

## 廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

### ・ 研究課題名

「バイオガス化プラント排水中の高濃度アンモニアの MAP-ANAMMOX ハイブリッド処理技術の開発」

・ 研究番号 K1816 K1927 K2034

・ 国庫補助金清算所用額(円) : 78,223,000 円

・ 研究期間 : 2006 年度 4 月 1 日～2008 年度 3 月 31 日

・ 研究年度 : 2006—2008

・ 研究代表者名 : 古川 憲治 (熊本大学大学院自然科学研究科)

・ 共同研究者名 : 井上雄三 (国立環境研究所循環型社会・廃棄物研究センター)、

矢尾 眞 (前澤工業株式会社・環境事業本部)

### 1. 研究目的

含水率の高い有機性廃棄物の資源化技術としてメタン醗酵を主体とするバイオガス化プロセスが大きな注目を集めている。このバイオガス化において、分解過程で有機性廃棄物中に含有されている有機窒素化合物は分解(アンモニア化)を受け、最終的にアンモニアとなる。現在、バイオガス化プラントから発生する残渣液は、液肥としての活用が考えられているが、その適用可能な地域は北海道などに限られているのが現状である。バイオガス化した後の残渣液に含有される  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度は 3,000mg/L を超え、それ自体がバイオガス化反応を阻害する。残渣液の窒素除去を行おうとすると、バイオガス化過程で回収したエネルギーをすべて消費しても不足するだけのエネルギーを消費し、エネルギー回収技術のフィジビリティに大きな影響を及ぼす。

本研究では、熱処理した MAP のアンモニア吸収能を用いて排水中に含まれる高濃度のアンモニアを物理化学的に除去・回収する。回収したアンモニア含有溶液を部分「亜硝酸化」と「ANAMMOX」反応槽に導入し生物学的に脱窒を行う。これにより、バイオガス化によるエネルギー回収技術の実用化を図るもので、「MAP・ANAMMOX ハイブリッドアンモニア脱窒素技術」と名付けた。本研究では、地域分散型のエネルギー回収システムの要素技術開発をめざし、以下の3つの課題について研究することを目的としている。

1) 「ANAMMOX」プラントの立ち上げに要するプロトコルを確立し、実プラント建設、運転までの道筋をつける。これに加えて、ANAMMOX に先立つ「部分亜硝酸化処理」技術を確立することを目的に研究を行う。

2) MAP 粒子の加熱処理による MAP 粒子の循環利用方法技術を実排水に適用するには、MAP の劣化防止の運転条件を明らかにしなければならない。本研究では、劣化因子として炭酸イオンとカルシウムイオンに焦点をあて、劣化条件を解明し、MAP 粒子の加熱処理プラントの運転条件を決定することを目的に研究を行う。

3) MAP・ANAMMOX の中継技術として、MAP の加熱処理で発生するアンモニアガスの吸収プラントの基礎試験を行うことを研究目的とする。

以下、研究課題ごとに研究成果を報告する。

### 研究課題 1 MAP によるバイオガス化プラント排水中の高濃度アンモニアの高速除去技術の確立

#### 1-1. 実験目的

本研究では、リン酸マグネシウムアンモニウム（以下MAP）を利用した新技術として無機化学的反応によるアンモニア性窒素の除去・回収プロセスを、バイオガス化プラントの排水に対して適用できる技術システムとして以下の開発を行う。

- (1) バイオガス化プラント実排水中の高濃度アンモニアの高速除去技術
  - (2) アンモニアを吸収したMAP・6H<sub>2</sub>Oからの最適なアンモニアガス放散技術
- である。

## 1-2. 実験方法

熱処理 MAP の熱処理特性を把握し、加熱装置を開発するとともに、モデル排水を用いた基礎的研究および実排水（鹿児島県垂水市養豚施設に設置されたメタン発酵脱離液）を用いて 50L 反応槽ベンチスケールアンモニア除去実験を行い、高濃度アンモニア除去プロセスの除去プロセスを解析・検討する。

## 1-3. 結果と考察

### (1) MAP・6H<sub>2</sub>O の熱処理およびアンモニア除去の基礎的検討

#### 1) 熱処理

リン酸骨格の変化は、XRD 測定、TG-DTA 測定および FT-IR 測定の結果より、試薬 MAP の加熱に伴う物性変化のうち、200℃～700℃まではオルトリン酸の結合が分離し無秩序化した状態からピロリン酸へ再配列する過渡期であると判断された。また、加熱温度の違いにより結晶構造が変化し、温度 70℃の試料は純度 80%の MAP6 水和物、温度 80℃～105℃の試料は非晶質、温度 120℃の試料は非晶質と MAP1 水和物との混合物となった。温度 80℃～105℃加熱 MAP は、いずれも非晶質ではあるが、リン酸マグネシウムの骨格と NH<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>O との結合がより強固となり、MAP・1 水和物の構造に近づく過程を表している可能性があることが判明した。さらには、MAP・1 水和物は、大型加熱器などの開放系では生成せず空間の容積が制限されたプラントなどの閉鎖系で生成し易いことが確認された。

#### 2) アンモニア除去プロセス

炭酸塩の影響は、pH8.0～9.5 の範囲では殆ど見られないが、リン酸イオンやマグネシウムイオンの溶存濃度から最適 pH は 8.5～9.0 の範囲にある。

### (2) 加熱装置の開発

昨年度キルン型加熱装置の改良を行い、0.5kg の MAP については効率的に脱アンモニアにより 1 水塩 MAP (MAP・H<sub>2</sub>O) をほとんど生成しない良質な非結晶性 MAP (Amorphous MAP 以後 Amo-MAP と略す) を生成することができた。しかし、1kg を超えると MAP・H<sub>2</sub>O の部分的生成を防ぐことができなかった。種々の検討の結果、原因は単なるヒータの出力不足だけではなく、キルン内の粉末 MAP が接触する金属面部分で 10℃以上の温度差が起るために、脱水の設定温度に対して高い温度領域が発生し、MAP からの急激な脱水反応に伴い著しい温度低下が生じるためであることがわかった。また、1kg を超えるとドラム内の滑り止めの邪魔板の高さが低く、MAP が底面を滑り十分な攪拌混合が起らないことが判明した。そこでシリコンラバーヒータ（電力密度 0.3W/cm<sup>2</sup>）をドラム面全面に貼り、加温の均一性を改善するとともにアルミシートを邪魔板に設置し、MAP 粉末の混合性を高めた。その結果、本装置の MAP 熱処理能力が 2kg/バッチまで改善された。以後、本装置を用いて Amo-MAP を製造し、ベンチスケールの実排水アンモニア除去実験を行った。

#### 1) 改良前後の熱処理 MAP の特徴

キルン炉改良 (①ヒータの改造(1)、②ヒータの改造(2)、③攪拌) による回分熱処理 MAP 質量と炉内温度条件をまとめて炉の熱処理特性を明らかにした。表 1-1 に MAP 熱処理条件と生成 MAP の特性をまとめた。表最上列および図 1-1 には理想条件で加熱をしたときの Amo-MAP の物性値と X 線回折も示した。また、図 1-2 にそれぞれの改良による熱処理 MAP の典型的な回折パターンを示した。表から改造①ではヒータ出力が大きすぎて 1 水塩 MAP を形成し易いこと、改造②ではキルン内の温度むらを無くすために、低出力ヒータを使った (1.9kW) が、処理量が多くなると 1 水塩 MAP が形成されること、そこでキルン炉内の MAP の混合を改善することにより処理量 2kg までは回分法で処理できることを明らかにした。しかし、今回の熱処理による Amo-MAP の大量製造には 1.0～1.5kg の加熱条件を選定した。結果的には理想条件による Amo-MAP と比べると少し品質の悪い熱処理 MAP が生成されることになる。以後、熱処理過程で劣化のある MAP を用いることによる繰り返し利用の影響を検討する必要がある。

