

天然ゴム製造工程廃液を対象とした UASB と DHS による次世代型処理プロセスの開発

水圏土壌環境制御研究室 佐藤浩太
指導教員 山口隆司

1. はじめに

天然ゴム生産国であるタイ等の東南アジアにおいて、製造工程から排出される廃水は、主に生物安定池法（曝気式酸化池、嫌気性池など）によって処理されている¹⁾。しかし、酸化池での莫大な曝気電力の消費や余剰汚泥発生量が多い点で問題を有する。さらに、嫌気性池からのメタンガスの放散は地球温暖化に大きく加担している。そこで本研究では、これらの問題を解決する新規処理プロセスを開発した。本プロセスは、天然ゴム廃水の一つで高濃度に硫酸塩・有機物を含有するラテックス廃液を対象とし、UASB (Up-flow anaerobic sludge blanket) を2段設け、1st UASB では硫酸塩還元とメタン回収、2nd UASB では、硫酸塩の流入がほぼ無い状態でメタン回収を行った。その後段には、残存有機物と UASB で生成された硫化物 (COD 成分) を酸化除去する為に DHS (Down-flow hanging sponge) を設けた。本報では、連続処理実験による処理特性とメタン生成古細菌 (Methanogenic archaea, MA), 硫酸塩還元細菌 (Sulfate-reducing bacteria, SRB) の基質分解に対する

寄与度を活性から評価した。さらに、処理性能や温室効果ガス排出量やランニングコストについて、本 1st UASB と曝気式酸化池・沈殿槽を比較した。

2. 実験方法

2.1 連続処理実験

本研究では、タイにある天然ゴム工場内にパイロットプラントを建設して連続処理実験を行った。植種汚泥として UASB には同工場内の嫌気性池底泥、DHS には酸化池の余剰汚泥を用いた。供給廃液は、同工場のラテックス廃液を使用した (表 1)。1st UASB には、最初沈殿・酸生成槽を通過し、NaOH で pH7.3 程度に調整した廃液を供した。運転条件は流入 COD・硫酸塩濃度、HRT の組み合わせによって Phase 1-7b に分け、運転開始 92 日目までは馴養期間とした (表 2)。なお、1st UASB 処理水の循環は、全期間を通して循環比 2 で行った。

2.2 メタン生成・硫酸塩還元活性

活性評価は植種汚泥、UASB 保持汚泥 (87, 156, 251 日目) について、35°C でのメタン生成活性 (Methane-producing activity, MPA) と硫酸塩還元活性 (Sulfate-reducing activity, SRA) について実施した。基質は、酢酸 (2 gCOD・l⁻¹)、プロピオン酸 (1 gCOD・l⁻¹)、水素 (H₂/CO₂=80/20(v/v), 140 kPa) とした。SRA では、電子受容体として Na₂SO₄ を 200 mgS・l⁻¹、メタン生成抑制剤として CHCl₃ を 5 mg・l⁻¹ 注入した。

表 1 廃液組成

pH (-)	5.44
Total COD (mg・l ⁻¹)	9,090
Soluble COD (mg・l ⁻¹)	8,630
Sulfate (mgS・l ⁻¹)	1,960
Total COD/Sulfate (-)	1.55
SS (mg・l ⁻¹)	1,280
Acetate (mgCOD・l ⁻¹)	3,790
Propionate (mgCOD・l ⁻¹)	3,480
NH ₄ ⁺ -N (mg・l ⁻¹)	1,800
K ⁺ (mg・l ⁻¹)	1,110

