紙・パルプ廃水の嫌気性処理 アクアルネッサンス '90 の成果

清水建設株式会社 岡村 和夫

栗田工業株式会社 生 越 勤

財造水促進センター 藤岡 哲雄, 井上源之助

Anaerobic Treatment for Pulp & Paper Mill Wastewater Results of "Aqua Renaissance '90"

Kazuo Okamura

Shimizu Corporation

Tsutomu Ogoshi

Kurita Water Industries Co., Ltd

Tetsuo Fujioka and Gennosuke Inoue

Water Re-use Promotion Center

A study on anaerobic bioreactor using Kraft pulp mill wastewater was performed with UF membrane separation process. The system consisted of pretreatment equipment for oil separation, a stripping system for sulfur compounds, an anaerobic bioreactor for methane fermentation, membrane module equipment for bacterial concentration, and a gas treatment system. The bioreactor had a fixed-bed with an effective volume of 5 m³ packed with pumice stone.

In continuous run with the membrane module system, the HRT was 12 hours, maximum BOD loading rate was 35 kg-BOD/m³/day, and maximum BOD removal rate was 93%. Highly efficient continuous operation was attained with concentration of useful bacteria by the membrane.

And, we have also made trial calculation of costs for methane fermentation.

1. はじめに

廃水の嫌気性処理における余剰汚泥の発生量は好気性処理の1/10程度と少ないと言われている。嫌気性処理では余剰汚泥の発生量が少ないために、従来型の完全混合型消化槽では菌体のウォッシュアウトがおこりやすいという難点があった。この点を解決する方法として開発されたのがリアクターに担体を充填し、担体に嫌気性微生物を保持させる方式の固定床型バイオリアクターである。しかし、固定床方式の能力にも限度があり、より高負荷で運転を行うためには、さらに高濃度の菌体をバイオリアクター中に保持することが必要となる。バイオリアクター中の菌体濃度をさらに高濃度に保持する方法として、固定床式バイオリアクターに分離膜を複合した方法で高効率バイオリアクターの研究開発を行った。その研究成果の一部とコスト試算結果について報告する。

2. バイオリアクターの概要

対象廃水としてクラフトパルプ廃水を使用してテストを行った。対象廃水は主成分がメタノールであり高温で排出されることから、この廃水をメタン発酵させるメタン生成細菌は、メタノール・酢酸などを嫌気的にメタンに変換できるメタノサルシナ属の細菌であると考えられた。この細菌はその形態が球状であるために、担体への付着や絡みつきが起きにくく、一般的に考えられている固定床担体や流動床担体を用いても高濃度に菌体を保持することは難しい。そこでメタン生成細菌を固定化させるために、抗火石を担体として使用した。さらにバイオリアクターに分離膜を複合することで、処理水中の菌体を分離し処理水を清澄化するとともに、濃縮した菌体をバイオリアクターに返送させ菌体濃度を高濃度に保持した。本方式は廃水中の有機物を高濃度の嫌気性菌と効率的に接触させること

が可能であり, 極めて高い有機物の除去率が期待できる。しかも SRT と HRT とを全く独立にコントロールできる方法である。

3. ベンチプラントの概要

テストに使用した廃水の性状を表 1 に示す。廃水は平均すると TOC が 10 g/l, BOD が 25 g/l で主としてメタノールを高濃度を含む廃水である。またメチルメルカプタン, 硫化メチル, 二硫化ジメチルなどの有機硫黄化合物を多量に含んでいた。

ベンチプラントは全体フローを図 1 に示したように

バイオリアクターに菌体濃縮用分離膜が 2 系列 (有機膜, 無機膜) および計測制御装置で構成されている。バイオリアクターの有効容積は 5 m³ で, 内部に菌体を包括固定化するための担体として抗火石を充填した。バイオリアクターは水温 53±1℃, pH 6.7~7.0 に調整して運転を行った。廃水は供給水量 10 m³/日でバイオリアクターに供給した。

