

省エネ型窒素除去法アナモクスにおける温暖化ガス N_2O の 生成特性と抑制に関する研究

代表研究者：京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻 准教授 西村文武

1. はじめに

アナモクスを用いた排水からの窒素除去法は、近年実装が広く検討され、実プラントの運用も世界中で進められている。アナモクス細菌が嫌気性の独立栄養性であることから、従来の生物学的硝化脱窒法と比較して曝気に必要なエネルギーが 6 割近く、有機物添加量も 9 割程度削減が可能であると見積もられ¹⁾、省資源・省エネルギー型排水処理技術への適応が期待されている。一方で、アナモクス自身には亜酸化窒素(N_2O)の生成経路を代謝過程で有しないとされているものの、アナモクス反応を適用した実排水処理施設からは、比較的多量の N_2O の発生が確認されている。例えば Kampschreur²⁾らは実大規模の 2 槽型亜硝酸型硝化-アナモクスプロセスにおいて窒素負荷の 0.6%が N_2O としてアナモクス反応器から発生していることを報告している。しかし、アナモクス反応器内の生物群集による N_2O 発生に及ぼす環境因子の影響について、直接的に調査・検討したものは多くはない。

本研究では、アナモクス反応を、下水や産業排水等の実排水処理に適用することを想定し、実排水に含有される濃度レベルのアンモニア性窒素や共存物質を含有する人工排水を用いて、アナモクス反応槽から N_2O 発生特性に及ぼす環境因子の影響について調査した。具体的には、石炭乾留プロセスで発生する排水中に含有される代表的物質であるチオシアン酸イオンによる流入影響や、操作因子である温度影響について、長期的な影響調査ならびに評価を行った。また、プロセスで発生する N_2O 発生を抑制する手法として、陰イオン並びに陽イオン交換剤を反応器内に混在させる方法について検討した。基質であるアンモニアや亜硝酸の濃度変化を緩和させる機能を保持させることで、生物反応をより定常な条件下で発現させ、結果として中間代謝物である N_2O の発生抑制に繋がることを期待したものである。センサーやモニタリング手法を用いずに、反応器自身で緩衝機能を発現させる新規反応器の効果についても検討した。

2. 研究方法

2-1 アナモクス反応器からの亜酸化窒素生成に及ぼす温度影響

用いた反応器の外観および写真を図1に示す。サボスケールサイズとした。内径 4.1cm、高さ18.4cmの亚克力製の円筒形容器を反応器として用いた。上部はシリコン栓で覆蓋した。シリコン栓には二本のガラス管を設置し、一本は反応器底部への排水導入用として、もう一本は発生したガスを捕集するためのガスバッグ接続用として用いた。反応器内部には微生物の付着増殖用の担体として、6×6×150mmのサイズに

成形した不織布を12本投入・設置した。見掛けの充填率は32.4%になる。同様の反応器を5セット用意し、各々に実験室で以前から集積培養していたアナモクス汚泥を植種し、至適温度および至適pHである35°C、pH7.0の条件で2ヶ月間以上連続通水して、アナモクス反応を発現・安定化させた。その後植種開始から98日目に、5つの反応器を各々表1に示す運転条件ならびに表2に示す温度条件として、継続して運転を行い、温度変化後の排水処理特性およびN₂O発生特性を調査した。反応器の温度制御は温度制御された水浴中に反応器を設置することで行った。

