アナモックス反応による化学工場排水中の窒素処理実証

木村 裕哉^{1), ¶}

井坂 和—¹⁾

Pilot-Scale Tests of Nitrogen Removal from Ammonium Plant Effluent Using Anaerobic Ammonium Oxidation System

Yuya KIMURA^{1), ¶} and Kazuichi ISAKA¹⁾

¹⁾ Infrastructure Systems Company, Hitachi, Ltd., 537 Kami-Hongo, Matsudo, Chiba 271-0064, Japan

Abstract

Pilot-scale tests were carried out for nitrogen removal from ammonium plant effluent using gel carriers on which anaerobic ammonium oxidation (anammox) sludge was immobilized. The nitrogen removal system was equipped with an anammox vessel of 5 m³ volume and the pretreatment processes were carried out for continuous feeding tests. The nitrogen removal in the anammox vessel could be started up within approximately 2 months of acclimation using ammonia synthetic plant effluent (ammonia wastewater) at 30°C. After that, stable nitrogen removal in the anammox vessel was confirmed at 16.1°C even though the influent was changed to another kind of wastewater based on urea. Moreover, nitrogen removal in the anammox vessel reached the designated denitrification rate within 3 days at 30°C after influent wastewater was returned to the original ammonia wastewater. Finally, the anammox vessel was operated using the ammonia wastewater at a low water temperature. The nitrogen conversion rate was stably observed 1.9 kg-N·m⁻³·d⁻¹ at 17.1°C. These results strongly suggest that this nitrogen removal system using anammox gel carrier can be applied to nitrogen removal from industrial effluent under low water temperature.

Keywords: Ammonium; Immobilization; Anaerobic ammonium oxidation; Biological wastewater treatment; Chemical plant effluent

1. はじめに

産業排水や下水などを起因とする窒素の流出により、内湾、湖沼など閉鎖系水域において、富栄養化が問題となっている。窒素を排出する事業場に対する排水規制は年々強化されており、2014年には第7次総量規制基準が適用された¹⁾。排水中の窒素の除去技術は、生物学的な硝化反応と脱窒反応を組み合わせた硝化・脱窒法が有効とされており、幅広い排水に適用されている。この硝化・脱窒法は排水中のアンモニアを硝酸まで硝化した後、排水中の有機物質量が不足する場合にはメタノール等の有機物を添加し、硝酸を窒素ガスに転換して脱窒処理する。しかしながら、アンモニアが高濃度に含まれる排水を処理する場合、硝化反応に伴う多量の酸素供給や、脱窒反応のためのメタノール等の薬剤供給が必要となるなどの課題を有する。また、処理速度が遅いため、反応槽の設置スペースが広大となることも問題である^{2,3)}。

これらの課題を解決できる方法として、嫌気性アンモニア酸化 (anaerobic ammonium oxidation; 以下、アナモックス) 反応の活用が注目されている。アナモックス反応は、1990年代に発見された生化学反応であり、独立栄

養性のアナモックス菌がその反応を担っている^{4~6)}。実験的に得られたアナモックス反応の化学量論式⁷⁾を次式(1)に示す。アナモックス反応では、アンモニアとその約1.3倍量の亜硝酸が反応し、有機物を必要とせず脱窒する。このアナモックス反応をアンモニアが主成分ある窒素排水の処理に適用させる場合、硝化菌によりアンモニアの約半量を亜硝酸に酸化する亜硝酸型硝化工程を前段に組み合わせた排水処理システム (以下、アナモックス処理システム) となる。アナモックス反応は排水中のアンモニアの約半量を直接窒素ガスへ変換できるため、従来の硝化・脱窒法に比べ、硝化反応に必要な酸素供給量を大幅に削減し、かつ脱窒反応で必要な有機物添加量を削減できるとともに、それに伴う汚泥発生量の削減ができる⁸⁾。さらに従来法より窒素ガスへ変換する処理速度が速いため、反応槽を小さくできることから、省エネルギーで省スペース型の排水処理技術となり得る^{9,10)}。特にアンモニア濃度が高く、C/N比の低い排水に適用することで大きなコストメリットが得られる。

1) 株式会社日立製作所インフラシステム社 〒271-0064 千葉県松戸市上本郷537

¶ 連絡先: yuuya.kimura.kv@hitachi.com

このアナモックス菌の至適温度は 37℃ 付近の高水温とされており^{11, 12)}、多くの排水処理試験や集積培養などは高水温条件で検討されていた^{13, 14)}。対象排水は主に消化汚泥を脱水した後の分離液（以下、消化汚泥脱水ろ液）などの 25～35℃ で排出される発酵系排水¹⁵⁾であり、実用化されたシステムにおいても消化汚泥脱水ろ液が多数を占める¹⁶⁾。筆者らはこれまで消化汚泥脱水ろ液を対象に、包括固定化技術によりアナモックス菌を担体内に固定化したアナモックス処理システムの実証試験を実施し、安定的な窒素処理性能を報告している^{17, 18)}。

一方でアンモニア濃度が高い排水は発酵系排水とは限らず、無機薬品製造業、貴金属製造業など様々な産業排水から排出され、このアナモックス処理システムも従来の硝化・脱窒法と同様に、産業排水に適用拡大できることが実証できれば、その普及が十分に期待できる。

しかしながら、アナモックス処理システムにおいて発酵系でない産業排水を使用し、処理性能の立上げや水温や水質の変動に対する安定性を評価した事例は極めて少ない¹⁹⁾。アナモックス処理システムを産業排水へ適用する大きな課題としては、発酵系排水とは異なり水温が変動することが挙げられる。特に、冬季などでは排水温度が 15℃ 程度に低下し、低水温条件下で安定処理が可能なシステムが必要である。また工場での生産内容の変更や定期修繕などにより、排水種類が大きく変動することがある。これに伴い、水温の急激な変動も想定され、水質や水温の変動に対応でき、かつ低水温でも安定処理が可能な排水処理システムが望まれる。さらにメタノール等の化学物質が共存する可能性があり、それらに対応したシステム構築が求められる。

そこで本研究では、包括固定化担体を用いたアナモックス処理システムを産業排水に適用することを目的に、共存化学物質にも対応できる排水処理システムの構築を行い、化学工場系の実排水を用いた実証試験を実施した。そして産業排水の適用で必要とされる運転要素として、実排水での処理性能の立上げ、工場排水の水質変動および 15～30℃ の水温変動および 15～20℃ の低水温条件下での窒素処理性能の安定性評価について、アナモックス槽 5 m³ 規模の実証試験装置を用いて検討を行った。

