

## 〈研究発表〉

## 高い窒素除去速度 Anammox プロセスと汚泥特性についての研究

馬 海 元, 張 彦 隆, 北 條 俊 昌, 李 玉 友

東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻

(〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 E-mail: gyokuyu.ri.a5@tohoku.ac.jp)

## 概 要

本研究では, AAFEB 反応槽における Anammox プロセスが高窒素負荷に適用する可能性を明らかにするために, 流入窒素負荷 (NLR, nitrogen loading rate) を段階的に上昇されて 35°C で連続実験を行い, 各段階の運転状況, また比 Anammox 活性変化, 汚泥特性を検討した。その結果, 窒素負荷が 50 gN/L/d の条件においても, TN (Total Nitrogen) 除去率は  $89.79 \pm 0.65\%$  に達した。また, 窒素負荷が 50 gN/L/d の条件で, 最大比 Anammox 活性 (MSAA) は  $0.85 \pm 0.05$  gN/gVSS/d に達した。反応槽内形成した Anammox グラニュールは良好な沈降性能を持ち, 沈降速度は  $167.0 \pm 18.1$  m/h 以上に維持できた。AAFEB 反応槽は高窒素負荷に適する Anammox プロセスと考えられた。

キーワード: AAFEB, Anammox, 高い窒素負荷, 比 Anammox 活性

原稿受付 2016. 8. 22

EICA: 21(2・3) 68-71

## 1. はじめに

Anammox プロセスが 1990 年代オランダで発見された後, 新世代型窒素除去技術として注目を集めている。同プロセスは電力消費, 温室効果ガス生成量の削減や有機物炭素源の添加不要などの効果が期待され, COD/N 比の小さい排水の窒素除去に適するものと考えられる<sup>1,2)</sup>。過去 20 年間に於いて, 実規模の Anammox プラントの数は 100 基以上に増加した<sup>3)</sup>。

Anammox プロセスの高負荷の特徴を活かすために, 本研究の先行研究では, Zhang らが高い微生物保持能力, 高い環境ストレス抵抗能力を許容できる新しい Anammox 付着膜膨張床 (Anammox attached film expanded bed, AAFEB) を開発した<sup>4)</sup>。AAFEB 反応槽において, 生物膜型システムとグラニュール型システムが結合され, 新しいグラニュールはよりよい沈降性能を有する。また, 流出水の返送による希釈機能は高濃度基質の阻害を制御できる。反応槽とバイオマスの特性を利用して, 運転安定性と最大処理能力の向上が期待される。

本研究は, 5L の有効容積を持つ AAFEB 反応槽を用いて連続実験を行い, 高窒素負荷の条件におけるプロセスの運転状況, 生物膜の特性変化を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 実験装置と運転条件

本研究に用いた AAFEB 反応槽の有効容積は 5L であり, 流出水の返送比は 250%-300% に設定した。

流出水の返送によって, 流入基質濃度を希釈するとともに流体力学的せん断力によるバイオフィルムの強健化, 多孔化, 不均一化を実現できる。反応槽の運転温度はウォータージャケットに温水を循環させて 35°C に制御した。人工排水は蠕動ポンプ (1 分間 on, 1 分間 off) によって反応槽に供給された。基質は  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  と  $\text{NaNO}_2$  の形態で供給し,  $\text{NH}_4^+ : \text{NO}_2^-$  のモル比は運転状況によって調節した。TN 濃度は 313 mgN/L から 1040 mgN/L までの範囲で変動した。無機培地と微量元素は Anammox 細菌の新陳代謝と増殖の栄養物質として添加されていた。反応槽の pH は返送水に 2%~20% 硫酸の投入によって 7.8-8.5 の範囲に制御された。

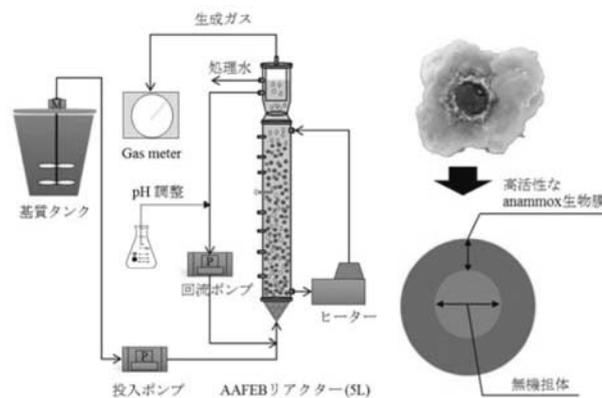


Fig. 1 AAFEB 型担体流動床 Anammox システム

新規 Anammox グラニュールは嫌気消化汚泥と脱窒汚泥の混合を植種汚泥として, 嫌気グラニュール汚

泥を機能性担体として本研究室で1000日間以上連続培養された。形成された Anammox グラニュールは Fig. 1 のように2層構造を有する：外層は Anammox バイオフィームであり，中心はグラニュール汚泥から形成した無機顆粒である。グラフィック分析ソフト ImageJ (1.48v, USA) を用いて分析した結果によれば，グラニュールの平均粒径は2 mm であり，バイオフィームの厚さは0.1 mm-1.2 mm であった。

