

N-10 下降流スポンジ懸垂型 (DHS) リアクターによる有機物除去・部分亜硝酸化プロセスの開発

○ 鈴木 紗織^{1*}・須藤 泰幸²・丸上 雄哉²・高橋 克夫²・高石 斌夫²
上村 繁樹²・大橋 晶良³・原田 秀樹⁴

¹木更津工業高等専門学校専攻科 環境建設工学専攻 (〒292-0041千葉県木更津市清見台東2-11-1)

²木更津工業高等専門学校 環境都市工学科 (〒292-0041千葉県木更津市清見台東2-11-1)

³長岡技術科学大学 環境システム工学 (〒940-2188新潟県長岡市上富岡町1603-1)

⁴東北大学 工学部 (〒980-8579宮城県仙台市荒巻字青葉6-6-06)

* E-mail: uemura@wangan.c.kisarazi.ac.jp

1. はじめに

現在、東京湾などの閉鎖性水域では、新たに総量規制に窒素の項目が追加されるなど、富栄養化をはじめとする水質汚濁の問題が改善されずいたっている¹⁾。したがって、下水・工場廃水から、より効率的・経済的に窒素を除去する廃水処理システムの開発とその普及が、今後の我が国の水環境保全のための大きな課題の一つとなっている。

我々は、その効率的・経済的窒素除去システムのために、アンモニア酸化後の後段プロセスとして、通常の脱窒ではなく、ANAMMOX法の適用を視野に入れた。ANAMMOX法とは、嫌気的条件下でアンモニアと亜硝酸を窒素ガスに変換する新たな生物反応であり、通常の脱窒と違い、メタノールなどの有機物の添加を一切必要としない²⁾。

しかしながら、ANAMMOX反応を実用化するには、その前処理として有機物を除去し、アンモニアと亜硝酸が1:13に近い比で共存する状態(部分的亜硝酸化)を作る必要がある。

そこで本研究では、下向流スポンジキューブ懸垂型(Downflow Hanging Sponge-cube: DHS)リアクターを部分的亜硝酸化に適用した。DHSは、ポリウレタンスポンジを鉛直に懸垂させ、処理水を、スポンジ上部から滴下して重力で流下する間にスポンジ表面あるいは内部に付着した微生物によって浄化する方式である³⁾。したがって、本システムは、スポンジキューブの周辺より酸素を自然供給するため、エアレーションを行うための電力が不要で、さらに余剰汚泥の発生量を著しく抑制することが可能な経済的廃水処理システムである。さらにDHSは、スポンジに大量の汚泥を付着させることが可能であるため、増殖速度の遅いアンモニア酸化細菌や亜

硝酸酸化細菌も十分に保持できる。

本研究では、製鉄業から排出されるコークス炉ガス洗浄廃水に着目した。コークス炉から発生する廃水(安水)は、製鉄の過程で石炭からコークスを作る際に出るガスの洗浄時に発生するもので、フェノールを主とした有機物と高濃度のアンモニア性窒素を含んでいる。安水からのアンモニア性窒素の除去には、通常、アルカリストリッピング法が用いられている。ストリッピング後の安水は、海水で希釈され、活性汚泥法で処理されている⁴⁾。本研究では、この海水で希釈された脱安水をコークス炉ガス洗浄廃水と呼ぶことにする。

我々は、DHSを用いたエアレーション不要の部分的亜硝酸化プロセスと、ANAMMOX反応を組み合わせた、新しい省エネルギー・省資源型システムの開発を目指している。本研究では、その前段プロセスとして「連結式DHS」を新たに提案し、コークス炉ガス洗浄廃水への適用性を試験・検討した。

2. 実験方法と材料

(1) 連結式DHSリアクター

本研究で用いた実験装置を図1に示す。リアクターは、底辺28.3mm、高さ14.1mm、幅20mmの三角柱の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個貼り付けたものを連結した(スポンジ総容量: 240cm³/reactor)。植種汚泥として、人工コークス炉ガス洗浄廃水を処理している実験装置からの活性汚泥を用いた。実験装置は、コークス炉ガス洗浄廃水を模倣した人工廃水を1台目のリアクターの上部に供給し、各処理水を次のリアクターに連結させる構造とした。実験開始後、87日目までは2台のリアクターを、それ以降は3台のリアクターを連結させた。それぞれのリアクターを1st, 2nd,

の低下と IC の欠乏の両方であると仮定し、133 日目より IC の測定を開始した。その結果、人工廃水の IC が $515 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であったのに対し、1st, 2nd, 3rd の各リアクター流出水の IC は、それぞれ 374, 222, $72 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と、段階的に減少していることが観察された。よって、168 日目より pH の低下防止と IC の供給のために、2nd リアクターの上部より 1st リアクターで損失した IC を補填し、かつアルカリを再度補充するために、重炭酸ナトリウムの供給を開始した (Phase3)。その結果、実験開始後 240 日現在、2nd リアクター流出水の亜硝酸/アンモニア比は約 1.0, 3rd リアクター流出水で約 1.5 と劇的な回復が見られた (図 6)。

