(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 10 月 28 日(28.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/122898 A1

(51) 国際特許分類:
C02F 3/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056207

(22) 国際出願日: 2010 年 4 月 6 日(06.04.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-104278 2009 年 4 月 22 日(22.04.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目４番７号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤島繁樹 (FUJISHIMA, Shigeki) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目４番７号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 寺嶋光春 (TERASHIMA, Mitsuharu) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目４番７号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 清川智弘 (KIYOKAWA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目４番７号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

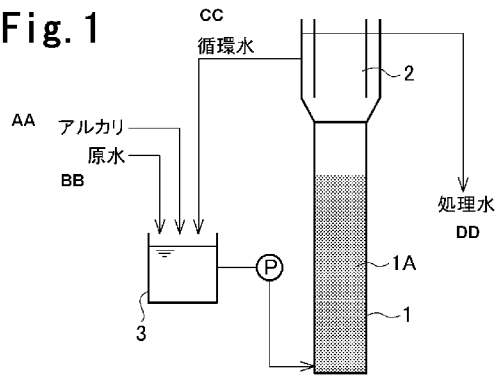
[続葉有]

(54) **Title**: DENITRIFICATION METHOD

(54) 発明の名称 : 脱窒方法

[図1]

Fig. 1



AA ALKALI
BB STARTING WATER
CC CIRCULATING WATER
DD TREATED WATER

(57) **Abstract**: Disclosed is a denitrification method comprising contacting starting water containing nitrate (nitrite) ion with a denitrifying bacterium in the presence of a hydrogen donor, whereby treated water with high qualities can be stably obtained without lowering the treatment efficiency even in the case of treating low-concentration starting water in a high load state. Specifically disclosed is a denitrification method comprising: a first denitrification step for conducting a denitrifying treatment at pH 4 or higher and not higher than pH 7; and a second denitrification step for subsequently conducting a denitrifying treatment at pH 7-8. By conducting the denitrifying treatment in the first denitrification step at pH 4 or higher and not higher than pH 7, excessive sticking of bacterial cells to a support or granules or excessive formation of sticky matters can be inhibited, even in the case where HRT is shortened due to high-load operation using low-concentration starting water, and thus the stability of the treatment performance under a high load can be improved.

(57) 要約: （亜）硝酸イオンを含む原水を、水素供与体の存在下に脱窒細菌と接触させて脱窒する方法において、低濃度原水を高負荷で処理する場合においても、処理効率を低下させることなく、高水質の処理水を安定に得る。ｐＨ４以上７未満で脱窒処理する第１脱窒工程と、その後、ｐＨ７～８で脱窒処理する第２脱窒工程とを含むことを特徴とする脱窒方法。第１脱窒工程における脱窒処理をｐＨ４以上７未満で行うことにより、低濃度原水の高負荷運転でＨＲＴが短くなった場合であっても、担体やグラニュールへの菌体の過剰付着や粘質物の過剰生成を抑制し、高負荷時の処理性能の安定性の向上を図ることができる。

WO 2010/122898 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 脱窒方法

技術分野

[0001] 本発明は、硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオンを含む原水を、水素供与体の存在下に脱窒細菌と接触させて脱窒する方法において、低濃度原水を高負荷で処理する場合においても、処理効率を低下させることなく、高水質の処理水を安定に得る脱窒方法に関する。

背景技術

[0002] 硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオン（以下「（亜）硝酸イオン」と称することがある。）を含有する排水（ＮＯｘ含有排水）に水素供与体を添加して脱窒細菌により生物的に脱窒処理することにより、（亜）硝酸イオンを窒素ガスに分解して除去することができる。この方法において、脱窒細菌に好適なｐＨは６．０～８．５程度である（特許文献１，２）。特許文献１では、脱窒反応槽における脱窒反応液のｐＨが６．０～８．５の間の基準値となるように、反応槽への原水供給量を制御することが提案されている。

