

(4) 多段型高温 UASB リアクターによる焼酎蒸留粕液画分的高速メタン発酵処理

High Rate Anaerobic Treatment of Liquid-fraction of *Shouchu* Stillage Waste
by a Multi-staged Thermophilic UASB Reactor

山田真義*、山内正仁**、大橋晶良*、原田秀樹*

Masayoshi YAMADA*, Masahito YAMAUCHI**, Akiyoshi OHASHI*, Hideki HARADA*

ABSTRACT; A long-term continuous flow experiment was conducted to investigate the process performance of a thermophilic multi-staged UASB (MS-UASB) reactor for treatment of liquid fraction of an alcohol (*Shouchu*) distillery wastewater. A demonstration scale MS-UASB reactor having a working volume of 2.5 m³ was operated at 55 °C for a period of over 400 days.

Even though *Shouchu* distillery wastewater is a typical seasonal campaign wastewater, the process shows superior capability in re-starting up. The reactor steadily allowed a significant high COD loading rate of 60 kg COD·m⁻³·d⁻¹, which is equivalent to the influent strength of 10,000-20,000 mg COD·L⁻¹ at an HRT of only 4-8 h, keeping COD removal of above 80 %. Methane gas concentration in the biogas was about 70-80% over the experimental period. A linear relationship ($R^2=0.99, 0.97$) was found between removed COD and methane production (as a COD conversion value) in Phase 1 and Phase 2. The methane conversion ratio during continuous run with barley-made (Phase1) and sweet potato-made (Phase 2) *Shouchu* wastewater were 95 % and 91 %, respectively.

KEYWORDS; thermophilic UASB process, methane fermentation, anaerobic wastewater treatment, *Shouchu* stillage wastewater, alcohol distillery wastewater, demonstration-scale UASB plant, on-site experiment

1 はじめに

焼酎蒸留粕の処理方法は海洋投棄、農地還元、飼料、プラント処理（肥料化・飼料化と生物処理、焼却処理）などが挙げられるが^{1), 2), 3)}、コスト、立地条件、季節的変動要因などの制約から九州地域で発生する本格焼酎蒸留粕の約 25 %（約 12 万トン）が海洋投棄処分されている⁴⁾。それぞれの処理方法にメリット、デメリットがあるが^{1), 5)}、今後、外的要因に操業やコストが左右されにくい自己完結型のプラント処理に移行すると考えられる。焼酎蒸留粕は水分を 90 % 程度含むため、前処理で固液分離（凝集処理、遠心分離処理、蒸発法、脱水機処理）、後処理で生物処理（活性汚泥処理、嫌気性生物処理（UASB 法、嫌気性流動床法、嫌気性回分処理法など））が有効であると考えられ、固形画分と液画分に分離してから処理する研究が盛んに行われてきた^{6)~11)}。液画分の処理方法では UASB 法を代表とする嫌気性メタン発酵処理は省・創エネルギー型リアクターであり、未利用資源のサーマルリサイクル手法として産業廃水処理分野において非常に注目されている^{12), 13), 14)}。焼酎蒸留粕の処理施設である雲海リサイクルセンターや霧島リサイクル協同組合、サザングリーン協同組合では嫌気性メタン発酵処理（UASB リアクターを改良した IC リアクター）が導入されている。この IC リアクターは中温（35 °C）メタン発酵処理で、概ね COD 容積負荷（以下、負荷とする）

* 長岡技術科学大学 環境システム工学系 (Dept. of Environ. Systems Engineering, Nagaoka University of Technology)

** 鹿児島工業高等専門学校 土木工学科 (Dept. of Civil Engineering, Kagoshima National College of Technology)

20~30 kg COD $\cdot$ m⁻³ $\cdot$ d⁻¹程度である^{15), 16)}。

われわれの研究グループが開発を行ってきた多段型高温 UASB リアクターは、中温度域の 2~3 倍のメタン生成活性を有する高温温度域 (55 ℃) 条件で運転し、優れた汚泥保持能力と生成バイオガスによる上昇線流速の低減機能、リアクター内水素分圧低減効果等の特徴を有し^{17)~20)}、甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象としたベンチスケール長期連続処理実験で、負荷 120 kg COD $\cdot$ m⁻³ $\cdot$ d⁻¹の超高負荷運転を達成した⁸⁾。

本研究では、パイロットスケールの多段型高温 UASB リアクターを焼酎メーカー敷地内に設置し、季節稼働型の実廃水 (麦及び甘藷焼酎蒸留粕廃液) を用いたオンサイト実証実験の結果を報告する。

本報は経済産業省の地域新生コンソーシアム研究開発事業 (平成 14、15 年度) に採択された「焼酎蒸留粕からのエネルギー自立・資源循環型商品システムの開発」の液画分の高速メタン発酵処理についてまとめたものである。

2 実験方法

2.1 多段型 UASB リアクター

Fig.1、Fig.2 に 本実験で用いた多段型 UASB リアクターの外観写真とフローシートを示す。UASB リアクターは、高さ 6.3 m、内径 0.8 m、容量 2.5 m³ (液浸総容積) である。リアクター内部には 5 段の GSS (Gas-Solids-liquid Separator) 装置と最上部に 1 段、計 6 基の GSS 装置を設置した。各 GSS のガス量の測定は湿式ガスメーターにより測定し、全ガス量は乾式ガスメーターにより測定した。リアクター内温度は原水希釈調整槽に設置したヒーターにより加温し、

