

生物学的脱窒素プロセスについて

荏原インフル工(株)平沢研究所 渡矢 泰史

○ 松倉 吉高

鈴木 隆幸

1. はじめに

近年、富栄養化問題の認識が高まるにつれ、都市下水をはじめとする各種排水からN化合物を除去する技術の確立が望まれるようになって来た。N化合物の除去技術としては、従来の生物学的脱窒素プロセスの他、①NH₃ストリップ、②バイオライト吸着法、③イオン交換法、④不逆脱窒素法、⑤硫酸還元菌による微生物による同化吸着法などが検討されている。現在のところ、これらの技術は全て実装段階にあり、優劣の最終的評価を下すには、さらデータと蓄積しなければならぬ。報文者は、これまで得られただけから、生物学的脱窒素法は下記の理由で他の方法に較べ優れていると考える。

- ① 排水中のN化合物は最終的に、ほとんどN₂ガスとして放出される。このことは地球化学的窒素の循環からみれば合理的であり、事後処理の必要なく、二次公害のおそれもない。
- ② 他の方法の多くは、形態によって選択的にしかN化合物を除去できないのに対し、生物学的脱窒素プロセスは、ほとんどのN化合物を除去できる。
- ③ このプロセスは従来の活性汚泥法の延長であり、装置的にも運転操作的にも従来の技術的蓄積を生かすことができる。

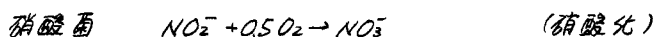
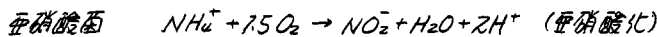
このように観点から、報文者は生物学的脱窒素プロセスを高く評価し、し尿、都市下水、各種工場排水を対象に研究を重ねる中で、本報では生物学的脱窒素プロセスの素理を梗概し、最近行われた荏原都市下水の脱窒素実験、および高濃度のNH₃を含む工場排水の生物学的脱窒素実験の結果を報告する。

2. プロセスの素理

生物学的脱窒素プロセスは活性汚泥中に野生する硝化菌と脱窒素菌の二種類の微生物作用を利用して、排水中のN化合物を最終的にN₂(一部はN₂Oとなる可能性もある)に還元処理することで、プロセスを硝化工程と脱窒素工程の二工程に分けられる。

(1) 硝化工程

好気的条件下で、硝化菌(亜硝酸菌および硝酸菌)によりNH₃-Nおよび有機-Nが脱窒素菌(RNH₂NE NO₂-N)ないしNO₃-Nへ生物化学的に酸化する。



このような硝化を促すためには、①硝化菌が汚泥から洗出しないように汚泥令を充分長くすること、②硝化菌の活動に適したpH域を保つこと、③硝化に必要な酸素を供給することが必要となる。このような条件下で前記の二反応が連続的に進行すれば、硝化液(硝化工程の流出液)には、NO₃⁻が蓄積し(硝酸型硝化)、と何れかの障害で硝化が阻止されれば、NO₂⁻が蓄積する(亜硝酸型硝化)。このような硝化型式を支配する因子は種々あるようで、一般的に断言することはできないが、最も可能性の高い因子は硝酸菌の曝されるFree NH₃の量(濃度と時間)のようである。⁽¹⁾ として制御できるならば、硝化工程へ供給する酸素量、脱窒素工程へ供給する本素炭水化物などの経済性から亜硝酸型が好ましい。⁽²⁾ 亜硝酸化は弱アルカリから強酸を生成する反応であるので、場合によってはpHが低下することになる。このような場合には、硝化が滞りなく進行するpH(6.5以上)に調整するため、硝化

工程へアルカリを添加する必要がある。

(2). 脱窒素工程

硝化液と有機性物質に導き、この脱窒素菌の脱窒素型硝酸呼吸あるいは亜硝酸呼吸を利用して NO_2^- もしくは NO_3^- と N_2 に還元する。硝化菌に比べ脱窒素菌は種類が多く、反応経路と多様なようであるが中間生成物として N_2O と生成する菌種とあると言われる。一応 N_2 にまで還元するとすれば、脱窒素反応は理論的に次の反応式で示される。



