

流動層バイオリアクターを用いた窒素除去型汚泥減容システムの開発

畑中 千秋・藤井 弘明*・馬場 泰弘*・小林 悟朗*

Development of Sludge Digestion Process by the Fluidized Bed Reactor using Immobilized Microbes

Chiaki HATANAKA, Hiroaki FUJII, Yasuhiro BABA and Goro KOBAYASHI

Abstract

The fluidized bed-bioreactor using polyvinyl alcohol (PVA) gel as a support material for immobilization of bacteria was developed. The inner side of the gel had numerous pores of below $20\ \mu\text{m}$ in diameter so that the smaller microbes such as bacteria were immobilized preferentially in the gel but not protozoa and metazoan. In this research, the gel immobilized nitrifying and denitrifying bacteria were filled up to 10% of each acryl tank reactor and the denitrification - nitrification circulating continuous flow were investigated. In the nitrification reactor, the synthetic wastewater containing ammonia was fed and the oxygen required for nitrification was delivered, and the ammonia was oxidized to nitrate. The nitrate produced by oxidization of ammonia was circulated to the denitrification reactor which was supplied with the organic carbon source, methanol and reduced to N_2 gas. In the complete oxidation reactor connected to the nitrification reactor, the waste sludge generated in the nitrification and denitrification process was digested by autolysis of bacteria. Each reactor was connected in series and the reactor system was continuously operated. It was showed that the reactor system could remove nitrogen and BOD, and had possibility of the digestion of the waste sludge.

After this small bench test, we set a pilot plant beside Hiagari sewage plant at Kitakyushu, and examined feasibility study of the sludge digestion process using actual sewage. The treatment capacity of this plant is $5\text{m}^3/\text{day}$. The simultaneous removal of BOD and total nitrogen and the digestion of the sludge were possible at high efficiency and its prospective application to sewage treatment was confirmed.

Key words: PVA gel, Nitrogen removal, Sludge digestion

1. 緒言

現在最も一般的に用いられている標準活性汚泥法は、微生物が排水に含まれる有機性汚濁物を分解・除去するシステムであり、この過程で、微生物の増殖や浮遊物質などによって余剰汚泥が生じる。余剰汚泥は、全産業廃棄物の約半分を占めており、その量が膨大であり、最終処分場での埋め立てスペースの枯渇、莫大なエネルギー消費と処理コストおよび悪臭発生等、様々な問題を抱えており、その減量化が緊急の課題となっている。したがって、排水中の窒素除去と発生する汚泥の減量化を同時に行うことのできるリアクターシステムの開発が望まれている。

近年、余剰汚泥の減容化方法として余剰汚泥の一部を取り出しオゾン処理、細菌処理または加熱、パルス電圧印加等の物理処理を実施し曝気槽へ返送する方法が提案されているが、いずれの方法も特殊な装置が必要なため設備費が高く、維持管理費も高く経済性に劣るという実用上の問題がある。

そこで本研究では、平均粒径 4mm 、平均孔径 $20\ \mu\text{m}$ のポリビニルアルコールゲルを(以下 PVA ゲルと略記)を菌体の固定化担体として用いた流動層型バイオリアクターを検討した。孔径が $20\ \mu\text{m}$ の PVA ゲルビーズを用いることにより 有機物ならびに窒素分の分解速度の大きい バクテリアを選* (株) クラレ

択的に固定化することができ、排水処理の高効率化が期待される。

検討したフローは、先ず排水中の BOD 源を水素供与体とし、硝酸、亜硝酸を嫌気条件下において分子状窒素に還元する脱窒リアクターとアンモニアを好気条件下において硝酸、亜硝酸へと酸化する硝化リアクターからなる脱窒・硝化循環連続フローにより BOD と窒素の同時除去を行なった。ここで、発生した余剰汚泥は、後工程の全酸化槽と沈殿槽の組み合わせによって、微生物の自己酸化に基づいた汚泥減容を行なった。全酸化槽からの流出水は沈殿槽へと通液し、沈殿槽で汚泥は自然沈降により十分に濃縮され、全酸化槽へと返送される。この濃縮によって自己酸化による汚泥減容化を一層促進することが可能である。このように、排水中の BOD と窒素を高速で除去すると同時に、汚泥の減容を高効率で行なうことのできる流動層型バイオリアクターとそのプロセスについて検討を行なった。