表 2 2 段式 UASB と DHS の運転条件

Phase	Day	Inf. COD (mg・l ⁻¹)	Inf. Sulfate (mgS・l ⁻¹)	HRT (days)				OLR (kgCOD・m ⁻³ ・d ⁻¹)				SLR* (kgS・m ⁻³ ・d ⁻¹)	
				1st UASB	2nd UASB	DHS	Whole	1st UASB	2nd UASB	DHS	Whole	1st UASB	2nd UASB
1	93 - 107	5,930	1,130	4.1	2.5	0.8	7.4	1.42	0.70	1.61	0.79	0.27	0.04
2	108 - 155	8,190	1,260	2.0	1.2	0.4	3.7	4.04	4.78	18.5	2.25	0.62	0.27
3a	156 - 164	9,480	1,700	3.9	2.3	0.8	7.0	2.34	2.80	7.59	1.30	0.43	0.10
3b	165 - 181	8,550	1,420	3.9	2.3	2.5	8.8	2.18	2.64	1.81	0.97	0.36	0.05
3c	182 - 205	10,200	935	4.0	2.4	4.7	11.1	2.53	2.66	1.00	0.91	0.23	0.01
4	206 - 236	6,378	469	4.0	2.4	5.0	11.4	1.60	0.89	0.39	0.56	0.12	<0.01
5	237 - 248	4,280	278	3.0	1.8	2.7	7.5	1.49	0.76	0.53	0.63	0.10	0.04
6	249 - 267	7,120	983	2.0	1.2	2.7	6.0	3.48	2.37	0.81	1.15	0.48	0.31
7a	268 - 303	9,430	1,030	5.8	3.5	2.5	11.8	1.58	0.73	1.04	0.79	0.17	0.02
7b	304 - 321	8,950	699	6.0	3.6	1.2	10.7	1.47	0.59	1.83	0.82	0.12	<0.01

*: Sulfate loading rate

2. 3 生物安定池の現地調査

ラテックス廃液は、同工場内の曝気式酸化池・沈殿槽により処理され、その後、固形ゴム廃水と混合されて嫌気性池、曝気式酸化池、通性池によって処理されている。比較対象は、本プロセスの1st UASBとラテックス廃液を処理する曝気式酸化池・沈殿槽とした。各位置での水質調査はpH、COD、硫酸塩、SS等について行い、流量や電力等の情報は聞き取り調査により取得した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 連続処理実験

図1 (A) - (D) に全COD濃度、硫酸塩濃度、硫化水素濃度、メタン生成と硫酸塩還元を利用され流入CODの割合と全COD/SO₄²⁻比の経日変化を示す。ここでは、処理水質が安定したPhase 3cと流入水質が定常に戻ったPhase 7bを比較する。Phase 3cと7bで流入COD濃度は同程度だが、HRTが異なっておりOLRは、それぞれ2.53, 147 kgCOD・m⁻³・d⁻¹である。Phase 3cでは、1st UASBのみのCOD除去率36.9%と低かったが、後段のDHSで良好に除去され、全

