

流動担体方式を用いたアンモニア脱窒プロセス

葛 甬 生* 秦 良 介* 佐久間 博 司**
郷 野 慎 二** 中 村 寿 実** 山 口 晶**

Performance of Anaerobic Ammonium Oxidation Process Using Fluidized Carrier Method

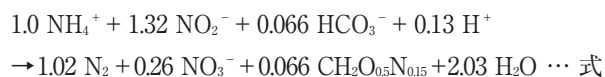
by Yongsheng GE, Ryosuke HATA, Hiroshi SAKUMA, Shinji GONO, Hisami NAKAMURA, & Akira YAMAGUCHI

This study examined a nitrogen removal process based on an anammox (anaerobic ammonium oxidation) process that enables lower energy consumption and processing at lower costs than the conventional method. On the basis of the findings of a basic study of the partial nitrification process and the anammox process using synthetic wastewater, demonstration tests using actual wastewater were conducted. First, a demonstration test was conducted with fluid with digested sludge filtrate that had been separated from sewage and that was characterized by a low concentration of organic substances and a high nitrogen concentration. It was followed by another demonstration test using leachate with a low amount of suspended solids (SS) and organic substance concentrations and a high level of salinity. Both tests lasted about six months or longer. These tests confirmed that both the partial nitrification process with added carriers and the anammox process enabled bacterial attachment and retention of carriers and exhibited stable processing performance. Yet another demonstration test using this fluidized carrier method integrating the partial nitrification process with the anammox process observed a T-N load of 2.4 kg/(m³-d) at maximum with digested sludge filtrate and 2.7 kg/(m³-d) at maximum with the leachate. It also confirmed good nitrogen removal performance with a T-N removal rate of 80% or higher on average in both cases.

Keywords: Nitrogen removal, Nitrification treatment, Anaerobic ammonium oxidation (Anammox), Ammonium, Fluidized carrier method, Free ammonium, Free nitrous acid, Digested sludge, Dewatered filtrate, Leachate

1. はじめに

アンモニア脱窒処理法、すなわち嫌気性アンモニア酸化法 (ANAMMOX) は1990年代にデルフト工科大の研究グループによって発見された新規微生物を用いた処理法である¹⁾。アンモニア脱窒反応は、次式に示すようにアンモニア性窒素 (NH₄-N) を水素供与体、亜硝酸性窒素 (NO₂-N) を水素受容体とする独立細菌による脱窒反応である。



これは従来の生物学的硝化・脱窒法と比べると次の利点を有する省エネルギー、低コストとなる新たな窒素除去法として注目されており、実用化への普及が期待されている。

- ・対象原水中のNH₄-Nの一部をNO₂-Nに変換する部分亜硝酸となるため、硝化に必要な曝気風量が約60%低減できる。
- ・脱窒において水素供与体となるメタノール等の有機物添加が不要となる。
- ・脱窒菌が増殖速度の遅い独立細菌であるため、汚泥発生量が大幅に減少する。
- ・脱窒速度が10倍程度高く得られ、反応リアクタをコンパクト化できる。
- ・N₂O経由の反応経路がなく、温暖化ガスとなるN₂O発生がほとんどない。

アンモニア脱窒は式に示すようにNH₄-NとNO₂-Nが1:1.32の比率で直接反応する。したがって、本処理法を廃水中の窒素除去に適用する場合はあらかじめ、対象原水中の窒素、通常NH₄-Nの一部をNO₂-Nに変換する部分亜硝酸化が必要である。しかしながら、従来の硝化反応では対象原水中のNH₄-Nが中間体のNO₂-Nを経て最終的に硝酸性窒素 (NO₃-N) に変換される。このため、硝化反応において、常にNO₂-Nに維持するためには、NO₂-N

* 水ing(株) 博士 (工学)

** 水ing(株)

** 技術・研究開発統括部 解析・分析技術室

本原稿は「用水と廃水」(2011年4月)に掲載した内容を一部加筆・修正して転載した。

をNO₃-Nに酸化する亜硝酸酸化菌（NOB）よりNH₄-NをNO₂-Nに酸化するアンモニア酸化菌（AOB）を優占的に増殖させて、活性化させる処理方法、すなわち亜硝酸型硝化が求められる。これまでに亜硝酸型硝化方法について、熱処理によるNOBの不活性化、無機炭素（IC）添加によるAOBの活性化が検討されてきた^{2), 3)}。

一方、遊離アンモニア（FA）及び遊離亜硝酸（FNA）は硝化菌に毒性があり、その感受性がAOBよりNOBが高いことが知られている⁴⁾。著者らはこのような特性を利用し、高濃度NH₄-N廃水に対するAOB優占増殖による部分亜硝酸化特性の検討を行ってきた。この手法としてAOBを安定して保持するためにAOBが付着しやすい高分子ゲル担体を亜硝酸化反応槽に充填した流動担体方式を用いて、部分亜硝酸型硝化の検討実験を長期的に行った。その結果、安定した部分亜硝酸型硝化が得られることを確認できた⁵⁾。

アンモニア脱窒の処理方式として、これまでに嫌気性メタン発酵処理に用いられてきた上向流嫌気性汚泥床法（UASB）による検討が多く行われている⁶⁾。UASB方式ではグラニュール化したアンモニア脱窒汚泥を安定してリアクタに高濃度保持することが極めて重要である。このため、リアクタ内において、ガス、処理液、グラニュール汚泥を安定して分離できる高度な気固液分離装置（GSS）の設置が必要となる。

これに対し、リアクタにアンモニア脱窒菌の付着可能な固定床生物担体を充填し、反応槽内に保持する生物膜法の検討も行われている⁷⁾。この場合、安定した脱窒性能を得るためには、生物担体にアンモニア脱窒菌を高濃度に安定して付着保持することが極めて重要である。

著者らは、流動担体方式のリアクタを用いて、AOB及びアンモニア脱窒菌がそれぞれ付着可能な2種の高分子ゲル担体を、個別に亜硝酸化槽及びアンモニア脱窒槽に投入し、アンモニア脱窒法の検討を行ってきた。その結果、流動担体方式の本処理システムによって安定したAOB及びアンモニア脱窒菌の保持が可能であり、良好な脱窒性能が得られることを明らかにした^{8) ~ 10)}。

本報では合成廃水を用いた部分亜硝酸化及びアンモニア脱窒プロセスの基礎的な実験結果について紹介するとともに、実廃水に対する検証実験として、有機物濃度が低く、窒素濃度の高い下水消化汚泥分離液、廃棄物埋立処分場の浸出水を対象とした部分亜硝酸化処理プロセスとアンモニア脱窒処理プロセスを組み合わせた窒素除去システムによる現地実証試験結果について報告する。

2. 実験

2-1 合成廃水を用いたラボ実験

2-1-1 亜硝酸化処理

(1) 原水

亜硝酸化処理の原水は、下水消化汚泥脱水ろ液のNH₄-N及びM-アルカリ度濃度を参考に、それぞれ、1000 mg/L及び3500 mg/Lとなるように市水（水道水）にNH₄Cl及びNaHCO₃を添加して調製した。さらに栄養源であるりん及びミネラル等の微量元素を、これまでに用いられてきたアンモニア脱窒菌培養の基質溶液¹¹⁾と同様に表1に示すように添加した。

(2) 実験装置及び方法

実験は図1に示すような有効容積4 Lの円筒形曝気槽を用いて行った。曝気槽には平均粒径4.2 mmのポリエ

表1 原水中のりん及び微量元素添加量
Table 1 P and Trace element concentration in raw water

| 項目 Item | 設定値 (mg/L) Concentration |
|---|-----------------------------|
| PO ₄ -P | 2.0 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 143 |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | 10 |
| EDTA·2Na | 10 |
| ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 0.43 |
| CoCl ₂ ·6H ₂ O | 0.24 |
| MnCl ₂ ·4H ₂ O | 0.99 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 0.25 |
| Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O | 0.18 |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O | 0.19 |
| NaSeO ₄ | 0.10 |
| H ₃ BO ₃ | 0.014 |

