

B-5 浸漬型膜分離活性汚泥法における 亜硝酸イオン経由の硝化脱窒

○新田 見 匡^{1*}・大竹 弘晃²・細貝 雄也²・中村 一穂¹・松本 幹治¹

¹横浜国立大学工学研究院機能の創生部門（〒240-8501横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5）

²横浜国立大学工学府機能発現工学専攻（〒240-8501横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5）

* E-mail: nittami@ynu.ac.jp

1. はじめに

膜分離活性汚泥法(Membrane bioreactor: MBR)とは、標準活性汚泥法において重力沈降により行われる固液分離操作を膜分離により行う方法である¹⁾。MBRは標準活性汚泥法に比べ、処理水中に浮遊固形物(SS)や大腸菌群がほとんど検出されず、敷地面積を小さくできる等の利点がある。そのため分離膜を処理槽に浸漬させた浸漬型膜分離活性汚泥法(Submerged MBR: SMBR)を中心に、産業排水、し尿、都市下水と幅広い排水処理に適用されている。またMBRは、標準活性汚泥法に無酸素槽を設置した硝化・脱窒法など、活性汚泥法の変法と組み合わせて適用されることも多い。しかしMBRの問題点の一つに、運転に必要な曝気量の多いことが挙げられる。理由は生物反応に必要な空気量に加え、膜の洗浄に必要な空気量加わるためである¹⁾。そこで本研究では、硝化・脱窒法と組み合わせたSMBRにおいて、曝気量を削減する運転方法について検討した。具体的にはSMBRにおける硝化・脱窒反応を亜硝酸イオン(NO_2^-)経由とすることを検討した。

硝化・脱窒は通常 NO_3^- 経由の反応($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$)である。しかし硝化を NO_2^- でとめて(nitritation)反応を NO_2^- 経由($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$)に変えることができると、反応に必要な酸素量は理論上25%削減される²⁾。これまでnitritationの操作因子については多数の報告がなされている。そして温度、SRT、溶存酸素(DO)、pH、アンモニア濃度などが重要な因子であることが知られている^{3,4)}。しかしながらnitritationを適用することで実際に曝気量が削減されるか確認した報告は皆無である。また硝化・脱窒法のSMBRにおいては、nitritationの適用を検討した例がない。そこで本研究では硝化・脱窒法のSMBRを運転し、DO濃度とアンモニア濃度の制御によりnitritationが可能か検討をした。そして

nitritationが成功した場合には、削減された曝気量を実測することを目的とした。

2 実験方法

(1) SMBR

a) 実験装置

実験に用いた装置を図1に示す。反応槽は有効容積10 lの脱窒槽と有効容積20 lの硝化槽の2槽であり、25℃の恒温水槽内に設置した。硝化槽には固液分離用の中空糸膜を浸漬させた。中空糸膜(三菱レイヨン製)は公称孔径0.4 μm 、膜面積0.2 m^2 のポリエチレン(polyethylene: PE)膜であった。膜ろ過は透過流束を0.25 m^3/d に設定し、間欠運転(12分吸引-3分停止)により行った。硝化槽にはまたpH電極FX-300H(東興化学研究所)および溶存酸素計DO-24P(東亜DKK)を設置し、pHは 8.0 ± 0.1 、DOは0.35-2.0 mg/l の範囲で制御を行った。また硝化槽内には2つの拡散器を設置した。一方は膜洗浄用として一定流量

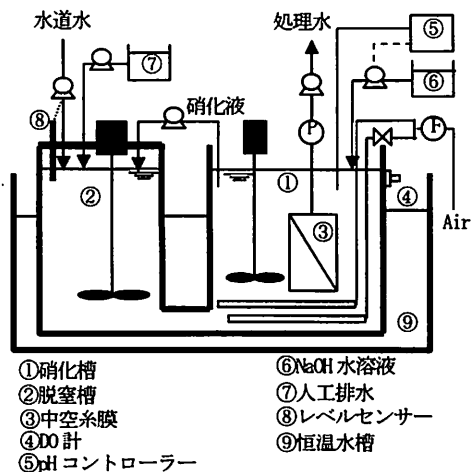


図1 実験装置図

で曝気を行い、他方はDO計と連動させ、DOが上記の設定値より低下した際に曝気を行うものであった。両拡散器による曝気量は、エアーコンプレッサと拡散器の間に設置したマスフローメータCMS0020/0050（山武）により測定した。処理槽に植種した汚泥は横浜市内の水再生センターの高度処理（ A_2O ）系列より採取した。なお処理期間を通し、余剰汚泥の引き抜きは行わなかった。

b) 流入水

人工排水、水道水、硝化槽の活性汚泥（硝化液）を脱窒槽に流入した。人工排水1 lの組成は以下の通りであった。CH₃COONa, 3662 mg; Bacto Pepton, 9526 mg; Bacto Yeast Extract, 1562 mg; CaCl₂·2H₂O, 3170 mg; nutrient solution, 4.7 ml; NH₄Cl, 3906 mg; KH₂PO₄, 858 mg; Na₂HPO₄·12H₂O, 2032 mg; MgSO₄·7H₂O, 7032 mg; MgCl₂·6H₂O, 12500 mg。人工排水は1分間隔で断続的に添加した。ただし以下に記す所定の濃度となるよう、流量は適宜変更した。水道水は脱窒槽に設置したレベルセンサーで流入を制御し、硝化液量は処理水量の3倍に設定した。

