

有機排水の高度処理を行うための中空糸型バイオリアクターの開発

畑中千秋・水野康平・幡手泰雄*・吉田昌弘*

Development of Hollow Fiber Bioreactor for Advanced Organic Wastewater Treatment

Chiaki HATANAKA, Kouhei MIZUNO, Yasuo HATATE and Masahiro YOSHIDA

Abstract

The nitrifying bacteria such as Nitrobacter, Nitrosomonas and Nitrosococcus were immobilized on the surface of the hydrophilic polysulphone hollow fibers. These fibers were installed in the acryl tube reactor. The air was supplied through both inner side and outer side of the hollow fiber to oxidize the ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$). The autotrophic microbes which had no need for organic carbon sources were used as nitrifying bacteria. When the synthetic wastewater containing 500mg/L ammonium nitrogen was fed, the nitrification rate of 120 mg/L/h at 90% of nitrification was attained. In this case, the ratio of inorganic carbon to the ammonium nitrogen, that is IC ratio effected largely on the nitrification rate. The maximum rate was obtained at IC ratio of 0.6 to 0.7.

Keywords: Hollow fiber bioreactor, Nitrogen removal, Nitrification and Denitrification.

1. 緒言

本研究では有機排水の一例として、亜鉛めっき処理後の高濃度窒素排水をとりあげた。亜鉛めっき加工では多量の塩化アンモニウムを使用することから、排水中には高濃度のアンモニア性窒素、塩化物イオン、カリウムイオン、および亜鉛イオンが含まれている。現在、この排水は総合排水処理施設によって処理されており、硝酸を窒素ガスへと還元する脱窒反応は問題ないが、硝化反応が極めて効率が悪く窒素除去はほとんど行われていないため、これが環境中へ排出され、富栄養化の原因となっている。そのため、亜鉛めっき排水に適応できるアンモニア酸化速度の大きい硝化プロセスの開発が望まれている。

そこで本研究では、中空糸を菌体固定化担体として用いた硝化リアクターを作製し、有機排水中のアンモニア性窒素の酸化について検討を行った。これは、硝化リアクターにおける好気条件下でのアンモニアの酸化により、硝酸および亜硝酸とするプロセスである。中空糸を用いる利点として、中空糸内部および外部からのガス供給が可能であり、内部圧力を大気圧の5倍程にすることによって推進力を大きく取れること、単位面積当たりの接触面積が大きいこと、総括酸素移動量係数(K_La)を大きくとることができること、中空糸表面で菌体を固定化することでより高い菌体密度をとることができることが挙げられる。さらにこのプロセスのメリットとして、従来の排水処理技術よりも装置のコンパクト化が期待できるためにプラント建設に関わるコスト低減が見込まれることが挙げられる。

これまで本研究では、中空糸型の管型リアクターと槽型リアクターを作製し、検討を行ってきた。その結果、より高速な処理を行うためには硝化速度が大きい管型リアクターを用いる方が有利であることがわかった。また管型リアクターを用いることで、リアクター設置のためのスペース

が小さくて済み、装置の更なるコンパクト化が期待される。そこで管型リアクターを用い、高濃度のアンモニア性窒素を含む亜鉛めっき排水を硝化率90%、硝化速度100 mg-N/L・h以上の高速処理を行うことを目標とし、検討を行った。

2. 実験

2.1 バイオリアクターの製作

北九州市下水処理場の返送汚泥より分取した活性汚泥菌を4°C、12000rpmで連続冷却遠心分離して得た濃縮スラッジを固定化用菌体とし、これを8%ポリビニルアルコール(以下、PVAと略記)水溶液に分散させスラリー状とした。このPVA水溶液に、PVA親水化ポリスルホン中空糸エレメント(PVA-PSA中空糸エレメントと略記、1mmφ×930mm、本数132本(株)クラレ製)を1時間浸した後に-15°Cで48時間凍結させ、中空糸表面に菌体を薄膜状に固定化した。すなわち、凍結によってゲル状に変性したPVAの網目構造内に活性汚泥菌を強固に包括固定化した。菌体固定化フローチャートを図1に、固定化模式図を図2に示した。この菌体固定化エレメントを体積2.6Lのアクリル反応管に組み込み、中空糸型硝化リアクターを作製した。

