

長岡技術科学大学 正 ○原田 秀樹
 " " 挑井 清至
 青木建設(株) " 竹内 和雄

1. はじめに : 流動層型反応器は、従来の浮遊増殖型反応器の5~10倍の高濃度の生物を維持でき、固液分離装置の縮小化や返送汚泥を必要とせず、また付着増殖型充填床のような圧力損失や生物閉塞等の問題も少ないため、現在経済性のすぐれている生物学的废水处理装置として期待されている。流動層型反応器内での基質除去機構は、担体に付着増殖した生物膜内での基質拡散速度と生物化学反応速度の相対的重要性に支配されており、環境因子に対しても浮遊増殖型反応器とは異なる挙動を示すものと考えられる。

本研究では、流動層型脱窒素プロセスにおける総括反応速度におよぼす温度とpHの影響を検討した。また、生物膜内の基質拡散係数と基質除去速度係数の温度とpHの依存性についても、それぞれ検討したので報告する。

2 実験方法および条件 : 2-(1) 流動層内の付着生物膜による脱窒素速度の温度とpHの依存性実験は、塔長2.0m、内径30mmのカラムを用いた。温度依存性実験では、水温を11.5~22.7℃に設定し、pHはリン酸緩衝液で6.5~6.7に制御した。基質の線流速は10.7~12.0%/hr、滞留時間は8.2~8.9minで運転し、流入基質濃度は60~100mg/lで、除去率は48~94%であった。pH依存性実験では、水温は11.0~13.5℃で、pH 5.07~5.7では酢酸-酢酸ソーダ系、6.14~7.6ではリン酸/カリ-リン酸/ナトリウム系、8.2~9.3ではTris-HCl系の緩衝液で制御した。基質の線流速は11.6~11.9%/hr、滞留時間は7.9~8.3minで、流入NO₃-N濃度は約60mg/lで、除去率は8.4~62%であった。

2-(2) 生物膜の固有の基質除去活性(拡散抵抗の影響がない状態)を評価する為、担体から強制的に剥離してホモジナイズした生物を用いて、四分実験を行った。1ℓフラスコにMLSSで約2000mg/lに調製し、N₂ガスで脱酸素状態に保ちながら、基質の経時変化を測定した。水温依存性実験では、初期基質濃度はNO₃-N 30mg/l、あるいはNO₂-N 20mg/lであり、pHは2-(1)と同様の方法で制御した。pH依存性実験では、初期基質濃度NO₃-N 30mg/lで水温は22.5℃で一定制御した。

2-(3) 生物膜内の基質拡散係数は、直径3.76~3.96cm(厚0.0205cm)の金網サポーター上にNO₃-N 60mg/lで自然付着増殖させた生物膜の両側に基質の濃度勾配を与え、その経時変化から求めた。生物膜はHgCl₂ 500mg/l液中に30分間浸すことにより、不活性化させた。また、生物膜厚は、マイクロメーター(最小目盛0.001mm)にメスターを接続して測定した。

3. 実験結果および考察 : 図-1に、流動層カラム内の生物膜によるNO₃-N除去速度の温度依存性を示す。生物膜のNO₃-N除去速度が

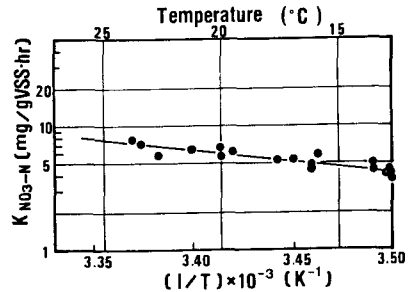


図-1 生物膜のNO₃-N除去速度の温度依存性

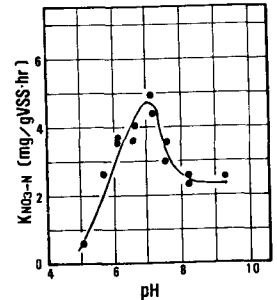


図-2 生物膜のNO₃-N除去速度のpH依存性

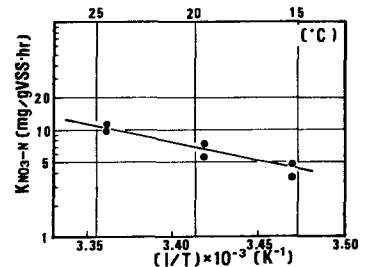


図-3 剥離物のNO₃-N除去速度の温度依存性

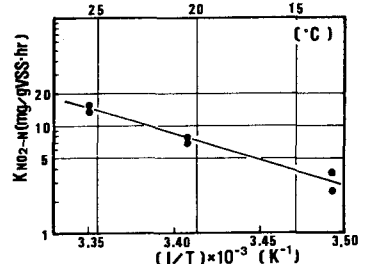


図-4 剥離物のNO₃-N除去速度の温度依存性

Arrheniesの温度依存性に従うとして、若性エネルギーを求めると 8107 cal/mole と評価される。流動層ラムによる脱窒速度のpH依存性を図-2に示す。最適pHは7.0付近に存在し、pH5付近では著しく低下し、pH8以上ではほぼ平衡状態になる。図-3、4は、分離生物の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 除去活性の Arrhenius プロットである。それぞれ、活性化エネルギーとして 17248 cal/mole 、 21313 cal/mole という値が得られる。従って、生物膜の $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去速度の温度依存性は、分離生物自体のその温度依存性の $1/2$ 以下になっている。分離生物の脱窒活性に及ぼすpHの影響を、図-5に示す。図-2の生物膜の脱窒速度のpH依存性を、分離生物のそれと比較する為、図-1より求めた若性エネルギーで、 22.5°C の条件に補正すると図-5の○印の点となる。pH6以下および8以上では、両者はほとんど差を生じないが、最適pH域では、生物膜の脱窒速度が低下している。

