

(47) 新規の多段型UASB反応器による脂質・タンパク質含有 廃水の高温嫌気性処理パイロットプラント実験

Thermophilic Anaerobic Treatment of a Lipid- and Protein-containing Food Industrial Wastewater by a Pilot-scale Novel Multi-staged UASB Reactor.

多川 正*、原田秀樹*、高橋弘希*、大橋晶良*、関口勇地*

Tadashi TAGAWA, Hideki HARADA, Hiroki TAKAHASHI, Akiyoshi OHASHI, Yuji SEKIGUCHI

ABSTRACT: An on-site pilot-scale experiment was conducted to investigate the process performance of our newly proposed multi-staged UASB reactor by feeding with a food industrial wastewater containing high strength of lipid and protein. The reactor was operated at a thermophilic condition (55°C) for a period of 300 days. The reactor accomplished finally 50 kgCOD-m⁻³·L⁻¹ at a soluble COD removal of 90% (corresponding to the influent COD strength of 7,000 mgCOD-L⁻¹ and HRT of 3.4 h), while the overall COD removal (based on the effluent COD-total) was considerably unsatisfactory at only around 50%. The presence of lipid, protein along with Mg and Ca ions in the raw wastewater caused a severe scum formation in the pre-acidification tank and UASB sludge bed, resulting in lessening the contact efficiency between substrate and sludge. Replacement of granules in the sludge bed by insolubilized lipid and protein caused deterioration of sludge methanogenic activity. The most optimum operational mode we established through 300 days experiment was to intentionally reject the retainment of insoluble lipid and protein fractions from UASB reactor by imposing a relatively high liquid velocity. It is recommended that for treatment of a kind of wastewater as used in this study the UASB process should serve as pretreatment for elimination of soluble organic fractions, and the subsequent activated sludge process serve as post-treatment for removal of remaining insoluble lipid/protein fractions.

KEYWORDS: multi-staged UASB, Lipid-rich wastewater, Anaerobic Wastewater Treatment, Thermophilic UASB process, scum formation

1. はじめに

現在、UASB（上昇流嫌気性スラッジブランケット）法は、アグロインダストリー系廃水等を中心に広く適用され、比較的易分解性で溶解性成分を主体とする中・高濃度の有機性産業廃水種に対しては、既に成熟段階に達した技術と見なされている¹⁾²⁾。われわれの研究グループは、現状のUASB法よりもさらに、1ランク上の高速処理性能と、適用廃水種の拡大を目的として、新世代型のUASBプロセスの開発を目指してきた。そこで、これまでにいくつかの高温（55°C）UASBリアクターのスタートアップ実験を行った結果、高温培養の嫌気性微生物叢は、中温性の嫌気性微生物叢と比較して数倍高い微生物活性を持つことから、良好なグラニュー汚泥が形成されれば、より高速な処理能力をひきだすことができることを提示した³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。しかしながら、高負荷運転時には、生成バイオガスによる攪拌効果が大きくなりすぎて、保持汚泥のウォッシュ・アウトを促進し、適切なSRTを維持することが困難になることを、実験的に示した⁸⁾。たとえば、容積負荷50kgCOD·m⁻³·d⁻¹で除去率90%の場合、リアクター単位容積当たりのガス生成量は22m³·m⁻³·d⁻¹に達し（質量論的なバイオガス生成量は概ね0.5Nm³·kgCOD⁻¹除去量である）、ほぼ標準活性汚泥法のエアレーション強度と同じになる。高負荷運転時には反応器内の生物は生成ガスによる強度のせん断力を受けることになり、ウォッシュアウト量が増殖菌体量を上ま

*長岡技術科学大学 環境システム系

(Department of Environmental Systems Engineering, Nagaoka University of Technology)

わり、結果的にプロセスが破綻することになる。すなわち、超高負荷UASB実現するためには、反応器内の生成ガスを速やかに排除し、ベッド内のガス上昇によるタービュランスを低減するようなりアクター形状を開発する必要がある。

われわれは、この問題を解決すべく、GSS（気・固・液・分離装置）を反応器縦方向に複数個配置して、生成ガスを発生原位置ですみやかに引き抜けるよう工夫した新規の多段化UASB反応器を開発し、アルコール蒸留実廃水に適用して室内規模装置を用いた長期連続処理実験によってその処理性能を検討した。その結果、これまで生物処理では著者らの知る限り前人未踏である有機物容積負荷 $100\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ （流入COD $10,000\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ 、HRT 2.4hr 、COD除去率90%）の超高速処理性能を引き出すことに成功した⁹⁾。

そこで本研究では、この多段型UASBプロセスの適用廃水種の拡大を目的として、パイロットスケール多段型高温（ 55°C ）UASBリアクター（反応器容積 0.39m^3 ）を設計・製作し、油揚げ製造工場オンサイトでの長期連続処理実験を開始し、その処理特性の把握を行った。油揚げ製造廃水は、製造工程より高温（ 60°C ）、高濃度（COD $_{\text{Cr}}$: $21,500\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ ）で排出され、原料の大豆成分由来の脂質成分、タンパク質を高濃度に含有しており、従来型の嫌気性処理プロセスの不得手とする廃水種である¹⁰⁾¹¹⁾。また同時に高濃度の有機性SS成分を含有しているため、本高温多段型UASBプロセスにおけるSS成分の挙動と反応器内でのグラニュール汚泥に及ぼす影響について評価した。

