

(3)

高温高压水反応による余剰汚泥可溶化処理液の 生物学的リン除去の炭素源としての有効性評価

Evaluation of the Usability of Excess Sludge Treated by Hydrothermal Reaction as Carbon Sources for Enhanced Biological Phosphate Removal

藤田 昌史*, Kyoungrean KIM**, 大門 裕之**, 藤江 幸一**
Masafumi FUJITA*, Kyoungrean KIM**, Hiroyuki DAIMON**, and Koichi FUJIE**

ABSTRACT; Excess sludge treated by hydrothermal reaction was investigated to evaluate the usability of carbon sources for enhanced biological phosphate removal (EBPR). Experiments were conducted with batch reactor apparatus under various temperature and pressure conditions. The excess sludge was obtained from a local fishery factory. Under the tested conditions, solubilization ratio of treated excess sludge showed around 0.7, except the results of the temperature condition of 400°C. Though attained BOD₅ values of treated excess sludge were higher than that of raw excess sludge, they were not much different. However, the results of oxygen utilization rate attained from respirometric method were much different depending on reaction conditions. From these results, readily biodegradable substrate was detected at the reaction conditions of 300°C and 9MPa. Then it increased with increasing reaction temperature. At the reaction conditions of 400°C and 30MPa, the readily biodegradable substrate content in T-COD_C reached at 0.66. Besides, acetic acid and propionic acid that phosphate-accumulating organisms use as carbon sources were detected. Excess sludge treated by hydrothermal reaction can be useable as carbon sources for EBPR.

KEYWORDS; carbon sources, enhanced biological phosphate removal, excess sludge, hydrothermal reaction

1. はじめに

廃棄物の処理・処分に際しては、Reduce（発生抑制）を最も優先させるべきであると、2001年1月から施行された循環型社会形成推進基本法に記されている。すなわち、廃水処理施設から発生する余剰汚泥についても、発生を抑制することが第一に求められている。この数年前に Yasui ら¹⁾は、生物反応槽から引抜いた余剰汚泥の一部をオゾン反応により可溶化処理し、その処理液を生物反応槽に返送し生物処理することで、バイオマス由来の余剰汚泥発生量の削減を図る汚泥消滅型活性汚泥プロセスを提案している。最近では、可溶化処理の方法としてオゾンの他に、湿式ピーズミル²⁾、高速回転ディスク³⁾、高温高压水反応⁴⁾などの物理化学的処理や好熱細菌⁵⁾を利用した生物学的処理が検討されてきている。なかでも高温高压水反応は、エネルギーやコストの面で懸念があるものの、短時間での処理が可能となることから注目されている。高温高压水とは、超臨界水および亜臨界水の総称である。臨界点（374°C, 22.1MPa）以上の水を超臨界水という。一方、これ以下の水を亜臨界水という。前者については熱分解反応が、後者については加水分解反応が、それぞれ反応の主体となる。水の温度および圧力を制御することにより、目的とする特定の反応を優先的に行うことができることから、有害物質の分解・無害化⁶⁾、廃棄物の処理・再資源化⁷⁾、廃水処理^{8),9)}などの環境技術としても応用されている。

近年、リン資源の枯渇が懸念されているなかで、余剰汚泥に蓄積されているリンを回収する方法が検討されてきている。大竹ら¹⁰⁾は、加熱により余剰汚泥から分離したポリリン酸に、カルシウムを添加することで凝集・沈殿させて、バイオリン鉱石として回収する方法を提案している。村上ら¹¹⁾は、高温高压水反応により余剰汚泥を可溶化処理し、生物反応槽に返送する途中でリン酸マグネシウムアンモニウム（MAP）として回収する方法を提案している。第5次水質総量規制の施行を背景に廃水からのリン除去が求められているが、余剰汚泥から効率良くリンを回収するうえでも、廃水中のリンを確実に汚泥に蓄積させること、つまり安定して生物学的

