

# アナモックスと従属脱窒の組み合わせによる高効率窒素除去

## Enhanced Denitrification by an Anammox System Combined with Heterotrophic Denitrification

柴田 晴佳      多田羅 昌浩      上野 嘉之

### 要 約

嫌気性アンモニア酸化反応（アナモックス）は、従来の硝化脱窒法にかわる新しい窒素除去技術として注目されている。しかし、アナモックス反応では、硝酸を副成し、窒素が完全に除去されないという課題が存在している。本報告では、アナモックス技術に、従来の従属脱窒法を組み合わせ、廃水中に含まれる有機物を電子供与体として脱窒することで、窒素除去率を向上できるか検討を行った。

供試廃水は、醸造廃水の高温メタン発酵廃水を使用した。実験装置は、アナモックス槽の前段に有機物(BOD成分)を除去するBOD酸化槽を配置し、アナモックス槽から処理水の一部をBOD酸化槽に返送する構成とした。BOD酸化槽、アナモックス槽の有効容積はそれぞれ0.1L、1Lとし、返送倍率は、1~4倍とした。原水の通水量に対する返送倍率を高くするに従い、硝酸濃度は低下した。窒素除去率は、返送を行わない場合の77.5%に対し、返送倍率3倍で最大の92.1%まで上昇し、返送することにより14.6%向上することを確認した。

### 目 次

- I. はじめに
- II. 材料及び方法
- III. 結果及び考察
- IV. おわりに

#### I. はじめに

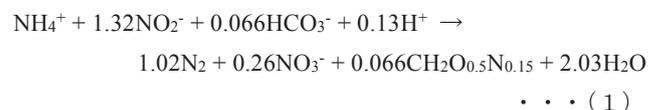
産業廃水や下水には、有機物をはじめ、窒素やリンなどの化合物が含まれている。そのため、河川や海洋へ放流するにあたっては、適正な処理が必要である。

廃水中の窒素は、アンモニアの状態が存在する。このアンモニアを除去する方法として、硝化反応と脱窒反応を組み合わせた硝化脱窒法が用いられてきた。硝化反応では、アンモニア酸化菌と亜硝酸酸化菌によりアンモニアが硝酸に酸化される。その後、脱窒菌が有機物を利用して硝酸を還元し、窒素ガスとして大気中に放出する。窒素廃水処理における硝化反応では、ばっ気に多大なエネルギーが必要となり、また、脱窒反応では有機物の添加が必要となることから、高い処理

コストが課題となっている。

アナモックス（嫌気性アンモニア酸化反応：Anaerobic Ammonium Oxidation = Anammox）は、微生物による新しい窒素除去反応<sup>1)</sup>であり、従来の硝化脱窒法にかわる技術として、廃水処理への適用が試みられている。

アナモックス反応は、アナモックス菌によりアンモニアを亜硝酸で酸化し、脱窒する反応である（式1）<sup>2)</sup>。



アナモックス反応は、アンモニアの約半分を亜硝酸に酸化し、残りのアンモニアと亜硝酸で脱窒するため、必要酸素量は少ない。これにより、ばっ気に必要なエネルギー消費を低減できるほか、外部から有機物を供給する必要がないため、省エネルギー、低コストな反応である。

**キーワード:** アナモックス, 嫌気的アンモニア酸化, 窒素除去, 廃水処理, 嫌気性処理, メタン発酵  
**Keywords:** anammox, anaerobic ammonium oxidation, nitrogen removal, wastewater treatment, anaerobic treatment, methane fermentation

しかし、アナモックス反応では硝酸を副成する。廃水のアンモニア濃度が高い場合は、処理水の硝酸濃度も高くなり、最終的に従来の従属脱窒法で処理しなければならず、アナモックス技術の大きな課題でもある。

一方、アナモックス反応は、有機物（BOD 成分）によって阻害を受けるため、アナモックス槽の前段に BOD 成分を分解、除去する反応槽を設置することが一般化している。

そこで、筆者らは、アナモックス反応で副成した硝酸で BOD 成分を酸化することによって、脱窒と BOD 成分除去の両方を同時に行えることに着目した。本報では、反応プロセスを合理化するために、アナモックス槽の処理水を前段の BOD 酸化槽に返送することで、副成した硝酸を BOD 成分で還元、除去の実現と最適条件を明らかにすることを目的とした。

