

(4) BOD除去—硝化混合プロセスに関する基礎的研究

九州大学工学部 ○森山 克美
" 栗谷 陽一
" 楠田 哲也

1 はじめに

微生物は自己の菌体を合成するのに必要な素材物質と、合成反応に必要とされるエネルギー供給物質を、外部より摂取して生育する。これらは一般に栄養物として供給されるので、栄養要求性から微生物を分類すると、従属栄養性と独立栄養性に大別できる。活性汚泥法、接触酸化法等の生物学的廃水処理は、混合基質の混合微生物による処理と考えられ、微生物の栄養要求性という観点からみると、一般の二次処理(BOD除去)は従属栄養性微生物の同一の栄養要求性に起因した混合培養系と考えられる。この場合BOD除去に関しては、BOD成分の質の把握が重要と思われる。一方、従属栄養性微生物と独立栄養性微生物という栄養要求性の違い混合培養系として、BOD除去—硝化混合プロセスが考えられる。

後者の混合培養系は、BOD細菌と硝化菌(Nitrosomonas, Nitrobacter)が、生物学的にまったく異なった代謝反応を営むもので、各々の細菌の培養条件が満足されていれば、独立した生物反応として同一培養槽内で反応が進行するはずである。しかしながら、実際にはBOD細菌の比増殖速度が、硝化菌のそれよりも著しく大きいために硝化菌のwash-outが生じ、硝化反応がBOD細菌の汚泥令に支配されることになる。このことは従来の研究において言及されていることである。また、その多くは各細菌の増殖制限基質として、BOD細菌に対してはBOD、硝化菌に対しては NH_4^+-N を採用している。

本研究では、BOD細菌の制限基質としては従来通りBODを、硝化菌のそれには NH_4^+-N と溶存酸素DOを採用して、活性汚泥法、および生物膜モデルについて、動力学的考察を行うものである。このことはDOがBOD細菌、硝化菌の両者にとって水素受容体として作用するため、両細菌の競合の対象となり得、かつBOD細菌では一般にDO濃度が、 10^{-1} のオーダーでも増殖を制限しないと言われていることと、硝化菌では硝化反応に及ぼすDOの影響¹⁾が顕著であることから、制限基質としてDOを取り扱う方が、より現実に即すると考えたものである。なお、本文で使用する記号は一括して末尾に記載する。

2 BOD除去—硝化混合プロセスの動力学

BOD除去—硝化混合プロセスについては、Downing等^{2), 3)}の研究があり、 $\text{BOD}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 比が活性汚泥法による硝化率に影響することが示され、高BOD負荷の場合、発生汚泥量が増大し、この結果として硝化菌がシステムからwash-outされるためであろうと結論付けている。また、固定床式硝化プロセスにおいても、BOD負荷の増大は硝化率を減少させると言われており、これは生物膜のほとんどが、従属栄養性微生物で占められるためと考えられる。Downing等の結論から考えると、混合プロセスで硝化を進行させるには、 F/M 比を下げるために、活性汚泥法では曝気槽容積を大きくするか、または、微生物濃度を高めることにより、汚泥滞留時間を長くすることになる。しかしながら実際には、かなりの汚泥令でシステム操作するにもかかわらず、硝化反応が生じない、すなわち硝化菌のwash-outが生じていることもあり、硝化菌の最小平均細胞滞留時間、あるいは比増殖速度の見積りに誤りがあることがうかがえる。

BOD除去—硝化混合プロセスは、本来、栄養性のまったく異なる微生物による別個の代謝反応であるので、それぞれの基質、すなわち、BOD、 NH_4^+-N を単一槽で処理することは可能で、これを達成するには、BOD細菌、硝化菌の比増殖速度または基質の比消費速度の適正な把握が必要となる。

以上の観点から、BOD細菌、硝化菌の増殖制限基質と、両生物間に生ずる競合について考えてみる。

制限基質と考えられるもの

BOD細菌；BOD成分、 NH_4^+-N (有機態窒素も利用しうる)、DO

硝化菌 : $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 無機炭素, DO

競合の対象となるもの

DO : 両細菌にとって水素受容体となる。

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$: BOD細菌にとっては菌体素材として

硝化菌にとってはエネルギー供給物質, 菌体素材として

廃水中の無機炭素は, 全 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ を硝化するに充分な量存在すると仮定すると, 硝化菌の増殖制限基質としては, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と DO が考えられる。DO については, BOD細菌では 10^{-1} mg/l のオーダーでも影響がないと言われているが, 硝化菌では DO の影響が顕著であり, 曝気装置の容量, BOD 負荷による酸素消費を考えると, 制限基質として取り扱い方が現実的に即すると考えられる。BOD細菌の制限基質としては上記のことより, DO は除外し, 窒素源としては, 有機態窒素も利用しうることと, 廃水中窒素濃度を考慮して, BOD成分のみとする。

