

(9) 活性汚泥法によるPVA等難分解性物質の処理に関する研究

大阪大学工学部 橋 本 奨
藤 田 正 憲
○尾 崎 保 夫

1. はじめに

PVA (ポリビニールアルコール) 分解に関与する微生物は、Pseudomonas および Xanthomonas 属の細菌といわれ¹⁾、これらは土壌や工場廃水中等に広く分布しているが、PVA 含有糊拔廃水を処理している実際曝気槽では、デンプンはよく処理されるが、PVA は十分処理されているとは言い難い現状である。これには、曝気槽の運転管理、特に活性汚泥の平均細胞滞留時間 (t_s) 制御の適正でないことが起因していることを微生物増殖動力学式より示唆した²⁾。

本研究では、PVA 処理における最適環境条件を求め、活性汚泥の馴養と PVA 除去能の関係を調べるとともに、長期間にわたる連続実験を行ない、PVA の活性汚泥処理における最適 t_s 範囲の決定と動力学式のパラメータを求めた。さらに、先の室内実験で得られた知見をもとにして、 t_s を長く保持するため高濃度活性汚泥法のパイロットプラント (浮上分離型とドラム分離型) を試作し、織物加工工場の糊拔廃水処理を行った。

2. 実験方法

2 ℓ 容曝気槽に各種活性汚泥を入れ、これに合成 PVA 廃水を加えて全体を 1.6 ℓ とした後、30℃ にて通気量 1.0 ℓ / 分で曝気処理し、活性汚泥の PVA 分解能を比較した。また、PVA に対する活性汚泥の馴養と PVA 除去速度の変化を調べるため最適環境条件で同様な回分実験を行ない、PVA の消失の都度、上澄液を捨て、新たに合成 PVA 廃水または糊拔廃水を加えて曝気処理を繰り返した。

連続実験では、6 ℓ 容曝気槽に 1,000 ppm の PVA を含む合成 PVA 廃水を 4.73 ℓ / 日の速度で添加し、30℃、pH 6.7~7.4、DO 4 ppm 以上で曝気処理した。曝気槽に備え付けた工業用パッド装着フィルターで活性汚泥混合液を濾過して、極めて澄明な処理水を得た。また、 t_s の制御調整は、毎日、所定量の活性汚泥混合液を直接曝気槽より引き抜くことにより行った。第 1 表には、本実験で主に使用した合成 PVA 廃水の組成を示し、各種 PVA 濃度の合成 PVA 廃水は、PVA : $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 10 : 1$ となるように調整した。分析項目は、曝気槽の MLSS、pH、温度および流入廃水と処理水の PVA、 $\text{COD}_{(\text{Cr})}$ 、 $\text{COD}_{(\text{Mn})}$ 、pH 等である。

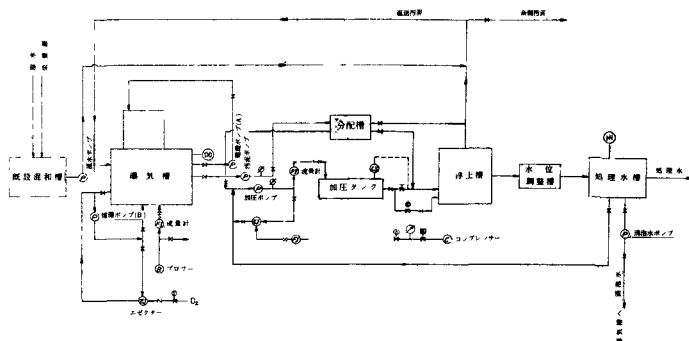
第 1 表 合成 PVA 廃水の組成

(I) 基本合成 PVA 廃水

(a) PVA NH_4NO_3	1,000 100	mg / ℓ
(b) K_2HPO_4 KH_2PO_4	1,600 200	mg / ℓ
MgSO_4 CaCl_2 (c) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ NaCl	50 50 20 20	mg / ℓ

3. パイロットプラントとその運転方法

第 1 図に示した浮上分離型装置 {曝気槽の有効容積 1.7 m³、加圧タンク 0.17 m³、浮上槽 1.16 m³ (直径 80 cm)、処理水槽 0.22 m³} と第 2 図に示した回転ドラム型装置 {曝気槽の有効容積 1.5 m³、分離ドラム (400 ϕ × 400 L、濾過面積 0.5 m²)、処理水槽 0.22 m³} を用い、分離ドラムには、工業用パッドフィルターを取り付けた。フィルターの日詰まりは、所定時間ごとにドラムを回転させ (本実験では、2 時間おきに 30 秒間回転) ブラシ洗浄と逆洗で取り除いた。



