

好気性グラニュール汚泥による窒素除去

Nitrogen Removal Process by Using Aerobic Granular Sludge

長谷部吉昭*, 目黒 裕章, 三宅 将貴, 江口 正浩

YOSHIAKI HASEBE*, HIROAKI MEGURO, MASAKI MIYAKE and MASAHIRO EGUCHI

オルガノ株式会社開発センター 〒252-0332 神奈川県相模原市南区西大沼 4-4-1

* TEL: 042-702-7829 FAX: 042-702-7849

* E-mail: hasebe-y@organo.co.jp

R & D Center, ORGANO Corporation, 4-4-1, Nishi-Onuma, Minami-Ku, Sagamihara, Kanagawa 252-0332, Japan

キーワード: 窒素処理, グラニュール, 高速処理

Key words: nitrogen removal, granular sludge, hi-rate treatment

(原稿受付 2016 年 2 月 8 日 / 原稿受理 2016 年 2 月 15 日)

1. はじめに

微生物は特定の条件下で自己造粒しグラニュールと呼ばれる粒を形成することが知られている¹⁾。このグラニュールは通常の活性汚泥フロックと比較して非常に高い沈降性を有し、固液分離性が非常に良好であることから反応槽内に高濃度で保持することが可能であり、それにより高速な処理システムを構築することができる。このグラニュールを用いた排水処理システムは当初嫌気性処理で発達し、Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) や Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) などのプロセスとして多くの装置が稼働しているが、近年では好気性微生物もグラニュールを形成することが見出され、多くの研究が行われている²⁻⁴⁾。好気性グラニュールの研究はその大部分が Sequencing batch reactor (SBR) を利用した手法で検討されているが、SBR は回分処理であり、原水の流入や処理水の排出が短時間で行われるため、多量の排水を処理する場合においては大きな原水槽や処理水槽が必要となり、比較的大規模な排水処理設備への適用は困難な場合が多い。これに対して、Mishima らはそれまでに前段曝気上向流式カラムを用いて連続通水条件下での好気グラニュールの形成を報告した⁵⁾。しかしこの方式でのグラニュールは汚泥が緩やかに集まって造粒したもので、嫌気グラニュールのように緻密で比重の高いものではない。一方、常田らは 500 mgN/l のアンモニア含有模擬排水の処理において、連続通水式の Aerobic Upflow Fluidized Bed (AUFB) リアクターを用いて硝化グラニュールの形成が可能であること、90%以上の硝化率で 1.6 kgN/m³・day の高速処理が可能であることを約 500 日間の連続通水試験により示した⁶⁾。この試験装置は円筒形のカラムを反応装置として使用しているが、実際の装置への適用へはグラニュール汚泥と処理水を分離する GSS のスケールアップや装置内の流れの

影響評価など課題が残っている。

我々はこのようなグラニュール技術を様々な排水処理へ適用することで、コンパクトで低コストな処理システムを構築することを目的として研究を行っている。本報では特に半導体製造工程から排出される無機性窒素排水を対象とした好気グラニュール技術についてレビューする。

2. 半導体製造工場における窒素処理

半導体や液晶製造工場などの電子産業ではフッ化アンモニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの窒素含有化学物質が多く使用され、これらは窒素含有排水として排水処理が行われる。一般的にアンモニウムイオンを数千 mgN/l 以上含有するような高濃度排水の場合、コストの面からはアンモニアストリッピング法のような物理化学的処理が選択される場合が多いが、1000 mgN/l 以下の比較的濃度の低い排水に対しては生物学的処理が経済的に優位な処理となる。一般的な生物学的窒素処理法は有機態窒素のアンモニウムイオンへの無機化、アンモニウムイオンの酸化(硝化)および硝酸イオンの還元(脱窒)という過程から構成されるが、この中で硝化を担うアンモニア酸化細菌や亜硝酸酸化細菌などは増殖能力が低く、処理速度が遅いため律速過程となる場合が多い。硝化の高速化を行う手段として、流動床や固定床法のような担体を用いた手法も用いられてきており、活性汚泥法と比較して高濃度の汚泥が保持できることから処理の高速化手法として普及してきている。しかしながら、依然として実際の工場排水処理設備では窒素処理設備は大きな設置面積を要する場合が多く、更なる設置面積の低減、すなわち高速化が求められている。

