

(16) 硝化液循環プロセスの化学量論的考察

A Stoichiometric Study on Nitrified Liquor Recycling Process Operation

柏谷 衛*, 出口 浩*, 田中 育*

Mamoru KASHIWAYA*, Hiroshi DEGUCHI*, Hiromu TANAKA*

ABSTRACT: Laboratory experiments using sequencing batch reactors have been carried out on the cases of both constant substrate feeds consisting of approx. 800mg and 400mg respectively of TOC supplied in a cycle, and varied substrate feeds consisting of either approx. 800mg and 400mg of TOC supplied continuous three times each in a day.

The stoichiometry on the nitrified liquor recycling process was studied from the behavior on carbon and nitrogen compounds variations during the biological treatment operation. The stoichiometric equations for anoxic stage were proposed on the denitrification reaction with cell synthesis using the parameters of carbon atom(C) and hydrogen molecular(H_2) as well as endogenous respiration reaction using nitrate-ion(oxygen atom). It was found that these two reactions were occurred simultaneously. The occurrence ratios of denitrification reaction to endogenous respiration reaction were approx. 5.5 to 1 at the cases of higher and lower constant substrate feed tests and lower varied substrate feed series, while the reaction was approx. 2.9 to 1 at the case of higher varied substrate feed series because of non-competitive inhibition in the denitrification reaction. A stoichiometric equation for oxic stage was proposed on the nitrification reaction with cell synthesis. It was found that this reaction was occurred with the endogenous respiration reaction simultaneously. The occurrence ratio of nitrification reaction to endogenous respiration reaction was approx. 12.5 to 1 at the cases of higher and lower constant substrate feed tests, while the ratio was approx. 15 to 1 at the case of lower varied substrate feed series.

KEYWORDS: nitrified liquor recycling process, stoichiometric equation, non-competitive inhibition denitrification reaction, nitrification reaction

1. はじめに

都市下水の生物学的硝化脱窒処理法は、1960年代初頭よりアメリカを中心に数多くの研究が行われ、開発されたいくつかのプロセスとその事例およびその基本となる硝化反応および脱窒反応についても化学量論的に十分解明されてきた。これらの処理法は、EPAの技術移転プログラム "Process Design Manual" の一冊としてまとめられ、1975年に出版された¹⁾。

このManualの発行と前後して硝化液循環プロセスがヨーロッパで開発された。このプロセスは流入下水に含まれる有機物を水素供与体として利用すること、そして、脱窒反応の際にアルカリ（重炭酸塩）が下水中に回帰して、硝化反応の際に利用できることから、軟水系でアルカリ度が低く、ケルダール窒素濃度の比較的高いわが国の都市下水に適した生物処理法として、国内のいくつかの下水処理施設で使用されてきた。このプロセスに関する研究として、例えば、田中は、本プロセスにおける窒素除去が水中の有機物および窒素濃度、循環比、混合液汚泥濃度、反応タンク内での滞留時間等によって支配されることから動力学的な解析を試み、最適設計条件、最適運転条件を見いだした²⁾。しかし、硝化液循環プロセスを硝化反応と脱窒反応の両面から化学量論的に検討した研究報告は比較的少ない。

筆者らは、室内半連続回分式生物処理装置を用いて硝化液循環プロセスによる処理を行えば、時系列的に反応過程のわかる炭素および窒素系の各種化合物のデータが得られ、さらに、反応タンクから大気中に

*東京理科大学理工学部土木工学科 Department of Civil Engineering, SCIENCE UNIVERSITY OF TOKYO

放出される炭酸ガスを連続的に測定することにより、炭素化合物の気相・液相を通じての物質収支を確実にとらえることができることに着目した³⁾⁴⁾。このことから、上記の実験装置を用いて、時系列的に炭素および窒素収支を求めて、これをもとに同プロセスの化学量論的検討を試みた。

とくに、本研究では、異なる流入基質濃度（一定負荷）および流入基質濃度の日間の2段階変化（負荷変動）を化学量論的に考察することに重点をおいている。

2. 実験装置および実験方法

2. 1 実験装置および運転方法

実験は、室内半連続回分式生物処理装置と炭酸ガス濃度測定器およびその周辺機器を用いて行ったものであり、その装置の概要を Fig.1 に示す。

室内半連続回分式生物処理装置は、円筒形の反応タンク（有効容積30 L）にパドル型攪拌機と散気装置を設置したものであり、また、タンク上部には軟質塩化ビニル製カバーを取り付けている。

室内半連続回分式生物処理装置は、24時間を6サイクルで運転した。

1サイクルの運転操作条件は、無酸素工程90分（無酸素工程開始直後の1分間で基質の供給を行う）、好気工程110分、沈殿30分、排水10分の計240分である。循環比は3とし、排水時に反応タンク容積の1/4を排水し、残りの3/4は、硝化液として反応タンク内に残留させた。

気相の炭酸ガス濃度（以下、CO₂-Cという）測定器は、無機炭素(IC)測定モードに設定したTOC分析計のキャリヤガス流路に測定ガス（カバー内部空気およびエアレーション用空気）注入が出来るように改造したものである。測定ガスは、Fig.1に示したように、パソコンに連動した4個の電磁弁の開閉の組合せによりCO₂-C測定器に導入され測定が行われる。

2. 2 人工下水の組成と調整方法

供試人工下水（基質）は、スキムミルクをベースに、窒素調整剤として塩化アンモニウムおよび尿素を、リン調整剤としてリン酸二水素カリウムを添加したものであり、2種類の濃度のものを調整した。高濃度の人工下水は、TOC(BOD):T-N:T-P=106(200):40:8（単位は、mg・L⁻¹）（以下、高濃度基質という）、低濃度の人工下水は、TOC(BOD):T-N:T-P=53(100):20:4（単位は、mg・L⁻¹）（以下、低濃度基質という）である。

