

# 微生物の高密度固定化による高度排水処理プロセスの工業化技術開発

I C E T T - 新居浜研究室 (住友化学工業株)

主任研究者 中村 洋介

研究員 青井 正廣

開発期間：2001～2003年度

## 要約

(1) 石炭灰フライアッシュ (CFA) を用いた微生物の凝集固定化技術によって、生物学的窒素除去を効率的に達成する高度排水処理プロセスの工業化の信頼性に係る次の諸要因を評価・検討した。

安定性評価 (水質変動・亜硝酸態窒素濃度・運転管理パラメータ・脱窒反応熱など)

温室効果ガス及び可燃性気体の生成量の評価 他

(2) さらに、高性能化・高効率化をめざして発展的プロセスやスラッジシステムに関する検討を行い、窒素 (N) 除去性能  $2\text{kg-N}/\text{m}^3\cdot\text{D}$  以上を達成可能な高度排水処理プロセスとして本開発技術の工業化のめどを得た。

## 1. 技術開発の目標

窒素に起因する湖沼や内湾或いは地下水の汚染は、解決が最も急がれる国際的水環境問題のひとつであり、排水中の窒素を効率よく除去する技術の実用化が待望されている。当研究グループは、代表的な窒素除去技術である生物処理を従来の2倍以上効率化することを目標に技術開発を行った。すなわち、現在、最も効率が高いとされる排水の硝化 (排水中の窒素の主要形態であるアンモニアを  $\text{NO}_x$  に酸化する反応) - 脱窒 ( $\text{NO}_x$  を窒素ガスに還元して除去する反応) 処理装置でも窒素 (N) 除去性能が高々  $1\text{kg-N}/\text{m}^3\cdot\text{D}$  程度であることから、本技術開発の到達目標値を  $2\text{kg-N}/\text{m}^3\cdot\text{D}$  とした。

本開発技術の要点は、ともに廃棄物である CFA と余剰活性汚泥を混合し凝集造粒体を形成することにある。これに、好気下連続的にアンモニアを含有する排水を与えて硝化細菌を、嫌気下硝酸 (硝化の反応生成物) を含有する排水と有機物 (還元反応の電子供与体) を与えて脱窒細菌を、それぞれ高密度化できる (図1)。両者を組み合わせた高窒素除去プロセスの実用化をめざして、平成13～14年度に検討を重ねてきた。

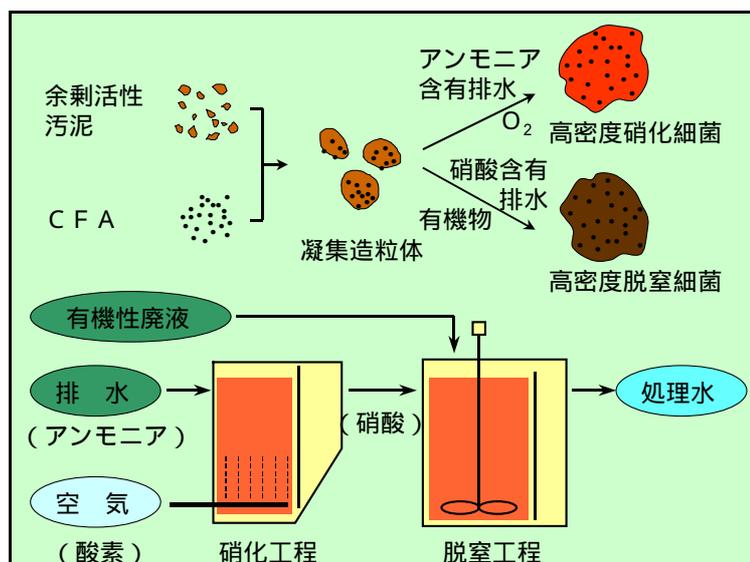


図1 石炭灰フライアッシュによる硝化細菌及び脱窒細菌の高密度化のメカニズムと排水処理プロセスへの適用例

全体の開発スケジュールを表1に示した。平成15年度は、主として脱窒工程の信頼性、安定性、性能改善 (向上) に関する検討を実施し、本開発プロセスの工業化に資する技術開発を行った。