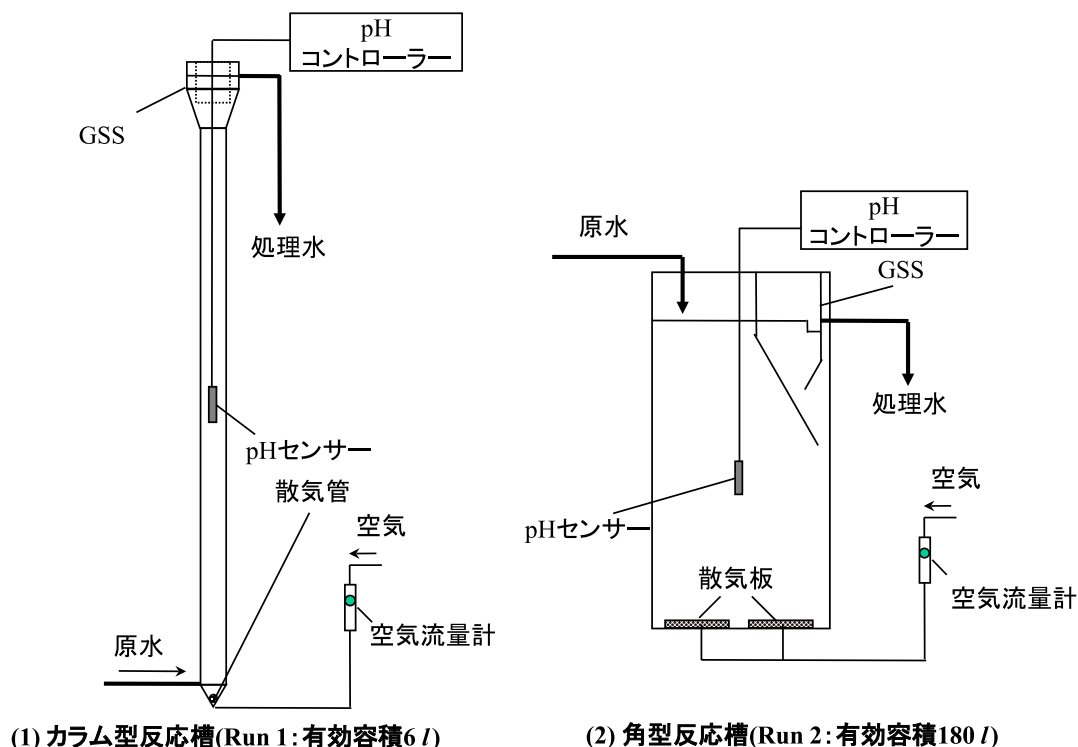


図1. 硝化グラニューール試験装置

3. 硝化グラニューールの形成と反応槽形状の影響

実機化においては反応槽形状が装置コストや設置スペース等に大きな影響を及ぼす。前述したように AUFBRリアクターにおいては硝化グラニューールの形成が確認されているが、このグラニューールの形成がカラム型反応槽における流れや基質濃度勾配に起因する特異的な現象であるかを解明するとともに、仮に硝化グラニューール形成において通常の活性汚泥のような角型完全混合の反応槽においても形成が可能であれば、実機化のハードルが下がるとともに、大きなコストダウン要因にもなるため、反応槽形状による硝化グラニューール形成特性についての評価を行った。

評価に用いた試験装置の概略を図1に示した。Run 1で使用した(1)の反応槽は容積6 lのカラム型であり、反応槽下部から原水を流入させるとともに反応槽上部に設置した Gas-Solids セパレーター (GSS) により固液分離を行っている。Run 2で使用した(2)の反応槽は容積180 lの角型であり、内部に設置したディフューザーにより完全混合されている。反応槽の出口付近には GSS が設置されており、固液分離をして処理水を得ている。また、両反応槽共に pH コントローラーで NaOH の添加を制御することにより pH を 7.2 に調整している。このような試験装置をもちいて、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 400 mg/l および Ca 500 mg/l を含有した模擬排水を通水して、処理性能および汚泥沈降性 (SVI) の評価を行った。