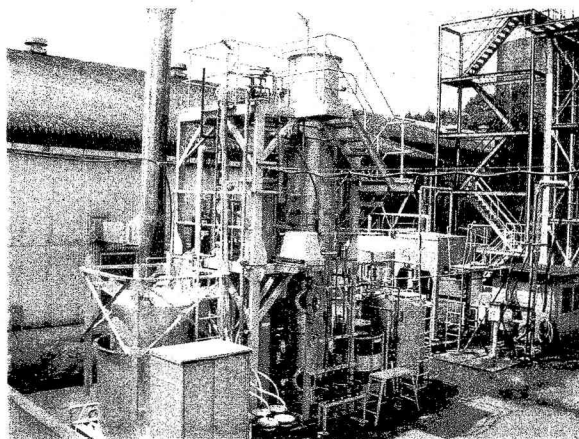


Fig.1 Photograph of a demonstration scale thermophilic multi-staged UASB reactor

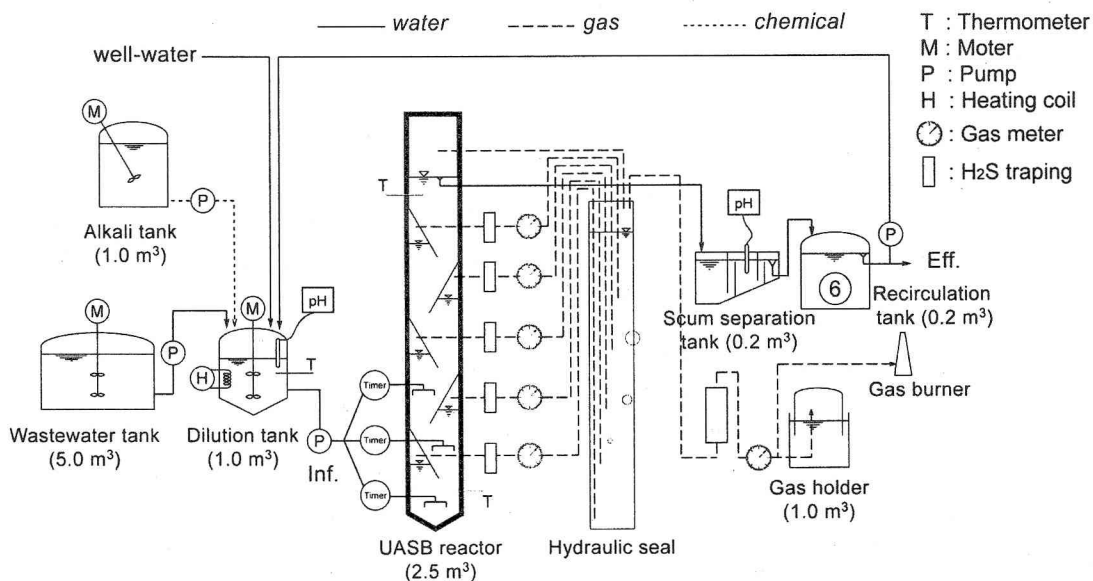


Fig.2 Flow diagram and layout of a demonstration scale thermophilic multi-staged UASB reactor

55 ℃付近に制御した。負荷と液滞留時間（HRT）の算定は液浸総容積を基準として行った。

2.2 供給基質

本研究に用いた麦及び甘藷焼酎蒸留粕廃液は、スクリュウデカンタ型遠心分離機（石川島播磨重工業（株）HS-204L 改、遠心力 3,500G）により、焼酎蒸留粕を無薬注で遠心分離した分離液（液面分）である。この廃液の組成を Table. 1 に示した。リアクターへの供給は井水または UASB 処理水で希釈を行い、流入 COD を 1,500 から 20,000 mg COD・L⁻¹ の範囲に調整した。

2.3 植種汚泥

植種汚泥のリアクター投入重量比は中温及び高温グラニュール汚泥を各々 80 %、7 %、都市下水処理場の中温（35 ℃）消化槽より採取した消化汚泥を 13 % 投入した。リアクターのスタートアップ時の汚泥量は 38.5 kg VSS・reactor⁻¹、VSS/SS は 0.90、SVI は 39.4 mL・gVSS⁻¹ であった。

2.4 リアクター運転条件

約 400 日間の連続処理実験は、供給廃水の種類によって、3 つのフェイズに区分した。実験期間 1～79 日目（Phase 1）、131～234 日目（Phase 2）、263～387 日目を（Phase 3）とした。Phase 1、3 では麦焼酎蒸留粕廃液、Phase 2 では甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象に連続処理実験を行った。Phase 3 では主に UASB 処理水循環による連続処理実験を行った。また、フェイズごとにリアクターのシャットダウンを行った（Phase 1→Phase 2：51 日間運転停止（約 30 ℃）、Phase 2→Phase 3：28 日間運転停止（約 10 ℃））。

2.5 メタン生成活性試験

メタン生成活性試験は、麦から甘藷焼酎蒸留粕廃液の切り換えシャットダウン中（Phase 2：104 日目）、甘藷焼酎蒸留粕廃液終了時（Phase 2：231 日目、負荷 50 kg COD・m⁻³・d⁻¹）、麦焼酎蒸留粕廃液スタートアップ時（Phase 3：263 日目、負荷 5.0 kg COD・m⁻³・d⁻¹）及び麦焼酎蒸留粕廃液終了時（Phase 3：327 日目、30 kg COD・m⁻³・d⁻¹）におけるリアクター保持汚泥（リアクター高さ 1.5 m より採取）について、55 ℃の温度条件下で測定した。試験基質には水素（H₂：CO₂ = 80：20、1.4 atm）、酢酸、プロピオン酸、甘藷焼酎蒸留粕廃液を用いた。また、リアクターが酸敗した直後（180 日目）、酸敗 6 日後（186 日目：5.0 kg COD・m⁻³・d⁻¹）及び酸敗 11 日後（191 日目：20 kg COD・m⁻³・d⁻¹）のリアクター保持汚泥についても同様にメタン生成活性試験を行った。詳細な手順は既報²¹⁾に準じた。

