

窒素除去型汚泥減容システムの実証

畑中 千秋・熊田 清・小林 悟朗*

Pilot Plant Study on Sludge Digestion System with Nitrogen Removal

Chiaki HATANAKA, Kiyoshi KUMADA and Goro KOBAYASHI

Abstract

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 5m³/day. The nitrogen removal process using PVA-gel (polyvinyl alcohol gel) biocarrier was studied in a pilot plant with a total volume of about 1.9 m³. The process operated under varying process conditions for 1.5 years. The process condition variables were T-N loading and TOC ratio. The digestion of the sludge was confirmed during the removal of nitrogen and the sludge was not almost discharged from the process. The nitrogen removal process included denitrification and nitrification, using an internal circulation of 200%, the result showed that the process gives satisfactory nitrogen removal with an efficiency of about 75%, TOC removal of 80%. The concentration of less than 10 mg/l of TN were achieved and the process showed good stability.

Key words: PVA gel, Nitrogen removal, Sludge digestion

1. 緒言

河川や閉鎖性水域における富栄養化現象が深刻な問題となっている。富栄養化の原因物質である窒素、リンによって植物プランクトンが異常繁殖し、赤潮やアオコが発生し、これが進むと、水中の溶存酸素の不足により魚類や藻類が死滅し、水は悪臭を放つようになる。そのため有機排水中の窒素、リンの効果的な除去法が求められている。一方、現在最も一般的に用いられている下水処理方式は「標準活性汚泥法」である。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。余剰汚泥の処理費は、排水処理費用の約半分を占めると言われ、その減量化が緊急の課題となっている。従来、この余剰汚泥は、濃縮・脱水・焼却などの処理後、埋め立て処分されているが、埋め立て処分場の確保が困難であり、汚泥処理に要する設備、運転コストの増大、さらにエネルギー消費に基づく地球規模での環境破壊などの問題が発生している。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。

そこで本研究では、平均粒径 4mm、平均孔径 20 μm のポリビニルアルコールゲル(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 μm の PVA ゲルビーズを用いることによって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。さらにバクテリアは自己酸化されやすく、大きな汚泥減容速度が期待される。

検討したフローは、先ず排水中の BOD 源を水素供与体

* (株) クラレ

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、汚泥を十分に濃縮し微生物の自己酸化に基づいた汚泥減容を行なった。バクテリアを中心とした微生物は、排水中の有機物を摂取して急激に増殖し、有機物の分解除去は急速に進む。この段階が進行するに従って微生物は増加し、微生物の摂取すべき有機物は減少して飢餓状態となり、酸素が十分に存在する系では微生物自体が自己酸化を受け、水と炭酸ガスへと分解され減少するようになる。ここで、微生物の総量に対し最小限必要な有機物量すなわち BOD 汚泥負荷 [kg-BOD/kg-MLSS・day] が定まっているため、有機物はその値以下に減少すると、微生物自体が自己酸化を行ない減少するようになる。BOD 汚泥負荷を 0.05kg-BOD/kg-MLSS・day 以下にコントロールすることによって自己酸化の促進を図った。さらに全酸化槽からの流出水は沈殿槽へと通液し、汚泥を自然沈降により十分に濃縮して返送ポンプにより全酸化槽へと返送し、全酸化槽の MLSS 濃度を高めることによって自己酸化による汚泥減容化を一層促進した。このようなプロセスの最適化によって、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の開発を試みた。

実験室における基礎研究により、長期にわたって BOD と窒素の同時除去並びに汚泥減容の効果が確認されたので、北九州市日明浄化センターにて実験室リアクターの 100 倍規模の実証プラントを設置し、実排水を用いた連続運転を行ない、実験室データの再現性を検討すると共に実用化に向けた実証試験を試みた。

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 PVA ゲルビーズ

プロセスの最大の特徴は菌体の固定化担体として、PVAゲルビーズを用いることにある。図1に示したようにPVAゲルは平均細孔径 20 μm の多孔質ゲルであり、これより小さな細菌が優先的に固定化される。この細菌により有機物と窒素を同時に除去するプロセスを検討した。

