

(42) 硫黄サイクル活性型UASB/DHSシステムによる 低温低有機性排水（不凍液排水）処理技術の開発

高橋優信¹・山口隆司^{2*}・角野晴彦³・荒木信夫⁴
山崎慎一⁵・長野晃弘⁶・珠坪一晃⁷・原田秀樹⁸

¹株式会社環境テック（〒101-0052 東京都千代田区神田小川町2-12-302）

²呉工業高等専門学校 環境都市工学科（〒737-8506 広島県呉市阿賀南2-2-11）

³岐阜工業高等専門学校 環境都市工学科（〒501-0495 岐阜県本巣市上真桑2236-2）

⁴長岡工業高等専門学校 環境都市工学科（〒940-8532 新潟県長岡市西片貝町888）

⁵高知工業高等専門学校 建設システム工学科（〒783-8508 高知県南国市物部200-1）

⁶三機工業株式会社 技術開発本部（〒242-0001 神奈川県大和市下鶴間1742-7）

⁷国立環境研究所 水土壤環境研究領域（〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2）

⁸長岡技術科学大学 環境・建設系（〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1）

* E-mail: yamaguti@kure-nct.ac.jp

本研究では、微生物の硫黄酸化還元反応を活用した新規有機性排水処理技術の開発を行った。本開発装置は、前段の嫌気性UASBリアクターと後段の好気性DHSリアクターで構成した。流入基質の硫酸塩に注目し、嫌気・好気循環操作により硫酸還元反応と硫黄酸化反応を起こすことにより有機物の除去を行った。連続排水処理試験では、低温有機性排水である不凍液排水をUASB温度8℃、HRT 12時間の条件で供したところ、最終処理水でCOD_{Cr} 35mg/L以下（20mg-BOD/L以下）、COD_{Cr}除去率90%以上の処理性能を得ることができた。また、システム内に生息する硫黄サイクル微生物（硫酸塩還元細菌と硫黄酸化細菌）の温度依存性調査を行った結果、5℃の低温環境下でも硫黄の酸化還元活性を有することから、硫黄サイクル微生物が低温有機物分解に寄与することを確認した。

Key Words : Low temperature, UASB reactor, DHS reactor, Sulfur-redox

1. はじめに

上昇流嫌気性汚泥床（Upflow anaerobic sludge blanket, UASB）法に代表される嫌気性処理法は、活性汚泥法と比較して低汚泥排出、省電力消費、創エネルギーという優れた特徴を有する。このため嫌気性処理法は、食品やアルコール系廃水など中高濃度有機性排水の処理に広く利用されてきている。さらに、熱帯・亜熱帯の地域では都市下水等の低濃度有機性排水の前処理としても多く利用されている。筆者らの研究グループでは、数年来、次世代型水処理システムとして、UASB法と下降流懸架型スポンジ（Downflow hanging sponge, DHS）法を組み合わせたUASB/DHS技術を開発してきている¹⁾⁹⁾。UASB/DHS技術のプロセス構成は、前段UASBにおいてSSと有機物の粗取りを行い、次いで後段DHSにおいて処理水質を放

流水質基準を充たすレベルにまで向上させる形式となっている。UASB/DHS技術は、これまで熱帯、亜熱帯、温帯地域における実証試験で優れた処理結果を納めてきている。

一方、寒冷な地域等で嫌気性処理により低温廃水を処理しようとした場合、有機物除去率が低いという問題点がある⁹⁾。この原因は、嫌気性処理では最終的な有機物分解者が主にメタン生成古細菌であり、水温の低下にともなってメタン生成古細菌が不活性化するためである。

そこで本研究では、メタン生成古細菌に代わる有機物分解者として嫌気性処理槽内で良く生育することが知られている硫酸塩還元細菌に着目し、硫黄サイクル活性型の排水処理システムの開発を行った。硫黄サイクル活性型排水処理システムは、嫌気性反応槽での硫酸塩還元細菌による有機物分解と、好気性反応槽での硫黄酸化細菌

