

生物学的硝化脱窒法のコークス炉排水への適用

十亀 信吾*・秋山 正則*・本多 俊弘*²・長谷川 忠雄*³

The Application of Biological Denitrification Method for Cokeoven Wastewater Treatment

Shingo SOGAME, Masanori AKIYAMA, Toshihiro HONDA and Tadao HASEGAWA

Synopsis : An experimental study was carried out to apply the biological denitrification method for cokeoven wastewater (ammonia liquor) treatment.

An ammonia liquor contains not only high concentrated phenol, ammonia but also cyanide, thiocyanate and hydrogen sulfide. Therefore the biological denitrification for the liquor has been considered to be very difficult.

But the nitrificated liquor return system makes it possible to remove almost ammonia in the liquor. The nitrification-denitrification process of ammonia liquor was proceeded on the course of nitrites (NO₂) form.

When the nitrites concentration was kept under 50mg/l, in this system the activated-sludge was very stable. Consequently nitrification and denitrification rate became very fast under the condition of the high total nitrogen (T-N) load (kg-N/kgMLSS · day).

(nitrification rate:8.9mg-N/gMLSS · Hr, denitrification rate:5.8mg-N/gMLSS · Hr)

The nitrification liquor return system required that almost all ammonia in the liquor must be removed through process in order to stabilize the process.

At the same time, chemicals (an organic carbon ex. Methyl alcohol and a alkali salt ex. Na₂CO₃) were required.

Key words : biological denitrification ; ammonia liquor ; nitrification-denitrification ; activated sludge ; MLSS (mixed liquor suspended solid).

1. 緒言

コークス炉での石炭乾留時に発生するコークス炉排水(安水)は、多量のCOD(化学的酸素要求量)の他に、高濃度アンモニアを含有しており、これまで一般に、ストリップングによってアンモニアを除去した後、活性汚泥で2次処理する方法がとられている。本方法は、エネルギー多消費型プロセスでありかつ、高度処理にはアルカリ添加を必要とするため、処理水の目標水質をあげた場合ランニングコストが膨大となり、必ずしも最適プロセスとはいえない。

一方、生物による硝化脱窒法が一般に、下水・尿尿等の排水処理で採用されており、本方法は、安水中のBOD(生化学的酸素要求量)をうまく利用して窒素を同時除去する省資源型プロセスとして注目できる。活性汚泥を用いたコークス炉排水の窒素除去に関する研究は、これまでにいくつか実施されており、神原ら^{2,3)}の研究は安水中のシアン毒性・硝化脱窒特性等を考察しており非常に興味深い。しかし、これらの研究は、処理水中に亜硝酸態窒素(NO₂-N)を高濃

度で残した実験結果であり、遠矢ら⁴⁾の報告では、処理水中のNO_xが高濃度で残留すると、高濃度MLSSが維持できず、硝化速度も速められない結果となっているため、筆者らはこの点について、更に検討を進めた。また、神原らの研究では、コークス炉からの安水を一部脱アンモニア処理したものを原水として使用しているため、以下の点で実機採用にあたっての不明点が残っていた。

(1)コークス炉安水には60~100mg/lのT-CNが存在しているが、このシアンが硝化特性にどう影響するか。

(2)安水中のCOD/T-N比はほぼ1.2~1.5程度であるが、脱窒が亜硝酸型で進行した場合でも、N=1に対してCOD(BOD[†])=2必要であり、不足分の有機炭素源(本実験ではメタノール)の添加量はどの程度必要か。

(3)安水はpH9.1~9.3であり、これを直接処理する事により、アルカリの使用量はどうなるか。

これらの疑問点を解明するべくパイロットプラントによる検討を試みた。

平成7年11月24日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Nov. 24, 1995; Accepted on Mar. 4, 1996)

* 三菱化学(株)坂出事業所生産技術センター (Technology and Engineering Center, Mitsubishi Chemical Corporation Sakaide Plant, 1 Bamnosu-cho Sakaide 762)