従来より中空糸型の管型リアクターと槽型リアクターを作製し、比較検討を行ってきた。仕様を表1に示した。原水アンモニア性窒素濃度200mg/Lでの硝化速度を比較した結果、管型リアクターの方が約7倍も大きな値を示した。これは中空糸の充填率を槽型リアクターに比べ大きくとることができ、そのため接触面積が増加することが大きな理由である。これより、高速処理を行うためには管型リアク

*鹿児島大学工学部応用化学工学科

ターが有利であり、これについて検討を行った。

表1 槽型の中空糸型バイオリアクターの仕様

	管型硝化リアクター	槽型	
		硝化リアクター	脱窒リアクター
中空糸外径[mm]	1	1	1
中空糸長さ[mm]	965	965	965
中空糸本数[本]	132	528	264
有効表面積[m ²]	0.40	1.60	0.80
リアクター体積[L]	2.60	36	33.6
接触面積[m ² /L]	0.154	0.054	0.026
中空糸充填率[%]	8~10	1.38	0.74
硝化速度[mg-N/L・h]	160	24.3	-

* 原水アンモニア性窒素濃度 200mg/L

2.2 人工排水の調製

硝化リアクターの性能評価を行うため、硫酸アンモニウムを窒素源とする人工排水を調整し、リアクターへと連続的に供給した。排水の組成を表2に示した。また高濃度のめっき排水の処理を想定し、アンモニア性窒素濃度を最大500mg/Lとした。窒素以外の原水組成はアンモニア性窒素濃度に比例させて増加させ硝化速度の濃度依存性について検討を行った。

表2 人工排水組成(硝化)

原水組成	添加量[g]	添加量[g]	...	添加量[g]
炭酸ナトリウム	8.5	17	...	85
炭酸水素ナトリウム	4.0	8.0	...	40
リン酸水素二カルcium	2.5	5.0	...	25
硫酸マグネシウム七水和物	1.5	3.0	...	15
硫酸アンモニウム	25	50	...	250
アンモニア性窒素濃度[mg/L]	50	100	...	500

*100L水道水に溶解

2.3 硝化プロセス

表2に示した硫酸アンモニウムを窒素源とする人工排水を硝化リアクターへ供給し、アンモニア性窒素の酸化を行った。フローを図1に示した。中空糸内部および外部に空気を供給し、中空糸表面の固定化菌体に人工排水を供給しながらコンディショニングを行った。菌体の増殖を確認した後、硝化速度に及ぼすアンモニア性窒素濃度、pH、共存成分等の影響について検討を行った。硝化リアクター内では酸化反応に伴い硝酸が発生し、系内のpHが低下するため、0.5-N NaOHをpH調整剤としpHコントローラーにてリアクター内を自動的にpH7付近に保持した。

図2に中空糸型バイオリアクターにおける中空糸壁の細孔を通したガス拡散および表面での酸化反応を模式的に示した。中空糸壁には無数の細孔(0.1[μm])および毛細管が

存在しており、それらの壁面は全て親水化されているため水で満たされている。そのためこの細孔を通じて硝化反応に必要な不可欠な酸素が分子拡散により中空糸表面へ供給することができる。図中に、中空糸型バイオリアクターの利点をまとめた。