2. 方法

2.1 供試排水

表 1 に示す A 社化学工場から排出される 2 種類の実排水を実証試験に用いた。立上げおよび水温変動試験では、アンモニアを合成する過程で排出され、アンモニアを主体成分とする高水温のアンモニア製造排水を用いた。これはアンモニア濃度が約 700 mg・N・L⁻¹ であり、また約 100 mg・L⁻¹ のメタノールを含有する C/N 比の低

い排水であった。排水の水温は約 60℃ と高温であるため、プレート式熱交換器を用いて、20～33℃ に調整し、これを原水として試験に用いた。

また A 社化学工場の運転上、一時的にアンモニア製造排水の排出が停止する期間があり、この期間は本システムの維持および窒素成分の一部処理を目的として、尿素を合成する過程で排出され、尿素成分を主体とする常温の尿素排水を試験に用いた。尿素排水は全窒素濃度が約 27,000 mg・L⁻¹ 以上含有するため、工業用水を用いて約 20 倍希釈し、これを原水とし試験に用いた。なお全窒素 (T-N) の 30% 程度がアンモニア態窒素であり、このアンモニアを処理対象とした。

2.2 供試汚泥および供試担体

アナモックス担体は集積培養したアナモックス汚泥を、脱窒担体、BOD 酸化担体および硝化担体は下水処理場から採取した活性汚泥を基本に、ポリエチレングリコール (PEG) 系のゲルで包括固定化し、3 mm 角の立方体に成型したものをを用いた^{10, 20)}。アナモックス担体中にはアナモックス汚泥を 0.2% (2,000 mg-SS・L⁻¹) 投入した。脱窒担体、BOD 酸化担体および硝化担体中の活性汚泥量は 2% (20,000 mg-SS・L⁻¹) とした。

2.3 試験装置

2.3.1 システムフロー

実証試験装置の処理フローを図 1 に示す。本研究で使用するアンモニア製造排水はアンモニア濃度約 700 mg・N・L⁻¹ であり、有機物質としてメタノールが 100 mg・L⁻¹ 程度含まれた。メタノールは硝化槽に流入すると硝化阻害が生じ、硝化活性は大きく低下するだけでなく²¹⁾、アナモックス反応を特異的に阻害することが報告されている²²⁾。また一旦メタノールによりアナモックス反応が阻害されると、不可逆的な阻害となることから²³⁾、その影響は重大である。メタノールなどの影響なく、アナモックス反応による窒素処理を安定的に行うためには、亜硝酸型硝化槽と特にアナモックス槽へメタノールを流入させない対策が必要であった。そこで窒素処理工程の前段に脱窒槽および BOD 酸化槽を設置した。亜硝酸を含む亜硝酸型硝化槽からの硝化処理水を脱窒槽に循環し、この脱窒処理過程でメタノールを消費させる。BOD 酸化槽では脱窒槽で残留するメタノールを好氣的に酸化分解させる。また少量のメタノールであれば亜硝酸型硝化槽においても、好氣的な酸化分解が期待できる。これらのことからアナモックス槽の前段に、脱窒槽と BOD 酸化槽および亜硝酸型硝化槽の三重のメタノール対策を施した排水処理フローとなる。また、本システムは、すべての処理水槽は包括固定化技術により固定化された担体を用い、返送汚泥を使用しないシステムとした。

2.3.2 前脱窒槽

前脱窒槽の反応容積は 2 m³ とし、脱窒担体を 0.2 m³ 投入した (担体充填率 10%)。前脱窒槽には原水および

表 1 実排水組成

分析項目	アンモニア製造排水	尿素排水 (希釈後)
全窒素濃度 (mg・L ⁻¹)	725 (580～892)	997 (543～1238)
アンモニア濃度 (mg・N・L ⁻¹)	687 (579～784)	349 (151～468)
DOC濃度 (mg・L ⁻¹)	37 (7～198)	277 (103～370)
メタノール濃度 (mg・L ⁻¹)	97 (52～125)	92 (56～128; 添加)
アルカリ度 (mg・L ⁻¹)	2,700 (2,600～2,900)	—
無機炭素濃度 (mg・L ⁻¹)	552 (450～655)	155 (92～206)

図 1 実証試験装置の処理フロー

亜硝酸型硝化槽からの循環水を通水し、原水中の有機物と循環水中の亜硝酸を従属栄養性の脱窒反応により消費させた。また槽内は攪拌機を用いて緩速攪拌を行った。

2.3.3 BOD 酸化槽

BOD 酸化槽の反応容積は 8.4 m^3 とし、BOD 担体を 0.42 m^3 投入した（担体充填率 5%）。原水もしくは前脱窒槽の処理水を通水し、残留する有機物を空気曝気により酸化分解処理した。

2.3.4 亜硝酸型硝化槽

亜硝酸型硝化槽の反応容積は 10 m^3 とし、硝化担体を 2 m^3 投入した（担体充填率 20%）。有機物を除去した BOD 酸化槽の処理水（以下、BOD 酸化処理水）を通水し、空気曝気によりアンモニアの一部を亜硝酸に酸化させた。亜硝酸型硝化槽の全窒素濃度とアンモニア性窒素濃度をモニタリングし、全窒素濃度とアンモニア性窒素濃度の差を亜硝酸性窒素濃度とみなした。そして処理水中のアンモニア性窒素濃度に対する亜硝酸性窒素濃度の割合（以下、硝化率）を後述の式(2)で求め、硝化率をアナモックス反応に適する 50～60% に調整した。この調整には、算出された硝化率と亜硝酸型硝化槽に設置した DO 濃度計の DO 濃度を用い、以下に示す Isaka ら¹⁷⁾の制御方法を基本に曝気量を変動させることで制御した。硝化率が 50～60% の場合、DO 濃度が $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように曝気量を制御した。また硝化率が 50% に満たないときは、設定 DO 濃度を $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ にし、硝化率を増加させ、硝化率が 60% を超える場合は、設定 DO 濃度を $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ にし、硝化率を減少させた。pH は 25% 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH7.5 に調整した。