4. 結 果

4.1 ベンチプラントの立ち上げ

分離膜複合後の運転状況を図 2 に示す。リアクター

表 1 試験に使用した廃水の性状

pH	(-)	8.3
全有機炭素量 (TOC)	(mg/l)	10,200 (6,140~15,000)
生物学的酸素要求量 (BOD)	(mg/l)	25,500 (16,900~38,400)
化学的酸素要求量 (COD _{Cr})	(mg/l)	32,800 (18,400~45,800)
メタノール (CH ₃ OH)	(mg/l)	18,600 (9,190~23,400)
酢酸 (CH ₃ COOH)	(mg/l)	7 (0~13)
硫化水素 (H ₂ S)	(mg/l)	120 (50~240)
メチルメルカプタン (CH ₃ SH)	(mg/l)	1,520 (210~2,350)
硫化メチル (CH ₃ SCH ₃)	(mg/l)	5,660 (2,600~8,970)
二硫化ジメチル (CH ₃ SSCH ₃)	(mg/l)	940 (300~2,430)

図 1 ベンチプラントの全体フローシート

循環水中の TOC の増加は菌体由来の有機炭素濃度を示している。一般にメタン発酵関与菌は菌体収率が低く、従来のメタン発酵装置では処理水とともに菌体が系外に流出してしまうことから、発酵槽内の汚泥濃度の増加が著しく遅く、馴養に長時間を必要としていた。これにたいし、本ベンチプラントではバイオリアクター内で増殖した菌体は分離膜の複合により系外に流

出しないのでバイオリアクター内菌体濃度は極めて速やかに増加した。また菌体濃度の増加によって運転負荷を高めて運転することが可能であり、馴養時間を極めて短時間にすることが可能であると言えた。

4.2 バイオリアクターの連続高負荷運転

分離複合バイオリアクターを使用して高負荷運転を行った結果 BOD 容積負荷は最大 $35.7 \text{ kg-BOD/m}^3/\text{日}$

図 2 分離膜複合運転開始時の状況

図 3 最大負荷運転時の状況

日で運転が可能であった。最大負荷運転時の状況を図3に示す。BOD除去率およびガス化率はそれぞれ90%以上を維持しており高効率の運転が可能であった。ガスの発生量も多く、発生ガス中のメタンガスの含有率は74.8%であった。分離膜の複合により循環水中の菌体濃度は9.4 g/lまで上昇した。循環水中の汚泥を蛍光顕微鏡で観察した結果、細菌類は蛍光を発すること、及び球菌が主体であることが分かった。したがって、この細菌類はメタン生成細菌のメタノサルシナ属の一種と思われる。また処理水中にはメタノールの残留は認められず、酢酸やプロピオン酸等の有機酸の蓄積も認められなかったことから、良好に運転されていると判断された。

4.3 分離膜複合の効果

バイオリアクターに分離膜を複合することによる効果を把握するために、分離膜を複合しない条件で運転を行った。分離膜を複合した条件では図4に示す様に、BOD容積負荷は35 kg-BOD/m³/日以上での運転が可能であった。分離膜が複合されていない条件ではバイオリアクター中の循環水中に含まれる菌体濃度が極端に少なく、固定床担体に包括されている菌体だけで処理を行うことになるために、BOD容積負荷15 kg-BOD/m³/日以上では処理水中に未消化メタノールが残存した。分離膜複合の結果、バイオリアクター内に保持されている菌体量が多くなったことで分離膜を複合しない場合の少なくとも2倍以上の効率で運転が可能であった。

