

DHS を用いた高塩分含有排水処理プロセスにおける 有機物除去・アンモニア酸化に及ぼす塩分の影響

木更津高専 長岡技術科学大学 広島大学 東北大学	学生会員 学生会員 正会員 正会員	○木村晶典 阿部憲一 大橋晶良 原田秀樹	須藤泰幸 正会員	正会員 山口隆司	上村繁樹
-----------------------------------	----------------------------	-------------------------------	-------------	-------------	------

1. はじめに

我々は、人工コークス炉ガス洗浄排水を、下向流スポンジキューブ懸垂型 (Downflow Hanging Sponge: DHS) リアクターを連ねた「連結式 DHS 法」により処理実験を行っている。コークス炉ガス洗浄排水は、フェノールと高濃度のアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) を含み、海水で希釈しているため海水由来の塩分を多量に含有している。我々の既往の研究においても、その実情を反映し、海水希釈の基質を使用して研究を行った¹⁾。その結果、卓越した有機物除去と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化が確認されたが、最終処理水において亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$) が優先したことから、海水由来の塩分が $\text{NO}_2^-\text{-N}$ の酸化を阻害したことが示唆された。しかしながら海水中の塩分濃度の変動が大きく、塩分の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化におよぼす影響の究明には至らなかった。また、塩分濃度の変動による、有機物除去および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化に対する影響も懸念された。そこで本研究では、人工排水作成時の海水希釈をやめ、NaCl の添加へと変更し、塩分濃度を制御することにより、有機物除去・ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化に対する塩分の影響を評価した。

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 (図-1)。この DHS を直列に 3 台連結させ、人工排水を 1st の上部から供給した。2nd, 3rd の上部には無機炭素 (Inorganic Carbon: IC) 源として NaHCO_3 溶液を各々 $530\text{mg}\cdot\text{C}\cdot\text{d}^{-1}$ で添加した。本装置を用いて人工コークス炉ガス洗浄排水処理実験を 400 日行った後に、人工排水の海水による希釈をやめ、NaCl を添加する実験を行った。なお、実験装置は 25 に設定した実験室に設置した。人工排水の組成は、フェノール $600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ($\text{COD}=1,400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 NaHCO_3 $3,600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ とした。栄養塩類として下水試験方法²⁾に準じて作成した BOD 緩衝液 (A, B, C, D 液) を、人工排水 1l に対して 1ml ずつ添加した。塩分の指標には NaCl を適用し、海水の NaCl 濃度 ($30\text{-}35\text{g}\cdot\text{NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$) を目安に、低濃度から段階的に濃度を増加させた。塩分濃度を $11.1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ に制御した期間を Phase1 (0-24 日)、 $14.4\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を Phase2 (25-39 日)、 $22.6\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を Phase3 (40 日-320 日)、 $30.9\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を Phase4 (321 日-395 日)、 $39.1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を Phase5 (396 日-現在) とした。

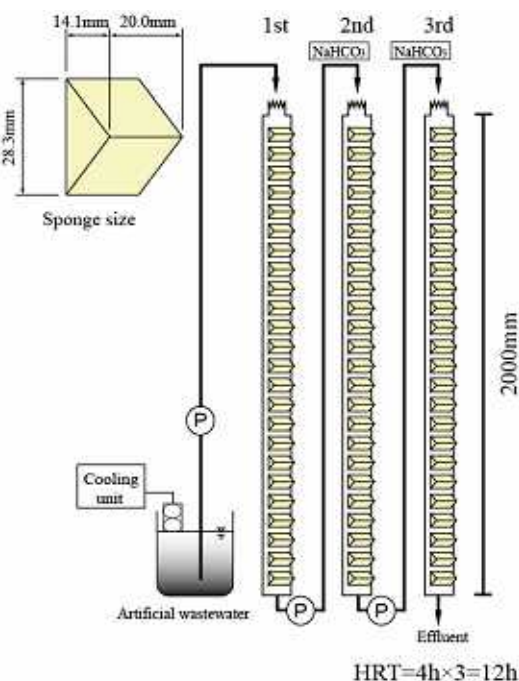


図-1 実験装置概要

3. 結果と考察

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化に関する連続実験結果を図-2 に示す。Phase1 (P1) では $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は優先的に硝酸性窒素 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$) へと酸化されており、最終処理水における $\text{NO}_2^-\text{-N}$ の残存は確認されなかった ($\text{NO}_2^-\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}: 0.03$)。Phase2 (P2) でもその傾向に変化はなく、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ への酸化が継続された ($\text{NO}_2^-\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}: 0.07$)。しかしながら Phase3 (P3) では $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化形態に変化が生じ、最終処理水において $\text{NO}_2^-\text{-N}$ が顕著に確認されるようになった ($\text{NO}_2^-\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}: 0.63$)。P3 において、実験中のアクシデントにより IC の添加量が 2 倍となった期間には、

NO_3^- -N が増加し NO_2^- -N が減少した。その後は IC の量を通常に戻し実験を継続した。塩分濃度を海水に近い $30.9\text{g-NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$ に上昇させた Phase4 (P4) では P3 と同様に NO_3^- -N への酸化抑制とともに、 NO_2^- -N の生成の助長が確認されたが、若干の NH_4^+ -N の残存が確認された (NO_2^- -N / NO_3^- -N : 0.83)。さらに塩分濃度を海水以上の $39.1\text{g-NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$ とした Phase5 (P5) では、P4 を凌ぐ NO_3^- -N への酸化抑制を確認したが、 NO_2^- -N の生成量は P4 より若干低下し、 NH_4^+ -N の残存量も大きく増加するなど、著しい NH_4^+ -N の酸化性能の低下が示唆された。各 Phase の NH_4^+ -N 酸化性能は P1: $98.8 \pm 1.02\%$, P2: $98.3 \pm 1.82\%$, P3: 97.9 ± 2.19 , P4: 93.9 ± 3.75 , P5: 65.8 ± 10.5 であり、P1-4 では優れた NH_4^+ -N 酸化性能を有しつつ、 NH_4^+ -N の酸化形態が NO_3^- -N から NO_2^- -N へと変化していったことが示唆されている。

