

UF 膜を組合せた高負荷 PANBIC-F システムの洗毛廃液処理への適用

Application of High Rate PANBIC-F System to Wool Scouring Wastewater in Combination with Membrane Filter



(環)水処理部 計画第4課
石川卓男
Takao Ishikawa
(環)水処理部 計画第3課
吉川信
Makoto Yoshikawa

A high rate fixed-bed PANBIC-F system combined with membrane filter was commercially delivered to treat wool scouring wastewater, which is one of the most difficult wastewaters because of oil content and the high concentration of organic matters. Treatability and economics, and reduction of excess sludge generation were taken into first consideration in designing the plant. Based on the result of a 30-month field test, the plant was provided with a high rate PANBIC-F system, UF and filter press. The PANBIC-F system is effective in thermophilic, anaerobic digestion of the organic matters. The UF which removes SS including biomass from the AB reactor contributed to the reduction of sludge generation. The combination of the two confirmed the reduction of sludge generation, meeting the required water quality for discharge. The filter press helped the reduction of cake volume by lowering the water content in the excess sludge.

まえがき

日本毛織(株)一宮工場殿に'89年11月に納入した洗毛廃液処理施設は、高温固定床式嫌気処理設備(PANBIC-F システム)と膜装置を組合せた処理システムである。嫌気処理+膜処理の組合せの処理システムに関する研究・開発が盛んな昨今であるが、当処理施設は膜処理を組合せた嫌気処理システムとして世界に類をみない商業プラントである。この誌面においては設備納入前の処理テストから得られた知見を中心に、納入後の実装置での運転データ等についても併せて紹介する。

1. 処理施設導入の背景

一宮工場殿では第1図に示す製造工程により毛糸、毛織物が製造されているが、処理対象の廃液は洗毛工程からの排出液である。この排出液(洗毛廃液)には原毛に含まれる羊の汗質(スイント)、ふん尿、グリース(羊脂)及び土砂類が含まれる。従って洗毛廃液の性状は

- (1) 高い有機物濃度
- (2) 高SS濃度
- (3) 高T-N濃度

を有し、アルカリ性を示す乳濁状廃液である。従来の処理方法は土砂、固形物等の分離除去、グリースの回収等の前処理の後、焼却処理されるのが一般的であった。

洗毛廃液は腐敗し易く、排出温度が高いこと等の理由から、同社旧中山工場殿においては省エネルギー、搬出固形物の減少を目的として高温下における嫌気処理(従来の懸濁方式)が実施されていた経緯がある。(1959年、当時の工業技術院醱酵研究所殿との共同研究で「メタン醱酵法による洗毛廃液処理施設(醱酵槽容量 300 m³)」を設置し1972年まで運転された。)

一方、一宮工場殿においては洗毛廃液は濃縮(膜+蒸発器)後、焼却処分されていたが、設備の老朽化により更新時期を迎えていた。新規の処理システムの導入にあたって

は、洗毛廃液を効率的にかつ経済的に処理し、発生する余剰汚泥を極力少なくすることが課題として与えられた。当社と日本毛織(株)殿は本課題に対し約2.5年間のベンチテスト、パイロットテストおよびフィジビリティ・スタディーの結果、UF膜装置を組合せた高温固定床式嫌気処理システムを決定するに至った。

