

担体投入法を用いた高濃度窒素含有下水からの窒素除去の効率化に関する検討事例

著者	三木 理, 嘉森 裕史, 加藤 敏朗, 坂田 守生
著者別表示	Miki Osamu, Kamori Hiroshi, Kato Toshiaki, Sakata Morio
雑誌名	下水道協会誌
巻	36
号	438
ページ	137-147
発行年	1999-04
URL	http://doi.org/10.24517/00064517



報告

担体投入法を用いた高濃度窒素含有下水からの窒素除去の効率化に関する検討事例

三木 理* 嘉森 裕 史***
加藤 敏 朗** 坂田 守 生****

1. はじめに

閉鎖性水域における富栄養化を防止するため、窒素・リンの除去が強く求められるようになり、都市下水処理の分野でも、高度処理普及の促進が下水道整備事業の目標に位置づけられている¹⁾。

都市下水からの窒素除去プロセスとしては、既に循環式硝化脱窒素法（以下、活性汚泥循環変法と述べる）、二段循環変法、硝化-内生脱窒法などが実用化されている。さらに、近年、さまざまな包括担体や結合担体を用いて、窒素除去プロセスを高効率化する試みがなされており、一部、実用化されている^{2)~8)}。

一方、一部の工場排水や汚泥返流水は、都市下水と比較すると、窒素や有機物の濃度がかかなり高く、また、難分解性有機物や高濃度の塩類を含む場合がある。このような排水や排水が大量に流入する下水（以下、混合下水と述べる）に対しては、従来の都市下水で得た知見をそのまま適用できないことが予想される。

著者らは、これまでに、混合下水を対象として、難分解性CODや色度の削減^{10),11)}や活性汚泥循環変法の適用による窒素除去に取り組んできた¹²⁾。この窒素除去の検討の結果、都市下水処理における活性汚泥循環変法の知見を混合下水処理に適用

することは問題が多いことを指摘した。例えば、混合下水の場合、脱窒槽のORP値（酸化還元電位：Oxidation Reduction Potential）が低下しすぎる傾向があり、硝化槽での硝化反応に影響を及ぼすことを報告した。さらに、脱窒槽を曝気によりORPを-200 mV前後に管理することによって、15℃の低水温期でも、硝化反応を促進でき、窒素を安定して除去できたことを報告した¹²⁾。

混合下水の窒素除去の効率化を促進するためには、先に述べたような担体を硝化槽に投入する方法が効果的と考えられる。しかし、工場排水が大量に混入する混合下水に担体投入法を適用した事例は少ない。また、都市下水処理での担体の知見をそのまま適用できないと思われる。具体的には、混合下水に対する、浮遊性微生物の硝化速度および担体による硝化速度を把握し、どの程度、担体による硝化促進効果があるのかを実排水を用いて明確にする必要がある。そこで、現場実験を実施し、担体投入法による窒素除去の高効率化について検討し、知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置と実験方法

2.1.1 実験装置

連続実験に用いたORP管理活性汚泥循環変法

の実験装置を図-1に示す。

脱窒槽は有効容量20 l (直径:150mm, 有効水深:1100mm), 硝化槽は有効容量40 l (幅300mm×300mm, 有効水深440mm)である。両槽とも, ORP, pH, DO, 水温の連続測定と記録が可能である。また, 硝化槽, 脱窒槽には, 冬季に水温が低下するのを防止するため, ヒーターが設置されており, 水温を設定値に維持することができる。

本装置をA市下水処理場内に2系列(担体投入系と無投入系)設置し, 比較実験を行った。

2.1.2 実験方法

連続実験は以下の手順で実施した。

連続実験に用いた下水は, 工場排水と都市下水を7:3程度の比で混合している混合下水である。

A市下水処理場の反応槽から採取した活性汚泥を図-1の脱窒槽および硝化槽に投入した。その後, 混合下水をポンプによって供給し, 実験を開始した。硝化槽から脱窒槽への循環量は, 混合下水に対して200%に設定した。また返送汚泥量

は混合下水に対して100%に設定した。

HRT(水理学的滞留時間:Hydraulic Retention Time)を混合下水供給量によって, A-SRT(硝化槽での固形物滞留時間:Aerobic Solid Retention Time)を汚泥沈降槽から引抜く余剰汚泥量によって調整した。

脱窒槽は, 攪拌機を設置し, 汚泥が沈降しないように連続攪拌を行った。さらに, 既報¹²⁾で報告しているように, 脱窒槽のORPが-200mV(Ag/AgCl基準値, 以下同じ)以下に低下すると, ORP計に接続したプロアによって, 空気を供給し, ORPを-200mVに維持するように運転した。

硝化槽の運転も既報に準じた¹²⁾。プロアによって空気を供給し, さらに, 硝化槽のORPが+50mV以下になると, 電磁弁が作動して純酸素を供給し, ORPを+50mVに維持するように運転した。実設備が酸素活性汚泥法で運転されているため, 補助に酸素を採用している。