[0003] このような脱窒方法としては、脱窒細菌の保持形態により浮遊法、担体法、自己造粒法がある。このうち、浮遊法は、広く採用されているが、運転に適用される容積窒素負荷は１ｋｇ－Ｎ／ｍ^3／ｄａｙ程度と低いため、処理に必要な反応槽容量が大きく、広い敷地面積が必要となる。

[0004] これに対して、担体を用いる担体法(固定床法又は流動床法)であれば、浮遊法よりも高い容積負荷で運転することが可能である。また、沈殿槽における分離汚泥の返送が不要となるため、沈殿槽での汚泥管理の手間が省け、維持管理が容易となる。

[0005] また、自己造粒法として、脱窒細菌の凝集能を利用して自己造粒させ、反応塔内に沈降性の良い粒状化汚泥（グラニュール）を形成した反応塔に、ＮＯｘ含有排水を上向流で通水することで脱窒を行わせるＵＳＢ（Ｕｐｆｌｏｗ　Ｓｌｕｄｇｅ　Ｂｌａｎｋｅｔ：上向流汚泥床）方式の脱窒法もある。

この方法は、付着担体を用いることなく脱窒細菌を選択的に自己造粒させて、反応塔内に脱窒細菌を高濃度の粒状に凝集させたグラニュールの汚泥床を形成し、ＮＯｘ含有排水を反応塔下部から導入して水素供与体の存在下でこのグラニュールと接触させて排水中の（亜）硝酸イオンを分解し、脱窒処理水を反応塔上部の固気液分離部から取り出すものである。

[0006] このようなＵＳＢ脱窒法では、脱窒細菌を反応塔内に高い密度で保持することができ、２ｋｇ－Ｎ／ｍ^3／ｄａｙ以上の高容積負荷での運転が可能となるため、高濃度の（亜）硝酸イオンを含む排水を効率的に処理することができると共に、装置設置面積の縮小を図ることができる。

[0007] 上記の担体法や自己造粒法、特に、ＵＳＢ脱窒法は実際にＮＯｘ含有排水処理に用いられており、対象とする排水によっては安定した処理が可能であるが、次のような課題がある。

[0008] 即ち、（亜）硝酸イオン濃度の低い低濃度原水の場合に高負荷運転を行うと、ＨＲＴ（水理学的滞留時間）が短くなってしまい、短いＨＲＴでの運転で、担体やグラニュールへの菌体の過剰付着や粘質物の過剰生成により、汚泥の会合、担体やグラニュールの流動性低下を引き起こし、処理効率が低下する。

この現象は、原水に含まれる栄養塩、ミネラル、重金属等が少ない場合も発生する。例えば、電子部品の製造分野で排出されるフッ硝酸排水のように、超純水に硝酸や一部の無機物のみを含むだけの排水を原水とする場合には、担体やグラニュールへの菌体の過剰付着や粘質物の過剰生成により、処理効率が低下する。

[0009] このような場合、高負荷運転ができなくなるため、結果として容積負荷は小さくなり、浮遊法に対するメリットが出なくなる。また、栄養塩、ミネラル、重金属等の少ない原水の場合、添加剤として、脱窒処理に必要な無機物（Ｆｅ，Ｃｕ，Ｍｏ，Ｍｇ，Ｋ，Ｃａ等）を多く添加する必要が生じる。

[0010] 一方、浮遊法の場合においては、低濃度原水の高負荷運転でＨＲＴが短くなると、糸状性細菌が多くなってバルキングが発生し、汚泥の沈降性が悪く

なり、また、脱窒効率は経時により大幅に低下することとなる。

[0011] なお、特許文献１には、ＵＳＢ反応塔内を脱窒細菌の最適ｐＨ（６．０～８．５）に調整するために、反応塔の高さ方向の複数箇所でｐＨ調整剤を添加することが提案されているが、この方法は、反応塔内全体をｐＨ６．０～８．５に調整するためのものであり、上記課題を解決できるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開２００７－５４７２６号公報

