

# 生物処理の効率化に関する研究

## - U S Bリアクターによるグラニュールの脱窒試験 -

化学部 新村孝善<sup>\*</sup>, 松永一彦, 西 和枝

### Study on Efficiency of Biological Treatment - Denitrification of Granular Sludge using USB Reactor -

Takayoshi SHINMURA, Kazuhiko MATSUNAGA and Kazue NISHI

U S Bリアクターによるグラニュールの脱窒試験を合成排水2種類で行った。その結果、メタノール基質では窒素容積負荷24.4g-N/ℓ/日で窒素除去率90%以上を維持し、高濃度での効率的な処理ができ、そのときのBOD成分も50%除去されていた。また、脱窒反応における処理能力は温度依存性がみられたが、高温・高負荷での脱窒処理は窒素ガスによる発泡・突沸・ブリッジ現象などが発生して、効率的な処理ができなかった。

一方、酢酸基質では窒素容積負荷6.1g-N/ℓ/日で、窒素除去率90%以上を維持し効率的な処理ができた。しかし、その処理能力はメタノール基質の約25%で、U S Bリアクターによる脱窒処理では電子供与体となる有機物の基質に大きく依存することが分かった。

#### 1. 緒言

工場排水・生活排水に含まれる窒素化合物は、湖沼や閉鎖性海域の富栄養化の原因の一つであり各地で問題となっている。本県でも、高濃度有機性排水の海洋投入禁止（一部例外品目を除く）による陸上処分や家畜ふん尿、動植物原料由来とする流入原水について、BOD除去と共に窒素除去が懸案となっている<sup>1)</sup>。この処理において、生物学的除去方法で、より高濃度で菌体を保持し、効率の良いリアクターとして微生物を固定化する方法が、活用され始めている<sup>2)</sup>。

微生物の固定化には、これまで生物膜や包括固定化による方法が低濃度有機性排水等に実用化されているが<sup>3)4)5)</sup>、前者は剥離や高濃度での肥大化・閉塞等で、後者も固定化の寿命やコスト、高濃度有機性排水処理等で課題が残る。一方、U A S B法(上向流嫌気性汚泥床:Upflow Anaerobic Sludge Blanket)は、その汚泥が極めて高濃度の菌体を保持しつつ、高負荷の処理が可能で沈降性のすぐれたグラニュールを形成するため、高濃度有機性排水処理法として実用化されている<sup>6)</sup>。しかし、嫌気性処理のためアンモニア性窒素が残存し、窒素除去には課題が残っている<sup>7)</sup>。

そうした背景から、近年U A S B法を主に窒素除去へ応用した、U S B法(上向流汚泥床:Upflow Sludge Blanket)が注目され研究され始めているが<sup>8)9)10)</sup>、基礎的研究が乏しく実用化にはほとんど至っていない。このため、本研究では、有機物を除去しながら、窒素の効率的な除去方法であるU S B法の実用化を目的とした基礎試験を行ったので報告する。

#### 2. 実験

##### 2.1 実験装置および実験方法

脱窒反応槽は、図1に示したように二重管塔型リアクター（有効容積0.45ℓ、内径32mm×550mm、アクリル製）で、上部にガス分離槽が設けてある。流入原水は表1の基質組成からなる合成排水で、硝酸性窒素としては硝酸ナトリウムを、電子供与体としての有機物にはメタノールと酢酸の2種類を使用した。

窒素濃度に対するBOD濃度（有機物量）は、メタノール基質の場合4倍量、酢酸基質の場合5.5倍量とそれぞれ理論値の2倍程度に調整した。原水は、腐敗を防ぐため冷蔵室（2℃）で保管し、加温槽（室温）を経てマイクロチューブポンプでリアクターへ下部から上向流で供給した。リアクターの温度は恒温水（補助的に空調設備を使用）を

