

(7) 硫黄酸化還元サイクルを活性化したパイロットスケール UASB/DHS システムによる都市下水の処理性能評価

Process Performance of a Pilot-Scale Sewage Treatment System by Combining of UASB and DHS Reactor Enhancing a Sulfur-Redox Cycle Action

高橋慶言, 倉本恵治, 山口隆司**, 霜崎敏**, 長野晃弘***
角野雅彦†, 荒木信夫††, 山崎慎一†††, 西尾尚道††††

Masanobu TAKAHASHI, Yoshiharu KURAMOTO, Takashi YAMAGUCHI, Satoshi SHIMOZAKI, Akihiro NAGANO,
Haruhiko SUMINO, Nobuo ARAKI, Shinichi YAMAZAKI, Naomichi NISHIO

ABSTRACT; Process performance of a novel wastewater treatment system conducted by sulfur redox cycle action was investigated using a pilot-scale reactor system fed with actual sewage for over 700 days. The reactor system was consisted of a denitrification reactor, an UASB reactor, a DHS (downflow hanging sponge) reactor, and a sand filter with recirculation line. As the results, the total BOD of 140 ± 23 mg/L at influent was reduced desirably to 51 ± 4 mg/L of UASB effluent, and 11 ± 2 mg/L of DHS effluent. The final effluent also showed superior quality with respect to low SS, 13 ± 6 mgSS/L and high nitrogen removal efficiency, 58 ± 7 % at recirculation ratio 2. Only 2-3% of inlet SS was accumulated in this system during the long operation. Ratio of sulfate-reducing activity to methane-producing activity was enhanced up to 0.82 (acetate) or 2.6 (hydrogen) in winter season. It was revealed that sulfate-reducing bacteria contributed to degrade of organic matter in the UASB reactor even low temperature condition that it would be less than 10°C .

KEYWORDS; Sewage treatment; Low temperature; UASB reactor; DHS reactor; Sulfur-redox action

1. はじめに

下水処理に用いられている活性汚泥法は、莫大な余剰汚泥排出やエネルギー消費の点で問題を有する。このことから近年、下水の処理にも嫌気性生物処理法が注目され、実用化へ向けた研究開発が行われている¹⁾²⁾。UASB に代表される嫌気性処理法は、好気性処理法と比較して低汚泥排出、低電力消費³⁾、創エネルギーという優れた特徴を有し、これまで中高温域の易分解性の産業廃水処理に普及している。しかしながら、嫌気性生物処理法を単独で下水に適用すると、その処理水は BOD 除去率で 50-70% (処理水温 25°C) であり、放流レベルにまで水質を向上させるためには何らかの後段処理が必要である。原田・大橋らの研究グループでは、数年来、UASB と Downflow hanging sponge (DHS)

* 広島県産業科学技術研究所 (Hiroshima Prefectural Institute of Industrial Science and Technology)

** 呉工業高等専門学校 環境都市工学科 (Dept. of Civil Engineering, Kure National College of Technology)

*** 寿工業株式会社 化工機事業部 (Chemical & Environmental Machinery Div., Kotobuki Industries Co., Ltd.)

**** 三機工業株式会社 環境システム事業部 (Environment Systems Administration Div., Sanki Engineering Co., Ltd.)

† 岐阜工業高等専門学校 環境都市工学科 (Dept. of Civil Engineering, Gifu National College of Technology)

†† 長岡工業高等専門学校 環境都市工学科 (Dept. of Civil Engineering, Nagoka National College of Technology)

††† 高知工業高等専門学校 建設システム工学科 (Dept. of Civil Engineering, Kochi National College of Technology)

†††† 広島大学 大学院先端物質科学研究科 (Dept. of Molecular Biotechnology, Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University)

測定を行った。溶解性の試料については ADVANTEC-GB140 ろ紙 (0.4 μ m, Max temp. 500°C) を通過したものを用いた。分析項目は, SS, VSS, COD_{Cr}, BOD, 全窒素濃度とした。COD_{Cr} 濃度の測定方法は重クロム酸カリウム法, 全窒素濃度はカドミウム還元法とし HACH 社水質分析器 (DR-2500) を用いて行った。また, その他の一般分析項目は下水試験方法¹⁰⁾に従った。

