

43. 中空糸型バイオリアクターによる排水中の窒素除去システムの開発 Nitrogen removal by a hollow fiber biofilm reactor

畑中 千秋*・永富 孝則**・熊田 清*

Chiaki HATANAKA*, Takanori NAGATOMI**, Kiyosi KUMADA*

ABSTRACT: Nitrogen discharges in progressively increasing quantities promote eutrophication in the closing area of the sea. In the last few years the great efforts have been made to increase in efficiency biological treatment process. Nitrogen reduction can be accomplished by biological nitrification and denitrification. But the biological nitrification is a problematic process, because the growth rate of nitrifying bacteria is very low. Consequently, economical treatment techniques are needed to meet demands for ammonia nitrogen control.

In this paper, we used the polysulphone hollow fiber (pore size of 0.1 μ m) as the support materials. The nitrification bacteria were immobilized on the surface of the hollow fiber through the medium of polyvinyl alcohol. These fibers of 300 pieces were modulated and used for nitrifying bioreactor. The synthetic wastewater was introduced through the outer surface and the oxygen needed for nitrification was delivered to the hollow fiber's inner side. The nitrification rate and efficiency of this reactor were evaluated for one year. The denitrification bacteria were also immobilized on the surface of the hollow fiber. The reduction of the nitrate in the synthetic wastewater to nitrogen was investigated by the denitrification reactor. We showed that the hollow fiber biofilm reactor was effective in denitrification of nitrate.

KEYWORDS: hollow fiber bioreactor, nitrification, denitrification, eutrophication, Immobilization

1 はじめに

富栄養化の原因物質である排水中の窒素分を硝化菌と脱窒菌の共同作用で高効率に除去するバイオリアクターの開発を本研究の目的とした。

本研究では元来、物質の分離膜として用いられてきたポリサルフォン中空糸を菌体固定の担体として用いた。この表面を親水性高分子によって改質し、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の高分子を媒介として硝化菌および脱窒菌を薄膜状に固定化したバイオリアクターを検討した。菌体を固定化した中空糸の表面に窒素を含む排水を流し、中空糸内部には硝化にあたっては空気を、脱窒にあたっては窒素を一定圧力で流して表面の菌体に拡散によってこれらのガスを供給し、中空糸表面で自己増殖可能な菌体固定化中空糸を作成、これをモジュール化して硝化と脱窒を連続で行なうことのできるバイオリアクターの開発を試みた。まず、硝化菌および脱窒菌の中空糸表面への固定化、中空糸エレメントのモジュール化、バイオリアクターの製作等を中心に検討を行った。つづいて、アンモニアあるいは硝酸を含む人工排水を通液処理し、バイオリアクターの性能評価およびその最適化を行い、窒素の高度処理の可能性を示した。

*北九州工業高等専門学校 物質化学工学科 Department of Material & Chemical Engineering, Kitakyushu National College of Technology, 5-20-1, Shii, Kokuraminami-ku, Kitakyushu -si, 802-0985, Japan

**北九州市建設局下水道河川部水環境課 Construction Bureau, Sewage and Rivers Department, Water Environmental Section, City of Kitakyushu, 1-1, Jonai, Kokurakita-ku, Kitakyushu-si, 803-8501, Japan

2 中空糸型バイオリアクターの製作

排水処理では長期に亘る安定運転が要求される。そこで、菌体固定化担体の材質として物理的、化学的強度の大きいポリスルホン中空糸(1mmφ)を用いた菌体を効率よく固定化するには中空糸表面が親水性でなければならないが、種々の材質を検討した結果、ポリビニルアルコール(以下PVAと略記)でコーティングしたPVA親水化ポリスルホン中空糸(以下PVA-PSA中空糸と略記)が最も優れていることが明らかとなった。

PVA親水化ポリスルホン中空糸(以下PVA-PSA中空糸と略記、1mmφ×930mmL)300本を、図-1に示す方法でモジュール化した。硝化菌は、北九州市下水処理場の曝気槽における濃縮スラッジを分取し、20℃、5000rpmで15分間、遠心沈降で得られた湿潤菌体を水で洗浄し、再度、遠心分離したものを硝化菌として使用した。この場合、中空糸表面に物理的に強固に固定化するため、-30℃におけるPVAの凍結変性によるゲル化現象を応用し、中空糸表面に形成させたゲルの薄膜中に包括固定化した。中空糸表面に固定化した硝化菌に、中空糸内部と外部より空気を拡散