* 三菱化成エンジニアリング(株)九州支社 (Branch Office, Mitsubishi Kasei Engineering Company)

* 3 (株)アストロ, ラパント営業部 (Lapant Dept. Astro Corporation)

† 安水のCOD/BOD比は通常1.7/1程度

2. 実験

2.1 実験装置, 処理原理

本研究で使用した実験装置をFig. 1に示した。装置は硝化液循環方式とし、硝化処理水を脱窒する第2脱窒槽と余剰BODを消化する再曝気槽を後段に設置した。また、装置は3系列製作し、実験条件の違うテストが並行して行えるようにした。安水は希釈水とともに第1脱窒槽に入り、硝化槽からの硝化液と混合し、脱窒が進行する。これにより安水中のBODのほとんどが消費され、不足分はメタノールを添加した。安水のT-N成分は硝化槽で酸化され、循環分と処理水分に分配される。第2脱窒槽ではメタノール添加により硝化窒素を脱窒する。最後段の再曝気槽は余剰のメタノールを消化する。

2.2 運転条件

安水：実機安水を5m³のタンクへ約3週間に1回の頻度で受け入れて使用した(Table 1)。

処理水量：活性汚泥に対する原水中の全窒素(T-N)負荷量(kg-N/kg-MLSS-day)を窒素処理状況見合いで変化させた。

活性汚泥：実機COD処理を行っている活性汚泥を2週間以上硝化馴養して用いた。

MLSS：4000~6000mg/l

温度：30±0.5°C(第1脱窒槽に設置した投げ込みヒーター

で自動調節)

硝化槽溶存酸素：3~6mg/l エアレーション量でコントロールした。

第1脱窒槽ORP：-100~-200mV

硝化液循環量：第1脱窒槽滞留時間6±0.5時間になるように設定。

返送汚泥量：供給量(原水+希釈水)の2倍量。

pH調整：硝化槽pH7.5~8.0(20%Na₂CO₃で調整)

磷酸：15%濃度のものを10ml/日第1脱窒槽に添加。

2.3 分析方法および結果の判断

分析方法はTable 2にまとめて示した。また、DO・ORP・pHについては自動測定装置により連続測定を行った。なおT-N負荷は安水中のT-N量を硝化槽の汚泥量で除して求めた。また、硝化速度は安水中のNH₄-Nの削減量を硝化槽の汚泥量で、脱窒速度は、安水中のT-Nの削減量を脱窒槽の汚泥量で、それぞれ除して求めた。

3. 結果および考察

3.1 メタノール添加テスト

まず、脱窒槽へのメタノールの添加方法を3ケース設定し、3系列同時進行をさせ、添加方法の違いによる硝化脱窒率を測定した。結果をTable 3にまとめた。

Table 1. Components of ammonia liquor.

| Component | Concentration (mg/l) |
|--------------------|----------------------|
| pH | 9.1~9.3 |
| T-N | 3300~3700 |
| NH ₄ -N | 3100~3500 |
| COD | 4000~4500 |
| Phenol | 1200~1300 |
| H ₂ S | 150~200 |
| T-CN | 60~100 |
| SCN | 450~550 |
| Oil | 50~100 |

Table 2. Analytical items and method.

| Item | Method |
|--------------------|--|
| T-N | Chemiluminescence |
| NH ₄ -N | Nessler method |
| NO ₂ -N | JIS K0102 |
| NO ₃ -N | JIS K0102 |
| T-CN | JIS K0102 |
| SCN | Colorimetric method of ferric salt ion thiocyanate |
| H ₂ S | JIS K0102 |
| COD | JIS K0102 (acid method) |
| Transparency | JIS K0102 |
| MLSS | Weight method |

