

B-3 アンモニア脱窒法を用いた高濃度アンモニア廃水処理に関する研究

株荏原製作所 ○山口 晶
荒川清美
田中俊博

1. はじめに

近年、汚泥などの有機性固形廃棄物の処理方法として、嫌気処理を行いメタンとしてエネルギーを回収する嫌気性消化処理が多く行われるようになってきた。この嫌気性消化処理で生じる消化脱離液は通常生物処理工程へ返流されているが、脱離液中のアンモニア性窒素が除去されていない為、生物処理工程の負荷を上げる原因となっている。また、生分解が可能な有機物濃度がかなり低い為、通常考えられるアンモニア性窒素の単独処理方法である硝化脱窒法では大量の有機物の添加が必要であり、処理コストの増加の原因となる。

この問題を解決する技術としてアンモニア脱窒法（＝嫌気性アンモニア酸化法）が注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。アンモニア脱窒法は亜硝酸に対してアンモニアを水素供与体として脱窒を行う方法であり、亜硝酸化法との組合せによって脱窒における有機物の添加量の削減を可能にする。

本研究では亜硝酸化とアンモニア脱窒を連続したプロセスとして検証する前に、亜硝酸化工程及びアンモニア脱窒工程を独立して運転し、実廃水への適用の可能性、処理水質の安定性について検討した。亜硝酸化工程では硝酸の生成を抑制しつつ流入水中アンモニア性窒素の約50%を亜硝酸に変換すること、アンモニア脱窒工程では窒素除去率80%以上とすることを目標とした。バイアル試験ではアンモニア脱窒菌の培養に適したpHの検討を行った。また、PCR法を用いてアンモニア脱窒菌の存在を確認した。

2. 実験方法

2.1 亜硝酸化実験⁽³⁾

実験装置は槽容積100Lの完全混合槽を使用し、槽内には担体(球状:PEG)を10v/v%投入した。槽内DOは2.0mg/L、水温は30℃とした。原水にはMAP法を用いてリンを除去した後の汚泥の嫌気性消化脱離液を使用した。

2.2 アンモニア脱窒実験

(1) 実験装置及び実験条件

実験装置を図1に示す。USBリアクターを用い、原水流量5L/d、循環比3Q、水温35℃とした。

(2) 原水

原水には合成廃水と実廃水を使用した。合成廃水は水道水に基質として亜硝酸ナトリウムと塩化アンモニウム、その他栄養塩、微量元素等を添加したものを使用した。また、消化脱離液の亜硝酸化実験処理水を実廃水とした。微量元素を合成廃水と同濃度となるように添加した。

2.3 バイアル試験

50mLのバイアルを用い、MLSS1000mg/L、各基質濃度80mg/L、水温35℃で試験を行った。汚泥はアンモニア脱窒連続実験系列から採取した。pH7.5～9.5の範囲について検討した。

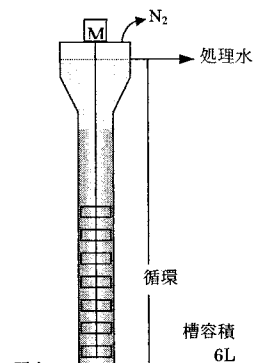


図1 アンモニア脱窒 実験装置

3. 実験結果及び考察

3.1 亜硝酸化実験

原水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 840~880mg/L に対し、処理水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 460~480mg/L、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 420~440mg/L、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は常に 30mg/L 以下で安定して運転可能であった。処理水 T-N に対する $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合は 52:47:1、処理水 $\text{NO}_x\text{-N}$ 中の $\text{NO}_2\text{-N}$ の割合は 98% となった。

3.2 アンモニア脱窒実験

アンモニア脱窒実験では原水以外の条件が同じである実験系列を 2 系列運転し、系列 1 には合成廃水、系列 2 には実廃水を供給した。

表 1 に容積負荷約 $1.0\text{kg/m}^3\cdot\text{d}$ の期間の各系列の原水及び処理水水質、脱窒速度、窒素除去率の期間中平均値を示す。なお、窒素除去率はアンモニア性、亜硝酸性、硝酸性窒素の合計について計算した。また、実験期間中の原水及び処理水水質の経日変化を図 2、3 に示す。

系列 1、2 ともほぼ 2 ヶ月にわたって安定した処理が行われ、窒素除去率は 80% 以上であった。

実廃水を供給した系列 2 では原水中のアンモニア性窒素と亜硝酸性窒素の割合が変動した。そのため処理水中の亜硝酸性窒素が若干残留した期間があり、窒素除去率にも変動が見られた。アンモニア性窒素と亜硝酸性窒素の割合が $\text{NH}_4\text{-N} : \text{NO}_2\text{-N} = 1 : (1 \sim 1.4)$ であった期間では処理水中亜硝

表 1 アンモニア脱窒 実験結果(実験期間平均値)

系列	1		2	
原水	合成廃水		実廃水	
期間	2/19~4/28		2/24~4/22	
	原水	処理水	原水	処理水
pH (-)	7.4	8.5	7.2	8.5
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	548	92.9	530	105
$\text{NO}_2\text{-N}$ (mg/L)	610	5.9	570	24.3
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	10.5	96.1	5.6	63.8
脱窒速度 ($\text{kg/m}^3\cdot\text{d}$)	0.83		0.81	
窒素除去率 (%)	83.4		82.6	

