

金沢大学 建設工学科 正員 松井三郎
金沢大学 大学院 学生員〇今井章雄

1. 緒論 本研究は、生物学的脱窒素法に必要な水素供与体として従来使用されたメタノールの代替に都市下水中の有機炭素源($\text{COD}_{\text{cr}}, \text{TOC}$)を用い、ガラス生物膜法中で最も効率的な流動床方式を採用することにより、効率的な生物学的脱窒素変法の可能性を追求するものである。以下に実験結果を報告する。

2. 実験装置及び実験方法 実験装置の概要は図-1に示す。フローは5本の同一形式カラムを管水路状態で流れる。生物膜担体としては平均粒径 $D_p = 0.56\text{mm}$ の造粒型軽量骨材(ビルトン；密度 2.32g/cm^3)を使用して滞留時間の増大を目指した。流入水としては、金沢市A下水処理場の最初沈殿池越流水を原水とし、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 源として NaNO_3 を添加したものを使用した。また、添加 $\text{NO}_3\text{-N}$ に比して流入原水中のTOC不足が生じた場合には、TOC分を補う為に、その性状が比較的都市下水に類似すると考えられるスキムミルクを添加した。表-1に流入原水の水質特性を示す。なお、実験は層膨張率 $L_f/L_0 = 1.20$ で行なった。(図-2) 本実験は、主に次の3つの目的より成っている。1)滞留時間に伴う $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の変化を求める。2)流入都市下水中の有機炭素源を表わすTOC濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係を求める。3) $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が窒素除去率に及ぼす影響を求める。

3. 実験結果及び考察 [実験1] 滞留時間に伴う $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度変化についての典型例を図-3に示す。この図の

表-1 流入原水の水質								
T [°C]	PH	DO [mg/l]	COD_{cr} [mg/l]	T-N [mg/l]	$\text{NH}_3\text{-N}$ [mg/l]	$\text{NO}_3\text{-N}$ [mg/l]	有-N [mg/l]	TOC [mg/l]
12 ~36	7.2 ~7.9	0.2 ~2.9	71 ~220	8.5 ~34.1	128 ~22.7	0.1 ~0.4	32 ~13.7	13.5 ~70.0

ように脱窒反応が順調に行なわれている場合には、滞留時間4分程度で80%以上の $\text{NO}_3\text{-N}$ が除去され、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去に伴い現われる $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度のピークも小さく、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度も滞留時間10分までにはほとんど除去される。一方、脱窒反応が水素供与体不足や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度過大により律速される場合には、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の減少速度は緩やかになると同時に $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度のピークは大きくなり、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が0に近くなる為に費やされる滞留時間も長くなる。さらに強く律速されると、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度はピークを生ぜずに漸増する傾向を示す。従って、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度のピークも脱窒反応状態を示す一つの指標であることが推察され得る。[実験2] TOC/ $\text{NO}_3\text{-N}$ 比をパラメーターとして滞留時間と $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去率の関係をプロットしたものが図-4である。図より、TOC/ $\text{NO}_3\text{-N}$ 比の増加に伴い各々の滞留時間における $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去率が増大する傾向が明白に判る。従って、TOC/ $\text{NO}_3\text{-N}$ 比が本脱窒素法において重要なパラメーターであることと、T-OC濃度と都市下水中的水素供与体量は一意的関係にあることが認められる。また、TOC/ $\text{NO}_3\text{-N}$ 比が3.0以上であれば、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去率は滞留時間5分程度で80%以上となることが判ったが、滞留時間が20分でTOC源が十分であっても $\text{NO}_3\text{-N}$ の最大除去率が90%を越えることはなかった。[実験3] $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去率に及ぼす影響を示したもののが図-5である。図よ

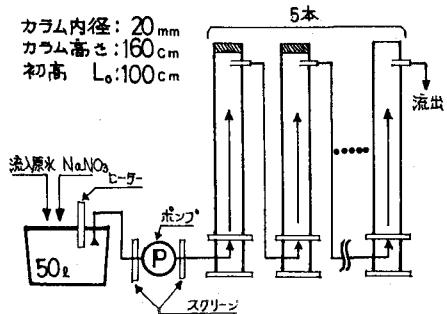


図-1 実験装置の概要

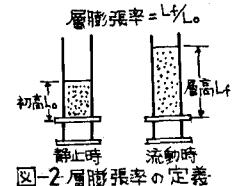


図-2 層膨張率の定義

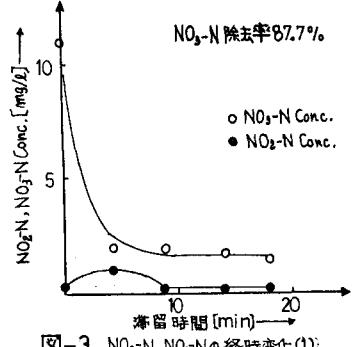


図-3 $\text{NO}_2\text{-N}, \text{NO}_3\text{-N}$ の経時変化(1)