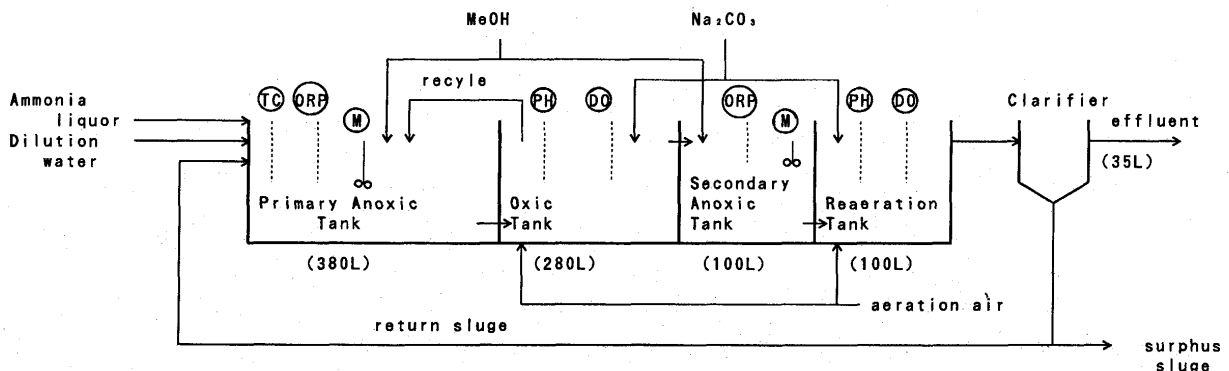


Fig. 1. Schematic drawing of pilot plant.

A系は添加無しのケースで、安水中のCODのみを利用し硝化脱窒を行わせた。その結果、硝化率は60%程度であり、脱窒率は約40%程度に留まった。このことにより、安水中のCODによる脱窒は、COD/T-N削減量の比3.2となった。また、亜硝酸態窒素濃度(NO₂-N)が高いままで推移し、汚泥が分散し沈澱槽から流失してMLSSを高く保てなかった。

B系では第2脱窒槽のみにメタノールを添加し、原水中のCODを巧く利用した後、第2脱窒槽でNO₂-Nを除去するケースとして設定した。A系での残存NO₂-N量に対してメタ

ノールを過剰(理論量の約3倍)添加したにも関わらず、NO₂-Nは高めで推移した。この結果、脱窒率は約50%に留まり、後段のみのメタノール添加では安定した運転が難しいと判断された。

C系では第1、第2脱窒槽両方にメタノールを添加した。この結果、系内のNO₂-Nが急激に低下し、硝化・脱窒とも好調に推移し、90%以上の窒素が処理できた。汚泥の状態も良くなり、フロックが大きく、処理水の透視度が急激に良くなった。この時のメタノール使用量は、前・後段合わせて添加MeOH/安水T-N=0.7であった。

A系とC系の汚泥の顕微鏡写真の1例をFig. 2に示した。処理が良好な汚泥の中には原生動物も観察された。

3・2 処理水中のNO₂-N濃度の影響

メタノール添加テストにおいて、処理水中のNO₂-N濃度の汚泥への影響が顕著に観察されたため、C系におけるNO₂-NとMLSSとの推移を調査した(Fig. 3)。

メタノールを前・後段両方の脱窒槽に添加し、NO₂-N濃度を100mg/l以下に抑える事により、処理水中のSSが低く推移し、MLSSが実験の経過とともに徐々に増加した。また、A, B, C系全ての実験で得られたNO₂-N濃度と透視度との関係をFig. 4にまとめた。NO₂-N濃度が下がってから透視

Table 3. Result of MeOH addition test. A-line: no MeOH operation. B-line: MeOH addition to second denitrification tank. C-line: MeOH addition to both denitrification tank.