担体投入系の硝化槽には, 写真-1に示すポリ

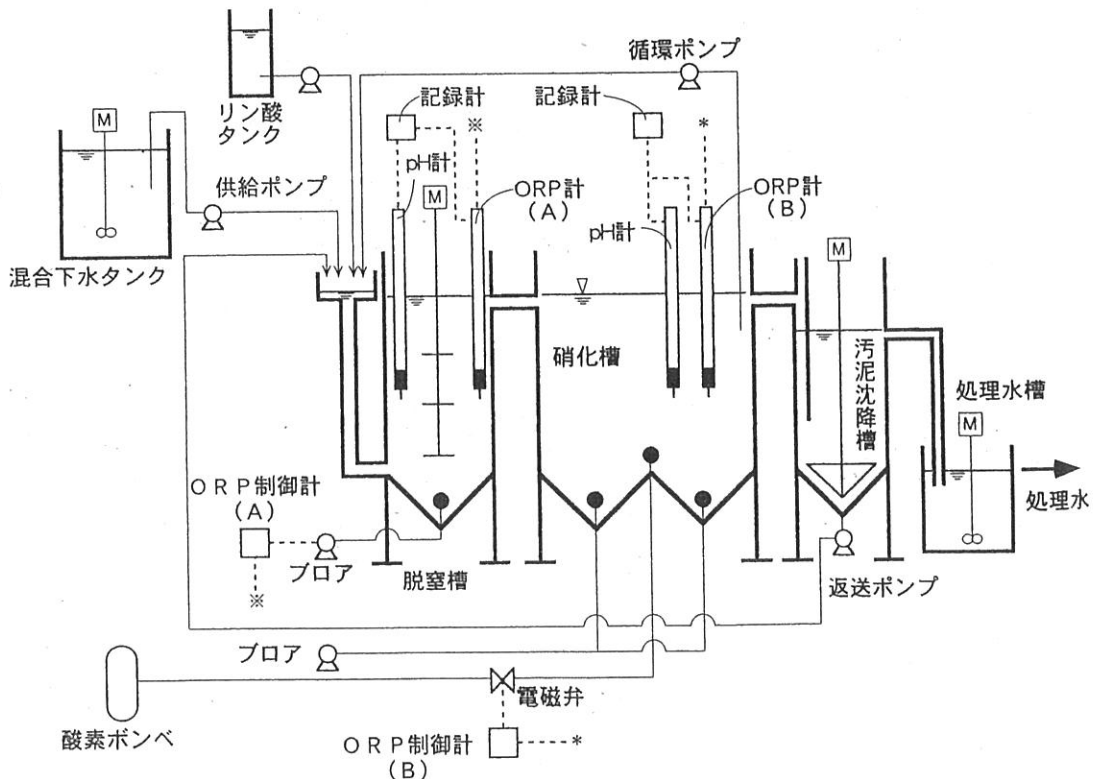


図-1 ORP管理活性汚泥循環変法の実験装置

プロピレン製（内径：3mm；外径4mm；長さ：5mm）の中空円筒状の担体を、硝化槽容量当り担体のみかけ容積で15V/V%投入した。担体の真容積基準に換算すると3.75V/V%となる。

水温は、実験装置が冬季に実設備に比べて過度に低下するため、実設備の反応槽の水温を参考として、15℃以下に低下した場合、ヒーターを稼働させた。実験装置の硝化槽の水温（午前9時）の経日変化を図-2に示す。この結果、冬季においても、水温はほぼ14℃以上に保たれていたと思われる。

また、混合下水は有機物、窒素に比較してリン濃度が低いため、2mgP/lとなるようにリン酸を添加した。

連続実験は、1996年（平成8年）6月から約2カ月馴養運転の後、1997年（平成9年）6月まで実施した。主要な実験条件を表-1に示す。

2.2 分析方法

混合下水および処理水の採取と分析は週に2度実施した。

BODはBOD自動測定装置（大倉電機製クーロメーター）により測定した。pH、COD、SS、アルカリ度は工場排水分析法（JIS K 0102）に従い分析した。TOCはTOC分析装置（島津製作所製TOC-5000型）により、窒素、リンはオートアナライザー（ブランルーベ社製）により分析した。活性汚泥のMLSS、MLVSSは下水試験方法

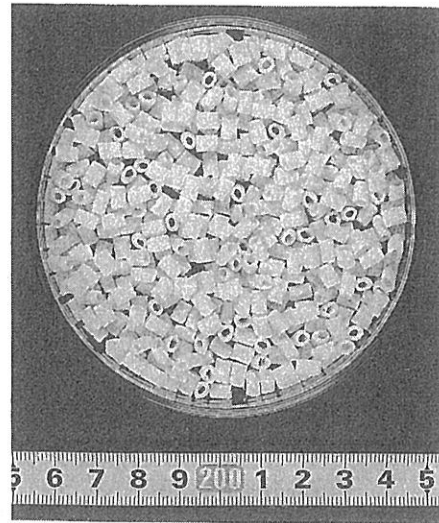


写真-1 担体

に従い分析した。なお、本報告中のMLSS、MLVSSの値は、浮遊固形物の値であり、担体付着汚泥分を含んでいない。

2.3 混合下水の性状

表-2に、今回の実験期間中の混合下水の平均水質を示す。

混合下水の水質は、BODが平均479mg/l、CODが平均255mg/l、Kj-Nが平均106mg/l、NH₄-Nが平均66mg/lである。また、NO₂-N、NO₃-Nを殆ど含んでいないため、Kj-NをほぼT-Nとみなせる。pHは平均8.0で、Mアルカリ度

