

# UAHB 法による硫酸塩及びアンモニアを高濃度に含有する発酵工程廃液の処理

今井 剛<sup>1</sup>・浮田正夫<sup>2</sup>・関根雅彦<sup>3</sup>・中西 弘<sup>4</sup>・深川勝之<sup>5</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 山口大学助手 工学部社会建設工学科 (〒755 山口県宇部市常盤台 2557)

<sup>2</sup>正会員 工博 山口大学教授 工学部社会建設工学科 (〒755 山口県宇部市常盤台 2557)

<sup>3</sup>正会員 工博 山口大学助教授 工学部社会建設工学科 (〒755 山口県宇部市常盤台 2557)

<sup>4</sup>正会員 工博 大阪工業大学教授 工学部土木工学科 (〒535 大阪市旭区大宮 5-16-1)

<sup>5</sup>正会員 工博 宇部工業高等専門学校教授 物質工学科 (〒755 山口県宇部市常盤台 2557)

本研究では、上向流式嫌気性ハイブリッドブランケット(UAHB)法により硫酸塩及びアンモニアを高濃度を含む発酵工程廃液を処理した場合の処理特性ならびにグラニューール形成過程に関して検討した。また、メタン生成菌に対する硫酸還元菌による阻害の指標として、一般に用いられている $\text{TOC}/\text{SO}_4^{2-}$ 比についても検討した。実験結果より、従来その形成が困難とされてきた上記廃液の処理プロセスでもグラニューールの形成が確認された。反応器内における遊離性の硫化水素の濃度が $200\text{mg/l}$ 以下の場合には阻害は生じず、UAHBプロセスは上記の廃液の処理に良好な性能を有することが明らかとなった。さらに、廃水中の硫酸塩による阻害の発現は、 $\text{TOC}/\text{SO}_4^{2-}$ 比だけでなく、硫酸塩の絶対量によっても決定されるべきことが示された。

**Key Words :** *Mathanogenic bacteria, sulfide, sulfate reduction, ammonia, competition, inhibition, anaerobic condition,UAHB process, refractory wastewater, granulation.*

## 1. はじめに

化学工場や発酵工場から排出される廃水には、高濃度の有機物や有機性窒素、および硫酸塩等が高濃度に含まれる場合が多い。このような廃水は陸上処理が困難とされ、従来から主に海洋投棄により処分されてきた。しかしながら近年、環境破壊が世界的な問題となっており、水質に関する問題も大きくクローズアップされている。これを受けて、ロンドン・ダンプング条約により1996年以降、海洋投棄が世界的に規制された。そのためこれら処理が困難な廃液の陸上処理法の開発が急がれている。近年、嫌気性廃水処理法の一つであるUASB(Uplow Anaerobic Sludge Blanket)法による廃水処理が次世代型高率処理プロセスとして注目を集めている。このUASB法は20年前にLettingaら<sup>1)</sup>によって開発された嫌気性廃水処理リアクターであり、嫌気性菌の自己造粒作用により装置内に高濃度の菌を保持させて高負荷を許容するという特長を有する。しかしながら、この処理方式に適する廃水は、比較的分解しやすく自己造粒機能を阻害しない中・高濃度有機性廃水に限られており、こ

の条件を満たす廃水種は現在のところビール工場廃水など一部の食品産業廃水のみ<sup>2),3)</sup>で未だ廃水種の拡大はなされていない。この理由として、硫酸塩やアンモニア等を高濃度に含有する処理困難な廃液に対してはスタートアップ時に自己造粒が生じないこと、あるいは自己造粒が生じるのに長期間を要すること等が挙げられる。よって、このUASB法に改良を加えUASB部(下部)と嫌気性ろ床部(上部)を組み合わせた上向流式嫌気性ハイブリッドブランケット(Uplow Anaerobic Hybrid Blanket :UAHB)リアクターが開発されている<sup>4)</sup>。UAHB法の利点として、上記のUASB法と比較してろ床部により浮遊汚泥のウォッシュアウトを防ぎ高濃度に汚泥を保持できること、そのためにスタートアップ期間における有機物の除去性能が優れていること等が挙げられる<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、自己造粒あるいはメタン発酵が困難とされている<sup>5),10)</sup>高濃度硫酸塩・アンモニアを含有する発酵工程廃液(以下、発酵工程廃液)の処理についてUAHB法を適用し、その処理特性について検討する。また、本研究で処理の対象とした発酵工程廃液の処理では、硫酸塩還元反応による硫化水素の

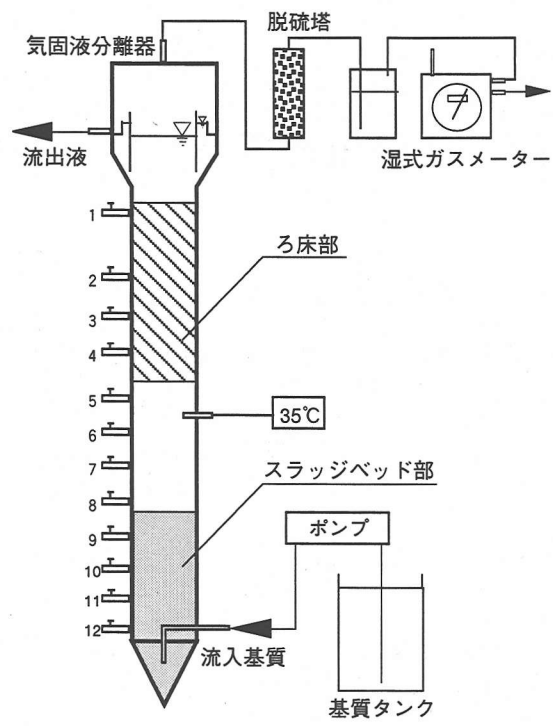


図-1 UAHB装置の概略図

発生によって引き起こされるグラニュール形成に対する阻害（硫化水素による生物阻害が生じるためグラニュールの形成が困難になる）、また硫酸還元菌との基質競合あるいは増殖する場をめぐる空間競合によるメタン生成菌への阻害が問題となるものと考えられる。これまでの研究<sup>11)</sup>から、硫酸還元反応による阻害が起こる指標としては $SO_4^{2-}/COD$ 比が用いられることが多い。よって、本研究では硫酸還元による阻害が起こる指標としての $SO_4^{2-}/COD$ 比についても検討する。

## 2. 実験装置および方法

### (1) 実験装置

本研究に用いたUAHBリアクターの概略図を図-1に示す。装置はポリプロピレン製のリアクターで、内径が92mm、下部のUASB部の高さが1070mm、上部の嫌気性ろ床部の高さが500mmであり、その空塔容積はそれぞれ7.20 l、3.32 lである。嫌気性ろ床部には合成樹脂製の紐状充填材（バイオコード）が100ml充填してある。リアクター上部に設置してある気固液分離器の容積は3.57 lで、リアクターの総容積は14.09 lである。反応槽内の温度はウォータージャケットにより $35 \pm 1^\circ C$ に保持した。装置下部から定量ポンプにより注入される基質は、リアクター内を通

