

嫌気性廃水処理の新しい展開

ABCシステムの化学・製薬分野への適用

Application of the ABC system for Anaerobic Treatment of Chemical and Pharmaceutical Industry Wastewaters



(環)技術部 技術課
東野 宏昭
Hiroaki Higashino

Shinko-Pfaudlr has successfully developed a fixed-bed anaerobic treatment system called the ABC system (for Anaerobic Bio Contact), and received thirteen orders of ABC system plant, nine of them are under operation and the rest four are under construction.

Since the introduction of ABC System, a new horizon is being opened up for utilization as energy creation system for wastewater treatment which has been considered to be only energy consuming systems.

The essential point to be taken into account in applying anaerobic treatment system to industrial wastewater, especially chemical and pharmaceutical industry wastewaters, is that previous check is necessary to know to what extent the toxic materials contained in wastewater influence the methane forming bacteria.

In our company, a simple test method has been established to check the influence of such toxic and inhibitive materials; By this test, we have confirmed its effectiveness through the experiments and investigations done on many cases of anaerobic wastewater treatment systems.

まえがき

当社の嫌気性廃水処理装置「ABCシステム」の出現によって、エネルギーを消費するのみであった廃水処理が、エネルギー創造設備へ大きく飛躍しようとしている。このABCシステムの内容と実際の運転実績については、本誌でもこの数年間に次のような報文を掲載している。

- (1) 省エネ廃水処理法：ABCシステム……1983. 12
- (2) ABCシステムによる食品工業廃水の連続処理試験結果 ……1984. 9
- (3) 創エネルギーの実証：ABCシステム…1985. 7
- (4) 食品工業廃水におけるABCシステムの運転実績 ……1986. 7
- (5) 嫌気2段処理 ……1987. 7

これら一連のABCシステムに関する報文のなかで、

- (1) 嫌気性による廃水処理が従来の好気性処理と対比して、本質的にエネルギー節約型の方法であること。
- (2) 嫌気処理の有する長所を最大限に生かして工夫された装置であるABCシステムは、メタンガスを有効に利用することによりエネルギーを創造する設備であること。
- (3) ABCシステムの実装置でのスタートアップや、実際の運転データを示し、馴養運転も非常にスムーズに進行し、維持管理も簡単で、安定した廃水処理とガス発生が実施されていること。
- (4) 廃水の性状、たとえば、有機性の固形分の占める割合が高い廃水では「可溶化促進」と「メタン生成」とを分離した嫌気2段処理が適していること。

などを報告してきた。

これらの実績において対象とする廃水は、主として食品工業の分野の炭水化物、蛋白などを含有するものであった。より広く産業廃水に嫌気処理（ABCシステム）を適用しようとする場合、特に化学・製薬分野においては、次

のような問題点がある。

- (1) 廃水中にメタン生成菌を阻害する毒性物質を含むことが多い。
- (2) 水質の変動が大きい。
- (3) 成分そのものが化学合成物質であり、通常の（自然界に存在する）バクテリア・腐敗菌では分解できない成分に馴致した嫌気性菌、特に酸生成菌を保持する必要がある。

化学工場の嫌気性廃水処理については、当社と技術提携している米国のヘキスト・セラニーズ社(Hoechst Celanese Corporation)は自社工場での実績を有している。

この詳細については、上記の「省エネ廃水処理法：ABCシステム」を参照願いたい。

当社では、実装置化の研究開発および実装置の実運転で蓄積してきたノウ・ハウをもとに、化学・製薬工業などより広く嫌気性処理を適用するため、多くの廃水について調査・実験を行っている。

基本的なことは、対象とする廃水のもつ特性、すなわち

- (1) 嫌気分解性とその分解速度
- (2) 嫌気性菌（特にメタン生成菌）に対する阻害、毒性作用の有無とその濃度レベル

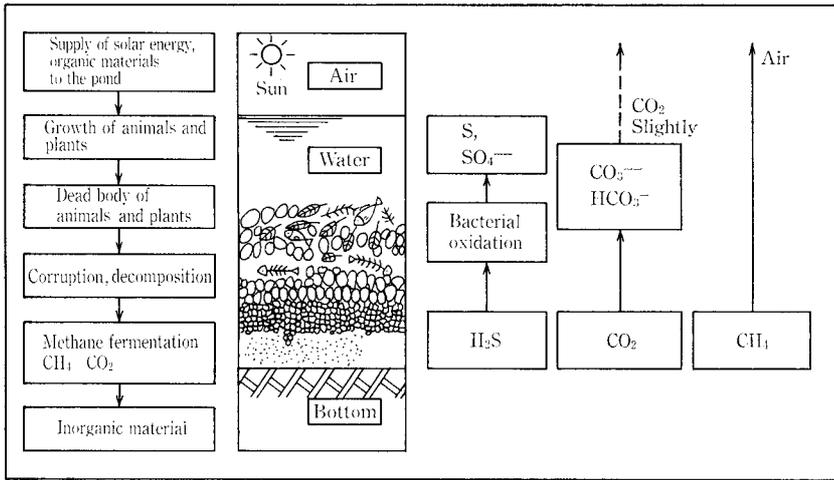
を明確に把握すれば化学・製薬系の廃水といえども食品系の廃水と異なることはないということである。

本稿では嫌気処理（ABCシステム）を採用するにあたってのアプローチの手法について、特に阻害物質の影響を調べる簡易なテスト方法を説明することとした。

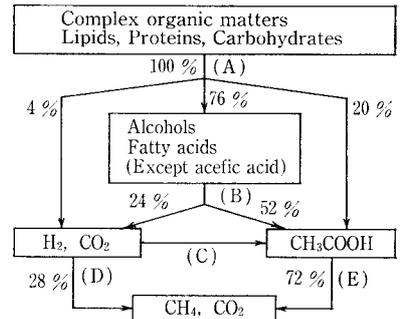
1. ある化学工場での嫌気性廃水処理の計画

まず最初に、化学・製薬などの工場廃水に嫌気処理を導入した一つの典型的な実例をとりあげる。

A化学工場では既に好気性生物処理を中心とした廃水処理設備が稼動し、設備としてはとくに改良すべき点もなく、廃水量の増加予定もなかったが、次に示すように濃厚廃液が一日当たり約 10 m³ 排出し、この処理・処分が多



