

(13) 好気性脱窒に関する基礎的研究

脱窒機構の解析とモデル化

山口大学 工学部 ○ 石 川 宗 孝

水 船 清 司

中 西 弘

1. は じ め に

筆者等は好気性処理システムでの脱窒現象について種々取り上げて来た。この脱窒現象を「好気性脱窒」と呼んでいるが、最近ではこの好気性脱窒についての実用的研究は大いに進んでいる。しかし、基礎的研究は少なく、遅れている感がある。そのため、ここ数年、基礎的資料を得る目的で実験的検討を行っており、この好気性脱窒機構についてはおおよそは明らかになってきた。しかし、細部の検討も多く残している。

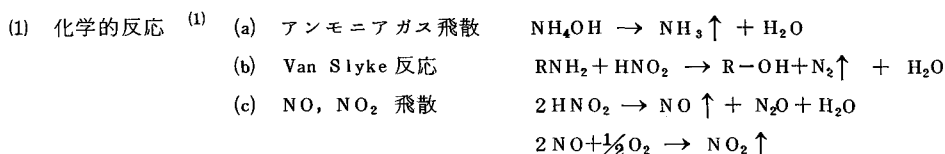
本論においてはこれまで筆者等が行なった好気性脱窒の一連の実験結果より、その機構について解析したものを総括し、明らかになった点と問題点について論ずる。また、好気性脱窒現象を起こしている曝気槽内の状態を把握するために、槽内を分割し、モデル化実験を行ない、槽内の流動、水質分布を明らかにした。

以上、本論は好気性脱窒現象の機構解析とモデル化の2通りから成り立っている。

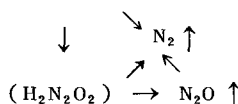
2. 好 気 性 脱 窒 機 構

曝気槽や酸化槽において脱窒作用があることは従来、硝化された窒素は脱窒作用を行なうために水素供与体と嫌気条件が必須条件であるとされており、この常識からは考えられないことであった。そのため、この好気性脱窒現象の機構を解明することが一つの課題となった。

現在、好気性脱窒現象の反応機構として次の様なものが考えられる。



(2) 生物学的反応⁽²⁾



これら反応機構において、脱窒現象の大部分は生物学的反応であることが明らかになりつつあるが、この生物学的反応において、その要因となる説として、(i) 曝気槽内が局部的に嫌気状態となり、ここで脱窒するという部分的嫌気説 (ii) 汚泥フロク内部が嫌気状態を呈しており、この中で脱窒する。(iii) 好気状況下で硝酸、亜硝酸呼吸説 等が言われている。

以上から本論では化学的反應説以下それぞれの説について検討した。

2-1. 半連続実験よりの解析^{(3), (4)}

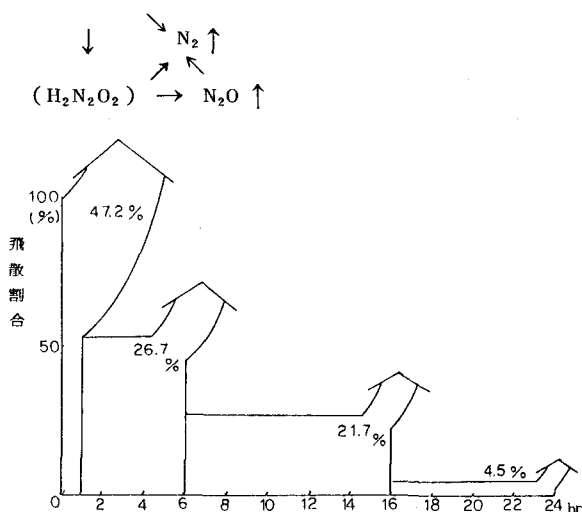


図1 窒素飛散量の経時変化

1日1回滞留時間分の原水を投入し、投入量と同量の処理水の引抜きを行なう半連続方式の実験を行なった。TN除去率が80%以上を示した実験条件において、経時的にN飛散量を取ったものが図1である。また、この時のDO, ORPの変化をみたのが図2である。これらの結果にも示されるように、原水投入直後に曝気槽内は嫌氣的雰囲気となり、投入1時間後には投入前に存在した $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ は全部脱窒された。その後にお

