

(30) 一槽間欠曝気式膜分離法における曝気サイクルと汚泥負荷が
窒素除去と膜透過性能に及ぼす影響

Influence of Aeration Cycle and Sludge Load on Nitrogen Removal and Permeate Flux
in a Single-Reactor Membrane-Separation System

友平 尚男*, 山口 司**, 小松 俊哉**

Hisao TOMOHIRA*, Tsukasa YAMAGUCHI**, Toshiya KOMATSU**

ABSTRACT: Activated sludge process with submerged membrane separation is a high-efficient and energy-saving wastewater treatment process. Interest has been now growing particularly in a single-reactor membrane-separation system, because the system component is simple and nitrogen, which is a cause substance of the eutrophication problem, can be efficiently removed by operating the reactor with intermittent aeration. However, operational factors influencing on nitrogen removal and the permeate flux in this system have not been clarified yet. This study was conducted to investigate the effects of aeration cycle and sludge load on these performances by continuous operation of the reactors. First, the influence of aeration cycle was investigated. Reactors were operated under four different conditions of aeration cycle. As the results, a cycle of 30 minutes aeration and 30 minutes non-aeration was most effective in both nitrogen removal and the maintenance of permeate flux. Next, the influence of sludge load was investigated. Operation with sludge drawing was compared with the operation without sludge drawing under high volumetric load conditions. It was revealed that the operation without sludge drawing, in which sludge load was decreasing with time, had the advantage in both of the performances.

KEYWORDS: membrane-separation, aeration cycle, sludge load, nitrogen removal, permeate flux

1. はじめに

湖沼・港湾等の閉鎖性水域における富栄養化問題が依然として深刻な問題となっている。そのため、閉鎖性水域に放流する下水処理場等においては、富栄養化原因物質である窒素・リンといった栄養塩類濃度の規制がなされている。栄養塩類の除去法としては、嫌気・無酸素・好気法 (A2O 法) や、循環式硝化脱窒法等が技術的に確立されたものとなっているが、これらの処理法では処理面積が広大となることや、維持管理の煩雑化といった問題がある。また、活性汚泥法では従来よりパルキング現象による汚泥の沈降性の悪化という問題もある。そこで、汚泥性状に関係なく固液分離が可能であることや、MLSS 濃度の高濃度保持が可能、硝化細菌等の有用微生物の系内保持が可能といったメリット¹⁾があることから水処理分野において膜分離技術の適用が進んでいる²⁾。とりわけ、生物反応と膜分離を単一の槽で行わせる浸漬型膜分離活性汚泥法³⁾が、膜ろ過に要するエネルギーを大幅に削減できることから現在急速に普及しつつある。

* アタカ工業株式会社 (ATAKA Construction & Engineering Co., Ltd.)

** 長岡技術科学大学環境・建設系 (Dept. of Civil and Environ. Eng., Nagaoka Univ. of Tech.)

浸漬型膜分離活性汚泥法において窒素除去を目的とした場合、一槽で窒素除去が可能であること、既存の標準活性汚泥処理施設の大幅な増改築が不要なことから、一槽間欠曝気式膜分離法が注目されている⁴⁾。しかし、本法において、基本的な運転条件である曝気サイクルや汚泥負荷が窒素除去能・膜透過能に及ぼす影響については十分に検討されていないのが現状である。

そこで本研究では、一槽間欠曝気式膜分離装置における運転方式が、窒素除去能と膜透過能に及ぼす影響を検討することを目的に、曝気サイクルと汚泥負荷に着目し連続運転を行った。汚泥負荷に関しては、容積負荷の影響をみるとともに汚泥引き抜きを行わない Closed システムでの運転も行った。さらに、膜透過能については、回分ろ過実験や膜面付着物質の分析により膜透過性能低下機構の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験装置