図2および図3に Run 1 における反応槽内部の MLSS および pH 分布の例を示した。カラム型の反応槽では下部から上部にかけて MLSS や pH に大きな差が形成されていることがわかる。

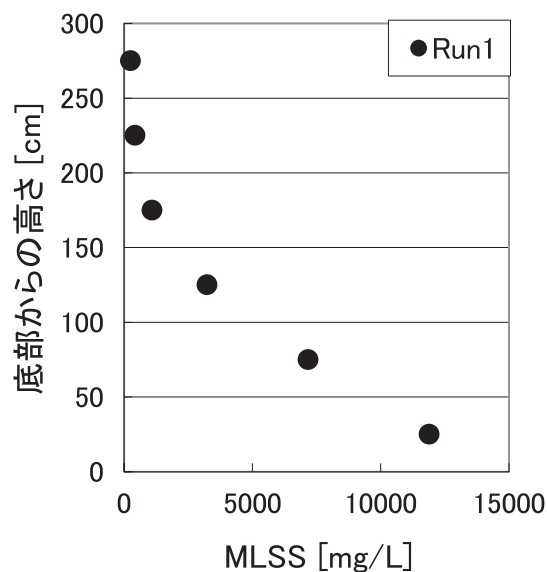


図2. 反応槽高さ方向における汚泥濃度の変化

Run 1 および 2 における硝化速度の推移を図4に示した。負荷の上げ方によりばらつきはみられるものの、いずれにおいても硝化速度は時間の経過と共に上昇し、立ち上げから90日経過後で約 $1.8 \sim 2.0 \text{ kgN/m}^3 \cdot \text{day}$ と非常に高い硝化速度が得られた。また、この時の SVI_{30} は $40 \sim 50 \text{ ml/g}$ となっており、非常に沈降性は良好で、MLSS は槽内 10000 mg/L 程度まで上昇したが安定的に運転を行うことが可能であった。図5に100日目におけるグラニューールの写真を示した。いずれの系においても輪郭のはっきりした良好なグラニューールが形成されたこ

とがわかる。嫌気処理や近年研究が行われている回分式の好気グラニュール形成においては基質の濃度勾配を反応槽内に形成させることがグラニュール形成の一つの要因となっていることが知られている。しかしながら、今回検討した硝化グラニュールの形成においては反応槽形状や基質の濃度勾配等がグラニュール形成に及ぼす影響は極めて限定的であり、反応槽形状には大きな影響を受けないことが示唆された⁷⁾。

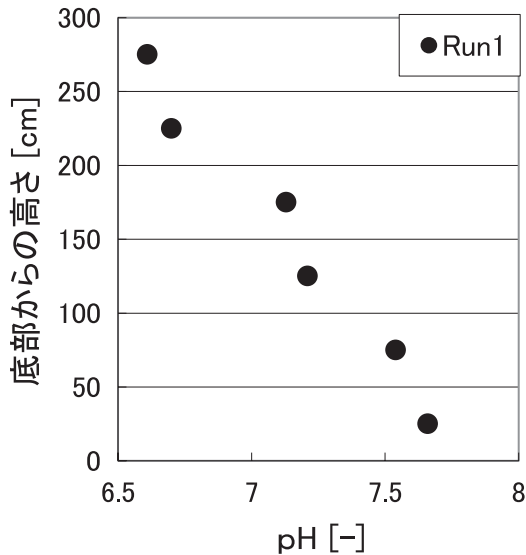


図 3. 反応槽高さ方向における pH の変化

4. 硝化脱窒処理への応用

産業排水の処理で多く用いられている一般的な硝化脱窒プロセスにおいては、硝化で生成した硝酸、亜硝酸イオンを脱窒反応で窒素ガスに変換することで排水中から除去している。そこで、硝化グラニュールシステムを応用したグラニュールによる硝化脱窒プロセスの高速化について検討を行った。

本試験で用いた試験装置は図 6 のようなものである。半導体工場等で利用される無機性の窒素含有排水処理装置を模したもので、硝化槽および脱窒槽は pH コントローラーを用いて pH 7.1 に調整するとともに、脱窒槽には水素供与体としてメタノールを添加した。原水とし