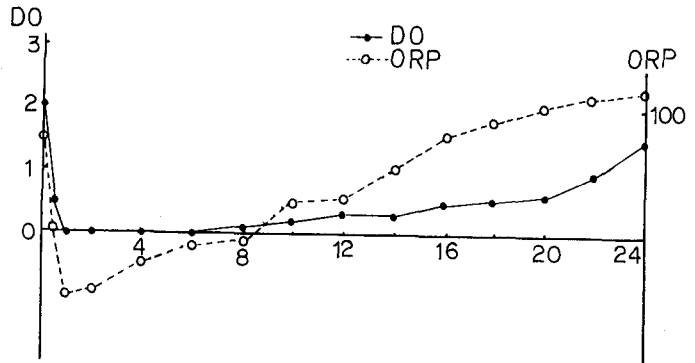


図2 DO, ORP 経時変化

いても脱窒作用がみられるが、これは硝化された窒素が直ちに脱窒されるものと考えられ、低DO, ORP付近では硝化・脱窒の両作用が並行的に進んでいることがわかる。以上から、半連続実験結果より、好気性脱窒現象は曝気槽内が局部的に嫌気状態を呈すことによって起こる説が有力であると考えられた。

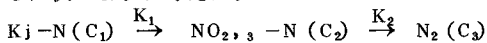
2-2. 動力学解析⁽⁵⁾

半連続実験を参考にしてバッチ実験を行ない、速度論的解析を試みた。元来、硝化作用と脱窒作用は環境条件が異なり、硝化と脱窒速度は0次反応と仮定した場合次のように独立した反応で表わせる。

$$\frac{1}{S} \frac{dc_1}{dt} = -K_1 = -\frac{1}{S} \frac{dc_2}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dc_2}{dt} = -K_2 = -\frac{1}{S} \frac{dc_3}{dt} \quad (2)$$

しかし、好気性脱窒現象は同一槽内で、硝化・脱窒作用が同時に進行していることから、次のように考えた。



$$\frac{1}{S} \frac{dc_1}{dt} = -K_1 \quad (3)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dc_2}{dt} = K_1 - K_2 \quad (4)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dc_3}{dt} = K_2 \quad (5)$$

表1 速度定数一例 (単位 $\times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$)

速度定数 経過時間	$1K_1$	$1K_2$	$K_1 - K_2$	$\text{NO}_{2,3}\text{-N}$
0 ~ 1 hr	0.219	2.755	-2.536	-2.536
1 ~ 6 hr	0.203	0.195	0.008	0.004
6 ~ 13 hr	0.397	0.014	0.383	0.358
13 ~ 24 hr	0.013	0.026	-0.013	-0.011

(4) 式にも示されるように、硝化された $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ は直ちに連続反応として脱窒作用を受けることになる。各Nの経時変化を追えば、反応経過時間をそれぞれ硝化時、脱窒時、硝化・脱窒平衡時と分けることができ、それぞれの時間帯において、 K_1, K_2 は直線式で表わせた。これを0次反応式と仮定し、(3), (5)式から K_1, K_2 を決定して(4)式に代入した。この値と $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ の変化を速度定数で表わすと、表1にも示されるようにある程度的一致をみた。これは好気性脱窒反応は曝気槽のどの部分においても硝化、脱窒反応を行なっており、硝化、脱窒の連続反応として表わせることが定義づけられる。

2-3. 飛散する窒素の成分

これまでの研究においては主に水溶液の分析を通しての実験結果から物質収支をとり、その差を脱窒量と仮定した研究がほとんどであり、飛散する窒素の成分まで言及されていない。とくに、好気性脱窒現象において、空気曝気を行なうことは多量の N_2 成分が存在するため、飛散成分の測定は困難である。そのため、混合ガス(O_2 21%, Ar 79%)で曝気し、飛散成分はガスクロマトグラフィーにより定量した。実験は図3

