

金沢大学 建設工学科 正員 松井 三郎  
須賀工業(株) 正員 市川 龍  
金沢大学大学院 学生員 櫛田 昌紀

1. はじめに

流動床方式は、高い微生物量保持による処理能力の向上と経済性に注目され、近年、多くの研究報告がなされている。我々は、流動床方式により、都市下水中の有機炭素源(TOC)を効率よく利用し、脱窒素反応を行うことを目的とした研究を進めて来た。本報では、廃水中の酸化態窒素( $NO_2-N$ ,  $NO_3-N$ )の構成比の違いによる脱窒素現象および、脱硫反応を伴う脱窒素現象について検討を行った。

2. 実験装置および実験目的

実験装置の概要は、図-1に示す。サンプリングタップは、底部より20cm間隔で取り付けられた。生物担体として、平均粒径 $D_p = 0.56mm$ 、密度 $\rho = 2.32g/cm^3$ の造粒型軽量骨材を用いた。流入原水として、金沢市A終末処理場の最初沈殿池越流水に加えて、 $NO_2-N$ 源として $NaNO_2$ 、 $NO_3-N$ 源として $NaNO_3$ を添加した。また、添加 $NO_2-N$ 、 $NO_3-N$ に比べ、原水中の有機炭素源が不足する場合には、都市下水中の有機炭素源性状と比較的類似していると思われるスキムミルリを適量添加した。

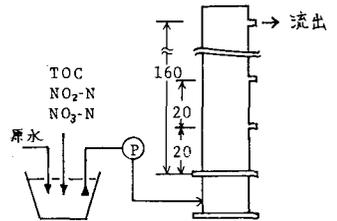


図-1 実験装置の概要

実験目的は、定常状態時において、流入水中の酸化態窒素の構成比の違いによる、流動床カラム内における脱窒素現象および、脱硫反応と脱窒素反応の関係を把握し、評価検討を行うものである。なお、定常状態達成のための予備運転は、2時間以上行い十分な安定化を得た。

表-1 実験条件

水理学的 滞留時間 (分)	4.5 ~ 7.0
膨張率	1.1 ~ 1.3
温度 (°C)	13.0 ~ 32.0
TOC (mg/l)	23.0 ~ 190.0
$NO_2-N$ (mg/l)	0 ~ 17.0
$NO_3-N$ (mg/l)	0 ~ 20.0
$SO_4^{2-}$ (mg/l)	4.0 ~ 60.0
VSS (mg/l)	15000 ~ 20000
DO	negligible

3. 実験結果および考察

<硝酸・亜硝酸脱窒素反応> 本実験は、常に $NO_2-N$ の添加を行った。つまり、 $NO_2-N$ のみを主たる電子受容体とする流動床と、 $NO_2-N$ ,  $NO_3-N$ ともに添加を行った流動床、すなわち、 $NO_2-N$ ,  $NO_3-N$ ともに電子受容体とする

流動床の比較を行ったものである。まず、図-2、図-3は、 $NO_3-N$ を主たる電子受容体とする生物相における有機炭素源非律速の場合の典型的脱窒素現象を素なものである。この時、反応速度は、 $NO_2-N$ が $19mg-N/gVSShr$ 、 $NO_3-N$ が $34mg-N/gVSShr$ と $NO_2-N$ の反応速度が、 $NO_3-N$ のそれを大きく上まわっており、図-2に見られるような $NO_2-N$ の蓄積現象は起らないはずであり、これより、 $NO_2-N$ と $NO_3-N$ の間に有機炭素源に関する何らかの阻害関係があるものと示唆された。

しかしながら、 $NO_2-N$ ,  $NO_3-N$ ともに電子受容体とした流動床における脱窒素現象(図-4)では、反応速度が、 $NO_2-N$ が $13mg-N/gVSShr$ 、 $NO_3-N$ が $16mg-N/gVSShr$ と比較的近いにもかかわらず

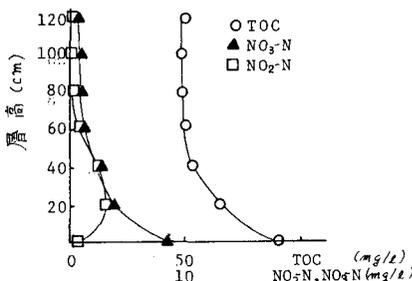


図-2  $NO_2-N$ 添加の流動床に  $NO_3-N$ を添加

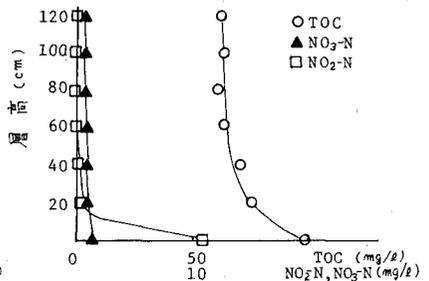


図-3  $NO_3-N$ 添加の流動床に  $NO_2-N$ を添加

蓄積現象が見られない。

ところで、 $NO_2-N$ を必ず  
 $NO_2-N$ を経由し $N_2O$ 、 $N_2$   
 $N_2$ に還元されると考  
 られており、生物は、  
 大まかに①、 $NO_2-N$ を  
 $NO_2-N$ 、 $N_2$ に還元する  
 菌、②、 $NO_2-N$ のみ  
 $N_2$ に還元できる菌、③、