Table 1 Characteristics of *Shochu* stillage wastewater used in this study

			Shochu distillery wastewater	
			Barley	Sweet potato
pH		[-]	4.0	3.6
SS		[mg・L ⁻¹]	3,100	3,400
COD _{Cr}	Total	[mgCOD・L ⁻¹]	88,600	51,400
	Soluble	[mgCOD・L ⁻¹]	82,500	47,900
TOC		[mgC・L ⁻¹]	30,900	16,600
VFA	Acetate	[mgCOD・L ⁻¹]	2,530	5,260
	Propionate	[mgCOD・L ⁻¹]	230	716
	i-Butyrate	[mgCOD・L ⁻¹]	330	250
	n-Butyrate	[mgCOD・L ⁻¹]	200	130
	i-Valerate	[mgCOD・L ⁻¹]	56	N.D.
	n-Valerate	[mgCOD・L ⁻¹]	N.D.	N.D.
	i-Caproic acid	[mgCOD・L ⁻¹]	1,160	2,210
	n-Caproic acid	[mgCOD・L ⁻¹]	N.D.	N.D.
TKN		[mgN・L ⁻¹]	4,200	900

3 実験結果および考察

3.1 麦及び甘藷焼酎蒸留粕廃液の連続処理特性

Fig. 3 にスタートアップから約 400 日間の連続処理特性を示す。麦焼酎蒸留粕廃液を対象としたスタートアップ (Phase 1)、常温 (約 30 °C) で 51 日間シャットダウン後の甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象としたスタ

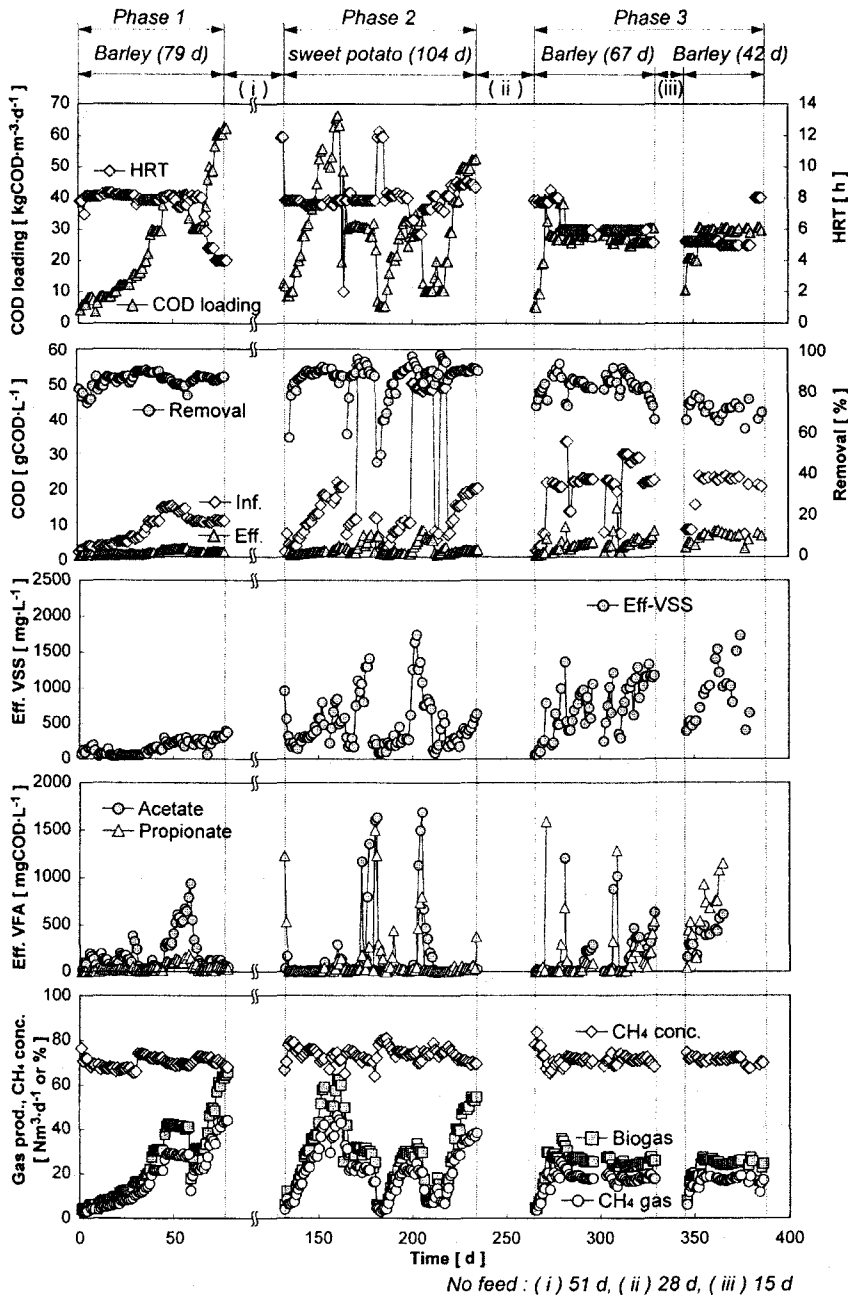


Fig.3 Process performance of multi-staged UASB reactor treating *Shochu* stillage wastewater at 55 °C