Phase3 において 2nd リアクター 1 本あたりのスポンジ容積当りのアンモニア容積負荷は、約 $2.8 \text{ kg} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ であり、2nd+3rd リアクターの 2 本あたりで約 $1.4 \text{ kg} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。今後は HRT を短縮し、更なる高負荷運転を目指していく予定である。

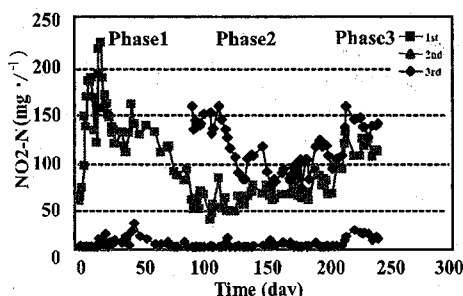


図 3 亜硝酸の経日変化

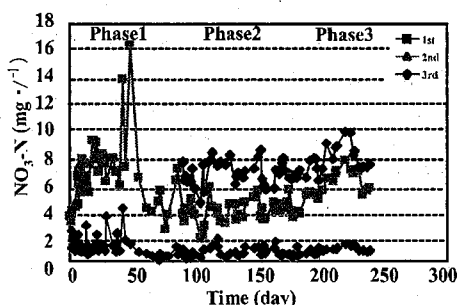


図 4 硝酸の経日変化

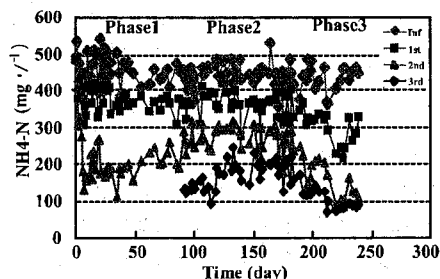


図 5 アンモニアの経日変化

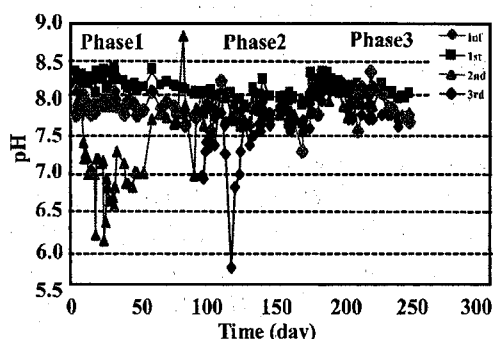
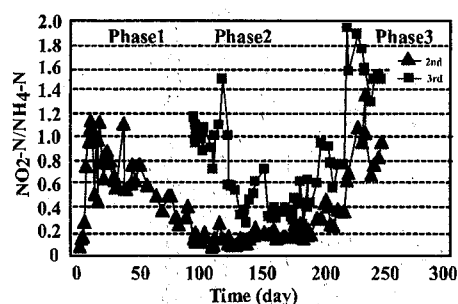


図 7 pH の経日変化

4. まとめ

コークス炉ガス洗浄廃水の有機物除去・部分的硝酸化処理に連結式 DHS を適用したところ、1st リアクターのみでフェノールを主成分とする COD の 84% が除去され、DHS の優れた有機物除去能力が証明された。

部分的亜硝酸化に関しては、3rd リアクター流出水の亜硝酸/アンモニア比が約 1.5 を達成した。しかしながら、部分的亜硝酸化達成には IC の添加が必要であることも解った。また、硝酸の生成はほぼ抑制可能であった。

今後は、更なる高負荷運転を目指し、部分的亜硝酸化の維持方法の確立を目指すとともに、硝酸の抑制機構の解明についても調査していく予定である。

参考文献

- 1) 環境省(2005) 環境白書 17 年版
- 2) 徳富孝明(2004) 水環境学会誌 27(7), 13-17
- 3) Machdar, L, et al. (1997), *Wat.Sci.Tech.*, 36 (12), 189-197.
- 4) 村井洋一他(1999) アロマティックス 51(1-2), 18-22
- 5) 池本良子他(2004) 環境工学研究論文集 41, 195-204
- 6) 持田勲他(1992) 日本エネルギー学会誌 71(9), 848-855
- 7) Machdar, L, et al. (2000) *Wat.Sci.Tech.*, 42 (3-4), 83-88.
- 8) 上村繁樹他(2006) 水環境学会誌(投稿中)