図1に本研究で用いた一槽間欠曝気式膜分離装置の概要を示す。有効容積 20L (227×117×740mm) の反応槽中に (株) クボタの平膜の精密ろ過膜 (膜孔径 0.45 μ m, 225×315mm, 有効面積 0.11m², 材質ポリオレフィン) を浸漬させ、ポンプによる吸引ろ過を行い、処理水を得た。反応槽はタイマーコントローラーにより曝気を時間制御することで反応槽内を好気・無酸素状態に切り替え、硝化・脱窒反応による窒素除去を行えるものとした。吸引ろ過は、曝気による膜表面の洗浄効果を利用するため、曝気時のみ行った。反応槽内の攪拌は、曝気時には空気曝気のみで行い、曝気停止時には攪拌機により完全混合状態とした。基質はポンプを用い連続流入とした。

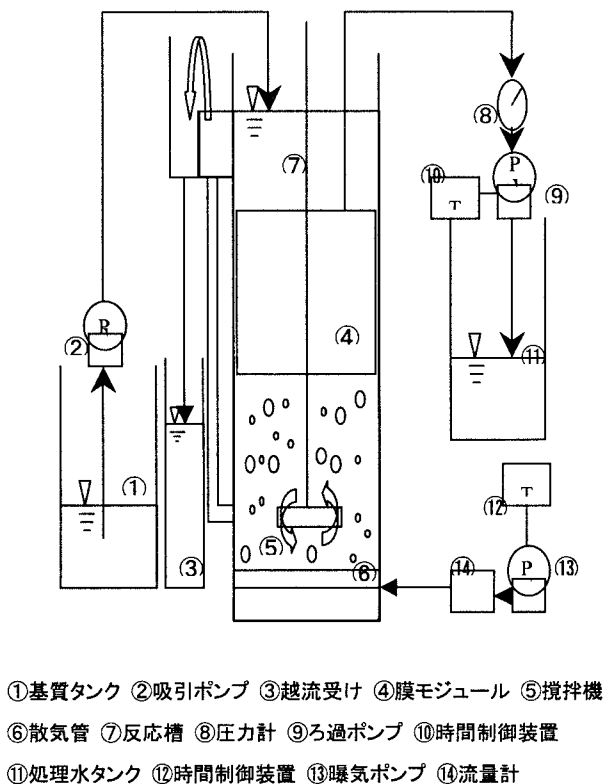


図1 一槽間欠曝気式膜分離装置の概要

2.2 運転条件

実験条件を表1に示す。全系列において MLSS 濃度 5000mg/L で運転を開始し、連続運転日数は全て 30 日とした。RUN1~5 では 3 日に 1 回汚泥を引き抜いて MLSS 濃度 5000mg/L 程度に保ったが、RUN6 では汚泥引き抜きを行わなかった。各 RUN において、運転開始時にそれぞれ新たな活性汚泥を投入し、膜モジュールも新膜を使用した。基質には (株) 王子コーンスターチのコーンステイプリカー (CSL) を希釈して用いた。CSL の組成を表2に示す。CSL の各態窒素比率は、有機性窒素約 85%、アンモニア性窒素約 10%、硝酸性窒素約 5%である。また、反応槽中の pH が 7.5 程度となるように重炭酸ナトリウムを適宜添加した。種汚泥として用いた活性汚泥は、CSL を基質として汚泥滞留日数 (SRT) 10 日、連続曝気条件で馴養させた汚泥である。実験室内はエアコンを用い室温 20℃に制御した。

表1 実験条件

	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RUN6
初期設定MLSS [mg/L]	5000					
設定HRT [hr]	12				6	
基質中有機物濃度 [mg-TOC/L]	250					
基質中窒素濃度 [mg-TN/L]	65					
膜の使用枚数	1				2	
設定膜透過流束 [m/day]	0.37					
曝気線速度 [m/min]	0.84					
余剰汚泥の引き抜き間隔 [days]	3					-
設定TOC-MLSS負荷 [kg/kg/day]	0.1				0.2	<0.2
設定TN-MLSS負荷 [kg/kg/day]	0.026				0.052	<0.052
設定TOC容積負荷 [kg/m ³ /day]	0.5				1.0	
曝気: 曝気停止時間 [min:min]	30:30	30:15	15:30	15:15	30:30	30:30

