

固定床を用いた硝化液循環脱窒に関する研究(その2)

平山 照康
(技術研究所)丹羽 千明
(技術研究所)

§ 1. はじめに

昭和45年に水質汚濁防止法が制定されて以来、湖沼・河川における重金属やBOD等の汚濁問題に対しては改善がなされてきた。反面、主として窒素、リンによって生じる富栄養化現象に起因する閉鎖水域における赤潮問題、あるいは水道水の着臭問題が近年クローズアップされてきている。昭和57年12月25日付で湖沼の環境基準に窒素およびリンが追加され、さらにはこの環境基準に基づき現在排出規制が審議されている。以上の背景にかんがみ、将来予想される窒素、リンの排水規制に対処するために、効率のよい窒素、リンの処理技術を早急に確立しておく必要がある。筆者らは、排水中の窒素除去を目的として、以前に固定床を用いた硝化液循環型脱窒法について報告した。前報告では、脱窒工程および硝化工程の組み合わせを1段にした1段型循環脱窒法について述べたが、今回は窒素除去性能の向上を目的として、脱窒工程および硝化工程の組み合わせを2段にした2段型循環脱窒法について種々の検討を行ない、その検討結果について報告する。

§ 2. 循環脱窒法について

現在までに考えられている循環脱窒法の多くは、図-1に示すような1段型の循環脱窒法である。これは前段に脱窒工程、後段に硝化工程をおき、硝化工程での硝化液を脱窒工程へ返送し、原水中に含まれる有機汚濁物質

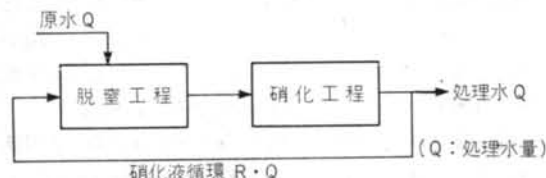


図-1 1段型循環脱窒法

を栄養源として循環脱窒をするものである。

本法は、ワンパス型の脱窒法に比べて脱窒のための有機栄養剤、硝化によるpH低下防止のためのアルカリ剤の添加量が軽減できることから最近注目されている。

本法において、硝化工程での硝化率を100%、脱窒工程での脱窒率を100%とし、循環比(循環水量/処理水量)を R とすると全窒素除去率 E_1 は式(1)で示される。

$$E_1 = 100 \times \{R/(1+R)\} \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、原水の全窒素(T-N)濃度を C_i とすれば、処理水T-N濃度 C_o は式(2)で示される。

$$C_o = C_i \times (100 - E_1)/100 = C_i/(1+R) \quad \cdots \cdots (2)$$

すなわち、循環脱窒法においては100%の全窒素除去率を得ることは不可能であり、亜硝酸性窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)、または硝酸性窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)の形で、式(2)に示される分だけ処理水中に未処理のまま残留してくる。

次に、脱窒工程と硝化工程の組み合わせを2段にした場合について考えてみる。図-2はこの2段型の循環脱窒法を示したものであり、原水は第1脱窒工程と第2脱窒工程にそれぞれ供給され、最終処理水の一部は第1脱窒工程へ循環返送される。

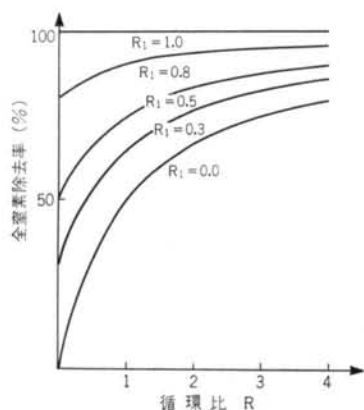
本法においても1段型と同様、脱窒率および硝化率をそれぞれ100%とし、さらに第1脱窒工程および第2脱窒工程への原水の添加量をそれぞれ R_1Q 、 R_2Q とすれば、全窒素除去率 $E_2(\%)$ は式(3)で表わすことができる。

$$\begin{aligned} E_2 &= \{1 - (1 - R_1)/(1 + R)\} \times 100 \\ &= \{1 - R_2/(1 + R)\} \times 100 \quad \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