2. テストの概要と方法

2.1 目的

処理テストの目的は洗毛廃液の最適処理プロセスを見出すことであり、そのためには主に次に示す項目を把握する必要があった。

- (1) 液温の違いによる除去性能、ガス発生量
- (2) UF膜装置による嫌気リアクター(以下ABリアクターと略)処理液の分離性能
- (3) 汚泥発生量

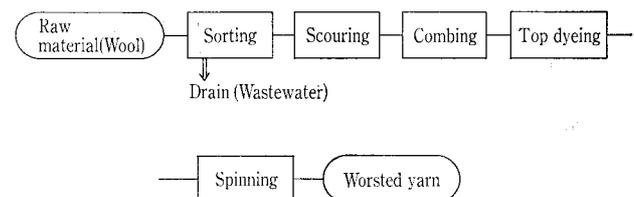
2.2 パイロットテスト装置

処理テストのフローを第2図に、パイロットテスト装置の主要機器の仕様を第1表に示す。

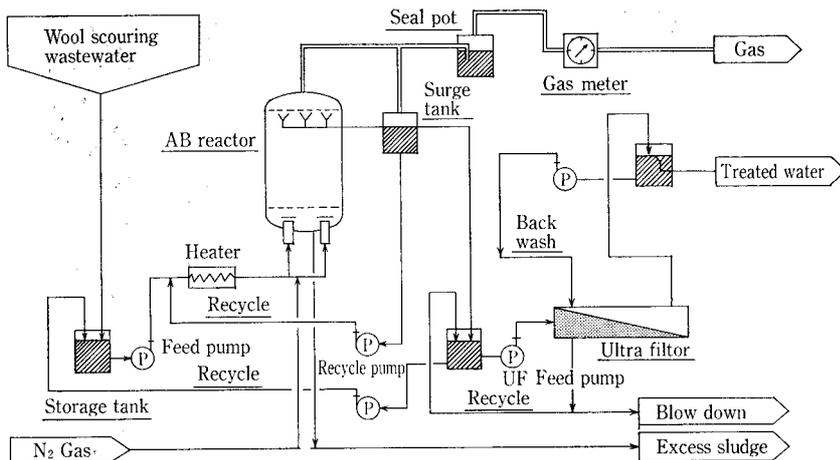
2.3 テスト方法

2.3.1 ABリアクターの運転方法

洗毛廃液は原水ポンプにより連続的に通水した。ABリアクター内液温は、電気ヒーター及びテープヒーターにより温度コントロールを行った。中温、高温の液温は各々、



第1図 梳毛糸の製造工程
Fig. 1 Process for worsted yarn



第2図 パイロットテストの処理フロー
Fig. 2 Schematic diagram for the pilot plant

第1表 パイロットテスト装置の主要機器の仕様
Table 1 Specification for the main equipment of the pilot plant

Item	Specification	Remarks
AB reactor	V=4.53 m ³ 1 410 φmm×3 250 Wφmm×3 910 Hmm	Fixed bed type
Surge tank	V=29 ℓ 250 φmm× 600 Wφmm×1 000 Hmm	
Feed pump	2~40 ℓ/h	
Recycle pump	1 500 ℓ/h	
Gas meter	4~1 200 ℓ/h	
Ultra filter	Effective membrane area 3.1 m ² (Hollow fiber 1.4 φmm) 89 φmm×1 126 Hmm Cut off molecular weight 13 000	PAN follow fiber type

37°C, 53°C に設定した。余剰汚泥はABリアクター内SS濃度がほぼ一定になるよう排出した。発生ガスは湿式ガスメータで計測した。

2.3.2 UF膜の運転方法

UF膜の運転はバッチ運転とし、UF一過方式とUFリターン方式の二方式について設定量のUF処理水が得られるまで運転を行った。UF一過方式では濃縮液を系外に排出し、UFリターン方式では濃縮液を洗毛廃液と混合して、ABリアクターの原水とした。(第3図)

UF膜への流入圧力は2.0~2.2 kg/cm²Gとし、温度コントロールは必要に応じて行った。逆洗はUF汚液で行い、逆洗頻度は30秒/15分とした。UF膜の運転終了時には3分間程度、工業用水で水洗した。

2.3.3 分析方法

水質分析はJIS K0102に拠り、揮発性有機酸VFAはガスクロマトグラフィーにより、メタン生成細菌の補酵素F₄₂₀は蛍光分光計でアルカリ煮沸法²⁾にて計測した。

3. テスト結果

3.1 洗毛廃液の性状

洗毛廃液の水質を第2表に示す。これはテスト期間中の各水質の平均値である。T-TOD, T-BODは各々のJIS分析法で測定したものであり、S-TOD, S-BODは洗毛廃液を遠心分離した後、上澄水を分析したものである。図には示していないが、一時期SS濃度が高くなった時期を除いて総じて大きな変動はなかった。

3.2 結果

3.2.1 液温の違いによる除去性能

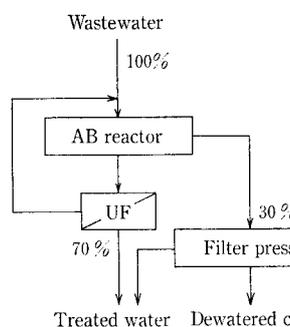
第4図はABリアクターの液温を中温、高温に保った場

第2表 洗毛廃液の水質
Table 2 Properties of wool scouring wastewater

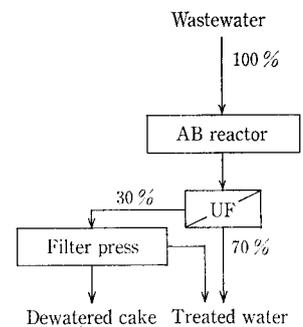
Item	Concentration
pH	(-) 7.4
SS (mg/ℓ)	30 500
VSS (mg/ℓ)	18 000
T-TOD (mg/ℓ)	102 400
S-TOD* (mg/ℓ)	68 400
T-BOD (mg/ℓ)	27 900
S-BOD* (mg/ℓ)	20 800
COD (mg/ℓ)	15 800
Hex. ext. (mg/ℓ)	15 000