2. 実験

2.1 人工排水の調整

排出される汚泥の最も多い都市下水を研究の対象とした。実験室で大量の実下水を使用し実験することは困難であるため、実下水の組成に類似した人工下水を調製し、これを原水としてリアクターに供給した。組成を表 1 に示した。

また、脱窒反応における水素供与体として、1.6wt%メタノール水溶液をリアクターでの最終濃度が50~100mg/Lになるように供給した。

表1 人工排水組成

NH ₄ Cl	19.1 [g]
NaHCO ₃	35.0 [g]
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	2.3 [g]
CH ₃ OH	107 [mg-TOC/L]
	53.5 [mg-TOC/L]

水道水 100L に溶解

2.2 窒素除去型汚泥減容システム

表1に示したNH₄Clを主成分とする人工下水を、有機炭素源であるメタノールとともに脱窒槽へ供給し、その処理水を硝化槽へ通液して硝化を行なった。その後、硝酸・亜硝酸を含む処理水は、循環比3(脱窒槽への循環水量/全酸化槽への排出流量)に相当する水量を脱窒槽に循環して分子状窒素に還元し、残りは全酸化槽へ流出させた。この過程で発生した余剰汚泥は全酸化槽において、微生物の自己酸化により減容される。また、沈殿槽での汚泥は沈降濃縮して、全酸化槽に返送され、自己酸化の促進を図った。フローを図1に示した。

性能評価として、バイオリアクターに供給する原水、各槽内液および処理水を経時的にサンプリングし、下水試験法に基づきアンモニア、硝酸、亜硝酸、全窒素のFIA(Flow Injection Analysis)分析を行ない、アンモニア性窒素濃度[mg-N/L]、硝酸性窒素濃度[mg-N/L]、亜硝酸性窒素濃度[mg-N/L]、全窒素濃度[mg-N/L]を求めた。さらに、全有機体炭素計(株)島津製作所 TOC-5000A)により、リアクター内で消費された全有機性炭素濃度(TOC)[mg/L]、無機性炭素濃度(IC)[mg/L]についても測定を行なった。

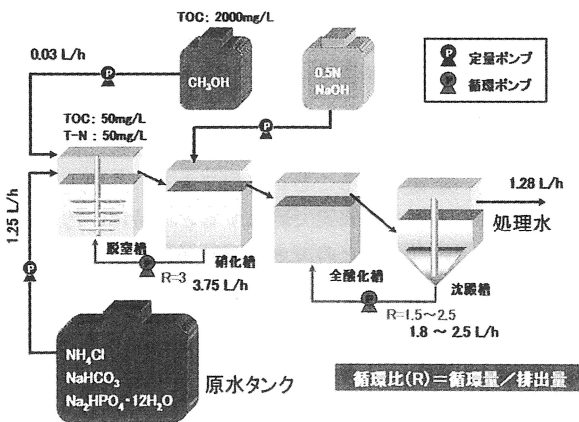


図1 汚泥減容フロー

2.3 汚泥減容率

硝化槽、全酸化槽、沈殿槽内液を一定量サンプリングし、孔径0.45μmのメンブレンフィルターで吸引濾過を行なった後、フィルター上のSS分を真空乾燥機で乾燥させ、活性汚泥浮遊物質(MLSS)[mg/L]を求めた。

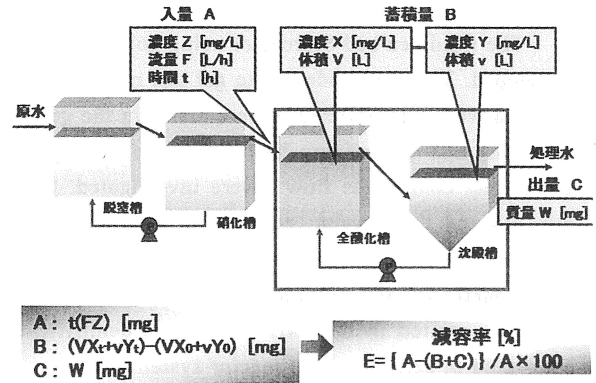


図2 汚泥減容率の算出

ここで、流入したMLSS量と蓄積したMLSS量は、次のようにして求めた。

流入したMLSS量[mg] : A

(硝化槽 MLSS) × (流量) × (時間)

