

## 〈研究発表〉

包括固定化担体を用いた嫌気性アンモニア酸化反応による  
下水二次処理水からの窒素除去木村 裕 哉<sup>1)</sup>, 宮前 祥子<sup>1)</sup>, 吉川 慎一<sup>1)</sup><sup>1)</sup> (株)日立製作所 水・環境ビジネスユニット

(〒101-0021 東京都千代田区外神田1-5-1 E-mail: yuuya.kimura.kv@hitachi.com)

## 概 要

嫌気性アンモニア酸化反応を用いた窒素処理プロセスの適用排水は高濃度・高水温条件が多く、公共下水のような低濃度・低水温条件への適用例がほとんどない。そこで本研究では、包括固定担体を利用した安定的な窒素処理プロセスの構築を目的に、公共下水の二次処理水を用いてパイロットスケール試験装置にて、窒素処理性能を評価した。特に嫌気性アンモニア酸化反応のためにアンモニアから一部亜硝酸のみを生成する必要があるため、担体を加熱する手法を取り入れた。本稿では、これら安定した窒素処理性能の結果を報告する。

キーワード：下水、窒素除去、生物処理、亜硝酸型硝化、嫌気性アンモニア酸化

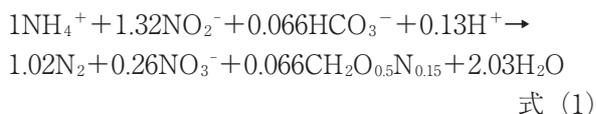
原稿受付 2021.6.24

EICA: 26(2・3) 86-90

## 1. はじめに

公共下水処理施設では、標準活性汚泥法などの有機物処理（二次処理）プロセスが広く整備されている。さらに富栄養化などの観点から窒素排出規制が強化され、窒素処理を目的とした高度処理プロセスの導入が進められている。既設が標準活性汚泥法の場合、循環式硝化脱窒法のプロセス導入により、窒素処理が可能となる。一方で、下水の高度処理技術には、ランニングコストの大分部を占める曝気等に関わる動力コストの低減や大規模に既設改造・増設を必要としない、低動力・省容量型の窒素処理プロセスが求められる。

これらの課題解決に向け嫌気性アンモニア酸化反応を用いた窒素処理技術の開発が期待されている。嫌気性アンモニア酸化反応は経験式 (1) に示すような、アンモニアとほぼ同量の亜硝酸を用いて窒素ガスへ変換する脱窒反応<sup>1)</sup>である。この反応をアンモニア含有排水の窒素処理に用いる場合、排水中の約半量のアンモニアを亜硝酸へ酸化する部分的な亜硝酸型の硝化工程（亜硝化工程）と組み合わせた処理プロセス（以下、N-A プロセス）となる。



従来の高度処理技術の硝化脱窒法と比較して、流入するアンモニアの約半量を亜硝酸に酸化することで、高速に窒素除去ができるため、曝気動力が半減でき、低動力型および省容量型の高度処理技術となる。さら

には、脱窒に有機物を必要としないため有機物処理後に単独で窒素処理を行うことも可能であり、大規模な改造工事も不要になり得る。この N-A プロセスは、下水汚泥の消化脱水ろ液や産業排水などの水温 30℃ 程度の高水温で数百 mg-N/L 以上の高濃度の窒素排水の処理に対して国内外で実用化されている<sup>2)</sup>。一方、公共下水を代表とする低濃度で低水温の窒素排水向けには世界的にも実用例の報告がほとんどない<sup>3)</sup>。この大きな要因として、亜硝化工程において、アンモニア濃度と亜硝酸濃度をほぼ 1:1 になるように精度よく制御する必要があるが、低濃度・低水温の条件では、安定的に半量のアンモニアを亜硝酸に酸化し、かつ硝酸を生成させない制御が難しいことが挙げられる。亜硝化工程の硝酸生成抑制方法は、各硝化細菌の増殖速度の差を利用した緻密な溶存酸素濃度制御や遊離アンモニア毒性を用いた濃度・pH の管理、バイオフィルム厚の制御や窒素負荷制御などが検討されている<sup>4)</sup>。しかしながらこれらも一時的な効果はあるものの低濃度・低水温の条件では抑制強度は低く、長期安定性は難しいとされている。また嫌気性アンモニア酸化工程においても、低濃度・低水温の条件では、嫌気性アンモニア酸化細菌の窒素処理活性が低くなり、性能を十分に発揮する条件が明確でないことが挙げられる。

