

グラニュール式脱窒装置の開発 (その1)

Development of a granule type denitrification system (No. 1)



(環) 製品開発室
野 中 信 一
Shinichi Nonaka

Denitrification System Using Granules

A granule type denitrification system has been developed to remove nitrate in wastewater. This is an application of PANBIC-G, a UASB type anaerobic treatment system. Denitrifying granules can be formed out of methane granules within two weeks. A bench-scale test proved that the system had $\text{NO}_3\text{-N}$ treating capacity of $20\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ and could reduce $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration down to $2\text{mg}/\text{L}$ from $2500\text{mg}/\text{L}$.

まえがき

近年、海域の有機物汚濁(COD)は下水道の整備や排水規制強化等により改善傾向にあるが、植物プランクトンが増殖し、水質が悪化する富栄養化の問題は、東京湾の赤潮発生件数が横這い傾向で移行しているように改善されていない。

富栄養化防止のためには、その主要原因物質である窒素・リンを削減する必要がある。琵琶湖等富栄養化の進行が著しい湖沼では既に1985年から窒素・リンの排水規制が行われてきたが、湖沼に続いて海域の富栄養化防止のため、水質汚濁防止法の一部改正等、関係法令が整備され1993年10月より窒素・リンの排水規制が開始された。窒素の一般排水基準値は最大 $120\text{mg}/\text{l}$ 、日間平均 $60\text{mg}/\text{l}$ であるが、この基準への対応が著しく困難な業種については、より緩やかな暫定基準が5年間経過措置として適用される。なお、東京湾や瀬戸内海等汚染の著しい海域では一般基準よりさらに厳しい上乗せ基準値が適用される予定である。

前述の排水基準は環境基準の類型指定を受けた海域、及びこれに流入する公共用水域に排水を排出する特定事業所であって、平均排水量が $50\text{m}^3/\text{d}$ 以上のものに適用される。この窒素の排水規制によって、従来は中和処理程度で放流出来た無機系のアンモニア、硝酸性窒素含有排水を排出する工場等、多くの事業所で窒素除去対策が必要となる。

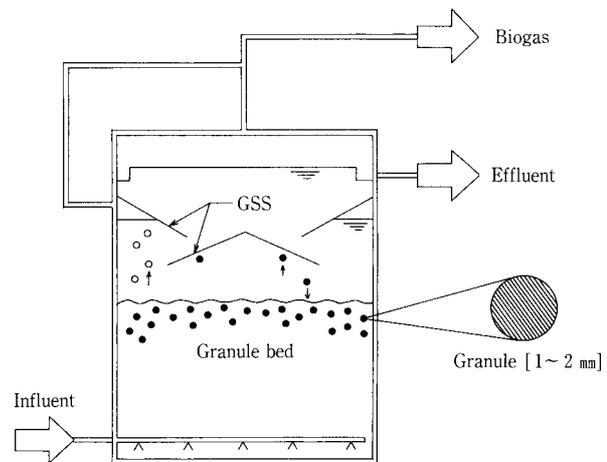
排水中の窒素を除去する技術は生物学的方法や物理化学的方法等各種あるが、経済性の面から生物学的方法が採用されることが多い。生物学的方法は(a)浮遊法、(b)固定床法、(c)流動床法、(d)生物床法等に分類出来るが、これまでは(a)に属する活性汚泥法が主として適用されてきた。しかし、最近は特に設置スペースの低減化、維持管理の容易性といった点が要求され、これらに主眼をおいた(b)~(d)法の開発が行われている。

当社では高濃度の菌体保持が可能な(d)法に着目し、メタン発酵処理の分野に実績のあるPANBIC-G(当社商品名)を応用したグラニュール式脱窒装置の開発に着手した。本報では、脱窒グラニュールの形成方法及び処理性能に関する基礎実験結果を報告する。