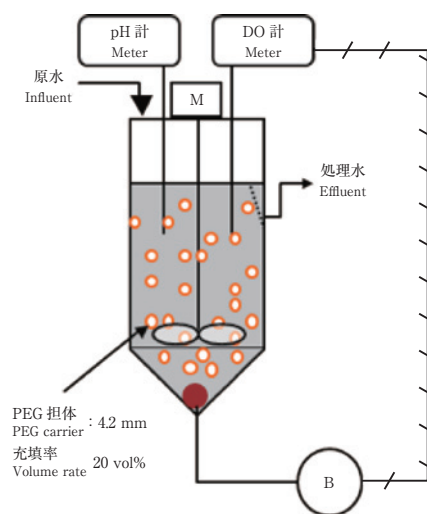


図1 亜硝酸化処理の実験装置

Fig. 1 Experiment equipment for nitritation treatment

チレングリコール (PEG) 主体の高分子ゲル担体 (以下 PEG 担体) を 20 vol% 投入した。原水は曝気槽上部から連続的に供給し、曝気は曝気槽下部の散気管から行った。曝気槽には pH 計及び DO 計を設置し、反応 pH や DO を所定値となるように制御した。なお、PEG 担体を常時流動させるため、曝気槽に攪拌機を設置して常時攪拌した。水温は一定となるように曝気槽を恒温水槽に浸漬した。

(3) 実験条件

表2に実験条件を示す。実験は pH 及び DO による影響を検討するため、反応槽 pH を 7.0, 7.5 及び 8.0 とした条件で行った。また、DO を 2.0 mg/L 及び 4.0 mg/L とし、水温を 20 °C 及び 30 °C とした。

2-1-2 アンモニア脱窒処理

(1) 原水

原水は下水消化汚泥脱水ろ液の部分亜硝酸化処理水を想定し、市水 (水道水) に NH₄Cl 及び NaNO₂ を添加して T-N が約 1000 mg/L となるように調製した。炭素源として NaHCO₃ を添加した。また、りん及び微量元素は表1と同様な組成で添加した。表3は原水の平均水質を示す。NH₄-N と NO₂-N の濃度比をほぼアンモニア脱窒反応に必要な 1 : 1.3 とした。

(2) 実験装置及び方法

図2に実験の処理フローを示す。実験装置は有効容積 5 L の円筒形リアクタを用いた。リアクタ内に平均粒径 4 mm

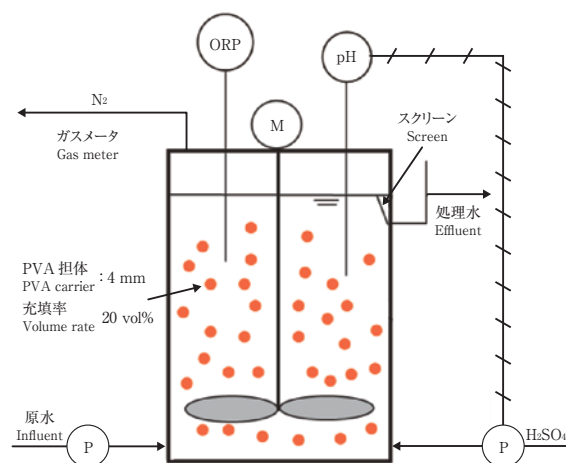


図2 アンモニア脱窒処理の実験フロー
Fig. 2 Experiment flow for the anammox process

表4 アンモニア脱窒処理の実験条件

Table 4 Experiment conditions for the anammox process

| 項目 Item | 設定値 Condition |
|--|------------------|
| 処理水量 (L/d) Influent flow rate | 0.5 ~ 28.5 |
| T-N 負荷 [kg/(m ³ ·d)] Load rate | 0.1 ~ 6.0 |
| pH (-) | 7.0 ~ 8.0 |
| 水温 (°C) Temperature | 29.0 ~ 30.9 |

表2 亜硝酸化の実験条件

Table 2 Experiment conditions for nitritation treatment

| 項目 Item | 設定値 Condition |
|---|------------------|
| pH (-) | 7.0, 7.5, 8.0 |
| DO (mg/L) | 2.0, 4.0 |
| 水温 (°C) Temperature | 20, 30 |
| NH ₄ -N 負荷 [kg/(m ³ ·d)] Load rate | 1.0 ~ 2.0 |

表3 合成廃水の平均水質

Table 3 Average water quality of synthetic wastewater

| 項目 Item | 平均値 Average |
|--------------------------------|----------------|
| pH (-) | 7.8 |
| M-アルカリ度 (mg/L) M-alkalinity | 425 |
| NH ₄ -N (mg/L) | 463 |
| NO ₂ -N (mg/L) | 563 |
| NO ₃ -N (mg/L) | 14 |
| T-N (mg/L) | 1040 |
| PO ₄ -P (mg/L) | 2.3 |

T-N : NH₄-N + NO₂-N

のポリビニルアルコール (PVA) 主体の高分子ゲル担体 (以下 PVA 担体) を 20 vol% 充填した。リアクタ内において PVA 担体を均一混合するために上部設置の攪拌機によって常時攪拌した。なお、投入 PVA 担体は未使用の担体であり、アンモニア脱窒菌を付着させる立ち上げでは、合成廃水から培養した浮遊性アンモニア脱窒菌汚泥を MLSS 濃度として約 500 mg/L となるように投入して馴致を開始し、PVA 担体にアンモニア脱窒菌が付着するまで処理水量を徐々に増加させた。なお、水温は一定となるようにリアクタを恒温水槽に浸漬した。

(3) 実験条件

表4に立ち上げを含めた実験条件を示す。処理水量は立ち上げ時の 0.5 L/d から徐々に増加させ、最大 28.5 L/d とした。処理水量増加に伴い、T-N 負荷が 0.1 kg/(m³·d) から最大 6.0 kg/(m³·d) となった。反応 pH は 8.0 以下となるように硫酸注入による制御を行い、水温はほぼ 30 °C となるように恒温槽で加温した。

2-2 消化汚泥脱水分離液を用いた実証実験

合成廃水を用いた亜硝酸化プロセス及びアンモニア脱窒プロセスの実験結果に基づき、消化汚泥分離液を用い

表5 原水の平均水質 (消化汚泥分離液)

Table 5 Average water quality of influent (digested sludge filtrate)

| 項目 Item | 原水 Influent | 原水A (通水期間:196日) Influent A (Period 196 days) | 原水B (通水期間:249日) Influent B (Period 249 days) |
|--------------------------------|----------------|---|---|
| pH (-) | | 8.3 | 8.0 |
| SS (mg/L) | | 325 | 531 |
| M-アルカリ度 (mg/L) M-alkalinity | | 2740 | 2030 |
| COD (mg/L) | | 213 | 208 |
| BOD (mg/L) | | 35 | 64 |
| NH ₄ -N (mg/L) | | 849 | 643 |

た連続通水実験を下水汚泥消化施設のある現地サイトで実施した。実験は亜硝酸化プロセスとアンモニア脱窒プロセスを組み合わせた2槽式パイロットプラントによって行った。次に実験概要を示す。

2-2-1 原水

現地実験では濃縮分離方法の異なる2種類の消化汚泥分離液を原水として用いた。実験前半では既設下水消化汚泥に対し、高分子凝集剤を添加混合した後、濃縮分離した分離液を原水Aとして用いた。実験後半では既設消化汚泥の脱水ろ液を用い、原水Bとした。現地実験では原水の異なる処理期間をそれぞれRunA及びRunBとした。RunAは立ち上げを含めた原水Aの処理期間である。RunBは既設脱水ろ液を直接用いた原水Bの処理期間である。表5に実験期間中の原水水質の平均値を示す。原水A及び原水BのBODはそれぞれ、35 mg/Lと64 mg/L、NH₄-Nはそれぞれ、849 mg/Lと643 mg/Lであり、いずれの原水もNH₄-Nに対するBOD比が1/10以下と低い。また、SSは原水Aで325 mg/Lに対し、原水Bで531 mg/L