* 山梨大学大学院医学工学総合研究部（University of Yamanashi）

** 豊橋技術科学大学エコロジー工学系（Toyohashi University of Technology）

リン除去を行うことが必須となる。一方、生物学的リン除去において主要な役割を担うポリリン酸蓄積細菌群の炭素源となる酢酸やプロピオン酸は、廃水中にはほとんど含まれていないことが多い。また、酢酸やプロピオン酸は、嫌気状態において発酵プロセスにより生成されるが、これらの前駆物質となる発酵可能な有機物が廃水に含まれる割合は低いという報告もある¹²⁾。したがって、生物学的リン除去を安定して行うことは困難な状況にある。そこで、余剰汚泥の可溶化処理液を生物学的リン除去の炭素源として供給することができれば、生物学的リン除去の安定化、リン回収の効率化が図れるとともに余剰汚泥の発生量も削減できることから新しい廃水処理システム¹³⁾の構築が可能になると考えられる（図-1）。

そこで本研究では、食品加工系廃水処理汚泥を対象に高温高圧水反応により可溶化処理を行った。処理液の有機物成分を生物分解性の観点から分画することで、ポリリン酸蓄積細菌群の炭素源あるいはその前駆物質を含む易分解性有機物の生成について検討した。

2. 実験および解析方法

2.1 余剰汚泥

愛知県内の佃煮製造工場内に設置されている廃水処理施設、いわゆる食品加工系廃水処理施設の嫌気好気活性汚泥を好気槽の末端から採取した。MLSSは16000 mg-SS/L程度であった。ここでは、それを重力沈降で濃縮可能であった20000 mg-SS/Lに調整した。

2.2 高温高圧水処理実験装置

図-2に示した回分式反応装置^{8),9)}を用いて、高温高圧水処理実験を行った。この装置は、溶融塩槽（TSC-B600, 耐圧硝子工業）、反応容器（ハステロイ C22 製、有効容量 65.9mL）、攪拌機、ヒーターおよび圧力計から構成されている。

2.3 可溶化処理条件

余剰汚泥の可溶化処理条件を表-1に示した。処理温度については、亜臨界水条件では200, 300, 350℃に、超臨界水条件では400℃に設定した。圧力については、亜臨界水条件ではそれぞれの処理温度における飽和水蒸気圧が、超臨界水条件では30MPaが、それぞれ概ね得られるように、反応容器に投入する汚泥の量を調整した。これらの設定圧力を得るために、圧力の解放は行っていない。処理時間については、反応容器内が目的温度の90%に達したときからの経過時間と定義して表示した。

所定量の試料を反応容器に投入した後、反応に寄与する可能性のある酸素ガスを取り除くために、窒素ガスを吹き込んだ。そして密閉した後、あらかじめ目的の温度に設定しておいた溶融塩槽内に入れた。所定時間後に、反応容器を槽内から引き上げて水冷した。そして、室温程度にまで冷却した後、反応容器内から可溶化処理液を回収して分析に供した。