1. グラニュール式脱窒法の概要

1. 原理

グラニュール式脱窒法は脱窒菌が高密度に固定化されたグラニュール状の汚泥を用いる方法であり、硝酸・亜硝酸性窒素を除去対象とする。グラニュール状汚泥は緩やかな攪拌を与えることによって、菌体自身が持つ自己集塊作用により懸濁汚泥から形成することが出来る。また、菌体付着の核となる担体や、メタングラニュールを投入することによって、より短期間で脱窒グラニュールを形成出来るとの報告がある。¹⁾ 形成されたグラニュールは汚泥濃度として $8\sim 10\text{kg}/\text{m}^3$ に達し、沈降性も非常に優れている。PANBIC-Gを応用したグラニュール式脱窒リアクターの模式図を第1図に示す。原水は下部から流入し、グラニュールベッド層を通過する間に処理されて、上部から流出する。グラニュールベッド層は脱窒反応で発生したガスによって膨脹し、一部気泡が付着したグラニュールが上部まで上昇するが、リアクターの中間部に設けたGSS(Gas・Solid



第1図 グラニュール式脱窒リアクターの概念図

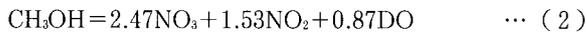
Fig. 1 Schematic diagram of granule type denitrification reactor

Separator)によってガスが分離され、グラニュールはベッド層に戻る。このため、汚泥返送等の操作なしに高濃度の菌体を保持出来る。

生物学的な硝酸の除去では水素供与体が必要であるが、それには排水中の有機物(BOD)が利用され、不足する場合は一般にメタノールが添加される。メタノールを水素供与体を用いた反応は(1)式で表される。 NO_3^- は N_2 ガスに還元され、反応に伴って OH^- が生成するため処理水pHが上昇する。



(1)式から、理論的には硝酸性窒素1g当たり1.9gのメタノールが必要となる。しかし、実用上は溶存酸素(DO)や菌体合成に使用される分を加味した(2)式より所要メタノール量を算出することが多い。



第1表 生物脱窒技術の比較

Table 1 Comparison of conventional method and granule method.

	Granule method	Activated sludge method	Fixed bed method
NO_3^- -N Loading rate (kg/m ³ ·d)	20	2.1	4.2
VSS concentration (mg/L)	50 000	3 000	25 000
Sludge control	Non	Sludge return	Periodical backwashing
Treated quality NO_3^- -N(mg/L)	< 1	< 10	< 10

(無機 NO_3^- -N排水を対象とした当社実験データ)

1.2 特長

グラニュール式脱窒法の特長を次に示す。

(1)高負荷処理、設備面積の低減化

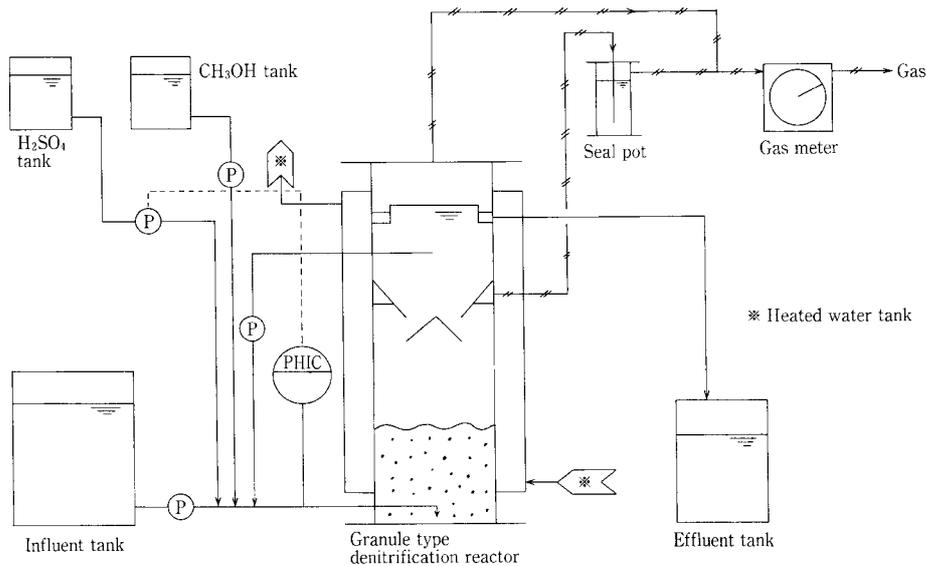
グラニュール化により、リアクター内に高濃度の脱窒菌を保持出来るため、容積負荷は第1表に示すように従来法の5~10倍高くとれる。このため、設備面積を大幅に低減出来る。

