

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 28 日現在

機関番号：55501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510108

研究課題名(和文)亜硝酸化生物反応と亜臨界水熱反応による高濃度窒素含有工業排水の処理技術の開発

研究課題名(英文) High-concentration nitrogen removal in industrial wastewater by nitrous biological reaction and subcritical hydrothermal reaction

研究代表者

山崎 博人 (YAMASAKI, HIROHITO)

宇部工業高等専門学校・宇部工業高等専門学校・教授

研究者番号：20300618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：5,000 mg/L以上の高濃度アンモニア態窒素(NH₄-N)を含む工業排水を、固定化細菌(群)によりNO₂-を生成させる前段の生物処理と、このNO₂-と未反応NH₄+とを窒素ガスに変換する後段の無触媒水熱処理を併用し、無害化除去を試みた。

[生物処理] 実用的なNH₄+酸化速度(目標値160 mg/(L・d)以上)を見出す最適条件は、pH：7.7～7.8程度、水温：25程度、DO：8.9 mg/L程度であった。

[水熱処理] 反応温度160～200 の場合、初期濃度1,500～5,000mg/Lにおいて除去率は90%以上。140 の場合、5,000 mg/Lに限って除去率が90%以上に到達した。

研究成果の概要(英文)：Acclimated nitrifying bacteria from Effective Micro-organism groups for a highly concentrated ammonium sulfate as high as 5,300 mg/L or above were physically immobilized on polymeric spherical hydrogel. The immobilized nitrifying bacteria which produced only NO₂- from NH₄+ could reach an equilibrium condition after about 30 days. Especially, at pH 7.7, it could reach equilibrium in only 22 days, the velocity of the removal of NH₄-N (V_r) = 160 mg/(L・d), showed an excellent value, and then the molar ratio of NH₄+ and NO₂ was almost the same (NH₄+ : NO₂- = 1.3 : 1).

60mL of model raw wastewater containing fixed amounts of NH₄-N and NO₂-N in a molar ratio of 1:1 was poured into a pressure bottle. The subcritical hydrothermal reaction was carried out for 1h. In the case of 3,000 mg/L, full decomposition and over 90% decomposition was shown at reaction temp. of over 180 and 160 centigrade temp. At 5,000 mg/L, a lower reaction temp. at 140 centigrade temp. showed 95% decomposition.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 ・ 環境技術・環境材料

キーワード：環境保全技術 省エネルギー技術 環境負荷低減技術

1. 研究開始当初の背景

液晶・半導体製造工場や火力発電所などからは、5,000~10,000 mg/L 程度の高濃度アンモニア態窒素 (NH₄-N) を含む排水が排出されており、現在、アンモニオストリッピング法や焼却法で処理されている。地球温暖化ガスの大量発生を伴う後者の処理方法は論外として、前者の処理方法の場合も化学薬品を大量使用するため、クリーンでかつ合理的な処理方法とは言い難い。図 1 に、5,000 mg/L の NH₄-N をアンモニオストリッピング法で処理した際の具体的フローを示す。この手法は排水中の窒素成分をアンモニアガスとして回収し、再利用できることが特徴である。しかし、処理水を強塩基性にするため、大量のアルカリ薬品を投入する必要がある。また、回収率は 90%程度で、常に 10%程度の未反応 NH₄⁺ が残留し、完全反応に達しない。この場合、500 mg/L の NH₄-N が処理水中に残留してしまい問題である。

この様に、工業排水中のアンモニア成分が、経済的にも速やかに除去できる新しい技術の出現が、切望されている。

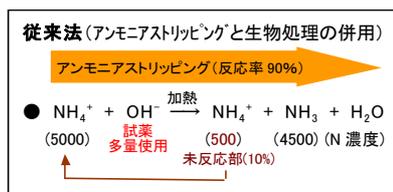


図 1 アンモニオストリッピングによるフロー

2. 研究の目的

本処理システムの概略図を図 2 に示す。5,000 mg/L 以上の高濃度 NH₄-N を含む工業排水を、固定化細菌群により酸化して NO₂⁻のみを選択的に生成させる前段の生物処理と、生成した NO₂⁻と未反応 NH₄⁺とを無触媒下、窒素ガスに変換する後段の水熱処理の併用で、NH₄-N 含有排水を無害化除去 (完全消滅除去) するための新技術の開発が本研究の目的である。具体的には、以下の事項を検討する。