に示す装置において、排気口以外は完全密封し、半連続方式で十分馴致した汚泥を混合ガスで曝気し、原水投入後、経時的に排気口よりサンプリングバッグを用いてガスを採取した。ガス分析は N_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 等である。飛散成分の一例を図4に示す。この図にも示されるように飛散窒素成分は N_2 と N_2O のみであり、他成分は検出されなかった。 N_2 は原水投入直後に多量検出され、その後、一定量検出された。一方、 N_2O は原水投入後、数時間検出され、その後は検出されなかった。これは N_2O の飛散は純好気部で起こりやすい⁽⁶⁾と言う説とは逆の現象であった。以上から、大部分の脱窒は N_2 成分であり、 N_2O ガスとしての飛散は全体量の5～15%程度である。

2-4. 化学反応説

化学反応により空中へ飛散する成分に NH_3 があるが、これはpHが8以上の高い時のみ生成する反応であり、硝化作用のある範囲内においては生じないことがわかった。また、 NO_2-N が多量に存在する時はアミノ基と反応して脱窒するという説すなわちVan Slyke反応説があり、今回、pH、 NO_2-N 、アミノ酸、攪拌、曝気量等を変え、水溶液中で実験を行なった結果、pH3以下のみに於いてVan Slyke反応が認められた。このことから、曝気槽におけるpHは常時6～8付近で運転されており、曝気槽内の脱窒現象は化学反応により生起するとは言えないことがわかった。

2-5. フロック粒径

好気性脱窒機構の一つの説として、活性汚泥フロック内部が嫌気性を呈し、この中で脱窒するという説も多く言われている。⁽⁷⁾表2に好気性脱窒現象の生起している曝気槽内において流入部から流出部(1～5)までの活性汚泥フロックを顕微鏡観察し、平均粒径を出したものを示す。この表からも、汚泥粒径は他の活性汚泥粒径と比べて小さく、フロック内部が嫌氣的になるとは言い難く、好気性脱窒機構を大きく説明しているとは考えられない。しかし、フロック内部と脱窒との関係は定量的な把握ができていないため、今後の検討課題である。

2-6. 好気性脱窒機構の総括

以上、各実験による解析から、好気性脱窒機構についてまとめると次の様なことが結論づけられる。

(1) 好気性脱窒現象は化学的反應ではなく生物学的反應である。(2) 好気性脱窒とは曝気槽や酸化槽のどの部分においても硝化反應と脱窒反應の兩反應が連続的に進んでいる反應と結論付けられる。これは硝化槽による硝化反應、脱窒槽による脱窒反應とそれぞれ独立した反應とは根本的に異なっている。(3) この脱窒現象の要因となる説として、部分的嫌気説が有力である。これは曝気槽流入端の嫌気部で脱窒することを意味しており、好気部で硝化されたNが旋回流あるいは循環流により嫌気部へ流入し、脱窒するNと嫌気部で硝化脱窒するNの合計量が脱窒するN総量の大半を占めている。(4) 脱窒するN成分のうち大部分は N_2 であり、 N_2O もわずかながら発生し、その量は全体量の5～15%程度である。

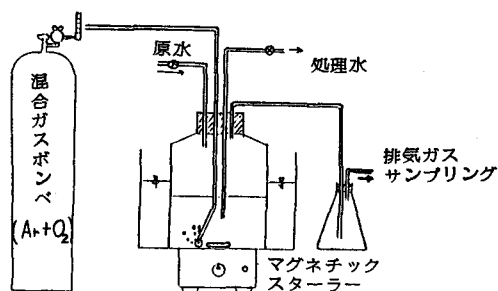


図3 実験装置概要図

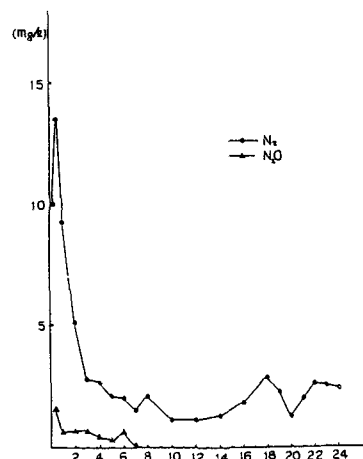


図4 飛散N量経時変化

表2 汚泥フロック平均径 (単位 μ)

