

アンモニア含有廃水の亜硝酸化に関する研究

熊本大学大学院 学生会員 時任 博之
 熊本大学大学院 学生会員 畑中 勇人
 熊本大学大学院 非会員 高木 啓太
 熊本大学工学部 正会員 古川 憲治

1. はじめに

pH, HRT, リアクタ内温度を適切に調整し亜硝酸化処理を行うことは技術的に可能であり、経済的に非常に都合が良いとされている。特にアンモニア濃度の高い廃水や低 C/N の廃水の窒素除去に有効的である。このプロセスの長期的安定性を得るためには亜硝酸化速度がアンモニア酸化速度よりも低いことが要求される⁽¹⁾。亜硝酸化処理とアンモニアと亜硝酸を同時に除去できる嫌気性アンモニア酸化 (Anammox) を組み合わせることができれば、亜硝酸化/嫌気性アンモニア酸化プロセスによる極めて経済的な窒素除去プロセスの構築が可能となる。

そこで、本研究ではアクリル繊維性の付着担体を充填したリアクタを用いて pH, HRT, リアクタ内温度を変化させて亜硝酸化処理を行い、亜硝酸化の効率を実験的に評価した。

2. 実験装置並びに方法

使用した実験装置の模式図を図-1 に示す。リアクタは有効容積 5.43L のアクリル製タンクを使用した。供試汚泥として合成下水で長期間 fill and draw 法にて馴養している硝化活性汚泥を MLSS として約 3000mg/l の濃度で用いた。硝化活性汚泥の付着担体として、アクリル製の固定化担体 (商品名: バイオフィックス, 以下 BX と略す, NET 株式会社) 60g を型枠 (11×33cm) 8 枚に伸張したものを使用した。

硝化汚泥投入後、曝気による旋回流を起こさせることで、約 4 時間後に投入した硝化活性汚泥がほぼ完全に BX に付着された。溶存酸素濃度は約 1.7mg/l に維持し、pH は pH コントローラ (NISSIN pH CONTROLLER NPH-690D) でリアクタ内温度はヒーターでそれぞれ調節した。pH 調整液は NaHCO₃ を 0.5mol/l の濃度で用いた。連続硝化実験には表-1 に示す組成の培地を使用した。

実験開始当初の窒素容積負荷量は 0.04kg/m³・d に

設定し、以後 0.37kg/m³・d まで段階的に増加させた。初期 HRT は 12h で行い、その後 6h に短縮した。

硝化汚泥馴養後、表-2 に示す条件で実験を行った。流入 NH₄-N 濃度 100mg/l、HRT6h に固定し、リアクタ内水温を 27, 30, 35℃ の 3 段階で変化させた。

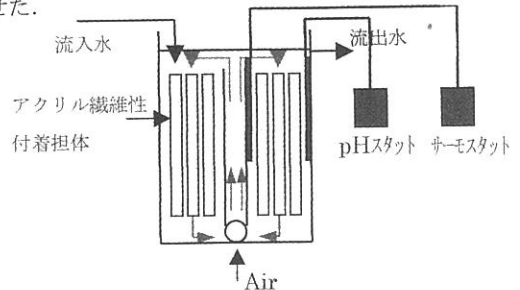


図-1 実験装置の模式図

表-1 供試培地組成

成分	濃度
(NH ₄) ₂ SO ₄	10~100mg-N/L
KH ₂ PO ₄	13.6mg/L
C ₆ H ₁₂ O ₆	20mg-C/L

表-2 実験条件

Run	pH	temp. (°C)	HRT (h)	設定N濃度 (mg-N/L)	Run	pH	temp. (°C)	HRT (h)	設定N濃度 (mg-N/L)
I	6.0	27	6	100	III	6.0	35	6	100
	6.5								
	7.0								
	7.5								
II	6.0	30	6	100		6.0			
	6.5								
	7.0								
	7.5								

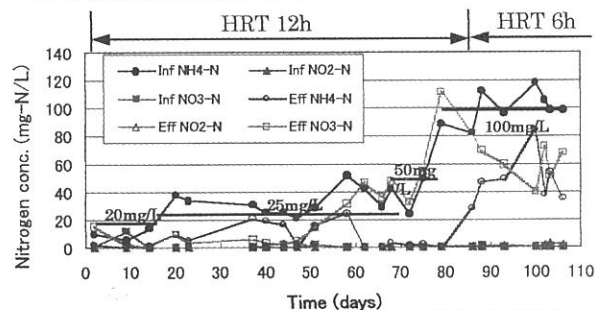


図-2 馴養中の流入水・流出水の各態窒素濃度の経日変化

それぞれの処理温度で槽内 pH を 6.0, 6.5, 7.0, 7.5 に設定した実験を行い流入水, 流出水の $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, TOC , pH を測定した。

