

# 担体投入型 MBR における膜透過性能と窒素・リン除去能に及ぼす凝集剤添加の影響

廃棄物・有害物管理工学研究室 高和 真吾

指導教員 小松俊哉 姫野修司

## 1. はじめに

現在、浄化センターにおける下水の処理方法の主流は標準活性汚泥法であるが、十分に窒素やリンを除去できておらず、処理水の放流先の閉鎖性水域において、赤潮やアオコなどの富栄養化が発生している。そのため、窒素やリンを除去できる高度処理が求められている。近年、数ある高度処理の中でも、膜分離活性汚泥法（Membrane bioreactor, 以下 MBR）に注目が集まっている。

MBR は反応槽内に膜モジュールを浸漬させ、膜ろ過により固液分離を行うため、従来の活性汚泥法における最終沈殿池が不要となり、施設の小規模化が可能であることや、反応槽内の MLSS を高濃度に保持できるため効率的に窒素除去が行えることなど多くの長所を有している。一方で、膜によるろ過作用で処理水を引き抜く処理法であるために、膜の目詰まりが生じるという維持管理上の問題点を抱えている。そのため、膜分離法では膜の目詰まりを抑制するため、曝気強度が非常に強く、曝気にかかるランニングコストが高いという問題点を抱えている。

本研究グループでは一槽間欠曝気式硝化脱窒法の膜分離活性汚泥法に着目してきた。これまでに、反応槽内に担体を投入することで、窒素除去能が向上すること、担体が膜面に衝突し膜面に付着・堆積した物質を剥離する効果があり、高い曝気量を削減できることを明らかにした<sup>1)</sup>。しかし、一槽間欠式であるため、嫌気状態を作り出すことができず、リンを十分に除去できなかった。

リンを除去するため、pH 有効域が中性付近であること、処理水に着色がないことから凝集剤としてポリ塩化アルミニウム（以下 PAC）を選定し、2 mg-Al/L の PAC を反応槽内に添加した短期連続運転を行い、担体に汚泥が凝集し、担体の流動性が低下により約 60 日目から膜透過性能の低下すること

や無機汚泥の蓄積の進行が進んだことから、約 120 日目から除去されるリンの除去量が低下することを把握した。そこで本研究では、それらの影響を抑制するため、MLSS 濃度を制御した長期連続運転を行い、PAC 添加による膜透過性能と窒素・リン除去への影響を検討する。

## 2. 方法

### (1) 実験装置

実験装置は、既報と同様に信濃川左岸流域下水道の長岡浄化センター屋内（地下管廊）に設置した。図 1 にその装置の概略図を示す。有効容積 20 L (227×117×740 mm) の反応槽に楕円形の液中膜（孔径 0.45  $\mu\text{m}$ , 225×315 mm, 0.11  $\text{m}^2$ ）を浸漬させた。曝気時のみポンプによる吸引ろ過を行った。攪拌は、曝気時はエアレーションによってなされたが、非曝気時には行わなかった。流入水は 1 mm メッシュを通過した沈砂池越流水を用いた。担体は㈱西原環境テクノロジーのリンポーキューブ（12 mm 立方体、多孔質ポリウレタン）を 2 分の 1 の径に切断して用いた。

