

積水化学工業株式会社 正員 ○本間誠二
長岡技術科学大学 正員 原田秀樹 桃井清至

1. はじめに

近年、嫌気性処理法が省エネルギー、省コスト型の廃水処理法として注目されている。わが国においても嫌気性処理法の実装置が稼働するようになり、食品産業廃水を中心とした中高濃度有機性廃水の分野では、最も有効な処理法として認識されるようになっている。しかし、今後嫌気性処理の適用範囲が拡大されるにつれて、嫌気性処理では比較的処理が困難とされる廃水（例えば、高濃度硫酸塩含有廃水、低濃度有機性廃水、難分解性物質含有廃水、固形性物質含有廃水）への適用のニーズが高まってきている。本研究では、高濃度硫酸塩含有廃水を嫌気性処理法のなかでも最も有効な処理法とされているUASB法を用いて、その処理特性を比較検討した。

2. 実験方法

1. 硫酸塩濃度の異なる二つの反応器を用いた連続実験

高さ2m、内径10cm、反応器容積13.54ℓ（G.S.S部含む）の反応器を用い、温度は35℃に設定した。使用した基質はサッカロースを主成分とする合成有機性廃水（サッカロース:1800mgCOD/ℓ、ペプトン:200mgCOD/ℓ、NaHCO₃:2000mg/ℓ、無機塩）で硫酸塩を2通りに添加し（RUN1:100mgSO₄²⁻/ℓ、RUN2:3000mgSO₄²⁻/ℓ）、240日間の連続処理実験を行った。使用した種汚泥は、長岡市下水処理場の中温消化汚泥を自然沈降濃縮したもの（MLVSS=14000mgVSS/ℓ、VSS/SS比=約50%）を約10ℓずつ投入した。COD負荷は、除去率が概ね80%以上を保つようにしながらHRTを短縮させることで上昇させた。

2. 活性実験

種汚泥である消化汚泥と馴養日数ごとのRUN1、RUN2の汚泥を用いてメタン生成活性、及び硫酸塩還元活性をバッチ法より評価した。使用した基質は、①酢酸、②プロピオン酸、③水素、④グルコース、⑤乳酸（①～④はメタン生成活性及び硫酸塩還元活性、⑤は硫酸塩還元活性のみ）であり、硫酸塩の有無による影響についても検討した。

3. 実験結果及び考察

3-1 連続処理実験

Fig.1に流入CODの除去率及びCOD負荷の経日変化を示す。RUN1において、実験開始直後、除去率がCOD負荷の上昇によって低下したがその後負荷の上昇にもかかわらず（最大COD負荷10kgCOD/m³/day）、除去率は約90%以上を保ち良好な処理が行われた。一方、RUN2においては、実験開始後まもなく除去率が低下しはじめ約30%まで低下した。そのため、COD負荷を1.5kgCOD/m³/dayで一定とした。しかし、実験開始後170日目頃から除去率が回復し始めていることがわかる。つぎにFig.2にRUN1とRUN2のCOD収支、Fig.3にRUN2の硫黄収支を示す。RUN1においては、流入CODの約90%がメタン生成菌によって消費され、硫酸塩還

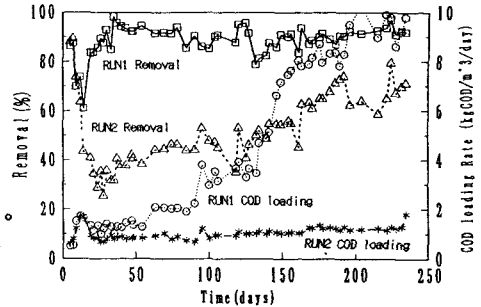


Fig.1 Changes in COD loadings and COD removals of RUN1 and RUN2

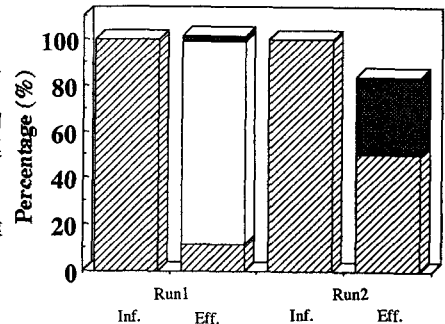


Fig.2 The COD balances for RUN1 and RUN2

■ COD
 □ Methane
 ■ Sulfate Reduction

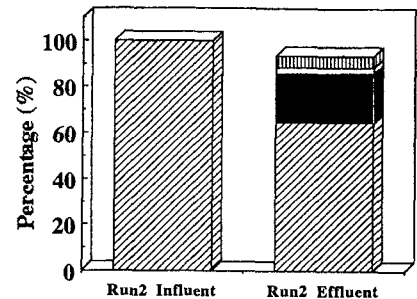


Fig.3 The total sulfur balances of the influent sulfate of RUN2

■ Sulfate
 ■ Sulfide
 □ Hydrogen Sulfide
 ■ Sulfur

元反応による消費は流入CODの3%にすぎなかった。一方、RUN2においては、メタン発酵による有機物除去は、ほぼ零であり完全にメタン発酵が抑制されていた。硫酸塩還元反応による有機物除去は流入CODの約3.4%であり、残存CODはすべて酢酸であった。また、RUN2における硫黄収支の結果、流入硫酸塩の約6.5%がそのまま硫酸塩として残存し、約2.1%が硫化物、約2%が H_2S ガス、約5%が硫黄として存在していた。

