

## 膜分離技術とヒドロキシルアミン添加制御による一槽型アナモックス処理法の開発

Development of one-stage nitrification/anammox process by using membrane bioreactor and the addition of hydroxylamine

広島大学大学院工学研究科社会基盤環境工学専攻 助教 金田一 智規

### (研究計画ないし研究手法の概略)

#### 研究の背景と目的

富栄養化防止の観点から排水からの窒素・リンの効率的な除去が求められている。アナモックスは亜硝酸を電子受容体としてアンモニアを嫌氣的に酸化する微生物プロセス ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ) であり、従来の硝化脱窒法に比べて省エネルギー型の次世代窒素除去技術として普及が期待されている。一般的に排水中の窒素はアンモニアの形態で存在しているため、アナモックス処理に適用する場合、アンモニアの約半分を亜硝酸へ酸化する部分硝化が必要となる。部分硝化を達成するためには、硝化反応のうち、アンモニア酸化細菌の活性を維持したまま、亜硝酸亜硝酸酸化細菌の活性を阻害する部分硝化（亜硝酸化）プロセスが前段に必要となる。また、単一槽内でアナモックスプロセスと部分硝化プロセスを行う、一槽型アナモックスプロセスにおいてもアナモックス細菌と亜硝酸酸化細菌が亜硝酸をめぐる基質の競合関係にあり、アナモックス活性を維持しながら亜硝酸酸化細菌の活性を抑制する必要がある。部分硝化プロセスを達成するための制御因子として、アンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌の生理学的特性の差を利用した温度・溶存酸素濃度・遊離アンモニア濃度等の制御方法が報告されている。高濃度アンモニア含有排水では遊離アンモニアによる部分硝化の誘導が効果的であるが、低濃度アンモニア含有排水 ( $100 \text{ mg-N L}^{-1}$ 以下) では遊離アンモニア濃度が低くなり、他の制御要因を必要とする。そこで本研究ではアンモニア酸化細菌の中間代謝物であるヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) を槽内へ添加することで亜硝酸酸化細菌の活性のみを特異的に抑制する。さらに増殖速度の遅いアナモックス細菌を槽内へ完全保持するために膜分離を導入したメンブレンバイオリアクター (MBR) を用いる。 $\text{NH}_2\text{OH}$ の添加による細菌相制御とMBRによる菌体完全保持の二つの要素を組み合わせにより、高濃度から低濃度アンモニア含有排水をカバーした安定的な一槽型アナモックスMBRを構築することを目的とし、ヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) 添加による安定的な部分硝化 (研究項目1) と一槽型アナモックスメンブレンバイオリアクター (MBR) (研究項目2) の二項目に分けて実験を行っている。以下に得られた研究成果を示す。高負荷運転を行うことを目的とする。本研究では二つの研究項目に分けて実験を行った。

#### 実験方法

研究項目1では東広島市内の下水処理場の活性汚泥を植種源とし、供給 $\text{NH}_2\text{OH}$ 濃度を段階毎に変化させた硝化MBRの運転を行い (表1)、リアクター流入出水の水質を観察した (図1)。膜はポリエチレン製の中空糸膜(三菱レイヨン社製)、膜孔径 $0.03 \mu\text{m}$ 、膜面積 $0.18 \text{ m}^2$ のものを使用した。膜透過フラックスはファウリングが進行しにくい $0.05 \text{ m day}^{-1}$ を採用した。リアクターの有効体積は $640 \text{ mL}$ であった。

表1 硝化MBRの運転条件

Phase	Period (day)	流入NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 濃度 [mg-N L <sup>-1</sup> ]	流入NH <sub>2</sub> OH 濃度 [mg-N L <sup>-1</sup> ]	流入窒素負荷 [g L <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup> ]	Temp. [°C]	HRT [h]	pH
1	0-42	20	0	0.30	25	1.7	7.5
2	43-139	20	3.5	0.35	25	1.7	7.5
3	140-159	20	0-1.75	0.30	25	1.7	7.5
4	160-195	20	1.75-15	0.35-0.50	25	1.7	7.5