による硫化物からの硫酸塩再生を組み合わせたプロセスである。

実験では、連続排水処理試験装置として前述のUASB/DHSを用い、DHS処理水の一部をUASB流入水に返送することで硫黄の循環（硫黄サイクルの形成）を行った。硫黄サイクル活性型排水処理システムに適用した排水は、グリコール系不凍液排水とした。グリコール系不凍液は、プロピレングリコール（本実験排水）またはエチレングリコールを主成分とする化学剤である。グリコール系不凍液は、主に空港滑走路の防水や航空機の除氷等に利用されている。排水となった不凍液は環境中に未処理で排出されることが多く、早急な処理施設の設置が望まれる。最近は、水圏環境への配慮からグリコールや尿素を主成分とする不凍液に比べて環境への影響が少ない、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、蟻酸ナトリウムへの転換が進められている⁷⁾。

本報では、硫黄サイクル活性型排水処理システムの連続排水処理性能、反応槽保持微生物の温度依存性、および硫酸塩還元活性と硫酸塩濃度の関係について知見を得たので報告する。

2. 実験方法

(1) 実験装置および運転条件

Fig.1は、低温排水処理プロセスの概要図を示す。処理システムの構成は、前段嫌気処理UASB（全容積：10.0 L）と後段好気処理DHS（全容積：26.0L，スポンジ容量：11.1 L）とした。DHSの充填材は、スポンジ担体（3×3×17cm）を用い、それらを格子状に積み上げる形式とした（スポンジ充填率43%）。実験装置は、低温インキュベーター内に設置し温度制御を行った。最終処理水（DHS処理後）の一部は、UASBに返送した。これは、DHSで硫化物酸化により再生された硫酸塩をUASBに送ることで、再生硫酸塩をUASBでの有機物分解のドライビング・フォースとして再利用するためである（硫黄酸化還元サイクルの形成）。

Table 1は、連続排水処理試験装置の運転条件を示す。運転条件は、水理学的滞留時間（HRT）、UASB/DHS温度、硫酸塩濃度の別により、RUN1-5に分けられる。循環比は1-2とした。基質には、プロピレングリコール人工模擬排水（RUN 1-3）、プロピレングリコールを主成分とする不凍液排水（RUN 4-5）を供給した。なお、基質中には酵母エキス 30mg/L、 NH_4^+ 20mg-N/L、 PO_4^{3-} 10mg-P/L、微量の無機栄養源、 NaHCO_3 1000mg/Lを添加した。基質のpHは、7.0-7.5に調整し、UASB/DHSの運転pHは中性域を確保した。

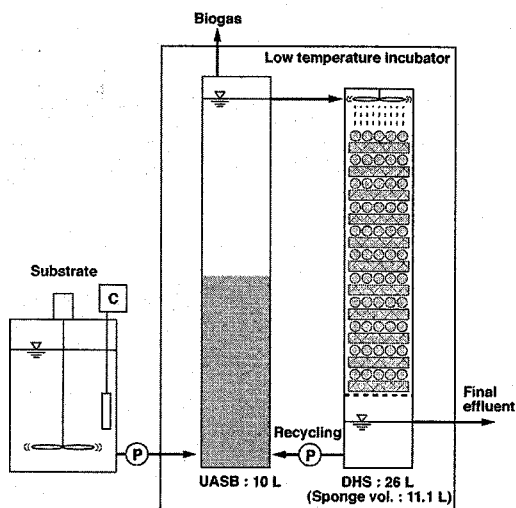


Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up.

Table 1 Operating condition.

RUN	Day	HRT (hr)	UASB/DHS temp. (°C)	Sulfate conc. (mg-S.L ⁻¹)	Re-circulation ratio	Carbon source
1	0 - 105	52	14	50	2	Propylene glycol
2	106 - 354	24	8	50	1-2	Propylene glycol
3	355 - 505	24	8	90	2	Propylene glycol
4	506 - 569	24	8	90	2	Antifreeze
5	570 - 653	12	8	90	1	Antifreeze

