

固定床を用いた硝化液循環脱窒に関する研究

平 山 照 康
丹 羽 千 明

§ 1. はじめに

近年、湖沼、河川、沿岸水域における富栄養化現象は水質の著しい悪化を引きおこし、琵琶湖、霞ヶ浦等にみられるように大きな社会問題となってきた。この富栄養化現象の主因子の一つである窒素分を廃水中から除去する技術は、今までに多数の研究者によって開発されてきた。窒素除去法は、一般に物理化学的脱窒法と生物学的脱窒法とに大きく分けられる。物理化学的脱窒法には、アンモニア性窒素の除去を目的としたゼオライトによる選択的イオン交換法、アンモニアストリッピング法、ブレイクポイントクロリネーション法等があり、生物学的脱窒法には浮遊微生物を利用した活性汚泥方式、固着汚泥を利用した回転円板法等の方式がある。両法を比較すると、全窒素の除去が可能で、 N_2 ガスとして無害化できること、処理能力が安定していること等から生物学的脱窒法のほうが優れている。

§ 2. 本研究の位置付けと目的

一般に、生活系廃水の中の窒素分は有機性窒素あるいはアンモニア性窒素の形で含有してくる。生物処理することにより、窒素分は図-1に示すような挙動を示す。生物処理が進むにつれて、廃水中に含まれる有機性窒素 (Org-N) は脱アミノ反応により、その多くがアンモニア性窒素 (NH_4-N) になる。 NH_4-N は硝化菌の働きにより、亜硝酸性窒素 (NO_2-N) を経て硝酸性窒素 (NO_3-N) へ酸化される (硝化反応)。また、硝酸性窒素は嫌気性状態において、有機栄養源の存在のもとで脱窒菌の働きにより窒素ガスへ変換される (脱窒反応)。

この硝化反応と脱窒反応を効率良く組み合わせて生物学的脱窒が遂行されるが、処理方式の違いによりワンパス型と循環型に分けられる。

両処理方式の代表的な例を図-2に示す。

ここで示した例は、浮遊式活性汚泥を用いたものである。ワンパス型、循環型の特徴を下記に示す。

A. ワンパス型

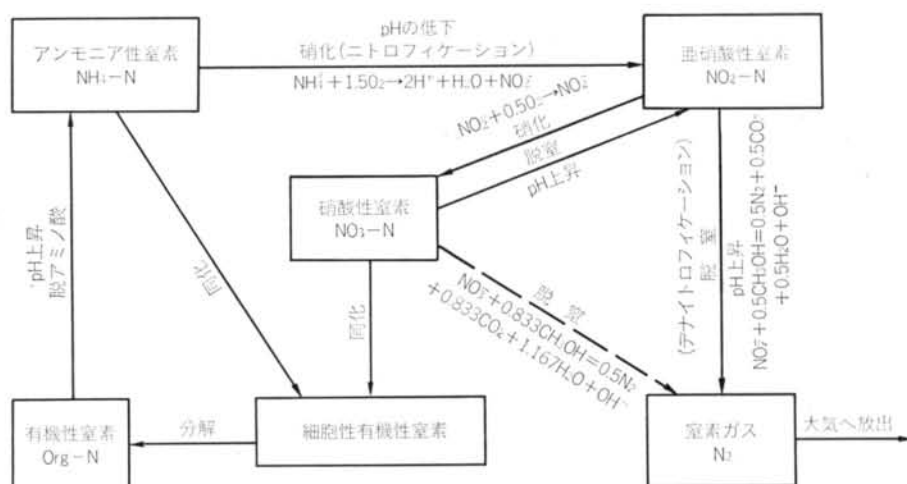
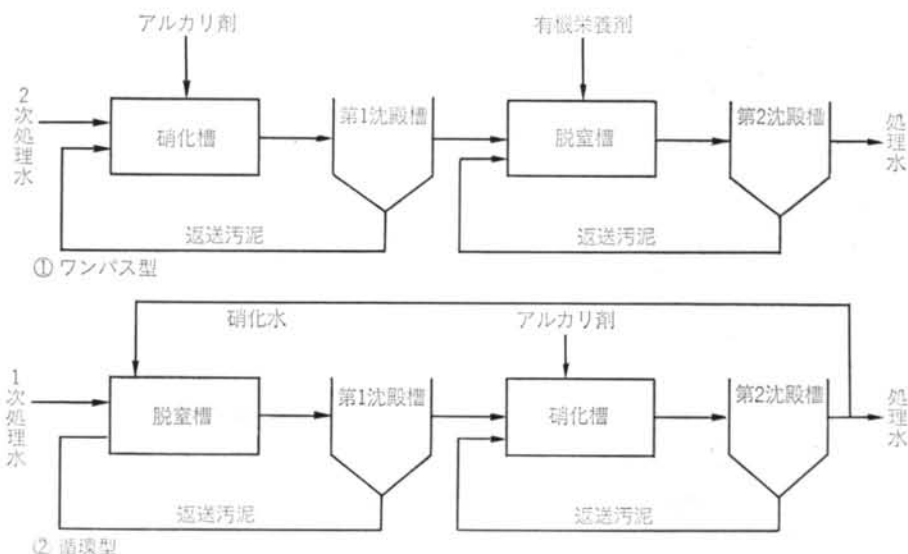