第 1 図. 浮上分離型活性汚泥処理装置のフローシート

浮上分離型装置：MLSS 約10,000 ppm の曝気槽に糊拔廃水を720ℓ/日～3,150ℓ/日、平均2,190ℓ/日で供給し、通気量も負荷に応じて3～27.5 m³/hr まで変化させてDOを常に3 ppm 以上とし、pHも7前後に保って曝気処理を行った。

回転ドラム型装置：試験の前半では、MLSS 約4,500 ppm の曝気槽に湯洗糊拔廃水をCOD_(Mn)で250 ppm～750 ppm となるように希釈して加え、COD_(Mn)—MLSS 負荷0.02～0.06 (kg/kg/日) で処理し、後半では、MLSS 約13,000 ppm の曝気槽にCOD_(Mn)で5,000 ppm～10,000 ppm の湯洗糊拔廃水を加え、COD_(Mn)—MLSS 負荷0.06～0.16 (kg/kg/日) で同様に曝気処理を行った。

いずれも栄養塩類を補填して、COD_(Mn)：N比を約100：5とし、曝気槽の温度は20℃以上に保った。

4. 活性汚泥の微生物増殖動力学からみたPVA等難分解性物質の処理理論

活性汚泥の比増殖速度 μ は $\frac{1}{S} \frac{dS}{dt}$ であり、基質除去速度 $\left(\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}\right)$ との間には、一般に次のような関係が成立する。

$$\frac{1}{S} \frac{dS}{dt} = \mu = Y \frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt} - b \quad \text{.....(1)}$$

ここで、S；活性汚泥微生物濃度 (ppm)、Y、収率係数、 l_r 、基質除去濃度 (ppm)、b、自己分解係数
また、 l_e/S を活性汚泥微生物細胞の活性部位の基質飽和度とすると、 $\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}$ と $(l_e/S)^n$ には、次の関係が成立する³⁾。

$$\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt} = \frac{k(l_e/S)^n}{K'_m + (l_e/S)^n} \quad \text{.....(2)}$$

ここで、k、単位活性汚泥微生物当りの最大基質除去速度 (1/日)、 l_e ；残存基質濃度 (ppm)

K'_m 、飽和恒数、n；親和指数

(2)式を変形すると(3)式、(4)式のようになり、 $1/\left(\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}\right)$ と $1/(l_e/S)^n$ あるいは $(l_e/S)^n/\left(\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}\right)$ と $(l_e/S)^n$ をプロットすると直線が得られ、その直線からk、 K'_m を求めることができる。

$$1/\left(\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}\right) = \frac{K'_m}{k} \cdot 1/(l_e/S)^n + \frac{1}{k} \quad \text{.....(3)}$$

$$(l_e/S)^n / \left(\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}\right) = \frac{K'_m}{k} + \frac{1}{k} (l_e/S)^n \quad \text{.....(4)}$$

ところで、第3図のような連続処理装置で処理水中に活性汚泥微生物が全く流出しないとすると、曝気槽内活性汚泥微生物の物質収支は、次式で表わされる。

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_n = \frac{dS}{dt} - \frac{Q_w}{V} S \quad \text{.....(5)}$$

ここで、 $\left(\frac{dS}{dt}\right)_n$ 活性汚泥微生物の変化量
 Q_w ；引き抜き汚泥量 (ℓ/日)、V、曝気槽の容量 (ℓ)
 $\frac{dS}{dt}$ ；活性汚泥微生物の増殖量

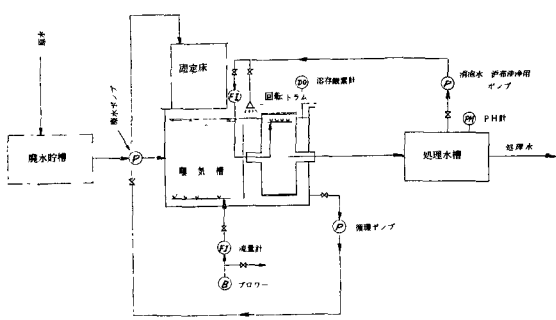
(5)式を書き換えると

$$\frac{1}{S} \left(\frac{dS}{dt}\right)_n = \mu - \frac{Q_w}{V} \quad \text{.....(6)}$$

