

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

都市汚泥消化の改善方法であって、前記方法が：

廃棄活性汚泥（W A S）試料を得て；

前記W A S試料の10分以上の接触時間を可能にする条件下において前記W A S試料に二酸化塩素を投与して、処理されたW A S試料を生成し；

前記処理されたW A S試料に嫌気性消化または好気性消化を行う、ことを含む、都市汚泥消化の改善方法。

【請求項 2】

接触時間が、6時間以上であり、および嫌気性消化容器内において、処理されたW A S試料に嫌気性消化を行ってメタンを生成する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

脱水したケーキ物質を生成するように、処理されたW A S試料を脱水し、および脱水したケーキ物質を堆肥化によって好気的に消化するための微生物を含む接種物を、脱水したケーキ物質に接種することを更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

堆肥化前に、脱水したケーキ物質を木材廃棄物または植物性廃棄物と混合する、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記脱水したケーキ物質に、堆肥化によって好気性消化を行うことを更に含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 6】

前記接種工程が、存在している堆肥化堆積物からの浸出液を前記脱水したケーキ物質に投与することを含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 7】

前記投与工程が、6時間～24時間の接触時間を可能にする条件下において容器内で前記W A S試料を二酸化塩素に付する、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

浄化器から、浄化器と保持タンクの間ににおいて拡張している保持タンクに、W A Sを移動する配管内において、前記投与する工程を行う、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

都市汚泥消化の改善方法であって、前記方法が：

廃棄活性汚泥（W A S）試料を得て；

二酸化塩素を前記W A S試料に投与して、処理されたW A S試料を生成し；

前記処理された（W A S）試料を脱水して、脱水したバイオソリッド試料を生成し；および

前記脱水したバイオソリッド試料を好気性条件下において堆肥化する、ことを含む、都市汚泥消化の改善方法。

【請求項 10】

堆肥化が、クラスAバイオソリッド試料を作り出す、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

廃水処理システムであって：

a . バイオソリッドを含む廃水を処理するための生物学的処理ユニット；

b . 廃棄活性汚泥（W A S）を生成するように水を前記廃水から除去するため、前記生物学的処理ユニットと流体連結している浄化器；

c . 前記浄化器からW A Sを輸送するための第1配管；

d . 処理されたW A Sを生成するように、二酸化塩素を前記W A Sに供給するように前記配管と流体連結している二酸化塩素源；

e . 調整されたW A Sを生成するように、処理されたW A Sを予め決められた時間に亘って保持する大きさおよび寸法にされており前記配管と流体連結している保持タンク；

10

20

30

30

40

50

f. 前記調整されたW A Sを消化してメタンガスを生成する、前記保持タンクと流体連結している好気性消化槽、
を含む廃水処理システム。

【請求項 1 2】

前記消化槽と流体連結している脱水タンクを更に含む、請求項 1 1 に記載のシステム。

【請求項 1 3】

前記処理されたW A S試料に、好気性消化に適している微生物を含む接種物を接種することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

処理されたW A Sが、処理されていないW A Sと比較して、揮発性固形物の促進された減少を達成する、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 1 5】

処理されたW A Sが、処理されていないW A Sと比較して、V a n K l e e k 法により求めて少なくとも38%の促進された揮発性固形物の減少を達成する、請求項 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、生物学的消化プロセスを改善するためのシステムおよびプロセスに関する。とりわけ、本発明は、栄養素を所望の微生物学的有機物による代謝に利用可能にすることによってプロセスを促進するように、病原菌であってもよいまたはなくともよい競合する有機物を減少することによって、および基質（有機物質）の細胞壁を機械的に変化させることによって、廃水処理に関する好気性または嫌気性消化プロセスにおける特定有機物の微生物活性を改善するように二酸化塩素を使用する方法に関する。 20

【背景技術】

【0 0 0 2】

都市廃水処理の際に、相当量の分解可能な有機物および栄養素を含む汚泥が生成される。この汚泥ケーキまたはバイオソリッド物質の有益な再利用は世界的に行われている。

【0 0 0 3】

廃水は、流入水として廃水処理工場に入る。典型的には、この流入水に、いくらかの形態の生物学的栄養素除去が行われ、後に、いくらかの種類の浄化または沈殿プロセスによって固形物（汚泥）が液体（排水）部分から分離される。排水は、ろ過され、殺菌され、および地上水に排出され得るまたは再利用され得る。汚泥部分は、従来、いくつかの種類の安定化プロセスに移行され、分解可能な有機物は、処分のために腐敗しにくいバイオソリッド物質に分解される。米国における都市汚泥安定化に用いる最も一般的な3つのプロセスは、嫌気性消化、好気性消化、および堆肥化である。 30

【0 0 0 4】

嫌気性消化プロセスにおいて、微生物は空気の欠如下で汚泥内の生分解可能物質を分解する。この生物学的に分解された最終生成物は、メタンと二酸化炭素とから大部分が成る安定化されたバイオソリッドおよびバイオガスである。プロセスから得られるメタンの容量は、プロセスで消費される汚泥の生物学的酸素要求量または化学的酸素要求量に直接関係する。 40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

汚泥の炭水化物および脂質要素は容易に分解されるが、一方で、たんぱく質は、細胞壁内に含まれており、該細胞壁は、まず、消化のための栄養素として含有物を即座に利用可能にすることによって分解される必要がある。試行は、嫌気性消化プロセスを促進するように、汚泥を前処理することに関して為されてきた。1つの例は、栄養素を更に即座に利用可能にする熱加水分解（高圧蒸気）を用いたC a m b i（登録商標）プロセス（5,888, 50

307および6,913,700)である。上述した例は、1940年代～1960年代に遡るPortousおよびZimpromプロセスを含む。熱加水分解は、典型的には、1週間～2週間に亘って135以下まで、または30分間に亘ってより高温(185～200)まで汚泥温度を上昇させることによる廃棄活性汚泥(または余剰活性汚泥、waste activated sludge)の前処理を含む。汚泥前処理プロセスの別の例は、細胞膜および細胞壁を破壊するようにパルス状の高電圧(20V～30V)を用いるOpenCell(登録商標)プロセスである。更なる別の例は、細胞をせん断して細胞壁および膜を破壊するように機械的な力を利用するCrown(登録商標)Disintegratorである。これらのプロセスの各々は、それら全てが高い資本および作業コストを要する点で類似している。

10

【0006】

本発明者は、汚泥を加水分解または可溶化する改善された方法を有し、該方法が、分解可能な有機物質のバイオガスへの高い転化率をもたらし、低い資本および作業コストを有し、および拡張可能であることが望ましいことを認識している。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、所望の目的のための優れた性能を提供しあるより極端に低い資本および作業コストを有する革新的なプロセスを表す。これは、これまでに知られている方法よりも明らかな経済的利点をもたらす。

20

【0008】

二酸化塩素を使用して、廃水内の糞便性大腸菌と従属栄養素細菌の集団を減少しあるより栄養素を消化のために更に即座に利用可能にするように廃水汚泥内の細菌の細胞壁構造を変化させることを含む、微生物消化プロセスを改善するためのシステムが提供される。

【0009】

廃水処理における生物学的消化プロセスにおいて、微生物は、生分解可能物質を分解して基質を、好気性消化の場合に二酸化炭素および水に、または嫌気性消化の場合にメタンおよび二酸化炭素に転化する。

【0010】

生活汚泥に、消化した汚泥を接種することの実施は、好気性および嫌気性消化の両方における一般的な実施であり、および多くの商業的な接種は、この目的に用いる様々な生体触媒および酵素を含んで利用可能である。これらの方法は、それらの機能に特有の有機物の「貯蔵(stock)」培養をもたらすように機能するが一方で、本発明者は、これらの有機物が食物源に対して競合に直面するということを認識している。とりわけ、嫌気性消化の場合において、消化速度は、廃棄活性汚泥の生物学的に利用可能な(メタン生成細菌により利用可能な)形態への加水分解の低速により制限される。

30

【0011】

本発明者は、二酸化塩素を含む新しいプロセスが、現在の方法よりも顕著な経済的利点を与え、消化に関する微生物の更なる制御を提供し、および所望の微生物による分解を向上するということを推測している。消化を向上するように二酸化塩素を使用することは、2つの主要なメカニズムによって；1)システムに、それらの機能に良く適した特定の有機物を接種する前に、無益な微生物の集団を減少することによって、および2)基質物質の細胞壁を変化させて細胞溶解を生じさせまたは促進し、従って、更なる栄養素を微生物に利用可能にすることによって機能する。

40

【0012】

向上した競合性排除のこの方法は、消化プロセスが起こるのに必要な時間とエネルギーを減少することにより、および嫌気性消化の場合に気体の製造を向上することにより、顕著な利益を提供する。処理された物質の増加した生物学的酸素要求量により、またはこの処理プロセス後の基質物質の増加した可溶性化学的酸素要求量(s-COD)により、なにに堆肥化の際に、より高温に達しあるおよび温度が更に迅速に上昇することにより、基質物質の「調整(conditioning)」は明らかである。

