

嫌気性微生物を活用した難分解性廃水処理技術の開発

Development of Anaerobic Wastewater Treatment to Chemical Wastewater

高松工業高等専門学校 建設環境工学科 多川 正

Tadashi TAGAWA

概要

本稿では化学系廃水に対する嫌気性処理の導入状況と化学廃水工場の特徴、考慮すべき検討方法について言及するとともに、これまで本研究室で実施してきた染色工場からの染色廃水について、嫌気性処理の適応可能性について評価した。その結果、嫌気性微生物の特性を利用することで、公共用水域の排水基準を満足しえる処理水が得られることを確認したと同時に、従来までの処理では不可能であった廃水の脱色が可能となり、水環境の保全に大きく貢献できることを示した。

キーワード

嫌気性処理、UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)、DHS(Downflow Hanging Sponge)、脱色

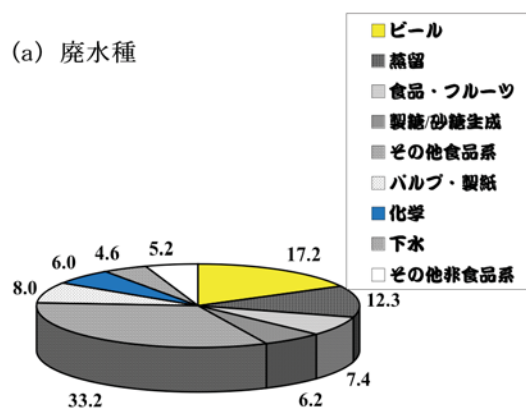
1. はじめに

大気中に酸素が存在しない約 35 億年前頃より生息していた嫌気性微生物を用いた廃水・廃棄物処理技術のこれまでの進歩は、嫌気性微生物の特性を少しでも理解し、アシストすることの連続であった。すなわち、環境変動に敏感、増殖速度が遅い、多数の嫌気性微生物の共生関係による分解の進行などといった特徴に対して、多数の研究者や技術者による研究や実験の成果の蓄積により、この 30 年間で一気に普及した。図 1 に先般 2000 年度の大規模な調査報告における世界の嫌気性廃水処理設備の導入状況について示した¹⁾。これより、全世界では少なく見積もっても 1,330 件のフルスケール規模の嫌気性処理設備が稼働しており、この普及は前述の増殖速度の遅い嫌気性微生物の固定化技術の開発に起因するといっても過言ではない。特に、ビール工場などでは、製造に対して大量の廃水を排出するため、UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)法に代表される、微生物自己固定集塊体(グラニュール汚泥)を利用した廃水処理が非常に有効で、ほぼすべての工場において廃水処理装置に採用されている。もう 1 つの特徴として、適応廃水種の飛躍的な拡大が急速に進んでおり、これまでは嫌気性処理の導入は困難とされていた特殊な廃水、例えば化学系廃水についても、嫌気性処理の導入検討と稼働実績数が伸びている。

本稿では化学系廃水に対する嫌気性処理の導入状況と化学廃水工場の特徴、考慮すべき検討方法について述べ、これまで本研究室で実施してきた化学系/難分解性廃水の廃水処理技術開発について報告する。

2. 化学廃水への嫌気性処理の適応例

(a) 廃水種



(b) リアクタータイプ

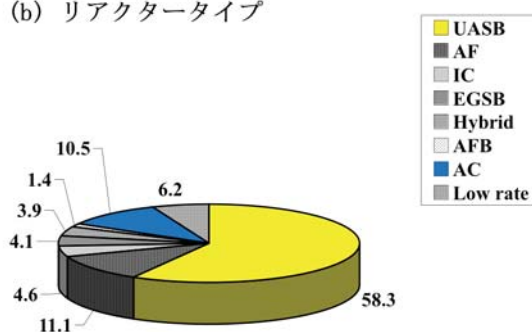


図 1 嫌気性廃水処理設備の導入状況¹⁾

表 1 にフルスケール規模の化学廃水処理嫌気性処理プラントの導入状況を示した。化学廃水について実規模での嫌気性廃水処理の稼働は、1981 年にホルムアルデヒドやポリエステルを含有する化学排水処理が始まりとされており、処理方式もリアクター内に菌体を付着/保持させ