* Values of supernatant separated by a centrifuge

① UFM with recycle



② UFM of one through



第3図 UF濃縮液のリターン方式と一過方式
Fig. 3 Schematic diagram of UFM with recycle and UFM of one through

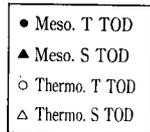
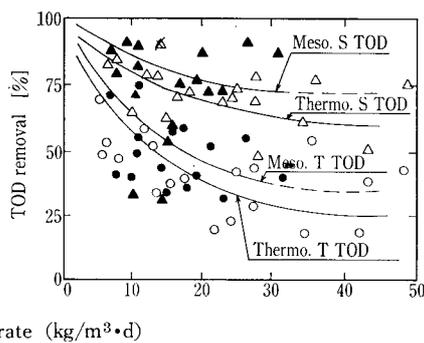
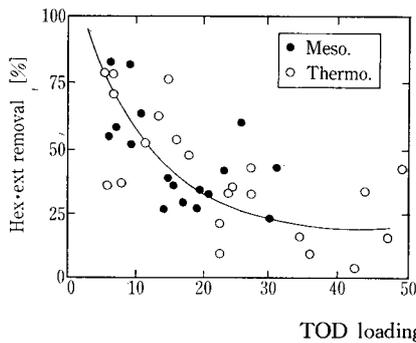
合のTODとヘキサン抽出物(以下Hex. ext.)の除去率を示したものである。中温と高温における除去率を比較するとTODについては若干中温が高温を上まわり、Hex. ext.についてはほぼ同等の結果であった。

第5図は中温と高温におけるVFA濃度を示したものであるが、同一TOD負荷において高温の方がVFAの蓄積が少ないことが認められた。したがって高温の方が高い負荷をとり得る可能性を示した。しかしながら、これらのVFA濃度は嫌気処理の阻害レベルではない³⁾。

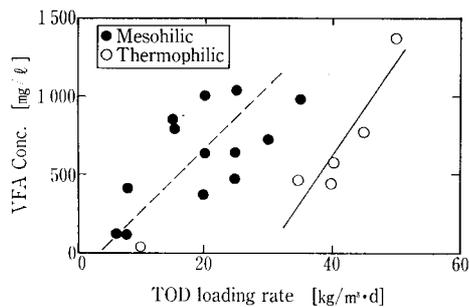
ABリアクター処理液のSS濃度は8 000~30 000 mg/ℓの変動幅があったためT-TOD, Hext. ext.の除去率はSS濃度に大きく左右されたが、SSを除去したS-TODは比較的変動幅が少ないことが第4図からわかる。また負荷増大に伴う除去率の低下は、S-TODの方がT-TODよりも緩やかな低下傾向を示している。このことはABリアクターのSS(洗毛廃液に由来するものや嫌気余剰汚泥)を除去することで高い除去率を確保できることを示唆している。

3.2.2 ガス発生率

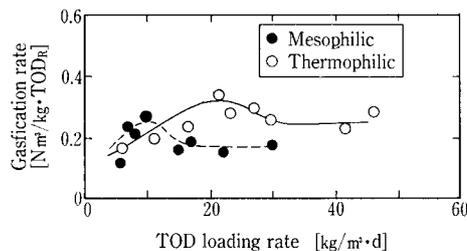
発生ガス中のメタン濃度は中温、高温とも約80%と比較的高濃度であったが、これは元々、洗毛廃液自体に強いpH緩衝力を有しており、処理水pHが弱アルカリのため発生した炭酸ガスが溶解しやすい状況にあったものと考えられる。



