閉鎖性水域における 窒素除去技術

筑波大学応用生物化学系 松村 正利

1. はじめに

重要な水源である湖沼・貯水池など閉鎖性水域の水質が急速に悪化している。この原因として、排水からの窒素、リンなどの栄養塩の除去が不十分で、これらが閉鎖性水域に蓄積して富栄養化を起こし、光合成藻類の大量発生をまねくためと考えられている。大規模特定事業所および下水処理所に対して窒素、リンの厳しい排水規制が導入されたにも関わらず、水質の改善は遅々として進んでいない。例えば、霞ヶ浦がある茨城県では、これまで下水道、尿尿処理所、合併浄化槽の整備や、工場等の排水規制、湖底の浚渫、アオコの除去など多くの水質浄化に取り組んできたが、顕著な成果は上がりず汚濁の傾向が続いている。この湖の周辺では急速な住宅化が進行中で、また排水規制の対象外である排水量 $20\text{m}^3/\text{日}$ 以下の小規模工場も多数存在している。現在の家庭用浄化槽の窒素除去能力は低く、ここから排出される排水が小規模工場からの排水と共に窒素汚染の重大な点源と考えられる。また、湖底に堆積している底質からの栄養塩の溶出も大きな問題である。これらの問題を解決するために、前者については小型・高性能で実用的な硝化・脱窒システムの構築を、また後者については微生物製剤および水棲微小動物などの働きを利用する新たなエコテクノロジーの確立が要求される。

2. 吸着固定化微生物による窒素除去プロセスの高性能化

固定化微生物の利用による窒素除去効率の向上効果は既に明らかにされているが、包括固定化法における極めて小さな有効担体容積（又は反応有効係数）は改善されなければならない¹⁾。このためには、担体内への酸素供給を分子拡散だけでなく、液の対流によって担体内部まで酸素を運び込めるような菌体固定化法が必要となる。数十ミクロン以上の連続マクロポー構造を有する担体を用いた場合には、酸素移動における対流効果が期待できる。そこで、微生物親和性の高いセルロースを素材とした多孔性担体を用いた淡水系および海水系における硝化・脱窒プロセスの性能について概説する。

2. 1 硝化プロセスにおける利用

淡水系における硝化反応：図1は粒子径の異なる多孔性セルロース担体（粒子径 $1\sim 5\text{mm}$ 、孔径 $100\mu\text{m}$ ）を用いてHRT 3時間で流入水のアンモニア態窒素濃度を $30\sim 170\text{ppm}$ まで増加させ、負荷速度を $1\sim 25\text{kg-N}/\text{m}^3\text{-担体/日}$ に変化させた場合の処理結果である²⁾。また、ここで用いた処理装置は、固定化菌体の反応装置として普遍的に用いられているエア・リフト型リアクターである。図から明らかなように、アンモニアの完全酸化が行なわれる最大負荷速度は予想以上に粒子径によって影響され、 1mm 担体では $12\text{kg-N}/\text{m}^3\text{-担体/日}$ と非常に優れた性能を示したが、 5mm 担体では $4\text{kg-N}/\text{m}^3\text{-担体/日}$ と $1/3$ に低下した。このことは、担体内部

図1. アンモニア酸化速度に及ぼす担体粒子径の影響

担体: AQUACEL (孔径 $100\mu\text{m}$)

相対アルカリ度: $14.4\text{Kg-CaCO}_3/\text{Kg-NH}_4\text{-N}$

温度: 25°C

における液流動が十分に行なわれていないためと考え、担体の酸素消費に関する反応有効係数の測定を行なった。

担体内液流動と反応有効係数: アンモニア負荷速度 $3\text{ kg-N/m}^3\text{-担体/日}$ で110日間連続硝化反応を行なった均一な細孔径 ($60, 350\mu\text{m}$) を有するポリビニルホルマール (PVF) 固定化菌体を用い、測定容器の撹拌回転数を200、400、600 rpmと変化させて固定化菌体の酸素消費速度を測定し、反応有効係数を算出した²⁾。これらの結果は図2に示すように、多孔性担体を用いた固定化菌体の反応有効係数は撹拌強度の増加に伴って増え、担体周辺の液の乱れが担体内部におよび酸素供給を増大させたものと考えられる。今回用いたエア・リフト型リアクターのような液混合強度の小さな装置においては、多孔性担体の特性が十分発揮されないことが判明した。また、このことは担体を破碎することなく液の乱流を増大せしめる硝化反応装置の新たな開発や、担体内部における液流動を容易にする担体構造について更に検討することが必要

であることも示唆している。

海水系における硝化反応: 埋立地浸出液、生け簀、水族館などからの排水は高濃度の塩分を含有しており、淡水系排水の窒素除去に比較してより困難である。このため、赤潮対策としても重要であるにもかかわらず、未だ研究は少ない。

