

長岡技術科学大学 学生員 ○浅野 英之
長岡技術科学大学 正員 原田 秀樹
長岡技術科学大学 正員 桃井 清至

1. はじめに 流動層型生物膜反応器の脱窒素プロセスの性能評価には、生物膜内における基質消費機構の動力学的把握が必要である。生物膜内では物質の拡散移動抵抗のため、中間代謝生成物(NO_2^-)の蓄積、基質除去によるOH⁻の生成によるpHの上昇等、分散槽型浮遊生物系とはかなり異なる動力学的挙動を示すと考えられる。本報告では、生物膜とその生物膜を強制的に剥離・分散させて拡散抵抗をとり除いた浮遊液を用いて、回分実験から生物膜内の基質除去機構を記述する動力学モデルを構築した。

2. 実験装置および方法 バイオパーティクル培養のため高さ400cm、内径3cmの内筒カラムを使用し、流入基質は温度25℃に制御し、窒素源として NaNO_3 、有機炭素源として0%OHを用い、さらに無機塩類とリン酸緩衝液を添加した。担体は、粒状活性炭を使用し、増殖させた。回分実験装置は、マスフラスコを使用し、脱窒生成物及び反応器内を完全混合する目的で窒素曝気を行った。生物は上記の装置より採取し、バイオパーティクルは剥離しなようにステレンス金網のかじに入れ保護し、剥離生物は担体と分離した後フーリングブレンダーでホモジナイズした。

3. 実験結果と考察

3-1. 脱窒素速度に及ぼす基質濃度の影響 基質濃度を種々変化させ、剥離生物による回分実験結果より脱窒速度に及ぼす基質濃度の影響について検討した。硝酸が亜硝酸に還元される速度($K_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-}$)と、亜硝酸が窒素ガスまで還元される速度($K_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2}$)は次式によって求めた。

$$K_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-} = \frac{(\text{NO}_3^- - N)t_1 - (\text{NO}_2^- - N)t_2}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{X}, \quad K_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2} = \frac{(\text{NO}_3^- - N)t_1 + (\text{NO}_2^- - N)t_1 - \{(\text{NO}_3^- - N)t_2 - (\text{NO}_2^- - N)t_2\}}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{X} \quad (1)$$

t_1, t_2 : 時間(hr), X : 生物濃度(mg VSS/l)

図1に $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 濃度をパラメーターとし、 $K_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-}$ と $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度の関係を示す。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 濃度の増加と共に $K_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-}$ は減少しており亜硝酸が阻害剤となることが観察され、非拮抗阻害であると考えられ次式のように表される。

$$K_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-} = \frac{V_m \cdot \text{NO}_3^- - \text{N}}{(K_s + \text{NO}_3^- - \text{N})(1 + \text{NO}_2^- - \text{N}/K_i)} \quad (2)$$

ここで、 V_m : 最大反応速度($\text{mg/g VSS} \cdot \text{hr}$), K_m : Michaelis定数(mg/l)
 K_i : 平衡定数(mg/l)

図2に $K_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2}$ と $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 濃度の関係を示す。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ が20(mg/l)付近で最大値をもち、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の増加と共に $K_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2}$ は減少している傾向がみられ、高濃度基質阻害と考えられる。高濃度基質阻害モデルは次のように記述される。

$$K_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2} = \frac{V_m \cdot \text{NO}_2^- - \text{N}}{K_s + \text{NO}_2^- - \text{N} + (\text{NO}_2^- - \text{N})^2/K_i} \quad (3)$$

非線形最小二乗法によって評価した最適推定パラメーターによる回分曲線を

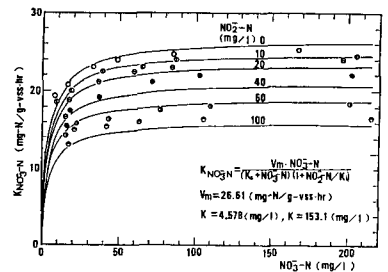


図1 $K_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-}$ と $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の関係

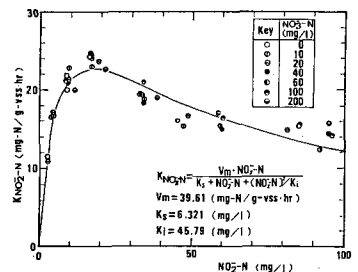


図2 $K_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2}$ と $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の関係

図中に示した。

3-2. 生物膜及び分離生物の脱窒速度に及ぼすpHの影響
生物膜内では、基質の除去に伴ってアルカリ度が生成され、拡散抵抗の影響等により液相のpHより高いことが予想される。このpHの上昇に伴う生物膜内の脱窒速度の影響を検討するために分離生物とバイオリアクターのpH依存性の同分実験を行った。pH制御はトリス塩基(pH8.0~9.0)、リン酸緩衝液(pH5.5~7.8)を用いた。