2. 3 実験条件

(1)一定負荷の実験は、次の2種類について行った。

①高濃度基質供給の実験（以下、高濃度基質一定供給実験という）

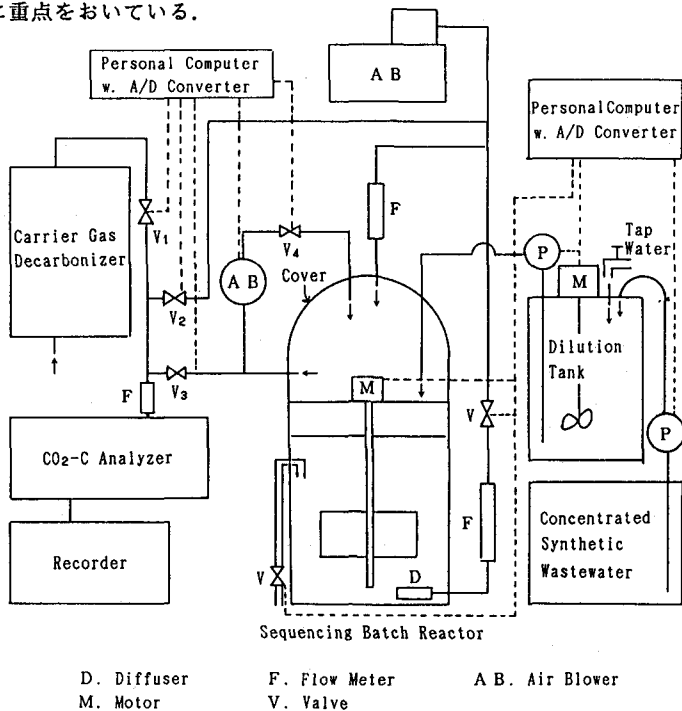


Fig.1 Outline of a Set of Experimental Sequencing Batch Reacting Apparatus

この実験のTOC容積負荷は平均が $0.16\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、T-N容積負荷は 平均が $0.06\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。
 ②低濃度基質供給の実験（以下、低濃度基質一定供給実験という）

この実験のTOC容積負荷は平均が $0.08\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、T-N容積負荷は 平均が $0.03\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。
 (2) 負荷変動を与えた実験

24時間を6サイクルで運転した実験で、連続した3サイクルに高濃度基質を供給し（以下、このサイクルでの運転を変動・高濃度基質供給シリーズという）、次の3サイクルには低濃度基質を供給（以下、このサイクルでの運転を変動・低濃度基質供給シリーズという）することで供給基質の負荷変動を与えた。この実験のTOC容積負荷は平均が $0.12\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、T-N容積負荷は平均が $0.045\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。

2. 4 測定項目および測定方法

反応タンク内の混合液試料を時間経過とともに1サイクルにわたって採取し、ろ過（東洋ろ紙No. 5B使用）した検体について分析を行った。分析項目は、TOC、IC、T-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ との和（以下、これを $\text{NO}_x\text{-N}$ という）である。このほか、反応タンク内で水温、DO、pH およびORPを連続モニターした。

発生した $\text{CO}_2\text{-C}$ の測定に当っては、エアープンプによりカバー内部の空気を攪拌しながら処理過程で発生する CO_2 を収集した。 $\text{CO}_2\text{-C}$ 測定のため、カバー内にエアレーション用空気をバジガスとして一定量流入し、その $\text{CO}_2\text{-C}$ も合わせて測定した。

反応タンク内微生物、流出した微生物、汚泥として引き抜いた微生物は、すべてVSSとして測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 一定負荷の実験

(1) 1サイクル中の炭素化合物と窒素化合物の変化

高濃度基質一定供給実験および低濃度基質一定供給実験における1サイクルの炭素化合物の時系列変化の例をFig. 2に、窒素化合物の時系列変化の例をFig. 3に示す。このときの炭素収支をFig. 4、窒素収支をFig. 5に示す。

Fig. 2 に示したように、高濃度基

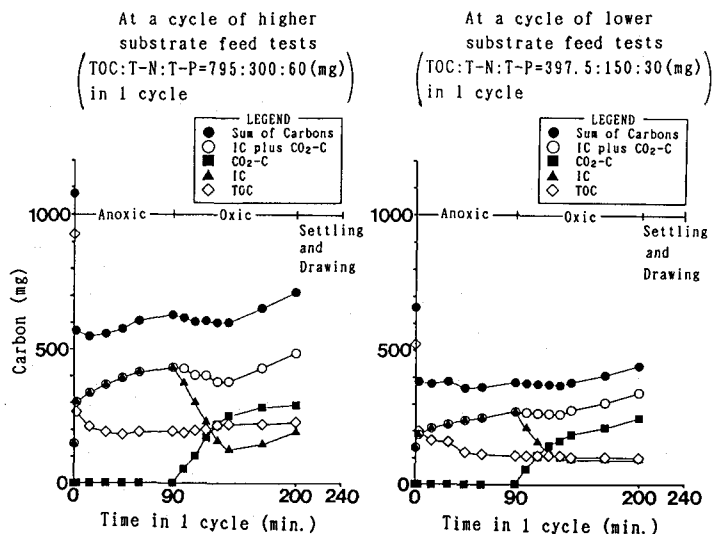


Fig. 2 Profiles of Carbon Balance during 1-cycle Operation at the Constant Substrate Feed Experiments

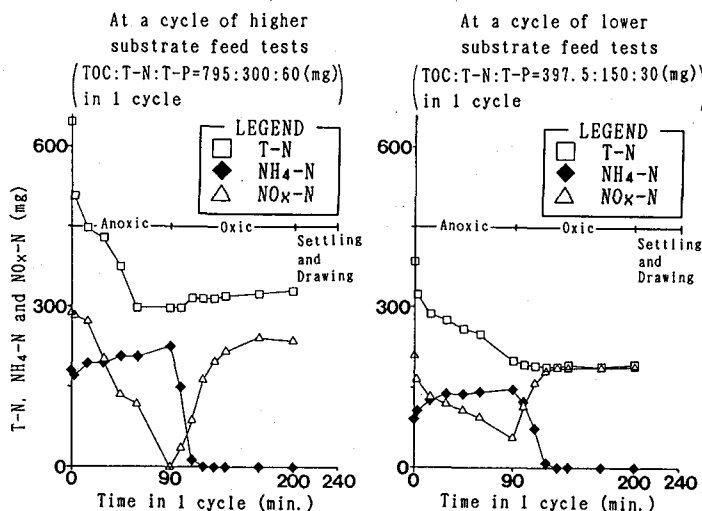


Fig. 3 Profiles of Nitrogen Balance during 1-cycle Operation at the Constant Substrate Feed Experiments

