

B-31 グラニュール汚泥床法による低濃度産業廃水処理の実現化

○永田 将弘^{1, 2*}・窪田 恵一^{1, 2}・Wilasinee Yoochatchaval²・
河合 俊和³・中島 寿典³・珠坪 一晃²・山口 隆司¹

¹長岡技術科学大学 環境・建設系 環境システム工学専攻 水圏土壌環境制御研究室 (〒940-2188新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学)

²国立環境研究所 水圏環境研究領域 水環境質研究室 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

³三井製糖 (株) 総合研究所 (〒253-0042 神奈川県茅ヶ崎市本村1-2-14)

* E-mail: mnagata@stn.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

産業活動の結果排出される有機性廃水の多くは、低有機物濃度 (1,000 mgCODcr/L 未満, 以下 CODcr を COD と示す。) かつ常温 (15-20℃) で排出されている。これら低温・低有機物濃度廃水の多くは、活性汚泥法 (好気性処理) により処理されている。活性汚泥法は優れた廃水処理性能を有するが、曝気に要する膨大な電力消費や多量に発生する余剰汚泥の処分など、ランニングコストや環境負荷の点で問題を抱えている。一方、嫌気性処理法は曝気動力を必要とせず、余剰汚泥発生量が少なく、メタンガスをエネルギーとして回収可能である等の利点を有する。しかしながら、メタン生成古細菌の活性低下・グラニュール汚泥の形成が困難である等の理由から低濃度廃水に対して、嫌気性処理法の適用は困難とされている。そこで我々は、EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) 法において、間欠的に処理水循環を行い、保持微生物の活性維持と汚泥物性の確保を実現する運転法を考案した¹⁾。本研究では、同技術の実産業廃水への適用性を評価するために、20℃条件下における製糖廃水 (0.5 gCOD/L) の連続処理試験を行った。また、製糖廃水の20℃でのメタン発酵処理では、長期運転に伴い保持汚泥の肥大化と浮上が観察されたため、35℃への昇温による保持汚泥の物性の改善効果を小型のラボスケールリアクターを用いた連続処理試験により評価した。

2. 実験方法

(1) 実験装置

製糖廃水処理試験には、前段処理のグラニュール汚泥

床法 (Anaerobic Granular Sludge Bed: AGSB) と後段処理の好気性ろ床法 (Down-flow Hanging Sponge: DHS) との組み合わせで構成されるラボスケールリアクター (以降 R1 と称する) を用いた。R1 リアクターの概要図を図1に示す。AGSB はカラム内径 67.8 mm, リアクター容積 8.8 L (カラム容積 7.45 L, GSS 容積 1.35 L) であり、HRT は2時間とした。タイマー制御により10分間の処理水循環 (上昇線流速 5 m/hr), 50分間の処理水循環無しのサイクル運転を行った (上昇線流速 1.1 m/hr)。DHS では、汚泥保持担体として高さ 2.5 cm, 底辺 4.0 cm, 奥行き 20.5 cm の三角柱型スポンジを計40個高さ方向にカーテン状に設置し、スポンジ総容積 4.1 L, HRT は1時間とした。

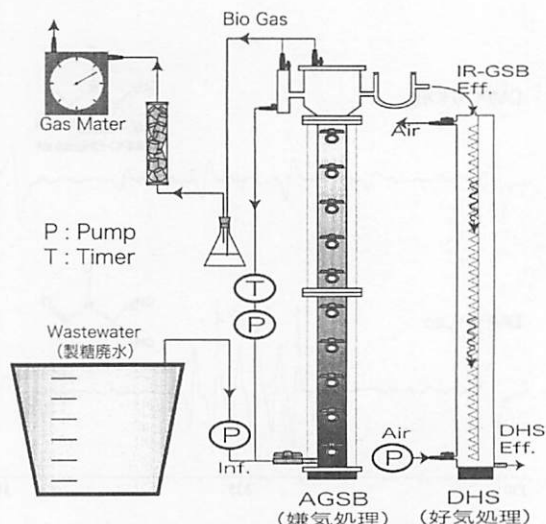


図-1 R1 リアクターの概要図

AGSB には 20℃培養グラニューール汚泥を、DHS には活性汚泥（好気性微生物）を植種した。AGSB, DHS 共に運転温度は 20℃とした。また、処理水温の上昇が保持汚泥性状に及ぼす影響を評価するため、小型のラボスケール AGBS リアクター（以降 R2 と称する）の連続運転を行った。リアクターの全容積は 2 L で、運転開始から 19 日目までは水温を 20℃とし、20 日目以降では 35℃に設定した。流入廃水組成やその他の運転条件は R1 と同様とした。植種汚泥として R1 AGBS リアクターの保持グラニューール汚泥（462 日目）を用いた。