表 1 微生物の高密度固定化による高度排水処理プロセスの工業化技術開発スケジュール

項目	年度		
	平成 13 年度	平成 14 年度	平成 15 年度
(1)基本プロセスの確立 (2)ベンチテスト (3)パイロット機の構築・運転評価	←→	←→	
(4)プロセスの信頼性評価 (5)高性能化・高効率化の追求			←→

(注) 過年度は地球環境保全関係産業技術開発促進費補助金を受けて実施したもの

## 2. 平成 15 年度実施内容及び結果

### (1) プロセスの信頼性評価

脱窒細菌の高密度固定化技術開発を主体に検討し、平成 13 年度には硝化 - 脱窒高度排水処理の基本プロセスを確立、続いて平成 14 年度には脱窒工程のスケールアップまで進展させた。平成 15 年度はまず主に脱窒工程の信頼性を高めるべく、種々の追補的検討を行った。

#### 安定性評価

平成 14 年度までに実施した項目に追補すべく、原水の水質変動、亜硝酸態窒素濃度、運転管理パラメータ特に酸化還元電位 (ORP)、脱窒反応熱及び懸濁物質 (SS) 生成量に関する検討や影響評価を実施した。表 2 に各検討項目とその結果要点をまとめた。これらを実施することにより、実用機設計上求められる処理安定性や信頼性を保証するデータを取得できた。

表 2 高度排水処理プロセスの工業化に関する安定性評価・検討項目及び検討結果

評価・検討項目	実施内容の要約	評価・検討結果の要点
原水の水質変動の影響	硝化及び脱窒の各パイロット機に流入する化学工場排水の水質変動とその影響に関する実態調査	アンモニア負荷変動が約 1.4 倍、有機物負荷変動が約 3 倍に及ぶも、事前の予想に基づく負荷緩衝機能の装備により影響を回避
亜硝酸態窒素濃度の影響	硝化及び脱窒の反応中間生成物である亜硝酸が過剰に生成した場合に脱窒工程が受ける影響を検討	亜硝酸態窒素濃度約 800mg-N/L でも脱窒反応に影響なし
運転管理パラメータ (特に ORP) の影響	脱窒反応の ORP が脱窒工程に及ぼす影響を検討	ORP を -300mV 以下に制御することで脱窒処理が安定化
脱窒反応熱に関する検討	実用機設計上求められる脱窒工程の反応熱を実測し文献値と比較	反応熱実測値は文献値に近い約 165kcal/mol-N (690kJ/mol-N)
SS 生成量の検討	原水の炭素/窒素 (C/N) 比を変えて硝化及び脱窒の各反応に伴うパイロット機の SS 生成量を実測	SS 生成量は、硝化工程が 0.084 × アンモニア態窒素負荷量 [kg] (有機物を含む実排水)、脱窒工程が約 0.2 ~ 0.6 × 硝酸態窒素負荷量 [kg] (原水 C/N 比に依存)

## 温室効果ガス及び可燃性気体の生成量の評価

窒素の高度処理過程でメタン (CH<sub>4</sub>) や亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) といった温室効果ガス (CH<sub>4</sub> は可燃性気体でもある) が放出されることはよく知られている。これらの温室効果ガスは二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) と比較して地球温暖化寄与率が著しく高い。そこで、地球温暖化影響及び安全性評価の観点から、本開発技術による排水の高度処理過程において生成する各種ガス量 (濃度) に関する検討を行った。

反応生成ガスを 1 箇所に集め排出するように設計されたベンチテスト装置を製作し、実際の化学工場排水の硝化液と有機性廃液を使用して連続的に脱窒処理を行った。生成する各種ガス成分とその濃度 (気相部のみ) を表 3 に示した。CH<sub>4</sub> の生成は認められたがその濃度は爆発範囲を大きく下回り、これに起因する爆発等のおそれは極めて低いと考えられる。また、窒素負荷に対する N<sub>2</sub>O への転換率は通常の下水处理場と同等であることが示唆された。