50

【0013】

1つの実施形態によれば、本発明は、生汚泥試料、生分解可能な固形物を含む廃水または他の試料を得ること、試料内の微生物を減少または排除しおよびバイオソリッド物質の細胞壁を破壊するのに充分な容量の二酸化塩素を試料に付すこと、二酸化塩素で処理した試料に、有益な微生物の接種物を接種すること、および好気性または嫌気性消化を促進する条件下に接種した試料を置くことを含むプロセスを有する。他の本発明の実施形態は、本明細書に記載される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、廃水のs-CODが、本発明の方法の実施形態を行うことにより増加し得ることを図示したグラフを示す。

10

【図2】図2は、所定の実施形態により記載されるようなWAS処理により生成されるホスフェートの増加を図示するグラフを示す。

10

【図3】図3は、本発明の実施形態の基本的な廃水処理システムの概略である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

主題となる発明は、都市汚泥またはバイオソリッドの向上した消化のために二酸化塩素を利用する新規な方法に関する。1つの実施形態において、該方法は、都市バイオソリッドの促進された堆肥化（好気性消化）の理想条件を提供できる。別の実施形態において、該方法は、前処理されていないバイオソリッドに対して、結果として得られる50%以上のメタン収率の増加を伴う嫌気性消化を容易にするのに用いることができる。

20

【0016】

第1の実施形態において、任意の一般的な方法で脱水する前に、廃棄活性汚泥の細菌濃度を減少するのに二酸化塩素を用いる。次に、クラスBスタンダードに対する病原菌減少のための米国環境保護庁要件を満たす得られたバイオソリッドケーキに、堆肥化プロセスに適している任意の市販されている細菌混合物を接種し、および物質を木材廃棄物または植物性廃棄物と混合できる。この方法により処理されたバイオソリッドを迅速かつ経済的にクラスAスタンダードに堆肥化できる。

20

【0017】

例えば、限定されるものではないが、Turned Windrow、Aerated Static Pile（開口または取り囲まれた）、Aerated Turned Windrow Horizontal Agitated BedまたはIn-Vessel Processes（様々な種類）のような任意の一般的な方法を用いた堆肥化を利用してよい。しかしながら、好ましい実施形態において、物質は、強制換気静的堆積法（air-forced static pile method）を用いて堆肥化され、該方法では、バイオソリッド内の有機物の好気性消化または分解の主因である細菌が上限の好熱性範囲における温度（150°F～176°F）により減少しないように、堆積物への空気添加により温度が150°Fを概して越えるのを防ぐように、温度が調節される。初めに、二酸化塩素を添加することによって（>+100mV）、および後に、処理された物質における好ましい範囲のORP（0>mV）を維持して硫黄還元細菌の活性を妨げるように堆積物を通気することによっておよび堆積物における嫌気性条件を防ぐことによって、この実施形態を用いて行われる場合の本発明の方法は、高い酸化還元電位を維持する結果として生じる悪臭の形成を防ぐ付加的な利益を有する。硫黄還元細菌は、-100mVのORPよりも低い範囲で最も機能する。

30

40

【0018】

二酸化塩素により処理され次いで接種および堆肥化されたWASを参照すると、消化されていない「調整された」バイオソリッドは、消化された汚泥よりも高い揮発性固形物部分を含みおよびより即座に消化するので、処理プロセスは、堆肥化プロセスがより急速に生じることを可能にし、堆積物がより高温までより速く到達するのを可能にしている。糞便性大腸菌、他の病原体またはあり得る病原性細菌による食物源のための競合欠如は、堆

50

肥化プロセスの主因である有機物による物質のより迅速な分解を可能にしている。これらの条件は、また、プロセス中に、他の望ましくない有機物の競合性排除または病原体の起これり得る再成長をもたらす。

【0019】

プロセスからの減少した臭気と組合せて、クラスAスタンダードまで堆肥化するのに必要な短縮された時間は、これを市政機関（利用可能な空間および堆肥化による臭気に対する懸念に起因して、これを低成本の代替手段としてみなしていなかった）に対し実行可能な選択肢にする。

【0020】

別の実施形態によれば、本発明は、生汚泥試料、生分解可能な固形物を含む廃水または他の試料を得ること、クラスBスタンダードを満たすように糞便性大腸菌濃度を減少しありおよびバイオソリッド物質の細胞壁を破壊するのに充分な容量の二酸化塩素を試料に付すこと、有益な微生物（例えば、中温性および好熱性微生物（または他の微生物）および/または放線菌等）の接種物を、二酸化塩素で処理した試料に接種すること、および試料をクラスAバイオソリッドに転化にする条件下で接種した試料を堆肥化することを含むプロセスを有する。一般的な中温性微生物の例は、限定されるものではないが、リステリアモノサイトゲネス、シードモナスマルトフィリア、チオバチルスノベルス (*Thiobacillus n ocellus*)、黄色ブドウ球菌、化膿レンサ球菌、肺炎レンサ球菌、大腸菌、およびクロストリジウムクルイベリ (*Clostridium kluyveri*) を含む。一般的な好熱性微生物の例は、限定されるものではないが、バシラス・ステアロサーモフィラスおよび細菌属を含む。様々な好熱性の菌類リゾムコール・プシルス、ケトミウム属の好熱菌、フミコーラインソレンス、フミコーララヌギノサ (*Humicola langinosus*)、好熱性糸状菌、およびアスペルギルス・フミガタス。

10

20

20

【0021】

酸化剤処理による廃棄物内の微生物の意図的な減少および処理後における処理された廃棄物への微生物の意図的な接種（または植菌）に関する本明細書の教示を備えた当業者は、嫌気性消化、好気性消化、または堆肥化のために、処理された廃棄物に接種する際に用いる微生物の最適な組合せを求めることができる。

【0022】

プロセスからの減少した臭気と組合せて、クラスAスタンダードまで堆肥化するのに必要な短縮された時間は、これを市政機関（利用可能な空間および堆肥化による臭気に対する懸念に起因して、これを低成本の代替手段としてみなしていなかった）に対し実行可能な選択肢にする。

30

【0023】

市政機関にとっての堆肥化に対する主要な障害は、作業に必要な時間／空間であり、およびプロセスで発生する臭気である。本発明の実施形態の利点および特徴は、これらの障害を克服する：

バイオソリッド内の細菌濃度を減少するように二酸化塩素を使用すること。このことは、堆肥化プロセスにおいて有益である微生物の栄養素に対する競合を減少する。二酸化塩素はかなり反応しやすいので、残留の殺菌が堆肥化プロセスを妨げるようには存在しないように、二酸化塩素は迅速に減少する。

40

物質を「前処理」する（いくらかの程度の細胞溶解を生じさせる）ように二酸化塩素を使用すること。このことは、堆肥化プロセスを促進するように、物質を「好み」微生物に更に即座に利用可能にする。

堆肥化プロセスに用いる出発材料または「貯蔵（stock）」物質の臭気を減少するように二酸化塩素を使用すること。このことは、ほとんどの施設が堆肥化しない主要な理由である。

貯蔵源は、微生物のための更なる「食物」をもたらすので、貯蔵源が有益であるように消化されていない汚泥を使用すること。堆積物内の温度は、典型的には、消化されていない汚泥により更に高い。このことは、臭気がプロセスを使用不可能にするので、二酸化塩素

50

無しでは実際に行うことはできない。

消化（堆肥化）の上昇した速度は、プロセスを行うために利用可能である必要がある時間および空間に対する際立った影響を有する。

「容器内」の堆肥化は、臭気を更に減少し、およびより寒い地域（colder climate）でのプロセスの使用を可能にする。

このプロセスを行うコストは、クラスAバイオソリッドを生成するための他の既知の方法よりも実質的に高価であるべきではない。

【0024】

二酸化塩素を既知の方法に従って発生でき、例えば、国際公開WO2010/126548号公報；および国際公開PCT/US10/59208号公報を参照されたい。廃水処理システムに関する廃水試料を処理するための1つのシステムは、米国仮出願第61/328,363号に開示されている。簡潔に、図3を参照すると、廃水108は、まず、ヘッドワーク110に入り、および次いで生物学的処理場115に移動する。生物学的処理場115は、廃水内のバイオソリッドから分離した栄養素（およびバイオソリッドに付随した低パーセントの栄養素）を除去して、栄養素減少廃水試料116を生成するよう主に機能する。栄養素減少廃水試料116を浄化器120に移動し、栄養素減少廃水試料116を、排水要素121とWAS要素122とに分離する。排水要素121を廃棄する。

10

【0025】

WAS要素122は、配管124内に輸送され、および酸化剤処理領域125（酸化剤処理領域125に流体連結しているその場酸化剤発生器127によって供給されている）に曝露される。配管124は、配管と一体であってよいまたは分離してよい酸化剤投与要素143を含んでおり、化学酸化剤を、制御した方法でWASに投与する。