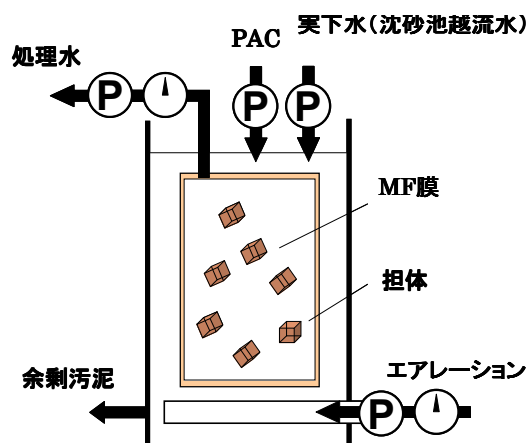


図 1 実験装置の概略図

## (2) 条件

表1に示す実験条件により、実下水を用いて約250日間（2007年6月上旬～2008年2月下旬）の連続運転を行った。全系列、10%の担体添加を行い、設定HRTは、標準の6時間で行った。曝気線速度(膜ユニット内の流束について、膜洗浄空気量をユニット投影面積で除したものは)0.2 m/minに設定した。MLSS濃度は長岡浄化センターの返送汚泥3000 mg/Lで運転を開始し、run1, 2: 12000 mg/L, run3: 8000 mg/Lを設定MLSS濃度とし、これらの濃度を超えると、汚泥の引き抜きを行った。汚泥の引抜は過剰分を1週間7回に分けて行った。さらに、1日1回、約1分間の膜ろ過試験を行い、設定値のFluxが得られる膜間差圧に調整した。そして、膜目詰まりが進行し、膜間差圧が35 kPaに達した時点で、次亜塩素酸ナトリウムを用いたオンライン薬品洗浄によって膜洗浄を行った。次亜塩素酸ナトリウム液濃度は0.5 %に調製して用い、1L逆洗させた。

run1 と run2 の比較により PAC 添加の影響を、run2 と run3 の比較により制御する MLSS 濃度の違いによる影響を明確にする。また、現在、下水処理水の有効利用が求められており、利用用途別の水質基準が設けられているため、処理水質の評価は MBR が下水処理水を再利用するための有効な手段であることから、表2に示す処理水再利用水質を基準とした。

## (3) 分析項目

実験期間中は、運転状況を把握するため適宜 pH, 水温, DO を測定するとともに、概ね7日に1回、BOD 濃度, TOC 濃度, 窒素濃度, リン濃度, 色度, MLSS 濃度, MLVSS 濃度, 浮遊汚泥中の細胞外ポリマー濃度 (EPS), 担体付着汚泥量の測定を行った。窒素濃度は  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , TN を、リン濃度は TP を下水試験法にて測定した。また、本研究においても処理水の有効利用促進を目指しているため、色度の測定を行なった。

## 3. 結果および考察

### (1) 運転状況

表1 実験条件

項目	単位	run1	run2	run3
形式	-		一槽式	
反応槽容量	L		20	
水滞留時間(HRT)	hr		6	
膜透過流束(Flux)	m/day		0.36	
曝気線速度	m/min		0.2	
曝気:非曝気	min:min		14 : 16	
吸引:非吸引	min:min		12 : 18	
PAC添加量	mg-Al/L	-	2	2
初期MLSS	mg/L		3000	
設定MLSS	mg/L	12000	12000	8000
水温	°C		19.0 ± 6.9	
流入BOD濃度	mg/L		135.4 ± 24.7	
流入T-N濃度	mg/L		28.5 ± 4.0	
流入T-P濃度	mg/L		4.6 ± 0.7	
流入色度	度		128 ± 30	

表2 評価基準

富栄養化防止のための放流水水質		
TN	10 mg/L 以下	
TP	1 mg/L 以下	
修景用水		
BOD	10 mg/L 以下	3 mg/L 以下
色度	40 度 以下	10 度 以下

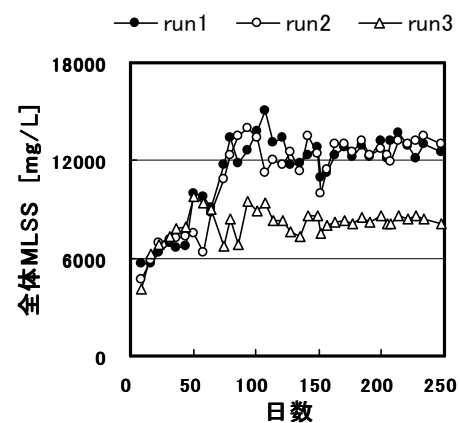


図2 全 MLSS の経日変化

流入水として用いた長岡浄化センターの沈砂池越流水は pH 7 付近であり、処理水は各 run とも 6.6～7.2 の範囲内であった。流入水の水温は約 120 日まで 20°C 以上であったが、徐々に低下し、約 200 日以降は 10°C 以下となり、運転後半は生物活性に不利に働いたと考えられる。また、溶存酸素