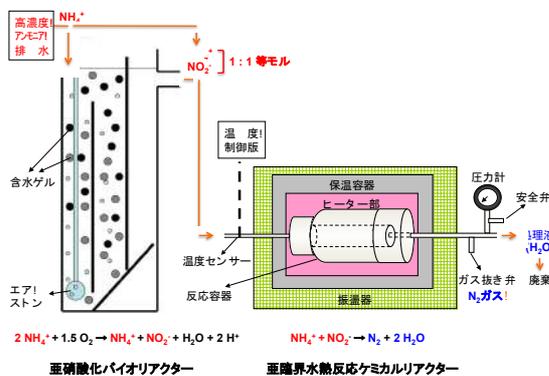


図 2 消滅型高濃度 NH₄-N 除去バイオ・ケミカルシステムの概略図

[生物処理]

実用的な NH₄⁺酸化速度(目標値 160 mg/(L・d)以上)が再現性よく達成できる最適条件の決定、及び固定化細菌(群)の菌種を特定し、亜硝酸のみを生成する機構を解明する。

[水熱処理]

完全分解反応 (NH₄⁺ + NO₂⁻ → N₂ + 2H₂O) を 200°C 未満で実現できる高活性触媒の開発。

3. 研究の方法

[生物処理]

3.1 (1) 固定化担体 KP[F]

亜硝酸菌群の固定化には、光硬化性樹脂 (関西ペイント(株)製ポリエチレングリコール系プレポリマー) と水の等量混合物に 5wt% のフライアッシュを混合した後、アルギン酸塩により球状化し、紫外線照射して調製した球状含水ゲル KP[F] を用いた。KP[F] の拡大写真を図 3 に示す。この KP[F] は平均直径: 4.1 mm、比重: 1.0g/cm³、初期弾性応力: 1.9×10⁻² MPa、破断強度: 88.0×10⁻² MPa、含水率: 89 wt% の物理的性質をもつ球状含水ゲルである。



図 3 KP[F] 担体

この KP[F] は平均直径: 4.1 mm、比重: 1.0g/cm³、初期弾性応力: 1.9×10⁻² MPa、破断強度: 88.0×10⁻² MPa、含水率: 89 wt% の物理的性質をもつ球状含水ゲルである。

3.1 (2) 高濃度 NH₄⁺含有モデル排水

高濃度 NH₄⁺を含むモデル排水には HEPES 培地を用いた。アンモニア源には硫酸アンモニウムを用い、濃度は 25 g/L (アンモニア態窒素 NH₄-N 濃度は 5,300 mg/L) とした。

3.1 (3) 亜硝化生物反応槽

亜硝化バイオリアクターにはプラスチック製の 4L の気泡塔を用い、曝気 (平均 DO: 9.7 mg/L) しながら、回分式で運転した。亜硝酸菌群を吸着固定化した生体触媒の投入量は、モデル排水の 10 wt% とした。また、リアクターには水中ヒーターおよび pH コントローラーを取り付けた。なお、pH 調整には 10% Na₂CO₃ 水溶液を使用した。

3.1 (4) 生物亜硝化の最適反応条件

2 つの亜硝化槽 (亜硝化槽 A と亜硝化槽 B) を用いて、所定のアンモニア負荷、pH、水温、における亜硝化反応を検討した。3、4 日毎に 1 mL の処理水を反応槽よりサンプリングした。

3.1 (5) 亜硝酸菌群の遺伝子工学的検討

固定化菌体から DNA を抽出し、PCR-DGGE 法を用いて 16srDNA のバンドパターンを検出した。バンドに含まれる DNA を抽出後、DNA 配列決定用のプラスミドベクター DNA に組み込んだものを調製し、DNA 配列解析により菌種同定した。

[水熱処理]

