

UAHB法と二段接触酸化法によるアミノ酸系発酵廃液処理 における性能比較に関する研究

(株)東京設計事務所 正員 〇中倉弘勝 山口大学 正員 今井 剛
日立プラントサービス 正員 張 振家 山口大学 正員 浮田正夫
宇部工業高等専門学校 正員 深川勝之 大阪工業大学 正員 中西 弘

1. はじめに

ロンドン・ダンプング条約において決定された海洋投棄の禁止に伴いアミノ酸廃液等の難分解性廃液を陸上処理することが急務となっている。本研究で用いた廃液は硫酸塩やアンモニアを高濃度に含有し、嫌気性処理を行うと硫酸還元等に伴う種々の生物阻害が生じると推測される。本研究では以前から実験を続けているUAHB装置を用いてアミノ酸廃液を処理し硫酸還元作用による硫化水素の発生やその阻害、菌の競合によるメタン生成の阻害等、種々の阻害の有無を調べる。さらにアンモニアの硝化を主な目的として二段接触酸化法による処理も行い、その処理特性や問題点を調べUAHB法と比較検討しアミノ酸廃液を処理する際にどちらが有効であるかを検討する。一方、良好な処理水質を得るために両者を組み合わせた複合式処理プロセスについても検討した。

2. 実験方法

実験に用いたアミノ酸系発酵廃液の組成を表-1に示す。当廃液には、全有機炭素が約10000mg/l、硫酸塩が約6000mg/l含まれており、有機物に対する硫酸塩濃度がかなり高い廃液である。そのため実験開始時の流入基質は10倍に希釈したアミノ酸廃液を用い、HRTや廃液の希釈倍率を変更しながら段階的に負荷を増して両者の処理性能を比較した。負荷段階はUAHB法ではRUN1～6、二段接触酸化法ではRUN1～5である。また二段接触酸化法のRUN4～5(UAHB法ではRUN5～6にあたる)では廃液の複合式処理を行い、二段接触酸化法の流入基質にUAHB処理水を用いた。実験装置図を図-1に示す。

3. 実験結果および考察

図-2にUAHB法のTOC、 SO_4 負荷、TOC除去率、 SO_4 還元率、処理水中のVFA、メタンガス転換率の経日変化を示す。運転開始からRUN4の終了までは、負荷の上昇にもかかわらず、TOC除去率は約80%と安定していた。RUN5へと負荷段階が移行してからは毎日にTOC除去率は低下した。これは装置内で生物阻害が生じたものと考えられ、RUN5の負荷が本研究の発酵廃液を生物処理する上の負荷限界点であるものと推定される。この時、UAHB内のpHは6.5であり、それまでのpH7.0よりも酸性側に移行していた。そこで、流入基質のpHを調整してUAHB内のpHを中性に維持したところ処理性能は徐々に回復した。このことから、阻害の根本的原因となったものはバク内でのアルカリ度の不足であると考えられる。このUAHB内のpH低下の原因はVFAのグラフからわかるように有機酸の蓄積によるものである。一般にプロピオン酸から酢酸への分解は他の有機酸の分解速度よりも遅いことが知られている。そのため、負荷の上昇に対してプロピオン酸の分解が対応できずに、プロピオン酸および酢酸が蓄積したのと考えられる。また、VFAはその解離状態によって阻害作用の度合いが異なり、特に非解離状態のVFAが細胞膜を通過しやすく阻害効果を発揮することが知られている。pHが低下すると非解離のVFAが増える。つまりRUN5では、プロピオン酸、酢酸が蓄積したことにより、pHが低下し非解離のVFAによる生物阻害が発生したのと考えられる。装置内のpHを中性付近に維持

表-1 アミノ酸廃液の組成

項目	濃度
T-S	49.9 g/l
BOD	20000 mg/l
T-N	4500 mg/l
$\text{NH}_4\text{-N}$	1500 mg/l
Na	783.7 mg/l
SO_4	6008.3 mg/l
TOC	10000 mg/l