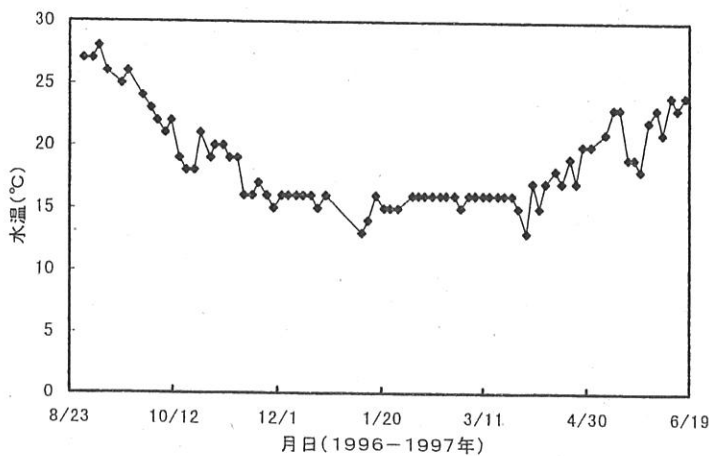


図-2 水温の経日変化

表-1 実験条件

	Run 1	Run 2
実験期間	1996/8/30~11/12	1996/11/15~1997/3/31
水温	16~28℃	14~16℃
HRT	12h 脱窒槽(4h) 硝化槽(8h)	12h, 18h, 24h 脱窒槽(4h, 6h, 8h) 硝化槽(8h, 12h, 16h)
その他(共通)	汚泥返送率:100%;硝化液循環率:200% 脱窒槽ORP管理値:-200mV(Ag/AgCl基準) 硝化槽ORP管理値:+50mV(Ag/AgCl基準)	

表-2 混合下水の平均水質(測定期間:1996年6月~1997年6月)

項目	pH (-)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	SS (mg/l)	M-alkali. (mg/l)	Kj-N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)
平均	8.0	479	255	189	294	331	106	66.0	0.08	0.05
標準偏差	0.6	161	78.8	65.5	109	88.7	40.1	34.1	0.40	0.21
最大	9.1	790	521	318	1058	624	232	231	3.94	2.0
最小	6.9	120	124	53	136	166	37	16.1	0	0
サンプル数	99	93	99	98	99	99	99	99	99	99

を平均331mg/l含有している。

3. 実験結果と考察

3.1 高水温期(Run 1)の処理性能

混合下水および処理水の窒素の平均水質を表-3に示す。さらに、窒素の経日変化例を図-3に、BOD、D-TOCの水質の経日変化例を図-4に示す。なお、本実験中、硝化槽の平均MLVSS濃度は、担体投入系が3350mg/l、無投入系が4290

mg/lである。

図-3に示すように、担体を投入しない系では、10月中旬以降、水温が20℃以下になるとNH₄-Nが残留する傾向があった。この原因としては、この時期に水温が20℃以下に低下したことや混合下水の窒素濃度が上昇したことが影響していると推定される。

一方、担体を投入した系では、NH₄-Nの残留がほとんど見られなかった。担体を投入した系では、硝化槽のMLVSS濃度が担体無投入系よりも

表-3 窒素除去性能の比較(Run 1)

実験条件	混合下水		処 理 水					平均窒素除去率 (%)
	T-N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	T-N (mg/l)	Kj-N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	
担体投入系	93.0 ±26.1	56.3 ±20.7	22.2 ±5.23	5.71 ±2.30	0.50 ±0.57	1.28 ±1.11	15.3 ±3.82	76
無投入系	93.0 ±26.1	56.3 ±20.7	22.9 ±8.82	9.54 ±9.77	4.52 ±8.49	2.64 ±2.47	10.7 ±4.87	75

備考;数値:平均値±標準偏差;サンプル数:20

平均MLVSS濃度:3350mg/l(担体投入系);4290mg/l(担体無投入系)

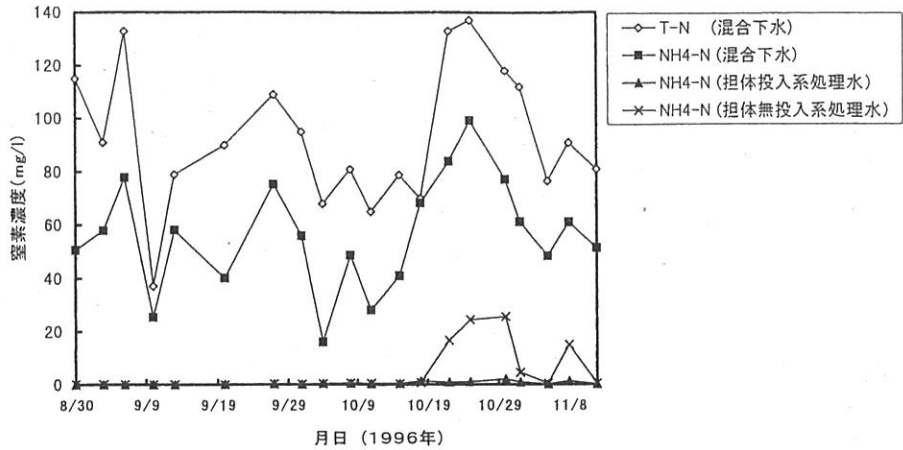


図-3 高水温期の混合下水および処理水の窒素の経日変化 (Run 1)