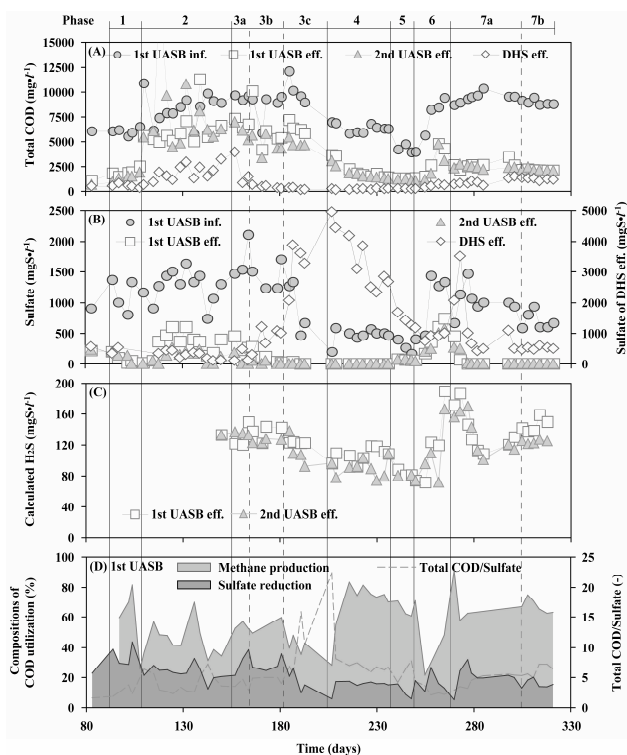


図1 (A) 全COD濃度, (B) 硫酸塩濃度, (C) 硫化水素濃度, (D) 要因別COD利用率と全COD/SO₄²⁻比の経日変化

プロセスでCOD除去率97.6%, 処理水COD 251 mg/l⁻¹を達成した(流入COD 10,200 mgCOD・l⁻¹)。OLRが低いPhase 7bでは、1st UASBでのCOD除去率は76.2%と高い値を示した。流入CODに対するメタン転換率は、Phase 3cでは23.5%, Phase 7bでは51.6%となった。Phase 7bの処理水硫化水素は154 mgS・l⁻¹で、Phase 3cの硫化水素123 mgS・l⁻¹よりも高いことからMPAへの阻害を受けていると推察されるが、COD除去率とメタン転換率は上昇した。この現象は、Harada (1994) にも観察しており、低負荷運転であるPhase 7bにおいて、阻害を受けていても過剰に存在するバイオマスや長い滞留時間が毒性影響を上回ったのだと考えられる。また、DHSでは、流入硫化物528 mgS・l⁻¹をHRT 1.2 daysで99.9%以上除去しており、UASBの硫酸塩還元能に対して十分な硫黄酸化能を有していた(Phase 7b)。

3. 2 メタン生成・硫酸塩還元活性

図2 (A) に1st UASB, (B) に2nd UASB保持汚泥の各基質に対するMPAを示す。運転日数の経過とともに水素基質以外のMPAは増加した。また、2nd UASBのMPA (251日目の酢酸・プロピオン酸基質)は、1st UASBと比較して1.6-1.8倍ほど高い。これ

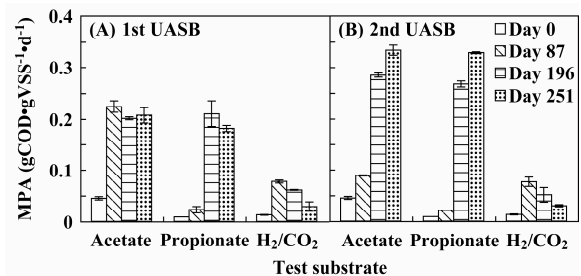


図2 (A) 1st UASB保持汚泥と (B) 2nd UASB保持汚泥の各基質に対するメタン生成活性

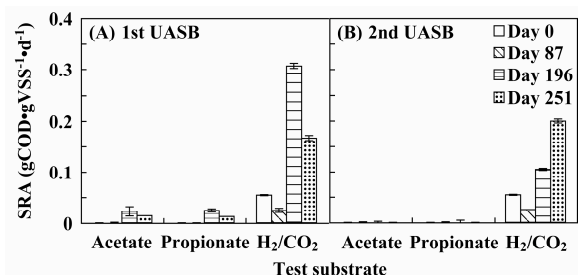


図3 (A) 1st UASB保持汚泥と (B) 2nd UASB保持汚泥の各基質に対する硫酸塩還元活性

は、2nd UASB 流入水に硫酸塩がほぼ含有していないので、MA が SRB と基質競合する環境にないからだと考えられる。図3(A) に1st UASB, (B) に2nd UASB 保持汚泥の各基質に対する SRA を示す。1st UASB では酢酸・プロピオン酸分解過程における SRB のポテンシャルをわずかながら有していたのに対して、2nd UASB からは検出されなかった。両 UASB の水素資化性 MA は、徐々に駆逐されており、SRA/MPA 比から、酢酸資化性 MA, プロピオン酸資化性水素生産性酢酸生成細菌, 水素資化性 SRB が優勢であったと推察される。

3.3 生物安定池法との比較

表3に曝気式酸化池・沈殿槽と1st UASB のラテックス廃液処理に関する処理性能, 図4に温室効果ガス排出量, 図5にランニングコストを比較した結果を示す。Phase 7bにおけるUASBの有機物除去性