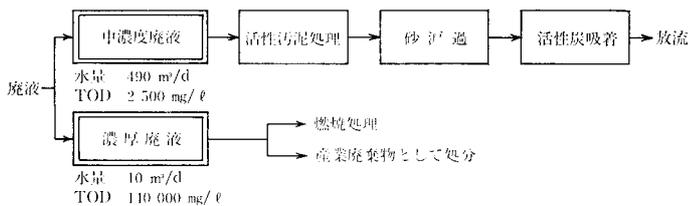
第1図 湖沼におけるメタン発生の生態系モデル
Fig. 1 Ecological model of methane fermentation in a pond



(A) Hydrolysing bacteria acid producing bacteria
(B) Obligate protone reducing bacteria
(C) Acetic acid producing bacteria
(D) Methanogens utilizing hydrogen
(E) Methanogens utilizing acetate
第2図 高分子物質のメタン化反応の一例
Fig. 2 Proposed reaction scheme for the anaerobic of complex matters

大な費用（年間6 000 万円）がかかっていた。

A 化学工場の廃水処理（既設）



化学工場によくみられるケースで、工場の廃液を濃度別に低濃度と高濃度に分けてそれぞれ対処している例である。

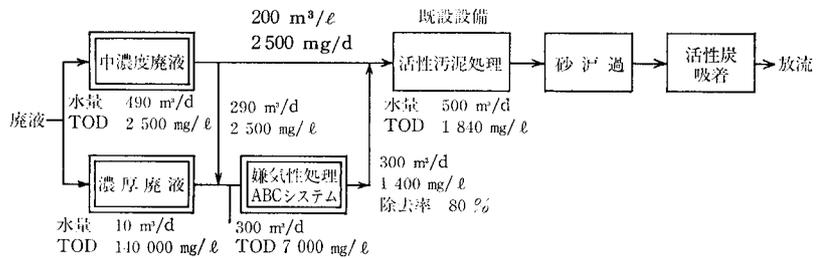
- (1) BOD: 500~2 000 mg/ℓ の廃液は、好気性の活性汚泥処理（あるいは回転円板法、散水汙床など）されている。

1960年代から70年代にかけて、水質汚濁防止法の成立により多くの工場好気生物処理装置が設置された。

- (2) 濃厚廃液は、焼却処理したり、産業廃棄物として搬出されているが、処分費がかさむ。好気性の生物処理をしようとするれば、50~100 倍の希釈が必要で、10 m³/d の廃液も 500~1 000 m³/d となってしまう、やむを得ず濃厚な液のまま処分せざるを得ないのが現状であった。この例の工場での濃厚廃液は 1 m³当り 2 万円かかり、年間で 6 000 万円の処分費が費やされていた。

この濃厚廃液は少量多品種の生産工程を反映して種類が多いが主成分はアルコール、有機酸、エチレングリコール、メチルセルロソルブなどであり、成分的には生物処理が可能といえるものであった。そこで、この濃厚廃液を中濃度廃液の一部でもって希釈してから嫌気処理をする計画をたて、次のような項目の検討を実施した。

- (1) 濃厚廃液の嫌気分解性……回分テスト
・種汚泥の馴致性
・阻害作用の有無とその発現濃度
(2) 水質・負荷量の変動など実際の廃水に対する連続通水テスト
(3) 嫌気処理水に対する好気処理テスト
(4) 経済性の検討のためのケース・スタディー
これらの検討を通して得た結論による処理フローは次のとおりである。



この計画の特長は次の点である。

- (1) 活性汚泥処理している 490 m³/d のうち 290 m³/d を濃厚廃液 10 m³/d と混合し、300 m³/d TOD 7 000 mg/ℓ とし、ABCシステムにより嫌気処理する。
(2) TOD除去率80%で1 400 mg/ℓまで処理された嫌気処理水を中濃度廃液の残りとして混合して500 m³/dとし、既設の活性汚泥ならびに活性炭吸着により処理して放流。
(3) メタン濃度75%の発生ガスのメリットを組入れ、嫌気処理にかかる運転費は約 2.5 万円/d と試算。20 万円/d の濃厚廃液処分が嫌気処理されるのであるから、年間5 000 万円の経費節減となる。
(4) 既設装置への負荷量軽減による処理の安定化がはかれる。

このように化学工場でも従来よりの廃水処理の設備の見直しをはかると嫌気処理の導入による経済効果ならびに処理の安定化が可能である。これらのことを強調するために

第 1 表 嫌気処理の可能な物質

Table 1 Compounds metabolized by acclimatized anaerobic cultures

| | | | |
|--------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
| Acetaldehyde | Ethanol | Oleic acid | Peat |
| Acrolein | Ethylene glycol | Pentaerythritol | Wood |
| Acetic anhydride | Ethyl acetate | Pentanol | Corn stover |
| Acetone | Ethyl acrylate | Phenol | Straw |
| Acrylic acid | Ferulic acid | Phthalic acid | Water hyacinths |
| Adipic acid | Formaldehyde | Propanal | Giant kelp |
| Aniline | Formic acid | Propanol | Animal wastes |
| 1-amino-2-propanol | Furfural | Isopropyl alcohol | Cheese whey |
| 4-amino butyric acid | Fumaric acid | Propionate | Pear wastes |
| 2-Amino benzoic acid | Furan | Propylene glycol | Pectin wastes |
| Benzoic acid | Glucose | Protocatechuic acid | Meat packing |
| Benzy alcohol | Glutamic acid | Resorcinol | Corn milling |
| Butanol | Glutaric acid | Sec-butanol | Dairy |
| Butyraldehyde | Glycerol | Sec-butylamine | Brewery |
| Butyl acetate | Hexanoic acid | Sorbic acid | Rum distillery wastes |
| Butyric acid | Hydroquinone | Syringaldehyde | Wine distillery wastes |
| Butylene glycerol | Isobutyric acid | Syringic acid | Guar gum wastes |
| Catechol | Isopropanol | Sucrose | Water-soluble polymers |
| Citric acid | Lactic acid | Succinic acid | Bean blanching |
| Cresol | Maleic acid | Tert-butanol | Pulp mill evaporate |
| Crotonaldehyde | Methanol | Vanillic acid | Coking mill |
| Crotonic acid | Methyl acetate | Vinyl acetate | H ₂ -CO pyrolysis |
| Diacetone gulusonic acid | Methyl acrylate | Corn | Wool scouring |
| Dimethoxy benzoic acid | Methyl ethyl ketone | Potato | Tannery wastes |
| Diethylene glycol | Methyl formate | Sugar cane | Yeast |
| Dimethylsulfoxide | Nitrobenzene | Bagasse | |

