

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15125

研究課題名(和文) Establish a novel reactor combining anammox with the Fenton-like reaction for simultaneous removal of nitrogen and carbon at high carbon-nitrogen ratio

研究課題名(英文) Establish a novel reactor combining anammox with the Fenton-like reaction for simultaneous removal of nitrogen and carbon at high carbon-nitrogen ratio

研究代表者

Luong Van Duc (Luong, Duc)

熊本大学・くまもと水循環・減災研究教育センター・特別研究員

研究者番号：60815174

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：アナモックス反応は省コストと省エネルギーである革新的な窒素除去技術を評価しました。一方、排水中のC/N比が高い、または有機物が含有する除去率が低下される問題である。アナモックスにより高C/N比の廃水に窒素と有機物の同時除去技術に着目し、アナモックスとフェントンを組み合わせシステムを開発した。アナモックスが優占する植種源と触媒を混合してから、カラムに充填し、窒素の除去率80%に達成した。バッチ実験を用いたH₂O₂の濃度によりアナモックスへの影響を評価し、60mg/L以上で阻害を受けることが明らかした。H₂O₂ 60mg/Lを添加した上、C/N 4の廃水に窒素と有機物を削減されました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構築されたシステム下で排水中の高C/N比を4にあってもアンモニアと有機物の同時除去を確認されました。このシステムを用いて抜本的な富栄養問題を解決できます。それから環境安全の目的を達成することを期待されます。

研究成果の概要(英文)：A Fenton-like reaction and anaerobic ammonium oxidation (anammox) were combined to construct a novel process named FenTaMox for removing nitrogen (N) and organic carbon (measured as chemical oxidation demand (COD)). Two columns were packed with iron-manganese-sepiolite, a catalyst that uses hydrogen peroxide (H₂O₂) to catalyze Fenton-like reactions, and inoculated with marine anammox bacteria. During the start-up, marine anammox medium was fed into both columns to acclimate the anammox bacteria to iron-manganese-sepiolite. Batch experiments revealed that the anammox bacteria were not affected by 60 mgL⁻¹ of H₂O₂. Next, medium containing glucose and H₂O₂ was fed into one column as the FenTaMox treatment, while medium containing glucose but no H₂O₂ was fed into the other column as the control. At a COD/N of 4, FenTaMox exhibited higher removal efficiencies of N and COD compared with that of the control, suggesting the application of FenTaMox for organic carbon- and N- removal.

研究分野：水処理

キーワード：アナモックス 高C/N比 窒素 有機物 フェントンの反応

1. 研究開始当初の背景

人間活動による過剰な窒素負荷による河川および海に流れ込むと富栄養化を引き起こし、プランクトンと水草などの大量を発生する原因である。その結果、水中の酸素が不足した生物が死滅する問題が困難とされていた。アンモニアを削減するため、近年新規嫌気性アンモニア硝化反応(アナモックス)を報告され、下水処理する観点については従来消化と脱窒法に比べ、より省エネルギーや省コストなどの有利点が認められた。この反応では嫌気環境でアンモニウムイオンが亜硝酸で酸化され、アンモニウムを削減できる。

しかし、下水排水に高 C/N 比 (>1.5) に含有するとアナモックスの活性が低下される。また、アンモニウムの除去率が低くとなる問題点となります。特に微生物反応で分解できない排水成分も含有しており、アナモックスに阻害を与えることを見られる。この問題に対して微生物反応と化学反応の融合が必要だと考えられる。

近年、酸化鉄もしくはゼオライトで固定された三価鉄は不均質 フェントン 触媒として過酸化水素水より酸化され、OH ラジカルが生成した上で難分解有機物までも分解できることが明らかとした。不均一フェントン法では均質法に比べ、より広い pH 範囲に分解できる。そこでアナモックス反応にて三価鉄は不均質 フェントン反応を導入、または制御するとアンモニウムと有機物を同時に処理できるか考える。しかし、中性 pH でアナモックスとフェントン反応の融合の可能性が不明点である。アナモックスリアクターにフェントン反応を導入し、高 COD/N 比含有排水へ適用できる可能性を考える。

2. 研究の目的

上述の背景から、本研究では高 C/N 比を持つ排水のアンモニアおよび有機物を同時に除去することができる不均一系フェントンとアナモックス反応の単一槽方式の開発の目的となりました。それで、1) 不均一系フェントン法の触媒 (Fe-Mn ゼオライト - IMS) を用いて海水アナモックス細菌を維持できる条件を評価し、2) その条件に添加した過酸化水素水の濃度よりアナモックス細菌の活性の影響を評価し、3) それからフェントン反応とアナモックス反応を融合する単一槽方式の確立を試し、4) そのリアクターのアンモニウムと有機物除去率を検討しました。