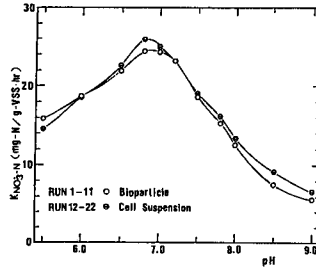


図3. KNO_3-N とpHの関係

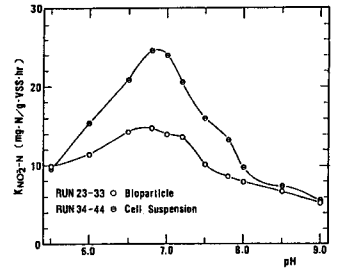


図4. KNO_2-N とpHの関係

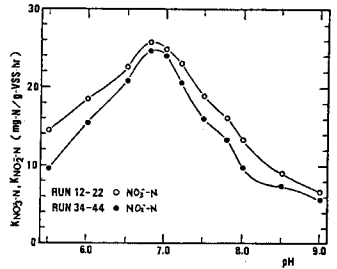


図5. KNO_3-N , KNO_2-N とpHの関係

a) KNO_3-N とpHの関係(図3)

分離生物とバイオリアクターの KNO_3-N の最適pHは6.8付近ではほぼ一致しており、本実験の液相基質濃度条件下ではバイオリアクターは完全浸透に近い状態と考えられる。また、pHが高いと分離生物の方が高く、pHが低いときはバイオリアクターの方が高い。これは、生物膜内のアルカリ度の蓄積により、液相側よりもpHが上昇している効果によるものと考えられる。

b) KNO_2-N とpHの関係(図4)

pH=6.8付近では、分離生物に比べてバイオリアクターの KNO_2-N は、3/5程度にまで低下しており、生物膜内は部分浸透状態と考えられる。

c) KNO_3-N , KNO_2-N とpHの関係(図5)

KNO_3-N と KNO_2-N の最適pHは、どちらも6.8付近となっている。常に $KNO_3-N > KNO_2-N$ となり、亜硝酸はどのpHにおいても蓄積する。

3-3. 生物膜内の脱窒速度モデル
図6に生物膜基質除去モデルの模式図を示す。Harremoës¹⁾は、膜内のpH分布を表す数値モデルを導き、次のように表わしている。

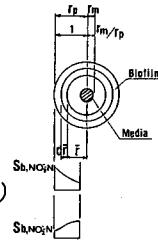


図6 モデル模式図

$$pH = 10.33 - \log \frac{d_1}{d_2} - \log \frac{-4\beta^2 + 8\beta + 6r_1 d_1}{-\beta^2 + 2\beta + 6r_2 d_2} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{X}{L_{eff}} = \frac{X}{\beta L_b}, \quad r_1 = \frac{C^* HCO_3^-}{C^* NO_3^-}, \quad r_2 = \frac{C^* CO_3^{2-}}{C^* NO_3^-}, \quad d_1 = \frac{D_{HCO_3^-}}{D_{NO_3^-}}$$

$d_2 = \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{NO_3^-}}$ ここでX:生物膜内への距離(cm), L_b :生物膜の厚さ(cm)

$\beta = 2 D_{NO_3^-} \cdot C^* NO_3^- / K_0 \cdot L_b^2$, C^* :生物膜表面における液相濃度

度(mg/l), $D_{HCO_3^-}$: HCO_3^- の生物膜内への分子拡散係数(cm^2/sec), $D_{NO_3^-}$: NO_3^- の生物膜内への分子拡散係数(cm^2/sec), $D_{HCO_3^-}$: HCO_3^- の生物膜内への分子拡散係数

(cm^2/sec), K_0 :生物膜内でのO₂消費速度($mg/g \cdot sec$), L_{eff} :有効生物膜の厚さ(cm)

(図7に膜厚をパラメータとした初期基質濃度に対する KNO_3-N の関係を示す。実験値

において、液相基質濃度の減少と共にバイオリアクターの反応速度も減少している。

液相基質濃度が低い場合、生物膜内の基質の拡散抵抗及び消費により膜内の基質濃度は制限され部分浸透であり、濃度が高い場合は、完全浸透状態と考えられる。

図8に生物膜の亜硝酸蓄積速度と液相の NO_3-N の関係を示す。膜厚の小さい方が

亜硝酸蓄積速度が小さいことがわかる。実験値と計算値(図中の実線)は比較的一致している。

・参考文献 1) Poul. Harremoës; Biofilm kinetics, in water pollution microbiology by Mitchell

John Wiley pp. 71-90 (1970)

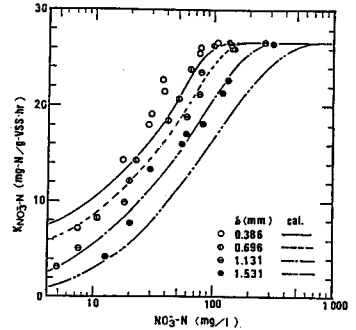


図7 生物膜における KNO_3-N と液相 NO_3-N との関係

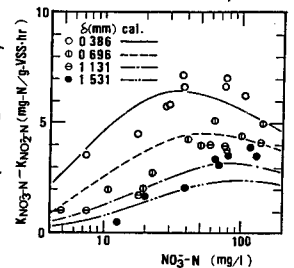


図8. 亜硝酸蓄積速度と液相 NO_3-N との関係