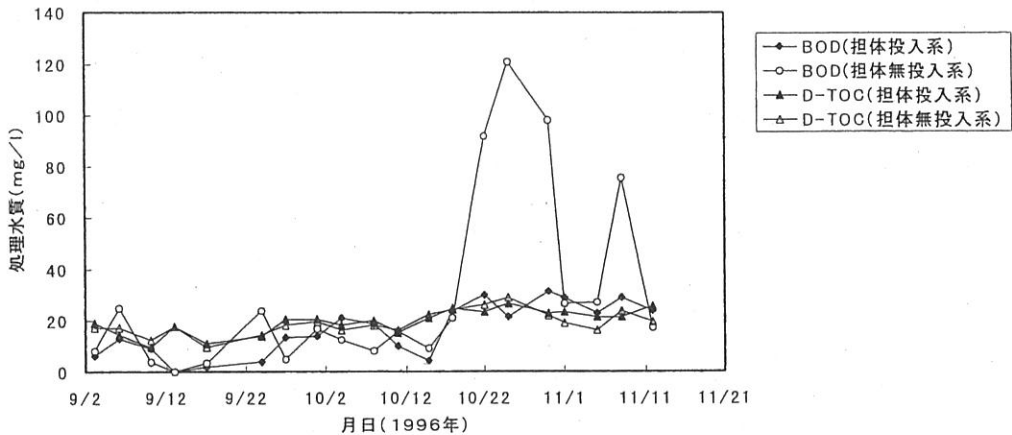


図-4 高水温期の処理水量 (BOD, D-TOC) の経日変化 (Run 1)

約900 mg/l 低かった。このことから、硝化性能が安定したのは担体投入の効果であることが推定された。

また、図-4に示すように、処理水にNH₄-Nが残留した期間、担体無投入系のBODが100 mg/l前後に上昇した。D-TOC濃度は、この期間でもほとんど変わらないことから、窒素起因のBODであることが推定された。

3.2 低水温期 (Run 2) の処理性能

3.2.1 担体投入系の窒素除去性能

混合下水および処理水の平均窒素濃度を表-4に、窒素の経日変化を図-5に示す。

HRTが12時間の条件では、窒素除去率は75%あったものの、処理水中にK_j-Nが平均7.8 mg/l残留した。

HRTを18~24時間に増加させると、窒素除去率は79~81%に増加した。また、硝化反応が進行し、K_j-Nが平均2.0~2.4 mg/l、NH₄-Nが0.3~0.5 mg/lまで低下した。

3.2.2 担体投入系における処理水質

BOD, COD等の平均水質を表-5に、経日変化を図-6に示す。

HRTが12時間の条件では、処理水のBODが著しく上昇することがあった。このため、処理水の

表-4 担体投入・ORP管理活性汚泥循環変法による窒素除去性能 (Run 2)

実験条件 HRT (h)	混合下水		処 理 水					平均 窒素除去率 (%)
	T-N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	T-N (mg/l)	Kj-N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	
12	106 ±21.3	64 ±8.19	26.6 ±2.83	7.83 ±2.13	3.13 ±2.08	2.26 ±1.20	16.5 ±2.44	75
18	120 ±12.9	69 ±9.0	24.7 ±3.10	2.00 ±0.82	0.47 ±0.23	0.41 ±0.12	22.2 ±3.17	79
24	125 ±20.4	72 ±5.33	24.2 ±2.81	2.39 ±0.30	0.28 ±0.15	0.18 ±0.03	21.6 ±2.92	81

備考；数値：平均値±標準偏差；サンプル数：19 (HRT=12h)；8 (HRT=18h)；7 (HRT=24h)
平均MLVSS濃度：5110mg/l；担体投入率；15v/v (硝化槽) %