(2)幅広い適用と低レベルの処理水質

グラニュールは膨張床を形成するため、原水と汚泥の液・固接触効率がよく、高濃度排水でも低濃度排水と同じレベルまで処理出来る。 NO_3^- -N濃度50~2 500 mg/Lの排水に適用可能で、1 mg/L以下の処理水を得ることが出来る。

(3)運転管理が容易

グラニュールは極めて優れた沈降性を有しているため、リアクターの中間部に設けたGSSによって容易に気・液・固分離ができ、特別な管理なしに汚泥濃度を維持出来る。固定床法で生じる閉塞や、流動床法で生じる担体流出の問題がなく、運転管理が容易である。



第2図 グラニュール式脱窒実験フローシート

Fig. 2 Flow sheet of granule type column test

第 2 表 実験原水の組成
Table 2 Composition of artificial wastewater

Substance	Concentration mg/L	Substance	Concentration mg/L
• NaNO ₃	50 ~ 2 500(asN)	• MnSO ₄ • H ₂ O	0.08~0.48
• KH ₂ PO ₄	45 ~ 200(asP)	• NaMoO ₄ • 2H ₂ O	0.06~0.36
• MgSO ₄ • 7H ₂ O	6 ~ 36	• ZnCl ₂	0.2 ~ 1.2
• CaCl ₂ • 2H ₂ O	2 ~ 12(asCa)	• FeCl ₂	0.12~0.72
• CuSO ₄ • 5H ₂ O	0.4~ 2.4	• CoCl ₂ • 6H ₂ O	0.01~0.06

(4) 不定期運転が可能

運転を長期間停止しても、グラニューールは壊れることなく形状を維持出来るため、運転再開時は短期間で元の処理性能を得ることが出来る。

2. 基礎実験

本装置の開発では脱窒グラニューールを2週間程度の短期間で形成することを目標に置き、メタングラニューールを種汚泥に用いることでその達成を試みた。基礎実験では脱窒グラニューールの早期形成方法及び処理性能(最大容積負荷、メタノール添加量の影響等)に関する基礎的な技術を調査した。

2.1 実験装置

実験には、中間部に GSS を有する UASB 型リアクターを使用した。リアクターの寸法は内径100 mm、高さ1040 mmであり、容積は全体7.7L、GSS 下部5.5Lである。(本報では NO₃-N 容積負荷は GSS 下部容積を用いて計算する)リアクターの外周部にはウォータージャケットを設け、ここに温水を流すことによって内部の液温を一定にコントロールした。実験の処理フローを第2図に示すが、リアクターの下部には、原水と一定の LV を確保するための循環水及びメタノールが流入する。処理水は上部から流出するが、脱窒反応で発生したガスは中間の GSS 部より引き抜かれ、湿式ガスメータに導入される。

2.2 実験方法

(1) 種汚泥

種汚泥には食品系排水を中温メタン発酵処理しているメタングラニューールと、下水処理場の活性汚泥の2種類を用いた。

(2) 原水

実験原水には第2表に示す組成の合成排水を使用した。NO₃-N 源には硝酸ナトリウムを用い、実験目的によって NO₃-N 濃度を50~2 500 mg/L の範囲で変化させた。その他の成分としてリン及び重金属類を添加したが、これらは第2表に示す範囲で濃度を変化させた。本排水の pH は5~6 となるが、脱窒反応により pH が上昇するため、硫酸を添加して処理水 pH が7.5~8 になるよう調整した。水素供与体にはメタノールを使用し、10~20 % 溶液を所定量原水ラインに注入した。

