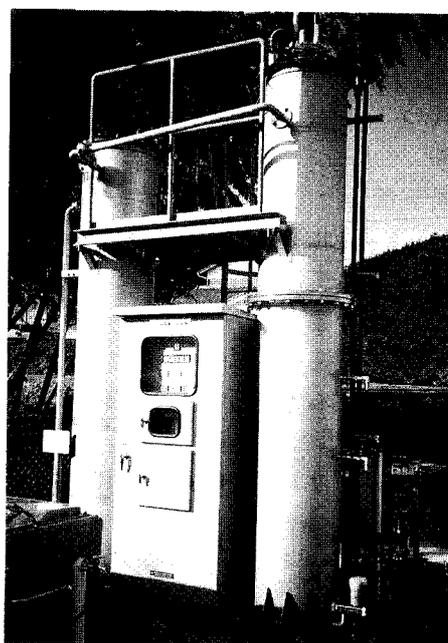


写真2 生物脱窒装置の外観
Photo.2 Configuration of Biological denitrification

第2表 設備仕様
Table 2 Specification of plant

Items	Electrodialysis	Biological denitrification						
		Concentrated water feed pump	Denitrification	Settling tank	Methanol tank	Methanol pump	Phosphoric acid tank	Phosphoric acid pump
Specification	Electrodialysis reversal (EDR) Ion exchange membranes 180 cell-pair Concentrated water circulating pump 1.5 kW Cartridge filter 10 μ m	Submerged pump 0.013 m ³ /min×14 m×0.4 kW	SUS304 ϕ 550 mm×3 500 mm ^H 0.76 m ³	SUS304 ϕ 550 mm×2 500 mm ^H 0.51 m ³	PVC 200 L	Plunger pump max. 12 mL/min ×0.98 MPa×0.025 kW	PVC 100 L	Plunger pump max. 12 mL/min ×0.98 MPa×0.025 kW
Number	2	1	1	1	1	2	1	1

内部に GSS 部を設置している。脱窒槽上部には pH 計と ORP 計（酸化還元電位計）を設置し、脱窒反応を管理している。後段の沈澱槽は、脱窒槽からの処理水に僅かに含まれる懸濁物を沈澱、分離するためのものである。

薬品注入設備は脱窒反応に必要なメタノールとリンを供給するためのものであり、それぞれ所定濃度に希釈して定量ポンプで供給している。薬品注入ポンプは、脱窒槽へ濃縮排水を供給する濃縮排水供給ポンプと連動運転を行っている。

3. 運転結果

3.1 原水水質

代表的な原水水質を第 3 表に示す。原水水質の内、硝酸性窒素濃度、pH、濁度が A 系列と B 系列で異なる。硝酸性窒素以外は水道水質基準を満足しているが、硝酸性窒素濃度が A 系列で 9.54 mg/L、B 系列で 13.0 mg/L と高く、B 系列は常時水道水質基準を超過している。

3.2 運転状況

3.2.1 電気透析装置

電気透析装置は A 系列、B 系列共に立ち上げ時から安定した運転を行っている。A 系列、B 系列の硝酸性窒素の除去状況を第 6、7 図に示す。電気透析処理水の平均硝酸性窒素濃度は A 系列で 2.07 mg/L、B 系列で 3.28 mg/L であり、平均除去率は A 系列で 78%、B 系列で 75% である。第 8、9 図に A 系列、B 系列のカルシウム除去状況、第 10、11 図

に A 系列、B 系列のマグネシウム除去状況を示す。カルシウムの平均除去率は、A 系列、B 系列それぞれ 77%、81% である。マグネシウムの平均除去率は、A 系列、B 系列それぞれ 76%、79% である。