20

【0026】

1つの実施形態において、酸化剤処理に続いて、WAS123を脱水装置140（例えば、ベルトフィルタプレスまたは遠心分離機）に輸送し、更なる水を、WASから除去して、12パーセント～30パーセントのバイオソリッドを有する濃縮バイオソリッド試料141を達成する。脱水場140前に達成した濃縮バイオソリッド試料は、酸化剤添加により得られるより高いORPを有する。脱水に続いて、脱水したバイオソリッドを堆肥化して、クラスAのバイオソリッドを達成できる。

30

【0027】

別の実施形態によれば、酸化剤処理に続いて、WAS123を保持タンク210に輸送する。細胞の破壊が酸化剤処理の結果生じるように、所定時間に亘って、処理されたWASを「調整（condition）」する。このことは、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、または6時間、もしくは更なる時間であってよい。典型的には、保持タンク内の調整時間は、6時間～24時間である。調整時間に続いて、調整されたWASを、消化槽184に移動する。消化槽184は、嫌気性消化または好気性消化を行う。メタン製造のための嫌気性消化に関して、調整されたWASは、より高い可溶性COD率をもたらし、供給汚泥のいかなる所定容量に対してもメタン製造の増加を容易にする。酸化剤処理に続いて、改善された消化を容易にするように、有益な細菌をWASに戻って添加できる。消化のための細菌は、酢酸生成細菌および/またはメタン生成細菌（始原菌と言うこともある）を含む。

40

【0028】

廃水処理プロセス

スクリーニングおよび生物学的処理

廃水処理プロセスは、多くの逐次の工程から成る。典型的には、廃水は、ヘッドワーク（headwork）において廃水処理プラントに入る。ヘッドワークは、主要なグリット（または沈砂場、grit）および廃水処理プラントのための異種物除去システムとして機能する。ヘッドワークからの廃水を、所定形態の生物学的処理ユニット（「BTU」）（すなわち、酸化溝、逐次回分式反応器、生物的反応器部分等）に移動する。BTUでは、栄養素を

50

廃水から除去する。典型的には、廃水処理プロセスにおけるこの生物学的栄養素除去工程間の微生物成長は、廃水流れの固体物および液体要素の分離を可能にする生物学的フロックを形成する。衛生的な汚泥内の茶色のフロックであるこの物質は、腐栄養素微生物から大部分が成るがしかし、アメーバ、*Spirotrichs*、釣鐘虫類(*Vorticellids*)を含む*Peritrichs*、および所定範囲の他のフィルター供給される種から主に成る重要な原生動物細菌叢(protozoan flora)を有する。また、廃水をB TU内で通気する。栄養素の含有量を減少するように、通気と組合せて廃水を有機物に暴露することを「生物学的処理」と言う。

【0029】

浄化

スクリーニングおよび生物学的処理の後に、廃水および蓄積した有機物を浄化プロセスに送る。浄化は、水または排水が固体物またはバイオソリッドとして知られる有機物から分離する場所である。一旦、生汚水に生物学的処理および浄化が行われると、バイオソリッド試料は、廃棄活性汚泥(WAS)であるとみなされる。この時点から、バイオソリッドは、典型的には、いくつかの種類の消化をするように移動する。

【0030】

消化

浄化後の蓄積したWASを、安全かつ効率の良い様式で処理および処分する必要がある。消化の目的は、固体物内に存在している有機物容量および病原菌数を減少することであり、および物質内の分解可能な有機物質を減少することである。最も一般的な処理選択肢は、嫌気性消化および好気性消化を含む。

【0031】

嫌気性消化は、酸素の欠如下で行う微生物プロセスである。このプロセスは、55の温度においてタンク内で汚泥を発酵させる好熱性消化、または概ね36の温度において中温性であり得る。より短い保持時間(および従ってより小さなタンク)を可能にするにもかかわらず、好熱性消化は、汚泥を加熱するためのエネルギー消費に関してより高価である。

【0032】

嫌気性消化は、Septic Tank内における家庭下水の最も一般的な(中温性)処理であり、該Tankは、普通、1日から2日下水を保持し、B.O.D.を約35%~40%減少させる。この減少は、Septic Tankに'Aerobic Treatment Units'(ATU)を取り付けることによって、嫌気性および好気性の組合せにより向上できる。

【0033】

好気性消化は、酸素の存在下で起こる微生物プロセスである。好気性条件下において、微生物は、有機物を急速に処理して、それを二酸化炭素に転化する。酸素をプロセスに添加するのに必要である送風機、ポンプおよびモーターにより用いられるエネルギーに起因して、作業コストは、好気性消化のために特徴的にずっと大きかった。

【0034】

脱水

浄化および全ての後続の処理工程に続く工程として、WASは、それらを有益に再利用する前に脱水され得る。WASは、しばしば、たった3パーセント~5パーセントの固体物であり、従って、物質からの水の除去は、重量と、更なる処理または処分もしくは再利用のコストとを減少するのに不可欠である。ベルトプレス、遠心分離機、および他の装置を含む様々な技術が、脱水バイオソリッドに用いられる。

【0035】

酸化還元電位(ORP)：

酸化還元電位(レドックス電位、酸化/還元電位またはORPとしても知られる)は、化学種が電子を要するおよび従って還元される傾向の尺度である。ORPは、ボルト(V)またはミリボルト(mV)で測定される。各々の種は、独自の固有の還元電位を有する

10

20

30

40

50

；電位が高いほど、電子に対する当該種の親和力および還元される傾向が大きくなる。異なる生物学的プロセスは、異なる条件下またはO R P範囲において生じる。例えば、メタン生成細菌は、非常に低いO R P（約-300mV）において機能する。硫黄還元細菌は、約-50mV～約0mVのO R Pレベルではあまり機能しない。二酸化塩素が完全に減少した後のO R Pの急速な減少は、実際に、嫌気性消化によるメタンの製造を促進する可能性があり、二酸化塩素の添加により生じるO R Pの上昇およびO R Pを正のmV範囲で維持する、後の通気は、好気性消化または堆肥化中に堆肥化堆積物内において嫌気性条件が発生することおよび硫黄還元細菌の活性を妨げることができる。

【0036】

100万分の1 (P P M) :

100万分の1は、非常に希釈された濃度の物質を表現する方法である。パーセントが「100のうちの（当たり）」を意味するのと同様に、100万分の1またはppmは、「100万のうちの（当たり）」を意味する。通常、水または土壌の中の何かの濃度を説明する。1ppmは、水の1リットル当たりの何かの1ミリグラム (mg/l) または土壌のキログラム当たりの何かの1ミリグラム (mg/kg) に相当する。

【実施例】

【0037】

実施例 1

都市汚泥内の病原体および従属栄養素微生物の集団を減少させるように二酸化塩素を使用することを評価した。

【0038】

消化されていない廃水汚泥の二酸化塩素による処理は、クラスBスタンダード（<2,000,000の糞便性大腸菌）よりもずっと低いレベルまで糞便性大腸菌濃度を減少することによって、物質が消化（15分未満の接触時間を伴う）前におけるクラスB病原体減少要件を満たすことを可能にする。得られたバイオソリッドケーキは、臭気を有さない。二酸化塩素の様々な添加速度における糞便性大腸菌減少の例を表1に示す。

【表1】

表1. 2次汚泥の実物大試験結果

10/1/2009 通気せずに、浄化器後のかなり湿った、戻された汚泥から直接取り出された2次汚泥										
	マトリックス	単位	未処理	1	2	3	4	5	6	7
添加速度 ClO ₂		mg/L	0	160	128	96	80	64	48	32
糞便性 大腸菌	汚泥	MPN/g	31.1×10 ⁶	BDL*	BDL	BDL	BDL	1,800	123,000	3.32×10 ⁵

* 検出限度以下

【0039】

この試験では、二酸化塩素を、その場で発生させ、および4インチの直径のパイプを通過する100ガロン/分の汚泥流れに（様々な濃度で）注入した。パイプ長さは、物質を脱水する前における汚泥と二酸化塩素の間の10分の接触時間を可能にするのに充分であった。

【0040】

低成本におけるクラスBバイオソリッドおよび減少した臭気の生成は、多くの装置に完璧であるが一方で、本発明は、市政機関のためのいくつかの付加的な選択肢を提供する。本発明により処理されたW A Sを、迅速にかつ経済的にクラスAスタンダードに堆肥化できる。脱水後に、この方法により処理されたバイオソリッドに、所望の微生物を接種し、および50%以下の全ての固形物までケーキを乾燥するように乾燥台（またはベッド、

10

20

30

40

50

bed) に配置し、または空気を堆積物に通過可能にするように植物性廃棄物と混合した。バイオソリッドは、次いで、ウィンドロー (windrow) において、または強制換気静的堆積法 (forced air static pile method) を用いて堆肥化した。糞便性大腸菌を減少した後の適切な微生物による接種は、より早い堆肥化のためのより良い環境をもたらす。容器内の堆肥化 (強制換気静的堆積法のバリエーション) は、臭気を最小限にし、およびプロセスの変化について更なる制御をもたらす。消化されていない「調整された」バイオソリッドは更に即座に分解するので、WAS の使用は、堆肥化プロセスが急速に生じ、堆積物が、より高温をより速く達成するのを可能にする。

