ＩＳＳＮ　0386－5878
土木研究所資料第2767号

土木研究所資料

下水処理における微生物の固定化方法に関する報告書

平成元年３月

建設省土木研究所
下水道部下水道研究室
三次処理研究室
汚泥研究室

Copyright © (1989) by P. W. R. I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Director General of P. W. R. I.

この報告書は，土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって，本報告書の全部又は一部の転載，複写は，土木研究所長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。

土木研究所資料
第2767号　1989年3月

下水処理における微生物の固定化方法に関する報告書

下水道研究室　室　長　竹石和夫
研究員　鈴木　譲
三次処理研究室　室　長　佐藤和明
主任研究員　高橋正宏
〃　森山克美
汚泥研究室　室　長　大島吉雄
主任研究員　村上孝雄

要旨

建設省の総合技術開発プロジェクト「バイオテクノロジーを活用した新排水処理システムの開発」において、下水処理における微生物の固定化技術の開発は、広範囲に渡る検討が加えられた。本報告書は、それらの成果をまとめたものであり、従来、個々の固定化法の研究は散見されていたものの、各固定化方法の長所、解決すべき問題などの全体的な位置づけは、本報告書によりかなり明らかになったと考えられる。

本報告書では、以下の3種類の固定化方法を扱った。

(1) 包括固定化法

包括固定化法は、包括材の選択に関する研究が行われ、ＰＶＡ-ほう酸法、ＰＶＡ-冷凍法、寒天ーアクリルアミドモノマー法、アクリルアミドモノマー法、およびポリエチレングリコール法が、包括担体の強度、残存微生物活性などの観点から有望な方法として検討された。

(2) 結合固定化法

結合固定化法に用いられる固定化担体の材質は、各種のセラミックス、合成樹脂、珪砂などの天然石、セメント等が検討されているが、大きさ、形状については固定床型リアクターと、流動床型リアクターで大きく異なっている。

(3) 自己固定化法

自己固定化法は、上向流式の汚泥床型リアクターを用い、包括剤や、結合担体を用いずに微生物自身の作用により固定化を行うものである。嫌気性、好気性、嫌気微好気性の三方式のリアクターが開発された。

キーワード：排水処理、包括固定化法、結合固定化法、自己固定化法、バイオリアクター、固定化担保

下水処理における微生物の固定化方法に関する報告書（案）

目　　次

1. はじめに …… 1
2. 排水処理における固定化の定義と目的 …… 2
3. 固定化材料及び方法の特性 …… 4
3.1 包括固定化法 …… 4
3.1.1 概　　要 …… 4
3.1.2 合成高分子固定担体に関する概説 …… 5
3.1.3 固定化微生物による排水処理の研究動向 …… 5
3.1.4 材料とその特性評価 …… 6
1）ポリビニルアルコール（ＰＶＡ） …… 6
(a) ＰＶＡ－ホウ酸法 …… 6
(b) ＰＶＡ－冷凍法 …… 10
2）アクリルアミド（ＡＣＡＭ） …… 11
(a) 寒天アクリルアミドモノマー（寒天ＡＣＡＭ法） …… 11
(b) アクリルアミドモノマー法（ＡＣＡＭ法） …… 12
3）ポリエチレングリコール（ＰＥＧ） …… 14
4）その他の材料 …… 17
3.1.5 まとめ …… 17
3.2 結合固定化法 …… 19
3.2.1 概　　要 …… 19
3.2.2 固定床用材料とその特性評価 …… 19
3.2.2.1 好気性バイオリアクターのための結合固定化材料 …… 19
1）セラミックス …… 22
2）合成樹脂 …… 23
3）その他の材料 …… 25
3.2.2.2 嫌気性バイオリアクターのための結合固定化材料 …… 26

1）セラミックス …… 28
2）合成樹脂 …… 29
3）その他の材料 …… 31
3.2.3 流動床用材料とその特性評価 …… 33
1）珪　　砂 …… 33
2）ゼオライト …… 34
3）ポリプロピレンペレット（ＰＰペレット） …… 35
4）合成樹脂フォーム材 …… 37
5）セメント成形材（ＣＢキャリア） …… 38
6）その他の材料 …… 40
3.2.4 まとめ …… 41
3.3 自己固定化法の特性評価 …… 42
3.3.1 概　　要 …… 42
3.3.2 自己固定化の条件 …… 42
1）都市下水処理用上向流式嫌気性汚泥床法（ＵＡＳＢ） …… 42
2）汚泥熱処理分離液用（ＵＡＳＢ） …… 43
3）好気性上向流汚泥床（ＡＵＳＢ） …… 45
4）多段反転流式バイオリアクター（ＭＲＢ） …… 47
4. 排水処理への適用 …… 52
4.1 包括固定化法 …… 52
4.1.1 有機物除去用バイオリアクター …… 52
1）リアクターの概要 …… 52
2）リアクターの運転条件 …… 53
3）処理成績 …… 53
4）まとめ …… 54
4.1.2 窒素除去用バイオリアクター …… 55
1）リアクターの概要 …… 55
2）リアクターの運転条件 …… 55
3）処理成績 …… 55

4）まとめ …… 56
4.2 結合固定化法 …… 57
4.2.1 有機物除去用バイオリアクター …… 57
(1) 嫌気性固定床型リアクター …… 58
1）リアクターの概要 …… 58
2）リアクターの運転条件と処理成績 …… 59
3）まとめ …… 61
(2) 嫌気性流動床型リアクター …… 61
1）リアクターの概要 …… 61
2）リアクターの運転条件 …… 62
3）処理成績 …… 62
4）まとめ …… 62
(3) 好気性移動床型リアクター …… 63
1）リアクターの概要 …… 63
2）リアクターの運転条件 …… 64
3）処理成績 …… 64
4）まとめ …… 64
(4) 好気性固定床型リアクター …… 67
1）リアクターの概要 …… 67
2）リアクターの運転条件と処理成績 …… 67
3）まとめ …… 72
(5) 好気性流動床型リアクター …… 72
1）リアクターの概要 …… 72
2）リアクターの運転条件と処理成績 …… 73
3）まとめ …… 77
4.2.2 汚泥処理用バイオリアクター …… 78
(1) 嫌気性固定床型リアクター …… 79
(2) 嫌気性流動床型リアクター …… 80
1）リアクターの概要 …… 80

2）運転条件と処理性能 …… 80
4.2.3 窒素除去用バイオリアクター …… 82
1）リアクターの概要 …… 82
2）リアクターの運転条件 …… 82
3）処理成績 …… 82
4）まとめ …… 83
4.3 自己固定化法（有機物除去用バイオリアクター） …… 84
(1) 嫌気性上向流式汚泥床リアクター …… 84
1）リアクターの概要 …… 84
2）リアクターの運転条件 …… 84
3）処理成績 …… 85
4）まとめ …… 85
(2) 好気性上向流式汚泥床リアクター …… 87
1）リアクターの概要 …… 87
2）リアクターの運転条件 …… 87
3）処理成績 …… 87
4）まとめ …… 87
(3) 嫌気微好気微性上向流式汚泥床リアクター …… 89
1）リアクターの概要 …… 89
2）リアクターの設計条件と処理成績 …… 89
3）まとめ …… 89
5. まとめ …… 91
6. 資料編 …… 93
① 活性汚泥のための包括法による微生物固定化担体の研究（小松製作所）
② 好気性微生物群のための結合法による高分子ゲル固定化担体の開発（三機工業）
③ ポリアクリルアミドゲル固定化担体の開発（竹中工務店）
④ 包括固定化微生物を用いた窒素除去技術（日本下水道事業団、日立プラント建設）
⑤ モール状担体を用いた固定床型嫌気性バイオリアクターの下水処理特性
（鹿島建設）

⑥－1　活性汚泥固定化用セラミックスと固定床型リアクターの開発（新日本製鉄）

⑥－2　高炉水砕系流動床用固定化担体と高効率下水処理技術の開発（新日本製鉄）

⑦　固定化微生物群のための不織布製担体の開発及び、不織布製担体を用いた好気性バイオリアクターの開発（千代田化工建設）

⑧　付着生物法における固定化担体と反応律速因子に関する研究（西原環境衛生研究所）

⑨　高濃度酸素を用いた加圧曝気による好気性固定床基礎実験（間組）

⑩　不織布を用いた嫌気性微生物の結合固定化法の研究（富士電気）

⑪　メタン生成細菌のための結合法による固定化担体の開発（明電舎）

⑫　汚泥処理メタン菌群のための結合法による多孔性セラミック固定化担体の開発（日本ガイシ）

⑬　汚泥処理用バイオリアクターにおける固定化メタン発酵の検討（フジタ工業）

⑭　活性汚泥のための包括法による固定化担体の開発（浅野工事）

⑮－1　嫌気性流動床による下水処理技術の開発（栗田工業）

⑮－2　定状運転における付着生物膜におよぼす微生物固定化担体形状の検討（栗田工業）

⑯　固定化微生物による下水処理（日本鋼管）

⑰　活性汚泥のための結合法による機能性固定化担体の開発（三井建設）

⑱　硝化脱窒菌群のための結合法による多孔質固定化担体の開発（共和化工）

⑲　活性汚泥微生物、硝化脱窒菌群のための無機系固定化担体の開発（神戸製鋼所）

⑳　メタン菌群、酸生成菌群のための結合法固定化担体の開発（月島機械）

㉑　限外ろ過膜による下水再生システムの開発（東芝）

㉒　嫌気性菌群のための結合法固定化担体および嫌気性菌群の自己固定化技術の開発（石川島播磨重工業）

㉓　自己固定化活性汚泥法の研究（荏原インフィルコ）

㉔　固定化微生物を用いた高濃度有機物除去技術の開発（日本下水道事業団、久保田鉄工）

㉕　多段反転流式バイオリアクターの開発（土木研究所）

1. はじめに

建設省土木研究所下水道部では、建設省の総合技術開発プロジェクトのひとつである「バイオテクノロジーを活用した新排水処理システムの開発」（昭和60年度～昭和64年度）の一環として、「微生物固定化担体の開発と評価に関する共同研究」を、民間企業24社と実施してきている。この共同研究は、排水中の有機物、あるいは窒素の除去を目的とした効率的なバイオリアクターを開発するための基礎研究として行ってきているものであり、24社中22社との共同研究は昭和62年度を以て終了し、その成果は現在別の共同研究課題の下で開発されているそれぞれのバイオリアクターの開発に組み込まれているものが多い。従って、この共同研究の最終的な報告は、それぞれのバイオリアクターによる実験結果を含めて行うべきであろうが、下水処理に係わる微生物の固定化に関し、このように広範な検討が加えられた例は少ないと考えられるので、中間的なものであるが、共同研究の成果を中心に本報告書をまとめることとした。

本報告書の構成は次のとうりである。

2章の固定化の目的の定義と目的では、固定化の必要性と共同研究で行った、包括固定化法、結合固定化法、及び自己固定化法の概要についてまとめている。

3章の固定化材料、及び方法の特性では固定化方法ごとに、共同研究の成果を中心にまとめている。

4章の排水処理への適用では、共同研究で固定化方法を組み込んだバイオリアクターの処理成績について、中間的なまとめを行っている。

5章では全体的なまとめを行っている。

6章の資料編は、24社との共同研究、及び土木研究所独自の研究成果の個々のまとめである。

2、3、4章の記述にあたっては、どの共同研究により得られた結果が分かるように関係部分に○で囲んだ番号を付けているので、それぞれの詳細は対応資料を参照されたい。

2. 排水処理における微生物の固定化の目的

固定化技術は、元来酵素の固定化に起源を持つと考えられる。[1]酵素は、熱、酸アルカリなどに不安定で、容易に失活する。また殆どの酵素は水溶性であり、水溶液の形で基質は反応させた後は、実質的に回収不可能であった。このため、多糖類などの担体に酵素を固定化し、活性の保持に努めると共に、反応槽内に酵素を保持し、連続的に反応を進行させることが可能な固定化技術が急速に発展した。

排水の生物学的処理技術は、微生物の働きを利用するものであり、標準活性汚泥法は従来の代表的技術の一つである。本法においては、活性汚泥はエアレーションタンクで下水（基質）と混合され、最終沈殿池で汚泥と処理水が分離される。汚泥はエアレーションタンクに返送され、連続的に処理が行われる。排水処理の効率化のためには、活性汚泥濃度を高度化し、処理時間の短縮を図ったり、汚泥滞留時間を増大させ、特殊な能力を有する微生物を、活性汚泥中に保持することが有力な手段となろう。

しかし、最終沈殿池における汚泥の沈殿分離効率は、沈殿池の水理学的機能や汚泥の沈降性により決定される一定の限界を持つため、現在のエアレーションタンク、沈殿池容量を増やさないかぎり汚泥の高濃度化や、汚泥滞留時間の増大には限界がある。

排水処理の分野における固定化技術の導入の目的は、上述のような活性汚泥法の限界を克服するため、微生物を反応槽内に保持する手段として従来の重力沈降分離、汚泥返送に代わる手段を用い、反応槽内における微生物の高濃度化、汚泥滞留時間の増大を図ることである。また、特殊な目的として、固定化担体の持つ物理化学的特性を利用して、特定の微生物を選択的に増殖させること、毒物などのショックロードから微生物を保護することなども挙げられよう。
排水処理に用いられる固定化技術は、処理に係わる微生物を処理プロセス内に抑留することを第一の目的としているが、活性汚泥を最終沈殿池で重力沈殿分離し汚泥返送を行う従来の技術や、限外ろ過膜などによる微生物と処理水の強制的な分離は本報告書で扱う固定化技術には加えないものとする。

本報告書で固定化技術は、より狭義のものに限定する。つまり、(1)包括固定化法　(2)結合固定化法　(3)自己固定化法　の三種類の固定化技術である。これらの技術に共通する点は、①処理に係わる微生物を処理するプロセス内に抑留するための手段として、特別の施設を必要としないか、簡単な重力沈殿分離、スクリーン分離程度の簡易な固液分離プロセスで十分なこと。②処理プロセス内の微生物密度を高く保つための機構を、生物反応槽内に有すること。の2つ

を挙げることが出来よう。

各固定化技術の概要は以下の通りである。

(1) 包括固定化法：微生物をゲルの微細な格子構造内に包括する方法（図－2.1.1.）。マイクロカプセルで包み込む方法もあるが、排水処理の分野では適用例は未だ無い。

(2) 結合固定化法：水に不溶性の担体に微生物を付着させ固定化する方法。（図－2.1.2.）。

(3) 自己固定化法：上述の２法のように包括剤、担体を用いずに微生物自身の作用を利用し、微生物が処理プロセスから流出しにくい性状を獲得させる方法。

本報告書が対象とする排水は、都市下水、家庭排水（合併式浄化排水）及びこれらの排水の処理より発生する汚泥である。

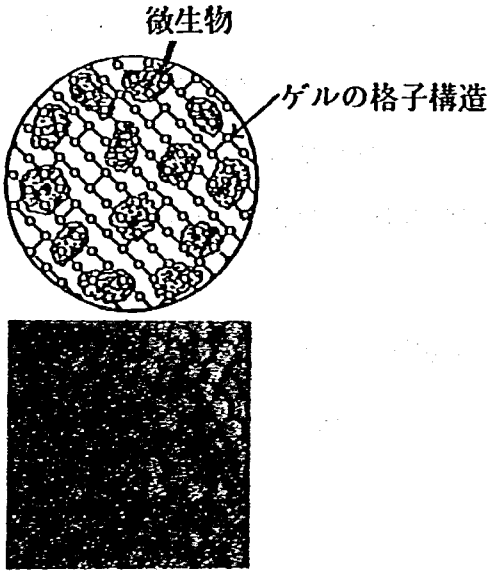
排水処理の処理対象とする水質項目はＢＯＤ、ＣＯＤ、ＳＳ、リン、窒素である。つまり、特殊な排水の処理施設、短期間の仮設処理施設等は対象とせず、また将来的な課題である微量汚濁物質の処理や排水中よりの有価資源回収等は、本報告書の検討範囲外とする。

汚泥処理の場合は、上述の排水処理より発生する汚泥の嫌気性消化の効率化を目標としている。

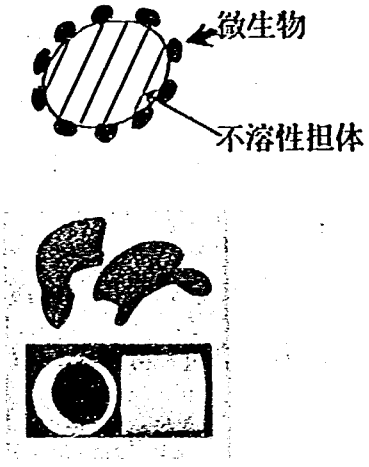
参考文献

1) 千畑一郎編、固定化酵素、講談社サイエンティフィク、１９７５

図－2.1.1　包括固定化法



図－2.1.2　結合固定化法



3. 固定化材料及び方法の特性

本章では、下水処理に用いられる包括固定化法、結合固定化法の固定化材料の物理、化学的性質、及び微生物を固定化した時の生物活性の挙動をまとめるとともに自己固定化法においては、自己固定化を達成した時の装置の概要と運転条件について述べるものとする。

3.1 包括固定化法

3.1.1 概 要

包括法は高分子ゲルの細かい格子の中に微生物を取り込む格子型と、半透膜の高分子皮膜により微生物を包み込むマイクロカプセル型に分けることができる[1]。排水処理においては、このうち、前者の格子型について検討が進められてきた。これは、排水処理における流動、撹拌条件を考えた場合、強度、耐久性の点において格子型が適すると判断されたためである。

包括法は、担体結合法や架橋法と異なり、原理的には微生物とその担体材料とは結合反応を有していない。固定化担体材料としては、種々のものにその可能性があるが、固定化時に化学的な反応を起こさせる場合、微生物活性が失活し、また固定化前のモノマー自体に微生物に対する毒性があるものもあるため、固定化材料の選定とその固定化条件は、包括法開発における重要な課題である。

固定化方法としては、1．高分子物質をつくるモノマーを微生物の存在下で重合させる方法、2．高分子物質をつくるプレポリマーを微生物の存在下で重合させる方法、3．ゾル状の高分子物質を微生物の存在下でゲル化させる方法、等がある。

包括法に用いる材料としては、合成高分子物質のポリアクリルアミドゲル、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、エポキシ系樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、光硬化性樹脂、および天然高分子物質のデンプン、ゼラチン、アルギン酸、カラギーナンなどがある。これらの材料のうち、固定化後の強度に優れたものとして、合成高分子系のものが、排水処理用の微生物固定化材料として主に検討された。

本節においては、上述の固定化方法並びに包括固定化材料に関して当該研究で行われた実験結果を材料別に取りまとめている。

3.1.2　合成高分子固定化担体に関する概説

合成高分子を用いる包括法による酵素や微生物菌体の固定化は多数報告されている。これらを出発原料に基づいて分類すると、以下のようになる。

1. モノマーを素材とする方法（モノマー法）
2. ポリマーを素材とする方法（ポリマー法）
3. プレポリマーを素材とする方法（プレポリマー法）

このような合成高分子を担体とする固定化法の特徴は、天然高分子に比べて担体として利用できる素材の種類がきわめて多いこと、目的に応じた様々の物理的特性をもった担体を容易に調整できることなどにある。表－3.1.1に固定化の方法によって分類した担体の事例を示す。

表－3.1.1　包括固定化に用いられる合成担体の例 [2)]

格子製：ポリアクリルアミド（M）、アクリルアミドーアクリル酸コポリマー（M）、アクリルアミドーヒドロキシェテルメタクリラートコポリマー（M）、ポリスチレン（P）、ポリ酢酸ビニル（P）、ポリビニルアルコール（P）、光硬化性樹脂（O）、ポリウレタン（O）
マイクロカプセル製：ナイロン（M）、ポリウレア（M）、ポリスチレン（P）、シリコーン誘導体（P）、ポリ酢酸ビニル（P）、ポリイソプチレン（P）

M：モノマー法、P：ポリマー法、O：プレポリマー法

3.1.3　固定化微生物による排水処理の研究動向

表－3.1.2　固定化微生物の排水処理への応用例

固定化微生物	固定化方法	固定化担体素材	文献No
メタン生成菌	天然高分子による包括法	アルギン酸カルシウム	3
メタン生成菌	無機担体を用いた物理的吸着法	多孔性セラミックス	4
脱窒菌	液体膜による包括法	イソパラフィン・アンバーライト液体膜	5
土壌中の好気性微生物群	合成高分子（モノマー）による包括法	ポリアクリルアミド	6
活性汚泥微生物群	包括法	寒天，アクリルアミドモノマー	7
活性汚泥微生物群	包括法	アクリルアミド，カラギーナン，寒天，アルギン酸ソーダ	8
硝化菌	合成高分子（ポリマー）による共有結合法	PVA硫酸カリウム	9
活性汚泥微生物群	合成高分子（ポリマー）による包括法	PVA	10,11

固定化微生物を利用した排水処理に関する研究例を表－3.1.2に示す。

カラギーナンやアルギン酸などは天然高分子であり、生分解性があるため環境中で分解されやすい反面、カリウムやカルシウム等のイオンの存在がゲルの維持に必要であるため、排水中に一定濃度の塩類添加が不可欠である。また、撹拌流動に対するゲルの耐

久性にも問題がある。

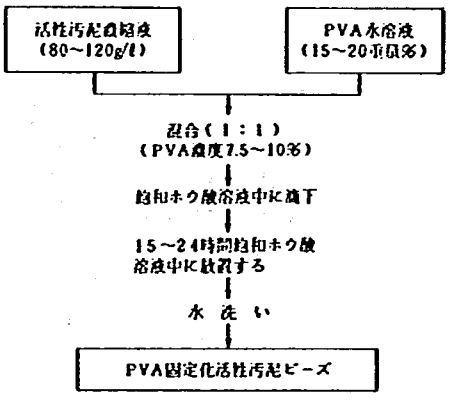
一方、ポリアクリルアミドは生分解性に乏しく環境中で安定であるが、その分だけ廃棄処分の方法に問題を残すことになる。さらにゲル調整時に神経毒性のあるアクリルアミドモノマーやＢＩＳ（ＮＮ　－メチレンビスアクリルアミド）を用いるのが難点である。また、ＰＶＡを担体とした活性汚泥微生物群の包括固定化法も開発され、ベンチスケールでの合成下水連続処理実験において安定した処理成績が得られている。

3.1.4　材料とその特性評価

1）ポリビニールアルコール（ＰＶＡ）

(a)　ＰＶＡ－ホウ酸法 [11]

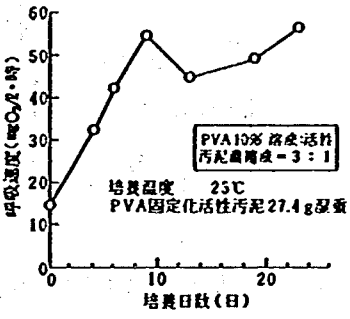
この方法は、ＰＶＡと活性汚泥の混合液を飽和ホウ酸溶液中に滴下させ、ＰＶＡ－ホウ酸のモノディオール型の格子中に活性汚泥を包括固定化させるものである。



図－3.1.1　ＰＶＡ－ホウ酸法

ＰＶＡ－ホウ酸法の固定化方法の操作フローを図－3.1.1に示す。

ＰＶＡ最終濃度が 2.5、 5.0、10.0、12.5、15.0%の６種のＰＶＡ－活性汚泥混合物を調整し、ビーズ作成の可否、作成ビーズのゲル強度を検討した結果、ＰＶＡ最終濃度が 7.5%以下であるとゲル強度が弱く、15%以上になると球状に成型できないことが判った。この結果に基づき、ＰＶＡ－ホウ酸法による最終ＰＶＡ濃度は 7.5～10%と定められた。また、ホウ酸との接触時間は24時間でＰＶＡビーズのゲル化は終了すること、活性汚泥濃度は固定化の操作性から80～90ｇ／ℓが適当であることなどが判った。



図－3.1.2　呼吸速度の経日変化
（ＰＶＡ－ホウ酸法）

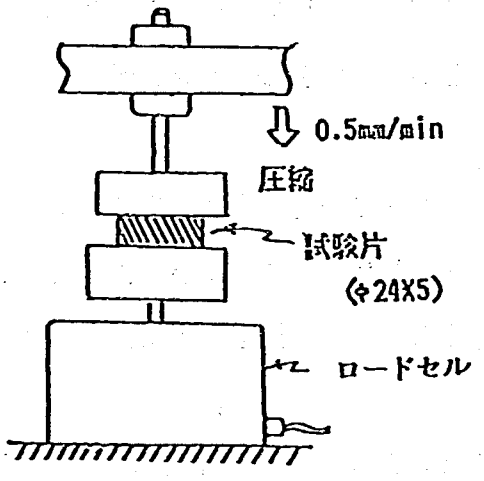
最終ＰＶＡ濃度 7.5重量%のＰＶＡ－固定化活性汚泥ビーズのfill and draw 培養（ＣＯＤcr－容積負荷0.25kgＣＯＤcr／㎥・日）

期間中での呼吸活性の経日変化を図－3.1.2に示している。

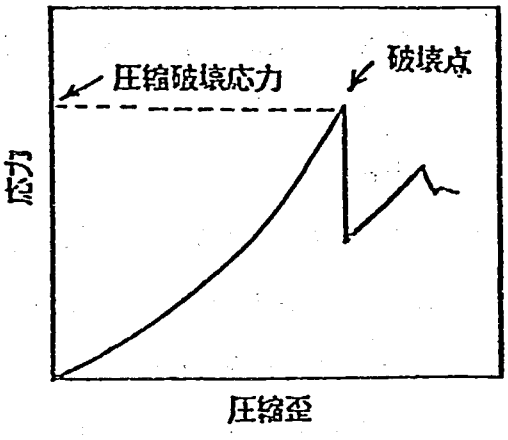
1週間程度の培養で呼吸活性は培養開始時の呼吸活性に比して3～4倍に回復することから、当初懸念した固定化操作期間中のホウ酸による阻害効果は極めて小さいことが判った。

ＰＶＡゲルの強度は、図3.1.3に示す装置を用いて圧縮破壊強度として測定された。①

試験は、図－3.1.3に示すように、試験片を上下2板の平滑な金属プレートを用いてヘッド速度 0.5㎜／分で圧縮し、生じる応力をロードセルを使って測定する方法で行った。図－3.1.4に示すように、圧縮にともない応力は徐々に上昇するが、ある点で急減する。この点をゲルにマクロな亀裂が生じた点と見なし、その点での応力をその材料の圧縮破壊強度と評価した。



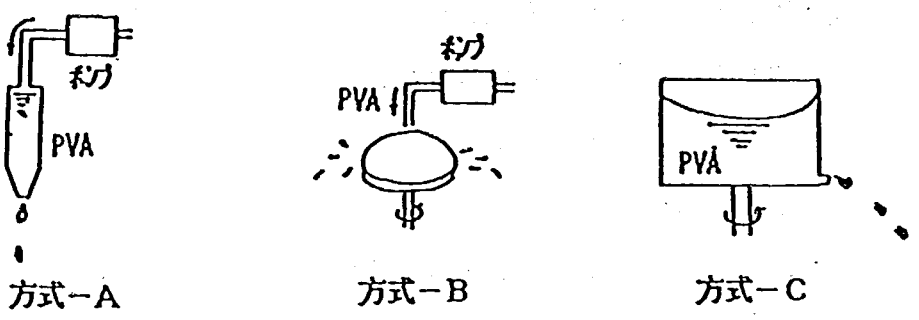
図－3.1.3　強度評価試験



図－3.1.4　ゲルの圧縮歪と応力との関係（例）

圧縮破壊強度の測定結果によると、ＰＶＡゲルの強度は6㎏／㎠以上であった。この値は、ポリアクリルアミドやアルギン酸カルシウムにおける値（約2㎏／㎠）に比較して、充分な強度と考えられた。また、この担体について、人工下水による連続処理実験を約1年間に渡って実施したが、この実験期間中、担体強度の低下は認められなかった。

ＰＶＡ固定化担体の大量成形方法としては、図－3.1.5に示す3方式が検討された。①



図－3.1.5　検討した成形方式

方式－Aは、ポリビニルアルコール溶液をポンプで圧送し、ノズルからホウ酸溶液中に滴下する方法である。ノズル径は1～5㎜、ポンプ流量を 0.1～5㎖／分の範囲で変化させて試験を実施した。

方式－Bは、直径 150㎜のステンレス製円板を回転させ、その円板の中心付近にポンプを用いてポリビニアルコール溶液を供給し、円板の回転力により円板周囲に担体をふき飛ばす方法である。円板の回転数50～500rpm、ポンプ流量1㎖／分の条件で試験を実施した。

方式－Cは、ノズルを付けた直径 150㎜の円筒形容器中にポリビニルアルコール溶液を入れ、その容器を回転することにより担体粒をノズルから吹き飛ばす方法である。この試験では、ノズルの数を1本とし、ノズル径1～4㎜、回転数50～ 500 rpmの条件で成形性を調べた。

試験機から出た担体を飽和ホウ酸を入れた容器で受け、48時間ホウ酸溶液中に浸漬した後、担体の直径及び単位時間あたりの成形量を測定した。

この試験では、担体原料として、活性汚泥を添加しない15%ポリビニルアルコール水溶液を用いた。この溶液の粘度はＪＩＳ－Ｃ型粘度計で測定したところ約5000cPであった。

この試験で得られた成形可能な担体粒径と成形速度と表－3.1.3にまとめて示す。

表－3.1.3　各方式の成形特性の比較

方式	A	B	C
担体粒径 (㎜)	2 ～6	0.5 ～2	0.5 ～5
成形速度 (g/㎖in)	～3	未実施	～ 10

方式－Aは、機構が簡単であるという特長があるが、ノズル1本あたりの成形量を高くできない欠点がある。

方式－Bでは、成形される担体の径のバラツキが大きい。これは、この方法で小さな担体が数多く成形されるため、ホウ酸中での凝固の前に担体同士が付着することが原因である。

方式－Cは、ノズル径あるいは回転数を変えることにより、担体径あるいは成形量を容易に抑制することができかつ径のバラツキの少ない担体を成形できる方法である。この方法で、回転数あるいはノズル径を変えたときの成形性のちがいを検討した結果、回転数を高くすると成形できる担体径は小さくかつ成形量は大きくなり、また、ノズル径を大きくするにしたがい成形量は大きくなることがわかった。

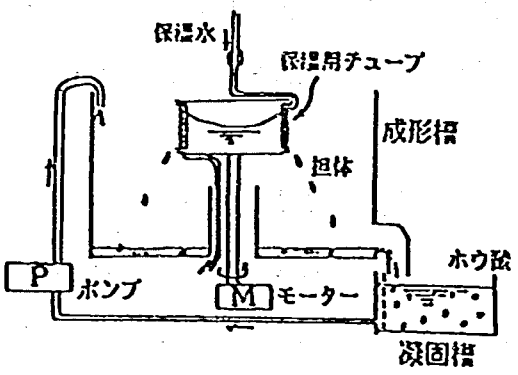
方式－Cで、直径が約5㎜の担体を成形する条件を検討した。その結果、回転数50rpm 、ノズル径3㎜の条件で、担体同士の付着のない効率の良い成形が可能であることが明らかになった。

前項の試験の結果をもとにして、方式－Cタイプの担体試作試験機を作成した。この試験機は、図－3.1.6に示すように、温水による保温機構を装え、下部側面に8本のノズル（内径3㎜）を付けた直径 150㎜、深さ 100㎜の円筒形容器をモータで回転することにより、その遠心力で容器内部のポリビニアルコール溶液を粒状に飛ばして、担体を成形するものである。

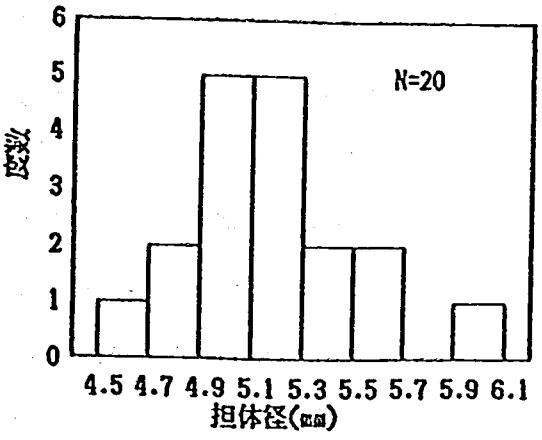
また、ゲル化剤であるホウ酸水溶液を成形槽から凝固槽に循環することにより、成形槽で成形された担体を、順次凝固槽内に移す機構にした。

保温は、ＶＰＡ溶液を保管中及び成形中保温し、粘度変化を抑制し、成形を安定して行わせるものであり、検討の結果、温度40℃にすることとした。

この試験で試作した担体の粒形は、図－3.1.7に示すように、 4.5～ 6.1㎜の狭い範囲に分布しており、本成形法が実用性の高い成形方法であることがわかる。



図－3.1.6　担体試作用試験機



図－3.1.7　担体の粒度分布

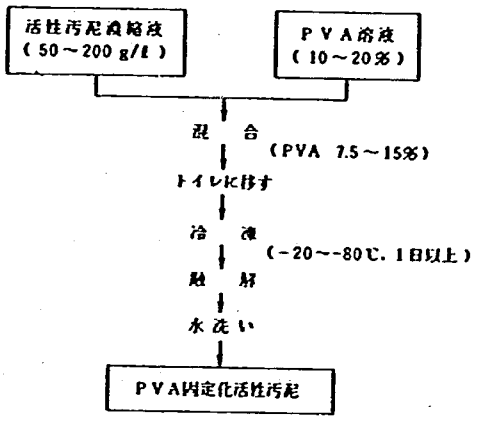
(b)　ＰＶＡ－冷凍法 [10]

本法は、他の包括固定化法に比べ、微生物に有害な架橋剤やホウ酸などを用いないという有利な条件で微生物あるいは酵素を固定化できるので、残存活性の高い固定化方法と考えられる。

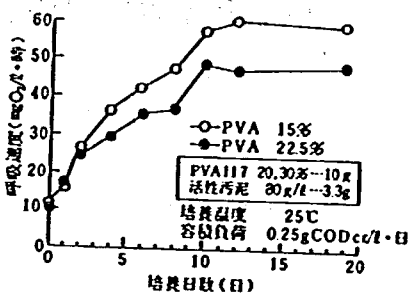
ＰＶＡ－冷凍法の固定化方法の操作フローを図－3.1.8に示す。

冷凍温度は、－20℃、－40℃、－80℃の三段階で試された結果、－20℃以下であれば固定化活性汚泥のゲル強度には大差のないことが判った。

ＰＶＡ濃度については、ＰＶＡ濃度を高めればゲル強度が高まると考えられるが、呼吸活性への影響も考えられる。重量で10、20、30%のＰＶＡ－117 と80ｇ／ℓに濃縮した活性汚泥を３：１の割合で混合し、３種のＰＶＡ濃度（最終ＰＶＡ濃度 7.5%、15%、22.5%）で固定化活性汚泥を作成し、



図－3.1.8　ＰＶＡ－冷凍法



図－3.1.9　呼吸活性に及ぼすＰＶＡ濃度の影響（ＰＶＡ－冷凍法）

0.25kgCODcr／㎥・日のfill and draw 培養での呼吸速度の経日変化を測定した。その結果を図－3.1.9に示す。ＰＶＡ濃度が高いと若干ゲル強度が高まるが、ゲル内の基質拡散抵抗が増加するため呼吸速度が低下することが判った。

また、10重量％ＰＶＡ溶液を用いた場合はゲル強度が大幅に低下し、呼吸活性の正確な測定ができなかった。

以上の結果および冷凍温度、ＰＶＡの重合度とケン化度等の検討結果より、ＰＶＡ－冷凍法による活性汚泥の固定化条件は表3.1.4のように定められた。

表－3.1.4　ＰＶＡ－冷凍法による固定化条件

ＰＶＡの種類	ケン化度98％以上，重合度1,700程度のもの（例えば，PVA-117,PVA-HC）
最終PVA濃度	15重量％
冷凍温度	－20℃
冷凍時間	24時間

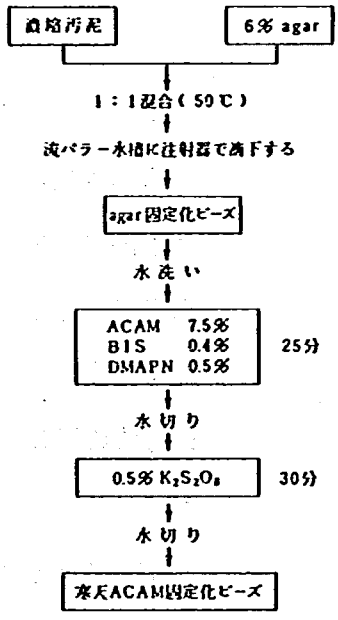
2）アクリルアミド（ＡＣＡＭ）

アクリルアミドは、Ｋ－カラギーナン、アルギン酸ソーダ、寒天などと共に、包括固定化に用いられている代表的な高分子材料であり、価格的にも安価に利用できる反面、増殖微生物に対しては、モノマーが毒性を有しており、その固定化操作により微生物活性が損なわれることがある。

以下に、アクリルアミドを用いた固定化方法について述べる。

(a)　寒天アクリルアミドモノマー（寒天ＡＣＡＭ法）[12]

この方法は、強度的に弱い寒天で微生物を固定化した後、その固定化ビーズにアクリルアミドモノマーを浸透、重合させるものである。寒天ＡＣＡＭ法の固定化方法の操作フローを図－3.1.10に示す。固定化に用いた試薬は表－3.1.5に示す。



図－3.1.10　寒天ＡＣＡＭ法

固定化活性汚泥の呼吸速度に及ぼすＡＣＡＭ濃度の影響を検討するため、図－3.1.10に示すＡＣＡＭ濃度を５～20％の６段階に変化させ、次式に示す固定化活性汚泥の呼吸活性の変化を調べた。

$$\text{呼吸活性比} = \frac{\text{寒天ＡＣＡＭ法を施した寒天固定化活性汚泥ビーズの呼吸速度　(ppm／時)}}{\text{寒天ＡＣＡＭ法を施さない寒天固定化活性汚泥ビーズの呼吸速度(ppm／時)}}$$

結果を図－3.1.11に示す。

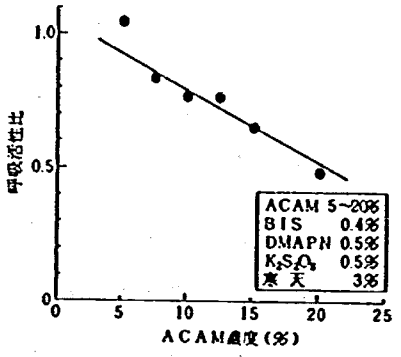
同図よりＡＣＡＭ濃度が高くなると呼吸活性が低下し、ＡＣＡＭ濃度20%で50%の呼吸阻害を受けることが判る。この実験結果より本法による活性汚泥の固定化に使用する薬品の最適濃度は、表－3.1.6のように定められた。

表－3.1.5　ゲル担体合成試薬

試薬名		略称
モノマー	アクリルアミド	AGAM
架橋剤	NN'-メチレンビスアクリルアミド	BIS
重合促進剤	ジメチルアミノプロピオニトリル	DMAPN
重合開始剤	過硫酸カリウム	$K_2S_2O_8$

表－3.1.6　使用薬品の最適濃度

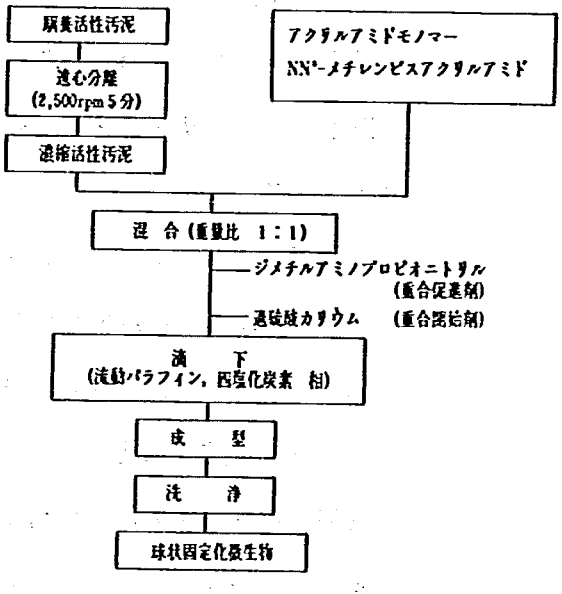
ACAM 濃度	7.5%(W/V)
BIS 濃度	0.4%(W/V)
DMAP 濃度	0.5%(V/V)
$K_2S_2O_8$ 濃度	0.5%(W/W)



図－3.1.11　呼吸活性に及ぼすＡＣＡＭ濃度の影響（寒天ＡＣＡＭ法）

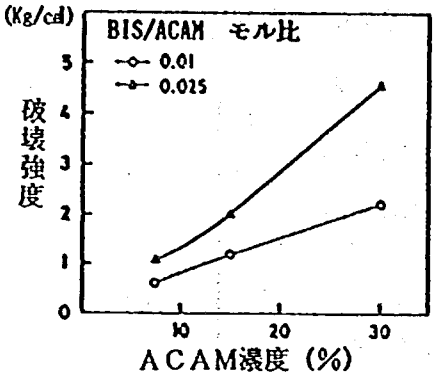
(b)　アクリルアミドモノマー法（ＡＣＡＭ法）③

ＡＣＡＭ法に用いた試薬は表－3.1.5と同じであり、担体の物性、固定化条件を試験するために各試薬の割合を様々に変えて重合させた。本法の固定化方法の操作フローを図－3.1.12に示す。

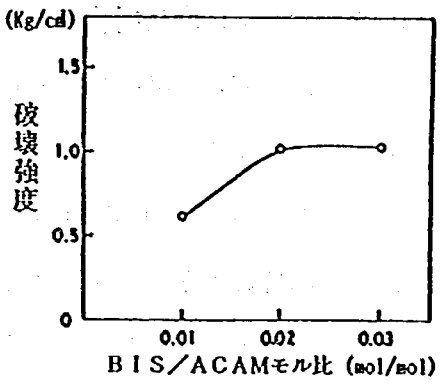


図－3.1.12　ＡＣＡＭ法

モノマー濃度の違いによるゲル担体の圧縮強度の変化を図－3.1.13に示す。モノマー濃度に比例して担体の強度は増すことが認められた。またBIS/ACAMモル比の違い、即ち架橋度の違いによる固体の強度はBIS/ACAM比が0.02以上では増加せず一定となることが認められた（図－3.1.14）。担体の強度という観点から見れば、合成試薬の組成としてはモノマー濃度が高くBIS/ACAMモル比が0.02以上がよい。

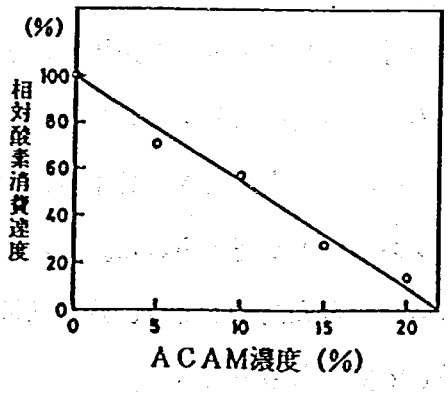


図－3.1.13 破壊強度とモノマー濃度の関係

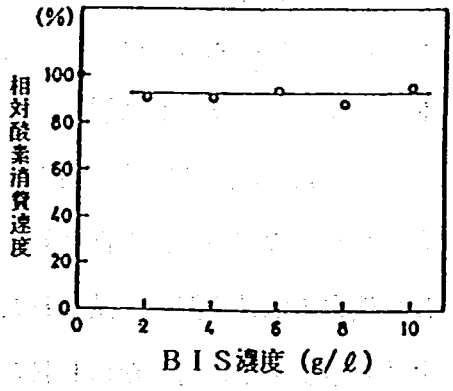


図－3.1.14 破壊強度とBIS/ACAMモル比の関係

一方、モノマー（アクリルアミド）は生物活性に対する毒性を有することが知られており、モノマー濃度が高すぎると固定化した微生物が失活する恐れがある。そこで活性汚泥微生物に対する合成試薬の毒性を調べるために、アクリルアミドモノマーおよび架橋剤（BIS)の毒性試験を行い、図－3.1.15、3.1.16に結果を示した。架橋剤の毒性は認められなかったがアクリルアミドモノマーは微生物に対して毒性を有し、アクリルアミドモノマー濃度が20%を越えると微生物は殆ど活性を失うことが認められた。



図－3.1.15 微生物活性に及ぼすモノマー濃度の影響



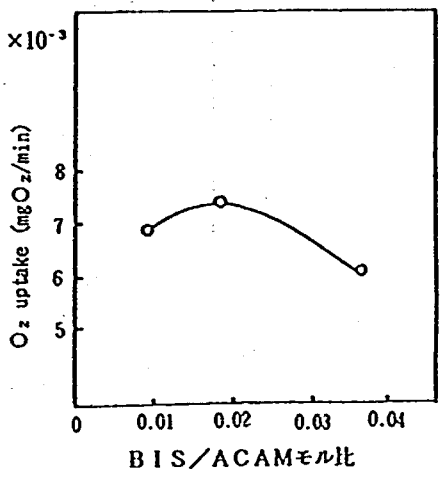
図－3.1.16 微生物活性に及ぼすBIS濃度の影響

担体の物性から考慮した合成試薬の組成としてはアクリルアミドモノマー15%、BIS/ACAMモル比0.02以上が適当であると考えられる。モノマー濃度を15%に固定しBIS/ACAM比を0.01から0.04に変化させた担体内に微生物を固定化し、得られた固定化微生物の活性を測定した結果を図－3.1.17に示す。微生物の活性はBIS/ACAM比

0.02をピークに、架橋度が低くても高くても固定化微生物の活性は低下した。

さらに、固定化微生物の製造時にモノマーと汚泥の混合比を変えることで固定化微生物の活性に差があるか、即ち固定化時の生物量の違いによる活性の差が認められるかどうかを知るために汚泥とモノマーの混合比を変えた3種類の固定化微生物を製造し、十分に活性を回復させた後の基質消費量を調べた。

その結果、汚泥の割合が高い程微生物活性が高いことが分かったが、差としてはそれ程大きなものではなかった。



図－3.1.17　架橋度の違う固定化微生物の活性

以上より、担体の力学的強度、試薬の毒性、微生物活性から微生物の固定化条件としては、アクリルアミドモノマー濃度15%、BIS/ACAMモル比0.02が適当であるといえる。

3）ポリエチレングリコール（PEG）④

PEGを用いた包括固定化法は、包括固定化微生物を用いた窒素除去バイオリアクターの開発研究過程において、特に硝化菌の包括固定化法として開発されたものである。この開発研究においては、初期に包括材料としてエポキシ系樹脂、アクリルアミドモノマー、メラミン系樹脂、ウレタン樹脂等の合成高分子もPEGと共に検討された。その結果、脱窒細菌（他栄養性細菌）は、これらの合成高分子材料で固定化しても、残存活性が高く、毒性に対して耐性があることが認められた。しかしながら、硝化菌優占の活性汚泥は、試されたPEG以外の合成高分子では、残存活性が、表－3.1.7に示すように明らかにPEGに比較して低いものであった。

表－3.1.7 各種固定化材の比較

項目＼固定化剤		アクリルアミド	エポキシ	ＰＥＧ	ウレタン	メラミン
圧縮強度 (kg/cm²)		2.13	2.14—5.17	2.76—3.57	弾力性有 (〉10)	重合負荷
変形率 (%)		49	30—59	33—52	—	—
膨張率 (%)		101	81—107	93—113	—	—
分配係数 Kp＊	KN_4—N	0.85	0.22—0.50	1.55—2.00	—	—
	NO_3—N	1.33	3.20—9.40	0.39—2.97	—	—
寿命 (耐久性)		○	—	○	△	—
ペレット製作の難易		○	○	○	△	△
活性度	残存率＊＊ (%)	1以下	1.8—3.3	5—15	—	—
	馴養後 ($mgO_2/\ell \cdot h$)	500	130—500	1,100	650	—

○ 良好
△ やや難

※ Kpの求め方

NH_4Cl、$NaNO_3$をN濃度として200mgN／ℓを純水にて調整する。個々の比色管に各溶液を5mlづつ注入する。個々の比色管に純水で底測させ、表面の水分を拭き取った被検樹脂を入れ正確に10mlとする。比色管を密栓し、20℃の恒温槽内に6時間放置した後、溶液中の基質濃度を求め、次式でKpを算出。

$$Kp = \frac{Vo}{Vp} \cdot \frac{Co - Cf}{Cf}$$

Vo：溶液量　Co：初期基質濃度
Vp：樹脂量　Cf：平衡後の基質濃度

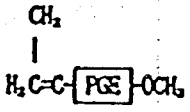
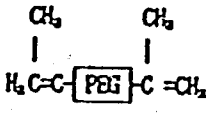
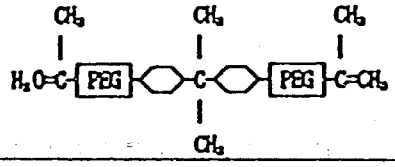
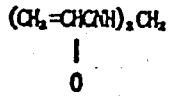
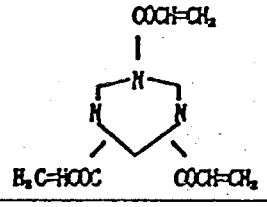
＊＊ 固定化活性残存率（%）$= \frac{\text{固定化後の呼吸速度}\ (mgO_2/\ell \cdot h)}{\text{固定化前の呼吸速度}\ (mgO_2/\ell \cdot h)} \times 100$

表－3.1.8に包括法に用いたＰＥＧ系樹脂を示す。

包括法の操作フローは、以下の通りである。ＰＥＧ系プレポリマー5～18%、架橋剤としてN，N－メチレンビスアクリルアミドまたは、ＰＥＧ系プレポリマーを1%添加し、過硫酸カリウムによる重合、又は光重合や嫌気重合により固定化させる。

各重合法による硝化菌の固定化実験の結果、残存活性に大差がなかったため、過硫酸カリによる重合が、その操作が簡単なことから選定された。この重合法による得られた包括固定化担体の物性は、表－3.1.7に活性度と共に示す。固定化後の残存活性、馴養後の活性も高く、又、NH_4-Nの分配係数が高いことが明らかにされた。

表－3.1.8　P E G 系 樹 脂

区　　分	構　　造　　式
PEGメタクリレート系化合物	
PEGジメタクレート系化合物	
PEGジアクリレート系化合物	
PEGメタクリロキシ系化合物	
PEG用架橋剤	N・N－メチレンビスアクリルアミド  トリアクリルホルマール 
PEG用架橋促進剤	β－ジメチルアミノプロピオニトリル

4）その他の材料

これまでに述べたポリビニールアルコール、アクリルアミドモノマー、ポリエチレングリコールの三種の他にも当該研究においては、以下に列挙する材料が試された。これらは、固定化後の残存活性が低い、あるいは固定化担体の強度が弱く実プラントで必要な耐久性が期待できない等の課題が残されたものである。

(a) ポリエチレン・ポリプロピレングリコール系光硬化性樹脂[16]

（紫外線照射による微生物の死滅）

(b) アルギン酸カルシウム[1]

（ゲルの溶解）

(c) 硝化細菌優占の活性汚泥用の包括固定化材料としてのエポキシ系樹脂、アクリルアミドモノマー、メラミン系樹脂、ウレタン樹脂[4]

3.1.5 まとめ

1）有機物除去を目的とした好気性流動床用バイオリアクターに用いる微生物固定化担体の開発研究の結果、以下の包括固定化法が開発された。

① ＰＶＡ－ホウ酸法

② ＰＶＡ－冷凍法

③ 寒天アクリルアミドモノマー法

④ アクリルアミドモノマー法

2）窒素除去用バイオリアクターに用いる硝化細菌優占の活性汚泥の包括固定化法としてポリエチレングリコール法が開発された。

3）以上の固定化法以外に、光硬化性樹脂、アルギン酸ナトリウム、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂等が検討されたが、固定化後の生物活性、物理的な耐久性等に課題が残された。

－3.1　包括法参考文献－

1）福井三郎他：酵素工学、東京化学同人、P．158～194 (1981)

2）福井三郎他：酵素工学、東京化学同人、P．176 (1981)

3）P. Scherer, M. Kluge, J. Klein, and H. Sahm : Immobilization of the Methanogenic Bacterium Methanosarcina barkkeri, Biotech. and Bioeng, Vol.23. No. 5, P. 1057～1065 (1981)

4）R. A. Messing : Immobilized Microbes and a High-Rate, Continuous Waste Processor for the Production of High Btu Gas and the Redution of Pollutants, Biotech. and Bioeng, Vol.24, No. 5, P. 1115～1123 (1982)

5）R. R. Mohan, and N. N. Li : Nitrate and Nitrite Reduction by Liquid Membrane-Encapsulated Whole Cells, Biotech, and Bioeng. Vol.17. №8, P. 1137～1156 (1975)

6）I. Karube, S. Mituda, and S. Suzuki : A Rapid Method for Estimation of BOD by Using Immobilized Microbial Cells, J. of Ferment. Technol., Vol.55, №3, P. 243 ～ 248 (1977)

7）橋本奨、古川憲治、濱宏：活性汚泥の固定化とその浄化機能に関する研究、下水道協会誌、Vol. 22, №253, P. 42～50 (1985)

8）角野立夫、昆正浩、森直道、中島一郎：包括固定化微生物を用いた廃水処理技術、用水と廃水、Vol.27, №10, P. 1024～1029 (1985)

9）E. Kokufuta, W. Matsumoto, and I. Nakamura, : Immobilization of Nitrosomonas europaea Cells with Polyelectrolyte Complex, Biothech. and Bioeng,. Vol.24, №7, P. 1591～1603 (1982)

10）橋本奨、古川憲治、濱宏：活性汚泥の固定化とその浄化機能に関する研究－ＰＶＡ冷凍法について－，下水道協会誌，Vol.23，№261，P．16～22 (1986)

11）橋本奨、古川憲治、濱宏：活性汚泥の固定化とその浄化機能に関する研究－ＰＶＡホウ酸法について－，下水道協会誌，Vol.23，№262，P．41～48 (1986)

12）橋本奨、古川憲治、濱宏：活性汚泥の固定化とその浄化機能に関する研究，下水道協会誌，Vol.22，№253，P．42～50 (1985)

3.2 結合固定化法

3.2.1 概 要

排水処理の分野で用いられる結合法固定化は、そのほとんどが、担体表面又は細孔中に自然発生的に付着する微生物を利用して、固定化を行うものである。この考えは散水沪床法、回転生物接触法等、すでに排水処理分野で広く導入されている方法であるが、本研究では嫌気性処理への応用や更に生物密度をあげ、より効率的なバイオリアクターを開発することを目標としている。

本法を利用するバイオリアクターは担体の流動状態から固定床型と流動床型に分類され、使用される固定化材料の形状、材質も大きく異なるため、本節では固定床用、流動床用結合固定化材をそれぞれ別に記述するものとする。一般に固定床用結合固定化材としては、合成樹脂、セラミック等を素材とし、サイズとしてはcm単位の比較的大きな成形品を利用しており、比表面積を大きく取り、かつ空隙率も高くなるよう工夫されているものが多い。流動床用固定化材は、珪砂、ゼオライト、合成樹脂、活性炭、セメントボール等が用いられており、バイオリアクター内で十分浮遊状態を保つこと、かつ固液分離が容易なことを考慮して、担体の粒径、比重が選定されている。

なお、ここでは取り扱っていないが、活性炭等の細孔を有する担体に真空脱気で強制的に目的とする菌株を吸収させる固定化方法を橋本らが研究しており、これも結合固定化の一種と言えるであろう。

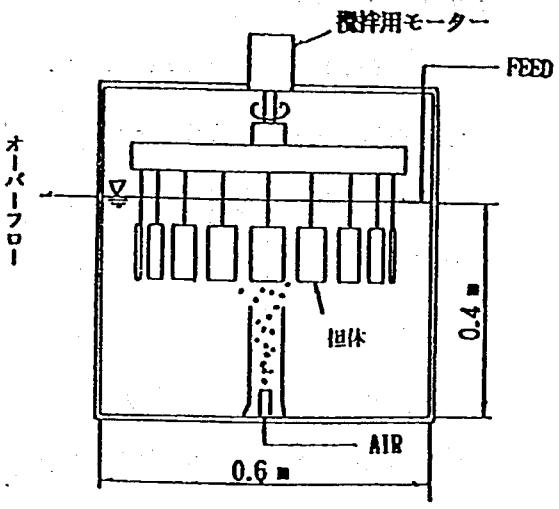
3.2.2 固定床用材料とその特性評価

好気性処理用と嫌気性処理用の担体に分けて記述する。また、ここでは固定化材の材質や形状、保持微生物量までの記述にとどめ、実際の基質除去速度において重要となる液流速や酸素溶解効率については、4章の排水処理への適用性の中で述べる。

3.2.2.1 好気性バイオリアクターのための結合固定化材料

固定化材料としては、セラミック、合成樹脂等種々のものが用いられる。材質ごとの生物付着速度を図－3.2.1の実験装置を用いて調べた。⑧

反応槽内に表－3.2.1に示す8種類の試験片（SUS、表面処理の異なるPVC3種、細孔径の異なるセラミック3種、ポリエチレン）をつり下げ、ゆるやかな回転（周速4cm/sec）を与え、好気性の生物処理を行い、各試験片に増殖した付着生物量を経時的に測定した。原水は、BOD 200mg／ℓ、CODcr 300mg／ℓ前後の人工下水を用い、水温20℃、BOD面積負荷15g／㎡・d、DO3～5mg／ℓで運転した。



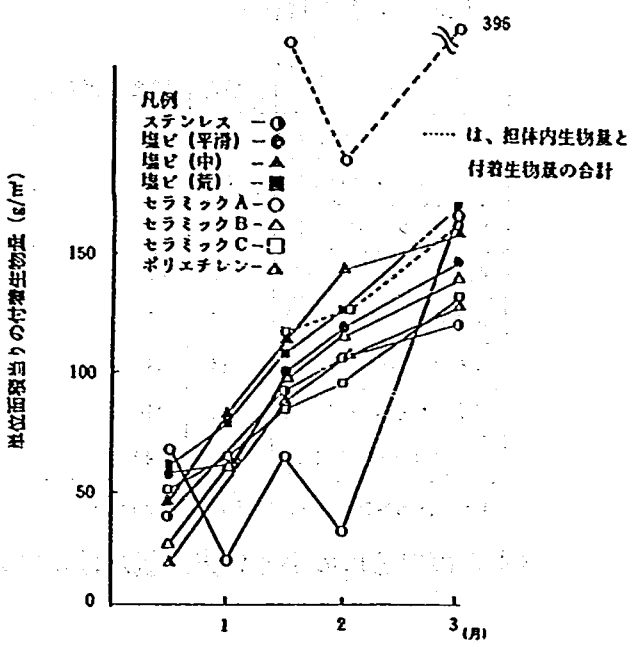
図－3.2.1 実 験 装 置

実験結果を図－3.2.2に示す。セラミック、塩化ビニルで付着性が良く、ステンレス、ポリエチレンで付着性が悪い。

また、同じ塩化ビニルでも粗度のある方が付着が良い傾向が見られた。しかしながら、長い期間の後にはどの材質にもかなりの生物膜が付着した。

表－3.2.1 固定化担体の材質

担体材質	表面積 (cm²)	備考
ステンレス	70	表面は平滑
塩化ビニール（平滑）	82	表面は平滑
塩化ビニール（中）	82	表面をNo.400のサンドペーパーで荒らしたもの
塩化ビニール（荒）	82	表面をNo.40のサンドペーパーで荒らしたもの
セラミックA	82	孔径0.1～0.2mm、1～4mmが主体
セラミックB	82	孔径0.01～0.1mmが主体
セラミックC	82	孔径0.045mmが主体
ポリエチレン	82	表面は平滑



図－3.2.2　材質ごとの付着生物量経時変化

既存の研究においては、材料の表面粗度に関して、生物膜形成初期には、粗度の大きい方が付着性に優れているものの、最終的な付着量にはあまり差がないという報告[1]がある一方、表面粗度の大きい方が大きい付着量を示したという報告（表－3.2.2）[2]もある。また、材料の親水性に着目して付着生物量を調べた実験では、親水性と付着生物量との間には相関関係は認められていない（表－3.2.3）[2]。

表－3.2.2　表面粗度の生物付着量に及ぼす影響（回転円板装置）[2]

（実験開始8日後）

			付着生物膜乾燥重量	
固体面			ポリ塩化ビニル（硬質）	ポリエチレン
表面状態	無加工（滑面）		320mg/m²	230mg/m²
	加工（粗面）	(1)	810	730
		(2)	1,880	3,520

(1) 細かいサンドペーパーで表面をこすった場合。

(2) 粗いサンドペーパーで表面をこすった場合。

表－3.2.3　浸漬曝気槽における各固体面上に付着する生物量
（実験開始７日後）[2)]

固　体　面	接触角	付着生物乾燥重量
ナイロン（15μ）	62	400 mg/m²
ナイロン（37μ）	66	490
ナイロン（150μ）	65	400
ポリエチレンテレフタレート	79	420
ポリエチレン（400μ）	83	460
硬質ポリ塩化ビニル	84	440
ポリプロピレン（20μ）	101	410
ポリプロピレン（80μ）	98	440

流入基質濃度20mg/l，曝気空気量500ml/分。

（水との接触角の小さい方が親水性が強い）

担体の形状については、担体の処理性能が比表面積に大きく影響される[3)]ことから、比表面積を大きくした方が高負荷処理には適している。しかしながら、比表面積が大きいと、ＳＳの捕捉性も高まるため、閉塞が起きやすい。このため、担体の形状は、担体洗浄方法とその頻度、及び後段ＳＳ除去法と合わせたシステムの中で考える必要がある。

以下に、個々の材料について述べる。

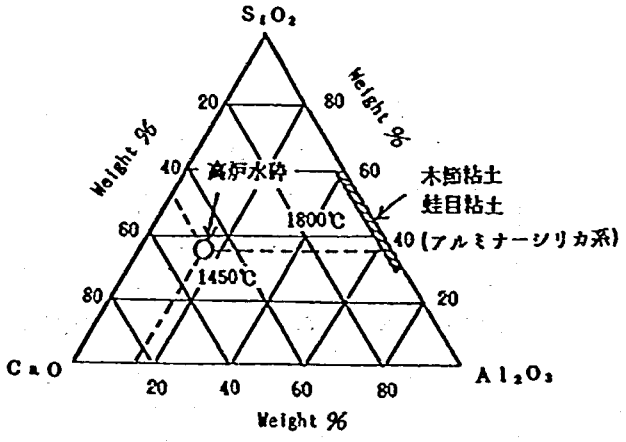
1）セラミックス

組成は図－3.2.3に示すように、アルミナーシリカ系のものと、C_aOを多く含む高炉水砕系のものがあるが、高炉水砕系セラミックスは焼成温度が比較的低いため、成形が容易である。⑥

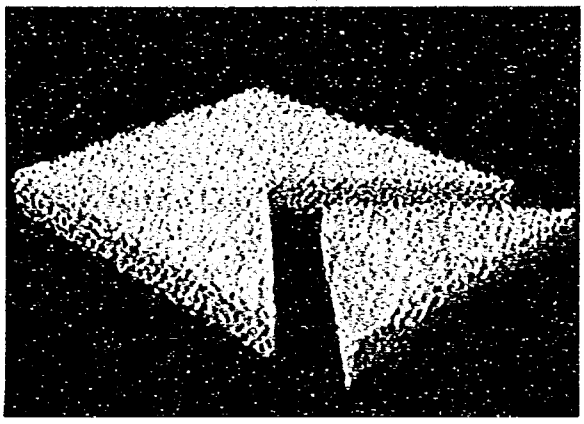
板状多孔性セラミックス（図－3.2.4）に、予めＤＯを高めた人工下水を通して処理した場合、生物の初期付着には優れていたが、粗孔性で（孔径３～５㎜、空隙率91～83%）で 175倍（処理流量／セラミックス容量）、細孔性セラミックス（孔径１～２㎜、空隙率45%）で 120倍水量で閉塞が起こった。閉塞は高圧水による洗浄を行っても十分には回復しなかった。⑥

これと比べて高炉水砕より成形したサドル型セラミックス（3/4インチ、図－3.2.5、表－3.2.4）では、ＢＯＤ容積負荷 1.6～ 2.4kg／㎥の運転において、下方から曝気を行った場合、 6.0～ 6.6kg／㎥セラミックスの汚泥を保持し、逆洗は週

1回の割合で良かった。[6] これは比較的高い空隙率（77%）とサドル型という形状に負うものと考えられる。



図－3.2.3　Al_2O_3－SiO_2－CaO系　熱－相平衡図



図－3.2.4　板状多孔性セラミックス



図－3.2.5　サドル型セラミックス

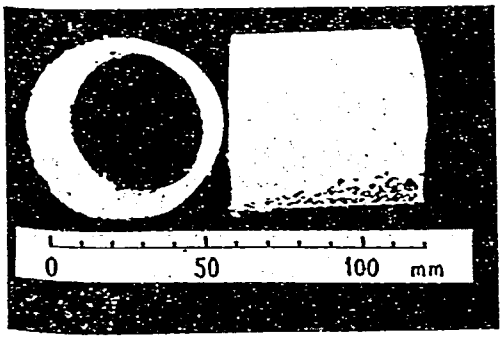
表－3.2.4　サドル型セラミックスの物理性状

項　目	単　位	性　状
吸水率	%	36.9
見掛気孔率	%	49.3
見掛比重		2.64
嵩比重		1.34
充てん比重	Kg/l	0.34
表面積	m^2/m^3	335
空げき率	%	77
平均気孔径	μm	5

2）合成樹脂

ポリプロピレン繊維の不織布を円筒型に成形した固定化担体（図－3.2.6、表－3.2.5）は、空隙率が89%と高く比重が0.95と小さいのが特徴である。このため下方からの曝気処理で多量の汚泥（約10～15kg／m^3）が保持でき、逆洗も週1回の割合であった。径の異なる担体間においては、表－3.2.6に示すように径の小さいものほど多量の汚泥を保持し、処理性も良かったが、汚泥量当りのBOD除去速度はむしろ汚泥量の少ない径の大きい担体の方が大きい傾向にあった。[7]

ポリプロピレン製リング状成形接触材（テラレット、図－3.2.7、表－3.2.7）の大きさによる付着性を調べた。小型の比表面積の大きい方が初期付着性では勝っていたが、高負荷運転時には水や空気の抜けや拡散が良い大型の接触材の方が処理成績が良かった。⑨



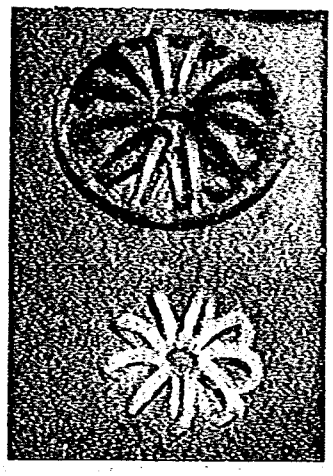
図－3.2.6　円筒型不織布担体

表－3.2.5　ポリプロピレン固定化材の物理性状

形状	中空円筒形
材質	ポリプロピレン
外径×長さ×最小厚さ (mm)	55×55×3
真比重	0.95
嵩比重 (kg/m³)	14.4
充填体積当りの見掛け空隙率	0.89
充填体積当りの実空隙率	0.93
見掛け比表面積 (m²/m³)	75.8
実比表面積 (m²/m³)	550

表－3.2.6　円筒型不織布担体の汚泥量及び汚泥量当たりＢＯＤ除去速度

項目	汚泥量 (kg/m³)	BOD除去速度 / 汚泥量 (kg-BOD/kg-汚泥・日)
55φ担体	9.6	0.57
35φ担体	9.9	0.29
25φ担体	10.8	0.33
15φ担体	14.7	0.33



M型

S型

図－3.2.7　リング状接触材

表－3.2.7　リング状接触材の物理性状

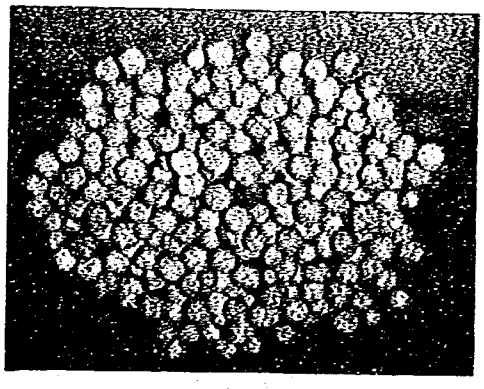
項　目	形　状	素材比重	比　重	充填率 (%)	気孔率 (%)	比表面積 (m^2/m^3)
M S	(外径×高さ) 73×27.5cm 47×19cm	1.45	–	88 89	–	127 185

3）その他の材料

下からエアレーションを行う下向流の固定床担体に径が約5㎜の頁岩系粒状濾材を用いた。都市下水を用いた場合、前段で効率的にＳＳを除去すれば、１日１回の（逆洗水量比８～９％）で２kg－ＢＯＤ／㎥の高負荷処理が可能であった。[7]

球状のセメントボール（ＣＢ沪材、図－3.2.8、表－3.2.8）を下方から曝気して人工下水を処理した場合、初期の生物付着性は良かったが、高負荷時に閉塞が起こった。[8]

球状の担体では空隙率が40～45%と小さいため、処理過程で生成される汚泥が空隙部に蓄積し閉塞を起こしやすい。そのため、定期的に担体を洗浄し、汚泥を系外に排水する必要がある。



ＣＢ濾材

図－3.2.8　ＣＢ濾材

表－3.2.8　球状セラミックス物理性状

形　状	素材比重	比　重	充填率 (%)	気孔率 (%)	比表面積 (m^2/m^3)
φ 8～12mm程	2.49	1.63	60	34.6	327～493

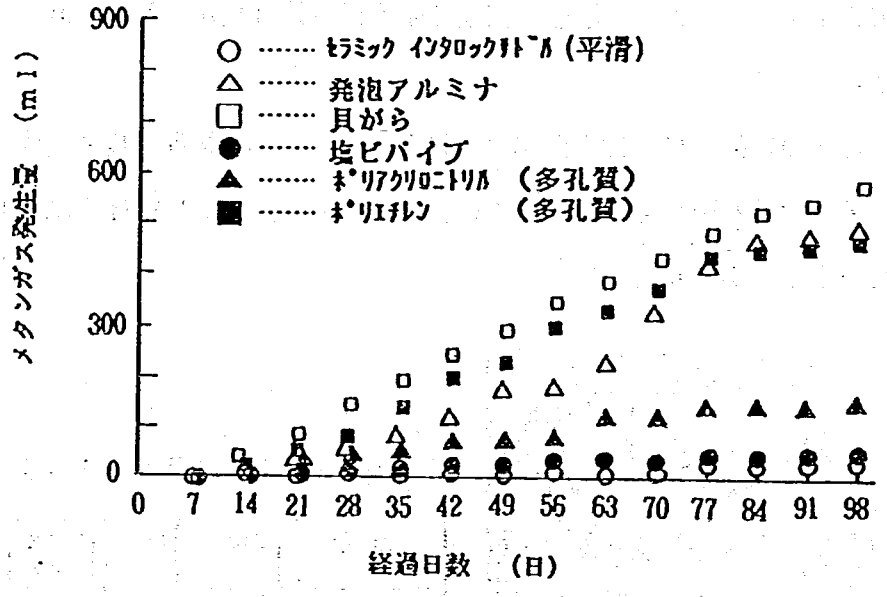
3.2.2.2　嫌気性バイオリアクターのための結合固定化材料

材質ごとの嫌気性細菌固定化性能を調べるために、上向流固定床に各種材料を充填して、人工下水による培養時のガス発生量を調べた。図－3.2.9にその結果を示す。これによると、発泡アルミナ、多孔質ポリエチレン等の多孔質及び貝がらのガス発生量が大きく、塩ビパイプ等の表面が平滑な担体のガス発生量が小さい傾向が見られた。⑪

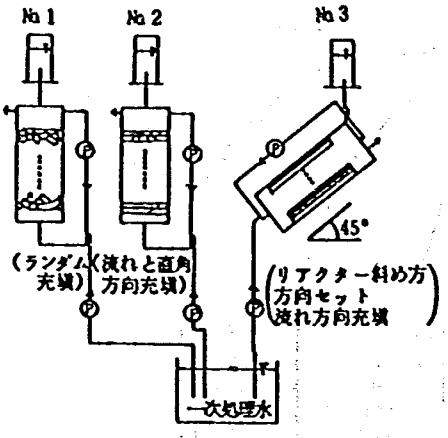
他の研究[4]によれば、ナイロン、セラミック・ラッシヒリング、ポリエチレン等の人工材料に比べてウバガイ、クロアワビ等の貝殻を担体として用いた場合に、人工基質でのメタンガス発生量が多く、これは、貝殻表面にある棒状突起のためにメタン生成細菌が付着しやすかったためと推定されている。

担体の充填方法について、円筒状セラミック担体を用いた図－3.2.10に示す実験を行った。その結果、担体壁面が流れに対してランダムに設置されており、流れを分散させるものの処理性が良かった。[9]

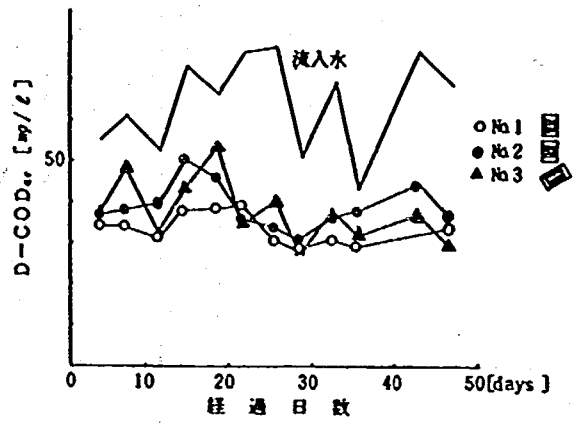
また、他の研究[5]では、担体の形状として、流れを分散させるもの、及び担体壁面が垂直方向から傾きを持ったものの処理性能が良かったことが報告されている。



図－3.2.9　固定化材質ごとのメタン発生量



固定床型嫌気性処理実験装置の概要



処理水D−CODcrの経日変化

図－3.2.10 円筒担体充填方法と処理性

汚泥処理用担体の開発を目的として、高濃度人工基質により、表－3.2.9に示す担体材料を用いて嫌気性処理を行ったところ、充填率の小さい#13セラミックスとサドル型セラミックス以外は、ガスの抜けがスムーズでなく、またＳＳにより閉塞しやすい状態であった。⑬

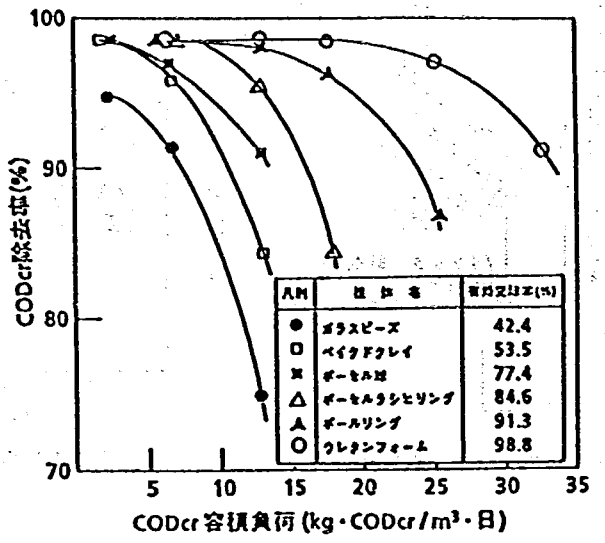
また、高濃度有機酸混合液の嫌気性処理を６種類の担体について定常状態となるまで連続的に行ったところ、反応槽内空隙率の大きい方が処理性能は良い（図－3.2.11）という結果が得られた。㉔

高濃度有機物を処理する場合には、担体間に捕捉されている微生物の働きの方が担体に結合した微生物のそれより大きく、担体自身の体積は、反応槽の空隙を小さくするマイナス要因となっていると考えられる。

表－3.2.9 担体材料の性質

	名称	形状	大きさ(mm)	充填率(%)	備考
A	軽石	不定形	8-15	48	表面凹凸
B	十和田砂	〃	5-10	50	表面やや平滑
C	焼成粘土 (クレイボール)	球形	5-15	50	表面凹凸
D	〃	〃	10-18	48	〃
E	#13セラミックス	立方体	10	25	孔径 #13 格子はなめらか
F	多孔質セラミックス	〃	10	43	孔径 #20 格子はやや平滑
G	サドル型セラミックス	サドル型	14	13	表面凹凸

＊ 実径



図－3.2.11　各担体のＣＯＤcr容積負荷とＣＯＤcr除去率の関係

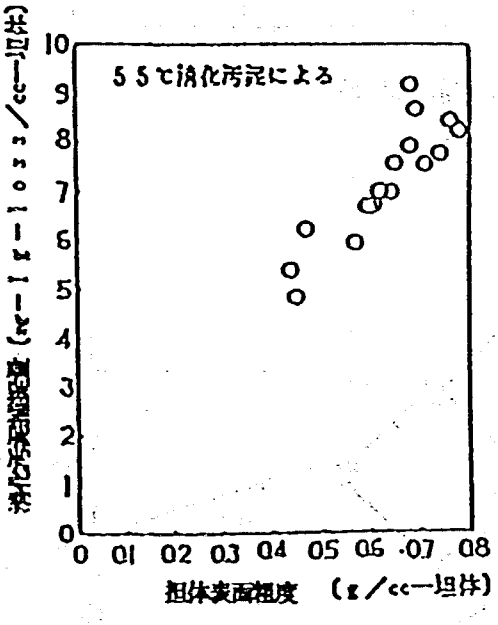
1）セラミックス

多孔質セラミックスへの嫌気性細菌の付着について人工下水を用いて調べた研究では、セラミックスの気孔率、及び平均気孔径の大きいものの方が、嫌気性細菌の付着量が多かったことが報告されている。[6)]

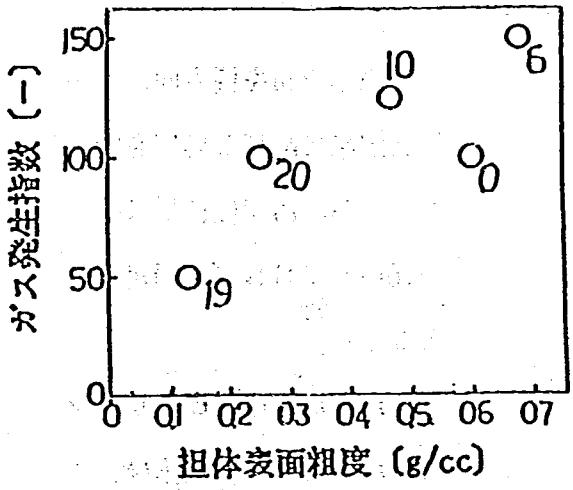
多孔質セラミックスの物理化学性状の例を表－3.2.10に示す。⑫比較的大きな細孔容積を持つことがわかるが、一定時間消化汚泥に浸漬した後の担体の汚泥保持量（図－3.2.12）や、フィルアンドドロー方式で馴養した固定化嫌気性細菌（浮遊性細菌の影響は排除している）によるガス発生量（図－3.2.13）を調べた実験では、嫌気性細菌の付着量やガス発生量は、⑫mmオーダーの担体表面粗度に影響されることが示されている。なお、この担体表面粗度は、0.3%高分子凝集剤溶液中に担体を浸漬して引上げ後の重量増加分として表現されている。

表－3.2.10　セラミック固定化材の物理性状

担体NO.		0	1	2
かさ比重		0.55	0.70	0.79
圧縮強さ (kgf/cm²)		8.0	10.8	25.2
化学成分(%)	SiO_2	55.24	59.68	59.60
	Al_2O_3	29.07	34.20	34.88
	Fe_2O_3	0.51	1.99	1.99
	CaO	13.25	0.33	1.33
細孔容積 (cc/g)	～10 μ	0.40	0.27	0.22
	10～50 μ	0.61	0.57	0.41
	50μ～	0.23	0.04	0.03
	合計	1.24	0.83	0.66



図－3.2.12　担体表面粗度と捕捉汚泥量



図－3.2.13　担体表面粗度とガス発生指数

2）合成樹脂

表－3.2.11に示す不織布について、消化汚泥に含浸したときの汚泥保持量を調べたが材質による差異は明らかではなかった。また、不織布は水中に含浸してもその

強度の低下はそれほど大きくはない（図－3.2.14）。

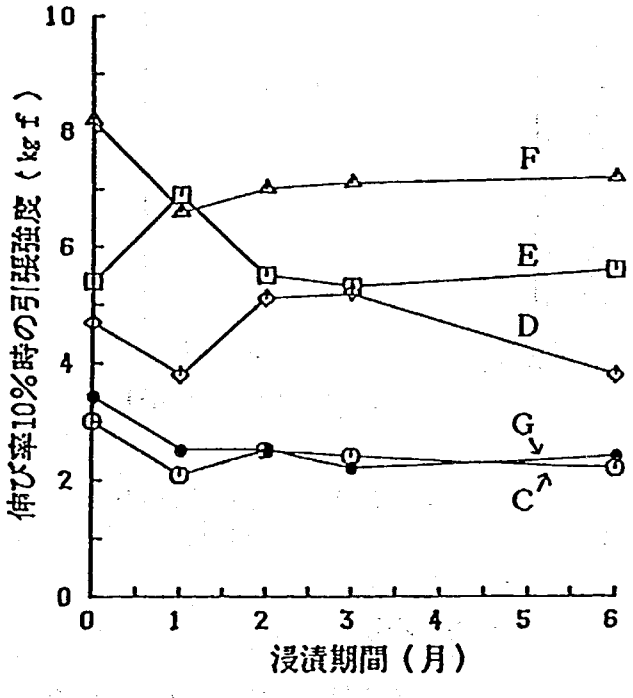
表－3.2.11　不織布の特性値と汚泥保持量

品　番	材　　質	厚　さ (mm)	空隙率 (%)	細孔径 (μm)	汚泥保持量 (g／cm³)
A	塩化ビニリデン	3	96	200 ～1000	0.69
B	塩化ビニリデン	6	97	200 ～1000	0.56
C	ポリプロピレン	3	97	200 ～1000	——
D	アクリル，ポリエステル	5	98	200 ～1000	0.75
E	ポリプロピレン	4	98	100 ～ 500	——
F	アクリル，ポリエステル	8	99	200 ～1000	0.69
G	ポリエステル	3.5	97	100 ～ 500	0.94
H	ポリエステル	5	99	100 ～ 500	1.02
I	アクリル，ポリエステル	2.5	95	50 ～ 300	——

（汚泥保持量：湿潤汚泥量）

この不織布を縦方向に10～30mm間隔で配列し処理を行ったところ、汚泥保持量は約2.6kg～ＶＳＳ／㎥固定床部となった。⑩

また、ポリ塩化ビニリデンよりなるモール状担体は、そのモール部分に汚泥を保持する。モール状担体を縦方向に設置して処理を行ったところ、汚泥保持量は約４～10kg／㎥固定床部となった。⑤



図－3.2.14　不織布の浸漬期間と強度の関係

この2つのどちらの担体も縦方向に設置されているため、目詰りは発生しにくい。設置した状況で、不織布担体の空隙率は56%であった。

3）その他の材料

貝ガラ（ホッキ貝）及び波板状塩ビ板（縦方向設置）について生活排水を原水とした処理実験を行ったが、生物膜は形成されなかった。貝ガラについては、カルシウムの溶出が認められた。[10]

参考文献及び出典

1) Heukelekian, H. , Sewage and Wastes, 28,78,1956

2) 北尾高嶺, "生物膜法（岩井重久、楠本正康 監修)", 産業用水調査会, 1980

3) Harremoës, P., "The Significance of Pore Diffusion to Filter Denitrification", Jour. of W. P. C. F., Vol.48, №2, 1976

4) 松山英俊, 石崎紘三, "メタン醗酵法における接触材の検討", 水質汚濁研究, Vol. 8 №2, 1985

5) Ki-Ho Song, et al., "Media Design Factors for Fixed-Bed Filters", Jour. of W. P. C. F. Vol.58, №2, 1986

6) 柴崎和夫, 本田繁, "嫌気性細菌のセラミック担体への付着特性", 用水と廃水, Vol.29, №8, 1987

7) ㈱西原環境衛生研究所, "有機物除去バイオリアクターの開発に関する共同研究, 62年度報告書"

8) ㈱間組, "微生物固定化担体の開発と評価に関する共同研究, 61年度報告書"

9) 建設省土木研究所, "昭和61年度下水道関係調査研究年次報告書集", P339

3.2.3　流動床用材料とその特性評価

1）珪　砂

注１）
珪砂は連続流入式三相混合型間欠曝気式リアクター、回分式の三相混合型好気性リアクター、嫌気性流動床型リアクターへの適用が検討された。各々の主な物性は表－3.2.12のとおりである。

表－3.2.12　使用珪砂の主な物性

リアクター名	粒径（㎜）	真比重	比表面積（㎡/g）	出　典
連続流入式三相混合型 間欠曝気型バイオリアクター	0.2～0.3	2.65	1.5	⑲
回分式三相混合型 好気性バイオリアクター	0.074 ～0.15	2.65	—	⑭
嫌気性流動床型 バイオリアクター	0.09～0.25	2.63	—	㉒

連続流入式三相混合型リアクターは水と珪砂を連続的に分離しなくてはならないので、簡単に沈殿⑲するよう大きめの粒径の珪砂を使用している。また、回分式に使用されている珪砂は、微生物の付着性を高めるため、高分子凝集剤でコーティングした後、活性汚泥を塩化カルシウム存在下でアルギン酸ナトリウムで一時的に固定化したもの⑭である。

各担体の連続処理実験時における付着ＶＳＳ量を表－3.2.13に示す。

注１）　下水（液相）、空気（気相）、担体（固相）を同一のリアクター内で混合するため三相混合型と呼ぶ。エアレーションタンクに担体を投入する場合に相当する。

表－3.2.13　連続処理実験における各担体の付着ＶＳＳ量

リアクター名	単位担体当り付着汚泥量 (mg・VSS／g-担体)	供試下水
連続流入式三相混合型間欠曝気式リアクター	40	沈殿下水 (BOD120 ～160)
回分式三相混合型好気性リアクター	1,200 ※	スキムミルク系人工下水(BOD300)
嫌気性流動床型リアクター	3.5	沈殿下水 (BOD100～200)

※　目幅0.15㎜のふるいに残留した汚泥量であり、厳密な意味での付着汚泥量とは異なる。

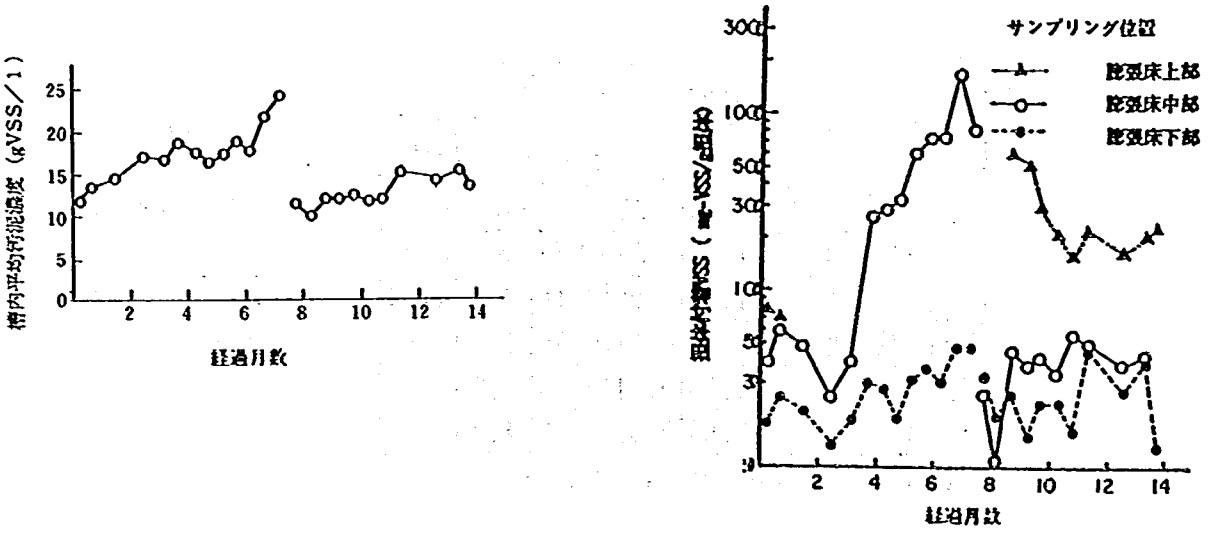
表から嫌気性汚泥の付着性は好気性汚泥のそれに較べかなり低いこと、同じ好気性でも回分式が連続式に較べ汚泥保持能力が高いことがわかる。但し、連続式、回分式を比較した場合、担体投入量に大きな差がある。単位容積当り担体投入量はそれぞれ、110ｇ／ℓ、10ｇ／ℓであり、リアクター内に保持されているＶＳＳ濃度としては 4,400、12,000mg／ℓに相当し、表－3.2.13に示される程大きな隔りはない。

2）ゼオライト

ゼオライトには成形品と天然ゼオライトを微粒化したものがあるが、強度の面から成形品には問題がある。⑰ 嫌気性流動床型リアクターに使用されているゼオライトの物性は、平均径0.35㎜、湿潤密度1.98mg／mℓである。三相混合型リアクターへの適用例は報告されておらず、強度（耐摩耗性）に若干問題があるものと思われる。[1]

嫌気性流動床における汚泥の付着量を図－3.2.15に示した。[2] 流動床下部にて10～30mg-VSS／g-担体、上部にて 200～ 500mg-VSS／g-担体で、嫌気性汚泥としては良好な汚泥保持能力を有していた。但し、上部の汚泥は、自己造粒汚泥の核としてゼオライトが含まれているという状況である。

1）窒素の除去に関する調査、土木研究所資料1278号、昭和51年度年次報告書　P.123
2）嫌気性流動床による下水処理、下水道協会誌　Vol.23,No. 265, P.28 1986.6
依田、服部、宮沢



図－3.2.15　担体に付着した汚泥量の槽内平均汚泥濃度と槽内垂直分布

3）ポリプロピレンペレット（ＰＰペレット）⑯

ポリプロピレンを押し出し成形で、直径２～５㎜の棒状、又はストロー状にしたものを長さ3 ～５㎜で切断し、円柱形とした担体である（図－3.2.16参照）。乾燥状態でのかさ密度は0.36～0.37kg／ℓで水中に１日程度浸漬し、水に十分なじませた後の比重は1.03である。但し、この比重は、製造時に比重調整剤の混合量を調整することで、0.98以上の任意の値に調整可能である。

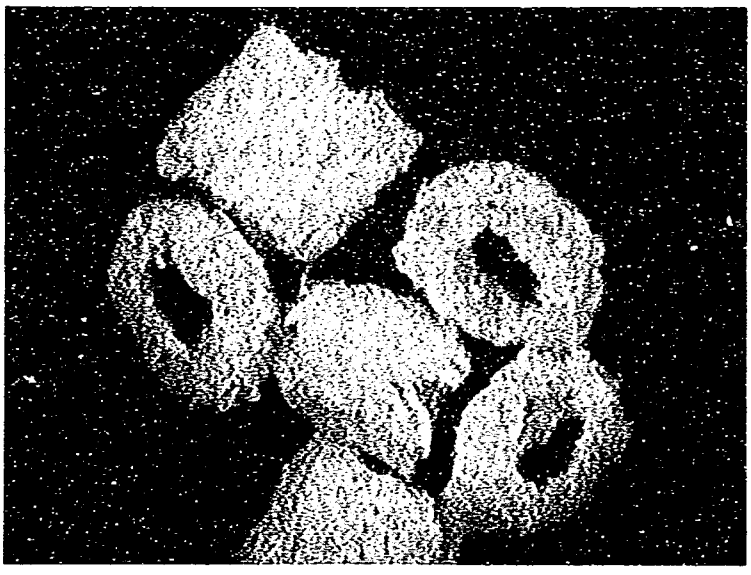
最初沈殿池越流水を用いた連続処理実験では、担体１ｇ当り生物膜付着量は26mg－MLSS／ｇ・担体で、MLSS換算では 3,800mg／ℓに相当した。

ＰＰペレットの特性として、比較的低い撹拌強度でリアクター内の担体が流動化するという点がある。表－3.2.14に示す各種担体を用い、図－3.2.17のような小型リアクターで担体が流動する条件の検討を行った。

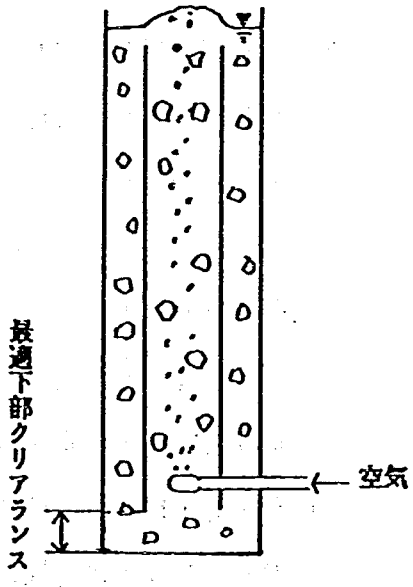
表－3.2.14 使 用 担 体

担 体	(※) 比重	粒径 有効径 D_{10}(mm)	平均径 D_{50}(mm)	均等係数	かさ密度 (kg/l)	備 考
(1)PPペレット-S	1.03	φ2×L3mm			0.37	ダイスからの押し出し成形品
(2)PPペレット-L	1.03	φ5×L5mm			0.36	〃
(3)粉コークス	1.9	0.06	0.14	2.7	0.64	製鉄所コークス工場より採取
(4)活 性 炭	2.0	0.37	0.54	1.6	0.42	粒状ヤシガラ炭
(5)砂-S	2.65	0.11	0.18	1.8	1.26	－
(6)砂-L	2.65	0.30	0.39	1.3	1.45	－

(※) PPペレットは見掛け比重。その他は真比重。



図－3.2.16 ＰＰペレットの外観



図－3.2.17 実 験 装 置

装置は内径20cm、高さ 100cmの外筒に、内径14cm、高さ75cmの円筒を挿入した小型実験装置（有効水深90cm、有効容積25ℓ）および内径20cm、高さ 270cmの外筒に、内径14cm、高さ 230cmの円筒管を挿入した中型実験装置（有効水深 250cm、有効容積75ℓ）の２種類を用いた。実験は表－3.2.14に示す担体を各々20%容量充填し、担体の流動に必要な最小エアー量、および流動化エアー量を最小にするための最適下部クリアランスを測定した。

実験結果を表－3.2.15に示す。表中、定常時とは、起動後、徐々にエアー量を絞り込

み、完全な流動状態が維持できなくなった時点を意味する。

表より、ＰＰペレット－Ｓ、粉コークス、活性炭、砂－Ｓ、砂－Ｌの順に流動性が低下していることがわかる。

また、水深 2.5mのリアクターの担体充填時の酸素溶解効率は約９％であった。

表－3.2.15 流 動 実 験

担　体	水　深　0.9m					水　深　2.5m		
	流動化に必要な最小エアー量 (l/min)				最適下部クリアランス(cm)	流動化に必要な最小エアー量(l/min)		最適下部クリアランス(cm)
	汚泥未付着時		汚泥付着時			汚泥未付着時		
	起動時	定常時	起動時	定常時		起動時	定常時	
PPペレット-S	1.0(3.9)	0.8(3.1)	0.8(3.2)	0.5(2.0)	4～9	1.1(4.3)	1.0(3.9)	4～9
粉コークス	12(47)	8(31)	4.0(16)	3.0(12)	2～5	12(47)	8(31)	2～5
活 性 炭	11(43)	8(31)	－	－	1～4	14(55)	8(31)	2～5
砂 － S	50(200)	40(160)	－	－	2～7	110(430)	40(160)	2～5
砂 － L	50で流動せず	50で流動せず	－	－	－	－	－	－

（　）内数値は，円筒管に対するLV(m／hr)

除去ＢＯＤ１kg当り必要な酸素量を１kgとし９％の溶解効率を用いて計算すると、ＢＯＤ容積負荷１kg・ＢＯＤ／㎥・日の負荷に相当するエアー量は 2.1ℓ／min となり、ＰＰペレット以外の担体はかなりの高負荷運転をしない限り、必要酸素供給量に見合うブロアー容量以上のブロアーを設置する必要があることが解る。ＰＰペレットの担体としての安定性の点では２年間の使用後も何ら問題は生じていない。⑯⑱

4）合成樹脂フォーム材

検討した合成樹脂フォーム材は、ポリビニルホルマール樹脂製で、表－3.2.16に示すような物性を有している。担体としての特徴は平均気孔径で30～1000μmというという、細菌菌体に比べ大きな気孔が体積の90%近くを占めていることにある。人工下水を用い、充填率33%で連続処理実験を行った結果によると、担体粒径１～２㎜、平均気孔径90μmの担体が最も処理性能が良好であった。⑱この時の付着微生物量は13,000～20,000mg-VSS／ℓ－担体であり、槽内ＶＳＳ量として 4,300～ 6,700mg-VSS／ℓ－槽に相当する。

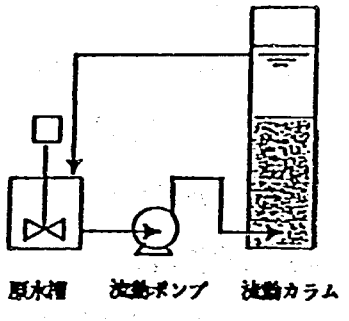
表－3.2.16　ポリビニルホルマール樹脂とその性状

外観形状	多孔性の特徴	サイズ (mm)	沈降見掛比重 (－)	素材の真密度 (g/cm³)	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	圧縮強さ (kg/cm²)	一般用途
スポンジ状粒状物 (破砕)	連通気泡型	任意 (破砕) 0.5～10φ	0.12 ～0.15	1.3	88～91	30 .. ～1,000	3～6 (25% 変形)	吸水材 家庭用具

材質が合成樹脂であるため、長期運転に対する安定性についての検討が今後必要であり、更に、流動特性等についてもより大規模の装置を用いて調査する必要がある。

5）セメント成形材（CBキャリア）[20]

セメント成形材は比重 2.5程度の球形に成形された担体であり、直径はmm～cmの範囲で任意に調整が可能である。一般に比重及び粒径が大きいため水処理用の流動床担体としては、不向きであるが、汚泥処理用流動床担体としては、汚泥の比重、粘性が水よりも大きく、ある程度の大きな比重及び粒径を有した担体でないと、リアクターからキャリーオーバーしてしまうため、CBキャリアが適当な担体となり得る。汚泥を用いた流動化の実験は以下の通りである。実験装置は図－3.2.18に示した上向流式の流動カラムを、汚泥はTS 2.0～ 2.2%、粘度 100～ 120cpの消化汚泥を用いた。実験に用いた担体と実験結果を表－3.2.17に示した。



図－3.2.18　流動実験装置

実験結果をまとめると以下のとおりである。

a）真比重1.78と小さい活性炭Aは流動せず、全量キャリーオーバーした。また、真比重2.54、粒径が0.49mmφの砂、さらに真比重 3.9～ 4.0のガーネットでも粒径が0.38mmφの場合は安定した流動状態を得られなかった。

b）キャリーオーバーを起こさずに流動した担体は、真比重 2.5、粒径1.45以上の砂、真比重 3.8、粒径 1.3以上のガーネット、真比重 2.5、粒径3.05以上のCBキャリアおよび真比重 2.2～ 2.3、粒径 4 以上のクリストバライトであった。汚泥中で担体を流動させるためには、汚泥の上昇流に逆らって沈降できるような粒子重量が必要であ

る。このため活性炭のように真比重が小さいもの、あるいは真比重が大きくても粒径が小さいものは流動担体に適さないことになる。

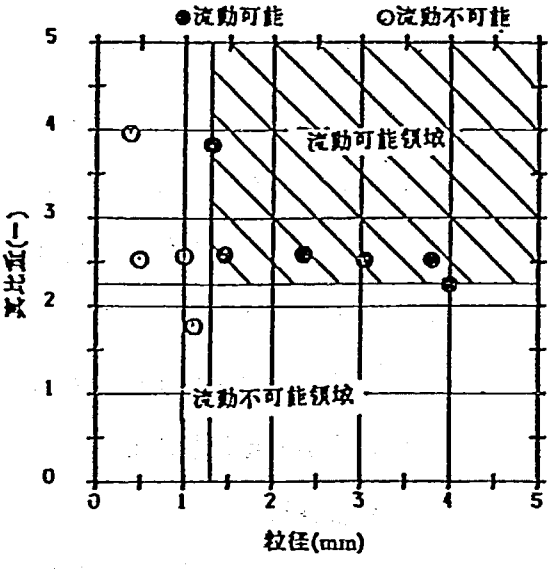
以上のことから、図－3.2.19に示した領域の範囲にあるもの、すなわち真比重 2.5 以上で粒径1.45㎜φ以上が今回実施した実験条件下で、消化汚泥中で流動できる担体の条件であった。

c）また、流動状態を観察すると、不定形の砂、砂利、ガーネットは、チャネリング、スラッギング（担体が架橋作用によって大きな集塊となり移動する状態）等のトラブルを起こしやすかったが、ＣＢキャリアやクリストバライト（球形に焼成したもの）は、このトラブルが発生しなかった。このことから，球状担体は安定流動性に優れるものと考える。

表－3.2.17　担体の流動化実験結果

担体			汚泥による流動		備考
名称	真比重	粒径	LV	流動性	
活性炭A	1.78	1.1	－	×	
砂	2.54	0.49	－	×	
	2.58	1.00	－	△	
	2.61	1.45	43	○	
砂利	2.61	2.35	91.7	○	
CBキャリヤ	2.54	3.05	30	◎	
	2.54	3.80	60	◎	
ガーネット	3.97	0.38	－	×	
	3.84	1.30	70	○	
クリストバライト	2.261	4.00	30	◎	
	2.219	5.90	116	◎	
	2.32	6.50	200	◎	

LVは展開率20%にて表示した。
流動状態
◎非常に良好
○良好
△不良
×流動不可



図－3.2.19　真比重、粒径と汚泥中での流動可否

なお、ＣＢキャリアの長期運転に対する安定性（耐摩耗性）については、水を用いて流動床カラムにおける展開率30%、30日間の連続運転を行い確認した。30日間の磨耗割合は初期充填量に対して1.12%であり、大きな問題はないと考えられる。[20] 嫌気性微生物の付着性に関しては、流動床カラムで、酢酸基質を用いて調査したところ、付着ＴＯＣで0.22㎎・ＴＯＣ／ｇ－担体と少なかったが、発生ガス量、F_{420} 活性とも、他の担体（活性炭、珪砂）と同等以上の性能を示した。

6）その他の材料

その他の流動床用結合法担体として検討中、又は検討済の担体の特徴を挙げると以下のとおりである。

a）粒状活性炭

耐摩耗性に欠けるため三相混合型バイオリアクターには使用が困難である。[17] 膨張床式の二相混合型リアクターに適用の可能性があるが、気泡の混入や発生によって容易にリアクターから流出してしまう欠点がある。

b）セラミックス多孔体

合成樹脂フォーム材と同様に大きな径の気孔を多数有するため、微生物の固定化に適するが、耐磨耗性が弱く又比重も大きいため流動床用担体としては不向きである。[18]

c）ウレタン系スポンジ

合成樹脂フォーム材の一種であるが、耐久性に問題があり、長期の使用に耐えない場合が考えられる。耐久性の高い素材の応用が望まれる。[1)]

d）貝殻破砕品及びカルシウム系鉱物

嫌気性微生物の付着は良好だったが、耐摩耗性に問題があった。[22]

e）イオン交換樹脂

既製のイオン交換樹脂では、比重及び粒径が小さすぎ、三相混合型リアクターの場合流出の恐れがある。

f）軽量骨材

一部の軽量骨材は耐摩耗性に問題があり三相混合型バイオリアクターへの使用は困難であるが、十分な強度を有する骨材については，珪砂と同様以上の適用が可能である。[19]

---

1) 土木研究所未発表

3.2.4 まとめ

結合固定化法用の固定化担体として、セラミックス、合成樹脂、珪砂、セメント等の材質について検討を行った。

担体は、リアクター内で静置される固定床用のものと、リアクター内で浮遊・流動する流動床用のものとで、大きさ、形材が異なる。

固定床用担体については、比表面積の大きい担体の方が処理速度を向上させる上では有効であるが、反面、担体充填部の閉塞を引起しやすい。このため、担体形状は閉塞解消のために行う洗浄の頻度等を考慮して選定する必要がある。嫌気性処理では、一般に空隙率が大きく、閉塞を起しにくい担体が用いられた。好気性処理では、ＳＳ捕捉力がある比較的小さな担体、及び空隙率が大きく比較的大きな担体が用いられ、前者では担体の定期的洗浄が、後者では後段でのＳＳ除去が必要であった。固定床用担体の大きさは、一般的にセンチメートル・オーダーの比較的大きいものであった。

流動床型リアクターの場合は、生物膜の保持能力と共に、リアクター内での流動のし易さが大きな選択条件となった。このため、砂のように比重の大きな担体は粒径を小さく（0.1ミリオーダー）して、容易に流動化するようにしなければならない。また、合成樹脂等の比重の小さい担体を用いる場合は、比較的大きな担体（ミリオーダー）を用いることが出来た。また、担体が流動化するため、担体自身の耐摩耗性、強度が重要で、特に好気性リアクターの場合、珪砂やしっかり成形された合成樹脂程度の耐久性が必要であった。

結合固定化法を用いたリアクターは、固定床型の場合、汚泥の目詰まり対策と、洗浄方法の確立が開発の重点となろう。流動床型では、懸濁性物質の除去が困難な場合リアクターの後段に固液分離装置を設置することが多く、その開発が重要である。

3.3. 自己固定化法の特性評価

3.3.1 概 要

本報告書でいう自己固定化法は、主に上向流式の汚泥ブランケット型バイオリアクターにおいて、生物自身の作用によって高密度の汚泥の粒が形成され、汚泥の返送等の外力を加えなくともリアクター内に自然に汚泥粒が滞留している状態を作り出す方法である。

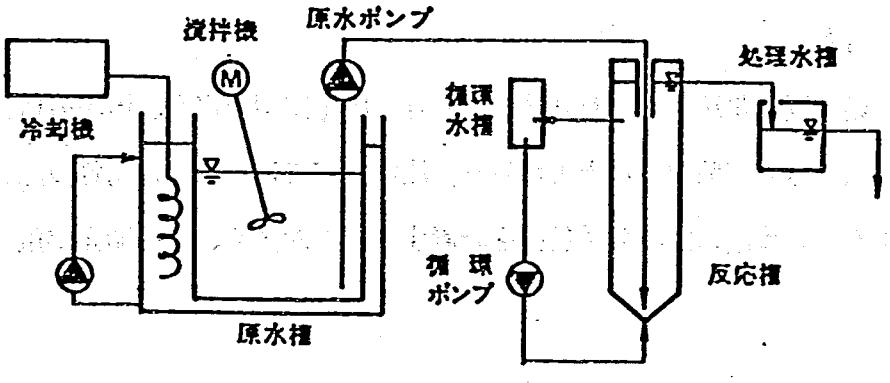
従来、有機物濃度の比較的高い工場排水等の処理に上向流式嫌気性汚泥床法(Upflow Anaerobic Sludge Blanket：ＵＡＳＢ）が代表的手法として用いられていたが、都市下水のような希薄な排水の処理にも各種の自己固定化法を適用できることがバイオフォーカスＷＴの研究を通じて明らかになりつつある。

ここでは、都市下水、及び汚泥熱処理分離液用のＵＡＳＢ、好気性上向流式汚泥床法、多段反転流式バイオリアクターの４種の自己固定化法について、自己固定化の条件をまとめるものとする。

3.3.2 自己固定化法の条件

1）都市下水処理用上向流式嫌気性汚泥床法（ＵＡＳＢ）[22]

使用した実験装置を図－3.3.1、仕様を表－3.3.1に示す。流入下水は、都市下水処理場の最初沈殿池越流水である。



図－3.3.1 流 動 床 実 験 装 置

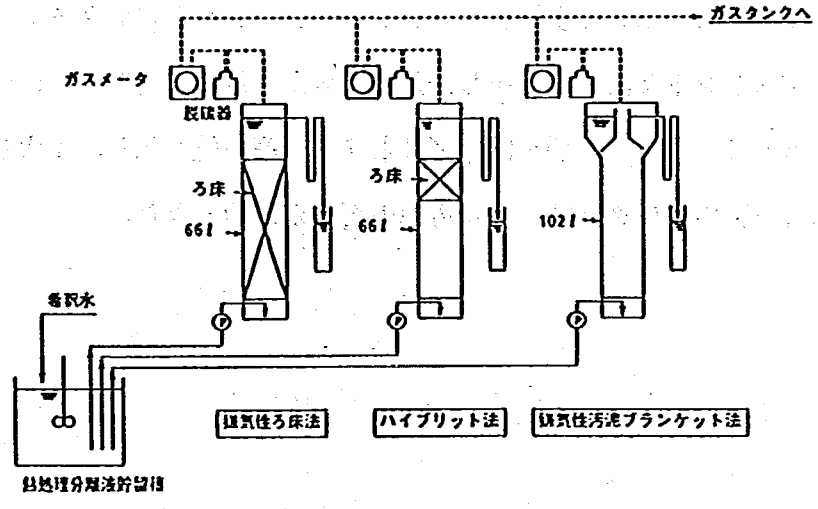
表－3.3.1　流動床実験装置の機器仕様

機器名称	仕　　様
原水槽	透明塩ビ製二重槽，内筒有効容量50ℓ，冷却装置および間欠撹拌装置付
原水ポンプ	ペリスタ式ポンプ
反応槽	アクリル製，内径40㎜φ，有効容量 1.2ℓ，カラム下部に鉄球の逆止弁と砂利層設置
循環水槽	透明塩ビ製，有効容量70mℓ
循環ポンプ	ベローズ式ポンプ
処理水槽	吐出口付ビーカー，プラスチック製，有効容量 0.5ℓ

本装置において、水温10℃～25℃、ＬＶ5 ～6 ㎝／分、水理学的滞留時間６～９時間の条件で運転した場合、ＳＳ濃度10ｇ／ℓの嫌気性汚泥床が形成された。但し、工場排水処理等比較的高濃度の排水を処理するＵＡＳＢで見られるような良好な自己造粒汚泥は少数しか形成されず、大部分は凝集性良好の嫌気性汚泥フロックであった。[24]

2）汚泥熱処理分離液用ＵＡＳＢ

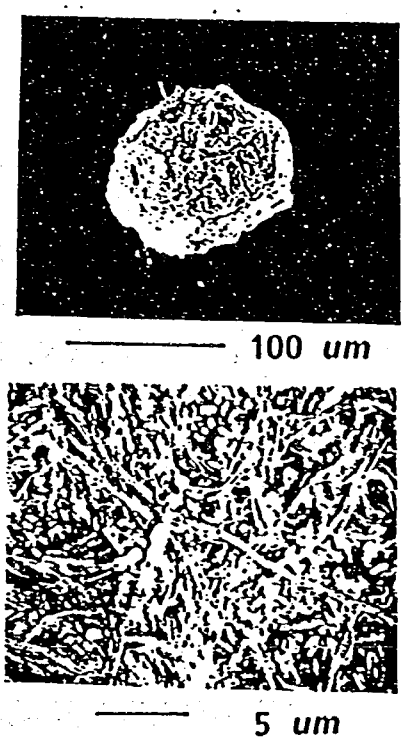
本実験においては、多孔質セラミック担体を充填した嫌気性沪床法、ＵＡＳＢの上部に担体を充填したハイブリット法、そして通常のＵＡＳＢの三種の装置の比較を行った。図－3.3.2に実験装置のフローシートを示す。各リアクターの形状は、200 φ㎜×全高2900㎜であり、COD_{cr}容積負荷の計算に用いた空塔容積は、嫌気性ろ床法、ハイブリッド法を66ℓ、ＵＡＳＢ法を 102ℓとした。



図－3.3.2　実験装置フローシート

供試原水はCOD_{cr}5,000 mg／ℓに調整した汚泥熱処理分離液で、リアクター内温度は35℃に保った。スタートアップ時には、嫌気性汚泥を種汚泥としている。UASB法、及びハイブリッド法においては図－3.3.3に示すように径0.5 ～2 mm、単粒子沈降速度1～5 cm／秒のグラニュール汚泥が生成し、Methanothrixと思われる微生物が優先種となった。

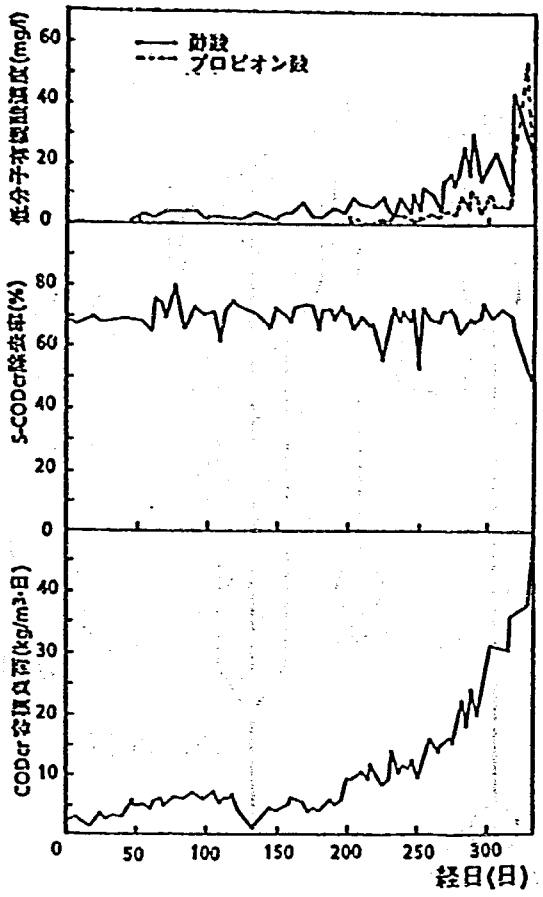
図－3.3.4にハイブリッド法におけるCOD容積負荷と処理能力の経日変化を示す。COD容積負荷30kg／m³・日においても70%程度のS－COD除去率を挙げている。



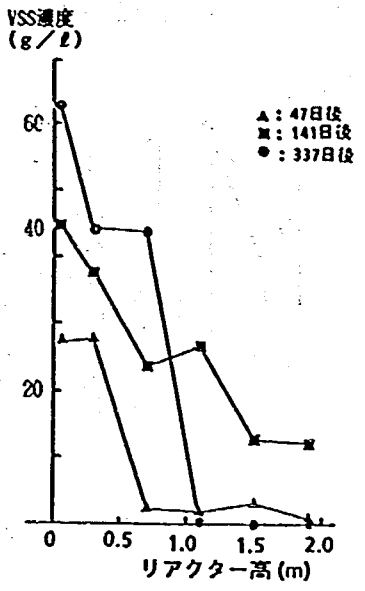
図－3.3.3　グラニュール汚泥の電子顕微鏡写真

図－3.3.5にハイブリッド法におけるリアクター内VSS濃度分布について47日後、141日後、337日後に測定した結果を示す。

リアリクター内は、高いVSS濃度の汚泥ベッドゾーンと汚泥ブランケットゾーンに分かれ、リアクター内に蓄積するVSSは負荷上昇にともなって増大した。ただし、低分子有機酸が残存する高負荷域（337日後）では、汚泥ブランケットゾーンでのVSS濃度が 700mg／ℓ以下と極端に低い値を示した。これは、高い有機物負荷にともなう発生ガスの増大により、ブランケットゾーンから軽いグラニュール汚泥あるいはフロキュラントな汚泥が流出したためと考えられる。また、この時のベッドゾーンにおけるVSS濃度は、40~60ｇ／ℓと非常に高い値を示し、増大した発生ガスの上昇流に打ち勝つ重いグラニュール汚泥の蓄積が確認できた。



図－3.3.4　処理能力の経日変化
（ハイブリッド型）

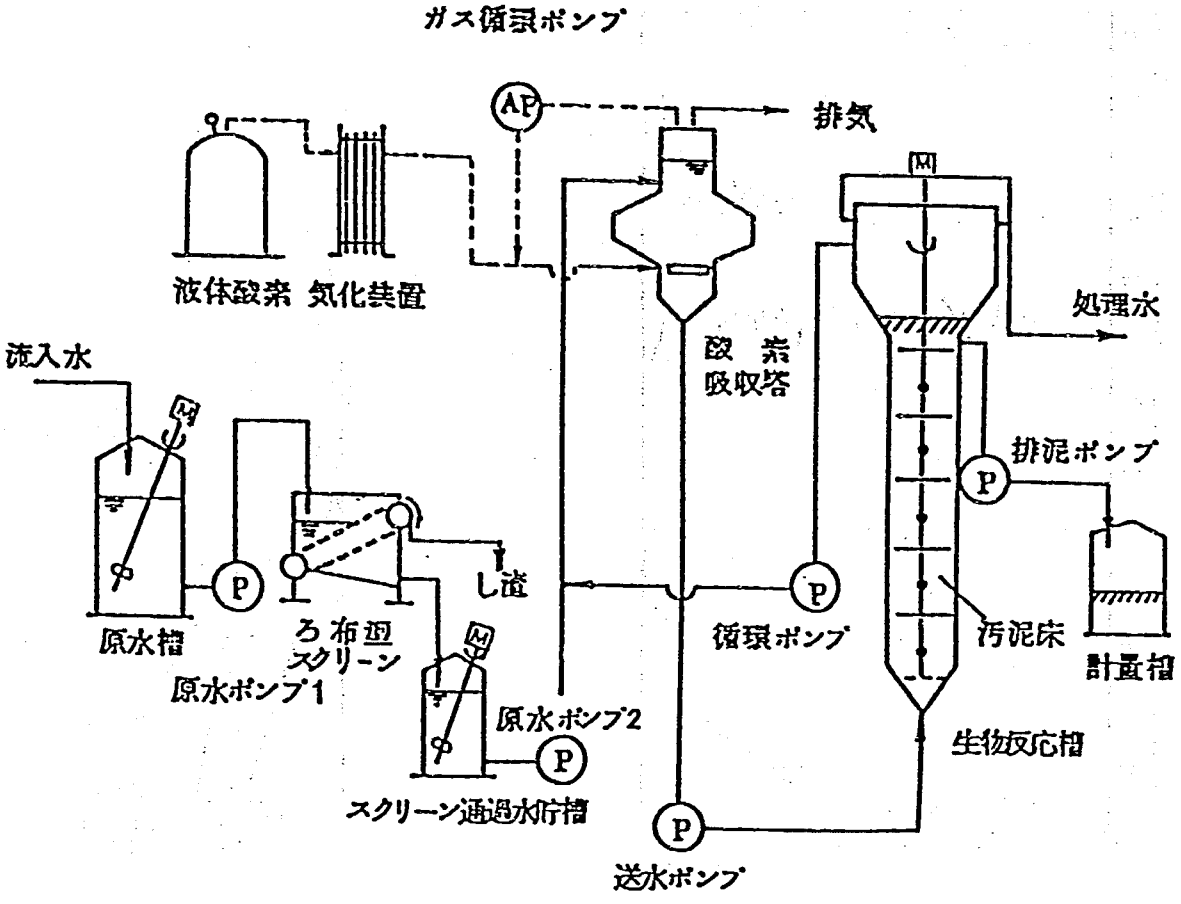


図－3.3.5　リアクター内のＶＳＳ
濃度分布

3）好気性上向流汚泥床（Aerobic Upflow type Sludge Blanket：ＡＵＳＢ）㉓

使用した実験装置及び仕様を図－3.3.6、表－3.3.2に示す。本法は好気性微生物を自己造粒化することを狙う方法であり、自己造粒化に有効な微生物を安定的に保持することを検討中の段階である。これは好気性微生物相を人為的にコントロールする手段がまだ不明確なためである。

供試原水はろ布型スクリーン通過後の団地下水（Ｔ－ＢＯＤ100mg／ℓ）用いているが、一部実験区では40mg／ℓのペプトンを添加し、ＢＯＤ濃度を増大させている。



図－3.3.6　実験装置フローシート

表－3.3.2　実験装置及び機器仕様

生物反応槽	直胴部　φ300mm×H3200mm 有効容積230ℓ 固液分離部　φ600mm×H770mm 有効容積175ℓ 撹拌モータ　オリエンタルモータ（1-6rpm 可変型）
酸素吸収塔	φ200-600mm×H900mm 有効容積100ℓ

現在までの実験で、自己造粒汚泥が形成された条件、及び形成されなかった条件を表－3.3.3に示す。今後は、より安定した操作条件を明らかにするため、更なる実験を必要とする。

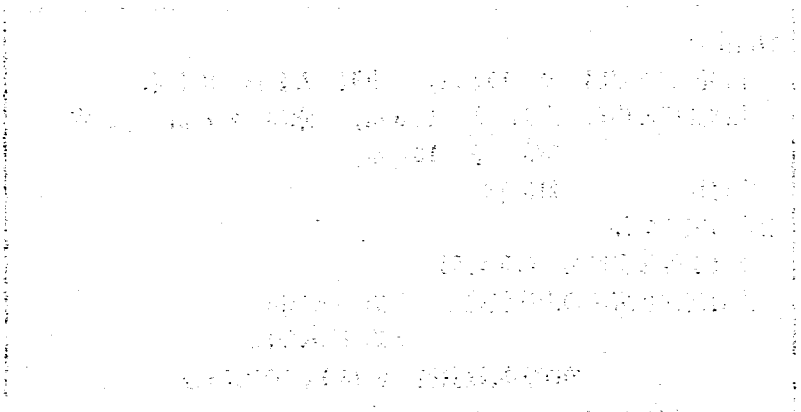
表－3.3.3. 運転条件のまとめ

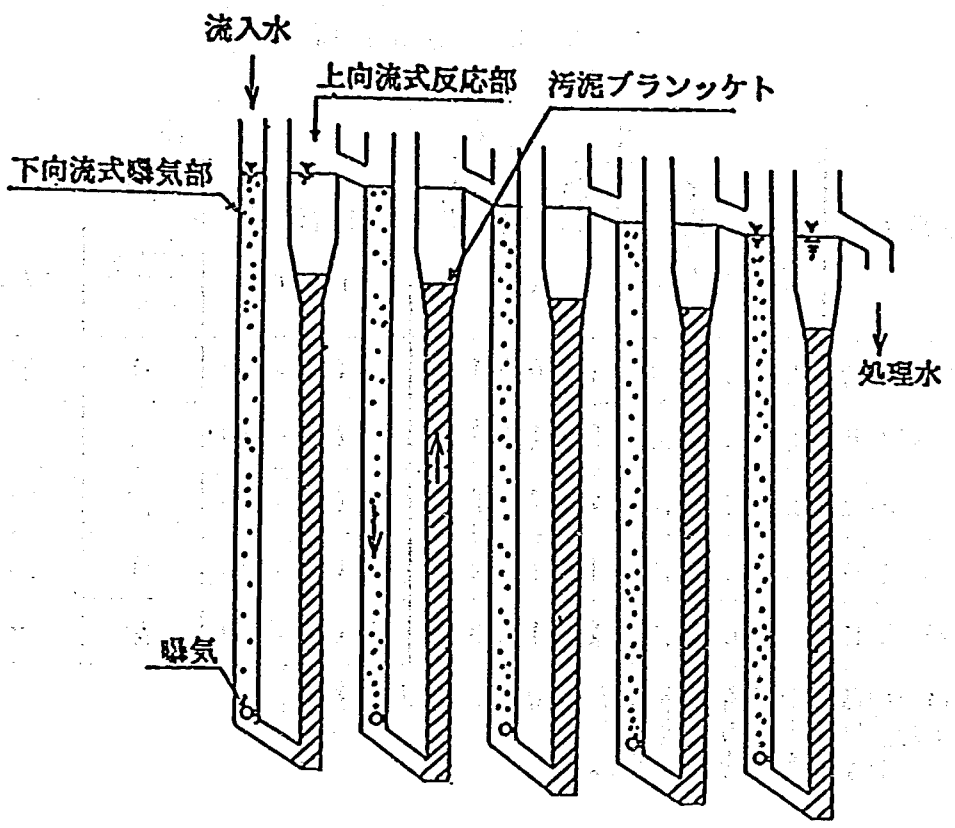
実験区（期間）		運転条件					自己造粒汚泥の形成
		T－BOD容積負荷 (kg／m³・d)	処理水循環比 (－)	液上昇流速 (m／d)	備考		
					ろ布型スクリーン	ペプトン	
3区	(61- 9-29~11-27)	2.3(1.0~4.1)	1.2(0.9~1.3)	194(100~209)	有	無	○
4区	(11-28~12~26)	2.1(1.3~3.1)	3.1(1.2~3.5)	187(175~209)	無	有	×
5区	(62- 1- 5~ 3- 5)	2.5(1.3~3.5)	2.1(2.0~2.3)	187(185~194)	有	有	×
6区	(3- 6~ 4-22)	1.9(0.8~3.2)	1.7(1.1~2.3)	206(185~220)	有	無	○
7区	(4-23~ 6-15)	1.3(0.8~1.8)	2.4(1.8~3.0)	158(125~185)	有	有	○

注）BOD容積負荷は直胴部容積（230ℓ）を基準に算出。
液上昇流速は直胴の流速。
ペプトン添加率は約40mg／ℓ。

4） 多段反転流式バイオリアクター (Multi-stage Reversing flow Bioreactor:MRB)

MRBの実験装置フローシート、及び仕様、運転条件を図－3.3.7、表－3.3.4に示す。図－3.3.8～11に自己造粒汚泥の走査型電子顕微鏡写真を示した。

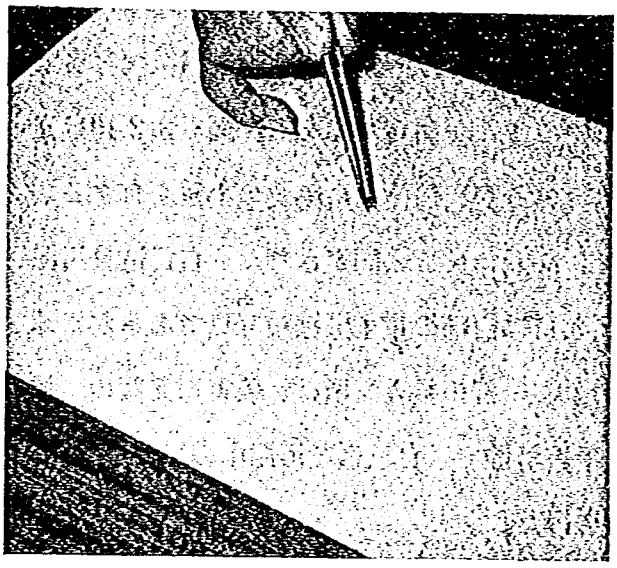




図－3.3.7　MRBの概念図

表－3.3.4　MRBリアクターの諸元

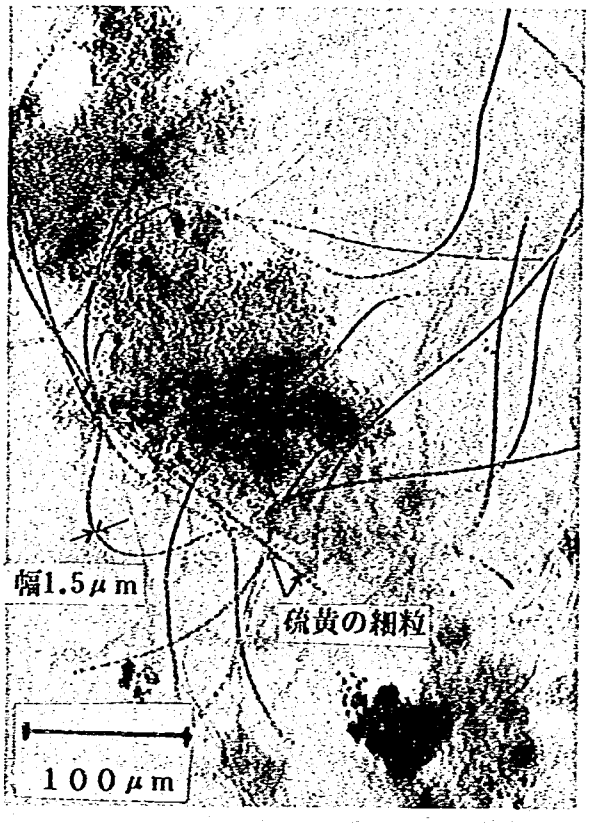
設計条件	
下向流式吸気部	φ 10cm, 水深 2.2 m ×5 本
上向流式反応部	上部 φ 18cm, 水深 2.2 m ×5 本
	下部 φ 10cm,
実容積	213 ㎥
現在の運転条件	
水理学的滞留時間	4.5 時間
上向流式反応部の上向流速	上部 3cm/min.
	下部 10cm/min.
のBOD-容積負荷	0.73 kg-BOD/m³ day



図－3.3.8　ピンセットで摘まれた自己造粒汚泥



図－3.3.9　自己造粒汚泥の表面電子顕微鏡写真



図－3.3.10　生菌状態の糸状細菌(Beggiatoa)



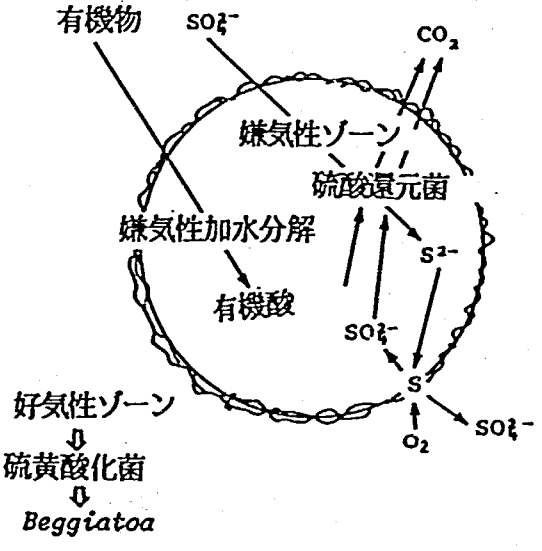
図－3.3.11　自己造粒汚泥の内部の細菌

MRBにおける自己造粒の機構について考察すると以下のようである。自己造粒汚泥は図－3.3.8に示すようにピンセットでつまめるくらいの強度を有しているが、ポンプを通す等の強いセン断力を加えると破壊されてしまう。ほとんどの自己造粒汚泥は白く薄い膜に被われている。図－3.3.9は、自己造粒汚泥表面の電子顕微鏡写真である。この膜が糸状細菌により構成されていることが明らかである。図－3.3.10は光学顕微鏡による生菌状態の糸状細菌の写真であるが、菌体内に硫黄の小粒を有すること、特徴的なすべり運動をすること等より、Beggiatoa と同定された。自己造粒汚泥の内部は、黒く、嫌気的であった。図－3.3.11は内部の電子顕微鏡写真であるが、球菌、短カン菌、及び長カン菌が混在しており、一部の長カン菌は、硫黄還元菌の一種Desulfovibrio sp.の大きさに相当する。平板培地で、自己造粒汚泥中の硫酸還元菌の計数を行ったところ、10^8個／g-ssの値を得た。