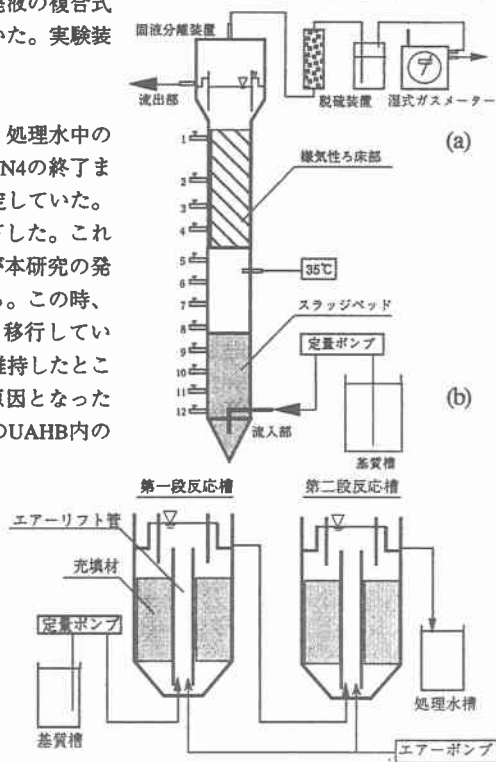


図-1 UAHB装置(a)および二段接触酸化装置(b)の概略図

することで処理性能が回復したことは、上記の有機酸の蓄積による阻害作用の発現を裏付けているものと考えられる。次にメタン生成菌の活性に対する硫酸還元菌による競合作用の影響を調べるために、除去された有機物量に対するメタンガスの収支について考察した。図-2のメタンガス転換率はUAHBで除去された全有機炭素量中のメタンガスの炭素(C)量の割合を示している。本実験条件では SO_4^{2-} 負荷の上昇に伴うメタンガス転換率の値は、RUN2では約25%、RUN3では約30%、特にRUN4では約40%であった。すなわち、 SO_4^{2-} 負荷の上昇とともに硫酸還元菌の活性が増加したにも関わらず、メタンガスの転換率は増加した。RUN5においてメタンガス転換率が低下したのはpH低下の影響をメタン生成菌が受けたためである。つまり、廃液中の有機物と硫酸イオンとの比率が不変で、しかも硫酸イオンの濃度が高い場合においても、負荷の増加とともにメタンガスの生成量が向上した。このことは、硫酸塩による阻害の発現は、有機物と硫酸塩の比率によって表されるのではなく、硫酸塩の絶対量によって決定されることを示唆していると考えられる。また、図-2からRUN5において処理性能の回復後も SO_4^{2-} の還元率に変化がないことから、 SO_4^{2-} による阻害が少ないことや硫酸還元菌が顕著な優占種になっていないことがわかる。以上のことから、pHの影響を除くことができれば、さらに SO_4^{2-} 濃度が増加しても処理が行える可能性が存在することが明らかとなった。また図-2に示したように本実験での硫酸還元率はRUN5以降は90%以上と非常に高い。廃水中の硫酸イオンは還元されると強い生物阻害作用を有する硫化水素となるため問題となっている。本実験においてもUAHB内の硫化水素は200~400mg/lと高濃度であった。しかしながら阻害作用を発揮するのは非解離の硫化水素であることがすでに知られている。本実験におけるUAHB内のpHでは硫化水素は全て解離するためその阻害は発揮されなかったと考えられる。図-3に二段接触酸化法のTOC負荷、第2段反応槽内の $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の経日変化を示す。装置全体のTOC負荷が約 $0.5 \text{ kg-TOC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (RUN1、RUN2、そしてRUN4の一部)の条件下では、第2段反応槽で硝化反応が生じ、それ以上の負荷条件になると、硝化反応は生じなかった。硝化反応が生じる時の第2段反応槽のTOC負荷は $0.3 \text{ kg-TOC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ であり、第1段反応槽でも同程度の負荷ならば硝化反応が生じることが確認された。このことから、硝化反応を生じさせる負荷の上限は単独の接触酸化槽において約 $0.3 \text{ kg-TOC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ であることが明らかとなった。有機物の除去率においてはRUN3の負荷でも十分な処理が行えたが、DOの低下や余剰汚泥の大量発生により運転が困難となった。そのため二段接触酸化法の許容負荷はRUN2の $0.5 \text{ kg-TOC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ と推定される。また図-3のRUN4~5ではアミノ酸廃液の複合式処理を行ったが二段接触酸化法に流入するUAHB処理水のTOC濃度が有機酸の阻害により大きく変動したため理想的に処理を行えた期間は短く、硝化反応の進行も十分ではなかった。しかし、UAHBで有機物を除去し、二段接触酸化法の負荷を常に低く保てれば硝化反応を進行させることが出来ると考えられる。

4. おわりに

UAHB法ではバルク内のアルカリ度を保てば硫化水素や有機酸による阻害は生じにくい。また硫酸還元菌がメタン生成菌に与える影響は少なかった。そのため高負荷を許容する点と経済性では、UAHB法に優位性が示された。それに対して、二段接触酸化法はpH調整をしないUAHB法の許容負荷の半分しか負荷に耐えられないが、アンモニア性窒素を硝化できた。よって、アミノ酸廃液の処理においては処理する条件と処理コストを考え併せて、処理法を選択すべきである。複合式処理プロセスでは高負荷を許容しつつ硝化を行うことができ、高度処理の可能性が示された。

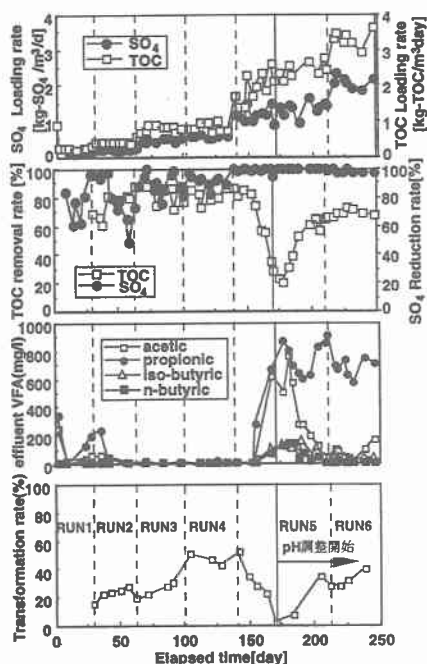


図-2 UAHBにおける各分析項目の経日変化

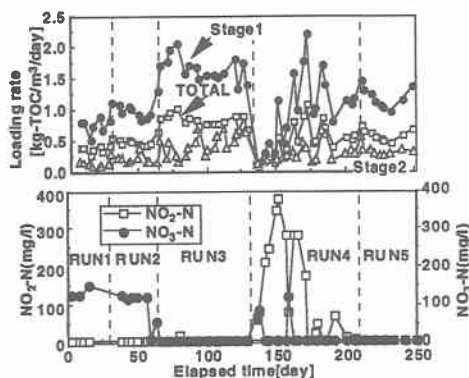


図-3 二段接触酸化法における各分析項目の経日変化