多くの脱窒素菌は有機物と水素供与体として利用するが、 H_2 ガス⁽³⁾や硫化物と水素供与体として利用する脱窒素菌もある。優互性となる脱窒素菌は水素供与体の種類、排水の極性、プロセス条件などにより異なるようである。排水によってはその排水に含まれる有機物や硫化物と水素供与体として利用し得るが、脱窒素効率と高いためには、窒素分と含まない物質(濃厚排水など)を用いなければならぬ。

3. 都市下水の生物学的脱窒素

都市下水の生物学的脱窒素については、これまでいくと数多くの研究者が様々なプロセスをテストしてきたが、⁽⁵⁾ 数文者と実用化を前提として京成池田の下水処理場にてアル=プラント⁽⁶⁾とをとり、実験都市下水を用いた実験を行った。3種のプロセスを比較してみよう。本報文では、このうち最も実用化の見込みが高い図-1の3段メソールと水素供与体として、Bringmannプロセスの比較結果を報告する。

(1). 実験方法

実験装置と設置した下水処理場は30万人相当の一般下水と20万人相当の工業排水、および20万人相当のし尿と受水する下水処理場。この都市下水は①Fe、Cuなどの重金属が流入する可能性のある②N化合物含有濃度が一般都市下水に比べ高いなどの特色があり、生物学的脱窒素にとっては比較的前向き条件にあると言える。実験装置は図-2に示すごとくで、まず最初沉殿池で流入水と受水野槽に連続的にみあげろ。この受水野槽は希留時間20分弱をオーバーフローする方式で、平肉槽といふより、何等かの原因で破れあがり停止して5~6時間は受水と供給できる貯留槽としての機能を有する。硝化槽、脱窒素槽は最大容量5.5Lで容積可変の矩形槽と複数個連結したので、実験条件に対応して容積を増減した。脱窒素は木質炭屑槽で発生ガスにより操作する方式を採用した。水素供与体としての0.1%メソールは受水に対して所要濃度になる流量で脱窒素槽に注入した。本報文で報告する実験は全て冬期に行われたので硝化槽、脱窒素槽とも恒温水槽に入れ、水温を調整した。アンモニアは受水として日一回とし、昼間時の受水が処理水として流下してくる午後5時~8時に行った。この時点の受水と処理水について、pH、BOD₅、COD_{Cr}、TKN、Alb-N、NH₃-N(蒸留法)、NO₂-N(酢酸アモニア法)、NO₃-N(アルミン法)などで測定した。

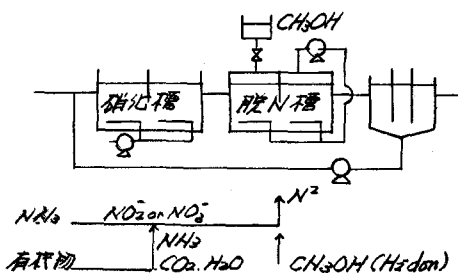
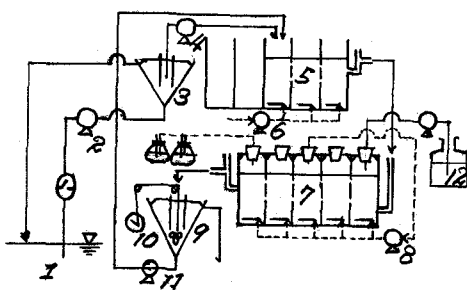


図-1. Bringmann Process フローシート

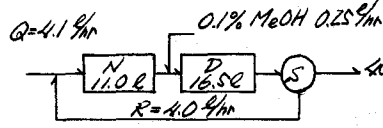


- | | |
|------------|------------|
| 1 最初沉殿池 | 7 脱窒素槽(木屑) |
| 2 吸の上ポンプ | 8 ガス供給ポンプ |
| 3 希水貯留槽 | 9 最終沉殿池 |
| 4 排水供給ポンプ | 10 泥殿池槽沖放 |
| 5 硝化槽 | 11 汚泥戻送ポンプ |
| 6 曝気用フロッパー | 12 メソール貯留槽 |

