



Title	排煙脱硝脱硫廃水の処理とその実用化に関する研究
Author(s)	木田, 建次
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/907
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

排煙脱硝脱硫廃水の
処理とその実用化に関する研究

木 田 建 次

目 次

緒 論	1
第 1 章 含硫窒素化合物の窒素除去の実験室的検討	8
第 1 節 緒 言	8
第 2 節 NS 化合物の成分組成の検討	8
第 3 節 加水分解法による NS-N 除去の検討	12
第 4 節 塩素処理, オゾン酸化, イオン交換法による NS-N の除去	18
第 5 節 要 約	23
文 献	24
第 2 章 生物学的硝化・脱窒処理の実験室的検討	25
第 1 節 緒 言	25
第 2 節 脱窒細菌の生育とそれに及ぼす無機塩の影響	28
第 3 節 生物学的硝化・脱窒実験の装置と方法	31
第 4 節 硝化・脱窒各反応の速度に及ぼす基質濃度の影響	35
第 5 節 循環方式の硝化・脱窒反応における $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の除去と無機炭素の関係	38
第 6 節 循環方式の硝化・脱窒反応におけるアルカリ度の 消費・生成	44
第 7 節 脱窒反応におけるメタノール供給量	47
第 8 節 硝化・脱窒反応によるリン消費量	48
第 9 節 要 約	50
文 献	53
第 3 章 凝集沈殿法による残留リンの除去の実験室的検討	56
第 1 節 緒 言	56
第 2 節 実験材料および方法	58
第 3 節 実験結果および考察	58

第4節	要約	63
	文献	64
第4章	排煙脱硝脱硫廃水中の窒素除去のパイロットテスト	65
第1節	緒言	65
第2節	実験材料および方法	66
第3節	実験結果および考察	71
第4節	要約	78
	文献	80
第5章	ジチオン酸の生物学的除去	81
第1節	緒言	81
第2節	実験材料および方法	83
第3節	実験結果および考察	87
第4節	要約	94
	文献	96
第6章	排煙脱硝脱硫廃水の各種処理工程とその経済的考察	98
第1節	緒言	98
第2節	排煙脱硝脱硫廃水の処理工程の経済的評価	98
第3節	窒素およびCODの同時除去法の特徴	108
第4節	排煙脱硝脱硫廃水処理の実際設計	111
第5節	要約	115
	総括並びに結論	116

緒 論

石炭火力発電所から排出される排煙中には、煤じん、イオウ酸化物(SO_x)窒素酸化物(NO_x)が多量に含まれている¹⁾。この排煙対策として乾式脱硝・湿式脱硫プロセスからなる総合排煙処理システムの開発が進められているが、このシステムの運転で問題となる点は、処理困難なCOD成分や高濃度の窒素含有成分を含む排煙脱硝脱硫廃水が排出されることである²⁾。

この廃水の処理目的は、窒素含有成分(NH_4^+-N , NO_3^--N および含硫窒素化合物($\text{NS}-\text{N}$ とする))とCOD成分(ジチオン酸, ヒドロキシルアミンジスルホン酸等)を効率的に除去することである。

ここでは代替エネルギーとしての石炭火力とその廃水処理技術の動向と問題点を指摘するとともに、本研究の目的の明確化と工学的位置付けを試みた。

1. 石炭火力とその問題点

ベネチア宣言により、我国でも今後10年間で石油代替エネルギーとして石炭の利用量を現在の約2.2倍に増加するため、石炭火力の大規模な建設計画がなされているが³⁾、この計画を遂行するためには、集じん、脱硫、脱硝といった排煙処理システムを確立することが必要条件と考えられている。現在、乾式脱硝・湿式脱硫システムが実用化されようとしているが、現状技術では、当システムから前述した排煙脱硝脱硫廃水の排出は避けられず、本廃水の処理技術の確立が総合排煙処理システムの成否を左右するものと考えられている。これら排煙処理技術と廃水処理技術の動向と問題点について以下論述する。

2. 排煙処理技術の動向と問題点

表-1に示したように、石炭火力のボイラーからは石炭性状により排ガス性状は多少異なるが、人体に有害な煤じん、窒素酸化物(NO_x)、イオウ酸化物(SO_x)が多量に排出される¹⁾。この排ガスは、塩素やフッ素なども含むきわめて悪質なものである。石炭ボイラーの排ガス性状が通常为重油ボイラーのそれと異なる点は、後者の約100倍の煤じんを含んでいること⁴⁾、石炭ボイラー排ガスの脱硫、脱硝技術はこの煤じんの除去と関連させて検討されねばならない。したがって、脱硫、脱硝、脱じん等の排煙処理技術を系統的に利用して、

最も有効機能的な総合排煙処理システムを確立することが極めて重要である。

表-1 石炭焼きボイラ排ガスの性状例¹⁾

石炭炭種		A	B	C	D	E
石炭性状	発熱量(kcal/kg) (乾炭ベース)	6,000	5,900	6,150	6,600	7,100
	灰分(%)	20	26	26	17	11
	硫黄分(%)	0.5	1.3	3.0	0.7	0.8
	窒素分(%)	1.0	1.0	0.8	1.6	1.0
排ガス性状	ボイラ節炭器出口 煤じん量 (g/m ³ N)	20	25	25	15	9
	空気予熱器出口 SO _x (ppm)	350	1,100	2,500	550	600
	ボイラ節炭器出口 NO _x (ppm) 6%換算	170~200	170~200	170~200	200~250	200~250

〔注〕1. 表中の煤じん量, SO_x, NO_x はすべて乾ガスベース

2. 主に日立製作所の設備を中心としたデータであり, 他メーカーの設備に適用できるかどうかはわからない。

現在までに総合排煙処理システムを構成する代表的プロセスとしては, (1)高温電気集じん器, 低温電気集じん器を用いた集じんプロセス⁵⁾, (2)還元剤にアンモニアを使用した接触還元法による脱硝プロセス,^{6)~10)} (3)石灰石・石こう法による脱硫プロセス^{11)~13)} が検討され, 最も実用化の可能性を持っているシステムは, 図-1 に示す低ダスト方式と高ダスト方式である。²⁾

しかし, これら処理システムを構成する湿式脱硫装置からは, 高濃度の窒素含有成分と COD成分を含む排煙脱硝脱硫廃水が排出されるといった問題が生じている。

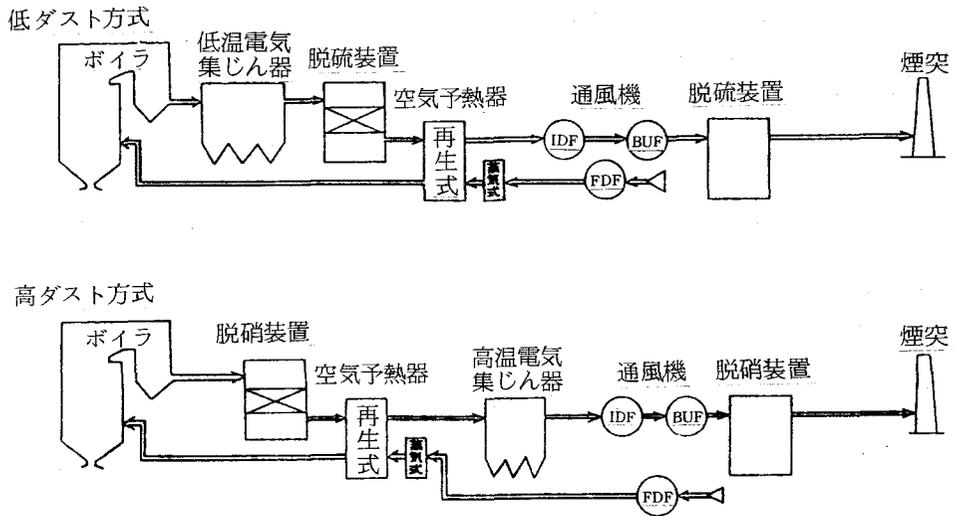


図-1 総合排煙処理システムの一例²⁾

3. 排煙脱硝脱硫廃水とその処理技術の現状

現在、排煙処理法として集じん、脱硫設備が稼動され、この設備からすでに表-2に示した成分(分析値)の湿式脱硫廃水が排出されている。この廃水成分中、窒素成分としては NO_3^- -N、含硫窒素化合物(NS-N)^{14),15)}、COD成分としては難分解性のヒドロキシルアミンジスルホン酸、ジチオン酸¹⁶⁾を含有している。

表-2 湿式脱硫廃水の水質例

成分	含量(mg/l)	成分	含量(mg/l)
NO_3^- -N	50	Ca^{2+}	1,700
含硫窒素化合物性窒素 (NS-N)	34	Mg^{2+}	950
COD_{Mn}	39	Fe^{2+}	0.02
BOD	ND	SO_4^{2-}	2,500
無機炭素	5	Cl^-	4,600
M-アルカリ度	800	PO_4^{3-} -P	ND

(注) この廃水に 330mg/l の NH_4^+ -Nを加えたものを排煙脱硝脱硫廃水とした。

排煙脱硝脱硫廃水は、湿式脱硫装置の前にさらに脱硝装置が設置される場合に排出されるので、含有成分は湿式脱硫廃水に類似するが、これにさらに NH_4^+-N が含有されるもので、窒素含有成分は次のものである。

- (1) 脱硝反応の還元剤として加えた未反応アンモニアに起因する $330\text{mg}/\ell$ の NH_4^+-N 。
- (2) 脱硝反応での未反応窒素酸化物に起因する $50\sim 80\text{mg}/\ell$ の NO_3^--N 。
- (3) 亜硝酸イオンと酸性亜硫酸イオンが反応して生成されるイミドジスルホン酸塩およびヒドロキシルアミンジスルホン酸塩に代表される $30\sim 60\text{mg}/\ell$ の $\text{NS}-\text{N}$ 。

また、COD成分は次のものである。

- (1) $\text{NS}-\text{N}$ の一つでもある約 $5\text{mg}/\ell$ (窒素として)のヒドロキシルアミンジスルホン酸塩。
- (2) 酸性亜硫酸カルシウムが酸化される際、ジチオン酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$)として $200\sim 400\text{mg}/\ell$ 副生されるジチオン酸。

したがって、これらの窒素およびCOD成分を、効率的に除去する方法の確立が要求される。

湿式脱硫装置からの廃水のCOD成分は、ほとんど水質汚濁防止法にもとづき処理されているが、COD成分の一つであるジチオン酸は凝集沈殿法、オゾン酸化法、活性炭吸着法などでは除去されず、¹⁷⁾ そのため現在はイオン交換吸着などにより吸着除去した後、その再生廃液を湿式燃焼するといった大がかりな処理法により除去されている。¹⁸⁾

廃水中の窒素は、現在、規制はなされていないが、リンとともに富栄養の原因と見なされている。¹⁹⁾ この富栄養化の識別目安として、洞沢²⁰⁾ は窒素 $0.2\text{mg}/\ell$ 、リン $0.01\text{mg}/\ell$ 前後の値を報告している。また、窒素の毒性については、魚類に対して NH_4^+-N が有害であることが知られており、水産用基準によれば pH8 における NH_4^+-N の許容濃度は $1\text{mg}/\ell$ 以下とされている。さらに、水稻に対しても影響があるとされ、かんがい用水の基準によれば窒素の安全限界は $1\text{mg}/\ell$ 以下である。²¹⁾ これより、現状の窒素除去技術をも考慮し、本廃水中の全窒素を $3\text{mg}/\ell$ 以下とする技術の確立が必要と考えられる。

現存の窒素除去技術としては、アンモニアストリッピング法や不連続塩素処理法、選択的イオン交換法および生物学的硝化・脱窒法等が挙げられる。²²⁾

排煙脱硝脱硫廃水中の窒素含有成分のうち NH_4^+-N 、 NO_3^--N の除去には二次

公害の恐れのない生物学的硝化・脱窒法が適用できると考えられる。また、残るNS-Nについては、スルホン酸化合物であるので、微生物による生物分解は困難と考えられ、一般のCOD除去技術等の化学処理について検討がなされている。しかし、これまで十分な成果が得られず、本廃水処理技術の成否を左右する一つの要因になっている。

一方、本廃水中のCOD成分の一つであるジチオン酸の除去については現在、イオン交換法により吸着除去されているが、処理コストの点で問題がある。

4. 本論文の研究目的とその内容

排煙脱硝脱硫廃水の水質とそれに含まれる各成分の規制動向を考え、本研究は第1目標として全窒素とリンの除去法を確立すること、第2目標としてCOD成分を含む各成分の除去法を確立することを目的として、理論ならびに実験的な研究を行い、新しい処理システムを開発した。

本論文の主旨は上記の諸問題の解明であり、次の内容を含むものである。

第1章では、排煙脱硝脱硫廃水に含まれる窒素含有成分のうち、NS-Nの除去を目的とした。本廃水のNS-Nの成分組成を検討して、80~100%存在する化学的に安定なイミド型NS-Nを加水分解によりアミド型NS-Nとした後、亜硝酸との酸化反応により N_2 ガスとして除去する方法を見出した。

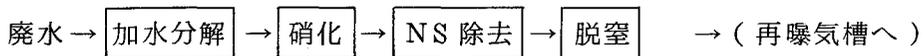
この反応の条件を検討し、一般のCOD除去法として知られる塩素処理、オゾン酸化、イオン交換法によるNS-Nの除去と比較して、除去率のみならず運転コストの点からも優れていることがわかった。

第2章では、本廃水中の窒素含有成分のうちNS-N以外の NH_4^+-N 、 NO_3^-N を対象に、硝化・脱窒反応の速度論的解析を試み、必要となる設計方程式を誘導し、この方程式を用いて、硝化・脱窒各槽の容量、各反応に要する薬品所要量を決定した。また、本廃水には硝化菌にとって必須栄養源である無機炭素が存在しないので、硝化・脱窒反応における NH_4^+-N 、 NO_3^-N 、 NO_2^-N の除去と無機炭素の消費、生成の関係を把握することによって、硝化脱窒循環プロセスにおける処理水質、処理負荷量および無機炭素添加量等を考慮した最適循環比が決定できた。

第3章では、リンの除去を目的に、供試廃水として湿式脱硫廃水（炭酸水素イオンを含まない）、生物学的硝化・脱窒処理水（炭酸水素イオンを含む）を、

凝集剤として硫酸アルミニウム，塩化第2鉄を使用し，リン除去率に及ぼす廃水中の炭酸水素イオン濃度と凝集剤濃度および処理pHの関係について検討し，対象とする廃水中の無機炭素濃度を考慮した凝集条件について考察した。

第4章では，上述した窒素含有成分の室内試験により，NS-N除去のための酸化分解反応には亜硝酸が必要であること，生物学的硝化反応では亜硝酸が生成されることから，この亜硝酸の消費および生成に着目し，次の窒素除去システムを考案した。



このシステムにリン除去装置を付設したパイロットプラントにより，本廃水の窒素および未消費のリン除去の検討を行なった。加水分解速度係数および硝化・脱窒反応速度式にもとづき設計した加水分解反応装置や硝化・脱窒槽において，室内試験と同様のNS-N， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 除去が達成でき，また，硝化・脱窒各反応に要する各種薬品量についても室内試験で得た設計方程式より算出できた。さらにパイロットテストにより，硝化反応における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去速度は，通気ガス線速度に依存することがわかった。

第5章では，上述した窒素除去システムの運転条件では，COD成分の一つであるジチオン酸が分解されなかったが，このシステムでジチオン酸が分解されれば最も合理的な処理法となると考えられ，まず，合成廃水を用い，ジチオン酸の生物分解の可能性を検討した結果，中性領域においてチオ硫酸を加えるとジチオン酸はイオウ酸化菌によって分解されることがわかり，硝化槽において硝化菌とイオウ酸化菌の共生による $\text{NH}_4^+\text{-N}$ とジチオン酸の同時酸化が可能となった。その結果，窒素除去システムにジチオン酸除去能を付加した窒素およびCOD同時除去システムにより，目標とした全窒素 3 mg/l 以下， COD_{Mn} 5 mg/l 以下，リン 0.1 mg/l 以下の処理水を得ることができた。

第6章では，これら一連の研究成果により，実用機へのスケールアップが可能となり，本廃水中の窒素およびCOD同時除去のための基本設計を行なった。

文 献

- (1) プロジェクトニュース社編：「一般炭プロジェクト&利用技術（1979年度版）」，(株)プロジェクトニュース法，東京（1979）。
- (2) 宮坂：公害と対策，16 (1)，54（1980）。
- (3) 日刊工業新聞：昭和55年4月22日付記事
- (4) 大森：石炭焚きボイラ用排煙脱硫装置，産業機械，12，71（1979）
- (5) 能祖：火力・原子力発電，30，(4)，38（1974）。
- (6) 笠岡：化学工学，40，212（1976）。
- (7) 稲葉：燃料協会誌，52，849（1973）。
- (8) 斉藤：ケミカル・エンジニアリング，21 131（1976）。
- (9) 大阪科学技術センター脱硝開発委員会編：「窒素酸化物による汚染実態と防止技術の現状」（昭和49年5月）。
- (10) 安藤：化学工学，42，684（1977）。
- (11) 田中：ケミカルエンジニアリング，17，481（1972）。
- (12) 吉村：ケミカルエンジニアリング，17，485（1972）。
- (13) 別冊化学工業 第15巻 2号，「排煙脱硫技術」，化学工業社，東京（1971）。
- (14) 田中，横山，小泉，石原：電中研報告 278019，（1978）。
- (15) 横山，田中，小泉：電中研報告 275017，（1976）。
- (16) 小泉，乗京，田中：電中研報告 277041，（1978）。
- (17) 栗田工業：特開昭51-109152。
- (18) 荏原インフィルコ：特開昭51-132181。
- (19) 市川，清水：環境創造，(7)，58（1975）。
- (20) 洞沢：環境創造，(7)，28（1975）。
- (21) 日本環境衛生センター編 「廃棄物処理施設技術管理者資格認定講習テキスト下」（第3版），協立印刷社，川崎（1979）。
- (22) 市川：醸酵工学，56，606（1978）。

第1章 含硫窒素(NS)化合物の窒素除去の実験室的検討

第1節 緒言

ボイラー排ガス中のイオウ酸化物(SO_x)の除去法として、これまで亜硫酸ナトリウム液または石灰スラリーを用いる湿式脱硫法が実用化されている¹⁾。この湿式脱硫法では、 NO_x の一部として少量含まれる NO_2 も SO_2 と共に吸収液に吸収され、この吸収された NO_2 は液中で NO_2^- イオンとなり、これが SO_2 の吸収で生成される酸性亜硫酸イオンと反応してNS化合物を生成する^{2),3)}。

この廃水中に含まれるNS化合物は、山田ら⁴⁾によれば、アミド型NS化合物であるとされ、この化合物はpH 3以下の条件で亜硝酸との酸化反応により除去されると報告されている。一方、厚川ら⁵⁾は、NS化合物としてヒドロキシルアミンジスルホン酸塩とイミドジスルホン酸塩の生成を確認し、この吸収液を100～130℃に加熱することにより、前者は N_2 と NH_3 に、後者は NH_3 にそれぞれ95%以上分解され、この NH_3 をストリッピングすることで、これらNS化合物を除去できたとしている。この処理条件は苛酷なものであり、加熱コストの点で問題がある。

本研究でとりあげた排煙脱硝脱硫廃水中に含まれるNS-Nの成分組成について分析した結果、本廃水中に含まれるNS化合物の大部分はイミド型であることがわかった。したがって、アミド型NS化合物が分解されやすいことに注目し、本報告では、廃水中に含有するイミドジスルホン酸を加水分解することによって、アミドモノスルホン酸塩とし、これと亜硝酸を反応させ N_2 ガスに変換するプロセスについて、その反応速度におよぼすpHおよび温度の影響について検討した。また、一般のCOD除去法として知られる塩素処理、オゾン酸化、イオン交換法についても検討し、本廃水中のNS-N除去法として、著者が検討した加水分解法との比較検討を行なった。

第2節 NS化合物の成分組成の検討

亜硝酸イオン(NO_2^-)と酸性亜硫酸イオン(HSO_3^-)の反応により生成されるNS化合物はアミン化合物で、図1-1に示したようにヒドロキシルアミン系(ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミンモノスルホン酸、ヒドロキシルアミンジスルホン

酸)とスルファミン系(アミドモノスルホン酸, イミドジスルホン酸, ニトリドスルホン酸)に大別される⁶⁾。これらNS化合物の成分組成を, 硫酸第二鉄の変法(ヒドロキシルアミンの定量法)および加水分解法を利用した分別定量によって検討した。

第1項 実験材料と方法

○ 供試廃水: T石炭火力発電所湿式脱硫装置から排出されている湿式脱硫廃水を用いた。この廃水の水質の一例を緒論に示した。

○ 硫酸第二鉄の変法によるヒドロキシルアミン系の定量法: ヒドロキシルアミン定量法としては, 硫酸第二鉄法⁷⁾, ヨード法⁸⁾などがあるが, 供試廃水中にはヨード消費物質と考えられる窒素を含まないイオウ化合物が含まれているので, ヨード法は, 供試廃水中のヒドロキシルアミン定量法としては適さないと判断し, 硫酸第二鉄法により検討した。この分析法は, 硫酸第二鉄溶液を加えた後, 硫酸で2.4Nの水素イオン濃度にし, 5分間はげしく沸騰させることで, KMnO_4 により滴定し, 定量するものである。加水分解反応は, 一般に $[\text{H}^+]$ 濃度や温度により促進されるので, 硫酸第二鉄法に従うと, 供試廃水に含まれるヒドロキシルアミンジスルホン酸, ヒドロキシルアミンモノスルホン酸はヒドロキシルアミンになると考えられる。また, 供試廃水中には還元剤が含まれるので, KMnO_4 による滴定法は, 供試廃水中のヒドロキシルアミンの定量には適さない。これより, 低濃度の $[\text{H}^+]$ を用いた室温にて Fe^{2+} をO-フェナントロリンで発色させることで, ヒドロキシルアミンを定量する改良法を検討した。まず, 30 mlの供試廃水を50 ml比色管にとり, これに硫酸第二鉄溶液5 ml, 2NHCl 2 ml, O-フェナントロリン溶液2.5 mlおよび酢酸アンモニウム溶液5 mlを順次加え, 蒸留水で50 mlにメスアップする。この溶液をよく振りまぜ, 20分間放置した後, 波長510 nmの吸光度を測定してヒドロキシルアミンを定量した。

また, ヒドロキシルアミン系のNS-Nの全量の定量は, 100 mlの供試廃水に10 mlの濃塩酸を加え, 100°C, 2時間加水分解した後, 上述した改良法によりヒドロキシルアミンとして測定した。

○ 加水分解反応を利用したNS-Nの分別定量法: ニトリドスルホン酸塩の加水分解速度は非常に速いといわれているので, 供試廃水中には存在しないものとした。また, 供試廃水中のヒドロキシルアミン以外のNS-Nは下水試験法(還元剤)により測定できる。さらに, これらNS-Nのうちアミドモノスル

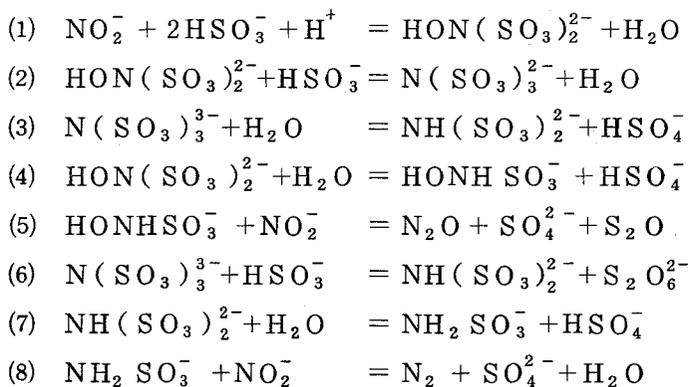
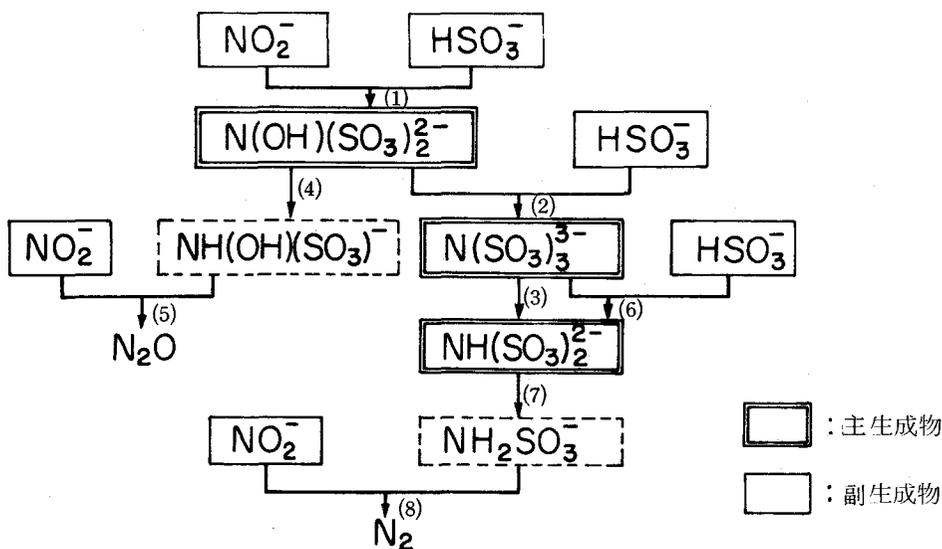


図 1-1 NS 化合物の生成反応と模式図⁶⁾

ホン酸性窒素とヒドロキシルアミンモノスルホン酸性窒素は、亜硝酸と反応し、それぞれ N_2 および N_2O になるので、⁶⁾ pH 3、室温で亜硝酸と反応させた後、還元法で測定するとイミドジスルホン酸性窒素とヒドロキシルアミンジスルホン酸性窒素の含量を定量できる。このイミドジスルホン酸塩とヒドロキシルアミンジスルホン酸塩の 50°C における加水分解速度係数は、後者の方が前者に比較し、約 16 倍と大きいので、イミドジスルホン酸塩がほとんど加水分解されない 50°C 、pH 2.0 の条件で 20 分間加水分解し、ついで亜硝酸と反応させた後、還元法で測定することによってイミドジスルホン酸性窒素を定量した。

第2項 実験成績および考察

前項の分析法に従い、ヒドロキシルアミン系NS化合物を定量し、ついで、加水分解反応を利用した分別定量によりNS化合物の成分組成を調べた。

○ ヒドロキシルアミン系NS化合物の検量線と廃水中含量： 図1-2に示したように、硫酸第二鉄変法によるヒドロキシルアミンの検量線は、ヒドロキシルアミンの濃度と吸光度はよく相関したのでこの変法に従い、供試廃水中のヒドロキシルアミンを測定したところ、 0.23 mg/l のヒドロキシルアミン性窒素の値を得た。また、加水分解によりヒドロキシルアミン系窒素化合物をヒドロキシルアミンとした後、硫酸第二鉄変法により測定したところ、ヒドロキシルアミンモノスルホン酸性窒素の含量値は 6.3 mg/l であった。

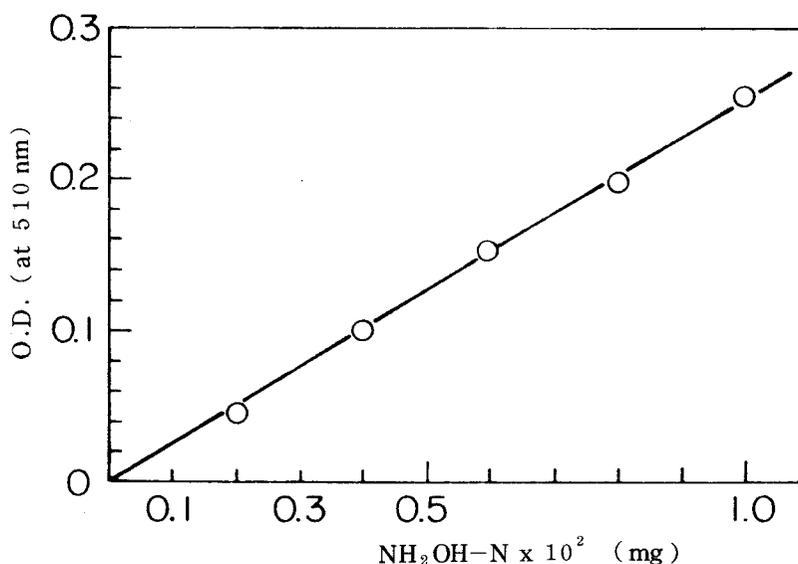


図1-2 硫酸第二鉄変法によるヒドロキシルアミンの検量線

○ 廃水中のNS化合物の成分組成： 前項の分析法に従って、廃水中のNS-N化合物の成分組成をしらべ表1-1の成績を得た。表に示したようにアミドモノスルホン酸性窒素，イミドジスルホン酸性窒素，ヒドロキシルアミンモノスルホン酸性窒素，ヒドロキシルアミンジスルホン酸性窒素の含量値は 58.1 mg/l であった。次いで、亜硝酸と反応させ、ヒドロキシルアミンモノスルホン酸，アミドモノスルホン酸を除去した後，還元法により測定したところ，ヒドロキシルアミンジスルホン酸性窒素とイミドジスルホン酸性窒素の含量値は 58.1 mg/l となった。また， 50°C ，pH 2の条件下で加水分解することで，ヒドロ

表 1-1 廃水中 NS-N 化合物の分析成績

分 析	測定 NS 化合物	測定成績*	
前 処 理	標準した分析法	(mg/l)	
	下水試験法 (還元法)	$\text{NH}_2\text{SO}_3^- - \text{N}$, $\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} - \text{N}$, $\text{NH}(\text{OH})\text{SO}_3^- - \text{N}$, $\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2^{2-} - \text{N}$	58.5
pH 2, 室温で 亜硝酸と反応	〃	$\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} - \text{N}$, $\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2^{2-} - \text{N}$	58.1
50°C, pH 2 で 20 分間 加水分解後, 亜硝酸と反応	〃	$\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-} - \text{N}$	52.1
	硫酸第 2 鉄法 (変法)	$\text{NH}_2\text{OH} - \text{N}$	0.23
塩酸酸性後, 100°C で 2 時間加水分解	〃	$\text{NH}_2\text{OH} - \text{N}$, $\text{NH}(\text{OH})\text{SO}_3^- - \text{N}$, $\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2^{2-} - \text{N}$	6.53

* 表中の前処理, 標準した分析法により測定した NS-N の含量値

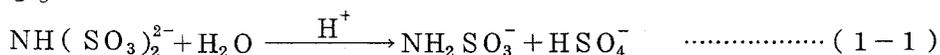
キシルアミンジスルホン酸塩をヒドロキシルモノスルホン酸塩として亜硝酸と反応させ除去した後, 還元法で測定したところ, イミドジスルホン酸性窒素として 52.1 mg/l の値を得た。

表示したように廃水中のヒドロキシルアミン性窒素は 0.23 mg/l, ヒドロキシルアミンモノスルホン酸性窒素は 0.3 mg/l, ヒドロキシルアミンジスルホン酸性窒素は 6.0 mg/l, アミドモノスルホン酸性窒素は 0.1 mg/l, およびイミドジスルホン酸性窒素は 52.1 mg/l の値となった。以上のように供試廃水中に含まれる NS 化合物の窒素形態は, 大部分がイミドジスルホン酸塩であることがわかった。

第 3 節 加水分解法による NS-N 除去の検討

前節で明らかにしたように供試廃水中の NS 化合物の約 100% がイミドジスルホン酸塩とヒドロキシルアミンジスルホン酸塩で, このうちの約 90% がイミドジスルホン酸塩であるので, 廃水中の NS 化合物をイミドジスルホン酸塩

で代表させると、次の反応式により、加水分解され、アミドモノスルホン酸塩となる。⁹⁾



次に、このアミドモノスルホン酸塩は、次式に示したように、亜硝酸と反応し⁶⁾ N_2 となって、本廃水中の NS-N は除去されると考えられる。



そこで(1-1)式のイミド型 NS 化合物をアミド型 NS 化合物に変換する加水分解反応の速度ならびに(1-2)式の亜硝酸との反応によるアミド型 NS 化合物分解速度に及ぼす pH 及び温度の影響について検討した。

第1項 実験材料及び方法

1. 試料

供試廃水として、前節と同一の湿式脱硫廃水を用いた。

2. NS-N 除去試験の方法

○ 加水分解反応に及ぼす pH の影響： 湿式脱硫装置から排出される廃水の pH は約 7 であるので、酸剤の節減を目的に pH 3, 4 および 5 について検討した。供試廃水中の SO_4^{2-} を Ba^{2+} により BaSO_4 として除去した後、この廃水 300 ml を各 pH に調節し、温度 80℃ において 2 時間処理した後、処理液中の SO_4^{2-} を測定し、NS-N の除去に及ぼす pH の影響を調べた。

○ 加水分解反応に及ぼす温度の影響： pH 3 に調節した 1,000 ml 供試廃水に 300 mg の NaNO_2 を加えてアミド型 NS-N を除去した後、60℃ および 80℃ の条件で、pH を 3 に自動制御して、加水分解を行なった。反応液を経時的にサンプリングし、直ちに pH を中性にするとともに冷却後、NS-N を定量し、その反応の経時変化をしらべた。

○ アミド型 NS-N の分解反応に及ぼす pH の影響： 供試廃水を温度 80℃、pH 3 の条件下で、1 時間加水分解してから pH をそれぞれ 3, 4 および 5 に調節した後、この廃水に 80 mg/ℓ の NO_2^- -N を加え、室温で 20 分間反応させ直ちに中和し、その後 NS-N を測定した。

○ アミド型 NS-N 分解反応に及ぼす亜硝酸添加量の影響： 温度 80℃、pH 3 の条件下で、2 時間加水分解した反応液を用い、pH 3、室温で、 NO_2^- -N として 0~160 mg/ℓ になるように亜硝酸を加え、20 分間反応後、直ちに中和し、その後 NO_2^- -N と NS-N を測定し、亜硝酸添加量を検討した。

3. 分析方法

NS-Nは下水試験法(還元法), COD_{Mn}はスルファミン酸ナトリウムを加え, 残留亜硝酸を除去した後 JISKO102, NO₂⁻-Nはテクニコン社製オートアナライザー II型を用い, N-(1-ナフチル)エチレンジアミン・スルファニル酸法で自動分析した。

第2項 実験結果および考察

1. 加水分解反応に及ぼす pHの影響

pHの影響については, (1-1)式に示した加水分解反応により硫酸イオンが生成されるので, この硫酸イオンの生成量により検討した。結果は, 反応 pHが3, 4, 5と高くなるにつれ, 生成された SO₄²⁻は360 mg/l, 260 mg/l, 140 mg/lと低くなり, 加水分解速度が低下するものと考えられた。なお pHの影響の検討に使用した供試廃水中のNS-Nは約36 mg/lで, この値と(1-1)式を用いて生成硫酸イオンを算出すると約250 mg/lとなるが, 実際の測定値はpH3において360 mg/lとなった。このことにより供試廃水中には窒素を含まないイオウ化合物の存在が考えられた。以上のことから, 以後の加水分解実験には, pHを3以下とした。

2. 加水分解速度に及ぼす温度の影響

NS化合物の加水分解反応速度は, 各NS化合物の濃度と水素イオンの濃度のそれぞれ一次に比例するといわれている。^{9),10),11)} 供試廃水に含まれるNS化合物の大部分はイミドジスルホン酸塩であったので, 湿式脱硫廃水中のNS-Nの加水分解反応は(1-1)式で代表させることができた。

今, ここで, イミドジスルホン酸イオン { NH(SO₃)₂⁻ } 濃度を S_N mol/l, H⁺濃度を S_H mol/l, 加水分解速度係数を k_i とすると, 加水分解速度は次式で表わされる。

$$\frac{dS_N}{dt} = k_i \cdot S_N \cdot S_H \quad \dots\dots\dots(1-3)$$

上式で, NH(SO₃)₂⁻の初濃度を S_{NO}, t時間後の濃度を S_N, また, H⁺濃度は時間に対し一定となるようにして積分すると次式を得る。

$$\frac{1}{S_H} \ln \frac{S_{NO}}{S_N} = k_i \cdot t \quad \dots\dots\dots(1-4)$$

上式より加水分解速度係数 k_i を求めるために, pHを3に制御し, 60℃ および 80℃ の条件で加水分解し, 各温度におけるNS-Nの経時変化をしらべた。

60°Cおよび80°Cの処理における時間 t に対する $\frac{1}{S_H} \ln \frac{S_{NO}}{S_N}$ をそれぞれプロットすると図1-3, 図1-4の直線を得た。この直線の傾きから, 60°Cおよび80°Cの加水分解速度係数を求めるとそれぞれ k_i 60°C = 0.055 $\ell/\text{mol} \cdot \text{sec}$, k_i 80°C = 0.22 $\ell/\text{mol} \cdot \text{sec}$ の値となった。