特許文献2：特許第３２５６７５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、（亜）硝酸イオンを含む原水を、水素供与体の存在下に脱窒細菌と接触させて脱窒処理するに当たり、低濃度原水を高負荷で処理する場合においても、処理効率を低下させることなく、高水質の処理水を安定に得ることができる脱窒方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 第１態様の脱窒方法は、硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオンを含む原水を、水素供与体の存在下に脱窒細菌と接触させて脱窒処理する脱窒工程を含む脱窒方法において、該脱窒工程は、ｐＨ４以上７未満で脱窒処理する第１脱窒工程と、その後、ｐＨ７～８で脱窒処理する第２脱窒工程とを含むことを特徴とする。

[0015] 第２態様の脱窒方法は、第１態様において、前記脱窒工程は、脱窒細菌の造粒物が充填された反応塔に、原水を上向流で通水して行う工程であり、原水を該反応塔に導入するに先立ち、アルカリ添加によりｐＨ４以上７未満に調整する工程と、該反応塔からの流出水のｐＨが７～８になるように、該反応塔の中間部において、必要に応じてアルカリを添加する工程とを含むことを特徴とする。

[0016] 第３態様の脱窒方法は、第２態様において、前記反応塔のＨＲＴが１０時間以下となる条件で処理することを特徴とする。

[0017] 第４態様の脱窒方法は、第１ないし３のいずれか１態様において、前記原水の硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオン濃度が１，０００ｍｇ－Ｎ／Ｌ以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、（亜）硝酸イオンを含む原水を、水素供与体の存在下に脱窒細菌と接触させて脱窒処理するに当たり、第１脱窒工程における脱窒処理をｐＨ４以上７未満で行うことにより、低濃度原水の高負荷運転でＨＲＴが短くなった場合であっても、担体法や自己造粒法において、担体やグラニュールへの菌体の過剰付着や粘質物の過剰生成を抑制し、高負荷時の処理性能の安定性の向上を図ることができる。

[0019] これは次のような理由による。

即ち、例えば、自己造粒法による脱窒処理の場合、原水は水素供与体と共にＵＳＢ反応塔に導入され、浮遊細菌やグラニュールにより、窒素ガスまで還元される。この時、低濃度原水の高負荷運転でＨＲＴが低く、例えば、１０時間以下となると、反応塔から浮遊菌が洗い流される割合が多くなり、脱窒反応の大部分が、グラニュールを構成する脱窒細菌に依存することとなる。このような場合、脱窒細菌は系内へ残ろうとするため、グラニュールへの菌体の過剰付着や粘質物の過剰生成を行い、結果として、反応塔内の流動性は著しく低下する。

[0020] この場合において、本発明に従って、脱窒工程の初期段階において、ｐＨを４以上７未満の弱酸性とすることにより、汚泥の荷電状態の改善、ミネラル、重金属の取り込み促進の効果が奏され、グラニュールへの菌体の過剰付着や粘質物の過剰生成を防ぎ、反応塔内での流動性が維持できるようになる。

[0021] 脱窒細菌の活性が高いｐＨ条件は、中性から弱アルカリ性域とされているため、ｐＨ４以上７未満の弱酸性域では脱窒細菌の活性はやや低下するが、

本発明によれば、ｐＨ弱酸性に調整することによる、この脱窒細菌の活性の低下分を補って、効率的な処理が可能になる。

ただし、脱窒工程全体にわたって弱酸性とすると、脱窒細菌の活性は大幅に低下することとなるため、本発明では、ｐＨ４以上７未満の第１脱窒工程後に、ｐＨ７～８の第２脱窒工程を行う。

[0022] 担体法による脱窒処理においても、上記と同様の理由で処理効率の向上が図れる。

[0023] また、栄養塩、ミネラル、重金属等の含有量の少ない原水を処理する場合であっても、第１脱窒工程のｐＨを４以上７未満の弱酸性とすることによる、汚泥の荷電状態の改善、ミネラル、重金属の取り込み促進の効果で、不足分を補足するための添加剤の添加量を必要最低限の量にまで低減することができる。

