

	リュウ エン
氏 名	劉 媛
授 与 学 位	博士 (環境科学)
学 位 記 番 号	環(博)第103号
学 位 授 与 年 月 日	平成 27 年 9 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	部分的亜硝酸化反応とアナモックス反応を融合した新規窒素除去プロセスの研究
指 導 教 員	東北大学教授 李 玉友
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 李 玉友 東北大学教授 風間 聡 東北大学教授 西村 修 (工学研究科)

## 論 文 内 容 要 旨

世界において湖沼や内湾などの閉鎖性水域における富栄養化の拡大を防止するため、富栄養化の原因物質の一つである窒素を含有様々な排水から除去、水質の改善が急務とされている。さらに、エネルギー削減および地球温暖化防止の観点から、現在温室効果ガスの削減が国際的に義務付けされている状況であり、低炭素社会の構造と移行が徹底されている。これからは環境基準および水質総量削減を達成し健全な水環境および土壌環境への改善・維持のため、より低コスト型の積極的な高性能処理技術の導入が強く切望されている。

窒素排水の処理技術は、物理学的あるいは化学的な方法と生物学的処理法がある。従来の生物学的硝化脱窒法、物理学と化学的方法よりコストが大幅に削減でき、組み合わせた様々な窒素除去法が開発されてきた。一方で、その施設の建設、維持管理に多大にコストが必要になることから、より効率的で、かつ経済的な窒素除去方法の開発が求められている。従来の硝化脱窒法に比べ有利な点を多々有する部分的亜硝酸化およびアナモックスプロセスを活用する新規な窒素除去技術はその期待を答えることができる。

部分的亜硝酸化反応とアナモックス反応を融合した新規窒素除去プロセスは従来の硝化脱窒法と比べ、(1)有機物が COD 源として必要がなくなり、(2)曝気量も理論的に 55%削減でき、(3)余剰汚泥の発生量が 80%以上削減でき、(4)設備の省スペース化が可能などの有利点があり、部分的亜硝酸化-アナモックスプロセスは省エネルギー型の窒素除去技術として認められた。部分的亜硝酸化はアナモックス反応の前処理として重要な研究話題となり、アナモックス反応の快速スタートアップ方法も求められている。

そこで本研究では、まず低コストかつ安定した部分的亜硝酸化の実現および維持が可能な運転制御方

法を明らかにすることを目的として、CSTR を用いた硝化反応実験を行い、段階的に DO 濃度を変化させたときの硝化反応における亜硝酸化率および流出水の  $\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{NH}_4^+ \text{-N}$  の変化などに関して検討を行った。次に、部分的亜硝酸化リアクターにおける Anammox 細菌を蓄積させ、一槽式 Anammox プロセスの運転を試した。さらに、汚泥の保留を考えた上で、担体添加型の一槽式 Anammox プロセスにおける窒素除去性能を検討した。

第 1 章「総論」では、窒素含有の排水などが環境中に流出すると自然界における窒素循環のバランスが動揺され、その結果富栄養化、地下水の硝酸性窒素浸透、温室効果を持つ亜酸化窒素の放出などの様々な環境汚染を引き起こす。現在日本の水質環境基準達成状況を述べ、生物学的な処理方法による窒素排水の処理必要性を明らかにし、本研究の目的および意義を述べ、本論文の構成についてまとめた。

第 2 章「既往研究と研究課題の整理」では、ハーバー・ボッシュ法と呼ばれる空中窒素固定法が発明以来、窒素肥料の使用が爆発的に増加、それに伴って世界人口も飛躍的に増長している。その結果人為的な活動により地球上での窒素の挙動と循環に大きな影響されているという背景を述べ、窒素除去方法の生物学的方法に関する既往研究および従来知見の整理を行った。

本研究の目的である「部分的亜硝酸化反応とアナモックス反応を融合した新規窒素除去プロセスの研究」に関する研究を進める上で、現状における問題点を明らかとし、本研究で解明すべき研究課題および本研究の位置付けについて以下のように整理した。

- (1) 低エネルギー・コストの新規な窒素除去方法を開発することが必要排水中には亜硝酸性窒素が含まれないため、Anammox 反応の前処理として部分的亜硝酸の研究が重要な課題となる
- (2) SBR, MBR を用いて部分的亜硝酸の研究が多いが、CSTR による部分的亜硝酸の研究事例が少ない
- (3) 短い SRT により大量の汚泥が流失、加温によるコストが高くなるため、DO 濃度を制御することは低コスト化に向け有効な手法
- (4) Anammox 細菌の増殖速度は非常に低く、外部環境の影響を受けやすいため、スターアップの促進や汚泥の長期間保持をすることが必要

第 3 章 「酸素制御による部分的亜硝酸化の実現と維持」では、Anammox の前処理として部分的亜硝酸化の制御パラメータの最適条件を把握するため、DO 濃度、曝気量の各条件における反応の挙動を検討し、その影響を評価した。まず DO 濃度を  $0.80\text{mg/L}$  以下に制御し、FA 濃度を  $0.10\text{mg/L}$  以上にする