3.2 亜臨界水熱反応

亜臨界水熱反応装置は、インコネル製の反応容器、マントルヒーター、保存容器、振と

う機、温度センサー、制御盤から構成される(図 4)。反応容器を振とう機に取り付けて、容器内の反応液を攪拌した。

反応の模擬排水は、 NH_4^+ 成分として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NO_2^- 成分として NaNO_2 を使用し、モル比が 1:1 の割合で所定の濃度となるように調整した。触媒は使用せず、所定温度で 1 h 反応させた。



図 4 亜臨界水熱反応装置

3.3 $\text{NO}_x\text{-N}$ と $\text{NH}_4\text{-N}$ の測定

$\text{NO}_x\text{-N}$ と $\text{NH}_4\text{-N}$ 測定は、それぞれイオンクロマトグラフと多項目迅速水質分析計を用いた。

4. 研究成果

[生物処理]

4.1 生物亜硝化の最適反応条件

$\text{NH}_4\text{-N}$ 初期負荷 5,300 mg/L で溶液の pH 値を 7.0、7.5、7.7、7.8、7.9、8.0 とし、pH 7.0 の反応を 30°C で行った以外は、全て 25°C で亜硝化槽 A での回分反応を行った。態室素濃度および水温の測定結果を図 5 に示す。

いずれの反応でも誘導期なしで $\text{NH}_4\text{-N}$ の減少と $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成が認められ、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成はなかった。pH 8.0 の反応では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が完全消失するが、それ以外の pH 値では 1 ヶ月を経過した頃から $\text{NH}_4\text{-N}$ の消失が停止し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度も一定になり変化せず、平衡状態になることがわかった。

本生物亜硝化反応は、1 次反応の見掛け挙動を取るのので、作図法により $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去速度 (k_r) を求めた。この k_r と各回分反応における平衡への到達時間 (d)、および平衡での各態室素濃度と NH_4^+ と NO_2^- のモル比を表 1 にまとめた。

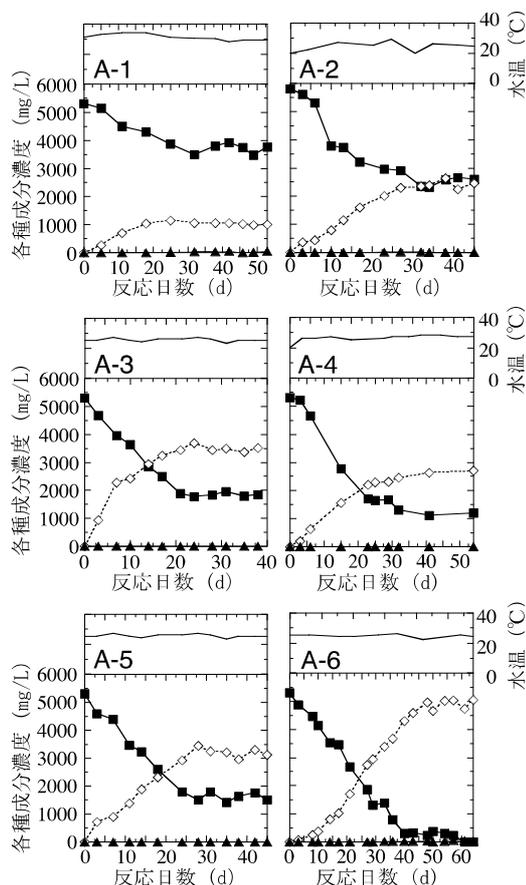


図 5 生物反応槽 A における経時変化

pH の異なる条件下での初期 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 5,300 mg/L の亜硝化反応 (■: $\text{NH}_4\text{-N}$, ◇: $\text{NO}_2\text{-N}$, ▲: $\text{NO}_3\text{-N}$, A1: pH 7.0, A2: pH 7.5, A3: pH 7.7, A4: pH 7.8, A5: pH 7.9, A6: pH 8.0)

