

アンモニア性窒素の嫌気性処理に関する基礎的研究

早稲田大学大学院創造理工学研究科 学生会員 ○岡森 弘樹

早稲田大学理工学術院 正会員 榊原 豊

1. 緒言

閉鎖性水域の富栄養化問題が慢性化しつつあり、産業排水や都市下水中の窒素成分の除去及びその普及が今後必要である。硝化・脱窒プロセスは窒素除去法として優れた処理能力を有するが、ばっ気操作や汚泥処理が必要で比較的にコスト高である。これに対して、排水中の NO_2^- -Nを電子受容体とすることで NH_4^+ -Nを N_2 へ処理する嫌気性処理(ANAMMOX)が注目され、その処理性能が種々検討されている。また、排水中の有機物等が有する潜在エネルギーを電極を介して回収する新しい処理法も注目されつつある¹⁾。

本研究は、嫌気性条件下で NH_4^+ -Nを直接 N_2 へ酸化し、同時に電子を回収する新しい嫌気性処理法の可能性について実験的に検討した。

2. 本研究の原理

本生物膜電極槽の反応を化学量論関係から(1)式及び(2)式のように仮定した。

【正極】水中溶存酸素の還元反応：



【負極】微生物による NH_4^+ -Nの酸化反応：



3. 回分処理実験概要

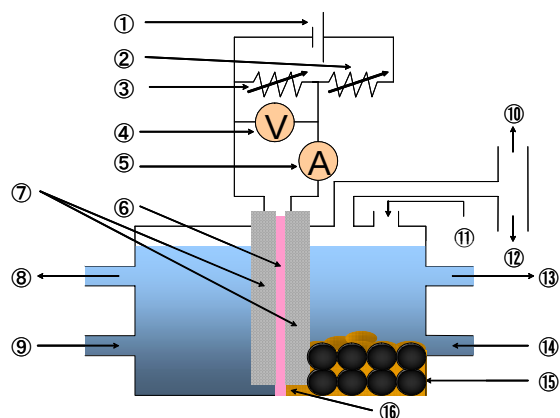
本研究では微生物添加系装置(R1)及び微生物非添加系装置(R2)の2つの実験装置を用いた。実験装置の概略をFig.1に示す。

実験装置は正極槽と負極槽よりなる。両反応槽は装置中央部に設置された陽イオン交換膜を挟んだ2枚のアクリル板によって隔離されている。また、2枚のアクリル板は直径5mmの円が格子状に開けられている。R1及びR2ともに負極槽に活性炭を充填し、さらに、R1においては負極槽に活性汚泥及び消化汚泥を等量混合した混合汚泥を接種した。正極及び負極には白金メッシュ電極を用いた。

本研究では回分処理実験毎に装置内部の気体をArガスで置換した後、正極溶液(リン酸緩衝液)及びリン酸緩衝液を用いてpHを中性付近に調整した負極溶液²⁾を1週間に1度回分方式で供給した。R1においては電子回収の促

進を図るため、電極間に0.5Vの電圧を印加した。処理後の負極溶液中に含まれる NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N量をイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス DX-AQ)により測定した。処理中に発生した気体は予め内部の気体を限界まで吸い出したテドラーバッグに回収し、処理実験後、テドラーバッグ内の気体組成をガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-8A)により測定した。また、電極間の電圧値及び電流値をマルチメーター(エーアンドディ AD5520)により測定した。

なお、R2において測定された N_2 量は、実験開始当初よりテドラーバッグ内に残存していた N_2 量と考え、R2における回分処理実験前後での NH_4^+ -N減少量は活性炭に吸着した NH_4^+ -N量と考え、R1の結果をこれらの値で補正した。