り、都市下水中の有機炭素源を水素供与体として用いる場合、例えば、一定して $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去率70%以上を得る為に要求される流入 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度限界は 10 ppm であることが判る。また、水素供与体量が律速因子となるないと考えられる TOC 30 ppm 以上の場合には、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度限界は 20 ppm に増大するが、20 ppm 以上になると $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去率は急激な下落傾向を示した。

4. 動力学的脱窒反応モデル 脱窒反応は、次のような2段階過程で進行すると考える。

$$[\text{NO}_3\text{-N}] = \left[\frac{\text{吸着反応によるエネルギー要求のため}}{\text{消失速度}} \right] + \left[\frac{\text{分解・代謝反応による}}{\text{消費される } \text{NO}_3\text{-N の消失速度}} \right] - (1)$$

(反応1) 脱窒反応において、最初に起る現象が吸着現象であり、微生物は吸着反応を行なう為にエネルギーを要求する。(除去され COD_a の約 7% がこのエネルギー源であると報告されている。¹⁾) このエネルギーは、COD_a の一部が $\text{NO}_3\text{-N} \rightarrow \text{H}^+$ を受ける微生物酸化還元反応により得られる。この過程で、 H^+ 量に相当する $\text{NO}_3\text{-N}$ が N_2 に転化され、得られたエネルギーにより微生物は残りの COD_a (約 93%) を吸着する。従って、次の関係が示唆される。

$$[\text{吸着される COD}_a] \propto [\text{吸着反応により消失する COD}_a] \propto [\text{吸着反応により消失する } \text{NO}_3\text{-N} \text{ 量}] - (2)$$

ここで、Andrews と Busby による吸着反応式を用いて吸着される COD_a を表すと、

$$\frac{0.93 ds}{dt} = -K_1 S_e X_a (f_r - \frac{X_s}{X_a}) \frac{1}{P'} - (3) \quad S_e: \text{流出 COD [mg COD/l]}, K_1: \text{吸着速度定数} [\text{mg TSS/dy}] \\ X_a: \text{活性TSS [mg TSS/l]}, f_r: \text{最大吸着容量 [-]}$$

$X_s: \text{TSS として貯蔵される COD}_a [\text{mg TSS/l}], P': \text{換算係数} [\text{mg COD}/\text{mg TSS}]$

(2) 式の関係より、(3) 式を用いて吸着反応による脱窒速度を表すと、

$$\left[\frac{d[\text{NO}_3\text{-N}]}{dt} \right]_{\text{吸着}} = \alpha \frac{0.93 ds}{dt} = -\alpha K_1 S_e X_a (f_r - \frac{X_s}{X_a}) \frac{1}{P'} \quad \alpha: \text{比例定数} [\text{mg } \text{NO}_3\text{-N}/\text{mg COD}]$$

ここで、 $\alpha K_1 = K^*$ とおくと、 $= -K^* S_e X_a (f_r - \frac{X_s}{X_a}) \frac{1}{P'} - (4) \quad K^*: \text{吸着脱窒速度定数} [\text{mg } \text{NO}_3\text{-N}/\text{mg COD}/\text{mg TSS}/\text{day}]$

(反応2) この反応は、微生物の分解代謝に伴う脱窒反応であり、O₂ 反応により表わされる。

$$\left[\frac{d[\text{NO}_3\text{-N}]}{dt} \right]_{\text{代謝}} = -K_2 X_a - (5) \quad K_2: \text{分解代謝脱窒速度定数} [\text{mg } \text{NO}_3\text{-N}/\text{mg TSS}/\text{day}]$$