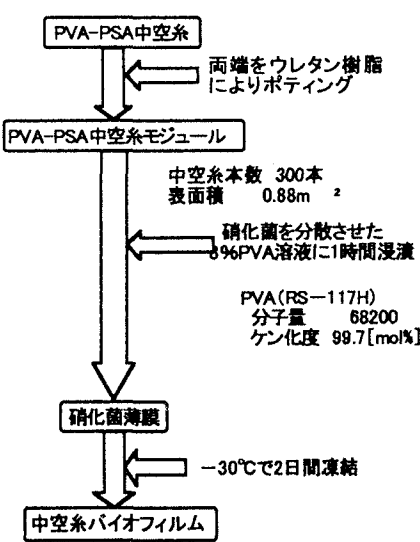


図-1 バクテリア固定化方法

によって供給し、中空糸表面には人工排水を通過させ、アンモニアの連続酸化を行なった。その概念図を図.2に示した。硝化菌を固定化した中空糸モジュールをガラス製のジャケット付き反応管に装着したものを硝化リアクターとし、図.3に示すフローにより人工排水中のアンモニアの連続酸化を行い、窒素負荷量、BOD 負荷量、pH 等のプロセス条件を変化させて硝化速度および硝化率に及ぼす影響を検討した。

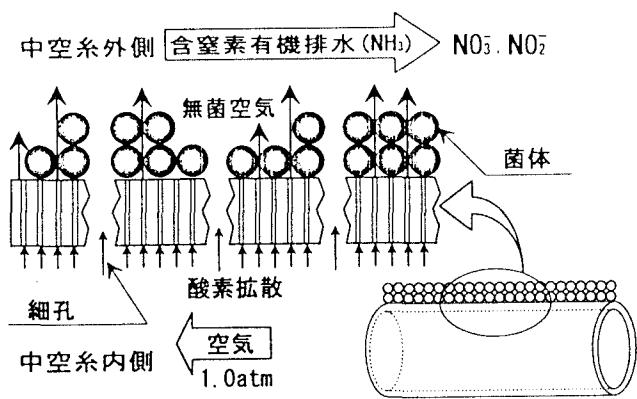


図-2 中空糸型バイオリアクターの概念図

反応管の温度は 20℃にコントロールした。中空糸内部には空気を流し、圧力を 1atm にコントロールした。さらに、外部にも空気を 0~500 ml/h 程度流し、固定化菌体の内部、外部両側より菌体への酸素供給を行った。人工排水の組成はアンモニア源としてリン酸水素二アンモニウムあるいは硫酸アンモニウムの二種類を検討した。また、BOD の影響を見るためグルコース、肉エキス、バクトペプトンを含む有機原料の供給も行った。尚、

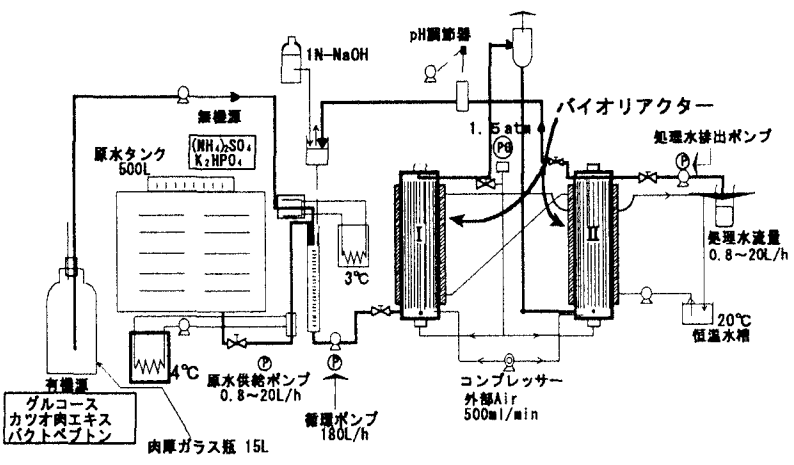


図-3 中空型バイオリアクターによるアンモニアの連続酸化フロー

窒素負荷量はリアクター(有効容積:1.5L×2本)に供給した窒素量 [mg-N/h] とし、硝化速度は運転条件の最

適化を検討する場合には $[mg-N/m^2 \cdot h]$ で表し、他の文献値と比較する場合はリアクター容積を考慮した $[mg-N/l \cdot h]$ で表した。

