

連結式 DHS リアクターを用いた高塩分含有排水のアンモニア酸化プロセスの開発

木更津高専 学生会員 ○木村 晶典, 渡部 将来, 須藤 泰幸, 正 会 員 上村 繁樹

日本大学 学生会員 鈴木 紗織

長岡技術科学大学 学生会員 阿部 憲一, 正 会 員 山口 隆司

広島大学 正 会 員 大橋 晶良 東北大学 正 会 員 原田 秀樹

1. はじめに

現在 新たな省資源・高効率型の窒素除去プロセスとして、嫌気性アンモニア酸化反応 (Anaerobic ammonium oxidation: Anammox) が注目されている。Anammox を排水処理システムに組み込むには、前段処理として亜硝酸化プロセスが不可欠である。現在まで、亜硝酸化の条件として、高温、低 DO、遊離アンモニア濃度および高塩分条件等が報告されているが¹⁾、いまだその明確な運転条件は確立されていない。

我々は、コークス炉ガス洗浄排水を模倣した人工基質を、下向流スポンジキューブ懸垂型 (Downflow Hanging Sponge: DHS) リアクターを連結した「連結式 DHS 法」を用いて処理する研究を行っている。その結果、処理水中のアンモニアの酸化形態では、亜硝酸塩が優先することが確認されている。この人工排水は、希釈のため海水を用いたことから、海水由来の塩化物 (Cl^-) が亜硝酸塩の酸化を阻害したことが示唆されたものの、海水中の Cl^- 濃度の変動が大きく、 Cl^- 濃度と亜硝酸塩の蓄積の関係の究明には至らなかった。そこで本実験では、人工排水の Cl^- 濃度を人為的に制御し、亜硝酸化に対する Cl^- の影響を評価することを目的とした。

2. 実験方法

本研究で用いた DHS は、1 台当たり、三角柱ポリウレタンスポンジ ($28.3 \times 14.1 \times 20.0 \text{ mm}$) を高さ 2m のアクリル板に 5mm 間隔で 60 個貼り付けて作成した (スポンジ容量: 240 cm^3) (図 1)。上述の DHS を直列に 3 台 (流入側から 1st, 2nd, 3rd) 連結させ、人工基質を 1st の上部から供給した。2nd および 3rd の上部に無機炭素 (Inorganic Carbonate: IC) 源として炭酸水素ナトリウム溶液を各々 $530 \text{ mg} \cdot \text{C} \cdot \text{d}^{-1}$ で添加した。リアクター 1 台あたりの HRT を 4 時間、計 12 時間とし、室温 25 の実験室に設置した。本装置を用いてコークス炉ガス洗浄排水処理実験を 400 日行ったのちに、海水による希釈をやめ、NaCl を添加する実験を行った。人工基質の組成は、フェノール $600 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($\text{COD} = 1,400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、アンモニア態窒素 $500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、炭酸水素ナトリウム $3,600 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ とした。人工基質の Cl^- 濃度を $8,000 \text{ mg} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{l}^{-1}$ に制御した期間を Phase1 (1 - 24 日)、 $10,000 \text{ mg} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{l}^{-1}$ の期間を Phase2 (25 - 39 日)、 $15,000 \text{ mg} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{l}^{-1}$ の期間を Phase3 (40 日以降) とした。

3. 結果と考察

(1) 連続実験結果

連続実験の結果を図 2 に示す。COD については既往の研究と同様、全実験期間において 80% 以上が 1st で処理され、卓越した有機物除去能力が再度確認された (結果省略)²⁾。Phase1 では、NaCl への切り替えに伴い 1st 流出水のアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) が若干減少し、亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) の増加が見られたが、2nd 流出水では $\text{NH}_4\text{-N}$ が減少し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ と硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) がほぼ等量で蓄積した。3rd 流出水では、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が優先的に蓄積した完全硝化となっていた。Phase1 から Phase2 に変更後、1st では $\text{NO}_2\text{-N}$ の減少が

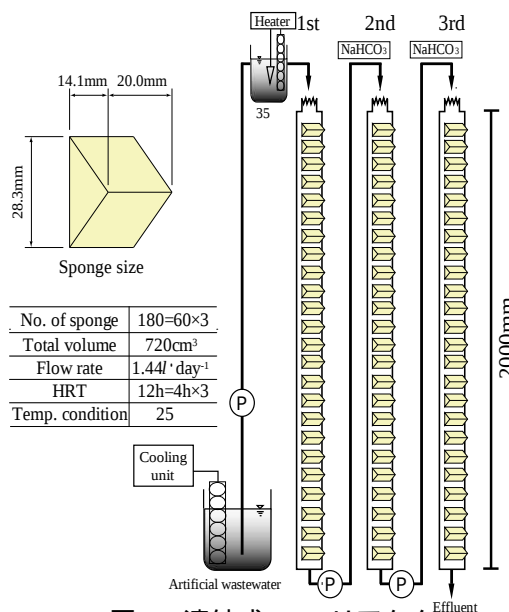


図 1 連結式 DHS リアクター

キーワード 亜硝酸化, DHS, 塩分, アンモニア

連絡先 (上村) 〒292-0041 千葉県木更津市清見台東 2-11-1 木更津高専環境都市工学科 TEL 0438-30-4152

見られたが 2nd, 3rd 流出水の各態窒素濃度に大きな変化は見られなかった。

Phase3 開始後, 2nd 流出水では $\text{NH}_4\text{-N}$ の急激な増加が見られ, その後, $\text{NO}_3\text{-N}$ は約 $35 \text{ mg-N} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下まで減少し, また, $\text{NH}_4\text{-N} : \text{NO}_2\text{-N}$ が約 1 : 1 の部分的亜硝酸化状態が継続された。3rd 流出水は Phase3 開始後 $\text{NO}_3\text{-N}$ が減り, $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積された。このように, 人工基質の Cl^- 濃度を $15,000 \text{ mg-Cl}^- \cdot \text{l}^{-1}$ 変化させた後, $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化が阻害を受け, 2nd, 3rd とともに流出水に $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積が確認された。したがって基質中の Cl^- を制御することにより亜硝酸化を促進できることが示唆された。

