

エアリーフト式亜硝酸型硝化リアクター担体の機能解析

水圏土壌環境制御工学研究室 伊藤 昌宏
指導教官 大橋 晶良, 原田 秀樹, 井町 寛之

1. はじめに

排水の生物学的窒素除去として、現在は『硝化・脱窒法』が一般的に行われている。硝化・脱窒法の流れは、まず好気槽で排水中のアンモニア性窒素をアンモニア酸化細菌により亜硝酸性窒素に、さらに亜硝酸酸化細菌により硝酸性窒素まで完全酸化する。次いで嫌気槽で脱窒細菌により硝酸はガス状窒素へと還元される。硝化細菌は独立栄養細菌であり有機成分に阻害を受けるため活性汚泥法等で有機成分を除去した処理水を用いる必要があるが、脱窒細菌は従属栄養細菌であるためメタノール等の有機成分を添加する必要がある。

硝化・脱窒法に代わる生物学的窒素除去法として、近年発見された ANAMMOX【Anaerobic ammonia oxidation】細菌が注目を浴びている。ANAMMOX 反応はアンモニアと亜硝酸（1 : 1.32）からガス状窒素を生成する反応であるが、ANAMMOX 細菌は嫌気性独立栄養細菌であるためこの反応に有機成分を必要としない。ANAMMOX 反応を実用排水に用いるためにはアンモニアと亜硝酸が必要となるが、亜硝酸を別途供給するのは非効率であるため、研究者は排水中のアンモニア性窒素の約半量を亜硝酸に酸化する方法に着目している。亜硝酸までの硝化を亜硝酸型硝化(Partial nitrification)といい、この亜硝酸型硝化と ANAMMOX 反応とを組み合わせた場合、通常の硝化・脱窒法と比べ、①曝気コストの削減②余剰汚泥の削減③有機成分の削減 が期待される。従来法と ANAMMOX 法の比較を Fig.1 に示した。

栗田工業株式会社も ANAMMOX の実用化に

着目した企業のひとつであり、亜硝酸型硝化の実験で IC 濃度と緩衝作用に何らかの因果関係があると考えられる結果を得ている。本研究では栗田工業との共同研究として、エアリーフト式亜硝酸型硝化リアクターに用いている担体の解析を行うことを目的とした。具体的な目的は①栗田工業と同じリアクター条件で運転した時の再現性の確認②アルカリ添加剤の違いがリアクターに与える影響の検証③および担体の解析 とした。

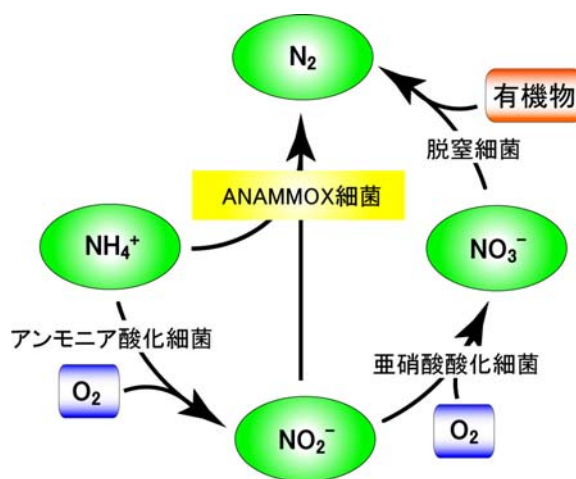


Fig.1 硝化脱窒法と ANAMMOX

2. 実験装置

本実験に用いる装置および担体は栗田工業で以前使用されていたものを借用した。リアクターは容量 3L のエアリーフト式のもので担体は 3mm 角のスポンジである。リアクターの運転条件は栗田工業で行われているものを採用した。リアクターの接続概要を Fig.1 に示した。また、リアクター条件を以下の Table.1 に示した。

Table.1 リアクター条件

温度	35℃
pH	7.5
担体充填量	1L
流量	13 ~ 14 L/day
エア量	1.2 ~ 2.0 L/min
Inf 窒素濃度	500mgNH ₄ ⁺ -N/L
アルカリ	NaHCO ₃