【0041】

堆肥化プロセスにおいて活発な微生物の集団は、存在している *Streptomyces* および *Bacillus* 種の混合物、および多くの非胞子形成微生物により、いくらか多様である。非胞子形成微生物は、典型的には、より低温 (55 より低い) で存在している。最も多くの *Bacillus* 種は、55 ~ 69 の範囲である温度間で存在している。

10

【0042】

分解作用、または堆肥化プロセスの消化速度は、60 を越える温度により悪影響を受ける (このことは、堆肥化の主因である微生物を不活性にするので)。病原体の不活性化が迅速に始まる温度 (55) に到達しおよび次いで温度が、基質物質の生物学的分解の主因である細菌を不活性にしないように堆肥化の強制換気静的堆積法の使用を通じて温度を制限する能力は、堆肥化都市バイオソリッドの他の方法よりも顕著な利益を提供する。

20

【0043】

実施例 2

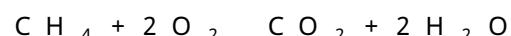
本発明の第2の実施形態において、WAS を、第1の実施形態と同じまたは高い添加量により処理でき、および長い接触時間を可能にし、より大きい程度の酸化、細胞溶解および細胞内の物質の放出をもたらし、利用可能な更に多い栄養素をもたらし、および従つてより大きく向上した微生物活性をもたらすことができる。更なる特定の実施形態において、二酸化塩素の添加速度は、50 mg/L ~ 150 mg/L であり、および汚泥を、24 時間に亘り保持する。二酸化塩素は汚泥内の物質を酸化させてるので、二酸化塩素は亜塩素酸塩に還元される。亜塩素酸塩もまた酸化剤であり、および有機物質との接触により更に還元される。得られた汚泥は、細菌のための食物源として、顕著に更に多い容量の生物学的に利用可能な物質を含む (残りの殺菌特性を有さないけれども)。メタン製造の実質的な向上は極端に低コストであると認識され得るので、この第2の実施形態は、次の消化プロセスが嫌気性である場合にとりわけ重要である。

30

【0044】

汚泥を可溶化し、栄養素を生物学的に利用可能にしおよびこの物質を設置された嫌気性消化槽に供給する (一旦、二酸化塩素残留物が減少すると) ように、消化されていない廃水汚泥を二酸化塩素によって処理することは、嫌気性消化槽における気体 (メタン) の製造を改善する。35 におけるメタンの製造に対して概して容認される推定量は、消費される kg COD 当たりの 0.25 kg のメタンである。メタン 1 k モルは、16 kg の質量に相当する。定義により、メタンの 1 k モルの COD 当量は、式によれば、完全な酸化に必要である酸素量の質量である :

40



2 O₂ の質量は、酸素 2 k モルまたは 64 kg である。従つて、64 kg の酸素要求量は、メタン 16 kg に相当し、または酸素要求量 (COD) の 1 kg は、16 / 64 = 0.25 kg のメタンに相当する。

【0045】

図 1 は、このプロセスの結果、および様々な添加速度において時間に対する可溶性化学的酸素要求量 (s-COD) の得られた増加を示す。廃棄活性汚泥 (WAS) は、地方の都市WWTP (cBOD のみを除去しおよび純酸素システムを用いる) から得られた。同様の実験条件を達成しおよびこれまでの予備的実験と矛盾しないように、固形物濃度を、

50

約 7 g / L に調整した。3 つの消化槽を、配置しある 100 mg / L、150 mg / L および 200 mg / L の二酸化塩素添加により処理した。消化槽を 24 時間に亘って作動させた。異なる接触時間を示すように 10 分、1 時間、6 時間、12 時間および 24 時間の時間間隔で、試料を取り出した。

【0046】

可溶性 COD のこの増加は、汚泥の全 COD 濃度の 10 % ~ 11 % を表し、および可溶性 COD の 2000 % の増加を表す。s-COD が高いほど、メタン製造のための能力が高いと考えられる。嫌気性消化のこの向上の結果得られたメタン製造の増加は、この方法を利用した 50 % よりも大きい増加として測定されており、および予め処理されていない WAS よりも 100 % 以上の範囲であると予測される。施設が、加熱 (600 BTU / ft³ 以下) のためにまたは電気発生のためにこの捕捉されたバイオガスを用いると、この経済的な影響は顕著である。

10

【0047】

接触時間が、二酸化塩素の添加量の差異よりも可溶性 COD 濃度の増加 (図 1) に対して大きな影響を有することが見出された。24 時間の最も長い接触時間において、二酸化塩素添加量が、それぞれ、100 mg / L から 150 mg / L および 200 mg / L まで増加した場合に、可溶性 COD 濃度は、913 mg / L から 984 mg / L および 965 mg / L まで増加した。このことは、二酸化塩素の接触時間が、WAS 可溶化のための重要な要因であるということを確認した。増加した可溶性 COD 濃度は、相当に顕著である T-COD の 10 % ~ 11 % として表され得る。6 時間の接触時間における可溶性 COD 濃度は、24 時間ににおいて可溶性 COD の約 55 % ~ 約 65 % であることも観察された。このことは、二酸化塩素処理による急速な WAS 可溶化が最初の 6 時間で生じているということを示唆した。可溶性 COD の増加は、異なる二酸化塩素処理添加量による 4 % ~ 6 % の揮発性固体物の破壊に対応した。

20

【0048】

図 2 に示すように、NH₄ の増加は、3 mg / L ~ 5.2 mg / L であり、および全ての二酸化塩素処理において観察された。このことは、重要ではないと考えられる。PO₄ の増加は、ずっと高く、および 24 時間後において 16 mg P / L ~ 28.3 mg P / L に相当した。窒素よりも高いホスフェート放出は、結合されていないオルトホスフェート PO₄-P の放出をもたらす細胞壁を破壊する二酸化塩素処理に寄与できる。細胞内の窒素は、有機性窒素 (アミノ酸) の形態であり、および酵素は、有機性窒素をアンモニア窒素に転化するのに必要である。二酸化塩素処理から得られる低い pH は、酵素作用を不活性化したかもしれない、従って、NH₄-N の増加が、無い / わずかに検出された。

30

【0049】

実施例 3

二酸化塩素によって消化されていない汚泥を処理しある 100 mg / L、150 mg / L および 200 mg / L の二酸化塩素添加により処理した。この方法は、典型的な嫌気性消化のようなメタン生成の前に、異なって水素を生成する、または水素を「収集」するように、所定プロセスと併せて用いる場合に同じ利益を有する。この水素製造の 1 つの例は、水素ガスを発生させるように生物電気的に支援される微生物反応器と組合せて用いる場合である。この反応器の例は、米国特許第 7,491,453 号公報である。従って、別の実施形態では、本発明は、生汚泥試料、生分解可能な固体物を含む廃水または他の試料を得ること、試料内の微生物を減少または排除するのに充分な所定量の二酸化塩素を試料に付すこと、二酸化塩素で処理された試料に、嫌気性条件下において活性化された有益な微生物の接種物を接種すること、および接種した試料を、生体電気的に支援された嫌気性消化を促進する条件下に置くことによって水素ガスを発生させる方法または水素ガスを製造する同様の方法、ならびに前記水素ガスを収集することを有する。

40

【0050】

本明細書に参照された全ての特許、特許出願、特許公開、技術的刊行物、科学的刊行物、および他の参照は、本発明が有する技術を更に充分に説明するように本出願の参照によ

50

って本明細書に組み込まれることを念頭に置かれたい。

【0051】

とりわけ、バッファー、媒体、試薬、細胞または培養条件等もしくはそのいくつかの部分集合への言及は、限定されるものではないが、当業者が、特定の内容（その記載が示す）において利益または価値があると認識する全てのこののような関連物質を含むと解されるべきである。例えば、1つのバッファーシステムまたは培養媒体を他のものに代えることはしばしば可能であり、異なるが既知の方法は、提案された方法、物質または組成の使用がターゲットにするそれらと同じ目標を達成するのに用いられる。

【0052】

本明細書に用いる全ての技術的および科学的用語は、本明細書で規定されない限り、当業者により一般的に理解されるものと同じ意味を有することが意図されることに留意することは、本発明の理解に重要である。本明細書に用いる技術は、別段の指定がない限り、当業者に知られているそれらでもある。本明細書に開示されおよび特許請求の範囲に示された本発明の理解を更に明確に容易にするために以下の定義を付する。

