

循環方式による下水中の窒素除去について

栗田工業 関 宮 地 有 正
深 瀬 哲 朗

1. はじめに

生物学的な硝化脱窒法による、下水中の窒素除去法は、BODや浮遊固型物を除去する生物処理工程と、 NH_4^+ を NO_3^- に酸化する硝化工程、および NO_3^- を N_2 ガスに還元する脱窒工程から主に構成され、通常は、この順に配置されている。この配置方式では、脱窒工程に流入する硝化処理水中のBODがすでに除去されているため、メタノール等の有機物の添加⁸⁾必要で、これが、ランニングコストの一部となつている。この点を改良して、F. J. Ludzack 等¹⁾は、脱窒工程を硝化工程の前に配置し、沈殿下水を脱窒工程に導入するフローを示す実験をおこなつており、その後、このフロー（以下循環方式と記す）についての研究報告がいくつか発表されている。^{2~7)} この方式では、下水中の有機物を脱窒反応に利用できるため、これまでのメタノールの必要量が減少するうえ、下水中の有機物を除去する生物処理工程も縮少ないしは、省略でき、また、脱窒反応で生成するアルカリが、続く硝化工程での硝化反応にともなう酸生成の中和に利用できるなど、循環方式はいくつかの利点がある経済的な処理フローとすることができよう。本報では、この循環方式の経済性と、下水への適用法について検討した。

2. 循環方式における窒素除去量

循環方式のフローシートを図-1に示す。循環方式の実際の適用では硝化タンクと、沈殿タンクとの間に、いわゆる第2脱窒タンクとも言える、脱窒タンクが設けられるが、これは残留する NO_3^- を除去する工程であるため、本報ではこれを除いたフローについて検討した。

循環方式における脱

窒タンクで除去される

NO_3^- 量は、下水中の

BOD量が充分であれば、硝化タンクから循

環される NO_3^- 量に概略

等しくなる。循環方式

による全窒素除去率 η_T

は(1)式で表わされるが、

今、硝化効率、および脱窒効率をそれぞれ η_N 、 η_D とし、菌体資化にともなう窒素の減少量を無視できるとすると、 η_T

$$\eta_T = 1 - \frac{[\text{NH}_4]_3 + [\text{NO}_3]_3}{[\text{N}]_0} \dots\dots\dots (1) \quad \eta'_T = \frac{\eta_N \cdot \eta_D (n+r)}{1 + \eta_D (n+r)} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{但し、} \eta_N = 1 - [\text{NH}_4]_3 / [\text{N}]_0 \quad \eta_D = 1 - [\text{NO}_3]_2 / [\text{NO}_3]_1$$

は、(2)式のように、循環比 n と、汚泥返送 r で表わすことができる。⁸⁾ また、このときの窒素除去量は、脱窒タンクでの NO_3^- の減少量に等しくなければならないから、脱窒タンクでの窒素除去率 η_c は η'_T と次のような関係がある。

すなわち、菌体資化にともなう窒素量を無視できる場合には、

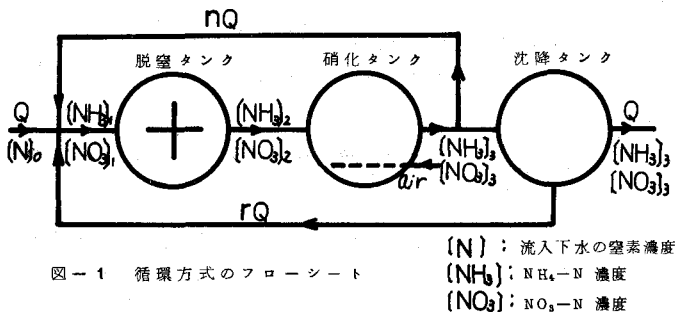


図-1 循環方式のフローシート

$$\eta_c = \frac{(1+r+n)\{[NO_3]_1 - [NO_3]_2\}}{[N]_0} = \eta'_T = \frac{\eta_N \cdot \eta_D (n+r)}{1 + \eta_D (n+r)} \dots (3)$$

菌体質化を考慮した場合には、菌体に質化された窒素の割合 η_B は

$$\eta_B = \frac{\Delta N}{Q \cdot [N]_0} = \eta_T - \eta_c \dots (4) \text{ 但し、} \Delta N = \text{菌体に質化された窒素量}$$

