

B-30 バイオエタノール製造工程から排出される洗缶廃水の処理プロセスの開発

○永田 将弘^{1*}・Laura Rossetto¹・山下 拓也¹・高橋 優信¹・川上 周司¹・
珠坪 一晃²・荒木 信夫³・長野 晃弘⁴・山口 隆司¹

¹長岡技術科学大学 環境システム工学専攻 (〒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 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

³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番地)

⁴三機工業株式会社 技術研究所 (〒242-0001神奈川県大和市下鶴間1742の7)

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

1. はじめに

近年、バイオエタノールは温室効果ガスである二酸化炭素の排出量抑制やエネルギー枯渇問題の解決策の一つとして注目されており、その製造量は2000年度に293 億 L/Yearであったのに対し、2007年度には495 億L/Yearと大きく増加している。そのバイオエタノールの製造工程からは、エタノール1 L当り10-15 L程度と多くの廃液が排出される。また、その廃液は、黒色を帯びており、低pH、悪臭、高有機物濃度といった特徴を有している。現在、この廃液の大部分はポンド法(嫌気性処理)や農地還元法により処理されている。しかしながら、これらの処理方法では土壌浸透による地下水汚染や、温室効果ガスの一つであるメタンガスの大気放散が問題となっており、適切な廃水処理施設が必要となっている。そこで我々はバイオエタノール製造工程から発生する廃液の処理プロセスとして、省エネルギー技術として研究が進められているUASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)+DHS (Down-flow Hanging Sponge) プロセスに着目した。本研究では、UASB+DHSプロセスのバイオエタノール製造廃液への適用性を評価するため、バイオエタノール製造工程模擬廃水の連続処理、処理特性及び性能評価を行った。また、必要リアクター容積を調査するため、UASB及びDHSリアクター基軸方向水質プロファイル試験を行った。

(1)実験装置

図1にリアクターの概要図、表1に各リアクターのHRT、カラム容積及び運転温度を示す。実験装置は、酸生成槽、3台のUASB、2台のDHS、ASB (Anaerobic Sludge Blanket) で構成したラボスケールリアクターを用いた。1st UASBへの流入pHは水酸化ナトリウムを用いてpH 6-7に調整した。また、脱窒槽として用いたASBには炭素源としてメタノールを添加した。植種汚泥は、各UASB及びASBについて35℃培養グラニュール汚泥と消化汚泥を、DHSには活性汚泥を用いた。1st UASBの循環比は、流入廃水量に対して0.5とした。

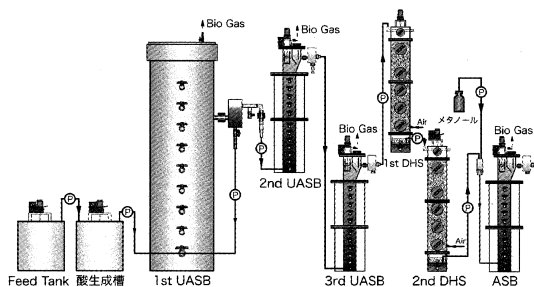


図1 リアクター概要図

表1 運転条件

	酸生成槽	1st UASB	2nd UASB	3rd UASB	1st DHS	2nd DHS	ASB
カラム容積 (L)	200	200	17	14	27	27	14
HRT (hr)	22	22	4	3	7	7	3
設定温度 (℃)	無加温	35	35	無加温	無加温	無加温	無加温

(2) 供試廃水

表2に各廃水の組成を示す。供給廃水は糖蜜、アルコ

2. 実験方法

ール発酵廃水、蒸溜廃水をCOD_{Cr}比（以下、COD_{Cr}をCODと称す）で2:3:2の割合で混合した模擬廃水を使用した。表3に試験期間と供給廃水のCOD濃度を示す。Case 2-Case 6の期間では流入COD濃度を変化させ、負荷変動試験を行った。また、Case 4のみ供給廃水に実廃水（バイオエタノール製造工程廃水）を使用した。全期間において、供給廃水にはpH緩衝剤として重炭酸ナトリウムを3000 mg/Lとなるように添加した。また、供給廃水中のアンモニア態窒素濃度が240 mg-N/Lとなるよう塩化アンモニウムを添加した。

表2 各廃水の組成

	COD	BOD	TKN
糖蜜	610 (mg/g)	420 (mg/g)	9 (mg/g)
アルコール発酵廃水	214000 (mg/L)	153000 (mg/L)	4200 (mg/L)
蒸留廃水	123000 (mg/L)	51300 (mg/L)	4240 (mg/L)

表3 運転期間とCOD濃度

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
Day	13~37	38~40	41~43	44~46	47~50	51~65
COD濃度 (mg/L)	9000	6000	3000	2450	6000	9000