表-1 廃液組成

構成成分	T-S	BOD	TOC	$NH_4-N$	T-N	$Na^+$	$SO_4^{2-}$
濃度 ( $mg \cdot l^{-1}$ )	50000	20000	12000	1500	4500	780	6000

表-2 UAHB装置運転条件

Run No.	運転期間 (day)	HRT (day)	TOC 濃度 ( $mg \cdot l^{-1}$ )	TOC 負荷 ( $kg \cdot TOC \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ )
1	28	3.5	950	0.27
2	36	2.1	950	0.45
3	37	1.3	950	0.72
4	38	1.1	950	0.85
5	72	1.0	2050	2.18
6	21	0.6	2050	3.18

過した後、気固液分離器で処理水、汚泥および発生ガスに分離される。発生ガス中の硫化水素を酸化鉄と酢酸亜鉛により除去した後、湿式ガスメーターによりそのガス量を測定した。UASB部は10cm間隔で8カ所、ろ床部は10cm間隔で4カ所づつサンプリングポートが設けられており、そこを通してサンプリングを行なった。

### (2) 廃液の性状

実験に用いた発酵工程廃液の組成を表-1に示す。この廃液中には、硫酸塩 ( $SO_4^{2-}$ ) が約  $6000 mg \cdot l^{-1}$ 、アンモニア性窒素 ( $NH_4-N$ ) が約  $1500 mg \cdot l^{-1}$  含まれており、このままで基質として供給した場合にはメタン発酵に対して阻害が生じる可能性が高いことから、実験時には水道水で5倍あるいは10倍に希釈して使用した。

### (3) 実験条件

基質には上述のように表-1の廃液を水道水で5倍あるいは10倍に希釈して使用した。種汚泥には宇部市東部下水処理場の消化槽の返送汚泥 ( $SS=21000 mg \cdot l^{-1}$ ) 6 lと発酵工場の本廃液の排出口付近で採取された汚泥を1 l用いた。装置に種汚泥6 lを注入し、さらに嫌気性ろ床部を満たすまで基質を注入し、4日間静置した後に運転を開始した。運転は連続運転で、水理的滞留時間(HRT)を変化させる、あるいは基質の希釈倍率を変えて濃度を上げることによりTOC負荷を上昇させた。各運転段階における運転日数と基質の希釈倍率、HRT、およびTOC負荷の平均値を表-2に示す。Run.1では $HRT = 3.5 day$ で28日間、Run.2では $HRT = 2.1 day$ で36日間、Run.3では $HRT = 1.3 day$ で37日間運転し、Run.4で $HRT = 1.1 day$ で38日間運転した。流入基質の平均TOC濃度は

950mg・ℓ<sup>-1</sup>で、平均TOC負荷量はRun.1, 2, 3, 4でそれぞれ0.27, 0.45, 0.72, 0.85kg・TOC・m<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>である。なお、TOC負荷はUAHB装置の有効容積10.52ℓを基準に算定した。Run.5からは、HRTと基質の希釈倍率の両者を変化させることにより平均TOC負荷量を2.18, Run.6で3.18kg・TOC・m<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>とした。運転を開始して170日目からは、後述する理由により重炭酸ナトリウムを用いて基質のpHを7付近に調整した。

#### (4) 回分実験手法

UAHB装置の特長であるろ床部の役割について検討することを目的に、装置の高さ方向の汚泥の基質消費活性を調べるための回分実験<sup>12)</sup>を行なった。ここで、基質消費活性とは酢酸、プロピオン酸、n-酪酸を単独で与えた場合の、それぞれの基質を消費する速度をVSS当たりで求めるもので、それぞれの基質を資化する菌体がどの程度存在するかの指標となるものである。

回分実験は以下のように行なった。

UAHB槽内のグラニュールを注射器によって、空気に触れないようにサンプリングし、バイアル瓶に分取する。ただし、このバイアル瓶は窒素置換後ブチルゴム栓およびアルミニウムキャップで密栓され嫌氣的雰囲気中に保たれている。なお、すべてのバイアル瓶内に酸化還元指示薬であるレサズリン(1mg・ℓ<sup>-1</sup>)および還元剤として硫化ナトリウム(Na<sub>2</sub>S, 250mg・ℓ<sup>-1</sup>)を添加し、還元状態が維持されていたことを確認した。初期濃度が1000mg-COD・ℓ<sup>-1</sup>となるように上述の基質をそれぞれ単独で添加し、基質が消費されていく過程を把握するための回分実験を行なった。

#### (5) 分析項目および分析方法

分析項目および、その方法を以下に示す。

処理水のSS, VSSの測定は下水試験方法(日本下水道協会)によった。pH, DOはガラス電極(堀場製作所, D-12, OM-14)を用いて測定した。発生ガス量は湿式ガスメーター(品川計測器製作所, W-NK-1B)で測定し、そのガス組成はTCDガスクロマトグラフ(日立製作所, 663-30)法により測定した。硫化水素はヨウ素滴定法により測定した。全有機炭素(TOC), 溶解性有機炭素(DOC)は全有機炭素計(島津製作所, TOC-5000)により測定した。全窒素, アンモニア性窒素および揮発性脂肪酸(VFA)はFIDガスクロマトグラフ法(島津製作所, GC-8APT, GC-14)により測定した。硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は高速液体クロマトグラフ法(東ソー, UV-8000)により測定した。また汚泥の観察は走査型電子顕微鏡(日立製作所, S-2300)

により行なった。

### 3. 結果および考察

#### (1) スタートアップからの装置の運転特性

図-2に上から順にHRT, pH, TOC負荷, SO<sub>4</sub>負荷, TOC, DOC濃度, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度およびガス生成量の経日変化を示す。HRTを運転開始時の3.5 dayから0.6 dayまで短縮させることによって、TOC負荷およびSO<sub>4</sub>負荷をそれぞれ最初の0.27 kg・TOC・m<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>, 0.17 kg・SO<sub>4</sub>・m<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>から段階的に3.18 kg・TOC・m<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>, 2.10 kg・SO<sub>4</sub>・m<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>まで上昇させた。流入水のTOC濃度およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は10倍希釈の場合、それぞれ950 mg・ℓ<sup>-1</sup>と600 mg・ℓ<sup>-1</sup>に、5倍希釈の場合2050 mg・ℓ<sup>-1</sup>と1200 mg・ℓ<sup>-1</sup>に調整した。