硝化反応ではアンモニアの酸化に加え菌体の生命維持に多量の酸素が要求される。表. 1 には親水化ポリスルホン中空糸について総括酸素移動容量係数 (K_La) を測定した結果を示した。実験に供した中空糸表面積は $53 \sim 63 \text{ m}^2/\text{m}^3$ -リアクターであったが、実機リアクターでは $600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ -リアクターが可能であることから実機の表面積に補正した K_La の値を示した。活性汚泥法では多孔管、ジェット、タービン等を用いたエアバブリング法が一般的に行われているが、いずれの方法においても $10 \text{ h}^{-1} \sim 50 \text{ h}^{-1}$ 近辺の値が報告されており、これらと比較して水中への酸素移動効率はかなり高いことが分かった。従って、中空糸内外より空気を供給することによってこれまで固定化菌体ゲルで問題とされてきたゲル内部の酸素不足による菌体の死滅およびアンモニア酸化の反応速度の低下を防止することができると考えられた。

表1. 酸素供給方式と K_La

酸素供給方式	$K_La \text{ [h}^{-1}\text{]}$
多孔管 (開孔=3mm、15個)	2
タービン (6枚平羽根)	8
振とうフラスコ	50
ジャーファーマンター	180
中空糸型リアクター※ PVA-PSA(pore 0.45 μm)	170

※膜面積: $600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ -リアクター
△P : 1atm

3 排水中窒素の高度処理

3-1 硝化リアクターの性能評価

下水処理場の実排水中にはアンモニア性窒素濃度約 20 [mg-N/l] に対して BOD が 20 から 30 [ppm] 程度存在する。そこで、人工排水 (アンモニア性窒素濃度 20 [mg-N/l]) に BOD を 20 から 80 [ppm] 供給し、BOD が硝化速度に及ぼす影響を検討した。その結果を図-4 に示した。

図-4 より BOD が 0 [ppm] の時、硝化速度は $225 \text{ [mg-N/m}^2 \cdot \text{h]}$ であったが、BOD を 80 [ppm] までは段階的に上昇させると、硝化速度は低下した。一方、処理水の BOD は、原水の BOD 濃度を上昇させたにもかかわらず $0 \sim 5 \text{ [ppm]}$ 程度ではほぼ一定であった。すなわち、BOD の供給によって BOD 酸化細菌が増殖し、この薄膜が中空糸表面に固定化されている硝化菌を覆う結果、硝化菌への基質および酸素の供給が阻害され、硝化作用が大きく抑制されることが考えられた。

固定化担体として用いている親水化ポリスルホン中空糸は大きな総括酸素移動容量係数 (K_La)

を示すことは既に述べた。そこで、中空糸内部に供給する空気圧が硝化速度及ぼす影響について検討した結果を図-5 に示した。中空糸内部空気圧が $0 \text{ [kgf/cm}^2\text{]}$ の場合、中空糸外部からの空気供給量を 0 ml/min から 500 ml/min に増加させるに伴い硝化速度は $85 \text{ [mg-N/m}^2 \cdot \text{h]}$ から $180 \text{ [mg-N/m}^2 \cdot \text{h]}$ へと緩やかに上昇した。一方、中空糸内部空気圧が $2.8 \text{ [kgf/cm}^2\text{]}$ の場合、中空糸外部からの空気供給によって、硝化速度は $120 \text{ [mg-N/m}^2 \cdot \text{h]}$ から $440 \text{ [mg-N/m}^2 \cdot \text{h]}$ に急激に上昇した。これは、中空糸内部からの空気供給により、中空糸表面の硝化菌の増殖が一層促進され、中空糸外部からの空気供給