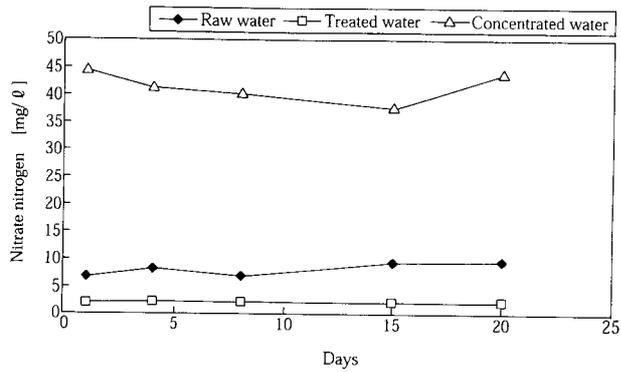
電気透析装置の設定電圧値は上段で 50 V（電流値は 0.8 A）、下段で 31 V（電流値は 0.4 A）である。硝酸性窒素濃度と電気伝導率の関係を第 12 図に示す。硝酸性窒素濃度と電気伝導率には、良好な相関関係があり、電気伝導率が硝酸性窒素濃度の指標になることがわかる。電気透析処理水の電気伝導率が A 系列で約 47 μ S/cm、B 系列で約 62 μ S/cm の運転状況で、浄水の硝酸性窒素濃度は 2.7~2.9 mg/L を維持している。電極の極性転換の頻度は 15 分に 1 回であり、現在までスケーリング等のトラブルもなく自己洗浄機能が有効に機能していることを確認している。

3.2.2 生物脱窒装置

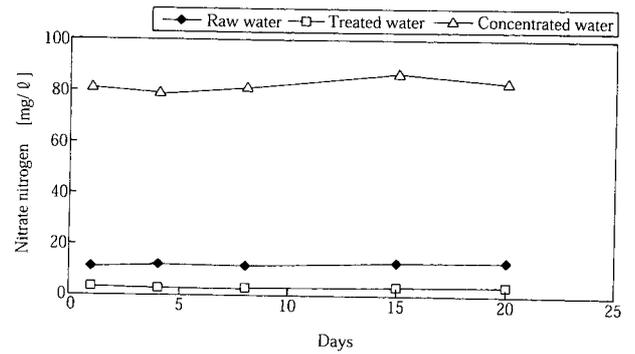
生物脱窒装置の硝酸性窒素除去状況を第 13 図に示す。生物脱窒装置は脱窒槽にグラニューク汚泥を投入し通水し始めたその翌日には、脱窒前の平均濃縮排水が 58.9 mg/L であるのに対し、脱窒処理水は 0.12 mg/L 以下に下がり、硝酸性窒素の平均除去率が 99% 以上となった。脱窒反応が進行すると水酸化イオンを放出するため、pH が上昇する。そのため pH で脱窒反応の進行状況を確認することができる。pH の経日変化を第 14 図に示す。濃縮排水の pH が約 7.5 に対し、脱窒処理水の pH は 8.0~8.2

第 3 表 原水、処理水水質
Table 3 Raw Water and Treated water Quality

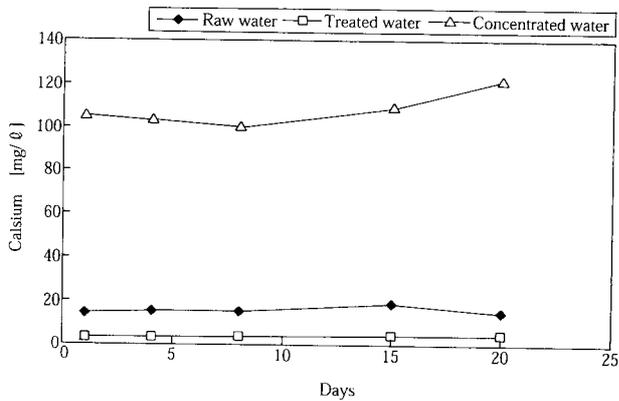
Items	A-line			B-line			Mixed concentrated water	Treated water by biological denitrification
	Raw water	EDR treated water	Concentrated water	Raw water	EDR treated water	Concentrated water		
Nitrate nitrogen (mg/L)	9.54	2.07	44.0	13.0	3.28	83.6	60.3	<0.12
Nitrite nitrogen (mg/L)	<0.005	<0.005	0.007	<0.005	<0.005	0.008	0.009	0.006
Ammonium nitrogen (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.93
Turbidity (degree)	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.2
pH	6.5	6.6	7.4	6.7	6.3	7.2	7.5	8.2
Calcium (mg/L)	14.5	4.11	122	15.1	4.82	187	141	101
Magnesium (mg/L)	5.32	1.29	37.6	5.77	1.30	44.2	38.8	139
Phosphorus (mg/L)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.56
CODMn (mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.7
Dissolved organic carbon (mg/L)	0.5	<0.5	0.6	0.5	<0.5	0.7	0.6	1.2