筆者らは、高濃度・高水温（数百 mg-N/L・30℃）の排水に対して、包括固定化担体を用いて N-A プロセスを確立してきた<sup>5-7)</sup>。特に亜硝化工程については担体に熱処理を加えることでアンモニア酸化細菌を優占化する方法である<sup>8)</sup>。これらの運転手法等の知見を活かし、下水二次処理水からの窒素処理を目的に、低

濃度・低水温の条件でのN-Aプロセスの確立を検討している<sup>9)</sup>。

本検討では主に、A下水処理場の最終沈殿池処理水（二次処理水）を使用し、パイロットスケール装置を用いた各工程の処理性能の評価を実施している。そこで本報では特に低濃度・低水温下における亜硝化の安定性能の評価結果と亜硝化工程の処理水を用いた嫌気性アンモニア酸化性能の立上げについて検討した結果を報告する。

## 2. 試験方法および試験装置

### 2.1 供試担体

ラボスケールおよびパイロットスケールに供試した硝化担体はB下水処理場から採取した活性汚泥をポリエチレングリコール系のゲルで包括固定化し、3mm角の立方体に成形したものをを用いた。嫌気性アンモニア酸化担体は事前に集積培養した嫌気性アンモニア酸化汚泥をポリエチレングリコール系のゲルで包括固定化し、3mm角の立方体に成形したものをを用いた<sup>5-7)</sup>。

### 2.2 硝化担体加熱処理による亜硝化効果の事前検討

高濃度・高水温の排水において亜硝化工程では、アンモニア酸化細菌と亜硝酸酸化細菌の熱耐性の差を利用し、硝化細菌を含んだ包括固定化担体を60℃程度の温水に浸漬することで、亜硝酸酸化細菌の活性を優先的に低下させ、硝酸を生成させない方法を見出している<sup>8)</sup>。この熱耐性の差について低濃度・低水温で評価するため、ラボスケールの水槽を用意し検討した。

反応容積0.5Lの硝化槽に硝化担体を0.1L投入した。アンモニア濃度40mg-N/Lの硫酸アンモニウム溶液を基本とした無機合成排水を硝化槽に連続通水した。また硝化槽は常時空気曝気し、水温は20℃に保った。この条件で流入するアンモニアの全量を硝酸に酸化した硝化槽の硝化担体をすべて取り出し、水温60℃の温水に浸漬し、加熱処理を1時間施した。その後、硝化担体を元の硝化槽に戻し、再度硝化性能を評価した。

### 2.3 パイロットスケール試験

#### (1) 供試排水

供試排水は、標準活性汚泥法を導入しているA下水処理場の最終沈殿池処理水を基本にした。本処理水の平均アンモニア濃度が12mg-N/Lであるため、硫酸アンモニウムを添加して想定アンモニア濃度30~40mg-N/Lに増やし、これを原水として試験に用いた。その他試験期間中の原水の水質組成をTable 1に示す。

Table 1 Characteristics of influent after adjusting the secondary treated water

Parameter	Average concentration
Ammonia	34.3 mg-N/L
Nitrite	0.5 mg-N/L
Nitrate	3.2 mg-N/L
BOD	8.3 mg/L
Suspended Solids	7.3 mg/L