## II. 材料及び方法

### 1. 実験装置・供試廃水

実験装置は、当社で開発した一槽式アナモックス槽<sup>3)-5)</sup>の前段に BOD 酸化槽を配置し、アナモックス槽から処理水の一部を返送する構成とした (Fig.1)。

BOD 酸化槽、アナモックス槽の有効容積はそれぞれ 0.1L、1L とし、それぞれの反応槽内にモジュール外径 25mm の塩化ビニリデン製ひも状固定床担体（リングレース：鹿島環境エンジニアリング社製）を縦に等間隔で充填した固定床バイオリアクタとした。

アナモックス槽と BOD 酸化槽の温度は 35°C とした。アナモックス槽の pH は 7.2 になるように制御し、BOD 酸化槽は pH 制御を行わなかった。供試廃水は、焼酎蒸留かすのメタン発酵廃水 (T-BOD: 266mg/L, NH<sub>4</sub>-N: 554mg/L) を使用し、1L/day で通水した。アナモックス槽から BOD 酸化槽への原水供給量に対する返送量 (返送倍率) は 1~4 倍とし、返送しないシステムと、返送の有効性及び最適条件について比較した。それぞれの返送倍率における HRT (水理学的滞留時間) を Table 1 に示す。返送倍率を上げるに従い、BOD 酸化槽とアナモックス槽の HRT は短くなるが、供試廃水の供給量は変化しないため、BOD 酸化槽とアナモックス槽を合わせた本システムの HRT は一定 (26.4 時間) となる。

### 2. 化学分析

アナモックス反応による窒素除去を確認するために、廃水、BOD 酸化処理水、アナモックス処理水について化学分析を行った。分析項目は、アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度であり、液体クロマトグラフィー (LC-8A, 島津製作所製) を用いて測定した。BOD 濃度は、日本工業規格 (JISK1021) に従って分析した。

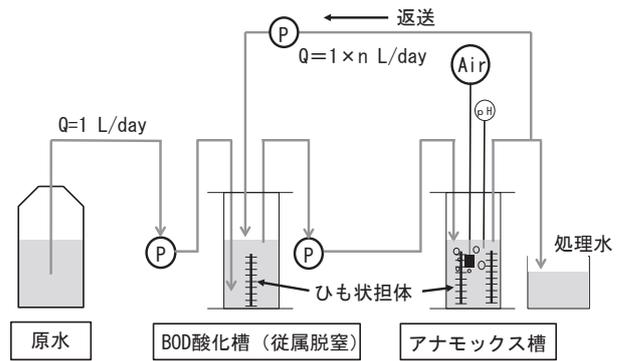


Fig.1 実験装置の概略フロー  
(Schematic Flow Diagram of Experimental Apparatus)

Table 1 実験条件  
(Experimental Conditions)

返送倍率	HRT [h]		
	BOD酸化槽	アナモックス槽	Total
1	2.4	12	26.4
2	1.2	8	26.4
3	0.8	6	26.4
4	0.6	4.8	26.4
なし	2.4	24	26.4

## III. 結果及び考察

### 1. 窒素除去率

Table 2 に各条件における各プロセスの水質分析結果、Fig.2 に返送倍率と窒素除去率の関係を示す。

BOD 酸化槽に返送を行わない場合は、アナモックス処理水中の NO<sub>3</sub>-N は、78.0mg/L となり、窒素除去率は 77.5% となった。この時の化学量論的に算出される NO<sub>3</sub>-N 濃度は 60.2mg/L であり、実験値と大きな差はみられなかった。これは、アナモックス反応が反応式に従って、正しく反応が進行していたことを示している。

一方、アナモックス槽の処理水を BOD 酸化槽に返送した結果、アナモックス処理水中の NO<sub>3</sub>-N 濃度は低下し、返送倍率を 1~3 倍と高くするに従って、窒素除去率は上昇した。特に、返送倍率 3 倍では、アナモックス処理水中の NO<sub>3</sub>-N 濃度は 15.4mg/L となり、窒素除去率は最大 92.1% となった。また、返送によって、窒素除去率は 14.6% 向上した。なお、このとき、理論的に生成する NO<sub>3</sub>-N 濃度は 60.8mg/L であるが、返送によって、NO<sub>3</sub>-N 濃度を 1/4 まで低減できた。