以上の例を最初に述べ、次にこれら嫌気処理を遂行するための基礎的な点を概説するが、化学分野の嫌気処理で問題となるメタン生成菌に対する阻害作用について重点をおいて説明する。

2. 嫌気処理（メタン発酵）の原理とABCシステム

2.1 メタン発酵と阻害作用

メタン発酵は嫌気下における有機物のメタンへの分解である。自然界には各種の微生物による物質循環があり、土壌菌の一種のメタン菌の役割についても自然現象の中からその原理を学ぶことができる。

メタンガスを古くは「沼気」と称してきたことにあるようにメタンガス発生の原理は湖沼の生態系を考えるとわかりやすい。第1図は湖沼におけるメタンガス発生の生態系モデルを図解したものである。

太陽エネルギーや有機物などのエネルギーが湖沼に与えられると湖沼では動植物の生産活動が起る。これらの増殖した生体の死骸は沈降し湖底に蓄積される。これらの死体はやがて腐敗菌の働きによって低分子化が起り、高級（高分子）な有機物は単純で低級な有機物に変換される。低分子化された有機酸などはメタン菌群などの働きによってメタン発酵がすすめられ、有機物であった生物体は、やがて無機質となり土に還元されてしまうのである。

この嫌気的な分解の過程で、硫化水素や二酸化炭素、メタンが生成され、ガスとなって湖沼の水面にむかって上昇するが、硫化水素は湖沼の溶存酸素の存在する部分で硫黄細菌などによる酸化を受けることが多く、硫黄または硫酸イオンに変換される。二酸化炭素もほとんどの場合、水に溶解し重炭酸イオンや炭酸イオンとなるが、メタンはその大部分を水の表面まで気泡として上昇し、大気中で、太陽

エネルギー（紫外線）によって光化学的に分解する。

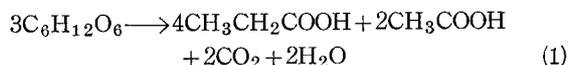
この生態系モデルを理論的にまとめたのが第2図である。自然界で産出される炭水化物、蛋白質、脂質、リグニンなどの高分子物質は加水分解酵素を生成する微生物群によって糖、アミノ酸などに分解され、その大部分は通性嫌気性菌によってアルコール、低級脂肪酸として排出される。これらは更に偏性プロトン還元菌（第2図(B))によって酢酸と水素に分解されていく（第2図の例では高分子物質の72%は酢酸、28%は水素と二酸化炭素になる）。最終段階でメタン生成菌によってメタン化され一連の反応は終結する。

メタン生成菌は絶対嫌気性菌といわれ、酸素の存在を極端に嫌う。また酸素を自ら消費したり発酵系の酸化還元電位を低下させる能力をもたない。したがって生育環境を嫌氣的に保つためには、通性嫌気性菌の共存が必要であり、特に化学工場の廃水に対しては、その有機成分を低級脂肪酸にまで分解させる多種類の通性嫌気性菌の存在が、メタン発酵を遂行するための不可欠の条件である。

第1表に嫌気性（メタン発酵）処理の可能な物質のリストを示す。

次に阻害作用の問題である。酸生成過程で蓄積されるアルコール、低級脂肪酸、H₂は一定濃度以上になると、そこに存在する微生物にとって阻害的に作用する。たとえばグルコースからのメタン化を考えると、グルコースという非常に嫌気分解（メタン発酵）されやすい物質においても一連の反応には、阻害の要因が存在している。

すなわち、グルコースが *Propionibacterium* で分解されると



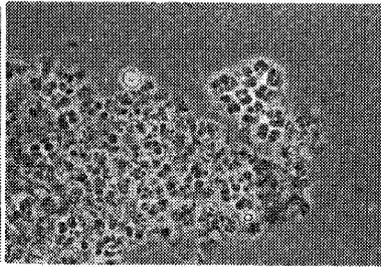
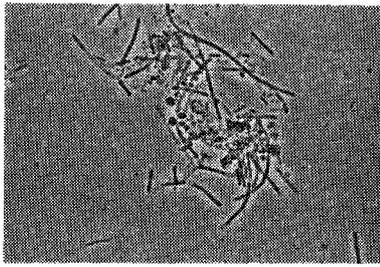
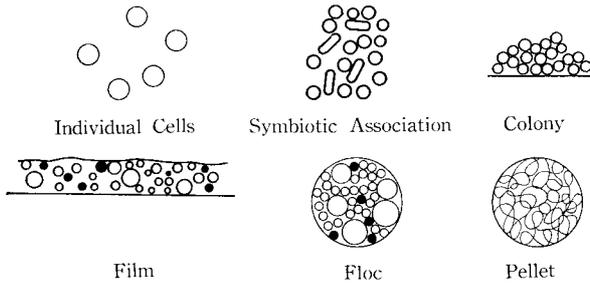