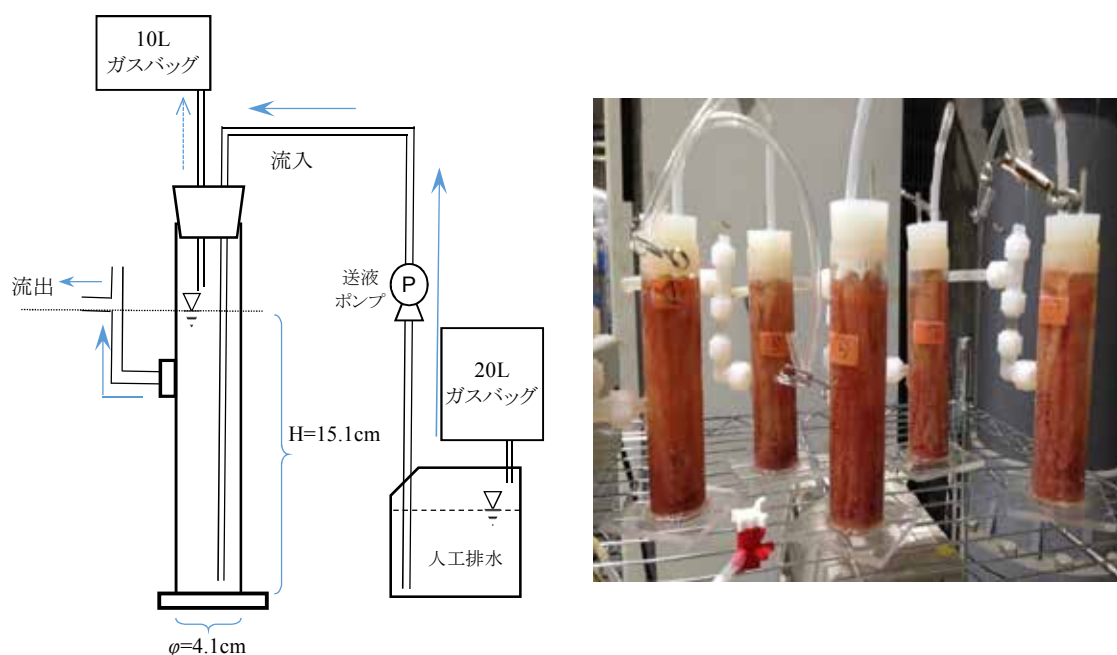


図1 反応器外観、写真

2-2 アナモクス反応器からの亜酸化窒素生成に及ぼす流入水質変動の影響

ステップ応答で流入水負荷を変化させたときの応答を調査した。実排水では流入水質が一定になることはなく、時間的な変動は常に生じる。短時間の水質変動は現存する微生物群への代謝に影響を与える可能性があり、また長期的な変化は、構成される微生物群集そのものを変遷させる推進力となる。ここでは、下水中にも含有される硫黄化合物を取り上げた。還元性の硫黄化合物の存在条件下では硫黄脱窒を生じることがある。開放系においては硫黄脱窒が生じうる環境下に変化するとアナモクスとの競合が生じると考えられる。ここでは、硫黄化合物の一種のチオシアン酸イオンが混入した場合におけるアナモクス反応への影響とN₂O発生特性についても調査した。この実験に用いた反応器の概要および形状は、図1に示したものと同様であり、内径4.1cm、高さ18.4cmの亚克力製の円筒型で、流出口は、反応器内の液相が200mLになるように設定したものである。上部はシリコン栓で蓋をした。反応器の中には微生物の担体として、6×6×150mm³の不織布を12本詰め、充填率は32.4%になるようにした。

実験室で以前から集積培養していたアナモクス汚泥を植種し、その後、至適温度および至適 pH である 35℃、pH7 の条件で 2 ヶ月間以上連続培養を行ったのち、アナモクス反応が安定して確認できてから、最大 200 mg SCN⁻/L までの一定濃度のチオシアン酸イオンを継続添加し、反応器の処理特性を調査した。

以上の実験において、各形態の窒素化合物や添加したチオシアン酸イオンおよび硫酸イオン等の濃度を機器分析した。各分析項目と手法について、表 3 から表 5 に纏める。その他の水質項目については、基本的には下水試験方法に準拠して測定した。

表 1 反応器運転条件

担体	不織布(6×6×150 mm)
充填率	32%(体積比)
容積	200mL
DO	<0.8mgO ₂ /L
HRT	2h
pH	7.0
温度	表 2 に示す
流入水	NH ₄ ⁺ ,NO ₂ ⁻ を 50mgN/L 含む 人工無機排水

表 2 反応器運転温度条件

反応器 1	55 °C
反応器 2	45 °C
反応器 3	35 °C
反応器 4	25 °C
反応器 5	15 °C

表 4 GC-ECD 測定条件

キャリアガス	He
カラム	HP-PLOT Q
カラムヘッド圧	60kPa
カラム昇温条件	初期 60℃ ホールド 5min、20℃/min で 150℃まで
カラムガス流量	1.2mL/min
注入部温度	60℃
スプリット比	100:1
サンプル注入量	0.25mL

表 3 測定項目と方法

測定項目	測定方法
NH ₄ ⁺ -N	インドフェノール青吸光光度法 (ブランルーベ、AA-II)
NO ₂ ⁻ -N	N-1-ナフチルエチレンジアミンスル ファニル酸法 (ブランルーベ、AA-III)
NO ₃ ⁻ -N	銅・カドミウムカラム還元-ナフチル エチレンジアミン吸光光度法 (ブランルーベ、AA-III)
N ₂ O ガス	GC-ECD Agilent 6890series G1530A(詳細は 表 4 に記載)
溶存 N ₂ O	GC-ECD Agilent 6890series G1530A(詳細は 表 4 に記載) ヘッドスペース法
SO ₄ ²⁻ 、 SCN ⁻	イオンクロマトグラフ法 DIONEX(詳細は表 5 に記載)
pH	ガラス電極法(HORIBA,D-51)

表 5 イオンクロマトグラフ測定条件

イオンクロマト グラム	DX-500 (DIONEX)
カラム	IonPac AG9-HC (ガードカ ラム)
	IonPac AS9-HC (分析用カ ラム)
溶離液	20mM Na ₂ CO ₃ 流量 1.0mL/min
サンプル容量	101 μL
オートサプレ ッサー	マイクロメンブレンサプレ ッサー AMMS-300
検出器	CD20 Conductivity Detector

