



Title	低水温下における生物活性炭の硝化機能
Author(s)	海老江, 邦雄; 末広, 誠一; 東, 義洋 他
Description	第4回衛生工学シンポジウム (平成8年11月7日 (木) -8日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 評価 . 2-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 45-50
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7822
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-2-2_p45-50.pdf



2-2

低水温下における生物活性炭の硝化機能

海老江 邦雄(北見工業大学) 末広 誠一(水道機工)
東 義洋(北見工業大学) 萩下 隆(北見市企業局)

1. ま え が き

硝化によるアンモニア性窒素の処理は生物活性炭(BAC)の重要な機能の一つである。BACによるアンモニア性窒素の処理性能は温度依存性が強く、10℃付近からは水温の低下に伴って低下することが指摘されている¹⁾。また、水温5℃以下における生物反応に及ぼす温度の影響は5℃以上とは異なると言われている²⁾が、現状では詳細な報告はないようである。

北見市が水道水源として利用している常呂川の表流水は、冬期間、0~2℃前後の低水温が長期間継続し、フミン質による色度が高い。また、融雪期や降雨時には濁度、色度、有機物濃度およびアンモニア性窒素濃度が急激に上昇することが特徴である。著者らは、1992年9月以来、特に低水温下におけるBACによる処理性能の評価を目的に、北見市広郷浄水場に高度処理用実験プラント(以下、実験プラントと称す)を設置し、各種の実験を行ってきた。

今回は、実験プラントから採取したBACなどを用いて、低水温下におけるアンモニア酸化速度(以下、酸化速度と称す)の上昇、水温1~20℃における水温と酸化速度との関係、および活性炭筒の上層、中層、下層における酸化速度とアンモニア酸化細菌数との関係について検討している。また、採取したBACの20℃における酸化速度から温度係数を用いて実際の処理水温における酸化速度を算出し、実験プラントの活性炭処理筒にアンモニア性窒素を短時間注入して得られた酸化速度と比較するなど、低水温下におけるBACによるアンモニア性窒素の基礎的な除去性能について考察している。

2. 実験方法

2-1 実験プラント

本実験は、北見市広郷浄水場に設置した実験プラントの処理系列³⁾中、原水の凝集沈澱処理後、活性炭処理のみを行う系列を対象に行われた。表-1は活性炭処理筒の仕様と運転条件の概要を示している。活性炭処理筒はSV5h⁻¹で運転された。活性炭層の洗浄は広郷浄水場の浄水を用いて3~4日に一回、損失水頭を指標として行われた。また、表-2は浄水場流入原水(常呂川表流水)の水質を示している。処理対象となるアンモニア性窒素濃度については通常は殆ど測定限界以下であったが、融雪期や降雨時には0.6mg/l程度まで上昇することがあった。

表-1. 活性炭処理筒の仕様および運転条件

仕 様	運 転 条 件
塩化ビニル製、φ104×4,400mm ろ材:石炭系粒状活性炭 有効径:1.2mm、均等係数:1.3以下 活性炭の細孔面積:1200m ² /g-AC 活性炭の卓越細孔径:15-30Å 炭層高:1,500mm	流 向 :下向流 ろ過速度:180m/日 接触時間:12分

表-2. 北見市広郷浄水場流入原水の水質(1994年)

水 質 項 目	平均値	最大値	最小値
水温(℃)	8.5	26.0	0.6
pH	7.1	8.9	6.5
濁度(度)	12.9	900	1.0
色度(度)	20.6	270	6.3
アルカリ度(mg/L)	29.4	39.0	14.0
KMnO ₄ 消費量(mg/L)	9.2	53	3.0
アンモニア性窒素(mg/L)	< 0.04	0.60	< 0.04
紫外線吸光度(50mmセル)	0.304	0.652	0.185
トリハロメタン生成能(μg/L)	56	73	37