| | | Ammonia liquor, water (dilution rate=3.6) | 4% MeOH | Recycle | 4% MeOH | effluent | |
|----|------------------------|---|------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------|---|
| a: | T-N | 880(mg/l) | | | | | |
| b: | NH ₄ -N | 870() | | | | | |
| | COD | 1100() | | | | | |
| | MLSS | 3000() | | | | | |
| | T-N load | 0.12 (kgN/kg.mlss.d) | | | | | |
| | | | primary denitrification tank | nitrification tank | secondary denitrification tank | reaeration tank | |
| A | T-N : c | 540 | 540 | 540 | 540 | | MeOH not add |
| | NH ₄ -N : d | 370 | 350 | 350 | 310 | | |
| | NO ₂ -N : e | 150 | 170 | 170 | 200 | | |
| | NO ₃ -N : f | 20 | 20 | 20 | 30 | | |
| | N-ratio *2) | | | | | | |
| | (1-d/b)x100 | 58% | 60% | 60% | 64% | | |
| | DeN-ratio *3) | | | | | | |
| | (1-c/a)x100 | 39% | 39% | 39% | 39% | | |
| B | T-N : g | 500 | 500 | 445 | 445 | | MeOH add secondary denitrification tank 80ml/hr |
| | NH ₄ -N : h | 350 | 320 | 320 | 310 | | |
| | NO ₂ -N : i | 120 | 150 | 100 | 110 | | |
| | NO ₃ -N : j | 36 | 30 | 25 | 25 | | |
| | N-ratio | | | | | | |
| | (1-h/b)x100 | 60% | 63% | 63% | 64% | | |
| | DeN-ratio | | | | | | |
| | (1-g/a)x100 | 43% | 43% | 49% | 49% | | |
| C | T-N : k | 120 | 120 | 75 | 75 | | MeOH add primary 40ml/hr secondary 40ml/hr |
| | NH ₄ -N : l | 60 | 15 | 15 | 5 | | |
| | NO ₂ -N : m | 60 | 105 | 60 | 70 | | |
| | NO ₃ -N : n | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | N-ratio | | | | | | |
| | (1-l/b)x100 | 93% | 98% | 98% | 99% | | |
| | DeN-ratio | | | | | | |
| | (1-k/a)x100 | 86% | 86% | 92% | 92% | | |

*1) Line
*2) N-ratio : nitrification ratio
*3) DeN-ratio : denitrification ratio

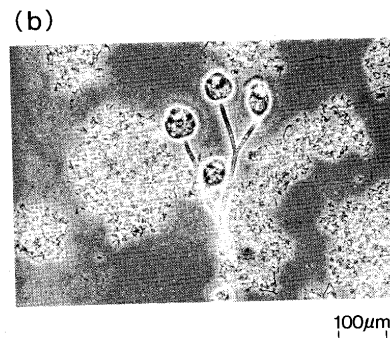
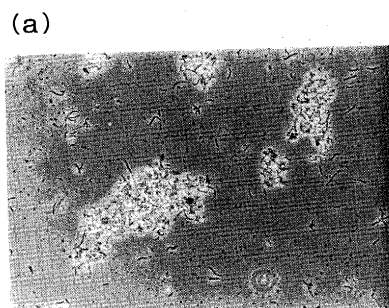


Fig. 2. Photomicrograph of microorganisms. (a): Many disintegrated microorganisms (A-line). (b): Stable state microorganisms (C-line). Some protozoas exist.

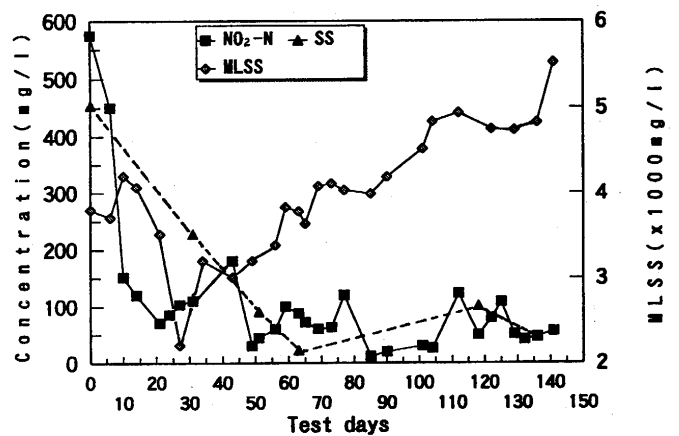


Fig. 3. Concentration trends of effluent nitrite (NO₂), SS from the clarifier and MLSS in the denitrification tank.