3. 結果および考察

3-1 アナモクス反応器からの亜酸化窒素生成に及ぼす温度影響

図 2 に反応器 1, 4, 5 の流入水ならびに流出水中の各態窒素濃度の経日変化を示す。温度条件を変化させない反応器 3 以外は、温度変化後において流出水中の窒素濃度が増加した。特に 55°C に設定した反応器 1 ではアンモニア性窒素と亜硝酸性窒素濃度が急激に 50mgN/L まで増加した。45°C に設定した反応器 2 ではアンモニア性窒素と亜硝酸性窒素濃度が徐々に上昇し 137 日目には 45mgN/L までに増加した、反応器 5 と同様な状態となり、これらの温度条件下ではアナモクス反応は維持できずに停止する結果となった。それに対して温度条件を最適値よりも低下させた反応器 4(設定温度 25°C)、反応器 5(設定温度 15°C)では窒素除去量は一時的には悪化するものの、徐々に回復する結果となった。反応器 4 では 115 日目には、窒素の除去率が 78%程度になるまで回復した。一方、反応器 5 では、150 日目あたりから、窒素除去が回復する結果となった。この時の窒素除去率は 39.8~55%の範囲であった。反応器全体としてはアナモクスの活性は半分程度になる結果となった。

温度条件が 45°C 以上で継続して運転すると、時間の差はあるものの、アナモクス反応は回復することなく喪失する結果となった。一方、25°C および 15°C の温度条件では、35°C の条件と比較すると窒素除去率は低下するもののアナモクス活性は維持される結果となった。ここで図 3 に各温度条件でのアナモクス細菌濃度について、浮遊状態(グラニュール状態を含む)および不織布付着状態別に示す。図中の○印は、温度条件を 35°C から変化させる前の状況を表している。45°C 以上の条件では、ほぼ反応器中にアナモクス細菌が存在しないことが示されている。また、35°C 以下の条件では、アナモクス細菌数は大きな差は無いことがわかる。代謝速度の差が反応(脱窒)速度の差となって現れていると考えられる。

最後に、300 日経過までの、温度と窒素除去量、N₂O 発生量、窒素除去量に対する N₂O の変換割合を図 4 に示す。35°C で温度条件を変更せずに継続して運転した条件が最も脱窒効率がよく、N₂O 発生量や窒素除去量に対する N₂O の変換割合も最も低い結果となった。一方、45°C 以上の条件ではアナモクス細菌はほぼ喪失したが、PCR を用いた微生物測定では Heterotroph である脱窒菌の存在が示され、それらによると考えられる脱窒や N₂O の発生が観察された。25°C 以下においても温度差が大きくなるほど反応器の窒素除去効率が低下し、一方で N₂O の発生が多くなる傾向が示された。安定した反応器運転を行うことが、N₂O の発生抑制に繋がると考えられた。

