

佃煮製造工程から発生する煮汁廃液の嫌気性分解性試験及び U A S Bリアクターを用いた嫌気性処理の検討

Anaerobic Decomposition Test of Wastewater Generated from the Tsukudani Manufacturing Process and Examination of Anaerobic Treatment with UASB Reactor

宮本 早葵 稲井 宏樹 藤田 久雄* 小島 俊男 串田 光祥
Saki MIYAMOTO Hiroki INAI Hisao FUJITA Toshio KOJIMA Mitsuyoshi KUSHIDA

要 旨

香川県小豆島地域の佃煮製造工程から発生する煮汁廃液について、余剰汚泥の減量化及びメタンの回収を目的として嫌気性分解性試験及びU A S Bプロセスによる嫌気性処理の検討を行った。嫌気性分解性試験の結果、メタン回収率は77%とグルコースと同等のメタン生成能力を有しており、煮汁廃液の嫌気性分解によるメタンの回収は非常に効率的であると推察された。また、U A S Bリアクターによる煮汁廃液の連続処理実験を行った結果、TOC除去率93%、BOD除去率95%と安定した処理が可能であり、バイオガスであるメタン発生量は装置1日当たり約68L(4.4m³-CH₄/m³-リアクター)、メタン回収率50～60%での運転が可能であった。

キーワード：嫌気性 U A S B 佃煮 煮汁廃液 メタン

I はじめに

小豆島地域の佃煮製造業を対象とした調査¹⁾より、佃煮製造工程から発生する煮汁廃液の濃度はBOD平均約26万mg/Lと非常に高く、工場における原水BOD負荷量の多くを占めていることが明らかとなっている。現在、各工場では主に活性汚泥法を中心とした排水処理方式により煮汁廃液を処理しているが、多量の余剰汚泥の発生を伴っており効率的な処理方法とはいえない。

そこで、本研究では煮汁廃液から発生する余剰汚泥の減量化及びバイオガスであるメタンの回収を目的として、嫌気性分解性試験及びU A S Bプロセスによる嫌気性処理の検討を行った。

II 方法

1 煮汁廃液の現状及び性状分析

今回煮汁廃液の提供を受けた小豆島の佃煮製造工場では、工場における原水有機性汚濁負荷量の約8割を占める煮汁廃液が、約500L/day(約150m³/year)発生しており、標準活性汚泥法により処理されていた。この煮汁廃液の性状分析結果を表1に示す。非常に高濃度の有機性廃液(TOC 166,000mg/L, BOD 262,000mg/L)であり、強熱減量は40%と高かった。

表1 煮汁廃液の性状分析結果

| 項 目 | 単 位 | 煮汁廃液 |
|---------------------|------|---------|
| pH (100倍希釈) | — | 5.4 |
| T O C | mg/L | 166,000 |
| B O D ₅ | mg/L | 262,000 |
| C O D _{Mn} | mg/L | 245,000 |
| S S | mg/L | 2,100 |
| T-N | mg/L | 8,200 |
| T-P | mg/L | 910 |
| N a C l | mg/L | 82,000 |
| 含水率 | % | 51 |
| 強熱減量 | % | 40 |
| 比重 | — | 1.27 |

2 嫌気性分解性試験

嫌気性分解性試験は、TOC換算で4段階に調整した煮汁廃液(TOC:920～9200mg/L)及びTOC800mg/Lに調製した対照基質(酢酸,グルコース)について実施した。試験は、容量120mLバイアル瓶を用い、50mLの液相部には、無機塩から成る培地液、リン酸緩衝液(濃度20mM)、NaHCO₃(濃度1,000mg/L)、植種汚

* 香川県水道局

泥（濃度 4,000 ~ 16,000mg/L）を投与し、気相部は窒素ガスでパージした。植種汚泥は、酢酸及びグルコース基質に対して培養2日で十分なメタン生成能力を有しているUASBグラニュール汚泥を用いた（メタン回収率：酢酸 99%，グルコース 79%）。バイアル瓶は、36°C 制御のレシプロシェーカーで8日間振とう培養し、経時的にメタン発生量を測定した。ガス成分の分析には、GC-FIDを用いた。