2.3.5 アナモックス槽

アナモックス槽の反応容積は 5 m^3 とし、アナモックス担体を 1 m^3 投入した（担体充填率 20%）。アンモニアと亜硝酸を含む硝化処理水を通水し、アナモックス反応により脱窒させた。pH は 25% 硫酸溶液を用いて pH7.5 に調整した。また槽内は攪拌機を用いて緩速攪拌を行った。

2.4 立上げ試験方法

アンモニア製造排水を原水とし、水温 30°C に調整した。受入槽に原水と栄養源として 42.5% リン酸溶液を $5 \text{ mg} \cdot \text{P} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように添加し、連続的に前脱窒槽もしくは BOD 酸化槽に流入水量 $30 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ で流入させた。性能立上げは(1)BOD 酸化槽、(2)亜硝酸型硝化槽、(3)アナモックス槽、(4)前脱窒槽と順に行った。なお包括固定化担体を用いた性能の立上げは、担体内での各性能を持つ細菌の増殖を想定し、所定の処理速度や処理性能を得るまでの工程としている¹⁰⁾。

(1) BOD 酸化槽：原水を前脱窒槽に通過させず、BOD 酸化槽へ直接流入させ、原水中の有機物処理を行った。空気曝気により好気処理を行い、本試験での立上げ完了の基準としては処理水中のメタノール濃度が $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下とした。なお立上げ期間中は BOD 酸化処理水を亜硝酸型硝化槽以降へ流さず、槽外に排出させた。

(2) 亜硝酸型硝化槽：BOD 酸化槽の立上げ後の BOD 酸化処理水を利用し、亜硝酸型硝化性能の立上げを行った。立上げ完了の基準は硝化処理水中の硝化率が 50% 以上とした。立上げ期間中は硝化処理水をアナモックス槽へ流さず、槽外に排出させた。

(3) アナモックス槽：亜硝酸型硝化槽では硝化率 50～60% とするため、硝化処理水には亜硝酸濃度が $300 \text{ mg} \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上含まれる。アナモックス菌は高濃度の亜硝酸により増殖が阻害され²⁴⁾、特に立上げ初期はその影響は著しいと考えたため、表 2 に示す 8 条件で段階的にアナモックス槽の窒素除去性能を立上げた。フェーズ 1, 2 では別に設けたアナモックス原水槽に、硝化処理水と希釈水とした工業用水をそれぞれ所定の流量で流入させた。アナモックス原水槽は脱気および攪拌のため、窒素ガス曝気を行った後、アナモックス槽に流入させた。フェーズ 3 以降はアナモックス原水槽を利用せず、硝化処理水をアナモックス槽に直接流入させた。アナモックス槽の窒素除去率が 75% 以上を示した時点で、次のフェーズに引き上げ、本試験での最終フェーズ 8 における立上げ完了基準は窒素除去速度 $3.0 \text{ kg} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ とした。

(4) 前脱窒槽：アナモックス槽の立上げ後に、前脱窒槽に原水および硝化処理水をそれぞれ $30 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ の条件で流入させた。立上げ完了の基準は亜硝酸と溶解性有機炭素 (DOC) 濃度が同時に減少し、処理水中の亜硝酸濃度が $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下とした。なおここでは脱窒反応に寄与しないアンモニアは評価対象外とした。

2.5 尿素排水を用いた低水温条件での実証試験方法

高水温のアンモニア製造排水が停止する期間は、常温で排出される尿素排水を原水として運転を行った。当該期間は冬季であったため、低水温条件での実証試験となった。この尿素排水に、栄養源として 42.5% リン酸溶液を $5 \text{ mg} \cdot \text{P} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように受入槽に添加した。また尿素排水にはメタノールが含まれていないため、有機物除去工程の性能を維持させる目的で、メタノール濃度が $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように 15% のメタノール溶液を受入槽に添加した。水温低下を考慮して流入水量 $15 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ に低下させて前脱窒槽に流入させた。また亜硝酸型硝化槽からの循環水量は $2 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ の条件とした。なお、装置の特性上、水温が低下する傾向が観られたため、亜硝酸型硝化槽とアナモックス槽の水温はヒータを用いて 15°C 以下にならないよう維持した。

本試験期間中は、窒素除去工程である亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽の窒素処理性能のみを評価した。また窒素処理性能の評価は、尿素の分解過程で生成した無機性窒素（アンモニア、亜硝酸および硝酸）のみを対象とし、アナモックス反応で処理できない尿素そのものは対象外とした。なお亜硝酸型硝化槽の設定硝化率は

表 2 アナモックス槽立上げ条件

フェーズ	工水希釈倍	総流入量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
1	5倍希釈	5
2	2倍希釈	5
3	希釈なし	5
4	希釈なし	7.5
5	希釈なし	10
6	希釈なし	15
7	希釈なし	20
8	希釈なし	30

50%以上とした。また本試験でのアナモックス槽の設定窒素除去速度は水温 20℃で $1.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ とした。

2.6 水温変動条件での実証試験方法

2.6.1 原水切り替えによる水温変動試験

高水温のアンモニア製造排水の再排出に合わせ、原水を尿素排水からアンモニア製造排水に切替えた。受入槽には水温を 33℃に調整したアンモニア製造排水と栄養源として 42.5%リン酸溶液を $5 \text{ mg-P} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように添加し、流入水量を $33 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ の条件に上昇させた。循環水量は、 $4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ の条件で前脱窒槽に返送し、水温および窒素負荷を上昇させたときの亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽の窒素処理性能を評価した。なお亜硝酸型硝化槽の設定硝化率は 50～60%とし、水温 30℃でのアナモックス槽の設定窒素除去速度は $3.0 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ とした。

2.6.2 アンモニア製造排水での水温変動試験

アンモニア製造排水での水温変動の影響を評価するため、原水の水温を 20～25℃に調整し、流入水量 $15 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 、循環水量 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ の条件で、前脱窒槽に通水した。さらに原水水温を 15～20℃に調整し、低水温条件での亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽の窒素処理性能を評価した。なお亜硝酸型硝化槽の設定硝化率は 50%以上とし、水温 20℃でのアナモックス槽の設定窒素除去速度は $1.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ とした。