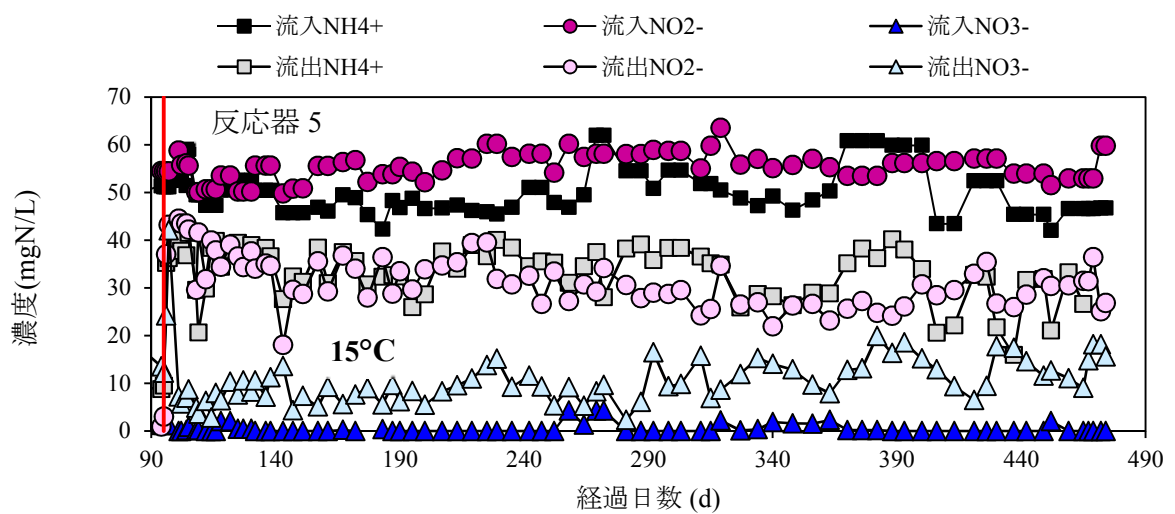
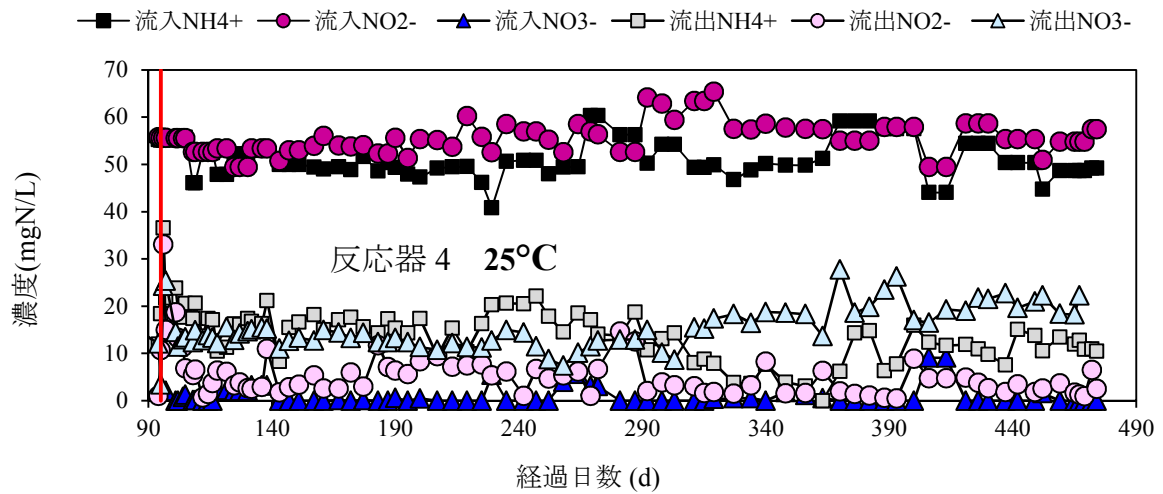
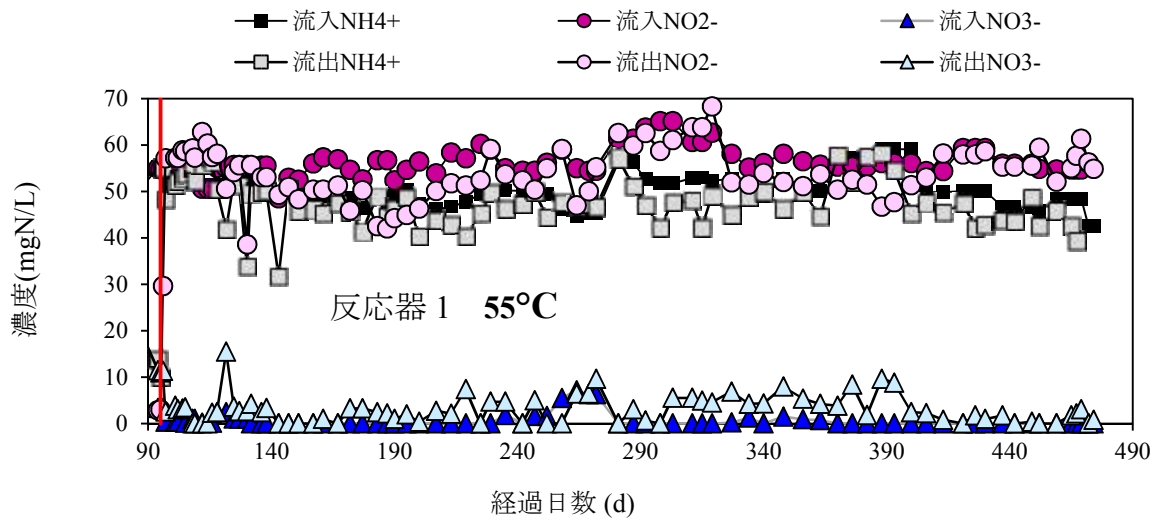


図2 処理結果(上から反応器 1,4 および 5)
 [98 日目に表 2 に示した条件に変更した。変更時点を示す赤縦線で示す。]