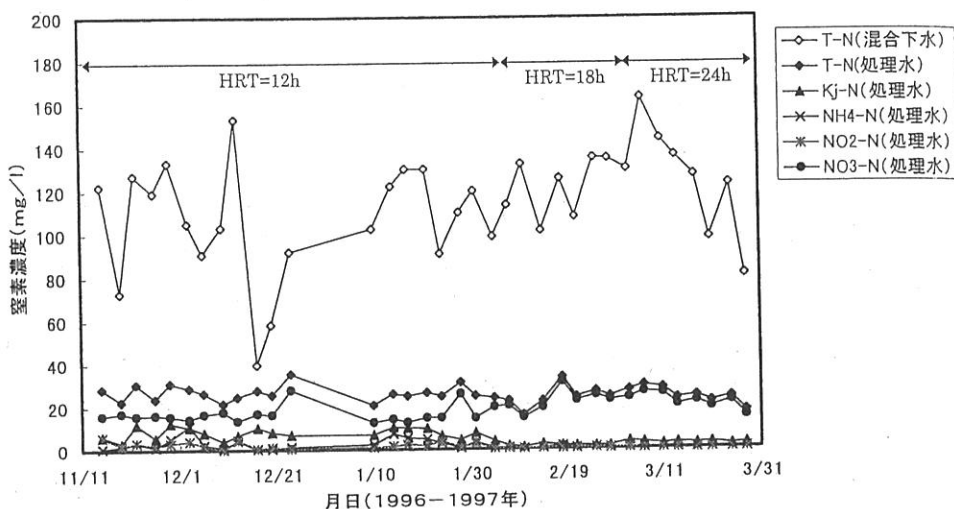


図-5 担体投入法による窒素の経日変化 (Run 2)

表-5 担体投入・ORP管理活性汚泥循環変法による処理例 (Run 2)

実験条件 HRT (h)	混 合 下 水				処 理 水			
	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	D-TOC (mg/l)	SS (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	D-TOC (mg/l)	SS (mg/l)
12	573 ±92	307 ±44	222 ±41	319 ±56	37.0 ±22.0	45.8 ±5.2	22.6 ±2.3	47.6 ±9.8
18	622 ±55	356 ±38	272 ±28	382 ±150	15.9 ±2.0	36.8 ±1.6	25.6 ±0.9	34.4 ±2.8
24	645 ±90	324 ±26	269 ±32	341 ±52	9.9 ±3.3	32.7 ±4.0	24.7 ±3.1	28.1 ±4.2

備考；数値：平均値±標準偏差；サンプル数：19 (HRT=12h)；8 (HRT=18h)；7 (HRT=24h)
平均MLVSS濃度：5110mg/l；担体投入率；15v/v (硝化槽) %

BODの平均値は37 mg/lであった。この原因としては、Kj-N、NH₄-Nが残留する場合があります、また、硝化抑制剤を加えてBODを測定すると測定値が低下することが確かめられたことから、処理水のN-BODが測定されるためと推定された。

図-7に処理水のKj-NとBODの関係を示す。これから、処理水のBODを20 mg/lに維持するためには少なくともKj-Nを5 mg/l以下にする必要があることが推定される。今回の実験のように、窒素濃度が高い混合下水の場合、完全硝化が達成されずKj-Nが残留すると、BODへの影響が大きく出るので、特に完全硝化を達成する必要があります。

る。

HRTを18時間から24時間に増大すると、Kj-Nが2.0~2.4 mg/l、NH₄-Nが0.3~0.5 mg/lまで低下した。この結果、BODは平均10~16 mg/lとなった。

CODについては、NO₂-Nの残留が影響をおよぼすことが予想される¹¹⁾。今回の実験においても、HRTが12時間の条件では、NO₂-Nが平均2.3 mg/l残留した。一方、HRTが18時間、24時間の条件では0.41 mg/l、0.18 mg/lまでそれぞれ低下した。この結果、処理水のCODの値も、45.8 mg/lから36.8 mg/l、32.7 mg/lまで低下した。

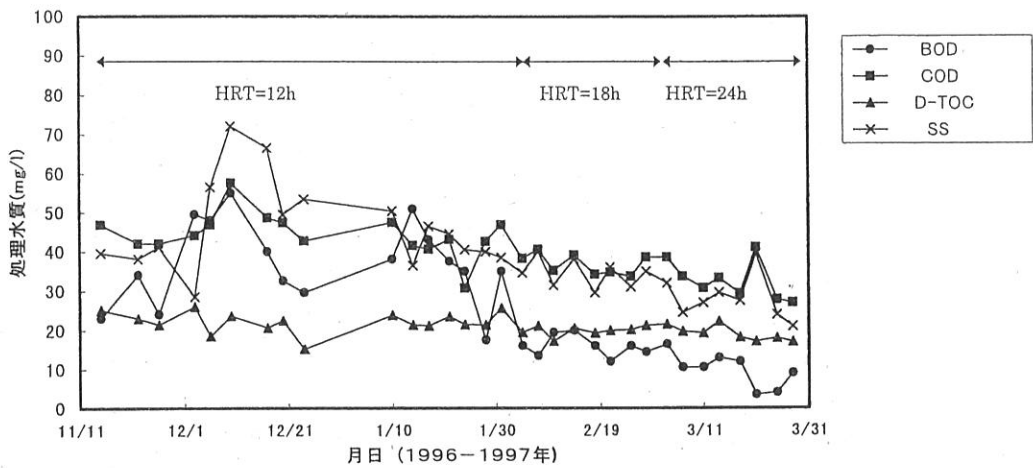


図-6 担体投入法による処理水量 (BOD, COD, D-TOC, SS) の経日変化 (Run 2)