[0024] 一方、浮遊法にあっても、第１脱窒工程のｐＨを４以上７未満にすることにより、締め固まった汚泥フロックができやすくなり、糸状性細菌の発生を抑制することにより汚泥の沈降性を高めると共に、処理効率を安定化させることができる。

[0025] 更に、本発明によれば、第１脱窒工程を比較的低いｐＨ条件で行うことにより、ｐＨ調整に必要なアルカリの使用量の削減も可能となる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の脱窒方法の実施の形態の一例を示すＵＳＢの脱窒装置の系統図である。

[図2]本発明の脱窒方法の実施の形態の他の一例を示す浮遊式脱窒装置の系統図である。

[図3]実施例１と比較例１の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0027] 図１，２は、本発明の脱窒方法の実施の形態の一例を示す脱窒装置の系統図であり、図１はＵＳＢ脱窒装置を示し、図２は浮遊式脱窒装置を示す。

[0028] 図１において、ＵＳＢ反応塔１の内部にはグラニュールの汚泥床１Ａが形

成されている。グラニュールの汚泥床１Ａは通常、反応塔容積の４～６割を占め、図示した如く反応塔１の下部に形成される。反応塔１の上部には固気液分離手段２が設けられている。原水は、循環槽３でＵＳＢ反応塔１の循環水と共にｐＨ調整された後、ＵＳＢ反応塔１の下部から塔内に導入される。反応塔１に導入された水は、反応塔１内の汚泥床１Ａ内を上向流で流通する過程で脱窒細菌により脱窒処理され、脱窒処理水は反応塔１の上部の固気液分離手段２で分離され、その一部が処理水として系外へ排出され、残部は循環水として循環槽３に循環される。

[0029] 本発明においては、このような脱窒処理に当たり、ｐＨ４以上７未満の条件で脱窒処理する第１脱窒工程と、この第１脱窒工程後にｐＨ７～８で脱窒処理する第２脱窒工程とを行う。

[0030] 従って、図１に示すＵＳＢ脱窒装置においては、循環槽３に、必要に応じ、槽内液のｐＨが４以上７未満となるようにアルカリ又は酸を添加してｐＨ調整し、ｐＨ調整水をＵＳＢ反応塔１に導入する。

[0031] このようにｐＨ４以上７未満のｐＨ調整水がＵＳＢ反応塔１に導入されることにより、反応塔１の入口側即ち下部側の脱窒汚泥床１Ａにおいて、ｐＨ４以上７未満の条件で脱窒処理が行われる（第１脱窒工程）。

[0032] 反応塔１に導入された水は、塔内を上向流で流通する過程で脱窒細菌により脱窒処理され、（亜）硝酸イオンが窒素にまで分解されることで、ｐＨが上昇する。

このｐＨ上昇で反応塔１から流出する処理水のｐＨが７～８の範囲であれば、この反応塔１内では、第１脱窒工程を行っている領域の上側の領域においてｐＨ７～８の第２脱窒工程が行われているため、反応塔１に更にアルカリを添加する必要はない。ただし、反応塔１の流出水のｐＨが７未満の場合には、反応塔１の中間部の１ヶ所又は複数個所でアルカリを添加して、反応塔１の流出水のｐＨが７～８の範囲となるように調整する。アルカリ添加部の高さは、反応塔１の底部から、グラニュール汚泥床１Ａの流動状態における高さの１／２０～１／２程度の高さが好ましい。

[0033] 図２の脱窒装置では、原水は、ｐＨ調整槽１１でｐＨ調整された後、第１脱窒槽１２及び第２脱窒槽１３で順次槽内の浮遊細菌により脱窒処理され、次いで沈殿槽１４で固液分離され、分離水が処理水として系外へ排出される。沈殿槽１４の分離汚泥は、その一部が返送汚泥として第１脱窒槽１２の入口側に返送され、残部は余剰汚泥として系外へ排出される。