5. コスト試算

以上の研究成果をふまえてコスト試算を行った。

5.1 生産品目と規模の設定

今後、国内外で新設が考えられるパルプ工場で、経済的にみて1系列当たりの適正規模であると考えられる、LBKP(広葉樹晒クラフトパルプ)1,000 ton/日を

製造する時に発生する廃水として算出した。

1) 廃水量と種類

用水原単位は、40 m³/tonとし、廃水は高BOD廃水と一般廃水とに分離した。

高BOD廃水は3,000 m³/日(蒸解臭気ドレン, エバポレータドレン主体)であり、一般廃水は37,000 m³/日(上記を除く工程廃水)とした。

2) 試算条件

パルプ漂白条件は酸素漂白を実施し、製品品質(特に白色度)は現状を確保しているものとした。また廃水の規制値について、新設工場では汚濁成分の負荷量増加は更に厳しく規制されると判断し、現状(閉鎖系海域の新設基準)よりさらに上乘せした。これらをまとめ、さらに試算のために必要な条件を表2に示した。

(a) 積算範囲

- ・原水流入部：原水調整槽以降とする。
- ・処理水部：処理水槽までを対象範囲とし、それ以降は含まない。
- ・汚泥処理部：スラッジボイラを使用して汚泥の直接処分を行うものとする。汚泥の処分はアッシュ分を15%とし、その処分費を15,000円/tonとした。
- ・ガス処理部：回収ボイラを使用することとして、脱硫装置、ガスホルダー、および余剰ガス燃焼装置は試算の対象外とした。
- ・積算範囲外：基礎杭打ち工事、道路舗装、分析室、フェンス、植栽等、工事用電気および水の一時側工事、工事用および試運転用の電気、水、薬品については積算範囲外とした。

以上の条件で実規模の装置を想定し、固定費および運転コストの試算を行った。提案法の比較対象は現在、紙・パルプ製造工場で一般的に採用されている標準活性汚泥法+凝集沈澱法を従来法としている。

提案法では紙・パルプ排水中の高濃度廃水を分離してメタン発酵し、その処理水を総合排水に混合して処理を行うものとした。

提案法処理プロセスは固定床式バイオリアクターの後段に分離膜を複合し、分離膜で得られた透過水を処理水とし、濃縮された汚泥はバイオリアクターに返送することで、バイオリアクター内の菌体濃度を10,000 mg/lの高濃度に保持しており、BOD容積負荷24.5 kg-BOD/m³/日の高負荷運転を行うものとした。また分離膜を複合しない場合のコスト試算も行った。その場合の容積負荷は10.5 kg-BOD/m³/日とした。

図4 分離膜複合の効果

表 2 処理コスト試算条件

		提案法		従来法	総合廃水 処理水
		メタン発酵原水	工程廃水	総合廃水原水	
水量	m ³ /日	3,000	37,000	40,000	40,000
TOC	mg/l	1,000			
COD	mg/l	2,400	380	532	60
BOD	mg/l	4,400	170	487	30
SS	mg/l	10 以下	195	180	40
提案法 設計条件	分離膜複合時 BOD 負荷	24.5 kg-BOD/m ³ /日			
	分離膜なし時 BOD 負荷	10.5			
	メタンガス発生量	1.08 m ³ -CH ₄ /kg-TOC			
	分離膜透過流速 (有機膜)	1.5 m ³ /m ² /日以上			
好気性処理 設計条件	BOD 負荷 (活性汚泥法)	1.0 kg-BOD/m ³ /日			
	BOD 負荷 (純酸素法)	2.5 kg-BOD/m ³ /日			
	方式	好気性生物処理+凝集沈殿			

原水中に含まれる有機イオウ化合物等の発酵阻害物質は、前処理としてエアーストリッピング処理が行われているものとし、コスト試算には含めなかった。また従来法および提案法の後段は、好気性処理 (標準活性汚泥あるいは純酸素処理)+凝集沈殿処理法で試算を行い、その必要電力量は標準活性汚泥で 1.15 kWh/kg-BOD, 純酸素処理で 0.95 kWh/kg-BOD で試算を行った。汚泥の発生量は好気性処理で 0.5 kg-Dry-SS/kg-BOD, 嫌気性処理で 0.05 kg-Dry-SS/kg-BOD とした。