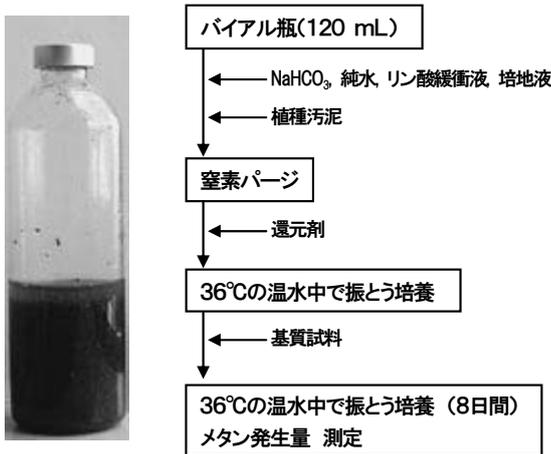


図1 バイアル瓶の写真及び試験概要

3 UASBリアクター

図2に本実験に用いたUASBリアクターの概要図を示す。リアクターは、内径 104mm（上部 150mm）、高さ 1.8m、容量 15.6L で、材料は塩化ビニルパイプを用いた。リアクターの槽内温度を約 36°C に維持するため、外側に熱交換チューブを巻いて温水で調製した。供給原水は、煮汁廃液を水道水で 20 ~ 80 倍に希釈し、pH調製のために NaHCO₃ を 2,000mg/L 添加したものをペリスタルティックポンプを用いて連続的に供給した。種汚泥には、うどん湯煮廃液を処理していた粒径 1 ~ 2mm 程度のUASBグラニュール汚泥^{2) 3)} 210gSS を用いた。

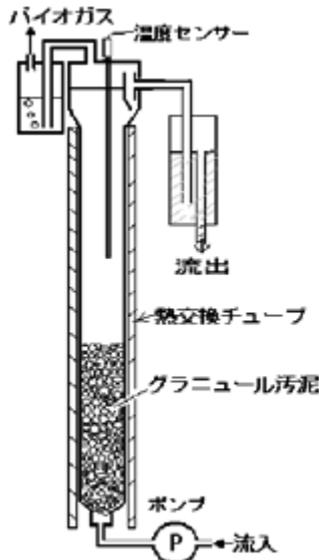


図2 UASBリアクター

III 結果及び考察

1 嫌気性分解性

表2及び図3に、各基質に対するメタン発生量及びその経時変化を示す。対照基質のメタン回収率は、酢酸 99%，グルコース 79% で、培養2日目で十分なメタン回収率が得られていることから、使用したグラニュール汚泥は十分なメタン生成能力を有していることが確認できた。

表2 嫌気性分解性試験結果

| 試料 | TOC濃度 | 有機物量 | 植種汚泥量 | メタン発生量 (8days) | | メタン回収率* | 培養後pH |
|-----------|-----------|---------|--------|----------------|---------|---------|-------|
| | (mgTOC/L) | (mgTOC) | (mgSS) | (NmL) | (mgTOC) | (%) | |
| 酢酸-800 | 800 | 40 | 200 | 37.0 | 19.8 | 99 | 7.8 |
| グルコース-800 | 800 | 40 | 200 | 29.5 | 15.8 | 79 | 7.3 |
| 煮汁-920 | 920 | 46 | 200 | 33.1 | 17.7 | 77 | 7.2 |
| 煮汁-2300 | 2300 | 115 | 200 | 79.2 | 42.4 | 74 | 7.0 |
| 煮汁-4600 | 4600 | 230 | 400 | 32.9 | 17.6 | 15 | 5.1 |
| 煮汁-9200 | 9200 | 460 | 800 | 38.0 | 20.4 | 9 | 4.7 |

* バイオガス化によるメタン含有率 50%として計算した

(酢酸の場合)