ことで、NOBの活性が阻害され、100%の亜硝酸化をいつ現できた。次に、57%の $\text{NO}_2^-$ -N生成率を維持するために、リアクター内のDO濃度を0.12mg/L程度に制御する必要がある。DO濃度は部分的亜硝酸化の制御を行う上では、重要な左右因子であることが示唆された。DO濃度を0.12mg/Lに制御することで理想的な部分的亜硝酸化が実現され、約50日間維持することができた。この時のリアクター内のFAとFNA濃度はそれぞれ11.4mg/Lと0.009mg/Lであった。DO濃度、曝気量、FNA濃度とNRは正の相関であるが、FA濃度とNRは負の相関であった。FA濃度が15.0mg/L、FNA濃度が0.037mg/L以上でAOBは阻害を受けることが確認された。FAおよびFNAによる阻害からの回復時間はそれぞれ24日間と16日間であった。

第4章 「部分的亜硝酸化リアクターにおけるANAMMOX反応への転換」では、流入水のアンモニア窒素濃度を250mg/L、窒素容積負荷を0.5kg-N/m<sup>3</sup>/d、リアクターの温度を25℃前後に制御して部分的亜硝酸化反応の連続実験を行った結果、約200日間の安定した部分的亜硝酸化を維持することができた。その後、約13%の窒素が自然的に消失することが発見された。それは、長期間のAnammox細菌に適した条件が達成でき、Anammox細菌が馴養されることに起因するものと考えられる。しかし馴養されたAnammox細菌の総量および活性がまだ非常に低いため、流入水の $\text{NH}_4^+$ -Nが主に部分的亜硝酸化反応による $\text{NO}_2^-$ -Nに転化したため、 $\text{NO}_3^-$ -Nの生成量と $\text{NH}_4^+$ -Nの減少量の比(0.03)は一槽式Anammoxプロセスの推定値として0.13より低かった。曝気量を調整することで、Anammox細菌が部分的亜硝酸化リアクターにおけるフロックの内部で増殖した結果、1つの反応槽で亜硝酸化とAnammoxの共生反応系を構築することができた。曝気量を1.50L/minに制御した結果、88.8%の高い窒素除去率が得られ、平均73.1%の窒素除去率が維持することができた。即ち、一槽式Anammoxを実現することができた。

第5章「担体添加型一槽式ANAMMOXを用いた窒素除去の研究」では、部分的亜硝酸の完全混合反応槽に容積比率30%でポリプロピレン(PP)樹脂製の担体を充填した。担体の大きさは4mmΦ×4mmL、真比重は0.98g/cm<sup>3</sup>、比表面積は1500m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>である。投入後の80日で一槽式Anammoxプロセスをスタートアップできた。25℃、窒素容積負荷0.5kg-N/m<sup>3</sup>/dの条件下において最適サイズの担体を用いることで窒素容積負荷1.0kg-N/m<sup>3</sup>/dの条件下において平均76.2%、最大84.8%の窒素除去率が得られた。この定常状態においてリアクター内のORPは-40mV~40mVであった。活性実験とSEM観察の結果により担体にはNOBの活性は確認されず、AOBの活性が0.94NH<sub>4</sub>-N/kgVSS/dであったのに対して、Anammox

細菌の活性は  $2.15\text{kgNH}_4^+\text{-N/kgVSS/d}$  と高い値であることが確認できた。一方で、浮遊汚泥における AOB の活性は  $1.43\text{ kgNH}_4^+\text{-N/kgVSS/d}$  であり、Anammox 細菌の活性はわずかで NOB の活性も低かった。反応槽内の浮遊汚泥は AOB の活性が高く、担体には AOB と Anammox が共存していることが示された。担体は Anammox 細菌の増殖空間を提供したと考えられる。また、AOB と Anammox 細菌の反応ポテンシャルの測定により本研究の一槽式 Anammox システムの浮遊汚泥と担体汚泥における AOB 反応のポテンシャルは  $1.19\text{ kgNH}_4^+\text{-N/m}^3\text{/d}$ 、 $1.37\text{ kgNH}_4^+\text{-N/m}^3\text{/d}$ 、Anammox の反応のポテンシャルは  $0.02\text{ kgNH}_4^+\text{-N/m}^3\text{/d}$ 、 $3.12\text{ kgNH}_4^+\text{-N/m}^3\text{/d}$  と計算された。一槽式 Anammox システムの脱窒ポテンシャルは  $2.56\text{kgNH}_4^+\text{-N/m}^3\text{/d}$  であった。Anammox 反応は主に担体に付着した微生物により行われているが、浮遊汚泥と担体汚泥の両方によってアンモニアの亜硝酸化反応は行われていることが示唆された。

第 6 章「総括および展望」では、担体なしおよび担体添加型一槽式 Anammox プロセスは有効な窒素除去プロセスであることが示されたが、以下に示す通りの研究課題があり、更なるプロセスの効率化が期待できる。

- (1) 高濃度と低濃度窒素含有排水処理および菌叢解析の検討；
- (2) 窒素排水の超高温および低温処理の検討；
- (3) 部分的亜硝酸化の効率化の検討；
- (4) C/N 比が窒素除去に及ぼす影響の検討；
- (5) 汚泥浮上問題の解決の検討。

また、現時点では、都市下水処理の sidestream への適用が主流であり、mainstream への適用事例はまだない状況である。Anammox を核としたプロセスは無加温低窒素濃度 ( $30\sim 50\text{mg/L}$  程度) 廃水から窒素除去にも適用するポテンシャルを拡張すれば、適用範囲は格段に広がり、大幅な消費エネルギー・コスト削減でき効果が期待できる。生物学的窒素除去システムの変えることになり、都市下水処理プラントの構築に向けて新たな提案を提供することが可能になる。