ートアップ (Phase 2)、常温 (約 10 °C) で 28 日間シャットダウン後の麦焼酎蒸留粕廃液を対象としたスタートアップ (Phase 3) の連続処理特性を示す。Phase 1 の麦焼酎蒸留粕廃液ではスタートアップから 58 日目まで HRT 固定 (8 h)、流入 COD (inf.) を高くすることで負荷を上昇させた。45 日目以降、流入 COD を $14,000 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ ($40 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) で、処理水中の酢酸濃度が上昇し、COD 除去率が 80 % 程度まで低下したことから、59 日目以降は流入 COD を $10,000 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ で固定し、HRT を短縮することで負荷上昇を試みた。その結果、74 日目に負荷 $60 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (HRT 4 h) を達成し、COD 除去率 90 %、処理水中の有機酸 $100 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度であった。

Fig. 4 に負荷 30 から $60 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ に上昇させたときの処理水の溶解性 COD、有機酸 (酢酸、プロピオン酸) 及び pH を示す。負荷 $30 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ から短期間に負荷 $60 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ に上昇させたが、処理水中の有機酸は酢酸で $200 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 、プロピオン酸で $100 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下であり、良好な負荷上昇が可能であった。

51 日間シャットダウン後の Phase 2 の甘藷焼酎蒸留粕廃液のスタートアップ (131 日目) では、HRT 固定 (8 h)、流入 COD を高くすることで負荷を上昇させた。その結果、スタートアップ後 29 日間で流入 COD $20,000 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 、HRT 8 h で負荷 $60 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ を達成し、COD 除去率 90 %、処理水中の有機酸 $200 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度であった。162 日目から、甘藷焼酎蒸留粕廃液の発泡により GSS に汚泥が流出したため、負荷 $30 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ に低下させ、一時的に消泡剤を添加し、連続処理実験を継続した。180 日目には機械的な不具合により酸敗 (pH4.6、10 時間暴露) し、酢酸、プロピオン酸が各々 $1,500 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度処理水中に残存したため、負荷を $5.0 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ まで低下させ再スタートアップを行った。5 日間程度でプロピオン酸が $200 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下に低下し、COD 除去率も 80 % に回復したが、負荷 $30 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ を許容するのに 14 日間を要した。198 日目から負荷 $30 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ で UASB 処理水循環を行い、良好な処理性能が得られた。201 日目に負荷 $35 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ に上昇させた結果、酢酸、プロピオン酸が $1,700 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $800 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 残存する結果となった。そのため、210 日目から処理水循環を停止し、井水による希釈を行い、負荷 $10 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ で処理水中の有機酸が $100 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下になるまで運転し、217 日目以降、負荷 $50 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ まで 9 日間で上昇させ、10 日間の定常運転を行った結果、COD 除去率 90 %、処理水中の有機酸 $100 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度で良好な処理性能が確認できた。

28 日間シャットダウン後の Phase 3 の麦焼酎蒸留粕廃液を対象とした連続処理実験 (263 から 387 日目) では、負荷 $30 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (流入 COD $6,000\text{--}10,000 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 、HRT 5–8 h) で主に処理水循環による運転を行った。297 から 300 日目 (4 日間)、330 から 344 日目 (15 日間)、375 から 376 日目 (2 日間) 及び 381 から 382 日目 (2 日間) に改修工事などによりシャットダウンした。短期間のシャットダウン後の再スタートアップにおいても速やかな負荷上昇が可能であった。Phase 3 の COD 除去率は 70–80 %、処理水中の有機酸が最大で $2,000 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度であった。

発生バイオガスのメタン濃度は連続処理実験期間を通じて 70~80 % 程度で推移していた。メタンガス生成量は負荷 $50 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 運転時に $20 \text{ Nm}^3 \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ($50 \text{ Nm}^3 \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{reactor}^{-1}$) であった。実プロセスの場

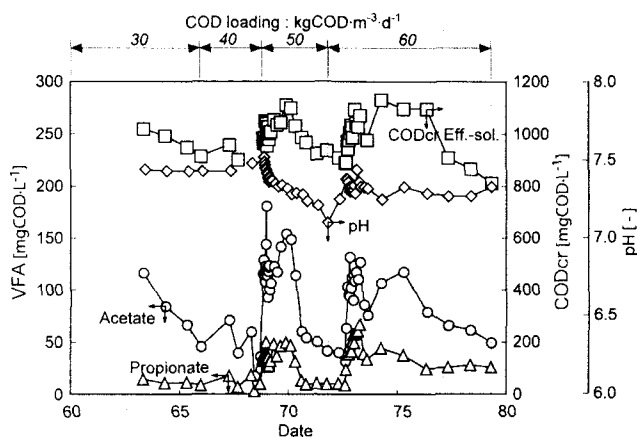


Fig.4 Time course of effluent CODcr, VFA (acetate, propionate) and pH (Phase 1 : 63-79 d)