①電源(0.5V) ②可変抵抗(200k Ω) ③可変抵抗(200k Ω)
④電圧計 ⑤電流計 ⑥陽イオン交換膜 ⑦Pt電極
⑧正極溶液流出口 ⑨正極溶液流入口 ⑩Ar流出口 ⑪Ar流入口
⑫ N_2 採取口 ⑬負極溶液流出口 ⑭負極溶液流入口
⑮活性炭(180g) ⑯混合汚泥(消化汚泥及び活性汚泥、各100ml)

Fig.1 実験装置概略図(R2においては①、②及び⑬は無し)

4. 実験結果及び考察

処理実験開始時に供給した負極溶液中に含まれる NH_4^+ -N量を流入 NH_4^+ -N量、処理後の負極溶液中に含まれる NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N量を流出 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N量、処理されたと考えられる NH_4^+ -N量を処理 NH_4^+ -N量、処理中に発生したと考えられる N_2 量を N_2 測定量並びに、流出 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N量及び N_2 測定

キーワード：嫌気性処理 アンモニア性窒素処理 電子回収

連絡先：〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学大学院創造理工学研究科榊原研究室 Tel.03-5286-3902

量の合計値を窒素収支として Fig.2 に示した。

実験開始時は負極溶液の pH 調整に高濃度のリン酸緩衝液を用いたため、イオンクロマトグラフで分析した際、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ のピークうまく分離せず、 NH_4^+ 分析に誤差を生じたが、実験開始 21 日目以降、低濃度のリン酸緩衝液を用いたところ、ピークが分離し NH_4^+ 分析精度が向上した。この様な条件下では、流出 NH_4^+ -N 量が流入 NH_4^+ -N 量よりも小さな値を示した。また、処理後の負極溶液中で NO_3^- -N、 NO_2^- -N が測定されることはなく、処理 NH_4^+ -N 量は概ね処理中に発生したと考えられる N_2 量と同程度であった。

本研究で電極間に発生した電流値を Fig.3 に示す。電極間には概ね $50\mu\text{A}$ 程度の電流が生じた。電流値が安定しなかった理由として、回分処理実験により槽内の状態が変化していることによると考えられる。負極槽に混合汚泥を用いなかった場合、 0.5V の電圧の印加によって電極間に生じる電流は概ね $20\mu\text{A}$ 程度であった。したがって、負極槽中で生物反応が進行することによって、概ね $30\mu\text{A}$ 程度の電流が流れたと考えられる。負極溶液中の電子が回収されることによって流れた電流値から電子回収量を算出し、その結果を Fig.4 に示す。

本研究において仮定した生物膜電極槽の反応について検討を行った。算出した電子回収量と正極槽での溶存酸素還元量、負極槽での NH_4^+ 減少量及び N_2 測定量の関係を求め、仮定した (1) 式及び (2) 式からわかる理論値と比較した。比較した結果を Table1 に示す。Table1 から理論値と実測値の間には概ね2倍程度の誤差が生じていることがわかった。この原因の1つとして、電流測定値が安定しなかったため、電子回収量の算出誤差が大きくなった可能性が推察されるが、発生したと考えられる N_2 量や処理されたと考えられる NH_4^+ -N 量に関してより詳細な検討が必要であり、今後の課題である。

5. 結言

電極間に電圧を印加したところ、嫌気性条件下で NH_4^+ -N の減少量と概ね同程度の N_2 量が測定された。また、排水中の電子回収は可能であった。しかし、生物膜電極槽の反応プロセスを特定することはできなかった。以上のことから、嫌気性条件下で電子を回収して NH_4^+ -N を直接 N_2 へ酸化する可能性が示唆されたが、連続実験も含めて今後のより詳細な検討が必要である。

6. 参考文献

- 1) D.R. Lovely et al. Electricity Generation by Direct Oxidation of Glucose in Mediatorless Microbial Fuel Cells, Nature Biotechnology, 2003.
- 2) S. Sawayama : Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation, Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006