3. 実験結果及び考察

図-2 に馴養期間中の流入水・流出水の各態窒素濃度($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$)の経日変化を示す。

図中の太線は設定流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を示し, 実験開始時 20mg/l に設定し, その後, 段階的に 100mg/l まで高めた。流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が 75mg/l までの条件ではその大部分が硝化されていたが 100mg/l においては処理水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が増加した。このことは 87 日目より HRT を 12h から 6h へ短縮したことが原因している。窒素容積負荷は $0.04\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ から段階的に $0.37\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ まで増加させた。窒素容積負荷と硝化速度との関係を図-3 に示す。窒素容積負荷 $0.04\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ~ $0.37\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ の間では硝化速度の最大値を得られていない。HRT を短縮したり, 流入窒素濃度を高めたりすることにより本処理システムにおける最大硝化速度を決定する予定である。

表-3 に Run I, II における処理水の各態窒素濃度の平均値を, 図-4 にその処理形態の関係をそれぞれ示した。Run I における $\text{NO}_2\text{-N}$ の最大値は pH7.0 における $21.4\text{mg}/\text{l}$ であった。pH6.0~6.5 の範囲においてそのほとんどが $\text{NO}_3\text{-N}$ もしくは $\text{NH}_4\text{-N}$ として検出された。pH7.0~7.5 の範囲では $\text{NH}_4\text{-N}$ はその大部分が $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ へと酸化されていた。Run II における $\text{NO}_2\text{-N}$ の最大値は pH7.5 における $12.9\text{mg}/\text{l}$ であった。Run I, II いずれの場合も pH が 7.0 以上において $\text{NO}_2\text{-N}$ の検出が大幅に増加している。Run II の pH6.0~6.5 の範囲においてそのほとんどの $\text{NH}_4\text{-N}$ が $\text{NO}_3\text{-N}$ へと酸化されており, 完全な硝化がおこっている。しかし, pH7.0~7.5 の範囲では, $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合は減少し, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ の割合がともに増加している。このことは, pH の値がアルカリ性側に移行したことにより $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化が抑制され, その結果 $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化も制限されたものと考えられる。

亜硝酸酸化細菌による亜硝酸の酸化を抑制し, より効率的な亜硝酸処理を行うためにはよりリアクタ内の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を増加させることが必要である。そのためには, HRT をより短く設定するか流入窒素濃度を増加させて窒素容積負荷を増加させる必要が

あると思われる。

また, 付着担体として用いた BX は硝化汚泥の保持能力が高く, 実験期間中ほとんど剥離は生じなかった。このことは BX を付着担体とする安定した高速硝化処理が可能であることを示している。

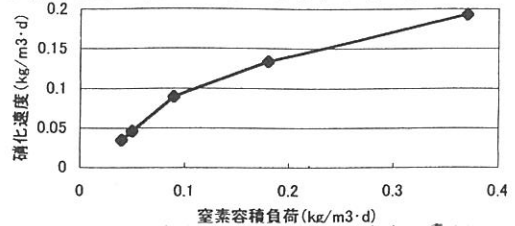


図-3 窒素容積負荷と硝化速度の関係

表-3 処理水の各態窒素濃度

Run	HRT (h)	Temp. (°C)	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_2\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)
I	6	27	6.0	47.7	1.0	64.4
			6.5	44.3	2.9	59.4
			7.0	1.1	21.4	86.7
			7.5	0.8	13.5	96.9
II	6	30	6.0	8.7	2.9	102.8
			6.5	1.7	3.4	107.3
			7.0	20.6	11.5	75.1
			7.5	20.1	12.9	65.4

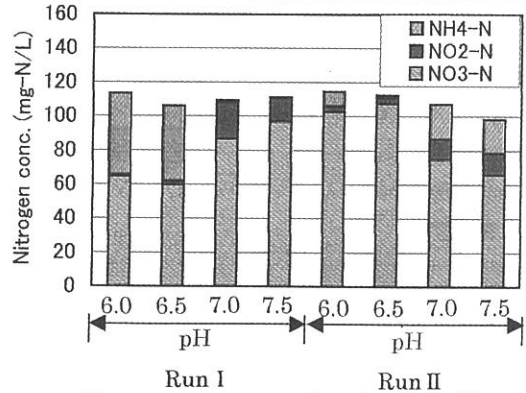


図-4 Run I・II の処理水の窒素形態

4. 要約

今回, アクリル繊維性の付着担体を用いたりアクタで亜硝酸化処理を行い, pH7 以上の条件により亜硝酸化処理を行えることが確認された。しかし, まだ亜硝酸形成の割合は充分とは言えず, 今後, 実験条件を変化させ, さらに効率の良い亜硝酸化処理について検討する方針である。

* 参考文献 *

- (1) Alfieri Pollice et al.: Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate, water research, Vol.36, pp.2541-2546 (2002)