は全系列とも、好気時の DO の平均値は run1 : 2.54 mg-O<sub>2</sub>/L, run2 : 2.44 mg-O<sub>2</sub>/L, run3 : 2.63 mg-O<sub>2</sub>/L あり、十分に硝化が行え、無酸素時の DO はほぼ 0 mg-O<sub>2</sub>/L であり、十分に脱窒が行える条件であった。

図 2 に全 MLSS 濃度の経日変化を示した。汚泥は順調に増加し、run3 は 50 日目に、run1, 2 は 80 日目に MLSS 制御値に達したため、その日以降から汚泥の引抜を開始した。80 日以降の MLSS 濃度の平均値は run1, 2 : 12600 mg/L, run3 : 8300 mg/L であり、安定した制御を行えた。また、MLVSS は汚泥引抜を開始するまで無機汚泥の進行が顕著であったが、汚泥引抜を開始以降、MLVSS/MLSS は run1 : 73 %, run2 : 63 %, run3 : 70 %であった。

149 日目に薬品洗浄を行った結果、MLSS 濃度は約 15 %減少したが、2 週間後には設定 MLSS 濃度に回復し、顕著な影響はなかった。

## (2) 膜透過性能

### a) Flux および膜間差圧

図 3 に Flux を、図 4 に膜間差圧を、表 3 に膜透過性能の各区間の平均値をそれぞれ示す。なお、これらの測定は毎日行ったが、図では 5 日毎の平均値で示した。区間は全系列、汚泥を開始するまでの 1~80 日、薬品洗浄を行った 81~149 日、運転終了までの 150~247 日で区切った。比較、評価は 81 日以降の平均で行った。

Flux は全系列、0.32~0.33 m/day であり、ほぼ設定 Flux を保持できた。膜間差圧は高 MLSS で PAC を添加した run2 において全般的に高く、一方、run1, 3 では run3 の方がやや低かった。

run1 と run2 を比較すると、PAC を添加している run2 の膜透過性能が運転期間を通して低かった。予備連続実験では PAC 添加をした系が約 60 日目から、急激に膜透過性能が低下した。本実験において、MLSS 濃度を制御したことにより、約 100 日目まで膜透過性能が維持できた。つまり、MLSS 濃度の制御によって、担体に無機汚泥が凝集されることによる、担体の流動性の低下が抑制されたため、安定した膜透過性能を維持できた。

