

(4) 粒状活性炭流動床型嫌気性反応器による高濃度フェノール廃水の処理

ANAEROBIC TREATMENT OF PHENOL BY FLUIDIZED-BED GAC REACTOR

津野 洋*、河村 正純*、宗宮 功*、労 善根*
Hiroshi TSUNO*, Masasumi KAWAMURA*, Isao SOMIYA*, Zenkon ROU*

ABSTRACT; Fluidized-bed GAC (granular activated carbon) anaerobic reactor was applied to treat artificial wastewater which contains high concentration of phenol as well as acetic acid. Organic loadings were changed from 2 to 40 gCOD/kgGAC·day by changing concentrations of organics (phenol concentration from 500 to 2,000 mg/L) and hydraulic retention time from 2 to 0.2 days based on the fluidized-bed volume. The operation of the reactor was successfully started without any dilution of the wastewater and the reactor could respond without any deterioration of treatment efficiency to shock load by the adsorption ability of GAC used as attached medium. COD and phenol removal efficiencies were kept more than 95 %. GAC adsorption capacity consumed at start-up operation and shock load was biologically regenerated before and during stable operation. Biomass in the reactor was from 0.24 to 0.64 mgDNA/gGAC, which corresponds to 4,000~10,000 mgVSS/L based on the fluidized-bed volume.

KEYWORDS; Granular activated carbon, Fluidized-bed reactor, Phenol, Anaerobic treatment

1. はじめに

近年、エアレーションを必要とせず省エネルギー的であり、メタンや有機酸などの有用物質の回収が期待でき、好気性処理と比較して汚泥の生成量が少なく汚泥処理コストが低廉であることなどから嫌気性廃水処理法に対する関心が高まってきた。嫌気性処理法は微生物の増殖速度が遅いことが難点であるが、嫌気性微生物を担体に付着させて流出を防止することで微生物滞留時間を長くし、また担体を流動化して固定床に見られる有機物の生分解における拡散律速の解消など種々の工夫がなされる。M.T.Suidanらや筆者らは生物阻害性有機物を含む高濃度廃水処理法の開発をめざし、粒状活性炭による物理吸着とそれに付着増殖した微生物による生物学的反応を結合した生物活性炭嫌気性処理法を検討している¹⁻⁷⁾。高濃度の生物阻害性有機物が粒状活性炭により吸着除去されて低濃度となり阻害性が緩和されれば、その廃水を希釈することなく生物処理を適用することが可能になると考えられる。また粒状活性炭は生物付着媒体としても優れておりその表面に微生物が集積すれば、吸着有機物が付着微生物により徐々に分解され粒状活性炭の生物学的再生も期待でき、さらに粒状活性炭はその吸着能により流入水の負荷変動にも対応することができると考えられる。嫌気性微生物反応の最終分解産物であるメタンガスの回収も創エネルギーの観点から高く評価できる。

本研究では粒状活性炭流動床型嫌気性反応器を用いて高濃度フェノール廃水を対象に連続処理実験を実施しその処理特性及びメタンガス生成特性について検討した。一般に、高濃度フェノール廃水は石炭ガス化廃水、コークス作業所廃水及びフェノール合成プラント廃水に見られるが、今回は人工的に作成したフェノール

* 京都大学工学部 Faculty of Engineering, Kyoto University

ル合成廃水を用いて実験を行った。フェノールは高濃度では生物阻害性があるが低濃度では生物学的に分解可能な物質でありしかも活性炭吸着性が高いのが特徴である。実験では 1) 定常状態における負荷率と処理特性や除去速度の関係、2) 実験開始初期期間中における反応器の応答特性、3) 負荷変化と反応器の応答特性を中心に検討した。また連続処理実験とは別にフェノールの粒状活性炭への吸着特性に関する回分式実験も実施し、新しい活性炭の吸着能や反応器内の活性炭の再生状況について検討した。活性炭に付着増殖した微生物量を把握するための DNA 量の測定も試みた。

2. 実験方法

2. 1 フェノールの粒状活性炭吸着実験

フェノールの粒状活性炭吸着実験に使用した活性炭は平均粒径0.9-1.1mm の粒状活性炭 FILTRASORB 400 (東洋カルゴン株式会社製)である。この活性炭を脱イオン水で洗浄し乾燥した後、所定重量(1~10g)を測り取り、予め所定濃度に調整したフェノール溶液 1 L を入れたビーカーに各々添加し直ちにマグネチックスターラーで攪はんしながらフェノール濃度を経時的に8時間にわたって測定した。フェノール溶液の濃度を種々に変えて(200~1000 mg/L)同様の実験を繰り返した。その際に、各フェノール濃度に対し粒状活性炭を添加しないものも作成しコントロールとした。また、連続処理実験を行っている粒状活性炭流動床型嫌気性反応器から、実験期間中に採取した活性炭についても同様な実験を行った。

2. 2 粒状活性炭流動床型嫌気性反応器によるフェノール廃水の連続処理実験

実験に用いた反応器は図 1 に示すように、内径10cm、有効高さ127cm (有効容積10L)の温水保温管付きの透明塩化ビニール製のカラムで、流動担体としては平均粒径0.9-1.1mm の粒状活性炭 FILTRASORB 400 (東洋カルゴン株式会社製)を用い、1.5kg を充填した。反応器の上部から反応器内の液の一部を引き抜きマグネットポンプにより底部に循環することで担体の流動化を行った。膨張率が25%となるように循環流量を調整したが、この時の流量は180L/hであり、粒状活性炭流動床容積は4.3Lとなった。この反応器を2セット使用し流入水有機基質濃度を変えて実験を行った。実験に用いた原水は表 1 に示される組成の合成フェノール廃水とし、有機基質及び栄養塩類の各々の所定濃度の2倍の液を分けて別々にマイクロチューブポンプを用いて原水貯留槽から流動床循環ラインへ供給した。実験期間中は反応器内水温は30℃となるように制御した。

操作開始にあたって両方の反応器に水道水を満たし粒状活性炭を充填し、同時に都市下水処理場嫌気性消化槽汚泥(約 5000 mgSS/L)を 100 mL 添加することにより植種を行った。運転開始時には流入水量は全流量で2L/日(HRT=5日)とし、また流入水のフェノール及び酢酸ナトリウム濃度は反応器1では各々1000mg/Lに、反応器2では各々 500mg/Lに設定したが、実験期間の経過とともに流量及び流入有機基質濃度を変えて実験を継続した。実験期間は0~700日である。反応器1及び反応器2の運転条件を表2に示す。実験期間中週1回の頻度で流入水及び処理水を採水し、フェノール、全及び溶解性CODcr、溶解性有機炭素