(3) 脱窒グラニューール形成方法に関する調査法

脱窒グラニューールを早期形成するためには①初期投入脱窒菌量と②グラニューール化を促進するリアクター内環境が重要と考えられる。メタングラニューールはメタン菌、

酸生成菌等の嫌気性菌で構成されており、脱窒能力を有する菌は僅かしか存在しない。したがって、①の条件を満たすためには、脱窒菌が多量に存在する下水処理場の活性汚泥をメタングラニューールに混ぜて投入するのが効果的と考えられる。メタングラニューールと活性汚泥の混合割合を5段階に変化させて実験を行い、その効果ならびに最適値を調査した。

一方、②に関する因子としては通水 LV と原水 NO₃-N 濃度が考えられる。LV を4条件、NO₃-N 濃度を3条件として実験を行い、その影響を調査した。

実験期間は、いずれも2週間を基本とし、終了後のグラニューールの NO₃-N 除去速度、及びグラニューールの粒径分布、保持量等を基準として評価した。

(4) 処理性能に関する調査法

前述の実験で得られた最適条件で長期間運転し、脱窒グラニューール形成過程における NO₃-N 除去能力の上昇速度を調査するとともに、形成された脱窒グラニューールを用いて最大 NO₃-N 負荷、メタノール添加量の影響等を調査した。その他、グラニューールの保持に対する LV の影響、原水 NO₃-N 濃度の適用範囲について調査した。

(5) 分析方法

NO₃-N: JIS K0102 43.2.5 イオンクロマトグラフ法
グラニューール: JIS K0102 14.5 強熱減量
注) 汚泥の中、目幅0.25 mmの篩に残留したものをグラニューール、通過したものを懸濁汚泥と称する。

3. 実験結果及び考察

3.1 脱窒グラニューール形成方法に関する調査

(1) 投入汚泥の影響

種汚泥にメタングラニューールと活性汚泥を用いて、その合計量が GSS 下部容積に対し VSS 濃度20 000 mg/L になる量を投入し、活性汚泥の投入割合を0, 20, 50, 80, 100%の5段階として実験した。通水 LV を1 m/h、原水 NO₃-N 濃度を200 mg/L として2週間処理を行い、終了後にリアクターから汚泥を全量引き抜き、保持汚泥量をグラニューールと懸濁汚泥に分けてそれぞれ測定すると同時に、グラニューールの NO₃-N 除去速度を回分試験により求めた。これらの測定結果を第3表に示す。

保持汚泥量測定の結果、投入した活性汚泥は、いずれの場合もその約10%がグラニューール化して残留するが、残りの約90%は処理水に流出した。グラニューールの NO₃-N 除去速度は活性汚泥の投入割合が高いほど大きかったが、これはグラニューール中の脱窒菌量の差による

第3表 実験終了後のグラニューールのNO₃-N除去能力
Table 3 Test results of denitrification granule formation

Activated sludge content in seed sludge	Granule concentration mgVSS/L	NO ₃ -N reduction rate mgN/g VSS·h	Reactor performance of NO ₃ -N reduction
100 %	1 780	22.1	39.3
80 %	6 170	6.99	43.1
50 %	11 360	4.6	52.3
20 %	17 550	3.59	63.0
0 %	18 040	2.48	44.7

ものと考えられる。保持グラニューール量とその脱窒速度からリアクターの単位容積当たりのNO₃-N除去能力を求めると、第3表に示すように、活性汚泥の割合が20%の時がもっとも高かった。活性汚泥0%、すなわちメタングラニューール100%の場合は活性汚泥50%の次に能力が高かった。

実験2週間のNO₃-N容積負荷とNO₃-N除去率の経時変化の一例を第3図に示すが、負荷は0.3 kg/m³・dから開始して1.3 kg/m³・dまで高めた。除去率は開始1~2日目は80~90%であったが、3日目以降は99%以上となった。いずれの混合割合でも負荷及び除去率は、第3図とほぼ同様の結果であった。なお、後述の通水LV、原水NO₃-N濃度の影響調査においても負荷条件及び除去率は第3図とほぼ同様であった。

(2) 通水LVの影響

通水LVを0.2, 1, 2, 4 m/hの4条件として実験を行った。種汚泥の投入割合はメタングラニューール80%、活性汚泥20%とし、原水NO₃-N濃度は200 mg/Lとした。実験期間中の処理水SS濃度と終了後のグラニューールの保持量及び粒径分布からLVの影響を評価した。