表2 コーンステーパーリカー(CSL)原液の組成(mg/L)

成分	TOC	T-N	T-P	K	Mg	Na	Ca	Si	Fe
濃度	160000	42000	23000	18000	11000	2600	400	200	320

最初に、曝気サイクルの影響の検討を行った。既往の研究において 30 分曝気 : 30 分停止, 30 分曝気 : 15 分停止の条件を設定している⁵⁾ことを参考にして、RUN1~4 の 4 系列の曝気サイクルを設定した。次に、RUN1~4 の結果、窒素除去率の高かった RUN1 の曝気サイクルで HRT を 6 時間に短縮し容積負荷・汚泥負荷を 2 倍に高めた RUN5 を行い、更に RUN5 と同じ容積負荷条件で汚泥引き抜きを行わない RUN6 を設定し、汚泥負荷の影響を検討した。

膜透過流束低下防止には曝気線速度⁶⁾および設定膜透過流束を適正に保つことが重要であり、筆者らの検討結果⁷⁾に基づき、曝気線速度は 0.84m/min に、設定膜透過流束は 0.37m/day に設定した。ただし、設定膜透過流束は曝気停止時も含めた平均の膜透過流束であり、実際に吸引する曝気時のみを基準とすると、RUN1, 4, 5, 6 では 0.73m/day, RUN2 では 0.55m/day, RUN3 では 1.09m/day である。また、運転期間中 1 日 1 回膜をリアクターから取り出し、スポンジによる膜表面の洗浄を行い、さらに操作圧力を調節して設定膜透過流束に保つようにした。スポンジによる膜洗浄は、実機において通常行われている逆洗浄を想定したもので、膜面付着物(ケーキ・ゲル層)の除去を目的としている。

連続運転期間中は、運転状況を把握するため pH, DO, ORP, 操作圧力、膜透過流束の測定を行い、3 日に 1 度、基質水・反応槽好気状態時・反応槽無酸素状態時・処理水のサンプリングを行い、MLSS・MLVSS 濃度、水蒸気抽出法⁷⁾による菌体外ポリマー量 (ECP)、各々の TOC、窒素濃度の測定を行った。窒素濃度は、HACH DR/2010 を用いて NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, Kje-N (ダイジェスダール分解後) を測定し、各態窒素濃度と TN 濃度を求めた。

2.3 回分ろ過実験によるろ過抵抗値の測定⁷⁾

30 日間の連続運転終了後に膜モジュールをリアクターから取り出し、同形式のリアクターに移し、水道水を用いて回分ろ過実験を行った。その後、①膜面付着物を金属のへらで剥離させた後、②次亜塩素酸ナトリウム溶液(塩素濃度 0.02%)に 24 時間浸漬後、③シュウ酸溶液 (0.1%)に 24 時間浸漬後、の各々の膜について同様に水道水を用いて回分ろ過実験を行った。膜透過流束 (m/day)、水の粘度 (mPa・s)、操作圧力 (Pa) から各抵抗値を下記のろ過抵抗式により求めた。ここで J_v は膜透過流束 (m/day)、ΔP

は操作圧力 (Pa), μ は水道水の粘度 (Pa・s), R_{cg} は金属のへらで除去可能なケーキ・ゲル層による抵抗値 (1/m), R_{po} は次亜塩素酸による薬品洗浄で除去可能な主に有機物による目詰まり抵抗値 (1/m), R_{pi} はシュウ酸による薬品洗浄で除去可能な主に無機物による目詰まり抵抗値 (1/m), R_m は膜自身の抵抗値 (1/m) である。

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu (R_{cg} + R_{po} + R_{pi} + R_m)} \cdots (\text{ろ過抵抗式})$$