と表わされるから、菌体に質化された窒素量を次式のように補正すると、

$$\eta'_c = \frac{\eta_c}{(1 - \eta_B)} = \eta'_T \dots (5)$$

菌体質化を考慮した場合でも、循環方式における脱窒反応にともなう窒素除去率は、循環比 n と返送比 r で表わすことができる。

3. 合成排水による循環方式の検討

3-1 実験方法 実験に用いた合成排水原液の組成を表-1に示す。使用時には120℃で滅菌(15分間)したのち、水道水で約60倍に希釈しつつ定量ポンプで注入した。

表-1 合成排水原液の組成

実験に用いた装置の概略図を図-2に示す。脱窒タンクおよび硝化タンクは5ℓ容量で、脱窒タンクの混合液はスターラーで攪拌した。また、硝化タンクは、2%力性ソーダ溶液で、混合液のPHを7.0~7.2の間で自動制御した。

グルコース	48.0 gr
ペプトン	25.5 "
酵母エキス	1.5 "
NaH ₂ PO ₄	10.0 "
NaHCO ₃	40.0 "
NH ₄ Cl	32.1 "
水道水	3.0 ℓ

各タンクでの、流入排水に対する滞留時間は約3時間で、実験期間中一定とした。硝化タンク混合液を、脱窒タンクへ循環する量は、流入排水に対する循環比(n)として、0~8の間の5段階について、各約4週間運転した。余剰汚泥は、硝化タンクより、1日0.75ℓの割合で混合液を引抜いた。

3-2 実験結果および考察

循環比3.37で運転した、平均水質結果を表-2に示す。表-2には、各工程での平均水質濃度と、その量(g/日)を示した。なお、脱窒工程流入水の濃度および、その量は、循環および返送汚泥の水質から計算した値である。

表-2から明らかなように、硝化工程から脱窒工程に循環されるNO₃-N量は1.21g/日で、これは流入排水中の窒素の約70.7%に相当する。

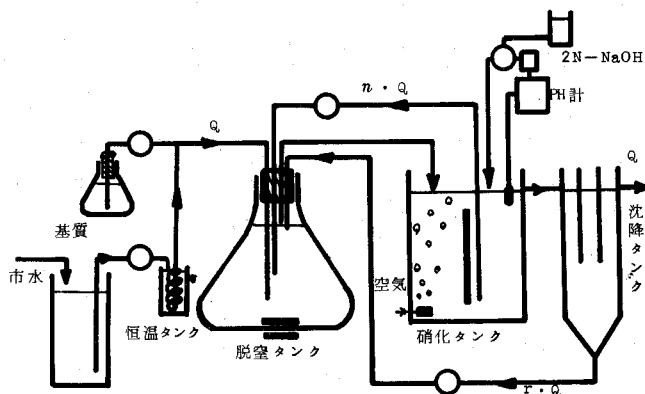


図-2 合成排水に用いた実験装置

そしてこの約91.7%が脱窒工程でN₂ガスに還元されている。またこのときの菌体質化も含めた全窒素除去率 η_T は81.9%であった。一方CODについてみると、流入排水中のCODは、そのほとんど脱窒工程で除去されているが、この量と、除去されたNO₃-N量の比をもとめると98.0で、硝酸呼吸にともなう有機物酸化量としては、はるかに多く⁹⁾ Bio-sorption的なCOD除去が、脱窒タンクでおこなわれていると推測される

循環比3.37と同様に、1.05、2.02および8.43について運転した結果を、平均水質で表-3に示す。なお、循環比 $n=0$ で運転した結果では、硝化が低下し、定常状態が得られなかった。実験期間中の混合液の汚泥濃度は、

平均 3.640

表 2 循環方式による合成排水の運転結果

(3.130 ~

4.390) ppm、

また、汚泥

中の窒素含

有量は、平

均 9.85

(9.1~10.3)