と高くなった。既設脱水ろ液の場合、脱水機洗浄水も混入するため、原水AよりNH₄-Nが低下し、SSが増加したと見られた。

2-2-2 実験装置及び方法

図3に現地パイロット実験の処理フローを示す。連続実験は、基本的に亜硝酸化プロセスとアンモニア脱窒プロセスによって構成される。

亜硝酸化プロセスは、有効容積0.1 m³の亜硝酸化槽と沈殿池からなる。亜硝酸化槽には、PEG担体20 vol%を硝化担体として充填した。亜硝酸化槽において、原水NH₄-Nの一部をNO₂-Nに酸化させる部分亜硝酸化を行った。亜硝酸化槽からの流出液を沈殿池で固液分離した越流水を亜硝酸化処理水とした。

アンモニア脱窒槽は有効容積0.1 m³のリアクタを用い、攪拌機によって連続攪拌して槽内を均一に流動させた。アンモニア脱窒槽にはPVA担体20 vol%を脱窒担体として充填した。PVA担体は分離スクリーンによって分離され、常にアンモニア脱窒槽内に保持される。分離後の流出液をアンモニア脱窒処理水とした。実験ではアンモニア脱窒槽に供給する原水流量を調整するため、アンモニア脱窒原水である亜硝酸化処理水を一旦中間槽に導入し、アンモニア脱窒槽の処理能力に応じた水量をアンモニア脱窒槽に導入した。

2-2-3 実験条件

(1) 亜硝酸化処理

表6に亜硝酸化処理の実験条件を示す。

亜硝酸化処理の立ち上げ用種汚泥は既設水処理系の活性汚泥を用いた。亜硝酸化槽に投入する硝化担体は未使用のPEG担体を用いた。RunAでは亜硝酸化の立ち

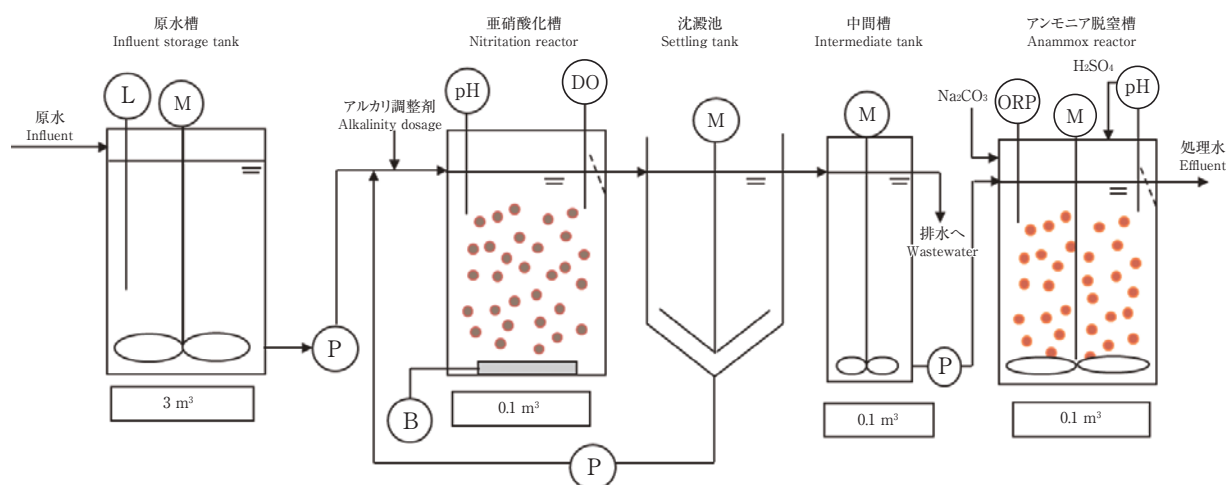


図3 現地実験の処理フロー

Fig. 3 Treatment flow chart for site experiment

表6 亜硝酸化処理の実験条件 (消化汚泥分離液)

Table 6 Experiment conditions for the nitritation treatment (digested sludge filtrate)

| Run | RunA | RunB |
|---|-------------------------------|------------------|
| 項目 Item | 期間 Period 196 日 days | 249 日 days |
| 原水流量 (L/d) Influent flow | 392 (13-504) | 408 (130-605) |
| 水理学的滞留時間 (h) Hydraulic retention time | 8.3 (4.8-191) | 6.2 (4.0-18.2) |
| NH ₄ -N 負荷 [kg/(m ³ ·d)] Load rate | 3.4 (0.1-4.4) | 2.6 (0.8-3.3) |
| 水温 (°C) Temperature | 30.2 (24.7-33.6) | 28.1 (21.0-33.8) |
| MLSS (mg/L) | 3280 (230-6150) | 4070 (260-6830) |

() は範囲
(): Range

表7 アンモニア脱窒の実験条件 (消化汚泥分離液)

Table 7 Experiment conditions for the anammox treatment (digested sludge filtrate)

| Run | RunA | RunB |
|---|-------------------------------|------------------|
| 項目 Item | 期間 Period 181 日 days | 249 日 days |
| 原水流量 (L/d) Influent flow | 151 (23-282) | 208 (58-334) |
| 水理学的滞留時間 (h) Hydraulic retention time | 19 (9-104) | 14 (7-42) |
| NH ₄ -N 負荷 [kg/(m ³ ·d)] Load rate | 1.3 (0.2-2.4) | 1.2 (0.4-2.3) |
| 水温 (°C) Temperature | 30.7 (27.7-32.3) | 30.0 (26.4-31.3) |

() は範囲 T-N : NH₄-N + NO₂-N
(): Range

上げを行い、立ち上げ後のNH₄-N負荷は最大4.4 kg/(m³·d)、平均3.4 kg/(m³·d)であった。RunAの水温はほぼ30℃となるように亜硝酸化槽の加温を行った。RunBではNH₄-N負荷が平均2.6 kg/(m³·d)であった。この間、亜硝酸化槽を加温せず、常温時の硝化性能を検討したため、水温は21～33.8℃となり、平均28.1℃であった。

(2) アンモニア脱窒処理

表7にアンモニア脱窒処理の実験条件を示す。

アンモニア脱窒槽の立ち上げは別途脱窒菌を付着させたPVA担体を用いて行った⁹⁾。

アンモニア脱窒の処理区間は亜硝酸化処理と同様、RunAとRunBとした。アンモニア脱窒槽への通水開始は亜硝酸化処理立ち上げ後となったため、RunAの期間は亜硝酸化処理のそれよりやや短い。アンモニア脱窒処理のT-N負荷はRunAで最大2.4 kg/(m³·d)、RunBで最大2.3 kg/(m³·d)であった。水温はいずれのRunにおいてもほぼ30℃となるように加温した。

表8 浸出水の平均水質

Table 8 Average water quality of leachate

| 項目 Item | 平均値 Average |
|--------------------------------|----------------|
| pH (-) | 8.2 |
| SS (mg/L) | 20 |
| M-アルカリ度 (mg/L) M-alkalinity | 887 |
| COD (mg/L) | 172 |
| BOD (mg/L) | 42 |
| NH ₄ -N (mg/L) | 202 |
| Cl (mg/L) | 6900 |
| TDS (mg/L) | 15000 |

2-3 浸出水を用いた実証実験

浸出水を用いた実証実験は最終処分場の浸出水施設サイトで行った。窒素含有浸出水の場合、一般的にC/N比が低いことから、メタノール添加による従来の硝化脱窒が通常行われている。さらに近年、埋め立てられる焼却灰及び飛灰比率の増加に伴い、浸出水塩類濃度が高くなっている。本実証実験では、高塩類濃度の窒素含有浸出水に対し、現地実験によるアンモニア脱窒の適用検討を行った。実験概要を次に示す。