質一定供給実験では、運転開始時の TOC 926mgのうちの 713mg (77%)、低濃度基質一定供給実験では、運転開始時のTOC 521mgのうちの 356mg (68%) が開始15分後までに減少し、それ以降は、ほぼ一定となった。これは、微生物への取り込みによるものである。

無酸素工程でのICおよび CO₂-Cの時系列変化においては、高濃度基質一定供給実験、低濃度基質一定供給実験のいずれでも、ICのみが増加し、気相への CO₂-Cの放出は認められなかった。高濃度基質一定供給実験の運転開始時から無酸素工程終了時までのICの増加は 281mgであった。ICの増加の原因としては、持込み酸素を使用した呼吸と脱窒反応が考えられる。このうち、持込み酸素により発生したICは83mg(注1)であったので、脱窒反応により発生した ICは

198mgである。Fig.3に示したように、このとき脱窒反応により NO_x-N 282mgが減少していた。同様に、低濃度基質一定供給実験の無酸素工程でのIC増加は 176mg、持込み酸素により発生したICは68mg、脱窒反応より発生したICは108mgである。脱窒反応による NO_x-N減少量は154mgであった。

好気工程では、エアレーションの開始とともに液相中のICが大気中に放出されて CO₂-Cとして計測されている。硝化反応終了までの ICとCO₂-Cとの和の減少量は、高濃度基質一定供給実験で30mg、低濃度基質一定供給実験で10mgであった。しかし、硝化反応終了後には CO₂-Cは増加していることから、前記の減少

(注1) : 「持込み酸素」は、流入基質中の溶存酸素、残留硝化液中の溶存酸素、および水面から溶け込んでくる酸素からなる。この量は、次のように表される。

・流入基質の溶存酸素 : $67.6\text{mg} (= 9.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \times 7.5\text{L})$ ・残留硝化液の溶存酸素 : $105.8\text{mg} (= 4.7\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.5\text{L})$
 ・水面から溶け込んでくる酸素 : $48.7\text{mg} (= 0.12\text{h}^{-1} \times 9.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \times 30\text{L} \times 1.5\text{h})$ ・合計 222.1mg
 これより、持込み酸素から発生する IC : $83\text{mg} (= 222.1\text{mg} \times 0.375)$ となる。

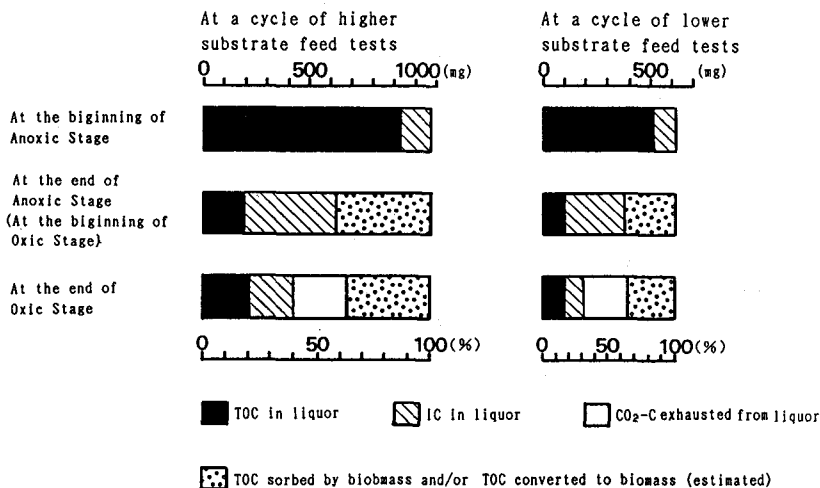


Fig. 4 Changes of Carbon Balances during 1-cycle Operation at the Constant Substrate Feed Experiments

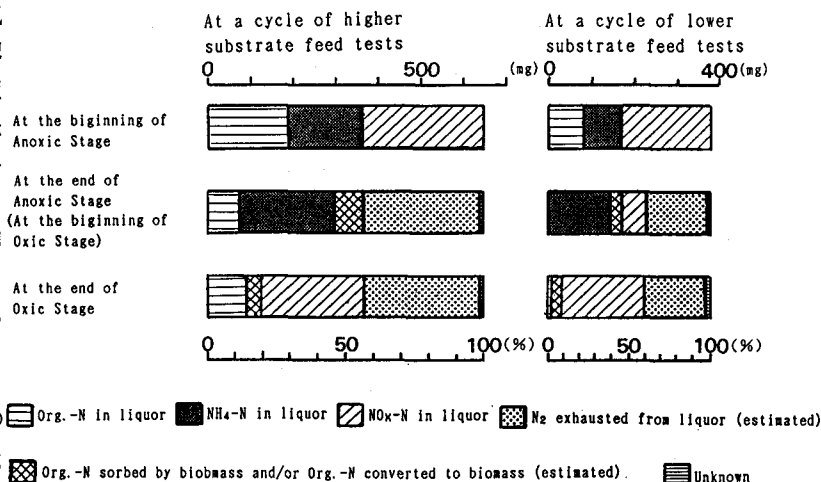


Fig. 5 Changes of Nitrogen Balances during 1-cycle Operation at the Constant Substrate Feed Experiments

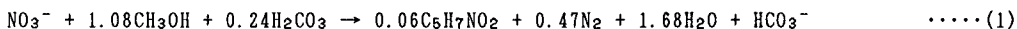
量は硝化菌の細胞合成に使用されたと推定される。

Fig. 4に示した炭素収支からみて、除去されたTOCは細胞合成および代謝に使用されている。除去TOCは、1) ICとして液相に含まれるもの、2) CO₂-Cとして気相で測定されたもの、3) VSSに取り込まれていったものの合計である。VSSに取り込まれていったものは、運転開始時の全炭素（実測値）から、処理終了後に測定された IC、TOC、CO₂-Cを差し引くことで求めることができる。VSSに取り込まれていったものは、処理過程で微生物細胞に転換すると仮定すると、高濃度基質一定供給実験では、除去TOC 698mgのうちの58%（405mg）は細胞合成に、42%（293mg）は代謝に使用された ICとCO₂-Cとの和として測定されている。無酸素工程でのICの増加は281mgであり、この時点までに代謝により発生したICとCO₂-Cとの和の96%が測定されたことから、好気工程開始時には、代謝に使用される TOCはほとんどなくなっていたものと考えられる。同様に、低濃度基質一定供給実験では、除去TOC 409mgのうちの54%（221mg）は細胞合成に、46%（188mg）は代謝に使用されている。無酸素工程でのICの増加は176mgであり、この時点までに代謝により発生した ICとCO₂-Cとの和の94%が測定されていたことから、高濃度基質一定供給実験の場合と同様のことがいえる。このことから、好気工程開始時から終了時までの ICとCO₂-Cとの和の増加は、内生呼吸が原因と考えられる。