合、希釈水に蒸留行程から排出される温水（約 60℃）を使用するため、創エネルギーリアクターであると考えられる。

3.2 各 Phase における COD 除去速度とメタン生成速度の関係

Fig. 5 にルーチンデータより求めた連続実験期間中の COD 除去速度とメタン生成速度の関係を Phase ごとに示した。Phase 1、Phase 2、Phase 3 の COD 除去速度とメタン生成速度は、相関係数が 0.99、0.97、0.75 の正の相関が見られ、その傾きは 0.95、0.91、0.95 であった。このことから、麦焼酎蒸留粕廃液を対象とした Phase 1、Phase 3 では除去 COD の 95 % がメタンガスへと転換され、残りの 5 % 程度が菌体の増殖に使われたことが分かった。甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象とした Phase 2 では除去 COD の 91 % がメタンガスへと転換され、残りの 9 % 程度が菌体の増殖に使われたことが分かった。Phase 2 で得られた値は甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象としたベンチスケール連続処理実験で得られた値（88 %）⁸⁾、脂質・タンパク質含有廃水を対象とした高温多段型 UASB リアクター処理で得られた値（90 %）と近い値であった²⁰⁾。Phase 1、3 で得られたメタンガス回収率は中温培養汚泥より若干高い値であった²²⁾。

3.3 多段型 UASB リアクター内のグラニュール保持汚泥の変化

Fig. 6 (a) にリアクター高さ方向の汚泥濃度プロファイル、(b) にリアクター高さ方向の VSS/SS 比の経日変化を示した。植種汚泥の 87 % がグラニュール汚泥であったため、HRT 8 h、平均液上昇線流速 $0.6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ でスタートアップし、リアクター高さ 4.0 m 付近まで約 $30,000 \text{ mg VSS} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度、汚泥量は $38.5 \text{ kg VSS} \cdot \text{reactor}^{-1}$ であった。36 日目にはリアクター高さ 4.0 m 付近まで $48,000\text{--}50,000 \text{ mg VSS} \cdot \text{L}^{-1}$ となり、汚泥量がスタートアップ時の約 2 倍の $74.0 \text{ kg VSS} \cdot \text{reactor}^{-1}$ まで増加した。79、233 日目ではリアクター高さ 5.0 m 付近までグラニュール汚泥が増殖し、 $40,000\text{--}55,000 \text{ mg VSS} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度のグラニュールベッドが形成された。Phase 2 の終了時（233 日目）には汚泥量が約 $110 \text{ kg VSS} \cdot \text{reactor}^{-1}$ に到達し、良好な汚泥保持能力が発揮された。しかし、Phase 3 では、汚泥量の減少が観察され、Phase 3 終了時（387 日目）には $45.7 \text{ kg VSS} \cdot \text{reactor}^{-1}$ まで減少した。これは流出汚泥量が増殖汚泥量を上回っていたことによるものであった。

高温 UASB プロセスでグラニュール汚泥内部に無機物沈積現象が顕著に観察されているが^{20), 23), 24)}、本連

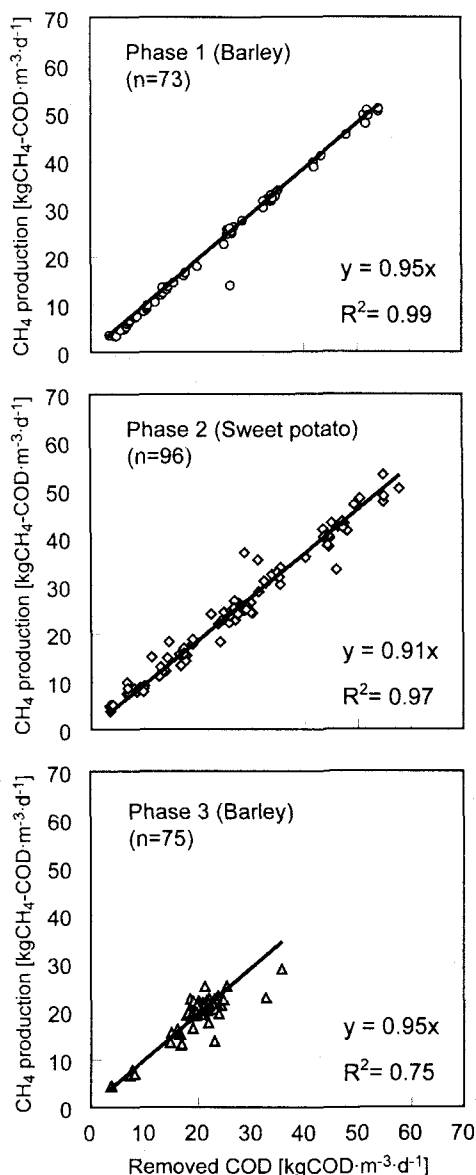


Fig.5 Relationship between removed COD and total methane production during UASB experiment

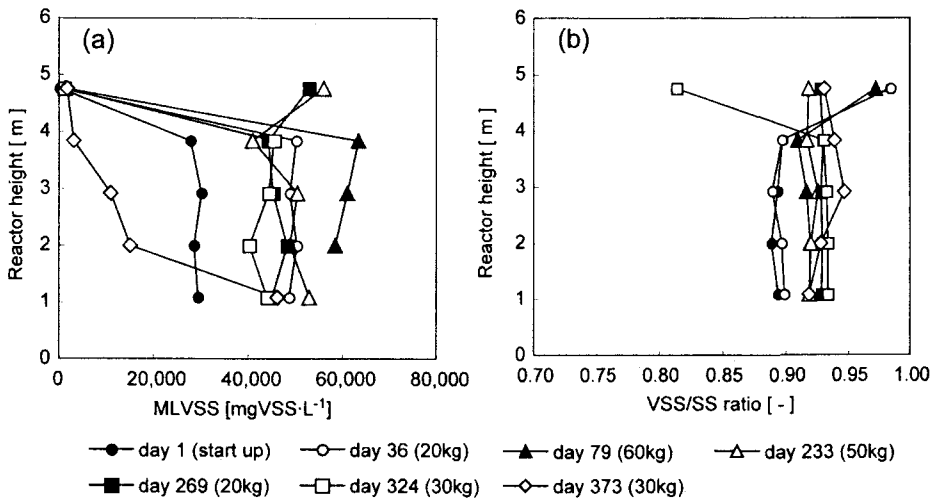


Fig.6 Profiles of sludge retainment along reactor height (a) MLVSS, (b) VSS/SS ratio