また, 各洗浄工程で得られた付着物質を回収し, 重量の測定を行った。洗浄液に関しては, 次亜塩素酸洗浄液は TOC 計で測定を行い, シュウ酸洗浄液は ICP 発光分光分析装置により無機塩類の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 有機物除去能及び窒素除去能

(1) 有機物除去能

処理水中の TOC 濃度は全ての系列で全運転期間を通して安定しており, 平均値で 11.8~14.8 mg-C/L (平均除去率 94.1~95.3%) と良好な除去がなされ, 運転条件の影響は見られなかった。

(2) 窒素除去に及ぼす曝気サイクルの影響

図2にRUN1~RUN4での処理水中TN濃度の経日変化を示す。他と比べてRUN2において高めの値で推移したことが分かる。図3にRUN1~4での処理水中各態窒素濃度を示す。結果は各態窒素濃度が安定した15日目以降の平均値である。RUN2, 4で硝酸性窒素が残存する傾向が見られた。そこで反応槽中のDO, ORPの曝気サイクル内の経時変化を測定したところ(図4, 5), 曝気停止後溶存酸素が完全に消費され酸化還元電位が十分に下がるまでに10分程度要することが分かった。このため, 曝気停止時間が15分のRUN2, 4では無酸素時間が不足し, 脱窒反応が十分

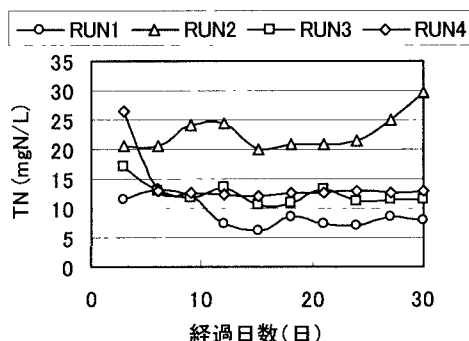


図2 RUN1~4での処理水中TN濃度の経日変化

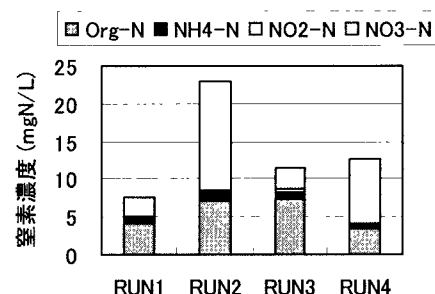


図3 RUN1~4での処理水中各態窒素濃度

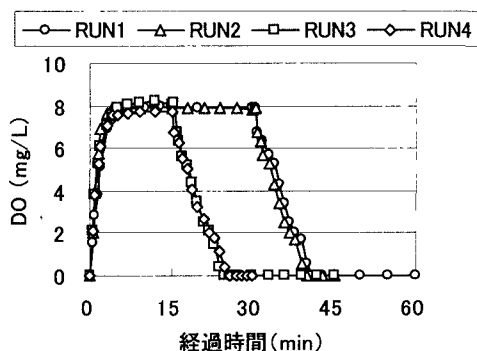


図4 反応槽中DOの経時変化

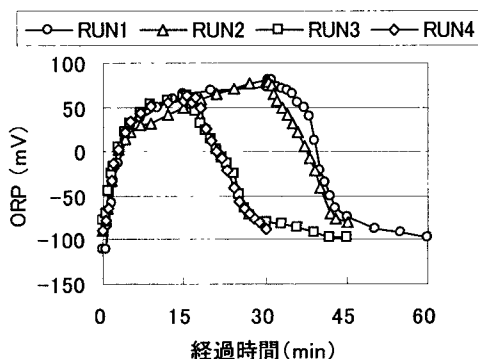


図5 反応槽中ORPの経時変化

行われず処理水中に硝酸性窒素が残存したものと考えられる。また、窒素除去率は RUN1 で 88%, RUN2 で 65%, RUN3 で 82%, RUN4 で 81%であり, RUN1 の曝気サイクルで最も高い除去率が得られた。