槽番号	1	2	3	4	5
RUN1	42.5	38.2	31.8	27.6	27.2
RUN2	30.7	27.6	23.4	21.2	26.8

3. 好 気 性 脱 窒 の モ デ ル 化

以上、一連の基礎実験より、好気性脱窒現象のメカニズムとしては曝気槽流入部において、C源、N源の酸化のため、DO消費とともに NO_2 、 NO_3 呼吸が行なわれるという部分的嫌気説が優先していることがわかった。これは曝気槽の形状として、押し出し流れ型が有利となる。また、 NO_2 、 NO_3 呼吸として、曝気槽内部の流れに巡回流あるいは循環流が存在しており、この流れにより好気部で生成した NO_2 、 NO_3 が流入部へ運ばれ、脱窒すると考えられる。そこで、今回の実験においては単一曝気槽内の水質分布、流動状況を把握することを目的として、槽を分割し、巡回流や循環流（ここでは内部循環流と呼ぶ）を定量ポンプで与えてモデル化した連続実験を行なった。

3-1. 実験装置

実験装置の概要を図5に示す。これは曝気槽内の流れを定量化することを目的としている。曝気槽内を分割する数を多くとれば押し出し流れ型に近づくことが知られており、10分割して、各槽の流れは自然流下とした。これにi槽から(i-1)槽へ液をもどすことを内部循環流と考えたものである。

基本的には 押し出し流れ型 { 分割数 $n \rightarrow \infty$
内部循環比 $h = 0$
完全混合型 { 分割数 $n = 1$
内部循環比 $h \rightarrow \infty$

となる。nを10分割し、hは実験条件として種々与えることができ、槽内の混合を定量化できる特徴を持っている。

3-2. 実験方法

流動実験；トレーサとしてNaClを用い、デルタ応答法により測定した。理論滞留時間は1～24時間、循環比は原水流量に対して0～10Q程度まで行なった。

処理実験；実験は下水処理場の返送汚泥を種汚泥として図5に示す装置へ各槽のMLSSが約5000ppmになるように計量して投入し、有孔ガラス球により、それぞれ空気量1ℓ/分で曝気した。冷水槽の中へ貯留している模擬し尿を連続投入し、長期間馴致した。原水の滞留時間を10日