表 1-1 MAP 熱処理条件と生成 MAP の特性

改善項目	Run No	使用MAP量 (kg)	温度条件 (°C)	加熱時間 (h)	熱処理結果		NH <sub>3</sub> /Mg モル比	1水塩 生成強度
					質量減少率 %	NH <sub>4</sub> 減少率 %		
※1	—	10 g	105	24	50	79-80	0.20-0.27	
ヒータ の改造(1)	080327	1.0	105	7.0h	49.5	22.6		++
	0803282	1.0	150	3.5h	40.2	18.3		++
	0803281	1.0	120	2h	33.7	8.1		+++
	080331	1.0	80-105	80°C2h-105°C4h	43.4	14		+++
	080401	0.5	80-150	80°C2.6h-150°C3h	50.8	18.1	0.58	++
ヒータ の改造(2)	080725	0.5	80	4.5	20.4	8.8		+++
	080728	0.5	80-120	80°C3h+120°C4h	50	33.3	0.36	+
	080730	0.5	150	4	43.6	5.4	0.90	+++
	080820	0.5	80~90	7.5	48	81.0	0.36	
	080822	0.5	80~105	5	48	4.6		+++
	080905	0.5	80~95	6	48	33.3	0.41	+
	080909	0.5	80~97	7.5	48	77.3	0.41	
	080931	1	80~90	8	43.3	38.7	0.48	+
攪拌	081202	2	80~105	5	37.2	9.3	0.88	+++
	090109	2	80~120	25	51	68.7		
	090115	4	80~87	8.5	81	21.6		+
	090119	1.5	80~120	14	51.7	67.8	0.43	+
	090127	1.5	80~120	17.5	48.7	73.4	0.57	+
	090129	1.5	80~120	11	56.3	68.4	0.38	
	090219	1	80~120	10	47.2	77.4		

※1: 乾燥機(開放系), 105°C24h乾燥で生成された理想的なAmo-MAPの特性  
 ヒータの改造(1): シリコンカバー150×500mm/m×1. 5kw×3(4.5kW), 方形断面キルン炉3面に設置  
 ヒータの改造(2): シリコンカバー280×650mm×0. 53kw×3面および側面0. 1kw×4枚(計1.99 kW)を設置  
 攪拌: 20mm×50mmアルミシート3重を50mm間隔で設置

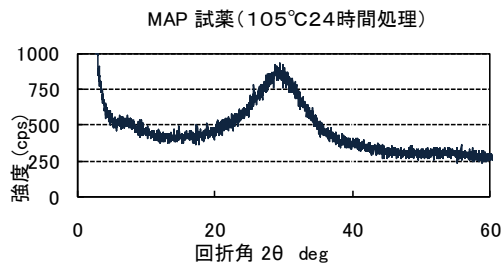


図 1-1 理想的な熱処理による Amo-MAP の XRD

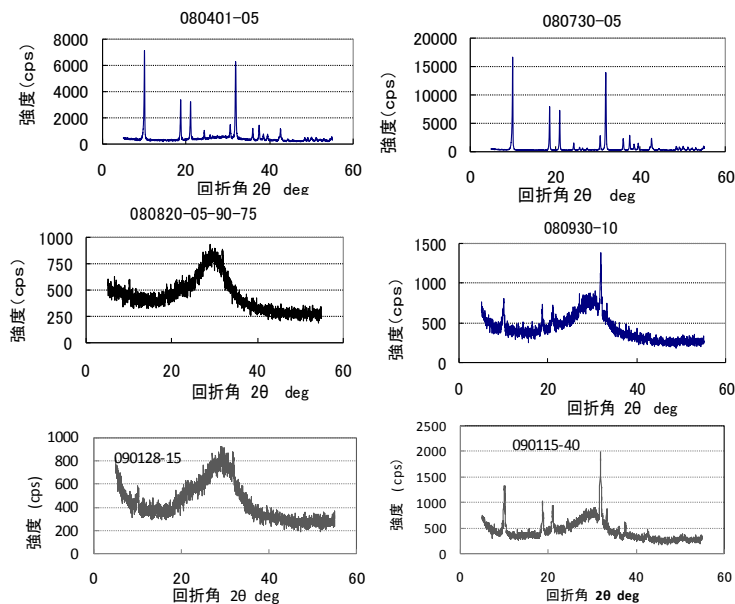


図 1-2 熱処理条件の違いによる MAP 結晶構造変化 (熱処理条件は表 1-1 を参照)

2) アンモニア吸収性能

表 1-2 に本実験で得られた熱処理 MAP のアンモニア吸収性能を示すように、0.035~0.039 となった。理想的

な Amo-MAP のアンモニア吸収性能は、0.06~0.07g/熱処理 MAPg となるが、表に示された値は其の 6 割程度になっている。アンモニア吸収性能が低下すれば、排水への熱処理 MAP の添加率も大きくなり、コスト的にも大きな課題となるが、今後の課題としたい。

表 1-2 熱処理 MAP のアンモニア吸収性能

供試液	添加MAPの種類	添加MAP (g)	初期濃度 (mg/L)	終濃度 (mg/L)	吸収性能 gNH4/gMAP
重炭酸NH4	混合加熱MAP	5.0	1038	604	0.035
実液	混合加熱MAP	5.0	2352	1870	0.039
重炭酸NH4	080822	5.0	1018	546	0.038
実液	混合加熱MAP	15.0	2316	850	0.039

実液: 養豚排水のメタン発酵脱離液

### (3) 実廃液 (養豚廃液のメタン発酵処理液) の MAP 処理実験

#### 1) 回分実験

実証実験を行っている上記実証メタン発酵装置消化脱離液のろ過処理水 45L (初期 NH4 濃度 ; 2320mg/L) を密閉型反応槽 50L に投入後 10NNaOH 溶液で pH9.0 に調整後、フィーダーで 400g/min で微粒熱処理 MAP を投入し、除去実験を開始した (投入時間 100min、投入総量 4.0kg)。結果を図 1-3 に示す。表 1-2 に示した供試熱処理 MAP のアンモニア吸収性能は 0.038g-NH4/g-熱処理 MAP である。ところが実際には 10 分毎のアンモニア吸収量は 0.028g-NH4/g-熱処理 MAP であり、供試熱処理 MAP の能力の 7 割を使ってアンモニアを除去していた。一昨年度示したようにアンモニアの吸収反応は 10 分以内の急激な反応であるが、添加量を最小にするために全能力を使った除去が可能な熱処理 MAP のフィード速度が望ましい。本反応槽では 300g/min が最適と思われる。

#### 2) 連続実験結果

上記ろ過処理水を水道水で 3.5 倍に希釈し、密閉型反応槽 50L に 100L/h (流入 NH4 濃度 663mg/L)、滞留時間 30min、2 時間 (4 滞留時間) の連続処理実験を行った。熱処理 MAP は 31.5 g/min、総投入量は 3.5kg である。50L の水道水で満たした槽に希釈排水を連続投入した。10NNaOH 溶液で pH9.0 に制御した。結果を図 1-4 に示す。結果は極めて良好で NH4、1g 当たり実排水に熱処理 MAP28.3g を連続的に添加し、除去率 97%以上、NH4 実除去量 0.034g/g-熱処理 MAP の成績を得た。この除去性能は供試熱処理 MAP の性能 0.038g-NH4/g-熱処理 MAP の 90% 能力を発揮した。一方、生成された MAP スラッジはフィルタープレスを用いると、短時間に容易に MAP 粉末を作製することが示された。また、脱水残渣物を風乾し、80℃で熱処理することによって、容易にアンモニア離散ができることを実証し、連続プロセスとし運転可能なことを確かめた。