c) 運転方法

運転は169日間行った。添加する人工排水のNH₄⁺濃度（mgN l⁻¹）と硝化槽内のDO（mg l⁻¹）は下記のとおり変更した。Run0（day 0-63）: NH₄⁺ 0-255, DO 0.35-0.65; Run1（day 64-94）: NH₄⁺ 110, DO 2.0; Run2（day 95-122）: NH₄⁺ 110, DO 0.6; Run3（day 123-169）: NH₄⁺ 168, DO 0.6。

d) 化学分析

硝化槽より採取した活性汚泥サンプルをガラス繊維フィルターGB-140（ADVANTEC）でろ過した後、NO₃⁻濃度、NO₂⁻濃度およびNH₄⁺濃度を測定した。NO₃⁻濃度、NO₂⁻濃度の測定にはイオンクロマトグラフLC-10A（島津製作所）を使用し、イオン交換カラムにはShim-pack ICA-3（島津製作所）を用いた。NH₄⁺濃度の測定はインドフェノール法により行った。また硝化槽の活性汚泥のMLSSを下水試験方法⁹⁾に従って測定した。

(2) OURの測定

反応槽内の汚泥のアンモニア酸化活性および亜硝酸イオン酸化活性を調べるため、硝化槽より汚泥を採取して濃度を4000 mg l⁻¹に調整し、Oxygen uptake rate（OUR）を測定した。測定には汚泥の培養とDOの測定とを別の槽で行う2槽式タイプの回分試験装置TSchecker（小川環境研究所）を使用した。測定方法は装置の説明書に従った。なおOUR測定時の基質として、NH₄Cl（20mgN）またはNaNO₂（20mgN）を添加した。

3. 結果及び考察

(1) SMBRにおけるnitrificationの検討

図2に添加NH₄⁺濃度（NH₄⁺in）と硝化槽のDO制御値

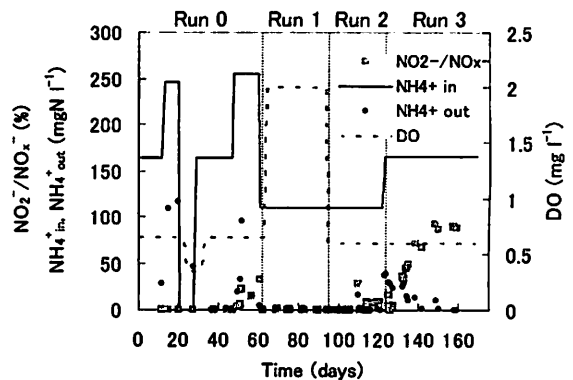


図2 硝化槽の水質

（DO）および硝化槽のNH₄⁺濃度（NH₄⁺in），硝化槽のNO₃⁻濃度とNO₂⁻濃度の合計に対するNO₂⁻濃度の割合（NO₂⁻/NOx⁻）を示した。Run 0ではnitrificationを促進する目的でDOを0.65mg l⁻¹（一時0.35mg l⁻¹）と低濃度に固定し、添加NH₄⁺濃度を0 mg l⁻¹から255 mg l⁻¹まで変化させた。しかしこの期間、硝化槽からNO₂⁻はあまり検出されず、また高濃度のNH₄⁺が検出される日が何日もあった。そこでまずはNH₄⁺の酸化反応を安定させるため、Run 1ではDOを2.0 mg l⁻¹に固定した。その結果硝化槽のNH₄⁺濃度は安定してほぼ0 mgN l⁻¹となった。続くRun 2では再びDOを下げ0.6 mg l⁻¹に固定した。Run 2の後半（day 110以降）では、硝化槽にNO₂⁻濃度が検出されるようになったものの、NO₂⁻/NOx⁻としては概ね10%未満であった。そこでnitrificationをさらに促進するため、Run 3では添加NH₄⁺濃度を110 mgN l⁻¹から168 mgN l⁻¹まで増加させた。その結果27日後のday 149において、NO₂⁻/NOx⁻は90%に達した。