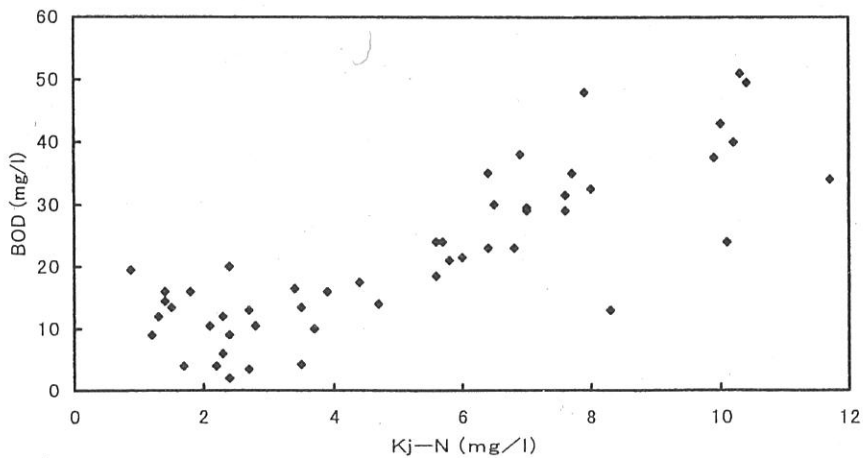


図-7 処理水のKj-NとBODの関係 (Run 1 & Run 2)

HRTが小さい条件でCODが高い値を示した原因として、D-TOCがほとんど変わらないことから、SSとともにNO₂-NがCODとして測定された影響が考えられる。

以上の結果から、水温が15℃程度の条件で混合下水を処理する場合、HRTが12時間の条件では、Kj-NやNO₂-Nが残留することから、BOD、CODが悪化することがわかった。さらに、HRTが18時間および24時間の条件では、硝化反応がほぼ完全に進み、Kj-NやNO₂-Nがほとんど残留しないため、窒素除去率が向上するとともに、N-BOD、N-CODの発生も防止できることが明らかになった。

3.2.3 担体投入系と無投入系の比較

低水温期における担体無投入系と担体投入系との処理性能の比較を図-8、図-9および図-10に示す。担体無投入系のデータは、既報¹²⁾の値を使用した。

なお、硝化槽のMLVSS濃度は、担体投入系が平均5110mg/l、無投入系が平均5000mg/lである。

図-8から明らかのように、HRTが24時間の場合、いずれの方式でも硝化反応を促進でき、窒素除去率も80%程度となった。この場合、Kj-Nは5mg/l以下となり、BODも20mg/l以下である。

しかし、担体無投入の系では、HRTが18時間

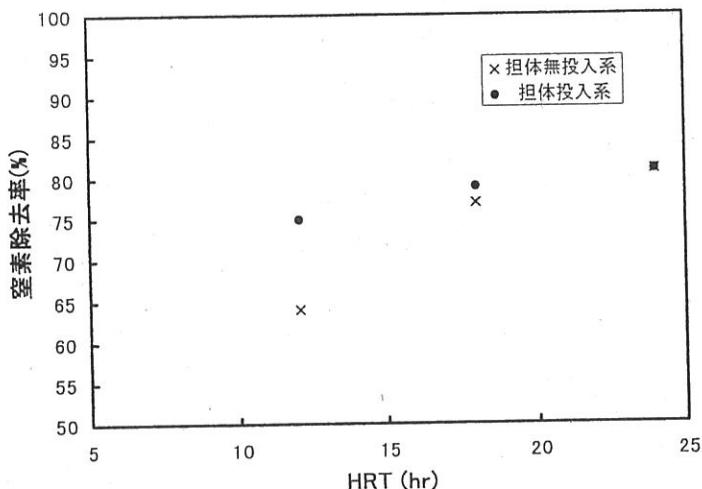


図-8 窒素除去率の比較 (Run 2)

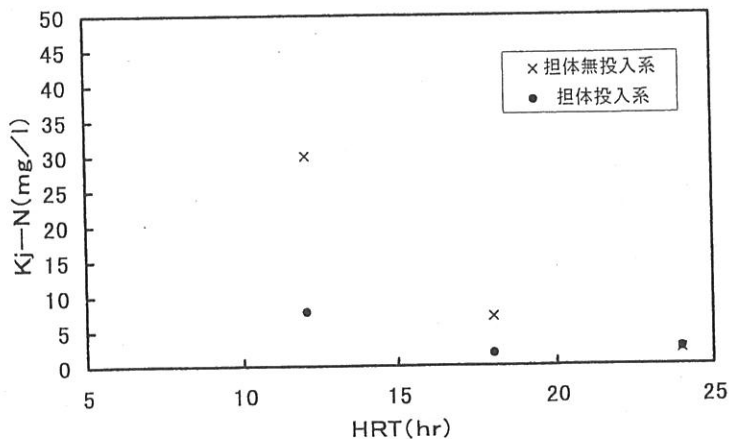


図-9 処理水のKj-Nの比較 (Run 2)