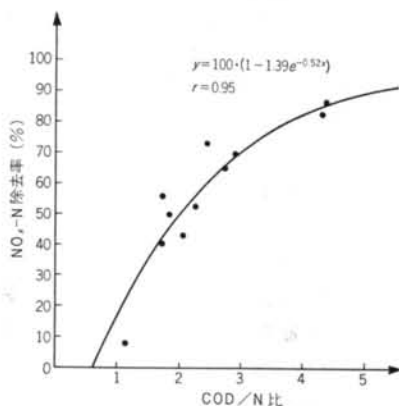
ここで、同一循環比における1段型、2段型の全窒素除去率を比較してみる。



図-2 2段型循環脱窒法



図—3 理想状態における循環比と全窒素除去率との関係



図—4 COD/N 比と NO_x-N 除去率との関係(1)

式(1), 式(2)より,

$$E_2 - E_1 = 100 \times R_1 / (1 + R) \geq 0 \quad \dots\dots(4)$$

となり, $R_1 \neq 0$ であれば必ず 2 段型のほうが全窒素除去率が高いことが分かる。

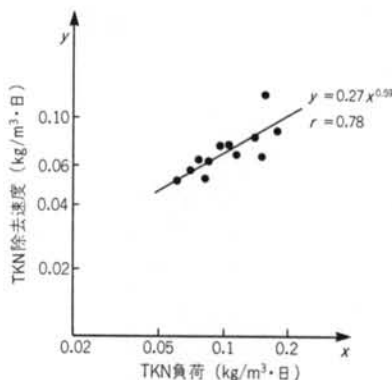
§ 3. 2 段型循環脱窒法の効果予測

3.1 2 段型の全窒素除去率計算プログラム

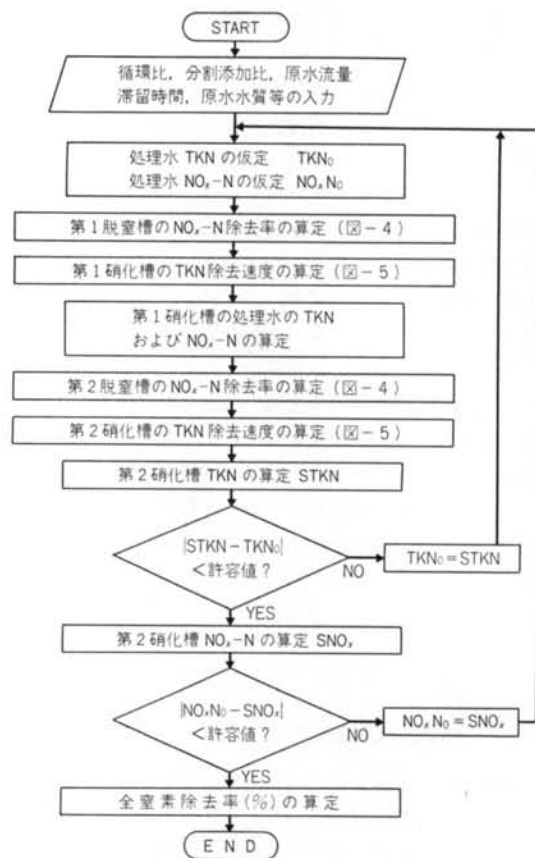
2 段型循環脱窒法において理想的な状態での全窒素除去率は式(2)で示される。図—3 に循環比 R と全窒素除去率との関係を, 第 1 脱窒工程への 原水分割添加比 R_1 をパラメータとして示す。

図—3 より, R_1 の増大とともに全窒素除去率が増し, $R_1=1.0$ のときに, つまり第 1 脱窒工程に全量原水を添加したときに R にかかわらず全窒素除去率が常に 100% となる。ところが, 現実的には硝化率あるいは脱窒率を各々の段で 100% の値で得ることは困難である。