2.7 分析方法および評価方法

2.7.1 分析方法

各槽への流入水および処理水中の窒素濃度または有機物濃度を定期的に測定した。サンプルはメンブレンフィルタ（孔径 $0.45 \mu\text{m}$ ）を用いてろ過した後、分析を行った。アンモニアはインドフェノール青吸光光度法を用いた。また亜硝酸と硝酸については、イオンクロマトグラフ（ICS-1500, Dionex）を用いて分析した。有機物濃度の指標とした DOC 濃度は全有機体炭素計（TOC-V, 島津製作所）を用いて、メタノール濃度はガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP2010, 島津製作所）を用いて分析した。

2.7.2 評価方法

亜硝酸型硝化槽の処理性能の評価では、硝化率（NE：%）を指標とし、次式(2)に示すように、硝化処理水中のアンモニア濃度（ $C_{\text{NH}_4, \text{no}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）と亜硝酸濃度（ $C_{\text{NO}_2, \text{no}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）の和に対する硝化処理水中の亜硝酸濃度の割合から求めた。

$$NE = \frac{C_{\text{NO}_2, \text{no}}}{C_{\text{NH}_4, \text{no}} + C_{\text{NO}_2, \text{no}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

アナモックス槽の窒素負荷（ NLRa : $\text{kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ）は、次式(3)に示すように、アナモックス槽流入水中のアンモニア濃度（ $C_{\text{NH}_4, \text{ai}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）と亜硝酸濃度（ $C_{\text{NO}_2, \text{ai}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）の和と HRT（Hydraulic Retention Time）（h）から求めた。

$$\text{NLRa} = (C_{\text{NH}_4, \text{ai}} + C_{\text{NO}_2, \text{ai}}) \times \frac{24}{\text{HRT}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

アナモックス槽の処理性能の評価では、窒素除去速度

（ NCR : $\text{kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ）を指標とし、次式(4)に示すように、アナモックス槽流入水中のアンモニア濃度と亜硝酸濃度の和とアナモックス処理水中のアンモニア濃度（ $C_{\text{NH}_4, \text{ao}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）と亜硝酸濃度（ $C_{\text{NO}_2, \text{ao}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）の和および HRT（h）から求めた。

$$\text{NCR} = \{(C_{\text{NH}_4, \text{ai}} + C_{\text{NO}_2, \text{ai}}) - (C_{\text{NH}_4, \text{ao}} + C_{\text{NO}_2, \text{ao}})\} \times \frac{24}{\text{HRT}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

またアナモックス槽の立上げの指標とした窒素除去率（RE：%）は、次式(5)に示すように、アナモックス槽流入水中のアンモニア濃度、亜硝酸濃度（ $C_{\text{NO}_2, \text{ai}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）と硝酸濃度（ $C_{\text{NO}_3, \text{ai}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）の和とアナモックス処理水中のアンモニア濃度、亜硝酸濃度と硝酸濃度（ $C_{\text{NO}_3, \text{ao}}$: $\text{mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ ）の除去濃度の和から求めた。

$$RE = \frac{(C_{\text{NH}_4, \text{ai}} + C_{\text{NO}_2, \text{ai}} + C_{\text{NO}_3, \text{ai}}) - (C_{\text{NH}_4, \text{ao}} + C_{\text{NO}_2, \text{ao}} + C_{\text{NO}_3, \text{ao}})}{C_{\text{NH}_4, \text{ai}} + C_{\text{NO}_2, \text{ai}} + C_{\text{NO}_3, \text{ai}}} \times 100 \quad (5)$$

3. 結果および考察

3.1 アンモニア製造排水を用いた立上げ性能

3.1.1 BOD 酸化槽

BOD 酸化槽内の各有機物濃度の変化を図 2 に示す。運転開始 3 日目以降、流出の DOC 濃度は低下し、速やかに有機物処理性能を示した。運転開始 6 日目の原水 DOC およびメタノール濃度はそれぞれ 68, $61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であったのに対し、BOD 酸化処理水は $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ および検出下限（ $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）以下となった。この時点でメタノールが $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下となったため、BOD 酸化槽の立上げが完了したと判断した。その後、原水 DOC 濃度は $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ まで大幅に上昇し、BOD 酸化処理水に DOC が残留したが、メタノールは検出されなかった。また 29 日目には工場の運転上の都合により排水の組成が一部変更された。このため原水 DOC 濃度は $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度まで低下し、有機物のほとんどがメタノールとなったが、安定した有機物処理を維持した。これらの結果により、BOD 酸化槽の有機物処理性能は約 1 週間で立上げを完了し、その後、安定した処理性能を示すことを明らかにした。なお排水組成が変更され、DOC 濃度が減少した 29 日付近より、亜硝酸の生成が確認され、それ以降、BOD 酸化処理水中の平均亜硝酸濃度は約 $27 \text{ mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。一方で硝酸の生成は確認されなかった。

図2 BOD酸化槽の有機物濃度変化

3.1.2 亜硝酸型硝化槽

亜硝酸型硝化槽内の各態窒素濃度の変化を図3に示す。BOD 酸化槽での有機物処理性能が確認されたため、BOD 酸化槽の運転開始8日目からBOD 酸化処理水を亜硝酸型硝化槽へ流入させた。亜硝酸型硝化槽の運転開始4日目から、流出水に亜硝酸が確認され、その濃度は徐々に上昇した。8日目の硝化処理水中の亜硝酸濃度は $300 \text{ mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ となり、速やかな硝化性能の立ち上がり傾向を確認した。その後、原水中の有機物濃度の上昇により、有機物成分が亜硝酸型硝化槽へ流入したため、硝化性能は一時的に低下した。しかし有機物濃度の流入が減少すると硝化性能は速やかに回復した。20日目の処理水中のアンモニアおよび亜硝酸濃度がそれぞれ $278 \text{ mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $316 \text{ mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ となり、硝化率50%以上を得ることができ、約3週間で亜硝酸型硝化性能の立上げを完了した。なお、このとき窒素負荷は $1.8 \text{ kg-N}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ に対し、硝化速度は $1.0 \text{ kg-N}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ であった。これらの結果より、実排水を用いて硝化性能の立上げが可能であることを明らかにした。その後、BOD 酸化槽で亜硝酸の生成が確認され、BOD 酸化処理水中に亜硝酸が含有したが、硝化処理水中の平均アンモニア、亜硝酸および硝酸濃度はそれぞれ317、332、 $1 \text{ mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硝化率は51%となり、硝化率制御により、硝化率50～60%に維持できることを実証した。さらに、硝酸生成は $1 \text{ mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下とほとんどなく、安定した亜硝酸型硝化性能を確認した。