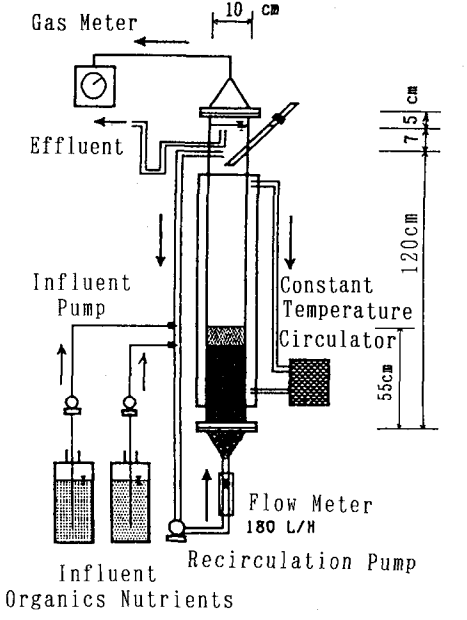


FIG. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

TABLE 1 Composition of Synthetic Wastewater		
Compound	Reactor 1	Reactor 2
Organics		
Phenol (C ₆ H ₅ OH)	1000 mg	500 mg
Sodium Acetate (CH ₃ COONa)	1000 mg	500 mg
Nutrients		
K ₂ HPO ₄	0.348 g	
KH ₂ PO ₄	0.227 g	
NH ₄ Cl	0.5 g	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.41 g	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.25 g	
NaCl	2.25 g	
Vitamins and Minerals		

(DOC)の各濃度を測定した。測定は、フェノールは紫外部(270 nm)吸光度測定法⁹⁾、CODcrはStandard MethodのClosed Reflux Titrimetric Method⁹⁾により、また溶解性有機炭素は全有機炭素計を使用して行った。同時に反応器内の混合液を一部取り出し、pH及びORPの測定も行った。反応器内で発生するガス量は湿式ガスメーターを用いて毎日測定し、生成ガス組成よりメタンガス生成量を算定した。

実験期間中に、反応器中の活性炭を採取し、上述のようにフェノール吸着能力を測定するとともに、活性炭に付着増殖した微生物中のDNA量を金子の提示した方法¹⁰⁾により測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 フェノールの粒状活性炭への吸着実験

フェノールの活性炭への吸着実験では、活性炭を添加したどの場合もフェノール濃度は5時間でほぼ平衡に達した。これに対して活性炭を添加しなかったコントロールはフェノール濃度の変化は見られなかった。コントロール値と各平衡濃度との差を活性炭平衡吸着量とし、実施した全ての実験について単位活性炭量当たりの平衡吸着量 q^* (mg_{Fe}/g-GAC)及び平衡濃度 C (mg/L)を求め両者の関係を図2に示す。平衡濃度が0.1~500mg/Lの範囲で両者の関係は次式で示されるFreundlichの等温吸着式で表示されることが示されている。

$$q^* = 43.1 \cdot C^{0.276} \quad (1)$$

酢酸ナトリウムについて同様な実験を行ったが、活性炭にはほとんど吸着されなかった。

3.2 連続処理実験での処理特性

流入水のpHは有機基質溶液は6.5であり栄養塩類溶液は6.3であったが、反応器内のpHは両方の反応器とも実験期間を通じて6~7の範囲にありほぼ6.5付近で安定していた。一方ORPは-211~-322mVの範囲にあったが-300mV付近で安定していた。反応器内温度は実験期間を通じてほぼ30℃と一定であった。

反応器1及び反応器2における、CODcr負荷率、メタンガス生成速度、流入水及び流出水のフェノール濃度、CODcr濃度、溶解性有機炭素濃度、及びCODcr収支から求めた反応器内CODcr貯留量を各々図3(1)~(7)及び図4(1)~(7)に示す。反応器1では、実験期間中の流量及び流入有機基質濃度の変化に応じて充填活性炭当りのCODcr平均負荷率は0~350日では4g/kg-GAC・日、351~608日では8g/kg-GAC・日、609~651日では21g/kg-GAC・日、および652~700日では40g/kg-GAC・日と段階的に変化して運転された。また、反応器2では同様に、平均CODcr率は0~273日では2g/kg-GAC・日、274~350日では4g/kg-GAC・日、351~608日では11g/kg-GAC・日、609~651日では21g/kg-GAC・日、652~700日では41g/kg-GAC・日と段階的に変化された。

TABLE 2 Operational Conditions of Anaerobic GAC Reactors

Reactor 1					
Time, Days	0-----351	351-----609	609-----652	652-----700	
Influent Flowrate, L/day	2	4	10	10	
Hydraulic Retention Time, days	5	2.5	1	1	
	(2.2)	(1.1)	(0.4)	(0.4)	
Influent Phenol, mg/L	1000	1000	1000	2000	
Influent Sodium Acetate, mg/L	1000	1000	1000	2000	
COD Loading, kg/m ³ ·day	0.6	1.2	3.2	6.0	
	(1.4)	(2.8)	(7.4)	(13.9)	
COD Loading per GAC, g/kgGAC·d	4	8	21.3	40	
(); Based on expanded GAC bed volume.					
Reactor 2					
Time, Days	0-----274	274-----351	351-----609	609-----652	652-----700
Influent Flowrate, L/day	2	4	10	20	20
Hydraulic Retention Time, days	5	2.5	1	0.5	0.5
	(2.2)	(1.1)	(0.4)	(0.2)	(0.2)
Influent Phenol, mg/L	500	500	500	500	1000
Influent Sodium Acetate, mg/L	500	500	500	500	1000
COD Loading, kg/m ³ ·day	0.3	0.6	1.6	3.2	6.1
	(0.7)	(1.4)	(3.7)	(7.4)	(14.1)
COD Loading per GAC, g/kgGAC·d	2	4	10.7	21.3	40.7
(); Based on expanded GAC bed volume.					