しかしながら, 実験中, アクシデントにより一時的 (113-158 日目) に 2nd および 3rd の IC の供給量を各々 $1056 \text{ mg-C} \cdot \text{d}^{-1}$ にまで上昇させてしまったところ, 2nd, 3rd とともに流出水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ が急増した。およそ 45 日間の IC 過剰投与の後, 急遽 IC の添加を従来の量に戻し実験を継続したところ, 各態窒素濃度は, ほぼ IC 過剰投与以前の状態へ移行した。この結果より IC の過剰投与は $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化を促進し, 亜硝酸化が抑制されることが示唆された。

実験開始から 212 日目に本実験系の SRT を測定したところ, 約 1800 日と長大なものであり, また全汚泥量も平均 $61.3 \text{ g-MLSS} \cdot \text{l}^{-1}$ (スポンジ容量当り) と過大なバイオマスを保持していた。上記の結果より, DHS 内の亜硝酸化細菌 (NOB) は Cl^- により多大に阻害を受けていると考えられるが, DHS は膨大な汚泥を有していることから, 保持汚泥中には, Cl^- の阻害を受けてもなお, 図 2 に示す程度の $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成できる NOB が存在することが示唆された。

(2) プロファイル結果

連続実験 279 日目に, 連結式 DHS の鉛直方向における各窒素態の濃度変化を計測した (プロファイル実験 (図 3))。1st では 20% 程度 $\text{NH}_4\text{-N}$ の減少が見られたが $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ はほとんど検出されなかった。海水希釈人工排水を用いた研究でも, 同様に 1st における $\text{NH}_4\text{-N}$ の減少は確認されており²⁾, 若干の硝化・脱窒が生じていることが示唆された。2nd では, $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化に伴う $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成と, 少量の $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成が確認された。3rd においても $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化は順調に継続された。流入直後では $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成が優先するが, $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成も 2nd と比較すると格段に増加し, 流下するにしたがい $\text{NO}_3\text{-N}$ が優先的に生成された。全窒素 (T-N) は, 1st で 20% 程度減少した後は顕著な変動は見られなかった。以上より完全亜硝酸化の達成には, 3rd における $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成の抑制し, $\text{NO}_2\text{-N}$ の優先的な生成を促すことが重要であると示唆された。

4. まとめ

本研究では連結式 DHS を適用し, Cl^- 濃度によるアンモニア酸化への影響を調査した。その結果 Cl^- 濃度の増加が亜硝酸化に対して有効であることが示唆されたが, Cl^- 濃度 $15,000 \text{ mg-Cl}^- \cdot \text{l}^{-1}$ では完全亜硝酸化には至らなかった。今後は, DHS に付着する汚泥量と IC を制御することで $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成の抑制を評価し, 3rd における完全亜硝酸化を目指す予定である。

参考文献

- 1) Mulder, A. et al. (1995) FEMS Microbiol. Ecology, 16,117-184.
- 2) 鈴木紗織他. 連結式 DHS リアクターを用いた有機物除去・アンモニア酸化プロセスの開発, 第 62 回土木学会年次学術講演会 (CD-ROM), 2007.

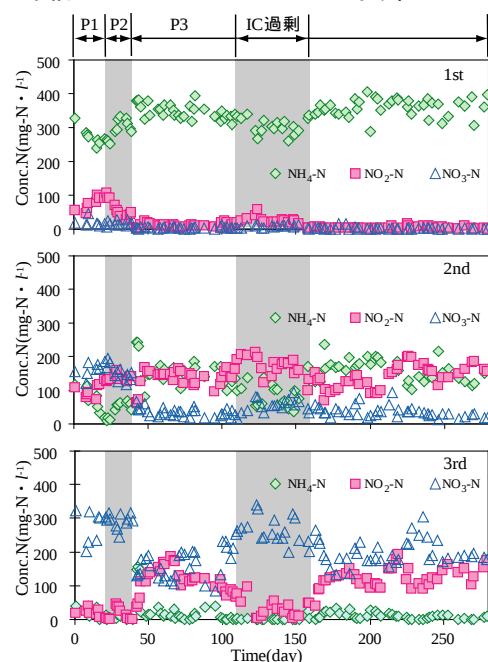


図 2 連続実験結果

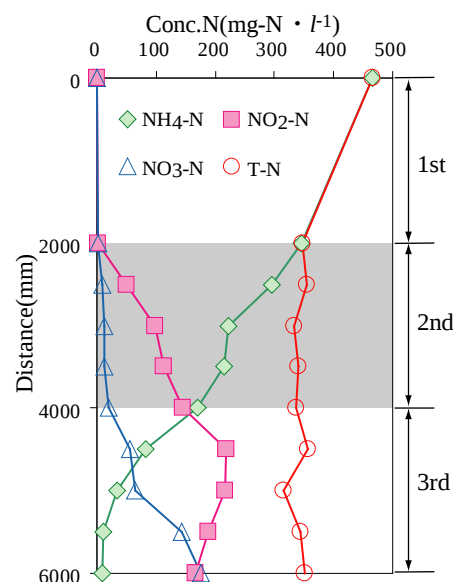


図 3 プロファイル結果