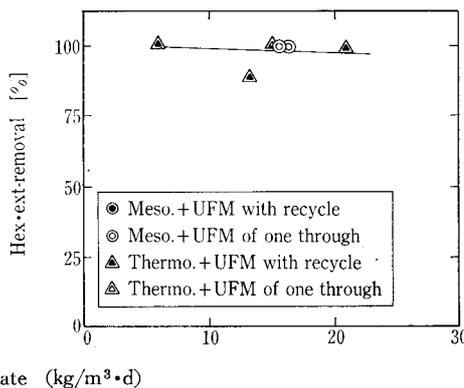
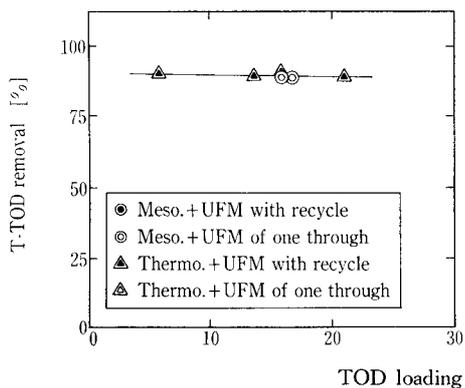
第4図 液温の違いによる TOD 負荷と TOD, Hex. ext. 除去率の関係
Fig. 4 TOD and Hex. ext. removal by anaerobic digestion as a function of the TOD loading rate at different temperatures



第5図 TOD負荷とABリアクター処理液のVFA濃度の関係
Fig. 5 Changes in VFA concentration with TOD loading rate during mesophilic (37°C) and thermophilic (53°C) digestion



第6図 TOD負荷とガス発生比率の関係
Fig. 6 Gasification rate for changes in the TOD loading rate during mesophilic (37°C) and thermophilic (53°C) digestion



第7図 UF膜処理組合せにおける TOD 負荷と TOD, Hex. ext. 除去率の関係
Fig. 7 TOD and Hex. ext. removal by the combination of UFM as function of the TOD loading rate at different temperatures

TOD負荷に対しての除去TOD量あたりのガス発生量を第6図に示す。これから高温の方が中温よりも高負荷において高いガス発生率であることを示している。ガス発生率のピークは中温、高温、各々 TOD 10 kg/m³·d, 20 kg/m³·d にあった。両液温とも低負荷においてガス発生率は低い、これは種汚泥(小麦でんぷん廃水中の中温嫌気処理設備からの菌体)が洗毛廃液に対して十分馴化されていなかったと推察される。

一方高負荷において両液温ともガス発生率が一定であるのは十分に馴養された結果であると考えられる。

3. 2. 3 UF膜によるABリアクター処理液の分離性能
ABリアクター処理液は高濃度SSを含むため、油分、SS、CODMn等の濃度も高く、放流先の水質基準値を満足させることが出来ないため後処理としてのSS分離装置は不可欠である。SS分離装置として沈殿分離、浮上分離、膜分離等のテストを実施し比較検討した結果(1)処理水質が良好である(2)排出濃度が高く維持できる(脱水性向上)

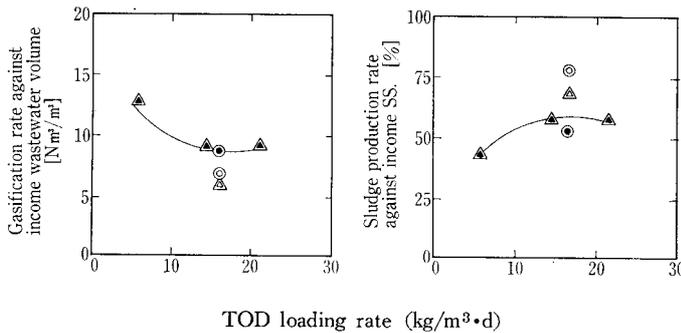
(3)回収SSをABリアクターに返送可能(処理効率向上)
(4)安定した自動運転可能等のメリットがあるUF膜分離方式を採用した。調査した処理方式は中温、高温においてのUF膜リターン方式およびUF膜一過方式を組合せた次の4方式である。

- (A) 中温処理+UF膜リターン方式
- (B) 中温処理+UF膜一過方式
- (C) 高温処理+UF膜リターン方式
- (D) 高温処理+UF膜一過方式

第7図はTOD負荷に対するT-TOD, Hex. ext.の除去率を示したものである。なお除去率の算出方法は以下に示す式である。

・流入 洗毛廃液 各項目絶対量 (kg/d)
 ・流出 UF汚液 各項目絶対量 (kg/d)
 +脱水汚液中に含まれる各項目絶対量(kg/d)

$$\text{除去率} = \left(1 - \frac{\text{流出 (kg/d)}}{\text{流入 (kg/d)}}\right) \times 100(\%)$$