2. 実験方法及び反応器運転条件

2.1 多段型UASBパイロットスケールプラント

豆腐製造工場敷地内に設置した多段型高温UASB処理システムのフローをFig.1に示す。油揚げ製造工程から排出された原廃水は、工場内廃水ビットから送液ポンプにより原水槽（wastewater reservoir: 有効容積 $7\sim 15\text{m}^3$ ）に移送される。原水槽での滞留時間は工場稼働状況によって若干変動するものの、概して1～2日程度であった。原水槽内の原廃水はモノポンプによって沈殿槽（有効容積 0.2m^3 ）に移送され、SS成分の重力沈降分離後、上澄み部分は続く原水希釈槽（有効容積 0.2m^3 ）で処理水もしくは水道水で所定濃度まで希釈・加温され、多段型高温UASB反応器に供給された。多段型UASB反応器は、反応器容積 0.39m^3 （液張り実容量、GSS気相部は含まず）、全高 3.375m 、奥行き 0.25m の同一形状のものを、2基設置した。容積負荷とHRTの算定には、この実容積 0.39m^3 を基準とした。生成バイオガスを発生原位置ですみやかに系外に排除するために、反応器高さ方向に6つの気固液分離部（GSS）を多段型に設置した。反応器内温度は 55°C に制御した。

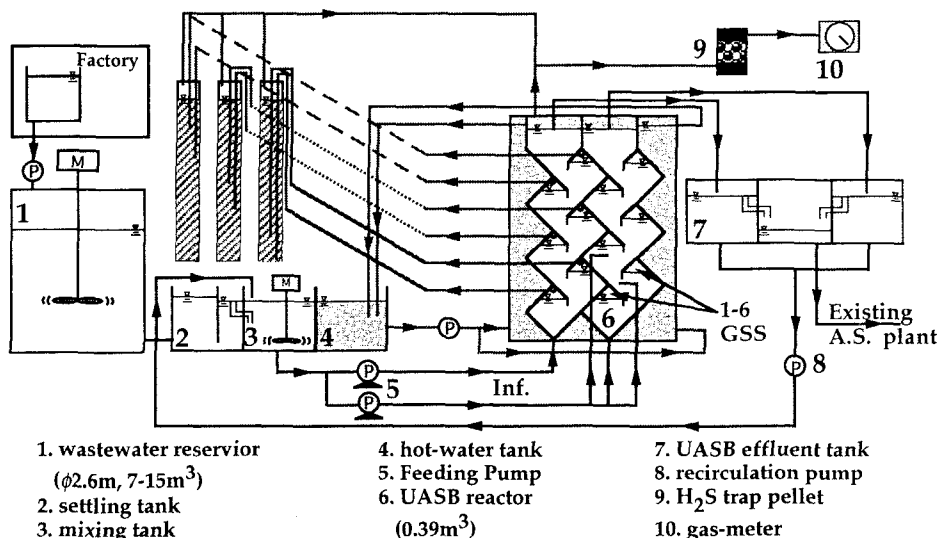


Fig.1 Flow diagram and layout of a pilot-scale thermophilic multi-staged UASB reactor receiving a soybean-curd production wastewater.

2.2 供給廃水

連続処理実験に供した油揚げ製造廃水性状をTable 1に示した。(a)には製造工程より排出される原廃水性状を、(b)には原水槽内にて廃水温度約40℃、pH無調節条件において滞留時間約1日後の廃水性状を示した。油揚げ製造工程から排出される廃水量は5~7m³・d⁻¹でCOD_{Cr}濃度は約22,000mgCOD・L⁻¹であり、BOD₅/CODは0.5程度であった。原廃水はタンパク質7,200mgCOD・L⁻¹、6,400mgCOD・L⁻¹の脂質成分(全CODの約25%)を含有し、原料の大豆に含まれている脂質の大部分は中性脂質で黄色の液状あるいは半乾性油であり、脂肪酸組成はリノール酸(C_{18:2}) 約50%、オレイン酸(C_{18:1}) 約30%で全体の8割を占めている。

原水槽における廃水性状(Table 1(b))は、酸生成反応によって、溶解性CODの約5割程がVFA化しており、そのおもな成分は酢酸、n-酪酸及びn-吉草酸であった。原水槽でのSS成分は豆腐の細塊であり、5,600mg・L⁻¹と高濃度であるが、沈殿槽での重力沈降分離により、1,000~2,000mg・L⁻¹程度まで低減した。廃水中の無機物は凝固剤である塩化マグネシウム、硫酸カルシウム由来であると考えられた。リアクターへの供給原水は、処理水もしくは水道水希釈によってCOD_{Cr}濃度3,000~7,000mgCOD・L⁻¹に調整し、25%-NaOHにより流入pHを6.5程度に調節した。また無機栄養塩類、微量元素は廃水中に豊富に存在しているため添加しなかった。

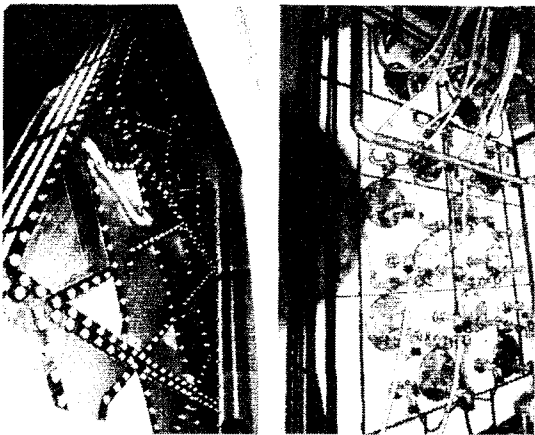


Photo 1. Photographs of a multi-staged UASB reactor.

Table 1 Characteristics of the soybean-curd manufacturing wastewater used in this study.