4.1 (1) 生物亜硝化の pH 依存性

本反応は pH 値に大きく影響され、pH 7.0 ~ 8.0 の間では pH 値が 8.0 に近づく程、平衡到達時の $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成量が増加し、pH 8.0 の反応では、64 日で 5,300 mg/L の $\text{NH}_4\text{-N}$ は完全に消失して、5,058 mg/L の $\text{NO}_2\text{-N}$ に変換された。

表 1 亜硝酸化リアクターでの結果一覧

No.	生物 反応槽	行程水			平衡に達した時の結果						
		$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	水温 (°C)	pH	日数 (d)	分析値 (mg/L)			モル比 $\text{NH}_4^+:\text{NO}_2^-$	k_r^{*1} (mg/(L·d))	
						$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$			
A-1	A	5,300	30	7.0	31	3,600	1,055	ND	1 : 0.8	57	
A-2	A	5,300	25	7.5	31	2,500	2,460	ND	1 : 2.5	103	
A-3	A	5,300	25	7.7	22	1,808	3,500	ND	1 : 4.9	161	
A-4	A	5,300	25	7.8	37	1,200	2,561	ND	1 : 5.4	137	
A-5	A	5,300	25	7.9	37	1,594	3,367	ND	1 : 5.3	136	
A-6	A	5,300	25	8.0	64	0	5,058	ND	1 : ∞	128	
B-1	B	5,300	30	7.0	40	3,020	1,865	ND	1 : 1.6	56	
B-2	B	5,300	25	7.0	25	3,100	1,850	ND	1 : 1.5	93	
B-3	B	4,000	25	7.0	27	950	2,500	ND	1 : 6.7	131	
B-4	B	3,000	25	7.0	17	500	2,700	ND	1 : 13.8	162	

*1 : k_r , $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去速度

4.1 (2) 生物亜硝化の温度依存性およびアンモニア負荷量依存性

最適 pH 値は pH 8.0 であるが、態窒素濃度の分析精度を上げるため、平衡時の NO₂⁻/NH₄⁺ モル比が 0.8 で、濃度比がほぼ 1 に最も近い pH 7.0 での反応槽 B を用いて、温度は 30°C と 25°C、NH₄-N 初負荷は 3,000, 4,000, 5,300mg/L と、それぞれ変化させて反応を行った。r が大きく、平衡状態に到達する時間が短く、かつ、平衡時の NO₂⁻濃度が大きい反応条件は、反応温度が 25°C、NH₄-N 負荷量が 3,000 mg/L であった。

4.2 遺伝子解析結果からの本生物亜硝化反応メカニズムの推測

遺伝子解析の結果、NH₄⁺を酸化して NO₂⁻を生成する亜硝酸菌 *Nitrosomonas eutropha* C91 (塩基相同性 99%)、および NO₃⁻を還元して NO₂⁻生成する硝酸還元酵素をもつ細菌 *Methylobacterium extorquens* DM4 の近縁菌 (塩基相同性 88%) が含まれていることが確認できた。従って、NO₂⁻は NO₃⁻に酸化され、*M. extorques* DM4 近縁菌によって、NO₃⁻が NO₂⁻に還元される反応が亜硝酸菌群の一部の作用として起り、NO₂⁻と NO₃⁻の間で酸化還元を繰り返すことで、NO₃⁻を生成しない、平衡現象が起こるものと推測される (図 6)。

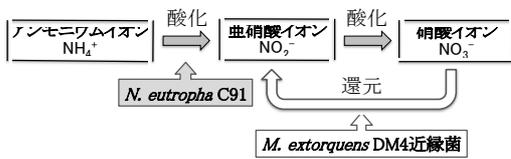


図 6 推定される本亜硝化反応メカニズム

[水熱処理]

4.3 亜臨界水熱反応による高濃度アンモニアと亜硝酸成分の除去

反応温度、反応前の NH₄-N と NO₂-N の初期濃度を変化させて亜臨界水熱反応を行った。結果一覧を表 2 と図 7 に示す。

反応温度が 160~200°C の場合、反応前の NH₄-N と NO₂-N の初期濃度がどの濃度領域でも総除去率は 90% 以上を示した。反応温度が 140°C の場合、NH₄-N と NO₂-N の初期濃度が 5,000 mg/L の条件下でのみ、総除去率が 90% 以上を示した。反応温度が低ければ亜臨界水熱反応は進行しにくい、反応温度が 140°C と低い場合でも、NH₄-N と NO₂-N の初期濃度が 5,000mg/L 以上ならば、総除去率が 90% 以上を示すことがわかった。