2-3-1 原水

現地実験は焼却残渣や汚泥の埋立処分を中心とする某産廃最終処分場において既設の浸出水処理施設に流入する原水を用いて行った。表8に実験期間中の原水の平均水質を示す。原水BODが平均42 mg/L、NH₄-Nが平均202 mg/Lであり、低C/N比であることが特徴である。また、Clが6900 mg/L、総溶解性蒸発残留物 (TDS) が15000 mg/Lであり、塩類濃度の高い浸出水であった。

2-3-2 実験装置及び方法

実験装置は図3に示す消化汚泥分離液の検証実験に使用したパイロットプラントと同様なものを用いた。亜硝酸化槽とアンモニア脱窒槽にそれぞれ、PEG担体とPVA担体を20 vol%で充填した。連続実験は消化汚泥分離液の場合と同様、原水を亜硝酸化槽で部分亜硝酸化し、沈殿池にて固液分離した越流水をアンモニア脱窒原水として用いた。また、アンモニア脱窒槽への流入水量を調整するため、亜硝酸化処理水を一旦中間槽に導入してから、所定量をアンモニア脱窒槽に供給した。

2-3-3 実験条件

(1) 亜硝酸化処理

表9に亜硝酸化処理の実験条件を示す。

亜硝酸化処理では未使用のPEG担体を亜硝酸化槽に添加し、既設の硝化脱窒処理活性汚泥を種汚泥として用い、

表9 亜硝酸化処理の実験条件 (浸出水)
Table 9 Experiment conditions for the nitritation treatment (leachate)

| 項目 Item | Run | Run1 (72日) days | Run2 (103日) days |
|---|-----|-----------------------|------------------------|
| 原水流量 (L/d) Influent flow | | 607 (432-691) | 570 (295-619) |
| 水理学的滞留時間 (h) Hydraulic retention time | | 4.0 (3.5-5.6) | 4.3 (3.9-8.1) |
| NH ₄ -N 負荷 [kg/(m ³ ·d)] Load rate | | 1.3 (0.7-1.8) | 1.1 (0.8-1.2) |
| 水温 (°C) Temperature | | 29.9 (28.9-31.5) | 21.0 (19.7-23.4) |
| pH (-) | | 7.3 (6.7-7.9) | 7.3 (6.7-7.7) |
| MLSS (mg/L) | | 205 (13-1100) | 278 (11-797) |

() は範囲
(): Range

アンモニア酸化菌を徐々に付着固定させる立ち上げを行った。実験では水温の異なる処理区間をそれぞれ、Run1とRun2とした。Run1は立ち上げを含めた区間であり、水温はほぼ30℃に加温した。Run2では水温を約20℃に維持して実験継続を行った。Run1ではNH₄-N負荷最大1.8 kg/(m³·d)、平均1.3 kg/(m³·d)であった。一方、Run2ではNH₄-N負荷最大1.2 kg/(m³·d)、平均1.1 kg/(m³·d)であった。

(2) アンモニア脱窒処理

表10にアンモニア脱窒処理の実験条件を示す。

アンモニア脱窒処理はアンモニア脱窒槽に亜硝酸化処理水を連続供給して行った。

添加する脱窒担体はアンモニア脱窒菌付着済みのPVA担体を用いた。アンモニア脱窒処理も亜硝酸化処理と同様に水温の異なる処理区間をそれぞれ、Run1とRun2とした。T-N

表10 アンモニア脱窒の実験条件 (浸出水)

Table 10 Experiment conditions for the anammox treatment (leachate)

| 項目 Item | Run | Run1 (72日) days | Run2 (103日) days |
|--|-----|-----------------------|------------------------|
| 原水流量 (L/d) Influent flow | | 574 (403-670) | 541 (295-619) |
| 水理学的滞留時間 (h) Hydraulic retention time | | 4.2 (3.6-6.0) | 4.5 (3.9-8.1) |
| T-N 負荷 [kg/(m ³ ·d)] Load rate | | 2.0 (0.5-2.7) | 2.2 (1.8-2.7) |
| 水温 (°C) Temperature | | 30.0 (29.0-30.9) | 21.0 (19.2-23.4) |
| pH (-) | | 7.5 (7.4-7.6) | 7.5 (7.4-7.6) |

() は範囲 T-N負荷: NH₄-N + NO₂-Nの負荷
(): Range T-N load: NH₄-N + NO₂-N load

負荷はRun1で最大2.7 kg/(m³·d)、平均2.0 kg/(m³·d)、Run2で最大2.7 kg/(m³·d)、平均2.2 kg/(m³·d)であった。

3. 実験結果

3-1 合成廃水の処理結果

3-1-1 亜硝酸化処理の結果

亜硝酸化処理では原水NH₄-Nの一部をNO₂-Nに酸化する部分亜硝酸化を行った。亜硝酸化処理の安定化にはAOBに影響せず、NOB活性を抑制するFA濃度の維持が重要である。本実験において、亜硝酸化槽残留NH₄-N、pH及び水温からFAを算出し、処理水NO_x-Nに対するNO₂-N比率との関係を求めた。図4にその結果を示す。

図4に示すようにDO濃度によらず、処理水NO₂-N/NO_x-Nがほぼ95%以上であり、亜硝酸型硝化に維持できた。その間FAが1 mg/L以上であったことから、硝化槽のFAを1 mg/L以上に維持できれば、亜硝酸型硝化が可能と考えられる。一方、図5には異なるpH条件で得られた硝化槽FAと硝化速度の関係を示す。FAが1~10 mg/Lの場合、pH7.0と7.5のいずれも硝化速度が最大約0.8 kg/(m³·d)に達し、両者間の差異がほとんど認められなかった。しかし、pH8.0時のFAが40 mg/L程度となると硝化速度が最大0.5 kg/(m³·d)程度に低下し、AOBへの影響が見られた。上記の結果から、FAがおよ

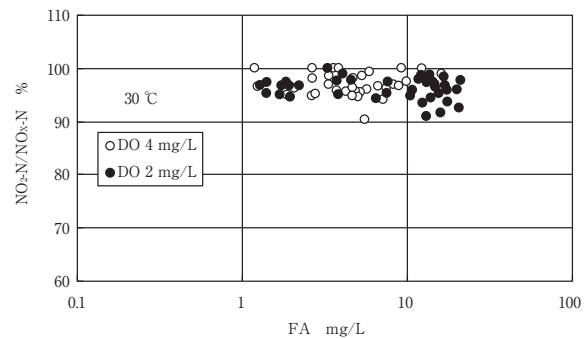


図4 亜硝酸化槽FAとNO₂-N/NO_x-N
Fig. 4 FA and NO₂-N/NO_x-N ratio of the nitritation reactor

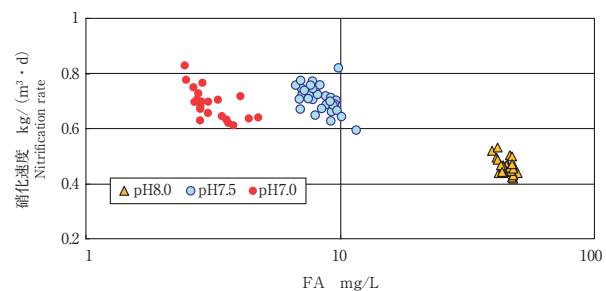


図5 FAと硝化速度の関係
Fig. 5 Relation of FA to nitrification rate

そ1 ~ 10 mg/Lの場合、NOBの活性及び増殖が顕著に阻害されることから⁴⁾、亜硝酸型硝化を安定して維持できたものと考えられる。

図6はDO及び水温を変化させた連続通水区間の処理水NO₂-N/NO_x-N経過を示す。約5箇月の連続通水においてNO₂-N/NO_x-N比がほぼ95%以上であり、安定した亜硝酸型硝化が長期において維持できた。