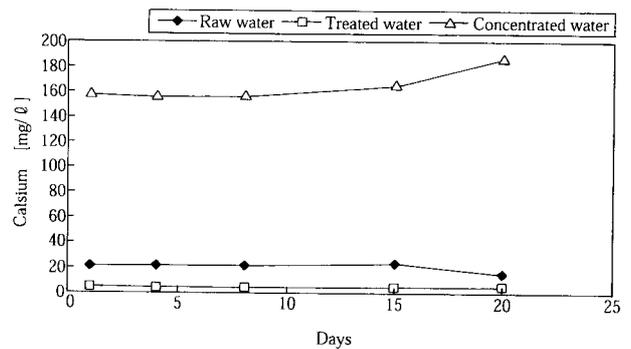
第6図 電気透析装置による硝酸性窒素の除去状況 (A系列)
Fig. 6 Change of Nitrate nitrogen by EDR (A-line)



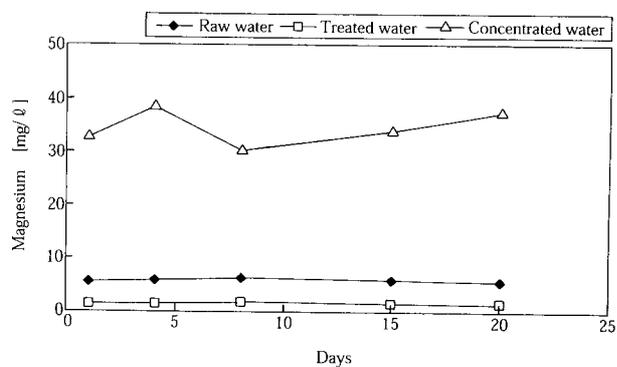
第7図 電気透析装置による硝酸性窒素の除去状況 (B系列)
Fig. 7 Change of Nitrate nitrogen by EDR (B-line)



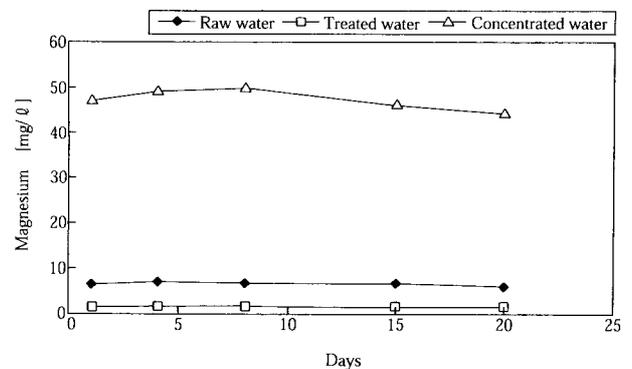
第8図 カルシウムの除去状況 (A系列)
Fig. 8 Change of Calcium (A-line)



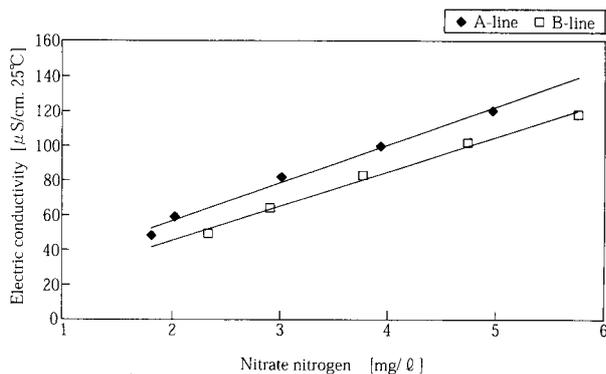
第9図 カルシウムの除去状況 (B系列)
Fig. 9 Change of Calcium (B-line)