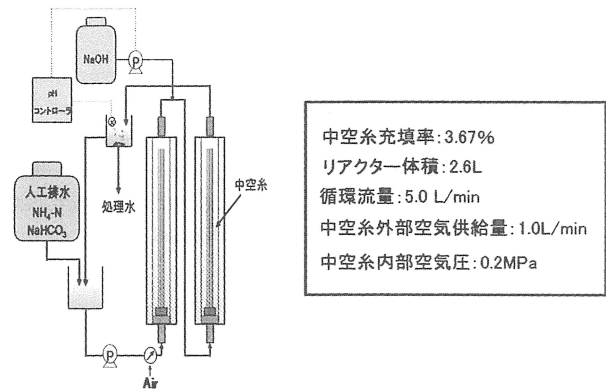


図1 硝化リアクター

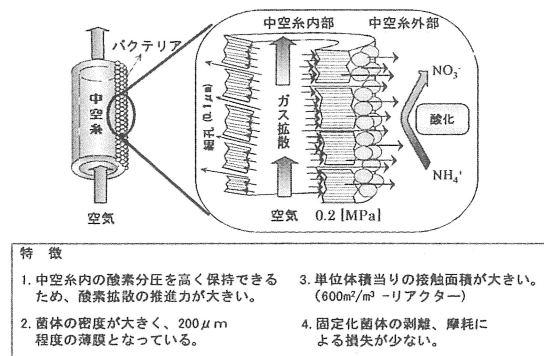


図2 中空糸表面での硝化反応

2.4 中空糸型バイオリアクターの性能評価

リアクターの性能評価として、原水、処理水を経時的にサンプリングし、下水試験法に基づいたFIA(Flow Inject Analysis)分析を行った。あらかじめ純品の塩化アンモニウム、硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウムを用いて作成した検量線より、原水中のアンモニア性窒素濃度[mg/L]、および硝化リアクターによって処理された処理水中の硝酸性窒素濃度[mg/L]、亜硝酸性窒素濃度[mg/L]を測定し、中空糸体積当たりの硝化速度[mg-N/L・h]、硝化率[%]を下記の式より求め、硝化リアクターの性能評価を行った。

硝化速度[mg-N/m²・h]

$$= \frac{[\text{硝酸性窒素濃度の差}[\text{mg-N/L}] \times \text{排出流量}[\text{L/h}]]}{\text{中空糸有効表面積}[\text{m}^2]}$$

硝化率[%]

$$= \frac{[(\text{処理水中硝酸性窒素濃度} \times \text{排出流量}) / (\text{原水中アンモニア性窒素濃度} \times \text{供給流量})] \times 100}$$

また全有機系炭素計((株)島津製作所 TOC-5000A)を用いて、リアクター内で消費された無機性炭素濃度(IC)[mg/L]についても測定を行った。さらに硝化リアクターでは好気条件が要求されるため、溶存酸素濃度を溶存酸素濃度計(DO-25A、東亜電波工業株式会社)を用いて測定し、リアクターの運転管理を行った。亜鉛イオン、カリウムイオン等の微量元素濃度は ICP 発光分光分析装置(Optima 4300DV、PerkinElmer 社製)により測定した。

2.5 亜鉛めっき実験排水

表3に亜鉛めっき実験排水の組成を示した。組成の特徴として、高濃度のアンモニア性窒素、カリウム、亜鉛および塩化物イオンを含んでいる。本研究では、原水を60倍希釈して実験排水としてリアクターに連続的に供給した。

表3 亜鉛めっき実験排水組成

項目	原水濃度 [mg/L]	実験実験排水濃度 [mg/L]
Zn ²⁺	14,400	250
K ⁺	90,000	1,500
TOC	6000	100
Cl ⁻	240,000	4,000
NH ₄ -N	30,000	500

3. 実験結果および考察

3.1 硝化リアクターのコンディショニング

表2で示した人工排水を用いて検討を行った。まず原水アンモニア性窒素濃度 50 mg/L で運転を行い、その後実験排水の濃度である 500 mg/L として運転したが、硝化率が著しく低下した。原因として原水中のアンモニア性窒素負荷量が急激に増えたことが考えられたため、原水アンモニア性窒素濃度を再度 100mg/L に低下させ、その後徐々に濃度を高くしてコンディショニングを行った。この場合、硝化速度はアンモニア性窒素の濃度上昇に伴って増大せず、硝化速度は約 60mg-N/L・h 程度で頭打ちとなった(図3)。この原因として、硝化菌の増殖に必要な無機性炭素濃度(IC)の割合が原水アンモニア性窒素濃度に対して低いことが考えられた。

硝化反応は独立栄養性細菌による反応であり、その増殖には無機の栄養源が必須である。そこでアンモニア性窒素濃度に対する無機性炭素(IC)濃度の比を IC ratio と定義し、最適な IC ratio の検討を行った。結果を図4に示した。IC ratio を高くすることで硝化速度も比例して上昇し、IC ratio 0.4 で約 50mg-N/L・h に対し、IC ratio 0.6 では約 95mg-N/L・h と約 2 倍の硝化速度が得られた。しかし IC ratio 0.6 以上では硝化速度の上昇幅が小さく、IC ratio