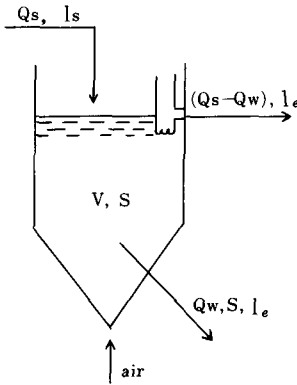
本実験では、曝気槽より活性汚泥混合液を直接引き抜いているので $Q_w/V = 1/t_s$ となるから

$$\mu = \frac{1}{S} \left(\frac{dS}{dt}\right)_n + 1/t_s \quad \text{.....(7)}$$

(7)式は、定常状態では、 $\frac{1}{S} \left(\frac{dS}{dt}\right)_n = 0$ となり、 $\mu = 1/t_s$ となるが、 $1/t_s > \mu$ のような条件で運転管理すると1/



第2図、回転ドラム型活性汚泥処理装置のフローシート



第3図、PVA 連続処理装置の模式図

$S \cdot (dS/dt)_n < 0$ になり、徐々に曝気槽の MLSS が減少することを示す。しかるに、PVA 等難分解性物質処理活性汚泥の比増殖速度 $[\mu]$ は、著しく小さいので²⁾、 $1/t_s < [\mu]$ または t_s 無限大となるような運転管理すなわちノンスラッジ法等で処理することが必要不可欠であることを示している。

5. 室内実験の結果と考察

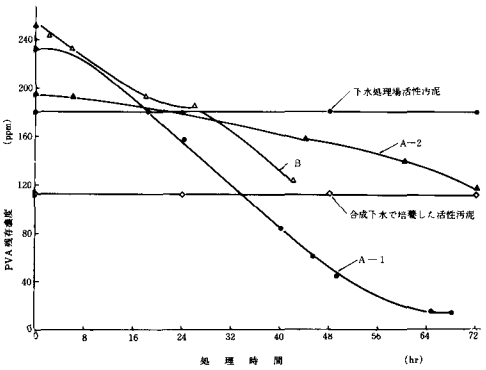
PVA 馴養活性汚泥を用い PVA 除去に対する環境因子の影響を調べたところ、最適 pH は 8 付近にあり、5～30℃ の範囲では、温度が高いほど活性汚泥の PVA 除去能は高く、10℃ 以下では著しく低下した。また、D O は、3 ppm 以上に保つことが望ましい。

第 4 図は、各種活性汚泥の PVA 除去能を比較したものである。ペプトンと肉エキスを主成分とする合成下水で飼育養生した活性汚泥と下水処理場の活性汚泥には、PVA 除去能は認められなかったが、PVA 含有糊拔廃水を長期間処理している実際曝気槽の活性汚泥 (A、B) では、程度差はあるがいずれも PVA 除去能が認められた。

第 5 図は、前歴の異なった 3 種の活性汚泥を用い PVA を唯一の炭素源とする合成 PVA 廃水処理を繰り返した時の初期 PVA 除去速度の変化を示したものである。実験開始時の初期 PVA 除去速度 (kg/kg/日) は、PVA 分解活性汚泥—I では、0.134、PVA 分解活性汚泥—II では、0.042、糊拔廃水処理を行っている D 社の実際曝気槽汚泥では、0.0373 となり、前歴により顕著な違いが認められたが、馴養を繰り返すと初期 PVA 除去速度は、第 5 図のように高くなり、11 日目には、前歴の差はほとんど認められなくなった。

先の PVA 馴養活性汚泥と実際曝気槽汚泥を用い同様に糊拔廃水処理を繰り返した時の初期 PVA 除去速度の変化を第 6 図に示した。実験開始時の初期 PVA 除去速度は、前者の方が後者に比べ著しく高かったが、処理を繰り返すと前者の除去速度は低下し、反対に後者の除去速度は高くなり、12 日目には、ほとんど差が認められなくなった。このように、PVA 除去能の低い活性汚泥でも PVA 分解微生物に適した環境条件で糊拔廃水処理を繰り返すとその PVA 除去能は、増大する。一方、PVA を唯一の炭素源とする合成 PVA 廃水に馴養した PVA 除去能の高い活性汚泥では、環境条件を最適に保持して糊拔廃水処理を繰り返しても徐々にその除去能が低下し、さらに興味あることには、これらの活性汚泥の PVA 除去能がほぼ同一になったことである。これは、ほんの一例にすぎないが、PVA 含有廃水の処理では、PVA 除去に最適な環境条件で曝気槽の運転管理を行えば活性汚泥の PVA 除去能は、用いた活性汚泥のよしあしにかかわらず、一定値に達し、この値は廃水組成の微妙な差異または毒物の存在の有無等により著しく異なることを示唆している。

