

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 今井章雄

金沢大学 大学院 学生員 〇大竜裕一

1. はじめに 本研究は、昨年度の研究に引き続いて、従来、水素供与体として外部から添加されていたメタノールの代わりに、都市下水中の有機炭素源を有効利用する生物流動床方式脱窒素法における現象、挙動の定量化及び定量化を行なうものである。ここでは、定常状態時実験の結果を報告する。

2. 実験装置及び方法 実験装置の概要は図-1に示す。流動床カラムは、高さ160cm、内径2cm、肉厚0.5cmのアクリル樹脂製円筒カラムである。サンプリングタップは底部より20cm間隔で取り付けた。生物膜担体としては、平均粒径0.56mmの造粒型軽量骨材(ビルトン：住友金属：密度 2.32g/cm^3)を採用した。流入水としては、表-1に示したような水質を持つ金沢市A下水処理場の最初沈殿池越流水を原水として、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 源として NaNO_3 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 源として NaNO_2 を添加したものをを用いた。なお、添加窒素量に対して流入原水中の有機炭素源が不足した場合には、その性状が比較的都市下水に類似していると考えられるスキムミルクを適量添加した。定常状態時実験の目的は、定常状態における流動床カラム内での脱窒素現象、すなわち $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及びTOCの挙動を把握し、さらに評価、検討を加えようとするものである。長時間連続処理を続けている本装置において、定常状態になるまでに要する時間は5時間程度であった。定常状態時における主な実験条件については表-2に示す。

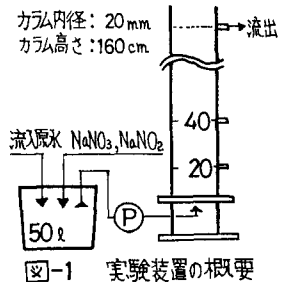


表-1 流入原水の水質

T-N	(mg/l)	12.8 ~ 34.1
$\text{NH}_4\text{-N}$	(mg/l)	8.5 ~ 22.7
Or-N	(mg/l)	3.2 ~ 13.7
TOC	(mg/l)	13.5 ~ 70.0
$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{F})$	(mg/l)	71 ~ 220
$\text{NO}_3\text{-N}$ $\text{NO}_2\text{-N}$	(mg/l)	0.1 ~ 0.4

表-2 実験条件

	定 常
水理学的滞留時間 (HRT) [min]	37 ~ 62
流量 Q [l/min]	70 ~ 104
層間空隙率 ϵ_{v} [-]	1.16 ~ 1.26
温度 T [°C]	10 ~ 40
流入 $\text{NO}_3\text{-N}$ [mg/l]	1.2 ~ 15.4
流入 $\text{NO}_2\text{-N}$ [mg/l]	0.06 ~ 15.9
流入TOC [mg/l]	13.5 ~ 169.0
VSS [mg/l]	9,800 ~ 13,000
DO [mg/l]	negligible

3. 実験結果及び考察 (1) 図-2は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を添加し、有機炭素源が反応律速とならない条件における典型的な脱窒素現象を表わすものである。図より、明白に $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積現象が確認できる。又、TOCの除去挙動は $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び $\text{NO}_2\text{-N}$ の除去挙動に良く対応しており、従って、都市下水中の有機炭素源量を表わす確かな指標としてTOCを使用できることが認められる。有機炭素源が反応律速とならない時は、脱窒素反応は0次反応に従うとして、次式により脱窒素反応速度を求めると

$$\frac{dN_3}{dt} = -K_{N3} X_a \quad (1)$$

N_3 : $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 (mgN/l)
 K_{N3} : $\text{NO}_3\text{-N}$ から $\text{NO}_2\text{-N}$ への転化反応速度 (mg $\text{NO}_2\text{-N}$ /gss-hr)
 X_a : MLVSS (g/l)

平均 $9.1\text{mgNO}_3\text{-N/gVSS}\cdot\text{hr}$ という値が得られた。この脱窒素速度は、都市下水中の有機炭素源を用いた脱窒素活性汚泥法の約3倍に相当し、メタノールを用いた脱窒素活性汚泥法の速度に匹敵するものである。さらに、表-2にあるように、本処理法を持つVSSは10,000 mg/l程度であり、脱窒素活性汚泥法のVSSの約5~10倍となるため、単位時間当りの脱窒素速度は脱窒素活性汚泥法のそれを大きく上回ることになる。よって、本処理法は卓越した時間効率を持つ脱窒素法であると結論される。