2.4 分析方法

溶溶性成分の分析前には、GF/C フィルター（孔径 1.2μm, Whatman）を用いてろ過を行った。化学的酸素要

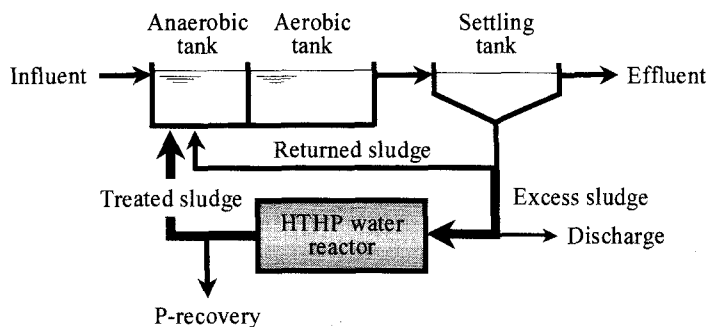


図-1 余剰汚泥排出量削減・リン回収促進型廃水処理システム

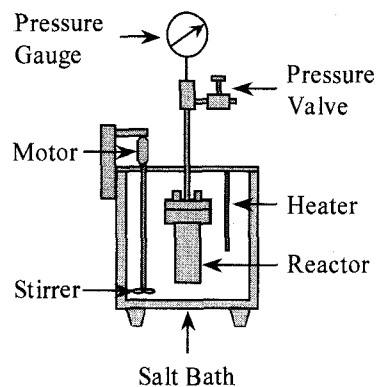


図-2 高温高圧水反応装置

表-1 高温高圧水反応条件

Temp. (°C)	Time (min)	Pressure (MPa)	Sample (g)
200	6.9, 26.9	1.6	57.0
250	7.4, 27.4	4.0	52.7
300	7.4, 27.4	9.0	47.1
350	7.4	17.0	38.1
400	7.4	30.0	23.3

求量 (COD_G) については、COD 分析キット (DR2000, HACH) を用いた。生物化学的酸素要求量 (BOD) および MLSS については、下水試験方法¹⁴⁾にしたがった。全有機炭素 (TOC) および溶存性有機炭素 (DOC) については、全有機炭素計 (島津製作所, TOC-VE) を用いた。酢酸およびプロピオン酸については、高速液体クロマトグラフィー (LC-VP, 島津製作所) を用いた。カラムとして、Shim-Pack SCR-102H (島津製作所) を 2 本連結した。

2.5 有機物成分の分画

本研究では、可溶化処理液の T-COD_G を生物分解性の観点から易分解性有機物、遅分解性有機物および難分解性有機物の 3 成分に分画した。易分解性有機物の測定については、Gujer ら¹⁵⁾の方法にしたがった。可溶化処理液を基質として酸素消費速度 (Oxygen Uptake Rate; OUR) 試験を行うと、図-3 に示したような曲線が得られる。図中に囲まれた面積値 S_{S0} を $1-Y$ で除することにより、易分解性有機物濃度が推定される。ここでは、増殖収率 Y は文献値¹⁶⁾である 0.63 を用いた。遅分解性有機物の測定については、Gujer ら¹⁵⁾は活性汚泥モデル¹⁶⁾の一部を利用したシミュレーションによる推定を提案しているが、このモデルは下水を対象に開発されたモデルであることから、食品加工系廃水処理汚泥の可溶化処理液への適用には懸念がある。そこで本研究では、BOD₅ から易分解性有機物濃度を差し引いたものを遅分解性有機物濃度と定義した。難分解性有機物については、T-COD_G から BOD₅ を、つまり易分解性有機物濃度と遅分解性有機物濃度の和を差し引いたものと定義した。

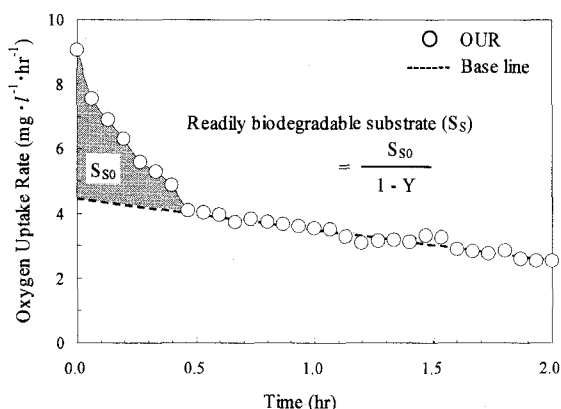


図-3 OUR 試験による易分解性有機物濃度の推定

3. 結果および考察

3.1 可溶化率

処理前後の試料の TOC および可溶化率を図-4 に示した。ここでは、可溶化率は処理液の TOC に対する DOC の比率と定義した。未処理の試料の TOC のほとんどが POC であったが、200℃での処理後には DOC が生成され、可溶化率は 0.6 程度に達していた。余剰汚泥を構成する懸濁態成分が高温高压水反応により溶存態成分に転じていた。250℃以上の温度条件では、温度や反応時間が増すにつれて TOC の減少量が増した。この傾向は、下水処理汚泥を対象に高温高压水反応を適用した奥田ら¹⁷⁾の報告と一致している。処理後の試料には、炭やタールのような黒色物質の生成が視覚的に確認されなかったことから、加水分解反応や熱分解反応により汚泥の構成物質が低分子化した後、二酸化炭素にまで無機化が進行したものと考えられる。最も無機化が進んだ 400℃の反応条件では、可溶化率は 0.9 程度にまで達していた。