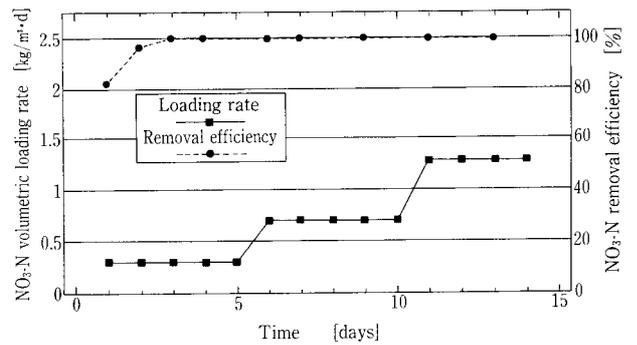
処理水SS濃度はLV0.2 m/hと1 m/hの場合は概ね30 mg/L以下であったが、2 m/hでは50~400 mg/Lに上昇し、4 m/hでは最大7 000 mg/Lに達した。グラニューールの保持量はLV0.2, 1 m/hの場合には初期投入量より増加したが、LV2, 4 m/hでは15~30%減少した。一方、粒径分布は第4図に示すように、LV0.2, 1 m/hでは粒径0.25 mm以上のグラニューールが90%以上あったのに対して、2 m/hと4 m/hは70%に減少していた。以上の結果から、メタングラニューールから脱窒グラニューールを形成する初期のLVは、小さい方が望ましいと考えられる。

(3) 原水NO₃-N濃度の影響

種汚泥の投入割合をメタングラニューール80%、活性汚泥20%、通水LVを1 m/hとして、原水NO₃-N濃度を50, 200, 800 mg/Lの3条件として実験を行った。

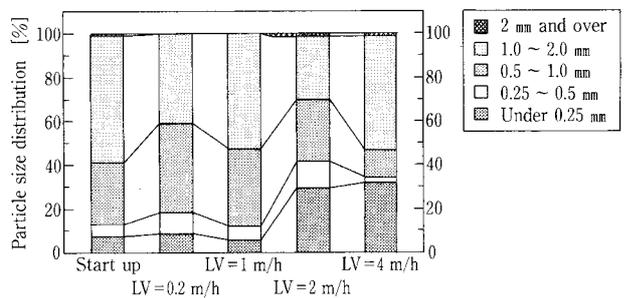
実験終了後の保持汚泥量は、いずれも投入量より増加しており、特に原水濃度の影響は認められなかった。

2週間経過した時点のNO₃-N容積負荷は1.3 kg/m³・dで、原水NO₃-N濃度50 mg/Lの場合の水理学的滞留時間は0.9 hrであったことから、1 hr以下の短い滞留時間



第3図 NO₃-N負荷とNO₃-N除去率の経時変化(脱窒グラニューール形成実験)

Fig. 3 Change of NO₃-N loading rate and removal efficiency with time (Examination of denitrification granule formation)



第4図 脱窒グラニューール形成時のLVの影響

Fig. 4 Influence of linear velocity on denitrification granule formation

でも問題なくグラニューールを形成出来ると言える。

(4) まとめ

このように、計12回メタングラニューールを種汚泥に用いた脱窒グラニューール形成実験を行ったが、いずれもNO₃-N容積負荷を2週間以内に1.3 kg/m³・dまで上昇出来た。このことから、脱窒グラニューールは比較的短期間で形成出来ると言える。より高い脱窒能力をもった脱窒グラニューールを形成し、より多くリアクターに保持するためには次の運転条件が適切と考えられる。

汚泥の混合比: メタングラニューールに活性汚泥を混合
(活性汚泥の割合20%程度)

通水LV: 1 m/h程度(2 m/h以下)