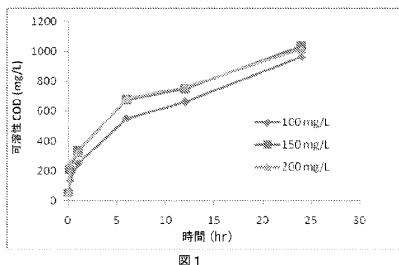
10

【0053】

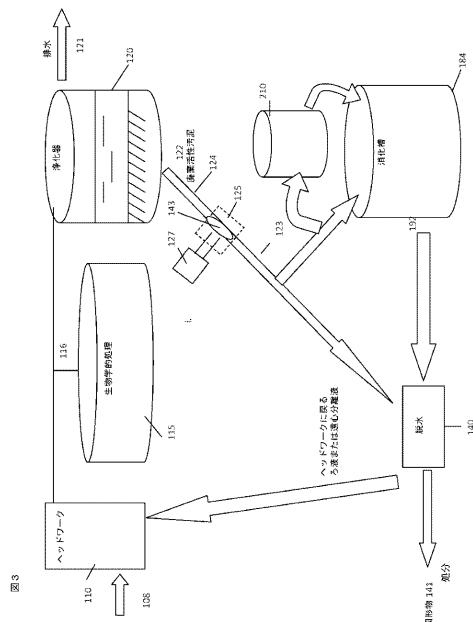
本発明の多くの実施形態は、本明細書の本文中に示されおよび説明されるが一方で、このような実施形態は、単なる例示として付され、および限定するものではない。当業者は、本明細書の本発明から実質的に逸脱せずに、多くのバリエーション、変形および置換を考える。例えば、本発明は、本明細書に開示されるベストモードに対して限定される必要がない。なぜなら、他の適用は、同様に、本発明の教示から利益になり得るからである。また、特許請求の範囲において、ミーンズプラスファンクションおよびステッププラスファンクションクローズは、列挙した機能を果たすようにそれぞれ本明細書に記載された構造および行為、および構造の均等物または行為の均等物だけではなく等しい構造または等しい行為も含むことが意図される。従って、全てのこののような改良は、それらの解釈について関連法に従って以下の請求項で規定されるような本発明の特許請求の範囲の技術的範囲内に含まれることが意図される。

20

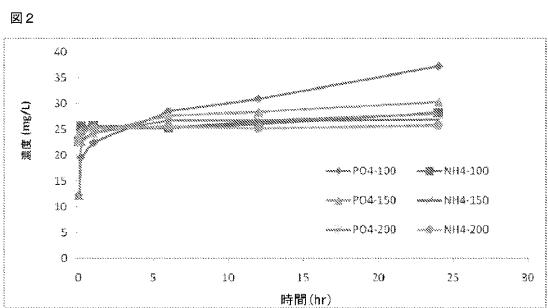
【図1】



【図3】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成28年2月24日(2016.2.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

廃水処理プロセスにおけるメタン製造の向上方法であって、
 廃水を生物学的処理ユニットに導入し、減少した栄養素の含有量を有する廃水を得て、
 減少した栄養素の含有量を有する廃水を分離して、排水および廃棄活性泥を得て、
 廃棄活性泥内の微生物濃度を減少するのに充分な時間にわたって廃棄活性泥を二酸化塩
 素と接触させ、処理済廃棄活性泥の合計C O D濃度の10%の可溶性C O D濃度を有する
 処理済廃棄活性泥を得て、及び

処理済廃棄活性泥を好気的に消化して、消化済廃棄活性泥及びメタンを得る
 ことを含む、廃水処理プロセスにおけるメタン製造の向上方法。

【請求項2】

廃棄活性泥を二酸化塩素と接触させる時間が、6～20時間の範囲である、請求項1に
 記載の方法。

【請求項3】

廃棄活性泥を二酸化塩素と接触させる時間が、24時間である、請求項2に記載の方法

。

【請求項4】

処理済廃棄活性泥に微生物を接種することを更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

廃棄活性泥を二酸化塩素と接触させることが、50～150mg/Lにおける投与量で二酸化塩素を廃棄活性泥に添加することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

熱または電気の少なくとも1つを供給するように、メタンを用いる、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

可溶性COD濃度が、廃棄活性泥における微生物濃度を減少するのに充分な時間にわたって廃棄活性泥を二酸化塩素と接触して、処理済廃棄活性泥の合計COD濃度の10%の可溶性COD濃度を有する処理済廃棄活性泥を得ることを含まない廃水処理プロセスと比較して、2000%の可溶性COD濃度増加である、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

製造されるメタンが、廃棄活性泥における微生物の濃度を減少するのに充分な時間にわたって廃棄活性泥を二酸化塩素と接触して、処理済廃棄活性泥の合計COD濃度の10%の可溶性COD濃度を有する処理済廃棄活性泥を得ることを含まない廃水処理プロセスで製造されるメタンよりも少なくとも50%多い、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

廃水処理プロセスにおけるメタン製造の向上システムであって：
廃水源、
廃水源の出口に接続されている生物学的処理ユニット、
生物学的処理ユニットの出口に接続されている浄化器であって、排水出口及び廃棄活性泥出口を有する浄化器、
廃棄活性泥出口に接続されている二酸化塩素発生器、
二酸化塩素発生器の出口に接続されている脱水装置、及び
脱水装置の出口に接続されている好気性堆肥容器
を含む、廃水処理プロセスにおけるメタン製造の向上システム。

【請求項 10】

浄化器と消化槽の間に接続されている保持タンクを更に含む、請求項9に記載のシステム。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 L 2/18 (2006.01)	A 6 1 L 2/18	
A 6 1 L 101/06 (2006.01)	A 6 1 L 101:06	

(72)発明者 フレデリック・ピー・ムッサリ
アメリカ合衆国 3 2 9 4 0 フロリダ州メルボルン、ワイルドフラワー・ドライブ 1 1 4 7 番
F ターム(参考) 4C058 AA27 BB07 JJ07
4D028 BE08
4D059 AA03 BA01 BA12 BA25 BA31 BC05 BE10 BE15 BE38 BK12
BK13 CA28 DA46

【外国語明細書】

WO 2011/079318

PCT/US2010/062106

1

IMPROVED DIGESTION OF BIOSOLIDS IN WASTEWATER

Field of Invention

This invention relates to the systems and processes for improving biological digestion processes. In particular, the invention relates to methods of using chlorine dioxide to improve the microbial activity of specific organisms in aerobic or anaerobic digestion processes as related to wastewater treatment through the reduction of competing organisms which may or may not be pathogens, and by mechanically altering the cell wall of the substrate (organic material) to facilitate the process by making nutrients available for metabolism by the desired microbiological organisms.

Background

In the treatment of municipal wastewater, a sludge is produced which contains a substantial amount of degradable organic matter and nutrients. Beneficial reuse of this sludge cake, or biosolids material is practiced world-wide.

Wastewater enters a wastewater treatment plant as influent. This influent is typically subjected to some form of biological nutrient removal, after which the solids (sludge) are separated from the liquid (effluent) portion by some type of clarification, or settling process. The effluent can be filtered, disinfected, and discharged to surface waters or reuse. The sludge portion is traditionally transferred to some type of stabilization process, where the degradable organic matter is broken down to a non-putrescible biosolids material for disposal. Three of the most common processes used for stabilization of municipal sludge in the U.S. are anaerobic digestion, aerobic digestion, and composting.

In the process of anaerobic digestion, microorganisms break down the biodegradable material in the sludge in the absence of air. The end products of this biological degradation are a stabilized biosolids, and biogas, which is largely comprise of methane and carbon dioxide. The quantity of methane resulting from the process is directly related to the biological oxygen demand or chemical oxygen demand of the sludge consumed in the process.

While the carbohydrate and lipid component of sludge is easily degraded, the proteins are contained inside the cell walls, which must first be broken down to make

the contents readily available as a nutrient for digestion. Attempts have been made related to the pre-treatment of the sludge in order to facilitate the process of anaerobic digestion. One example is the Cambi® process (5,888,307 and 6,913,700), which uses thermal hydrolysis (high pressure steam) to make nutrients more readily available. Earlier examples include the Portous and Zimpro processes, which date back to the 1940's – 60's. Thermal hydrolysis typically involves pre-treatment of the waste activated sludge by elevating temperatures of the sludge to ~ 135° C for 1-2 weeks, or higher temperatures (185-200 °C) for 30 minutes. Another example of a sludge pretreatment process is the OpenCel® process, which uses pulsed, high-voltage (20-30 kV) to disrupt cell membranes and cell walls. Yet another example is the Crown® Disintegrator, which utilizes mechanical forces to shear cells and disrupt cell walls and membranes. Each of these processes are similar in that they all require high capital and operating costs.

The inventors have realized that it would be desirable to have an improved method of hydrolyzing or solubilizing sludge which results in high conversion rates of degradable organic material to biogas, has low capital and operating costs and is scaleable.

The present invention represents an innovative process which offers superior performance for the intended purpose and has extremely low capital and operating costs. This results in an obvious economic advantage over previously known methods.

Summary

A system for improving the process of microbial digestion is provided which includes the use of chlorine dioxide to reduce the fecal coliform and heterotrophic bacteria populations in wastewater and to alter the cell wall structure of bacteria in the wastewater sludge so as to make nutrients more readily available for digestion is provided.

In the process of biological digestion in wastewater treatment, microorganisms break down biodegradable material, converting the substrate to carbon dioxide and water in the case of aerobic digestion, or methane and carbon dioxide in the case of anaerobic digestion.