ペプトンと肉エキスを主成分とする合成下水の連続処理では、 $t_s = 0.5$ 日という t_s の短い操作条件でも定常状態が得られ、流入基質の 80% 以上が除去されたが、第 2 表に示したように PVA の連続処理では、 t_s を 40 日以下で運転すると徐々に活性汚泥微生物が減少し、次第に発泡が著しくなり正常な活性汚泥処理が出来なく

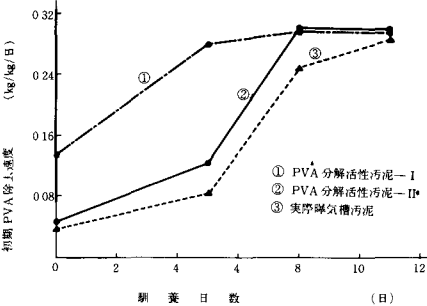


第 4 図、各種活性汚泥による PVA 除去の比較

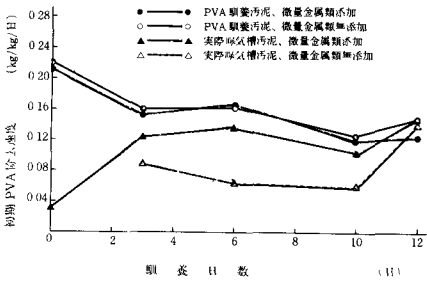
A-1、A 社プラント運転で活性汚泥が極めて良好な場合

A-2、A 社プラント運転で活性汚泥が悪い場合

B、B 社の活性汚泥



第 5 図、前歴の異なった活性汚泥の PVA に対する馴養と初期 PVA 除去速度の変化



第 6 図、PVA 馴養活性汚泥と実際曝気槽汚泥の糊拔廃水処理にともなう初期 PVA 除去速度の変化

なった。一方、 $t_s=50$ 日以上で長期連続処理を行うと引き抜き汚泥量と増殖汚泥量が等しくなり、操作 t_s に応じた定常状態が得られた。

第2表 PVAの連続活性汚泥処理における一定 t_s 運転の成績

操作 t_s (日)	一定 t_s 運転開始時						定常状態 (曝気槽MLSS一定) もしくは運転不能状態					
	曝気槽の MLSS (ppm)	PVA-MLSS 負荷 (kg/kg/日)	合成PVA廃 水のPVA濃 度 (ppm)	処理水の PVA濃度 (ppm)	PVAの 除去率 (%)	定常状態も しくは運 転不能状態 になる日数	曝気槽の MLSS (ppm)	PVA-MLSS 負荷 (kg/kg/日)	PVA-MLSS 除去量 (kg/kg/日)	合成PVA廃水 のPVA濃度 (ppm)	処理水の PVA濃度 (ppm)	PVA除 去率 (%)
20	11,180	0.0717	1,019	15.9	98.4	40日、(不能)*	5,150	0.152	0.137	1,000	106	89.4
30	13,080	0.0622	1,019	19	99.8	100日、(不能)	5,740	0.137	0.102	1,000	256	74.4
40	10,770	0.075	1,029	7.4	99.3	86日、(不能)	5,600	0.160	0.142	1,049	38.5	96.3
50	20,800	0.0401	1,061	1.37	99.9		13,330	0.0611	0.0610	1,034	1.7	99.8
75	19,840	0.0421	1,045	3.0	99.7	130日、(定常)	10,810	0.0778	0.0771	1,067	9.9	99.1
100	11,030	0.0783	1,080	19.7	98.2	66日、(定常)	12,000	0.0660	0.0655	1,005	7.7	99.2