MRBでは、ほとんど微生物が存在しない曝気槽で酸素の供給が行われる。曝気槽の溶在酸素濃度は排水の水温、水質によって決まる飽和濃度以上になることはない。一方、生物反応槽には高濃度の汚泥が蓄積しているため、流入水中に、十分な有機物が存在する場合には、曝気槽で供給された酸素は急速に消費される。その結果生物反応槽では、硫酸還元菌が成育できる嫌気的環境となる。

上記の観察結果より、自己造粒の機構を推定すると、以下のようである。

図－3.3.12は、硫黄還元菌、硫黄酸化菌としてのBeggiatoa 及び他の嫌気性細菌の相互関係をまとめたものである。排水中の有機物の一部は自己造粒汚泥内部に透過し、嫌気性加水分解菌により、酢酸、プロピオン酸等の有機酸に分解される。硫酸還元菌はこの有機酸を利用し、排水中の硫酸根を還元する。この反応により生成した硫化水素は、自己造粒汚泥の表面を通って外部の排水中へ透過していく。反応槽内への酸素供給は前段の曝気槽の供給酸



図－3.3.12　自己造粒の機構

素量のみに限定されているが、自己造粒汚の表面に成育する微生物は、酸素と接触する機会に恵まれている。これら好気的呼吸を行う微生物のうち、硫酸還元菌により生成された硫化物を酸化する硫黄酸化細菌は、有機物を酸化する細菌に較べ、はるかに速い酸素利用速度を示すため、生物反応槽に供給された酸素のほとんどは、微好気性の硫黄酸化細菌に利用されるものと考えられる。Begiatoaはこのような環境に最も適した微生物であり、自己造粒汚泥の表面に薄膜状に増殖するものであろう。

4. 排水処理への適用

本章では、包括固定化法、結合固定化法及び自己固定化法を排水処理に適用する時に想定しているリアクターについて、その概要を示すとともに、当該リアクターのパイロットプラント、又はベンチスケールプラントを用いた処理実験の設計、運転条件と代表的処理成績を示した。

4.1 包括固定化法

バイオリアクターによる排水処理の効率化を図るためにはリアクター中の微生物濃度を高くすることがまず必要である。また、各種バイオリアクターの処理目標に合わせ、特定の微生物を選択的にリアクター内に固定化することも効果的である。従ってバイオリアクター開発においては、固定化技術の開発とそのリアクターへの適用技術が重要となる。

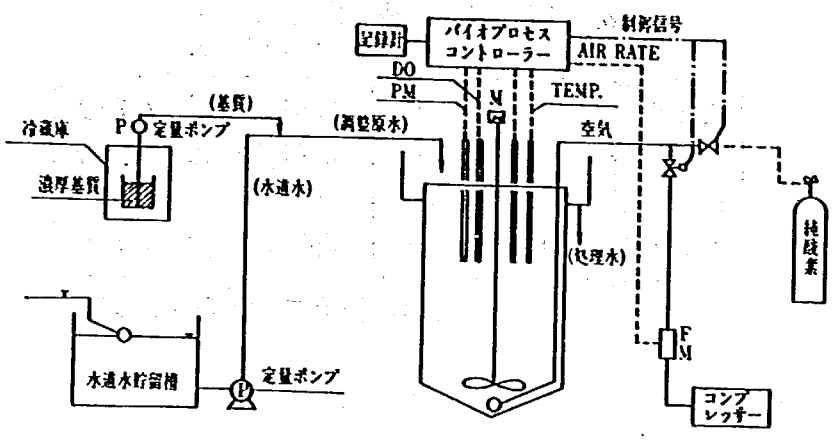
包括固定化技術については、3.1節でポリビニールアルコール、アクリルアミド、ポリエチレングリコールをはじめ光硬化性樹脂、アルギン酸カルシム、エポキシ系樹脂等について検討を行った。その結果、有機物除去用バイオリアクターに適用可能な包括固定化材料としてポリビニルアルコール、アクリルアミド、硝化菌の包括固定化材料としてポリエチレングリコールが選定された。

本節では、上記固定化材料の中より、アクリルアミド及びポリエチレングリコールを用いた有機物除去用、窒素除去用バイオリアクターについての調査結果を取りまとめた。

4.1.1 有機物除去用バイオリアクター③

1) リアクターの概要

連続処理実験に使用したリアクターのフローを図－4.1.1に示す。ポリアクリルアミドゲルを担体とし固定化微生物を投入した三相混合流動床である。



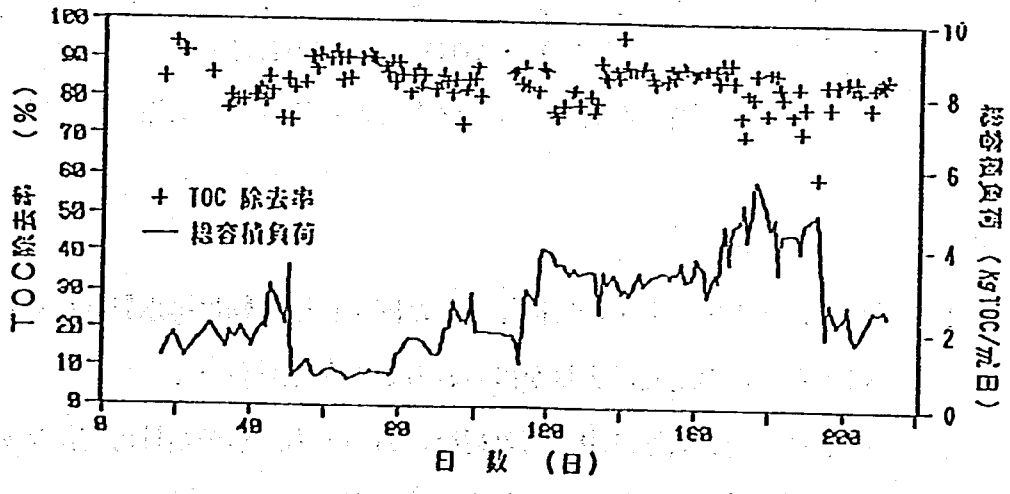
図－4.1.1　連続処理実験装置概要

2)　リアクターの運転条件

粒径4㎜の球形のポリアクリルアミドゲルを担体とした固定化微生物を容積18ℓのリアクター（図－4.1.1参照）に容積比で40%となるように充填し、表－4.1.1に示す人工下水をＴＯＣ200㎎／ℓ程度となるよう希釈して連続処理実験を行った。

3)　処理成績

図－4.1.2にＴＯＣの容積負荷と除去率を示す。負荷変動の大きい時、あるいは負荷が一時的に高い時に除去率が低下したが、それ以外は一定して80～90%を得られた。このとき処理水ＴＯＣ値は20～30㎎／ℓであった。



図－4.1.2　実験期間中のＴＯＣ除去率と容積負荷

表 4.1.1 合成下水成分
(原液1ℓ中の成分)

肉エキス	30 g	NaCl	2.25g
ペプトン	45 g	$CaCl_2$ $2H_2O$	1.4 g
尿素	7.5g	KCl	1.05g
Na_2HPO_4 $12H_2O$	18.9g	$HgSO_4$ $5H_2O$	0.75g

原液 TOC濃度： 30,000 mg／ℓ

図 4.1.3に基質除去量と容積負荷の関係を示す。

TOC容積で4 kgTOC／m³・日以上では若干基質除去量にばらつきが出ているが6 kgTOC ／m³・日でも一定の基質除去量が得られている。これはBOD容積負荷に換算すると約10kgBOD／m³・日に相当する。したがって、固定化微生物を用いた排水処理ではかなり高濃度の排水も処理し得る可能性があると思われる。

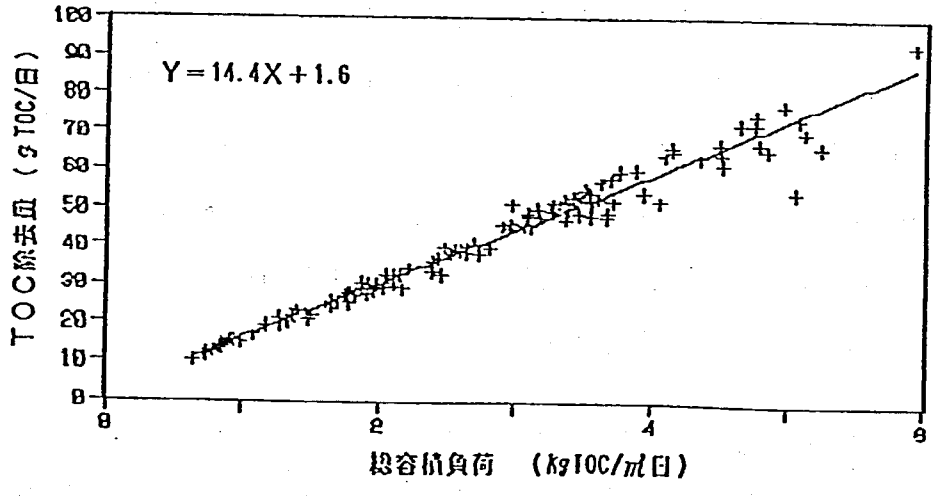


図 4.1.3 基質除去量と容積負荷の関係

4) ま と め

1. ポリアクリルアミドゲルを担体とした固定化微生物は排水処理に適用でき、高負荷運転でも一定の基質除去量が得られることが認められた。
2. 連続基質処理実験期間中、高負荷時においても一般の活性汚泥法で見られるようなバルキングを起こさないことが分った。
3. 固定化微生物は負荷に応じて活性が増加し、槽内の汚泥濃度コントロールが不必要であり汚泥を返送する必要がない。
4. 包括型の固定化方法では流入水中に含まれる浮遊物質の除去が困難であるので、

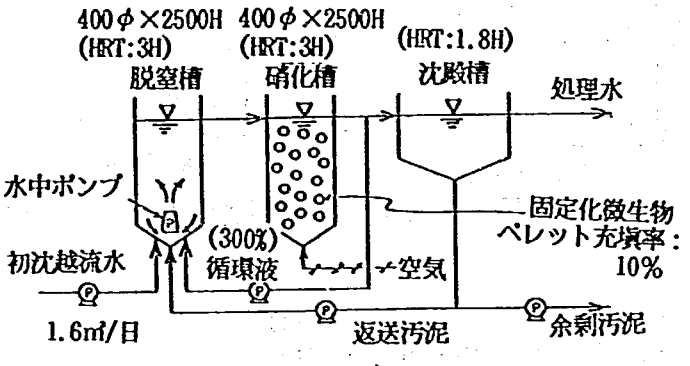
前段固液分離、あるいは後段固液分離の必要がある。

④

4.1.2　窒素除去用バイオリアクター

1)　リアクターの概要

リアクター形式は、循環式硝化脱窒法の硝化槽内に固定化硝化菌の担体を入れたものである。図－4.1.4にその概要を示す。脱窒槽、硝化槽の容積は各々200ℓである。



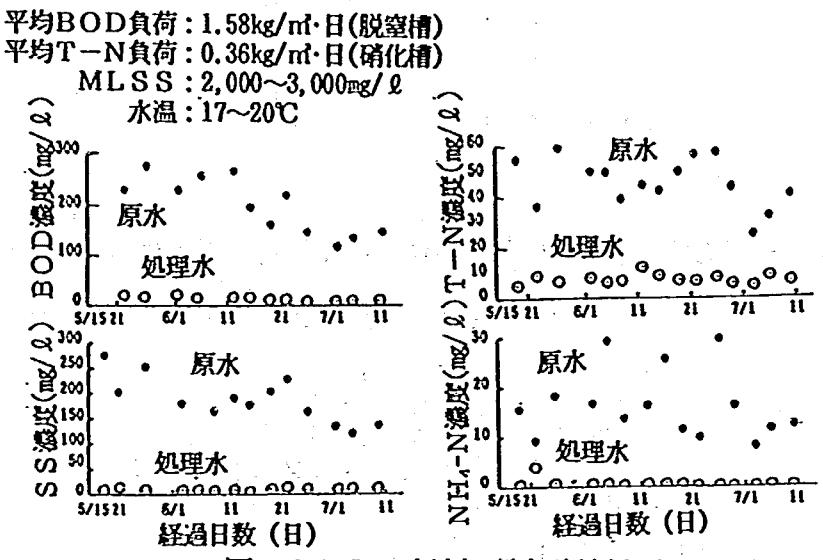
図－4.1.4　開発プロセスのフローシート

2)　リアクターの運転条件

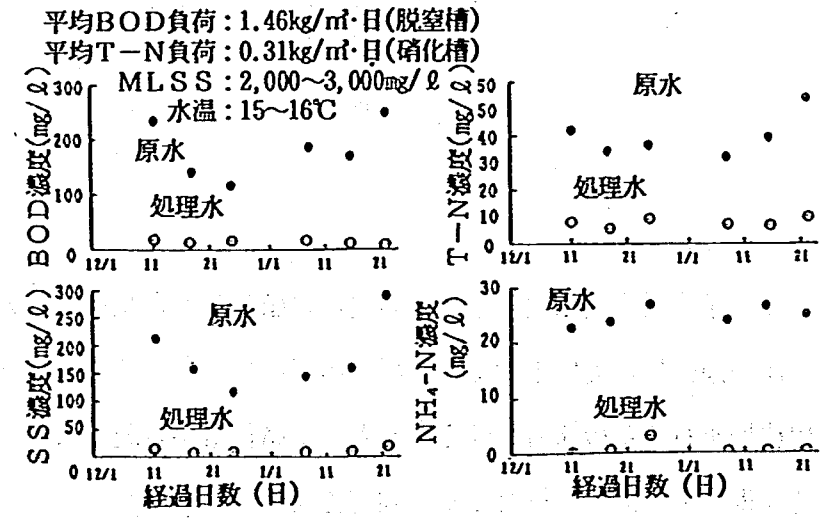
図－4.1.4に示す循環式硝化脱窒法の硝化槽に硝化菌固定化担体を容積比10%添加し、下水による連続処理実験を行った。浮遊汚泥のＭＬＳＳ濃度約 2,500㎎／ℓとし脱窒槽、硝化槽それぞれの滞留時間を3hrとして硝化槽から脱窒槽への混合液循環比 300%、汚泥返送率 100%で検討した。固定化硝化菌はポリエチレングリコールにより硝化が進んでいる下水処理場返送汚泥の濃縮混合液をそのまま固定化したものである。

3)　処理成績

連続処理実験の結果の一例として水温が比較的高い時（17～20℃）の水質を図－4.1.5に、又低い時（15～16℃）の水質を図－4.1.6に示す。いずれも図－4.1.4に示す滞留時間のもとでＢＯＤ、ＳＳをそれぞれ20㎎／ℓ以下に、またＴ－Ｎを10㎎／ℓ以下に処理できている。



図－4.1.5　連続処理実験結果（その1）



図－4.1.6　連続処理実験結果（その2）

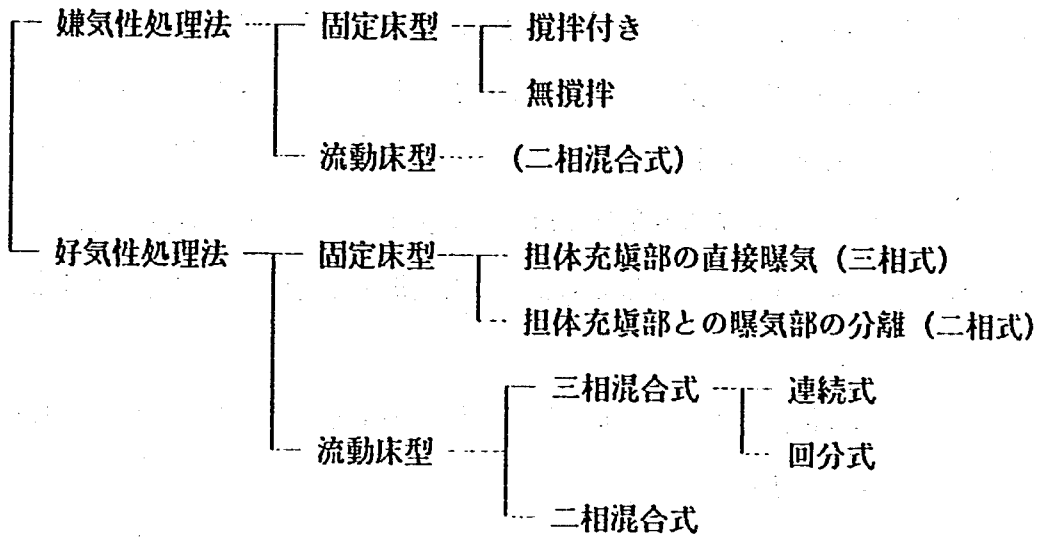
4) ま と め

図－4.1.4に示したプロセスは、新設並びに既存の活性汚泥プロセスの曝気槽を改造することにより、窒素除去能を付加することができる。また、固定化硝化菌担体だけの利用としても硝化促進効果を得られる。

4.2 結合固定化法

4.2.1 有機物除去用バイオリアクター

結合固定化法を用いた有機物除去を目的とする排水処理リアクターは、以下のように分類される。



まず、リアクターへの酸素供給の有無により嫌気性処理法と好気性処理法とに分けられ、またそれぞれの処理法について、リアクター内の担体流動状態により、固定床型と流動床型に分けられる。

嫌気性処理法では、液側の撹拌の有無によりさらにリアクターが分類されるが、流動床型においては、担体の流動化のために、常に液の循環が行われる。

好気性処理法では、曝気方法によりさらにリアクターが以下のように分類される。

固定床型では、担体充填部へ直接曝気する方法と、担体充填部と曝気部を分離する方法とに分けられるが、担体の目詰り防止等の点から担体充填が直接曝気される場合が多い。

流動床型では、固(担体及び浮遊汚泥)、液、気の三相が一つの反応槽内で混合されている三相混合式と、固と液の二相のみ反応槽内で混合されて、酸素供給のための気・液の混合は別の槽で行われる二相混合式とに分けられる。三相混合式は、さらに、下水が連続的に流入しながら、反応槽内あるいは後段で固液分離が行われる連続式と、下水の流入が断続的で、運転モードの変化によって同一反応槽内で固液分離が行われる回分式とに分けられる。

二相混合式は、三相混合式に比べ穏やかな撹拌条件での運転が可能なため、担体に付

着する生物が、剝離しにくい。また、担体の強度が、三相混合式に用いられるそれと較べ、劣るものも使用できるという利点があり、固液分離にも、問題が少ない。しかし、酸素の供給を反応槽と別個の場所で行うため、反応槽における酸素消量に限界があり、水の循環、酸素曝気などを行う必要がある。

三相混合式は、反応槽内における浮遊状態の確保と、固液分離部における分離の容易性という、矛盾した機能を、担体に要求するものであり、その解決のために様々の工夫が施されている。例をあげれば以下のようである。

(a) 浮遊し易いが、径の大きな担体を用い、スクリーンなとで固液分離を行う。

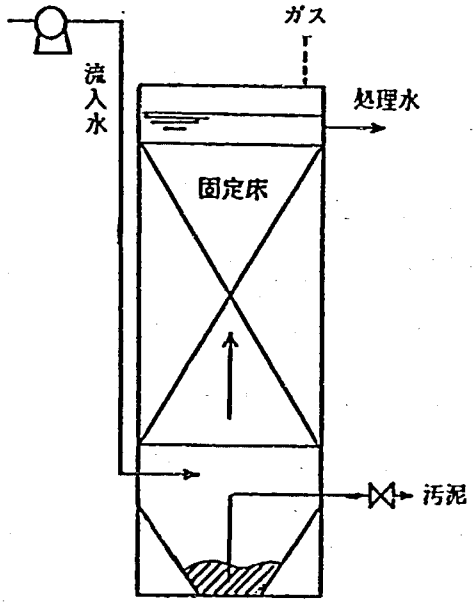
(b) 撹拌に多少エネルギーを要しても、沈み易い担体を用いて、固液分離は簡単な重力分離とする。

(c) 非常に微細な担体を用い、通常の活性汚泥法のように最終沈殿池で沈殿した担体込みの汚泥を返送する。

(1) 嫌気性固定床型リアクター

1) リアクターの概要

リアクターの基本的構造は図－4.2.1のように表される。固定床の下部から流入した排水が、固定床部において上向流で嫌気性処理される。



図－4.2.1 嫌気性固定床型リアクターの構造

流入排水中の比較的沈殿しやすいＳＳは、リアクター前段で最初沈殿池を設けて除去する場合と、リアクター下部に沈殿池機能を持たせて除去する場合とがあるが、後者の場合には、沈殿汚泥の浮上による処理への悪影響を防止するため、浮上防止装置、もしくは定期的な汚泥引抜きが必要となる。

固定床の担体充填方法には、水の流れに沿う方向に充填する方法と、水の流れをさえぎる方向に担体を充填する方法とがあるが、水の撹拌を伴わない場合、後者で

は固定床閉塞あるいは死水域発生の問題が起きやすい。

固定床による嫌気性処理では、操作因子は滞留時間と液側撹拌であるが、処理エネルギー節減を目的とすることから撹拌は行わない場合が多い。

2) リアクターの運転条件と処理成績

⑩'[1)]

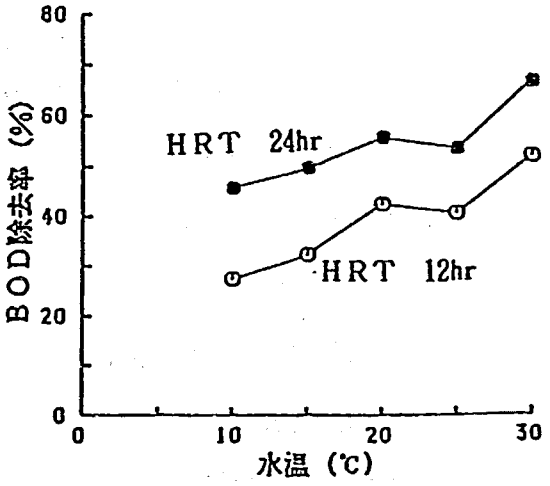
2)－a

i) 運転条件

板状不織布及び塩ビ波板を垂直方向に充填したリアクターにおいて、滞留時間を12hrと24hrとし、水温を10～30℃に変化させて処理実験を行った。原水は、水道水、合成洗剤、屎尿、食堂排水を適量混合したものである。

ii) 処理成績

リアクターの馴養には夏期で2ヶ月を要した。図－4.2.2に水温に対するCOD除去率を示す。滞留時間が長く、水温も高い方が除去率が良い。本実験条件では除去率は28～66%の範囲であった。20℃における処理水質は、原水BOD 223mg／ℓに対してHRT12hrでは120 mg／ℓ、24hrでは94mg／ℓであった。



図－4.2.2 水温とBOD除去率

図－4.2.3にTOC除去の内訳を、また表－4.2.1に嫌気処理後の炭素形態を示す。除去されたTOCのうち、CO_2、CH_4への分解による除去以外の沈殿等による除去効果も大きい。

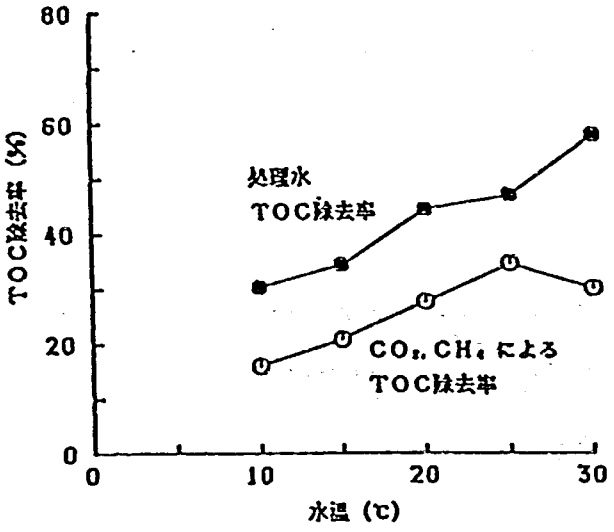
また、生成されたCH_4のうち70%ほどは処理水中に溶存して流出する。

なお、MBASについては、嫌気処理によっては除去されなかった。

表－4.2.1　処理後の炭素の形態と割合
（1㎥当り）

形態			量 (g)	割合 (%)	割合 (%)
分解	CO_2	消化ガス中	0.1	0.1	26.9
		処理水中	17	13.7	
	CH_4	消化ガス中	4.6	3.7	
		処理水中	11.8	9.5	
余剰汚泥			21	16.9	16.9
処理水TOC		固形性	34	27.3	56.2
		溶解性	36	28.9	

注1）運転条件　HRT 12hr，20℃
注2）原水TOC　120g／㎥，D－TOC　50g／㎥



図－4.2.3　水温とＴＯＣ除去率
(HRT＝12hr)

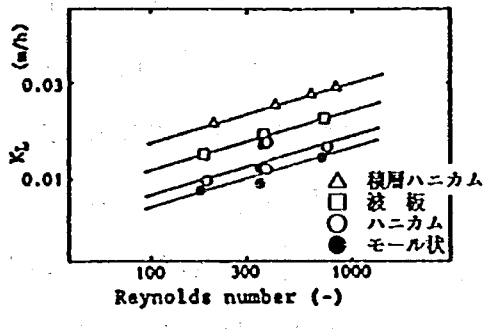
2)…b ⑤

i）運転条件

リングレースを垂直方向に充填したリアクターにおいて、滞留時間を 9～19 hrに変化させ、また槽内液流速も７m／hrまで変化させて処理実験を行った。原水は、沈殿後の実下水であり、水温は14～27℃で平均20℃であった。

ii）処理成績

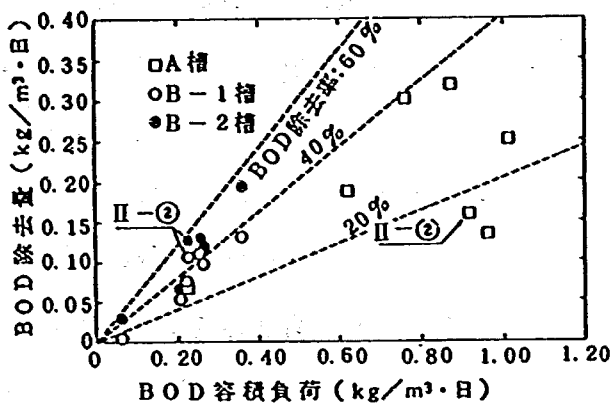
槽内液流速が７m／hr（約35倍循環）までの範囲では処理に差は見られなかった。担体（リングレース）の充填ピッチ（約３cm）を代表長さにとると、レイノルズ数は約60であり、流れは層流領域にある。液側撹拌による処理の効率化については図－4.2.4に示すように、レイノルズ数を上げるよりも局所的乱れを起こす担体形状が重要であるという報告がある。



図－4.2.4　レイノルズ数と物質移動係数（K_L）の関係

ＢＯＤ容積負荷に対するＢＯＤ除去量を図－4.2.5に示す。除去率は40～60%であるが、リアクターを2段直列にすることで60%のＢＯＤ除去率が得られた。

ａ、ｂともに後段で好気性固定床処理を行うことで良好な処理水質が得られた。



図－4.2.5　嫌気性バイオリアクター1槽当りのＢＯＤ除去量、除去率とＢＯＤ容積負荷

3)　ま　と　め

担体を流れと同じ方向に充填したリアクターにおいて処理を行ったところ、滞留時間12hrで、水温20℃以上でＢＯＤ除去率40～50%が得られたが、水温10℃以下では除去率は30%ほどに低下した。

固定床型嫌気性処理は、後段の好気性処理と組合わせると良好な処理水質が得られるが、今後、さらに物質拡散の速度を高めて処理速度を上げる必要がある。

(2)　嫌気性流動床型リアクター⑮

1)　リアクターの概要

図－4.2.6にリアクターの概要を示す。流動床の形式としては、上向流ブランケット型が用いられており、ブランケット中に嫌気性生物膜で覆われた、固定化担体が流動化している。本リアクターの特徴としては、

①　流動化した担体の表面に生物膜が付着するため、比較的活性の高い嫌気性微生物群を大量にリアクター内に保持できる。⑮

②　担体が常時流動しているため、リアクター内が固形物で閉塞することが無い。⑮

③　嫌気性固定床リアクターに較べると、担体の流動化のためエネルギーを余分に消費する。

④　用いる担体の比重、粒径、強度などを適切に選定しないと、運転に要するエネルギーや補充担体の量の点で問題が生じる恐れがある。

等を挙げることができよう。

この項で扱うリアクターは平均粒径 0.35 mmの天然ゼオライトを担体として用いたケースについての例である。

2) リアクターの運転条件

本リアクターは反応部の直径1m、有効高さ3.5mであり、担体の初期充填量は0.76㎥、有効容量の28%に相当した。流入下水に対する有効容積内の滞留時間は3.5 時間、循環水量は流入水量の6倍量で運転した。この条件での担体の膨張比は、初期高さを 100%とすると、150～180%であった。リアクター内水温は、12～27℃であった。

第三章で述べたように、生物膜の付着状況は、ブランケット上部で厚く、下部では薄くなっており、最上部では、ゼオライト粒子を核とした、造粒化した汚泥となっている。

3) 処理成績

処理成績のまとめを表－4.2.2に示す。ここでは1年半にわたる運転成績を、リアクター内水温20℃以上と、20℃以下に分けて示した。ここでの流入水は、都市下水処理場の最初沈殿池越流水である。処理水ＳＳは高水温期に、14～16mg／ℓ、低水温期に37mg／ℓであった。低水温期にＳＳ濃度が増加するのは、ブランケット最上部に蓄積した造粒汚泥が生物活性度の低下などで分解するためと思われる。

ＢＯＤ、COD_{Mn}、ＴＯＣ等は、高水温期に良好な除去率を示しているが、低水温期には除去効率の低下が見られる。しかし、処理水ＢＯＤで、66.6mg／ℓの場合でも、後段の好気性処理でＢＯＤ20mg／ℓの処理水を容易に得ることが出来た。⑮

4) ま と め

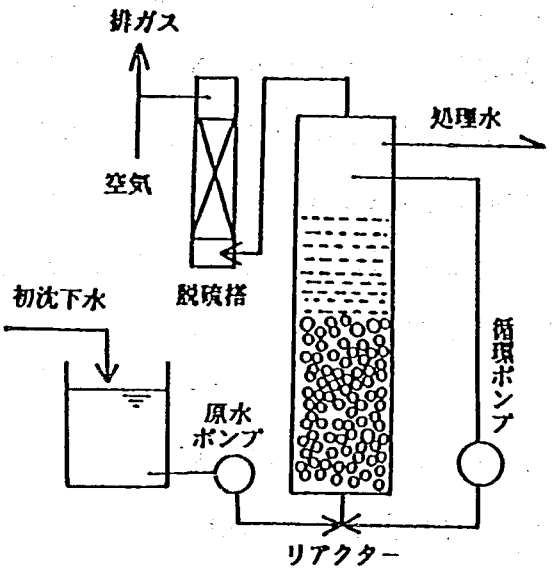
下水の嫌気性処理において、結合法固定化担体を利用した汚泥ブランケット型流動床バイオリアクターを用いて、水理学的滞留時間 3.5時間で、低水温期においてＢＯＤ除去率47%、高水温期で75%を得た。

適切な固定化担体を用いることにより、希薄な都市下水でも嫌気性処理が可能なことが示されたが、担体の流動化のためにかなりの流量の循環水が必要なこと、流量変動に対する安定性が未確認なこと、等の今後解決すべき点も残されてい⑮

る。

解決の方向性の1つとして、リアクターの深槽化による接触時間の延長により、循環水量を低減すると共に、上部に余裕を持たせ流量変動に対する安定性を高めることが考えられる。

また、担体の粒径、比重をより適切なものとし、循環流量を低減することも、有効な手段となりうるだろう。



図－4.2.6　嫌気性流動床パイロット
プラントフローシート

表--4.2.2　パイロットプラント運転結果

運転期間		5／下～10／末		11～4／上	
水　温（℃）		20以上		20以下	
		原水	処理水	原水	処理水
SS　(mg／ℓ)		70.3	14.3	79.9	37.0
透視度　(cm)		--	21.0	--	12.7
BOD (mg／ℓ)	Tot.	102	26.7	125	66.6 *(41.1)
	Sol.	45.2	11.4	43.3	27.4 *(17.2)
CODcr (mg／ℓ)	Tot.	253	96.2	299	163
	Sol.	109	58.9	101	66.6
CODmn (mg／ℓ)	Tot.	77.6	42.1	91.5	66.5
	Sol.	37.7	27.2	40.4	37.2
TOC (mg／ℓ)	Tot.	65.6	20.0	82.7	35.5
	Sol.	32.1	12.2	31.3	16.4
SO_4^{--} (mg／ℓ)		49.9	5.5	50.5	4.8
HS^- (mg／ℓ)		--	9.5	--	18.1

（*：HS^- 除去後のBOD）

(3)　好気性移動床型リアクター[1)]

1)　リアクターの概要

本リアクターは、固定化方法からの分類によると結合法の一種であるが、リアクターの分類に関しては特異な部類に入る。本リアクターは、アンスラサイトの固定化担体がリアクター内を、非常にゆっくりと移動する移動床型のリアクターであり、その概要は図－4.2.7に示す通りである。

実験に使用したリアクターの断面積は 0.3㎡、好気性部の有効容量は約 0.6㎥である。このリアクターは粒状担体の充填床の底部から曝気し、上部から流入する排水が曝気空気と向流接触して浄化され、充填床の閉塞に応じてエアリフトの働きで充填床を移動させ、底部の汚泥を順次洗浄排水として排出する機構である。今回の

実験では粒状担体にアンスラサイト（平均径5㎜、均等係数1.3)を用い、充填床高は1.5m（RUN A）及び2.0m（RUN B）であった。

2) リアクターの運転条件

実験条件を表－4.2.3に示す。RUN A－2、RUN A－3では、リアクター処理水の一部を循環してLVを調整した。また、RUN Bでは最初沈殿池水面積負荷は22㎥／㎡・日の一定条件で運転した。

3) 処理成績

各RUNにおける水質分析結果を表－4.2.4に示す。1次処理がスクリーンあるいは最初沈殿池のいづれの場合でも、処理水BOD濃度はRUN A－2およびRUN B－1に示すように20㎎／ℓ以下を得ることが可能である。処理水SS濃度はかなり低い値であり、従って最終沈殿池は不要である。全窒素（T－N）の除去率はRUN Aで60～75%、RUN Bで40～50%であったが、RUN Aで除去率が高いのはリアクターの沪過効果も影響している。

4) ま と め

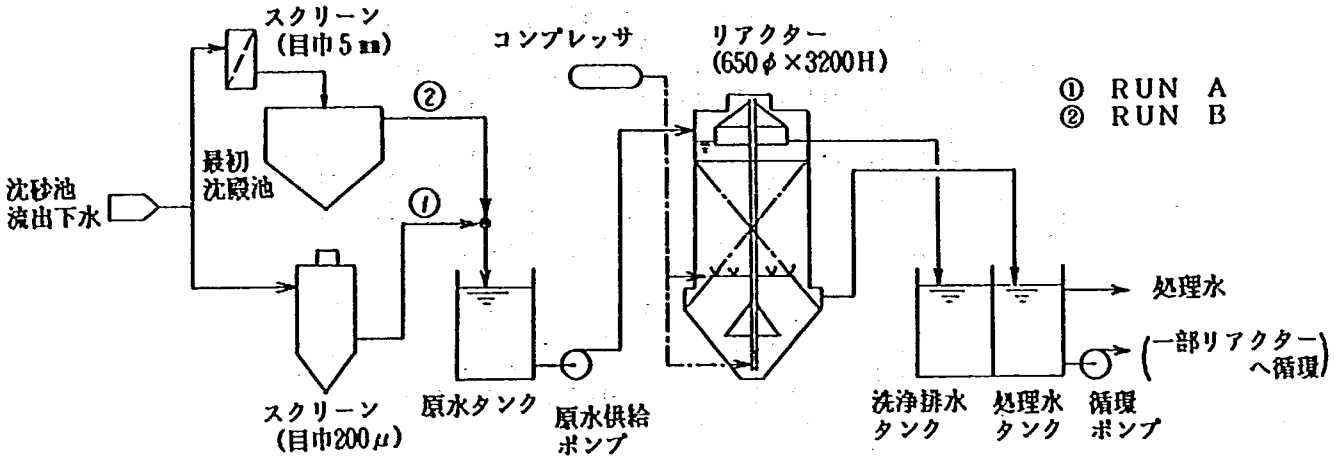
好気性移動床型バイオリアクターによる下水処理結果をまとめると次のようにな。

1) 1次処理方法がスクリーンあるいは最初沈殿池のいづれの場合でも、処理水BOD濃度20㎎／ℓ以下とすることができる。ただしスクリーンによる前処理を行った場合はBOD容積負荷が高くなるため処理水の循環が必要である。

2) このリアクターによれば最終沈殿池は不要である。

3) BOD負荷率や処理水循環などの条件次第では脱窒素による窒素除去がある程度期待できる。

本リアクターは好気性固定床型バイオリアクターの特長である高いSS捕捉能力を有し、しかもかなりの高負荷運転でも沪床の目づまりがないという特性を有している。今後はスケールアップ時の担体洗浄効果を確認するとともに、より効率的な酸素供給方法の開発を行っていく必要がある。



図－4.2.7　リアクターの概要

表－4.2.3　運　転　条　件

RUN No.	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2
実験期間 (月/日)	昭和61年 10/17~11/5	1/12~12/28	昭和62年 1/22~2/27	7/22~10/2	10/14~11/14
一次処理方法	スクリーン	同　左	同　左	最初沈殿池	同　左
通液速度 (LV) (m/日)	12	24*1	36*1	24	36
曝気空気通気速度 (m/日)	132	120	162 ~198	72 ~120	108~ ~144
G/L (-)	11	5*1	5*1	3~5	3~4
平均滞留時間*2 (分)	200	200	130	130	90
BOD容積負荷率*3 (kg-BOD/m³·日) T-BOD S-BOD	1.35 0.64	1.92 0.83	3.26 1.92	1.25 0.98	2.11 1.92
その他	——	処理水循環率 100%	同　左	最初沈殿池 水面積負荷 22(m/日)	同　左

*1：リアクター供給水量＋処理水循環量　をもとに算出
*2：リアクター空容量（好気性部）／リアクター供給水量　（処理水循環量は含まず）
*3：リアクター空容量（好気性部）をもとに算出

表－4.2.4　処理成績のまとめ

RUN No	A－1		A－2		A－3		B－1		B－2	
	原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水
水　温 (℃)	18.8		15.6		14.4		25.4		20.8	
pH　(－)	7.7	6.9	7.7	7.0	7.9	7.1	7.6	7.1	7.9	7.1
T－BOD	100	26	260	14	253	28	115	19	135	26
S－BOD	88	21	126	10	161	21	86	10	92	11
ATU-BOD							－	8	－	11
COD	107	22	110	19	121	20	79	18	82	19
SS	182	4	100	4	185	4	82	0	87	8
T－N	44.6	17.2	62.4	13.2	62.3	21.6	39.9	20.6	45.4	27.1
NH_4-N	30.0	13.1	33.7	6.7	34.3	19.0	30.0	13.7	33.3	21.3
NO_3-N	ND	2.1	0.3	3.6	0.2	0.8	ND	5.6	ND	3.2
T－P	7.7	2.3	5.6	0.9	5.6	1.9	4.4	1.0	4.7	2.2
S－P	4.9	2.1	3.4	0.8	3.7	1.0	3.5	1.8	3.9	2.0

（注）　単位は特記以外すべて mg／ℓ。
原水はリアクター流入水、処理水はリアクター流出水を表わす。
ATU－BODとT－BODの分析回数は一致しない。
NO_2 －Nはほとんど検出されなかったので表より除いた。

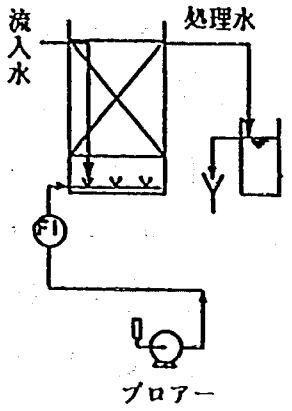
<参考文献>

1)　川島　室谷　三村、第25回下水道研究発表会講演集、日本下水道協会、pp309-311、1988

(4) 好気性固定床型リアクター

1) リアクターの概要

リアクターの構造を図－4.2.8に示す。排水は上向流あるいは下向流で処理され、固定床下部から直接固定床部分を曝気する形で酸素が供給される。担体に過剰に蓄積された汚泥は、逆洗により担体から分離され、リアクター外に排出される。



図－4.2.8 好気性固定床型リアクター構造

リアクターの前段に、一般的に沈殿槽が設けられ、ＳＳが除去される。リアクターに小さい径の担体を用いる場合には、流入ＳＳによるリアクターの閉塞を防止するため、より粒子径の細かいＳＳを除去する固液分離装置が前段に設置される。

担体には、ＳＳの流出を防止するために沪過機能を持たせた小さいサイズのものと、溶解性有機物の除去を主目的とし、リアクター内でのＳＳ捕捉を行わない大きいサイズのものとがある。前者では、リアクターの逆洗が数多く必要となり、後者では後段でのＳＳ除去装置が必要となる。

本リアクターは高負荷処理を目的とするため、リアクター内全体が有効に使用されること、生成された汚泥が効率良く担体から分離、回収されること、及び、高負荷処理に見合った効率的酸素供給が行われることが必要である。

本リアクターの主な操作因子は、滞留時間、曝気強度、逆洗頻度である。

2) リアクターの運転条件と処理成績

2)－a ⑧

ｉ）運転条件

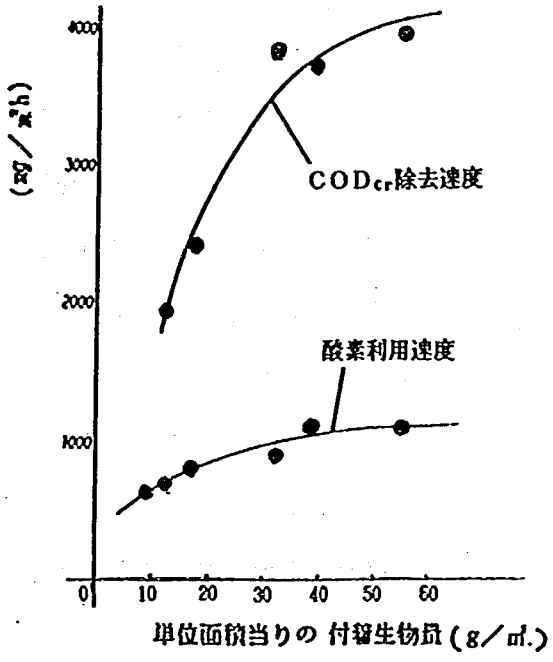
塩ビ製円筒内に人工下水を循環させ、円筒内壁に生物膜膜を形成させて、付着生物膜法の反応律速因子に関する実験を行った。

ii）処理成績

付着生物量と基質除去速度・酸素利用速度の関係を図－4.2.9に示す。連続処理で形成された生物膜について、回分により基質除去及び酸素利用速度を求めたが、付着生物量が40ｇ／㎡以上では、その速度はほぼ一定になった。本実

験は、開放系での空気曝気による処理実験であるため、DOは9㎎／ℓ以下となっており、このような系では付着物量が 40g／㎡を越えても処理速度は向上しない。また表－4.2.5に示すように生物膜が厚くなれば、有効に働く生物の割合は低下する。

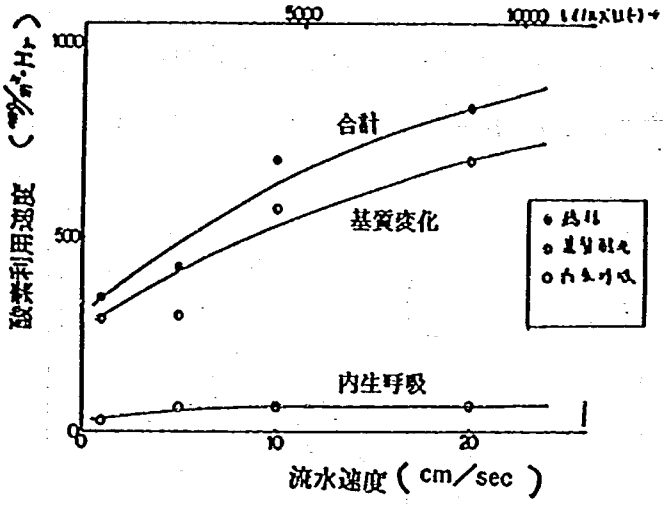
液流速が処理に及ぼす影響を調べたのが図－4.2.10、図- 4.2.11である。液流速の速い方が、酸素利用速度が大きく、また低DOにおいても処理水質が良い。



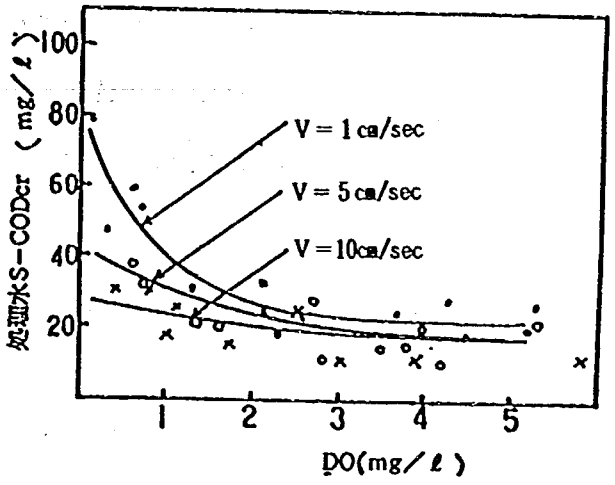
図－4.2.9　付着生物量と基質除去酸素利用速度

表－4.2.5　微生物の存在形態による活性度の差

経過日数（月）	単位面積あたり付着生物(g／㎡)	酸素利用速度（mgO₂／gss·h）		
		付着状態	浮遊状態	比
0.5	9.2	68	74	1.08
1	32.1	28	62	1.96
2	38.6	29	69	2.11
3	54.9	20	49	2.45



図－4.2.10　流水速度と酸素利用速度の関係



図－4.2.11　処理効率に及ぼすＤＯ濃度、流水速度の影響

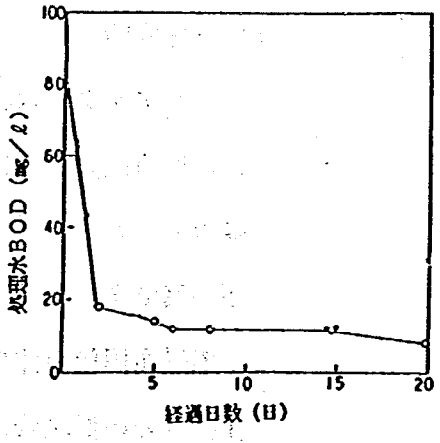
2)－b[3)]

i）運転条件

多孔質粒状セラミックス（粒径４～６㎜、空隙率約45%）を担体として、担体充填厚さ 210cmのリアクターにより下向流で実下水の処理を行った。リアクターの前段には、ＳＳ除去のための固液分離装置が設置してある。2.4 kg-BOD／㎥・日（ＨＲＴ／hr）の負荷に対して 5～5.8 倍の空気を吹き込み、１回／日の逆洗を行った。

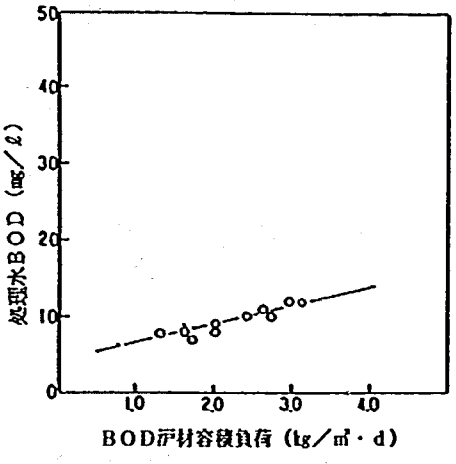
ii）処理成績

本リアクターの馴養には15～20日を要した（図－4.2.12）。比較的高いＢＯＤ容積負荷に対しても、図－4.2.13に示すように処理水ＢＯＤ10mg／ℓ以下が達成された。担体径が小さいためＳＳが捕捉され、流入水ＳＳ35～45mg／ℓに対して、処理水ＳＳが３～８mg／ℓと低い。最終沈殿池は必要としないが、１回／日リアクターの逆洗が必要であり、逆洗水量比は７～８％となった。

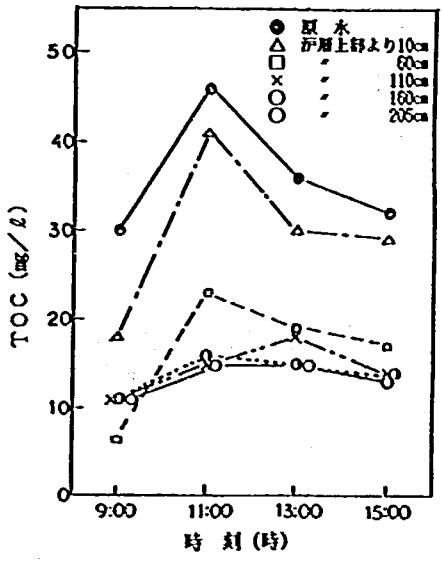


図－4.2.12　バイオリアクター運転初期の処理水質

固定床内でのS－TOC濃度分布を図－4.2.14に示す。溶解性有機物の除去は上層の110 cmで終了しており、溶解性有機物除去に関与するのは、固定床のうち上層側半分である。



図－4.2.13　BOD負荷と処理効率



図－4.2.14　バイオリアクター充填層内のTOC変化

2)－C⑦

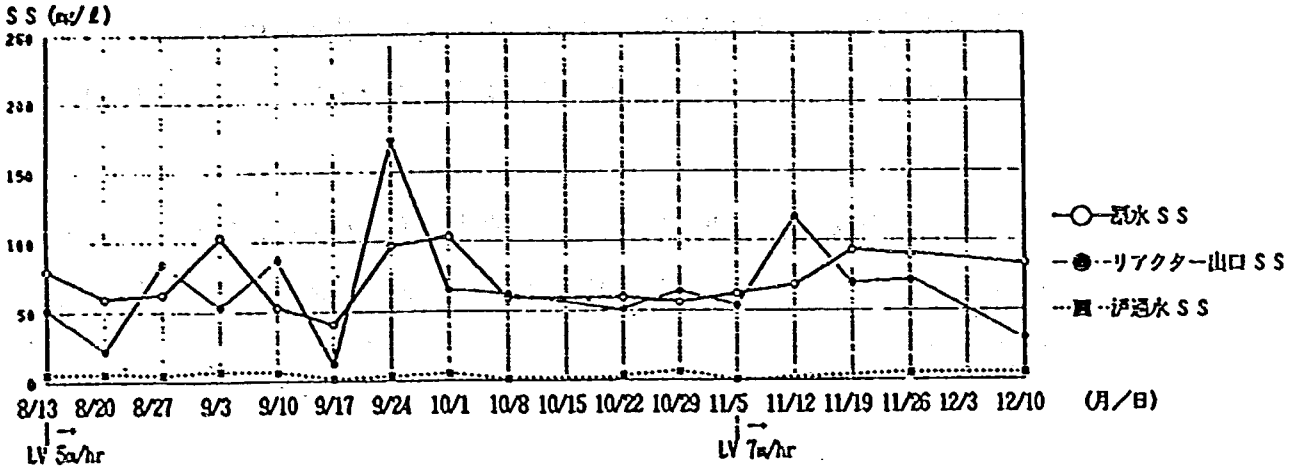
i）運転条件

不織布円筒（φ55）を担体として、担体充填厚100 cmのリアクターにより、上向流で最初沈殿池流出水の処理を行った。負荷は2.0 kg-BOD／m³・日とし、逆洗は空気・水併用により2ヶ月に1回行った。

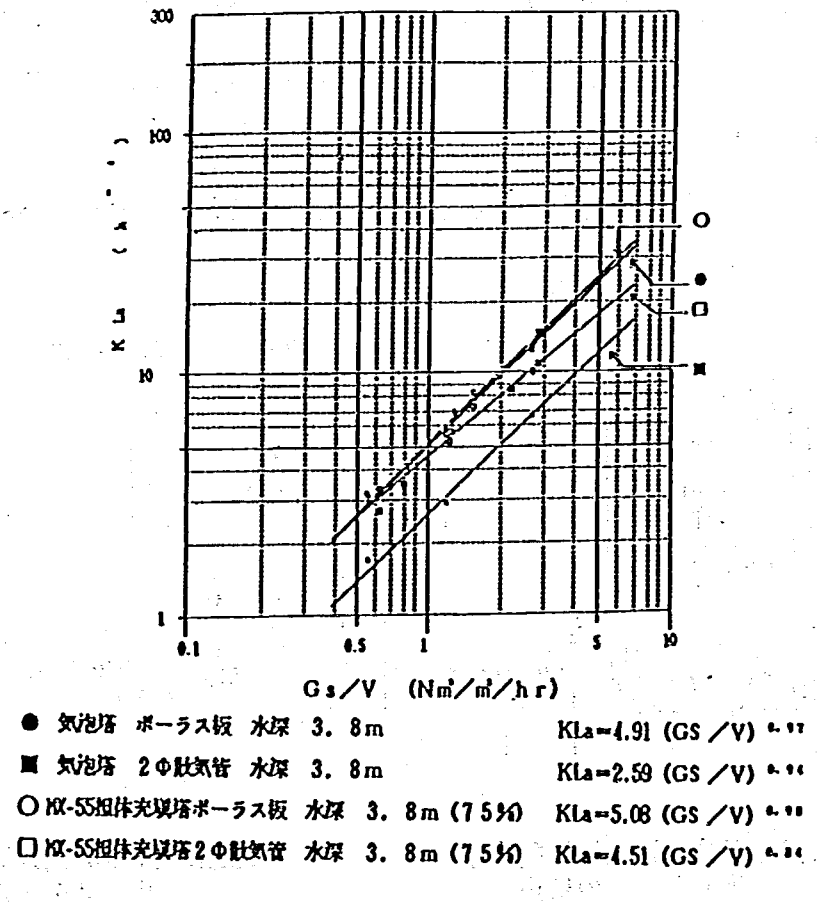
ii）処理成績

本リアクターは、溶解性有機物の除去を主目的としており、処理水のS－BODは 7mg／ℓである。SSは流入81mg／ℓに対して処理水75mg／ℓであり、後段でアンスラサイト、砂の2層沪過により除去した。沪過塔の逆洗水量比は5.5%であった。リアクター前後及び沪過水のSSを図－4.2.15に示す。

不織布円筒担体の有無による再曝気性能の差異を調べた（図－4.2.16）。気孔径 2mmの散気管による粗大気泡の場合には、担体を充填することより再曝気性能は向上するが、ポーラス板による微細気泡の場合には、担体充填による効果は見られなかった。



図－4.2.15　原水、リアクター処理水、沪過水のＳＳの経時変化



図－4.2.16　微生物定常方によるＧｓ／ＶとＫＬａとの関係

3) ま と め

好気固定床処理では、生物量の肥厚化よりも、担体の比表面積を大きくとることにより処理速度は増大し、また、液側流速を大きくとることによっても処理速度は大きくなる。

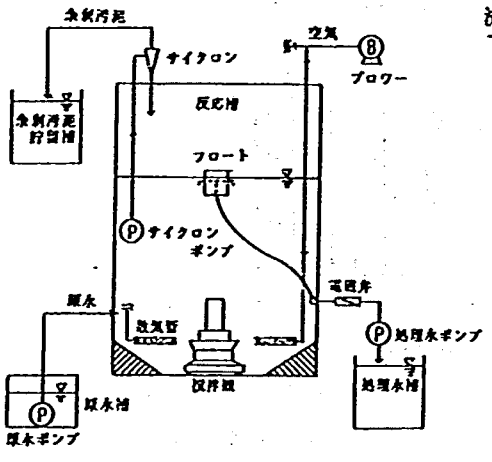
本リアクターの負荷は 2.0kg-BOD／m³・日と大きくとれるが、今後の改良が待たれるのは、負荷変動に対する処理の安定性、曝気の省エネ化、簡易な余剰汚泥の分離方法である。

(5) 好気性流動床型リアクター

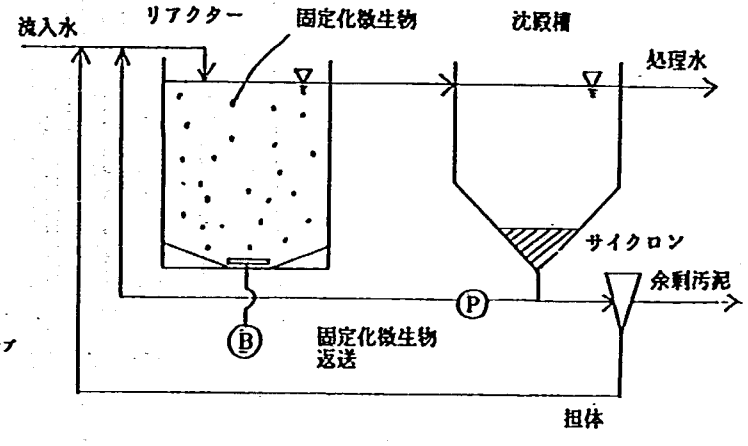
1) リアクターの概要

本リアクターは、回分式（図－4.2.17）と連続流式（図-- 4.2.18、図－4.2.19）の２種類がある。連続流式の図－4.2.18は、担体と処理水の分離に沈殿槽を設ける場合であり、図－4.2.19は担体と処理水の分離機能をリアクター内に持たせたものである。曝気には散気方式を用いるが、担体の流動化のため、別途撹拌機を付加することがある。リアクターの底面は、流れの死水域により担体が沈積することのない構造とする必要がある。

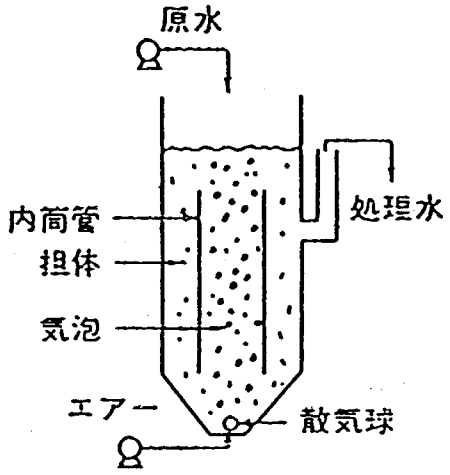
余剰汚泥中から担体を回収する方法として液体サイクロンが検討されている。



図－4.2.17 回分式好気性流動床型リアクターの構造



図－4.2.18 連続流式好気性流動床型リアクターの構造



図－4.2.19　連続流式好気性流動床型
リアクターの構造

2)　リアクターの運転条件と処理成績

2)－a [4)]

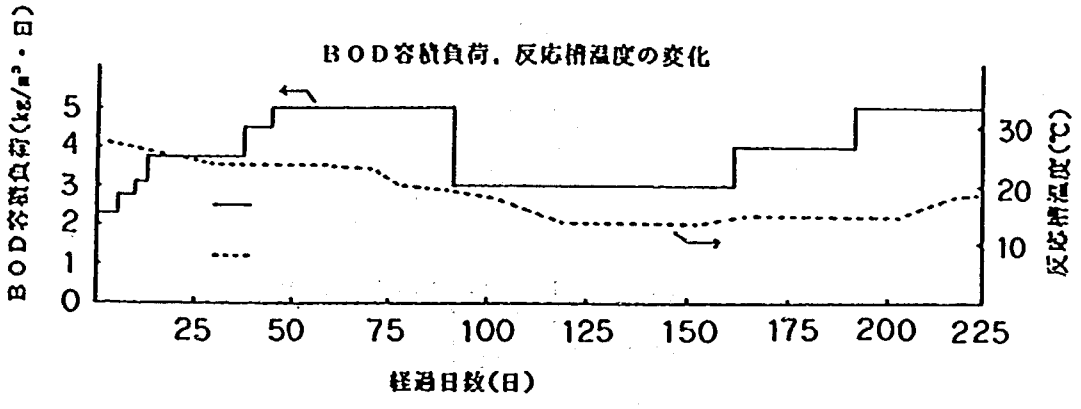
i）運転条件

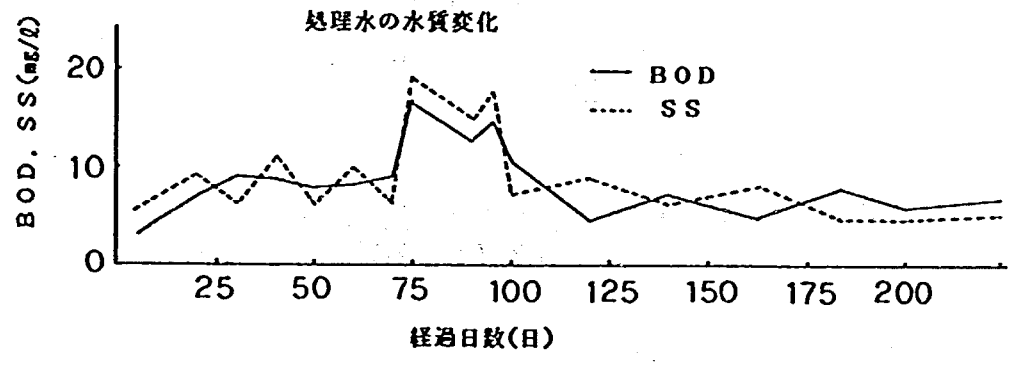
高分子凝集剤をコーティングした珪砂（粒径0.074 ～0.15㎜、比重2.65）に活性汚泥を固定化し、重量比で 2.5%となるようにリアクター混合液中に加え、回分処理を行った。原水は処理場沈砂池流出水を用い、曝気時間当りのＢＯＤ容積負荷は 2.3～5 kg-BOD／㎥・日、処理水の排出率は槽内水体積の40%とした。ＤＯは3 ㎎／ℓ以上に保ち、散気に加えて機械撹拌により混合液の撹拌を行った。

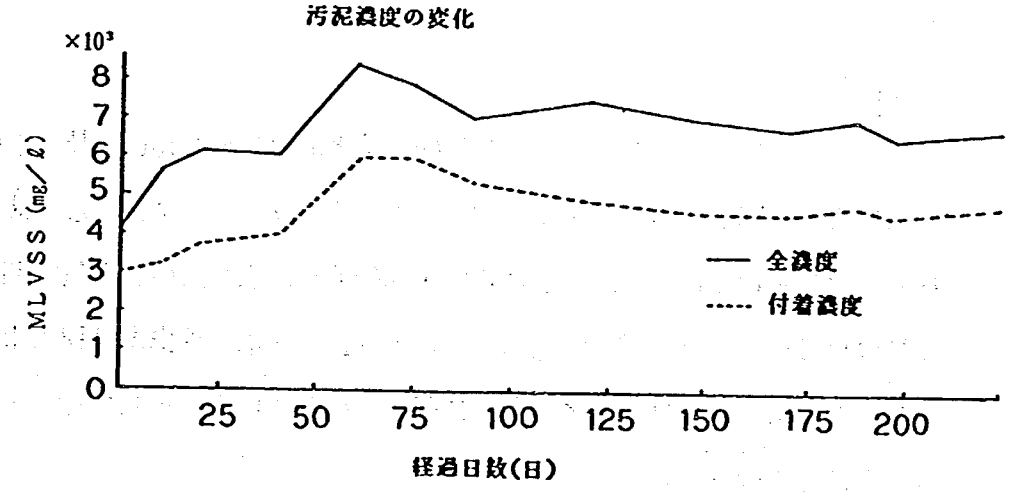
ii）処理成績

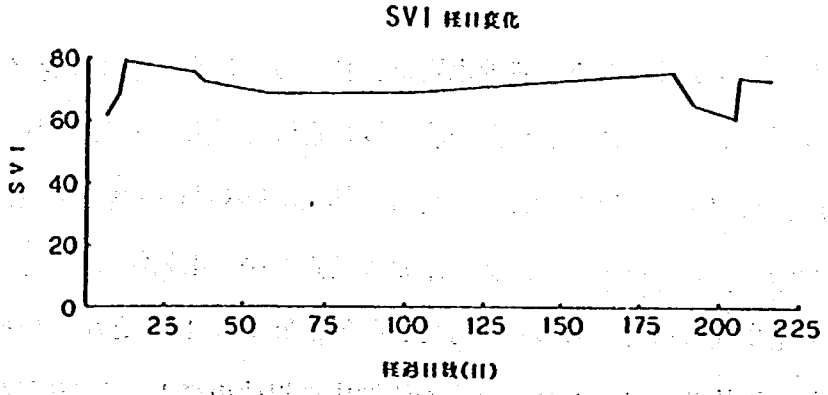
上記運転条件における処理水質は、ＢＯＤ、ＳＳともに10㎎／ℓ以下が得られた。また、担体及び汚泥の沈降性は良好で、人工下水を用いた場合の沈降速度が約 6m／hr、汚泥濃度約 7,000㎎MLVSS／ℓの実下水処理でＳＶＩ 60～80㎖／ｇが得られた。実下水処理結果を図－4.2.20に示す。

汚泥生成量は除去ＢＯＤ当りで、0.27g-VSS／g-BOD と小さい値が得られ、また、液体サイクロンにより余剰汚泥中の担体のほとんどが回収された。処理は、担体付着生物相にEpistylis が多いときに良好であった。









図－4.2.20　実下水処理結果

2) －b[5)]

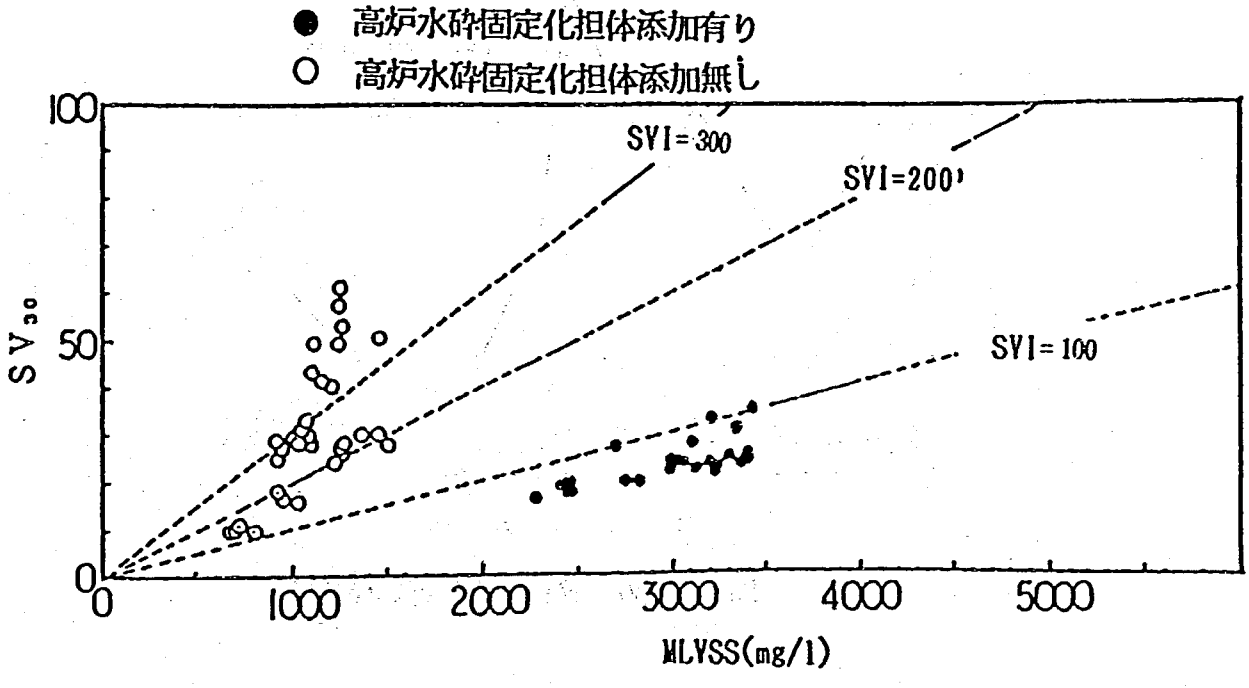
i）運転条件

高炉水砕（粒径 0.05 ～0.1 ㎜、比重 2.9）を混合液中の重量割合が 3～5%となるように曝気槽に加え、曝気槽と最終沈殿池による連続処理を行った。原水は、処理場への流入下水を用い、ＯＲＰ制御（+50mV）により曝気を行い、汚泥返送率は25%とした。

ii）処理成績

水砕への活性汚泥の付着は 5～10日で完了した。原水ＢＯＤ 85 ㎎／ℓに対して、ＨＲＴ 3 hr(ＢＯＤ容積負荷 0.7kg-BOD／㎥・日）の処理で、処理水ＢＯＤ10㎎／ℓが得られた。汚泥濃度 2,200～3,000 ㎎-MLVSS／ℓにおいて、汚泥沈降速度は 3～4m／hrと速く、ＳＶＩは 100㎎／ℓ以下であった。

汚泥生成量は除去ＢＯＤ当りで0.36g-VSS／g-BODであり、液体サイクロンにより余剰汚泥中の水砕の91%が回収された。



図－4.2.21　活性汚泥の沈降性（MLVSSとSV_{30}との関係）

2)－C⑯

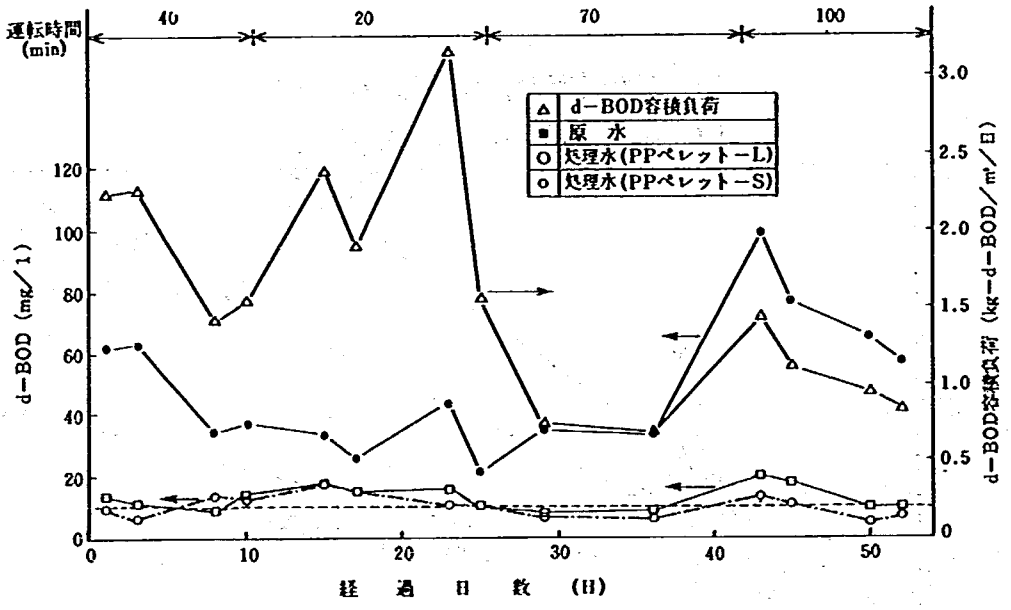
i）運転条件

ポリプロピレンペレット（S：直径 2㎜、長さ 3㎜、L：直径 5㎜、長さ 5㎜、比重：1.03）をリアクター内に40%充填し、処理場初沈流出水を原水として連続処理を行った。リアクター内温度は20℃、DOは 3㎎／ℓ以上に保った。

ii）処理成績

処理実験結果を図－4.2.22に示す。溶解性BOD容積負荷が 3kg／㎥・日以下では、処理水の溶解性BODは常に20㎎／ℓ以下となった。付着汚泥量はS型で 3,800㎎-MLSS／ℓ、L型で 2,300kg-MLSS／ℓであり、浮遊汚泥はリアクター中には残存せず流出する。後段においては、浮遊汚泥除去のための固液分離装置が必要である。

ポリプロピレンペレットは比重が小さいため、生物反応に必要な空気量のみで、担体の流動化が可能である。



図－4.2.22 連続通水処理実験結果

3) まとめ

珪砂、高炉水砕及びポリプロピレンを担体として固定化微生物をつくり、曝気槽内の汚泥濃度を高めることによって、リアクターとしての高い処理速度が得られた。珪砂、高炉水砕については、余剰汚泥中からの担体回収方法も検討された。

今後は、高い処理速度におけるさらなる処理の安定化、曝気及び撹拌に要するエネルギーの削減、浮遊汚泥の後段分離についての研究を進める必要がある。

参考文献及び出典

1) 佐々木康成、他、"嫌気性固定床法の生活排水処理特性"、下水道研究発表会講演集 9-53、1988

2) 井上雄三、他、"固定生物膜メタン生成槽の効率化について"、土木学会年講Ⅱ、40 、1985

3) ㈱西原環境衛生研究所、"有機物除去バイオリアクターの開発に関する共同研究、62年度報告書"

4) 浅野工事㈱、"微生物固定化担体の開発と評価に関する共同研究、62年度報告書"

5) 新日本製鉄㈱、"有機物除去バイオリアクターの開発に関する共同研究、62年度報告書"

4.2.2　汚泥処理用バイオリアクター

嫌気性処理は、好気性処理と比較する以下のような特徴を有している。

①　エネルギー消費が少ない。

②　処理の結果として、エネルギー的価値を有するメタンガスを回収できる。

嫌気性処理は、下水処理の分野においては汚泥の嫌気性消化に古くから用いられてきた技術であるが、近年水処理の分野でも前述のような長所を生かそうという意図のもとに、有機排水処理への嫌気性処理の適用に関する開発研究が行われてきた。研究開発の対象となっている嫌気性処理方法としては以下のような方式が主なものである。

①　嫌気性固定床法

②　嫌気性流動床法

③　嫌気性汚泥床法（ＵＡＳＢ）

これらの新しい嫌気性処理法は、既に食品工業排水のような高濃度有機排水を処理対象とするものについては実用化されているが、最近では都市下水のような比較的低濃度の有機排水処理への適用についても研究が進んでおり、かなり実用化に近づいている。

しかしながら、従来型の嫌気性消化法は汚泥を対象としたものであったにもかかわらず、上記の嫌気性処理法の処理対象となっているのは、溶解性基質を主体とする有機排水であり、下水汚泥処理に対する適用例は報告されていない。この理由としては、下水汚泥のように固形物濃度が数％と高く、またmmオーダーの粗大夾雑物を含む場合には、リアクター内部での汚泥の堆積や担体の目づまりを生じ易く、これらの問題に対する解決法が見出されていないためと考えられ、この問題を解決することが下水汚泥を上記の嫌気性処理法に適用する上での前提条件であろう。

現在研究中の下水汚泥を対象とした嫌気性処理（嫌気性固定床法、嫌気性流動床法）では、この点に関して、以下のような対策が検討されている。

①　供給汚泥の可溶化処理による固形物の微粒化、可溶化の促進

②　酸発酵後の汚泥の固液分離による固形物除去

③　適正な流動用担体の径・比重の検討（流動床の場合）

(1) 嫌気性固定床型リアクター

嫌気性固定床型汚泥処理リアクターは、菌体固定用担体を充填したリアクターにより汚泥の嫌気性消化を行うものである。実験では、担体として多孔質のセラミックを用いている。

汚泥処理リアクターを固定床法とすることで、従来の浮遊生物型の嫌気性消化槽と比較して以下のような利点が生じる。

① 担体に菌体が付着固定されることによって、リアクター内でのメタン菌量が増大する。

② ＨＲＴを短縮した場合でも菌体の系外への wash out がなく、リアクターのＨＲＴとＳＲＴを分離することができるため、増殖速度の小さいメタン菌の系内への保持に有利である。

③ 以上のことから、必要リアクター容量を低減することができる。

現在、研究開発中の嫌気性固定床型リアクターのプロセス構成は以下のようなものである。

1. 日本碍子株式会社

可溶化前処理（熱変成調質＋酵素添加）－酸発酵（65～70℃）－嫌気性固定床リアクター（板状セラミック担体使用）

2. フジタ工業株式会社

可溶化前処理（NaOH添加＋物理的摩砕）－酸発酵－固液分離－嫌気性固定床リアクター（サドル状セラミック担体使用）

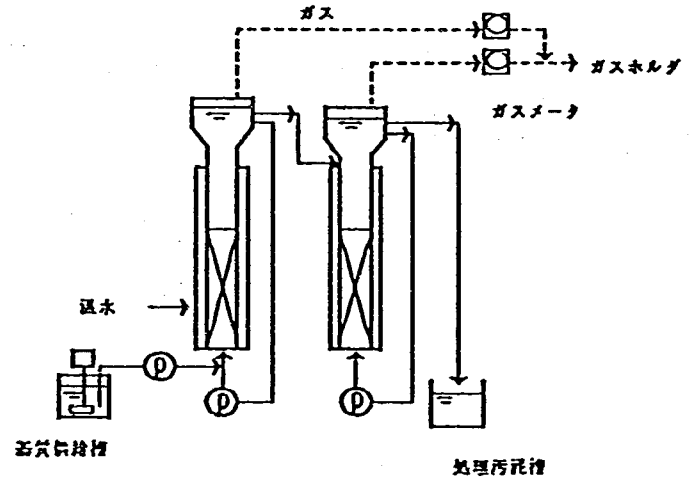
(2) 嫌気性流動床型リアクター[1)]

1）リアクターの概要

嫌気性流動床型汚泥処理リアクターは、菌体固定を行った担体を流動させたリアクターにより汚泥の嫌気性消化を行うものであり、従来型の嫌気性消化槽と比較すると前述の嫌気性固定床型汚泥処理リアクターと同様な利点が得られるものと考えられる。

図－4.2.22は現在実験中のベンチスケールの嫌気性流動床型汚泥処理用リアクターを示したものである。リアクターは同容量の二槽よりなっており、汚泥は可溶化処理として熱処理をした後にリアクターに供給される。汚泥を流動させる場合、水に比較して同じ膨張率を得るための空塔速度は小さくて良いことが分かった。

担体としては、処理性能、流動状態の安定性、コストを総合的に評価した結果、真比重2.20～2.61、平均粒径2.35～4.00㎜のセメントボールを選定した。



図－4.2.23　流動床消化実験装置フロー

2）運転条件と処理の性能

表－4.2.6にベンチスケールプラントの運転状況について示した。この場合、ＨＲＴは30日である。可溶化前処理を行わない場合でも、一段目（消化日数15日）で従来型消化槽を上まわるＶＴＳ分解率とガス発生量が得られている。

表－4.2.6　連　続　運　転　結　果

	状況	供給汚泥 TS(%)	供給汚泥 VTS(%)	処理汚泥 TS(%)	処理汚泥 VTS(%)	処理性能 VTS分解率(%)	処理性能 ガス発生量($l/g\text{-}_{VTS}$)
従来型	無処理余剰	1.2~1.5	67~75	1.2~1.4	61~63	20~32	0.13~0.22
流動床型	無処理余剰	1.2~1.5	67~75	1.0~1.2	45~55 (48~59)	41~59 (40~51)	0.22~0.33 (0.16~0.26)
	熱処理余剰	1.2~1.5	67~75	0.8~1.2	45~53 (49~54)	45~61 (45~59)	0.25~0.34 (0.2~0.29)

＜参考文献＞

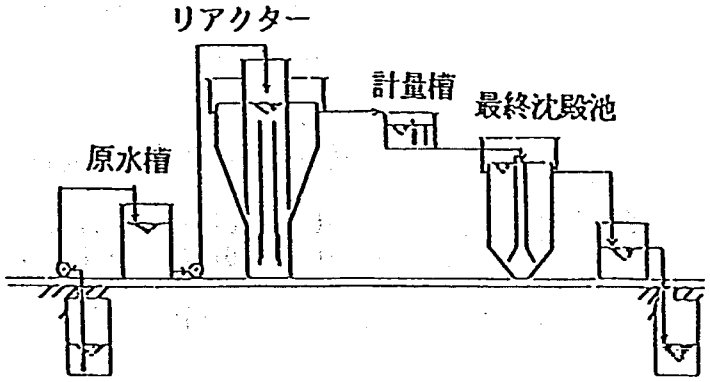
1)「下水汚泥の嫌気性流動床消化」

中林　昭、遠藤　久、濱口利男　　第25回下水道研究発表会講演集

4.2.3　窒素除去用バイオリアクター⑲

1)　リアクターの概要

リアクターのフローシートを図－4.2.24に示す。リアクターの反応部は、縦 700㎜×横 700㎜×水深2800㎜、容積1.37㎥である。この反応部に容積の 8% に相当する硅砂（粒径0.2 ～0.3 ㎜、真比重2.54、絶乾比重2.65、比表面積 1.5㎡／g）を投入し、間欠曝気（15分曝気、15分曝気停止）するものである。



図－4.2.24　パイロットプラントのフローシート

2)　リアクターの運転条件

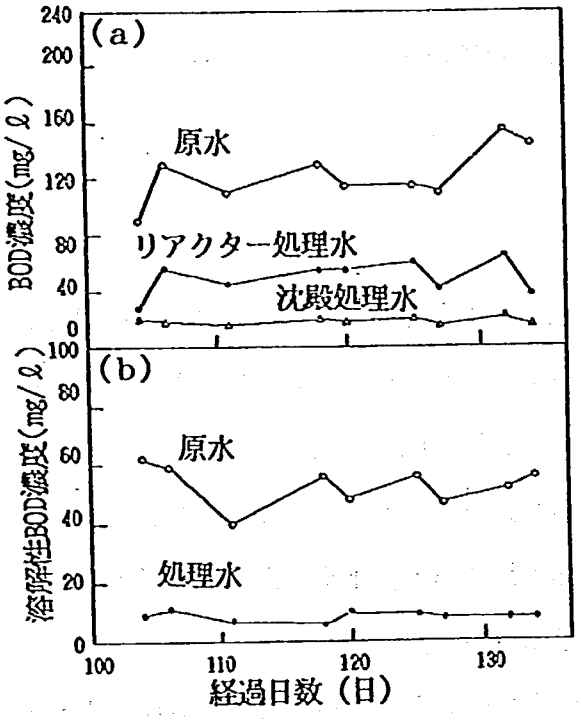
処理水量は11.5㎥／日、リアクター反応部の滞留時間は2.9 時間である。曝気時のDOは 2～ 3㎎／ℓになるよう空気量が制御されている。原水は下水処理場の最初沈殿池流出水である。実験は高水温期(28 ～29℃) に行われた。

3)　処理成績

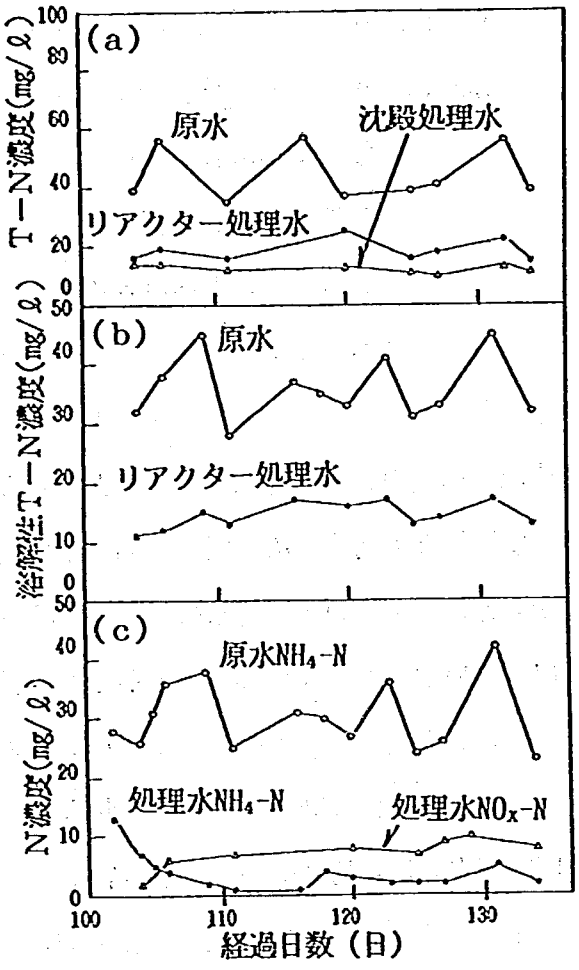
図－4.2.25にＢＯＤの処理状況を示す。リアクター処理水では、リアクターからのＳＳ流出があるためトータルのＢＯＤが40～60㎎／ℓ残留するが、最終沈殿池流出水では10～20㎎／ℓであった。また、溶解性ＢＯＤでは、原水50㎎／ℓに対し、処理水10㎎／ℓであった。

図－4.2.26に窒素系の処理状況を示す。Ｔ－Ｎでは、原水40～60㎎／ℓに対して処理水は10㎎／ℓをわずかに上まわる程度であった。図－4.2.26（C）によれば、処理水に残留する窒素の内訳は、NH_4-Nが約 2㎎／ℓ、NO_3-Nが8 ～10㎎／ℓであり、処理水Ｔ－Ｎを更に改善するには脱窒を促進させる必要が認められる。

尚、実験期間中のＭＬＶＳＳ濃度は7000～9000㎎／ℓであり、リアクターの反応部ＭＬＳＳの約90%が結合固定されており、結合固定化担体の導入により微生物の高濃度化が達成されていることが分かる。



図－4.2.25　ＢＯＤ処理状況（日）



図－4.2.26　窒素処理状況

4)　ま　と　め

本バイオリアクターでは、反応槽内のＭＬＶＳＳが 7000 ～9000mg／ℓ程度の高濃度に固定化されるため、反応時間約 3時間で窒素除去を行うことができる。

今後解決すべき問題点としては、①嫌気／好気の最適な時間配分、②好気時のＤＯ濃度の設定、③ＤＯ濃度の制御と担体流動に必要な空気量との兼合、④曝気停止時（脱窒時）の脱窒反応を促進させるための効果的な撹拌方法、⑤リアクターから流出するＳＳの捕捉のための後段における固液分離の必要性、等が考えられる。

本稿の内容は昭和62年度の神戸製鋼所との共同研究報告書によった。

4.3　自己固定化法（有機物除去用バイオリアクター）

下水処理に用いられる自己固定化法は、大きく分けて以下の通りに分類されよう。

① 嫌気性上向流式汚泥床

② 好気性上向流式汚泥床

③ 嫌気微好気性上向流式汚泥床

何れの方法も、リアクター下部より排水を導入し、上向きの流れを生じさせ、汚泥を流動させるものであり、リアクター上部は下部よりも大きな断面となっているため、ある程度沈降速度の大きい汚泥はリアクターから流出せず、汚泥床を形成する。

①嫌気性上向流式汚泥床はUASBとして知られる処理方法であり、 COD_{Cr}濃度として数千から万オーダーの工場排水に対して実績を持つ処理法である。下水処理への適用はあまり例はないが、本プロジェクトでかなりの研究が進んでいる。

②好気性上向流式汚泥床は本プロジェクトで新規に開発された処理法式であり、リアクター本体の形状はUASBと同様の上向流式汚泥床であるが、高濃度加圧酸素の利用により、反応槽内を好気的に保つことを可能にしたものである。

③嫌気微好気性上向流式汚泥床は多段反転流式バイオリアクターとして、本プロジェクトで開発されたものであり、上向流式汚泥床内に嫌気性微生物と好気性微生物が共生できるような環境を造り、好気性処理と嫌気性処理の利点を合わせ持つリアクターとして実用化途上にある。

(1) 嫌気性上向流式汚泥床リアクター ㉒

1）リアクターの概要

図－4.3.1[1]にリアクターの概要を示す。本リアクターの形状は、オランダで開発された上向流式汚泥床リアクター(UASB)と同様である。[2)-4)] 下水は、リアクターの下部に導入され、上部より排出される。リアクター内に生じる上向流速に対して、押し流されないだけの沈降速度を持った嫌気性汚泥フロックが内部に蓄積し、その濃度は、10,000mg／ℓ程度まで達し、ここで効率的な嫌気性処理が行われる。ただし、希薄で大量の下水を処理するという目的から、工場排水処理のUASBのような流入水の加温は行っていない。

2）リアクターの運転条件 ㉑

リアクターの運転条件を表－4.3.1 ㉑ に示す。運転期間中の水温は、外気温に合わ

せて10～25℃に調整した。

3）処理成績

本リアクターを比較的高濃度の工場排水処理に用いると、メタン生成細菌などによる自己造粒汚泥が生成することが観察されているが、下水のような低濃度排水の場合、明確な自己造粒汚泥の生成は観察されなかった。汚泥ブランケットを形成する汚泥は、凝集性の良好な嫌気性浮遊汚泥が大部分であった。[21]

図－4.3.2[1]に処理成績の経時変化を示す。運転開始当初の、低水温期においては溶解性ＣＯＤの除去があまり見られず、全ＢＯＤの除去は、主に粒子性ＢＯＤの除去によるものであった。しかし、15℃以上の水温においては溶解性ＣＯＤの除去は良好であり、全ＢＯＤの除去も安定している。流入水中の硫酸根は、水温の高低にかかわらず、ほぼ 100%硫化物に還元されており、硫酸塩還元細菌が、本リアクターで重要な役割の一部を果たしているものと思われる。

4）まとめ

本リアクターは、比較的短時間で嫌気性処理を行うことが出来るという大きなメリットを持つが15℃以下の低水温期で嫌気性処理にどこまで期待出来るかについて、今後の検討が必要である。また、下水処理への適用を考えるのなら、流量変動への対策が課題となろう。余剰汚泥発生量の減少が期待できるが、生汚泥についても減少化の方向で、前処理を含めた総合的なシステム化が望まれる。

参考文献

1) 福永　茂木、第25回下水道研究発表会講演集、日本下水道協会、PP330-332,1988

2) HEERTJES P.M. VAN DER MEER R.R., Biotech & Bioeng, Vol.20, pp1577-1594, 1978

3) HEERTJES P.M. KUIJVENHOVEN L.J., Biotech & Bioeng, Vol.24, pp443-459, 1982

4) BUIJS C. HEERTJES P.M., Biotech& Bioeng, Vol.24, pp1975-1989, 1982

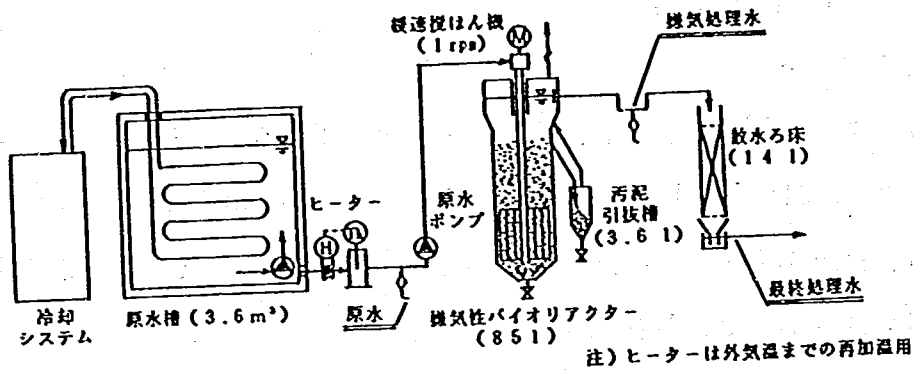
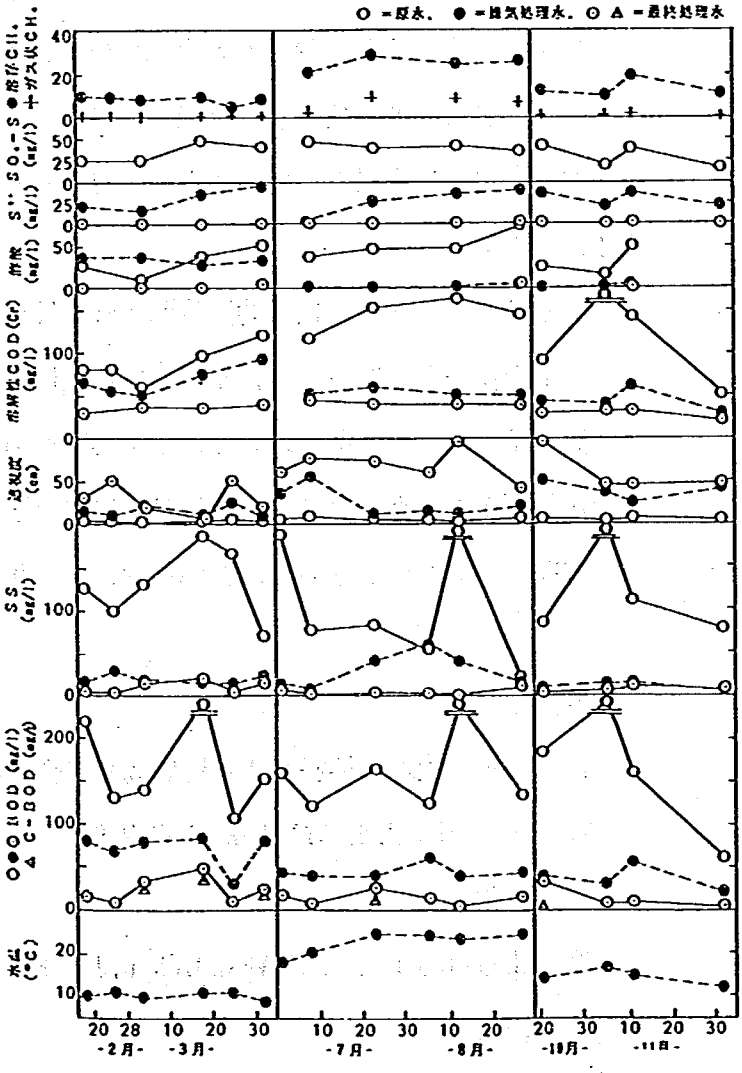


図--4.3.1 実験装置フロー概要

表－4.3.1 ベンチスケール実験における自己固定化方式の処理性能

		夏季		冬季	
反応槽水温		18~25℃		9~14℃	
反応槽HRT		9 ±0.5h		9 ±0.5h	
水質平均値	試料 / 項目	原水	処理水	原水	処理水
	BOD (mg/l)	167	45	118	59
	S・CODcr (mg/l)	143	51	90	63
	VSS (mg/l)	98	20	51	12
BOD除去率		73%		50%	
S・CODcr除去率		64%		30%	
VSS除去率		80%		76%	

注) 反応槽有効容量は85 l とした。
原水は、流動床実験（昭和61年度）の供試下水と同じ処理場から同様に採取して用いた。



図－4.3.2 水質の経日変化

(2) 好気性上向流式汚泥床リアクター㉓

1) リアクターの概要

図－4.3.3にリアクターの概要を示す。

好気性上向流式汚泥床リアクター（Aerobic Upflow Sludge Bkanket Process 、以下ＡＵＳＢ法と記す）は、好気性細菌の自己凝集力を活用することにより活性汚泥を粒径2～8㎜粒状体に造粒し、リアクター内菌体濃度を高めることを可能にした生物処理法である。

ＡＵＳＢ法は酸素供給と生物反応を別槽で行うことにより、曝気による汚泥へのせん断力が働かないようにしている。また酸素源として純酸素を使用するところに特徴がある。

原水は処理水の一部と共に酸素吸収塔に導かれ、酸素供給を受けたのちにＡＵＳＢ反応槽へ上向流で通水される。反応槽の汚泥床は、上向流と撹拌機によりおだやかな流動状態に維持されながら汚水を浄化する。汚泥と処理水の分離は、断面積拡張部で行われ、処理水は反応槽上端から流出するとともに、一部は酸素吸収塔に循環される。余剰汚泥は汚泥床上部から適宜引き抜かれる。

2) リアクターの運転条件

表－4.3.2に運転条件をまとめる。

原水として団地下水処理場下水を用い、ペプトン添加による濃度調整、あるいは前処理方法を種々変更しながら実験を行った。

3) 処理成績

第3～7区のうち、粒状化汚泥を形成されＡＵＳＢが安定的に運転されたのは、3・6・7区であった。以下に知見をまとめる。

(1) 表－4.3.3に示すように、粒状化汚泥が形成された時の汚泥床は液上昇流速 200m／dにおいても6～11g／ℓのＭＬＳＳを維持し得た。（3・6区）

(2) 汚泥床の沈降特性はペプトンの添加によりやや低下した。（7区）

(3) 良好な処理水質を維持するには適切な循環比で処理水を循環し、充分量の酸素を供給する必要がある。循環が不足すると水質が低下する。（3区）

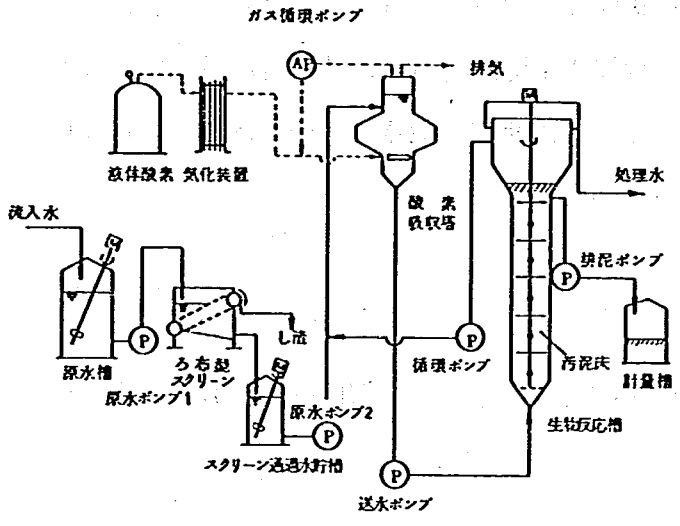
(4) ろ布型スクリーンによる前処理を省くと、汚泥は粒状化せずＡＵＳＢの安定的な運転はできなかった。原因は、下水中の繊維状ＳＳがリアクターに蓄積し汚泥塊を作っ

たためである。（4区）

(5) ＡＵＳＢ法はカビを主因とするバルキングに陥る場合がある。（5区）今回のバルキングペプトンは添加の中止とともに回復したが、カビの発生要因を明らかにする必要がある。

4) まとめ

本処理法は、好気性の汚泥床という、新しい生物学的環境の導入を行ったものであり、従来の活性汚泥法とは異なった微生物相が出現するものと思われる。今回発生したカビもその一つの表れと考えられ、今後の検討を必要であろう。しかし、下水のような希薄排水を比較的高負荷で処理することが出来、後段の固液分離も不要であるというメリットがあるため、実下水処理のパイロットプラント実験を通じ安定的な運転条件を明らかにしていく必要がある。



図－4.3.3 実験装置フローシート

表－4.3.2 運転条件のまとめ

実験区（期間）		運転条件				
		T-BOD容積負荷 (kg/m³·d)	処理水循環比 (－)	液上昇流速 (m/d)	備考 ろ布型スクリーン	備考 ペプトン
3区	(61-9-29～11-27)	2.3(1.0～4.1)	2.1(0.9～1.3)	194(180～209)	有	無
4区	(11-28～12-25)	2.1(1.3～3.1)	3.1(1.2～3.5)	187(173～209)	無	有
5区	(62-1-5～3-5)	2.5(1.3～3.5)	2.1(2.0～2.3)	187(185～194)	有	有
6区	(3-6～4-22)	1.9(0.8～3.2)	1.7(1.1～2.3)	206(185～220)	有	無
7区	(4-23～6-15)	1.3(0.8～1.8)	2.4(1.8～3.0)	158(125～185)	有	有

注) BOD容積負荷は直胴部容積（230ℓ）を基準に算出。
液上昇流速は直胴部の流速。
ペプトン添加率は約40mg/ℓ。

表－4.3.3 処理成績のまとめ

実験区（データ採取区間）		第3実験区 (61-11-11～11-26)	第6実験区 (62-4-9～4-20)	第7実験区 (6-1～6-11)
処理水量	(m³/d)	6.5	4.3	2.9
循環比	(－)	1.2(1.1～1.3)	2.2(2.1～2.3)	2.4(2.2～2.5)
滞留時間	(h)	0.8	1.3	1.9
直胴部 ufr.	(m/d)	203(194～208)	195(190～199)	140(130～143)
固液分離部 ufr.	(m/d)	51(49～52)	49(48～50)	35(33～36)
T-BOD	Inf. (mg/ℓ)	85.9(53.7～102)	52.4(42.6～60)	126(105～142)
	Eff. (mg/ℓ)	17.6(11.5～19.9)	9.5(6.1～12.7)	11.9(9.4～18.7)
S-BOD	Inf. (mg/ℓ)	39.0(30.3～46.3)	19.9(17.4～22.4)	79.1(67.8～91.2)
	Eff. (mg/ℓ)	12.6(10.2～14.6)	5.5(2.9～10.2)	5.3(2.5～6.8)
T-CODMn	Inf. (mg/ℓ)	35.4(28.5～40.0)	27.6(23.9～30.3)	49.7(46.4～54.5)
	Eff. (mg/ℓ)	20.0(16.8～23.8)	14.5(13.6～15.5)	15.1(13.2～16.4)
S-CODMn	Inf. (mg/ℓ)	21.3(18.7～23.4)	18.3(16.8～19.6)	33.8(30～36.1)
	Eff. (mg/ℓ)	15.1(12.9～17.2)	12.9(12～13.9)	12.5(11.4～13.7)
SS	Inf. (mg/ℓ)	55 (37～82)	21.9(15.3～28.7)	42.6(40～47.3)
	Eff. (mg/ℓ)	15 (5.3～21)	1.8(0.8～4)	5 (2.5～6.8)
pH	Inf. (－)	7.0(7.0～7.1)	7.4(7.3～7.5)	7.3
	Eff. (－)	6.7(6.5～6.8)	7.1(7.1～7.2)	7.2(7.2～7.3)
透視度	Eff. (cm)	42 (34～54)	56 (39～65)	58 (43～71)
T-N	Inf. (mg/ℓ)	21 (19.7～23.1)	24.5(20.7～28.2)	19 (15.4～24.1)
	Eff. (mg/ℓ)	17.9(16～22)	23.3(17～27.7)	22 (19～25)
T-P	Inf. (mg/ℓ)	2.7(2.4～3.1)	2.9(2.5～3.1)	2.4(1.6～2.9)
	Eff. (mg/ℓ)	2.4(1.3～3.7)	2.5(1.5～4.3)	2.3(1.9～3.1)
水温	(℃)	18 (17～18.5)	17 (14.7～19.2)	23.9(22.5～25.5)
MLSS	(g/ℓ)	10.9～11.3	6	6.4
T-BOD容積負荷	(kg/m³·d)	2.7(2.5～2.9)	1 (0.8～1.1)	1.6(1.3～1.8)
T-BOD除去率	(%)	79.3(76～81.9)	81.4(74.1～89.8)	90.8(86.8～94.7)

注) Inf：原水，Eff：AUSB処理水，（ ）内は範囲を示す。
第7実験区は流入下水にペプトンを添加(40mg/ℓ)。

(3) 嫌気微好気性上向流式汚泥床リアクター

1) リアクターの概要[25]

リアクターの概要図を図‥4.3.4に示す。流入水は一段目の下向流曝気槽の上部より流入する。ここには浮遊性固形物は滞留しない。次の槽は上向流式生物反応槽である。水の上向流速より速い沈降速度をもつ固形物は、ここに滞留する。以下の槽は同様の組み合わせとなっている。曝気槽は単に溶存酸素を供給するための槽である。生物反応槽において、浮遊性固形物はゆっくりと上向流れにより撹拌され、やがて径2～3㎜の自己造粒汚泥を形成した。

2) リアクターの設計条件と処理成績

本法のプロトタイプの設計、運転条件を表－4.3.4に示す。

流入水は、都市下水道処理場の最初沈殿池越流水である。自己造粒汚泥による汚泥床が第一～第四生物反応槽に形成されると、そこでの有機物の除去がかなり進行し、第五生物反応槽には嫌気性微生物が生育するに十分な濃度の有機物が供給されず、好気性の汚泥床が形成される。この好気性汚泥床は自己造粒汚泥を形成しないが、上向流速 144 m／日の生物反応槽内に、安定的に、汚泥床を形成し得た。

代表的な処理成績と、各生物反応槽における汚泥濃度を表－4.3.5に示した。

流入水ＢＯＤは若干希薄であるが、処理水水質は標準活性汚泥法と同等以上に良好である。

3) まとめ

以下に活性汚泥法や、嫌気性処理といった従来の方法と較べ、本法が有するであろう長所をまとめた。

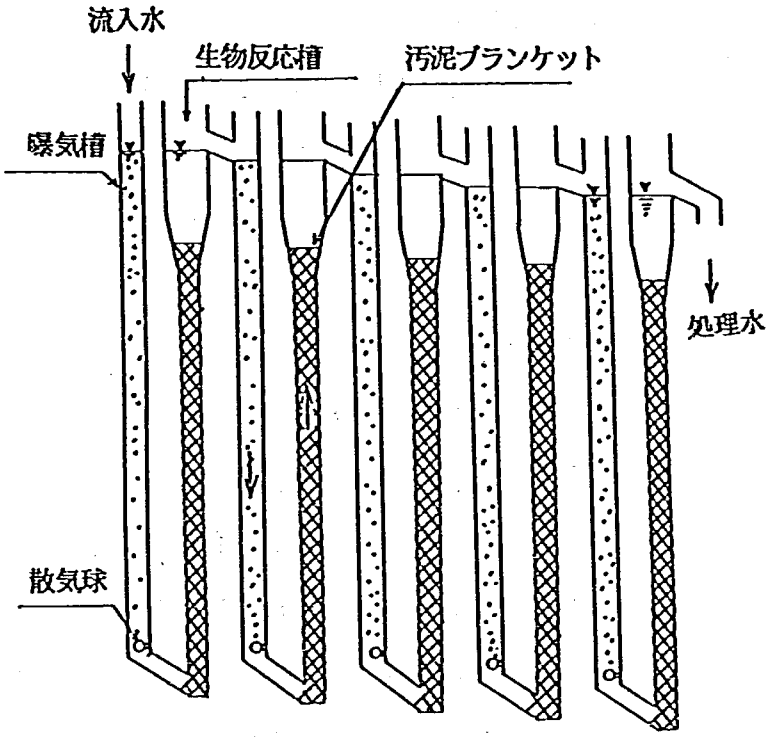
(1) 都市下水のような希薄な排水を処理する場合でも高濃度の微生物を保持することができるため、水理学的滞留時間の短縮、汚泥発生量の減少が期待できる。

(2) 自己造粒汚泥の沈降性は良好で、数段直列の汚泥ブランケットによって排水中の微細なＳＳを捕捉することができるため、最終沈殿池が不要である。

(3) 嫌気性微生物が処理の主役を占め、さらに返送汚泥ポンプの必要がないため、エネルギー消費量を削減できる可能性がある。

(4) 本処理装置の最終段を完全に好気状態で運転できるため、処理水質は、通常の好気性処理法のそれらと変わらない。

本処理法は、まだ、日最大処理水量 1.2㎥程度の小規模な装置での実績しかなく、スケールアップ時の挙動は明らかでない。また水質条件の異なる下水への適用性も確認されていないため、今後の研究により、早期の実用化を図らなくてはならない。



図－4.3.4 ＭＲＢの概念図

表－4.3.4 ＭＲＢリアクターの諸元

設計条件	
下向流式吸気部	φ 10cm, 水深 2.2 m ×5 本
上向流式反応部	上部 φ 18cm, 水深 2.2 m ×5 本
	下部 φ 10cm,
実容積	213 ℓ
現在の運転条件	
水理学的滞留時間	4.5 時間
上向流式反応部の上向流速	上部 3cm/min.
	下部 10cm/min.
のBOD-容積負荷	0.73 kg-BOD/㎥ day

表－4.3.5 ＭＲＢの代表的固形物濃度と処理成績

生物反応槽の段数	ＴＳＳ(mg/l)	水質項目	流入水	処理水
1	21,000	水温 (℃)	13～16	9～12
2	14,600	BOD(mg/l)	80	14
3	8,900	D-BOD(")	50	9
4	5,900	SS (")	30	4
5	14,000	硫化物(mg/l)	3.9	0

5. まとめ

建設省の総合技術開発プロジェクト「バイオテクノロジーを活用した新排水処理システムの開発」において、下水処理における微生物の固定化技術の開発を目標として、広範囲の検討を加えた。本報告書は、それらの成果をまとめたものであり、従来、個々の固定化法の研究は散見されていたものの、各固定化方法の長所、解決すべき問題などの全体的な位置づけは、本報告書によりかなり明らかになったと考えられる。

本報告書で扱った3種類の固定化方法のまとめは以下の通りである。

(1) 包括固定化法

包括固定化法は、包括法の選択に関する研究が行われ、ＰＶＡ－ほう酸法、ＰＶＡ－冷凍法、寒天－アクリルアミドモノマー法、アクリルアミドモノマー法、およびポリエチレングリコール法が、包括担体の強度、残存微生物活性などの観点から有望な方法として検討された。各包括法の最適固定化条件の検討も実施した。実用化に当たっては、包括担体の大量生産技術が必要である。

実際の下水を用いた処理実験によると、アンモニアの硝化用リアクターへのポリエチレングリコール担体の適用によって、硝化細菌の固定化に効果があり、硝化速度の大幅な向上が認められた。ＢＯＤ等の有機物除去用バイオリアクターについては、現在その効果を検討中である。

解決すべき問題点として、担体製作費、充填量、補充量などの経済性の評価、数年のオーダーでの担体強度の安定化の確認、等がある。また、各固定化担体に対する最適なリアクターの設計、運転条件についてはバイオリアクターの開発に関する研究で明らかにする予定である。

(2) 結合固定化法

結合固定化法に用いられる固定化担体の材料は、各種のセラミックス、合成樹脂、珪砂などの天然石、セメント等が検討されているが、大きさ、形状については固定床型リアクターと、流動床型リアクターで大きく異なっている。

固定床型リアクターに用いられる担体は、汚泥保持能力が大きく、リアクター内の容積を有効に使用できるよう、空隙率が大きい形状のものが適していた。担体の大きさは、汚泥の目詰まりを防ぎ、洗浄が容易なように、比較的大きい（ｍｍオーダー）ものが良く用いられた。但し流入下水中のＳＳが十分除去された下水を生物処理の対象とする場合には、ミリオーダ

ーの小さな担体が有効であった。

流動床型リアクター場合は、生物膜の保持能力と共に、リアクター内での流動のし易さが大きな選択条件となった。このため、砂のように比重の大きな担体は粒径を小さく（0.1ミリオーダー）して、容易に流動化するようにしなければならない。また、合成樹脂等の比重の小さい担体を用いる場合は、比較的大きな担体（ミリオーダー）を用いることが出来た。また、担体を流動化するため、担体自身の耐摩耗性、強度が重要で、特に好気性リアクターの場合、珪砂やしっかり成形された合成樹脂程度の耐久性が必要であった。

結合固定化法を用いたリアクターは、固定床型の場合、汚泥の目詰まり対策と、洗浄方法の確立が開発の重点となろう。流動床型では、懸濁性物質の除去が困難な場合リアクターの後段に固液分離装置を設置することが多く、その開発が重要である。

(3) 自己固定化法

自己固定化法は、上向流式の汚泥床型リアクターを用い、包括剤や、結合担体を用いずに微生物自身の作用により固定化を行うものである。嫌気性、好気性、嫌気微好気性の三方式のリアクターが開発された。

嫌気性の自己固定化法は、下水のような比較的希薄な排水に対する適用性が検討され水理学的滞留時間6～9時間、水温10～25℃の条件で安定した汚泥床を形成した。自己造粒汚泥の形成は少なく、凝集性の良好な嫌気性浮遊汚泥による汚泥床が形成された。

好気性の自己固定化法は、加圧高濃度酸素で下水に高濃度の酸素を溶解させた後、上向流式の汚泥床に導入するもので、1～2時間の水理学的滞留時間で処理が可能で、汚泥床の固液分離能力が高いため、最終沈殿池が不要である。

嫌気微好気性の自己固定化法は硫酸塩還元細菌を中心にとした嫌気性細菌と、硫黄酸化能を持つ微好気性糸状細菌の共生関係を利用して自己造粒汚泥の汚泥床を形成させるものであり嫌気性処理、好気性処理両者の長所を合わせ持つものと期待されるが、種々の水質の下水への適用性、スケールアップ時の挙動などを検証する必要がある。

自己固定化法は、上向流式汚泥床と言うリアクター形式を共通して用いており、流量変動に対する安定性、スケールアップ時の水理学的相似性、余剰汚泥の引き抜き方法など、従来の経験にないリアクターの設計、運転条件を明らかにしていかてくてはならない。

資　料　編

① 活性汚泥のための包括法による微生物固定化担体の研究

1．開発の目的

現在の下水処理の主流である活性汚泥法に替わる省エネルギー・コンパクトタイプの新しい排水処理システムとして，微生物固定化技術などのバイオテクノロジーを活用したバイオリアクターシステムが提案されている。

本研究では，好気性排水処理用バイオリアクターに用いる微生物固定化担体を開発することを目的に微生物固定化担体を製作し，その排水処理活性・機械的強度並びに耐久性を評価するとともに，その製造方法についても検討した。

2．方法

2.1 微生物固定化担体の排水処理活性評価試験

2.1(1) 供試微生物

S下水処理場の活性汚泥槽から採取した種汚泥を，表-1に組成を示す培養液（以下，人工下水という）で約1年間馴養したものを本試験の供試微生物とした。以下の試験には，この微生物（以下活性汚泥という）を遠心分離機により濃縮して用いた。このとき，濃縮湿菌体1gあたりの乾燥微生物量は81～120mg であった。

2.1(2) 微生物固定化担体の試作

活性汚泥を包括固定するための材料として，アルギン酸カルシウムゲル，ポリアクリルアミドゲル並びにポリビニルアルコールゲルを選定し，微生物固定化担体を試作した。担体の重量及び表面積をそろえる目的で，いずれの場合もゲルを長さ40mm，幅20mm，厚さ 2mmのポリエチレン焼結多孔板（以下，ポリエチレン多孔板という）に含浸した。なお，この多孔板の空隙率は70%であった。

以下に，それぞれの材料について試作の方法を示す。

(a) アルギン酸カルシウムによる活性汚泥の固定方法

活性汚泥湿菌体10～100gを， 1%アルギン酸ナトリウム水溶液 100mlと混合した。その混合物をポリエチレン多孔板に含浸し， 5%塩化カルシウム水溶液中に1時間浸漬した。その後，これを水道水で洗浄し，人工下水中で3日間馴養した。

(b) ポリアクリルアミドによる活性汚泥の固定方法

アクリルアミドモノマー18.8g とN,N'-メチレンビスアクリルアミド1.0gとを水 100mlに溶解しこれに活性汚泥湿菌体10～100gを混合した後， 5% 3-(ジメチレンアミノ) プロピオニトリル水溶液12.5mlと 2.5%ペルオキソ二硫酸カリウム水溶液12.5mlとを加えて撹拌した。これを直ちにポリエチレン多孔板に含浸し，35℃の恒温槽中で1時間加温した。これを水道水で洗浄し，人工

下水中で３日間馴養した。

(c) ポリビニルアルコールによる活性汚泥の固定方法

ポリビニルアルコール（㈱クラレ，ポバールＨＣ，平均重合度1700，鹸化度99.8%以上）20ｇを 100mlの熱水に溶解し，室温まで冷却後，これに活性汚泥湿菌体20ｇを混合した。これを，ポリエチレン多孔板に含浸した後，飽和ホウ酸水溶液中に48時間浸漬した。浸漬後，水道水で洗浄し，人工下水中で３日間馴養した。

2.1(3) 微生物固定化担体の排水処理活性の評価

ポリエチレン多孔板（表面積16㎠）に含浸した微生物固定化担体１枚を，図-1に示すように，メスシリンダーに入れ，50mlの人工下水中で曝気した。試験中，定期的に人工下水のＴＯＣ（全有機炭素量）を測定し，この処理におけるＴＯＣの減少量を測定した。用いた人工下水のＴＯＣは 120 mg/lであった。この人工下水のＴＯＣとＢＯＤ$_5$との間には次式に示す相関があった。

$$BOD_5\ (mg/l) = 2.1 \times TOC\ (mg/l)$$

なお，ＴＯＣは全有機炭素計（島津製作所製，ＴＯＣ-500型）で測定し，ＢＯＤ$_5$は下水道試験法に従って測定した。

表-1 人工下水の組成

基　質	添加量(mg/l)
デキストリン	46
肉エキス	98
酵母エキス	112
ペプトン	98
塩化ナトリウム	10
硫酸マグネシウム	6
リン酸二水素カリウム	28
塩化カリウム	20

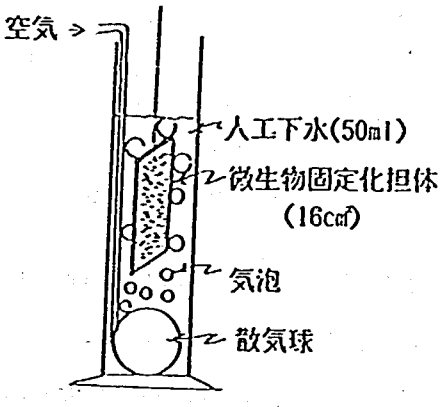


図-1 処理活性の評価試験

2.2 固定化用ゲル材料の機械的強度評価試験

2.2(1) 強度評価用試験片の製作

アルギン酸ナトリウム，アクリルアミド及びポリビニルアルコールをそれぞれ2.1(2)項に示した組成で調整し，活性汚泥を添加しないで，直径24㎜，深さ 5㎜の円筒形の型に入れ，それぞれ2.1(2) 項に示したゲル化剤を用いてゲル化した。アルギン酸ナトリウムとポリビニルアルコールについては，型の両端面をろ紙で固定しゲル化剤に浸漬してゲル化した。試験片の大きさを考慮して，

ゲル化には2.1(2)項の２倍以上の時間をかけた。

また，ポリアクリルアミドゲルでは，アクリルアミドモノマー又はN,N'-メチレンビスアクリルアミドの濃度を変えたゲルあるいはガラス短繊維（0.1 ㎜）又はポリビニルアルコール粒（直径 0.5 ㎜）を全体の10～50%添加したゲルも製作した。

製作した試験片は，水道水で洗浄後，強度評価試験まで水中で保管した。

2.2(2)　強度評価試験

前項で製作した試験片を軸方向に圧縮し，それぞれのゲルの圧縮破壊強度を測定した。

試験は，図-2に示すように，試験片を上下２板の平滑な金属プレートを用いてヘッド速度0.5 ㎜/分で圧縮し，生じる応力をロードセルを使って測定する方法で行った。図-3に示すように，圧縮にともない応力は徐々に上昇するが，ある点で急減する。この点をゲルにマクロな亀裂が生じた点と見なし，その点での応力をその材料の圧縮破壊強度と評価した。

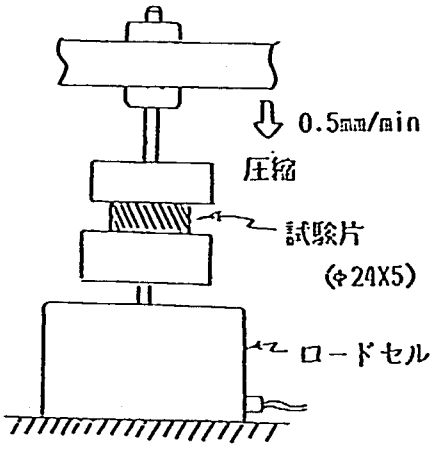


図-2　強度評価試験

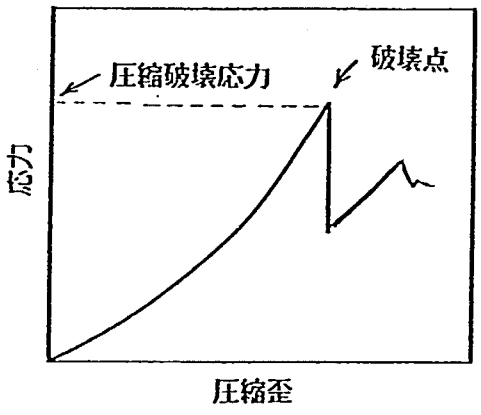


図-3　ゲルの圧縮歪と応力との関係（例）

2.3　ポリビニルアルコールを用いた微生物固定化担体の初期耐久性試験

2.3(1)　微生物固定化担体の試作

ポリビニルアルコールと活性汚泥との混合物を2.1(2)項で示した方法で調整し，直径１㎜のノズルから飽和ホウ酸水溶液中に滴下することにより，直径 4～ 6㎜の球形の微生物固定化担体を試作した。これを飽和ホウ酸中で48時間撹拌し，水洗後，人工下水で1 週間馴養した。

2.3(2)　初期耐久性試験

前項で試作した微生物固定化担体（直径約 6㎜）　150個（総体積17.0㎤，総表面積約170㎠）を図-4に示す反応器（容量 130㎖）に入れ，底部から曝気をしながら，人工下水（ＴＯＣ 120㎎/l）の連続処理試験を実施した。試験は14ケ月間行い，その期間中，流入人工下水のＴＯＣ負荷を 0.5～10g-TOC/l・日の範囲で変化させた。処理水を定期的に採取し，ガラス繊維ろ紙（ＧＡ100 ，孔径約１μm）でろ過し，そのろ液のＴＯＣを測定した。なお，人工下水は腐敗を防止するため，あらかじめオートクレーブで滅菌（ 122℃，20分間）したものを用いた。また，反応器内に発生した汚

泥は定期的に除去した。

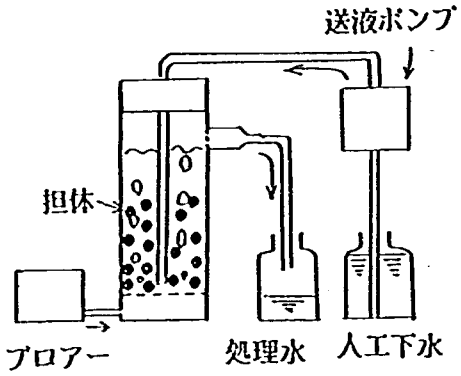


図-4　初期耐久試験

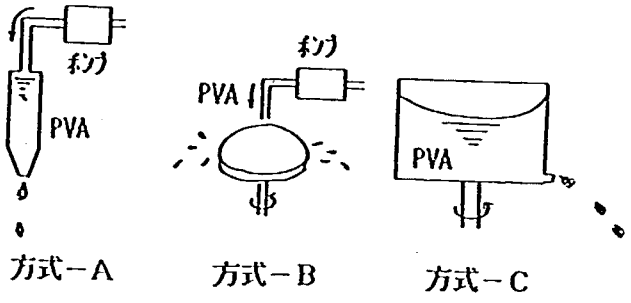


図-5　検討した成形方式

2.4　ポリビニルアルコールを用いた微生物固定化担体の試作試験

2.4(1)　成形方法の検討

図-5に示す方式-Aから方式-Cについて微生物固定化担体を球状に成形する場合の成形特性を調べた。

方式-Aは，ポリビニルアルコール溶液をポンプで圧送し，ノズルからホウ酸溶液中に滴下する方法である。ノズル径を 1～ 5㎜，ポンプ流量を 0.1～5㎖/分の範囲で変化させて試験を実施した。

方式-Bは，直径 150㎜のステンレス製円板を回転させ，その円板の中心付近にポンプを用いてポリビニルアルコール溶液を供給し，円板の回転力により円板周囲に担体をふき飛ばす方法である。円板の回転数50～500rpm，ポンプ流量1㎖/分の条件で試験を実施した。

方式-Cは，ノズルを付けた直径 150㎜の円筒形容器中にポリビニルアルコール溶液を入れ，その容器を回転することにより担体粒をノズルから吹き飛ばす方法である。この試験では，ノズルの数を１本とし，ノズル径 1～4 ㎜，回転数50～500rpmの条件で成形性を調べた。

試験機から出た担体を飽和ホウ酸を入れた容器で受け，48時間ホウ酸溶液中に浸漬した後，担体の直径及び単位時間あたりの成形量を測定した。

この試験では，担体原料として，活性汚泥を添加しない15%ポリビニルアルコール水溶液を用いた。この溶液の粘度をＪＩＳ－Ｃ型粘度計で測定したところ約5000cPであった。

2.4(2)　試作試験

(a) 試験機

前項の試験の結果をもとにして，方式-Cタイプの担体試作試験機を製作した。この試験機は，図-6に示すように，温水による保温機構を装え，下部側面に８本のノズル（内径 3㎜）を付けた直径 150㎜，深さ 100㎜の円筒形容器をモータで回転することにより，その遠心力で容器内部のポリビニルアルコール溶液を粒状に飛ばして，担体を成形するものである。

また，ゲル化剤であるホウ酸水溶液を成形槽から凝固槽に循環することにより，成形槽で成形された担体を，順次凝固槽内に移す機構にした。

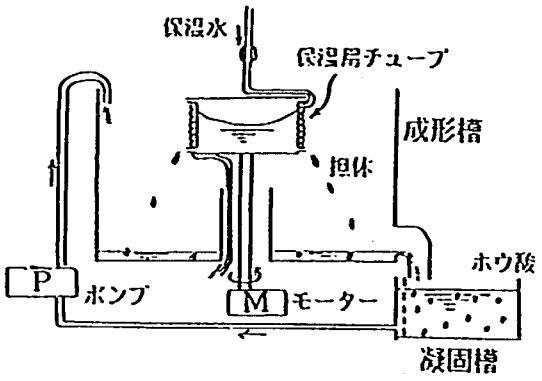


図-6　担体試作用試験機

(b) 試作方法

微生物固定化担体の試作を図-7に示すフローで実施した。

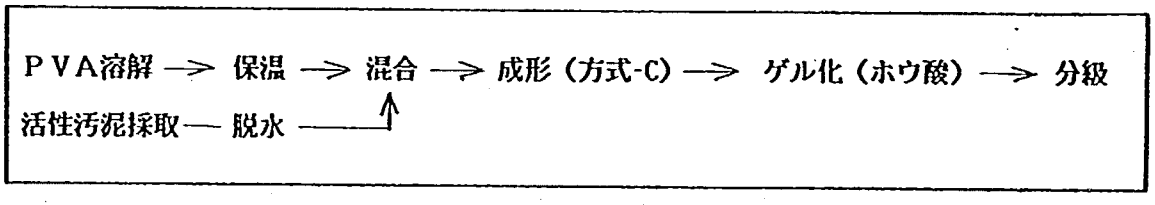


図-7　担体試作のフロー

すなわち，溶解したポリビニルアルコールを40℃に保温し，活性汚泥の脱水濃縮物（ＭＬＳＳ約10万㎎/l）を混合し，前項で述べた試作試験機を用いて担体を試作した。成形した担体を，48時間飽和ホウ酸に浸漬して完全にゲル化した後，その径を測定した。

3．結果

3.1 微生物固定化担体の排水処理活性の評価

ポリビニルアルコール，ポリアクリルアミドおよびアルギン酸カルシウムをそれぞれ用いて製作した微生物固定化担体の処理活性を比較した。各々の担体の処理活性の指標として，処理時間２時間での人工下水のＴＯＣ除去率を用いた。

活性汚泥湿菌体を20%含む微生物固定化担体を用いて人工下水の処理試験を実施した。その結果を図-8に示す。各担体の処理活性の間に有意差は認められない。このことから，一般に微生物の活性を阻害するといわれるアクリルアミドモノマーあるいはホウ酸が，今回の試験条件下で，活性汚泥にほとんど影響を与えていないことがわかる。

次に，アルギン酸カルシウムとポリアクリルアミドとを用いて，活性汚泥の含有率を10～50%の範囲で変えた微生物固定化担体を製作し，３日後における処理活性を調べた。その結果，図-9に示すように，アルギン酸カルシウムを用いた担体では，活性汚泥の含有率が増すにつれて，その処理活性は増す。これに対して，ポリアクリルアミドを用いた担体では，活性汚泥含有率が20%までは

含有率が増すにしたがい処理活性は増すが，20%以上では処理活性の向上は認められなかった。

このことから，アルギン酸カルシウムゲルでの処理反応は微生物量律速で進行するのに対して，ポリアクリルアミドゲルでは，活性汚泥の含有率が20%以上で，処理反応が基質（又は，酸素）濃度律速になっていることが推測でき，基質（又は，酸素）透過性においてアルギン酸カルシウムゲルが優れていると結論できる。しかし，馴養を続けると活性汚泥微生物は担体表面に集中して増殖することから，担体ゲル材料の基質透過性が担体の処理活性に及ぼす影響は時間がたつとともに小さくなり，実質上，担体の処理活性はゲル材料の基質透過性の大小に影響されなくなると考えられる。

ポリビニルアルコールでは，活性汚泥の含有率を高くするとゲルが水に溶解しやすくなるため，この試験は実施しなかった。

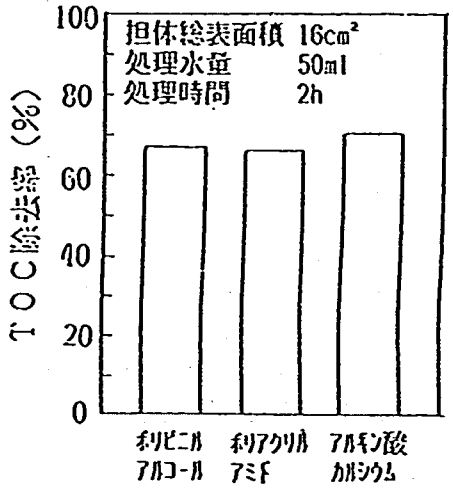


図-8 担体の処理活性の比較

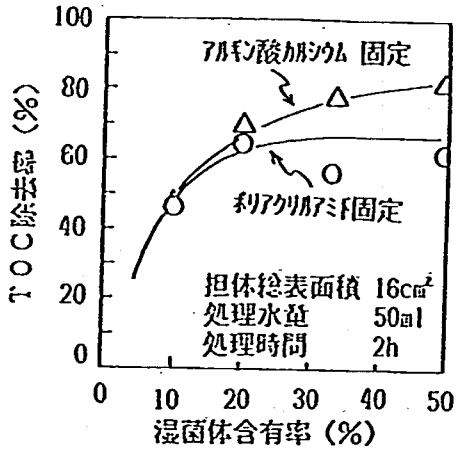


図-9 菌体含有率と処理活性との関係

3.2 固定化用ゲル材料の機械的強度の評価と改良

微生物固定化用ゲル材料の圧縮破壊強度を測定した結果を図-10 に示す。ポリビニルアルコールゲルの強度は 6kg/cm²以上であり，他の２種類のゲル材料の強度の３倍以上である。