(2) 分析方法

試料の採水箇所は、基質タンク、UASB処理水、最終処理水とした。水質分析に供した試料は、全成分および溶解性成分について測定を行った。溶解性の試料についてはADVANTEC-GB140ろ紙（0.4 μm, Max temp. 500°C）を通過したものを用いた。分析項目は、SS、COD_{Cr}（以降CODと省略する）、BODとした。COD濃度の測定方法は重クロム酸カリウム法とし、HACH社水質分析器（DR-2500）を用いて行った。SS、BOD等の一般分析項目は、下水試験方法⁸⁾に従った。

(3) 水理学的ショックロード試験

ショックロード試験は、水量が一時的に低負荷側に変動した場合の低負荷試験を行った。これは、UASB/DHSシステムに供給する不凍液排水が、常に一定量確保出来なくなった状況を想定した。試験は、水量を1Q（HRT 12時間）の通常状態から、0.5Q（HRT 24時間）に変化させた。低負荷試験時間は24時間とした。評価は、水量変動時のUASB/DHS各位置でのCODを測定して行った。

(4) 活性評価試験

a) 温度依存性

反応槽保持微生物の代謝活性の温度依存性評価のための活性試験は、UASB保持汚泥のメタン生成活性 (Methane-producing activity, MPA), 硫酸塩還元活性 (Sulfate-reducing activity, SRA), およびDHS保持汚泥の硫黄酸化活性 (Sulfur-oxidizing activity, SOA) について行った。試験汚泥は、連続運転RUN3 (8℃) で馴養した汚泥を用いた。温度条件は5-45℃の範囲 (10℃間隔) で行った。MPA, SRAの試験条件はYamaguchiら⁹⁾に準じた。テスト基質は、酢酸 (バイアル内混合液初期濃度 2000mg-COD/L) と水素 ($H_2/CO_2=80/20$, v/v, %), バイアル内気相部初期分圧140kPa) を用いた。SRAの測定では、バイアル内混合液内の初期硫酸塩濃度を100mg-S/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。MPA, SRAはg-COD/g-VSS/day 基準で評価した。SOA測定のためのテスト基質は、チオ硫酸 (バイアル内混合液初期濃度 200mg-S/L) を用いた。SOAはg-S/g-VSS/day 基準で評価した。

b) 流入硫酸塩濃度依存性

UASB保持汚泥の硫酸塩還元活性 (SRA) に対する硫酸塩濃度の影響を評価した。試験汚泥は、連続運転RUN5以降のUASB保持汚泥を用いた。硫酸塩濃度条件は0-1600mg-S/Lの範囲とした。試験温度は35℃とし、テスト基質は酢酸と水素とした。

3. 実験結果と考察

(1) UASB/DHSシステムの有機物処理性能

Fig. 2は、SS, COD, BODの経日変化を示す。RUN 1では、HRT 52時間の条件でスタートアップ運転を行った。処理水質は実験開始から30日程度でほぼ安定した。

RUN 2は、HRTを52時間から24時間に短縮して運転した。RUN2のCOD除去率は、UASB単独で59±10%, 全システムで76±10%となった。

RUN 3は、硫黄酸化還元サイクルを活性化することによって処理水質の向上を図ることを目的に、UASBに流入する硫酸塩濃度を50mg-S/Lから90mg-S/Lに増加して運転を行った。平均全COD濃度は、基質で445±64mg/L (255±12mg-BOD/L) であったものが、UASB処理水で115±37mg/L (79±25mg-BOD/L) となり、最終処理水では29±9mg/L (14±3mg-BOD/L) となった。硫酸塩増加は、UASBの有機物分解に良好な影響を与えた。RUN3のCOD除去率は、UASBで73±7%, 全システムで94±2%にまで上昇した。