表11に水温が30℃、DOが4 mg/Lでの処理結果の平均水質を示す。NH₄-N負荷2.4 kg/(m³・d)に対し、処理水NH₄-N及びNO₂-Nがほぼ半々の部分亜硝酸化となり、1.2 kg/(m³・d)の硝化速度が得られた。

3-1-2 アンモニア脱窒処理の結果

(1) T-N負荷、T-N除去速度

図7にPVA担体を20 vol%充填したアンモニア脱窒槽におけるT-N負荷及びT-N除去速度の経過を示す。

立ち上げ開始時において菌未付着の未使用PVA担体を用いたため、T-N負荷を投入種汚泥の脱窒性能に相応する0.1 kg/(m³・d)程度とした。処理経過に伴い、T-N除去速度に対応できるT-N負荷を徐々に増加させた。これによって、T-N負荷が立ち上げ開始1箇月後に約0.5 kg/(m³・d)、2箇月後に約1.0 kg/(m³・d)に達した。この結果から、

立ち上げ開始から約1箇月でアンモニア脱窒菌がPVA担体に付着固定できたと推測された。写真1からも通水開始1箇月後にPVA担体表面に赤いアンモニア脱窒菌がまだらに付着固定していることが確認できた。処理経過2箇月以降はT-N負荷が早いペースで増加し、約80日で2.0 kg/(m³・d)、100日で3.0 kg/(m³・d)、5箇月後には最大5.5 kg/(m³・d)に達した。このようにPVA担体を用いた流動担体方式の脱窒槽においてアンモニア脱窒菌が担体に安定して保持でき、高いT-N除去速度が得られることが確認できた。写真2には4箇月後のPVA担体表面を示す。担体表面に赤いアンモニア脱窒菌がほぼ全面的に付着していることが確認できた。

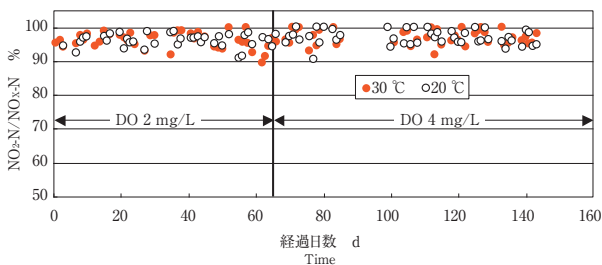


図6 処理水NO₂-N/NO_x-Nの経過

Fig. 6 NO₂-N/NO_x-N ratio of nitritation treatment water

表11 亜硝酸化処理水の平均水質

Table 11 Average water quality of nitritation treatment water

| 項目 Item | 平均値 Average |
|--|----------------|
| pH (-) | 7.3 |
| M-アルカリ度 (mg/L) M-alkalinity | 124 |
| NH ₄ -N (mg/L) | 527 |
| NO ₂ -N (mg/L) | 465 |
| NO ₃ -N (mg/L) | 17 |
| NH ₄ -N負荷 [kg/(m ³ ・d)] Load rate | 2.4 |
| 硝化速度 [kg/(m ³ ・d)] Nitrification rate | 1.2 |

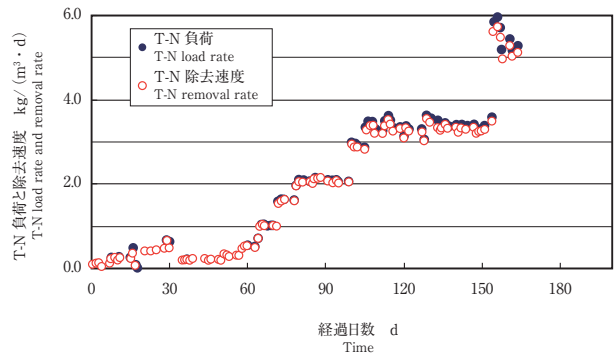


図7 T-N負荷及びT-N除去速度の経過

Fig. 7 T-N load and removal rates in anammox reactor

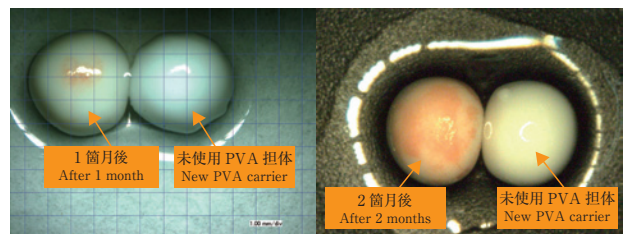


写真1 PVA担体の表面変化

Photo 1 Changes in PVA carrier surface

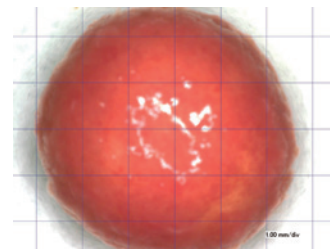


写真2 アンモニア脱窒菌付着PVA担体

Photo 2 Anammox bacteria-attached PVA carrier

15-11 01/248

15-11 02/248

(2) 原水及び処理水水質

図8に原水及び処理水のNH₄-NとNO₂-Nの経過を示す。

NH₄-Nが原水で440～480 mg/L、平均約460 mg/Lに対し、処理水で立ち上げ初期に負荷変動によって最大約200 mg/L上昇した時を除けば、立ち上げ後はほぼ10～20 mg/Lであり、原水に対するNH₄-N除去率がほぼ95%以上得られた。NO₂-Nが原水で540～580 mg/L、平均約560 mg/Lに対し、処理水で同じく立ち上げ初期に一時200 mg/L以上上昇した時を除けば、ほぼ10 mg/L以下となり、原水に対するNO₂-N除去率約99%が得られた。

図9には原水と処理水のT-N (NH₄-N + NO_x-N) 及び

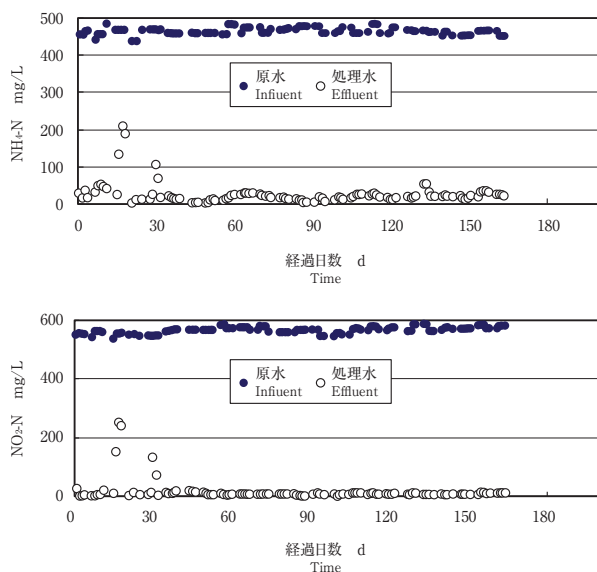


図8 原水及び処理水のNH₄-N、NO₂-N経過

Fig. 8 NH₄-N and NO₂-N ratios in the influent and effluent water

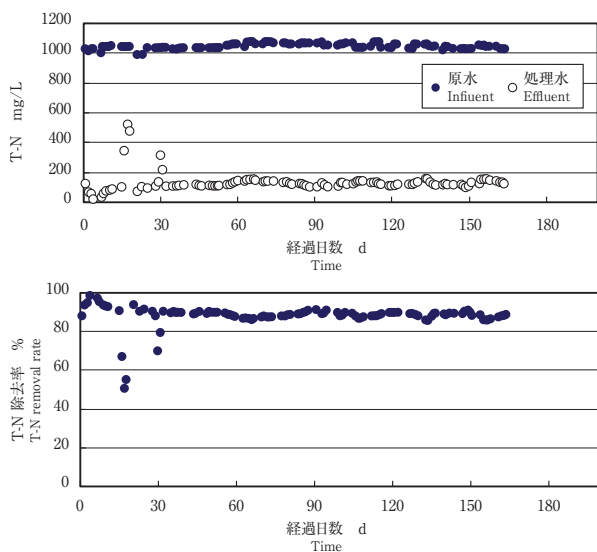


図9 T-N及びT-N除去率の経過

Fig. 9 T-N, T-N removal changes

T-N除去率の経過を示す。

T-Nが原水で990～1070 mg/L、平均1040 mg/Lに対し、処理水で立ち上げ後に100～150 mg/L、平均120 mg/Lとなった。この結果、原水に対するT-N除去率は立ち上げ後にほぼ85%以上であり、安定した脱窒性能が得られた。

