

N-9 焼酎蒸留実廃水を対象とした 局所的負荷低減型中温UASB反応器の連続実験

○大峯 隆徳¹・山内 正仁²・小松 俊哉³・幡本 将史³・黒田 恭平³
山口 隆司³・山田 真義^{2*}

¹国立高専機構鹿児島高専専攻科 土木工学専攻 (〒899-5103 鹿児島県霧島市隼人町真孝1460-1)

²国立高専機構鹿児島高専 都市環境デザイン工学科 (〒899-5103 鹿児島県霧島市隼人町真孝1460-1)

³長岡技術科学大学 環境・建築系 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

* E-mail: m-yamada@kagoshima-ct.ac.jp

1. はじめに

嫌気性処理のUASB法は、1970年代後半にオランダで開発され以降、中・高濃度の食品や飲料廃水を中心に世界で稼働している。しかし、従来の単一供給方式のUASB反応器は、局所的な高濃度有機物阻害やpH阻害により、酸生成速度とメタン生成速度のバランスが崩れ、流入口付近で酸生成が優先し、pHの低下を招く可能性がある。その結果、メタン生成古細菌の至適pH6.5～8.2の範囲外となり、揮発性有機酸（VFA）が蓄積し処理が破綻する。そのためアルカリ度が十分に存在しない酸性廃水の場合、これらの酸を中和するアルカリ剤が必要になりランニングコストが高くなるというデメリットが存在する¹⁾。また既往の研究から集中的な酸性反応を分散化しメタン発酵により生成されるアルカリ度を効率的に再利用することができると考えられるマルチフィード方式を用いた高温UASB反応器において、酸性廃水である焼酎蒸留粕廃水をアルカリ度添加率0.01～0.02 mgCaCO₃/mgCODの範囲で処理を行うことに成功している²⁾。しかし、中温UASB反応器による報告は少ないため、本研究では、マルチフィード方式を中温UASB反応器に用い、焼酎蒸留実廃水を対象に、局所的負荷低減型UASB反応器の開発を目的とした連続処理実験を行った。

を10,000 mg/Lに設定し、アルカリ剤は重炭酸ナトリウムを用いた。また、原水に塩化コバルト六水和物、塩化ニッケル六水和物を各々0.17, 0.04 mg/L添加した。

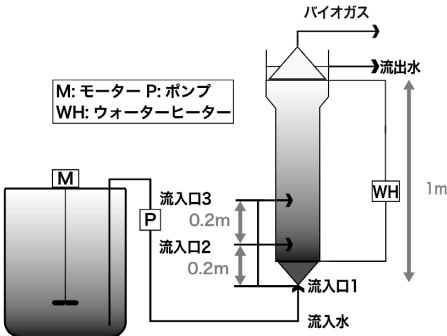


図-1 ラボスケールUASB反応器のフローシート

表-1 焼酎蒸留実廃水の組成

Day		1～198	198～404	404～
pH	(-)	4.1	4.5	4.5
SS	(mg/L)	8840	3830	8500
VSS	(mg/L)	8270	3310	7200
VSS/SS	%	93.6	86.4	84.7
COD _{cr}	total (mg/L)	54100	57600	52800
	soluble (mg/L)	41400	54400	40300
TKN	total (mg/L)	1917	1709	1447
	soluble (mg/L)	1846	1696	1044
VFA	酢酸	7445	5139	6725
	プロピオン酸	5962	7166	3643
	酪酸 (mgCOD/L)	7056	12878	4156
	吉草酸	3974	2275	1250
	カプロン酸	558	875	410

表-2 運転条件

Phase	運転期間 (day)	HRT (hr)	設定COD容積負荷 (kgCOD/m ³ /day)	アルカリ度添加率 (mgCaCO ₃ /mgCOD)
1	1～30	10	24	0.120
2	30～122			0.105
3	122～377			0.090
4	377～428			0.075
5	428～449			0.060
6	449～484			0.030
7	484～506			0.015
8	506～			0