The practice of inoculating raw sludge with digested sludge is common practice in both aerobic and anaerobic digestion, and a large number of commercial

inoculums are available containing various biocatalysts and enzymes used for this purpose. While these methods serve to provide a 'stock' culture of organisms specific for their function, the inventors have realized that these organisms are faced with competition for a food source. In the case of anaerobic digestion in particular, the rate of degradation is restricted by the slow rate of hydrolysis of waste activated sludge into bioavailable forms that can be utilized by methanogens.

The inventors have surmised that a new process involving chlorine dioxide will offer significant economic advantages over current methods, and provide more control of the microbes involved in digestion as well as enhance the digestion by the desired microbes. The use of chlorine dioxide to enhance digestion works by two primary mechanisms; 1) by reducing the population of non-beneficial micro-organisms prior to the seeding of a system with the specific organisms that are better suited to their function, and 2) by altering the cell walls of the substrate material to cause or facilitate cell lysis, thus making more nutrients available for the micro-organisms.

This method of enhanced competitive exclusion provides significant benefits by reducing the time and energy required for the digestion process to take place, and by enhancing gas production in the case of anaerobic digestion. The 'conditioning' of the substrate material is evidenced by increased biological oxygen demand of the treated material or increased soluble chemical oxygen demand (s-COD) of the substrate material following this treatment process and by higher temperatures being reached and temperatures being elevated more quickly in composting.

According, to one embodiment, the invention pertains to a process involving obtaining a sample of raw sludge, wastewater or other sample containing biodegradable solids, subjecting the sample to an amount of chlorine dioxide sufficient to reduce or eliminate microbes in the sample and to disrupt cell walls of biosolid material, innoculating the chlorine dioxide treated sample with an inoculum of beneficial microbes, and placing the innoculated sample in conditions to facilitate aerobic or anaerobic digestion. Other inventive embodiments are described herein.

Brief Description of the Drawings

FIG. 1 shows a graph illustrating that s-COD of wastewater can increase by subjecting to a method embodiment of the invention.

FIG. 2 shows a graph illustrating the increase in phosphate produced by treatment of WAS as described with certain embodiments.

FIG. 3 is a schematic of a rudimentary wastewater treatment system of an embodiment of the invention.

Detailed Description

The subject invention is directed to novel methods for utilizing chlorine dioxide for the enhanced digestion of municipal sludge or biosolids. In one embodiment, the present method may provide ideal conditions for accelerated composting (aerobic digestion) of municipal biosolids. In another embodiment, the present method may be used to facilitate anaerobic digestion with a resultant increase in methane yield of 50% or more versus non-pretreated biosolids.

In the first embodiment, chlorine dioxide is used to reduce the concentration of bacteria in waste-activated sludge prior to dewatering by any common method. The resulting biosolids cake, which meets the U.S. EPA requirements for pathogen reduction to Class B standards, is subsequently seeded with any commercially available blend of bacteria which are appropriate for composting processes, and the material can be blended with wood-waste or green-waste. Biosolids treated by this method can be quickly and economically composted to Class A standards.

Composting using any common method may be utilized, such as, but not limited to Turned Windrow, Aerated Static Pile (open or enclosed), Aerated Turned Windrow Horizontal Agitated Bed or In-Vessel Processes (various types). However, in a preferred embodiment, the material is composted using a forced-air static pile method in which the temperature is regulated by the addition of air to the pile to prevent the temperature from generally exceeding 150° F so that bacteria responsible for the aerobic digestion, or degradation of the organic matter in the biosolids are not reduced by temperatures in the upper thermophilic range (150° – 176° F). The method of this invention when practiced using this embodiment has the added benefit of preventing the formation of offensive odors as a result of maintaining a high oxidation-reduction potential, initially through the addition of chlorine dioxide (> +100 mV), and later through the aeration of the pile to maintain

the ORP in a positive range (> 0 mV) in the treated material to prevent the activity of sulfur reducing bacteria and by preventing anaerobic conditions in the pile. Sulfur reducing bacteria are most active in a range below -100 mV ORP.

In reference to WAS treated with chlorine dioxide that is then seeded and composted, the treatment process allows the composting process to occur more rapidly because the non-digested 'conditioned' biosolids contain a higher volatile solids fraction than digested sludge and degrade more readily, which allows the pile to achieve higher temperatures faster. The lack of competition for food sources by fecal coliform bacteria, other pathogenic or potentially pathogenic bacteria allows for more rapid degradation of the material by the organisms responsible for the composting process. These conditions also provide for competitive exclusion of other undesirable organisms or potential regrowth of pathogens during the process.

The reduced time required for composting to Class A standards, combined with the reduced odors from the process makes this a viable option for municipalities that would never have considered this low-cost alternative due to concerns over available space and odors with composting.

According to another embodiment, the invention pertains to a process involving obtaining a sample of raw sludge, wastewater or other sample containing biodegradable solids, subjecting the sample to an amount of chlorine dioxide sufficient to reduce fecal coliform concentrations to meet Class B standards and to disrupt cell walls of biosolid material, innoculating the chlorine dioxide treated sample with an inoculum of beneficial microbes such as mesophilic and thermophilic bacteria (or other microbes) and/or actinomycetes, and composting the innoculated sample under conditions to convert the sample to class A biosolids. A non-limiting list of examples of common mesophilic bacteria include *Listeria monocytogenes*, *Pseudomonas maltophilia*, *Thiobacillus novellus*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Streptococcus pneumoniae*, *Escherichia coli*, and *Clostridium kluyveri*. A non-limiting list of examples of common thermophilic bacteria include *Bacillus stearothermophilus* and bacteria of the genus *Thermus*. A variety of thermophilic fungi *Rhizomucor pusillus*, *Chaetomium thermophile*, *Humicola insolens*, *Humicola lanuginosus*, *Thermoascus aurantiacus*, and *Aspergillus fumigatus*.

Those skilled in the art, equipped with the teachings herein pertaining to the intentional reduction of microbes in the waste material through oxidant treatment and the intentional seeding (or innoculating) of microbes into the treated waste material

following treatment, will be able to determine the optimal combinations of microbes to be used in inoculating the treated waste material, whether for anaerobic digestion, aerobic digestion, or composting.

The reduced time required for composting to Class A standards, combined with the reduced odors from the process makes this a viable option for municipalities that would never have considered this low-cost alternative due to concerns over available space and odors with composting.

The primary obstacles to composting for municipalities are the time/space required for the operation, and the odors generated in the process. The advantages and features of embodiments of the invention overcome these obstacles:

- The use of chlorine dioxide to reduce the bacterial concentration in the biosolids. This reduces competition for nutrients of the microbes useful in the composting process. Because chlorine dioxide is highly reactive, it will reduce quickly so that no residual disinfection is present to interfere with the composting process.
- The use of chlorine dioxide to 'prep' the material (cause some degree of cell lysis). This makes material more readily available for the 'good' microbes to facilitate the composting process.
- The use of chlorine dioxide to reduce odors in the starting, or 'stock' material used in the composting process. This is the primary reason most facilities do not compost.
- The use of non-digested sludge as a stock source is beneficial in that it provides more 'food' for the microbes. Temperatures in the pile are typically higher with non-digested sludge. This cannot be done practically without chlorine dioxide, as the odors would make the process non-usable.
- The increased speed of digestion (composting) has a marked impact on the amount of time and space that must be available for the process to take place.
- Composting 'in-vessel' reduces odors further, and will allow for the use of the process in colder climates.
- The cost of operating this process should be substantially less expensive than other known methods for generating Class A biosolids.

Chlorine dioxide can be generated according to known methods, see for example WO 2010/126548; and PCT/US10/59208. One system for treating a wastewater sample in association with a wastewater treatment system is described in U.S. Provisional Application 61/328,363. Briefly, referring to FIG. 3, wastewater 108 first enters the headworks 110 and then is transferred to a biological treatment station 115. The biological treatment station 115 functions primarily to remove biosolid-dissociated nutrients (and a low percentage of biosolid-associated nutrients) in the wastewater to produce a nutrient-reduced wastewater sample 116. The nutrient-reduced wastewater sample 116 is transferred to a clarifier 120, where the nutrient-reduced wastewater sample 116 is separated into an effluent component 121 and a WAS component 122. The effluent component 121 is discarded.

The WAS component 122 is transported in a conduit 124 and subjected to a oxidant treatment zone 125 that is fed by an on-site oxidant generator 127 in fluid communication with the oxidant treatment zone 125. The conduit 124 includes an oxidant administration component 143, which may be integrated or separate to the conduit, wherein the chemical oxidant is administered to the WAS in a controlled manner.

In one embodiment, following oxidant treatment, the WAS 123 is transported to a dewatering device 140 (such as a belt filter press or centrifuge device) where more water is removed from the WAS to achieve a concentrated biosolids sample 141 having 12-30 percent biosolids. The, concentrated biosolids sample achieved prior to the dewatering station 140 has a higher ORP as a result of the oxidant addition. Following dewatering, the dewatered biosolids may be composted to achieve class A biosolids.