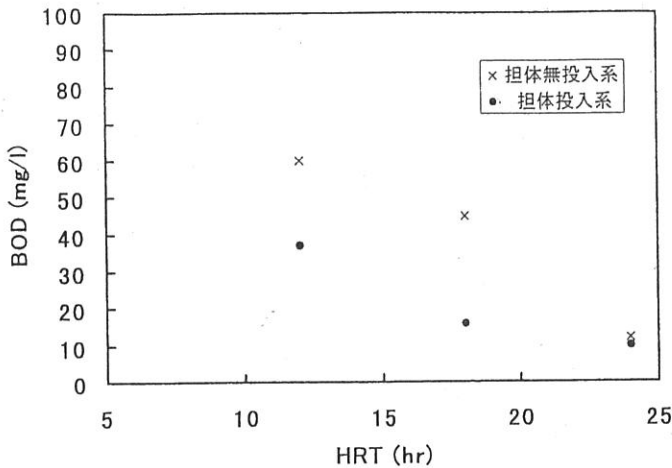


図-10 処理水のBODの比較 (Run 2)

の条件では、Kj-Nが平均7 mg/l残留し、BODも上昇した。HRTが12時間の条件では、Kj-Nがさらに蓄積してBODが上昇するとともに窒素除去率も65%まで低下した。したがって、担体無投入の系の場合、HRTが24時間必要と考えられた。

一方、担体投入系ではHRTが18時間の条件でも、完全に硝化反応が進行した。Kj-Nの蓄積やBODの増加もほとんど見られなかった。このことから、担体投入系では、HRTが18時間の条件で処理可能と考えられた。

これらの結果から、担体の硝化槽への投入は、高濃度の窒素を含有する混合下水からの窒素除去の促進に効果があり、HRTを短縮できることがわかった。

3.3 担体投入による硝化促進効果の推定

担体を硝化槽に投入すると硝化反応を促進できることが明らかになった。この結果から、担体の真容積当りの硝化速度を計算し、浮遊微生物による硝化速度との比較から、担体投入効果の検討を

行った。

硝化反応は、飽和定数がかかなり小さいため、Kj-Nがかかなり残留している場合、硝化反応を0次反応と見なして、硝化速度を推定できる⁹⁾。先にも述べたように、HRTが12時間（硝化槽のHRT：8時間）の場合、Kj-Nがかかなり残留した。この結果を基に、低水温期における担体の真容積当りの硝化速度および浮遊微生物による硝化速度を算出した。硝化速度は、NO_x-N (NO₂-NとNO₃-Nの和) 生成量から算出した。

この結果を表-6に示す。

水温14~16℃における無投入系のMLVSS基準の硝化速度は、2 mgN/g-VSS・hと算出された。この値は、既存の都市下水の場合の報告とほぼ一致した。

さらに、担体の真容積当りの硝化速度は、硝化槽容量基準の硝化速度から、浮遊微生物による硝化速度 (MLVSS濃度×MLVSS基準の硝化速度) をさしひき、さらに単位容積当りの担体投入量で除して、100 mgN/l-担体・hと算出された。著

表-6 硝化速度の推定 (低水温期: Run 2)

	硝化槽			硝化槽容量基準 硝化速度 (mg-N/l・h)	VSS基準 硝化速度 (mg-N/g-VSS・h)	担体真容積基準 硝化速度 (mg-N/l-担体・h)
	MLVSS (mg/l)	担体投入量 (%)	HRT (h)			
無投入系	5040	—	8	9.9	2.0	—
担体投入系	4300	15	8	12.3	—	98

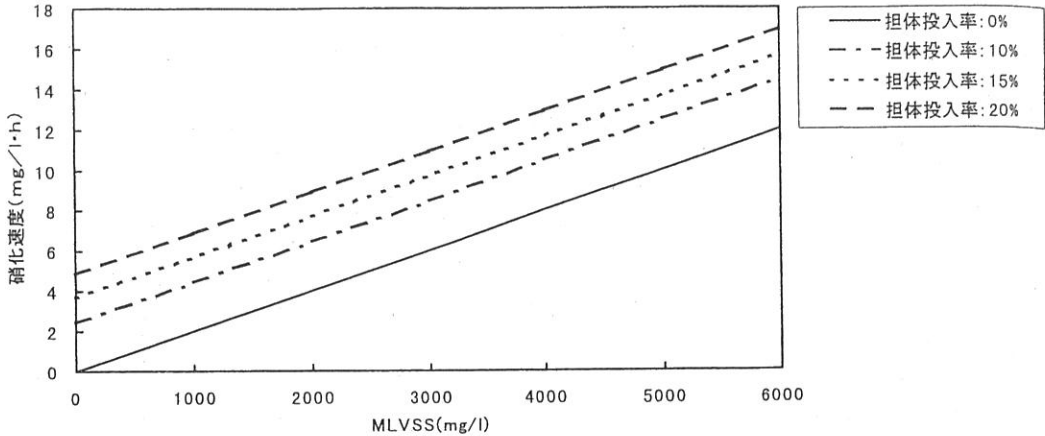


図-11 担体投入法の低水温期（14～16℃）における硝化速度の推定

者らは、人工排水を用いた実験で、水温10～20℃の条件での担体の見かけ容積当りの硝化速度として、10～30 mg-N/l-担体・hの値（担体真容積基準換算で40～120 mg-N/l-担体・h）を報告している¹³⁾。今回の実験結果は、人工排水での実験結果とほぼ一致した。