3. 研究の方法

(1). Fe-Mn ゼオライト触媒の調整

沈殿法に基づき、Su ら(2016)の方法の通りに Fe-Mn セピオライト触媒を調整を行いました。ゼオライト(Takatsuki, Japan)は 6 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.84 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、6 g 尿素有の混合液体に移し、100° で 2 時間加熱を行いました。加熱後、X-Ray によって三価 Fe と Mn はゼオライトに合成と結晶の確認ができました。

(2). アナモックスとフェントン反応の単一槽方式の構築

図 1 に実験装置の様式図を示す。ただし、調整した IMS 触媒を 0.14 L 円形のカラムに充填となりました。

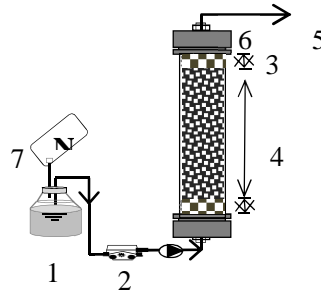


図 1. ベンチスケールカラム. 1 – 培地（模様排水）；2 – 送液ポンプ；3 – グラスビーズ（20 g）；4 – IMS 触媒；5 – 処理水；6 – スクリューキャップ；7 – 窒素ガスバッグ。

充填する前に、海水アナモックスのバイオマス約 1g の重さ、IMS 触媒 50g を混合しました。カラムの下から合成排水を連続流入させ、アナモックス細菌の活性を確認しました。その後、阻害しない過酸化水素水 (H_2O_2) 濃度の範囲内より FenTaMox というアナモックスとフェントンの融合反応が行えるため、カラムに H_2O_2 を添加した。また、 H_2O_2 を添加しないカラム(BIO) が対象としてアナモックス反応によって比較的除去率の評価となる。同時にグルコースを段階的に上がって、それぞれの C/N 比に対してアナモックスの活性を考慮しました。

(3). バッチ式反応系において海水アナモックス細菌に H_2O_2 の影響の濃度を評価

バッチ式反応系にてアナモックス細菌の活性に H_2O_2 30 - 1041 $mg \cdot L^{-1}$ 範囲内で影響の考察を実施しました。

(4). 細菌群の分析

アナモックスが優先することの確認ために殖種源のバイオマスとその IMS 触媒にて培養後 120 日の混合溶液体の約 0.5g 程度を採取し、16S rRNA の指標に基づく細菌群集の分析を実施しました。

4 . 研究成果

(1). ゼオライトによるアナモックス反応を確立

図 1 のように IMS 触媒にてアナモックスの活性の維持を示す。実験開始後約 9 日の間は、アナモックス反応を確認できました。ただし、アンモニウムと亜硝酸が同時に削減されました。IMS 触媒よりアナモックス反応に影響を与えないと明らかになりました。さらに、海水アナモックスに所属する *Candidatus Scalindua* 属の相対割合が最も高い、優先を示唆しました。

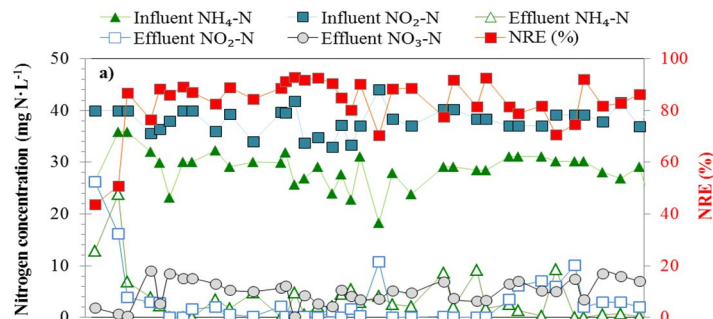


図 2. FenTaMox カラム内の窒素濃度の軽時変化.

(2). H_2O_2 初期量よりアナモックス細菌の活性に影響

バイアルによってアナモックスのアンモニウムの除去に H_2O_2 の影響を考慮しました。結果としては H_2O_2 60 $mg \cdot L^{-1}$ 以下によりアナモックスの活性に阻害しないとな

りました。そして、 H_2O_2 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を越えるバイアルにアナモックスの活性に比べ、 H_2O_2 を投入しないバイアルにアナモックス活性に大きく影響を明らかになりました。さらに H_2O_2 $743 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を超え、アナモックスの不活性を見られました。OH ラジカルの障害を与えていたと考えられる。これらの結果から、 H_2O_2 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下に制限する必要がある。