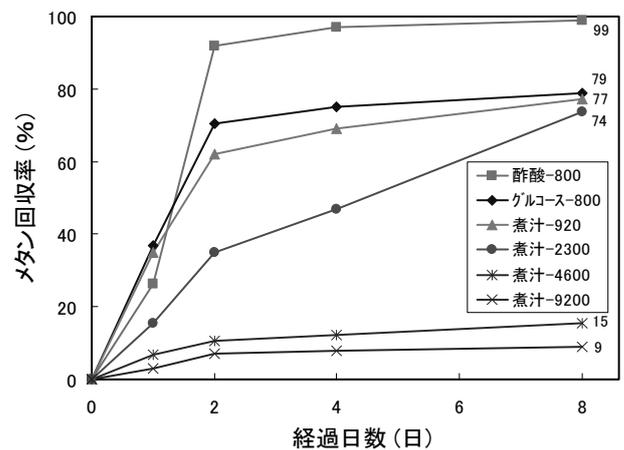


図3 嫌気性分解性試験における経時変化

TOC換算で対照基質と同程度に調製した煮汁-920は、メタン回収率が 77% と非常に高く、グルコースと同等のメタン生成能力を有していた。また、煮汁-2300のメタン回収率も 74% と8日でほぼ嫌気性分解した。以上の結果より、煮汁廃液の嫌気性分解によるメタン回

収は非常に効率的であり、煮汁廃液に含まれる多量の糖分が容易に嫌気性分解されていると推察される。

一方、バイアル中TOC濃度が高い煮汁—4600及び煮汁—9200では、メタン回収率が9～15%と非常に低く、ほとんど嫌気性分解が進行していなかった。これは、8日間培養後のpHがそれぞれ5.1及び4.7と大きく低下していたことから、酸敗化によりメタン生成菌の活性が阻害されたことが主な要因であると考えられる。よって、pHをメタン生成菌の至適pHである中性域に保つことで嫌気性分解は進行する可能性を有していると考えられる。

この実験を踏まえ、TOC 2000mg/L程度の煮汁廃液を用いてUASBリアクターの運転を開始し、グラニュー汚泥を馴養させたうえで、pHを中性域に管理しながら原水(煮汁廃液)の濃度を徐々に増加させて運転することとした。

2 UASBプロセスによる煮汁廃液の処理

図4及び図5にUASBリアクターによる煮汁廃液の処理実験結果を示す。TOC容積負荷 1.9kg/m³/d, BOD容積負荷 2.7kg/m³/d (TOC 1,990mg/L, BOD 2,880mg/L) からスタートし、徐々に上昇させ、最終的にTOC容積負荷 7.8kg/m³/d, BOD容積負荷 11.1kg/m³/d (TOC 8,070mg/L, BOD 11,500mg/L) で運転した。その時の装置滞留時間(HRT)は25時間であった。処理水のpHは、運転期間全日を通してpH6.86～7.40と中性域で安定していた。

高負荷運転を開始した29日目以降のUASBリアクターによる煮汁廃液の処理結果を表3に示す。原水TOC 6,890mg/Lが処理水TOC 510mg/Lにまで減少しており、TOC除去率93%と良好に処理されていた。BODについても同様に、原水BOD 9,800mg/Lが処理水BOD 520mg/Lまで減少し、BOD除去率95%を維持しており良好な処理が行われた。

このことから、後段に好気性処理設備を組み合わせることにより、排水基準レベルの処理水が得られると考えられる。また、pHを中性域に保つことで高負荷運転が可能であったことから、嫌気性分解性試験においてTOC濃度が高い煮汁基質でメタン生成が進行しなかったのは、酸敗化が原因であることが確認できた。