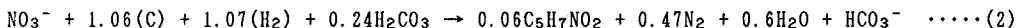
高濃度基質一定供給実験での全炭素の減少量は、除去された TOCの58%であり、微生物の発生量から求めたTOC換算の汚泥転換率 0.53とほぼ一致した³⁾。同様に、低濃度基質一定供給実験の場合の全炭素の減少量は、除去されたTOCの54%であり、微生物の発生量から求めたTOC換算の汚泥転換率0.52とほぼ一致した。

(2) 脱窒反応における炭素と窒素の化学量論的考察

脱窒反応は、一般に、メタノールを電子供与体とし細胞合成を考慮した脱窒反応式として、式(1)で表されてきた¹⁾。

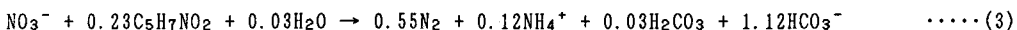


硝化液循環プロセスでは、電子供与体として流入下水中の有機物を使用するので、単純に、式(1)を適用することはできない。そこで、電子供与体として炭素原子(C)と水素分子(H₂)を用いて式(2)を導いた。ただし、この式を作成するに当り脱窒反応によるアルカリ生成量がCaCO₃換算で 3.57mg・mgN⁻¹になるものとした⁵⁾。



式(1)および式(2)のいずれにおいても、NO₃-N 1molの脱窒により重炭酸イオンがICとして 0.76mol発生する。

高濃度基質一定供給実験では、脱窒反応による減少NO_x-N 282mgに対し発生ICは 198mgであり、NO_x-N 1molの脱窒によりICが0.82mol発生したことになる。低濃度基質一定供給実験では、減少NO_x-N 154mgに対し、発生ICは 108mgであり、NO_x-N 1molの脱窒による発生ICは前記と同様である。したがって、下水中の炭素源を使用した脱窒反応としては、NO_x-N 1molの脱窒による発生ICが 0.06mol多い、この理由として、硝酸イオン（酸素原子）を使った内生呼吸によるICの増加が考えられる。すなわち、硝酸イオン（酸素原子）を使用した内生呼吸の反応式は式(3)で表すことができる。



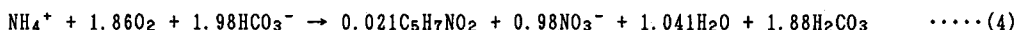
この反応式によると、NO₃-N 1molの脱窒に対して重炭酸イオンがICとして 1.15mol発生することになる。筆者らの実験では、式(3)の反応も式(2)と同時に生じていたと考えられる。これが、筆者らの実験で発生

ICが式(2)の関係を0.06mol上回った理由である。

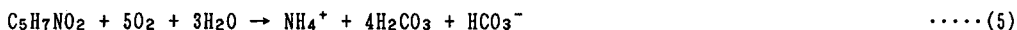
式(2)と式(3)の発生の割合は、高濃度基質一定供給実験、低濃度基質一定供給実験ともに 5.5 : 1^(注2)である。

(3) 硝化反応における炭素と窒素の化学量論的考察

既に述べたように、硝化反応で減少したICとCO₂-Cとの和は、硝化菌の合成に使用されたと考えられる。高濃度基質一定供給実験では、NH₄-N 226mgの酸化に対し、減少したICとCO₂-Cとの和は30mgであり、これはNH₄-N 1mol当りの硝化菌（その組成をC₅H₇NO₂として）0.03molの合成を意味する。低濃度基質一定供給実験では、NH₄-N 146mgの酸化に対し、減少したICとCO₂-Cとの和は10mgであり、NH₄-N 1mol当りの硝化菌は同様に、0.02molの合成となる。これらは、一般的な細胞合成を考慮した硝化反応の式¹⁾：



におけるNH₄-Nと硝化菌のモル比0.021と一致する。内生呼吸は硝化反応進行中も行われており、式(4)は内生呼吸をも考慮した硝化反応の式である。内生呼吸は、一般に次のような反応式として示される⁸⁾。



硝化反応進行中の内生呼吸により発生する物質とその量は、高濃度基質一定供給実験では、NH₄-N 26mg、IC 112mgであるので、酸化されたNH₄-N 252mgとなり、ICとCO₂-Cとの和で142mgとなる^(注3)。これより、NH₄-N 1mol当り硝化菌 0.13molが合成されたことになる。低濃度基質一定供給実験では、同様に、酸化されたNH₄-N 156mg、減少したICとCO₂-Cとの和は54mgとなり、NH₄-N 1mol当り硝化菌0.08molの合成となる。この2つの実験ではNH₄-Nと硝化菌のモル比は異なるが、実際には、同一の反応式として表されるはずである。そこで、この中間値をとり、NH₄-Nと硝化菌のモル比を0.1として、細胞合成を考慮した硝化反応の式は、式(6)で表される。



今回の実験結果から、細胞合成を考慮した硝化反応の式(6)と内生呼吸の式(5)の発生の割合は、高濃度基質一定供給実験では12.7 : 1^(注4)、低濃度基質一定供給実験では12.3 : 1^(注5)となり、この割合で合成された式は、式(4)とほぼ一致していた。

