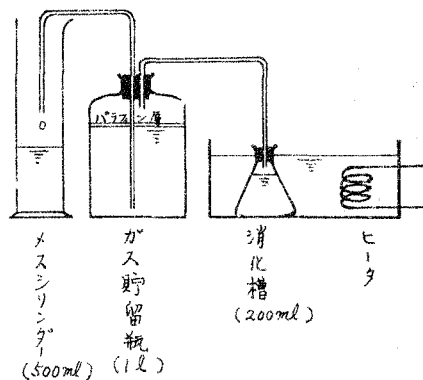


京大 正 岩井重久 岡 大倫敏樹 〇学 北尾高嶺

(1)概説 メタン発酵においては、廃液中に含まれている含硫黄化合物、特に硫酸イオンが、メタン菌と共存している硫酸還元菌によって還元され硫化水素(H_2S)を発生する。 H_2S が多量に発生した場合には、メタン発酵を著しく阻害し、発酵速度の低下をもたらし、特に中温発酵においては、高温発酵に比して液温が低いため、 H_2S の溶解度が高く、液中に残留する H_2S の量が多いため、その影響は一層顕著なものとなる。また発生ガス中に H_2S が多く含まれていると、消化の悪臭の主原因の一つとなり、このようなガスを燃料として用いるためには、脱硫操作が必要となる。

本研究においては、廃液に鉄塩を添加することによって、消化液中に発生した硫化水素を速やかに硫化鉄の形に変えることによって、その阻害作用を抑制し、メタン発酵を促進するとともに消化ガスの脱硫をもあわせて行なうという方法に関して実験的検討を行なった。硫化鉄生成の反応としては直接に $2\text{Fe}^{++} + 3\text{S}^{--} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 \cdots (1)$ および $\text{Fe}^{++} + \text{S}^{--} \rightarrow \text{FeS} \cdots (2)$ の2通りが考えられるが、(2)の反応が消化槽内で起っていることが実験的に確認できた。

(2)実験方法 右図のような装置を用いて、1日1回消化槽から一定量の液を抜き取り、調整した廃液を同量投入した。発酵温度は 36°C 中温発酵とし、発酵進行の示標としては投入廃液量当りないしは発酵槽容積当りのガス発生量によった。廃液に添加すべき鉄化合物としては、鉄と結合している陰イオンの発酵に及ぼす影響を除くため、いずれの場合においても水酸化第二鉄懸濁液(Fe として $20,000\text{ppm}$)を用いた。



(3)水酸化第二鉄の発酵速度に及ぼす影響

アルコール醸造工程からでる廢糖蜜(BOD_5 約 $35,000\text{ppm}$, S as SO_4^{--} $3,400\text{ppm}$)を試料廢液として、これに対する水酸化第二鉄添加の発酵速度に及ぼす効果について実験を行なった。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 液を添加するため原廢液が希釈され、このことが発酵に及ぼす影響を除くために、投入廢液が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 液添加量が異なっても、いずれも廢糖蜜原液の2倍に希釈されたものとなるように水道水を加えた。

実験の結果、メタン発酵は、水酸化第二鉄添加によって、相當に促進され、特に Fe を H_2S の理論発生量に対する当量(2式による)以上に加えた場合は消化日数を半分以下に短縮しても安定したガス発生が続けることを認めた。

(4)水酸化第二鉄の発酵促進機構

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ のメタン発酵促進の機構としては、前述の H_2S の阻害作用の抑制の他に、

(i)消化液に緩衝性を与えること、 (ii)メタン菌は固型物に付着して棲息しているといわれているが、水酸化鉄液廢物がこのような役割を行なっていること、等が考えられる。

そこで、(3)で用いた廃糖蜜の硫酸イオンの大部分を陰イオン交換樹脂によって硫酸イオンと置換したもののについて、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のメタン発酵に及ぼす効果を実験的に検討した。その結果、この場合においては、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を加えても発酵速度に大差がないことが解った。したがって、廃糖蜜の消化の場合、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の発酵促進効果は主として、 H_2S の阻害性の抑制作用によるものと考えられる。しかしながら、投入廃液のpHが低い場合や、廃液中に懸濁性固型物が少ない場合などにおいては、(i)、(ii)のような効果も無視できない。この点について検討するため、右表のような組成の硫酸イオンを微量にしか含まない合成廃液について同様の実験を行なったところ、この場合においても $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を Fe^{2+} として1000 ppm添加することによって、著しい発酵の促進が認められた。この合成廃液の消化においては、発酵を著しく阻害する程の硫化水素は発生しないはずであるから、この場合 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の発酵促進機構は(i)、(ii)のような理由によるものであると結論できる。このように $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 添加の効果は、いずれが支配的であるかは、廃液の水質などに左右されるところが大であり、実際にはこれら数種の効果が重なって作用しているものと推定される。

合成廃液の組成

CH_3COOH	10,000 ppm
(2/3は $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ の形で存在)	
KH_2PO_4	440 ppm
NH_4Cl	1886 ppm
NaCl	120 ppm
KCl	28 ppm
MgCl_2	20 ppm
以上を水道水で調整	

(5)水酸化第二鉄の消化ガス脱硫作用と、消化汚泥の処分

本研究における消化ガスの脱硫法は、一般に行なわれているように発生したガム中に混在する H_2S を何らかの方法で除去するというのではなく、液相内で H_2S を液中の Fe^{2+} と直ちに反応させて、溶解度の非常に低い FeS として除く方法である。したがって、十分な Fe^{2+} が存在しさえすれば、発生した H_2S は完全に除去されるものと考えられる。消化ガスの分析は今回の実験ではあまり行なわなかったが、 H_2S の理論発生量に対する当量以上の Fe を加えた場合には、 H_2S は検知できなかった。

しかしながら、この方法の欠点としては、大量の FeS が生成するので、これを全部消化汚泥として扱うならば、処分しなければならぬ汚泥量は非常に大となるので、 FeS は再び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変換して再利した方が望ましい。 Fe^{2+} は空気にふれると容易に Fe^{3+} に変わるの、消化槽から取り出したスラリー状の FeS を直接ばっ気したところ、pH等によって変わるが、大体1~2時間で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変わることを確認した。あるいは過酸化水素水を加えてもよく、この場合はもっと短時間で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変換できる。しかし、いずれの場合においても、生成する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocには微細なものが多く沈降によって鉄と水とを完全に分離し難い。この難点を解決する方法としては、フジのような方法が考えられる。すなわち、消化脱臭液はさらに二次処理を必要とするから、二次処理の方法として活性汚泥法を用いれば、単独には沈降しない $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のflocは活性汚泥flocと合一して沈降し、余剰汚泥を再び消化槽に返送すればよい。

以上、本法を応用する上での技術的な問題は概ね解決されたものと考えるが、本法も硫酸イオン濃度の高い廃水の嫌気性処理に用いれば、非常に有用であると思う。

* C.R. Braden and A.M. Buswell ; Journal of Bacteriology, Vol 26, 462 (1954)