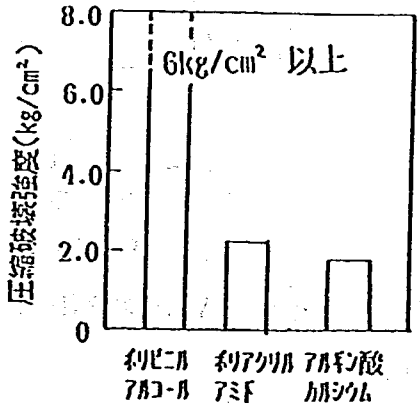


図-10 ゲルの圧縮強度の比較

ポリアクリルアミドゲルの強度を向上する目的で，モノマー含有率又は架橋剤含有率を変えたゲル，あるいはガラス繊維又はポリビニルアルコール粒子をゲルに添加した材料を作製して，それぞれの圧縮破壊強度を調べた。その結果を図-11 ～図-14 に示す。いずれも，各添加成分の含有率を高くすることにより強度は向上する。

この結果をふまえて，最大強度が得られる組成を検討した結果，アクリルアミド30%，N,N'-メチレンビスアクリルアミド1.5 %のゲル原液に，ゲル原液と等量のガラス繊維を混合してゲル化した材料が最も高強度であり，その圧縮破壊強度は 5.5kg/cm²であることがわかった。

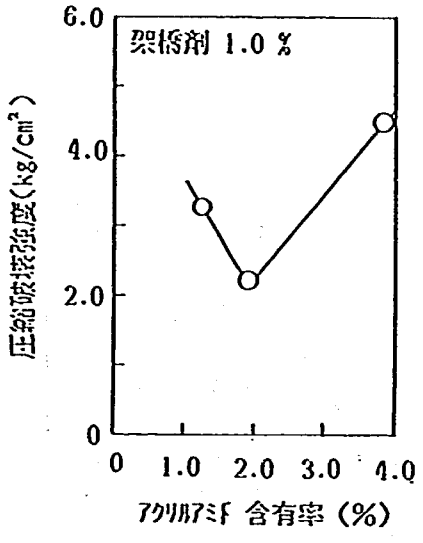


図-11 アクリルアミド の含有率と強度との関係

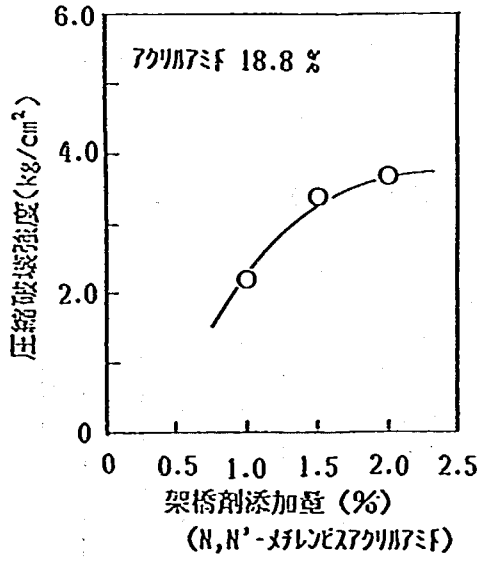


図-12 架橋剤の添加量と強度との関係

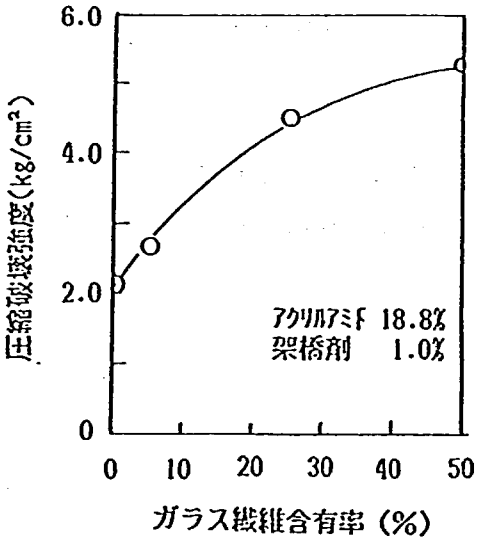


図-13 ガラス繊維の含有率と強度との関係

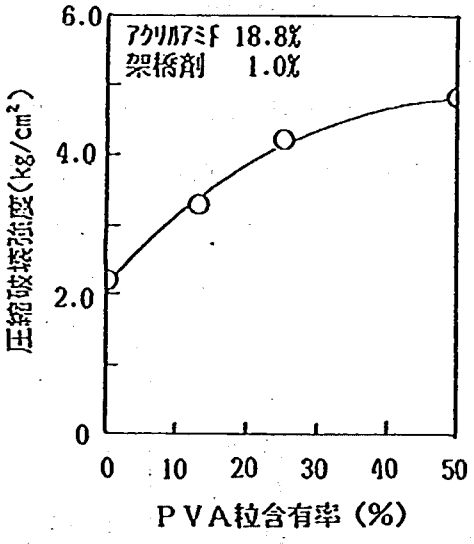


図-14 PVA粒の含有率と強度との関係

3.3 微生物固定化担体の水中での安定性

微生物固定化担体の処理評価試験中，アルギン酸カルシウムを用いた担体の重量が減少するとともに，固定した活性汚泥の一部が担体から脱落することがわかった。これは，人工下水中で，アル

ギン酸カルシウムゲルが徐々に溶解することによると推測できる。この現像は，実排水中でも生じる。

また，ポリビニルアルコールゲルも，製作直後に，若干，水に溶解することがわかった。しかし処理試験を１週間以上続けた後ではその溶解は認められず，強度並びに微生物の保持量に影響がないことを確認した。

ポリアクリルアミドゲルは水中で安定であった。

3.4　ポリビニルアルコール微生物固定化担体の初期耐久性

処理活性及び強度の点で最も実用化の可能性が高いと判断されるポリビニルアルコール微生物固定化担体による人工下水の連続処理試験を約１年間に渡って実施した。図-15 に試験期間中におけるＴＯＣ容積負荷とＴＯＣ除去率（10～30日間の平均値）とを示す。この結果，この微生物固定化担体が１年間以上に渡り初期の処理活性を維持することを確認した。また，この試験期間中，担体強度の低下は認められなかった。

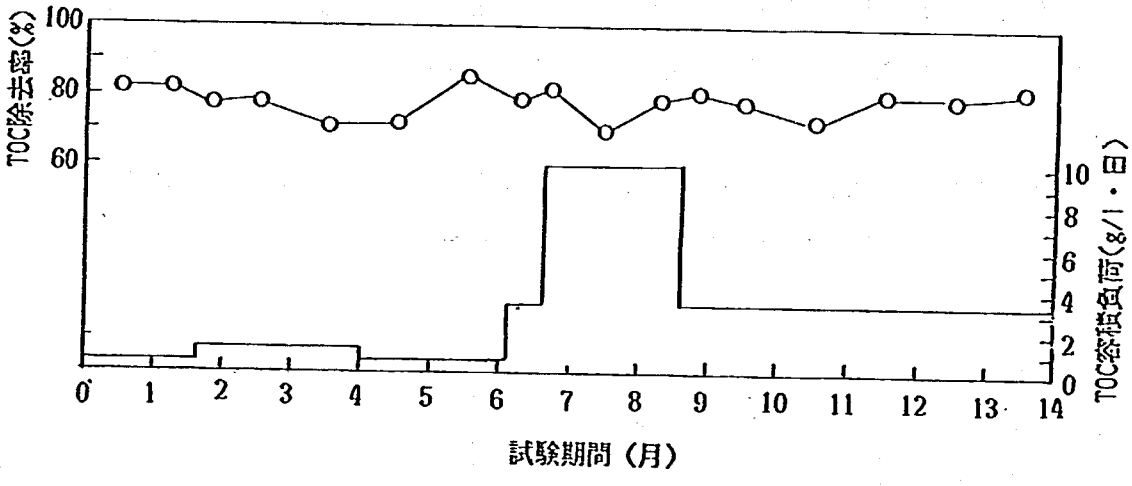


図-15 連続処理試験結果

また，担体充てん率が13%と低いにもかかわらず， 3g/l・日以上の高ＴＯＣ負荷条件下でも安定した処理を行うことが可能であることも確認した。

3.5　ポリビニルアルコール微生物固定化担体の試作

3.5(1)　予備検討

図-5に示した方式-Aから方式-Cの３種類の成形方法をそれぞれ用いて，ポリビニルアルコール微生物固定化担体の成形試験を行った。この試験で成形可能な担体粒径と成形速度とを表-2にまとめた。

方式-Aは，機構が簡単であるという特長があるが，ノズル１本あたりの成形量を高くできない欠点がある。

方式-Bでは，成形される担体の径のバラツキが大きい。これは，この方式では小さな担体が数多

く成形されるため，ホウ酸中での凝固の前に担体同士が付着することが原因である。

方式-Cは，ノズル径あるいは回転数を変えることにより，担体径あるいは成形量を容易に制御することができかつ径のバラツキの少ない担体を成形できる方法である。この方式で，回転数あるいはノズル径を変えたときの成形性のちがいを検討した結果，回転数を高くすると成形できる担体径は小さくかつ成形量は大きくなり，また，ノズル径を大きくするにしたがい成形量は大きくなることがわかった。

方式-Cで，直径が約 5㎜の担体を成形する条件を検討した。その結果，回転数50rpm ，ノズル径 3㎜の条件で，担体同士の付着のない効率の良い成形が可能であることが明らかになった。

3.5(2)　微生物固定化担体の試作

前項の試験の結果を踏まえ，方式-Cによる微生物固定化担体の半連続試作試験を実施した。

試験に際し，ポリビニルアルコール溶液の粘度が，溶解からの経過時間あるいは温度の変化に伴ない大きく変化することがわかった。そこで，成形を安定に行うために，ポリビニルアルコール溶液を保管中及び成形中保温し，粘度変化を抑制するようにした。保温温度を検討した結果，室温（15℃）では粘度が経時的に増加するのに対し，40℃ではその経時変化がほとんどないことがわかり保温温度を40℃にすることにした。

この試験で試作した担体の粒径は，図-16 に示すように， 4.5～ 6.1㎜の狭い範囲に分布しており，本成形法が実用性の高い成形方法であることがわかる。

表－２　各方式の成形特性の比較

方式	A	B	C
担体粒径 (㎜)	2 ～6	0.5 ～2	0.5 ～5
成形速度 (g/min)	～3	未 実施	～ 10

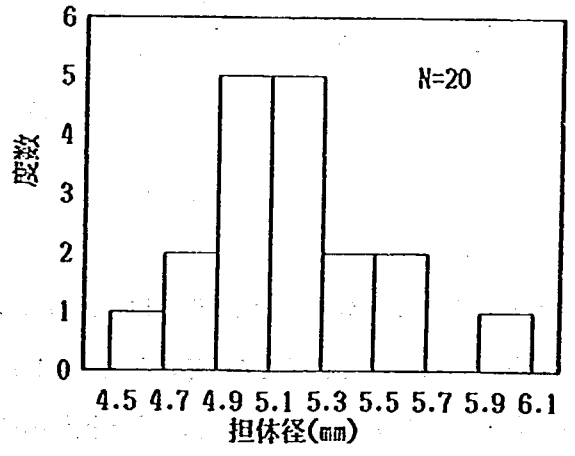


図-16 担体の粒度分布

4.　結論

本研究の結果，以下の1)～4)のことが明らかになった。

1)活性汚泥を包括するゲル材料として，ポリビニルアルコールゲルは，処理活性・機械的強度・耐水性などの点で優れた材料である。

2)ポリアクリルアミドゲルは，ガラス繊維等を複合することにより高強度化できる。

3)ポリビニルアルコールゲルを用いた微生物固定化担体は，1年以上に渡り，製作初期の処理活性並びに強度を保持できる。

4)回転ドラムを用いる成形方法により，ポリビニルアルコール微生物固定化担体を，均一な粒径でかつ効率よく成形することができる。

㈱小松製作所

技術研究所	副所長	植田秀夫
技術研究所　テラメカニックス研究室	主任研究員	中村城治
	研究員	北野清之
研究管理部　試験室	試験員	内野郁夫
	試験員	添田智夫
	試験員	岩見一正

② 好気性微生物群のための結合法による高分子ゲル固定化担体の開発

1．開発目的

本研究は，固定化担体に高分子ゲルを用い，好気性微生物群の固定化技術を開発することを目的とする。固定化微生物或いは酵素を下水処理に応用しようとする場合には，食品や製薬などの分野での使用に比べ，さらに担体の強度が高く，安価であることが必要となってくる。これまでポリアクリルアミド，カラギーナンやポリビニルアルコール（以下ＰＶＡと略称）といった固定化材料が注目されている。本研究においても高分子ゲル担体として強度・価格の点で優れたＰＶＡを取り上げ研究対象とした。固定化の方法は一般に担体結合法，架橋法及び包括法の三つに大きく分類される。本研究では主に担体結合法を活用し，担体と好気性微生物群との最適な固定化操作を行なうための，基本的な固定化技術の修得及び蓄積を図ることを試みた。

さらに，固定化担体材料としてＰＶＡに感光基を導入することより光照射で硬化する水溶性の感光性樹脂ＰＶＡ－ＳｂＱを用い，固定化ゲルビーズの製造方法についても検討した。

2．方法

2．1　固定化担体

2．1（1）対象材料

(a)　ＰＶＡ

ＰＶＡは，微生物と担体との固定化に先立ち，クラレ㈱製の種々の市販ＰＶＡを使い，これらの中から高分子ゲルビーズ製造に有効なものを選定した。その結果，本研究ではＰＶＡ－１１７を供試することにした。

なお，ＰＶＡ－１１７の主な品質規格は次の通りである。

揮発分％・・・・・・・・・・・・　５．０以下
酢酸曹達％・・・・・・・・・・・　１．０以下
ケン化度mole％・・・・・・・・・９８．５±０．５
粘度（４％２０℃）ｃｐｓ・・・・２８．０±３．０
ＰＶＡ含有率％・・・・・・・・・９４．０以上

(b)　ＰＶＡ－ＳｂＱ（Polyvinylalcohol-Stilbazole Quaternizedの略称）

ＰＶＡ－ＳｂＱもＰＶＡ同様に，東洋合成工業㈱の種々の市販ＰＶＡ－ＳｂＱの中から高分子ゲルビーズ製造に有効なものを選定した。その結果，本研究ではＨｏｓｂｑ－５７５（ＳＰＰ）を供試することにした。

なお，Ｈｏｓｂｑ－５７５（ＳＰＰ）の主な品質規格は次の通りである。

PVA重合度・・・・・・・・・・1700

SbQ含有率mole%・・・・・・・　1．3

pH・・・・・・・・・・・・・・　6．1

2．1（2）固定化ビーズの製造方法

(a) PVAゲルビーズ

橋本らの方法[1]を参考に，次のように行なった。先ず，30%濃度（w／v）のPVA溶液を調整するためオートクレーブを用い120℃，15分間の条件下でPVAの溶解を行なった。このPVAに水を加えて15%濃度に希釈後，恒温槽にて45℃に保温しながらペリスタルティック・チューブ・ローラー式微量定量ポンプを用い飽和ホウ酸溶液中に滴下し，PVAゲルビーズを製造した。

(b) PVA－SbQゲルビーズ

市村らの方法[2]を参考に，次のように行なった。先ず，暗所にてPVA－SbQ溶液，1M $CaCl_2$ 及び水を速やかに混合撹拌後，この混合液を0．75%アルギン酸ナトリウム溶液にシリンジを用いて滴下した。次に，出来た液滴を若干水洗いした後，蛍光灯にて約1．5時間照射した。そしてゲルビーズの皮膜を形成しているアルギン酸カルシウムを溶脱させるため0．1Mリン酸緩衝液に約5分間浸漬撹拌した。その後，再び蛍光灯にて約1．5時間照射し，固定化ゲルビーズを作製した。

2．2　固定化用供試試薬

グルタルアルデヒド（約25%），ヘキサメチレンジアミン，エピクロロヒドリン，臭化シアン，ホウ酸及び塩化ナトリウムは和光純薬工業㈱製を用いた。塩化シアヌル（三塩化シアヌリル），トルイレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートは東京化成工業㈱製を用いた。

2．3　固定化方法と条件

2．3（1）グルタルアルデヒドとヘキサメチレンジアミン

PVAゲルビーズを50g精秤し，これに活性汚泥200mlを加え撹拌しながら上記試薬の任意量を添加した。スターラにて一昼夜（24時間）撹拌後，ビーズを洗浄し，固定化活性汚泥の酸素利用速度を測定した。

2．3（2）エピクロロヒドリン，臭化シアン及び塩化シアヌル

Marchらの方法[3]を参考に固定化操作を行なった。PVAゲルビーズを50g精秤し，これに2M Na_2CO_3 200mlを加え撹拌しながら上記試薬の任意量を添加した。スターラにて一昼夜撹拌後，ビーズを0．1M $NaHCO_3$ 溶液で洗浄した。次に水切りしたビーズに活性汚泥200mlを加えスターラにて一昼夜撹拌後，ビーズを洗浄し，固定化活性汚泥の酸素利用速度を測定した。

らもＰＶＡゲルビーズへの活性汚泥の固定化が徐々に行なわれていたと推測された。

なお，以後の表中の固定化率は固定化処理第一日目の数値を表わしている。

ii) 架橋剤　高濃度添加の場合

これらの架橋剤の添加量を0%(0 ml),5%(10 ml),15%(30 ml),25%(50 ml),50%(100 ml),75%(150 ml) として，これに水を加え全量を２００ｍｌに調整後，ＰＶＡゲルビーズを入れ，一昼夜あるいは２時間スターラにて撹拌した。次に処理したビーズを洗浄後，活性汚泥２００ｍｌを加え一昼夜スターラにて撹拌した。また，グルタルアルデヒドとヘキサメチレンジアミンを混合した場合の固定化も試みた。これらの結果を表－１～３に示す。

表－１　ｸﾞﾙﾀﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞによる固定化（高濃度）

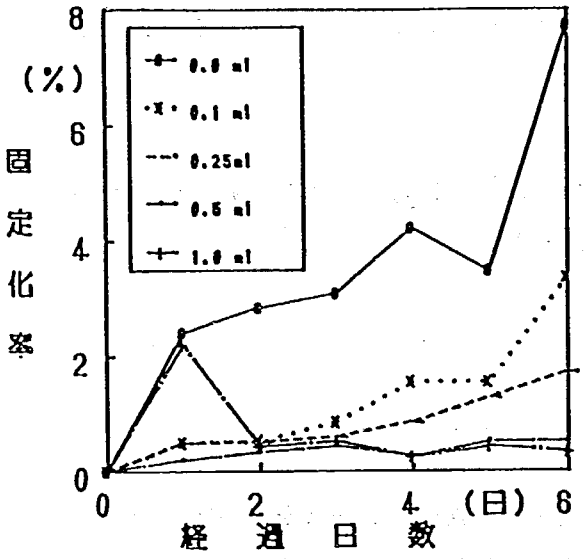
添加量	固定化率	
	２時間処理	一昼夜（２４時間）処理
0%(0 ml)	２．７%	１．６%
5%(10 ml)	２．４%	２．７%
15%(30 ml)	２．５%	１．４%
25%(50 ml)	２．７%	１．６%
50%(100 ml)	ﾋﾞｰｽﾞ溶解	２．１%
75%(150 ml)	ﾋﾞｰｽﾞ溶解	ﾋﾞｰｽﾞ溶解

表－２　ﾍｷｻﾒﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝによる固定化（高濃度）

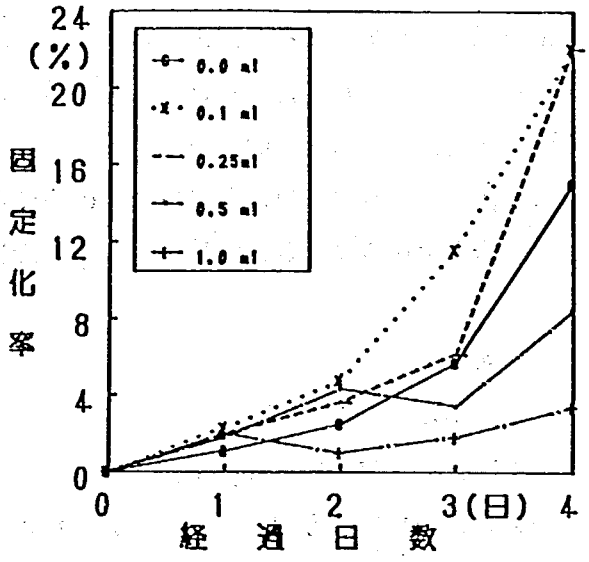
添加量	固定化率	
	２時間処理	一昼夜（２４時間）処理
0%(0 ml)	０．９%	５．０%
5%(10 ml)	３．４%	１．５%
15%(30 ml)	２．６%	４．２%
25%(50 ml)	３．４%	２．９%
50%(100 ml)	１．７%	３．２%
75%(150 ml)	３．４%	４．０%

$$\text{固定化率（\%）} = \frac{\text{PVAゲルビーズに固定化されたMLSS量}^{a)}}{\text{固定化に用いた活性汚泥200mℓの全MLSS量（活性汚泥浮遊物）}}$$

a) 但し，このMLSS量は固定化活性汚泥の活性度より算出



図－1 経過日数と固定化率との関係
（グルタルアルデヒド添加）



図－2 経過日数と固定化率との関係
（ヘキサメチレンジアミン添加）

図に示すようにグルタルアルデヒド添加は活性汚泥の固定化には効果はほとんどなく，逆に固定化率を下げる結果となった。ヘキサメチレンジアミン添加は低濃度に於いて固定化率が高く，固定化処理を繰り返す毎に固定化率は増加する傾向にあった。しかし，この試験範囲に於いては固定化量は少なく，かつ，この繰り返し操作により最終的に活性汚泥がＰＶＡゲルビーズにどの程度まで固定化されるか検討していないため実用化の可能性の評価はできなかった。両試薬無添加でも活性汚泥が固定化されていたのが図－１，２より判る。ＰＶＡゲルビーズには上述の如く最大固定化量については未確認ではあるがある程度親菌性があると推測した。また，両図では固定化処理を繰り返す毎に固定化率が上昇するのを示したが，さらに次のような操作も試みた。固定化処理第一日目以降基質の投入とエアレーションを繰り返してみると，酸素利用速度が上昇するのを観察した。このことか

2．3（3）トルイレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート

ＰＶＡゲルビーズを５０ｇ精秤し，これに０．１Ｍ ＨＣℓ ２００ｍℓ或いは０．１Ｍ Na_2CO_3 ２００ｍℓを加え撹拌しながら上記試薬の任意量を添加した。スターラにて一昼夜撹拌後，０．１Ｍ $NaHCO_3$溶液でビーズを洗浄した。次に水切りしたビーズに活性汚泥２００ｍℓを加えスターラにて一昼夜撹拌後，ビーズを洗浄し，固定化活性汚泥の酸素利用速度を測定した。

2．4　対象好気性汚泥群

対象とする好気性微生物群として活性汚泥を使用した。この活性汚泥はＹ市下水処理場より採取した余剰活性汚泥で，これを種汚泥として脱脂粉乳（雪印スキムミルク）を主とする人工基質によって長期間馴養した後，固定化実験に供試した。

2．5　固定化活性汚泥の活性測定方法

下水試験法　第１０節　酸素利用速度　の方法を基に，固定化活性汚泥の酸素利用速度を測定し，この酸素利用速度を固定化活性汚泥の活性度に換算した。

3．研究結果と考察

3．1　ＰＶＡゲルビーズ

3．1（1）ＰＶＡゲルビーズの不溶化の検討

先の3．(2) ②の方法により粒径約４ｍｍの白色のＰＶＡゲルビーズを作製できた。しかし，このビーズ標品は水に浸漬し撹拌すると，次第に白色から透明に変化し溶解してくるためこのままでは固定化への使用には適さないと判断した。そこで，ビーズの溶解を防止するために種々の試薬でビーズの不溶化処理を試みた。その結果，１Ｍ以上のＮａＣℓ溶液に約２４時間浸漬し撹拌することによってＰＶＡゲルビーズの水に対する溶解が防止可能であることが判明した。

以後の実験では飽和ホウ酸溶液でゲルビーズ化し，次に１Ｍ ＮａＣℓ 溶液で約２４時間浸漬撹拌処理したＰＶＡゲルビーズ標品を用いることにした。

3．1（2）各試薬による固定化実験

(a)　グルタルアルデヒド及びヘキサメチレンジアミン

i）架橋剤　低濃度添加の場合

これらの架橋剤の添加量を0,0.10.25,0.5,1.0 ｍℓとして活性汚泥とＰＶＡゲルビーズの入ったビーカにそれぞれ添加し固定化処理を行なった。その結果を図－１，２に示す。なお，図中の縦軸に示した固定化率は次によって算出した。

表－３　ｸﾞﾙﾀﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞとﾍｷｻﾒﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝの混合による固定化（高濃度）

添加量			固定化率
ｸﾞﾙﾀﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	＋	ﾍｷｻﾒﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ	一昼夜（２４時間）処理
0%(0 mℓ)	＋	0%(0 mℓ)	２．０％
5%(10 mℓ)	＋	75%(150 mℓ)	４．６％
15%(30 mℓ)	＋	50%(100 mℓ)	３．２％
25%(50 mℓ)	＋	25%(50 mℓ)	５．６％
50%(100 mℓ)	＋	15%(30 mℓ)	１．７％
75%(150 mℓ)	＋	5%(10 mℓ)	２．１％

添加量			固定化率
ｸﾞﾙﾀﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	＋	ﾍｷｻﾒﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ	２４時間処理
0%(0 mℓ)	＋	0%(0 mℓ)	１．１％
5%(10 mℓ)	＋	15%(30 mℓ)	３．５％
15%(30 mℓ)	＋	5%(10 mℓ)	２．２％

表－１～３に示すように高濃度の添加でも低濃度の場合と同様に固定化には効果がなかった。グルタルアルデヒドでは濃度が高くなるにつれてＰＶＡゲルビーズが溶解してくるのが観察された。グルタルアルデヒドとヘキサメチレンジアミンを種々の割合で混合したが，その割合によってはグルタルアルデヒドとヘキサメチレンジアミンの化合物が生成され，固定化が不可能になったものもあった。このため，表－３では固定化が比較的良かった結果のみ載せた。また，固定化処理時間を比較した実験結果でも，本実験の範囲内では処理時間による差はほとんど見られなかった。

(b)　塩化シアヌル，エピクロロヒドリン及び臭化シアン

塩化シアヌルの添加量は0,5,7.5,10,12.5ｇとして，エピクロロヒドリンの添加量は0,4,8,12,16mℓとして，臭化シアンの添加量は2.5,5,7.5,10ｇとしてそれぞれ固定化処理を行なった。その結果を表－４に示す。

表－4　塩化シアヌル，エピクロロヒドリン，臭化シアンによる固定化

塩化シアヌル 添加量(g)	固定化率 (%)	エピクロロヒドリン 添加量(mℓ)	固定化率 (%)	臭化シアン 添加量(g)	固定化率 (%)
0.0	1.7	0	2.6	0.0	1.4
5.0	1.8	4	4.2	2.5	1.6
7.5	1.8	8	4.2	5.0	2.0
10.0	1.5	12	4.5	7.5	1.7
12.5	1.8	16	3.8	10.0	2.0

エピクロロヒドリン処理に於いて若干固定化が促進されている程度で，他の試薬では無添加のものとほとんど変わらない結果となった。

これらの試薬を用いる場合，ＰＶＡゲルビーズ表面を活性化させるため２Ｍ Na_2CO_3溶液を用い，溶液をアルカリ性に保持した。このためこの溶液に浸漬したＰＶＡゲルビーズは弾力性が無くなり，指で押すと簡単に砕けてしまったことから，ビーズをアルカリ性条件下に於いて処理することはビーズの耐久性の点で問題があると考えられた。

(c)　トルイレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート

０．１Ｍ ＨＣℓ及び０．１Ｍ Na_2CO_3溶液各２００mℓに上記試薬をそれぞれ２．５mℓずつ添加し固定化処理を行なった。また，各溶液に対して，流動パラフィンが上記試薬などのジイソシアネートの水溶液中での分散に効果がある[4]との例にならい，流動パラフィンの添加も試みた。その結果を表－５に示す。

表－５　トルイレンジイソシアネート，ヘキサメチレンジイソシアネートによる固定化

	トルイレンジイソシアネート 添加量（mℓ）	流動パラフィン 添加量（mℓ）	固定化率 （%）
ブランク（水）	２．５	２	２．２
	２．５	０	１．８
0.1M HCl溶液中	２．５	２	２．６
	２．５	０	２．０
0.1M Na_2CO_3	２．５	２	２．９
溶液中	２．５	０	２．６

	ヘキサメチレンジアミン 添加量（mℓ）	流動パラフィン 添加量（mℓ）	固定化率 （%）
ブランク（水）	２．５	２	５．８
	２．５	０	４．８
0.1M HCl溶液中	２．５	２	５．８
	２．５	０	５．８
0.1M Na_2CO_3	２．５	２	５．８
溶液中	２．５	０	４．８

両ジイソシアネートとも固定化率が低いことから固定化にはあまり寄与していない結果となった。また，流動パラフィンの添加はジイソシアネートの固定化を若干改善するが依然として低い固定化率であり，有効な方法とは断定できなかった。

３．１（３）その他

(a)　固定化時のＰＶＡゲルビーズの外見的な変化

先のヘキサメチレンジアミンの結果を例にとり，ＰＶＡゲルビーズの重さと粒径の変化について述べる。ＰＶＡゲルビーズは水溶液に浸漬・撹拌する間に水などを吸収し，膨潤することを観察した。固定化処理一日目のビーズの重さは約９８％の増加，その粒径は約２３％の増加であった。その後は若干膨潤するものの大きな変化は見られなかった。この膨潤の間はＮａＣℓで不溶化処理を施してあるので，ビーズは溶解し透明になることもなく白色のままであった。また，ビーズの長期間の耐久性試験は行なっていないが，ビーズを指で押した位では砕けることもなかったため本ビーズ標品には十分に強度があると考えられた。但し，前述したとおりアルカリ性溶液に浸漬するエピクロロヒドリンなどの試薬を使った固定化処理の場合には膨潤と脆化が観察された。

3．2　PVA－SbQゲルビーズ

PVA－SbQゲルビーズの製造途中でビーズが膨潤し割れる現象が観察されたので照射時間の長短を調整するなどしてビーズのより強い硬化を試みた。その結果，粒径3～4mmの透明な弾力性のある固定化ゲルビーズを製造することができた。

今回のPVA－SbQを使った固定化ゲルビーズの製造では微生物を包括し活性を測定するまでには至らなかった。PVA－SbQと微生物との固定化条件についての研究は今後の課題である。

3．3　考察

佐野ら[5]によると微生物を固定化する場合酵素とは異なり，微生物表面での反応に大きな障害があるといわれている。しかも本研究で扱った活性汚泥は原生動物や細菌などの種々雑多な微生物の群落であり，これら全ての微生物をある一定の条件下で（特に結合型の）固定化をさせようとすると技術的に非常にむずかしい要素を含んでいると思われる。

本研究ではいろいろの試薬を用いてPVAゲルビーズと活性汚泥の初期固定化の程度に注目し実験を行なってきたが期待するほどの成果が挙げられなかった。しかし，酸素利用速度測定の結果より各種の試薬の無添加に於いてもPVAゲルビーズに常に活性が認められたことからビーズ自身には親菌性があると推測される。従って，今後の課題としてはPVAゲルビーズに活性汚泥がどれ程まで固定化され，この固定化された微生物が一般の活性汚泥法に比べより大きな処理効率を示すか吟味する必要があると考えられる。

4．結論

4．1　PVAゲルビーズの製造

① クラレ㈱製の種々の市販PVAによりゲルビーズの製造を試みた結果，PVAゲルビーズの出来具合やコスト面などからPVA－117が有効であった。

② 橋本らの方法を参考に，飽和ホウ酸溶液滴下法で3～4mm径の白色ビーズを製造することができた。しかし，このビーズ標品は水に溶解するためその防止策を検討した。その結果，1M塩化ナトリウム溶液に24時間以上浸漬撹拌することでビーズの不溶化が可能であることが判った。

③ 飽和ホウ酸溶液に滴下する直前のPVA溶液の濃度は操作性の点から15%が良好であった。PVA溶液の温度を45℃以上に保てばPVAが固化することもなく容易に使用可能であった（但し，PVAと微生物を直接混合する場合には微生物の耐温性を考慮しておく必要がある）。

④ いろいろの架橋剤を用いてPVAゲルビーズとの固定化を試みたが，これといって有効な試薬は得られなかった。PVAによる結合型の固定化処理にはさらに高度な技術が必要になると考えられる。

4．2　ＰＶＡ－ＳｂＱゲルビーズの製造

① 東洋合成工業㈱製の種々の市販ＰＶＡ－ＳｂＱによりゲルビーズの製造を試みた結果，ＰＶＡ－ＳｂＱゲルビーズの出来具合やコスト面などからＨｏｓｂｑ－５７５（ＳＰＰ）が有効であった。

② 市村らの方法に若干の改良を加えることで３～４ｍｍの粒径の弾力性のある透明なゲルビーズを製造することができた。

参考文献

1) 橋本奨，古川憲治，嶺宏：下水道協会誌，Vol.22,No.253,1985/6.

2) 志村國宏，三島浩二，渡辺昭：用水と廃水，Vol.29,No.8(1987).

3) S.C.March,I.Parikh,P.Cuatrecasas ： Anal.Biochem.,60,149(1974).

4) 新藤正則：工業材料　11　接着ハンドブック,Vol.33,No.13,1985.

5) 佐野寛，本田繁：エネルギー・資源,Vol.4,No.6,1983.

三機工業株式会社

水処理施設本部技術部主幹　川島忠雄

〃　技術部開発課　室谷憲男

技術開発本部技術研究所研究課長　小林浩志

〃　研究課　佐々木素喜

③　微生物固定化担体の開発に関する共同研究
－ポリアクリルアミドゲル固定化担体の開発－

1．開発目的

バイオテクノロジーを利用した新廃水処理システムの開発において、微生物の固定化技術の研究は主要な要素技術開発課題である。現在、様々な担体を用いて微生物を固定化する方法が研究され、その一つに包括固定化方法がある。包括法による固定化方法は担体内に固定化された酵素あるいは微生物が外部に漏れにくいという長所がある反面、高分子量の基質が担体内に拡散しにくいという欠点も認められている。しかし、固定化方法の簡便性あるいは固定化された酵素または微生物の安定性の良さから多くの研究がなされている。包括法の中でも力学的強度に優れているポリアクリルアミドゲルを担体として用いる方法は最も古くから研究されており、汎用性が高い。我々はこのポリアクリルアミドゲルを担体とした包括固定化微生物の廃水処理への応用を試みる目的で、ポリアクリルアミドゲルを用いた包括固定化微生物の固定化方法、固定化微生物の基礎的性質について検討し、廃水処理への適用性に関する知見を得ることを目的とした。

2．研究方法

2.1　担体合成試薬および基質の組成

微生物の固定化に用いた合成試薬としてモノマーにアクリルアミド（ＡＡ）、架橋剤にNN'-メチレンビスアクリルアミド（ＢＩＳ）、重合促進剤にジメチルアミノプロピオニトリル（ＤＭＡＰＮ）、重合開始剤に過硫酸カリウムを用いた（表－１）。担体物性、固定化条件を試験するために合成試薬の割合いを様々に変えて重合反応を行った。表－２に示した組成を持つ人工下水を基質として用い、固定化微生物の基質分解性を調べた。基質の分解性は主としてＴＯＣを指標として表した。

表-1　ゲル担体合成試薬

試薬名		略称
モノマー	アクリルアミド	AA
架橋剤	NN'-メチレンビスアクリルアミド	BIS
重合促進剤	ジメチルアミノプロピオニトリル	DMAPN
重合開始剤	過硫酸カリウム	$K_2S_2O_8$

表-2　合成下水成分
(原液 1ℓ 中の成分)

肉エキス	30 g	NaCl	2.25g
ペプトン	45 g	$CaCl_2\ 2H_2O$	1.4 g
尿素	7.5g	KCl	1.05g
$Na_2HPO_4\ 12H_2O$	18.9g	$MgSO_4\ 5H_2O$	0.75g

原液 TOC濃度： 30,000 mg/ℓ

2.2　固定化微生物の生化学的特性試験

2.2.1　微生物活性の測定

微生物の活性を測る指標として微生物の酸素消費速度、脱水素酵素活性を測定した。脱水素酵素活性の測定は下水道試験法に従って実施した。

2.2.2　基質、処理水の分子量分布測定

処理水を予め TOCが200ppm程度となるように濃縮したものを試料とし、充填材をセファデックス25、溶離液には脱気した蒸溜水を用いゲルろ過法により分子量分画を行い、分子量分布を求めた。

2.3　微生物の固定化方法

図１の手順に従って球形の固定化微生物を製造した。

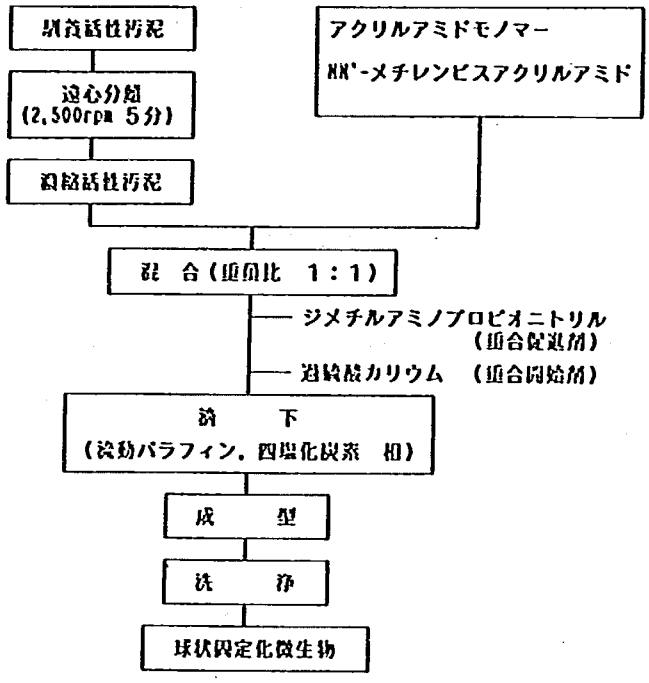


図-1　球状固定化微生物合成フロー

2.4　担体物性試験

2.4.1　ポリアクリルアミドゲルの力学的強度

内径 4.4cm×高さ 1.5cmの柱状ポリアクリルアミドゲルを合成し、万能試験器（インストロン社製）を用いて一軸圧縮強度を測定した。本試験では、ゲルの組成としてBIS/AA比が、0.01～0.04で、AA濃度が 7.5～30%の間のものを数種類用いた。

2.4.2　合成試薬の毒性試験

数種類の濃度のAA,BIS溶液にそれぞれSS濃度 4,000mg／ℓ の活性汚泥を等量ずつ混合し、30分間曝気した後の酸素消費速度を測定し、同時に試薬と混合しないで測定した活性汚泥の酸素消費速度を基準として、前者と後者の比を相対酸素消費速度とした。

2.4.3　ポリアクリルアミドゲル担体の分配係数の測定

分子量既知のポリエチレングリコール(PEG分子量200,300,600)を溶質とし、経時的に溶液中のTOC 濃度を測定し（TOC 濃度をポリエチレングリコール濃度の代替指標とした）、分配係数Kpは、平衡状態での溶液濃度Csと計算より求めた担体中の溶質濃度Cs' の比、即ちKp=Cs/Cs' から算出した。

3．研究結果および考察

3.1　固定化条件の検討

廃水処理用の固定化微生物には、撹拌中に割れたりしない程度の機械的強度を有し、かつ担体内へ基質、酸素が拡散しやすく、その結果として微生物が増殖しやすいことが求められる。この様な要求事項

を満足させる固定化条件が存在するはずである。単に強度を増加させるには、アクリルアミドモノマー濃度を高くし、かつ架橋剤を高く（平易に言えば、三次元の網目を細かくする）すればよいのであるが、そうした場合には、基質が担体内に拡散しにくく、その結果微生物が増殖しにくくなり、廃水処理用固定化微生物として不都合を生ずる可能性がある。そこで、いくつかの架橋度条件で合成した固定化担体についてその力学的強度、分配係数、生物活性への影響および微生物の仕込み量を総合的に検討し、固定化における諸条件を把握した。

モノマー濃度の違いによるゲル担体の圧縮強度の変化を図２に示す。モノマー濃度に比例して担体の強度は増すことが認められた。またBIS/AAモル比の違い、即ち架橋度の違いによる担体の強度はBIS/AA比が0.02以上では増加せず一定となることが認められた（図３）。担体の強度という観点から見れば、合成試薬の組成としてはモノマー濃度が高くBIS/AAモル比が0.02以上がよい。

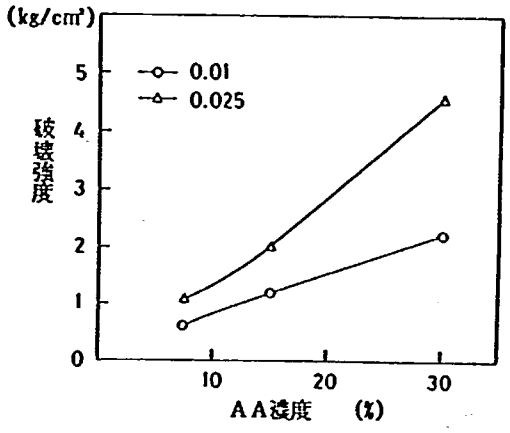


図２　破壊強度とモノマー濃度の関係

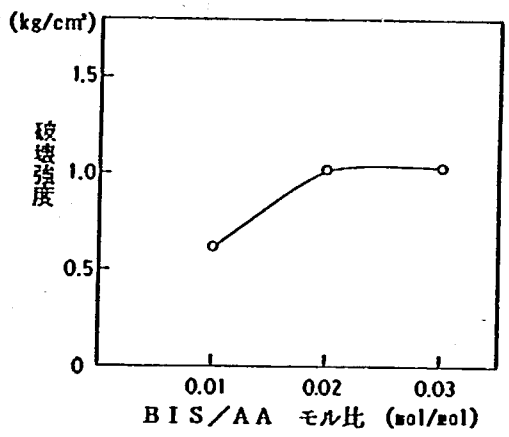


図３　破壊強度とBIS/AAモル比の関係

一方、モノマー（アクリルアミド）は生物活性に対する毒性を有することが知られており、モノマー濃度が高すぎると固定化した微生物が失活する恐れがある。そこで活性汚泥微生物に対する合成試薬の毒性を調べるために、アクリルアミドモノマーおよび架橋剤(BIS) の毒性試験を行い、その結果を図４、５に示す。架橋剤の毒性は認められなかったがアクリルアミドモノマーは微生物に対して毒性を有することが認められ、アクリルアミドモノマー濃度が20%を越えると微生物は殆ど活性を失うことが認められた。

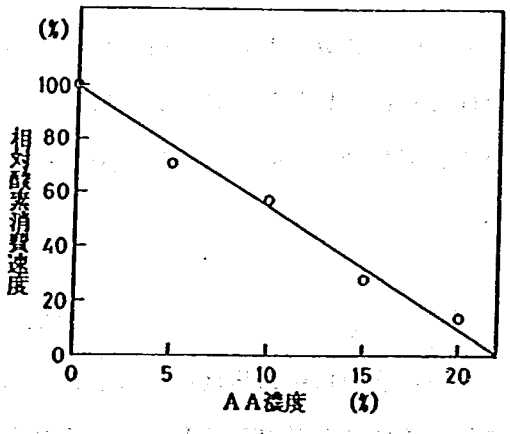


図４　微生物活性に及ぼすモノマー濃度の影響

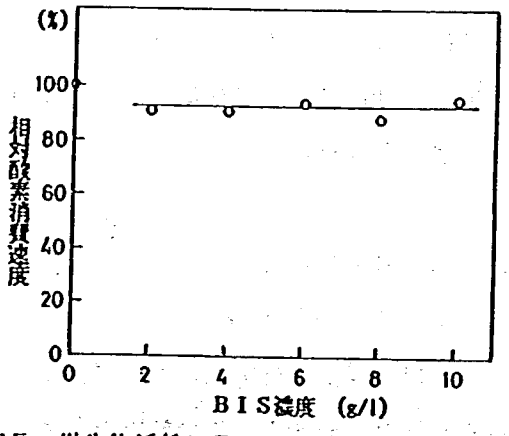


図５　微生物活性に及ぼすＢＩＳ濃度の影響

微生物を固定化していない担体のみの基質拡散性を分配係数を指標とした場合、図6からわかるように、分子量が 300以上となると分配係数は小さく、即ち分子径が大き過ぎて担体内へ溶質物質が入りにくいこととなり、かつBIS/AA比が大きくなるに従い分配係数は小さくなり担体内に拡散しにくくなることが認められた。溶質の拡散性から見るとモノマー濃度が15%を越えるとBIS/AA比に拘らず急激に溶質の拡散性が悪くなることから、固定化担体としてのモノマー濃度は15%以下が適当であると考えられる。

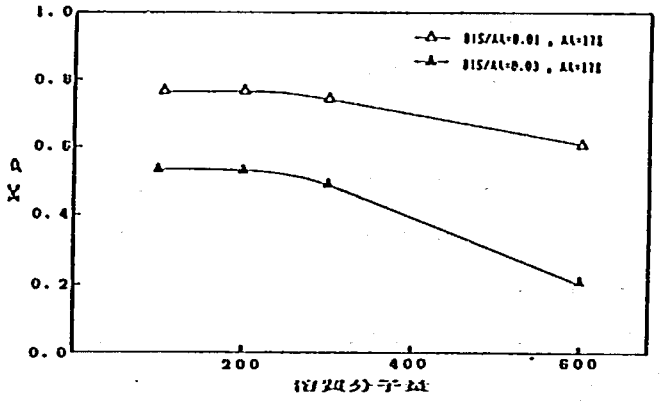


図6　溶質分子量と分配係数の関係

担体の物性から考慮した合成試薬の組成としてはアクリルアミドモノマー15%、BIS/AAモル比0.02以上が適当であると考えられる。モノマー濃度を15%に固定しBIS/AA比を0.01から0.04に変化させた担体内に微生物を固定化し、得られた固定化微生物の活性を測定した結果を図7に示す。微生物の活性はBIS/AA比0.02をピークに、架橋度が低くても高くても固定化微生物の活性は低下することが認められた。さらに、固定化微生物の製造時にモノマーと汚泥の混合比を変えることで固定化微生物の活性に差があるか、即ち汚泥の仕込み量の違いによる活性の差が認められるかどうかを知るために汚泥とモノマーの混同比を変えた3種類の固定化微生物を製造し、十分に活性を回復させた後の基質消費量を知らべた。その結果を図8に示す。図から分るように汚泥の割合いが高い程微生物活性が高いことが分った。しかし、差としてはそれ程大きなものではなく、固定化条件を決める上では他の合成条件が大きく影響すると思われる。

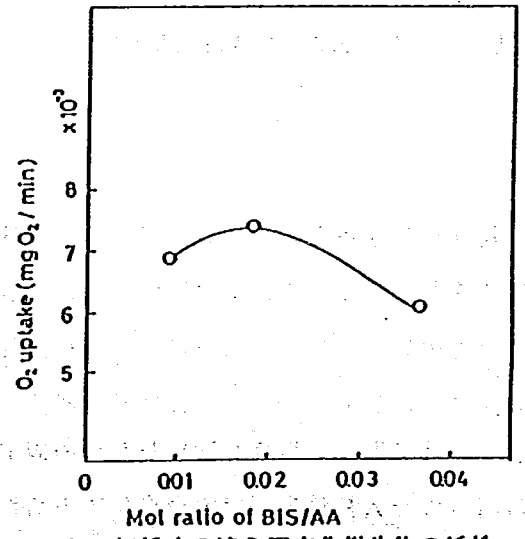


図7　架橋度の違う固定化微生物の活性

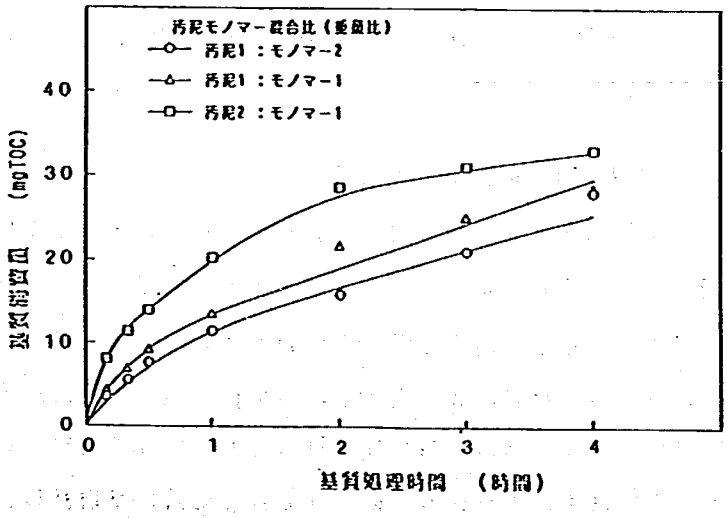


図8　汚泥仕込み量の違いによる固定化微生物活性の差

以上、担体の力学的強度、合成試薬の毒性、担体内への基質の拡散性、微生物活性から微生物の固定化条件としてはアクリルアミドモノマー濃度が15%、BIS/AAモル比が0.02が適当であるといえる。

3.2 固定化微生物の生化学的特性

固定化微生物の耐環境性、基質分解等に関わる知見を得ることは実際の水処理プロセスへ利用する上で必要なことである。ここでは前述した合成条件で得られた固定化微生物の温度およびｐＨ依存性、ならびに固定化微生物の活性評価、基質分解の場、基質分解モード等についての特性を固定化されていない活性汚泥微生物と比較させながらその結果を述べる。

3.2.1 温度およびｐＨ依存性

微生物を固定化することにより図９に示す様に、至適温度は45℃となり活性汚泥に比較して約10℃高くなった。これは、担体の網目構造による微少環境の変化に基づくものと思われ、固定化微生物中の微生物は担体外の温度とは異なる環境下にあると推測される。図１０に活性汚泥および固定化微生物の至適ｐＨを示す。活性汚泥、固定化微生物共至適ｐＨは９であったが、固定化微生物ではｐＨ６～ｐＨ１０まで比較的幅広いｐＨ範囲で活性を維持していた。

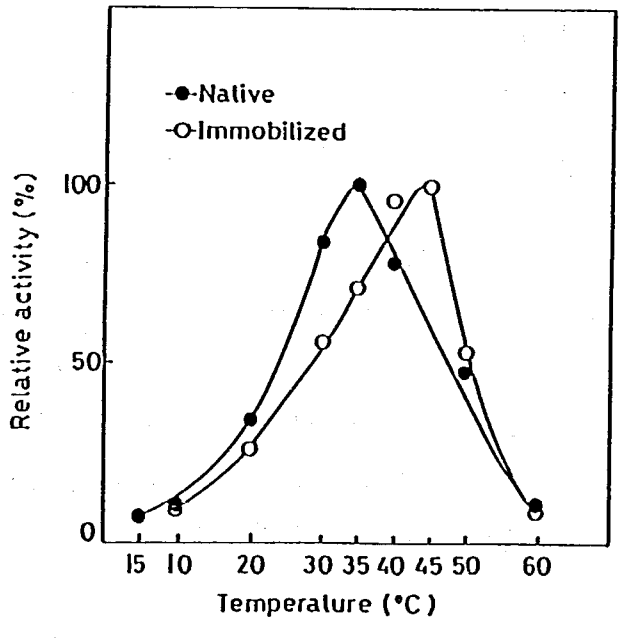


図9 固定化微生物および活性汚泥の至適温度

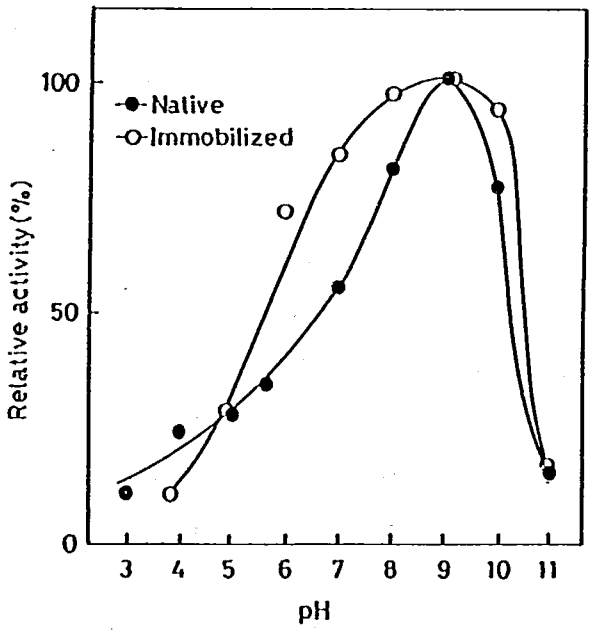


図10 固定化微生物および活性汚泥の至適ｐＨ

3.2.2 固定化微生物の活性

微生物は固定化反応の間にモノマーの毒性によってかなりの量が失活すると考えられるが、その後基質を与えることによって活性が回復することが認められた（図１１）。図１２は微生物活性の指標として酸素消費速度（内性呼吸）を用いて表した図で、横軸に固定化微生物の単位表面積一日当りの基質負荷量をとり、縦軸に固定化微生物の単位表面積当りの酸素呼吸速度を示している。図１３は酸素消費速度の代わりに脱水素酵素活性（ＤＨＡ）を活性の指標として表した図である。活性を回復した後の固定化微生物は加える基質の量によってさらに活性が増減し、一日当りの流入基質量と固定化微生物の活性の間には比例関係が認められた。

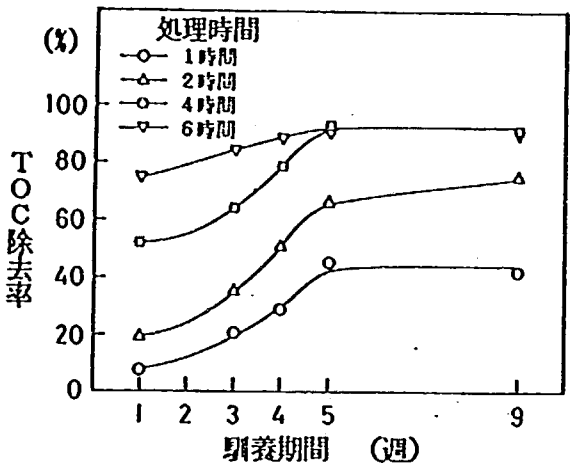


図11 馴養日数に対する活性変化

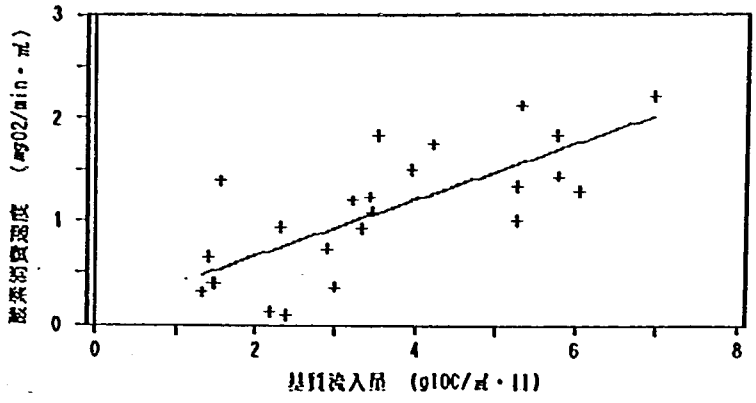


図12 流入基質量と固定化微生物活性の関係（酸素消費速度）

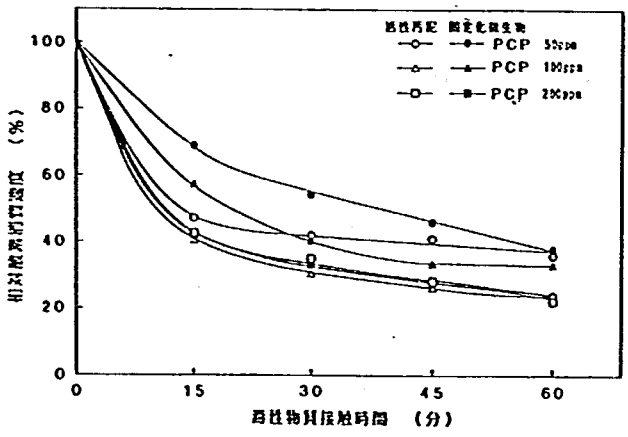


図14 毒性物質による微生物活性の低下

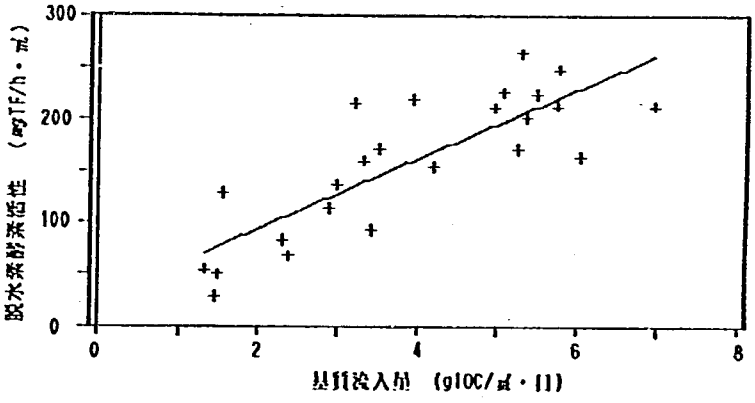


図13 流入基質量と固定化微生物活性の関係（脱水素酵素活性）

本研究ではさらに微生物活性に対して毒性を有する物質によって失う微生物活性が固定化することによって変化するかどうかを調べた。毒性物質としてペンタクロルフェノール（ＰＣＰ）を用い、酸素消費速度を指標とした微生物活性の結果を図１４に示す。ＰＣＰ濃度が高い時には活性汚泥と固定化微生物の間にあまり差は認められないものの低濃度では固定化微生物の方が若干毒性物質の影響を受け難いことが認められた。これはＰＣＰが担体内へ拡散する速度が律速されて、見掛け上毒性の作用する時間が遅くなったためと考えられる。

3.2.3 基質分解特性

本研究では図１５に示した様に担体の粒径を 3.5～14㎜に変化させた時、固定化微生物の単位表面積当りの基質除去速度は粒径の違いによって差がなく、固定化微生物の活性は担体の粒径によらず表面積に依存することを認めた。これはリアクター設計には固定化微生物の総表面積が設計因子となる可能性を示唆している。このことより基質分解反応の場は担体表面付近と推定できた訳であるが、その反応の場において活性汚泥と異なる基質分解を行っているかについて見たものが図１６および図１７のゲルろ過法による分子量分布のパターンである。両図を比較するに、分子量分布において両者に差は認められず、固定化した微生物でも元の微生物と同様に高分子量の基質を分解できることが認められた。

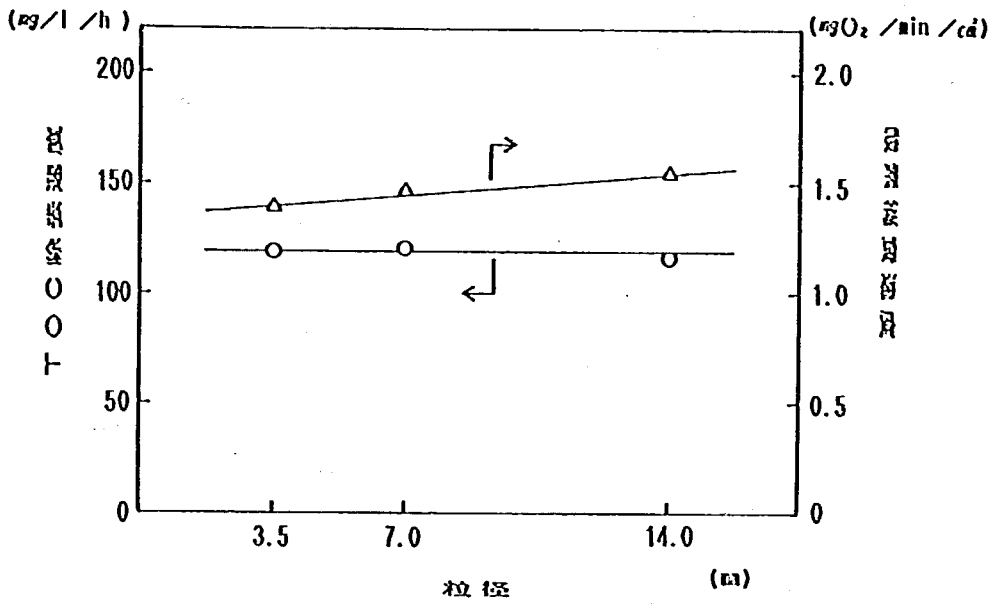


図15　粒径の違う固定化微生物のＴＯＣ
除去速度および酸素消費速度

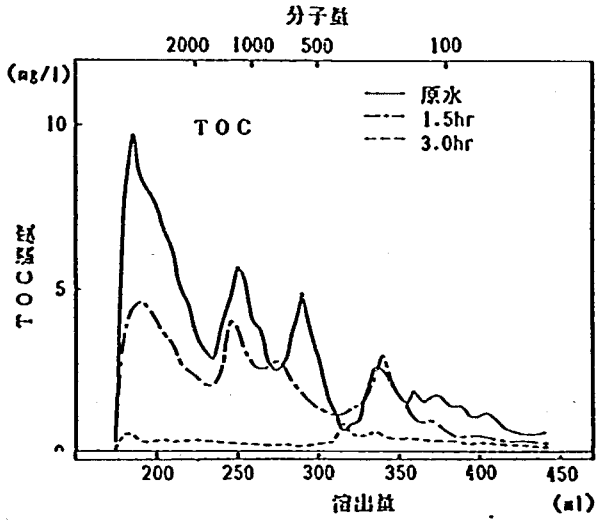


図16　基質溶液および活性汚泥微生物
による処理水の分子量分布

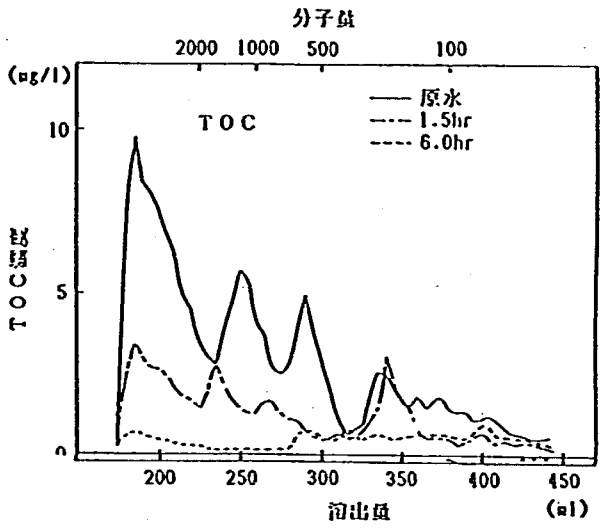


図17　基質溶液および固定化微生物
による処理水の分子量分布

3.4　排水処理への適用

3.4.1　連続処理実験期間中の処理水水質

粒径４㎜の球形のポリアクリルアミドゲルを担体とした固定化微生物を総容積18ℓのリアクター内に容積比で40%となるように充填し、人工下水を基質とした連続の基質処理実験を行った。図１８に実験期間中の容積負荷と処理水ＴＯＣ除去を示す。負荷変動の大きい時、あるいは付加が高い時に一時的に処理水水質が悪くなることが認められたが、それ以外は一定してＴＯＣ20～30㎎／ℓ程度の処理水が得られた。

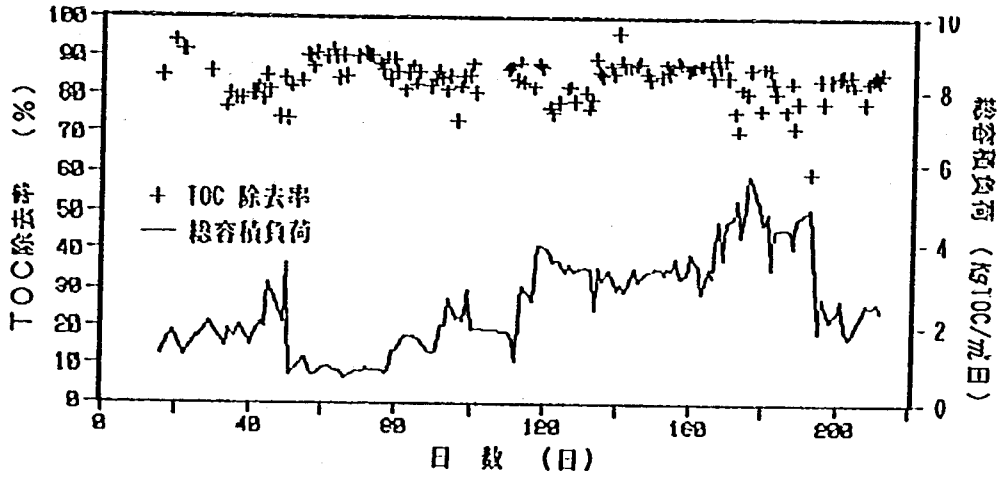


図18 実験期間中のＴＯＣ除去率と容積負荷

3.4.2 負荷と基質除去量との関係

図１９に実験期間中の容積負荷とＴＯＣ除去量を示す。これらの図から、基質除去量は容積負荷と全く同じ変動を示すことが認められた。基質除去量と容積負荷の関係をより明確に表した図を図２０に示す。この図より基質除去量と容積負荷の間には良い相関関係が得られることが認められた。このことは負荷の増加に伴い固定化微生物の基質除去活性が増加しさらには基質除去に与かる浮遊の微生物が増加したことを示唆している。負荷の増加によって固定化微生物の活性が増加することは前述した通りであ

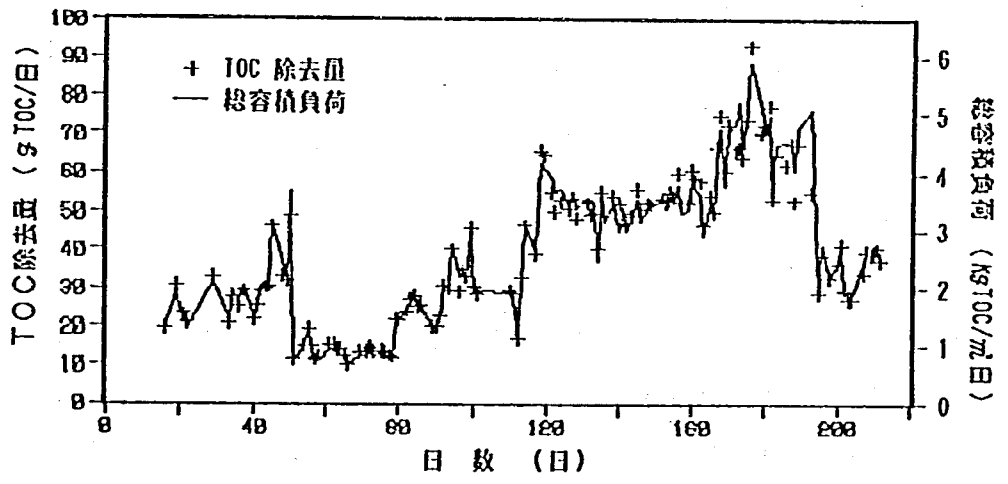


図19 実験期間中の基質除去量

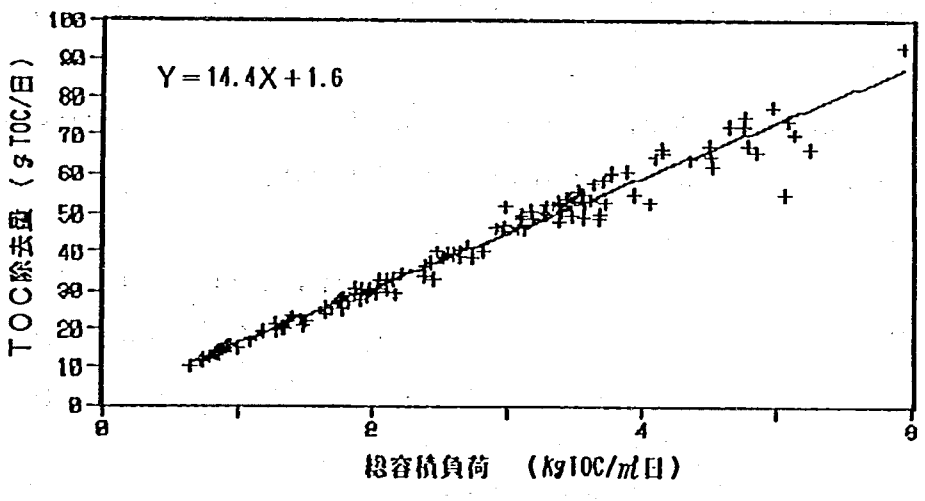


図20 基質除去量と容積負荷の関係

る。ＴＯＣ容積で４kgTOC/㎥・日以上では若干基質除去量にばらつきが出ているが６kgTOC/㎥・日でも一定の基質除去量が得られている。これはＢＯＤ容積負荷に換算すると約10kgBOC/㎥・日に相当する。したがって、固定化微生物を用いた廃水処理ではかなり高濃度の廃水も処理し得る可能性があると思われる。

3.4.3　基質除去量と余剰汚泥発生量の関係

ＴＯＣ除去量と余剰汚泥発生量の関係を図２１に示す。余剰汚泥発生量は微妙な条件の違いによってかなり大きくばらつき明確な相関は得られないが、基質除去量が増加するに従って余剰汚泥発生量も増加することが認められた。処理水中に含まれる余剰汚泥濃度としてはおおよそ200ppm以下であるので固液分離は比較的容易であった。

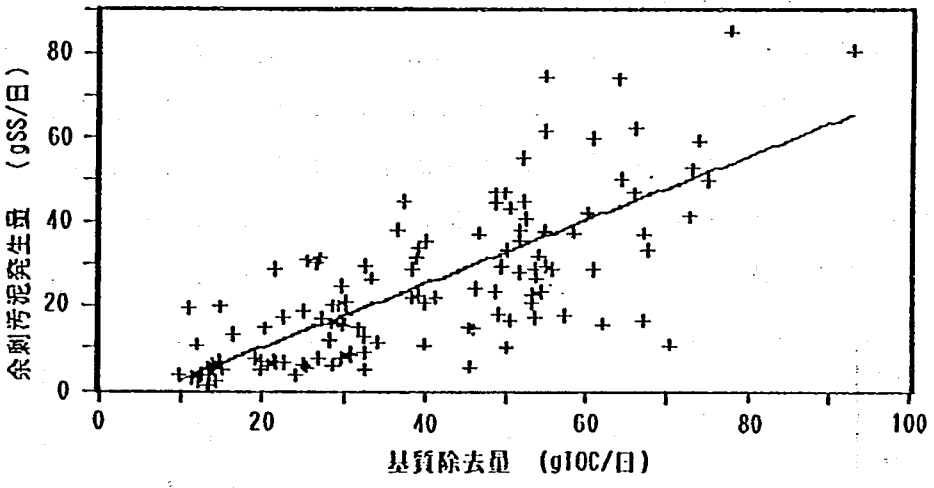


図21　基質除去量と余剰汚泥発生量の関係

４．結論

１．ポリアクリルアミドゲルを担体とした固定化微生物は廃水処理に適用でき、高負荷運転でも一定の基質除去量が得られることが認められた。

２．連続基質処理実験期間中、高負荷時においても一般の活性汚泥法で見られるようなバルキングを起こさないことが分った。

３．固定化微生物は負荷に応じて活性が増加し、槽内の汚泥濃度コントロールが不必要であり汚泥を返送する必要がない。

４．包括型の固定化方法では流入水中に含まれる浮遊物質の除去が困難であるので浮遊物質を含まない廃水の処理に活用できるようなシステムを組まなければならない。

鹿島建設㈱　技術研究所

主任研究員　大澤　武彦

研　究　員　矢部　誠一

〃　廣瀬　朗

〃　西木　浩子

④ 包括固定化微生物を用いた窒素除去技術

1. 開発目的

本研究は、「酵素，微生物の固定化技術の開発」のうち「固定化方法に関する研究」および「バイオリアクターに関する研究」に位置づけられるもので、窒素除去バイオリアクターの開発について、研究開発の促進をはかるとともに、その実用性の評価と設計および維持管理に関する指針を得ることを目的としている。

窒素除去効率を高める方法としては、窒素除去反応に係る微生物を反応槽内に高濃度に保持するため、食品・医薬分野でバイオテクノロジーのひとつとして開発されつつある固定化微生物の適用を試みた。以下に昭和６０年度から６２年度中間までに実施した「固定化方法に関する研究」の成果を概説する。

2. 研究方法

2.1 固定化材料の選定

本研究は、下水の窒素除去プロセスに適用し得る固定化方法として、包括固定化法に着目したが、適用に当って固定化材料に求められる性能としては次のようなものが考えられる。

1) 水溶性の材料で常温で固定できること。
2) 固定化する微生物に対して固定化時および固定化後とも毒性が少ないこと。
3) 排水中の基質に対して透過性が優れていること。
4) 固定化材自体が生物分解性が少なく耐久性が優れていること。
5) 微生物の漏れが少ないこと。
6) 物理的に脆弱でないこと。
7) 安価であること。

包括固定化担体には主に表１に示すような多くの有機高分子材料が用いられるが、排水処理に適用する場合には、前記のような性能が求められる。

天然高分子の場合は、予備的な実験によれば、おおむね毒性は少ないもののその寿命は、月オーダーの実績しかなく、まして絶えず種々の菌と接触する排水処理においては生物分解により耐久性が著しく悪化することが知られ

表１　包括固定化剤

天然高分子	合成高分子
多糖類	アクリルアミド
アルギン酸ナトリウム	ポリビニルアルコール
カラギーナン	ポリエチレングリコール
寒天	光硬化性樹脂
	ポリウレタン
タンパク質	エポキシ
ゼラチン	メラミン
コラーゲン	ポリスチレン
アルブミン	ポリ酢酸ビニル

ている。

一方、合成高分子は一般に価格が高く毒性も強いが、生物分解性が少なく年オーダの耐久性が期待できる。相対的にみれば耐久性が十分あれば初期コストの高い分は十分カバーでき、その他の求められる性能に対しても合成高分子の方が選択の範囲が広いと云える。そこで、本研究では合成高分子に焦点を絞って検討することとした。

2.1(1) 供試材料

実験には、表1のなかから予備的な選定を行い次の5種類の固定化剤を用いた。

(a) エポキシ系樹脂：表2に示すプレポリマーを用いた。

(b) ポリエチレングコール（PEG）系樹脂：表3に示すようなプレポリマーを用いた。

(c) アクリルアミド：アクリルアミドモノマーと架橋剤を用い重合させた。

(d) メラミン系樹脂：メラミン骨格にPEGが付き、その末端にアクリル、メタアクリル基をつけたものである。

(e) ウレタン樹脂：エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合ポリエーテルポリオールの両末端にトルエンジイソシアネートを付けたものである。

表2 エポキシ系樹脂

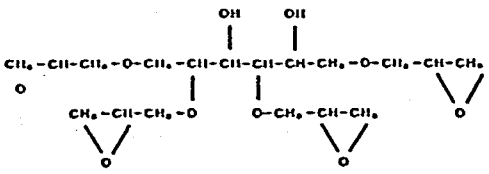
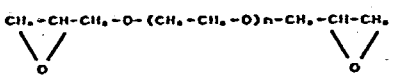
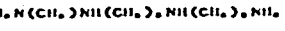
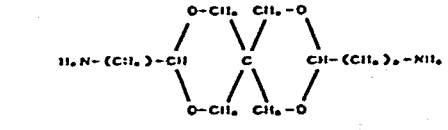
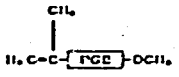
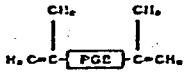
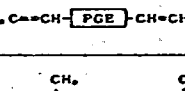
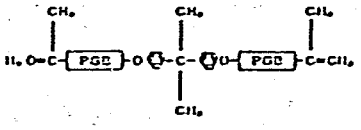
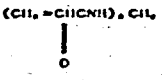
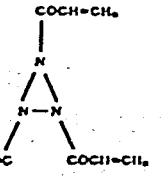
区分	構造式
ポリエポキシ化合物	
ジエポキシ化合物	
エポキシ用硬化剤	トリエチレンテトラミン  N-アミノエチルピペラジン 脂肪四式変性アミン 
エポキシ用硬化促進剤	2.4.6トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール

表3 ポリエチレングリコール系樹脂

区分	構造式
PEOメタクリレート系化合物	
PEOジメタクレート系化合物	
PEOジアクリレート系化合物	
PEOメタクリロキシ系化合物	
PEG用架橋剤	N,N'-メチレンビスアクリルアミド  トリアクリルホルマール 
PEO用架橋促進剤	β-ジメチルアミノプロピオニトリル

2.1(2) 固定化方法

担体の成形方法は、担体形状と密接な関連がある。包括固定化法などの有機高分子材料を用いる場合、担体の形状を自由に選定できることが長所となっている。担体形状はリアクター形状との関連で、接触効率の最も高い形状を選択する必要がある。ここでは、成形方法として実績のあるチューブ成形方法を主に用いることにした。これは内径2～8㎜φのビニールチューブ内に固定化材料を注入固化した後、水圧でチューブ内から押し出し適当な長さに切断する方法である。表4に各樹脂ごとの固定化方法の概要を記す。

表4 各樹脂における硝化菌固定化方法

樹脂名	固定化方法
エポキシ系樹脂	エポキシ系プレポリマー5－20%，硬化剤としてジエチレントリアミン等のアミン類やポリアミドをエポキシ当量分添加し円柱状に成形固化した。
ポリエチレングリコール系樹脂	ポリエチレングリコール系プレポリマー5－18%，架橋剤としてN，N－メチレンビスアクリルアミド又は，ポリエチレングリコール系プレポリマーを1%添加し，過硫酸カリウムによる重合，光重合，紙気重合により固化した。
アクリルアミド樹脂	アクリルアミド18%，N，N－メチレンビスアクリルアミド1%，3－ジメチルアミノプロピオニトリル0.5%，過硫酸カリウム0.25%で重合し，円柱状に成形固化した。
ウレタン系樹脂	ウレタンプレポリマー5－18%で活性汚泥を混合し，ポリエチレンフィルム上に板状に固化した。
メラミン系樹脂	メラミンプレポリマー5－20%，架橋剤としてNN メチレンビスアクリルアミドを1%添加し，過硫酸カリによる重合により円柱状に成形固化した。

2.1(3) 試験項目および試験方法

固定化材料の選定に当り実施した試験項目および試験方法は次の通りである。

(a) 圧縮強度および変形率

圧縮強度の測定は厚さ5㎜に切断した試験片を硬度計（木屋式1600-A型）にセットし、ハンドルを回転し上下から圧力を加え試験片が破壊したときの圧縮力を読みとった。

変形率は試験片の圧縮強度を測定する際、破壊した時点の試験片の厚さℓを求め、次式から変形率（%）を求めた。

$$\text{変形率}\ (\%) = \frac{5-\ell}{5} \times 100$$

(b) 活性度

活性度として、固定化初期の活性残存率及び固定化担体を馴養した後の呼吸活性を測定した。

活性残存率は固定化担体を作成したときの活性に及ぼす影響を示す指標であり、次式により求めた。

$$\text{活性残存率（\%）}=\frac{\text{固定化材料添加時の酸素利用速度}}{\text{固定化材料無添加時の酸素利用速度}}\times 100$$

馴養後の呼吸活性は、図1に示すような容積4ℓの二重管タイプのエアリフト型反応槽を用い、NH_4－N濃度20㎎／ℓの合成廃水により馴養を行った後、その担体の呼吸速度を測定した。

(c) 分配係数

硝化反応に係るNH_4，NO_2^-，NO_3^-，各イオンに対する担体材料の基質透過性を調べるために、分配係数を測定した。分配係数は、平衡状態に達した時の担体内部の基質量(Cs′)と外部液との間の基質量(Cs)の比を表わしたもので、次式により求めた。

$$\text{分配係数}\quad Kp=\frac{Cs}{Cs}=\frac{V_0}{V_1-V_0}\cdot\frac{Cs_0-Cs_1}{Cs_1}$$

V_0：担体を加える前の溶液量（mℓ）

V_1：加えた後の（溶液＋担体）の量（mℓ）

Cs_0，Cs_1：前後の溶液中の溶質濃度（㎎／ℓ）

ここでは、V_0=5mℓ，V_1=10mℓで平衡に達した6時間後にCs_0-Cs_1を測定した。

2.2 固定化微生物担体の性能に関する研究

窒素除去バイオリアクターの実用化のため、固定化担体への硝化菌および脱窒菌の固定化方法を確立することを目的に、2.1 項で選定した材料を用いて硝化菌及び脱窒菌をそれぞれ固定化し、固定化担体の処理性能を比較検討した。

硝化処理性能については、固定化用種菌の種類、担体の粒径、反応槽内の溶存酸素（DO）濃度の影響など、また脱窒処理性能については、固定化担体の馴養方法を検討した。

2.2(1) 固定化用種菌の種類

硝化実験の種菌として、ひとつは生物学的窒素除去を行っている処理場の活性汚泥（呼吸速度：14㎎·O_2/g·SS·h）と、もうひとつはこの汚泥をあらかじめアンモニア合成廃水で一定期間馴養して活性を高めた汚泥（呼吸速度：90㎎·O_2/g·SS·hと25㎎·O_2/g·SS·h）の2種類を用いた。この汚泥を表4に示す方法に準じて固定化した担体を図1に示す実験装置に

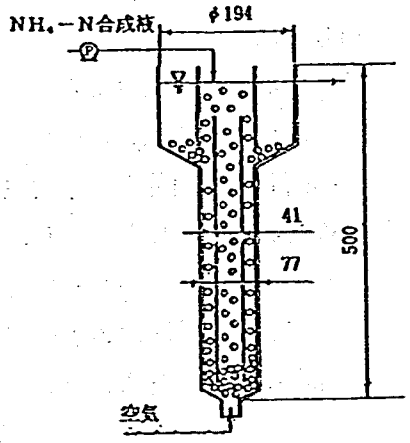


図1 馴養実験装置

充填し、合成廃水（NH_4－N：２０㎎／ℓ）を用いて処理性能を検討した。

2.2(2)　担体の粒径

馴養した硝化菌を表４に示す方法で固定化し、この担体を図２に示す実験装置（有効容積２００ℓ）に充填し、合成廃水（NH_4－N：２０㎎／ℓ）で連続処理を行った後、担体をふるい分けし、各粒径毎の呼吸速度を測定した。

2.2(3)　ＤＯ濃度

2.2(2)項の連続処理を行った担体をふるい分けし、各粒径毎に呼吸速度を測定するとともに各ＤＯ濃度での呼吸速度を求めた。

2.2(4)　脱窒菌固定化担体の馴養方法

下水処理場の余剰汚泥を2.1項で選定した固定化材料で固定化し、この担体を用いて、容積４ℓの実験装置により、嫌気あるいは好気条件で連続実験を行った。

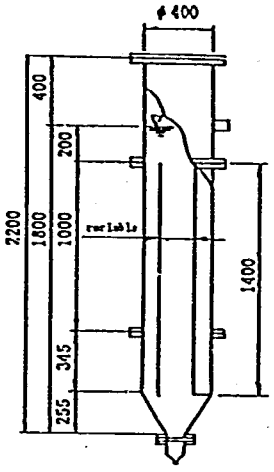


図２　好気反応槽

3.　結　　果

3.1　固定化材料の選定

５種類の固定化材料について、あらかじめ馴養した硝化菌を固定化したときの膨張率，変形率，圧縮強度，分配係数などの物性並びに呼吸活性について検討した結果を表５に示す。メラミンは今回の実験では固化が困難であり、またウレタンについては、固化はするものの担体にするのが困難であった。

ＰＥＧ系は、アクリルアミド，エポキシ系に比べ、圧縮強度は同等であり、固定化後の残存活性が高く、固定化材料の毒性が最も低い材料であると判断される。また馴養後の呼吸活性についてもＰＥＧ系は他の２つの材料に比べ約２倍あり、硝化活性が高くなっている。この原因のひとつとしては、NH_4－Ｎの分配係数がＰＥＧ系の場合、他の樹脂に比べ高い値であり、このため担体内へNH_4－Ｎが透過しやすくなっているものと考えられる。

以上の結果、硝化菌の固定化材料としてＰＥＧ系を選定した。

また脱窒菌の固定化料材としては、いずれの材料も活性に大きな差はみとめられず、４年間の研究実績のあるアクリルアミドを用いることにした。

表5　各種固定化材の比較

項目＼固定化剤		アクリルアミド	エポキシ	PEG	ウレタン	メラミン
圧縮強度 (kg/cm²)		2.13	2.14 ~ 5.17	2.76 ~ 3.57	弾力性有 (>10)	混合不可
変形率 (%)		49	30 ~ 69	33 ~ 52	——	——
膨潤率 (%)		101	81 ~ 107	93 ~ 113	——	——
分配係数	NH_4-N	0.85	0.22 ~ 0.60	1.55 ~ 2.00	——	——
	NO_3-N	1.33	3.20 ~ 9.40	0.39 ~ 2.87	——	——
寿命 (耐久性)		○	——	○	△	——
ペレット製作の難易		○	○	○	△	△
活性度	残存 (%)	1以下	1.6 ~ 3.3	5 ~ 15	——	——
	馴養後 ($mgO_2/g\,ph$)	500	180 ~ 500	1,100	680	——

○　良好
△　やや劣

3.2　固定化微生物担体の性能

3.2(1)　固定化用種菌の種類

硝化性能に対する固定化用種菌の種類の影響について検討した結果を図3に示す。あらかじめ馴養した汚泥では、呼吸速度の立上りが早くかつ高い活性が得られた。これに対し処理場汚泥をそのまま固定化した場合、除々に活性が上昇する傾向を示している。しかし処

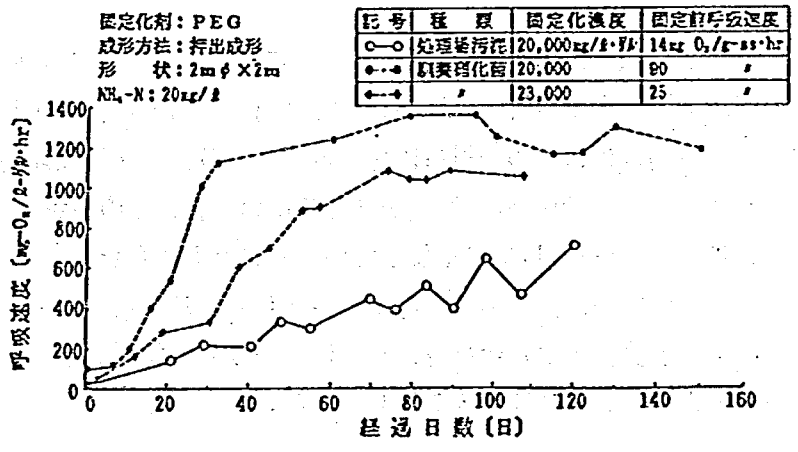


図3　種菌の違いによる活性回復状況の相違

理場汚泥を直接固定化する方法は経済的にも有利であるので、その後重合方法を改良することにより、3ヵ月程度で活性を定常化することができ、かつ呼吸速度もあらかじめ馴養して固定化したものと同等の結果を得た。

3.2(2) 担体の粒径

PEG系樹脂を用いて硝化菌優先汚泥を固定化したもの（硝化担体）と、アクリルアミドで活性汚泥を固定化したもの（BOD酸化担体）について、それぞれ処理実験を行い、各担体をふるい分けし、各粒径毎の呼吸活性を測定した。その結果を図4及び5に示す。硝化担体は粒径の小さいものほど呼吸活性が高く、粒径の影響が認められた。従って、担体の粒径は操作性を損なわない範囲で小さい方がよいことがわかった。

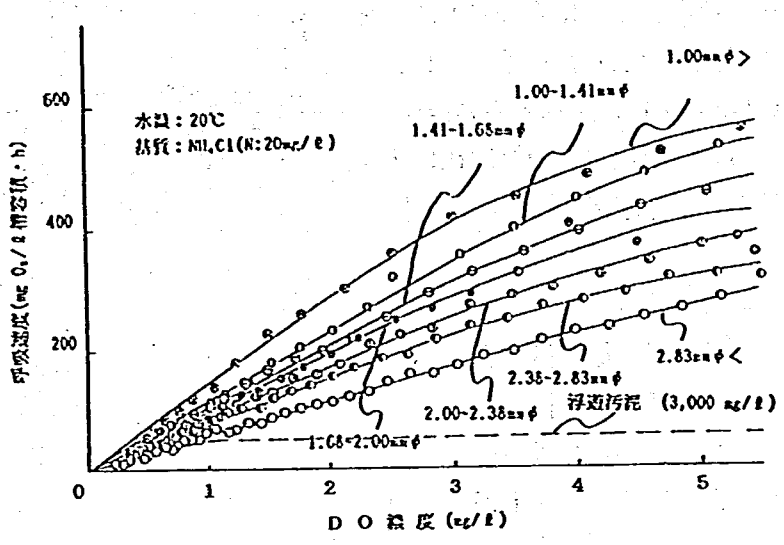


図4 硝化担体の粒径別呼吸速度

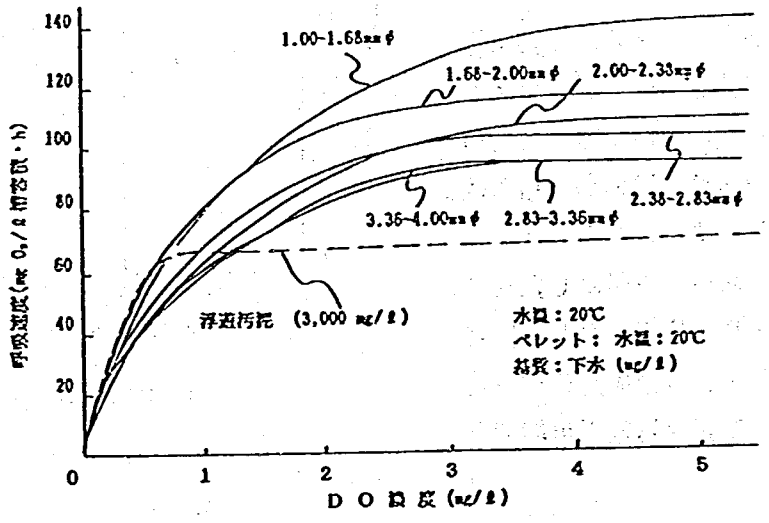


図5 BOD酸化担体の粒径別呼吸速度

一方、この担体の切断面の電顕写真を撮ったところ、図６に示すように、ペレット表面から５０～６０μの部分に硝化菌が密集していることがわかった。この結果から担体粒径が小さく表面積の広い担体ほど、活性が高くなるということが確かめられた。

3.2(3)　ＤＯ濃度の影響

3.2 (2)項で検討した図４及び５について、ＤＯ濃度の影響を調べたところＢＯＤ酸化担体はＤＯ２.５～３㎎／ℓ以上で平衡に達しているのに対し、硝化担体はほぼ直線的に増加する傾向を示した。また図４に点線で示した活性汚泥循環変法（ＭＬＳＳ3,000㎎／ℓ）に比べて高い活性を有することがわかった。同様にＢＯＤ酸化担体は、硝化担体ほどではないが浮遊汚泥に比べ、活性が高くなっている。

3.2(4)　脱窒菌固定化担体の馴養方法

脱窒菌の場合、図７に示す様に処理場汚泥を固定化し初期に好気馴養を行い呼吸活性がある程度上昇した時点で嫌気馴養に転換する方式により活性度の向上が認められた。



図６　硝化担体断面の電顕写真

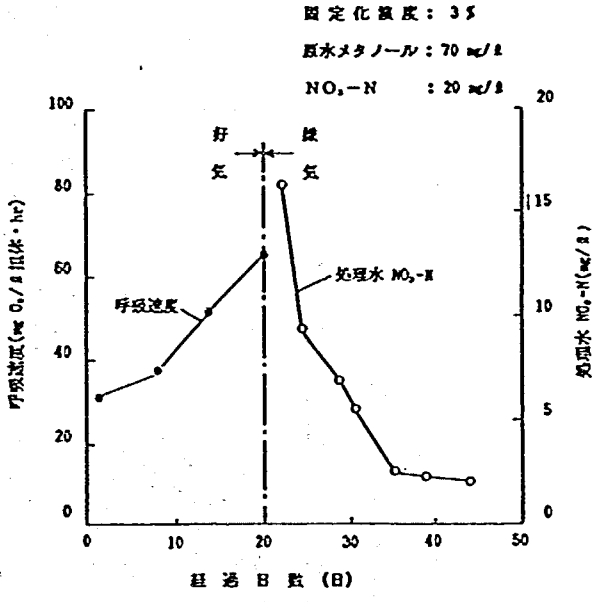


図７　固定化脱窒菌の好気馴養

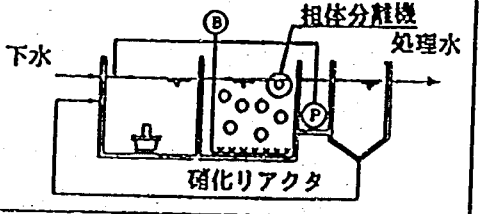
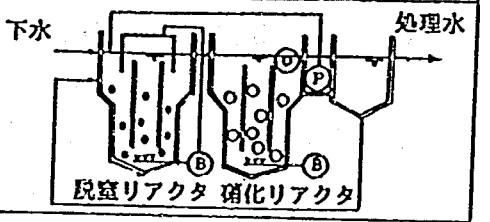
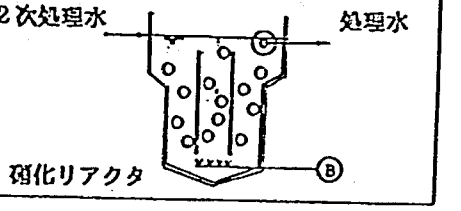
4.　固定化担体の窒素除去プロセスへの適用

本研究で開発した担体を用いたプロセスとして、図８に示す３種類について開発を進めている。№１のプロセスは既設の曝気槽の改造により窒素除去を付加することができる。また浮遊汚泥中に生物膜処理を併用した場合、はく離や硝化菌以外の微生物増殖など不安定な要因があるのに対して、包括固定化微生物では図９に示すように良好な処理が可能である。

下水の３次処理（No３）に適用する場合、接触曝気、回転円板に比べ処理能力を高くでき、かつ安定した処理が期待できる。

このほか、回分処理へ硝化担体を適用することも可能と思われる。

図８　開発プロセス

No.	適用	目標水質	プロセス
1	2次処理	BOD 200 mg/ℓ ⇩ 20 mg/ℓ	
2	処理	T－N 30 mg/ℓ ⇩ 10 mg/ℓ	
3	3次処理(硝化)	NH_4-N 10~20 mg/ℓ ⇩ 1~2 mg/ℓ	

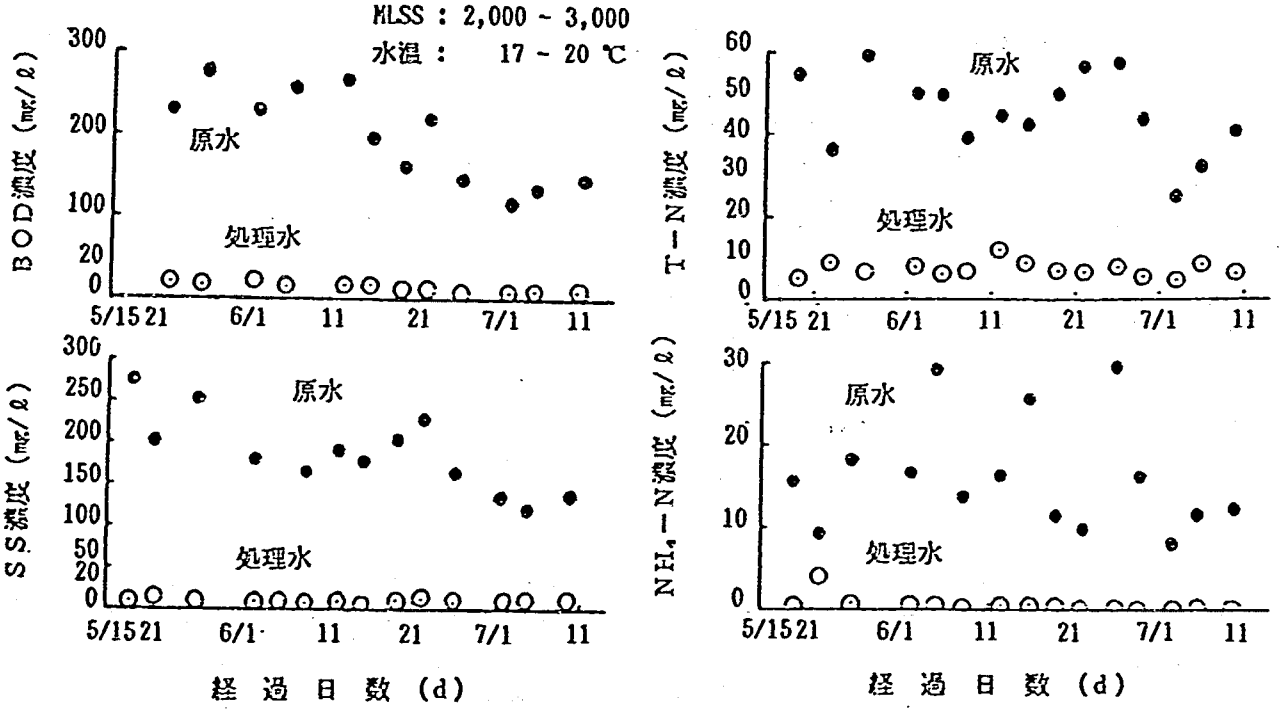


図９　中規模処理実験結果（一例）

5. 結　論

包括固定化微生物を用いた高効率な窒素除去技術を開発するため、「固定化方法に関する研究」を行い、次の事項を明らかにできた。

(1) 硝化菌の固定化材料として、活性・強度とも優れているポリエチレングリコール系樹脂を選定した。

(2) 上記の樹脂では、NH_4－Nの透過に問題はないが、DO濃度の影響をうけやすく、操作性を損なわない範囲で、粒径の小さいペレットが好ましい。

(3) 上記樹脂を用いて硝化担体を製造する場合、呼吸活性の低い処理場汚泥をそのまま固定化しても、活性度の発現・回復が可能であり、実用的に有利である。

(4) 脱窒菌の固定化材料としては、活性・強度とも優れ、かつ運転実績の長いアクリルアミドを選定した。

(5) アクリルアミドで固定化した担体の馴養方法としては、初期に好気性で呼吸速度を高め、その後嫌気処理を行うのがよいことがわかった。

日本下水道事業団　多田　実
川口　幸男
日立プラント建設(株)　中島　一郎
高野　国弘

⑤ モール状担体を用いた固定床型嫌気性バイオリアクターの下水処理特性

1．開発目的

嫌気法での処理速度を上げるために結合固定化法を用いて汚泥の大量保持を達成しようとする場合、

①リアクターの中では担体自身の占める容積が死容積になる

②汚泥が担体表面に膜状に固定化されるので、廃水との接触面積が減少する

③嫌気性菌の増殖あるいは流入廃水に含まれるSSにより担体が閉塞し、偏流の危険性がある、

などのリアクター全体としての処理速度に与えるマイナス面も十分考えておかなければならない。

本開発では、モール状の担体について、担体の比較、充填方法、通水条件の検討を行い、下水処理に適用した場合の特性を明らかにすることを目的とする。

2．方　法

2．1　モール状担体の比較実験

2．1(1)　供試モール状担体とカラム充填方法

実験には図－1に示す（イ）、（ロ）、（ハ）の3種類のモール状担体を用いた。いずれも、ポリ塩化ビニリデン繊維で多数の輪をもたせながらひも状に編み上げたものである。外径は、（イ）約40㎜φ、（ロ）約30㎜φ、（ハ）約15㎜φである。なお、（ロ）は（ハ）のモール状担体を、4本束ねた。

カラムには、内径60㎜φ、固定床部長さ 400㎜の透明アクリル製円筒を用い、それぞれの担体を縦方向に1本ずつ充填した。各カラムの固定部容積は 1.13 ℓ、担体充填長さは、（イ） 310㎜、（ロ） 290㎜、（ハ） 320㎜である。

2．1(2)　実験装置

実験装置は、図－2に示すように、（イ）、（ロ）、（ハ）の3カラムとそれぞれの原水貯留兼受槽及び原水供給・循環ポンプよりなっている。3系列を室内に設置し、並行的に実験を行った。

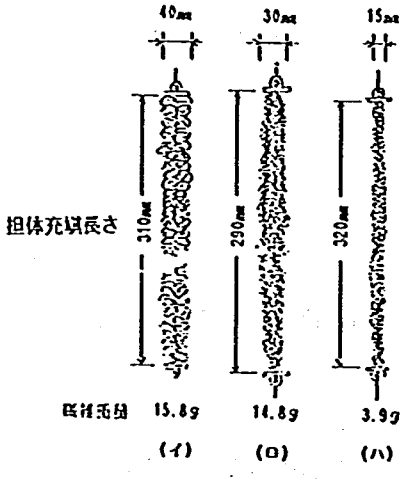
各カラムの固定床部の空隙率は（イ）が61.3%、（ロ）が71.3%、（ハ）が92.1%である。

2．1(3)　植種と流入水投入方法

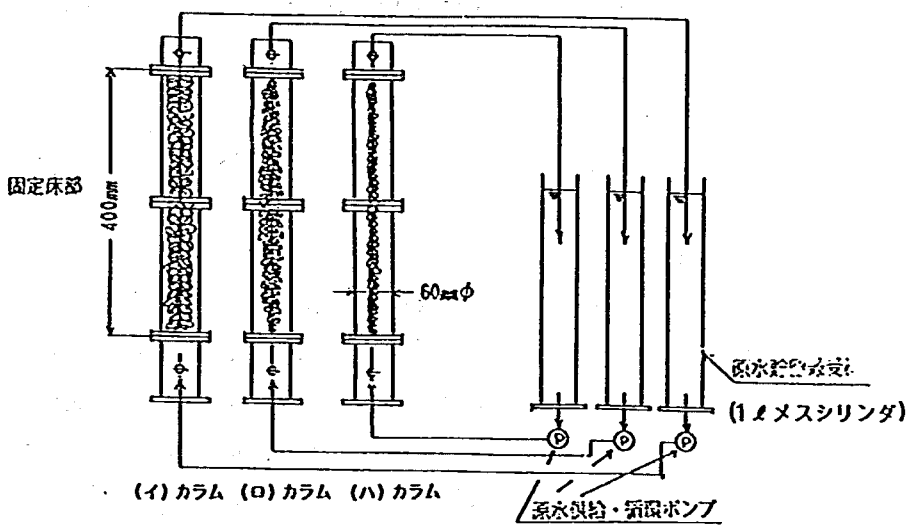
植種には、後述の固定床型嫌気性バイオリアクター実験のメタン生成槽（B－2槽）の沈殿汚泥を用いた。流入水には固定床型嫌気性バイオリアクターの酸生成槽（A槽）流出水を用い、fill and draw方式で1日1回 800mℓずつ受槽に投入した。通水は上向流で行った。

2．1(4)　カラム内上昇速度及び水温

空筒基準上昇速度は表－1に示すように設定した。水温は、16～26℃（平均20℃）であった。



図－1　モール状担体



図－2　モール状担体比較実験装置

表－1　空間基準上昇速度

実験期間 / カラム	S62.6/22～8/24	8/25～10/19
(イ)	1.0m/hr	2.6m/hr
(ロ)	0.5	3.0
(ハ)	1.0	3.4

2．2　固定床型嫌気性バイオリアクターによる連続通水実験

2．2(1)　使用したモール状担体とリアクター充填方法

実験には図－1に示した（ハ）のモール状担体を用いた。担体を写真－1に示すように同心円上縦方向に張り、透明アクリル製円筒に充填した。

2．2(2)　実験装置

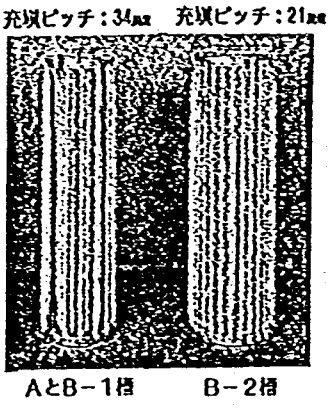
図－3に実験装置の概要を示す。

図中A、B－1、B－2が嫌気性バイオリアクターで、内径 210㎜、固定床部長さ 640㎜、固定床部容積26.3ℓである。循環ポンプを用いて槽内上昇速度を調整した。Cは好気性バイオリアクターでモール状担体をノレン状に充填した。各槽の主な仕様を表－2に示す。実験装置は空調した室内に設置したが、原水タンクは外部に置いた。

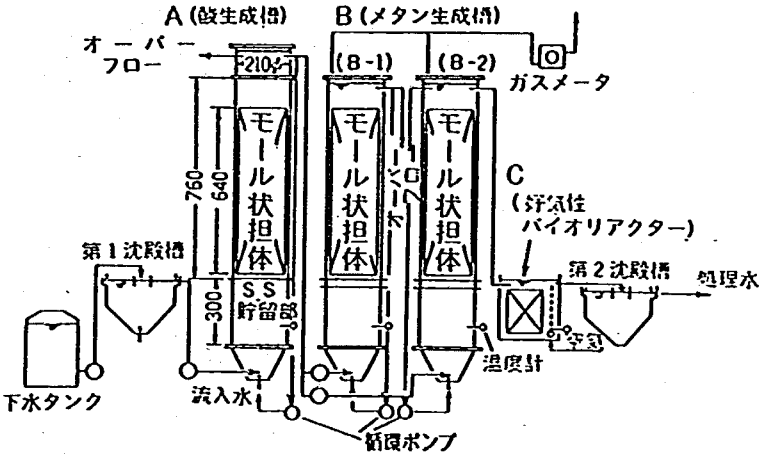
2．2(3)　植種と通水方法及び実験条件

植種には、T団地の嫌気性ろ床を組み込んだ浄化槽の嫌気性ろ床沈殿汚泥を用いた。

流入水は、A槽下部から上向流方式で通水し、A槽流出水の半分ずつをB－1、B－2槽の下部から同じく上向流で通水した。B－2槽流出水をC槽（好気槽）で処理した。



写真－1　モール状担体ユニット



図－3　固定床型嫌気性バイオリアクターによる連続通水実験実験装置

表－2　各槽の主な仕様

槽名称	槽容量（ℓ） 上澄部	固定床部	SS貯留部	充填量 (m²/m³)	充填ピッチ (㎜)	空隙率 (%)
第1沈殿槽	17.2ℓ			－	－	－
A　槽	8.0	26.3	12.5	626	34	99.6
B－1槽	－	26.3	14.9	〃	〃	〃
B－2槽	－	26.3	14.9	1740	21	98.8
C　槽	－	7.2	－	653	30	99.5
第2沈殿槽	－	17.2	－	－	－	－

流入水は、K下水処理場沈砂池流出水を、あらかじめ第1沈殿槽で夾雑物を取り除き使用した。

表－3に実験条件を示すが、HRTは嫌気 8.6hr（A槽 2.7hr、B槽 5.9hr）、好気（C槽）1.6hrとした。

2．2(4)　槽内上昇速度及び水温

空筒基準上昇速度は表－3の実験ケース（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）、（Ⅳ）に示したように 0.1、0.4、 1.5、 4.5m/hrの4段階に変えてその影響を見た。水温は、14～27℃（平均約20℃）であった。

表－3　実 験 条 件

実験ケース	槽名称	第1沈殿槽	A 槽	B－1槽	B－2槽	C 槽	第2沈殿槽
(Ⅰ)	流入量 (ℓ／日)	230	230	107	107	107	107
S62.4/7 ～	HRT (hr)	1.8	2.7	5.9	5.9	1.6	3.9
5/31	空筒上昇基準速度 (m／hr)	－	0.28	0.13	0.13	－	－
(Ⅱ)	流入量 (ℓ／日)	上に同じ					
S62.6/1 ～	HRT (hr)						
7/1	空筒上昇基準速度 (m／hr)	－	0.4	0.4	0.4	－	－
(Ⅲ)	流入量 (ℓ／日)	上に同じ					
S62.7/2 ～	HRT (hr)						
9/6	空筒上昇基準速度 (m／hr)	－	1.5	1.5	0.4	－	－
(Ⅳ)	流入量 (ℓ／日)	上に同じ					
S62.9/7 ～	HRT (hr)						
11/10	空筒上昇基準速度 (m／hr)	－	4.5	4.5	4.5	－	－

3．結　果

3．1　モール状担体の太さと固定化汚泥量

モール状担体比較実験における各カラムの固定化汚泥量測定結果を表－4に示す。担体長さ当りの固定化汚泥量（乾重量）は、外径が最も大きい（イ）が18.1g／mと最も多く、（ロ）8.8g／m、（ハ）6.1g／mの順に少なくなった。一方、担体重量当りの固定化汚泥量は、外径の小さい（ハ）が 497g／Kgと最も多く、（イ）が 356g／Kg、（ハ）を4本束ねて外径を太くした（ロ）が 173g／Kgで一番少なかった。

このことから、太い担体1本より細い担体を適当な間隔で多数本充填する方が、多量の汚泥が固定化されることがわかった。なお、写真－2に担体の素材である原糸の電子顕微鏡写真を示したが、非常に滑らかな表面形状をしている。

3．2　上昇速度と汚泥のはくり

液上昇速度を上げた時の汚泥のはくりや脱落有無を調べた。

写真－3、4に、モール状担体比較実験における各カラム及び連続通水実験における各槽内の汚泥固定化状況を示す。

表－1、3に示すように、各実験時の空筒基準上昇速度は 0.1～ 4.5m/hr の範囲で変動させたが、目視観察での付着状況変化が認められず、また、はくりによるSSの流出もなかったことから、汚泥の付着は安定していたと認められる。

表－4　　固定化汚泥量測定結果（乾重量）

項目	カラム及び担体外径	(イ) 40㎜φ	(ロ) 35㎜φ	(ハ) 15㎜φ
固定化汚泥総量 (kg)	SS	5.622	2.555	1.939
固定床部汚泥濃度 (kg/ℓ)	SS	4.975	2.161	1.716
担体長さ当りの固定化汚泥量 (g/m)	SS	18.1	8.8	6.1
担体重量当りの固定化汚泥量 (g/kg)	SS	356	173	497

VSS/SS比（イ）：60%，（ロ）：56%，（ハ）：55%



写真－2　　ポリ塩化ビニリデンの表面形状

空筒基準上昇速度で 4.5m/hr 、有効上昇速度（空筒断面積から汚泥付着担体の占める断面積を差し引いた計算値）で最大 7.3m/hr までは、汚泥はくりのないことが確認できた。

写真－3、4の汚泥固定化状況をみると、担体は汚泥が固定化されたときロープ状になるが、その太さには限界があるものと考えられ、ある太さに達すると脱落、肥厚を繰り返し、結果的に一定の太さに落ち着くものと考えられた。

なお、この程度の流速では、廃水中のSSや担体からのはくり汚泥は、自然沈降でリアクター底部に沈殿することは少なく、大部分が Wash outするものと考えられる。

3．3　下水処理特性

3．3(1)　モール状担体及び充填量の違いS-TOC (DOC) 除去特性

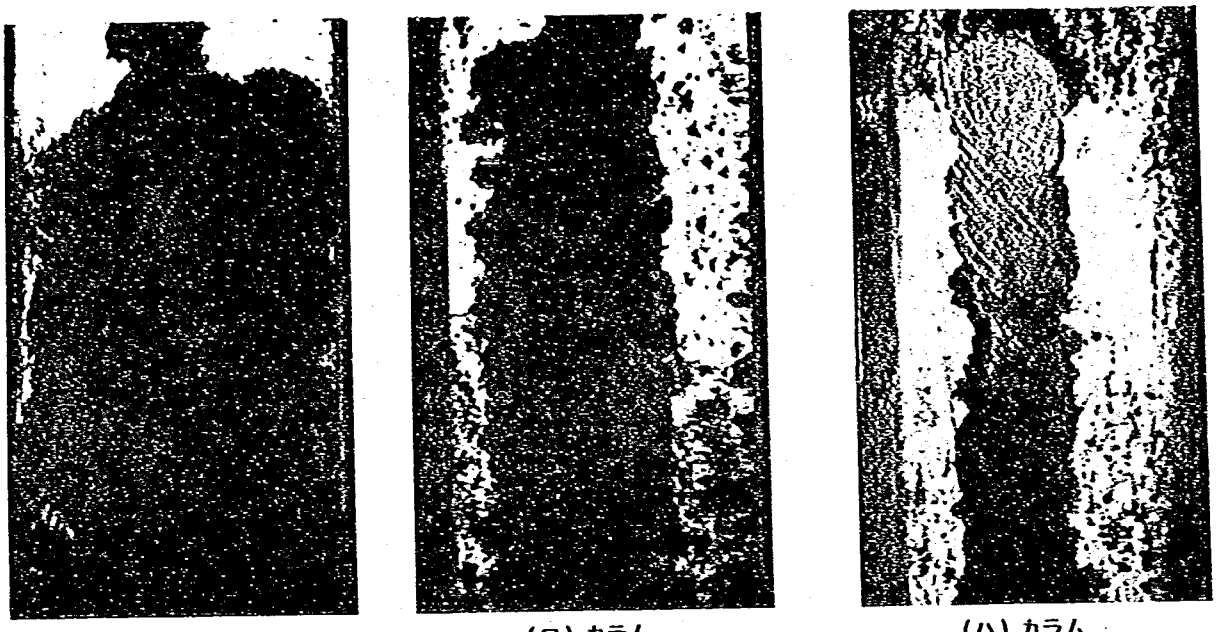
図－4に、モール状担体比較実験のDOC 経日変化、図－5に、連続通水実験のDOC 経日変化を示した。表－5に、流入水（A槽流出水）のDOC が高い時（S62.7/13～8/21）と低い時（S62.8/24～10/17 ）に分けて行った有意差検定結果を示す。

有意差検定結果として、

①流入水DOC 濃度が高い場合、太い担体のカラム（イ）においてDOC 除去特性が良いが、流入水DOC 濃度が低いときには差が無くなる。

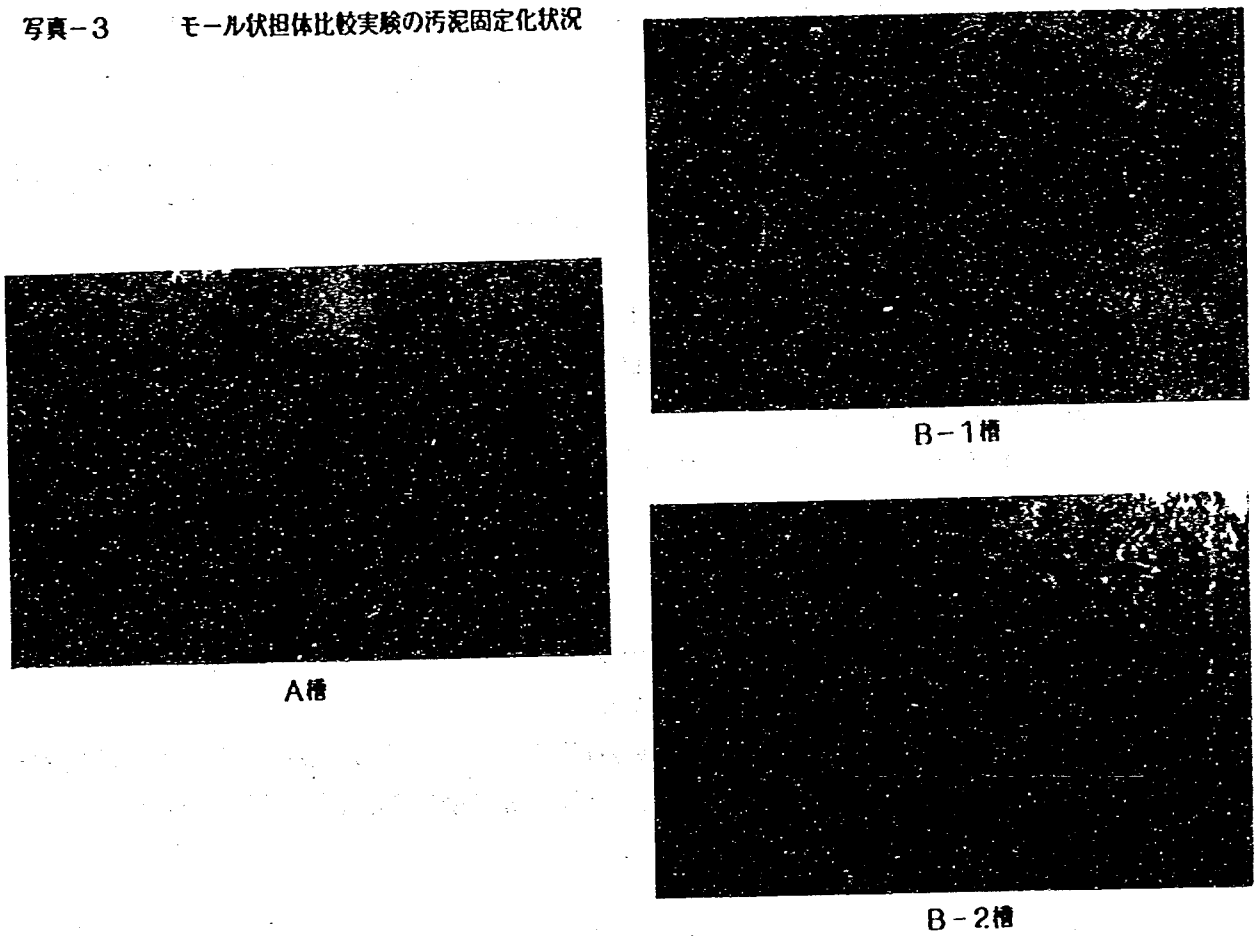
②流入水DOC 濃度の高い場合、担体充填量の多いB－2槽がB－1槽よりDOC 除去特性が良いが、流入水DOC 濃度の低いときには差が無くなる。

が得られた。このことは、固定化汚泥量の多い方が処理性は良いが、流入水濃度によって適正量があることを示し、また、汚泥重量当りのDOC 除去量に、ある限界値が存在することを示唆している。



(イ) カラム　　(ロ) カラム　　(ハ) カラム

写真－3　　モール状担体比較実験の汚泥固定化状況

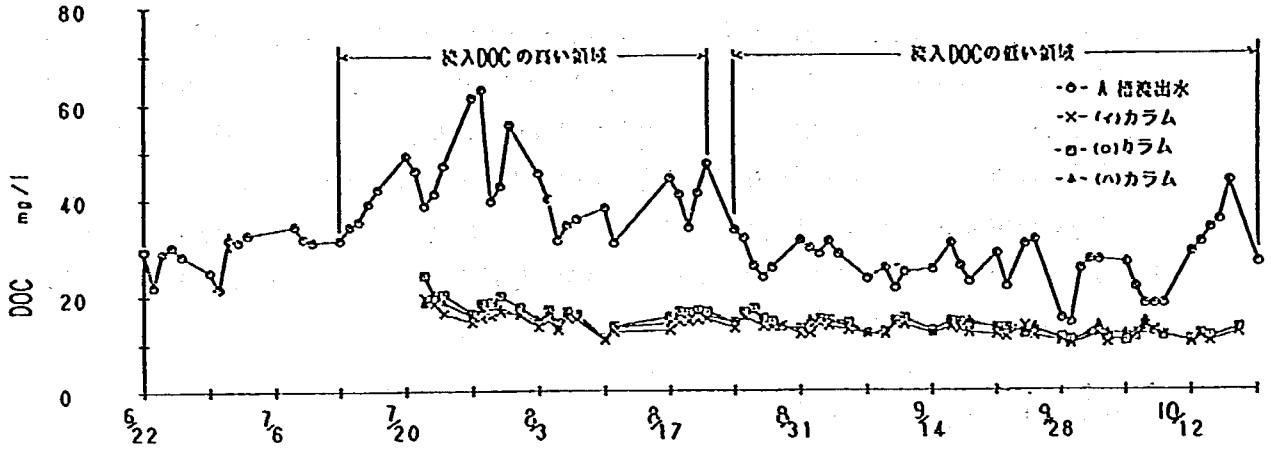


B－1槽

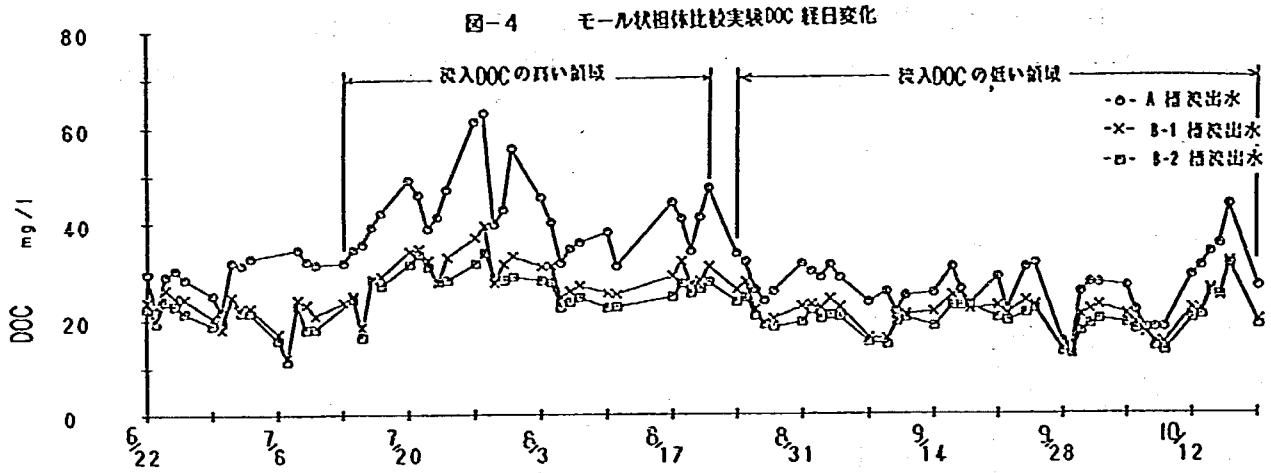
A槽

B－2槽

写真－4　　嫌気性バイオリアクター連続通水実験の汚泥固定化状況



図－4　モール状担体比較実験DOC経日変化



図－5　固定床型嫌気性バイオリアクターによる連続通水実験DOC経日変化

表－5　DOC 平均値と有意差検定結果

	流入 DOC 濃度の高い領域 (S62.7/13 ～8/21)				流入 DOC 濃度の低い領域 (S62.8/24 ～10/17)			
	$\chi \pm C$ 平均値と信頼区間	σ_{n-1} (標準偏差)	CV (変動係数)	N データ数	$\chi \pm C$ 平均値と信頼区間	σ_{n-1} (標準偏差)	CV (変動係数)	N データ数
A槽 流出水	41.9± 3.3	8.35	19.9	27	26.7± 1.9	5.81	21.8	38
(イ) カラム	14.9± 0.7①	2.02	13.5	20	12.3± 0.5⑤	1.35	11.0	35
(ロ) カラム	17.1± 0.8②	2.77	16.2	20	13.0± 0.5⑦	1.55	12.0	35
(ハ) カラム	16.1± 0.8③	2.18	13.7	18	13.0± 0.5⑨	1.46	11.2	35
B－1槽	29.1± 1.8④	4.53	15.6	27	21.3± 1.3⑧	3.86	18.2	38
B－2槽	26.7± 1.5⑤	3.82	14.3	26	19.7± 1.2⑨	3.65	18.5	38

①－②, ①－③：有意差有り　　⑤－⑦, ⑤－⑨, ⑦－⑧：有意差無し
②－③　　：有意差無し　　⑨－⑧　　：有意差無し
④－⑤　　：有意差有り
①－⑤, ②－⑦, ③－⑨：有意差有り
④－⑨, ⑤－⑨　　：有意差有り

3．3(2) 連続通水実験のBOD 除去特性

表－6に、実験ケース別に、各槽毎のBOD 除去率、除去速度を示す。実験期間中の流入水BOD は70.9～116 ㎎／ℓ（平均値）、C槽（処理水）BOD は10.4～16.5㎎／ℓ、全除去率で約85%になり、標準活性汚泥法なみの水質まで処理できることがわかった。また、全除去率85%のうち、約50～65%が嫌気性処理で、残りの20～35%が好気性処理で除去されていることがわかる。

嫌気性処理でのBOD 除去速度は、A槽で平均11.1g／㎥・hr（ 0.27 ㎏／㎥・日）が得られ、これは好気性処理とオーダー的には近い値である。B槽では見掛け上、濃度依存性があり除去速度は2.2～ 8.0g／㎥・hr（ 0.05 ～ 0.19 ㎏／㎥・日）であった。

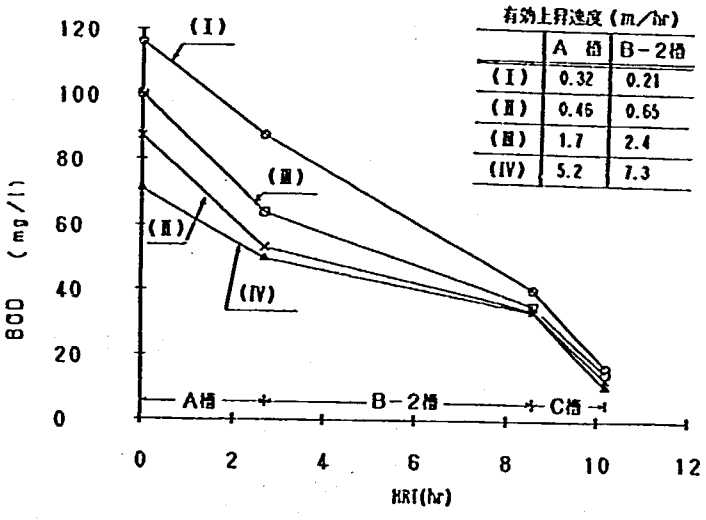
3．3(3) 上昇速度とBOD 除去速度

図－6は、各槽BOD 平均値を有効上昇速度別にプロットしたものである。

この範囲では、有効上昇速度とBOD 除去速度には定量的な関係を見い出すことはできなかった。

表－6　BOD平均値、除去率、除去速度

実験ケース	槽名称	BOD (㎎/ℓ)			BOD	BOD 除去速度
		x	σn-1	N	除去率 (%)	(g／㎡・hr)
	流入水	116	40.0	15	－	－
	A　槽	87.6	28.0	〃	32.4	10.5
(Ⅰ)	B－2槽	40.3	13.5	〃	65.4	8.0
S62.4/7 ～	C　槽	16.5	6.2	〃	85.8	14.9
5/31	B－1槽	55.6	19.6	〃	52.1	5.4
	流入水	87.2	46.6	9	－	－
(Ⅱ)	A　槽	53.0	27.6	〃	39.0	12.7
S62.6/1 ～	B－2槽	33.9	12.3	〃	61.1	3.2
7/1	C　槽	12.6	4.3	〃	85.6	13.3
	B－1槽	35.0	16.3	〃	59.9	3.1
	流入水	100	49.3	18	－	－
(Ⅲ)	A　槽	63.9	31.3	〃	36.1	13.4
S62.7/2 ～	B－2槽	35.3	12.4	〃	64.7	4.8
9/6	C　槽	14.6	9.8	〃	85.4	12.9
	B－1槽	39.9	13.8	18	60.1	4.1
	流入水	70.9	29.2	〃	－	－
(Ⅳ)	A　槽	49.6	16.5	〃	30.0	7.9
S62.9/7 ～	B－2槽	33.3	9.6	〃	53.0	2.8
11/10	C　槽	10.4	3.5	〃	85.3	10.2
	B－1槽	36.6	9.6	〃	48.4	2.2



図－6　BOD 平均値経時変化

4．結　論

(a) 表面形状が極めて滑らかな原糸でも、これをモール状担体とすることで非常に良く汚泥を固定化できる。

(b) モール状担体の空隙率は、筒状・塊状に比べて大きくとれる。

(c) モール状担体に固定化された汚泥は、少なくとも 7m/hr 程度の流速では、はくりしない。

(d) 太い担体を少数本充填するより、細い担体を適当な間隔で多数本充填した方が汚泥保持量は多い。外径15㎜のモール状担体では、約 6g／mの汚泥を固定化できる。

(e) モール状担体は鉛方向に適当な間隔をあけて充填する方式が閉塞もなく良い。

(f) HRT が嫌気性処理 8.6hr、好気性処理 1.6hrの条件下で、流入水中のBOD （70.9～116mg/ℓ）は嫌気性処理で約50～65%、好気性処理で約20～35%、全体で約85%除去される。

(g) 上昇速度が 7m/hr までは、BOD 除去に影響を与えない。

鹿島建設株式会社　森本　昌義
小玉　実
大塚　誠治
新井　昭雄

⑥－1　活性汚泥固定化用セラミックスと固定床型リアクターの開発

1，開発目的

下水の活性汚泥処理は、活性汚泥の沈降性の指標であるＳＶＩが高く、またバルキングが発生し易く、最終沈でん槽において活性汚泥の浮上、流出が度々起こるので処理水質の悪化を招いたり、あるいは曝気槽の活性汚泥を高濃度に維持するのが困難なため処理効率に限界がある。このため、下水処理において高効率処理、処理水質の向上、省エネルギー化、省施設面積化等を目的として活性汚泥の固定化担体、固定化技術、リアクター等の開発が行われている。

我々は、製鉄所において溶銑の不純物除去に用いられている多孔性セラミックスを下水の活性汚泥の混合液に浸漬すると活性汚泥がセラミックスの内部に侵入し、混合液が透明になり、セラミックスが活性汚泥を固定化する性状を有していることを見いだした。

そこで、活性汚泥の固定化に適したセラミックスとこれを用いたリアクターを開発するため研究した結果、製鉄所から発生する高炉水砕を原料にして製造したサドル型セラミックスは活性汚泥の固定化性能が優れ、また、このセラミックスを用いた固定床型リアクターは下水の高効率処理が可能なことが明らかになったので報告する。

2、多孔性セラミックスによる下水処理

製鉄所において溶銑の不純物除去に用いられている多孔性セラミックス（粗孔性、細孔性）について活性汚泥の固定化性能の評価及び下水処理への適用性を検討した。

なお、セラミックスの孔径は、粗孔性が3～5mm、細孔性が1～2mmで、また空隙率は、粗孔性が約71～83%、細孔性が約45%である。

2．1，実験方法

下水処理の実験は図1に示す装置のリアクター（内容積 40L）に多孔性セラミックスをカセット方式（セラミックスの容積 20L）でセットし、表1に組成と性状を示す人工下水を所定の条件で通水して処理を行った。