2-2 低水温下におけるBACによる酸化速度と水温の影響

(1) 酸化速度の測定法

図-1に酸化速度測定装置を示す。これを恒温槽内に設置し、一定水温下におけるBACによる酸化速度を測定した。同装置は活性炭カラム、循環液を貯留する三角フラスコおよび循環ポンプから成る。カラム内には、実験プラントの活性炭処理筒の表層から採取したBACを充填(容積30ml)し、予め曝気しておいたアンモニア性窒素を含む循環液を、流量23ml/分で循環させた。この実験においては、循環液の経時のアンモニア性窒素濃度を測定し、アンモニア性窒素濃度がほぼ直線的に減少する範囲内で酸化速度(mg-N/h・ℓ-BAC)を求めた。

(2) 低水温下における酸化速度の上昇

低水温下でBACによる酸化速度を上昇させるかどうかを調べるために、3組の測定装置を用いて酸化速度の動きを測定した。それぞれの装置のカラム(以下、カラムA、B、Cと称する)内には組成の異なる次の循環液を循環させた。すなわち、カラムAには十分な栄養塩類を含みアンモニア酸化に好適と考えられる表-3に示す無機塩溶液A、カラムBには実験プラントの凝集沈澱処理水1ℓあたりに(NH₄)₂SO₄ 5mgを添加したもの(NH₄-N濃度1mg/ℓ)、およびカラムCには凝集沈澱処理水1ℓあたりに(NH₄)₂SO₄ 5mg、K₂HPO₄ 5.6mg(PO₄-P濃度1mg/ℓ)、EDTA-Fe液(表-3、注1参照)1mlおよび微量元素液(表-3、注2参照)1mlを添加したものを使用した。実験開始後、循環液のアンモニア性窒素濃度が0.2~0.4mg/ℓにまで低下したところで、三角フラスコ内の循環液を新しいものと交換した。この操作を水温2.0℃付近で22日間継続して行い、酸化速度の動きを調べた。

(3) 酸化速度に及ぼす水温の影響

BACによる酸化速度と水温との関係を求めるにあたっては、採取したBACを酸化速度測定装置のカラムに充填したのち、始めに、水温1℃において表-3に示す無機塩溶液Bを数週間循環させた。その後、BACをカラムから取り出して、アンモニア性窒素を含まない無機塩溶液Bで洗浄を行い、1、5、10、15、20℃に設定した恒温槽内のカラムに再充填して酸化速度を測定した。この際、循環液として用いた無

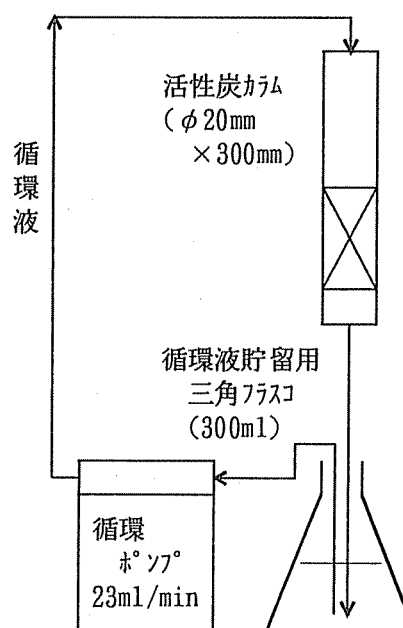


図-1. アンモニア酸化速度測定装置
(恒温槽内に設置)

表-3. カラム循環液の成分(蒸留水1ℓあたり)

成分	無機塩溶液A	無機塩溶液B
(NH ₄) ₂ SO ₄ (mg)	5	10
K ₂ HPO ₄ (mg)	306	139
KH ₂ PO ₄ (mg)	33	27
NaCl (mg)	12	-
MgSO ₄ ·7H ₂ O (mg)	80	160
CaCl ₂ ·2H ₂ O (mg)	13	20
NaHCO ₃ (mg)	100	168
EDTA-Fe液注1) (ml)	1.0	1.0
微量元素液注2) (ml)	1.0	1.0