連続実験の運転期間は7段階に分けられ，各運転期間の運転条件を Table 1 に示す。

Table 1 期間別の運転条件

段階	期間(日)	運転条件				
		TN (mgN/L)	R <sub>is</sub>	NLR (gN/L/d)	HRT (h)	返送 比
I	1-30	313	1.32	5.0	1.50	2.5
II	31-51	625	1.00	10.0	1.50	2.5
III	52-72	625	1.20	15.0	1.00	2.5
IV	73-103	625	1.20	20.0	0.75	2.5
V	103-132	625	1.20	30.0	0.50	2.5
VI	133-158	830	1.20	40.0	0.50	3.0
VII	159-180	1040	1.20	50.0	0.50	3.5

## 2.2 分析方法

流入水と流出水のサンプリングは2日間一回行い，0.45 μm のフィルターによってろ過して測定した。pH は pH メーターを用いて測定した。各窒素成分 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) はキャピラリー電気泳動 (Agilent 7100) によって測定した。Anammox グラニュール汚泥の VSS, SS の測定は標準方法に従って行った。FA (free ammonia, 遊離アンモニア) 及び FNA (free nitrous acid, 遊離亜硝酸) の濃度は窒素濃度，pH と温度によって計算した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 連続実験の運転状況

AAFEF 反応槽の連続運転の各条件における窒素負荷，流入流出各態窒素濃度，実際流入の FA, FNA 濃度，窒素除去率を Fig. 2 に示す。各段階の平均 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N と TN 除去率を Table 2 に示す。本研究の段階 I から段階 VII まで，流入窒素負荷を 5 gN/L/d から 50 gN/L/d まで段階的に上昇させて連続実験を行った。基質濃度の阻害を防ぐために，実際に反応槽内に流入した窒素濃度は流出水の返送によって希釈し，全運転期間に NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N と NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N の合計濃度を 320 mgN/L 以下に維持した。段階 I において窒素負荷 NLR が 5 gN/L/d の条件で流入 TN 濃度を 313 mgN/L (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : NO<sub>2</sub><sup>-</sup> = 1 : 1.32) に設定して 30