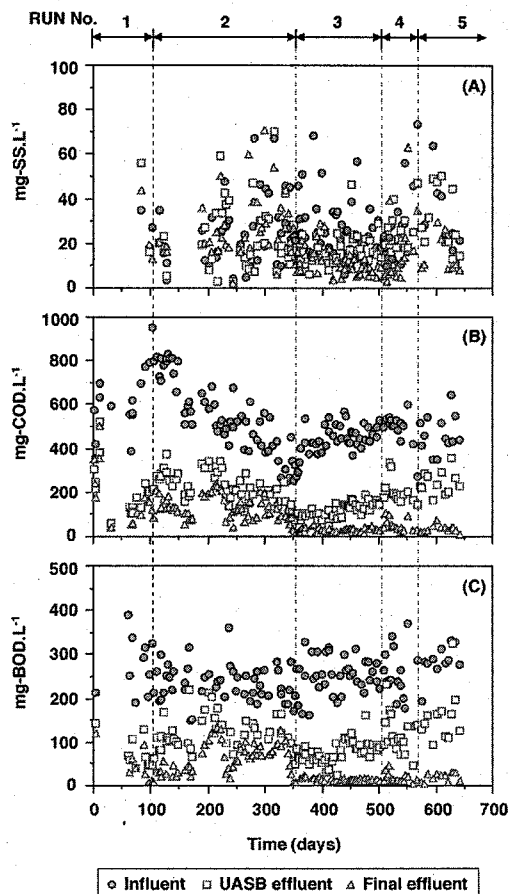


Fig. 2 Time course of (A) SS, (B) COD and (C) BOD concentration during treatment in UASB/DHS system.

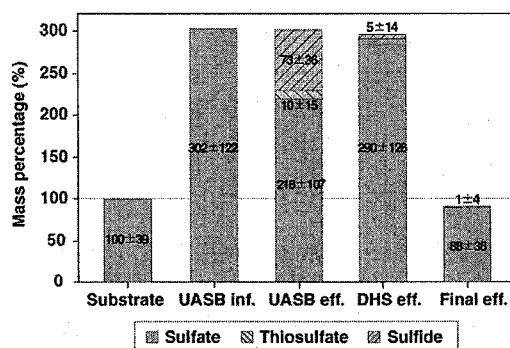


Fig. 3 Sulfur mass balance of UASB/DHS process in RUN3.

RUN 4-5ではプロピレングリコールを主成分とする不凍液排水を供給して運転を行った。RUN4のCOD除去率は、UASBで59±9%, 全システムで90±5%となった。

RUN 5は、HRTを24時間から12時間に短縮して運転を行った。UASBのCOD除去率は、48±7%にまで低下した。

最終処理水の全COD濃度は、 $34 \pm 16 \text{ mg/L}$ ($20 \pm 10 \text{ mg-BOD/L}$) を得た。システム全体のCOD除去率は、 $93 \pm 5\%$ となった。

Fig.3は、RUN 3における硫黄収支を示す。UASB流入における硫酸塩の増加は返送による増加である。その増加量は、循環比 2 の条件では3倍となる。UASBでは流入硫酸塩に対して73%の還元が起こっており、硫酸塩還元菌が低温環境下で有機物分解を行っていることが考えられた。DHSにおいては、硫酸酸化細菌の働きにより硫化物とチオ硫酸の再酸化が行われていた。そしてこのような硫黄態の酸化還元機構は、プロピレングリコールを主成分とする不凍液排水を供給したRUN 4-5でも確認した。

UASB処理水の酢酸・プロピオン酸について測定したところ、RUN 1-2において処理水COD成分の約半分量が流出した。硫酸塩を増加したRUN 3-4は、有機酸の流出は無く、UASB内で酢酸・プロピオン酸の酸生成と資化が行われていた。RUN 5では、RUN 1-2同様に酢酸・プロピオン酸の流出が起こった。これはHRT増加の影響を受けたものと考えられる。

以上のことから、UASB/DHSシステムは、低温環境下での硫黄サイクルが働きが明らかとなり、プロピレングリコール人工模擬排水、プロピレングリコールを主成分とする不凍液排水の処理について適応可能であることが分かった。また、エチレングリコールを主成分とした不凍液排水や他低濃度の有機性排水についても同様に適用可能であると考えられる。

なお、本技術は硫黄と嫌気性処理を積極的に取り扱っており、UASBでは硫酸還元によりコンクリート等を腐食する硫化物を生成する。その硫化物は、DHSで硫酸酸化によりほぼ完全に酸化されるが、実処理設備をコンクリート等の躯体とする場合は、硫化水素由来の硫酸によるリアクター壁面の腐食を考慮する必要がある。近年、低コストで耐硫酸性能を持つコンクリートの研究開発が進んでいるが、このような新材料の技術を積極的・複合的に用い、ソフト、ハードの両面から環境負荷の低い水処理技術の構築も必要と考えられる。