(3) 窒素除去に及ぼす汚泥負荷の影響

曝気サイクルが等しい RUN1, 5, 6 の結果を比較する。RUN1, 5 では汚泥引き抜きにより汚泥負荷はほぼ設定値に保った(汚泥引き抜き量は RUN1 では 1.5L/day, RUN5 では 3.0L/day 程度)。一方, 汚泥引き抜きを行わない Closed システムの RUN6 では, MLSS 濃度は次第に上昇し, 30 日目においては約 28000mg/L 程度となった。そのため, 実際の汚泥負荷の経日変化は図6 のようになり, 15 日目頃からは RUN6 が最も低かった。

図7に RUN1, 5, 6 での処理水中 TN 濃度の経日変化を示す。平均除去率は RUN1 で 88%, RUN5 で 66%, RUN6 で 81%であった。図8に RUN1, 5, 6 での処理水中各態窒素濃度(15 日目以降の平均値)を示す。RUN5 の条件でアンモニア性窒素が残存する傾向が見られた。これは, SRT が RUN1 では約 13 日であったのに対して, RUN5 では約 7 日となり, 硝化反応が処理限界に達したためと考えられる。一方, Closed システムの RUN6 では, 汚泥負荷が低減されるため, 除去率が上がり良好な処理水質が得られることが分かった。ただし, RUN1 と比較すると RUN6 ではアンモニア性窒素濃度が高かった。この理由として, RUN6 の運転後半では好気時の DO が 2mg/L 程度までにしか上昇せず, それが硝化能力に影響したと考えられる。

(4) 窒素の除去形態

水中の窒素は, 最終的に脱窒反応によって達成される生物分解による除去の他に, 活性汚泥の合成による固定によっても除去がなされる。そこで, 組成式を $C_5H_7NO_2$ ⑧と仮定した活性汚泥への固定による除去分, 生物分解分(脱窒)を各々算出してみた。

なお, 前者は, RUN1, 5 では汚泥引き抜き, RUN6 では反応槽内汚泥の増加量から算出し, 後者は全除去率から前者の計算値を差し引いて推定した。その結果, RUN1 では窒素除去率 88%のうち生物分解が 44%, 汚泥固定による除去が 44%, RUN5 では 66%のうち, 生物分解が 35%, 汚泥固定による除去が 31%, RUN6 では 81%のうち, 生物分解が 50%, 汚泥固定による除去が 31%と推定された。従って, 生物分解の寄与率が最も高かったのは RUN6 であった。