#### (2) パイロットスケール試験装置

試験に使用したパイロットスケール試験の装置フローをFig. 1に示す。原水貯槽より原水ポンプを介し、亜硝化槽に所定量の原水を連続通水した。亜硝化槽の容量を50Lとし、そこに硝化担体10Lを投入した。亜硝化槽は空気曝気する散気装置とブローを設置し、亜硝化槽のアンモニア濃度や亜硝酸濃度、硝酸濃度を測定し、その濃度に応じ曝気風量を制御した。また苛性ソーダを用いてpH調整できる機構を設けた。さらに硝酸生成の抑制を目的に、亜硝化槽とは別にヒートショック(HS)槽を用意した。バフファ槽を介し嫌気性アンモニア酸化槽の下部より、所定量の亜硝化処理水を流入させた。嫌気性アンモニア酸化槽の容量を100Lとし、そこに嫌気性アンモニア酸化担体を50L投入した。また硫酸を用いてpH調整できる機構を設けた。水温は15℃~25℃となるよう室温を調整した。

#### (3) 試験方法

硝酸生成抑制：事前検討結果を基に亜硝化槽内の担体の一部を引抜き、HS槽内で60℃の温水に1時間浸漬させた。加熱処理後、再び亜硝化槽内に戻し、この操作を1日1回実施するよう制御した。これにより硝

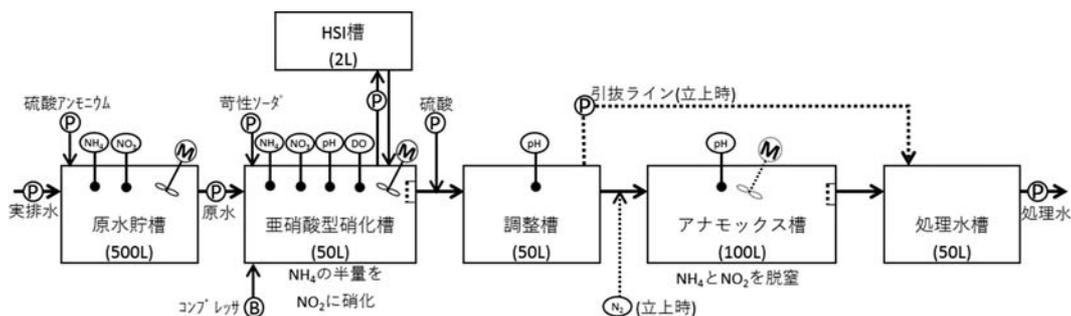


Fig. 1 Processing flow diagram of the pilot plant

酸生成を担う亜硝酸酸化細菌の活性を優先的に失活させ、硝酸生成の抑制をするようにした。またアンモニアと亜硝酸濃度の割合を約 1:1 にすることも含め、溶存酸素濃度を低濃度に保ち、さらに遊離アンモニアの効果を得るために pH8 台に制御した。

性能立上げ：嫌気性アンモニア酸化性能への亜硝酸処理水の流入量を、HRT（水理的滞留時間）24 時間から 1 時間の間で、脱窒性能に応じてコントロールした。これにより窒素や溶存酸素濃度の負荷による影響を軽減し、嫌気性アンモニア酸化性能を向上するようにした。立上げ判断基準として、HRT1h の条件で処理水無機態窒素濃度 15 mg-N/L 以下の状態とした。

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 ラボスケール亜硝酸化効果の事前検討

担体の全量を引抜き加熱処理した前後の各態窒素濃度の経時変化を **Fig. 2** に示す。加熱処理前は、流入水中のアンモニアの全量が硝酸まで酸化される硝酸型の硝化性能であった。加熱処理直後は、硝化が進行しない状態となった。これは、加熱処理によってアンモニア酸化細菌および亜硝酸酸化細菌の活性が低下した

ためである。加熱処理後 5 日目頃からアンモニアから亜硝酸への亜硝化が進行し、先に、アンモニア酸化活性が回復した。亜硝酸が存在する一方で硝酸の生成は見られなかったが、20 日目頃から徐々に亜硝酸から硝酸への硝化が進行し、亜硝酸酸化活性が徐々に回復した。

