

研究成果報告書

研 究 題 目		生物反応と水熱反応を併用した工業排水中の高濃度アンモニア成分の完全消滅除去	実 施 年 度	
			2 3 ・ 2 4 年度	
代 表 研 究 者	所 属	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		
	氏 名	山崎 博人 印		

1. 研究の目的・背景

研究の全体構想

5,000 ppm 以上の高濃度アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) を含む工業排水を、固定化細菌(群)により酸化して NO_2^- のみを選択的に生成させる前段の生物処理と、生成した NO_2^- と未反応 NH_4^+ とを触媒の存在下、窒素ガスに変換する後段の水熱処理の併用で、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 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。

システムの概要

本処理システム（図 1 に概略図）は、好気性亜硝酸化生物処理槽および亜臨界水熱反応槽の 2 槽より構成される。原水は生物処理槽中に投入され、5,000 ppm の $\text{NH}_4\text{-N}$ が固定化細菌(群)による酸化反応を受け、 NO_2^- となる。 NH_4^+ と NO_2^- 濃度が等モルになるよう生物処理水に原水を混ぜた混合水は、水熱反応槽に投入され、200℃未満の条件下で分解反応を経た後、窒素ガスと水分(処理液)として放出される。

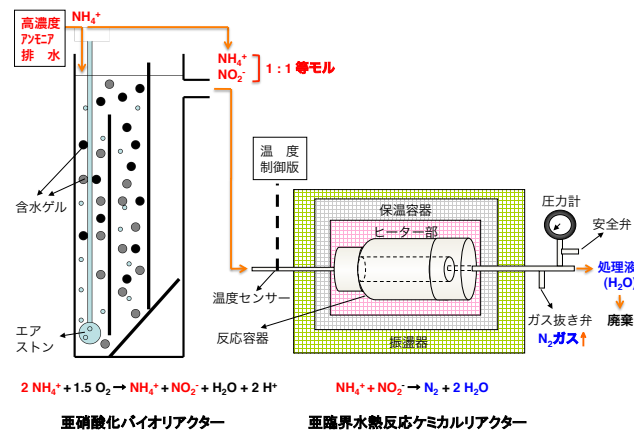


図 1 消滅型高濃度窒素処理用バイオ・ケミカルシステムの概略図

本研究では、研究期間内に以下の①～③の基礎的研究を検証することを目的とした。

- ①〔生物反応〕 実用的な NH_4^+ 酸化速度（目標値 160 ppm/d 以上）が再現性よく達成できる最適条件を決定する。
- ②〔生物反応〕 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。
- ③〔水熱反応〕 完全分解反応を 200℃未満で実現できる高活性・安価・リサイクル性をもつ触媒を開発する。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

① 至適反応条件の決定

pH・温度制御装置、溶存酸素(DO)計の備わった容量4 Lの気泡塔リアクターに10wt%の固定化生体触媒(図2)と初濃度5,000 mg/Lの $\text{NH}_4\text{-N}$ 成分を含むモデル排水を添加し、回分式で運転した。今回の検討で、反応の至適条件は以下の通りと大凡確認できた。

pH：7.7～7.8程度、処理温度：25℃程度、DO：8.9 mg/L程度
(申請時の計画に対する達成度合：80%)

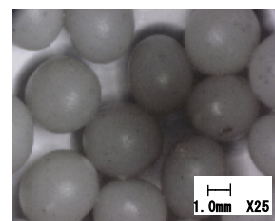


図2. 用いた固定化生体触媒

② 亜硝酸のみを生成する機構の解明

固定化細菌(群)の菌種の中で、亜硝酸のみを生成する細菌の特定を現在、進めているが、現在継続中で有り、解明に未だ時間を要する状況である。

グルタルアルデヒドによる細菌のゲルへの強固定化、そして tert -ブチルアルコールによるゲル中の水分の置換処理を経て、含水ゲル表面に固定化された菌群の電子顕微鏡(SEM)観察に成功した(図3)。菌群はゲル表面に集積して生育していることが確認できた。