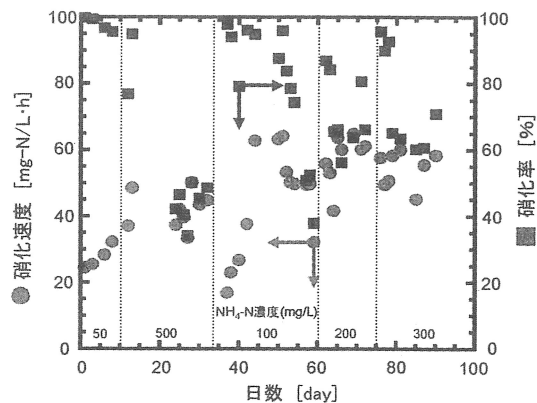


図3 硝化リアクターのコンディショニング

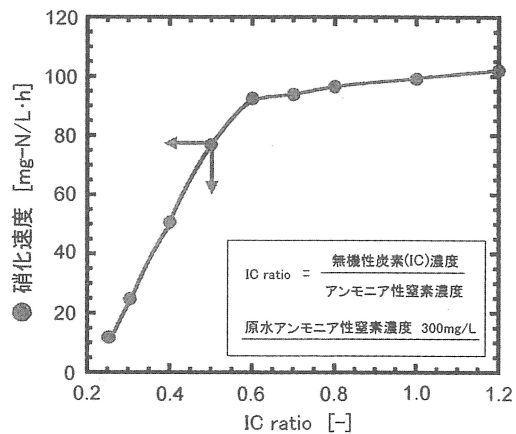


図4 硝化反応に最適な IC ratio の検討

は 0.6~0.7 あたりが最適であると考えられた。

図5に IC ratio を上昇させ硝化リアクターのコンディショニングを行った結果を示した。IC ratio を 0.6 に上昇させた場合(運転日数 90 日目)、硝化速度に大きな上昇が見られた。

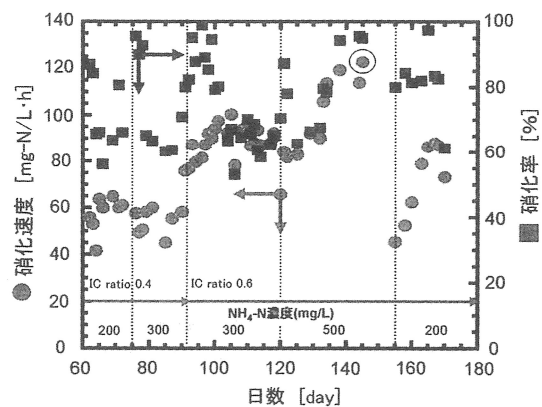


図5 硝化リアクターのコンディショニング

すなわち、原水のアンモニア性窒素に対して十分な量の無機性炭素(IC)を供給することにより高い硝化速度が達成された。IC ratio を 0.6 に維持し段階的にアンモニア性窒素濃度を上昇させてコンディショニングを継続した結果、原水アンモニア性窒素濃度 500mg/L において硝化率約 95%、硝化速度約 120mg-N/L・h が達成された(運転日数 145 日目)。

3.2 硝化速度の濃度依存性

図 6 に各濃度における、硝化率 90%以上を維持する時の硝化速度を示した。IC ratio 0.4(○)ではアンモニア性窒素濃度 100mg/L で硝化速度は約 65mg-N/L・h の最大値をとり、それよりも高濃度側では速度はほぼ一定となった。これに対し IC ratio 0.6 での硝化速度は、原水アンモニア性窒素濃度の上昇に伴い直線的に上昇し、500mg/L で約 120mg-N/L・h に達した。この結果、高濃度のアンモニア性窒素を硝化率 90%以上、硝化速度約 100mg-N/L・h 以上という初期の目標が達成された。この速度は標準活性汚泥法で達成されている硝化速度の約 50 倍程度であった。