Hellinga ら²⁵⁾は亜硝酸型硝化反応の方法として、高水温(30～40℃)条件下で、SRT (Sludge Retention Time)とHRTを制御するSHARON法を提案している。この方法においては、HRTが一定に制御されるため、窒素負荷は流入アンモニア濃度により決定される。本研究に用いた約 $700 \text{ mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ のアンモニア濃度の排水をSHARON法で処理すると仮定すると、窒素負荷は $0.7 \text{ kg-N}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ と算出される。また、Tokutomi ら¹⁹⁾は、半導体排水を対象にアナモックス反応を用いた窒素処理について報告している。そこで、スポンジ担体を用いて排水中のアンモニアの約半量を亜硝酸に硝化する工程を設けており、スポンジ担体の添加率20%、槽内の初期活性汚泥投入量を $2,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ とし、処理性能の立上げを水温30℃前後(26～35℃)で検討している。設定されている硝化速度は約 $0.4 \text{ kg-N}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ であり、後段のアナモックス反応槽の立上げ負荷に合わせる形ではある

図3 亜硝酸型硝化槽の窒素濃度変化

が、立上げ期間が約3ヶ月であった。本検討では、担体添加率20%、初期汚泥投入量の換算値としては $4,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、この条件で硝化速度 $1.0 \text{ kg-N}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ を約3週間で得た。初期汚泥投入量は多かったが、包括固定化担体を用いたことで、HRTによる制約がないことや硝化菌を多く、安定的に保持できたことから、比較的短期間で立上げおよび高い処理性能が得られたと考えられる。

本試験期間中では、硝酸の生成はほとんど確認されなかった。亜硝酸型硝化性能の維持方法として様々報告されている^{25～27)}。例えばアンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌のDOの親和性の差を利用し、DO濃度 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下と低くすることで、アンモニア酸化細菌の活性を高く維持する方法やこれらの細菌の比増殖速度の差を利用して、汚泥滞留時間(SRT)を管理することでアンモニア酸化細菌を反応槽に維持する方法などがある。またAnthonisen ら²⁶⁾は遊離アンモニア濃度 $0.1 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ で亜硝酸酸化細菌は選択的に阻害を受けると報告している。本試験の亜硝酸型硝化槽のDO濃度は $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上を維持している。また包括固定化担体を利用しているためSRTの制御はできない。一方、本試験の亜硝酸型硝化槽のアンモニア濃度は約 $150 \sim 300 \text{ mg-N}\cdot\text{L}^{-1}$ 、水温は15～30℃およびpH7.5であり、これらより遊離アンモニア濃度は約 $1.5 \sim 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ と算出できた²⁶⁾。したがって、本検討の亜硝酸型硝化槽での硝酸生成の抑制としては、高濃度の遊離アンモニアが大きく関与していたと考えられた。

また、著者らは包括固定化担体を60℃以上の加熱水に浸漬させることで亜硝酸酸化細菌の活性を抑制する方法も確立している²⁸⁾。もし、遊離アンモニア濃度が低い条件となり、硝酸の生成が顕著となった場合は、これらの方法を用いて、亜硝酸型硝化性能の維持をすることもできると考える。

3.1.3 アナモックス槽

アナモックス槽内の窒素除去速度の変化を図4に示す。アナモックス槽にフェーズ1の条件で硝化処理水の希釈水を通水し、運転を開始した。その結果、アナモックス処理水中のアンモニアおよび亜硝酸濃度が徐々に減少し、アナモックス反応の特徴である硝酸の生成が確認された。アナモックス槽の運転開始28日目には、アンモニア、亜硝酸および硝酸濃度はそれぞれ14、1、9

図4 アナモックス槽の窒素除去性能変化

mg-N・L⁻¹となり、窒素除去率76%を得た。これより、29日目から立上げ条件をフェーズ2とし、窒素負荷を上昇させた結果、30日目に窒素除去率は79%となり、窒素処理性能は速やかに上昇した。36日目にフェーズ3とし、硝化処理水を希釈せず、アナモックス槽に通水した。この条件においても窒素処理性能は低下しなかったため、段階的に流入量を増やし、窒素負荷を上昇させた。その後41日目にフェーズ4、48日目にフェーズ5、55日目にフェーズ6、59日目にフェーズ7と徐々に窒素負荷を上げることができ、70日目に最終のフェーズ8に到達した。このとき、窒素負荷3.8 kg-N・m³・d⁻¹に対し、窒素除去速度は3.0 kg-N・m³・d⁻¹となり、立上げを完了した。これらの結果から、実排水を用いてアナモックス槽は約2ヶ月で立上ることを明らかにした。消化汚泥脱水ろ液を対象とした場合でも、Van de Starら¹⁵⁾はグラニュールを用いたアナモックス反応の立上げにおいて、グラニュールの流出や阻害影響などがあり、アナモックスグラニュールを追加投入しながら、所定の処理性能を得るまでに3年半を費やしている。一方でTokutomiら¹⁹⁾は、グラニュールを用いたアナモックス反応の立上げにおいて、半導体排水を対象に検討を行っている。アナモックス槽へは、嫌気グラニュールを槽容積に対して25%程度投入し、初期アナモックスグラニュール投入量は、槽内に対して、1,800 mg-SS・L⁻¹としている。また運転1ヵ月後に、嫌気グラニュールを槽容積に対して25%程度投入し、アナモックスグラニュールを600 mg-SS・L⁻¹相当投入している。その結果、約3ヶ月で窒素除去速度約3 kg-N・m³・d⁻¹を得たと報告している。本検討では、包括固定化担体として槽内に担体を20%投入し、その中の初期のアナモックス汚泥量の換算値としては400 mg-SS・L⁻¹である。そして適宜窒素濃度と負荷を調整することで、窒素除去速度3.0 kg-N・m³・d⁻¹を約2ヶ月で得ている。またこの間、アナモックス担体や汚泥などを補給することはなかったため、初期アナモックス投入量が比較的小さい条件で、安定的に立上げができたと考える。