ただ、返送倍率を 4 倍にまで上げると、アナモックス処理水の NO<sub>3</sub>-N 濃度は 38.8mg/L となり、窒素除去率は 83.3% となった。この時の BOD 酸化後の NO<sub>2</sub>-N と NO<sub>3</sub>-N 濃度は、それぞれ 31.3mg/L、13.5mg/L であることから、BOD 酸化槽での HRT が 0.6 時間と短くなり、従属脱窒反応が十分に進まな

Table 2 実験結果  
(Summary of Reactor Performance)

返送倍率	原水 [mg/L]			BOD酸化(従属脱窒) [mg/L]			アナモックス処理水 [mg/L]			理論的に生成する NO <sub>3</sub> -N* <sup>1</sup> [mg/L]
	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	
1	540	0.1	0.8	277	3.71	0.89	35.7	16.6	37.5	55.9
2	569	0.1	0.9	198	6.57	1.17	16.6	20.3	18.6	57.7
3	586	0.0	0.8	166	5.69	1.04	11.5	19.5	15.4	60.8
4	537	0.0	0.8	132	31.3	13.5	17.5	33.8	38.8	55.7
返送なし	538	0.0	0.0	-	-	-	26.0	19.0	78.0	60.2

\*1: アナモックス反応で生成するNO<sub>3</sub>-N濃度

かったためと考えられる。このことは、本実験における BOD 酸化槽の HRT は、0.8 時間以上必要であることを示している (Table 1)。本実験では、アナモックス槽だけでなく、BOD 酸化槽にも担体を充填する固定床バイオリアクタとした。脱窒菌の倍加時間は、脱窒反応する嫌気条件で 5 時間と報告されている<sup>6)</sup>。通常であれば、倍加時間よりも短い HRT で運転した場合、菌体がウォッシュアウトすることで、正常な脱窒反応は起こらない。しかし、BOD 酸化槽も固定床にしたことにより、脱窒菌を保持することができ、短い HRT でも安定した脱窒が可能であったと考える。

## 2. 硝酸による BOD 成分の消費

返送倍率 3 倍と返送しない場合の NO<sub>3</sub>-N 濃度を比較すると、残留する濃度の差は 62.6mg/L であった (Table 2)。一方、返送倍率 3 倍時の T-BOD 濃度は、原水中に 266mg/L 含まれていたが、BOD 酸化では 69.8mg/L まで減少した (Fig.3)。この時の T-BOD 除去量は 196.2mg/L であり、NO<sub>3</sub>-N 除去量 (62.6mg/L) の 3.13 倍となった。従属脱窒で硝酸を還元するには、化学量論的に 2.86 倍の BOD が必要であることから<sup>7)</sup>、実験値とほぼ一致している。すなわち、これらの結果から、アナモックス反応により生成した硝酸は、BOD 酸化槽に返送することで、廃水中の BOD 成分により、還元、脱窒反応が進むことを確認できた。

## IV. おわりに

本研究では、焼酎蒸留かすのメタン発酵廃水を用いて実験を行い、アナモックス反応で副成する硝酸を BOD 酸化槽に返送することで、窒素除去率を向上することを確認した。その結果、アナモックス反応に必要な BOD の除去と、課題である処理水に残留する硝酸の脱窒を同時に達成できた。これにより、今までアナモックス技術の適用が困難とされていた醸造廃水や食品廃水などの高 BOD 含有廃水へ適用できる可能性が示された。今後、さらに詳細な条件検討を行うとともに、高 BOD 濃度廃水についての有効性を確認し、適用範囲を拡大していきたい。