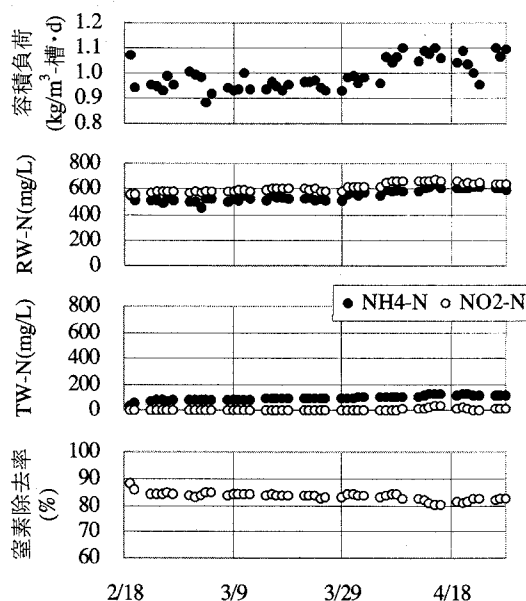


図 2 原水及び処理水水質の経日変化 (系列 1)

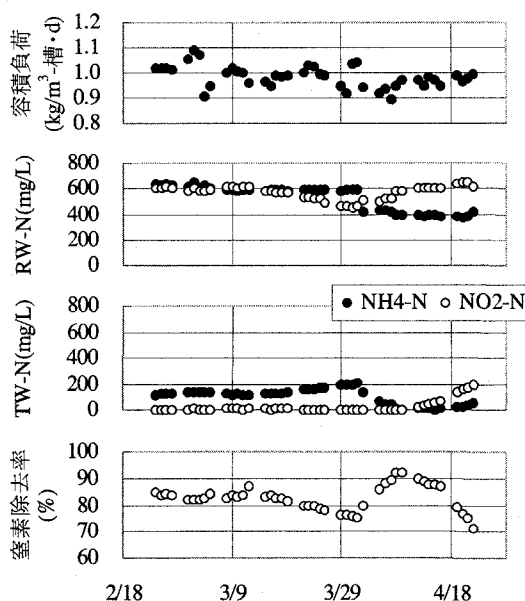


図 3 原水及び処理水水質の経日変化 (系列 2)

酸性窒素濃度の期間平均値は 4.4mg/L、窒素除去率は 84.4%と、処理水質、窒素除去率とも改善される結果が得られた。亜硝酸化工程での亜硝酸化率の調整が窒素除去率に影響すると言える。

3.3 バイアル試験 ―実験開始時 pH による脱窒速度への影響―

pH7.5～9.5 での脱窒速度を測定した。pH8.0 の脱窒速度を基準として脱窒速度を比較した。図 4 に実験開始時の pH と“各 pH での脱窒速度／pH8.0 の脱窒速度” ($\Delta N/\Delta N_{8.0}$) の関係を示す。

pH7.8～8.5の間では同程度の脱窒速度が得られることが分かった。また、pH8.9 以上では脱窒速度が急激に悪化した。

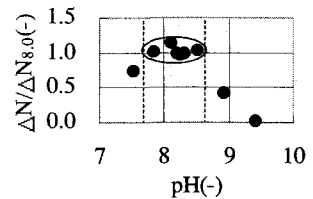


図 4 pH と脱窒速度

4. PCR 法によるアンモニア脱窒菌の検出

4.1 実験方法

アンモニア脱窒連続実験の系列 1 より採取した汚泥から DNA を抽出し、特異プライマーを用いた PCR 法により 16S rDNA を増幅した。2%アガロースゲルによる PCR 産物の電気泳動を行い、目的の長さと考えられる増幅断片の確認を行った。

プライマーとしては、アンモニア脱窒菌であるとされている *Candidatus Kuenenia stuttgartiensis* (以下 *K.stuttgartiensis* と略) に特異的なプライマー Ana5'、Ana3' ⁽⁴⁾、アンモニア脱窒菌が属する *Planctomycetales* 網の微生物を検出するプライマー Pla46、一般細菌用プライマー 341F、907R、1510R を使用した(表 2)。

表 2 使用したプライマーセット

	プライマーセット	
<i>K.stuttgartiensis</i>	Ana5'	Ana3'
<i>Planctomycetales</i>	Pla46	1510R
一般細菌	341F	907R
	341F	1510R

4.2 実験結果

各プライマーセットを用いた PCR で、期待される長さの増幅 DNA 断片がそれぞれ確認された。アンモニア脱窒菌とされる菌に非常に近い菌の存在が示唆されたと考えられる。

5. まとめ

- (1) 亜硝酸化法では実廃水を用いて流入アンモニアの約半分を亜硝酸とし、硝酸の生成を抑制したまま運転することが可能であった。
- (2) アンモニア脱窒法では合成廃水、実廃水とも容積負荷約 1.0kg/m³・d、窒素除去率約 83%で安定して運転することが出来た。
- (3) プロセス全体の窒素除去率向上の為に亜硝酸化工程の調整が重要であることが確認された。
- (4) アンモニア脱窒菌の培養に適した条件として pH7.8～8.5 を確認した。
- (5) PCR 法を用いて連続実験汚泥中にアンモニア脱窒菌に非常に近い菌が存在することを確認した。

参考文献

- (1) L.G.J.M. van Dongen, M.S.M. Jetten and M.C.M. van Loosdrecht: STOWA report “The Combined Sharon/Anammox Process: A sustainable method for N-removal from sludge water” (2001)
- (2) 遠矢泰典: 特許第 3460745 号
- (3) 山口 他: 嫌気性消化脱離液を用いたアンモニア脱窒プロセスの検討、第 40 回下水道研究発表会講演集、pp.808～810
- (4) 杉野浩幸、阿部壮一、緒方裕子、真鍋泰尚、藤井隆夫、Joseph D.Rouse、古川憲治: 日本国内における Anammox 菌の存在、日本水処理生物学会誌 別巻第 23 号、pp.79