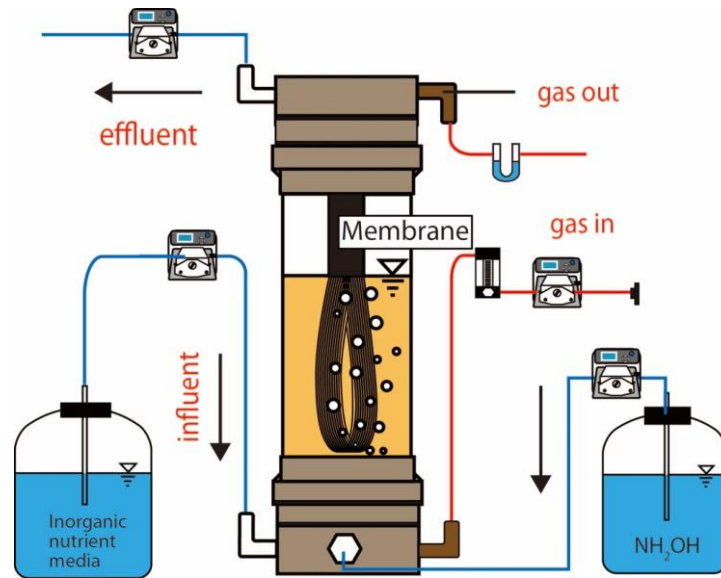


図1 リアクター概要図

研究項目2では研究項目1と同じMBR（ただし、図1のNH<sub>2</sub>OHの供給はない）を用いて、当研究室で培養中のアナモックス細菌を植種し、アナモックス反応に必要なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびNO<sub>2</sub><sup>-</sup>を主成分とする模擬排水を通水し、アナモックスMBRを立ち上げた。その後、アナモックス活性が低下しないように槽内DOをモニタリングしながら、徐々に空気供給量を増加させることで一槽型アナモックスMBRの構築を行った。各態窒素除去に対するアナモックス細菌、アンモニア酸化細菌、亜硝酸酸化細菌の割合は、既報のアナモックスプロセスの化学量論比と脱窒された窒素は全てアナモックス細菌によるものと仮定して計算した。

### 実験結果と考察

研究項目1では、NH<sub>2</sub>OHを供給していないPhase1において、運転0日目から硝化反応は観察された。およそ30日程度で硝酸生成量が流入窒素負荷 0.28 kg-N m<sup>-3</sup> day<sup>-1</sup>と等しくなり完全硝化は達成された。

(図2)。Phase2では、運転43日目からNH<sub>2</sub>OH (3.5 mg-N L<sup>-1</sup>) の連続供給を行った。NH<sub>2</sub>OH供給開始後、直ぐに硝酸生成量は低下し、亜硝酸生成量は流入アンモニア負荷に対し80%に達し、3日後には100%に達した。このときリアクター内の溶存酸素濃度は1.5 mg-O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>程度、遊離アンモニア濃度 (FA)は0 mg-N L<sup>-1</sup>であったことから、硝酸生成量の低下、亜硝酸生成量の増加はNH<sub>2</sub>OH供給により亜硝酸酸化細菌の活性が阻害された影響であると考えられる。その後、運転80日目まで硝酸生成量は0 mg-N L<sup>-1</sup>であり50日程度亜硝酸酸化細菌の活性を完全に阻害することに成功した。この期間の流出NH<sub>2</sub>OH濃度は0.4 mg-N L<sup>-1</sup>程度を維持しており、亜硝酸酸化細菌の活性を完全に抑制する際の濃度は

0.4 mg-N L<sup>-1</sup>以上必要であることが示唆された。Phase3、4では供給NH<sub>2</sub>OH濃度を変化させ、槽内NH<sub>2</sub>OH濃度との関係性を観察した。槽内NH<sub>2</sub>OH濃度が0.5 mg-N L<sup>-1</sup>以上で亜硝酸酸化細菌の活性・増殖は抑制されること、一度抑制されても0.5 mg-N L<sup>-1</sup>以下では活性が回復することがわかった。