表1 化学・石油化学廃水の嫌気性廃水処理設備の納入状況

No.	納入国	納入年月	廃水の種類	水質 (gCODcr/L)	負荷 (kgCOD/㎡・d)	リアクター タイプ
1	USA	1981	ホルムアルデヒド、ポリオール他	7	3.6	UAF
2	USA	1981	ケトン、アクリルエステル他	13	10.4	UAF
3	フランス	1984	カルボキシメチルセルロース	-	1.7	-
4	USA	1985	アスパルテーム	12	3.5	UAF
5	オランダ	1986	フェノール	31	9-12	UASB
6	フランス	1986	アセトアルデヒド、グリオキシル酸	43	5.5	AC
7	フランス	1987	グリオキシル酸他	45-50	7.4	DSFF
8	オランダ	1987	メチルスチレン他	25-45	10-20	UASB
9	日本	1987	化学排水	7	11.2	UASB
10	日本	1987	染色廃水	2.5 (CODMn)	-	UAF
11	日本	1988	石油合成樹脂	10.5	8	UAF
12	日本	1988	化学インク製造	7	7	UAF
13	日本	1988	合成セルロース	12.6	8	UAF
14	USA	1988	人工甘味料	8.3	0.83	BVF
15	台湾	1989	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	10	3-4	DSFF
16	韓国	1989	ポリエステル樹脂	-	-	UAF
17	USA	1989	化学廃水	-	-	UAF
18	日本	1989	化学廃水	8 (BOD)	-	UAF
19	中国	1990	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	9	6.3	Hybrid
20	韓国	1990	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	12.6	4.35	AC
21	台湾	1991	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	6-13	10	UASB
22	日本	1992	カルボキシメチルセルロース	7.8	7	UAF
23	日本	1992	石油精製廃水 (アスファルトより)	8	6	UAF
24	USA	1992	テレ・イソフタル酸精製廃水 (PTA)	-	3.5	DSFF
25	南アフリカ	1992	合成燃料	14.2	8.5	DSFF
26	台湾	1992	グリセリン	4.4	4.8	DSFF
27	韓国	1992	プラスチック	15	9.9	UASB
28	インド	1992	ジメチルテレフタル酸 (DMT)	20	8	UASB
29	韓国	1992	ジエチレングリコール	3.6	7.5	UASB
30	日本	1992	マレイン酸	13.6	17.8	UASB
31	USA	1992	アスパルテーム	22	7.8	UASB
32	オランダ	1992	ホルムアルデヒド	40	17	EGSB
33	USA	1992	天然ガス加工	13.4	8	UAF
34	ベルギー	1993	テレ・イソフタル酸精製廃水 (PTA)	16.7	3.7	DSFF
35	USA	1993	油井製造水	-	-	UAF
36	メキシコ	1993	ジメチルテレフタル酸 (DMT)	18.5	7.5	UASB
37	USA	1993	ポリエステル樹脂	-	-	UAF
38	フランス	1994	香水	8.4	27.7	AFB
39	インド	1994	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	8.3	4.8	Hybrid
40	オランダ	1994	アラルダイト繊維	0.65	3.8	UASB
41	インド	1994	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	12	10-12	UASB
42	イタリア	1994	ポリエチレンテレフタレート (PET)	12	1.6	Hybrid
43	タイ	1994	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	10	6	UASB
44	韓国	1995	ポリエステル	20	10	Hybrid
45	タイ	1995	ナイロン・ポリエチレンテレフタレート繊維	9	1	BVF
46	イタリア	1995	エチル酢酸	5	4.7	UASB
47	オランダ	1995	熱可塑性物質	7.5	10	EGSB
48	フランス	1996	香水	-	4.4	AC
49	インドネシア	1996	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	6-13	1.7-2.3	AC
50	アルゼンチン	1996	ポリエチレンテレフタレート (PET)	12	12	UASB
51	ギリシア	1996	ポリエチレンテレフタレート (PET)	25	18	EGSB
52	イタリア	1996	エピクロロハイドリン	14-16	8	UAF
53	韓国	1996	ポリエステル、テレフタル酸精製廃水 (PTA)	15.6	9	Hybrid
54	インド	1996	ジメチルテレフタル酸 (DMT)	-	7	UASB
55	フランス	1996	ナイロン	16	8	UASB
56	インド	1997	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	8	5.4	Hybrid
57	スペイン	1997	ポリエチレンテレフタレート (PET)	30	10	UASB
58	日本	1998	テレ・イソフタル酸製造廃水	-	-	UASB
59	台湾	1998	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	6.5	5.6	Hybrid
60	マレーシア	1998	エチレングリコール	6.45	2.6	Hybrid
61	台湾	1998	フェノール樹脂	150	-	AFB
62	オランダ	1998	ジメチルテレフタル酸 (DMT)	33.8	13.2	EGSB
63	トルコ	1998	ジメチルテレフタル酸 (DMT)	6.5	13	EGSB
64	フランス	1998	ポリエチレンテレフタレート (PET)	5	5	DSFF
65	メキシコ	1998	テレフタル酸精製廃水 (PTA)	6-12	2-3	Pond
66	台湾	1998	インク・(アルキド、アミノ) 樹脂製造廃水	5-10	-	AFB
67	イタリア	1999	溶剤	8	8	UASB