図-2. 実験装置略図

(2) 実験結果

要期水温と想定した実験 Run B-222a 実験条件と結果を図-3 に示す(括弧の数字は測定平均値)。NO₃-N が多分のリーフのみみられる。それと脱窒素の除去率は 88% になった。この実験 Run に際し、全 2 の実験で 3% 程度の有機性-N が残留した。その 90% は遠心分離して除去し得る浮遊性のものがあつた。これらの残留有機性-N は処理水脱窒素の 60% にあたり無活性の窒素にだけ考えれば 95% 以上の除去率が得られることになる。なお MLSS は通常の活性汚泥法に較べ高いが、これは硝化、脱窒素と微生物濃度が高い程度処理率の点で有利になるので意識的に高められたものである。硝化型式は完全に硝化型となり、硝化液には NO₂-N はほとんど検出されなかった。また脱窒素液の汚泥色送水が希釈して



滞留時間	N	D
Q	2.7 hr	4.0 hr
Q+R	1.5	2.0

av MLSS 5810% Ls in N 0.15/g

av MLVSS 3460% av Temp 22.2°C

	原水	処理水	除去%
pH	7.38	7.29	
NH ₄ -N	18.1 mg/L	0.4 mg/L	
Org-N	13.7	2.8	
NO ₂ -N	4.8	0.8	
NO ₃ -N	0.3	0.2	
T-N	33.9	4.2	88%
COD _{cr}	204	31.2	85%
BOD	98	6.5	93%

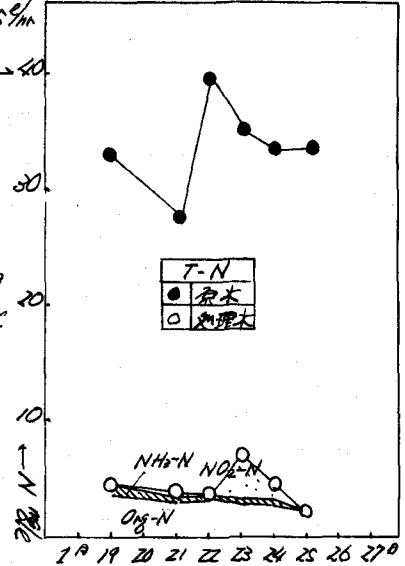


図-3 Run B-222a 実験結果

るために、硝化液に蓄積する NO₃-N 濃度は高々 10~16 mg/L をすぎず、アルカリを添加しなくても 7.0 以上の pH に保つておきた。

運転実験と並行して、運転実験系から排出される汚泥を用いて固相実験を行った。この結果が次のとおり明らかになった。

- ① 本実験体系 (X71-1L) の存在する (2~3 mg/L) 限り、脱窒素反応は次式で示される。

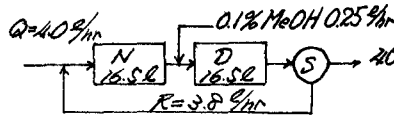
$$\frac{dX}{dt} = -k_d X$$

X: NO₃-N 濃度

k_d: 脱窒素速度定数

X₀: 汚泥濃度 (MLSS or MLVSS)

- ② NO₃-N 1 g と脱窒素する際 COD_{cr} 3.18 g (X71-1L 2.03 g) を消費する
- ③ NO₃-N と脱窒素する過程で NO₂-N の蓄積はみられない。



滞留時間	N	D
Q	4.15 hr	2.15 hr
Q+R	2.12	2.12

av MLSS 6698% Ls in N 0.07/g

av MLVSS 3807% Temp 13~17°C

	原水	処理水	除去%
pH	7.72	7.57	
NH ₄ -N	18.5 mg/L	0.0 mg/L	
Org-N	12.8	3.1	
NO ₂ -N	2.1	1.6	
NO ₃ -N	0.1	0.0	
T-N	33.5	2.7	92%
COD _{cr}	196	29	85%
BOD	79	10	87%