Phase ごとの定常状態時の各窒素成分 (NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N) 濃度を、処理段階ごとに平均したものを図-3 に示す。P5 については各成分の定常状態が得られないため現段階では除外している。 NH_4^+ -N の酸化は、塩分濃度の増加に伴い、若干ながら 1st, 2nd において NH_4^+ -N の残存量の増加が確認されたが、最終処理水では少なくとも $93.9 \pm 3.75\%$ (P4: $30.9\text{g-NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$) 以上の NH_4^+ -N 酸化性能を確認することができた。 NO_2^- -N の生成は、塩分濃度の低い P1-P2 では前段の 1st-2nd で NO_2^- -N が多量に生成され、後段の 3rd では NO_3^- -N への酸化により減少している。しかしながら、P3-P4 では NO_2^- -N の生成は後段の 2nd-3rd へ移行している。 NO_3^- -N の生成は全 Phase 通じて 1st では確認されず、主に 2nd-3rd における生成が顕著であった。また塩分濃度の増加による、 NO_2^- -N の残存量の増加に伴った NO_3^- -N の生成抑制が確認された。

有機物の平均除去率は P3 において、 $94.5 \pm 2.37\%$, P4 では $93.6 \pm 3.06\%$ と、いずれも優れた除去性能を示した (結果省略)。この結果より、塩分濃度 $30.9\text{g-NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$ までにおいては有機物除去に対する塩分の影響はほとんど見られず、効果的な有機物除去が可能であることが示唆された。しかしながら、P5 においては $77.1 \pm 15.0\%$ と、有機物除去性能の低下が見られた。以上より、塩分濃度が一定以上となると、有機物除去が阻害されることが示唆された。

4. まとめ

NH_4^+ -N 酸化・有機物除去性能に対する阻害は、 $39.1\text{g-NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$ において確認された。しかしながら、 $30.9\text{g-NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$ までは双方ともに阻害は見られず、優れた NH_4^+ -N 酸化・有機物除去性能が示された。また NH_4^+ -N の酸化形態では、 $30.9\text{g-NaCl}\cdot\text{l}^{-1}$ までは塩分濃度が増加するほど NO_2^- -N の酸化が抑制され、亜硝酸化に推移することが示唆されたが、それ以上の塩分濃度では NH_4^+ -N の酸化が抑制されるのみで、更なる亜硝酸化に推移する傾向は見られなかった。今後は、本実験系の後段に ANAMMOX などの省資源型脱窒プロセスの接続を想定し研究を継続する。それにあたり、塩分濃度制御とは異なる手段を用いて NH_4^+ -N の酸化形態の制御を試みる予定である。

参考文献

- 1) 鈴木紗織他, 下降流スポンジ懸垂 (DHS) リアクターによる高塩分・アンモニア性窒素含有廃水の処理 土木学会論文集, 2008.
- 2) 日本下水道協会下水道試験法 1997 年版.

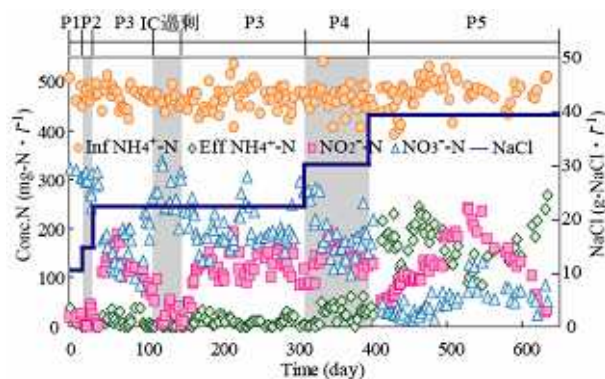


図-2 連続実験結果 (NH_4^+ -N 酸化)

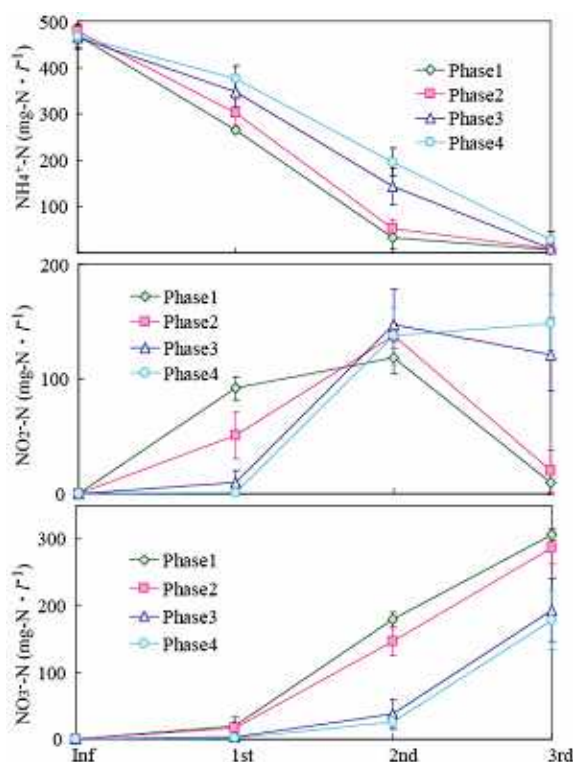


図-3 窒素成分別平均値

(NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N)