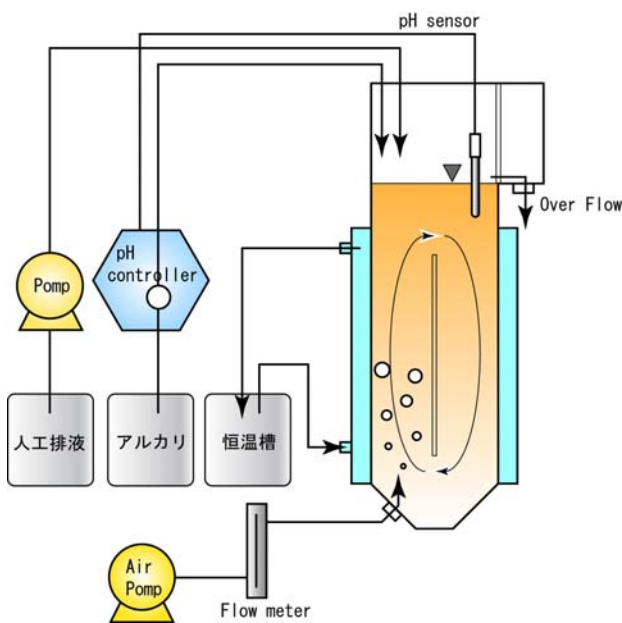


Fig.1 リアクター概要

3. 実験方法

3-1 リアクターの運転

前述の通り、スタートアップではリアクターの再現性を確認するために栗田工業で運転されているリアクターと同条件を再現した。リアクターの運転条件は上記の Table.1 の通りである。状態把握のためにアンモニア濃度、亜硝酸濃度、硝酸濃度の測定および DO、IC の測定を行った。

3-2 アルカリの切替

栗田工業の着目点が無機炭素(IC)濃度と pH

緩衝能であった。そのため NaHCO₃ で再現性が確認された後、NaHCO₃ との対照実験としてアルカリ添加剤を切り替えた。切り替えたアルカリ添加剤は通常の NaHCO₃ の他『Na₂HPO₄ と NaOH の混合溶液』、『NaOH のみ』である。アルカリを切り替えたときのリアクターの状態を検証し、その間に担体内の解析を行った。

3-3 担体内の解析

担体内の解析対象は DO 濃度分布および pH 分布とした。解析方法として微小電極を用いた。微小電極の作製および測定は木更津高専の上村研究室と共同で行った。測定方法はまず担体を固定台に固定し、マイクロメータに固定した微小電極を担体外から担体内に少しずつ刺して測定した。

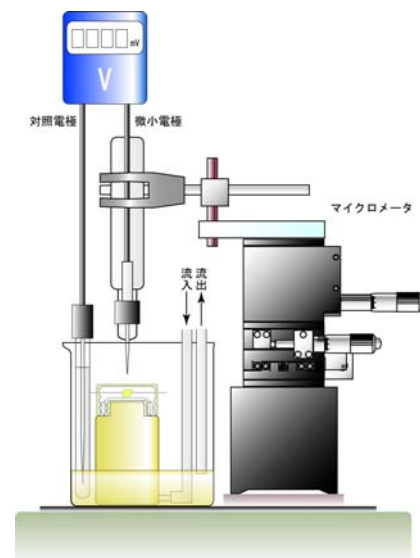


Fig.2 pH 測定装置

3-4 アンモニア酸化速度の測定

リアクターの状態把握とシミュレーションに必要なため、VSS あたりのアンモニア酸化速度を測定した。担体を直接用いた場合と分散系の場合での 2 条件で測定する必要があったが、期間内に分散系の測定を行うことは出来なかった。VSS は担体内の汚泥を抽出して測定を行

った。担体あたりの VSS より VSS あたりのアンモニア酸化速度を換算して求めた。

4. 結果と考察

スタートアップから現在までのリアクターの運転状況を Fig.3 に示した。Fig.2 を見て分かるように、スタートアップからアンモニア性窒素濃度に減少傾向が見られ、それとともに亜硝酸性窒素濃度の増加が見られた。対して硝酸性窒素濃度の増加はなく現在に至るまで極低濃度を維持し続けている。このことから、栗田工業と同条件では亜硝酸型硝化が維持されると分かった。80 日位からアルカリ添加剤を $\text{Na}_2\text{HPO}_4+\text{NaOH}$ に切り替えたが、亜硝酸型硝化が維持された。