淡水系での実験と同様なエア・リフト型リアクターにおいて、多孔性セルロース担体 (粒子径 3 mm 、孔径 $500\mu\text{m}$) を用いた人工海水 (塩分濃度 3.5%) の硝化性能は、淡水系の $1/5$ 程度にまで低下した。また、亜硝酸型の硝化になりやすいことが明らかとなった³⁾。固定化担体から分離した硝化細菌は淡水系のものとは形態的に著しく異なり、また反応に無機炭素源を多量に要求することも判明した。また、多孔性担体内に多量の塩類が沈積しており、これによって担体内部への酸素移動が抑制されていることも想像された。

そこで、担体内部の液流動性に優れていると思われる起毛担体による検討を行なった。図3

図2. 固定菌体の反応有効係数に及ぼす攪拌の影響
担体：PVF担体、粒子径 3 mm

図3. 起毛性担体を用いた連続硝化実験における処理経過
□：NH₄-N ▽：NO₃-N ●：NO₂-N △：pH

は、ポリエステルを素材とする担体（5 mm角の綿の基盤に直径50 μ m、長さ3 mm程度の繊維が埋め込まれている）を用いて行なった連続硝化実験の結果である。約190日間における実験期間内にアンモニア負荷速度、HRT、供給液中アルカリ度、微量金属添加量などを変化させた。アルカリ度の調整には、NaHCO₃を用いた。これはpHの調節と共に無機炭素源（IC）としてより重要であり、供給液中の無機炭素源としてアンモニア態窒素の比（IC/N）が1.2を下回る場合には亜硝酸が蓄積する不完全な硝化となった。このIC/N比を維持した場合には、アンモニア負荷速度2.6kg-N/m³-担体/日まで完全硝化が達成された。これ以上の負荷速度において完全硝化を達成させるためには、表1に示す微量金属類の添加が必要であった。この添加によって、濃度80mg-N/m³のアンモニアを負荷速度5.2kg N/m³-担体/日まで完全硝化を達成することが出来た⁴⁾。

一方、多孔性セルロース担体の場合では、IC/N比、微量金属の添加量を最適化した後においても1.62kg-N/m³-担体/日であり、起毛担体に比してその能力は低いものであった。担体構造によって硝化性能に大きな差異が生じたため、これらの担体を用いて酸素消費の反応有効係数を測定した。その結果は、図4に示すように両担体において著しい差のあることが明らかとなった。起毛担体の反応有効係数の攪拌回転数に対する依存性は小さく、かつその絶対値は

高かった。このことは、担体内部に液の流動が容易に及ぶことを示すもので、汎用されるエアリフト型リアクターにおいても優れた性能が得られた理由と考えられる。

2.2 脱窒プロセスにおける利用

多孔性担体を用いた吸着固定菌体を脱窒プロセスに適用した場合、包括固定化菌体のように発生ガスによる担体の破碎は見られないが、微細気泡の抱込みによって担体の見掛け密度が低下し、担体の浮上が起こる。この担体浮上は、担体の均一分散を困難なものにし、脱窒性能の低下を引き起こした。そこで、浮上性担体を脱窒反応装置内に均一に分散し得る新たなリアクターの開発を行い、吸着固定化菌体の脱窒性能について検討した。

浮上性担体を用いるリアクターの開発：図5-Aは実験室用の小型リアクターで、リアクター中央部に下降管を設け、浮上した担体をエゼクターで発生する下降液流に乗せ、リアクター底部で接線方向に放出して旋回流で均一に分散させるものである。細孔径300 μ m、粒子径3 mm角のセルロース担体20%を充填したこのエゼクター付リアクターにおいて、メタノールを電子供与体とした連続脱窒反応の結果は、15 kg-N/m³-carrier/dの負荷まで完全脱窒が可能であることを示した。なお、本装置では充填率30%の多孔性担体を均一に分散させることが可能であった。

表 1. 脱窒試験用人工排水（海水系）の組成

KN ₃ O	variable (280 to 560 g-N/m ³)
KH ₂ PO ₄	variable (2.1 to 22.4 g-P/m ³)
CuSO ₄ · 5H ₂ O	variable (4 to 8×10 ⁻¹ g-Cu/m ³)
Methanol	variable (800 to 1600 g/m ³)
Trace element*	variable (0.01 to 0.02% v/v)
Synthetic sea water (Standarad Methods, 1995)	1 liter

* Trace element solution	
CaCl ₂ · HO ₂	1.99mg
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.00mg
MnSO ₄ · H ₂ O	0.35mg
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.55mg
distilled water	1 liter

図4. 起毛担体および多孔性セルロース担体の反応有効係数

■：起毛担体 ▲：多孔性セルロース担体

液循環ポンプによって駆動水流を発生させる本装置は大型化には適していないため、実用装置として図5-Bに示す攪拌機を利用した装置を考案した。槽底部に設置したエルボーの回転によって生じる遠心力によって円筒内に下降流を発生させるパイロット・スケールのリアクター（液容積500m³）を試作した。