写真1 メタノトリックス属の顕微鏡写真

写真2 メタノサルシナ属の顕微鏡写真

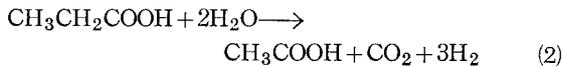
Photo. 1 *Methanotrix*

Photo. 2 *Methanosarcina*



第3図 嫌気性微生物の集合形態
Fig. 3 Forms of biomass

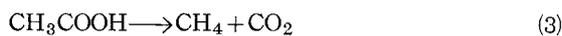
Propionibacterium は生成したプロピオン酸、酢酸によって増殖阻害を受ける。プロピオン酸は、*Syntrophobacter* (第2図の(B)。偏性プロトン還元菌) によって次のように消費される。



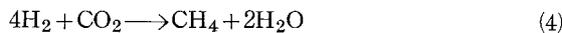
この(2)式によって生成した H_2 は *Syntrophobacter* の増殖を極度に阻害することが知られている。

(1)(2)式で生成した酢酸と水素は(3), (4)式によってメタン化される。

Methanotrix 属と *Methanosarcina* 属の酢酸資化性メタン生成菌によって

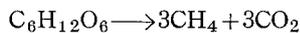


また、*Methanococcus* 属や *Methanogenium* 属の水素資化性のメタン生成菌によって



の反応が進行する。

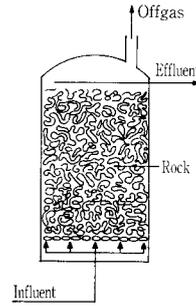
以上の(1)~(4)式をまとめると次式となる。



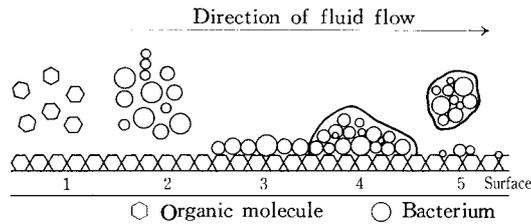
このような単純なグルコースの一連のメタン発酵の過程でも常に阻害の問題が存在する。この阻害作用を克服するキープポイントは、プロピオン酸や酢酸を残留・蓄積させないために

- (1) 微生物菌体量の保持
- (2) 接触混合効率の維持
- (3) 運転管理技術の確立

が必須となる。しかし菌体量が多くて接触混合効率が高ければ阻害がおこらないかといえばそうではなくて、たとえば懸濁攪拌方式の発酵槽では、過度の攪拌は微生物のフロックを微細化して、菌体の耐性を弱めることになり、有機



第5図 McCarty の嫌気フィルター
Fig. 5 McCarty's original anaerobic filter



第4図 生物膜の形成
Fig. 4 Formation of biofilm

酸が蓄積し、かえって発酵を阻害することになる。

ABCシステムは微生物群による生物膜を形成させ、さらにフロック化あるいは粒状化した菌体を、リアクター内に保持する固定床方式を採用し、長年にわたる実際の運転でその安定した性能を実証している。

2.2 ABCシステムの固定床の形成

写真1, 2に代表的なメタン生成菌である *Methanotrix* 属と *Methanosarcina* 属の顕微鏡写真を示す。これらはいずれも実装置のリアクターから採取した懸濁状のものである。このようなメタン生成菌が前述した加水分解菌や酸生成菌などの微生物群として嫌気発酵のリアクターの中に共存・共生している。

微生物群の存在の様子を第3図に模式的に表現した。微生物が個々バラバラに、あるいはゆるく会合した状態では外的要因の変化を直接的に受けて極めて不安定な状態であり、阻害を受けやすい。微生物群が凝集してフロックや膜を形成するようになると菌体濃度も増加し、阻害・毒性成分の濃度の上昇あるいは pH の変動などに対して耐性がでてくるようになる。また上述の写真1の *Methanotrix* は、生物膜やフロックを形成するほかに、菌単独で粒状化することも多い。

ABCシステムはいわゆる「固定床方式」であり、発酵槽(リアクター)の中にプラスチック製のメディアを充てんしている。このメディアの表面に微生物群による生物膜が形成されていくが、その進行状況を第4図に示す。

- (1) スタートアップ時において廃水の有機物成分が、メディア表面に吸着する。
- (2) 種菌として注入された微生物がメディア表面に接触し細胞外酵素を分泌しつつ有機物を分解する。
- (3) 増殖した微生物は生物膜を形成していく。
- (4) 液の流れ、あるいはガス発生による剪断による生物膜の剥離
- (5) 凝集状の微生物群や粒状化したメタン生成菌などが生物膜と脱着をくりかえしながら全体として高濃度で

第2表 メタン発酵における阻害・毒性物質
Table 2 Inhibition/Toxicity in anaerobic process

| | | | | | |
|----------------------|-----------|-----------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| Acrolein | 500 ppm | Inhib. begins | Eugenol | 1 000 ppm | Total inhib. |
| Acrylic acid | 900 ppm | 50 % inhib. | Formaldehyde | 400 ppm | inhib. begins |
| Acrylonitril | 210 ppm | 50 % inhib. | Furfural | 5 000 ppm | Total inhib. |
| Ammonia | 4 000 ppm | Partial inhib. | Guaiacol | 2 000 ppm | inhib. |
| Aniline | 2 400 ppm | 50 % inhib. | Gasoline | 7 500 ppm | No methane gas production |
| Carbon tetrachloride | 10 ppm | inhib. | Lauric acid | 5 200 ppm | 50 % inhib. |
| Catechol | 2 600 ppm | 50 % inhib. | Limonene | 500 ppm | inhib. |
| 1-Cl-propane | 150 ppm | 50 % inhib. | Methylene chloride | 2 ppm | inhib. begins |
| 1-Cl-propene | 10 ppm | 50 % inhib. | Nickel | 300 ppm | inhib. begins |
| 3-Cl-propionic acid | 860 ppm | 50 % inhib. | Nitrobenzene | (mm=123,11) 13 ppm | 50 % inhib. |
| 3-Cl-1,2-propanediol | 660 ppm | 50 % inhib. | Pentachlorophenol | 270 ppm | inhib. |
| Chloroform | 40 ppm | inhib. begins | Phenol | 400 ppm | no inhib. |
| Crotonaldehyde | 100 ppm | inhib. begins | Propanal | 5 200 ppm | 50 % inhib. |
| Cyanide | 10 ppm | inhib. begins | Resorcinol | 3 200 ppm | 50 % inhib. |
| | 750 ppm | recovery after 5 days | Sulfide | 1 500 ppm | inhib. begins |
| Difurfuryldisulfide | 10 ppm | total inhib. | Tetrachloroethylene | 160 ppm | 50 % inhib. |
| 2,4-dihitrophenol | 250 ppm | recovery after 1 day | Vinyl acetate | 700 ppm | 50 % inhib. |
| Etylbenzen | 340 ppm | 50 % inhib. | Vinyl chloride | 65 ppm | inhib. begins |
| Etylene dichloride | 5 ppm | inhib. begins | | | |