注1) EDTA-Fe液とはFeSO₄ 0.246g, NaEDTA 0.331gを100mlの蒸留水に溶かしたものを。

注2) 微量元素液とは蒸留水1ℓ中に、NaMoO₄·2H₂O 0.1g、MnCl₂ 0.2g、CoCl₂·6H₂O 0.002g、CuSO₄·5H₂O 0.02g、ZnSO₄·7H₂O、0.1gを加えたもの。

機塩溶液Bはアンモニア性窒素を2mg/ℓ含んでいるため、アンモニア性窒素の酸化に伴って溶存酸素が不足しないように、フラスコ内を曝気した。また、水温が高いときに、充填したBAC層の上層と下層におけるアンモニア性窒素濃度の差が大きくなるように、水温によってBAC充填量を10~25ml(かさ体積1.0mlは乾燥重量0.4gに相当する)の範囲内で増減させた。

2-3 実験プラントの活性炭層内における酸化速度とアンモニア酸化細菌数の測定

活性炭処理筒の炭層表面から6cm(上層)、71cm(中層)、135cm(下層)の位置から一部の活性炭を採取し、20℃における酸化速度を測定した。また、同時に、海老江ほか⁴⁾に従ってアンモニア性窒素濃度を10mg/ℓとした諏訪ほかの培地⁵⁾を用いてアンモニア酸化細菌数を測定した。

実験プラントの活性炭層全体としての酸化速度については、凝集沈澱処理水にアンモニア性窒素濃度が0.6~1.0mg/ℓとなるように塩化アンモニウム溶液を5時間程度注入し、アンモニア性窒素濃度の減少量にSV(h⁻¹)を乗じ、BAC1ℓあたりの酸化速度として求めた。

3. 実験結果と考察

3-1. 低水温下における酸化速度の上昇

カラム内のBACによる循環液中のアンモニア性窒素の酸化過程の例を図-2に掲げる。いずれのカラムにおいても、アンモニア性窒素濃度は0.4mg/ℓ付近まではほぼ直線的に減少している。また、図-3はこうした直線の勾配から求めた酸化速度の経日変化である。なお、これらの実験における水温は1.6~2.2℃であった。各カラムとも実験開始時のアンモニア酸化速度は0.2mg-N/h・ℓ-BAC程度であったが、カラムAおよびCでは2℃付近の低水温下においても酸化速度は22日間でほぼ2倍に上昇している。これらに対し、カラムBでは約15日目までの酸化速度はカラムA、Cと有意な差はないが、その後、酸化速度はほぼ横這い状態で経過している。BAC処理においては凝集沈澱処理水にリンを添加することによって5~6℃でもアンモニア酸化細菌が増殖し、効率的にアンモニア性窒素を除去できることが報告されている^{1) 6)}。今回使用した凝集沈澱処理水にはリン酸態リンが検出されなかったことから、カラムBではリン不足のために途中から酸化速度の上昇が停滞したものと考えられる。