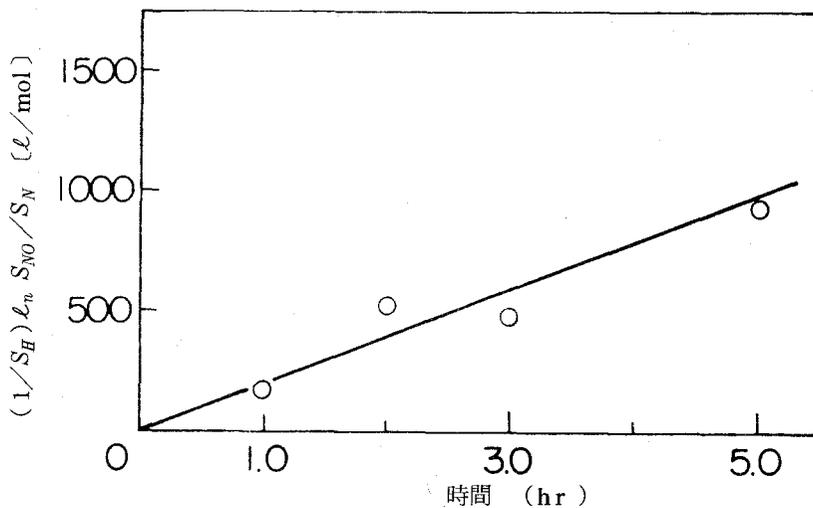


図1-3 加水分解速度係数の算出

$S_{NO}, NS-N 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/\ell$; $S_H, (H^+) 10^{-3} \text{ mol}/\ell$.
 反応温度 60°C

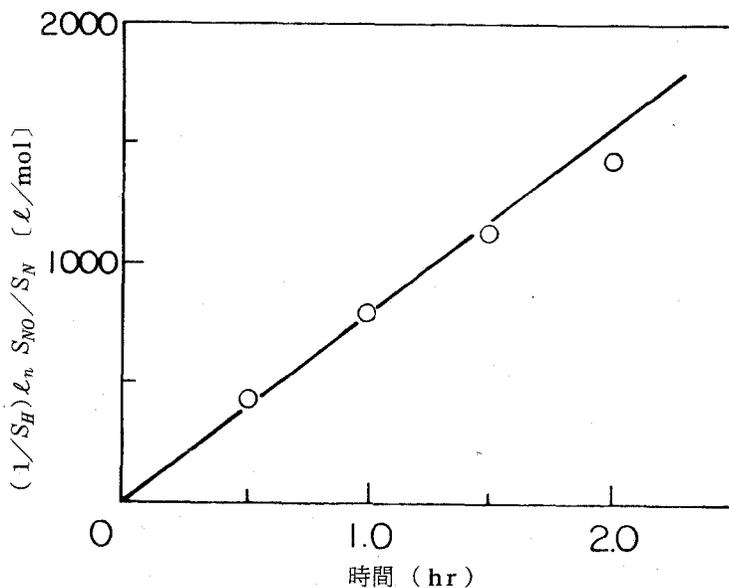


図1-4 加水分解速度係数の算出

$S_{NO}, NS-N 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/\ell$; $S_H, (H^+) 10^{-3} \text{ mol}/\ell$.
 反応温度 80°C

Doyle らは、45°Cにおけるイミドジスルホン酸の加水分解係数は 0.0177 $\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$ としているが、この速度係数の値も含めて Arrhenius plot をとると、図 1-5 となる。いま、気体定数 (1.987 cal/mol \cdot °K) を R , 絶対温度を T とすると、加水分解速度係数 k_i は、図から、次式で表わされる。

$$\ln k_i = -\frac{15.86 \times 10^3}{RT} + 21.03 \quad \dots\dots\dots (1-5)$$

上式を用いると湿式脱硫装置からの排出温度に応じた加水分解速度係数 k_i が算出できるので、本廃水中の NS-N 濃度をも考慮した加水分解槽の設計に応用できる。

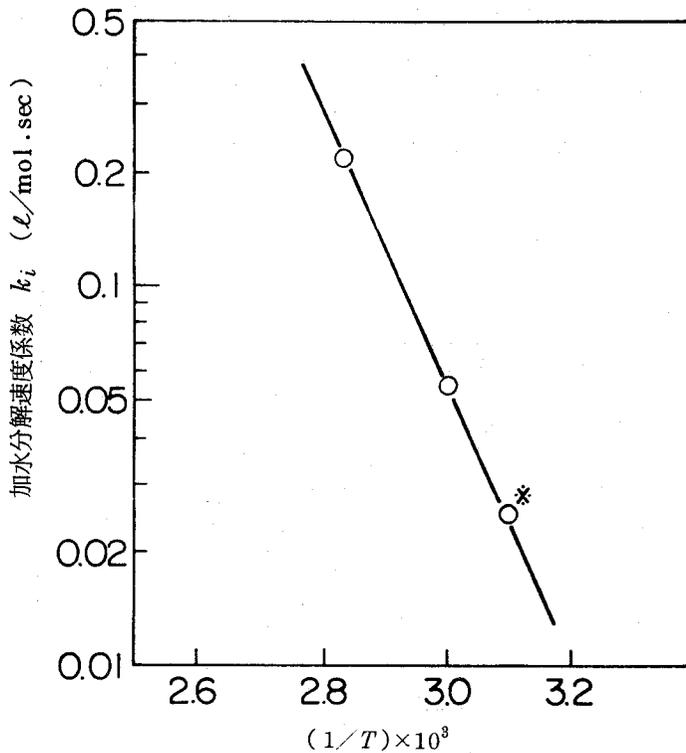


図 1-5 NS-Nの加水分解速度に関する Arrhenius プロット

○*, Doyle, Davidson による実験値

3. アミド型 NS-N 分解反応に及ぼす pH の影響

加水分解後の廃水の NS-N は 35.6 mg/ℓ で、pH 3, 4 および 5 で亜硝酸と反応させると、NS-N はそれぞれ 7.1 mg/ℓ, 16.4 mg/ℓ, 33.8 mg/ℓ となった。pH 5 ではアミド型 NS-N の分解反応はほとんど起らず、また、pH 3 では 7.1 mg/ℓ の NS-N が残存するが、これは加水分解時間が不十分であったため従って、以後のアミド型 NS-N の分解実験の pH は 3 以下とした。

4. アミド型 NS-N の分解反応に及ぼす亜硝酸添加量の影響

加水分解処理した廃水に pH 3, 常温下で亜硝酸量を 0~160 mg/ℓ に変化させて加え、20 分間反応させ、表 1-2 の結果を得た。表示したように、35.6 mg/ℓ の NS-N を除去するためには、NO₂⁻-N として 40 mg/ℓ では不十分であるが、80 mg/ℓ では十分量であることがわかった。この結果にもとづき、NS-N を除去するための亜硝酸所要量を求めた。表示したように 1 mg の NS-N を除去するのに要する NO₂⁻-N 量は亜硝酸添加量の増加とともに 1.3 から 1.6 mg と変化した。この亜硝酸消費量の増加は、亜硝酸の一酸化窒素への分解によるものと推察された。亜硝酸とイミドジスルホン酸の反応は等モル反応であるので、亜硝酸添加量はモル比で NS 化合物の 1.5 倍加えれば十分であることがわかった。

表 1-2 アミド型 NS-N の分解反応に及ぼす亜硝酸添加量の影響

NO ₂ -N 添加量 (mg/ℓ)	反応成績 (mg/ℓ)		NS-N 分解に対する 亜硝酸消費量
	残存 NS-N	残存 NO ₂ -N	
0	35.6	—	—
40	5.0	0	1.31
80	0.3	33.0	1.33
120	0.3	68.5	1.46
160	0.3	102.0	1.64

* 亜硝酸消費量は次式より求めた。

$$(\text{NO}_2\text{-N 添加量} - \text{残存 NO}_2\text{-N}) / (35.6 - \text{残存 NS-N})$$

但し、35.6 は初期 NS-N 濃度である。

以上、一連の反応から供試廃水に含まれる NS-N の形態はイミド型 NS-N

であるが、加水分解処理をするとアミド型 NS-N となり、これらアミド型 NS-N は亜硝酸と反応させることで N_2 ガスとして除去されるものと結論した^{12), 13)}。そこで、この処理法が他の石炭火力発電所から排出されている湿式脱硫廃水にも適用できるかを 2 個所の発電所廃水について検討した。加水分解条件は温度 $80^{\circ}C$ 、pH 2、反応時間 2 時間とし処理後、亜硝酸と反応させたところ、湿式脱硫廃水中の 51.0 mg/l および 29.4 mg/l の NS-N はそれぞれ 1.1 mg/l 、 0.9 mg/l に分解除去された。これらの結果は、前述した結論を支持するもので、加水分解法によって廃水中の NS 化合物は多くの場合処理できることがわかった。

さらに、この加水分解処理により表 1-3 に示すように、各火力発電所から排出される湿式脱硫廃水中の COD_{Mn} 値も 50 から 60 % 程度除去されることがわかった。これは緒論で述べた COD 成分でもあるヒドロキシルアミンジスルホン酸塩 (NS 化合物) が分解除去されたことによるものである。

表 1-3 加水分解処理による COD 成分の除去成績

	廃水中の COD_{Mn} 値 (mg/l)		除去率 (%)
	処理前	処理後	
T 火力発電所	39.1	18.6	52.4
K 火力発電所	59.0	25.0	57.6
I 火力発電所	47.0	22.0	53.2

第 4 節 塩素処理、オゾン酸化、イオン交換法による NS-N の除去

湿式脱硫廃水中の NS-N は、加水分解後、亜硝酸による酸化反応により N_2 ガスとして除去できた。この加水分解法の技術的、経済的評価を知るために、塩素処理、オゾン酸化、イオン交換法による NS-N 除去の検討を行なった。

第 1 項 実験材料および方法

1. 試料

供試廃水として第 2 節に述べた湿式脱硫廃水を用いた。

2. NS-N 除去試験の方法

次の方法により NS-N 除去の検討を行なった。

- 塩素処理： 100 ml の供試廃水に、有効塩素として $0 \sim 300 \text{ mg/l}$ に

なるように次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を加えて 20 分間反応させた。その後、残留塩素を亜硫酸ナトリウムと反応させ除去した後、NS-N を測定した。

。 オゾン酸化： オゾン発生機は、日本オゾン株式会社製 0-1-2 型を用い、一次電圧 80V、空気流量 60 l/hr の条件下で、オゾン発生量 8.03 mg/min でオゾン化空気を発生させた。pH を 7 に調節した 500 ml の供試廃水をオゾン接触装置に入れ、オゾン化空気の通気時間を 5 分から 120 分間として、回分式で実験を行なった。処理後、5 分間、空気曝気した後、NS-N を測定した。

。 イオン交換法： 強塩基性陰イオン交換樹脂 (LEWATIT MP-64) 250 ml をカラム (32 φ × 800 H) に充填し、pH を 4 に調節した供試廃水を 0.03 BV/min の容積速度で供給するとともに、フラクションコレクターを用い、処理液を 20 ml ずつ集め、処理液中の NS-N および COD_{Mn} を測定した。

3. 分析法

廃水の各成分は前節の方法に従い分析した。なお、NO₃⁻-N はカドミウムで還元した後、NO₂⁻-N と同じ方法で測定した。

第 2 項 実験成績および考察

1. 塩素処理による NS-N の除去

採水日の異なる A 廃水および B 廃水を用い塩素処理実験を行なったところ、図 1-6 に示すように、A 廃水については有効塩素として 200 mg/l 以上添加

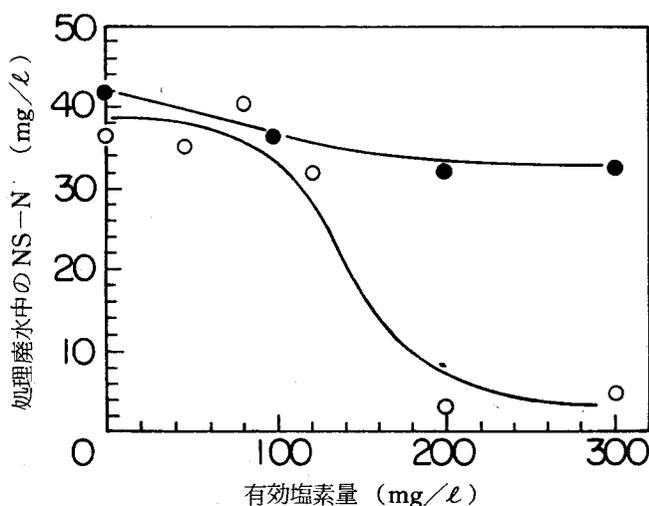


図 1-6 塩素処理による NS-N の除去
処理廃水 ○, A 廃水
●, B 廃水

すると、NS-Nの約90%が除去されたが、B廃水については約20%の除去にとどまった。

そこで、B廃水に有効塩素として200 mg/ℓ 加え処理 pHの影響を検討したが、図1-7に示したように、pH 2.5 から9.0の実験範囲内で、約20%のNS-Nが除去されるにすぎなかった。この相違は、廃水中のNS-Nの形態に起因し、アミド型NS-Nは塩素処理により除去されるが、イミド型NS-Nは除去されないと推察された。

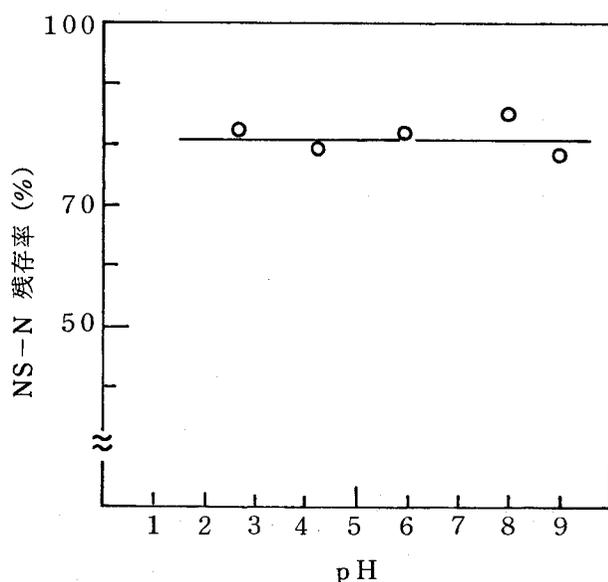


図1-7 塩素処理に及ぼす pHの影響

2. オゾン酸化によるNS-Nの除去

オゾン酸化によるNS-Nおよび NO_3^- -Nの経時変化を図1-8に示した。反応時間とともにNS-Nは一次的に減少するが、逆に NO_3^- -Nは増加した。

NS-Nのオゾンによる酸化反応の機構は明確でないが、まず、NS化合物が酸化分解され、その結果、酸化窒素を生成し、酸化窒素がさらに硝酸にまで酸化されるものと考えられる。しかし、NS-Nの減少量と NO_3^- -Nの増加量は、一対一に対応していないことから、中間物質がガスとして放散されたものと考えられる。この時のオゾン消費量は、未消費のオゾン量から図1-9に示したように、1 mgのNS-Nを除去するのに2.4 mgを要し、また、オゾン利用効率は

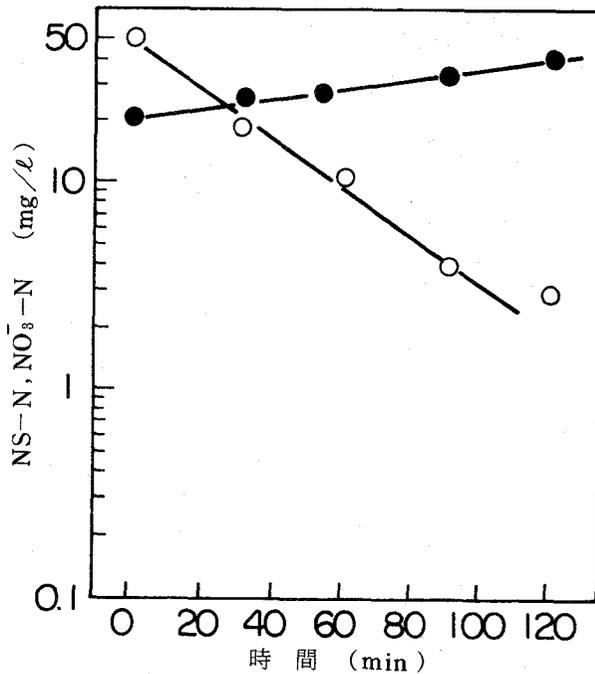


図 1-8 オゾン酸化による NS-N および NO₃⁻-N の経時変化
○, NS-N
●, NO₃⁻-N

次式より約 8% であった。

$$\text{オゾン利用率} = \frac{(50-4) \frac{\text{mg}}{\ell} \times \frac{500}{1000} \times 2.4 \frac{\text{mg O}_3/\text{mg NS-N}}{\text{min}}}{8.03 \frac{\text{mg O}_3/\text{min}}{\text{min}} \times 90 \text{min}} \times 100 = 7.6\%$$

いま、廃水中の NS-N を 50 mg/l、オゾン利用率を 50% とすると、1m³ の廃水あたり約 0.25 kg のオゾンが、また、これより 1 日の廃水量を 500 m³ とすると 1 日あたり 125 kg のオゾン発生機が必要となる。さらに、オゾン酸化により生成した NO₃⁻-N の除去の問題もあり、処理コストが高くつくものと考えられた。

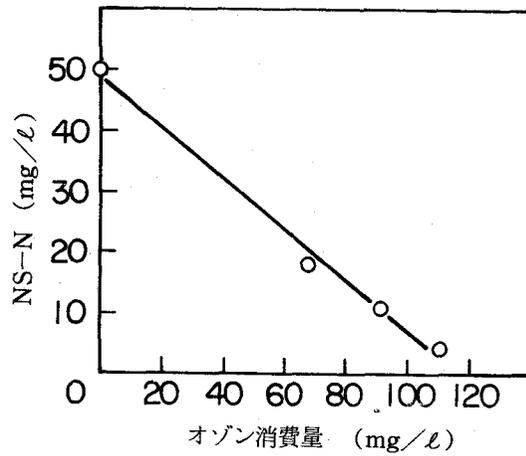


図1-9 NS-N分解のためのオゾン消費量

3. イオン交換法によるNS-Nの除去

湿式脱酸廃水中に含まれているCODはイオン交換により吸着されることより、イオン交換法によるCODとNS-Nの同時除去を目的に、NS-Nの除去を検討した。NS-NおよびCODの破過曲線を図1-10に示したが、CODに比べNS-Nは早く漏出するだけでなく、処理水中のNS-Nの同時除去は難しいといえる。

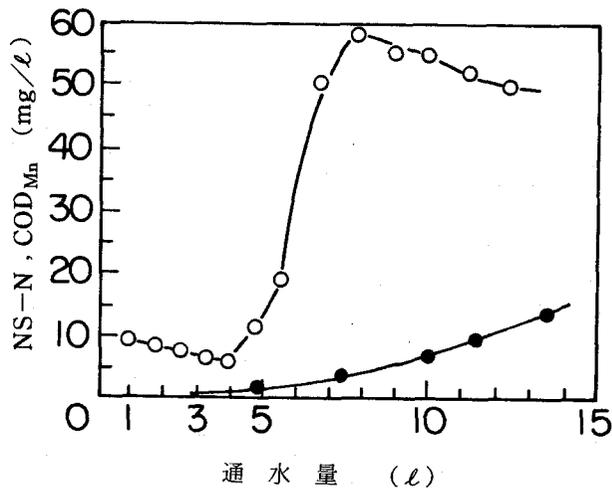


図1-10 イオン交換法におけるNS-NとCOD_{Mn}の破過曲線

供試廃水 pH 4.0 ; カラム充填物容積 250 ml

○, NS-N ; ●, COD_{Mn}

以上のように、塩素処理、オゾン酸化、イオン交換法による廃水中のNS-Nの除去について検討したが、加水分解法に比較して技術的にも経済的にも十分な処理法とはいえなかった。

第5節 要約

石炭焼き火力発電所から排出される湿式脱硫廃水に含まれるNS化合物の大部分はイミドジスルホン酸塩であることを明らかとし、このイミド型NS化合物の分解除去について種々検討し、以下の結果を得た。

- (1) 湿式脱硫廃水中の成分組成を分析した結果、NS化合物の80~100%はイミドジスルホン酸塩とヒドロキシルアミンジスルホン酸塩で、しかも、この大部分はイミドジスルホン酸塩であることがわかった。
- (2) イミド型NS化合物をアミド型NS化合物に変換する加水分解反応において、反応に及ぼすpHおよび温度の影響を検討した結果、pH 3以下、温度は80℃以上の条件下で2時間以上加水分解すればよいことがわかった。
- (3) アミド型NS-Nの酸化反応は、室温、pH 3の条件下で、1mgのNS-Nあたり1.5mgの NO_2^- -Nを加え、20分間反応させることでこれら窒素化合物は N_2 ガスとして除去された。
- (4) 加水分解法により湿式脱硫廃水中の COD_{Mn} 値も50~100%除去された。これは、COD成分の一つであるヒドロキシルアミン系化合物の分解によるものである。
- (5) NS-N除去法として塩素処理法、オゾン酸化法、イオン交換法についても検討したが、これらの中で加水分解法が最も優れていることが明らかになった。

使用記号

k_i	: 加水分解速度係数	[$\ell/\text{mol} \cdot \text{sec}$]
R	: 気体定数	[$\text{cal}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$]
S_H	: H^+ イオン濃度	[mol/ℓ]
S_N	: イミドジスルホン酸イオンの濃度	[mol/ℓ]
S_{NO}	: イミドジスルホン酸イオンの初濃度	[mol/ℓ]
T	: 絶対温度	[$^\circ\text{K}$]
t	: 時間	[sec]

文 献

- (1) 安藤：化学工学，42， 684 (1977)。
- (2) 田中：ケミカルエンジニアリング，(9)， 26 (1977)。
- (3) 横山，田中，小泉：電中研報告278025 (1979)。
- (4) 山田，渡辺，内山：石川島播磨技報，17， (2)， 119 (1977)。
- (5) 厚川，篠田，貞方，上村，生田：三菱重工業技報，13，(2)， 46
(1976)。
- (6) 田中，横山，小泉，石原：電中研報告275017， (1976)。
- (7) W. C. Bray：J.A.C.S.，41， 1363 (1919)。
- (8) See L, F.：Z. Amorg. Allgem. Chem. 284. 101 (1956)。
- (9) Doyle, G. J., Davidson, N.：J.A.C.S.，71， 3491 (1949)。
- (10) Candlin, J. P., Wilkins, R.G.,：J.A.C.S.，87， 1490 (1965)。
- (11) Maron, S.H., Berens, A.R.：J.A.C.S.，87， 1490 (1965)。
- (12) 日立造船：特開昭 55-41850。
- (13) 日立造船：特開昭 55-41851。

第2章 生物学的硝化・脱窒処理の実験室的検討

第1節 緒 言

前章に述べたように、排煙脱硝脱硫廃水には、イミドジスルホン酸塩で代表されるNS-N以外に NH_4^+-N 、 NO_3^--N が含まれる。^{1)~4)}近時、排煙脱硝技術としてアンモニアを用いる接触還元法が実用化されようとしている。排煙脱硝脱硫廃水中に NH_4^+-N および NO_3^--N が含まれる原因は、湿式脱硫装置が脱硝装置の後に設置されるので、未反応のアンモニアと NO_2 が残存して吸収液に容易に吸収されることによる。⁴⁾

現在、窒素の排出規準はないが、窒素はリンとともに富栄養化の原因物質で、⁵⁾産業廃水からの削減が望まれている。

窒素を除去する方法には、非選択的除去、選択的除去および藻類増殖による除去の3つに大別される。⁶⁾非選択除去法には逆浸透⁷⁾および電気透析⁸⁾があるが、窒素除去プロセスとしては他と比較してコスト高となり、いまのところは実用の対象にならない。藻類増殖法⁹⁾は酸化池やラグーンなどで窒素を緑藻などに資化させる方法で、維持費は安いですが、窒素除去率が低いことや広大な敷地面積が必要となることから好ましい方法とはいえない。選択的除去法については、これまでに生物学的、あるいは物理化学的な窒素除去法がいくつか報告されている。

アンモニア・ストリッピング法は、古くから製鉄用廃安水中のアンモニア除去法として採用されてきた。¹⁰⁾原理は極めて簡単で適切な条件で応用した場合、これはアンモニア除去に対し信頼性のある方法といえるが、大気汚染の問題、低温での効率低下およびスケールによるトラブル¹¹⁾といった欠点があげられる。

不連続塩素処理法は、 N_2 ガスまで分解でき95%から99%の高い除去率が得られるが、硝酸やトリクロラミンの生成および多量の塩素を必要とする欠点があるとされている。¹²⁾

イオン交換法は、効率は高いが、前処理の必要性および再生廃液の処理などから、コストが高くつく等の欠点があげられている。¹³⁾

生物学的硝化・脱窒法は、プロセスに信頼性と安定性があり、 N_2 ガスまで分解でき、処理効率も高いが、運転操作の困難性や広い敷地面積を要すること、汚泥処理の必要性といった欠点も有していると報告されており、¹⁴⁾これらの窒素

除去プロセスは、それぞれ一長一短を有していると考えられる。

表-2に示したように排煙脱硝脱硫廃水には高濃度の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ が含まれることから、同時に N_2 ガスまで分解できる生物学的硝化・脱窒法が本廃水の処理方法として最も適していると考えられる。

生物学的硝化反応は、図2-1に示すように、*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*などの微生物によりアンモニアを亜硝酸、硝酸に酸化し、その時発生する酸化エネルギーを高分子エネルギー化合物であるATPに変換し、ついでこのATPを利用して無機の炭素源である HCO_3^- および菌体構成に必要な低分子成分を菌体内に資化し、高分子物質を形成し、その結果、細胞を生成する一連の反応である。

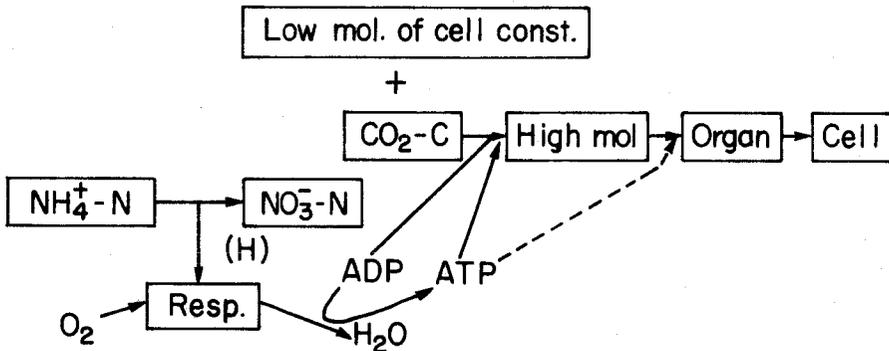


図2-1 生物学的硝化反応

生物学的脱窒反応は、図2-2に示すように $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の N_2 ガスへの変換である。嫌気条件下で亜硝酸、硝酸が存在する場合、エネルギー源として、例えばメタノールが与えられると*Micrococcus*, *Pseudomonas*などの微生物

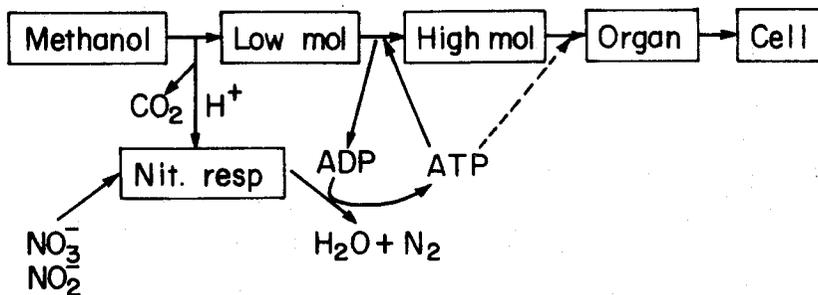


図2-2 生物学的脱窒反応

物で代表される脱窒菌は、いわゆる硝酸呼吸¹⁵⁾によりメタノールを酸化し、その時発生するエネルギーを用い、同様に細胞を合成する一連の反応である。

これら生物学的硝化・脱窒法は、自然の窒素循環サイクルを応用したものであるが、前述したように、運転操作の困難性、広い敷地面積を要すること、汚泥処理の必要性といった問題がある。したがって、これらの問題点を軽減化するという観点から採用する装置型式について以下に考察した。

生物学的硝化・脱窒法は、装置の型式からタンク方式¹⁶⁾、流動床方式¹⁷⁾などの浮遊生物床方式および回転円板¹⁸⁾、散水汙床¹⁹⁾、浸水汙床²⁰⁾などの固定生物床方式に大別されるが、媒体に付着させる流動床方式は、固定生物床方式の特徴も兼ねていると考えられる。

排煙脱硝脱硫廃水に含まれる $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は約 $330\text{ mg}/\ell$ といわれる。このような高濃度の場合には、反応槽内の生物濃度を高めて硝化・脱窒反応の容積負荷を高負荷量で行い、装置の小型化をはかるとともに、維持管理の容易さと発生活泥量の減少化等についても考慮しなければならない。タンク方式による浮遊生物法で行う限り汚泥濃度に限度があるのみでなく維持管理も厄介になるであろう。また、エコロトロール社により開発された流動床方式は²¹⁾、高負荷生物反応槽といわれ、固定床法からさらに高効率化をめざした方法であるが、ふじ²²⁾によると、媒体の粒子径、流動条件、媒体からの余剰汚泥の分離といった基本的特許²³⁾²⁴⁾により、当方法の日本における開発には多くの制限が生じているといわれている。以上より、維持管理も容易で、汚泥濃度も高く維持でき、高容積負荷量の期待も持てる浸水汙床方式を採用して、廃水からの窒素除去の検討を試みた。

生物を利用して行う化学変化は生物活性に依存するため、利用する生物特有の条件を維持する必要がある。すなわち、pH、温度、生物阻害物質の混在、基質濃度、酸素などが条件としてあげられるが、本研究では実用化する場合に操作可能な因子である溶存酸素濃度については $5\text{ mg}/\ell$ 以上、pHについては7.7の値に設定した。DO濃度の設定については、マサチューセッツ州マルボローでのパイロットプラント実験²⁵⁾にもとづき、pH値については、硝化菌の至適pHは8.0～8.4とされているが、排煙脱硝脱硫廃水中の Ca^{2+} の充填材表面積への析出の防止及びアルカリ剤の節減を目的に設定した。温度については、浮遊生物床方式におけるDowningら²⁶⁾の研究があり、*Nitrosomonas*の $10\text{ }^\circ\text{C}$ の生育温度差による比増殖速度の比 Q_{10} は、2.6と報告されているので、硝化

菌は温度の影響を強く受けるといえる。また、遠矢²⁷⁾は、硝化菌は35℃に最適を有し、35℃よりも水温が低下しても、上昇しても増殖速度は低下するとしている。一方、HaungとHopson¹²⁾は硝化菌について、MurphyとSuton²⁸⁾は脱窒菌について温度の影響を検討し、固定生物床方式の方が、低温による影響が少ないとしている。同様の現象は、仲田²⁹⁾も認めていることから、固定生物床方式の方が温度による影響が一般的に小さいといえるであろう。さらに、排煙脱硝脱硫廃水の設定温度は20~35℃であることから、浸水汙床方式では温度の影響を考慮する必要がないと考えられた。Tomlinson³⁰⁾により硝化菌の生育に及ぼす阻害物質について詳細に検討されているが、本廃水への生物阻害物質の混在については、現時点で排出されていない本廃水を含めて、湿式脱硫廃水を対象とした研究例もなく、洗煙廃水といった観点からは、廃安水に生物学的硝化・脱窒法を適用した2~3の研究例があるが、³¹⁾ 廃水性状が異なるものと考えられ明確でなく、そのため検討を要した。また、本廃水には無機炭素が存在しないため、硝化反応に応じた無機炭素を添加しなければならず、したがって、硝化・脱窒各反応における無機炭素と NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、 NO_2^--N の相互関係を調べることは極めて重要と考えられた。さらに、各反応におけるアルカリ度の消費、生成の関係を調べることも硝化反応速度を低下させないために重要であった。また、本廃水には微生物の微量栄養塩であるリン、鉄等も存在せず、特にリンについては二次公害の恐れもあるので、必要最少限の添加量を決定しなければならない。

ここでは、浸水汙床方式による生物学的硝化・脱窒反応に関する設計資料を得ることを目的として、各単位反応の速度論的解析を試み、その結果、硝化・脱窒各反応速度や硝化・脱窒反応に要する無機炭素、アルカリ、メタノールおよびリンの所要量算出のための設計方程式を誘導することができた。

第2節 脱窒細菌の生育とそれに及ぼす無機塩の影響

排煙脱硝脱硫廃水の生物学的硝化・脱窒実験に先立ち、本廃水中における脱窒細菌の生育に及ぼす無機塩の影響を検討した。

第1項 実験材料

脱窒細菌として、大阪大学工学部醸酵工学科市川研究室より分与された*Micrococcus denitrificans*を、培地として表2-1に示した培地I³²⁾から培地Vをオートクレイブで120℃、10分間殺菌して用いた。

表 2-1 使用培地 (g/l)

成分	培地 I	培地 II	培地 III	培地 IV	培地 V
glucose	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
KH ₂ PO ₄	0.7	—	0.7	0.7	0.7
Na ₂ CO ₃	0.45	—	0.45	0.45	0.45
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2	—	0.2	0.2	0.2
KNO ₃	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
FeCl ₃	2×10 ⁻³	—	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	2×10 ⁻⁴
CuSO ₄ ·5H ₂ O	—	—	—	—	1×10 ⁻⁴
MnSO ₄ ·4H ₂ O	—	—	—	—	2×10 ⁻⁴
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—	—	2×10 ⁻⁴
Yeast ext.	1.0	—	1.0	—	—
供試水	水道水	湿式脱硫廃水	湿式脱硫廃水	湿式脱硫廃水	湿式脱硫廃水

第 1 項 実験方法

前培養は、100ml の培地 I を含んだ 500ml 容坂口フラスコに供試菌株を 2 白金耳植菌し、30℃で一昼夜振とう培養を行った。培養終了後、遠心分離した後、生理食塩水で 2 回洗浄した菌体を実験に用いた。本実験は、90ml の上記培地 I ~ V をそれぞれ含んだ 500ml 容坂口フラスコに洗浄菌体を 10ml 植菌し、30℃で振とう培養を行い、一定時間毎に濁度を測定し、対数増殖期の比増殖速度 μ を次式より算出した。

$$\mu = \frac{1}{[t]_{t_1}^{t_2}} [\ln X]_{X_1}^{X_2} \dots\dots\dots (2-1)$$

上式では、菌体濃度は濁度で表わし X とし、時間は t とした。なお濁度計は日本精密光学社製のものを使用した。

第 3 項 実験結果と考察

○ 排煙脱硝脱硫廃水での脱窒細菌の生育： 表 2-1 に示した培地 I から培地 III を用い各培地における増殖経時変化を調べ、図 2-3 に点綴した。図から各培地における比増殖速度は、それぞれ $\mu = 0.27 \text{ hr}^{-1}$, 0.11 hr^{-1} , 0.27 hr^{-1} となり、対照実験としての培地 I の比増殖速度と、湿式脱硫廃水に培地 I と同じ組成の栄養源を添加した培地 III の比増殖速度は同じ値を示し、湿式脱硫

廃水には生育阻害性のないことが確認された。しかし、湿式脱硫廃水にグルコース、 KNO_3 だけを加えた培地Ⅱの比増殖速度は低く、培養開始6時間後に生育が停止することから本廃水では栄養源が不足するものと推察された。

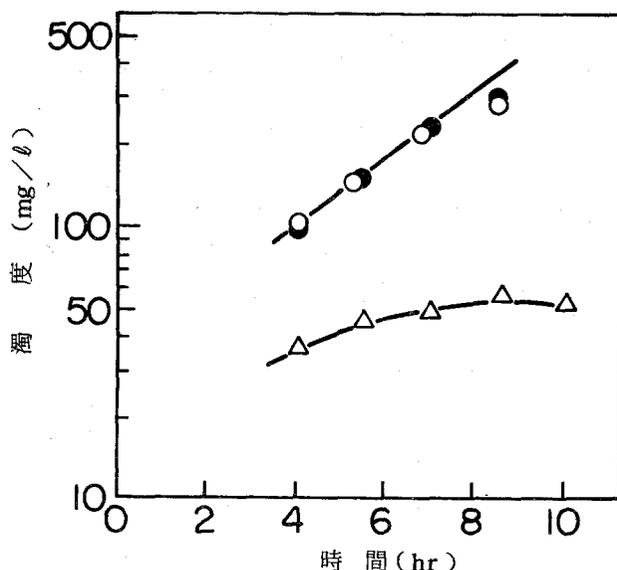


図 2-3 好気条件下での *Micrococcus denitrificans* の増殖曲線
○, 培地Ⅰ ; △, 培地Ⅱ ; ●, 培地Ⅲ

○ 脱窒細菌の生育におよぼす無機塩の影響： 実験に用いた湿式脱硫廃水には、微生物の生育に対して栄養源が不足することから、微量元素としての Fe, Cu, Mn, Zn の添加効果を調べた。微量元素濃度を種々変えて実験を行ったが、培地Ⅲから Fe, Yeast extract を除いた培地をもとに、これに FeCl_3 として 2 mg/l 添加した培地Ⅳか、または 0.2 mg/l の FeCl_3 , 0.1 mg/l の $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.2 mg/l の $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ および 0.2 mg/l の $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ を添加した培地Ⅴを用いれば、図 2-4 に示したように誘導期が長くなるものの、対照の培地Ⅰで得られた比増殖速度と変わらない結果を得た。これより、供試廃水を用いた連続処理実験には、 2 mg/l の FeCl_3 を加えた。