[0034] 図２の脱窒装置では、第１脱窒工程を行う第１脱窒槽１２内の水のｐＨが４以上７未満となるように、必要に応じｐＨ調整槽１１にアルカリ又は酸を添加する。第１脱窒槽１２から第２脱窒槽（第２脱窒工程）に流入した水のｐＨが（亜）硝酸イオンの分解で上昇して、ｐＨ７～８の範囲になる場合は、第２脱窒槽１３への更なるアルカリの添加は不要であるが、第２脱窒槽１３のｐＨが７よりも低い場合には、第２脱窒槽１３の入口側或いは第２脱窒槽１３内にアルカリを添加する。

[0035] 本発明において、第１脱窒工程におけるｐＨが高過ぎると、本発明による効果を十分に得ることができない。ただし、第１脱窒工程のｐＨが低過ぎると、脱窒細菌の活性が大きく損なわれる恐れがあるので、第１脱窒工程におけるｐＨ条件は、好ましくは６．０以上７．０未満、特に好ましくは６．５～６．８とする。

[0036] また、第２脱窒工程におけるｐＨは、この第１脱窒工程におけるｐＨよりも高い条件で脱窒細菌の好適ｐＨであることが好ましく、特にｐＨ７～８とすることが好ましい。

[0037] なお、原水のｐＨ調整に用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。

[0038] 第１脱窒工程と第２脱窒工程の処理時間については、第１脱窒工程の時間が短か過ぎると比較的低ｐＨ条件の第１脱窒工程を設けることによる本発明の効果を十分に得ることができず、長過ぎると処理効率が低下するおそれがある。また第２脱窒工程の処理時間が短か過ぎると脱窒効率が低下するおそれがあり、長すぎてもそれ以上の脱窒効果は得ることはできず、徒に処理時間が長くなって処理効率が低下する。

[0039] 従って、第１、第２脱窒工程の処理時間はＨＲＴの値として、第１脱窒工程が１／２０～１／２時間、第２脱窒工程が１／２～１９／２０時間であり、第２脱窒工程の処理時間が第１脱窒工程の処理時間の１～２０倍となるようにすることが好ましい。

[0040] このような本発明の脱窒方法は、（亜）硝酸イオン濃度の低い希薄なＮＯｘ含有排水に好適であり、例えば電子部品製造排水、即ち超純水系排水などの硝酸イオンと亜硝酸イオンの合計の濃度が１，０００ｍｇ／Ｌ以下、例えば、１００～１，０００ｍｇ／Ｌ程度の原水の処理に有効である。

[0041] また、本発明の脱窒方法は、このような希薄な原水を脱窒槽のＨＲＴ１０時間以下、例えば１～６時間、容積負荷２～１０ｋｇ－Ｎ／m^3／ｄａｙで処理する場合に、前述の低ｐＨ条件の第１脱窒工程による効果が有効に発揮されるので、好ましい。

[0042] なお、本発明に係る脱窒反応は水素供与体の存在下で行われるため、原水には、必要に応じて、メタノール等の水素供与体を添加することが好ましい。

この添加量は、通常、脱窒処理に供される水中のメタノール等の水素供与体の濃度がＮＯｘ－Ｎに対して１．８～３．５ｇ－メタノール／ｇ－ＮＯｘ－Ｎ程度となる量である。また、脱窒処理には、脱窒細菌の栄養塩やミネラル、重金属等が必要となることから、原水中にこれらの成分が不足する場合には、適宜これらを補給する。

[0043] なお、図１，２ではＵＳＢ方式又は浮遊方式の脱窒処理に本発明を適用した場合を例示したが、本発明はこれらの方式に限らず、担体法、即ち、固定床式脱窒処理や流動床式脱窒処理にも有効に適用することができる。

実施例

[0044] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0045] ［実施例１］

図１に示すＵＳＢ脱窒装置（反応塔容量３．０Ｌ，高さ１００ｃｍ）を用いて、硝酸を含有する原水に、水素供与体としてのメタノールを６２０ｍｇ

／Ｌと重金属混合液（Ｆｅ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｃｏ）１０ｍｇ／Ｌとリン酸５ｍｇ／Ｌを添加して処理した（以下、これらを添加したものを「調整原水」と称す。）。