3.2 処理性能に関する調査

3.2.1 NO₃-N除去速度

(1) NO₃-N除去速度の上昇過程

新たに初期立ち上げから開始し、長期間連続処理実験を行い、グラニューールのNO₃-N除去速度の上昇過程を調査した。通水LVは1 m/h、原水NO₃-N濃度は200 mg/Lとした。除去速度は単位VSS量当たりの除去NO₃-N量(kgN/kgVSS·d)で表し、NO₃-N容積負荷を段階的に増加すると同時に、定期的にリアクター内の保持VSS量を測定することによって求めた。NO₃-N除去速度の経時変化を第5図に示すが、除去速度は日数の経過に伴って上昇した。メタングラニューールのNO₃-N除去速度は約0.01 kg/kg·dと非常に小さいが、30日後には約

0.35 kg/kg・dに達した。最大 NO₃-N 除去速度は後述のように約0.8 kg/kg・dであったが、第5図から約2ヵ月で最大値に達すると予測される。脱窒グラニューールの形成過程は写真1、2に示すように、当初はメタングラニューールの表面に部分的に脱窒菌が付着する。そして、約1ヵ月後には全体が透明なゼラチン状物質で被われ、中心部に黒色のメタングラニューールが隠れて見えるようになる。メタングラニューールを構成する嫌気性菌は次第に死滅・減少するものと考えられる。さらに処理を継続し、ほぼ脱窒菌で占められるようになると写真3に示すような粒径1~2mmの凹凸形状のグラニューールに変化する。

(2)最大 NO₃-N 除去速度

処理を5ヵ月以上継続し、ほぼ脱窒菌で構成されると考えられる脱窒グラニューールを用いて、最大 NO₃-N 除去速度を調査した。実験は NO₃-N 容積負荷を20 kg/m³・d一定として、リアクター内のグラニューール量を変化させて行った。

第6図に NO₃-N 汚泥負荷と NO₃-N 除去率の関係を示すが、汚泥負荷0.6 kg/kg・d以下では99%以上の除去率が得られた。脱窒グラニューールの最大 NO₃-N 除去速度を汚泥負荷0.95 kg/kg・dにおける除去率86%から求めると0.82 kg/kg・dが得られる。この値は下水を対象とした窒素除去設備の設計計画で一般的に用いられる値と比

べると10倍以上大きい値である。これは本脱窒グラニューールは脱窒菌の集積密度が高いためと考えられる。NO₃-N 容積負荷20 kg/m³・dの場合、リアクターにグラニューール量を24400 mgVSS/L以上保持すればほぼ100%の NO₃-N 除去率を得ることが出来る。

3.2.2 グラニューール保持に対するLVの影響

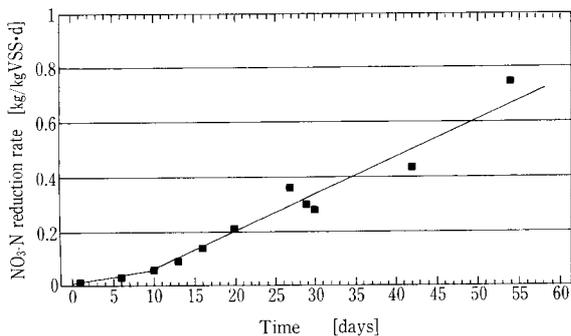
脱窒グラニューールの形成初期は、通水LVは2 m/h以下にするのが望ましいという3.1(2)項の実験結果であったが、LVを大きく取れないと処理水量が制限されることになり、低濃度排水では本法の特長である高負荷処理が十分に生かされない。

5ヵ月以上処理を継続した脱窒グラニューールを用いて、LVの影響を調査した。実験の NO₃-N 容積負荷は10 kg/m³・d一定とし、LVは3 m/hから開始して、その後4、8 m/hと順次大きくした。各LVの期間は約3週間とし、それぞれ終了後にグラニューールの粒径分布を測定して評価した。