酸化速度が日数の経過とともに上昇したカラムAを用いてさらに運転を継続し酸化速度を測定してみた。その際、日数の経過に伴

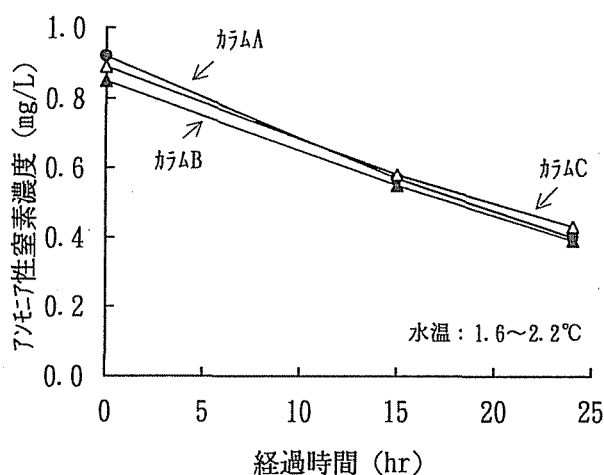


図-2. アンモニア性窒素濃度の経時変化

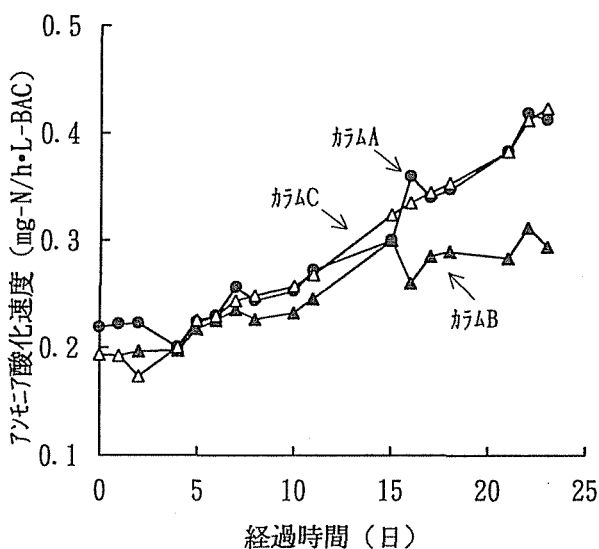


図-3. アンモニア酸化速度の経日変化

て活性炭粒子間隙にフロックが蓄積したため、カラム内の活性炭を緩やかに洗浄してフロックを除き、再びBAC本体の酸化速度を測定してみた。その結果、酸化速度は洗浄前とほぼ同じであった。このことは、アンモニア酸化細菌の殆どが活性炭に付着していることを示している。

図-4は、その後カラムAの酸化速度が $2\text{mg-N/h}\cdot\text{L-BAC}$ に達した時点で、水温 $1.6\sim 2.2^\circ\text{C}$ 、 $SV5.2\text{h}^{-1}$ の条件下でアンモニア性窒素の処理試験を行った結果である。流入水のアンモニア性窒素濃度が $1.13\text{mg}/\text{L}$ のとき処理水濃度は平均 $0.61\text{mg}/\text{L}$ (除去量 $0.52\text{mg}/\text{L}$ 、除去率46%)、流入水濃度が $0.57\text{mg}/\text{L}$ のとき処理水濃度は平均 $0.23\text{mg}/\text{L}$ (除去量 $0.34\text{mg}/\text{L}$ 、除去率60%)であった。したがって、BAC表面にアンモニア酸化細菌を増殖させることによって、 2°C 付近の低水温下においても相当高いレベルでアンモニア性窒素を除去できることが分かった。そこで、流入水濃度 $0.57\text{mg}/\text{L}$ の実験結果を基に、広郷浄水場において降雨時や融雪期に原水において $0.6\text{mg}/\text{L}$ 程度まで上昇するアンモニア性窒素を $SV5\text{h}^{-1}$ で処理する場合は考えると、必要なBACの酸化速度は $4\text{mg-N/h}\cdot\text{L-BAC}$ 程度になる。このことから、BACによる酸化速度をいかにしてこのレベルに上昇させておくかが今後の重要な課題と考えられる。

3-2. BACによる酸化速度に及ぼす水温の影響

酸化速度の温度依存性を検討するために、水温を変えて測定したBACによるアンモニアの酸化速度、および水温 1°C における酸化速度 r_1 に対する実験時の各水温 $T^\circ\text{C}$ における酸化速度 r_T の割合を表-4に示す。また、水温 1°C における酸化速度を基準としたPhelpsの式⁷⁾ $r_T = r_1(\theta)^{T-1}$ に基づき、 $\log(r_T/r_1)$ 値を水温差 $T-1(^\circ\text{C})$ に対してプロットした結果が図-5である。同図で見られるように、これらの関係はほぼ直線で表示されることから、水温 $1\sim 20^\circ\text{C}$ の範囲