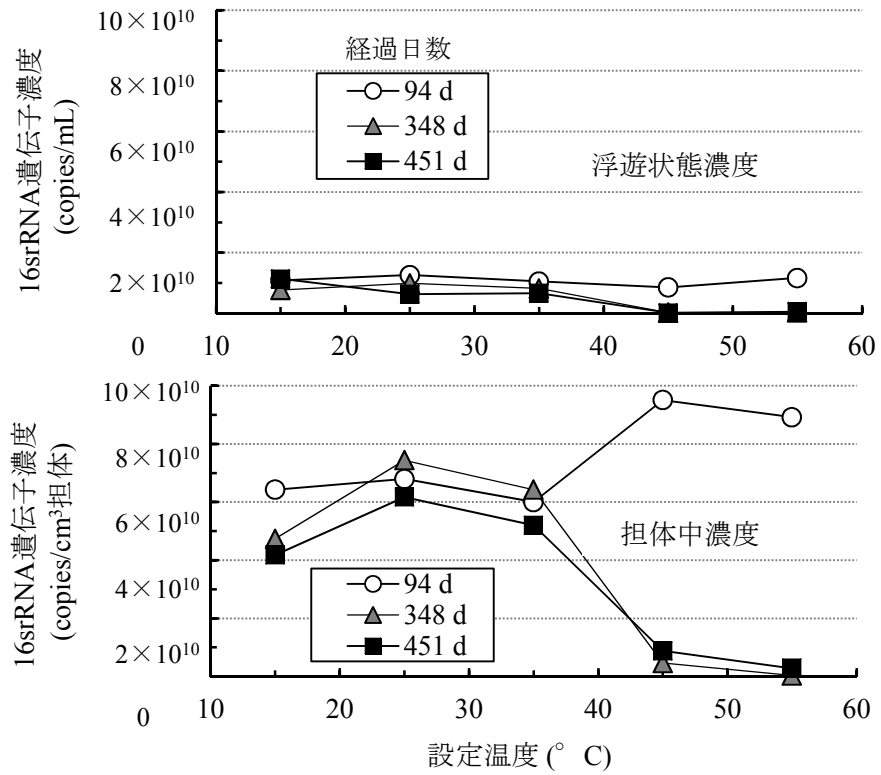


図3 アナモクス細菌濃度(経過日数別)