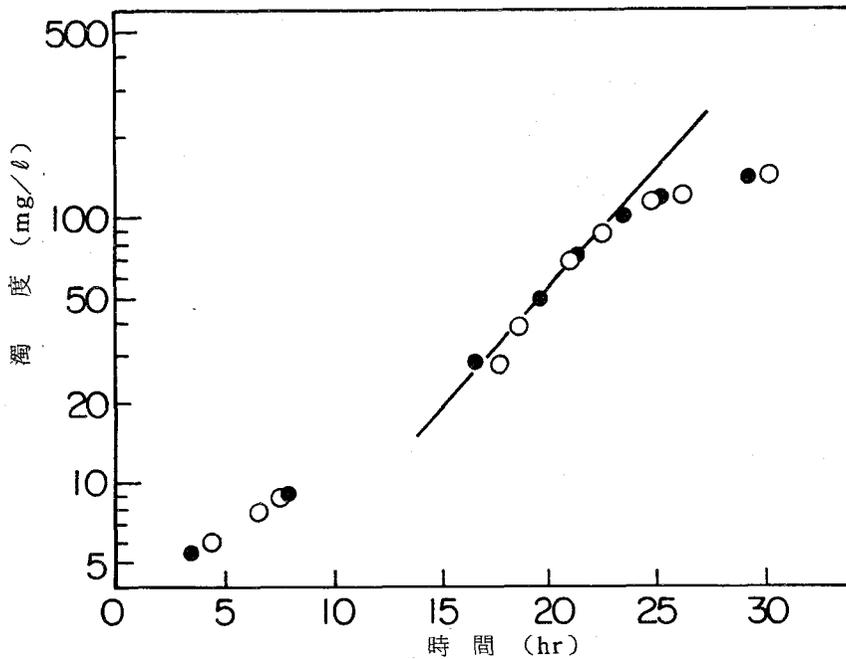


図 2-4 脱窒細菌の生育に及ぼす無機塩の影響
○, 培地 IV ; ●, 培地 V

第 3 節 生物学的硝化・脱窒実験の装置と方法

第 1 項 試料

- 供試廃水： 微粉炭焼き火力発電所の排ガスを脱硝・脱硫する際に排出される排煙脱硝脱硫廃水の処理を目標とした。現在、排ガスの処理として脱硫処理だけが行われているため、この装置から排出される湿式脱硫廃水に、脱硝反応における未反応アンモニアに相当する 330 mg/l の $\text{NH}_4\text{-N}$ を塩化アンモニウムで加えたものを模擬廃水として使用した。排煙脱硝脱硫廃水の組成の特徴は、緒論表-2 に示した湿式脱硫廃水組成から、塩分濃度の高い無機性廃水で高濃度の窒素および COD 成分を含むが、生物学的硝化反応にとって必須となる無機炭素を含まないことである。
- 種汚泥： 種汚泥としてし尿処理場曝気槽返送汚泥を用いた。

第 2 項 実験装置

実験装置の概要を図 2-5, 図 2-6 に、また硝化・脱窒各槽の詳細図面を図 2-7 に示した。硝化槽は充填材を用いた浸水汙床方式で、槽の中央に設置

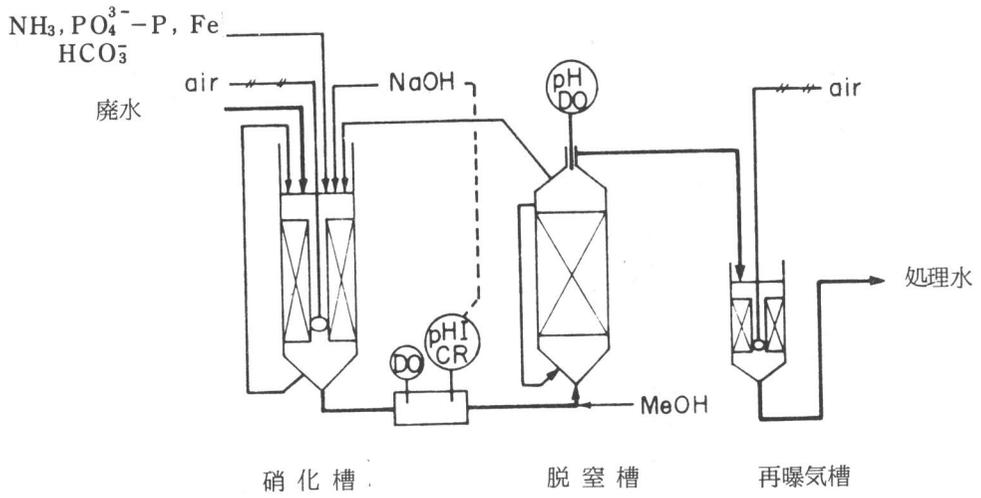


图 2-5 生物学的硝化·脱氮实验装置

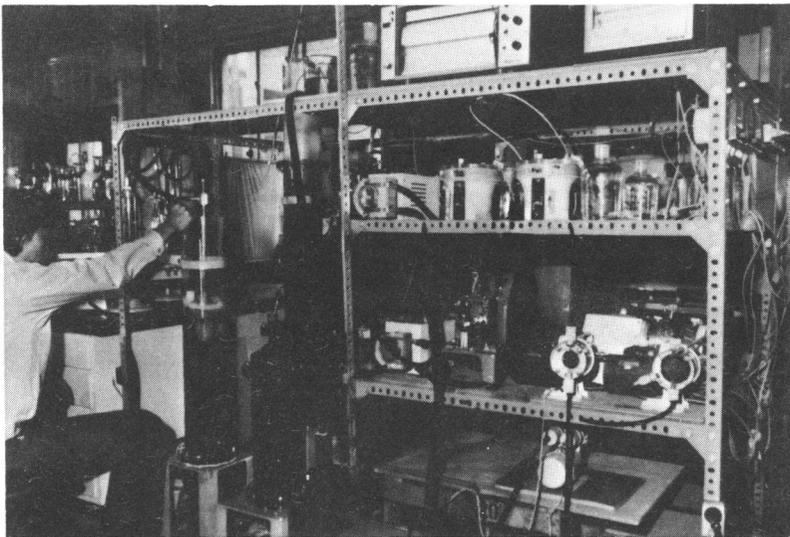


图 2-6 硝化·脱氮装置

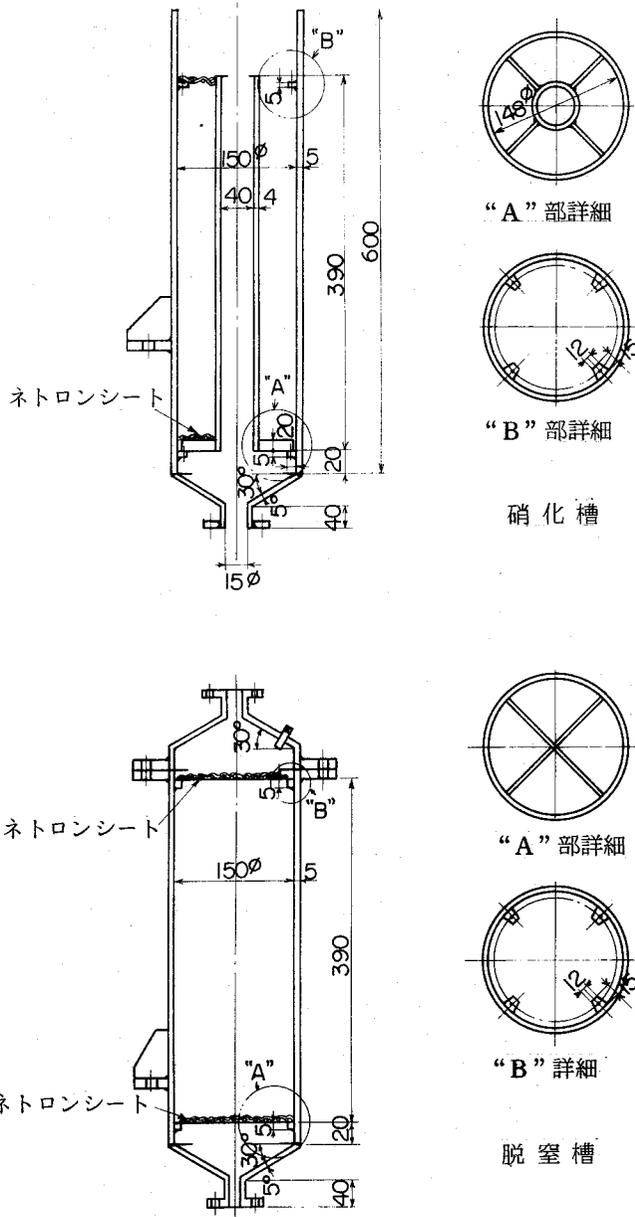


図 2-7 硝化・脱窒各槽の詳細図

したボールフィルタから空気を導入して槽内を好気的狀態に保つとともに、そのエアリフト作用を利用して、充填部内を液が循環できるようになっている。槽の寸法は、 $150\text{mm}\phi \times 410\text{mmH}$ とし、充填物にはプラスチック網目状充填材 ($25\text{mm}\phi \times 25\text{mm}$) を用いた。また、槽内の pH は 10 wt % NaOH により

pH 7.7とし、曝気空気量は飽和に近い溶存酸素を与えるように一定量供給した。

脱窒槽も浸水汙床方式であり、寸法は150mmφ×430mmである。充填物には硝化槽と同じものを使用し、槽内はポンプにより液循環できるようにした。硝化された廃水は槽下部からメタノールとともに脱窒槽に供給され、脱窒素の後、槽頂部から流出する。なお、脱窒処理液をポンプにより硝化槽頂部に循環できるようにした。槽の入口および出口において、溶存酸素濃度とpHを測定した。

再曝気槽も硝化槽と同じ浸水汙床方式であり、80mmφ×100mmHの寸法のものを使用した。ここでは、脱窒槽反応液に含まれる余剰のメタノールの酸化分解と、脱窒反応で発生する窒素ガスの脱気が行われる。供試廃水から処理水を得るまでの水の流れは、供試水のみ定量ポンプにより供給し、硝化槽以降はヘッド差を利用した自然流下方式とした。栄養塩類およびメタノールの供給は、ペリスタリック式微量定量ポンプを用いた。

第3項 連続実験方法

し尿処理場曝気槽返送汚泥を硝化槽、脱窒槽および再曝気槽に加え、一昼夜曝気もしくは槽内液の循環を行った後、低負荷の条件で馴養を開始した。湿式脱硫廃水の通水量を20ℓ/dayの流量で供給するとともに、この廃水に対しNH₄⁺-Nとして25mg/ℓになるように塩化アンモニウムを硝化槽に供給した。硝化槽内におけるNH₄⁺-Nの除去を確認後、アンモニア濃度を段階的に上げた。また、無機炭素については、硝化槽内の濃度が約20mg/ℓになるように炭酸ナトリウムを供給した。リンおよび鉄については廃水性状および後述の実験結果から、微生物の生育にとってそれぞれ不足すると考えられるので、リンとして5mg/ℓ、鉄として1mg/ℓになるように供給した。

第4項 分析方法

NH₄⁺-Nはテクニコン社製オートアナライザーⅡ型を用い、インドフェノール青法で、NO₂⁻-N、NO₃⁻-Nは前章に記載する方法に従った。また、無機炭素、全炭素は島津製作所製TOC-104型、溶存酸素はBeckman社製Field-lab DO計、メタノールは島津製作所製GC-5A型ガスクロマトグラフにより、充填材としてTenax GCを用いそれぞれ測定した。Mg²⁺、Fe²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻およびアルカリ度はJISKO 102、T-PおよびOrtho-PはEPA法(混合試薬法)によった。

第4節 硝化・脱窒各反応の速度に及ぼす基質濃度の影響

一般に、微生物の反応速度に及ぼす基質濃度の影響の定式化には、*Monod*式がよく用いられている。しかし、生物学的硝化・脱窒反応においては、*Knowles*³³⁾や*Dawson*³⁴⁾らは0次反応式を、また、*Downing*³⁵⁾や*Starr*³⁶⁾らは一次反応式を、更に二三の研究者ら³⁷⁾³⁸⁾は*Monod*式を用いている。ここでは、硝化・脱窒反応に及ぼす基質濃度の影響をしらべて、*Monod*式の適用可否を検討した。

第1項 実験の方法

前節連続実験方法に従い、本廃水の NH_4^+-N 濃度を $25\text{ mg}/\ell$ 、 $50\text{ mg}/\ell$ 、 $100\text{ mg}/\ell$ 、 $150\text{ mg}/\ell$ 、 $230\text{ mg}/\ell$ 、 $300\text{ mg}/\ell$ と段階的に上げて、硝化・脱窒反応処理を行い、硝化・脱窒反応に及ぼす基質濃度の影響をしらべた。

硝化・脱窒の工程を模式的に示すと図2-8のようになり、流入、流出、反応槽の各点における水質項目の記号を表2-2に示した。この工程図にもとづき、水質記号を用い、硝化・脱窒反応に関する速度論的解析を行った。

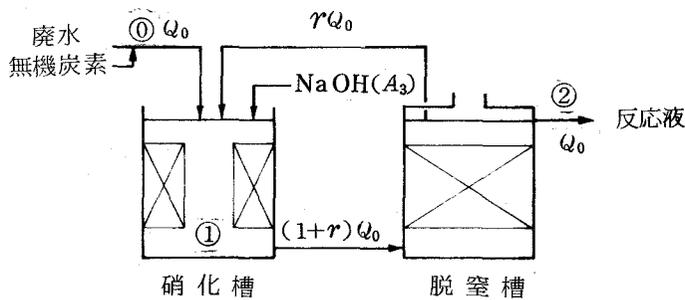


図2-8 循環方式の生物学的硝化・脱窒の工程図

表 2-2 各工程における水質項目と使用記号

成分	工程	①	②
無機炭素		S_{i0}	S_{i1}
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$		S_{a0}	S_{a1}
$\text{NO}_2^- - \text{N}$		S_{b0}	S_{b1}
$\text{NO}_3^- - \text{N}$		S_{c0}	S_{c1}
アルカリ度		A_0	A_1
$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$		S_{p0}	S_{p1}

○ 硝化・脱窒反応の速度の算出： 供給量を $Q_0 \ell/\text{day}$ ，脱窒処理液の循環比を r ，硝化槽実容積を $V \ell$ ，硝化槽充填部容積を $V_n \ell$ ，供試廃水，硝化槽および脱窒槽内の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度をそれぞれ S_{a0} ， S_{a1} ， S_{a2} ，また $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去速度を $(\frac{dS_{a1}}{dt})_r$ とし、硝化槽での $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の物質収支をとると次式が得られる。

$$V \left(\frac{dS_a}{dt} \right) = Q_0 S_{a0} + r Q_0 S_{a2} - (1+r) Q_0 S_{a1} - V_n \left(\frac{dS_{a1}}{dt} \right)_r \dots\dots\dots (2-2)$$

上式で反応容積として V_n を用いたのは、充填部以外の硝化槽液部に微生物が見られなかったことによる。(1)式を定常状態(左辺=0)とし、硝化反応速度 v_1 を求めると次式で示される。

$$v_1 = \left(\frac{dS_{a1}}{dt} \right)_r = \frac{Q_0}{V_n} \{ S_{a0} + r S_{a2} - (1+r) S_{a1} \} \dots\dots\dots (2-3)$$

同様に、脱窒反応速度 v_2 を求めると次式で示される。

$$v_2 = \left\{ \frac{d(S_{b2} + S_{c2})}{dt} \right\}_r = \frac{(1+r) Q_0}{V_d} (S_{b1} + S_{c1} - S_{b2} - S_{c2}) \dots\dots\dots (2-4)$$

第2項 実験結果と考察

硝化・脱窒の連続処理成績を表 2-3 に示した。この成績を用いて(2-3)式、(2-4)式から求めた硝化・脱窒各反応の速度に及ぼす基質濃度の影響について調べた。

表 2-3 硝化・脱窒反応の連続処理成績

Q_0 (ℓ/day)	r	硝化 反 応			脱 窒 反 応		
		S_{a0} (mg/ℓ)	S_{a1} (mg/ℓ)	$v_1 \times 10^{-3}$ ($\text{mg}/\ell \cdot \text{day}$)	$S_{b1} + S_{c1}$ (mg/ℓ)	$S_{b2} + S_{c2}$ (mg/ℓ)	$v_2 \times 10^{-3}$ ($\text{mg}/\ell \cdot \text{day}$)
20	0	100	0.4	0.35	147.6	0.45	0.45
20	0	150	0.9	0.52	197.1	0.63	0.60
20	0	230	1.6	0.80	275.8	1.1	0.85
20	1	300	15.6	1.0	164.7	1.0	1.0
15	1	330	2.3	0.86	281.7*	1.5	1.29
15	1	330	2.3	0.86	318.5*	6.4	1.44

* 硝化処理水の ($S_{b1} + S_{c1}$) と脱窒槽に供給した $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の合計量
 r , 循環比; S_{a0} , S_{a1} , 廃水, 硝化槽内の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$; v_1 , v_2 ; 硝化・脱窒
 各反応速度; S_{b1} , S_{b2} , 硝化槽, 脱窒槽内の $\text{NO}_2^- - \text{N}$; S_{c1} , S_{c2} , 硝化槽,
 脱窒槽内の $\text{NO}_3^- - \text{N}$.

硝化・脱窒各反応速度に及ぼす基質濃度の影響を図示すると, 図 2-9 のよ
 うになる。図示したように反応速度は基質濃度増大とともに飽和曲線を示した。

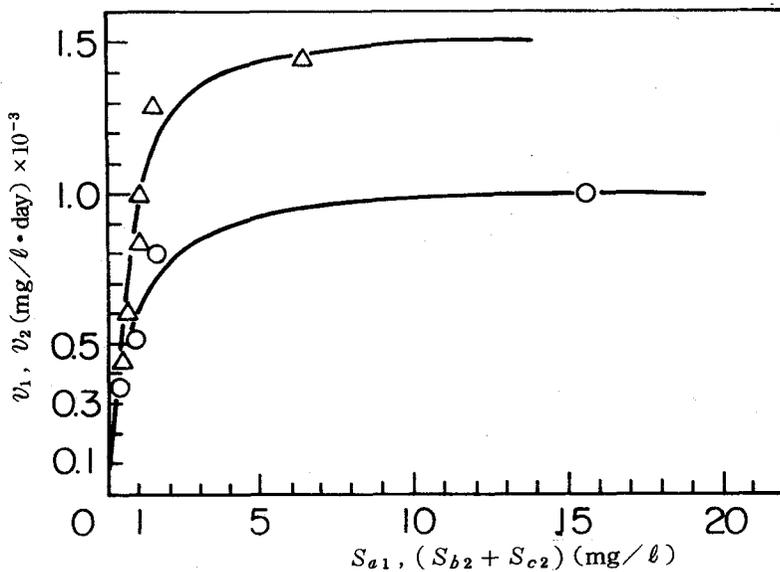


図 2-9 硝化・脱窒各反応速度に及ぼす基質濃度の影響

そこで、反応速度と基質濃度の逆数プロット即ち *Lineweaver-Burk* プロットをとると、図2-10のように直線で示され、*Monod* 式の成立が認められた。

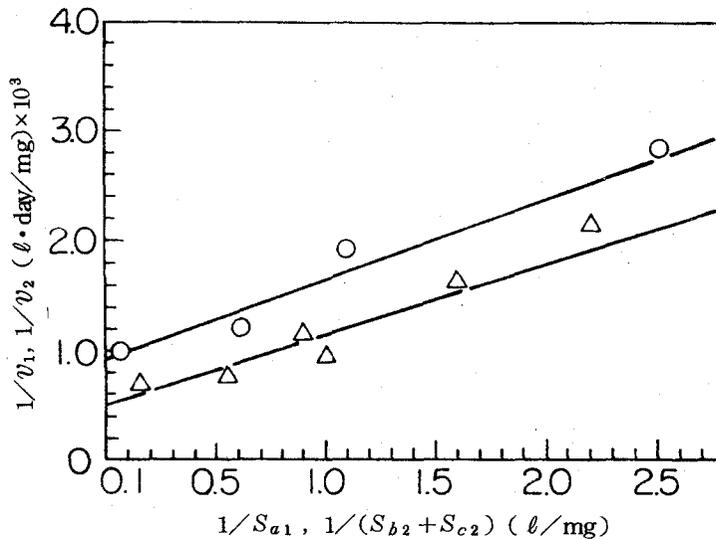


図2-10 生物学的硝化・脱窒反応速度の *Lineweaver-Burk* プロット
○, 硝化反応速度 ; △, 脱窒反応速度

図から、最大硝化反応速度 $v_{1m} = 1.1 \times 10^3 \text{ mg}/\ell \cdot \text{day}$ および最大脱窒反応速度 $v_{2m} = 1.97 \times 10^3 \text{ mg}/\ell \cdot \text{day}$ また、硝化反応の基質飽和定数は $k_{1s} = 0.81 \text{ mg}/\ell$ 、脱窒反応の基質飽和定数は $k_{2s} = 1.15 \text{ mg}/\ell$ の値を得た。

第5節 循環方式の硝化・脱窒反応における $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の除去と無機炭素の関係

硝化菌は化学合成独立細菌で、図2-1に示したように無機炭素を必須栄養源とするが、脱窒細菌は硝酸呼吸により有機物を酸化分解し、このとき無機炭素が生成される。従来、硝化・脱窒に関する研究は、下水、し尿を対象とされ、これらの廃水には十分無機炭素が存在するので、これまで硝化反応における NH_4^+ と無機炭素の相互関係についてはほとんど検討されていない。また、 NO_2^- , NO_3^- の脱窒反応と無機炭素生成の相互関係もほとんど検討されていない。しかし、排煙脱硝脱硫廃水には無機炭素が含まれていないので工業的実用プロセスの経済見地から、硝化菌による NH_4^+ の酸化と無機炭素の関係を調べることは極めて重要と考えられる。

第1項 実験の方法と成績

供試廃水の流量を 15 ℓ/day, NH_4^+ -N濃度を 330 mg/ℓ の条件下で廃水供給量の 1.0 倍量, 4.7 倍量, 5.7 倍量, 7.5 倍量の脱窒反応液を硝化槽に循環して, 硝化・脱窒処理の連続実験を行い, その時の硝化・脱窒各槽の無機炭素, NH_4^+ -N, NO_2^- -N および NO_3^- -N 濃度をそれぞれ測定した。処理成績の一例を表 2-4 に示した。 $r=4.7$ の循環比では, 硝化槽の無機炭素濃度は不足しないので, Na_2CO_3 溶液の供給は行わなかった。しかし, 循環比 $r=1$ の場合には, 硝化槽内の無機炭素が不足するので, 廃水中の無機炭素濃度が 36.5 mg/ℓ になるように, Na_2CO_3 を加えた。

表 2-4 生物学的硝化・脱窒反応の処理成績の一例

(mg/ℓ)

排煙脱硝脱硫廃水					硝化槽内						脱窒槽内					
S_{i0}	S_{a0}	S_{b0}	S_{c0}	A_0	S_{i1}	S_{a1}	S_{b1}	S_{c1}	A_1	$\frac{q_2}{Q_0} A_3$	S_{i2}	S_{a2}	S_{b2}	S_{c2}	A_2	
5.0	329.2	0.9	50.8	803	17.8	2.1	52.8	8.2	235	424	42.5	<0.2	0.4	ND	379	
5.0	329.2	0.9	50.8	803	18.9	2.5	56.1	7.8	247	434	45.1	0.3	0.6	ND	412	
5.0	329.2	0.9	50.8	803	16.9	1.9	55.8	7.7	225	463	40.1	<0.2	0.4	ND	368	
平均	5.0	329.2	0.9	50.8	803	17.9	2.2	54.9	7.9	236	440	42.7	0.1	0.5	ND	386

供試廃水流入量, 15 ℓ/day; 循環比, 4.7.

S_i , 無機炭素濃度; S_a , NH_4^+ -N濃度; S_b , NO_2^- -N濃度;

S_c , NO_3^- -N濃度; A , アルカリ度.

連続処理成績の値を用い, 後述物質収支式から硝化反応および脱窒反応によるそれぞれの無機炭素の消費, 生成量を求め, 硝化槽内の無機炭素濃度算出のため設計方程式を誘導した。

第2項 無機炭素濃度算出式の誘導

図 2-8 の工程模式図にもとづいて, 供給量を Q_0 , 脱窒処理液の循環比を r 硝化反応による無機炭素消費量を $(dS_{i1}/dt)_c$, また $e\%$ の Na_2CO_3 溶液が q_1 ml/day の流量で硝化槽に供給したとして, 硝化槽での無機炭素の物質収支をとると, 次式が得られる。

$$V \left(\frac{dS_{i1}}{dt} \right) = Q_0 S_{i0} + r Q_0 S_{i2} + \left(\frac{1000 q_1 e}{100} \right) \times \left(\frac{12}{106} \right) - (1+r) Q_0 S_{i1} - V_n \left(\frac{dS_{i1}}{dt} \right)_c \quad \dots\dots\dots (2-5)$$

上式を定常状態とし、無機炭素消費速度 $(dS_{i1}/dt)_c$ で整理すると次式が得られる。ただし、 $(1000 q_1 e / 100) \times (12 / 106) / Q_0$ を S_{i3} とした。

$$V_n \left(\frac{dS_{i1}}{dt} \right)_c = \left(\frac{Q_0}{V_n} \right) \{ S_{i0} + S_{i3} + r S_{i2} - (1+r) S_{i1} \} \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

亜硝酸生成速度を $(dS_{b1}/dt)_p$ 、硝化反応による NH_3^+ の酸化は NO_2^- で止まり NO_3^- にならないとして、硝化槽における $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ について定常状態として物質収支をとれば次式が得られる。

$$\left(\frac{dS_{b1}}{dt} \right)_p = \left(\frac{Q_0}{V_n} \right) \{ (1+r) S_{b1} - S_{b0} - r S_{b2} \} \quad \dots\dots\dots (2-7)$$

$$(1+r) \cdot S_{c1} = S_{c0} + r S_{c2} \quad \dots\dots\dots (2-8)$$

1 mg の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の除去に l_1 mg の無機炭素が消費されたとすると、無機炭素消費速度と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去速度の関係は次式で表わされる。

$$\left(\frac{dS_{i1}}{dt} \right)_c = l_1 \left(\frac{dS_{a1}}{dt} \right)_r \quad \dots\dots\dots (2-9)$$

上式に (2-3) 式、(2-6) 式を代入し、無機炭素の消費と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の除去の関係を求めると次式が得られる。

$$S_{i0} + S_{i3} + r S_{i2} - (1+r) S_{i1} = l_1 \{ S_{a0} + r S_{a2} - (1+r) S_{a1} \} \quad \dots\dots\dots (2-10)$$

また、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去速度 $(dS_{a1}/dt)_r$ と $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 生成速度 $(dS_{b1}/dt)_p$ は等しいとして、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の関係を求めると次式が得られる。

$$S_{a0} + r S_{a2} - (1+r) S_{a1} = (1+r) S_{b1} - S_{b0} - r S_{b2} \quad \dots\dots\dots (2-11)$$

次に、脱窒反応による無機炭素の生成速度および $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去速度をそれぞれ $(dS_{i2}/dt)_p$ 、 $(dS_{b2}/dt)_r$ 、 $(dS_{c2}/dt)_r$ とし脱窒槽における $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の定常状態における物質収支より、これら物質の除去速度は次式で表わされる。

$$\left(\frac{dS_{i2}}{dt}\right)_p = \frac{(1+r)Q_0}{V_d} (S_{i2} - S_{i1}) \quad \dots\dots\dots (2-12)$$

$$\left(\frac{dS_{b2}}{dt}\right)_r = \frac{(1+r)Q_0}{V_d} (S_{b1} - S_{b2}) \quad \dots\dots\dots (2-13)$$

$$\left(\frac{dS_{c2}}{dt}\right)_r = \frac{(1+r)Q_0}{V_d} (S_{c1} - S_{c2}) \quad \dots\dots\dots (2-14)$$

いま，1 mg の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ もしくは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ が除去されて， θ_2 mg の無機炭素が生成されたとすると，無機炭素生成速度と $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去速度の関係は次式で示される。

$$\left(\frac{dS_{i2}}{dt}\right)_p = \theta_2 \left\{ \left(\frac{dS_{b2}}{dt}\right)_r + \left(\frac{dS_{c2}}{dt}\right)_r \right\} \quad \dots\dots\dots (2-15)$$

上式に (2-12) 式，(2-13) 式，(2-14) 式を代入すると，無機炭素の生成と $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去の次の関係式が得られる。

$$S_{i2} - S_{i1} = \theta_1 \{ (S_{b1} - S_{b2}) + (S_{c1} - S_{c2}) \} \quad \dots\dots\dots (2-16)$$

以上のように，循環方式の硝化・脱窒反応における $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ， $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の除去と無機炭素の消費，生成は (2-10) 式と (2-16) 式で表わされる。

(2-10) 式，(2-16) 式から，硝化槽における無機炭素濃度 S_{i1} は次式で示される。

$$S_{i1} = S_{i0} + S_{i3} - \theta_1 \{ S_{a0} + rS_{a2} - (1+r)S_{a1} \} \\ + \theta_2 r \{ (S_{b1} - S_{b2}) + (S_{c1} - S_{c2}) \} \quad \dots\dots (2-17)$$

硝化・脱窒反応により $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ， $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ はすべて無視しうる量まで除去されたとすると， S_{a1} ， S_{a2} ， S_{b2} ， S_{c2} は 0 となり，(2-8) 式，(2-11) 式，(2-17) 式はそれぞれ (2-18) 式，(2-19) 式，(2-20) 式となる。

$$S_{c1} = \frac{1}{(1+r)} S_{c0} \quad \dots\dots\dots (2-18)$$

$$S_{b1} = \frac{1}{(1+r)} S_{a0} \quad \dots\dots\dots (2-19)$$

$$S_{i1} = S_{i0} + S_{i3} - \theta_1 S_{a0} + \theta_2 r (S_{b1} + S_{c1}) \quad \dots\dots\dots (2-20)$$

(2-20)式に(2-18)式, (2-19)式を代入すると硝化槽内の無機炭素濃度 S_{i1} は次式で表される。

$$S_{i1} = S_{i0} + S_{i3} - b_1 S_{a0} + b_2 \frac{r}{(1+r)} (S_{a0} + S_{c0}) \dots\dots\dots (2-21)$$

上式に実験で求めた無機炭素の消費量 b_1 と生成量 b_2 の値を代入すると, 循環比 r に対する硝化槽内の無機炭素濃度 S_{i1} を算出することができる。

第3項 算出式の検証と考察

表2-4の実験成績の各測定項目の平均値を(2-10)式, (2-16)式に代入し, $S_{i3} = 0$ として1 mgの $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去で消費される無機炭素量 b_1 および1 mgの $\text{NO}_2^- - \text{N}$ あるいは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去で生成される無機炭素量 b_2 を求めると, $b_1 = 0.33$, $b_2 = 0.4$ の値を得た。

この b_1 , b_2 の値と表2-4の供試廃水の無機炭素濃度 $S_{i0} = 5 \text{ mg}/\ell$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度 $S_{a0} = 330 \text{ mg}/\ell$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度 $S_{c0} = 50 \text{ mg}/\ell$ の各値を(2-21)式に代入すると, この供試廃水に関する S_{i1} と S_{i3} , r の次の関係式が得られる。

$$S_{i1} = S_{i3} - 103.9 + 152 \times \frac{r}{1+r} \dots\dots\dots (2-22)$$

さらに, 硝化槽に供給する無機炭素濃度 S_{i3} を $0 \text{ mg}/\ell$, $20 \text{ mg}/\ell$, $36.5 \text{ mg}/\ell$ と仮定して, この値を代入し S_{i1} と r の関係式を求め, これを図示すると図2-11 のようになる。

次に, 設計方程式(2-21)式の妥当性を確認するために, 供試廃水の流量を $15 \ell/\text{day}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度を $330 \text{ mg}/\ell$ の条件下で, 脱窒槽反応液循環比を $r = 1.0, 5.7, 7.5$ と変化させて連続処理実験を行った。各循環比における硝化槽内の無機炭素濃度 S_{i1} を測定し, 図中に点綴した。なお, 循環比 $r = 1$ のときの S_{i1} 実測値は, 廃水中の無機炭素濃度が $36.5 \text{ mg}/\ell$ になるように Na_2CO_3 溶液を連続供給したときの実測値で, 設計方程式の(2-22)式より, 算出し, $S_{i3} = 36.5$ の曲線上にプロットされ設計方程式によく一致した。

これより, 循環方式の硝化・脱窒プロセスにおける廃水と, 処理の水質, 処理容積負荷量, 無機炭素添加量をそれぞれ設定すれば, 設計方程式の(2-21)式を用いて最適循環比が決定できる。

硝化菌の細胞組成を $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ とすると, 本実験の硝化反応は亜硝酸型であるので, 次の化学量論式を用い表わせる。¹²⁾

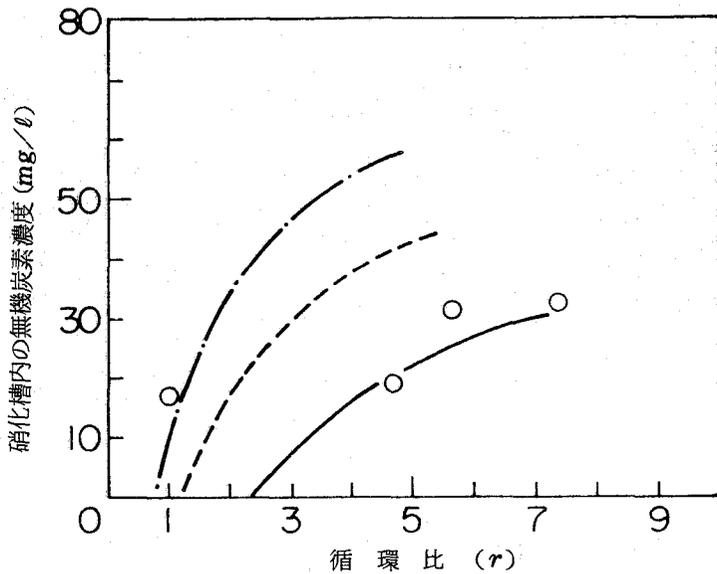


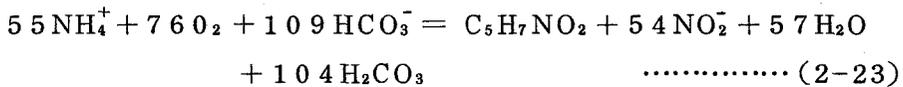
図2-11 循環方式における硝化槽内の無機炭素濃度に及ぼす循環比の影響

○, 測定値

—, $S_{i3} = 0$ の線; ----, $S_{i3} = 20$ mg/l の線;

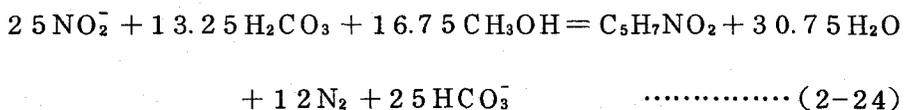
---, $S_{i3} = 36.5$ mg/l の線;

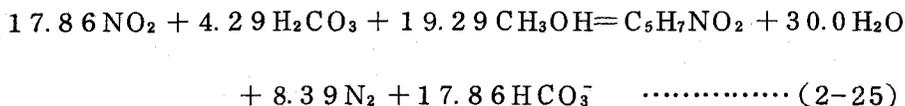
S_{i3} , 廃水に添加した無機炭素濃度.