いま, 完全混合形汚泥返送式の BOD 除去—硝化混合プロセスを考え, 上記仮定の他に, 流入水中には BOD細菌, 硝化菌が存在せず, 平均細胞滞留時間 (θ_c) 操作のみにより, 菌体はシステム外へ引き抜かれるとする。以上の仮定から, BOD細菌について, 定常状態の微生物収支式—(1)が得られ, 基質の消費速度を Monod 式で表示すると, 式—(2)が得られる。

$$\frac{1}{\theta_c} = Y_x \frac{-dS/dt}{X} - k_x \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \nu_{ms} \frac{S}{K_s + S} X \quad \dots\dots\dots (2)$$

両式より S について解くと式—(3)を得る

$$S = \frac{K_s(1 + k_x \theta_c)}{\theta_c(Y_x \nu_{ms} - k_x) - 1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

一方, 反応槽内の基質消費速度が定常の場合, 式—(4)となるので, 式—(4), (1)より式—(5)を得る。

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\theta} (S_0 - S) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$X = \frac{\theta_c \cdot Y_x (S_0 - S)}{\theta \cdot 1 + k_x \theta_c} \quad \dots\dots\dots (5)$$

硝化反応については, 硝化菌による $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の酸化に及ぼす $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ および DO の影響が, 双方に関する Monod 式の積で近似できるとすれば, 式—(1), (2), (3), (5)に対応して, 次の式—(6)~(9)が得られる。

$$\frac{1}{\theta_c} = Y_z \frac{-dN/dt}{Z} - k_z \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$-\frac{dN}{dt} = \nu_{mN} \frac{N}{K_N + N} \cdot \frac{DO}{K_{DO} + DO} Z \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$N = \frac{K_N(1 + k_z \theta_c)}{\theta_c(Y_z \nu_{mN} \frac{DO}{K_{DO} + DO} - k_z) - 1} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$Z = \frac{\theta_c}{\theta} \cdot \frac{Y_z (N_0 - N)}{1 + k_z \theta_c} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式—(3), (5)は, 完全混合形汚泥返送式の活性汚泥システムで用いられる動力学式であり, 処理水 BOD 濃度 S, BOD細菌濃度 X が, θ_c のみの関数になっていることを示している。一方, 式—(8), (9)の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度 N, 硝化菌濃度 Z も, θ_c の関数ではあるが, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の消費速度式に Monod 式の形で DO の項があるので, 更に DO がパラメーターとなっている。

3 実験装置と実験方法

硝化反応に及ぼすDOの影響を、Monod式で近似できることを検証するために、図-1に示す完全混合型の曝気槽で回分式の硝化実験を行った。実験に用いた硝化菌は都市下水処理場返送汚泥を、表-1に示す組成の培地で3ヶ月間前培養したものである。本実験はMLSS 800 mg/l程度になるように、表-1の培地と硝化菌を6個の曝気槽に投入後、DO濃度が約0.3~7.0 mg/lの範囲の所定の値になるようバルブで曝気量を調整した。曝気量の定常性はマンオメーターで監視し、所定時間毎にDO濃度、窒素系を測定した。曝気量が小さいものは、スターラーで攪拌し、攪拌強度を高めた。実験は20℃の恒温室内で行い、水質分析は0.45μmミリポアフィルター濾液について、下水試験法により行った。

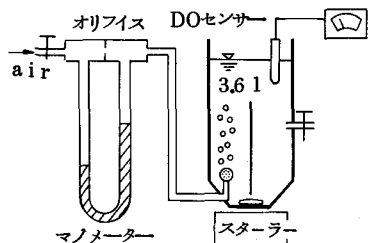


図-1 実験装置

表-1 培地組成 (g/l)
(NH₄⁺-N 100 mg/l)

NH ₄ Cl	0.382
K ₂ HPO ₄	1
NaHCO ₃	1.21
NaCl	0.3
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.29