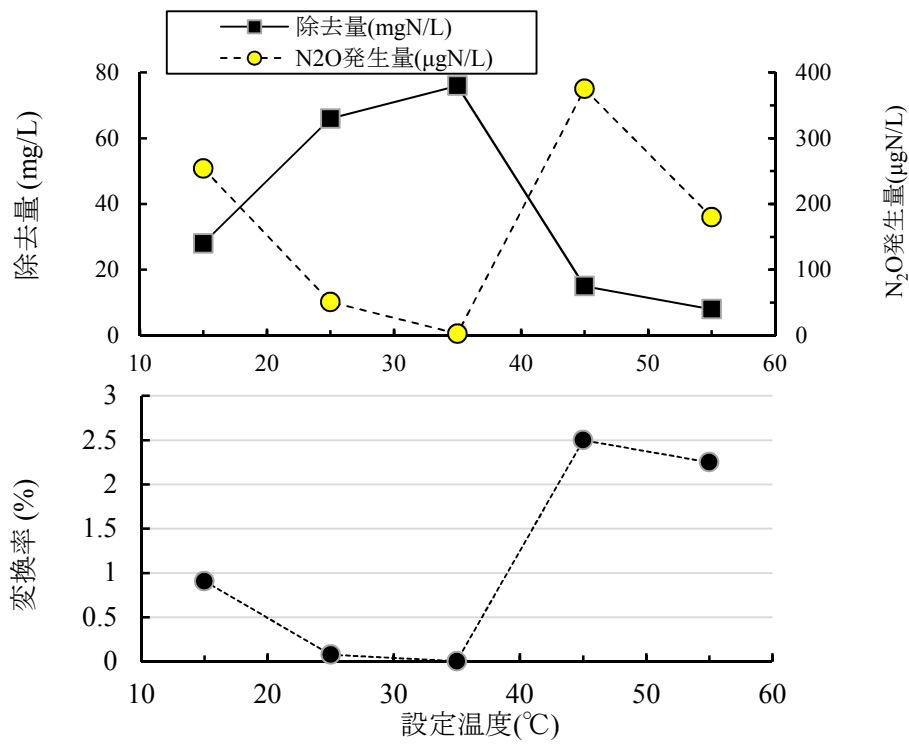


図4 温度と窒素除去量、N₂O発生量、窒素除去量に対するN₂Oの変換割合

3-2 アナモクス反応器からの亜酸化窒素生成に及ぼす流入水質変動の影響

チオシアン酸イオン添加後は、設定した全ての反応器で、約 10 日間は大きな変化が見られず、アナモクス反応が継続しているような挙動を示した。しかし、添加から約 10 日間経た 110 日目を越えたあたりから、チオシアン酸イオンを 50 から 200 mgSCN-/L の範囲で添加した反応器においてアンモニア性窒素濃度が増加し始め、添加から約 20 日後には、100mgSCN-/L 以上添加した反応器でアンモニア性窒素の消費がほとんどなくなり、流出水の濃度が流入水の濃度とほぼ等しくなった。また、チオシアン酸イオンを添加した全ての反応器で硝酸性窒素の減少が見られ、アナモクス反応で生成した硝酸性窒素も反応器槽内で消費されていると考えられた。50 mgSCN-/L 程度のチオシアン酸イオンの添加では、アナモクス反応と硫黄脱窒は共存し得るが、100mgSCN-/L 以上のチオシアン酸イオン存在下では、ほぼ完全に硫黄脱窒反応が優先化することが示された。また、 N_2O の発生速度の経日変化を図 5 に示す。チオシアン酸イオン添加前においては、アナモクス反応器からの N_2O の発生は、微量、もしくは検出できない程度であったが、チオシアン酸イオン添加直後から、発生した気体中で N_2O が検出されるようになった。全ての反応器で添加から 1 週間は少なくとも 200ppm 以上の濃度の N_2O の発生が確認できたが、その後、添加から 14 日目には N_2O 発生はほとんど見られなくなった。200mgSCN-/L 添加した反応器では、一時的に約 2400ppm の高濃度の N_2O の発生が見られたものの、その後 N_2O の発生はほぼなくなった。発生量としては、チオシアン酸イオンの添加濃度が高いほど、 N_2O の発生は多くなる傾向になった。 N_2O は全流入窒素負荷の約 0.5% 以下の割合で発生したが、

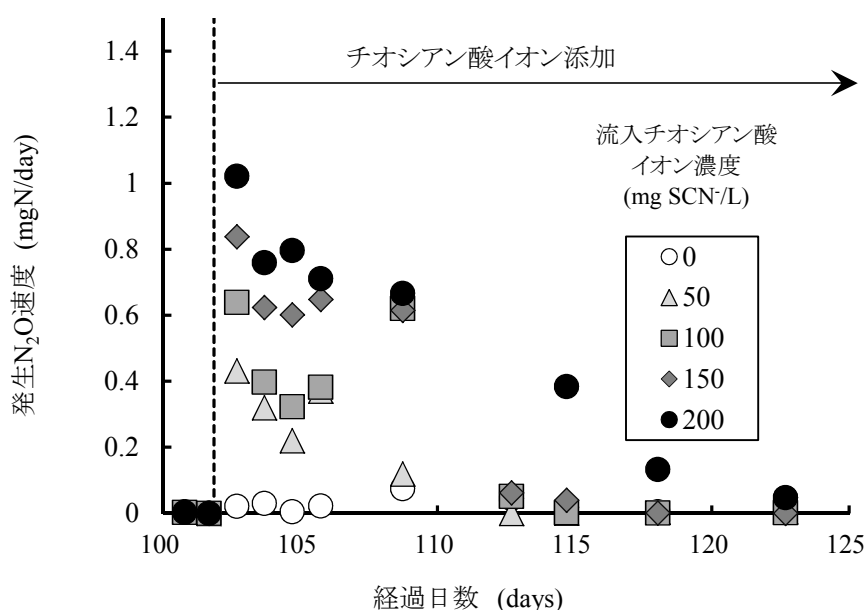


図 5 N_2O 発生速度の経日変化

200mgSCN-/L の添加ケースにおいては、一時的に全流入負荷の約 3.0%に相当する窒素が、 N_2O として存在する場合が見られた。流入水質変動がある場合においても、その変動が小さく、全体的に安定した生物反応が生起できる場合において、 N_2O 発生が小さくなることがわかった。安定した反応器運転が N_2O の発生抑制に繋がると考えられた。

4. イオン交換剤投入型アナモクス反応器の処理特性および N_2O 抑制効果

温度変化や流入水水質変化など、反応器の運転操作等の変化に伴う反応器内部の環境変化が生じた時に、 N_2O が発生しやすくなる傾向が観察された。これらの結果から、逆に系内を安定させることにより、より N_2O が発生しにくくなる系として構築できるのではないかと期待された。そこで、生物応答を補完する目的で、反応器内にイオン交換剤を投入する新規のアナモクスシステムを考案した。イオン交換剤が系内に共存することにより、流入水中のアンモニアや亜硝酸の濃度変化が生じた場合に、反応器内でのそれらの濃度変動を緩和させ、またアナモクス反応に要求されるアンモニアと亜硝酸の比率を確保しやすくなる効果を期待した。イオン交換剤投入型アナモクス反応器を用いた際の処理特性として、流入水の濃度変化を与えた場合の処理特性を観察した。

