

同時硝化 - 脱窒プロセスに適した包括固定化担体の開発に関する基礎的研究

○ 日本大学大学院 学生会員 吉田征史
 日本大学理工学部 正 会 員 齋藤利晃
 日本大学理工学部 正 会 員 田中和博

<1.はじめに>

同時硝化 - 脱窒とは、従来の二槽式と異なり図-1 に示すように担体の表層で硝化、内層で脱窒を行うことにより単一槽で窒素除去を行うものであり、省エネルギー、省スペース化が可能になると考えられる。これまでにポリエチレングリコール（以下 PEG）担体を用いて研究が行なわれている¹⁾が、必ずしも十分な窒素除去率は得られなかった。その原因として、使用した担体の物質透過性が低かったことが挙げられる。そこで本研究では、担体作成に用いる薬品に従来の PEG に加え金属イオンと結合することにより固定化される天然高分子材料であるアルギン酸ソーダを混入し、物質透過性の改善を試みた。またアルギン酸は生分解性があるため、担体内部無酸素層での脱窒反応における有機物源となることが期待される。

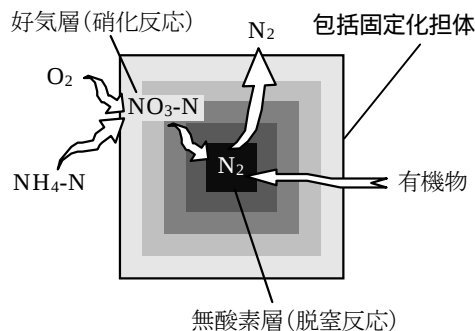


図-1：同時硝化 - 脱窒の概念図

<2.実験方法>

実験は、作成した担体の（１）物質透過性を評価する指標として、分配係数と空隙率（２）固定化反応により細菌に及ぼす阻害の程度を評価する指標として、活性残存率について検討した。

2-1.分配係数、空隙率

同一組成のPEG溶液に、濃度3,4,5,6%のアルギン酸ソーダを重量比1：1で混合した後、架橋剤であるCuCl₂溶液に滴下することにより4種の球状担体を作成する。（ここでは担体の物理化学的な性質を見るため、活性汚泥は含まない。）NH₄Cl(30mg-N/l)を5 ml入れたガラスバイアルに担体をそれぞれ添加率50%(体積比)で添加する。48時間後を平衡後とし、空隙率を求めるために湿潤・乾燥重量を計量する。また、分配係数を求めるために平衡後のバイアル内溶液を採取し、NH₄-N濃度を測定する。

2-2.活性残存率

一般に包括固定化PEG担体の架橋剤となるアクリルアミドの阻害が問題になるが、今回はアルギン酸ソーダの固定化に用いる架橋剤CaCl₂、CuCl₂（文献より、結合力の強さはCu>Caである²⁾。）の阻害の程度を調べるため、PEG溶液は含まない。濃縮汚泥(MLSS 20g/l)と4%アルギン酸を重量比1：1で混合し、架橋剤にはCaCl₂、CuCl₂、2つを混合したものの3種を用いる。また、CaCO₃を0.5%で添加することにより、Caが担体の架橋構造を補強、CO₃が硝化反応によるpH低下の抑制、溶存CO₂が硝化細菌の細胞合成に役立つと考えられる³⁾。通常、活性残存率は呼吸速度を用いるが本研究では検体が硝化細菌であるため硝化速度を用いる。作成直後の3種の担体をそれぞれ、有効容積500 mlの反応槽に15%で添加し、DO 7.0 mg/l以上で硝化回分実験を行い、各態窒素濃度の経時変化を測定した。

<3.実験結果及び考察>

3-1.分配係数と空隙率に及ぼすアルギン酸含有濃度の影響

初期濃度(30mg-N/l)と平衡後濃度から式⁴⁾を用いて算出した分配係数(Kp)と、担体の湿潤・乾燥重量より算出した空隙率に及ぼすアルギン酸含有濃度の影響を図-2 に示す。空隙率はアルギン酸含有濃度にほぼ比例して低下し、逆に分配係数は、ほぼ比例して増加している。このことから担体内にアンモニアが吸着されたものと考えられる。そこで式を用いてアンモニア吸着量(Mp)を算出した結果、アルギン酸を1%増加させると、吸着量が3.44 mg-NH₃/l-pellet増加することが分かった。

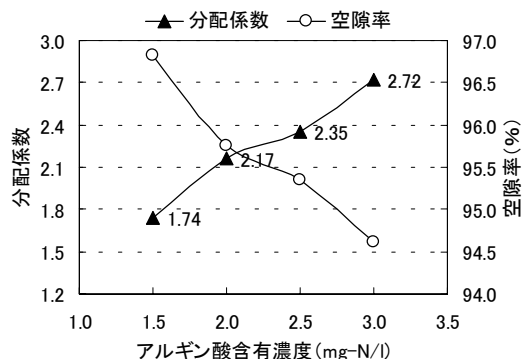


図-2：アルギン酸濃度別の分配係数と空隙率

キーワード：包括固定化担体、窒素除去、同時硝化—脱窒、アルギン酸、物質透過性

連絡先：〒101-8101 千代田区神田駿河台 1-8 TEL 03-3259-0875 FAX 03-3259-0875

これら吸着の現象も含めた今回の実験において分配係数は 1.74～2.72 の値を示した。PEG 担体の平均的な分配係数は 1.55～2.00 である⁴⁾ことから、アルギン酸を含有することにより NH₄-N の透過性が改善される傾向がある。

$$K_p = \frac{V_0}{V_p} \times \frac{C_0 - C_f}{C_f} \quad \dots \quad M_p = \frac{(C_0 \times V_0) - (C_f \times V_0 + C_f \times V_p \times \varepsilon)}{V_p} \quad (\text{mg/l-pellet}) \quad \dots$$