蓄積されたMLSS量[mg] : B+C

B: 測定開始時と測定 t 時間後での全酸化槽と沈殿槽における MLSS 量の増加分[mg]

(t 時間後の全酸化槽 MLSS 量 - 測定開始時の全酸化槽 MLSS 量) × (全酸化槽体積) + (t 時間後の沈殿槽 MLSS 量 - 測定開始時の沈殿槽 MLSS 量) × (沈殿槽体積)

C: 処理水として沈殿槽から流出した MLSS 量[mg]

これより汚泥減容率(E)は下式で表わされる。

$$E = \frac{A - (B + C)}{A} \dots \dots \dots (1)$$

2.4 自己酸化係数(b)

発生する余剰汚泥量は、次式によって表わされる。

$$\Delta S = a \cdot Sr - b \cdot Sa \dots \dots \dots (2)$$

ΔS: 余剰汚泥発生量[kg/day]

a: 汚泥変換率[-]

Sr: 除去BOD量[kg/day]

b: 自己酸化係数[1/day]

Sa: 処理槽中の汚泥量[kg]

全酸化槽より余剰汚泥を分取し、回分式で自己酸化を行う場合は、新たに外部より入ってくる汚泥量は0なので、

$$a \cdot Sr = 0$$

となり、汚泥の変化量は(2)式より、ΔS = -b · Sa

で表わされる。

自己酸化による減容は一次反応に従うとすると下式が成り立つ。

$$\Delta S = dSa / dt = -b \cdot Sa$$

変数分離し、両辺積分して解くと下式が得られる。

$$\ln Sa(t) = \ln Sa(0) - b \cdot t$$

Sa(t) : t 日後の槽中汚泥量 [kg]

Sa(0) : 槽中の初発汚泥量 [kg]

t : 日数 [day]

MLSS 量 の対数値 (lnSa) を時間 t に対してプロットすることにより傾き b が求まり、これが自己酸化係数となる。

3. 実験結果および考察

3.1 脱窒-硝化循環連続フローによる窒素除去

図 3 はアンモニア性窒素濃度 50mg/L、TOC 濃度 107mg/L、流量 1.25L/h の条件で運転した場合の、原水、脱窒槽、硝化槽、処理水における運転開始から 30 日目までの全窒素濃度の経時変化を示したものである。運転開始から 10 日間は、脱窒槽および硝化槽を共に曝気し、菌体の馴養を行なった。図に明らかなように、硝化槽でのアンモニア性窒素濃度がほぼ 0mg/L を示し、アンモニアの酸化が確認されたため、11 日目からは脱窒槽の曝気を停止し硝化液の脱窒槽への循環を開始した。循環開始とともに硝化槽でアンモニア濃度が徐々に増加し、循環前に確認された硝化槽でのアンモニアの酸化が抑制され、脱窒されていないことが確認されたため、循環を一時停止し、再度硝化菌の活性を高めた。

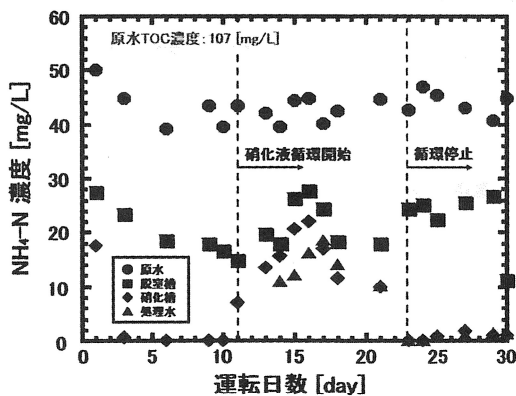


図 3 馴養における NH4-N 濃度の影響

一方、図 4 は脱窒槽、硝化槽、処理水における TOC 濃度の経時変化を示したものである。馴養期間である運転開始から 10 日間は、TOC 濃度は低い値を示したが、その後硝化循環を開始したところ、運転日数と共に TOC 濃度は高い値を示した。図 3 および図 4 の結果より、脱窒槽への TOC 負荷が大きい場合、未反応の残存 TOC が硝化槽へ供給される結果となり、これにより硝化反応が阻害され窒素除去率は