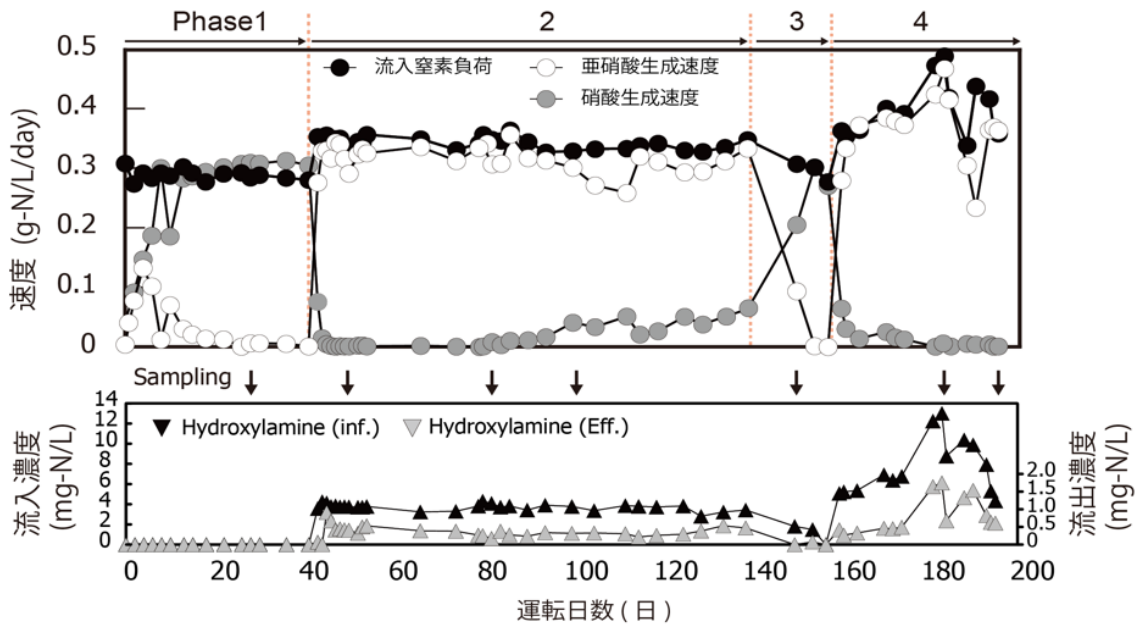


図2 硝化MBRにおける負荷、除去速度、NH<sub>2</sub>OH濃度変化

研究項目2では、運転16日目まで嫌気的なアナモックスMBRを運転し、良好なアナモックス反応を確認した。その後、空気供給を開始するとともに、基質中の窒素源をアンモニア100 mg-N L<sup>-1</sup>のみとし、制限酸素環境下で一槽型化の実験へと移行した。空気供給（初期は50 mL min<sup>-1</sup>）開始後4日目