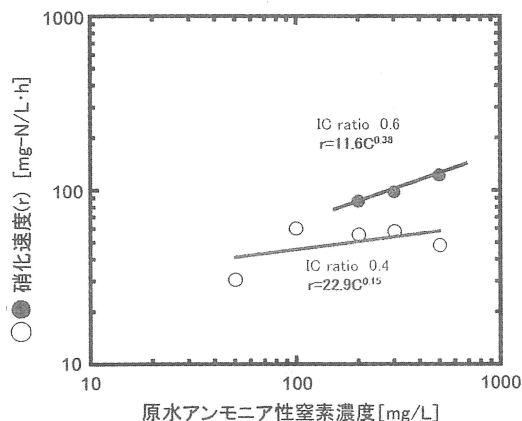


図 6 硝化速度の濃度依存性

3.3 硝化速度の pH 依存性

図 7 には硝化速度の pH 依存性について検討を行った結果を示した。pH7.0 でコントロールした場合、硝化速度約 65mg-N/L・h と高い値を示しているのに対し、pH6.0 の弱酸性域では硝化速度 60mg-N/L・h となった。一方、pH7.5 以上のアルカリ性域では硝化速度は著しく低下し、pH8.5 では 50 mg-N/L・h となった。これらの結果より硝化反応に最適な pH は 7.0~7.3 あたりにあることが確認された。

3.4 亜鉛めっき実排水を用いた連続運転

表 3 の組成の亜鉛めっき実排水を用いて連続運転を行った結果を図 8 に示した。この場合、アンモニア性窒素濃度は 500mg/L になるように水道水で希釈した。運転日数 4 日目以降に硝化活性が完全に消失した。そこで表 3 の組成よりさらに 4 倍希釈して原水アンモニア性窒素濃度を

125mg/L へと変更し再度検討を行ったが、同様に運転日数 4 日目以降硝化活性が完全に消失した(図 8、図 9)。以上の結果より、めっき実排水に特有の共存成分が硝化速度に大きな影響を与えていると考えられた。

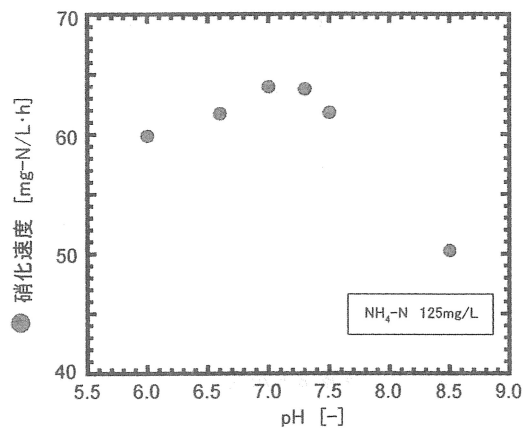


図 7 硝化速度の pH 依存性

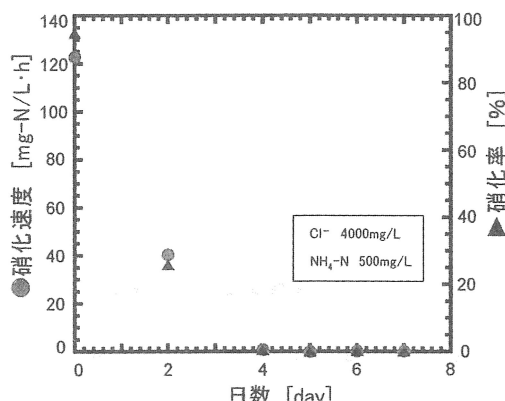


図 8 亜鉛めっき実排水連続運転結果

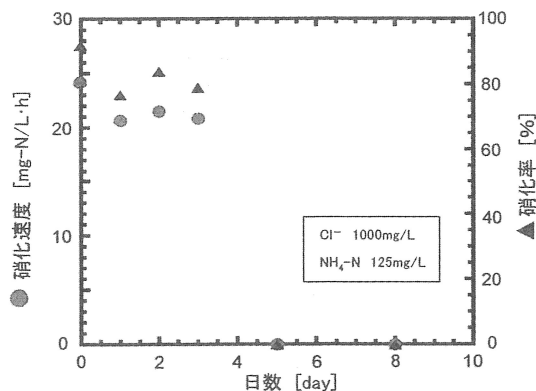


図 9 亜鉛めっき実排水連続運転結果

3.5 塩化物イオンが硝化速度に及ぼす影響

図10に窒素源が硫酸アンモニウムの場合と塩化アンモニウムの場合の硝化速度について比較した結果を示した。硫酸アンモニウムの場合、硝化速度は濃度と直線関係にあり、窒素濃度500mg/Lで120mg-N/Lが達成されたが、塩化アンモニウムの場合では300mg/Lで約45mg-N/Lと硝化速度が大きく低下した。この場合、長期にわたる連続運転により中空糸表面の菌体が増殖し中空糸間が塞がれ、接触面積の低下による速度の低下が考えられたので、一度中空糸を取り出して洗浄した後再検討を行った。その結果硝化速度は増大し、約70mg-N/Lまで回復した。その後、窒素濃度を500mg/Lとして運転を継続したが、硝化速度の上昇は見られず一定となった。窒素濃度500mg/Lでの原水中の塩化物イオン濃度は1600mg/Lであり、硝化速度に及ぼす塩化物イオンの影響が考えられた。