%であつた。

表-3 から、

各循環比に

ついて、そ

	流入排水	脱 窒 工 程		硝化工程流出水	処 理 水
		流入水	流出水		
流 量 比	1.0	5.0	5.0	5.0	1.0
NH ₄ -N (ppm)	47.5	9.84	9.00	0.23	0.23
(g/日)	1.71	1.77	1.62	0.041	0.010
NO ₃ -N (ppm)	0	6.69	0.57	8.40	8.40
(g/日)	0	1.21	0.10	1.51	0.30
COD _{Cr} (ppm)	31.9	82.7	22.8	20.1	20.1
(g/日)	11.5	14.9	4.02	3.62	0.72

但し、 $Q=3.603$ g/日 $r=0.629$ $n=3.37$

れぞれ、全窒素除去率 η_T 、脱窒工程で除去された窒素除去率 η_0 、脱窒工程での脱窒効率 η_D 、および硝化効率 η_N をもとめ、この結果から、菌体質化に利用された窒素の割合 η_0 、菌体質化に利用された窒素量を補正した η_0' および循環方式による理論除去率 η_T' をそれぞれ計算し表-4 に示した。表-4 から明かなように、循環方式による窒素除去率は循環比 n と返送比 r で表わされる理論式と結果がよく一致した。また実際には、菌体に質化された窒素量だけ、全窒素除去率が大きくなることが示された。この結果を図-3 に示す。

循環比 n が大きくなると除去率は増大するが、その増加率はゆるやかになるため、経済的な循環量があるものと思われる。

表 3 循環比と処理工程別窒素成分の変化 (合成排水)

実験 番号	循環比 n	単 位	流入排水	脱窒工程流入水		脱窒工程流出水		硝化工程流出水		処 理 水	
			NH ₄ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N
1	$n=1.05$ $r=0.82$ $Q=3.69$	ppm	49.2	18.5	7.77	16.0	0.24	2.04	11.9	2.04	11.9
		g/日	1.81	1.95	0.82	1.69	0.025	0.22	1.26	0.075	0.44
2	$n=2.02$ $r=0.72$ $Q=3.75$	ppm	53.6	15.9	8.36	15.1	0.33	2.06	11.4	2.06	11.4
		g/日	2.01	2.22	1.17	2.11	0.046	0.29	1.60	0.077	0.43
3	$n=3.37$ $r=0.63$ $Q=3.60$	ppm	47.5	9.84	6.69	9.00	0.57	0.23	8.40	0.23	8.40
		g/日	1.71	1.77	1.21	1.62	0.10	0.041	1.51	0.010	0.30
4	$n=8.42$ $r=0.78$ $Q=3.76$	ppm	47.0	5.35	6.93	5.15	1.28	0.82	5.22	0.82	5.22
		g/日	1.77	2.05	1.73	1.98	0.49	0.31	1.92	0.031	0.20

4. 循環方式の家

表 4 循環方式における処理結果 (合成排水)

庭下水への適用
循環方式に適用
する実際排水とし
て、団地下水を対
象とした試験をお
こなつた。

4. 1 実験方法

実験に使用した
装置を図-4 に示

(1) 実験 派	(2) 循 環 比 n	(3) 返 送 比 r	(4) 全窒素除去率 η_T	(5) 菌体質化窒素率 η_0	(6) 脱窒工程での NO ₃ ⁻ 除去率 η_0'	(7) 理 論 除 去 率 η_T'
1	1.05	0.82	0.714	0.275	0.606	0.608
2	2.02	0.72	0.749	0.190	0.690	0.690
3	3.37	0.63	0.836	0.188	0.799	0.781
4	8.42	0.78	0.876	0.173	0.847	0.850

す。脱窒タンク、硝化タンクとも、それぞれ有効容量 250ℓで、内部には攪拌装置を設けた。硝化タンクから脱窒タンクへの混合液の循環は定量ポンプで連続的におこなったが、返送汚泥は、タイマー作動とした。

硝化タンクのPH測定は記録だけとし、実験期間中、アルカリの添加はおこなわなかった。

運転条件を表-5に示す。実験に用いた団地下水は、初沈後の沈殿下水とし、処理量は、沈殿下水の有機物による脱窒速度から計算してもとめ、流入下水に対し約4時間滞留とした。

4.2 実験結果および考察

窒素成分の運転結果を図-5に示した。図-5からも明かなように処理水中の窒素成分のほとんどは NO_3^- で、これと、流入水中の窒素との差が、循環方式で除去された窒素量を表わしている。なお、処理水中の NO_2^- -Nは 0.1ppm 以下であつた。また有機性窒素は、 $0.2\sim 1.2\text{ppm}$ の間にあつた。