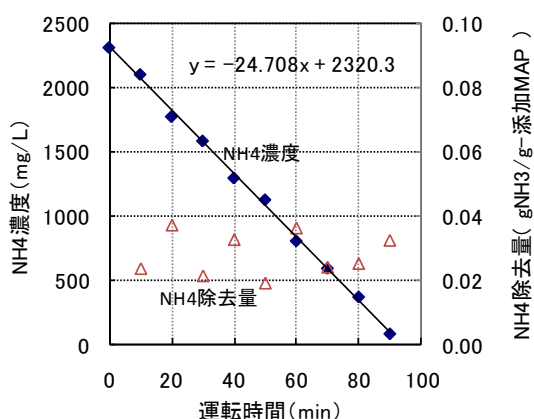


図 1-3 養豚廃液のメタン発酵脱離液の NH4 除去回分実験

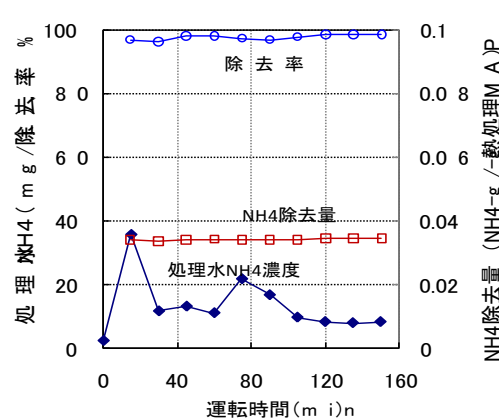


図 1-4 養豚廃液のメタン発酵脱離液の NH4 除去連続実験結果

#### 1-4. アンモニア吸収・回収の基本プロセスフロー、設計因子とコスト

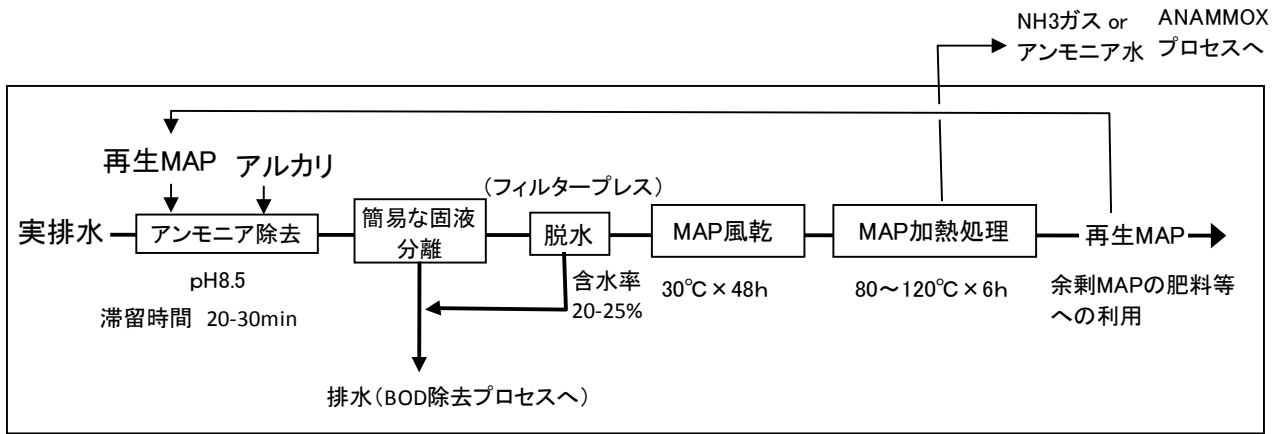


図 1-5 MAP によるアンモニア除去プロセスフロー

図 1-5 に本研究で明らかになったアンモニア吸収・除去の基本プロセスフローを示す。本処理プロセスの単位プロセスは、アンモニア除去、ベルトプレスやスクリーンプレス等の脱水機、風乾、アンモニア揮散熱処理の各プロセスである。重要なプロセスはアンモニア除去と熱処理（アンモニア揮散）である。前者は滞留時間 20～30min で流入アンモニア濃度をどこまでカットするかである。理想的な条件では熱処理 MAP は Amo-MAP となり、添加 Amo-MAP の質量の 6～7%のアンモニアを除去可能であるが、加熱コストの関係から経済的な品質が望まれる。また、MAP の劣化を防ぐために 1 水塩 MAP の形成が起こらない条件での運転も重要であるが、現状では 2kg 回分キルン炉が最大規模である。経済的な加熱条件が今後の実証実験では必要となる。MAP スラッジの脱水性は極めてよく、ベルトプレスやスクリーンプレスで 20%台前半の低含水率のケーキが生成可能である。以上のようにアンモニア揮散プロセスはまだ解決すべき課題が残っているが、他は従来の技術で十分経済的な運転が可能である。

コストで大きな課題はキルン炉の過熱プロセスである。1 水塩が発生しないこと、放熱がないという理想的な条件でコスト計算を行うと、以下の結果を得る。

表 1-3 は生ごみのメタン発酵で発生する消化液中のアンモニアを処理する際のコストである。

表 1-3 生ごみのメタン発酵消化液のアンモニア処理コスト (MAP 処理のみ)

	生ごみ1ton当たりの 重油消費量(L/ton)	コスト(円/ ton生ごみ)	消化液1m <sup>3</sup> 当たり のコスト(円/m <sup>3</sup> )
アンモニアを吸収したMAPの乾燥 (含水率30%→ 40°Cで風乾)	6.7	380	
105°Cでアンモニアと結晶水を放散	6.1	340	
生ごみのメタン発酵により発生した 消化液のアンモニア処理(MAP法)	12.8	720	390

A重油:発熱量39MJ/kg, 比重0.83, 価格67円/kg  
熱効率:40%, 脱水MAPの含水率:30%, 消化液発生率:1.8m<sup>3</sup>/ton 生ごみ

MAP による消化液中アンモニア除去プロセスのみの処理コストを試算した結果、約 370 円/m<sup>3</sup>消化液となり、かなりコストを低減できることがわかった。一方、消化液の脱窒素処理コストは 1m<sup>3</sup>の消化液当たりメタノール使用で 3,770 円、未使用で 2,630 円となる。アンモニアを除去するにはさらにガス吸収塔、部分亜硝酸化、そして ANAMMOX 処理プロセスが必要となるが、半分のアンモニアの酸化のみでいいことから維持管理コストを大幅に低減できる。さらには ANAMMOX の反応速度を従来法の数倍高く設定できることから、建設コストも低減可能となる。

## 研究課題 2 MAP・ANAMMOX ハイブリッド処理の中継技術の確立

### 2-1. 研究目的

MAP 処理と ANAMMOX 処理とを繋ぐアンモニアガス溶解装置について、小型実験装置を用いて、溶解速度、溶解効率等を検討することで、中継技術を確立することを目的とした。

## 2-2. 実験方法

実験は平成 18 年度及び 19 年度に実施した。なお、平成 20 年度は、本実験装置を実排水への適用実験に使用した。アンモニアガスを 1%含有する窒素ガスボンベ、窒素ガス (99.99%) ボンベ、及び二酸化炭素ボンベの 3 種類のボンベを準備して、これらの混合比率を調整することで、供試ガスを調製した。実験装置は充填塔方式とし、充填塔の直径は 100mm、長さは 1,000mmとした。接触材には東洋ゴム工業(株)製の HEILEX II-125(直径約 30mm、比表面積 260m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)、スプレーノズルには、(株)いけうち製の充円錐ノズル(目詰まり解消型)AJP タイプ (PT1/2)を用いた。吸収液は、精製水又は 200L 容の ANAMMOX リアクターの処理液 (以下、培養排液と言う)を用いた。