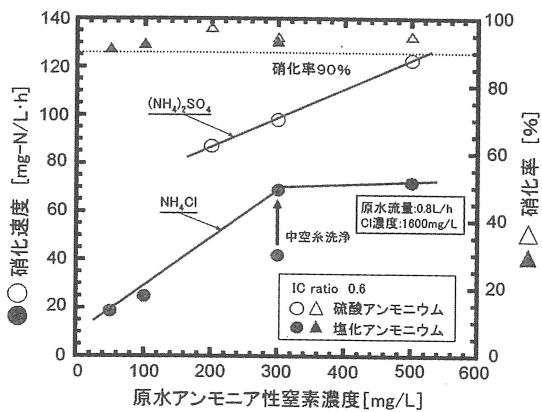


図10 窒素源の変更による硝化速度の変化

そこで、原水の窒素濃度を500mg/Lと一定にし、塩化カリウムを添加することによって塩化物イオン濃度を変化させ、塩化物イオンが硝化速度に及ぼす影響について更に検討を行った。結果を図13に示した。その結果、塩化物イオン濃度を0から2000mg/Lと段階的に高くすることによって硝化速度は約120mg-N/Lから約60mg-N/Lに、硝化率は約95%から約85%へと低下した。すなわち、塩化

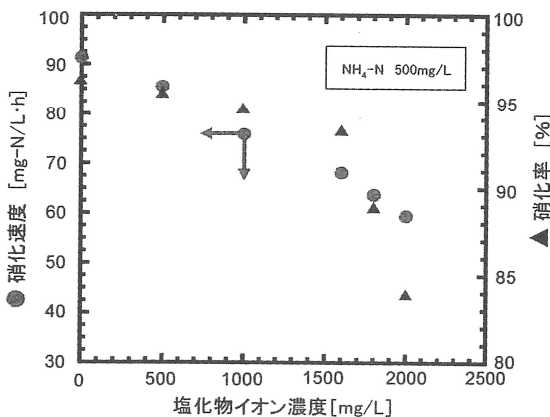


図11 塩化物イオンが硝化速度に及ぼす影響

物イオン濃度は硝化速度に極めて大きな影響を与えていることが確認された。

3.6 亜鉛イオンが硝化速度に及ぼす影響

続いて、亜鉛イオンが硝化速度に及ぼす影響について検討を行った。亜鉛イオン濃度は人工排水に塩化亜鉛を添加し、亜鉛イオン濃度をめっき実排水と同一の60mg/Lとした。亜鉛イオンの影響を検討するにあたり、表4に示すように亜鉛を溶解した原水のpHを亜鉛めっき実排水のpH7.3に調整した場合と未調整の両方について検討した。

検討結果を図12に示した。pH未調整の場合、初期に硝化速度の低下が見られるが、その後硝化菌の馴養によって回復し、pH調整あるいは未調整に関わらずほぼ同一の硝化速度を示した。図において日数0の硝化速度は亜鉛無添加の場合の速度であり、亜鉛イオンの影響はほとんどみられない結果となった。