度が良くなって来るまで1週間程度かかっており、このため、低NO₂-N時の透視度にはバラツキがあるものの確実に良くなっており、沈澱槽の汚泥界面も安定していた。

この結果、硝化脱窒を安定的に行うためには、処理水NO₂-N濃度は100mg/l以下好ましくは50mg/lより低く抑える必要があると考察された。

3・3 T-N負荷上昇テスト

安水の活性汚泥処理において、NO₂-N濃度を低く抑えることにより、どこまでT-N負荷を上昇できるか、また、そのときの硝化脱窒速度はどうなるか、前・後段の脱窒槽にメタノール供給をNO₂-N濃度見合いで調節しながら実験した。テストは、工場水希釈・海水希釈各々の系で実施し、その結果をFig. 5, Fig. 6に示した。また、Fig. 5にはメタノールの使用状況を、Fig. 6には、原水タンク入れ替え時のCN

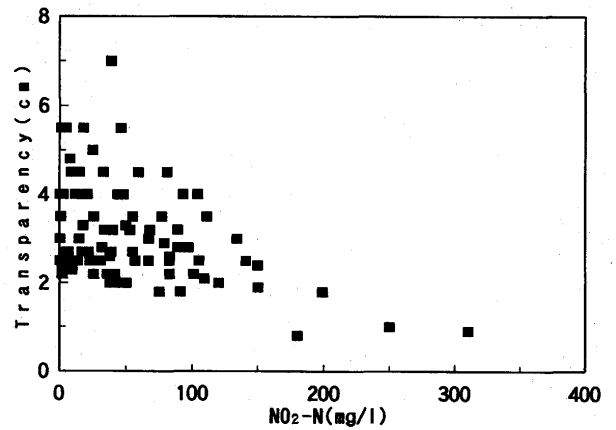


Fig. 4. Relationship between NO₂-N and transparency of effluent.

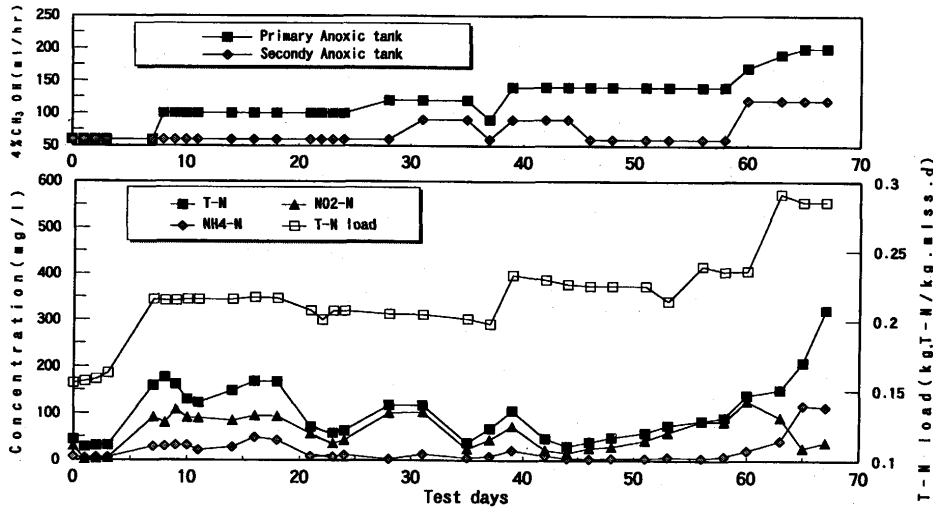


Fig. 5. Relationship between concentration of nitrogen compounds in the effluent and nitrogen load to the sludge under changing the amount of MeOH addition to denitrification tank. (Dilution with fresh water).