出典：Macarie, H. (2000) ¹⁾を筆者にて追記、修正

UAF: Upflow Anaerobic Filter, UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket, AC: Anaerobic Contact

DSFF: Downflow Stationary Fixed Film, BVF: Bulk Volume Fermenter, AFB: Anaerobic Fluidized Bed

EGSB: Expanded Granular Sludge Bed

る担体を充填した、上昇流固定床(Upflow Anaerobic Filter, UAF)である。現在の嫌気性処理方式の主流は、図1にも示したように微生物集塊体(グラニュール汚泥)を利用したUASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)方式及びそれに準じた高負荷リアクター(EGSB, IC など)が主流であるが、表1より分かることは、他の食品系廃水処理する嫌気処理設備と比較して、グラニュール汚泥を用いないリアクター方式の割合が比較的高いことが言える(約50%)。これは、グラニュール汚泥の形成が微生物自身の持つ自己固定化能力に依存することに対し²⁾、化学廃水には比較的それらを低下させる阻害/毒性物質が含まれることに起因する、グラニュール汚泥の長期間の安定保持が困難であるためとも言える。そのため、化学廃水の導入検討に対しては、有機物除去の確認以外に微生物保持(固定化)方法についても慎重な検討が必要である。

3. 化学工場廃水の特徴

化学工場の廃水に対しては、一般的に難生物分解性であり、次のような特徴がある。環境に敏感な嫌気性処理の導入について試験を実施する際には以下のすべての項目について確認を行い、明確にする必要がある。

- (1) 廃水中に嫌気性微生物の活動を阻害する阻害/毒性物質を含むことが多い
- (2) 主にバッチ操業に起因する、廃水の水質変動が大きく、一般的に有機物濃度(COD_{Cr})も数万～数十万と高濃度である
- (3) 化学工場の製造においては、高温、高圧での反応も多く、その反応生成物が化学廃水の有機物源となる場合もあるが、人工的に製造された化合物はこれまでの嫌気性微生物が有する酵素(加水分解など)では分解が不可能な場合も多い
- (4) 微生物増殖に必須な栄養塩、微量元素等が全く含まれていない場合がある
- (5) 製造機器の保安の為に年に数回、定期修理(定修)がある場合も多く、定修前後は通常廃水と異なったイレギュラーな廃水が排出される場合がある
- (6) 製造工場によっては、OEM(Original Equipment Manufacturing, 相手先商標製品製造)により製造品目が年間を通じて異なり、その時期も未確定な場合がある
- (7) 総合廃水としては1種類の廃水であっても、その元をたどるとその何倍もの製造工程より排出される廃水の集合であることが多く、その1工程からの廃水が特異的に微生物に対して阻害を及ぼす物質を含む場合がある

本項目は1項にて記述した嫌気性微生物の特徴(環境変動など)において、すべてに影響を与える重大な部分で

あるため、時間をかけて長期間の実験が必要となる。

4. 難分解性廃水の嫌気性処理技術の開発

難分解性の化学廃水についての嫌気性処理導入の検討は、比較的分解の容易な食品系の廃水処理の検討ステップと大差はない。すなわち、

(1) 代表原廃水の分析：有機物濃度(特徴的な主成分濃度)/栄養塩濃度/微量元素濃度 など

(2) 嫌気性分解性とその分解速度(回分試験)

嫌気性微生物に対する阻害/毒性作用の有無とその濃度レベル

(3) 小型反応器を用いた長期間通水試験(連続試験)

分解に馴養が必要な場合、その立ち上げ方法、汚泥状態変遷などの調査

の順番で適応性や設計条件を明確にする作業を実施する。以下に、難分解性で高濃度の着色を含む染色工場からの廃水について、本研究室にて嫌気性処理を適応した研究例³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾について述べる。