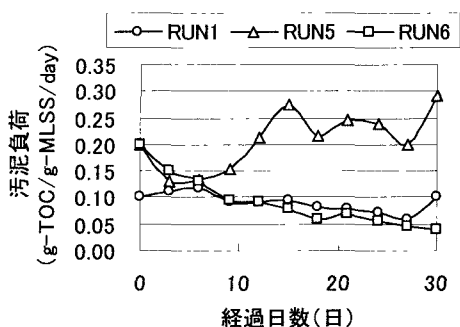


図6 実際の汚泥負荷の経日変化

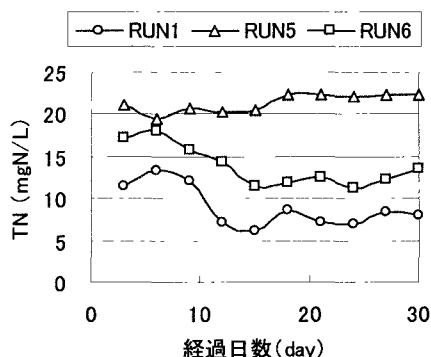


図7 RUN1, 5, 6での処理水中TN濃度の経日変化

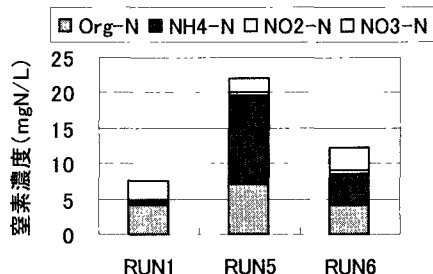


図8 RUN1, 5, 6での処理水中各態窒素濃度

3.2 膜透過性能

(1) 曝気サイクルの影響

膜透過性能に及ぼす曝気サイクルの影響について、RUN1～RUN4 での操作圧力の経日変化を図 9 に示す。RUN3（15 分曝気：30 分停止）において初期から操作圧力の上昇がみられたが、これは、本実験では曝気時にのみ吸引ろ過を行っているため、曝気の時間比率が低い RUN3 では、実際に吸引する曝気時において高い設定膜透過流束を必要とした結果⁷⁾と考えられる。一方、他の系では操作圧力の上昇はほとんど見られなかった。このように RUN3 においては操作圧力を上昇させる必要があったものの、全系列において膜透過液量は初期 2、3 日間以外は設定値に保つことができた。

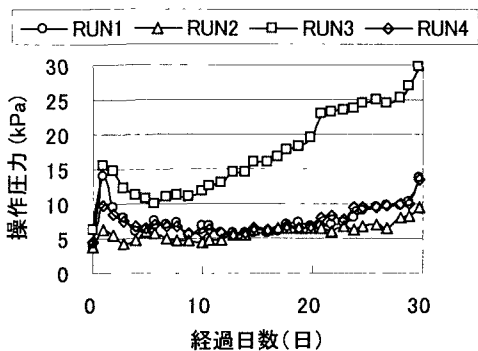


図9 RUN1～4での操作圧力の経日変化

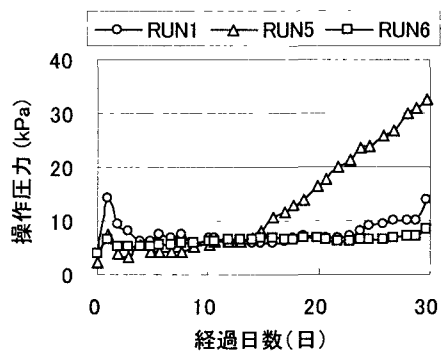


図10 RUN1, 5, 6での操作圧力の経日変化

(2) 汚泥負荷の影響

前節と同様に RUN1, 5, 6 の結果を比較し、各々の操作圧力の経日変化を図 10 に示す。汚泥負荷の高い RUN5 において 15 日目頃から操作圧力の急速な上昇がみられた。しかし、汚泥を引き抜かない Closed システムでの運転 (RUN6) では操作圧力の上昇は微小であった。一方、膜透過液量は、RUN1～RUN4 と同様に全ての系で初期 2、3 日間以外は設定値に保てた。

3.3 膜透過性能低下機構の検討

図 11 に回分ろ過実験より求めた RUN1～RUN4 での各種ろ過抵抗の構成を示す。RUN3 において全ろ過抵抗が最も高かったことが分かる。この結果は、連続実験の結果とも対応している。しかし、ろ過抵抗