2.3 UASB 保持汚泥活性試験

UASB 保持汚泥について, メタン生成活性 (MPA) および硫酸塩還元活性 (SRA) を測定した。測定に供する汚泥は, UASB 高さ方向 1.0m のサンプリングポートから採取した。試験は Yamaguchi ら¹¹⁾ に準じ, 容量 122mL のバイアル瓶を用いて行った。テスト基質は, 酢酸 (バイアル内混合液 2000mgCOD/L) と水素 (H₂/CO₂ = 80/20, 140kPa) を用いた。SRA の測定では, 硫酸ナトリウムをバイアル内混合液内で 100mgS/L とし, メタン生成を停止させるためにクロロホルムをバイアル内で 5mg/L となるように添加した。活性値はいずれも gCOD/gVSS/day 基準で評価した。

2.4 FISH 法による硫酸塩還元細菌の特異的検出

Desulfovibrio, *Desulfohalobium* といった不完全酸化型の硫酸塩還元細菌に特異的なプローブ SRB385 (5' CGGCGTCGCTGCGTCAGG 3') を用いた。最適ハイブリダイゼーション条件 46°C, formamide 30% と決定し, FISH の手順は Amann¹²⁾ の方法に準拠した。

3. 実験結果と考察

3.1 SS および有機物の連続実験結果

Fig.2 は, 流入下水, UASB 流出水, DHS 流出水の (A) SS, (B) BOD, (C) COD 濃度の経日変化を示す。Table 2 は, 各 RUN の条件における運転性能を示す (値は有機物および窒素の平均値)。

RUN1 は, スタートアップ期間として HRT 24hr, 循環比 2 の条件で運転を行い, RUN2 では HRT を 12hr に短縮した。しかし DHS の処理性能が低下したため, RUN3 で HRT 24hr, 循環比 2 に戻し, 処理を安定化させた。

RUN4 では, 秋から冬にかけて低温域に向かう時期であったため, 硫酸塩還元活性を高める目的で, 循環比を 0.3 として好気的な DHS 処理水の返送を減じた。また HRT は 12hr に短縮した。このときの全 BOD は, 流入下水で 153 \pm 18mg/L (335 \pm 45mgCOD/L), UASB 処理水で 83 \pm 15mg/L (168 \pm 34mgCOD/L), DHS 処理水で 14 \pm 4mg/L (66 \pm 21mgCOD/L) となった。RUN4 の 223 日目以降は構造上のトラブルにより運転を一時中断した。

RUN5 では, HRT 24hr, 循環比 1 の条件で運転を行い, RUN6 で HRT を 12hr に短縮

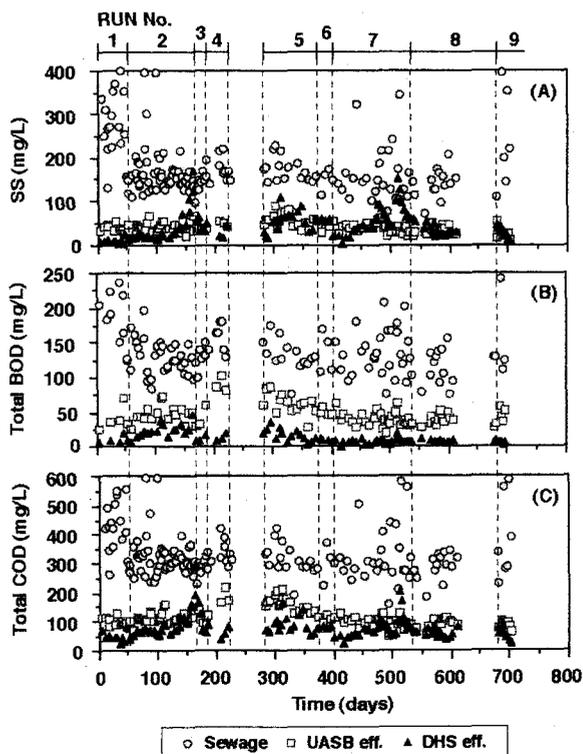


Fig. 2 Time course of (A) SS, (B) BOD and (C) COD concentration during treatment in UASB/DHS system.