染色産業から排出される廃水はアゾ色素等に代表される染料に起因する濃厚な着色があり、さらに変色・色落ちに強いといった消費者のニーズにより、化学的にも生物学的にも脱色・分解が困難である。図2に示したように現状の処理プロセス(凝集沈殿、活性汚泥、凝集沈殿の組み合わせ)では効果的な染料分解は期待できず、染料による河川などの公共用水域の汚染が深刻になっている。本研究では、UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket: 上昇流嫌気性汚泥床)を前段に用い、後段に高効率の好気性処理法のDHS(Downflow Hanging Sponge: 下降流懸架型スポンジ)を組み合わせた新規の処理プロセスにおける、有機物除去、脱色特性(生物学的および物理化学的)について把握した。

岡山県児島市内の染色工場内に設置したセミパイロットスケールのリアクター(図3)は、前段にUASB(有効容量65L)、後段にはDHS(有効容量135L、内部にはポリウレタン製のスポンジ担体を充填)を直列に配置し、500日を越える現地連続通水実験を行った。供給する廃水は、原反の糊(ポパール等)を除去する際に発生する糊抜き原廃水および染料を含んだ染色原廃水の2種類の廃水について、おおむね工場の廃水排出量と同等の混合比で作成した染色混合廃水(糊抜き: 染色=1:6, v/v)を用いた。処理特性の把握は主にCOD_{Mn}および着色度(NDR 2000, 日本電色工業)について経時的に分析を行った。同時に、現在工場にて行われている凝集沈殿(凝集剤: PAC)における、UASB+DHS 処理水の更なる脱色の可能性について検討を行った。