以上の結果より、低濃度・低水温の条件下においても、アンモニア酸化と亜硝酸酸化細菌の熱耐性（回復時間）に差があることがわかった。

亜硝酸酸化細菌を一時的に失活できることから硝酸生成抑制の維持の観点では強度が強い手法と考える。各活性の回復までの期間を基に、高濃度・高水温系の亜硝化方法<sup>5,6)</sup>と同様、硝化槽内から一定割合の担体を毎日引抜き加熱処理する操作にて、アンモニア酸化性能は維持しつつ、亜硝酸酸化性能を長期に抑制できる可能性がある。さらには一般的に硝酸生成抑制手法として検討されている溶存酸素濃度の管理及び遊離アンモニアによる抑制効果も併用することで、硝化槽内で亜硝酸を蓄積できる一定の効果が望めると推察した。

#### 3.2 パイロットスケール亜硝化性能の検証

亜硝化槽の窒素濃度の経時変化を **Fig. 3** に示す。

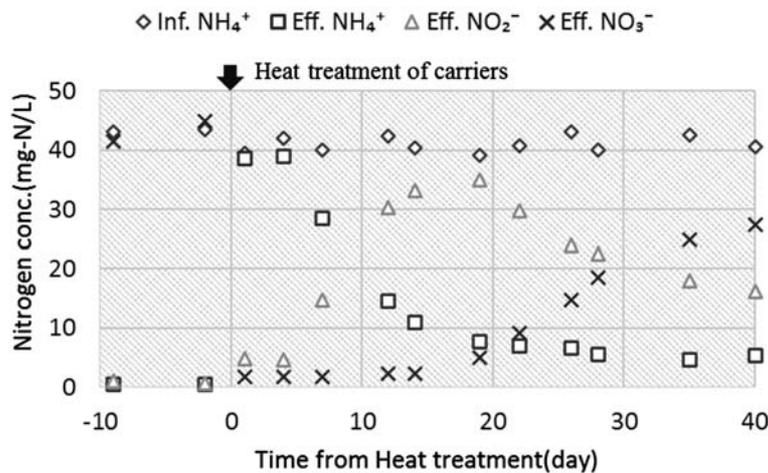


Fig. 2 Effect of heat treatment on nitrification performance

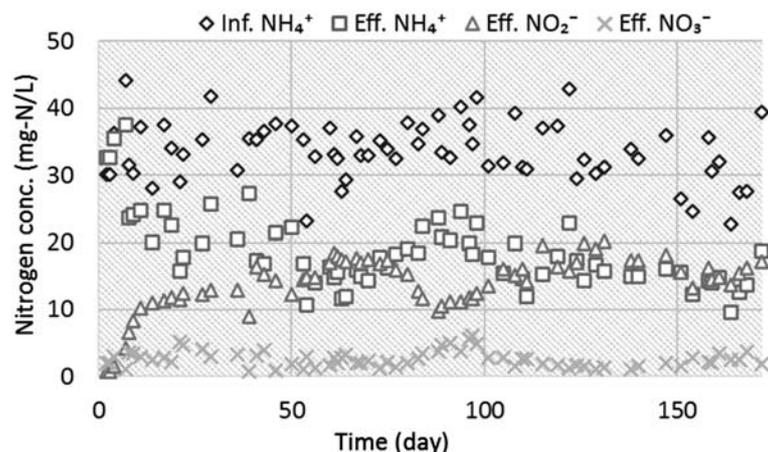


Fig. 3 Nitrogen concentration of nitrification reactor

運転開始1週間経過し、アンモニアは亜硝酸に酸化され、アンモニア酸化活性が認められた。その後、アンモニアと亜硝酸濃度比は曝気風量の制御により約1:1に制御され、嫌気性アンモニア酸化に必要な所望の割合の処理水を得た。一方で加熱処理等の硝酸抑制効果により、約80日間、硝酸はほとんど生成しなかった。その後、担体加熱処理を一時的に停止する等の措置を行った。その結果、加速的に亜硝酸は硝酸に酸化され、亜硝化槽処理水の硝酸濃度は約5 mg-N/Lまで増加した。運転開始98日目より、再度、担体加熱処理を含む硝酸生成抑制操作を実施することで、硝酸の生成量は低下し、その後は安定した亜硝化性能を得た。なお本期間の平均流入アンモニア濃度は約34 mg-N/Lであり、平均水温は22°C (18~25°C)であった。