これらの値から、低水温期（14～16℃）において、担体を硝化槽に投入した場合の硝化槽容量基準の硝化速度を推定した。ただし、以下の仮定をおいた。

- (1) 硝化速度は、硝化槽のMLVSS濃度および担体投入量に比例して増大する。
- (2) 浮遊微生物のA-SRTは、10日以上に維持されている。
- (3) DOは十分に存在し、pHも中性付近に維持されている。
- (4) 浮遊微生物と担体付着微生物の間の、基質であるNH₄-Nの競争を考慮していない。

これらの仮定のもとでの硝化速度の推定結果を図-11に示す。

これから、例えば、硝化槽容量基準の硝化速度は、硝化槽のMLVSS濃度が2000 mg/lの場合、担体を15V/V%投入すると、4 mgN/l・hから8 mgN/l・hと2倍に増大する。また、浮遊微生物が高いMLVSS濃度で運転が可能な場合には、全硝化量に対する担体の寄与分は相対的に小さくなる。このように、図-11から担体投入による硝化能力の増大を簡易に推定することができる。

4. 結 論

高濃度の窒素と有機物を含む混合下水に対して、ORP管理活性汚泥循環変法の硝化槽に担体を投入し、窒素除去の効率化を検討した。

この結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 高水温期および水温が15℃前後の低水温期において、担体投入による硝化促進効果を確認できた。
- 2) 完全硝化が達成されず、K_j-NやNO₂-Nが残留した場合、BOD、CODが悪化した。高濃度窒素含有下水を処理する場合、完全硝化に特に留意する必要がある。担体投入により、無投入系よりも短いHRTで完全硝化が可能となり、処理水質が安定した。
- 3) 水温が15℃前後の条件における担体真容積基準の硝化速度は、100 mgN/l-担体・hと算出された。浮遊微生物による硝化速度と担体による硝化速度から、低水温期における担体投入による硝化促進効果を推定できた。

〈参考文献〉

- 1) 藤木修 (1998) 第3ステップの高度処理, 月刊下水道, 21, 6, 2～7
- 2) 下水道施設計画・設計指針と解説 (後編) (1994) 35～38, 日本下水道協会
- 3) 高度処理施設設計マニュアル (1994) 184～

- 186, 日本下水道協会
- 4) 柏谷衛 (1994) 硝化液循環法による排水中の窒素除去技術の進歩, 環境管理, 30, 4, 28-34
- 5) 化学工学の進歩 (31) 環境工学 (1997) 115~130, 化学工学会
- 6) 高橋正宏, 石井正敏, 局俊明 (1994) 担体投入型生物処理システムの処理性能に関する一考察, 下水道協会誌論文集, 31, 379, 49~60
- 7) 津野洋, 宗宮功, 渡辺尚之, 松本信行 (1993) ポリウレタンフォーム付着微生物反応器による都市下水のBOD除去及び硝化に関する研究, 下水道協会誌論文集, 30, 357, 41~50
- 8) 日本下水道事業団技術開発部 (1993) 包括固定化担体を用いた硝化促進型循環変法ペガサスの評価に関する報告書
- 9) Ohgaki, S., Wantawin, C. (1989) Nitrification, Mathematical Submodels in Water Quality Systems, 246~247
- 10) 三木理, 嘉森裕史, 藤井正博 (1994) 高炉水砕スラグ系担体を用いた難分解性廃水の生物学的処理, 水環境学会誌, 17, 7, 443~450
- 11) 三木理, 嘉森裕史, 坂田守生 (1997) 2段生物処理法およびオゾン処理による皮革工場废水混入下水からのCODと色度の削減水環境学会誌, 20, 1, 57~64
- 12) 三木理, 嘉森裕史, 坂田守生, 近藤三雄 (1998) ORP管理活性汚泥循環変法による高濃度窒素含有下水からの窒素除去, 下水道協会誌論文集, 35, 431, 107~116
- 13) 三木理, 嘉森裕史, 坂田守生 (1998) 浮遊担体添加活性汚泥循環変法による高濃度窒素含有下水からの窒素除去, 第32回水環境学会年会講演集, 373 (10.7.23 受付)



* (みき おさむ)
新日本製鐵株技術開発本部プロセス技術研究所熱流・環境プロセス研究センター主任研究員, 博士 (工学)
昭和57年3月東京大学工学部都市工学科修士課程終了, 同年新日本製鐵株入社



*** (かもり ひろし)
新日本製鐵株エンジニアリング事業本部環境水道事業部水処理施設部課長代理
昭和62年3月山口大学工学部化学工学科修士課程終了, 同年新日本製鐵株入社



** (かとう としあき)
新日本製鐵株技術開発本部プロセス技術研究所熱流・環境プロセス研究センター主任研究員, 博士 (学術)
昭和62年3月京都大学工学部衛生工学科修士課程終了, 同年新日本製鐵株入社



**** (さかた もりお)
新日本製鐵株エンジニアリング事業本部環境水道事業部水処理施設部部長代理
昭和51年3月東京大学工学部都市工学科修士課程終了, 同年新日本製鐵株入社