保持される。

化学・製薬工業の廃水処理にメタン発酵を適用し研究を行ったのは、今から20年以前の米スタンフォード大学のMcCartyらであり、最初の論文として1967年“The 22nd Annual Purdue Univ. Industrial Water Conference”で発表されたAnaerobic Filter（嫌気フィルター）である（第5図）。

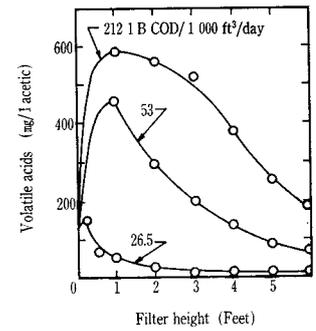
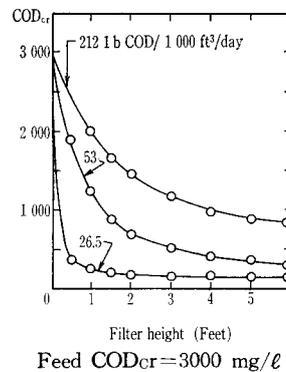
McCartyらのAnaerobic Filterは担体として空げき率が30~45%程度のざくろ石などを使用した。担体の表面に微生物を付着させ、さらに担体のすき間に凝集状に微生物を保持させるなどして、発酵槽内の微生物濃度を高めることに成功し、短時間で高速的にメタン発酵が可能であることを実証した。

しかしこのAnaerobic Filterは空げき率が30~45%と非常に低いこと、更に一過式通水であったために種々の欠点を有していた。たとえばMcCartyらの論文より発酵槽内の有機酸とCOD_{Cr}挙動を第6、7図に引用するが、上向流プラグ方式であるため

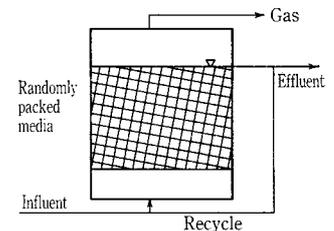
- (1) プロピオン酸や酢酸など有機酸濃度が、発酵槽の入口（上向流であるので発酵槽下部）で高くなり阻害作用がおこりやすい。またpH低下も生じる。
- (2) 有機物の分解・除去の大部分が発酵槽下部で行われ、したがって嫌気性菌も下部に局在し、中部・上部が有効につかわれない。
- (3) 汚泥の過剰増殖によりチャネリングが生じやすい。

などの問題点を有していた。しかし嫌気性菌が生物膜や凝集状のフロックを形成していると、酢酸やプロピオン酸による「生産物阻害」や過剰水素あるいは阻害性物質の作用を緩和できることも明らかとなり、化学、製薬分野への嫌気性（メタン発酵）廃水処理の端緒をきりひらいたといえる。

当社のABCシステムはこのAnaerobic Filterの欠点を次のような方法で克服し、メタン発酵という複雑な一連の反応を安定的にかつ高速に進行させることに成功した。詳細については当社の別途資料に譲るが、その概要は次のとおりである（第8図）。



第6図 嫌気フィルターにおける有機酸の挙動
Fig. 6 Volatile acid profile in an anaerobic filter after McCarty



第8図 ABCシステムの基本フロー
Fig. 8 ABC system

第7図 嫌気フィルターにおけるCOD_{Cr}の挙動
Fig. 7 COD Profile in an anaerobic filter after McCarty

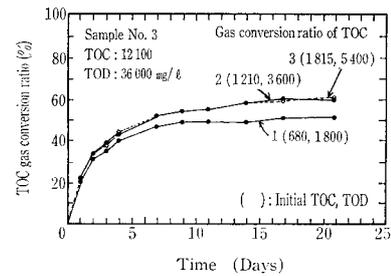
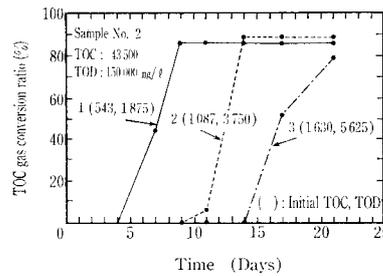
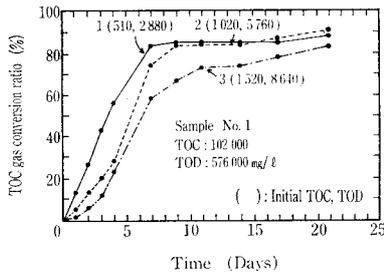
- (1) 空隙率95%と空間容量の大きい特殊プラスチックメディア「メタパック」を使用し、微生物群をメディア表面での生物膜および空間部にはMethanotrix属による粒状の集合体をつくり、高濃度で嫌気性菌が保持できるため、高負荷が可能で、水質変動にも強い。
- (2) 処理水の一部を循環して原水（流入水）と混合希釈してリアクターに注入するため、完全混合型に近く、有機酸濃度やその他の阻害成分濃度の低下、炭酸イオンによるpH緩衝効果をもたらす。
- (3) 生物膜や、凝集状あるいは粒状体を形成した微生物群はポリサッカライドなどによっておおわれているため阻害物質の液中濃度が一時に上昇しても、その阻害作用は緩和される。また空隙率95%、および処理水の循環による完全混合のため、微生物群の集合体がリアクターの一部に局在化することがない。