(3) PVA担体の菌体付着量とT-N除去速度

アンモニア脱窒菌付着後のPVA担体に対し、アンモニア脱窒菌の付着量とT-N除去速度の経過を求めた。脱窒菌の付着量は重量法によって求め、T-N除去速度は回分試験によって求めた。図10に担体付着菌体(SS)量及び回分試験のT-N除去速度の経過を示す。

SS付着量が処理日経過とともに大きく増加し、約5箇月後に27200 mg/L-担体となり、槽容積当たりSS換算で5440 mg/L-リアクタとなった。担体L当たりのT-N除去速度1630 mg/(L-担体・h)が得られ、担体20 vol%充填のリアクタ当たり換算で約8.0 kg/(m³・d)となった。

3-2 消化汚泥分離液を用いた実証実験結果

3-2-1 亜硝酸化処理

図11にRunA及びRunBにおける原水及び処理水水質の経過を示す。

原水Aを用いたRunAではNH₄-N負荷が最大44 kg/(m³・d)、平均34 kg/(m³・d)であり、立ち上げを含めた約196日間の連続処理を行った。原水NH₄-Nが651～1060 mg/L

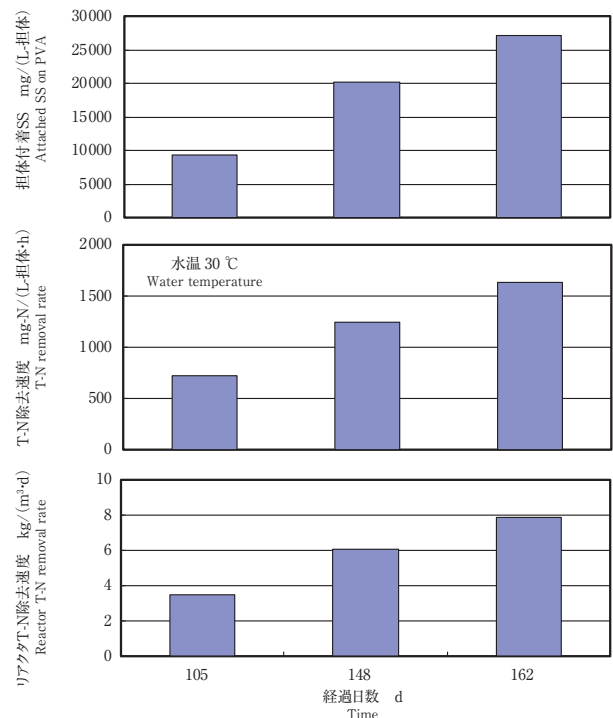


図10 PVA担体の回分試験結果

Fig. 10 Batch test results using PVA carriers

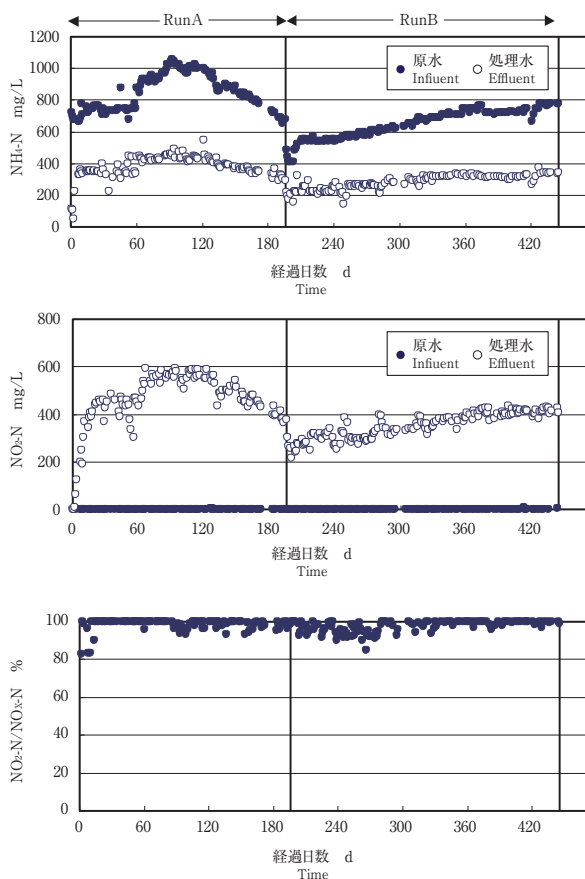


図11 亜硝酸化処理の原水及び処理水質経過 (消化汚泥分離液)
Fig. 11 Influent and effluent water quality in the nitritation reactor (digested sludge filtrate)

であったのに対し、処理水 $\text{NH}_4\text{-N}$ が立ち上げ初期を除けば、約320～550 mg/Lであり、平均382 mg/Lとなった。また、処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ が立ち上げ初期を除けば約300～600 mg/Lとなり、平均458 mg/Lとなった。 $\text{NO}_x\text{-N}$ に占める $\text{NO}_2\text{-N}$ 比率が立ち上げ後はほぼ95%以上であり、平均98.4%であった。この結果、処理水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 比率が平均1.21であり、アンモニア脱窒に必要な最適値の1.32に近い値が得られたことから、安定した部分亜硝酸化が得られた。

原水Bを用いたRunBでは、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷が最大33 kg/(m³・d)、平均26 kg/(m³・d)であった。RunAより $\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷が低くなったのはRunBの原水SSがRunAより高く、汚泥滞留時間 (SRT) が短くなったためである。約249日間の連続処理を行ったところ、原水 $\text{NH}_4\text{-N}$ が410～780 mg/Lであったのに対し、処理水 $\text{NH}_4\text{-N}$ が150～370 mg/Lであり、平均276 mg/Lとなった。また、処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ が220～430 mg/Lであり、平均343 mg/Lとなった。 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ 比がほぼ95%以上で平均97.4%となった。さらに処理水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 比が平均1.33となり、アンモ

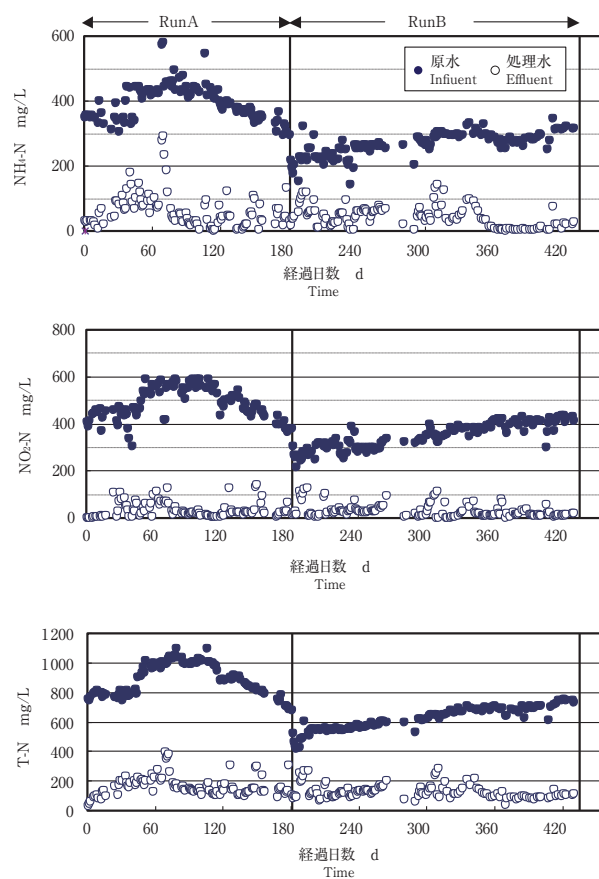


図12 アンモニア脱窒処理の原水及び処理水質経過 (消化汚泥分離液)
Fig. 12 Influent and effluent water quality in the anammox reactor (digested sludge filtrate)