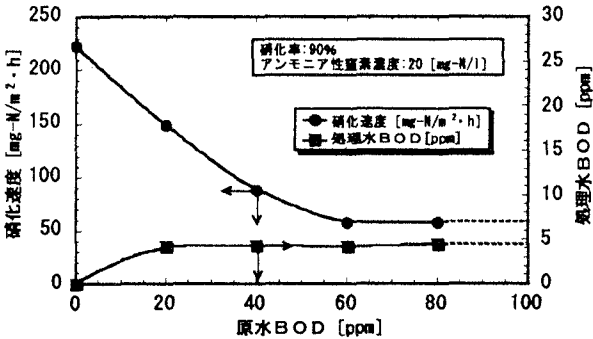


図-4 BODと硝化速度の関係

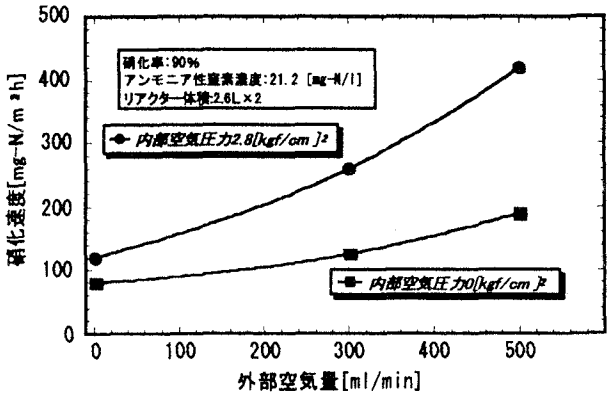


図-5 中空糸内部空気圧が硝化速度に与える影響

との相乗効果によって高い硝化速度が達成されることが明らかとなった。更に、中空糸外部空気量を 500 [ml/min] と一定とし、中空糸内部空気圧と硝化速度との関係について検討した結果を図-6 に示した。中空糸内部空気圧が 1.5 [kgf/cm²] までは硝化速度は急激な上昇を示すが、それ以上では硝化速度はほぼ一定であった。

続いて、硝化速度に及ぼす排水中のアンモニア性窒素濃度の影響について図-7 に示した。人工排水中のアンモニア性窒素濃度を 20 [mg-N/l] から 400 [mg-N/l] まで変化させ、各濃度での硝化速度を測定し、両対数グラフにプロットした。アンモニア性窒素濃度が 20 から 200 [mg-N/l] 程度までは $r = 103.3 C^{0.142}$ (r : 硝化速度 [mg-N/m²・h]、 C : アンモニア性窒素濃度 [mg-N/l]) で近似され、200 [mg-N/l] 程度以上では硝化速度は 600 [mg-N/m²・h] 付近で一定になることが確認された。これは、微生物反応が酵素反応と類似することを示すものであり、基質濃度が十分に高い場合には、微生物の反応部位が基質によって飽和され、基質濃度に関係なく反応速度が一定になるためであると考えられた。

表-2 にこれまで検討されてきた各種バイオリアクターと、本研究で検討した中空糸型バイオリアクターの硝化速度 [mg-N / l・h] を比較した結果を示す。表より、本研究の中空糸型バイオリアクターは高効率の硝化が可能ながことが明らかとなった。160 [mg-N / l・h] 以上の硝化速度は 1.5 年以上に亘る連続運転の結果、安定的に維持可能なことも実証された。

3-2 脱窒リアクターの性能評価

硝化リアクターと同様の方法によって下水より分取した脱窒菌を中空糸表面に固定化し、これをモジュール化して脱窒リアクターを製作した。

図-8 に中空糸表面に包括固定化した脱窒菌による反応の概念図を示した。中空糸内部および外部から窒素ガスを拡散によって供給し、リアクター内を嫌気状態とし、中空糸外部に硝酸および水素供与体としての有機炭素源を含む人工排水を通液して硝酸の還元および、TOC 除去を行った。この場合、有機炭素源としてグル