続処理実験において VSS/SS 比のリアクター高さ方向に有意な差が観察されず、0.90～0.95 であり、良好なグラニュール汚泥が形成されていると考えられた。

Fig. 7 に汚泥量と汚泥負荷の経日変化を示した。汚泥負荷は連続処理実験期間中を通じて $0.5\text{--}1.6 \text{ kg COD} \cdot \text{kg VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。易分解性のアルコール蒸留廃水などの糖系基質では $2.5\text{--}3.4 \text{ kg COD} \cdot \text{kg VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^{8), 18)} の汚泥負荷が得られている。甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象としたベンチスケール連続処理実験では、負荷 $100 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 時に汚泥負荷 $2.8 \text{ kg COD} \cdot \text{kg VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であった ⁸⁾。Phase 2 (233 日目) の甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象とした連続処理実験終了時の負荷 $50 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 時の汚泥負荷は $1.1 \text{ kg COD} \cdot \text{kg VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ で、まだ反応的に余裕があり、最大汚泥負荷を引き出すことが可能であれば、より高負荷運転が期待出来ることが示唆された。

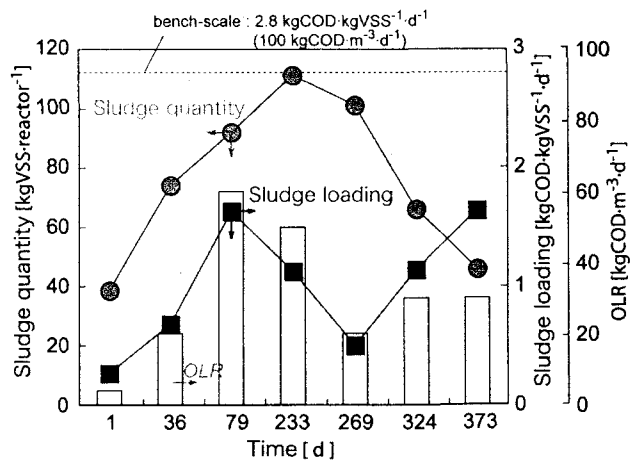


Fig.7 Change in the total quantity of retained sludge, COD-sludge loading and OLR

3.4 酸敗によるプロセスダウン後のメタン生成活性の推移

甘藷焼酎蒸留粕廃液を対象とした Phase 2 の 180 日目 (負荷 $30 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 、HRT 8 h) に機械的不具合により、リアクター内が pH4.6 で 10 時間暴露された。この結果、処理水中の酢酸及びプロピオン酸が $1,600 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1,500 \text{ mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 残存し、COD 除去率が 45 % まで低下し、高温プロセスがダウンした。Fig. 8 に Phase 2 のスタートアップ (104 日目)、リアクターが酸敗した直後 (180 日目)、酸敗 6 日後 (186 日目: $5.0 \text{ kg COD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 及び酸敗 11 日後 (191 日目: $20 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) のリアクター保持汚泥のメタン生成活性値を示した。酸敗直後の水素基質及び酢酸基質のメタン生成活性値は $5.27 \text{ kg COD} \cdot \text{kg VSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 0.78 kg

COD $\cdot$ kg VSS $^{-1}\cdot$ d $^{-1}$ が得られ、スタートアップ時のメタン生成活性値よりも 1.2~1.3 倍程度上回る値が得られた。プロピオン酸基質のメタン生成活性値は 0.011 kg COD $\cdot$ kg VSS $^{-1}\cdot$ d $^{-1}$ で、スタートアップ時のメタン生成活性値の約 1/3 に低下し、プロピオン酸分解過程がストップすることが分かった。酸敗 6 日後 (186 日目：負荷 5.0 kg COD $\cdot$ m $^{-3}\cdot$ d $^{-1}$) には、水素基質、プロピオン酸基質のメタン生成活性値は 9.32 kg COD $\cdot$ kg VSS $^{-1}\cdot$ d $^{-1}$ 、0.122 kg COD $\cdot$ kg VSS $^{-1}\cdot$ d $^{-1}$ が得られ、プロピオン酸分解細菌のメタン生成活性が回復したと考えられた。酸敗 11 日後 (191 日目：負荷 20 kg COD $\cdot$ m $^{-3}\cdot$ d $^{-1}$) には、水素基質、酢酸基質、プロピオン酸基質のメタン生成活性値は 9.32、1.28、0.101 kg COD $\cdot$ kg VSS $^{-1}\cdot$ d $^{-1}$ が得られ、処理水中の酢酸及びプロピオン酸は各々 20 mg COD $\cdot$ L $^{-1}$ 以下、COD 除去率 88 % が得られ、高温プロセスが回復したと考えられた。