		(a) Raw wastewater	(b) wastewater reservoir
pH		5.4	4.3
Temp. (°C)		57	42
COD _{Cr} (mgCOD/L)	total	21520 (2010)	24480
	sol.	14240 (2060)	12940
BOD ₅ (mg/L)	total	10300 (1560)	14375
	sol.	6730 (980)	8950
C/N ratio		8.9	7.98
SS (mgSS/L)		5010 (1510)	5613
VSS (mgVSS/L)		4850 (1460)	5463
VFA (mgCOD/L)		C ₂ : 42, C ₃ : 6 C ₄ : 6	C ₂ : 1037, C ₃ : 268 C ₄ : 3888, C ₅ : 1101
protein (mgCOD/L)	total	7150 (390)	6807
	sol.	3280 (510)	3371
carbohydrate (mgCOD/L)	total	6670 (1410)	1864
	sol.	6610 (820)	1007
lipid (mgCOD/L)	total	6440 (320)	6787
	sol.	2940 (140)	1348
total-N (mgN/L)	total	890 (160)	1050
	sol.	450 (80)	435
mineral (mg/L)		K:451, Ca:436, Mg:267, P:37	

() standard deviation, n=3

2.3 反応器操作条件

(1) 植種汚泥: 反応器に植種した汚泥は、中温実機グラニュール汚泥を無基質条件下で数年間放置していた不活性グラニュール汚泥(高温(55℃)条件下において、メタン生成活性は観察されなかった。)と高温アルコール

蒸留廃水グラニューール汚泥（COD容積負荷 $20\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、除去率90％程度）の2種類の混合汚泥を用い、中温汚泥:8,111gVSS、高温汚泥:427gVSSずつ合計8,538gVSS、 $(21.9\text{ gVSS}\cdot\text{L}^{-1})$ 植種した。

(2) 反応器運転条件：300日間の連続実験期間は、原廃水の希釈方法によって、三つのフェイズに範疇される。運転期間0～75日目（Phase 1）、170日目以降（Phase 3）は、処理水循環によって希釈を行い、76日目～169日の期間（Phase 2）は水道水希釈を用いた（図中に破線で示した）。また、運転開始後125日目において、処理性能の向上のため、反応器の廃水流入部の改造（基質と汚泥との接触促進）を行った（図中に実線で示した）。

2.4 保持汚泥のメタン生成活性試験

保持汚泥のメタン生成活性の推移を、植種汚泥（0日目）、151日目（ $10\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ）、227日目（ $20\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ）、282日目（ $30\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ）について追跡した。メタン生成活性試験は、122ml容量のセラムバイアルを使用し、UASB反応器サンプリング・ポート2（底部より0.825m）から採取したグラニューール汚泥（嫌気条件下でホモジナイズしたもの）に対して、 55°C 温度条件下で行った。バイアル試験基質には、酢酸、プロピオン酸、水素（ $\text{H}_2:\text{CO}_2=80:20$ 、 1.4 atm ）および原廃水（油揚げ製造廃水）を用いた。バイアルの振とうにはロータリーシェーカー（130rpm、振とう半径5cm）を用い、各基質条件につき2本ずつ測定を行った。また油揚げ製造廃水基質については実験期間を通して初発COD濃度を $3,000\text{ mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ に設定して試験を行った。その他のバイアル基質の設定は既報⁴⁾に準拠した。

2.5 分析方法

CODの測定は、HACH：化学的酸素要求量分析方法によった。溶解性CODの測定は、サンプルを高速遠心分離器（久保田：ハイスピード冷却遠心器7820）で遠心分離（ $15,000\text{ rpm}$ 、 10 min 、 4°C ）させた上澄みについて測定を行った。その他の分析項目（発生バイオガス組成、VFA濃度など）は既報⁴⁾の方法に準じた。

3. 実験結果及び考察

3.1 リアクター廃水処理特性

Fig.2にパイロットスケールUASBリアクターによる300日間の連続処理実験結果を示した。容積負荷の上昇は、おもにHRTの短縮によって行い、その後、流入COD濃度の増加も併用した。Phase 1（処理水循環運転）では、容積負荷 $2\sim 12\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ で運転を行ったが、プロピオン酸の蓄積（ $500\sim 1,700\text{ mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ ）によって溶解性COD除去率（流入CODはトータル基準、流出CODは溶解性基準で算出）は50％程度しか達成できなかった。このような、高温嫌気性処理プロセスでの不安定処理時のプロピオン酸の特異的な蓄積現象は多く報告されている¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。

Phase 2の水道水希釈運転では、125日目くらいまでに容積負荷 $25\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ で溶解性COD除去率75％程度にまで処理性能が改善した。パイロット・スケール実験と並行して、同一基質を用いてラボスケール多段高温UASB反応器（反応器容量25L）を運転した。ラボスケール実験では、COD容積負荷 $70\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ の高負荷運転においても溶解性COD除去率は90％以上を維持し、パイロット・スケール装置と比較して優れた処理性能を発揮した。これは、パイロット・スケール装置の原水流入部の構造が不適切で、供給された基質の分散が不完全で反応器内で短絡流（ショートカット）を引き起こしやすく、保持汚泥と基質との接触効率が不十分であったことが原因と考えられた。そこで、運転開始後125日目に廃水流入部の分散構造の改善を行い、再スタートアップを行った。再スタートアップ後約50日間で容積負荷 $25\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ で溶解性COD除去率93％の高い処理性能を達成した（Fig. 2-a,c）。