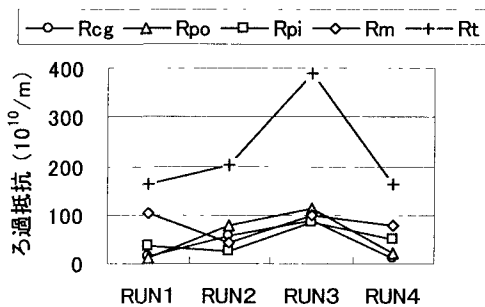


図11 RUN1～4での各種ろ過抵抗の構成

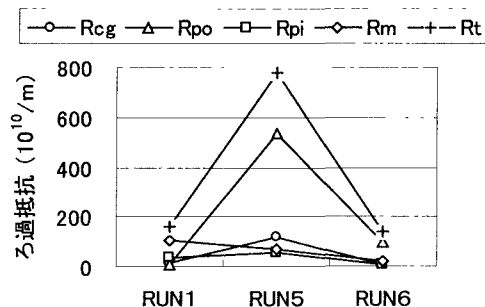


図12 RUN1, 5, 6での各種ろ過抵抗の構成

の構成には明確な傾向は認められなかった。

次に、図 12 に回ろ過実験より求めた各種ろ過抵抗の構成に及ぼす汚泥負荷の影響 (RUN1, 5, 6 の結果) を示す。この結果からも、連続実験において高い操作圧力を必要とした RUN5 において高い全ろ過抵抗を示したことが分かる。また、この RUN5 では、ろ過抵抗値に及ぼす因子として有機物目詰まりによる影響が支配的であったことが分かる。図 13 に膜面付着物量に及ぼす汚泥負荷の影響を示す。RUN5 において、有機物目詰まり物質の付着量が、他の膜面付着物質、或いは他系での有機物目詰まり物質付着量と比較して極端に多かったわけではないことから、ろ過抵抗値は膜面付着物の量的因子よりも質的因子に影響を受けることが明らかになった。図 14 に反応槽内汚泥の ECP 含有量に及ぼす汚泥負荷の影響を示す。RUN5 において最も高い値で推移しており、次いで RUN1, RUN6 の順であった。また、膜面付着ケーキ・ゲル層中の ECP を測定し、ECP/MLVSS 比を求めたところ、汚泥負荷が高い RUN5 において 0.28 (mg-TOC/mg-MLVSS) と RUN1, 6 の約 0.1 (mg-TOC/mg-MLVSS) の 3 倍近く高い値であり、反応槽内汚泥の ECP/MLVSS 比よりも約 2 倍高い値を示した。

以上の結果をもとに、RUN6 と比較して RUN5 において膜透過性能が大幅に低下した機構を考察する。汚泥負荷が高い条件では活性汚泥に吸着・貯蔵されている有機物量が多くなるため⁹⁾、RUN5 では ECP/MLVSS 比が高くなり、膜表面に粘性の高い付着層 (ゲル層) が形成されたと考えられる。このゲル層の形成によって操作圧力の増大を必要とし、その結果さらに付着物の圧密による強固な目詰まり物質への変質が起きたことにより、操作圧力の上昇が加速されたものと考えられる。ケーキ・ゲル層中の ECP/MLVSS 比が特に高い値を示したのは、高い操作圧力によって付着層菌体の溶菌が進んだためと考えられる。これに対して Closed システムでの運転 (RUN6) では、汚泥負荷が低いため汚泥の粘性も低く保たれ、膜表面には粘性の低い付着層 (ケーキ層) が形成されていたことが考えられる。実際、RUN6 において、付着力の弱い非常に脆弱なケーキ層が膜面をコーティングしていたことが確かめられた。

精密ろ過膜においては、粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子がもつとも膜面に堆積しやすいといわれており¹⁰⁾、これらの成分を阻止することでろ過抵抗値の上昇を抑制できると考えられる。この方法としては、凝集剤を添加し微粒子を凝集させる方法があるが¹¹⁾、本研究の結果から、有機物負荷を抑え粘性の低い活性汚泥を作ること、膜表面に形成されているケーキ層が膜面への微粒子の堆積を防ぎ、操作圧力の上昇を抑制できると考えられる。