実排水を用いた脱窒試験：このパイロット・スケールのリアクターを用いて、金属熱処理工場の排水中に含有される硝酸態窒素の処理を試みた（図6）。この工場の排水中には400 ppmを越える硝酸態窒素が含まれている。セルロース担体（細孔径1000μm、粒子径5mm角）20%を充填し、理論値の5割増しのメタノールを電子供与体として処理を開始した。菌体固定化後HRT10時間で連続処理を開始し、約1週間後には完全な脱窒が確認された。次第にHRTを下げ、流入硝酸態窒素濃度の変動を考慮してHRT2時間で運転を継続した。ここで得られた硝酸還元速度は10.8～13.7kg-N/m³担体/日であり、実験室規模のリアクターで得た性能と同一の処理速度が得られた⁵⁾。この工場では450～600 ppmの硝酸態窒素を含有する排水を20m³/日程度排出しており、この処理には5m³の小規模の

リアクターで十分対処出来ることが明らかとなった。

また、米国アリゾナ州のフェニックス市において地下水の脱窒実験にも本装置を適用し、担体充填率40%、HRT30分という高速度処理を試みている。

海水系の脱窒：多孔性担体を用いた海水の脱窒は、硝化の場合とは異なり、淡水系での性能を上回る24.8kg-N/m³担体/日の脱窒速度が達成された（図7）。しかし、この高速度脱窒を行なうためには、硝酸態窒素に対するリンの比率P/Nを0.029、およびFe, Mn, Moなどの微量重金属の添加濃度の最適化、特にCuの添加が重要であった⁶⁾。

現在このシステムは、ラッコを飼育している米国のミシガン湖畔に位置するShedd水族館に実機が導入され、飼育水槽の硝酸除去が行なわれている（写真1）。この水族館では、オゾンが水の殺菌と共に毒性の高いアンモニアを硝酸に変換するために使われているが、人工海水の更新が少ないために硝酸態窒素の濃度は200 ppmを越すまでに至った。図8は、液容積3m³の実機により167m³の水槽の脱窒を、担体充填率40%、滞留時間30分の操作条件でリアクタ

図5. ジェットフロー (A) および遠心力 (B) を利用した固定化脱窒処理用リアクターの概観図

- (A) 1. エジェクター 2. 液循環ポンプ
3. スクリーン 4. DOセンサー
5. pHセンサー 6. オーバーフローパイプ
- (B) 1. 流入管 2. スクリーン
3. 攪拌機 4. 流出管
5. 軸振防止装置 6. 下降管

図6. 固定化菌体による金属熱処理工場排水の処理経過

□: 流入 $\text{NO}_3\text{-N}$ ■: 流出 $\text{NO}_3\text{-N}$
○: 流入 $\text{NO}_2\text{-N}$ ●: 流出 $\text{NO}_2\text{-N}$
△: 温度 ※: メタノール供給トラブル

図7. 多孔性セルロース担体を用いた海水連続脱窒処理

▽ : $\text{NO}_3\text{-N}$ ● : $\text{NO}_2\text{-N}$ ▲ : pH

写真1. Shedd水族館に導入された脱窒素装置の概観

図8. ラッコ飼育水槽排水の脱窒処理経過

◆ : $\text{NO}_3\text{-N}$

ーと水槽の間を循環させて行なった経過を示したものである。担体に微生物を固定化した後、約2週間で窒素濃度は15ppm程度まで低下した。この実績により国内の大型水族館においても導入のための試験運転が実施されている。

3. おわりに

多孔性担体を用いた吸着固定化微生物は、包括法に比べてより実用的である。しかし、酸素要求量の高い高速硝化では担体内液流動を促進し得る新たなリアクターの開発が要求される。この担体内部における酸素欠乏を逆に利用し、硝化細菌を担体表面近傍に、脱窒細菌を担体内部に同時固定化することも可能である。この硝化・脱窒細菌の同時固定化菌体を用いた単槽リアクターによる窒素除去プロセスは、装置のさらなる小型化を可能とし、合併浄化槽の窒素除去能力の向上など今後の富栄養化防止に大い貢献出来ると期待される。

[引用文献]

- 1) J. C. Ogonna, M. Matsumura, T. Yamagata, H. Sakuma and H. Kataoka : Production of micro-gel beads by a rotating disk atomizer, J. Ferment. Technol., 68 (1), 40 (1989).
- 2) M. Matsumura, T. Yamamoto, P. C. Wang, K. Shinabe and K. Yasuda : Rapid nitrification with immobilized cell using macro-porous cellulose carrier, Wat. Res., 31 (5), 1027 (1997).
- 3) M. A. Catalan-Sakairi, K. Yasuda and M. Matsumura, Nitrogen removal in seawater using nitrifying and denitrifying bacteria immobilized in porous cellulose carrier, Wat. Sci. Tech., 34 (7), 267 (1996).
- 4) M. A. Catalan-Sakairi, P. C. Wang and M. Matsumura : Nitrification performance of marine nitrifiers immobilized in fibrous polyester and macro-porous cellulose carriers, J. Ferment. Bioeng., Submitted (1997).
- 5) M. Matsumura, H. Tsubota, O. Ito, P. C. Wang and K. Yasuda: Development of bioreactors for denitrification with immobilized cells, J. Ferment. Bioeng., in press (1997).
- 6) M. A. Catalan-Sakairi, P.C. Wang and M.

Matsumura : High-rate seawater denitrification
utilizing a macro-porous cellulose carrier, J. Ferment. Bioeng., 83 (1), 102 (1997).