運転開始後の7日目からRun.4の終了までは、負荷の上昇にもかかわらず、処理水のTOC濃度は200mg・ℓ<sup>-1</sup>以下に、またDOC濃度は100 mg・ℓ<sup>-1</sup>程度で安定していた。Run.1からRun.2へ移行する時点で処理水のTOC, DOC濃度が300mg・ℓ<sup>-1</sup>まで増加しているのはTOC負荷を上昇させたことによる影響だと考えられる。すなわち、この時点ではまだグラニュールが形成されていなかったために負荷の上昇に対する耐性が低かったものと判断される。Run.5からは日ごとに処理水のTOCおよびDOC濃度が増加し、ガス生成量は急激に低下した。これは装置内で生物阻害が生じており、Run.5の負荷(2.18kg・TOC・m<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>)が本研究で用いた発酵工程廃液を生物処理する上での負荷限界点であるものと推定できる。このとき、UAHB内のpHは約6であり、それまでのpH約7よりも酸性側に移行していた。そこで、流入基質のpHを調整してUAHB内のpHをほぼ中性に維持すると処理性能は速やかに回復した。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の流出濃度はRun.1とRun.2で多少変化したが、Run.3以降は100 mg・ℓ<sup>-1</sup>以下で安定し、Run.5以降は50mg・ℓ<sup>-1</sup>以下で安定した。本研究で種汚泥として用いた下水処理場の消化汚泥内の細菌群は低硫酸塩の環境下で形成されたものと考えられるので、この種の汚泥を本実験のような高硫酸塩含有廃液の処理の種汚泥とする場合には、運転開始後装置内の硫酸還元菌の割合が増加するものと考えられる。したがって、硫酸還元菌の割合が十分に増加するまではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の流出濃度が安定しなかったものと判断される。Run.4からは硫酸イオンの還元率は安定し、90%以上に維持された。硫酸イオンの還元率が90%以上と高いために発生した硫化水素によるメタン生成菌への阻害が生じた可能性があるが、このことは後で検討する。

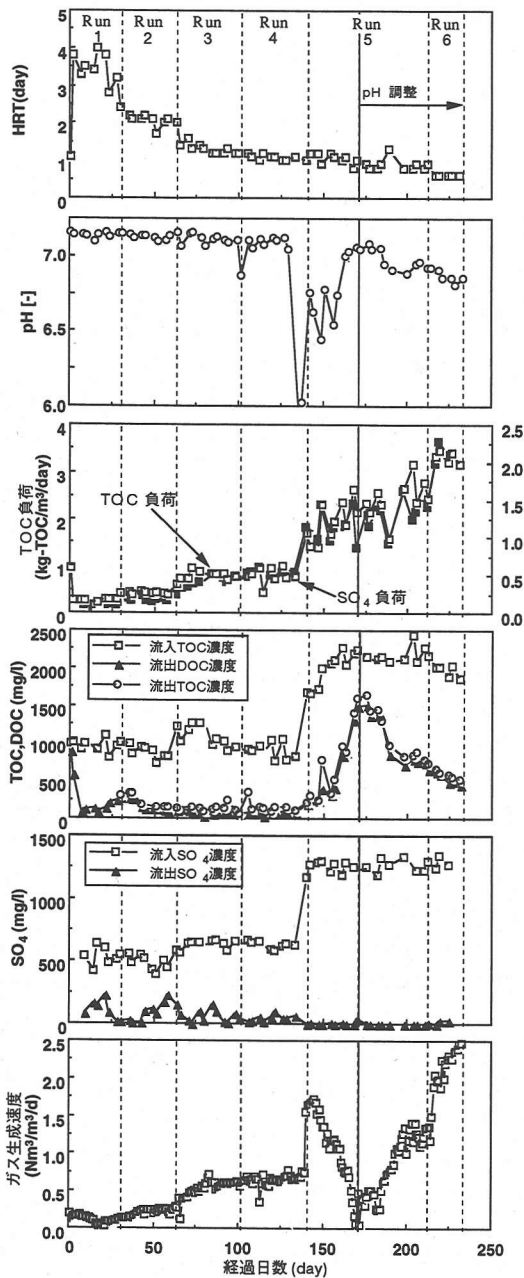


図-2 UAHB装置の運転結果：HRT, pH, TOC 負荷, SO<sub>4</sub> 負荷, 流出 TOC 濃度, 流出 DOC 濃度, 流出 SO<sub>4</sub> 濃度, ガス生成速度の経時変化

30日目～40日目まで、および64日目～80日目の間では、ガスの生成量は直線的に増加したが、これは負荷の上昇に対応する装置内の処理を担う菌の増殖に伴うものであると考えられ、ガスの生成量は負荷の上昇にしたがって比例的に増加したものと判断できる。また、Run.5のように装置内で生物阻害が生じた場合、ガス生成量は急激に低下することから、ガス

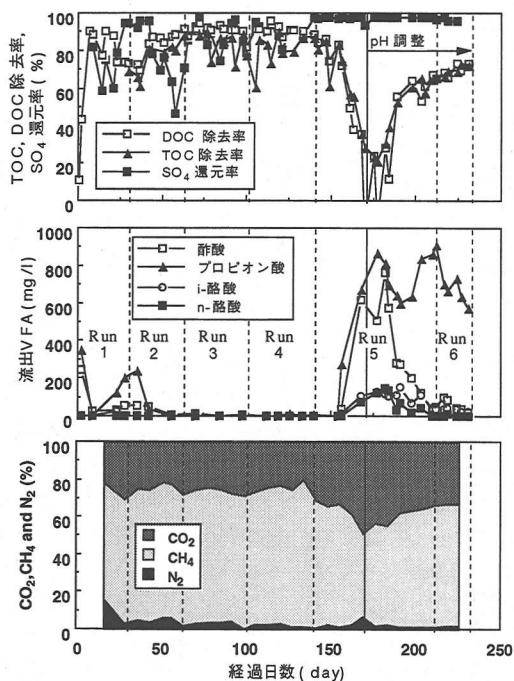


図-3 UAHB装置の運転結果：TOC・DOC除去率, SO<sub>4</sub>還元率, 流出VFA濃度, ガス組成の経時変化

生成量は装置を運転する上での明確な指標となる。

## (2) UAHB の処理特性

図-3は有機物の除去率、硫酸塩還元率、処理水のVFA濃度、および発生ガスの組成の経日変化を示したものである。50日目からRun.5までは、DOCの除去率は90%以上に維持され、TOCの除去率は流入水中のSSの影響を受けて若干変化したものの、80%前後に維持された。これより有機性炭素は、ほぼ処理できたと判断できる。Run.5では、有機物の除去率が低下しているが、これは上述のようにpHの低下による生物阻害がその原因と考えられる。

図-3より運転開始から最初の約2カ月間は処理水中のVFAはいずれも不安定であったことがわかる。グラニュールの形成が確認された60日目以降からは、処理水中の酢酸、酪酸、およびプロピオン酸のいずれも低濃度を維持し処理は安定した。このことおよび後述のグラニュールの形成完了が確認されたのが約80日であったことからスタートアップ期間は約2カ月半であったと判断できる。

有機酸が蓄積するとpHが低下し、有機酸による阻害作用や非解離のH<sub>2</sub>Sによる生物阻害が生じる。図-3から有機酸（特にプロピオン酸）濃度がRun.2とRun.5でそれぞれ250mg・ℓ<sup>-1</sup>、800mg・ℓ<sup>-1</sup>程度まで上昇したことがわかる。Run.2での蓄積は比較的低濃度