(申請時の計画に対する達成度合：20%)

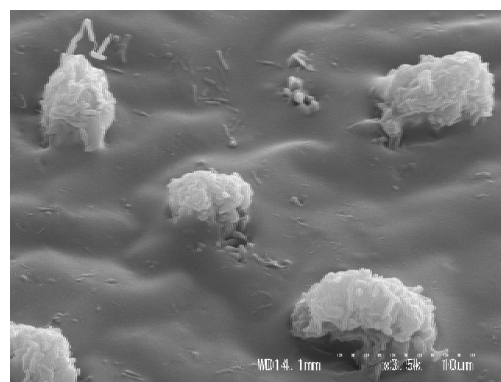


図3. 固定化菌群のSEM像

③ 200℃未満で実現できる水熱反応条件

亜臨界水熱反応の模擬排水は、 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。反応温度は140、160、180、200℃

表1. 無触媒下での亜臨界水熱反応による高濃度 NH_4^+ と NO_2^- 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
		$\text{NH}_4\text{-N}$ ppm	$\text{NO}_2\text{-N}$ ppm	総モル $\times 10^{-2}\text{M}$	モル比 $\text{NH}_4^+:\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4\text{-N}$ ppm	$\text{NO}_2\text{-N}$ ppm	$\text{NO}_3\text{-N}$ ppm	総モル $\times 10^{-2}\text{M}$	$\text{NH}_4\text{-N}$ %	$\text{NO}_2\text{-N}$ %	総モル %	$\text{NO}_2\text{-N}$ %	$\text{NO}_3\text{-N}$ %	
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	

の 4 種、反応前の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の初期濃度は約 1,500、3,000、5,000 ppm の 3 種に変化させた。反応終了後、処理液をサンプリングして、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) と米国 HACH 社製の多目的水質分析計 (DR/2500 型) によって態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$) 濃度を分析した。

無触媒水熱反応の結果一覧を表 1 と図 4 に示す。反応温度が 160～200℃の場合、反応前の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の初期濃度に関わらず、総除去率は 90%以上を示した。反応温度が 140℃の場合、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の初期濃度が 5,000 ppm の条件のみ、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℃と低い場合でも、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の初期濃度が 5,000ppm 以上であれば、90% 以上の総除去率を示すことがわかった。

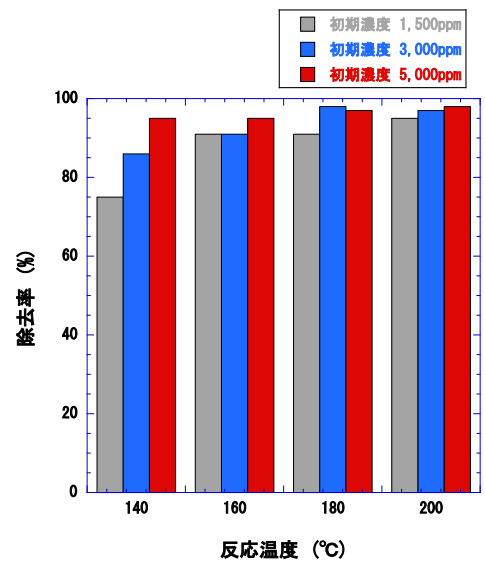


図 4. 初期濃度、反応温度の異なる無触媒亜臨界水熱反応

次に、①の生物処理水を用いて $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を 3,000 ppm と 5,000 ppm に調整した後に、反応温度 200℃で無触媒水熱反応を行った。結果一覧を表 2 に示す。Runs 2-1 と 2-2 はそれぞれ初期濃度が 3,000 と 5,000 ppm の条件下での結果である。それぞれの総除去率は 88% と 82% となり、試薬のみを用いた結果 Runs 1-5 と 1-9 と比較すると、良好な結果が得られた。