これまでの研究と同様に、ラボスケールの反応器を用いた。反応器の形状は、内径 4.1cm、高さ 18.4cm のアクリル製の円筒を用い、底部はアクリル板で塞ぎ、上部はシリコン栓で蓋をした。反応器の中には微生物付着担体として、 $6 \times 6 \times 150 \text{mm}^3$ の不織布を 12 本詰め、充填率は 32.4%になるようにした。反応器中には陽イオン交換剤、陽イオン交換剤を投入した。陽イオン交換剤として、東ソー(株)製の粒状合成ゼオライト(粒径 0.5~0.85mm)、陰イオン交換剤として三菱化学(株)製 UBA120(粒径 0.5~0.6mm)を用いた。反応器は 3 器用意し、各イオン交換剤を 10g ずつ投入したケース、30g ずつ投入したケースを設定した。対照として未投入のケースを設定した。実験室で以前から集積培養していたアナモクス汚泥を植種し、人工的に作成した模擬無機排水(アンモニア性窒素濃度、亜硝酸性窒素濃度各々 50mgN/L)を HRT が 2 時間 35°C、pH7 の条件で 2 ヶ月間以上連続処理を行った。反応が安定したと考えられた 72 日以降に流入水の窒素濃度(NH_4-N と NO_2-N の合計、各々は同じ濃度)を 100mgN/L から 250mgN/L に変化させ、そのときの反応器の応答と処理特性を調査するとともに、イオン交換剤を投入した効果について検討した。

図 6 に結果の例を示す。イオン交換剤を投入したケースでは、流入濃度上昇が生じても安定してアナモクス反応が生起していることが、硝酸性窒素濃度の生成状況から判断された。吸着による液中窒素濃度の濃度上昇緩和は、投入したイオン交換剤の吸着容量から明示的に観察される状況ではなかったものの、アナモクス反応が安定し処理が継続することが示された。一方、投入しないケースでは流入水中の窒素濃度上昇に伴い生物処理系としては破綻し、処理が継続しない結果となった。更に、亜酸化窒素の発生においても、両者で有意な差が確認された、イオン交換剤を投入した反応系において、 N_2O の生成が緩和・抑制されることが示された(図 7)。イオン交換剤投入アナモクス反応器の定量的な効果に関しては、今後更なる調査が必要にはなるが、反応器内におけるアナモクス細菌の環境変化を緩和することで、結果として N_2O の生成抑制が出来ることが示された。