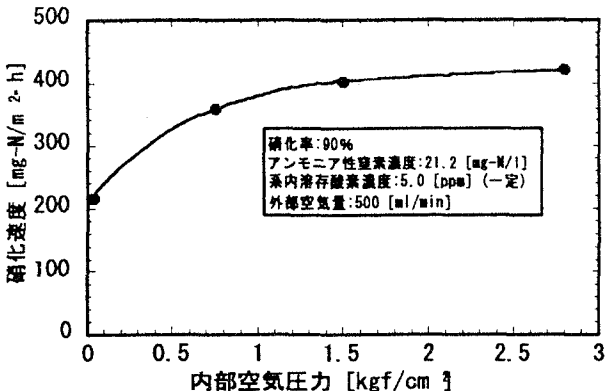


図-6. 中空糸内部空気圧力と硝化速度の関係

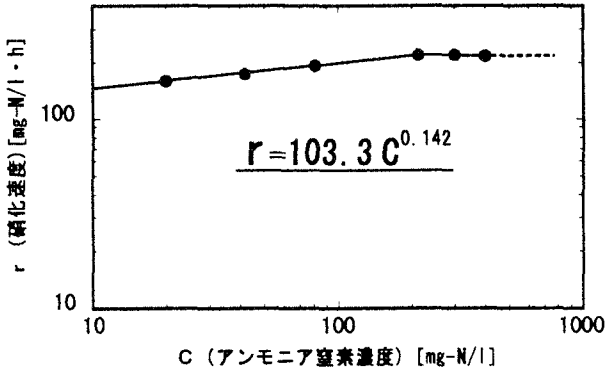


図-7 中空糸型バイオリアクターの濃度依存性

表2. バイオリアクターの型式と硝化速度

バイオリアクター	硝化速度[mg-N/l・h]
標準活性汚泥法(一般下水処理場)	1~2 ①
流動層型リアクター (ポリプロピレン繊維製不織布中に固定化)	33 ②
流動層型リアクター (ゲルビーズに包括固定化)	12 ①
バイオフィルムリアクター (ポリエチレンネットロープに包括固定化)	7~10 ①
中空糸型バイオリアクター(本研究)	160 ①

原水アンモニア性窒素: ①20 [mg-N/l] ②200 [mg-N/l]

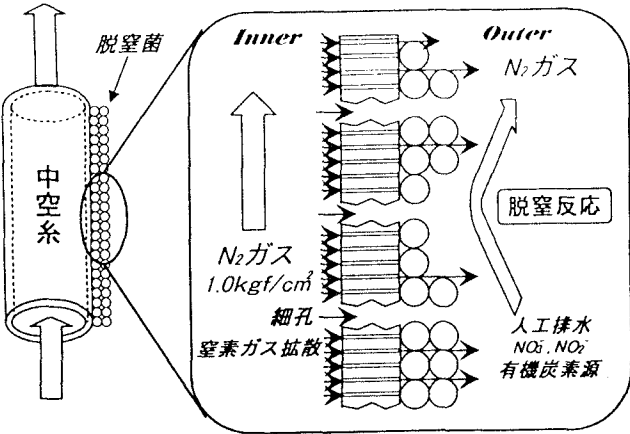


図-8 中空糸型バイオリアクターによる脱窒反応

コース、メタノール、エタノール、エタノールアミンおよび酢酸ナトリウムを検討した。各有機炭素源における脱窒反応の化学量論式および硝酸性窒素に対する TOC の比 (TOC ratio) の理論値を図-9 に示した。

図-10 に硝酸性窒素負荷量 400 [mg-N/h] とし、各有機炭素源を使用したときの、TOC ratio と脱窒速度との関係を示した。グルコースの場合、TOC ratio が大きくなるにつれて脱窒速度はゆるやかに上昇し、TOC ratio 3.0 で脱窒速度は 140 [mg-N/l・h] に達した。これに対し、メタノール、エタノール、エタノールアミンでは、TOC ratio 1.0 で脱窒速度は飽和に達し、TOC ratio 1.0 から 3.0 の間では脱窒速度は 130 [mg-N/l・h] (脱窒率 90%) 以上を保持することができた。このことより、メタノール、エタノール、エタノールアミンではグルコースに比べ、低い TOC ratio で高い脱窒速度が得られるということが分かった。図-9 の化学量論式より、各有機炭素源を使用した場合の TOC ratio の理論値は 0.7~1.1 程度であるが、有機炭素源は菌体の増殖等の同化代謝に使用されるため、実際の TOC ratio は理論値よりも大きくなることがわかった。