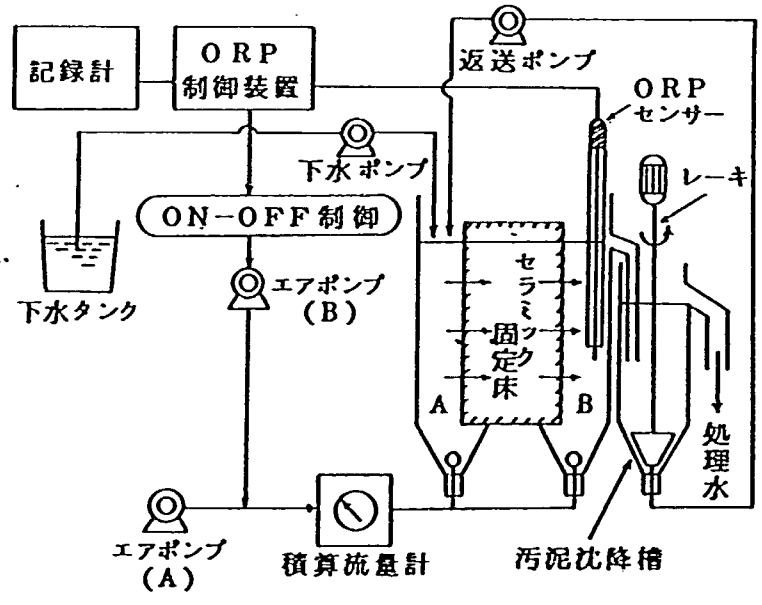


図1　ＯＲＰ制御固定床型生物膜酸化処理装置

2．2，活性汚泥の固定化方法

活性汚泥の多孔性セラミックスへの固定化方法は次のように行った。下水の活性汚泥処理設備の曝気槽より採取した活性汚泥の混合液(濃度;1000～1500 mg/L)を図1のリアクターに入れてA槽及びB槽の曝気を行うと、A槽及びB槽が約5時間でほぼ透明になり活性汚泥が多孔性セラミックスに固定化された。

2．3，下水の処理条件

活性汚泥が固定化された後、表1の人工下水をリアクター（内容積40L）における滞留時間が16時間→12時間→8時間→6時間となるように通水して処理をおこなった。

曝気はA槽及びB槽に行い、曝気量はB槽の酸化還元電位（ORP）を指標にして制御を行った。これは、団地下水の活性汚泥処理の実験において、曝気槽出口のORPが0～+150mV（Ag/AgCl電極基準）になるように曝気量を管理すると、処理水のBODが20mg/L以下に維持できることが明らかになっている。この事から、本実験はB槽のORPを+100mVに制御した。

返送汚泥はセラミックスに固定化されている活性汚泥が人工下水の処理を行っても多孔性セラミックスからほとんどはく離しないので間欠返送運転（1時間×4回／日）を行った。

表1 人工下水の組成と性状　　(mg／L)

成　分	濃　度	BOD	COD	TOC
ペプトン	50	144	71.0	37.0
肉エッキス	50	〃	〃	〃
酵母エッキス	60	229	92.4	79.4
デキストリン	24	平均		
		200	81.7	56.4

この他に、KH_2PO_4、KCl、$MgSO_4$、NaCl等を添加し、NaOHによりpHを7.0に調整した。

2．4，処理性能

多孔性セラミックスを活性汚泥の固定化担体に用いて処理時間、BOD負荷量と処理水質との関係及びセラミックス固定床の閉そく性について検討を行った。その結果を図2に示す。この結果、次の事が明らかになった。

(1) 処理水のBOD

処理水のBODは、処理時間が短くなる程高くなる傾向があるがいずれも公共下水処理場の排出規制値以下である。なお、セラミックス固定床のBOD容積負荷量が1.6 kg/日の高負荷処理を行っても処理水のBODは6.9～8.4 mg/Lと良好である。

(2) 処理水のCOD

処理水のCODは8時間処理（固定床のBOD容積負荷量，1.2 kg/日）までは、ほぼ一定であるが6時間処理（1.6 kg/日)になると急激に高くなる傾向がある。

(3) 処理水の浮遊性物質（ＳＳ）

処理水のＳＳは、いずれも１６時間処理が６～１２時間処理に比べて高い傾向がある。これは、１６時間処理の実験を活性汚泥を固定化した直後に行ったので、他の実験に比べて活性汚泥のセラミックスへの付着性が十分でなかったためと思われる。

2.5，セラミックス固定床の閉そく

下水のＳＳ増殖汚泥によるセラミックス固定床の閉そくは、

○ 粗孔性セラミックス；約１７５倍（処理水量／セラミックスの容量）

○ 細孔性セラミックス；約１２０倍

で、それぞれ発生した。なお、閉そくした多孔性セラミックスは高圧水で洗浄することにより再使用が可能であるが、再生したセラミックスは新品に比べて閉そくが起こり易い。このことから、多孔性セラミックス内部の汚泥は洗浄のみでは十分に除去できないものと思われる。

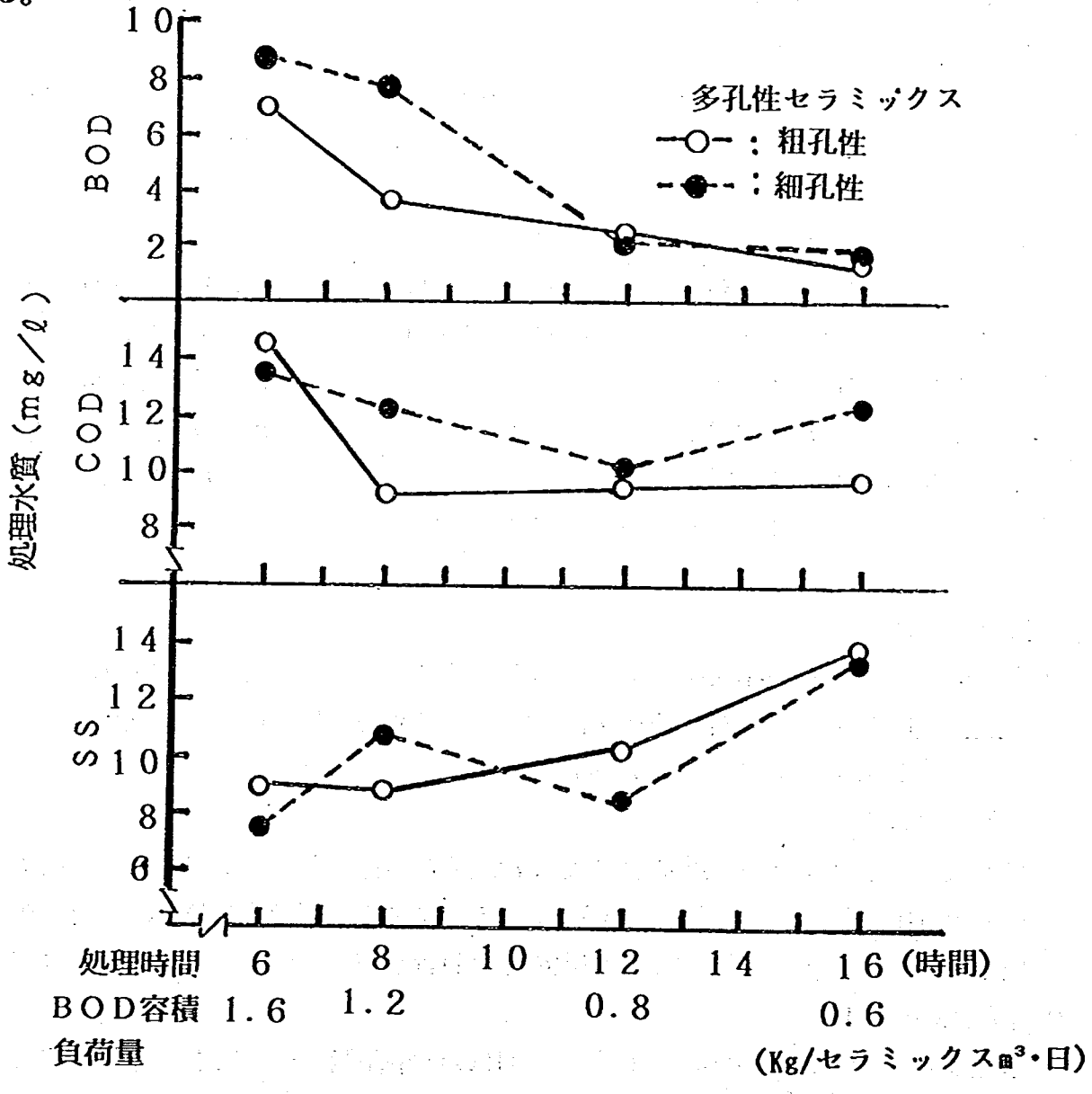


図2　多孔性セラミックス固定床の処理水質

2．6，まとめ

製鉄所において溶銑の不純物除去に用いられている多孔性セラミックスについて活性汚泥の固定化担体への適用性を検討した。その結果、次の事が明らかになった。

(1) 下水の活性汚泥混合液に多孔性セラミックスを浸漬して曝気を行うと、活性汚泥はセラミックスに固定化され、下水の処理を行っても活性汚泥のはく離、流出が起こらず活性汚泥の固定化性能が優れている。

(2) このセラミックス固定床により人工下水の処理を行った結果、処理水はＢＯＤが６．９～８．４ mg/l，ＣＯＤが９．２～１３．６ mg/l，ＳＳが７．５～１３．８mg/l であり、良好な処理を行うことができた。

(3) 多孔性セラミックス固定床の問題点は、次の通りである。

① 閉そくしたセラミックスは高圧水により容易に洗浄、再生が可能であるが、再生後は閉そくが起こり易い。

② 多孔性セラミックスは１m³当たり約５０万～２００万円もするためコスト的に、廃水処理の固定床に使用するのは困難である。

3、活性汚泥固定化用セラミックス(バイオキャリアＳＩ型)の開発

従来のセラミックスを固定化担体に用いた場合、次のような問題点が考えられる。

(1) 活性汚泥固定化用に開発されていない。

(2) アルミナ，シリカ等の高価な原料を使用しており、また、成型後１３００～１７００℃の高温で長時間焼成するためセラミックスの価格がかなり高くなる。このため活性汚泥の固定化担体に使用するにはコスト的に問題がある。

我々は、活性汚泥の固定化に適したセラミックスを開発するため研究を行った結果、製鉄所の溶鉱炉から発生するスラグを高圧水により急冷して製造する高炉水砕をセラミックスの主原料に用いると活性汚泥の固定化性能が優れ、また、形状をサドル型にすることにより水理工学的に優れたセラミックスを低コストで製造できる技術を開発した。

なお、セラミックスの主原料に用いた高炉水砕は、次のような特長を有している。

(1) 高炉水砕は、セメントの原料として大量に使用されており低価格で、しかも安定供給が可能である。また、既に、乾燥、粉砕されているので、そのままセラミックスの原料として使用でき種々の形状に容易に成型加工ができる。

(2) 高炉水砕は、バクテリアの栄養成分であるＣａＯ、ＦｅＯ、ＭｇＯを含有しているので活性汚泥が付着しやすい。(表２参照) このため高炉水砕の微粉は、活性汚泥の固定化性能が優れており流動層型バイオリアクターの固定化担体として用いることができる。

(3) 高炉水砕は、ＣａＯを４２～４５％も含有しているので、焼成温度の低温化が可能である。(図 3参照)

3．1，セラミックスの焼成温度について

高炉水砕をセラミックスの主原料に用いることによる焼成温度の低温化が可能になった即ち、一般に、$SiO_2-Al_2O_3-CaO$系の融点はCaOが多くなるほど低下することが知られている。例えば、アルミナ－シリカ系セラミックスの原料に多く用いられている木節粘土、蛙目粘土の融点は図3の熱－相平衡図より約１８００℃と推定される。一方、CaOを４２～４３％も含む高炉水砕の融点は約１４５０℃である。このことから、高炉水砕をセラミックスの原料に用いると焼成温度がかなり低温になることが推定される。

このような考えにもとずいて、高炉水砕を主原料とするセラミックスを焼成した場合、アルミナ－シリカ系セラミックスの１３００～１７００℃で5～8時間の焼成に対して高炉水砕系は９００～９５０℃で１～2時間で良く、焼成コストを大幅に低減することができた。

表2　高炉水砕の組成例　　(%)

成　分	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	その他
A	33.4	14.1	0.7	43.4	7.1	1.5
B	32.4	14.0	1.0	43.0	7.0	2.6
C	32.6	13.6	0.5	42.1	6.8	4.4

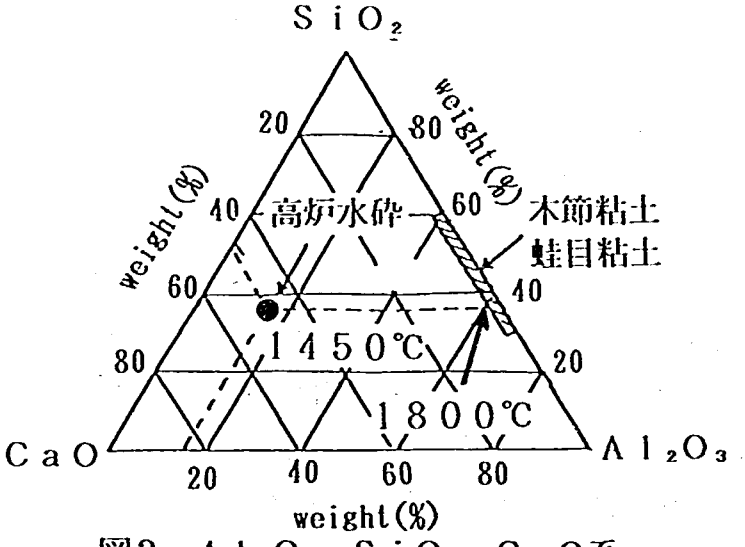


図3　$Al_2O_3-SiO_2-CaO$系
熱－相平衡図



図4　サドル型バイオキャリアＳＩ型

3．2，バイオキャリアＳＩ型の性状

活性汚泥の固定床型固定化担体に要求される性状として、次の事が考えられる。

(1) 活性汚泥の付着性が良い事、

(2) 活性汚泥の保持量が大きく、リアクターの活性汚泥を高濃度に、かつ、高活性に維持できる事、

(3) リアクター内で、供給下水のショートパスが少ない事、

このような観点から開発したセラミックスが図4に形状を、また表3に性状例を示した

バイオキャリアＳＩ型である。なお、バイオキャリアＳＩ型はサドル型の他にリング状、筒型等、各種形状のものがある。

このバイオキャリアＳＩ型の特長は、次の通りである。

(1) バクテリアの微量栄養成分となるＭｇＯ、ＦｅＯ、ＣａＯを含有しており、また表面を活性汚泥が付着し易いように多孔質に加工しているので、活性汚泥の固定化性能が優れている。

(2) セラミックスの形状をサドル型にすることによりセラミックスを充てんした時の表面積及び空間率が大きくなるので、充てん層の活性汚泥保持量が大きいくなり、高効率処理が可能になる。

(3) サドル型は供給排水のショートパスが少なく水理工学的に優れているので、固定化されている活性汚泥と排水との接触が十分に行われるため良好な処理水質が得られる。

表3 バイオキャリアＳＩ型の物理的性状例

項　目	単　位	性　状
吸水率	%	36.9
見掛気孔率	%	49.3
見掛比重		2.64
嵩比重		1.34
充てん比重	Kg/L	0.34
表面積	m^2/m^3	335
空げき率	%	77
平均気孔径	μm	5

表4 バイオキャリアＳＩ型の組成例

化学成分	含有量 (%)
SiO_2	44.10
Al_2O_3	14.92
Fe_2O_3	1.01
CaO	30.13
MgO	5.06
Na_2O	0.17

4、セラミックス固定床型リアクターの開発

高炉水砕系サドル型セラミックス(バイオキャリアＳＩ型)の固定化担体としての性能評価とこれを用いた下水処理用の固定床型バイオリアクターを開発するため人工下水により実験を行った。

なお、この実験過程でバイオキャリアＳＩ型を充てんした濾過装置が生物膜リアクターから流出した汚泥を捕捉する作用があることを見いだし、バイオキャリアＳＩ型を充てんした下向流式固定床型生物膜リアクターと濾過装置とを組み合わせて人工下水の処理実験を行った。

4.1，実験方法

(1) 下向流式固定床型生物膜リアクターと下水の処理方法

実験に用いた下向流式固定床型生物膜リアクターを図4に示す。なお、活性汚泥の固定化担体として先に述べた高炉水砕系サドル型セラミックス（3/4インチ、300×300×560=

50L)を使用した。

活性汚泥の固定化は、多孔性セラミックスの所で説明した方法で行った。なお、活性汚泥が固定化されるのに約16時間要した。活性汚泥が固定化された後、表1に示した人工下水をセラミックス固定床の見掛けの滞留時間が6→4→3→2時間になるように順次通水した。曝気方法は、エアリフト管、または、セラミックス固定床の底部から行い、リアクター上部の酸化還元電位（ORP）が+100mV(Ag/AgCl電極基準)になるようにエアポンプ（BまたはC）をOn-Off制御した。なお、固定床に曝気を行わない処理実験は、ORP制御を行わずにエアリフトのみで空気を供給した。

セラミックス固定床の逆洗は、損失水頭が50～100mmに上昇した時点でセラミックス固定床の下部より逆洗用空気（約10L/分）を約15分間通気し、はく離した汚泥は後述のセラミックス濾過水により次のセラミックス濾過装置にそのまま押し出した。なお、逆洗頻度は1回/週程度である。

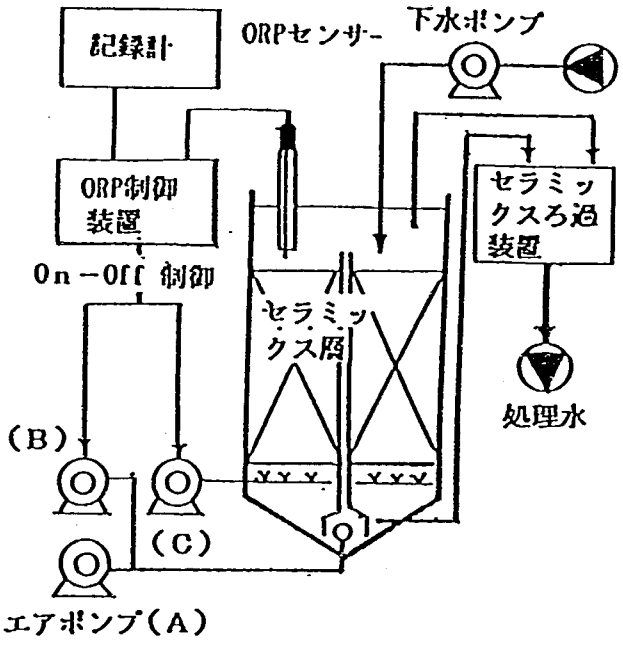


図4 下向流式固定床型生物膜リアクター実験装置

(2) セラミックス濾過

セラミックス濾過は、カラム(φ100×1300, 内容積;約7.5L)に生物膜リアクターに充てんしたものと同じサイズのバイオキャリアSI型を充てんし、生物膜処理水を濾過速度30～50m/日で通水した。なお、逆洗は3～5日間に1回程度、処理水による逆洗（逆洗速度15m/時）と空気逆洗（逆洗速度60m/時）とを併用して約5分間行った。

4.2、実験結果と考察

1）下向流式固定床型生物膜リアクターの性能

処理時間と処理水質との関係を図5に示す。その結果、次のことが明らかになった。

(1) 処理水質について

下向流式固定床型生物膜リアクターの処理水のBOD、CODは、ほぼ同じ傾向を示した。即ち、セラミックス固定床に曝気を行わない場合、処理時間が短くなる程、処理水のBOD、CODが高くなる傾向がある。

一方、セラミックス固定床に曝気を行うと、3～6時間処理まではBOD<5mg/L, COD<10mg/Lと良好な処理が行われている。しかし、2時間処理になると処理水のBOD、CODが急激に高くなる。

処理水のＳＳは、4～6時間処理までは５mg／L以下と良好であるが、2～3時間処理になると活性汚泥がセラミックス固定床から若干はく離し、約１５mg／Lに達した。

処理水の溶解性ＴＯＣは、セラミックス固定床に曝気を行った場合、処理時間が短くなる程、若干高くなる傾向があるが、いずれも６mg／L以下と良好である。しかし、曝気を行わない場合、2時間処理になるとＴＯＣが急激に高くなり約１２mg／Lに達した。これは、セラミックス固定床の酸素不足による下水の有機性汚濁成分の分解不良に起因している。

これらの結果から、セラミックス固定床に曝気を行う処理方法は、曝気を行わない方法に比べて処理水質が優れている。また、この方法において、2～3時間の高効率処理を行うと処理水のＢＯＤ，ＣＯＤが高くなるのは、下水の有機性汚濁成分の分解不良ではなくセラミックス固定床からはく離、流出した汚泥（ＳＳ）に起因している。従って、このＳＳを除去すれば良好な処理水質が得られ、高効率処理が可能である。

なお、生物膜処理水の透視度は、セラミックス固定床に曝気を行った場合、３０cm以上と良好であるが、曝気を行わないと白濁し、透視度が著しく低下する。

(2) セラミックス固定床の生物相について

生物相は、曝気の有無によって著しく異なる。即ち、曝気を行わない場合、出現する微生物はZoogloea属、Sphaerotilus atansなどの他に原生動物としてParame-ium属程度で、後生動物はほとんど出現しない。

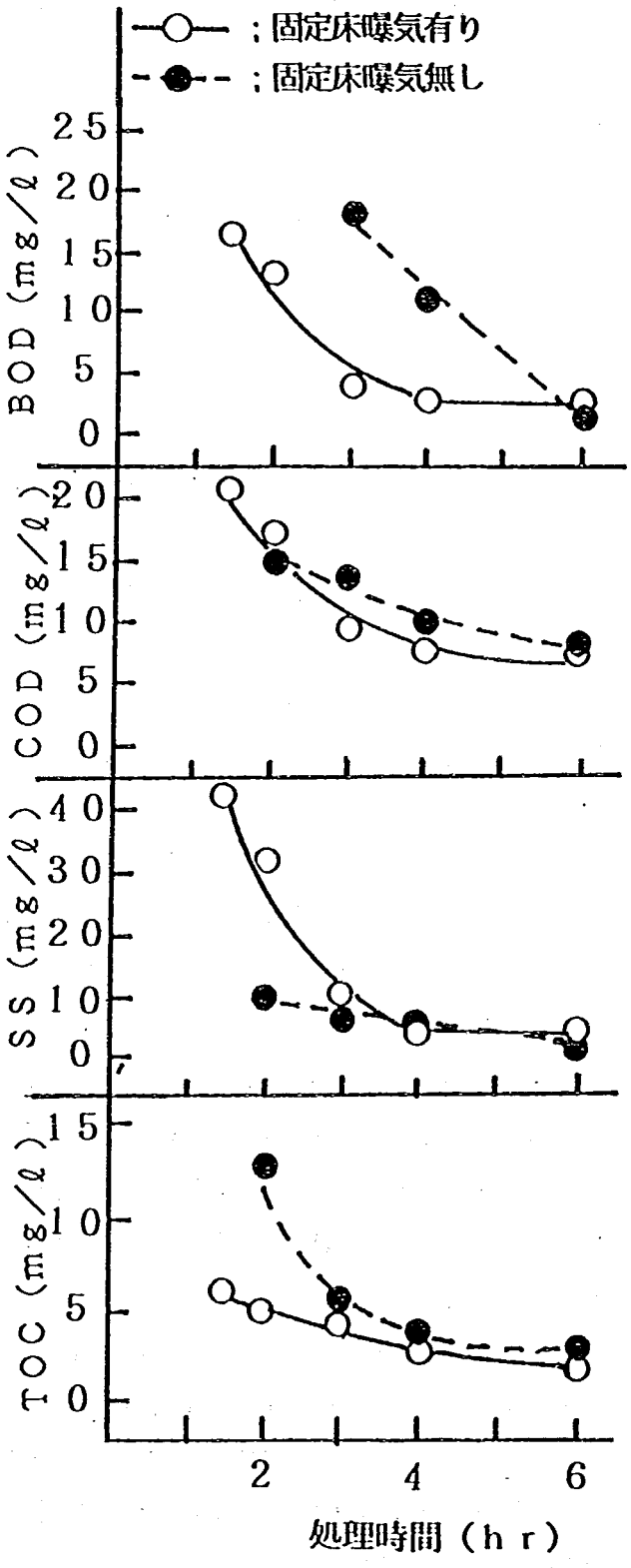


図5 セラミックス生物膜処理時間と処理水質との関係

一方、曝気を行った場合、上記微生物の他に原生動物としてCarchesium polypinum, Vort-

icella microstoma, Spirostomum sp. などが、後生動物としては、Aelosoma hemprichi, Pristina sp. Dero sp. などが数多く出現する。この結果から、セラミックス固定床の曝気の有無によって処理水質が異なるのは、出現する微生物の種類、出現量の差異によるものと思われる。

(3) セラミックス固定床の活性汚泥保持量及び再生法

セラミックス固定床の活性汚泥保持量は6.0～6.6Kg／セラミックスm³である。なお、固定床は1週間に1回程度逆洗を行えば、閉塞が起こらず、また、逆洗後の性能低下は起こらない。

2) セラミックス濾過の性能評価

処理時間が2～3時間の高効率処理を行った下向流式固定床型生物膜リアクターの処理水の水質向上を計るため、後処理としてセラミックス濾過法と砂濾過法について検討を行った。

その1例を図6に示す。その結果、次のことが明らかになった。

(1) 処理水質について

セラミックス濾過法は、各濾過速度において濾過処理水のBODが1～7mg／l、CODが6～13mg／l、SSが0.2～8mg／lと良好であり、特に、SSの除去性が著しく優れている。なお、濾過速度50m／日の場合、処理水のBOD, CODの変動が若干大きいのでセラミックス濾過法の濾過速度は30～40m／日が適切と思われる。

一方、砂濾過法(有効径; 0.9mm, 均等係数; 1.4, 濾層厚; 1m) は、30m／日の濾過速度で濾過を行った場合、生物膜処理水のSSがほとんど除去され良好な処理水が得られるが濾過層の閉そくが起こり易く、1日に1回程度の頻度で逆洗する必要がある。

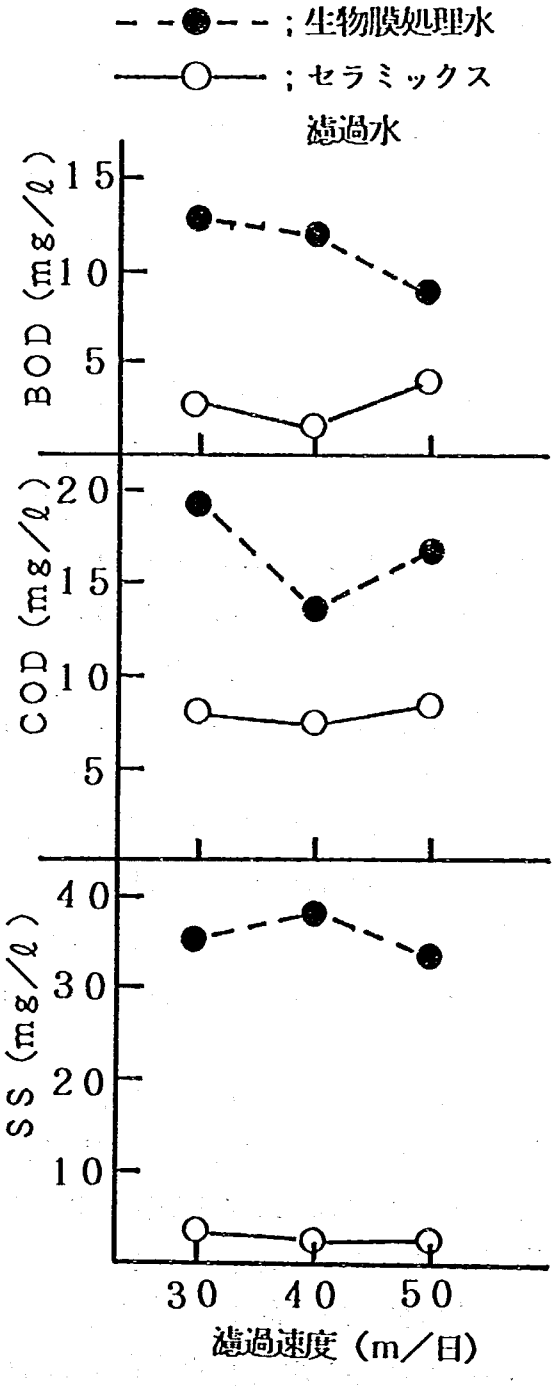


図6 濾過速度と処理水質との関係

(2) セラミックス濾過法の特性

セラミックス濾過法の特性をまとめて示す。

① 濾過特性

○ 濾過速度速度;３０～４０m／日　　○ 閉そくまでの処理水量;
１７０～２００m³／セラミックスm³

○ 濾過層の活性汚泥保持量;２.６～３.５Ｋｇ／m³

② 逆洗条件

○ 頻度;３～５日に１回程度　　○ 逆洗方法;逆洗水と空気併用方式

○ 逆洗水速度;１５m／時　　○ 空気速度;６０m／時

○ 逆洗水の使用量;処理下水の１～１.５%

○ 逆洗水の汚泥濃度;１７００～２７００mｇ／l

なお、セラミックス濾過法は、リアクターから流出した汚泥がセラミックス濾過層全体に堆積するまでは、濾過水に流出しないので逆洗頻度が砂濾過に比べて著しく少ない。

3) 余剰汚泥の発生について

本プロセスにおける余剰汚泥は、セラミックス濾過層の逆洗により発生する。この発生量は処理下水量１m³当たり約１２～４６ｇであり、除去ＢＯＤの６～２３%に相当する。このことから、この方法は通常の活性汚泥法に比べて余剰汚泥の発生量が著しく少ないことが推定された。

4.3, まとめ

製鉄所の副産物である高炉水砕を原料に用いた活性汚泥固定化用セラミックス及びこれを用いたリアクターの開発を行った。その結果、次のことが明らかになった。

(1) 高炉水砕を原料に用いると焼成温度が低く、活性汚泥の固定化性能が優れたセラミックスが得られる。

(2) また、形状をサドル型にすることにより空間率及び表面積が大きく、更に、水理工学的に優れた固定床型リアクターが得られた。

(3) この固定床の活性汚泥保持量は約6.０～6.６Ｋｇ／セラミックスm³で、下水の高効率処理が可能である。

(4) 高炉水砕系サドル型セラミックスは濾過装置に充てんすると濾過材に使用することができ、砂濾過に比べて閉塞が起こり難く、逆洗頻度の少ない濾過装置が得られた。

(5) 高炉水砕系サドル型セラミックスを充てんした固定床型生物膜酸化処理装置と濾過装置とを組み合わせると、下水の高効率処理が可能なリアクターが得られた。

(6) このリアクターの処理性能は、人工下水による実験の結果、次の通りである。

○ 生物膜酸化処理;２～3時間処理(ＢＯＤ容積負荷量１.６～２.４Ｋｇ)

○ セラミックス濾過速度;３０～４０m／日

○ 処理水質;ＢＯＤ＜5mｇ／l, ＣＯＤ6～１１mｇ／l, ＳＳ＜１０mｇ／l

(7) このリアクターは、逆洗により容易に再生が可能で、逆洗後の性能低下は起こらない。
(8) 固定床の生物相は、細菌類の他に他種類の原生動物、後生動物が多数存在している。

5、結　語

下水の高効率処理技術を開発するため活性汚泥の固定化に適したセラミックス及びこれを用いたリアクターの開発を行った。

製鉄所の副産物である高炉水砕をセラミックスの原料に用いると従来のセラミックスよりも低温焼成が可能で、また、活性汚泥の固定化性能が優れているセラミックスが得られた。この高炉水砕系サドル型セラミックスを固定化担体に用いた下向流式固定床型生物膜リアクターとこのセラミックスを充てんした濾過装置とを組み合わせたリアクターは、下水の高効率処理が可能で、また処理水質が優れている。

6、研究担当

新日本製鐵（株）中央研究本部 第三技術研究所
藤井 正博、三木　理、竹崎 義則、嘉森 裕史

なお、高炉水砕系セラミックスは、新日本製鐵（株）と岩尾磁器工業（株）との共同開発である。

（参考資料）

1、セラミックスの固定化担体について、
1) 馬場ほか:用水と廃水、Ｖｏｌ.２７（１０）　１０３０　（１９８５）
2) 川瀬；環境技術、Ｖｏｌ．１６（７）４９４　（１９８７）
3) 柴崎ほか：用水と廃水、Ｖｏｌ　２９（８）７５７（１９８７）
2，活性汚泥処理の酸化還元電位について、
1) 藤井ほか:製鉄研究、Ｎｏ３００、７９（１９８０）
2) 藤井ほか:下水道協会誌、Ｖｏｌ　１９（２１６）５３（１９８２）
3) 藤井ほか:水処理技術、Ｖｏｌ　２３（７）５５（１９８２）
4) 藤井ほか:水処理技術、Ｖｏｌ　２４（９）　１（１９８３）
5) 藤井ほか:用水と廃水、Ｖｏｌ　２９（４）３８（１９８７）
3、　活性汚泥の生物相について、
1) 須藤著:廃水処理の生物相について(産業用水調査会)
2) 須藤、稲森共著:生物相から見た処理機能の診断(産業用水調査会)
3) 稲森ほか:用水と廃水、Ｖｏｌ　２９（８）４２（１９８７）
4、セラミックスの焼成について、
1) Ａ．ムアン、Ｅ．Ｆ．オスボン共著：製鉄、製鋼における酸化物の相平衡（技報堂）

⑥－２　高炉水砕系流動槽用固定化担体と高効率下水処理技術の開発

１，開発目的

一般に、下水の活性汚泥処理は、活性汚泥の沈降速度が遅いため曝気槽の活性汚泥を高濃度に維持するのが困難であり処理効率に限界がある。このため、下水処理場の建設には広大な用地と莫大な建設費を必要とするので、効率的な処理技術を開発し下水処理場のコンパクト化と建設費、維持管理費の低減等が望まれている。

更に、下水の活性汚泥は、バルキングが発生し易く、処理水質の低下を招くことがあり、また、環境保全と二次処理水の再利用のため活性汚泥処理の安定化と処理水の水質向上等が課題となっている。

我々は、このような下水処理の問題点を解決するため製鉄所の副産物である高炉水砕を流動層用固定化担体に適用し、従来の下水処理よりも処理効率及び処理水質が優れた処理技術の開発を行っている。

今回は、高炉水砕について、活性汚泥固定化担体としての性能を評価するため、処理時間（ＢＯＤ負荷量）と処理性能との関係を、高炉水砕無添加の標準処理と比較検討を行ったので報告する。

２、高炉水砕の組成と性状

高炉水砕は、製鉄所の熔鉱炉から銑鉄１トン当たり約０．２～０．３トン発生するスラグを高圧水により急冷して製造する。この高炉水砕は多孔質のガラス質（非結晶）で、主成分は表１に組成例を示しているようにSiO_2，Al_2O_3，ＣａＯであり、微量成分として微生物の栄養成分になるＦｅＯ，ＭｇＯ等を含有している。なお、物理学的性状の一例を表２に示す。

表１　高炉水砕の組成例　　（％）

粒　径（μｍ）	SiO_2	Al_2O_3	ＣａＯ	ＦｅＯ	ＭｇＯ	Ｎａ
200~300	３３．３２	１４．０９	４３．３３	０．６７	７．０６	０．１９
100~200	３３．４３	１３．９５	４３．００	０．９６	７．０２	０．１９
＜100	３２．５９	１３．５８	４２．０７	０．５３	６．７７	０．１９

表２　高炉水砕の物理学的性状例

外　観	真比重	単位容積質量(kg/㎥)	比表面積(㎠/g)	含水率(％)
白色微粉末	２．９	１０００	3600~4500	０

高炉水砕の微粉末は１０～５００μｍ程度で、容易に分級する事ができる。

なお、高炉水砕は主にセメント原料、コンクリート混和材料、窯業原料、土壌改良材、肥料等に使用されている。

3，実験方法

高炉水砕を活性汚泥の固定化担体に用いて、下水の高効率処理技術の開発を行った。

実験方法は、図１に示すＯＲＰ制御活性汚泥処理実験装置の曝気槽に高炉水砕を曝気槽に対して３wt% 添加し表３に組成と性状を示す人工下水の処理を行い、高炉水砕の固定化担体としての性能評価を行った。

ＯＲＰ；酸化還元電位，Oxidation Reduction Potential

3.1 ＯＲＰ制御活性汚泥処理実験装置について

ＯＲＰ制御活性汚泥処理実験装置を図１に示す。ＯＲＰ活性汚泥処理法は曝気槽のＯＲＰを指標にして曝気量の管理、制御を行う方法で、例えば、本実験の場合、曝気槽のＯＲＰを＋１００ｍＶ（Ａｇ／ＡｇＣｌ電極基準、以下同じ））に設定し、ＯＲＰが設定値より低下するとエアーポンプ（Ｂ）が稼働し、設定値に回復すると停止するｏｎ－ｏｆｆ制御方式で人工下水の処理を行った。なお、エアーポンプ（Ａ）は、曝気槽の汚泥が沈降しない程度（曝気量；約０．５ℓ／分）に曝気を行った。

本実験において、曝気槽のＯＲＰを＋１００ｍＶに設定したのは、著者らの団地下水の活性汚泥処理の実験により、曝気槽のＯＲＰを＋５０～＋１５０ｍＶに管理、制御すると処理水のＢＯＤを１０ｍｇ／ℓ 以下に維持できることが明らかになっており[1]、本実験では＋１００ｍＶに管理、制御した。

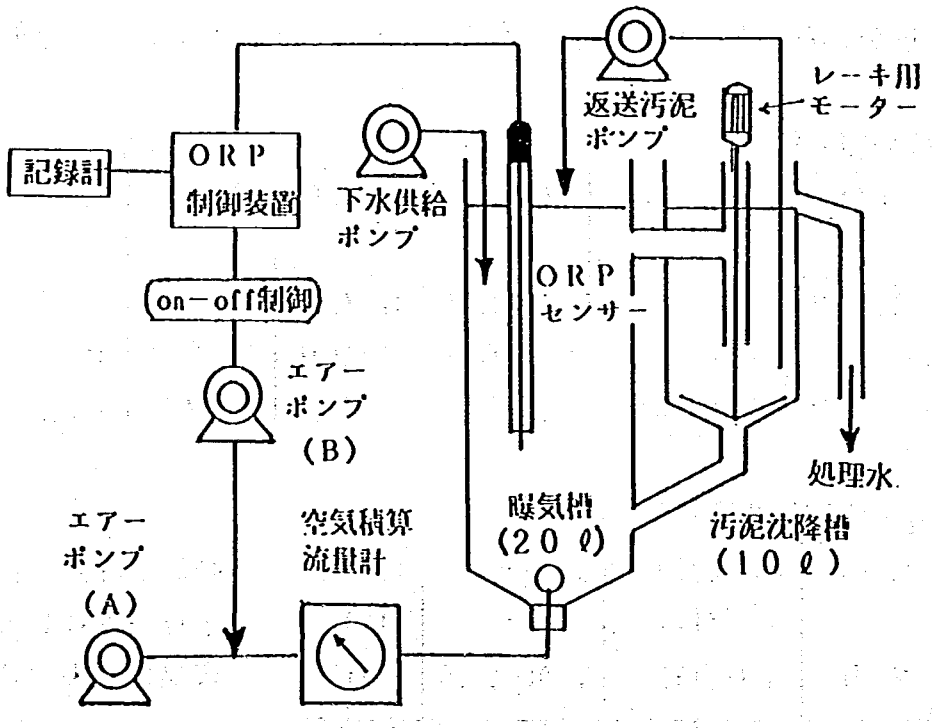


図１　ＯＲＰ制御活性汚泥処理実験装置

3.2 実験方法

(1) 活性汚泥処理実験

高炉水砕の活性汚泥固定化担体としての性能評価の実験は、次のように行った。

図1の活性汚泥実験装置の曝気槽に都市下水活性汚泥処理設備の曝気槽から採取した活性汚泥混合液（MLSS濃度;約1000～1500mg／ℓ）を入れ、表3に組成と性状を示す人工下水を所定の条件で供給して処理を行った。

高炉水砕は、粒度20～200μmのものを曝気槽容量に対して3%添加したが、高炉水砕を一度に添加すると曝気槽のpHが上昇するため0.5%／日の割合で添加した。

この他の活性汚泥処理条件は、次の通りである。

○ 処理時間；8時間（BOD容積負荷量0.48Kg／日）→6時間（0.64Kg）→4時間（0.96Kg）→3時間（1.28Kg）→2時間（1.92Kg）
処理時間を1週間毎に逐次短縮し、2時間処理のみを長期間行った。

○ 汚泥返送率；約25%

○ 曝気槽のORP；＋100mV（Ag／AgCl電極基準）

表3 人工下水の組成と性状 (mg／ℓ)

成　分	濃 度	BOD	COD	TOC
ペプトン	50	144	71.0	37.0
肉エキス	50	〃	〃	〃
酵母エキス	60	229	92.4	79.0
デキストリン	24	平均		
		200	81.7	56.4

この他に、KH_2PO_4, KCl $MgSO_4$, NaCl等を添加し、NaOHによりpHを7.0±0.5に調整した。

(3) 測定

人工下水、処理水のBOD，COD及びSSは下水道試験法にもとずいて、また、TOCは実験室用全有機炭素分析計（島津製TOC－500）によりそれぞれ分析を行った。

活性汚泥の濃度、燃焼揮発性成分（MLVSS），SV_{30}等の性状は、所定の方法により測定を行った。なお、沈降速度は、アクリル製沈降管（φ100×有効長さ1000㎜）を用いて測定した。

4，実験結果と考察

4,1 BOD負荷量（処理時間）と処理水質との関係

図2及び図3に、曝気槽に高炉水砕を3wt%／曝気槽 vol添加した場合と無添加（標準処理）の場合について、処理水のBOD，COD、TOC及びpHとBOD負荷量（処理時間）との関係を示す。

この結果より、次のことが明らかになった。

高炉水砕を添加すると各条件において、処理水のＢＯＤは５ｍｇ／ℓ 以下で、ＣＯＤは５～１０ｍｇ／ℓ 、ＳＳは１０～１５ｍｇ／ℓ で、処理水質が良好である。

これに対して高炉水砕を添加しない場合（標準処理）は、４時間処理（ＢＯＤ負荷量；０．９６Ｋｇ）になるとバルキングが発生し、活性汚泥が処理水が流出してＢＯＤ，ＣＯＤ，ＳＳが著しく高くなり、処理水質が低下する。

このように高炉水砕を添加すると ２時間処理（ＢＯＤ負荷量；約１．９２Ｋｇ）の高効率処理が可能で、しかも無添加の場合に比べて処理水質が優れている。

なお、高炉水砕を添加すると曝気槽のｐＨの上昇が懸念されたが、高炉水砕を分割して添加すると曝気槽のｐＨは６．３～６．７とほゞ一定である。

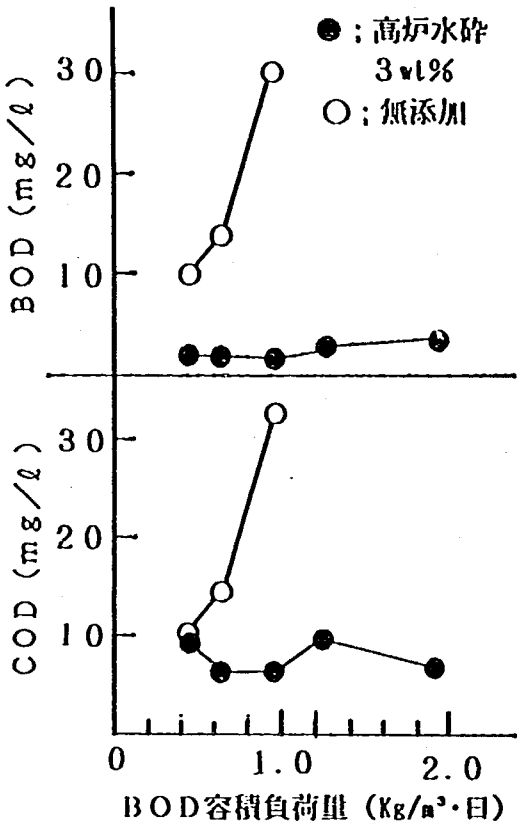


図2 ＢＯＤ負荷量と処理水のＢＯＤ，ＣＯＤとの関係

4,2 活性汚泥の性状

ＢＯＤ負荷量と活性汚泥の性状との関係を図４、図５及び表４に示す。その結果、次のことが明らかになった。

(1) 活性汚泥濃度の経時変化

高炉水砕を添加した場合、有機性汚泥の指標であるMLVSS濃度は、実験当初の１９７０ｍｇ／ℓ から１０～３０日後には約３８００ｍｇ／ℓ に増加し、曝気槽の活性汚泥を高濃度に維持できることが可能になった。（図４参照）

(2) 活性汚泥の沈降性

活性汚泥の沈降性は、ＳＶＩが２０ｍℓ／ｇ以下（MLVSS換算で２７～４８ｍℓ／ｇ）と、圧密性の優れた活性汚泥が得られた。なお、高炉水砕無添加の場合、MLVSS

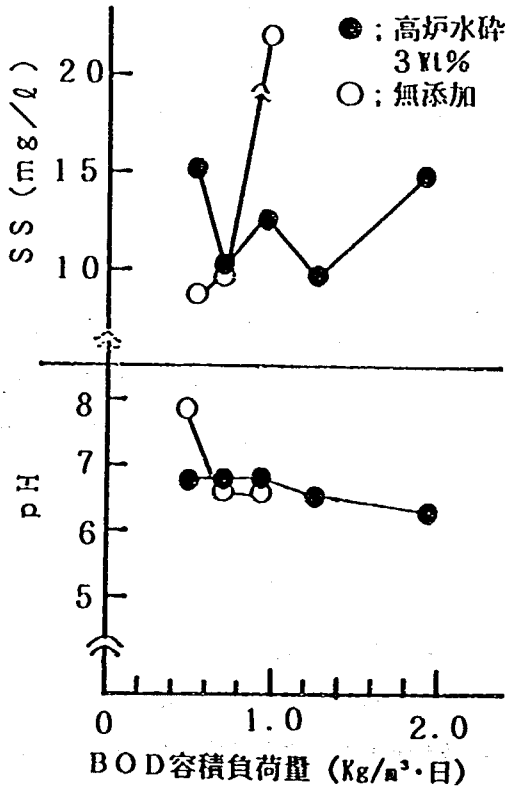


図3 ＢＯＤ負荷量と処理水のＳＳ，ｐＨとの関係

濃度はＢＯＤ負荷量が増加しても増加せず、4時間処理（ＢＯＤ負荷量0.96Ｋｇ／日）になると、バルキングが発生してＳＶＩが７００ｍℓ／ｇ以上になり処理水に活性汚泥がかなり流出し、曝気槽の活性汚泥濃度の低下、処理水質の悪化等を招いた。（図５参照）

(3) 活性汚泥の沈降速度

高炉水砕を添加した活性汚泥の沈降速度は、無添加の1.0～1.5ｍ／時に対して3.0～4.0ｍ／時と3～4倍も向上することが明らかになった。（図６参照）

これらの結果から、高炉水砕を曝気槽に添加するとリアクター、汚泥沈降槽等のコンパクト化が可能になることが推定された。

4,3 高炉水砕の粒度と活性汚泥の付着性との関係について

活性汚泥の高炉水砕への付着は、高炉水砕を添加してから５～１０日位で完了する。（写真－１参照）

この付着性は、高炉水砕の粒度と関係があり、粒度が細かい程、付着し易い傾向がある。しかし、粒度が２０μｍ以下になると汚泥沈降槽よりのキャリオーバーが多くなり、処理水のＳＳ濃度が高くなる。また、２００μｍ以上になると、リアクター内で十分に流動せず、活性汚泥が付着し難い傾向がある。

このため、高炉水砕の粒度は２０～２００μｍで、リアクター内での流動性を考慮すると５０％平均粒度が５０～１００μｍの範囲が適正である。

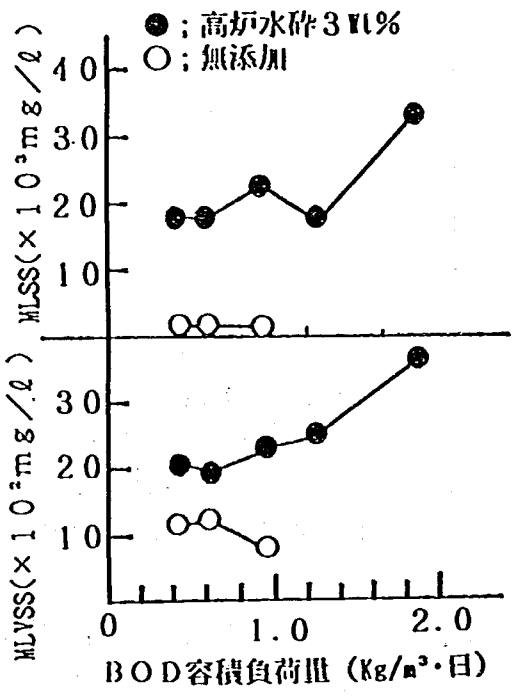


図4　ＢＯＤ負荷量と活性汚泥濃度との関係

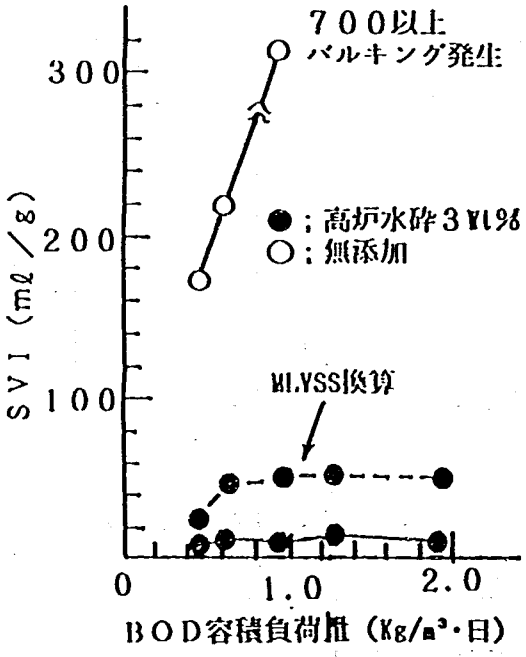


図5　ＢＯＤ負荷量と活性汚泥のＳＶＩとの関係

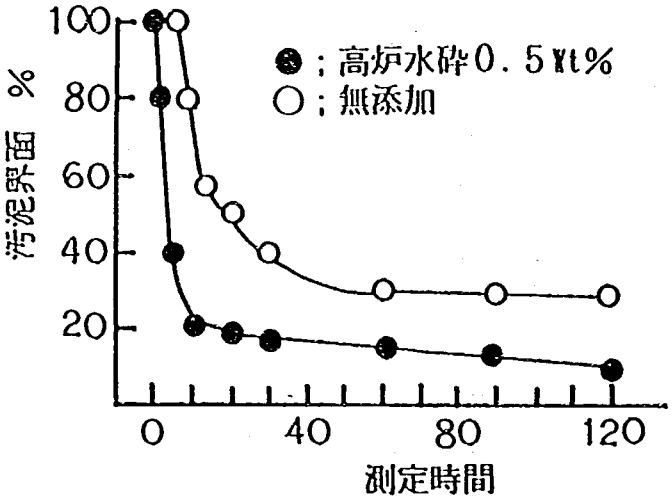


図6 活性汚泥の沈降曲線

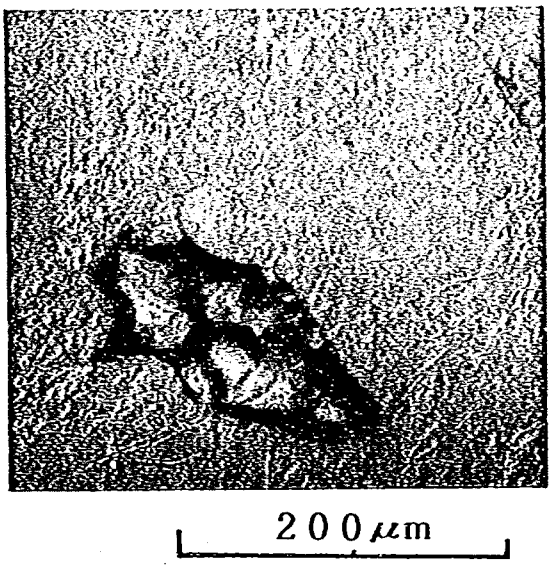


写真1 高炉水砕固定化担体に付着した活性汚泥

4.4 高炉水砕固定化担体の作用と効果に関する考察

高炉水砕を活性汚泥の固定化担体に用いると、活性汚泥の沈降性が向上し、曝気槽の活性汚泥を高濃度に維持することができる。その結果、処理時間2～3時間の高効率処理が可能になり、また、高炉水砕無添加の標準処理に比べて処理水質も向上することが明らかにつた。この高炉水砕の作用と効果について図7に示していることが考えられる。

即ち、高炉水砕は、多孔質で表面積が3.6～4.5m²／g あり、また、活性汚泥の無機栄養分となるFe，Mg，Caなどを含有しているので、これらの相乗作用により活性汚泥が付着し易いと考えられる。

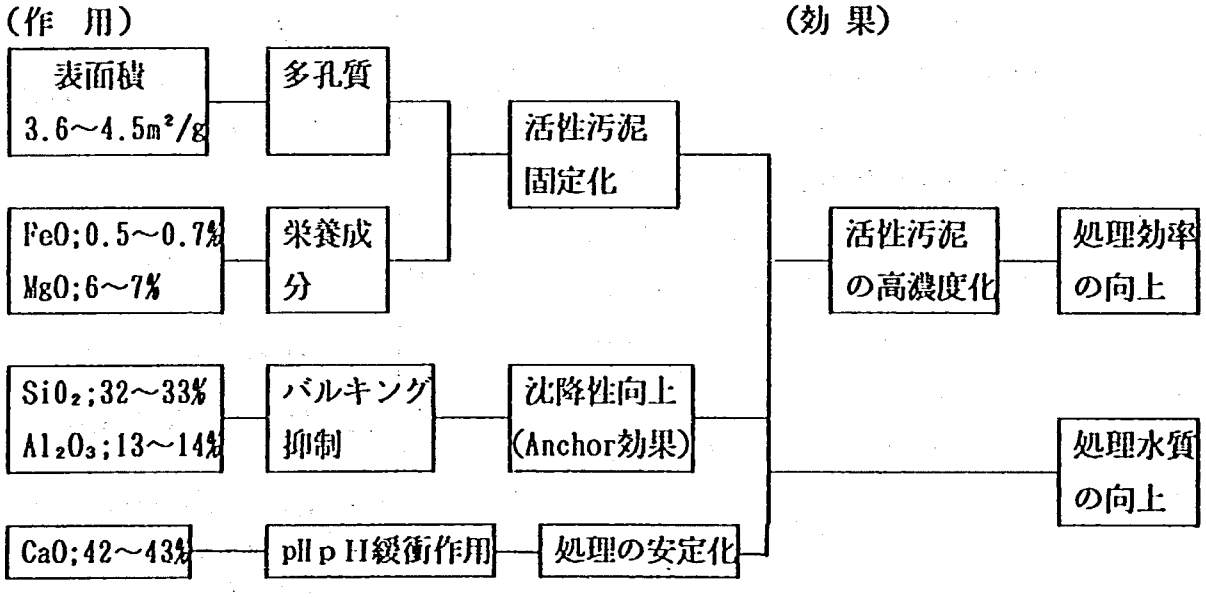


図7 高炉水砕固定化担体の作用と効果

また、ＣａＯは、高炉水砕がガラス質のため急激に溶解して曝気槽のｐＨを上昇させることがなく、徐々に溶解して曝気槽のｐＨを活性汚泥が生息するのに適した状態（ｐＨ＝７．０±０．５）に維持する作用があり、このため、硝化反応、脂肪酸の生成等によるｐＨの低下を抑制する作用があるので、安定した処理を行うことができと考えられる。更に、高炉水砕を添加すると沈降性が向上するのは、SiO_2，Al_2O_3のAnchor効果によりものと思われる。

これらのことから、高炉水砕を活性汚泥の固定化担体に用いると、次のような効果が期待できる。

(1) 活性汚泥の付着性が良好である。

(2) ｐＨ緩衝作用があるので安定した処理が可能である。

(3) バルキングを抑制できる。

(4) (1)及び(2)の効果により処理水質が向上する。

(5) 活性汚泥の沈降性が良好であり、高濃度に維持できるので高効率処理が可能である。

5，結論

製鉄所の副産物である高炉水砕につて、活性汚泥固定化担体としての性能を人工下水を用いて評価した。その結果、次のことが明らかになった。

(1) 高炉水砕は組成、表面性状等から活性汚泥の固定化に適していることが推定され、固定化担体に用いる高炉水砕の粒度は２０～２００μｍ（５０％平均粒度；５０～１００μｍ）が適正である。

(2) 高炉水砕を活性汚泥の固定化担体に用いると活性汚泥の高濃度化、高効率処理等が可能で、また、処理水質が向上する。

① 処理水は、ＢＯＤ容積負荷量０．４８～１．９２Ｋｇ／m^3・日の範囲（２～８時間処理）において、ＢＯＤ＜５ｍｇ／ℓ，ＣＯＤ；６～１０ｍｇ／ℓ，ＳＳ；９～１０ｍｇ／ℓ で、高炉水砕無添加の標準処理に比べて良好な処理水質が得られる。

② また、活性汚泥の有機成分の指標であるMLVSSを３８００ｍｇ／ℓ 以上と高濃度に維持でき、沈降性の指標であるＳＶＩが２０ｍℓ／ｇ以下（MLVSS換算で２７～４８ｍℓ／ｇ）と良好である。なお、高炉水砕無添加の場合、４時間処理（ＢＯＤ容積負荷量０．９６Ｋｇ／日）でバルキングが発生して処理水質が低下し、高効率処理が困難である。

③ これらのことからリアクターのコンパクト化が可能である。

(3) 汚泥の沈降速度は、高炉水砕を固定化担体に用いると無添加の場合に比べて３～４倍も向上し、汚泥沈降槽のコンパクト化が可能になった。

6．研究担当

新日本製鐵（株）中央研究本部 第三技術研究所
藤井 正博、三木　理、竹崎 義則、嘉森 裕史

（参考資料）

(1)　ＯＲＰ活性汚泥処理法について

ＯＲＰ活性汚泥処理法は、曝気槽の酸化還元電位（ＯＲＰ；Oxidation Reduction Potential)を指標にして曝気量を管理・制御する方法である。このＯＲＰ活性汚泥法は通常の下水、廃水処理の他に回分式による下水のリン、窒素、ＢＯＤ同時除去処理、廃水の硝化・脱窒処理、製鉄所のコークス炉から発生するフエノール、シアン等を含むガス廃液の活性汚泥処理、従属栄養細菌の鉄酸化細菌活性汚泥処理などに適用することができ、処理の安定化、処理水質の向上などに効果がある。[1)~5)]

(2) 参考文献

1) 藤井ほか:水処理技術、Ｖｏｌ　２３（７）５５（１９８２）
2) 藤井ほか:水処理技術、Ｖｏｌ　２４（９）　１（１９８３）
3) 藤井ほか:製鉄研究、Ｎｏ３００、７９（１９８０）
4) 藤井ほか:下水道協会誌、Ｖｏｌ　１９（２１６）５３（１９８２）
5) 藤井ほか:用水と廃水、Ｖｏｌ　２９（４）３８（１９８７）

⑦ 固定化微生物群のための不織布製担体の開発及び、不織布製担体を用いた好気性バイオリアクターの開発

千代田化工建設株式会社

1．開発目的

微生物を高濃度に保持すれば、生物反応槽のコンパクト化、処理効率の向上等が期待できる。本研究では、 下水の好気性微生物群を結合法で固定化し高密度で保持出来る担体の開発及び当担体を使用したバイオリアクターを開発し、下水の好気性処理における省施設面積、エネルギー使用量の改善余剰汚泥発生量の改善を目標とする。

2．方 法

2.1 担体の基礎性状

基本となる固定化担体の材質は、ポリプロピレン繊維の不織布を整形加工したものであり、不織布の繊維が図－1に示すように立体的に絡まっており、この空間に微生物を保持する構造になっている。形状については空隙率を大きくするため図－2に示すように円筒型とし不織布の厚さは好気性を維持するために2～3mmとしている。 又、バイオリアクターでの担体の揺動を容易にするために比重を水より軽くしている。

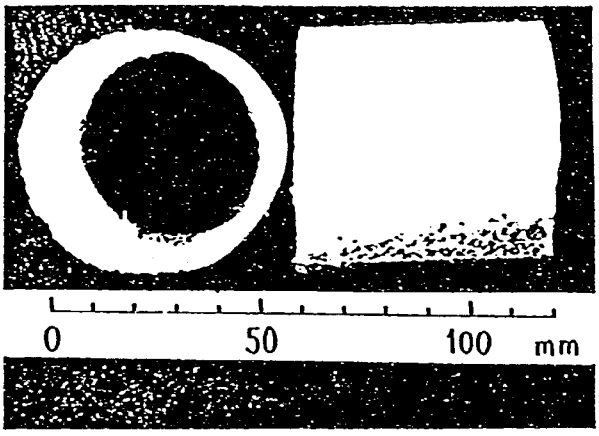
表－1 不織布担体仕様

名　　称	55φ担体	35φ担体	25φ担体	15φ担体
形　　状	中空円筒形			
材質	ポリプロピレン			
外径×長さ×最小厚さ (mm)	55×55×3	35×35×3	25×25×2	15×15×2
真　比　重	0.95			
嵩　比　重 (kg／m³)	14.4	21.0	25.5	43.5
充填体積当りの見掛け空隙率	0.89	0.84	0.79	0.68
充填体積当りの実空隙率	0.98	0.98	0.97	0.95
見掛け比表面積 (m²／m³)	75.8	114.6	158.7	256.5
実比表面積 (m²／m³)	550	800	970	1,640

図－1　担体不織布内部



図－2　不織布担体（55φ）

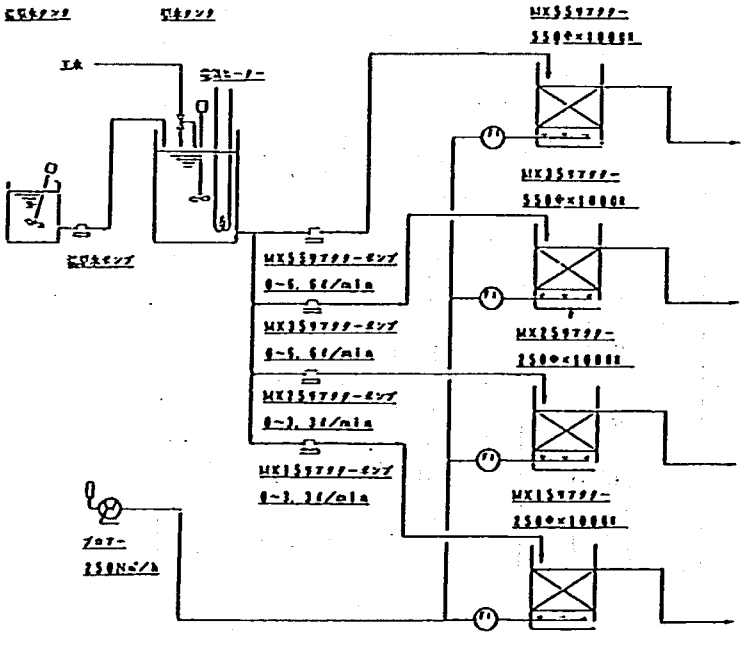


2.2 人工下水による担体の比較選定

4種類の担体のＢＯＤ除去能力、微生物保持能力等の性能を比較するため、人工下水を用い図－3に示すような装置で実験をおこなった。　担体の投入量は、55φ、35φについては嵩容量で 100ℓ、25φ、15φについては 25 ℓ、充填率は槽容量の80%とした。　人工下水は表－2に示すようにエールリッヒ魚肉エキスをベースとし、100 μmの粉末セルロースをＳＳ源とした。

ＢＯＤ除去性能は各リアクターに注入する原水量を、Ｈ．Ｒ．Ｔで３０分～２時間まで暫時変化させ各リアクターに対するＴ－ＢＯＤ負荷と処理水Ｓ－ＢＯＤにより評価した。　微生物保持能力についてはリアクターより定期的に担体を抜き取り乾燥秤量後、8wt%NaOH溶液を用い80℃で洗浄し乾燥秤量し両者の差を保持ＳＳ量とした。

図－3　担体選定試験装置フロー



表－2　人工下水（原水）成分

魚肉エキス	386	mg/l
セルロース	100	〃
$NH_4Cℓ$	40	〃
$NaCℓ$	450	〃
$KCℓ$	7	〃
$CaCℓ$	93	〃
$MgSO_4$	10	〃
Na_2HPO_4	36	〃
実平均		
T-BOD	198	〃
S-BOD	116	〃
S S	138	〃
T S S	1,131	〃
T K N	53.1	〃
T-P	5.4	〃

2.3 実下水による担体性能試験

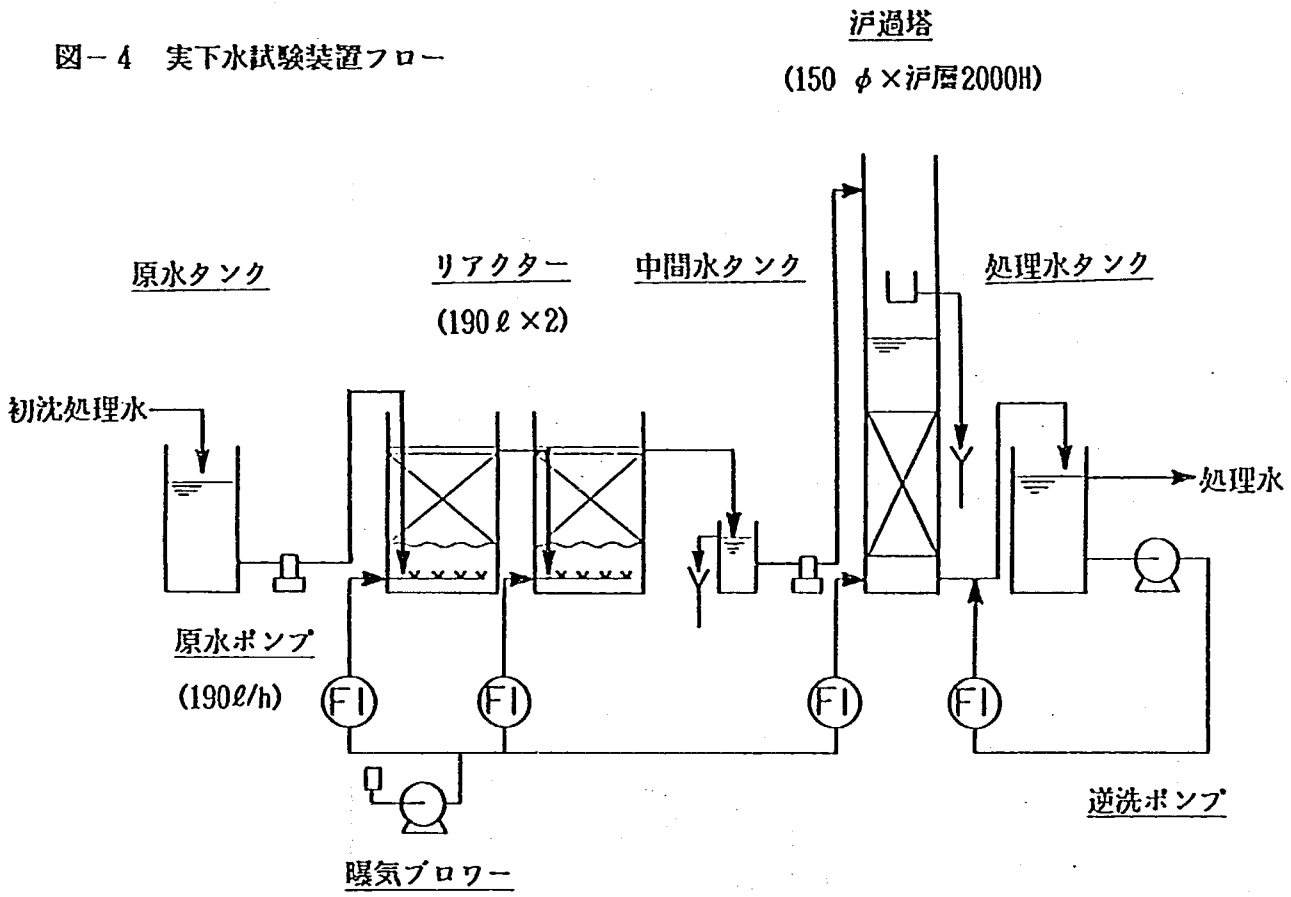
2.2 で行った比較試験を基に55Φ不織布担体を選定し、実下水を用いた連続試験によるBOD 除去特性、微生物保持能力を調べた。 本実験装置のフローシートを図－4に示す。

本試験において、原水は初沈処理水を用い、処理水量をリアクター2槽でH.R.T. 2時間になるように原水ポンプを設定した。 担体の微生物保持量は人工下水を用いて行った試験と同じ方法で測定した。

リアクター逆洗は空気40㎥/ ㎡/ 時で10分間の洗浄を2～3ケ月に1回行った。

リアクター出口水の固液分離処理としてアンスラサイト沪過を用いた。沪過速度は5 ～7 ㎥/ ㎡/ 時とし，逆洗は水50㎥/ ㎡/ 時，空気30㎥/ ㎡/ 時で5 分間，水50㎥/ ㎡/ 時で3 分間の条件で1日1回のインターバルで行った。

図－4 実下水試験装置フロー



2.4 総括酸素移動係数

担体を充填したリアクターと活性汚泥法による曝気槽の総括酸素移動係数の比較測定を400 φ×4mH のカラムを用い、魚肉エキスをベースにした人工下水で行った。 条件は担体は55φ不織布を75%充填したものと、無担体の気泡塔のそれぞれに2㎜φ×5孔の散気管と平均100 μmメッシュのＡＢＳ樹脂製ポーラス散気板を40㎜φに加工したものを用いた4ケースで行った。

3．結果

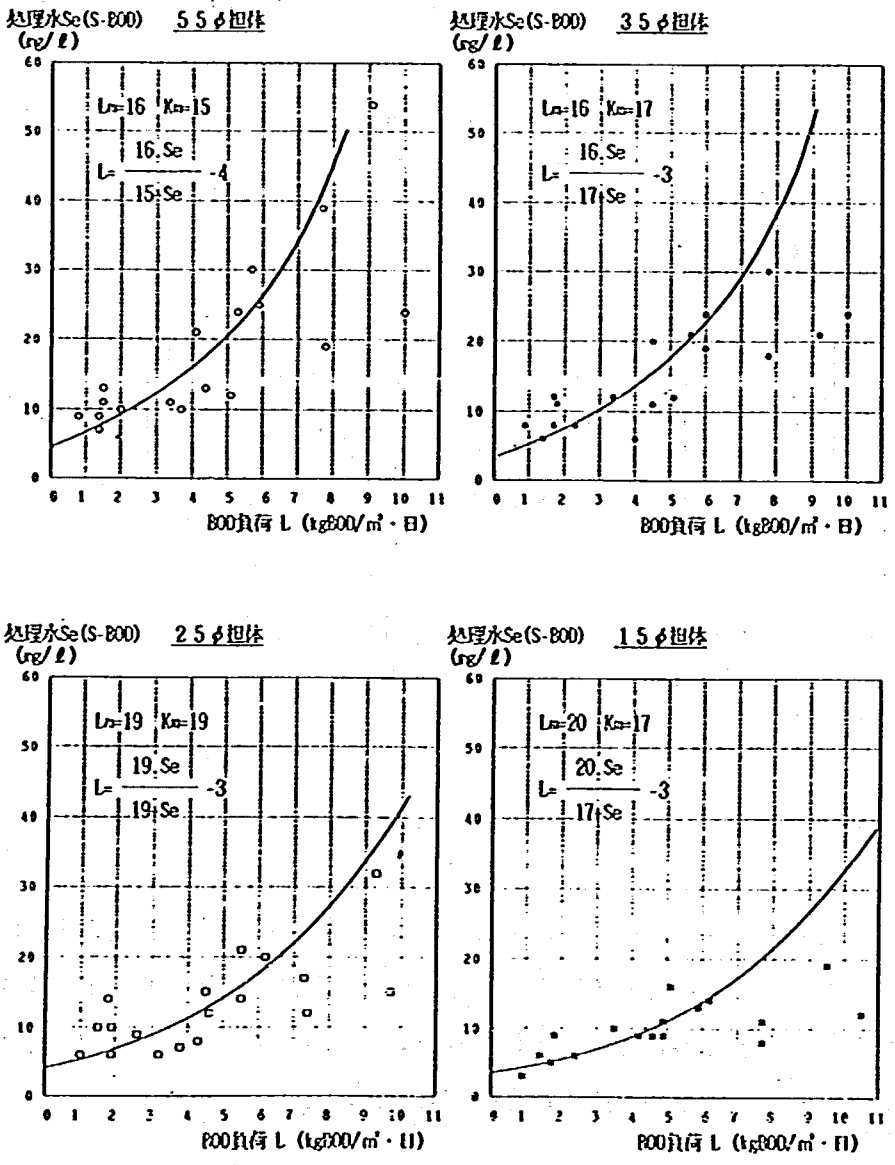
3.1 人工下水による担体比較試験

4種類の担体を用いたＢＯＤ除去性能試験の結果を図－５に示す。

リアクター容積当たりのＢＯＤ負荷は処理水Ｓ－ＢＯＤ 10 mg/ℓで比較すると15φ担体が最も高く4.4 kgBOD/㎥・日、55φ担体で2.4 kgBOD/㎥・日であった。

しかし、各担体重量当たりのＢＯＤ除去速度は、処理水Ｓ－ＢＯＤ 10 mg/ℓで比較すると表－３に示すように55φ担体が最も高く0.209 kgBOD/kg担体・日となり最も効率が良い事が分かった。

図－５　各担体のＴ－ＢＯＤ負荷と処理水Ｓ－ＢＯＤの関係



表－3　処理水S－BOD 10 mg/ℓに於ける各担体重量、リアクター容積当たりのBOD除去速度

項　目	担体重量当たりのBOD除去速度 (kgBOD/kg担体)	槽容積当たりのBOD除去速度比較 (55φ1とした場合)	槽容積当たりのBOD除去速度 (kgBOD/m³・日)
55φ担体	0．209	1．0	2．41
35φ担体	0．170	1．19	2．86
25φ担体	0．174	1．47	3．55
15φ担体	0．139	2．00	4．83

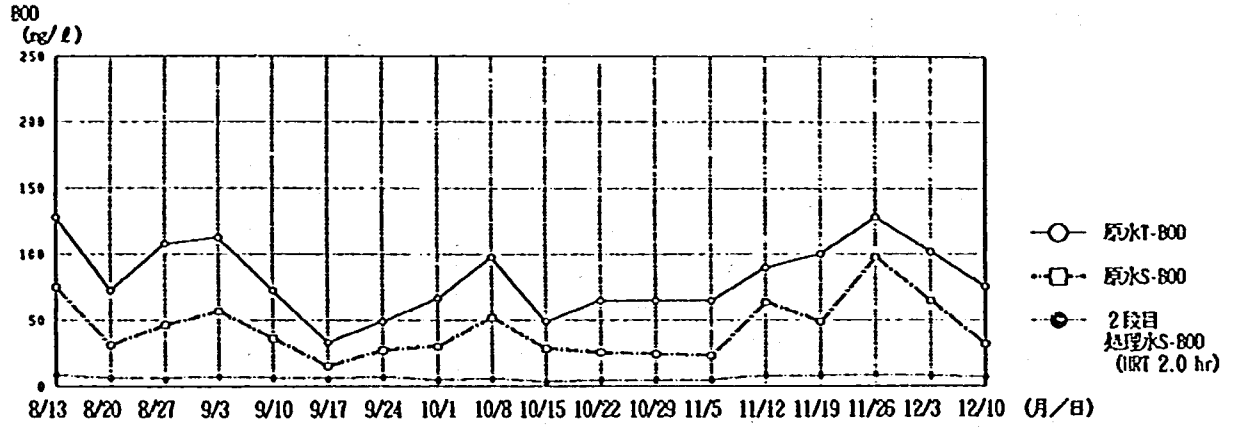
3.2 実下水による担体性能試験

55φ担体を用いた実下水によるベンチ実験の結果を図－6，7及び、表－4に示す。図－6に原水のT-BOD 、S-BOD 及びリアクター処理水のS-BOD の経時変化を、図－7に原水 SS,リアクター処理水 SS の経時変化を示す。原水T-BOD の変動幅は33～128 mg/ℓ，リアクター処理水のS-BOD は平均6.2 mg/ℓ、原水 SS の変動幅は53～103 mg/ℓ，リアクター処理水の SS は平均64.4mg/ℓであり、沪過速度5ｍ／ｈで沪過水 SS 最大7.3 mg/ℓ、平均4.4 mg/ℓ、T-BOD 最大9.8 mg/ℓ、平均6.9 mg/ℓ以下と所期の目的を達ている。又、汚泥発生量は除去BOD量に対して，76%の値を示した。

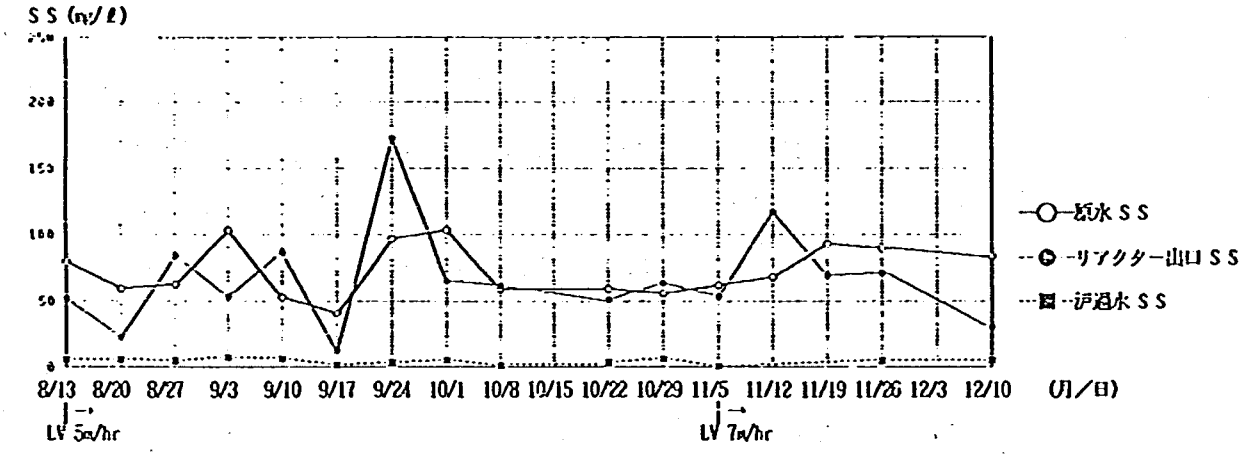
表－4　原水水質、リアクター出口水水質及び沪過水水質

項目	供給原水		2段目出口		沪　過　水	
mg/ℓ	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均
T-BOD	33-128	84.5	18- 72	41.9	5-9.8	6.9
S-BOD	15- 98	44.2	3-8.9	6.2	3.9-11	5.9
T-COD	32- 56	42.5	12- 41	32.7	12- 20	14.3
S-COD	12- 36	25.2	11- 19	14.5	11- 16	12.8
S S	53-103	72.7	8-173	64.4	1-6.5	6.1

図－6　原水T-BOD,S-BOD とリアクター処理水のS-BOD の経時変化



図－7　原水，リアクター処理水，沪過水のＳＳの経時変化



3.3 担体の微生物保持量

人工下水による比較試験では担体の微生物保持能力は15φ担体が最も高く、担体嵩容量１㎥当たり14,742㎎/ℓで55φ担体の約1.5 倍の値を示した。

実下水については、55φ担体の微生物保持量は人工下水による試験の値を下回ったが、平均4,571 ㎎/ℓであった。　　表－５参照。

表－５　担体の微生物保持量

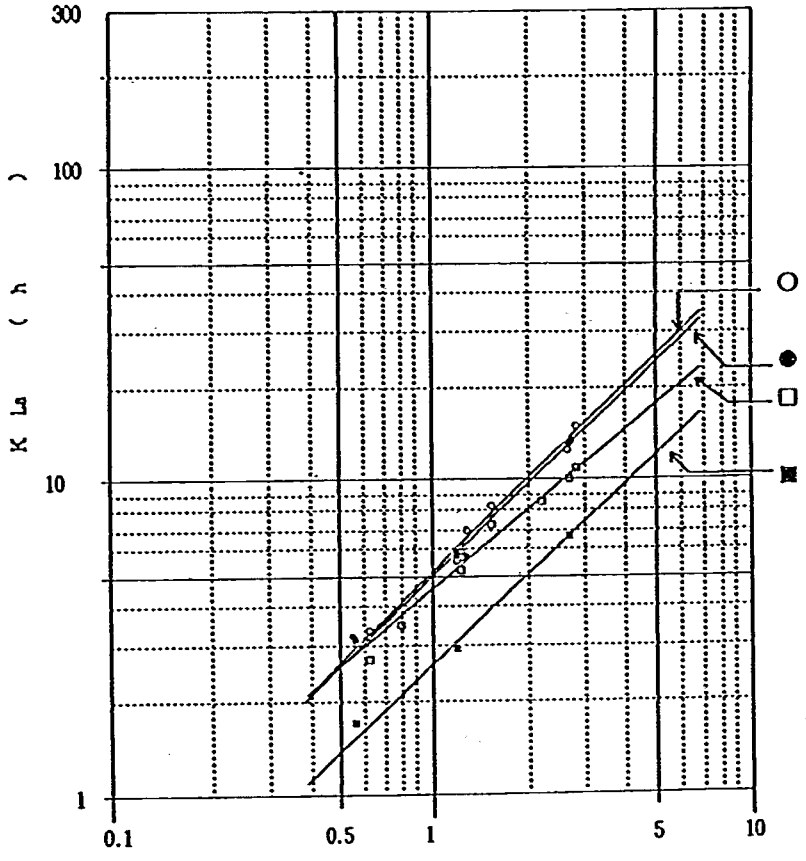
人工下水	55φ	35φ	25φ	15φ
平均	9,560	9,900	10,824	14,724
σn	1,767	2,584	1,603	5,156

実下水	前　段	後　段	2段平均
平均	5,488	3,655	4,571
σn	497	567	519

3.4 総括酸素移動係数

図－8に各条件下における総括酸素移動係数（KLa）と液量当たりの曝気量（Gs／V）の関係を示す。
図－8によると散気管を使用した時のKLaは担体を充填した方が高くなったが、微細気泡が出るポーラス板を使用した時は担体充填塔と気泡塔の差は殆ど見られなかった。

図－8　担体充填による総括酸素移動係数に対する効果。（KLaとGs／Vの関係）



● 気泡塔　ポーラス板　水深　3．8m
KLa=4.91 (GS／V)$^{0.97}$

■ 気泡塔　2Φ散気管　水深　3．8m
KLa=2.59 (GS／V)$^{0.94}$

○ NX-55担体充填塔ポーラス板　水深　3.8 m (75%)
KLa=5.08 (GS／V)$^{0.98}$

□ NX-55担体充填塔2Φ散気管　水深　3.8 m (75%)
KLa=4.51 (GS／V)$^{0.84}$

4．結　論

4.1 BOD 除去性能試験においてはリアクター容積当たりの除去性能は15φ担体が最も高かったが、担体重量当たりの除去性能は55φ担体が最も高く経済性がある。

4.2 55φ担体を使用した場合処理水BOD 10mg/ℓを得る為のリアクター容積は、H.R.T.で2時間程度、T-BOD 負荷で2 kgBOD/m³・日である。

4.3 担体微生物保持量は55φ担体で、人工下水使用時約9,600 mg/ℓ，実下水使用時約4,600 mg/ℓとなり、負荷変動や経日変動に対して比較的安定しており、閉塞等も見られなかった。

4.4 担体の充填によるKLaへの影響は粗大気泡による曝気の場合KLaは約1.6 倍高くなるが、微細気泡による曝気の場合余り変化は無い。

<以上>

千代田化工建設株式会社

備蓄プラント部	課長	鎌田　紘
		井上　泰孝
研究部	副主幹	村谷　俊雄
		増原　功

⑧ 付着生物膜法における固定化担体と反応律速因子に関する研究

1. 研究目的

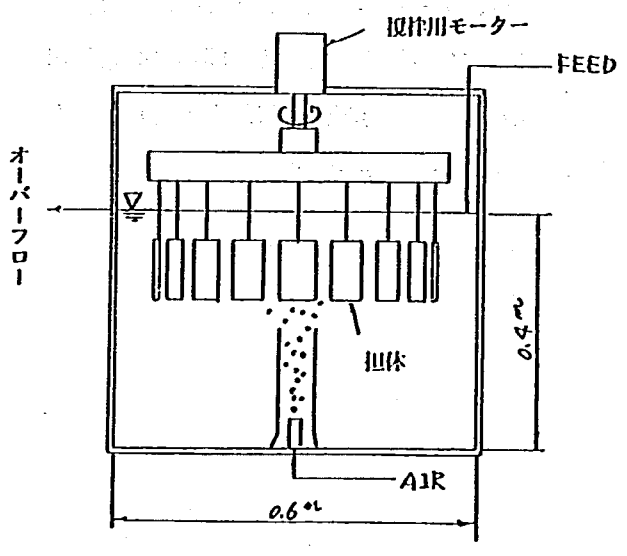
付着生物膜法を用いた高効率バイオリアクターを開発するためには、固定化担体の選択と、バイオリアクターの最適設計が重要である。そのためには担体の特性と微生物付着性との関係や、生物膜反応における反応律速因子について解明することが必要である。そこで以下の事項について、基礎的な実験を行なった。

1) 固定化担体の材質と微生物付着速度の関係
2) 付着生物量と活性度の関係
3) 付着生物膜法におけるDO濃度と基質除去速度
4) 〃 流水速度と基質除去速度

2. 実験方法

〈実験装置－Ⅰ〉

固定化担体の材質と生物付着速度に関する実験装置を図－1に示す。反応槽内に8種類の試験片（SUS、表面処理の異なるPVC3種、細孔径の異なるセラミック3種、PE）をつり下げ、ゆるやかな回転（周速4cm／sec）を与え、中心部よりばっ気を行なって生物処理を行ない、各試験片に増殖した付着生物量を経時的に測定した。使用した担体は表－1の通りである。廃水は、BOD200mg／ℓ、CODcr300mg／ℓ前後の人工下水を用い、水温20℃、BOD面積負荷15g／㎡・d、DO3～5mg／ℓで運転した。



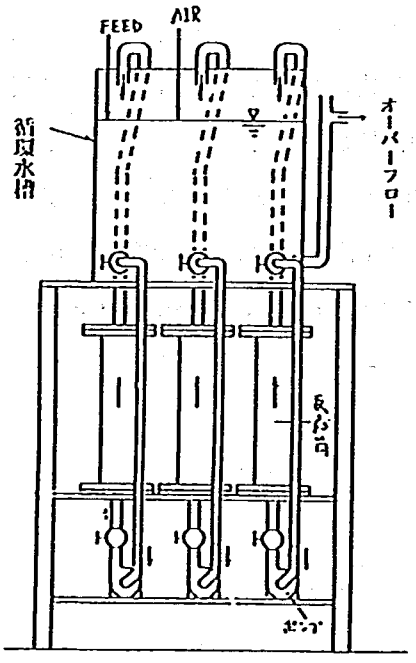
図－1 実験装置－Ⅰ

表－1 固定化担体の材質

担体材質	表面積 (cm²)	備考
ステンレス	70	表面は平滑
塩化ビニール（平滑）	82	表面は平滑
塩化ビニール（中）	82	表面をNo.400のサンドペーパーで荒らしたもの
塩化ビニール（荒）	82	表面をNo.40のサンドペーパーで荒らしたもの
セラミックA	82	孔径0.1～0.2mm、1～4mmが主体
セラミックB	82	孔径0.01～0.1mmが主体
セラミックC	82	孔径0.045mmが主体
ポリエチレン	82	表面は平滑

〈実験装置－Ⅱ〉

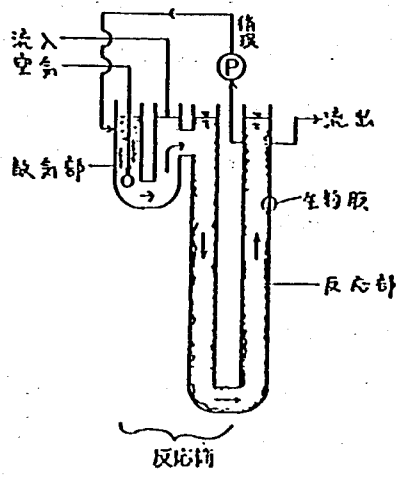
付着生物量と活性度に関する実験装置を図－2に示す。65φ×300mmの反応塔を用いて循環処理を行ない、反応塔内壁に生物膜を形成させた。人工下水は上部循環水槽に注入し、同槽内をばっ気しDOレベルを調整した。塔内の、流水速度は、循環ポンプで5cm／secになるように調整した。生物膜が一定量増殖した時点で、反応塔部分を切りはなし、反応塔以外の部分には生物膜が存在しない新しい循環系にセットし、人工下水をCODcr300mg／ℓになるように添加し、基質除去速度を測定した。CODcrが殆んど除去された後、DOを飽和させ内生呼吸速度を測定し、再びCODcr300mg／ℓになるように人工下水を添加し、DOを飽和させ酸素利用速度を測定した。次に反応塔内の生物膜をはく離し、同様に酸素利用速度を測定し、微生物が付着状態と浮遊状態でどう活性が異なるかを調べた。



図－2 実験装置－Ⅱ

〈実験装置－Ⅲ〉

生物膜処理法における反応律速因子に関する研究の実験装置を図－3に示す。DOレベル及び流水速度を独立して調整可能なU型反応塔（PVC製、44φ×3.8m）を用い、DOレベル、流水速度を変化させ処理性能を調べた。運転条件は水温20℃、BOD面積負荷6g／㎡・dである。負荷実験時は設定負荷とし、DOは2.5～3.5mg／ℓの範囲で運転した。



図－3 実験装置－Ⅲ

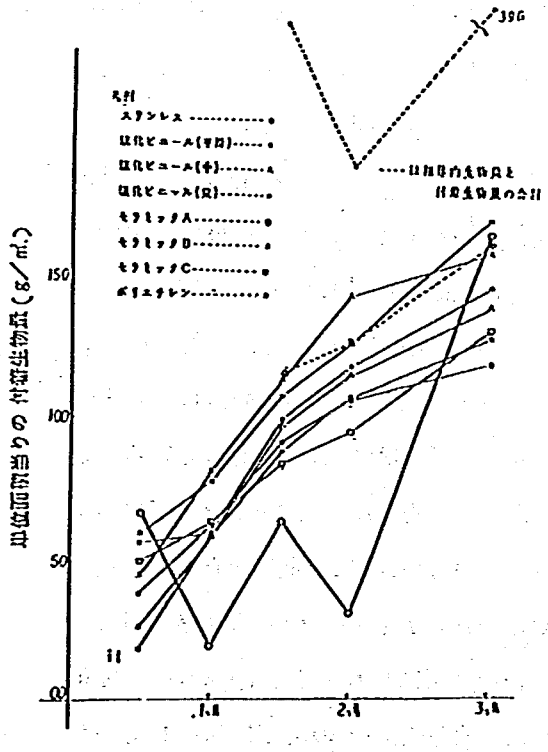
3. 結　果

3.1 固定化担体の材質と生物付着速度

付着生物量に対する固定化担体の材質及び表面形状の影響を調べた。8種類の試験片のうち、3種類はPVCで、サンドペーパーにより表面粗さを調整したものである。セラミック3種類は細孔径の異なるもので、100～200μ（A）、10～100μ（B）、平均45μ（C）のものである。

結果を図－4に示した。付着生物量はステンレス、PEが少なく、PVC系は比較的良く付着した。セラミック系は表面のみの付着量はさほど多くなかったが細孔内部のものを含めると多い部類に属した。ステンレス、PEは生物膜の付着力も弱く、他の材質に比べてわずかな振動ではく離してしまう傾向があった。

次に表面粗さで比較すると、PVC3種類の中では表面が最も粗いPVC（荒）の付着量が最も多かった。またセラミック3種の中でも、表面の最も粗いセラミック（A）が



図－4 経過時間と付着生物量の関係

多かった。この結果からみると、表面粗さは生物付着量に相当影響しているといえる。しかし、表面粗さがほぼ同程度のPE、PVC（平滑）、SUSを比較すると、PVC（平滑）が良かったように、粗さ以外の因子も関与しているようである。佐野等によれば、疎水性の高い担体程菌体付着性は悪く、微細孔より巨大孔の方が有利であること等を報告している。

各材質の付着生物量の差は、実験開始初期において大きかったが、その差は付着量が多くなってもあまり変わらなかった。これは、担体の材質による違いは、生物膜形成初期において顕著に現われるが、一定量の生物膜が形成された段階では、大きな差にならないことを示唆している。

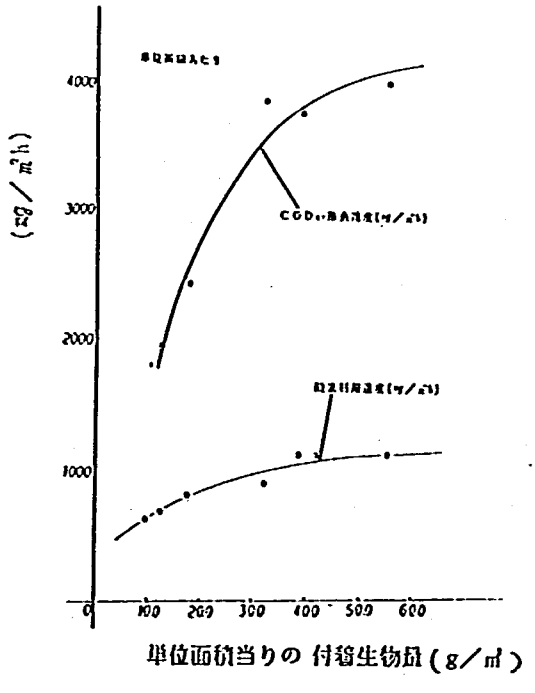
3.2 付着生物量と活性度

生物膜が肥厚してくると、膜内部はDOが供給されず嫌気状態になることが予想される。その結果、単位生物量当りの活性は低下すると考えられる。そこで付着生物量と活性度の関係を調べるために、COD除去速度（以下R_{COD}という）、酸素利用速度（以下Rrという）を測定した。

図－5は、付着生物量と単位面積当りのR_{COD}、Rrの関係を示したものである。Rrは付着生物量が多くなる程大きくなるが、40g／㎡以上になるとほぼ一定となった。R_{COD}も同様に、40g／㎡以下では急速に大きくなるが、40g／㎡以上では増加量は小さくなった。これは、付着生物膜法での付着生物量は40g／㎡が限度であり、それ以上生物量が増加しても処理性能は向上しないことを示している。

図－6は、付着生物量に対する単位生物量当りのR_{COD}、Rrを示したものである。R_{COD}、Rrは付着生物量が多くなる程小さくなった。生物量40g／㎡時のRrは、10g／㎡時のそれの1／3程度であった。R_{COD}はRrより3倍前後大きいが、これは吸着によるものと思われる。

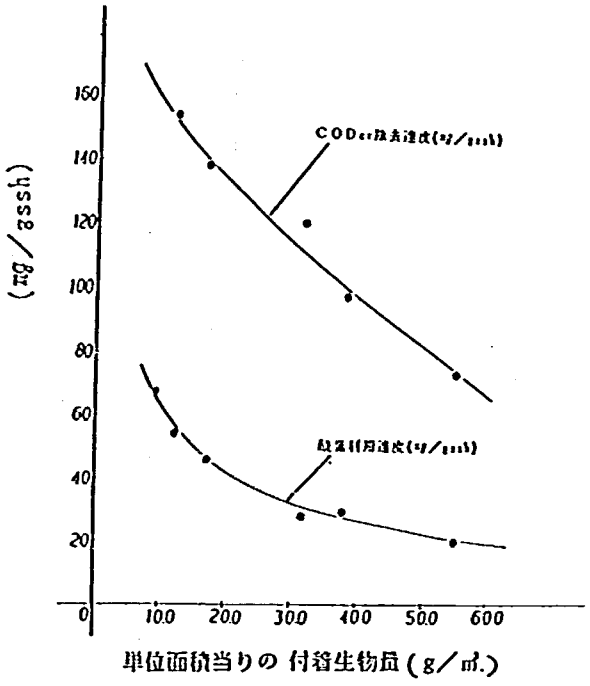
付着生物量の違いによる生物膜の活性度の変化を更に詳しく調べるために、生物が付着した状態と浮遊した状態でのRrを測定した。結果を表－2に示した。付着生物量が9.2g／㎡のときは、両者の差は殆んどなく、生物膜全体が有効に作用していることがわかった。生物量が30～40g／㎡に増加すると、両者の比は2.0前後となり、平均活性度は浮遊した状態の約1／2に減少した。更に55g／㎡時になると、1／2.5にまで低下した。今回生物膜の密度は測定していないので正確に言えないが、30000mg／ℓと仮定すると、0.3㎜程度の膜厚まではほぼ



図－5 付着生物量と基質除去速度･酸素利用速度

100%活性を示すが、それ以上厚くなると膜内部の生物の活性は相対的に低下し、1.0～1.3㎜までは酸化反応に寄与するが、それ以上では殆んど酸化反応に寄与しないことになる。

以上の結果から、バイオリアクターの有機物負荷を高くするためには、SS保持量の大きい担体よりも、比表面積の大きいものの方が有効であることがわかった。



図－6 付着生物量と単位生物量当りの基質除去速度・酸素利用速度

表－2 微生物の存在形態による活性度の差

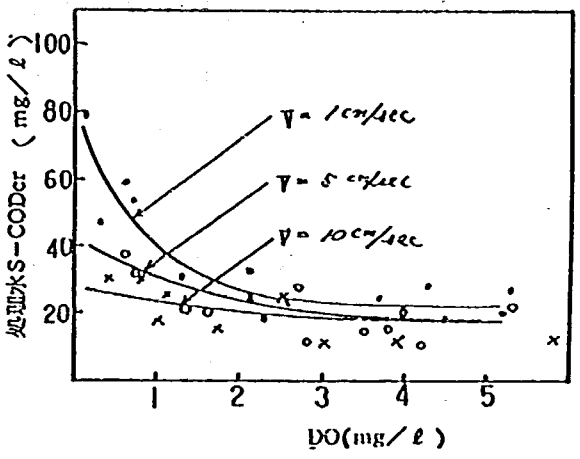
経過日数（月）	単位面積あたり付着生物(g／㎡)	酸素利用速度（mgO_2／gss·h）		
		付着状態	浮遊状態	比
0.5	9.2	68	74	1.08
1	32.1	28	52	1.96
2	38.6	29	59	2.11
3	54.9	20	49	2.45

3.3 DO濃度と流水速度が処理効率に及ぼす影響

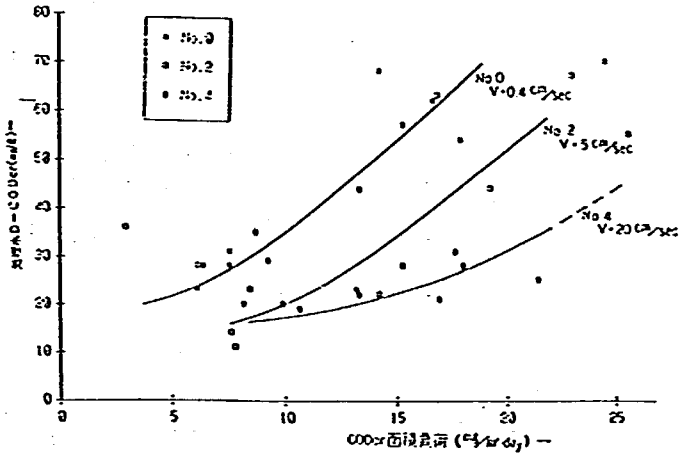
付着生物型バイオリアクターの処理性能に影響を及ぼす因子としてDO濃度、及び流水速度をあげ、これらの影響を調べた。

DO濃度及び反応塔内流水速度と処理水S－CODcrの関係を図－7に示した。運転負荷は6g／㎥・dである。流水速度が1cm／secのときには、反応はDO濃度に律速され、DO2mg／ℓ以下で処理水質は悪化した。流水速度5cm／secでは、DO1mg／ℓ程度まで良好であり、10cm／secでは、DO1mg／ℓ以下でも安定した処理水質が得られた。

図－8は、流水速度を一定にしたときのCOD面積負荷と処理水S－CODcrの関係を示したものである。DOレベルは2.5～3.5mg／ℓで運転した。処理水質が安定する負荷は流水速度0.4cm／secのときは5g／㎥・d以下であったのに対し、20cm／secのときには15g／㎥・dと3倍以上の負荷をかけることができた。



図－7 処理効率に及ぼすDO濃度、流水速度の影響

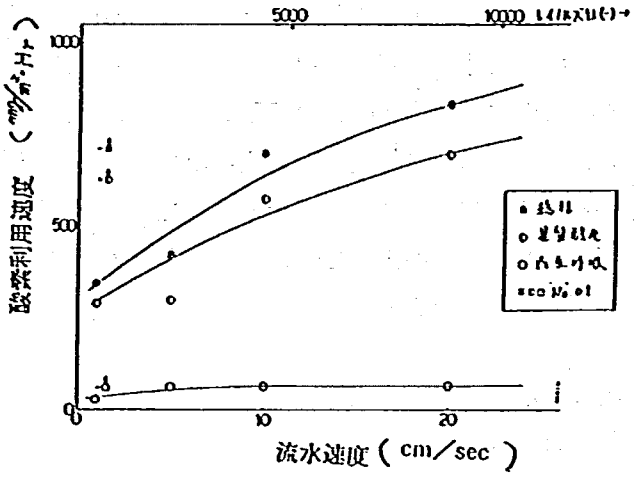


図－8 処理効率に及ぼすCOD負荷・流水速度の影響

3.4 流水速度と酸素利用速度

流水速度は、処理性能を高めるうえで重要な因子であることがわかったが、これを酸素利用速度（Rr）との関連で調べたものが図－9である。全Rrから内生呼吸Rrを差し引いた値の基質酸化のRrは、流水速度が早くなるにつれて大きくなっており、流水速度20cm／secのときの基質酸化Rrは、1cm／secのときのそれに比べて2倍以上大きくなっている。これは、流水速度を早めることにより、生物膜界面の拡散層が薄くなり、その結果膜内部へ、DO、有機物が浸透し易くなったためと考えられる。

以上の結果から、バイオリアクターの処理性能を高めるためには、固定化担体表面の流水速度をできる限り大きくするような形状にすることが有効と言える。



図－9 流水速度と酸素利用速度の関係

4. まとめ

1) 固定化担体の材質としては、表面粗度の大きいもの程菌体付着性が高い。

2) 固定化担体の材質の差は、生物膜形成初期に顕著であるが、ある程度付着量が多くなると、差は小さくなる。

3) 酸化反応に寄与する付着生物量は40g／㎡が限度で、それ以上多くなっても反応に寄与しない。

4) 生物膜の平均活性は、付着生物量が多くなる程低下し、30～40 g/㎡では浮遊状態の1/2程度である。

5) 生物膜法において、流水速度は重要な因子である。

株式会社西原環境衛生研究所
技術開発部 大久保 泰宏
〃 伊東 崇
西原ネオ工業株式会社
技術開発部 大下 昭

⑨ 高濃度酸素を用いた加圧曝気による好気性固定床基礎実験報告書

1．開発目的

現在の水処理技術の主流をとなっている標準活性汚泥法は、その管理のしやすさ、過去の実績によって、広く使用されるようになってきた。しかし同法では、処理のための用地費・維持管理費が大きいので、高負荷・高速処理が可能なコンパクトな処理法の確立が期待されている。そのためには、できるだけ多くの微生物を反応槽内に保持し、できるだけ効率良く(活性を高く)処理することが必要になってくる。そこで、本研究は好気性固定床を用い、反応槽内に充填する固定化担体の研究開発を行うことを目的とする。そして、それを踏まえて固定化担体と不可分な関係にあるリアクター本体や処理システム自身についても検討を加えるものである。これまでの人工下水を用いた室内実験についての中間的結果をまとめ、ここに報告する。

2．研究方法

2．1　研究方針

本研究では、基本処理システムとして、担体（接触材）を用いた好気性固定床を採用した。いわゆる、生物膜法であり、この有機物除去原理は次の様に考えられる。

一般的に生物膜法の有機物除去機構は、液相中の有機物が生物膜表面に吸着し膜内に拡散していく。また一方液相中の酸素も同様に膜内部に拡散していく。生物膜の表層では排水中の有機物は好気性微生物によって水と炭酸ガスに分解される。しかし、液相からの酸素拡散量には限界があるため、生物膜が厚いと膜の深部では嫌気性域が構成されるようになり、表層の好気性微生物と深部の嫌気性微生物とがお互いに干渉し合って生物膜全体として一種の共生関係を形成するようになる。この場合高負荷時には生物膜深部では有機物除去速度の遅い嫌気性微生物に有機物を分解させることになる。

反応槽の単位容積当りの負荷量をあげて処理するには、負荷量に見合った生物を保有することが前提となる。すなわち、生物膜の付着面積を大きくするか、または膜厚を大きくするかである。生物付着の表面積を大きくするために担体充填率を高くすると、増殖した生物膜のために閉塞する危険性が高くなる。そこで、本法では担体間隔を大きくとり、有機物の分解速度が速い好気性の生物膜の保持を目指す。

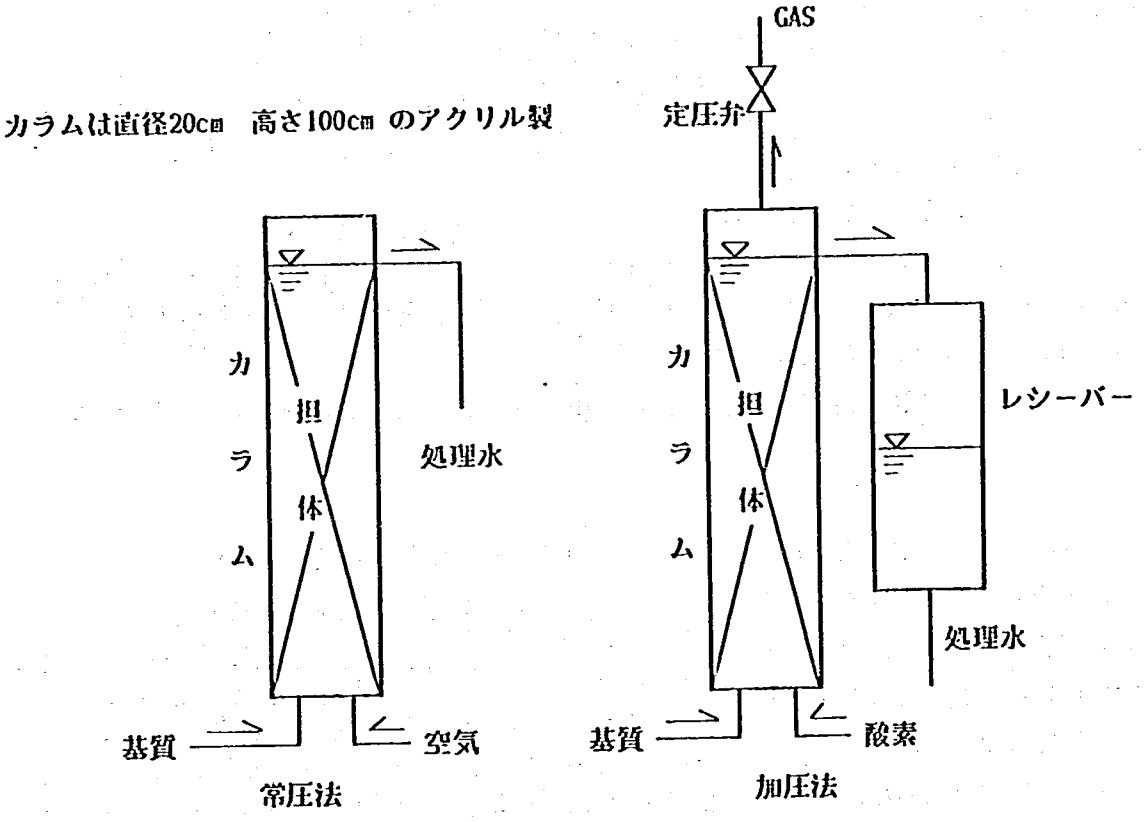
好気性微生物によって有機物を酸化分解させるためには、その除去BOD に見合った酸素供給が必要である。ところが、通常の供給方法では生物膜内の酸素拡散速度に限度があるため、高負荷時の酸素供給量に応じて生物膜内への酸素供給量を増加させる必要がある。酸素の供給は、曝気空気中の酸素がその気相中の分圧や液相中の飽和溶存酸素濃度と溶存酸素濃度との差等の条件に左右され拡散する。そして液相中の酸素は膜の厚さ方向のDO濃度の勾配によって膜内に拡散していく。そこで反応槽を加圧し富酸素ガスでエアレーションすることにより、各段階ごとの酸素移動速度が上がり、従って生物膜深部まで有機物の酸化に必要な酸素を供給することが可能となる。

しかし、生物膜が過度に成長すると実滞留時間の低下や、酸素や有機物の拡散などに障害が生じ処理水質の悪化や生物膜の剝離を招く。そのため空隙の流速を速くし剝離を助長させるか、または逆洗をするなどして過剰に付着した生物膜を剝離させることが必要となってくる。

本研究では、富酸素空気による加圧曝気法の確立を最終目標として実験を行った。実験は、主に、富酸素空気による加圧曝気法（以下加圧法とする）と常圧の空気曝気法（以下常圧法とする）の比較によるものとする。

2．2　実験装置

本研究における実験は実効容積31.4l. の透明アクリル樹脂性のカラム状反応槽を用いて行った。この実験装置の概要を図－1に示す。加圧実験装置は反応部がクローズされており、定圧弁の作用により



図－1　実験装置概要

1.8気圧を保つようにされている。カラムからオーバーフローした処理水はレシーバーに流入し水位検知器によって間欠的に系外に排出される。その間も系内の圧力は常に一定に保たれている。また、流入水は冬季はヒーター、夏季はクーラーによって水温を調整している。

２．３　実験方法及び検討方法

２．３．１　実験①　充填材質による処理効果および加圧法予備実験

微生物固定化担体（いわゆる接触材）に必要な条件として考えられることは、

１）物理的にも化学的にも十分安定であること

２）比較的入手し易く、安価であること

３）耐久性に優れ、長期間安定なこと

４）閉塞や偏流を起こさせるなど水理学的に問題のないこと

５）生物が付着し易いこと

等があげられる。本研究では固定化担体の性能を評価するための実験として、担体として、(1)ＣＢろ材（粒径 8～12mm程度の多孔質セラミック製)、既製の接触材である(2)テラレットＭ及び(3)テラレットＳの３種類の比較検討を行った。それぞれの物性を表－１に示す。実験は、表－２，表－３－１，表－３－２に示すように５本のカラム(①,②,③,④,⑤)について２通りの負荷条件(Run1-1,Run1-2)で行った。流入水として用いた人工下水(実験②と共通；BOD 180mg/L,TOC 90mg/L)の組成を表－４に、測定項目を表－５に示す。

表－１　担体の物性

項　目	形　状	素材比重	比　重	充填率 (%)	気孔率 (%)	比表面積 (m^2/m^3)
ＣＢろ材	φ 8～12mm程度	2.49	1.63	60	34.6	327～498
テラレット Ｍ Ｓ	(外径×高さ) 73×27.5mm 47×19mm	1.45	－	 88 89	－	 127 185

表－２　充填材

カラム	①	②	③	④	⑤
充填材	ＣＢろ材	テラレットＳ	テラレットＭ		
曝気条件	常圧空気			常圧酸素	加圧酸素

２．３．２　実験②　人工下水による処理能力把握実験（水量負荷に対する能力把握）

この実験は、本研究でとりあげたリアクターの基本的処理能力と、常圧法と加圧法との処理能力の違いを把握することを目的としている。ここでは水量増加による滞留時間低下に対する処理限界能力を把握する。常圧法で汚泥を馴養後、空気曝気を純酸素曝気に切り換え、ついで加圧を開始した。対照実験となる常圧法はそのまま運転を継続する。実験は人工下水を用い、常圧・加圧カラムとも同じ水量で運転し、その水量

表－３－１運転条件(Run1-1)

カラム	①	②	③	④	⑤
空塔容積負荷(kgBOD/m^3・d)	0.24	0.48			
実効容積負荷(kgBOD/m^3・d)	0.53	0.53			
基質流量(ml/min)	40	70			
水理学的滞留時間(hr)	6.7	6.9			

表－３－２運転条件(Run1-2)

カラム	①	②	③	④	⑤
空塔容積負荷(kgBOD/m^3・d)	0.96	0.96			
実効容積負荷(kgBOD/m^3・d)	2.12	1.07			
基質流量(ml/min)	140	140			
水理学的滞留時間(hr)	1.9	3.4			

表－４　人工基質組成

Dextrin	23mg/L	NaCl	5mg/L
Yast Extract	49mg/L	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	5mg/L
Meat Extract	49mg/L	KH_2PO_4	14mg/L
Peptone	49mg/L	KCl	10mg/L

を段階的に増やしていき、各々の水量で処理水の水質が安定した時点で、集中的に採水し分析を行い、その結果をデータとした。この実験の設定条件を表－６に示す。なお、定常期の判断は処理水の溶解性TOCの値によって判断するものとする。

表－５　測定項目

項　目	サンプリング方法	摘　　要
T-BOD	流出水	JIS-K-0102-21による
S-BOD	流出水をGF/Bでろ過	同　　上
S-TOC	同　　上	TOC-500島津製作所製
S-COD_{Cr}	流出水	JIS-K-0102-20
NH_4^+-N	同　　上	JIS-K-0102-42-2
NO_2^--N	同　　上	JIS-K-0102-43-1
NO_3^--N	同　　上	イオンクロマトグラフ法
kj-N	同　　上	JIS-K-0102-44-2

３．結果

３．１　実験①の結果

本実験は処理水の溶解成分を検討の対象とした。溶解性成分とは、GF/B(1μm)ろ紙を通過したものとする。また、有機物を捉える指標としてTOCおよびBODを測定した。有機物除去成績を図－２(溶解性TOC)及び図－３(溶解性BOD)に、窒素については図－４に示す。

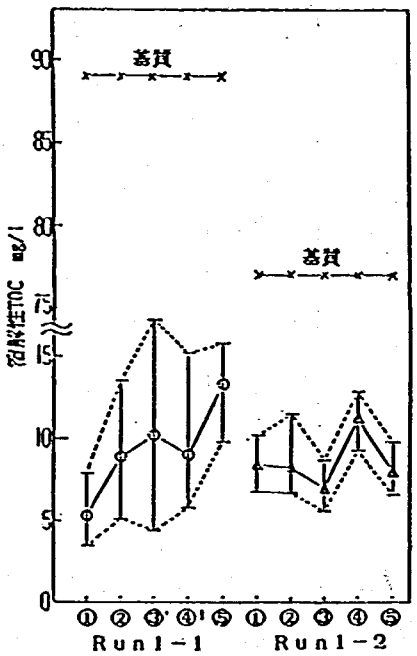
表－６　実験条件

項目／実験 No	Run2-1	Run2-2	Run2-3
基質流量(ml/min)	50	100	200
空塔容積負荷($kgBOD/m^3 \cdot d$)	0.4	0.8	1.6
実効容積負荷($kgBOD/m^3 \cdot d$)	0.45	0.9	1.8
水理学的滞留時間(hr)	9.4	4.7	2.4
送気量(L/min)	1.0*		

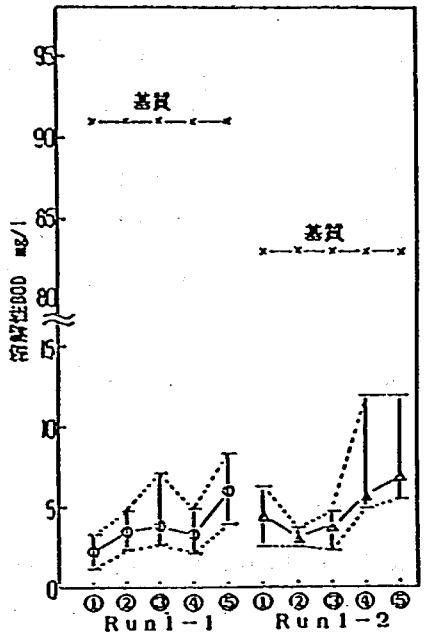
*)Run2-3の希釈法のみ2.0l/min

図－２及び図－３よりRun1-1では処理水中の溶解性BOD は各ケースとも4mg/L以下と非常に良好であり、このときの溶解性TOCはｶﾗﾑ③(ﾃﾗﾚｯﾄM)が一番悪く10.2mg/Lであった。Run1-1のように負荷の比較的低いところでは、有機物除去能力はｶﾗﾑ①(CBろ材)が最も良く、次いでｶﾗﾑ②(ﾃﾗﾚｯﾄS)が良かった。Run1-1は初期段階の生物膜が徐々に発達していく途中にあったと思われる。初期の処理水の水質が良いのは微生物の初期付着性が優れることを意味し、ＣＢろ材が最も付着性に優れていると思われる。また、テラレットＭとＳの差は比表面積によると思われ、初期付着期においては比表面積の大きいものの方が有利であると思われる。また、立ち上げ時の実験的経験から、テラレットのようなプラスチックの表面よりもセラミックの方が初期の生物付着性は良いことが推定される。これは、セラミックの表面の粗さが効果的に作用しているためと思われる。ｶﾗﾑ①(CBろ材)ではアンモニア性窒素が他のカラムに比べ非常に少なく、逆に硝酸性窒素が多く検出され、硝化が進んでいることを示している。これは酸素の供給が十分であり、有機物の無機化が十分に進んでいるためである。この結果、この処理水中の有機態窒素濃度（ケルダール性窒素－アンモニア性窒素)も 2.5mg/Lと最も少なく、85%の有機態窒素除去率を達成している。この間のpHは6.2～6.7である。また、有機物の無機化の進行度と硝化の進行度がほとんど一致していることも確認された。また、どのカラムからも、

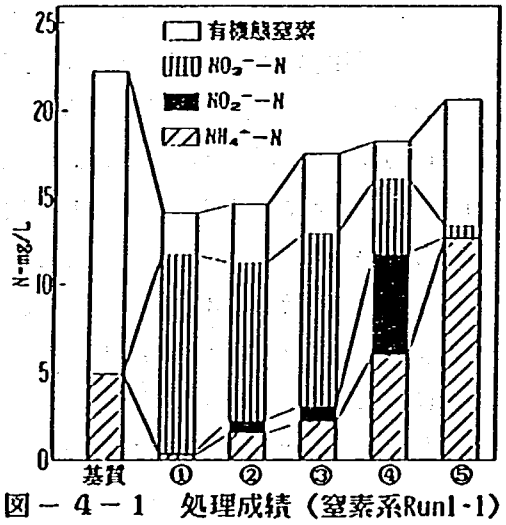
処理水中には亜硝酸性窒素はほとんど検出されなかったが、有機物の除去率が低いほど、亜硝酸性窒素が高く検出される傾向がみられた。ｶﾗﾑ⑤(加圧酸素)は、相対的に、硝化が進んでいない。流出水は、常圧開放前でも、白濁しており性状はよくないが、溶解性BOD は少ない。これは、生成汚泥が微細化しているためと考えられる。さらに、微細化の原因としては、溶存酸素濃度が高いため、酸素気泡が汚泥フロックを発泡させて、分散化している、あるいは、有機物分解により発生した炭酸ガスが脱気できずにフロック内にとどまっている、の２つの理由が推定される。ただし、常圧開放後は、気泡が発生し、汚泥が若干浮く程度で、加圧浮上として固液分離に利用するのには、不十分である。また、GF/B(1μm)ろ過と0.45μmろ過との溶解性TOC濃度の差が10%以下であること、GF/Bろ過により、白濁がほぼ除去できることから、微細汚泥の粒径は、1μm 以上であると考えられる。



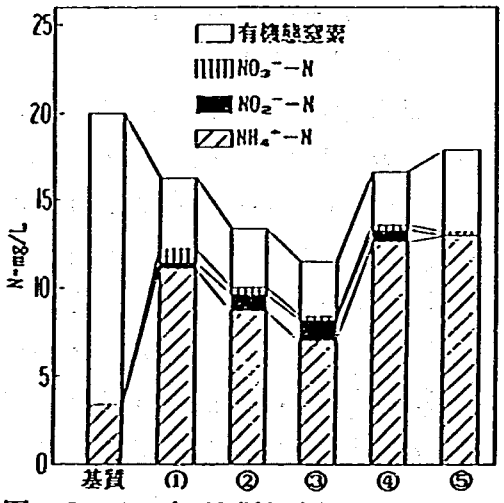
図－２　処理成績（溶解性ＴＯＣ）



図－３　処理成績（溶解性ＢＯＤ）



図－４－１　処理成績（窒素系Run1-1）



図－４－２　処理成績（窒素系Run1-2）

次に、更に流入水量を増やしたときの処理結果を調べたのがRun1-2である。ｶﾗﾑ①(CBろ材)は他のカラムに比べ空隙率が低いため、水理学的滞留時間が短くなり、実効容積負荷が大きくなっている。しかし、処理水中の溶解性TOCは他のカラムの処理水と比べてもそれほど変わらなかった。Run1-1とRun1-2のTOC除去率を比べてみると、Run1-2ではｶﾗﾑ③(ﾃﾗﾚｯﾄM)の除去率はやや上がったのに比べｶﾗﾑ①(CBろ材)の場合は逆に低下している。これは、テラレットMの表面の生物膜の発達が遅かったためであると思われる。一方、ＣＢろ材では微生物が槽内でほぼ飽和状態に達し閉塞しはじめ、実滞留時間がより短くなったためであると思われる。実際、ｶﾗﾑ①(CBろ材)の処理水の水質は徐々に悪化し、酸素不足による黒色化した剥離汚泥が多量に流出してきた。 Run1-1とRun1-2では有機物除去能力はさほど変化してはいなかったが、図－４に示すように窒素の状態はかなり異なっている。即ち、無機化された有機物に含まれていた窒素はアンモニア性窒素の段階でとまり、ほとんど硝化は起こっていない。有機態窒素濃度はｶﾗﾑ①(CBろ材)，②(ﾃﾗﾚｯﾄS)，③(ﾃﾗﾚｯﾄM)でそれぞれ4.0mg/L、3.3mg/L，及び3.2mg/Lとなっており、その除去率は76%，80%，及び81%といづれもRun1-1と比べて低下している。硝化の進行度は、各カラムからの処理水のアンモニア性窒素や有機態窒素の濃度からｶﾗﾑ③(ﾃﾗﾚｯﾄM)，②(ﾃﾗﾚｯﾄS)，①(CBろ材)の順で進行していると思われ、処理限界が近いと判断される。

テラレットMはＳよりも初期の生物付着性で劣るものの、負荷を上げたときにはテラレットＳよりも良い処理成績をあげることができた。これはテラレットMの方が流入水や空気の抜けや拡散が良く、偏流を起こさずに槽内の微生物をより有効に利用できたためと考えられる。このあたりは、しかし、この有利性も絶対的なものではなく、ディフューザーの種類や配置(K_La)、リアクターの形状によっても変化するものであると思われる。また、流入水の濃度、組成、あるいはリアクターの形状によってはＣＢろ材の方が適している場合もあると思われる。高負荷・高速処理の観点で判断すれば、検討した三つの固定化担体の中ではテラレットMが最も適しており、以後の実験の担体にはこれを使用するものとする。ｶﾗﾑ⑤(加圧酸素)については、Run1-2でもRun1-1と同様な傾向が続いた。

３．２　実験②の結果

３．２．１　環境条件

常圧法と加圧法ににおけるをpHを図－５に示す。pHに関しては、流入水、両カラムの処理水は各実験期間中はほぼ一定であった。Run2-1の流入水のpHが低いのは、基質の腐敗のためと考えられる。Run2-1からRun2-3へ進むにつれ加圧カラムの処理水のpHが低下しているのは、加圧カラム内にて有機物の酸化により生じた炭酸ガスの脱気が不足していることと、加圧しているために炭酸ガスの溶解が進行しているためであると思われる。

カラム内の微生物は最初は種汚泥の色で黒褐色を呈していたが、

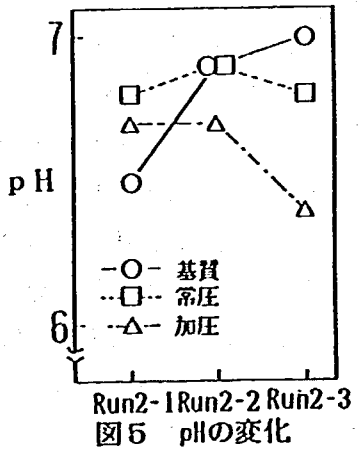


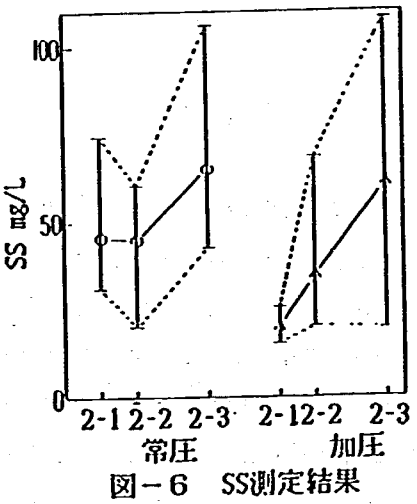
図５　pHの変化

次第に赤茶色に変わり、細長い糸状性の生物がろ材に付着し始めた。この状態でろ材表面に生物膜が形成したと判断し、Run2-1を開始した。Run2-1は流量50ml/minで常圧空気曝気及び加圧純酸素曝気を行う両カラムに通水し、培養を行った。常圧カラムでは、赤茶色の生物が増殖し始めると共に、一方でエアーの通り道に糸状で白色の生物が増殖し始めた。このときの処理水の上澄は透明であり、固液分離性は良好であった。一方加圧カラムでは槽内の生物は灰白色に変わり、ろ材の表面が見えるほど付着性が低くなっていた。その生物はのり状でろ材に付着していた。また、加圧カラムの処理水は白濁しており、レシーバー内においても沈降する様子は見られなかった。次第に白っぽい褐色の汚泥がろ材に付着し始めた。Run2-2に入ると、常圧カラムでは生物が更に増殖し、エアーの通り道の白色の糸状性微生物が徐々に増え始めた。処理水は、黄白色に濁り始めた。

加圧カラムではRun2-1と色、性状共にほとんど変化が見られなかったが、その保持微生物量は目視による観察では増加していた。Run2-3に入ると、常圧カラムでは生物は更に増殖し、カラム全体が白色糸状性の生物に覆われた。また、流量を上げた直後にカラム内で何度か発泡したが次第に抑まった。しかし、加圧カラムの発泡は納まらなかった。この原因は、カラム内の基質濃度があがり、汚泥が急激に基質の初期吸着が大きくなったため膨潤し、発泡したのではないかと考えられる。また、加圧の発泡の納まりが遅かったのは、常圧に比較して、汚泥の活性が高く(高DO濃度のため)初期吸着が激しかったのではないかと推定される。また、生物の剥離、吸着が繰り返され、目視であるが徐々に保有生物量が減少した。そしてカラム下部の暗赤色の固まりがカラム全体に広がると共に処理水質は悪化したが、カラムを遮光したところ処理水は徐々に回復した。

3．2．2 SS，収率，及び有機物除去特性

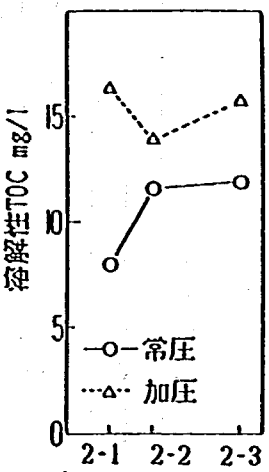
常圧カラムの処理水中SSは、担体に付着した生物から剥離したもので形状が大きいのに比べ、加圧カラムのものは非常に微細で全体に白濁しており、その径は目視では判別できない程度であった（3．1参照）。処理水中のSSを図－6に示す。Run2-2までは、処理水中のSSは常圧の方がやや多く、両カラム共バラツキが見られた。しかし、Run2-2ではSS流出量、バラツキが共に多くなり、とりわけ加圧カラムのバラツキは非常に大きく、不安定であった。 Run2-1及び2において加圧カラムは流出SSが少なく、かつ槽内の微生物はあまり増殖していない。これは常圧による処理法に比べ、加圧カラム内の生物の収率が低下したためと思われる。むしろ生物の付着しにくい同法では空隙率の小さい目のつまった担体が適当であると思われる。



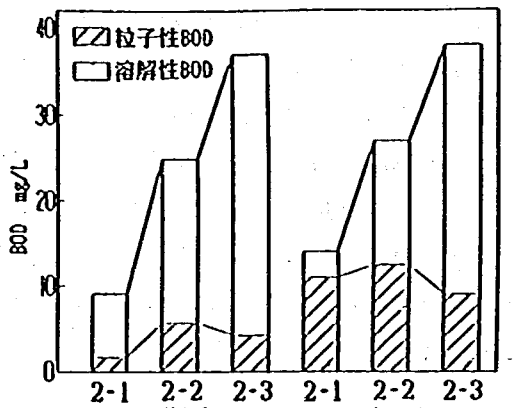
図－6 SS測定結果

有機物を捉える指標としては、TOC,BODを測定した。TOCは迅

速に測定できるので運転管理の指標として使用した。有機物の除去成績の結果を図－７，８に示す。処理水中の溶解性TOCは、Run2-1では常圧カラムが8.0mg/L,加圧カラムが16.4mg/Lであり、Run2-2では、それぞれ11.5mg/L，14.5mg/L、Run2-3では12.3mg/L，15.8mg/Lであり、いづれも常圧カラムの方が処理性能が良かった。他の有機物指標でも同様の傾向が見られた。これは、立ち上げ後、引き続き常圧カラム内で順調に微生物が増殖したのに比べ、加圧カラムは加圧、純酸素といった環境の変化により微生物の育成に支障が起こり、槽内の微生物が増殖しにくく、保有生物量が少なかったためと考えられる。対照実験の性格上、両カラム内の微生物量は同一としなければ比較検討はできないが、槽内の生物量を的確に把握する方法が無いことと、効率的に微生物を引き抜く方法が無いため、あえて槽内生物量の操作は行わなかった。その結果、Run2-1～3を通じて、槽内保有生物量にかなり差が見られた。常圧カラムではRun2-1からRun2-3へ進むにつれて槽内保有微生物量が増加し、そのため有機物の容積負荷が上がったにもかかわらず処理水質の悪化はさほど起こらなかった。容積負荷よりも、SS負荷の方が大きな要因であったと思われる。処理水中の単位SS重量当りの浮遊性のTOCの値を求めると、常圧カラムではRun2-1からRun2-3の順にそれぞれ0.44,0.48,0.50であり、同様に加圧カラムでは順に0.44,0.49,0.56であった。両カラム共負荷の上昇によりSS当りの有機物の含有量が多くなっている。また、負荷条件が同じ時の実験では、常圧の汚泥よりも加圧の方が有機物の含有率が若干高くなっていることがわかった。溶解性TOC及びCOD_{Cr}除去率は、全体を通じて80～90%程度であるのに比べ、溶解性のBOD は除去率がいづれも90%以上であり、その濃度も常圧で5mg/L以下、加圧でも13mg/L以下と、非常に良い成績であった。また、常圧カラムは運転中に曝気量が低下することがあったが、この時は処理水の水質が非常に悪くなった。このことから処理水質が曝気量、即ち溶存酸素濃度にかなり影響を受けることが推測される。