SSについては、処理水の方の値が高くなっているが、原水が多量の糖分を主体とした有機性排水であり、原水

のSSが極端に低いことが要因として考えられる。なお、連続運転中に多量のグラニュー汚泥が流出してUASBリアクターの運転が困難となることはなかった。

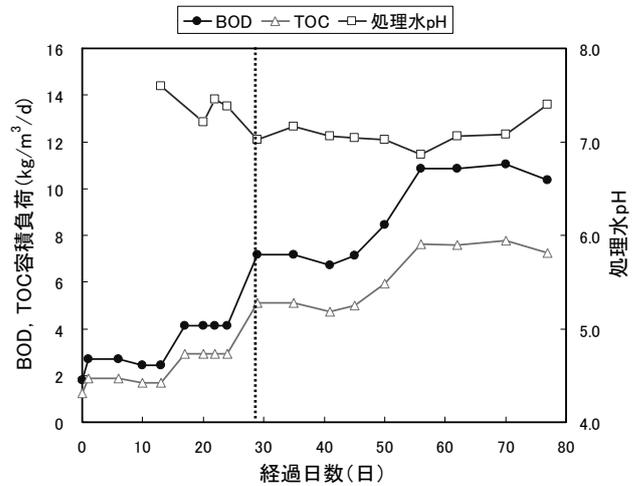


図4 容積負荷量及びpHの経日変化

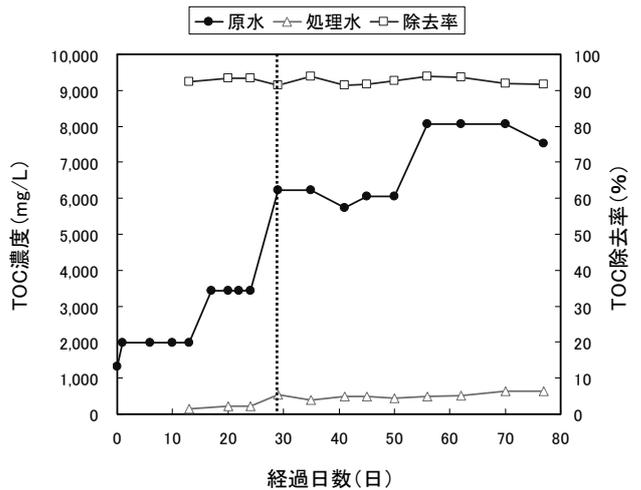


図5 TOC濃度及び除去率の経日変化

表3 UASBリアクターによる煮汁廃液の処理結果

| 項目 | 原水(20~30倍希釈) | | 処理水 | | 除去率(%) |
|-------------------------|--------------|----------------|------|-------------|--------|
| | 平均 | 最小~最大 | 平均 | 最小~最大 | |
| pH (-) | 5.4 | | 7.08 | 6.86 ~ 7.40 | |
| TOC (mg/L) | 6,890 | 5,470 ~ 8,070 | 510 | 380 ~ 650 | 93 |
| BOD ₅ (mg/L) | 9,800 | 8,140 ~ 11,500 | 520 | 390 ~ 670 | 95 |
| SS (mg/L) | 46 | 38 ~ 65 | 120 | 75 ~ 180 | (▲161) |
| T-N (mg/L) | 380 | 290 ~ 470 | 210 | 170 ~ 280 | 45 |
| T-P (mg/L) | 36 | 32 ~ 42 | 17 | 12 ~ 23 | 53 |

※ 29～77日目の平均, TOC容積負荷 6.2kg/m³/d, BOD容積負荷 8.9kg/m³/d, HRT 27hrs

次に、メタン発生量及びメタン回収率の推移を図6に示す。メタン回収率については、有機物のバイオガス化によるメタン含有率理論値 50% として計算した。原水 TOC 負荷量の増加に応じてメタン発生量は増加し、最大で装置1日当たり約 68L (4.4m³-CH₄/m³-リアクター) のメタン回収が可能であった。また、メタン回収率は試験開始時から約 50 ~ 60% で安定して推移した。これらの結果から、嫌気性処理が良好に進行していることが推察される。

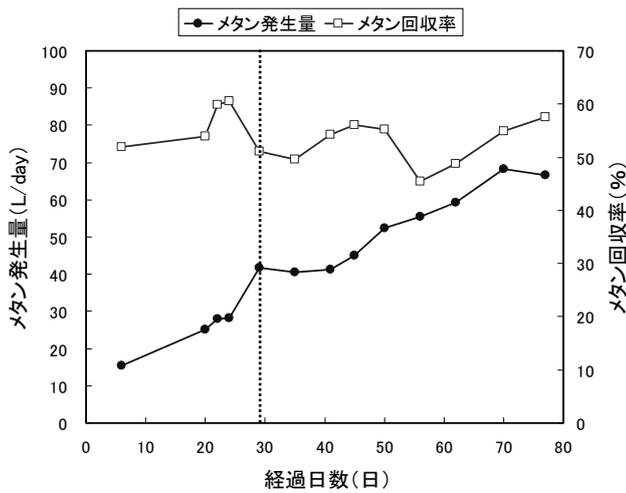


図6 メタン発生量及びメタン回収率

煮汁廃液からのメタン回収率を 60% とした場合、TOC の 30% がメタンに変換され、TOC 負荷量 1kg の原水から約 560L のメタンが回収できる試算となる。煮汁廃液の提供を受けた佃煮製造工場では、1日約 500L (TOC 負荷量 83kg) の煮汁廃液が発生しており、UASB プロセスの導入により1日当たり約 46m³ のメタンの回収が可能であることが示唆された。