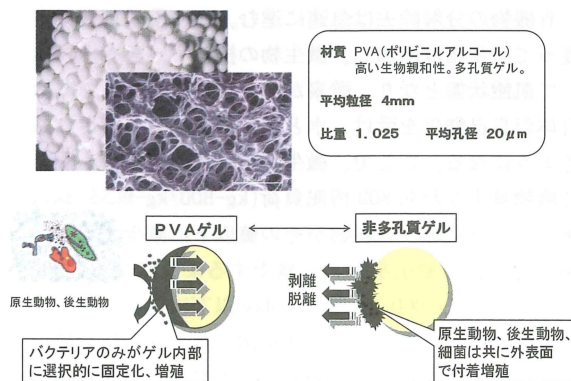


図1. 微生物固定化担体

2.3 汚泥減容ベンチ実験装置

NH₄Cl を主成分とする人工排水を、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、残りは全酸化槽に流出させた。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

化槽に返送され、自己酸化の促進を図った。実験装置の写真を図2に示した。各槽の容積は5Lとなっており、ゲルビーズは各層 500mL 添加した。BODと窒素除去に関する性能評価は、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]および全窒素濃度[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。

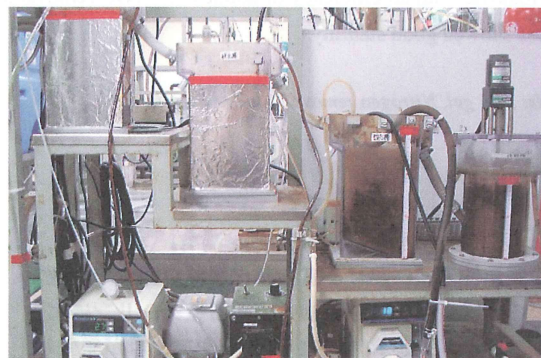


図2. 汚泥減容ベンチ実験装置

2.3 汚泥減容率

汚泥減容率は前法¹⁾により算出した。すなわち、硝化槽、全酸化槽、沈殿槽内液を一定量採取し、孔径 0.45 μm 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、全酸化槽および沈殿槽周りの物質収支より算出した。汚泥減容の原理を図3に示した。ここで、aS_rは有機物から転換された汚泥量である。bSaは自己酸化で減少した汚泥量である。汚泥転換量(aS_r)と汚泥減少量(bSa)が等しいときΔX=0となり、これが全酸化となる。

余剰汚泥の発生量は次式で表される。

$$\Delta X = aS_r - bSa \quad (1)$$

ΔX : 余剰汚泥発生量(kg/d)
 S_r : 除去BOD量(kg/d)
 S_a : 生物処理槽中の微生物量(kg)
 a : 汚泥転換率(-)
 b : 自己酸化係数(/d)

余剰汚泥発生量(ΔX)を削減するためには、

- ・汚泥転換率(a)を小さくする
- ・自己酸化係数(b)を大きくする
- ・微生物量(Sa)を大きくする

図3. 汚泥減容の原理

ここで、 ΔX を小さくするには、自己酸化係数(b)を大きくすること及び全酸化槽内微生物量(Sa)を大きくすることが有効である。

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有機物ならびに窒素除去

図4はアンモニア性窒素濃度 50mg/L、TOC 濃度 50mg/L の条件で、原水流量を上昇させていき、本リアクターの性能限界を検討したときの、原水、脱窒槽、硝化槽、処理水における全窒素濃度の経時変化を示したものである。図4より原水流量が 1.0~2.0L/h の間では安定して理論窒素除去率である 75% ($R/1+R=0.75$ R:循環比) を達成していることが確認されたが、2.5L/h へと上昇させると著しく除去率が低下した。この原因として処理水中にアンモニア性窒素の流出が確認され、硝化反応が十分に行なわれていないことがわかった。これより循環比3における本リアクターの能力の限界値は 2.0L/h であることが確認できた。

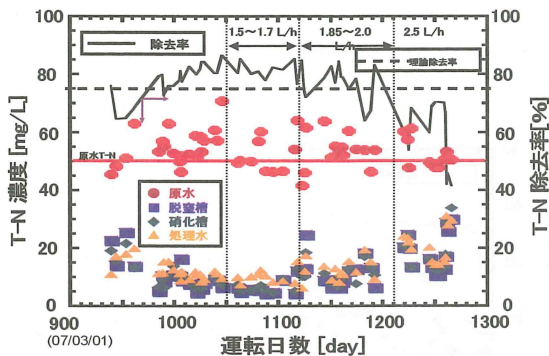


図4 全窒素濃度の経時変化

図5に原水流量と全窒素除去速度[mg-N/L・h]の関係を示した。図から明らかなように、原水流量の上昇と共に全窒素除去速度も比例して上昇し、2.0L/h で除去速度が最大で約 8.0mg-N/L・h を示した。しかし、2.5L/h では除去速度が著しく低下した。これは、流量の増大により脱窒に必要な水素供与体である BOD 負荷量が増え未反応 BOD が硝化槽に流入することによって、硝化活性が阻害されたためと考えられた。これより本リアクターの能力は原水流量が 2.0L/h で最大値に到達したことが確認できた。この場合、窒素除去速度は標準活性汚泥法に比べて3倍程度大きいことが明らかとなった。