表4 人工排水と亜鉛めっき実排水のpH比較

	pH
人工排水(pH未調整)	8.80
人工排水(pH調整)	7.40
亜鉛めっき実排水	7.30

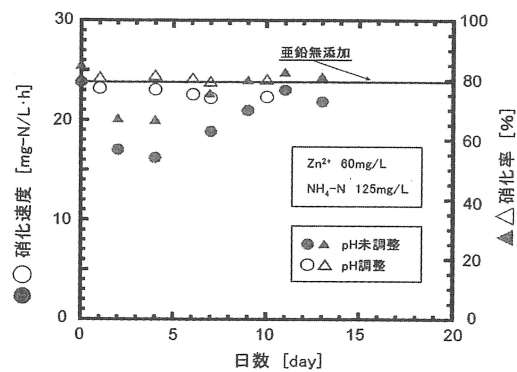


図12 亜鉛イオンが硝化速度に及ぼす影響

一方、pH調整、未調整の人工排水およびめっき実排水の亜鉛イオン濃度をICP発光分光分析によって測定し、亜鉛イオン濃度の経時変化について図13に示した。

人工排水(pH未調整)の亜鉛イオンは調整後、3日間ではほとんどが水酸化亜鉛の沈殿となって析出しているのに対し、亜鉛めっき排水中の亜鉛イオンは日数が経過しても殆ど変化しなかった。これらの結果より、人工排水では亜鉛イオ

ン濃度が急速に低下してしまい、硝化速度に対する影響を明らかにすることができなかった。従ってめっき実排水にみられるように亜鉛イオン濃度の低下が起こらないような人工排水の調整法の検討を行い、亜鉛イオンが硝化速度に及ぼす影響を更に検討する必要があると考えられた。

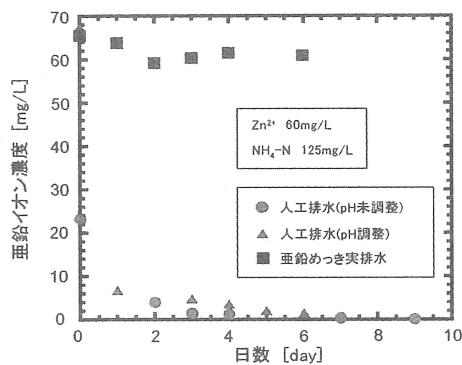


図13 亜鉛イオン濃度の経時変化

4. 結 言

中空糸型硝化リアクターを用いて排水中の窒素除去について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 硫酸アンモニウムを窒素源とした人工排水を用いてアンモニア性窒素の硝化を行った結果、原水アンモニア性窒素濃度 500mg/L において硝化率約 95%、硝化速度約 120mg-N/L・h が達成された。
- 2) アンモニア性窒素濃度に対する無機性炭素(IC)濃度の比を IC ratio と定義し、硝化反応に最適な IC ratio の検討を行った結果、0.6~0.7 あたりで最大の硝化速度が達成されることがわかった。
- 3) 硝化反応に最適な pH は 7.0~7.3 であり、特にアルカリ性域では硝化活性が著しく低下することが確認された。
- 4) 塩化物イオンが硝化速度に及ぼす影響について検討を行った結果、高濃度側において硝化活性が大きく低下することが確認され、1500mg/L 以上で約半分の 60 mg-N/L・h となった。

以上のように、亜鉛めっき排水中のアンモニア性窒素の高度処理について、今後更に硝化活性に影響を及ぼす因子を解析することにより効率的な窒素除去が達成されると期待され、亜鉛めっき排水だけでなく他の工業排水にも適用できる可能性が示された。

5. 参考文献

- 1) 畑中千秋・水野康平・幡手泰雄・吉田昌弘；日本水処理学会誌 Vol. 36, No. 1, pp. 25-31 (2000).
- 2) 横山勝一、エルフトリアナ、白石有里佳、上村芳三、幡手泰雄；日本水処理学会誌 Vol. 36, No. 1, pp. 25-31 (2000).
- 3) 羽野忠、平田誠、高梨啓和、小原慎史；化学工学 61 (2) (1997)
- 4) 東京化学同人；日本生化学会編 代謝マップ ~経路と調節~
- 5) 海野肇、中西一弘、白神直弘；生物化学工学 p107-148 (1992).
- 6) 通商産業省環境立地局；5 訂、公害防止の技術と法規 水質編 (1995).
- 7) エス・ティー・エス；最新高度水処理技術 ~排水処理から有害物質の除去技術まで~, p73 (1993).
- 8) 日本規格協会；JIS ハンドブック JIS K0102 (1990).
- 9) 畑中千秋；シーエムシー、BIOINDUSTRY 9 p40~50 (1999).
- 10) 今村泰夫；化学工学 61 (2) p146 (1997).
- 11) 庄野利之、田中稔、渋谷康彦、松下隆之、増田嘉孝；分析化学演習 p60~87 (1993)

(2007年10月12日 受理)