前回報告の 1 段型循環脱窒実験の結果から, 筆者らは



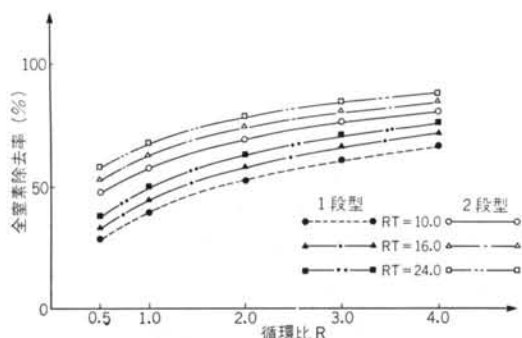
図—5 TKN 負荷と TKN 除去速度との関係



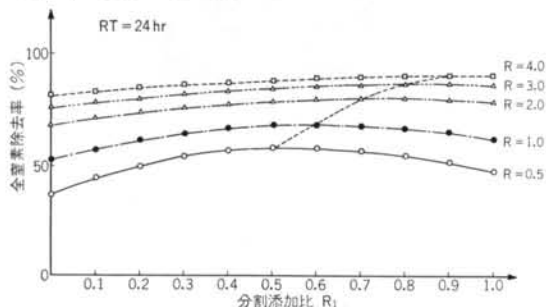
図—6 全窒素除去率の算定手順

脱窒工程において, 循環硝化液の COD 濃度を考慮した流入 COD/N 比と NO_x-N 除去率との間に強い相関があることを確認した。また, 硝化槽においても TKN 負荷と TKN 除去速度との間に相関関係があった。

図—4 に流入 COD/N 比と NO_x-N 除去率との関係を, さらに図—5 に TKN 負荷と TKN 除去速度との関係を示す。



図—7 循環比と全窒素除去率との関係



図—8 分割添加比と全窒素除去率との関係

これらの1段階で得られた結果をもとにして、所定の排水流量、滞留時間、原水のCOD、TKN濃度を与えた場合に、1段階型、2段階型循環脱窒法のそれぞれの全窒素除去率を算定する計算プログラムを作成した。図—6に計算手順をフローチャートの形で示す。

3.2 計算結果

図—7に循環比と全窒素除去率との関係を、滞留時間をパラメータとして1段階型、2段階型のそれぞれの場合について示す。なお、2段階型については原水の等量分割添加 ($R_1=R_2=0.5$) の条件で示した。

図—7より、2段階型のほうが1段階型よりすべての循環比において全窒素除去率が高い。両場合とも循環比が高いほうが、また滞留時間が長いほうが全窒素除去率が高いことが分かった。以上、理想的状態での検討および本計算結果からも、2段階型循環脱窒法のほうが効率の良いことが予測された。

次に、2段階型循環脱窒法における第1脱窒槽への原水分割添加比 (R_1) と全窒素除去率との関係を、循環比 R をパラメータとして図—8に示す。図—8より、循環比 R の低いところでは R_1 が中央付近で最大の除去率が得られている。このことは、図—3に示したように第1脱窒槽に原水を全量添加したときに最大の除去率が得られることは、現実には起こり得ないことを意味している。

しかし、循環比の値が大きくなるにつれて除去率のピークが R_1 の値が大きいうほうに移動している。これは、循環比を大きくするほど第1脱窒槽に多量に原水を添加したほうが効率が良くなることを意味している。しかしながら、循環比が大きくなるほど全窒素除去率の最大値と最小値の差は小さくなっている。

§ 4. 2段階型循環脱窒法の連続実験について

2段階型循環脱窒法の処理実験を行ない、実際の窒素除去効果を確かめるとともに、下記に示す項目の検討を行なった。

- 1) 循環比と全窒素除去率との関係
- 2) 各工程における窒素分の収支
- 3) 脱窒工程における流入COD/N比と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率との関係

4.1 実験装置および実験条件

実験装置は図—9のような構造であり、第1脱窒槽(DN1)、第1硝化槽(N1)、第2脱窒槽(DN2)、第2硝化槽(N2)の順に構成されている。槽有効容量は合計で55.5 lであり、各脱窒槽の容量は硝化槽の $1/2$ である。