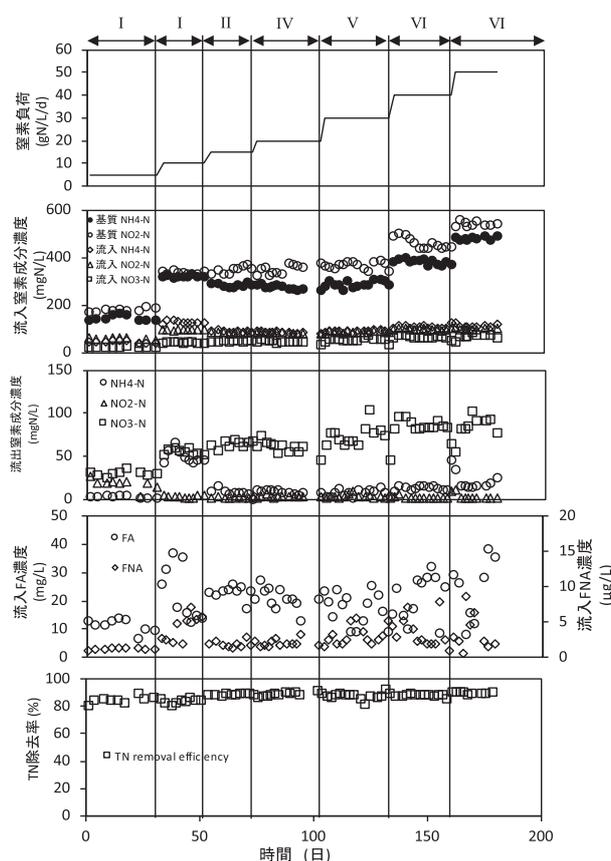


Fig. 2 連続運転の各条件における窒素負荷，流入流出各態窒素濃度，実際流入の FA, FNA 濃度，窒素除去率

日間の連続運転期間に 98.41 ± 1.07% の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 除去と 90.12 ± 4.01% の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 除去ができ，TN 除去率は 84.36 ± 2.74% であった。基質 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : NO<sub>2</sub><sup>-</sup> モル比が 1 : 1.32 の条件で，NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N の除去率は NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N の除去率より少なく，流出水に 30 mg/L くらいの NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N は残存していた。段階 II では，同じ HRT の条件で流入基質濃度を 625 mgN/L (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : NO<sub>2</sub><sup>-</sup> = 1 : 1) に上昇させることによって窒素負荷を 10 gN/L/d に上げた。20 日間の連続運転の結果，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N の除去率は 84.51 ± 2.59%，NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N の除去率は 99.23 ± 0.33%，TN 除去率は 83.69 ± 1.52% であり，流出水に 40-70 mg/L の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N は残っていた。段階 III から段階 V まで，TN 濃度を 625 mgN/L に維持しながら，投入 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : NO<sub>2</sub><sup>-</sup> モル比を 1 : 1.2 に設定した。その同時に，HRT が 1.5 h から 0.5 h までの短縮によって投入窒素負荷を 15 gN/L/d から 30 gN/L/d に上昇させた。段階 III から段階 V まで，TN の除去は 88.44 ± 0.69%，88.61 ± 1.40%，87.54 ± 2.49% と高い除去率であった。流出水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N と NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N はそれぞれ 10 mg/L と 5 mg/L 以下に維持できた。段階 VI と段階 VII では，TN 濃度をもっと高い値の 830 mgN/L と 1040 mgN/L に設定し，窒素負荷を 40 gN/L/d と 50 gN/L/d に上昇させた。TN の除去率はそれぞれ 87.97 ± 1.00% と 89.79 ± 0.66% に達した。

FA と FNA は Anammox プロセスの阻害要因であると報告されている。本研究の先行研究の結果によれば、FA 濃度が 30 mg/L 以下、FNA 濃度が 15  $\mu\text{g/L}$  以下に維持すると、Anammox 細菌への阻害を防ぐことができる<sup>4)</sup>。本研究の連続運転期間においては、流出水の返送は流入基質濃度を希釈し、実際に反応槽内に流入した FA 濃度はほぼ 30 mg/L 以下、FNA は 7  $\mu\text{g/L}$  以下の低濃度であった。窒素負荷が 50 gN/L/d と高く、基質濃度も 1040 mgN/L と高い条件においても安定した高い窒素除去率を実現できた。

Table 2 各段階における運転状況

段階	NLR (gN/L/d)	運転状況		
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 除去率 (%)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 除去率 (%)	TN 除去率 (%)
I	5.0	98.41±1.07	90.12±4.01	84.36±2.74
II	10.0	84.51±2.59	99.23±0.33	83.69±1.52
III	15.0	97.30±1.41	99.58±0.27	88.44±0.69
IV	20.0	96.83±0.70	99.21±0.26	88.61±1.40
V	30.0	97.54±1.26	99.21±0.62	87.54±2.49
VI	40.0	96.92±0.72	99.40±0.36	87.97±1.00
VII	50.0	96.16±1.47	99.72±0.66	89.79±0.66

### 3.2 Anammox 活性実験結果と考察

SAA 試験は各段階の安定状態で行われた。段階 I から段階 VII までの期間における Anammox 汚泥の比活性を Fig. 3 に示す。SAA の値は植種汚泥の量、Anammox 代謝経路で重要な酵素 HAO (hydroxylamine-oxidoreductase) と HZO (hydrazine-oxidoreductase) や基質濃度などに影響されている。いずれの段階においても基質濃度が阻害濃度より低い時、SAA は基質濃度の上昇によって上がった。基質濃度が阻害濃度より高い時、SAA は基質濃度の上昇によって急激に低下した。Anammox 汚泥の最も高い SAA は TN 濃度が 116 mgN/L から 464 mgN/L までの間に示した。窒素負荷が 5 gN/L/d から 50 gN/L/d に上昇させる過程において、MSAA (最大比 Anammox 活性) は段階 I の 0.37±0.20 gN/gVSS/d から、段階 II の 0.41±0.12 gN/gVSS/d、段階 III の 0.42±0.04 gN/gVSS/d、段階 IV の 0.61±0.03 gN/gVSS/d、段階 V の 0.68±0.07 gN/gVSS/d、段階 VI の 0.78±0.08 gN/gVSS/d、段階 VII の 0.85±0.04 gN/gVSS/d に上がった。本研究において、高い窒素負荷に応じて Anammox 細菌が増殖し、単位 VSS 当たりの Anammox 細菌の数量も多くなった。また、各高さ汚泥の SAA の差も窒素負荷の向上に従って小さくなった。NLR の上昇に伴う HRT の短縮は反応槽内の上昇流速を高くさせ、AAFEB 反応槽