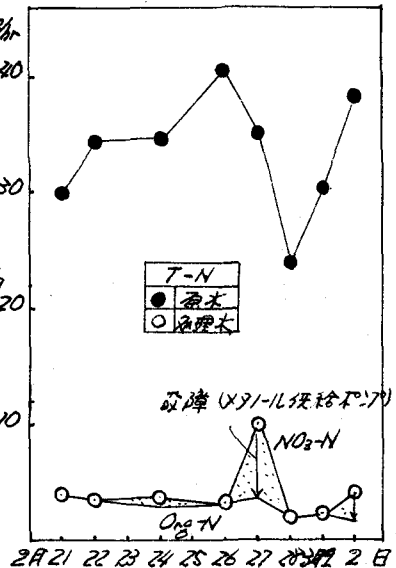


図-4 Run B-222a 実験結果

冬期と想定した運転運転では、関東以西の最低温度で 13°C と想定し、恒温水槽でこの温度に設定した。また

時午後1時から4時までの水温は15℃~17℃に上昇した。水温の低下は硝化と脱窒素の双方に効率低下をきたすと思われ、当初、硝化槽と脱窒素槽をそれぞれ16.5L、27.5Lに拡大したという硝化、脱窒素とは完全に終わった。そこで図-4に示した実験 Run B-222 では脱窒素槽と Run B-222 と同じ16.5Lに縮小してやり、やはり完全に脱窒素成績を得ることができた。脱窒素効率の期間平均値をとると89%となり、中途でメタノール添加とプロピレンのNO₃-Nのリーフしたことを考慮すると、高水温の実験より高い成績となる。

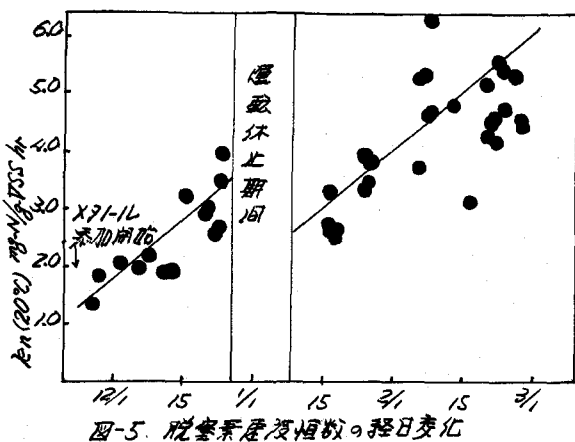


図-5. 脱窒素速度係数の経日変化

このような高水温でも、高い脱窒素効率を得られたのは、脱窒素速度係数の、このようなプロセス開始時から漸次増加していったことによる。図-5は回分実験から求めた20℃における脱窒素速度係数の経時変化であるが、この図から明らかなように、Run B-222 の行われた時点の脱窒素速度係数はプロセス開始時の5倍に達する。この問題は、いわば馴化の問題であるが、馴化過程は時間的に非常に緩慢であるといえる。この変化は酵素適応 (Enzymatic Adaptation) より、むしろ生態学的遷移 (Ecological Succession) の、すなわちメタノール酸化性脱窒素菌の汚泥に占める比率が増大したことの原因と考えられる。なお、この実験は3月2日に終了したので脱窒素速度係数のこれ以上が増大するかどうかは不明である。

Run B-222 の期間に脱窒素速度係数の温度依存性を調べた。それと式で整理したのが図-6である。

$$\frac{1}{k_d} \frac{dk_d}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (k_d: \text{脱窒素速度係数}, T: \text{絶対温度})$$

$$E_a: \text{活性化エネルギー}, R: \text{気体定数}$$

この式は活性化エネルギーの逆数の温度依存性を示す。通常、微生物反応と関連する反応は8~18 kcal/EUの活性化エネルギーを要するといわれている。このメタノール酸化性脱窒素菌の脱窒素反応における活性化エネルギーは19.8 kcal/EUであった。報文者からしめる脱窒素実験の遅い求めた硝酸還元菌の活性化エネルギーは12.7 kcal/EUで、これと較べると、メタノールと木炭灰と体として用いた場合は、酢酸を用いた場合に較べ、水温などの脱窒素速度に与える影響が大きいことを意味する。なお、この差異は菌種の相違によるものか、媒質反応の相違によるものか、今のところ不明である。