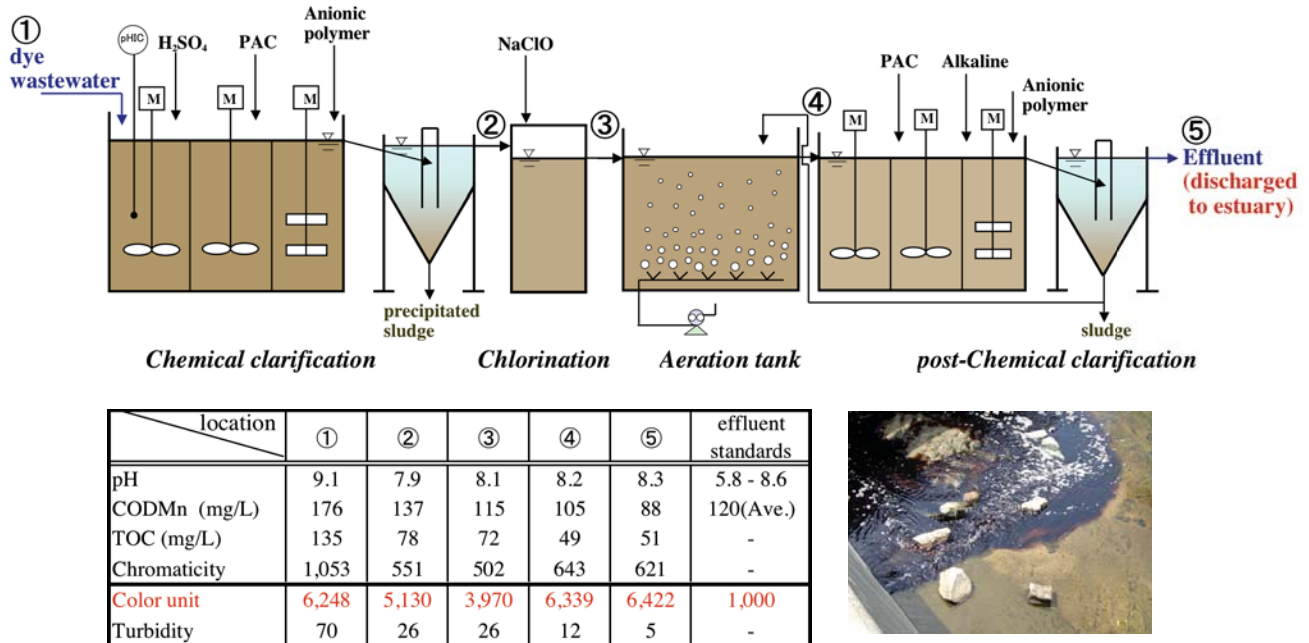


図2 現状の染色廃水処理プロセスと河川の染料汚染状況

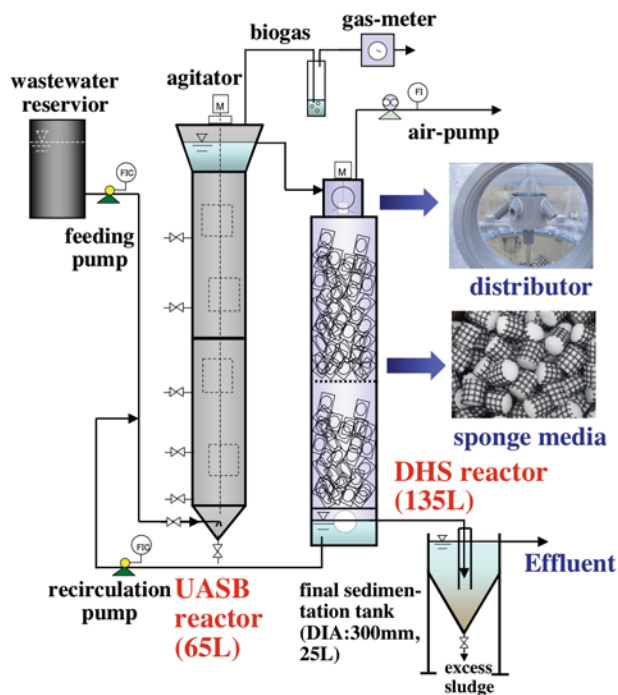


図3 新規の染色廃水処理プロセス (UASB + DHS)

表2 染色廃水連続処理実験結果 (有機物、着色度)

	UASB + DHS System			Physicochemical+Aerobic biological	
	Raw W.W.	UASB eff.	DHS eff.	Raw W.W.	Treated W.W.
Fig.4 photo	A	B	C	-	-
HRT (hr)	-	8	16	-	Approx. 17
pH (-)	7.5	7.7	8.0	9.1	8.3
SS (mg/L)	182.8	166.8	25.5	60	<10
CODMn (mg/L)	473.6	411.6	202.4	176	88
Color (-)	6,498	3,829	2,837	6,248	6,422
% Removal		by UASB	by the whole system		by the conventional system
CODMn	-	10.7	57.8	-	50
Color	-	36.0	52.9	-	unremoved

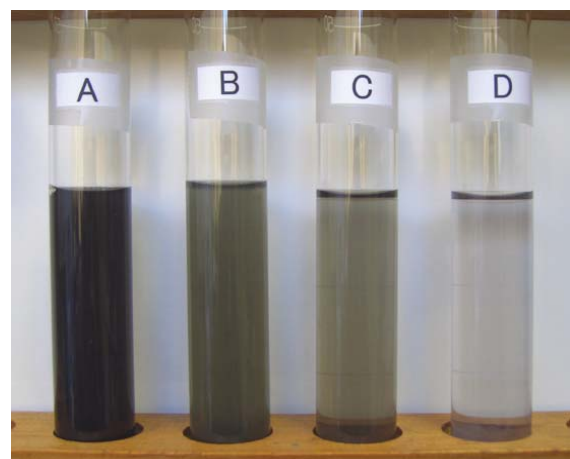


図4 処理水の脱色状況

表2に、現地連続実験結果を示した。500日間を超える運転期間中において、24時間の処理時間(8+16時間; UASB+DHS, 混合原廃水基準のHRT)において、UASBにおけるCODMnの除去率は、平均で10.7%と、ほとんど除去されなかったが、後段のDHSを組み合わせると全体システムとしての除去率は平均で57.8%程度であったが、排水基準であるCODMn 120mg/L以下を常時満足することは困難であった。

着色度の除去について着目すると、実験期間の平均では、UASBにおいて約36%の除去が確認され、最終的にDHS処理水では、着色度約2,800度、着色度除去率とし

て 52.9%まで到達した（図 4 に処理水の脱色状況の写真を示した。）。前述したように現在工場にて染色原廃水は、活性汚泥+凝集沈殿法にて処理されているが、調査の結果、CODMn は 88mg/L と排水基準を満たしているが（図 2）、着色度は原水および処理水間で、6,248 度から 6,422 度と、全く脱色が行われていない。これより、UASB+DHS プロセスは、処理水が直ちに公共用水域に放流可能とまでは至らないが、有機物および脱色の荒取りの役割を担うことができることが示唆された。