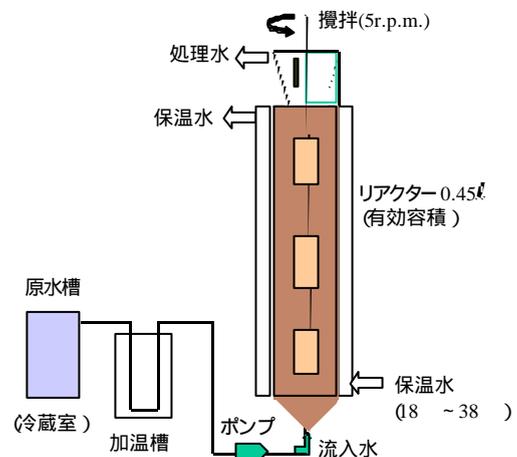


図1 U S Bによる脱窒装置

表1 原水の基質組成<sup>7)8)</sup>

基質組成	(濃度)	
$KH_2PO_4$	30	(mg-P/ℓ)
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	30	(mg-Ca/ℓ)
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	5.0	(mg-Mg/ℓ)
$FeCl_2 \cdot nH_2O$	0.13	(mg-Fe/ℓ)
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.13	(mg-Cu/ℓ)
$MnSO_4 \cdot 6H_2O$	0.02	(mg-Mn/ℓ)
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.02	(mg-Mo/ℓ)
$ZnCl_2$	0.10	(mg-Zn/ℓ)
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.01	(mg-Co/ℓ)
CHOH	400~6,000	(mg-BOD/ℓ)
$NaNO_3$	100~1,500	(mg-N/ℓ)
CHCOONa	550~3,300	(mg-BOD/ℓ)
$NaNO_3$	100~600	(mg-N/ℓ)

循環させ、18、28、38 に保った。また、ガス抜きを円滑にするために攪拌羽(サイズ20×10×4mmを13枚、アクリル製)を設けて、5 r.p.m. で回転させた。

HRT(水理的滞留時間)は、0.75hr~4hrで、線流速は14cm/hr~73cm/hrとした。また、種汚泥は薩南衛生処理組合のし尿処理場から採取した汚泥(汚泥濃度6,000mg/ℓ)を用いた。この汚泥を図1の脱窒装置(リアクター)に入れ、原水を窒素容積負荷0.5g-N/ℓ/日から開始した。

2.2 分析方法

窒素除去率は、イオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス(株)製:DX-500)で、原水の硝酸性窒素濃度に対して処理液中に残存する窒素濃度(硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の和)から求めた。有機酸分析は、高速液体クロマトグラフ(日本分光(株)製:GULLIVER 1500 有機酸分析システム)で分析を行い、そのほかMLSS(汚泥濃度)やBOD(生物学的酸素要求量)等の分析はJIS K0102-1998に準拠して求めた。また、無機分析は、全自動蛍光X線分析装置(理学電機(株)製:RIX-3000)で行った。

2.3 グラニユールの表面観察

グラニユールを、2.5%グルタルアルデヒド溶液で固定した後、エタノール溶液(50~100%)で順次脱水し、さらに、t-ブチルアルコールで置換した後、真空乾燥、金蒸着して、走査型電子顕微鏡(SEM,日本電子(株)製:JSM-840)で表面観察した。なお、アルコールは無水硫酸銅を入れて脱水処理したものをを使用した。

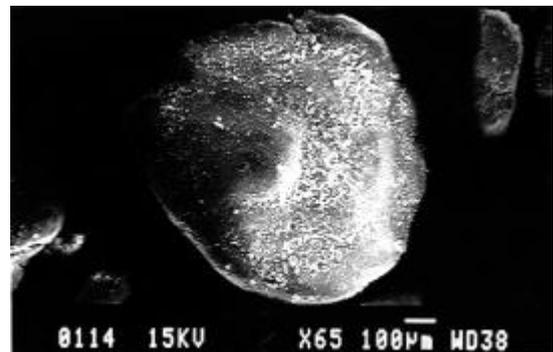
3. 結果および考察

3.1 グラニユールの生成

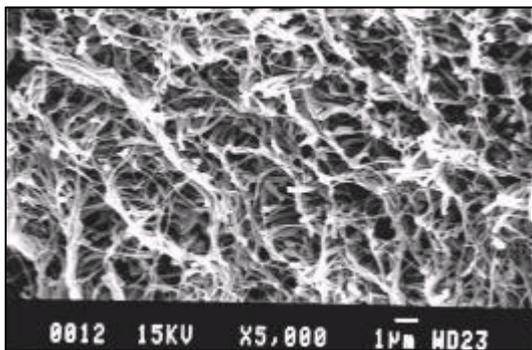
窒素容積負荷0.5g-N/ℓ/日(硝酸性窒素濃度100mg-N/ℓ)から上向流で原水の通水を開始すると、当初、種汚泥はガスを抱いたままリアクターからほとんど流出し、底部にわずかに残る程度であった。