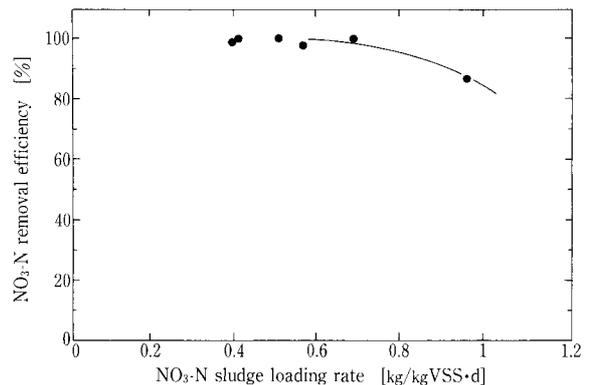
グラニューールの粒径分布を第7図に示すが、粒径0.25 mm以上のグラニューールの割合はLV 8 m/hでも減少することなく、むしろ増加している。本実験により、十分に形成された脱窒グラニューールはLVが大きくてもグラニューールを高濃度に保持出来ることが明らかとなった。

3.2.3 メタノール添加率の影響

2.1項に示したように、生物脱窒反応に必要な理論メ



第5図 NO₃-N 除去速度の経時変化
Fig. 5 Change of NO₃-N reduction rate with time of granule



第6図 NO₃-N 汚泥負荷と NO₃-N 除去率の関係
Fig. 6 Relation between NO₃-N sludge loading rate and removal efficiency

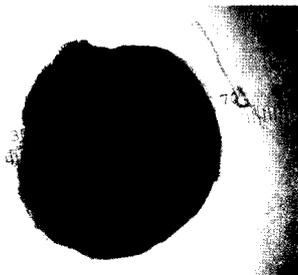


写真1 脱窒グラニューール (形成初期) [×40]
Photo. 1 Denitrification granule (Start up)

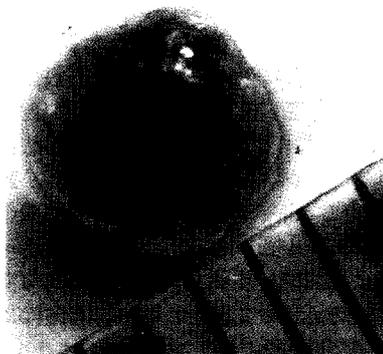


写真2 脱窒グラニューール (1ヶ月経過)
Photo. 2 Denitrification granule (After 1 month)

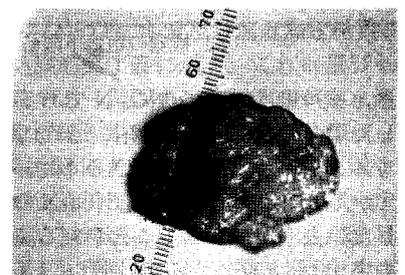
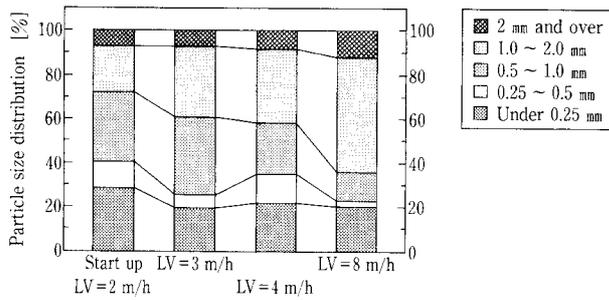
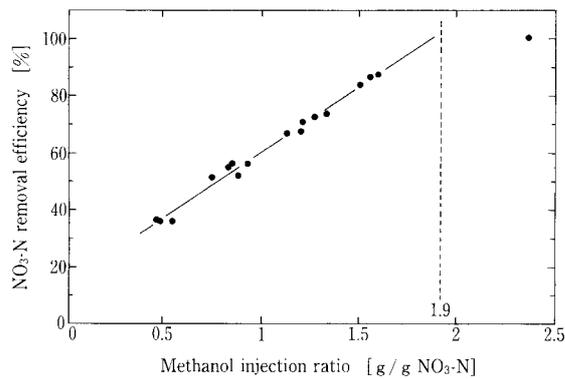


写真3 脱窒グラニューール (5ヶ月以上経過) [×40]
Photo. 3 Denitrification granule (After 5 months)