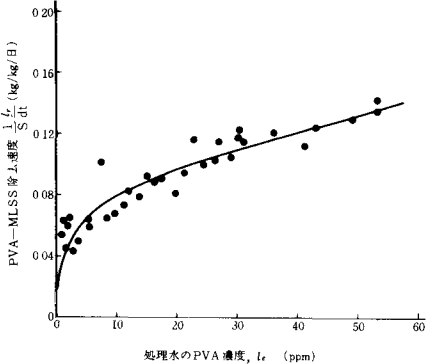
* 活性汚泥が団子状に固まるか、或は発泡等の要因で正常な活性汚泥処理ができなくなる。
 ** $t_s=75$ 日で運転していた活性汚泥を、定常に達した後、 $t_s=100$ 日で運転する。

$t_s=75$ 日と $t_s=100$ 日で得られた定常状態時のPVA除去速度、 $\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}$ (kg/kg/日) は、0.0771と0.0655であったが、曝気槽のMLSS変化より(7)式を用いて算出した μ と $\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}$ (kg/kg/日) の関係も併せて図示すると第7図のようになる。 $\mu=1/t_s$ と $\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}$ の関係を示すプロットは、わずかに2個であるが、これは極めて信頼性が高いので、これについて $1/t_s$ と $\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}$ の関係を求めると(8)式のようになり、 $Y=0.287$ 、 $b=0.0088$ (1/日) が得られる。

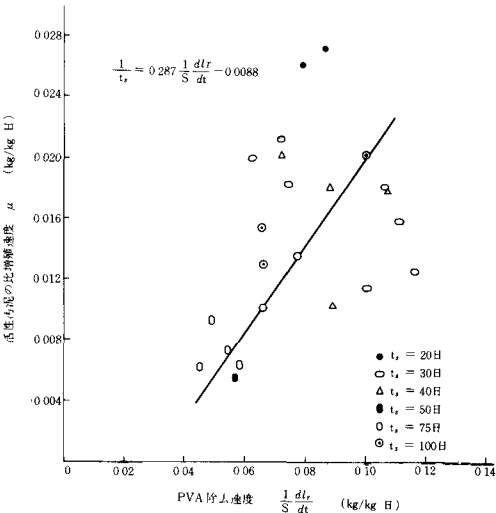
$$1/t_s=0.287 \frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt} - 0.0088 \dots\dots\dots(8)$$

第8図は、 $\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}$ と処理水のPVA濃度 l_e の関係を示したものであり、 $n=1$ として(4)式を用いて k 、 K'_m を求めたのが第9図である。図より、最大PVA除去速度 $k=0.153$ (kg/kg/日) と $K'_m=1.50 \times 10^{-3}$ が求められる。

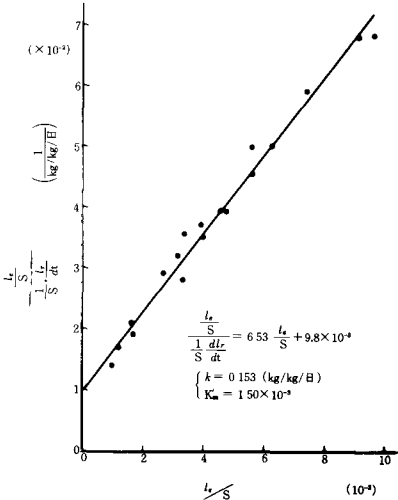
第10図は、高濃度活性汚泥法によるPVA処理の一例を示したものである。MLSS 12,800 ppm～20,240 ppmの曝気槽に2,000 ppmの合成PVA廃水添加量を4.32ℓ/日～7.87ℓ/日に変えることによりPVA-MLSS負荷を0.09～0.126 (kg/kg/日) として連続処理を行った。負荷を0.