図-1 生物処理における窒素の挙動



図—2 ワンパス型および循環型脱窒法の例

(1)BOD 除去反応と硝化反応は競合反応であるため、原水の BOD を 1, 2 次処理 (活性汚泥法等) において除去したほうが、硝化速度の点および硝化完結率の点から有利である。

(2)硝化反応によりアルカリ度が消費され、pH が低下するのでアルカリ剤の添加が、また脱窒のための栄養源として有機栄養物質の添加がそれぞれ必要になる。

(3)運転を良好に行なえば、ほぼ完全な窒素除去が可能となる。

B. 循環型

(1)1 次処理 (スクリーン、初沈等) した処理対象廃水をそのまま処理装置に導入でき、BOD 除去、硝化、脱窒の各反応を一連の工程で行なうことができる。

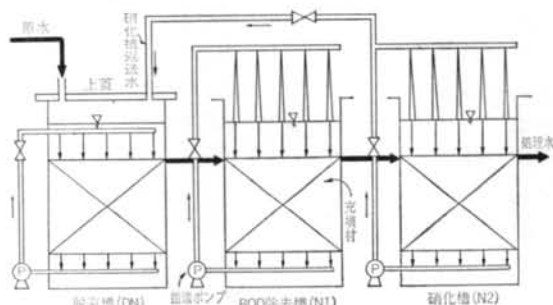
(2)脱窒のための栄養源として、処理対象廃水中の有機物を利用できる。

(3)脱窒反応により脱窒槽処理水のアルカリ度が増加するため、BOD 除去、硝化槽へのアルカリ剤の添加を軽減することができる。

(4)反面、たとえ BOD 除去槽、硝化槽で硝化が 100%、脱窒槽で脱窒が 100% 行なわれたとしても、後述するように 100% の窒素除去率を得ることはできない。

以上、両方式のうち、本研究では循環型生物脱窒法を固定床を用いて行なったものである。従来、循環脱窒法は浮遊式の活性汚泥法を用いるのが一般的であり、微生物を充填材に付着、棲息させた固定床方式が用いられた事例を知らない。

以下の点で、固定床方式が循環脱窒においても有利なものと考えられる。



図—3 実験装置の概略

(1)汚泥令が長いため増殖速度の遅い硝化菌にとって有利となり、硝化反応を遂行させるのに適している。

(2)微生物の種類が多く、余剰汚泥の発生が少ない。

本研究では、これら固定床の利点と循環脱窒の特性をうまく結びつけた新しいシステムを提案し、その実験的検討および理論的解析を行なった。ここでは、検討の概要と実装置へアプライする場合の展望について述べる。

§ 3. 実験に用いた考案システムの特徴

3.1 システムの特徴と運転法

図—3 に示すポンプ循環型接触酸化装置を用い、主として脱窒、BOD 除去、硝化の機能をこの順に連接する各槽に担わせ、固着汚泥による循環脱窒システムを考案した。

本システムの特徴を挙げると、以下のとおりである。

(1)硝化液の脱窒槽への返送を、充填材内に循環流を生じさせるための循環ポンプと兼用して行なうことができ

硝化液移送用の特別なポンプを必要としない。

(2)固着汚泥を用いるため、特に沈殿槽を必要としないので、装置をコンパクト化できる。

(3)脱窒槽、BOD 除去槽、硝化槽を切り換えることにより、余剰汚泥の発生および固定床の目詰まりを極力防止できる可能性がある。

3 槽ともポンプにより槽内廃水を循環しているが、脱窒槽で吐出配管を水面下に水没させ嫌気循環を行ない、BOD 除去槽および硝化槽では吐出配管を槽上に設け、水面に向けて散水する好気循環を行なう。なお、充填材として塩ビ製波板形状のものをを用いた。