ニア脱窒に最適の1.32にほぼ一致する値となった。以上の結果から、消化汚泥脱窒ろ液に対し、本実証実験の処理プロセスによって安定した部分亜硝酸化処理が可能であると確認できた。

3-2-2 アンモニア脱窒処理

図12にアンモニア脱窒処理期間における原水及び処理水の水質経過を示す。

RunAでは、T-N負荷を最大24 kg/(m³・d)として処理を行った。アンモニア脱窒槽流入原水で $\text{NH}_4\text{-N}$ が294～580 mg/L、平均396 mg/Lであった。処理水は立ち上げ初期や流入原水変動によって突発的に200 mg/L以上となった時を除けば、ほぼ100 mg/L以下、平均62 mg/Lとなり、流入原水に対し平均84.8%の除去率が得られた。 $\text{NO}_2\text{-N}$ が原水で303～592 mg/L、平均488 mg/Lに対し、処理水で一時100 mg/Lを超えたのを除けば、ほぼ50 mg/L以下、平均34 mg/Lであり、流入原水に対し、平均93%の除去率が得られた。この結果、T-N ($\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_x\text{-N}$)は流入原水で680～1100 mg/L、平均890 mg/Lに対し、処理水で平均163 mg/Lとなり、除去率として平均82.0%

が得られた。

RunBでは、T-N負荷を最大 $2.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ として処理を行った。流入原水 $\text{NH}_4\text{-N}$ が $143 \sim 344 \text{ mg}/\text{L}$ 、平均 $265 \text{ mg}/\text{L}$ であった。処理水 $\text{NH}_4\text{-N}$ が平均 $43 \text{ mg}/\text{L}$ となり、流入原水に対する除去率が平均 84.2% となった。 $\text{NO}_2\text{-N}$ が流入原水で $216 \sim 436 \text{ mg}/\text{L}$ 、平均 $348 \text{ mg}/\text{L}$ に対し、処理水で平均 $29 \text{ mg}/\text{L}$ となり、流入原水に対し、平均 92.3% の除去率が得られた。この結果、T-Nは流入原水で $420 \sim 750 \text{ mg}/\text{L}$ 、平均 $614 \text{ mg}/\text{L}$ に対し、処理水で平均 $126 \text{ mg}/\text{L}$ となり、除去率として平均 78.9% となった。

上記の結果、流動担体を用いた亜硝酸化処理とアンモニア脱窒処理を組み合わせた脱窒処理システムで原水T-Nが $420 \sim 1100 \text{ mg}/\text{L}$ と変動してもT-N除去率が平均 80% 以上得られたことから、本処理システムは下水消化汚泥脱水ろ液の窒素除去に有効であり、安定した脱窒性能が得られた。

3-3 浸出水を用いた実証実験結果

3-3-1 亜硝酸化処理

図13に亜硝酸化槽の硝化速度経過を示す。Run1で未使用PEG担体添加直後の硝化速度は $0.1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下であったが、処理経過とともに増加し、2週間後に約 $0.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ となり、PEG担体に硝化菌の付着が速く、短時間で安定した立ち上げが得られた。その後も硝化速度が徐々に増加し、最大約 $1.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ に達した。水温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ のRun2では硝化速度が $0.5 \sim 0.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ となり、安定した硝化が得られた。なお、最大硝化速度は $0.7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ が得られた。浸出水の場合、SS、BODとも低く、亜硝酸化槽MLSSの保持が難しいため、PEG担体保持によって安定した硝化性能が維持できたと考えている。

図14に亜硝酸化処理水の $\text{NO}_x\text{-N}$ に対する $\text{NO}_2\text{-N}$ 比率を示す。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 比率が通水直後の 17% から徐々に増加し、約1週間で 90% 以上となった。その後平均水温 $21 \text{ }^\circ\text{C}$ の

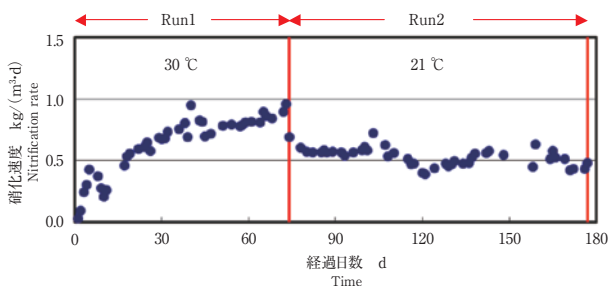


図13 亜硝酸化処理での原水と処理水質経過 (浸出水)
Fig. 13 Influent and effluent water quality in the nitrification treatment (leachate)

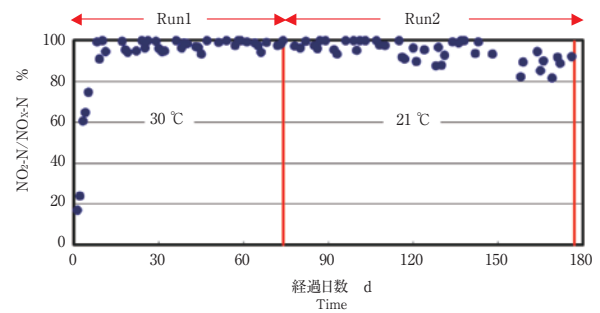


図14 亜硝酸化処理での $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ 経過 (浸出水)
Fig. 14 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ ratio during nitrification treatment (leachate)

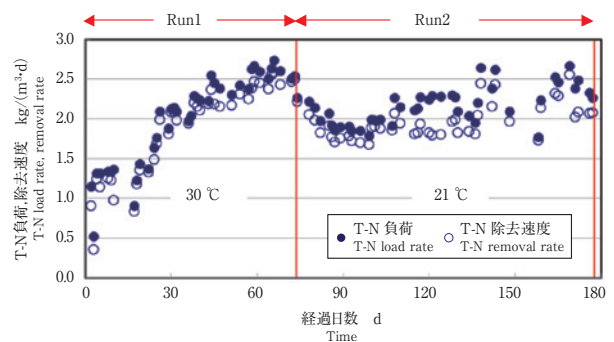


図15 アンモニア脱窒槽のT-N負荷及び除去速度 (浸出水)
Fig. 15 T-N load and removal rate in the anammox reactor (leachate)

RunBにおいても $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ が常に 82% 以上、平均 95% に維持でき、安定した亜硝酸化が得られた。

3-3-2 アンモニア脱窒処理

図15にアンモニア脱窒槽のT-N負荷及び除去速度の経過を示す。

アンモニア脱窒処理の立ち上げは脱窒菌付着のPVA担体を使用したため、立ち上げ開始から、T-N負荷が $0.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ に対し、T-N除去速度が約 $0.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以上と高く得られた。T-N除去速度は処理経過に伴って、T-N負荷増加とともに増加し、1箇月後には約 $2.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ に達し、短期間での立ち上げが可能となった。その後もT-N除去速度が増加し、水温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ のRun1において最大 $2.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ となった。水温約 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ に変更したRun2においても、T-N除去速度が処理経過に伴って、徐々に増加し、最大 $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ となった。

