

嫌気性処理水に含まれる溶存メタンの回収と酸化処理

長岡技術科学大学 (学) ○松浦哲久, (正) 山口隆司, 岐阜工業高等専門学校 (正) 角野晴彦
国立環境研究所 (正) 珠坪一晃, 広島大学 (正) 幡本将史, (正) 大橋晶良

1. はじめに

嫌気性排水処理法は排水処理の過程で発生するメタンガスをエネルギーとして回収できる。一方、生成されたメタンガスの一部は処理水中に溶存し、回収されずに大気へ放出されている。特に下水のような低濃度有機性排水の嫌気性処理では、生成メタン量に対して、溶存メタン量の割合は約 40%にも達し、温室効果ガスの発生源になっていることが報告されている。魅力的な嫌気性処理の普及には溶存メタンの大気放散防止技術が不可欠と考えられる。そこで筆者らは密閉型の DHS リアクターに着目し、物理的気液平衡により、UASB 等の処理水中の溶存メタンを気相部に揮化させて、気相部からメタンを回収する密閉型 DHS システムの開発を行ってきた。その結果、自然可能な濃度(メタン 30%以上)のガスとして回収できることが分かった。しかし、装置不安定に伴い継続的な回収はできておらず、また回収ガスのメタン濃度とメタン回収率にはトレードオフの関係があり、回収できない残存の溶存メタンは依然大気に放出される。

そこで本研究では、後段に密閉型 DHS をもう 1 段設け、未回収の残存溶存メタンを生物学的に酸化処理すると共に良好な処理水質を得る試みを行った。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig.1 に実験装置の概要および実験条件を示す。実下水を処理しているミニパイロット UASB の後段に 2 基の密閉型 DHS を直列に配置した。DHS は予備運転し、実験開始前に水で微生物保持担体のスポンジを洗浄した。装置は全て屋内常温下で、滞留時間は 12 時間 (UASB:8 時間, 各 DHS:2 時間) で運転した。1 段目の DHS(1st DHS) は下部から空気を供給($250 \sim 375 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$)し、気液平衡により溶存メタンをガス化して、DHS 上部からオフガスを回収した。2 段目の DHS(2nd DHS)では残存溶存メタンを DHS 内のメタン酸化細菌によって酸化処理するために、上部から空気を供給($2500 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$)し、下部から大気へ放出する仕組みである。

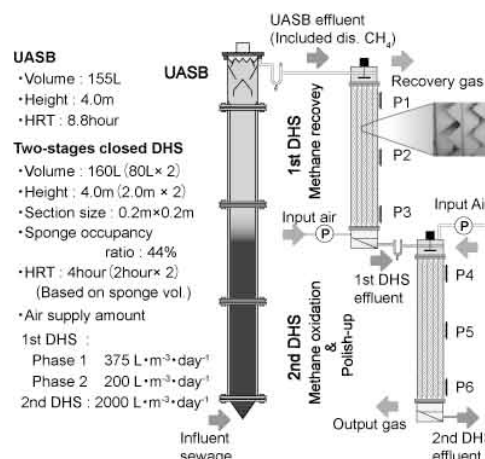


Fig.1 UASB+Two-stage DHS system

2.2 分析方法

溶存メタンは、ヘッドスペースガスクロマトグラフ法で定量した。122mL バイアル瓶に満水サンプリングし、プチル栓とアルミシールで密栓した後、ヘッドスペースを窒素で置換した。分析には GC-TCO を用いた。メタン酸化活性は、実験開始 110 日目および 112 日目に DHS 内の保持汚泥を採取しバッチ実験により評価した(25℃条件)。2nd DHS 内の微生物群集解析は細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的としたプライマーセット(EUB338f/1492r)およびメタン酸化細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的とするプライマーセット(MethT1dF/MethT1bR, TypellF/TypellR)を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 溶存メタンの回収・酸化処理

Fig.2(A)に運転期間中の気温を示す。運転期間中の最高気温は 26.8℃であり、最低気温は 10.5℃であった。Fig.2(B)に溶存メタン濃度の経時変化を示す。運転開始後 1st DHS 流入(UASB 処理水)溶存メタン濃度は徐々に増加し、約 $80 \text{ mg-COD} \cdot \text{L}^{-1}$ (COD 換算)となり、その後は、徐々に溶存メタン濃度が低下する傾向が見られた。それに伴い回収メタン濃度も低下し、自然可能な濃度 30%を割った為、運転開始 91 日目(Phase 2)から空気供給量を $200 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ に下げることで、再び 30%以上を維持した(Fig.2(C))。また、気温の低下に伴い、UASB および 1st DHS の溶存メタン濃度が増加した。しかし、2nd DHS 内では、流入濃度および気温にほとんど左右されることなく運