第8図 TOD負荷とUF膜組合せにおけるガス発生倍率、汚泥発生比率の関係
Fig. 8 Gas production and sludge diminution under the combination of UF membrane against TOD loading rate

第3表 UF膜の透過性能
Table 3 Permeability of UFM at different operating conditions

Liquid	Permeability* ($\ell/m^2 \cdot h$)	
	Liquid temp 40 °C	Liquid temp 47 °C
Raw wastewater	26.1 ± 1.73	38.9 ± 4.25
Digested liquid at 15 kg TOD/m ³ ·d	32.1 ± 2.24	42.7 ± 4.73

* Inlet pressure 2.0~2.2 kg/cm²G
 Outlet pressure 1.5~0.6 kg/cm²G

第4表 各サンプルの蛍光強度 (F₄₂₀ 濃度)
Table 4 F₄₂₀ concentration

Sample	F ₄₂₀ conc. ($\times 10^{-6}$ mol quinine sulfate/ ℓ)
Raw wastewater	1.68
Process C	4.76
Process D	2.06

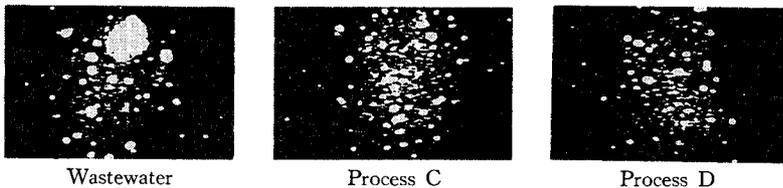


写真1 各サンプルの蛍光顕微鏡写真 (VTRから)
Photo. 1 Fluorescence photocopies of sludge. Dilution of samples, wastewater and process (D); $\times 100$, process (C); $\times 500$.

C方式以外についてはTOD負荷15 kg/m³·dに限定したが、第7図から各方式の違いによる除去率の明らかな差異は認められなかった。C方式についてみるとTOD 5 kg/m³·d~20 kg/m³·dにおいてT-TOD除去率が90~89%、Hex. ext. 除去率が99~98%とほぼ一定した除去率が得られている。このことはUF膜が、SSのみならず溶解している高分子量の有機物や嫌気性菌を主体としたバクテリアをも分離していることを示すものである。

3. 2. 4 汚泥の減量化

第8図は前述4方式におけるガス発生比率と汚泥発生比率を示したものである。ガス発生比率(流入量に対してのガス発生倍率)は、C方式はTOD 5 kg/m³·d~15 kg/m³·dにおいて低下傾向を示すが、15 kg/m³·d以上においては、ほぼ一定の値であった。TOD 15 kg/m³·dにおいて濃縮液リターン方式の方が一過式よりも約20%多くガス発生しており、このことは菌体濃度上昇により有機物の分解が促進されるため、汚泥の減量化に寄与できることを示唆している。実際、汚泥発生比率(流入SS量に対しての余剰SS量の比率)は一過式よりもリターン方式の方が約20%低いことが実証された。(第8図)

3. 2. 5 UF膜の透過性能

第3表はUF膜の透過性能を示したものである。Flux量は温度、SS濃度等に大きく依存するが、ABリアクター処理液(SS濃度3~4%)は洗毛廃液(SS濃度3%)に比べて明らかにFlux量が改善されており、有機物が低分子化されていることを裏づけている。