従って、全体としての脱窒速度は、(4) 式 + (5) 式となる。

$$\frac{d[\text{NO}_3\text{-N}]}{dt} = -\left[K^* S_e X_a (f_r - \frac{X_s}{X_a}) \frac{1}{P'} + K_2 X_a \right] - (6)$$

ここで、微生物現象に着目すると、微生物は、吸着 → 代謝 → 吸着 → 代謝のような周期的な相変化を行なっていると考えられ、その現象は微生物細胞分裂による細胞の新旧世代交代現象に起因すると推察できる。この推論により、微生物を全体として見れば、主に吸着を行なっているものと、主に代謝を行なっているものとに、微生物を量的に分離して考えることができる。そこで、本研究では $X_a = X_{a1} + X_{a2}$ ($X_{a1}: \text{主に吸着を行う活性TSS [mg TSS/l]}$, $X_{a2}: \text{主に代謝を行う活性TSS [mg TSS/l]}$) というモデルを導入した。従って、(6) 式は次のようになる。

$$\frac{d[\text{NO}_3\text{-N}]}{dt} = -\left[K^* S_e X_{a1} (f_r - \frac{X_s}{X_{a1}}) \frac{1}{P'} + K_2 X_{a2} \right] - (7)$$

この式と Marais らによる好気性処理下の data を用い、定常状態である本実験下において得られた解析結果を表-2 に示す。本モデルは、定常状態では式中の諸定数が定値となり、代謝のみを考慮する従来法と同じとなるが、非定常状態では、 X_{a1}, X_{a2}, X_s が状態変化に対応して変化すると予測されるので、本モデルは非定常状態での意義を持つものと思われる。なお、流動床で保持される微生物量についても、表-2 にあるような大きな値を示した。

5. 今後の課題 今後の方針並びに課題として次のものが挙げられる。1) 動力学モデルの非定常状態における実験的検証。2) 2 次処理プロセスと本脱窒法を結合させた実用化モデルプラントにおける研究。

なお、本研究は、文部省科学的研究（総合 A）の補助を受けて行なわれたものである。

〔謝辞〕 金沢市下水道部の皆様方の私共に対する厚遇に御礼を申し上げ、さらに本研究にたゆまぬ協力を尽していた金田直之君、辰田領正君に深く感謝の意を表し結びと致します。

[参考文献] 1) EKama, G.A., and Marais, G.v.R., "Adsorption in the Activated Sludge Process," Water (S.A.), 4, 39 (1978)

2) EKama, G.A., and Marais, G.v.R., "The Activated Sludge Process Part II-Dynamic Behaviour," Water (S.A.), 3, 17 (1977)

3) EKama, G.A., and Marais, G.v.R., "Dynamic Behaviour of the Activated Sludge Process," Journal WPCF, Vol. 51, No. 3

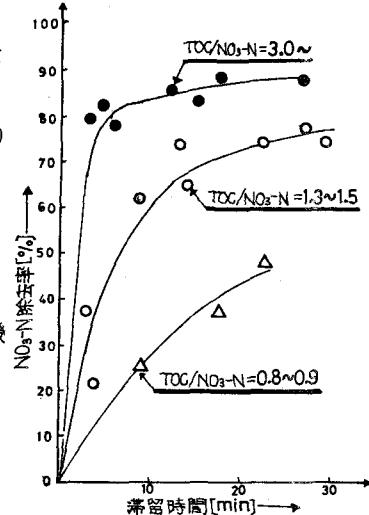


図-4 TOC/NO₃-NをパラメータとするNO₃-N除去率

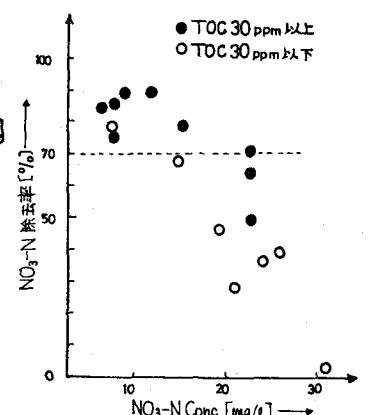


図-5 流入NO₃-N Conc.の除去率に及ぼす影響

表-2 定常状態時解析結果及びVSS

脱窒速度 [mg NO ₃ -N/mg TSS/dy]	カラムNo.	生物量 [mg TSS/l]
本法	1	6180
従来法	2	8210
$X_{a1} : X_{a2} = 1 : 1.7$	3	5450
(共にカラムNo.1)	4	4160