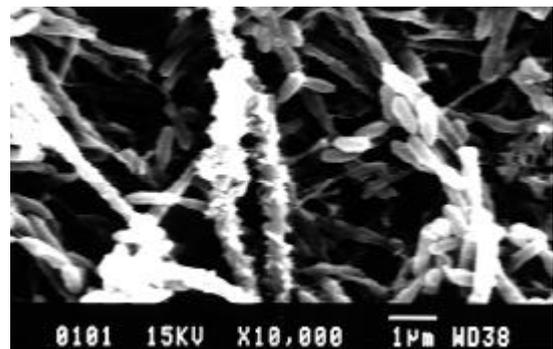
(A) 実体顕微鏡



(B) SEM ×65



(C) SEM ×5000



(D) SEM ×10000

図2 グラニユールの表面観察写真(メタノール基質)

しかし、10日目頃からリアクター下部に径1mm~3mmのグラニューールの生成を確認できるようになった。その表面観察写真を図2(A)~(D)に示した。この結果、低倍率観察では、グラニューールはベージュの色調をした粒状を形成していることが分かり、さらに高倍率観察では、菌糸を伸ばした網目構造で、多くの桿菌を優占種とした菌体であることが確認できた。この菌体は、形状や基質条件からしてメタノール資化性で脱窒能力をもった *Hyphomicrobium* 様の菌体と推察できた<sup>8)</sup>。さらに1ヶ月間、窒素除去率を確認しながら窒素容積負荷を2.0g-N/ℓ/日まで増加させ、グラニューールの馴養と菌体(汚泥)増殖を行った。

### 3.2 メタノールを基質とした脱窒試験

#### 3.2.1 窒素容積負荷試験

電子供与体としてメタノールを基質とした合成排水を通して脱窒試験を行い、その硝酸性窒素濃度に対する窒素除去率を求め、窒素容積負荷に対する処理能力を検討した。反応温度28℃、HRTは1.0hr、線流速55cm/hrの条件で、硝酸性窒素濃度100mg-N/ℓ(窒素容積負荷2.4g-N/ℓ/日)から開始して、段階的にその濃度を増加させ、硝酸性窒素濃度1,200mg-N/ℓ(窒素容積負荷29.3g-N/ℓ/日)まで濃度を増加させ220日間連続して処理を行い、その結果を図3に示した。

硝酸性窒素濃度1,000mg-N/ℓ(窒素容積負荷24.4g-N/ℓ/日)までは窒素除去率90%以上を維持し、高濃度負荷での効率的処理ができ、そのときBOD容積負荷は97.6g-BOD/ℓ/日であった。しかし、硝酸性窒素濃度を1,200mg-N/ℓに増加させると除去率は80%程に低下したことから、この条件下では処理能力として、窒素容積負荷24.4g-N/ℓ/日が限界であると推察した。

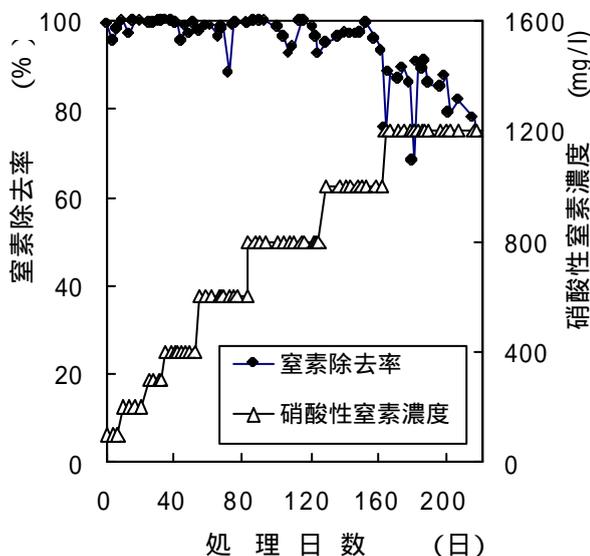


図3 硝酸性窒素濃度に対する窒素除去率

また、脱窒試験で窒素負荷を増加させる過程で、低濃度負荷時では径2~3mmのグラニューールがリアクター下部を中心に多く存在したが、負荷を高くするにつれて径1mm以下のグラニューールが多く存在するようになった。これは、流速55cm/hrの上向流速に加えて、リアクター内部で多量の窒素ガスが発生し放出されたことで、グラニューールがより多くの摩擦を受けることになり、粒径が小さくなったと考えられた。このため、沈降性のすぐれた細かい汚泥がリアクター内に密に充填されたため、窒素容積負荷24.4g-N/ℓ/日のとき、汚泥濃度(MLSS)は180,000mg/ℓ、有機性汚泥濃度(MLVSS)は115,000mg/ℓと、極めて高濃度で存在した。また、このときのMLVSS/MLSSは64%で、菌体の脱窒速度は210mg-N/VSSg/日であった。