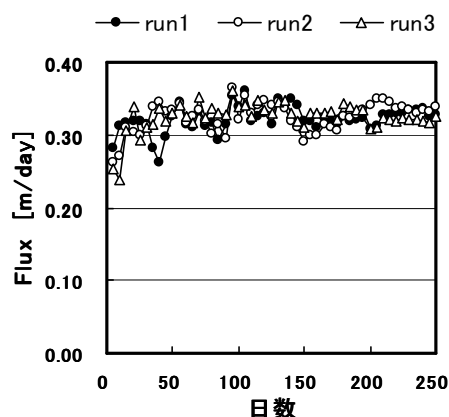


図 3 Flux の経日変化

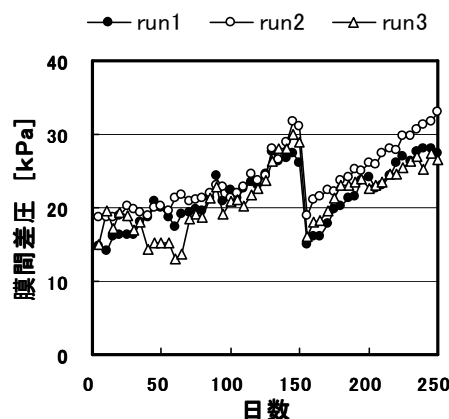


図 4 膜間差圧の経日変化

表 3 膜透過性能の区間平均

		1~80	81~149	150~247	80~247	1~247
Flux (m/day)	run1	0.31	0.33	0.32	0.33	0.32
	run2	0.32	0.33	0.33	0.33	0.32
	run3	0.31	0.34	0.33	0.33	0.32
差圧 (kPa)	run1	18	24	23	23	22
	run2	20	25	26	26	24
	run3	17	24	23	23	21
ろ過抵抗 ( $\times 10^7$ 1-m)	run1	5.78	7.50	7.01	7.21	6.75
	run2	6.35	7.70	7.96	7.85	7.37
	run3	5.39	7.06	7.13	7.10	6.55

考えられる。

run2 と run3 を比較すると、MLSS 濃度が低い run3 の膜透過性能が良好であった。この結果も、低 MLSS 濃度が担体の流動性を確保し、安定した膜透過性能を維持できたと考えられる。

### b) 粘度および膜面付着

膜ファウリングに影響を及ぼす因子は汚泥粘

度, MLSS 濃度などが挙げられる.

粘度の平均値 (N=9) は run1 : 16.8 mPa・s, run2 : 22.4 mPa・s, run3 : 20.1 mPa・s, 149 日目の膜面付着物量は run1 : 282 mg/m<sup>2</sup>, run2 : 367 mg/m<sup>2</sup>, run3 : 313 mg/m<sup>2</sup>, 247 日目の膜面付着物量は run1 : 272 mg/m<sup>2</sup>, run2 : 341 mg/m<sup>2</sup>, run3 : 323 mg/m<sup>2</sup> であり, PAC を添加した run2 の汚泥の粘度が最も高く, 膜面に汚泥が付着しやすくなっていた. 目視の観察においても全系列, うっすらと膜面に汚泥が付着していたが, 特に run2 の膜面に最も汚泥が付着していた. また, 粘度や膜面付着物量の順序はろ過抵抗の順序と一致していた. つまり, 本実験では膜ファウリングに大きく影響した因子は粘度と考えられる. PAC の添加により, 汚泥の粘度が高くなったことにより, 曝気や担体による膜面付着物の剥離効果が低下し, 膜面付着物量の増大により膜ファウリングに繋がったと考えられる. また, 浄水プロセスおよび下水処理の膜分離活性汚泥法において, 凝集剤として添加したアルミニウムや鉄が膜ファウリングを促進させるという報告例もあり, その影響でろ過抵抗が増大した可能性も考えられる.

### (3) 処理状況

表4に処理水の各区間の平均値を示す. 比較, 評価は膜透過性能と同様, MLSSの制御を行った81日以降の平均で行った.

#### a) 窒素除去性能

図5に処理水中の TN 濃度の経日変化を, 図6に81日以降の各窒素態の平均値を示す. 処理水の81日以降の平均 TN 濃度 [除去率] は run1 : 13.1 mg-N/L [53.5 %], run2 : 10.8 mg-N/L [61.7 %], run3 : 11.5 mg-N/L [59.4 %] であった.

81~149 日目は 10 mg/L 以下まで安定した除去を行うことができたが, 150 日目以降は冬季の低水温期になり生物活性が低下したため, TN 除去が低下したと考えられる.

処理水の平均 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N は run1 : 1.4 mg-N/L, run2 : 1.1 mg-N/L, run3 : 1.2 mg-N/L と低い蓄積レベルであり, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N は各系列, 0.3 mg-N/L 程度と低く, 十分に硝化反応が進んだ. また, 処理水の