表3 ラテックス廃液を処理する曝気式酸化池・沈殿槽と1st UASBの処理性能結果

	AP + ST	1st UASB			
		Phase 3c		Phase 7a	
Inf. total COD (mg ^l ⁻¹)	9,730	10,200 (9,130)	9430 (9,130)	8950 (8,440)	
Eff. total COD (mg ^l ⁻¹)	1,180	6,400 (5,000)	2630 (805)	2130 (630)	
Inf. soluble COD (mg ^l ⁻¹)	8,120	9,450 (8,580)	8890 (8,740)	8220 (8,020)	
Eff. soluble COD (mg ^l ⁻¹)	342	5,870 (3,030)	1790 (665)	1300 (471)	
Inf. total BOD (mg ^l ⁻¹)	9,260	-	10,800	6,820	
Eff. total BOD (mg ^l ⁻¹)	480	4,360	1,980	1,380	
Inf. SS (mg ^l ⁻¹)	1,820	1,120	994	914	
Eff. SS (mg ^l ⁻¹)	1,310	891	521	331	
Removal efficiency					
Total COD (%)	87.9	36.9 (45.2)	72.1 (91.0)	76.2 (92.5)	
Soluble COD (%)	95.8	37.6 (47.5)	79.9 (92.1)	84.3 (92.6)	
Total BOD (%)	94.8	-	81.6	79.2	
SS (%)	28.0	18.7	42.2	62.4	
HRT (days)	4.3	4.0	5.8	6.0	

AP: Aerated pond, ST: Settling tank, (): Removed sulfide, -: Not analyzed

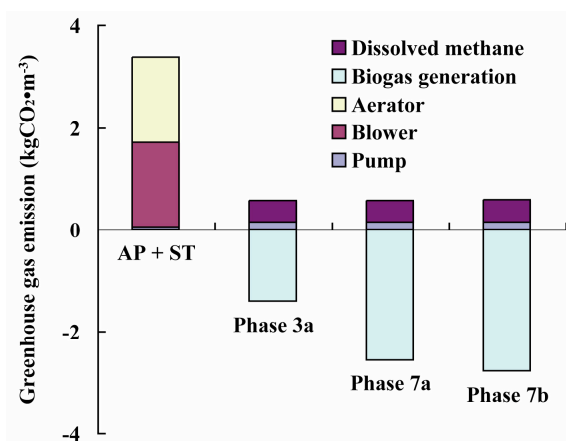


図4 曝気式酸化池・沈殿槽と1st UASBの温室効果ガス排出量

能は、曝気式酸化池・沈殿槽と比較するとやや劣っていた。しかしながら、UASBは処理水量当たりの温室効果ガス排出量を166%,ランニングコストを132%削減できることがわかった。UASBは、エアレーターやブローラーを使用している酸化池と比べて、消費電力量が圧倒的に少なく、メタンをエネルギー資源として再利用できる特長が発揮された。

4. まとめ

ラテックス廃液(10,200 mgCOD^l⁻¹)を2段式UASBとDHSを用いてOLR 0.91 kgCOD^l⁻¹・d⁻¹, HRT 11.1 dの条件において処理した結果、COD除去率97.6%,処理水251 mgCOD^l⁻¹を達成した。また、1st UASBにおいて、処理水硫化水素が154 mgS^l⁻¹に達したPhase 7bにおいて、OLR 1.47 kgCOD^l⁻¹・d⁻¹でメタン転換率51.6%を維持した。両UASBで、酢酸はMA、水素はSRBによって優先的に資化されていた。さらに、1st UASBの有機物除去性能は曝気式酸化池・沈殿槽と比べて、やや劣るものの温室効果ガス排出量、ランニングコストを大幅に抑制できる優れた特長を有していた。

引用文献

- 1) Takasakul P. and Takasakul S., *J. Aerosol Rec.* **21**(2), 122-129, 2006
- 2) Harada H. et al., *Wat Res.*, **28**, 355-367, 1994

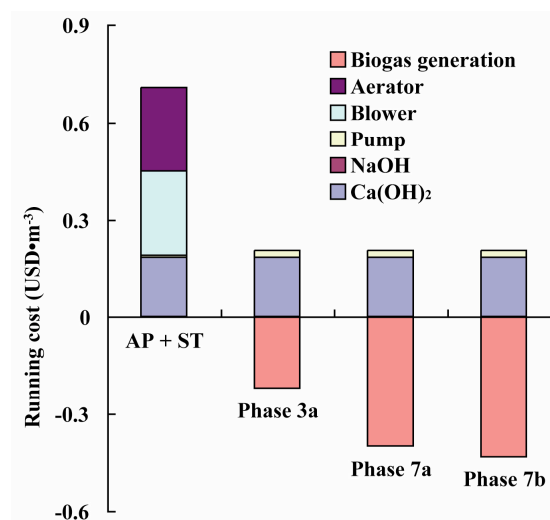


図5 曝気式酸化池・沈殿槽と1st UASBのランニングコスト