一方、MLSS 125,000mg/ℓ、窒素容積負荷14.7g-N/ℓ/日、BOD容積負荷58.8g-BOD/ℓ/日の条件で、7日間にわたり汚泥発生量の検討を行った。この結果、26.5g/日のBOD負荷に対して3.2g/日の汚泥発生量が認められ、汚泥発生率として12.1%であった。また、この時のBOD除去率は65%だったため、除去BODあたりの汚泥発生率は18.5%となった。これは、通常の活性汚泥法の汚泥発生率(30~50%)より少ないため、今後、高濃度有機性排水処理を行う上でUSB法を処理工程中に組み込むことは、余剰汚泥減量化の点からも有効な処理法であると言える。

次に、グラニューールの無機成分結果を表2に示した。この結果、無機成分の主成分としてリンとカルシウムがグラニューール形成に関与していることが分かった。このことから、実排水に適用する場合は含有する無機成分の種類やその濃度について確認しておく必要がある。

ところで、脱窒反応に伴い有機物が消費されるが、その指標としてBOD除去率を表3に示した。この結果、低負荷ほどその除去率は69%と高く、高負荷になるにつれて除去率50%以下に低下する傾向がみられた。

表2 グラニューールの無機分析(%)

SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6.3	2.5	41.4	4.2	3.2	42.3

表3 窒素負荷に対するBOD除去率

窒素容積負荷 (g-N/ℓ/日)	原水BOD濃度 (mg/ℓ)	処理水BOD濃度 (mg/ℓ)	除去率 (%)
4.9	800	250	69
9.8	1,600	520	68
14.7	2,400	840	65
19.6	3,200	1,510	53
24.4	4,000	1,940	51
29.3	4,800	2,600	46

3.2.2 窒素除去率に及ぼす反応温度の影響

グラニューールの処理能力において、温度依存性を検討するために、反応温度(18, 38)を変えて脱窒試験を行い、その結果を図4(18)、図5(38)に示した。

硝酸性窒素濃度1,000mg-N/l(窒素容積負荷24.4g-N/l/日), HRT1.0hrの条件で反応温度を18へ低下させ、脱窒試験を行ったところ、窒素除去率は徐々に低下して50%程となった。28と比較して半分の処理能力しかなく大きく温度に依存する結果となった。一方、同様な条件で38に反応温度を上昇させた場合は、さらに、29.3g-N/l/日まで窒素容積負荷を増加させても90%以上の除去率を達成できた。しかし、硝酸性窒素濃度を1,500mg-N/l(窒素容積負荷36.7g-N/l/日)にすると、発生する窒素ガスが内部に充満し、ブリッジ現象を形成するようになり効率的な処理が維持できず、除去率は50%以下へ大きく低下していった。同時に、BOD濃度が原水6,000mg/lに対して、処理水BODが4,200mg/lとその除去率が30%しかないことから、

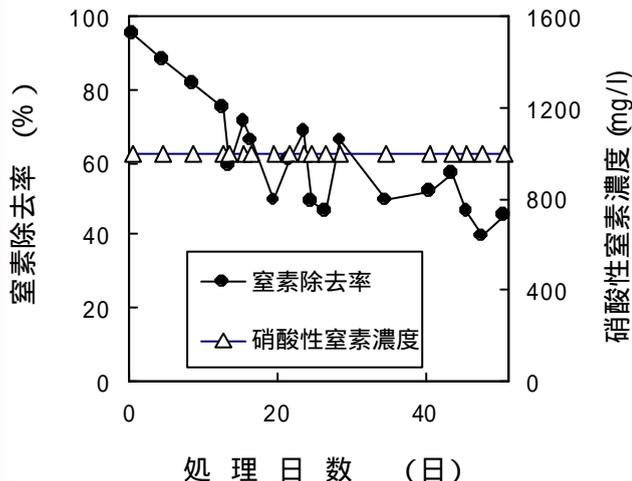


図4 反応温度18における窒素除去率

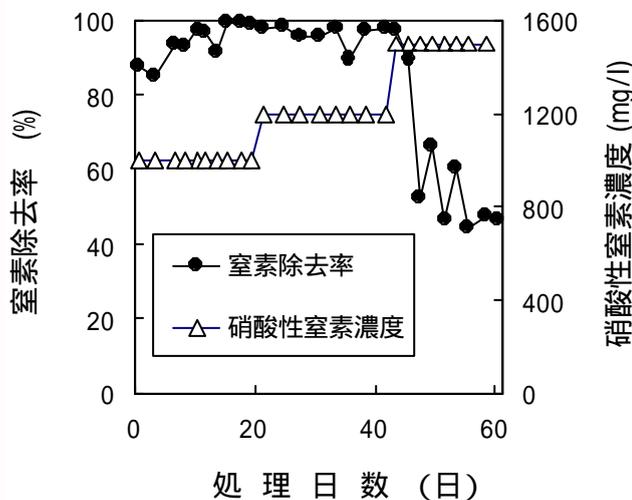


図5 反応温度38における窒素除去率

脱窒反応に有機物が効率的に消費されていない状況も裏付けられた。このため、高負荷条件で高い反応温度にすることは、処理能力を向上させることはできるが、処理能力としては限界に近く、安定した効率を考えるとさほど効果的ではないと考えた。