脱窒-硝化循環における有機物(TOC)の除去について検討した結果、硝化槽出口で TOC はほぼ完全に除去されており、これに連結された全酸化槽内における BOD 汚泥負荷を 0.05kg-BOD/kg-MLSS・day 以下の飢餓状態にできることがわかった。

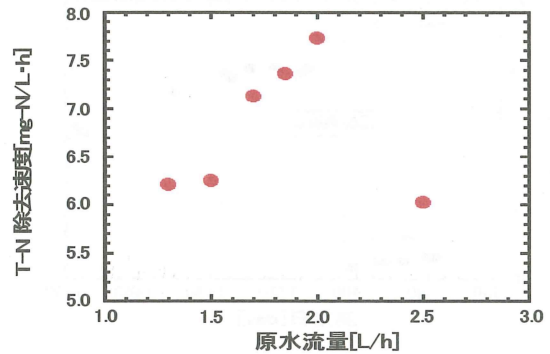


図5 原水流量と全窒素除去速度

3.2 汚泥減容の評価

各槽内の MLSS 量測定時間を 48h とし、返送汚泥循環比 1.5 の一定条件で、原水流量を 1.5~2.0L/h まで上昇させたときの結果を表2に示した。全酸化槽 MLSS 濃度は汚泥の濃縮により 3000mg/L 程度と高濃度となっており、汚泥減容率は 90%以上の高い結果が安定して得られた。

表より流量の上昇に関係なくいずれも 100%近い、高い減容率が安定して得られた。原水流量 2.5L/h では窒素除去が不十分であるため、MLSS の測定は行なわなかった。この運転期間中に大量の汚泥が処理水中に流出していることが確認された。この原因として、汚泥の沈降性及び凝集性の低下が考えられた。そこで、凝集剤であるポリ塩化アルミニウム(以下 PAC と略記)を 20mg-Al/g-MLSS 添加し汚泥の凝集性を高めた。その結果、汚泥は凝集性が回復し、完全な固液分離が行われ処理水中への汚泥流出が停止したことが確認された。

表2. 汚泥減容率

運転日数 [day]	1078	1106	1113	1148	1155	1190	1218
原水流量 [L/h]	1.5	1.7	1.7	1.85	1.85	2.0	2.0
流入するMLSS量 [mg/h]	197	166	115.2	135.8	125	100.0	94.0
全酸化槽MLSS濃度 [mg/L]	3324	2513	3923	3253	2075	2845	3268
沈降槽MLSS濃度 [mg/L]	1731	733	2438	638	2158	879	3707
流出したMLSS量 [mg]	188	850	145	1773	829	2660	157
減容率 [%]	101	100	113	99.9	115	108	107

3.3 凝集剤が汚泥の沈降性に及ぼす影響

汚泥の沈降性及び凝集性が悪く処理水中に汚泥が流出した。沈降性の回復を図るため、凝集剤として PAC を 20mg-Al/g-MLSS 添加した。その後、経時的に採取した汚泥の ICP 分析を行ない、運転時間に対する汚泥中に含まれる Al イオンの経時変化を図6に示した。

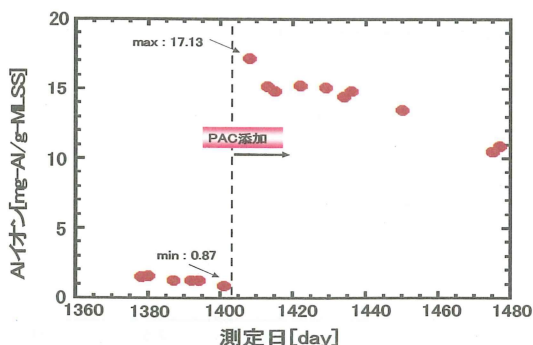


図6. Al イオンの経時変化

図より沈降性が悪かった運転日数 1392 日近辺の Al イオンは 0.87mg-Al/g-MLSS 程度であり、運転開始時に添加したときに比べ著しく低下していた。新たに PAC を添加したことで Al イオンは 17mg-Al/g-MLSS となり、Al イオンの存在により沈降性が回復することが分かった。このときの汚泥の沈降性を表す指標として用いられる SVI は 240ml/g 程度であり、標準活性汚泥法における良好な汚泥の状態の値であるということを確認した。図中の運転日数 1400~1480 日までは PAC は添加せずに運転を継続しているが、わずかな Al イオンの減少が認められるものの汚泥の沈降性は良好で、汚泥の流出が全く無い状態であった。Al イオンの減少が緩やかな理由は微生物が自己酸化される際、細胞壁にイオンの吸着され、汚泥と一緒に挙動するためと推察された。この原因については今後更に検討していく計画である。

