

嫌気性消化法の窒素除去機能に関する研究

東北大学 具 仁秀
静岡大学 正会員 宮原高志
東北大学 フェロー○野池達也

1. はじめに

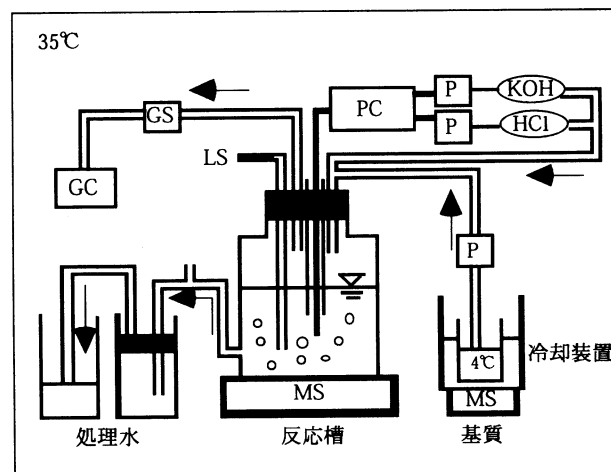
嫌気性消化法（メタン発酵法）は有機性廃棄物からエネルギーを回収できる唯一の生物学的処理プロセスである。しかし、タンパク質の嫌氣的分解によって生成するアンモニア性窒素が脱離液中に高濃度に含有し、脱離液の処理過程に対して、この窒素成分の除去を含めた汚泥処理システムの構築に関する研究はほとんど行われてきていない。

本研究は、通常の下汚泥あるいは尿の嫌気性消化では除去できない窒素成分を生物学的硝化脱窒法を付加した方法で除去することを目的としており、脱窒槽としての機能を嫌気性消化槽に持たせようとするものである。このシステムを実現するためには、硝酸性窒素を嫌気性消化槽に添加することで本来メタンガスへと流れていた有機物の分解過程に硝酸性窒素添加が及ぼす影響を明らかにする必要がある。本研究では、嫌気性消化槽で硝酸性窒素濃度を制御することにより、窒素成分を含めた嫌気性消化における有機物物質収支に及ぼす硝酸性窒素の影響を連続実験によって検討したものである。

2. 実験方法

本実験に用いた反応槽は図1に示したように有効容積3Lの嫌気性ケモスタット型反応槽であり、基質はマイクロチューブポンプを用いて連続的に投入し、基質は室温条件下では変質しやすいため、冷却装置を用いて基質タンク内の温度を $4\pm1^{\circ}\text{C}$ に保持した。本実験に用いた種汚泥は仙台市下水処理場の下水汚泥消化槽より採取した消化汚泥に表1に示したように合成基質を半連続的に投入して、温度 35°C 、HRT10日、 $\text{pH}6.95\sim7.05$ の条件で6ヶ月以上馴養したものである。

硝酸性窒素として硝酸カリウムを用い、硝酸性窒素濃度を(0, 0.2, 0.33, 0.67, 1.11, 1.67, 3.33g/L) までに変化させながら各条件の定常状態においての各分析を行った。ガス生成量は湿式ガスカウンタにより、生成ガスの組成(N_2 , CH_4 , CO_2)の分析にはTCD-ガスクロマトグラフを用いた。 N_2O ガスの分析にはECD-ガスクロマトグラフを用い、MLVSS濃度および COD_{Cr} はStandard Method、タンパク質濃度はローリー法によって分析を行った。VFA濃度はFID-ガスクロマトグラフ法で分析を行った。各水質項目は混合液を14000rpmで40分間遠心分離して、その上澄液について分析した。アンモニア性窒素、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素は上澄液についてフィルター($0.22\mu\text{m}$)処理した後、イオンクロマトグラフ法により測定した。



GS:ガスサンプリング P: マイクロチューブポンプ
LS: 混合液サンプリング GC: ガスカウンタ
PC:pHコントローラー MS: 攪拌

図1 連続実験装置概要図

表1 合成基質の組成 (1L当たり)

組成		Mineral sol.(a) (mg/L)	
Glucose	9.35g	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120
KH_2PO_4	0.4g	$\text{Alk}(\text{SO}_4)_2$	10
K_2HPO_4	0.4g	NaCl	1000
NH_4Cl	3.0g	Na_2MoO_4	10
MgSO_4	0.4g	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	400
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05g	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
NaHCO_3	6.0g	ZnCl_2	100
Mineral sol.(a)	10ml	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10
		H_3BO_3	10
		$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20

キーワード：嫌気性消化、脱窒、窒素収支、COD収支

連絡先：〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉06 TEL 022-217-7466

3. 実験結果及び考察

本実験では有機物をCOD_{Cr}で表したが投入したCOD_{Cr}が嫌気性消化反応および硝酸還元反応によって様々な形態へ変化させられる。この一連の生物反応に及ぼす硝酸性窒素の影響を明らかにするため、各条件の定常状態における分析を行い、表2に示したCOD換算計数を用い、窒素成分を含めたCOD_{Cr}物質収支および窒素収支を求め、各々図2、図3に示した。