した。このときの全 BOD は、流入下水で $140 \pm 23 \text{mg/L}$ ($298 \pm 53 \text{mgCOD/L}$)、UASB 処理水で $51 \pm 4 \text{mg/L}$ ($108 \pm 9 \text{mgCOD/L}$)、DHS 処理水では $11 \pm 2 \text{mg/L}$ ($78 \pm 2 \text{mgCOD/L}$) を達成した。RUN7 では、HRT 17hr、循環比 2 の条件で運転を行った。RUN7 は夏から秋に向かう下水水温が低下する時期であるが、水温低下の影響を受けず安定した処理性能が得られた。平均 SS 濃度は、流入下水で $176 \pm 79 \text{mg/L}$ 、UASB 流出で $40 \pm 11 \text{mg/L}$ 、DHS 流出で $59 \pm 36 \text{mg/L}$ 、砂ろ過後の最終処理水は $13 \pm 6 \text{mg/L}$ を得た。また、全 BOD は、流入下水で $135 \pm 29 \text{mg/L}$ ($335 \pm 99 \text{mgCOD/L}$)、UASB 処理水で $41 \pm 8 \text{mg/L}$ ($97 \pm 16 \text{mgCOD/L}$)、DHS 処理水では $7 \pm 3 \text{mg/L}$ ($80 \pm 40 \text{mgCOD/L}$) を得た。

RUN8 では、下水水温が 15°C を下回る時期であり、これまでは循環比を低下させる操作を行ったが、RUN7 と同条件で運転した。運転 562 日以降は下水温度が 10°C 以下となったが、有機物分解能は安定していた。

RUN7, RUN8 の結果より、本システムは、UASB 平均温度 $24^\circ\text{C} \sim 11^\circ\text{C}$ の範囲で、DHS 処理水全 BOD 濃度 7mg/L (全 BOD 除去率 $94 \pm 2\%$) を達成しており、季節変化に伴う下水温度の変動に対して安定的な処理が可能であることが分かった。また、SS の除去に着目すると、SS は、UASB に約 60% 捕捉された。UASB 高さ方向の溶解性有機物濃度の変化を測定したところ、汚泥床において溶解性有機物が高まっていた (データ不提示)。これらのことから、UASB が、流入 SS の補足と可溶化に参与することがいえる。また、UASB が流入 SS を補足、可溶化することにより、後段 DHS への有機物負荷が低減され、システムとしての処理の安定性が高まったと考えられる。

Table 2 Summary of process performances of UASB/DHS system.

RUN No. Conditions	1 Sewage temp. 26°C HRT 24 hr, Rec.ratio 2				2 Sewage temp. 23°C HRT 12 hr, Rec.ratio 2				3 Sewage temp. 13°C HRT 12 hr, Rec.ratio 2			
	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.
Concentration (mg/L)												
SS	360 (141)	125 (28)	38 (9)	7 (6)	167 (55)	78 (30)	40 (12)	32 (29)	139 (19)	77 (6)	34 (1)	71 (51)
Total-COD	542 (176)	100 (13)	100 (13)	47 (16)	322 (68)	164 (42)	111 (19)	81 (36)	285 (25)	169 (26)	109 (18)	142 (82)
Soluble-COD	67 (18)	42 (9)	46 (7)	35 (7)	70 (11)	49 (6)	53 (9)	41 (7)	68 (7)	56 (10)	58 (16)	48 (19)
Total-BOD	279 (206)	83 (3)	43 (17)	10 (5)	130 (24)	60 (17)	47 (13)	22 (8)	119 (15)	52 (5)	38 (8)	22 (18)
Soluble-BOD	33 (18)	12 (4)	17 (6)	6 (2)	30 (9)	16 (3)	19 (5)	8 (3)	28 (6)	13 (2)	15 (6)	5 (2)
Total-Nitrogen	45 (10)	31 (13)	32 (10)	29 (6)	42 (6)	41 (5)	42 (5)	39 (5)	41 (6)	47 (6)	45 (10)	48 (11)