実験条件および装置仕様を表—1に示す。

今回は、1段階型での連続実験と比較するために原水、分割添加比、滞留時間、原水COD濃度、TN濃度を固定して硝化液循環比のみを変化させて実験を行なった。

処理対象排水は前回の1段階型と同様ペプトン、肉エキスを主体とした人工下水(BOD120mg/l、TKN35~40mg/l)であり、また固定床として用いた充填材も1段階型と同様のプラスチック担体(比表面積310 m^2/m^3)である。

4.2 連続実験結果

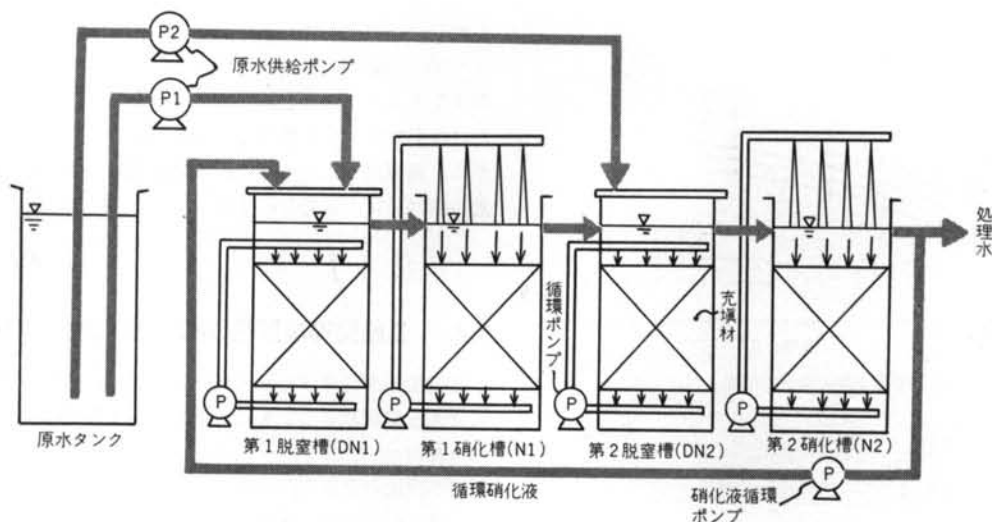
種汚泥を投入して2週間経過後、ほぼ定常状態になった時点で水質分析を開始して約6ヵ月間連続実験を続けた。なお、水質分析はJIS K 0102(工場排水試験方法)に準じた。

4.2.1 循環比と全窒素除去率

図—10に、循環比と全窒素除去率との関係について、実測値と§3.の計算結果の両方を示す。

循環比が2付近までは、循環比の増大と共に全窒素除去率が上昇し計算結果に近いが、循環比をさらに増大させても全窒素除去率はほぼ横ばいか、むしろ低下していて計算値との開きが大きくなっている。

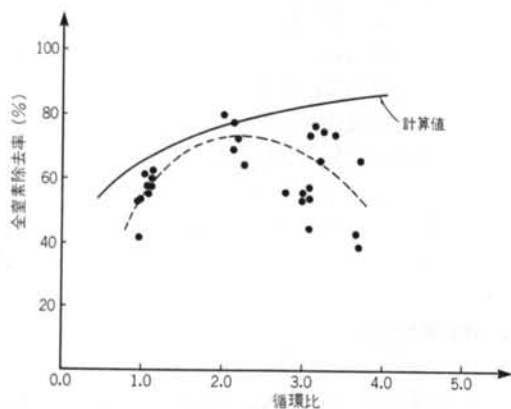
この理由としては、以下の2つの点が考えられる。



図—9 2 段階循環脱窒法実験装置

項 目	単位	数 値
循 環 比 R	—	1.0~4.0
分割添加比 R_1, R_2	—	0.5
全 槽 有 効 容 量	l	55.5
脱窒槽・硝化槽容量比	—	1 : 2
全 滞 留 時 間	hr	20