一方、 COD_{cr} について測定した運転結果を図-6に示した。図-6には、脱窒タンクに流入する溶解性CODおよび全COD、また、脱窒タンク流出水と硝化タンク流出水の溶解性CODを示してある、脱窒タンクでの脱窒反応に充分なCODがあつたかどうかは、脱窒タンク流出水と硝化タンク流出水とのCODの差から、ある程度推察される。図からもみられるように、9月10日から約1週間を除いては、CODが充分にであつたと予測される。

循環比2.20、4.05、および2.48について、運転結果から、それぞれ各工程での平均水質濃度および量を計算し、1例として循環比2.20の結果を表-6に示す。表-6に示すように、脱窒工程で、多量の $\text{NH}_4\text{-N}$ 増加が認められるが、この大部分は、沈殿下水に含まれる有機性窒素の分解にともなうものと思われる。

脱窒工程で除去された溶解性CODと $\text{NO}_3\text{-N}$ との比は、表-6から3.13が得られるが、この数値だけから判断すれば、CODは、脱窒反応にともなう量としてぎりぎりと言えるが、実際には、下水中の浮遊固形物も流入するので、COD律速となつていないと思われる。

一方、アルカリ度についてみると、硝化工程では、約350g/日のアルカリ度が減少しているが、流入排水の中には、わずか208g/日しか含まれていない。しかし、脱窒工程では、その差以上のアルカリ度が増加しているので、結果的には、混合液のPHは低下せず、カ性ソーダを添加しなくても硝化が90%以上進行している。

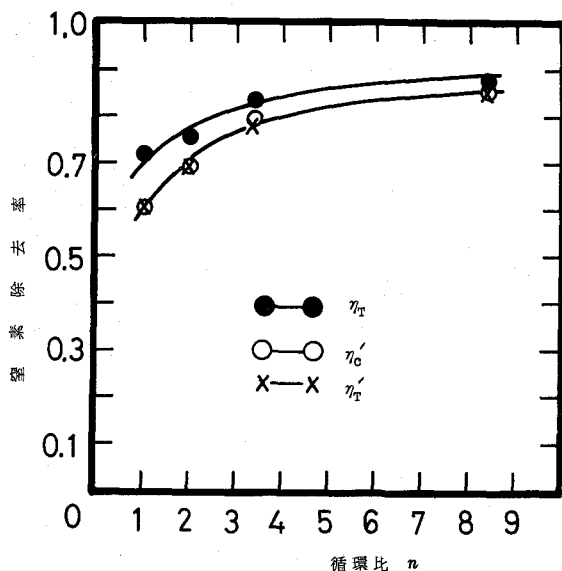


図-3 循環方式における循環比と窒素除去率の関係

表 5 循環方式の運転条件(団地下水)

処理量 Q	5.43 ~ 6.14 (ℓ/時間)
返送比 r	0.58 ~ 0.73 (—)
循環比 n_1	2.01 ~ 2.25 "
n_2	3.56 ~ 4.10 "
n_3	2.45 ~ 2.53 "
汚泥平均引抜量 q_0	3.0ℓ/日(硝化タンク混合液)
溶存酸素 D.O.	2.5ppm以上(硝化タンク)

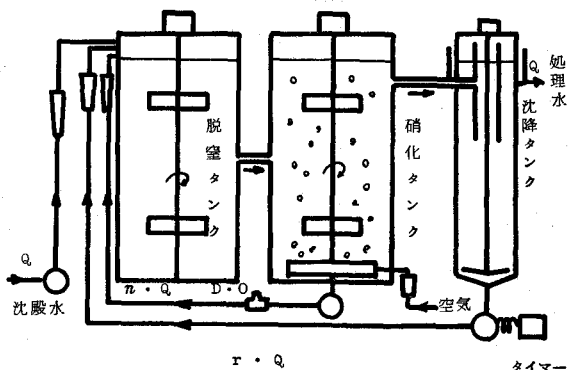


図-4 下水に用いた実験装置

循環比 4.05、および 2.48 について同様にもとめた結果から、全窒素除去率 η_T 、脱窒工程で除去された窒素除去率 η_C 、脱窒工程での脱窒効率 η_D 、および硝化効率 η_N を、それぞれもとめ、この結果から、菌体質化に利用された窒素の割合 η_B 、菌体質化に利用された窒素量を補正した η'_C および循環方式による理論除去率 η'_T をそれぞれ計算し、表-7 に示した。