図－７　処理成績（溶解性TOC Run2）

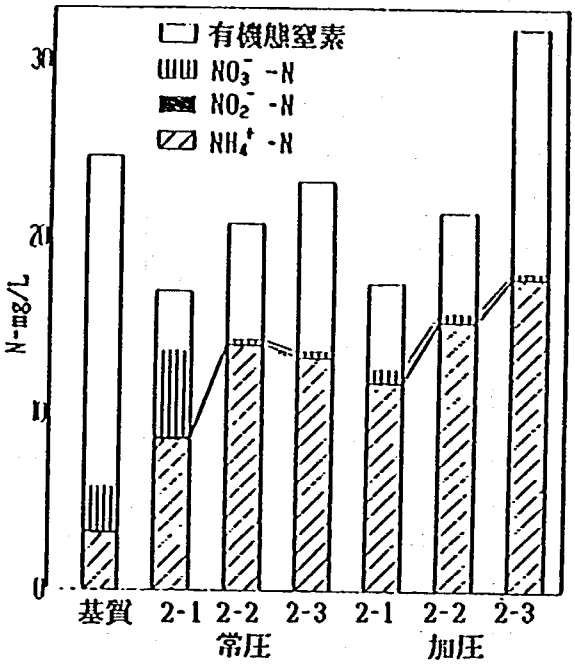


図－８　処理成績（溶解性BOD　Run2）

３．３．３　窒素系

窒素系の結果を図－９に示す。常圧カラムではRun2-1で硝酸性窒素が4.9mg/L 存在したが、負荷が上がったことによりRun2-2以降はほとんど検出されなくなった。また、加圧カラムの処理水には硝酸性窒

素はいづれもほとんど存在しなかった。また、常圧、加圧カラム共、どの実験においても亜硝酸性窒素は存在していなかった。溶解性窒素の大部分はアンモニア性窒素で占められており、有機態窒素の占める割合は小さい。また、加圧カラムの処理水の方が各実験共アンモニア性窒素が高く、負荷が上がるにつれアンモニア性窒素が増加する傾向があり、総窒素の量が基質よりもかなり多く、生物膜からの分解・溶出が考えられる。



図－9　処理成績（窒素系　Run2）

4．結論

4．1　固定化担体についての結果

固定化担体についての本研究でえられた知見と成果をまとめる。

①ＣＢろ材は微生物の初期付着性、SS捕捉性にすぐれているが、空隙率が低いため閉塞しやすく、高負荷には適さないと考えられる。

②合成樹脂（テラレット）よりもセラミックスのほうが、また、新品の合成樹脂よりも、多少使用したもののほうが付着性はよかった。表面の粗さによって左右される。

③同じ空隙率、材質の担体では比表面積の大きいほうが有利である。

④常圧法による担体としては、検討した担体のうちでは、テラレットのMが最も適していると考えられる。

4．2　リアクターおよび処理方法についての結果

①常圧法および加圧法とも、2.4時間の理論滞留時間でも、十分なBOD除去が可能であることが確認できた。

②常圧法では、実効容積負荷が0.45kg･BOD/m³･d では硝化がおこっていたが、0.90kg･BOD/m³･d では硝化はとまった。

③加圧法では、低負荷時でも（常圧法で硝化がおこっていても）硝化はおこらない。また、窒素はアンモニア態でとどまっている。

④加圧法での生物相は、常圧法とは異なり、付着性が悪く、分散ぎみであった。

⑤処理水の水質は保持生物量に負うところが大きく、反応槽の負荷状態を把握するのは、容積負荷よりも、BOD･SS負荷の方が適切であると考えられる。

⑥高溶存酸素下においては菌体の収率が小さくなる[1]という報告があるが、今回の実験でも若干、その傾向がみられた。活性汚泥でも、このことが実現すれば、本法は、余剰汚泥の非常に少ない系として成り立つことが期待される。

1) 高橋篤二他：高溶存酸素濃度下のPseudomonas aeruginosaの生育特性，醗酵工学会誌，第65巻，第2号，pp.109～112 (1987)

株式会社間組技術研究所第1部　加藤　太重
前田　照信
大河内滋明
野村　和弘
浜　みちよ

⑩ 不織布を用いた嫌気性微生物の結合固定化法の研究

1．開発目的

固定床型嫌気性バイオリアクタを主体とした下水処理システムの構築を最終目的として、筆者らは種々の要素技術の開発を進めてきた。なかでも嫌気性微生物の固定化技術の開発は、固定化量や固定化状態がリアクタの処理性能を大きく左右することから、最も重要な要素技術開発と位置づけ、精力的な研究を進めている。その目的は端的には「嫌気性微生物に最も適した固定化担体、固定化方法を開発すること」であり、具体的には相互に連携をはかりつつ、次の２項目を推進している。

①固定化担体の開発。

②担体及び固定化状態の評価。

本報では、固定化材料として不織布を用いた場合の研究結果を中心に述べる。また、従来の固定化技術を評価する目的で行った、貝ガラや塩ビ波板による固定化実験についても、簡単に触れるものとする。

2．方法

研究の手順は次の通りである。

①既存の固定化担体（貝ガラ、塩ビ波板）の排水処理実験による評価。

②新材料の探索と不織布の選択。

③不織布を用いた担体モジュールの試作。

④試作モジュールの排水処理実験による評価。

⑤評価結果の検討と担体モジュールの改良試作。

現在は⑤の段階にあり、併せて量産技術についても検討を始めている。以下に不織布を用いた担体の開発方法と、種々の担体（不織布担体以外も含む）の排水処理実験による評価方法について述べる。

2.1 構造物としての不織布担体の開発方法

2.1 （1）不織布選定の経緯

固定化方法として好気性生物膜法に広く適用されている結合法を採用し、最初に既存の固定化担体（貝ガラ、塩ビ波板）の排水処理実験による評価を行った。その結果、後述のように既存担体では、嫌気性微生物を良好に固定化することはできなかった。そこで、下記の判断基準にもとづいて、固定化材料の見直しを行った。

①微生物が容易に保持され、かつ剥離しにくいこと。

②担体全体としての比表面積が大きいこと。

③目詰まりしにくく、逆洗が容易、又は不要であること。

④強度が大きく、水中で劣化しないこと。

⑤材料が安価で、加工が容易であること。

種々の無機、有機材料について検討を行い、最終的に不織布が掲記条件を最も広範に満たす可能性が高いと判断した。ただし不織布は布であり強度を維持する剛性を持たないので、強度を補う材料として塩ビを用い、微生物担体は両材料からなる複合型担体として開発するものとした。

2.1 （2）不織布の絞り込みと材料試験

不織布は種類が多いので、多数のサンプルを集めたうえで絞り込みを行った。収集したサンプルは7社82種類にのぼり、この中から厚さ、目の粗さ、強度、価格等の観点より約10種類を選択した。選択したサンプルについては、さらに下記の材料試験を行い、担体としての適合性を調べた。

①消化汚泥含浸試験　不織布のテストピースを消化汚泥中に浸漬して汚泥を含浸させたのち、これを取り出して重量を測定し、含浸前後の重量変化より汚泥の保持量を測定した。この試験の目的は、個々のサンプルの汚泥保持量より、嫌気性微生物の結合のし易さを推定することである。

②不織布引張試験　不織布のテストピースを水中に浸漬し、一定期間毎にこれを取り出して引張試験を行い、伸び率、強度等を測定した。この試験は不織布の耐水性、材料としての性質を知るために不可欠の試験である。試験方法はＪＩＳＬ1085不織布しん地試験方法に従った。

2.1 （3）担体の試作

有望と思われる不織布については、掲記材料試験と平行して（時間的制約のため担体としての評価を急いだ）、塩ビ材と組み合わせて担体を試作した。試作担体のタイプは立方体状のモジュールタイプである。

2.2 排水処理実験による評価方法

2.2 （1）実験装置及び原水質

実験に用いた嫌気性バイオリアクタテストプラントの基本フローを図1に、諸元を表1に示した。リアクタは全て沈殿池一体型で、上部が反応部、下部が沈殿部となっており、温度調節用恒温水槽内に設置されている。各嫌気性リアクタとも単独運転が可能であるが、直列に連結して運転することもできる。嫌気性リアクタ反応部の有効容量は56ℓ(2基)、118 ℓ(2基)で、ここに既存担体や試作担体を充填し、処理水質、ガス発生量、固定化微生物量等を測定することにより評価を行った。担体の充填率は80%である。なお、各リアクタは恒温水槽も含め全て透明塩ビ製であり、外部から担体の状態を観察することができるようになっている。

原水には生活排水を用いた。この生活排水は水道水、合成洗剤、生し尿、食堂排水を適量混合し調

製したもので、洗剤、生し尿、食堂排水のＢＯＤ比[1]はおよそ１：４～５：５～７である。原水の平均的な水質はＢＯＤ180㎎／ℓ、ＣＯＤ110㎎／ℓ、ＳＳ140 ㎎／ℓ程度であった。原水は原水調製タンクにて１～2.5 日滞留させたのち各リアクタへ供給した。嫌気性リアクタ内の流れは上向流で、撹拌は行っていない。

2.2 （2）分析方法

水質分析は下水道試験方法に従った。嫌気性リアクタ処理水のＢＯＤは植種ＢＯＤとした。消化ガス中のメタンは赤外線ガス分析計で、炭酸ガスはガスクロマトグラフで測定した。処理水中の溶存メタンの分析もガスクロマトグラフで行った。

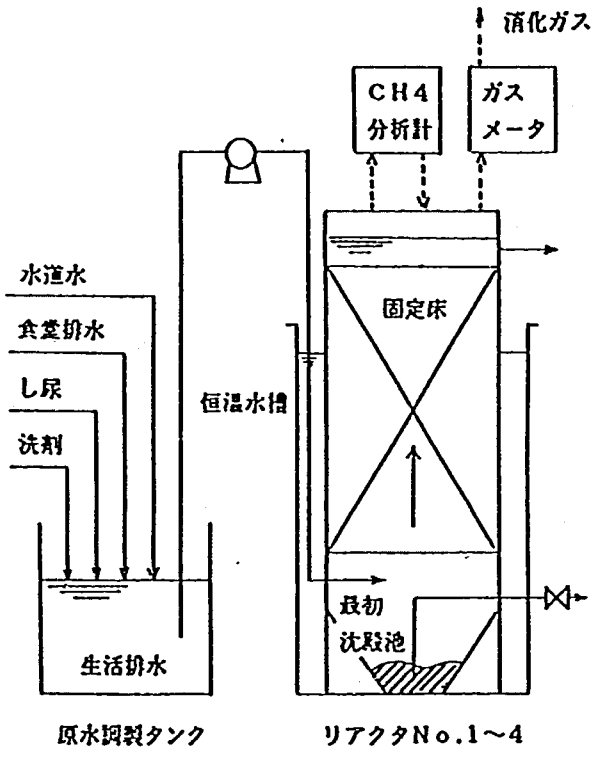


図1　テストプラントフローシート

3．結果

3.1 既存の担体の評価

3.1 （1）貝ガラ

無機質担体として、貝ガラ（ホッキ貝）をNo.1に充填（比表面積97㎡／㎥、空隙率87%）し、水温20℃にて間欠的に生活排水を添加しつつ、貝ガラ表面及びろ床全体の観察を行った。種汚泥としては、下水処理場の消化汚泥を表２に示したグルコースを主体とした人工下水で水温20～30℃にて約２カ月間馴養した汚泥を用い、反応部に対して 600㎎TSS/ℓ程度となるように投入した。嫌気性微生物膜の成長につれて負荷をあげることを想定し、最初にＨＲＴ（水理学的滞留時間，空塔基準）13日で実験を行ったところ、60日を経過しても貝ガラ表面がわずかに黒くなったのみで生物膜は形成されなかった。処理水に関しては、ＢＯＤ除去率は60%程度であり、しかもカルシウムイオン濃度が51～59㎎／ℓと原水の３倍程度検出された。以上の結果、貝ガラは生物膜が形成されにくく、しかもカルシウムが溶出すると判断して実験を中止した。

表1　各リアクタの概要

リアクタ	反応部 寸法 (H×W×L, cm)	有効容量 (ℓ)	担体充填率 (%)
No.1	66 × 30 × 30	56	80
No.2	66 × 30 × 30	56	80
No.3	135 × 30 × 30	118	80
No.4	135 × 30 × 30	118	80

3.1 （2）塩ビ波板モジュール

（a）生活排水による固定化実験

有機質担体として、好気性固定床に広く用いられている塩ビ波板からなるモジュール（比表面積86㎡／㎥、空隙率98%）をNo.2に充填し、前記貝ガラの場合と同じ条件で実験を行った。その結果、貝ガラと同様に60日を経過しても塩ビ波板表面に生物膜は形成されなかった。以上の結果より、負荷をあげたとしても、生物膜の形成には長期間を要すると推定されたので実験を中止した。

（b）人工下水による固定化実験

最初から生活排水を用いて固定化を行うことは困難であるとわかったので、高温で表2に示す人工下水（ＢＯＤ１万～２万㎎／ℓに希釈して使用）を基質として固定化を行い、その生物膜を生活排水に馴養させる方法を試みた。実験は塩ビモジュール（比表面積 140㎡／㎥、空隙率98%）をNO.4に充填し、水温37℃でグルコース系人工下水を、ＢＯＤ負荷0.1 kg／㎥・日で添加することからスタートした。種汚泥は前述の貝ガラ評価実験に用いた汚泥で、約800㎎TSS ／ℓとなるように投入した。途中で人工下水を肉エキス系[2)]に変更し、平均ＢＯＤ負荷 0.5kg／㎥・日で馴養を行うと、塩ビ表面に嫌気性生物膜が形成され30ℓ／日程度の消化ガスが発生した。約４カ月間人工下水を供給し茶色がかった生物膜が塩ビ波板全面に付着したことを確認したのち、原水を生活排水に変え30℃で馴養を行った。以後このようにして固定化した塩ビモジュールは安定した処理成績を示し、生活排水通水３カ月後には水温20℃、ＨＲＴ12hrの条件にてＢＯＤ除去率45%、メタンガス発生量量13ℓ／㎥処理水、４カ月後には20℃、24hrの条件にて、ＢＯＤ除去率58%、メタンガス発生量32ℓ／㎥であった。本リアクタは生活排水通水後 1.5年を経た現在も運転中で、メタンガスの発生も確認している。

表２　人工下水組成

成　分	グルコース系（g／ℓ）	肉エキス系（g／ℓ）
グルコース	33.0	——
肉エキス	2.0	3.73
塩化アンモニウム	3.8	——
リン酸２水素カリウム	2.0	——
リン酸２水素２ナトリウム	4.0	——
塩化カルシウム(2水塩)	0.037	——
デキストリン	——	1.53
ペプトン	——	3.27
酵母エキス	——	3.27
硫酸マグネシウム(7水塩)	——	0.4
塩化ナトリウム	——	0.34
塩化カリウム	——	0.67
水　質	BOD 30000㎎/ℓ COD 20000㎎/ℓ	BOD 10000㎎/ℓ COD ——

（c）塩ビ波板モジュールに関する総括

塩ビ波板モジュールは微生物が固定化された後は比較的安定であるが、生活排水のみで固定化を行うことは容易でないことがわかった。この結果より下水処理用に塩ビモジュールは不適当と判断し、不織布担体の開発に着手した。

3.2 不織布担体の開発

3.2 （1）不織布の材料試験

不織布は写真1に示すように、繊維が複雑にからまって立体網目構造を形づくっている素材であり、一般には衣服の芯材やダストフィルターとして用いられている。水中で微生物の固定化に用いられた例は少ないので、汚泥の保持性や耐水性の検討を行った。

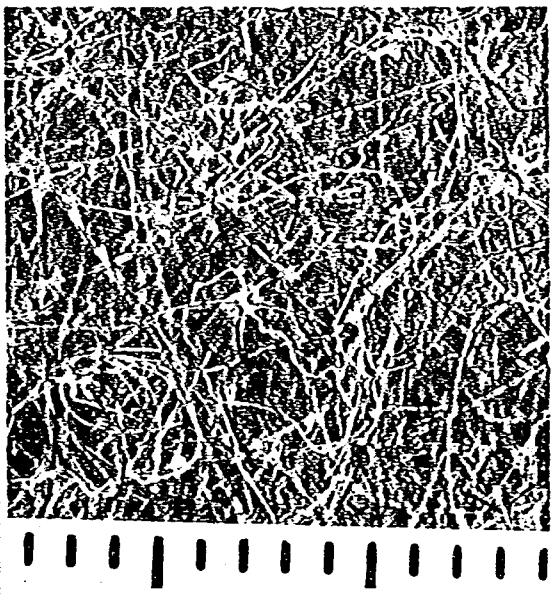


写真1　不織布の微細構造（1目盛り1㎜）

（a）消化汚泥含浸試験

表3に試作担体に用いた各不織布の特性値と消化汚泥の保持量を示した。使用した不織布は全て化学繊維からなり、厚さ3～8㎜、空隙率95～99%、細孔径50～1000μm程度の材料である。含浸後の消化汚泥保持量（下水処理場消化汚泥、DS 3.5%、VS 1.7%）は0.6～1.0g湿潤汚泥／cm³であった。この結果は汚泥が不織布に良好に保持されることを示すもので、不織布を切断すると汚泥が内部まで侵入していることが確認できた。細孔径が小さい不織布の汚泥保持量が大きい傾向が見られたが、不織布の材料による差異は本実験では明らかにできなかった。

表3　不織布の特性値と汚泥保持量

品　番	材　　質	厚　さ (㎜)	空隙率 (%)	細孔径 (μm)	注1) 汚泥保持量 (g／cm³)
A	塩化ビニリデン	3	96	200 ～1000	0.69
B	塩化ビニリデン	6	97	200 ～1000	0.56
C	ポリプロピレン	3	97	200 ～1000	——
D	アクリル，ポリエステル	5	98	200 ～1000	0.75
E	ポリプロピレン	4	98	100 ～ 500	——
F	アクリル，ポリエステル	8	99	200 ～1000	0.69
G	ポリエステル	3.5	97	100 ～ 500	0.94
H	ポリエステル	5	99	100 ～ 500	1.02
I	アクリル，ポリエステル	2.5	95	50 ～ 300	——

注1）湿潤汚泥

（b）不織布引張試験

水中に浸漬しておいた不織布の引張試験データ例を図２に、総括的な引張試験結果を図３に示した。図２は不織布Ｄの浸漬６ケ月後のデータの一例で、引張荷重の増加につれて不織布が僅かに伸び、ついで切断が始まると、引張荷重が急減するとともに伸びが大きくなることを示すプロフィールである。不織布を用いて担体を構成した場合、不織布には常に力（主として付着した消化ガスに起因する浮力）がかかることから、筆者らはこのようなプロフィールにおいて伸び率10%における強度を求め、この値の経時変化より不織布の耐水性を評価するものとした。図３はこうして求めた試験結果で浸漬期間６カ月（試験継続中）までのデータである。図３より全体として（Ｅを除き）浸漬１カ月後に乾燥時にくらべて若干の強度低下が見られるが、その後はあまり変化しないことがわかる。またＥは乾燥時、湿潤時においてあまり差がないと言える。このような結果から、現段階では不織布を水中で使用することに大きな問題はないと考えられるが、さらに試験を継続の予定である。

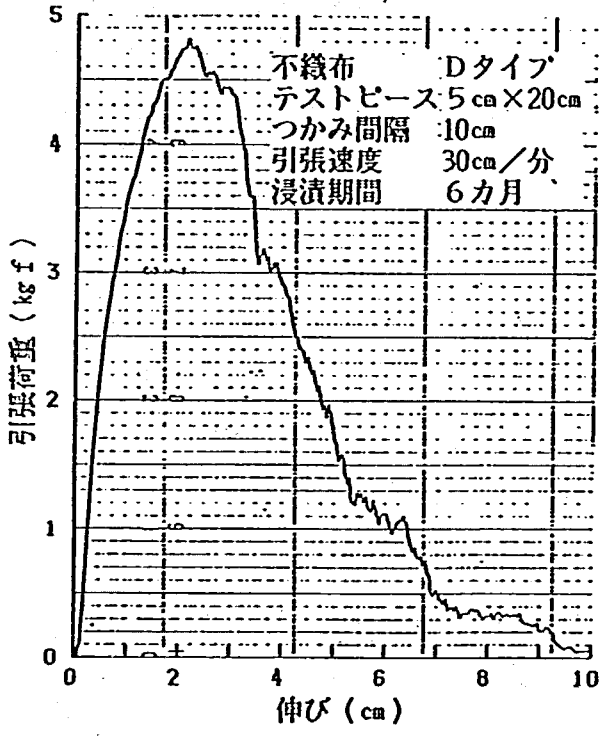


図２　不織布引張試験データ例

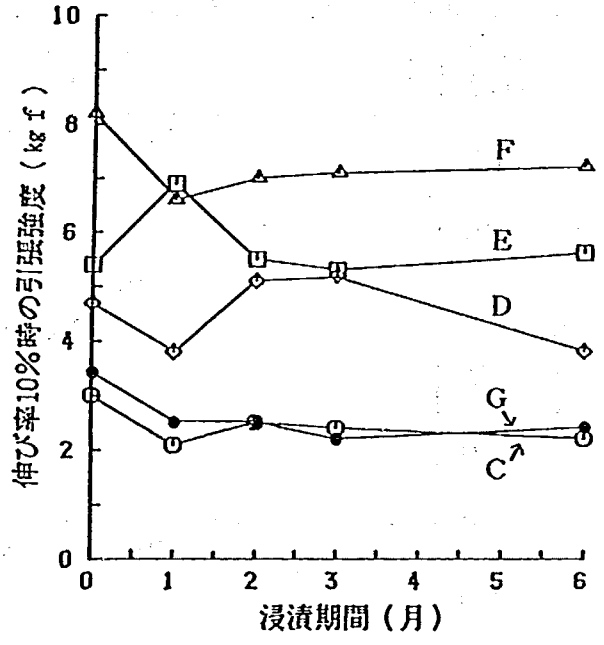


図３　不織布の浸漬期間と強度の関係

3.2　（2）モジュールタイプ担体の試作と評価

（a）不織布担体モジュールの試作

材料試験と平行して担体モジュールの試作を行った。試作品は基本的には微生物の固定化材料とし

ての不織布と、構造材としての塩ビ板からなっており、全体構造は立方体で不織布が垂直に一定間隔で支持されている。写真２はその一例で、薄い塩ビ板の両面に不織布を接着した板を、中間にスペーサを介在させて一定間隔で積み重ねたものである。この他に、モジュールの両端を塩ビ板とし、中間に一定間隔で不織布を張った構造の物も開発中である。このような平行板型のモジュールは、不織布の間隔10～30㎜において、比表面積50～130 ㎡／㎥となり、バイオリアクタへの設置も比較的容易である。

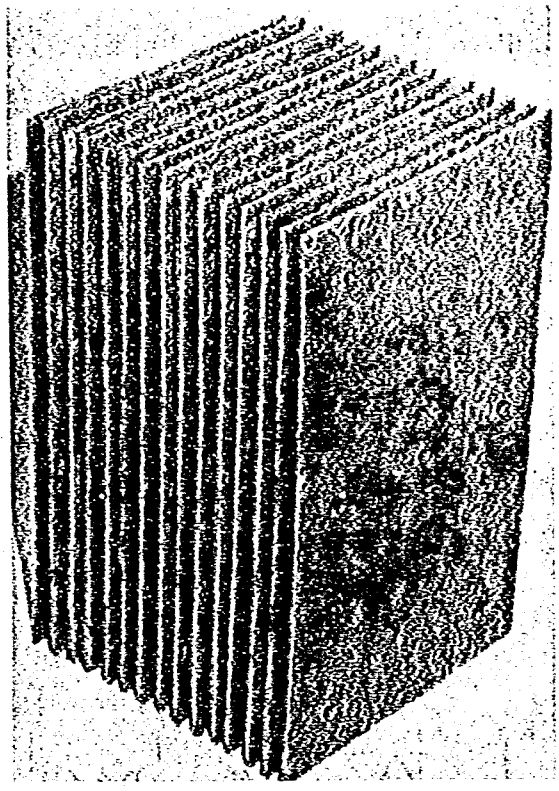


写真２　不織布担体モジュールの一例

（b）嫌気性微生物の早期固定化[3]（評価その１）

嫌気性バイオリアクタを製品として見ると、処理性能に加えて、微生物の早期大量固定化による馴養期間の短縮は重要な課題である。そこで不織布にあらかじめ消化汚泥（下水処理場消化汚泥、ＤＳ 1.2％、ＶＳ 0.6%）を含浸させたモジュール（比表

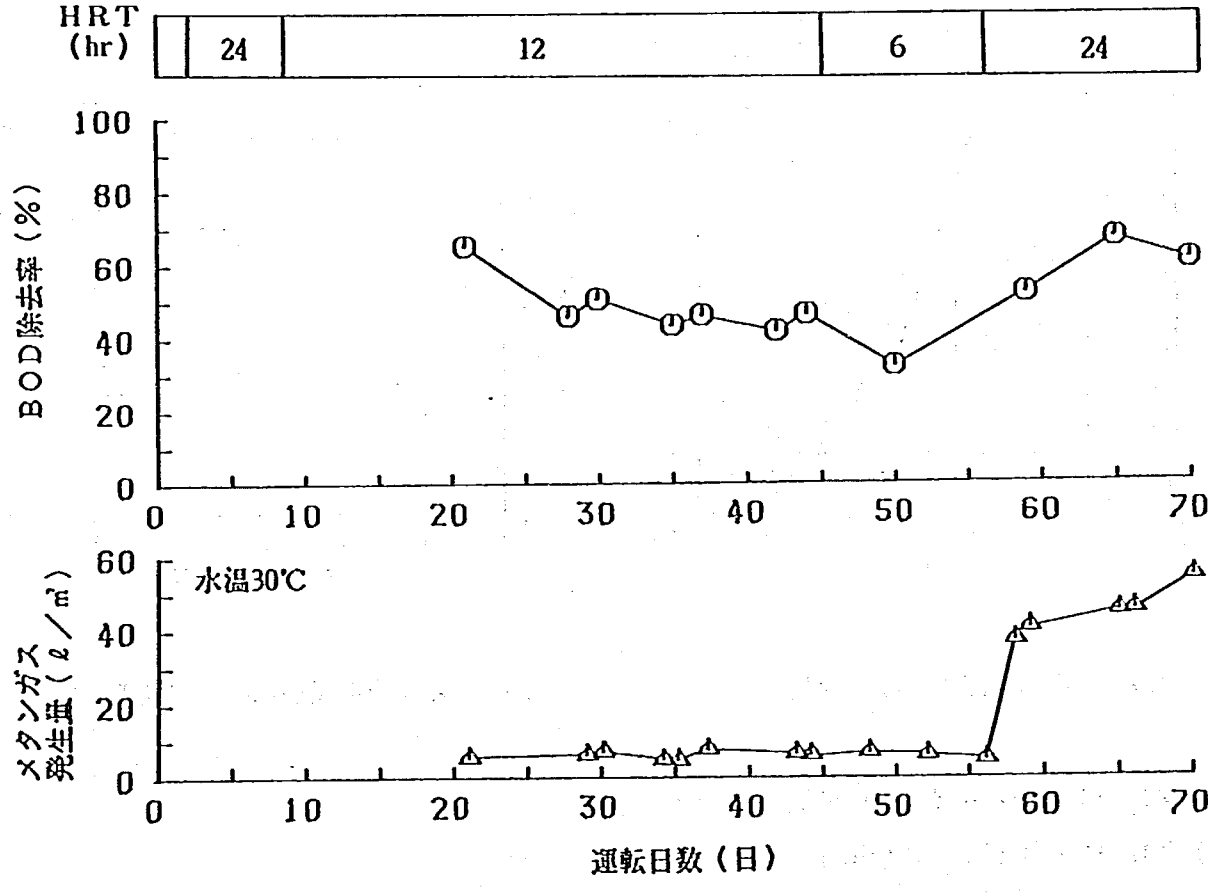


図４　消化汚泥含浸法による嫌気性微生物の早期固定化実験

面積 125㎡／㎥、空隙率 66%)をリアクタに設置し、ついで生活排水を流入させて嫌気性微生物の早期大量固定化を試みた。用いたリアクタはNo.3、実験条件は水温30℃、ＨＲＴ６～24hrであった。実験結果を図４に示す。実験開始直後よりガスの発生が観察され、計量を始めた21日目において６ℓ／㎥のメタンガスの発生が確認された。メタンガスの発生はその後も増加し、ＨＲＴ24hrとした57日目以後は40～50ℓ／㎥に達した。またＢＯＤ除去率もＨＲＴ12hrで44%、24hrで59%が得られた。水温30℃と恵まれた条件ではあるが、以上の結果は消化汚泥の含浸が非常に効果的であり、１～２月という比較的短期間で、嫌気性微生物を多量に固定化できることを示している。本実験より、担体の評価の一つである微生物の早期固定化とリアクタの始動期間短縮は、一応の目途が得られたと判断した。

（ｃ）固定化微生物の長期安定性[4]（評価その２）

消化汚泥含浸法により固定化を行ったリアクタを１年以上運転し、担体モジュール及び固定化微生物の長期安定性を評価した。実験は消化汚泥（下水処理場消化汚泥、ＤＳ 3.8%、ＶＳ 2.0%）を含浸させたモジュール（比表面積 65㎡／㎥、空隙率 56%）を、61年７月にリアクタNo.2に充填し生活排水を通水してスタートした。水温は３カ月間30℃に保ったのち20℃にさげ、62年１月に10℃とした。ＨＲＴはスタート後５カ月間は６～24hrの範囲で変化させたが、11月末に24hrに設定し以後継続した。ＢＯＤ負荷はＨＲＴ24hrにおいて 0.2kg／㎥・日である。詳細評価は10℃で50日間馴養を行ってから開始し、約１カ月間毎に５℃水温を上げ、８月に30℃のデータを取り終了した。実験中、余剰汚泥は10～30日に１度程度抜き出した。

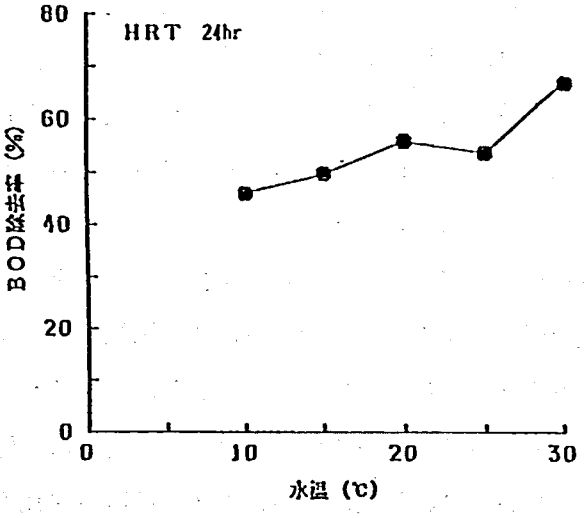


図５　水温とＢＯＤ除去率

図５に水温とＢＯＤ除去率の関係を示す。ＢＯＤ除去率は水温の上昇につれて増加する傾向が見られ、10、20、30℃では46、55、66%であった。水質は20℃の場合、原水ＢＯＤ 223㎎／ℓに対し94㎎／ℓ、原水ＳＳ 151㎎／ℓに対し39㎎／ℓであった。メタンガス発生量（溶存メタンを含まず、０℃、１気圧に換算）は、10、20、30℃において、３、29、51ℓ／㎥処理水が得られた。

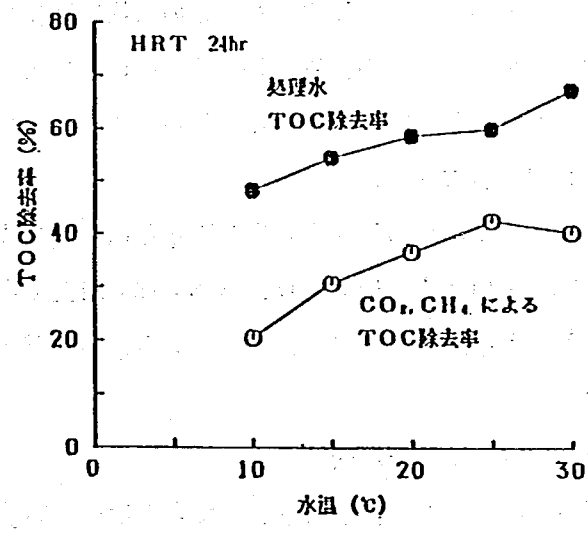


図６　水温とＴＯＣ除去率

さらに、嫌気性微生物の活性を詳細に知るため、

TOCの除去と炭素の物質収支を検討した。図6に水温とTOC除去率、表4に詳細な炭素の物質収支の計算例を示した。水温が上がるにつれて処理水のTOC除去率は向上しており、10、20、30℃では、48、59、68%であった。また嫌気性微生物によって除去された割合、すなわちCO_2、CH_4によるTOC除去率（溶存ガスを含む）は、10、20、30℃において20、37、40%であった。表4からは、CO_2とCH_4の量がほぼ等しく、どちらも処理水に溶存している割合が高いことが指摘できる。

表4　処理後の炭素の形態と割合（1㎥当たり）

形態			量 (g)	割合 (%)	割合 (%)
分解	CO_2	消化ガス中	0.8	0.5	34.8
		処理水中	29	16.7	
	CH_4	消化ガス中	15.1	8.7	
		処理水中	15.4	8.9	
余剰汚泥			27.3	15.7	15.7
処理水TOC		固形性	45	25.9	49.5
		溶解性	41	23.6	

注1）運転条件　HRT 24hr，20℃
注2）原水TOC　170 ㎎／ℓ，D−TOC　76 ㎎／ℓ

以上の結果より、不織布に結合固定化された嫌気性微生物は、10～30℃の温度範囲で長期間安定に保持されると判断できる。またこうして固定化された嫌気性微生物は10～15℃の低水温においても、かなりの活性を示すことがわかった。

（d）固定化メカニズムと固定化量（評価その3）

固定化メカニズムを調べるため、掲記リアクタNo. 2のモジュールの生物膜を観察した。ファイバースコープを用いた水中での観察では、生物膜は不織布全面をおおい、起伏に富み、ガス放散用の細孔を有することが確認された。さらに顕微鏡観察では、写真3に示すように球状の菌とともに糸状性微生物が共存していることを見出した。この糸状性微生物は生物膜の不織布への付着、強度の維持において重要な役割を果たしていると考えられる。また、このような固定化状態においても、モジュールの目詰まりは見られなかった。

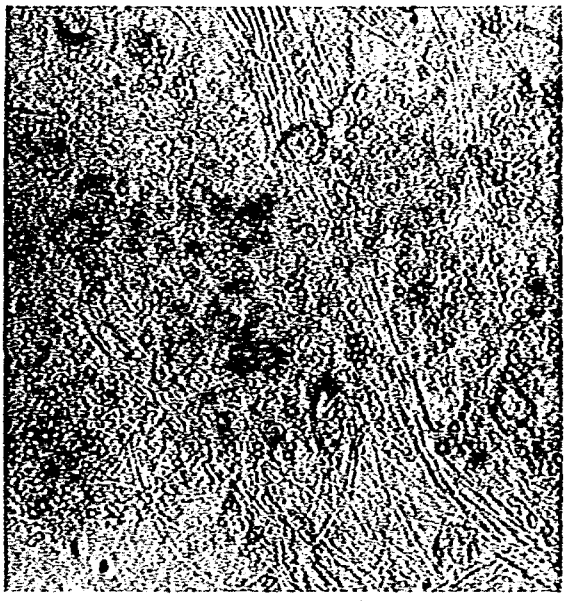


写真3　嫌気性微生物膜の顕微鏡観察結果
←――→ 50μm　（20℃）

実験終了後に担体を取り出し固定化微生物量を測定した。微生物量は 2.6gVSS／ℓ反応部容積、51 gVSS／㎡担体表面積であり、 VSS／TSS=51%であった。この値は嫌気性微生物が良好に固定化されていたことを示すもので、目視観察でも担体が茶色がかった嫌気性微生物膜におおわれているのが確認できた。

（e）評価結果の総括

以上の評価実験結果より、不織布を用いた微生物担体モジュールは、嫌気性微生物の固定化能力に優れ、結合固定化された微生物は10～30℃の範囲で、長期間安定に保持されると判断された。現在は

本モジュールの性能をさらに向上させることを目的に、改良研究を推進中である。

4．結論

嫌気性微生物の固定化技術の開発は、固定床型嫌気性バイオリアクタの開発を成功させるための最重要課題であると考え、結合固定化法の研究を精力的に進めてきた。現在までの研究結果の概要は次の通りである。

①既存の微生物担体（貝ガラ、塩ビ波板）では、生活排水を原水として、嫌気性微生物を固定化することは困難であった。

②多孔性材料として不織布に着目し、不織布と塩ビからなる複合型微生物担体モジュールを開発した。

③不織布は汚泥保持量が多く(0.6～1.0g/㎤)、しかも水中において強度の劣化が少なく安定していた。

④不織布担体に消化汚泥を含浸させると、生活排水を原水として、1～2カ月（30℃）で嫌気性微生物を固定化することができた。

⑤不織布に固定化された嫌気性微生物は、水温10～30℃の範囲で長期間安定に保持されることがわかった。不織布担体モジュールを充填したリアクタのＢＯＤ除去率は、10、20、30℃、ＨＲＴ24hrにおいて、46、55、66%であった。メタンガス発生量（溶存メタンを含まず）は、3、29、51ℓ／㎥処理水であった。

⑥固定化された嫌気性微生物膜には、球状の菌とともに糸状性の菌が共存していることがわかった。固定化微生物量は、2.6gVSS／ℓ反応部容積、51gVSS／㎡担体表面積であった。

以上の結果、不織布を用いた新しい固定化技術の開発に成功し、基礎研究はほぼ終了したと考えている。現在は改良研究を推進中であり、これらの成果を来るべきパイロットプラントの設計、運転に反映させる所存である。

富士電機（株）　主任研究員　星川　寛
副主任研究員　佐々木　康成
研究員　初又　繁

＜参考文献＞

1）山根、岡田、須藤：生活排水に占める洗濯用洗剤に由来する汚濁負荷、下水道協会誌、Vol.18、No.210、P 11（1981）

2）稲森他：低濃度有機性排水の嫌気性ろ床処理に及ぼす温度の影響に関する数理的解析、用水と廃水、Vol.25、No.10、P 34（1983）

3）佐々木、初又、星川：有機材料を用いた嫌気性微生物の付着固定化、第24回下水道研究発表会講演集、P 335（1987）

4）佐々木、初又、星川：嫌気性固定床の生活排水処理特性、第25回下水道研究発表会講演集（1988）投稿中

⑪ 微生物固定化担体の開発と評価に関する共同研究報告書
（メタン生成細菌のための結合法による固定化担体の開発）

1. 開発目的

下水や汚泥を処理する場合、微生物を担体に固定化することにより、微生物の流失防止と高密度化が可能となり、①生物処理槽のコンパクト化，②処理エネルギーの削減，③処理効率の向上などが期待できる。しかし、固定化担体は開発途上のものが多く、研究担当者が共同して研究を進めることが合理的かつ効率的に微生物固定化担体を開発する上で必要となる。微生物固定化担体として多くの材料が研究されているが、貝がらがメタン生成菌の固定化能に優れているという報告[1]がある。しかし、貝がらは天然産物であるため供給が安定でなく、加工もできない。そのため、本研究の目的は下水の嫌気処理に関与する微生物の固定化において、貝がら以上か、あるいは同程度の処理特性を持ち、かつ大量生産可能な担体の開発を行い、微生物の固定化実験，処理実験を通して排水処理の省エネルギー，維持管理の簡素化に寄与することである。

2. 研究方法

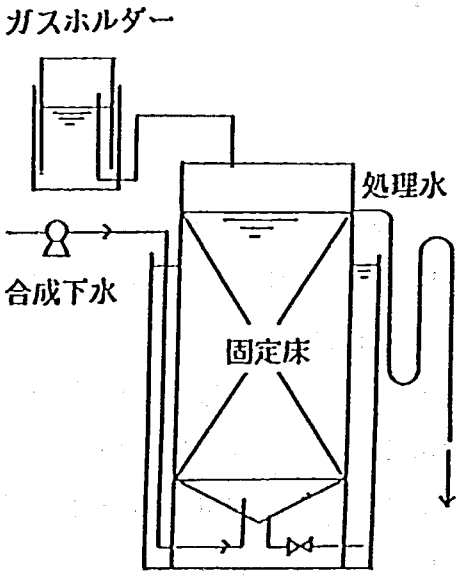
本研究では、セラミックス系担体を主とし、比較参考用に有機高分子系担体を用いて、昭和60年度から61年度初期にかけて［担体の選定実験（1）］を行い、次いで61年度に［担体の選定実験（2）］を行った。［担体の選定実験（1）］では担体の優劣についての基礎的知見を得るために、種々な材質・形状の担体を15種類使用した。［担体の選定実験（2）］では、［担体の選定実験（1）］で成績の良かった担体を数種類と、また、より以上の成果が期待できる担体を数種類新たに採用し、合計10種類の担体を使用した。

2.1 実験装置

実験に用いた装置の概要を図－1に示す。反応容器は高さ250㎜，内径80㎜のアクリルパイプで、担体を入れない場合の反応実容積を約1000㎖となるように加工した。この反応容器を35℃の恒温水槽に浸し以後の実験に供した。

2.2 トレーサー実験

反応容器に担体を充填した後、塩化リチウムをトレーサー物質としてトレーサー実験を行った。塩化リチウムは反応容器内で完全混合させた場合に10㎎/ℓの濃度になるような量を短時間に加えた。流出口から押し出されてくるリチウムは原子吸光光度法で測定した。



図－1 実験装置の概要

2.3　種汚泥の馴養と連続実験

消化汚泥と合成下水（T－BOD＝1000mg/ℓ）を当容量混合した種汚泥溶液を反応容器に入れて3週間馴養を行った。次いで、T－BODを1000,500,200mg/ℓと順次低下させた合成下水を用いて、各々2週間バッチ式による馴養を行った。その後、T－BOD＝200mg/ℓの合成下水（T－COD＝90mg/ℓ，S－TOC＝120mg/ℓ）を用いて、HRT16hr（BOD容積負荷＝0.3kg－BOD／m^3・day），上向流式で連続培養を行った。

2.4　分析方法

CODは酸性過マンガン酸カリウム法で、有機酸はイオンクロマトグラフィーで行い、他の分析は下水試験方法に準じて行った。

3.　実験結果

3.1　［担体の選定実験（1）］

3.1.1　トレーサー実験

［担体の選定実験（1）］に用いた担体の種類と形状を表－1に示す。これら担体を反応容器に充填した後、反応容器での水流の状態を知るためにトレーサー実験を行った。塩化リチウム添加からの経過時間とその時のリチウム濃度を各反応容器の有効容積の値を使って基準化して流出曲線を求めた。[2)]

図－2に例として担体No.5とNo.13について示す。いずれもθ＝0.1付近ですでに高濃度となるがθ＝0.2付近では前者ではさらに高くなるが後者では低くなっている。その後の変化はよく似たパターンとなる。この他の担体についてもこの両者のどちらかと同じパターンを示した。No.5と同様の担体としては、No.1，2，4，10，11，12，16があり、その他がNo.13と同様の傾向を示した。また、反

表－1　［担体の選定実験（1）］で使用した担体の種類と形状

種No.	担体名	材質・形状			個数	乾体積 [cm^3]	乾比重 [－]	湿体積 [cm^3]	充填率 [%]	見掛表面積 [cm^2]
1	ラシヒリング	SiO_2・Al_2O_3	円筒型	Φ25mm	29	190	2.44	195	19.7	1110
2	〃	〃	〃	Φ15mm	57	198	2.42	205	20.6	1400
3	〃	〃	〃	Φ10mm	570	274	2.39	280	28.5	3438
4	〃	〃	〃	Φ25mm	33	195	2.45	201	20.3	1030
5	インタロックサドル	〃	サドル型	1インチ	41	164	2.44	165	17.1	1618
6	発泡アルミナ	Al_2O_3	立方体	20mm	42	104	2.36	138	10.9	1282
7	レンガ		砕片		－	293	1.86	295	30.5	－
8	貝がら		砕片		－	155	2.66	165	15.8	－
9	セメント		円筒型	Φ25mm	68	295	2.28	299	30.7	1602
10	塩ビパイプ	塩化ビニル	〃	Φ18mm	88	214	1.40	214	22.2	1928
11	高分子多孔質	ポリアクリロニトリル	〃	Φ30・L20	28	153	1.23	172	16.1	1098
12	〃	〃	〃	Φ30・L10	60	163	1.27	182	17.0	1448
13	〃	ポリエチレン	〃	〃 〃	60	154	1.36	227	16.0	1448
14	〃	ポリプロピレン	〃	〃 〃	60	160	0.84	230	16.7	1448
15	〃	ポリメチルメタクリレート	〃	〃 〃	60	176	1.14	230	18.1	1448
16	担体なし	－			－	－	－	－	－	－

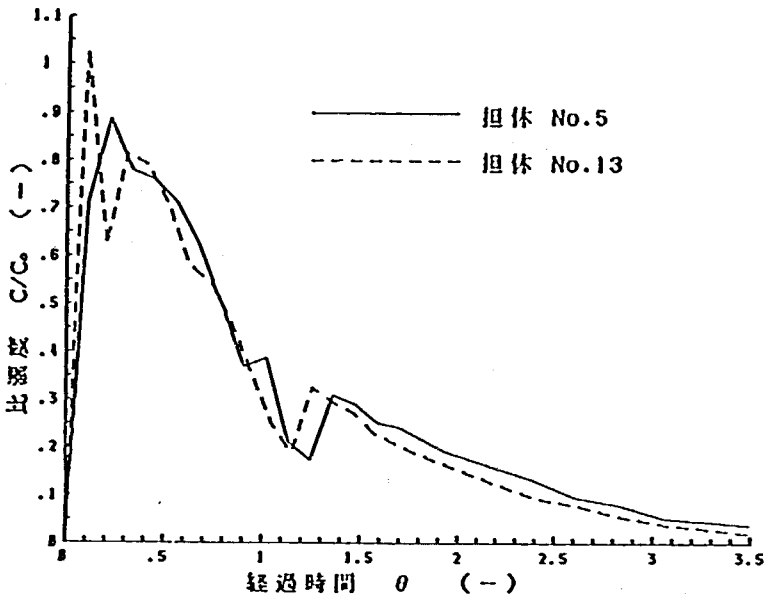
応容器は撹拌を行っていないにもかかわらず、流出曲線は流出初期の濃度変化を除けば完全混合に似た形となった。そこで流出のモデル式を$\theta=1.5$でスタートさせる混合モデルとし、各反応容器の初期の２個を除いた測定値を使って $a\cdot\exp(-b\theta)$の関数で流出曲線を近似させた。これらの結果、$\theta=1.0$ と1.5 の間で急激な濃度変化がすべての担体に見られることから、投入されたトレーサー物質は槽内で分離し複数の流出パターンを持つと考えられる。この反応容器では押し出し流れと混合流れが組み合わされて、また対流や拡散，密度流などの影響で複雑な水流状態だと考えられる。

3.1.2　合成下水による連続実験

使用担体は15種類だが全種類を表示するとグラフが複雑になるため、良い結果を出した担体の上位４種と下位２種について述べる。表－２は６種の担体No.と種類を示し、これらのＳ－ＴＯＣ除去率，Ｔ－ＣＯＤ除去率，メタンガス発生量を各々、図－３，図－４，図－５に示す。

Ｓ－ＴＯＣ除去率では、No.8が全体的に最も高く、70～85%の間で変動し、次いで、No.6 とNo.13が高かった。一方No.5とNo.10が低く、50～70%の間で変動した。

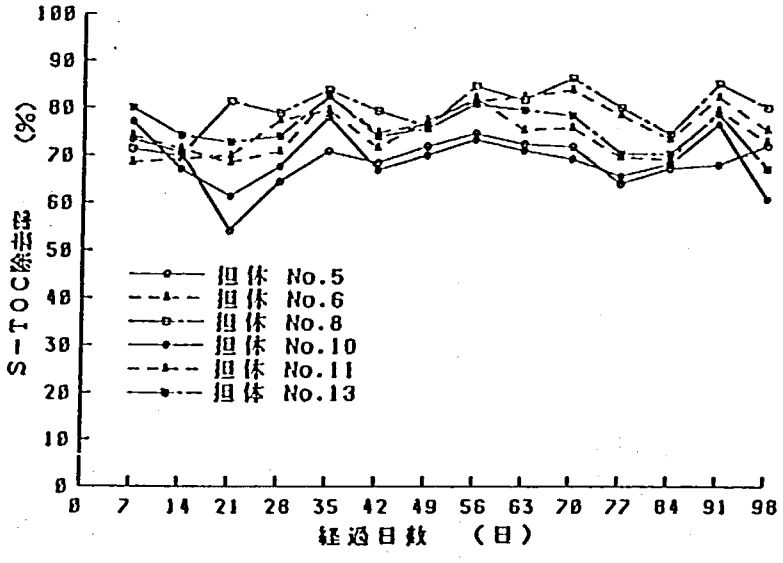
Ｔ－ＣＯＤ除去率においてもNo.8が他よりも高く20～50%の間で変動し、No.6 とNo.13がこれに続き、No.5が20～35%と低かった。Ｔ－ＣＯＤ除去率は全体的に低いが、経過日数と共に上昇する傾向になっていた。



図－２　担体No.5，13のトレーサー流出曲線

表－２　成績の上位と下位の担体No.とその種類

上位	担体Ｎｏ．６	発泡アルミナ
	担体Ｎｏ．８	貝がら
	担体Ｎｏ．１１	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾛﾆﾄﾘﾙ　(多孔質)
	担体Ｎｏ．１３	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ　(多孔質)
下位	担体Ｎｏ．５	ｾﾗﾐｯｸ ｲﾝﾀﾛｯｸﾀｲﾙ
	担体Ｎｏ．１０	塩ビパイプ



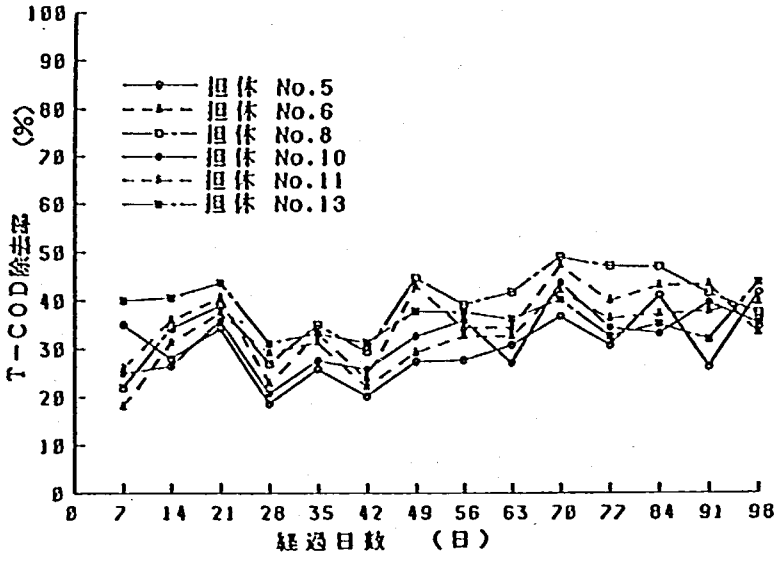
図－３　Ｓ－ＴＯＣ除去率

メタンガス発生量でもNo.8が最も多く、平均的に発生した。No.6は最初の発生量は少なかったが、40日を経過したころから多くなり、70日ごろからNo.13を上回った。メタンガス発生量が思わしくなかったのはNo.5で段階的に発生し、全体的にも低かった。

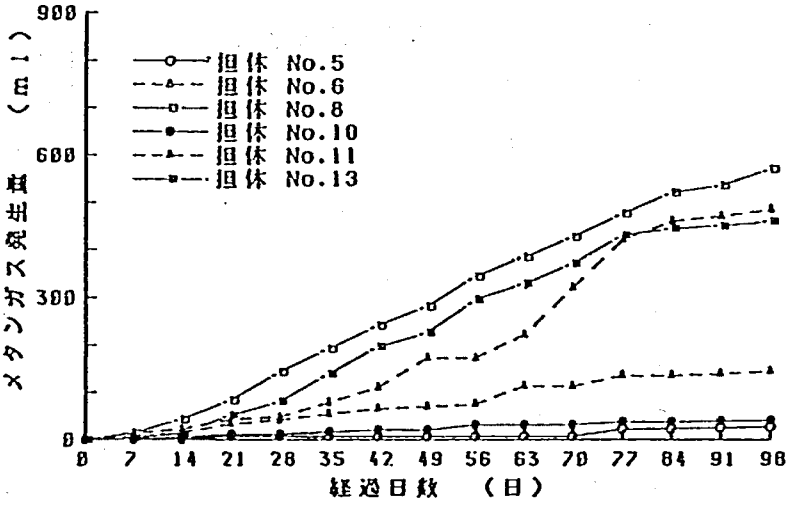
総合的にはNo.8の貝がらが処理水質，メタンガス発生量とも最高であった。No.8に次いで成績の良かったのはNo.6とNo.13であった。No.6の発泡アルミナは表面がザラついており、No.13のポリエチレンは多孔質で あるため、嫌気性微生物の捕捉性が良いと考えられる。

このことは、No.1のポリアクリロニトニルについても言える。また、No.5のセラミックスインタロックサドルや、No.10の塩ビは処理性能が思わしくなかったが、これらは担体表面が滑らかであるためと考えられる。

以上のことより、担体への微生物の捕捉性を増すには、表面がザラつき、多孔質の担体の方が有利であるという結果を得た。



図－4　T－COD除去率



図－5　メタンガス発生量

表－3　担体の材質・形状及び実験条件

槽No.	担体名	材質・形状	個数	乾体積 [cm³]	乾比重 [－]	湿体積 [cm³]	充填率 [%]	見掛表面積 [cm²]
1	発泡アルミナ	Al_2O_3 立方体，L20mm	55	123	2.24	163	12.7	1282
2	〃	〃 砕片	－	220	2.01	295	22.7	－
3	ラシヒリング	SiO_2・Al_2O_3 多孔質円筒形 Φ20mm	77	106	2.67	144	10.9	1703
4	インタロックサドル	〃 〃 ﾀｲﾌﾟA型 1/4インチ	860	138	2.61	158	14.7	2039
5	〃	〃 〃 〃 1インチ	108	121	2.59	151	12.5	1618
6	高分子多孔質	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾛﾆﾄﾘﾙ 半円筒形 Φ30・L20	78	205	1.24	230	21.1	1718
7	〃	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ 糸状	130	68	1.31	80	7.0	1940
8	〃	〃 半円筒形 Φ30・L20	80	204	1.28	300	21.1	1755
9	〃	〃 円筒形 Φ30・L10	65	182	1.22	265	18.9	1567
10	貝がら	砕片	－	197	2.67	210	20.3	－

3.2　［担体の選定実験（2）］

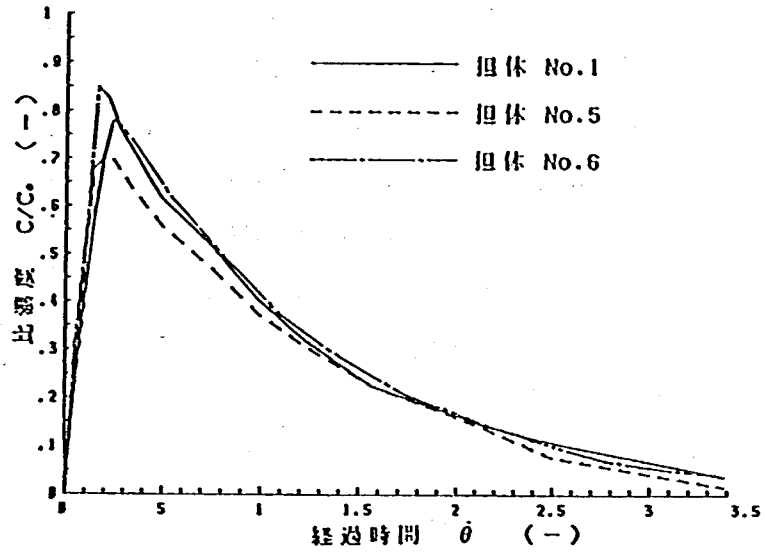
3.2.1　担体の材質・形状及び実験条件

実験に用いた担体の材質と形状及び実験条件などを表－3に示す。

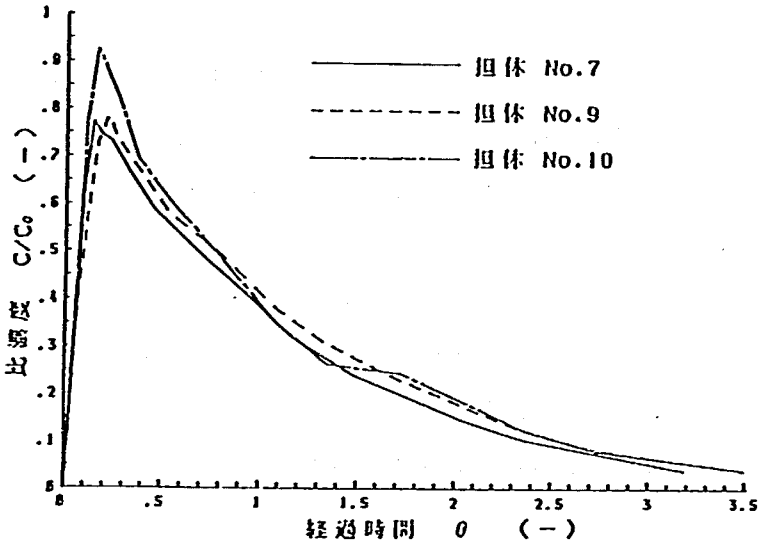
前回の実験に用いた担体の内、発泡アルミナ，高分子多孔質体及び、貝がらについては今回も採用した。そして、同じ材質でも比表面積を大きくするため半円筒形にしたり、立方体の角の部分を研磨したりしてその効果を検討した。また、セラミックスのラシヒリングやインタロックサドルは多孔質体を使用したが、1/4インチのインタロックサドルは馴養段階でアルカリ成分の溶出が著しかったために中止した。

3.2.2　トレーサー実験

使用担体の内、担体No.1，5，6のトレーサー流出曲線を図－6に示し担体No.7，9，10の流出曲線を図－7に示す。なお、リチウム濃度は原子吸光法で測った。



図－6　担体No.1，5，6のトレーサー流出曲線



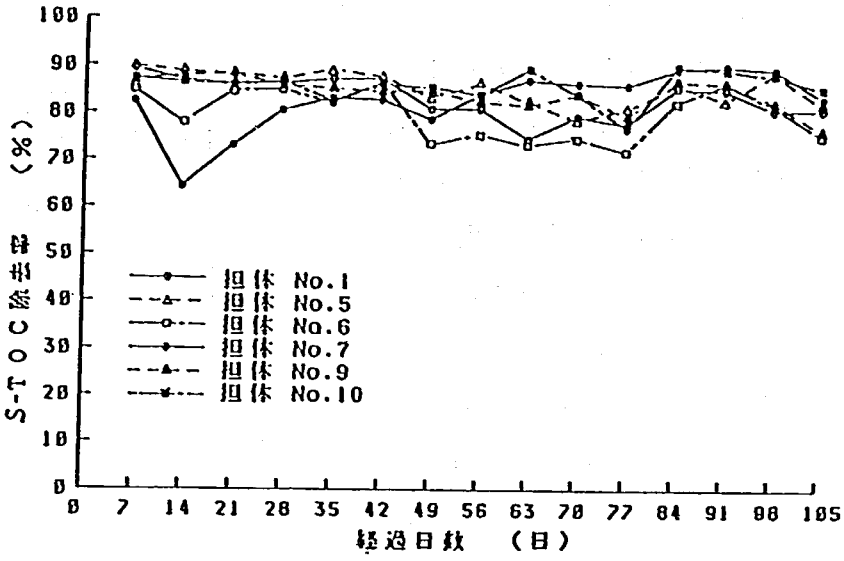
図－7　担体No.7，9，10のトレーサー流出曲線

6種担体ともθが0.2付近でピークを生じ、その後、滑らかな曲線を描いて減少していく。そのため、この流出曲線はピークに達するまでの部分を除けば反応容器を撹拌していないにもかかわらず完全混合に似た曲線となった。また、この傾向は残りの担体についても同様であった。

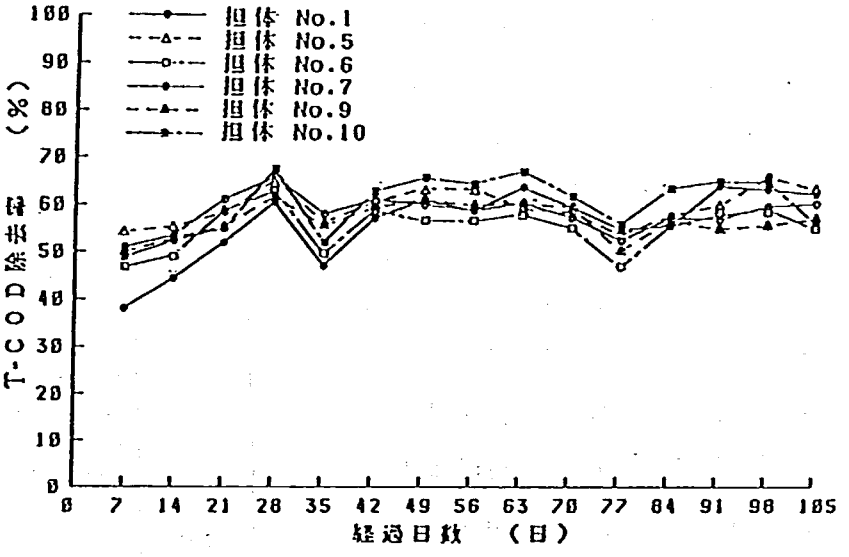
［選定実験（1）］におけるトレーサー流出曲線ではθ＝0.1～0.2にピークを生じ、その後にも1，2個の小さなピークを生じながら減少していく曲線で、最初のピークのC/Coが0.9～1.2の担体がほとんどであった。これと比較して今回のトレーサー流出曲線はピークのC/Coが0.7～0.9と小さくなっている。このことより、反応容器内の水流状態が短絡的ではあるが、前回よりもその傾向が小さく、容器内を平均的に流れたと考えられる。その要因の一つとして反応容器の壁厚を厚くしたり、水の流出口を広くして水の流出をスムーズにしたためと考えられる。この反応容器では押し出し流れと混合流れが組み合わされ、また拡散，密度流などの影響で複雑な水流状態になっていると考えられ、担体の種類，形状，充填率による違いは明らかでなかった。

3.2.3　合成下水による連続実験

合成下水による連続実験の処理特性を以下に示す。使用全担体をグラフ表示すると複雑になるため、成績の上位，下位を含めて各材質の代表的な６種の担体について、Ｓ－ＴＯＣ除去率，Ｔ－ＣＯＤ除去率，メタンガス発生量及び、処理水質を各々図－８，図－９，図－１０，表－４に示す。



図－８　Ｓ－ＴＯＣ除去率



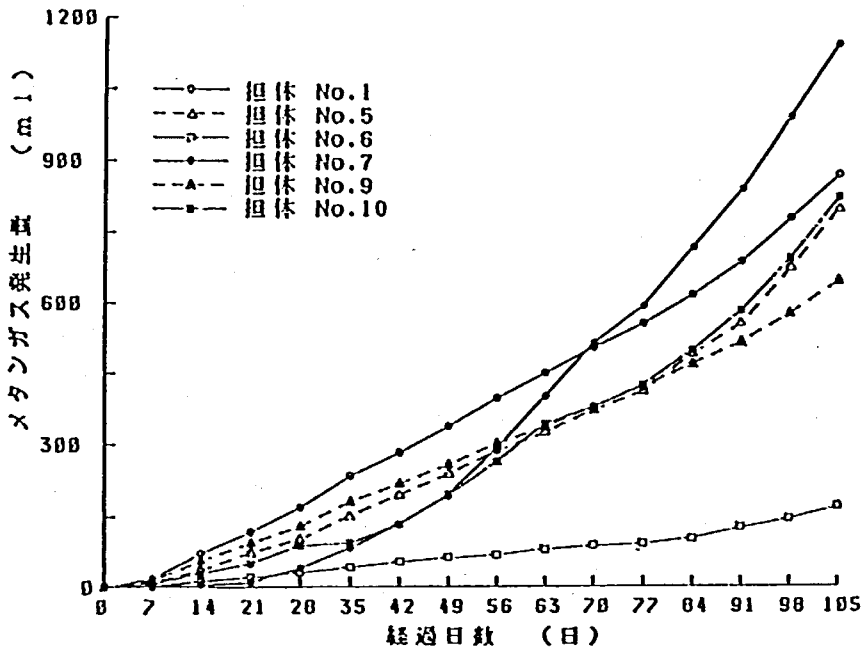
図－９　Ｔ－ＣＯＤ除去率

Ｓ－ＴＯＣ除去率においては、担体No.５，９，10が全体的に80～90%であった。No.1もおおむね80～90%であるが、63日経過時に75%まで低下したNo.6 は上記４担体よりも低く75～80%の間で変動し、49～70日の４週間は75%に除去率が低下した。No.7は、７～14日の間に除去率が80%から65%まで低下したが、28日には80%に回復し、63日には90%程に上昇した。その後は平均的に90%程の除去率を保っていた。以上のごとく、前半では、No.１，５，９ が高除去率を示し、後半では、No.７，10が高除去率を示した。

Ｔ－ＣＯＤ除去率においては、担体No.１，５，９ は全体を通して50～65%の間を変動したが、３者の内ではNo.5が高くて、55～65%の値であった。No.6 は45～60%の間で変動し、全般に低かった。No.7 はＳ－ＴＯＣ除去率と同様の傾向で、最初は40%にも満たなかったが、日数の経過とともに上昇し、42日ごろからは60～65%の除去率を示した。No.10は50～70%の間を変動しているが、６種担体の中では全般的に高い除去率を示し、特に42日経過したころからは最も高い除去率を示した。

メタンガス発生量においては、担体間で著しい優劣が生じた。約100日間の培養で発生したメタンガスの累積量が一番多かったのは担体No.7であった。この担体のメタンガス発生量は、実験開始後の数週間ではわずかであったが、28日ころから急激に増加し、70日では全担体中の最高値となり、その後も良好に発生した。次いで、No.１，10，５，９の順に発生量が多く、この４種担体は実験開始時より平

均的にメタンガスを発生した。使用担体中最も発生量が少なかったのはNo.6で、No.7 の約1/7であった。また、No.6 , 7 は［担体の選定実験（1）］での発生量と大きく異なることはないため、2つの選定実験の整合性の基準となる。



図－10　メタンガス発生量

処理水質については合成下水による連続実験を開始してから84～105日の平均値を示す。SSはNo.7が他の担体よりもかなり低く、最も高いNo.9の半分以下であった。T－CODは各担体間でそれほど大きな差がなかった。No.5 , 7 , 10では35～36mg/ℓでほぼ同値であり、他の担体においても41mg/ℓまでの範囲に入った。そして、SSとの相関は低かった。S－TOCはNo.7,10が最も低く、次いでNo.5が低かった。又、S－TOCは有機酸と相関が見られるが、T－CODとの相関は低かった。有機酸はNo.7 , 10が1mg/ℓで極めて低く、次いでNo.5が低かった。また、pH, ORP, アンモニア性窒素, アルカリ度は各担体間であまり差がなく各々、7.4～7.6, －200mV～－240mV, 44～47mg/ℓ, 220～280mg/ℓであった。pHはメタン菌の最適活性範囲にあるし、アンモニア性窒素もメタン発酵を阻害するような濃度ではなく、各反応容器とも順調に嫌気性処理が行われていると言える。しかしS－TOC除去率に比較してT－COD除去率が悪いのは嫌気性処理によって生成する硫化水素, SS成分などの影響があると考えられる。

表－4　終了前4週間の平均処理水質

担体No.	担体名	SS [mg/l]	T-COD [mg/l]	S-TOC [mg/l]	有機酸 [mg/l]
1	発泡アルミナ	41	39	20	7
5	インタロックサドル	36	36	18	5
6	ポリアクリロニトリル	52	40	22	10
7	ポリエチレン膜	28	36	14	1
9	ポリエチレン	57	41	20	7
10	貝がら	41	35	14	1

今実験において処理特性の良好であった担体は多孔質ポリエチレン膜, 貝がら, 多孔質セラミックスインタロックサドル, 発泡アルミナ等であるが、多孔質ポリエチレン膜, 多孔質セラミックスインタロックサドルは40～50%の空隙率で数μmの細孔径を持つ多孔質体である。多孔質ポリアクリロニトリル, 多孔質ポリエチレンは空隙率は40%と同じ位であるが、細孔径は10～100μmである。このことより、メ

タン生成菌の大きさから考えて、メタン生成菌の固定化には細孔径が数μm～数10μmの担体が有効でないかと思われるが、実際、これらの担体表面のＳＥＭ写真においては、桿菌，糸状菌，球菌などの多くの微生物が担体表面全体を覆っているため正確には判断できなかった。

4．結論

1) 多孔質ポリエチレン膜，多孔質セラミックスインタロックサドル，発泡アルミナなどの多孔質体の担体が、天然材料の貝がら以上、あるいは同程度の処理特性を示し、目標をほぼ達成した。
2) 同じ材質の担体においては、形状の違いによる差は明らかにならなかった。
3) 処理水質は多孔質ポリエチレン膜，多孔質セラミックスインタロックサドルが平均55～60%のＴ－ＣＯＤ除去率と85～90%のＳ－ＴＯＣ除去率を示した。
4) メタンガス発生量は各担体間で著しい優劣が生じた。多孔質ポリエチレン膜が発生量が最も高く20ℓ－CH_3/m^3・dayであった。

実験結果では多孔質ポリエチレン膜が総合的に良い成績であったが、この担体はコストが高いため、実用には更に検討しなければならない点がある。そのため、多孔質ポリエチレン膜に次いで成績が良くコストも安い多孔質セラミックスインタロックサドルをリアクターに組み込んだ形で検証を進めて行く予定である。

<参考文献>

1) 松山英俊，石崎紘三：「メタン発酵法における接触材の検討」
水質汚濁研究　第８巻　第２号　117～121　1985
2) 佐藤和明，大嶋吉雄：「トレーサー法による消化タンクの有効容量の実測とその評価」
下水道協会誌　第22巻　第250号　67～73　1985

（株）明電舎　開発本部
部　長　天野　賢一
研究員　新井　喜明
研究員　市川　雅英
研究員　和田　信行

⑫ 汚泥処理メタン菌群のための結合法による多孔性セラミックス固定化担体の開発

1. 開発目的

下水処理場より発生する汚泥の処理において、近年嫌気性消化プロセスが注目されている。汚泥を、嫌気消化させるメリットは、汚泥が減容されること、また、メタンガスとしてエネルギー回収が期待できることであるがその反面、処理速度が遅く、そのため装置容積が大きくなってしまう欠点がある。そのため、我々は、汚泥消化プロセスを汚泥可溶化工程（酸発酵工程）と、メタン発酵工程に分ける二相嫌気性消化プロセスとし、そのメタン発酵工程に多孔性セラミックス担体を充填した嫌気性固定床リアクターを適用するプロセスを提案し、バイオフォーカスWT２１の適用研究（汚泥処理用バイオリアクターの開発に関する共同研究）において消化速度の高速化を目指して検討を進めている。ここでは、上記提案プロセスの重要要素技術の研究として、メタン発酵工程に使用する嫌気性固定床リアクターに適した多孔性セラミックス担体を開発することを目的とする。なお、本研究で開発する固定化担体は、多孔性セラミックスとし、菌体の担体への固定化方法は、結合法とする。

2. 実験方法

2．1 使用セラッミクス担体

本研究で用いた多孔性セラミックスは、シリカーアルミナ系である。使用したセラミックスの物性を表－１に示す。使用担体の大まかな性状は、かさ比重0.5 ～1.5 程度、細孔容積0.3 ～0.7cc/cc－担体、細孔径10～200 μ程度である。発酵試験に供する場合は、セラミックスを40mmX200mmX10mmの板状として、片面に8 mmX8mmの溝を切ったものを、実験槽に充填して試験をおこなった。また、発酵試験では、NO.0の担体を各試験の共通の対照担体として用い、種々の担体の評価をおこなった。

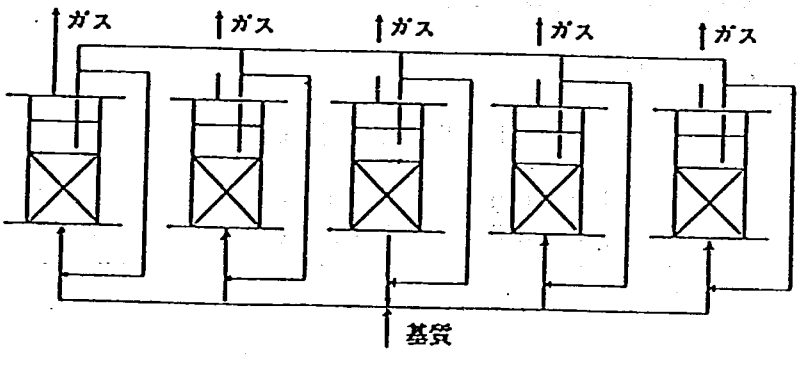
表－１． 多孔性セラミックス担体

担体NO		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
かさ比重		0.55	0.70	0.79	0.55	0.54	0.80	0.47	0.78	0.77	0.63
圧縮強さ (kgf/cm²)		8.0	10.8	25.2	4.8	6.2	36.1	6.7	27.0	22.1	8.1
化学成分(%)	SiO_2	55.24	59.68	59.60	59.60	52.50	59.60	59.60	55.34	52.16	52.16
	Al_2O_3	29.07	34.20	34.88	34.88	30.19	34.88	34.88	32.95	30.10	30.10
	Fe_2O_3	0.51	1.99	1.99	1.99	1.80	1.99	1.99	1.46	1.24	1.24
	CaO	13.25	0.33	1.33	1.33	12.91	1.33	1.33	7.14	13.50	13.50
細孔容積(cc/g)	～10 μ	0.40	0.27	0.22	0.21	0.17	0.22	0.22	0.18	0.16	0.14
	10～50 μ	0.61	0.57	0.41	0.58	0.60	0.17	0.48	0.42	0.35	0.49
	50μ～	0.23	0.04	0.03	0.09	0.16	0.02	0.08	0.03	0.06	0.10
	合計	1.24	0.88	0.66	0.88	0.93	0.41	0.78	0.63	0.57	0.73

担体NO.		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
かさ比重		0.65	0.75	0.63	0.63	0.75	0.61	0.53	0.46	1.20	1.40	1.15
圧縮強さ (kgf/cm³)		24.8	31.0	23.1	8.7	25.2	6.0	8.6	6.0	112.3	150.5	139.5
化学成分(%)	SiO_2	59.54	52.16	52.16	59.33	52.64	52.64	52.87	52.87	31.05	60.10	60.10
	Al_2O_2	34.93	30.10	30.10	34.73	29.91	29.91	29.85	29.85	35.76	34.79	34.79
	Fe_2O_3	1.93	1.24	1.24	1.97	1.38	1.38	1.34	1.34	0.23	1.90	1.90
	CaO	0.35	13.50	13.50	1.17	13.52	13.52	13.38	13.38	32.72	0.28	0.28
細孔容積(cc/g)	～10 μ	0.23	0.26	0.25	0.35	0.18	0.12	0.25	0.22	0.02	—	—
	10～50 μ	0.22	0.18	0.15	0.55	0.44	0.64	0.35	0.43	0.41	—	—
	50μ～	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.13	0.04	0.10	0.03	—	—
	合計	0.49	0.47	0.44	0.94	0.67	0.89	0.64	0.75	0.46	—	—

2．2　発酵装置

発酵試験に用いた嫌気性固定床実験装置を図－1に示す。各固定床実験槽には、物性の異なる各種セラミックス担体が所定量充填されている。この実験槽が、各系列毎に5槽セットされており、系列毎に系列内の実験槽間の発酵液のバラツキを少なくするため、1日1回系列内で混合均一化した。各槽はジャケット式であり、恒温水を流すことにより温度を一定とした。実験槽は、透明アクリル製で、装置容量は1500mℓ、担体充填後の有効液容量は約1200mℓであり、発酵液の循環は上向流で行った。



図－1　嫌気性固定床実験装置

2．3　基質及び種菌

本研究で用いた基質は、セラミックス担体細孔径の検討試験では大豆煮汁、セラミックス担体表面粗度の検討試験では、合成基質を用いた。また種菌は、高温消化汚泥、中温消化汚泥を使用した。

(1) 大豆煮汁

大豆煮汁は、某みそ工場より採取し、その化学組成を表－2にしめす。

表－2　大豆煮汁化学成分

(kg/ℓ)

	TS	VS	SS	COD_{Mr}	COD_{Cr}	BOD	T-OC	T-KN
extent	58,000 ~69,000	30,000 ~60,000	100 ~700	30,000 ~41,000	32,000 ~66,000	31,000 ~41,000	20,000 ~27,000	800 ~1,500
average	60,700	53,500	240	33,500	551,000	34,000	23,400	1,060

(2) 合成基質

合成基質の組成を表－3に示す。炭素源は、酢酸を主とする有機酸としたが、これは、本研究で開発する担体は、二相嫌気性消化プロセスのメタン発酵槽に適用するものであり、この場合、メタン発酵槽へは、酸発酵槽の高有機酸濃度の発酵液が流入することを予想したためである。

表－3 培 地 組 成

K_2HPO_4	3.0g／ℓ	酢　酸	20mℓ／ℓ
KH_2PO_4	2.0g／ℓ	プロピオン酸	5mℓ／ℓ
$(NH_4)_2SO_4$	2.5g／ℓ	酪　酸	1mℓ／ℓ
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1.0g／ℓ	大豆煮汁	20mℓ／ℓ
		混合高級脂肪酸	20mg／ℓ
TOC	12350 ppm	BOD	21400 ppm

(3) 種菌

本研究では、35℃、55℃の両方の温度で発酵を行った。35℃の中温での試験には、D下水処理場より採取した中温消化汚泥を、55℃の高温での実験では、H処理場より採取した高温消化汚泥を用いた。それぞれの消化汚泥の性状を表－4に示す。

表－4　消化汚泥性状

消化汚泥	MLSS (ppm)	pH
中温消化汚泥	13000 ～ 18000	7.0 ～7.5
高温消化汚泥	12000 ～ 16000	6.8 ～7.0

2．4　発酵試験

発酵試験は、セラミックス担体の細孔径、表面粗度の固定化能への影響を検討するため行った。細孔径を変化させた試験は、35℃の中温発酵、表面粗度の試験では、中温発酵と55℃の高温発酵で行った。種菌を嫌気性固定床実験槽へ植菌し、浮遊メタン菌を含有した発酵液を循環させ、多孔性セラミックスに接触させることにより、メタン菌を固定化（物理吸着）させる。基質は、所定量をフィルアンドドローで1日1回投入した。担体の固定化能力の評価は、担体に固定化された菌体の

寄与による基質投入後2時間のガス生成量を比較することによって行うこととし、NO.0の担体が充填されている実験槽から生成したガス量を100 としたガス発生指数として表現した。この時、実験槽中の浮遊菌の影響を除くため、発酵液をｐＨ７のリン酸緩衝液で置換して実験を行った。

2．5　多孔性セラミックス担体の表面粗度の測定

本研究で用いた多孔性セラミックス担体の表面の巨視的（mmオーダー）な凹凸の度合いを把握するために、表面粗度を測定した。しかし、mmオーダーのセラミックス担体の表面の凹凸を表す適当な手段は確立されてないため、種種の測定方法を検討した結果、以下の方法にて表面粗度を表現することとした。

担体表面粗度（g/cc－担体）＝　高粘性溶液付着量（g/cc－担体）

高分子凝集剤（栗田工業製、cp-623）の0.3 %溶液中に、所定形状の担体を浸せき後引き上げ重重量増加分を測定し高粘性溶液付着量（g/cc- 担体）とし、この高粘性溶液付着量を多孔性セラミックス担体表面粗度（g/cc－担体）とした。

2．6　多孔性セラミックス担体捕捉汚泥量の測定

各種多孔性セラミックス担体の汚泥の捕捉量を以下の方法にて測定した。

試料担体を、所定の形状に切出し高温消化汚泥、中温消化汚泥中に、一定時間浸せきした後引き上げ、Ig-loss を測定し、担体補足汚泥量(mg Ig-loss/cc－担体）とした。

3．　実験結果

3．1　セラミックス担体細孔径と固体化能についての発酵試験

この発酵試験では、セラミックス担体の細孔に注目し、担体の固定化能力との関係を主に検討した。使用した担体は、細孔径の分布が10～50μが中心であるNO.0～NO.12 の担体である。種菌は、中温消化汚泥、35℃にて発酵試験を行った。基質は大豆煮汁を用いた。

実験結果（ガス発生指数）は、細孔容積等多孔性セラミックスの物性と共に表－5にまとめた。尚、採用したガス発生指数は、経過日数90日目のデータである。ガス発生指数が、120 以上

表－5　セラミックス担体の物性とガス発生指数

サンプル	カサ比重	細孔容積（cc/g）				ガス発生指数
		～10μ	10～50μ	50μ～	合計	
1	0.70	0.27	0.57	0.04	0.88	122
2	0.79	0.22	0.41	0.03	0.66	77
3	0.55	0.21	0.58	0.09	0.88	105
4	0.54	0.17	0.60	0.16	0.93	139
5	0.80	0.22	0.17	0.02	0.41	90
6	0.47	0.22	0.48	0.08	0.78	127
7	0.78	0.18	0.42	0.03	0.63	139
8	0.77	0.16	0.35	0.06	0.57	106
9	0.63	0.14	0.49	0.10	0.73	90
10	0.65	0.23	0.22	0.04	0.49	115
11	0.75	0.26	0.18	0.03	0.47	108
12	0.63	0.25	0.15	0.04	0.44	118
0	0.55	0.40	0.61	0.23	1.24	100

の固定化に優れていた担体は、NO.1、4、6、7であった。また、細孔径と菌体固定化能との関係を明確にするため、ガス発生指数を10μ以下、10~50μ、50μ以上の細孔容積、全細孔容積についてプロットし、図－2、3、4、5に示した。

図－2、3からわかるように、今回の実験においては、10μ以下、10~50μの細孔容積と菌体固定化能（ガス発生指数）とのあいだには、相関が認められなかった。また、図－4、5に示されたように50μ以上、全細孔容積とは弱いながらも相関が認められるが、明確なものではなかった。

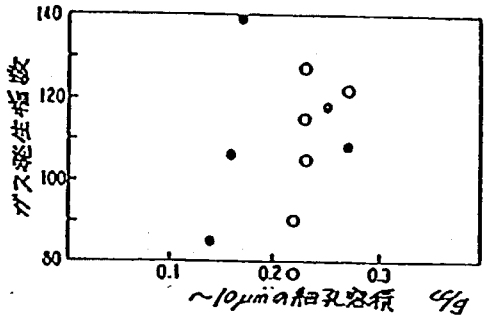


図-2 10μm以下の細孔容積とガス発生指数

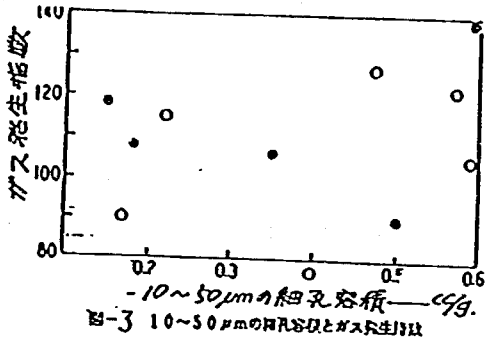


図-3 10~50μmの細孔容積とガス発生指数

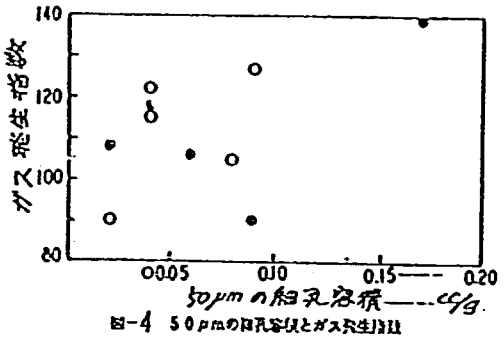


図-4 50μmの細孔容積とガス発生指数

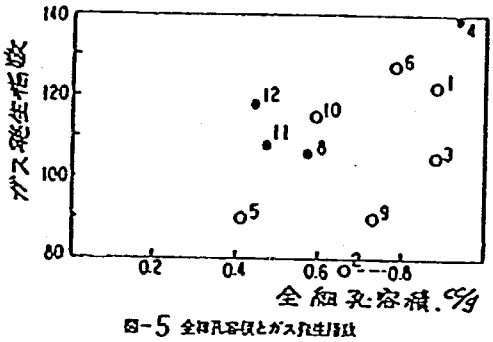


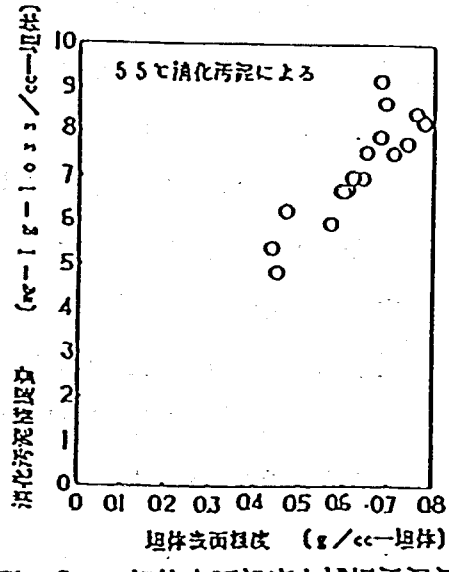
図-5 全細孔容積とガス発生指数

担体の細孔容積と固定化能との関係がはっきりしなかったのは、多孔性セラミックス担体の表面の巨視的な凹部にフロックが捕捉固定化され、そのフロック中に存在する菌体の寄与が大きく、微細な細孔の効果が明確にならなかったと考えられた。

3．2　担体の表面粗度及び汚泥捕捉量

NO.0~NO.18までの担体について、担体表面粗度及び高温消化汚泥捕捉量を測定した。その結果を表－6に示す。

高温消化汚泥の固定化については、担体の表面粗度と担体汚泥捕捉量とのあいだに図－6に示すようによい相関が認められた。また、データは示さないが、中温消化汚泥についても、同様な結果が得られた。消化汚泥は、おもに担体の巨視的な凹凸によって捕捉されると考えられ、表面が粗い、表面粗度が大きい担体ほど、消化汚泥を多く捕捉することがわかった。



図－6　担体表面粗度と捕捉汚泥量

表－6　表面粗度、補足汚泥量、補足固体量の測定結果

担体 No.	細孔容積 TOTAL	粗度	かさ比重	55℃消化汚泥補足汚泥量
0	0.68	0.60	0.55	6.71
1	0.62	0.69	0.70	8.68
2	0.52	0.61	0.79	6.72
3	0.48	0.77	0.55	8.25
4	0.50	0.76	0.54	8.48
5	0.33	0.44	0.80	5.44
6	0.37	0.68	0.47	7.94
7	0.49	0.45	0.78	4.84
8	0.44	0.62	0.72	7.01
9	0.46	0.71	0.63	7.56
単位	cc/cc-担体	g/cc-担体	—	mg/cc-担体

担体 No.	細孔容積 TOTAL	粗度	かさ比重	55℃消化汚泥補足汚泥量
10	0.32	0.47	0.65	6.24
11	0.35	0.55	0.75	—
12	0.28	0.57	0.63	5.98
13	0.59	0.68	0.63	9.20
14	0.50	0.65	0.75	7.58
15	0.54	0.78	0.61	8.24
16	0.34	0.64	0.53	7.00
17	0.35	0.74	0.46	7.68
18	0.55	0.59	1.20	6.72
単位	cc/cc-担体	g/cc-担体	—	mg/cc-担体

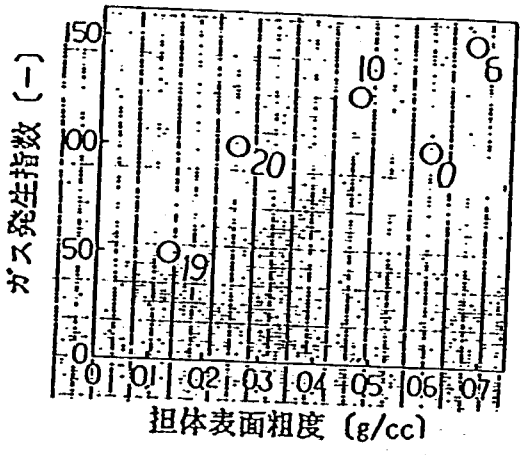
3．3　セラミックス担体表面粗度と固定化能についての発酵試験

(1) 担体表面粗度と固定化能

この発酵試験では、担体の表面粗度を0.1～0.7g/cc-担体に変化させ、担体の表面粗度と固定化能との関係を検討した。NO.0、6、10、19、20の担体を用い、55℃にて高温消化汚泥を種菌として、合成基質で試験を行った。

実験結果を図－7に示す。担体の表面粗度と、発酵開始後21週目のガス発生指数との間には、正の相関が認められた。表面粗度が大きい担体は、消化汚泥を多く捕捉し、固定化能に優れていると思われる。

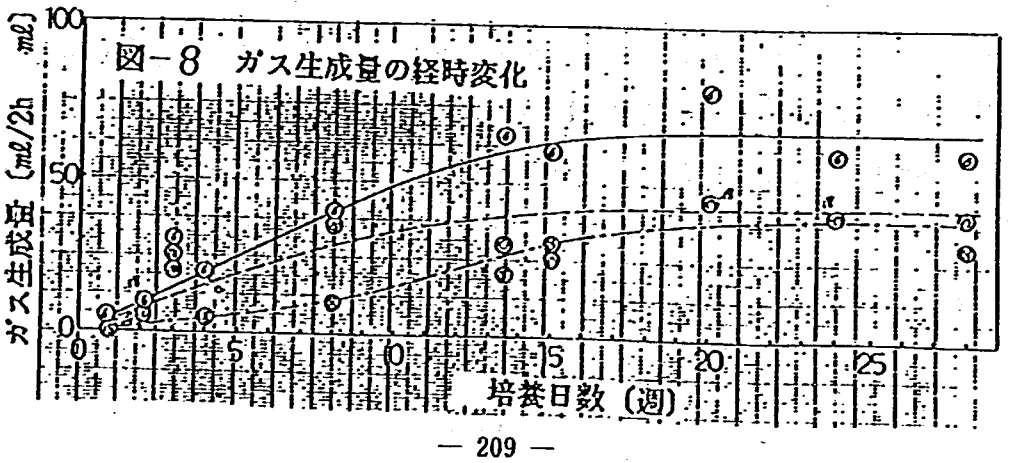
図－7　担体表面粗度とガス発生指数



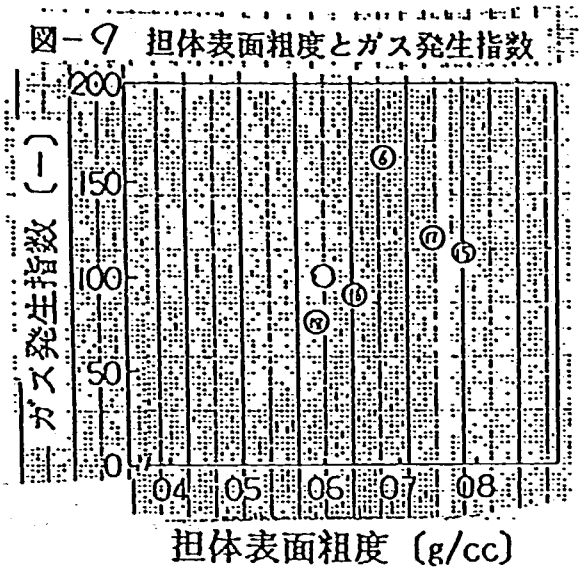
(2) 平衡時における担体表面粗度と固定化能

次に、長期間発酵を続け平衡状態となった時でも担体表面粗度が固定化能に影響を及ぼすかどうか検討した。発酵試験は、担体表面粗度が、0.55～0.80 g/cc-担体と比較的大きな担体、すなわちNO.0、6、15、17、18担体を用い、35℃にて中温消化汚泥を種菌として、合成基質で発酵を行なった。ガス生成量の経時変化を図－8に示す。

図－8　ガス生成量の経時変化



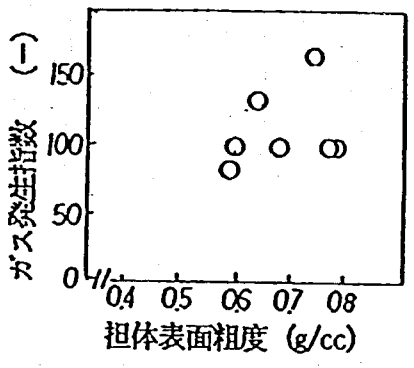
28週間実験を行った。種付け後、徐々にガス生成量が増加し、データは若干ばらついてはいるが、15週目以降ガス生成量は一定となり平衡状態になっていると考えられる。NO.6とNO.0は、0～10週の間ではさほど差は大きくはないが、15週目以降の差は大きくなっている。図－9に28週目のガス発生指数と表面粗度の関係を示す。第2回発酵試験と同様に、表面粗度とガス発生指数の間に相関が認められる。平衡状態となった場合においても、表面粗度が大きい担体程固定化能が優れていることがわかった。



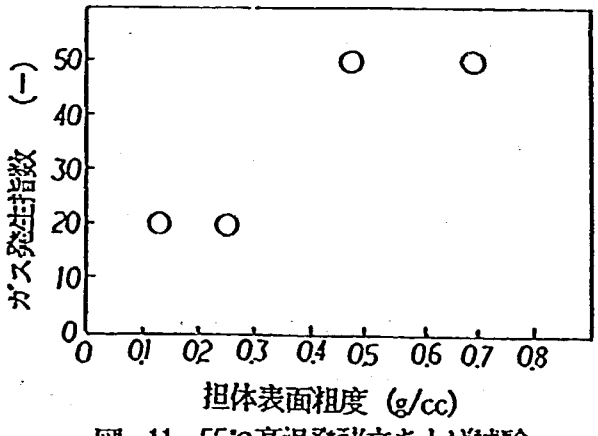
図－9 担体表面粗度とガス発生指数

(3) 立ち上げ試験

21～28週間発酵を続けた実験槽を4℃で1週間保存したのち、発酵を再開しガス発生指数、ガス生成量を測定した。55℃高温発酵、35℃中温発酵での実験結果を図－10、11に示す。



図－10. 35℃中温発酵立ち上げ試験



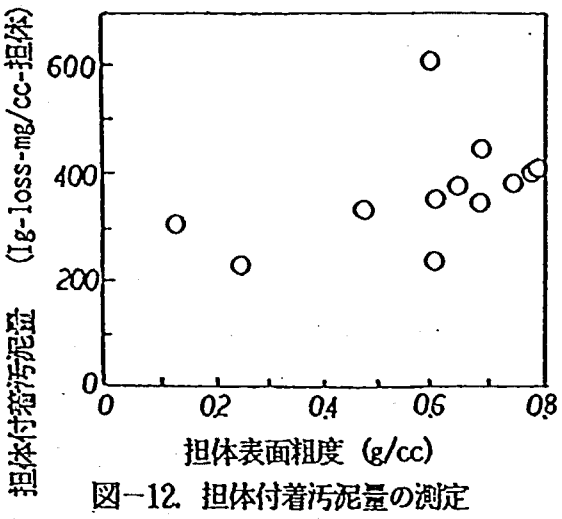
図－11. 55℃高温発酵立ち上げ試験

中温発酵の実験（図－11）では、担体の表面粗度と、ガス発生指数の関係がはっきりしないが、高温発酵の実験（図－10）では、明らかに表面粗度が大きい担体のほうが、ガス生成量が多かった。中温の実験で担体の表面粗度とガス発生指数の関係がはっきりしなかったのは、中温の実験で用いた各担体の表面粗度が0.60～0.74g/cc－担体と似かよっていたためだと考えられた。低温保存の後の立ち上げの場合、表面粗度が大きい担体ほど立ち上がりが速く、汚泥固定化量が多いためだと考えられた。

(4) 担体付着汚泥量の測定

上記立ち上げ試験後、実験槽から担体を引き上げ担体に固定化されていた汚泥量 (Ig-loss)を測定した。

実験結果を図－12に示す。表面粗度が大きい担体ほど固定化されていた汚泥 (汚泥Ig-loss)が多い傾向が認められ、担体の表面粗度が大きいと、捕捉汚泥量が多くなり、固定化能が大きくなると考えられる。しかし、表面粗度が0.65～0.80g/cc－担体程度になるとその差は、明確でなくなるようであった。



図－12. 担体付着汚泥量の測定

3．4 担体の比較

固定化能に優れていたNO.6、15、17と比較のためNO.0、2 担体の固定化能、物性、コストを表－7にまとめて示す。

表－7 多孔性セラミック担体の比較

担体NO.		0	6	15	17	2
表面粗度 (g／cc)		0．60	0．68	0．78	0．74	0．61
ガス発生指数 (--)	種付け時	100	114	133	210	－
	平衡時	100	163	113	120	－
	立ち上げ時	100	111	100	117	－
固定化汚泥量 (Ig-loss-mg/cc)		301	449	414	389	－
圧縮強さ (kgf/cm²)		8．0	6．7	6．0	6．0	25．2
担体コスト (－)		100	79	－	－	36

基準としたNO.0担体よりも固定化能が優れていたNO.6、15、17担体のうち、NO.6担体が、種付け時では、NO.15 、17担体に劣るものの平衡時のガス発生指数が非常に大きく、また、立ち上げ時のガス発生指数はNO.15 、17と同等であるため、本研究では、NO.6担体をメタン発酵嫌気性固定床担体として、高い固定能力をもつ担体として選定した。また、コストの面においても、NO.0担体よりもNO.6担体が優れていた。

NO.6担体の表面粗度は、NO.15 、17担体より小さいが、平衡時のガス発生指数が非常に大きく、汚泥固定化量も多い。これは、NO.6担体の表面粗度以外の他の要因が、汚泥の固定化に影響を及ぼしているものと推察できるが、本研究においては、明らかにすることが、できなかった。

しかし、表－7に比較のために示したNO.2担体に比べ、NO.6担体は、担体強度、コストの面で劣

っており、実際のプラントに適用する際には固定化能力だけではなく、総合的な検討が必要であると思われる。

4. 結論

1. 消化汚泥を種菌とした場合、多孔性セラミックス担体の固定化能力は、担体セラミックスの細孔容積（細孔径10～200 μ）によって大きな影響はうけなかった。特に、50μ以下の細孔は、ほとんど効果を及ぼしていないと思われた。
2. 多孔性セラミックス担体の表面の巨視的な凹凸（mmオーダー）の度合い、すなわち、以下の式で表現される担体表面粗度と担体の消化汚泥捕捉量との間には、正の相関が認められた。

   担体表面粗度（g/cc－担体） ＝ 高粘性溶液付着量（g/cc－担体）

   表面が粗い、表面粗度が大きい多孔性セラミックス担体は、汚泥捕捉能が優れていることがわかった。
3. 発酵試験の結果、多孔性セラミックス担体の表面粗度が大きい程、菌体固定化能力が優れていた。これは、多孔性セラミックス担体に固定化された汚泥量が多いためと考えられ、長時間発酵（28週間）させ、平衡状態にした場合においても、担体表面粗度の大きな担体の優位性を認めることができた。しかし、担体表面粗度がある程度（0.65g/cc－担体）以上になると表面粗度による固定化能力の差は、小さくなるようであった。
4. 表面粗度が大きく平衡時の固定化能に優れていたNO.6担体をメタン発酵嫌気性固定床担体として、高い固定化能力をもつ担体として選定した。今後、適用研究「セラミックス固定化担体を用いた汚泥処理用バイオリアクターの開発」の中で、このNO.6担体を使用し、製造コストの比較的安価なNO.2担体と比較しながら最終的な能力を確認する。

日本ガイシ㈱
エンジニアリング事業本部開発部
技術開発研究所
馬島　剛
川瀬　三雄
野村　忠士
青木　伸浩

⑬ 汚泥処理用バイオリアクターにおける固定化メタン発酵の検討

1. はじめに

下水処理場の中での汚泥処理施設の建設費・維持管理費は大きな割合を占めており、施設の省エネルギー化及び創エネルギー化を図ることは緊急の課題である。そこで、発生する汚泥をそのまま脱水・焼却処分せず、燃料として利用可能なメタンガスが得られ、消費エネルギーが少なく、汚泥固形物の原料化が可能であるなどの利点を有する嫌気性消化法が注目されている。

筆者らは、現在高効率な汚泥処理用バイオリアクターの開発を行っているが、嫌気性消化法の中心的役割を果たしているメタン細菌は、増殖速度が極めて遅いため、処理の効率化・安定化を図るには、これらの細菌を固定化し、菌体濃度を高めることが要素技術として重要な課題といえる。

微生物を固定化し、菌体濃度を高める方法としては、大別して付着法・包括法・自己固定化法などが考えられ、種々の研究がなされている。筆者らは、嫌気性処理においては、①固定化担体の物理的・化学的な安定性、②固定化が容易かつ迅速であることが必要条件であり、これらの観点から付着法が適当と考えている。また、付着法つまり嫌気性生物膜法は、微生物を保持する充填材を固定化するか、流動させるかにより、固定床方式と流動床方式に分けられるが、①充填材を流動させるエネルギーが必要ない、②維持管理が容易である点などから、嫌気性付着固定床方式が現段階では実用的であると判断している。

本報告は、汚泥処理用バイオリアクターの開発にあたり、固定化材の選定と、それを連続処理に適用した際の検討結果をまとめたものである。

2. 固定化担体の選定

現在、嫌気性処理における付着固定化の担体材料については、ガラスビーズ・エンジニアリングプラスチックスなど無機物質の外表面に付着させるものと、発泡煉石・多孔質セラミックス・軽石など多孔質物質の外表面のみならず、空隙内までも付着されるもの、更にセルロース繊維・炭素繊維など、繊維状物質に付着させるなど各種方法が検討されている。

固定化担体の基本的条件として、

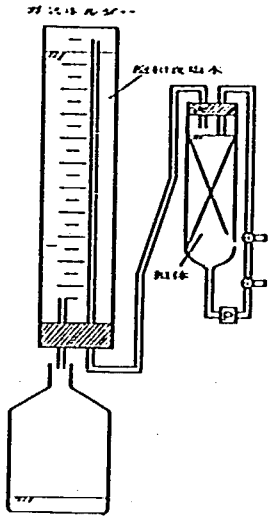
材質としては、①微生物の付着性　②軽量　③耐久性

形状としては、④表面積　⑤非閉塞性　などが重要な因子と考えられている。

各種文献調査をした結果、微生物の付着性は表面形状と関連が深いことが報ぜられており、それらの結果を踏まえ、当面担体の表面形状・表面積および耐久性が特に重要な因子であると判断し、天然多孔質石および多孔質セラミックスに着目して検討を行うこととした。

2．1　実験方法

図－1に示したようなworking volume200mlのガラスカラム型装置(φ 39mm × 250mm) 7台を、37℃恒温室内に設置し、天然多孔質石4種、多孔質セラミックス3種と、種菌としてA市下水処理場より採取した消化汚泥をそれぞれのカラムに充填し、上部空間をHeガスでパージし嫌気状態にした。ガス発生を確認した後基質50mlを1回／日の割合で投入し、主にガスの発生状況およびSSの挙動について観察した。使用した担体材の粒径、充填率等を表－1に示した。



図－1　ガラスカラム型装置

2．2結果及び考察

G（サドル型セラミックス）及びE（#13セラミックス）以外は、ガスの抜けがスムーズでなく、またSSが一部の箇所にトラップされた状態になり閉塞しやすい状態であった。これらは、充填率が半分近くあり、固定化材料自身の死容積のマイナスを考慮に入れると固定化担体としては不利であると判断される。また、E（#13セラミックス）は、充填率は25%とG（サドル型セラミックス）に近いが、粗孔隙が主体であり、格子表面はかなり平滑のため生物膜の形成はわずかであった。

表－1　担体材料の性質

	名　称	形状	大きさ(mm)	充填率(%)	備　考
A	軽　石	不定形	8-15	45	表面凹凸
B	十和田砂	〃	5-10	50	表面やや平滑
C	焼赤玉（クレイボール）	球形	5-15	50	表面凹凸
D	〃	〃	10-18	45	〃
E	#13セラミックス	立方体	10	25	孔径 #13 格子はなめらか
F	多孔質セラミックス	〃	10	45	孔径 #20 格子はやや平滑
G	サドル型セラミックス	サドル型	14	13	表面凹凸

＊ 長径

サドル型セラミックスは、その形状から、表面積を多く確保でき、ガス抜けがスムーズであり、閉塞の問題も少なく、また、カラム内径に応じて大きさを自由に変更することが可能である。このことは、スケールアップがし易いことに結びつき、プラント開発に当たっては重要な要素といえる。

なお、サドル型セラミックスとしては、原材料としてシリカーアルミナ系のものと高炉水砕を使用したものを用いたが、このうち、高炉水砕を原料としたものは、蒸留水に浸漬した際のpHが 9.7と高く、数回の水洗によってもpHはほとんど低下せず、アルカリ金属等の溶出がうかがわれた。従って、少なくとも実験初期において、微生物に阻害を及ぼす可能性があると思われたので、以後の実験においては、シリカーアルミナ系のものを使用した。

3．　連続処理実験

3．1　実験方法

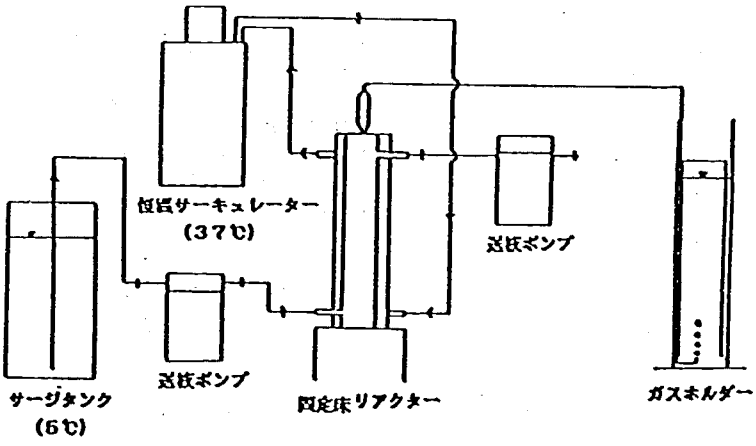
1）実験装置及び固定化担体

図－2に示したアクリル製容量1ℓ（6cm×36cm）の塔型ジャケット付リアクターにサドル型セラ

ミックスを充填して実験を行った。固定化担体の物性を表－2および図－3に示した。

2) 供試基質

物理・化学的に前処理された余剰汚泥を37℃、HRT2日で嫌気発酵させた処理液を、クロスフローシステムのフィルター（孔径1μm）で濾過した濾液を実験に供した。供試基質の組成を表－3に示す。



図－2　連続実験装置

3) 担体への菌体付着法及び基質投入法

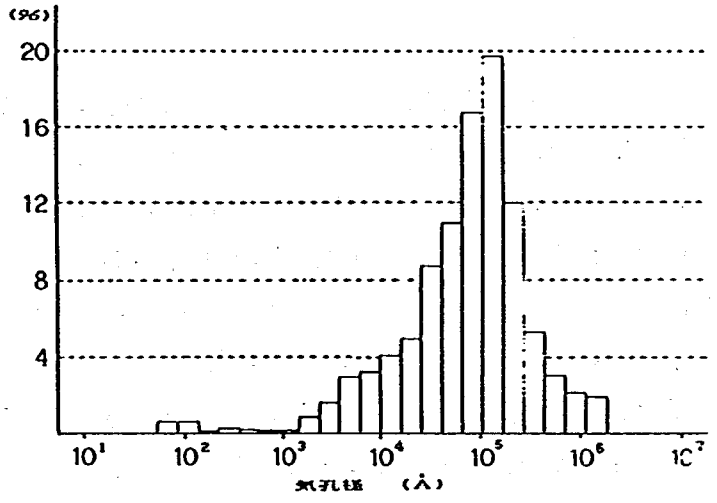
前処理余剰汚泥で馴養した消化汚泥を種菌として、リアクターに充填し基質を約2週間間欠的に投入後、リアクター内液を全量引き抜き、1回洗浄した後3倍稀釈基質を充填した。翌日より所定量の基質を半連続投入(24回/日)した。

表－2　固定化担体の物性

サイズ	吸水率	気孔率	比重	物理表面積	平均気孔径	空間率	材質
3/4インチ	35%	50%	1.4	258m²/m³	7μm	79%	シリカ-アルミナ

4) 分析項目

基質投入後、系が定常状態に達した後、処理液を対象に主に表－4に示した項目について分析した。また連続実験終了後に、リアクター内担体を上部と下部に二分して、リアクター内液で一、二度軽く洗浄した後それぞれの付着菌体量を強熱減量として測定した。浮遊菌体量はリアクター内液を一括し、VSS含量として測定した。



図－3　気孔径分布

表－3　基質溶液の性状

項目			average	range
T	S	(mg/l)	6970	6000-8300
V	S	(mg/l)	3630	3100-4100
p	H		7.42	7.15-7.77
可溶性糖類		(mg/l)	205	152- 259
可溶性タンパク		(mg/l)	992	970-1011
揮発性有機酸		(mg/l)	5622	5251-5826

また、付着菌体の剥離および自己分解の程度を把握するために以下の実験を行った。

100ml容三角フラスコに連続実験終了後の担体を4ヶおよび表－5に示した人工基質50mlを入れて、上部空間をHeガスでパージし、嫌気状態に保った後、37℃に保温静置し、発生ガス

表－４　分析項目及び分析法

項　目	分析法
pH	下水試験法
TS	〃
VS	〃
SS	遠心分離法 1)
VSS	〃 2)
可溶性糖	アンスロン法
可溶性タンパク	ローリー法
揮発性有機酸	HPLC法
ガス発生量	ガスホルダー法
ガス成分組成	ガスクロ法 (TCD)

1) 12,000×g　30min.　2回後の蒸発残留物
2)　〃　　〃　　〃　　粒状沈渣

表－５　人工基質組成

	(mg/l)
CH_3COONa	6000
Yeast extract	100
KH_2PO_4	125
$(NH_4)_2HPO_4$	700
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	1.2
$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	1.0
$FeCl_2$	5.0
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5.0
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	100.0
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	15.0
$CaCl_2$	137.0

表－６　連続処理結果

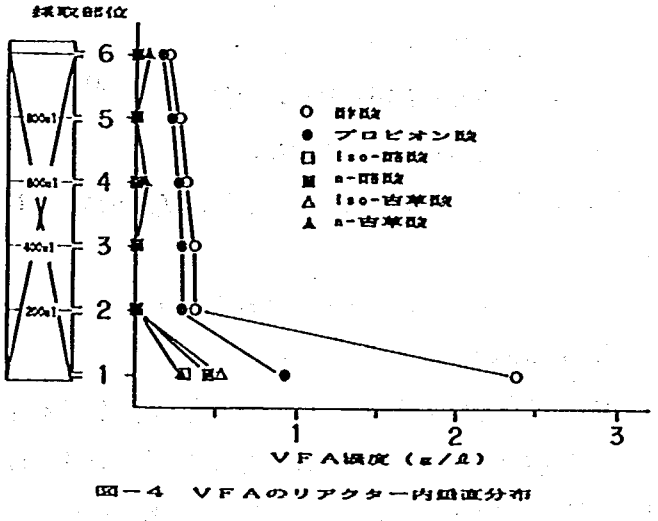
	Run 1	Run 4	Run 8
HRT (hrs.)	115	59	30
VS負荷 (g/l·day)	0.88	1.26	2.25
VFA負荷 (g/l·day)	1.21	2.13	3.63
pH	8.57	8.34	8.31
VS (mg/l)	1800	2000	1600
VSS (mg/l)	150	190	150
可溶性糖 (mg/l)	35	35	64
〃 タンパク (mg/l)	150	235	258
揮発性有機酸 (mg/l)	833	635	400
除去率 (%) VS	60	58	58
除去率 (%) 可溶性糖	82	77	75
除去率 (%) 〃 タンパク	85	76	74
除去率 (%) 揮発性有機酸	89	87	91
ガス発生速度 (nl/l·day)	358	943	1899
ガス発生率 (nl/g·投入VS)	407	749	845
メタン発生率 (%)	89	88	87

量を測定した。ガス発生がほとんどなくなった時点までの総発生ガス量をもって初期活性とした。また、表－５の人工基質中CH_3COONa を除いた人工無機塩溶液５０mlを入れて同様に操作した後、ガス発生がなくなった後１００日間放置した。１００日間放置後の三角フラスコは、担体をフラスコ内液で一、二度洗浄後付着菌体量を測定した。また、一部の三角フラスコについては、嫌気状態を保ったまま、注射針を用いて、CH_3COONa 溶液 (300mg/ml) を１ml添加し、ガス発生量を測定し、ガス発生がなくなった時点での総発生ガス量をもって、１００日後の活性とした。

３．２　結果および考察

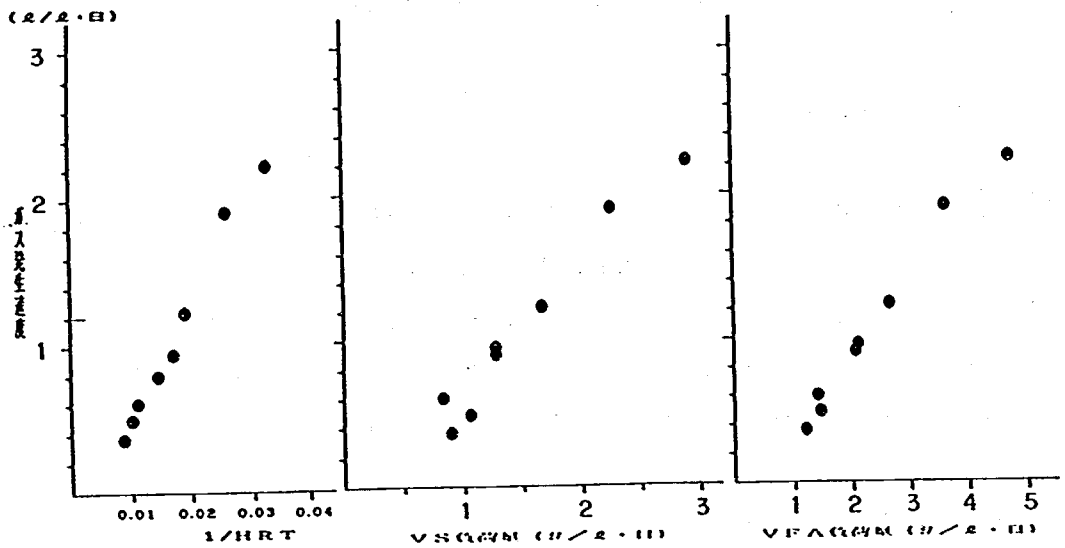
連続処理実験の結果の要約を表－６に示した。HRTを短かくし、有機物負荷量を高めても基質成分の除去率はほとんど変化がなかった。また、揮発性有機酸濃度のリアクター内垂直分布を（Run８の場合）図－４に示した。サンプリングサイトNo．２(容量200ml)において、$C_4 \cdot C_5$の揮発性有機酸はほとんど除去され、酢酸・プロピオン酸のみ存在し全除去量の約９割が除去されていた。

HRT・VS負荷量・VFA負荷量とガス発生速度の関係を図－５に示した。本実験範囲内においては、いずれもほぼリニアになっており、VS負荷量 2.25g/l·day 、VFA負荷量としては、3.63g/l·day の排水量が、少なくともHRT３０Hrs.で充分処理できることが確認された。



図－４　VFAのリアクター内垂直分布

連続実験終了後の担体に付着していた菌体量は、平均で53.8mg/担体1ヶであり、上部は下部に比べ１５%程少なかった。また、内液のVSS濃度は1000mg/lであった。working volume1lのリアクター内の総菌体量を算出すると、付着菌体として4300mg、浮遊菌体として 790mgであり、総菌体量のうち約８０%



図－５　ＨＲＴ・ＶＳ負荷量およびＶＦＡ負荷量とガス発生速度との関係

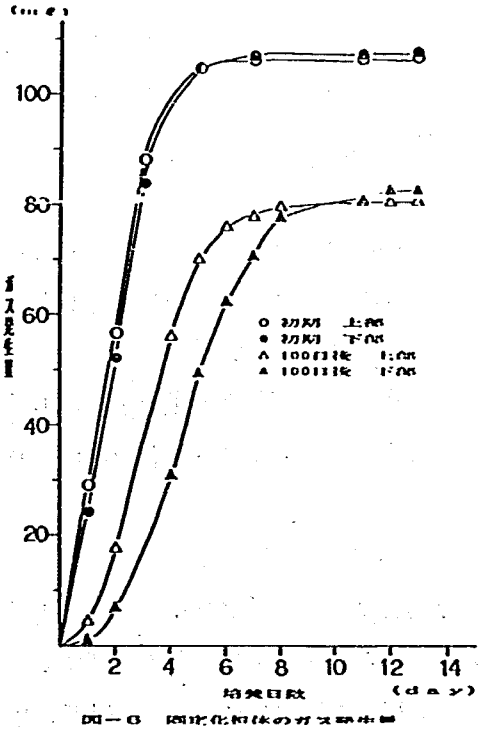
が付着菌体であり、固定化担体を用いることによりリアクター内に高濃度の菌体が保持できるものと推定された。

基質の存在なしで、100日間放置した場合、付着菌量は約８０%に減少し、剥離および自己分解が行われているものと思われる。自己分解速度Kd(日$^{-1}$)は、浮遊菌の場合、0.01~0.033と言われているが、本実験での付着菌のそれはかなり小さいと判断される。図－６に、連続実験終了直後の担体（初期）及び基質無添加で 100日間放置後の担体（100日後）のガス発生量を示した。初期の担体に比べ、100日後の担体の活性は、総発生ガス量でみた場合約８割程度に減少しており、前述の付着菌体量の減少量にほぼ見合ったものとなっていた。担体を上部と下部で比較した場合、初期の担体においては、ガス発生状況に差はなかったが、100日後の担体の場合、総発生ガス量には差はないが、下部の方が初期の立ち上がりが悪かった。

この原因については現在のところ不明である。このように、付着菌体の場合、自己分解速度が小さく活性がほぼ維持できるのは、浮遊菌に比べて基質が存在しない場合でも、多糖類その他の代謝物質を効率的に資化するこ

表－７　付着菌体量

	担体１ヶ当	担体cm^{3}当
上　部	48.7㎎ (43.2-53.2)	24.4㎎
下　部	58.8㎎ (51.6-71.4)	29.4㎎
平　均	53.8㎎	26.9㎎



図－６　固定化担体のガス発生量

とで菌体の維持エネルギーが得られる可能性があり、これらのことも一因かと思われる。

4．　強制付着法の検討実験

汚泥処理バイオリアクターでは、固定化する微生物は主にメタン菌であるが、メタン菌は周知のように増殖の非常に遅い微生物であるので、実際にはメタン菌の懸濁液（消化汚泥）に担体を浸漬し、基質を投入し始め、定常運転に達するまで３０日以上の長期間を必要とする。従ってメタン菌の低い比増殖速度（μ）を考えた場合、スタートアップ時で高密度のメタン菌が担体表面に付着していることが望ましいと言える。この初期の菌体数を高密度に保つための一つの方法として、メタン菌を包括したゲルを担体表面にコーティングする手法を考案し、その効果を検討した。

4．1　各種ゲル剤の基本性能評価

4．1（1）実験方法

（a）　供試ゲル剤とゲル化方法

実験に供したゲル剤及びゲル化方法は以下の通りである。なお、ゲル化状態を観察するため、ウラニンで着色した水を用いた。

①水溶性ビニール系ポリマー・・・水溶性ビニール系ポリマーを５５%、ゲル化剤Ｇ－１を5%、ウラニンで着色した水４０%を加え撹拌する。

②寒天・・・ウラニンで着色した水に2%の寒天を加え、８５℃以上に加熱し溶解する。３８℃以下に冷却してゲル化。

③グアーガム・・・ウラニンで着色した水に１０%のグアーガムを加え撹拌する。

④油中水型アクリルポリマー・・・ウラニンで着色した水に半量の油中水型アクリルポリマーを加え撹拌する。

⑤ＣＭＣ・・・ウラニンで着色した水に5%のＣＭＣを加え撹拌する。

⑥ＨＥＣ・・・ウラニンで着色した水に5%のＨＥＣを加え撹拌する。

（b）　ゲル付着方法

①～⑥までの各種ゲル剤を上記の方法でゲル化させるが、固定化担体として、１～2㎝の軽石を浸漬させておき、それぞれゲル化直前にこれを引き上げ、１時間風乾した後、水に漬けゲルの状態を観察した。

4．1（2）　実験結果

水溶性ビニール系ポリマー・寒天及びグアーガム以外はゲルの耐久性が低く、数時間以内に崩壊してしまったが、水溶性ビニール系ポリマーとグアーガムは４８時間程度の耐久性があった。また、寒天は１ヶ月後でも崩壊しなかった。以下まとめて表－8に示した。

水溶性ビニール系ポリマーは、ゲル化剤Ａ（アミン系）以外に、Ｂ（アルデヒド系）・Ｃ（アルデヒ

ド系）との組み合わせで常温で水性ゲルを形成することができる。一方寒天は一旦加熱溶解しなければならないが、45℃前後に保温していればゲル化しないので、強制付着法のゲル化剤としては、これら二つが有望と思われる。

表－8　ゲル剤の基本性能評価

ゲル剤	ゲル強度	耐液化性	耐久性	常温ゲル化
水溶性ビニール系ポリマー*	○	○	○	○
寒　天	○	○	○	×
グアーガム	△	△	○	○
架橋水溶アクリルポリマー	×	△	×	○
C M C	×	×	×	○
H E C	×	×	×	○

* ゲル化剤A使用

4．2　微生物の強制付着法

4．1の結果より、ゲル剤として水溶性ビニール系ポリマーおよび寒天を用いた微生物の強制付着法を試み、自然付着法との比較を行った。

表－9　水溶性ビニール系ポリマー法の配合

試験区	主剤 (%)	ゲル化剤 (%)	緩衝 (%)	酢酸 (mg/l)	備　考
A	55	5	40	2000	pH5.6、ゲル化開始7分
B	53	7	40	2000	pH5.8、ゲル化開始4時間
C	59	1	40	2000	pH6.1、ゲル化開始8分

4．2（1）　実験方法

（a）水溶性ビニール系ポリマー

主剤として、水溶性ビニール系ポリマーを用い、ゲル化剤の違いにより、3試験区を設けた（表－9）。Aは、酸性側でゲル化が速くなる（数秒から数分でゲル化）。ゲルの耐久性は良くない。Bは、中性付近でゲル化が速くなる（5～10分でゲル化）。ゲルの耐久性に優れている。Cは、酸性およびアルカリ性の広い範囲で使用でき、耐久性に優れている。

表－9のように配合した液にサドル型セラミックス8ケを浸漬する。ゲル化開始直前にセラミックスを200ml容三角フラスコに移し、HeガスでO₂をパージしながらセラミックス表面の液を完全にゲル化させる。このまま37℃で18時間放置、基質100mlを注入しHeガスでパージ後密封、37℃で静置培養し、経時的に発生ガス量を測定した。

（b）寒天法

A液：酢酸2000mg/lを含む3.3%寒天溶液（pH5.8）100mℓ

B液：種菌液40mlを嫌気状態で40℃に保温。

A液を45℃まで放冷し、これにB液を混合して40℃に保温する。この混合液にサドル型セラミックス8ケを浸漬する。10分後セラミックスを取り出し、200ml容三角フラスコに移す。基質100mlを注入し、HeガスでO₂をパージ後、密封して37℃で培養し、経時的に発生ガス量を測定した。

（c）自然付着法

種菌100mlにサドル型セラミックス8コを浸漬し、37℃で72時間培養する。セラミックスを取り出し余分な培養液を水洗し、200ml容三角フラスコに移し、基質100mlを注入する。HeガスでO₂をパージ後、密封して37℃で培養し、経時的に発生ガス量を測定した。

なお、基質は、3．1の　2）と同様の処理をした濾液を、種菌は、この濾過の際に濃縮された画分を37℃で3日間嫌気的に培養したものを実験に供した。基質の組成を表－10に示した。

4．2（2）　実験結果

ゲル化剤としてAを用いたゲルは、前述のように耐久性が余り良くなく、2日目に崩壊するが、担体

表面にはゲルは残存していた。BとCを用いたゲルは、それぞれ耐久性に優れていて、１ヶ月の培養でも崩壊した形跡は認められなかった。ただし、Bのゲルは培養２日後赤褐色に変色した。

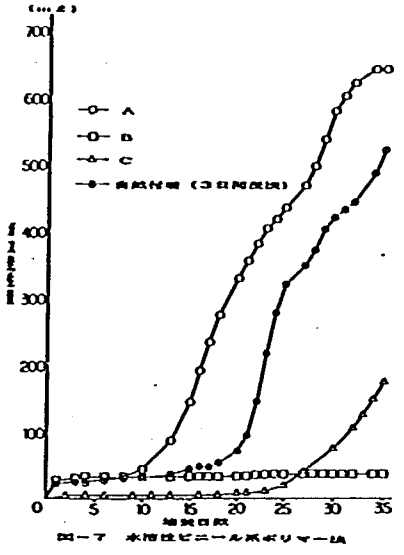
水溶性ビニール系ポリマー法におけるゲル化剤の違いによるガス発生状況の違いを図－7に示した。Aを用いた試験区が、ガス発生の立ち上がりが培養日数８日目と一番速く、ガス発生速度も速かった。ゲル化剤Bを用いた場合は、ガス発生の立ち上がりは見られず、く、Cを用いた場合においてもガス発生の立ち上がりはスタートから２５日目と非常に遅かった。

一方、寒天を用いた強制付着法のガス発生の状況を図－8に示した。寒天を用いたゲルは、１ヶ月以上の培養でもほとんど崩壊しなかった。ガス発生の立ち上がりは早いが、ガス発生速度は余り高くなかった。

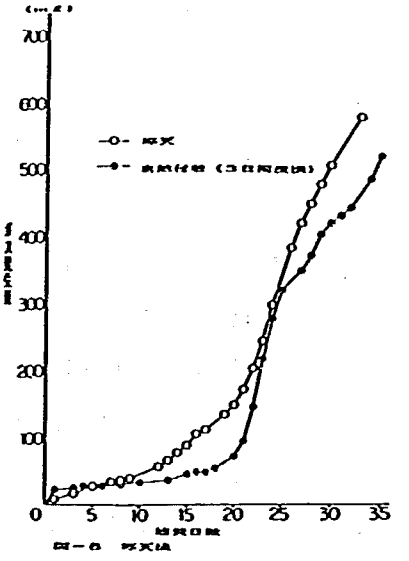
表－１１に、水溶性ビニール系ポリマーおよび寒天による強制付着法と自然付着法のガス発生の状況の要約を示したが、水溶性ビニール系ポリマーとゲル化剤Aを用いたゲルによる強制付着法が、自然付着法より誘導期で１５日間、定常期までの日数で１０日間、それぞれ短縮されたことを確認した。

表－１０　基質組成

有機酸組成	AA	PA	i-BA	n-BA	i-VA	n-VA
(mg/ℓ)	3351	1907	976	1614	1103	194
総有機酸	9155 (mg/ℓ)					
糖	350 (mg/ℓ)					
蛋白質	1738 (mg/ℓ)					



図－７　水溶性ビニール系ポリマー法



図－８　寒天法

表－１１　強制付着法と自然付着法の比較

強制付着法	誘導日数	最大ガス発生速度	定常期までの日数
A	8日	650(mℓ/ℓ/day)	16日*
B	–	–	–
C	25日	180(mℓ/ℓ/day)	33日*
寒天法	12日	553(mℓ/ℓ/day)	24日*
自然付着法	23日	710(mℓ/ℓ/day)	26日**

*最大ガス発生速度に達した日数
**高濃度汚泥に馴養した日数も加えてある

５．　まとめ

１）固定床・上向流式メタン発酵リアクターの固定化担体としてサドル型セラミックスを用いて連続処理実験を行った結果、以下のことが明らかになった。（1）ＶＳ負荷量 2.25g/l･dayで、ＨＲＴ３０hrs.で充分処理可能であった。

（2）付着菌体量は、 26.9g/cm³であり、リアクター内の総菌体量の約８０%を占めていた。

（3）付着菌の自己分解速度は遅く、基質が存在しない場合でも最低１００日はほぼ活性を維持できることが明らかになった。

２）　付着法の初期活性をより高めるため嫌気性菌を包括したゲルを担体表面にコーティングする手法を考案し、その効果を検討した結果以下のことが明らかになった。

（1）水溶性ビニール系ポリマーと寒天がゲル剤としては

強度的に使用可能であった。

(2) 水溶性ビニール系ポリマーとゲル化剤Aを用いたゲルによる強制付着法は、自然付着法に比べガス発生の誘導期で15日間、定常期までの日数で10日間それぞれ短縮された。

今後は、サドル型セラミックスを用いた固定化リアクターで、VS濃度を更に高めることなどにより、負荷量を上げ、有機物負荷の限界を把握するとともに、強制付着法の検討結果の成果を連続処理に適用し、その効用を把握するつもりである。

フジタ工業㈱技術研究所

第4研究部長　渡辺啓三郎

バイオ研究室　チーフエンジニア　中川　輝雄

バイオ研究室　チーフエンジニア　野々山　登

バイオ研究室　チーフエンジニア　内山　直明

バイオ研究室　研究員　佐藤紳一郎

バイオ研究室　研究員　矢島　聡

㈱ヤクルト本社中央研究所

主席研究員　黒田　彰

主任研究員　渡辺　常一

副主任研究員　上山　貞夫

⑭ 微生物固定化担体の開発と評価に関する共同研究
（活性汚泥のための包括法による固定化担体の開発）

1．開発目的

本研究では、都市下水の処理に関与する活性汚泥微生物を固定化するための担体の開発を行い、微生物の固定化実験，処理実験を通して、最適の担体製造法を確立し、排水処理の効率化に資することを目的とする。