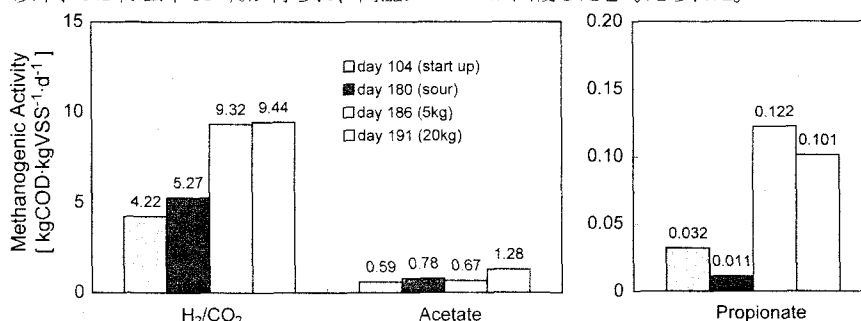


Fig.8 Changes in methanogenic activities of the retained sludge after sour
(Each vial test was conducted at 55 °C)

3.5 廃水切り換え時におけるメタン生成活性の推移

Fig. 9 にリアクター内保持汚泥の 55 °C 条件下におけるメタン生成活性値の推移を示した。麦から甘藷焼酎蒸留粕廃液の切り換えシャットダウン中 (Phase 2 : 104 日目)、甘藷焼酎蒸留粕廃液終了時 (Phase 2 : 231 日目、負荷 50 kg COD $\cdot$ m $^{-3}\cdot$ d $^{-1}$)、麦焼酎蒸留粕廃液スタートアップ時 (Phase 3 : 263 日目、負荷 5.0 kg COD $\cdot$ m $^{-3}\cdot$ d $^{-1}$) 及び麦焼酎蒸留粕廃液終了時 (Phase 3 : 327 日目、負荷 30 kg COD $\cdot$ m $^{-3}\cdot$ d $^{-1}$) におけるリアクター保持汚泥について、水素、酢酸、プロピオン酸、及び甘藷焼酎蒸留粕廃液基質のメタン生成活性値を求めた。麦から甘藷焼酎蒸留粕廃液の切り換えシャットダウン中 (Phase 2 : 104 日目) と甘藷焼酎蒸留粕廃液終了時 (Phase 2 : 231 日目、負荷 50 kg COD $\cdot$ m $^{-3}\cdot$ d $^{-1}$)、麦焼酎蒸留粕廃液終了時 (Phase 3 : 327 日目、30 kg COD $\cdot$ m $^{-3}\cdot$ d $^{-1}$) のメタン生成活性値の比較をすると、水素基質においては約 2 倍と約 3 倍、酢酸基質においては約

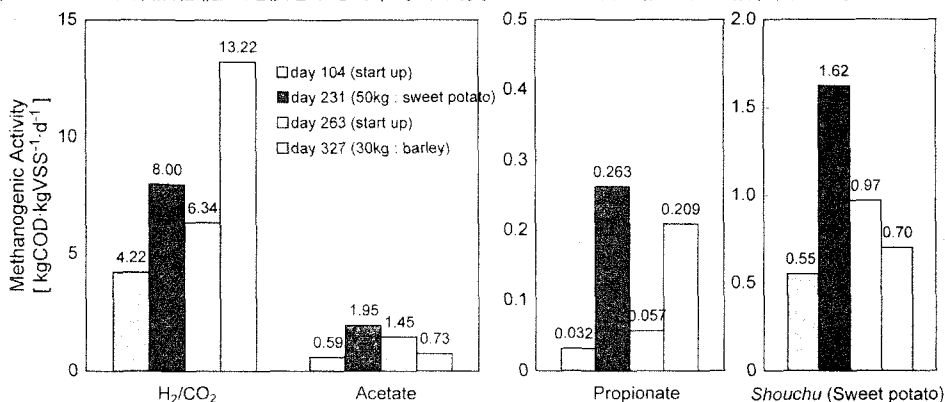


Fig.9 Changes in methanogenic activities of the retained sludge
(Each vial test was conducted at 55 °C)

3 倍、約 1.2 倍、プロピオン酸基質においては約 8 倍、約 6.5 倍にメタン生成活性値が増加していた（水素基質：4.22 対 8.00、13.22 g COD・g VSS⁻¹・d⁻¹、酢酸基質：0.59 対 1.95、0.73 g COD・g VSS⁻¹・d⁻¹、プロピオン酸基質：0.032 対 0.263、0.209 g COD・g VSS⁻¹・d⁻¹）。また、Phase 2 から Phase 3 の 28 日間シャットダウンにより、水素基質及び酢酸基質においては約 3/4、プロピオン酸基質においては約 1/5 にメタン生成活性値が低下していた（水素基質：8.00 対 6.34 g COD・g VSS⁻¹・d⁻¹、酢酸基質：1.95 対 1.45 g COD・g VSS⁻¹・d⁻¹、プロピオン酸基質：0.263 対 0.057 g COD・g VSS⁻¹・d⁻¹）。高温性のプロピオン酸分解細菌（共生系）は水素資化性・酢酸資化性メタン生成古細菌と比較し、非常に増殖が遅く^{25), 26), 27)}、温度の影響を受けやすく、シャットダウン時の温度低下などの外的要因によりプロピオン酸分解過程が有機物の嫌気性分解反応全体の律速段階となることが明らかとなった^{8), 11), 21)}。

4 結論

パイロットスケールの多段型高温 UASB リアクターを焼酎メーカー敷地内に設置し、季節稼働型の実廃水（麦及び甘藷焼酎蒸留粕廃液）を用いたオンサイト実証実験の結果、以下のような知見を得た。