表 3 脱窒工程における排出ガス成分とその濃度 (及び N<sub>2</sub>O 転換率)

成分	濃度	備考
N <sub>2</sub> O (窒素負荷あたり N <sub>2</sub> O 転換率)	68ppm (0.19%)	(下水処理場一般値 0.016~0.64%)
CH <sub>4</sub>	420ppm	爆発範囲 5~15%
水素	<0.1% (N.D.)	
CO <sub>2</sub>	約 12%	
硫化水素	<2ppm	

## 脱窒槽攪拌条件の検討

本開発技術により高密度に固定化した脱窒細菌の凝集造粒体は、一般的な攪拌翼による混合でもより粒径の大きなグラニュール状に成長することが小実験及びベンチテストにおいて観察された。しかしながら、機械的強度のあまり高くない脱窒細菌グラニュールをせん断応力の強い攪拌翼型攪拌機で攪拌し続けることは、グラニュールの形成と同時に破壊を促進してしまうおそれがある。実際、パイロットテストにおいては、グラニュールの成長は緩慢であった。そこで、脱窒細菌グラニュールを破壊することなく脱窒反応槽内を均一攪拌しうる攪拌機の調査と評価試験を実施した。

今回は、写真 1 のような正弦波動生成型攪拌機を検討した。本攪拌機は、二つの重心をもつ櫓型回転翼が交互に反復回転することによって、到達距離の長い大きくゆったりとした水流を生成する。容積あたりの設置台数が少なくすみ、エネルギー消費も低いという。約 1m<sup>3</sup> 大の角型水槽のいろいろな位置に本攪拌機を置き、高密度固定化微生物 SS を投入して均一攪拌性能を評価した。

結果、設置位置はいわゆる隅の付近から対角線方向の水流を生成したときが本攪拌機の均一攪拌効果が最も高いことがわかった。本開発技術のような凝集造粒による固定化微生物の攪拌には本攪拌機は有望と考えられるが、排水処理用途への適用例がまだないため、導入に際してはさらに詳細な検討が必要と思われる。



写真 1 正弦波動生成型攪拌機  
(サイズ複数あり)

## 脱窒細菌保管条件の検討

本開発技術による高度排水処理プロセスを工業化した場合、メンテナンス等のため一時的に運転を停止しなければならないことを想定して、高密度固定化脱窒細菌の保管条件を検討した。

脱窒細菌の高密度固定化懸濁液（または上澄みを純水で置換したもの）をバイアル瓶に採取し、密栓して各種条件下に保管した。所定期間経過毎にバイアル瓶を開栓し、窒素除去速度を測定した。

一例として保管温度の影響に関する検討結果を図 2 に示した。5～35 の範囲において保管温度が高くなるほど脱窒活性の低下が顕著であった。5 に冷蔵すれば脱窒細菌を高活性のまま約 1 ヶ月間保管することができた。しかしながら、図にはないが冷蔵でも 41 日目には脱窒活性が保管直前の 1/3 まで低下してしまい、約 1 ヶ月間が保管限度であることが示唆された。保管温度が高いほど保管液中のアンモニア及び TOC 濃度が高く、高温では脱窒細菌が腐敗しやすいと推察される。