Phase 3では、アルカリ添加量の節約のため原水槽への処理水循環を行い、UASB反応器は容積負荷 $30\sim 40\text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ で運転された（流入pHは6に設定した）。その結果、原水槽水面上部および沈殿槽に高粘性のスカムが生成し、反応器GSS部位の気液接触面に大量のスカム汚泥が蓄積した（190～210日目頃）。このため、基質-汚泥の接触効率の低下、短絡流の生成、処理水循環による流入固形成分（VSS）濃度の上昇（Fig.4）等に

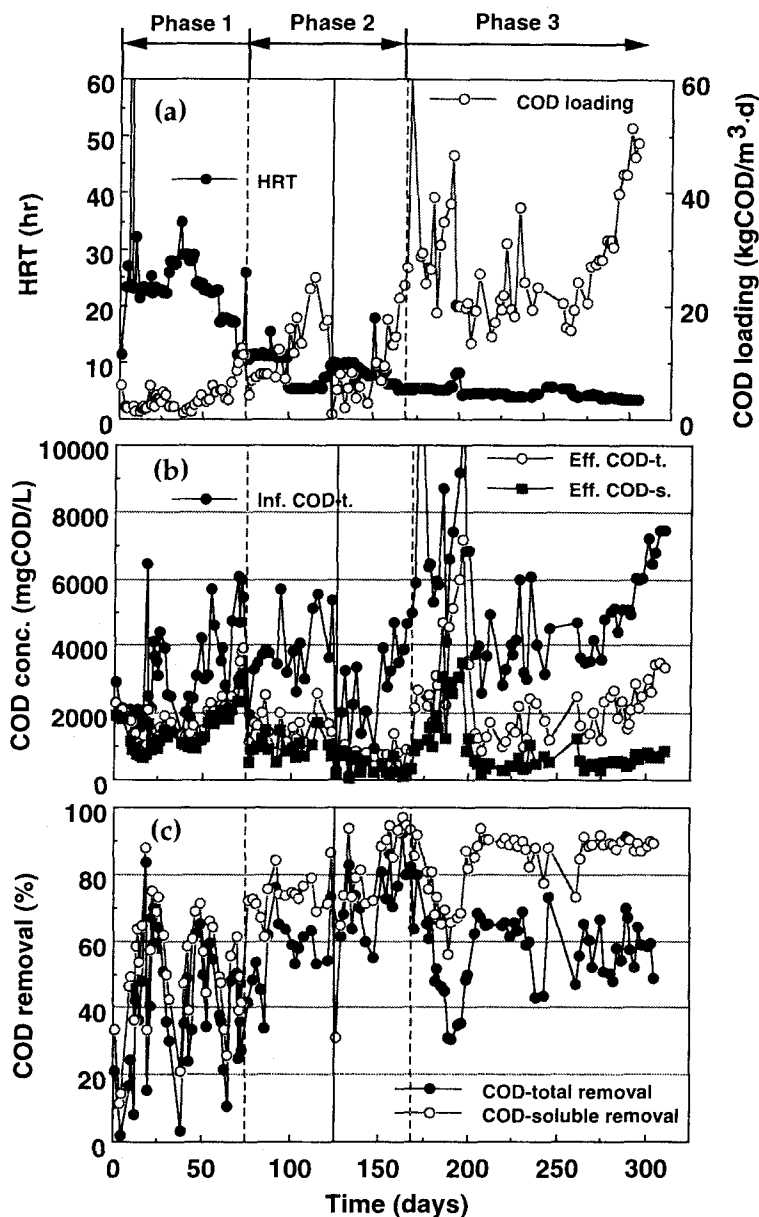


Fig.2 Process performance of pilot-scale thermophilic (55°C) multi-staged UASB reactor treating a soybean-curd manufacturing wastewater:
 (a) COD loading and HRT, (b) CODs of the influent-total, the effluent-total, and the effluent-soluble, (c) COD removals based on influent-total vs. effluent-total (referred to as COD-total removal) and based on influent-total vs. effluent-soluble (as COD-soluble removal).

よって、溶解性COD除去率は急激に低下し、処理水中に高濃度の酢酸 (1,500mgCOD・L⁻¹)、プロピオン酸 (1,200mgCOD・L⁻¹) の蓄積が観察された (Fig.5)。また、GSS部気液界面には2,000~3,000mgCOD・L⁻¹程度の高級脂肪酸 (Long-chain fatty acid:LFA) (C_{18:1}:640mgCOD・L⁻¹, C₁₈:1,350mgCOD・L⁻¹, C₁₆:910 mgCOD・L⁻¹) の蓄積が観察された。その後、容積負荷を20kgCOD・m⁻³・d⁻¹程度まで低下させて連続運転を続け

たが、GSS部気液界面のスカム蓄積を抑制することができなかったため、260日目に、原水槽への処理水の循環を停止し（アルカリ剤は供給）、さらに274日目には原水槽のアルカリ剤の添加を停止した。その結果、GSS部気液界面のスカム蓄積は低減し、ベッド部での汚泥の活発な流動が観察され、COD容積負荷45～50kgCOD・m⁻³・d⁻¹で溶解性COD除去率90%にまで処理性能は向上した。処理水中のVFA濃度は、酢酸50～60mgCOD・L⁻¹、プロピオン酸60～80mgCOD・L⁻¹と良好な除去が行われていた。一方、流入固形性基質（VSS）は線流速に乗って反応器内を素通りするだけなので、トータルCOD除去率は55%にとどまった。Fig.3に連続実験期間中のCOD除去速度とメタン転換速度の関係を示した。これより、COD除去速度とメタン転換速度には正の相関が見られ、その傾きは0.90であり、除去されたCODの90%がメタンガスとして回収された。