さらに硝酸性窒素が脱窒され窒素ガスに変換される場合、反応過程で亜硝酸性窒素の存在が確認されるが、今回、負荷を高くして窒素除去率が低下した場合でも、残存する窒素はそのほとんどが硝酸性窒素で検出されていることから、硝酸性窒素の還元反応が脱窒には支配的と言えた。

3.2.3 アンモニア性窒素による阻害

実排水の窒素形態では、アンモニア性窒素としてリアクターに流入してくる場合が考えられる。活性汚泥法ではアンモニア性窒素濃度が高くなると、その処理に阻害を生じることがあるため<sup>11)</sup>、USB法でもその阻害について検討する必要がある。アンモニア性窒素として塩化アンモニウムを原水に添加して、その濃度を徐々に上昇させながら脱窒反応に及ぼす影響を調べた。

処理条件として、硝酸性窒素濃度600mg-N/l(窒素容積負荷14.4g-N/l/日), 反応温度28, HRT1.0hr, 線流速55cm/hrを一定として、アンモニア性窒素濃度を100mg-N/lから開始して、段階的に増加させながら1,000mg-N/lまで、240日間連続して処理を行った結果を図6に示した。アンモニア性窒素濃度1,000mg-N/lになると、窒素除去率が若干低下する傾向がみられたが、概ね良好に処理されていた。このことから、今回の処理条件下で、アンモニア性窒素濃度を増加させ、脱窒反応によりその処理水のpHが9.5~10.0とアルカリ性を示すような状況でも、グラニューール化した脱窒菌は、阻害を受けにくく、窒素除去率には大きな影響がないことが分かった。

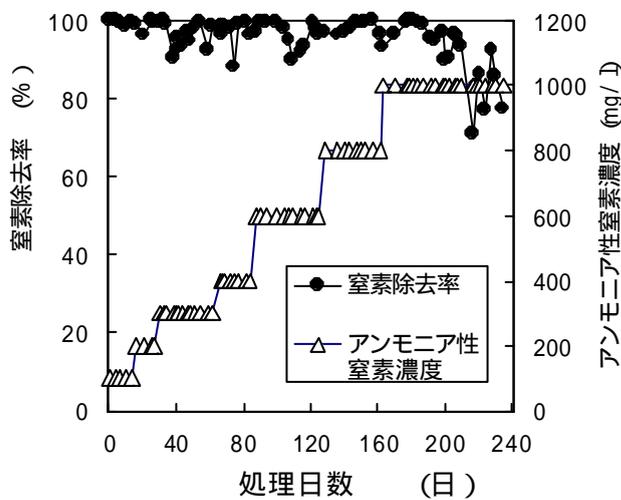


図6 アンモニア性窒素の窒素除去率への影響

### 3.3 酢酸を基質とした脱窒試験

酢酸を基質とした原水を使用して脱窒試験における処理能力の検討を行った。これは、U S B法によるグラニューールの脱窒処理を実排水に応用する場合、有機物が分解され低級脂肪酸になっている可能性が高く、代表的な成分である酢酸を基質としてその処理能力について確認する必要があると考えたためである。

酢酸基質のグラニューールは、メタノール基質で使用したグラニューールを酢酸基質の原水で45日間馴養してから、試験を開始した。馴養後のSEMによる観察写真を図7に示した。メタノール基質と同様な形状をしているが、菌糸を伸ばした表面の網目構造がやや不明瞭であった。これは図7(C)、(D)に見られるように、グラニューール表面に付着している微小なSS成分が一因で、流入原水の変質や脱窒反応で生じるSS成分と推定した。

#### 3.3.1 窒素容積負荷試験

反応温度28℃，HRT2.0hr，線流速28cm/hrの条件で，窒素容積負荷1.2g-N/ℓ/日（硝酸性窒素濃度100mg-N/ℓ）から開始して徐々に負荷を増加させ、その除去率を図8に示した。なお、HRTを2倍に長く設定した理由は分解速度がメタノールより遅いためである。その結果、窒素容積負荷6.1g-N/ℓ/日（硝酸性窒素濃度500mg-N/ℓ）までは窒素除去率90%以上を維持し、効率的な安定した処理ができた。しかし、メタノール基質の25%程の処理能力であった。そのときのBOD容積負荷は34.2g-BOD/ℓ/日で、原水B