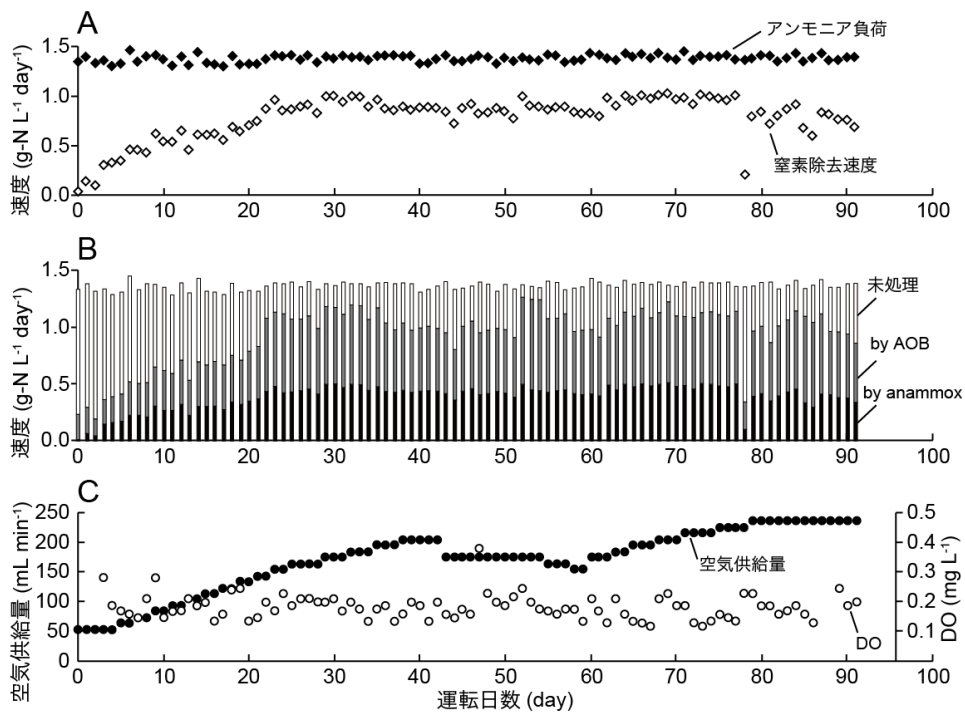


図3 一槽型MBRにおける負荷 (A)、除去速度 (B)、供給空気量と槽内DO濃度 (C) から急激にアンモニア除去率が上昇し (図3A、B)、好気的アンモニア酸化細菌による亜硝酸型硝化

が確認された。それに伴いアナモックス反応量も増加した。その後、未処理のアンモニアを減らすため、溶存酸素濃度を $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ 程度に維持しながら徐々に供給空気流量を増やした（図3C）。徐々に空気供給量を増加させることで、アンモニア酸化率と全窒素除去率が増加した。運転30日目に、供給空気流量 $170 \text{ mL min}^{-1}$ のとき窒素負荷 $1.38 \text{ kg m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ において窒素除去速度 $1.01 \text{ kg m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ を達成した。この時の全窒素除去率は73%であった。その後、空気供給量を $230 \text{ mL min}^{-1}$ まで増加させたが、全窒素除去率は74%が最大（この時の空気供給量は $200 \text{ mL min}^{-1}$ ）であった。これは過剰な空気供給は槽内を好氣的にさせ、嫌気性細菌であるアナモックス細菌の活性を阻害し、また、亜硝酸を巡る競合関係にある好気性の亜硝酸酸化細菌の増殖を促すことに繋がる。従って、流入窒素負荷に応じた供給空気量が存在し、本研究では槽内DO濃度を $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ 程度に維持することで達成可能と結論付けた。

### （実験調査によって得られた新しい知見）

本研究によって得られた知見は以下の二点である。

槽内 $\text{NH}_2\text{OH}$ 濃度 $0.5 \text{ mg-N L}^{-1}$ 以上において亜硝酸酸化細菌の活性を抑制し、100日間部分硝化プロセスを達成した。

一槽型アナモックスMBRにおいて槽内DOを $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ 程度に制御することで、アンモニア酸化細菌とアナモックス細菌を優占化させることができた。

### （発表論文）

倉塚 恒，金田一 智規，尾崎 則篤，大橋晶良.

MBRによる一槽型部分硝化・アナモックスプロセスの最適化及び高速窒素除去プロセスの確立.  
第52回日本水環境学会年会，3-J-10-4. (2018)

金田一 智規，渡邊 涼介，尾崎 則篤，大橋 晶良.

ヒドロキシルアミン添加制御による亜硝酸化プロセスと菌叢解析.  
第54回環境工学研究フォーラム，N-4，p. 2. (2017)

倉塚 恒，金田一 智規，尾崎 則篤，大橋 晶良.

膜分離による一槽型アナモックスプロセスの安定化と菌叢解析  
第54回下水道研究発表会，P-4. (2017)