(2) 供給廃水

表 1 に R1 の運転日数と流入廃水組成の詳細を、表 2 に人工廃水の有機組成を示す。リアクター運転開始初期（0-43 日目）は人工廃水で運転を行い、その後、実製糖廃水の処理を開始した（43 日目～）。実製糖廃水は、濃縮廃水を、COD 濃度 500 mgCOD/L になるように水道水で希釈して使用した。実製糖廃水へ切り替え後、処理性能が悪化したため、廃水に重炭酸ナトリウム、無機栄養塩（NH₄）、微量金属の添加（Mg, Ca, Fe, Zn 等）を行った（85 日目～）。また、微量金属類添加の効果を評価するため、アンモニア性窒素と重炭酸ナトリウムのみを添加した（414 日目～）。また、実製糖廃水へ切り替え以降は流入水の ORP（酸化還元電位）制御のために硫化ナトリウムを 6.5 mg/L 添加した。R2 においては、R1 の運転 414 日目以降と同様の廃水を供給した。

表-1 R1 リアクターの運転日数と流入廃水組成の詳細

流入廃水組成の詳細	運転日数（日目）
人工廃水	0～43
実製糖廃水	43～85
実製糖廃水 複数の無機塩添加	85～414
実製糖廃水 NH ₄ のみ添加	414～

表-2 人工廃水の有機組成

	酢酸	プロピオン酸	スクロース	酵母エキス	Total
COD濃度 mg/L	135	135	270	60	600

3. 結果・考察

(1) R1 実験結果

a) 連続廃水処理実験

図 2 に廃水の連続処理結果を示す。リアクター運転開始初期（0-43 日目）は人工廃水で運転を行い、AGSB+DHS で COD 除去率が 98%と非常に良好な処理性能を示した。その後、実製糖廃水の処理を開始した（43

日目以降）。実製糖廃水へ切り替え直後は無機塩の添加無しで運転を行ったが、pH の低下と栄養塩不足から処理性能が悪化した（AGSB において COD 除去率が 60%程度）。そのため、85 日目以降は複数の無機塩および pH 緩衝剤（重炭酸ナトリウム）の添加を行った。無機塩添加後、処理性能は徐々に回復し、安定後は COD 除去率が AGBS のみで 85%、AGSB+DHS で 92%と良好な値を示した。また、414 日目以降は、流入廃水の無機塩分析の結果、他の無機塩は十分な濃度があったため、製糖廃水にアンモニア性窒素と重炭酸のみを添加した。無機塩組成変更後の COD 除去率は AGBS のみで 83%、AGSB+DHS で 90%程度と、流入廃水の無機塩組成変更以前と比較すると若干低下はするものの、処理性能は良好に維持された。

AGSB における、除去 COD に対するメタン転換率については、人工廃水から実製糖廃水に切り替え後、減少した。これは、人工廃水時 33 mg/L 程度であった流入硫酸塩濃度が、実製糖廃水切り替え後は 115 mg/L 程度と 4 倍近くに上昇したためと考えられる。

b) AGBS リアクター保持汚泥の物性評価

図 3 に保持汚泥量と SVI（汚泥沈降指標）の経日変化を示す。実験期間後半では汚泥床下部の汚泥の沈降性悪化が観察された。この要因として、糖分解性酸生成細菌の増殖による汚泥の膨化が考えられた。実験期間後半には保持汚泥量の減少も確認された。この原因として保持汚泥の浮上による流出が考えられた。