OD濃度2,800mg/ℓに対して処理水BOD濃度1,030mg/ℓで、BOD成分の63%が脱窒反応で消費されていた。酢酸濃度では、原水2,930mg/ℓに対して処理水1,280mg/ℓで56%が消費されていた。このときのMLSSは85,300mg/ℓ，MLVSSは58,500mg/ℓでメタノール基質と比較して共に低かったが，VSS/SSは68%と同程度だった。また，この時の脱窒速度は100mg-N/VSSg/日であった。

処理工程中50～60日目付近で除去率低下が見られるが，これはヒータ故障により保温水の水温が20℃まで低下したため，脱窒反応に影響があらわれたと推察した。

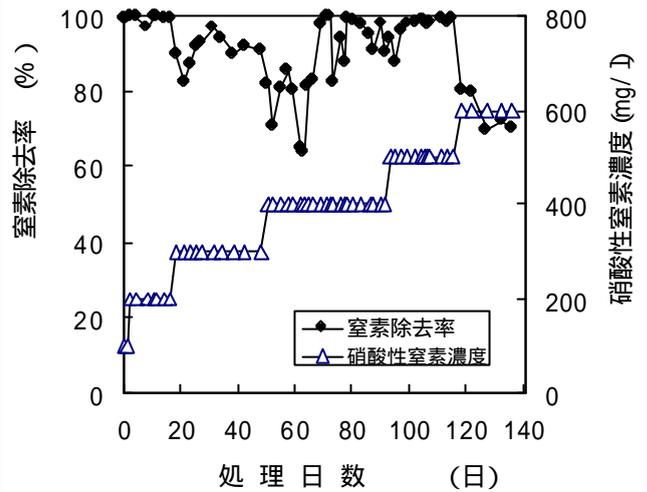
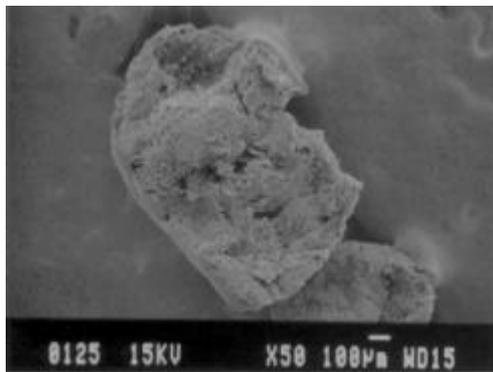
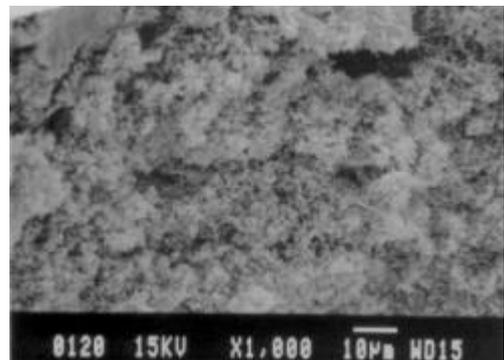


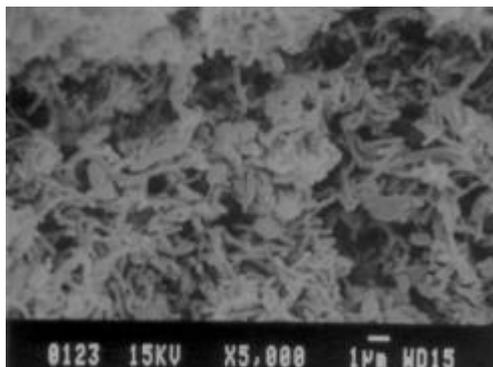
図8 硝酸性窒素濃度に対する窒素除去率



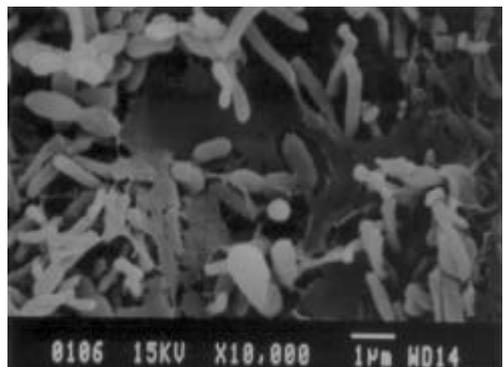
(A) ×50



(B) ×1000



(C) ×5000



(D) ×10000

図7 グラニューールの表面観察写真（酢酸基質）

酢酸の場合は、メタノールと比較してさらにグラニューールの形状が小さくなり、処理水もやや白濁していた。また、原水もメタノールより変質しやすく、流入チューブの管壁にスカムが付着しやすかった。このため、メタノールと比較した処理能力の低下は、これらの原水状況や前述のグラニューール表面へのSS付着等が要因となっていると考えた。