であったが、Run.5ではプロピオン酸や酢酸が多量に処理水中に流出した。有機酸はi-酪酸やn-酪酸からプロピオン酸、酢酸の順に分解を受けるが、一般にプロピオン酸から酢酸への分解は他の有機酸の分解速度よりも遅いことおよびプロピオン酸分解菌は硫化水素による阻害作用を受けやすいことが知られている<sup>9),13)</sup>。硫化水素によるプロピオン酸分解菌への阻害に関しては次節で考察する。

生成ガス中に二酸化炭素は約25%程度、メタンガスは約70%以上、窒素ガスは5%以下で、これらの割合は負荷の上昇とは関係なかった。しかし、メタン生成菌はpH変化に対する耐性が低いことから、pHが約6に低下したRun.5ではメタンガスの量は50%にまで減少した。反対に、硫酸還元菌はpH変化に対する耐性が高く、Run.5でも硫酸塩の還元率は90%以上を維持された。

### (3) 硫酸還元反応によるメタン生成菌への阻害の影響

廃水中の硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は嫌気性処理過程で硫化水素(H<sub>2</sub>S)に還元される。硫酸還元菌にはメタン生成菌と同一の基質(水素、蟻酸、酢酸等)を利用する菌が存在し、エネルギー的にもメタン生成菌より有利であり、メタン生成菌との競合において優勢であることが知られている<sup>9),14),15)</sup>。また、pH変化や温度変化に対しても抵抗力があるため、メタン生成菌よりも高活性を示し、硫化物を生成するとともにメタン生成量を減少させる。さらに、非解離のH<sub>2</sub>Sは強い生物阻害作用を示し、50mg・ℓ<sup>-1</sup>でも40%以上のメタン生成阻害を示した例がある<sup>8)</sup>。図-3に示したように本実験での硫酸還元率は90%以上と非常に高かった。しかしながら、図-3のガス組成をみると硫酸還元率が低下してもメタンの割合は数パーセント増加するだけであり、硫酸還元率の低下がメタン生成活性の増加に直接的に寄与していないと考えられる。なお、この時点では単にメタン生成菌と硫酸還元菌との基質競合が発生していなかったとも考えられるが、Run.6以降もメタンの割合は依然として高かったことから、硫酸還元菌のみがメタン生成菌に与える影響は少なかったと判断した。ただし、このことだけでは硫化水素による阻害の影響が不明である。そこで硫化水素による阻害の影響を考察するために、還元された硫酸イオンは全て硫化水素になるものと仮定して、図-2のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のデータおよび発生ガス中のH<sub>2</sub>Sの実測値を用いて反応槽内の液相における可溶性硫化物の濃度(H<sub>2</sub>S+HS<sup>-</sup>)を算定した。この結果、H<sub>2</sub>Sがガスとして液相から放散する割合は平均14%程度であり、そのほとんどが液相に存在していた。通常硫化水素は2段階に解離するが、槽内のpHは7以上にはなら

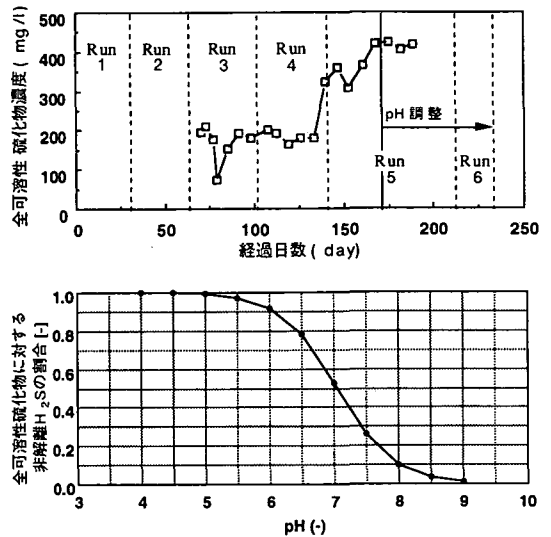


図-4 UAHB装置内の液相における可溶性硫化物の経時変化およびpHによるH<sub>2</sub>Sの非解離率

なかったため第2段階の解離はほとんど生じなかったものとしてS<sup>2-</sup>イオンは無視した。図-4に反応槽内の液相における可溶性硫化物の経時変化を示す。この図から、可溶性硫化物が200~400mg・ℓ<sup>-1</sup>と反応槽内の液相に多量に存在していることがわかるが、H<sub>2</sub>Sは水中で次式のように解離するため、その阻害作用はpHによって異なる。

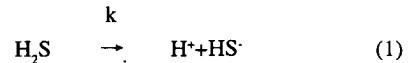


図-4下図はpHによるH<sub>2</sub>Sの非解離率を示している<sup>8)</sup>。ただし、解離定数kは8.9\*10<sup>-8</sup>とした<sup>16)</sup>。Run.1~4で反応槽内のpHはほぼ7で安定していたことから、図-4よりH<sub>2</sub>Sの非解離率は約50%と読み取れる。よって、反応槽内における非解離のH<sub>2</sub>Sの濃度は100mg・ℓ<sup>-1</sup>程度であったと推定される。一方、図-3からわかるようにRun.1~4における処理は安定していたことから、非解離のH<sub>2</sub>Sの濃度が100mg・ℓ<sup>-1</sup>程度では阻害は生じなかったと判断できる。一般には可溶性硫化物の濃度が100~300mg・ℓ<sup>-1</sup>(pHが7として非解離H<sub>2</sub>Sの濃度が50~150mg・ℓ<sup>-1</sup>)程度でメタン発酵に対する阻害が生じる<sup>9),10)</sup>ので、本UAHB法は硫酸還元反応による阻害に対する耐性が高いメタン発酵プロセスであることが実験的に示されたと判断できる。また、Run.5では流入基質濃度が2倍になり、反応槽内のpHは6付近まで低下したことから、図-4よりH<sub>2</sub>Sの非解離率は約90%にまで達し、反応槽内における非解離のH<sub>2</sub>Sの濃度は350mg・ℓ<sup>-1</sup>程度