次に窒素負荷量 400 [mg-N/h] とし、各有機炭素源について TOC ratio と TOC 除去率との関係を見た結果が図-11 である。メタノール、エタノール、エタノールアミン、酢酸ナトリウムを使用した場合、TOC ratio が高くなるにつれ化学量論式に従って TOC 除去率はゆるやかに減少したが、グルコースを使用した場合では、TOC ratio を高くしても TOC 除去率は 95%以上を維持し、負荷された硝酸性窒素に対する化学量論以上に TOC が除去されることが分かった。これはグルコースが硝酸、亜硝酸の還元反応以外に菌体の増殖等同化代謝に用いられやすいためと考えられた。

図-12 に脱窒速度の硝酸性窒素濃度依存性を示した。有機炭素源としてエタノールアミンおよびメタノールを使用し、TOC ratio 3.0 として脱窒率 95%以上を保ちながら、原水の硝酸性窒素濃度を 20 [ppm] から 400 [ppm] の範囲において脱窒速度 (r) と硝酸性窒素濃度 (C) との関係求めた。エタノールアミンを使用した場合では $r =$

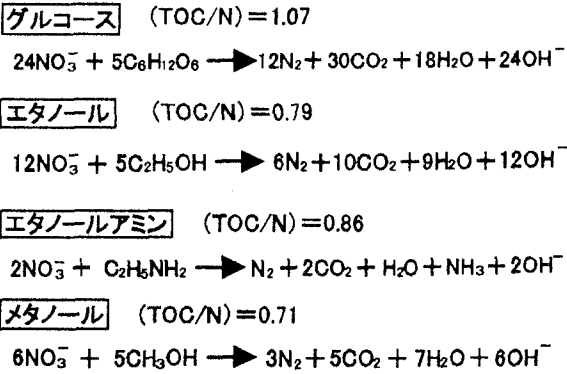


図-9 脱窒反応の化学量論式

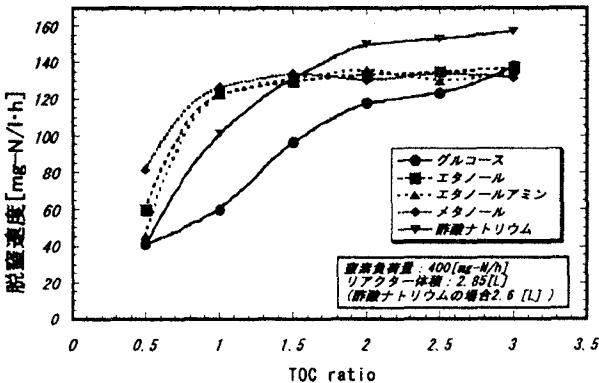


図-10 TOC ratioの脱窒速度への影響

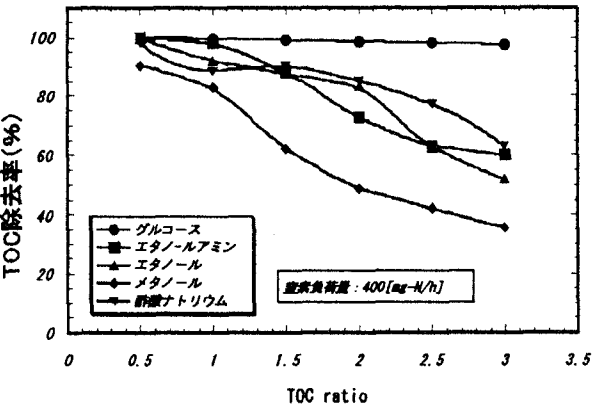


図-11 TOC ratioのTOC除去率への影響

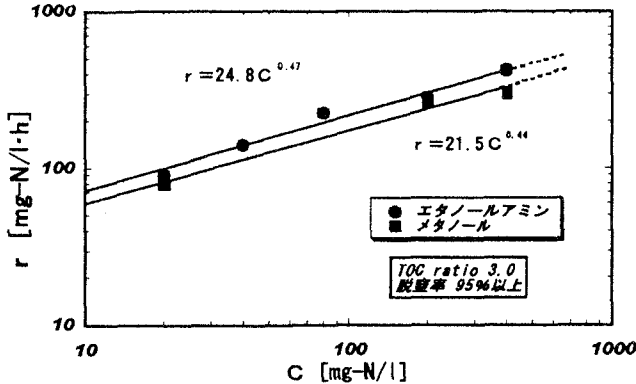


図-12 脱窒速度の硝酸性窒素濃度依存性

24.8C^{0.47}、メタノールでは $r=21.5C^{0.44}$ で近似されることが分かった。両者の傾きがほぼ同一であることから脱窒菌の両炭素源に対する親和性が等しいことがわかった。