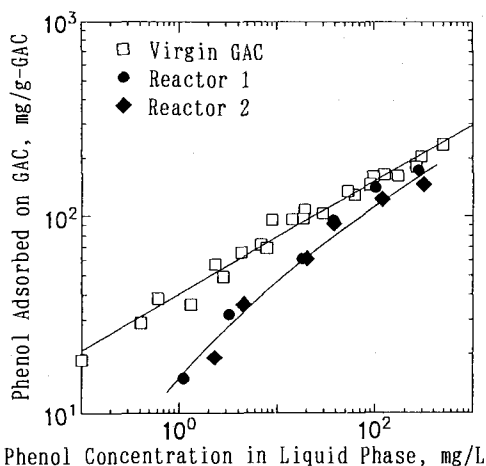


FIG. 2 Comparison of Adsorption Capacity of GAC in Reactors

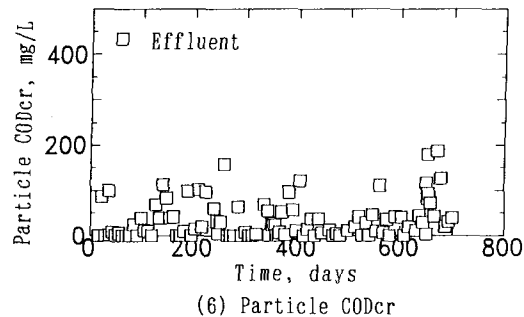
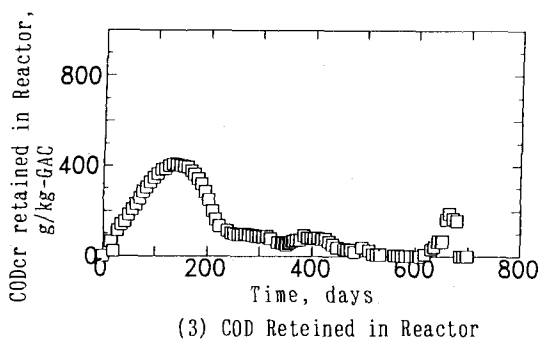
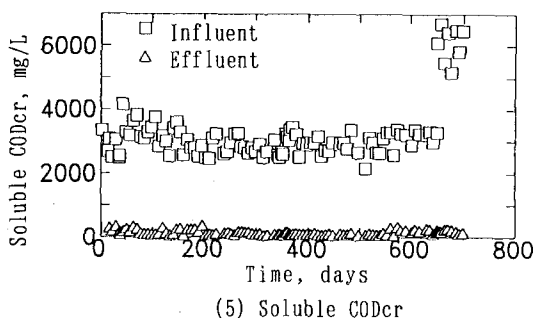
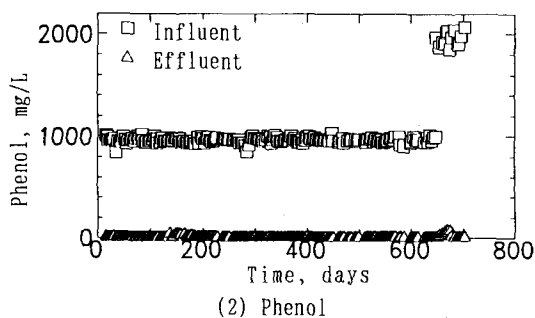
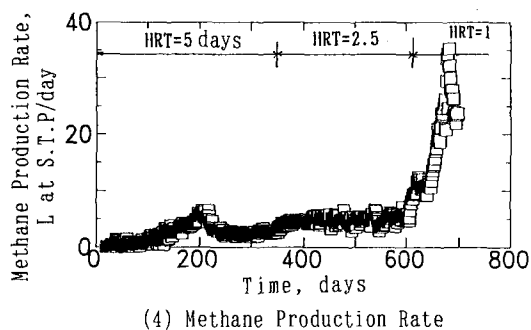
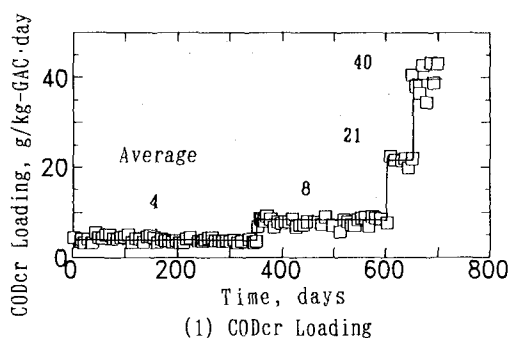
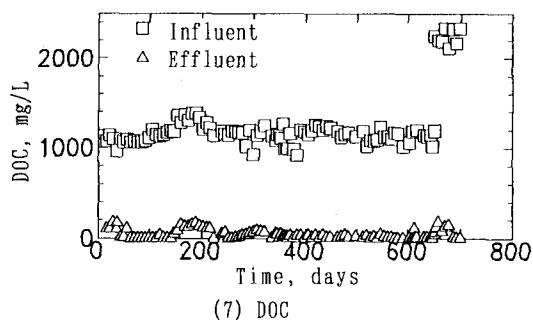


FIG. 3 Treatment Performance for GAC Anaerobic Reactor 1



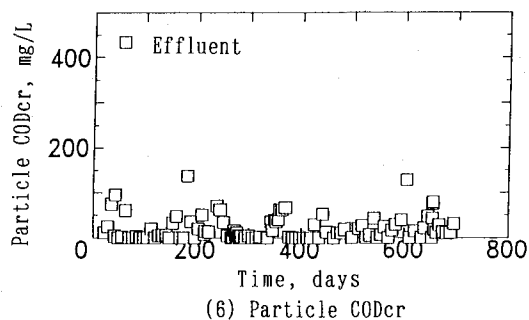
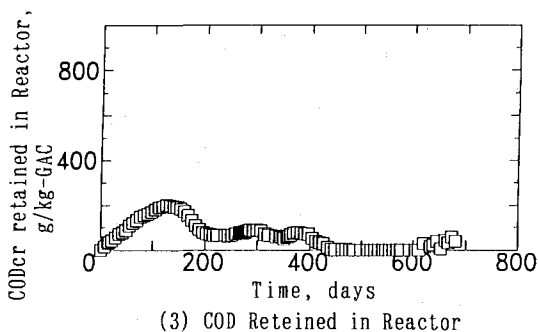
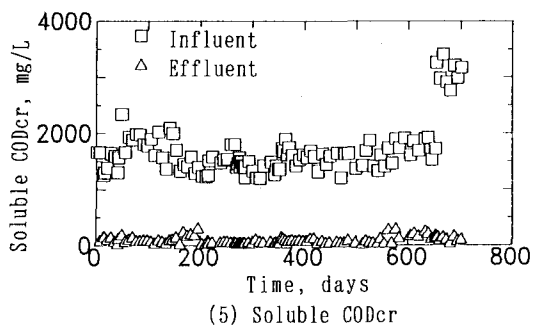
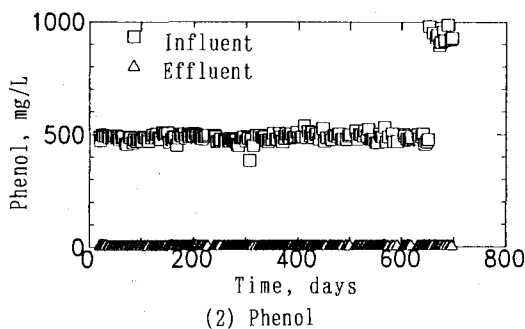
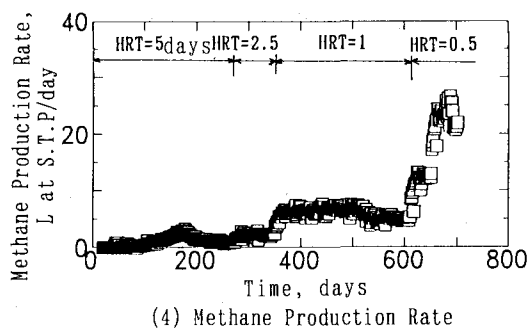
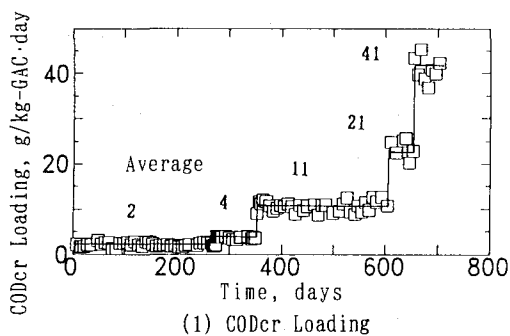
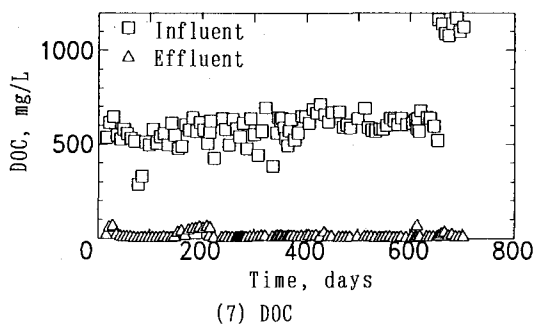