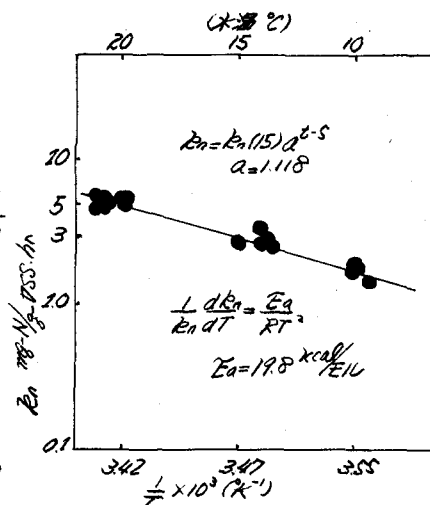


図-6. 脱窒素速度係数の温度依存

4. 高濃度窒素含有排水の生物学的脱窒素

高濃度のN化合物を含む排水を対象とした生物学的脱窒素として、報文者はすでにしるの生物学的脱窒素以前記のBringmann プロセスを用いて工業化に成功した。しかしBringmann プロセスを高濃度N化合物含有排水に適用した場合、硝化液に高濃度の酸を蓄積するから、pH制御用のアルカリを多量に消費する。また炭素の溶解性有機物など脱窒素菌の木炭灰と体となり得る物質が含まれていて硝化槽で堅く酸化されちゃう。このようなBringmann プロセスを高濃度N化合物含有排水に適用した場合の不経済性を解消するため図-7のよう

開発した。このプロセスの特色は①従来は生炭で行われていた脱窒素工程を硝化工程の前後2段階で行い、②硝化液の一部を前段の第1脱窒素工程に循環させる木に含まれる木素炭と生炭脱窒素を行わねる。このようなプロセスを組み立てることによって次のような利点を生ずる

- ① 硝化を完全に付くとも硝化槽に蓄積する酸濃度は低くなり pH調整用のアルカリを削減できる。
- ② 木に含まれる有機物を木素炭と生炭として利用できる。X71-ルなど外部から投入する木素炭と生炭を削減できる。
- ③ このことと合わせれば硝化槽に対する脱窒素量を減少することになる。循環量を適切に選べば循環硝化液に含まれる NO_2^- あるいは NO_3^- の一部が木中の有機物を酸化することになり、硝化槽に供給される酸量は専ら硝化のために消費されることになる。

このプロセスを都市下水でテストしてみたら、都市下水に含まれる有機物は濃度と低く、質的にも木素炭と生炭として適さないため大きな効果はなかった。しかし高濃度のN化合物と有機物を含む工業排水に適用したら予想通りの好結果が得られたので、この一部を報告する。

(1). 実験方法

実験に使った工業排水は COD_M にして 5000~6000 mg/l の飽和脂肪酸と 1300~1500 mg/l の $\text{NH}_3\text{-N}$ を含む。有機物-N はほとんどない。実用化に際しては、この工業排水を冷却排水（海水）で5倍に希釈する予定なのでこの実験でも5倍に海水で希釈し、これを木素炭と生炭とした。また冷却排水との熱収支も実用化に際しては 30°C 程度の水温が見込めるので実験装置（第1脱窒素槽、硝化槽、第2脱窒素槽）と大型恒温槽に入れ水温を 30°C に調整した。実験装置は図-8に示すごとく、前記の都市下水の脱窒素実験に用いた装置と概用したものである。分体は都市下水の場合と同様の項目と同様の方法で行った。有機-Nは木素炭、処理木と非常に少ないので省略した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定はブルシム法で行った。 $\text{NO}_2\text{-N}$ の多量に共存する場合は $\text{NO}_3\text{-N}$ に妨害を与える。あらかじめこの妨害を調べたところ、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の検出されたい様で、これは $\text{NO}_2\text{-N}$ の妨害によるものであることが判明したので、デッドでは $\text{NO}_3\text{-N}$ はほとんどないのであるとして整理した。

(2). 実験結果

図-9は比較的高い負荷で運転した時期の運転条件と処理成績である。硝化型式は完全な亜硝酸型となり、硝化液に蓄積する $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度は 40 mg/l 程度であった。この程度の酸濃度であると、汚泥と海水のどの種菌能のためアルカリを添加しなくても硝化液の pH は 7.5~7.8 に保たれていた。このプロセスにおいては、第1脱窒素工程の木素炭と生炭には木素炭と生炭を用い、第2脱窒素工程の木素炭と生炭には硝化槽で取残された有機物と汚泥細胞自身を用いている。この実験と並行に回分実験を行い、第1脱窒素工程および第2脱窒素工程の条件における脱窒素速度恒数を求めたところ、第1脱窒素工程のそれは 25 $\text{mg/g VSS} \cdot \text{h}$ である