表4 各処理水質の区間平均

N=35		1~80	81~149	150~247	80~247
N		11	10	14	24
流入水温 (°C)		24.9 ± 1.7	22.8 ± 3.4	11.5 ± 3.7	16.2 ± 4.6
BOD (mg/L)	流入水	135.0 ± 38.7	129.8 ± 15.5	139.6 ± 15.2	135.5 ± 15.8
	run1	8.5 ± 3.8	2.0 ± 0.3	3.6 ± 0.3	2.9 ± 0.9
	run2	6.2 ± 4.4	1.4 ± 0.4	3.2 ± 0.3	2.4 ± 1.0
	run3	5.8 ± 4.7	1.5 ± 0.4	3.3 ± 0.2	2.5 ± 1.0
TN (mg/L)	流入水	25.6 ± 4.3	30.4 ± 3.0	29.4 ± 3.2	29.8 ± 2.8
	run1	13.6 ± 3.5	11.5 ± 2.8	14.3 ± 1.1	13.1 ± 2.2
	run2	12.4 ± 3.0	8.9 ± 1.4	12.2 ± 0.9	10.8 ± 2.0
	run3	10.6 ± 2.4	8.8 ± 1.5	13.4 ± 0.9	11.5 ± 2.6
TP (mg/L)	流入水	4.1 ± 0.9	5.0 ± 0.6	4.8 ± 0.4	4.9 ± 0.5
	run1	2.4 ± 0.9	2.1 ± 0.4	1.7 ± 0.2	1.8 ± 0.4
	run2	1.4 ± 0.6	1.2 ± 0.3	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.2
	run3	1.4 ± 0.7	1.3 ± 0.3	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.2
色度 (度)	流入水	126 ± 26	148 ± 39	115 ± 16	129 ± 32
	run1	16 ± 3	17 ± 3	14 ± 2	15 ± 3
	run2	13 ± 3	10 ± 2	7 ± 1	8 ± 2
	run3	14 ± 3	15 ± 3	10 ± 2	12 ± 4

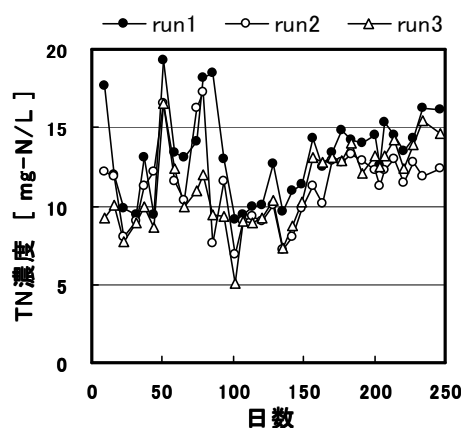


図5 TNの経日変化

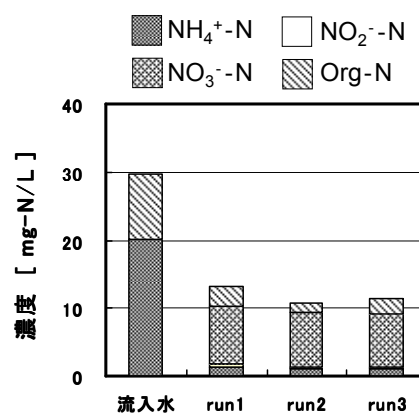


図6 各窒素態の平均値

平均 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N は run1 : 8.5 mg-N/L, run2 : 8.0 mg-N/L, run3 : 7.7 mg-N/L で, 脱窒も正常に進行した. これは担体の添加による効果も大きいと考えられ

る。担体内に付着した活性汚泥は pH や水温、周囲の環境の影響を受けがたく、高濃度に汚泥を保持し、担体表面は好気状態、内部は無酸素状態が形成される。そのため、槽内の処理工程として好気状態の場合でも担体内部は脱窒が進行するからである。

run1 と run2 を比較すると、PAC を添加した系の除去が良好であった。硝化に悪影響を与える濃度は  $6.0 \text{ mg-Al/L}$  以上であり、本実験のアルミニウム添加濃度  $2 \text{ mg-Al/L}$  は問題なかったと考えられる。薬品に対する感受性が高い硝化菌であるが、PAC による生物活性阻害が無く、むしろ、PAC を添加した方が若干であるが、硝化は進行していた。冬季期間において、 $10 \text{ mg/L}$  以下を達成することができなかったが、PAC を添加しても良好な窒素除去が行えたといえる。

run2 と run3 を比較すると、MLSS 濃度の影響は見られず、安定した除去をすることができた。また、窒素組成を比較しても大きな違いはなく、MLSS 濃度の影響は見られなかった。