従って、本研究の生物反応と水熱反応を併用したシステムにて実施すれば、高濃度アンモニア成分を含んだ工業排水処理が、無触媒で 200℃未満での水熱反応条件で行える。この場合、オートクレーブの様な簡易な装置で水熱反応の運転ができたため、装置面からも大幅なコスト削減につながるといえると言える。

(申請時の計画に対する達成度合：100%)

表 2. リアクター処理水を用いた亜臨界水熱反応

Run	温度	亜硝酸化処理水組成				水熱反応処理液組成				除去率			残留率		生成率
		$\text{NH}_4\text{-N}$ ppm	$\text{NO}_2\text{-N}$ ppm	総モル $\times 10^{-2}\text{M}$	モル比 $\text{NH}_4^+:\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4\text{-N}$ ppm	$\text{NO}_2\text{-N}$ ppm	$\text{NO}_3\text{-N}$ ppm	総モル $\times 10^{-2}\text{M}$	$\text{NH}_4\text{-N}$ %	$\text{NO}_2\text{-N}$ %	総モル %	$\text{NO}_2\text{-N}$ %	$\text{NO}_3\text{-N}$ %	
2-1	200	3,240	3,240	46.3	1.0 : 1.0	750	57	2	5.80	77	98	88	2	0	
2-2	200	5,115	4,580	69.3	1.0 : 0.9	1,661	20	95	12.7	68	97	82	0	2	

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

貴財団から助成頂いた経費（120万円）の使途は以下の通りである。

費 目	申 請 額	決 算 額	使途説明
設 備 備 品 費	500,000	222,531	生物反応槽作成(6 連式スターラ, 水中ヒーター, デジタル温調器)
消 耗 品 費	400,000	733,895	電子天秤, 薬品冷蔵保管庫, クロマトディスク (GL サイエンス), 実験器具(メスフラスコ他), イオン交換カートリッジ, 薬品(HEPES, 硫安他), 顕微鏡観察前処理試薬(包埋剤ほか), 分析試薬(HACH 他), 金属試薬(モリブデン他)
借 料 損 料	130,000	0	
資 料 費	0	0	
印 刷 費	0	0	
旅 費	50,000	122,340	調査・情報収集および国内成果報告
謝 礼 金	0	0	
そ の 他	120,000	121,234	英文校正, 間接経費
合 計	1,200,000	1,200,000	

申請額と助成額の差異により、金額や項目に軽微な変更は生じたが、ほぼ申請時の計画に基づいて使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今後、実用化に向け、以下の事項を検討し、具体的な進展を図りたい。

- i) 実工業排水を用いた回分式処理。
- ii) 長期連続式処理による工業的スケールで運用時の問題点の確認。
- iii) 連続式セミプラント製作と検証。
- iv) 実用化本システムの建設・運転コストの試算。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

- 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”, 環境技術学, Vol.42, No.6, pp.362-369 (2013)
- 2) Hirohito YAMASAKI, Munetaka NEGORO, Akihiko MIYAKOSHI Kimitoshi FUKUNAGA: “Influence of Biological Nitrification Reaction on Various Immobilization Supports”, The 15th Asian Chemical Congress, Resorts World Sentosa(Singapore), Aug. 19-23, (2013, 発表予定)
- 3) Hirohito YAMASAKI, Itoe YOSHIYA, Munetaka NEGORO, Akihiko MIYAKOSHI: “High-concentration nitrogen removal in industrial wastewater by subcritical hydrothermal reaction without catalyst”, Proceedings of The 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, P272, p.370, Foz do Iguaçu(Brazil), Aug.25-29 (2012)
- 4) Hirohito YAMASAKI, Masami TAKEUCHI, Kimitoshi FUKUNAGA: “Treatment of super-high-concentration ammonium wastewater with immobilized nitrifying bacteria: Microbial ecology of immobilized nitrifying bacteria”, Proceedings of 4th European Conference on Chemistry for Life Sciences, Vc.018, p.278, Budapest(Hungary), Aug.31-Sep.3 (2011)
- 5) 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
- 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) 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
- 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大会, pp.44-45, 大阪工業大学, 2011.9.5