Fig.4に流入水と流出水中の固形物（VSS）濃度の経時変化を示した。運転開始後200日目頃の流入-と流出-VSS濃度の急激な上昇は、前述のように蓄積スカムによるGSS閉塞により、流出VSS濃度が上昇し、処理水循環による流入-VSS濃度が連鎖的に上昇したためと考えられる。また同一廃水を用いた実験室規模多段型UASB実験結果においても、流入-VSS濃度が2000mg・L⁻¹以上になると、Fig.6に示したように汚泥の空洞化、浮上による汚泥流出が発生し、プロセスが破綻する現象が観察された。この現象は、高温グラニュールは中温グラニュールと比較して脆弱である（機械的強度が小さい）¹⁶⁾こと、および高負荷運転時のグラニュールからの活発なガス生成に起因である。パイロットプラントにおける容積負荷50kgCOD・m⁻³・d⁻¹の時の上昇線流速は、流入水起因で0.85m・h⁻¹、生成ガス起因で2.1m・h⁻¹程度であった。

Fig.7に生成バイオガス中のメタン濃度とメタンガス生成量の経日変化を示した。メタン濃度は実験期間を通じて70～80%程度で推移しており、またメタンガス生成量は容積負荷50kgCOD・m⁻³・d⁻¹時で4.5Nm³・CH₄・d⁻¹と非常に高く、リアクター単位体積当たり（メタンガス生成量を反応器容積で除した）12Nm³・CH₄・d⁻¹と、高速廃水処理装置であると同時に高速メタン・エネルギー製造装置であることが示唆された。

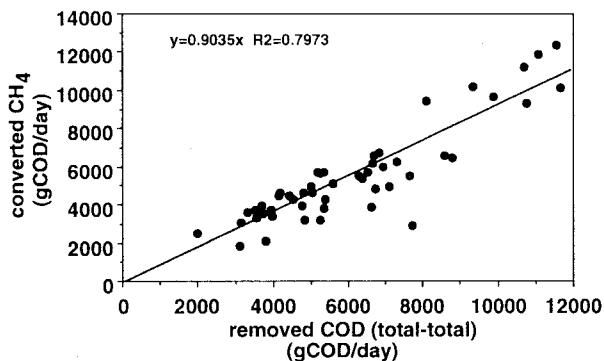


Fig.3 Relationship between COD removal and CH₄ conversion during 300 days operation.

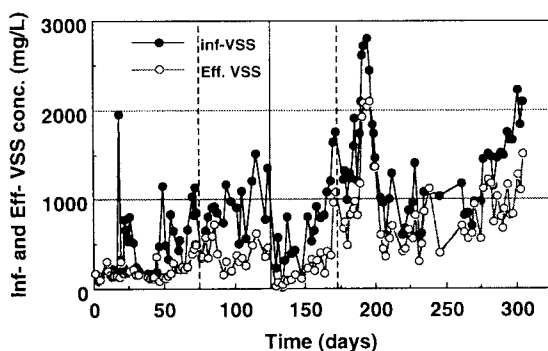


Fig.4 Time course of VSS in the influent and in the effluent.

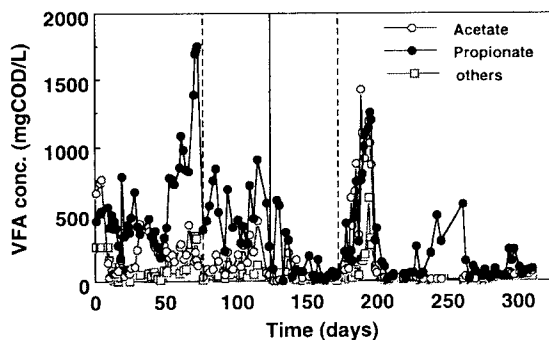


Fig.5 Time course of volatile fatty acids (VFA) in the effluent.

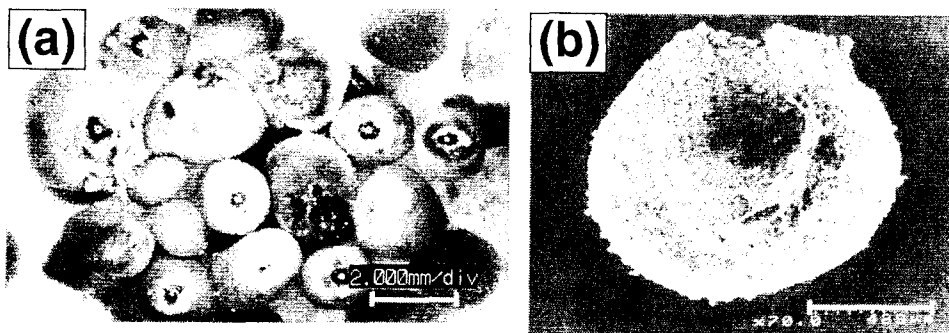


Fig.6 Photographs of (a) floating granules, and (b) inside-cavitated granules:
bar length (a) 2mm, (b) 430 μ m

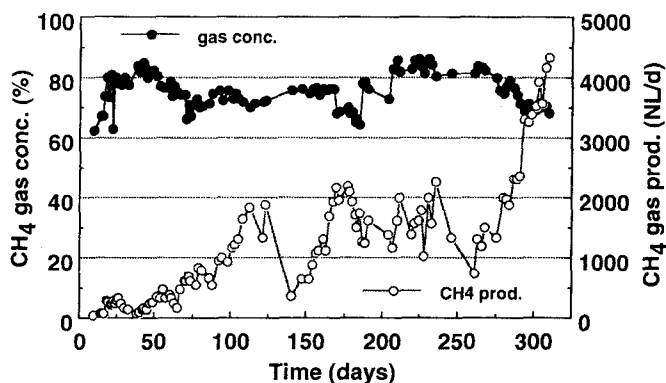


Fig. 7 Time course of methane production rate and methane composition.