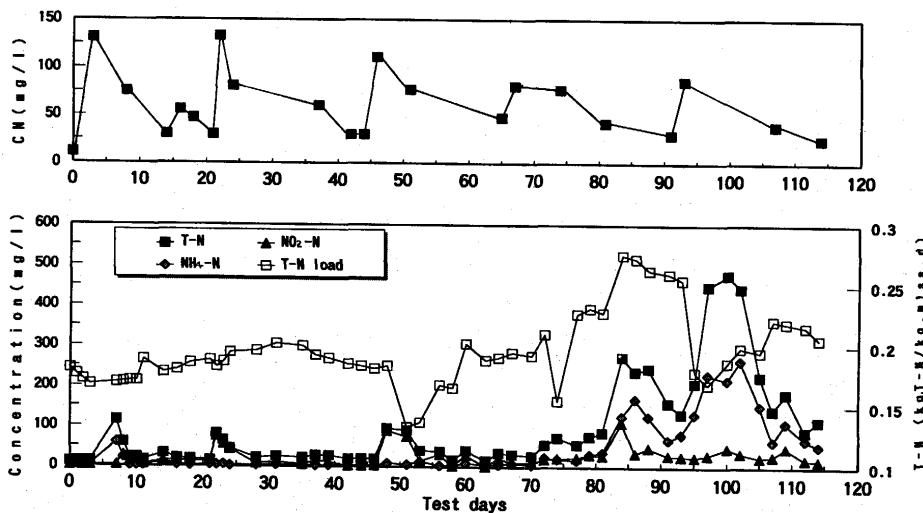


Fig. 6. Relationship between concentration of nitrogen compound in the effluent and nitrogen load to the sludge at the same condition of MeOH addition, Fig. 5. (Dilution with sea water) And concentration trends of cyanide.

濃度変化を合わせて示した。

T-N負荷を増加させると先ず、脱窒不良が発生し、処理水中のNO₂-N濃度が上昇した。これに対し、第1脱窒槽へのメタノール供給量を増量させる事によりNO₂-N濃度を低下させ、更に負荷を上げていった。しかし、T-N負荷が0.3(Kg-N/Kg-MLSS·day)まで増加すると、処理水中にNH₄-Nが現れ硝化の限界が発生した。海水希釈においても同様な推移を示し、T-N負荷：0.3まで上昇すると硝化不良を示した。

以上の結果、工水、海水希釈両方において、T-N負荷：0.23の時、最高硝化脱窒速度を示した。このときの運転条件をTable 4に示した。

3・4 安水中の各成分の影響について

3・4・1 CN濃度の影響

Fig. 6の実験において、安水タンク受け入れ前後のCN濃度を測定し、その結果をプロットした。受け入れタンク内では常温でCNが容易に揮散し、時間の経過とともにその濃度が低下した。従って、受け入れ毎にCN濃度が上昇し、活性汚泥の硝化脱窒はその影響を受けていた。このCN濃度と

Table 4. Result of T-N load increasing test.

| Dilution water | Fresh water | Sea water |
|---------------------------------------|-------------|-----------|
| Dilution rate | 2.6 times | 2 times |
| Ammonia liquor | | |
| T-N (mg/l) | 3210 | 3200 |
| NH ₄ -N (mg/l) | 2410 | 2780 |
| MLSS (mg/l) | 5360 | 6080 |
| Nitrification ratio % | 96.4 | 90.9 |
| Denitrification ratio% | 97.8 | 97.0 |
| Nitrification rate (mgT-N/gMLSS·Hr) | 7.5 | 8.9 |
| Denitrification rate (mgT-N/gMLSS·Hr) | 6.0 | 5.8 |