- 1) 多段型 UASB リアクターによる麦及び甘藷焼酎蒸留粕廃液の高温メタン発酵処理特性を長期連続処理実験で検討した結果、麦及び甘藷焼酎蒸留粕廃液ともに実規模における多段型高温 UASB リアクターでは他に類を見ない負荷 60 kg COD・m⁻³・d⁻¹ を達成した。汚泥負荷から推察するとグラニューール汚泥の最大能力はまだ引き出せておらず、より高負荷運転が可能であると考えられた。麦焼酎蒸留粕廃液では除去 COD の 95 % がメタンガスに転換され、甘藷焼酎蒸留粕廃液では除去 COD の 91 % がメタンガスに転換された。
- 2) 酸敗によるプロセスダウン後のメタン生成活性値の推移から酸敗直後の水素基質及び酢酸基質のメタン生成活性値は 5.27 kg COD・kg VSS⁻¹・d⁻¹、0.78 kg COD・kg VSS⁻¹・d⁻¹ で、スタートアップ時のメタン生成活性値よりも 1.2～1.3 倍程度上回る値が得られたが、プロピオン酸基質のメタン生成活性値は 0.011 kg COD・kg VSS⁻¹・d⁻¹ でスタートアップ時のメタン生成活性値の約 1/3 に低下しており、完全に高温プロセスが回復するのに約 5 日間を要した。
- 3) 約一ヶ月（リアクター内水温：約 10 ℃）のシャットダウン後のメタン生成活性値を調査した結果、水素基質及び酢酸基質ではシャットダウン前の約 3/4、プロピオン酸基質ではシャットダウン前の約 1/5 にメタン生成活性値が低下していた。

謝辞

本研究は経済産業省、地域新生コンソーシアム研究開発事業（平成 14、15 年度）として実施した。本実験設備の設置は国分酒造協業組合殿のご協力を得た。また、本研究を行うにあたり九州産業技術センターの吉田菁樹氏、鹿児島県工業技術センターの神野好孝氏、新村孝善氏、国分酒造協業組合の安田宣久氏に大変お世話になった。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 小幡孝之：甘藷焼酎蒸留粕の生物的处理方法の開発，*J. Brew. Soc. Japan*. 89(5)，349-354，1994.
- 2) 外川健一，松永裕己：南九州における焼酎廃液処理の現状と課題，50(8)，13-19，1996.
- 3) 鹿児島県本格焼酎技術開発研究システム：平成 7 年度研究成果報告書，118-127，1996.

- 4) 鹿児島県酒造組合連合会：平成14酒造年度本格焼酎原料別製成数量と蒸留粕の処理別・月別数量，2003.
- 5) 鹿児島県農政部：焼酎廃液（粕）の農耕地施用のガイドライン，1-9，1995.
- 6) 山内敏弘，野田伸光，藤岡哲雄，小笠原尚夫：焼酎蒸留粕の高効率処理技術の開発，造水技術，26(3)，2000.
- 7) 松本肇：焼酎蒸留残渣の最新処理技術について，産業機械，68-70，1998年11月号.
- 8) ケンガ・ライ・バイヤ，多川正，関口勇地，大橋晶良，原田秀樹：多段型 UASB リアクターによる焼酎蒸留粕廃液の超高速メタン発酵処理，環境工学研究論文集，39，77-85，2002.
- 9) 原田浩幸，塩道透：嫌気性回分処理法を用いた焼酎蒸留廃液処理に及ぼす F/M 比の影響，工業用水，488，2-7，1997.
- 10) 木田建次，西村賢了，矢北靖子，森村茂，園田頼和：焼酎蒸留廃液の活性汚泥法による好気性処理，*J. Brew. Soc. Japan*. 85(5)，345-349，1990.
- 11) 木田建次，森村茂，園田頼和，大部正明，種村公平：嫌気性流動床法による焼酎蒸留廃液の処理，*J. Brew. Soc. Japan*. 85(9)，651-656，1990.
- 12) 米山豊，古田稔，三田新，中村寿実：UASB 法によるビール工場廃水の処理，用水と廃水，30(12)，28-35，1988.
- 13) 尾崎忠雄：サントリーの廃棄物等への取り組み/減量化・再資源化について，食品工業，42(1)，36-41，1999.
- 14) Harada H., Uemura S., Chen A-C., Jayadevan J. : Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor, *Bioresource Technology*, 55, 215-221, 1996.
- 15) 山下實：焼酎蒸留廃液の処理について一固液分離、濃縮、焼却、凝縮液の生物処理一，日本醸造協会誌，92(8)，563-572，1997.
- 16) 鮫島吉廣：焼酎副産物資源化システムの構築，日本醸造協会誌，98(7)，481-490，2003.
- 17) 原田秀樹，大橋晶良：高温条件下での嫌気性グラニューールの形成“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)，1998.
- 18) 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，環境工学研究論文集，34，327-336，1997.
- 19) 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.
- 20) 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.
- 21) 多川正，原田秀樹，高橋弘希，大橋晶良，関口勇地：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濃度嫌気性処理パイロットプラント実験，環境工学研究論文集，36，431-441，1999.
- 22) 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.
- 23) Pavlostathis S G. and E. Giraldo-gomez. : Kinetics of anaerobic treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 24, 35-59, 1991.
- 24) 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. Biotechnol.*, 43, 358-364, 1995.
- 25) 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.
- 26) 多川正，関口勇地，荒木信夫，大橋晶良，原田秀樹：UASB 廃水処理プロセスでの嫌気性微生物群集の分子生物学的手法による動態解析，環境工学研究論文集，38，151-161，2001.
- 27) 井町寛之，関口勇地，鎌形洋一，大橋晶良，原田秀樹：高温嫌気性廃水処理汚泥から分離したプロピオン酸酸化共生細菌の生理学的特徴とグラニューール汚泥内空間分布，水環境学会誌，25(9)，539-546，2002.
- 28) 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.