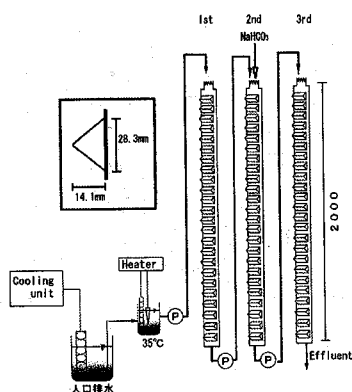


図1 連結式DHSリアクター

3rdリアクターと称する。なお実験は25°Cに設定した室内で行った。

(2) 人工廃水の組成

人工廃水は、既存の研究⁴⁶⁾を参考に、実際のコークス炉ガス洗浄廃水の濃度を模倣した。人工廃水の組成を表1に示す。緩衝剤として重炭酸ナトリウムを添加した。実際のコークス炉ガス洗浄廃水処理の実状に合わせ、1台目のリアクター上部における人工廃水の水温を30-35°Cにして供給した。

表1 人工廃水の組成 (1lあたり)

Compounds	Concentration (mg·l ⁻¹)
Phenol (COD)	1700
NH ₄ -N	500
NaHCO ₃	3600
Tap water	400 (m /)
Sea water	600 (m /)

(3) 実験条件

それぞれの実験条件を表2に示す。Phase1 (2台連結) でのHRTは各リアクター4時間、計8時間とした。Phase2 (3台連結) では各3時間、計9時間とした。実験開始後168日目より、1台目で消費された無機炭素 (IC) を補うために、2台目上部からさらに重炭酸ナトリウムを添加した。この期間をPhase3とした。

表2 実験条件

	Number of reactor	HRT/reactor (h)	Total HRT (h)	Bicarbonate addition
Phase 1	2	4	8	×
Phase 2	3	3	9	×
Phase 3	3	3	9	○

3. 結果と考察

(1) 有機物の除去性能

CODの経日変化を図2に示す。全実験期間を通したCOD平均除去率は、Phaseごとでの違いは見られず、1st

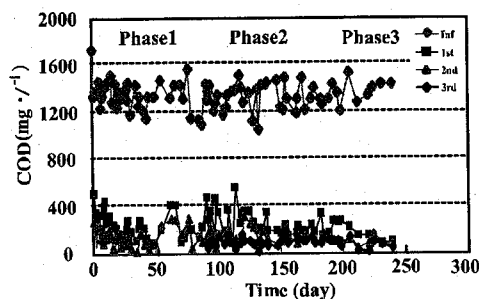


図2 CODの経日変化

リアクターで84%、2ndリアクターで91%、3rdリアクターで94%であった。1stリアクターのスポンジ容積当りの平均COD容積負荷は9.6kg-COD·m³·d⁻¹と、非常に高負荷であるにもかかわらず、CODの大部分は1stリアクターで除去されていた。DHSの優れた有機物除去能力は、既報⁷⁾でも報じられているが、本研究からも同様の結果が得られた。

(2) 部分的亜硝酸化

全実験期間を通して、1st リアクターではほとんど亜硝酸や硝酸は検出されず、亜硝酸化や硝酸化は主に 2nd リアクター以降で行われていた (図3、図4)。ただし、1st リアクターで20%程度 (約90 mg·l⁻¹) のアンモニアの減少が観察されたことから (図5)、1st リアクターにおいて若干の硝化・脱窒が生じていることが示唆された。また硝酸に関しては、全実験期間を通して 1st リアクターで0.84mg·l⁻¹、2nd リアクターで52 mg·l⁻¹、3rd リアクターで6.9 mg·l⁻¹であり、ほぼ完全に抑制されていた (図4)。硝酸の生成が抑制された理由については、別途実験を行っているところであるが、現在のところ、海水に含まれている高濃度の塩化物が、亜硝酸の酸化を阻害しているものと推測している⁸⁾。

実験開始後19日目まで、2nd リアクターにおける亜硝酸の生成は非常に順調で、亜硝酸/アンモニア比はほぼ1.1を達成したが、その後、亜硝酸の生成量は徐々に低下し、回復の見込みはなかった (図6)。そこで、3rd リアクターを設置し、全体のHRTを9時間として運転を継続した。その結果、3rd リアクターの流出水で、91日～112日目までは亜硝酸/アンモニア比はほぼ1.1を達成したが、その後再び低下する傾向が見られた (図6)。2nd、3rd リアクターいずれの場合にも共通したことは、亜硝酸の生成量が低下する直前にpHが6.0程度まで低下したことである (図7)。しかしながら、亜硝酸の生成が低下するとすぐにpHも元のレベルまで回復したものの、亜硝酸の生成量は増加せず、pHの低下のみが直接的な亜硝酸生成の抑制の原因とは考えがたかった (図6)。

そこで、亜硝酸生成量の低下の直接的な原因を、pH