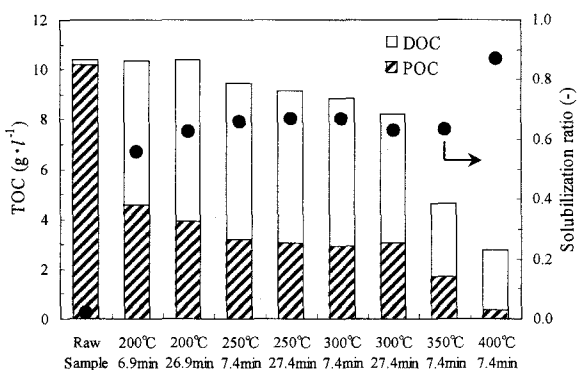


図-4 処理液の可溶化率

3.2 生物分解性の向上

処理前後の試料の TOC および BOD₅ を図-5 に示した。200℃, 6.9min の反応条件では、TOC がほとんど減少せずに BOD₅ が増加していた。言い換えると、無機化が起こらずに生物分解性が向上していた。しかしながら、26.9min での処理では、反応時間が 20 分長くなったにもかかわらず、6.9min での処理ほど BOD₅ の増加は見られなかった。また、250℃, 7.4min の反応条件では、200℃での処理より無機化が起こっていたものの、BOD₅ はそれほど増加していなかった。250℃, 27.4min の反応条件では、さらに無機化が進んだが、BOD₅ は逆に減少

していた。200℃や 250℃の温度条件では、加水分解反応が卓越するが、生物分解可能な成分の無機化が、生物分解が困難な成分から生物分解が可能な成分への構造変化よりも速く進むためであると考えられる。したがって、この構造変化を促進して生物分解性をさらに向上させるためには、より高い反応温度を要するものと考えられる。

300℃の反応条件では、7.4min から 27.4min に反応時間が増したときに、大幅な BOD₅ の上昇が見られた。また、350℃や 400℃の反応条件では、7.4min の反応時間にもかかわらず、TOC の減少量が顕著であった。しかしながら、BOD₅ は 250℃、27.4min や 300℃、7.4min での処理とほぼ同じ値を示していた。これらの反応条件では、構造を変化させることが難しかった生物分解が困難な成分が、この温度条件で卓越する熱分解反応により、生物分解可能な成分に転じたものと考えられる。

3.3 可溶化処理液の生物学的リン除去の炭素源としての有効性

生物学的リン除去を担うポリリン酸蓄積細菌群は、炭素源として酢酸やプロピオン酸などの低級脂肪酸を利用することが知られている¹⁸⁾。したがって、可溶化処理液の全有機物量を生物分解性の観点で分画し、定量することで、生物学的リン除去の炭素源としての利用可能性を検討することが重要となる。ここでは、可溶化処理液の T-COD_{Cr} を、易分解性有機物、遅分解性有機物および難分解性有機物の 3 成分に分画した。易分解性有機物は、従属栄養細菌群により容易に摂取される有機物として分類されているが¹⁵⁾、低級脂肪酸に加えて、嫌気状態で発酵プロセスにより低級脂肪酸に転じるような前駆物質も含まれていることから、ポリリン酸蓄積細菌群の炭素源としての潜在性を表す指標として重要になる。一方、遅分解性有機物は、従属栄養細菌群が直接摂取することはできないが、細胞外酵素による加水分解プロセスを経た後に摂取可能となる有機物として位置づけられる。遅分解性有機物からポリリン酸蓄積細菌群の炭素源は、加水分解および発酵プロセスを経て生成される。したがって、可溶化処理液を生物学的リン除去の炭素源として利用する場合には、生物分解可能な有機物のなかでは易分解性有機物をより多く含むことが望ましい。