以上のことから、低濃度・低水温条件において、硝酸生成抑制強度の強い担体加熱処理等の生物制御と曝気風量等の制御の組み合わせによる低濃度・低水温条件下での亜硝化の精密な制御性能を確認した。そして嫌気性アンモニア酸化反応に適した処理水を安定的に提供することが可能であることがわかった。

### 3.3 嫌気性アンモニア酸化槽の性能立上げ性能

嫌気性アンモニア酸化槽における立上げ時の処理水中の無機態窒素濃度および窒素除去性能の経日変化をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示す。HRT24時間で運転を開始し、亜硝化槽のアンモニア酸化率の増加に伴い窒素除去性能が上昇し、嫌気性アンモニア酸化反応が進行した。その後、窒素変換率70%を基準に段階的にHRTを短縮し、63日目にHRTを1時間に設定した。運転開始後67日目に嫌気性アンモニア酸化槽の処理水の無機態の窒素濃度合計が15 mg-N/L以下となり、性能の立上げ完了と判断した。なお、この時、窒素負荷は0.8 kg-N/m<sup>3</sup>/d、窒素除去速度は0.6 kg-N/m<sup>3</sup>/dであった。その後、運転開始80日目以降の亜硝化槽での硝酸生成などにより一時的に処理水質は悪化するものの、長期間安定した処理水質を得た。

低負荷より段階的に負荷を上昇させる方法は、窒素の除去を徐々に活性化させるほか、亜硝化槽から持ち込まれる溶存酸素の負荷を低く保つことで嫌気性アンモニア酸化細菌への酸素の影響を最小限にとどまることができたと推察する。これらによって、特に低水温でも嫌気性アンモニア酸化性能を発揮することができたと考える。