(2) 活性汚泥の硝化活性

図3にはRun 1以降に回分試験装置で測定した汚泥のOURの結果を示した。Run 1ではNaNO₂を添加した際のOUR（亜硝酸イオン酸化活性）が2 mg h⁻¹ g-MLSS⁻¹程度とほぼ一定であったのに対し、NH₄Clを添加した際のOUR（アンモニア酸化活性）は、3 mg h⁻¹ g-MLSS⁻¹から10 mg h⁻¹ g-MLSS⁻¹程度まで3倍以上増大した。そしてこのアンモニア酸化活性の増大に伴い、硝化槽のNH₄⁺濃度は低濃度で安定した（図2）。よってRun 0でNH₄⁺の除去が不安定であったのは、汚泥のアンモニア酸化活性が低かったためではないかと推測する。DOの制御値を0.6 mg l⁻¹に下げたRun 2では、アンモニア酸化活性が徐々に減少した。しかし10 mg h⁻¹ g-MLSS⁻¹以上の値は示しており、他の期間に比べると高い値を維持していた。また亜硝酸イオン酸化活性も他の期間より高い値（3.5 mg h⁻¹ g-MLSS⁻¹程度）を維持していた。Run 2で硝化槽におけるNH₄⁺やNO₂⁻の高濃度の蓄積がなかった（図2）のは、この高いアンモニア酸化活性、亜硝酸イオン酸化活性が保たれて

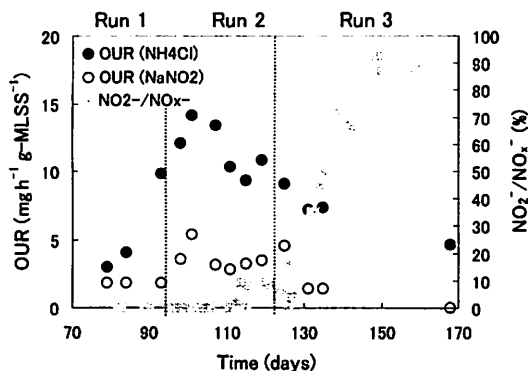


図3 アンモニアおよび亜硝酸イオンの酸化活性

いたためではないだろうか。最後に添加する NH_4^+ 濃度を 168 mg l^{-1} に増加したRun 3では、アンモニア酸化活性、亜硝酸イオン酸化活性ともに減少した。特に亜硝酸イオン酸化活性は減少の比率が大きかった。その結果nitrificationが促進され、亜硝酸イオン酸化活性がほぼ $0 \text{ mg h}^{-1} \text{ g-MLSS}^{-1}$ となった運転最後には、 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ が90%以上に達したものと考える。

(3) nitrificationによる曝気量の削減効果

図4にはRun 2とRun 3において要した曝気量を示した。ただしRun 2とRun 3では処理した NH_4^+ 量が異なるため、処理した NH_4^+ 量で曝気量を除した値 (Air/NH_4^+) を指標として用いた。ここで用いた曝気量は、マスフローメータにより測定した1日分の曝気流量である。また処理した NH_4^+ 量とは、添加 NH_4^+ 濃度と硝化槽の NH_4^+ 濃度の差を、1日の処理水量で乗じた値である。Run 2とRun 3の値を比較すると、全体的にRun 2はRun 3より値が高かったことが分かる。またRun 2で $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ が0%であった期間 (day 96-105) の平均値 (4.14 l mgN^{-1}) とRun 3で $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ が90%程度であった期間 (day 149-169) の平均値 (2.98 l mgN^{-1}) とを比較すると、単位 NH_4^+ 量を処理するにあたり、day 149-169では約28%の曝気量が削減された結果となった。以上の結果は、nitrificationが実際に曝気量を削減する操作であることを示すものであった。

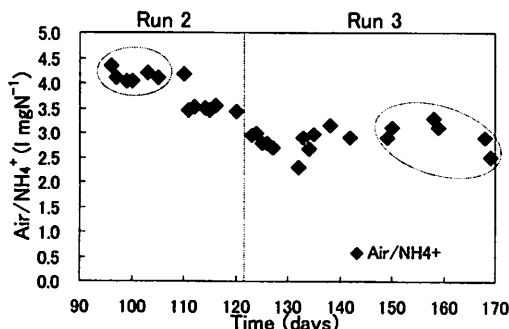


図4 処理アンモニア量あたりの曝気量

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) SMBRにおいても、流入水中の NH_4^+ 濃度の調整により、nitrificationを行うことが可能であった。
- 2) 流入水中の NH_4^+ 濃度を増大することにより、反応槽内の活性汚泥の亜硝酸イオン酸化活性は低下した。そして亜硝酸イオン酸化活性の低下に伴い、反応槽内でnitrificationが進行した。
- 3) 本実験装置においては、nitrificationを実行することで単位 NH_4^+ 量の処理に必要な曝気量が約28%削減された。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（B）、課題番号18310054）の助成を受けて遂行したものである。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 山本和夫：メンブレンバイオリアクターの現状と展望，用水と廃水，Vol.47, No.4, pp.307-311, 2005.
- 2) Canziani *et al.*, Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate, *J. Membr. Sci.*, Vol. 286, pp 202-212, 2006.
- 3) Yang *et al.*, Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp 8159-8164, 2007.
- 4) Sinha and Annachatre, Partial nitrification-operational parameters and microorganisms involved, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, Vol. 6, pp 285-313, 2007.
- 5) Blackburne *et al.*, Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater, *Water Res.*, Vol. 42, pp 2166-2176, 2008.
- 6) 日本下水道協会：下水試験方法[上巻]，pp 269-271, 1997.