## 2-3 実験結果と考察

実験結果を表 2-1 に示す。実用運転に最も近い条件と考えられる Run10 においても、水温 29℃、アンモニアガス濃度 3,500ppm、炭酸ガス濃度 5%とし、実験装置での最大ガス流量(5200m/day)および最小液流量(500m/day)の条件で、良好なアンモニア吸収結果が得られた。後段の部分亜硝酸化処理及び ANAMMOX 処理に配慮した吸収液中のアンモニア濃度の上限を 800mg/L 程度とすれば、吸収液に培養排液を用いた場合でも、アンモニアガスの吸収率は 99.1%以上と高く、pH は 8.0~8.3 であり、後段の処理に適した吸収液が効率良く得られると考えられる。

表 2-1 実験結果

Run No.	吸収液			供給ガス濃度		ガス流速 (m/day)	液流速 (m/day)	循環液のNH <sub>4</sub> -N 300mg/L時点		循環液のNH <sub>4</sub> -N 500mg/L時点		循環液のNH <sub>4</sub> -N 1000mg/L時点※	
	種類	液量 (L)	温度 (°C)	NH <sub>3</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)			pH	吸収率 (%)	pH	吸収率 (%)	pH	吸収率 (%)
1	精製水	20	17	4,500	12	2,000	1,000	7.2	100.0	—	—	—	—
2	精製水	10	17.5	4,000	0	2,000	1,000	11.1	90.0	11.2	80.0	—	—
3	培養排液	10	18	4,000	0	5,000	1,000	10.4	90.0	10.8	75.0	—	—
4	精製水	10	17	3,500	14.5	5,000	1,000	7.1	100.0	7.3	100.0	7.6	100.0
5	培養排液	10	18	3,500	14.5	5,000	1,000	7.2	100.0	7.3	100.0	7.7	100.0
6	精製水	10	17	3,500	2.7	5,000	1,000	8.3	99.9	8.5	99.9	8.7	99.5
7	精製水	10	17	3,500	2.5	5,000	500	8.8	99.9	8.8	99.8	8.9	99.3
8	精製水	10	22	1,800	3.1	5,000	500	8.2	99.6	—	—	—	—
9	精製水	10	27	3,500	5	5,200	500	7.8	100.0	8.1	99.9	8.2	99.4
10	培養排液	10	29	3,500	5	5,200	500	8.0	99.7	8.2	99.3	8.3	99.1

※ Run9及びRun10はNH<sub>4</sub>-Nが約800mg/Lの時点

## 研究課題 3 揺動床による高速部分亜硝酸化処理

### 3-1. 研究目的

重炭酸アンモニウムを主体とする合成排水を用いて、揺動床を用いた部分亜硝酸化処理で高速処理が可能であるかどうか、またできるだけ安い運転コストを目指し、温度、pH等を制御しない条件でどの程度の深い教育で部分亜硝酸化処理可能かどうか実験的に明らかにする。

### 3-2. 実験材料及び方法

供試廃水には、重炭酸アンモニウムを主体とする無機合成排水を用いた。微生物の付着担体として、アクリル繊維性微生物付着担体バイオフィリンジ(Biofringe:BF)を用いた。部分亜硝酸化リアクタの模式図を図3-1に、外観写真を図3-2に示した。リアクタは、容積10.6L(115×145×640mm)で、エアポンプにより上向流を起こす部分と下降流でBFを充填する部分に分かれ、邪魔板で仕切られている。BFは、経糸の長さが500mmになるようカットしたものを1本リアクタ内に充填した。循環流速10cm/sec以上を満たすため、曝気量は8.0L/minに設定した。沈殿池(3L)で沈殿した汚泥は返送汚泥比100%でリアクタに返送した。リアクタの温度とpHは特段制御なしに運転した。硝化活性汚泥(MLSS 3,000mg/L)をリアクタに投入後、基質の流入を行わずに72時間曝気により汚泥をリアクタ内で巡回させて、汚泥をBFに付着させた。

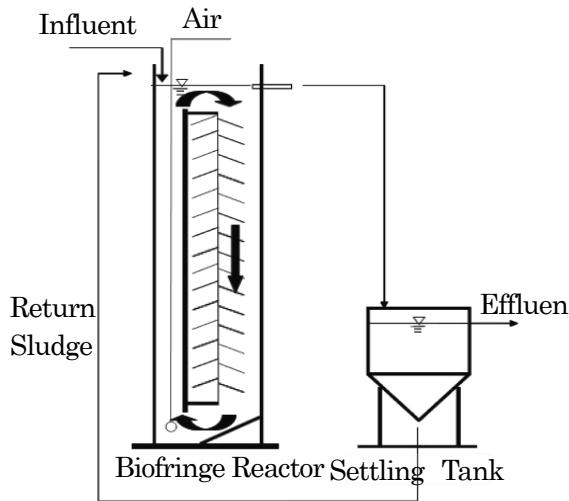


図3-1 部分亜硝酸化リアクタの模式図



図3-2 部分亜硝酸化リアクタの写真

### 3-3. 実験結果及び考察

温度を35℃、pHを7.5に制御した揺動床による部分亜硝酸化処理で、沈殿池を設けずに流入NH<sub>4</sub>-N500mg/Lの合成排水を処理した際には、NH<sub>4</sub>-N容積負荷2.0kg-N/m<sup>3</sup>/dで40日間安定して、NO<sub>2</sub>-N/NH<sub>4</sub>-N比が1.0の部分亜硝酸化処理水を得ることができた。沈殿池を設け、温度を35℃、pHを7.5に制御した部分亜硝酸化処理では、NH<sub>4</sub>-N容積負荷2.0kg-N/m<sup>3</sup>/dで部分亜硝酸化処理が達成できた。

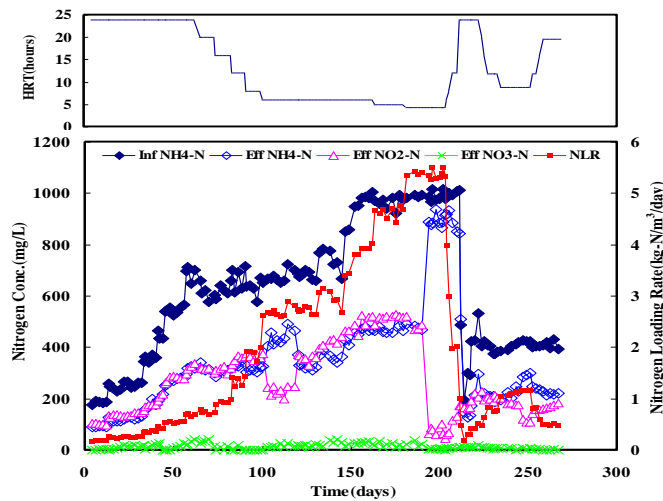


図3-3 各態窒素濃度、窒素容積負荷、HRTの経日変化

最終年度では、流入NH<sub>4</sub>-N濃度を高めた流入水を処理対象に、温度、pHを制御しない部分亜硝酸化処理を行った。試験期間における、流入水、処理水中の各態窒素濃度と窒素容積負荷(NLR)と水理的滞留時間(HRT)の経日変化を図3-3に、温度とNH<sub>4</sub>-N酸化率と亜硝酸率(処理水NO<sub>2</sub>-N / 処理水NO<sub>2</sub>-N+NO<sub>x</sub>-N)の経日変化を図3-4に示した。流入水NH<sub>4</sub>-N濃度を200mg/L、HRTを24時間に設定して運転を開始したところ、すぐに部分亜硝酸化反応を確認できた。その後、流入水NH<sub>4</sub>-N濃度を段階的に700mg/Lまで上昇させた。その後は、流入水のNH<sub>4</sub>-N濃度を700mg/Lに維持した状態で、HRTを段階的に下げNLRを上昇させた。100日目にNLR 2.0kg-N/m<sup>3</sup>/dayで目的とした部分亜硝酸化処理を達成できた。その後NLR 2.7 kg-N/m<sup>3</sup>/dayにまで上昇させたが、NH<sub>4</sub>-N酸化率35%、処理水(NO<sub>2</sub>-N/NH<sub>4</sub>-N)比は約0.5となった。この時のMLSS濃度は630mg/Lで、大半の活性汚泥がBFに付着していた。そこで、リアクタの壁面に付着していた汚泥を落とし浮遊活性汚泥濃度を増加させたところ、120日目に処理水のNO<sub>2</sub>-N/NH<sub>4</sub>-N比が1.0となり、目的とする部分亜硝酸化処理を達成できた。