内の基質分布は均一になることをその原因として考えられる。

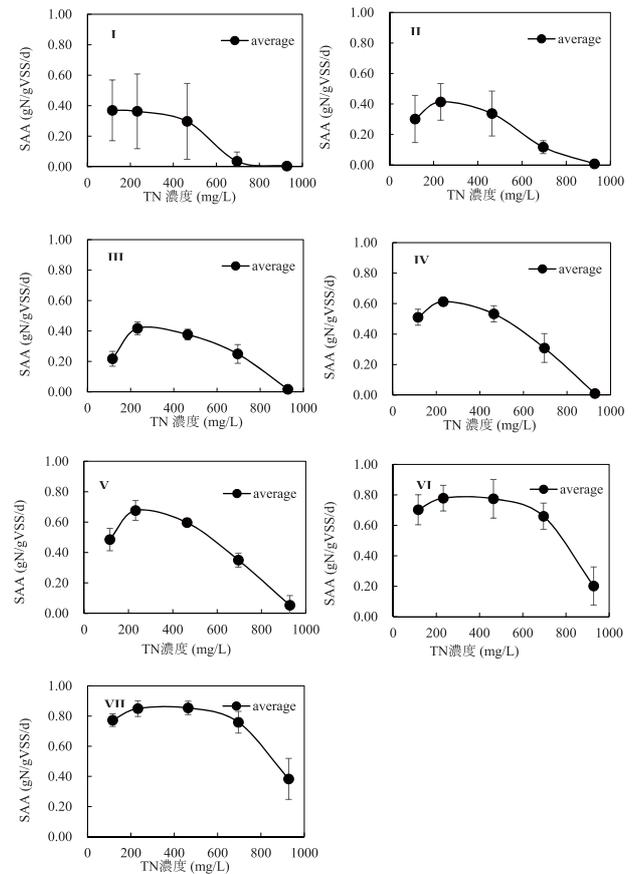


Fig. 3 各段階における Anammox 汚泥の比活性

### 3.3 AAFEB 反応槽におけるグラニューール汚泥の性状

AAFEB 反応槽内に形成したグラニューール汚泥の性状を Table 3 に示す。グラニューール汚泥は円形に近く、平均粒径は 2 mm ぐらいであった。平均 VSS 濃度は窒素負荷の上昇に従って段階 I の 49.8±6.8 g/L から段階 VII の 63.96±4.7 g/L に上昇した。VSS/SS 値は汚泥に揮発性浮遊物質が占める比率を示す。連続実験の運転期間に、平均 VSS/SS も段階 I の 21.7±2.8% から段階 VII の 63.2±2.5% に上昇した。AAFEB 反応槽内のグラニューール汚泥は良好な沈降性能を示した。平均沈降速度は段階 I の 306.4±27.3 m/h から段階 VII の 167.0±18.1 m/h までの範囲にあった。沈降速度の若干の低下する傾向は VSS/SS の上昇で引き起こされたと考えられる。本研究に培養されたグラニューール汚泥の沈降速度は従来研究に報告された Anammox グラニューールの沈降速度の 60-140 m/h の範囲より遥かに上回る<sup>5)</sup>。この原因で、HRT の短縮と流出水の返送によって反応槽内の上流速度が段階 I の 1.49 m/h から段階 VII の 5.73 m/h に上昇しても、反応槽内の Anammox バイオマスは良好な沈降性能

Table 3 各段階のグラニューール汚泥性質

段階	期間(日)	グラニューール特性					
		沈降速度 (m/h)	上流速度 (m/h)	平均 SS (g/L)	平均 VSS (g/L)	平均 VSS/SS (%)	平均粒径 (mm)
I	1-30	306.4±27.3	1.49	230.0±14.6	49.8±6.8	21.7±2.8	2.16
II	31-51	294.3±33.1	1.49	221.5±26.6	55.2±10.3	24.8±1.8	2.05
III	52-72	272.8±43.0	2.23	203.7±65.0	53.7±14.8	26.5±1.6	1.96
IV	73-103	267.4±22.1	2.97	207.6±59.8	59.7±9.8	28.9±1.0	1.95
V	103-121	263.1±26.9	4.46	186.3±13.5	62.1±1.1	33.4±1.8	2.21
VI	133-158	197.0±17.0	5.10	136.7±18.7	73.2.6±8.7	53.6±1.4	2.16
VII	159-180	167.0±18.1	5.73	106.1±33.3	63.96±4.7	63.2±2.5	2.17