(b) 積算条件

- ・土木、建築工事：水槽 50,000 円/空 m³
水槽 (純酸素法) 70,000 円/空 m³
ベタ基礎 35,000 円/m²
建屋 鉄骨スレート 110,000 円/延 m³
- ・電気計装工事：電気工事 (動力)
モーター台数×350,000 円
計装工事 別途算出
- ・共通仮設：総建設費×6%
- ・現場管理費：総建設費×10%
- ・諸経費：総建設費×10%

(c) 固定費算出方法

$$\text{固定費 (円/m}^3\text{)} = \frac{(\alpha + \beta) \times (1 + k) \times M}{Q \times N}$$

α : 利率 (年 8%)

β : 償却率 = $(1 - Z/100)/T$

Z : 残存価格 5%

T : 全設備平均の耐用年数

M : 建設費 (円)

k : $\alpha \times 0.4 \times \text{工期} = 0.016$

N : 年間操業日数

Q : 処理水量 (m³/日)

用地費は上式にて $\beta = 0$, M = 土地代 (購入金額) とした。

(d) 消耗品の単価

- ・電力費：16 円/kWh
- ・薬品費：アンモニア水 (25%) : 50 円/kg
リン酸 (75%) : 180 円/kg
無機凝集剤 (PAC) : 35 円/kg
高分子凝集剤 : 1,500 円/kg
- ・人件費：4,000 千円/人・年 × 5 人とする。
- ・補修費：建設費の 0.5%/年
- ・膜交換費：20,000 円/m² 膜 (耐用年数 3 年)
- ・回収メタン費：47.7 円/1 万 kcal
(メタン発熱量：8,000 kcal/Nm³)
- ・燃料費：高濃度廃水は水温 55~70℃ で流入するものとし、スチーム費等の燃料費は予算の中に組み込まない。

- (e) 酸素発生装置積算条件：モレキュラーシーブの酸素分離能を 13 l-O₂/kg/時とし、モレキュラーシーブの単価を 450 円/kg とした。

(f) 汚泥発生量

・嫌気汚泥

変換率: $0.05 \text{ kg-Dry-SS/kg-BOD}$
 $4.4(\text{g/l}) \times 3,000(\text{m}^3/\text{日}) \times 0.05(\text{kg-Dry-SS/kg-BOD}) = 660(\text{kg-SS/日})$

余剰汚泥濃度を 10 g/l とすると $660/10 = 66(\text{m}^3/\text{日})$ 発生する。

・好気汚泥

変換率: $0.5 \text{ kg-Dry-SS/kg-BOD}$
 $0.180(\text{g/l}) \times 40,000(\text{m}^3/\text{日}) \times 0.5(\text{kg-Dry-SS/kg-BOD}) = 3,600(\text{kg-SS/日})$

余剰汚泥濃度を 10 g/l とすると $3,600/10 = 360(\text{m}^3/\text{日})$ 発生する。

(g) メタンガス発生量

原水中の TOC を $1,000 \text{ mg/l}$ として計算すると、メタンガス発生量は流入 TOC 1 kg/日 当たり $1.08 \text{ Nm}^3/\text{日}$ のメタンガスを発生する。したがって、メタンガスは 1 日に $3,240 \text{ Nm}^3$ 発生する。

 $1.0(\text{g/l}) \times 3,000(\text{m}^3/\text{日}) \times 1.08(\text{Nm}^3/\text{kg-TOC}) = 3,240(\text{Nm}^3/\text{日})$

(h) バイオリアクター部必要薬品費 (BOD:N:P=100:0.7:0.1)

・アンモニア (25%) : $(4.4 \times 3,000 \times 0.7) / 100 \times 35 / 14 \times 100 / 25 = 924(\text{kg/日})$

・リン酸 (75%) : $(4.4 \times 3,000 \times 0.1) / 100 \times 82 / 31 \times 100 / 75 = 46.6(\text{kg/日})$

(i) 総合排水部必要薬品費

・無機凝集剤 $100(\text{mg/l}) \times 40,000(\text{m}^3/\text{日}) / 1,000 = 4,000(\text{kg/日})$