可溶化処理液の有機物成分を 3 成分に分画して定量した結果を図-6 に示した。未処理の試料は、難分解性有機物が 90%程度占めていたが、反応温度や時間が増すにつれて減少し、生物分解可能な有機物に転じていた。200℃、6.9min や 300℃、7.4min の反応条件では、遅分解性有機物が生成されていた。300℃、27.4min、350℃、7.4min および 400℃、7.4min の反応条件では、遅分解性有機物に加え、易分解性有機物の生成も認められた。特に、400℃、7.4min の反応条件では、易分解性有機物および遅分解性有機物が T-COD_{Cr} のそれぞれ 67%、31%を占めていた。

易分解性有機物の生成が認められた 300℃、27.4min、350℃、7.4min および 400℃、7.4min の可溶化処理液に含まれた酢酸およびプロピオン酸の濃度を、易分解性有機物濃度とあわせて表-2 に示した。プロピオン酸は、

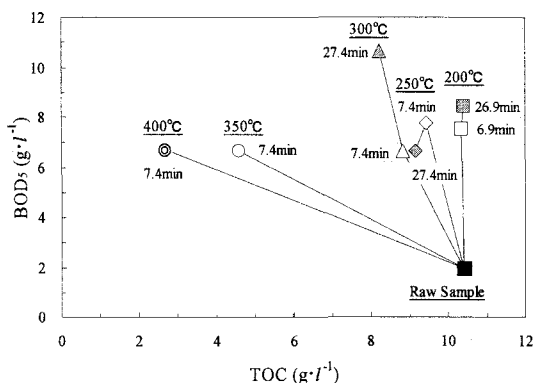


図-5 処理液の TOC と BOD₅

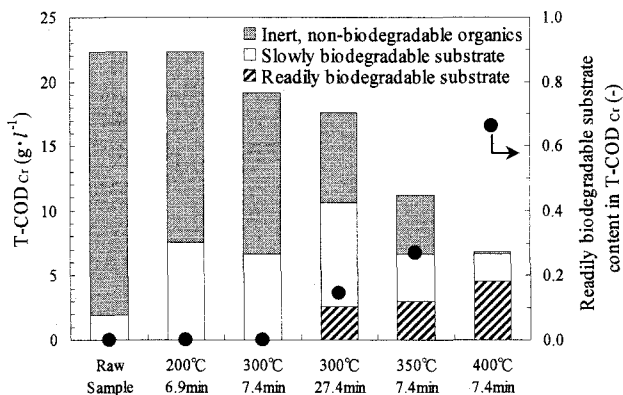


図-6 処理液の有機物成分的分画

表-2 酢酸およびプロピオン酸の生成量

	300℃, 27.4min	350℃, 7.4min	400℃, 7.4min
Acetic acid	0.49	0.64	0.73
Propionic acid	0.62	0.11	0.14
Readily biodegradable substrate	2.6	3.0	4.5

unit: g-COD_{Cr}·l⁻¹

300℃, 27.4min の反応条件で最も多く生成されていた。一方, 酢酸は 400℃, 7.4min の反応条件で最も高い値を示した。易分解性有機物が最も多く含まれた 400℃, 7.4min の可溶化処理液には, 酢酸およびプロピオン酸が, 易分解性有機物のそれぞれ 16%, 3%含まれていた。ポリリン酸蓄積細菌群が炭素源として直接利用可能な酢酸やプロピオン酸も含まれていたことから, この可溶化処理液は生物学的リン除去の炭素源として有効となることが示された。

4. まとめ

食品加工系廃水処理汚泥を対象に高温高压水反応を用いて可溶化処理実験を行った。そして, 余剰汚泥可溶化処理液の生物学的リン除去の炭素源としての有効性を検討するために, 処理液の有機物成分を易分解性有機物, 遅分解性有機物および難分解性有機物の 3 成分に分画した。その結果, 400℃, 7.4min の反応条件では, 易分解性有機物が T-COD_C の 66%を占めた。このなかには, 生物学的リン除去を担うポリリン酸蓄積細菌群が, 炭素源として利用することが可能な酢酸やプロピオン酸もそれぞれ 16%, 3%含まれていた。以上のことから, この可溶化処理液は生物学的リン除去の炭素源として有効となることが明らかとなった。今後は, 工業的アプリケーションを念頭に置き, エネルギー・コストの観点からも本プロセスの設計や稼動条件等について検討を進める必要がある。