第 1 段階としては 45 l 程度の小規模装置で、第 2 段階としては 2 m³パイロットプラントの室験装置を用いて連続実験を行なった。

3.2 本法における全窒素除去率について

循環脱窒法においては全窒素除去率(%)は循環比(循環水量/処理水量)の関数で表わすことができる。すなわち、硝化槽で有機性窒素(Org-N)および NH₄-N は全て NO₂-N、NO₃-N まで酸化され、かつ脱窒槽での脱窒率を 100% とすると全窒素除去率 E(%) は式(1)で示される。

$$E=100 \times \{R/(1+R)\} \{1+C_b/C_0 \cdot R\} \quad \dots\dots(1)$$

ここに、R: 循環比 (循環水量/処理水量)

C₀: 流入水の全窒素 (T-N) 濃度

C_b: 生体への摂取(プラス)または生体からの放出(マイナス)による T-N 濃度 (ただし、原水流量に対する濃度換算表示とする)

循環率を高くしても、式(2)に示される分だけ、NO₂-N、NO₃-N の形で処理水中に未処理のまま残留してくる。

$$S=100-E=100\{(C_0-C_b)/C_0(1+R)\} \quad \dots\dots(2)$$

ここに、S: 窒素残存率 (%)

§ 4. 小規模実験装置における連続実験

4.1 実験装置および実験方法

実験装置は図-3 に示したとおりの構造であり、1 槽あたり 15 l、合計 45 l の容量である。実験に用いた原水は、表-1 に示した組成の人工下水であり、有機物としてはペプトン、肉エキス、尿素の 3 種である。

装置の仕様、実験方法の概要を表-2 に示す。

種 類	重 量 (g)
ペ プ ト ン	12
肉 エ キ ス	8
尿 素	2
NaCl	0.6
Na ₂ HPO ₄	2
CaCl ₂	0.28
KCl	0.28
MgSO ₄	0.1

(水 100 l 当り BOD 120 mg/l)

表-1 人工下水の組成

	単位	脱 窒 槽	BOD 除去槽	硝 化 槽
槽 形 状	mm	150 ^W ×250 ^L ×390 ^H		
槽 有 効 容 量	l	14.6		
充 填 材 容 量	l	9.4		
空 間 速 度 SV	hr ⁻¹	7	50	30
噴 出 高 さ	cm	水没	30	30
噴 出 口 径	mm	5×10個		