(注2) : 式(2)によって生ずる脱窒を X、式(3)によって生ずる脱窒を Y とすると、NO_x-N 1molの脱窒は、式(a)で表される。

$$X + Y = 1 \quad \cdots(a)$$

式(2)と式(3)では、NO_x-Nの脱窒とIC発生の関係から、式(b)が得られる。

$$0.76X + 1.15Y = 0.82 \quad \cdots(b)$$

これより、X : Y = 5.5 : 1

(注3) : 内生呼吸による発生ICは、硝化反応終了後のICとCO₂-Cとの和の増加速度と硝化反応時間との積より112mg (= 134mg·h⁻¹ × (50/60)h) となり、内生呼吸による発生NH₄-Nは26mg (= 112 × (14 × 10³) / ((12 × 10³) × 5)) となる。酸化されたNH₄-Nは252mg (= 226mg + 26mg) となり、減少したICとCO₂-Cの和は142mg (= 30mg + 112mg) となる。

(注4) : 式(6)と式(5)の発生の割合を、α : β とする。

硝化反応進行中でのICとCO₂-Cの和の減少量は、式(6)のC₅H₇NO₂のCに対応する。これより、αをうる。

$$\alpha = 142 / [(12 \times 10^3) \times 5 \times 0.1] = 71 / 3000$$

内生呼吸により発生したICは、式(5)のH₂CO₃およびHCO₃⁻のCに対応する。これより、βをうる。

$$\beta = 112 / [(12 \times 10^3) \times 15 \times (4 + 1)] = 7 / 3750$$

上記の計算より、α : β = 12.7 : 1

(注5) : (注4)と同様にα, βを求める。

$$\alpha = 54 / [(12 \times 10^3) \times 5 \times 0.1] = 27 / 3000, \quad \beta = 44 / [(12 \times 10^3) \times 15 \times (4 + 1)] = 11 / 15000$$

上記の計算より、α : β = 12.3 : 1

3. 2 負荷変動を与えた実験

(1) 1 サイクル中の炭素化合物と窒素化合物の変化

負荷変動を与えた実験で、変動・低濃度基質供給シリーズおよび変動・高濃度基質供給シリーズのそれぞれの第1回サイクルの炭素化合物の時系列変化の例を Fig. 6に、窒素化合物の時系列変化の例を Fig. 7に示す。さらに、このときの炭素収支をFig. 8, 窒素収支をFig. 9に示す。

Fig. 6に示したように、変動・低濃度基質供給シリーズにおいては、運転開始時のTOC 562mgのうちの316 mg (56%)、変動・高濃度基質供給シリーズにおいては、運転開始時のTOC 846mgのうちの562mg (66%) が開始15分後までに微生物の取り込みにより減少し、それ以降はほぼ一定となった。

変動・低濃度基質供給シリーズにおける無酸素工程でのICの増加は 137mgであり、このうち、持込み酸素より発生したICは66mgであったので、脱窒反応によるICは71mgである。このときの $\text{NO}_x\text{-N}$ の減少は 101mgであった。変動・高濃度基質供給シリーズでは、ICの増加は 197mgであり、持込み酸素によるICは66mgであったので、脱窒反応によるICは 131mgである。このときに $\text{NO}_x\text{-N}$ 178mgが減少していた。

Fig. 7に示したように、変動・低濃度基質供給シリーズにおいては、硝化反応終了時までICと $\text{CO}_2\text{-C}$ との和で14mgが減少していた。これに対し、変動・高濃度基質供給シリーズでは、好気工程の開始とともに、ICと $\text{CO}_2\text{-C}$ との和は急激に増加し、硝化反応終了時には 133mg増加していた。

Fig. 8に示したように、1サイクルの運転開始時から終了時までの炭素収支についてみると、変動・低濃度基質供給シリーズでは180mg、変動・高濃度基質供給シリーズでは334mgの炭素が減少していた。減少した炭素は、細胞合成に使用されたものといえる。変動・低濃度基質供給シリーズでの全炭素の減少量は、除去されたTOCの 53%であり、変動・高濃度基質供給シリーズでの全炭素の減少量は除去されたTOCの 51%であり、微生物の発生量から求めた TOC換算の汚泥転換率0.51とほぼ一致した。

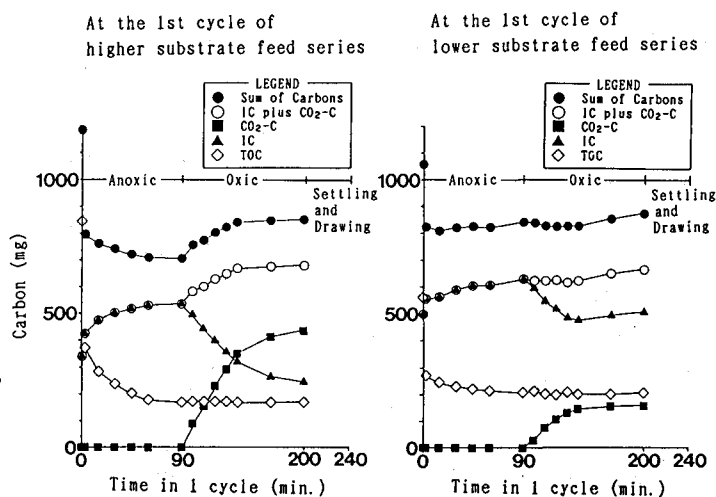


Fig. 6 Profiles of Carbon Balance at the Varied Substrate Feed Experiments

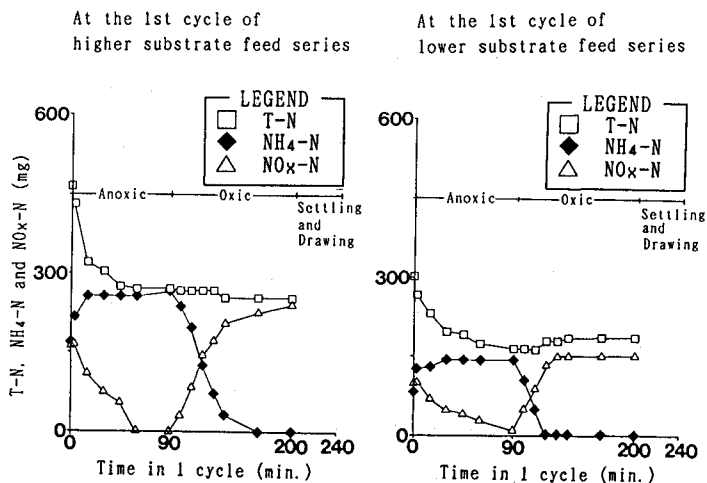


Fig. 7 Profiles of Nitrogen Balance at the Varied Substrate Feed Experiments

(2) 脱窒反応における
炭素と窒素の化学量論的
考察

変動・低濃度基質供給
シリーズでは、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 減
少量 101mg に対し発生 IC
は 71mg であり、 $\text{NO}_x\text{-N}$
1mol 当り IC 0.82mol が発
生した。変動・高濃度基
質供給シリーズでは、
 $\text{NO}_x\text{-N}$ の減少 178mg に対し
て発生 IC は 131mg であり、
 $\text{NO}_x\text{-N}$ 1mol 当り IC 0.86
mol が発生した。