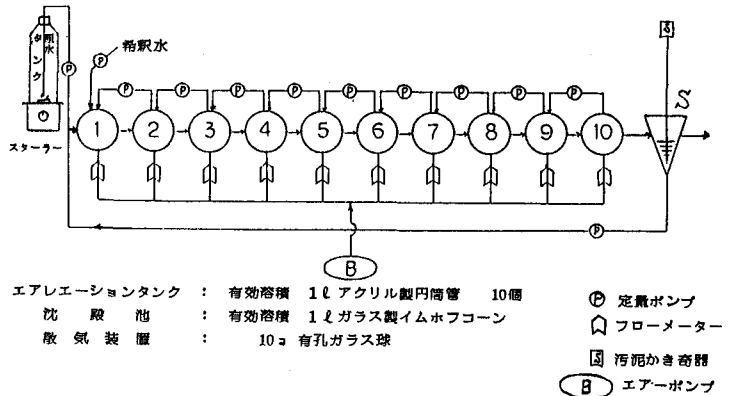


図5 実験装置の概要

表3 実験条件

項 目	Run No.	1	2	3	4	5	6
原水流入量 (1/hr)		0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
返送比 $r(Q)$		2.88	2.79	2.73	2.90	2.85	2.95
希釈く比 $p(Q)$		4.22	4.09	4.11	3.92	3.80	4.10
循環比 $h(Q)$		0	2	5	10	20	36.3
原水滞留時間 $T(\text{日})$		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
原水濃度 { $\text{COD} (\text{mg/l})$ $\text{Kj-N} (\text{mg/l})$		3066 4113	3484 4512	3430 4696	3138 4800	2808 4570	3489 4656
平均 MLSS (mg/l)		4790	5475	5399	5679	6687	7084
平均水温 ($^{\circ}\text{C}$)		29.9	29.4	30.3	29.7	31.7	30.6
負荷 { $\text{COD} (\text{Kg COD/m}^3 \cdot \text{d})$ $\text{Kj-N} (\text{Kg Kj-N/m}^3 \cdot \text{d})$		0.309 0.415	0.348 0.450	0.342 0.469	0.314 0.484	0.280 0.456	0.342 0.464

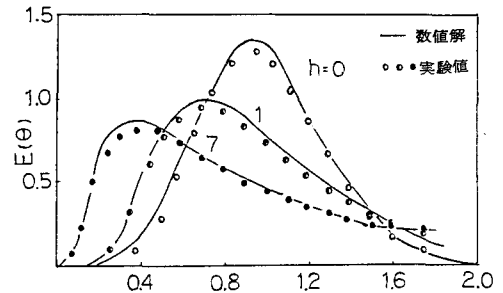


図6 滞留時間分布曲線

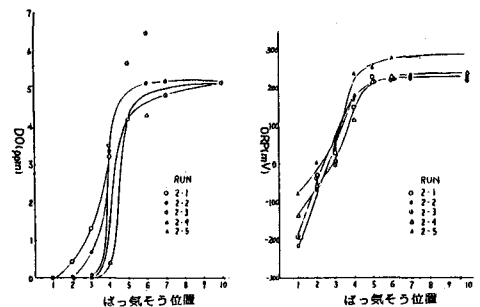


図7 循環流によるDO, ORP分布の変化

とし、内部循環比を原水流量 Q に対して $0 \sim 36.3Q$ まで変えて、内部循環流の効果を探った。実験条件は表3に示す。各実験とも十分馴致したとみられる項 (pH, DO, ORPの変化等で馴致の有無をみた) 各槽とも同時にサンプリングし、混合液とNO.5Cろ紙ろ液についてそれぞれ分析している。分析項目はCOD_{Mn}, K_j-N, NO₂-N, NO₃-N, Mアルカリ度, Cl⁻, MLSS, pH, DO, ORP, SV等である。

3-3. 実験結果及び考察

①流動特性 図6に滞留時間分布曲線の一例を示す。これは理論滞留時間が1日のときの実測値である。これら実測値と槽列モデル型と内部循環比 h を考慮した数学モデルの数値解の値はほぼ一致している。 h が大きくなるに従って完全混合型に近づいており、この装置の特性を満足しているものとする。

②DO, ORPについて 図7に各実験条件によるDO, ORPの各槽における変化を示す。この中で第1槽においてDOは0 ppm

ORPは負に転じており、曝気槽流入部において嫌気となる部分的嫌気説を連続実験においても裏付けたことになる。

③pH, アルカリ度について pHについては流入端の1, 2槽ではアルカリ性側にあり7.5~8.5の範囲内であった。第3槽以下は酸性側に移行し7.0~6.0の範囲であった。アルカリ度は第1槽において生成がみられ、第2槽以下は消費されていた。これは流入部においては脱窒作用が優先し、後半部では硝化作用が進行していることを示している。

④速度定数について 曝気槽内の窒素の挙動を図8に示す。この窒素の挙動について速度論的解析を行った。これは各槽内のNの変化を除去速度として算出し、この除去速度が一意性を持つか、また、バッチ実験で行なった速度定数等と比較を行なった。