FIG. 4 Treatment Performance for GAC Anaerobic Reactor 2



運転開始後の生物反応が十分でないときや負荷増加直後の生物反応が応答しない時期では単位活性炭当りの COD貯留量が上昇すること、その後のガス発生量の増加による COD貯留量の低下、さらにその後のガス発生量の安定化傾向が示されている。実験期間中を通じ、流出水中の有機物濃度は低く抑えられ、良好な処理がなされていた。すなわち、反応器 1 では、流入水 CODcr 濃度は 0～651 日は平均 2840mg/L で、652～700 日は 5920mg/L とほぼ一定であったが、これに対して流出水溶解性 CODcr 濃度は常に 250 mg/L 程度以下で平均 96.8mg/L であり、また固形性 CODcr 濃度は常に 200 mg/L 以下で平均 34.4mg/L であった。流入水溶解性有機炭素濃度は 0～651 日は平均 1060 mg/L で、652～700 日は平均 2240mg/L とほぼ一定であったのに対し流出水溶解性有機性炭素濃度は平均 43.9 mg/L であった。また流入水フェノール濃度は 0～651 日は平均 950 mg/L

で、652～700 日は 1960mg/L と一定であったのに対し流出水フェノール濃度はほとんど 5mg/L 以下であった。しかし 150 日付近及び 670 日付近にわずかに高い値が見られた。また反応器 2 では、流入水 CODcr 濃度は 0～651 日は平均 1520mg/L で、652～700 日は 3090 mg/L とほぼ一定であった。これに対して流出水溶解性 CODcr 濃度は平均 73.0mg/L、固形性 CODcr 濃度は 22.3mg/L であった。流入水溶解性有機炭素濃度は 0～651 日は平均 560mg/L、652～700 日は平均 1120mg/L とほぼ一定であったのに対し流出水溶解性有機性炭素濃度は平均 11.2mg/L であった。また流入水フェノール濃度は 0～651 日は平均 483mg/L、652～700 日は 940 mg/L と一定であったのに対し流出水のフェノール濃度は運転初期からほとんど 1mg/L 以下であって負荷量の変化に対してほとんど影響は見られなかった。

ここでは、各負荷操作条件下で、図 3 及び 4 で示される指標が安定化した後（定常運転期間）での処理特性について考察し、運転開始初期や負荷変動直後の応答については後で考察を試みる。

反応器 1 及び反応器 2 の定常運転期間中の平均水質及び除去率を表 3 及び表 4 に示した。反応器 1 では流出水平均フェノール濃度は 0.2～1.8mg/L の範囲にあり 99.8% の高い除去率が得られた。流出水 CODcr 濃度は 80.7～184 mg/L の範囲にあり除去率は 94% 以上であった。又、流出水の溶解性有機炭素濃度は 8.1～40.8 mg/L であり、除去率は 95% 以上であった。反応器 2 では流出水フェノール濃度は 0.1～0.4mg/L の範囲にあり 99.9% の除去率であった。さらに流出水 CODcr 濃度は 42.7～108.2 mg/L で除去率は 93% 以上であった。流出水溶解性有機炭素は 4.8～9.0mg/L で、除去率は 98% 以上であった。このように両方の反応器とも充填活性炭当りの COD 負荷率を 40 gCOD/kg-GAC・日（COD 流動床容積負荷率 14kgCOD/m³・日）まで上げてても定常期になると良好な処理結果が得られた。これらの結果から活性炭負荷率と除去速度の関係を全 CODcr 及びフェノー

TABLE 3 Steady-State Performance for Reactor 1

Time, day	247-350	364-608	625-651	670-700
CH ₄ Production Rate, L/day	2.5	4.7	10.7	23.2
Phenol				
Influent, mg/L	921	951	979	1960
Effluent, mg/L	0.2	0.7	1.8	1.6
Removal Efficiency, %	99.9	99.9	99.8	99.9
Total CODcr				
Influent, mg/L	2360	2950	3200	5990
Effluent, mg/L	80.7(54.5)	105(77.1)	184(162)	124(94.2)
Removal Effic., %	96.8(97.7)	96.5(97.4)	94.3(94.9)	97.9(98.4)
Dissolved Organic Carbon				
Influent, mg/L	938	1130	1120	2240
Effluent, mg/L	40.8	18.6	18.2	8.1
Removal Efficiency, %	95.7	98.4	98.4	99.6

(); Soluble CODcr and It's Removal Efficiency.

TABLE 4 Steady-State Performance for Reactor 2

Time, day	214-273	286-350	364-608	625-651	652-700
CH ₄ Production Rate, L/day	1.0	2.1	6.3	12.9	22.4
Phenol					
Influent, mg/L	479	474	497	482	931
Effluent, mg/L	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1
Removal Efficiency, %	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
Total CODcr					
Influent, mg/L	1560	1230	1590	1580	3080
Effluent, mg/L	95.1(42.0)	42.7(33.7)	92.8(73.3)	108(105)	96.7(69.6)
Removal Effic., %	93.9(97.3)	96.5(97.3)	95.7(96.7)	93.1(93.3)	96.9(97.7)
Dissolved Organic Carbon					
Influent, mg/L	564	508	616	480	1110
Effluent, mg/L	9.0	6.8	7.4	6.6	4.8
Removal Efficiency, %	98.4	98.7	98.8	98.6	99.6

(); Soluble CODcr and It's Removal Efficiency.