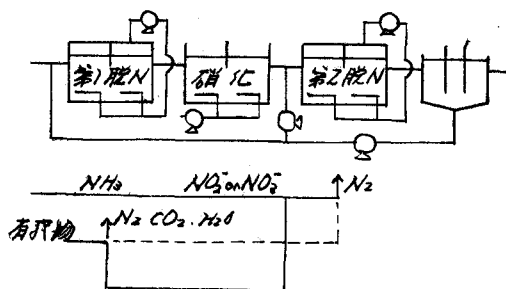
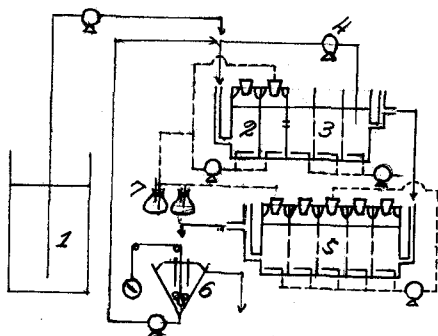


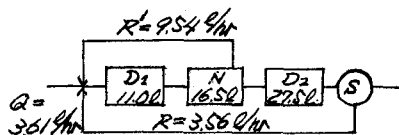
図-7 高濃度排水脱窒素プロセスのフロー



1. 木素炭(凝縮木1+海水4)貯留槽
2. 第1脱窒素槽
3. 硝化槽
4. 硝化液循環ポンプ
5. 第2脱窒素槽
6. 最終泥澄池
7. 左側脱窒素槽

図-8 実験装置略図

のに対して、第2脱窒素工程の
 される3.5~5.6 $\frac{mg}{g}$ DSS・hr
 と低い。従って、薬水に存在
 する本薬成分と水と最良に利用
 し、第1脱窒素工程で出来る位
 17多(9 NO₂-NE 脱窒素(R方
 び、若慮のコンパクト化の点で有
 利である。



濃度(mg/l)	D ₁	N	D ₂
Q	3.04 hr	4.56 hr	7.60 hr
Q+R	1.53	2.27	3.82

20 HLSS 6443% L_{in}N 0.88/g
 20 HLSS 5500% Temp 30~31℃

	原水	処理水	除去%
pH	8.25	7.80	
NH ₄ -N	272 mg	22 mg	
NO ₃ -N	0	7	
NO ₂ -N	0	0	
T-N	272 mg	49 mg	82%
COD _M	1126	51	95
BOD	250	13	98

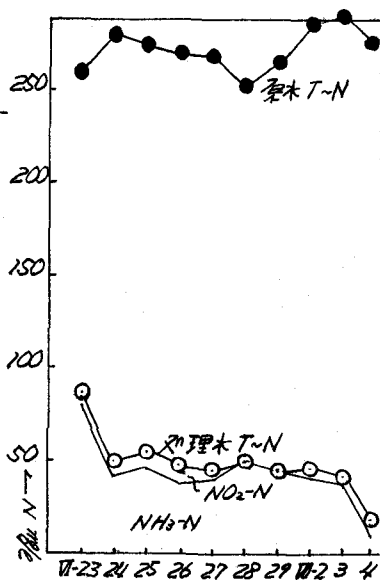


図-9 高濃度N含有排水の脱窒素実験

5. 結語

2K上、報告者の最近行った
 ニつの実験と簡単に紹介して、
 この実験結果と明らかに、
 生物学的脱窒素プロセスには
 様々な変法が考えられる。11す
 れの変法を用いることは、実験

結果が示す、
 生物学的脱窒素プロセスは窒素除去の有効な技術であり、実験結果と実用化の間、ス
 ル=アップの問題が少なく、他の窒素除去技術に較べ実用化へ最短距離にあると言える。

参考文献

- (1) 松尾 達矢 活性汚泥の硝化作用について(硝化菌の生理) 第9回下水道研究発表会講演集 126
- (2) 達矢 泰典 生物学的脱窒素法に関する研究(IV) 下水道協会誌 Vol 7 No 77 (1970年10月)
- (3) Bringmann, G. Gesteuerte Nitrat-Eliminierung aus Oberflächenwasser durch Wasserstoffoxydanten Ges.-Ing Vol 84, 213
- (4) Bringmann, G. Biologische Zerkleinerung, Nitrifikation und Denitrifikation von sulfidreichem Kokersabwasser (Gaswasser) Ges.-Ing Vol 86, 276
- (5) 達矢 泰典 生物学的脱窒素法の歴史的考察 用水と廃水 Vol 13 No 11 (1971年11月)
- (6) 達矢 松尾 鈴不 都市下水の生物学的脱窒素 第10回下水道研究発表会講演集 170