3. ABCシステムの適用検討方法

3.1 有機物質の嫌気分解性

廃水中に含まれている成分の嫌気分解性や阻害作用についての挙動を確認する手段として回分式による実験方法を検討しているが、実用上ほぼ満足すべき成果が得られているのでいくつかの例について述べる。

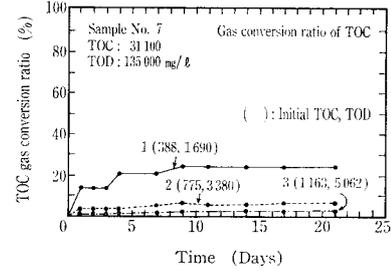
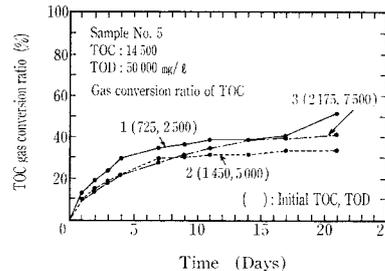
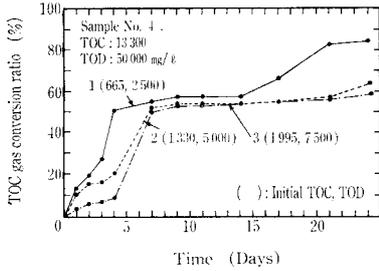
廃水の成分である有機化学物質が微生物の働きによって分解されることを一般的に生物学的分解性というが、嫌気処理の観点から有機物質をみてみると、次の4種類に大別できる。



・エチレングリコール系の廃水で、嫌気分解性が極めて高く、毒性もない。
(Nontoxic & degradable, main component: ethylen glycole)

・毒性はあるが、嫌氣的に分解できる典型例
(Toxic & degradable)

・除去率 80 % が可能な廃液、毒性はない。
(Nontoxic & degradable 80 % removal)



・分解性の異なる多成分系で嫌気分解可能
(Degradable, multiple component)

・嫌気分解困難な成分を含むが、毒性はない。
除去率としては 60 % 程度 Na. 6 も同様な挙動を示した。
(Nontoxic, 60 % removal)

・阻害物質がある。成分 TOC 500 mg/l 以上で毒性高い。
(Toxic, non degradable)

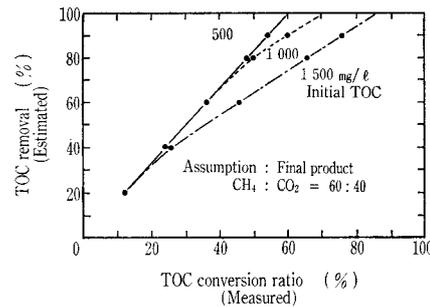
第 10 図 B 製薬工場の濃厚廃液の回分実験結果

Fig. 10 Batch test results for pharmaceutical waste waters

- (1) 嫌氣的に生物分解可能で、しかも毒性のない物質
食品工場廃水の主成分である炭水化物や化学系ではアルコール、ケトン、エチレングリコールなど。
- (2) 嫌氣的に分解できないが、毒性もない物質
嫌気性処理で変化を受けず、また処理性能に影響を与えない物質で、たとえば
ペンタエリスリオール(pentaerythriol)
トリメチロールプロパン(trimethylolpropane)
トリオキサン(Trioxane)
などが知られているが、馴養によって分解可能となることもある。
- (3) 毒性はあるが、嫌氣的に分解できる物質
代表的な物質として、フェノールやホルムアルデヒドがあり、「閾値」以下の濃度であればよく分解できるもの。毒性物質でもある濃度以下では毒性が発現しないがその濃度を「閾値」という。この閾値は生物の順応作用で高くなることが多い。
- (4) 毒性があり、しかも嫌氣的に分解できない物質
クロロメタンなどの有機塩素化合物である。

第 2 表に阻害物質の例を示す。これらは文献などでみられるものをまとめたもので、ほんの一例である。廃水はいろいろな成分の混合物であり実際の工場廃水でその分解性や阻害性を確認していく必要がある。

なお、表中の 50 % Inhib とは阻害の無い時のガス発生量を 100 % とし、阻害が生じてガス発生が 50 % に低下する阻害物質の濃度であり、阻害は「阻害を与える成分濃度が一定レベルより下がった場合には再び活性をとりもどす」ことを示す。一方、毒性(Toxicity)とは厳密にいえば微生物が毒性成分により活性を失い、ついには死滅することをいう。



第 9 図

TOC ガス化率と除去率の関係
Fig. 9 Relation between TOC gas conversion ratio and TOC removal

化学・製薬工場では一つの工場の中でも数多くの廃水の種類があるが、負荷量の占める割合の高い主要な廃水をスクリーニングして、次のような 2 つの点を調べる事が重要である。

- (1) 廃水中の有機成分 (TOD や TOC で示される) そのもの自身が嫌氣的にどこまで有機酸まで低分子化し、かつメタン化するか。
- (2) メタン菌を阻害する物質の存在と、どの程度希釈すれば阻害作用がなくなるか。

メタン菌は前述したように受身的な菌で、酸生成菌が排出した酢酸をメタンと二酸化炭素にするのみで、自分からすすんで有機酸を生産しない。したがって廃水のメタン発酵の適用の可否は酸生成菌が、有機物を有機酸まで分解するかにかかっているといてもよい。

3.2 回分式による適否判定方法 (ある工場の検討例より)

ある B 製薬工場での廃水のうち比較的濃厚な液の嫌気分解性と阻害性を回分式による実験によって判定した例を説明する。

3.2.1 実験方法

- (1) 100 ml 容の容器に検討する廃液、嫌気汚泥、pH 緩衝液、および N, P などの栄養液を注入、一定温度 (中温発酵の場合は 37 °C) に保管し、発生するガス