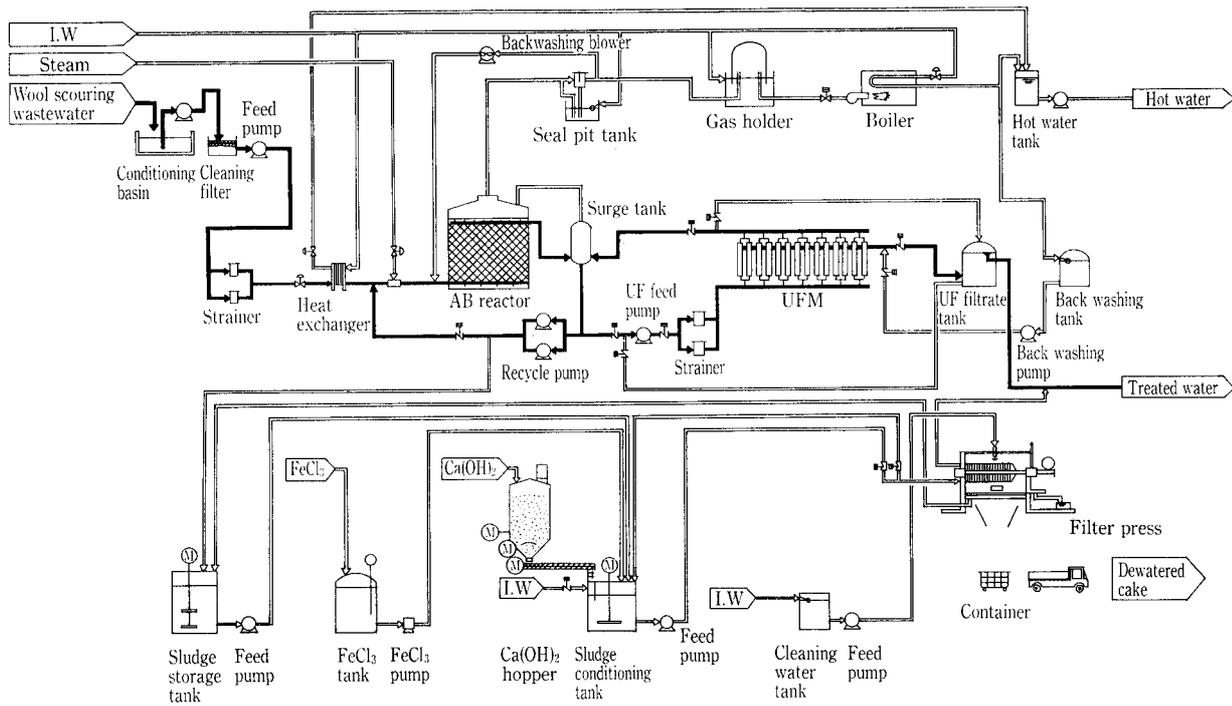
3. 2. 6 メタン生成細菌の分析

メタン生成細菌に由来する補酵素F₄₂₀を測定することによりメタン生成細菌を間接的に計測した。その結果を第4表と写真1に示す。注目すべきことは洗毛廃液の貯留槽において、すでにメタン生成細菌が存在していることである。第4表から、濃縮液リターン方式のF₄₂₀濃度が一過方式のその2~3倍あることが明らかとなり、濃縮液リターン方式は菌体を高濃度に維持できることを示している。

3. 2. 7 最適処理プロセス

以上の結果から

- (1) PANBIC-F システムの後処理としてUF膜を設置することにより放流水質を満足することが出来る。
- (2) UF膜の濃縮液をABリアクターに戻すことにより菌体濃度を高く維持でき、余剰汚泥を減量化することが出来る。このことはガス発生比率のデータからも裏づけられた。
- (3) UF膜を組合せたPANBIC-Fシステムの除去率は、濃縮液リターン方式、一過方式とも同等であった。これは、後処理がUF膜により行われているためである。
- (4) 中温リターン方式と高温リターン方式のガス発生倍率、汚泥発生量とも同等であった。等が明らかとなったが、中温処理は
 - (a) ウールグリースが固化し粘性が上がる(ウールグリースの融点40°C)ため、メタンガスの泡がなかなか消えない。



第9図 洗毛廃液処理施設フローシート
Fig. 9 Schematic diagram of the wool scouring wastewater treatment

第5表 設計条件
Table 5 Design conditions

Flow rate 70 m³/d
Flow time 24 h/d

Item	Raw waste-water	Treated water	
		UF filtrate	Filter press filtrate
Temp. (°C)	75	Max. 53	Max. 47
pH (-)	7.4	9.0	12~13
SS (mg/ℓ)	30 500	10	300
COD (mg/ℓ)	15 800	4 000	1 000
BOD (mg/ℓ)	27 900	4 000	1 000
Hex. ext (mg/ℓ)	15 000	80	50
TOD (mg/ℓ)	102 400	---	---