3.1.4 前脱窒槽

前脱窒槽内の各態窒素濃度の変化を図5に示す。原水を約30 m³・d⁻¹、亜硝酸型硝化槽からの循環水を約4 m³・d⁻¹の条件で前脱窒槽に流入させた。その結果、速やかに循環水由来の亜硝酸と原水由来のDOCは同時に除

図5 前脱窒槽の窒素およびDOC濃度変化

去されはじめた。前脱窒槽の運転開始5日目にはDOC濃度が1 mg・L⁻¹以下、亜硝酸濃度も9 mg-N・L⁻¹となり、立上げを完了した。その後、DOC濃度は2 mg・L⁻¹以下、亜硝酸濃度は概ね10 mg-N・L⁻¹以下となり、亜硝酸型硝化槽からの循環水中の亜硝酸を利用した脱窒性能を確認した。

著者らは包括固定化した脱窒担体について、メタノールを水素供与態とし、模擬排水を用いた脱窒処理性能の立上げ検討を水温30℃条件で行っており、約1週間で脱窒性能の立ち上がり傾向を確認し、約2週間で脱窒速度4 kg-N・m³・d⁻¹を得ている²⁹⁾。今回の立上げを完了した時点の脱窒速度は約0.1 kg-N・m³・d⁻¹であり、模擬排水を用いた試験と同等の立上げ傾向を得ており、包括固定化した脱窒担体においても、実排水を用いて速やかな立上げおよび安定した処理性能を得られることがわかった。

これらの結果より、メタノールを含有するアンモニア製造排水において、メタノールを適切に前処理することで、短期間で窒素処理工程を立上げられることを明らかにし、本システム全体の立上げに成功した。

3.2 尿素排水を用いた低水温条件での窒素処理性能

3.2.1 亜硝酸型硝化槽

高水温のアンモニア製造排水が停止したため、常温の尿素排水を用いて運転を行った。亜硝酸型硝化槽内の各態窒素濃度と水温の変化を図6に示す。BOD酸化処理水を亜硝酸型硝化槽に17 m³・d⁻¹で通水した。その結果、平均水温16.5℃(15.1～19.3℃)と低水温条件下においても硝化処理水の平均アンモニアおよび亜硝酸濃度はそれぞれ181, 268 mg-N・L⁻¹となり、硝化率60%を得た。また硝酸の生成はなく、低水温条件下で安定した亜硝酸型の硝化処理性能を確認した。なお、このとき平均窒素負荷は0.7 kg-N・m³・d⁻¹に対し、平均硝化速度は0.4 kg-N・m³・d⁻¹であった。

3.2.2 アナモックス槽

アナモックス槽での窒素処理性能と水温の変化を図7に示す。硝化処理水を15 m³・d⁻¹で直接アナモックス槽に通水した。その結果、平均水温16.1℃(14.8～18.8℃)の条件で、アナモックス処理水の平均アンモニア、亜硝酸および硝酸濃度はそれぞれ、20, 15, 50 mg-N・L⁻¹となり、平均窒素除去率は81%であった。このときの平均窒素負荷1.3 kg-N・m³・d⁻¹に対し、平均窒素除

図6 亜硝酸型硝化槽での窒素濃度と水温変化

去速度は $1.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ を得、低水温条件下での所定の窒素処理性能を得ることができた。

尿素成分を主体とする排水中のアンモニアを亜硝酸型硝化反応およびアナモックス反応を利用して低水温条件下で窒素処理した報告例はほとんどない。尿素は比較的容易に加水分解され、アンモニア態の窒素が残留する。また各処理工程においても後段になるにつれ、アンモニアの濃度は増加する傾向にあった。亜硝酸型硝化槽では硝化率 60% 程度と高かったため、式(1)によると、アナモックス槽でアンモニアの残留量は亜硝酸の残留量に比べ低くなる可能性がある。しかしながら実際、アナモックス槽でのアンモニアの残留は亜硝酸濃度と同程度であった。これはアナモックス槽において尿素が分解されアンモニアが一部生成していたものと考えられる。また、今回の尿素排水中のアンモニアの割合は全窒素中の 30% 程度であったが、特に尿素成分による亜硝酸型硝化反応およびアナモックス反応への阻害影響はみられなかった。なお、本検討では尿素排水に含まれるアンモニア成分のみの処理を実施した。残留する尿素成分を処理する場合には、物理化学的または生物学的に尿素をアンモニアに加水分解する前処理プロセスが必要である。

これらの結果から、化学工場系の尿素排水を対象に、低水温条件（15～20℃）での排水処理試験を行い、低水温条件下でもアナモックス処理システムを適用できる見通しを得た。

3.3 水温変動条件での窒素処理性能

3.3.1 原水切り替えによる水温変動試験

(1) 亜硝酸型硝化槽

亜硝酸型硝化槽での各態窒素濃度と水温の変化を図 8 に示す。BOD 酸化処理水を $37 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ で亜硝酸型硝化槽に通水し、平均窒素負荷 0.7 から $2.4 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ まで上昇させた。原水を尿素排水からアンモニア製造排水に切替え、5 日目（24 日）には水温が 28.8℃ まで上昇した。硝化処理水のアンモニアおよび亜硝酸濃度はそれぞれ 302, $382 \text{ mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ となり、硝化率 56% を得た。上記のとおり、水温を上昇させ、窒素負荷を急激に上げた場合でも、硝化処理性能は速やかに追従し、また硝化率についても制御できることがわかった。

(2) アナモックス槽

アナモックス槽での窒素処理性能と水温の変化を図 9 に示す。原水切替え 2 日目（21 日）までは硝化処理水

を約 $15 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ で通水し、その後、 $33 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ で通水した。切替え 3 日目（22 日）には水温が 28.7℃ に上昇し、窒素負荷 $4.1 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ に対し、窒素除去速度は $3.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ となり、設定値以上の性能を確認した。6 日目（26 日）には水温 27.9℃ において、窒素負荷 $4.6 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ に対し、窒素除去速度 $4.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ を得、水温を上昇させ、急激に窒素負荷を上げた場合でも速やかに処理性能は追従することがわかった。

