

愛媛大学工学部 正会員 西村文武
愛媛大学大学院 学生会員 ○小幡行成

1.はじめに

窒素除去法として広く活用されている生物処理法において、高濃度のアンモニア性窒素や多くの硝化阻害性物質は亜硝酸酸化細菌の活性を阻害するため、亜硝酸型硝化になることが知られている。本研究では、亜硝酸イオンとアンモニウムイオンの共存下で加熱することにより窒素をガス化して除去する Van Slyke 型反応を利用し¹⁾²⁾、高濃度アンモニア性窒素含有廃水からの効率的な窒素除去法の開発を目的とした。ここでは、温度、触媒種及び共存物質の与える影響について反応速度定数に着目し、考察した。

2.実験装置及び実験方法

本研究では、連続処理実験と回分式実験を行った。人工廃水はアンモニウムイオンと亜硝酸イオンを等モル比で混合したものをを用いた。また、共存有機物質としてフェノールを挙げ、濃度は 1000mg/L とした。

連続処理実験で使用した装置の概略図を図 1 に示す。最大吐出圧力 10kgf/cm² である定量ポンプにより反応器内に人工廃水を流入させた。廃水は、温度コントロールしたオイルバスに浸漬されている高压反応器内で処理される。その後、冷却槽で冷却され、気液分離槽でガスと処理水に分離される。触媒は粉末状の Pt-アルミナ、Pt-カーボン及び Na 型ゼオライトを用いた。触媒が高压反応器から流出しないように、脱脂綿に絡めて円筒ろ紙に入れた。

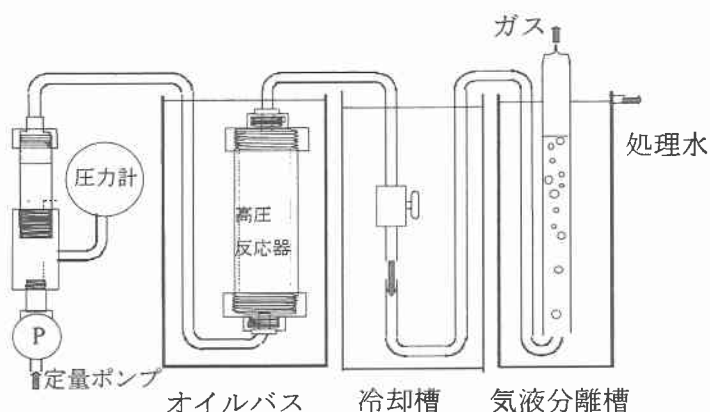


図 1 連続処理実験概略図

回分式実験装置で使用した装置の概略図を図 2 に示す。人工廃水を三角フラスコに入れ、これを温度制御したウォーターバスの中に入れ、窒素濃度の経日変化を見た。触媒は粉末状のまま三角フラスコに入れ、シリコン栓にモータを固定させプロペラで攪拌した。

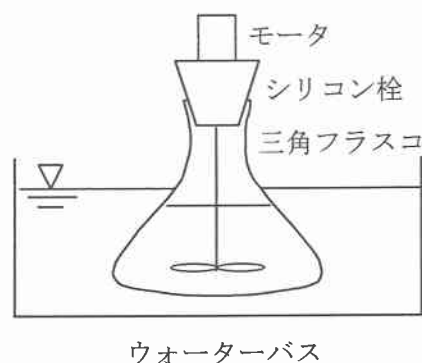


図 2 回分式実験装置概略図

実験条件は、温度を 50～200℃で設定した。連続処理実験において、滞留時間は 1～30 分とした。

3.実験結果及び考察

Van Slyke 型反応における全窒素濃度の反応速度式は式 (2) のようになる。



$$-dC/dt = (1/14)KC^2 \quad (2)$$

この式を積分して得られる式 (3) より反応速度定数を求める。

$$1/2C = (1/28)Kt + 1/2C_0 \quad (3)$$

C:窒素濃度を(mgN/L)、K:全窒素の反応速度定数(L/mgN・d)、C₀:初期濃度(mgN/L)、t:経過日数(d)、式(3)は縦軸を窒素濃度の逆数(L/mgN)、横軸を経過日数(d)としたグラフを直線近似することにより反応速度定数が求まる。

設定温度を 50℃とし、触媒を用いない条件での全窒素濃度の経日変化を図 3 に示す。図 3 の縦軸を窒素濃度の逆数にしたグラフを図 4 に示これにより設定温度 50℃、触媒を用いない条件での反応速度定数

は $5.6 \times 10^{-4} \text{L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まった。次に、設定温度を 75°C 、ゼオライト量の変化による全窒素濃度の経日変化を図 5 に示す。設定温度 75°C 、触媒無し条件での反応速度定数は $5.6 \times 10^{-3} \text{L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まり、反応速度は 50°C よりも 75°C の方が 10 倍大きくなった。また、設定温度 75°C において、ゼオライトの量が多いほど全窒素濃度の反応速度は小さくなり、ゼオライト 1g での反応速度は触媒を用いない条件での反応速度の 1/10 となった。