RUN No. Conditions	4 Sewage temp. 10°C HRT 12 hr, Rec.ratio 0.3				5 Sewage temp. 20°C HRT 24 hr, Rec.ratio 1				6 Sewage temp. 27°C HRT 12 hr, Rec.ratio 2			
	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.
Concentration (mg/L)												
SS	176 (28)	139 (16)	45 (7)	32 (15)	169 (36)	114 (27)	57 (15)	53 (25)	151 (21)	105 (13)	41 (10)	57 (2)
Total-COD	335 (45)	264 (20)	166 (34)	86 (21)	315 (52)	206 (37)	159 (24)	88 (30)	298 (53)	190 (27)	108 (9)	78 (2)
Soluble-COD	78 (18)	72 (17)	83 (18)	30 (3)	67 (6)	52 (5)	66 (11)	36 (7)	78 (24)	52 (11)	56 (9)	26 (2)
Total-BOD	153 (18)	122 (14)	83 (15)	14 (4)	131 (24)	76 (14)	62 (15)	17 (9)	140 (23)	75 (11)	51 (4)	11 (2)
Soluble-BOD	40 (15)	34 (14)	46 (11)	4 (1)	33 (5)	19 (4)	30 (6)	5 (3)	42 (16)	23 (8)	29 (3)	3 (1)
Total-Nitrogen	46 (7)	44 (8)	39 (7)	41 (8)	47 (6)	45 (7)	44 (8)	42 (9)	41 (6)	36 (4)	35 (4)	31 (3)

RUN No. Conditions	7 Sewage temp. 24°C HRT 17 hr, Rec.ratio 2				8 Sewage temp. 11°C HRT 17 hr, Rec.ratio 2				9 Sewage temp. 19°C HRT 14 hr, Rec.ratio 2			
	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.	Sewage	UASB inf.	UASB eff.	DHS eff.
Concentration (mg/L)												
SS	176 (79)	109 (37)	40 (11)	59 (36)	156 (75)	80 (29)	31 (9)	33 (12)	404 (304)	163 (106)	25 (13)	28 (13)
Total-COD	335 (99)	177 (46)	97 (16)	80 (40)	308 (96)	148 (35)	88 (16)	54 (13)	483 (295)	202 (101)	82 (12)	49 (17)
Soluble-COD	70 (6)	42 (4)	48 (7)	26 (5)	72 (11)	41 (3)	57 (10)	24 (6)	72 (11)	41 (3)	57 (10)	24 (6)
Total-BOD	135 (29)	54 (11)	41 (8)	7 (3)	112 (24)	45 (8)	37 (7)	7 (2)	185 (97)	67 (33)	42 (10)	6 (2)
Soluble-BOD	34 (5)	14 (3)	19 (4)	2 (1)	32 (6)	13 (2)	19 (3)	2 (1)	30 (10)	12 (4)	27 (6)	2 (1)
Total-Nitrogen	38 (6)	30 (5)	28 (7)	25 (6)	36 (3)	23 (2)	19 (4)	15 (2)	65 (18)	43 (11)	35 (7)	32 (7)

() standard deviation

3.2 窒素態除去能

本研究では窒素除去をターゲットとした運転操作も行った。運転 472 日目以降 (RUN7) から DHS 流入水の pH が 7.5-8.0 となるように、循環水の pH を苛性ソーダの添加により制御した。

Fig.3 は(A)下水と DHS 処理水の全窒素濃度、(B)全窒素除去率の経日変化を示す。システムに流入する下水の平均全窒素濃度は $42 \pm 8 \text{mgN/L}$ であった。運転 555 日目以降 (RUN8) では、HRT 17hr, 循環比 2, 下水水温 $11 \pm 2^\circ\text{C}$ の条件下で DHS 処理水中の全窒素濃度は安定し $15\text{-}20 \text{mgN/L}$ のレベルとなった。このときの全窒素除去率は $58 \pm 7\%$ であり、理論的除去率 67%に近い値を得た (嫌気好気循環法で脱窒した場合の除去率は、同化を無視すると循環比 2 では 67%となる)。