第6表 設備仕様
Table 6 Specification for the plant

Item	Specification	Unit
AB reactor	V=500 m ³ 8 800 φmm × 8 240 Wφmm × 9 200 Hφmm	1
Surge tank	V=8 m ³ 1 500 φmm × 9 200 Hφmm	1
Heat exchanger	A=1.6 m ² 320 Wφmm × 650 Hφmm × 1 200 Hφmm	1
UFM unit	26 modules Effective area: 80.6 m ² 4 500 Wφmm × 500 Hφmm × 2 100 Hφmm	1
Ca(OH) ₂ hopper	V=25 m ³ 2 900 φmm × 5 300 Hφmm	1
Filter press	A=99m ² 1 600 Wφmm × 8 020 Hφmm × 2 880 Hφmm	1
Gas holder	V=20m ³ 3 400 φmm × 7 700 Hφmm	1
Sludge storage tank	V=21 m ³ 2 900 φmm × 3 700 Hφmm	1
Sludge conditioning tank	V=8.8 m ³ 2 400 φmm × 2 250 Hφmm	1
FeCl ₃ tank	V=10 m ³ 2 330 φmm × 3 100 Hφmm	1
Feed pump	2.9 m ³ /h × 28 mAq × 2.2 kW	1
Recycle pump	85 m ³ /h × 10 mAq × 5.5 kW	2
UF feed pump	240 m ³ /h × 21 mAq × 30 kW	1
UF back washing pump	9.3 m ³ /h × 24 mAq × 2.2 kW	1

(b) スカムが頻繁に発生する。

(c) 休日後の立上がりが高温よりも悪い。

等のデータに表われない高温処理との差があった。

以上から、洗毛廃液の最適処理プロセスとして（高温 PANBIC-F システム + UF 膜リターン）方式を採用した。

4. 実装置の概要

納入した洗毛廃液処理施設のフローシートを第9図に示す。洗毛廃液はクリーンフィルター、ストレーナーにより毛くず等が取除かれ、熱交換器（冷却）を経由してABリアクターに投入される。嫌気分解されたABリアクター処理液はサージタンクを経由してUF膜に供給される。UF膜装置でABリアクター処理液は透過水と濃縮液に分離される。透過水は脱水汚液とともに系外へ処理水として放流されるが、多くの他工程排水と混合された後、下水道放流される。一方、濃縮液はサージタンクに返送された後、リサイクル液として再度嫌気分解される。余剰汚泥はリサイ

クルラインから一定量排出され、薬注された後フィルタープレスにて脱水処理される。ABリアクターからの発生ガスはガスホルダーに貯留された後、温水ボイラーで燃焼され工場内の温水としてエネルギー回収される。

設計条件、設備仕様を各々、第5、6表に示す。

主要な設計条件は次の通りである。

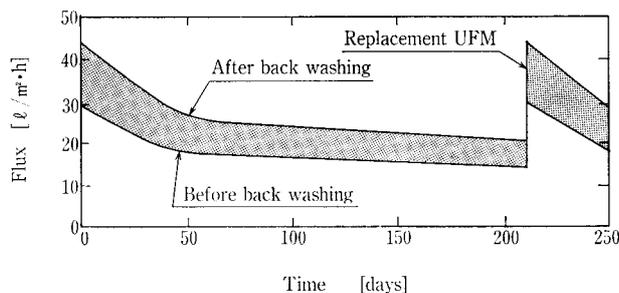
(1) ABリアクター

- ・ TOD負荷 15 kg/m³・d
- ・ BOD負荷 4.1 kg/m³・d
- ・ リアクター容量 500 m³ (滞留日数7.1日)
- ・ 液温 53 °C
- ・ ガス発生量 630 Nm³/d (CH₄ 80%)
- ・ 余剰汚泥量 流入SS量の80%(1708 kg/d(21.8 m³/d × 7.83 wt%))

第7表 実運転での水質

Table 7 Quality of wastewater and treated water (actual plant)
Q=50 m³/d (TOD 10.1 kg/m³·d)

Item	Raw wastewater	UF filtrate
pH	(-) 8.1	8.4
SS (mg/ℓ)	23 200	---
COD (mg/ℓ)	14 200	2 290
BOD (mg/ℓ)	17 300	2 000
Hex. ext. (mg/ℓ)	13 000	80
TOD (mg/ℓ)	95 500	11 800