約 40~50% と低い値を示すと考えられた。TOC による硝化反応の阻害については、畜産排水における硝化反応においてもすでに認められている。そこで、一時循環を停止し全槽曝気して菌体の馴養を再度充分に行ない、アンモニア性窒素濃度および TOC 濃度が低下したところで原水 TOC 濃度を 50mg/L に低下させ再度硝化液循環を行なった。

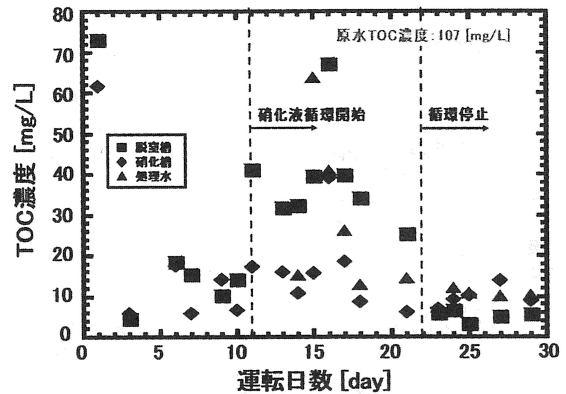


図 4 馴養における TOC 濃度の影響

図 5 は、原水 TOC 濃度を 50mg/L に変更後の、脱窒槽、硝化槽、処理水における TOC 濃度の経時変化について示した。グラフから明らかなように、各槽および処理水における TOC 濃度はほぼ 0~2.0mg/L と低い値を示し、リアクターにおける有機性炭素はほぼ完全に分解除去が可能となった。

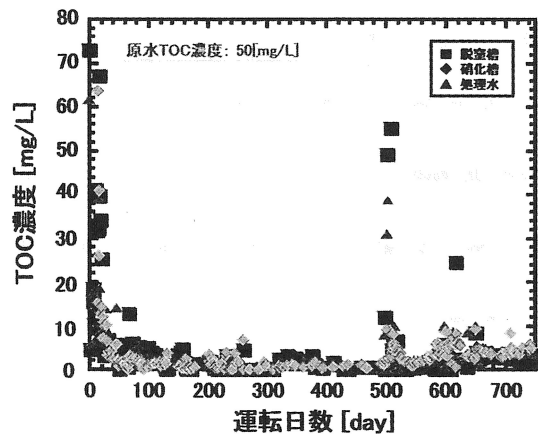


図 5 TOC 濃度の経時変化

図 6 には、全窒素濃度と全窒素除去率の経時変化について示した。脱窒槽への循環比を 3 として運転しているので、全窒素除去率の理論値は 75% となる。図より明らかなように、2 年間にわたって全窒素除去率はほぼ 75% を達成することができた。運転日数 500 日目以降で TOC 濃度、全窒素濃度ともに大きな振れがみられるが、これは、硝化反応で生成される硝酸を中和するため、0.5M - NaOH 溶液によって自動的 pH 調整を行っているが、硝化槽のメンテナンスの際、

NaOH 溶液の供給ポンプを ON のまま操作を行ったため、NaOH 溶液が過剰に流入し、pH が大幅にアルカリ側に傾いたためである。この時、一時循環を停止し、原液でリアクター内を洗浄した後 25℃ で菌体の馴養を十分に行い、再度循環を開始した。この操作により、TOC および全窒素の分解除去はほぼ完全に復帰し、再び安定した TOC と窒素の同時除去が達成できた。