Run 1-13 は模擬排水に NH₄⁺のみ存在している場合でも亜臨界水熱反応が進行するか検討した。NH₄-N 1,500 mg/L のみの模擬排水を 200°C で亜臨界水熱反応させ場合、除去率は 7% を示した。NH₄⁺のみ存在している場合では亜臨界水熱反応は進行しないため、NO₂⁻は必要とわかった。

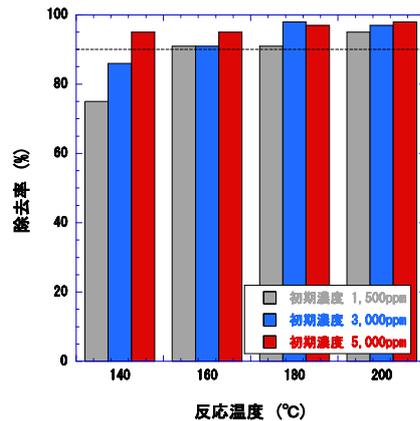


図 7 初濃度、反応温度の異なる無触媒下の亜臨界水熱反応

表 2 無触媒下での亜臨界水熱反応による高濃度 NH₄⁺と NO₂⁻成分の除去

Run	温度	水熱反応前の液組成				水熱反応処理液組成				除去率			残留率		生成率
		NH ₄ -N ppm	NO ₂ -N ppm	総モル ×10 ⁻² M	モル比 NH ₄ ⁺ : NO ₂ ⁻	NH ₄ -N ppm	NO ₂ -N ppm	NO ₃ -N ppm	総モル ×10 ⁻² M	NH ₄ -N %	NO ₂ -N %	総モル %	NO ₂ -N %	NO ₃ -N %	
1-1	200	1,540	1,488	21.6	1.0 : 1.0	89	12	42	10.20	94	96	95	1	3	
1-2	180	1,770	1,765	25.3	1.0 : 1.0	78	177	58	2.23	96	87	91	10	3	
1-3	160	1,770	1,765	25.3	1.0 : 1.0	198	80	44	2.30	89	93	91	5	2	
1-4	140	1,660	1,582	23.2	1.0 : 1.0	443	323	32	5.70	73	78	75	20	2	
1-5	200	3,510	3,239	48.2	1.0 : 0.9	40	104	68	1.50	99	95	97	3	2	
1-6	180	3,510	3,239	48.2	1.0 : 0.9	10	91	66	1.19	100	95	98	3	2	
1-7	160	2,880	3,171	43.2	1.0 : 1.1	352	115	62	3.78	88	94	91	4	2	
1-8	140	2,880	3,171	43.2	1.0 : 1.1	514	290	55	6.13	82	89	86	9	2	
1-9	200	5,000	5,096	72.1	1.0 : 1.0	110	44	78	1.66	98	98	98	1	2	
1-10	180	5,000	5,096	72.1	1.0 : 1.0	140	44	70	1.82	97	98	97	1	1	
1-11	160	5,680	4,843	75.2	1.0 : 0.9	310	180	72	4.01	95	95	95	4	1	
1-12	140	5,680	4,843	75.2	1.0 : 0.9	320	181	65	4.05	94	95	95	4	1	
1-13	200	1,530	0	10.9	1.0 : 0.0	1,430	0	0	10.21	7	0	7	0	0	