[0046] 調整原水を１８ｍＬ／ｍｉｎで循環槽３に導入し、循環槽３からは、２１０ｍＬ／ｍｉｎの流量でＵＳＢ反応塔１の底部に被処理水（調整原水と循環水の混合水）を導入した。この循環槽３には、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、槽内ｐＨを６．５に調整した。ＵＳＢ反応塔１の処理水のｐＨは７．１であった。

[0047] このときのＵＳＢ反応塔の容積負荷は２．５ｋｇ－Ｎ／m^3／ｄａｙ、ＨＲＴは２．７時間であった。この条件で一ヶ月以上運転を継続した。

[0048] この処理における原水の硝酸濃度と処理水の硝酸濃度の経時変化を図３に示す。

図３に示されるように、運転期間中、窒素除去率９０％以上で安定な脱窒処理を行えた。

また、ＵＳＢ反応塔内１のグラニュール粒径は２ｍｍ程度であり、反応塔１内は良好な流動性を維持していた。運転開始から約一ヶ月後における反応塔１内のＭＬＳＳは３８，０００ｍｇ／Ｌで、反応塔１内にグラニュールが高濃度に保持されていた。

[0049] なお、反応塔１内の水のｐＨを調べたところ、反応塔１の底面から３０ｃｍの高さ位置において、ｐＨ７以上となっており、従って、第１脱窒工程のＨＲＴは０．８１時間、第２脱窒工程のＨＲＴは１．８９時間と推定された。

[0050] ［比較例１］

実施例１において、循環槽３内のｐＨが７．２となるように水酸化ナトリウム水溶液を添加したこと以外は同様にして処理を行った。

このときの処理水の硝酸濃度の経時変化は、図３に示す通りであり、経時により処理効率は低下し、窒素除去率は９０％より低くなった。

また、反応塔１内のグラニュール粒径は３ｍｍ以上となり、グラニュール

同士の会合、流出が多くなり、運転開始から約一ヶ月後における反応塔１内のＭＬＳＳは１８，０００ｍｇ／Ｌで、運転開始二ヵ月後には、反応塔１内のグラニュールはすべて流出した。

[0051] ［実施例２］

図２に示す浮遊式脱窒装置で硝酸濃度２９０ｍｇ－Ｎ／Ｌの原水の処理を行った。第１脱窒槽１２及び第２脱窒槽１３の容量はいずれも１．５Ｌである。

原水はｐＨ調整槽１１において水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより、第１脱窒槽１２内のｐＨが６．５、第２脱窒槽１３内のｐＨが７．２となるようにｐＨ調整した。

水素供与体としてはメタノールを８７０ｍｇ／Ｌ添加し、容積負荷１．２ｋｇ－Ｎ／m^3／ｄａｙ、ＨＲＴ６．８時間で運転した。

この条件で一ヶ月以上運転したところ、処理水の窒素除去率は９０%以上を安定して維持していた。

また、生成した脱窒汚泥は沈降性に優れ、沈殿槽１４で良好な固液分離性を維持していた。

[0052] ［比較例２］

実施例２において、第１脱窒槽１２のｐＨが７．２となるようにｐＨ調整したこと以外は同様の条件で処理を行った。

この条件で一ヶ月以上運転したところ、処理水の窒素除去率は９０%未満となった。

また、汚泥の沈降性が悪く、沈殿槽１４での界面上昇、汚泥濃度の低下が発生し、運転開始二ヶ月後には、窒素除去率は７０%以下に低下した。

[0053] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、２００９年４月２２日付で出願された日本特許出願（特願２００９－１０４２７８）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] 硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオンを含む原水を、水素供与体の存在下に脱窒細菌と接触させて脱窒処理する脱窒工程を含む脱窒方法において、