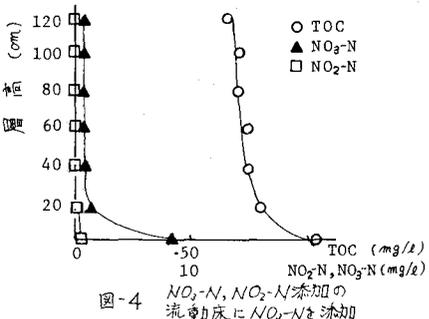


図-4  $NO_2-N$ 、 $NO_3-N$ 添加の流動床に $NO_2-N$ を添加

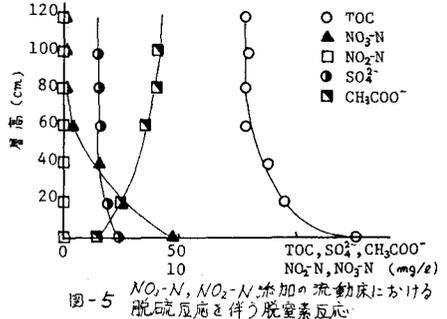


図-5  $NO_2-N$ 、 $NO_3-N$ 添加の流動床における脱硫酸反応を伴う脱窒素反応

$NO_2-N$ を $NO_2-N$ のみ還元できる菌、に分類できる。したがって、 $NO_2-N$ を主たる電子受容体とした流動床において、①、③の菌が主であり、 $NO_2-N$ 、 $NO_3-N$ の阻害関係が脱窒素現象に大きく影響し、 $NO_2-N$ 、 $NO_3-N$ ともに電子受容体とした流動床では、②の菌が相対的に増加するため蓄積現象が見られないと考えられる。したがって、最大除去量が培養条件により異なり、大きくと推測される。

〈脱硫酸反応を伴う脱窒素現象〉

図-5が、脱硫酸反応を伴う脱窒素現象の例である。流入 $SO_4^{2-}$ 濃度、脱硫酸率に関わらず脱窒素率は、ほとんど90%以上行なわれていたため、脱硫酸反応は脱窒素反応に対し、重大な影響を与えない

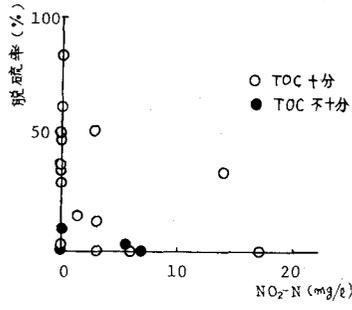


図-6 脱硫酸率と流入 $NO_2-N$ の関係

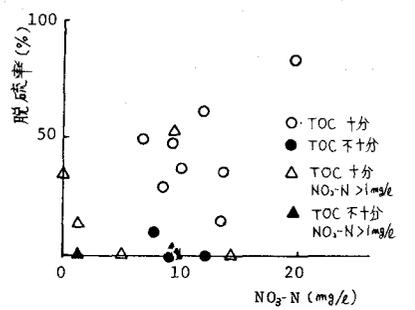


図-7 脱硫酸率と流入 $NO_3-N$ の関係

と考えられる。そこで、次に流入 $NO_2-N$ 、 $NO_3-N$ 濃度と脱硫酸率の関係(図-6、図-7)を示すと、 $NO_2-N$ が脱硫酸反応の阻害物質となるのではないかと示唆される。さらに、脱窒素反応に関する有機炭素源がC/N=4.6以下の不十分と考えられる場合に、脱硫酸反応が起きにくいといえる。これは、 $SO_4^{2-} > NO_2-N > NO_3-N$ の順に還元を要するエネルギーが高いためと考えられる。また、図-6よりわかるように $SO_4^{2-}$ の減少とともに生成 $CH_3COO^-$ が増加している。本実験では、 $1mg/l$ の $SO_4^{2-}$ 除去に対し、約 $3mg/l$ の $CH_3COO^-$ の増加がみられた。しかし、少量の $CH_3COO^-$ 増加にも関わらずpHの変化量は、 $-0.5$ 程度である。脱窒素反応は、 $NO_2^- + 5H^+ \rightarrow 0.5N_2 + H_2O + OH^- - 5e^-$ で、アルカリ度生成反応であり、pHも上昇する。本実験でも、窒素 $1mg/l$ 除去に対して $3.9mg/l$ の生成があった。そこで、脱窒素量を考慮すると、酢酸塩濃度とpHの変化量の理論的關係によく一致する。以上より、脱硫酸反応と脱窒素反応の間には、pHの増減に相反する作用があることが明らかである。よって、脱硫酸反応の制御がpH変化の制御に関係することかわかった。また、脱硫酸反応は、有機炭素源の添加量、 $NO_2-N$ 濃度により容易に抑制できよう。

4. まとめ

今回の研究において流入水中の酸化態窒素の構成比が、流動床微生物相の変化に影響を与え、それが、流動床内の特に、 $NO_2-N$ の挙動に大きく影響を与えることが分かった。さらに、脱硫酸反応を伴う脱窒素反応に関しては、pH以外では、脱硫酸反応は、脱窒素反応に重大な影響を与えず、むしろ、脱窒素反応が脱硫酸反応に影響を与えていた。

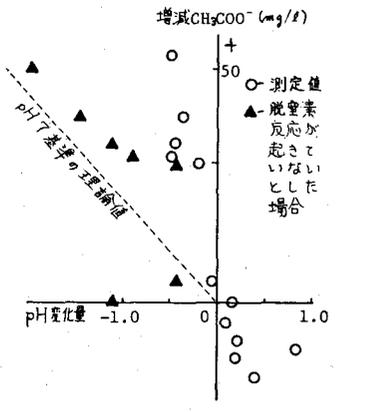


図-8 pH変化量と増減 $CH_3COO^-$