According to another embodiment, following oxidant treatment, the WAS 123 is transported to a holding tank 210. The treated WAS is allowed to 'condition' for a period of time to allow cell break up to occur as a result of the oxidant treatment. This may be for a period of 1, 2, 3, 4, 5, or 6, or more hours. Typically, the conditioning time in the holding tank is 6-24 hours. Following the conditioning time, the conditioned WAS is transferred to a digester 184. The digester 184 conducts anaerobic or aerobic digestion. In the context of anaerobic digestion for methane production, the conditioned WAS produces a higher soluble COD fraction, which facilitates increase methane production for any given volume of feed sludge.

Following the oxidant treatment, beneficial microbes can be added back to the WAS to facilitate improved digestion. Microbes for digestion include acetogenic bacteria and/or methanogens (sometimes referred to as archaeabacteria).

Wastewater Treatment Process

Screening and Biological Treatment

The wastewater treatment process consists of a number of sequential steps. Typically, wastewater enters a wastewater treatment plant at the headworks. The headworks acts as a primary grit and foreign matter removal system for a wastewater treatment plant. From the headworks wastewater is transferred to a form of biological treatment unit ("BTU") (i.e. an oxidation ditch, sequential batch reactor, member bioreactor, etc.). In the BTU Nutrients are removed from the wastewater. Typically, the growth of microorganisms during this biological nutrient removal step in the wastewater treatment process forms a biological floc which allows separation of the solid and liquid components of the waste stream. This material, which in healthy sludge is a brown floc, is largely composed of saprotrophic bacteria but also has an important protozoan flora mainly composed of amoebae, Spirotrichs, Peritrichs including Vorticellids and a range of other filter feeding species. Also, the wastewater is aerated while in the BTU. Subjecting the wastewater to organisms in combination with aeration to reduce nutrient content is referred to as "biological treatment."

Clarification

After screening and biological treatment, the wastewater and accumulated organic matter is sent to a clarification process. Clarification is where the water, or effluent, is separated from the solids, or organic matter known as biosolids. Once the raw sewage wastewater has been subjected to biological treatment and clarification, the biosolid sample is considered to be waste activated sludge ("WAS"). From this point, the Biosolids typically go to some type of digestion.

Digestion

The WAS accumulated after clarification must be treated and disposed of in a safe and effective manner. The purpose of digestion is to reduce the amount of organic matter and the number of disease-causing microorganisms present in the

solids, and to reduce the degradable organic material in the material. The most common treatment options include anaerobic digestion and aerobic digestion.

Anaerobic digestion is a bacterial process that is carried out in the absence of oxygen. The process can either be thermophilic digestion, in which sludge is fermented in tanks at a temperature of 55°C, or mesophilic, at a temperature of around 36°C. Though allowing shorter retention time (and thus smaller tanks), thermophilic digestion is more expensive in terms of energy consumption for heating the sludge.

Anaerobic Digestion is the most common (mesophilic) treatment of Domestic Sewage in Septic Tanks, which normally retain the sewage, from one day to two days, reducing the B.O.D. by about 35 to 40%. This reduction can be increased by a combination of anaerobic and aerobic by installing 'Aerobic Treatment Units' (ATUs) in the Septic Tank.

Aerobic digestion is a bacterial process occurring in the presence of oxygen. Under aerobic conditions, bacteria rapidly consume organic matter and convert it into carbon dioxide. The operating costs used to be characteristically much greater for aerobic digestion because of the energy used by the blowers, pumps and motors needed to add oxygen to the process.

Dewatering

At a stage following, clarification and any subsequent treatment, WAS may be dewatered before they are beneficially reused. WAS is often just 3-5 percent solids, so removal of the water from the material is essential to reducing weight and the cost of further treatment or disposal or reuse. A variety of technologies are employed to dewater biosolids—including belt presses, centrifuges, and other devices.

Oxidation Reduction Potential (ORP): Oxidation Reduction potential (also known as redox potential, oxidation / reduction potential or ORP) is a measure of the tendency of a chemical species to acquire electrons and thereby be reduced. ORP is measured in volts (V) or millivolts (mV). Each species has its own intrinsic reduction potential; the more positive the potential, the greater the species' affinity for electrons and tendency to be reduced. Different biological processes occur under different conditions, or ORP ranges. For example, methanogenic bacteria function at a very low ORP (about -300mV). Sulfur reducing bacteria will not function well above -50 to

0 mV ORP levels. The rapid decrease in ORP after the complete reduction of chlorine dioxide can actually facilitate methane production with anaerobic digestion, and the elevation of ORP caused by chlorine dioxide addition and subsequent aeration to maintain ORP in the positive mV range can prevent anaerobic conditions from developing in a compost pile and sulfur reducing bacterial activity during aerobic digestion or composting.

Parts Per Million (PPM): Parts per million is a way of expressing very dilute concentrations of substances. Just as per cent means out of a hundred, so parts per million or ppm means out of a million. Usually describes the concentration of something in water or soil. One ppm is equivalent to 1 milligram of something per liter of water (mg/l) or 1 milligram of something per kilogram soil (mg/kg).

Examples

Example 1

The use of chlorine dioxide to reduce pathogen and heterotrophic bacterial populations in municipal sludge has been evaluated.

Treatment of non-digested wastewater sludge with chlorine dioxide allows the material to meet Class B pathogen reduction requirements prior to digestion by reducing the fecal coliform concentrations to levels much lower than the Class B standard (< 2,000,000 fecal coliform bacteria) with less than 15 minutes contact time. The resulting biosolids cake has no odor. Examples of fecal coliform reductions at varying dose rates of chlorine dioxide are listed in Table 1.

Table 1. Secondary sludge full-scale test results.

10/1/2009	Secondary Sludge taken directly from the return sludge wetwell after the clarifier, no aeration									
	Matrix	Units	Raw	1	2	3	4	5	6	7
Dose Rate ClO ₂		mg/L	0	160	128	96	80	64	48	32
Fecal coliform	sludge	MPN/g	31.1 x10 ⁶	BDL*	BDL	BDL	BDL	1,800	123,000	3.32x10 ⁵

*Below Detection Limits

In this test, chlorine dioxide was generated on-site, and was injected (at varying concentrations) into a 100 gpm sludge flow passing through a 4 inch diameter pipe. The pipe length was sufficient to allow 10 minutes of contact time between the sludge and the chlorine dioxide prior to dewatering the material.

While the generation of Class B biosolids at low cost and reduced odors is perfect for many facilities, this invention provides several additional options for municipalities. WAS treated by this method can be quickly and economically composted to Class A standards. After dewatering, biosolids treated by this method have been seeded with desirable microorganisms and placed in drying beds to dry the cake to ~50% total solids, or blended with green-waste to allow air to transfer through the pile. The biosolids were then composted in windrows or using a forced-air static pile method. Seeding with appropriate micro-organisms after the fecal coliform bacteria have been reduced provides a better environment for faster composting. In-vessel composting (a variation of the forced air static pile method) minimizes odors, and provides more control over process variables. The use of WAS allows the composting process to occur rapidly because the non-digested 'conditioned' biosolids degrade more readily, which allows the pile to achieve higher temperatures faster.

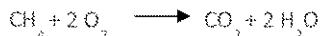
The population of microorganisms active in the composting process is somewhat diverse, with a mixture of *Streptomyces* and *Bacillus* species being present, as well as a number of non-spore forming bacteria. The non-spore forming organisms are present typically at lower temperatures (below 55° C). The greatest number of *Bacillus* species are present between temperatures ranging from 55 to 69° C.

The decomposition, or digestion rate of a composting process is negatively affected by temperatures in excess of 60° C, as this inactivates the microorganisms responsible for the composting. The ability to reach the temperature at which inactivation of pathogens begins (55° C) quickly, and then regulate that temperature through the use of a forces-air static pile method of composting so that the temperature does not inactivate the bacteria responsible for the biological degradation of the substrate material provides significant benefits over other methods of composting municipal biosolids.

Example 2

In a second embodiment of this invention, WAS can be treated with the same or higher dose than in the first embodiment and allowed extended contact time, resulting in a greater degree of oxidation, cell lysis and release of intracellular materials, resulting in greater nutrient availability and therefore greatly enhanced microbial activity. In a more specific embodiment, the dose rate of chlorine dioxide is 50-150 mg/L and the sludge is held for 24 hours. As the chlorine dioxide oxidizes material in the sludge, it is reduced to chlorite. Chlorite is also an oxidant, and is further reduced by contact with organic material. The resulting sludge contains a significantly greater amount of bioavailable material as a food source for bacteria, yet has no residual disinfection characteristics. This second embodiment is especially significant when the subsequent digestion process is anaerobic, as substantial enhancement of methane production can be realized at extremely low cost.

Treatment of non-digested wastewater sludge with chlorine dioxide to solubilized the sludge and make nutrients bio-available and then feeding this material into an established anaerobic digester once the chlorine dioxide residual has been reduced improves gas (methane) production in an anaerobic digester. A generally accepted estimate for methane production at 35° C is 0.25 kg *methane* per kg COD consumed. One kmol of methane is equivalent with a mass of 16 kg. Per definition, the COD equivalent of 1 kmol of methane is the mass of the amount of oxygen required for complete oxidation according to the formula:



The mass of the 2 O₂ is 2 kmol of oxygen or 64 kg. Thus 64 kg Oxygen Demand is equivalent with 16 kg of methane, or 1 kg of oxygen demand (COD) is equivalent with 16/64=0.25 kg methane.