3. 結果・考察

(1) 連続廃水処理実験

a) 有機物除去

図2に廃水の連続処理結果を示す。運転開始後、酸生成槽内のpHコントローラーのトラブルにより1st UASBへの流入廃水のpHは5.8まで低下した。その結果、酸生成槽で生成されたVolatile fatty acid (VFA)は処理されず流出し、1st UASBにおけるCOD除去率は23%にとどまった。しかしながら、DHS及びASB通過後のCOD除去率は92%であり、このことから、システム全体の有機物負荷に対する許容能力の高さが示された。1st UASBへの流入廃水のpH調整がうまく機能した後は、1st UASBでのCOD除去率は77%まで上昇した。この時のCOD除去量に対するメタン転換率は62%であった。1st UASBにおける平均COD除去速度は5.9 kgCOD/m³/Dayであり、最大で8.9 kgCOD/m³/Dayであった。これは、バイオエタノール製造行程からの廃水の嫌気処理を行った既往の研究（5.9 kgCOD/m³/Day（J. S. Gonzalez et al. 1998.）, 7.0 kgCOD/m³/Day（Bhavik K. Acharya et al. 2008.））と同程度の処理性能であった。

Case 2-Case 6の期間で行った負荷変動試験において、試験期間中の平均COD、BOD除去率は、それぞれ88±6%、99±1%と安定して処理が可能であることが分かった。UASB処理水の平均BOD濃度は、Case 2で85 mg/L、Case 6で290 mg/Lであり、負荷変動試験中のBODの大部分はUASBで処理された。しかし、全期間を通して、システ

ム全体でのCOD除去率はBOD除去率に比べ低く、難生分解性有機物の残留が示唆された。また、最終処理水は着色されており、着色成分の除去が必要と考えられた。

図3にCase 1における供給廃水、酸生成槽及び1st UASB処理水のVFA濃度を示す。供給廃水ではVFA成分のうち乳酸が最も多く含まれていた。酸生成槽では、VFAの生成は確認されたが少量であった。また、乳酸の濃度が大きく減少し酢酸及びプロピオン酸の濃度が上昇しており、酢酸とプロピオン酸で全VFAの75%を占めていた。1st UASB処理水のVFA濃度は160 mg-COD/Lであり、95%以上が除去されていた。

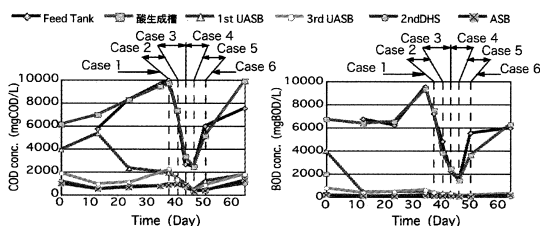


図2 連続処理結果（左）COD濃度と試験期間（右）BOD濃度と試験期間

□乳酸 ■ギ酸 □酢酸 □プロピオン酸 ■イソ酪酸 ■ノルマル酪酸

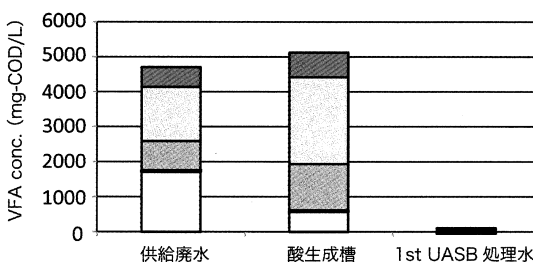


図3 供給廃水、酸生成槽及び1st UASB処理水のVFA濃度（Case 1の平均）

b) 窒素除去

図4にCase 1における供給廃水中の全窒素濃度358 mg-N/Lを100%とした際の窒素マスバランスを示す。全窒素除去率は77%、アンモニア態窒素除去率では95%と窒素除去性能は良好であった。供試廃水と比較して、嫌気性処理では、アンモニア態窒素が若干増加していた。DHSでは、硝化反応の進行による硝酸態窒素の生成が確認され（106 mg-N/L）、また全窒素濃度の40%が減少した。これは、生成された硝酸態窒素の一部がスポンジ担体内部において脱窒されたためと考えられた。また、最終処理水の窒素成分の内訳は有機態窒素が40 mg-N/L、アンモニア態窒素が12 mg-N/Lであり、有機態窒素を多く含有していた。これは、ASBからのSS流出が確認され（250 mg/L）、それに伴い、最終処理水中の有機態窒素が上昇したためと考えられた。

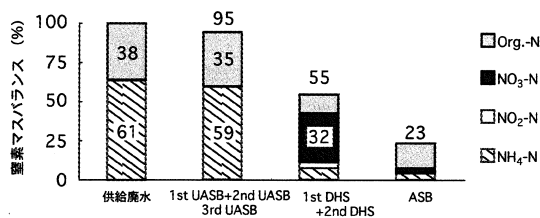


図4 窒素マスバランス (Case 1の平均)