その後、段階的にHRTを短くしてNLRを高め、181日目~190日目には、NH<sub>4</sub>-N濃度1,000mg/L、HRT 4.4時間、NLR 5.4 kg-N/m<sup>3</sup>/dayという極めて高い負荷域で部分亜硝酸化処理を達成することに成功した。この間の処理水のNO<sub>2</sub>-N/NH<sub>4</sub>-N



比は1.02、亜硝酸率95%となった。

しかし、191日目にトラブルで流入水の供給が停止したため、リアクタ内のpHは4.4まで低下した。その後NLR 5.4 kg-N/m<sup>3</sup>/dayで処理試験を再開したところ発泡現象が起り、アンモニア酸化率10%、処理水のNO<sub>2</sub>-N/NH<sub>4</sub>-N比は0.1急激に低下した。これは、リアクタトラブル後に、高いNLRで運転を再開したため、NOBのみならずAOBまでも阻害を受けたためだと考えられる。そこで、HRTを24時間、流入水のNH<sub>4</sub>-N濃度を200mg/Lまで段階的に下げNLRを0.2kg-N/m<sup>3</sup>/dayにまで低下させたところ、部分亜硝酸化処理を確認することができた。

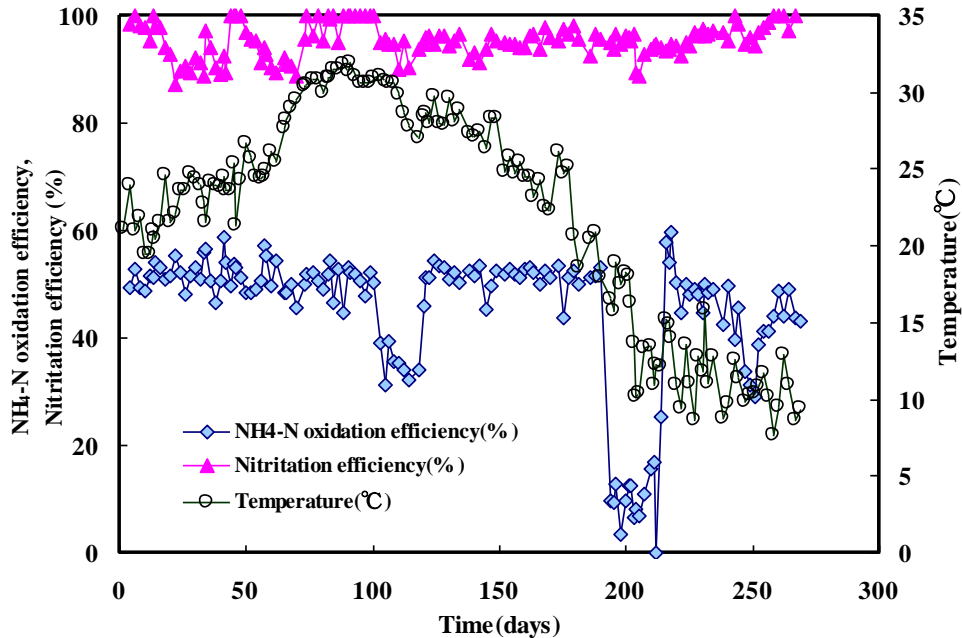


図 3-4 温度、アンモニア酸化率、亜硝酸率の経日変化

この頃から処理水温の低下が始まり、203日目以降は15°Cを下回るようになった。本研究では、処理水温が15°C以下であった203日目以降においても、流入水のNH<sub>4</sub>-N濃度400mg/L、HRT 8.8時間、NLR 1.1kg-N/m<sup>3</sup>/dayの条件下で部分亜硝酸化処理することができた。この結果、温度17°C-22°Cであった期間でも高負荷域での部分亜硝酸化処理に成功したことから、アンモニアガス吸収後の加温を最小限に抑えることが可能であることが明らかとなった。

本研究における遊離NH<sub>3</sub>濃度は、32日目以降常に0.1mg/L以上で、部分亜硝酸化処理が安定していた期間では遊離NO<sub>2</sub>濃度は0.2mg/L以上であった。従って、亜硝酸酸化細菌が遊離NH<sub>3</sub>と遊離NO<sub>2</sub>による阻害を受けたことが高負荷域での部分亜硝酸化処理の達成につながったと考えられる。遊離NH<sub>3</sub>濃度が100mg/Lを上回った期間では、亜硝酸酸化細菌のみならずアンモニア酸化細菌も阻害を受けたために、アンモニア酸化率の低下につながった。さらに、200日目以降、温度の低下に伴って遊離NO<sub>2</sub>濃度も減少傾向を示し0.2mg/L以下になったが、遊離NH<sub>3</sub>濃度は0.1mg/L以上あり、このことが、温度の変動にもかかわらず部分亜硝酸化処理が維持された要因と考えられる。

BF リアクタの汚泥の顕微鏡写真を図 3-7 に示した。BF の効果で沈降性に優れた汚泥が形成された。

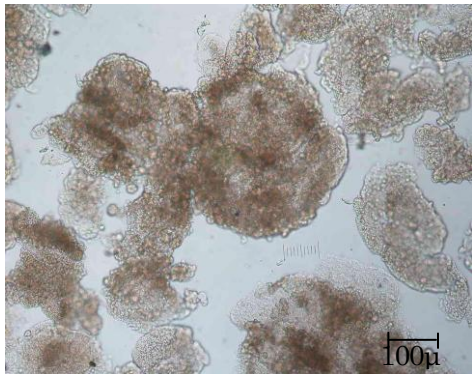


図 3-7 顕微鏡観察結果

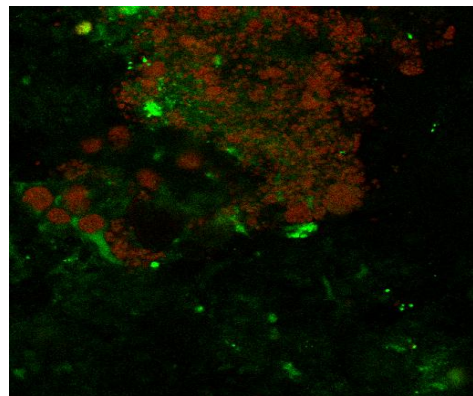


図 3-8 FISH染色した汚泥の共焦点レーザー顕微鏡写真



図-8は、FISH法により汚泥を染色し、中心部の様子を共焦点レーザー顕微鏡で撮影したものである。赤色に染色されているのが *Nitrosomonas* などのアンモニア酸化細菌で、緑色に染色されているのがそれ以外の一般細菌である。この結果、アンモニア酸化細菌がクラスターを形成し優占的に存在していることが明らかになった。

### 3-4. 結論

重炭酸アンモニウムを窒素源とする無機合成排水を対象に、揺動床リアクタを用いて連続試験を行い、部分亜硝酸化処理を行った結果、温度(15°C~30°C)、pH、DO、SRTのコントロールなしの条件下で、窒素容積負荷NLR 5.4kg-N/m<sup>3</sup>/day という高負荷域でANAMMOX反応に適した部分亜硝酸化処理を達成することに成功した。