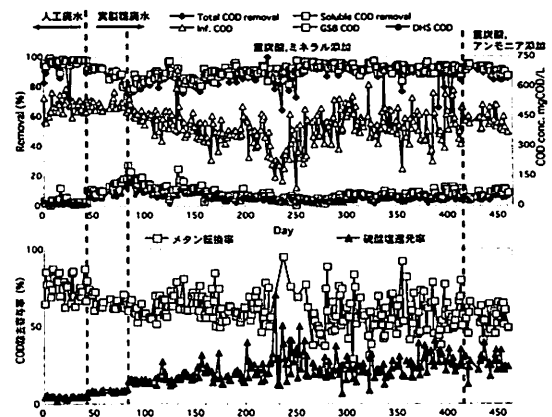


図-2 R1 における廃水の連続処理結果

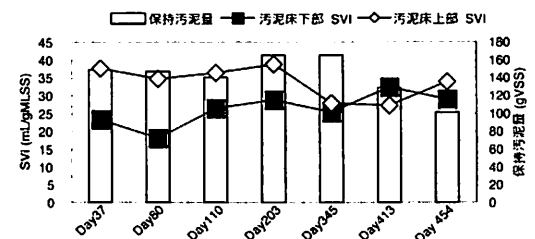


図-3 保持汚泥量と SVI

c) メタン生成活性

AGSB リアクター保持汚泥のメタン生成活性の経日変化を図4に示す。人工廃水供給時は酢酸とプロピオン酸基質からのメタン生成活性が高かった。これは、人工廃水では COD 源として酢酸、プロピオン酸をそれぞれ全 COD に対する割合で 22.5 %、22.5 %含んでいたためと考えられた。実製糖廃水供給後は水素を基質としたメタン生成活性が2倍程度に増加したが、酢酸、プロピオン酸からのメタン生成活性は半分程度にまで低下した。廃水変更後、水素を基質としたメタン生成活性が高くなった原因として、実製糖廃水では、その高い糖含有率ゆえ、酸生成反応に伴う水素生成量が増加する傾向にあったのではないかと考えられた。また、運転の継続に伴い、水素を基質とした活性が低下し、酢酸を基質とした活性が増加した。この原因として、流入廃水中の硫酸塩濃度の増加にとる硫酸塩還元細菌の増殖が考えられた。硫酸塩還元細菌は、嫌気性廃水処理において硫酸塩が十分に存在する場合に、メタン生成古細菌を退けて有機物分解を担う優占菌となる。水素資化性の硫酸塩還元細菌と競合した結果、水素を基質としたメタン生成活性が低下したことが示唆された（運転 392 日目における水素資化性硫酸塩還元活性は、約 0.51 gCOD/gVSS/Day であった）。

(2) R2 実験結果

a) 連続廃水処理実験

水温を 35℃に設定して廃水処理試験を行った R2 における運転期間中の平均処理水質は全 COD で 106 mgCOD/L、除去率は 77%であった。処理水中の溶解性 COD は、96 mgCOD/L、除去率 81%と R1 リアクターに比べ処理水質が若干悪かった。これは、水温の上昇により、一部の細菌が死滅・溶菌した結果、水質が悪化したためと考えられた。

b) リアクター保持汚泥の物性評価

表3に保持汚泥の粒径と SVI の変化を示す。運転開始から 20 日目にリアクター温度を 20℃から 35℃に昇温した。昇温後、汚泥の粒径は徐々に減少する傾向にあった。これは、汚泥の自己消化が促進され増殖による汚泥の膨化が抑制された結果と考えられた。また、一時的に SVI 値は上昇し沈降性が僅かに悪化するが、最終的に実験開始時と同等レベルにまで沈降性は改善した。

c) メタン生成活性

表4に保持汚泥のメタン生成活性の経日変化を示す。35℃でのリアクターの運転（汚泥馴致）により、メタン生成活性が大きく増加した。この要因として、水温上昇によりメタン生成古細菌の集積化が進んだこと、汚泥の自己消化などによる保持汚泥量の減少により、汚泥負荷が R1 よりも上昇したことなどが原因と考えられた。

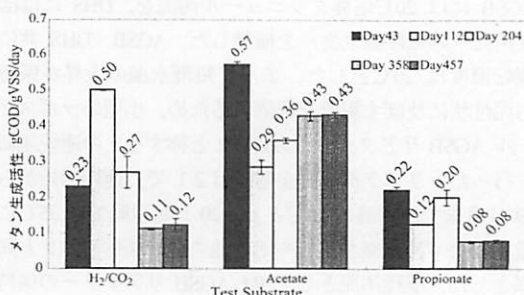


図-4 メタン生成活性の経日変化

表-3 保持汚泥の粒径と SVI

Day	0	15	40	69	153
SVI (mL/gMLSS)	23	38	34	36	25
平均粒径 (mm)	1.46	1.46	1.28	1.24	1.04
体積基準 (mm)	3	4.85	3.29	2.96	2.69

表-4 メタン生成活性の経日変化

		gCOD/gVSS/Day			
		Day 0		Day 153	
基質 (温度)		20℃	35℃	20℃	35℃
H ₂ /CO ₂	0.12	0.31		0.19	0.58
Acetate	0.43	1.4		0.58	2.25
Propionate	0.077	0.22		0.20	0.41

4. まとめ

廃水処理実験に使用した実製糖廃水の一部は、現在活性汚泥法により処理されている。活性汚泥法での処理水質は全 COD 濃度で 60-70 mgCOD/L 程度である。本実験で用いた AGSB+DHS リアクターの最終処理水質は全 COD 濃度が 50 mgCOD/L 以下であり現行処理法と比較して、同等の処理性能を発揮することが出来た。加えて、無機塩添加をアンモニア性窒素と重炭酸のみに変更後も処理水質は良好であり、処理コストの低減も示唆された。

20℃での運転を行った AGSB リアクターにおいて、長期運転に伴い保持汚泥の膨化による浮上・流出が観察されたが、リアクターの運転温度を 20℃から 35℃へ昇温することで、保持汚泥の粒径の減少、沈降性の向上、メタン生成活性の上昇が確認され、保持汚泥の膨化抑制が示唆された。

謝辞：本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）『産業技術研究助成事業費助成金』、国立環境研究所特別研究、三井製糖（株）の助成・協力を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) 珠坪一晃 グラニュール汚泥床法の最適化による低濃度排水の高効率メタン発酵処理、環境工学研究フォーラム講演集、44、2007。