これらより排水の種類が変更され、水温や窒素負荷が変動する条件においても、アナモックス処理システムは速やかに対応でき、産業排水処理に適用できる見通しを得た。

3.3.2 アンモニア製造排水での水温変動試験

(1) 亜硝酸型硝化槽

原水の水温を 20℃ 付近とし、BOD 酸化処理水を $17 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ で亜硝酸型硝化槽に通水した。その結果を引き続き図 8 に示す。水温変更 4 日目（29 日）には、亜硝酸型硝化槽の水温が 20℃ 以下となった。このとき曝気風量の調整不具合により硝化率は一時的に低下したものの、低水温条件下においても亜硝酸の生成が確認された。水温が 20℃ 以下となった 12 日間の平均水温は 17.6℃（16.5～19.5℃）であり、このとき平均窒素負荷 $1.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ であった。硝化処理水の平均アンモニアおよび亜硝酸濃度はそれぞれ 295, $396 \text{ mg-N} \cdot \text{L}^{-1}$ を得、設定値である硝化率 50% 以上を確認した。BOD 酸化槽で徐々に亜硝酸が生成され、流入水中の亜硝酸濃度は変動したが、硝化率制御により、安定した硝化率を得た。また硝酸の生成はなかった。なおこのときの亜硝酸型硝化槽の平均硝化速度は、尿素排水を用いた試験時と同等であった。これらの結果から、高水温から低水温にした場合でも迅速な対応ができ、低水温条件下で安定した亜硝酸型硝化処理性能を確認した。

(2) アナモックス槽

水温低下によるアナモックス槽の窒素処理性能の変化を引き続き図 9 に示す。原水の水温を低下させ 4 日目（29 日）にはアナモックス槽内の水温が 20℃ 以下となった。亜硝酸型硝化槽の硝化率変動により一時的に窒素除去率は低下したが、29 日目以降の平均水温 17.1℃（16.0～19.2℃）において、窒素負荷 $2.1 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ に対し、窒素除去速度は $1.9 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 、平均窒素除去率 83% を得た。

図7 アナモックス槽での窒素除去性能と水温変化

図8 亜硝酸型硝化槽での窒素濃度と水温変化

図9 アナモックス槽での窒素除去性能と水温変化

これらの結果より、水温および窒素負荷の急激な変動に対しても、それぞれの条件で窒素処理性能は速やかに追従し、大きな影響が生じないことを確認した。さらにアンモニア製造排水を用いた低水温試験においても設定値を十分満足する高い窒素処理性能を得た。

これらの結果により、化学工場系から排出される有機物を含むアンモニア製造排水に対し、低水温条件において、亜硝酸型硝化およびアナモックス槽により高い窒素除去性能を安定して得ることができることが示された。

水温 15～20℃の低水温条件において、亜硝酸型硝化反応およびアナモックス反応を実排水で検討した例は少ない。さらには水温が 15℃から 30℃の範囲で変動し、窒素負荷を 3 倍程度変動させた試験例もない。これら包括固定化担体を用いたことで、固定化された硝化菌やアナモックス菌は担体内に高密度に維持されていたことで、急激な水温や窒素負荷変動に対して影響が少なく性能を維持することができたと考えられる。

著者らは包括固定化したアナモックス担体を用いて、水温変動の検討を連続試験条件下で、合成排水を用いて行っている¹²⁾。この結果では、水温 32℃から 22℃に低下させると、アナモックス反応の温度依存性により、窒素除去速度は $6.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ から $2.8 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ まで約 55%低下している。本検討においては、水温 27.9℃から 17.1℃への低減により、窒素除去速度は $4.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ から $1.9 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ まで約 55%低下し、温度依存性は概ね同等の傾向を得ていた。生産内容の変更や定期修繕などにより、排水種類が変動し、水温の急激な変動がある場合、本試験条件の水温約 30℃から 20℃の低下については、窒素負荷を 55%低減させることで対応可能であると考えられる。

4. まとめ

包括固定化担体を用いたアナモックス処理システムを産業排水に適用することを目的に、アナモックス槽 5 m³ 規模の実証試験装置を用いて、化学工場系の実排水を対象に、産業排水の適用で必要とされる運転要素の実証試験を行った。この結果、大幅な水温変動や排水種類の変動に対応でき、低水温条件下においても産業排水処理に本システムが適用できることを実証した。この研究から得られた主な結果を以下に示す。

1) メタノールを含有するアンモニア製造排水におい

て、メタノールを適切に前処理することで、水温 30℃の条件で、亜硝酸型硝化性能は約 3 週間、アナモックス性能は約 2 ヶ月、で立上がり、実排水を用いてシステム全体の立上げに成功した。

2) 原水がアンモニア製造排水から尿素排水に変更され、低水温条件 (15～20℃) で排水処理試験を行った結果、アナモックス槽は平均水温 16.1℃の条件で窒素除去速度 $1.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ を得、低水温条件でも安定した処理性能を確認した。

3) 再度、尿素排水からアンモニア製造排水に変更され、水温約 30℃へ上昇させた結果、アナモックス槽では 3 日以内に高水温時での窒素除去速度である $4.2 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 以上を得、水温および窒素負荷変動に速やかに対応でき、産業排水処理に適用できる見通しを得た。

4) アンモニア製造排水を用いて低水温条件下での処理性能を評価し、亜硝酸型硝化槽では平均水温 17.6℃で硝化率 56%の処理水質を得、アナモックス槽では平均水温 17.1℃で窒素除去速度 $1.9 \text{ kg-N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ を得、低水温条件の産業排水処理においても適用できる見通しを得た。

謝 辞

この成果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務にて得られたものである。

(原稿受付 2015 年 1 月 23 日)

(原稿受理 2015 年 5 月 18 日)