## 研究課題 4 ANAMMOX 処理法のスケールアップ技術の確立

### 4-1. 実験目的

ANAMMOX リアクタのスケールアップ技術の確立を目的とする。具体的には、有効容量 200L の ANAMMOX リアクタを製作し、人工基質を用いた培養を行うことで、スケールアップ技術について検討する。また、この装置を用いて実証実験用 ANAMMOX 種汚泥の培養を行う

### 4-2. 実験方法

2006年10月10日に、熊本大学古川研究室にて培養した ANAMMOX の種汚泥(約 100gVSS) を有効容量 200L の培養槽に投入し、直ちに、馴致運転を開始した。活性炭塔でカルキ抜きした水道水を用いて、表 4-1 に示した組成で基質を調製した。但し、2006年10月11日から2006年12月12日の期間では、基質供給量を 50mL/min 一定とし、濃度を NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N とし、それぞれ、30mg/L から段階的に増加させ、2006年12月12日には 150mg/L まで増加させた。培養槽は内径 300mm×有効水深 2800mm の透明塩ビ製で、微生物担体として、日本パイリン(株)製の不織布担体バイオフレックス BF-T3P(φ100mm、花弁数 8 枚、長さ 2800mm) を 5 本充填した。また、培養槽の側面を二重構造とし、ここに温水を循環させることで、培養槽内の温度を制御した。

表 4-1 基質組成

実験期間			06/12/12 ~07/9/3	07/9/3 ~07/9/14	07/9/14 ~07/9/28	07/9/28 ~07/11/13	07/11/13 ~07/11/30	07/11/30~
設定濃度	NH <sub>4</sub> -N	mg/L	150		30	45	60	90
	NO <sub>2</sub> -N	mg/L	150		10	30	50	75
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		g	3500		71	424	566	1273
NaNO <sub>2</sub>		g	3700	供	25	296	493	1109
KHCO <sub>3</sub>		g	2500	給	250	1000	1000	1500
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		g	136	停	14	54	54	82
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		g	900	止	90	360	360	540
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O		g	1500		150	600	600	900
Trace element I		mL	5000		500	2000	2000	3000
Trace element II		mL	5000		500	2000	2000	3000
Water		L	5000		500	2000	2000	3000

Trace element I (g/L)	
EDTA	5
FeSO <sub>4</sub>	5

Trace element II (g/L)	
EDTA	15
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.43
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.24
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.99
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.25
NaMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.22
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.19
NaSeO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0.21
H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	0.014

### 4-3. 実験結果と考察

図 4-1 に、全運転期間の運転状況を示す。得られた主な知見は以下の通りである。

- ① 200L 容の培養槽に種汚泥(100 g-VSS) を投入し、培養槽内温度約 35°C の条件で、人工基質を用いて培養した結果、馴養開始から約 5 ヶ月間で、T-N 負荷として約 0.5kg/m<sup>3</sup>/日の処理能力に達した。
- ② 2007 年 6 月から 8 月にかけて、T-N 負荷として約 1.1kg/m<sup>3</sup>/日に増加した時点で、pH の上昇(リアクタ内の液中 pH で 8.8 に達した)が引き金と思われる NO<sub>2</sub>-N 濃度の上昇(約 150mg/L に達した)が起こり、この高濃度の NO<sub>2</sub>-N に長期間(約 2 週間)晒されたことによると考えられる ANAMMOX 反応の失活が起こった。
- ③ 低水温期においては培養槽内の温度は約 27°C であったが、T-N として約 0.6kg/m<sup>3</sup>/日の負荷で、良好な ANAMMOX 反応が維持され、実証実験に用いる種汚泥を確保することができた。
- ④ 200L 培養槽は水深の面では実スケールと同等と考えられ、スケールアップにおいては、水平面積を大きくすることが課題となるが、ANAMMOX 反応で発生する窒素ガスによるガス攪拌を行うことで、短絡流などの効率低下を防止できると考えられた。

- ① 実験時の不織布担体充填率は、十分に ANAMMOX 細菌が増殖した場合にも、ろ床閉塞は起こし難いと考えられた。また、ANAMMOX 汚泥が増殖しても十分な強度を有していると考えられた。

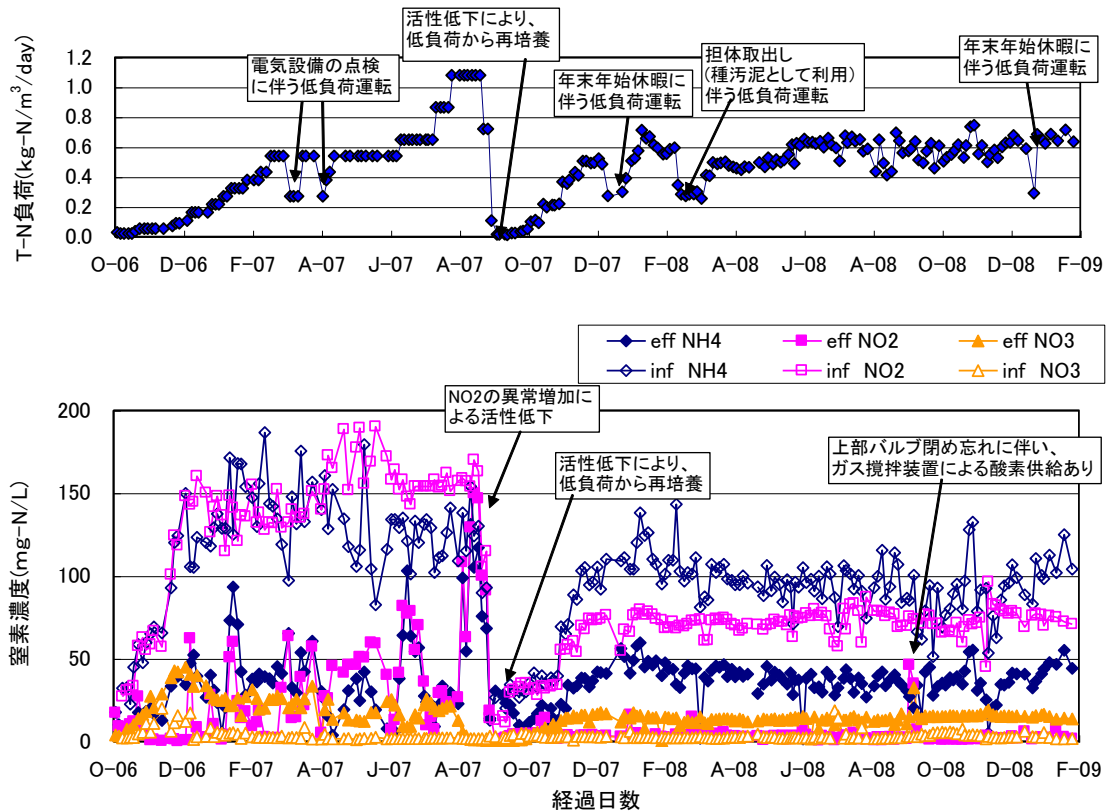


図4-1 200L 容 ANAMMOX 培養槽の運転状況 (2006/10/10~2009/2/10)

## 研究課題 5 ANAMMOX リアクタの早期立ち上げにおける基質供給方法の検討

### 5-1. 研究目的

本研究では、ANAMMOX プロセスを一般的な処理システムとして確立することを目的に、50L 容 ANAMMOX リアクタの早期立ち上げにおける最適な基質供給方法を明らかにする。

### 5-2. 実験材料および方法

本研究では、KSU-1 株を主体とした ANAMMOX 汚泥を用いた。ANAMMOX 汚泥の付着固定化担体としてポリエステル製繊維不織布 (日本バイリーン (株) 製) を使用した。本実験では、 $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NO}_2^-$  を主成分とする合成無機培地を使用した。連続試験には 50L 容の図 5-1、5-2 に示すアクリル製上向流カラムリアクタを用いた。リアクタの沈殿部にビー