4.4. まとめ

200℃未満の水熱反応で高濃度窒素除去が行えるならば、オートクレーブの様な簡易な装置で実施でき、大幅なコスト削減につながるといえる。本研究の亜硝酸化バイオリクターによってNH₄⁺を5,300 mg/LのNO₂⁻に変換したのちに1:1の等モルの調整した後に亜臨界水熱反応を行えば、高濃度アンモニアの消滅型除去は容易であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- 1) 山崎博人, 吉屋愛恵, 根来宗孝, 福永公寿: “固定化亜硝酸菌群による高濃度窒素含有排水処理と生態学的考察”, 環境技術, 査読有, Vol. 42, No. 6, pp. 362-369 (2013)
- 2) 山崎博人, 福永公寿: “シクロデキストリンの包接機能に着目した環境共生材料の開発研究”, 環境技術, Vol. 41, No. 11, pp. 679-682 (2012)

[学会発表] (計8件)

- 1) H. Yamasaki, M. Negoro, A. Miyakoshi, K. Fukunaga: “Removal of high-concentration ammonium and hydrogen peroxide with hydrogen reduction followed by subcritical hydrothermal reaction”, 5th EuCheMS Chemistry Congress, Istanbul(Turkey), Aug.31-Sep.4 (2014)
- 2) H. Yamasaki, M. Negoro, A. Miyakoshi, K. Fukunaga: “Influence of biological nitritati on reaction on various immobilization supports”, The 15th Asian Chemical Congress, D39, Resorts World Sentosa(Singapore), Aug.19-23 (2013)
- 3) H. Yamasaki, I. Yoshiya, M. Negoro, A. Miyakoshi: “High-concentration nitrogen removal in industrial wastewater by subcritical hydrothermal reaction without catalyst”, The 4th International IUPAC Confer. on Green Chemistry, P272, p.370, Foz do Iguacu(Brazil), Aug.25-29 (2012)
- 4) 原田 諭, 山崎博人, 根来宗孝, 宮越昭彦: “生物反応由来の高濃度亜硝酸を用いた水熱反応による高濃度排アンモニア除去”, 第12回環境技術学会研究発表大会, pp.44-45, 立命館大学, 2012.9.3
- 5) 原田 諭, 吉屋愛恵, 竹内正美, 山崎博人: “生物反応と水熱反応による高濃度アンモニア成分の除去”, 2011年日本化学会西日本大会, 21-06, p.203, 徳島大学, 2011.11.12-13
- 6) 原田 諭, 吉屋愛恵, 竹内正美, 山崎博人: “生物反応と水熱反応を組み合わせた高濃度排アンモニアの消滅型除去”, 第14回化学工学会学生発表会宇部大会(西日本地区), I02, p.2, 宇部高専, 2012.3.3
- 7) H. Yamasaki, M. Takeuchi, K. Fukunaga: “Treatment of super-high-concentration

ammonium wastewater with immobilized nitrifying bacteria”, 4th European Conference on Chemistry for Life Sciences, Vc.018, p.278, Budapest(Hungary), Aug.31-Sep.3 (2011)

- 8) 吉屋愛恵, 山崎博人, 竹内正美: “亜硝酸化生物処理と亜臨界水熱処理を組み合わせた高濃度排アンモニアの消滅型除去”, 第11回環境技術学会研究発表会, pp.44-45, 大阪工業大学, 2011.9.5

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 窒素含有排水の亜硝酸型硝化処理方法及び処理装置

発明者: 鬼頭佑典, 榊原隆司, 山崎博人, 根来宗孝

権利者: パナソニック株式会社, 独立行政法人国立高等専門学校機構

種類: 特許

番号: 特開 2013-226491

出願年月日: 2012年4月24日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 博人 (YAMASAKI HIROHITO)

独立行政法人国立高等専門学校機構 宇部工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号: 20300618

(2) 研究分担者

根来 宗孝 (NEGORO MUNETAKA)

独立行政法人国立高等専門学校機構 宇部工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号: 80258152

宮越 昭彦 (MIYAKOSHI AKIHIKO)

独立行政法人国立高等専門学校機構 旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号: 10249724

(3) 連携研究者

竹内 正美 (TAKEUCHI MASAMI)

独立行政法人国立高等専門学校機構 宇部工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号: 30043889

(H23→H24: 研究分担者)

村上 定瞭 (MURAKAMI SADA AKI)

独立行政法人国立高等専門学校機構 広島商船高等専門学校・校長

研究者番号: 00035065