(2) 水理学的ショックロード耐性

Fig.4は、ショックロード時のCODの結果を示す。ショックロードは、リアクター温度 8°C 、HRT 12時間、流入硫酸塩濃度 90 mg-S/L の不凍液排水を供給した通常運転より行った。流入不凍液排水の平均全COD濃度は、ショックロード試験期間を通じて $498 \pm 47 \text{ mg/L}$ であった。通常運転(ショックロード前)のCOD除去率は、UASBで62%、システム全体で85%であった。流量 Q (HRT 12時間)を $0.5Q$ (HRT 24時間)に変動させる負荷に対して、本システムは、UASBおよび最終処理水ともに変動せず、

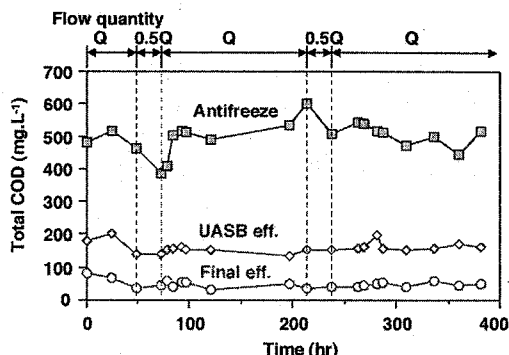


Fig. 4 Behavior of UASB/DHS system effluent in response to hydraulic shock loads.

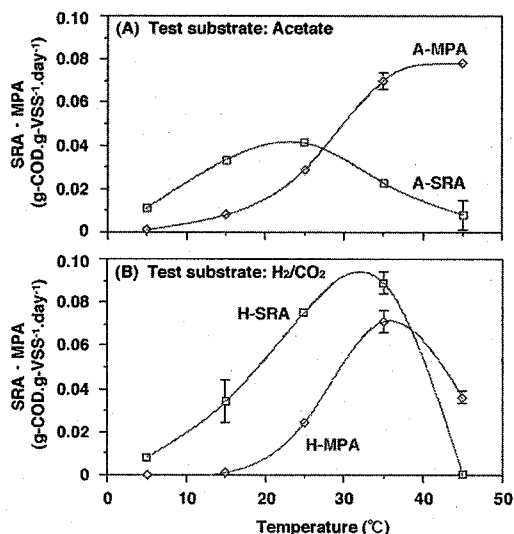


Fig. 5 Temperature dependence of methane production activity (MPA) and sulfate reducing activity (SRA) of sludge retained in the UASB reactor to (A) Acetate and (B) H_2/CO_2 as test substrate.

安定した処理を維持することが可能であった。そして、その高い除去率は、低負荷から通常運転に移行した際も保持できることを確認した。

(3) UASB/DHS保持汚泥の活性評価

a) 温度依存性

Fig.5は、UASB内保持汚泥の温度依存性評価のための活性試験結果(テスト基質: (A) 酢酸, (B) 水素)を示す。活性試験は、連続運転RUN3の 8°C で馴養した汚泥について行った。メタン生成活性(MPA), 硫酸塩還元活性(SRA)共に中温域に至適条件とするピークが見られた。Fig.5 (A)で、試験温度が 15°C 以下の低温域

ではA-SRAはA-MPAを卓越していた。特に5℃試験におけるメタン生成古細菌は不活化するのにに対し、硫酸塩還元細菌は0.011g-COD/g-VSS/dayの活性を維持していた。Fig.5 (B) の水素基質についてみると、試験温度が35℃以下でH-SRAはH-MPAを卓越した。特にメタン生成古細菌は15℃以下で不活化したのに対し、H-SRAは5℃試験においても活性を有していた。