2．方　　法

研究方法は、活性汚泥を用いて、固定化担体を調製し、次の各項目について評価を行う。

項　　目	内　　容　　の　　概　　略
1)　物理化学的特性の検討	固定化担体の物理化学的耐久性の検討 固定化担体の流動性の検討
2)　生物化学的特性の検討	処理効率の検討（浮遊性活性汚泥との比較） ＢＯＤ除去，固液分離性，余剰汚泥生成量等の比較 処理性能に対する影響因子についての検討 ＤＯ，ｐＨ，温度，有効係数等
3)　実用性の検討	固定化担体の大量供給性及びコストの検討 検討項目1)，2)を含めた総合的検討

3．結　　果

3.1　担体選定実験

3.1 (1) 実験方法

各種の無機性粒子を高分子凝集剤で処理し、活性汚泥と接触させると粒子を核として活性汚泥が固定化される。この固定化担体について、固定化に伴う微生物の活性の変化や撹拌による固定化活性汚泥の耐久性について検討した。有望な担体については、回分式処理装置により１～２ヶ月の連続処理試験を行った。

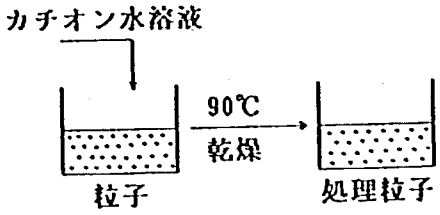
3.1 (2) 活性汚泥の固定化試験

(a)　カチオン性高分子凝集剤による固定化実験

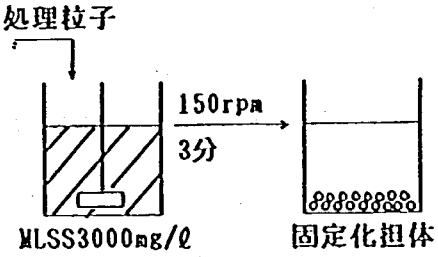
下水処理場より採取した活性汚泥を目巾２㎜のふるいにてし渣分を除去し、希釈してＭＬＳＳ濃度をほぼ3000㎎/ℓに調整し、固定化実験に用いた。無機性粒子は、硅砂，貝化石，クリストバル石（多孔質）の３種類を用いた。粒子の処理方法，汚泥の固定化方法を表－１，図－１，図－２に示した。

表－１

無機性粒子	珪砂（０．０７４～０．１５ｍｍ） 貝化石，クリストバル石（０．１～０．３ｍｍ）
カチオン性高分子	水沢化学製ミズフロック＃７８０ 分子量数１００万
高分子濃度	０．３％の水溶液
カチオン量／担体	８０ｃｃ／５０ｇの媒体



図－1　粒子処理法

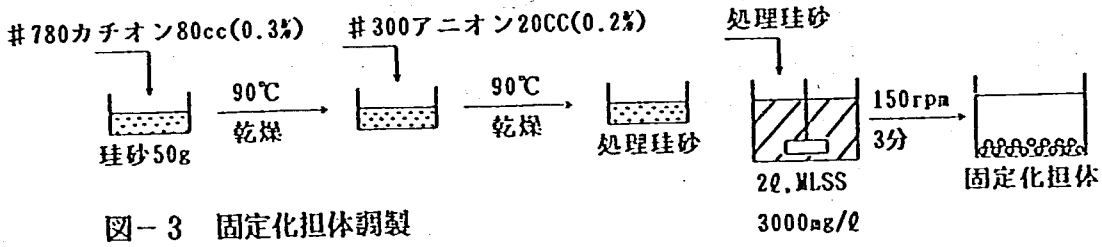


図－2　固定化法

得られた固定化担体のうち硅砂への付着状態が最も良く、活性度（固定化前後の汚泥の酸素消費速度の比）が高かった。しかし、固定化担体を100rpm, 24hr撹拌して汚泥が完全に剥離した担体数の割合（剥離割合）が20%程見られたのでより耐久性のある方法を検討し、次に示す４種の固定化実験を行った。

(b)　カチオン－アニオン高分子併用法(1)　（アニオン処理１と表す）

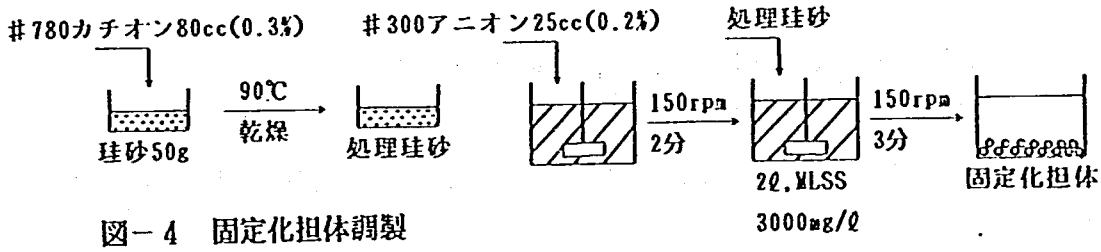
本法（図－３）により得られた担体は活性度が94%となり撹拌による剥離も10%以下であった。



図－３　固定化担体調製

(c)　カチオン－アニオン高分子併用法(2)　（アニオン処理２と表す）

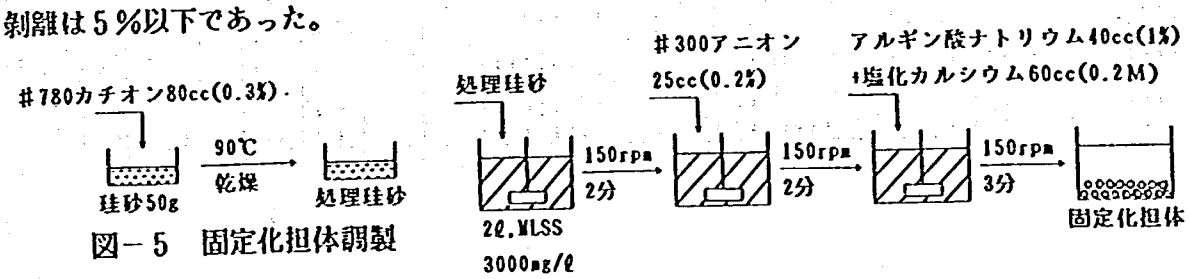
本法（図－４）により得られた担体は活性度が 103%となり剥離も10%以下であった。



図－４　固定化担体調製

(d)　カチオン－アニオン－アルギン高分子併用法（アルギン処理と表す）

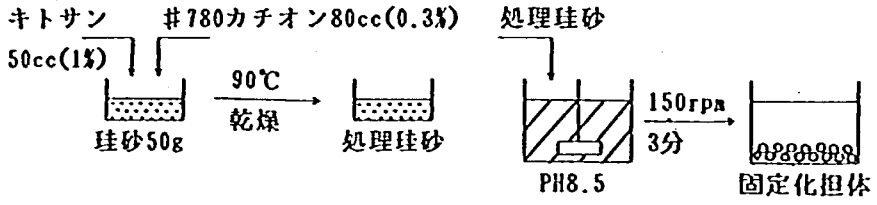
天然性高分子のアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムを加えることによってゲル化する性質をもっているのでこれを利用して固定化担体の硬化処理を行った（図－５）。担体の活性度は98%となり剥離は５%以下であった。



図－５　固定化担体調製

(e) カチオン－キトサン高分子併用法（キトサン処理と表す）

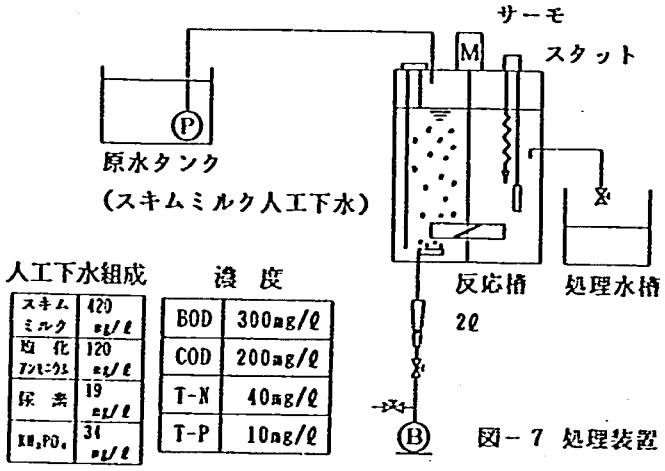
天然性高分子のキトサンが弱アルカリ性でゲル化する性質を持っているのでこれを利用して固定化担体の硬化処理を行った(図－6)。担体の活性度は92%となり剥離は10%以下であった。



図－6　固定化担体調整　　2ℓ,MLSS3000mg/ℓ

3.1 (3) 連続処理試験

3.1 (2) 項で調整した4種の担体について回分式処理装置で処理試験を行った。装置の概略と運転条件をそれぞれ図－7と表－2に示す。



人工下水組成

スキムミルク	420 mg/ℓ
塩化アンモニウム	120 mg/ℓ
尿素	19 mg/ℓ
KH_2PO_4	34 mg/ℓ

濃度

BOD	300mg/ℓ
COD	200mg/ℓ
T-N	40mg/ℓ
T-P	10mg/ℓ

図－7　処理装置

表－2　運転条件

運転スケジュール

原水注入	撹はんばっ気	静置	排出
5分	110分	25分	2分
0.5ℓ			0.5ℓ

(10サイクル/日)

運転条件

水温	24℃	PH	6.5～8.0
空気量	0.5～2ℓ/分	撹はん速度	80～90rpm
DO	3.0mg/ℓ以上	BOD容積負荷	1.0kg/m³・日

但し、

$$\text{BOD容積負荷} = \frac{\text{1バッチの投入BOD量 (kg)}}{\text{槽有効容量 (m³)} \times \text{撹はん曝気時間 (日)}}$$

図－7　処理装置

この条件による運転経過を表－3に示す。担体1g当たりの付着量はアルギン処理法が最も多く安定しており、剥離割合も4種の担体の中では一番少なかった。処理水質はいずれも大差がないことから、アルギン処理法によって調製した担体が最も高濃度の活性汚泥を保持できる担体であると推察された。

表－3　処理試験結果

経過日数	MLVSS 担体付着濃度mg/ℓ				MLVSS 全濃度mg/ℓ				汚泥付着量 mgVSS/g担体				剥離割合 %				処理水COD mg/ℓ			
	アニオン1	アニオン2	アルギン	キトサン	アニオン1	アニオン2	アルギン	キトサン	アニオン1	アニオン2	アルギン	キトサン	アニオン1	アニオン2	アルギン	キトサン	アニオン1	アニオン2	アルギン	キトサン
1	1780	1200	1610	1130	3630	1820	2840	3630	70	116		77	0	0	0	2.4				
6	4210	1080			4210	2580			130	168	125		0	0			15.5	18.3		
7			3822	4700			4320	4706				201			0	5.3			13.1	17.4
13		1800				2390				176	262			4.0				13.3		
18	6420			3730	6420			3730	349			390	5.5		0.6	18.5	15.0			17.8
21		3460	4791			3460	4826			358	311			3.5	1.2			16.4	14.8	
29	2840			1800	2840			3630	141			134	5.0			25.6	21.0			15.6
38		5490	5321			5490	6342			484	602			3.4	1.8			19.4		
51		3530	6182			5440	7677			552	721			2.3	1.8			14.3	12.3	

3.2　担体評価実験

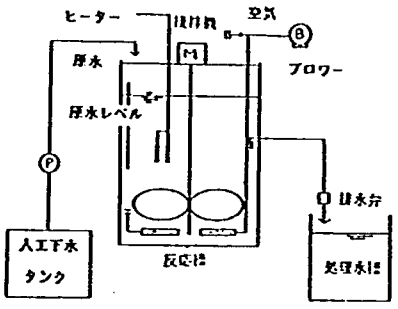
3.2 (1) 実験方法

アルギン処理法（カチオンーアニオンーアルギン高分子併用法）によって活性汚泥の固定化操作を行い、スキムミルク系人工下水（3.1(3)項に用いたものと同じ、ＢＯＤ300㎎／ℓ）により長期処理実験を行った。同様に、比較象として、浮遊性活性汚泥による処理実験を行った。実験装置の概略及び運転条件等を図－８，表－４にそれぞれ示す。実験装置は、回分式の通気機械式撹拌槽であり、槽有効容積は７ℓである。運転はシーケンサによる自動運転とし、それぞれの実験呼称は下記の通りである。

浮遊性活性汚泥の実験→浮遊法

高分子処理担体を用いた実験→固定化法

使用した担体は、粒径 0.074～0.15㎜，真比重2.65の硅砂を高分子処理したもので、反応槽１ℓ当たり、25ｇの割合で投入した。



図－８　実験装置の概略図

表－４　運転条件等

A．運転スケジュール　単位：分

工　程	時間
原水注入	１０
撹　拌	２
撹拌ばっ気	17～170
静　置	４５
排　出	１０

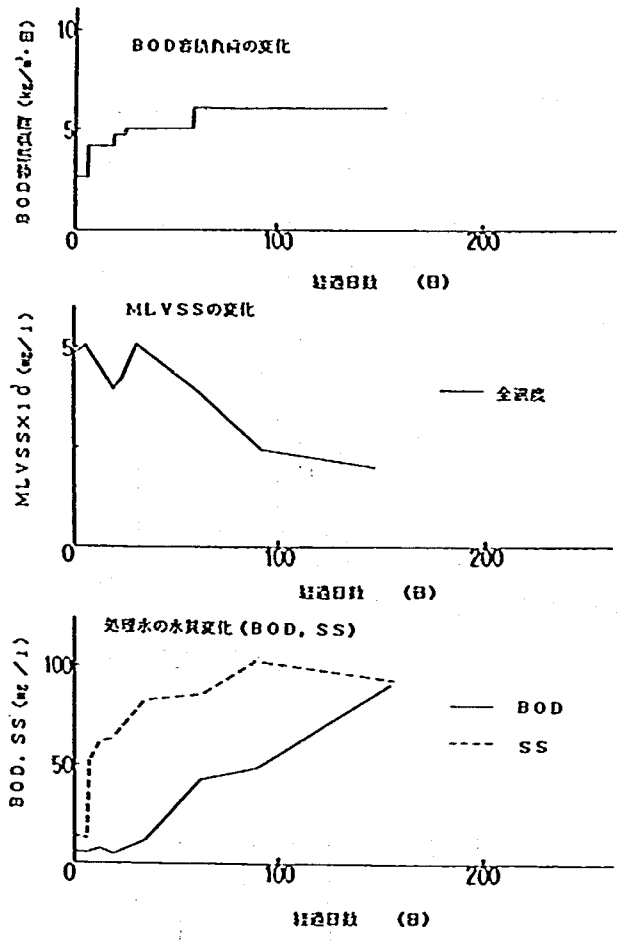
B．運転条件

項　目	浮遊法	固定化法
水　温　℃	23～30	10～30
ＰＨ	6.5～7.5	6.5～7.5
ＤＯ mg／l	３以上	３以上
空気量　l／分	2～4	2～10
撹拌速度　rpm	30	40
ＢＯＤ容積負荷 kg／m³・日	1.0 ～ 6.0	1.0 ～ 10.0
1ﾊﾞｯﾁ当り排水量 ℓ	2.8	2.8

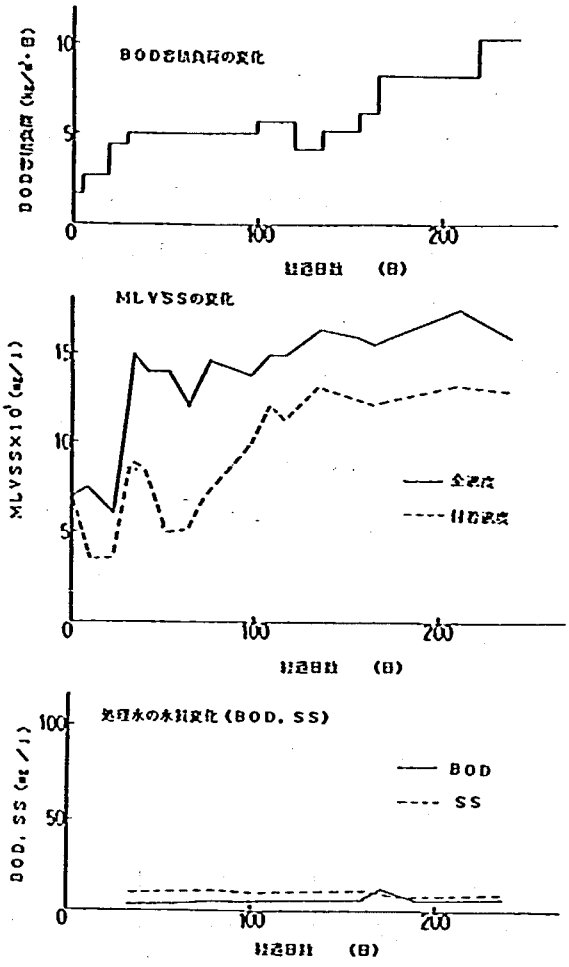
3.2 (2) 実験結果

(a)　経日変化

浮遊法，固定化法それぞれについての経日変化を図－９，図－10に示す。浮遊法の場合、ＢＯＤ容積負荷 1.5kg／m³・日（以下ＢＯＤ容積負荷を負荷と呼び単位を省略する）で馴致した汚泥を使用し、実験開始時の汚泥濃度は4900㎎／ℓであったが、１週間程度で汚泥の沈降性が悪化し負荷を上げていくにつれて流出ＳＳ量が多くなり、測定終了時の汚泥濃度は2000㎎／ℓまで低下した。処理水の溶解性ＢＯＤの値は、負荷 5.0までは比較的低かったが負荷を 6.0にすると急激に高くなった。



図－9　経日変化　浮遊法



図－10　経日変化　固定化法

固定化法は負荷 1.5で馴致した汚泥を高分子処理担体で固定化し、負荷 1.6，汚泥濃度7000mg／ℓで実験を開始した。負荷を 2.6，4.3，4.9と徐々に上げていくにつれて槽内汚泥量は増加してゆき、約１ヶ月後に余剰汚泥として浮遊汚泥の引き抜きを開始した。経過日数が50～60日の期間に付着汚泥量が5000mg／ℓまで低下したが、次第に元の状態に戻り、３ヶ月後には、10000mg／ℓになった。表－５に示すように汚泥付着量（担体１ｇ当たりに付着している汚泥量）は付着濃度に比例して増加し、最大で1231mg-VSS／ｇ－担体であった。この時の固定化担体の大きさは最大のもので1.5mm，最小のもので0.2mmであった。剥離割合は、流動担体に対して微生物が付着していない担体の割合を百分率で表したもので、50～60日目の付着状態が不安定な時期で、この時期を過ぎると０％になった。処理水質はＢＯＤ，Ｓ'Ｓ共に極めて良好であり、負荷を10まで上げても水質は悪化しなかった。

(b)　汚泥生成量

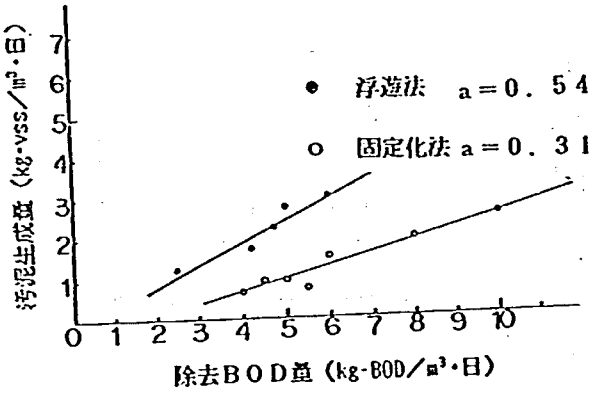
浮遊法，固定化法の汚泥生成量についての測定結果を図－11に示す。この図の傾きから求めた汚泥転換率ａは浮遊法で0.54，固定化法で0.31となり固定化法の方が汚泥生成量は少なく浮遊法の約60％であった。

(c) 沈降特性

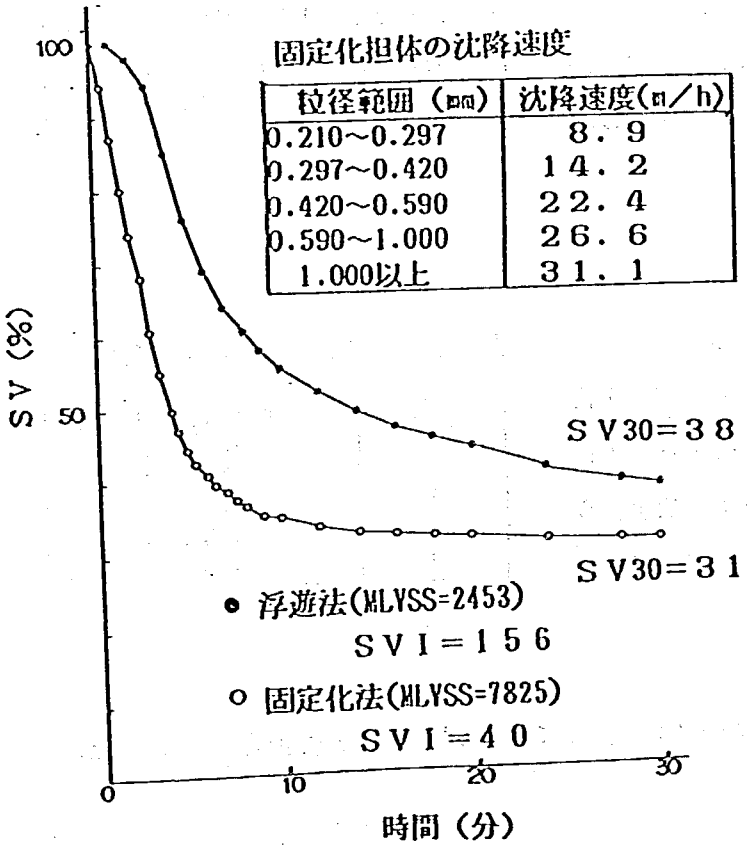
浮遊法，固定化法の反応槽より採取した汚泥の沈降曲線（固定化法は 1/2希釈）及び固定化法における固定化担体の粒径による沈降速度の相違を図－12に示す。固定化法の沈降性は、浮遊法のそれにくらべて非常に良くＳＶＩ値(MLVSS値基準) で浮遊法の 1/4程度であった。又、固定化担体の沈降速度は、粒径が大きくなる程速くなり、粒径分布を調べると最も割合の多い0.59～1.00㎜の固定化担体で26.6m／ｈであった。

表－5　汚泥付着量及び剥離割合の変化

経過日数 日	汚泥付着量 mg-vss／g-担体	剥離割合 %
1	609	0
8	226	0.8
23	328	2.5
34	696	5.0
42	673	4.2
53	337	2.9
63	429	3.6
74	635	0
97	933	0
107	1182	0
115	1002	0
134	1126	0
154	1231	0
163	1187	0
211	1108	0
237	1139	0



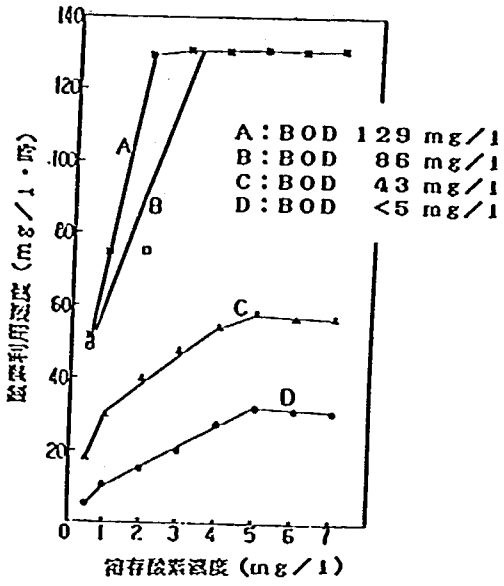
図－11　汚泥生成量



図－12　沈降曲線(1/2希釈)

(d)　濃度律速

固定化法の反応槽より混合液を採取して上澄水ＢＯＤを変えて、初期ＤＯ値を上昇させた上で酸素利用速度（Ｒｒ、以下同じ）を測定し、溶存酸素との関係を調べ図－13に示した。採取した混合液中のＢＯＤ濃度を変えて測定した結果、ＢＯＤ濃度については43㎎／ℓ以下で生物膜活性が低下するが、ＤＯに関しては２㎎／ℓとなるまで律速因子とはならなかった。



図－13　溶存酸素の効果

(e)　有効係数

固定化法の反応槽より採取した固定化担体を使い、固定化担体内部の微生物がどの程度有効に働くかを表す有効係数を測定し表－６にその結果を示した。但し、有効係数（％）＝ 固定化担体のRr ／ 固定化担体をミキサーにて摩砕後のRr ×100

汚泥濃度が高い程、有効係数は小さくなる傾向にあり、固定化法の反応槽で保持可能な 10000～ 15000㎎/ ℓの生物レベルでは81.2～83.3％となることがわかった。尚、固定化法の処理水のＴ－Ｎが浮遊法のそれと比べると低くなっていることから（高分子法15㎎／ℓ，浮遊法40㎎／ℓ）固定化担体内部において脱窒反応を起こす嫌気状態が存在していたと想像される。

表－６　有効係数　Ｔ＝20℃

ＭＬＶＳＳ(㎎/１)	有効係数(％)
５０００	８５．４
１０００	８３．３
１５０００	８１．２

(f)　ｐＨ，温度の影響

固定化法の反応槽より採取した固定化担体について、ＨＣℓ，ＮａＯＨを用いてｐＨを変化させたビーカー実験を行い、酸素利用速度（Ｒｒ）を測定することにより、固定化担体に対するｐＨの影響を調べた。表－７に示すようにｐＨが８の時、Ｒｒは一番速くなり、ｐＨが下がる程、活性が低下することがわかった。

表－７　ｐＨの影響 ＭＬＶＳＳ=3000㎎/ℓ

ｐＨ	Ｒｒ（ｍｇ／ｌ・時）
５	４６．８
６	６０．０
７	６２．４
８	６７．８
９	６２．４

(g)　撹拌強度の測定

固定化法の反応槽において撹拌機の軸トルクを測定し、Ｇ値を計算すると約40sec^{-1}であった。

4. 結　　論

4.1　担体選定実験の結果、カチオン－アニオン－アルギン高分子併用法によって調整した固定化担体は、活性の低下が少なく最も安定して高濃度の活性汚泥を保持できることがわかった。

4.2　活性汚泥を高分子処理担体に固定化することにより、沈降性の良い固定化担体が得られ、反応槽のMLVSSを15000mg／ℓ程度まで上げることができた。これにより、ＢＯＤ負荷 5.0kg／㎥・日以上の高い負荷で運転しても、処理水のＢＯＤは平均 4.4mg／ℓという低い値となった。

4.3　固定化法の汚泥発生量は、浮遊法のそれの約60%となった。

4.4　本高分子処理担体に用いた硅砂や使用する高分子等は安価な材料であり、現在運転しているパイロット実験において耐久性、経済性を評価してゆくつもりである。

浅野工事㈱プラント環境部開発研究課　皆方久吉，高野剛彦，日下成人

⑮－1　嫌気性流動床による下水処理技術の開発
（後処理を含めたトータルシステム）

1．まえがき

嫌気性処理方式のなかでも、嫌気性流動床は微小なキャリヤーの表面に嫌気性細菌が付着増殖するため、高濃度の嫌気性汚泥をリアクター内に保持することが可能となり、都市下水に代表される低濃度廃水を常温処理するには最適な処理方式であると予想される。そこで嫌気性流動床の都市下水への適用を昭和５９年から初沈下水を用いベンチテストで検討した結果、年間を通して処理水質が安定し、初沈下水中のＳＳもリアクター内で造粒されて除去することが確認された[1]。さらにリアクター内の閉塞や有機物濃度の低いことによるメタン生成の抑制等の問題がないことが判明した。

これらのベンチテスト結果より、昭和６０年７月から東京都町田市下水処理場に処理水量約20m³／day のパイロットプラントを設置し、嫌気性流動床のスケールアップ要因を検討するため予備的な実証試験を行った。流入原水のリアクター内平均滞留時間は3.5 時間、リアクター内の最低水温は13℃、最高水温は26℃において、処理水の溶解性区分のＢＯＤは20㎎／ℓ以下、ＳＳは夏期で20㎎／ℓ以下、冬期で15～40㎎／ℓであるが、さらに高度の処理水を得るには、残留ＢＯＤ成分を含め流出ＳＳ除去を目的とした後処理システムの検討が必要とされる。

また嫌気性流動床から発生するガス組成は、CH_4, 60～77%、N_2, 2～48% 、CO_2, 5%以下、H_2S, 0.2 %以下であり、生成したCH_4 の２／３以上が処理水に溶解していた。嫌気性流動床からの余剰汚泥量は水温により大きく変動し、夏期ではリアクター内に捕捉された流入ＶＳＳ成分がメタンガスまで分解されやすいが、水温の低い冬期では捕捉ＶＳＳ成分の分解率が低下するため、余剰汚泥として造粒汚泥の引き抜きが必要とされる[2]。

これらの知見を基に、昭和６１年５月にパイロットプラントの一部を改造するとともに後処理システムを設置し、５月２０日から昭和６２年１０月２０日までスケールアップ要因を検討するための実証運転を行った。これらの実証運転結果より、嫌気性流動床の後処理として減圧脱気、好気性生物ろ過を用いることにより得られる最終処理水は、活性汚泥法を主体とする従来法による処理水と同等、またはそれ以上となることがわかった。また現在まで得られた結果より、一日当りの処理水量が10,000m³ 、及び1,000 m³ の下水処理場を当システムにより運転した際のコスト試算を行い、当システムの特徴を明らかにした。

２．研究の目的

多孔質材を用いた流動床型嫌気性バイオリアクターに関する処理の安定性の確認、及び嫌気性バイオリアクターの処理水の最適後処理システムの開発を目的とする。

３．研究方法

都市下水を対象とした嫌気性流動床のパイロットプラントに、リアクター内で発生し処理水中に溶解している還元性イオウ（HS^-）の除去、及びリアクターから流出したＳＳ成分、残留ＢＯＤ成分等を減少させる後処理システムを設置して現場テストを開始した。嫌気性流動床の運転目的は都市下水の年間変動及び日間変動に対する嫌気性流動床の処理能力を確認することにある。後処理システムは、嫌気性流動床のリアクター内で硫酸還元反応により生成した還元性イオウのうち、処理水中に溶解状態で存在する還元性イオウの除去を目的とした減圧脱気装置と、ＳＳ成分や残留ＢＯＤ成分等の減少を目的とした好気性生物ろ過装置であり、運転目的は後処理システムの基本フローの検討と冬期間、及び夏期に於ける処理性能の確認である。

３．１．試験場所

嫌気性流動床のパイロットプラント及び後処理システムの検討は東京都町田市下水処理場で行った。通水原水は初沈下水処理水を用いた。

３．２．試験装置及び試験方法

嫌気性流動床のパイロットプラントのフローシートを図－１に示す。装置は昭和６０年度に於ける一連の予備試験に用いた後に改造したものであり、直径１ｍ、有効高さ3.5 ｍ（全高6.７ｍ）の鋼板製である。流動用キャリヤーは平均粒径0.35㎜の天然ゼオライトを用いた。キャリヤーに付着している嫌気性細菌の平均膜厚は約0.05㎜であり、リアクター内の充填容量は昭和６０年度の運転開始時に780 ℓである。試験期間は昭和６１年５月２０日から昭和６２年４月１２日までと、昭和６２年７月９日から１０月２０日までである。

リアクター内の水温及びｐＨは測定のみで調整は行っていない。循環ポンプによるリアクター内の上昇流速は７ｍ／hrで一定とした。リアクターに蓄積される造粒汚泥の流動層高がリアクター高さ 3.5ｍに達すると系外に余剰汚泥として引き抜きを行った。初沈下水の通水量、 0.78 m^3／hrとし、リアクター内の滞留時間は有効容量（2.75m^3）に対し 3.5時間、キャリヤーの流動部容量に対し 1.5～ 1.8時間である。

減圧脱気装置と好気性生物ろ過の後処理システムのフローシートを図－２に示す。減圧脱気装置は直径 20 ㎝、高さ 2.5ｍの塩化ビニール製であり、内部にセラミック製のサドルロックを60ℓ充填した。減圧脱気装置の上部より真空ポンプで装置内圧力を 450torr付近に保ち、下部より脱気した排ガスの一部を脱硫処理して散気した。通水は嫌気性パイロットプラントからの処理水の一部を 60 ℓ／hrで一過式にて装置の上部より散水した。好気性生物ろ過装置は前曝気部とろ過部の組合わせであり、各々、直径20㎝、高さ１ｍの塩化ビニール製である。前曝気部の容量は25ℓであり小型コンプレッサーにより曝気を行った。ろ過部の有効容量は20ℓであり、曝気部からの越流水を下降流で通水し、ろ過処理水の一部を循環ポンプで曝気部へ返送した。ろ過部の逆洗はろ床の下部より空気と市水を混

合し上向流で、一週間に２回行った。１回の逆洗時間は15分間、１回の逆洗時の使用逆洗水量は40ℓである。ろ床の充填材は平均粒径が 3㎜のセラミック製の合成ろ材を用いた。通水原水は、減圧脱気装置の処理水の一部を用い通水量は20～40ℓ／hrで行った。ポンプによる返送水量は通水原水量と同量とした。なお減圧脱気装置、好気性生物ろ過装置の水温、ｐＨ調整は行っていない。

３．３．分析方法

パイロットプラント及び後処理システムの原水、処理水の水質分析項目は、水温、ｐＨ透視度、ＳＳ、ＢＯＤ、COD_{cr}、COD_{mn}、ＴＯＣ、SO_4^{--}、HS^-である。その内ＢＯＤ、COD_{cr}、COD_{mn}、ＴＯＣはＳＳ、コロイド成分を含有した区分（Tot.区分）と0.45μｍのミリポアフィルターでろ別したろ液の水質（Sol.区分）に分画した。またＢＯＤにおいては溶解HS^-を含有した状態の水質と、分析試水のｐＨを１以下に低下させ、N_2ガスを用い溶解HS^-を除去した水質に分画した。分析方法は基本的にJIS K0102に準じ、SO_4^{--}測定はイオンクロマトグラフィーを用いた。

４．研究結果

４．１．嫌気性流動床のパイロットプラント運転結果

パイロツトプラントの運転結果の一部として、昭和６１年５月２０日から昭和６２年４月１２日まで（Ｒｕｎ－１）の経日変化を図－３に示す。また、昭和６２年７月９日から昭和６２年１０月２０日まで（Ｒｕｎ－２）の経日変化を図－４に示す。Ｒｕｎ－１の運転結果の内、リアクター内の水温が20℃以上の期間（５月２０日～１０月２８日）と，20℃以下の期間（１１月５日～昭和６２年４月１２日）、及びＲｕｎ－２で平均水温が24.6℃と高い夏季における結果のまとめを表－１に示す。

(1) リアクター水温の変化

運転期間中、昭和６１年５月下旬から１１月までは20℃以上であり、15℃以下に低下したのは１２月から３月中旬までであった。また昭和６２年７月から１０月にかけては平均水温が24.6℃であった。

(2) ＳＳ、透視度の変化

初沈下水のＳＳは夏期には少なく冬期にわずか高くなる傾向であった。処理水ＳＳは、昭和６１年の水温が20℃以上の期間では平均14㎎／ℓであり、昭和６２年の夏期においても16㎎／ℓであったが、20℃以下となると37㎎／ℓと増加している。これは水温が低いためリアクターに捕捉されたＳＳの分解が低下し、造粒化が充分に生じなかったためと考えられる。なお同様な結果は昭和６０年度においても得られている[2]。処理水の透視度は水温が20℃上の季節は平均21㎝であるが水温20℃以下の冬期は平均13㎝に減少していた。

(3) ＢＯＤ、COD_{cr}、COD_{mn}、ＴＯＣの変化

原水（初沈処理水）の各分析項目のSol.区分では水温による影響は少ないが、Tot.区分では水温が20℃以下の時期で濃度が高くなっていた。

昭和６１年の水温が20℃以上の季節と昭和６２年の７月から１０月にかけての処理水水質は非常に類似しており、ＢＯＤは昭和６１年の水温が20℃以上の時期にTot.区分で平均27㎎／ℓと74%の除去率であり、昭和６２年の夏期においても21㎎/l（除去率76%）であった。しかし、20℃以下となると67㎎／ℓ（HS^-除去後では41㎎／ℓ）と増加し46%の除去率に低下した。COD_{cr}、COD_{mn}、ＴＯＣにおいてもＢＯＤと同じくTot.Sol 区分共、水温が20℃以下の時の水質は20℃以上の季節に比べ高い値であった。これはＳＳ、透視度の変化と同じく、水温の低下により嫌気性細菌の活性が低下し、造粒化によるＳＳ成分の捕捉が不充分となり、さらに溶解性有機物の除去が充分に行なわれなかったためと考えられる。

(4)　硫酸還元反応の影響

リアクター内の硫酸還元反応は水温に影響されず約90%の硫酸イオンが還元されていた処理水中に溶解しているＨＳ⁻は水温20℃以下の時期で、平均18㎎／ℓと20℃以上の時の。２倍であった。これは水温の低下によりリアクターの発生ガス量が低下し、ガスによっストリッピングされるＨ₂Ｓの量が減少したためと考えられる。

４．２．後処理システム運転結果

昭和６２年１月上旬から４月上旬までの減圧脱気装置、好気性生物ろ過装置の運転結果の一部を図－５、昭和６２年７月上旬から１０月下旬までの運転結果の一部を図－６に示す。また各分析項目の測定値のまとめを表－２、表－３に示す。

減圧脱気装置により嫌気性流動床処理水中のＨＳ濃度は冬期において平均1.3 ㎎／ℓ、夏期において平均0.7 ㎎／ℓまで低下し、ＨＳ⁻に起因する無機成分のＢＯＤ、ＣＯＤcr、ＣＯＤmnの値も低下していた。減圧脱気処理によりＨＳ⁻を処理した後の好気性生物ろ過で、ＳＳ成分、残留有機物が除去され、最終処理水質は透視度で冬期、夏期とも30㎝以上、ＳＳでは冬期で平均11㎎／ℓ、夏期で3.2 ㎎／ℓ、Tot.区分のＢＯＤで冬期が平均15㎎／ℓ、夏期で8 ㎎／ℓ、Sol.区分のＢＯＤで冬期が平均６㎎／ℓ、夏期で4.4 ㎎／ℓであった。

４．３　嫌気性流動床の日間変動に対する処理水質の変化

日間変動に対する嫌気性流動床の処理性能の確認として、昭和６２年４月２１日から４月２２日、及び８月１８日から１９日にかけてのパイロットプラント運転結果の一部を図－７に示す。４月及び８月とも一日間の原水（初沈処理水）のＴＯＣ値の変動は、夜間でTot.区分がわずか増加する傾向であった。処理水のＴＯＣ値は、Tot.Sol.区分共、安定しておりTot.区分のＴＯＣが４月時で平均30㎎／ℓ、Sol.区分のＴＯＣが平均15㎎／ℓ、８月でTot.ＴＯＣが平均14㎎／ℓ、Sol.ＴＯＣが平均12㎎／ℓであった。

５　減圧脱気による溶解メタンガスの回収

嫌気性流動床から発生するメタンガスの内、60%から70%に相当するメタンガスは処理水中に飽和状態で溶解しており、メタンガスを有効利用する際、処理水中に溶解しているメタンガスの回収方法が大きな課題である。そこで、今回パイロットプラントに設置した処理水中の溶解ＨＳ⁻除去用の減圧脱気装置により、処理水中に溶解しているメタンガスの回収を検討した。メタンガスを溶解させた純水中に窒素ガスを吹き込みながら真空ポンプで減圧状態とし、純水中に残留しているメタンガス量をＴＯＣ、及びガスクロマトグラフィーにより測定した。測定結果を図－８に示す。減圧脱気方式によるメタンガスの回収率は吹き込む窒素ガス量及び減圧の程度により異なるが、窒素ガスの吹き込み量が脱気槽に対して0.1 VVH 、槽内圧力450torr で回収率95%以上であった。しかし実装置の場合、窒素ガスを吹き込むことは出来ず、ＨＳ⁻除去を目的とした時と同等な手段による脱硫消化ガスの吹き込みを行った場合、減圧脱気槽内で脱硫消化ガスからのメタンガス再溶解を考慮しなければならない。今回のパイロットプラント及び一連の後処理システム運転において、減圧脱気装置から排出されるガス組成はＣＨ₄.60～85%、Ｎ₂.5 ～40%、ＣＯ₂. 7 %以下、Ｈ₂Ｓ，0.4 %以下であり、減圧脱気装置により溶解メタンガスが大幅に回収されていたことを明確に示す結果は得られなかった。

6．嫌気性流動床を主体とし、後処理として減圧脱気、好気性生物ろ過を用いた下水処理場コスト試算

本検討結果より明らかにされた各処理装置の設計諸元を用いて処理水量1,000 m^3／日及び10,000m^3／日の都市下水処理場の建設費、維持管理費について標準活性汚泥処理法を比較としてコスト試算を行った。コスト試算に当り、都市下水の水質をＢＯＤ200 ㎎／ℓ、ＳＳ200 ㎎／ℓ、処理目標水質はＢＯＤ20㎎／ℓ、ＳＳ30㎎／ℓと設定した。（表－4） 両処理方式の設計基準を表－５に示す。なお、嫌気性流動床からの発生ガスは、処理水量1,000 m^3／日規模の処理装置では脱硫処理後大気放散とし、処理水量10,000m^3／日規模では、そのガスによりガスエンジンを運転しエネルギー回収を行うこととした。また汚泥処理は、処理水量1,000 m^3／日の規模では脱水処理後投棄処分とし、10,000m^3／日では汚泥処理用の嫌気性消化槽を設置しエネルギー回収を行うこととした。コスト試算結果について表－６に示す。処理場の建設費は両規模とも標準活性汚泥法と嫌気性流動床法に差はないが、維持管理費は嫌気性流動床法が標準活性汚泥法より21%から24%低減している。両方式の建設費に差を生じない主な理由は、嫌気性流動床の後処理に費用を要したためであり、特に10,000m^3／日ではガスの脱硫に用いた触媒酸化方式による硫黄回収装置の建設費が高いためである。維持管理費が大幅に低下していない主な理由は1,000 m^3／日規模ではガスの乾式脱硫に用いた脱硫剤の費用が高いことによる。10,000m^3／日規模では硫黄回収装置の電力及び薬品が高いことによる。これらの後処理やガス処理については、まだ検討が充分ではない点もあるため、今後の検討によりコストの低減の可能性はある。

7．結言

町田市下水処理場に設置した嫌気性流動床のパイロットプラント（直径1m、有効高さ7.5m、キャリヤーの流動部容量に対し滞留時間1.5～1.8hr）に、後処理システムとして装置内圧力を450torrに保ち、脱硫排ガスを吹き込んだ減圧脱気装置により処理水中のHS^-濃度を低下させ、その後、好気性生物ろ過装置により残留ＢＯＤ、ＳＳ成分を除去する一連の運転を行い、次ぎに示す知見が得られた。

(1) 嫌気性流動床の処理状況は、流動床内水温が20℃以上となる昭和６１年の５月から１０月では、処理水ＢＯＤ平均27mg／ℓ（除去74%）、ＳＳ14mg／ℓであり、平均水温が24.6℃である昭和６２年７月から１０月にかけては、ＢＯＤは平均21mg／ℓ（除去76%）、ＳＳ16mg／ℓであった。しかし、水温が20℃以下となる１１月から４月ではＢＯＤ67mg／ℓ、ＳＳ37mg／ℓであった。これは水温の低下により嫌気性細菌の活性の低下と造粒化によるＳＳの捕捉が不充分になったためである

(2) 嫌気性流動床の処理水中には、硫酸還元反応により発生したHS^-が、水温20℃以下の季節で平均18mg／ℓであり、水温が20℃以上の季節の時より６から８mg／ℓ高い値であった。そこで後処理として、HS^-除去を目的とした減圧脱気装置の運転により、冬期で平均1.3 mg／ℓ、夏期で0.7 mg／ℓとなった。また残留ＢＯＤの減少を目的とした好気性生物ろ過により、冬期において好気性生物ろ過内の平均水温が12℃と低いにもかかわらず、最終処理水のＢＯＤは平均15mg／ℓ、ＳＳは平均11mg／ℓ、透視度は30cm以上となった。さらに好気性生物ろ過内の水温が23℃と高い夏期においてはＢＯＤは平均８mg／ℓ、ＳＳは平均３mg／ℓであり、活性汚泥法を主体とする従来の下水処理場の処理水と同等の水質が得られた。

(3) 原水の日間変動に対し、嫌気性流動床からの処理水の変動はほとんどなかった。

(4) 嫌気性流動床から発生するメタンガスの内２／３以上は処理水に溶解している。メタンガスを有効利用するに当り、処理水中に溶解しているメタンガスの回収が課題となる。予備的な検討では減圧脱気手段によりメタンガス回収の可能性は高いが、今回のパイロットプラント及び一連の後処理システムの運転結果からメタンガスの回収が充分になされたかを明確に示す結果は得られなかった。

(5) 処理水量1,000 m^3／日と10,000m^3／日について、標準活性汚泥法を用いた下水処理場と比較し、嫌気性流動床を用い後処理として減圧脱気、好気性生物ろ過を用いた本トータルシステムについて、建設費と維持管理費についてコスト試算を行った。建設費では標準活性汚泥法とほぼ同等であるが、維持管理費は標準活性汚泥法より21%から24%低減している。

参考文献　1) 依田、服部：第22回下水道研究発表会
2) 北川、金子、松井：第23回下水道研究発表会

栗田工業（株）研究開発本部　グループリーダー　宮地　有正
チームリーダー　北川　幹夫
研究員　依田　元之
技術課長　杉本　和雄

表－1　パイロットプラント運転結果

運転期間		5／下～10／末		11／上～4／上		7／上～10／下	
水温　(℃)		20以上		20以下		20以上	
		原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水
SS	(mg／ℓ)	70.3	14.3	79.9	37.0	63.8	15.8
透視度	(cm)	--	21.0	--	12.7	--	--
BOD	Tot.	102	26.7	125	66.6	86.4	21.0
(mg／ℓ)					*(41.1)		
	Sol.	45.2	11.4	43.3	27.4	44.0	10.7
					*(17.2)		
CODcr	Tot.	253	96.2	299	163	273	93.2
(mg／ℓ)	Sol.	109	58.9	101	66.6	108	59.0
CODmn	Tot.	77.6	42.1	91.5	66.5	78.3	40.3
(mg／ℓ)	Sol.	37.7	27.2	40.4	37.2	39.4	25.6
TOC	Tot.	65.6	20.0	82.7	35.5	70.2	20.4
(mg／ℓ)	Sol.	32.1	12.2	31.3	16.4	33.9	14.0
SO_4^{--}	(mg／ℓ)	49.9	5.5	50.5	4.8	61.0	1.6
HS^-	(mg／ℓ)	--	9.5	--	18.1	--	11.9

(＊：HS^- 除去後のBOD)

表－２　後処理システム運転結果
（昭和６２年１月上旬～４月下旬）

	流動床処理水	減圧脱気処理水	生物ろ過処理水
水　　温（℃）	---	---	11.7
透視度　（cm）	12.5	9.5	30
ＳＳ　　（mg／ℓ）	35.1	33.5	10.7
ＢＯＤ　　Tot.	65.1	50.1	14.5
（mg／ℓ）　Sol.	29.6	14.1	6.0
ＣＯＤcr　Tot.	166	123	52.5
（mg／ℓ）　Sol.	67.0	49.6	34.9
ＣＯＤmn　Tot.	70.4	44.5	22.3
（mg／ℓ）　Sol.	40.8	20.8	16.4
ＴＯＣ　　Tot.	38.2	37.4	19.0
（mg／ℓ）　Sol.	16.3	15.8	13.5
HS^-　（mg／ℓ）	18.4	1.3	---

表－３　後処理システム運転結果
（昭和６２年７月上旬～１０月下旬）

	流動床処理水	減圧脱気処理水	生物ろ過処理水
水　　温（℃）	26.4	---	23.0
透視度　（cm）	---	---	30
ＳＳ　　（mg／ℓ）	15.8	17.5	3.2
ＢＯＤ　　Tot.	21.0	16.5	8.0
（mg／ℓ）　Sol.	10.7	7.9	4.4
ＣＯＤcr　Tot.	93.2	75.8	41.9
（mg／ℓ）　Sol.	59.0	46.6	31.1
ＣＯＤmn　Tot.	40.3	28.5	18.9
（mg／ℓ）　Sol.	25.6	17.2	14.1
ＴＯＣ　　Tot.	20.4	19.5	13.0
（mg／ℓ）　Sol.	14.0	12.1	10.1
HS^-　（mg／ℓ）	11.9	0.7	---

表－ 4　コスト試算に用いた処理目標値

処理方式	標準活性汚泥法			嫌気性流動床法		
	処理法	BOD	SS	処理法	BOD	SS
流入水質		200	200		200	200
一次処理水	最初沈殿池	140	140	最初沈殿池	140	140
二次処理水	活性汚泥法	20	30	嫌気性流動床	65	35
後処理（1）				減圧脱硫	50	34
後処理（2）				生物ろ過	20	30

（単位　mg／ℓ）

表－５　処理法の設計基準

		標準活性汚泥法	嫌気性流動床
1	曝気槽 滞留時間 (hr)	6.0	---
2	流動床 滞留時間 (hr)	---	3.3
3	通気倍率 (m3/m3)	7.0	---
4	循環倍率 (対原水)	---	3　6
5	返送汚泥量 (%)	40	---
6	調整池 滞留時間 (hr)	4	---
7	初沈 水面積負荷 (m3/m2.d)	35	35
8	脱硫装置 滞留時間 (hr)	---	0.5
9	生物ろ過 滞留時間 (hr)	---	0.7
10	塩素処理 接触時間 (min)	15	15
11	汚泥濃縮槽 滞留時間 (hr)	12	12
12	汚泥含水率 (%)	99.2	98.0
13	消化タンク 消化日数 (day)	30	30
14	汚泥脱水機 能力 (kg/m.d)	130	130
15	脱水汚泥 含水率 (%)	76	76

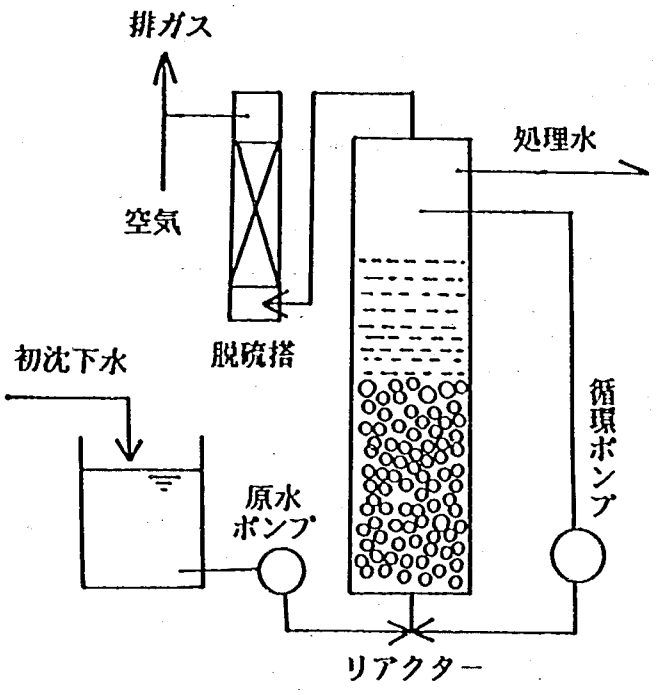
表－ 6　標準活性汚泥法、嫌気性流動床法の経済比較

	処理水量1,000 ㎥／d		処理水量10,000㎥／d	
	標準活性汚泥	嫌気性流動床	標準活性汚泥	嫌気性流動床
土木・建築設備	392,000	362,000	1,778,000	1,605,000
機械設備	305,000	314,800	2,020,000	2,137,000
電気設備	231,000	239,000	882,000	896,000
建設費合計	928,000	915,800	4,680,000	4,638,000

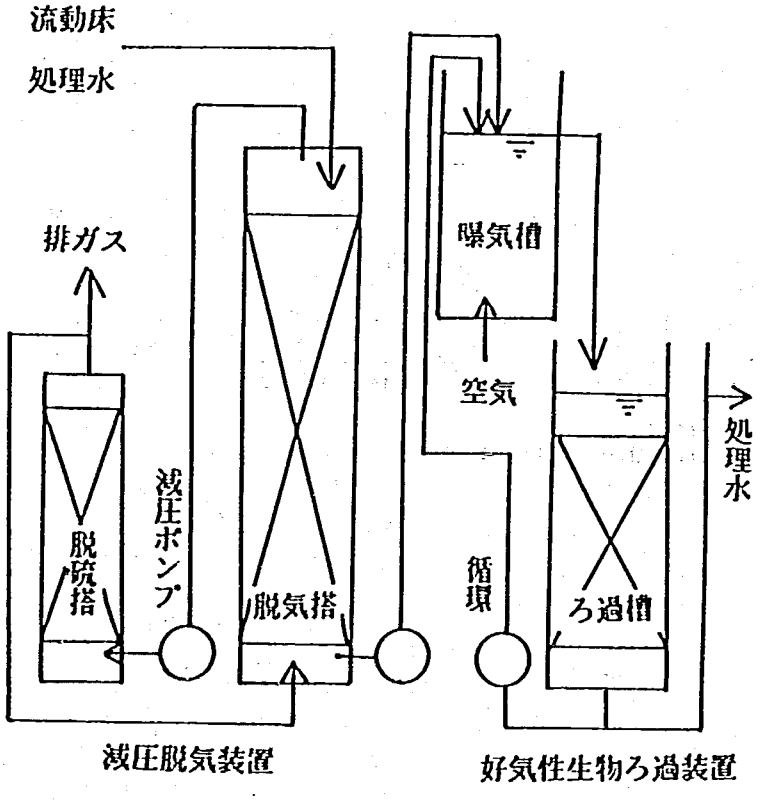
単位　千円

電力料	10,095	9,032	33,642	38,790
薬品料	1,892	3,310	19,975	16,594
汚泥処分費	15,500	9,300	90,550	54,202
維持管理費合計	27,487	21,642	144,167	109,586

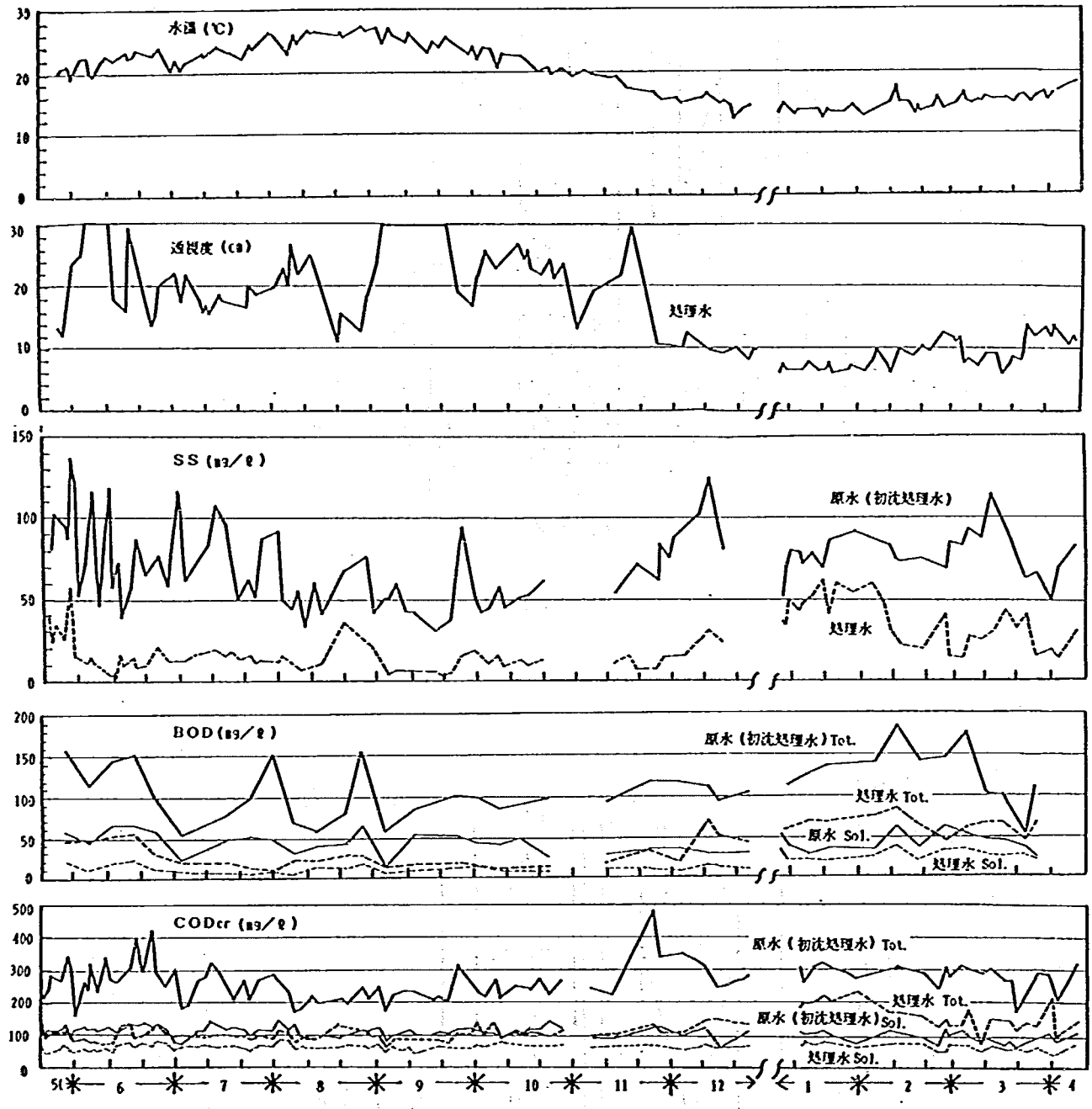
単位　千円／年



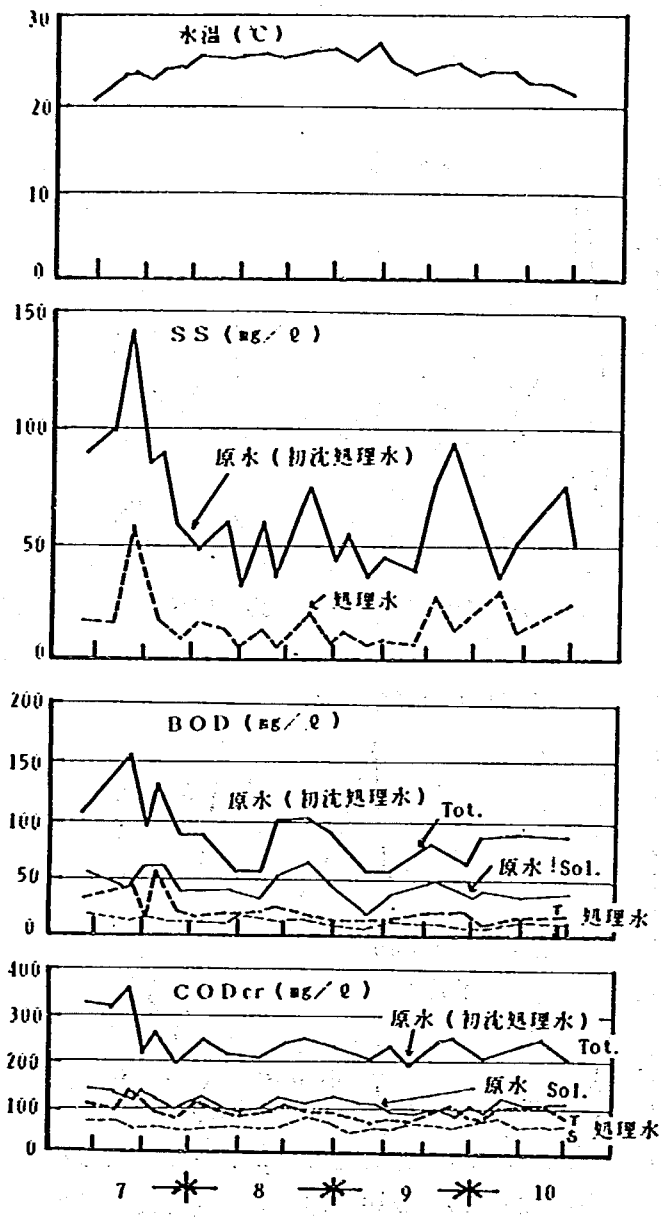
図－1　パイロットプラント
フローシート



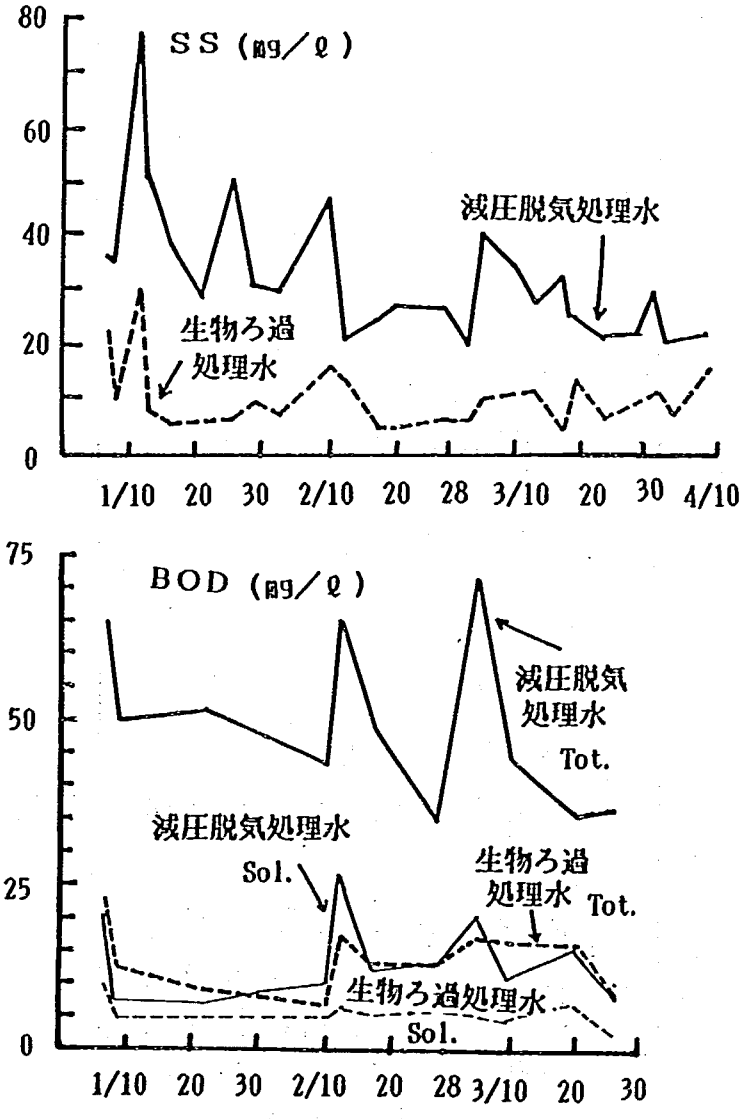
図－2　後処理システム
フローシート



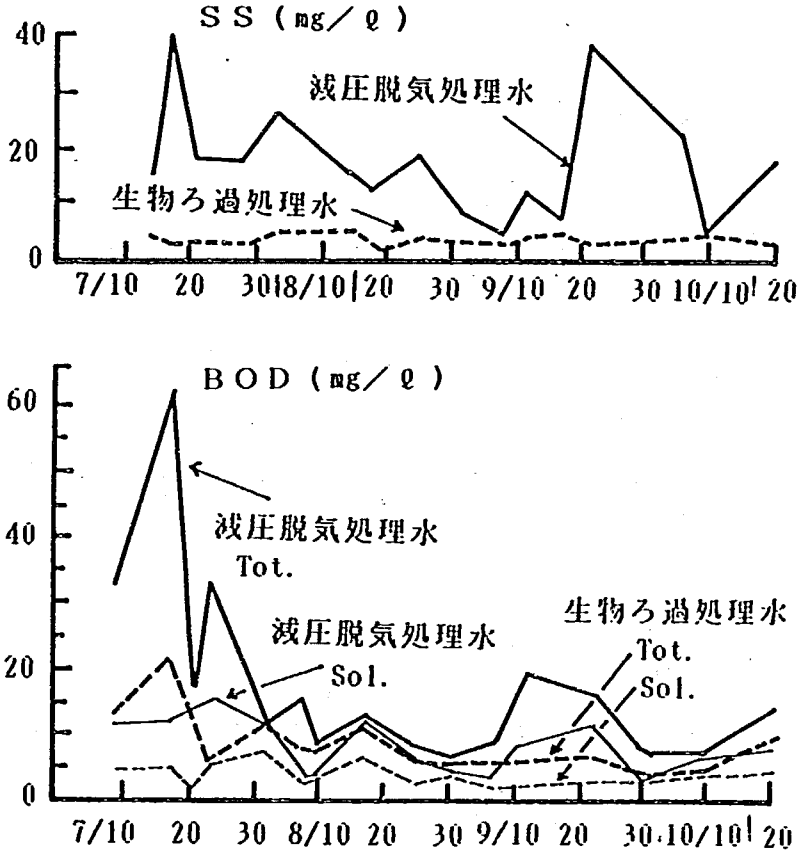
図－3　パイロットプラント運転結果
（昭和６１年５月２０日～昭和６２年４月１２日）



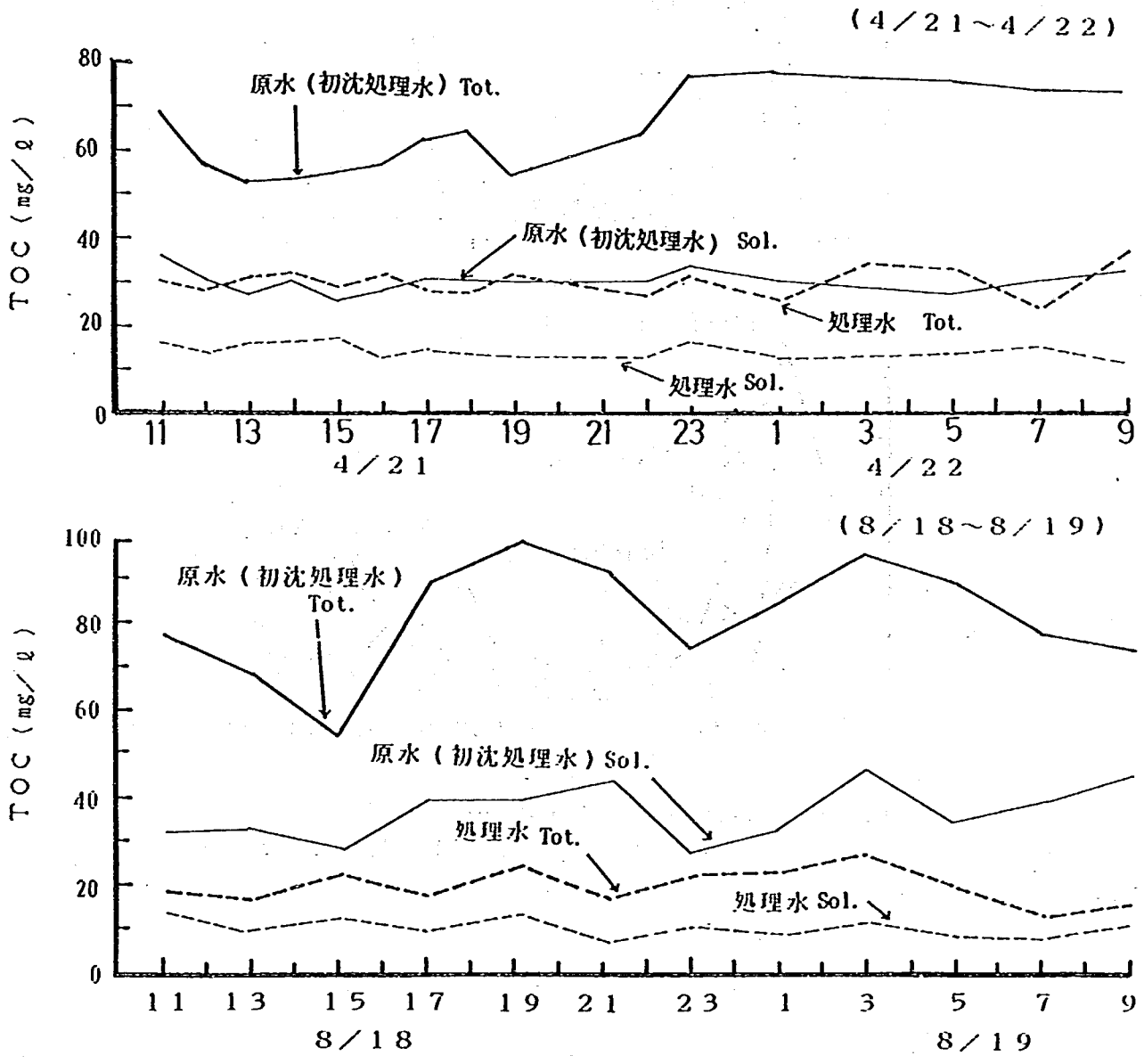
図－4　パイロットプラント運転結果
（昭和６２年７月９日～１０月２０日）



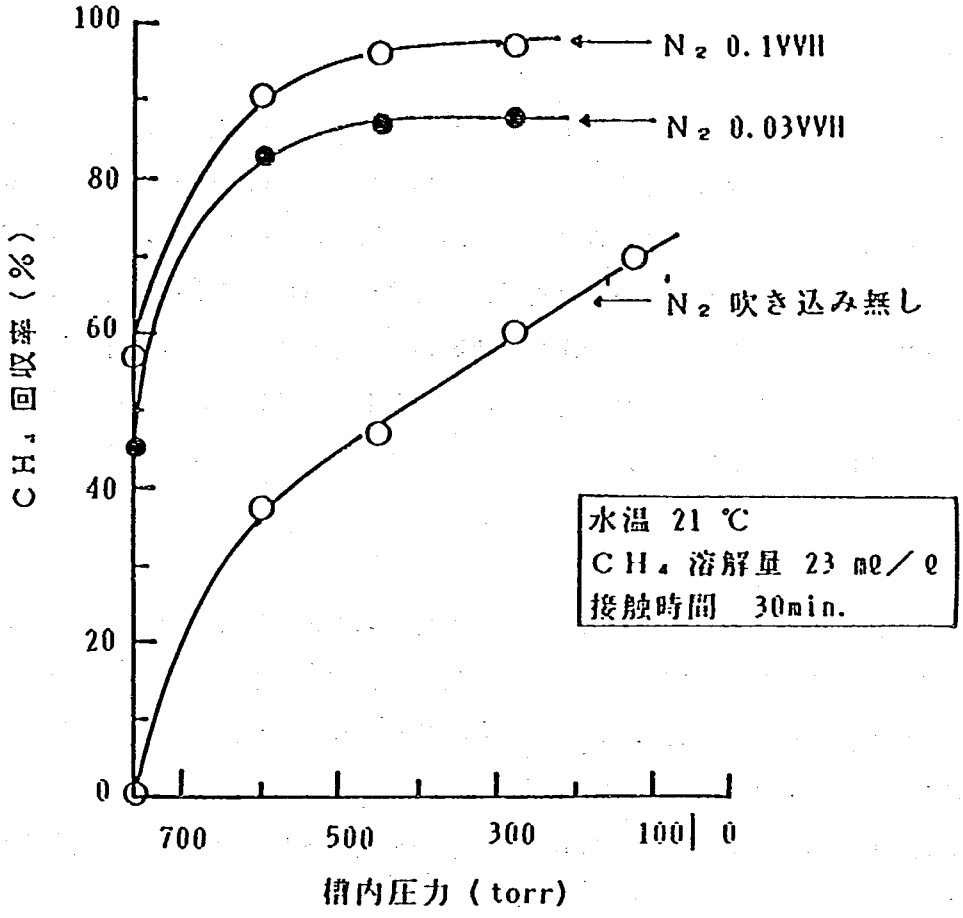
図－５　後処理システム運転結果
（昭和６２年１月７日～４月１０日）



図－６　後処理システム運転結果
（昭和６２年７月９日～１０月２０日）



図－7　嫌気性流動床の日間変動に対する水質変動



図－８　減圧脱気によるメタンガスの回収

⑮－２　定常運転における付着生物膜におよぼす微生物固定化担体形状の検討

１．開発目的

嫌気性処理方式のなかでも，嫌気性流動床は微小な担体の表面に嫌気性細菌が付着増殖するため，高濃度な嫌気性汚泥をリアクター内に保持することが可能となり，都市下水に代表される低濃度排水を常温で処理するには最適な処理方式であると予想される．しかし，嫌気性流動床においては担体表面に付着増殖する嫌気性微生物の生物膜の成長によって付着担体の粒径や，密度が変化し，流動床の展開率が変動することから，生物膜厚（量）をコントロールし，汚泥の保持量を一定にする検討をおこなった．方法は担体の種類を変え，生物膜の成長およびはくり分解にかかわる因子について，その量的関係をもとめることにより，その条件を明らかにする．

２．研究方法

嫌気性流動床における汚泥の増殖量を有機物の分解にともなう汚泥の増殖と自己分解による減少および担体表面に付着増殖している生物膜の物理的衝突によるはくり流出の差として物質収支をとり，それぞれの定数および比速度を合成排水を基質とした連続運転試験からもとめた．

２．１　汚泥保持量を一定とする条件

汚泥保持量すなわち生物膜量を一定とする物質収支は，上記の汚泥増加とはくり分解による減少の項から次式で表される．

$$dX/dt = Y \cdot r_{su} - (k_d + k_a) \times X \quad \cdots\cdots (1)$$

$$r_{su} = k_{max} \cdot S \cdot X / (k_s + S) \quad \cdots\cdots (2)$$

汚泥量が一定の条件では　$dX/dt = 0$　　したがって，

$$r_{su} = (k_d + k_a) X / Y \cdots\cdots (3)$$

ここに，X：汚泥濃度　（g／l），Y：汚泥転換率（－），k_d：比自己分解速度（1／day）k_a：比汚泥はくり速度（1／day），r'_{su}：基質分解速度（g－COD／l・d），k_{max}：最大比基質分解速度（g－COD／g－VSS・d），k_s：飽和定数（1／2k_{max}における基質濃度）（mg／l），S：基質濃度（mg／l）．

2．2　実験装置および試験方法

実験に用いた嫌気性流動床装置の概要を図－1に示す．流動床は内径１０ｃｍ，有効高さ１２０ｃｍで，温水ジャケットにより反応槽内温度を，３５℃に維持した．

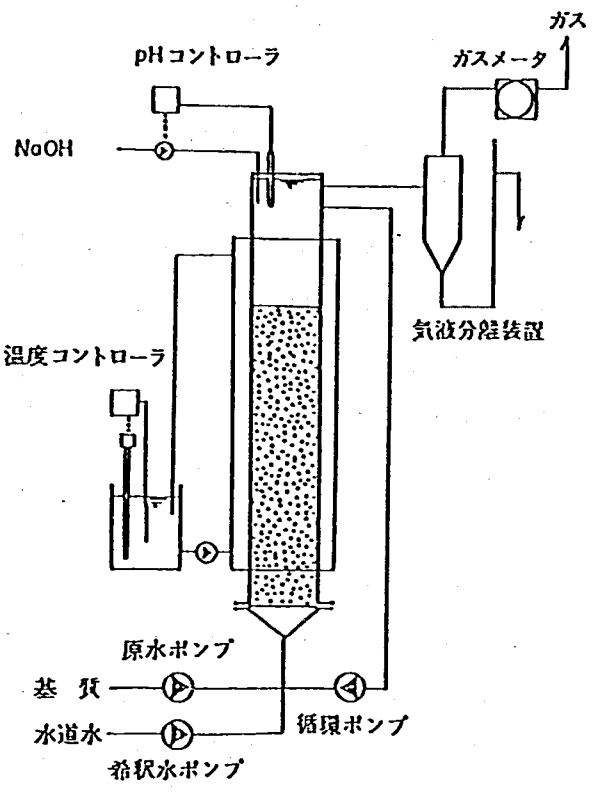
実験に用いた担体の性状を表－１に示す．又実験に用いた合成排水の組成を表－２に示す．この組成は濃縮液で，反応槽への供給時に水道水で希釈して用いた．運転条件を表－３に示す．

3．実験結果

各運転条件において処理水質，生物膜厚さおよび生物保持量が，それぞれ定常に達した期間の平均値を表－４にしめす．

浮遊固形物を含まない合成排水を用いた本実験では，定常状態においてはくり速度定数k_sは，次式で表すことが出来る．

$$k_s = Q \cdot SS / X_T \quad \cdots\cdots (4)$$



図－１　嫌気性流動床実験装置

表－１　　担体の性状

系	担体名	平均粒径	湿潤密度
A	天然ゼオライト	0.58 mm	1.98g/ml
B	珪砂	0.60	2.54
C	ＣＢろ材	0.92	1.93
D	天然ゼオライト	0.58	1.98

表－２　　合成排水の組成

組成	濃度 (mg/l)
グルコース	96．0
酢酸ソーダ・３水和物	104．9
酢酸	19．2
イーストエキス	4．0
NH_4Cl	12．4
K_2HPO_4	3．2
水道水	1 lit

ここに，

Ｑ：処理水量（ｌ／ｄ），ＳＳ：処理水のＳＳ濃度（ｍｇ／ｌ），X_T：反応槽内の汚泥量（ｇ－ＶＳＳ），

したがって，

$1/SRT = Q \cdot SS / X_T$ ..(5)

ここに，SRT：汚泥の平均滞留時間（日）．

とみなすことが出来ることから，式（3）を用い，各運転結果から$1/SRT$と，s_{ru}/X の関係をプロットすると図－2に示す結果が得られる．

この結果，Yおよびk_dは，それぞれ0.033（g－VSS／g－COD）および，0.0022（1／day）に相当する数値が得られている．

表 －3　運転条件

系	原水流量（1／d）	HRT（時間）	有機物負荷（kgCOD／$m^3 \cdot d$）
A	58	5.8	2.4--3.6
B	51	6.6	2.1--2.6
C	2.2	6.4	2.2--7.5
D	2.1	6.7	2.1--6.9

同様に，式（2）からX/r_{su}と$1/S$をプロットすると図－3が得られ，関係式よりk_{max}およびk_sがそれぞれ，0.4 および36mg／1に相当する数値が得られた．

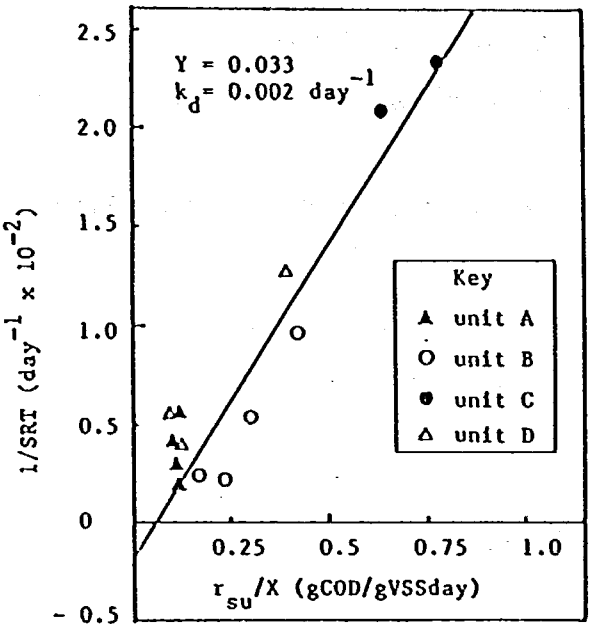
一方，はくり定数k_sは，各unitの付着担体を，それぞれ，基質を加えずに流動させ，処理水中のSSと反応槽内の汚泥量（X_T）から式（4）を用いて求めた．

結果を，図－4に示す．なおプロットには自己分解速度定数k_d=0.002を用いて補正した数値で示し

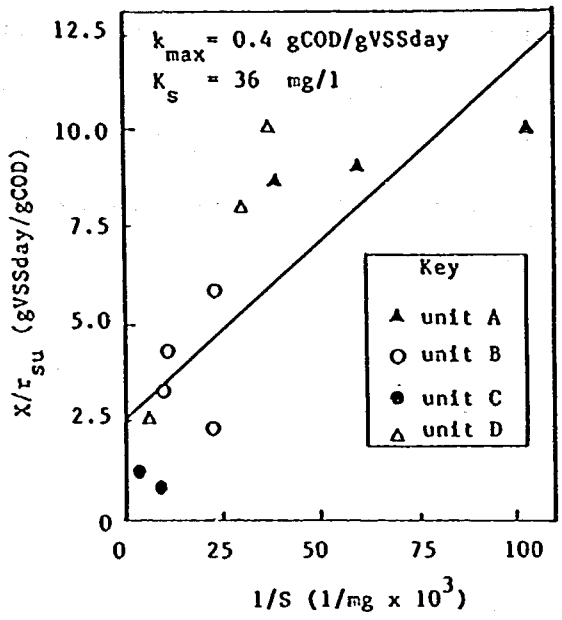
表－4　連　続　実　験　の　結　果

実験区分	実験期間（日）	COD_{Cr}* 原水 (mg/l)	COD_{Cr}* 処理水 (mg/l)	処理水SS (mg/l)	生物膜厚 (μm)	汚泥濃度 (g VSS/l)	比除去速度 (g COD/g VSS/日)	SRT（日）
A－1	40	471	9.4	18.6	106	26.9	0.10	214
2	30	539	16.8	14.1	115	28.8	0.11	333
3	23	572	7.4	10.1	118	30.7	0.11	500
4	27	570	25.8	27.7	134	32.2	0.12	179
B－1	26	727	43.3	15.7	37	14.0	0.42	103
2	30	945	98.8	15.2	45	22.1	0.30	185
3	23	718	87.5	6.0	62	23.7	0.23	455
4	27	566	42.8	7.6	65	21.1	0.17	417
C－1	25	611	28.3	18.1	21	5.9	0.64	48
2	28	1,230	101	16.0	23	6.4	1.17	54
3	47	2,010	300	40.8	65	14.6	0.78	43
D－1	30	626	27.0	22.7	106	28.7	0.09	179
2	31	675	33.0	13.3	107	34.6	0.12	253
3	47	2,150	149	35.0	122	28.7	0.39	79

* COD_{Cr}=TOC×2.67と仮定



図－２　Ｙおよびｋｄの決定



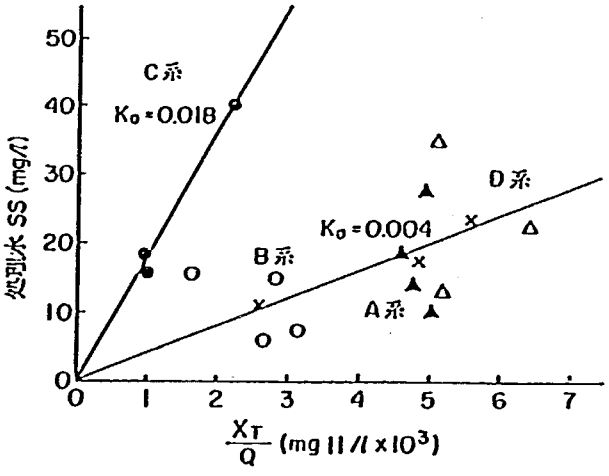
図－３　ｋｓおよびｋｍａｘの決定

た．図から明らかなように，はくり定数は，担体の形状が他と異なるｕｎｉｔＣが大きい値を示し，他のｕｎｉｔはほぼ同一の値を示している．

はくり速度定数は，付着担体の展開率の影響を受けることが予想されたが，ｕｎｉｔＡにおける連続運転では，展開率30-130%の運転範囲において，処理水のＳＳが5-30ｍｇ／ｌの間で展開率と無関係な変動を示した．

また，展開率３０－４０，６７－８６，および１０５－１１３%の３条件で運転した回分試験の結果においても同様で，それぞれのはくり速度定数ｋｓは，０．００６－０．００９の数値が得られ，展開率との相関は認められなかった．

実験結果から得られたＹ，ｋｄおよびｋｓの数値を式（３）にあたえ，汚泥の増減が平衡となる有機物比分解速度（ｒｓｕ／Ｘ）を求めると，ｕｎｉｔＣは，０．６１，他のｕｎｉｔでは，０．１８ｋｇ／ｋｇＶＳＳ・ｄが得られた．



図－４　はくり速度定数の決定

これらの結果から，下水を対象とした嫌気性流動床方式では有機物比分解速度が０．１８ｋｇＣＯＤ／ｋｇＶＳＳ・ｄより低く，生物膜厚さは２０－５０μｍ程度で，見かけ上一定値をしめし，汚泥保持量が一定に維持されることが示唆された．

4．結論

都市下水を対象としたベンチスケールによる連続試験の結果，次に示す知見が得られた．

（ａ）初沈下水を対象とした嫌気性流動床処理においては，生物膜厚さが２０－５０μｍ程度で見かけ上一定値を示し，汚泥保持量が一定に維持された．

（ｂ）生物膜厚さは，汚泥増殖量，自己分解速度，およびハクリ速度であらはされ，ハクリ速度は担体形状に依存した．

栗田工業株式会社　研究開発本部　宮地　有正
北川　幹夫
依田　元之
装置事業部　杉本　和雄

固定化微生物による下水処理

1. 開発目的

近年、排水処理設備のコンパクト化、施設運転費の軽減化が求められており、その一方法として、固定化微生物を利用した排水処理用のバイオリアクターの開発が望まれている。なかでも、微生物を固定化した粒状担体を用いる流動床型バイオリアクターは、反応槽内の汚泥濃度を高めることができ装置のコンパクト化が可能となることから注目を集めている。

当社では、有機物除去用の流動床型好気性バイオリアクターの開発を目標に、固定化方法、担体の種類、リアクター型式と通水条件等について総合的な検討を行い、実用化の見通しが得られつつある。

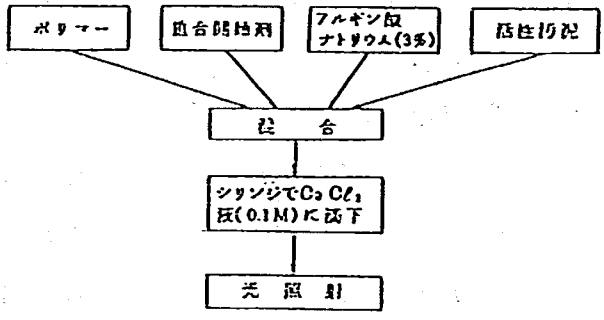
本報では、包括法と結合法による固定化方法及び固定化担体を用いた連続通水実験の結果について報告する。

2. 方法

2.1 包括固定化法

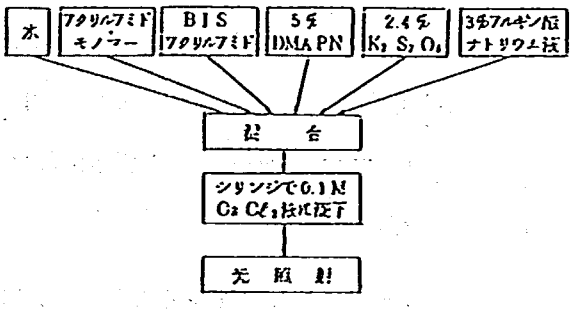
2.1(1) 担体の作成方法

実験・検討を行った包括固定化用樹脂は、①ポリエチレン・ポリプロピレングリコール系光硬化性樹脂、②アクリルアミド、③ポリビニルアルコールである。



図－1 光硬化性樹脂による固定化操作

光硬化性樹脂による固定化操作[1]を図－1に示す。この方法は、アルギン酸カルシウムの一次ゲル中に光硬化性樹脂と微生物を包括し、次に紫外線を照射して光硬化性樹脂をゲル化させることにより球状の固定化担体を得るものである。使用した光硬化性樹脂は、ポリエチレングリコール系がENT－3400、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール系がENTG－3800で、いずれも関西ペイント（株）製である。

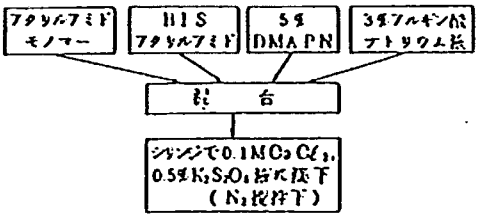


図－2 アクリルアミドによる固定化操作（1）

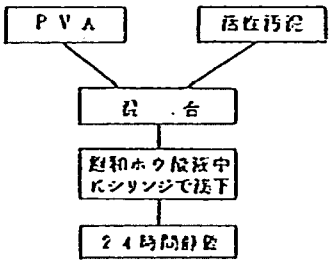
アクリルアミドによる固定化操作を図－2、図－3に示す。アクリルアミドによる固定化担体の製造方法としては、従来、大きめの容器内で重合させた後、切り出し、成形する方法が用いられてきたが、この方法では球状に成形できないという問題があるため、図－2、図－3に示す方法での球状担体の製造を試みた。これらの操作も、アルギン酸カルシウムの球状一次ゲル中に微生物とア

クリルアミドを包括し、さらにアクリルアミドを重合させることをねらったものである。

ポリビニルアルコールによる固定化操作[2]を図－4に示す。この方法はポリビニルアルコールを飽和ホウ酸液中でゲル化させるものである。使用したポリビニルアルコールは、ＰＶＡ－ＨＣ（クラレ（株）製）である。



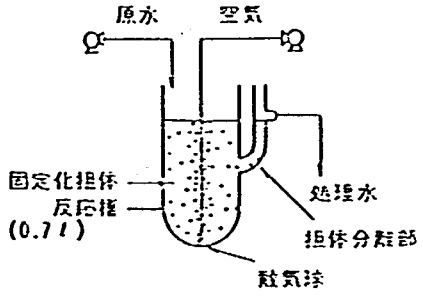
図－3　アクリルアミドによる固定化操作（Ⅱ）



図－4　ＰＶＡ－ホウ酸法による固定化操作

２．１（２）　連続通水処理実験

実験フローを図－５に示す。反応槽有効容積は0.7ℓであり、担体 300mℓ を充填した。原水は、下水処理場最初沈殿池上澄水にＢＯＤ調整のため、ペプトン 90mg/ℓ、グルコース 210mg/ℓ、肉エキス 60mg/ℓ を添加したものである。槽内の溶存酸素濃度は3mg/ℓ以上に保った。使用した担体は、２種類の光硬化性樹脂とポリビニルアルコールの計３種類に対して、それぞれ活性汚泥を包括固定化したものとしないものの計６種類である。各担体の名称および製造条件を表－１、表－２に示す。なお、包括固定化した活性汚泥は、上記原水で約１ヶ月間馴養したものである。



図－５　連続通水処理実験フロー（１）

分析方法は、下水試験方法に従った。溶解性（dissolved）の定義は、Ｎｏ５Ｃろ紙でろ過したものとした。また、100mℓのふ卵びん中に、担体50mℓを移し、人工下水（ペプトン192mg/ℓ、グルコース472mg/ℓ）を加え、溶存酸素濃度の経時変化を測定することにより、担体による酸素消費速度を求めた。

表－１　光硬化性樹脂担体製造条件

担体名	PCRA-Ⅱ	PCRA-Ⅰ	PCRB-Ⅱ	PCRB-Ⅰ
プレポリマー名	ENT-3400	ENT-3400	ENTG-3800	ENTG-3800
プレポリマー (mℓ)	100	100	100	100
重合開始剤 (mℓ)	0.8	0.8	0.8	0.8
反応助剤 (mℓ)	20	20	20	20
活性汚泥 (mℓ)	40	0	40	0
蒸留水 (mℓ)	0	40	0	40
活性汚泥着耕濃度[注](mg/ℓ)	4780	0	4440	0
活性汚泥(VSS)着耕濃度(mg/ℓ)	3000	0	2780	0

注）着耕濃度：担体に反応する前の混合液中濃度

表－２　ＰＶＡ担体製造条件

	PVA-Ⅱ	PVA-Ⅰ
12.5%PVA-HC溶液(mℓ)	400	400
活性汚泥 (mℓ)	150	0
水 (mℓ)	0	150
PVA着耕濃度[注] (%)	9.1	9.1
活性汚泥着耕濃度 (mg/ℓ)	7200	0
活性汚泥(VSS)着耕濃度 (mg/ℓ)	4420	0

注）着耕濃度：担体に反応する前の混合液中濃度

2．2　結合固定化法

結合法に用いる担体の選定に当っては、砂、アンスラサイト、活性炭、粉コークス、ポリプロピレンペレット（以下、ＰＰペレットと略す）、ポリエチレンペレット等を含む23種類の担体について、ビーピングテストを行い、生物付着量や価格等を考え合わせて、表－３に示す担体を予備選抜した。これらの担体について、さらに清水による水理実験を行い、選定した担体について連続通水処理実験を行った。

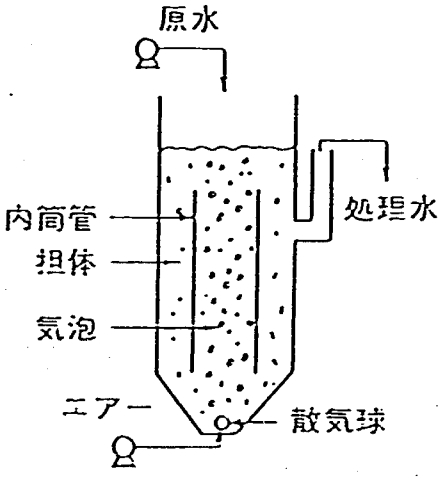
表－３　使　用　担　体

担　体	(※)比重	粒径 有効径D_{10}(mm)	平均径D_{50}(mm)	均等係数	かさ密度(kg/l)	備　考
(1)PPペレット-S	1.03	φ2×L3mm			0.37	ダイスからの押し出し成形品
(2)PPペレット-L	1.03	φ5×L5mm			0.36	〃
(3)粉コークス	1.9	0.06	0.14	2.7	0.64	製鉄所コークス工場より採取
(4)活　性　炭	2.0	0.37	0.54	1.6	0.42	粒状ヤシガラ炭
(5)砂-S	2.65	0.11	0.18	1.8	1.26	－
(6)砂-L	2.65	0.30	0.39	1.3	1.45	－

（※）PPペレットは見掛け比重。その他は真比重。

2．2（1）　水理実験

水理実験装置は図－６に示すような透明塩ビ製のドラフトチューブ付エアーリフトタイプである。装置は内径 20cm、高さ 100cmの外筒に、内径 14cm、高さ75cmの円筒を挿入した小型実験装置（有効水深90cm、有効容積25ℓ）および内径20cm、高さ 270cmの外筒に、内径14cm、高さ 230cmの内筒管を挿入した中型実験装置（有効水深 250cm、有効容積75ℓ）の２種類を用いた。実験は表－３に示す担体を各々20％容充填し、担体の流動化に必要な最小エアー量および流動化エアー量を最小化するための最適下部クリアランスを測定した。



図－６　連続通水処理実験フロー（Ⅱ）

2．2（2）　連続通水処理実験

実験装置は、水理実験に用いた小型実験装置（有効容積25ℓ）を使用した。原水はリアクター上部より供給し、担体分離部より処理水を得た。使用した担体は見掛け比重1.03のＰＰペレットで、直径 2mm、長さ 3mmのもの（ＰＰペレット－Ｓ）と、直径 5mm、長さ 5mmのもの（ＰＰペレット－Ｌ）の２種類であり、担体充填率は40％とした。実験に用いた原水は、下水処理場最初沈殿池越流水であり、リアクター内の温度は20℃、溶存酸素濃度は 3mg/ℓ 以上に保った。

3．結　果

3．1　包括固定化法

3．1（1）　担体の作成方法

光硬化性樹脂では、いずれの樹脂でも、強度の大きい、直径約3㎜の担体を安定して作成することができた。しかしながら、活性汚泥最終濃度をＥＮＴ系で10000㎎/ℓ、ＥＮＴＧ系で 5000㎎/ℓとすると、紫外線の透過性が低下するため、紫外線照射時間を約30分としても中心部まで重合が完了しなかった。

アクリルアミドでは図－２、図－３のいずれの操作によっても、球状担体のまわりにカエルの卵状に、アクリルアミドのゲルが付着した。これは、アルギン酸カルシウムの一次ゲルの格子の大きさに比べアクリルアミドモノマーが小さすぎるため、一次ゲルからアクリルアミドモノマーが漏出したことによるものと考えられる。アクリルアミドによる固定化法は、球状成形が困難であること、アクリルアミドモノマーが微生物に対して毒性を有すること、コスト的に特に魅力的ではないこと等の理由により、以降検討を打ち切った。

ポリビニルアルコールでは、図－４に示した操作で、直径約３㎜のゴム状の担体が作成できたがホウ酸液中での担体どうしの接触、合一が問題となった。これは、ポリビニルアルコールのホウ酸液中での重合速度が小さいことによるものであり、ポリビニルアルコール・汚泥混合液のホウ酸液への滴下後、最低２分間は担体どうしの接触が起らない様な製造装置を考案する必要がある。

なお、今回検討したいずれの製造法においても、大量の高ＣＯＤ排液が発生するため、この処理方法についても検討する必要がある。

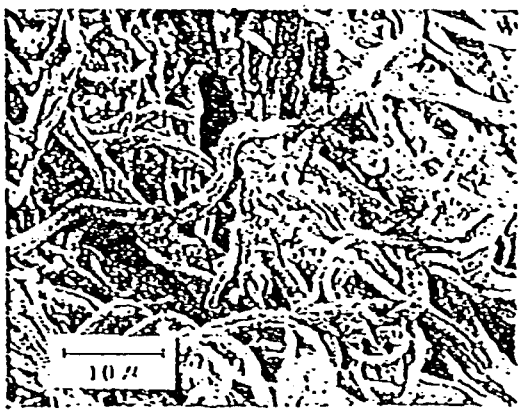
3．1（2）　連続通水処理実験

(a) 担体性状の変化

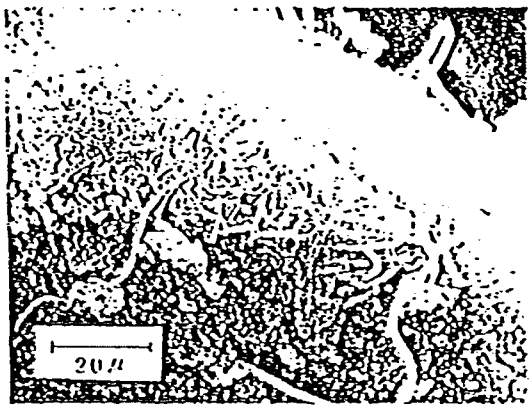
使用した６種類の担体すべて、通水開始後 ３～５ 日で担体表面への生物膜の付着が確認され、１ヶ月後の生物膜厚は、ＰＣＲＢ（－）は 0.1㎜、他は 0.3㎜となった。 1.5ヶ月目にカッターで担体を切断し断面の観察を行った。ＰＣＲＡ系は表面から 0.5㎜程度まで、他は 0.2㎜程度までが濃い茶色に変色していた。中央部は、ＰＣＲＡ（－）のみうすい茶色に変色していたが、他は、通水開始直後とほとんど変化していなかった。写真－１、写真－２に通水２ヶ月後のＰＣＲＢ（＋）の表面および断面の電子顕微鏡写真を示す。表面は糸状の細菌でおおわれているが、内部には細菌はほとんど見られない。以上より、今回の実験条件では担体表面に生物膜が生成し、この生物膜内で基質あるいは酸素がほとんど消費されていたと考えられる。

(b) 処理性能

光硬化性樹脂系担体による通水実験結果を図－７に、ポリビニルアルコール系担体による通水実験結果を図－８に、処理結果の一例を表－４に示す。いずれの担体も通水開始直後に未重合成分の溶出によるものと思われる処理水水質の悪化が見られたが、２日目以降処理能力を示しはじめた。

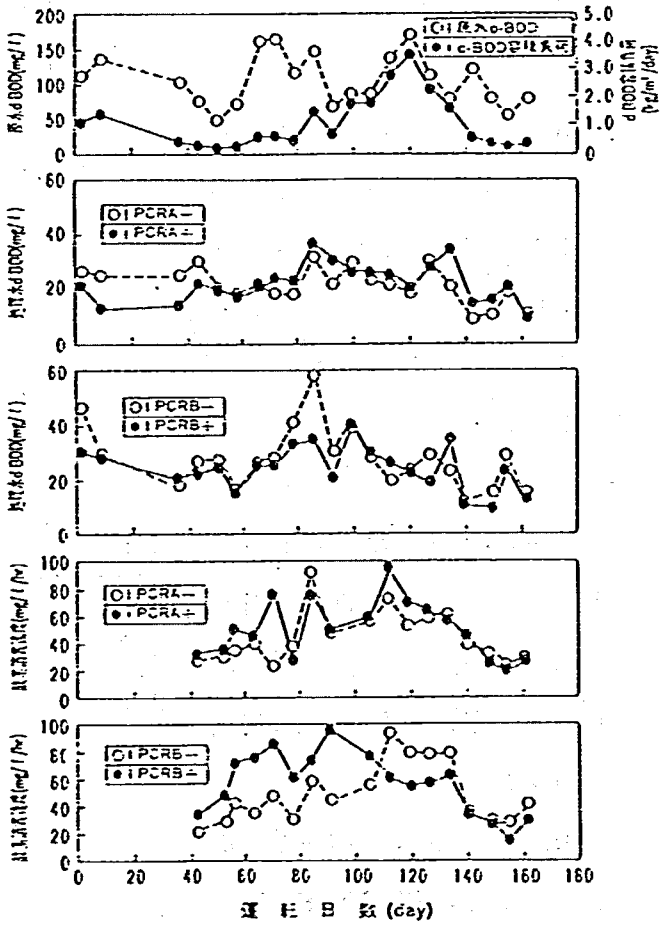


写真－1　ＰＣＲＢ（＋）表面



写真－2　ＰＣＲＢ（＋）断面

製造時に活性汚泥を包括固定したものは、しなかったものに比べ、通水開始後、ＰＣＲＡ系で約2ヶ月、ＰＣＲＢ系で約4ヶ月、ＰＶＡ系で約 1.5ヶ月までは高い処理性能を示したが、その後、両者に明らかな処理性能の差は見られなくなった。この初期における処理性能の差は、包括固定した菌自体の分解作用によるものか、包括した活性汚泥が担体の表面性状に影響を与え、生物膜の付着性に差が生じたことによるものかのいずれか、あるいは両方に起因するものであろう。次に、流入水中のＳＳ成分のリアクター内での変化は無視できると仮定し、ｄ－ＢＯＤ成分のＳＳへの転換率を次式で計算した。



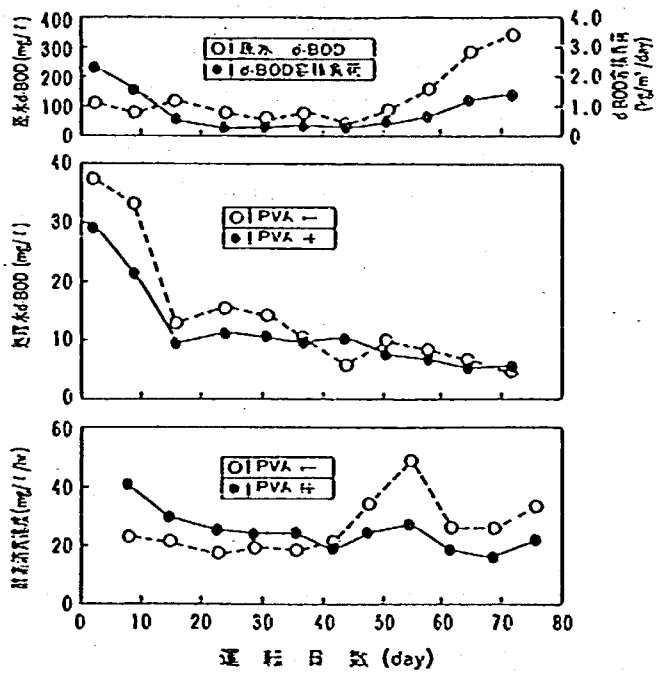
図－7　連続通水処理実験結果（１）

$$\text{d-BOD成分のSSへの転換率}=\frac{\text{流出水中SS濃度}-\text{流入水中SS濃度}}{\text{流入水d-BOD}-\text{流出水d-BOD濃度}}$$

結果を表－５に示す。表より、製造時の活性汚泥の包括固定はＳＳ（余剰汚泥）の発生量低減には、ほとんど効果がないと考えられる。これらを考え合せると、光硬化性樹脂系あるいはポリビニルアルコール－ホウ酸法系の担体を用いて下水中のＢＯＤ成分の好気性連続処理を行う場合には、担体製造時に活性汚泥を包括固定することは、必ずしも必要ではないと考えられる。

また、表－４からわかる様に、いずれの担体を用いても、処理水のｔ－ＢＯＤ値は 20㎎/ℓ以上となっている。これは、担体を用いた流動床式バイオリアクターには、ＳＳ除去能力がないためであり、ｔ－ＢＯＤ値 20㎎/ℓ以下の処理水を得るためには、後段に凝集沈殿、砂ろ過等のＳＳ分離手段が必要である。

なお、通水開始６ヶ月後の、表面に約 0.3㎜の生物膜が付着した状態における担体の比重は、いずれも 1.025程度であり、流動化エネルギーの面で有利であることが確認された。



図－８　連続通水処理実験結果〔Ⅱ〕

表－４　処　理　結　果　の　一　例

	原水	PCRA(+)	PCRA(−)	PCRB(+)	PCRB(−)	PVA(+)	PVA(−)
t-BOD (mg/ℓ)	209	33.5	23.4	20.6	41.3	21.6	26.4
d-BOD (mg/ℓ)	120	14.0	9.6	10.6	12.6	8.9	12.4
t-COD (mg/ℓ)	75.4	43.9	29.4	33.1	47.5	37.7	37.7
d-COD (mg/ℓ)	43.1	20.4	17.2	20.0	22.0	22.4	23.2
SS (mg/ℓ)	87.5	165	192	163	182	140	183
PH (−)	7.3	7.8	7.6	7.6	7.5	7.8	7.8

t-BOD 容積負荷＝0.860 (kg/m³/day)
d-BOD 容積負荷＝0.494 (kg/m³/day)

３．２　結合固定化法

３．２（１）水理実験

水理実験結果を表－６に示す。表中、定常時とは、起動後、徐々にエアー量を絞り込み、完全な流動状態が維持できなくなった時点を意味する。

表より、ＰＰペレット－Ｓ、粉コークス、活性炭、砂－Ｓ、砂－Ｌの順に流動性が低下していることがわかる。また、水深2.5ｍのリアクターの担体充填時の酸素溶解効率は約 9%であった。さらに、通水処理実験より、 1gの

表－５　ｄ－ＢＯＤ成分のＳＳ転換率（平均値）

d-BOD負荷 (kg-BOD/m³/day) ＼ 担体	PVA(−)	PVA(+)	PCRA(−)	PCRA(+)	PCRB(−)	PCRB(+)
1.5以上	−	−	0.308	0.303	0.343	0.315
0.7～1.5	0.292	0.296	0.305	0.255	0.329	0.322
0.7以下	0.319	0.391	0.313	0.261	0.381	0.288

d－BOD成分の除去に必要なエアー量は約 1gという値が得られている。ここでBOD除去速度を1.0(kg-d-BOD/m³/day)とし、上記の値を用いると、水深2.5mのリアクターで生物反応のために必要とされる吹込空気量は2.1(Nℓ/min)となる。この吹込空気量で流動状態が得られるものは、ＰＰペレット－Ｓのみである。エアリフト型三相流動床式リアクターのスケールアップ手法に確立されたものは無いが、実規模装置についてもＰＰペレット以外の担体は生物反応に必要な量以下の吹込空気量では流動しないと考えられる。つまり、ＰＰペレット以外の担体では、生物の要求する量以上の空気を、担体の流動化のために吹込む必要があり、その結果、動力効率は著しく低下する。なお、粉コークス、活性炭、砂についても、径の小さい粒子の表面に、適当な密度・厚みを有する生物膜が付着すれば、生物反応に必要な量以下の吹込み空気量で流動化することが考えられるが、実プロセスにおいては、負荷変動等の影響により、適当な密度・厚みの生物膜を維持することはきわめて難しく、軽くなりすぎた粒子のリアクター外への流出も考えられる。

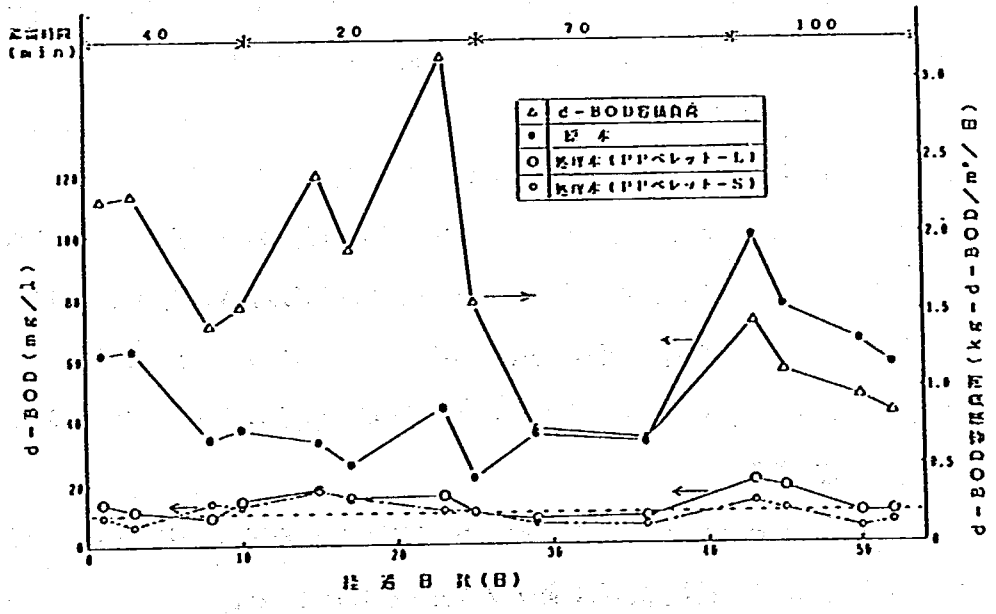
また、生物膜が形成されるまでの期間は、大量の空気を吹き込む必要があるため、ブロワーのイニシャルコストが大となるという欠点がある。

一方、ＰＰペレットは、製造時にペレットの比重を調整することが可能であり、粒子径も2～5mmであるため、生物の付着による流動性の変化はきわめて小さく、流動化エネルギーの面

表－6　流　動　条　件

担体	水深6.9m					水深2.5m		
	最低流動化空塔吹込エアー量 (ℓ/min)				最適下部ディフューザー設置位置 (m)	最低流動化空塔吹込エアー量 (ℓ/min)		最適下部ディフューザー設置位置 (m)
	馴養あり汚泥		馴養なし汚泥			馴養あり汚泥		
	最低時	定常時	最低時	定常時		最低時	定常時	
ＰＰペレット－Ｓ	10 (39)	08 (31)	08 (32)	05 (20)	4～5	1.1 (43)	1.0 (39)	4～5
粉コークス	12 (47)	8 (31)	10 (16)	30 (12)	2～5	12 (47)	8 (31)	2～5
活性炭	11 (43)	8 (31)	—	—	1～4	14 (55)	8 (31)	2～5
砂－Ｓ	30 (200)	20 (160)	—	—	2～3	110 (430)	40 (160)	2～5
砂－Ｌ	50で流動せず	40で流動せず	—	—	—	—	—	—

（　）内の値は、内径当たりに対するL/(m/hr)を表す。



図－9　連続通水処理実験結果〔Ⅲ〕

から理想的担体と言える。ＰＰペレットの欠点は、粒子が粉コークス、活性炭、砂に比べて大きいため比表面積が小さいということである。しかしながら、ＰＰペレットは製造時の工夫でいろいろな形に成形できるため、比較的高い濃度に微生物を固定化することが可能である。

以上、流動性、微生物保持能力等を総合的に判断し、結合型担体としてＰＰペレットを採用した。

３．２（２）　連続通水処理実験

連続通水処理実験の結果を図－９に示す。いずれの担体を用いた場合も、ｄ－ＢＯＤ容積負荷が３（kg/㎥/day)程度以下では、処理水のｄ－ＢＯＤ値は常に 20(㎎/ℓ)以下となった。このことから、一般的性状の下水の場合は、下水のリアクター内滞留時間１時間程度で、処理水のｄ－ＢＯＤ値を20(㎎/ℓ)以下にすることができると考えられる。また、ＰＰペレット－Ｓは、ＰＰペレット－Ｌより高い性能を示したが、これは、両者の比表面積が異なり、付着汚泥量が異った（ＭＬＳＳ換算でＰＰペレット－Ｌは約 2300(㎎/ℓ)、ＰＰペレット－Ｓは約3800(㎎/ℓ))ためである。なお、付着汚泥の一部を剥離し、剥離汚泥中の窒素含有率ａを求め、次に汚泥付着担体を熱硫酸で溶解した液の全窒素量ｂを求め、（剥離汚泥中の窒素含有率）＝（全付着汚泥中窒素含有率）とし、ａ、ｂの値より付着汚泥量を求めた。



写真－３　ＰＰペレット－Ｌ　表面

写真－３にＰＰペレット－Ｌの表面の電子顕微鏡写真を示す。担体表面にはかなりの凹凸があり、凹の部分には、糸状性細菌の他、Opercularia sp. と見られる原生動物が多く観察された。これは原生動物の様な付着能力の弱い生物は、担体表面の 凸部では担体同志の衝突により剥離してしまうのに対し、凹部では直接衝突することがないためと考えられる。また、担体の凹部のＳＲＴはかなり大であると考えられるため、ＰＰペレットは増殖速度の小さい菌の固定化担体としても有望であろう。なお、連続通水開始50日後の担体の比重はＰＰペレット－Ｌ、ＰＰペレット－Ｓともに、1.03程度であったが、ＰＰペレットは比重調整剤の混合量を調整することで、0.98以上の範囲で比重調整が可能である。

また、ＰＰペレットを用いたリアクターも、包括型担体を用いたリアクター同様、ＳＳ除去能力はほとんど無いため、後段に、ＳＳ除去プロセスを必要とする。

3．3　包括固定化法と結合固定化法との比較

包括法と結合法との比較を表－7に示す。但し、結合法ではPPペレット担体を用いており、包括法では光硬化性樹脂系担体及びポリビニルアルコール系担体を用いた。

一般下水のBOD除去を主目的としたバイオリアクターにおいては、特定の菌体を固定化する必要がないので、コストが安く、BOD除去能力に優れた担体を開発することが重要である。今回の一連の実験結果から、結合法の方が、コスト、BOD除去能力、物理的強度等の点において優れていることが確認された。そこで、当社においては、PPペレットを用いた結合法を採用することに決めた。但し、特定の菌体等の固定化を考えた場合には、包括法の特長を生かすことができる可能性が考えられるので、別途、比較実験を行っていく予定である。

表－7　包括法と結合法の比較

	包括法 （光硬化性樹脂系、PVA系）	結合法 （PPペレット）
BOD除去能力 d－BOD 20mg/ℓ 以下の処理水が得られるための負荷	1kg d－BOD／m³·day （充填率40％）	2～3kg d－BOD／m³·day （充填率40％）
生物相（優先種）	糸状細菌	ﾊﾞｸﾃﾘｱ、糸状細菌、原生動物
物理的強度 （圧縮強度）	光硬化性樹脂系　13kg/cm² PVA系　測定不能	100kg/cm²以上
コスト	大	小
主な問題点	①固定化時の失活 ②基質、酸素の拡散性 ③担体製造時の排水処理	①生物付着に時間を要すること ②特定の菌を固定化するのがむずかしいこと

4 結論

包括法と結合法による下水処理実験の結果を以下にまとめた。

(1) 一般下水を対象に包括法と結合法とを比較した結果、BOD除去能力やコスト等の点において、結合法の方が、優れていると判断された。

(2) 結合法に用いる最適担体として、PPペレットを開発した。

(3) 実用化に当たっては、次のような検討すべき課題が残されていると考える。

① 担体の形状の改良（現在、PP中空担体を開発し効果を確認中）

② 担体のリアクター内への閉じ込め

③ リアクター流出水の固液分離

④ リアクターの形状

[参考文献]

1） 長谷川，飯田ら 日本農芸化学会要旨集 473（1983）

2） 橋本ら 下水道協会誌 Vol23，No26， pp41～48（1986）

日本鋼管（株） 応用技術研究所川崎研究センター第2研究部

武智辰夫 伊藤公明 丹治保典 局 俊明

⑰ 活性汚泥のための結合法による機能性固定化担体の開発

1．開発目的

下水処理施設のコンパクト化や施設運転費の軽減化を図るために、活性汚泥菌の濃度を高く維持できる方法として流動床法が研究されている。流動床法とは、砂や活性炭などの担体粒子の表面に生物を付着させるもので、固定床と比較して担体の比表面積が著しく大きいため、高濃度の菌体を保持することができる。また、多くの文献から担体に付着する生物膜厚が数十ミクロンから数百ミクロン程度と固定床の膜と比較して薄いため、膜全体を好気的に保つことができると言われている。しかしながら、流動床法での担体と生物の付着、流動特性と基質除去機構との関係など不明な点が多い。本研究は、流動床法における担体の諸性能及び流動特性を実験等により明らかにするため、微生物固定化担体の総合的性能調査を行い、流動床に適合する担体の選別を第１の目的とし、選別された担体について機能改良や付加を行うことを第２の目的としている。

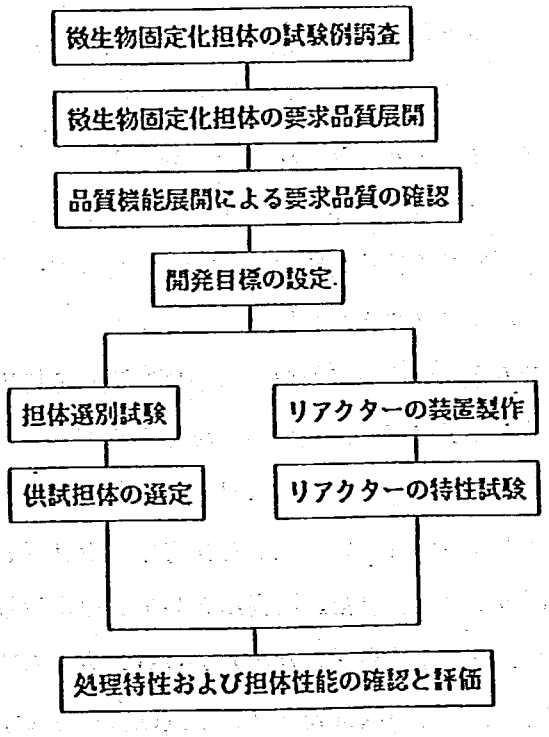
2．方法

過去３年間の研究実績を図－１に示す。

６０年度　・固定化担体の試験例調査
　　・要求品質の確認、開発目標の設定
　　・実験用リアクターの製作

６１年度　・リアクターの性能試験
　　・酸素の溶解効率試験
　　・水処理特性試験（担体なし）

６２年度　・担体の選別試験
　　・供試担体の選定
　　・水処理特性試験（担体あり）



図－１研究方法のフローシート

2．1　微生物固定化担体の試験例調査

流動床用固定化担体の試験例調査は、過去３年間（５８年～６０年）の学会発表を中心にして供試担体の種類、試験項目と試験方法の調査を行った。

2．2　微生物固定化担体の要求品質展開（担体に求められる品質及び性能）

要求品質展開は、排水処理において微生物の固定化担体に要求される品質及び性能を網羅的に洗い出したものである。その際、流動床法固定化担体に於いては、下記の点を考慮して機能展開を行った。

- 従来の処理方法では、原生動物、微少後生動物等が懸濁物質を摂取することによって、処理水の透明化や汚泥の減量化に役立っているが、流動床法による反応槽でこれらを増殖させることが可能か。
- 固定化担体材料毎による基質、酸素及び代謝産物の透過拡散性状の違いがあるか。
- 固定化微生物において活性特性と再生方法に能力の差があるか。
- 使用済み固定化担体の処理方法とその経済性はどうか。

2．3　開発目標の設定

開発目標は、要求品質展開表において重要度の評価が高い要求品質項目とした。ここで、担体の要求品質は代用特性（性能）で示されるので、すなわち担体が有する性能の代用特性値が目標値となる。

2．4　リアクターの性能試験

リアクターの性能試験は、水処理試験として水処理性能試験（担体なし）を実施し、酸素の溶解効率として総括酸素移動容量係数（ＫＬａ）を求めた。

2．4（1）　リアクター試験装置

試験装置の概要を表－１、またフローシートを図－２に示す。本試験装置は流動床カラムを使ったリアクター装置で、原水は原水ポンプ（Ｐ１）を使ってリアクター下部に注入し、処理水はカラム上部の５０メッシュの金網を通して排出する機構となっている。リアクター混合液の循環は循環ポンプ（Ｐ２）により行い、空気はエアーポンプ（ＡＰ）によりリアクター下部の散気板を通して注入する機構となっている。２重管カラムの外部に恒温水を恒温水ポンプ（Ｐ３）により循環させ、リアクター内部の温度を一定温度に保っている。また、監視用として、原水流量（ＦＲ１）、循環水流量（ＦＲ２）、エアー流量（ＦＲ３）、処理水流量（ＦＲ４）、ＤＯ、カラム内温度とＰＨ等を常時計測している。原水には人工下水を使用し、その組成は表－２、水質は表－３に示す。

表－１　試験装置の概要

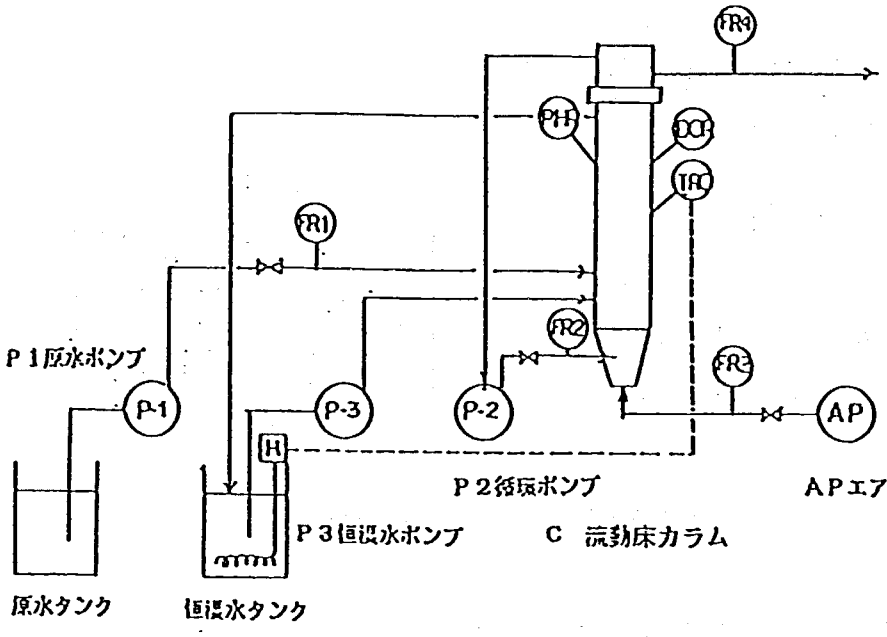
形　　式	流動床（円筒型）
塔　　径	６５㎜
塔　　高	５３．５㎝
有効容量	１．７Ｑ
流動方式	２相または３相式、循環方式

表－２　人工下水の組成

組　成　名	濃度(㎎/Ｑ)	組　成　名	濃度(㎎/Ｑ)
ペプトン	１８０	ＫＣｌ	３６
肉エキス	１８０	ＭｇＳＯ	１８
酵母エキス	２０４	ＮａＣｌ	１５
デキストリン	８４	蒸留水	１０００㎖
ＫＨ　ＰＯ	５４		

表－３　人工下水の水質

水質項目	濃度(㎎/Ｑ)
ＰＨ	７．５
ＴＯＣ	１８０～２３０
ＣＯＤ	１６０～２００
ＢＯＤ	２５０～３００
ＳＳ	－



計装一覧表	
FR1	原水流量
FR2	循環水流量
FR3	エアー流量
FR4	処理水流量
DOR	カラム、DO
TRC	カラム、温度コントロール
PHR	カラム、PH

図－2 実験装置フロシート

2．4（2）総括酸素移動容量係数（KLa）

亜硫酸ナトリウム非定常法によって行い、溶存酸素量の測定はウィンクラー・アジ化ナトリウム変法と隔膜電極法を併用した。

2．4（3）水処理性能試験（担体なし）

本試験装置の水処理性能は、担体を用いずにカラム内を反応槽として、微生物による処理性能試験を行った。水質についてはＴＯＣを指標とし、負荷条件は表－４に示すように４通り行った。また、温度条件は２０℃で一定として試験を行った。この試験ではＰ２ポンプによる循環運転を行わなかった。

表－４ 運転条件

試験番号	1	2	3	4
原水流量（ℓ／日）	3．6	7．2	14．4	36．0
有機物負荷（kg-TOC/m日）	0．5	1．0	2．0	5．0

2．5 担体の評価試験

担体の評価法は、流動特性と水処理特性試験を行い、微生物の付着性能評価として付着生物の量、自己分解速度と酸素消費速度（呼吸活性）試験を行う。

2．5（1）流動特性と水処理性能試験

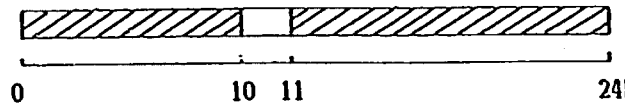
流動特性としては担体の膨潤比と線速度試験、水処理特性として回分式水処理試験と連続水処理試験を行った。

（a）膨潤比と線速度試験

試験は、バイオリアクター装置を使用し、散気板はガラス結晶板Ｇ１を使用した。流動媒体は水道水で、担体は未使用のものを水道水で含浸させたものを使用した。

（b）回分式水処理試験

試験装置の概要は表－５、試験装置のフローシートは図－３に示す。回分式運転条件は図－４のサイクルで行った。



図－４　回分式運転サイクル

：曝気

：静置分離

表－５

形　式	流動床（円塔型）
塔　径	65mm
塔　高	1000mm
有効面積	3．0
散気板	ガラス結晶板
撹拌方式	空気撹拌方式

・試験条件

開始：担体 500ml＋ 活性汚泥 2500ml（人工下水で培養した汚泥　MLSS 2500mg/l）

０～１０時間：空気撹拌状態

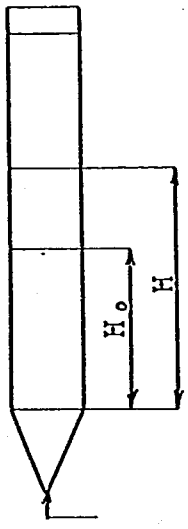
１０～１１時間：静置分離後上澄水1500mlを人工下水1500mlとを交換する。

１１～２４時間：空気撹拌状態

・測定項目

汚泥は、カラム槽に担体を入れることで担体に付着したり、担体の成分等で誘発されたりして増加する。この汚泥の増加を汚泥量増加比とし、初期の担体量（H_0）と培養経過時の担体量＋汚泥量（H）との比を式（１）のように定義して測定し、水質分析としてＴＯＣ、ＣＯＤを測定した。

$$\text{汚泥量増加比}=\frac{\text{培養経過時の担体量＋汚泥量　（H）}}{\text{初期の担体量　（}H_0\text{）}}\quad(1)$$



図－３

（C）連続試験

試験装置は、バイオリアクター装置を使用して、カラムに供試担体を投入し、人工下水を連続的に処理して水質の経時変化を測定する。（但し、この試験は現在実施中である。）

２．５（２）微生物付着性評価試験

２．５（１）の連続試験に使用した担体について付着性評価試験を行う。（但し、この試験は現在実施中である。）

（a）付着生物量

付着生物量は、バイオリアクター装置より担体を20ml引抜き、超音波により生物膜を剥離させて、その剥離汚泥のＭＬＳＳを測定する。

（b）付着生物膜の自己分解速度

バイオリアクター装置より担体を20ml引抜き、50mlの三角のフラスコに入れ、さらに処理水（ＳＳを除去）を入れた後、好気条件下（エアーポンプで空気注入）で20℃培養を行う。培養開始後1～2回／月

の頻度で担体の付着生物量の経時変化を測定する。

（c）付着生物の酸素消費速度

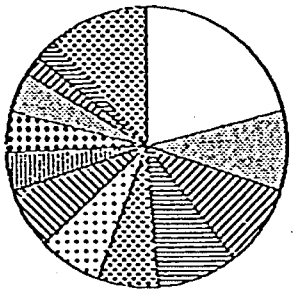
リアクター装置より担体を20ml引抜き、その担体を蒸留水で2回水洗し、ふ卵瓶に投入して人工下水を添加後20℃培養し、消費する酸素量を測定する。

3．結果

3．1　微生物固定化担体の試験例調査

担体材料別の試験頻度を図－5に示す。担体の材料でもっとも試験例の多いものは活性炭であり、以下砂、プラスック、ガラス球などの粒状の材料である。活性炭は、処理方法として好気処理、嫌気処理、対象排水として産業排水、生活排水と幅広く使用されている。砂は嫌気処理が多く実用化されているものもある。プラスックやガラス球は試験段階が主で、特に微生物付着性試験などがおこなている段階である。また、CB法材はフェノール排水などに対し実用化の一歩手前の段階であるが、その他の材料は室内試験が中心であり実用化に至ってない。次に、試験項目と試験方法の調査結果の要約で流動床法の特徴的な項目を下記に示す。

図－5　担体の試験例調査



項目名	件数	%
活性炭	9	20.9
砂	4	9.3
プラスチク	4	9.3
ガラス球	4	9.3
粘土	3	7.0
ゼオライト	3	7.0
セラミック	3	7.0
貝化石	2	4.7
多孔質岩	2	4.7
CB法材	2	4.6
火山岩	1	2.3
無機材料	1	2.3
その他	5	11.6
合計値	43	

① 担体の付着生物膜量、生物膜厚をパラメーターとして、基質除去速度を測定している。

② 付着生物担体の酸素消費量速度、基質消費速度を測定している。

③ 担体の付着生物量は、超音波で剝離した汚泥の強熱減量、生物膜厚は実体顕微鏡実測でそれぞれ測定している。

3．2　微生物固定化担体の要求品質展開

3．2（1）担体に求められる品質及び性能

微生物固定化担体の要求品質展開表は次頁の表－7に示す。要求品質の展開は4次まで行った。担体要求品質は、大きく分けて5つに分けることができ、下記にそれを示す。

① 担体のカラム内で挙動について

② 担体本来の性質としての機能性について

③ 微生物と担体の固定化の状態について

④ 担体を使うことによる経済性について

⑤ 担体の安全性について

ここでは、特に担体の材料を限定せずに幅広く自由に選択できるものを考えた。但し、実際に試験を行っていないので表－7に示している要求品質は試験を行っていくうえで別の要求品質の言葉に置き替わる可能性もある。