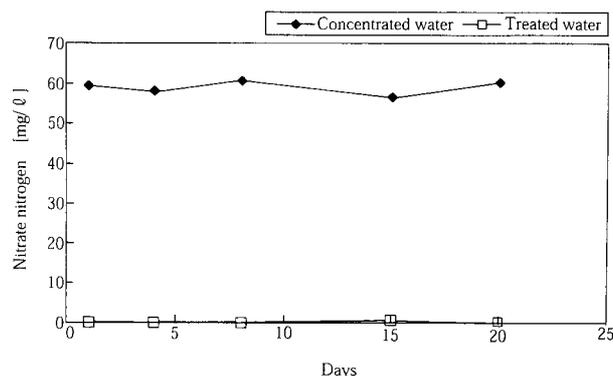
第10図 マグネシウムの除去状況 (A系列)
Fig. 10 Change of Magnesium (A-line)



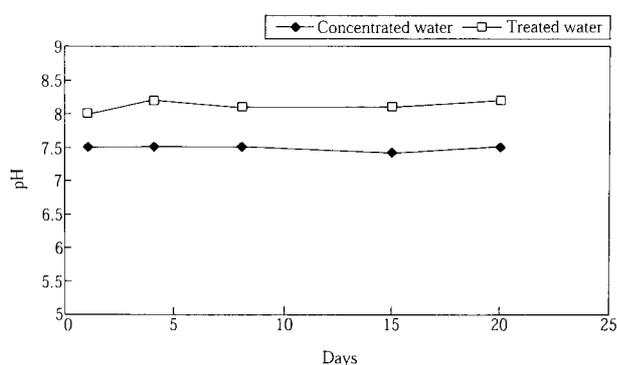
第11図 マグネシウムの除去状況 (B系列)
Fig. 11 Change of Magnesium (B-line)



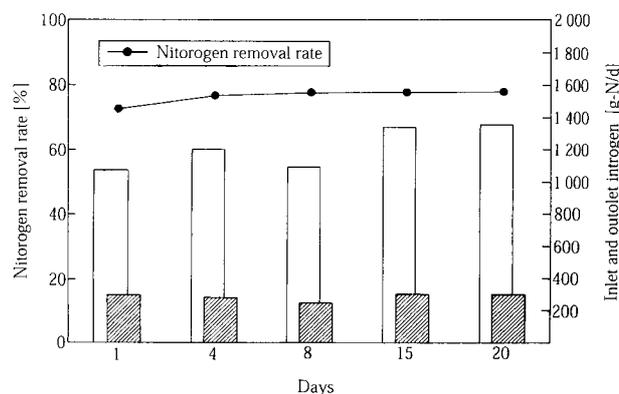
第12図 硝酸性窒素濃度と電気伝導率の関係
Fig. 12 Relation between Nitrate Nitrogen and Electric conductivity



第13図 生物脱窒装置による硝酸性窒素の除去状況
Fig. 13 Change of Nitrate Nitrogen by Biological denitrification



第14図 pHの経日変化
Fig. 14 Change of pH



第15図 窒素収支の経日変化と窒素のトータル除去率
Fig. 15 Change Nitrogen and Nitrogen removal rate

第4表 トータル窒素収支
Table 4 Material balance of nitrogen

Item	Inlet nitrogen		Outlet nitrogen		
	Raw water		EDR treated water		Treated water by biological denitrification
	A-line	B-line	A-line	B-line	
Quantity	60 m ³ /d	60 m ³ /d	53.8 m ³ /d	53.8 m ³ /d	12.4 m ³ /d
Nitrate nitrogen	572.4 g-N/d	780.0 g-N/d	111.4 g-N/d	176.5 g-N/d	1.5 g-N/d
Nitrite nitrogen	≒ 0	≒ 0	≒ 0	≒ 0	≒ 0
Ammonium nitrogen	≒ 0	≒ 0	≒ 0	≒ 0	11.5 g-N/d
Total	572.4 g-N/d	780.0 g-N/d	111.4 g-N/d	176.5 g-N/d	13.0 g-N/d
	1 352.4 g-N/d		300.9 g-N/d		