上式より 1 mg の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が酸化されるのに要する無機炭素量は $109 \times 12 / 55 \times 14 \div 1.7$ mg となり, 先の算出値 $\theta_1 = 0.33$ より大きな値となる。これは, 硝化反応により発生した炭酸ガス (H_2CO_3) が, 曝気によりすべて大気中に放散されることなく, 大部分の H_2CO_3 は炭酸水素イオン (HCO_3^-) に解離し, 硝化菌により摂取されることに起因すると考えられる。

また, 脱窒反応における還元剤にメタノールを用い, 脱窒菌の細胞組成を $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ とすると, 亜硝酸を水素供与体とする脱窒反応と, 硝酸を水素供与体とする脱窒反応を次の化学量論式で表わされる。¹²⁾





上式より 330mg の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ と 50mg の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ が除去される時生成される無機炭素量は $(25 - 13.25) \times 12 \times 330 / 25 \times 14 + (17.86 - 4.29) \times 12 \times 50 / 25 \times 14 = 156.2 \text{ mg}$ となり、これより 1 mg の $(\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-) - \text{N}$ が除去される時 0.41 mg の無機炭素が生成されることになり、先の算出値 $\theta_2 = 0.4$ とよく一致した。これは脱窒反応では曝気されないため、硝化反応の場合のように大気中への CO_2 放散がなかったためと考えられる。

第 6 節 循環方式の硝化・脱窒反応におけるアルカリ度の消費生成

生物学的硝化・脱窒反応によるアルカリ度の消費、生成は化学量論式の (2-23) 式、(2-24) 式、(2-25) 式から、1 mg の窒素あたり炭酸カルシウム換算で 7.08 mg および 3.57 mg のアルカリ度がそれぞれ消費生成される。硝化反応においては、アルカリ度が減少するので、硝化反応の pH は低下し、その結果、反応効率が低下する。硝化反応を効率的に行わせるためには硝化菌の生育にとって至適 pH を維持するようにアルカリを供給しなければならない。

硝化・脱窒反応において、特に脱窒反応に必要な無機炭素源の節減法として、*Ludzack*³⁹⁾ や *Barnard*⁴⁰⁾ らにより循環方式が提唱されている。この方式により、前述したように硝化反応に必要なとされる無機炭素が節減されるので、アルカリの節減にもなると考え、循環方式によるアルカリ供給量の算出式を誘導し、本式の検証を試みた。

第 1 項 アルカリ供給量算出式の誘導

硝化反応により、アルカリ度 A_3 に相当する NaOH 溶液が $q_2 \text{ l/day}$ 消費されたとして、そのときの硝化槽におけるアルカリ度の物質収支をとると次式となる。ただし、アルカリ消費速度を $(dA_1/dt)_c$ とした。

$$V \left(\frac{dA_1}{dt} \right) = Q_0 A_0 + r Q_0 A_2 + q_2 A_3 - (1+r) Q_0 A_1 - V_n \left(\frac{dA_1}{dt} \right)_c \\ \dots\dots\dots (2-26)$$

上式を定常状態とし、アルカリ消費速度 $(dA_1/dt)_c$ で整理すると次式となる。

$$\left(\frac{dA_1}{dt} \right)_c = \frac{Q_0}{V_n} \left\{ A_0 + r A_2 + \frac{q}{Q_0} A_3 - (1+r) A_1 \right\} \quad \dots\dots\dots (2-27)$$

1 mg の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の除去に m_1 mg のアルカリ度が消費されたとすると、アルカリ消費速度と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去速度の関係は次式で表わされる。

$$\left(\frac{dA_1}{dt}\right)_c = m_1 \left(\frac{dS_{a1}}{dt}\right)_r \quad \dots\dots\dots (2-28)$$

上式に (2-3) 式, (2-27) 式を代入し, アルカリの消費と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の除去の関係を求めると次式となる。

$$A_0 + rA_2 - (1+r)A_1 + \frac{q_2}{Q_0}A_3 = m_1 \{ S_{a0} + rS_{a2} - (1+r)S_{a1} \} \dots (2-29)$$

次に, アルカリ度の生成速度を $(dA_2/dt)_p$ として, 脱窒槽におけるアルカリ度について, 定常状態として物質収支をとれば次式となる。

$$\left(\frac{dA_2}{dt}\right)_p = \frac{(1+r)Q_0}{V_d} (A_2 - A_1) \quad \dots\dots\dots (2-30)$$

いま, 1 mg の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ もしくは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去により, m_2 mg のアルカリ度が生成されたとすると, アルカリ度生成速度と $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去速度の関係は次式となる。

$$\left(\frac{dA_2}{dt}\right)_p = m_2 \left\{ \left(\frac{dS_{b2}}{dt}\right)_r + \left(\frac{dS_{c2}}{dt}\right)_r \right\} \quad \dots\dots\dots (2-31)$$

上式に (2-13) 式, (2-14) 式, (2-30) 式を代入し, アルカリの生成と $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去の関係を求めると次式となる。

$$A_2 - A_1 = m_2 \{ (S_{b1} - S_{b2}) + (S_{c1} - S_{c2}) \} \quad \dots\dots\dots (2-32)$$

以上のように循環方式の硝化・脱窒反応における $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の除去とアルカリの消費, 生成の関係を (2-29) 式, (2-32) 式で表わされる。

(2-29) 式, (2-32) 式より A_2 を消去してアルカリ供給量 $\frac{q_2}{Q_0}A_3$ を求めると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{q_2}{Q_0}A_3 = & m_1 \{ S_{a0} + rS_{a2} - (1+r)S_{a1} \} - A_0 + A_1 \\ & - m_2 r \{ (S_{b1} - S_{b2}) + (S_{c1} - S_{c2}) \} \dots\dots (2-33) \end{aligned}$$

硝化・脱窒反応により $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ はすべて無視しうる量まで除去されたとすると S_{a1} , S_{a2} , S_{b2} , S_{c2} は 0 となり, 上式は次式となる。

$$\frac{q_2}{Q_0} A_3 = m_1 S_{a0} - A_0 + A_1 - m_2 r (S_{b1} + S_{c1}) \quad \dots\dots\dots (2-34)$$

上式に(2-18)式, (2-19)式を代入すると次式が得られる。

$$\frac{q_2}{Q_0} A_3 = m_1 S_{a0} - A_0 + A_1 - m_2 \frac{r}{1+r} (S_{a0} + S_{c0}) \dots\dots\dots (2-35)$$

1 mg の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の除去で消費されるアルカリ度 m_1 mg, また, 1 mg の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ あるいは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去で生成されるアルカリ度 m_2 mg をそれぞれ実験で求めておけば(2-35)式を用いてアルカリ所要量 ($q_2 A_3 / Q_0$) を算出できる。

第2項 実験の方法と成績

前節に従い実験を行い, その時のアルカリ所要量を表2-4(前節参照)に示した。

第3項 算出式の検証と考察

表2-4の処理成績と(2-29)式, (2-32)式を用い, m_1 , m_2 を算出すると, $m_1 = 5.4$, $m_2 = 2.4$ の値を得た。すなわち, 1 mg の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の除去により 5.4 mg のアルカリ度が消費され, 1 mg の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ もしくは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去により, 2.4 mg のアルカリ度が生成されることがわかった。

この m_1 と m_2 の値および実験成績の硝化槽のアルカリ度 $A_1 = 240 \text{ mg}/\ell$ と供試廃水の水質の値 $S_{a0} = 330 \text{ mg}/\ell$, $S_{c0} = 50 \text{ mg}/\ell$, $A_0 = 800 \text{ mg}/\ell$ をそれぞれ(2-35)式に代入すると, 循環比 r とアルカリ供給量の次の関係式が得られる。

$$\frac{q_2}{Q_0} A_3 = 1222 - 912 \times \frac{r}{1+r} \quad \dots\dots\dots (2-36)$$

上式を用い, 循環比 r におけるアルカリ供給量を図示すると, 図2-12の実線で示される。この方程式の検証のために, 循環比 $r = 1, 5.7, 7.5$ の連続処理実験を行い, 1 ℓ の廃水あたりのアルカリ度消費量を求め, 図2-12に示した。曲線と実験値はよく一致し, これより, 設計方程式を用い, 各循環比におけるアルカリ所要量を決定できるものと考えられた。また, 循環比を上げることにより, アルカリ所要量は大幅に低減されることがわかった。

第7節 脱窒反応におけるメタノール供給量

脱窒反応では, 還元剤としての有機栄養源は酢酸, ペプトン, エタノール, メタノール, グルコースなどが用いられているが, 比較的安価で脱窒菌のメタ

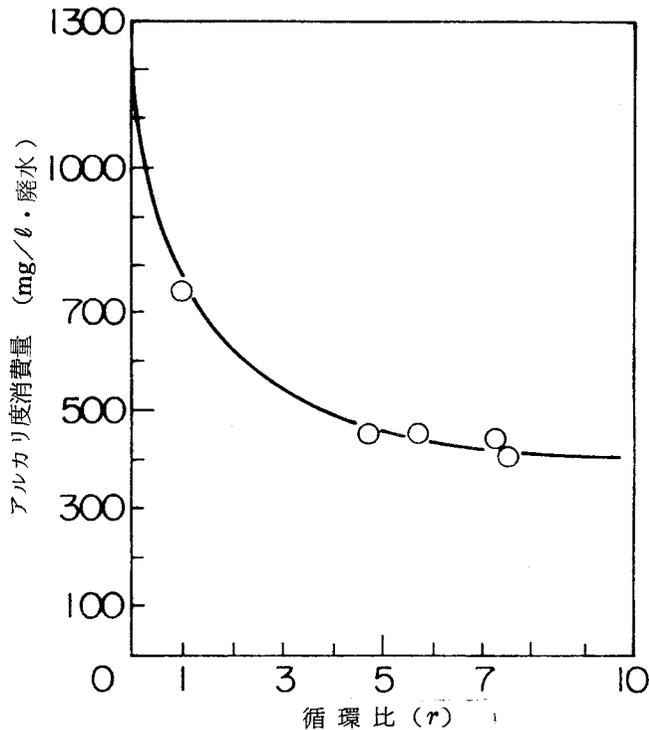


図2-12 アルカリ度の消費に及ぼす循環比の影響
○, 実測値; —, アルカリ度消費曲線

ノールに対する収率は低く、取扱いの容易さ等の理由からメタノールが専ら用いられている。そこで本実験ではメタノールを採用し、この供給量については *English*⁴¹⁾らは、除去された $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度 ($S_{c1} - S_{c2}$)、流入水の溶存酸素濃度を $D.O.$ と表示してメタノール所要量 M_e の算出式を提案している。

$$M_e = 2.0(S_{c1} - S_{c2}) + 1.5D.O. \quad \dots\dots\dots (2-37)$$

また、メタノールが溶存酸素濃度の消費に用いられ、かつ生物細胞の合成に使用された後においても、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ を N_2 ガスに還元するのに十分な量を残留させるためには、1 kg の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ あたり 3 ~ 4 kg のメタノールが必要であるという報告もある。²⁵⁾ しかし、これらの値は経験的であると考えられる。*McCarty*⁴²⁾らは有機炭素源としてのメタノールは $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ を還元するエネルギー源として使われるばかりでなく、添加したメタノール 20 ~ 30% が細胞合成に消費されることを実験的に確認し、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ を S_{b1} 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ を S_{c1} 、溶存

酸素濃度を $D.O.$ と表わして、実際のメタノール消費量 M_e を次式で表わしている。

$$M_e = 1.53 S_{b1} + 2.47 S_{c1} + 0.87 D.O. \quad \dots\dots\dots (2-38)$$

著者は、*McCarty*らの提案する式の方がより合理的であろうと考え、この M_e 値を基礎に、メタノール供給量/ M_e の値を供給比として、この脱窒反応への影響を検討した。図2-13は供給比と脱窒率の関係を示している。図から、100%脱窒率を達成するためには、供給比を1.06以上になるようにメタノールを供給すればよいことがわかった。

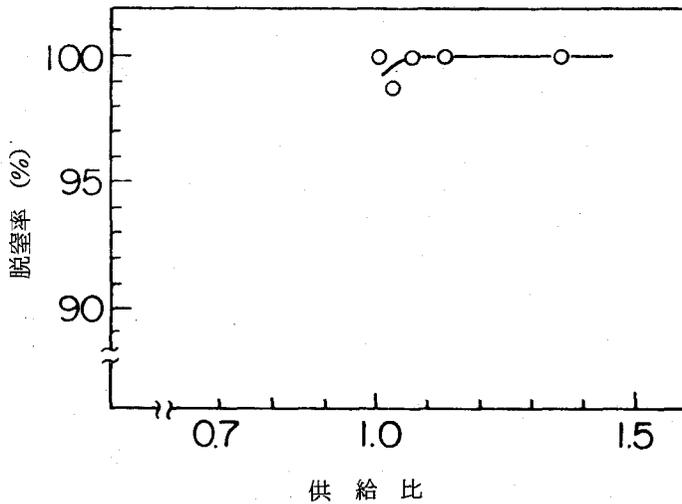


図2-13 脱窒率に及ぼすメタノール供給量の影響
供給比, メタノール供給量/ M_e ; M_e , (2-38)
式より算出

第8節 硝化・脱窒反応におけるリン消費量

微生物の生育にとってリンは必須栄養源であるが、緒論で述べたように、湿式脱硫廃水にはリンが含まれていないので、リンを廃水に加えなければならない。しかし、リンは富栄養化原因物質の一つであるとされ、もし過剰量加えると、二次公害の恐れもある。したがって、微生物の生育に対して必要最少限加えれば、後処理としてのリン除去も容易になるのでリン消費量について若干の検討を行った。

1. リン消費量算出式の誘導

硝化・脱窒各反応によるリン消費速度をそれぞれ $(dS_{p1}/dt)_c$, $(dS_{p2}/dt)_c$ として、硝化・脱窒各槽におけるリンについて、定常状態において物質収支をとれば次式となる。

$$\left(\frac{dS_{p1}}{dt}\right)_c = \frac{Q_0}{V_n} \{ S_{p0} + rS_{p2} - (1+r)S_{p1} \} \quad \dots\dots\dots (2-39)$$

$$\left(\frac{dS_{p2}}{dt}\right)_c = \frac{(1+r)Q_0}{V_d} (S_{p1} - S_{p2}) \quad \dots\dots\dots (2-40)$$

上式に示したリン消費速度 $(dS_{p1}/dt)_c$, $(dS_{p2}/dt)_c$ はリン, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ および $\text{NO}_3^- - \text{N}$ に対する細胞収率をそれぞれ Y_{sp} , Y_{sa} , Y_{sb} , Y_{sc} とすると $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 除去速度より次式で表わされる。

$$\left(\frac{dS_{p1}}{dt}\right)_c = \frac{Y_{sa}}{Y_{sp}} \left(\frac{dS_{a1}}{dt}\right)_r \quad \dots\dots\dots (2-41)$$

$$\left(\frac{dS_{p2}}{dt}\right)_c = \frac{Y_{sb}}{Y_{sp}} \left(\frac{dS_{b2}}{dt}\right)_r + \frac{Y_{sc}}{Y_{sp}} \left(\frac{dS_{c2}}{dt}\right)_r \quad \dots\dots\dots (2-42)$$

上式にそれぞれ (2-3) 式, (2-13) 式, (2-14) 式, (2-39) 式, (2-40) 式を代入すると次式を得る。

$$S_{p0} + rS_{p2} - (1+r)S_{p1} = \frac{Y_{sa}}{Y_{sp}} \{ S_{a0} + rS_{a2} - (1+r)S_{a1} \} \quad \dots\dots\dots (2-43)$$

$$S_{p1} - S_{p2} = \frac{1}{Y_{sp}} \{ Y_{sb} (S_{b1} - S_{b2}) + Y_{sc} (S_{c1} - S_{c2}) \} \quad \dots\dots\dots (2-44)$$

上式で S_{a1} , S_{a2} , S_{b2} , S_{c2} を 0 として, (2-19) 式を用いリン消費量 $(S_{p0} - S_{p2})$ について整理すると次式となる。

$$S_{p0} - S_{p2} = \frac{1}{Y_{sp}} (Y_{sa} \cdot S_{a0} + Y_{sb} \cdot S_{a0} + Y_{sc} \cdot S_{c0}) \quad \dots\dots\dots (2-45)$$

上式に、硝化槽および脱窒槽に付着した汚泥中のリン分析値から算出した $Y_{sp} = 55.5$ および化学量論式から算出した $Y_{sa} = 113/55 \times 14$, $Y_{sb} = 113/25 \times 14$, $Y_{sc} = 113/17.86 \times 14$ ならびに供試廃水中の水質値 $S_{a0} = 330 \text{ mg}/\ell$, $S_{c0} = 50 \text{ mg}/\ell$ を代入するとリンの消費量は $3.2 \text{ mg}/\ell$ となる。

2. 算出式の検証と考察

廃水中のリン濃度が約 $3.6 \text{ mg}/\ell$ になるように、リン酸を加えて処理実験を

行ったときの各槽におけるリン分析値を表2-5に示した。表示したように硝化・脱窒反応におけるリン消費量は約3.2～3.4 mg/ℓとなり、(2-45)式から求めた3.2 ppmとよく近似した値となったので、本算出式の妥当性を確認することができた。したがって、この算出式から廃水の水質に応じてリン所要量を決定できるといえる。

表2-5 微生物による $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の消費 (mg/ℓ)

リン添加量	測定値		消費量
	硝化槽内	脱窒槽内	
3.8	0.77	0.62	3.2
3.2	0.86	0.56	2.6
3.5	0.97	0.33	3.2
3.6	0.73	0.22	3.4
3.7	0.76	0.27	3.4

第9節 要 約

排煙脱硝脱硫廃水に含まれる $\text{NH}_4^+\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ を対象とし、浸水汙床方式を用いた生物学的硝化・脱窒法による除去実験を行い、硝化・脱窒各反応の解析を試みて設計上必要な諸因子を十分に把握することができた。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 本廃水には、硝化菌と脱窒菌の生育阻害物質の存在は確認されなかった。
- (2) 本廃水には、硝化・脱窒菌の生育にとってリンおよび鉄等の微量栄養塩類の不足が確認された。
- (3) 生物学的硝化・脱窒反応は $Monod$ 型で、硝化反応および脱窒反応の最大反応速度は、それぞれ $v_{1m} = 1.1 \times 10^3 \text{ mg/ℓ} \cdot \text{day}$ 、 $v_{2m} = 1.97 \times 10^3 \text{ mg/ℓ} \cdot \text{day}$ 、また、各反応の基質飽和定数はそれぞれ $k_{1s} = 0.81 \text{ mg/ℓ}$ 、 $k_{2s} = 1.15 \text{ mg/ℓ}$ の値を得た。
- (4) 循環方式の硝化・脱窒反応における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ の除去と無機炭素の消費、生成の関係を明らかにすることで、硝化反応に要する無機炭素所要量の設計方程式を誘導した。また、同様にして硝化反応に要するアルカリ所要量のための設計方程式を誘導することができた。

(5) 硝化反応において，1 mg の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ が除去されるとき 0.4 mg の無機炭素と 5.52 mg のアルカリ度が消費された。また，脱窒反応では，1 mg の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ と 1 mg の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ が除去されるとき 0.74 mg の無機炭素と 4.8 mg のアルカリ度が生成されることがわかった。

(6) 100% の脱窒率を得るためには，*McCarty* らの提案した式より算出したメタノール量の 1.06 倍必要であることがわかった。

(7) 微生物の生育にとって必要なリン所要量についても設計方程式を誘導できた。

以上，硝化・脱窒反応に必要な薬品の設計方程式を誘導することで，硝化菌，脱窒菌の必須栄養源の不足する排煙脱硝脱硫廃水においても，生物学的硝化・脱窒反応により本廃水からの窒素を効率的に除去できた。

使 用 記 号

A_0	：	供試廃水中のアルカリ度	[mg/ℓ]
A_1	：	硝化槽内のアルカリ度	[mg/ℓ]
A_2	：	脱窒槽内のアルカリ度	[mg/ℓ]
A_3	：	アルカリ溶液中のアルカリ度	[mg/ℓ]
$D.O.$	：	溶存酸素濃度	[mg/ℓ]
e	：	Na_2CO_3 溶液濃度	[%]
k_{1s}	：	硝化反応の基質飽和定数	[mg/ℓ]
k_{2s}	：	脱窒反応の基質飽和定数	[mg/ℓ]
ℓ_1	：	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ を除去するときに消費される無機炭素量の比	[—]
ℓ_2	：	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ もしくは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ を除去するとき生成される無機炭素量の比	[—]
m_1	：	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ を除去するとき消費するアルカリ量の比	[—]
m_2	：	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ もしくは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ を除去するとき生成するアルカリ量の比	[—]
M_e	：	単位廃水あたりメタノール消費量	[mg/ℓ]
q_1	：	Na_2CO_3 溶液の供給量	[ℓ/day]
q_2	：	アルカリ溶液の供給量	[ℓ/day]
r	：	循環比	[—]
S_{a0}	：	供試廃水中の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度	[mg/ℓ]

S_{a1}	: 硝化槽内の NH_4^+ -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{a2}	: 脱窒槽内の NH_4^+ -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{b0}	: 供試廃水中の NO_2^- -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{b1}	: 硝化槽内の NO_2^- -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{b2}	: 脱窒槽内の NO_2^- -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{c0}	: 供試廃水中の NO_3^- -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{c1}	: 硝化槽内の NO_3^- -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{c2}	: 脱窒槽内の NO_3^- -N 濃度	[mg/ℓ]
S_{i0}	: 供試廃水中の無機炭素濃度	[mg/ℓ]
S_{i1}	: 硝化槽内の無機炭素濃度	[mg/ℓ]
S_{i2}	: 脱窒槽内の無機炭素濃度	[mg/ℓ]
S_{p0}	: 供試廃水中の PO_4^{3-} -P 濃度	[mg/ℓ]
S_{p1}	: 硝化槽内の PO_4^{3-} -P 濃度	[mg/ℓ]
S_{p2}	: 脱窒槽内の PO_4^{3-} -P 濃度	[mg/ℓ·day]
t	: 時間	[hr]
μ	: 比増殖速度	[1/hr]
v_1	: 硝化反応速度	[mg/ℓ·day]
v_2	: 脱窒反応速度	[mg/ℓ·day]
v_{1m}	: 最大硝化反応速度	[mg/ℓ·day]
v_{2m}	: 最大脱窒反応速度	[mg/ℓ·day]
V	: 槽実容積	[ℓ]
V_n	: 硝化槽充填部容積	[ℓ]
V_d	: 脱窒槽充填部容積	[ℓ]
X	: 菌体濃度	[mg/ℓ]
Y_{sa}	: NH_4^+ -N に対する細胞収率	[—]
Y_{sb}	: NO_2^- -N に対する細胞収率	[—]
Y_{sc}	: NO_3^- -N に対する細胞収率	[—]
Y_p	: PO_4^{3-} -P に対する細胞収率	[—]

文 献

- (1) 田中, 横山, 小泉, 石原: 電中研報告 278019, (1978)
- (2) 厚川, 篠田, 貞方, 上村, 生田: 三菱重工技報, 13, (2), 46 (1976)
- (3) 山田, 渡辺, 内山: 石川島播磨技報, 17, (2), 119 (1977)
- (4) 宮坂: 公害と対策, 16, 54 (1980)
- (5) 洞沢: 環境創造, (7), 28 (1975)
- (6) 江崎: 工業用水, 221 38 (1977)
- (7) *Smith, J.M., Masse, A.N., Feige, W.A., Kamphate, L.T.*
: *Nitrogen Removal from Municipal Wastewater by Columnar Denitrification, Paper presented at 160th Natl. A.C.S. Meeting, Chicago* (1970)
- (8) *Eliasson, R., Tchobanoglous, G* : *Environ.Sci.Technol.*, 3, 536 (1969)
- (9) *Golueke, C.G., Oswald, W. J., Gee, H.K.*: *JWPCF*, 39, 822 (1967)
- (10) 木村, 藤井: 「石炭化学と工業」, 三共出版 (1979)
- (11) *O'Farrell, T. P., Bishop, D. F., Cassel, A. F.*, : *Nitrogen Removal by Ammonia Stripping. EPA Report 670/2-73-040, September* (1973)
- (12) *U. S. Environment Protection Agency, Process Design Manual for Nitrogen Process* (1975)
- (13) *Mercer, B.W., Ames, L. L., Touhill, G. J., Vanslyke, W. J., Dean, R.B.* : *JWPCF.*, 42 Part 2, 2, R95 (1970)
- (14) 廃棄物処理施設技術管理者資格認定講習テキスト, 日本環境衛生センター, 川崎 (1979)
- (15) 市川, 清水: 環境創造, (7), 58 (1975)
- (16) 遠矢 : 用水と廃水, 13, 1465 (1971)
- (17) *Jeris, J., Beer, C., Mueller, J. A.* : *JWPCF*, 46, 2118 (1974)

- (18) Pretorius, W. A. : *The Complete Treatment of Raw Sewage with Special Emphasis on Nitrogen Removal, Advanced in Water Pollution Research, Proc. 6th International Conference* (1972)
- (19) 遠矢 : 用水と廃水 13, 1362 (1971)
- (20) McHarness, D. D., Haug, R. T, McCarty, P. L., : *JWPCF*, 47, 291 (1975)
- (21) Jeris, J. S., Owens, R.W. : *JWPCF*, 47, 2043 (1975)
- (22) 主権/CMCセンター(公害防止技術研究会), 流動床による生物学的脱窒法の研究会・その1 のセミナーにて, (1977)
- (23) エコトロール: 特開昭 49-51765
- (24) エコトロール: 特開昭 49-113460
- (25) 日本下水道協会: 第3回日米下水処理技術委員会セミナー資料(II) (1974)
- (26) Knowles, G., Downing, A. L., Barrett, M. J. : *J. Gen. Microbiology*, 38, 263 (1965)
- (27) 遠矢 : 用水と廃水, 15, 26 (1973)
- (28) Sutton, P. M., Murphy, K. L., Dawson, R. N. : *JWPCF*, 47, 122 (1975)
- (29) 仲田 : 日立造船技報, 38, 72 (1977)
- (30) Tomlison, T. G. : *J. appl. Bact*, 29 266 (1966)
- (31) 佐藤, 山田, 浜村, 神原: 水処理技術, 21, 241 (1980)
- (32) 阪本 : 大阪大学工学部醸酵工学科, 卒業論文, (1975)
- (33) Knowles, G., Painter, H. A., Barrett, M. J. : *J. Gen. Microbiol.*, 38 263 (1965)
- (34) Dawson, R. N., Murphy, K.L. : *Water Res.*, 6, 71 (1972)
- (35) Downing, A. L., Tomlinson, T. G., Truedale, G. A. : *J. Proc. Inst. Sew. Purif.*, 32, 537 (1964)
- (36) Starr, J.L. : *Ph. D. dissertation, University of California, Davis*, (1973)
- (37) Sherrard, J.H. : *JWPCF*, 48 1834 (1976)

- (38) Shimizu, T., Sakamoto, Y., Waki, T., Suga, K., Ichikawa, K. : *J. Ferment. Technol.*, 56 214 (1978)
- (39) Ludzack, F. J., Eettinger, M. B. : *JWPCF*, 34, 920 (1962)
- (40) Barnard, J. L. : *Water Pollt. Control*, 705 (1973)
- (41) Smith, J. M., Masse, A. N., Feige, W. A., Kamphake, L. J. : *Environmental Science & Technology*, 6, 260 (1972)

第3章 凝集沈殿法による残留リンの除去の実験室的検討

第1節 緒言

生物学的硝化・脱窒反応には栄養源としてリンを必要とすることから、排煙脱硝脱硫廃水の硝化・脱窒処理には必要最少限のリンを添加せねばならない。しかし、加えられたリンは、生物増殖により摂取され処理水のリン濃度は低くなるが、完全には消費されない。この残存リンは窒素と同様に、内湾・湖沼の富栄養化物質とされ、これの富栄養化の目安は $0.02\text{mg}/\ell$ 前後とされている¹⁾。したがって、本廃水に含まれるリンは少なくとも $0.1\text{mg}/\ell$ 以下に下げることがある。

従来、リン除去に関する研究は窒素除去と比較して容易であるので、これまで多くの研究者により研究されている²⁾。スウェーデンでは下水中のリンを重視し、すでにリン除去の実際プラントが実用化されている。

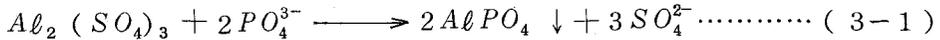
リン除去法には(1)石灰³⁾あるいは金属塩⁴⁾による凝集沈殿、(2)曝気槽への金属塩の添加⁵⁾、(3)生物学的過剰摂取⁶⁾などがあるが、下水処理では、それぞれ長一短がある。また、最近、(4)リン鉱石や骨炭などを用いた接触脱リン法⁷⁾⁸⁾⁹⁾と呼ばれる高効率のリン除去技術が実用化されようとしている。

しかし、本廃水の性状と排出量を考えると、石灰あるいは金属塩による凝集沈殿法が最も適していると考えられる。薬剤添加による凝集沈殿法は、現在では、リン除去の最も確実な方法で、さらに浮遊物質、残存物質、色度なども効率的に除去できるので、これと砂ろ過を組み合わせた三次処理法はすでに技術的にもほぼ確立されている。

石灰による凝集沈殿法は、石灰注入で、廃水のpHは上昇するとともに廃水中の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (Ortho-P) が Ca^{2+} と化合して生成するカルシウムヒドロキシアパタイト(難溶性塩)を沈殿除去してリンを除去する方法である。本法については、オルソリンとして約 $0.65\text{mg}/\ell$ を含む下水についてかなりの知見が得られており、90%以上のリン除去率を達成するには下水アルカリ度の差はあるにしても、少なくともpHを11以上にする必要がある¹⁰⁾。排煙脱硝脱硫廃水には Mg^{2+} として約 $900\text{mg}/\ell$ も含まれるので、当然、水酸化マグネシウムの生成が

考えられるので、本廃水の処理には石灰凝集沈殿法は不適であると考えられる。

アルミニウム塩による凝集沈殿法は、次式の Al^{3+} と PO_4^{3-} の反応で生成した難溶性リン酸アルミニウムを沈殿除去する方法である。

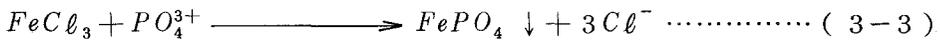


さらに、硫酸アルミニウムは廃水中のアルカリ度と次のように反応して生成される $Al(OH)_3$ フロックと共沈してリン化合物も除去される。



リン除去に必要なアルミニウム塩量は、反応式(3-1)から化学量論的に求められ、重量比で Al/P は 0.87 となるが、Bacsi¹⁾ は重量比で 2 以上必要であるという。リン除去の至適 pH は、溶解度が最小となる 6 付近とされ²⁾、そのため、多くの場合アルカリによる pH 調節が必要である。

鉄塩による凝集沈殿法は Al イオンの Al^{3+} と同様に鉄イオンの Fe^{3+} とリンが次のように反応して、主として $FePO_4$ が生成すると考えられている²⁾。



鉄塩は、また、廃水中のアルカリ度と次のように反応して、アルカリ度を中和して pH を低下させる。



リン除去に必要な鉄塩は、化学反応式(3-3)から、 Fe/P は重量比で 1.8 の値となる。また、洞沢¹⁾によれば(3-4)式の反応は pH 7 以上で起るとしているが、第二鉄塩の反応では pH 3.5 ~ 4.5、第一鉄塩の反応では pH 7.0 ~ 8.0 の範囲が最適との説も一般化している²⁾。しかし、水酸化物の吸着作用により、pH 域がずれてもかなりの除去率が得られるといわれる¹¹⁾。

ここでは、再曝気処理水には HCO_3^- が約 30 ~ 40 mg/l 含まれるので、リン除去に及ぼす HCO_3^- の影響を調べるために、(1)凝集剤として硫酸アルミニウム塩化第二鉄を用い、 HCO_3^- を含まない廃水(湿式脱硫廃水)に存在するリン除去に及ぼす pH および凝集剤添加量の影響、(2)凝集剤として硫酸アルミニウムを用い、 HCO_3^- を含む再曝気処理水に存在するリン除去に及ぼす pH および Al^{3+} 添加量の影響について検討した。

第2節 実験材料および方法

第1項 試料

○ 供試廃水： 再曝気処理水中のリンの形態は99%以上オルソリンであることを確認していたので、 HCO_3^- を含まない廃水としては、湿式脱硫廃水に所定濃度になるようにオルソリンを加えたものを、 HCO_3^- を含む廃水としては再曝気処理水を用い、それぞれの廃水のpHを硫酸によりpH6, 7, 8に調節し、供試廃水とした。

○ 凝集剤と凝集助剤： 凝集剤として $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と8% Al_2O_3 を、また、凝集助剤としてセパランAP-30を使用した。

第2項 ジャーテスト法

300mlのビーカーに、試料として供試廃水300mlをとり、これに各凝集剤を所定濃度に、また、凝集助剤を1mg/lになるように加え急速攪拌(200rpm, 5分間)と緩速攪拌(60rpm, 20分間)の条件で凝集処理した後、30分間静置した。

リン除去性能の判定はジャーテスト静置30分後の上澄液で行なった。

第3項 分析方法

オルソリンの分析はEPA法(混合試薬法)に従った。

第3節 実験結果および考察

第1項 HCO_3^- を含まない廃水中に存在するリンの除去

1. 硫酸アルミニウムによる凝集実験

オルソリンを1mg/l, 2.6mg/l, 4.4mg/lに含む供試廃水を用いてpHの影響および Al^{3+} 必要量を検討した。

○ リン除去能に及ぼすpHの影響： オルソリンを2.6mg/lに含む供試廃水に、凝集剤を Al^{3+} として2.6mg/l, 5.2mg/l, 7.8mg/lとなるように加えて、pH6.0および7.0でリンの除去性能を調べ、図3-1の成績を得た。図示したように、至適pHは一般に言われているpH6.0付近より高く、本廃水ではむしろpH7.0の方が適していた。

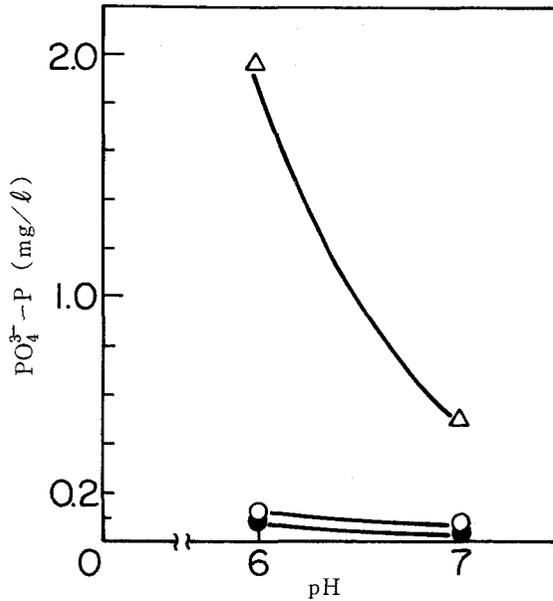


図3-1 リンの凝集沈殿に及ぼす pH の影響

初期 $PO_4^{3-}-P$ 濃度 = 2.6 mg/l

△, Al^{3+} 2.6 mg/l ; ○, Al^{3+} 5.2 mg/l ;

●, Al^{3+} 7.8 mg/l .

○ リン除去能に及ぼす硫酸アルミニウム添加量の影響： オルソリンを 1.0 mg/l , 2.6 mg/l , 4.4 mg/l 濃度に含む各供試廃水を用い pH を 7.0 とし種々の Al^{3+} 濃度となるように凝集剤を加え、リンの除去性能をしらべ、図3-2 の成績を得た。図示したように、リン濃度を 0.1 mg/l 以下とするのに要する添加 Al^{3+} 量は、供試廃水のオルソリン濃度が 1.0 mg/l , 2.4 mg/l , 4.4 mg/l に対して、それぞれの Al/P 重量比は 2.4, 1.9, 2.0 であった。この重量比は化学量論から得られる量の 2 倍に相当するが、Bacsi¹⁾ らは重量比で 2 以上を必要とするといっていることからほぼ妥当な値といえる。

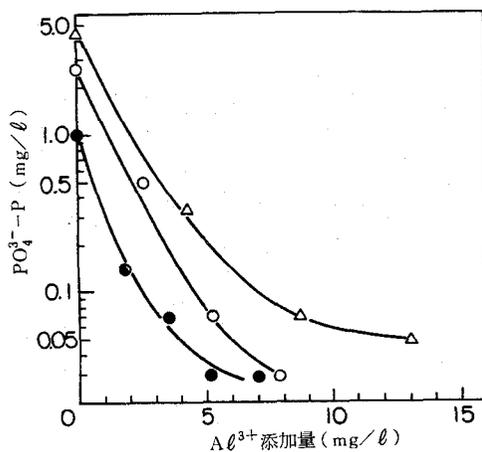


図 3-2 リンの凝集沈殿に及ぼす Al^{3+} 添加量の影響

Δ , $PO_4^{3-}-P$ 4.4 mg/l ; \circ , $PO_4^{3-}-P$ 2.6 mg/l ;
 \bullet , $PO_4^{3-}-P$ 1.0 mg/l .

2. 塩化第二鉄による凝集実験

オルソリンを 1.0 mg/l, 2.0 mg/l 濃度を含む供試廃水を用いてリン除去に及ぼす pH の影響および Fe^{3+} 添加量の影響を検討した。

○ リン除去能に及ぼす pH の影響： オルソリンを 2 mg/l に含む供試廃水を用い， pH 6.0, 7.0 および 8.0 で 10 mg/l の Fe^{3+} 濃度(化学量論からの量の約 3 倍に相当)になるように塩化第二鉄を加え， リンの除去性能を調べ図 3-3 の成績を得た。図示したように， リンとして 0.1 mg/l 以下に低下させることができなかつたが， 実験の pH 範囲内では 7.0 付近が至適 pH であるといえる。

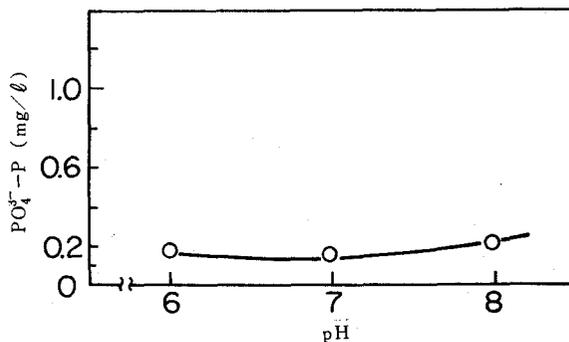


図 3-3 リンの凝集沈殿に及ぼす pH の影響

凝集剤, $FeCl_3$; 初期 $PO_4^{3-}-P$ 濃度, 2 mg/l .

○ リン除去能に及ぼす塩化第二鉄の添加量の影響： オルソリンとして1.0, 2.0 mg/l 濃度に含む供試廃水を用い, pH7.0で Fe^{3+} として3.4 mg/l, 10.0 mg/l, 17.2 mg/l, 24.0 mg/l になるように $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を加え, リンの除去能を調べ, 図3-4の成績を得た。図示したように各 Fe^{3+} 濃度のリン除去効果は, 1.0 mg/l と2.0 mg/l のリンを含む供試廃水ともに変わらず, リン濃度を0.1 mg/l 以下にするに要する Fe^{3+} 量は Fe^{3+} として少なくとも17 mg/l 以上必要であった。

本廃水のリン除去には, 硫酸アルミニウムと塩化第二鉄の所要量, 使いやすさ, ならびに汚泥生成量から判断すると硫酸アルミニウムによる凝集沈殿処理が最も優れているといえる。

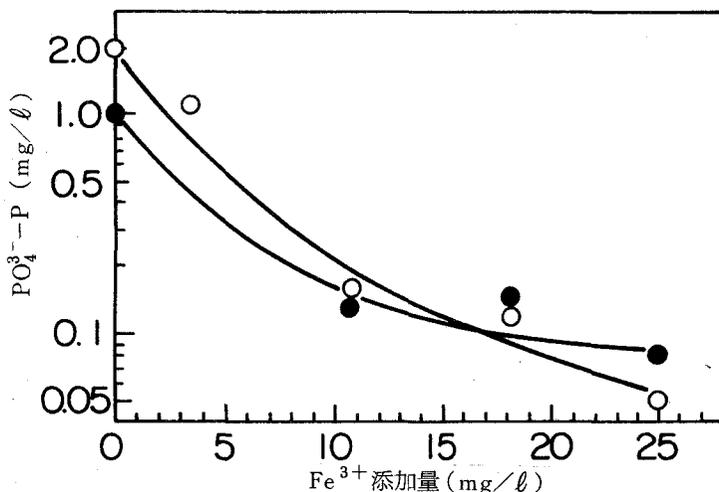


図3-4 リンの凝集沈殿に及ぼす Fe^{3+} 添加量の影響

○, $PO_4^{3-}-P$ 2.0 mg/l

●, $PO_4^{3-}-P$ 1.0 mg/l.