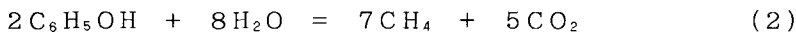
ルについてプロットしたのが図5である。全COD_{cr}及びフェノールともに直線的な関係が得られ、除去速度は充填活性炭当りの負荷率を増すに従い上昇し、40 mgCOD/g-GAC・日及び13mgフェノール/g-GAC・日の値が得られ、この負荷範囲では95%程度の除去率が得られることが示されている。

活性炭付着微生物量を把握するために反応器内の活性炭を一部採取しDNAの抽出を行った。測定したDNA値をもとに微生物量を推定した結果を表5に示した。この際、DNA量は微生物量の2%である¹⁰⁾と仮定した。DNAは反応器1では0.25~0.42mgDNA/g-GAC、反応器2では0.24~0.64mgDNA/g-GACであった。これより推定される微生物量は反応器1では12.5~21.0mgVSS/g-GAC、反応器2では12.0~32.0mgVSS/g-GACとなる。これらの値は、4,000~10,000mgVSS/L流動床容積、及び1,800~4,800 mgVSS/L容積に相当し、本反応器は高濃度の微生物を保持しうる反応器であると判断される。

反応器内活性炭の吸着能の回復を調べるために各反応器から採取した活性炭を用いて吸着実験を行い、あらたに吸着されるフェノール量をもとに、その吸着特性を未使用の新しい粒状活性炭のそれと比較した。活性炭の採取日はメタンガス生成速度から見て定常運転にあると思われる523日であった。結果として得られた吸着等温線図を図2に示した。両方の反応器の活性炭は同様な吸着特性を示した。高い平衡濃度域では両者とも未使用の新しい粒状活性炭に近い吸着特性を示した。低平衡濃度域では若干異なる傾向を示したが活性炭の生物学的再生が進行していることが伺える。

3. 3 運転開始初期の反応器の応答

本反応器の特性は、運転開始初期に顕著に表れ、かつその時の管理は重要である。反応器1及び反応器2の運転開始初期のメタンガス生成速度をその理論値とともに図6に、また流出水フェノール濃度を図7により詳細に示す。理論値は式(2)及び式(3)に基づいて算定した。反応器1のメタンガスの生成は運転の



開始後36日に観測され、その後90日まではメタンガス生成速度は一定で0.53L/日であったが、これは実験での酢酸ナトリウム供給量(2g/日)がすべて嫌気性分解したときの理論量(0.54L/日)に近いものである。90日を過ぎるとメタンガス生成速度は急激に増大し、130日前後で酢酸ナトリウム及びフェノール供給量に対する理論量(2.2L/日)を越え、210日でピークを示した。その後急速に減少し250日付近で理論量付近で一定となった。反応器2でも同様の傾向が示され、42日~90日の平均メタンガス生成速度(0.23L/日)は酢酸ナトリウム供給量(1g/日)に対する理論量(0.27L/日)に近い値を示した。90日以降メタンガス生成速度は上昇し、酢酸ナトリウム及びフェノールの供給量に対する理論量(1.1L/日)を越えて増大を続け175日でピークを示した後急速に減少し理論量付近で一定となった。このことから、両方の反応器とも生物学的には酢酸ナトリウムの嫌気性分解が先行し90日を過ぎてフェノールの分解が始まったものと考えられる。この90日までも含め120日前後までも両反応器とも流出水中のフェノール濃度は10mg/L以下に維持されてい

TABLE 5 Bacterial Mass Attached to GAC

Time, days	DNA(mg/g-GAC)		Bacteria(mg/g-GAC)*	
	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 1	Reactor 2
273	0.27	0.32	13.5	16.0
350	0.42	0.24	21.0	12.0
514	0.25	0.33	12.5	16.5
650	0.32	0.62	16.0	31.0
680	0.26	0.64	13.0	32.0

* It was postulated that DNA content in Bacteria is 2%.

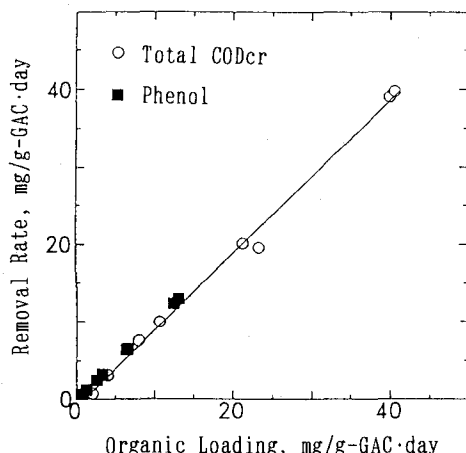


FIG. 5 Relationship Between Organic Loading and Removal Rate

た。この期間は、流入水中のフェノールは活性炭に吸着され除去されていたと判断され、事実、図3(3)及び図4(3)に示されるように、充填活性炭当りのCOD貯留量は増加している。フェノールの分解が生じ始めても、その速度より流入速度が大きい場合は充填活性炭当りのCOD貯留量は増加し続けることとなり150日前後でピーク(反応器1で400、および反応器2で200gCOD/kg-GAC)を示し、その後急速に減少し100g/kg-GACとなった。充填活性炭当りのCOD貯留量が減少するにつれてメタンガス発生速度も減少し、流入有機物の理論値に近づいている。メタンガス生成速度が理論量を越えて増大したのは運転開始初期に活性炭に吸着されたフェノールの分解が進行し活性炭の生物学的再生が行われたことを示している。このように馴致微生物の集積が少ない運転開始初期にはフェノールは活性炭に一旦吸着され、微生物量が十分集積された後通常のフェノール分解に加えて吸着フェノールの分解も進行し活性炭の生物学的再生が行われたと考えられる。

この間、反応器2の流出水中にはフェノールはほとんど見られなかった。しかし反応器1では150日付近で70mg/Lと高い値が観測された。図3(3)から150日におけるCOD貯留量は400(mgCOD/g-GAC)であり、すべてフェノールであると仮定してフェノール貯留量を求めると、フェノール1gはCOD 2.36gに相当するので、169(mgフェノール/g-GAC)と高い値となる。図2および式(1)に示した活性炭の吸着特性からすると流出水中のフェノール濃度は140mg/Lとなり、また400mgCODの内400-100=300mgCODがフェノールであるとする、流出水中のフェノール濃度は50mg/Lとなる。これらより活性炭のフェノール吸着量が一時的に飽和に近づいたためと考えられる。

このように、この反応器では、活性炭の吸着能力により阻害物質の阻害効果を緩和させる能力があり、スタートアップ操作では、廃水の希釈程度を他の担体より低くとすることができ、より早く生物の集積を図り、安定操作に入ることが出来ると判断される。