3.2 反応器高さ方向の汚泥濃度プロファイル

Fig. 8 (a) に反応器高さ方向の汚泥濃度プロファイル、(b) に反応器高さ方向のVSS/SS比の経日変化を示した。容積負荷 $20\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 時の反応器高さ方向の汚泥濃度は $30,000\sim 40,000\text{mgVSS}\cdot\text{L}^{-1}$ であったが、容積負荷 $30\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ には、 $42,000\sim 45,000\text{mgVSS}\cdot\text{L}^{-1}$ と、良好なグラニューールの形成により汚泥濃度は増加している。保持汚泥のVSS/SS比は、 $20\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 時には高さ方向で有意な差は観察されず平均して $0.7\sim 0.8$ 程度であったが、 $30\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 時には反応器下部では無機沈積物が蓄積することにより、 0.5 程度まで低下している。このとき反応器下部であるポート1の汚泥は粒径 $1\sim 1.5\text{mm}$ 径の無機沈積物が多く観察された。この現象は、高温プロセスでよく観察されるが¹³⁾、さらに油揚げ製造廃水が、凝固剤 (MgCl_2)、消泡剤 (CaCO_3) 由来の無機塩を比較的高濃度に (Ca : $440\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Mg : $270\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 含んでいることも一因であると考えられる。Fig.8 (a) のプロファイル結果より求めた反応器保持汚泥量は運転開始後165日目 (容積負荷 $20\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) で $28.2\text{gVSS}\cdot\text{L}^{-1}$ であったが、その後負荷の上昇やスカム生成による汚泥の流出により反応器内の保持汚泥量は若干減少するが、運転開始後290日目 (容積負荷 $30\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) においては $24.9\text{gVSS}\cdot\text{L}^{-1}$ と十分な汚泥量を確保することが可能であった。COD汚泥負荷は、容積負荷の上昇に伴い上昇し、容積負荷 $30\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ で $1.2\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ まで上昇した。300日目現在のCOD汚泥負荷 (容積負荷 $50\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) は約 $2\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 程度であると推察される。このCOD汚泥負荷の値は易分解性のアルコール蒸留廃水などの糖系基質においては $3.4\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ⁹⁾、高濃度脂質含有廃水では $1.4\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ¹⁷⁾などと比較しても、ほぼ妥当な値であると推察される。

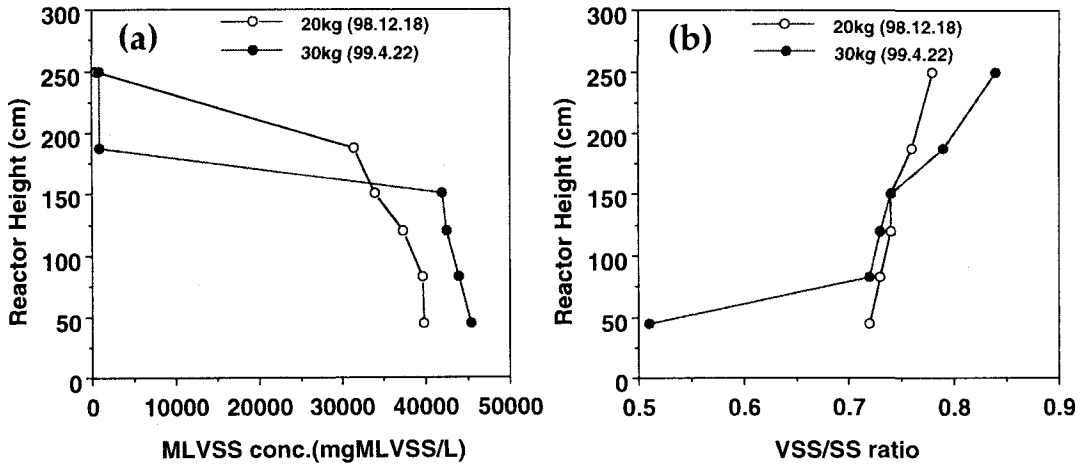


Fig.8 Profiles of sludge retainment along reactor height:
(a) MLVSS, (b) VSS/SS ratio.

3.3 保持汚泥のメタン生成活性

Fig.9に反応器保持汚泥のメタン生成活性の推移を示した。151日目におけるメタン生成活性は、125日目に基質流入部の改造から再スタートアップを行ってからまだ時間がたっていないため、酢酸 ($0.32\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)、廃水 ($0.34\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) 基質共に低い活性値であった。(プロピオン酸基質投与バイアル活性試験ではメタン生成は発現しなかった。)しかしながら H_2/CO_2 基質に関しては約 $5\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ と、中温汚泥よりも数倍高い活性値を示した¹⁸⁾。運転開始後282日目(負荷 $20\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)は、反応器内ではスカムの蓄積が毎日のように観察されており、反応器の安定的な運転が困難な期間であったにもかかわらず、酢酸基質投与で $1.3\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 、原廃水基質投与で $1.45\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 H_2/CO_2 基質投与で $5.6\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ を示し、順調な活性増加が観察された。一方、プロピオン酸基質については $0.06\text{gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ と酢酸基質活性の1/20以下で、消化汚泥なみの活性値であった¹⁹⁾。高温条件下においてはプロピオン酸からのメタン生成活性は中温条件よりもはるかに低く、分解律速になりやすいことが推察された。