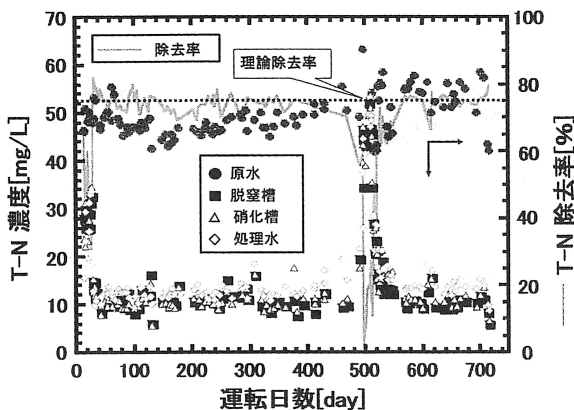


図 6 T-N の経時変化

3.2 減容率の測定法の確立

安定した窒素除去率が得られたところで、各槽における MLSS 濃度の経時変化を測定し、実験方法で述べた方法により減容率を求めた結果を表 2 に示した。

表 2 汚泥減容率

運転日数 [day]	281	288	311	317	356
減容率測定時間 [h]	24	24	24	24	24
流入する MLSS 量 [mg]	1631	2321	1649	3124	2011
減容率 [%]	107	119	83.4	189	175

表より明らかなように、全酸化槽に流入する MLSS 量に大きな振れがあり、安定した減容率の結果が得られなかった。原因として、脱窒槽に設置しているゲルビーズ分離用のスクリーンに汚泥が目詰まりしたため、このような振れが生じたと考えられた。そこで、スクリーンを取り外し、攪拌条件を最適化して再度検討を行なった。また、連続運転中わずかながら沈殿槽から汚泥が流出するので処理水を全て溜め、流出した MLSS 量についても測定を行い、汚泥の物質収支を補正した。その結果を表 3 に示した。

運転日数 387 日では 91.0% と高い結果が得られたが、414 日では 48.0% となり、安定した値は得られなかった。この

原因として、全酸化槽に流入する MLSS 量が、全酸化槽中および沈殿槽中に存在する全 MLSS 量に比べて非常に小さいため、微小な誤差が減容率に影響したと考えられた。

表 3 汚泥減容率

運転日数 [day]	387	414	430	442	462	486
減容率測定時間 [h]	24	24	62	111	116	72
全酸化槽温度 [°C]	24.6	24.0	23.7	21.7	20.0	16.2
流入した MLSS 量 [mg]	2283	1730	7523	20186	10327	7512
減容率 [%]	91.0	48.0	81.0	90.5	106	113

そこで、運転日数 430 日目以降、測定時間を 24 時間から 62 時間、さらに 110 時間へと延長することによる減容率への影響を検討した。その結果、運転日数 430 日以降では 81.0% 以上の安定した高い結果が得られた。その後、測定時間を 72 時間で固定し、減容率のデータを蓄積したところ、表 4 に示したように約 80% 以上の減容率が安定的に得られることが確認された。

表 4 汚泥減容率

運転日数 [day]	533	542	545	548	552
減容率測定時間 [h]	72	72	72	89	72
全酸化槽温度 [°C]	17.4	19.4	16.9	16.8	19.2
流入する MLSS 量 [mg]	9762	8805	4168	13961	10010
減容率 [%]	84.4	88.8	80.0	81.8	117.7

3.3 返送汚泥循環比が減容率に及ぼす影響

表 5 に返送汚泥循環比(排出する処理水量に対する全酸化槽への循環量の比)と減容率の関係を示した。運転日数 555 日から 577 日においては、返送汚泥循環比 1.5 の条件で運転を行った。

表 5 汚泥減容率

運転日数 [day]	555	571	574	577	589	592
減容率測定時間 [h]	72	72	72	72	72	72
全酸化槽温度 [°C]	19.2	15.5	16.6	17.4	15.3	16.1
流入する MLSS 量 [mg/h]	159.1	180.5	151.9	173.8	143.1	133.2
返送汚泥循環比 [-]	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0
減容率 [%]	74.1	99.1	100	96.6	83.5	100