3.4 日明浄化センターでの実排水による実証試験

実験室において流動層型バイオリアクターの有用性が示されたため、北九州市日明浄化センター内に設置した実証プラントにて最初沈殿池の流出水を原水とする実排水を用いた実証試験により基礎実験データの再現性について検討した。実験は 2007 年 10 月から 2008 年 3 月までの約 500 日間行なった。実証プラントにおいても実験室と同様、循環を伴う脱窒-硝化連続フローにより運転を行なった。



図7. 日明浄化センターパイロット試験装置

図7に実証プラントの写真を示した。能力は 5 m³/day とした。このフローでは、最初沈殿池の流出水中の BOD を硝酸還元の水素供与体として利用することにより、排水中のアンモニアだけでなく BOD も同時に低減することができる。また、表3に実験室のリアクターと実証プラントにおける実証リアクターの仕様を比較した。

表3. 実験室リアクターと実証リアクターの仕様の比較

リアクター	実験室リアクター	実証プラント
各リアクター体積 [L]	5.0	500
ゲルビーズ量 [L]	0.5	50
ゲル充填率 [%]	10	10
原水全窒素濃度 [mg/L]	50	18
原水 TOC 濃度 [mg/L]	50	24
原水流量 [L/h]	1.50	200

図8に実証プラントにおける TOC 濃度の経時変化について示した。各槽及び処理水の TOC 濃度は 10mg/L 以下と低い値を示し、TOC の分解除去が可能であることが確認された。

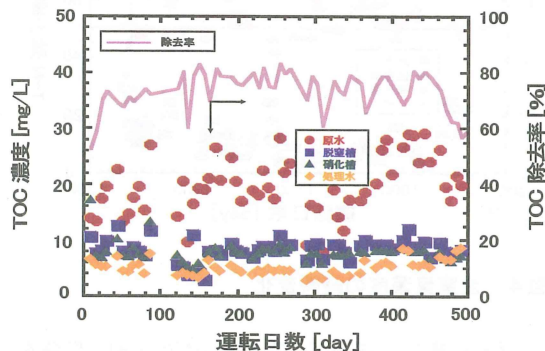


図8. 実証プラントでの TOC 濃度の経時変化

図9に実証プラントにおける全窒素濃度の経時変化について示した。実排水の TOC 濃度は平均的に 24mg/L 程度と低いため、循環比 3 での運転の場合(運転日数 150 日まで)、硝化液による原水 TOC の希釈により脱窒槽における TOC/N 比が理論値の 0.71 を確保できないため、原水に対する脱窒槽の全窒素除去率が理論窒素除去率である 75% を達成できなかった。これに対して、150~278 日において循環比 2 に低下させ原水の希釈を抑制し TOC/N 比が 0.71 以上を維持した場合、理論窒素除去率である 67% が達成されることが明らかとなった。

278~365 日では実験室と同様の条件である循環比 3 に戻し、不足する TOC をメタノールを添加することで補い、TOC/N 比を 0.71 以上に維持した場合、理論窒素除去率