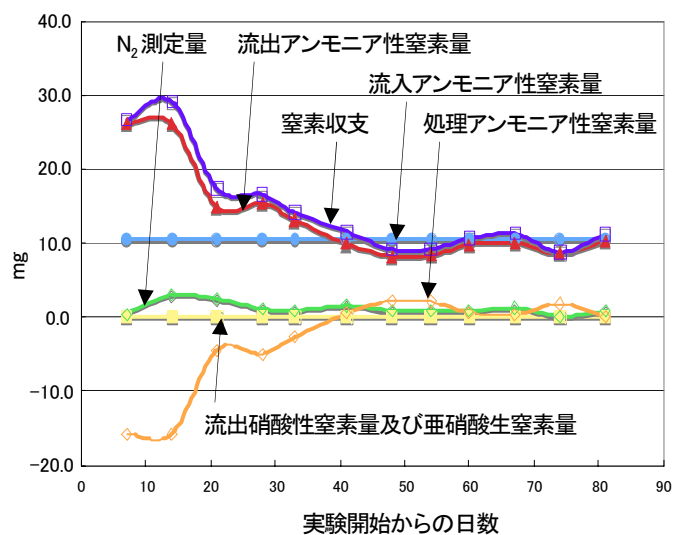


Fig.2 窒素収支

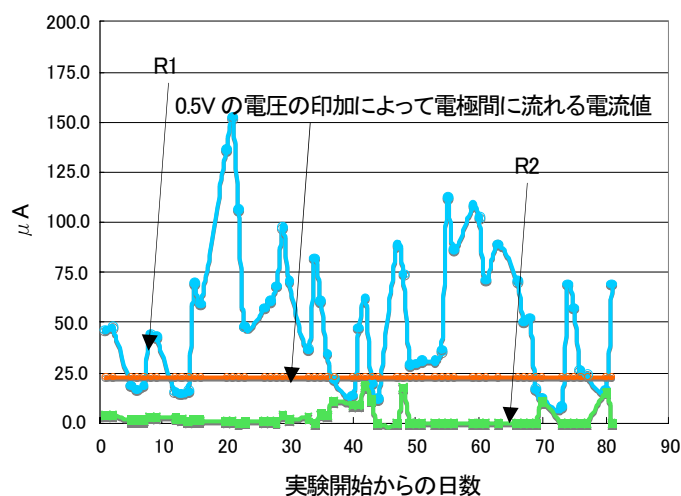


Fig.3 電流値の経時変化

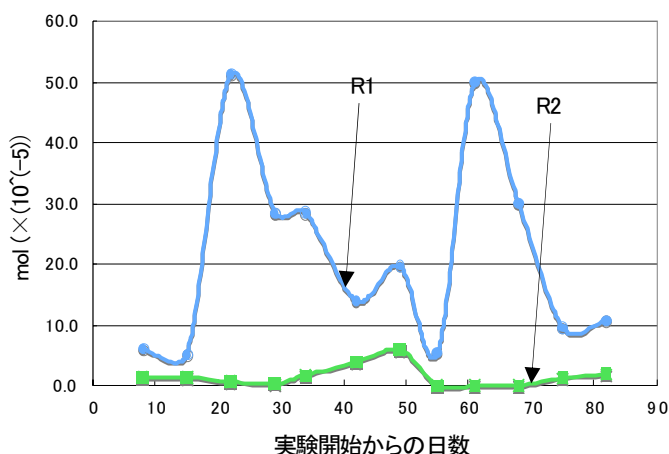


Fig.4 電子回収量の経時変化

Table.1 生物膜電極槽の反応に関する検討

実測値	理論値
$\text{O}_2 : \text{e}^- = 1 : 2$	$\text{O}_2 : \text{e}^- = 1 : 4$
$\text{N}_2 : \text{e}^- = 1 : 8$	$\text{N}_2 : \text{e}^- = 1 : 6$
$\text{NH}_4^+ : \text{e}^- = 1 : 6$	$\text{NH}_4^+ : \text{e}^- = 1 : 3$