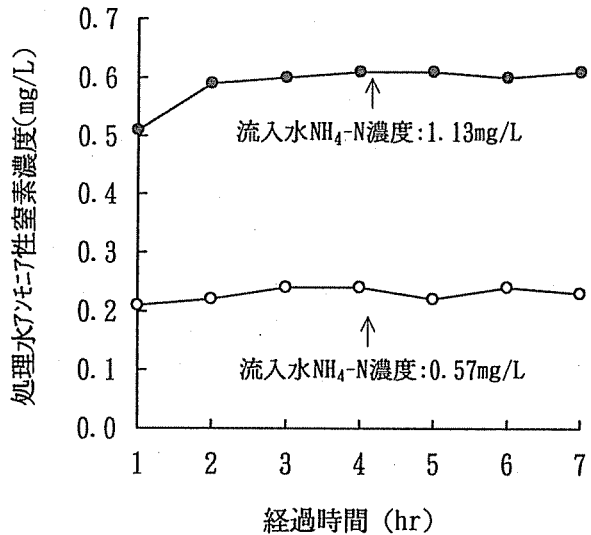


図-4 カラムAの酸化速度 $2\text{mg-N/h}\cdot\text{L-BAC}$ におけるアンモニア性窒素の処理結果

表-4. 各水温におけるBACによるアンモニア酸化速度

水温 (°C)	アンモニア酸化速度 (r_T) (mg-N/h·L-BAC)	r_T/r_1
1.0	0.33	1.00
5.7	0.70	2.12
1.0	0.28	1.00
10.0	0.89	3.18
1.0	0.30	1.00
14.7	1.71	5.70
20.0	2.63	8.77

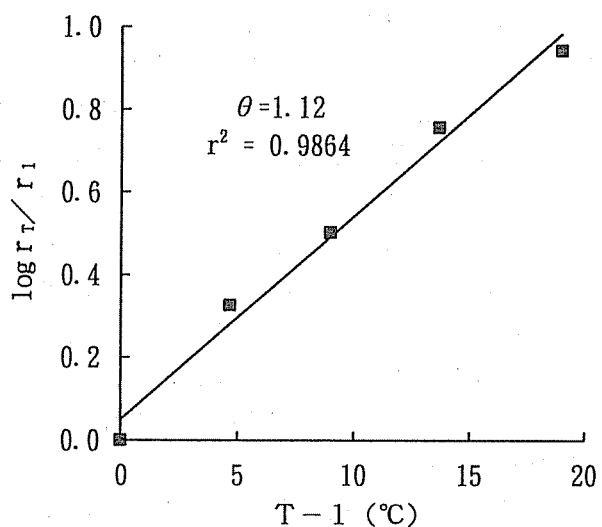


図-5. r_T/r_1 と水温差($T-1$)との関係

においてはPhelps式の適用が可能と判断した。同図の勾配から温度係数 θ を求めると、 $\theta = 1.12$ であった。したがって、 θ^{10} は3.1となるから、水温が10℃低下すると酸化速度は1/3になる。このことは、水温が10℃低下したときに処理効率を一定に維持するためには、3倍の接触時間が必要になることを意味している。

3-3. 実験プラントの活性炭層内における酸化速度とアンモニア酸化細菌数

図-6に、1995年7月に活性炭筒の上層、中層、下層から採取したB A Cの20℃における酸化速度測定時のアンモニア性窒素濃度の変化を示す。上層のアンモニア性窒素濃度の減少速度は大きいが下層ほど小さくなっていることが分かる。表-5には1995年7月と1996年2月に測定日された20℃における酸化速度とアンモニア酸化細菌数を示す。いずれの測定日においても酸化速度は下層ほど小さく、細菌数も下層ほど少なくなっている。しかしながら、平均の酸化速度と細菌数は測定日による差が殆どなく、水温が1~2℃になる低水温期においても20℃における酸化速度が低下していないことが分かった。また、表-6に示すように、20℃における平均の酸化速度から温度係数1.12を用いて算出した測定日の水温における酸化速度は、アンモニア性窒素を添加した凝集沈澱処理水を実験プラントの活性炭筒に通水して求めた酸化速度に近い値となった。このように、B A Cに付着するアンモニア酸化細菌数は低水温期においても減少していないことから、B A Cに付着するアンモニア酸化細菌数をいかに増加させるかが明らかになれば、低水温においても、より高濃度のアンモニア性窒素を除去することが可能になると考えられる。