その結果、減容率は約 80% 程度の安定した高い結果が得られた。その後、循環比を 2.0 に上げた場合でも、同様に安定した高い結果が得られることを確認した。

3.4 汚泥減容量の確認

図 7 に、運転日数 539 日から 555 日において、全く減容されないとした時の汚泥積算値と実測汚泥量 (MLSS 合計量) の経時変化を示した。実測の汚泥量とは、全酸化槽と沈殿槽内の合計汚泥量 [mg] であり、減容率 0% での積算値とは、流入した汚泥が全く減容されずに全て槽内に蓄積した場合の汚泥量である。グラフから明らかなように、減容が行なわれた場合と減容されなかった場合とでは、図に明らかなように蓄積する汚泥量に大きな差が生じ、15 日間で約 4×10^4 mg の汚泥を減容することができた。この図より、流入した汚泥量の約 90% が減容されたこととなり、全酸化槽における汚泥の減容効果の有用性が明らかとなった。

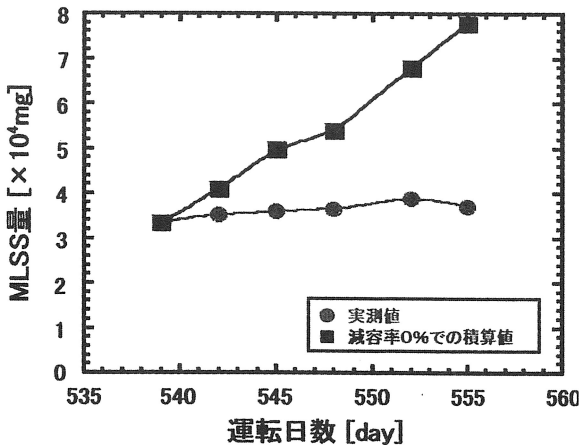


図 7 全酸化槽および沈殿槽内の MLSS 量の経時変化

3.5 自己酸化係数

全酸化槽中の汚泥を MLSS 量として 18.2×10^3 mg メスリシリンダーに採取し、回分式でエアレーションを行い、経時的に MLSS 量を測定することにより、MLSS 量の対数値を時間に対してプロットした結果を図 8 に示した。運転日数と MLSS 量の対数値とは良好な直線関係が得られ、 $\ln Sa = 9.81 - 0.10t$ に近似され、その傾きより自己酸化係数 (b) は 0.10 day^{-1} が算出された。実験方法の項で記したように、余剰汚泥は (3) 式により発生する。(3) 式より汚泥が自己酸化によって減少する量は $0.1Sa$ となる。すなわち、b の値を大きくするかあるいは汚泥量 Sa を大きくとることにより、汚泥減少量は大きくなることがわかった。

また、図 9 は連続運転を継続しながら (4) 式に基づいて、自己酸化係数 (b) を求めた結果を示した。この図より、連続運転における自己酸化係数は 0.10 day^{-1} で、上記の回分式の値とほぼ同一の結果が得られた。一方、一般の標準活性汚泥法における汚泥の自己酸化係数は 0.02 day^{-1} と言われ

ており、これに比べて、約 5 倍程度大きい値であることが明らかとなった。これは本研究の PVA ゲルビーズでは、その細孔径より大きい原生動物群および後生動物群は固定化されず、自己酸化を受けやすいバクテリアのみが選択的に固定化されるためと考えられた。