図16にアンモニア脱窒処理での原水、処理水T-N及びT-N除去率の経過を示す。

アンモニア脱窒槽流入原水のT-NがRunAで $146 \sim 448 \text{ mg}/\text{L}$ 、平均 $346 \text{ mg}/\text{L}$ であった。これに対し、処理水のT-Nは $30 \sim 70 \text{ mg}/\text{L}$ (平均 $52 \text{ mg}/\text{L}$)となり、T-N除去率は平均 84.2% が得られた。なお、Run1後半から、

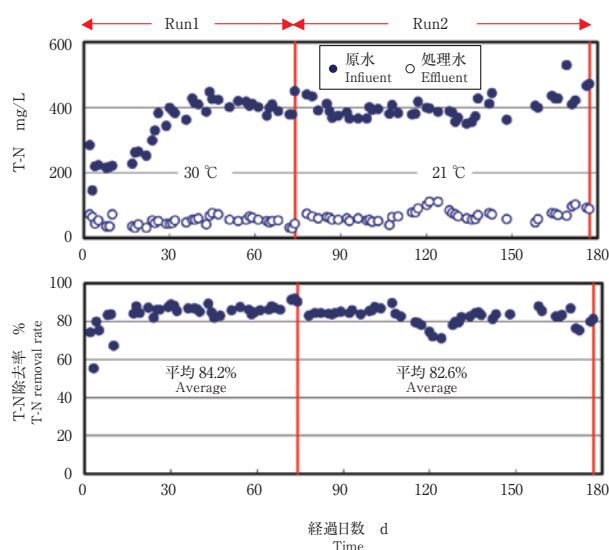


図16 アンモニア脱窒処理でのT-Nと除去率の経過（浸出水）
 Fig. 16 T-N and T-N removal changes in the anammox reactor (leachate)

T-N除去速度が上昇し、前段亜硝酸処理のT-N負荷より高く得られたため、原水となる亜硝酸処理水のT-N濃度を高く調整して連続通水を継続した。Run2でT-Nが原水で350～529 mg/L、平均402 mg/Lであったのに対し、処理水で40～111 mg/Lとなり、平均70 mg/Lとなった。T-N除去率は平均82.6%が得られた。

4. おわりに

従来の脱窒法より省エネ・低コストとなるアンモニア脱窒法のプロセスとして、流動担体方式の2槽型プロセスを開発した。PEG担体充填の部分亜硝酸化プロセスとPVA担体充填のアンモニア脱窒プロセスを特徴とした2槽型プロセスに対し、合成廃水を用いた各プロセスに対する基礎的な実験検討に続き、下水消化汚泥分離液及び廃棄物埋立浸出水を対象とした現地実証試験を行った。その結果、次の知見が得られた。

(1) 合成廃水を用いた亜硝酸化プロセスでは、槽内FAをほぼ1～10 mg/Lにすれば、DOや水温に影響されず、約5箇月の連続通水において処理水NO₂-N/NO_x-N比がほぼ95%以上であり、安定した亜硝酸型硝化が得られた。

(2) 合成廃水を用いたアンモニア脱窒プロセスでは、PVA担体にアンモニア脱窒菌が安定して付着、処理経過とともに付着量が増加し、5箇月後に27 g/L-担体と大きく増加した。また、T-N除去速度が最大で55 kg/(m³・d)に到達した。

(3) 消化汚泥分離液を用いた実証試験において、消化

汚泥濃縮分離液と消化汚泥脱水ろ液の2種原水に対し、いずれも6箇月以上の連続通水実験を行った。消化汚泥濃縮分離液のNH₄-Nが平均849 mg/L、SSが平均325 mg/Lであったのに対し、消化汚泥脱水ろ液のNH₄-Nが平均643 mg/L、SSが平均531 mg/Lとなった。脱水ろ液でSSが増加し、NH₄-Nが低くなった。

(4) 亜硝酸化処理では、消化汚泥濃縮分離液を用いた場合、NH₄-N負荷が最大4.4 kg/(m³・d)に到達した。SSの高い脱水ろ液の場合、NH₄-N負荷は最大3.3 kg/(m³・d)であった。いずれの場合も処理水NO_x-Nに占めるNO₂-N比がほぼ95%以上であった。また、処理水NO₂-N/NH₄-N比が消化汚泥濃縮分離液で平均1.21、脱水ろ液で平均1.33と安定した部分亜硝酸化が達成できた。

(5) アンモニア脱窒処理では、消化汚泥濃縮分離液及び脱水分離液を用いた時のT-N負荷がそれぞれ、最大2.4 kg/(m³・d)と2.3 kg/(m³・d)に到達した。また、T-N除去率の平均はそれぞれ、81.7%と79.0%となった。

(6) 浸出水を用いた実証試験において、平均水質として、NH₄-N202 mg/L、SS20 mg/L、BOD42 mg/L、TDS15000 mg/Lの高塩類原水に対して6箇月の連続通水実験を行った。亜硝酸化処理では、水温30℃及び20℃でのNH₄-N負荷がそれぞれ最大1.8 kg/(m³・d)と1.2 kg/(m³・d)となった。また、この時の処理水のNO_x-Nに占めるNO₂-N比は常に80%以上という安定した亜硝酸化ができた。

(7) 浸出水を用いたアンモニア脱窒処理では、水温30℃及び20℃でのT-N負荷はいずれも最大2.7 kg/(m³・d)に到達した。このときのT-N除去率は30℃で平均84.2%、20℃で平均82.6%といずれも80%以上となった。

参考文献

- 1) A. Mulder, A. A. van de Graaf, L. A. Robertson, J. G. Kuenen, Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized reactor: FEMS Microbiology Ecology, 16 (3), 177-184 (1995).
- 2) 生田 創, 井坂和一, 角野生夫, 能登一彦, 糸川浩紀, 村上孝雄: 包括固定化加熱担体を用いた亜硝酸型硝化プロセスの検討, 第44回下水道研究発表会講演集, p769～771 (2007).
- 3) T. Tokutomi, C. Shibayama, S. Soda, M. Ike: A novel control method for nitrification: The domination of ammonia-oxidizing bacteria by high concentrations of inorganic carbon in an airlift-fluidized bed reactor. Water Research, 44 (14) 4195-4203 (2010).
- 4) A. C. Anthonisen, R. C. Loehr, T. B. S. Prakasam, E. G. Srinath: Inhibition of Nitrification by ammonia and nitrous acid: J. Water Pollut Control Federation, 48 (5) 835-852 (1976).
- 5) 葛 雨生, 佐久間博司, 山口 晶: PVA担体を用いたアンモニア脱窒処理に関する検討, 第42回水環境学会年会講演集 186, 392 (2008).
- 6) W. R. Abma, C. E. Schultz, J. W. Mulder, W. R. L. van der Star, M. Strous, T. Tokutomi and M. C. M. van Loosdrecht,

- Full-scale granular sludge Anammox process; Water Science & Technology 155 (8-9) 27-33 (2007).
- 7) K. Furukawa, J. D. Rouse, Z. I. Bhatti, U. Imajo: Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) Using Non-Woven Biomass Carrier in continuous Flow Treatment; J. Japan Biological society of water and waste treatment No26 p.19 (2000).
 - 8) 島村和彰, 吉澤 毅, 秦 良介, 佐久間博司, 葛 甬生, 古川憲治: 部分亜硝酸化及びアンモニア脱窒反応を利用した窒素除去プロセスの検証: 第45回下水道研究発表会講演集, p776 ~ 778 (2008).
 - 9) 葛 甬生, 秦 良介: アンモニア脱窒法を用いた消化汚泥分離液の窒素除去連続実験の検証: 第46回下水道研究発表会講演集, p703 ~ 705 (2009).
 - 10) 葛 甬生, 中村寿実, 郷野慎二: 2槽式アンモニア脱窒法を用いた浸出水窒素除去の現地実験: 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, p424 ~ 426 (2011).
 - 11) Strous M., Kuenen, J. G. and Jetten, MSM: Key physiology of anaerobic ammonium oxidation; Appl. Environ Microbiol 65 (7) 3248-3250 (1999).