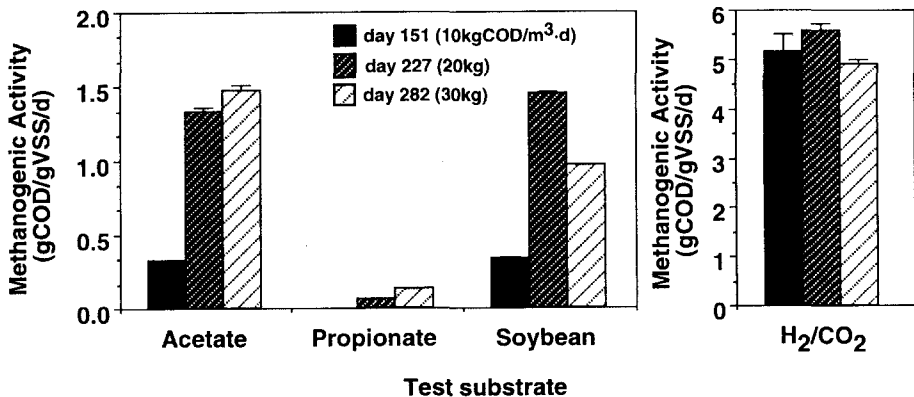


Fig.9 Changes in methanogenic activities of the retained sludge. Vial tests were conducted in duplicate at 55°C using either acetate, propionate, H_2/CO_2 , or the raw (soybean) wastewater.

3.4 スカム生成によるガス放出の妨害

反応器の連続処理実験において、Phase 3で酸生成の促進のため原水槽内へ処理水の循環及びアルカリ剤の添加を行い、原水槽内pHを6程度に制御して運転を行った。容積負荷30～40kgCOD・m⁻³・d⁻¹に設定して運転を行ったところ、高粘性のスカムが観察されるようになった。これらのスカムが反応器に流入するとGSS気相部に蓄積し生成ガスが放出できなくなり、その結果保持汚泥のウオッシュアウトが観察された (Fig.4)。

これは、多段型反応器の利点であるガス原位置放出による汚泥の高濃度拘留・流出抑制効果により反応器内部に蓄積されやすいと推察された。また流入したスカムの一部は処理水槽の上部にて浮上・蓄積した。Table 2 に Phase 3において原水槽内で発生したスカムとUASB処理水槽のスカムの分析結果を示した。分析方法は、各スカムを採取し、遠心分離 (3,000rpm, 5min, 4℃) により上澄みを取り除き、蒸留水を添加して数回洗浄をおこなった後に蒸留水に懸濁させたサンプルについて、CODcr、タンパク質、脂質、炭水化物の分析を行い、COD換算による存在比を算出した。生成したスカムはタンパク質および脂肪の塊であり、原水槽、処理水槽どちらのスカムもほぼ同じ成分であることが判明した。また処理水槽のスカムの方が反応器内を通過するため、脂質が加水分解して遊離LFAとして多く検出され、その種類もオレイン酸 (C_{18:1})、ステアリン酸 (C₁₈)、パルミチン酸 (C₁₆) といった、LFAがほとんどであった。これらLFAの高温条件下での分解速度は非常に遅く (C₁₆基質で、0.2gCOD・gVSS⁻¹・d⁻¹程度、酢酸基質の1/3 (0.58gCOD・gVSS⁻¹・d⁻¹)、水素基質の1/28(5.6gCOD・gVSS⁻¹・d⁻¹)¹⁷)、反応器内で加水分解までは律速にはならず進行するが、その後のβ酸化による脂肪酸の低級化が律速となっていることが判明した。また中性域ではLFAは電離して陰イオンとして存在しており、廃水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンと結合して不溶性の石鹸かすを形成する¹⁰⁾。このため、原水槽に処理水を循環することにより酸生成反応が進行すると、油揚げ製造に用いられる凝固剤中のマグネシウム塩 (MgCl₂) が結合してスカム (不溶性石鹸) が生成されやすくなることが推察された。本研究で用いた高粘潤なスカムを発生しやすい廃水種では、比較的高い液上昇線流速で操作し、生成スカムや流入水固形性成分のスラッジベッド内への蓄積を回避する運転方法が有効であると判明した。

Table 2 Characteristics of scum/insolublized organics present in the wastewater reservoir and in the UASB effluent reservoir.

	unit	wastewater reservoir	UASB effluent reservoir.
VSS/SS ratio	-	0.98	0.81
CODcr	(mgCOD/gVSS)	1945.6	2049.1
BOD/COD	-	0.48	0.52
protein	(mgCOD/gVSS)	1149.4	990.3
carbohydrate	(mgCOD/gVSS)	99.6	16.7
lipid	(mgCOD/gVSS)	777.3	1087.7
protein	(%)	56.7	47.3
carbohydrate	(%)	4.9	0.8
lipid	(%)	38.4	51.9
TKN	(mgN/gVSS)	127.1	98.8
Total LFA	(mgCOD/gVSS)	78.8	594.3
Total LFA / lipid	(%)	10.1	54.6
LFA composition	(%)	C ₁₂ : N.D., C ₁₄ : 0.17, C ₁₆ : 19.2 C ₁₈ : 32.0, C _{18:1} : 48.6	C ₁₂ : 0.1, C ₁₄ : 1.5, C ₁₆ : 53.2 C ₁₈ : 13.1, C _{18:1} : 32.2