以上の結果より、PVA ゲルビーズを用いた流動層型バイオリアクターシステムは、高効率の汚泥減容効果があることが確認された。

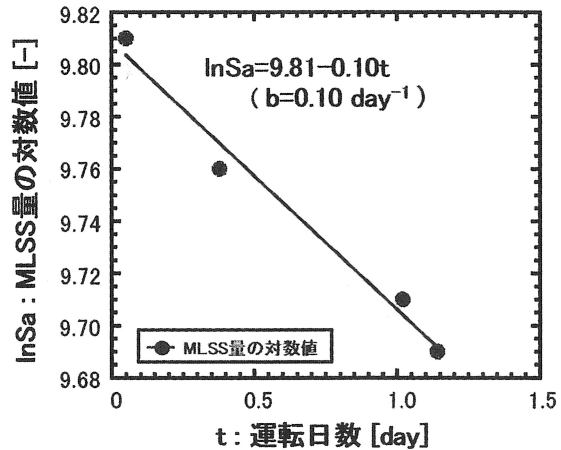


図 8 回分式で求めた自己酸化係数

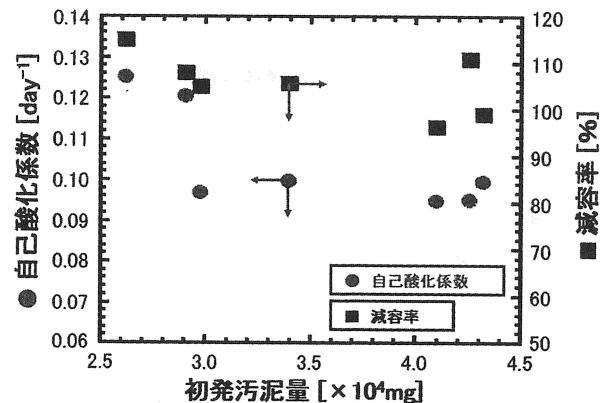


図 9 連続運転で求めた自己酸化係数

4. 結言

流動層型リアクターを用いた汚泥減容システムの開発について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 窒素濃度 50mg/L、TOC 濃度 50mg/L、の人工下水を利用し、各槽 5L の脱窒槽、硝化槽による、脱窒-硝化循環連続フローにおいて、流量 1.25L/h の条件で TOC の完全除去および全窒素の理論的除去率を達成することができた。

- 2) 脱窒槽スクリーンの取り外し、流出した MLSS 量の測定、および測定時間の延長などの測定法の改善により、再現性の良い減容率の測定法が確立できた。
- 3) 脱窒-硝化で発生する余剰汚泥は、全酸化槽で栄養源の殆んどない状態で過剰な酸素と接触させることにより微生物は容易に自己酸化され、高効率で減容されることが明らかとなった。
- 4) 沈殿槽から全酸化槽への汚泥循環比は、1.5~2.5 で高い減容率が安定的に得られ、3.0 以上では逆に沈殿槽における汚泥の沈降性が低下することが確認できた。
- 5) 回分式および連続運転において、自己酸化係数を測定したところ共に自己酸化係数は 0.10 day^{-1} 程度となることが確認できた。これは標準活性汚泥法における自己酸化係数の約 5 倍程度大きく、PVA ゲルビーズで固定化された微生物は自己酸化されやすいバクテリアが中心であるためと考えられた。
- 6) BOD と窒素の同時除去を行うと共に、発生する汚泥の減容を図るプロセスの可能性が示された。

これらの結果より PVA ゲルビーズを菌体の固定化担体とした流動層型バイオリアクターにおいて、脱窒-硝化-全酸化-沈殿からなるシステムを組むことにより、排水中の BOD と窒素を同時に高速で除去すると共に、発生する汚泥を高効率で減容することが可能ことが明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) 社団法人 日本下水道事業団；下水試験法（上巻）p136-147、p157-180、(1997).
- 2) 横山勝一、エルフィトリアナ、白石有里佳、上村芳三、幡手泰雄；日本水処理学会誌 Vol. 36, No. 1, pp. 25-31 (2000).
- 3) 羽野忠、平田誠、高梨啓和、小原慎史；化学工学 61 (2) (1997).
- 4) 東京化学同人；日本生化学会編 代謝マップ ~経路と調節~(1980).
- 5) 海野肇、中西一弘、白神直弘；生物化学工学 p107-148 (1992).
- 6) 通商産業省環境立地局；5 訂、公害防止の技術と法規 水質編 (1995).
- 7) エヌ・ティー・エス；最新高度水処理技術 ~排水処理から有害物質の除去技術まで~、p73 (1993).
- 8) 日本規格協会；JIS ハンドブック JIS K0102 (1990).
- 9) 畑中千秋；シーエムシー、BIOINDUSTRY 9 p40~50 (1999).
- 10) 今村泰夫；化学工学 61 (2) p146 (1997).
- 11) 庄野利之、田中稔、渋谷康彦、松下隆之、増田嘉孝；分析化学演習 p60~87 (1993).

(2008年10月9日 受理)