表-2 装置の仕様および実験方法

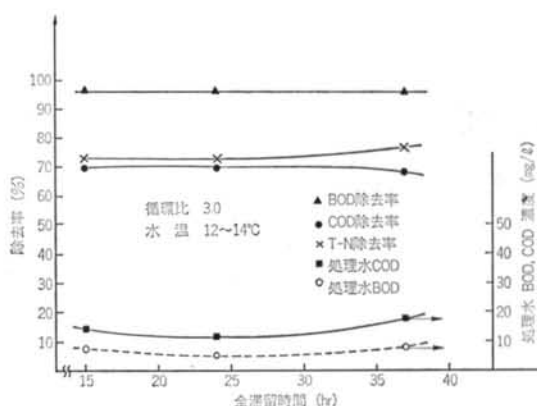


図-4 全滞留時間と BOD, COD, T-N 除去率との関係

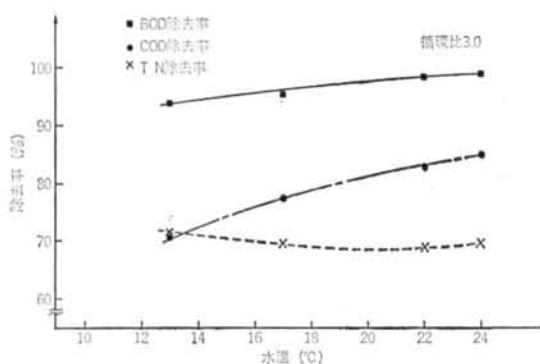
4.2 実験結果および考察

4.2.1 滞留時間の影響

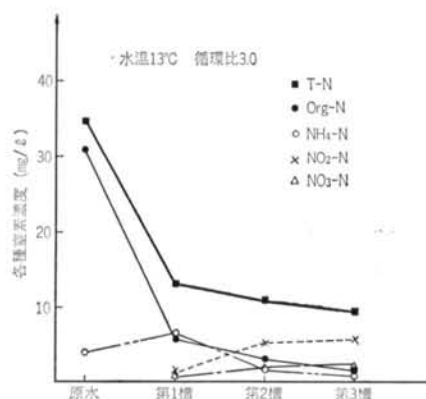
水温を一定にして、全滞留時間を変化させたときの窒素、BOD、COD 除去率と処理水 BOD、COD を図-4 に示す (データは各滞留時間の平均値)。

図-4 より、低水温においても BOD、COD 除去、および脱窒反応は良く進行していて期待どおりの効果があることが分かった。また、この図より滞留時間による全窒素 (T-N) 除去率の違いは殆んどなかったもので、以下については滞留時間 15 hr のものについての検討結果を示す。

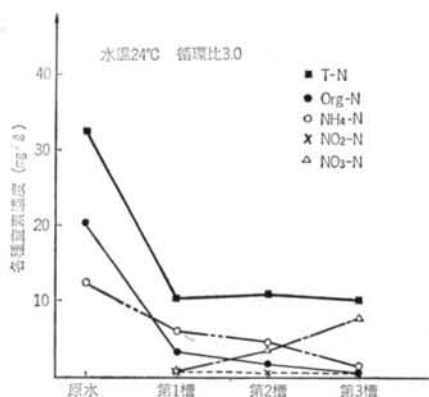
4.2.2 水温と BOD、COD 除去および脱窒との関係



図一5 水温と BOD, COD, T-N 除去率との関係



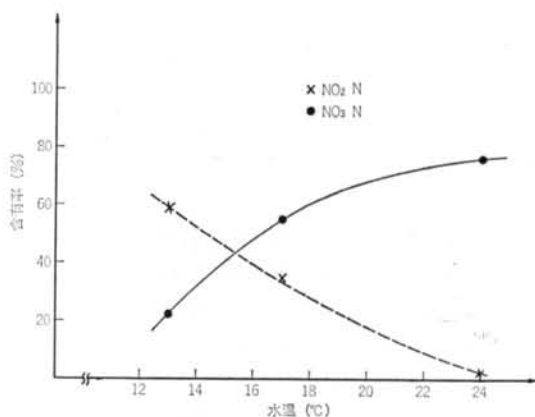
図一6 低水温時の窒素濃度変動パターン



図一7 高水温時の窒素濃度変動パターン

図一5に、水温と BOD, COD, T-N 除去率との関係を示す。BOD, COD は水温の上昇とともにその除去率が向上するが、T-N (全窒素) については除去率がほぼ70%前後と殆んど変化しないことが分かった。

そこで、水温の高低による水質の変動パターンを、それぞれ図一6, 7に示す。T-N の除去パターンはほぼ同様であるが、低水温時には硝化槽の流出水に亜硝酸性窒



図一8 水温と処理水 T-N 中の $\text{NO}_x\text{-N}$ 含有率との関係
素が多く含まれている。つまり、低水温時には硝酸イオン(NO_3^-)まで反応が進行せず、亜硝酸イオン(NO_2^-)の形で脱窒反応が進行しているものと考えられる。

図一8に、処理水における T-N 中の亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の含有率を示す。水温の上昇とともに、亜硝酸性窒素が減少することが分かる。

4.2.3 循環比と T-N 除去率との関係

図一9に、循環比と T-N 除去率との相関を、式(1)の計算値と実測値を比較して示した。ただし、計算値は式(1)において C_b を0とした場合、すなわち窒素分の生体からの放出および摂取がないとした場合の理論曲線 $\{R/(1+R)\}$ である。実測値と計算値はほぼ一致するが、循環比の高いところで計算値より実測値がやや低い。これは、次の理由によるものと考えられる。