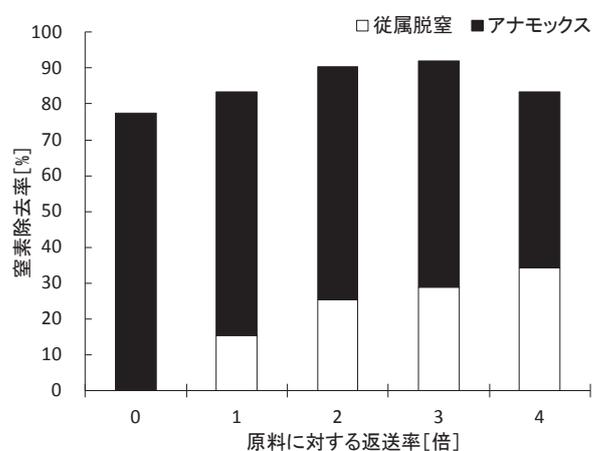


Fig.2 返送倍率と窒素除去率の関係  
(Recirculation Rate and Nitrogen Removal Ratio)

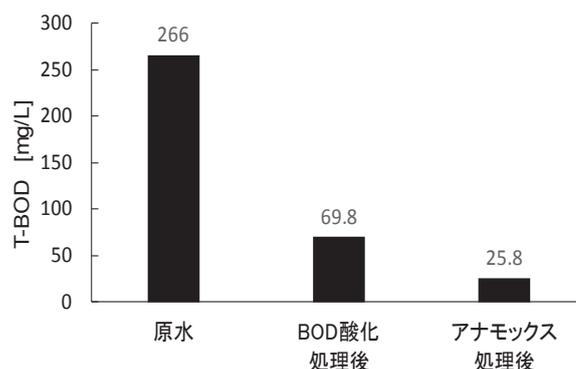


Fig.3 返送倍率 3 倍での各処理工程の T-BOD 濃度  
(T-BOD concentration of each process at recirculation ratio of 3)

## 謝 辞

本実験を推進するに当たり、実験廃水を提供いただいた霧島酒造株式会社殿に謝意を表す。

## 参考文献

- 1) Graaf A.A. et.al. ; Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor, *Microbiology*, Vol.142, 1996, pp.2187-2196.
- 2) Strous M. et.al. ; The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol.50, 1998, pp.589-596.
- 3) 多田羅昌浩ほか ; 嫌気性アンモニア酸化反応を利用した廃水処理技術に関する基礎的検討, 鹿島技術研究所年報, 第61号, 2013.9, pp.149-154.
- 4) Tataru M. et al. ; Continuous nitrogen removal by a single-stage reactor packed with ring-laced string medium, *J. Biosci. Bioeng.*, Vol.124, 2017, pp.660-667.
- 5) 多田羅昌浩ほか ; 一槽式アナモックスリアクタによる廃水からの連続窒素除去, 鹿島技術研究所年報, 第65号, 2017.12, pp.119-124.
- 6) Koike I. and Hattori A. ; Growth Yield of a Denitrifying Bacterium, *Pseudomonas denitrificans*, under Aerobic and Denitrifying Conditions, *J. Gen. Microbiol.*, Vol.88, 1975, pp.1-10.
- 7) 岩井重久ほか ; 生物学的水処理技術と装置, 培風館, 1978, p. 211.

### Enhanced Denitrification by an Anammox System Combined with Heterotrophic Denitrification

*Haruka Shibata, Masahiro Tataru and Yoshiyuki Ueno*

The anaerobic ammonium oxidation (anammox) process is emerging as an efficient and cost-effective alternative to the conventional processes of removing nitrogen from ammonia-rich wastewater. The anammox reaction, however, produces a certain amount of nitrate as a by-product, which requires further treatment to reduce the nitrogen concentration. This study examined the removal of nitrogen from nitrate, which accumulates in the anammox process by the heterotrophic denitrification reaction (HD) using organic compounds originally contained in influent as electron donors. Wastewater from the thermophilic digestion process of a brewery was used as influent. The experimental system was composed of a single partial nitrification/anammox (PNA) reactor and pretreatment reactor for BOD reduction before the PN/A reactor in a series. The reactor capacity ratio was 0.1 HD/PNA. A part of the effluent from the PNA reactor was flowed back to the pretreatment reactor at a recirculation ratio of 1 to 4 backflow/influent (B/I). Nitrate concentration reduced as the recirculation ratio increased, and the maximum nitrogen removal efficiency (NRE) was optimized at a recirculation ratio of 3 B/I, reaching 92.1% by this combination process, a 14.6 percentage-point enhancement compared with 77.5% in the system without recirculation in the flow path.