

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

Development of biological nutrients removal processes
using real-time control strategy and granular sludge

実時間制御法およびグラニュール法を用いた
生物学的栄養塩除去プロセスの開発

申 請 者

氏 名

Naohiro	Kishida
岸田	直裕

専攻・研究指導
(課程内のみ)

応用化学専攻 化学工学研究

2006 年 12 月

近年、産業廃水・生活排水の流出に伴い、水域の汚濁の進行が問題となっている。特に窒素・リン等の栄養塩の流出に伴い、湖沼の富栄養化による有毒アオコの発生、硝酸性窒素による地下水汚染等が各地で深刻化しており、様々な排水からの高効率な栄養塩除去手法の確立が急務の課題となっている。現在排水からの栄養塩の除去には、コストの観点から生物学的処理法が主に用いられているが、生物化学反応は pH や水温等の外部環境因子に大きな影響を受けるため、安定した処理が困難となっている。特に専門の技術者が常駐して維持管理を行うことができない中小規模の事業場では、良好な処理水質を維持することが困難である。このため、処理の安定化を達成する新しい処理プロセスの開発が強く求められている。また、生物学的栄養塩除去に関与する脱窒細菌およびリン蓄積細菌は排水中の有機物を巡って競合するため、窒素・リンの同時除去を達成することは困難である。この競合を解消するために、脱窒能を持つリン蓄積細菌（脱窒性リン蓄積細菌）の利用が提案されているが、これまで提案されたプロセスは、この微生物を集積するために複数の反応槽・沈降槽を必要とする極めて複雑なプロセスであり、大規模の事業場を除いては適用することが困難である。このため、窒素・リンの同時除去を達成するシンプルな処理プロセスの開発が不可欠となっている。

本研究では安定した栄養塩除去を達成する手法として、実時間制御法の開発を行った。半回分式の反応槽 SBR (Sequencing Batch Reactor) 内では、生物化学反応の進行に伴って酸化還元電位 (ORP)・pH 等が急激に変化するため、これらの情報をリアルタイムで検出し、運転制御に利用することによって、処理の安定化を達成することが可能である。本研究では制御パラメータの有効性を実験的に確認することで制御手法を確立し、最終的に実排水処理に適用することで本手法の有効性・実用性を示した。一方、本研究では、既存の処理プロセスのもう一つの課題である、窒素・リン同時除去プロセスの高効率化を図るために、グラニュール法に着目した。グラニュールと呼ばれる自己造粒微生物群の内部では、酸素の拡散が生じるため、曝気条件時においても内部に無酸素部位を創出することが可能であり、酸素を好まない脱窒性リン蓄積細菌を単一槽内に集積することが可能である。本研究では、SBR を用いてグラニュールを形成し、単一槽を用いて窒素・リンの同時除去が達成可能であることを確認した。また、実排水処理に適用することで、本手法の実用性を示した。さらに、グラニュールの形成時においても、pH 等の制御パラメータの挙動から、実時間制御法を適用することが可能であると考えられ、実時間制御法とグラニュール法を組み合わせることで、安定した処理を達成するシンプルな栄養塩除去プロセスを構築できることを示した。

本論文は 7 章より構成されている。以下に各章の概要について述べる。

第 1 章では、栄養塩除去の必要性、生物学的栄養塩除去プロセスに関する既往

の知見および問題点，実時間制御法およびグラニュール法に関する既往の知見について概説し，本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章では，生物学的窒素除去反応の進行をモニタリングし，制御するためのパラメータとして，ORP・pHを用いることの有効性を確認した。実畜産排水を用いてSBRを運転し，異なる硝化・脱窒条件下におけるORP・pH・DOの挙動をモニタリングした結果，無酸素工程における脱窒反応の制御にはORPが，また好気工程における硝化反応の制御にはpHが適していることが明らかとなった。また，制御の成功のためにはC/N比の適正化が不可欠であった。さらにC/N比の適正化は，温室効果ガスとして近年問題となっている亜酸化窒素の生成を大幅に削減することを確認した。