B製薬工場の濃厚廃液の水質と回分テストによる処理可能性

| | (平均)水量 m ³ /d | pH | SS | COD _{Mn} | BOD | TOC | TOD | 推定 TOD 除去率(%) | TOD 負荷量当 りのガス発生率 |
|-------|-----------------------------|-----|-----|-------------------|---------|---------|---------|------------------|---------------------|
| No.1. | 4.0 | 2.4 | 570 | 268 000 | 214 000 | 102 000 | 576 000 | 90 | 0.38 |
| 2. | 1.6 | 8.7 | 24 | 88 300 | 107 000 | 43 500 | 150 000 | 90 | 0.46 |
| 3. | 46.2 | 5.2 | 620 | 13 000 | 15 500 | 12 100 | 36 000 | 75 | 0.35 |
| 4. | 5.9 | 1.6 | 38 | 16 700 | 21 000 | 13 300 | 50 000 | 85 | 0.38 |
| 5. | 16.7 | 6.1 | 154 | 20 300 | 8 260 | 14 500 | 50 000 | 60 | 0.28 |
| 6. | 5.5 | 2.8 | 868 | 74 700 | 69 200 | 64 500 | 424 000 | 70 | 0.13 |
| 7. | 8.0 | 4.8 | 30 | 6 450 | 6 600 | 31 100 | 135 000 | 40 | 0.05 |
| 混合液 | 87.9 | | 440 | 30 880 | 27 680 | 22 300 | 99 540 | | |

の量を測定する。注入する廃液の量は、培養液の初期有機物濃度より希釈等を考慮するが、TOCの初期濃度で500, 1 000, 2 000 mg/l 程度を標準としている。

- (2) 嫌気分解の進行のパラメータは、TOCガス化率を使用する。すなわち最初に投入した有機物のうちどれだけがガス(CH₄+CO₂)に転化したかを調べるものである。

$$\text{TOCガス化率} = \frac{\text{発生ガス量(mℓ)}}{\text{TOC量(mg)}} \times 22.4 \times 100\%$$

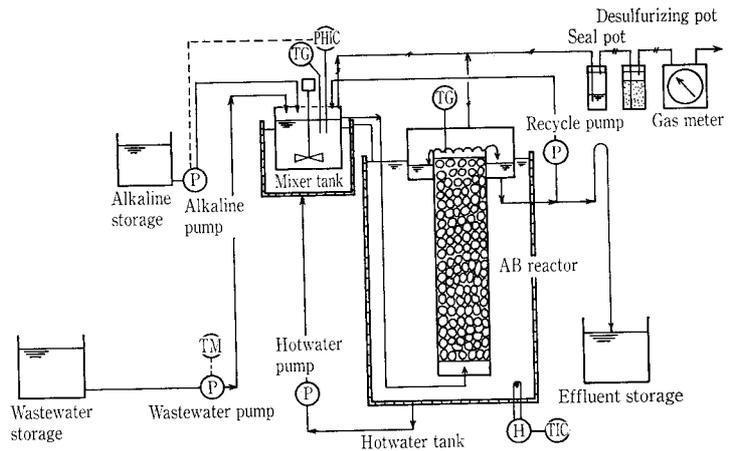
- (3) TOCガス化率と除去率の関係は生成するCH₄とCO₂のうちCO₂は水に溶解するのでガス化率はTOC除去率より、溶解するCO₂の分だけ低い値となる。補正したTOC除去率を第9図に示す。ここで廃水そのものにはCO₃²⁻は含有しないものとし、またTOC除去における微生物資分は無視した。

この工場の工程別の濃厚な廃液の平均排出量と水質を上に表示すが、これらの廃液は各ピットに集められ、平均的・連続的に混合され、他に大量に排出される低濃度廃水によって希釈されて、嫌気処理することを計画した。したがって回分式の実験の目的は各々の廃液の嫌気分解性と、どの程度の濃度レベルなら阻害性がないかを調べることにあった。実験の結果と分解性・阻害性の特長を第10図にまとめて示す。

この一連の実験で使用した種汚泥は、一般的な通性嫌気性菌とメタン生成菌を混合したもので、特殊なものではなく、また前もってこれらの廃液に馴致させたものでもなかった。したがって培養日数も3週間程度必要な廃液もあるが、その有機成分が一般的な菌によって分解できるのか否かの実用的な判断はこの実験で十分可能であると考えられる。

またこれらの廃液の中にはNa⁺やSO₄²⁻を多量に含有した液があったが一定の希釈をすることによって阻害レベル以下になる程度のものであった。

実験の詳細な結果の説明は省略するが、前の水質一覧表の中に、回分実験から予想される有機物の除去率と、ガス発生率を示した。これらの廃液の中でメタン発酵を阻害するのはNo.7の廃液であり、No.7の実験結果からみると、60倍以上の希釈をすれば、阻害作用は減少し、廃液の有機成分自身も約40%は嫌気分解されることがわかった。No.7の水量は8 m³/d、混合液の全量が88 m³/dである



第11図 連続処理実験フロー
Fig. 11 Flow sheet of continuous study

から、混合液がさらに5.5倍以上希釈されれば、No.7の悪影響もなく処理可能、すなわち、濃厚廃液7種類を他の低濃度廃水で5~6倍以上希釈して、TOD約2 000 mg/lとすれば、嫌気処理(メタン発酵)が可能と推定される。