#### b) リン除去性能

図 5 に処理水中の TP 濃度の経日変化を示す。処理水の 80 日以降の平均 TP 濃度 [除去率] は run1 :  $1.8 \text{ mg-P/L}$  [58.3 %], run2 :  $1.1 \text{ mg-P/L}$  [75.4 %], run3 :  $1.3 \text{ mg-P/L}$  [71.4 %] であり、PAC 添加の効果が顕著に表れた。運転開始 50 日目以降、生物増殖で期待した量を安定して除去できるようになり、PAC を添加している系では  $1.0 \text{ mg-P/L}$  に近い値を安定して達成できるようになった。

run1 と run2 を比較すると、PAC を添加した run2 が除去は良好であり、ほぼ  $1.0 \text{ mg-P/L}$  まで除去できた。予備連続運転では約 120 日目からリンの除去量が低下したが、本実験では、連続運転が 200 日以上経過しても除去量は低下していなかった。これは、図 2 に示した通り、MLSS の制御により、無機汚泥の堆積の進行が抑制できたためであると考えられる。

run2 と run3 を比較すると、MLSS 濃度が低い run3 の除去が良いと考えられたが、MLSS 濃度が高い、run2 が若干、リンの除去能力が高かった。

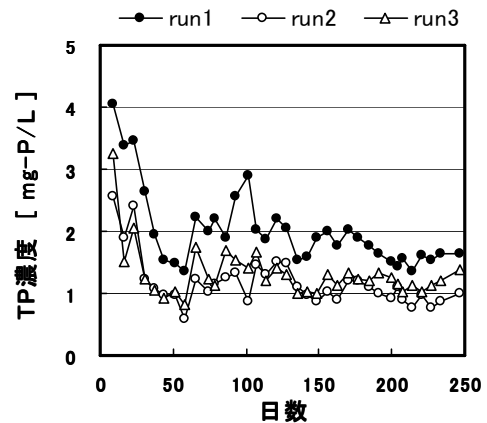


図 5 TP の経日変化

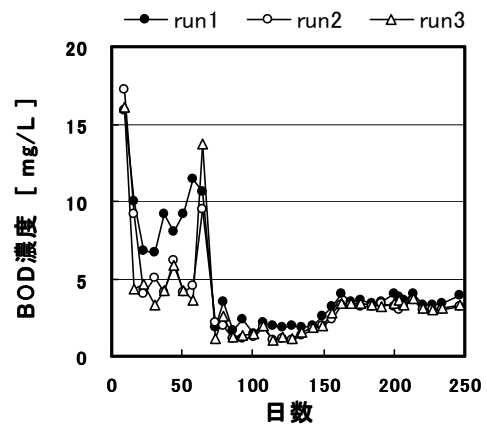


図 6 BOD の経日変化

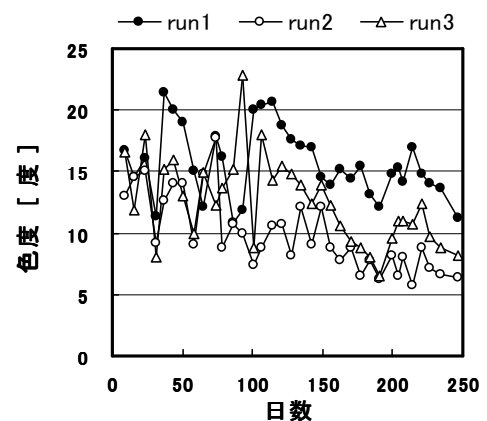


図 7 色度の経日変化

PAC で除去できる量は同程度と考えられ、MLSS 濃度の違いが生物増殖によるリンの除去量の差

に表れたと考えられる。

#### c) 有機物除去性能

図6に処理水中のBOD濃度の経日変化を示す。処理水の80日以降の平均BOD濃度〔除去率〕はrun1: 2.9 mg-N/L [98.4 %], run2: 2.4 mg-N/L [98.7 %], run3: 2.5 mg-N/L [98.6 %]であり、PACを添加したrun2の除去が若干、良好であった。これはPACによって、有機物が凝集沈殿によって除去されたと考えられる。