第3章では，第2章で得られた成果を基に実際に制御プログラムをデザインし，低C/N比排水処理に適用することで，実時間制御法の有効性を確認した。ORP・pHプロファイルに基づいて設計された制御システムは，外部炭素源の自動投入および無酸素・好気工程時間の最適化を可能とした。無酸素・好気工程時間が適切に保たれたため，無酸素工程において完全脱窒，好気工程において完全硝化が達成され，安定した窒素除去能を示した。全窒素（T-N）および全有機炭素（TOC）の除去率はそれぞれ95%，98%以上を達成した。また，流入水質変動が大きい場合，無酸素工程の制御にはORPの変化値は有効であったが，ORPの絶対値は有効ではなかった。さらに，設計された本制御システムでは，激しい流入負荷変動に対しても，反応槽内の生物化学反応に基づくフレキシブルな水理学的滞留時間（HRT）を設定することで対応可能であった。

第4章では，実時間制御法の実排水処理への適用を検討するために，水質変動の極めて激しい実畜産排水を対象排水として，約7ヶ月間の連続処理実験を行った。C/N比の激しく変動する畜産排水処理においても，ORP・pHプロファイルに基づくC/N比および無酸素・好気工程時間の適正化が図られ，安定かつ良好な窒素除去能を長期間維持することが可能であった。T-N除去率は約96%に達し，また処理水中の平均のT-N濃度は約30 g/m³であった。これに対し，C/N比の自動制御を行わなかった場合，安定した窒素除去能は得られず，平均のT-N除去率は約66%に止まった。

第5章では，グラニュールを用いた単一槽型の窒素・リン同時除去プロセスの開発を行った。酢酸ナトリウムを主成分とする人工排水（COD: 600 g/m³，NH₄-N: 60 g/m³，PO₄-P: 10 g/m³）を用いて嫌気/好気/無酸素条件下でSBRの運転を行った。汚泥沈降工程時間を極端に短く設定して運転を続けた結果，徐々にグラニュール化が進行し，実験開始後約2ヶ月で粒径1 mm程度の沈降性の高いグラニュールが得られた。好気工程において，硝化・リン酸取り込み反応に加えて，通常無酸素条件下で起こる脱窒反応が同時に進行していることが水質測定結果から明らかとなった。この特異な反応によって好気工程終了時にはほとんどの窒素・リンを

除去することが可能であったが、除去能を向上させるためには、後段に短時間の無酸素工程の導入が必要であった。処理水中の $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度は常に 1 g/m^3 以下であり、単一槽を用いて窒素・リンの同時除去を達成することに成功した。微小酸素電極を用いてグラニューール内部の酸素濃度の測定を行った結果、酸素の浸透深さは約 $100\text{ }\mu\text{m}$ であり、内部に無酸素部位が存在していることが明らかとなった。FISH 法 (Fluorescence in situ hybridization) を用いてグラニューール内部の微生物分布を観察した結果、リン蓄積細菌は酸素の浸透部位より内側にも存在していることが確認されたことから、好気工程時に脱窒反応を担っているのは、主に脱窒性リン蓄積細菌であることが示唆された。さらに、グラニューールの形成時においても、電気伝導度 (EC) や pH の挙動を利用して実時間制御を行うことが可能であり、実時間制御法とグラニューール法を組み合わせることで、安定した処理を達成する窒素・リン同時除去プロセスを確立することが可能であると示唆された。