を持ち、運転期間に著しく流出されることがなかった。 4. ま と め

### 3.4 考察

Fig. 4 に各窒素負荷における NLP (Nitrogen Loading Potential), NRR (Nitrogen Removal Rate), MSAA と TN 除去効率を示す。連続実験の運転期間においては、TN の除去率は 83.69±1.52% 以上と高く、超高負荷 NLR の 50 gN/L/d においても 89.79±0.66% の TN 除去率を維持できた。AAFEB 反応槽は高負荷高効率型 Anammox プロセスと考えられる。MSAA 試験の結果に基づいて計算した NLP は段階 I の 18.77 gN/L/d から段階 VII の 61.30 gN/L/d 上昇した。NLP の結果は AAFEB 反応槽が実際の NRR より高い窒素除去ポテンシャルを持つことを示す。実際運転する時、窒素投入負荷を NLP より低い値に設定することで、高窒素負荷条件においても高効率の窒素除去を実現することが可能である。

本研究は AAFEB 反応槽において連続実験を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 180 日間の連続運転によって、NLR が 5 gN/L/d から 50 gN/L/d まで上昇し、TN 除去率は常に Anammox プロセスの理論最大 TN 除去率の 89% に近い除去率を維持できた。
- (2) 窒素負荷の上昇に従い、Anammox 汚泥の MSAA は段階 I の 0.37±0.20 gN/gVSS/d から段階 VII の 0.85±0.04 gN/gVSS/d に上がり、基質濃度に対する耐性も高くなった。
- (3) AAFEB 反応槽に培養されたグラニューール汚泥は従来の Anammox グラニューールと較べてより高い沈降性能を持ち、高い上流速度においても反応槽内の生物量を保持できる。

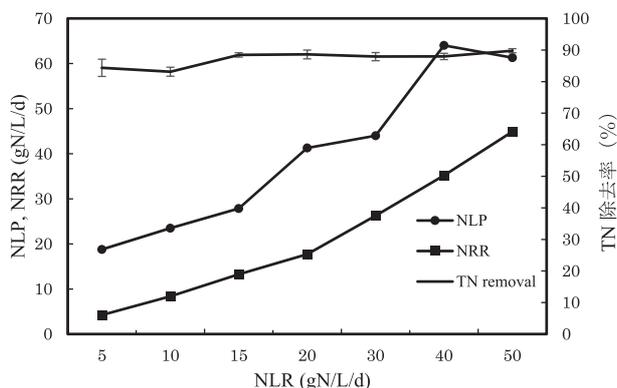


Fig. 4 各窒素負荷における NLP, NRR, と TN 除去率

### 参考文献

- 1) Ali, Muhammad and Okabe, Satoshi : Anammox-based technologies for nitrogen removal : advances in process start-up and remaining issues, *Chemosphere*, Vol. 141, pp. 144-153, 2015.
- 2) Jetten, M. S. M., Strous, M., van de Pas-Schoonen, K. T., Schalk, J., van Dongen, U. G. J. M., van de Graaf, A. A., Logemann, S., Muyzer, G., van Loosdrecht, M. C. M. and Kuenen, J. G. : The anaerobic oxidation of ammonium, *Fems Microbiology Reviews*, Vol. 22, No. 5, pp. 421-437, 1998.
- 3) Lackner, Susanne, Gilbert, Eva M, Vlaeminck, Siegfried E, Joss, Adriano, Horn, Harald, van Loosdrecht and Mark CM : Full-scale partial nitritation/anammox experiences — an application survey, *Water Research*, Vol. 55, pp. 292-303, 2014.
- 4) Zhang, Yanlong, Niu, Qigui, Ma, Haiyuan, He, Shilong, Kubota, Kengo, Li, Yu-You : Long-term operation performance and variation of substrate tolerance ability in an anammox attached film expanded bed (AAFEB) reactor, *Bioresour Technol*, Vol. 211, pp. 31-40, 2016.
- 5) Tang, C. J., Zheng, P., Wang, C. H., Mahmood, Q., Zhang, J. Q., Chen, X. G., Zhang, L. and Chen, J. W. : Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge, *Water Research*, Vol. 45, No. 1, pp. 135-144, 2011.