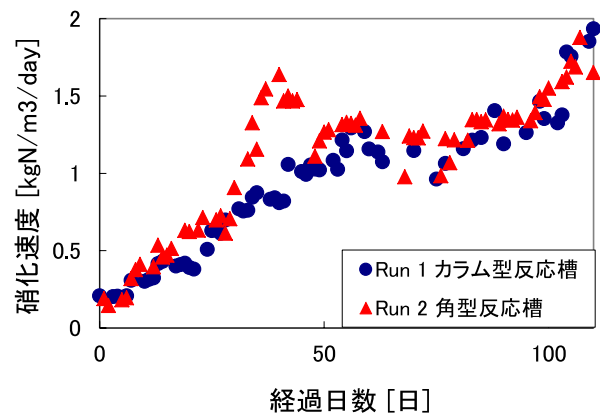


図 4. 硝化速度の推移

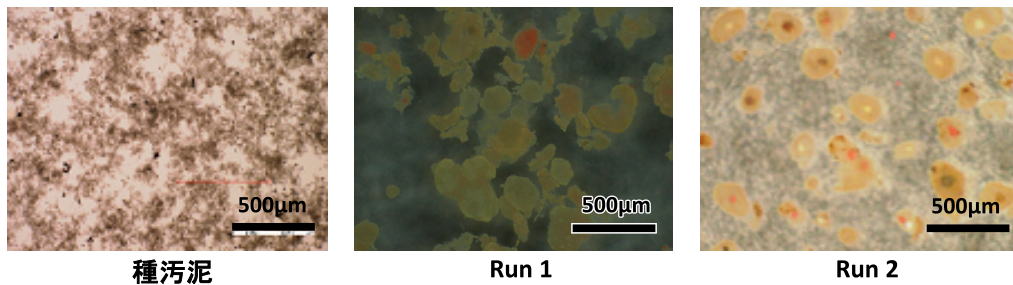


図 5. 種汚泥および試験開始 100 日目におけるグラニュール

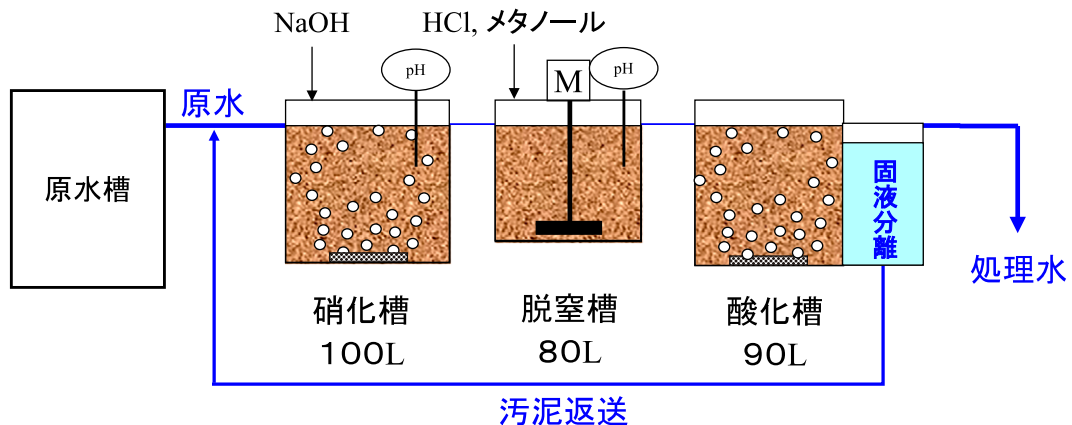


図 6. 試験装置概略図

ては $\text{NH}_4\text{-N}$ 40 mg/l および Ca 500 mg/l を含む模擬排水を通水し、試験開始時には3で作成した硝化グラニューールおよび活性汚泥をそれぞれ 2500 mg/l および 500 mg/l となるように添加した。立ち上げ時には硝化槽負荷として $0.2 \text{ kgN/m}^3 \cdot \text{day}$ となるように通水を開始し、硝化槽内のアンモニア性窒素が 5 mg/l 以下かつ、処理水の TN が 10 mg/l 以下となったことを確認しつつ、原水流量を上げることで負荷を上昇させた。