表—1 2 段階循環脱窒法実験条件



図—10 循環比と全窒素除去率との関係

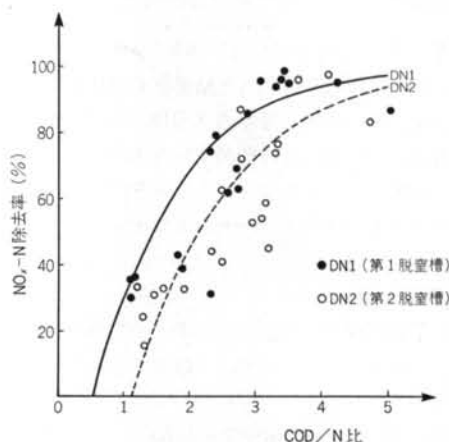
1) 循環硝化液あるいは第1硝化槽から第2脱窒槽への流出液中に存在する溶存酸素(DO)により、脱窒槽が好気性状態になったために脱窒効率が低下したこと。

2) 循環量が増したために、脱窒槽へ持ち込まれる流入 $\text{NO}_x\text{-N}$ 量が増大し、同時に希釈効果により槽内 COD 値が低下するため、COD/N 比が低下したことにより脱窒効率が低下したこと。

4.2.2 流入 COD/N 比と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率との関係

図—11に、各脱窒槽 DN1, DN2 における流入 COD

$$\begin{aligned} \text{DN1: } y &= 100 \cdot (1 - 1.60e^{-0.82x}) \\ r &= 0.73 \\ \text{DN2: } y &= 100 \cdot (1 - 2.2e^{-0.70x}) \\ r &= 0.70 \end{aligned}$$



図—11 COD/N 比と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率との関係(2)

/N 比と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率との関係を示す。

COD/N 比の増大とともに $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率も増大する傾向にあるが、流入 COD/N 比を x , $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率を y として式(5)の形で回帰したときに、相関係数 r が DN1 で 0.73, DN2 で 0.70 となり、1 段階で得られた結果 ($r=0.94$) より低い値であった。

$$y = 100 \times (1 - a \cdot e^{-bx}) \quad (a, b: \text{定数}) \quad \dots\dots(5)$$

また、図—11 より同一 COD/N 比では、DN1 のほうが DN2 より $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率が高く効率が良い傾向にあった。

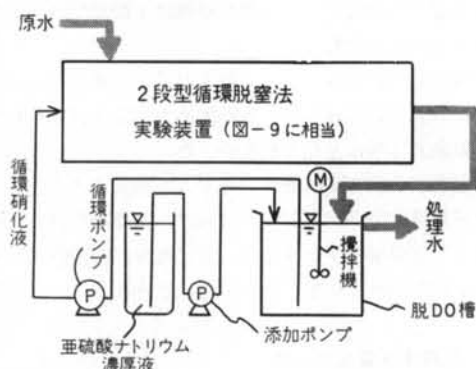
4.2.3 窒素分の物質収支

全実験を通じて全窒素(TN)の収支が各槽でどのよう

RUN	原水量 (l/日)	循環比 (-)	水温 (℃)	DN1			N1			DN2			N2		
				流入	流出	除去	流入	流出	除去	流入	流出	除去	流入	流出	除去
1	69.1	1.05	14.2	2.30	1.91	0.39	1.91	1.66	0.25	2.91	2.50	0.41	2.50	2.20	0.30
2	66.2	3.17	12.8	4.84	4.26	0.58	4.26	3.94	0.32	5.09	5.14	-0.05	5.14	4.94	0.20
3	65.8	3.26	19.8	3.37	2.22	1.15	2.22	2.38	-0.16	3.57	2.90	0.67	2.90	2.87	0.03
4	65.3	2.67	21.7	3.04	2.36	0.68	2.36	2.17	0.19	3.36	2.67	0.69	2.67	2.58	0.09

表—2 各処理槽におけるTNの物質収支

(単位: g/日)



図—12 亜硫酸ナトリウムの添加方法

条 件	平均流入 TN量 (g/日)	平均流出 TN量 (g/日)	TN除去 率 (%)	計算から求め たTN除去率 (%)
Na ₂ SO ₃ 添 加	2.56	0.46	82.0	86.5
Na ₂ SO ₃ 無添加	2.43	0.56	76.9	

表—3 亜硫酸ナトリウム添加による全窒素除去率の向上
な状況にあるかを解析した。その計算例を下記に示す。

(1)計算例

第1脱窒槽(DN1)における窒素分の収支を例示する。
ここで、記号を以下のように定義する。

RQ: 循環水量 (l/日)