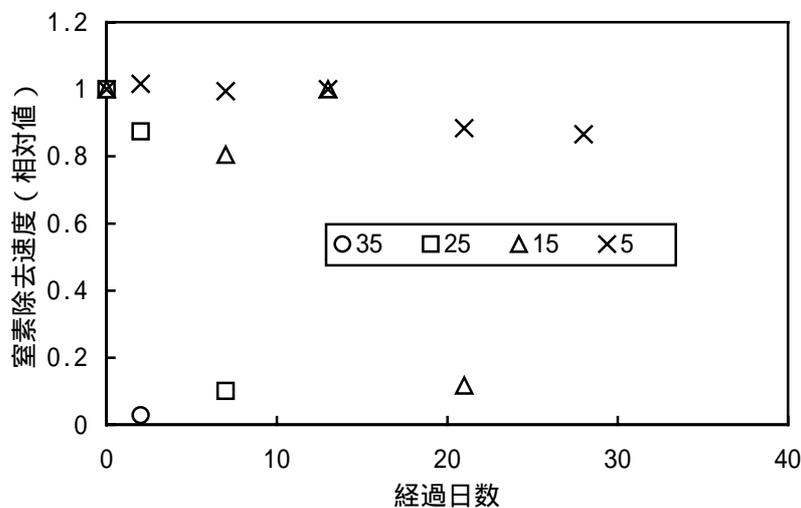


図 2 脱窒細菌の保管温度の影響

## (2) 高性能化・高効率化の追求

### 発展的プロセスの検討

本開発技術は、従来の活性汚泥方式と比較して活性汚泥由来の特定機能微生物（硝化細菌及び脱窒細菌）を高密度に固定化することによって、極めて高い負荷での窒素処理を実現するプロセスである。同様に微生物の高密度固定化をめざした脱窒処理技術のひとつに USB (Upflow Sludge Blanket) 法がある。本開発技術との比較及び技術深化の目的で USB 法の検討を行った。

先行文献を参考に図 3 に示す USB 法試験装置を製作した。本体塔部は内径 100、高さ 1000mm の PVC 製カラムである。カラム底部より約 100mm 高さ位置毎にサンプリングノズルを設置した。高さ 900mm の位置に固液気分離ゾーンを設け、SS と処理水及び排ガスの分離を行った。カラム内は攪拌翼により 10rpm の低速度で連続攪拌した。また、図は省略するが、通水速度 (LV) の影響を詳細に検討するために内径 50mm、高さ 1000mm のアクリル製カラムを別途製作し、試験に供した。化学工場活性汚泥にビール工場の嫌気グラニューール汚泥を種菌として加えて (試験によってはさらに CFA を追加して)、硝酸性の合成排水 (表 4) を用いて USB 法のスタートアップを行い、窒素除去性能及び原水 LV の変化を追跡した。

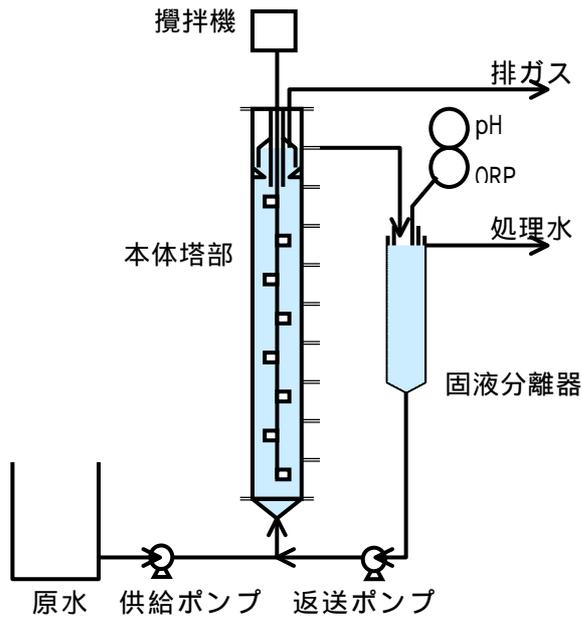


図3 USB法試験装置の概略

表4 USB法試験合成原水組成\*

成分	濃度 [mg/L]
NO <sub>3</sub> -N (as NaNO <sub>3</sub> )	100 ~ 1600
TOC (as CH <sub>3</sub> OH)	C/N=3
P (as K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	N/P=20
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6.0
CaCl <sub>2</sub>	3.0
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.4
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.08
NaMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.06
ZnCl <sub>2</sub>	0.2
FeCl <sub>2</sub>	0.12
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.0095

\*原田ら, 環境工学研究論文集, 21, 153 (1985)