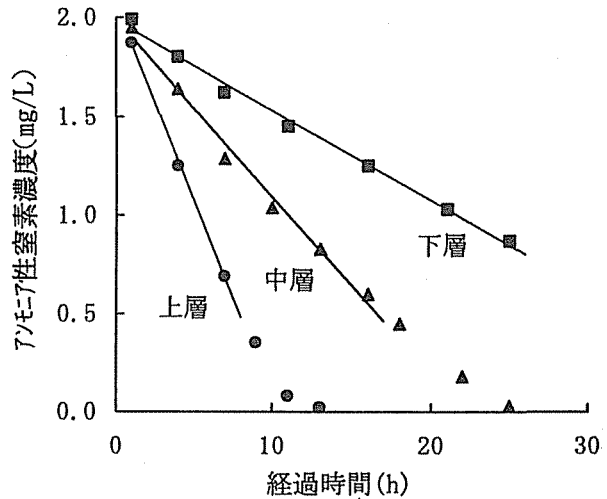


図-6. アンモニア性窒素濃度の変化(層別)

表-5. 活性炭層内のアンモニア酸化速度(20℃)及びアンモニア酸化細菌数

測定日 (水温)	活性炭層	アンモニア酸化速度 (mg-N/h・L-BAC)	アンモニア酸化細菌数 (MPN/ml-BAC)
1995年 7月23日 (12.2℃)	上層	3.9	4.9×10^5
	中層	1.8	1.1×10^5
	下層	0.9	0.8×10^5
	平均	2.2	2.3×10^5
1996年 2月15日 (2.0℃)	上層	3.7	4.9×10^5
	中層	1.6	1.3×10^5
	下層	0.8	0.3×10^5
	平均	2.0	2.2×10^5

表-6. アンモニア性窒素の添加実験における活性炭層のアンモニア酸化速度および20℃における硝化速度からの計算値

	95.7/19	96.2/14
流入水アンモニア性窒素濃度(mg/L)	0.67	1.06
流出水アンモニア性窒素濃度(mg/L)	0.49	0.99
アンモニア性窒素除去量(mg/L)	0.18	0.07
活性炭層硝化速度(mg-N/h・L-BAC)	0.90	0.35
20℃の硝化速度からの計算値(〃)	0.91	0.26
水温(℃)	12.2	2.0

4. ま と め

低水温下における生物活性炭のアンモニア酸化機能の解明に関する本研究において、次のような諸知見が得られた。

- (1) B A Cによるアンモニア酸化速度は、水温 2℃付近においても上昇させることを明らかにした。したがって、酸化速度の上昇を図れば、こうした低水温下でも B A Cによって実用的レベルでのアンモニア性窒素の除去が可能となる。
- (2) B A Cによるアンモニア酸化速度は水温に大きく影響され、酸化速度と水温の関係は Phelpsの式に適合することが恒温槽内のカラム実験で確認された。この実験における温度係数は1.12であった。
- (3) 活性炭層の酸化速度は上層から下層に向かうほど低くなっており、アンモニア酸化細菌数も下層ほど少なくなっていた。平均の細菌数は低水温期においても低下せず、低水温下において細菌をいかに増加させておくかが今後における重要な課題である。

【参考文献】

- 1) 川西ほか：第42回全国水道研究発表会講演集，pp.163～165，1991.
- 2) 洞沢勇：水処理技術，Vol.16，No.10，pp.7～13，1975.
- 3) 海老江ほか：第44回全国水道研究発表会，pp.189～191，1993.
- 4) 海老江ほか：第2回北海道大学衛生工学シンポジウム論文集，pp.270～274，1994.
- 5) 諏訪ほか：水質汚濁研究，Vol.14，No.4，pp.261～265，1991.
- 6) 吉崎ほか：第43回全国水道研究発表会，pp.235～237，1992.
- 7) Streeter and Phelps：P. Health Bull.，No.146，1925.