75%を達成することができた。

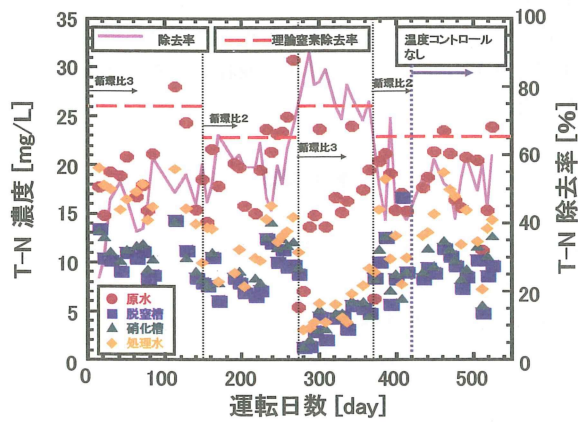


図 9 実証プラントでの T-N 濃度の経時変化

この様に TOC/N 比を脱窒反応の理論値である 0.71 付近に維持できれば循環比に見合う全窒素除去が可能であることが明らかとなった。実際の下水処理においては、TOC が不足し脱窒槽における TOC/N 比が 0.71 以下となることが想定され、この場合は TOC の供給が必要であることがわかった。365 日以降はメタノールの添加を止め、循環比を 2 に戻して検討を行なった。360 日目までは、各槽の温度を約 26℃ にコントロールして運転した結果であるが、温度コントロール無しに冬場の水温で運転したところ、図の矢印で示した 427 日以降は窒素除去率が著しく低下した。これは各槽において水温が 16℃ を下回っており、360 日以前の平均水温 26℃ より 10℃ 程低いため、脱窒菌の活性が低下したことが考えられた。従って 505 日以降は原水流量を 70% に減少させ、リアクターの能力を低下させて検討を行なったところ、原水負荷を低減させることにより、窒素除去率はほぼ 67% に回復し冬場での窒素除去が実証された。

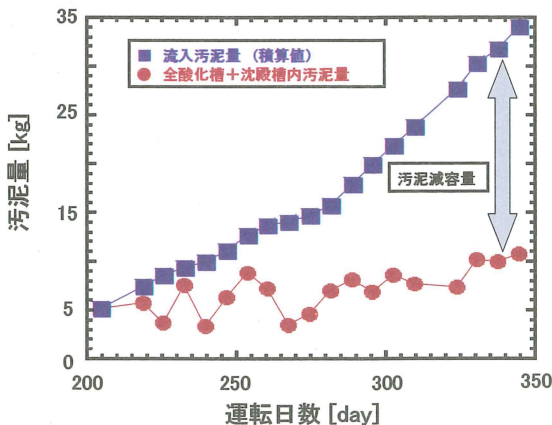


図 10 実証プラントでの汚泥量の経時変化と汚泥減容量における T-N 濃度の経時変化

図 10 に実証プラントにおける汚泥減容について検討した結果を示した。全酸化槽と沈殿槽内に存在する汚泥の合計量と全酸化槽に流入する汚泥の積算値の経時変化を示した。図から明らかなように、汚泥量と流入汚泥の積算値の差が汚泥減容量となり、90% 付近の汚泥減容がされていることが確認できた。

3.5 脱窒反応速度におよぼす有機炭素源の違い

脱窒-硝化循環フローにおいて、硝化槽でアンモニアの酸化によって生じた硝酸・亜硝酸を含む処理水は、脱窒槽に返送して脱窒菌の脱窒作用によって分子状窒素に還元される。脱窒菌は有機炭素源を必要とする従属栄養細菌であり、脱窒反応の水素供与体としても有機炭素源を必要とするため、この処理過程では、この有機物の存在が不可欠である。実証プラントにおける実排水では最初沈殿池の流出水中に含まれる有機物を利用しているが、実験室リアクターにおける人口排水においてはメタノールを供給している。この両者の場合における有機炭素源の違いによる脱窒速度の比較検討を行った。

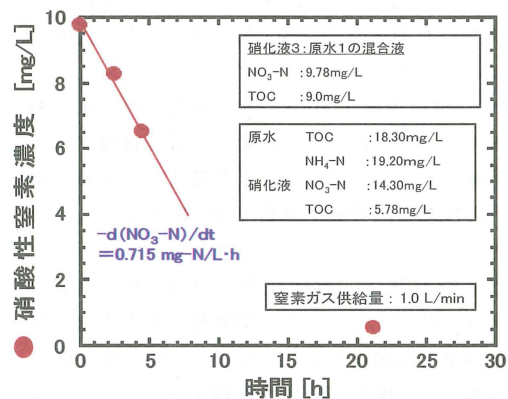


図 11 実排水中の TOC を用いた脱窒反応 (水素供与体: 原水 TOC)

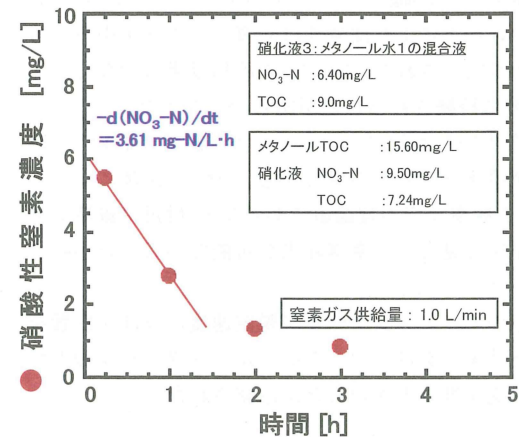


図 12 実排水中の TOC を用いた脱窒反応 (水素供与体: メタノール)