第7図 グラニュール化に対するLVの影響
(NO₃-N 負荷=10 kg/m³・d)
Fig. 7 Influence of linear velocity on granulation
(NO₃-N loading rate = 10 kg/m³・d)



第8図 メタノール添加率とNO₃-N除去率の関係
Fig. 8 Effect of methanol injection on NO₃-N removal efficiency

第4表 原水NO₃-Nと処理水NO₃-N濃度
Table 4 Water quality (NO₃-N) of influent and effluent

Influent mg/L	Effluent*1 mg/L	Test conditions	
		Loading rate kg/m ³ ・d	Retention time hr
200	< 0.2	7	0.7
1 000	< 0.5	12	2.0
1 500	< 1	20	1.8
2 500	< 2	14	4.3

*1 機器の定量下限値×測定希釈倍率

タノール量は1.9 g/g NO₃-Nであるが、メタノールが不足した場合のNO₃-N除去率に及ぼす影響を調査した。

メタノール添加率とNO₃-N除去率の関係を第8図に示すが、添加率0.5~1.6 g/g NO₃-Nの範囲では添加量に比例した除去率が得られることが判る。図の直線を延長して除去率100%と交差する点は概ね(1)式の理論値と一致する。しかし、この結果は菌体増殖等に使用されるメタノール量を考慮しなくて良いということを示している。本実験では内生呼吸脱窒が一部生じているため見かけ上の所要メタノール

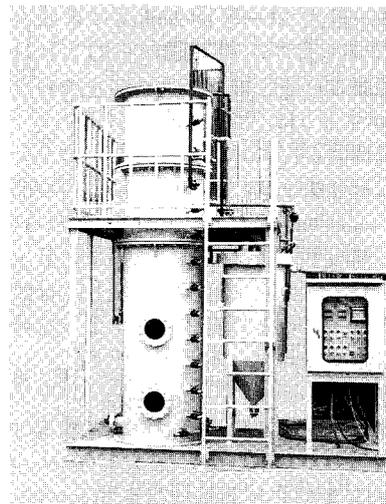


写真4 パイロット実験装置
Photo. 4 Pilot test apparatus

量が少なくなったものと推定される。メタノールを全く添加せずに内生呼吸脱窒速度を測定した結果、0.08 g N/g VSS・dが得られた。

3. 2. 4 原水NO₃-N濃度の適用範囲

実排水は業種によって異なるが、NO₃-N濃度が数十から数万mg/Lに達するものまでである。原水NO₃-N濃度200~2 500 mg/Lの範囲の実験結果を第4表に示すが、いずれも処理水NO₃-N 2 mg/L以下を得ることが出来た。上記濃度の排水では無希釈で処理が可能である。

4. パイロットテスト機による実証実験

基礎実験に続いて、大型のテスト機による処理技術の確立と性能確認を目的として、実排水を用いた実証実験を行うことにした。脱窒リアクターは内径0.8 m、全高3.5 mで、GSS下部容積は1 m³である。テスト機の外観を写真4に示す。実験は神鋼鋼線工業(株)殿のご協力を得て、現在泉佐野工場にて実施中であるが、その結果については第2報で紹介する予定である。

むすび

本稿では、グラニュール式脱窒法の概要と基礎実験結果を紹介した。基礎実験では短期間で脱窒グラニュールを形成でき、また、NO₃-N容積負荷20 kg/m³・dの高負荷処理が出来るなど優れた性能を確認出来た。本法のポイントとなる種グラニュールのメタングラニュールは、当社にて数ヶ所の納入実績を有するUASB式メタン発酵装置PANBIC-Gから容易に入手出来るため、この点実用化において有利と考えられる。

なお、本法は無機性のNO₃-N含有排水を対象としたものであるが、NH₄-Nを含有する無機・有機性排水に対しては別途開発中の高効率硝化リアクターと組み合わせたプロセスで対応可能である。5年間の猶予期間を経て'98年から本格的な窒素の排水規制が行われることになるが、各種の排水条件に対処出来るよう今後さらに研究を進める所存である。

〔参考文献〕

- 1) 孔海南, 稲森悠平ら: 用水と廃水, Vol. 34 No. 10(1992), p. 25-31