(1)循環比の高いところでは、BOD 除去槽、硝化槽で流入 BOD 濃度が低くなり、より自己消化しやすい環境が作られているため窒素分の生体放出が生じる。

(2)硝化槽から脱窒槽への持ち込み酸素絶対量が多い。

(3)脱窒槽で、脱窒に必要な有機栄養源の濃度が低下する。

4.2.4 Mアルカリ度と窒素分の物質収支との関係

一般に、Org-N が脱アミノ反応により $\text{NH}_4\text{-N}$ になるとき、および $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ が脱窒反応により N_2 ガスに変換されるとき、窒素1g当り3.57gのMアルカリ度が增加する。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が $\text{NO}_3\text{-N}$ まで硝化されると、窒素1g当り7.14gのMアルカリ度が消費される。そこで、各槽の流入水、流出水の各種形態窒素を分析し、窒素分の物質収支をとり、上記Mアルカリ度の増減に関する理論値から各槽の流出水のMアルカリ度を計算した値と、実際の測定値とを比較した結果を表一3に示す。表一3から分かるように、脱アミノ反応、硝化、脱窒の各素反応からの計算値と分析値は良好な一致をみ

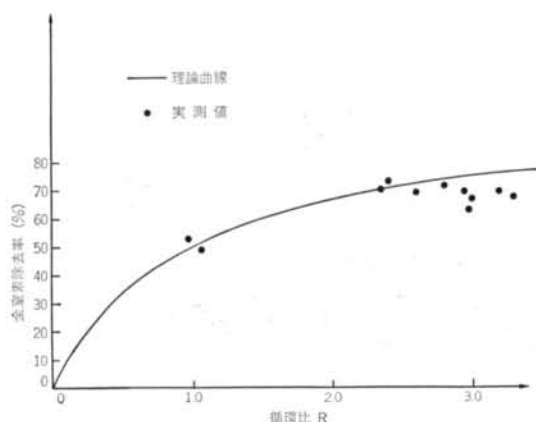


図-9 循環比と全窒素除去率との関係

槽 名	反 応 機 構	流出水Mアルカリ度(mg/l)	
		計 算 値	分 析 値
DN	1. 脱アミノ反応 2. 脱窒反応	59.3	55.6
N1	硝化反応	18.6	17.5
N2	硝化反応	12.2	12.9

表-3 Mアルカリ度の計算値と分析値の比較
た。

4.2.5 切り換え運転による 充填材の目詰まり 防止の可能性

本法は殆んど固着汚泥による処理のため、浮遊汚泥方式に比べて予期していたとおり余剰汚泥の発生が少ないが、反面微生物体の自己消化による窒素の放出がN分に関する物質収支の検討から明らかとなった。その一例を図-10に示す。

実際に約3カ月間運転継続後も、好気性槽であるBOD除去槽、硝化槽では、顕著な汚泥の増加がみられなかった。

これらのことから、脱窒槽、BOD除去槽、硝化槽を切り換え運転することにより脱窒槽における充填材の目詰まりを防止し、半永続的に循環脱窒処理が可能であることが期待される。

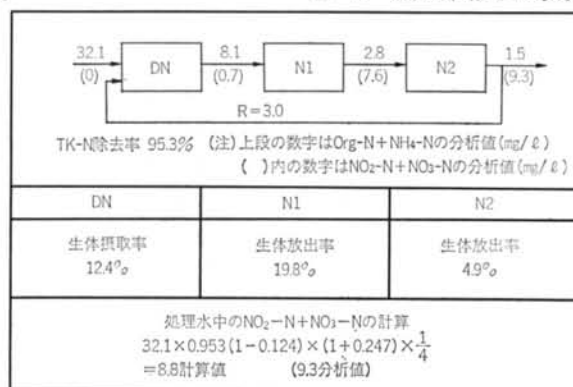


図-10 窒素分の物質収支

§ 5. パイロットプラントにおける連続実験

小規模実験装置を用いた連続実験において得られた結果を確認し、さらには各槽を交互に切り換えて連続運転することにより、逆洗なしの永続的運転が可能かどうかを確認するため、装置をスケールアップしパイロットプラント規模の実験を行なった。

5.1 実験装置および実験方法

実験装置は図-3に示したものと同様であるが、本実験では装置を約2㎡にスケールアップし、より実装置に近ずけた形で連続実験を行なった。実験装置の仕様および実験方法を表-4に示す。