第 6 章では、第 5 章で開発されたグラニューールを用いた単一槽型の窒素・リン同時除去手法の実排水処理への適用を検討した。流入排水を人工排水から水道水で希釈した畜産排水に徐々に置換し、HRT を変化させずに実験を継続したところ、グラニューールの崩壊は確認されず、沈降性の高いグラニューールが維持された。好気工程において硝化・脱窒・リン酸取り込み反応の同時進行が確認され、良好な窒素・リン除去が可能であった。しかしながら徐々に希釈率を減少し、HRT を増大させたところ、グラニューール径の減少が確認され、好気工程における脱窒能の低下を引き起こした。畜産排水のような高濃度窒素・リン含有排水の処理では、窒素・リン除去速度に限界があることから HRT が長くなり、結果としてグラニューールの選択圧が減少するために、このようなグラニューールの崩壊が引き起こされると考えられた。本研究では余剰汚泥の排出方法に改良を加え、処理水の排出によるグラニューールのセレクションに加え、余剰汚泥を排出する際にもグラニューールのセレクションを行うことで、HRT が長い (7.5 d) 場合でもグラニューールを維持することに成功した。無希釈の畜産排水 ($\text{T-N: } 650\text{ g/m}^3$, $\text{T-P: } 125\text{ g/m}^3$) を用いた場合も、最終的な処理水中の平均 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、それぞれ <0.1 , 1.4 , 1.2 g/m^3 であり、良好な窒素・リン除去を達成した。

以上、本論文では既存の栄養塩除去プロセスで課題となっていた、処理の安定化および高効率化を達成するために、実時間制御法およびグラニューール法を開発を行った。これらの研究成果は生物学的栄養塩除去プロセスの普及のみならず、環境浄化技術および環境生物工学の発展に大いに寄与することが期待される。

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	<p>○ (1) (報文) <u>N. Kishida</u>, J.H. Kim, S. Tsuneda, R. Sudo Anaerobic/oxic/anoxic granular sludge process as an effective nutrient removal process utilizing denitrifying polyphosphate-accumulating organisms <i>Water Research</i>, 40, 2303-2310 (2006)</p> <p>○ (2) (報文) <u>N. Kishida</u>, J.H. Kim, M. Chen, S. Tsuneda, H. Sasaki, R. Sudo Automatic control strategy for biological nitrogen removal of low C/N wastewater in a sequencing batch reactor <i>Water Science and Technology</i>, 50 (10), 45-50 (2004)</p> <p>(3) (報文) J.H. Kim, M. Chen, <u>N. Kishida</u>, R. Sudo Integrated real-time control strategy of nitrogen removal for swine wastewater treatment using sequencing batch reactors <i>Water Research</i>, 38, 3340-3348 (2004)</p> <p>○ (4) (報文) <u>N. Kishida</u>, J.H. Kim, Y. Kimochi, O. Nishimura, H. Sasaki, R. Sudo Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process <i>Water Science and Technology</i>, 49 (5/6), 359-371 (2004)</p> <p>(5) (報文) M. Chen, J.H. Kim, <u>N. Kishida</u>, O. Nishimura, R. Sudo Enhanced nitrogen removal using C/N load adjustment and real-time control strategy in sequencing batch reactors for swine wastewater treatment <i>Water Science and Technology</i>, 49 (5/6), 309-314 (2004)</p> <p>○ (6) (報文) <u>N. Kishida</u>, J.H. Kim, M. Chen, H. Sasaki, R. Sudo Effectiveness of oxidation-reduction potential and pH as monitoring and control parameters for nitrogen removal in swine wastewater treatment by sequencing batch reactors <i>Journal of Bioscience and Bioengineering</i>, 96, 285-290 (2003)</p>
総説	<p>(1) <u>岸田直裕</u>, 常田 聡 好気性グラニュールを用いた水処理技術 <i>水処理技術</i>, 47 (8), 349-355 (2006)</p> <p>(2) <u>岸田直裕</u>, 金 主鉉, 佐々木弘, 須藤隆一, 常田 聡 リアルタイム制御法を用いた新規窒素除去プロセスの開発 <i>ケミカルエンジニアリング</i>, 50 (3), 108-113 (2005)</p>