4 実験結果とその考察

1) 回分実験

図-2に代表的な水質変化を示すものとしてDO=2.29 mg/lにおける回分実験の結果を示す。これによると、NH₄⁺-N濃度は直線的に減少している。これは多くの浮遊性硝化菌を用いた実験で確認されており、本実験のNH₄⁺-N濃度範囲でも、硝化反応がNH₄⁺-N濃度に関して0次反応であることを示している。一方、DO濃度は、0.5~2.5 hrの間でほぼ一定値であり、硝化反応によって消費される酸素量と曝気により供給される酸素量が平衡している。このことから硝化反応が、NH₄⁺-N濃度に関して0次反応であることがわかる。また、酸化されたNH₄⁺-NはほとんどがNO₂⁻-Nに変化しており、亜硝酸型硝化になっているので、MLSS中硝化菌は、ほとんどNitrosomonasであると推察される。そこで以下の考察で求める動力学定数は、Nitrosomonasに関するものとして取り扱うこととする。図-3は、DO濃度をパラメーターにした各曝気槽のNH₄⁺-N濃度の変化を示すものである。初期の30分までは培地そのもののDO濃度がt=0で約8 mg/l程度であったので、この酸素消費により同じ程度のNH₄⁺-N除去速度となっている。30分以後は所定のDO濃度で硝化反応が生じた。DO濃度0.33~6.83まで総て硝化反応は、NH₄⁺-N濃度に関して0次反応となり、除去速度がDO濃度に依存していることがわかる。この図でDO一定になっている時間内について単位MLSSあたりのNH₄⁺-N除去速度、すなわち比消費速度rを求め、DO濃度に対してプロットしたものが図-4である。これによるとDO濃度の低下に従って、比消費速度が低下していることが認められる。この実験値に近似できるDOを制限基質としたMonod式を求めると

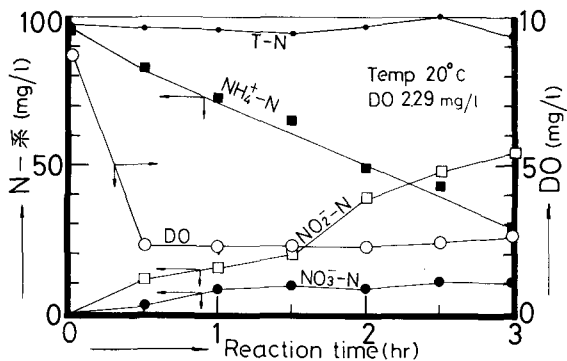


図-2 回分実験における水質変化

図-3は、DO濃度をパラメーターにした各曝気槽のNH₄⁺-N濃度の変化を示すものである。初期の30分までは培地そのもののDO濃度がt=0で約8 mg/l程度であったので、この酸素消費により同じ程度のNH₄⁺-N除去速度となっている。30分以後は所定のDO濃度で硝化反応が生じた。DO濃度0.33~6.83まで総て硝化反応は、NH₄⁺-N濃度に関して0次反応となり、除去速度がDO濃度に依存していることがわかる。この図でDO一定になっている時間内について単位MLSSあたりのNH₄⁺-N除去速度、すなわち比消費速度rを求め、DO濃度に対してプロットしたものが図-4である。これによるとDO濃度の低下に従って、比消費速度が低下していることが認められる。この実験値に近似できるDOを制限基質としたMonod式を求めると

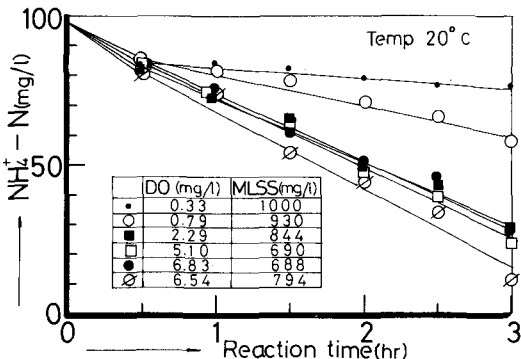


図-3 回分実験におけるNH₄⁺-N変化

$$\nu = \frac{1.1DO}{2.0+DO} Z \quad \dots\dots\dots (10)$$

を得る。硝化菌におけるDOに関する飽和恒数 $K_{DO} = 2.0 \text{ mg/l}$ という値は、BOD細菌で 10^{-1} のオーダーでもDO濃度は酸化反応に影響しないと言われていることに比較すると、かなり高い値となっている。しかしながら、Nagel等⁴⁾の得た K_{DO} も 2.0 mg/l 程度であり、妥当な値と思われる。また、純酸素曝気でない活性汚泥システムでは、曝気槽内DO濃度は高くても 8 mg/l 程度であり、この濃度範囲では動力学式の簡略化のために用いられている $K_S \ll S$ というような取り扱いが、硝化反応におけるDO濃度に関しては適用できないことになる。