電子供与体として炭素
原子(C)と水素分子(H_2)
を用いた式(2)と、硝酸
イオン(酸素原子)を使
用した内生呼吸の式(3)
の発生の割合は、変動・
低濃度基質供給シリーズ
で 5.5 : 1^(注6)、変動・
高濃度基質供給シリーズ
で 2.9 : 1^(注7) であり、
大きな差が認められた。

(3) 硝化反応における
炭素と窒素の化学量論的
考察

変動・低濃度基質供給
シリーズで減少した IC と
 $\text{CO}_2\text{-C}$ との和 14mg と、酸
化された $\text{NH}_4\text{-N}$ 144mg と
の関係は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 1mol に
対して硝化菌 0.02mol が
合成されたことを意味す

る。これは式(4)における $\text{NH}_4\text{-N}$ と硝化菌 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$) のモル比 0.021 と一致する。

式(5)の内生呼吸による $\text{NH}_4\text{-N}$ と重炭酸イオン(IC)を考慮すると、酸化された $\text{NH}_4\text{-N}$ は 151mg となり、硝化反応により減少した IC と $\text{CO}_2\text{-C}$ の和は 43mg となる。これより、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 1mol 当り硝化菌 0.07mol が合成されたことになる。本実験の結果から、細胞合成を考慮した硝化反応の式(6)と内生呼吸の式(5)の発生の割合

(注6) : (注2) と同様に、 $X + Y = 1 \dots (a)$ $0.76X + 1.15Y = 0.82 \dots (b)$ これより、 $X : Y = 5.5 : 1$

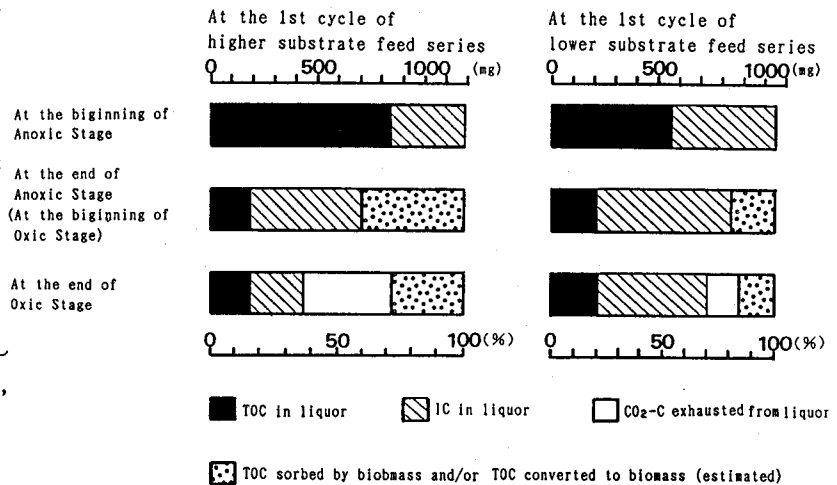


Fig. 8 Changes of Carbon Balance at the Varied Substrate Feed Experiments

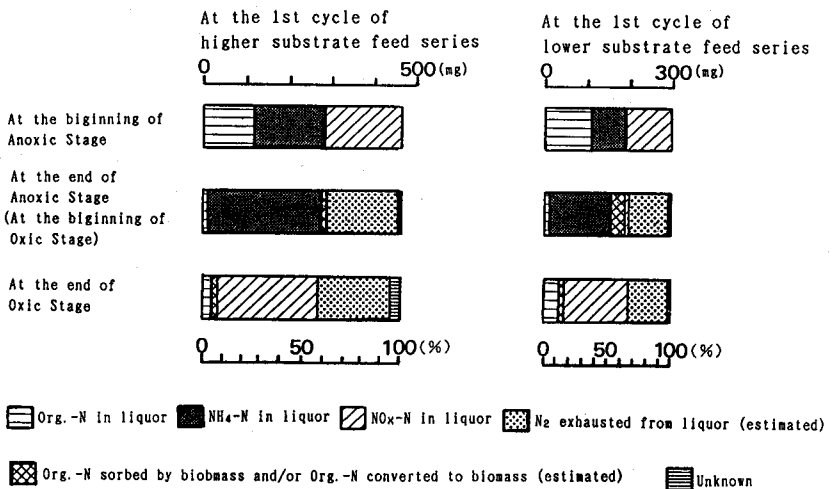


Fig. 9 Changes of Nitrogen Balance at the Varied Substrate Feed Experiments

合は、15 : 1^(注8)であり、この割合で合成された式は、式(4)と近似した。

変動・高濃度基質供給シリーズでは、好気工程の開始とともに ICとCO₂-Cとの和が急激に増加した。式(6)からNH₄-Nと硝化菌のモル比を0.1とするとNH₄-N 268mgが酸化されているので、IC 115mgが減少することになる。また、硝化反応進行中の内生呼吸による発生ICは25mgとなる。このことから、硝化反応終了時までには、ICとCO₂-Cとの和として 90mgが減少したことになる。しかし、実際には ICとCO₂-Cとの和として 133mg増加しているの、合わせて 223mgが好気工程で増加した。

この実験で、除去TOC 659mgのうちの減少分334mgは、微生物の合成に使用され、残余の 325mgは微生物の呼吸と脱窒反応により酸化されたと考えられる。無酸素工程において、IC 197mgが増加しているが、そのうちの45mg^(注9)は内生呼吸により発生した炭素、すなわち微生物体内より生じた炭素である。したがって、TOCの酸化による発生ICは 152mgである。残余のTOC 173mgは好気工程開始時には酸化されていなく、この量は、好気工程における ICとCO₂-Cとの和の増加量 223mgに近似している。このことからみて、好気工程開始後での人工下水供給直後に微生物に取り込まれたTOCの酸化がICとCO₂-Cとの和の急激な増加の原因であり、無酸素工程で脱窒反応に使用されなかったTOCの酸化反応であると考えることができる。