硝化および脱窒処理速度の推移を図7、図8に示した。初期の種汚泥として使用した活性汚泥はメタノールに馴

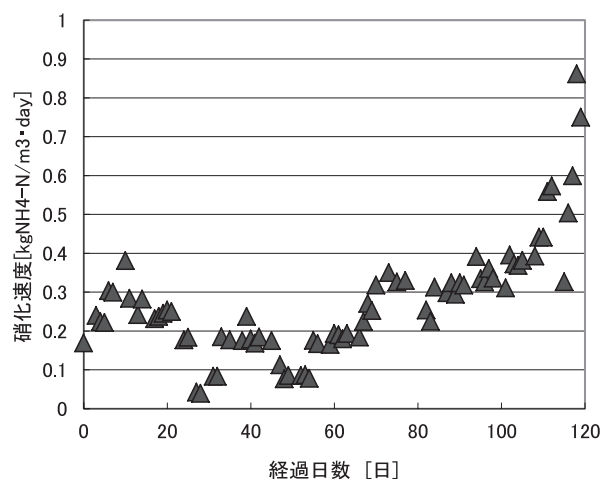


図7. 硝化速度の推移

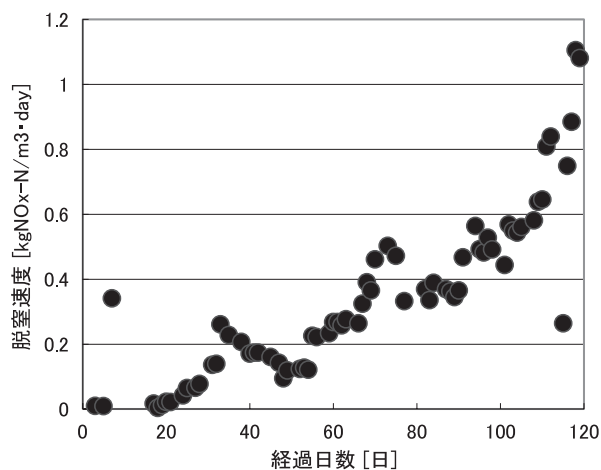


図8. 脱窒速度の推移

養された汚泥ではなかったため、通水開始初期は処理水に硝酸イオンが高濃度で残留し、負荷を上昇させることができなかった。その後、徐々に通水量を増加させ、約120日後には硝化速度で約 $0.8 \text{ kgN/m}^3 \cdot \text{day}$ 、脱窒速度で約 $1.1 \text{ kgN/m}^3 \cdot \text{day}$ まで上昇した。この時の MLSS および SVI の経時変化を図9に示した。SVI₃₀ は負荷の上昇を開始させた50日目付近から低下傾向となり、約120日経過後では 17 ml/g 程度まで低下した。初期に添加した硝化グラニューールの SVI₃₀ は 30 ml/g 程度であり、投入されたグラニューールは SVI が悪化することなく、さらに沈降性良好なグラニューールへと変化したことがわかる。MLSS は SVI の低下に伴って増加し、最終的には 9000 mg/l 付近まで上昇した。本グラニューールの硝化活性および脱窒活性を測定したところ、それぞれ $0.1 \text{ kgN/kgMLSS} \cdot \text{day}$ 程度の値を示した。この値は通常の硝化脱窒汚泥の値と大きく変わるものではなく、処理速度の向上はグラニューール化による MLSS 濃度の上昇によるものと考えられ、硝化および脱窒能力を有したグラニューールが形成されたと判断された。

図10にマイクロスコープで撮影した汚泥写真を示した。種として使用した硝化グラニューールは $100 \mu\text{m}$ 前後の粒径のもので構成されていたが、90日目においては $200 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度のグラニューールとフロック汚泥が混在していた。110日後では浮遊汚泥がほぼなくなるとともに、 $200 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度の良好なグラニューールが形成されていた。硝化グラニューールは一度形成されてしまえば比較的安定であり、これを種として硝化脱窒プロセスへ適