染色原廃水および UASB+DHS 処理水について、現在工場の凝集沈殿処理にて使用されている PAC を用いて、凝集沈殿処理を行った結果（表 3）、実設備における PAC 添加量の 2/3 の量に相当する 1,000mg/L にて、UASB 処理水および UASB+DHS 処理水ともにそれぞれ着色度 418 度、313 度と高効率な脱色が観察された。有機物除去（CODMn）の安定性を考慮すると、UASB+DHS+凝集沈殿処理にて、安定した脱色能力を発揮するプロセスであると言える。薬品の使用量が 2/3 に抑えられた上（廃水量：700m³/d、PAC 単価 40 円/kg の試算で年間 420 万円のコスト削減）、現状の凝集沈殿を活用できることより、設備改良にて対応できる可能性も秘めていることが示された。

Sample		Color
A	Raw dye-wastewater	5611
B	Treated UASB	3891
C	Treated UASB + DHS	1875
D	B+PAC1,000(mg/L)+ Anionic polymer 1.0(mg/L)	418
E	C+PAC1,000(mg/L)+ Anionic polymer 1.0(mg/L)	313

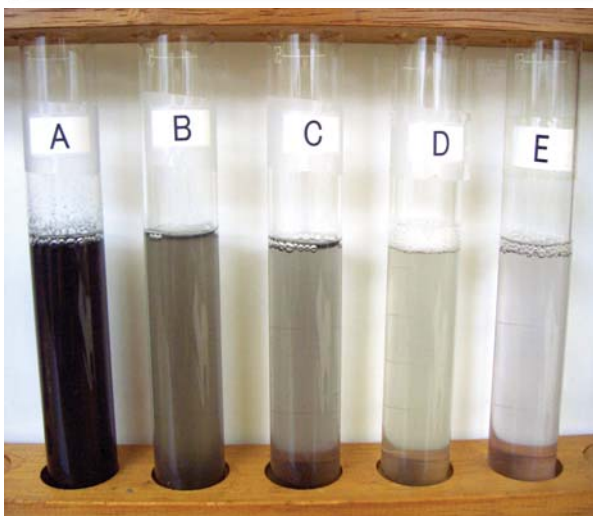


表 3 DHS 処理水の凝集沈殿処理効果

5. まとめ

化学系難分解性廃水処理は、各工場に廃水成分、廃水排出パターン等が異なり、検討の苦労が多く、長期間の検討期間が必要となるため、研究対象としては二の足を踏んでいるケースも多い。しかしながら、誕生より数億年経過した嫌気性微生物を用いた廃水処理技術は、これまでの処理プロセスでは困難であった廃水の脱色を可能とするなど、新たな可能性を秘めている。今後は更に、主役である嫌気性微生物の生態学的特性を認識・把握して、この魅力あふれるフロンティアを実規模装置化して、今後の地球環境・水環境保全に貢献することを課題とする。

6. 謝辞

本稿の研究成果は、高松工業高等専門学校建設環境工学科環境工学研究室に所属したこれまでの卒業研究生の成果であります。研究活動に真摯に取り組んだ学生の皆様に対して謝意を述べます。

参考文献

- 1)Macarie, H.: Overview of the application of anaerobic treatment to chemical and petrochemical wastewaters., Wat. Sci. Tech., 42, 5-6, 201-214, 2000
- 2)Schmidt, J. E. and Ahring, B. K.: Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors., Biotechnology and Bioeng., 49, 229-246, 1996
- 3)T. Tagawa, T. Yamaguchi, I. Saegusa, H. Hashimoto, R. Takabatake and H. Harada: Color Removal from dye wastewater by a combination system of UASB and DHS reactor., Proceeding of the 21st Century's COE the 4th Inter Symposium on Global Renaissance by Green Energy Revolution, p. 182, 2005
- 4)T.Sugie, N.Matsuura, T.Tagawa, T.Yamaguchi and H.Harada: Characteristics of Color Removal from dye-wastewater by treating a UASB and DHS Reactor., Proceedings of the 21st Century's COE the 6th International Symposium on Global Renaissance by Green Energy Revolution, p.314, 2006
- 5)杉江恒彦、松浦哲久、三枝 郁、多川 正、山口隆司: 生物・物理化学処理における染色廃水の脱色特性の把握、平成 18 年度全国土木学会年次学術講演会, 2006
- 6)多川 正、荻田典佳、山口隆司、原田秀樹: 染色産業廃水の高効率脱色プロセスの開発、第 41 回日本水環境学会年会講演概要集, p.326, 2007