従来、脱窒反応に対し種々のバイオリアクターが検討されている。それらの脱窒速度について、比較検討した結果を表-3に示した。本研究で検討した中空糸型バイオリアクターでは硝酸性窒素濃度が 200 [ppm] の場合、287[mg-N/l・h]が達成され、他のバイオリアクターに比べて大きな脱窒速度の得られることが分かった。また、1.5年以上の長期にわたり安定に連続運転が可能であることも確認された。

4 結言

- 中空糸型バイオリアクターを使用した硝化プロセスについて検討した結果、以下のことが確認された。
- ①中空糸バイオリアクターの硝化速度 [mg-N / m²・h] は、原水アンモニア性窒素濃度 20～200 [mg-N / l] の範囲では $r=17.8C^{0.66}$ で近似され、他のバイオリアクターに比べ高効率の硝化が可能になった。
 - ②原水アンモニア性窒素濃度 20 [mg-N / l] に対して、BOD を 20～80 [ppm] 供給すると、BOD 酸化菌の増殖により硝化速度は低下した。
 - ③中空糸内部および外部からの空気供給により大きな硝化速度が得られるが、中空糸内部からの空気供給の効果が大きいことが明らかとなった。

更に、従属栄養性脱窒菌を固定化した中空糸型バイオリアクターを用いて脱窒プロセスについて検討した結果、以下のことが明らかになった。

- ① PVA-PSA 中空糸表面に脱窒菌を固定化した中空糸型バイオリアクターを用いて、硝酸性窒素除去について、約1.5年間連続運転を継続した結果、硝酸性窒素濃度 200ppm の場合、脱窒速度は最大で 287[mg-N/l・h] が達成され、従来のバイオリアクターと比較して極めて高い脱窒能力を有することがわかった。
- ② 有機炭素源にメタノール、エタノール、エタノールアミン、酢酸ナトリウムを使用した場合、TOC ratio 1.5 で脱窒率、TOC 除去率いずれも 90%以上が達成された。
- ③ 硝酸性窒素濃度と脱窒速度との関係は有機炭素源にエタノールアミンを使用した場合 $r=24.8C^{0.47}$ 、メタノールを使用した場合 $r=21.5C^{0.44}$ で近似され、しかも広い濃度範囲の硝酸性窒素に対して適用可能になったことが分かった。

5 参考文献

- 1) Figuereroa, L. A., et al, Water Environment Research, 64(5), 728 (1992)
- 2) Horan, N. J., et al, Wat. Research, 26(3), 279 (1992)
- 3) Ishikawa, S., Proc. 7th WEF/JSWA Joint Technical Seminar on Sewage Treatment Technology, p.4, Kitakyushu, Japan (1998)
- 4) Lin, Y., et al, Wat. Sci. Tech., 28(7), 159 (1993) Wijffels, R. H., E. J. T. M. Leenen and J. Tranper, Wat. Sci. Tech., 27, 233 (1993)

表. 3 バイオリアクターの型式と脱窒速度

バイオリアクター	脱窒速度[mg-N/l・h]	
標準活性汚泥法(一般下水処理場)	0.8	①
流動層型リアクター (ガラスビーズに固定化)	9～13	①
流動層型リアクター (球状活性炭に固定化)	120～180	②
流動層型リアクター (独立栄養細菌をアルギン酸ゲルビーズに固定化)	8～10	
充填層型リアクター (独立栄養細菌を粒状イオウに固定化)	(19)	
中空糸型バイオリアクター(本研究)	287	②

原水硝酸性窒素濃度: ① 20[mg-N/l] ② 200[mg-N/l]