まで上昇したものと推定される。図-3からRun.5における処理が急激に悪化したこと、特にVFAの蓄積が顕著に生じたことから、pHの低下および非解離の $H_2S$ による阻害が生じたものと判断される。つまり、反応槽内のpHが低下したことによって低pH耐性に乏しいメタン生成菌が阻害を受けて酢酸の蓄積が生じ、加えて、水素生産性プロピオン酸分解菌が非解離の $H_2S$ による阻害を受け<sup>13)</sup>、プロピオン酸が蓄積し、その結果さらにpHが低下し、 $H_2S$ の非解離率が上昇するという悪循環が生じたと考えられる。なお、基質中の硫酸塩濃度が高い場合にはプロピオン酸酸化性の硫酸塩還元菌が増殖するという報告<sup>14)</sup>があり、この種の硫酸塩還元菌がプロピオン酸分解に関与している場合には、比較的硫化水素の阻害に対して耐性が高い可能性がある。しかしながら、通常プロピオン酸の蓄積は、硫化物による水素酸化性メタン菌が阻害を受けることにより生じる<sup>9)</sup>と考えられ、次節で述べるようにプロピオン酸酸化性硫酸還元菌が関与していた可能性は少なく、系内でプロピオン酸の蓄積が生じたものと考えられる。さらに、そこで、流入基質のpHを中性付近に調整することにより反応槽内のpHを7付近に上昇させた。その結果、図-3に示すように酢酸についての処理は速やかに回復に向かったが、プロピオン酸の蓄積は解消されなかった。このことは以下のように解釈できる。すなわち、pHが中性付近に回復したことで酢酸酸化性メタン菌は活性を取り戻したが、水素生産性プロピオン酸分解菌の活性は阻害の影響を受けたままであり、プロピオン酸の蓄積は解消しなかった。酢酸酸化性メタン菌は一般に非解離の $H_2S$ による阻害を受けやすい<sup>9)</sup>とされているが、本実験結果から酢酸酸化性メタン菌は少なくとも $200mg \cdot l^{-1}$ 程度(Run.5のpH調整後の可溶性硫化物濃度が約 $400mg \cdot l^{-1}$ であるので、pHが7のときの $H_2S$ の非解離率約50%を考慮して非解離 $H_2S$ 濃度を $200mg \cdot l^{-1}$ 程度と計算した)の非解離 $H_2S$ による阻害の影響は少なく、pHを制御することで阻害発現を有効に抑止することができると考えられる。一方、水素生産性プロピオン酸分解菌への阻害作用を及ぼす要因としては次の2つが考えられる。1つは反応槽内における非解離の $H_2S$ の濃度を、上述のようにpHを7付近に調整し約 $350mg \cdot l^{-1}$ から約 $200mg \cdot l^{-1}$ まで低下させても、まだその阻害性から脱し得なかったという可能性であり、もう1つは槽内に存在する全可溶性硫化物による阻害を受けた可能性である。pHが7付近にまで上昇し $H_2S$ の非解離率が約50%となっても非解離の $H_2S$ の存在割合が低下するのみで、全可溶性硫化物の量(約 $400mg \cdot l^{-1}$ )は図-4からそれほど変化しないので、その総量による阻害を

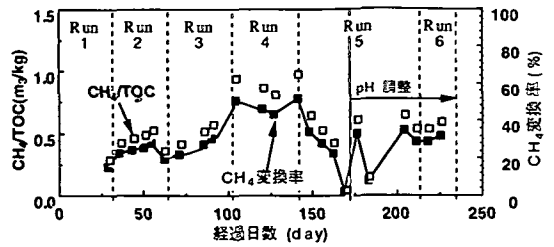


図-5 UAHB装置の運転結果： $CH_4/TOC$ 、 $CH_4$ 変換率の経時変化

受けた可能性も無視できない。よって、硫酸塩による阻害の発現は、従来用いられてきた有機物と硫酸塩の比率( $TOC/SO_4^{2-}$ )<sup>15)</sup>のみによるのではなく、硫酸塩の絶対量によっても決定されるべきと判断できる。以上のことから、本UAHB法は非解離の $H_2S$ による阻害の生じる限界濃度が $200mg \cdot l^{-1}$ 程度であり、従来法と比べて極めて硫酸還元反応による阻害に対する耐性が高いプロセスであることが確認された。また、pH調整を行うことで、非解離の $H_2S$ の濃度を $200mg \cdot l^{-1}$ 以下に抑えることができれば、全可溶性硫化物濃度が $400mg \cdot l^{-1}$ と高濃度の領域においても処理が可能となると考えられる。

#### (4) メタンガスの生成に対する硫酸塩負荷の影響

本実験に用いた廃液中の有機物と硫酸イオンとの比率は $TOC:SO_4^{2-}=2:1$  (w/w)程度で、硫酸イオンの濃度はかなり高かったが(Run.1~4で約 $600mg \cdot l^{-1}$ )阻害は生じなかった。メタン生成菌に対する硫酸還元菌による競合作用の影響を調べるために、除去された有機物量に対するメタンガスの収支についての検討が必要である。ここで、 $CH_4/TOC$ 比は除去された1kgのTOCから生成する $CH_4$ の体積( $Nm^3$ )でメタンガスの転換率<sup>9)</sup>であり、また除去されたTOC量(総有機炭素量)中のメタンガスの炭素(C)量の割合がメタンガスの転換率である。図-5に示したように、本実験条件では $SO_4^{2-}$ 負荷の上昇に伴うメタンガス転換率の値は、Run.2で約25%、Run.3で約30%、Run.4では約40%であった。すなわち、 $SO_4^{2-}$ 負荷の上昇とともに硫酸還元菌の活性が増加しても、メタンガスの転換率は増加した。つまり、廃液中の有機物と硫酸イオンとの比率が不変の場合で、しかも硫酸イオンの濃度が高い場合でも、負荷の増加とともにメタンガスの生成量が向上した(Run.1~4)。これはメタン生成菌と硫酸塩還元菌の間で基質競合が起こっておらず、共生していたことを示している。すなわち、図-5からメタンガス転換率は40%に達しており、増殖にまわった炭素を考慮すると流入した有機物の電子の

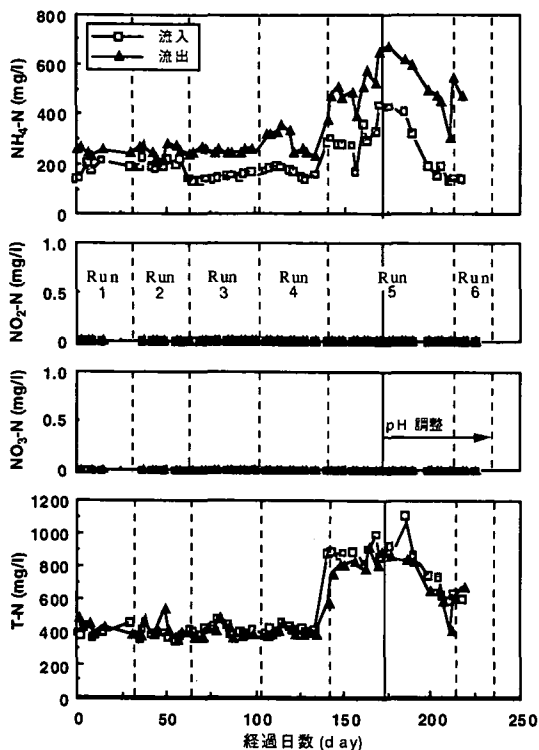


図-6 UAHB装置の運転結果：NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、T-Nの経時変化

ほとんどがメタン生成に使われたと判断され、このことから水素および酢酸はほとんどメタン生成菌によって利用されていたものと判断できる。さらに、プロピオン酸および酪酸が硫酸還元菌によって利用されたとすると、水素は生成せず、硫酸還元菌によって利用された分だけメタン転換率が減少するはずである。しかしながら図-5からはその減少はみられず、硫酸還元菌はその他の有機酸あるいはアルコール等から電子を得ていたものと考えられる。以上のことから硫酸還元菌は、メタン生成に関わる基質（水素、酢酸、プロピオン酸、および酪酸）以外の基質を資化しており、いわば酸生成菌の役割を担っていたものと考えられる。