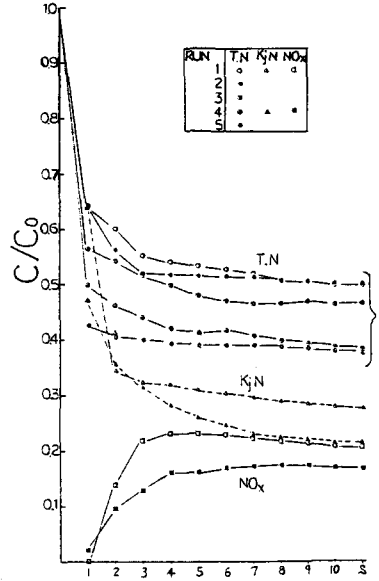


図8 各実験条件による槽内変化

表4 第1槽 (流入端) の速度定数の比較 ($\times 10^{-2} \cdot 1/hr$)

	K_1	K_2	K_1-K_2	NOX	
Run 1	0.481	0.840	-0.359	-0.359	Recycle 0
2	0.315	0.815	-0.5	-0.500	" 20
3	0.404	1.02	-0.616	-0.617	" 50
4	0.545	1.21	-0.665	-0.669	" 100
5	0.289	1.20	-0.911	-0.907	" 200
6	0.718	0.949	-0.231	-0.231	" 36.30
バッチ実験 (0~1hr)	0.219	2.755	-2.536	-2.536	Kj-N 950 NO ₂ 82 BOD 962 NO ₃ 24 COD 691 MLSS 4790
遠矢		1 { 1.85 ~5.17 2 { 2.45 ~5.46			単独培養 MLSS 2000 4000 INO ₃ -N 357.4~394 2NO ₂ -N 358~377 (培地は、ベクトン 肉エキス等)
村田	0.18*1 } 0.56	0.4*2 } 1			*1 MLSS 6440 BOD 401 NH ₄ -N 200 *2 0.4~1.2 kgN/m ³ ・D の範囲 (メタノール使用)

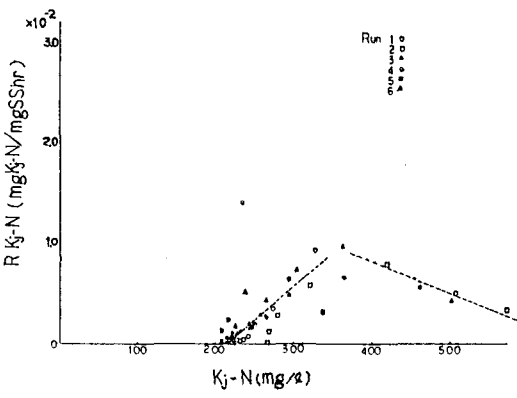


図9 Kj-N除去速度と残存Kj-N

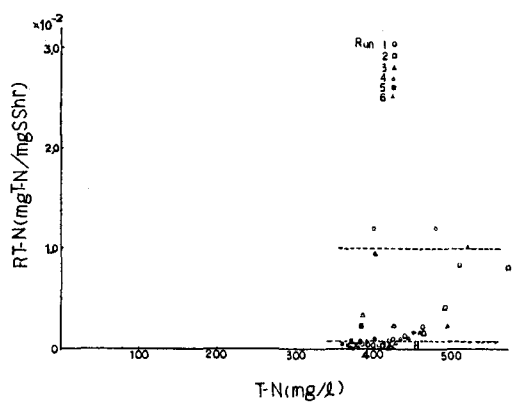


図10 T-N除去速度と残存T-N

先ず、各槽内での物質収支から、除去速度を算出した。

第1槽

$$\frac{V}{n} \cdot \frac{dC_1}{dt} = Q \{ C_0 + rC_{10} + hC_2 - (1+p+r+h)C_1 \} + \frac{V}{n} \cdot R_1$$

第i槽

$$\frac{V}{n} \cdot \frac{dC_i}{dt} = Q \{ (1+p+r+h)C_{i-1} - (1+p+r+2h)C_i \} + \frac{V}{n} \cdot R_i \quad (6)$$

第10槽

$$\frac{V}{n} \cdot \frac{dC_{10}}{dt} = Q \{ (1+p+r+h)(C_0 - C_{10}) \} + \frac{V}{n} \cdot R_{10}$$