〔 V₀ : 溶液量(l), V_p : 担体量(l), C₀ : 初期基質濃度(mg/l), C_f : 平衡後濃度(mg/l), ε : 空隙率 〕

3-2. 架橋剤の相違による活性残存率

異なる 3 種の架橋剤を用いて作成した担体（作成直後）の硝化回分実験により得られた各態窒素濃度の経時変化を図-3 に示す。Cu を含む 2 つの系は、350 分間で NH₄-N が減少しているが、NO₃-N は共に検出されなかった。これは、NH₄-N の減少が錯イオンによる影響がほとんどであり、硝化反応は起きていなかったと考えられる。Ca 系では、NH₄-N の減少に伴い NO₃-N が増加し、24 時間後には完全硝化されており、これに比して NO₃-N が検出された。活性残存率を求めるため、包括固定した活性汚泥と同じ汚泥を用いて硝化回分実験を行なった結果得られた硝化速度が 2.33 mg-N/(g-SS・h)であり、今回の Ca 系担体の硝化速度は 1.50 mg-N/(g-SS・h)であった。これらの値を用いて、固定化担体(作成直後)の硝化速度を、活性汚泥のみの硝化速度で除することにより活性残存率を求めると 64.4 %が得られ、これは PEG 担体の活性残存率 5～15%（指標は呼吸速度）⁴⁾と比べて高く、CaCl₂ は硝化細菌に対して阻害の少ない架橋剤と考えられる。しかし Ca 系担体は 3 日後にはアルギン酸が従属細菌に分解され、崩壊してしまった。これに対し Cu 系担体は崩壊しなかったのだが、後日良好な活性汚泥中に添加すると、やはり 3 日程で分解され崩壊した。このことから、Cu の阻害が硝化細菌のみならず従属細菌にまで及んでいたと考えられる。

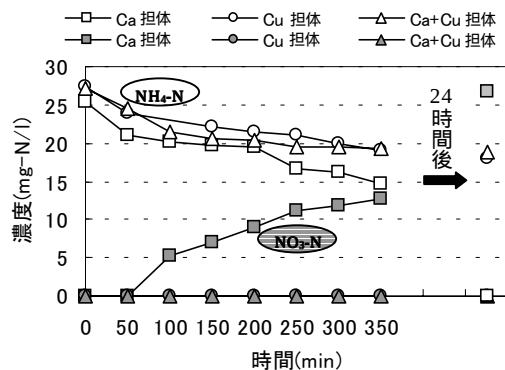


図-3：架橋剤別の各態窒素濃度の経時変化

3-3. PEG - アルギン酸複合担体の性質

これまでの結果をもとに PEG-アルギン酸複合担体を作成した結果、アルギン酸含有濃度が 0.5%以上では、アルギン酸分解に伴う担体崩壊が起きてしまう。しかし、0.5%未満ではアルギン酸を架橋剤溶液に滴下することによる固定化は強度の面で不十分である。以上の課題と架橋剤(アクリルアミド)の阻害を考慮し、MLSS 70g/l の濃縮汚泥を PEG とアクリルアミドによる重合法により立方体成型した、PEG 担体と PEG-アルギン酸複合担体を作成し、同様の実験を行った。分配係数は図-4 に示すように NH₄-N、NO₃-N 共にアルギン酸含有濃度に比例して増加する傾向が見られた。活性残存率は、PEG 担体が 16%であり、PEG-アルギン酸複合担体は 16～17%であった。

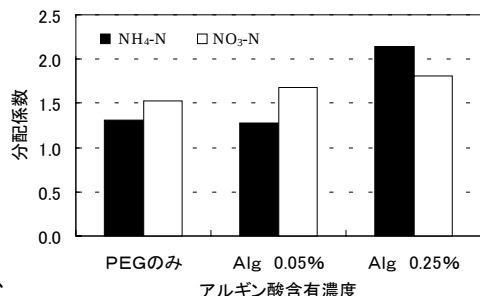


図-4：各態窒素別の分配係数

<4.まとめ>

PEG 担体にアルギン酸を混合すると、空隙率は低下するが窒素成分の吸着量が増加し、結果的に分配係数が増加する（物質透過性が改善される）傾向が見られた。しかし、固定化反応による担体の初期活性に及ぼす阻害の緩和には相関が見られなかった。アルギン酸の固定化に用いる架橋剤としては、Cu では硝化細菌、従属細菌共に大きな阻害を受けてしまうため、Ca が適していた。アルギン酸は活性汚泥と共に包括固定化すると 3 日程で分解され担体が崩壊してしまうため、実験当初に期待した担体内部無酸素層での脱窒反応における有機物源にはなり得なかったが、含有濃度が 0.5%未満であれば比較的軽い劣化で済み、担体表面積の拡大に繋がると考えられる。

参考文献)

- 1) T.Kikuchi 『STUDY ON SIMULTANEOUS NITRIFICATION AND DENITRIFICATION USING IMMOBILIZED PELLETS』 ASIAN WATERQUAL '99 P.505～510 1999 年
- 2) B.Thu, O.smidsrod, G.Skjak-Bra k 『IMMOBILIZED CELLS : Basics and Applications』
- 3) Z.Lewandowski, R.Bakke and W.G.Characklis 『NITRIFICATION AND AUTOTROPHIC DENITRIFICATION IN CALCIUM ALGinate BEADS』 Wat. Sci. Tech. Vol 19, pp.175-182, 1987
- 4) 下水道事業団、日立プラント建設 『包括固定化担体を用いた硝化促進型循環変法「ベガサス」の評価に関する報告書』平成 5 年 3 月