図2より硝酸性窒素を添加しなかった場合は、投入したCOD_{Cr}の64.2%がメタンガスに転換したが1.67g/Lの硝酸性窒素を添加する系では、COD_{Cr}の21.8%、3.33g/Lの硝酸性窒素を添加する系では、COD_{Cr}の0.46%がメタンガスに転換された。減少されたCOD_{Cr}分が脱窒反応、アンモニア化反応、脱窒細菌の菌体増殖に使われたことが分かる。また、硝酸性窒素濃度の増加に伴って、亜酸化窒素への利用されるCOD_{Cr}量の増加、プロピオン酸への利用されるCOD_{Cr}量の減少が見られた。

図3より投入した硝酸性窒素の窒素ガスへの転換率が1.11g/Lの硝酸性窒素を添加した系が最も高かった。その以上の硝酸性窒素を添加した系での硝酸性窒素から窒素ガスへの転換率が低下した。原因としては脱窒のために必要な電子供与体の不足であると考えられる。Hendriksenら¹⁾は脱窒反応とメタン発酵を同時に起こらせるためには脱窒反応を先に起こらせることでメタン生成も可能であると多量の有機炭素源が必要であることを示した。Akunnaら²⁾はグルコースやグリセロールを基質とした場合にはアンモニア生成反応が無視できないことを報告し、さらに硝酸性窒素の硝酸負荷を低くするとアンモニア生成反応が増大することを明らかにした。本実験においても0.2、0.33g/Lの硝酸性窒素が添加した系ではアンモニア化反応が脱窒反応より優先的に起こったため、1.11g/Lの硝酸性窒素を添加した系より脱窒率が低下したと考えられる。

4. 結論

投入した硝酸性窒素濃度の増加に伴って、メタンガスへ流れていたCODの割合が減少し、これに伴って亜硝酸性窒素およびアンモニア性窒素へ流れたCODの割合が増大した。1.11g/Lの硝酸性窒素を添加した系が最も効率よく投入した硝酸性窒素を窒素ガスへ転換できた。

5. 参考文献

- 1) Hendriksen H. V., and Ahring B. K. : Integrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: operating performance, Wat. Res., Vol. 30, No.6, pp.1451-1458, 1996.
- 2) Akunna J. C., Bizeau C., and Moletta R. : Nitrate reduction by anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations: ammonification, denitrification and methanogenic activities, Environmental Technology., Vol. 15, pp.41-49, 1994.

表2 物質収支に用いたCOD換算計数

Parameter	Conversion factor
VSS	1.42mgCOD/mg VSS
Protein	1.24mgCOD/mg protein
Acetic acid	1.07mgCOD/mg acetic acid
Propionic acid	1.51mgCOD/mg propionic acid
Butyric acid	1.82mgCOD/mg butyric acid
CH ₄ gas	2.86mgCOD/ml CH ₄
N ₂ gas	3.57mgCOD/ml N ₂
NO ₂ ⁻ -N→NO ₃ ⁻ -N	1.14mgCOD/mg N
NH ₄ ⁺ -N→NO ₂ ⁻ -N	3.43mgCOD/mg N
NH ₄ ⁺ -N→NO ₃ ⁻ -N	4.57mgCOD/mg N

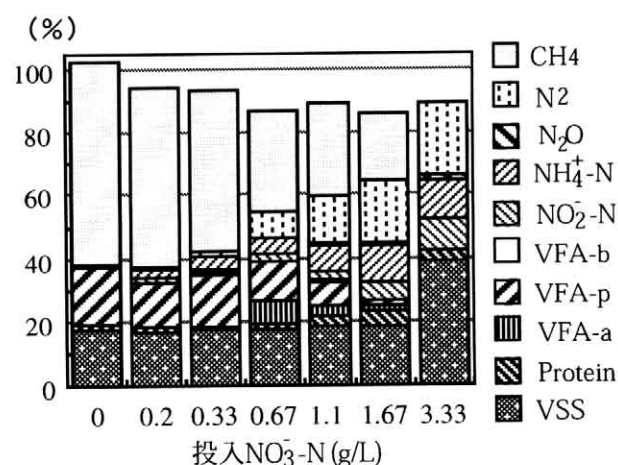


図2 各条件におけるCOD物質収支

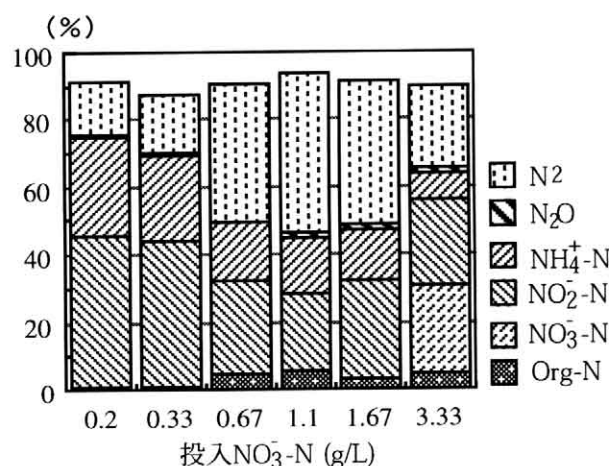


図3 各条件における添加した硝酸性窒素の化学形態変化