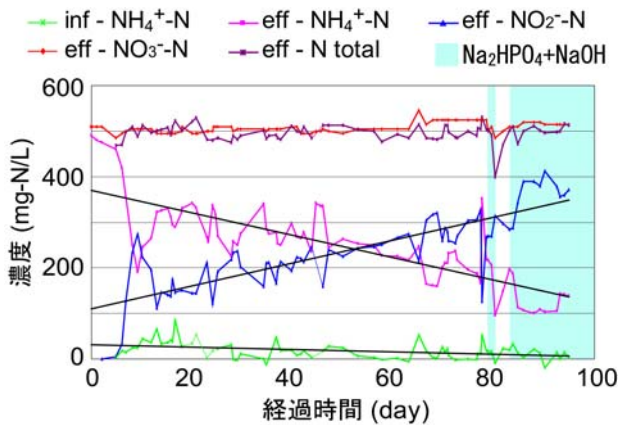


Fig.3 リアクターの運転状況

次に担体解析の結果を Fig.4~Fig.6 に示した。Fig.4 は担体内の DO 濃度プロファイルである。DO は担体中央に達する前に消費されてほぼ $0\text{mgO}_2/\text{L}$ となっていた。担体は立体なのでこの結果を体積で考えてみた。担体内の DO 存在する体積を求めた結果、全体の 90% に酸素が存在することが分かった。このことから、好気性微生物である硝化細菌はスポンジ担体内部に効率良く分布・生育できると考えられた。Fig.5 はアルカリに NaHCO_3 を用いた場合の pH プロファイルである。これより、担体内部の硝化に

よる pH 低下はほとんど無いことが分かった。Fig.6 はアルカリに Na_2HPO_4 と NaOH の混合溶液を使用したときの pH プロファイルである。溶液中の偏差が大きくドリフトが見られたが、それを考慮すればこの場合も Fig.5 の NaHCO_3 のときと同じような傾向にあるといえる。

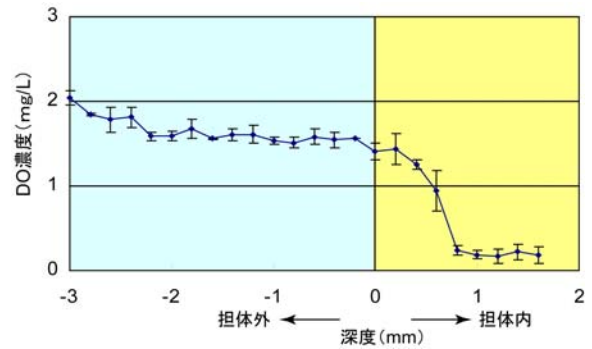


Fig.4 DO 濃度プロファイル

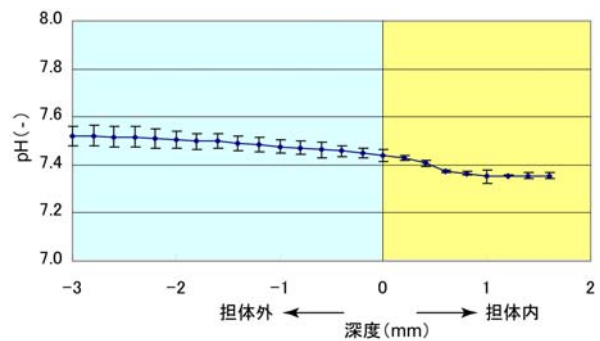


Fig.5 pH プロファイル (NaHCO_3)

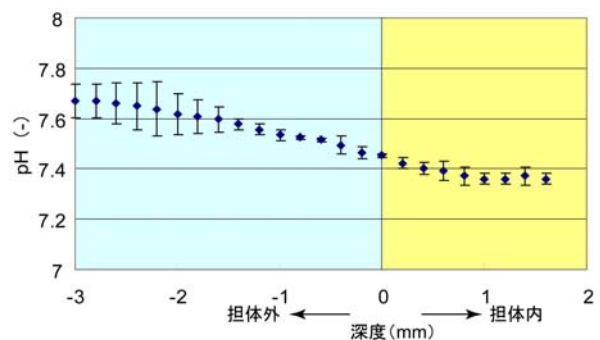


Fig.6 pH プロファイル ($\text{Na}_2\text{HPO}_4+\text{NaOH}$)

本来緩衝作用の確認をするためには、 NaOH で対照実験を行いその結果と比較して見なければならない。なぜならば、本リアクターに用いているスポンジ担体が小さいため、緩衝作用