R₁Q: DN1 流入原水量 (l/日)

TN_i: 原水 TN 濃度 (g/l)

TN₀: 循環水 TN 濃度 (g/l)

TN₁: DN1 流出水 TN 濃度 (g/l)

流入 TN 量 (g/日) を IN とすると、

$$\cdot IN = R_1Q \times TN_i + RQ \times TN_0 \quad \cdots(6)$$

流出 TN 量 (g/日) を ON とすると、

$$\cdot ON = TN_1 \times (RQ + R_1Q) \quad \cdots(7)$$

窒素除去量 DN は、

$$\cdot DN = IN - ON \quad \cdots(8)$$

以下、N1, DN2, N2の各処理槽についても同様に計算
することができる。

(2)計算結果

各処理槽における TN の物質収支の計算結果を表—2

に示す。なお、表—2においては実験を RUN1 から
RUN4 に分け、それぞれの RUN における平均値で示
した。表—2より、低水温時 (RUN1, RUN2) には、
脱窒槽のみならず硝化槽においても窒素除去が行なわ
れているが、高水温時には脱窒槽での窒素除去が主であ
り、硝化槽での除去量は著しく少なくなり、逆に窒素分
の放出が行なわれている。このことは低水温時には、硝
化槽において汚泥が増殖して流入窒素が生体へ摂取され
るが、高水温時 (RUN3, RUN4) には汚泥の増殖と分
解がバランスし流入窒素の生体への摂取がほとんど不
なり、むしろ生体からの放出が起こりやすい状況になる
ものと考えられる。

§5. 硝化液に亜硫酸ナトリウムを添加した 循環脱窒実験

図—10に示したように、循環比の高いところでは全窒
素除去率が計算結果より大きく離れている。これは、前
述のごとく循環硝化液の DO によるものと考えられ、こ
の DO を何らかの手段によって取り除けば窒素除去性能
がさらに向上することが予想された。そこで、DO 除去
剤として循環硝化液に亜硫酸ナトリウムを添加して循環
脱窒実験を行なった。

5.1 実験方法

図—12に実験装置の概略図を示す。

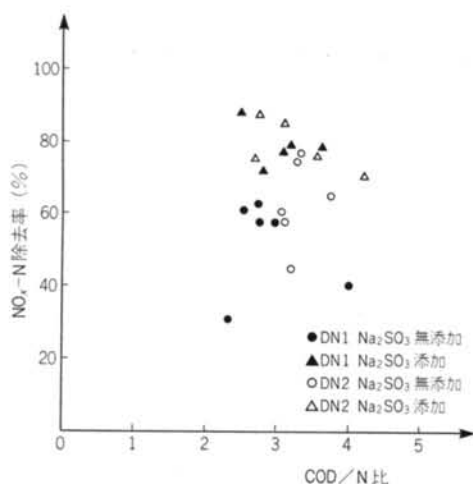
第2段硝化液の平均 DO は 8.5mg/l であったが、亜
硫酸ナトリウムの濃厚液を脱 DO 槽に DO 濃度が2~
3mg/l になるように添加した。

5.2 実験結果

表—3に、循環比4の条件で亜硫酸ナトリウムを添加
した場合と添加しない場合の窒素除去率について示す。

表—3より、亜硫酸ナトリウムの添加により窒素除去
率が76.9%から82.0%と向上した(本条件で図—6の計
算結果から得られる除去率は86.5%である)。

図—13に、流入 COD/N 比と NO_x-N 除去率との関



図—13 COD/N 比と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率との関係(3)

係を、亜硫酸ナトリウムを添加した場合と添加しない場合について示す。

図—13より、実験のデータ数が少ないが、亜硫酸ナトリウムを添加したほうが添加しない場合に比べて、同一循環比において $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率が高くなっている。つまり、亜硫酸ナトリウムの添加により脱窒槽での脱窒効率が向上したため、全体の窒素除去率が高くなったといえる。今回は亜硫酸イオンによる硝化菌の悪影響を考慮して、DO を 2~3 mg/l までしか下げなかった。しかし、本条件では水質分析結果から硝化菌への悪影響は見られなかったため、今後は DO を 1 mg/l 以下にした条件で実験を継続する予定である。