参 考 文 献

- 1) 環境省 (2011) 化学的酸素要求量、窒素含有量及びりん含有量に係る総量削減基本方針, https://www.env.go.jp/water/heisa/7kisei/sakugen_houshin.pdf (2015 年 1 月時点)。
- 2) 浅野昌道, 水谷洋, 中村謙治 (2005) 電解による廃水中窒素分解システム, 三菱重工技報, **42**, 180-183。
- 3) 古川憲治 (2014) アナモックスに関する情報公開, 水環境学会誌, **37** (A), 315。
- 4) Mulder, A., van de Graaf, A. A., Robertson, L. A. and Kuenen, J. G. (1995) Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor, *FEMS Microbiol. Ecol.*, **16**, 177-184。
- 5) van de Graaf, A. A., de Bruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M. and Kuenen, J. G. (1996) Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor, *Microbiol.*, **142**, 2187-2196。
- 6) Strous, M., Fuerst, J. A., Kramer, E. H. M., Logemann S., Muyzer G., van de Pas-Schoonen, K. T., Webb, R., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M. (1999) Missing lithotroph identified as new planctomycete, *Nature*, **400**, 446-449。
- 7) Strous, M., Heijnen, J. J., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M. (1998) The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidation microorganisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **50**, 589-596。
- 8) 井坂和一 (2004) 嫌気性アンモニア酸化法の有効性と実用化に向けた課題と対策, 水環境学会誌, **27**, 458-462。
- 9) Tsushima, I., Ogasawara, Y., Kindaichi, T., Satoh, H. and Okabe, S. (2007) Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors, *Water Res.*, **41**, 1623-1634。
- 10) Isaka, K., Date, Y., Sumino, T. and Tsuneda, S. (2007) Ammonium removal performance of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria immobilized in polyethylene glycol gel carrier, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **76**, 1457-1495。
- 11) Strous, M., Heijnen, J. J., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M. (1999) Key physiology of anaerobic ammonium oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 3248-3250。
- 12) Isaka, K., Kimura, Y., Sumino, T. and Tsuneda, S. (2008) Nitrogen removal performance using anaerobic ammonium oxidation at low

- temperatures, *FEMS microbiology letters*, **282** (1), 32-38.
- 13) Strous, M., Van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M. (1997) Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations, *Water Res.*, **31**, 1955-1962.
 - 14) Furukawa, K., Rouse, J. D., Bhatti, Z. I., Imajo, U., Nakamura, K. and Ishida, H. (2002) Characterization of microbial community in an anaerobic ammonium-oxidizing biofilm cultured on a nonwoven biomass carrier. *J. Biosci. Bioeng.*, **94**, 87-94.
 - 15) Van de Star, W. R. L., Adma, E. R., Blommers, D., Mulder, J. W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C. and van Loosdrecht, M. S. M. (2007) Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experience from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam, *Water Res.*, **41**, 4149-4163.
 - 16) Lackner, S., Gilbert, E. M., Vlaeminck, S. E., Joss, A., Horn, H. and van Loosdrecht, M. C. M. (2014) Full-scale partial nitrification/anammox experiences –an application survey, *Water Res.*, **55**, 292-303.
 - 17) Isaka, K., Itokawa, H., Kimura, Y., Noto, K. and Murakami, T. (2011) Novel autotrophic nitrogen removal system using gel entrapment technology, *Bioresour. Technol.*, **102**, 7720-7726.
 - 18) Kimura, Y., Itokawa, H., Noto, K., Murakami, T. and Isaka, K. (2013) Stability of autotrophic nitrogen removal system under four non-steady operations, *Bioresour. Technol.*, **137**, 196-201.
 - 19) Tokutomi, T., Yamauchi, H., Nishimura, S., Yoda, M. and Abma, W. (2011) Application of the nitrification and anammox process into inorganic nitrogenous wastewater from semiconductor factory, *J. Environ. Engin.*, **137** (2), 146-154.
 - 20) Sumino, T., Nakamura, H., Mori, N. and Kawaguchi, Y. (1992) Immobilization of nitrifying bacteria by polyethylene glycol prepolymer, *J. Ferment. Bioengin.*, **73** (1), 37-42.
 - 21) Oslislo, A. and Lewandowski, Z. (1985) Inhibition of nitrification in the packed bed reactors by selected organic compounds, *Water Res.*, **19** (4), 423-426.
 - 22) Guven, D., Depana, A., Kartal, B., Schamid, M. C., Maas, B., van de Pas-Schoonen, K., Sozen, S., Mendez, R., Op den Camp, H. J. M., Jetten, M. S. M., Strous, M. and Schmidt, I. (2005) Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 1066-1071.
 - 23) Isaka, K., Suwa, Y., Kimura, Y., Yamagishi, T., Sumino, T. and Tsuneda, S. (2008) Anaerobic ammonium oxidation (anammox) irreversibly inhibited by methanol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **81**, 379-385.
 - 24) Kimura, Y., Isaka, K., Kazama, F. and Sumino, T. (2010) Effects of nitrite inhibition on anaerobic ammonium oxidation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **86**, 359-365.
 - 25) Hellinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., Van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. (1998) The Sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water, *Water Sci. Technol.*, **37**, 135-142.
 - 26) Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. and Srinath, E. G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48** (5), 835-852.
 - 27) Yang, J., Zhang, L., Daisuke, H., Takahiro, S., Ma, Y., Li, Z. and Furukawa, K. (2010) High rate partial nitrification treatment of reject wastewater, *J. Biosci. Bioengin.*, **110** (4), 436-440.
 - 28) Isaka, K., Sumino, T. and Tsuneda, S. (2008) Novel nitrification process using heat-shocked nitrifying bacteria entrapped in gel carriers, *Process Biochemistry*, **43** (3), 265-270.
 - 29) Isaka, K., Kimura, Y., Osaka, T. and Tsuneda, S. (2012) High-rate denitrification using polyethylene glycol gel carriers entrapping heterotrophic denitrifying bacteria, *Water Res.*, **46** (16), 4941-4948.

[論 文 要 旨]

包括固定化したアナモックス担体と反応槽容積 5 m³ 規模のアナモックス槽を用い、前処理プロセスと組み合わせ、化学工場排水中の窒素除去の実証試験を行った。高水温のアンモニア製造排水を用いて、水温 30℃ 条件で処理性能の立上げを行った結果、アナモックス槽は約 2 ヶ月で所定の処理性能を得た。その後、排水が低水温の尿素排水に変更され、水温 16.1℃ でアナモックス槽を運転した結果、安定した処理性能を得た。再度、アンモニア製造排水に切替わり、水温を約 30℃ に上昇させたが、アナモックス槽は 3 日以内に所定の窒素除去速度まで上昇した。次に、水温 17.1℃ の低水温条件下で運転した結果、安定して窒素除去速度 1.9 kg-N・m³・d⁻¹ を得た。包括固定化アナモックス担体を用いた本システムは、産業排水処理で求められる大幅な水温変動や排水種類の変動に対応でき、さらに低水温条件下においても適用できることを実証した。

キーワード：アンモニア；包括固定化担体；アナモックス；生物学的排水処理；化学工場排水