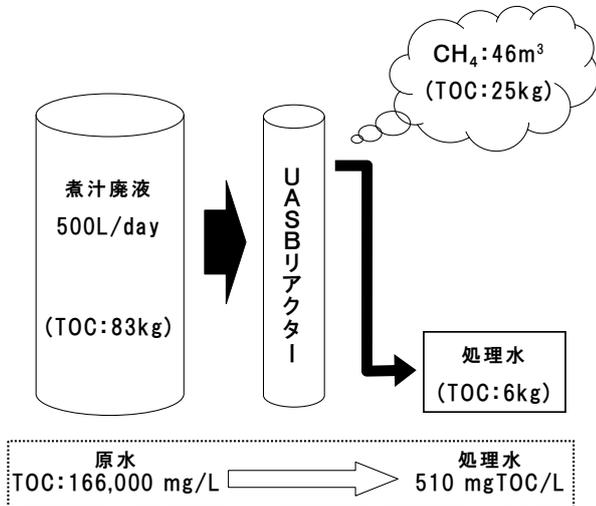


図7 UASBリアクターによる処理のイメージ図

IV まとめ

佃煮製造工程から発生する煮汁廃液に対する嫌気性分解性試験を実施した結果、メタン回収率は 74 ~ 77% と非常に高く、グルコースと同等のメタン生成能力を有しており、煮汁廃液の嫌気性分解によるメタンの回収は非常に効率的であることが推察された。TOC 4,600mg/L 以上の煮汁廃液ではメタン回収率が 9 ~ 15% と非常に低かったが、pHの低下による酸敗化が原因と考えられる。よって、高濃度の煮汁廃液についても、pHを中性域に保つことで嫌気性分解が進行すると推察される結果であった。

次に、煮汁廃液に対して簡易なUASBリアクターによる連続処理実験を行ったところ、TOC除去率 93%、BOD除去率 95% と安定した運転が可能であり、バイオガスであるメタンの発生量が装置1日あたり約 68L (4.4m³-CH₄/m³-リアクター)、メタン回収率 50 ~ 60% の良好な処理結果を得ることができた。この時、TOC 6,000mg/L 以上の高負荷運転でも、pHを中性域に保つことで嫌気性分解が進行することが確認できた。また、煮汁廃液の負荷量の増加に応じてメタンの発生量も増加したことから、さらなる高負荷運転も可能であることが示唆された。

煮汁廃液の処理におけるUASBプロセスの導入は、効率的なメタンの回収が可能になるとともに、嫌気性処理の大きなメリットである余剰汚泥の減量化にも繋がることが期待される。

文献

- 1) 藤田久雄ほか: 佃煮製造業を対象とした産業廃棄物の減量化のための実態調査結果について、香川県環境保健研究センター所報, 8, 135-137 (2009)
- 2) 藤田久雄ほか: うどん湯煮廃液の処理技術に関する研究, 第 16 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 487-499 (2005)
- 3) 藤田久雄ほか: うどん湯煮廃液の処理技術に関する研究 (2), 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 501-501, (2006)

Abstract

For the purpose of reducing waste sludge and collecting methane, we examined anaerobic treatments of wastewater generated through the tsukudani manufacturing process on Shodoshima by examining an anaerobic decomposition test and a UASB treatment process. As a result of the anaerobic decomposition test, we achieved a methane collection rate of 77%, equal to the methanogenic capacities of glucose, and we surmise that the anaerobic decomposition of wastewater results in the extremely effective collection of methane. Additionally, as a result of our continuous UASB Reactor Processing tests, we found that the possibility of stable treatments resulting in TOC reduction rates of 93% and BOD reduction rates of 95% are possible. We also found that the possibility exists of collecting about 68 L of biogas methane per day (using a $4.4\text{m}^3\text{-CH}_4/\text{m}^3$ reactor), with a methane collection rate of 50 – 60%.