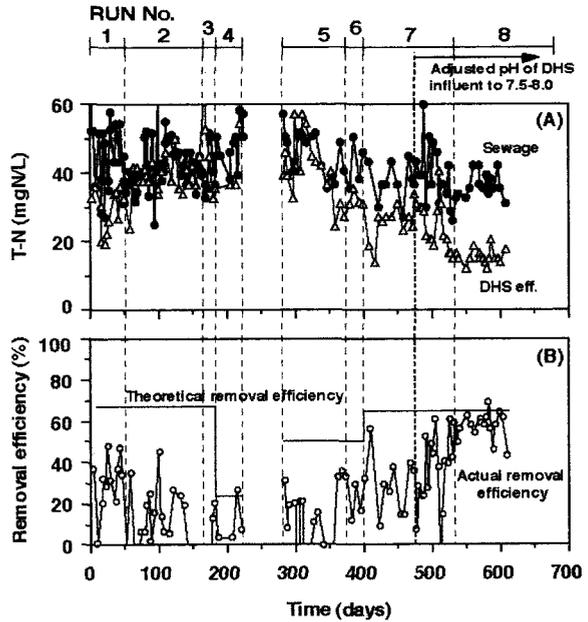


Fig. 3 Time course of total-Nitrogen removal during treatment in UASB/DHS system.

3.3 本プロセスにおける BOD 収支

Fig.4 に 400-609 日 (RUN7-RUN8) における BOD 収支を示す。棒グラフ間の結線は液中に存在する有機物量を示す。UASB 流入における BOD の増加は、DHS 流出水からの返送による増加である。UASB 内では固形性成分の約半量が減少するが、これは汚泥床で酸生成が進行し有機酸を主成分とする溶解性成分に可溶化したことにある。運転開始 624 日目に UASB 高さ方向プロファイルを硫黄化合物について測定したところ、流入した硫酸塩 114.5mgS/L (硫化物 2.6mgS/L) は、UASB 汚泥床において還元され、汚泥床中部 (UASB 下端より 100cm) では硫酸塩が 4.0mgS/L , 溶解性硫化物が 90.1mgS/L となった。また、UASB で生産された硫化物は DHS において硫酸塩にまで酸化され、DHS 流出では硫酸塩が 143.1mgS/L , 硫化物が 0.9mgS/L となった。このことから本システムにおいて硫黄酸化還元サイクルが作用していることが確認できた。流入下水の BOD 量を 100%としたときのシステム全体の有機物分解寄与率は、嫌気性利用、好気性利用がそれぞれ 26%, 70%であった。砂ろ過へは BOD の 6%が流入するが、砂ろ過機能により固形性成分が物理的に取り除かれるため、最終処理水中の BOD は 2%となった。また、UASB 槽内に蓄積した汚泥量は、UASB 流入汚泥量と UASB 流出汚泥量の差

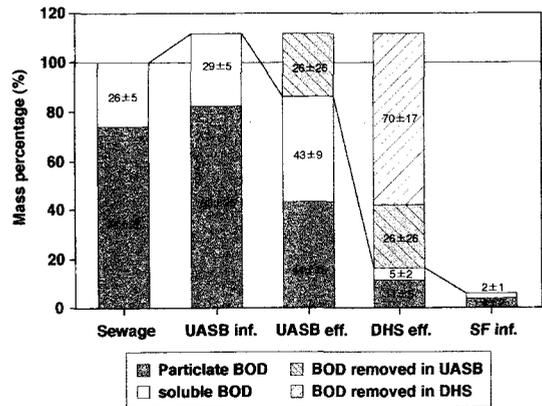


Fig. 4 BOD mass balance of UASB/DHS system on the day 400-609 (RUN7-RUN8).