処理対象廃水としては、小規模実験と同様の組成のペプトン、肉エキスを生体とした人工下水および当社研究所廃水(BOD: 100~120 mg/l, TK-N: 40~45 mg/l)を用いた。脱窒反応を固着汚泥で長期に行なうと、充填材に付着する微生物膜が肥厚して充填材が目詰まり(閉塞)する。しかし、硝化槽では汚泥の自己消化が起こりN分の放出が見られたところから、脱窒槽を硝化槽へ、硝化槽を脱窒槽へ交互に切り換えて運転することにより

	単位	脱 窒 槽	BOD 除 去 槽	硝 化 槽
槽 形 状	m	0.5 ^W ×1.0 ^L ×1.33 ^H	同 左	同 左
充 填 材 容 量	m ³	0.45	同 左	同 左
槽 有 効 容 量	m ³	0.65	同 左	同 左
空 間 速 度 SV	hr ⁻¹	10	30	30
噴 出 高 さ	cm	水 没	30	30
噴 出 口 径	mm	12×24個	15×14個	15×14個
散 水 配 管 数	—	1	2	2
滞 留 時 間	hr	8	同 左	同 左

表-4 装置の仕様および実験方法

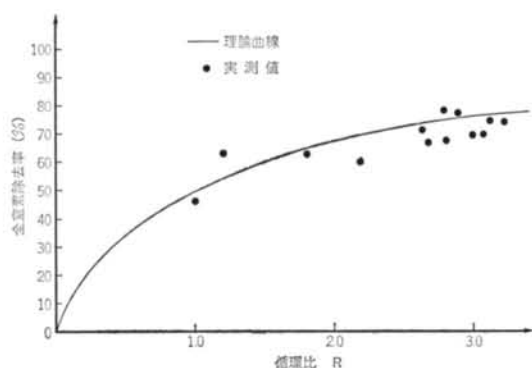


図-11 循環比と全窒素除去率との関係（人工下水）

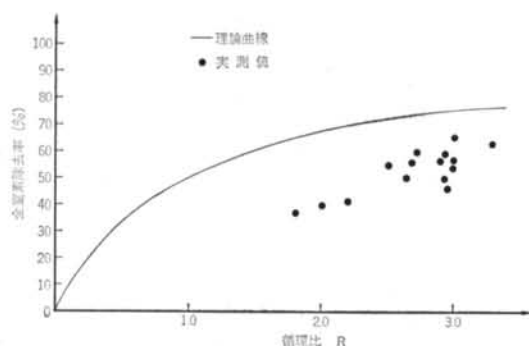


図-12 循環比と全窒素除去率との関係（研究所廃水）

余剰汚泥の発生をきわめて少ない BOD 除去・脱窒システムの創出を試みた。

5.2 実験結果および考察

5.2.1 循環比と全窒素除去率について

図-11に人工下水を用いた場合、図-12に当社研究所廃水を用いた場合の循環比 R と全窒素除去率との関係を、理論曲線（系内で窒素分の摂取、放出がバランス式(1)で $C_b=0$ とした場合）と実測値との比較において示す。

図-11より、人工下水の場合は実測値と理論曲線とはほぼ一致するが、循環比の高いところで実測値が理論曲線よりも若干低い値となった。これは小実験と同様の傾向であり、特にスケールアップ上の問題は生じなかった。

図-3より、当社研究所廃水の場合は循環比 R の増大とともに全窒素除去率が増大しているが、いずれも理論曲線より低い結果しか得られなかった。これは、本廃水は人工下水に比べて H-供与体である有機炭素源の分子構造が人工下水に比べて複雑で容易に分解されにくく、利用されにくいこと、および次の 5.2.2 に示す事項に起因するものと考えられる。

