

硫酸塩還元菌によるメタン生成菌への阻害に対する適正酸素導入量の検討

山口大学大学院 ○井篁俊人、王新海、今井剛、樋口隆哉、関根雅彦
アイシン・エイ・ダブリュ株式会社 森田起生

1. はじめに

現在、わが国では従来からの「大量生産・大量消費・大量廃棄」的な経済活動によって深刻な環境問題が引き起こされているため、循環型社会の早期実現が求められている。廃水処理の分野では資源循環型である嫌気性処理法が注目されている。しかし、嫌気性処理プロセスの開発が進み適応廃水種が拡大され、工場(製紙・パルプ等)、畜産場、鉱山等から排出される硫酸塩を多く含んだ高濃度硫酸塩含有廃水の嫌気性処理における硫酸塩還元菌の影響が問題となる。これは、資源となるメタンを産生するメタン生成菌が硫酸塩還元菌により阻害を受けることによる。具体的には、基質競合において硫酸塩還元菌がメタン生成菌に対して優勢となり、また硫酸塩還元菌によって生成される硫化水素がメタン生成菌を阻害することである。そのため、安定的なメタン回収を行うには硫酸塩還元菌を適切に制御する必要がある。これまでの研究により、反応槽内に少量の酸素を導入することで硫酸塩還元菌による阻害を軽減できることが確認されている。しかし、メタン生成菌及び硫酸塩還元菌はともに嫌気性菌であるため、酸素導入量が多いと硫酸塩還元菌だけでなくメタン生成菌の活性も低下し、安定的なメタン回収が困難となるため適正酸素導入量の検討が必要である。また、硫酸塩添加比の違いによりメタン生成菌に対する阻害の大きさが変化するため、その適正酸素導入量が変化すると考えられる。そこで、本研究ではそれぞれの硫酸塩添加比に対する適正酸素導入量の決定を目的とする。

2. 実験方法

本研究では、種々の条件下で多量の実験条件を同時に、かつ簡単に行えるバイアルビンを用いた活性試験を行った。嫌気性消化汚泥を 50mL 入れたバイアルビンを用いて、そのビン内に酸素と全ての実験の条件において実験開始時に COD_{Cr} 濃度が 1000mg- COD_{Cr} /L となるように人工基質を注入し、振とう器(図1)内で活性試験を行った。振とう器の条件は図1のように設定した。人工基質としてグルコース基質(表1)を用いた。硫酸塩還元菌の阻害の大きさを変化させるため、硫酸塩添加比が 1:0~1:10 となるように SO_4^{2-} を人工基質に添加した(表2)。また、それぞれの硫酸塩添加比に対する適正酸素導入量の決定を行うため酸素量も変化させた。文献より高濃度硫酸塩含有廃水がおおよそ $COD_{Cr}:SO_4^{2-}=1:1$ である。それに対して、本実験では硫酸塩添加比が非常に高い $COD_{Cr}:SO_4^{2-}=1:10$ を上限とした。実験開始にあたって硫酸塩添加比 1:1 と 1:10 の酸素導入量はこれまでの研究に基づきそれぞれ 0、0.5、1.0、2.0 と 0、1.0、3.0、5.0mL とした。これらの実験結果からその後の実験の酸素導入量を決定した。分析項目として、化学的酸素要求量(COD_{Cr})、揮発性脂肪酸(VFA)を分析し、発生ガスからメタンガス発生量を測定した。

3. 実験結果及び考察

硫酸塩添加比が $COD_{Cr}:SO_4^{2-}=1:1$ 、酸素導入量が 0、0.5、1.0、2.0mL の場合のメタンガス発生量の結果を図2に示す。この図から、酸素導入量 2.0mL が他の条件に比べ積算メタンガス発生量が少なかったことがわかる。そのため、硫酸塩添加比 $COD_{Cr}:SO_4^{2-}=1:1$ において酸素導入量 2.0mL は酸素量が多すぎたため酸素によるメタン生成菌に対する阻害が大きかったと考えられる。他の条件では結果に明らかな違いがなく、酸素導入