4. 結論

パイロットスケール多段型高温UASB反応器による油揚げ製造工場オンサイトでの連続処理実験の結果、以下のような知見を得た。

1. スタートアップ後約300日で、COD容積負荷は $50\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、溶解性COD除去率90%、HRT3.4時間の高速処理を許容した。除去されたCODのうち90%はメタンガスに転換され、1日あたり $12\text{Nm}^3\text{-CH}_4\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ のメタン・エネルギーが廃水から回収された。またこの容積負荷は従来までの反応器による脂質含有廃水の数倍高い容積負荷である。
2. 植種汚泥として主に中温不活性グラニュール汚泥を用い、高温（55℃）条件下でスタートアップを行った結果、処理水中に高濃度のVFAの蓄積が観察され、処理水の循環を行うことにより、未分解のVFAが高濃度で濃縮され、安定的な除去が得られなかった。その後水道水により希釈を行うことで流入水中のVFA濃度を低下させることにより、高温条件においてのグラニュレーションが進行した。また、最も蓄積したVFAはプロピオン酸であった。
3. 原廃水中の脂質、タンパク成分の不溶化によって高粘性のスカムが生成し、反応器内GSS部気液界面に蓄積した。その結果、汚泥-基質の接触効率が低下し、高速処理性能を阻害した。このような、高粘稠なスカムを発生しやすい廃水種では、比較的高い液上昇線流速で操作し、生成スカムや流入水固形成分のスラッジベッド内への蓄積を回避する運転方法が有効であることを提示した。

謝辞：本研究はNEDO（新エネルギー産業技術総合開発機構）の最先端分野研究開発提案公募事業の助成を受けた（課題番号97E代11-011、研究代表者：原田秀樹）ことを付記し、ここに関係各位に深謝いたします。

参考文献

- 1) 原田秀樹,大橋晶良：高温条件下での嫌気性グラニュールの形成 ―”夢の超高速” 嫌気性廃水処理プロセスの実現化―,水環境学会誌,21,10,635-639,1998.
- 2) Lettinga,G., Field,J.,van Lier,J., Zeeman,G., and Hulshoff Pol,L.W.:Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future,Wat. Sci. Tech.,35,10,5-12,1997.
- 3) 珠坪一晃,原田秀樹,曾怡慎,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, 57-67, 1994.
- 4) 珠坪一晃,原田秀樹,鈴木宏誌,桃井清至,大橋晶良,高温UASBリアクターによるアルコール蒸留廃水処理特性と保持微生物群の生態学的挙動,環境工学研究論文集, 32, 201-212, 1995.
- 5) 上村繁樹,原田秀樹,上昇流嫌気性汚泥床（UASB）法による高温・高濃度排水処理に関する研究現況,用水と廃水, 37, 23-30, 1995.
- 6) Sekiguchi, Y., Kamagata, Y., Nakamura, K., Ohashi, A., and Harada, H.:Phylogenetic diversity of mesophilic and thermophilic granular sludges determined by 16SrRNA gene analysis,Microbiology,144,2655-2665,1998.
- 7) Sekiguchi, Y., Kamagata, Y., Nakamura, K., Ohashi, A., and Harada, H.:Fluorescence in situ hybridization using 16SrRNA targeted oligonucleotides reveals localization of methanogen and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules,Appl.Env.Microbiol.,65,1280-1288,1999.
- 8) Syutsubo, K., Harada, H., and Ohashi, A.:Granulation and sludge retainment in start-up of a thermophilic UASB reactor.,Wat.Sci.Tech.,38,8-9,349-357,1998.
- 9) 原田秀樹,珠坪一晃,大橋晶良,関口勇地,多川 正:新規の多段型高温UASBリアクターによる超高速廃水処理装置の実現化 ―アルコール蒸留廃水的高速処理特性と高濃度生物保持能の評価 ―,環境工学研究論文集,34,

327-336,1997

- 10) Hanaki, K., T. Matsuo, and M.Nagase: Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process, *Biotechnol. Bioengineering*, 23, 1591-1610, 1981.
- 11) Sam-Soon, P., R. E. Loewenthal, Wentzel, M.C. And Marais, G.V.R.: A long-chain fatty acid, oleate, as sole substrate in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor systems, *Water SA*, 17, 31-36, 1991.
- 12) Uemura, S., and Harada, H., Microbial characteristics of methanogenic sludge consortia developed in thermophilic UASB reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39, 654-660, 1993.
- 13) Uemura, S., and Harada, H., Inorganic composition and microbial characteristics of methanogenic granular sludge grown in a thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Appl. Microbiol. Biothechnol.*, 43, 358-364, 1995.
- 14) van Lier, J.B., Grolle, K.C.F., Stams, A.J.M., de Macario, E.C., and Lettinga, G., Start-up of a thermophilic upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor with mesophilic granular sludge, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 130-135, 1992.
- 15) Harada, H., Uemura, S., Chen, A.C., and Jayadevan, J.: Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor., *Bioresource Technology*, 55, 215-221, 1996
- 16) G.Quarmby and C.F.Forster: A comparative study of the structure of thermophilic and mesophilic anaerobic granules, *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 493-498, 1995
- 17) 多川 正, 大橋晶良, 原田秀樹: 新規の多段型高温UASBリアクターによる高濃度脂質含有廃水の嫌気性処理特性, *環境工学研究論文集*, 35, 51-60, 1998.
- 18) 珠坪一晃, 原田秀樹, 大橋晶良: 高温メタン発酵系における酢酸酸化・水素生成経由のメタン生成経路の生態学的意義, *環境工学研究論文集*, 33, 205-214, 1996.
- 19) Syutsubo, K., Harada, H., Ohashi, A., and Suzuki, H.: An effective start-up of thermophilic UASB reactor by seeding mesophilically-grown granular sludge., *Wat. Sci. Tech.*, 36, 6/7, 391-398, 1997