設定温度 200°C での触媒種による全窒素濃度の経時変化を図 6 に示す。設定温度 200°C においては、触媒を用いない条件での反応速度定数は $1.21 \times 10^{-1} \text{L/mgN} \cdot \text{d}$ 、Pt-カーボンでの反応速度定数は $8.06 \times 10^{-1} \text{L/mgN} \cdot \text{d}$ となり、反応速度は触媒を用いない条件よりも Pt-カーボンを用いた方が 6.7 倍大きいことが分かった。図 5 と図 6 を比較すると触媒を用いた場合、高温では反応速度が大きくなり、低温では反応速度が小さくなることが予測される。

フェノール共存における設定温度 200°C での触媒種による全窒素濃度の変化を図 7 に示す。図 6 と図 7 を比較すると、Pt-アルミナ 1g と Pt-カーボン 1g を用いた場合、窒素除去率が小さくなっていることがわかる。ゼオライト 1g、滞留時間 30 分においては、フェノール共存での全窒素濃度は 1344mgN/L 、フェノールを共存させていない条件での全窒素濃度は 1200mgN/L であり、共存物質の影響を受けていないと考えられる。つまり、共存物質としてフェノールが存在すると貴金属系触媒は活性を失うが、ゼオライトには影響しないと考えられる。

4.まとめ

触媒を用いない条件において反応速度定数は温度条件 50°C のとき $5.6 \times 10^{-4} \text{L/mgN} \cdot \text{d}$ 、 75°C のとき $5.6 \times 10^{-3} \text{L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まり、反応速度は 50°C よりも 75°C の方が 10 倍大きくなることが分かった。また、触媒を用いた場合、温度条件 150°C 、 200°C では反応速度が大きくなるが、 100°C 以下では逆に反応速度が小さくなることがわかった。

共存物質としてフェノールが存在する場合、貴金属系触媒を用いたケースでは窒素除去率が小さくなったが、ゼオライトを用いたケースでは影響がないと考えられる。

参考文献

- 1) 中山大樹：一段階脱窒素を伴う下水の嫌気処理，PPM，1987，pp19～24
- 2) 柴田雅秀，諏佐美由紀：生物による NH_4NO_2 生産を利用した窒素処理法の検討，第 28 回日本水環境学会年会講演集，1994，pp58～59

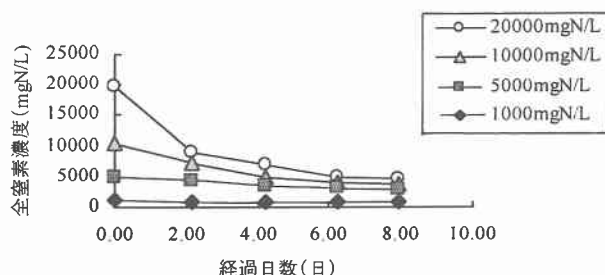


図3 温度条件 50°C 、触媒なしでの経過日数と全窒素濃度の関係

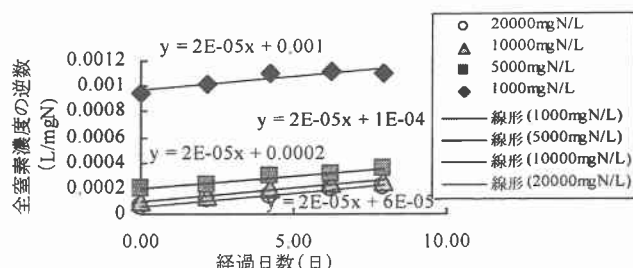


図4 50°C 触媒無しでの経過日数と全窒素濃度の逆数の関係

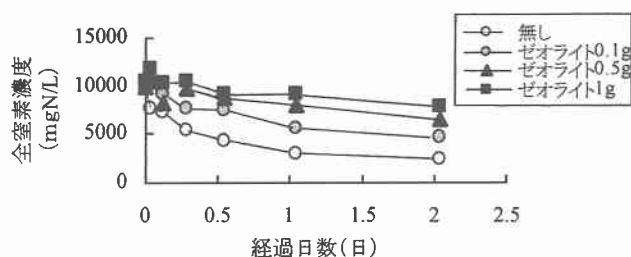


図5 温度 75°C での経過日数と全窒素濃度の関係

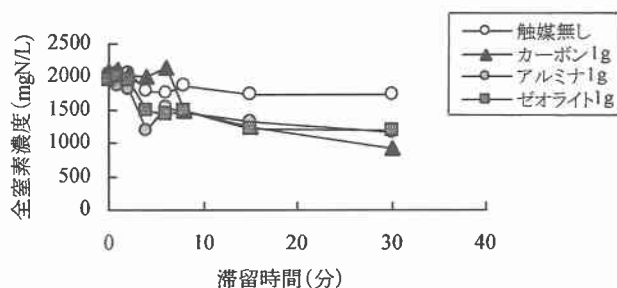


図6 200°C での触媒種による全窒素濃度の変化

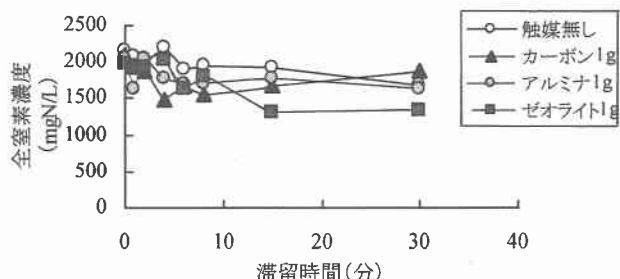


図7 フェノール共存における 200°C での触媒種による全窒素濃度の変化