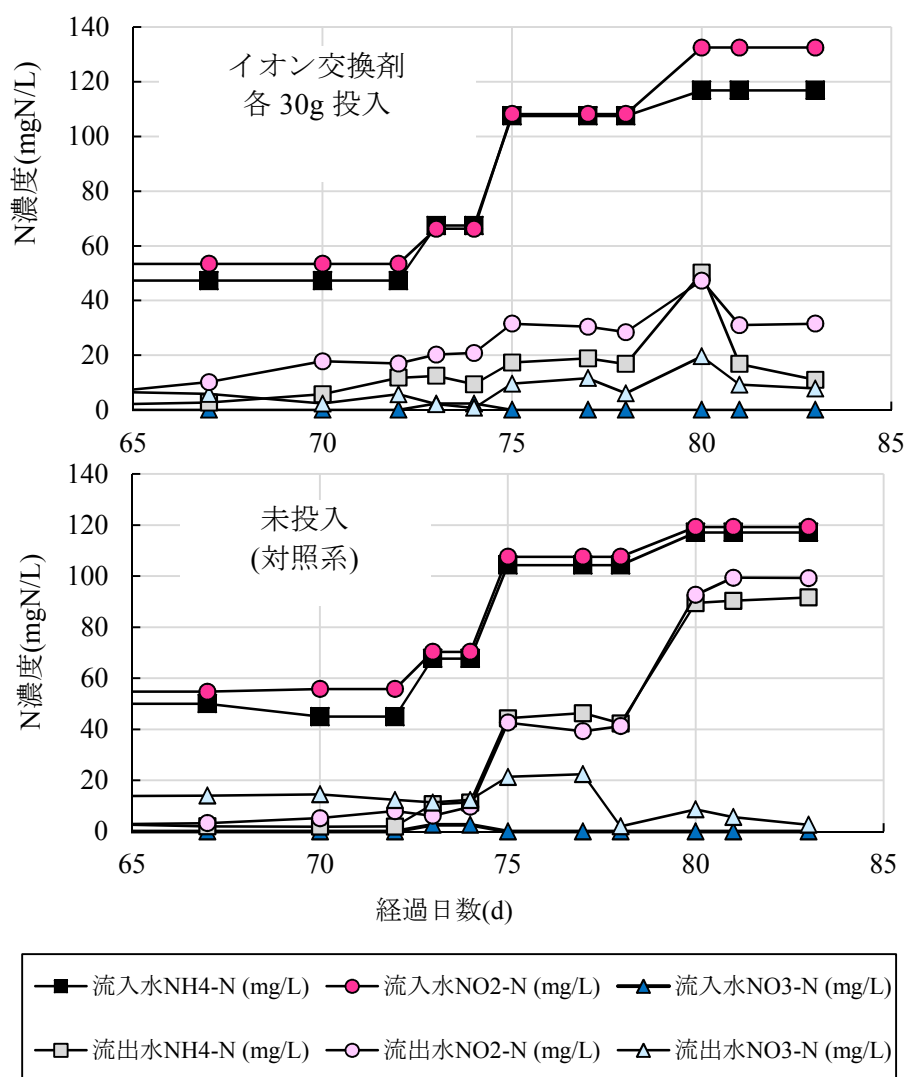


図 6 各態窒素の経時変化

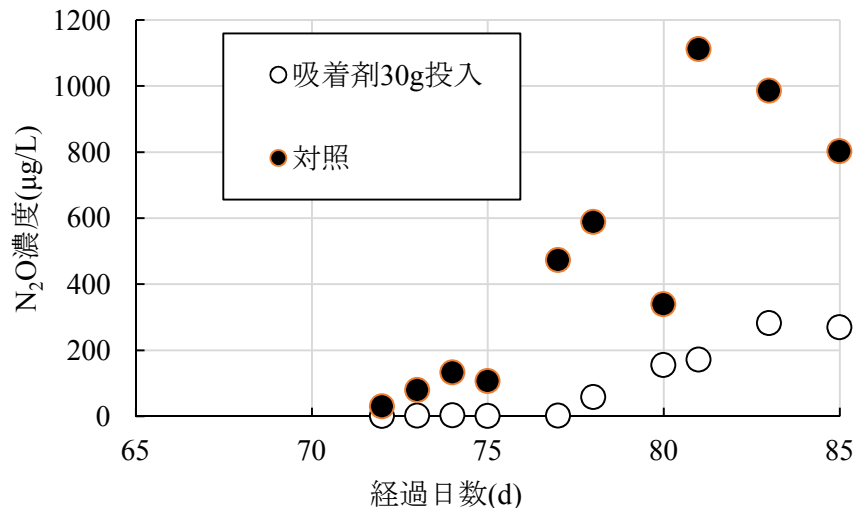


図7 N₂Oの経時変化

5. まとめ

本研究では、アナモクス反応の実排水中窒素除去法への適用を想定して、アナモクス細菌を主とした混合微生物系における脱窒特性とN₂Oの発生に及ぼす温度影響や流入水水質変化の影響を調査・考察した。またN₂O発生抑制型アナモクス反応器としてイオン交換剤投入型の反応器を新規に考案し、その処理特性について研究した。

以下に得られた成果をまとめて示す。

- 1) 温度条件が45°C以上で継続して運転すると、時間の差はあるものの、アナモクス反応は回復することなく喪失する結果となった。一方35°C以下では、アナモクス細菌が反応器に保持される結果となり、温度が低くなると反応器全体の窒素除去効率は低下するもののアナモクス反応による脱窒は可能となることがわかった。
- 2) 温度差が35°Cから大きくなるほど反応器の窒素除去効率が低下し、一方でN₂Oの発生が多くなり、窒素除去量に対するN₂Oの変換割合も大きくなる傾向にあることがわかった。安定した反応器運転を行うことが、N₂Oの発生抑制に繋がると考えられた。
- 3) チオシアン酸イオン流入時に一時的にN₂Oが発生し、その発生速度は添加チオシアン酸イオン濃度が高くなるほど高くなる傾向を示した。短期的な水質変動によりN₂Oが発生しうることが示された。代謝経路としてはN₂O発生は無いと考えられるアナモクス反応においても、実排水処理としての生物反応器としてとらえたときは混合微生物系であるため、N₂O発生も見られることから、アナモクス反

応を主たる脱窒反応系として導入する場合においても N_2O 発生の特徴把握のためのモニタリングは必要であると考えられた。

- 4) 新規に考案したイオン交換剤投入型反応器を用いることで、アナモックス反応が安定するとともに、結果として亜酸化窒素の発生量も抑制しうることが示された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 JFE21 世紀財団より研究助成を頂きました。関係各位に厚く御礼申し上げます。

研究成果

- 1) 西村文武，菅健太，杜子昂，日高平，水野忠雄：アナモックス反応器の運転条件変更時における亜酸化窒素発生特性，第 20 回 日本水環境学会シンポジウム講演集，p.31, 2017.(2017 年 9 月 26 日)
- 2) 杜子昂，西村文武，楠田育成，日高平，水野忠雄：アナモックス反応器の長期処理特性に及ぼす温度影響，第 20 回 日本水環境学会シンポジウム講演集，p.321, 2017. (2017 年 9 月 27 日)
- 3) 西村文武，杜子昂，日高平，水野忠雄：イオン交換剤投入型アナモックス反応器の処理特性，第 52 回 日本水環境学会年会，2018. (2018 年 3 月 17 日発表予定)

引用・参考文献

- i) 井坂和一：嫌気性アンモニア酸化反応を活用した高効率窒素除去プロセスの開発，早稲田大学大学院 理工学研究科 博士論文，2008
- ii) Marlies J. Kampschreur *et al.*: Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment, *Wat. Res.*, 42, pp.812–826, 2008.