2. 実験方法

本研究に用いたラボスケールUASB反応器のフローシートを図-1、焼酎蒸留実廃水の組成を表-1、運転条件を表-2に示す。UASB反応器は液容積10 L（高さ1.0 m）、温度35℃の中温UASB反応器を用いた。マルチフィード方式として、供給口を反応器最下部、最下部より0.2, 0.4 mの部分へ設置した。原水のCOD_G（以下COD）濃度

HRTは全運転期間を通して、10時間とした。測定項目はpH、ガス生成量、発生バイオガス組成、COD、アルカリ度(TBA5.75、以下TBA5.75)、VFA、UASB汚泥のMLVSS、メタン生成活性値、16S rRNA遺伝子解析を行った。pH測定はポータブルpH計(TOA-DKK, HM-21P)、発生バイオガス組成分析はTCD型ガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-8A)、VFA測定はFID型ガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-8A)、MLVSSは下水試験方法、TBA5.75の測定はJenkinsら³⁾の方法に準拠した。メタン生成活性試験の基質は、水素、酢酸、プロピオン酸、焼酎蒸留実廃水、グルコースとした。詳細の手順は珠坪ら⁴⁾に準じ、各pHは緩衝液で調整し、微調整は塩酸を用いた。16S rRNA遺伝子解析は原核生物を標的としたUniv515F-Univ806RでPCR反応を行い、Illumina MiSeqによりDNAシーケンシングを行った。16S rRNA遺伝子配列のデータ解析にはQIIMEを使用した。

3. 実験結果及び考察

(1) 連続処理実験

連続処理実験結果を図-2に示す。流入水のアルカリ度添加率を、0.120から0 mgCaCO₃/mgCODまで段階的に減少させた結果、流入水のpHは5.8～4.4まで減少した。流出水のpHは全Phaseで7.0前後になっていることから、UASB反応器内で一定量のアルカリ度が生成されているという結果が得られた。COD除去率は全Phase平均で96%となった。Phase4のアルカリ度添加率0.075 mgCaCO₃/mgCODまではCOD除去率に大きな変化は見られなかったが、Phase5のアルカリ度添加率0.060 mgCaCO₃/mgCODからCOD除去率が減少し、一時的にCOD除去率が86%まで低下した。そのため処理能力が徐々に減少していくと考えられたが、Phase8のアルカリ度無添加時において、COD除去率は平均93%と処理能力に大きな低下は見られなかった。流出水のTBA5.75濃度は、Phaseが進みアルカリ度添加率が減少していくにつれて徐々に減少していき、アルカリ度無添加時に800 mgCaCO₃/Lまで減少した。以上の結果より、処理能力に若干の低下が見られたのはアルカリ度の減少に伴うpH阻害を受けたためと考えられた。

(2) メタン生成活性試験

図-3にメタン生成活性値を示す。サンプルはUASB反応器の最下部から0.1 m地点の汚泥を使用した。pH5.0～7.0のメタン生成活性値の結果、水素基質以外の活性値はpHの変化に伴い影響を受けた。特にpH6.0から5.0にかけて活性値は著しく減少し、酢酸基質では1.94、0.00、プロピオン酸基質では0.59、0.08、グルコース基質で0.97、

0.12 mgCOD/mgVSS/dayとなった。pH5.0、6.0、7.0の焼酎蒸留実廃水を基質としたメタン生成活性値は、それぞれ0.35、1.61、1.99 mgCOD/mgVSS/dayを得た。メタン生成はpH6.5～8.2、単位菌体濃度当たりの酸生成は4.5付近で最大になることから⁵⁾、焼酎蒸留実廃水はpHが低くなると酸生成が優先されることによりメタン生成活性に阻害を及ぼしその値が低くなることが分かった。また酢酸及びプロピオン酸のメタン生成活性値がpH5.0の時に失活していることから、pH5.0の時の焼酎蒸留実廃水は主に加水分解により発生した水素を基質とし、水素資化性メタン生成菌によりメタンがつくられたと考えられた。