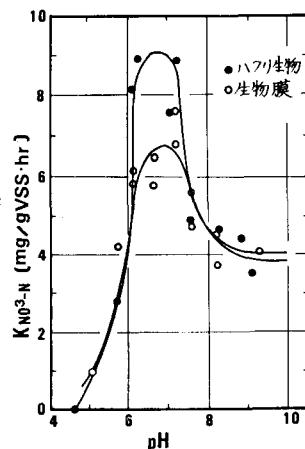


図-5 分離生物の $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去速度のpH依存性

生物膜内の基質拡散係数は、以下のように測定した。(図-8参照)

生物膜内の基質フラックス J [$\text{g/cm}^2\cdot\text{sec}$]は、

$$J = -D \left(\frac{dS}{dz} \right) = K_L (S_i(t) - S_o(t))$$

生物膜の両側の基質濃度変化は、

$$dS_i(t)/dt = (-AK_L/V_i) (S_i(t) - S_o(t))$$

$$dS_o(t)/dt = (AK_L/V_o) (S_i(t) - S_o(t))$$

従って、低濃度側の基質濃度は

$$S_o(t) = S_o(0) - \frac{B_1}{B_2} + \frac{B_1}{B_2} \exp(B_2 t)$$

ここで、 $B_1 = (AK_L/V_o) (S_i(0) - S_o(0))$ 、

$B_2 = (-AK_L/V_o) (1 + V_i/V_o)$ であり、 $F = [S_o(t) - S_o(0) + B_1/B_2] \frac{B_2}{B_1}$

と置いて、 F 値の経時変化を示したものが図-6である。図-6の直線の傾きより、 B_1 が決定され、 K_L が求まる。従って、 $(1/K_L) = (1/k_1) + (1/k_2)$ より、生物膜の拡散係数 D_1 が求められる。図-7は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の生物膜内拡散係数の温度依存性を示したもので、若性エネルギーは 3185 cal/mole と、分離生物の $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去活性の温度依存性と比較するとかなり小さな値となっている。同様に、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 CH_3OH の拡散係数に対する活性化エネルギーは、それぞれ、 5520 、 12999 cal/mole であった。

表-1は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 CH_3OH の拡散係数におよぼすpHの影響を

示したものである。拡散係数はバラツキているが、明確な有意差は観察されない為、pHに依存しないといえる。

従って、生物膜の $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去速度の温度依存性が低いのは、膜内の基質拡散抵抗の影響と考えられる。また、同様に、生物膜の $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去速度がpH 6.0~7.6の中性域で分離生物のそれよりも低いのも、拡散抵抗が支配的である為と考えられる。

4. おわりに : $\text{NO}_3\text{-N}$ に対する生物膜の除去速度、分離生物の除去速度および膜内拡散係数の温度依存性は、それぞれ、活性化エネルギーで 8107 、 17248 、 3185 cal/mole と評価された。また、生物膜の $\text{NO}_3\text{-N}$ 除去速度は、pH 6以下および8以上では生物自体の除去活性の低下によって反応律連になっており、pH 6~8の中性域では拡散抵抗が律連になっていると推定される。

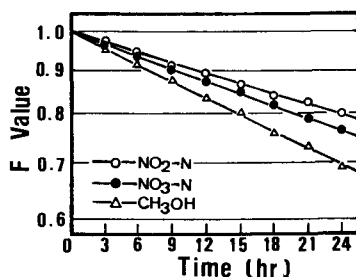


図-6 生物膜内物質移動係数の決定

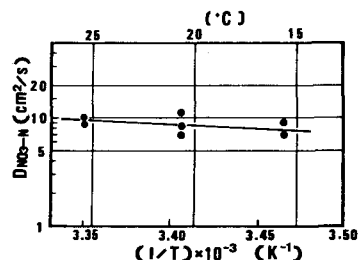


図-7 生物膜内 $\text{NO}_3\text{-N}$ 拡散係数の温度依存性

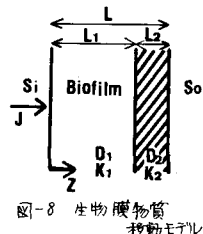


図-8 生物膜物質移動モデル

表-1 生物膜内拡散係数のpH依存性

pH	Biofilm (cm) Thickness	Diffusion Coefficient (cm^2/sec) $\times 10^{-6}$		
		$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	CH_3OH
5.8	0.05438	9.06	9.20	10.23
6.4	0.05438	11.33	11.80	11.97
7.0	0.05438	8.31	9.26	8.50
7.0	0.08425	10.92	11.59	13.16
7.0	0.04136	7.34	9.95	9.12
7.4	0.06714	13.23	13.88	13.87
7.8	0.06714	7.54	7.70	8.05