該脱窒工程は、ｐＨ４以上７未満で脱窒処理する第１脱窒工程と、その後、ｐＨ７～８で脱窒処理する第２脱窒工程とを含むことを特徴とする脱窒方法。

[請求項2] 請求項１において、前記脱窒工程は、脱窒細菌の造粒物が充填された反応塔に、原水を上向流で通水して行う工程であり、該反応塔の下部で前記第１脱窒工程を行い、それよりも上部で前記第２脱窒工程を行うことを特徴とする脱窒方法。

[請求項3] 請求項２において、原水を該反応塔に導入するに先立ち、ｐＨ４以上７未満に調整することを特徴とする脱窒方法。

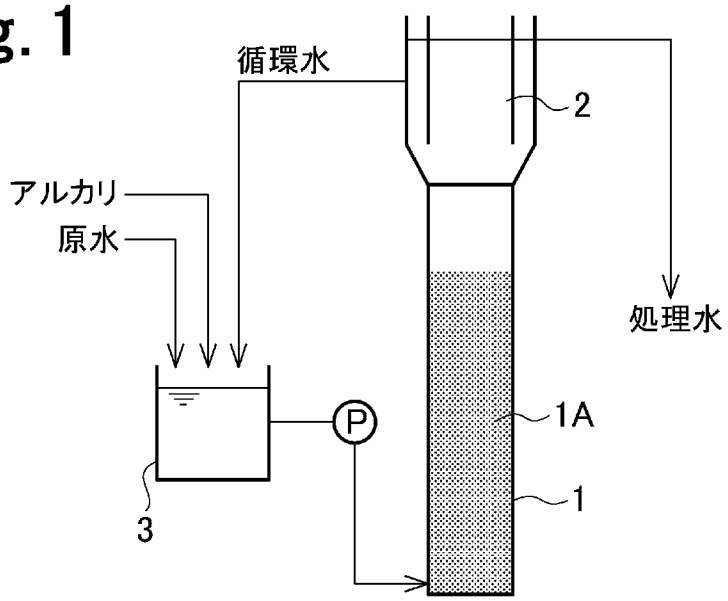
[請求項4] 請求項２において、該反応塔からの流出水のｐＨが７～８になるように、該反応塔の中間部において、アルカリを添加することを特徴とする脱窒方法。

[請求項5] 請求項２において、前記反応塔のＨＲＴが１０時間以下となる条件で処理することを特徴とする脱窒方法。

[請求項6] 請求項１ないし５のいずれか１項において、前記原水の硝酸イオン及び亜硝酸イオンの合計の濃度が１，０００ｍｇ－Ｎ／Ｌ以下であることを特徴とする脱窒方法。

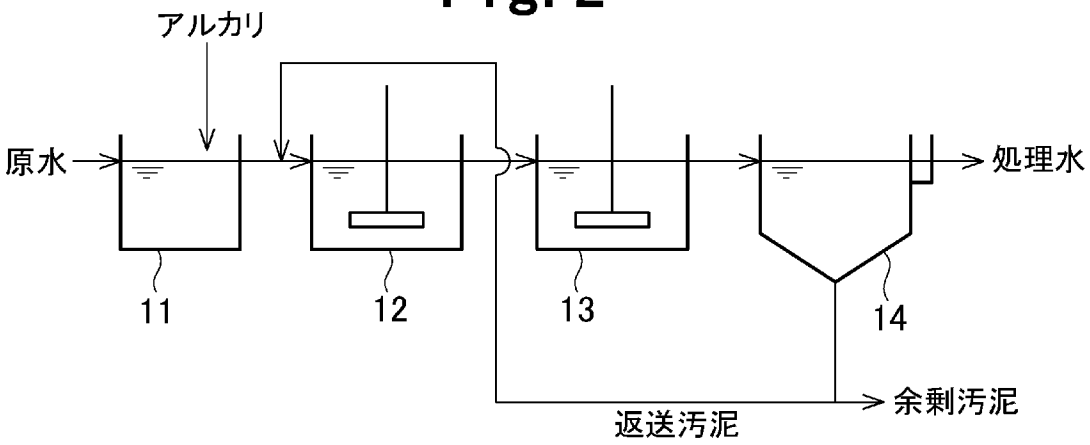
[図1]