FIG. 1 shows the results of this process and the resultant increase in soluble chemical oxygen demand (s-COD) over time at varying dose rates. Waste activated sludge (WAS) was obtained from a local municipal WWTP which removes cBOD only and uses a pure oxygen system. In order to achieve similar experiment conditions and be consistent with the previous pilot experiment, the solids concentration was adjusted to approximately 7 g/L. Three digesters were set up and treated with chlorine dioxide dosages of 100, 150 and 200 mg/L respectively. The

digesters were operated for 24 hours. Samples were taken at time intervals of 10 min, 1h, 6 h, 12 h and 24 h to represent different contact time.

This increase in soluble COD represents 10-11% of the total COD concentration of the sludge, and represents a 2000% increase in soluble COD. The inventors believe that the higher the s-COD the higher capacity for methane production. The resulting increase in methane production as a result of this enhancement of anaerobic digestion has been measured as a greater than 50% increase utilizing this method, and is expected to be in the range of 100% or more over non-pretreated WAS. Whether a facility is using this captured biogas for heat (~600 BTU/ft³) or for generation of electricity, the economic impact of this is significant.

It was found that contact time had greater impact on the increase of soluble COD concentration (Fig. 1), than the difference in chlorine dioxide dosage. With the longest contact time of 24 h, soluble COD concentration increased from 913 to 984 and 965mg/L when chlorine dioxide dosage increased from 100 to 150 and 200mg/L, respectively. This confirmed that chlorine dioxide contact time is the key factor for WAS solubilization. The increased soluble COD concentration can be expressed as 10-11% of TCOD which is quite significant. It was also observed that soluble COD concentration at contacting time of 6 hr was approximately 55-66% of the soluble COD at time 24 hrs. This suggested that the rapid WAS solubilization by chlorine dioxide treatment occurred in the first 6 hours. The increase of soluble COD corresponded to the volatile solids destruction of 4-6% with different chlorine dioxide treatment dosage.

As shown in Fig. 2 the NH₄ increase was 3-5.2 mg N/L was observed in all the chlorine dioxide treatments. This is considered insignificant. The PO₄ increase was much higher and equaled 16 to 28.3 mg P/L after 24 h. Higher phosphorus than nitrogen release can be attributed to the chlorine dioxide treatment which breaks down the cell walls resulting in the release of unbound orthophosphate PO₄³⁻ P. The nitrogen in the cells is in the form of organic nitrogen (amino acids) and enzymes are required to convert organic nitrogen to ammonia nitrogen. The low pH resulting from the chlorine dioxide treatment may have deactivated the enzyme activity, therefore no/insignificant NH₄-N increase was detected.

Example 3

Treatment of non-digested sludge with chlorine dioxide and then seeding the material with appropriate organisms under anaerobic conditions can improve biogas production. This method would have the same benefit when used in conjunction with a process to differentially produce hydrogen, or 'harvest' hydrogen prior to methanogenesis as in typical anaerobic digestion. One example of this hydrogen production would be when used in combination with a bio-electrically assisted microbial reactor to generate hydrogen gas. An example of this reactor is US Patent # 7,491,453. Thus, in another embodiment, the invention pertains to a method of generating hydrogen gas by obtaining a sample of raw sludge, wastewater or other sample containing biodegradable solids, subjecting the sample to an amount of chlorine dioxide sufficient to reduce or eliminate microbes in the sample and to disrupt cell walls of biosolid material, innoculating the chlorine dioxide treated sample with an innoculum of beneficial microbes active under anaerobic conditions, and placing the innoculated sample under conditions to facilitate bio-electric-assisted anaerobic digestion or similar method to produce hydrogen gas, and collecting said hydrogen gas.

It should be borne in mind that all patents, patent applications, patent publications, technical publications, scientific publications, and other references referenced herein are hereby incorporated by reference in this application in order to more fully describe the state of the art to which the present invention pertains.

Reference to particular buffers, media, reagents, cells, culture conditions and the like, or to some subclass of same, is not intended to be limiting, but should be read to include all such related materials that one of ordinary skill in the art would recognize as being of interest or value in the particular context in which that discussion is presented. For example, it is often possible to substitute one buffer system or culture medium for another, such that a different but known way is used to achieve the same goals as those to which the use of a suggested method, material or composition is directed.

It is important to an understanding of the present invention to note that all technical and scientific terms used herein, unless defined herein, are intended to have the same meaning as commonly understood by one of ordinary skill in the art. The techniques employed herein are also those that are known to one of ordinary skill

in the art, unless stated otherwise. For purposes of more clearly facilitating an understanding the invention as disclosed and claimed herein, the following definitions are provided.

While a number of embodiments of the present invention have been shown and described herein in the present context, such embodiments are provided by way of example only, and not of limitation. Numerous variations, changes and substitutions will occur to those of skilled in the art without materially departing from the invention herein. For example, the present invention need not be limited to best mode disclosed herein, since other applications can equally benefit from the teachings of the present invention. Also, in the claims, means-plus-function and step-plus-function clauses are intended to cover the structures and acts, respectively, described herein as performing the recited function and not only structural equivalents or act equivalents, but also equivalent structures or equivalent acts, respectively. Accordingly, all such modifications are intended to be included within the scope of this invention as defined in the following claims, in accordance with relevant law as to their interpretation.

Claims

What is claimed is:

1. A method of improving digestion of municipal sludge, said method comprising:
 - obtaining a waste activated sludge WAS sample;
 - administering chlorine dioxide to said WAS sample under conditions to allow contact time in said WAS sample of 10 minutes or more, whereby a treated WAS sample is produced;
 - subjecting said treated WAS sample to anaerobic or aerobic digestion.
2. The method of Claim 1, wherein the contact time is 6 hours or more and the treated WAS sample is subjected to anaerobic digestion in an anaerobic digestion vessel, and whereby methane is produced.
3. The method of Claim 1, wherein the treated WAS sample is dewatered to produce a dewatered cake material, and further comprising innoculating the dewatered cake material with innoculum containing microbes for the purpose of aerobically digesting said dewatered cake material via composting.
4. The method of Claim 3, wherein the dewatered cake material is blended with wood-waste or green-waste prior to composting.
5. The method of claim 3, further comprising subjecting said dewatered cake material to aerobic digestion via composting.
6. The method of claim 3, wherein said innoculating step comprises administering leechate from an existing compost pile to said dewatered cake material.
7. The method of claim 1, wherein said administering comprises subjecting said WAS sample to chlorine dioxide in a vessel under conditions to allow contact time of 6 to 24 hours.

8. The method of claim 1, wherein said administering step occurs in a conduit transferring WAS from a clarifier to a holding tank that extends between a clarifier and a holding tank

9. A method of improving digestion of municipal sludge, said method comprising:
obtaining a waste activated sludge WAS sample;

administering chlorine dioxide to said WAS sample, whereby a treated WAS sample is produced;

dewatering said treated WAS sample to produce a dewatered biosolids sample; and

composting said dewatered biosolids sample under aerobic conditions.

10. The method of claim 9, wherein composting generates a class A biosolids sample.

11. A wastewater treatment system comprising:

- a. a biological treatment unit for treating wastewater containing biosolids;
- b. a clarifier for removing water from said wastewater to produce waste activated sludge (WAS), said clarifier being in fluid communication with said biological treatment unit;
- c. a first conduit for transporting WAS from said clarifier;
- d. a chlorine dioxide source in fluid communication with said conduit so as to deliver chlorine dioxide to said WAS to produce treated WAS;
- e. a holding tank in fluid communication with said conduit, said holding tank sized and dimensioned to hold treated WAS for a predetermined time to produce conditioned WAS;
- f. an anaerobic digester in fluid communication with said holding tank, wherein said digester digests said conditioned WAS to produce methane gas.

12. The system of claim 11 further comprising a dewatering tank in fluid communication with said digester.

13. The method of claim 1, further comprising innoculating said treated WAS sample with an inoculum containing microbes suitable for anaerobic digestion.
14. The method of claim 1, wherein the treated WAS achieves an accelerated reduction of volatile solids compared to non-treated WAS
15. The method of claim 14, wherein the treated WAS achieves an accelerated volatile solids reduction of at least 38% as determined by the VanKleek method compared to non-treated WAS.

(57) Abstract: A method enhancing biological digestion of wastewater sludge is provided. The method uses chlorine dioxide to accelerate and improve the efficiency of aerobic or anaerobic digestion.

WO 2011/079318

PCT/US2010/062106

1/3

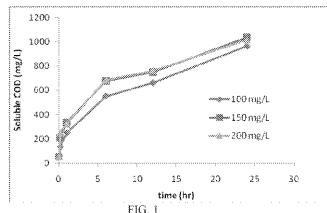


FIG. 1

WO 2011/079318

PCT/US2010/062106

2/3