(100%とする) に対して、SS ベースで 2-3%の蓄積であった。

3.4 UASB 保持汚泥活性

Fig.5 に、(A) UASB 保持汚泥の MPA, SRA の変化と (B) 活性比 SRA/MPA を示す。UASB の植種汚泥には中温メタン発酵グラニュールを用いたので、初期の MPA は高値を示し、酢酸基質で 0.335 gCOD/gVSS/day, 水素基質で 1.35 gCOD/gVSS/day であった。RUN5 から RUN9 の通年した MPA は酢酸・水素基質共に、約 0.1 gCOD/gVSS/day 以下のレベルとなった。一方、MPA が低下した下水水温が低い時期における SRA は、反対に上昇する傾向にあり、特に 609 日目 (RUN8) の水素基質において MPA を卓越した。そのとき SRA/MPA は、酢酸基質で 0.82, 水素基質で 2.59 となり、UASB の有機物除去に硫酸塩還元菌の寄与度が高くなった。

そこで水素資化性硫酸塩還元細菌が UASB 保持汚泥内に増殖しているかを SRB385 プローブ (*Desulfovibrio*, *Desulfohalobus* 等の不完全酸化型硫酸塩還元細菌をターゲットとする) で評価した。Fig.6 に 624 日目 (RUN8) の UASB 保持汚泥の FISH 写真を示す。(A) は DAPI (全菌), (B) は SRB385 プローブの蛍光を示した。保持汚泥中に SRB385 の蛍光が見られたことから、冬季においても硫酸塩還元細菌が保持されたことが確認できた。

4. まとめ

無加温 UASB/DHS システムを用い、都市下水処理場にて運転日数 700 日を越える長期連続廃水処理試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) HRT 17hr, 循環比 2, 下水温度が $24 \pm 5^\circ\text{C}$ の条件における、全 BOD 濃度は、流入下水で $135 \pm 29\text{mg/L}$, UASB 処理水で $41 \pm 8\text{mg/L}$, DHS 処理水で $7 \pm 3\text{mg/L}$ であった。下水温度が 10°C を下回った期間においても DHS を経た全システムにおける全 BOD 除去率は $94 \pm 2\%$ を達成したことから、本システムにより安定した下水処理可能であることが分かった。
- 2) UASB 槽内に蓄積した汚泥量は、UASB 流入汚泥量と UASB 流出汚泥量の差 (100%とする) に対して、SS ベースで 2-3%の蓄積であり、本プロセスが汚泥排出の極めて少ない特性を有するこ

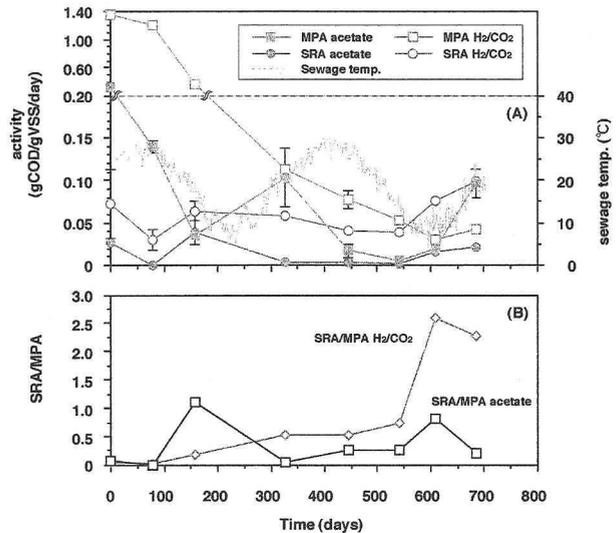


Fig. 5 Changes in methane producing activity (MPA) and sulfate reducing activity (SRA) of sludge retained in UASB reactor. The activities were determined by vial tests at 35°C with acetate and H_2/CO_2 gas as a test substrate.

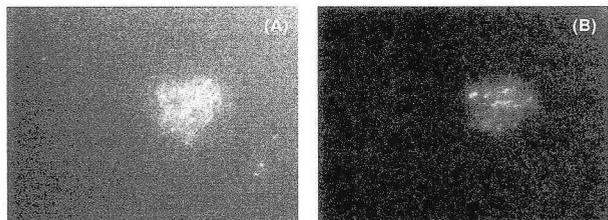


Fig. 6 *In-situ* identification of Sulfate-reducing bacterium cells with hybridization of SRB385 probe to the UASB sludge at the 624-day. U-excitation (A) DAPI, (B) SRB385 probe.