表－7　微生物固定化担体の品質機能展開表

品質展開				番号	重要度	技術展開	代用特性
1次	2次	3次	4次				
微生物の固定化に適した担体である	形状に適した担体である	形状が変化しない	粉砕（自）しない	1－1－1		強度が大きくても変化しない	形状
			比表面積に対応できる	1－1－2	×	粉砕しても変化しない	比表面積
		比表面積が大きい担体である	表面に多い	1－2－1		担体材質による形状で変化しない	表面積、スリ目寸法
			内部に多い	1－2－2		担体材質による形状で変化しない	細孔容積
			比重が水より重い	1－2－3	○	上向流の時、水と比較して重い	比重、水の粘度、水比重
			固土によるロスが少ない	1－2－4	△	固定化から再槽へ固土しない	担体の固土率と固定化
		担体となじみやすい担体である	水となじみやすい化学成分がある	1－3－1		担体材質と水材質の関係	担体性、親水性
			担体と付きしやすい担体がある	1－3－2		水と付きしやすい	含水率
	耐用性の高い担体である	設置費が安い	占有スペースが小さい	2－1－1		担体の強度と許容荷重が小さい	強度と許容荷重
			単純で設置できる	2－1－2	△	固定を通じて安定した強度を担保している	物性、安定条件
			設置管理費が少ない	2－1－3	△	管理項目が少なく、手間がかからない	管理項目数、管理作業所要時間
		担体の購入費が安い	購入費が安い	2－2－1	○	処理量当たりの担体使用量が安い	処理量当たり（容量）の担体の量、購入コスト
			入手し易い	2－2－2		特殊な製品でない	一般の販売ルート、市販製品
		ランニングコストが安い	処分費が安い	2－3－1		特殊性状が処理水質で発生量が少なく、かつ再利用可能が高い	特殊性状、特殊発生量、特殊処理による費用
			補充が少ない	2－3－2		損失量が少ない	処理容量－損失量
			動力費が少ない	2－3－3		動力費（ニカ）が少なくてよい	処理容量－変力使用量（自）
			再生費が安い	2－2－4	△	再生が容易で費用が安い	再生方法、再生コスト
			有価物として回収できる	2－2－5		処理発生物質の価値がある	有価物の量、コスト削減、収益安定性
			微生物の固定化の費用が安い	2－2－6	○	容易に固定化できる	固定化方法、コスト削減
			担体の性能が低下しない	2－2－7		担体の劣化が安い	性能保証
	耐用性の高い担体である	水処理性能が高い	投入負荷変動に影響されにくい	3－1－1	△	投入負荷（容積）の日間変動に対して安定した処理性能がえられる	投入負荷変動（水量、時間量、負荷）－処理性能
			容積を通じて均一に作動する	3－1－2		投入負荷（容積）の日間変動に対して安定した処理性能がえられる	同上と安定条件
			安定した処理水質がえられる	3－1－3		日間、月に、負荷変動に対して安定の処理性能がえられる	処理水質
			高度の処理水がえられる	3－1－4	✕	下水道法における放流基準を上回る水質がえられる	処理水質
			負荷を高くすることができる	3－1－5	○	微生物濃度を高くすることができるので、高負荷でも安定の処理性能がえられる	MLSS、MLVSS、負荷量、処理水質
			汚泥発生量が多量である	3－1－6		汚泥の性状が処理しやすく発生量が少ない、また再利用できる	汚泥性状、汚泥発生量
		担体の多目的性がある	窒素除去が可能である	3－2－1		脱窒菌、硝化菌が担持できる	窒素除去、担持容量
			高度処理が可能である	3－2－2		再利用水がえられる	再利用システム、回収水質
	固定化に適した担体である	微生物となじみやすい	微生物のつきやすい担体	4－1－1	○	多孔質で比表面積が大きい	多孔性、比表面積
			微生物が安定である	4－1－2		微生物の活性が高く、固定化の収率が高い	微生物の活性度、固定化収率
			担体に有害物質がない	4－1－3		微生物に悪影響を与えない	担体の成分、毒性試験
		固定化が安定である	固定化が容易である	4－2－1		微生物が担体に強く付着している	生物付着
			耐用性である	4－2－2		微生物に担体の劣化をもたらさない	耐候、耐薬品性、耐生物の侵食
			担体と微生物とには相互作用がある	4－2－3		微生物の活性や担体の耐用が向上する	適応度、担体の耐用
			基質及び反応生成物が通過しやすい	4－2－4	△	基質及び反応生成物が通過しやすい担体になっている	通過、通過
			長期に安定である	4－2－5	○	微生物の活性が長期に安定である	適応度－処理量
	安全性の高い担体である	環境に対して悪影響にならない	担体に有害物質がない	5－1－1	○	環境に悪影響を与えない	担体の溶出、毒性試験
			処理水質が2次汚染しない	5－1－2		処理水に有害物質を溶出しない	有害物質の溶出試験
			有害物質を合成しない	5－1－3	○	担体と他の物質とで有害物質を合成しない	有害物質の合成試験

3．2（2）開発目標

開発目標は表－8に示す。この目標は品質機能展開表の重要度の高い項目より選択したものである。また、開発目標の代用特性の特性値を求めるために表－9の担体を選定した。

表－8　開発目標

1	微生物の付着性が良いこと
2	比表面積が大きいこと
3	有害物を含まず、合成しないこと
4	上向流なので比重は1以上
5	固定化微生物の活性や固定化収率が高い
6	長期使用の安定性
7	従来法の負荷と比べて微生物固定化法での負荷が4倍以上
8	担体、固定化の費用が低価

表－9　担体の種類

酸性白土
イオン交換樹脂
活性炭
珪藻土
珪砂
アルミナセメント
ポリエチレン
アクリル樹脂
スチレンビーズ

３．３　リアクターの特性試験結果

３．３（１）総括酸素移動容量係数（ＫＬａ）

容量係数はカラム内の温度を２０℃に一定にして測定を行い、測定結果を表－１０に示す。

表－１０　総括酸素移動容量係数(KLa)の測定結果

装置容量(ml)	１７００
供給空気量(ml/h)	３０００
曝気方式	散気板
KLa　(1/h)	６．６３

３．３（２）水処理性能試験結果（担体なし）

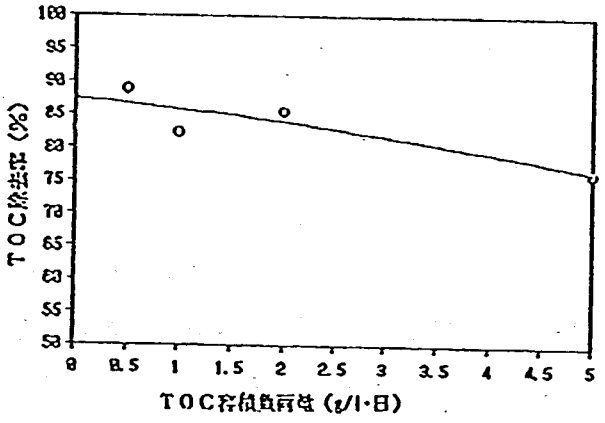
本試験の水質分析結果を表－１１に示す。この結果よりＴＯＣ容積負荷とＴＯＣ除去率、ＴＯＣ容積負荷とＴＯＣ除去量の関係をそれぞれ調べた。

表－１１　水質分析結果の要約

項目　　試験番号	1	2	3	4
流入水量(l/ 日)	3.6	7.2	14.4	36
流入TOC 濃度(mg/l)	197.1	171.4	178.8	206.2
TOC 容積負荷(g/l日	0.5	1.0	2.0	5.0
TOC 除去量(g/l日)	0.64	1.01	2.23	5.67
TOC 除去率(%)	88.8	82.3	85.5	76.4

（ａ）ＴＯＣ容積負荷とＴＯＣ除去率

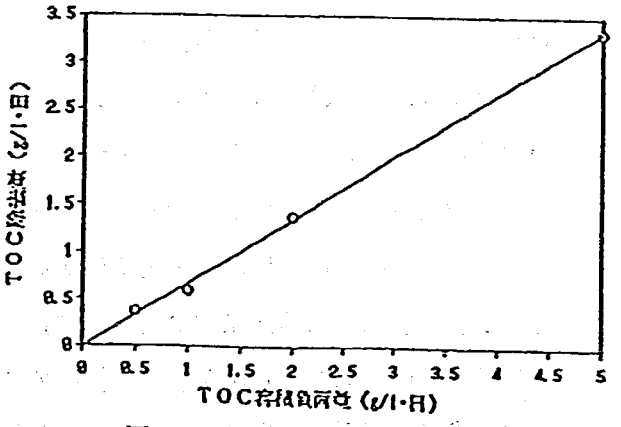
縦軸にＴＯＣ除去率、横軸にＴＯＣ容積負荷をプロットし、図－６に示す。この図から容積負荷が 5g/ℓ日のときでも75% の除去率を示す。しかし、高負荷になると除去率の減少がみられる。



図－６　ＴＯＣ容積負荷とＴＯＣ除去率

（ｂ）ＴＯＣ容積負荷とＴＯＣ除去量

縦軸にＴＯＣ除去量、横軸にＴＯＣ容積負荷をプロットし、図－７に示す。この図から原点を通る１次の回帰直線がえられ、回帰係数は0.606 となる。標準活性汚泥法と比較しやや小さいが、負荷条件をＴＯＣ容積負荷 5g/ℓ日と高めても処理能力は減少しない。これは、リアクターの酸素の溶解効率が高いため、活性汚泥法よりも１０倍も高い負荷条件で処理できるためと考えられる。このことはリアクターが処理装置として、有効な処理性能を示すものである。また、高負荷の時ほど微生物の馴致期間が短かいので、この装置は負荷変動に強いのではないかと考えられる。



図－７ ＴＯＣ容積負荷 とＴＯＣ除去量

３．４　処理特性試験結果

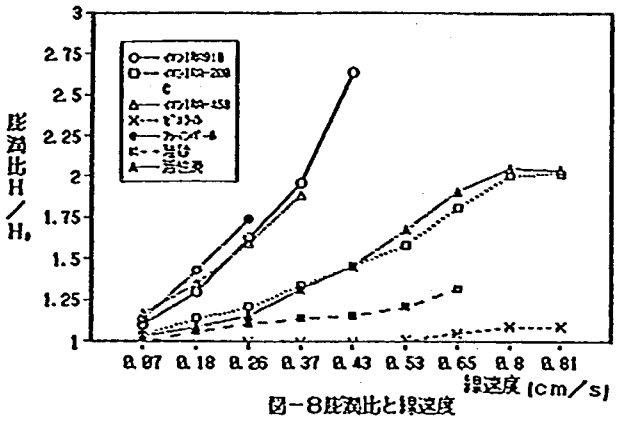
３．４（１）流動特性試験結果

膨潤比－線速度の関係は図－８に示す。これらの試験結果を要約すると下記のことがいえる。

① 膨潤比 2以上になる担体の比重と線速度の関係は、比重1.1 ～1.2 のときが線速度0.37cm/sで、比重 1.4 ～1.8 のときが線速度0.80cm/sとなる。

② 比重が2.0 以上のときは、線速度を上げても膨潤比の増加は小さく、例えば比重 2.0のとき線速度を 0.80cm/sに上げても膨潤比は1.25である。

③ 微生物が付着した担体では比重が軽くなるため、線速度に対しての膨潤比は高くなると考えられる。



図－８膨潤比と線速度

３．４（２）水処理特性試験結果

（ａ）回分式水処理試験結果

汚泥量増加率と培養日数の関係を図－９、上澄水のＴＯＣの経日変化を図－１０、上澄水のＣＯＤの経日変化を図－１１に示す。ここで、図中の水質ＴＯＣとＣＯＤは培養開始後１０日目より測定を行っている。これらの試験結果を要約すると下記のことが言える。

① 汚泥量は培養日数とともに増加する。陰イオン交換樹脂はアクリル系高分子樹脂、繊維状結束担体と比較して汚泥量の発生量が少ない。

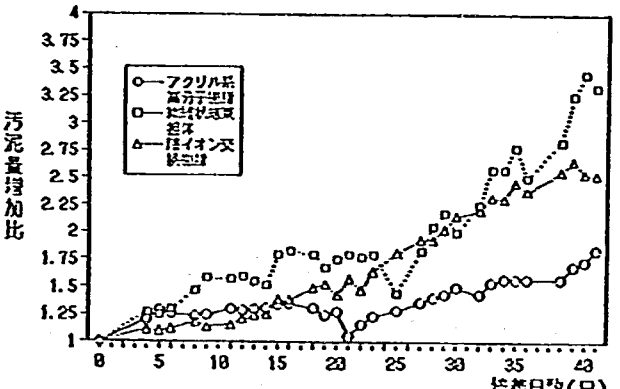
② ＴＯＣの経日変化は３種類ともばらつきがみられ、その中でアクリル系はばらつきが小さい。

③ ＣＯＤ経日変化は３種類とも安定している。

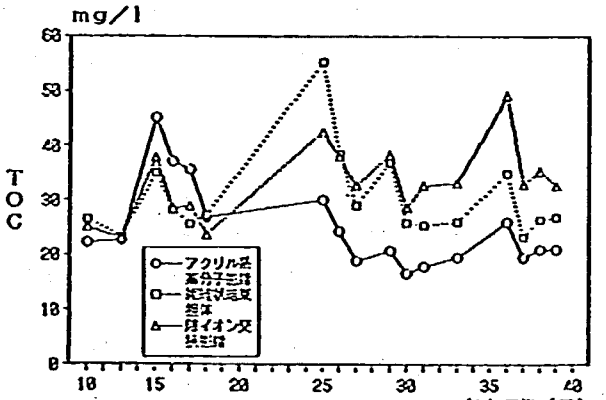
④ 上澄水の水質は汚泥量増加比との相関がみられなかったが、担体の材質の違いによって変化する。

⑤ 陰イオン交換樹脂は、初期において水質は良好であるが培養時間の経過とともに悪化する傾向である。

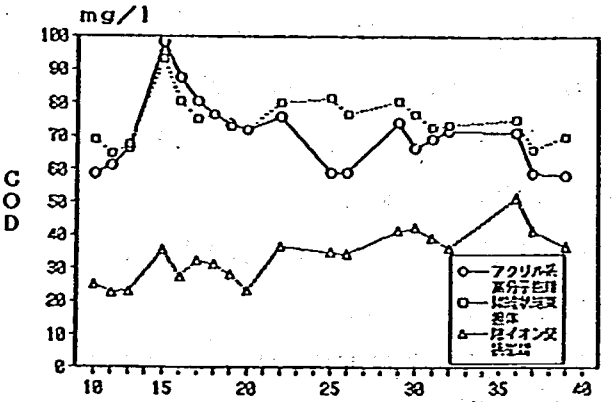
⑥ アクリル系は、汚泥の発生量が少なかったが、水質は良好である。



図－９汚泥量増加比と培養日数



図－１０TOC経日変化



図－１１COD経日変化

⑦ 繊維状結束担体は、汚泥の発生量が多く、水質は他の２種類よりもやや高い傾向である。

３．５ まとめ

６２年上期までに行った担体の処理特性の試験結果をまとめ下記の表－１２、１３に示す。

表－１２ 担体の水処理特性試験結果（１）

担体名			繊維状自土	特殊多性基イオン交換樹脂MR型	特殊多性基イオン交換樹脂アクリル系	特殊単性基イオン交換樹脂MR型	活性炭	軽石	軽石
化学成分			ケイ酸				石油ピッチ系	ケイ酸 $SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O$	ケイ酸分主体の石英砂 SiO_2/Al_2O
物性		・平均粒径(㎜) ・形状 ・充比表 (g/l) ・真比表 (g/l) ・比表面積 (m^2/g)	00～24㎜ 不定形 066 1310 100	0．45～0．65 粒状 070 1090	0．40～0．51 粒状 720 1080	0．50～0．66 粒状 810 1260	0．500 粒状 500～ 800 1000 1189	1．0 不定形	100～4㎜ 粒状 1500 2000
処理特性試験結果	流動特性	1．形状比と膨張率	水中で膨潤して球状になり、試験できず。	膨張率0．4㎝／s で膨張比が2倍になった。	膨張率0．4㎝／s で膨張比が2倍になった。しかし、担体の流失が多いので、膨張率を上げての試験はできなかった。	膨張率0．6㎝／s で膨張比が2倍になった。しかし、膨張率を0．8㎝／s 以上に上げても膨張比は上がらなかった。	膨張率0．8㎝／s で膨張比が2倍になった。しかし、膨張率を0．8㎝／s 以上に上げても膨張比は上がらなかった。	水中で膨潤して球状になり、試験できず。	膨張率0．8㎝／s で膨張比が1．2倍になった。膨張率をかなり上げないと膨張比は上昇しない。
	回分式水処理試験	1．回分式水処理試験	試験不可	担体との相互作用で懸濁汚泥量の増量がわずかであった。 増加比 1．03／培養日数 18日間	担体との相互作用で懸濁汚泥量の増量がみられた。 増加比 2．53／培養日数 43日間 上澄水の水質 COD＝20～50㎎/l TOC＝20～50㎎/l	試験の事実中	摩耗が多く、懸濁状担体の流失がみられた。特定菌の付着した担体の浮遊がみられた。	担体が膨潤して、試験できなかった。	担体が流動しないため活性汚泥の増量はみられなかった。

表－１３ 担体の水処理特性試験結果（２）

担体名			アルミナセメント	ポリエチレン	アクリル樹脂	ゼオライト	アクリル系合成高分子樹脂	繊維状結束担体	塩化ビニル
化学成分				ポリエチレン $(-CH_2-CH_2-)_n$	ポリメタクリル酸メチル $(CH_2=C(CH_3)COOH)_n$	結晶アルミノシリケート		塩化ビニリデン	塩化ビニル
物性		・平均粒径(㎜) ・形状 ・充比表 (g/l) ・真比表 (g/l) ・比表面積 (m^2/g)	0．5～0．6 不定形 2220 3000	0．5 球状 398 500	0．6～1．1 球状 780 1060	1．2 球状 700～850 2272	0．4 球状 241 1200	0．4 不定形 1100	0．3～0．5 粒状
処理特性試験結果	流動特性	1．形状比と膨張率	比重が高くて使用しなかった。	上向流に担体としては試験できなかった	膨張率0．3㎝／s で膨張比が2倍になった。しかし、担体の流失が多いので、膨張率を上げての試験はできなかった。	膨張率0．8㎝／s で膨張比が1．1倍になった。膨張率をかなり上げないと膨張比は上昇しない。	試験の事実中	試験の事実中	試験の事実中
	回分式水処理試験	1．回分式水処理試験	試験不可	試験不可	水に対し非水性で、かつエアレーションの気泡に付き上げられるため、試験できず。	担体が膨潤して、試験できなかった。	担体との相互作用で特定菌の増殖がみられた。上澄水の水質TOCは良好であった。 増加比 1．84／培養日数 43日間 上澄水の水質 COD＝60 100㎎/l TOC＝15 ～45㎎/l	担体との相互作用で特定菌の増殖がみられた。特定菌の主体は繊毛のZoophagusであり、また増加比も高かった 増加比 3．67／培養日数 43日間 上澄水の水質 COD＝55 ～95㎎/l TOC＝20 ～55㎎/l	水に対し非水性で、かつエアレーションの気泡に付き上げられるため、試験できず。

上記の研究室内の実験以外に、活性炭については某下水処理場に設置した実験プラントを使って流動特性と水処理試験を行っている。その試験結果の要点を下記に示す。

① 流動特性試験結果では、活性炭に微生物が付着することで嵩比重が低くなり、線速度に対する膨張比が高くなった。

② 流動方式を３相流にすると、気泡の上昇流のため活性炭の摩耗が激しい。しかし２相流にすると活性炭の摩耗は減少し、担体に微生物の付着が見られた。

4．結論

これまでの研究により、結合法による機能性固定化担体について次のことが明らかになった。

（1）試験例調査結果では活性炭の使用頻度が高いことが判明した。

（2）担体に求められる品質としては、以下の5項目があげられる。

① 流動性に適した担体である。

② 流動性が高い担体である。

③ 機能性が高い担体である。

④ 固定化に適した担体である。

⑤ 安全性が高い担体である。

（3）3相流動床法リアクターは標準活性汚泥法の容積負荷に対し、10程度高い負荷にも対応できる

（4）流動特性の膨潤比と線速度試験では、以下のことが判明した。

① 膨潤比 2以上になる担体の比重と線速度の関係は、比重1.1 ～1.2 のときが線速度0.37cm/sで比重1.4 ～1.8 のときが線速度0.80cm/sとなる。

② 比重が2.0 以上のときは、線速度を上げても膨潤比の増加は小さく、例えば比重 2.0のとき線速度を0.80cm/sに上げても膨潤比は1.25である。

（5）回分式水処理試験では、以下のことが判明した。

① 汚泥量は培養日数とともに増加する。陰イオン交換樹脂はアクリル系高分子樹脂、繊維状結束担体と比較して汚泥量の発生量が少ない。

② TOCの経日変化は3種類ともばらつきがみられ、その中でアクリル系はばらつきが小さい。また、COD経日変化は3種類とも安定している。

③ 上澄水の水質は汚泥量増加比との相関がみられなかったが、担体の材質の違いによって変化する。陰イオン交換樹脂は、初期において水質は良好であるが培養時間の経過とともに悪化する。アクリル系は、汚泥の発生量が少なかったが、水質は良好である。繊維状結束担体は、汚泥の発生量が多く、水質は他の2種類よりもやや高い傾向である。

三井建設㈱土木技術部水処理プロジェクト室

主　　任　　本山　厚

主　　任　　石垣　洋一

研 究 員　　武石　正雄

技術研究所

所長代理　　梅園　輝彦

主任研究員　　黒崎　幸夫

研 究 員　　馬場　文啓

⑱ 硝化・脱窒菌群のための結合法による多孔質固定化担体の開発

1．開発目的

本開発研究は、排水処理の効率化に資することを目的として、都市下水の処理に関与する活性汚泥微生物、硝化菌、脱窒菌群を固定化するための担体の開発を行い、微生物の固定化実験、効果実験等を通して最適の担体製造法を確立するものである。

2．開発方法

2.1. 多孔質材料

結合法における固定化担体の最もシンプルなモデルとして一般に無孔性の不溶性粒子を微生物フロックの核として用いる方法が上げられるが、本研究ではその対極として連通気泡型の多孔質担体（フォーム材）をとり上げた。検討では先ず、予測計算による比較検討から多孔質担体の可能性を導き、次に無機系、有機系各々のフォーム材を選定し、固定化実験に供して評価した。

2.2. 多孔質担体の微生物固定化能力に関する調査

連通気泡を持つフォーム材と連通気泡を持たない素材を用いて活性汚泥固定化実験を試み、両者を比較した。培養方法は、溶解性合成基質を培地としたFill & Draw とし、固定化微生物量をＶＳＳ量で評価した。

2.3. 固定化微生物量に及ぼす担体粒度及び気孔径の影響に関する調査

合成樹脂フォーム材を用いて活性汚泥固定化実験を行い、担体粒度と気孔径が固定化微生物量に及ぼす影響を調べた。担体粒度は 0.5～5 ㎜の範囲を３ランクに区分し、また気孔径は30～1000μｍの範囲から４水準設定した。培地は１日１回の回分注入とし、浮遊汚泥は遠別排除して担体へ固定化された微生物量を調査した。

2.4. 固定化微生物の硝化機能に関する調査

前項調査実験における代表的担体を選定し、連続通水培養に切替え、有機物除去とアンモニア態窒素の硝化に関する負荷量と処理水質の関係を調査した。負荷量は原水濃度を一定として、通水量を増減させて調節した。

2.5. 固定化微生物の脱窒機能に関する調査

前記活性汚泥固定化担体を用いて、これに更に脱窒菌を集積培養した後、脱窒に関する負荷量と処理水質の関係を調査した。

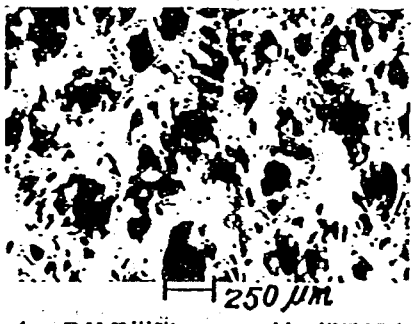
3．結果

3.1. 多孔質材料

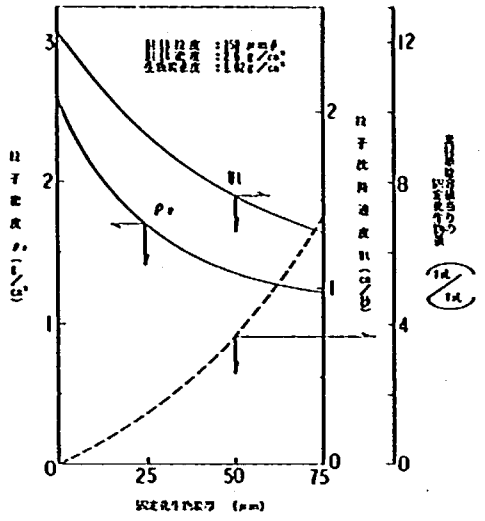
図－１、２に各々、無孔性及び多孔質粒状担体における生物膜の結合固定化に伴う粒子密度及び沈降速度の模擬計算結果を示す。無孔性担体を核としてその周囲に生物膜が肥厚するモデルでは、ケイ砂やガラスビーズ等比較的密度の大きい担体にあっては生物膜の肥厚に伴って粒子密度及び沈降速度が大きく変化する。従って、これを流動反応槽に用いる場合には一般に、生物膜厚の制御や流出担体の回収が

重要な制御要因となる。これに対して、大きな気孔率を持つ連通気泡型担体において、その内部気孔に微生物を結合固定化するモデルでは、粒子密度や沈降速度は固定化微生物量の多少に影響されることが少ない。また、大粒度の担体を採用しても大きな固定化微生物（容）量が期待できる。従って、本多孔質担体は、前記流動反応槽の制御要因を簡素化できる可能性を持った新たな担体と考えることができる。

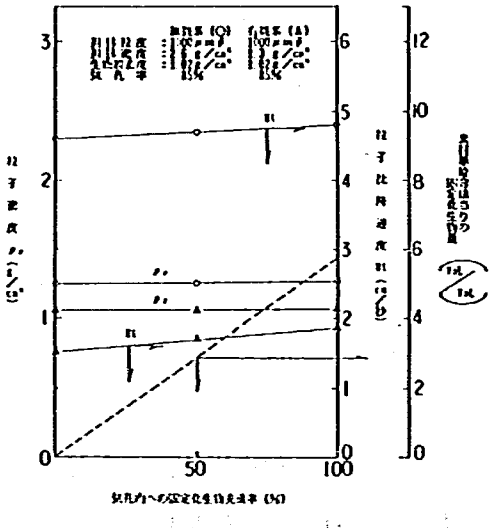
そこで、多孔質担体の可能性を見極めるため、表－1に示す材料をとり上げて検討を加えた。このうち、連通気泡型の高気孔率材料はB，C（以上セラミックス系）及びF（合成樹脂フォーム材）である。又、Aは内部独立気泡型の人工軽量骨材、Eはガラス質バルーン型の建築材料を一部破袋加工したものである。合成樹脂フォーム材（PVF材）の構造例を写真－1に示す。



写真－1　PVF樹脂フォーム材の構造写真



図－1　無孔性粒状担体の固定化生物量（膜厚）の変化に伴う粒子密度、沈降速度の変化



図－2　多孔質粒状担体の気孔内固定化生物量（充満率）の変化に伴う粒子密度・沈降速度の変化

表－1　多孔質材料とその性状

材料の種類	原材料	外観形状	多孔性の特徴	サイズ (mm)	粒径見掛比重 (−)	素材の真密度 (g/cm³)	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	圧縮強さ (kg/cm²)	一般用途
A	膨張頁岩	粗岩面・粒状物	独立気泡型	0.6~35φ	0.76 ~1.25	2.5	50~70	——	弱い	人工軽量骨材
B	セラミックス	海綿状立方体	微細孔 +連通気泡型	20~30 (破砕)	0.5	2.5	80	1~30 +泡>1,000	9.6 脆い	水処理用
C	コージェライト・アルミナ	立体網目構造ブロック	連通気泡型	60~600	0.39 ~0.45	2.8	84~88	550 ~2,700	11~24	工業用フィルター材
D	軽量気泡コンクリート	粗面粒状物 (破砕)	微細孔 +独立気泡型	任意 (破砕)	0.5	—	—	——	脆い	建築材料
E	パーライト	ガラス質粒状物	独立気泡型	1~7φ	—	—	—	——	脆い	園芸資材
F	ポリビニルホルマール樹脂	スポンジ質粒状物 (破砕)	連通気泡型	任意 (破砕) 0.5~10φ	0.12 ~0.15	1.3	88~91	30(8) ~1,000	3~6 (25% 変形)	吸水材 家庭用品

3.2. 多孔質担体の微生物固定化能力に関する調査

セラミックス系のうち、内部独立気泡型Aと連通気泡型（海綿状型B及び三次元骨格構造型C）の担体を用いて活性汚泥の固定化実験を行った結果を表－2に、また同一の合成樹脂フォーム材を母材として連通気泡が残るように破砕加工したものと、連通気泡がなくなるまで細かく破砕したものを担体としたときの固定化微生物量の違いを表－3に示す。

これらの比較実験から、連通気泡型の担体でいづれも固定化微生物量が多くなることがわかった。

尚、詳細は省略するが、別の実験では軽量気泡コンクリート破砕品を流動用担体に用いたところ磨滅が甚だしく、またパーライトでは微生物がほとんど結合固定化されず、直ちに実用に供せるものではないと判断された。ここで、連通気泡型のセラミックスは、素材の密度が大きく、一方細粒化及び高気孔率化に伴う強度上の問題が生じるため、現状では流動化担体に適用するのは困難である。従って以下の検討では材料の自由度が高い合成樹脂フォーム材にしぼって実験を進めた。

3.3. 固定化微生物量に及ぼす担体粒度及び気孔径の影響に関する調査

図－3に培養経過における固定化微生物量の推移例を示す。本調査では、担体への微生物の結合固定化は初めに活性汚泥懸濁液をフォーム材に吸込ませ（吸水性が高い）、真空脱気して気泡を完全に追出した後、合成基質培地の回分注入培養を繰返し、微生物の自然的増殖と固定化を待つという方法であったが、微生物濃度の定常化には相当長期間を経ることの必要なこともある。また、担体の物性以外にも、槽内攪拌強度やF／M等の培養条件も微生物濃度に影響を及ぼすことが認められた。図－4は担体粒度と気孔径の影響を培養 300日経過時点の固定化微生物量で比較してみたも

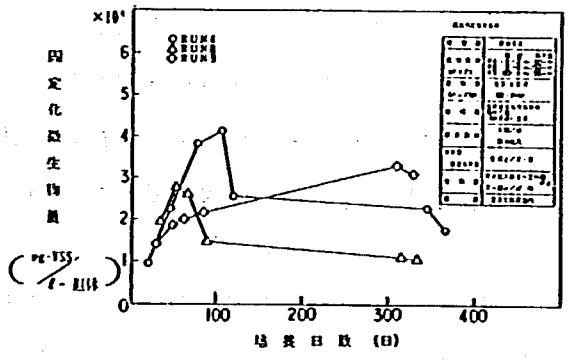
表－2 各種担体の微生物固定化量等の比較

担体の種類	担体サイズ (mm)	固定化生物量 (mg-VSS/ℓ－担体)	処理水 BOD (mg/ℓ)
A	0.6~3.5φ	200 ~600	3.8~13.1
B	5~15φ	13.000	<1
C	50×75(70)×18(23)	13.800 ~15.700	<2

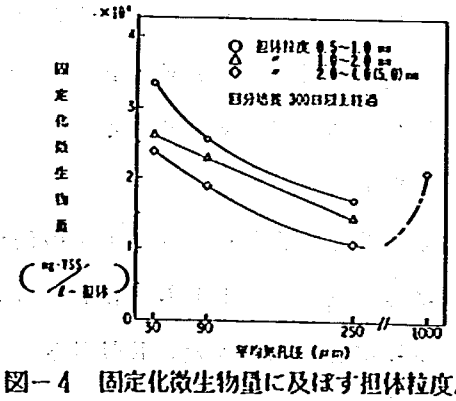
原水：合成下水培地、BOD 85 mg/ℓ、温度：20℃
培養期間：14~20日間、 培養槽：2ℓ

表－3 合成樹脂フォーム材担体における連通気泡の効果

担体の種類	連通気泡担体	気泡なし担体
担体性状	PVF 1000μm 気孔径 粒度 2~5mm	PVF(1000μm)※ 粒度 0.5~1mm
固定化微生物量 (mg-VSS/ℓ－担体)	20.700	13.100
固定化条件	原水：合成下水培地 (溶解性基質) 1回/日 回分注入 F/M=0.45g-BOD/ℓ・日 20℃ 恒温室	
	※ 担体母材は両者同一品を用い、気泡径よりも粒径に加工してない担体を製作した	



図－3 培養経過における固定化微生物量の推移例

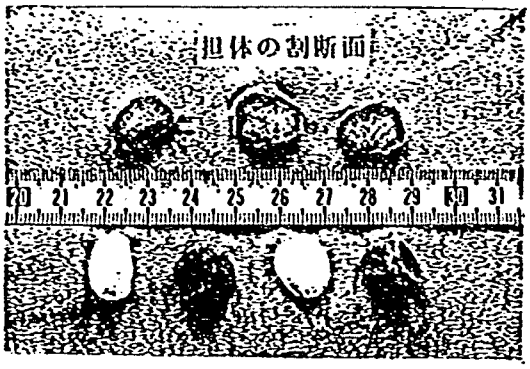


図－4 固定化微生物量に及ぼす担体粒度及び気孔径の影響

のである。

気孔径の影響をみると、どの粒度においても気孔径が30→90→250 μmの順で固定化微生物量が減少しており、1000μmでは一転して増加している。この場合気孔径そのものの影響であるより、骨格構造の違いに起因する力学的特性（応力－歪特性）の相違によるものと考えられる。

粒度の影響は、0.5～5㎜の範囲にあっては、どの気孔径においても小粒度程固定化生物量は多い。写真－2は、10㎜φ程度の担体の割断面を示したものだが固定化微生物は表面から1～2㎜に達しているが、更に中心部側では濃度が減少しており、微生物の増殖が基質の拡散支配となっていることが伺える。従って、大粒度の担体では内部が有効に機能しないものと考えられる。



写真－2　担体内部の微生物固定化状況

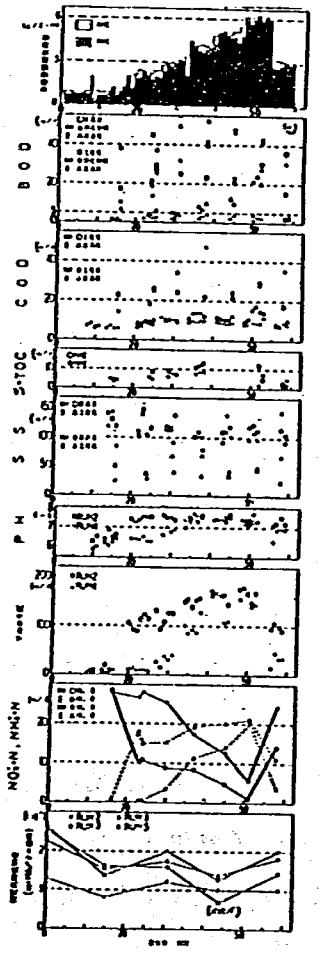
3.4.　固定化微生物の硝化機能に関する調査

処理実験の条件を表－4に示す。

表－4　BOD除去・硝化処理実験条件

反応槽	113㎜ × 100㎜ × 250㎜ (有効 2.7ℓ) 余裕スペース又は仕切り分担容積 (約14分相当)
担体仕様 (PVF)	粒度 / 気孔径 R2：2～5㎜ ・1000μm R3：0.5～1 ・90 R4：1～2 ・90 R5：2～4 ・90
担体量 (タップ品)	R2：0.8～1.1ℓ (41%) R3：1.3～0.9〃 (33%) R4：0.9 〃 (33%) R5：1.1～0.9〃 (33%)
原水	合成下水 BOD 179 mg/ℓ T-N 40 〃 NH₄-N 17 〃 (連続定常状態)
空気量	3.5～5.8 ℓ/分 (18～29㎥/㎥・時)
温度	20℃恒温水槽内

実験はＢＯＤ負荷量（反応槽滞留時間　以下ＨＲＴ）を1～6ｇ／ℓ・日(4.3～0.7 時間）に亘って順次増大（減少）させながら水質の経過を調査した。運転経過例を図－5に示す。図－6は、処理水質をＢＯＤ負荷量（ＨＲＴ）に対応させて示したものである。



図－5　BOD除去・硝化処理実験運転経過例

(1)　固定化微生物量

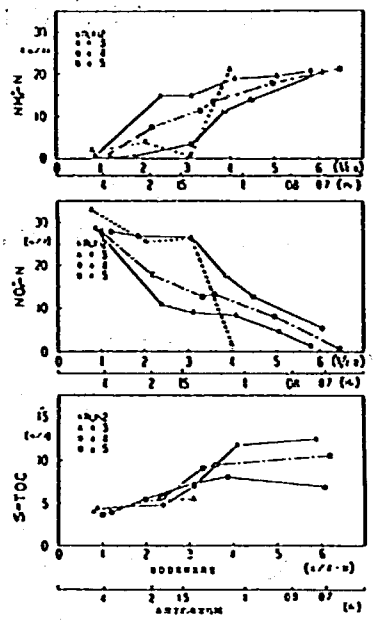
担体沈降容積当りのＶＳＳ量はＲＵＮ２（気孔径1000μm）で 8,000～12,000㎎／ℓ、ＲＵＮ３～５（気孔径90μm）で13,000～20,000㎎／ℓを示し、ほぼ定常状態にあった。しかし、これらの値は前項実験（回分培養方式）で得られた値と異なっており、培養条件の違いに因るものと考えられる。

(2)　処理機能

溶解性ＢＯＤの除去及びアンモニアの硝化特性は担体条件によって異なり、ＲＵＮ２はＲＵＮ３～５に較べて処理水質が劣った。また、ＲＵＮ３～５の中にあ

ってはＲＵＮ３→ＲＵＮ４→ＲＵＮ５の順で処理水質が劣り、本実験の範囲においては担体粒度、気孔径共小さい方が処理機能に優れている結果となった。但しＲＵＮ３は実験途中で糸状菌の増殖に伴う固液分離性の悪化（担体キャリーオーバ及びストレーナ閉塞）があり、ＢＯＤ４ｇ／ℓ・日以上の負荷条件には耐え得なかった。

ＲＵＮ４は全区間を通して安定した良好な処理が行われ、ＢＯＤ 6g／ℓ・日（ＨＲＴ 0.7時間）において処理水Ｓ－ＢＯＤ 5㎎／ℓ以下、Ｓ－ＴＯＣ10㎎／ℓ以下が達成された。硝化機能に関してはＢＯＤ 3.1ｇ／ℓ・日（ＨＲＴ 1.4時間）、窒素0.49g-Ｎ／ℓ・日の負荷条件において硝化率89～97%、最大硝化速度19㎎－Ｎ／ℓ・時（２０℃）が得られたが、それ以上の負荷条件ではＮＨ$_4$-Ｎが残存した。



図－６　ＢＯＤ負荷量に対する処理水質変化（滞留時間）

3.5.　固定化微生物の脱窒機能に関する調査

実験は、固定化担体として気孔径90μｍ、粒度１～２㎜のもの一種類にしぼり、活性汚泥を種汚泥として脱窒菌の集積培養を図った後、窒素負荷量（ＨＲＴ）を 1.5～7.7g-Ｎ／ℓ・日(4.8～0.94時間）に設定して処理水質の変化を調べた。

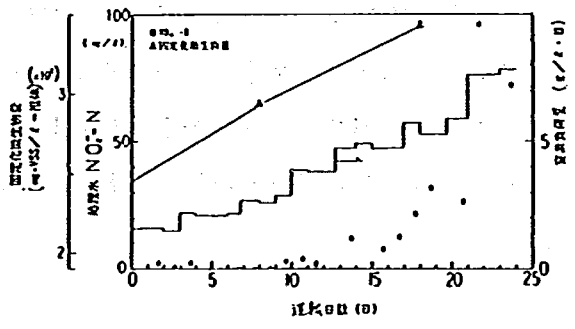
実験条件を表－５に示す。

表－５　脱窒処理実験条件

反応槽	200(220)φ×168 ㎜ 有効 5.8ℓ 全周ストレーナ付筒 （担体分離） 撹拌機：タービン翼 130～300r/M
担体仕様 （ＰＶＦ）	粒度：1～2㎜ 気孔径：90μm
担体量 （タップ詰）	3.1ℓ (51%)
原水	合成基質 { NO_3-N 300 mg／ℓ CH_3OH N×3.5
	連続定量供給
温度	２０℃恒温水槽内

運転経過を図－７に示す。

固定化微生物量は、実験開始時24,000㎎-VSS／ℓ－担体であったものが、運転経過と共に増加傾向を示し１８日後には34,000㎎-VSS／ℓ－担体に達した。



図－７　脱窒処理実験運転経過

脱窒状況は、3.8 g-Ｎ/ℓ・日（ＨＲＴ 1.9時間）の負荷までは脱窒効率99%程度を示し、最大脱窒速度160㎎-Ｎ／ℓ・時（２０℃）を得た。

更に負荷を上げた場合、NOx-Ｎが残存するようになり、7.7g-Ｎ／ℓ・日の最大負荷量時では脱窒効率は68～76%まで低下した。また、５g-Ｎ／ℓ・日以上の負荷では窒素ガス放出量の増大化に伴って担体の一部が

が反応槽水面に浮上する現象がみられ、気－固分離と槽内保持上の問題が生じることがあった。

4．結　論

(1)　多孔質担体の微生物固定化能力

連通気孔を持った、高気孔率の多孔質担体は、活性汚泥等を付着結合によって容易に固定化保持できる。

固定化量は、担体諸元や培養条件を整えることにより、活性汚泥（硝化菌を含む）で13,000～36,000㎎-VSS／ℓ・担体（沈降容積）、脱窒菌群で24,000～34,000㎎-VSS／ℓ・担体（同前）程度が期待できる。

(2)　担体諸元

担体粒度は、固定化量、処理効果及び流動化エネルギーの観点からは 0.5～1㎜程度までは小さい粒度程望ましい。但し、担体のリアクター内への保持機構上で大粒度が取扱い易い場合は、この点を勘案すると、上記性能の大きな犠牲を伴わない限界粒度は1～2㎜程度である。

ここで、固定化担体の沈降速度は、材料密度が 1.3g／㎤ の合成樹脂の場合、13～23㎝／秒である。

(3)　処理効果

合成下水のＢＯＤ除去と同時処理におけるNH_4－Ｎの硝化能力は、滞留時間 1.4時間（ＢＯＤ負荷量 3.1g／ℓ・日）において、硝化率89～97%、最大硝化速度は19㎎－Ｎ／ℓ・時（２０℃）が得られた。

ＮＯｘ－Ｎの脱窒能力は、Ｎ負荷量 3.8g／ℓ・日、メタノール負荷量13.3g／ℓ・日、滞留時間1.9時間において、脱窒率99%、最大脱窒速度は 160㎎－Ｎ／ℓ・時（２０℃）が得られた。

(4)　下水の高度処理への適用可能性

本固定化担体を下水の高度処理へ適用する可能性は、例えば、嫌気・好気式活性汚泥循環変法において、脱窒槽における脱窒菌及び好気槽における硝化菌の固定化を図ることに本例を用い、更にこれらに加えて、嫌気槽を含めた全系を循環する浮遊活性汚泥を併用した方式が有望であると考えられる。当方式によれば、脱窒及び脱リンの各々に対し、浮遊活性汚泥単独方式より有利な環境条件を付与することが可能となり、処理効率及び処理水質の向上に資することができると期待される。

開発担当　　共和化工株式会社　佐治吉左衛門
松田　　清
高野　　淳

⑲ 活性汚泥微生物、硝化・脱窒菌群のための無機系固定化担体の開発

1．開 発 目 的

下水の一次処理水（最初沈殿池流出水）から有機物・窒素を除去する生物学的処理法としては、活性汚泥循環変法がすでに実用に供されている。しかしながら、この方法には滞留時間が長いこと、硝化液の循環ポンプや脱窒槽の撹拌機が必要であることなどの問題がある。これらの問題を解決する方法として、単一槽で間欠曝気する方式の懸濁粒子法（以下「間欠曝気懸濁粒子法」と呼ぶ）が考案された。

ここでは、有機物・窒素除去に間欠曝気懸濁粒子法を適用する際に、これに適した 活性汚泥微生物、硝化・脱窒菌群を固定化するための無機系の担体を開発することを目的とする。

2．方　　法

2.1 担体の検討方法

先ず、市販の無機系担体の中から４種類の担体を１次選定し、それらの物理化学的性質を検討した。

次に、１次選定した担体について、合成下水を用いた比較試験を実施し、試験結果から２種類の担体を２次選定した。

さらに、２次選定した担体について、試験装置・試験条件を変えて上記と同様の比較試験を実施し、総合的な観点から１種類の担体を最終選定した。

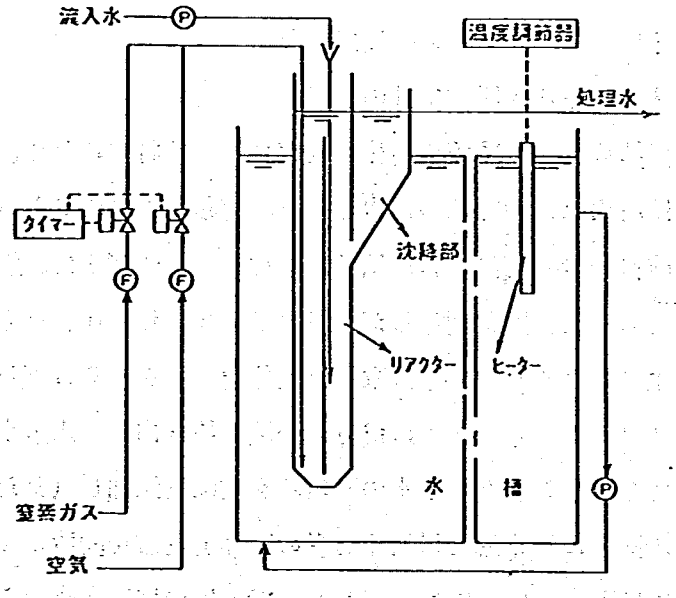
なお、担体濃度の影響を検討するための連続試験および硝化・脱窒特性を把握するための回分試験を１種類の担体について実施した。

最後に、最終選定した担体について、実下水を用いたパイロットプラント実験を実施し、実用性を検討した。

2.2 担体の比較試験（1）

図-1の試験装置で試験した。20℃に温度調節している水槽に、４つのリアクターを固定した。それぞれのリアクターに１次選定した４種類の担体を見かけ容積で５％添加した。リアクターは縦６cm、横８cm、水深 100cm、沈降部を除く内容積 4.3ℓの槽である。原水は連続注入し、間欠曝気は電磁弁とタイマーによった。曝気停止時には窒素ガスを送入した。ＢＯＤ負荷は２kg／㎥・日、窒素負荷は 0.4kg／㎥・日である。曝気時間は10分、曝気停止時間は10分とした。

図－１　試 験 装 置



原水は、表-1に示す組成の合成下水Ⅰとし、その水質は表-2に示すとおりである。

表－1　合成下水の組成

成　分	濃度（mg／ℓ）	
	Ⅰ	Ⅱ
肉エキス	65	52
ペプトン	45	36
グルコース	120	80
KH_2PO_4	10	10
NaCl	60	60
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	94	94
NH_4Cl	77	77
$NaHCO_3$	100	100

表－2　合成下水の水質

項　目		濃　度	
		Ⅰ	Ⅱ
BOD	(mg／ℓ)	150	130
T－P	(〃)	3.5	3.5
T－N	(〃)	30	30
NH_4 -N	(〃)	23	23
M－アルカリ度	(〃)	120	120
PH	(－)	7	7

2.3　担体の比較試験（2）

図-1と同様の試験装置を使用した。20℃に温度調節している水槽に2つのリアクターを固定し、それぞれのリアクターに2次選定した2種類の担体を見かけ容積で10%添加した。リアクターは反応部が縦7cm、横12cm、水深 100cm、容積 7.7ℓの槽である。原水は連続的に注入し、間欠曝気は電磁弁とタイマーによった。

原水は、表-1に示す組成の合成下水Ⅱとし、その水質は表-2に示すとおりである。

2.4　担体濃度の検討

担体濃度の影響を検討するため、1種類の担体を用いて連続試験を実施した。試験装置および原水は2.3項　と同じものを使用した。

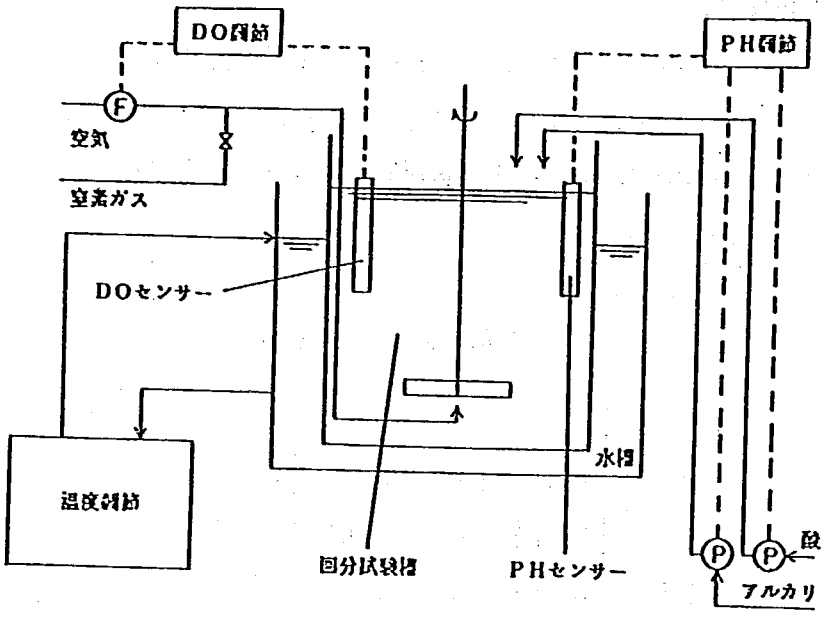
2.5　硝化・脱窒特性の検討

担体表面の生物膜の硝化・脱窒特性を検討するため、図-2に示す装置を用いて回分試験を行った。回分試験槽は、内径20cm、水深20cm、容積6ℓの槽である。

溶存酸素濃度は、硝化試験時には3±1mg／ℓに、脱窒試験時には0mg／ℓに調節した。pHは、両試験とも7±0.2 に調節した。温度は、10、15、20、25℃の4条件で試験した。15℃および20℃で連続運転中のリアクターから採取した担体混合液を、それぞれ10、15℃および20、25℃の回分試験に供した。

リアクターから3ℓの担体混合液を抜き出し、水道水で3回洗浄したのち、回分試験槽に移し、水道水で6ℓとし、合成下水の25倍液を 200mℓ添加し（ただし、脱窒試験の場合は、添加する合成下水中のケルダール性窒素に担当する量のK_2NO_3溶液を同時に添加した）、その直後、5、10、15分後にサンプルを採取し、NOx-N を分析した。NOx-N の経時変化から硝化速度・脱窒速度を算出した。

図－2　回分試験装置

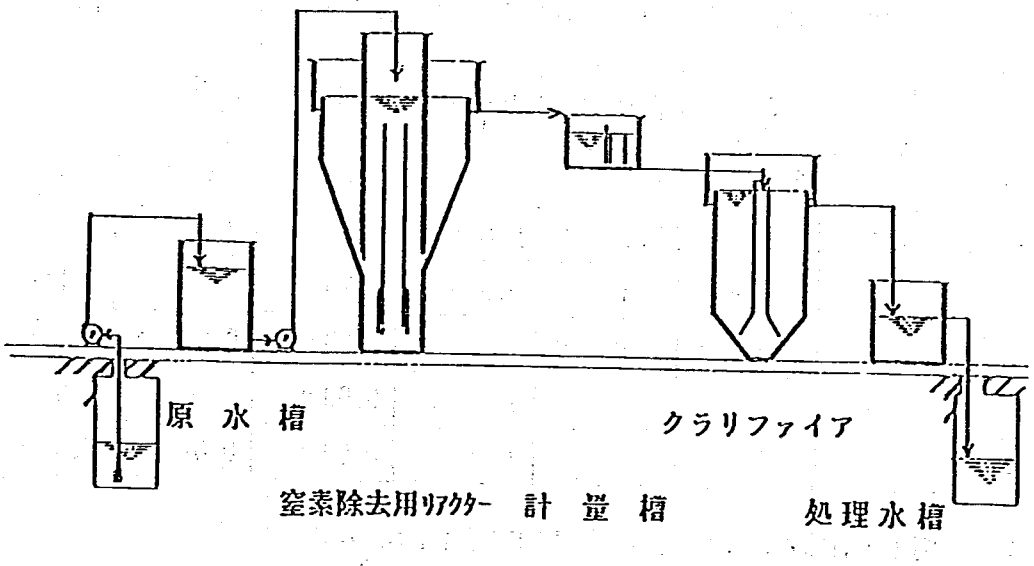


2.6　実下水に対する実用性の検討

図-3にパイロットプラントのフローシートを示す。間欠曝気懸濁粒子法を適用する窒素除去用リアクターは反応部の有効容積が 1.37㎥であり、これに最終選定した担体を見かけ容積で８％添加した。

下水処理場の最初沈殿池流出水を11.5㎥／日通水した。好気時にはリアクター内の溶存酸素濃度を２～３mg／ℓに保つように曝気し、嫌気時には完全に曝気を停止した。

図－３　パイロットプラントのフローシート



3．結　　果

3.1　担体の物理化学的性質

市販品のなかから比較的安価な担体を４種類選びそれぞれの化学成分を表-3にまとめた。担体A，B，C，Dの価格は、それぞれ15～20円／kg、15～20円／kg、15～20円／kg、95円～ 150円／kgである。

担体の安全性を検討するための溶出試験結果と公害規制例を表-4にまとめた。表-4より４種類の担体は、いずれも安全であることがわかる。

表-5に担体の物理化学的性質をまとめた。

表－3　担体の化学成分

担体		化学成分 (%)								
記号	品名	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2
A	硅砂	92.7	3.7	0.2	0.4		—	0.2		—
B	頁岩を原料とする 軽量骨材	69.3	16.2	5.3	1.6	1.7	—	2.4	2.7	—
C	石炭灰を原料とする 軽量骨材	68.1	11.0	8.1	5.2	0.7	0.4	3.0	1.1	—
D	クリストバライト担体	87.4	5.2	1.6	0.3	0.6	—	0.2	0.7	0.2

表－4　公害規制例と担体溶出試験結果

成分	規制例 (注1)			担体		
	1	2	3	B	C	D
アルキル水銀	検出されない	検出されない	検出されない	検出されない	検出されない	検出されない
全水銀	5ppb以下	5ppb以下	検出されない	0.0ppb	0.5ppb以下	1ppb以下
カドミウム	0.3ppm以下	0.1ppm以下	0.05ppm以下	0.0ppm	0.01ppm以下	0.00ppm
鉛	3 〃 〃	1 〃 〃	1 〃 〃	0.0 〃	0.05〃	0.2 〃
六価クロム	1.5 〃〃	0.5 〃〃	0.5 〃〃	0.0 〃	0.05〃〃	0.0 〃
ひ素	1.5 〃〃	0.5 〃〃	0.5 〃〃	0.70〃	0.05〃	0.14〃
シアン	1 〃 〃	1 〃 〃	1 〃 〃	0.00〃	0.01〃〃	—
全クロム	—	—	1 〃 〃	0.00〃	—	0.0 〃
銅	—	—	1 〃 〃	0.00〃	0.01〃〃	0.00〃

注1　例1：有害な産業廃棄物に係る判定基準を決める総理府令

例2：排水基準を定める総理府令

例3：神奈川県公害防止条例規則による排水基準

表－5　担体の物理化学的性質

項　目	担体			
	A	B	C	D
真比重	2.65	2.35	2.24	2.35
絶乾比重	2.65	1.6	1.4	1.1
粒度分布（mm）	0.2 － 0.3	0.2 － 0.5	0.2 － 0.5	0.2 － 0.5
吸水率（%）	0.2	7.0	16.3	41.5
比表面積（㎡/g）	1.5	0.2	1.0	31.7
細孔分布（μ）	——	0.0075 － 55	0.0075 － 55	0.0015－0.020
平均細孔径（μ）	——	0.075	4.9	0.1

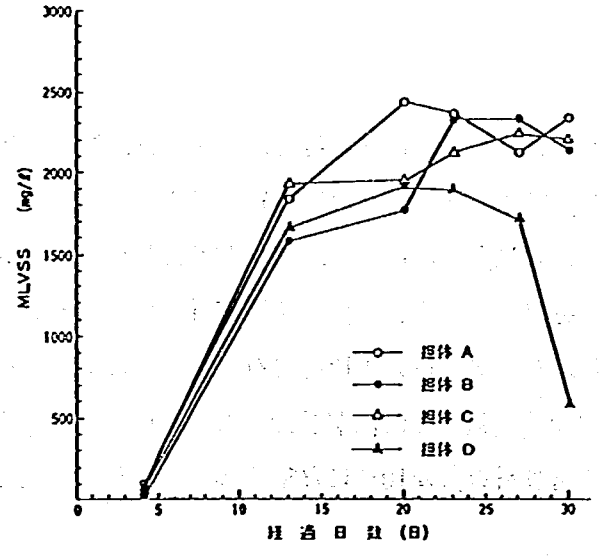
3.2　担体の比較試験

図-4に MLVSSの経日変化をまとめた。担体DのMLVSS が23日以降、急激に低下したのは後にのべる担体のリアクター外への流出が原因である。その他の担体A，B，C間には差はみとめられない。

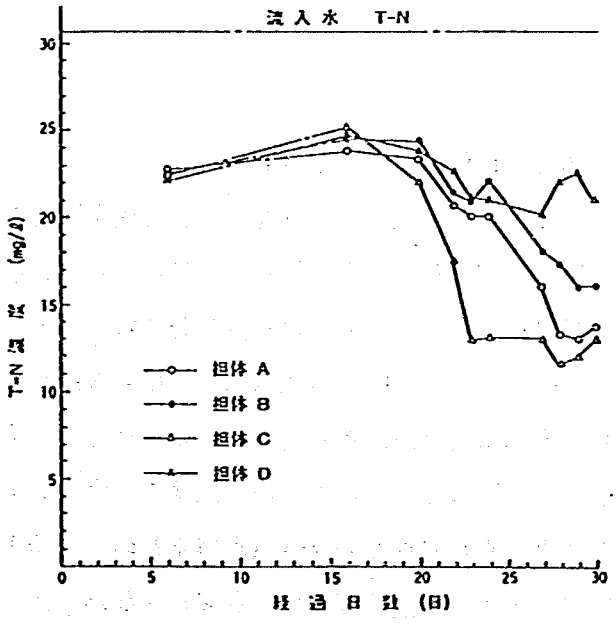
図-5にT－Nの経日変化を、図-6にTOCの経日変化をまとめた。TOCは試験開始後、短時間でも除去された。処理水のTOCの経日変化を見ると、各担体とも、ほぼ同じで、その差は認められない。

硝化・脱窒反応は、MLVSS および処理水のTOCが、ほぼ一定となる22日後頃から進みはじめた。担体４種のなかで最も早く硝化・脱窒が進行し馴養日数が少ないのは担体Cであった。以下担体A，Bの順である。担体A，B，Cのなかで最も比表面積が大きいのはAである。したがって単に比表面積のみによって担体の評価はできないことが明らかになった。

図－4　MLVSSの経日変化



図－5　T－Nの経日変化



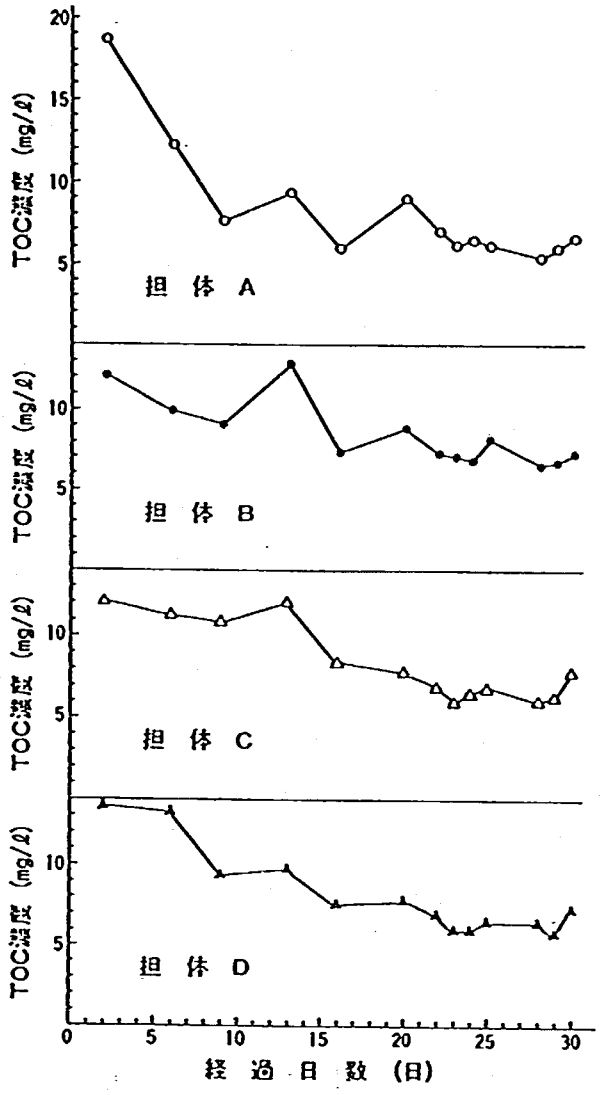
試験終了後リアクター内の担体を全量抜き出して回収率を求めたところ、担体A，B，C，Dの回収率は、それぞれ95.7%、90.3%、70%、32.6%であり、絶乾比重の小さいほど流出量が大きかった。

担体Dの流出は、いちぢるしく、その理由として絶乾比重が小さいことの外に、担体の摩耗による粉化が考えられる。試験開始後ただちに担体Dの処理水は微粉によって淡褐色に着色し、処理水受槽で沈んで分離できなかった量が30%に達した。

担体Dに次いで流出量が多いのは担体Cである。これは絶乾比重が担体Dについで小さいためと考えられるが、以後その対策として粒径を0.2~0.5 mmから 0.3~0.5 mmへ大きくすることにした。

担体Dは摩耗が激しく、使用に適さないことから、また、担体Bは製造中止になったことから、検討の対象外とし、担体A、Cを2次選定した。

図－6　ＴＯＣの経日変化



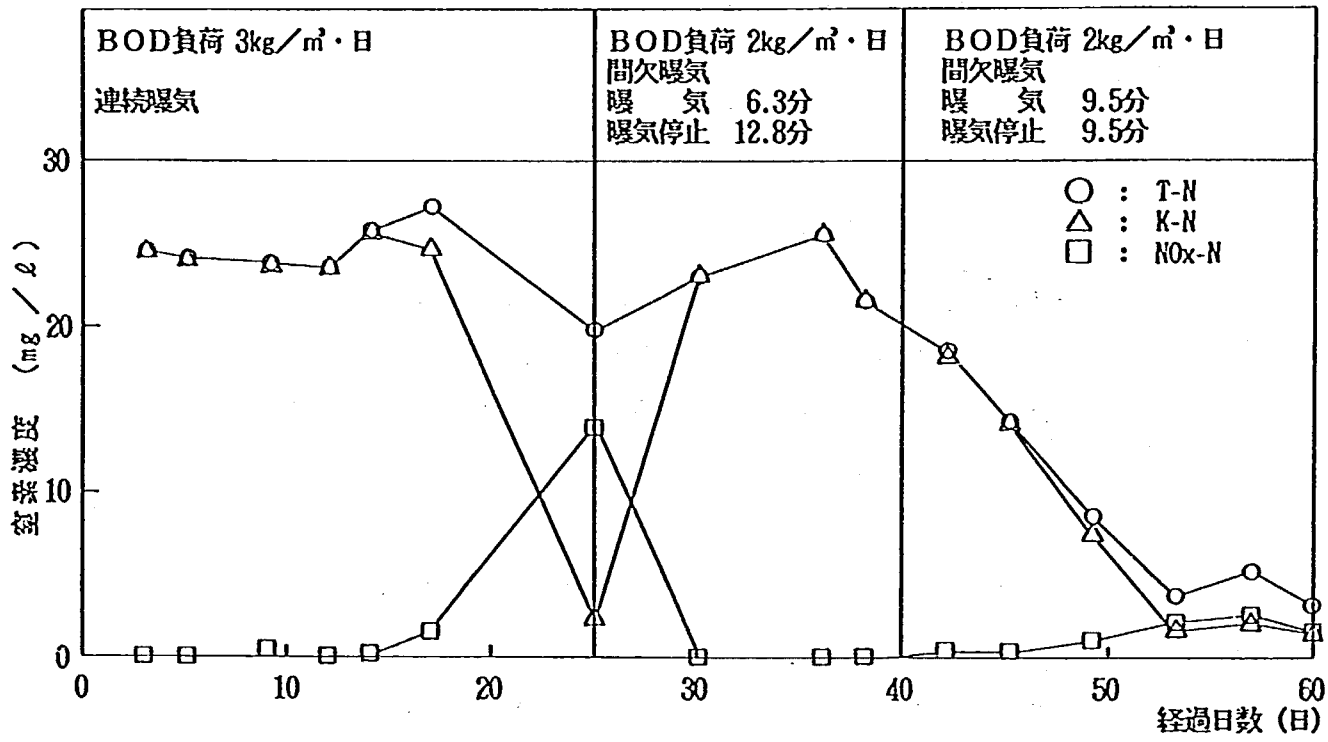
3.3　担体の比較試験（2）

2次選定した硅砂と軽量骨材（石炭灰を原料としたもの）を用いて馴養を行った。水温は20℃、担体濃度は10%として、曝気停止時には窒素ガスを送入した。結果を図7、8（次頁）に示す。

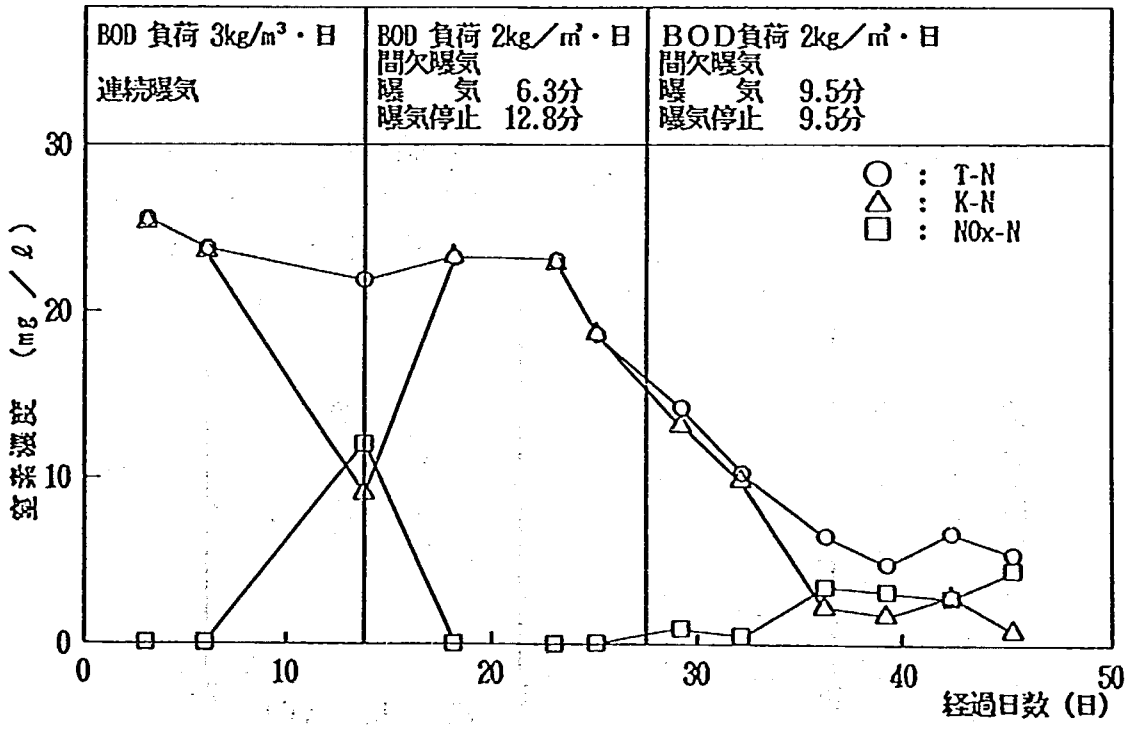
はじめ、やや高めのＢＯＤ負荷(3.0kg／㎥・日）で連続曝気運転を行った。硝化が進行したのち、曝気時間／曝気停止時間の比（以下「O／A比」と記す）を 1/2、ＢＯＤ負荷を2kg／㎥・日とする間欠曝気運転に切り換えたところ、硝化が進行しなくなった。そこで、O／A比を 1/1に切り換えて運転し、馴養を完了した。このことから馴養の順序としては、①連続曝気　②硝化が進行したのちO／A比を徐々に小さくして行く間欠曝気が望ましい。硅砂よりも軽量骨材の方が10日ほど早く馴養できたが、馴養完了後の処理成績は両担体とも変わらなかった。

硅砂は、軽量骨材に比べて最初は微生物が付着しにくいが、一旦微生物が付着してしまうと処理成績に差がなくなるので、軽量骨材よりいつでもどこでも容易に入手し易いことを考慮し、総合的な観点から硅砂を最終選定した。

図－7　硅砂による馴養経過



図－8　軽量骨材による馴養経過



3.4　担体濃度の検討

石炭灰を原料とする軽量骨材を用いて、曝気停止時に窒素ガスを送入しない運転により、担体濃度の影響を検討した。ＢＯＤ負荷 1.5kg／m³・日、曝気時間10分、曝気停止時間20分、ＨＲＴ 1.9時間で試験した。結果を表-6にまとめた。

担体濃度５％では、処理水Ｔ－Ｎは10mg／ℓ以下とならなかった。担体濃度９％では、若干の担体の流出が認められた。担体濃度が７および８％では、水温が15℃においても処理水Ｔ－Ｎは10mg／ℓ以下となり、担体の流出もなく、安定な運転ができた。以上の結果から、担体濃度は７～８％が適当であることがわかった。

表－６　担体濃度の検討結果

担体濃度(%)	MLVSS (mg／ℓ)		NH_4-N(mg／ℓ)		NOx N(mg／ℓ)		T-N (mg／ℓ)		水温
	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	(℃)
9	9800~11000	10100	3.2~3.9	3.5	3.2~4.6	3.9	8.7~9.7	9.2	15
8	8700~10000	9200	3.9~4.5	4.3	3.7~4.2	4.0	7.6~8.7	7.9	15
7	7300~ 8000	7700	2.6~3.0	2.9	3.9~4.5	4.2	6.5~7.6	7.2	15
5	4700~ 5400	5000	4.2~5.5	4.9	5.7~7.0	6.3	10.0~12.0	11.2	20

3.5　硝化・脱窒特性の検討

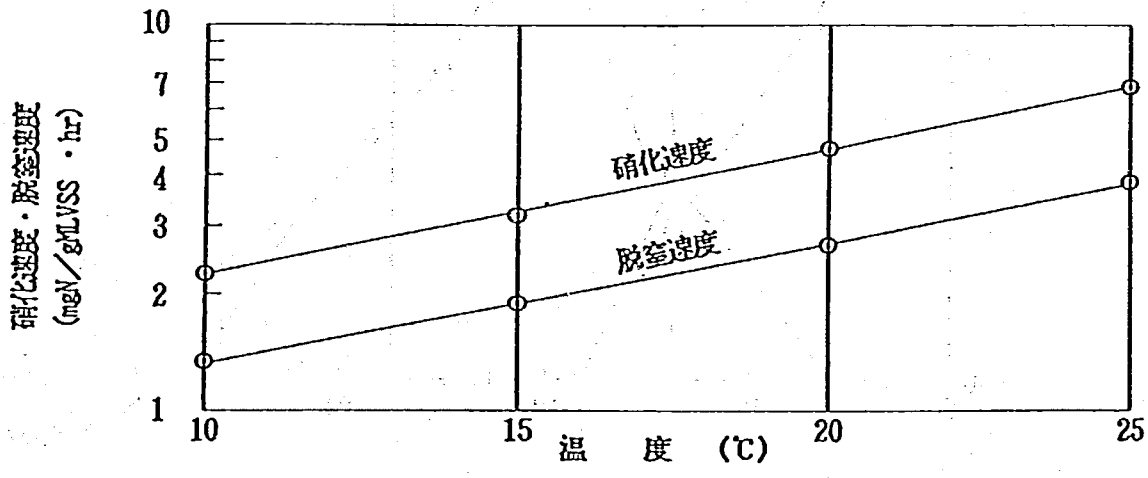
石炭灰を原料とする軽量骨材を用いた回分試験の結果を図-9にまとめた。水温20℃における硝化速度および脱窒速度は、生物浮遊法では２および１mgN/g MLSS・hr 程度であるが、本法では 4.8および 2.8 mgN/g MLVSS・hrであった。硝化速度・脱窒速度と温度の関係を式(1)、(2)に示す。

$$R_N(t) = R_N(20) \cdot 1.08^{(t-20)} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

$$R_D(t) = R_D(20) \cdot 1.08^{(t-20)} \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

ここに t：温度（℃）、$R_N(t)$：t℃における硝化速度（mgN/g MLVSS・hr）
$R_D(t)$：t℃における脱窒速度（mgN/g MLVSS・hr）

図－９　硝化速度・脱窒速度



3.6　実下水に対する実用性の検討

最終的に選定した硅砂を担体として使用して、フィールドテストを実施した。

試験開始直後は、最初にやや高めのBOD 負荷をかけて連続曝気運転し、次に硝化が進行した後、曝気時間を徐々に長くしていく間欠曝気運転を行って馴養した。ここでは、馴養完了後の試験結果の一例として試験開始後102日から133日までのデータを以下に示す。

3.6.1　試験条件

(1) 供試装置 —— リアクターの反応部は、縦700㎜×横700㎜×水深2800㎜、容積1.37㎥である。

(2) 供試担体 —— 硅砂（粒径0.2～0.3㎜）を反応部容積に対し、8%添加した。

(3) 処理水量 —— 11.5㎥／日とした。

(4) 滞留時間 —— リアクターの反応部の滞留時間は2.9時間である。

(5) 曝気条件 —— 曝気時間15分、曝気停止時間15分の間欠曝気を行った。

(6) 供試原水 —— 下水処理場の最初沈殿池流出水を原水とした。原水の水質はBOD110～160㎎／ℓ、T-N 35～60㎎／ℓ、NH_4-N30～40㎎／ℓである。水温は28～29℃であった。

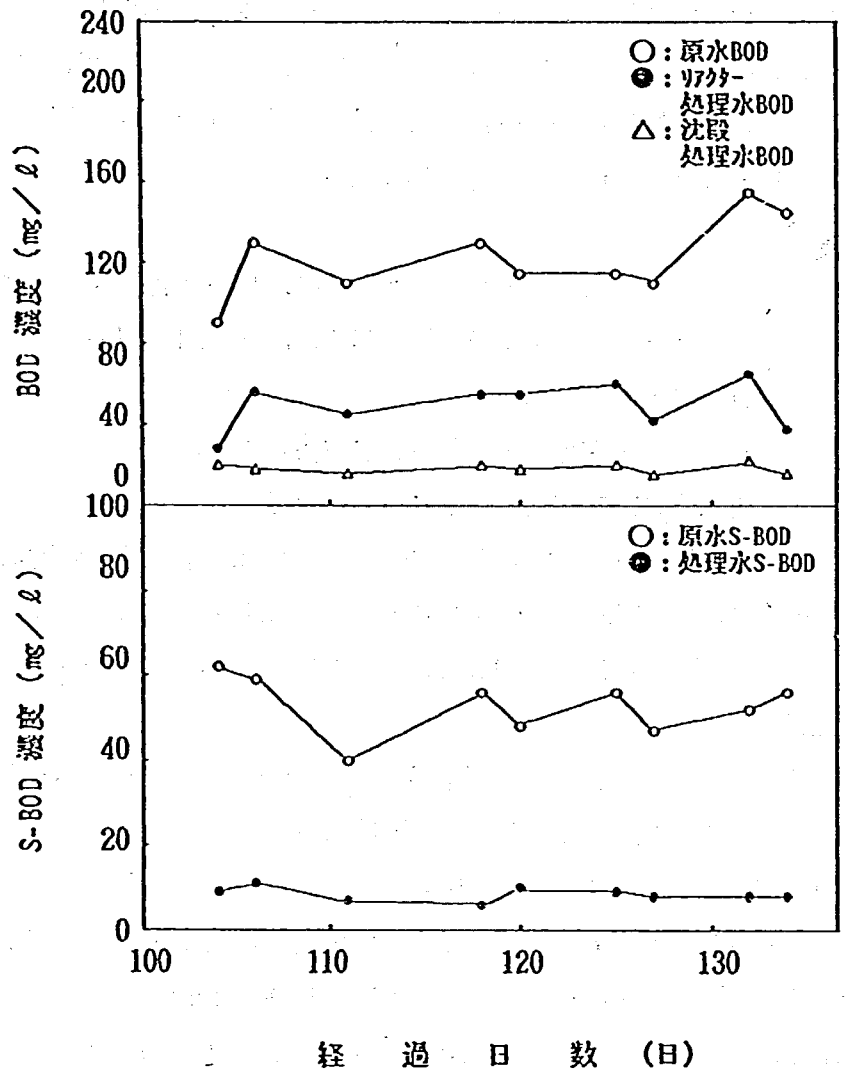
(7) 容積負荷 —— BOD容積負荷は0.9～1.3 kg／㎥・日、T-N 負荷は0.3～0.5kg／㎥・日である。

3.6.2　試験結果

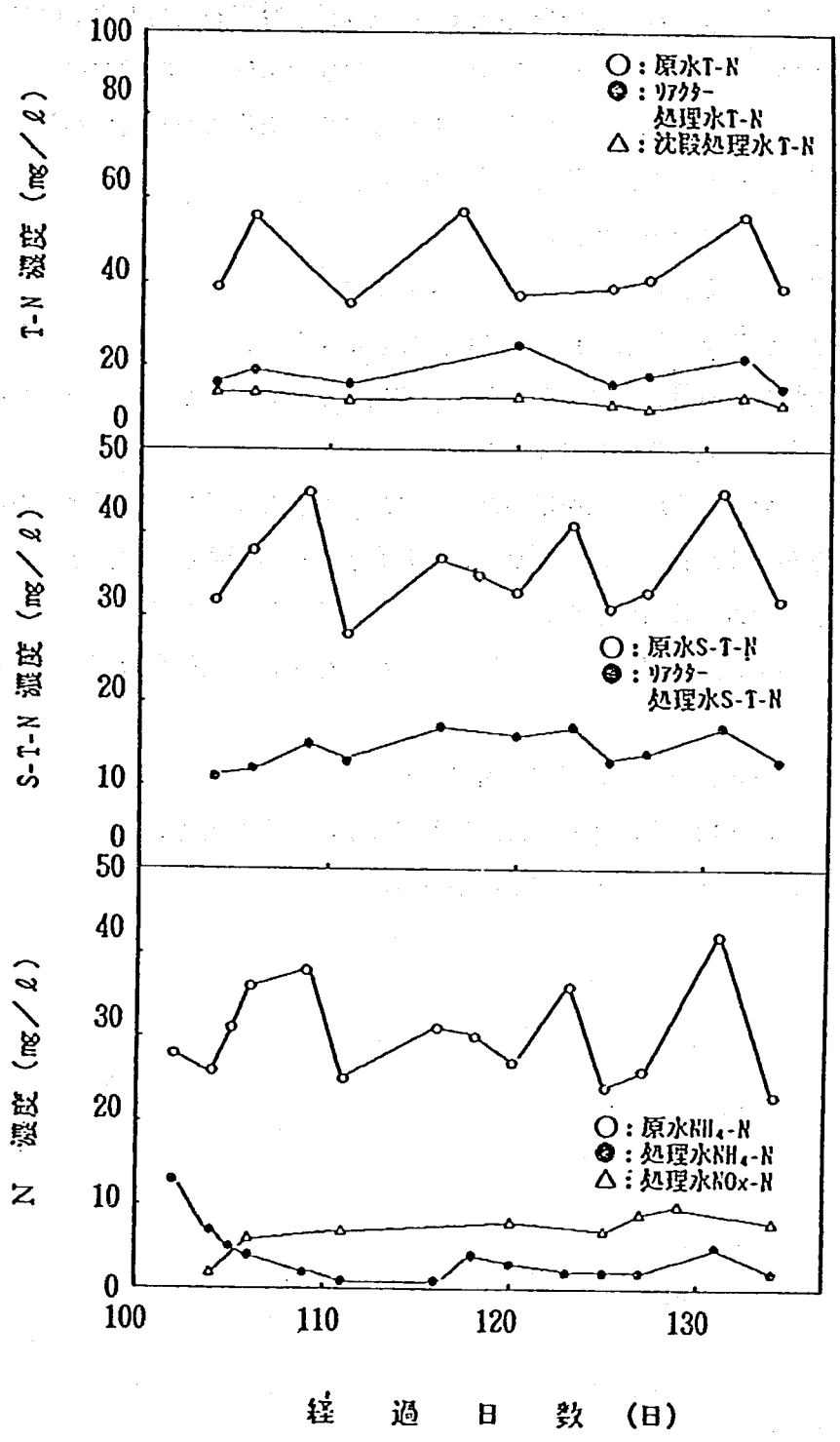
図-10にBODの処理状況を示す。リアクター処理水では、リアクターからのSS流出があるためトータルのBOD が40～60㎎／ℓ残留するが、最終沈殿池流出水では10～20㎎／ℓであった。また、溶解性BOD では、原水50㎎／ℓに対し、処理水10㎎／ℓであった。

図-11 に窒素系の処理状況を示す。T-N では、原水40～60㎎／ℓに対して処理水は10㎎／ℓをわずかに上まわる程度であった。処理水に残留する窒素の内訳は、NH_4-Nが約２㎎／ℓ、NO_3-Nが８～10㎎／ℓであり、処理水T-Nを更に改善するには脱窒を促進させる必要が認められる。

なお、実験期間中のMLVSS濃度は7000～9000㎎／ℓであり、リアクターの反応部MLVSSの約90%が結合固定化されており、結合固定化担体の導入により微生物の高濃度化が達成されていることが分かる。


240
200
160
120
80
40
0
BOD 濃度 (mg／ℓ)
○：原水BOD
●：リアクター
処理水BOD
△：沈殿
処理水BOD
100
80
60
40
20
0
S-BOD 濃度 (mg／ℓ)
○：原水S-BOD
●：処理水S-BOD
100
110
120
130
経 過 日 数 (日)

図－１０　ＢＯＤ処理状況


T-N 濃度 (mg/ℓ)
100
80
60
40
20
0
○：原水T-N
◉：リアクター
処理水T-N
△：沈殿処理水T-N
S-T-N 濃度 (mg/ℓ)
50
40
30
20
10
0
○：原水S-T-N
◉：リアクター
処理水S-T-N
N 濃度 (mg/ℓ)
50
40
30
20
10
0
○：原水NH_4-N
◉：処理水NH_4-N
△：処理水NOx-N
100
110
120
130
経過日数 (日)

図－１１　窒素処理状況

4．結　　論

(1) 1次選定した市販の比較的安価な4種類の無機系担体（硅砂、頁岩を原料とする軽量骨材、石炭灰を原料とする軽量骨材、クリストバライト担体）は、いずれも安全上問題がない。

(2) 合成下水を用いた比較試験の結果、馴養日数が最も少ないのは石炭灰を原料とした軽量骨材であり、次に硅砂、頁岩を原料とした軽量骨材の順であった。

(3) 単に比表面積によって無機系担体の評価はできない。

(4) クリストバライト担体は、摩耗が激しく、使用に適さない。

(5) 頁岩を原料とした軽量骨材は、製造中止のため使用できなくなった。

(6) 石炭灰を原料とした軽量骨材は、リアクターからの流出量が比較的多かったので、粒径を 0.2～0.5 mmから 0.3～0.5 mmへ大きくする必要がある。

(7) 2次選定した担体について、合成下水を用いた比較試験を実施した結果、硅砂より石炭灰を原料とした軽量骨材の方が早く馴養できた。しかし、馴養完了後の処理成績には差がなかった。

(8) 総合的にみると、硅砂の方が容易に恒久的に入手できるため、硅砂を最終選定した。

(9) 担体の馴養手順としては、連続曝気による生物膜付着後、徐々に曝気停止時間を増加させて行く方法が望ましい。

(10) 担体濃度は、リアクター容積の7～8％が適当である。

(11) 硝化速度・脱窒速度は、生物浮遊法より間欠曝気懸濁粒子法の方が大である。

(12) 最終選定した硅砂は、実下水に対しても実用性がある。

⑳ 微生物固定化担体の評価と開発に関する共同研究
(メタン菌群、酸生成菌群のための結合法固定化担体の開発)

1. 開発目的

本研究は、汚泥処理用リアクタにおいて、反応に関与するメタン菌群、酸生成菌群を高濃度に保持させ汚泥処理の効率化に資する結合法固定化担体の開発を行うことを目的とした。

この固定化担体の開発は別途「汚泥処理用バイオリアクタの開発に関する共同研究」に関連し、汚泥用流動床を対象とした最適担体の探索を目的として微生物付着能力および汚泥中での流動性調査などから担体物性条件の検討を行うことによって実施した。

2. 方法

2.1 調査フロー

本研究は、図－1に示す調査フローに基づき主に次の3点から最適担体の検討を行った。

a) 微生物付着能力調査実験

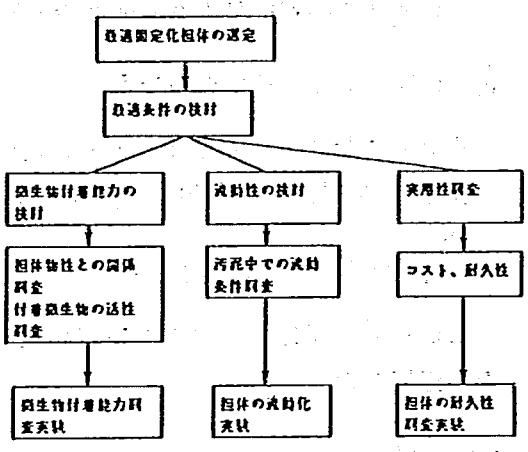
微生物付着能力と担体物性の関係を調査

b) 担体の流動化実験

汚泥中で安定した流動を行うための担体物性を調査

c) 担体の耐久性調査実験

流動による担体の摩耗量から耐久性を調査



図－1 調査フロー

2.2 評価方法

2.2.(1) 微生物付着能力調査実験

調査は、現在入手可能な担体をリストアップし、その物性を分析するとともに合成基質による嫌気性菌群の付着テストを実施することによって担体物性と付着微生物量の関係を把握し、微生物付着能力に優れる担体物性を評価した。評価にあたって測定した物性と微生物量は、表－1、2に示す。

ここで、嫌気性菌群である酸生成菌群とメタン菌群が担体への付着性において同等であると仮定しメタン菌群よりも増殖速度が速い酸生成菌群優占条件下でコーンスチープリカ合成培地による担体の微生物付着テストから担体物性との関係を洗い出し、リストアップした担体を絞りこんだ。ついで、絞りこんだ担体についてメタン菌群優占条件である酢酸培地での長期間(4ケ月間)付着培養実験を行い、担体物性と微生物付着量の関係を確認するとともにメタン発酵活性の評価をおこなった。

表－1　担体物性分析項目

測定項目		測定方法
かさ比重	ゆるめ	シリンダー法による
	かため	シリンダー法による(50回タッピング)
真比重		ピクノメータ法による
安息角		パウダーテスト法による
平均粒径		JIS K1474に準じたフルイ分け法による累積パーセント50%に相当する径
比表面積		水銀圧入法による
総細孔容量		水銀圧入法による

表－2　付着微生物量評価項目

分析項目	対象	分析方法
K-N(W/WS)	微生物を保成する窒素から微生物量を評価する	下水道試験法による
TOC(mg/g)	微生物を保成する炭素から微生物量を評価する	担体を超音波処理後沪過して上澄水をTOC計にて測定
ATP(mol/g)	微生物が活動するために必要なエネルギ量から生菌量を評価する	下水道試験法(ボイリングトリス法)による
NADH(mol/g)	微生物の中間代謝物質を示し微生物量活性度を評価する	蛍光光度法
F420(LT/g)	メタン菌群に特有な補酵素量を示しメタン菌活性量評価を行う	蛍光光度法
技法	走査型電子顕微鏡(SEM)による微生物付着状態の観察	臨界点乾燥処理後観察

2.2.(2)　担体の流動化実験

水および汚泥を流動媒体とした担体の流動化実験を行い、汚泥中で安定した流動状態を維持するための担体物性条件を検討した。

流動状態の評価は、次の項目によって行った。

a)　空塔速度(LV)に対する展開率の測定

b)　目視による流動状態の観察

主として担体のキャリオーバー(担体のリアクタ外への流出)発生、およびチャネリング(短絡流の発生)、スラッギング(担体がブリッジングを起こし層状に上昇)の有無を観察した。

2.2.(3)　担体の耐久性調査実験

代表担体を選定して水中での流動化実験を行い流動による担体の摩耗量を循環水中SSの増加量から評価した。

2.3　実験要項

2.3.(1)　微生物付着能力調査実験

a)　調査担体

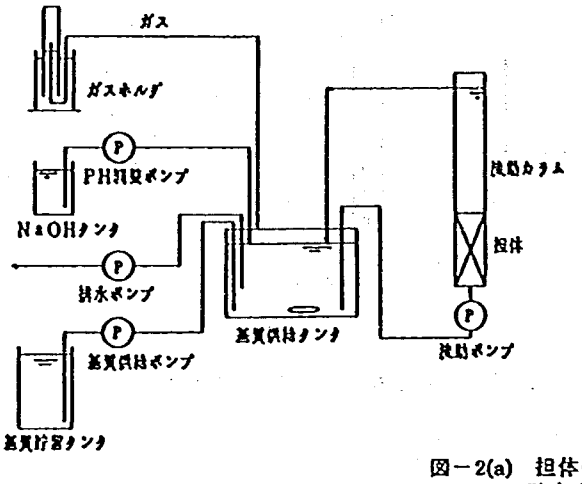
表－3に示す。

b)　装置および条件

図－2(a),(b)に示す。

表－3　担体物性分析結果

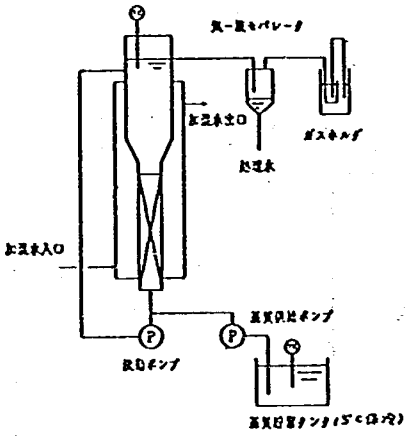
担体名	かさ比重		真比重	安息角(deg)	平均粒径(mm)	比表面積(m^2/g)	総細孔容量(ml/g)	備考
	ゆるめ	かため						
活性炭A	0.454	0.474	1.78	42	1.1	881.7	0.6998	
活性炭B	0.542	0.561	1.634	33	0.64	581	0.6558	球状
ゼオライトA	0.73	0.863	2.213	44	0.33	31.8	0.643	
活性炭C	0.417	0.448	1.757	44	1.45	851	0.44	
天然鉱物A	0.66	0.72	2.21	40	0.91	65.6	0.439	
ゼオライトB	0.658	0.717	2.208	44	1	27	0.427	
天然鉱物B	0.749	0.77	2.332	45	6.2	76.3	0.333	
CBキャリア	0.88	0.904	2.641	37	3.5	1.5	0.1836	球状
珪砂A	1.456	1.594	2.642	39	0.49	2.1	0.1806	
珪砂B	1.477	1.597	2.572	38	0.62	1.9	0.1572	
アンスラサイト	0.674	0.984	1.069	41	0.81	0.31	0.0959	
ポリプロピレン	0.541	0.556	0.929	32	1.95	0.1	0.0635	球状
スチレン	0.659	0.663	1.037	28	3.05	0.3	0.0627	球状
PVC	0.795	0.813	1.319	40	2.4	0.3	0.0408	
ガーネット	2.224	2.457	4.049	38	0.38	0.3	0.0152	
ガラスビーズ	1.49	1.51	2.47	25	1.2	0.3	0.009	球状



投入基質組成

組成	コーンスチプリカー(2倍希釈溶液) 6.8ml グルコース(30%溶液) 10.2ml 水 1 lまでメスアップ
成分	CODcr 6000mg/l, T-N 136mg/l T-P 68mg/l, TOC 1800mg/l

図－2(a) 担体の微生物付着能力調査実験装置
(酸生成菌群優占条件での微生物付着量調査)



CH_3COOH	2000mg/l
KH_2PO_4	750mg/l
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	360mg/l
NH_4Cl	1000mg/l
レシスチイン	300mg/l
微量金属	9ml/l
ビタミン	5ml/l
K_2HPO_4	750mg/l
$NaHCO_3$	3500mg/l

図－2(b) 担体の微生物付着能力調査実験装置
(メタン菌群優占条件での微生物付着量調査)

表－4 担体の流動化実験供試担体

名称	真比重	粒径
活性炭A	1.78	1.1
砂	2.54	0.49
	2.68	1.00
	2.61	1.45
砂利	2.61	2.35
CBキャリヤ	2.54	3.05
	2.54	3.80
ガーネット	3.97	0.38
	3.84	1.30
天然粒状C	2.261	4.00
	2.219	5.90
	2.32	6.50

2.3.(2) 担体の流動化実験

a) 調査担体

表－4に示す。

b) 装置および条件

図－3に装置を示す。また、流動性調査のために対象とした流動媒体を下記に示す。

①水道水

②CMC(酢酸メチルセルロース)溶液 ： 粘度調整溶液として使用

③汚泥 ： 余剰汚泥TS＝1.2% 粘度36cp

④ 消化汚泥TS＝2.0~2.2% 粘度100~120cp

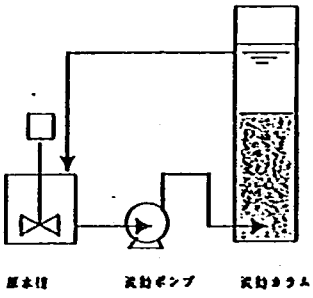
2.3.(3) 担体の耐久性調査実験

a) 調査担体

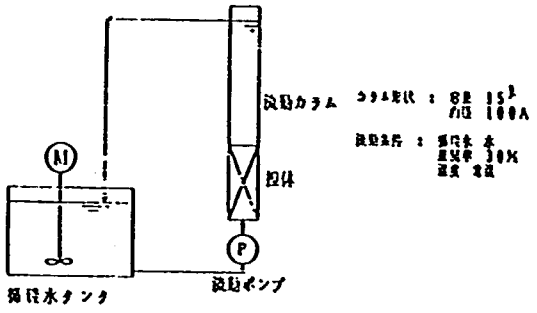
代表的担体としてCBキャリア(セメント系造粒物)、砂利、活性炭Cを対象とした。

b) 装置および条件

図－4に示す。



図－3　流動化実験装置



図－4　担体の耐久性調査実験装置

3. 結果

3.1　微生物付着能力調査実験

3.1.(1)　酸生成菌群優占条件における付着性

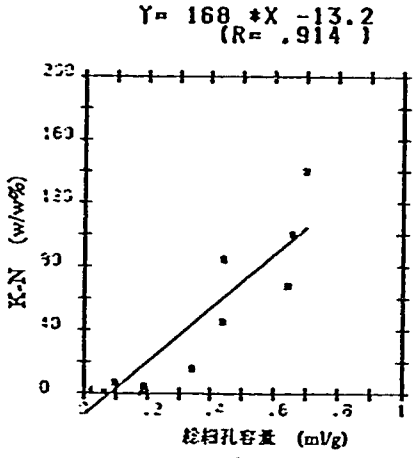
24時間培養および12日間培養における微生物付着量測定を行った結果を表－5、6に示す。

表－5　24時間培養後の微生物付着量

担体名	付着K－N (mg/g)	付着TOC (mg/g)
活性炭A	0.7046	3.2046
活性炭B	0.5509	0.754
活性炭C	0.543	1.154
ゼオライトA	0.4012	0.3237
天然鉱物A	0.3436	0.225
天然鉱物B	0.0933	0.3324
アンスラサイト	0.0519	0.0804
CBキャリヤ	0.0304	0.284
ガーネット	0.0135	0.0339
PVC	0.0129	0.044
スチレン	0.0102	0.134
ガラスビーズ	0.0038	0.0739
珪砂A	0.0041	0.0218
ポリプロピレン	0.0037	0.263

表－6　12日間培養後の微生物付着量

担体名	付着TOC (mg/g)	ATP×10¹¹ (molV/g)	NADH×10⁹ (molV/g)
ゼオライトA	20.43	53.0	19.0
活性炭B	15.32	28.0	40.0
珪砂A	1.92	15.6	5.8
活性炭A	1.63	37.0	4.2
活性炭C	0.92	22.0	4.4
天然鉱物A	0.83	14.0	2.5
ゼオライトB	0.46	22.0	6.9
PVC	0.24	1.6	1.2
CBキャリヤ	0.24	3.1	3.0
珪砂B	0.20	4.9	1.8



図－5　総細孔容量と付着K-N

a) 24時間培養による微生物付着量を比較すると活性炭A、活性炭B、活性炭Cが特に付着K－N, TOCが多く、微生物付着能力が優れた。

b) 12日間培養では活性炭B、ゼオライトAの付着TOCが多くなった。この結果は24時間培養における付着能力と若干異なる傾向を示し、24時間培養実験のみでは担体の微生物付着能力を評価できないものと考える。

c) 担体物性と付着微生物量の関係を単相関分析によって調査すると、総細孔容量との相関が高く、多孔性担体の微生物着能力が優れることが分かった。図－5に総細孔容量と付着K-Nの関係を示す。

d) 付着微生物の活性量を調査するためATP、NADHの測定を行ったがTOC、K-Nから見た微生物量との強い相関は認められなかった。微生物当りのATP、NADHが菌種によって異なる量となることが報告されており、コーンスチープリカーを用いた酸生成菌群優占条件の培養であるために、菌種が複雑なことから微生物量との関連性が見いだせなかったものと考える。

3.1.(2) メタン菌群優占条件における微生物付着能力

前項結果から総細孔容量に着目してリストアップした担体を絞りこみ、活性炭A、活性炭B、CBキャリヤ、珪砂を代表担体として採用し酢酸培地を使用した長期間培養実験を行った。

実験は、基質が豊富な条件で担体物性の差が付着微生物量に現れることを予測して酢酸負荷100g/l·D(107g-CODcr/l·D)にて約4ケ月間連続培養を行い、発生ガス組成からメタン菌群の増殖を確認した。担体の付着微生物量は、基質分解率、発生ガス量が定常状態となった後に測定を行った。結果を表－7に示す。

表－7 メタン菌群付着テスト結果

担体名称	総細孔容量(ml/g)	比表面積(m²/g)	付着TOC		付着K-N		ATP ×10¹¹		NADH ×10⁸		F_{420}		基質分解率(%)	ガス量(l/g-TOC)
			(mg/g)	(%)	(g/g %)	(%)	(mol/g)	(%)	(mol/g)	(%)	(I.T/g)	(%)		
活性炭B	0.6558	681	0.74	100	0.09	100	9.3	100	21.2	100	23.08	100	68~82	0.2~0.4
活性炭A	0.6938	892	1.37	185	0.125	138	17.6	188	6.5	31	18.14	79	82~93	0.2~0.55
CBキャリヤ	0.1896	1.5	0.22	30	0.072	80	4.4	48	10.8	51	33.33	144	85~94	0.2~0.6
珪砂A	0.1806	2.1	0.26	35	0.059	65	6.8	73	10.5	50	19.03	83	75~83	0.2~0.4

注)各付着微生物量右欄の(%)はそれぞれ活性炭B.の値を100として他担体の割合を示した

a) 担体物性と微生物付着能力

TOC, K-Nを微生物量と相関のある分析項目とし、担体毎の微生物付着量を比較すると、CBキャリヤ、珪砂Aは同等量であったが、活性炭Aは約6倍、球状活性炭は約3倍の微生物を付着させることが可能であった。担体物性と比較すると、図－6に示すように前項と同様、CBキャリア、珪砂Aに対し約4倍の総細孔容量を持つ活性炭A、Bの付着微生物量が大きい傾向を示した。一方比表面積はCBキャリア、珪砂A対して活性炭A、Bは300~400倍あるものの付着微生物量の差は3~6倍にすぎなかった。このことから、微生物付着能力へ寄与する担体物性は総細孔容量の方が比表面積に比較して大きいものと考える。

b) 付着微生物のメタン発酵活性

付着微生物の活性量はATP、NADH、F_{420}の測定によって評価したようとしたが、基質分解率に注目するとF_{420}のみ傾向が一致した。基質分解率は、メタン発酵活性を表すものであることからF420がメタン菌の活性量を表すものと考えた。。実験結果より、付着物のF_{420}はCBキャリアが33.33(I.T/g)、珪砂Aが19.03(I.T/g)、に対し、活性炭Aが18.14(I.T/g)、活性炭Bが23.08(I.T/g)であり、総細孔容量に係わらず同等量となった。

このことから、活性炭A,活性炭BはCBキャリアや珪砂Aに比較して総細孔容量は3~4倍あり、微生物付着能力自体は大きいものの、今回の実験における酢酸負荷100g/l·Dにおいて、基質分解率が90%程度にもなり、基質制限状態となってメタン菌活性は同等となったと考えられ、総細孔容量が大きいことによる微生物付着能力が発揮されていないことが分かった。

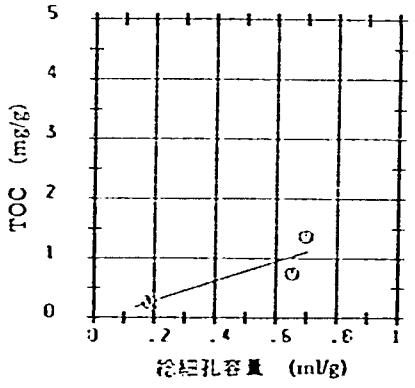
c) 培養状態の観察

活性炭A,活性炭Bの場合、発生ガスが担体に付着して浮上することにより、循環ラインへキャリーオーバーするトラブルが多発したのに対し、CBキャリアや珪砂Aの場合は皆無であった。このことから、活性炭系担体の微生物付着能力は優れているものの、そのままでは流動床担体として適用するのは難しいと考えられた。

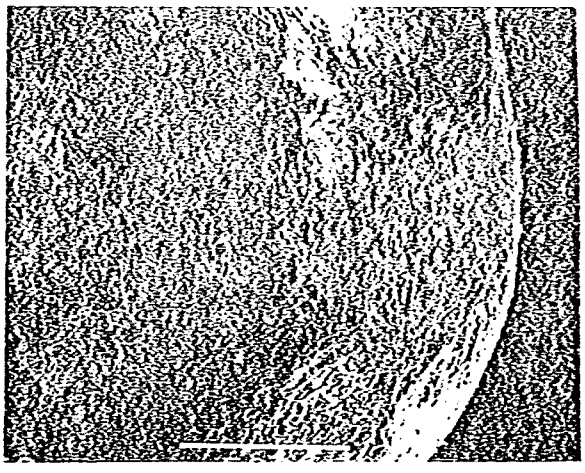
3.1.(3) 微生物付着状態

SEMによって、担体のメタン菌群付着状態観察を行い、CBキャリアを例にとってその写真を図－7(a)~(c)に示す。

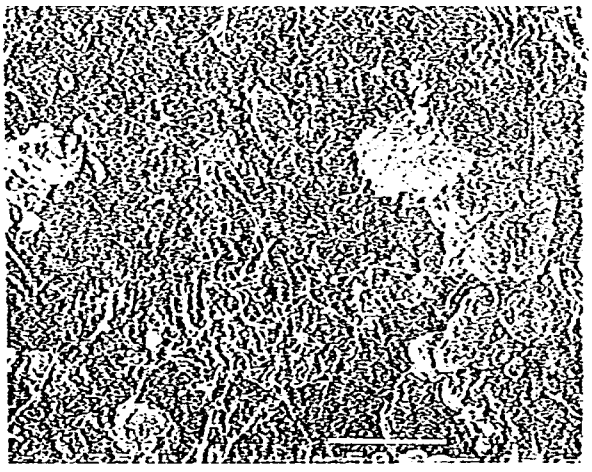
写真からメタン菌群が担体細孔部に集中して付着していることが分かり、総細孔容量と微生物付着能力の関連性が確認された。



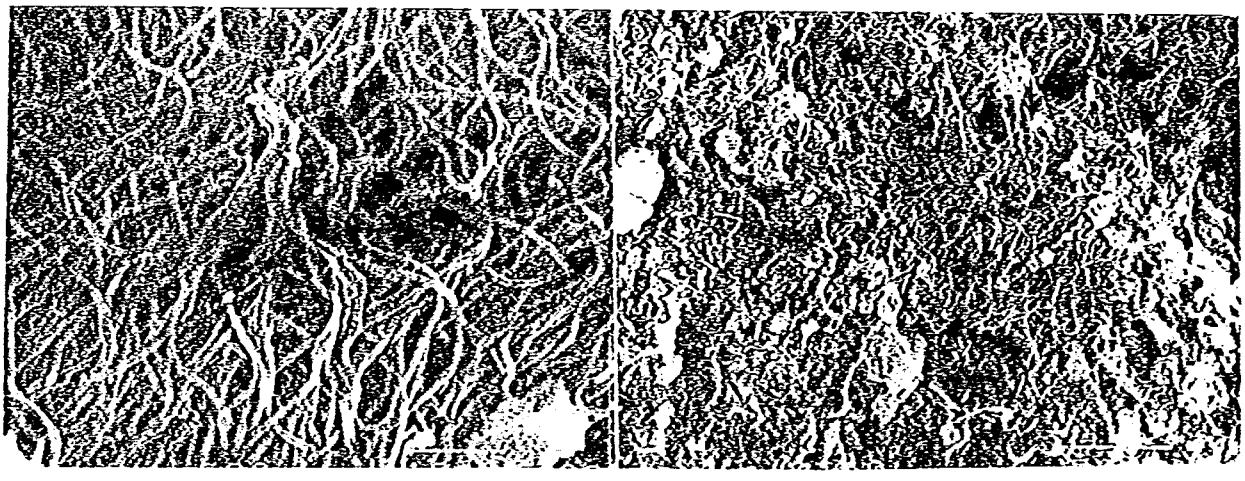
図－6 総細孔容量と付着TOC



図－7(a) 微生物付着状態(50倍)



図－7(b) 微生物付着状態(350倍)



図－7(c) 微生物付着状態(1500倍)

3.2 担体の流動化実験結果

3.2.(1) 流動媒体による担体流動性の相違

水および汚泥による流動特性の差異を砂を用いて調査した。

a) 余剰汚泥(TS＝1.25%,粘度36cp)と水における砂の空塔速度と展開率の関係を図－8に示す。水の流動は、汚泥の場合と全く異なった状態となった。つまり、50%の展開率を得る場合に水では約70m/hrの空塔速度が必要であるのに対して、汚泥では約25m/hrの低流速で良いことが分かった。

b) 水と汚泥の流動特性の差を粘度の差に起因するものと仮定して、CMCを用いた粘度調整溶液によって消化汚泥(TS＝2.9%,粘度120c.p)との流動特性の比較結果を図－9に示す。この結果から、粘度が同一でも流動媒体によって担体の流動特性は大きく変化することが分かった。この原因は汚泥中のとSS(浮遊物質)によるものと考えるが本研究では明らかにできなかった。

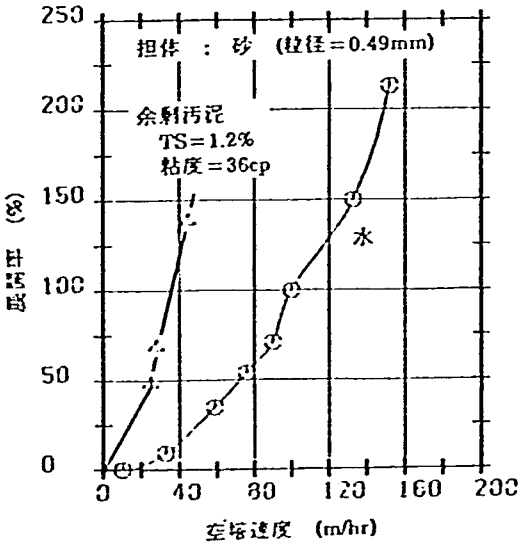
c) ここで流動特性を一般的に知られているRichardson-Zakiの式と比較したが、Richardson-Zakiの式は流動媒体のファクタとして粘度と比重があるが、汚泥の場合は粘度に注目しても流動特性は異なるものであったため、そのままでは適用が難しいことが分かった。

汚泥を対象とした担体の流動特性は水による空塔速度と展開率の関係よりも傾きが大きくなる傾向、すなわち、、同一展開率を得る場合に汚泥の場合の空塔速度は水による値より小さくなる傾向がある。したがって、排水処理に通常使用されている範囲の粒径の砂の場合は、空塔速度の変化量に対する展開率の増加割合が大きく、安定した流動状態を維持することが難しいことが分かった。

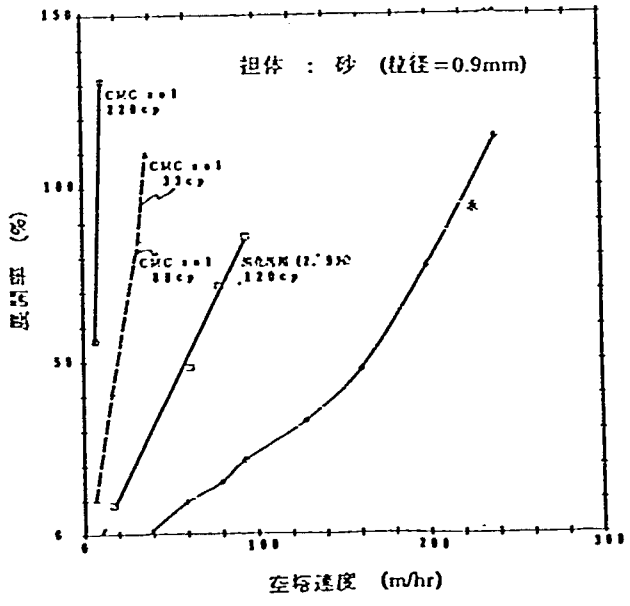
c.f. Richardson-Zakiの式は下式によってしめされ、このεによって展開率を求めることができる。

$V_{mf}/V_f=\varepsilon^n$　ここで、Vmf:空塔速度、Vf:終末速度、ε:空隙率

式中のnは粒子レイノルズ数の関数であり、終末速度V_fも流動媒体の粘度(ρ_f)、比重(μ_f)の関数でもあることからεはρ_f、μ_fに影響される。



図－8 砂の水と汚泥による流動特性の相違



図－9 展開率に与える流体粘度の影響

3.2.(2) 汚泥用担体の流動実験

前項では砂を用いて水と汚泥における流動特性の違いを調査したが、砂以外の物質についても消化汚泥中での流動特性について調査した。その結果を表－8に示す。

a) 真比重1.78と小さい活性炭Aは流動せず、全量キャリーオーバーした。また、真比重2.54の砂も粒径が0.49mmφのもの、さらに真比重3.9~4.0のガーネットでも粒径が0.38mmφの場合は安定した流動状態を得られなかった。

b) キャリーオーバーを起こさずに流動した担体は、真比重2.5、粒径1.45以上の砂、真比重3.8、粒径1.3以上のガーネット、真比重2.5、粒径3.05以上のCBキャリアおよび真比重2.2~2.3、粒径4以上の天然鉱物Cであった。汚泥中で担体を流動させるためには、汚泥粒子の上昇流に逆らって沈降できるような粒子重量が必要である。このため活性炭のように真比重が小さいもの、あるいは真比重が大きくても粒径が小さいものは流動担体に適さないことが分かった。

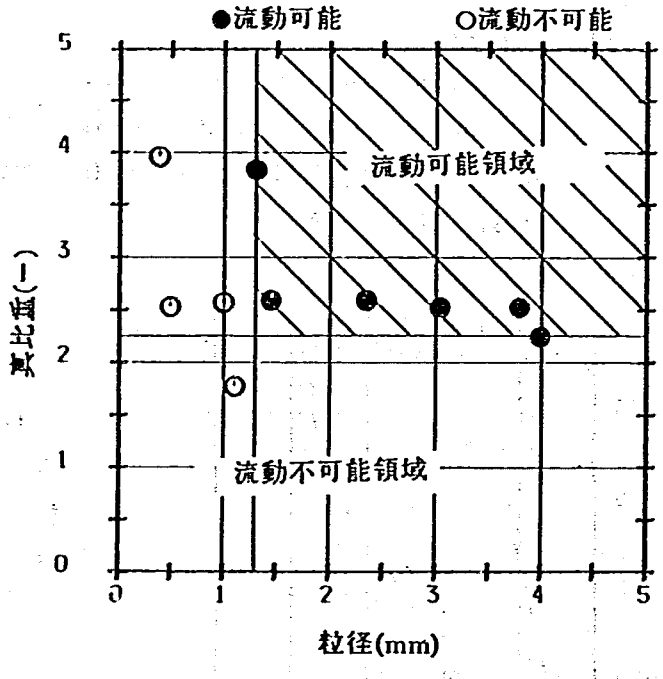
以上のことから、図－10に示した領域の範囲にあるもの、すなわち真比重2.5以上で粒径1.45mmφ以上が今回実施したテスト結果より判断した汚泥中で流動できる担体の物性条件である。

c) また、流動状態を観察すると、不定形の砂、砂利、ガーネットは、チャネリング、スラッギング等のトラブルを起こしやすかったが、CBキャリアや天然鉱物C(球形に焼成したもの)は、同トラブルを発生しなかった。このことから、球状担体は安定流動性に優れるものと考える。

表－8 担体の流動化実験結果

担体			汚泥による流動		備考
名称	真比重	粒径	LV	流動性	
活性炭A	1.78	1.1	−	×	
砂	2.54	0.49	−	×	
	2.58	1.00	−	△	
	2.61	1.45	43	○	
砂利	2.61	2.35	91.7	○	
CBキャリヤ	2.54	3.05	30	◎	
	2.54	3.80	60	◎	
ガーネット	3.97	0.38	−	×	
	3.84	1.30	70	○	
天然鉱物C	2.261	4.00	30	◎	
	2.219	5.90	116	◎	
	2.32	6.50	200	◎	

LVは膨脹率20%にて表示した。
流動状態
◎非常に良好
○良好
△不良
×流動不可



図－10 真比重、粒径と汚泥中での流動可否

3.3 耐久性調査結果

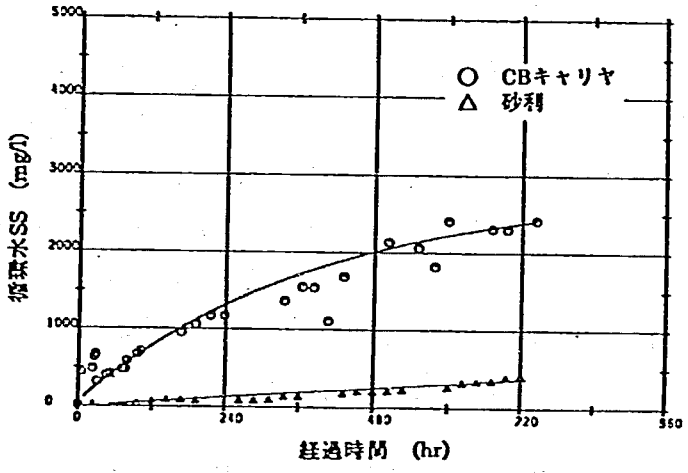
a) 循環水中のSS変化を図－11に示し、初期充填担体量に対し、30日間の流動で磨耗した担体量の割合を下表に示す。

循環水のSSの増加は約30日にて、ほぼ平衡に達したと考える。この時の担体の摩耗割合は初期充填量に対し、CBキャリアで1.12%、砂利で0.3%となった。

b) 今回の調査は水を流動媒体としたものであり、汚泥の場合と比べると空塔速度が非常に大きいことから、摩耗に関して実際の汚泥よりも厳しい条件である。また、流動媒体を閉鎖系で運転していることなどにより、実際の汚泥にそのまま当てはまる訳ではないが、各担体間の相対比較ができること、また、摩耗の最大量の目安として評価ができる。

表－10 担体の摩耗割合

担体名	終了時循環水 SS(mg/l)	摩耗割合 (%)
CBキャリヤ	2400	1.12
砂利	400	0.30
(活性炭A)		



図－11 流動による循環水SSの変化

4. 結論

4.1 担体物性と微生物付着能力

a) 微生物付着能力に対しては、比表面積よりも総細孔容量の方が影響が大きい。

b) CBキャリア、珪砂A、活性炭A、活性炭Bは酢酸100g/l·Dという極めて高負荷条件において総細孔容量の差によるメタン菌活性の差はなかった。このため通常の基質負荷条件においては、総細孔容量のメタン発酵活性への向上効果は少ないものと考える。

4.2 担体物性と汚泥中での流動性

a) 水と汚泥では、同一担体であっても流動特性が大きく異なり、同じ空塔速度では汚泥の方が展開率が大幅に増加する。

b) 汚泥中で流動するための担体物性は真比重と粒径が関与しており、実験結果から真比重2.5以上かつ粒径1.45mmφ以上が必要条件であった。

c) 安定流動状態を維持する上で担体の形状は球形が好ましいことが分かった。

4.3 最適担体の選定

4.3.(1) 最適担体の物性

微生物付着、および汚泥中での流動性の両面から流動床リアクターに最適な担体物性条件を検討し、次の結論を得た。

形状	: 球形
真比重	: 2.2~3.5
粒径	: 1.5~4mmφ
総細孔容量	: 0.6ml/g

4.3.(2) 担体の選定

以上の結論をもとに、コスト、安定入手等を考慮し、汚泥処理用流動床バイオリアクター用担体としてCBキャリアを選定した。選定理由を次に示す。

a) CBキャリアは微生物付着能力では活性炭系担体に劣るものの、酢酸100g/l·D(107g-COD_{cr}/l·D)の高負荷(従来の消化槽は約1g-CODcr/l·D)においても菌体の活性は活性炭系担体と同等であり、したがって、処理性能も同等と考えられる。

b) 形状が球形で安定流動状態を維持できる。

c) 比較的コストが安く、入手し易い。

なお、CBキャリアを用いた時の処理能力については、ベンチスケール規模の実験装置にて実汚泥の消化テストを実施中である。

以　上

月島機械株式会社　濱口利男
中林　昭
角田明彦
飯塚正博
遠藤　久
佐藤正則

⑳ 限外ろ過膜による下水再生システムの開発（中間報告）

1．開発目的

生物処理と膜ろ過とを組合せ、高効率の水処理システムを開発する。開発のポイントは以下の4点である。

(1) 膜ろ過による下水の再生
(2) 施設面積の低減
(3) 維持管理の容易化
(4)(1)～(3) に伴う水処理エネルギー増加の抑制

2．方法

昭和60年10月～昭和61年9月までの間は弊社府中工場内でベンチ実験装置による基礎実験をおこない、昭和62年1月以降川崎市加瀬下水処理場で実験プラントのフィールドテストをおこなっている。

2.1　システム概要

ベンチ実験装置、実験プラントともおおむね図1に示す構成である。生物反応槽（リアクタ）において好気的生物処理をおこない、次に膜モジュールにおいてクロスフローろ過をおこなう。　個々の実験での相違は表1のとおりである。ベンチ実験装置、実験プラント－(1) ではリアクタを浮遊けん濁式（浮遊式）とし全量を膜モジュールに供給する全量再生システムとしたが、実験プラント－(2) ではリアクタを流動床式に変更しリアクタ出口水の一部分のみを膜モジュールに供給する部分再生システムとした。

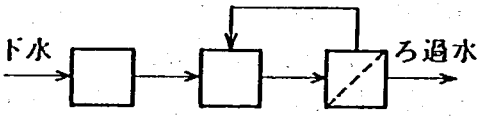


図1　システム概要

表1　実験条件の相違点

	下水	リアクタ	ろ過量
ベンチ実験装置	合成下水	浮遊式	全量
実験プラント-(1)	実下水	〃	〃
〃　-(2)	〃	流動床式	部分

2.2　限外ろ過膜

図１の膜としては限外ろ過膜（ＵＦ膜）を用いた。以下ＵＦ膜の基本的な特性に関して説明する。

(1)概要

外観を図２、仕様を表２に示す。管状の支持布の内側にポリアクリルニトリル（ＰＡＮ）の薄膜をコートして管状膜を作り、これをＳＵＳの保護管に挿入したものである。原液は管の内側を流し（図中⇦印）、保護管上の通水孔より膜透過水（←印）を得る。

(2) 透過フラックス

ＵＦ膜の透過フラックスＪ（ℓ／㎡／ｈ）の一般的特性をベンチ実験装置の結果を引用して説明する。

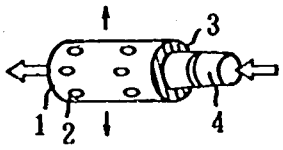
図３はＵＦ膜モジュール入口圧力と出口圧力との平均圧力$\overline{P}$（kg・G／㎠）に対する透過フラックスを示したものである。清水のように懸濁物のない原液ではＪは$\overline{P}$に比例して上昇する。一方活性汚泥を原液とした場合特定の$\overline{P}$（臨界圧力Ｐc と称す）を越えるとＪは一定もしくは低下する。従って臨界圧力以下で使用するのが賢明である。

図４は管内での原液の平均線速度（膜面線流速ｖｍ／ｓｅｃ）とＪとの関係を示したものである。清水のように懸濁物のない

表２　ＵＦ膜・モジュール仕様

項　目	
メ　ー　カ	ダイセル
膜モジュール形式	ＤＭＨ－１２５
〃　寸　法	φ１１４×１３１０
膜　形　式	ＤＵＹ－Ｌ
〃　材　質	ＰＡＮ
分 配 分 子 量	４００００＊
圧力（kg・G／㎠）	＜１０
温　度　（℃）	＜４５
pH	１～１３

＊　ＰＥＧ使用



	名　称	寸　法
1	保護管	ＯＤ　ＩＤ １９×１４.５×Ｌ
2	通水孔	φ０．５
3	支持布	ｔ２００μｍ
4	ＵＦ膜	ｔ１００μｍ

図２　ＵＦ膜外観

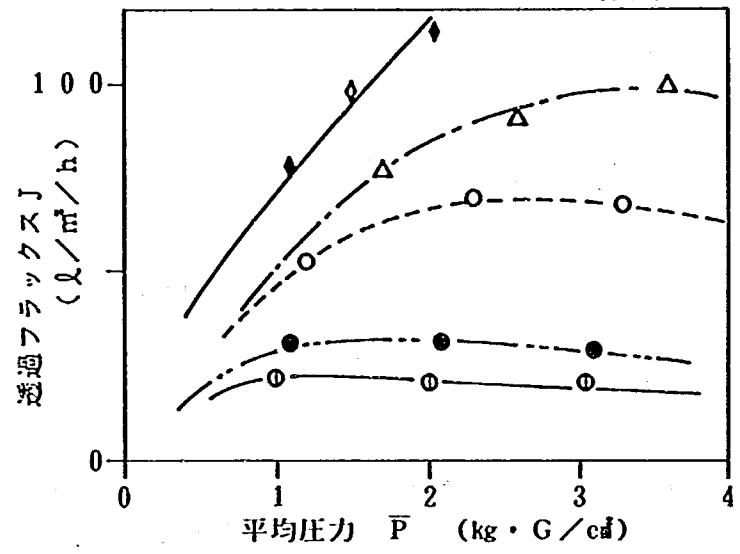


図３　　透過フラックスの圧力特性

(①　活性汚泥＊，線流速 0.4m/sec，36℃　◆清水，0.4m/sec，19℃
●　〃　．　〃　0.8　．　〃　◇　〃　．　2.5　〃　．　〃
○　〃　．　〃　1.7　．　〃
▲　〃　．　〃　2.5　．　〃　＊ VSS 4000 ㎎／ℓ

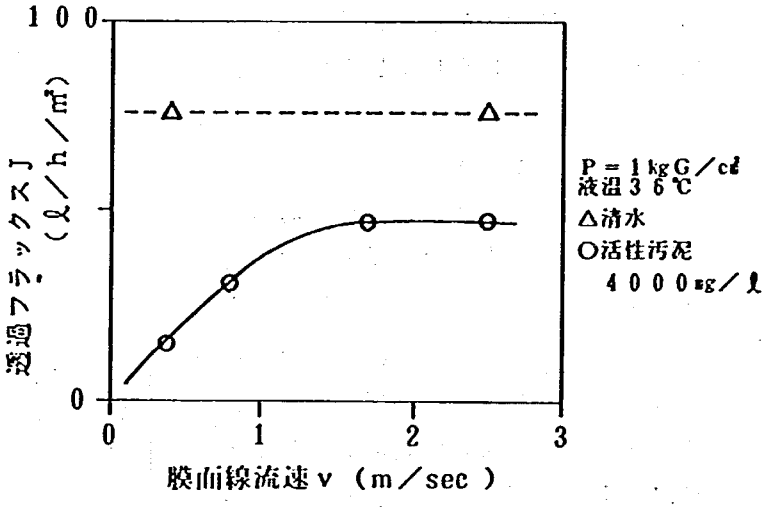


図４　線流速特性

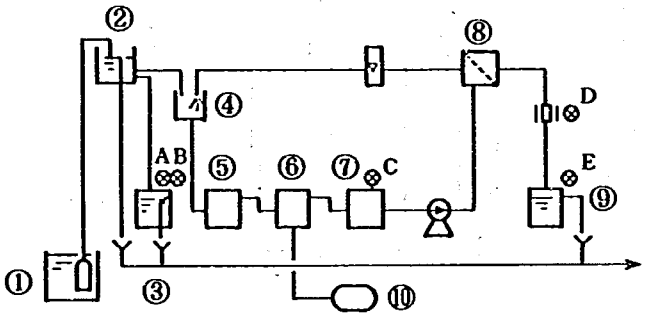
原液ではJはvに関係なく一定になる（平均圧力$\overline{P}$にのみ依存する）。一方活性汚泥を原液とした場合Jはvと共に上昇する。これはvの上昇により膜面での洗浄効果が増大するためである。特定のv（臨界線流速vcと称す）を越えるとJは一定になる。したがって長期にわたって安定したJを得るためには臨界線流速よりもやや高い線流速で使用するのが賢明である。

2.3 実験プラント－(1)

浮遊式リアクタの実下水への適用性評価がポイントである。本プラントは川崎市加瀬下水処理場のエアレーション沈砂池の上に設置し、昭和６２年１月～同年９月末までの間フィールドテストを行った。処理対象はエアレーション沈砂池水とした。

(1) 構成

図５に構成、表３に諸元を示す。プラントのフローは調整槽②のヘッド圧で分配槽⑤、硝化槽⑥、貯水槽⑦と順次流下方式とした。



①	エアレーション沈砂池	⑨	排水槽
②	調整槽	⑩	コンプレッサー
③	測定槽	○	
④	分配槽	A	UV計－1
⑤	脱N槽 （２２ℓ）	B	濁度計－1
⑥	硝化槽 （３４ℓ）	C	濁度計－2
⑦	貯水槽 （２５ℓ）	D	電磁流量計
⑧	膜モジュール	E	UV計－2

図５　実験プラント－(1) 構成

表３　実験プラント－(1) 諸元・操作条件

項　目		
リアクタ		－
容積	（ℓ）	８１
処理水量	（ℓ／ｈ）	４０
ＨＲＴ	（ｈ）	２
通気量	（Ｎ－ℓ／ｈ）	０
膜モジュール		－
膜形式		
面積	（m^2）	１
循環流量	（ℓ／ｈ）	１２００
膜面線速	（ｍ／ｓｅｃ）	２
圧力　入口／出口	（kgＧ／cm^2）	２／１

＊脱Ｎ槽、硝化槽、貯水槽
容積の和

貯水槽⑦以降はポンプで昇圧し膜モジュール⑧に供給し、透過水は大気圧で排水槽⑨に集水し、未透過液は循環液として分配槽④に戻し、ここで散水曝気した。

(a) リアクタ構成

分配槽④、脱－N槽⑤、硝化槽⑥、貯水槽⑦の4槽で構成。

(b) ＤＯ供給方式

分配槽で循環液の散水曝気。（コンプレッサー⑩は使用しなかった）

(c) 膜モジュールの洗浄

スポンジボール（ＳＢ）自動洗浄と手動による薬液洗浄との併用。

(d) 制御

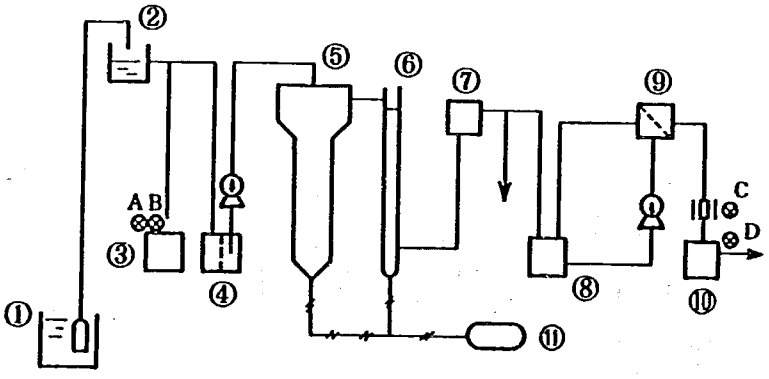
シーケンスコントローラ（東芝製 PROSEX-EX20）によるシーケンス制御。

(2) 立上

下水処理場の余剰汚泥２０ℓを種汚泥として硝化槽⑥に投入し、即通常運転モードで運転を開始した。

2.4 実験プラント－(2)