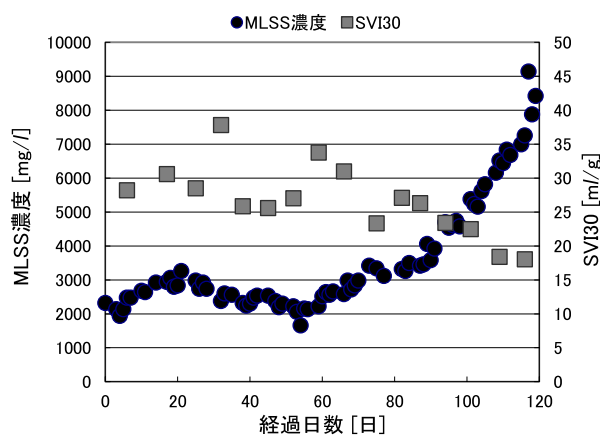


図9. MLSS および SVI₃₀ の推移

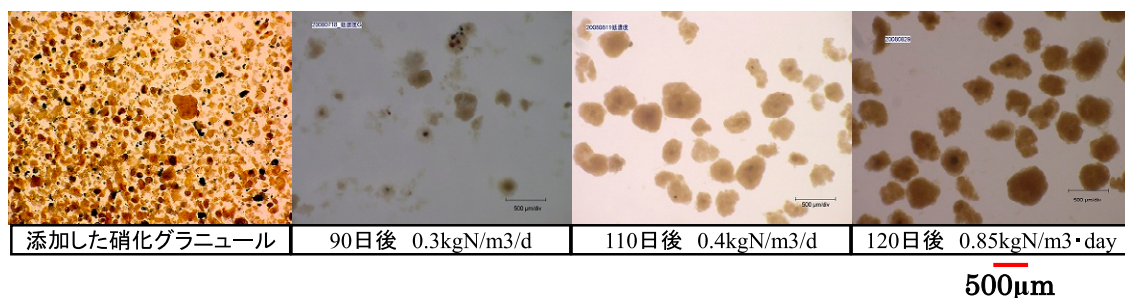


図10. 反応槽内汚泥の変化

用することでシステム全体をグラニュールシステムとして運用することが可能であり、装置能力の大幅な増大が可能となる可能性がある。

5. おわりに

本研究では硝化グラニュールが完全混合角型の反応槽においても形成が可能であり、非常に高い硝化速度を得ることができること、また硝化グラニュールを種汚泥として脱窒能力を併せ持つ硝化脱窒グラニュールの形成が可能であり、硝化脱窒プロセスの高速化が達成できることを示した。このようにグラニュール汚泥を適切に形成・利用することで、排水処理設備を劇的に高速化できる可能性がある。本稿では紙面の関係上紹介できなかったが、本グラニュール技術は現場での実証試験を終了し、実機にてすでに数年の稼働実績を有している。近年ではBOD処理を対象とした好気グラニュールの研究も多数の機関で実施されており、今後の展開が期待される分野である。

文 献

- 1) Hulshoff Pol, L.W., S.I. de Castro Lopes, G. Lettinga, and P.N.L. Lens. 2004. Anaerobic sludge granulation. *Water Res.* 38: 1376–1389.
- 2) Beun, J.J., A. Hendricks, M.C.M. van Loosdrecht, E. Morgenroth, P.A. Wilderer, and J.J. Heijnen. 1999. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Water Res.* 33(10): 2283–2290.
- 3) Etterer, T. and P.A. Wilderer. 2001. Granulation and properties of aerobic granular sludge. *Water Sci. Technol.* 43(3): 19–26.
- 4) Liu, Y.Q. and J.H. Tay. 2006. Variable aeration in sequencing batch reactor with aerobic granular sludge. *J. Biotechnol.* 124(2): 338–346.
- 5) Mishima, K. and M. Nakamura. 1991. Self-immobilization of aerobic activated-sludge. A pilot-study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage-treatment. *Water Sci. Technol.* 23(4–6): 981–990.
- 6) Tsuneda, S., T. Nagano, T. Hoshino, Y. Ejiri, N. Noda, and A. Hirata. 2003. Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor. *Water Res.* 37(20): 4965–4973.
- 7) Hasebe, Y., M. Eguchi, H. Meguro, and S. Tsuneda. 2011. Significance of reactor type for high-rate nitrification using aerobic granular sludge. *J. of Water and Environ. Technol.* 9(3): 289–296.