2) 活性汚泥法におけるBOD除去—硝化混合プロセス

回分実験の結果から硝化反応においては、DOを制限基質として取り扱いMonod式で近似できることから、硝化についてはDO濃度の影響を考慮した式(7)、(8)、(9)が、妥当と考えられる。そこで表-2に示すような動力学定数と流入水濃度、 θ を仮定して、BOD除去—硝化混合プロセスにおいて、平均細胞滞留時間 θ_c を操作因子としたときのBOD濃度 S 、BOD細菌濃度 X 、 NH_4^+-N 濃度 N 、硝化菌(Nitrosomonas)濃度 Z について式(4)、(5)、(8)、(9)を用いて試算した結果を図-5に示す。硝化反応については曝気槽内DO濃度を8、6、4 mg/l に仮定した。この図からわかるように、硝化反応にDO濃度の影響をMonod式の形で導入すると、当然のことながらDO濃度の低下に従って、最小平均細胞滞留時間が、著しく長くなる。従来の活性汚泥法におけるBOD除去—硝化混合プロセスの動力学では、硝化菌のwash-outの観点から、BOD負荷量に関して上限の F/M 比を算定し、これを下まわることが硝化反応を進行させる条件となっている。その場合、槽内DO濃度が考慮されていないので、最小平均細胞滞留時間が必ずしも実際と対応しないことが考えられる。

3) 生物膜に関する考察

活性汚泥法のような浮遊性硝化反応においては、DO濃度一定とすれば従来通り NH_4^+-N だけを制限基質としたMonod式によって比消費速度を表示することが可能で、 NH_4^+-N の濃度域によっては0次反応または1次反応近似として、簡略な動力学が展開できる。しかしながら生物膜では生物反応と拡散により膜内で、基質濃度分布ができるため膜内基質濃度がそれに関する飽和恒数と同一オーダーとなるような場合は反応項を0次反応近似として取り扱うことが困難となる。回分実験の結果から、硝化反応においてはDO濃度を制限基質としたMonod式の形で、 NH_4^+-N の比消費速度が示された。このことは、生物膜内DO

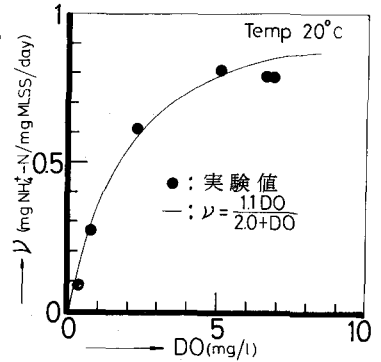


図-4 比消費速度とDO濃度

表-2 試算に用いる動力学定数

K_S	k_x	Y_X	ν_{ms}	θ	S_0	
20	0.05	0.5	6	0.25	100	
K_N	k_z	Y_Z	ν_{mN}	θ	N_0	K_{DO}
0.5	0.05	0.2	1.1	0.25	100	2.0