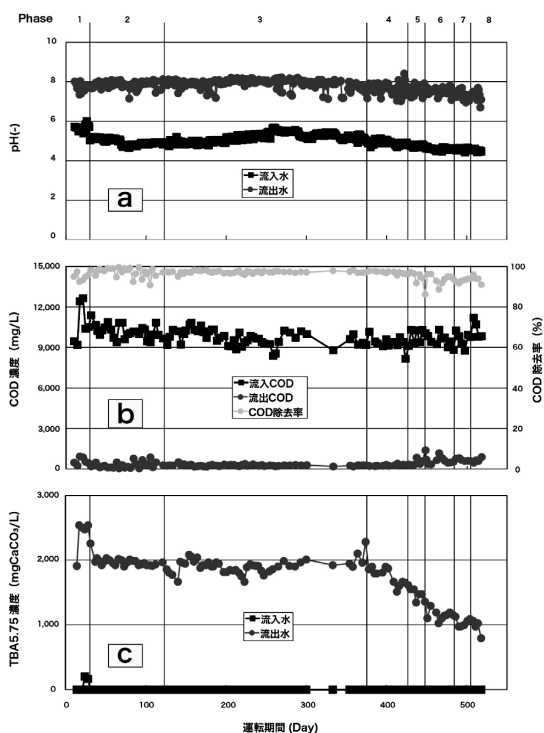


図-2 連続処理実験結果

a.pH, b.COD濃度, c.TBA5.75濃度

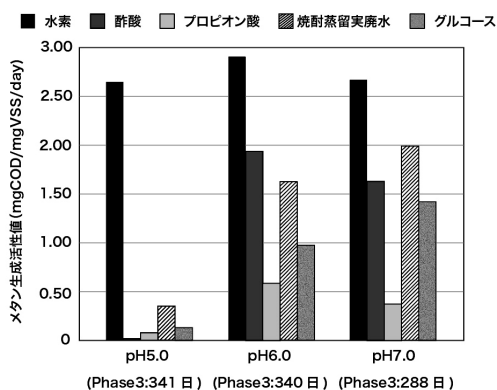


図-3 メタン生成活性値

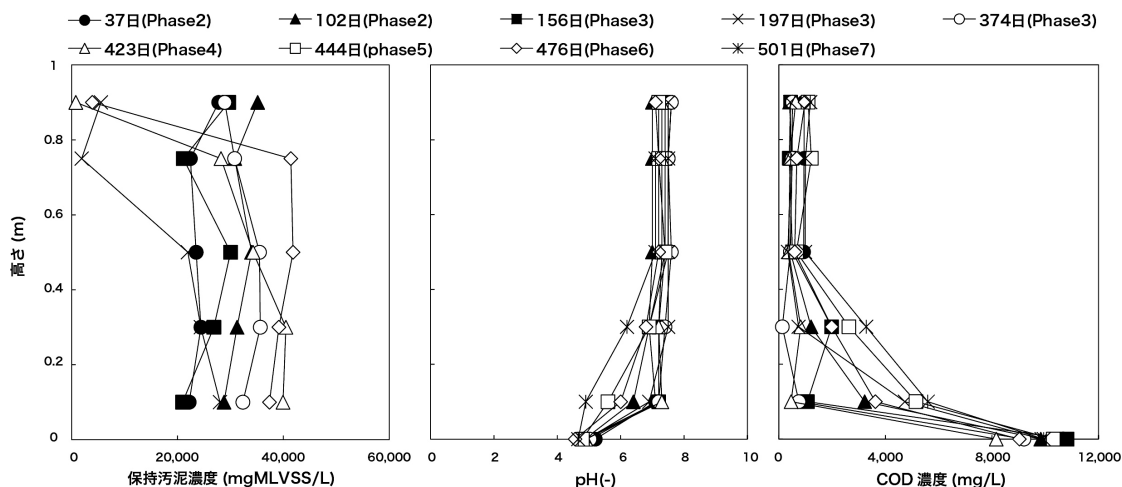


図4 UASB反応器の高さ方向プロファイル

(3) UASB反応器の高さ方向プロファイル

UASB反応器の高さ方向プロファイルを図4に示す。保持汚泥濃度については、37から156日目までは0.1～0.9 mで20,955～35,145 mgMLVSS/Lとなった。しかし197日目に0.75, 0.9 m地点の汚泥濃度が1,890, 5,525 mgMLVSS/Lと著しく減っていたため処理能力悪化につながると考えられたが、処理能力は低下せず、374日目に汚泥濃度は0.1～0.9 mで28,925～35,480 mgMLVSS/Lまで増殖していた。また423日目、476日目に0.9 m地点の汚泥濃度が780, 3,895 mgMLVSS/Lと減少していたが、それ以下の高さで汚泥濃度が増加傾向にあった。特に運転476日目の汚泥濃度は0.9 m地点以外約40,000 mgMLVSS/Lとなっていた。

高さ0.1～0.5 mにかけてpHは段階的に上昇し、COD濃度は減少した。しかし0.5～0.9 mにかけてはあまり変化は見られなかった。またPhaseが進みアルカリ度添加率が減少していくごとに0.1 m地点のpHは7.3～4.9に減少し、COD濃度は490～5,590 mg/Lに上昇した。これらの結果より最下部から段階的に処理が行われているが、アルカリ度添加率減少に伴うpH阻害を受けることにより、処理能力が悪化していくことが示唆された。また、UASB反応器内の高さ0.1～0.5 mまで一定量の汚泥濃度を保持していなければ良好な処理ができないと推察される。

(4) 微生物叢解析

運転期間47日目 (Phase2) 及び191日目 (Phase3) にUASB反応器最下部から0.1, 0.5, 0.9 m地点及び浮上した汚泥をサンプルとし微生物叢解析を行った結果、UASB全体のうち、*Archaea*内で優先していたのは酢酸資化生メタン生成古細菌である*Methanosaeta*属と水素資化性メタン生成古細菌である*Methanobacterium*属であった。高さ方向では0.1, 0.5, 0.9 m地点及び浮上汚泥で47日目の*Methanosaeta*属の割合が10.2, 9.4, 7.2, 4.3%と徐々に減