一方、Run.5ではメタンガス生成量が急激に低下し、前節でも考察したように硫酸還元反応による阻害が生じた。このことから、硫酸塩による阻害の発現は、従来用いられてきた有機物と硫酸塩の比率(TOC/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sup>11)</sup>のみによるのではなく、上述のように硫酸塩の絶対量によっても決定されるべきものと考えられる。

#### (5) UAHB 反応槽内における窒素の挙動

嫌氣的条件下で微生物の還元作用や加水分解作用

等によって、アミノ酸は脱アミノ反応を受け、アンモニア性窒素を生じる。図-6に示したように、流入基質中に存在するアンモニア性窒素の濃度はかなり高く、反応槽内での脱アミノ反応によってさらに増加し、処理水中アンモニア性窒素が増加したと考えられる。またアンモニア性窒素に対する硝化反応は嫌氣的条件下で行われないので、処理水中のアンモニア性窒素濃度は高いままである。メタン生成菌はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の影響を受けやすく、水素資化性メタン菌がその阻害を受けると水素分圧が高くなる。その結果プロピオン酸分解菌が水素分圧の高さにより阻害を受け、プロピオン酸が蓄積するとの報告がある<sup>18)</sup>。本実験のRun.5では、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の増加とともにプロピオン酸が蓄積しているのでNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の阻害を受けた可能性があり、それについて以下で検討する。

阻害作用が大きいのはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>ではなくNH<sub>3</sub>であり、NH<sub>3</sub>はpHが高いほどNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に解離しにくくなることから、pHが高いほど阻害作用は大きくなる。前述したようにRun.5において処理性能が回復したのは流入基質のpHを調整し、反応槽内のpHを中性付近にまで上昇させたためである。もし、NH<sub>3</sub>の影響で処理性能が悪化していたならば、pHを上げた場合さらに阻害効果は増加したはずである。よって本実験では、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>による阻害はほぼ生じなかったと判断できる。

#### (6) 装置の高さ方向における処理特性およびろ床部の役割

装置の高さ方向におけるTOC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub>-N、T-Nの濃度変化、およびスラッジベッド層高さの経日変化を図-7に示した。この図より処理のほとんどはスラッジベッド層内で行なわれ、TOCおよびNH<sub>4</sub>-Nの濃度はスラッジベッド層以外ではほとんど変化しなかったことがわかる。しかしSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はろ床部で逆に上昇した。反応槽内は嫌気状態なので、硫酸酸化菌による硫化水素の酸化反応が生じたとは考え難い。現在のところこの現象を説明できるデータがないことから、このことは今後の検討課題としたい。T-N濃度は常に400 mg・ℓ<sup>-1</sup>前後であり、装置内における変化はなかった。これは、前述したようにアンモニア性窒素の硝化反応は嫌氣的条件下では生じないことによるものである。

本UAHB装置の大きな特長である嫌気性ろ床部の主な役割は、①スタートアップ段階のグラニュール汚泥層が形成されるまでの処理の補助およびグラニュール形成の促進、②スタートアップ段階での汚泥のウォッシュアウトの防止である<sup>4)</sup>。しかしながら、グラニュール形成以後のろ床部の役割についての詳しい検討はなされていなかった。そこで、グラ