5.2.2 流入 COD/N 比と全窒素除去率との関係について

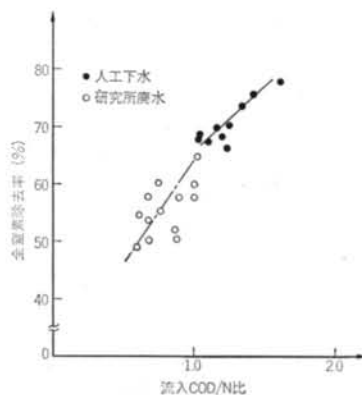


図-13 流入 COD/N 比と全窒素除去率との関係
て

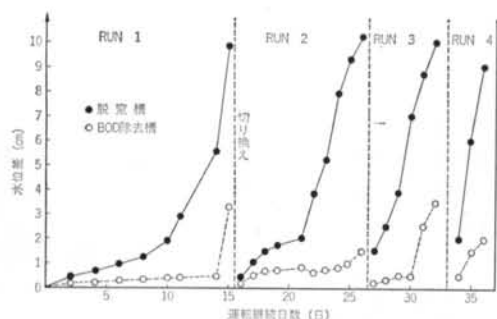
図-13に、循環水の COD および窒素濃度を考慮した流入 COD/N 比と全窒素除去率との関係を、人工下水、研究所廃水のそれぞれの場合について示す。図-13により、人工下水、研究所廃水の両場合とも流入 COD/N 比と全窒素除去率は正の相関関係にあり、流入 COD/N 比の増大とともに全窒素除去率が増加していることが分かる。研究所の廃水の場合は、人工水の場合と比べて流入 COD/N 比が小さく、全窒素除去率も小さい。さらに、研究所廃水の場合は廃水の性状が人工下水に比べて一定していないため、相関性が若干低いことが分かる。

5.2.3 脱窒槽と硝化槽の交互切り換え運転について

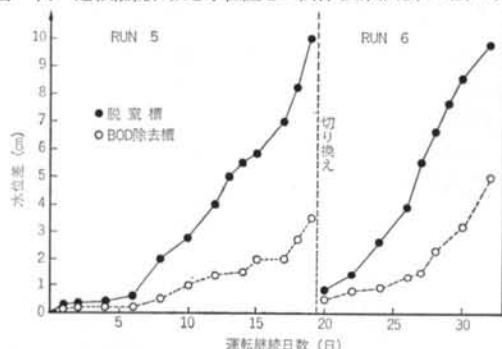
小規模実験装置を用いた連続実験より、好気性槽において微生物の分解によって窒素分が生体から放出されることが分かった。そこで、本実験では BOD 除去槽を固定し、硝化槽と脱窒槽を交互に切り換えて充填材の閉塞がない運転が可能かどうかを試みた。

なお、実験に使用した充填材は比表面積 $310 \text{ m}^2/\text{m}^3$ と $170 \text{ m}^2/\text{m}^3$ の 2 種類である。各槽の水位をマノメータにより測定して、硝化槽と脱窒槽との水位差が 10 cm に達したときを切り換え時点とした。図-14に比表面積 $310 \text{ m}^2/\text{m}^3$ の、図-15に比表面積 $170 \text{ m}^2/\text{m}^3$ の充填材を用いたときの運転継続日数と水位差との関係を示す。

図-14に示すとおり、実験初期の頃は運転継続日数とともに水位差がわずかず上昇し、10日後から急激に上昇して15日で 10 cm 近くになったので、交互に切り換え運転をした。その後、切り換え後の運転可能日数が11日、6日、3日と減少し、脱窒槽の充填材が閉塞して連続運転が困難となった。しかしながら、同一フローとなる RUN1 と RUN3 を比較すると、切り換え直前、直後の脱窒槽と硝化槽の水位差が 9.8 cm から 1.4 cm に減少し、脱窒槽を硝化槽に切り換えることにより、汚泥の自己消化が生じていることが判明した。



図—14 運転継続日数と水位差との関係(比表面積310 m²/m³)



図—15 運転継続日数と水位差との関係(比表面積170 m²/m³)

図—15では、充填材が粗いため図—14ほど急激な水位差の上昇がなかったが、BOD 除去槽と硝化槽との水位差が徐々に増加している。窒素分の物質収支からも BOD 除去槽で窒素が生体に摂取され、生物膜の肥厚が生じていることが分かった。これは、脱窒槽の保持生物量が減少したため、未分解の有機物 TK-N が図—15の比表面積の大きい充填材を用いた場合に比べて多量に BOD 除去槽に流入したためと考えられる。また、全窒素除去率については、充填材の比表面積による差異はみられなかった。