謝辞

本研究は, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の平成 13 年度産業技術研究助成事業「既存排水処理プロセスの改善を伴う廃棄物の再資源化技術の開発」の一部として実施されたことを記し, 謝意を表する。

参考文献

- 1) Yasui, H. and Shibata M.: An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process, *Water Science and Technology*, **30(9)**, 11-20, 1994.
- 2) 名和慶東: ミル破碎工程を含む汚泥減容化の研究, *環境技術*, **28(8)**, 562-565, 1999.
- 3) 今井剛, 深川勝之, 永田博文, 原田利男, 浮田正夫: 高速回転ディスクによる汚泥の可溶化技術, *環境技術*, **28(8)**, 556-561, 1999.
- 4) 村上定瞭, 谷口稔, 清水英男, 竹内正美, 石川宗孝, 中西弘: 水熱反応を用いる汚泥消滅型生物法 (水熱・生物法) に関する研究, *環境技術*, **28(8)**, 566-570, 1999.
- 5) 塩田憲明, 赤司昭, 長谷川進: 好熱細菌を利用した余剰汚泥の発生しない活性汚泥法, *環境技術*, **28(8)**, 532-534, 1999.
- 6) 山崎伸道: 有害廃棄物の水熱分解処理, *エネルギー・資源*, **16(2)**, 187-194, 1995.
- 7) 佐藤伸明, 大門裕之, 藤江幸一: 再資源技術としての高温高压水反応の利用, *廃棄物学会論文誌*, **13(1)**, 1-11, 2002.
- 8) 藤田昌史, Kim, K., 大門裕之, 藤江幸一: 高温高压水反応による植物性タンパク含有廃水の生物分解性の向上, *化学工学論文集* (審査中)
- 9) Kim, K., Fujita, M., Daimon, H. and Fujie, K.: Change of monochloroacetic acid to biodegradable organic acids by hydrothermal reaction, *Journal of Hazardous Materials* (審査中)
- 10) 大竹久夫, 黒田章夫, 加藤純一, 池田幸, 滝口昇, 木下勉, 糖信輝領謹: リンの回収と再資源化のためのバイオテクノロジー, *環境バイオテクノロジー学会誌*, **1(1)**, 25-32, 2001.
- 11) 村上定瞭, 竹内正美, 今井剛: 高温高压水を利用した新しい水処理技術, *粉体と工業*, **34(3)**, 57-67, 2002.
- 12) 船水尚行, 工藤亜佐子, 高桑哲男: ステップ流入式多段硝化脱窒プロセスの段数効果に関する研究, *下水道協会誌*, **35(434)**, 119-130, 1998.
- 13) 大門裕之, 藤江幸一, 藤田昌史, キム・ギョンリョン, 武田賢治: 高温高压水反応を用いた余剰汚泥処理システム, *特願 2003-97238*, 2003.
- 14) 日本下水道協会: 下水試験方法, 1997.
- 15) Kappeler, J. and Gujer, W.: Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and

- characterization of wastewater for activated sludge modeling, *Water Science and Technology*, **25(6)**, 125-139, 1992.
- 16) Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. and Marais, G. v. R.: Activated Sludge Model No.2, *Scientific and Technical Report No.3*, International Association on Water Quality, 1995.
- 17) 奥田友章, 古崎康哲, 村上定瞭, 笠原伸介, 石川宗孝: 水熱反応を利用した汚泥削減化システムに関する基礎的研究, 土木学会論文集, **VII-21(692)**, 21-30, 2001.
- 18) Mino, T., Tsuzuki, Y. and Matsuo, T.: Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal process, *Proc. IAWPRC int. Conf. on Biological Phosphate Removal from Wastewaters, Rome, Adv. Water Pollut. Cont.*, ed., R. Ramadori, 27-38, Pergamon Press, 1987.