(4) 流入基質負荷変動による影響

既に述べたように、変動・高濃度基質供給シリーズの無酸素工程では脱窒反応が終了していたにもかかわらず、TOCは残留しており、負荷変動を与えたことによる影響が生じていた。この原因として、脱窒反応になんらかの阻害が生じたことが考えられる。中西らは、いくつかの基質について、高濃度になると有機物除去速度および代謝速度が低下することを確認している⁷⁾。

Fig. 10は、流入TOCと脱窒速度係数K_{DN}を用いた Lineweaver-Burkプロットである。このときのタンク内 VSSの範囲は、高濃度基質一定供給実験では約 3~5g・ℓ⁻¹、低濃度基質一定供給実験では約 1.6~2.5g・ℓ⁻¹、流入基質負荷変動を与えた実験では、約 2~4g・ℓ⁻¹であった。このうち、変動・高濃度基質供給シリーズを除いては、ほぼ同一線上にあるとして表すことができた。変動・高濃度基質供給シリーズでは 脱窒速度係数K_{DN}の低下が著しく、非拮抗的な阻害を生じている⁹⁾。

この種の実験の脱窒反応においては、下水中の炭素源を使用した脱窒反応と内生呼吸による脱窒反応の発生の割合は 5.5 : 1であったが、変動・高濃度基質供給シリーズでは 2.9 : 1であり、下水中の炭素源を使用した脱窒反応の割合が低下している。すなわち、下水中の炭素源を使用した脱窒反応に何らかの阻害が生じ、内生呼吸による脱

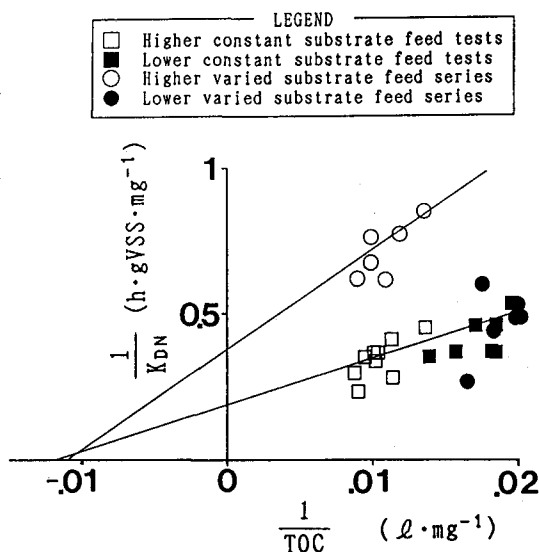


Fig. 10 Lineweaver-Burk Plot at TOC vs. K_{DN}

(注8) : (注4)と同様に α , β を求める。

$$\alpha = 43 / [(12 \times 10^3) \times 5 \times 0.1] = 43 / 6000, \quad \beta = 29 / [(12 \times 10^3) \times 15 \times (4+1)] = 29 / 60000$$

上記の計算より、 $\alpha : \beta = 15 : 1$

(注9) : NO_x-N 1molのうち、式(3)により 1 / (2.9+1) molが脱窒される。

この実験では、NO_x-N 178mgが脱窒されたので、脱窒量は46mg [= 178 × 1 / (2.9+1)]、式(3)から、硝酸イオン(酸素原子)を使用した内生呼吸により発生したICは45mg [= 46 × (12 × 10³) × 1.15 / (14 × 10³)]となる。

窒反応の割合が相対的に高くなり、脱窒速度係数 K_{DN} が低下したことになる。

下水中の炭素源を使用した脱窒反応の生じる割合が低下すると、無酸素工程での発生ICが低下するとともに、好気工程で急激な有機物の酸化が起こり、DOとして供給された酸素の一部が消費される。Fig. 11は、硝化反応進行中のDOと硝化速度係数 K_N を用いた Lineweaver-Burkプロットである。変動・高濃度基質供給シリーズにおいて、同様に、非拮抗的な阻害を生じていることが認められる。これは、DOとして供給された酸素の一部が有機物の酸化に使用され、硝化反応で使用される酸素量が減少したためと考えられる。

以上述べてきたように、変動・高濃度基質供給シリーズでは、無酸素工程での脱窒反応に非拮抗的な阻害が生じたことが、それに続く好気工程での硝化反応にも大きな影響を与えたといえる。

このような阻害は、実施設においても、脱窒率および T-N除去率の低下として確認されている。

建設省土木研究所の報告によると、一段階硝化脱窒法（硝化液循環プロセス）による污水处理実施設の実験において流入下水が低濃度（おおよそ $\text{TOC}=60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{T-N}=40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）から高濃度（おおよそ $\text{TOC}=170\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{T-N}=70\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）に変動したとき、脱窒率が約54%から約40%に低下した¹⁰⁾。また、日本下水道事業団の活性汚泥循環変法の実験報告では、処理施設への流入下水濃度の日間変動で、T-Nが $19\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ から $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ に変化したとき、T-N除去率は68%から60%へ低下したことが認められている¹¹⁾。

下水処理場に流入する都市下水は水量および水質に時間的な変動があり、その有機物や T-N負荷量は大きく変化する。このような流入負荷量の変動に対応できる処理施設の設計が必要になる。本実験の変動・高濃度基質供給シリーズと変動・低濃度基質供給シリーズの組合せは、下水処理場での流入負荷量の変動を簡略にしてパターン化したものである。このような負荷変動が与えられたときには、高濃度基質が一定で供給される条件（本実験の場合には $\text{TOC容積負荷 } 0.16\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 $\text{T-N容積負荷 } 0.06\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ）よりも低い負荷条件（本実験の場合には平均 $\text{TOC容積負荷 } 0.12\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、平均 $\text{T-N容積負荷 } 0.045\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ）でも硝化液循環プロセスの処理条件としては厳しいものになることが具体的に示されたことになる。