これより, 凝集剤として硫酸アルミニウムを用い, HCO_3^- を含む廃水中からのリンの除去を検討した。

第2項 HCO_3^- を含む廃水(再曝気処理水)に存在するリンの除去

凝集剤として硫酸アルミニウムを用い, リンの凝集沈殿に及ぼす HCO_3^- の影響について検討した。

○ リン除去能に及ぼすpHの影響： オルソリンを3 mg/l に含む再曝気処理水のpHを6, 7, 8に調節したのち Al^{3+} として, 5 mg/l, 8 mg/l,

12 mg/ℓになるように硫酸アルミニウムを加え、リン除去能に及ぼす pH の影響について検討した。図 3-5 に示したように、リン除去の至適 pH は 6.0 となり、 HCO_3^- を含まない廃水からのリン除去の至適 pH 7.0 と相違した。この原因としては、pH 6 においては、 HCO_3^- の H_2CO_3 への変換量が、pH 7 よりも大きいので廃水中の HCO_3^- が低下し、 HCO_3^- との反応により消費される Al^{3+} が低下したものと考えられた。

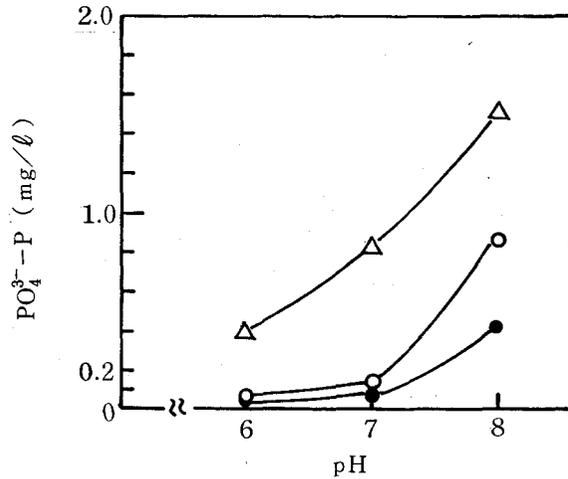


図 3-5 リンの凝集沈殿に及ぼす pH の影響

△, Al^{3+} 5 mg/ℓ ; ○, Al^{3+} 8 mg/ℓ

●, Al^{3+} 12 mg/ℓ .

○ リン除去能に及ぼす硫酸アルミニウム添加量の影響： オルソリンを約 1 mg/ℓ に含む再曝気処理水を用い、pH を 6 とし図 3-6 に示す種々の Al^{3+} 濃度となるように凝集剤を加え、リン除去実験を行なった。図から、リン濃度を 0.1 mg/ℓ 以下とするに要する Al^{3+} 量は、 Al/P 重量比で約 4 以上となり、 HCO_3^- を含まない廃水からのリン除去に要する Al^{3+} 量の約 2 倍必要であることがわかった。この原因は、 Al^{3+} が HCO_3^- と反応し消費されるためであり、再曝気処理水には脱窒反応によって生成する無機炭素が含まれることより廃水中の無機炭素濃度を考慮した凝集剤所要量の決定が必要であることがわかった。

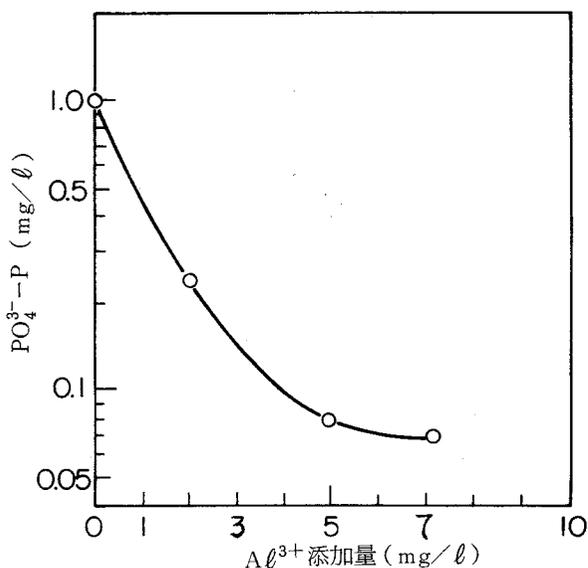


図 3-6 リンの凝集沈殿に及ぼす Al^{3+} 添加量の影響
(HCO_3^- 含有廃水)
処理 pH 6.0

なお、一連の凝集実験では凝集助剤としてセパラン AP-30 を $1.0 \text{ mg}/\ell$ 加えたが、セパランを除いた前述同一条件下一部比較実験では、処理水質がほとんど変わらないことから、セパランの添加効果は認められなかった。しかし、フロック成長性と沈降性の両面において、添加効果が認められた。

第 4 節 要約

リンの凝集沈殿に及ぼす廃水中の HCO_3^- 濃度と凝集剤濃度および処理 pH の関係について検討し、次の結果を得た。

- (1) HCO_3^- を含まない廃水（湿式脱硫廃水）に存在するリンの凝集沈殿条件は、凝集剤として硫酸アルミニウムを用いた場合至適 pH は 7 付近で、 Al^{3+} 所要量は Al^{3+}/P の重量比で、1.9～2.4 であった。また、塩化第二鉄を用いた場合、至適 pH は 7 付近であるが、 Fe^{3+} 所要量は廃水中のリン濃度に関係なく Fe^{3+} として少なくとも $17 \text{ mg}/\ell$ 以上となった。
- (2) HCO_3^- を含む廃水（再曝気処理水）に存在するリンの凝集沈殿条件は、至適 pH は 6 となり、 Al^{3+} 所要量も Al^{3+}/P の重量比で 4.0 以上となり、廃水中からリンの除去は HCO_3^- により影響されることがわかった。

(3) 凝集助剤としてのセパランAP-30の添加はリン除去に効果を認めなかったが、フロック形成とその沈降性に効果を認めた。

文 献

- (1) 洞沢 : 環境創造, (7) 28 (1975)
- (2) 建設省都市局下水道部監修 : 第3回日米下処理技術委員会セミナー資料(I) 日本下水道協会, 東京(1974)
- (3) Slechta, A.F., Culp, G.L. : JWPCF, 39, 787 (1967)
- (4) 赤松, 土嶋 : 用水と廃水, 20, 807 (1978)
- (5) 赤松, 土嶋, 藤井 : 公害と対策 16, 993 (1980)
- (6) Levin, G.V., Topol, G.T., Tarnay, A.G. : JWPCF, 47 577 (1975)
- (7) 浅田, 関 : 用水と廃水, 22, 937 (1980)
- (8) 関川 : 用水と廃水, 22 945 (1980)
- (9) 荏原インフィルコ : 特開 昭 53-101844
- (10) 仲田 : 日立造船技報, 38, 72 (1977)
- (11) 用水廃水便覧編集委員会 : 用水廃水便覧(改訂2版) 丸善(1973)

第4章 排煙脱硝脱硫廃水の窒素除去 のパイロットテスト

第1節 緒言

排煙脱硝脱硫廃水にはイミドジスルホン酸塩で代表されるNS-Nおよび NH_4^+-N 、 NO_3^--N が含まれ、^{1)~4)}これらの窒素は、実験室的検討によれば全窒素として3 mg/ℓ以下に除去されることがわかった。すなわち、NS-Nは80℃、pH3の条件下で2時間加水分解処理した後、亜硝酸と反応させる。また、 NH_4^+-N は生物学的硝化反応で NO_2^--N に、さらにこの NO_2^--N と本廃水に含まれる NO_3^--N はメタノールを還元剤として生物学的脱窒反応で除去できる。

これら窒素成分の実験室的検討では、加水分解反応には亜硝酸の共存が必要で、生物学的硝化反応では亜硝酸が生成されるのでこの亜硝酸の消費および生成に着目し、次の除去システムを考案した。



このシステムにもとづきパイロットプラントを建造して本廃水に含まれる窒素の除去を種々検討した。また、パイロットプラントにはリン除去のための凝集沈殿装置を付設してリン除去も調べた。

浸水汙床法による硝化は、比較的最近に発展してきたプロセスで、わずか5年間に実験室段階からパイロットプラント、そして実プラント規模と発達してきたものである。硝化に必要なとされる酸素の供給には、当初は空気吹き込み法によった⁵⁾。その後のパイロットプラントでは、支持床に空気を供給する方法⁶⁾や、高純度酸素法⁷⁾もなされてきた。

通気方法としては、北尾ら⁸⁾により検討された曝気循環方式が、kLa および汚泥の剥離の面から最適と考えられ、実験室的検討同様、パイロットテストにおいてもこの方式を採用した。

パイロットテストはT火力発電所で、前述湿式脱硫廃水に330 mg/ℓの NH_4^+-N を加えて、これを排煙脱硝脱硫廃水として次の手順で行い、処理水質を全窒素3 mg/ℓ以下、リン0.1 mg/ℓ以下にすべく努力を傾けた。

- (1) 加水分解処理によるNS-N除去。
- (2) 生物学的硝化・脱窒法による NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、 NO_2^--N の除去。

- (3) 考案した全窒素除去システムによる全窒素の除去。
- (4) 凝集沈殿によるリンの除去。

第2節 実験材料および方法

第1項 供試廃水

湿式脱硫排水に NH_4^+-N として $330\text{mg}/\ell$ になるように塩化アンモニウムを加え、これを排煙脱硝脱硫廃水として実験に用いた。なお、連続処理による $\text{NS}-\text{N}$ の除去は、湿式脱硫廃水を用いた。

第2項 パイロットプラント

パイロットプラントのフローシートを図4-1、その全景写真を図4-2、硝化槽および脱窒槽の詳細図を図4-3、図4-4、各装置寸法を表4-1に示した。

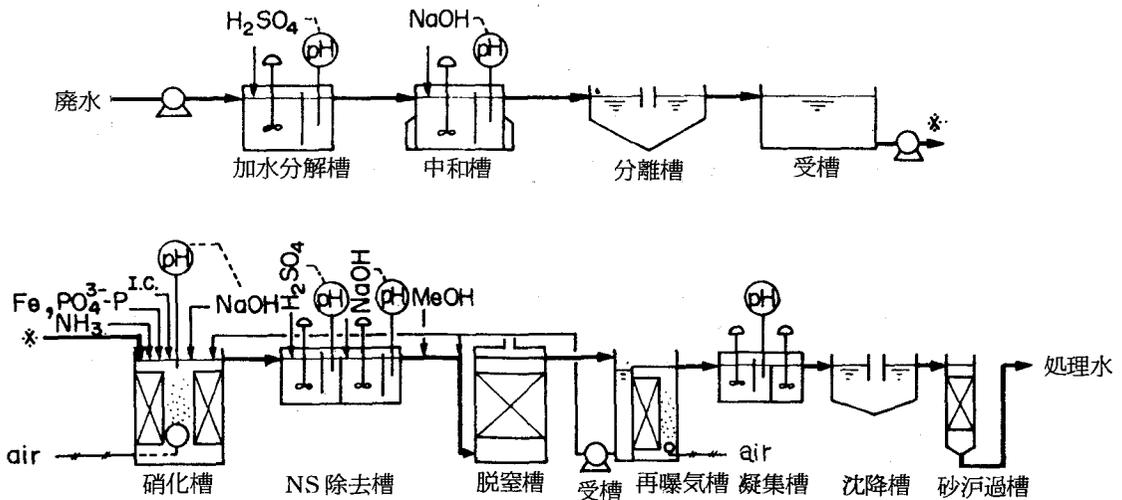


図4-1 全窒素除去システムのパイロットプラントによるフローシート

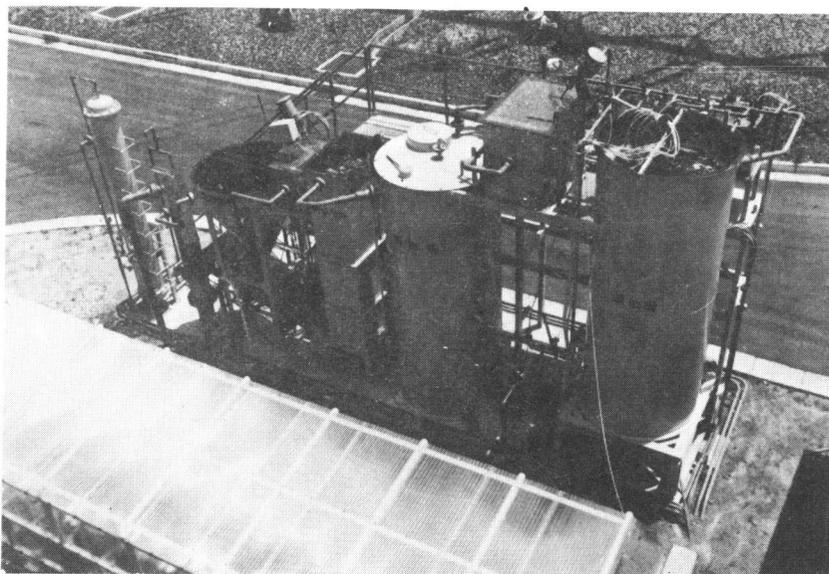


図 4-2 排煙脱硝脱硫廃水の窒素除去のパイロットプラント

表 4-1 実験装置寸法 (パイロットテスト)

装置	寸法 (mm)	充填部容積 (m ³)
加水分解槽	800×1000×800H	
硝化槽	3000×1200φ	2.3
NS除去槽	600×950×750H	
脱窒槽	3000×1200φ	2.5
再曝気槽	500×800×2300H	0.3
凝集槽	700×400×480H	
沈降槽	1200×1200φ	
砂沓過槽	1800×250φ	

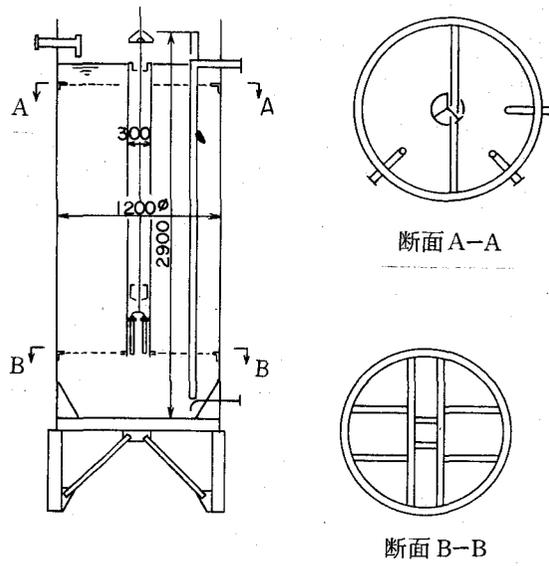


图 4 - 3 硝化槽详细图

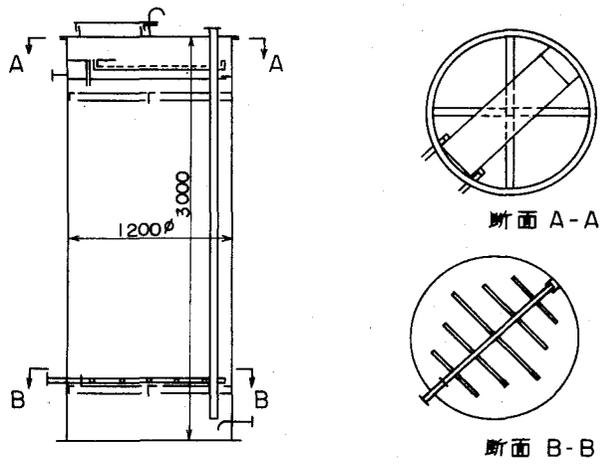


图 4 - 4 脱室槽详细图

図4-1に図示したように、NS-N除去装置には加水分解槽、中和槽およびNS除去槽があり、各槽に攪拌機を設置し、混合をよくするために中仕切板を設け、また自動pH制御装置を取付けた。加水分解槽の温度は、生蒸気の直接注入方式で80℃に自動制御し、中和槽では槽の外部ジャケットに工業用水を通水し、加水分解処理水を冷却できるようにした。NS-N除去に必要な亜硝酸は、硝化反応によるアンモニアからの亜硝酸を利用できるのでNS除去槽は硝化槽と脱窒槽の間に設置した。

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 除去のための硝化槽、脱窒槽、再曝気槽は、第2章におけると同様に浸水汙床方式を採用したが、各汙床に詰めた充填材は、室内試験で使用した比表面積 $230\text{ m}^2/\text{m}^3$ の充填材が市販されていなかったため、パイロットプラントでは比表面積 $100\text{ m}^2/\text{m}^3$ のものを用いた。硝化槽は図4-3に示したように、曝気循環方式とし、内筒下部に設置したスペイシーから空気を導入して槽内を好気状態に保つとともに、そのエアリフト作用を利用して、充填部（外筒）内の液循環をたかめた。NS除去槽では、硝化処理液を供給してこの処理液中のNS-Nと一部の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ が除去される。ついで、この処理液はメタノールとともに脱窒槽に供給され、脱窒素の後、槽頂部から再曝気槽に付設した受槽に送られる。

なお、硝化反応に必要な無機炭素とアルカリ量を節減するために、脱窒槽反応液を受槽からポンプにより硝化槽頂部に循環できるようにした。また、バルブ操作により脱窒槽反応液を脱窒槽下部に循環できるようにした。再曝気槽では、片側旋回流方式で液循環を行ない、脱窒処理液に残存するメタノールと生成TOC成分を生物学的に酸化分解した。

図示したようにリン除去装置は、凝集槽、凝集沈殿槽、砂汙過槽からなっている。凝集槽は、急速攪拌室と緩速攪拌室からなり、急速攪拌室では、pHを自動制御できるようにしている。ここでの凝集剤、凝集助剤はダイヤフラムポンプで注入できるようにした。沈殿槽下部には汚泥引き抜き口を設け、砂汙過槽は下向流とし、砂およびアンшлаサイトを詰め手動で逆洗できるようにした。

供試廃水から処理水を得るまでの水の流れは、図4-1のフローで説明すると、(1)既設の濃縮槽から、プランジャーポンプで連続的に加水分解槽に供給する。(2)加水分解槽から受槽までは、自然流下方式で流す。(3)受槽から硝化槽にプランジャーポンプで連続的に供給する。(4)硝化槽以降はヘッド差による自然流下方式とした。

栄養塩類，酸剤，アルカリ剤，メタノールなどの供給には，すべてダイヤフラムポンプを用いた。

第3項 加水分解によるNS-Nの除去

既設の濃縮槽からプランジャーポンプにより加水分解槽に $3.0\text{ m}^3/\text{day}$ の流量で連続的に供給した。NS-Nは温度 81°C ，pH約2.6，処理時間3.9時間の条件で $\text{NO}_2^- - \text{N}$ として $60\text{ mg}/\ell$ ，または $120\text{ mg}/\ell$ になるように直接加水分解槽に注入して加水分解処理にかけた。ここで加水分解槽流入口および中和槽流出口の廃水中のNS-N濃度を測定し，連続処理による加水分解速度係数を算出した。ただし，実験期間の廃水中のNS-N濃度は約 $55\text{ mg}/\ell$ で少々高くなったが，これは湿式脱硫装置の運転条件によるものである。

第4項 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去試験

第2章で述べた連続実験法に準じて $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去試験を行った。Tし尿処理場曝気槽返送汚泥を硝化槽，脱窒槽，再曝気槽にそれぞれ加え，硝化槽，再曝気槽は一昼夜曝気，脱窒槽は槽内液の循環を行なった後，低負荷条件で硝化菌と脱窒菌の馴養を開始した。湿式脱硫廃水を濃縮槽からバイパスを経て，直接分離槽，受槽に送った後，受槽から硝化槽へ $5\text{ m}^3/\text{day}$ の流量で連続的に供給した。この時廃水中の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ，リン，鉄の濃度をそれぞれ $20\text{ mg}/\ell$ ， $5\text{ mg}/\ell$ ， $1\text{ mg}/\ell$ になるようにして硝化槽に廃水を供給した。また，第2章で得た結果にもとづいて供試廃水中の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度に応じメタノール添加量を算出し，これを脱窒槽に供給するとともに脱窒菌の馴養を行なった。硝化槽内の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去を確認してから段階的に $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ を高めた。実際の排煙脱硝脱硫廃水に含まれると予想される $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ は $330\text{ mg}/\ell$ となるように塩化アンモニウムを供給すると， $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ は除去されずに硝化槽内に残存するので廃水流入量を段階的に下げながら最終的に $2.5\text{ m}^3/\text{day}$ とした。

第5項 全窒素の除去試験

ここでは，加水分解槽反応液中のアミド型NS-Nを除去するために亜硝酸を添加する場合と，添加しない場合の2つのフローで全窒素の除去を試験した。

○ 亜硝酸添加窒素除去の試験： 第3項のNS-N除去試験に準じて，加水分解槽に亜硝酸を添加し，まずNS-Nを除去した後の反応液を $2.5\text{ m}^3/\text{day}$ の流量で硝化槽に連続的に供給した。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の生物学的硝化・脱窒処理は，前項の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 除去試験に準じたが，硝化槽への流入廃水量の5.5倍量の脱窒槽反応液を硝化槽に循環した。

○ 亜硝酸無添加窒素除去の試験： 加水分解処理は、第3項 NS-N 除去試験に準じたが、加水分解槽に亜硝酸を加えなかったため、加水分解処理ではイミド型 NS-N がアミド型 NS-N となり、加水分解反応液中に残存した。この反応液を 2.5 m³/day の流量で硝化槽に連続的に供給した。NS 除去槽では、硝化槽反応液中の亜硝酸とアミド型 NS 化合物を pH3 の条件で反応させて N₂ ガスとした後、その反応液を pH5.0 に調節して脱窒槽へ送水した。脱窒槽では、前槽からの残存 NO₂⁻-N と NO₃⁻-N を脱窒除去した後、脱窒槽反応液を受槽から硝化槽に約 2.5 m³/day の流量で循環し、またヘッド差で再曝気槽へ送水した。脱窒反応で消費されなかったメタノールと副生 TOC 成分は、再曝気槽で生物酸化処理にかけた。

第6項 リンの除去試験

リンの除去試験は前項の亜硝酸無添加窒素除去試験後の再曝気槽反応液を用い、再曝気槽の後に設置されたリン除去装置（凝集槽、沈殿槽、砂汙過槽）のリン除去を試験した。ここでは凝集剤として硫酸アルミニウム、凝集助剤としてセパラン AP-30 を用い、pH7 で急速攪拌（300 rpm, 10分）と緩速攪拌（100 rpm, 20分）を行なった。

第7項 分析方法

各種水質項目の分析は第2章に準じた。ただし、メタノールおよび Total-P は測定しなかった。なお、ジチオン酸分析は後述第5章の重量法（臭化セチルトリメチルアンモニウムとジチオン酸の反応で生成される沈殿物を測定する）で測定した。

第3節 実験結果および考察

第1項 NS の除去機能

NS-N 加水分解槽の流入、流出 NS-N 濃度をそれぞれ S_{No} mol/ℓ, S_{Ni} mol/ℓ, また、槽内の [H⁺] 濃度を S_H mol/ℓ, 加水分解速度係数を k_i, 槽実容積を V_h, 流入量を Q とすると加水分解槽における NS-N の物質収支は次式で示される。

$$V_h \left(\frac{dS_{N1}}{dt} \right) = QS_{N0} - QS_{N1} - V_h \cdot k_i \cdot S_H \cdot S_{N1} \dots \dots \dots (4-4)$$

上式の定常状態では、左辺 = 0 とできるから次式がえられる。

$$k_i = \frac{1}{S_H} \cdot \frac{Q}{V_h} \cdot \frac{S_{N_0} - S_{N_1}}{S_{N_1}} \dots\dots\dots (4-5)$$

上式に試験値を代入し、加水分解速度係数 k_i ($\ell/\text{mol} \cdot \text{sec}$) を求めると、約 $0.25 \text{ mol}/\ell \cdot \text{sec}$ の値となった。この値は第1章の実験値とほぼ一致した。

また、加水分解槽における亜硝酸消費量を求めると、NS-N 1 mg あたり 1.85 mg の値となった。この値は第1章の実験値の 1.3 mg の値よりも約 50% も大きい。第1章の実験室的検討では、加水分解後の亜硝酸との反応は室温で行なったが、ここでのパイロットテストでは、前述したように加水分解槽に直接亜硝酸を加えたので、亜硝酸の一酸化窒素への分解がより多くの割合で進行したものと推察される。

第2項 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の除去機能

1. 硝化・脱窒反応の速度

Williamson と McCarty⁹⁾ らは、浸水汚床法による硝化実験において、硝化反応速度は硝化反応液に接触する汚床表面積に比例するとしている。パイロットテストでは見かけ上、第2章の実験室的検討で得られたような比較的高い $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去速度および $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 除去速度を得ることができなかった。この理由は、各槽に詰めた充填材の比表面積の違いが考えられた。第2章の実験室的検討では(2-3)式で示したように、充填部容積あたりの各窒素の除去量をもって反応速度として表わしたが、ここでは第2章の実験成績を含めて再度、充填材表面積あたりの各窒素の除去量で整理しなおして、硝化・脱窒の反応速度と基質濃度の関係をしらべた。

流入廃水量を $Q_0 \text{ m}^3/\text{day}$ 、充填材表面積 A_s 、硝化槽の入口・出口 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度をそれぞれ S_{a_0} , S_{a_1} とすると定常状態の物質収支から硝化反応速度 v_3 は次式で示される。また、脱窒速度も同様にして求められる。

$$v_3 = \frac{Q_0}{A_s} (S_{a_0} - S_{a_1}) \dots\dots\dots (4-1)$$

上式に試験成績を代入して反応速度 v_3 を求め、反応速度と基質濃度関係を図4-5に示した。図示したように、反応速度は基質濃度増大とともに飽和曲線を示し、実験室的検討およびパイロットテストで得た各基質濃度に対する反応速度はよく一致し、反応速度は充填材表面積に比例することがわかった。

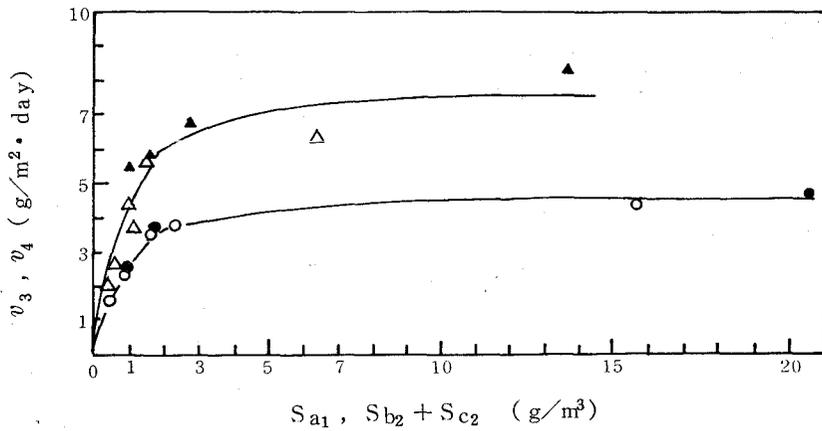


図 4-5 硝化・脱窒各反応速度に及ぼす基質濃度の影響

○, 硝化反応速度 (実験室的検討) ; ●, 硝化反応速度 (パイロットテスト)
 △, 脱窒反応速度 (実験室的検討) ; ▲, 脱窒反応速度 (パイロットテスト)

そこで、反応速度と基質濃度の逆数プロットすなわち、Lineweaver-Burk プロットをとると図 4-6 のように直線で示され、この図から、最大硝化反応速度 $v_{3m} = 4.76 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ および最大脱窒反応速度 $v_{4m} = 8.55 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ また、硝化反応の基質飽和定数 $k_{3s} = 0.81 \text{ g/m}^3$ 、脱窒反応の基質飽和定数 $k_{4s} = 1.15 \text{ g/m}^3$ の値を得た。

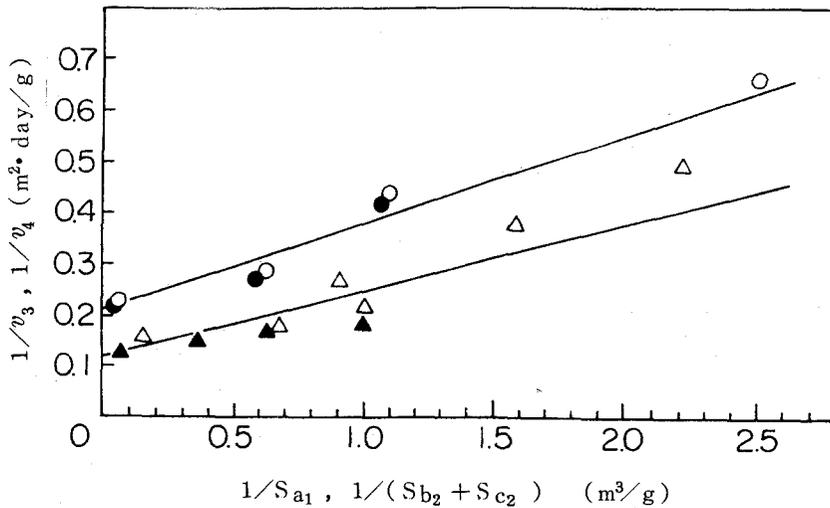


図 4-6 生物学的硝化・脱窒反応速度の Lineweaver-Burk プロット (パイロットテスト)

○, 硝化反応速度 (実験室的検討) ●, 硝化反応速度 (パイロットテスト)
 △, 脱窒反応速度 (実験室的検討) ▲, 脱窒反応速度 (パイロットテスト)

2. 硝化反応に及ぼす通気量の影響

硝化速度に及ぼす通気量の影響を調べることはランニングコストの節減から極めて重要である。ここでは、通気量を通気線速度（単位時間当りの通気量を通気断面で除した値）にかえて、これの硝化速度に及ぼす影響をしらべた。NH₄⁺-N 330 mg/ℓ の供試廃水を流量 2.5 ~ 3.5 m³/day, 通気線速度 4.7 cm/sec ~ 7.0 cm/sec の範囲に変化させて、NH₄⁺-N 除去速度に及ぼす通気線速度の影響をしらべ、図 4-7 の成績を得た。実験条件の範囲内では、溶存酸素は約 5 mg/ℓ とほとんど変化しないにもかかわらず、通気線速度 4.7 cm/sec における NH₄⁺-N 除去速度は通気線速度 7.0 cm/sec における値に比較して約 77% に低下した。図示したように NH₄⁺-N 除去速度と通気線速度の関係は次式で表わされる。

$$(dS_{a_1}/dt)_r = 0.87 G^{0.83} \dots\dots\dots (4-2)$$

このことは、通気量を低下させると、充填材生物膜表面積の液境膜が厚くなって、酸素移動速度が低下し、その結果 NH₄⁺-N 除去速度が減少するものと考えられる。

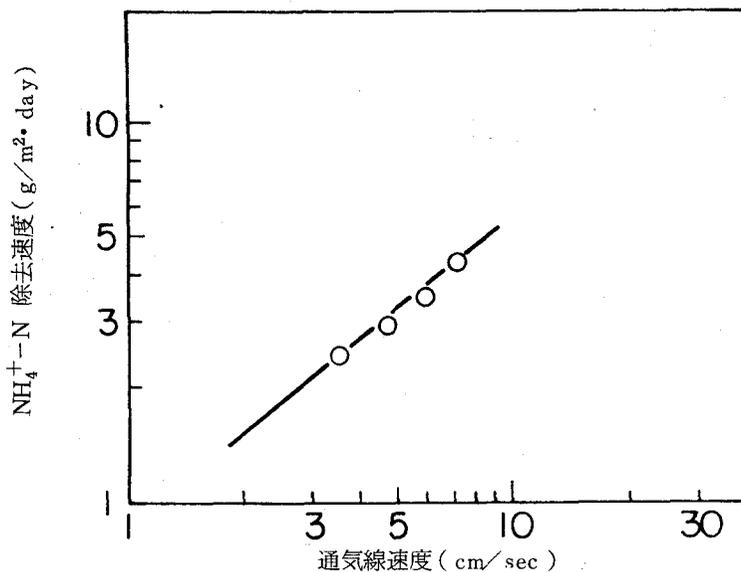


図 4-7 硝化反応に及ぼす通気量の影響

3. 無機炭素, NaOH, CH₃OHとリン所要量の関係

供試廃水の流入量 2.5 m³/day に対する脱窒処理液の硝化槽への循環比を 3.5 および 5.5 として無機炭素, NaOH, CH₃OH の添加量とリン所要量の関係について検討を行なった。

アルカリ度補給のための水酸化ナトリウムの供給量は硝化槽内無機炭素濃度が約 18 mg/l および約 30 mg/l の時 100% 換算で廃水 1 m³ あたりそれぞれ約 400 g および約 350 g となり, 第 2 章実験室的検討の結果 (図 2-11, 図 2-12) とよく一致した。

脱窒反応に必要な還元剤のメタノール所要量は, 第 2 章の (2-35) 式で示した Mc Carty¹⁰⁾ らの提案したメタノール供給式による計算量の約 1.1 倍量になるように脱窒槽へ供給して運転したところ約 100% の脱窒率を得た。

パイロットテストの初期には, リンを 5 mg/l になるように加えたが, リン消費量の検討時には第 2 章 (2-45) 式による計算量の約 4 mg/l のリンになるようにリン酸を硝化槽に供給した。再曝気槽反応液のリン濃度は 0.3~0.5 mg/l となり, 第 2 章実験室的検討の結果とよく一致した。

以上のように, パイロットテストにおける薬品消費量は第 1 章, 第 2 章の実験室的検討の結果とよく一致したので, 総合排煙処理システムから排出される排煙脱硝脱硫廃水の組成変化に対しても, 前述方法によりうまく対処できる。

第 3 項 全窒素の除去

1. 亜硝酸添加窒素除去法による全窒素の除去機能

加水分解槽に亜硝酸を加え, NS-N を除去した後, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N の硝化・脱窒処理実験を行ない表 4-2 の処理成績を得た。再曝気槽反応液の水質は, NH₄⁺-N 約 0.2 mg/l, NO₂⁻-N と NO₃⁻-N いずれも 0.1 mg/l 以下, NS-N 約 4 mg/l となったが, 目標の全窒素 3 mg/l 以下の処理水を得ることができず, 処理技術として十分とはいえなかった。

表 4-2 亜硝酸添加窒素除去法による全窒素の除去成績(mg/l)

廃水成分	廃水	加水分解槽	受槽	硝化槽	脱窒槽	再曝気槽
NH_4^+-N	330※	-	-	1.5	0.2	<0.2
NO_2^--N	4.2	27.0	20.5	49.8	<0.1	<0.1
NO_3^--N	71.0	86.0	93.0	13.2	ND	ND
NS -N	50.4	-	4.6	-	-	3.9

※ 湿式脱硫廃水に330ppmの NH_4^+-N になるように NH_4Cl を加えたものを排煙脱硝脱硫廃水とした。

2. 亜硝酸無添加窒素除去法による全窒素の除去機能

図4-1の工程に示したように、NS除去槽で加水分解処理後のアミド型NS-Nと、硝化反応での生成亜硝酸を脱窒反応させ本廃水に含まれる全窒素の除去機能を検討した。処理後の再曝気槽反応液の水質は、 NH_4^+-N 0.2mg/l以下、 NO_2^--N と NO_3^--N いずれも0.1mg/l以下、NS-N約2.6mg/lの成績となり、目標水質の全窒素3mg/l以下の処理水質を得ることができた。各工程の水質を一覧表で示すと表4-3である。

また、NS化合物と反応して除去される亜硝酸量は、NS除去槽の入口、出口における物質収支からNS-N1mgあたり1.8mgであることがわかった。この値は第2章実験室的検討の値と比較し、高い値であるが、脱窒反応による NO_2^--N 除去に要するメタノール量から考えると、メタノール節減には望ましい傾向である。

以上の亜硝酸無添加窒素除去法の特徴点を列挙すると次のようになる。¹¹⁾

- (1) 加水分解反応によりイミド型NS-N(イミドジスルホン酸性窒素)をアミド型NS-N(アミドモノスルホン酸性窒素)にかえる。
- (2) ここでの硝化反応は亜硝酸型で、アンモニアから亜硝酸を生成する。
- (3) 硝化槽と脱窒槽の間に設置されたNS-N除去槽では、アミド型NS-Nと亜硝酸が反応して脱窒される。
- (4) NS-N除去に要する亜硝酸の節減のみならず、脱窒負荷の軽減およびメタノール節減等の効果がある。