グルコース基質		無機栄養塩類	
グルコース	9.4(g/L)	A	(NH ₄) ₂ HPO ₄ 350.0(g/L)
無機栄養塩類	A	2.0(mL/L)	KCl 75.0(g/L)
	B	10.0(mL/L)	NH ₄ Cl 85.0(g/L)
	C	1.0(mL/L)	FeCl ₂ ·6H ₂ O 42.0(g/L)
緩衝剤	NaHCO ₃	4.0(g/L)	MgCl ₂ ·6H ₂ O 81.0(g/L)
	K ₂ HPO ₄	4.0(g/L)	MgSO ₄ ·7H ₂ O 25.0(g/L)
			CoCl ₂ ·6H ₂ O 1.8(g/L)
酵母エキス	0.1(g/L)	C	CaCl ₂ ·6H ₂ O 150.0(g/L)

表2 SO_4^{2-} 添加量及び導入酸素量

$COD_{Cr}:SO_4^{2-}$ g/L : g/L	SO_4^{2-} 添加量 (g/L)	酸素量 (mL)
1:0	0.0	1.0
1:1	3.3	0.0, 0.5 1.0, 2.0
1:2	6.6	1.0
1:3	9.9	1.0
1:4	13.3	0.0, 1.0
1:5	16.6	1.0
1:7	23.2	0.0, 1.0
1:10	33.1	0.0, 1.0 3.0, 5.0

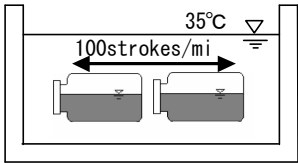


図1 活性試験装置の概略

による効果がみられなかった。これは、硫酸塩負荷が低く硫酸塩還元菌による阻害が小さかったことによると考えられる。

硫酸塩添加比が $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ 、酸素導用量が 0、1.0、3.0、5.0 mL の場合のメタンガス発生量、VFA、 COD_{Cr} の結果を図 3、図 4、図 5 に示す。図 3 より積算メタンガス発生量は、酸素導用量 1.0、3.0 mL が 0、5.0 mL を上回った。図 4 より、酸素導用量 5.0 mL が他条件に比べ酢酸 (HAc) の蓄積量が多く、その減少し始める時間も遅かった。また図 5 より、他の条件に比べ COD_{Cr} 濃度の低下速度が遅かった。これらから、本実験での適正酸素導用量は 1.0、3.0 mL であることがわかった。そのため、 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ の適正酸素導用量は 1.0～3.0 mL (モル比 $\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}=1.29\times 10^{-4}\sim 3.88\times 10^{-4}$) の範囲内にあることがわかった。

次に硫酸塩添加比 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:0\sim 1:7$ の実験を行った。このときの適正酸素導用量は $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ より少ないと予想した。また、前回の実験から $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:1$ で酸素導用量 2.0 mL では多すぎることがわかった。そのため、酸素導用量は $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ で得られた適正酸素導用量の結果である 1.0～3.0 mL の範囲から低硫酸塩負荷でも酸素導入の効果が現れるように最も少ない 1.0 mL とした。酸素導用量 1.0 mL、硫酸塩添加比を $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:0、1:2、1:3、1:4$ と変化させた場合のメタン発生量の変化を図 6 に示す。図 6 より結果にほとんど違いがなかったことがわかる。これは、硫酸塩負荷が低く硫酸塩還元菌による阻害が小さかったため、酸素導入による効果がみられなかったと考えられる。そのため、 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:0\sim 1:4$ では適正酸素導用量は 0 mL であることがわかった。酸素導用量 1.0 mL、硫酸塩添加比が $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:5、1:7、1:10$ のメタン発生量の結果を図 7 に示す。図 7 より $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:7$ は、1:5 より阻害要因である SO_4^{2-} が多く添加されているにもかかわらず、メタンガス発生量が上回った。これにより、 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:7$ では酸素導用量 1.0 mL (モル比 $\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}=5.54\times 10^{-4}$) で酸素導入による効果があることがわかった。