また、RUN1においてはVSS/SS比が約90%の良好なグラニュール（平均粒径2mm，SVI=30ml/g）が形成されたが、RUN2においてはVSS/SS比が約45～80%であり（SVI=90ml/g）、グラニュールは形成されなかった。グラニュールが形成されなかった要因として、つぎのようなことが考えられる。

- ①硫酸塩還元菌によってほぼ完全に糸状性のメタン生成菌が駆逐されたこと。
- ②COD負荷が低すぎたこと（上向流速が小さすぎたこと）。

3-2 活性試験

Fig.4, Fig.5, Fig.6, Fig.7に種汚泥（消化汚泥），RUN1及びRUN2の汚泥のメタン生成活性と硫酸塩還元活性の結果を示す。RUN1においては、種汚泥と比較してメタン生成活性が水素基質で約7倍，酢酸基質で約30倍，プロピオン酸基質で約8倍，グルコース基質で約20倍とすべての基質において著しく高くなっていることがわかる。また、消化汚泥における水素基質のメタン生成活性は硫酸塩の有無の影響が大きい、RUN1においてはその影響が小さくなっている。このことから、RUN1では水素からのメタン生成に対して硫酸塩還元菌の影響が小さくなっていることを示唆しているものと考えられる。また、硫酸塩還元活性は、プロピオン酸基質で約3倍，水素基質で約2.5倍，乳酸基質で約8倍，グルコース基質で約5倍とほとんどすべての基質において高くなっているが、酢酸については全く高くなっていないことがわかる。一方、RUN2においてメタン生成活性は完全に抑制されていることがわかる。しかし、硫酸塩還元活性は、酢酸基質で約100倍，プロピオン酸基質で約10倍，水素基質で約2倍，乳酸基質で約30倍，グルコース基質で約12倍とすべての基質において高くなっている。特に、酢酸基質における活性の増加が著しく、このことは連続実験におけるRUN2の除去率が回復し始めている要因を裏付けているものと考えられる。

4. まとめ

1. RUN1において、流入CODの約90%がメタンに転換され硫酸塩還元反応によるCODの消費は流入CODの約3%にすぎなかった。
2. RUN2において、流入CODの約3.4%が硫酸塩還元反応によって消費され残存CODはすべて酢酸であった。
3. RUN2において、流入硫酸塩の約6.5%がそのまま硫酸塩として残存し、約2.1%が硫化物、約2%が H_2S ガス、約5%が硫黄として存在していた。
4. RUN2において処理水中に含まれる遊離の H_2S 濃度は約150mgS/lでありメタン生成を完全に阻害する濃度であった。
5. 酢酸酸化性の硫酸塩還元菌が増殖するためには、長期間の馴養が必要であることが明らかになった。

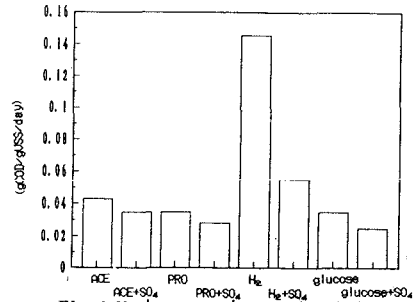


Fig.4 Methane production activity (digester sludge)

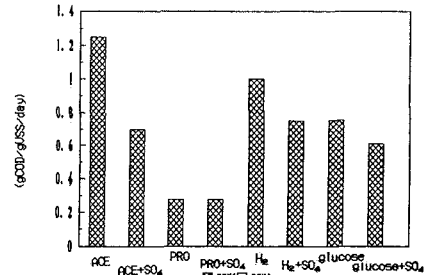


Fig.5 Methane production activity (sludge of RUN1 and RUN2)

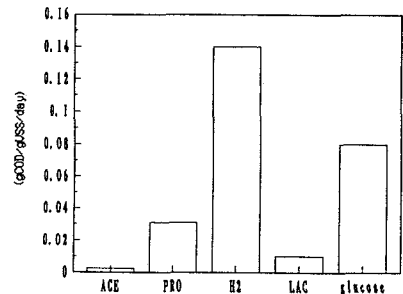


Fig.6 Sulfate reduction activity (digester sludge)

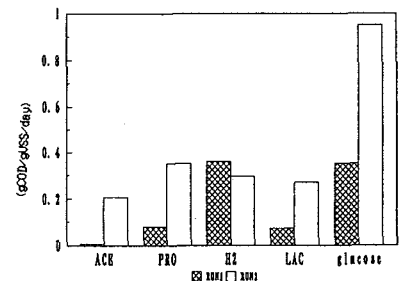


Fig.7 Sulfate reduction activity (sludge of RUN1 and RUN2)