とが分かった。

- 3) 下水温度が低下する冬季 (RUN8) において、メタン生成古細菌の活性に対する硫酸塩還元細菌の活性の比率 (SRA/MPA) が、水素基質について 2.59 にまで達した。このことから下水温度が低い条件において、嫌気的な分解反応の進行に硫酸塩還元菌が寄与することが分かった。
- 4) 窒素除去率が循環比 2 において 58% に達したことから、本システムが窒素除去にも有効であることが確認できた。

謝 辞

この成果は、広島県産業科学技術研究所の西尾プロジェクトの研究によるものであり、スタッフの山下輪子氏、中村真紀子氏の協力を得て遂行しました。また、装置の設置・運用には東広島市にご協力を頂いております。記して、関係各位に感謝致します。

<参考文献>

- 1) 角野晴彦, 高橋優信, 山口隆司, 阿部憲一, 荒木信夫, 山崎慎一, 霜崎敏, 長野晃弘, 西尾尚道 (2004) 無加温パイロットスケール UASB と固定床型接触曝気槽による都市下水連続処理, 環境工学研究論文集, **41**, 69-77.
- 2) Elmitwalli, T.A., van Lier, J., Zeeman, G. and Lettinga, G., (2003) Treatment of domestic sewage at low temperature in a two-anaerobic step system followed by a trickling filter. *Wat. Sci. Tech.*, **48** (11/12), 199-206.
- 3) Schellinkhout A. and Collazos C.J. (1992) Full-scale Application of The UASB Technology for Sewage Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **25**, 159-166.
- 4) Lalit. K.A., Ohashi Y., Mochida E., Okui H., Ueki Y., Harada H. and A. Ohashi, (1997) Treatment of Raw Sewage in a Temperate Climate Using a UASB Reactor and the Hanging Sponge Cubes Process, *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 433-440.
- 5) Machdar I., Takahashi M., Sekiguchi Y., Ohashi A. and H. Harada, (2001) Behavior of DHS (Downflow Hanging Sponge) Reactor in Response to Transient Shock Loads, *Asian Waterqual*, **350**, 947-952.
- 6) 原田秀樹, 上村繁樹, 鈴木薫, Sunil K. K. and Lalit K. A. (2003) アフリカ・ニジェールの首都ニアメの衛生状況と世界初の UASB-DHS バイオタワー下水処理プラントに関する報告書, 下水道協会誌, **40**, 140-151.
- 7) 高橋優信, 山口隆司, 上村繁樹, 大橋晶良, 原田秀樹 (2004) 発展途上国に適用可能なエネルギー最小消費型の下水処理プロセスの開発: スポンジ担体散水ろ床 (DHS-G3)リアクターの処理特性, 環境工学研究論文集, **41**, 175-186.
- 8) Bungo, Y., Yamamoto, T., Ono, S., Yamaguchi, T., Sumino, H., Nagano, A., Araki, N., Yamazaki, S. and H. Harada, (2004) Low strength wastewater treatment under low temperature condition by the novel sulfur redox action process consisting of an UASB and an aerobic reactor. *Proc. of Int. Conf. of Anaerobic Digestion*, **4**, 2325-2326
- 9) Yamaguchi, T., Bungo, Y., Takahashi M., Sumino, H., Nagano, A., Araki, N., Imai, T., Yamazaki, S. and H. Harada, (2005) Low strength wastewater treatment under low temperature conditions by a novel sulfur redox action process. Submitted to IWA conference.
- 10) 社団法人日本下水道協会, 下水試験方法 1997 年版
- 11) Yamaguchi, T., Harada, H. and I-Cheng Tseng (1997) Competitive exclusion of methane-producing bacteria by sulfate-reducing bacteria in anaerobic degradation of long-chain fatty acids, *Proc. of Int. Conf. of Anaerobic Digestion*, **2**, 362-370.
- 12) Amann, R.I., In situ identification of micro-organisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic acid probes (1995) *Molecular Microbial Ecology Manual* 3.3.6: 1-15, Kluwer Academic Publishers in the Netherlands.