Fig.6は、DHS内保持汚泥の硫黄酸化活性 (SOA) の温度依存性評価結果を示す。SOAは35℃でピーク値を示した。温度の低下に伴いSOAは低下するが、5℃という低温条件でも0.14g-S/g-VSS/dayという高い活性を発揮していた。

以上のことから、低温域で不活性化するメタン生成古細菌に比べ、硫酸塩還元細菌は5℃条件下でも活性を維持できることが分かった。この結果より低温UASBリアクター内では、主に硫酸塩還元細菌が有機物分解に寄与していると考えられた。また、DHSに保持されている硫黄酸化細菌は、UASBで生成される硫化物の酸化に十分な活性を有することが分かった。

b) 硫酸塩濃度依存性

Fig.7は、UASB内保持汚泥の硫酸塩還元活性 (SRA) に対する回分初期硫酸塩濃度の影響について評価した結果を示す。A-SRA、H-SRA共に、硫酸塩濃度の増加によって上昇した。ラインウィーバー・パーク・プロットより算出したA-SRA、H-SRAの基質親和定数 K_m は、それぞれ602mg-S/L、54mg-S/Lであり、特にH-SRAは低濃度の流入硫酸塩濃度で高活性に達することが分かった。本連続運転試験において、RUN2からRUN3移行させる際、流入硫酸塩濃度を50mg-S/Lから90mg-S/Lに増加させたことで、本システムの処理性能は高まった。これは硫酸塩還元に必要な硫酸塩絶対量の増加による効果に加え、流入硫酸塩濃度の上昇に伴う硫酸塩還元活性の上昇効果もあったためと考えられる。

4. 結論

低温環境下で硫黄酸化還元サイクルを活性化したUASBとDHSを組み合わせたシステムに、プロピレングリコール人工模擬排水、プロピレングリコールを主成分とする不凍液排水を供した連続処理実験を行ったところ、以下の知見が得られた。

- 1) HRTを12時間、UASB温度 8℃、硫酸塩濃度90mg-S/Lの条件下でプロピレングリコール人工模擬排水を供した結果、システム全体のCOD除去率93±5%が得られた。UASBでは流入硫酸塩に対して73%の還元が起こっており、硫酸塩還元菌が低温環境下で有機物分解を

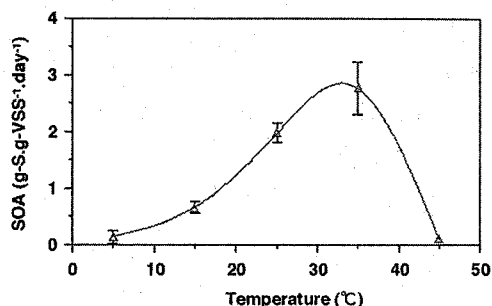


Fig. 6 Temperature dependence of thiosulfate oxidation activity (SOA) of sludge retained in the DHS reactor.

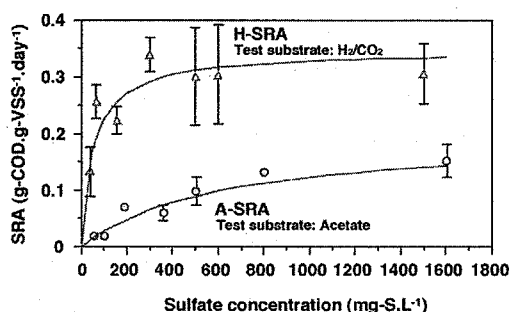


Fig. 7 Sulfate concentration dependence of sulfate reducing activity (SRA) of sludge retained in the UASB reactor.

行っていることが考えられた。

- 2) 水理学的ショックロード試験より、流量 Q (HRT 12時間) を0.5 Q (HRT 24時間) とした変動に対して、UASBおよびシステム全体の除去率は全く低下しなかったことから、本システムが流量変動に対して安定した特徴を有することが分かった。
- 3) UASBに保持される硫酸塩還元細菌は、低温域でメタン生成古細菌に比べて活性が高く、5℃条件下でも活性を維持できることが分かった。
- 4) DHSには硫黄酸化細菌が高活性で保持され、システム前段UASBで生成された硫化物を硫酸塩にまで酸化する役割を果たすことが分かった。
- 5) 流入硫酸塩濃度の制御により硫酸塩還元活性の上昇を図ることが可能であることが分かった。