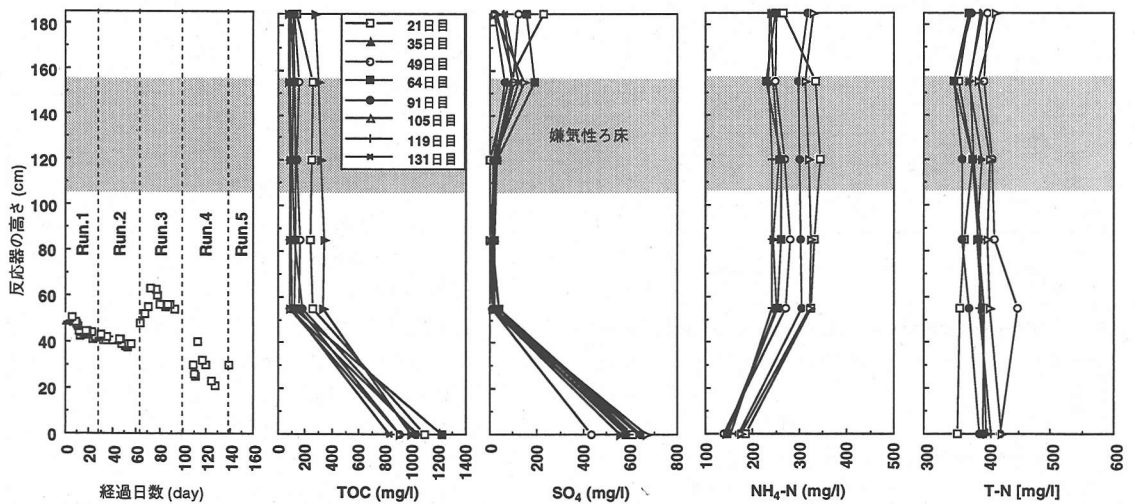


図-7 UAHB装置内の高さ方向におけるTOC,  $SO_4$ ,  $NH_4-N$ , T-Nの高さ方向の分布およびスラッジベッド高さの経時変化

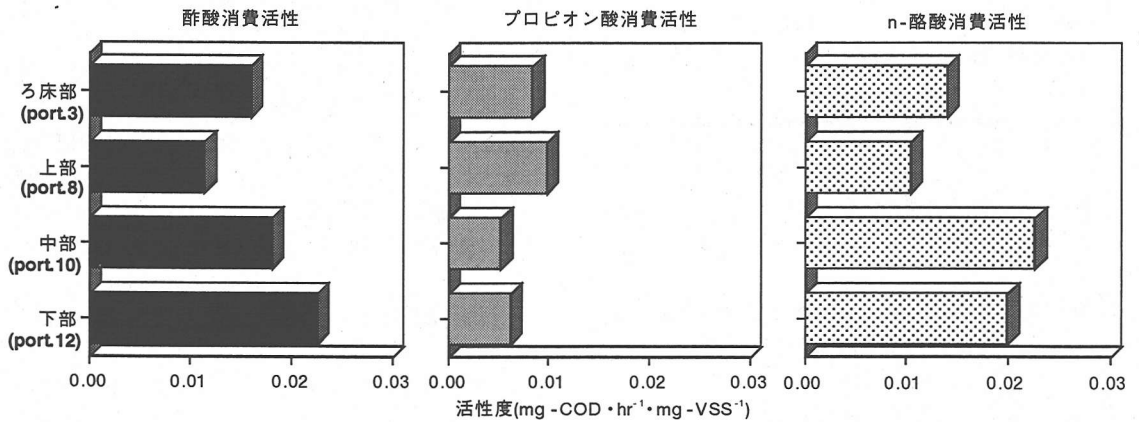


図-8 Run.6におけるUAHB装置内高さ方向の酢酸, プロピオン酸, n-酪酸の消費活性の分布

ニュールが形成され、処理が定常状態に達したと判断されるRun.6後半（運転開始後230日付近）での基質消費活性を求めめるために、高さ方向の汚泥をサンプリングし、それぞれについてバイアル瓶を用いた回分実験<sup>12)</sup>を行なった。図-8に高さ方向のそれぞれの基質消費活性を示す。図から酢酸およびn-酪酸の消費活性はスラッジベッドの下部ほど高くなっているが、プロピオン酸消費活性は逆にスラッジベッド上部およびろ床分が高くなっていることがわかる。これは、硫酸還元菌の阻害の影響を比較的受けにくい酢酸化性メタン発酵菌や水素生産性n-酪酸分解菌はスラッジベッド下部でも活性が維持できるが、阻害作用の影響から脱し得ず、増殖速度が低く他の菌に比較して空間競合に弱い水素生産性プロピオン酸分解菌は、他の菌の影響が少ないスラッジベッドの上部あるいはろ床部で菌数が多く、その活性が高くなっていると判断される。また、スラッジベッドの

下部ほど水素分圧も高くpHも低いので、それらによる阻害に弱い水素生産性プロピオン酸分解菌はスラッジベッド下部における増殖がさらに困難であると考えられる。すなわち、硫酸還元菌の活性が他の水素生産性酸生成菌やメタン発酵菌等より高活性であるのでスラッジベッドの下部ほどその影響（グラニュール内での空間競合等）が強く、増殖速度も遅く、さらに高い水素分圧や低pHに阻害を受けやすい水素生産性プロピオン酸分解菌は、その影響が薄れるスラッジベッド上部あるいはろ床部で増殖せざるを得ない状況にあると解釈できる。このことから、ろ床部はスラッジベッド部において十分に存在できない菌についてもその増殖を助け、その結果、阻害等のショックロードがかかった際にスラッジベッド部で処理できなかった基質についてのさらなる浄化という補助的役割を担っており、その存在によりトータルとしてバランスの良い処理が可能であることが明



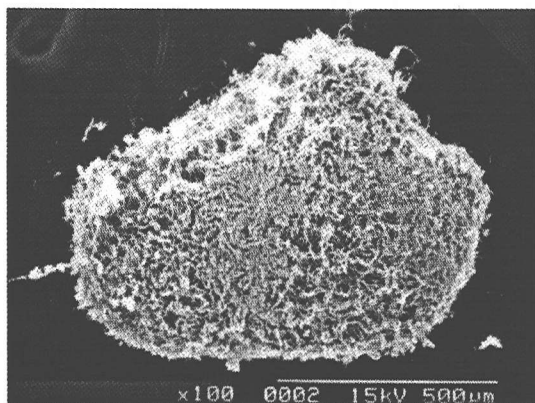


写真-1 スラッジベッド上部におけるグラニュール全体像

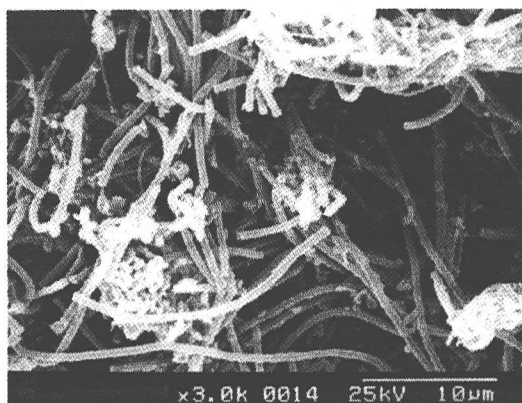


写真-2 スラッジベッド上部におけるグラニュールの表面の *Methanotrix*

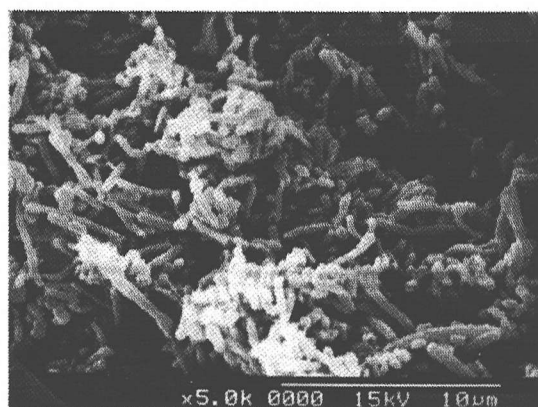


写真-3 スラッジベッド下部におけるグラニュールの表面の *Bacillus* と *Coccus*

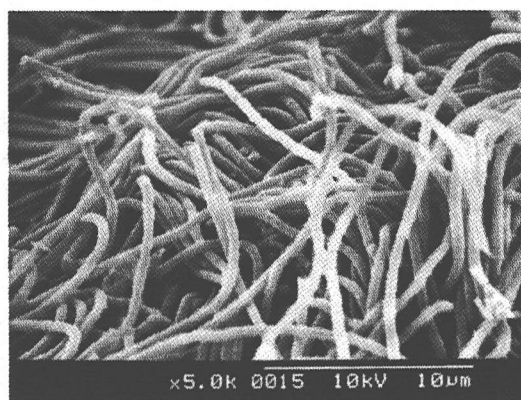


写真-4 スラッジベッド下部におけるグラニュールの内部の *Methanotrix*

らかとなった。

#### (7) グラニュールの形成およびその細菌相構造の解析

従来、硫酸塩濃度が高い基質を用いた場合にはグラニュールの形成が困難とされていたが、本研究ではグラニュール形成が確認された。グラニュール形成は約60日目から始まった。初期には形成されたグラニュールは装置の最下部に集中し、75日目からはスラッジベッド層のところどころにグラニュールが存在するのが確認された。その後グラニュール密度が増加するとともに反応槽の下部に蓄積を始め、図-7に示すようにスラッジベッド自身の高さは減少した。

写真-1はグラニュール化が完了したのち約2カ月半後 (Run.6後半: 運転開始後230日付近) の、反応槽下部から40cmのサンプリングポート (スラッジベッド上部) から採取したグラニュールの走査型電子顕微鏡による観察写真である。グラニュール表面の細菌相の構造からみると、本実験条件下で生成し