写真5-1 50L 容 Anammox リアクタ

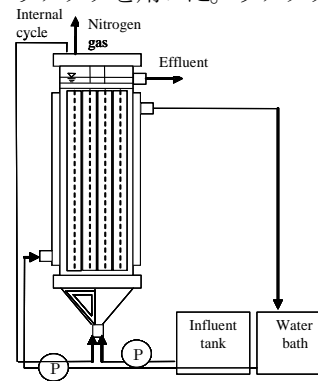


図 5-1 Anammox カラムリアクタ模式図

玉を設置した。リアクタ内の温度は 35°C に維持した。ANAMMOX 汚泥の付着固定化担体として菊花状のポリエステル製繊維不織布を 15000cm<sup>3</sup> 充填した。運転開始時に ANAMMOX 汚泥を汚泥濃度が 2,000mg-MLSS/L となるように投入した。流入水の流入方法も考慮し HRT を減少させることによって早期立ち上げを検討した。またリアクタ内の線速度に注目し、リアクタ内を流入速度と循環速度を合わせた速度（線速度：0.0123cm/sec）を一定に保つとともに、運転期間途中より流入水の pH を 7.1 にコントロールしながらその影響を評価した。

### 5-3. 実験結果及び考察

図 5-3 に連続試験におけるリアクタの各態窒素濃度の経日変化を示した。連続試験ではリアクタの槽内を流入流量と循環流量を合計した流量を 480L/d（線速度：0.0123cm/s）に維持した。負荷上昇時には、流出水に含まれる NO<sub>2</sub>-N 濃度が 20mg/L 以下になるよう留意した。流入水の NH<sub>4</sub>-N 濃度、NO<sub>2</sub>-N 濃度を 30mg/L で連続運転を開始し ANAMMOX リアクタをスムーズに立ち上げさせることができた。

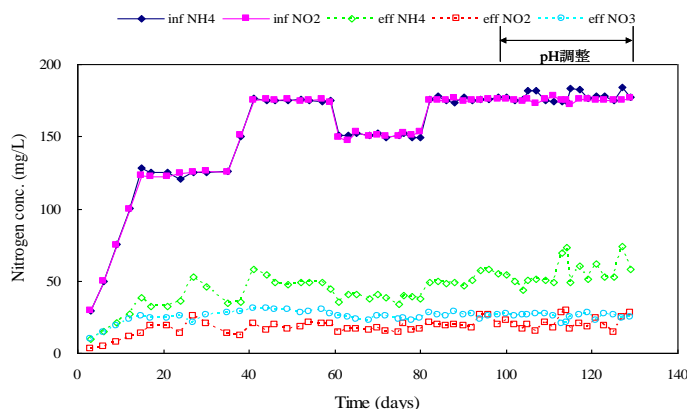


図 5-3 各態窒素濃度の経日変化

これには、槽内の線速度を高い値に維持したこと、かつ沈殿部に設置したビー玉によって槽内に均一に流入水を供給できたことが大きく影響している。リアクタは 80 日目から窒素負荷を思うように高めることができなくなった。この時の流入水中の pH は 7.3~7.4 であった。そこで流入水の pH の影響を明らかにする目的で、98 日目から流入水の pH を 7.1 にコントロールした。pH 調整後、順調に窒素負荷を上昇させることができた。

図 5-4 に連続試験における窒素負荷 (NLR) と窒素除去速度 (NRR) の経日変化を示した。試験では HRT を段階的に下げ、46 日で NLR を 1.0 kg-N/m<sup>3</sup>/day に高めることができた。109 日目には窒素負荷 2.0 kg-N/m<sup>3</sup>/day、113 日目に窒素負荷 3.0 kg-N/m<sup>3</sup>/day を達成できた。連続試験 I の結果と比較すると、連続試験 I では窒素負荷 3.0 kg-N/m<sup>3</sup>/day を達成するまでに 209 日を要しているが、連続試験 III では 104 日も早く到達することができた。これは、上記でも述べているが、槽内の線速度が適していたこと、かつ沈殿部に設置したビー玉によって槽内に均一に流入水を供給できたことが関係している。また、流入水の pH 調整も今回の連続試験 III の結果に大きく寄与しているものと考えられる。流入水の pH を 7.1 に調整した後の流出水の pH は 7.7~7.8 で推移しており、リアクタ内の pH の値は 7.5~7.6 が適していることが示された。連続試験 III では全運転期間を通して窒素負荷を 3.5kg-N/m<sup>3</sup>/day が最高値で、また窒素除去速度の最高値は 2.4kg-N/m<sup>3</sup>/day であった。この最大値を記録したときの運転条件は、流入水の NH<sub>4</sub>-N 濃度と NO<sub>2</sub>-N 濃度が各 175mg/L、HRT は 2.5 時間であった。今回の連続試験 III の結果より、Anammox リアクタを早期立ち上げさせるためには、流入水の NH<sub>4</sub>-N 濃度と NO<sub>2</sub>-N 濃度 の上昇による窒素負荷上昇ではなく、HRT による窒素負荷の上昇が適していることが改めて確認できた。さらに、適切な槽内線速度の設定、流入沈殿部へのビー玉設置、流入水の pH 調整は大いに有効であった。

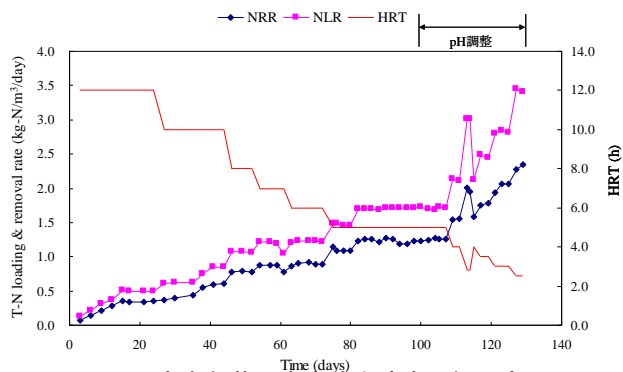


図 5-4 窒素負荷と窒素除去速度の経日変化

### 5-4 まとめ

人工排水を用いて50L容の大型Anammoxリアクタの早期立ち上げにおける基質供給方法としてリアクタ内を流入速度と循環速度を合わせた速度（線速度：0.0123cm/sec）を一定に保つ方策で検討し、窒素負荷1.0 kg-N/m<sup>3</sup>/day、2.0 kg-N/m<sup>3</sup>/day、3.0 kg-N/m<sup>3</sup>/day に到達するまでに要した日数が少なく、最も早く Anammox リアクタを立ち上げることに成功した。

## 研究課題 6 実排水への適用研究

### 6-1. 実験目的

MAP-ANAMMOX 法の実排水(バイオガス化プラント残渣液)への適用性を検討する。

### 6-2. 実験方法

実験は、鹿児島県垂水市の大隅養豚生産組合内に設置されているバイオガスプラント(NEDOの地域バイオマス熱利用フィールドテスト事業として実施中)のメタン発酵残渣(以下、消化液と言う)を供試液として実施した。本実験においては、MAP処理により消化液からアンモニア水を製造するプロセスを運転することは困難と判断し、アンモニアガスボンベ及び炭酸ガスボンベを用い、アンモニアガス吸収塔でアンモニア水を連続的に製造することとした。実験装置の処理フローを図6-1に、機器仕様を表6-1に示す。本処理法のMAP-ANAMMOX法は2系で検討し、1系は、比較のため、消化液を直接処理するフローとした。