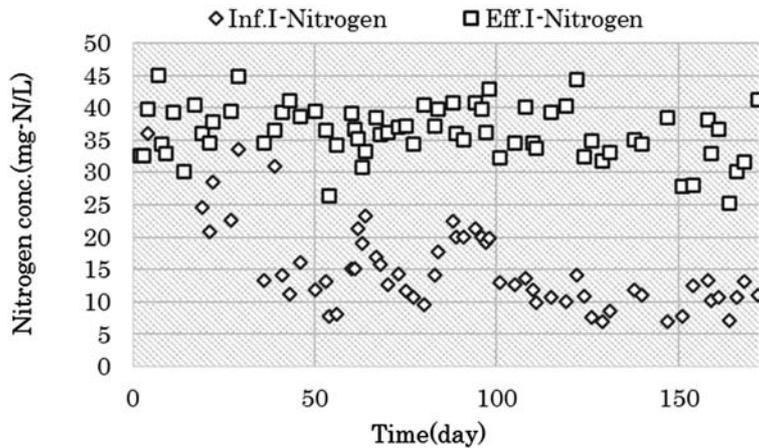


Fig. 4 Nitrogen concentration of anaerobic ammonium oxidation reactor

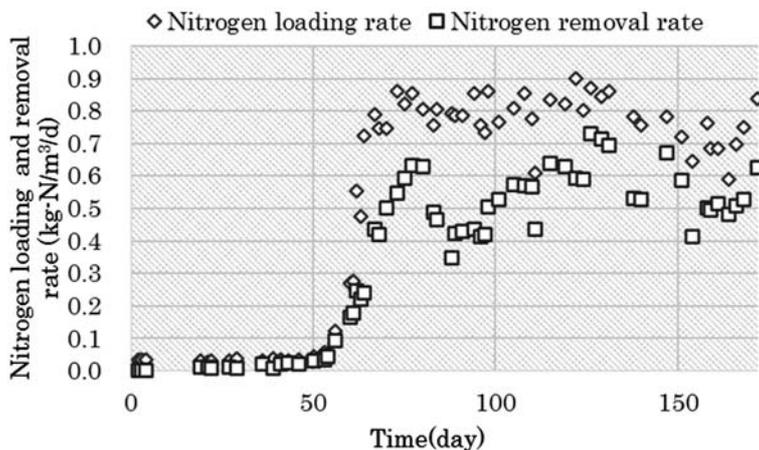


Fig. 5 Nitrogen loading and removal rate of anaerobic ammonium oxidation reactor

以上の結果より、亜硝化工程の処理水質を計測し、窒素濃度バランスを確認し、また HRT の制御により窒素負荷を低い状況から段階的に高負荷にすることで、低濃度・低水温条件下においても、嫌気性アンモニア酸化反応の性能を立ち上げることができ、その後、長期間にわたり安定した性能が得られた。

#### 4. ま と め

実際の下水处理場の二次処理水を使用し、パイロットスケール装置を用いた各工程の処理性能の評価を実施した。生物制御や曝気風量制御、流入負荷の制御を施すことで、低濃度・低水温下において亜硝化の安定性能と嫌気性アンモニア酸化の性能立上げを確認した。これらにより低濃度・低水温の条件での亜硝化と嫌気性アンモニア酸化プロセスの実用性の可能性を見出した。

#### 参 考 文 献

- 1) M. Strous, J. J. Heijnen, J. G. Kuenen and M. S. M. Jetten : The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied microbiology and biotechnology*, 50(5), 589-596 (1998)
- 2) S. Lackner, E. M. Gilbert, S. E. Vlaeminck, A. Joss, H. Horn and M. C. van Loosdrecht : Full-scale partial nitrification/anammox experiences—an application survey. *Water research*, 55, 292-303 (2014)
- 3) X. Li, S. Klaus, C. Bott and Z. He : Status, Challenges, and Perspectives of Mainstream Nitritation-Anammox for Wastewater Treatment : Li et al. *Water Environment Research*, 90 (7), 634-649 (2018)
- 4) Y. Cao, M. C. van Loosdrecht and G. T. Daigger : Mainstream partial nitritation-anammox in municipal wastewater treatment : status, bottlenecks, and further studies. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(4), 1365-1383 (2017)
- 5) K. Isaka, H. Itokawa, Y. Kimura, K. Noto and T. Murakami : Novel autotrophic nitrogen removal system using gel entrapment technology. *Bioresource technology*, 102 (17), 7720-7726 (2011)
- 6) Y. Kimura and K. Isaka : Pilot-scale tests of nitrogen removal from ammonium plant effluent using anaerobic ammonium oxidation system. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 38(5), 117-125 (2015)
- 7) K. Isaka, Y. Kimura, M. Matsuura, T. Osaka and S. Tsuneda : First full-scale nitritation-anammox plant using gel entrapment technology for ammonia plant effluent. *Biochemical engineering journal*, 122, 115-122 (2017)
- 8) K. Isaka, T. Sumino and S. Tsuneda : Novel nitritation process using heat-shocked nitrifying bacteria entrapped in gel carriers. *Process Biochemistry*, 43(3), 265-270 (2008)
- 9) S. Miyamae, Y. Kimura and S. Yoshikawa, Stability of partial nitritation - anammox process using immobilized gel carriers for mainstream deammonification, WEF Proceeding of Nutrient removal and recovery symposium 2019, MN, US (2019)