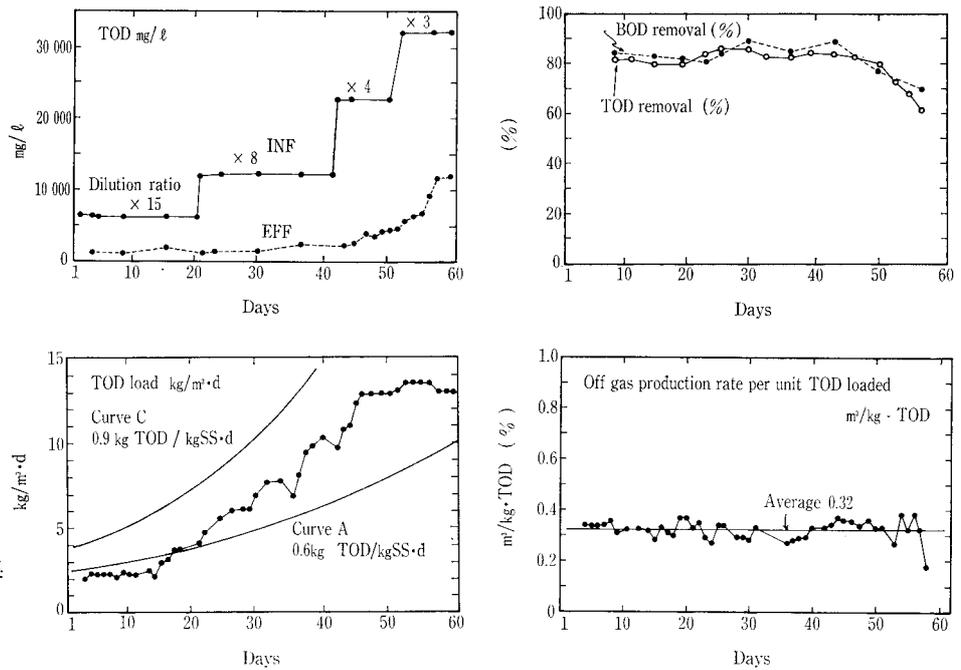
3.3 連続処理実験

回分式実験で得られた嫌気分解性・阻害性の特性が実際のリアクターの処理においてどうなるのかを検討するため前記のB製薬工場の濃厚廃液をその排出量の比で混合し連続通水実験を行った結果を次に示す。

実験装置のフローシートを第11図に示す。リアクターの容量は30 lであり、温水循環によりリアクターを一定温度(37 °C)に保つ。pHのコントロールは循環ラインにミキサータンクをもうけてアルカリ(あるいは酸)をオン・オフ注入してリアクター内のpHを7.0~7.2とした。

濃厚廃液をその排水量比で混合した液のTODは約100 000 mg/lでこれをそのまま原水とすることはできない。その理由はもし90%除去が可能であったとしても処理水はTOD 10 000 mg/lと依然として高濃度であり微生物はそのような高い基質濃度中では安定して活性を保つことができないからである。そこでリアクターへ通水する原水としては水道水で15倍に希釈してTOD 6 000 mg/l程度からスタートして順次希釈倍数を減じていくことにした。また、回分式実験の結果、混合液は5倍以上の希釈が必要ということも確認する必要があった。

馴養上げの方法としては、嫌気種汚泥としてMLSS換算で3 000 mg/lの汚泥をリアクターに投入し、グルコースやアルコールを含む馴養液を約1週間注入して汚泥のメ



第12図
製薬工場廃水の連続処理実験結果
Fig. 12
Experimental date for pharmaceutical waste water

ディアへの付着を促進したのち、原水を通水開始した。原水通水後2カ月間の実験結果を説明する。実際の実験は3カ月目から、分解性の悪い廃液あるいは阻害性の高い廃液の混合比を高めてその影響などを調査したがそれらについての説明は割愛する。

第12図にTODをパラメーターとした実験結果をまとめて示す。

濃厚廃液の希釈倍数が4.5以上の原水(TOD 22 000 mg/l以下)においては、TOD負荷が12 kg/m³·dまではTODおよびBOD除去率はいずれも安定して80%が確保できた。希釈倍数をさらに減少して原水濃度を増加させると12~13 kg/m³·dのTOD負荷においても処理水中に酢酸が残留するようになり、メタン生成菌の活性の低下がみとめられるようになった。前述の回分実験で顕著にあらわれていたNo. 7の成分が「閾値」レベル以上となり阻害作用が生じたと予想される。

第12図のTOD負荷の推移のグラフ上に、曲線A、Bを示しているが、これらの曲線は、次のような仮定条件での理論的許容負荷曲線である。

仮定条件

- (1) 初期の嫌気性菌濃度 4 000 mg/l
- (2) 菌体増殖：除去TOD量当り5%が菌体となり、増殖した菌体はすべてリアクター内に残留する。
- (3) TOD除去率 80%
- (4) TOD汚泥負荷 A : 0.6 kg TOD/kgSS·d
B : 0.9 kg TOD/kgSS·d

実際の負荷の推移は0.7~0.8 kg TOD/kgSS·dが維持できたと推測される。

通水開始より2カ月間で比較的スムーズに馴養が進行したことは、回分実験で確認していたように廃液成分が低分子溶解性であり、毒性阻害物質を含むものでありながら希釈によってその作用を抑制できたことを示すものであり、化学・製薬工場の廃水といえどもその分解性・阻害性が確認できておれば食品系の廃水の嫌気処理となら本質的にかわることがないということを物語っている。

むすび

ABCシステムの実績の上に立って、より広く産業廃水の嫌気処理を適用していく中で、特に化学・製薬などの工場廃水のアプローチ方法についての実例などを紹介した。廃液成分の分解性や阻害性を把握すれば、化学・製薬系の廃水も、処理が比較的容易と考えられる食品系の廃水と基本的には何んら変わることがないことを強調しようとした。

しかし、検討している実験の中味をより詳細に記述しようとするとう工場の工程・成分についてふれざるを得ず、ユーザと結んでいる「秘密保持」の協定をおかしかねないことにもなるため、割愛した内容が多く、抽象的な表現になってしまったことをお詫びをしたい。

しかしながら本稿が関係各位におかれて廃水処理のあり方を再検討・見直しを考えるきっかけとなり、われわれにたいし検討課題を与えて下さることになれば、幸甚である。

【参考文献】

- 1) M.G. Truleear, W.G. Characklis: J. Water Pollut, Control Fed. 54 p. 1288 (1982)
- 2) J.C. Young, P.L. McCarty: J. Water Pollut, Control Fed., 41, No. 5. Part 2, R160 (1969)