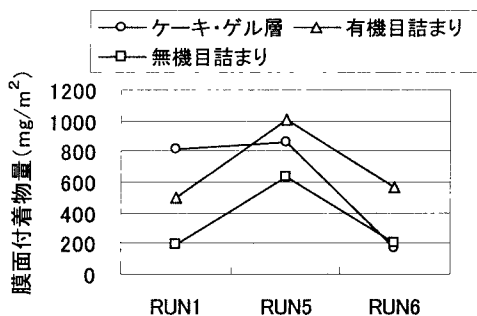


図13 RUN1, 5, 6での各種膜面付着物量

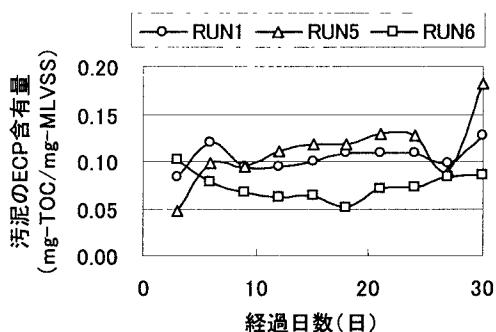


図14 RUN1, 5, 6での反応槽内汚泥のECP含有量

4. まとめ

一槽間欠曝気式膜分離法において、曝気サイクルと汚泥負荷が窒素除去能と膜透過性能に及ぼす影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

1) 窒素除去

- ・ 曝気停止後、溶存酸素が完全に消費されるまでに 10 分程度を必要とする。このため、間欠曝気式において曝気停止時間が 15 分では無酸素時間が不足し、処理水中に硝酸性窒素が残存する傾向が見られる。
- ・ 汚泥負荷が高すぎると、硝化反応が処理限界に達するため、処理水中にアンモニア性窒素が残存し、除去率が低下する。しかし、汚泥を引き抜かない Closed システムでの運転では、汚泥負荷が低いため、高い容積負荷であっても高い窒素除去率が得られる。

2) 膜透過性能

- ・ 膜透過流量が同量であっても、吸引ろ過時における設定膜透過流束が高い場合、高い操作圧力を必要とする。
- ・ 一旦操作圧力が上昇すると、膜透過流束の低下→操作圧力の上昇→付着物量の増加及び圧密現象→操作圧力の上昇という悪循環がおき、操作圧力及び膜面抵抗値の上昇が加速される。
- ・ 汚泥負荷の高い条件では、活性汚泥に吸着・貯蔵されている有機物が多くなるため、汚泥の粘着性が増し、膜面に粘性の高い付着層が形成されると考えられる。一方、Closed システムでの運転では、汚泥の粘性が低く、付着力の弱いケーキ層が膜面をコーティングし、粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の粒子の堆積を防ぎ、膜透過流束の低下が抑制されると考えられる。

参考文献

- 1) 上原勝：膜分離活性汚泥法による下排水処理，水環境学会誌，22，257-261（1999）
- 2) 綾日出教：膜分離技術の変換-膜分離活性汚泥法を中心として，水環境学会誌，22，242-247（1999）
- 3) 清水健二ほか：浸漬型有機平膜による生活排水処理システムの開発，環境研究，No.91，6-13（1993）
- 4) 須藤隆一，稲森悠平：高度処理対応型浄化槽の開発，水環境学会誌，19，196-206（1996）
- 5) 山下洋正ほか：膜分離活性汚泥法における間欠曝気による窒素除去に関する研究，第 32 回下水道研究発表会講演集，pp.583-585（1995）
- 6) 尾崎則篤ほか：平膜を用いた浸漬型膜分離法において膜間距離及び曝気量が汚泥堆積過程に及ぼす影響，土木学会第 51 回年次学術講演会講演概要集第 7 部門，190-191（1996）
- 7) 小松俊哉，桃井清至，岩城洋武：浸漬型膜分離活性汚泥法における膜透過性能に及ぼす設定フラックスと曝気強度の影響，浄化槽研究，11-2，pp.37-46（1999）
- 8) 井出哲夫ほか：水処理工学第 2 版，214，技報堂出版（1990）
- 9) 真柄泰基ほか：活性汚泥の沈降性を支配する生物化学的因子に関する実験的研究，下水道協会誌，11，No.126，5-11（1974）
- 10) R. H. Davis: Modeling of fouling of crossflow microfiltration membrane, Sep. Purif. Methods, 21, 75-126（1992）
- 11) 石田宏司：膜を利用した新しい水処理，NTS，p3-26（2000）