・高分子凝集剤 $1(\text{mg/l}) \times 40,000(\text{m}^3/\text{日}) / 1,000 = 40(\text{kg/日})$

3) 試算結果

表 3 に示す様に、新設の廃水処理施設では従来法の活性汚泥+凝集沈澱法の固定費は 33 億円であった。嫌気性処理併用法は分離膜複合法で約 29 億円、固定床法で 23 億円であり、従来法と比べ固定費の低減が可能であった。嫌気性処理の併用により、総合廃水の有機物負荷が低減されたことにより、標準活性汚泥の曝気槽容積は $20,000 \text{ m}^3$ 必要であったものが $7,200 \text{ m}^3$ で処理が可能となった。

一方、運転コストは従来法が 17.03 円/m^3 であったものが、提案法では所要動力費・ガス回収費・汚泥処分費等によるコスト削減が可能であったことから $9.51 \sim 12.35 \text{ 円/m}^3$ にコストダウンが可能であった。

固定費と運転コストを合計すると、従来法が 50.02 円/m^3 に対し、提案法では $32.97 \sim 41.44 \text{ 円/m}^3$ に削減することが可能であり、提案法の導入により年間 $1.2 \sim 2.4$ 億円のコストの削減が可能である。更に必要用地面積は従来法では $14,000 \text{ m}^2$ 必要であるが、提案法では $17 \sim 25\%$ 少ない $10,400 \sim 11,600 \text{ m}^2$ になり、 $2,400 \sim 3,600 \text{ m}^2$ の用地面積の節約が可能であった。

近年、BKP (晒クラフトパルプ) 製造工程にて酸素

表 3 処理コスト試算結果 (標準活性汚泥法新設)

項 目		従 来 法	膜複合嫌気併用	膜なし嫌気併用
建 設 費 (億円)		32.67	28.80	23.23
用 地 費 (億円)		9.80	8.12	7.28
固 定 費 (円/m ³ 廃水)		32.99	29.09	23.46
運 転 コ ス ト	所要動力費 (円/m ³ 廃水)	8.96	5.67	3.81
	膜交換費 (円/m ³ 廃水)	0.00	0.79	0.00
	ガス回収費 (円/m ³ 廃水)	0.00	△ 3.10	△ 3.10
	薬品費 (円/m ³ 廃水)	5.00	6.36	6.36
	汚泥処分費 (円/m ³ 廃水)	0.55	0.24	0.24
	人件費 (円/m ³ 廃水)	1.39	1.39	1.39
	補修費 (円/m ³ 廃水)	1.13	1.00	0.81
	小 計 (円/m ³ 廃水)	17.03	12.35	9.51
合 計 (円/m ³ 廃水)		50.02	41.44	32.97

漂白法が進んでおり、また廃水処理においても酸素活性汚泥法が相当広く採用されている。このようなことを勘案し、今後も紙・パルプ業界では酸素活性汚泥法の利用が考えられる。そのため純酸素法を使用した場合の試算についても検討を行った。

酸素法＋凝集沈澱法の固定費は26億円であった。嫌気性処理併用法では分離膜複合法で約26億円とほぼ同額であったが、分離膜を複合しない固定床法で21億

円であり、標準活性汚泥に比較して大幅な固定費削減が可能であった。しかし、高濃度廃水の水量が3,000 m³/日と比較的水量が多いために、分離膜のコストが上昇し純酸素法とあまり変わらない価格となった。一方、曝気槽の容量は標準活性汚泥法で20,000 m³を必要としていたが、純酸素法では7,800 m³にでき、さらに嫌気性処理併用で2,800 m³まで曝気槽容量を削減することが可能であった。