グラニューールの無機成分結果を表4に示した。メタノール同様、無機成分の主成分としてリンとカルシウムが高濃度のグラニューール形成に関与していたが、酢酸基質の場合、マグネシウムやナトリウムおよびカリウムの構成成分が減少し、カルシウム成分の比率がやや高い結果となった。

表4 グラニューールの無機分析 (%)

SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6.8	0.5	52.4	1.7	0.2	38.5

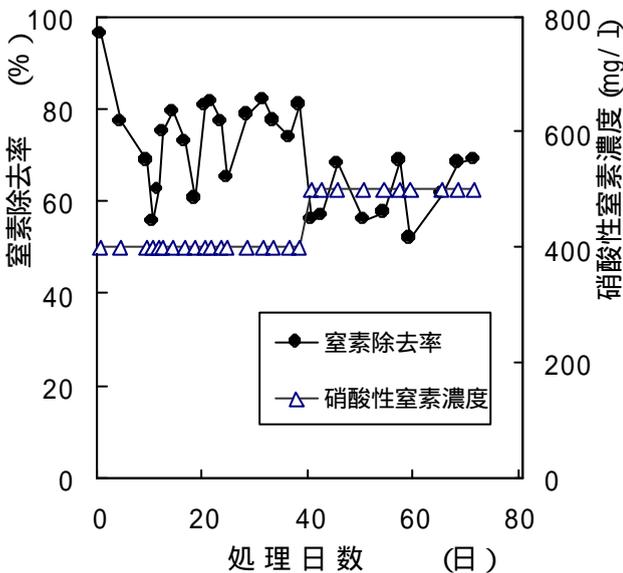


図9 反応温度18における窒素除去率

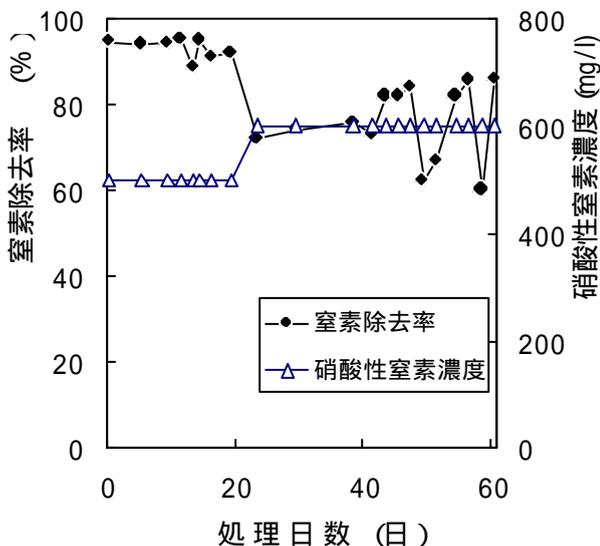


図10 反応温度38における窒素除去率

### 3.3.2 窒素除去率に及ぼす反応温度の影響

酢酸基質の脱窒反応において、温度依存性を検討するため、反応温度(18, 38)を変えた試験を行い、その結果を図9(18), 図10(38)に示した。

硝酸性窒素濃度400mg-N/l(窒素容積負荷4.9g-N/l/日), HRT2.0hrの条件で反応温度を28から18へ低下させ脱窒試験を行ったところ、窒素除去率は低下して70%程となった。さらに、硝酸性窒素濃度500mg-N/l(窒素容積負荷6.1g-N/l/日)まで増加させても急激な除去率低下はなかったが60%程であった。

一方、窒素容積負荷6.1g-N/l/日, HRT2.0hrの条件で28から38に反応温度を上昇させた場合、窒素除去率90%以上を示した。さらに、窒素容積負荷7.3g-N/l/日(硝酸性窒素濃度600mg-N/l)に増加させると、窒素除去率は80%程に減少したことから、その処理能力は28の場合と同等であった。