なお、流入下水中の窒素濃度にはケルダール窒素を用いて計算した。表-7 から明かなように、合成排水での結果と同様に、実験結果は理論式とよく一致した。また、下水の場合、流入下水中の窒素の約 19.3 ~ 23.2 % が菌体に質化され、この分だけ、全窒素除去率は高くなり、循環比 2.48 では 73.3 % の窒素が循環方式で除去された。なお、循環比 4.05 では D.O による COD の消費のため、脱窒反応が COD 律速となり、除去

率が著しく低下した。

硝化、および脱窒反応は、一般的に、6, 7 式のように表わされ、硝化反応では、生成された $\text{NO}_3\text{-N}$ 単位重量当

り 7.14 倍のアルカリ

度 (CaCO_3) が減少する一方、脱窒反応では還元された $\text{NO}_3\text{-N}$ 単位重量当り、3.57 倍のアルカリ度が増加することが予想される。

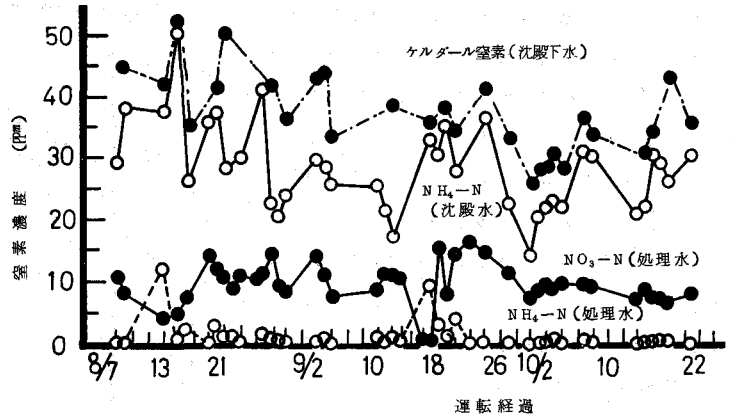
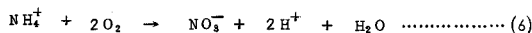


図-5 運転結果-窒素成分

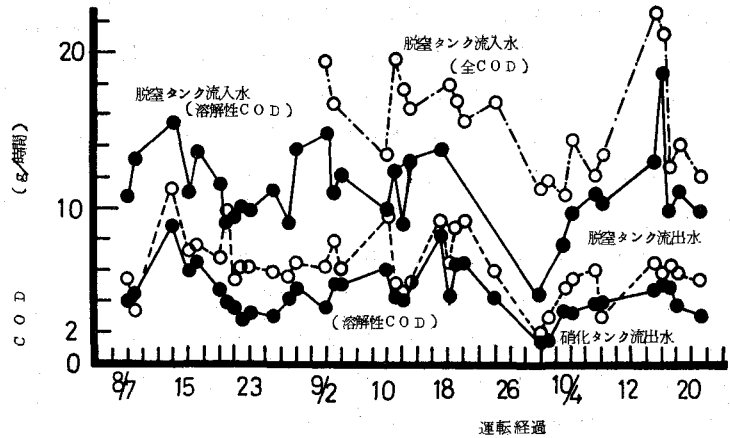


図-6 運転結果-COD成分

表-6 循環方式による団地下水の運転結果-1

	流入排水	脱 窒 工 程		硝 化 工 程	処 理 水
		流 入 水	流 出 水	流 出 水、2 日	
流 量 比	1.0	3.78	3.78	3.78	1.0
$\text{NH}_4\text{-N}$ (ppm)	32.6	9.20	12.9	0.80	0.80
(g/日)	47.8	51.0	71.6	4.44	1.17
$\text{NO}_3\text{-N}$ (ppm)	0	6.94	0.37	9.43	9.43
(g/日)	0	38.5	2.06	52.3	13.8
COD_{or} (ppm)	132.7	49.3	28.6	19.3	19.3
(g/日)	194.7	27.3	15.9	10.7	28.3
アルカリ度 (ppm)	14.2	57.7	90.8	27.3	27.3
(g/日)	20.8	32.0	50.3	15.1	40.0