第8図、処理水PVA濃度とPVA-MLSS除去速度との関係

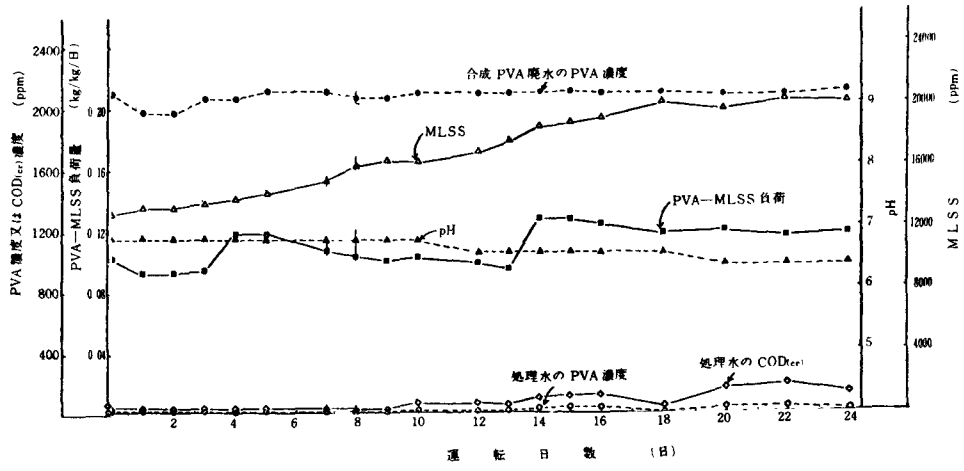


第7図、活性汚泥法によるPVA連続処理実験における $\frac{1}{S} \frac{dl_r}{dt}$ 或は μ とPVA除去速度の関係 (○印は定常状態におけるデータ)



第9図、連続実験における k 、 K'_m の算出例

126 (kg/kg/日) とした14日目からやや処理水質は悪くなったが、いずれも98%以上の高いPVA 除去率が得られた。また、本実験では、MLSS 測定時以外には、汚泥の引き抜きを行っていないので、 t_s は134日以上となる。



第10図、高濃度活性汚泥によるPVA 処理

6. パイロットプラントの運転結果と考察

本実験に用いたD社の糊拔廃水および湯洗糊拔廃水の分析結果の一例を第3表に示した。浮上分離型装置では、MLSS 約10,000 ppmの曝気槽に $COD_{(Mn)}$ として76~809 ppm (平均485 ppm) の水質変動の大きい糊拔廃水を加えて処理したところ、26.8 ppm~122 ppm (平均82.5 ppm) の処理水が得られ、除去率は平均81%となった (平均 $COD_{(Mn)}$ -MLSS 負荷0.0654kg/kg/日)。

回転ドラム型装置を用い希釈湯洗糊拔廃水を MLSS 約4,500 ppm、 $COD_{(Mn)}$ -MLSS 負荷0.02~0.06 (kg/kg/日) の操作条件で処理したところ、処理水の $COD_{(Mn)}$ は、30 ppm 前後となり極めて良好な処理水が得られた。次に実際曝気槽の活性汚泥を数回に分けて MLSS 13,000 ppm 前後となるように添加・馴養した後、 $COD_{(Mn)}$ で5,000 ppm~10,000 ppm の湯洗糊拔廃水を $COD_{(Mn)}$ -MLSS 負荷0.06~0.16 (kg/kg/日) で処理したところ処理水の $COD_{(Mn)}$ は、数百 ppm のオーダーとなり、処理水質は、かなり悪化したか除去率はいずれも90%以上となった。

一般に、連続混合系の活性汚泥法では、曝気槽内の基質の微小変化は、定常状態では、零となり、その時の物質収支から次式⁴⁾が導かれる。

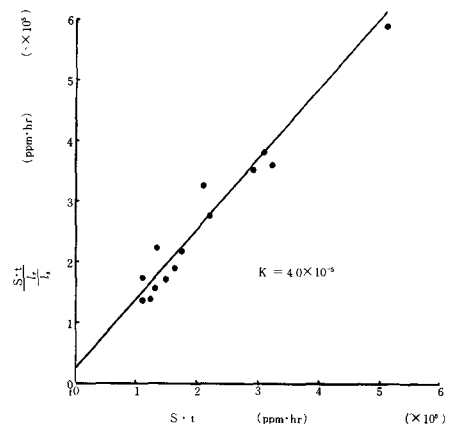
$$\frac{l_r}{l_s} = \frac{K' St}{1 + K' St} \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 l_s : 流入廃水の基質濃度 (ppm)
 l_r : 基質除去濃度 (ppm)

第3表 織物加工工場廃水の分析結果の一例

分析項目	廃水の種類	湯洗糊拔廃水	糊拔廃水 (総合廃水)
PVA ¹⁾ (分析法b) (mg/ℓ)		3,960	362
酸加水分解後の厚儿酚 (mg/ℓ)		726	483
$COD_{(Mn)}$ (mg/ℓ)		3,340	490
total N (mg/ℓ)		23.1	—
$(NH_4 + NO_3)_N$ (mg/ℓ)		—	1.34
total P (mg/ℓ)		4.28	1.78
pH		7.6	6.5

1) 0.2N HCl で加水分解後 (I_2, H_3BO_3) 試薬で発色させる



第11図、糊拔廃水処理における $S \cdot t$ と $S \cdot t / (l_r / l_s)$ の関係 ($COD_{(Mn)}$ の除去、浮上分離型装置)