RUN-1はCFAを添加せずに、RUN-2はCFAを添加して各々USB法を立ち上げたケースで、それぞれ結果を図4、図5に示した。USB法の窒素除去性能は400mg-N/L-SS(グラニュール層)・hrすなわち9.6kg-N/m<sup>3</sup>-SS(グラニュール層)・Dに達した。CFAを添加しておくとしち上がり期間が短縮された。

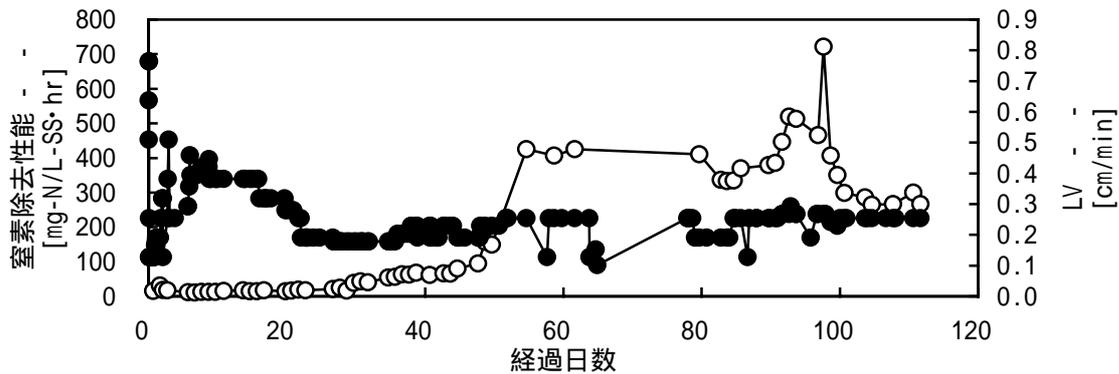


図4 RUN-1 USB法スタートアップ結果 (CFA添加なし)

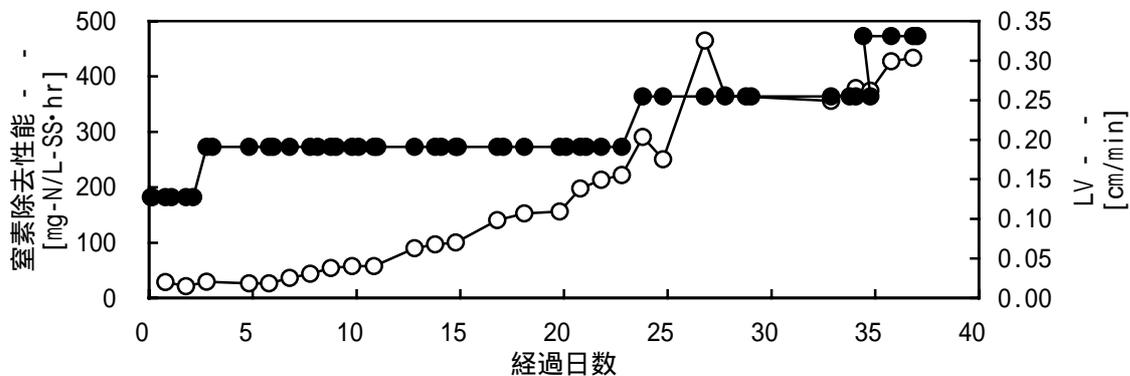


図5 RUN-2 USB法スタートアップ結果 (CFA添加あり)

このように、USB法は確かに脱窒処理性能を高められる可能性があり、かつ本開発技術に基づきCFAを併用することが有効との示唆を得たため、対象排水性状によっては有用であると考えられる。

### 1 スラッジ化の検討

本開発技術においては、高濃度の窒素含有排水を効率よく処理する目的で硝化、脱窒工程をそれぞれ独立させた、いわゆる2スラッジ方式について検討してきたが、この方式では工程毎に固液分離装置を必要とするため設備が複雑化するという問題がある。一方、既設の高度排水処理施設は多くの場合同じ活性汚泥が硝化も脱窒も経験する、いわゆる1スラッジ方式(図6)を採用しているため、このような施設に本開発技術を適用する場合の利便性を考えて1スラッジ化の検討を行った。