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演 (国際会議)	<p>(1) <u>N. Kishida</u>, S. Tsuneda, J.H. Kim, R. Sudo Simultaneous nitrogen and phosphorus removal from high strength industrial wastewater using aerobic granular sludge <i>2nd aerobic granular sludge workshop</i>, Delft, Netherlands (September, 2006)</p> <p>(2) <u>N. Kishida</u>, J.H. Kim, S. Tsuneda, R. Sudo Anaerobic/oxic/anoxic granular sludge process as an effective nutrient removal process utilizing denitrifying polyphosphate-accumulating organisms <i>China/USA/Japan Joint Chemical Engineering Conference</i>, Beijing, China (October, 2005)</p> <p>(3) <u>N. Kishida</u>, J.H. Kim, M. Chen, S. Tsuneda, H. Sasaki, R. Sudo Automatic control strategy for biological nitrogen removal of low C/N wastewater in a sequencing batch reactor <i>3rd IWA Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology</i>, Noosa, Australia (February, 2004)</p> <p>(4) <u>N. Kishida</u>, J.H. Kim, Y. Kimochi, O. Nishimura, H. Sasaki, R. Sudo Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process <i>IWA 6th Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro-Wastewater</i>, Seoul, Korea (June, 2003)</p> <p>(5) M. Chen, J.H. Kim, <u>N. Kishida</u>, O. Nishimura, R. Sudo Enhanced nitrogen removal using C/N load adjustment and real-time control strategy in sequencing batch reactors for swine wastewater treatment <i>IWA 6th Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro-Wastewater</i>, Seoul, Korea (June, 2003)</p>
講演 (国内)	<p>(1) <u>岸田直裕</u>, 常田聡, 金主鉉, 須藤隆一 好気性グラニュールを用いた窒素・リン同時除去手法～畜産排水処理への適用～ 第40回日本水環境学会年会, 仙台 (2006年3月発表)</p> <p>(2) <u>岸田直裕</u>, 常田聡, 金主鉉, 須藤隆一 回分式反応槽を用いた好気性グラニュールの形成と栄養塩除去への応用 化学工学会第70回年会, 名古屋 (2005年3月発表)</p> <p>(3) <u>岸田直裕</u>, 常田聡, 金主鉉, 須藤隆一 好気性グラニュールを用いた単一槽型新規窒素・リン除去手法の開発 第39回日本水環境学会年会, 千葉 (2005年3月発表)</p>

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演 (国内)	<p>(4) 岸田直裕，佐々木弘，常田聡，金主鉉，須藤隆一 SBR リアルタイム制御法を用いた生物学的窒素除去 日本水処理生物学会第 41 回大会，つくば（2004 年 11 月発表）</p> <p>(5) 岸田直裕，佐々木弘，常田聡，金主鉉，須藤隆一 SBR リアルタイム制御法を用いた亜硝酸型硝化・脱窒プロセスの検討 第 38 回日本水環境学会年会，札幌（2004 年 3 月発表）</p> <p>(6) 岸田直裕，金主鉉，佐々木弘，須藤隆一 C/N 比最適化・リアルタイム制御ハイブリッドシステムによる畜舎排水の窒素除去 第 37 回日本水環境学会年会，熊本（2003 年 3 月発表）</p> <p>(7) M. Chen, J.H. Kim, <u>N. Kishida</u> and R. Sudo Real-time control strategy in sequencing batch reactors for swine wastewater treatment 日本水処理生物学会第 39 回大会，さいたま（2002 年 11 月発表）</p> <p>(8) 金主鉉，須藤隆一，<u>岸田直裕</u>，佐々木弘 SBR リアルタイムコントロールによる畜舎排水の高度処理における制御パラメータの確立 日本水処理生物学会第 39 回大会，さいたま（2002 年 11 月発表）</p> <p>(9) 岸田直裕，佐々木弘，金主鉉，須藤隆一 SBR 適正制御による畜舎排水処理過程からの亜酸化窒素の生成抑制 日本水処理生物学会第 39 回大会，さいたま（2002 年 11 月発表）</p> <p>(10) 金主鉉，<u>岸田直裕</u>，佐々木弘，須藤隆一 畜産固形廃棄物を用いた SBR 最適制御による畜舎排水の高度窒素除去および N₂O の生成抑制 第 36 回日本水環境学会年会，岡山（2002 年 3 月発表）</p>
その他	<p>(1) J.H. Kim, M. Chen, <u>N. Kishida</u> Current state and prospects of livestock wastewater treatment – Overview of Japan, China and Korea – <i>First International Symposium on Environmental Science & Human Engineering</i>, Saitama (January, 2003)</p>