表4 処理コスト試算結果（酸素活性汚泥法新設）

項 目	従 来 法	膜複合嫌気併用	膜なし嫌気併用
建 設 費 (億円)	26.51	26.69	20.87
用 地 費 (億円)	8.26	7.28	7.28
固 定 費 (円/m ³ 廃水)	26.77	26.95	21.08
運 転 コ ス ト	所要動力費 (円/m ³ 廃水)	7.40	5.02
	膜 交 換 費 (円/m ³ 廃水)	0.00	0.79
	ガス回収費 (円/m ³ 廃水)	0.00	△ 3.10
	薬 品 費 (円/m ³ 廃水)	5.00	6.36
	汚泥処分費 (円/m ³ 廃水)	0.55	0.24
	人 件 費 (円/m ³ 廃水)	1.39	1.39
	補 修 費 (円/m ³ 廃水)	0.92	0.93
	小 計 (円/m ³ 廃水)	15.26	11.63
合 計 (円/m ³ 廃水)	42.03	38.58	29.93

表5 処理コスト試算結果（標準活性汚泥の既設改造）

項 目	従来法コスト	膜あり嫌気併用	膜なし嫌気併用
建 設 費 (億円)	—	8.28	2.46
固 定 費 (円/m ³ 廃水)	—	8.36	2.49
運 転 コ ス ト	所要動力費 (円/m ³ 廃水)	8.96	5.67
	膜 交 換 費 (円/m ³ 廃水)	—	0.79
	ガス回収費 (円/m ³ 廃水)	—	△ 3.10
	薬 品 費 (円/m ³ 廃水)	5.00	6.36
	汚泥処分費 (円/m ³ 廃水)	0.55	0.24
	人 件 費 (円/m ³ 廃水)	1.39	1.39
	補 修 費 (円/m ³ 廃水)	0.00	0.29
	小 計 (円/m ³ 廃水)	15.90	11.64
合 計 (円/m ³ 廃水)	—	20.00	11.27

運転コストは標準活性汚泥法単独で17.03 円/m³だったものが, 純酸素法単独で15.26 円/m³となり, 分離膜複合嫌気性処理併用で11.63 円/m³, 分離膜を複合しない固定床法で8.85 円/m³と大幅に削減された。

固定費と運転コストを合計すると, 従来法が50.02 円/m³に対し, 29.93~38.58 円/m³に削減することが可能であり, 年間1.6~2.9 億円のコストの削減が可能である。更に必要用地面積は従来法では14,000 m²必要であるが, 酸素法単独で11,800 m², 嫌気性併用で9,600~10,400 m²にすることが可能であった。

しかし, 提案法でも最終処理として活性汚泥と凝集沈澱を行うため, 2 槽の大型沈澱槽を設備していることから大幅なコストの削減はできなかった。

次に, 既設廃水処理装置に嫌気性処理を新設した場合の試算を行った。

標準活性汚泥法から酸素法の改造は, 曝気槽の構造を変更する必要があるが事実上不可能と考えられた。また, 酸素法自身が高性能な処理法であることから, 既設改造としては酸素法に嫌気性処理を付加することはないと考え, 表5に示す様に既設の標準活性汚泥処理に嫌気性処理を新設した場合のみのコスト試算を行った。

提案法の固定費は分離膜を複合しない場合は約2.5 億円であるが, 分離膜を使用すると, 高濃度廃水の水量が3,000 m³/日と多いために, 分離膜装置の規模が非常に大きくなることで, 約8.3 億円必要であった。しかし, 運転コストは従来法の15.90 円/m³に対し分離膜複合条件では11.64 円/m³にコストダウンが可能であり, 年間約6,000 万円の削減が可能であった。また, 分離膜を複合しない場合には運転コストが8.78 円/m³となり年間約1 億円の削減が可能であった。

6. 総 括

- ・高濃度廃水の水量は3,000 m³/日と多く, そのために分離膜装置のコストが高くなっている。したがって, 建設費を加味すれば分離膜複合でコストアップとなっている。したがって, 分離膜のコストを低下させるか, あるいはさらに高濃度の廃水を収集し, できるだけ水量の少ない条件での運転すべきである。
- ・今後, パルプ製造は日本国内よりも海外, 特に東南アジアや中南米等の発展途上国で実施される可能性が高く, 発展途上国での処理を考慮していく必要がある。