(2) 図-3は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を添加し、有機炭素源が反応律速とならない場合における $\text{NO}_2\text{-N}$ の除去挙動を示す典型例である。図より、急激な $\text{NO}_2\text{-N}$ の N_2 への転化速度を求めると、平均 $18.0\text{mgNO}_2\text{-N/gVSS}\cdot\text{hr}$ となり、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の除去速

度を大きく上回る結果となった。これは図-2で示された $\text{NO}_3\text{-N}$ の蓄積現象と全く相反する意味を持つものである。以上の実験結果より、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の間に、脱窒素菌自体の複雑な生理特性による

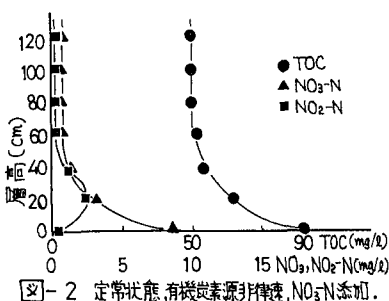


図-2 定常状態、有機炭素源非律速、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 添加

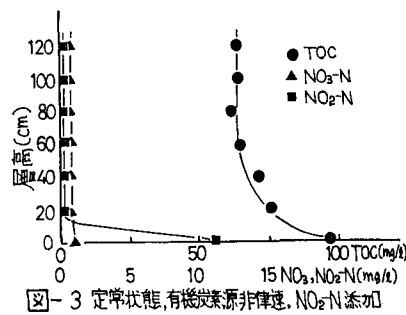


図-3 定常状態、有機炭素源非律速、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 添加

酵素競合関係が存在することが示唆される。

(3) 図-4は $\text{TOC}/(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 比と $(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 除去率との関係をプロットしたものである。図より、 $\text{TOC}/(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 比が4.6より小さくなると、反応系は除去率90%を維持できなくなることがわかる。従って、この4.6という値が、将来、本処理法における運転管理上の一つの指標と成り得るものと考えられる。さらに、有機炭素源非律速となるデータを除き、純粋に $(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 負荷が除去率に与える影響を示したのが図-5である。これより、 $(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 負荷が約 $4 \text{ kgN/m}^2 \text{ day}$ 以上になると $(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 除去率はかなり悪化する。

(4) 温度の影響を考える際には $\text{TOC}/(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 比が4.6以上で、 $(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N})$ 負荷が $4.0 \text{ kgN/m}^2 \text{ day}$ 以下の脱窒素反応が良好に起きているデータを採用した。傾向性は20~27℃の温度範囲においては、温度上昇に従って槽除去量は指数関数的に増大し、さらにそれ以上の温度範囲になると曲線はかなりねてくる。従って、脱窒素反応の最適温度は30℃付近であると思われる。特に、20~27℃の温度範囲については、次に示すArrheniusの式に従うと考えられる。

$$K_h = A e^{-E/RT} \quad (2)$$

K_h : 反応速度定数
 E : 活性化エネルギー (cal/mol)
 R : ガス定数 ($=1.986 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$)
 A : 定数
 T : 絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$)

本実験により求められた脱窒素反応速度 K_h と温度 T の逆数との関係をプロットしたものが図-7である。以上の結果より、本処理法の温度依存性はかなり小さく、一般的に言われる「10℃の温度上昇で反応速度が2~3倍となる。」という Q_{10} の法則には従わない。それにもかかわらず、かなり高い脱窒素反応速度を維持している。これは一つには流動床方式の最大の特徴である、活性度の高い多量の微生物の保持に帰因していると考えられる。

4. 今後の課題 今後は、脱窒素反応の機構をより詳細に研究するために、種々の有機炭素源を用いて、脱窒素

効率、脱窒素反応速度等に与える影響を定量化する必要がある。

最後に、本研究に対する喜内慎一氏の御協力に謝意を表し、結びと至します。

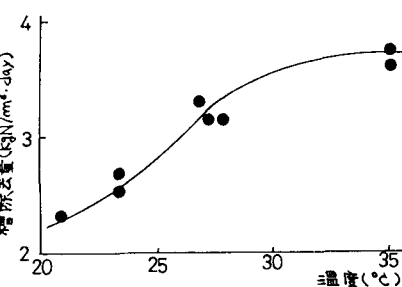


図-6 窒素槽除去量と温度の関係

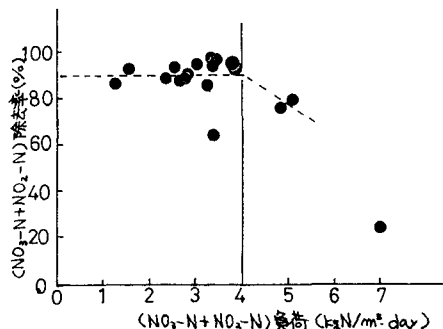


図-7 反応速度への温度の影響