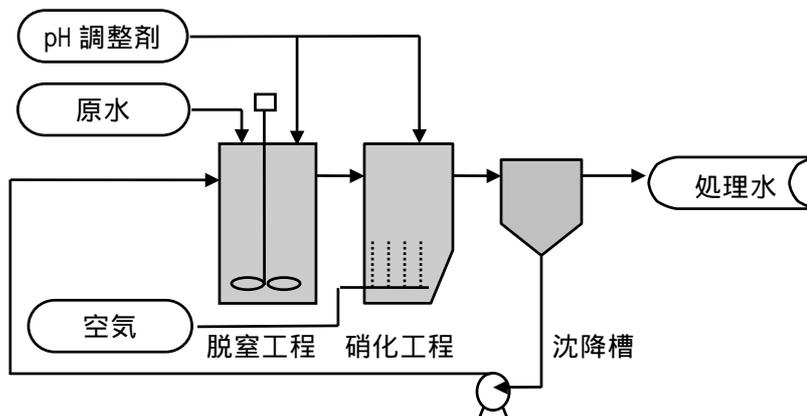


図6 1スラッジ(嫌気-好気循環処理)方式の例

図6のような一般的な1スラッジシステムに本開発技術を適用した結果を図7に示した。窒素除去性能はもとの活性汚泥の約2倍にあたる  $19\text{mg-N/L}\cdot\text{hr}$  ( $0.46\text{kg-N/m}^3\cdot\text{D}$ ) に達した(その後の追試により約3倍の  $29\text{mg-N/L}\cdot\text{hr}$  を達成した)。窒素除去率はおよそ80~90%であった。1スラッジ方式は、2スラッジ方式と比較して窒素処理能力は損なわれる(窒素除去性能として目標値の1/5~1/3程度に留まる)ものの、設備構成が簡素化しかつ一般的な活性汚泥施設に対してこれを大幅に改造することなく窒素処理能力を高めうることを確認した。本開発技術の特長はCFAを使用して容易に微生物の固定化を行える点にある。今回の1スラッジ化の検討結果は、画期的な高性能(例えば  $2\text{kg-N/m}^3\cdot\text{D}$ ) は望まないまでも既存施設を生かすつつできるだけ簡便に排水処理プロセスの性能を向上したい、というニーズに対して有効な解決策を見出したと考える。

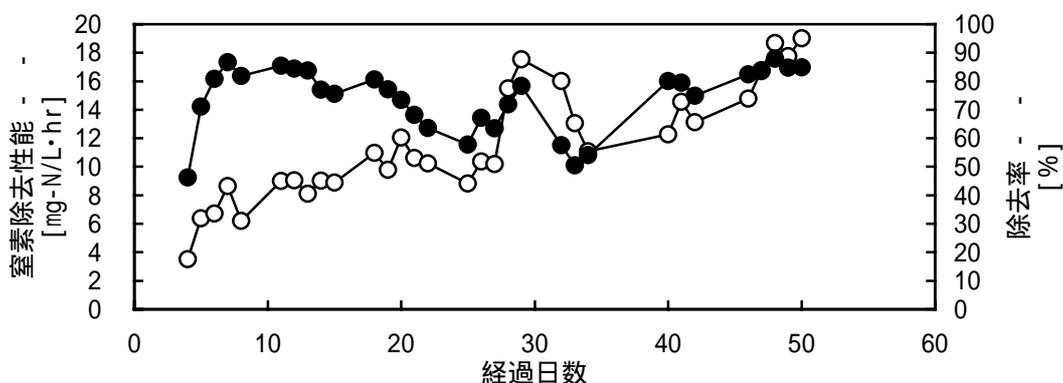


図7 CFAによる微生物の固定化を適用した1スラッジ方式の窒素処理成績

### 3. 今後の予定

本開発技術の工業化に向けた取り組みをすべて終了したので、今後は水処理機器メーカーまたは機械メーカーと共同して実用機を開発し、事業化を進めていく予定である。(了)