第10図 UF膜のFlux量の経時変化
Fig. 10 Change in flux of UFM with time

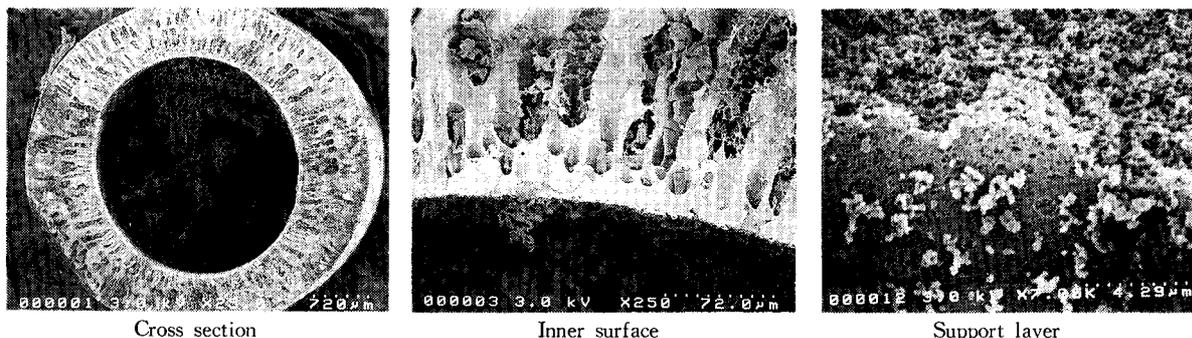


写真2 UF膜の汚染
Photo. 2 Fouling of UFM after 210 days of operation.

- ・除去率(絶対量換算, 予想)(流入……洗毛廃液, 流出……UF滲液, 脱水滲液)
 - TOD : 90%
 - BOD : 89%
 - COD : 80%
 - Hex. ext. : 99%
- (2) UF膜
 - ・流入圧力 2.0 kg/cm² ~ Max. 2.2 kg/cm²G
 - ・流入温度 53°C
 - ・FLUX. 30 ℓ/m²h
 - ・線速度 2 m/sec
 - ・逆洗頻度 15 sec/30 min
 - ・運転時間 20 h/d
- (3) 脱水機(フィルタープレス)
 - ・FeCl₃ 注入率 対DS 20%
 - ・Ca(OH)₂ 〃 〃 43%
 - ・ケーキ含水率 50% (目標値)
 - ・滲過速度 2.6 kg/m²h
 - ・運転時間 8 h/d

5. 実装置の運転

現在において実装置は、順調に運転されているが(一例、第7表)、当初から順調に推移したわけではなかった。

発泡やUF膜の汚染、劣化による透過水量の低下等パイロットテスト結果から推測出来ない事由によるトラブルがいくつか発生したが、諸対策を講じた結果、現在の運転に至っている。ここでは後者のUF膜の透過量の低下について述べる。第10図はUF膜のFlux量の経時変化を示したものであるが、定期的な逆洗(温水)にもかかわらず第10図に示すFlux量の低下が認められた。また薬品でUF膜

を洗浄しても顕著な回復は認められなかった。写真2にUF膜の汚染状況を示すが、中空糸の内面は、鉄のスケール(硫化鉄が主体と考えられる)、グリース状物質、バクテリア等で詰りが生じていた。一方、外面は比較的汚染は少なかったが、鉄スケールが付着していた。

これらのUF膜の透過能力を妨害する汚染に対し、種々テストを重ねた結果、薬品の種類とともに適切な薬品濃度に設定し、定期的な薬品洗浄をすることにより所定のFlux量を確保することが出来た。

むすび

当洗毛廃液処理施設は、おそらく世界ではじめての膜を組合せた嫌気処理システムの商業プラントだと思われる。現在に至るまでには、いくつかのトラブルを乗り越える必要があったが、鋭意、客先と対策にとり組み、所期の目的を達することができた。この洗毛廃液の膜処理を含めたテストの結果は、第6回国際嫌気シンポジウム(サンパウロ、1991年5月)に発表⁴⁾したことを付記する。

最後に共同実験、施設導入および対策等に御尽力いただいた日本毛織(株)殿本社の田辺課長殿、弓達主任殿、中山殿、一宮工場の澤田課長殿をはじめとして関係各位に深謝いたします。

〔参考文献〕

- 1) 日本毛織(株)資料
- 2) 磯田：“メタン菌活性蛍光計測法”，用水と廃水，p. 949~953, vol. 30, No. 10, (1988)
- 3) 宝月，高村：“有機性固形物含有廃水の二相嫌気処理”，醱酵工学会誌，p. 263~269, vol. 67, (1989)
- 4) A. Hogetsu, T. Ishikawa, M. Yoshikawa, T. Tanabe, S. Yudate and J. Sawada: “HIGH RATE ANAEROBIC DIGESTION OF WOOL SCOURING WASTEWATER IN A DIGESTER COMBINED WITH MEMBRANE FILTER (1991)”