#### d) 色度

図7に処理水中の色度の経日変化を示す。処理水の平均色度〔除去率〕はrun1: 15度 [89.5 %], run2: 8度 [94.2 %], run3: 12度 [91.9 %]であった。

run1とrun2を比較するとPACを添加したrun2が除去は良好であり、凝集剤で色度の原因物質である溶解性物質およびコロイド性物質を大幅に除去できたと考えられる。run1は修景用水の40度、run2は親水用水の10度付近まで安定的に除去できた。また、run2とrun3を比較するとMLSS濃度が高いrun2の色度が、より良好であった。

### 4. リン回収実験

表5に207日目に実施したリン回収実験の結果を示す。PACを添加した系の汚泥中リン含有量は、リン回収が行われているAO法やA<sub>2</sub>O法の余剰汚泥の汚泥中リン含有率と同等であった。

リン回収の実験方法は300 mlの汚泥に水酸化ナトリウムを添加、攪拌後、塩化カルシウムを添加し、固形分をリンの化合物であるヒドロキシアパタイト[Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]として回収した<sup>2)</sup>。

リン回収率は、40～52 %であり、PACを添加した系の汚泥のリン回収率が低かったが、汚泥中リン含有量がrun1より高いため、回収量ではrun2で最大のヒドロキシアパタイトを回収できた。また、回収物であるヒドロキシアパタイトに占めるリ

ン量は21～26 %であると推定された。

### 5. まとめ

本研究では、実下水を用いた担体投入型MBRの長期連続運転において、PAC添加が膜透過性能および窒素・リン除去に及ぼす影響を膜透過性能と処理水質の項目から評価した。本研究の主な結果は以下のとおりである。

1) Fluxは全系列、設定値をほぼ維持でき、膜間差圧の平均はrun1: 23 kPa, run2: 26 kPa, run3: 23 kPaであり、顕著な差ではなかった。MLSS濃度を低くすることでPACを添加しても担体の流動性の確保ができたためと考えられる。

2) TN濃度の平均はrun1: 13.1 mg/L, run2: 10.8 mg/L, run3: 11.5 mg/Lであり、PACを添加しているrun2, run3の処理水が良好であった。TP度の平均はrun1: 1.8 mg/L, run2: 1.1 mg/L, run3: 1.3 mg/Lであり、PACを添加しているrun2, run3の処理水が良好であった。

3) 有機物は全run安定して除去ができ、特にPACを添加している系が良好であった。色度も同様にPAC添加している系が良好であり、親水用水の基準まで除去できた。

MLSS濃度を制御することにより、PAC添加による膜透過性能とリン除去量の低下の影響を抑制することができた。さらに、PACの添加はリンの除去だけではなく、有機物、窒素、色度の除去にも有効であり、有効な高度処理システムであることが示唆された。また、PACを添加した汚泥から50 %に近いリン回収率が得られた。回収方法については今後も検討が必要であるが、膜分離システムにおけるリン回収は、MLSS濃度が高いため効率的なシステムとなり得ることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 酒井陽介：担体投入型膜分離活性汚泥法の長期連続実下水による運転評価，長岡技術科学大学修士論文，2006
- 2) 加藤薫：下水処理施設におけるリン資源回収についての研究，長岡技術科学大学博士論文，2006

表5 リン回収実験の結果

207日目	汚泥性状			リン回収			
	MLSS mg/L	汚泥中リン含有量 mg-P/L	P含有率 %	回収リン量(予想量) mg	リン回収率 %	ヒドロキシアパタイト mg	リン含有量 %
run1	13200	374	2.8	193	52	821	24
run2	11200	543	4.5	246	45	954	26
run3	8120	423	5.2	169	40	792	21