4. まとめ

1) スキムミルクをベースとして高濃度基質の人工下水（ $\text{TOC:T-N:T-P}=106:40:8(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ）および低濃度基質の人工下水（ $\text{TOC:T-N:T-P}=53:20:4(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ）を調整し、室内半連続回分式生物処理装置と炭酸ガス濃度測定器を組み合わせた実験装置を用いて、硝化液循環プロセスに関する一定負荷の実験（高濃度基質一定供給実験および低濃度基質一定供給実験）と24時間を6サイクルで運転し、連続した3サイクルごとに負荷変動を与えた実験（高濃度基質供給シリーズおよび低濃度基質供給シリーズ）を行った。そしてそれぞれの1サイクルについての時系列的な炭素（気相と液相）および窒素（液相）の物質収支を正確に求めるとともに、その結果を用いてこの生物反応を定量的に説明するように努めた。

2) 硝化液循環プロセスに適用できる基本的な脱窒反応式として、電子供与体に炭素原子(C)と水素分子(H_2)を用い細胞合成を考慮した式(2)および硝酸イオン（酸素原子）を使用した内生呼吸の反応式(3)を提

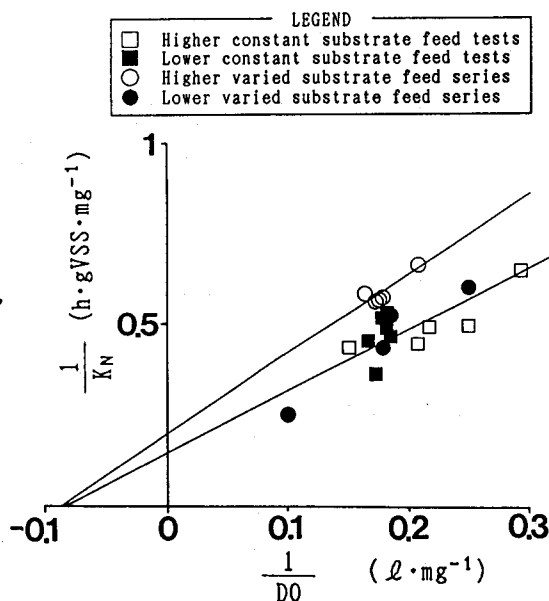


Fig. 11 Lineweaver-Burk Plot at DO vs. K_N

案した。この式(2)と式(3)とは同時に生じており、一定負荷の実験では式(2)と式(3)との発生の割合は、ともに 5.5 : 1であった。負荷変動を与えた実験では、シリーズによってその発生の割合が変動しており、低濃度基質供給シリーズでは 5.5 : 1、高濃度基質供給シリーズでは 2.9 : 1で大きな差が認められた。

3) 硝化液循環プロセスの基本的な硝化反応式として、細胞合成を考慮した式(6)を提案した。この式(6)と一般的な内生呼吸を表す式(5)とは同時に生じており、一定負荷の実験では式(6)と式(5)の発生の割合は、おおよそ12.5 : 1であった。負荷変動を与えた実験の低濃度基質供給シリーズでは15 : 1であったが、高濃度基質供給シリーズでは、無酸素工程で下水中の炭素源を使用した脱窒反応の生じる割合が低下することにより、残留するTOCの急激な酸化が起こったので、発生の割合は把握することができなかった。

4) 一定負荷実験および負荷変動を与えた実験で減少した炭素量の範囲は、除去TOC当り0.51~0.58であり、これらは、TOC換算の汚泥転換率0.51~0.53とほぼ一致した。

5) 流入TOCと脱窒速度係数 K_{DN} および硝化反応進行中のDOと硝化速度係数 K_N とのLineweaver-Burk プロットにより、負荷変動を与えた実験の高濃度基質供給シリーズに非拮抗的な障害が生じていたことを明確にすることができた。このような障害現象は、実際池での調査結果によっても既に報告されている。したがって、高濃度基質が一定に供給される条件(TOC容積負荷 $0.16\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)よりも高濃度基質と低濃度基質が24時間のうちで変化する負荷変動のある条件(平均TOC容積負荷 $0.12\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)の方がTOC容積負荷は低いが、処理条件としては厳しくなることを理由づけることができた。

本論文の一部は、第46回土木学会年次学術講演会において発表した。

参考文献

- 1) Process Design Manual for Nitrogen Control, U.S. Environmental Protection Agency, Technology Transfer, pp3.1-3.50, 1975
- 2) 田中 和博 : 循環式硝化脱窒プロセスの解析的研究, 東京大学学位論文, 1981
- 3) 出口 浩, 柏谷 衛 : 炭酸ガス発生量の連続測定からみた生物処理プロセスの評価, 第25回水質汚濁学会講演集, pp.410-411, 1991
- 4) 柏谷 衛, 出口 浩, 田中 育 : 炭素および窒素収支からみた硝化液循環プロセスの化学量論的考察, 第46回土木学会年次学術講演集, pp.366-367, 1991
- 5) 金子 好雄, 出口 浩, 柏谷 衛 : 流動媒体を用いた連続回分式反応槽による硝化・脱窒実験(1) - 窒素の形態変化と水質指標 -, 第18回水質汚濁学会講演集, pp.8-9, 1984
- 6) Jerzy J. Ganczarczyk : ACTIVATED SLUDGE PROCESS-THEORY AND PRACTICE-, MARCEL DEKKER INC., pp8, 1983
- 7) 中西 弘 : 活性汚泥微生物反応に関する予備的諸問題 - 活性汚泥法微生物反応に関する研究(その1) -, 下水道協会誌, Vol. 3, No. 30, pp.12-19, 1966
- 8) 中西 弘, 吉田 作治, 合田 健 : 溶解性有機物の除去および代謝に関する活性汚泥微生物反応の動力学 - 活性汚泥法微生物反応に関する研究(その2) -, 下水道協会誌, Vol. 3, No. 31, pp.42-51, 1966
- 9) 合葉 修一, 永井 史郎 : 生物化学工学 - 反応速度論 -, 科学技術社, pp.140, 1975
- 10) 建設省土木研究所下水道部下水道研究室 : 一段階硝化脱窒法による污水处理プラントの調査報告書, 建設省土木研究所資料1588号, pp74-81, 1980
- 11) 日本下水道事業団活性汚泥循環変法研究会 : 循環式窒素除去プロセスの運転管理に関する技術調査, 日本下水道事業団試験部報告56-016, pp80-87, 1982