(2) 2nd UASB基軸方向プロファイル試験

図5に運転38日目における2nd UASBの高さ方向水質プロファイル試験の結果及び2nd UASBの保持汚泥濃度を示す。また、図中の最下部のプロットは流入水、最上部のプロットは処理水のCOD、BOD及びMLVSS濃度を示している。プロファイルの結果から、リアクター高さ65 cm以上でCOD及びBODに変化は見られなかった。また、リアクター下部の保持汚泥濃度は約35 gMLVSS/Lと高濃度で保持されていた。2nd UASB全体でのHRTは4.9 hrであった。しかしながら、リアクター高さ65 cmで定常状態に達していることから、HRT 1.5 hr程度あれば十分処理が可能だと考えられた。これは、リアクター内に高濃度に汚泥が保持された結果、リアクター全体での汚泥負荷は0.11 gBOD/gMLVSS/Day、リアクター高さ65 cmにおいても汚泥負荷0.17 gBOD/gMLVSS/Dayと低負荷に保てたからだと示唆された。以上の事から、2nd UASBはHRTを2 hr以上確保できるリアクター容積で充分だと推察された。

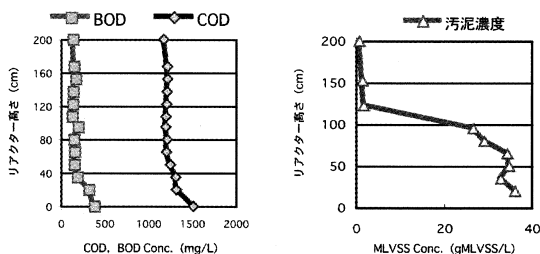


図5 運転開始38日目における2nd UASBの高さ方向水質プロファイル試験の結果

(3) DHS基軸方向プロファイル試験

図6に運転38日目におけるDHSの高さ方向水質プロファイルの結果を示す。流下方向長さは1st DHSと2nd DHSが連結していると考え、図中最上部のプロットは1st DHS流入水、最下部のプロットは2nd DHS処理水の窒素濃度を示している。1st DHS流入直後からアンモニア態窒素の酸化が観察された。また、硝酸態窒素の70%程度は2nd DHSで生成されていた。アンモニア酸化速度は最大で、0.79 kg-N/m³/Dayであったが、活性汚泥法の1.5-2.9

kg-N/m³/Dayと比較すると低い結果となった。

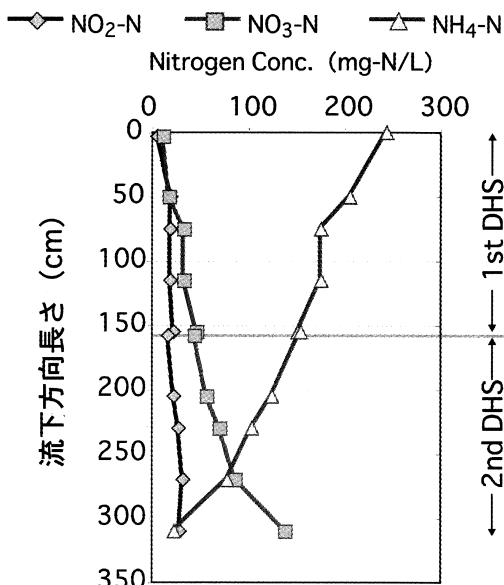


図6 運転38日目におけるDHSの高さ方向水質プロファイルの結果

4. まとめ

本研究では、OLR 1.0-3.0 kgCOD/m³/Day、流入アンモニア性態窒素濃度240 mg-N/L、運転温度30-35℃におけるバイオエタノール製造工程模擬廃水の連続処理において、以下の成果が得られた。

- (1) 本システムは、最終処理水質がBOD 70±48 mg/L、BOD除去率99±1%と高いBOD除去性能を発揮した。
- (2) 本システムは、全窒素除去率77%、アンモニア態窒素除去率95%と高い窒素除去性能を発揮した。
- (3) 1st UASBにおける最大COD除去速度は8.9 kgCOD/m³/Dayであり、既往の研究と同程度の処理性能を有していた。
- (4) DHSにおける最大アンモニア酸化速度は、0.79 kgNH₄-N/m³/Dayであった。
- (5) 濃度負荷変動試験において、試験期間中 (Case 2-Case 6) の平均COD、BOD除去率は、それぞれ88±6%、99±1%と良好に維持された。
- (6) 2nd UASBは、HRTを2 hr以上確保できるリアクター容積が必要であった。
- (7) DHSは、HRTを12 hr確保できるリアクター容積が必要であった。