(3). COD/N 比により窒素除去率に影響

ゼオライトによるアナモックスの活性を確認された時点、 H_2O_2 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を投入し、フェントン反応の促進よりグルコースの除去を図った。よって、グルコースが段階的に上昇され、COD/N 比 1:1, 2:1, 4:1 の 3 の段階となりました。それぞれの条件下で図 3 のようにアンモニウムと COD の除去率を示す。 H_2O_2 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 投入の直後から COD/N 比 4:1 になっても FenTaMox カラムの処理水のアンモニウムが減少し、除去率が安定することが確認できました。一方、 H_2O_2 を投入しなかった BIO カラム内の窒素除去率が低下し、不安定となりました。さらに亜硝酸が処理排水に蓄積であった。脱窒が増殖した原因で考えました。COD/N 比が 2:1 に超えるため脱窒細菌がアナモックス細菌により早い進んで亜硝酸と有機物を組み合わせ、アンモニウムが蓄積となった。

(4). COD/N 比により有機物除去率に影響

COD 除去率ではアンモニウム除去率のように同様になりました。ただし、COD/N 比 2:1 において BIO カラムの有機物の除去が不安定でした。さらに COD/N 比 4:1 にあたり有機物が概ねに蓄積傾向である。一方、FenTaMox において好良な有機物除去が継続であり、アナモックスとフェントン反応の融合が達成したことを考えられました。フェントン反応よりカラム内に有機物が脱窒細菌に不十分となってアナモックス細菌が好良であった。

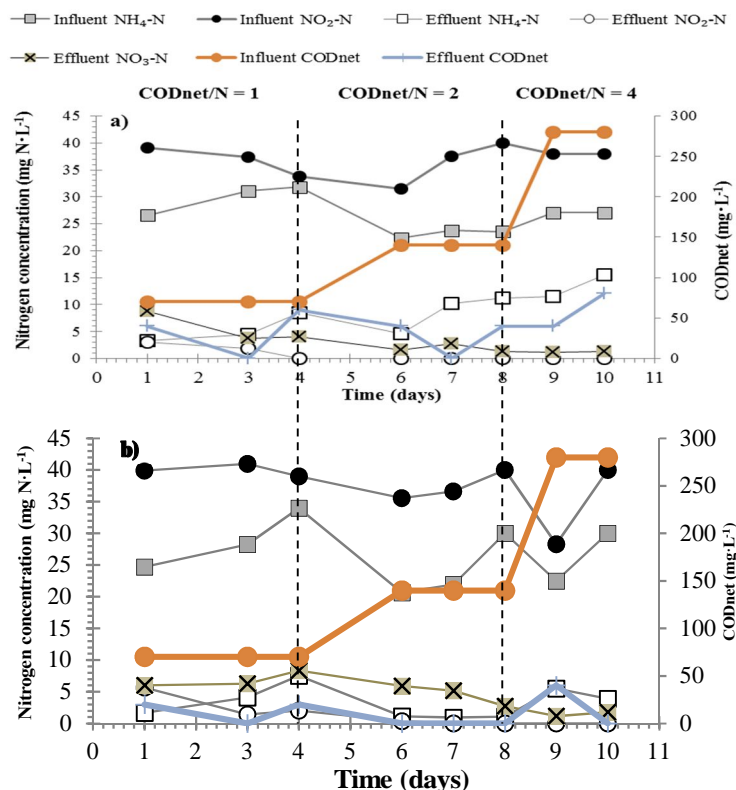


図 3. BIO (a)およびFenTaMox (b)カラムの窒素とそのCOD除去の経時変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshio Sano, Yoshiki Koga, Hiroaki Ito, Luong Van Duc, Takehide Hama, Yasunori Kawagoshi	4. 巻 304
2. 論文標題 Effects of structural vulnerability of flat-sheet membranes on fouling development in continuous submerged membrane bioreactors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bioresource Technology	6. 最初と最後の頁 123015
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.biortech.2020.123015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Luong Van Duc, Hiroaki Ito, Takehide Hama, Jongsun Kim, Yasunori Kawagoshi	4. 巻 271
2. 論文標題 A novel reactor combining anammox and Fenton-like reactions for the simultaneous removal of organic carbon and nitrogen at different organic carbon to nitrogen ratios	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Management	6. 最初と最後の頁 110832
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jenvman.2020.110832	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Luong Van DUC, Hiroaki ITO, Takehide HAMA, Yasunori KAWAGOSHI
2. 発表標題 Adaption of Anammox Bacteria to Iron-manganese-sepiolite as a Fenton-like Catalyst
3. 学会等名 Proceedings of the 2019 CWMD Conference September 19-21, 2019, Kumamoto University, Japan
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Luong Van DUC, Hiroaki ITO, Takehide HAMA, Yasunori KAWAGOSHI
2. 発表標題 Effective Removal of Nitrogen and Organic Matters at high Carbon-Nitrogen Ratios using a combining Reactor of Anammox and Fenton-like reaction
3. 学会等名 8th IWA Microbial Ecology and Water Engineering Specialist Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------