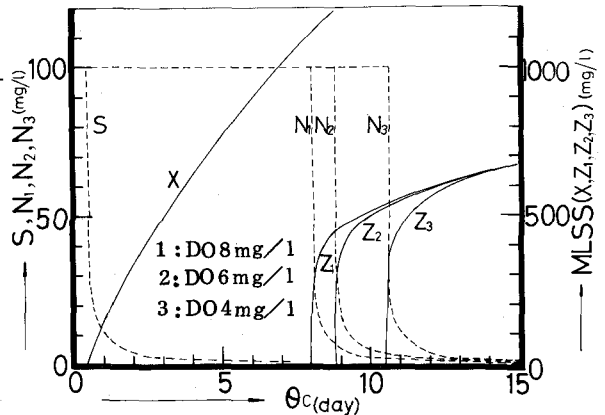


図-5 BOD除去—硝化混合プロセス試算例

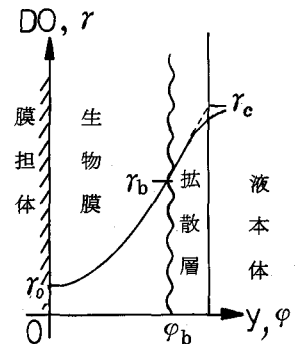


図-6 生物膜モデル

濃度とDOに関する飽和恒数の値が同一オーダーであるため、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度が充分高くとも生物膜内硝化反応を、0次反応近似で取り扱えないことを意味している。この場合、一相説としてのMonod式近似の方が、より適確に現象を表現しうることになる。そこで図-6のような生物膜モデルで、硝化反応における定常状態の酸素消費について考える。いま、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度は充分に高いとして、酸素消費の項としてMonod式を用いる。定常状態では、生物膜内DO分布について次式(11)が得られる。

$$D_f \frac{d^2 \text{DO}}{dy^2} = \alpha \nu_{mN} \frac{\text{DO}}{K_{\text{DO}} + \text{DO}} \cdot Z \quad \dots\dots\dots (11) \quad \text{図-7} \quad \varphi_b \text{ と } \left. \frac{d\gamma}{d\varphi} \right|_{\varphi=\varphi_b} \text{ の関係}$$

ここで
$$\gamma = \sqrt{\frac{\alpha \nu_{mN} \cdot Z}{D_f K_{\text{DO}}}} = \varphi, \quad \frac{\text{DO}}{K_{\text{DO}}} = \gamma$$

とにおいて式-(11)を無次元化すると、式-(12)を得る。

$$\frac{d^2 \gamma}{d\varphi^2} = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \quad \dots\dots\dots (12)$$

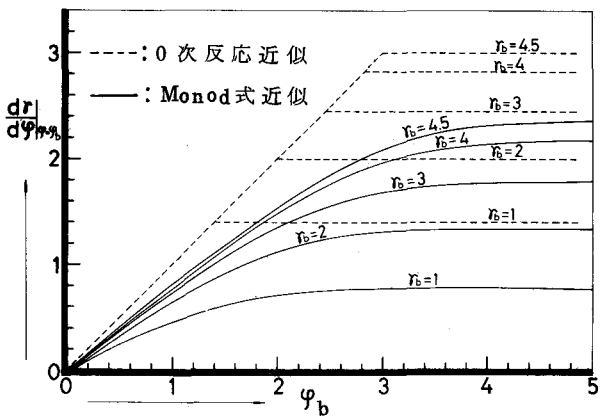
これを境界条件 $\varphi=0, \gamma=\gamma_0, d\gamma/d\varphi=0$ で解くと式-(13)を得る。

$$\varphi_b = \int_{\gamma_0}^{\gamma_b} \frac{d\gamma}{\sqrt{2[(\gamma - \gamma_0) - \ln(\gamma + 1/\gamma_0 + 1)]}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

これを種々の γ_0, γ_b について数値計算し、 $\varphi_b, d\gamma/d\varphi|_{\varphi=\varphi_b}, \gamma_b$ の関係を求めたものが図-7の実線である。一方、定常状態の酸素消費で、反応項が一定、すなわち0次反応として上記3変数の関係を求めたものが、図中の破線である。縦軸は $\varphi=\varphi_b$ 、つまり生物膜表面におけるDOの濃度勾配である。これに生物膜内のDOの拡散係数を乗ずると、DOの輸送量、あるいは生物膜におけるDOの消費量を表わすものであり、これが、無次元生物膜厚 φ_b により変化していることを図-7は示す。これによると、反応項の0次近似とMonod式近似の間で同一の γ_b では、 γ_b が低く無次元生物膜厚 φ_b が小さい場合は、DO消費量に差が生じている。一方、 γ_b が高く、 φ_b が小さい領域においては、0次近似とMonod式近似によるDO消費量が近ずいていることがわかる。しかしながら φ_b が大きくなるに従いその差が大きくなり、最終的にはすべての γ_b において、0次反応近似の方がMonod式近似よりも酸素消費量を大きく見積っていることがうかがえる。