3. 5 負荷量変化に対する反応器の応答

反応器1及び反応器2の負荷量変化に対する応答例を各々図8及び図9に示した。反応器1では351日にCOD負荷率を4g/kg-GAC・日から8g/kg-GAC・日へと増大した。この時のメタンガス生成速度は増大前

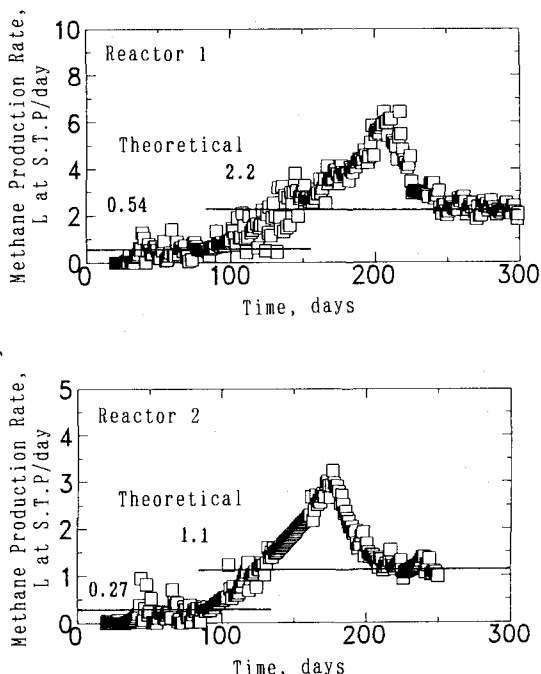


FIG. 6 Methane Production Rate during Start-up Operation

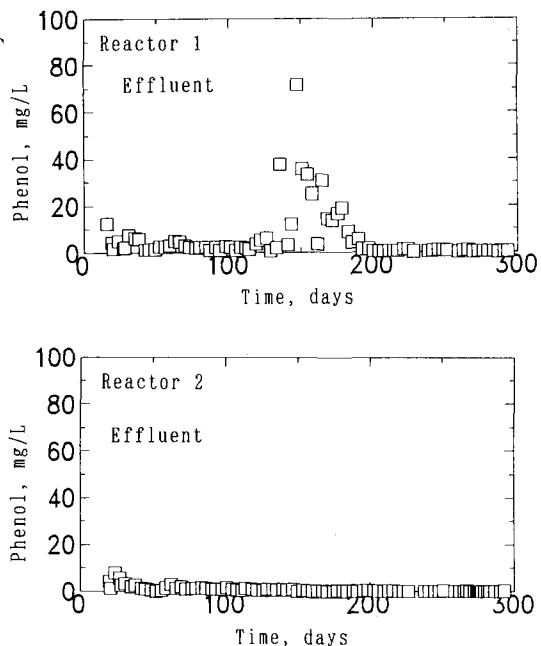


FIG. 7 Effluent Phenol during Start-up Operation

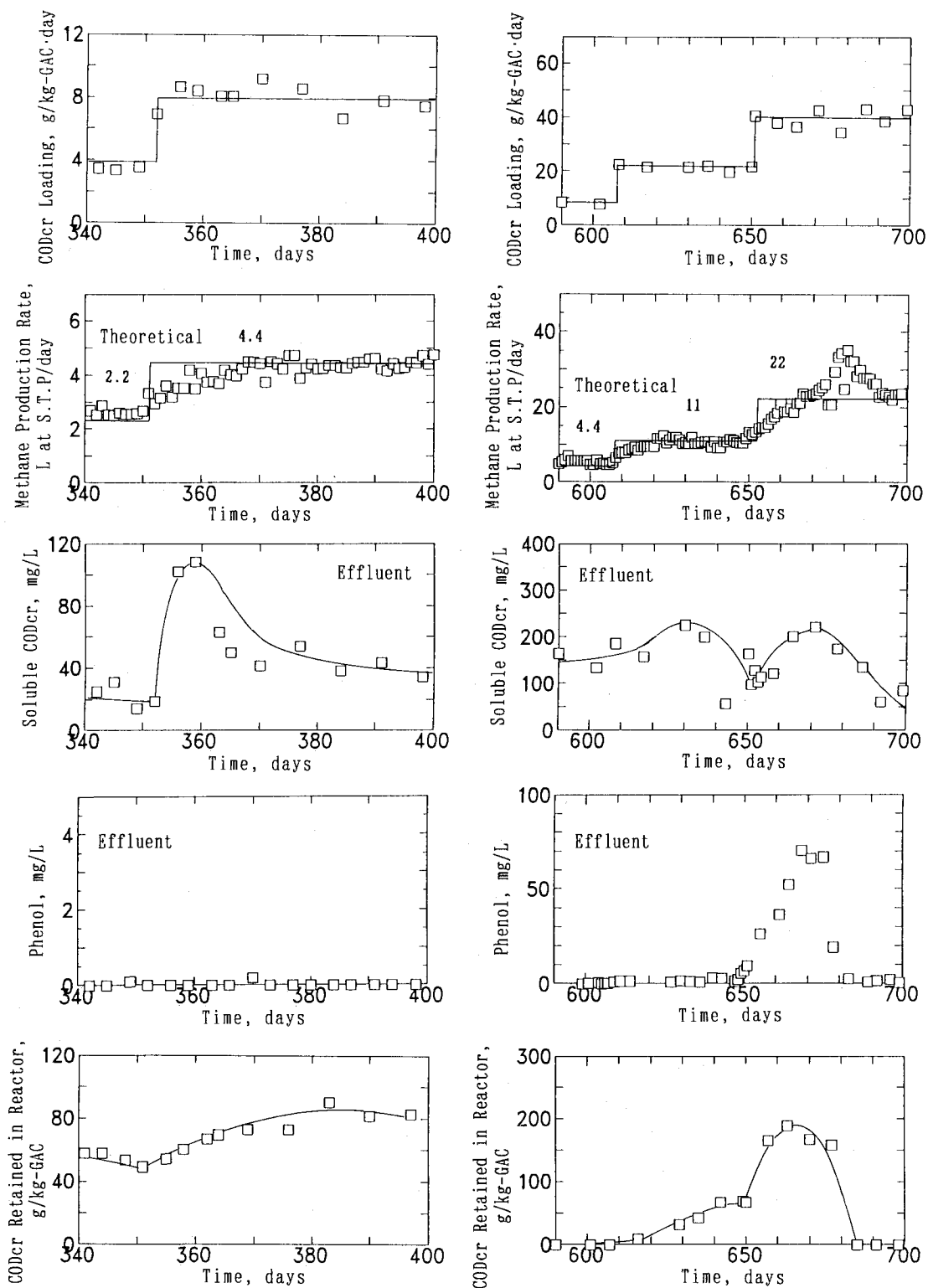


FIG. 8 Response of Reactor 1 to Shock Load of Organics

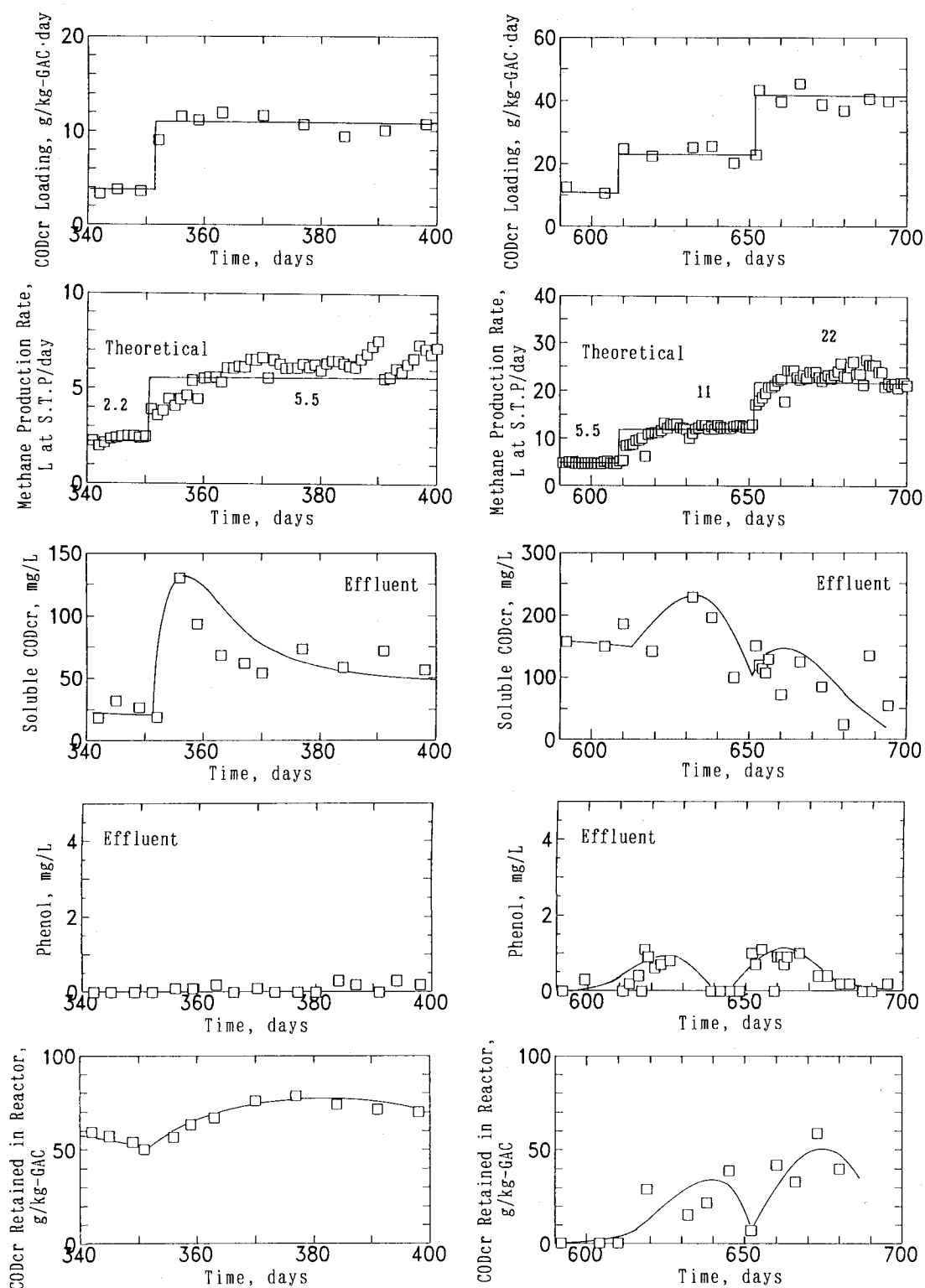


FIG. 9 Response of Reactor 2 to Shock Load of Organics

の2.4 L/日から徐々に増加し、負荷変化20日後に4.4 L/日付近で一定となった。流出水の溶解性COD_{cr}濃度は負荷率増大前の20mg/Lから急激に増加し110 mg/Lとなりその後徐々に減少する傾向を示した。しかし、この間流出水中にフェノールはほとんど見られなかった。COD_{cr}貯留量は負荷率増大前の50g/kg-GACから徐々に増加し90g/kg-GACとなり再び減少する傾向を示した。さらにCOD_{cr}負荷率を609日には21g/kg-GAC・日へ、そして652日目には40g/kg-GAC・日へと増大した。この時のメタンガス生成速度は増大前の5.5L/日から徐々に増加し10日後に11L/日で一定となった。さらに652日からは急激に増加し理論量(22L/日)を越えて増加した後680日でピークを示し、その後急速に減少し理論量付近で一定となった。流出水の溶解性COD_{cr}濃度は負荷率の変化に対応して変動し、負荷増加直後は増加するが20日前後から低下し始め安定に向かうことが示されている。