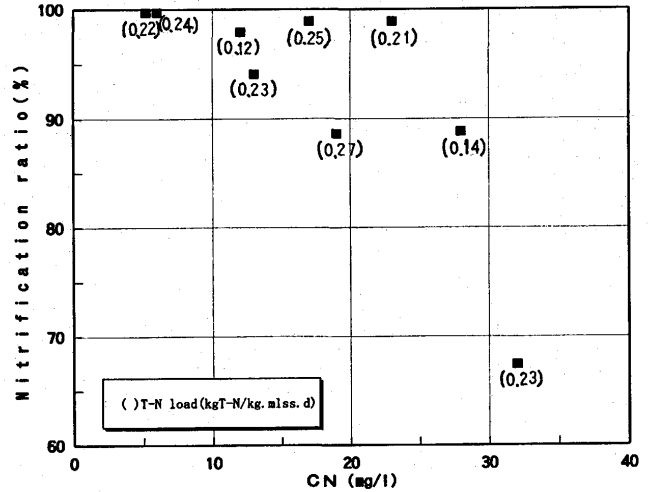


Fig. 7. Relationship between the concentration of cyanide and nitrification ratio.

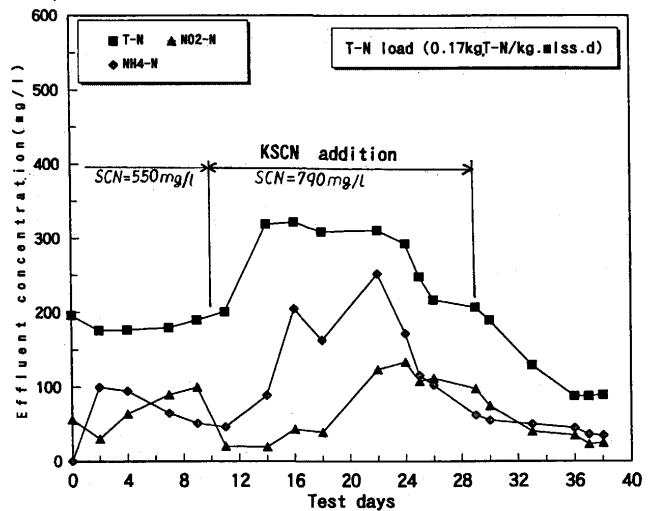


Fig. 8. Influence of the SCN increase in inlet ammonia liquor on the concentration of nitrogen compound.

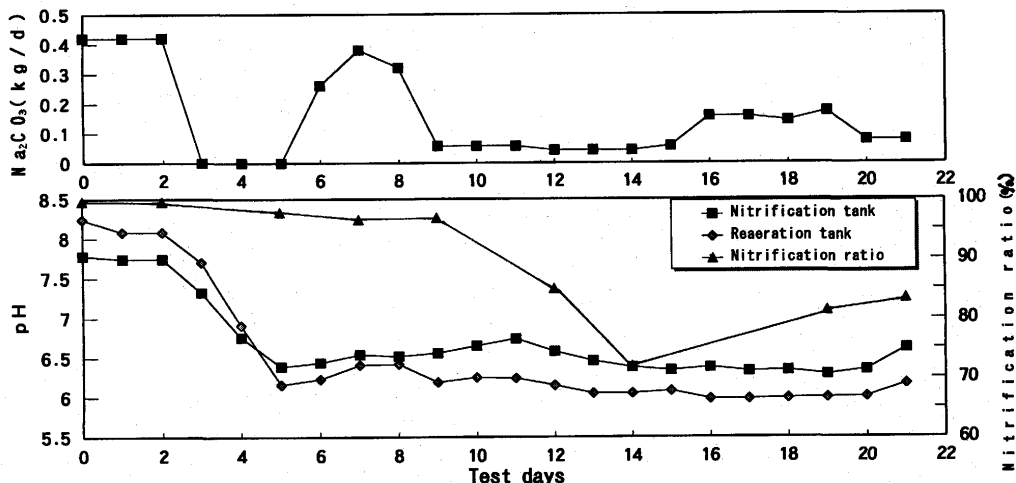


Fig. 9. Influence of the pH decrease on the nitrification.