が無くても担体内の pH 低下がこの程度にとどまる可能性があるためである。

次にアルカリを変えたときの IC 濃度と硝酸・亜硝酸の生成量を Fig.7 に示した。Fig.7 に示したとおり、アルカリに $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$ を用いたときは IC 濃度が低く、 NaHCO_3 を用いた場合は IC 濃度が高かった。前述の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$ を用いたときにも亜硝酸型硝化が維持されていたことから明らかなように、IC 濃度と亜硝酸型硝化に直接的な相関関係が見られていない。よって、IC 濃度は亜硝酸型硝化に関係がないと分かった。

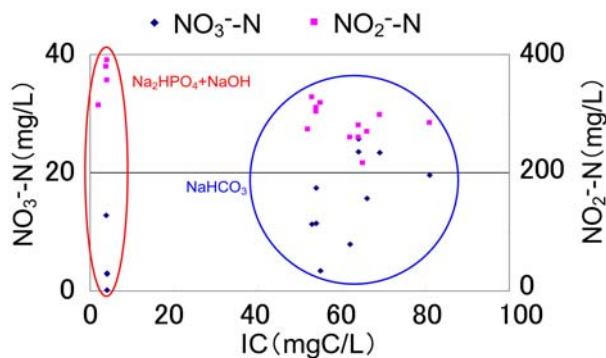


Fig.7 IC 濃度と硝酸・亜硝酸の生成量

次に、アンモニア酸化速度の測定結果を Fig.8 に示した。

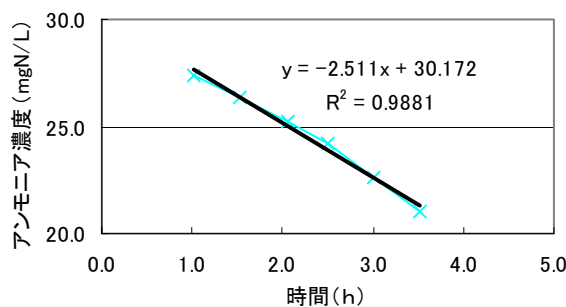


Fig.8 アンモニア酸化速度

測定環境：担体 200 個、溶液 200ml

スポンジの体積が $48\text{mm}^3/\text{個}$ であるので、測定結果よりアンモニア酸化速度は $0.52\text{mgNH}_4^+\text{-N/ml Sponge Volume/h}$ と分かった。また、スポンジひとつあたりに含まれる汚泥の

VSS は $10.4\text{mgVSS/ml Sponge Volume}$ と分かった。これら 2 つの結果より、単位 VSS 当たりのアンモニア酸化速度は

$$\frac{0.52\text{mgNH}_4^+\text{-N/ml Sponge Volume/h}}{10.4\text{mgVSS/ml Sponge Volume}} = 0.05\text{mgNH}_4^+\text{-N/mgVSS/h}$$

より、 gVSS 当たりにさらに変換すると $50\text{mgNH}_4^+\text{-N/gVSS/h}$ と分かった。

これらの結果よりリアクターの処理能力を概算することが出来る。空隙率 1 としたときのリアクター容積 3L 当たりのスポンジ個数を計算するとその量は約 20000 個である。これから全 VSS を求めると 10gVSS と分かる。前項のアンモニア酸化速度より、 10gVSS 当たりの酸化速度は $50\text{mgNH}_4^+\text{-N/gVSS/h}$ と分かる。一日当たりに換算すると、 $1.2\text{gNH}_4^+\text{-N/gVSS/day}$ と分かった。アンモニア酸化速度のアンモニア性窒素量は 1L ベースであるので、この値は転換負荷とほぼ等しくなるはずである。実際、計測時の転換負荷は $1.17\text{mgNH}_4^+\text{-N/L/day}$ であり実測値とほぼ等しかった。

5. まとめ

アルカリに NaHCO_3 を用いたとき、すなわち栗田工業と同条件での再現性が確認された。 Na_2HPO_4 と NaOH の混合溶液を使用したときにも亜硝酸型硝化が維持されたことおよび Fig.5 から、IC 濃度は亜硝酸型硝化に関係がないことが分かった。現在最後の対照実験であるアルカリに NaOH を用いた場合のリアクターの検証と担体解析が完了しておらず、緩衝作用の影響まで考察することが出来ない。そのため現在までの結果から IC の考察にとどまっている。そのため今後可能な限り研究を続けて結果を出すつもりである。