第4項 リンの除去機能

硝化槽にリンを約5mg/l添加して本処理装置を運転すると、再曝気槽反応液中のリンは0.8~1.0mg/l検出された。そこで、この条件で再曝気槽の後

に設置された凝集槽でリン除去の連続処理試験を行なった。図4-8に示したように、凝集沈殿上澄液のリン濃度を 0.1 mg/l 以下にするには、 Al^{3+} を 6 mg/l 以上に添加する必要があるが、第3章の実験室的検討で得た結果とほぼ一致し、廃水中に HCO_3^- を含むと、 Al^{3+} は HCO_3^- と反応し $\text{Al}(\text{OH})_3$ となり、 HCO_3^- を含まない場合に比し、 Al^{3+} 所要量が増加することが確認できた。事実、凝集沈殿処理により無機炭素が $10 \sim 15 \text{ mg/l}$ 減少したことから明らかである。

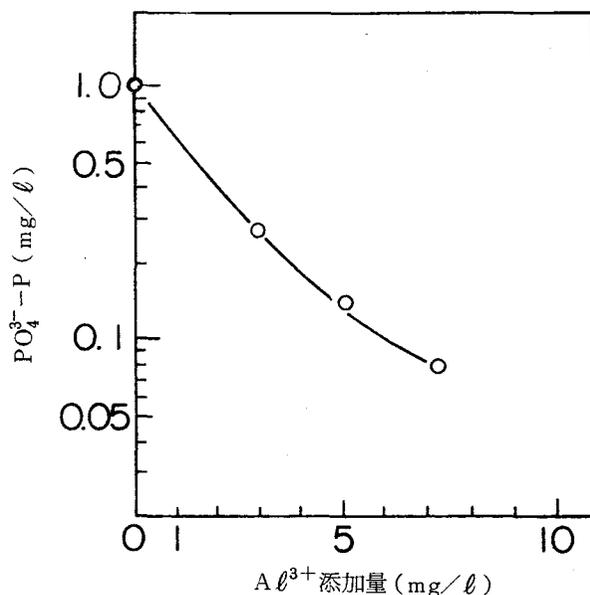


図4-8 リンの凝集沈殿に及ぼす Al^{3+} 添加量の影響

硝化槽にリンとして 4 mg/l 添加して窒素およびリンの除去試験を試みた。処理成績の一例を表4-3に示した。表から明らかなように砂沓過処理水の水質として $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 0.2 mg/l 以下、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ いずれも 0.1 mg/l 以下、 NS-N 約 2.1 mg/l 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 約 0.01 mg/l の水質値を得た。以上のように、本法のパイロットテストによる排煙脱硝脱硫廃水の窒素およびリンの除去は、先の実験室的検討の結果を再現でき、初期目標を達成することができた。しかし、最終の砂沓過処理水は、 10.7 mg/l の COD_{Mn} を含むので、将来の規制動向を考えるとなお、満足できるものではない。この残留 COD_{Mn} 成分は調べたところジチオン酸で、本窒素除去法では全く除去されないことが確認された。

表 4-3 パイロットテストによる処理成績の一例 (mg/ℓ)

	廃水	硝化槽	NS除去槽	脱窒槽	再曝気槽	沈降槽	砂沓過槽
NH_4^+-N	330 ※	1.7	-	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
NO_2^--N	2.2	151.0	120	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
NO_3^--N	79.0	34.1	-	ND	ND	ND	ND
NS -N	42.0	22.1	2.5	-	2.6	-	2.1
$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$	3.6 ※※	1.0	-	0.3	0.4	0.03	0.01
COD_{Mn}	41.8	28.1	14.5	-	13.3	-	10.7
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	332.0	330	-	-	331	328	-

※ 湿式脱硫廃水に330 mg/ℓの NH_4^+-N を加えたものを排煙脱硝脱硫廃水とした。

※※ この廃水には $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ が存在しないので、栄養塩類として3.6 mg/ℓになるように $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ を添加した。

しかし、この物質は緒論でも述べたように、イオン交換法によっても吸着除去されるが、処理コストが非常に高くつくので本窒素除去法の中で同時除去できる技術の確立が極めて緊急且つ重要な研究課題で、これについては後章で述べる。

第4節 要約

室内試験の成績をもとに、窒素除去法を考案し、パイロットテストで排煙脱硝脱硫廃水からの窒素およびリンの除去を種々検討し、次の結果を得た。

(1) NS-Nの加水分解速度係数は、 $k_i 80^\circ\text{C} = 0.25 \text{ ℓ/mol}\cdot\text{sec}$ 、アミド型NS化合物と反応する亜硝酸消費量は、NS-N1mgあたり1.85mgであった。

(2) 生物学的硝化脱窒反応を室内試験の結果と比較検討した。

○ 硝化脱窒反応速度を、充填材表面積あたりの窒素除去量で表わすと室内試験の結果とよく一致した。硝化反応および脱窒反応の最大反応速度はそれぞれ $v_{3m} = 4.76$ および $v_{4m} = 8.55 \text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 、また各反応の基質飽和定数はそれぞれ $k_{3s} = 0.8$ および $k_{4s} = 1.15 \text{ g/m}^3$ の値を得た。

○ NH_4^+-N 除去速度 v_3 は、通気ガス線速度 G (cm/sec)に関係し、両者の間に次の関係がある。

$$v_3 = 0.87G^{0.83}$$

○ 無機炭素、NaOH、 CH_3OH およびリン所要量について検討したところ、硝

化槽内の無機炭素は脱窒反応液の循環比 3.5 と 5.5 でそれぞれ 18mg/ℓ, 30 mg/ℓ, NaOH 所要量は 1m³ 廃水あたりそれぞれの循環比で 400g, 350g, また, メタノール所要量は McCarty らの提案したメタノール供給式から計算した量の約 1.1 倍量, リン所要量は約 3.5mg/ℓ となり, 実験室的検討の結果とよく一致した。

(3) 生物学的硝化反応による生成亜硝酸と加水分解による生成アミド型 NS 化合物を pH3 以下で反応させると N₂ ガスとなって脱窒除去されることが確認された。この反応で除去される NO₂⁻-N は, NS-N 1mg あたり 1.8mg であった。

(4) リン除去に要する Al³⁺ 添加量は, 重量比で Al/P=6 となり, これは再曝気反応液に含まれる HCO₃⁻ に起因する。

(5) 本窒素除去法の窒素およびリンの除去機能を, 最終砂浜過処理水の水質として表わすと, NH₄⁺-N 0.2mg/ℓ 以下, NO₂⁻-N と NO₃⁻-N 0.1mg/ℓ 以下, NS-N 2.1mg/ℓ, PO₄³⁻-P 0.03mg/ℓ の水質値を得た。

使 用 記 号

A _s : 充填材表面積	[m ²]
G : 通気線速度	[cm/sec]
k _{3s} : 硝化反応の基質飽和定数	[g/m ³]
k _{4s} : 脱窒反応の基質飽和定数	[g/m ³]
k _i : 加水分解速度定数	[ℓ/mol・sec]
Q : 加水分解槽流入量	[m ³ /day]
Q ₀ : 硝化槽流入量	[m ³ /day]
S _{a0} : 硝化槽入口 NH ₄ ⁺ -N 濃度	[g/m ³]
S _{a1} : 硝化槽内 NH ₄ ⁺ -N 濃度	[g/m ³]
S _H : 加水分解槽内 H ⁺ 濃度	[mol/ℓ]
S _{No} : 加水分解槽流入口 NS-N 濃度	[mol/ℓ]
S _{Ni} : 加水分解槽内 NS-N 濃度	[mol/ℓ]
v ₃ : 充填材表面積あたりの硝化反応速度	[g/m ² day]
v ₄ : 充填材表面積あたりの脱窒反応速度	[g/m ² day]
v _{3m} : 充填材表面積あたりの最大硝化反応速度	[g/m ² day]
v _{4m} : 充填材表面積あたりの最大脱窒反応速度	[g/m ² day]
V _h : 加水分解槽実容積	[m ³]

文 献

- (1) 田中, 横山, 小泉, 石原: 電中研報告 278019, (1978)
- (2) 厚川, 篠田, 貞方, 上村, 生田: 三菱重工技報 13, (2), 46
(1976)
- (3) 山田, 渡辺, 内山: 石川島播磨技報 17, (2), 119 (1977)
- (4) 宮坂: 公害と対策 16, 54 (1980)
- (5) U. S. Environmental Protection Agency, Process Design Manual for
Nitrogen Process (1975)
- (6) Young, J. C., Baumann, E. R., Wall, D. J. : JWPCF 47, 46
(1975)
- (7) Haug, R. T, McCarty, P. L. : JWPCF, 44, 2086 (1972)
- (8) 岩井, 北尾, 渡辺, 大森: 水処理技術, 13 (6) 23 (1972)
- (9) Willamson, K. L., McCarty, P. L. : A Model of Substrate
Utilization by Bacterial Films. Presented at the 46th Annual
Conference of the Water Pollution Control Federation, Cincinnati,
Ohio, October (1973)
- (10) McCarty, P. L., Beck, L., Amant, P. St. : In Proc. of the 24th
Industrial Waste Conference, May 6, 7 and 8, 1969, Lafayette,
Indiana, Purdue University (1969)
- (11) 日立造船: 特開昭 55-61994

第5章 ジチオン酸の生物学的除去

第1節 緒言

現在、燃焼排ガス中のイオウ酸化物 (SO_x) の排煙脱硫処理には、多くのプロセスが実用化され、 SO_x は吸収液の違いにより、主として硫酸カルシウムと硫酸ナトリウムとして回収されている。この方法は、排ガス中の SO_x を、まず酸性亜硫酸イオン (HSO_3^-) として溶液中に吸収させ、このときには排ガス中の一部 NO_2 も同時に吸収される。前述したように、このときには NS 化合物を生成するものである。^{1)~3)} この吸収酸性亜硫酸イオンは、さらに空気酸化により硫酸カルシウムと硫酸ナトリウムとして回収されるが、この空気酸化でジチオン酸が一部副成される。^{4),5)}

このように、湿式脱硫装置からの排出廃水には、排ガスに含まれる各種成分が溶けこむと同時に、この脱硫過程で難分解 COD 成分のジチオン酸とヒドロキシルアミン系の NS 化合物が副成されるので、このことがこの種の廃水処理の最大の問題点である。ヒドロキシルアミン系 NS 化合物の分解法については第2章で述べたが、ジチオン酸についてはなお、未解決の問題である。

ジチオン酸は非常に安定な物質であるといわれ、このため COD_{Mn} による分析法 (JISK 0102) では、理論 COD の 20~30% 程度しか検出されず、この物質の COD_{Mn} 値は酸化時間により変化するといわれている。⁶⁾

ジチオン酸の処理については、これまでほとんど研究されていなかったが、近年、湿式脱硫廃水中の難分解性 COD 成分として注目され、佐藤、岡部⁵⁾ や小泉ら⁴⁾ により、その生成機構について報告されている。佐藤らは、亜硫酸水溶液の空気酸化における SO_4^{2-} およびジチオン酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) の生成速度は、0 次反応で、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ の生成速度は pH 2.8~3.5 において最大となり、pH 6.0 以上では $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ は生成しないとしている。また、小泉らは排煙脱硫装置吸収液に存在すると思われる各種金属について検討し、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ の生成は Fe^{3+} などの金属イオンの共存により促進されるとしており、排煙脱硫装置の運転条件から、次に示したジチオン酸生成の抑制手段を提案している。

- (1) 吸収液へ重油灰および石炭灰などの混入を防止する。
- (2) 吸収液の pH は、運転の運用範囲内で高くすることが望ましい。

一方、湿式脱硫廃水に含まれる COD 成分のジチオン酸の除去技術は、一般

にCOD除去方法として知られている凝集沈殿法，オゾン酸化法，活性炭吸着法，紫外線照射分解法などでは十分除去できないとされ，従って現在，次の方法が実用化されようとしている。

(1) イオン交換樹脂による吸着除去^{7)~9)} (2) 電解酸化法による SO_4^{2-} への分解¹⁰⁾
(3) 逆浸透膜による濃縮分離¹¹⁾ (4) 蒸発濃縮した濃縮液をさらに乾燥固化する¹²⁾
これらの方法の大部分は，濃縮または再生廃液の処理が必要で，これには次の方法が検討されている。

(1) 蒸発濃縮もしくは湿式燃焼¹³⁾ (2) 親水性の溶媒との混合による液中への析出¹⁴⁾ (3) 酸素存在下での加温^{15),16)} (4) 粒状物質と混合し，この混合物をロータリーキルンで加熱¹⁷⁾

以上のように，湿式脱硫廃水に含まれるジチオン酸の除去には大がかりな廃水処理法が採用されているのが現状で，従って，これらの方法による排水の処理コストはいずれも非常に高いと推察される。最近，茂田および浜田は， $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ を Al^3 ， SO_4^{2-} ，と錯体化合物を形成させることにより，除去する方法を見出している。この方法によれば，上述従来法に比較して設備費，運転費ともに非常に低減されるといわれるが，PAC必要量は， Al_2O_3 として $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ， SO_4^{2-} 濃度の和の $\frac{1}{2}$ 以上の極めて多くの量を要し，また，pH 11以上でなければならないことから，汚泥生成量の問題も含めて満足な方法とはいえない。

したがって，著者は，第4章で述べた窒素除去法の運転条件下でジチオン酸が分解されれば，最も合理的な処理法になると考え，微生物によるジチオン酸分解の可能性を種々検討した。

ジチオン酸は，チオ硫酸，トリチオン酸，テトラチオン酸などとともに，一群の低級イオウ酸素酸に属する化学的にきわめて安定な化合物である。ジチオン酸以外のこれらイオウ酸素酸は，田野，今井^{19),20)}および岡部ら^{21),22)}により，イオウ酸化菌で酸化されると報告されている。

イオウ細菌である*Thiobacillus* 属の細菌は，元素イオウや無機イオウ化合物を酸化する時，発生する酸化エネルギーを利用して，空気中の炭酸ガスもしくは， HCO_3^- を固定し，生育する一群の自栄養性の細菌である。このうち，好氣的な条件のもとで生育するものはイオウ酸化菌，嫌氣的な条件のもとで生育するものはイオウ脱窒菌と大きく分類され，イオウ酸化菌によるバクテリアリーチングに関する研究は数多くなされている。^{23)~26)}

イオウ細菌によるイオウの代謝経路は，今井²⁰⁾および岡部ら²²⁾により研究

されている。今井は、酸性領域に生育至適 pH を有する。 *T. thiooxidans* について検討し、基本的な中間体はチオ硫酸と亜硫酸で、イオウ代謝の主経路はテトラチオン酸およびトリチオン酸を経るか否かで二説があり、まだいずれとも確定されていないと報告している。一方、岡部らは中性領域および酸性領域にそれぞれの生育至適 pH を有する *T. delicatus*, *T. ferrooxidans* を用いてチオ硫酸をエネルギー源として検討している。即ち、その代謝経路では、まず、チオ硫酸がテトラチオン酸に酸化され、これがトリチオン酸とチオ硫酸に加水分解され、さらにトリチオン酸は SO_4^{2-} およびチオ硫酸に加水分解されることが確認されている。しかし、両研究ともジチオン酸の存在を確認していない。

イオウ脱窒菌の *T. denitrificans* は、イオウ源の存在下で、嫌気状態におかれると硝酸、亜硝酸塩を N_2 ガスに変えることから、小野、浅田²⁷⁾ や *Driscoll, Bisogni*²⁸⁾ らは、廃水の脱窒処理法への採用を検討している。

本章では、イオウ酸化菌やイオウ脱窒菌によるジチオン酸の分解の可能性を、まず、合成廃水で検討した。さらに、この結果にもとづき、湿式脱硫廃水中のジチオン酸の分解を試みたがホウ素により大きく阻害されることがわかったので、湿式脱硫廃水の4倍希釈水を用いて十分馴養すると、硝化槽で NH_4^+ とジチオン酸の同時酸化が可能であることがわかった。

第2節 実験材料および方法

第1項 供試試料

種汚泥： ジチオン酸の連続処理実験には、イオウ細菌の培地に準じ、合成廃水 A ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 538 mg/l, NH_4Cl 15 mg/l, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 mg/l, KH_2PO_4 1820 mg/l, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 551 mg/l, NaHCO_3 300 mg/l, K_2HPO_4 3480 mg/l) と、合成廃水 B (合成廃水 A の成分からチオ硫酸を除いて調製) をそれぞれ pH 7 に調節して実験に供した。また、ジチオン酸と NH_4^+ -N の同時酸化の実験には、表 5-1 に示した排煙脱硝脱硫廃水を用いた。

表 5-1 排煙脱硝脱硫廃水の水質例

成分	含量(mg/l)	成分	含量(mg/l)
NH_4^+ -N	330	無機炭素	5
NO_3^- -N	85	M-アルカリ度	800
NS-N	45		
COD	42	Ca^{2+}	1600
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	220	Mg^{2+}	950
BOD	ND	PO_4^{3-} -P	ND

第2項 ジチオン酸の嫌氣的生物分解実験

図5-1に示した嫌気処理装置(32φ×800mmH)を用いて NO_2^- 、 NO_3^- とジチオン酸の脱窒槽における同時除去の可能性を調べた。装置に種汚泥を満たして後、pH7でジチオン酸分解の処理実験を行なった。pHの影響は、1/30Mリン酸緩衝液でpHを4.2、5.5、8.5に調節し、合成廃水B(チオ硫酸を含まない)を流量0.2ℓ/dayで供給し、ジチオン酸分解の確認後、それぞれ流量を0.43ℓ/day、0.59ℓ/day、0.7ℓ/dayの三通りに上げて、ジチオン酸の除去率を測定しジチオン酸の生物分解に及ぼすpHと容積負荷量の影響を検討した。

第3項 ジチオン酸の好氣的生物分解実験

図5-1に示した浸水汙床方式の好気処理装置を用いて、 NH_4^+ とジチオン酸の硝化槽における同時酸化の可能性をしらべ、合成廃水中のジチオン酸の好氣的生物分解におよぼすpH、容積負荷の影響を検討した。

実験装置は図5-1に示すように槽中央にラシヒリングを詰めた浸水汙床(充填容積1ℓ)を有し、槽の両端に取りつけたボールフィルターから通気した。合成廃水とチオ硫酸溶液は、別途、マイクロチューブポンプで槽内へ供給した。まず、種汚泥を槽内に満たし、温度27℃、pH7で一昼夜曝気した後、約 $0.2\text{kg S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ の充填部容積負荷量で馴養を行なった。次いで、ジチオン酸分解の確認後、段階的に容積負荷量を上げながら充填部容積負荷量 $1.7\text{kg S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ になるように合成排水Bを、また同時に、ジチオン酸に対して等molのチオ硫酸をそれぞれ供給し、槽内のpHを6.0、7.0、7.5、8.2にかえてジチオン酸分解速度に及ぼすpHの影響を調べた。

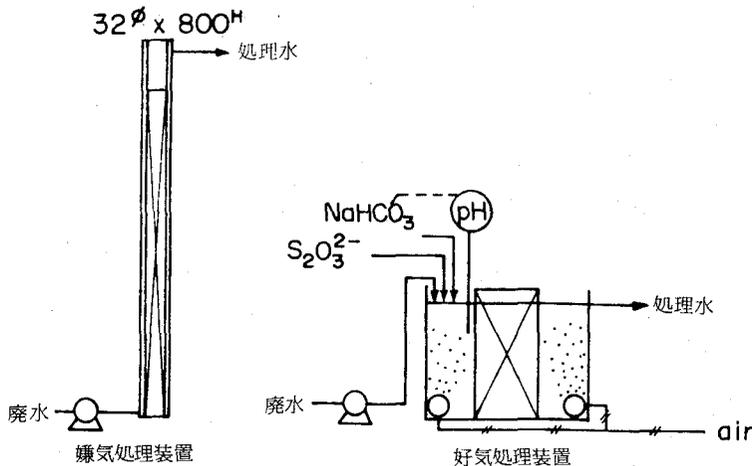


図5-1 ジチオン酸分解連続処理装置

さらに、ジチオン酸の充填部容積負荷を $0.2 \sim 3.7 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ まで増加させて分解実験を行い、それぞれのジチオン酸除去率を測定して、これに及ぼす容積負荷量の影響を調べた。ジチオン酸分解に及ぼすチオ硫酸濃度の影響は、 $1.7 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ の容積負荷で合成廃水中のチオ硫酸濃度を $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ として $25 \sim 250 \text{ mg} / \ell$ になるように加えて種々検討した。また、塩濃度の影響については、合成廃水 B に NaCl を $2 \text{ g} / \ell$, $4 \text{ g} / \ell$, $8 \text{ g} / \ell$ に加えた三通りの場合、さらに、 NaCl の代わりに $1.3 \text{ g} / \ell$ の $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $9.2 \text{ g} / \ell$ の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $3.7 \text{ g} / \ell$ の Na_2SO_4 を一緒にして加えた場合の計 4 種類の廃水を用いて分解実験を行い、ジチオン酸除去率を測定し、これに及ぼす塩濃度の影響を検討した。

第 4 項 ジチオン酸の生物分解に及ぼすホウ素の影響

排煙脱硝脱硫廃水中に存在するホウ素はジチオン酸の生物分解を阻害することがわかったので、合成廃水 B と好気処理装置を用いてジチオン酸の 100% 分解を達成できる充填部容積負荷量、すなわち $1.2 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ で、分解実験を行いながら、合成廃水 B にホウ素を $50 \text{ mg} / \ell$, $250 \text{ mg} / \ell$ になるように加え、ジチオン酸分解に及ぼすホウ素の影響を調べた。

第 5 項 実廃水のジチオン酸と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の同時生物分解実験

湿式脱硫廃水中のホウ素はジチオン酸分解を阻害するので、排煙脱硝脱硫廃水の 4 倍稀釈液を硝化槽に供給して、汚泥イオウ酸化菌を馴養してから、図 5-2 の実験装置を用いてジチオン酸と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の同時生物分解実験を行なった。この実験装置の各単位工程は、第 2 章の実験室的検討と第 4 章のパイロットテストで用いた装置にはほぼ準じた。

供試廃水から処理水を得るまでの流れは、(1) 供試廃水をダイヤフラムポンプで加水分解槽に供給し、次に受槽へオーバーフローで送水し、(2) 受槽に貯められた反応液は軟化処理後、マイクロチューブポンプで硝化槽へ供給され、(3) 硝化槽以降はヘッド差による自然流下で供給した。栄養塩類、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、チオ硫酸、メタノールをそれぞれチューブポンプ式微量定量ポンプで添加した。

排煙脱硝脱硫廃水中の窒素化合物の除去は、第 2 章、第 4 章に記載の方法に準じ、ついで、硝化槽におけるジチオン酸と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の同時生物分解をそれぞれしらべた。

ホウ素の毒性阻害に対する馴養のため、排煙脱硝脱硫廃水の軟化済みの液の 4 倍稀釈液を流量 $3.4 \ell / \text{day}$ 、表面積負荷量 $0.12 \text{ g} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ で馴養しながら

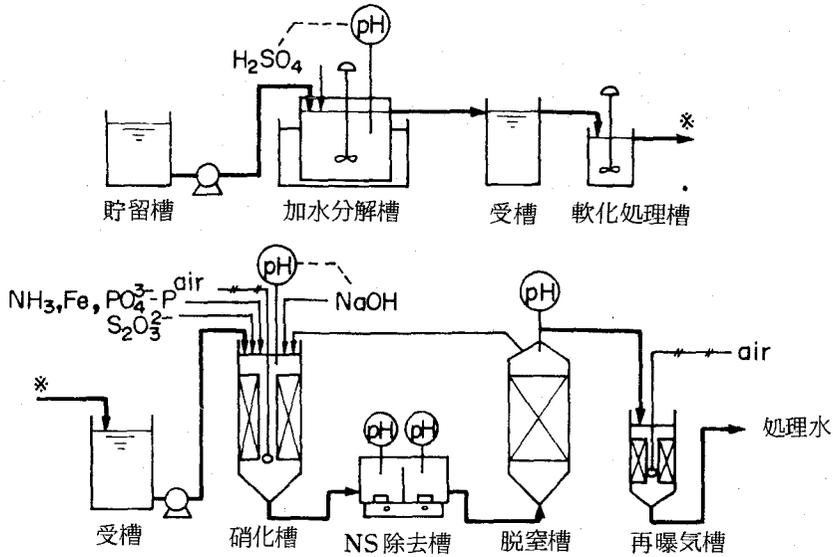


図 5-2 実験室的検討のための窒素および
COD_{Mn} 同時除去システム

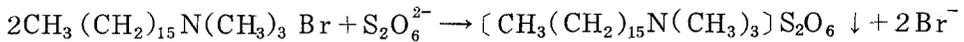
ら、同時にチオ硫酸をジチオン酸に対し等 mol になるように硝化槽に加え処理試験を行なった。ジチオン酸除去の確認後、硝化槽入口のジチオン酸濃度を $S_2O_6^{2-}$ として、 $4.2 \text{ mg}/\ell$ 、 $116 \text{ mg}/\ell$ 、 $230 \text{ mg}/\ell$ に段階的に高めながら、ジチオン酸表面積負荷量 $0.6 \text{ g} \cdot S_2O_6^{2-}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ まで増加させた。ここで $0.6 \text{ g} \cdot S_2O_6^{2-}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ の表面積負荷量でもジチオン酸が除去されたので稀釈廃水を無稀釈の供試廃水に切りかえて供給した。さらに、供給量とジチオン酸濃度をかえることにより、ジチオン酸表面積負荷量 ($S_2O_6^{2-} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) を 0.6, 1.1, 2.1, 3.4, 4.5 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ と段階的に増加させ、ジチオン酸と NH_4^+-N の同時酸化を検討した。

第 6 項 分析方法

水質項目の分析は第 1 章、第 2 章に記載した方法に準じた。なお、ホウ素の分析は JIS K 102 に、チオ硫酸、トリチオン酸、テトラチオン酸の分析は岡部ら²⁹⁾のシアン化合物の比色法に準じた。また、チオ硫酸を加える場合、下記理由で前処理が必要で、ジチオン酸分析のための前処理法を検討した。

○ ジチオン酸の分析： 岡部ら²²⁾は、チオ硫酸をエネルギー源とする *T. delicatus* を用いた実験で、その中間代謝産物はテトラおよびトリチオン酸である

としている。これらポリチオン酸は臭化セチルトリメチルアンモニウムと反応して沈殿物を生成するのでジチオン酸分析には、これらポリチオン酸酸化分解前処理が必要となった。従って、ジチオン酸分析は、検水 100 ml に 8% NaClO 溶液 3 ml を加え、ポリチオン酸を除去して、5 分間放置後、0.1% 臭化セチルトリメチルアンモニウム溶液 100 ml を加え、15 分間反応させ、次反応に従い生成した沈殿物を重量法で測定し、この沈殿物の重量からジチオン酸濃度を求めた。



..... (4-1)

第3節 実験結果および考察

第1項 嫌気処理による合成廃水のジチオン酸分解

脱窒槽における NO_2^- 、 NO_3^- とジチオン酸の同時除去を調べるために、嫌気処理によるジチオン酸分解に及ぼす pH と容積負荷量の影響をしらべた。

○ ジチオン酸分解に及ぼす pH の影響： 図 5-3 にしたようにジチオン酸分解の至適 pH は中性領域に存在し、ジチオン酸分解は pH により著しく影響されることがわかった。

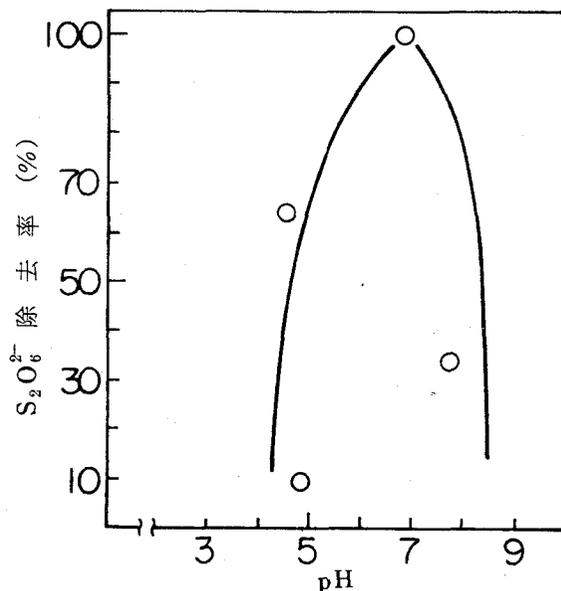


図 5-3 ジチオン酸の嫌気処理に及ぼす pH の影響

。 ジチオン酸の分解に及ぼす容積負荷量の影響： 図 5-4 に示したように、100%のジチオン酸除去率を得るための容積負荷量は約 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ 以下で、後述好気処理の値と比較して約 $1/25$ の値で、著しく低い。

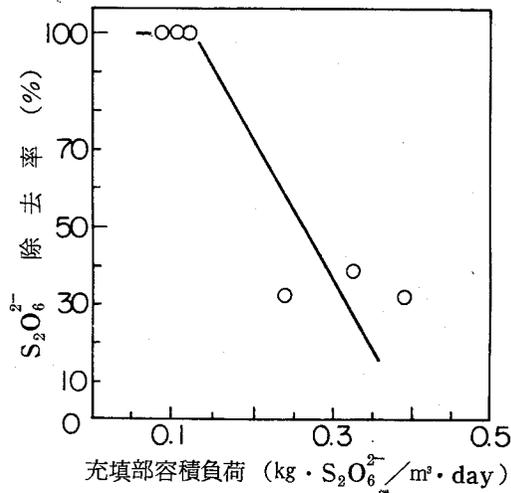


図 5-4 ジチオン酸の嫌気処理に及ぼす容積負荷の影響

第 2 項 好気処理による合成廃水のジチオン酸分解

硝化槽における NH_4^+ とジチオン酸の同時酸化を調べるために、好氣的処理によるジチオン酸分解に及ぼす pH、容積負荷量、ジチオン酸濃度の影響をそれぞれ検討した。

。 ジチオン酸の分解に及ぼす pH の影響： ジチオン酸分解に及ぼす pH の影響を図 5-5 に示した。図示したように、前述嫌氣的処理での値と同じくジチオン酸分解の至適 pH は中性領域にあることがわかった。

。 ジチオン酸の分解に及ぼす容積負荷量の影響： 実験結果を図 5-6 に示したように充填部容積負荷量約 $2.5 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ でも 100% のジチオン酸除去率を得ることができ、嫌気処理での値 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ の約 25 倍の充填部容積負荷量でも、ジチオン酸の分解が可能であることがわかった。

。 ジチオン酸分解に及ぼすチオ硫酸濃度の影響： 図 5-7 に示したようにチオ硫酸を加えない場合はジチオン酸は全く分解されないが、チオ硫酸を添加すると、前者の処理条件に比較して約 3 倍の容積負荷量にもかかわらず、ジチオン酸は 5 日目から徐々に分解され、12 日目には完全に分解された。

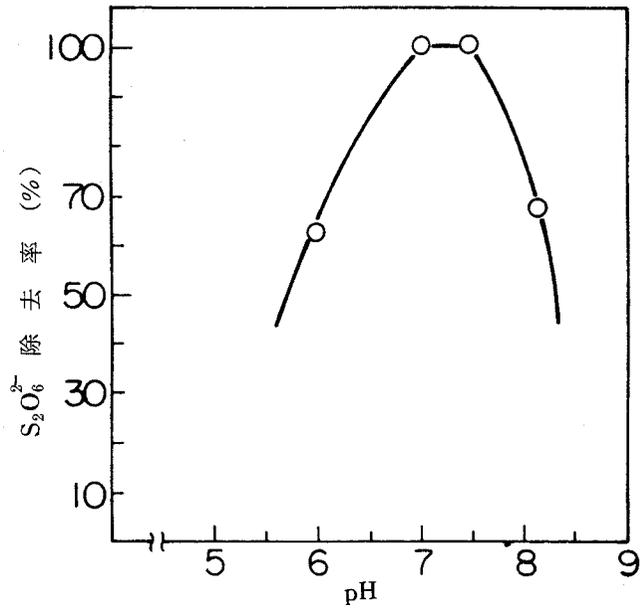


図 5-5 ジチオン酸の好気処理に及ぼす pH の影響

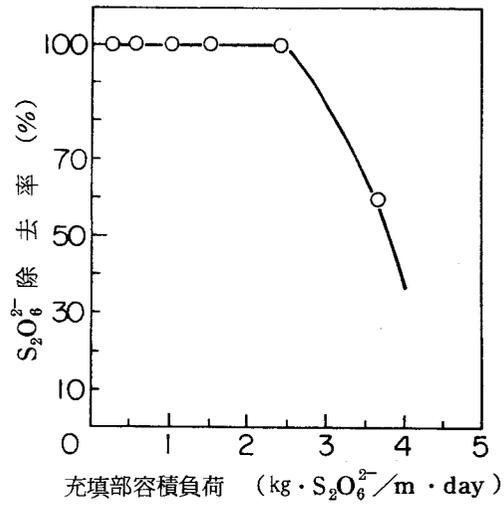


図 5-6 ジチオン酸の好気処理に及ぼす 容積負荷の影響

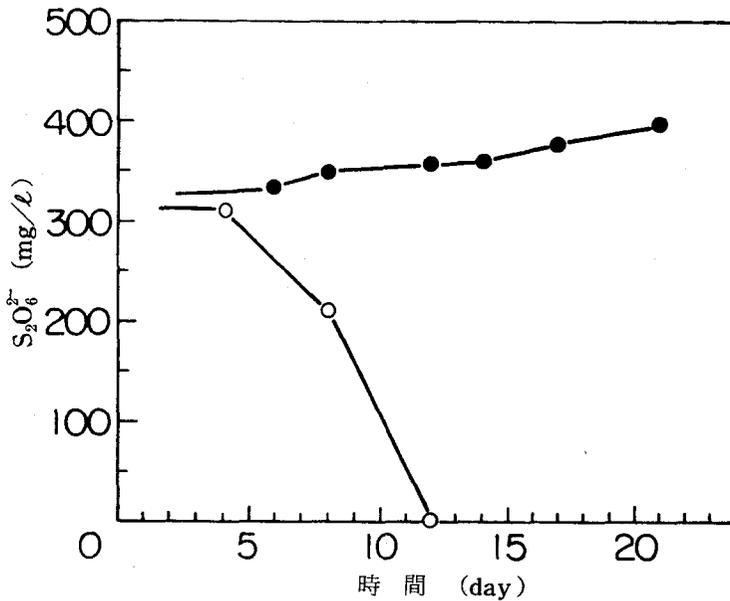
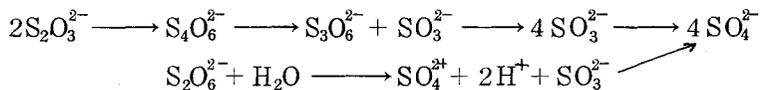


図 5-7 ジチオン酸分解のためのチオ硫酸添加効果

○, S₂O₃²⁻ 260 mg/l, 流入量 0.55 l/day

●, S₂O₃²⁻ 0 mg/l, 流入量 0.2 l/day

従って、ジチオン酸の好気処理にはチオ硫酸が必要であることがわかったのでジチオン酸分解に及ぼすチオ硫酸濃度の影響について検討した。図 5-8 に示したように、チオ硫酸量をジチオン酸に対しモル比で 0.1, 0.5, 0.7 と増加させると、その増加に応じてジチオン酸除去率は増加し、モル比 0.7 以上で 100% のジチオン酸除去率を得た。ジチオン酸そのもののエネルギー源的価値はほとんどないと考えられるので、ジチオン酸は生体内で加水分解され、ここでの反応生成亜硫酸がチオ硫酸代謝系によって次式のように酸化されるものと考えられる。



○ ジチオン酸分解に及ぼす塩濃度の影響： 排煙脱硝脱硫廃水には約 14,000 ppm の溶解塩類が含まれているので、ジチオン酸分解菌に及ぼす塩濃度の影響について検討したが、いずれの培地組成でもジチオン酸除去率の低下は見られず、本廃水の塩濃度ではジチオン酸は阻害されないことが確認された。

以上、好氣的処理はジチオン酸分解にチオ硫酸を必要とし、ジチオン酸を 100% 分解する最大速度は $2.5 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ で嫌気処理の場合の約 25 倍

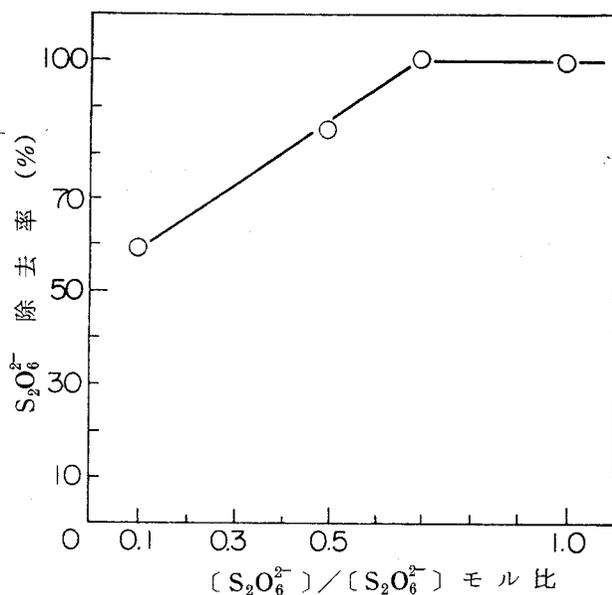


図5-8 ジチオン酸分解に及ぼすチオ硫酸濃度の影響
処理負荷量, $1.7\text{kg}\cdot\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{m}^3\cdot\text{day}$