で推移しており、脱窒反応が順調に進行していることが確認できる。生物脱窒槽には濃縮排水に含まれる硝酸性窒素濃度に応じた量のメタノールとリン酸を注入しているが、メタノールとリンは処理水側に多量に流出すると水域の汚染につながるため、生物

脱窒処理水のCODとリン濃度を測定した。処理水のCODは1.7 mg/L、リン濃度は0.56 mg/Lであり、メタノール、リン酸ともほぼ適切量注入されていることを確認した。

3.3 トータル窒素収支

窒素収支の経日変化と窒素のトータル除去率を第15図に、運転開始より20日経過後の原水及び処理水水质を第3表に、その時のトータル窒素収支を第4表に示す。地下水から流入する窒素量としては、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素はほとんど含まれておらず、硝酸性窒素の流入量がトータルの窒素流入量となり、1352.4 g-N/日となった。施設から流出する窒素量は、電気透析処理水と生物脱窒処理水に含まれる窒素量の合計であり、300.9 g-N/日となった。窒素流入量と流出量の差が窒素ガス化した窒素量であり、1051.5 g-N/日となり、施設全体の除去率は77.8%となった。

むすび

浄水分野で電気透析装置と生物脱窒装置を組み合わせたシステムは、国内第1号機として1999年12月に稼動を始めた。原水の平均硝酸性窒素濃度は、A系列で9.54 mg/L、B系列で13.0 mg/L、電気透析処理水は、A系列で2.07 mg/L（除去率78%）、B系列で3.28 mg/L（除去率75%）であり、浄水の硝酸性窒素濃度は、3.0 mg/L以下で安定した給水を行っている。生物脱窒装置の原水の平均硝酸性窒素濃度は60.3 mg/L、処理水は0.12 mg/L以下（除去率99%以上）であり、施設全体としての硝酸性窒素除去率が約80%と安定して運転している。こ

れらの結果より次のことが確認できた。

- 1) 地下水中の硝酸性窒素の除去には極性転換方式の電気透析法が安定した運転を行え、かつ維持管理性にも優れたシステムであること。
- 2) 課題であった濃縮排水の処理を、グラニュール汚泥を用いた脱窒菌による生物脱窒法で極めて効率よく行うことができ、その設備は非常にコンパクトであること。
- 3) 電気透析法と生物脱窒法を組み合わせたシステムは、互いに優れた処理特性を有効に利用した効率のよいシステムであること。

また、本システムは環境庁の「硝酸性窒素浄化システム技術実証調査」の技術システムとして採用されており、今後浄水分野にとどまらず、他分野に適用されることが期待できる。

最後に本システムを納入、運転するにあたり、データ収集等にご尽力頂きました南有馬町建設課の方々には深く感謝致します。

【参考文献】

- 1) 真柄泰基編、水道水质ハンドブック、p.21 日本水道新聞社
- 2) 石丸豊ほか：神鋼パンテック技報、Vol.42、No.2（1998）、p.74
- 3) 荻野行洋ほか：第7回衛生工学シンポジウム講演論文集（1999）、p.231

連絡先

八木 昌史 環境装置事業部
環境技術部
環境第3技術室
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail m.yagi@pantec.co.jp

野 中 信 一 環境装置事業部
製品開発室
担当課長
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail s.nonaka@pantec.co.jp

西尾 弘伸 環境装置事業部
環境技術部
環境第3技術室
担当課長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail h.nishio@pantec.co.jp

石丸 豊 環境装置事業部
(技術士・水道部門) 環境技術部
環境第3技術室
室長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail y.ishimaru@pantec.co.jp