り 7.14 倍 $Q=6.11 \text{ L/時}$ $r=0.58$ $\text{MLSS}=3.770 \text{ ppm}$ 流入排水のケルダール窒素 = 45.65 ppm $n=2.20$

のアルカリ

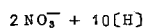
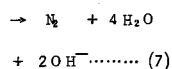


表7 循環方式における処理結果（団地下水）



運転結果から、硝化工程での生成した $\text{NO}_3-\text{N}(\text{X})$ に対するアルカリ度の減少量(Y)を求めると、相関係数

(1) 実験No	(2) 循環比 n	(3) 返送比 r	(4) 全窒素除去率 η_T	(5) 菌体質化窒素率 η_S	(6) 脱窒工程での NO_3 除去率 η_c'	(7) 理論除去率 η_T'
1	2.20	0.58	0.776	0.232	0.709	0.709
2	4.05	0.70	0.598	0.193	0.502	0.581
3	2.48	0.58	0.733	0.210	0.664	0.713

0.714で、 $Y = 7.01X$ の関係が得られた。一方脱窒工程での減少した $\text{NO}_3-\text{N}(\text{X})$ に対するアルカリ度の増加量(Y)は相関係数0.76で、 $Y = 3.99X + 0.74$ の関係が得られた。結果を、図-7および8に示す。

5. 引用文献

- 1) Ludzack, F. J. and M. B. Ettinger
J. water poll. control Fed.
34 9 (1962)
- 2) Haltich, von Walter and B. Jager
Gas-u-Wass Fach 104 347 (1963)
- 3) Barnard, J. L. water pollution
Control 6 705 (1973)
- 4) Bailey, D. A. and E. V. Thomas
第7回 国際水質汚泥会議提出論文
14B (1) (1974)
- 5) Kienzle, K. H. Gas-u.-Wass. Fach
113 261 (1972)
- 6) Drews, R. J. L. C and Greeff, A. M.
Water Research 7 1183 (1973)
- 7) 鈴木、遠矢、松尾、角本、 第11回下水道研究
発表会講演集 533 (1974)
- 8) 宮地、深瀬、 第12回下水道研究発表会講演集 (1975)
- 9) Miyaji, Y and K. Kata Water Research 9 95 (1975)

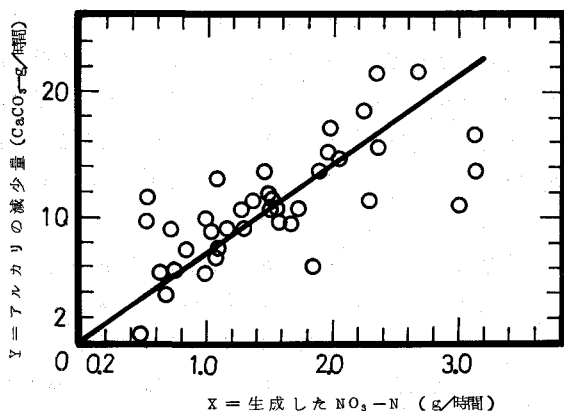


図-7 硝化工程におけるアルカリ減少量

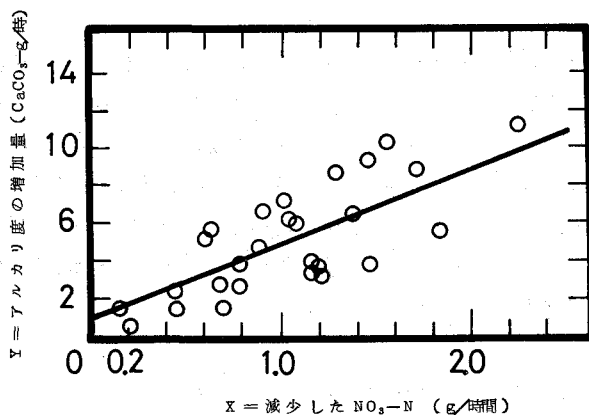


図-8 脱窒工程におけるアルカリ増加量