§ 6. まとめ

窒素除去性能の向上を目的とした 2 段型循環脱窒法に関して一連の検討を行ない、下記のことが分かった。

6.1 電算機による 2 段型循環脱窒法の効果予測

1) 脱窒槽での流入 COD/N 比と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率の関係、および硝化槽での TKN 負荷と TKN 除去速度との関係を考慮した計算においても、1 段型循環脱窒法よりも 2 段型循環脱窒法のほうが全ての循環比において全窒素除去率が高かった。

2) 2 段型循環脱窒法においては、循環比の小さいところでは第 1 脱窒槽への原水分割添加比がほぼ 0.5 付近で最大の除去率が得られるが、循環比が増大するに従って窒素除去率のピークが第 1 段への添加比が増大する方向へ移動している。

6.2 2 段型循環脱窒法の連続実験について

1) 循環比と全窒素除去率の関係を求めたところ、循環比の低いところでは実測値は 5.1 の計算から得られた曲線にほぼ近いが、循環比が増すにつれて曲線から大きく離れている。これは、循環硝化液に含まれる DO に起因していると考えられる。

2) 流入 COD/N 比と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率との間には相関関係が認められたが、その相関係数は 1 段型で得られた値よりも小さかった。

3) 窒素分の物質収支から、低水温時には硝化槽における窒素除去が見られたが、比較的高水温時には硝化槽での窒素除去は殆んど見られなかった。

4) 循環硝化液に亜硫酸ナトリウムを添加することにより全窒素除去率が向上した。これは、循環硝化液の DO が低下して脱窒槽がより嫌気状態になり、脱窒槽の $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率が向上したこと起因している。

6.3 処理水水質について

前回の 1 段型循環脱窒実験においては、最高の値でも全窒素除去率が 70% 程度であったが、2 段型にした場合は 80~85% の値が得られた。流入原水 TN 濃度が 30~40 mg/l で、TN 処理水濃度を 10 mg/l 以下に出来る可能性が十分あるものと考えられる。また、全実験を通じて 1 段型の場合 BOD 値、COD 値の点でも処理水質は極めて良好であり (BOD 5 mg/l 以下、COD 10 mg/l 以下)、固定床を用いた本システムは、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再確認された。

§ 7. 今後の検討事項

以上の一連の検討により、1 段型循環脱窒法に比べて窒素除去効率が良い 2 段型循環脱窒法が適用可能な目処がついた。しかし、なにぶん小規模装置での実験であるため、より実装置に近づけるためにパイロットプラントを用いた実験を続ける必要がある。また、処理対象廃水も人工下水のみならず、生活排水等についても検討する必要がある。この場合は、流入原水の有機汚濁物濃度 (BOD, COD) が窒素濃度に比べて小さいため、脱窒槽へメタノール等の有機栄養剤の補填が必要になってくる。

今後の検討項目を以下に示す。

(i) 脱窒槽における充填材の逆洗手法の確立。

(ii) 硝化槽において充填材として CaCO_3 系充填材を用い、硝化による pH 低下を防止する。

(iii)脱窒槽にメタノール等の有機栄養源を添加し $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率を向上させる。

(iv)循環硝化液の DO をほぼ完全に除去し、全窒素除去

率を向上させる。

謝辞 最後に、この実験にあたり河合日出男君の協力を得た。謝意を表する。

<参考文献>

- 1) 平山, 丹羽: “固定床を用いた硝化液循環脱窒に関する研究” 清水建設研究所報 Vol. 37 (昭和58年4月)
- 2) 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)
- 3) 渡辺昭二: “定常状態における硝化液循環方式脱窒プロセスの特性” 第20回下水道研究発表会講演集 (昭和58年度)
- 4) 白石皓二: “原水分注型脱窒素処理方式による廃水の処理” PPM (1984年5月)
- 5) 井出哲夫: “水処理工学” 技報堂
- 6) 洞沢勇: “生物膜法” 思考社