あり, ジチオン酸の生物分解は好氣的処理によらねばならないことがわかった。

第3項 ジチオン酸分解に及ぼすホウ素の影響

合成廃水のジチオン酸は約 $2.4\text{kg}\cdot\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ の容積負荷量でも 100% に分解されたので排煙脱硝脱硫廃水を用いて, 充填部容積負荷量 $1.1\text{kg}\cdot\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ で, ジチオン酸分解を試みたが除去されなかった。この原因には, 排煙脱硝脱硫廃水中のある成分の分解阻害によるものと考え, 廃水中の微量成分を, 合成廃水中に添加して, その阻害効果を予備的に検討した結果, 石炭中に含まれるホウ素がジチオン酸分解菌に影響していることがわかった。そこで, ジチオン酸分解に及ぼすホウ素の影響を詳細に検討した。合成廃水 B を, 充填部容積負荷量 $1.2\text{kg}\cdot\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ で 100% 槽内に加え, また, これにホウ素として $50\text{mg}/\ell$, $250\text{mg}/\ell$ になるようにホウ酸を加えて処理実験を行い, 図5-9 の成績を得た。図示したように, $50\text{mg}/\ell$ のホウ素を加えた場合には, ジチオン酸は経時的に増え, 6日目に約 $240\text{mg}/\ell$ の $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ が残存した。使用人工廃水にはジチオン酸が $330\text{mg}/\ell$ 含まれているので, $50\text{mg}/\ell$ のホウ素の添加で, ジチオン酸分解が約 75% 阻害されたことがわかる。また, $250\text{mg}/\ell$ のホウ素

を加えた場合には、ジチオン酸分解は100%阻害された。これにより、湿式脱硫廃水中のジチオン酸の分解はホウ素により阻害されるといえる。しかし、ホウ素でジチオン酸分解が阻害されている場合でも、好気処理装置に連続供給したチオ硫酸は、チオ硫酸と硫酸イオンの分析から完全に酸化分解されていることがわかった。従って、ジチオン酸はチオ硫酸の代謝中間産物でなく、ホウ素によってジチオン酸の加水分解酵素が阻害もしくは抑制されたものと推察された。

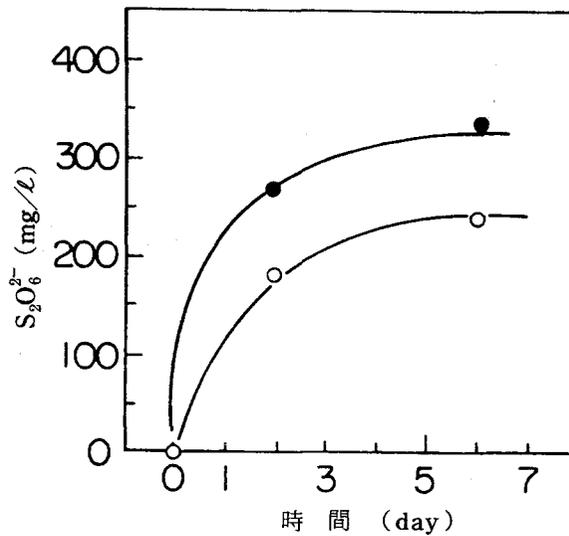


図5-9 ジチオン酸分解の経時変化
に及ぼすホウ素の影響
○, B³⁺ 50 mg/l; ●, B³⁺ 250 mg/l

第4項 排煙脱硝脱硫廃水中のジチオン酸とNH₄⁺-Nの同時除去
軟化済み廃水の4倍希釈液を、硝化槽にジチオン酸表面積負荷量 0.12 g · S₂O₆²⁻/m² · day で加えて、ジチオン酸分解菌の馴養を行なった。ジチオン酸分解菌の馴養開始後7日目には、図5-10に示したように、硝化槽 S₂O₆²⁻濃度は 17 mg/l となったので、ジチオン酸分解の確認後、ジチオン酸負荷量を上げた。ジチオン酸負荷量 0.6 g · S₂O₆²⁻/m² · day でジチオン酸分解を確認し、馴養開始18日後に無希釈軟化済み排煙脱硝脱硫廃水を供給した。この廃水供給後もジチオン酸分解になんら影響がなかったため、ジチオン酸表面積負荷量を 1.1 g · S₂O₆²⁻/m² · day に増加させ、また、pH影響の確認のため pH を9に上げたところ、硝化槽ジチオン酸濃度は S₂O₆²⁻として 48 mg/l と 90 mg/l に増加した。そこで槽

内 pH は 7.7 に制御したところ、槽出口のジチオン酸は漸次減少した。ついで図示したようにジチオン酸表面積負荷 ($\text{g} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) を $2.1 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$, $3.4 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$, $4.5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ と段階的に上げたが、出口のジチオン酸濃度は影響されなかった。また、表面積負荷を $4.5 \text{ g} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ としたときチオ硫酸を供給しないというトラブルを起し、硝化槽ジチオン酸濃度は $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ として $200 \text{ mg} / \ell$ にまで増加した。しかし、後からチオ硫酸を供給すると、ジチオン酸は

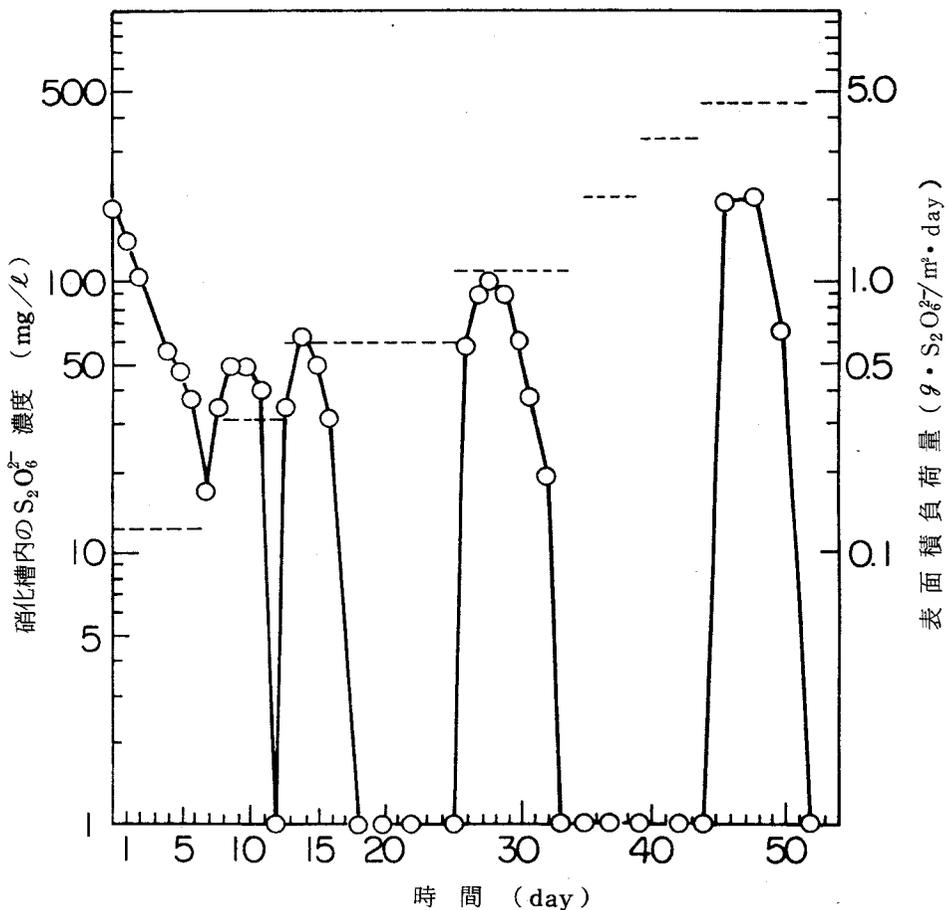


図 5-10 廃水中のジチオン酸 ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) と $\text{NH}_4\text{-N}$ の硝化槽における同時酸化
 -○-, 硝化槽内の $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$;
 -----, ジチオン酸の表面積負荷量 ($\text{g} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)

急激に分解され、 $4.4 \text{ g} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の容積負荷量でもジチオン酸分解を確認できた。表5-2に示したように、再曝気槽処理水の COD_{Mn} は $5 \text{ mg} / \ell$ と低減されることがわかった。この時の軟化済み廃水の供給量は $14 \ell / \text{day}$ 、ジチオン酸の硝化槽入口濃度は $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ として $420 \text{ mg} / \ell$ で、このジチオン酸濃度は本廃水に含まれると予測されるジチオン酸濃度 ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) $200 \sim 400 \text{ mg} / \ell$ よりも高い濃度であった。また、廃水に含まれる $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度から判断して、ジチオン酸の表面負荷量を $4.5 \text{ g} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ にすると、硝化槽で $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、ジチオン酸の同時除去を達成できると考えられる。

以上、窒素除去法の一工程である硝化槽における $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ とジチオン酸同時除去の処理試験の成績を表に示した。表示したように、再曝気処理水の水質は、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ $0.2 \text{ mg} / \ell$ 以下、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ $0.1 \text{ mg} / \ell$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ND、NS-N $2.8 \text{ mg} / \ell$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ND、 COD_{Mn} $5 \text{ mg} / \ell$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ $1 \text{ mg} / \ell$ の値となった。さらに、再曝気処理水を凝集沈殿処理すると、 COD_{Mn} $4 \text{ mg} / \ell$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ $0.05 \text{ mg} / \ell$ となり、最終水質目標の全窒素 $3 \text{ mg} / \ell$ 以下、 COD_{Mn} $5 \text{ mg} / \ell$ 以下リン $0.1 \text{ mg} / \ell$ 以下の水質値を満足することができ、本処理技術の確立を実証できた。

表5-2 廃水中の窒素と COD_{Mn} 同時除去の処理成績

廃水成分	廃水	加水分解槽	硝化槽	NS除去槽	脱窒槽	再曝気槽	凝集沈殿 ^{**}
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	330	—	2.1	—	<0.2	<0.2	—
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	2.5	—	150	116	<0.1	<0.1	—
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	85	—	385	—	ND	ND	—
NS-N	45	40.5	21.5	2.7	—	2.8	—
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	220	220	ND	—	—	ND	—
COD_{Mn}	42	40	24.2	7.0	—	5.0	4.0
$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$	4	—	1.7	—	—	1.0	0.05

* この廃水に栄養塩類として $4 \text{ mg} / \ell$ の $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ を加えた。

** 再曝気処理水のジャーテスターによる凝集沈殿処理成績

第4節 要約

廃水中の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ とジチオン酸の同時除去について種々検討し、その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 合成廃水を用いた実験により、ジチオン酸分解は中性領域が最もよく、嫌気、好気の両条件下でジチオン酸はイオウ細菌を含む下水種汚泥で分解された。
- (2) 好気処理での分解は、中性領域に至適 pH を有し、エネルギー源としてジチオン酸に対してモル比で 0.7 以上のチオ硫酸を必要とした。しかし、ジチオン酸を分解する最大容積負荷量は嫌気処理でのそれよりも、著しく大きく $2.5 \text{ kg} \cdot \text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ の値であった。
- (3) イオウ細菌によるジチオン酸分解は、まず、生体内で加水分解されて生じた亜硫酸が、チオ硫酸の代謝系によって硫酸に酸化されるものと考えられる。
- (4) 湿式脱硫廃水中のジチオン酸分解は、廃水中に含まれるホウ素により阻害される。
- (5) 稀釈排煙脱硝脱硫廃水を用い、ジチオン酸分解菌を馴養することにより、ジチオン酸分解に及ぼすホウ素の阻害を除くことができた。窒素除去法の一工程である硝化槽において、 NH_4^+-N とジチオン酸は同時に酸化分解して除去できることがわかった。
- (6) 窒素除去法の工程の中にジチオン酸の分解機能を付加することで、排煙脱硝脱硫廃水の水質は全窒素 $3 \text{ mg}/\ell$ 以下、 COD_{Mn} $4 \text{ mg}/\ell$ 、リン $0.1 \text{ mg}/\ell$ 以下の値となった。

文 献

- (1) 田中, 横山, 小泉, 石原: 電中研報告 278019, (1978).
- (2) 厚川, 篠田, 貞方, 上村, 生田: 三菱重工技報, 13, (2), 46 (1976)
- (3) 山田, 渡辺, 内山: 石川島播磨技報 17, (2), 119 (1977).
- (4) 小泉, 乗京, 田中: 電中研報告 277041, (1978).
- (5) 佐藤, 岡部: 日本化学会誌, (8), 1124 (1977).
- (6) 佐藤, 相田: 硫酸と工業, (4), 69 (1976).
- (7) 栗田工業: 特開昭 51-109152.
- (8) 荏原インフィルコ: 特開昭 51-132181.
- (9) 荏原インフィルコ: 特開昭 51-133961.
- (10) 日立製作, 日立プラント: 特開昭 53-14672.
- (11) 荏原インフィルコ: 特開昭 51-93789.
- (12) 荏原インフィルコ: 特開昭 51-102357.
- (13) 栗田工業: 特開昭 50-71159.
- (14) 栗田工業: 特開昭 53-86673.
- (15) 日立製作, バブコック日立: 特開昭 55-73392.
- (16) 栗田工業: 特開昭 53-100654.
- (17) 栗田工業: 特開昭 52-11647.
- (18) 茂田, 浜尾: 石川島播磨技報, 19, 318 (1979).
- (19) Tano, T., Imai, K.: Agr. Biol. chem, 32, 51 (1968).
- (20) 今井: J. Ferment. Technol., 46 317 (1968).
- (21) Mizoguchi, T., Sato, T., Okabe, T.: J. Ferment. Technol, 54, 181 (1976).
- (22) Sato, T., Mizoguchi, T., Okabe, T.: J. Ferment. Technol, 54, 361 (1976).
- (23) Colmer, A.R., Temple, K.L., Hinkle, M.E.: J. Bacteriol., 59, 317 (1950).
- (24) Silverman, M.P., Lundgren, D.G.: J. Bacteriol, 77, 642 (1959).
- (25) 伊藤: J. Ferment. Technol., 46, 325 (1968).
- (26) 飯田, 宇佐美: 水処理技術, 16, 815 (1975).
- (27) 浅田, 小野: 日本工業用水研究発表会要旨, 第10回 (1976).

- (28) Driscoll, C. T., Bisogni, J. J. : JWPCF, 569 (1978).
- (29) Mizoguchi, T., Okabe, T. : Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1799
(1975).

第6章 排煙脱硝脱硫廃水の各種処理工程とその経済的考察

第1節 緒 言

前章まで、排煙脱硝脱硫廃水に含まれるNS-Nおよび $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の除去法を確立するため、これの実験室的検討とパイロットプラントによる実証テストを行い、さらに、本システムの一装置である硝化槽における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ とジチオン酸の同時除去を検討した結果を述べた。本章では、さらに、これらの結果にもとづいて、亜硝酸無添加システムを他のシステムと比較しながら、本システムの特徴と経済的優位性を指摘して基本設計の要点を述べる。

第2節 排煙脱硝脱硫廃水の処理工程の経済的評価

ここでは、図6-1に示した3種類の窒素除去工程をとりあげ、これに要する薬品コストの比較を行った。Case Iは、加水分解槽に亜硝酸を加えNS-Nを除去した後、生物処理を行う亜硝酸添加窒素除去法（第4章参照）である。Case IIは、加水分解処理（イミド型NS-Nをアミド型NS-Nに変換）後、NS除去槽におけるアミド型NS-Nと硝化反応で生成した亜硝酸を脱窒反応させて除去するいわゆる亜硝酸無添加窒素除去法（第4章参照）である。Case IIIは、生成亜硝酸を利用する点でCase IIと同じであるが、NS除去槽を硝化

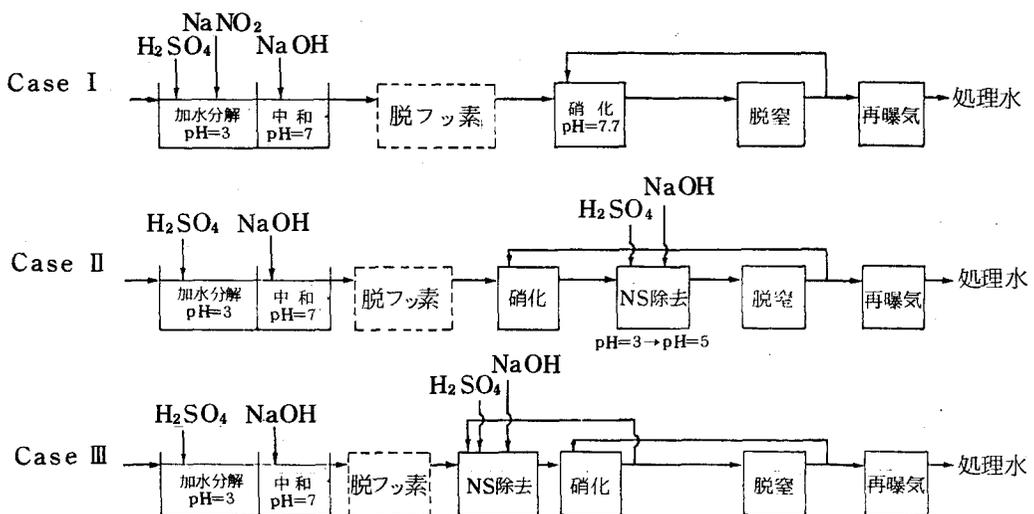


図6-1 窒素除去システムの比較

槽の前に設置することで、Case II と異っている。なお、ジチオン酸の除去に必要なチオ硫酸所要量はジチオン酸量により決まり、各ケースに差がないので薬品量の計算には好氣的処理に必要なチオ硫酸の費用を加算して評価した。

薬品コスト算出に必要な排煙脱硝脱硫廃水の組成を表 6-1 に、また、湿式脱硫装置からの排出廃水と脱フッ素後の廃水の滴定曲線を図 6-2、図 6-3、また、薬品単価を表 6-2 に示した。

表 6-1 排煙脱硝脱硫廃水の水質組成

成分	含量 (mg/l)	成分	含量 (mg/l)
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	330	$\text{NS} - \text{N}$	40
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	50	無機炭素	5
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	0	M-アルカリ度	800

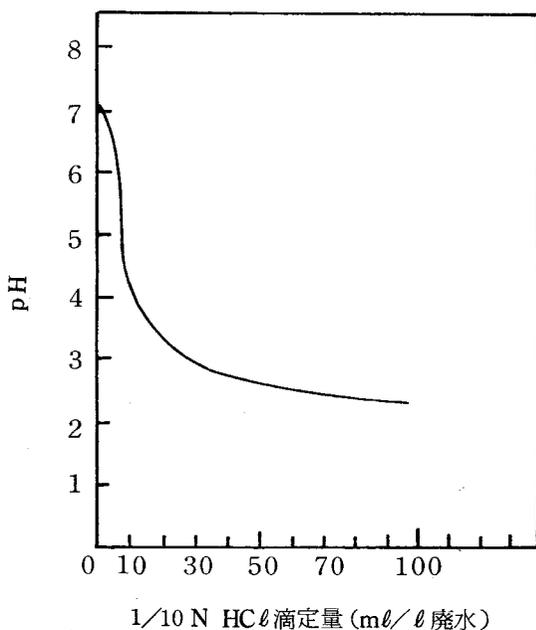


図 6-2 排煙脱硝脱硫廃水（フッ素処理前）の滴定曲線

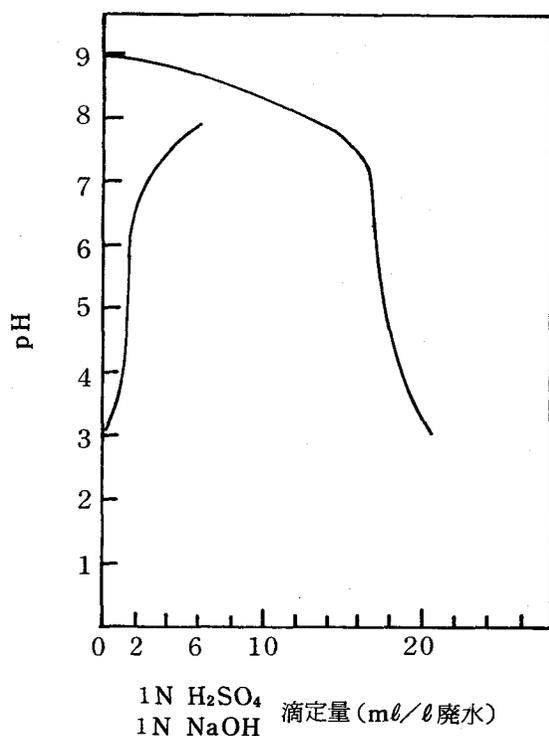


図 6 - 3 排煙脱硝脱硫廃水（フッ素処理後）
の滴定曲線

表 6 - 2 薬 品 単 価

薬 品	単価(円/kg)	薬 品	単価(円/kg)
100%メタノール	80	NaNO ₂	140
45% NaOH	38	Na ₂ CO ₃	45
63% H ₂ SO ₄	12		

第 1 項 Case I の窒素除去工程に要する薬品コスト

加水分解処理と硝化・脱窒処理に要する薬品所要量を求め、この値から 1 m³ の廃水を処理するに要する薬品コストを算出した。

○ 加水分解に要する酸・アルカリ剤の所要量と原単位： 湿式脱硫装置からの排出廃水を、pH 3 に調整するのに要する H₂SO₄ 量、加水分解処理反応液の pH を 7 にするための NaOH 量を図 6 - 2 の滴定曲線より算出した。加水分解処理に要する酸、アルカリ剤の原単位は 13 円/m³・廃水となった。システ

ムⅡ，システムⅢの場合，加水分解処理に要する酸，アルカリ剤の所要量は変わらない。

○ 加水分解に要する NaNO_2 の所要量と原単位： 第1章の実験室的検討から，1 mg の NS-N 除去に 1.5 mg の NO_2^- -N がいるとしてアミド型 NS-N 除去に要する NaNO_2 の原単位を求めると 42 円/ m^3 となる。

○ 硝化に要するアルカリ所要量と原単位： 硝化槽への脱窒槽反応液の循環量を $5Q_0$ (Q_0 ：排煙脱硝脱硫廃水の供給量) とすると，NaOH 所要量は算出式(2-35)から求められるので硝化・脱窒に要する NaOH の原単位は 32.5 円/ m^3 ・廃水と計算される。なお，脱窒反応液の循環量を $5Q_0$ として硝化・脱窒に要する無機炭素所要量を，算出式(2-21)を用いて算出したがこの値は無視できる程小さかった。

○ 脱窒に要するメタノール所要量と原単位： NH_4^+ -N はすべて NO_2^- -N に，また，硝化反応液の溶存酸素濃度を 6 mg/ ℓ として，第2章で得た 1.06 倍の理論供給比に相当するメタノール量を求めると脱窒に要するメタノール原単位は 55.9 円/ m^3 ・廃水となった。

以上の結果をまとめると表 6-3 で示したように Case I の場合，1 m^3 の廃水を処理するのに 142.2 円の薬品を要することがわかった。

表 6-3 Case I の窒素除去工程に要する薬品コスト

薬品	所要量 (kg/ m^3 ・廃水)	原単位 (円/ m^3 ・廃水)
加水分解処理		
H_2SO_4	$3 \text{ 規定/}\text{m}^3\text{・廃水} \times 49 \text{ g/}\text{規定} \times 10^{-3} = 0.147$	$0.147 \times 12 \times \frac{1}{0.63} = 2.8$
HaOH	$3 \times 40 \times 10^{-3} = 0.12$	$0.12 \times 38 \times \frac{1}{0.45} = 10.2$
NaNO_2	$40 \text{ NS-N} \times 1.5 \times \frac{69}{14} \times 10^{-3} = 0.3$	$0.3 \times 140 = 42.0$
硝化・脱窒反応		
NaOH	$(1222 - 912 \times \frac{5}{6}) \times 0.8 \times 10^{-3} = 0.37$	$0.37 \times 38 \times \frac{1}{0.45} = 31.2$
CH_3OH	$(1.53 \times 330 + 2.47 \times 50 + 0.87 \times 6 \times 6) \times 1.06 \times 10^{-3} = 0.7$	$0.7 \times 80 = 56.0$
		合計 142.2

第2項 Case II の窒素除去工程に要する薬品コスト

Case II では，硝化槽と脱窒槽の間に NS 除去槽を設けているので，循環方

式の硝化・脱窒に要する無機炭素，アルカリ所要量ならびにNS除去に必要な酸，アルカリ剤の所要量と循環量の関係を求めて，最適循環比を求めた。

○ 硝化・脱窒に要する無機炭素とアルカリの所要量： (2-21)式の算出式より硝化槽内の無機炭素濃度を求めると循環比 $r=0\sim 3$ の場合には，20 mg/ℓに維持できないので，各循環比における不足無機炭素を Na_2CO_3 で供給した。また，(2-35)式の算出式を用いてアルカリ所要量を求めた。なお， Na_2CO_3 は無機炭素のために供給するが，これはアルカリ度にもなるので，この値を考慮して NaOH の所要量を算出し，これらの値を表6-4にまとめた。

表6-4 硝化・脱窒反応に要する無機炭素，アルカリ所要量

循環比 r	無機炭素 不足量(a) mg/ℓ	Na_2CO_3 所要量(b)* mg/ℓ	アルカリ度 所要量(c) mg/ℓ	NaOH 所要量(d)** mg/ℓ	薬品コスト (e)***
0	124	1095	1222	151	62.0
1	48	424	766	293	43.8
2	23	203	614	338	37.7
3	10	88	538	364	34.7
5	0	0	462	370	31.2

* b は次式によって算出した。

$$b = a \cdot \frac{106}{12} \quad \text{ここで } 106 \text{ および } 12 \text{ は，それぞれ } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ の分子量，炭素の原子量}$$

** d は次式によって算出した。

$$d = \left(c - b \cdot \frac{100}{106} \right) \cdot \frac{2 \times 40}{100} \quad \text{ここで } 100 \text{ および } 40 \text{ は，それぞれ } \text{CaCO}_3, \text{NaOH} \text{ の分子量}$$

*** e は表6-2を用い次式によって算出した。

$$e = 45 \times \frac{b}{1000} + \frac{38}{0.45} \times \frac{d}{1000}$$

○ NS除去に要する酸，アルカリ剤の所要量： 硝化反応液のpHを7.7，NS除去槽の流入端のpHを3.0，中間部位のpHを5として，pH調整に要する酸，アルカリ所要量を，脱フッ素後の排煙脱硝脱硫廃水の滴定曲線(図6-3)より求めた。循環比 r の場合の，1 m^3 廃水あたりの硫酸のコストは次式から求められる。

$$\frac{5.8}{1000}(1+r) \times 49 \times \frac{12}{0.63} = 5.41(1+r) \dots\dots\dots (6-1)$$

また，NaOHの所要コストは次式で示される。

$$\frac{1.5}{1000}(1+r) \times 40 \times \frac{38}{0.45} = 5.07(1+r) \dots\dots\dots (6-2)$$

上式より，NS除去に要する酸，アルカリ剤のコストは次式となる。

$$5.41(1+r) + 5.07(1+r) = 10.48(1+r) \dots\dots\dots (6-3)$$

○ 最適循環比の決定： 硝化反応に要する薬品コスト(表6-4)と酸，アルカリ剤のコスト{(6-3)式による}を循環比 r に対し点綴すると図6-4を得た。図示したように，最適循環比は $r=1$ となり，硝化・脱窒反応とNS除去に要する廃水 1 m^3 あたりの薬品コストは65円となった。

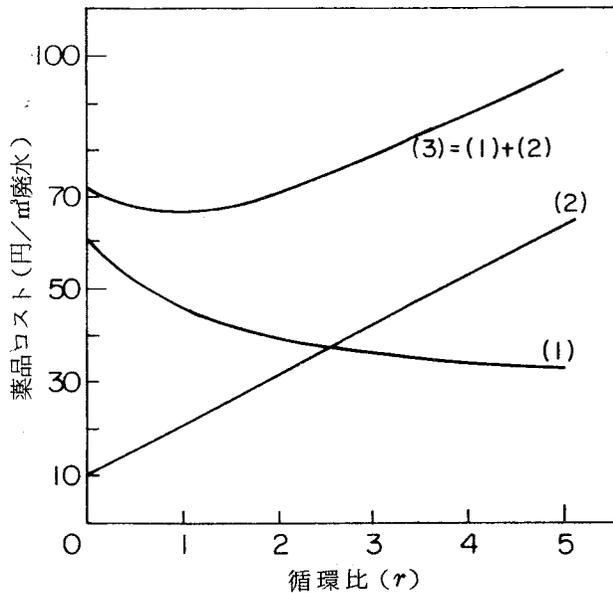


図6-4 薬品コストに及ぼす循環比の影響

- (1), 硝化反応に要するコスト；
- (2), NS除去に要する酸，アルカリ剤のコスト；
- (3), (1)+(2).

○ 脱窒に要するメタノールの所要量と原単位： 第4章で述べたように，

NS-N 1 mg の除去に 1.8 mg の NO_2^- -N を要したので、この値を硝化による生成 NO_2^- -N 濃度から差し引いて、メタノール所要量を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{メタノール所要量} &= \{1.53 \times (330 - 72) + 2.47 \times 50 + 0.87 \times 2 \times 6\} \times \frac{1.06}{1000} \\ &= 0.56 \text{ kg} \times \text{メタノール} / \text{m}^3 \text{ 廃水} \end{aligned}$$

すなわち脱窒に要するメタノール原単位は 44.8 円 / $\text{m}^3 \cdot \text{廃水}$ となった。

以上のように、Case II の窒素除去に要する薬品コストは、循環比 $r = 1$ で、 1 m^3 の廃水を処理するのに 122.8 円 となった。

第3項 Case III の窒素除去に要する薬品コスト

Case III では、NS 除去槽で NS-N を完全に除去するのに 1 mg の NS-N に対し 1.8 mg 以上の NO_2^- -N を必要とするので、まず、この条件を満足させる NS 除去槽への硝化槽反応液の循環比 r_1 、硝化槽への脱窒槽反応液の循環比 r_2 を決定せねばならない。そこで流量 Q_0 、NS-N 濃度 S_N 、 NH_4^+ -N 濃度 S_a 、 NO_2^- -N 濃度 S_b として、各工程での水質水量を表 6-5 に示した。

表 6-5 各工程における水質、水量

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	
流量	Q_0	$(1+r_1)Q_0$	$(1+r_1)Q_0$	$(1+r_1+r_2)Q_0$	$(1+r_1+r_2)Q_0$	r_1Q_0	$(1+r_2)Q_0$	r_2Q_0	Q_0
NS-N	S_{N0}	S_{N1}	S_{N2}	S_{N3}	S_{N4}	S_{N5}	S_{N6}	S_{N7}	S_{N8}
NH_4^+ -N	S_{a0}	S_{a1}	S_{a2}	S_{a3}	S_{a4}	S_{a5}	S_{a6}	S_{a7}	S_{a8}
NO_2^- -N	S_{b0}	S_{b1}	S_{b2}	S_{b3}	S_{b4}	S_{b5}	S_{b6}	S_{b7}	S_{b8}

NS 除去槽における、NS-N の物質収支をとると次式で示される。

$$Q_0 \cdot S_{N0} + r_1 Q \cdot S_{N5} = (1+r_1) Q_0 \cdot S_{N1} \quad \dots\dots\dots (6-4)$$

NS 除去槽で NS-N が除去されると S_{N2} 、 S_{N3} 、 S_{N4} 、 S_{N5} 、 S_{N6} 、 S_{N7} 、 S_{N8} は 0

となるので，上式より S_{N1} は次式で表わされる。

$$S_{N1} = \frac{1}{(1+r_1)} S_{N0} \quad \dots\dots\dots (6-5)$$

さらにNS 除去槽における， NH_4^+-N の物質収支をとると次式が得られる。

$$Q_0 S_{a0} + r_1 Q_0 \cdot S_{a5} = (1+r_1) Q_0 \cdot S_{a1} \quad \dots\dots\dots (6-6)$$

NS 除去槽では NH_4^+-N は変化せず，硝化槽では NH_4^+-N はすべて NO_2^--N になるとすると， S_{a2} は S_{a1} に等しく，また S_{a4} ， S_{a5} ， S_{a6} ， S_{a7} ， S_{a8} は 0 となるので，上式より S_{a1} ， S_{a2} は次式で表わされる。

$$S_{a1} = S_{a2} = \frac{1}{1+r_1} \cdot S_{a0} \quad \dots\dots\dots (6-7)$$

硝化槽における NH_4^+-N の物質収支をとると次式が得られる。

$$(1+r_1)Q_0 \cdot S_{a2} + r_2 Q_0 \cdot S_{a7} = (1+r_1+r_2) Q_0 \cdot S_{a3} \quad \dots\dots\dots (6-8)$$

$S_{a4} = S_{a5} = S_{a6} = S_{a7} = S_{a8} = 0$ であるから，上式に (6-7) 式を代入し S_{a3} を求めると次式で表わされる。

$$S_{a3} = \frac{1}{1+r_1+r_2} S_{a0} \quad \dots\dots\dots (6-9)$$

また，NS-N 除去槽における NO_2^--N の物質収支をとると次式が得られる。

$$Q_0 \cdot S_{b0} + r_1 Q_0 \cdot S_{b5} = (1+r) Q_0 \cdot S_{b1} \quad \dots\dots\dots (6-10)$$

NS 除去で 1 mg の NS-N あたり 1.8 mg の NO_2^--N が消費されるとすると，NS 除去槽流出口の NO_2^--N 濃度 S_{a2} は次式で表わされる。

$$S_{b2} = S_{b1} - 1.8(S_{N1} - S_{N2}) = S_{b1} - 1.8 S_{N1} \quad \dots\dots\dots (6-11)$$

硝化槽における NO_2^--N の物質収支をとると次式が得られる。

$$(1+r_1)Q_0 \cdot S_{b2} + r_2 Q_0 \cdot S_{b7} = (1+r_1+r_2) Q_0 \cdot S_{b3} \quad \dots\dots\dots (6-12)$$

硝化により NH_4^+-N はすべて NO_2^--N になるとすれば，硝化槽流出口の NO_2^--N 濃度 S_{b4} は次式で表わされる。

$$S_{b4} = S_{b3} + (S_{a3} - S_{a4}) = S_{b3} + S_{a3} \quad \dots\dots\dots (6-13)$$

(6-11)式～(6-13)式を用いて S_{b1} を求めると次式が得られる。

$$S_{b1} = 1.8 S_{N1} + \frac{1}{1+r_1} \{ (1+r_1+r_2)(S_{b4} - S_{a3}) - r_2 S_{b7} \} \dots (6-14)$$

上式で $S_{b4} = S_{b5}$ であるから，上式に(6-5)式，(6-9)式，(6-10)式を代入すると，次式となる。

$$S_{b1} = \frac{r_1}{(1+r_1)(1+r_2)} \left\{ S_{a0} - 1.8 S_{N0} + \frac{(1+r_1+r_2)}{r} S_{b0} + r_2 S_{b7} \right\} \dots (6-15)$$

脱窒槽で $\text{NO}_2^- - \text{N}$ は除去されると S_{b7} ， S_{b8} は0となる。また排煙脱硝脱硫廃水中に $\text{NO}_2^- - \text{N}$ が含まれないから， S_{b0} は0となる。 $S_{b7} = S_{b0} = 0$ を上式に代入すると， S_{b1} は次式で表わされる。

$$S_{b1} = \frac{r_1}{(1+r_1)(1+r_2)} (S_{a0} - 1.8 S_{N0}) \dots (6-16)$$

表6-1に示した廃水の水質値 $S_{a0} = 330 \text{ mg}/\ell$ ， $S_{N0} = 40 \text{ mg}/\ell$ を代入し， r_1 ， r_2 を変数として S_{b1} を求めると表6-6の値が得られる。

表6-6 循環比 r_1 ， r_2 と硝化槽流入口の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 濃度

r_2	r_1					
	0.1	0.5	0.7	1.0	2.0	3.0
1	11.7	43	53.1	64.5	86.0	96.8
2	—	—	35.4	43.0	—	—
3	5.9	21.5	26.6	32.3	43.0	48.4
4	4.7	17.2	21.2	25.8	34.4	38.7
5	3.9	14.3	17.7	21.5	28.7	32.3
7	2.9	10.8	13.3	16.1	21.5	24.2

しかし，NS除去槽でNS-Nが完全に除去されるためには，次の条件を満足しなければならない。

$$S_{b1} \geq 1.8 S_{N1} = 1.8 \frac{S_{N0}}{(1+r_1)} \dots (6-17)$$

この条件を満足させる S_{b1} 値は，表6-6より $r_1 = 0.7$ では $r_2 = 1$ ， $r_1 = 1.0$ では $r_2 \leq 2$ ， $r_1 = 2.0$ では $r_2 \leq 5$ ， $r_1 = 3$ ではすべてについて成立つ。

これらのケースについて薬品コストを算出すると、最も原単位の小さい値を示した循環比 $r_1 = 0.7$, $r_2 = 1.0$ の場合についての薬品コストの算出を以下に示した。

○ 加水分解に要する酸，アルカリ剤の所要量と原単価： Case I と同じで，酸，アルカリ剤の原単位は $13 \text{円}/\text{m}^3$ となる。

○ NS 除去に要する酸，アルカリ剤の所要量： pH 9.0 の脱フッ素反応液と， pH 7.7 の硝化槽反応液を NS 除去槽の流入端で pH を 3.0 ，中間部位で pH 7.7 に調整するために要する酸，アルカリ所要量を滴定曲線（図 6-3）より求めると， NS-N 除去に要する酸，アルカリ剤の原単価は $52.1 \text{円}/\text{m}^3 \cdot \text{廃水}$ となる。