Fig. 1



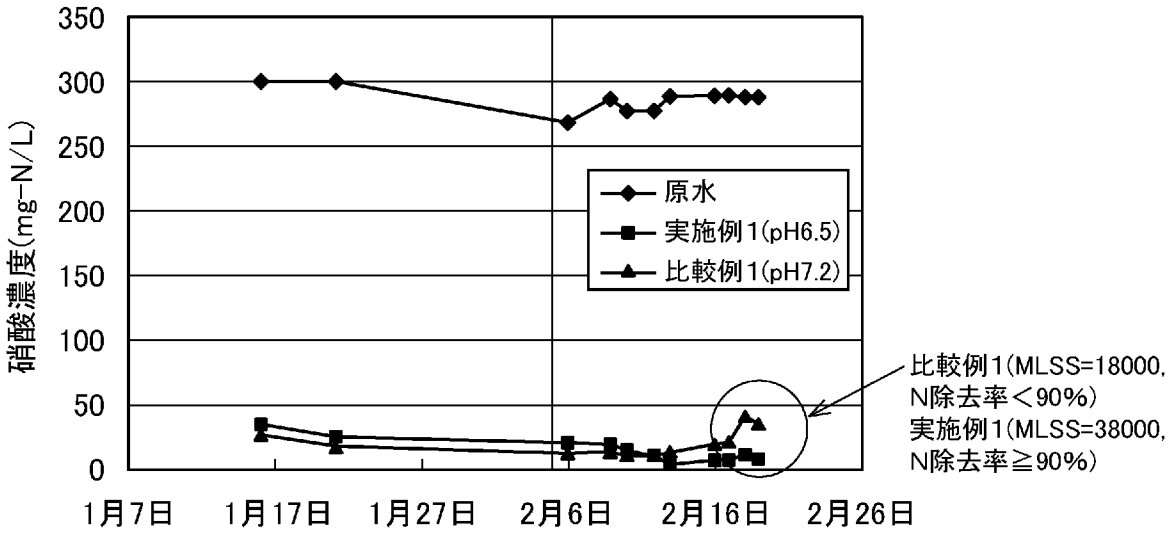
[図2]

Fig. 2



[図3]

Fig. 3


350
300
250
200
150
100
50
0
硝酸濃度(mg-N/L)
1月7日
1月17日
1月27日
2月6日
2月16日
2月26日
原水
実施例1(pH6.5)
比較例1(pH7.2)
比較例1(MLSS=18000,
N除去率＜90%)
実施例1(MLSS=38000,
N除去率≧90%)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/056207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C02F3/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C02F3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-177986 A (Kurita Water Industries Ltd.), 25 June 2002 (25.06.2002), paragraphs [0013] to [0015], [0027], [0032], [0033]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-53383 A (Nippon Steel Corp.), 25 February 2003 (25.02.2003), paragraphs [0043], [0048], [0053] to [0056] (Family: none)	1-6
A	JP 2003-290790 A (Kurita Water Industries Ltd.), 14 October 2003 (14.10.2003), paragraph [0026] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 April, 2010 (30.04.10)	18 May, 2010 (18.05.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/056207

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-298763 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), paragraphs [0020] to [0026] (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５６２０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F3/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2002-177986 A (栗田工業株式会社) 2002.06.25, 【００１３】－【００１５】、【００２７】、【００３２】、【００３３】、図１（ファミリーなし）	１－６
A	JP 2003-53383 A (新日本製鐵株式会社) 2003.02.25, 【００４３】、【００４８】、【００５３】－【００５６】（ファミリーなし）	１－６
A	JP 2003-290790 A (栗田工業株式会社) 2003.10.14, 【００２６】（ファミリーなし）	１－６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ３０．０４．２０１０	国際調査報告の発送日 １８．０５．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｄ　４５０５ 遠藤　真紀 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2004-298763 A（新日鐵化学株式会社）2004.10.28,　【００２０】－【００２６】（ファミリーなし）	１－６