このため酢酸基質では28を基準とした場合、18では温度依存性がみられ、その処理能力は60%程で、38では温度依存性はほとんど見られず同等の処理能力となった。

### 3.3.3 アンモニア性窒素による阻害

酢酸基質でのアンモニア成分の阻害について、反応温度28, 窒素容積負荷4.9g-N/l/日(硝酸性窒素濃度400mg-N/l)の条件で、アンモニア濃度を徐々に上昇させて脱窒反応に及ぼす影響を検討し、その結果を図11に示した。リアクターは処理過程で閉塞等によるトラブルが発生し、一部除去率が低下する不安定な期間もあったが、その濃度を1000mg/lまで段階的に増加させても、全体的には安定した処理ができた。そのため、酢酸基質でグラニューールの脱窒反応において、アンモニア性窒素成分では阻害を受けにくいことが分かった。

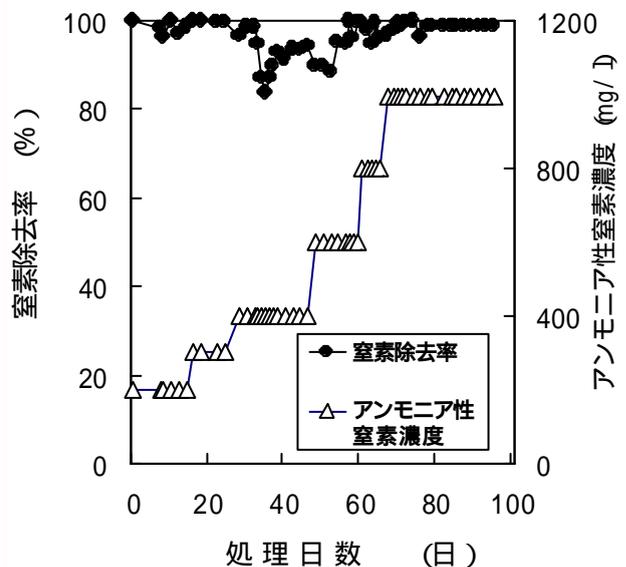


図11 アンモニア性窒素の窒素除去率

#### 4. 結 言

U S Bリアクターによるグラニューールの脱窒試験を合成排水2種類で行い、以下の知見を得た。

- (1) メタノール基質で反応温度28℃、HRT1.0hr、線流速55cm/hrの条件で脱窒試験を行ったところ、窒素容積負荷24.4g-N/ℓ/日(硝酸性窒素濃度1,000mg-N/ℓ)で窒素除去率90%以上を維持し、高負荷での効率的処理ができた。また、このときのBOD除去率は51%で、汚泥濃度(MLSS)は180,000mg/ℓ、有機性汚泥濃度(MLVSS)は115,000mg/ℓと、極めて高濃度で存在した。
- (2) 脱窒反応における処理能力に対する温度の影響は28℃を基準にして18℃では負の温度依存性がみられたが、高温(38℃)・高負荷(窒素濃度1,500mg-N/ℓ)の脱窒処理では窒素ガスによる発泡・突沸・ブリッジ現象などが発生して、効率的な処理ができなかった。
- (3) 酢酸基質では窒素容積負荷6.1g-N/ℓ/日(硝酸性窒素濃度500mg-N/ℓ)で窒素除去率90%以上を維持し、高効率的処理ができた。しかし、その処理能力はメタノール基質と比較して25%程で、電子供与体となる有機物の基質に大きく依存することが分かった。
- (4) アンモニア性窒素による阻害は、メタノール基質のときアンモニア性窒素濃度1,000mg/ℓで除去率はやや低下

したが、大きな影響はなかった。

今後はグラニューールによるU S B法を実用化させるために、窒素を多く含む嫌気性処理液やプロイラー排水等の実排水レベルの試験を行い、高効率化を図っていきたい。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、有益な御助言を賜りました鹿児島大学理学部助教授内海俊樹氏に謝意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1)鹿児島県：“環境白書”平成11年度版 p67-73
- 2)稲森悠平：用水と廃水,39,8,7(1997)
- 3)富沢健二：日本下水道事業団技術開発部報,p161-180(1986)
- 4)三島浩二：“荏原インフィルコ時報”p17-25(1994)
- 5)高橋正宏：土木技術資料,p32-37(1995)
- 6)久野知明：月刊地球環境,6,62(1997)
- 7)孔 海南：用水と廃水,39,8,30(1997)
- 8)明賀春樹：用水と廃水,30,2,25(1988)
- 9)村井省二：神奈川県工業試験所研究報告,61,64(1990)
- 10)建設省土木研究所：土木研究所資料,第3395号(1996)
- 11)遠矢泰典：下水道協会誌,7,8,9,10,11(1970)