4) 生物膜によるBOD除去一硝化混合プロセス

固定生物膜については、平均細胞滞留時間の概念が確立されていないので、これを膜の剝離現象として考えることが妥当と思われる。このためBOD細菌の増殖により硝化菌がwash-outされるという活性汚泥法における現象は、生物膜においてはBOD細菌の増殖に起因した剝離速度が、硝化菌の増殖速度を超過することに相当すると考えられる。生物膜では基質濃度分布が、膜内の生物反応と分子拡散で決定され、深部になる程濃度は低下する。そこでBOD除去一硝化混合の生物膜を想定すると、BOD細菌は硝化菌程、DO濃度の影響を受けないので比較的深部まで増殖する。つまりBOD細菌の生物膜は厚くなる。一方硝化菌はDO濃度の影響を顕著に受けるため、BOD細菌層の中でもDO濃度の高い表層部に増殖すると考えられ、このことが硝化菌の膜からの剝離速度を助長すると考えられる。このように生物膜の深さ方向に、BOD細菌と硝化菌の分布系が存在するなら、活性汚泥法で導出されている硝化菌をwash-outさせない限界のF/M比より更に小さなF/M比で、生物膜において硝化菌が増殖可能となり、BOD除去一硝化が生ずると考えられる。



5 おわりに

BOD除去一硝化混合プロセスについて、従来活性汚泥法で取り扱っている動力学式では、BOD細菌、硝化菌の制限基質として、各々BOD成分、 NH_4^+-N を採用しているが、本研究では硝化反応がDO濃度の影響を著しく受けることに着目し、DO濃度の硝化反応に及ぼす影響を Monod 式で近似できることを実験で確認した。この結果、活性汚泥法におけるBOD除去一硝化混合プロセスの運転パラメーターとしてBOD-SS負荷、あるいはこれと対応関係にある平均細胞滞留時間の他に、曝気槽内DO濃度が重要になると考えられる。また、生物膜による硝化においては、生物反応と拡散により膜内にDO分布ができ、DOの硝化速度に及ぼす影響を Monod 式で表示した場合、飽和恒数とDO濃度が同一オーダーのため、DO濃度に関して0次反応近似が困難となる。このためMonod 式を反応項として、定常状態のDOの物質収支式から生物膜厚、生物膜表面のDO濃度、DO消費量との関係を求め、0次反応近似と比較し、0次反応近似では、生物膜における反応を表現し得ないことを示した。

記号表

K_s	: BODに関する飽和恒数 (mg/ℓ)
K_N	: NH_4^+-N に関する飽和恒数 (mg/ℓ)
K_{DO}	: 硝化菌のDOに関する飽和恒数 (mg/ℓ)
k_x	: BOD細菌の比死滅速度定数 (day^{-1})
k_z	: 硝化菌の比死滅速度定数 (day^{-1})
Y_x	: 除去BODに対するBOD細菌への転換率 (—)
Y_z	: 除去 NH_4^+-N に対する硝化菌への転換率 (—)
ν_{ms}	: BOD細菌の最大BOD比消費速度定数 ($\text{mg} \cdot \text{BOD} / \text{mg} \cdot X / \text{day}$)
ν_{mN}	: 硝化菌の最大 NH_4^+-N 比消費速度定数 ($\text{mg} \cdot \text{NH}_4^+-\text{N} / \text{mg} \cdot Z / \text{day}$)
X	: BOD細菌濃度 (mg/ℓ)
Z	: 硝化菌 (Nitrosomonas) 濃度 (mg/ℓ)
θ_c	: 平均細胞滞留時間 (day)
θ	: 曝気槽内滞留時間 (day)
S_0	: 流入水BOD濃度 (mg/ℓ)
N_0	: 流入水 NH_4^+-N 濃度 (mg/ℓ)
S	: BOD濃度 (mg/ℓ)
N	: NH_4^+-N 濃度 (mg/ℓ)
D_f	: 生物膜内におけるDOの拡散係数 (cm^2 / sec)
α	: 単位 NH_4^+-N の酸化に消費されるDO量 ($\text{mg} \cdot \text{DO} / \text{mg} \cdot \text{NH}_4^+-\text{N}$)

参 考 文 献

- 1) 遠矢泰典他；生物学的脱窒素法の中間工業化試験，用水と廃水，Vol 12, No 12, 1970
- 2) A. L. Downing ; Population Dynamics in Biological Treatment Plants, The Third International conference on water Pollution Research, Munich, 1966
- 3) A. L. Downing ; Nitrification in the Activated-Sludge Process, J. Inst. Sew. Purif. 1964
- 4) Carl A. Nagel ; Operational Factors Affecting Nitrification in the Activated Sludge Process, the 42nd Annual Conference of the Water Pollution Control Federation, Dallas, Texas, October, 1969