たグラニュールの種類は大きく2種類に分けられると考えられる。反応槽下部から40cmのサンプリングポート (スラッジベッド上部) から採取したグラニュール表面には *Methanotrix* 菌が優占しており (写真-2)、反応槽下部から10cmのサンプリングポート (スラッジベッド下部) から採取したグラニュールの表面では桿菌 (*Bacillus*) と球菌 (*Coccus*) が (写真-3)、グラニュール内部に *Methanotrix* 菌が優占している (写真-4) ことが観察から明らかとなった。この桿菌と球菌は酸生成菌および水素酸化性メタン生成菌だと推定される。このことからスラッジベッド下部のグラニュール表面では酸生成菌および水素酸化性メタン菌が優占し、その内部には酢酸酸化性メタン菌が存在するという構造であり、一方、スラッジベッド上部ではグラニュール表面および内部に酢酸酸化性メタン菌が優占している構造であった。すなわち、グラニュールの表面および内部というミクロな棲み分けとベッドの高さ方向で異なるグラニュールが存在するというマクロな菌の棲み分けの両方が

生じているものと判断できる。これは、本UAHB装置では人為的攪拌を一切行っていないことから生じたものと考えられる。なお、硫酸塩還元菌はスラッジベッドの下部に多く優先していたと予測されるが、発生ガスのメタン含有率からその利用基質はメタン生成菌と競合するものではなかったと判断される。

#### 4. まとめ

本研究によって得られた知見をまとめると以下の通りである。

- 1) 従来自己造粒が困難とされてきた硫酸塩・アンモニアを高濃度に含有する廃液についてもグラニュールの生成が確認された。また、スタートアップ期間は二ヶ月を要した。
- 2) 従来非解離の硫化水素により阻害を受けやすいとされている酢酸資化性メタン菌は少なくとも $200\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ 程度の非解離 $\text{H}_2\text{S}$ によっても阻害を受けず、低pHによる阻害の影響の方がはるかに大きいことが明らかとなった。さらに、pHの影響を除くことができれば、可溶性硫化物濃度が $400\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ 程度の高濃度領域においても処理が行える可能性が示された。
- 3) 廃水中の硫酸塩による阻害の発現は、従来用いられてきた有機物と硫酸塩の比率だけによるのではなく、硫酸塩の絶対量によっても決定されることが示された。
- 4) 本UAHB法の特徴であるろ床部は、スラッジベッド部において十分に増殖できない菌が増殖でき、その結果スラッジベッド部で処理できなかった基質についてのさらなる浄化という補助的役割を担っており、その存在によりトータルとして良好な処理が可能となることが明らかとなった。

以上のことから、本UAHB法は硫酸還元反応による阻害に対する耐性が高く、硫酸塩・アンモニアを高濃度に含有する廃液の陸上処理法として有用であることが明らかとなった。

#### 参考文献

- 1) Lettinga, G., Velsen, A. F. M., Hobma, S. W., Zeeuw, W. and Klapwijk, A.: Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.22, pp.699-734, 1980.
- 2) 永井史郎: UASB考, 水, Vol.33, No.3, 1991.

- 3) 依田元之: わが国におけるUASB法の利用動向, 食品と開発, Vol.26, No.3, 1992.
- 4) 張 振家, 深川勝之, 浮田正夫, 中西 弘: 上向流式嫌気性ハイブリッドブランケットリアクターの特性, 土木学会論文集, No.515/II-31, 1995.
- 5) Archer, D. B.: The microbiological basis of process control in methanogenic fermentation of soluble wastes, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.5, No.22, pp.162-170, 1983.
- 6) Sarner, E.: Influence and control of  $\text{H}_2\text{S}$  on full-scale plants and pilot plant experiment, Anaerobic treatment a grown-up technology, NVA water treatment conference, AQUATECH '86, pp.189-204, 1986.
- 7) Duarte, A. C. and Anderson, G. K.: Causes and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater, I. CHEM. E. SYMPOSIUM SERIES, 77, pp.149-161, 1983.
- 8) Koster, I. W., Rinzema, A., de Vegt, A. L. and Lettinga, G.: Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels, *Water Research*, Vol.20, No.12, pp.1561-1567, 1986.
- 9) Rinzema, A. and Lettinga, G.: The effect of sulphide on the anaerobic degradation of propionate, *Environmental Technology Letters*, Vol.9, pp.83-88, 1988.
- 10) 珠坪一晃, 原田秀樹, 曾 怡禎, 桃井清至: 高温UASBリアクター保持汚泥のグラニュール形成過程における構造的特性とメタン生成活性の推移, 環境工学研究論文集, 31, pp.57-67, 1994.
- 11) Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. W., Koster, I. W., Wiegant, W. M., de Zeeuw, W. J., Rinzema, A., Grin, P. C., Roersma, R. E. and Hobma, S. W.: High-rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions, *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, Vol.2, pp.253-284, 1984.
- 12) 久場隆広, 古米弘明, 楠田哲也: バイアル実験によるメタン生成活性の測定手法に関する検討, 水質汚濁研究, Vol.13, pp.121-125, 1990.
- 13) 岡田光正, 大久保卓: 自己固定化法の浄化特性に及ぼす基質の影響, 用水と廃水, Vol.31, No.1, 1989.
- 14) Hilton, B. L. and Oleszkiewicz, J. A.: A comparison of anaerobic reactors operating with and without the addition of sulfates, *Water Pollut. Res.*, 22(3), pp.444-455, 1987.
- 15) Labat, M. and Garcia, J. L.: Study on the development of methanogenic microflora during anaerobic digestion of sugar beet pulp, *Microbiol. Biotechnol.*, 25(2), pp.163-168, 1986.
- 16) 理科年表, 国立天文台編, 1995.
- 17) 山口隆司, 原田秀樹: バルミチン酸・プロピオン酸分解過程における硫酸塩還元細菌と水素生産性酢酸生成細菌の活性に及ぼす硫化物の影響, 衛生工学研究論文集, 33, pp.257-267, 1996.
- 18) Koster, I. W. and Lettinga, G.: The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge, *Agricultural Wastes*, Vol.9, No.3, pp.205-216, 1984.

(1996. 6. 14 受付)

# A STUDY ON TREATMENT OF HIGH STRENGTH FERMENTATION WASTEWATER CONSISTING OF HIGH SULFATE AND AMMONIA BY UAHB PROCESS

Tsuyoshi IMAI, Masao UKITA, Masahiko SEKINE, Hiroshi NAKANISHI  
and Masayuki FUKAGAWA

The formation process of granule and treatment characteristics were discussed in an Upflow Anaerobic Hybrid Blanket (UAHB) reactor treating a fermentation process wastewater consisting of high sulfate and ammonia. Sulfide toxicity to methanogenesis and  $\text{TOC}/\text{SO}_4^{2-}$  ratio that was usually used as an index of inhibition to methanogenesis were also examined. The results indicated that the granules could be developed in the process for treating sulfide- and ammonia-rich wastewater, and inhibition caused by sulfide was not occurred when free hydrogen sulfide concentration was less than 200mg/l. Therefore, the UAHB process was shown a better stability for treating the refractory wastewater. The results also showed that total dissolved sulfide concentration had to be considered for inhibition assessing besides  $\text{TOC}/\text{SO}_4^{2-}$  ratio.