流出水のフェノール濃度は609日の負荷率変化に対してはその影響は見られなかったが、652日の負荷率変化直後から増加し約20日後の670日には70mg/Lとなった。その後急速に減少し680日付近ではほとんど見られなくなった。またCOD_{cr}貯留量は609日以降徐々に増加し650日に70g/kg-GACとなり652日目からは急速に増加し190g/kg-GACとなりその後減少する傾向を示した。この、190mgCOD/g-GACを用いて、全てがフェノールであると仮定し、図2の反応器内活性炭の吸着等温線図で類推すると、放流水中フェノール濃度は40mg/L程度となり、活性炭の吸着能を越える負荷であったことが伺える。しかし、この状態でも活性炭による緩衝効果は、吸着により十分に発揮され、生物反応の阻害濃度には達せず、系は安定に向かったものと判断される。

反応器2でも同様に351日にCOD_{cr}負荷率を4g/kg-GAC・日から11g/kg-GAC・日へ増大した。この時のメタンガス生成速度は増大前の2.4 L/日から徐々に増加し約20日後には6 L/日付近で一定となった。流出水の溶解性COD_{cr}濃度は負荷率増大の直後に急激に増加し130 mg/Lとなり、その後徐々に減少する傾向を示した。この間流出水中にフェノールはほとんど見られなかった。COD_{cr}貯留量は負荷率変化後徐々に増加し80g/kg-GACとなった後減少する傾向を示した。さらにCOD_{cr}負荷率を609日目には21g/kg-GAC・日へ、そして652日目には41g/kg-GAC・日へと増大した。この時のメタンガス生成速度は増大前の5.5 L/日から徐々に増加し約10日後に11L/日付近で一定となった。652日目からは再び増加し始め理論量(22L/日)をわずかに越えたが最後は理論量付近で一定となった。流出水溶解性COD_{cr}濃度は負荷率の変化に対応して変動し、負荷増加直後は上昇するが、その後安定の方向に低下する傾向が示された。また流出水のフェノール濃度はいずれの負荷率に対しても低く抑えられ1mg/L以下であった。COD_{cr}貯留量も負荷率の変化に対応して変動したが670日には60g/kg-GACと低い値であった。