図 11 は実排水中の TOC を水素供与体としたときの硝酸性窒素濃度の経時変化を示したものであり、図 12 はメタノールを水素供与体としたときの硝酸性窒素濃度の経時変化を示したものである。尚、ゲルビーズはいずれも、実証プラントの脱窒槽の PVA ゲルを用いた。

図 11 および図 12 から明らかなように、実排水中の TOC の場合、脱窒速度は $0.715 \text{ mg-N/L}\cdot\text{h}$ であり、メタノールの場合、 $3.61 \text{ mg-N/L}\cdot\text{h}$ となり、メタノールを水素供与体とした方が約 5 倍脱窒速度が大きいことが分かり、実験室データよりも、より長い滞留時間が必要なことが分かった。

4. 結言

窒素除去型汚泥減容システムについて基礎的研究を行い、それに基づいた実証試験を実施した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 人工排水組成を窒素濃度 50 mg/L 、TOC 濃度 50 mg/L とし、5L の脱窒槽と 5L の硝化槽を用いた脱窒-硝化循環連続フローにおいて、流量 1.5 L/h の条件で TOC の完全除去と循環比 3 における全窒素の理論的除去率 75% を安定的に達成することができた。
- 2) 全窒素除去速度は流量 2.0 L/h で除去速度が最大値の約 $8 \text{ mg-N/L}\cdot\text{h}$ を示し、それ以上の流量では除去速度が低下することが確認できた。これにより循環比 3 における本リアクターの性能の限界値が流量 2.0 L/h であることが確認できた。
- 3) 発生する余剰汚泥は、全酸化槽で BOD 汚泥負荷を $0.05 \text{ kg-BOD/kg-MLSS}\cdot\text{day}$ 以下の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及び、全酸化槽内 MLSS 濃度を 3000 mg/L 程度の高濃度に維持することにより容易に自己酸化され、90% 以上の高い減容率が達成されることが明らかとなった。
- 4) 沈降性、凝集性の低下した汚泥に凝集剤である PAC を菌体質量あたり 20 mg-Al/g-SS 添加することによって、Al イオンの存在下により沈降性は回復し、処理水中への汚泥の流出が防止された。また Al の添加効果は少なくとも 80 日程度は持続されることが明らかとなった。
- 5) 実排水を用いた実証プラントでの実証試験において、硝化液の循環比 (R) が 3 の場合でも、TOC の添加によって TOC/N 比を脱窒反応の理論値である 0.71 付近に維持できれば循環比に見合う全窒素除去が可能であることが明らかとなった。
- 6) 実排水中の TOC とメタノールが脱窒速度に及ぼす影響を検討した結果、実排水中の TOC に比べメタノールの方が約 5 倍脱窒速度が大きいことが確認された。

以上のように、PVA ゲルビーズを菌体の固定化担体とした窒素除去型流動層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できることが明らかとなった。さらに、実証プラントにおける実排水を用いた実証試験においても BOD と窒素の同時除去と汚泥の減容が可能であることがわかった。

5. 参考文献

- 1) 畑中千秋ら：北九州工業高等専門学校研究報告、第 42 号、pp77~82、(2008)
- 2) 社団法人 日本下水道協会：下水試験法(上巻) p136~147、p157~180、p268~272 (1997)
- 3) 通商産業省環境立地局：五訂「公害防止の技術と法規 水質編」(1995)
- 4) 羽野忠、平田誠、高梨啓和、小原慎史：化学工学 61 (2)、(1997)
- 5) 日本規格協会：JIS ハンドブック JIS K0102 (1990)
- 6) 株式会社クラレ 機能材料事業部：クラゲール 微生物固定化担体 PVA ゲル、(2004)
- 7) 東京化学同人：日本生化学会編 代謝マップ ~経路と調節~
- 8) 海野肇、中西一弘、白神直弘：生物化学工学 p107~148 (1992)
- 9) 社団法人 日本下水道協会：下水道協会誌 Vol. 40 (2003)
- 10) 細見正明：硝酸性窒素の除去技術、水環境学会誌、19(12)、21-24(1996)

(2009年10月9日 受理)