なお、小規模実験装置およびパイロットプラントによる連続実験で、BOD 値の点でも処理水水质は極めて良好であり (BOD 5mg/l 以下、透視度 80cm 以上、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 1.5 mg/l 以下)、本システムは脱窒のみならず BOD 除去システムとしても良好なものであることが確認された。

§ 6. 実験結果のまとめ

生物学的脱窒法において、脱窒のための有機栄養剤、硝化による pH 低下を防止するためのアルカリ剤をできるだけ節約する硝化液循環脱窒法に関して、固着汚泥を用いた接触酸化法で連続実験を行ない、下記のことが分

かった。

6.1 小規模実験装置を用いた連続実験

(1)人工下水を処理対象廃水とした場合、全窒素除去率は水温の変化 (12~25℃) にかかわらずほぼ一定で、循環比3.0で70%前後の数値が得られた。

(2)水温が高いときは主として NO_3^- 型により、水温が低いときは NO_2^- 型により脱窒反応が進行した。

(3)全窒素除去率に関して計算値と実測値はほぼ一致していたが、循環比の高いところで計算値より若干除去率が低下していた。これは、希釈された環境下で BOD 除去槽、硝化槽での生物膜の自己消化が進むことにより、生体からの窒素分の放出が起こったためと考えられる。

6.2 パイロットプラントを用いた連続実験

(1)人工下水を処理した場合、全窒素除去率に關した計算値と実測値はほぼ一致しており、小規模実験装置の場合と同様の傾向が得られた。

(2)研究所廃水を処理した場合、全窒素除去率は実測値の方が計算値より低い値となったが、循環比3.0で50~60%の除去率が得られた。

(3)流入 COD/N 比と全窒素除去率には、正の相関があることが判明した。研究所廃水は、人工下水に比べて流入 COD/N 比が小さかったため、全窒素除去率に關しても人工下水の場合ほど良い結果が得られなかった。

(4)硝化槽と脱窒槽を交互に切り換える運転を、充填材比表面積 170 m²/m³ のものと 310 m²/m³ のもの2種類について行なった。その結果、比表面積の小さな方が運転継続日数を長くとれることが分かった。

(5)比表面積の違いによる全窒素除去率の差異は認められなかった。

§ 7. 今後の検討課題と実装置へアプライする場合の展望

以上の一連の検討により BOD 除去、脱窒を同一システム内で効率的に行ない、さらに脱窒槽、BOD 除去槽、硝化槽の切り換えにより余剰汚泥が非常に少ない状態で運転できる目途がたった。しかし、今の槽容積比率、負荷量のままでは、脱窒槽での肥厚汚泥による充填材の閉塞の問題が十分解決されたとはいえない。そこで今後、実装置へアプライできるようにするため、下記の点に着眼し、検討を続ける必要がある。

(1)充填材の比表面積を小さくして、好気性槽での保持

種類 \ 切り換え回数	1	2	3
脱窒槽 (DN)	N 2	N 1	DN
BOD 除去槽 (D 1)	DN	N 2	N 1
硝化槽 (N 2)	N 1	DN	N 2

表—5 切り換え手法の一例
生物量当りの酸素供給量を増大させる。

(2) 1つ槽が機能的に脱窒槽, BOD 除去槽, 硝化槽に交互に切り換わるようにする (その例を表—5 に示す)。

(3) 処理システム全容積に占める好気性槽の容積比率を大きくする。

(4) 物理的に汚泥を排出する手段を併用して, 充填材の閉塞を完全に防止するとともに, システム全体の窒素除去率を一層向上させる。

＜参考文献＞

- 1) 丹羽, 平山: “接触酸化法における効率化に関する研究 (その 1)” 清水建設研究所報 Vol.32 (昭和55年4月)
- 2) 佐藤正夫: “懸濁粒子法による窒素除去” 第16回下水道研究発表会講演集 (昭和54年度)
- 3) 深瀬哲朗: “循環法の多段化による窒素除去” 第11回下水道研究発表会講演集 (昭和49年度)
- 4) 内田信一郎: “大阪市における生物接触酸化法による窒素除去” 用水と廃水 Vol.18, No.1 (1976)
- 5) 洞沢勇: “生物膜法の污水浄化機構と脱窒・脱リン” 環境技術 Vol.8, No.9
- 6) 井出哲夫: “水処理工学” 技報堂