K' 、基質除去速度恒数 (1/ppm/hr)

S ；曝気槽内混合液の浮遊物質濃度 (ppm)

t ；廃水の曝気時間 (hr)

(9)式を書き換えると

$$S \cdot t / (1_r/l_s) = S t + 1/K' \quad \cdots \cdots (10)$$

(10)式に従って、 $S t / (1_r/l_s)$ と $S t$ の関係を図示し、直線が得られれば、(9)式の成立が証明され、 K' を求めることができる。

先の浮上分離型と回転ドラム型で得られたデーターを(10)式に従ってプロットすると、第11図、第12図のようになり、 K' (1/ppm/hr) は、前者では 4.0×10^{-5} 、後者では 5.5×10^{-5} となった。

このパイロットプラントで得られた K' 値を都市下水の活性汚泥処理で得られた $K' = 1.17 \times 10^{-3}$ の値⁴⁾と比較すると約1/20となり、この結果からも糊拔廃水は生物処理されにくいことが示された。

一方、先に述べたように同様な糊拔廃水でも生物処理の難易度に差があり、ここで用いたD社の糊拔廃水は、その中でも比較的処理されにくい方に属するようであるが $COD_{(Mn)}$ —MLSS 負荷約0.05 (kg/kg/日)以下では極めて良好な処理水が得られることが明らかになった。従って、湯洗糊拔廃水のような濃厚廃水処理でも活性汚泥濃度を高め、負荷変動を考慮して $COD_{(Mn)}$ —MLSS 負荷0.04 (kg/kg/日)前後となるような運転管理を行えば、十分処理できるものと考えられる。

7. まとめ

(1) PVAの活性汚泥処理における最適pHは、8付近にあり、 $5^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲では温度が高いほどPVA除去能が高く、DOは3 ppm以上に保つことが望ましい。

(2) PVA分解微生物は、普通の下・廃水処理を行っている処理施設中には、一般に含まれており、PVA分解微生物に適した環境条件で運転管理すればやや時間はかかるかもしれないが活性汚泥のPVA除去能を高めることができるので、新たにPVA分解微生物を加える必要はない。

(3) PVAの活性汚泥処理では、(7)式で示唆したように t_s を少なくとも50日以上となるような運転管理を行わなければならない。また、(1)式および(2)式の成立から、動力学式のパラメーター、 $Y=0.287$ 、 $b=0.0088$ (1/日)、 $k=0.153$ (kg/kg/日)、 $K'_m=1.50 \times 10^{-3}$ が得られた。

(4) 室内実験で得られた結果をもとにして、 t_s を大きくするため高濃度活性汚泥法のパイロットプラント(浮上分離型とドラム分離型)を試作し、同種の糊拔廃水の中でも比較的処理されにくいといわれているD社の糊拔廃水等を処理したところ、 $COD_{(Mn)}$ —MLSS 負荷約0.05 (kg/kg/日)以下では、極めて良好な処理水が得られた。

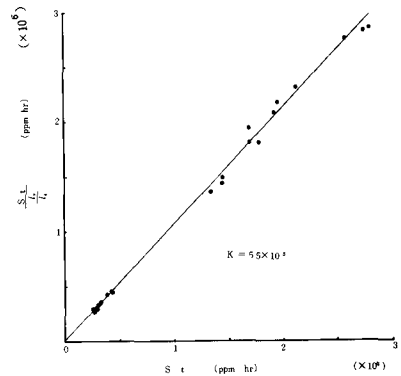
8. 参考文献

1) T. Suzuki, Y. Ichihara, M. Yamada, K. Tonomura; Agricultural and Biological Chemistry, **37**, 4, 747~756(1973)。

2) 橋本、藤田、尾崎；“活性汚泥法によるPVA等難分解性物質の処理の実用化に関する研究”大阪大学工学部環境工学教室刊行 P. 1~307 (昭和51年3月)

3) 橋本、藤田、鈴木；昭和50年度、日本醸酵工学大会講演要旨集、P. 122 (1975)

4) 岩井重久 (著者代表)；下水・廃水処理ガイドブック、P. 154~157、環境技術研究会 (1974)



第12図、湯洗糊拔廃水処理における $S t$ と $S t / (1_r/l_s)$ の関係 ($COD_{(Mn)}$ の除去、回転ドラム型装置)