これらのことから急激な負荷率の増大に対し粒状活性炭付着微生物の基質分解活性は瞬時に対応できなく、流出水中のCOD_{cr}濃度は一時的に高くなるが、時間の経過とともに微生物量が増え、負荷量に応じた基質分解活性の新たな平衡に達し流出水質も安定するものと考えられる。この間フェノールは、粒状活性炭に吸着され反応器内COD_{cr}貯留量は増加するものの流出水中にはほとんど見られない。しかしCOD_{cr}貯留量が増加し飽和値を越えたとき流出水のフェノール濃度が一時的に高くなるものと考えられる。さらに活性炭に吸着されたフェノールも付着微生物により徐々に分解され粒状活性炭の生物学的再生がなされるものと考えられる。このように粒状活性炭は負荷量変化に対する緩衝能を有しており、フェノールに関しては一貫して安定な水質が得られた。

4. まとめ

粒状活性炭流動床型嫌気性反応器を用いて高濃度フェノール廃水の連続処理実験を実施し、反応器への流入水有機基質濃度及び流入水量を種々に変えてその処理特性を検討した。特に定常運転時の処理特性、運転開始初期における反応器の挙動及び段階的な負荷変化に対する反応器の応答に注目して考察した。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 全COD_{cr}及びフェノールについて定常運転中の負荷率と除去速度の間には直線的関係が得られ、本実験条件下では、40mgCOD/g-GAC・日及び13mgフェノール/g-GAC・日の除去速度に達し、95%以上の除去が達成され

ることが示された。

(2) メタンガスの生成は反応器1では運転開始後35日から、反応器2では42日から見られたが、運転開始初期には生物易分解性の酢酸ナトリウムの分解が先行し、フェノールは反応器内の粒状活性炭に吸着された。フェノールの生物分解は90日目から開始され、その後付着微生物による活性炭吸着フェノールの分解も進行して、一時期流入有機物相当量以上のメタンガスが発生し、活性炭の生物学的再生が行われた。

(3) 急激な負荷量の変化に対して両方の反応器とも粒状活性炭に付着している微生物の基質分解活性は増大した有機物負荷に瞬時に対応できなく、一時的にCOD濃度は若干悪化するが、時間の経過とともに負荷量に応じた基質分解活性の新たな平衡に達し処理水質は安定する。この間フェノールは粒状活性炭に吸着され、流出水中の濃度は低く抑えられた。負荷が大きな場合は一時的にフェノール濃度が上昇するが、本実験条件下では、十分に吸着による緩衝が働き、 $40\text{mgCOD/g-GAC}\cdot\text{日}$ ($14\text{kgCOD/m}^3\text{流動床}\cdot\text{日}$) あるいは $13\text{mgフェノール/g-GAC}\cdot\text{日}$ ($4.5\text{kgフェノール/m}^3\text{流動床}\cdot\text{日}$) でも98%以上の処理効果が得られた。また、粒状活性炭吸着フェノールも付着微生物により徐々に分解されて活性炭の生物学的再生がなされた。

(4) 反応器の平衡時に採取した粒状活性炭の吸着特性と未使用の粒状活性炭のそれを比較したが活性炭の生物学的再生が十分進行していることが確認された。

(5) 活性炭付着微生物量は、反応器1では $0.25\sim0.42\text{ mgDNA/g-GAC}$ 、反応器2では $0.24\sim0.64\text{ mgDNA/g-GAC}$ であった。これより推定される微生物量は反応器1では $12.5\sim21.0\text{ mgVSS/g-GAC}$ 、反応器2では $12.0\sim32.0\text{ mgVSS/g-GAC}$ となる。これらの値は、 $4,000\sim10,000\text{mgVSS/L}$ 流動床容積、及び $1,800\sim4,800\text{ mgVSS/L}$ 容積に相当し、高濃度の微生物量を保持しうる反応器であることが示された。

以上により、この反応器の高濃度フェノール廃水処理に対する適応性の高さが示された。

参考文献

- 1) Wang, Y.T., Suidan, M.T., Rittman, B.E. (1986) Anaerobic treatment of phenol by an expanded-bed reactor, Water Pollut. Control Fed., Vol.58, No.3, p.227.
- 2) Gardner, D.A., Suidan, M.T., Kobayashi, H.A. (1988) Role of GAC activity and particle size during the fluidized-bed anaerobic treatment of refinery sour water stripper bottoms, Water Pollut. Control Fed. Vol.60, No.4, p.505-513.
- 3) Suidan, M.T., Najm, I.N., Pfeffer, J.T., Wang, Y.T. (1988) Anaerobic Biodegradation of Phenol: Inhibition Kinetics and System Stability, Journal of the Environmental Division, ASCE, Vol.114, No.6, pp.1359-1376
- 4) 津野 洋, Suidan, M.T. (1990) 粒状活性炭流動床型嫌気性反応器による石炭ガス化廃水の処理特性のモデル化に関する研究, 水質汚濁研究, 13, 8, 515-524
- 5) 津野 洋, Suidan, M.T. (1990) 数理モデルによる粒状活性炭流動床型嫌気性反応器での石炭ガス化廃水処理の操作因子に関する研究, 水質汚濁研究, 13, 12, 813-820
- 6) 河村正純、津野洋、宗宮功、芳善根 (1992) 粒状活性炭流動床反応器による含フェノール廃水のメタン発酵に関する研究 土木学会第47回年次学術講演会講演概要集 第2部 pp.822-823
- 7) 河村正純、津野洋、宗宮功 (1993) 粒状活性炭流動床型嫌気性反応器の水量負荷変動に対する応答特性 第30回下水道研究発表会講演集 pp.759-761
- 8) Khan, K.A., Suidan, M.T., Cross, W.H. (1981) Anaerobic Activated Carbon Filter for the Treatment of Phenol Bearing Wastewater Water Pollut. Control Fed. Vol.53, No.10 p.1519-1532
- 9) APHA, AWWA, WPCF (1985) STANDARD METHOD, 16th EDITION
- 10) 金子光美 (1974) 活性汚泥の微生物活性とその評価に関する研究 京都大学学位論文