○ 硝化・脱窒に要する無機炭素とアルカリ所要量： 硝化・脱窒により $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ はすべて除去されるから， NS 除去槽流出口における $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度 (S_{a2}) , $\text{NO}_2^- - \text{N}$ (S_{b2}) , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度 (S_{c2}) を各水質の物質収支より求めると，それぞれ $S_{a2} = 194.1 \text{mg}/\ell$, $S_{b2} = 10.7 \text{mg}/\ell$, $S_{c2} = 39.7 \text{mg}/\ell$ となる。この水質の廃水を原水として硝化・脱窒処理すると，前述の r_1 , r_2 値より，原水供給量に対する脱窒反応液の循環比は $r = \frac{1}{1+0.7}$ となる。(2-21) 式の算出式から，硝化槽内無機炭素濃度を $20 \text{mg}/\ell$ に維持するための Na_2CO_3 の所要量は 1m^3 廃水あたり 379g となる。また算出式 (2-35) 式から，硝化脱窒に要するアルカリ度の所要量を求めると，廃水 1m^3 あたり 830.8g となった。なお，無機炭素としての Na_2CO_3 の供給はアルカリ度の供給にもなるので，この値を考慮して表 6-4 の方法に従い算出すると，表 6-7 に示したように NaOH の所要量は 379g となり，硝化・脱窒による無機炭素， NaOH の原単位は $49.1 \text{円}/\text{m}^3 \cdot \text{廃水}$ となった。

○ 脱窒に要するメタノール所要量と原単位： Case II と同じで，メタノールの原単位は $44.8 \text{円}/\text{m}^3 \cdot \text{廃水}$ となった。

以上の結果を表 6-7 に一括表示した。

また，各 Case の窒素除去に要する薬品コストを算出すると，表 6-8 に示したように Case II の窒素除去が，他の Case に比較し，経済的にも優位であることがわかった。

表 6-7 ケースⅢによる窒素除去に要する薬品コスト

使用薬品	所要量 (kg/m ³ ・廃水)	原単位 (円/m ³ ・廃水)
加水分解処理		
H ₂ SO ₄	0.147	2.8
NaOH	0.12	10.2
NS 除去		
H ₂ SO ₄	$21 \times 49 \times 10^{-3} + (21 - 15.2) \times 4.9 \times 0.7 \times 10^{-3}$ $= 1.03 + 0.2 = 1.23$	$1.23 \times 12 \times \frac{1}{0.63} = 23.4$
NaOH	$5 \times 1.7 \times 40 \times 10^{-3} = 0.34$	$0.34 \times 38 \times \frac{1}{0.45} = 28.7$
硝化脱窒反応		
Na ₂ CO ₃	$(20 - 5 - 0.4 \times 244.5 \times \frac{1}{1 + \frac{1}{1.7}} + 0.33 \times 194.1)$ $\times \frac{106}{12} \times 10^{-3} = 0.379$	$0.379 \times 45 = 17.1$
NaOH	$\{ (5.4 \times 194.1 - 240 + 240 - 2.4 \times 244.5 \times \frac{1}{2.7})$ $- 379 \times \frac{1}{1.06} \} \times 0.8 \times 10^{-3} = 0.379$	$0.379 \times 38 \times \frac{1}{0.45} = 32.0$
メタノール	0.56	44.8
		合計 159.0

表 6-8 窒素除去に要する薬品コスト

	薬品コスト (円/m ³ ・廃水)
ケースⅠ	142.2
ケースⅡ	122.8
ケースⅢ	159.0

注) 微生物の微量栄養源である鉄およびリンのコストは計算に入れなかった。

第3節 窒素，CODの同時除去法の特徴

亜硝酸無添加窒素除去法による排煙脱硝脱硫廃水の窒素成分と一部 COD 成分の除去は，他の Case の方法と比較して，処理性能のみならず経済的にも優位であることが実証された。さらに，この方法では COD 成分の一つであるジ

チオン酸除去も付加した窒素とCODの同時除去により、排煙脱硝脱硫廃水中の窒素成分とCOD成分が除去されるので、この方法による処理水の水質は全窒素3 mg/l以下、COD_{Mn} 5 mg/l以下、リン0.1 mg/l以下の値となり極めて良好である。

この方法の開発は、前章までに述べてきたように、まず問題点の把握とその解決、特に処理に關与する各单位反応の速度論的解析から誘導した設計方程式を用い、パイロットによる実証テストを行って処理法を確立したので、ここでは図6-5、図6-6を用いて、この方法の技術的、装置的特徴を以下に述べる。

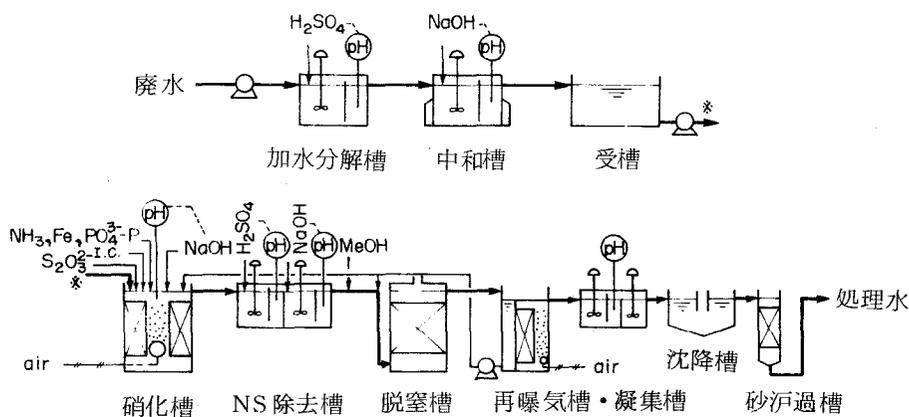


図6-5 廃水中の窒素およびCOD同時除去システム

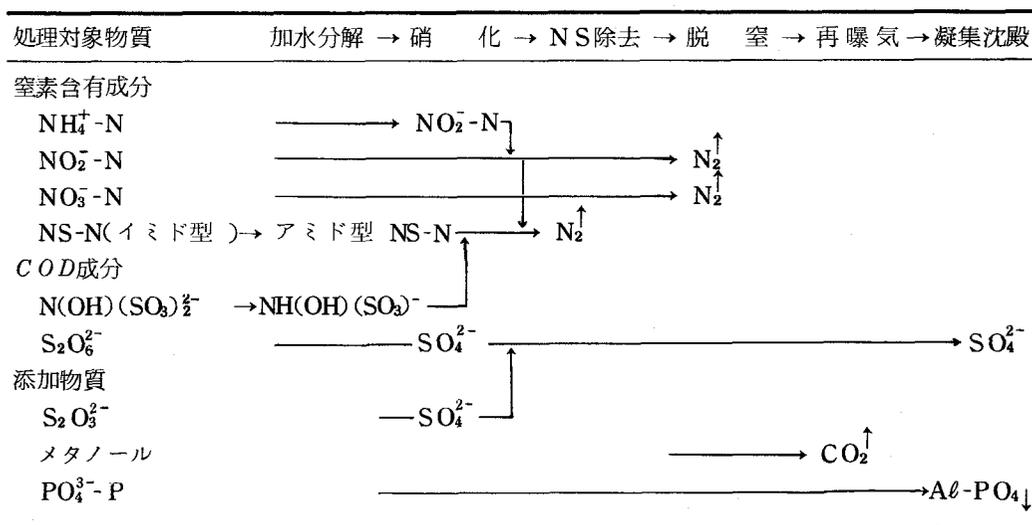


図6-6 各処理工程における廃水中の窒素およびCOD成分の変化

まず、技術的特徴を列挙すると次のような式があげられる。

(1) 加水分解槽では、加水分解処理により、イミド型NS-Nがアミド型NS-Nになる。

(2) 硝化槽では、チオ硫酸を添加すると、硝化菌とイオウ酸化菌の働きで、 NH_4^+-N とジチオン酸は、それぞれ酸化されて NO_2^--N と硫酸イオン(SO_4^{2-})になり、その結果、ジチオン酸に起因するCOD成分は除去される。さらに、硝化に必要な無機炭素とアルカリは、硝化槽へ脱窒反応液の循環によって補われ、

(3) 硝化槽と脱窒槽の間に設けられたNS除去槽では、アミド型NS-Nは硝化による生成亜硝酸と反応して脱窒除去され、その結果、ヒドロキシルアミンジスルホン酸とヒドロキシルアミンモノスルホン酸に起因するCOD成分は除去される。また同時に硝化による生成亜硝酸が節減されるので、脱窒への負荷が軽減され、メタノール節減となる。

(4) 脱窒槽では、NS除去で残存する NO_2^--N と本廃水中の NO_3^--N は、脱窒菌の働きで脱窒除去される。

(5) 脱窒反応液中には、メタノール代謝産物と考えられる全有機性炭素(TOC)成分が含まれるので、再曝気槽でこれを生物分解せねばならない。再曝気処理によりTOC成分は見出されない。

(6) 凝集沈殿での処理液にはリン $0.1\text{ mg}/\ell$ 以下、浮遊性物質(SS)約 $5\text{ mg}/\ell$ 含まれるのでさらに高度に処理するため、砂汙過槽を設置した。砂汙過処理水の水質は、リン $0.03\text{ mg}/\ell$ SS $1.0\text{ mg}/\ell$ 以下となった。

次に、本方法では硝化・脱窒槽に浸水汙床方式を採用しているので、活性汚泥法の浮遊方式に比較して、次のような種々の装置上の特徴がある。

(1) NS除去槽を設置する場合、一般の分散型活性汚泥方式を用いると、汚泥生育のため、沈殿槽を設けなければならないが、ここでは浸水汙床方式を用いて充填材に汚泥を付着させるので、沈殿槽を必要としない。

(2) 充填部内の汚泥濃度を高く維持できるので、分散型活性汚泥法方式よりも硝化・脱窒速度が大きくなる。

(3) 活性汚泥法で問題となるバルキングや汚泥返送は、浸水汙床方式では考慮する必要がないから、維持管理が容易である。

(4) 空隙率の大きいプラスチック製充填材を使用したので、汚泥閉塞はみられず、定期的な逆洗も必要としない。

第4節 排煙脱硝脱硫廃水処理の実設計

360 m³/dayの排煙脱硝脱硫廃水と640 m³/dayの一般廃水の混ざった表6-9に示した廃水1,000 m³/dayを処理する実設計の設計を行った。

表6-9 混合廃水組成

	排煙脱硝脱硫廃水	一般廃水	混合廃水
NH ₄ ⁺ -N	360 mg/ℓ	2 mg/ℓ	131.3 mg/ℓ
NO ₃ ⁻ -N	90	6	36.2
NO ₂ ⁻ -N	1	2	1.7
NS-N	60	—	21.6
Org-N	—	10	6.4
廃水量	360 m ³ /day	640 m ³ /day	1,000 m ³ /day

設計条件として、NH₄⁺-N 131.3 mg/ℓ、NO₃⁻-N 36.2 mg/ℓ、NO₂⁻-N 1.7 mg/ℓ、NS-N 21.6 mg/ℓ、Org-N(有機性窒素) 6.4 mg/ℓを含む廃水を処理して、全窒素 3 mg/ℓ以下、COD_{Mn} 5 mg/ℓ以下、リン 0.1 mg/ℓ以下の処理水質を得るものとした。

設計値は、前章までの実験結果にもとづいて表6-10に示した。各反応に要する薬品量は、算出式(2-21)式、(2-35)式、(2-38)式、(2-45)式を用いて算出した値を表6-11に示した。この値より1 m³の混合廃水を処理する

表6-10 設 計 値

工 程	反 応 条 件			
	pH	温 度 (℃)	反応時間 (時間)	表面積負荷 (g/m ² ・day)
加水分解処理				
加水分解	3	80	3.0	—
亜硝酸処理	3	常温	0.3	—
硝化反応	7.7	20~35	—	3.75
シオチン酸分解反応	7.7	20~35	—	—
脱窒反応	7.5~8.0	20~35	—	5.5
再曝気処理	7~8	20~35	1.0	—
脱リン	7	—	0.67	—

表6-11 薬品コスト

薬品	単価 (円/kg)	購入状態 (%)	使用量 (kg/日)	1日当り (円)	廃水1m ³ 当り(円)
メタノール	80	100	269	21,520	21.5
NaOH	38	45	580	22,040	22.0
Na ₂ CO ₃	45	100	210	9,450	9.5
Na ₂ S ₂ O ₃ ・5H ₂ O	100	100	117	11,700	11.7
H ₂ SO ₄	12	63	716	8,592	8.6
HCl	20	35	114	2,280	2.3
H ₃ PO ₄	260	75	8.5	2,210	2.2
FeSO ₄ ・7H ₂ O	10	100	3.5	35	0.1
液パン	15	8%Al ₂ O ₃	142	2,130	2.1
合計				79,957	80.0

のに薬品コストは80円となった。

また、この設計値にもとづいた前述混合廃水処理工程とその配置図を図6-7、図6-8に示した。なお、加温に要するスチーム節減のための熱交換器やリン除去槽からの生成汚泥の濃縮槽、4段直列硝化槽、6段並列脱窒槽を設備する。各槽の容積は、表6-10の設計値から、また各薬品貯留槽の大きさは原則的に10日間の薬品使用量を貯留できるとして、それぞれ算出し、この値から槽形状を決定した。図6-8に示したように、これらの装置を36m×26mの敷地に配置した。

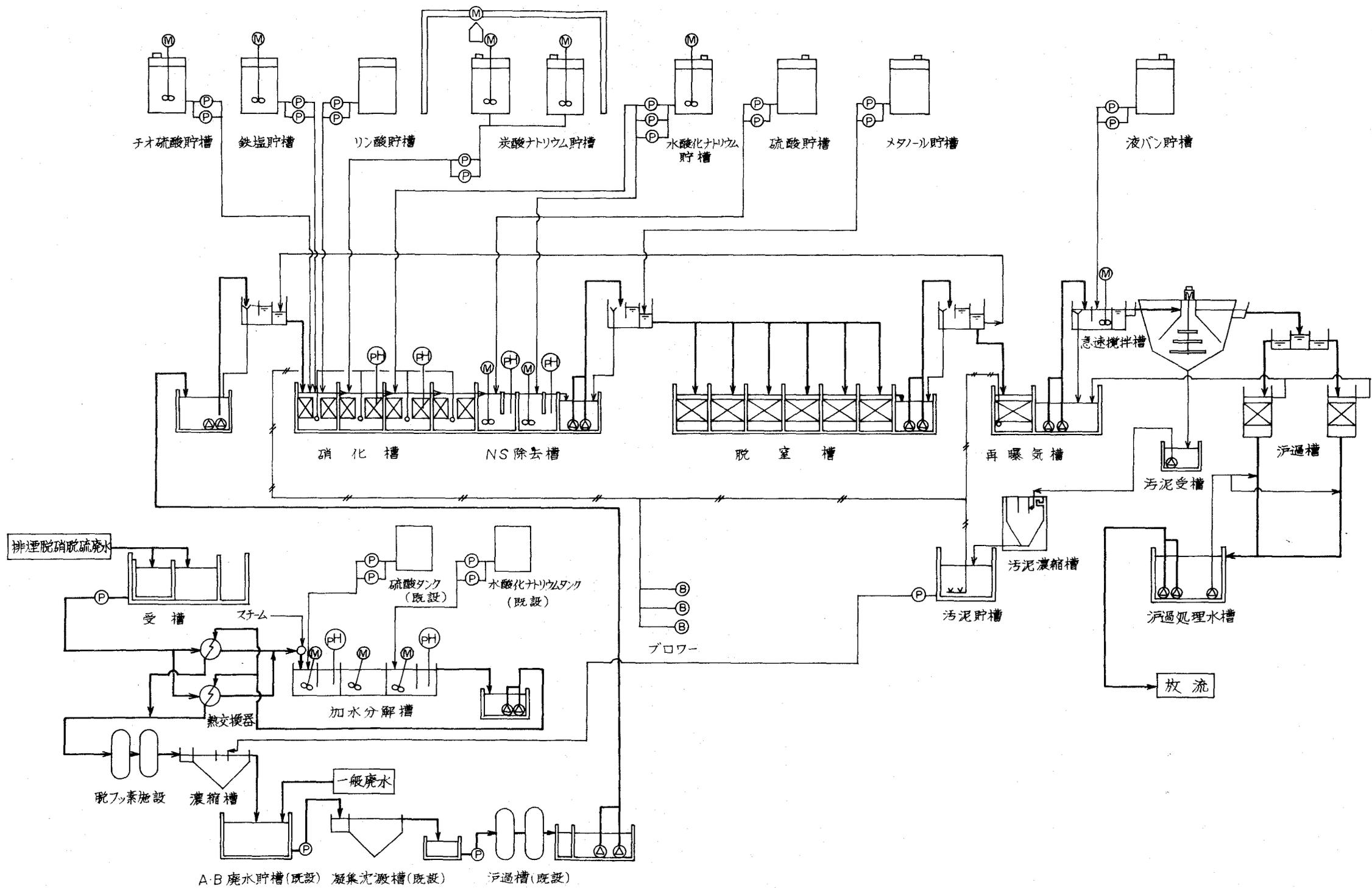


図6-7 窒素およびCOD同時除去フローシート

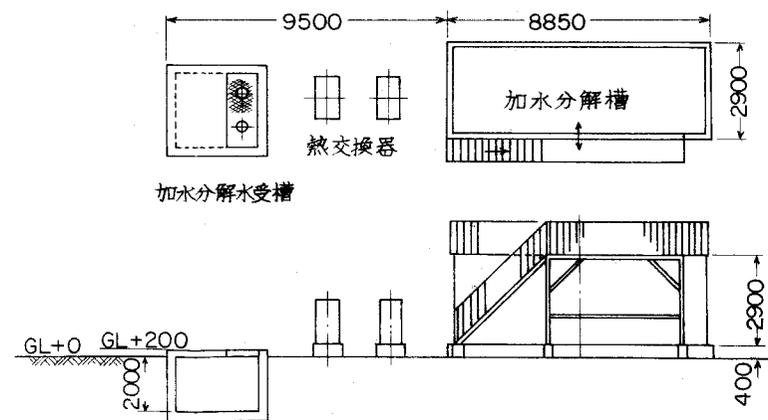
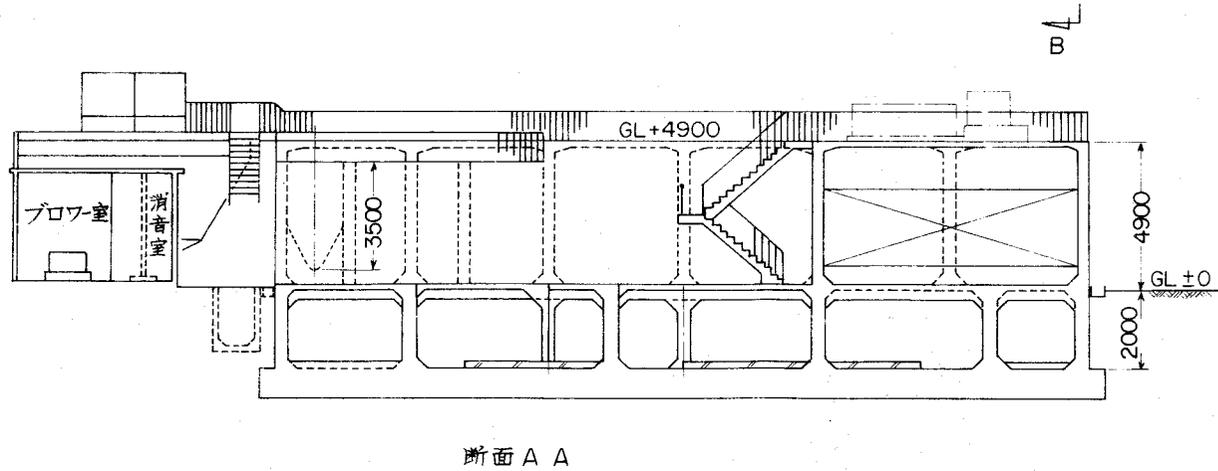
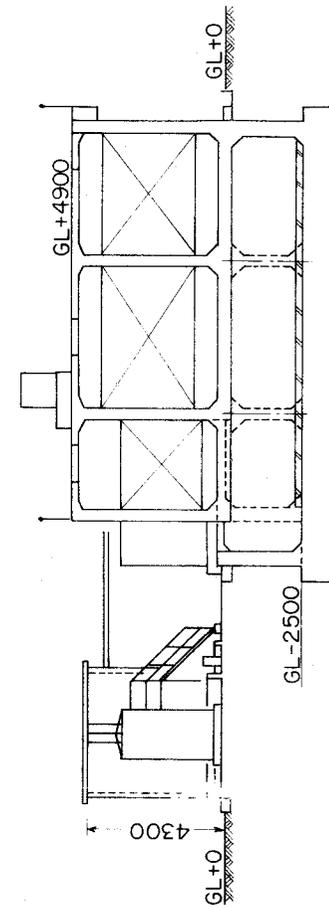
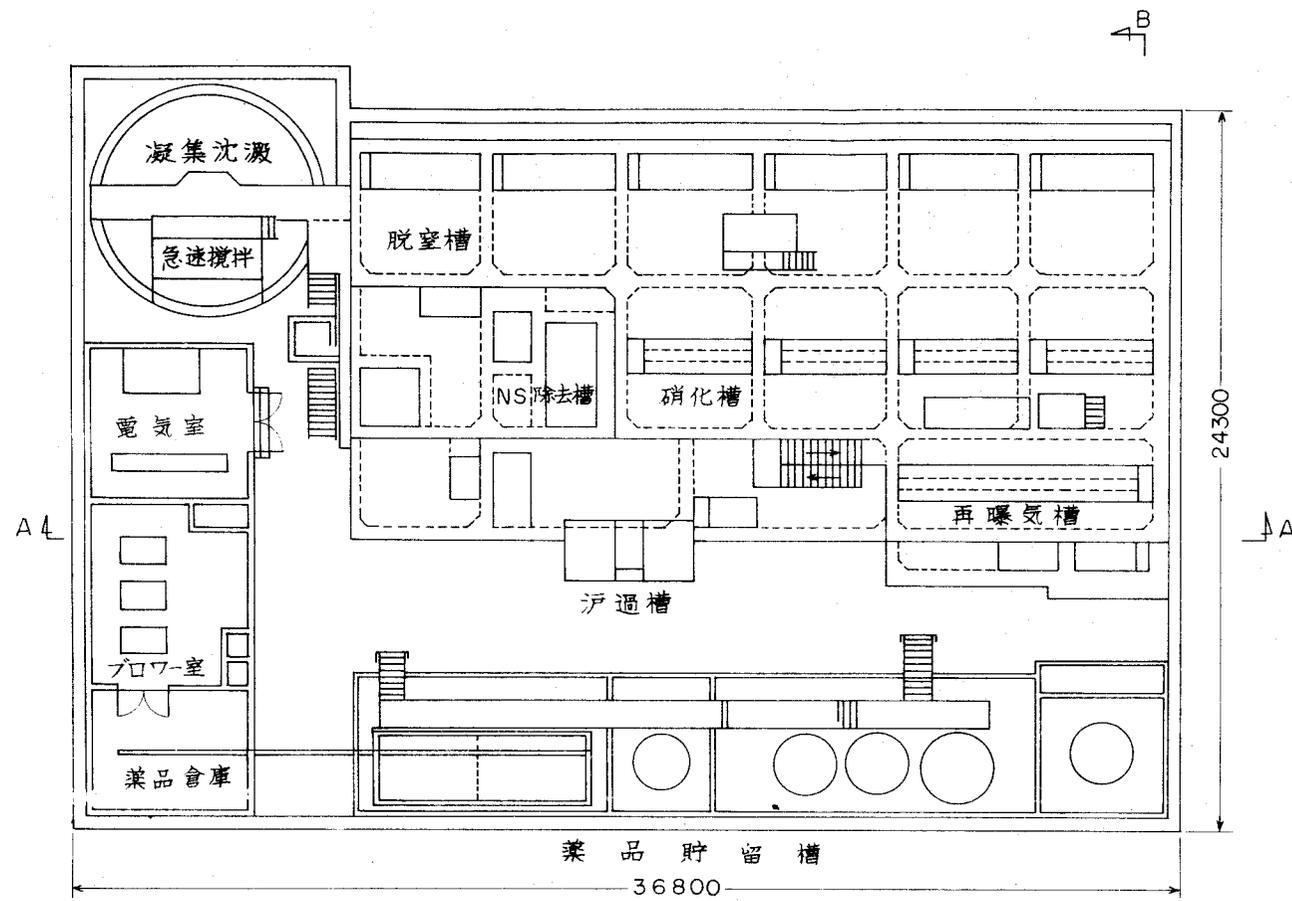


図 6 - 8 窒素および COD 同時除去機器配置図

第5節 要 約

(1) Case I , Case II , Case III の場合の排煙脱硝脱硫廃水の窒素除去に要する薬品コストは，廃水 1 m³あたりそれぞれ 142.2 円， 122.8 円， 159 円で， Case II（亜硝酸無添加除去法）による窒素除去は他の Case に比べて，最も経済的である。

(2) 窒素と COD 同時除去法は多くの特徴を有し，硝化槽での NH₄⁺-N とジチオン酸の同時酸化，また，NS 除去槽でのアミド型 NS 化合物（加水分解によるイミド型からのアミド型への変換）と亜硝酸（硝化によるアンモニアからの亜硝酸化）の反応により窒素および COD を除去できる。また，装置上の特徴は，硝化槽，脱窒槽，再曝気槽いずれも浸水汙床方式で，空隙率の大きいプラスチック製充填材を使用しているため，汚泥による閉塞は見られず，定期的な逆洗を必要としない。

(3) 流量 1,000 m³/day の廃水中に含まれる窒素と COD 成分の除去設備の設計を行い，1 m³の廃水を処理するのに約 80 円の薬品と 936 m²（36×26）の敷地が必要であることがわかった。

総括並びに結論

近年、石油代替エネルギーとして、石炭火力発電所の建設が大規模に計画されているが、この計画には、石炭性状から総合排煙処理（集じん、脱硫、脱硝等）の確立が必要条件と考えられる。現在、乾式脱硝法と湿式脱硫法が実用化されようとしているが、現有技術では、本法から高濃度の窒素、COD成分を含む排煙脱硝脱硫廃水の排出は避けられない。COD成分は、水質汚濁防止法で規制されているが、窒素成分は現在規制されていない。しかし、リンとともに富栄養化の原因物質で、近い将来、規制がなされようとしている。したがって、本廃水中のこれら物質を処理する方法を確立することは排煙処理法の成否を左右する第一の要因である。

排煙脱硝脱硫廃水中のCOD成分は、湿式脱硫装置から排出される湿式脱硫廃水中にすでに含まれ、このものは非常に安定なため、現在、イオン交換法により吸着除去された後、再生廃液を湿式燃焼するという大がかりな方法で処理されている。一方、窒素除去法として、アンモニアストリッピング法、不連続塩素処理法、選択的イオン交換法、および生物学的硝化・脱窒法が種々検討されているが、除去率と処理コストに多くの問題がある。

本研究はこのような難分解性の廃水を効率よく低コストで処理するには、まず、(1) イミド型NS-Nの分解法、(2) 浸水汙床方式による生物学的硝化・脱窒法の確立、(3) パイロットテストによるスケールアップ時の問題点、(4) ジチオン酸のイオウ酸化菌による分解について種々検討し、次のような結果を得た。

(1) イミドジスルホン酸性窒素、ヒドロキシルアミンジスルホン酸性窒素は加水分解処理により、それぞれアミドモノスルホン酸性窒素、ヒドロキシルアミンモノスルホン酸性窒素となる。これらのNS-Nは、亜硝酸と反応させると容易に N_2 ガスになる。

(2) 本廃水中のアンモニアは硝化菌により酸化されて亜硝酸を生成するので、この $NO_2^- - N$ と本廃水中に含まれる $NO_3^- - N$ は、脱窒菌によって N_2 ガスに還元される。

(3) イオウ細菌によりジチオン酸はチオ硫酸を加えて中性領域で分解できる。次いで、以上の研究成果にもとづいて窒素とCODの同時除去法を考案し、種々検討し、次の結果を得た。

(1) 加水分解槽では，イミド型 NS-N は加水分解処理するとアミド型 NS-N となる。

(2) 硝化槽では， NH_4^+ -N とジチオン酸は，チオ硫酸を加え硝化菌とイオウ酸化菌の働きで，それぞれ NO_2^- ， SO_4^{2-} に酸化されてジチオン酸に起因する COD 成分は除去される。さらに，硝化反応に必要となる無機炭素とアルカリは硝化槽への脱窒槽反応液の循環によって補われる。

(3) 硝化槽と脱窒槽の間に NS 除去槽を設けるとアミド型 NS-N は硝化による生成亜硝酸と反応して脱窒され，同時にヒドロキシルアミンジスルホン酸，ヒドロキシルアミンモノスルホン酸に起因する COD 成分も除去される。したがって，この亜硝酸消費は脱窒反応の負荷軽減となるので，メタノール節減となる。

(4) 脱窒槽では，脱窒菌の働きで NO_2^- -N と，廃水中の NO_3^- -N は脱窒され N_2 ガスとして除去される。

(5) 脱窒槽反応液中にはメタノールは見いだされないが，メタノール代謝産物の TOC 成分（全有機炭素）を含むので，これを再曝気槽で生物分解により全て除去できる。

(6) 凝集沈殿槽では，リン $0.1 \text{ mg}/\ell$ 以下，浮遊物質 (SS) 約 $5 \text{ mg}/\ell$ に処理できるが，これをさらに，高度に処理するために砂汙過槽を設けて，その処理水水質をリン $0.03 \text{ mg}/\ell$ ，SS $1.0 \text{ mg}/\ell$ 以下とすることができた。

このように，本法では硝化槽と NS 除去槽において NH_4^+ -N，ジチオン酸および NS-N を効率的に除去できるのが最大の特徴といえる。

以上のように，本研究は，まず，排煙脱硝脱硫廃水処理の問題点を把握して，その研究解明をへて新しい効率的処理法の開発を行ったものである。さらに，各単位反応の動力学解析から得られた設計のための式を用いて，パイロットプラントの各槽容積や操作条件，各反応に要する薬品量を決定し，パイロットテストによりこれらを検証確認し，実際の施設設計への適用を論じた。

以上の排煙脱硝脱硫廃水の処理とその実用化に関する研究を，本論文の内容にしたがってまとめると次のようである。

緒論では，総合排煙処理法と排煙脱硝脱硫廃水について概説し，この廃水処理技術の確立の重要性を排水規制と従来技術との対比から論述した。

第 1 章では，本廃水中に含まれる NS-N 除去法を種々検討した。NS 化合物の生成機構と湿式脱硫排水の性状にもとづいて考案した加水分解法によれば，

NS-Nは効率的に分解されることがわかった。加水分解条件は、pH 3 以下、温度 80 °C 以上が好ましく、亜硝酸との反応は pH 3 以下、常温下で容易に進行した。加水分解による NS-N の除去を加水分解速度係数を求めて、種々しらべた。本反応は自触媒反応で、反応が進むにつれて生成水素イオンによって促進されることを明らかにした。

第 2 章では、本廃水に含まれる $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の浸水汙床方式による硝化・脱窒法の確立を目指した。本廃水にリンと鉄を加えると $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ は生物学的に除去されることがわかった。また、硝化・脱窒反応速度は *Monod* 型で、*Lineweaver-Burk* プロットからそれぞれの反応の最大反応速度と基質飽和定数を求めた。硝化反応での無機炭素消費量と脱窒反応での無機炭素生成量の関係を求め、硝化・脱窒槽間の循環方式を採用して、硝化・脱窒反応に要する無機炭素量とアルカリ所要量の算出式を誘導して、実験により、その式の妥当性を確認した。脱窒反応は、還元剤としてメタノールを用い、メタノール量の脱窒率に及ぼす影響を調べた。循環型浸水汙床方式を採用して、100% の脱窒率を達成するためには、*McCarty* らの提案するメタノール所要量の約 1.1 倍のメタノール量が必要であることがわかった。さらに、微生物の生育に必要なリン供給量の算出式をリン消費速度から導出した。

第 3 章では、薬剤添加凝集沈殿法により、残存リンの除去を検討した。 HCO_3^- を含まない廃水に存在するリンの凝集沈殿の至適 pH は 7、 Al^{3+} 所要量は $\text{Al}^{3+} / \text{P}$ の重量比で約 2 であった。しかし、 HCO_3^- を含む廃水については、至適 pH は 6、 Al^{3+} 所要量は重量比で 4 となり、廃水中からリンの除去は HCO_3^- により大きく影響されることがわかった。

第 4 章では、次の除去工程のパイロットプラントを採用して、本廃水の窒素除去を検討した。

廃水 → 加水分解 → 硝化 → NS 除去 → 脱窒 → 再曝気槽 → リン除去 → 処理水

浸水汙床による硝化反応速度は、微生物付着充填材の表面積に比例するが、アンモニア除去速度は溶存酸素がほとんど一定であるにもかかわらず、通気速度に依存することがわかった。これは付着微生物膜表面の液境膜の厚さが通気速度に依存し、液境膜内の酸素移動速度がアンモニア除去速度に影響するからである。その他無機炭素、水酸化ナトリウム、メタノールおよびリンの各消費量は室内試験の結果とよく一致した。本法により廃水を処理し、全窒素 3 mg/ℓ 以下、リン 0.1 mg/ℓ 以下の処理水を得ることができていることを確認した。

第5章では、本廃水に含まれるジチオン酸の生物分解の可能性を検討した。下水処理の活性汚泥を種汚泥に用いてジチオン酸分解に及ぼす pH の影響を調べ、中性領域で嫌気・好気両件下で分解されることがわかった。好氣的処理によるジチオン酸分解にはチオ硫酸が必要で、その分解速度は嫌氣的処理による分解速度の約 25 倍の大きさであった。しかし、脱硝脱硫廃水中に含まれるホウ素により、ジチオン酸の加水分解に関与する酵素系が阻害され、十分な処理が行えなかったが、本廃水を希釈して、汚泥を十分馴養すると、硝化槽で $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ とジチオン酸を同時に酸化処理できることがわかった。本法による処理水水質は全窒素 $3 \text{ mg}/\ell$ 以下、 COD_{Mn} $5 \text{ mg}/\ell$ 以下、リン $0.1 \text{ mg}/\ell$ 以下とすることができた。

第6章では、本窒素除去法の経済的評価を行い処理性能（第4章第3節）と薬品コストの面から、亜硝酸無添加法が優れていることがわかった。また、本法にジチオン酸除去を付加した窒素と COD の同時除去法のプロセス的、装置的特徴を述べ排煙脱硝脱硫廃水に含まれる窒素および COD 除去の実際施設の設計例を示した。

以上、各種成分が溶け込む排煙脱硝脱硫廃水の窒素と COD 成分の除去、すなわち、NS 化合物の形態究明とその処理法、また、窒素と COD の同時除去法を確立し、本廃水各種成分を確実に除去できることが判明した。

現在、生物学的硝化・脱窒法による窒素除去は、し尿を対象に行われているが、多分に経験的なものが多く、その中から設計データを入手しようとしている。本研究の成果は、従来例のない細菌の特性を考慮した上で、各単位反応の動力学解析を行い実験室ならびにパイロットプラントを用いて実際設計の諸元を求めたもので、生物学的硝化脱窒反応プロセスの確立の基礎となるであろう。また、NS-N およびジチオン酸の除去技術の確立は、湿式脱硫廃水の COD 成分除去技術に一大変革をもたらすものとなる。また、実用面でも、本技術は微粉炭焚き石炭火力発電所向け総合排煙処理システム実証プラントの水処理装置に採用され、現在、実際に建設運転の運びになっている。

謝

辞

本研究にあたり終始御指導御鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授市川邦介博士に深く感謝の意を表します。さらに本研究をまとめるにあたり御懇篤なる御指導を賜りました大阪大学工学部教授田口久治博士，橋本奨博士，芝崎勲博士，合葉修一博士に厚く感謝いたします。

また，本研究に関し終始有益な御助言をいただきました大阪大学工学部助教授菅健一博士，姫路工業大学助教授前田嘉道博士，アタカ工業株式会社技術開発本部長浅田日出夫博士，同技術部長伊藤弘氏，同研究副部長嶺尾孝雄氏，日立造船株式会社技術研究所化学研究室長紙野康美氏，同室主任研究員仲田俊之氏ならびに関係諸氏に厚く御礼申し上げます。

なお，研究に御協力頂いたアタカ工業株式会社研究部関廣一氏，日立造船株式会社設計所松本久克氏，中津久裕氏，同技術研究所岸本真希男氏，森村茂氏に謝意を表します。

また，本研究の共同研究先である電源開発株式会社関係諸氏に深く感謝いたします。

本論文に関係ある主な報告

1. 排煙脱硝・脱硫排水に含まれる高濃度窒素の除去
日本醸酵工学会大会 (1979)
2. 2チオン酸の生物分解
日本醸酵工学会大会 (1979)
3. 湿式脱硫排水に含まれるNS化合物の除去
日本工業用水協会「第15会研究発表会」(1980)
4. 排煙脱硝脱硫排水に含まれる高濃度窒素の除去
日本工業用水協会「第15会研究発表会」(1980)
5. 湿式脱硫排水に含まれる2チオン酸の分解
日本工業用水協会「第15会研究発表会」(1980)
6. 排煙脱硝脱硫排水中の含硫窒素化合物の除去
醸酵工学 印刷中
7. 排煙脱硝脱硫排水中のアンモニア性窒素および硝酸性窒素の生物学的除去
醸酵工学 印刷中
8. 排煙脱硝脱硫排水中の窒素除去のパイロットテストによる検討
醸酵工学 印刷中
9. 排煙脱硝脱硫排水中のジチオン酸の生物学的除去
醸酵工学 印刷中
10. 排煙脱硝脱硫排水の処理システムの経済的評価
醸酵工学 投稿執筆中