表 6-1 主な実験機器の仕様

機器名称	仕様	数量
脱水設備	多板波動方式、ろ体幅300mm	1式
BOD除去回分処理設備	透明塩ビ製、有効容量40L(W130mm×L280mm×有効水深1100mm) 散気装置、加温装置、供給ポンプ、処理水槽付	2式
部分亜硝酸化処理設備	透明塩ビ製、有効容量40L(W130mm×L280mm×有効水深1100mm) 接触材(バイオフィンジ、1m×4本)、散気装置、加温装置、供給ポンプ、処理水槽付	2式
ANAMMOX処理設備	透明塩ビ製、有効容量40L(W130mm×L280mm×有効水深1100mm) 接触材(バイオフィレックス、1m×4本)、循環ポンプ、加温装置、供給ポンプ、処理水槽付	2式
アンモニアガス吸収設備	充填塔方式、透明塩ビ製、接触材:ボール状、比表面積260m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> 接触材充填部(φ100mm×充填高1000mm)、貯水部容量:25L	1式

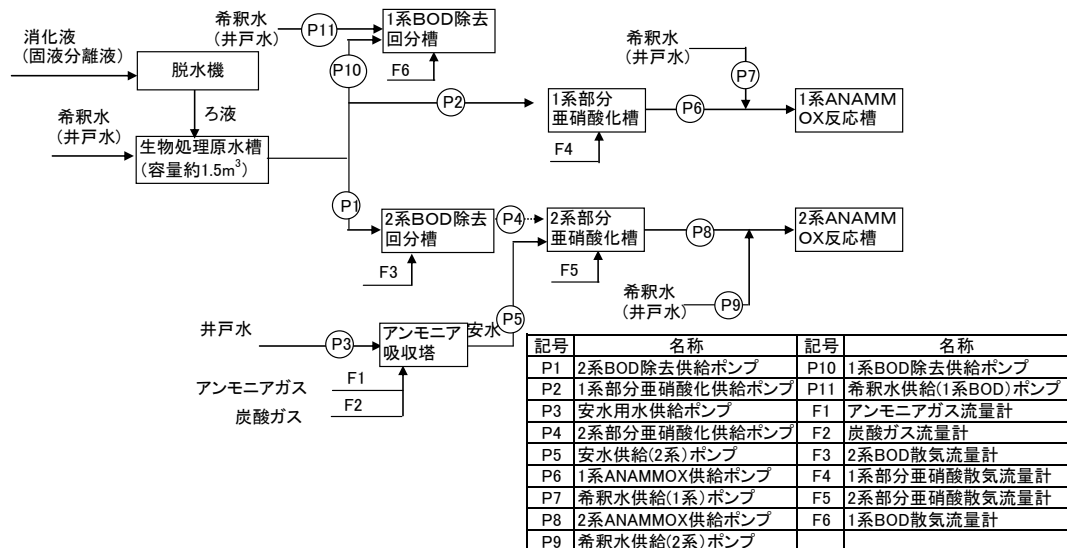


図 6-1 垂水バイオガスプラント内での消化液処理実験フロー

(2008年4月9日以降の処理フロー)

### 6-3. 実験結果と考察

得られた主な知見は以下のとおりである。

- ② バイオガス化プラントから発生した消化液は、約1年間の平均値で、TSは2.9%、VSSは1.9%、BODは2,674mg/L、T-Nは4,353mg/L、NH<sub>4</sub>-Nは3,222mg/L、T-Pは1,019 mg/Lであった。
- ③ 消化液を直接脱水した実験では、カチオン系ポリマーを乾燥固形物重量比で3~6%添加した時に良好な脱水性能(固形物回収率90%以上、脱水ケーキの含水率80%程度)が得られた。
- ④ BOD除去回分槽においては、HRTが13.3h、6サイクル/日、BOD容積負荷が0.2~0.5kg/m<sup>3</sup>/日、T-N容積負荷0.5~2.0kg/m<sup>3</sup>/日、水温20~25°Cの運転条件において、40~50%のT-BOD除去、40~60%のD-BOD除去、60~90%のSS除去、10~30%のNH<sub>4</sub>-N除去(亜硝酸化)が得られた。
- ⑤ 消化液の脱水ろ液を井戸水で希釈した生物処理原水を用いた1系部分亜硝酸化槽において、BOD容積負荷が0.1kg/m<sup>3</sup>/日、NH<sub>4</sub>-N容積負荷1.2kg/m<sup>3</sup>/日、水温35°Cの運転条件で、約40%の亜硝酸化率が得られた。
- ⑥ アンモニア水を原水とした2系部分亜硝酸化槽において、BOD容積負荷が0.01~0.06kg/m<sup>3</sup>/日、NH<sub>4</sub>-N容積負荷0.9~1.5kg/m<sup>3</sup>/日、水温35°Cの運転条件で、40~60%の亜硝酸化率が、比較的安定して維持できた。
- ⑦ 1系ANAMMOX反応槽においては、T-N容積負荷が0.6~1kg/m<sup>3</sup>/日、NH<sub>4</sub>-NとNO<sub>2</sub>-Nの和の容積負荷が0.5~0.8kg/m<sup>3</sup>/日、水温35°Cの運転条件で、約90%のNO<sub>2</sub>-N除去が、比較的安定して維持できた。但し、1系部分亜硝酸化槽での反応が不安定になった時期があり、この影響でANAMMOX反応も不安定になった。
- ⑧ 2系ANAMMOX反応槽においては、最終的にT-N容積負荷が1.64kg/m<sup>3</sup>/日、NH<sub>4</sub>-NとNO<sub>2</sub>-Nの和の容積負荷が1.41kg/m<sup>3</sup>/日、水温30°Cの運転条件で、97.1%のNO<sub>2</sub>-N除去ができた。但し、2系部分亜硝酸化槽での反応が律速となり、これ以上の負荷をかけることが出来なかった。

本研究課題であるMAP-ANAMMOX法を模した2系部分亜硝酸化槽→2系ANAMMOX反応槽での処理は、対象とした1系部分亜硝酸化槽→1系ANAMMOX反応槽での処理と比較して、安定した処理が可能となり、許容される窒素負荷も約2倍になると考えられた。

## 英文概要

- ・ 研究課題名・研究番号

### 「Development of MAP-ANAMMOX Hybrid Treatment Technologies for Removal of High Ammonia Containing Digester Liquor from Bio-gas Plant」

- ・ 研究代表者名

**Kenji Furukawa**

(Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)

- ・ 共同研究者

- ・ **Yuzo Inoue**

(Research Center for Material Recycle and Waste Management, National Institute for Environmental Studies)

- ・ **Makoto Yao** (Environmental Business Headquarters, Maezawa Industry INC.)

## 要旨

There remains problem for the proper treatment of high ammonium containing digester liquor from bio-gas plant. MAP particles, which can absorb high amounts of ammonium, can release absorbed ammonia under heating condition at 110-120°C for 1 hour and these treated MAP particles can absorb NH<sub>4</sub>-N again. Using this newly developed regeneration method, MAP particles was proved to be utilized as the catalyst for NH<sub>4</sub>-N removal from digester liquor of biogas plant experimentally. Released gaseous ammonia was fixed in the carbon dioxide aqueous solution. Partial nitrification treatment using swim bed technology was successfully applied to this high ammonium containing aqueous solution under NH<sub>4</sub>-N loading rate of 5.4 Kg-N/m<sup>3</sup>/d without control of pH and temperature. The protocol for the preparation of large amount of ANMAMMOX sludge was experimentally determined using 50L of up flow ANAMMOX column reactor. Linear velocity inside ANAMMOX reactor and reactor pH control were proved to the controlling factors for early establishment of ANAMMOX reactor. The 200 L of ANAMMOX reactor was constructed and operated using synthetic wastewater for the preparation of ANAMMOX sludge.

- ・ キーワード

Ammonia removal、MAP、ANAMMOX、Partial nitrification、Ammonium adsorption