硝化率の関係をFig. 7に示した。図中のCN濃度は希釈後の濃度で示した。CN濃度の上昇とともに硝化率が低下しており、CNの硝化阻害現象が確認された。しかし、CNに馴致された汚泥であれば、ある程度の濃度においても硝化が進行する事が確認された。

3.4.2 SCN濃度の影響

藤井ら⁵⁾の報告では系内にNO₂が滞留するとSCN資化菌の機能を阻害し、分解性能を低下させる可能性がある。一方、神原ら³⁾の報告では、硝化液循環型の硝化脱窒処理においては、SCNは脱窒時の電子供与体として働くとされている。本実験において、安水中のSCN濃度を変化させ、その処理状況を検討してみた。SCN濃度は、安水中にチオシアン酸カリウムを添加する事で調整した。検討結果をFig. 8に示した。SCN濃度を550mg/lから790mg/lまで約40%アップさせることにより硝化能力に影響が現れ、硝化率が10%低下し、処理水中のアンモニア濃度が100mg/lから200mg/lまで増加した。しかし、約2週間後には回復の兆しが見られ、馴致すればある程度のSCN濃度アップについて対応できる事が示唆された。また、処理水中のSCNの分析結果では、第1脱窒槽でほとんどなくなっており、硝化液循環型では、電子供与体としての分解が支配的であると考えられた。

3.5 アルカリ使用量とpH変化および硝化率の関係

安水の硝化脱窒処理を行うと、系が酸性側に移行する。従来より、硝化脱窒の最適pHは7.5~8.5とされており、この範囲を保つ為にはアルカリの添加が必要となる。一方、安水はそのpHが9.2であり、安水を直接処理する事によりアルカリの使用量を削減できないか検討した。検討結果をFig. 9に示した。実験は、0.21Kg/日のNH₄-N負荷をかけた系で行い、理論炭酸ソーダ量0.62Kg/日に対して約70%のアルカリ使用量で硝化脱窒が行える事を確認した。更に、アルカリの使用量を削減しようとする時、pHが急激に低下し、それに合わせて硝化率も低下した。このことから、安水の直接処理によるアルカリの使用削減効果は、理論量の約3

割程度であった。

4. まとめ

コークス炉安水からの窒素除去に関し、生物学的硝化脱窒処理法を検討した。本検討において、硝化脱窒能力の限界・処理系の安定性・安水前処理の必要性等について以下の知見を得た。

(1)安水の硝化脱窒処理は、工水・海水両希釈系で実施可能であり、

| 最高硝化脱窒速度 | 工水系 | 海水系 |
|-----------------------|-----|-----|
| 硝化速度(mg-N/g-MLSS-Hr): | 7.5 | 8.9 |
| 脱窒速度(mg-N/g-MLSS-Hr): | 6.0 | 5.8 |

が得られた。また、最高T-N負荷も0.3Kg-N/Kg-MLSS・Dayまで可能であった。

(2)本処理系において、高負荷運転を安定的に行うためには、前・後段両方でメタノールの添加が必要であり、系内のNO₂濃度を50mg/l以下に抑えなければならないと考えられた。

(3)活性汚泥は、馴致により阻害物質に対してもある程度適応できるようになり、硝化液循環型のプロセスでは、希釈後原水CN濃度20mg/lにおいても硝化する事が確認できた。

(4)安水の直接処理によりアルカリの使用量はある程度削減できるが、硝化脱窒速度を維持するためには理論量の70%は必要であった。

文 献

- 1) 稲森悠平：資源環境対策，29 (1993) 8, 12.
- 2) 神原定良：水処理技術，19 (1979)7, 65.
- 3) 神原定良：水処理技術，21 (1980)3, 41.
- 4) 遠矢泰典：用水と排水，15 (1973)9, 26.
- 5) 藤井正博：水処理技術，23 (1982)5, 59.