少していたが、197日目には8.5, 6.8, 7.9, 5.5%とあまり変化が見られなかった。*Methanobacterium*属古細菌は47日目に4.5, 4.2, 4.5, 2.2%, 191日目に4.3, 4.8, 5.0, 3.8%とUASB反応器内でどの高さ方向にも一定の割合で存在しているという結果を得られた。

4. まとめ

酸性廃水である焼酎蒸留実廃水を対象に、アルカリ度添加率を徐々に下げマルチフィード方式の中温UASB反応器に供給した結果、連続処理運転からアルカリ度無添加時においても、COD除去率は93%と良好な処理を行うことができた。また、UASB反応器内の高さ方向プロファイルから、段階的に処理を行うことにより、メタン生成古細菌の至適pHまでアルカリ度が生成され、徐々に処理を行うことができるという結果を得られた。よって、高さ方向に分散供給することにより、局所的な負荷を低減することが可能だと考えられた。

謝辞： 本研究は文部科学省 国立大学改革強化推進事業 三機関[長岡技科大・豊橋技科大・国立高専機構]が連携・協働した教育改革の一部及び高専・長岡技科大共同研究推進事業として実施された。

参考文献

- 1) R.E. Speece 原著, 松井三郎, 高島正信監訳: 産業廃水処理のための嫌気性バイオテクノロジー, 1996.
- 2) 遠山明ら, マルチフィード方式による新規高温 UASB プロセスのアルカリ度削減効果, 環境工学研究論文集, Vol.42, pp.407-414, 2005.
- 3) Jenkins *et al.*, Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration, *Biol Waste*, Vol.25(1), pp.51-59, 1983.
- 4) 珠坪一晃ら, 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, Vol.31, pp.57-67, 1994.
- 5) 遠藤銀朗ら, 嫌気性消化の酸生成相に及ぼす温度と pH の影響, 土木学会論文報告集, Vol.330, pp.49-57, 1983.