以上のことにより適正な酸素量を導入することによってメタン生成菌より酸素耐性の低いと考えられる硫酸塩還元菌の活性を抑えることができ、かつ硫化水素の酸化効果によってメタン生成菌への阻害を軽減できたと考えられる。また、硫酸塩添加比が増加とともに適正導入酸素量も増加することが示唆された。今後 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:7\sim 1:10$ の細分化した適正酸素導用量の検討が必要である。

4. まとめ

以上の結果より、 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:0\sim 1:5$ の適正酸素導用量は 0 mL となった。 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:7$ では酸素導用量 1.0 mL (モル比 $\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}=5.54\times 10^{-4}$) で酸素導入の効果があることがわかった。 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ の適正酸素導用量 1.0～3.0 mL (モル比 $\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}=1.29\times 10^{-4}\sim 3.88\times 10^{-4}$) の範囲内にあることがわかった。

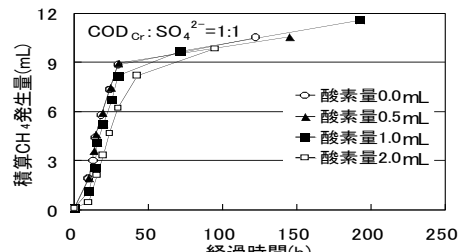


図 2 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:1$ のメタンガス発生量

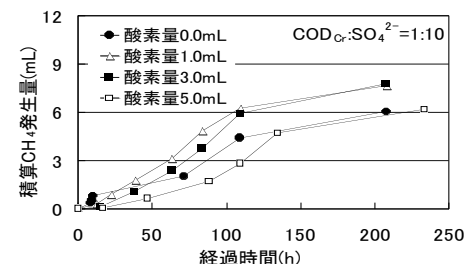


図 3 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ のメタンガス発生

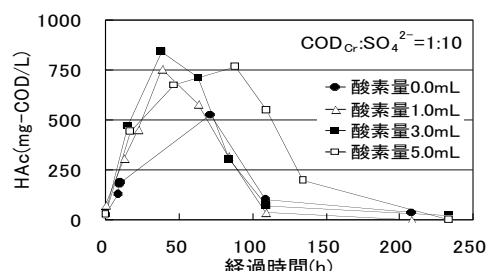


図 4 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ の VFA

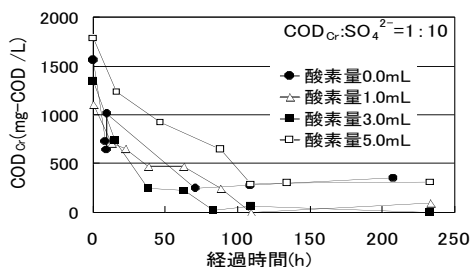


図 5 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:10$ の COD_{Cr} 濃度

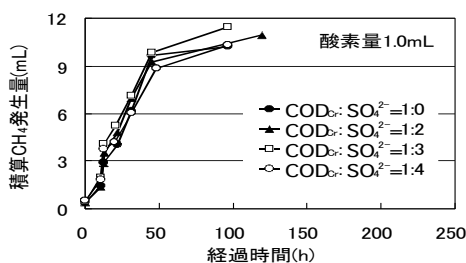


図 6 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:0\sim 1:4$ のメタンガス発生量

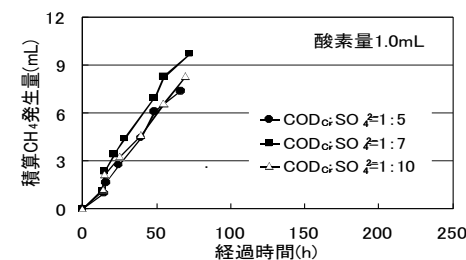


図 7 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{SO}_4^{2-}=1:5\sim 1:10$ のメタンガス発生量