リアクタを浮遊式から流動床式に変更し、透過フラックスの向上がポイントである。設置場所、処理対象は実験プラント－(1)と同じで、昭和６２年１１月に運転を開始した。



(1) 構成

図６に構成、表４に諸元を示す。下水槽④で５㎜、１㎜のフィルタで処理した後ポンプでリアクタ⑤に定量供給する。リアクタ⑤で好気的に生物処理し、上澄液を後段リアクタ⑥、沈殿槽⑦に順次流下した後一部を２次処理水として直接排水し、他は濃縮槽⑧に供給して間欠的に膜ろ過した（部分再生システム）。

①	エアレーション沈砂池	⑨	膜モジュール
②	調整槽	⑩	排水槽
③	測定槽	⑪	コンプレッサ
④	下水槽 （１５０ℓ）	○	
⑤	リアクタ （５０ℓ）	A	ＵＶ計－１
⑥	後段リアクタ （４ℓ）	B	濁度計
⑦	沈殿槽 （５０ℓ）	C	電磁流量計
⑧	濃縮槽 （１００ℓ）	D	ＵＶ計－２

図６　実験プラント－(2) 構成

(a) 下水槽

5 mmストレーナ、1 mmフィルタ使用、フィルタは2時間に1回加圧水による自動洗浄。

(b) リアクタ

反応部、沈殿部一体形の3相流動床式とし、担体としてアンスラサイトを3%投入。反応部はドラフトチューブ内蔵の筒形で、底部で通気してDOの供給およびエアリフト撹拌する。

(c) 膜モジュールの洗浄・制御

実験プラント－(1) に準じた。

(2) 立上

下水処理場の返送汚泥20 lを種汚泥としてリアクタ⑤に投入し、即通常運転モードで運転を開始した。

表4 実験プラント－(2) 諸元・操作条件

項目		
リアクタ		－
容積	(l)	50
処理水量	(l)	14 *
HRT	(h)	4
通気量	(N－l／h)	200
担体		アレスラサイト
後段リアクタ		－
容積	(l)	4
通気量	(N－l／h)	60
膜モジュール		－
膜形式		
面積	(m²)	1
循環流量	(l／h)	1000
膜面線速	(m／sec)	1．7
圧力 入口／出口	(kgG／cm²)	2／0．2

＊RUN－1の操作条件

3．結果

3.1 実験プラント－(1)

(1) 環境因子

リアクタ部のHRT、硝化槽の液温、DOの週間変化を図7に示す。平均HRTは2時間、DOは、3.6 ～7.5 mg／l、液温は11～16 ℃であった。

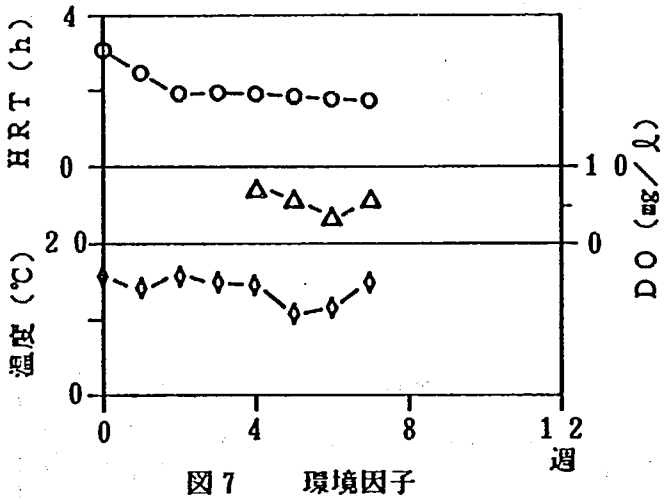


図7 環境因子

(2) 水処理特性

図8、9、表5に示す。

(a) ＴＯＣ

流入水ＴＯＣ、膜出口ＴＯＣの週間変化を図8に○印◇印で示す。また平均値を表5に示す。膜出口の平均ＴＯＣは7.0 ㎎／ℓ、標準偏差2.0 ㎎／ℓと良好であった。

(b) ＳＳ

流入水ＳＳの週間変化を図8に△印で示す。膜出口ＳＳは不検出のため図中に記入しなかった。ＳＳの除去率は99%以上と極めて良好であった。

(c) 総窒素（Ｔ－Ｎ）

流入水Ｔ－Ｎ、膜出口Ｔ－Ｎの週間変化を図9に○印、◇印で示す。また平均値を表5に示す。Ｔ－Ｎの除去率は42%であった。

(3) 透過フラックス

透過フラックス、平均圧力、透過係数の週間変化を図１０に各々○印、△印、◇印で示す。平均透過係数は24ℓ／㎡／ｈ／atm であった。後述3.4 参照。

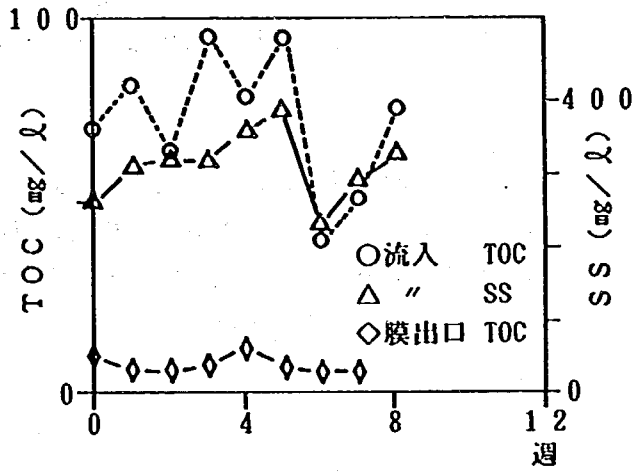


図8　　ＴＯＣ、ＳＳの週間変化

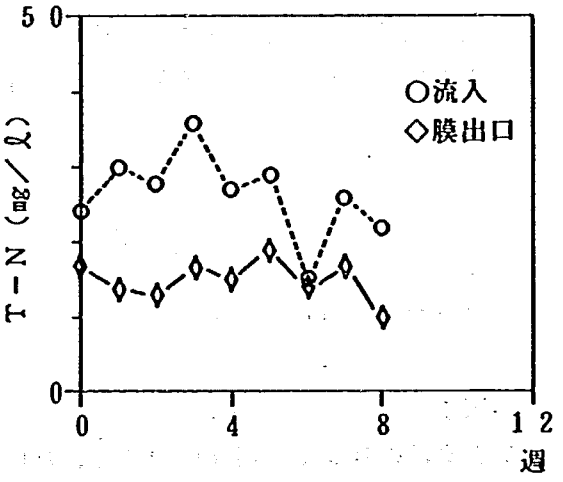


図9　　Ｔ－Ｎの週間変化

表5　　水処理平均値

	ＴＯＣ	ＳＳ	Ｔ－Ｎ
流入水（㎎／ℓ）	72	300	26.9
膜出口（　〃　）	7.0	＜1	15.7
除去率（%）	90	＞99	42

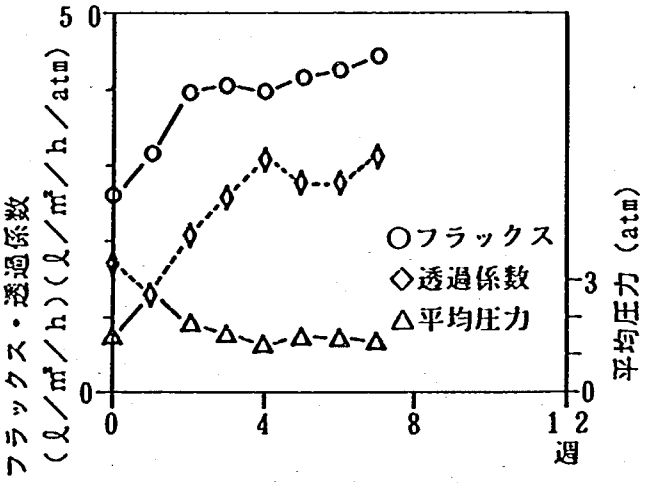


図１０　　膜透過量の週間変化

3.2 実験プラント－(2)

(1) 環境因子

リアクタのＨＲＴ、液温、ＤＯの週間変化を図１１に○印、◇印、△印で示す。５週間目でＨＲＴを１ｈから４ｈに変更した。この変更に伴いＤＯも０㎎／ℓから６㎎／ℓ前後に変化した。

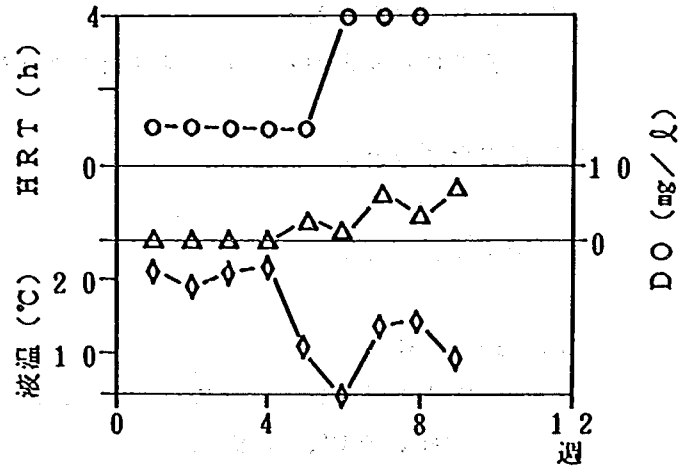


図１１　　環境因子

(2) 生物膜

報告時点で担体表面の生物膜形成は不完全なためデータを省略する。

(3) 水処理特性

図１２、図１３、表６に示す。

(a) ＴＯＣ

流入水ＴＯＣ、２次処理水ＴＯＣ、膜出口ＴＯＣの週間変化を図１２に○印、☆印、◇印で示す。各々の平均値を表６に示す。ＨＲＴの１から４ｈへの変更により２次処理水は極めて大きな影響を受けた。一方膜出口では平均10.4㎎／ℓと安定していた。

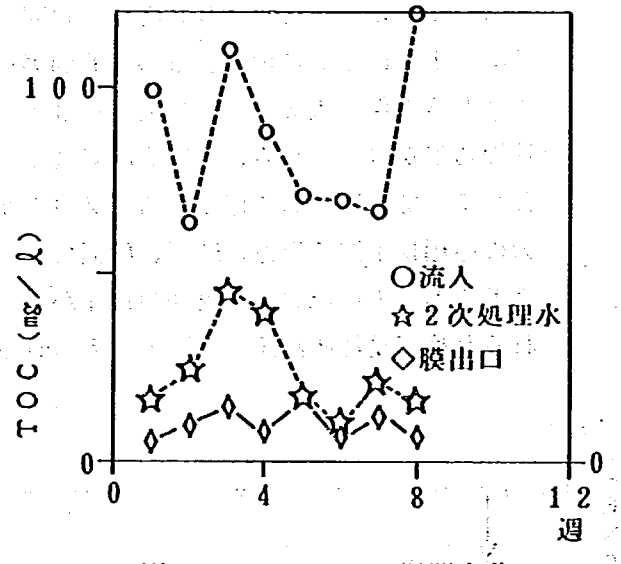


図１２　　ＴＯＣの週間変化

(b) ＳＳ

流入水ＳＳ、２次処理水ＳＳの週間変化を図１３に○印、△印で示す。各々の平均値を表６に示す。２次処理水のＳＳはＨＲＴの変更による影響はなく１０㎎／ℓ前後で安定していた。したがって、ＨＲＴ変更前後での２次処理ＴＯＣ変化の主要因はＵＦ膜で阻止される溶解性高分子と考えられる。

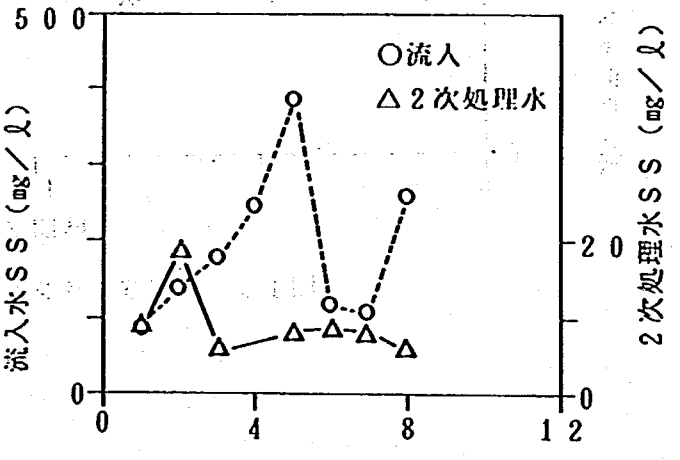


図１３　ＳＳの週間変化

(c) 総窒素（T－N）

表６に示すとおり、T－Nは除去されなかった。

表６　水処理平均値

		TOC	SS	T－N
① 流入水	(mg／ℓ)	87	193	19
② 後段リアクタ	(〃)	23．8	9．3	
③ 膜出口	(〃)	10．4	<1	19
* ④ 除去率A	(%)	73	>95	0
** ⑤ 除去率B	(%)	88	>99	0

* ④＝100 ×(①－②) ／①

**⑤＝100 ×(①－③) ／①

(3) 透過フラックス

図１４、１５に示す。

(a) 週間変化

図１４に透過フラックス、平均圧力、透過係数各々○印、△印、◇印で示す。平均透過係数は38.5ℓ／㎡／h／atm であった。後述3.4 参照。

(b) 出力チャート

スポンジボール洗浄（ＳＢ洗浄）の間の出力チャートを図１５に示す。ろ過を６回実行した後にＳＢ洗浄が入る。図６の濃縮槽⑧内の貯留液のろ過が終了したら、再度２次処理水で満水になるまでの間ろ過を停止する。ノコギリ状出力の原因は上記ろ過停止時に、膜面で浸透圧によるろ過水の逆流が生じ膜面の洗浄がおこなわれるため（浸透圧洗浄効果）と考えられる。

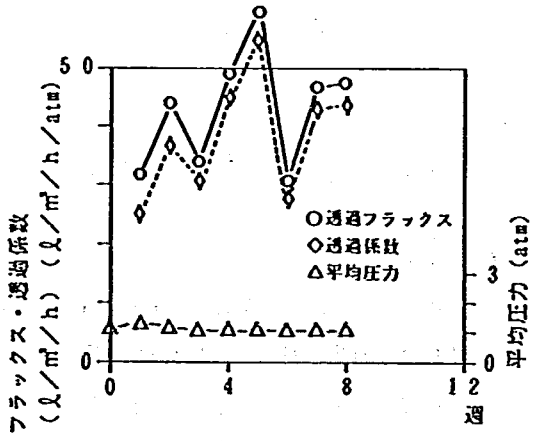


図１４　膜透過量の週間変化

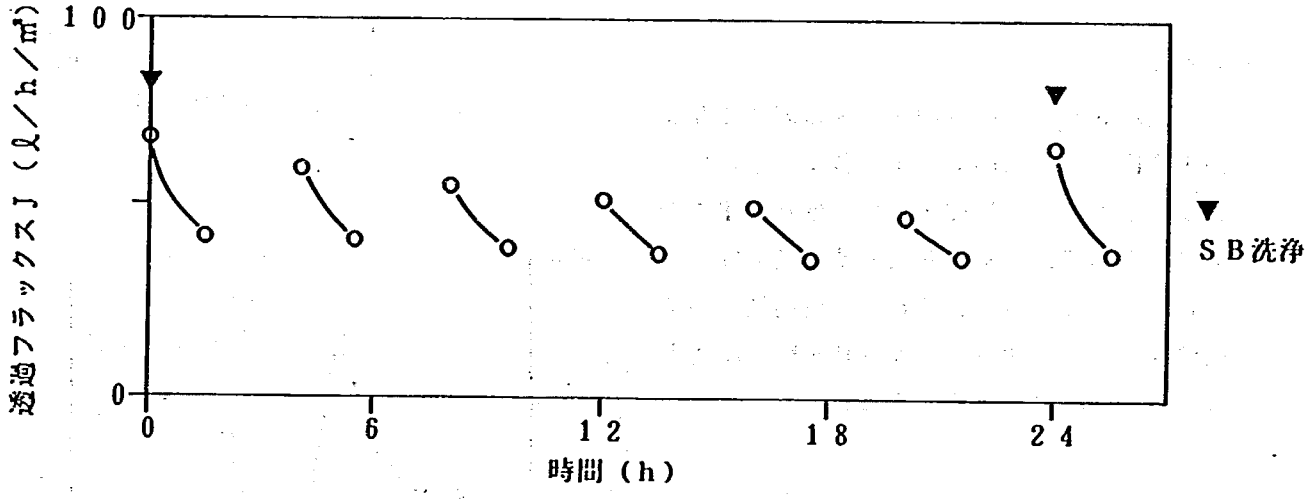


図１５　実験プラント－２の透過フラックス

3.3 維持管理

(1) ＵＦ膜の再生

スポンジボール（ＳＢ）洗浄、薬液洗浄とも方法、頻度が確定した。ＳＢ洗浄を表７に示す。実験プラント－(1) と同－(2) とでやや異なるが結果は大差ない。１日１回の自動洗浄でＳＢの交換周期は１ヶ月である。

薬液洗浄については１ヶ月に１度程度が望ましい。 表８ 参照

表７　　スポンジボール洗浄

	実験プラント－(1)	実験プラント－(2)
ボール材質	φ１８天然ゴム	←
周期	２４Ｈ	６回＊
送行回数	5	←

＊ろ過回数

表８　薬液洗浄

工程	薬液	時間
手動ＳＢ洗浄	－	－
薬洗－Ａ	界面活性剤１％	４ｈ
〃 －Ｂ	NaOCl 100 ㎎／ℓ	20ｈ

(2) 担体の再生

本報告期間でデータ不足につき言及省略。

(3) 汚泥引抜

同上

3.4 透過フラックス・処理動力

実験プラント－(1) の結果と同－(2) の結果とを比較する。

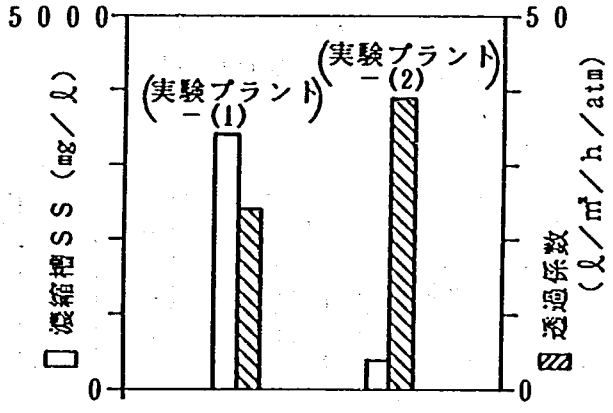


図１６　　透過係数の向上

(1) 透過フラックス

前述2.2(2)のとおり透過フラックスは圧力依存性を持つため透過係数による比較をおこなう。図１６に二つの実験における濃縮槽＊のＳＳと透過係数とを示す。リアクタを浮遊式から流動床式に変更したことにより 濃縮槽のＳＳが３４００から３５０㎎／ℓに低下し、透過係数を２４から３９ℓ／㎡／ｈ／atm に向上することができた。　　＊実験プラント－(1) では貯水槽⑦を濃縮槽とみなした。

(2) 水処理動力

水処理動力（Ａ KWH／㎥）を膜の所用動力（Ａ1 KWH ／㎥）と通気動力（Ａ2 KWH ／㎥）との和と仮定し、式(1) ～(3) で試算した。使用パラメータを表９に、結果を図１７に示す。

$$A = A_1 + A_2 \qquad \text{式(1)}$$

$$A_1 = \frac{Q_R}{Q} \cdot P_1 \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot K \qquad \text{式(2)}$$

$$A_2 = \frac{Q_G}{Q} \cdot P_{1G} \cdot \frac{1}{\varepsilon_G} \cdot K \cdot \frac{1}{a} \qquad \text{式(3)}$$

＜記号説明＞

Q 〔㎖／h〕：膜透過量
Q_R 〔 〃 〕：循環量
Q_G 〔 〃 〕：通気量
P_1 〔 atm 〕：膜入口圧力
P_{1G} 〔 〃 〕：ブロワー圧力
ε 〔 － 〕：ポンプ効率
ε_G 〔 － 〕：ブロワー効率
a 〔 － 〕：ろ過時間／貯留時間
K 〔KWH／atm／㎖〕：換算係数
A_1 〔KWH／㎖ 〕：膜所用動力
A_2 〔 〃 〕：通気動力
A 〔 〃 〕：水処理動力

表9　動力パラメータ

	Q	Q_R	P_1	ε	Q_G	a	P_{1G}	ε_G	K	A_1	A_2	A
実験プラント－(1)	39	1200	2.5	0.7	－	－	－	－	2.7×10^{-2}	2.96	0	3.0
〃 －(2)	43	1000	2	〃	260	0.3	0.5	0.7	〃	1.79	0.39	2.2

リアクタを浮遊式から流動床式に変更したことにより膜の所用動力は3．0から1．8KWH／㎖に低減し、通気動力は0から0．4に増加した。このためトータルの水処理動力は3．0から2．2KWH／㎖に低減できた。

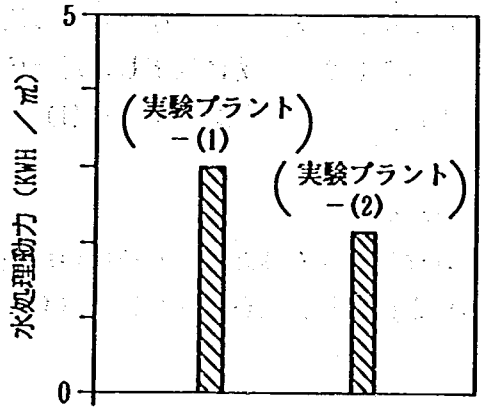


図17　水処理動力の低減

3.5 設置面積

本報告期間でデータ不足のため言及省略。

4．結論

中間的結論は以下である。

(1) 全量再生システム、部分再生システムのいずれも流入下水に対して安定した再生水が得られる。

(2) 両システムとも維持管理が容易であり、完全自動化が見込める。

(3) 両システムともリアクターのＨＲＴは２時間程度と推測され、省スペースが見込める。

(4) 水処理エネルギーの抑制には部分再生システムが有効である。

今後は部分再生システムにより、(2)(3)の裏付データ収集およびリアクタ運転条件の最適化をおこなう。

株式会社 東芝
河内 恭三
堤 正彦
近藤 弘和
中山 芳夫

㉒ 嫌気性菌群のための結合法固定化担体および嫌気性菌群の自己固定化技術の開発

1．開発目的

本研究は、現行の下水処理システムのエネルギー消費および余剰汚泥発生量削減を主たる目的とした「省エネルギー型有機物除去バイオリアクター」の開発の基礎となる研究である。バイオリアクターに用いる固定化担体（結合法）の開発と評価をめざして、昭和60年11月から昭和62年 3月まで実施した。昭和60年度は25種類の担体材料の物理化学的性状、生物化学的性状ならびに価格を調査し、25種類の中から、流動化させやすい物理化学的性状と優れた微生物付着性を有する安価な担体材料を数種類選抜することを目的とした。昭和61年度は、選抜された材料を固定化担体として用いた流動床実験を行い、処理性能、微生物付着量および耐久性の面から担体の評価を実施し、また人為的な担体を用いず微生物相互の凝集作用を利用して、その凝集フロックを流動化させて処理をする方式（自己固定化方式）も併せて検討した。

2．方　法

2.1. 担体材料の選抜試験（昭和60年度）

2.1.(1)測定のための前処理

供試材料（25種類）のうち形状が粒状でないものは、乳鉢で破砕した後ふるい分けをした。粒状であっても粒径が不ぞろいな材料は、ふるい分けをした。どちらの場合も、ふるい分け後、粒径 0.2～2㎜のものを集め測定に用いた。

2.1.(2)物理化学的性状の測定

各種材料（前処理が必要なものは前処理後の材料）に対し下記項目を下記方法で測定した。

(a) 真比重：空気比較式比重計（ベックマン社製、モデル930)を用いて測定した。

(b) 粒　径：材料をふるい分けし粒度分布から主たる粒径範囲を求めた。

(c) 沈降速度： 1,000mℓのメスシリンダに水を張り、水面付近から駒込ピペットで材料の粒子を落下させて、自由沈降速度を求めた。

(d) 孔　径：多孔質材料のうち孔径の大きなものについて、肉眼または光学顕微鏡で測定した。

2.1.(3)生物化学的性状の測定

図－1に示す装置のペトリ皿内に担体材料（前処理後の材料）を入れ、装置に下水を連続注入しながら下記条件でケモスタット的運転をして、材料表面の微生物付着を肉眼および光学顕微鏡で観察した。

(a) 運転期間：昭和61年 2月 5日～同年 3月14日

(b) 反応槽有効容量：10ℓ

(c) 下水水質：BOD 140～ 220mg／ℓ（最初沈澱池越流水）

(d) 下水流量：5± 0.3ℓ／日（BOD 容積負荷 0.07 ～ 0.11 Kg／m^3 ／日）

(e) ペトリ皿部分の流速： 0.5～ 2cm／秒

(f) 反応槽内水質（ 2月26日以後）：酸化還元電位　0～50mV

BOD	15～35mg／ℓ
COD（Cr）	50～60mg／ℓ
COD（Mn）	20～45mg／ℓ
SS	5～25mg／ℓ
PH	6.8 ～ 7.2

2.1.(4)価格調査

材料を10～50Kg程度購入したときの価格を推定し、Kgあたりの価格として表わした。ただし、スポンジについてのみℓあたりの価格として表わした。

2.2. 流動床実験（昭和61年度）

2.2.(1)供試下水

横浜市内のK下水処理場またはT下水処理場で採取した最初沈澱池越流水を、実験装置設置場所（石川島播磨重工　横浜研究所）までバキュームカーで週1回運搬して用いた。

2.2.(2)実験装置

図－2に示す実験装置2～6系列（原水槽は共通）を用いた。各機器の仕様は表－1に示す。運転方法は次のとおりである。

まず供試下水は外側を5℃に冷却した二重構造の原水槽内に投入し、冷却保存して原水とした。原水は原水ポンプによって反応槽下部に吐出させ、また反応槽上部の液も循環水槽を経て循環ポンプによって反応槽下部に吐き出させるようにした。反応槽には新品の固定化担体と種汚泥を投入したが、これらは上記によってできる上向流によって流動化しし、種汚泥や流入原水中の微生物が担体に付着する。原水は、この固定化担体の層を上向流で通過して処理を受け、オーバーフロー後、処理水槽を経て処理水として流出した。

2.2.(3)運転方法

次の5回のRun を行った。

Run 1： 上記選抜試験で選定した固定化担体の材質（表面状態も含む）が、担体への微生物付着性と流動床処理性能に与える影響の把握、および各担体の材質の耐久性の比較

Run 2： 同じ材質の固定化担体を用いた場合、担体粒径やLV（上向流線速度）が担体への微生物付着性と流動床処理性能に与える影響の把握

Run 3： 固定化担体の表面状態が、担体への微生物付着性と流動床処理性能に与える影響の把握

Run 4： 自己固定化方式と人為的な固定化担体を用いる方式の流動床処理性能の相互比較

Run 5： 自己固定化方式で、異なる種汚泥を用いた場合の運転状況比較

各Run の運転方法の概略は表－2に示すとおりである。系列間で特定の条件（表－2中のアンダーライン）を変動させ、一方HRTや温度などの条件は系列間でできるだけ差が無いようにして運転を行った。運転開始から一定期間の馴養を経たのち週1回の水質分析を一定期間続けた。水質分析用試料として、原水は原水ポンプ吐出口から採り、処理水は処理水槽からサイフォン管で採取した。

2.2.(4)流動床処理性能評価方法

処理水水質の原水水質に対しての浄化の程度（除去率）から評価した。評価すべき水質としては溶解性有機物（S・CODcr）と懸濁物（VSS）とを採用した。S・CODcrとは、溶存硫化物を除くため試料を3分間エアレーションしたのち 0.45 μmメンブレンフィルターで濾過した濾液について、犬飼（1974）の方法で測定したCODcrである。VSSは下水試験方法（1984年版）の浮遊物質の強熱減量として求めた。

2.2.(5)微生物付着量評価方法

運転終了後、反応槽内の液を全量抜出し撹拌後10分間静置させてデカンテーションし、沈澱部分（担体および担体に強く付着した微生物を含む）と上澄液（浮遊性微生物および撹拌によって担体から容易に離れる微生物を含む）とに分けた。沈澱部分のVSS量を反応槽充てん時の担体の層の容積で除してこれを微生物付着量（gVSS／ℓ層容積）とした。なお、担体の層の容積は、系列間のLVの差に影響されるのを避けるため原水ポンプと循環ポンプを30分間停止させたのち測定した層高から求めた。また上記沈澱部分のVSS量と上澄液のVSS量の合計を上記担体の層の容積で除して、これを全微生物量とした。

2.2.(6)耐久性評価方法

運転終了後の担体量（反応槽内SS量）が運転開始時の担体量に比べてあまり減少せず、かつ担体の粒径分布の運転前後の変化が小さいものを耐久性が大きい担体とした。

2.2.(7)固定化担体表面状態の観察

日本電子製走査型電子顕微鏡（SEM）JSM－T 220を用い、乾燥した担体を試料として金蒸着後観察した。

3. 結　果

3.1. 担体材料の選抜試験（昭和60年度）

調査した材料が流動床用担体に適するための条件は、

(a) 粒子の沈降速度が小さく流動化のエネルギーが小さいこと。

(b) 同じ沈降速度ならばできるだけ大粒径（比重小）で取扱いが容易なこと。

(c) 微生物が付着しやすいこと、および

(d) 価格が安いこと。

である。これらの4条件すべてに優れた材料は見出せなかったが、総合的に高く評価できる材料には無機天然系の硅砂（山一サンドK7）、ゼオライト（サンゼオライト、65－250メッシュ）、カキ貝殻破砕品、カルシウム系鉱物（コーラルリーフロック）および膨張頁岩焼成品（住友ビルトン）、無機人工系の発泡煉石（都市園芸ハイドロボール）および汚泥焼却灰焼成品（東京都下水道サービス・軽量細粒材）、炭素系の活性炭（武田×－7000）、ならびに有機系のポリスチレン粒子（工業用）、ABS粒子（工業用）およびスポンジ（トーア製）があった。具体的データを表－3に示す。

3.2. 流動床実験（昭和61年度）

流動床実験装置の運転開始からの固定化担体への微生物付着状況は、運転中の嫌気性流動床汚泥（既に担体に微生物が付着している）を種汚泥として用いたRun 4とRun 5を除けば、決して良好ではなかった、外観上の微生物付着は、前述 2.2.(5)による模擬条件下での実験に比べて、明らかに劣った。Run 1～Run 2で投入した種汚泥の多くは、担体に付着せず、反応槽からオーバーフローして循環水槽や処理水槽に沈澱した。各Run の馴養終了の判断は、処理水への懸濁物流出が一定水準以下となり、担体の層の状況も外観上安定した時点をもって行い、そののち分析期間に入った。各Run の分析期間の処理性能、微生物付着量、担体の耐久性、およびSEMによる担体の表面状態観察結果の要点を図－3にまとめた。これらの結果から以下のことがわかった。

(a) 固定化担体への微生物付着を促進する傾向が認められた要素は、担体表面が多孔性である（電子顕微鏡下で数μm程度の凹凸が一面に認められる）ことであった。Run 1では、多孔性の表面を持つ汚泥焼却灰焼成品とカルシウム系鉱物への微生物付着が良く、Run 3では、やはり多孔性の表面を持つゼオライトへの微生物付着が良かった。表面がなめらかでRun 1では微生物付着が悪かった硅砂は、長期間流動床用担体に使用して表面が何かに覆われた場合はRun 3のように微生物付着が良くなった。

(b) しかし、微生物付着性の良い担体を用いても、微生物付着量はVSSとして最大 48／ℓで、むしろ担体間隙や上端に浮遊したり流出するVSSが多かった。

(c) 処理性能のうち懸濁物除去率に最も大きく影響したのは、長期運転中の流動床の種汚泥を投入したか（Run 4～5）、そうでないか（Run 1～3）である。同じように硅砂を担体に用いた場

合でも、前者の方が明らかに懸濁物除去率が高かった。

(d) 溶解性有機物除去率は、貝殻破砕品などカルシウム系の担体を用いたとき若干高まる傾向はあった（Run 1）が、他の不明の要素に更に強く影響された（Run 2～5）。なお、今回使用したカルシウム系の担体は耐久性が悪かった。

(e) 自己固定化方式は、嫌気性流動床上層部分に自然発生的に出来た微生物凝集フロックを種汚泥として用いたとき（Run 4）、人為的な固定化担体を用いたときと同等の処理性能が得られた。種汚泥に下水汚泥嫌気性消化タンクの消化汚泥を用いたときも1～2カ月でフロックが形成され始め、流動床由来の種汚泥を用いたときと同等の処理性能が得られ、微生物量はVSSとして9g／ℓに達した。ただしメタノスリックスを主体とするグラニュールはほとんど形式されなかった。自己固定化方式は、その後ベンチスケール実験に採用して、表－4に示す処理性能を得た。Run4およびRun5に比べて運転期間が長く馴養がすすんだためか、高いS．CODcr除去率が得られている。

4．結　論

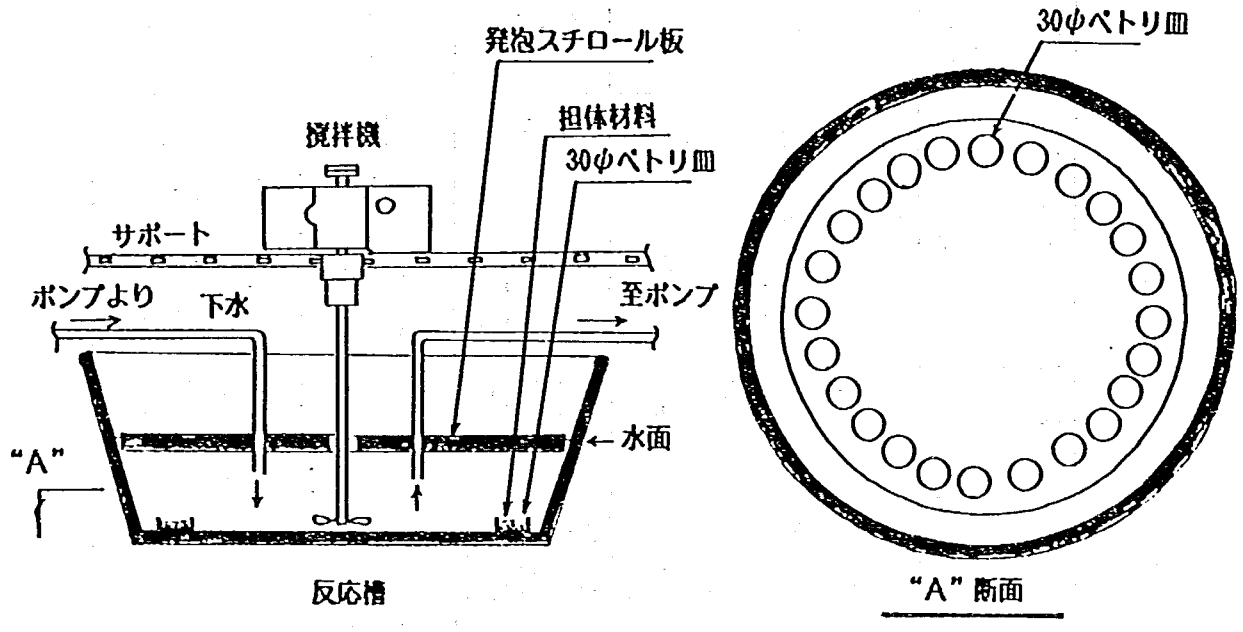
(a) 当初検討対象とした25種類の担体材料の中から、すべての面で流動床用担体に最適の性質を備えたものを見出すことはできなかった。

(b) 流動床用担体に比較的適すると判断された7種類の担体材料を用いた流動床実験では、下水を対象とする限り、微生物付着量が満足すべき水準にまで達しなかった。

(c) 流動床の処理性能に対する担体材質の影響は比較的小さく、担体の表面状態、実験に先立って担体が置かれていた状況、種汚泥に用いた微生物の状況などの影響の方がむしろ大きいように判断された。

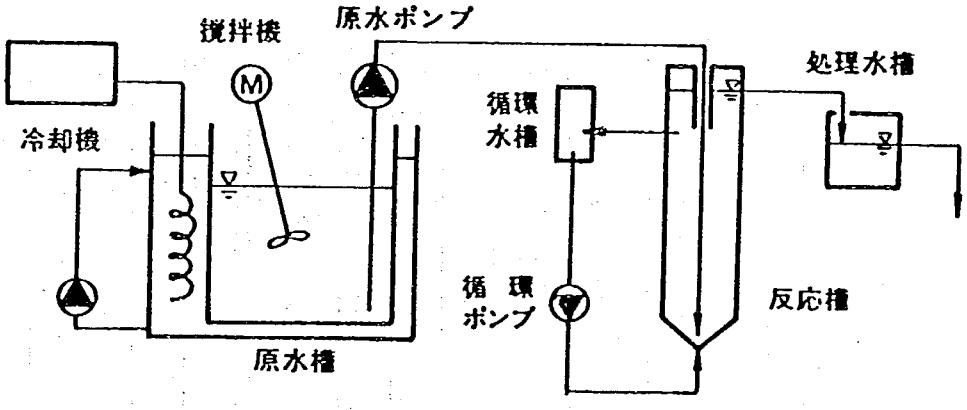
(d) 自己固定化方式を用いたとき、流動床由来汚泥からでも消化汚泥からでも良好な微生物凝集フロックが形成され、下水を対象に安定した運転ができ、人為的な担体を用いた場合と同等の処理性能が得られた。建設費および動力費の面で最も有望な方式と判断できる。自己固定化方式の問題点としては、①下水対象の場合、微生物凝集フロックの層によって占められる空塔容積あたりVSS量は10g／ℓ程度であり、活性汚泥法を超える高負荷をかけることが現在のところ無理であること、②スケールアップしたときの偏流防止方法が十分確立されていないことが挙げられる。

石川島播磨重工業株式会社
担当者　工業炉環境装置事業部開発部　茂木浩一
技術研究所　化学機器部　福永　栄



図－1　生物付着性実験装置

図－2
流動床実験装置



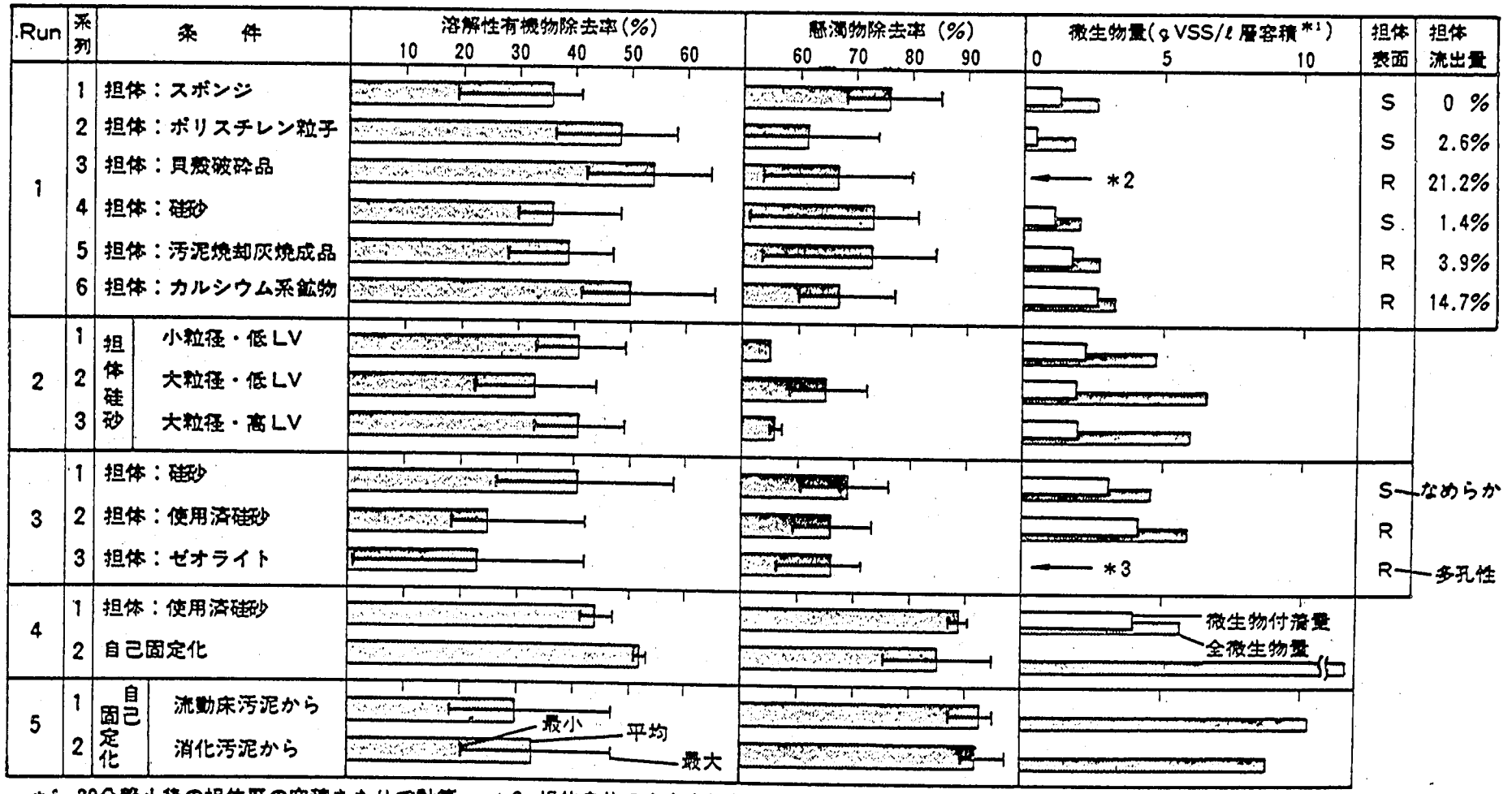
表－1　流動床実験装置の機器仕様

機器名称	仕　　様
原水槽	透明塩ビ製二重槽，内筒有効容量50ℓ，冷却装置および間欠撹拌装置付
原水ポンプ	ペリスタ式ポンプ（アトー製），
反応槽	アクリル製，内径40㎜φ，有効容量 1.2ℓ，カラム下部に鉄球の逆止弁と砂利層設置
循環水槽	透明塩ビ製，有効容量70mℓ
循環ポンプ	ベローズ式ポンプ（日機装エイコー製）
処理水槽	吐出口付ビーカー，プラスチック製，有効容量 0.5ℓ

表－2　流動床実験における運転条件

Run	期間（月／日～月／日）	系列	固定化担体 名称	固定化担体 真比重	固定化担体 粒径（mm）	種汚泥，* VSS としての投入量(g)	分析時 LV（cm／min）	分析時の平均層高（cm）	分析時の HRT(h)	温度（℃）
1	馴　養 2/14～3/18 分析 3/19～5/7	1	スポンジ	1.07	10	AF－S 0.26g	30～40	68	7.1～10.6	25
		2	ポリスチレン粒子	1.04	2.0～ 2.8		35～45	62		
		3	貝殻破砕品	2.52	0.25 ～ 2.0		40～60	45		
		4	硅砂	2.63	0.09 ～ 0.25		10～15	72		
		5	汚泥焼却灰焼成品	2.25	0.50 ～ 1.2		35～40	47		
		6	カルシウム系鉱物	2.67	0.25 ～ 2.0		35～40	50		
2	馴　養5/10～6/3 分　析6/4 ～7/7	1	硅砂		0.09 ～ 0.25	AF－S 0.19g	12～13	70	2.7～ 3.4	25
		2	硅砂		0.15 ～ 0.50		12～13	55		
		3	硅砂		0.15 ～ 0.50		23～25	75		
3	馴　養6/11～6/26 分　析6/27～7/24	1	硅砂		0.09 ～ 0.17	－	10～15	69	5.9～ 8.7	21～32
		2	使用済硅砂		0.09 ～ 0.17		9～15	69		
		3	ゼオライト	2.16	0.09 ～ 0.15		5～ 8	62		
4	馴　養11/18 ～1/8	1	使用済硅砂		0.09 ～ 0.25	AF-N 0.42g	12～14	49	5.7～ 9.0	25
	分　析1/9 ～1/20	2	－	－	－	AF-N 7.28g	5～ 6	32		
5	馴　養1/20～3/12	1	－	－	－	AF-N 4.40g		72	3.2～ 4.7	25
	分　析3/13～3/31	2	－	－	－	DS　4.32g		75		

* AF-S: 嫌気性流動床汚泥（保存中）。AF-N: 嫌気性流動床汚泥（運転中）。DS: 消化汚泥



*1 30分静止後の担体層の容積あたりで計算，　*2 担体自体の含有有機物のため測定困難
*3 ゼオライトの吸湿性のため測定困難だったが、外観上は微生物付着量大

図－3　流動床実験結果

表－3　担体材料の選抜試験において高い評価を得た材料の性状データ

	材料名	前処理	物理化学的性状				生物付着性	価格
			真比重 (g／cm³)	粒径範囲 (mm)	沈降速度 (cm／分)	孔径 (mm)		
無機天然系	硅砂	なし	2.63	0.09 ～ 0.25	48～ 197		++	◎
	ゼオライト	なし	2.16	0.05 ～ 0.18	13～ 65		++	○
	貝殻破砕品	破砕，ふるい分け	2.52	0.25 ～ 2.0	81～ 517		++	◎
	カルシウム系鉱物	ふるい分け	2.67	0.25 ～ 2.0	102～ 839		++	◎
	膨張頁石焼成品	ふるい分け	1.95	0.35 ～ 2.0	204～ 694		++	◎
無機人工系	発泡煉石	ふるい分け	< 2.14	0.71 ～ 2.0	250～ 331	< 0.1	++	○
	汚泥焼却灰焼成品	なし	2.25	0.50 ～ 1.19	241～ 517		++	◎
炭素系	活性炭	なし	2.07	0.84 ～ 2.0	250～ 571		++	○
有機系	ポリスチレン粒子	なし	1.04	2.0～ 2.8	196～ 202		++	○
	ABS粒子	なし	1.04	2.0～ 2.8	171～ 185		++	○
	スポンジ	切断	1.07	約10	82		++	○

注）　生物付着性　++：良好　+：付着している

価格（1kgあたり、または1ℓあたり）　◎：100円以下　○：100～1000円

表－4　ベンチスケール実験における自己固定化方式の処理性能

		夏　季		冬　季	
反応槽水温		18～25℃		9～14℃	
反応槽HRT		9　±0．5h		9　±0．5h	
水質平均値	試料／項目	原　水	処理水	原　水	処理水
	BOD（mg／ℓ）	167	45	118	59
	S・CODcr（mg／ℓ）	143	51	90	63
	VSS（mg／ℓ）	98	20	51	12
BOD除去率		73%		50%	
S・CODcr除去率		64%		30%	
VSS除去率		80%		76%	

注）反応槽有効容量は85ℓとした。
　　原水は、流動床実験（昭和61年度）の供試下水と同じ処理場から同様に採取して用いた。

㉓ 自己固定化活性汚泥法の研究

1．開発目的

自己固定化活性汚泥法とは微生物の有する凝集力を有効に活用して、何らの固定化担体を用いることなく活性汚泥を粒状物に造形し、リアクター内での微生物の抑留を容易にするとともに菌体濃度の高濃度化を可能とする生物処理法である。排水処理における自己固定化法は、メタン発酵や脱窒素などの嫌気性処理に研究の端を発し、特にメタン発酵においてはＵＡＳＢ法として既に実用化されている。

本共同研究は、現在の下水処理技術の主流である好気性活性汚泥法に自己固定化の概念を導入し、新規な好気性生物処理法を開発することを目的とする。

本報告書に記載すべき内容は、本来ならば自己固定化の原理、機構に触れるべきであるが、現状の研究段階は自己固定化現象の確認にとどまっており、その原理、機構についてはまだ検討出来ていない。そこで本報告書は、自己固定化活性汚泥法連続実験装置の運転結果を中心に報告する。

2．実験材料および方法

神奈川県藤沢市Ｅ団地下水処理場（日水量 200㎥／d ）にパイロット規模の実験装置を設置して連続実験を行った。

2．1．実験材料

2．1．(1) 供試水と種汚泥

供試水は、団地下水着水井から水中ポンプで連続的に汲み上げ、さらに目開き 4㎜および 2㎜の金網スクリーンにより粗大夾雑物を除去したものとした。表－1に昭和６１年３月から１２月の期間中の平均水質を示す。本団地下水は通常の下水より汚濁濃度が低いため、実験区によってはペプトンを添加し（添加率40㎎／ℓ）水質調整を行った。また実験区によっては金網スクリーンの後段にろ布型スクリー

表－1　E団地下水平均水質
(61年3月～12月)

水質項目	金網スクリーン(2㎜)通過水
T-BOD (㎎／ℓ)	101
S-BOD (㎎／ℓ)	43.8
T-CODMn (㎎／ℓ)	38.7
S-CODMn (㎎／ℓ)	20.4
T-N (㎎／ℓ)	22
T-P (㎎／ℓ)	3.1
SS (㎎／ℓ)	58
pH (－)	7.1

注) S-はワットマンGF/Bろ紙ろ液を示す。

表－2　実験装置および機器仕様

生物反応槽	直胴部　φ300㎜×H3200㎜有効容積 230ℓ
	固液分離部　φ600㎜×H770㎜ 有効容積 175ℓ
	撹拌モータ　オリエンタルモータ(1~6rpm 可変型)
酸素吸収塔	φ200~600㎜×H900㎜　有効容積 100ℓ
原水槽	1000㎜×550㎜×H750㎜　有効容積 500ℓ
スクリーン通過水貯槽	ダイライトタンク(50ℓ)
余剰汚泥計量槽	ダイライトタンク(100ℓ)
原水ポンプ1	ヘイシンモノポンプNE20A 0.8㎥／h×10m
原水ポンプ2	ヘイシンモノポンプNE15A 0.42㎥／h×10m
送水ポンプ	ヘイシンモノポンプNE20A 0.8㎥／h×20m
循環ポンプ	ヘイシンモノポンプNE20A 0.6㎥／h× 0m
エアーポンプ	イワキエアーポンプ AP-240Z
ろ布型スクリーン	市川毛機㈱IKスクリーンスキマST-1型
液体酸素ボンベ	酸素濃度99.8%　132㎥N.T.P.

ンを設置し、さらにＳＳの除去を行った。

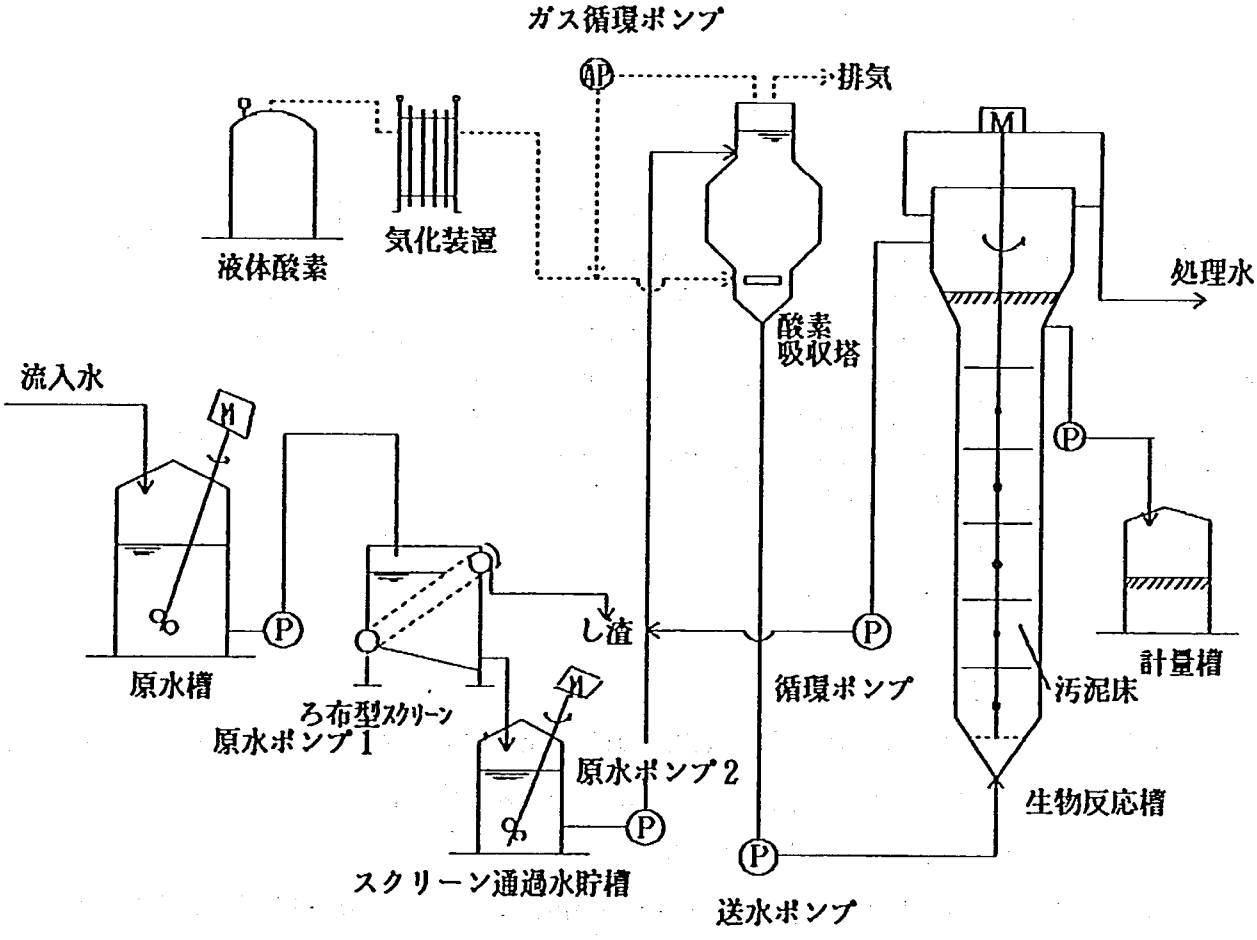
種汚泥は、E団地下水処理場本施設（活性汚泥法で運転）の返送汚泥とした。

2．1．(2) 実験装置

図－1に実験装置のフローシートを、表－2に装置本体および機器の仕様を示す。以下、図－1に従いフローを説明する。

金網スクリーンとろ布型スクリーンによる前処理をうけた団地下水は酸素吸収塔に導かれる。その後循環水と共に純酸素で曝気され、ＤＯを30㎎／ℓ程度まで高められたのち生物反応槽下部から上向流で通水される。生物反応槽内には自己固定化した粒状汚泥の汚泥床が形成されており、粒状汚泥は汚水による上向流と撹拌機による撹拌により、緩やかな流動状態のもとで汚水と接触し生物反応が行われる。汚泥と処理水の固液分離は通常テーパー部（断面積拡大部）で行われ、処理水は生物反応槽上部から流出するとともに、その一部が酸素吸収塔に循環される。余剰汚泥の引抜きは、汚泥界面を一定に保つように生物反応槽側のバルブから行われる。

本フローの最大の特徴は汚泥に対する直接的な曝気や強い撹拌を避けた点である。



図－1　実験装置フローシート

2．2．実験方法

2．2．(1) 運転方法

種汚泥は通常の活性汚泥であり、粒状化していないため沈降速度が小さい。従って初期の段階から大きな液上昇流速に汚泥をさらすとテーパー部での固液分離が不能となる。そこで、スタートアップ時は固液分離が可能な程度の低負荷（低流量）条件で運転を開始し、その後汚泥の沈降性をみながら適宜負荷を増大する運転方法を採った。種汚泥の量は、ＭＬＳＳ（直胴部容積当り）として1.5 ～3g／ℓとした。

表－３に実験区ごとの運転条件をまとめる。４区以外の実験区は前処理としてろ布型スクリーンを使用した。またペプトンの添加は４区、５区、および７区で実施した。なお表－３に示していない１区、２区は使用機器の変更、それにともなう装置の立ち上げ運転などにより定常的なデータを得られなかったため、本報告書からは除外した。

2．2．(2) 分析方法

ろ布型スクリーン通過水（４区は金網スクリーン通過水）と処理水のコンポジットサンプルを採取し、各々を原水、処理水とした。

分析項目と方法を表－４に示す。分析頻度は２回／週とした。

表－3　運転条件のまとめ

実験区（期間）		運転条件				
		T-BOD容積負荷 (kg／m³・d)	処理水循環比 (－)	液上昇流速 (m／d)	備考	
					ろ布型スクリーン	ペプトン
3区	(61-9-29~11-27)	2.3(1.0 ~ 4.1)	1.2(0.9 ~ 1.3)	194(180 ~ 209)	有	無
4区	(11-28~12-26)	2.1(1.3 ~ 3.1)	3.1(1.2 ~ 3.5)	187(173 ~ 209)	無	有
5区	(62-1-5~3-5)	2.5(1.3 ~ 3.5)	2.1(2.0 ~ 2.3)	187(185 ~ 194)	有	有
6区	(3-6~4-22)	1.9(0.8 ~ 3.2)	1.7(1.1 ~ 2.3)	206(185 ~ 220)	有	無
7区	(4-23~6-15)	1.3(0.8 ~ 1.8)	2.4(1.8 ~ 3.0)	158(125 ~ 185)	有	有

注）BOD 容積負荷は直胴部容積(230ℓ) を基準に算出。
液上昇流速は直胴部の流速。
ペプトン添加率は約40mg／ℓ。

表－4　分析項目と分析方法

BOD	一般稀釈法
CODMn	常法
Kje-N	ケルダール窒素法
NO_2^--N	N-(1-ナフチル) エチレンジアミン吸光高度法
NO_3^--N	テバルダ還元蒸留法
T-P	過塩素酸分解法
PO_4^{--}-P	モリブデン青吸光高度法
pH	ガラス電極法
SS	ワットマンGF／Bろ紙法
透視度	透視度計 (50cm, 100cm)

注）ワットマンGF／Bろ紙ろ液を溶解成分分析試料とした。

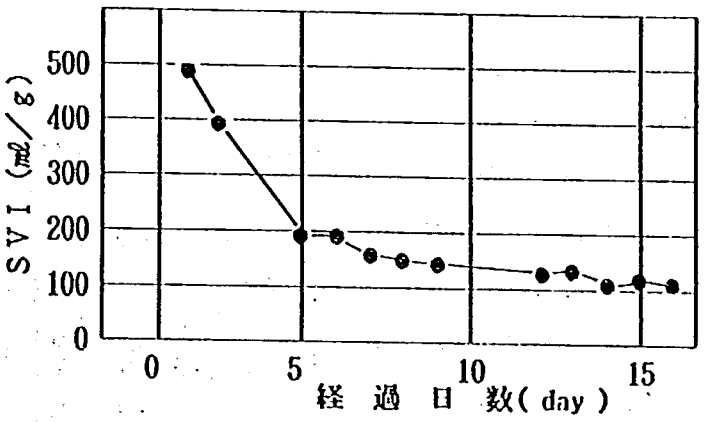
3．実験結果および考察

本報告書の主体は連続実験（61年10月～62年６月）の結果であるが、自己固定化現象をより理解するために、まずスタートアップ時の汚泥性状の変化について報告する。

3．1．スタートアップ時の汚泥性状の変化

種汚泥はＳＶＩが 400～500 mℓ／g の沈降性の悪い汚泥である。この汚泥をＭＬＳＳとして1.5 g／ℓ投入し、直胴部液上昇流速80 m／d 、固液分離部液上昇流速20 m／d の条件で運転を開始した。図－２はＳＶＩを指標として汚泥性状の経日変化を示したものである。初期は 500mℓ／g 近かったＳＶＩは、

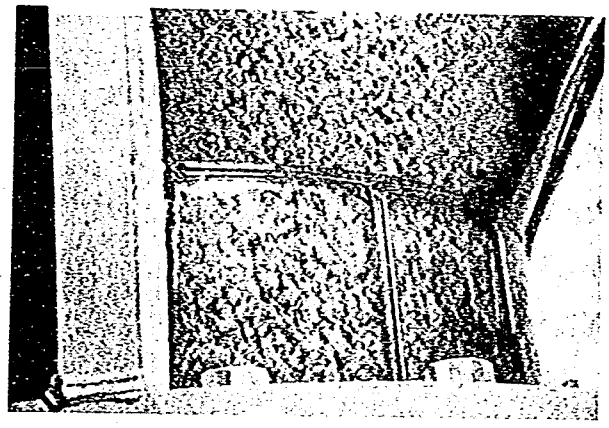
装置投入後5日で 200mℓ／g 以下となり、12日目以降は 100～120 mℓ／g で安定した。汚泥床は下部から上部の順で徐々に粒状化し、約2週間で全体が粒状化した。写真－1に汚泥床の外観を示す。



図－2　スタートアップ時の汚泥性状の経日変化
（６２年１０月測定）

粒状体の大きさは一定ではなく2～8㎜であり、粒径は上部の汚泥床の方が下部より小さかった。粒状体の強度は弱く、生物反応槽側面のバルブから取り出すとその時点で崩壊した。光学顕微鏡により生物相を観察したかぎりでは実験期間中を通して優占的に認められた微生物はなく、生物相は変動した。通常の活性汚泥にくらべて原生動物や後生動物が多く認められた。

以上はスタートアップの一部であるが、今迄の実験範囲内においてはほぼ同様な状況でスタートアップが行われた。


写真－1　汚泥床の外観

3．2．連続実験結果

表－3に示した実験区分に従い、連続実験時の汚泥床の状態と運転成績を説明する。概略を述べると、3区、6区、7区では汚泥が粒状化したが、4区、5区では粒状化しなかった。

3．2．(1)　3区

ろ布型スクリーンによる前処理を施した団地下水を循環比1.2 で通水したところ汚泥の粒状化が進行した。その結果、直胴部液上昇流速を 200 m／d という高い値に設定しても、ＭＬＳＳ 10g／ℓ の汚泥床はテーパー部で維持された。この時の汚泥床のＳＶＩは安定して50mℓ／g を示した。光学顕微鏡により粒状体を観察したところ、内部に顆粒を持ち運動性を有する糸状性細菌が多数認められた。汚泥が硫化水素臭を有していたことと併せて考えて、この糸状性細菌は硫黄酸化菌Beggiatoa と推定された。表－5に3区の定常的な運転成績を示す。滞留時間（直胴部当たり）0.8 h 、循環比 1.2の条件下で、処理水Ｔ－ＢＯＤ：18mg／ℓ、ＳＳ:15 mg／ℓであった。処理水質がやや悪いが、その原因は循環比が小さく、汚泥床への酸素供給が不足したためと考えられる。窒素、リンの除去量は増殖菌体への移行分程度であり、顕著な除去は認められなかった。また硝化はほとんど起こらなかった。窒素、リンの除去特性は他の実験区も同様であった。

3．2．(2)　4区

ろ布型スクリーンの前処理をやめるとともに、ペプトン添加による下水の濃度調整を行った実験区で

ある。3区に引き続いて実施したため当初のＳＶＩは50㎖／g 程度であったが、その後は徐々に増加し、1箇月で 266㎖／g となった。また汚泥床の沈降性低下にかかわらず液上昇流速を 200 m／d としたため、ＭＬＳＳは汚泥の引き抜きにつれて徐々に減少し、4.2 g ／ℓとなった。汚泥床の粒状体は実験経過につれて徐々に喪失し、代わって数cmの大きさの汚泥塊が形成された。この塊はもはや流動しなかった。光学顕微鏡により汚泥塊を観察したところ、内部に繊維性のＳＳが蓄積し、これらが絡まりあって塊を形成していることがわかった。またこの繊維は団地下水中にも認められた。すなわち、4区はろ布型スクリーンを省略したことにより下水に含まれる繊維性ＳＳがリアクターに流入し蓄積した結果、汚泥塊が作られたと考えられる。汚泥の粒状化のためには、繊維性ＳＳの除去が必要であることが明らかになった。

表－5　定常時の運転結果(3,6,7区)

実験区（データ採取区間）		第3実験区 (61-11-11 ~ 11-26)	第6実験区 (62-4-9 ~ 4-20)	第7実験区 (6-1 ~ 6-11)
処理水量	(㎥/d)	6.5	4.3	2.9
循環比	(−)	1.2 (1.1~ 1.3)	2.2 (2.1~ 2.3)	2.4 (2.2~ 2.5)
滞留時間	(h)	0.8	1.3	1.9
直関部	ufr.(m/d)	203 (194~208)	195 (190~199)	140 (130~143)
固液分離部	ufr.(m/d)	51 (49 ~52)	49 (48 ~50)	35 (33 ~36)
T-BOD	Inf.(mg/ℓ)	85.9(53.7~102)	52.4(42.4~60)	126 (105 ~142)
	Eff.(mg/ℓ)	17.6(11.5~19.9)	9.5(6.1~12.7)	11.9(9.4~18.7)
S-BOD	Inf.(mg/ℓ)	39.0(30.3~46.3)	19.9(17.4~22.4)	79.1(67.8~91.2)
	Eff.(mg/ℓ)	12.6(10.2~14.6)	5.5(2.9~10.2)	5.3(2.5~ 6.8)
T-CODMn	Inf.(mg/ℓ)	35.4(28.5~40.0)	27.6(23.9~30.3)	49.7(46.4~54.5)
	Eff.(mg/ℓ)	20.0(16.8~23.8)	14.5(13.6~15.5)	15.1(13.2~16.4)
S-CODMn	Inf.(mg/ℓ)	21.3(18.7~23.4)	18.3(16.8~19.6)	33.8(30 ~36.1)
	Eff.(mg/ℓ)	15.1(12.9~17.2)	12.9(12 ~13.9)	12.5(11.4~13.7)
SS	Inf.(mg/ℓ)	55 (37 ~82)	21.9(15.3~28.7)	42.6(40 ~47.3)
	Eff.(mg/ℓ)	15 (5.3~21)	1.8(0.8~ 4)	5 (2.5~ 6.8)
pH	Inf.(−)	7.0(7.0~ 7.1)	7.4(7.3~ 7.5)	7.3
	Eff.(−)	6.7(6.5~ 6.8)	7.1(7.1~ 7.2)	7.2(7.2~ 7.3)
透視度	Eff.(cm)	42 (34 ~54)	56 (39 ~65)	58 (43 ~71)
T-N	Inf.(mg/ℓ)	21 (19.7~23.1)	24.5(20.7~28.2)	19 (15.4~24.1)
	Eff.(mg/ℓ)	17.9(16 ~22)	23.3(17 ~27.7)	22 (19 ~25)
T-P	Inf.(mg/ℓ)	2.7(2.4~ 3.1)	2.9(2.5~ 3.1)	2.4(1.6~ 2.9)
	Eff.(mg/ℓ)	2.4(1.3~ 3.7)	2.5(1.5~ 4.3)	2.3(1.9~ 3.1)
水温	(℃)	18 (17 ~18.5)	17 (14.7~19.2)	23.9(22.5~25.5)
MLSS	(g/ℓ)	10.9~11.3	6	6.4
T-BOD 容積負荷	(kg/㎥・d)	2.7(23 ~ 2.9)	1 (0.8~ 1.1)	1.6(1.3~ 1.8)
T-BOD 除去率	(%)	79.3(76 ~81.9)	81.4(74.1~89.8)	90.8(86.8~94.7)

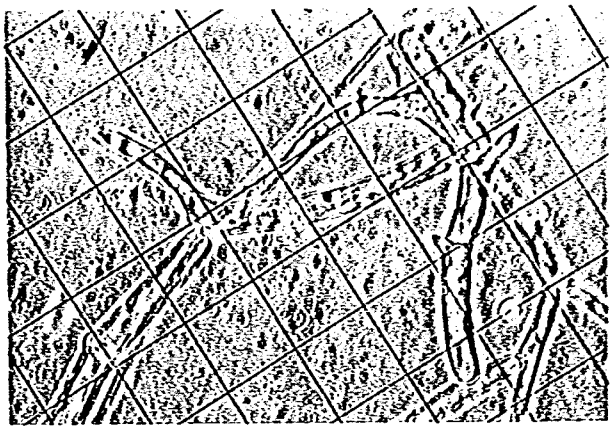
4区前期の処理水質は、（ｉ）汚泥性状の悪化が顕著でなく、また（ii）循環比を1.2 から2～3に上げて運転したこともあって、Ｔ－ＢＯＤ：7～10㎎／ℓと良好であった。しかし汚泥が塊状となってからはＴ－ＢＯＤ：19～33㎎／ℓ、ＳＳ:10 ～19㎎／ℓとなり処理水質は悪化した。原因は、汚泥塊が流動しなくなり汚水と汚泥の接触が悪くなったためと考えられる。

3．2．(3)　5区

ろ布型スクリーンによる前処理を再開した。ペプトンの添加は4区に引き続いて実施した。ろ布型スクリーンの再設置により繊維性ＳＳのリアクターへの流入が防止され、汚泥が再び粒状化することが期待されたが、汚泥のＳＶＩは依然高く常に 250㎖／g 以上を示した。またこの期間中も液上昇流速を高くとり続けたため、ＭＬＳＳはさらに低下して2 ～3g／ℓとなった。汚泥床の外観は4区とは異なり、塊状ではなくフワフワした感じであった。外見上バルキングを起こした活性汚泥に似ており、粒状体は形成されなかった。顕微鏡で汚泥床を観察したところ4区の繊維性ＳＳは消失していたが、代わってカビや糸状性細菌が大量に増殖しているのが認められた。すなわち本法においても場合によっては糸状性

バルキングが発生することが明らかになった。写真－2は優占的に増殖したカビである。

一方、汚泥床の沈降性が芳しくない割に処理水の水質は良好で、T－BOD：10～15㎎／ℓ、SS：2～15㎎／ℓであった。しかし沈降性が乏しいゆえに汚泥界面を一定位置にコントロールすることか難しく、循環系に汚泥が巻き込まれるトラブルが発生した。汚泥が循環系に巻き込まれると、ポンプ通過時のせん断や酸素吸収塔での曝気により汚泥が崩壊するため、ますます沈降性が悪化する事態となる。



写真－2　カビの顕微鏡写真
（格子間隔　32μm）

3．2．(4)　6区

バルキングかおさまらなかったためペプトンの添加を中断したところ、約1週間で汚泥の沈降性が回復傾向となり、20日後のSVIは 100㎎／g となって安定した。併せて汚泥の粒状化も徐々に進行し、その結果MLSSは5～6g／ℓに回復した。顕微鏡観察によれば、カビや糸状性細菌が減少しており、バルキングが解消されたことが明らかになった。

5区の糸状性バルキングの発生原因としてペプトンの影響が推察されるが、その他として冬季運転であったがための水温の影響も指摘できる。現状ではバルキングの発生原因は明確ではない。

6区の定常的な運転成績を表－5に示す。滞留時間1.3h、循環比2.2 の条件で処理水T－BOD：9.5 ㎎／ℓ、SS：2㎎／ℓとなり良好な水質であった。3区にくらべて（i）原水自体の濃度が低かった点、（ii）循環比を大きくとり汚泥床に対する酸素供給量を増大した点などが影響したためと考えられる。

3．2．(5)　7区

再びペプトンの添加を行いつつ実験を実施した。すると、7区開始後まもなく汚泥の沈降性が低下する傾向が認められ、汚泥床のSVIは 170㎖／g に上昇した。

5区では汚泥床の沈降性が悪化した時も一貫して高い液上昇流速をとり続けたため、MLSSが徐々に減少する経過をたどった。その結果汚泥負荷が増大し、これが糸状性バルキングを助長した一因とも考えられた。そこで7区では運転方法を変更した。すなわち汚泥の沈降性が悪化した際には液上昇流速を下げ、極力MLSSが低下しないような運転方法を採った。その結果、液上昇流速 140 m／d のもとで6g／ℓのMLSSを維持し得た。また7区ではカビや糸状性細菌の優占的増殖によるバルキングも発生しなかった。ただし粒状化した汚泥の大きさは3区より小さく沈降性が劣るため、 140 m／d 以上の液上昇流速ではテーパー部での固液分離が安定的に行われなかった。

7区の定常的な運転データを表－5に示す。滞留時間1.9h、循環比2.4 の条件下で、処理水のT－BOD：12㎎／ℓ、SS：5㎎／ℓであり、良好な処理水質であった。

3．3．考察

以上報告したように、好気性活性汚泥の粒状化（自己固定化）が可能であることが示された。しかし同時に、粒状体は常に安定して一定性状のものが出来るわけではなく、場合によっては糸状性バルキングが発生し粒状体の形成が不能となることも示された。このように粒状体の形成が不安定な要因は、固定化の対象を細菌から後生動物まで含む好気性活性汚泥という微生物生態系全体においている点、それに加えてリアクターの運転条件（水温、流入水の性状など）が年間を通して大きく変動し、一定の生物相が維持されない点、などが考えられる。

嫌気性自己固定化法（ＵＡＳＢ法）の粒状体形成機構については、糸状性メタン菌Methanothrixの糸状体相互の絡み合いが重要と指摘されているが、この原理は本法に適用できない。糸状性硫黄細菌であるBeggiotoa が出現した３区では沈降性の優れた粒状体が形成されたが、５区のようにカビや糸状性細菌が優占し糸状性バルキングとなった時期もあった。本法の粒状化機構を説明するには、ＵＡＳＢ法のように一菌種に着目する手法のみでは不充分である、と考えられる。

一方、本法を下水処理システムとしてとらえた場合の特徴は、（ｉ）担体を用いずに沈降性のすぐれた粒状化汚泥を形成し、高い液上昇流速下でも高濃度汚泥の固液分離を可能とした点、（ii）流動床型バイオリアクターの一種でありながらＳＳの捕捉機能を有するため、通常の流動床法には必要とされるバイオリアクター流出水の後段処理（沈殿、ろ過など）が不要である点などが考えられる。今後は汚泥発生量、余剰汚泥の性状、流量変動への対応性、ランニングコストなどを詳細に検討し、本法の特徴を明らかにしていく予定である。

4．まとめ

団地下水を処理対象とした自己固定化活性汚泥法のパイロットプラント規模の実験により、以下の成果を得た。

(1) 純酸素曝気した汚水を上向流で汚泥床に通水するとともに、汚泥床を緩やかに撹拌すると、汚泥は直径２～８㎜の粒体を形成する。

(2) この粒状体で構成される汚泥床は沈降特性に優れ、またＳＳの捕捉機能も有する。

(3) 本法の処理水水質は、Ｔ－ＢＯＤ：20㎎／ℓ以下、ＳＳ：10㎎／ℓ以下、透視度50～60㎝である。

(4) 流入水中に繊維性のＳＳが含まれる時は、繊維相互が絡み合って大きな汚泥塊を形成し、汚泥の粒状化が達成されない場合がある。

(5) 運転条件によっては糸状性バルキングを起こし、粒状化が達成されないことがある。

(担当)	荏原インフィルコ㈱	取締役	森田豊治
		主任	栃久保英二
	㈱荏原総合研究所	取締役	遠矢泰典
		主任	府中裕一
		研究員	三島浩二

㉙ 固定化微生物を用いた高濃度有機物除去技術の開発

1 開発目的

有機物濃度が高い汚水の処理においては、省エネルギー性、エネルギー回収の可能性、汚泥の減量化･安定化等の理由により、嫌気性生物処理が好気性生物処理に比較して有利である。

しかしながら、嫌気性処理は好気性処理に比べて、反応速度が遅い、低温での反応効率が悪い、有機物濃度が低い汚水では効率的な処理ができない等の短所があり、現在までのところ利用範囲が限られている。

本調査の目的は、嫌気性微生物を固定化することにより微生物濃度を増加させ、廃水中の高濃度有機物を効率的に除去するシステムを開発することある。一般に、微生物の固定化法は、結合固定化法、自己固定化法、包括固定化法に分類されるが、ここでは結合固定化法、自己固定化法を取上げ以下の検討を行った。

(a) 結合固定化担体の性能評価

結合固定化担体の最適な物性を明らかにする目的で、粒径、表面積、空隙、細孔径および細孔径分布、材質の各物性値と処理性能の関係についての検討

(b) メタン発酵リアクター形式の比較検討

嫌気性ろ床法、嫌気性汚泥ブランケット法(以下UASB法)、UASB法と嫌気性ろ床法を組み合せたハイブリッド法の各リアクター形式と処理性能の関係についての検討

なお、実験に用いる原水として熱処理分離液を選定した。これは、熱処理分離液の次のような特徴に基づいている。

(a) 高濃度の有機物を含んでいる。

(b) 浮遊物濃度が低い。

(c) 熱処理により汚泥中から有機酸やタンパク質が溶出しており、低分子化が進んでいる。

2 結合固定化担体の性能評価

2.1 方 法

2.1.(1) 固定化材料

表－1に選択した担体とそれぞれの物性試験結果を示す。

2.1.(2) 実験装置

実験に用いた装置の概略図を、図－1に示す。このうち、反応槽の仕様は次の通りである。

型式： 透明塩ビ製温水ジャケット付カラム

仕様： 内径 68mmφ×全高850mmH

固定床部 68mmφ×550mmH×2000mℓ

カラム反応槽は、上向流式で、槽内の水温を温水ジャケットにより35℃に保った。また、担体は槽内に固定床として保持した。

表－1　各材料の物性試験結果

No.	担体名	形状	外形寸法 (mm)	比重		比表面積 (m^2/g)	細孔径 (μm)	吸水率 (%)	空隙率 (cc/g)	摩滅率 (%)	組成	担体表面積 (cm^2/g)	担体中の有効空隙率 (%)	反応槽内の空隙率 (%)		対象原水
				絶乾比重	表乾比重									担体中の空隙を含まない	担体中の空隙を含む	
1	ベイクドクレイ No.1	球状	直径13.5 (δ=0.81)	0.73	0.74	0.65	0.2~100	17.5	1.08	5.04	SiO_2；69%, Al_2O_3；16% (凝灰質岩)	4,400	13.5	50.4	57.1	熱処理分離液
2	ベイクドクレイ No.2	球状	直径9.85 (δ=0.92)	0.83	0.86	0.76	0.2~20	32.9	1.01	6.65	SiO_2；69%, Al_2O_3；16% (凝灰質岩)	6,510	15.9	46.6	55.1	〃
3	ベイクドクレイ No.3	球状	直径4.10 (δ=0.31)	1.03	1.19	0.73	0.2~20	36.4	0.705	2.15	SiO_2；69%, Al_2O_3；16% (凝灰質岩)	17,200	15.1	41.2	50.1	〃
4	ベイクドクレイ No.4	球状	直径2.90 (δ=0.35)	1.08	1.18	0.57	0.1~20	19.1	0.507	1.06	SiO_2；69%, Al_2O_3；16% (凝灰質岩)	24,500	11.7	40.7	47.6	〃
5	ガラスビーズ	球状	直径5.02 (δ=0.09)	2.47	2.47	-	0	0	0	-	SiO_2；72%, Al_2O_3；2.5%	14,400	0	39.9	39.9	〃
6	セライト	球状	直径4.93. (δ=0.89)	1.69	1.19	1.11	2~20	160	1.45	13.46	SiO_2；88%, Al_2O_3；3.5%	14,500	73.0	40.4	83.9	〃
7	ポーセル	フレイク状	長15.5 短8.13 (δ=2.27, δ=3.79)	1.19	1.04	0.41	10~100	130	0.94	11.25	SiO_2；80%, Al_2O_3；8%	5,420	62.0	54.2	82.6	〃
8	微細気泡散気板	フレイク状	長20.3 短15.2 (δ=3.2, δ=1.7)	3.61	3.77	0.04	20~200	12.5	0.0038	11.75	Al_2O_3；87%, SiO_2；12%	3,020	31.9	56.7	70.5	〃
9	散気管	円筒状	外径10×内径5mm/ 高さ10	1.05	1.03	0.11	20~200	21.9	0.090	0.22	ポリメチルメタアルリレート	8,380	19.2	58.1	66.1	〃
10	ガラスビーズ	球状	直径10.6 (δ=0.20)	2.44	2.44	-	-	0	0	-	SiO_2；72%, Al_2O_3；2.5%	6,527	0	42.4	42.4	有機酸混合液
11	ベイクドクレイ	球状	直径10.1 (δ=0.99)	0.706	0.809	0.76	0.2~100	29.0	1.01	-	SiO_2；69%, Al_2O_3；16%	6,761	18.2	43.1	53.5	〃
12	ポーセル球	球状	直径11.3 (δ=0.78)	1.45	1.18	1.17	2~200	107	1.23	-	SiO_2；59.4%, Al_2O_3；2.6%	6,110	60.8	42.4	77.4	〃
13	ポーセルラシヒング	円筒状	外形26×内径13×高さ26	1.76	1.37	1.67	1~20	59.3	0.69	-	SiO_2；61.6%, Al_2O_3；2.2%	2,270	51.0	68.5	84.6	〃
14	ポールリング	円筒状	外形25×内径23×高さ25	0.862	0.862	-	-	0	0	-	ポリプロピレン	3,635	0	91.3	91.3	〃
15	ウレタンフォーム	スポンジ状	25W×25L×10H 穴径2~4mm	1.04	1.04	-	-	0	0	-	-	-	0	98.8	98.8	〃

注) 1) 絶乾比重、表乾比重、吸水率は、JIS 1109 細骨材の比重及び吸水率試験方法にて測定。

2) 細孔径、空隙率は、水銀圧入式ポロシメータにて測定（測定範囲 0.01～200μ直径）

3) 比表面積は、BET1点法にて測定。

4) 担体表面積は、リアクター内の固定化材料の空隙を含まない担体の表面積。

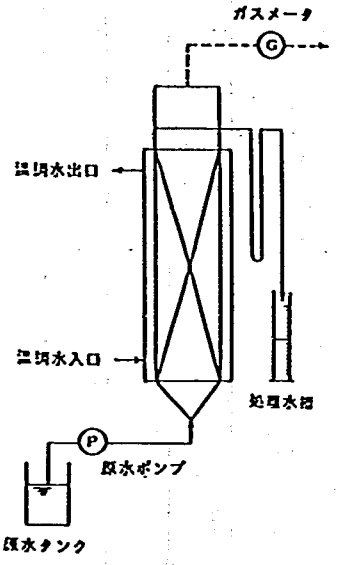
2.1.(3) 原　水

表－1に示した固定化材料のうちNO.1~9の担体は、桐生市境野水処理センターの熱処理プラントから発生した熱処理分離液を対象とした。表－2に、熱処理分離液の性状の平均値および範囲を示す。

また、NO.10~15の担体は、ろ床の閉塞の影響を極力避ける目的で、有機酸混合液を対象原水とした。表－3にその有機酸混合液の組成を示す。

2.1.(4) 運転方法

実験は、馴養期間を経て水量負荷を段階的に増加しながら行った。熱処理分離液を供試原水とした実験のHRT(水理学的な滞留時間)とCODcr容積負荷を表－4に示す。条件設定は、水量負荷(カラム反応槽の空容積に対するHRT)をまず設定し、処理が安定するまで馴養運転を行ったあと定常運転を行い、処理性能、ガス発生量を調べた。



図－1　実験装置の概略図

表－2　熱処理分離液の性状

PH	(－)	5.65	(4.55～6.07)
アルカリ度	(mg/l)	855	
SS	(mg/l)	1530	(327～3210)
DS	(mg/l)	6840	(5470～9200)
VDS	(%)	83.7	(80.8～85.7)
T-TOC	(mg/l)	4730	(4050～6020)
T-BOD	(mg/l)	5470	(4590～7300)
CODcr	(mg/l)	12500	(11000～15600)
T-N	(mg/l)	1120	(977～1430)
T-P	(mg/l)	114	(827～154)
揮発性酸	(mg/l)	2370	(1395～3030)
有機酸濃度 酢酸	(mg/l)	871	(559～1140)
有機酸濃度 プロピオン酸	(mg/l)	518	(347～904)
有機酸濃度 iso－酪酸	(mg/l)	149	(42.0～218)
有機酸濃度 n－酪酸	(mg/l)	293	(75.5～494)
有機酸濃度 iso－吉草酸	(mg/l)	127	(22.1～224)
有機酸濃度 n－吉草酸	(mg/l)	148	(33.0～269)

表－3　有機酸混合液の組成

物　質　名	濃　度(mg/l)	COD濃度(mg/l)	
酢酸ナトリウム	2320	1,800	5,000
プロピオン酸	650	1,000	
n－酪酸	550	1,000	
n－吉草酸	490	1,000	
酵母エキス	194	200	
$NaHCO_3$	1330		
KH_2PO_4	208		
$(NH_4)_2PO_4$	1170		
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2.0		
$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	1.7		
$FeCl_2$	8.3		
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	8.3		
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	167		
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	25		
$CaCl_2$	228		

注)COD濃度は、酵母エキス以外は計算値である。
原水は、水道水を用いて作成した。

表－4　各実験条件のCODcr容積負荷

設定HRT(日)	CODcr容積負荷(kg－CODcr/m³/日)	実測HRT(日)	原水CODcr濃度(mg/l)
3	3.6～4.2	2.8～3.2	11,400
2	5.8～7.0	1.8～2.2	12,700
1	13.1～13.9	0.98～1.04	13,600
0.5	24.3～25.0	0.49～0.51	12,300

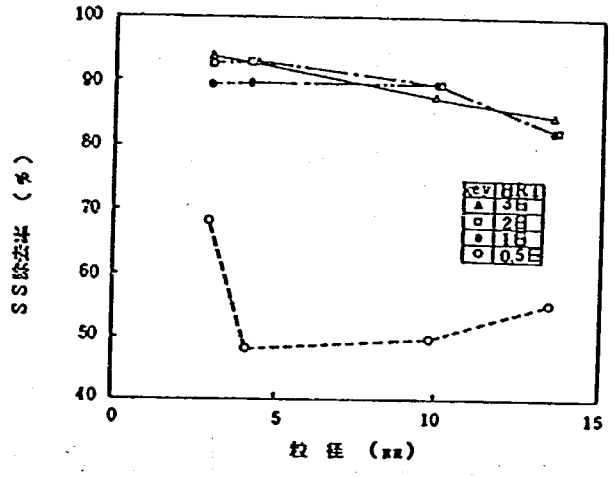
2.2 結果

2.2.(1) 担体粒径と処理性能

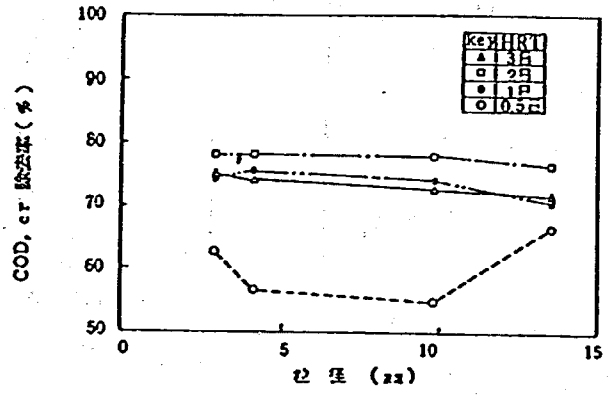
担体粒径と処理性能の検討は、同一材質で粒径の違うベイクドクレイNO.1~4(表－1 NO.1~4)を用い、熱処理分離液を対象として行った。

図－2に各HRTにおける粒径とSS除去率の関係を示す。SSの除去率は、HRT=1~3日の負荷条件では粒径が小さいほど高い傾向が見られ、7.0~10.3%の差であった。これは、担体間の間隙が小さい担体ほどSSの捕捉率が高くなるためである。ただし、HRT0.5日の運転条件では固定床内が閉塞し、この関係が明らかでなかった。

図－3に各HRTにおける粒径とCODcr除去率の関係を示す。固定床内の閉塞が著しくないHRT=1~3日において粒子径の大きい方が若干低下した。粒径の違いによる除去率の差は、SSに比較すると小さく(1.7~3.9%)、CODcr除去率が粒子径にあまり依存しないことがわかる。表－1に示したような担体表面積の大きな違いがあるにもかかわらず、このような結果が生じた原因は、担体間に捕捉されている微生物と担体表面に固定されている微生物のうち担体間に捕捉されている微生物の貢献度が高かったためと思われる。



図－2 各HRTにおける粒径とSS除去率の関係



図－3 各HRTにおける粒径とCODcr除去率の関係

2.2.(2) 多孔質担体と処理性能

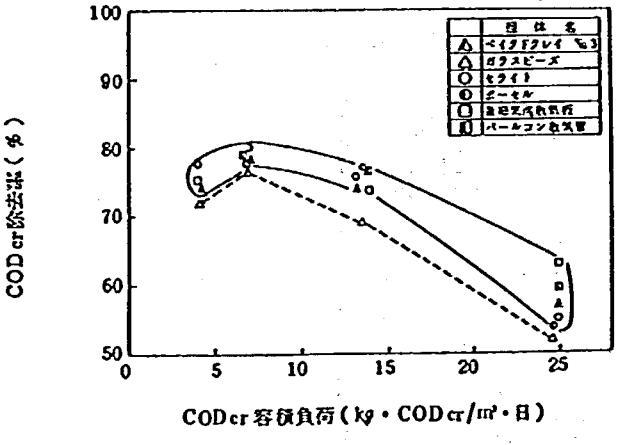
多孔質担体と処理性能の検討は、ガラスビーズ、セライト、ポーセル、微細気泡散気板、散気管(表－1 NO.5~9)を用い、熱処理分離液を対象として行った。

図－4に各担体のCODcr容積負荷とCODcr除去率を示す。細孔を持たないガラスビーズは、他の多孔質担体に比べCODcr除去率が3~8%と若干除去性能が劣った。多孔質担体間では若干差がみられるものの、その除去率の差はわずかであった。したがって、有機物除去に対する多孔質担体の有用性はわずかに認められるものの、大きな処理性能の差はないものと考えられる。

2.2.(3) 反応槽内の有効容積と処理性能

担体粒径および多孔質担体と処理性能の関係を検討した結果から、嫌気性ろ床法の処理性能に最も大きく関与する物性値は、反応槽内の有効容積であることが示唆された。そこで、原水中の固形物による固定床内の閉塞を避けるため有機酸混合液を供試原水とし、反応槽内の有効容積と処理性能の関係をガラスビーズ、ベイクドクレイ、ポーセル球、ポーセルラシヒリング、ポールリング、ウレタンフォーム(表－1 NO.10~15)を用いて検討した。

図－5に各担体のCODcr容積負荷とCODcr除去率を示す。各固定化担体の処理性能は、(ウレタンフォーム)>(ポールリング)>(ポーセルラシヒリング)>(ポーセル球)>(ベイクドクレイ)>(ガラスビーズ)の順であり、反応槽内の空隙率の大きさの順と一致した。これは、嫌気性ろ床での生物反応には、担体間に捕捉されている微生物が大きく関与していることを示す。したがって、担体は、多孔質材料である必要性はなく、むしろ、多孔質材料の構成要素自身がリアクター内のデッドスペースとなり、固定する微生物量を制限することがわかった。



図－4 各担体のCODcr容積負荷とCODcr除去率

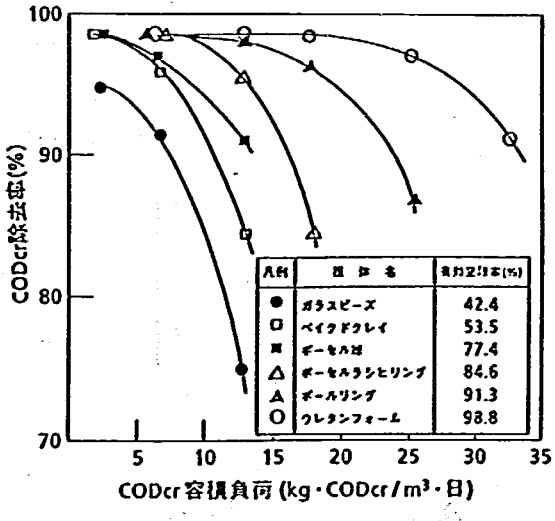


図-5 各担体のCODcr容積負荷とCODcr除去率の関係

3　メタン発酵リアクター形式の比較検討

3.1　方　法

3.1.(1) 実験装置

図－6に実験装置のフローシートを示す。各リアクターの形状は、200φmm×全高2900mmであり、CODcr容積負荷の計算に用いた空塔容積は、嫌気性ろ床法、ハイブリッド法を66ℓ、UASB法を102ℓとした。嫌気性ろ床法、ハイブリッド法に用いた担体は、表－5に示す多孔質セラミック担体を用いた。また、リアクター内の温度は、温水ジャケットで35℃一定とした。

3.1.(2) 原水

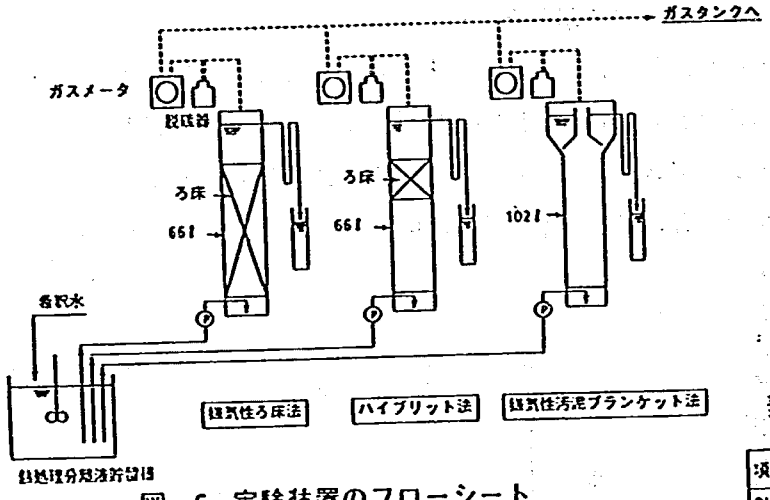
表－6に供試原水とした熱処理分離液の性状を示す。本実験ではグラニュール汚泥の形成を促進するため、熱処理プラントより発生する熱処理分離液を約CODcr5000mg/ℓに調整して用いた。

3.1.(3) 種汚泥

スタートアップ時に用いた種汚泥は、微生物が自己固定に要する期間を短縮する目的で、別の嫌気性ろ床型リアクター(原水:熱処理分離液)の底部から引き抜いたグラニュール混在汚泥を用いた。

3.1.(4) 運転方法

実験は、馴養期間を経て水量負荷を段階的に増加しながら行った。



図－6　実験装置のフローシート

表－5　担体(ボーセル)の物性

形状	球状
大きさ	直径 11.3mm 標準偏差 σ = 0.78
比重　(絶乾) (湿乾)	1.45 1.18
吸水率	107%
有効空隙率	77.4%
組成	SiO_2 : 59.4% Al_2O_3 : 2.6%
摩滅率	12.0%

表－6　熱処理分離液の性状(希釈後)

S51/12/18~S52/11/13

項目		平均値	(範囲)
PH	(-)	6.73	(4.49～8.22)
アルカリ度	(mg/l)	548	(135～950)
SS	(mg/l)	499	(70～1080)
T-TOC	(mg/l)	1870	(1259～2420)
T-IC	(mg/l)	42.0	(1.6～65.0)
T-CODcr	(mg/l)	4770	(3570～5830)
S-CODcr	(mg/l)	4100	(2550～5020)
有機酸濃度 酢酸	(mg/l)	623	(266～873)
有機酸濃度 プロピオン酸	(mg/l)	264	(77～454)
有機酸濃度 iso-酪酸	(mg/l)	54.7	(16.1～81.2)
有機酸濃度 n-酪酸	(mg/l)	102	(21.5～171)
有機酸濃度 iso-吉草酸	(mg/l)	74.4	(13.0～117)
有機酸濃度 n-吉草酸	(mg/l)	68.3	(9.0～167)
タンパク	(mg/l)	893	(477～1350)
NH_4^+-N	(mg/l)	271	(125～395)

3.2 結 果

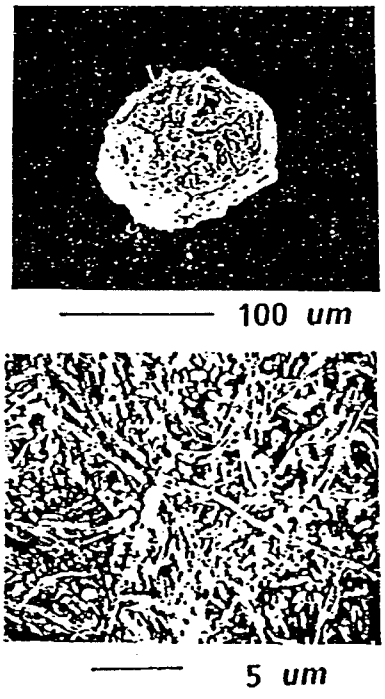
3.2.(1) 処理性能

実験は段階的に有機物負荷を上げ、約1年間行った。有機物負荷の上昇にともなって、各リアクター内には処理に関与する微生物が自己固定し、グラニュール汚泥が形成した。このグラニュール汚泥の物性は、0.5~2mm径、単粒子沈降速度1~5cm/sec、SVI 20mℓ/gであった。写-1にこのグラニュール汚泥の電顕写真を示す。グラニュール汚泥は、*Methanothrix*と思われる微生物を中心に構成されている。

図-7に1年間にわたって行った各リアクターの処理性能に関する結果を示す。CODcr容積負荷10kg·CODcr/m³·日以下の条件では、各リアクターともS-CODcr除去率70%程度を示し、同様の処理性能であった。一方、10kg·CODcr/m³·日以上の高負荷域では、徐々に各リアクター間の処理性能に差が生じ、(ハイブリッド法)>(UASB)>(嫌気性ろ床法)の順となった。

各リアクターのうち図-8にハイブリッド法でのCODcr容積負荷、溶解性CODcr除去率、処理水の酢酸·プロピオン酸濃度の経日変化を示す。30kgCODcr/m³日·以下の負荷条件では、CODcr除去率が70%前後、処理水の酢酸、プロピオン酸が20mg/ℓ以下であった。一方、30kgCODcr/m³日·以上の高負荷条件では、S-CODcr除去率の低下、処理水の酢酸·プロピオン酸の蓄積が観察された。他のリアクター形式も負荷が高まるにともないほぼ同様の傾向を示した。

ここで、嫌気性ろ床法の処理性能がUASBやハイブリッド法に比較して劣った理由は、嫌気性ろ床法においても処理に関与する微生物が担体表面および担体間間隙にグラニュール混在汚泥として存在し、固定化担体がむしろリアクター内でデッドスペースとなって、蓄積微生物量を低減してしまうためである。さらに、固定化担体がその実容積分だけ水理学的滞留時間を短縮することにもよる。



写-1 グラニュール汚泥の電子顕微鏡写真

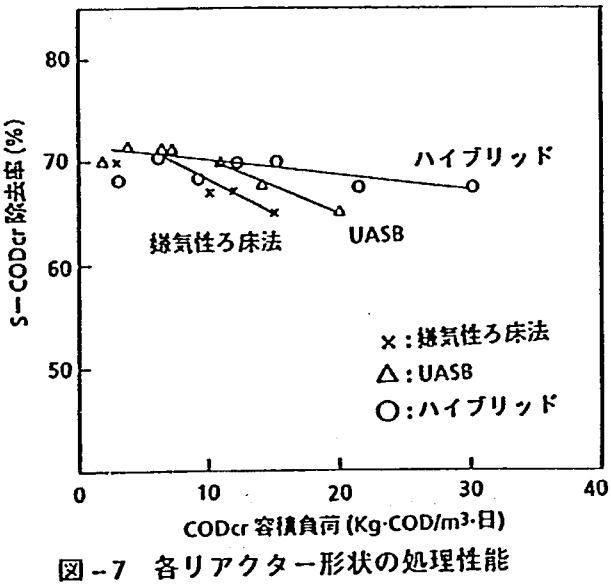


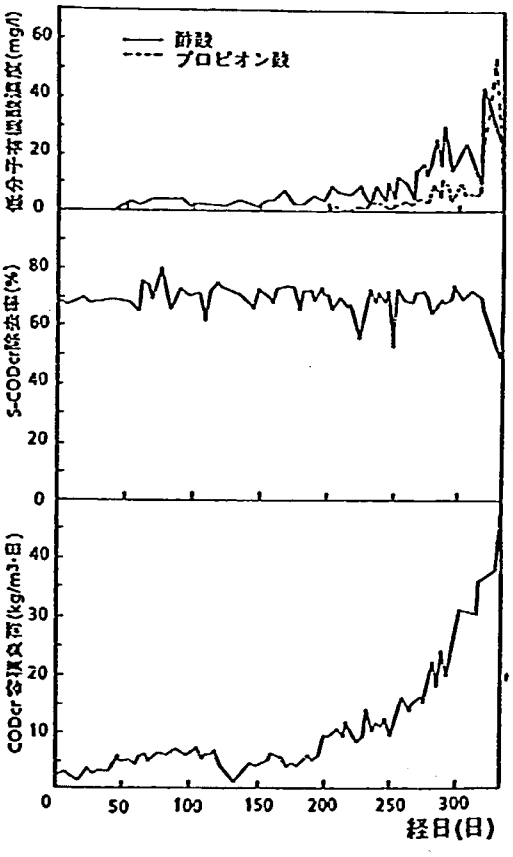
図-7 各リアクター形状の処理性能

3.2.(2) リアクター内のVSS量

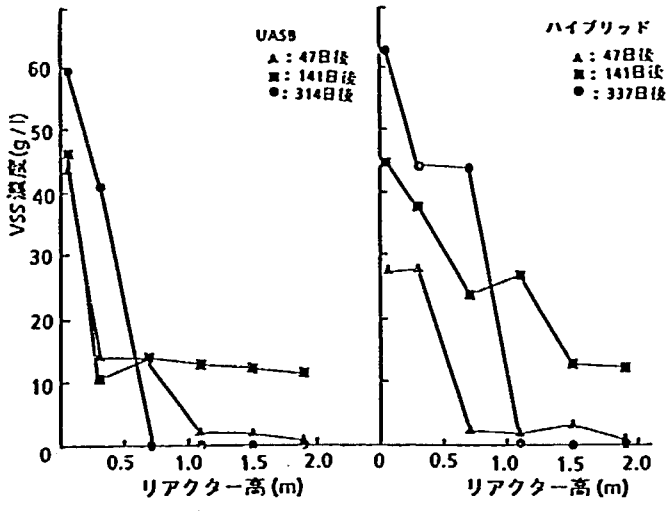
図－9にUASBとハイブリッド法におけるリアクター内VSS濃度分布について47日後、141日後、314または337日後に測定した結果を示す。なお、嫌気性ろ床法については、固定化担体に微生物が付着し、正確なサンプリングができないため、本検討から除外した。

両形式ともリアクター内は、高いVSS濃度の汚泥ベッドゾーンと汚泥ブランケットゾーンに分かれ、リアクター内に蓄積するVSSは負荷上昇にともなって増大した。ただし、低分子有機酸が残存する高負荷域(UASB:314日後、ハイブリッド法:337日後)では、汚泥ブランケットゾーンでのVSS濃度が700mg/ℓ以下と極端に低い値を示した。これは、高い有機物負荷にともなう発生ガスの増大により、ブランケットゾーンから軽いグラニュール汚泥あるいはフロキュラントな汚泥が流出したためと考えられる。また、この時のベッドゾーンにおけるVSS濃度は、40~60g/ℓと非常に高い値を示し、増大した発生ガスの上昇流に打ち勝つ重いグラニュール汚泥の蓄積が確認できた。

リアクター内の汚泥ベッドゾーン高は、実験期間中を通じて常にハイブリッド法の方が高く、蓄積VSS量が大きいことを示した。



図－8 処理能力の経日変化 (ハイブリッド型)



図－9 リアクター内のVSS濃度分布

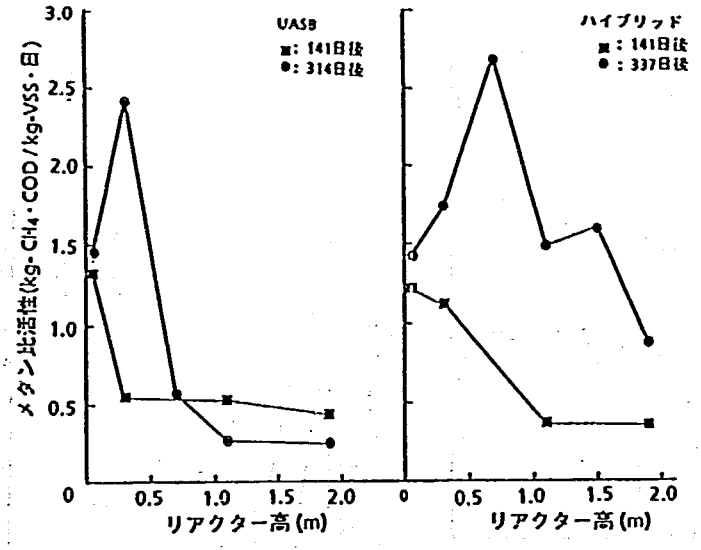
3.2.(3) リアクター内のメタン比活性

図－10にUASBとハイブリッド法のリアクター内メタン比活性(kg－CH_4·COD/kg－VSS·日)について示す。両形式ともベッドゾーンのメタン比活性は、負荷上昇にともなって増大する。特に、300日を越えた時期のベッドゾーンとブランケットゾーン界面のメタン比活性は、約2.5kg－CH_4·COD/kg－VSS·日と高い値を示した。なお、嫌気性消化法ではメタン比活性が約0.09kg－CH_4·COD/kg－VSS·日であり、ハイブリッド法は嫌気性消化法の約30倍のメタン比活性を有する。

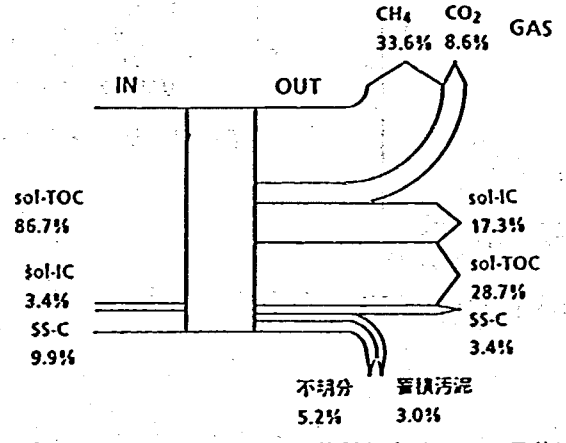
今回のような原水を対象とした場合、リアクターの性能は(蓄積VSS量)×(メタン比活性)で近似できる。本実験でハイブリッド法の処理性能がUASBに比べ良好であった理由は、図－9および図－10に示した因子のうち蓄積VSS量の差によることがわかった。

3.2.(4) 物質収支

図－11にハイブリッド法の47~141日後における炭素収支を示す。流入全炭素は、33.6%がメタンガスとして回収され、3.0%が汚泥としてリアクターに蓄積される。また、流出する含有機炭素は32.1%であった。



図－10 リアクター内のメタン比活性の分布



図－11 ハイブリッド型の物質収支 (47~141日後)

4 結 論

本調査では、嫌気性処理による高濃度有機物除去に適した微生物の固定法について、熱処理分離液を対象として検討してきた。その結果、以下に示すことがわかった。

4.1 結合固定化担体の性能評価

(a) 担体粒径はSSの除去性能に関与し、粒径が小さいほど除去率が高いが、反面嫌気性ろ床法の欠点であるろ床内の閉塞が早期に起こることにつながる。

(b) 担体表面積は、嫌気性ろ床法の処理性能に大きく影響しない。

(c) 多孔質担体の有用性はわずかに認められるものの、大きな処理性能の差は確認できなかった。

(d) 反応槽内の有効容積は、嫌気性ろ床法の処理性能に最も大きく関与する物性値であった。これは、嫌気性ろ床での生物反応には、担体間に捕促されている微生物が大きく関与していることを示す。

4.2 メタン発酵リアクター形式の比較検討

(a) 各リアクターの処理性能は、(ハイブリッド法)>(UASB)>(嫌気性ろ床法)の順となった。これは、熱処理分離液を対象とした場合、嫌気性ろ床法においても処理に関与する微生物が担体表面および担体間間隙にグラニュール混在汚泥として存在し、固定化担体がむしろリアクター内でデッドスペースとなって、蓄積微生物量を低減してしまうためである。さらに、固定化担体がその実容積分だけ水理学的滞留時間を短縮することにもよる。

(b) 自己固定を利用したリアクターでUASBよりハイブリッド法の方が良好な負荷性能を示した理由は、リアクター内に蓄積するVSS量の差によることがわかった。

これらの結果を踏まえ、ハイブリッド法のパイロットプラント実験を63年度より開始する予定である。

日本下水道事業団 多田実 木全隆
久保田鉄工(株) 清水治 岩部秀樹 品部和宏

㉙ 多段反転流式バイオリアクターの開発

新下水処理研究官　京才俊則
三次処理研究室　室長　佐藤和明
三次処理研究室　主任研究員　高橋正宏

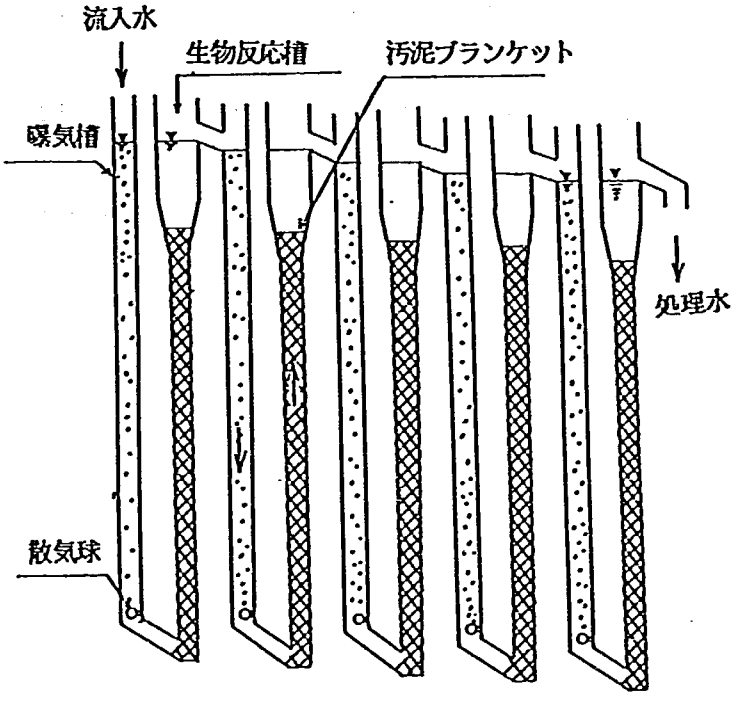
1．まえがき

生物学的排水処理システムは、電子受容体の違いにより、好気性処理と嫌気性処理の２つに大きく分けることできる。２つの処理方式を比較すると、それぞれ長所、短所を有している。例えば好気性処理は嫌気性処理に比べ、短い処理時間で良好な処理水質を得ることができるが、消費エネルギーや、余剰汚泥生成量が多いという欠点を有する。各処理方式の欠点は、処理に応用されている生物学的原理そのものに起因することが多いため従来の処理方式を踏襲するのみでは、これらの欠点を克服することは非常に困難である。しかし、従来の好気性処理、嫌気性処理とは異なった微生物学的環境を導入することによって、全く新しい生物学的原理を利用した処理方式を開発する可能性は十分あろう。

多段反転流式バイオリアクター（Malti-stage Reversing flow Biorector:MRB）は、限定的酸素供給を汚泥床型のバイオリアクターに適用し、硫黄の代謝に関与する微生物の相互関係を利用した、新しい処理方式である。

2．MRBの原理

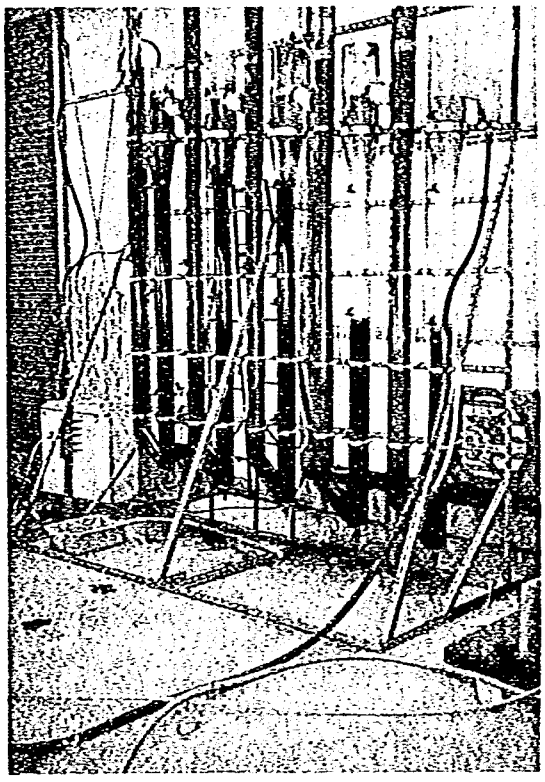
MRBの概念図を図－１に示す。流入水は一段目の下向流曝気槽の上部より流入する。ここには浮遊性固型物は滞留しない。次の槽は上向流式生物反応槽である。水の上向流速より速い沈降速度をもつ固型物は、ここに滞留する。以下の槽は同様の組み合わせとなっている。曝気槽は単に溶存酸素を供給するための槽である。生物反応槽において、浮遊性固型物はゆっくり



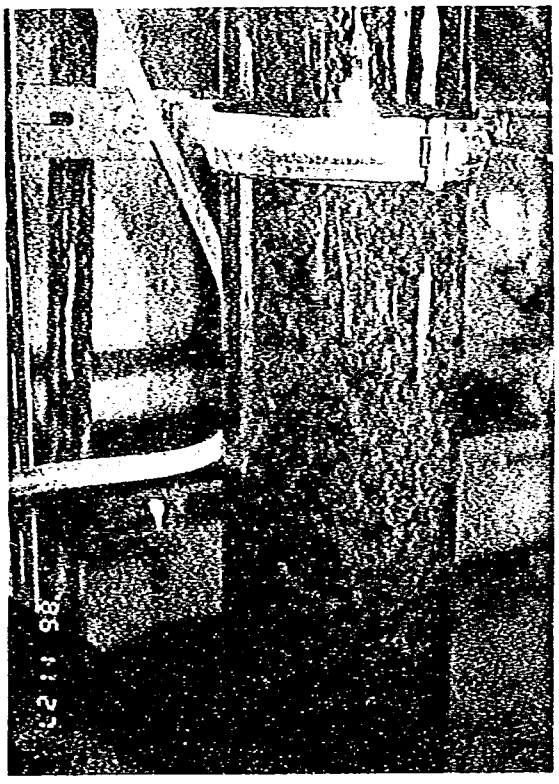
図－１　MRBの概念図

と上向流れにより撹拌され、やがて径2～3㎜の自己造粒汚泥を形成する。

図－2に示すMRBのプロトタイプは1986年11月より運転されている。流入水は、都市下水処理場の最初沈殿池越流水である。運転開始時においては、まず嫌気性の汚泥が第一生物反応槽に蓄積し、それが、次第に、第二、第三生物反応槽へ越流していき、図－3に示す自己造粒汚泥がやがて生成した。自己造粒汚泥による汚泥床が第一～第四生物反応槽に形成されると、そこでの有機物の除去がかなり進行し、第五生物反応槽には嫌気性微生物が生育するに十分な濃度の有機物が供給されず、好気性の汚泥床が形成される。この好気性汚泥床は自己造粒汚泥を形成しないが、上向流速144m/日の生物反応槽内に



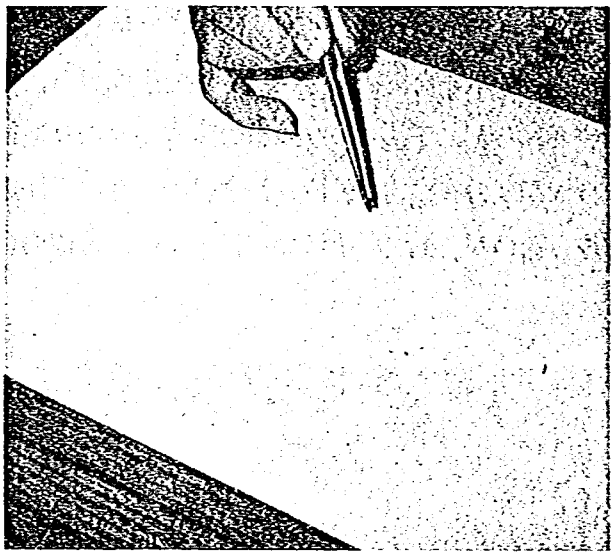
図－2　MRBのプロトタイプ



図－3　MRB中の自己造粒汚泥

3．自己造粒の機構

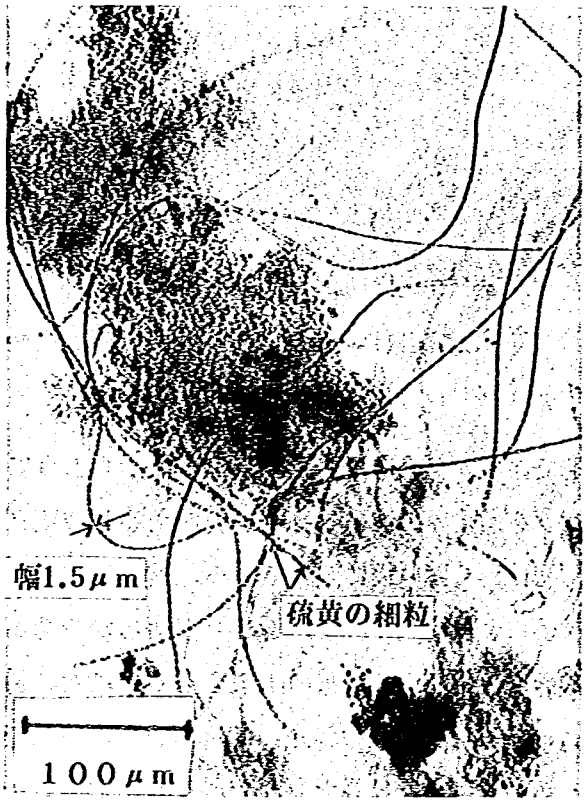
MRBの最も興味深い現象は、自己造粒汚泥形成の機構である。自己造粒汚泥は図－4に示すようにピンセットでつまめるくらいの強度を有しているが、ポンプを通す等の強いセン断力を加えると破壊されてしまう。図－3に示すように、ほとんどの自己造粒汚泥は白く薄い膜に被れている。図－5は、自己造粒汚泥表面の電子顕微鏡写真である。この膜が糸状細菌により構成されていることが明らかである図－6は光学顕微鏡による生菌状態の糸状細菌の写真であるが、菌体内に硫黄の小粒を有すること、特徴的なすべり運動をすること等より[1]Beggiatoaと同定された。自己造粒汚泥の内部は、黒く、嫌気的であった。図－7は内部の電子顕微鏡写真であるが、球菌、短カン菌、及び長カン菌が混在しており、一部の長カン菌は、硫酸還元菌の一種 Desulfovibrio sp. の大きさに相当する。平板培地で、自己造粒汚



図－4　ピンセットで摘まれた自己造粒汚泥



図－5　自己造粒汚泥の表面電子顕微鏡写真



図－6　生菌状態の糸状細菌（Beggiatoa）
×100



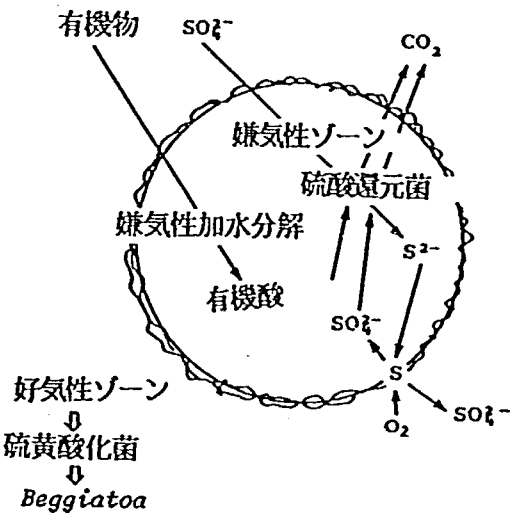
図－7　自己造粒汚泥の内部の細菌

泥硫酸還元菌の計数を行ったところ、10^8個／g-ssの値を得た。

MRBでは、ほとんど微生物が存在しない曝気槽で酸素の供給が行われる。曝気槽の溶在酸素濃度は排水の水温、水質によって決まる飽和濃度以上になることはない。一方、生物反応槽には高濃度の汚泥が蓄積しているため、流入水中に、十分な有機物が存在する場合には、曝気槽で供給された酸素は急速に消費される。その結果生物反応槽では、硫酸還元菌が生育できる嫌気的環境となる。

上記の観察結果より、自己造粒の機構を推定ずると、以下のようである。

図－８は、硫酸還元菌、硫黄酸化菌としての Beggiatoa 及び他の嫌気性細菌の相互関係をまとめたものである。排水中の有機物の一部は自己造粒汚泥内部に透過し、嫌気性加水分解菌により、酢酸、プロピオン酸等の有機酸に分解される。硫酸還元菌はこの有機酸を利用し、排水中の硫酸根を還元する。この反応により生成した硫化水素は、自己造粒汚泥の表面を通って外部の排水中へ透過していく。反応槽内への酸素供給は前段の曝気槽の供給酸素量のみに限定されているが、自己造粒汚泥の表面に生育する微生物は、酸素と接触する機会に恵まれている。これら好気的呼吸を行う微生物のうち、硫酸還元菌により生成された硫化物を酸化する硫黄酸化細菌は、有機物を酸化する細菌に較べ、はるかに速い酸素利用速度を示すため、生物反応槽に供給された酸素のほとんどは、微好気性の硫黄酸化細菌に利用されるものと考えられる。Beggiatoa はこのような環境に最も適した微生物であり、自己造粒汚泥の表面に薄膜状に増殖する。



図－８　自己造粒の機構

４．プロトタイプMRBの設計条件と処理成績

プロトタイプMRBの設計、運転条件を表－１に示す。

表－１　ＭＢＲリアクターの諸元

設計条件	
下向流式曝気部	φ　10ｃｍ，　水深　2.2 ｍ　×５本
上向流式反応部	上部　φ　18ｃｍ，　水深　2.2 ｍ　×５本
	下部　φ　10ｃｍ，
実容積	213 ℓ
現在の運転条件	
水理学的滞留時間	4.5 時間
上向流式反応部の上向流速	上部 3cm/min.
	下部 10cm/min.
	のBOD-容積負荷　0.73 kg-BOD/m³ day

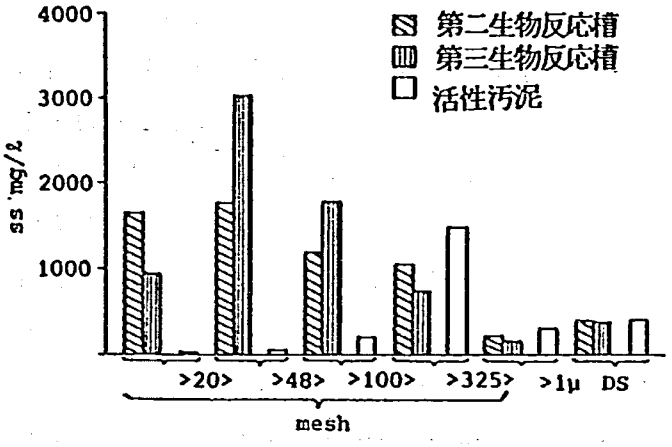
代表的な処理成績と、各生物反応槽における汚泥濃度を表－２に示した。

表－２　ＭＲＢの代表的固形物濃度と処理成績

生物反応槽の段数	ＴＳＳ(mg/l)	水質項目	流入水	処理水
1	21,000	水温 (℃)	13～16	9～12
2	14,600	BOD(mg/l)	80	14
3	8,900	D-BOD(")	50	9
4	5,900	SS (")	30	4
5	14,000	硫化物(mg/l)	3.9	0

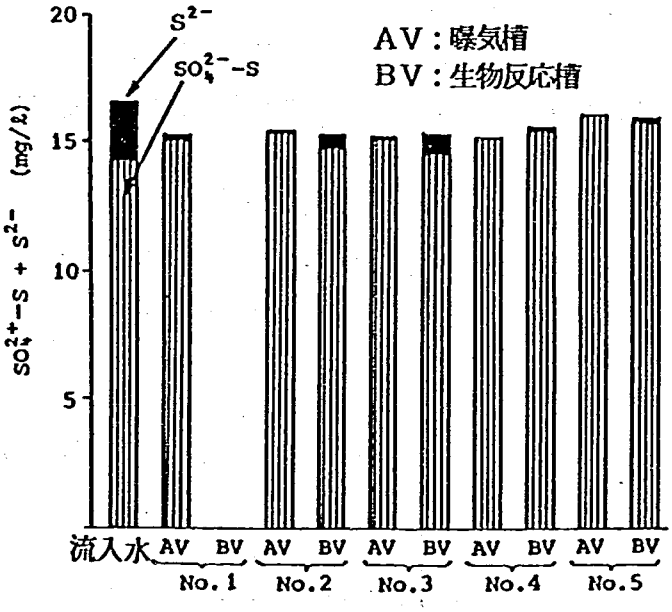
流入水BODは若干希薄であるが、処理水水質は標準活性汚泥法と同等以上に良好である。

２・３段目の生物反応槽内汚泥の粒径分布を、ふるいとガラスフィルターを用いて測定した。同様の手法でMRBと同じ下水を処理している活性汚泥実験装置の汚泥粒径分布も調査した。結果を図－９に示 した。サンプリング時やふるい別けの時に、元の粒径分布が変化することは避けられないにもかかわらず、MRBと通常の活性汚泥との粒径分布の差は明確である。



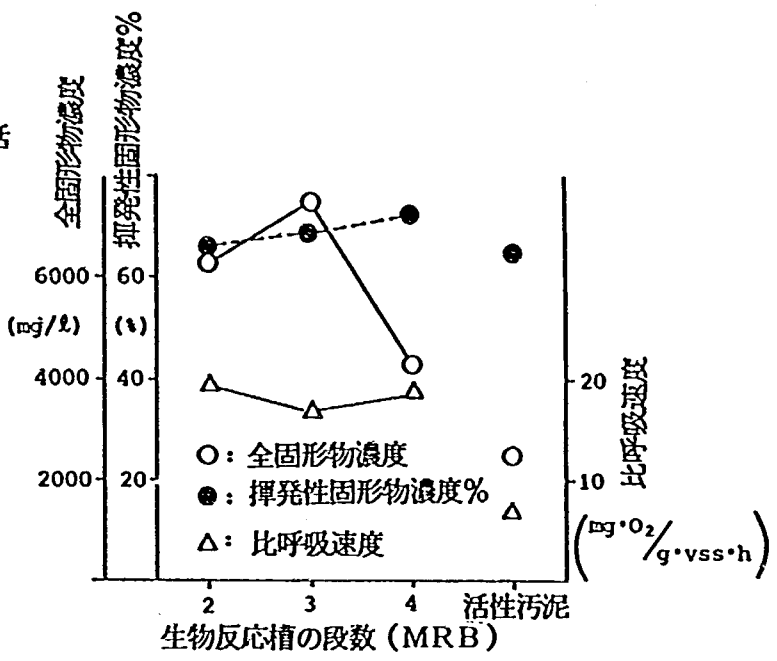
図－９　自己造粒汚泥と活性汚泥の粒径分布の比較

硫黄化合物の濃度と組成は、汚泥の自己造粒機構にとって非常に重要である。ある濃度の硫酸根が排水中に存在しない限り、図－８に示したような自己造粒は起こらないであろう。我国の都市下水中の硫黄化合物濃度は10～40mg-S/ℓ、平均的には15mg-S/ℓ程度である。[2] 図－１０はMRB各槽における硫化物、硫酸根の変化を示したものである。硫化物はメレチレンブルー法[3]、硫酸根はイオンクロマトグラフ法で測定した。流入水中の硫酸根濃度は、、我国の平均的都市下水とほぼ等しい。２，３段目の生物反応槽で若干の硫化物が検出されているが、硫酸根が消滅することはなく、十分な濃度の硫酸根が残留している。処理水中の硫化物は、0.15mg/ℓにすぎない。



図－１０　各槽における硫酸根、硫化物の構成

図－１１は、２、３、４段目の汚泥と、前述の活性汚泥の性状を比較したものであるが、MRB汚泥の比呼速度は活性汚泥に較べ３倍近く高かった。なお、比呼吸速度の測定は以下の方法によった。径25㎜のビニールチューブのサイフォンで、生物反応槽中間部より汚泥を引き抜き、１０分間、空曝気を行った後、フランビンに移し、DOメーターのセンサで密封し、スターラーで撹拌しながらDOの減少速度を測定した。同じサンプルのMLSS、MLVSSを求め、比呼吸速度を計算した。



図－１１　自己造粒汚泥と活性汚泥の固形物濃度、比呼吸速度の比較

５．まとめ

以下に活性汚泥法や、嫌気性処理といった従来の方法と較べ、MRBが有するであろう長所をまとめた。

(1) 都市下水のような希薄な排水を処理する場合でも高濃度の微生物を保持することができるため、水理学的滞留時間の短縮、汚泥発生量の減少が期待できる。

(2) 自己造粒汚泥の沈降性は良好で、数段直列の汚泥ブランケットによって排水中の微細なSSを捕捉することができるため、最終沈殿池が不要である。

(3) 嫌気性微生物が処理の主役を占め、さらに返送汚泥ポンプの必要がないため、エネルギー消費量を削減できる可能性がある。

(4) MRBの最終段を完全に好気状態で運転できるため、処理水質は、通常の好気性処理法のそれと変わらない。

今後は、現在のプロトタイプに改良を加えたパイロットプラントを設置し、MRBの実用化に関する研究を進める予定である。

６．参考文献

１）Leadbetter. E. R., Family II. *Beggiatoaceae Migula* 1894. 238. In: *Bergey's Manual of determinative Bacteriology*. 8th edition, 1974 Willuams and Wilkins Co. Baltimore, pp. 112-115

２）高橋正宏、嫌気性処理水からの硫化物の除去，第25回下水道研究発表会講演集投稿中，　1988. 5

３）*Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*. 16th edition, 1985 American Public Health Association, Washington. DC, pp. 475-476

下水処理における微生物の固定化方法に関する報告書

ISSN 0386-5878
土研資料第2767号
平成元年3月（1989）

下水道研究室　竹石和夫・鈴木　譲
三次処理研究室　佐藤和明・高橋正宏・森山克美
汚泥研究室　大島吉雄・村上孝雄

要　旨　建設省の総合技術開発プロジェクト「バイオテクノロジーを活用した新排水処理システムの開発」において，下水処理における微生物の固定化技術の開発は，広範囲に渡る検討が加えられた。本報告書は，それらの成果をまとめたものであり，従来，個々の固定化法の研究は散見されていたものの，各固定化方法の長所，解決すべき問題などの全体的な位置づけは，本報告書によりかなり明らかになったと考えられる。

キーワード：排水処理，包括固定化法，結合固定化法，自己固定化法，バイオリアクター，固定化担体

郵便はがき

四十一円切手をはって下さい。

3 0 5 - □ □

茨城県つくば市旭一番地

建設省土木研究所

下水道部　行

No.

No.

配布先氏名　　○

配布先住所

土木研究所資料第２７６７号　　部

上記のとおり受領しました。

所　属（住所）

氏　名　　印