謝辞：本研究は、NEDO産業技術研究助成事業費助成金 (課題番号 01B63001d, 研究代表者 山口隆司), 科学研究費補助金 (基盤研究B, 課題番号 16360269, 研究代表者 山口隆司) から助成を受けて一部実施しました。また本研究は文後佳久氏の協力を得て遂行しました。こ

ここに記して深謝致します。

参考文献

- 1) Machdar, I., Harada, H., Ohashi, A., Sekiguchi, Y., Okui, H. and Ueki, K. (1997) A Novel And Cost-Effective Sewage Treatment System Consisting of UASB Pre-Treatment and Aerobic Post-Treatment Units For Developing Countries, *Wat. Sci. Tech.*, 36, 189-197.
- 2) Machdar, I., Sekiguchi, Y., Sumino, H., Ohashi, A. and Harada, H. (2000) Combination of a UASB Reactor and a Curtain-Type DHS (Downflow Hanging Sponge) Reactor as a Cost-Effective Sewage Treatment System for Developing Countries, *Wat. Sci. Tech.*, 42, 83-88.
- 3) 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.
- 4) Tandukar, M., Uemura, S., Machdar, I., Ohashi, A. and Harada, H. (2005) A low-cost municipal sewage treatment system with a combination of UASB and the "fourth-generation" downflow hanging sponge reactors, *Wat. Sci. Tech.*, 52(1-2), 323-329.
- 5) 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.
- 6) Lalit K.A., Ohashi, Y., Mochida, E., Okui, H., Ueki, Y., Harada, H. and Ohashi, A. (1997) Treatment of Raw Sewage in a Temperate Climate Using a UASB Reactor and the Hanging Sponge Cubes Process, *Wat. Sci. Tech.*, 36(6-7), 433-440.
- 7) 国土交通省 日本技術政策総合研究所 空港研究部: 空港技術ノート 2005 年 2 月 (9)
- 8) 社団法人日本下水道協会: 下水試験方法 1997 年版
- 9) 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.

(2006.5.26受付)

Development of low strength wastewater treatment under low temperature conditions by combining of UASB and DHS reactor system enhancing a sulfur-redox cycle action

Masanobu TAKAHASHI¹, Takashi YAMAGUCHI², Haruhiko SUMINO³, Nobuo ARAKI⁴, Shinichi YAMAZAKI⁵, Akihiro NAGANO⁶, Kazuaki SYUTSUBO⁷ and Hideki HARADA⁸

¹Environment Tech Co. Ltd.

²Dept. of Civil Engineering, Kure College of Technology

³Dept. of Civil Engineering, Gifu College of Technology

⁴Dept. of Civil Engineering, Nagaoka College of Technology

⁵Dept. of Civil Engineering, Kochi College of Technology

⁶Environment System Division, Sanki Engineering Co. Ltd.

⁷Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies

⁸Dept. of Environmental System Engineering, Nagaoka University of Technology

The objective of this research is to make a novel wastewater treatment process activated by a sulfur-redox cycle action of microbe in low temperature conditions. This action is carried out by sulfate-reducing bacteria (SRB) and sulfur-oxidizing bacteria (SOB). The reactor system was comprising of an UASB reactor as pre-treatment and an aerobic downflow hanging sponge (DHS) reactor as post-treatment. As the results of reactor operation, the whole process achieved that over 90% of COD_{Cr} removal efficiency, less than 35 mg-COD_{Cr}/L (less than 20 mg-BOD/L) of final effluent, at 12 hr of HRT and at 8 °C of UASB reactor temperature. As the result of the effect of temperature methane-producing activity (MPA) and sulfate-reducing activity (SRA) of sludge retained in the UASB reactor, below the 25°C condition, SRA was greater than MPA from acetate and H₂/CO₂ as test substrate. And that MPA was all but destitute at 15°C, SRA was certain despite at 5°C. The proposed sulfur-redox action process was considered as an applicable process for low strength wastewater treatment in low temperature conditions.