ここで Q: 原水流入量 (ℓ/hr), r: 返送比, P: 希釈比, h: 循環比, (r, h, PはQに対する比), C_i: i槽における各N濃度 (mg/ℓ), R_i: 各々の除去速度 (1/hr), V: 曝気槽容積 (ℓ), t: 時間 (hr) n: 槽数等である。

(6)式に各Nの値を代入し、連立方程式を解き、除去速度を求めた。表4に第1槽目の計算結果を示すが、第1槽目における脱窒速度は他の実験よりやや小さい値を示した。図9, 10に各N除去速度と残存N濃度の関係を示す。図9からK_j-Nの除去速度は一定濃度までは一次反応的な関係を示し、それ以上高濃度となると高濃度阻害的な減少を示している。また、TN除去速度は第1槽においては濃度に関係なく0次の関係を示し、第2槽以下においてもばらつきはみられるが、0次の関係で与えられると考えた。この図を基礎として、次のような条件を与えて速度定数を決定した。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{1j}}{dt} &= k_1 C_{1j} S & k_1 \text{ は第1槽は高濃度阻害の直線式, 第2槽以降は1次反応式} \\ \frac{dC_{3j}}{dt} &= k_2 S & k_2 \text{ は図10から1槽と他槽を分けて, 2段階の0次式とする} \\ \frac{dC_{2j}}{dt} &= (k_1 C_{1j} - k_2) S & \text{但し, } C_{1j}: K_j\text{-N, } C_{2j}: \text{NO}_{2,3}\text{-N, } C_{3j}: \text{N}_2, S: \text{MLSS 単位 (mg/ℓ)} \end{aligned} \right\} (7)$$

(7)式より k₁, k₂ を求め、(6)式のRに代入し、各実験条件による各槽の各N濃度を電算機によりシミュレーションした。図11にその一例を示す。この図と実際値を比較してもある程度の一致をみており、(7)式の仮定でもよいことがわかった。また、内部循環比hについてはhが大きい程、脱N量が大きくなることが計算結果においても証明された。

4. お わ り に

基礎の実験及びモデル実験から好気性脱窒について次のような結論が得られた。(1) 好気性脱窒現象の起る曝気槽内においては槽内のどの部分においても硝化・脱窒作用がみられ、硝化、脱窒の連続反応(継起反応)が起きている。(2) 曝気槽流入端に嫌気部が存在しており、この嫌気部が脱窒作用に重要な役目をしている。(3) 部分的嫌気部を持つ曝気槽においては旋回流あるいは循環流の流量が大きい程、脱窒作用が大きいことがわかった。(4) 好気性脱窒の硝化作用は1次反応、脱窒作用は0次反応として近似的に表わせる。(5) 飛散するNの成分の大部分はN₂であり、わずかながらN₂Oもみられた。

以上の様な結論が得られたが、今後の検討課題も多く残している。活性汚泥フロック内部と脱窒作用、微生物、とくに硝化菌、脱窒菌の定量、曝気槽内の酸素収支等がそれである。

最後に実験協力された伊藤利男(現宇部興産)、三宅敏文(現大本組)、友広和幸(現防府市役所)氏に謝意を表わすとともに、本研究の一部は文部省科学研究費の補助を受けたことを付記する。

引 用 文 献

- (1) 田辺, 渡辺; 日本土壤肥科学雑誌, Vol 37, No 1 P51, (1966)
- (2) 田辺等; 日本土壤肥科学雑誌, Vol 37, No 1 P52, (1966)
- (3) 石川等; 第33回土木学会年次講演集(第2部)(1938)
- (4) 石川等; 環境技術, Vol 8, No 11, 17-26, (1979)
- (5) 石川等; 第34回土木学会年次講演(第2部), (1979)
- (6) 石橋等; PPM, Vol 10, No 2, (1979)
- (7) J. M. Krul; Water Research, Vol 10, 337-341, (1976)