キーワード 溶存メタン, メタン回収, メタン酸化

連絡先 〒940-2188 新潟県上富岡町 1603-1 長岡技術科学大学 環境システム工学専攻

TEL 0258-47-1611-6646 E-mail matsuura@stn.nagaokaut.ac.jp

転期間を通して安定した溶存メタンの酸化処理が行われ、流出した溶存メタン濃度は 0.08 ± 0.14 (標準偏差) $\text{mg-COD} \cdot \text{L}^{-1}$ と極僅かであった。Fig.3 に 1st DHS 流入溶存メタン(運転期間中の平均濃度: $70.9 \pm 9.5 \text{ mg-COD} \cdot \text{L}^{-1}$) を 100% としたときのメタンバランスを示す。1st DHS 流入メタンの 72.3% が回収可能であり、27.6% がメタン酸化によって酸化分解した。流出したメタンの割合は僅か 0.4% (流出溶存メタン $0.08 \text{ mg-COD} \cdot \text{L}^{-1}$ とメタンガス $0.27 \text{ mg-COD} \cdot \text{L}^{-1}$ の合計) であった。また、1st DHS の回収ガスには有機物分解に伴うメタン生成成分が 8.5% 上乗せされていることがわかった。このように、溶存メタン回収によって利用可能なエネルギー生成ができ、またメタン酸化によって分解し、トータルシステム(HRT 4hr)として平均 99.6% 除去され、嫌気性排水処理施設からの温室効果ガスであるメタンの放出をほぼ防止することができた。

3.2 排水処理

Fig.2(D) に BOD の処理結果を示す。1st DHS 流入水質および処理水は運転期間を通して不安定であるものの、2nd DHS 処理水質は、運転開始直後を除き、22 日目以降は安定し、良好に処理されており、BOD は $12 \pm 7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (運転期間平均) であった。また、COD も同様に 2nd DHS で安定した処理水質 ($47 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) が得られ、さらに硝化が約 30% 進行していた。すなわち、2nd DHS では溶存メタンの酸化と有機物の酸化の同時除去がなされた。更なる処理水質向上の為に、空気供給量の増加が有効であると考えられる。しかし、空気供給を増加させることで、メタン流出が懸念されるため、最適な空気供給量の把握が課題として残されている。

3.3 メタン酸化活性および微生物群集解析

Fig.4 に密閉型 DHS 高さ方向のメタン酸化活性を示す。1st DHS 内のメタン酸化活性値は各ポートでほとんど変わらず、2nd DHS と比較すると低活性であった。1st DHS 中部で酸素濃度はほぼ 0%，すなわち 1st DHS 内の半分以上は嫌気環境である。化学量論計算から流入の酸素量のうち Phase 1 では約 50%，Phase 2 では約 70% が硫黄酸化に利用されていた。これらのことは、1st DHS 内はメタンが酸化分解しにくい環境下であることを示しており、溶存メタンの回収には好都合であると考えられる。一方、2nd DHS では放出ガスの酸素濃度が約 6% (運転期間平均) と好気環境下にあり、上部で最大 $0.11 \text{ g-COD} \cdot \text{g-VSS}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ と高いメタン酸化活性値が得られた。下部に進むに連れ、メタン酸化活性は低下する傾向を示した。そこで、2nd DHS 内に生息する細菌のクローン解析を行ったところメタン酸化細菌が上部で数多く検出された。メタン酸化細菌の菌叢を調べたところ、TypeI の主要なメタン酸化細菌は *Metylosarcina* 属、TypeII では *Methylocystis* 属であった。2nd DHS の優れたメタン除去性能は、メタン酸化細菌の生息とその良好な酸化活性によるものであることが判明した。

4. 結論

- (1) 従来環境中に放出される溶存メタンを 1st DHS にて連続的に有用なエネルギー源としてガス化回収できた。
- (2) UASB から発生した溶存メタンは回収によって 72.3% 除去され、酸化分解によって 27.1% が除去された。トータルシステムとして 99.6% の溶存メタンの排出防止が可能であった。
- (3) 2nd DHS によって有機物除去が可能であった。

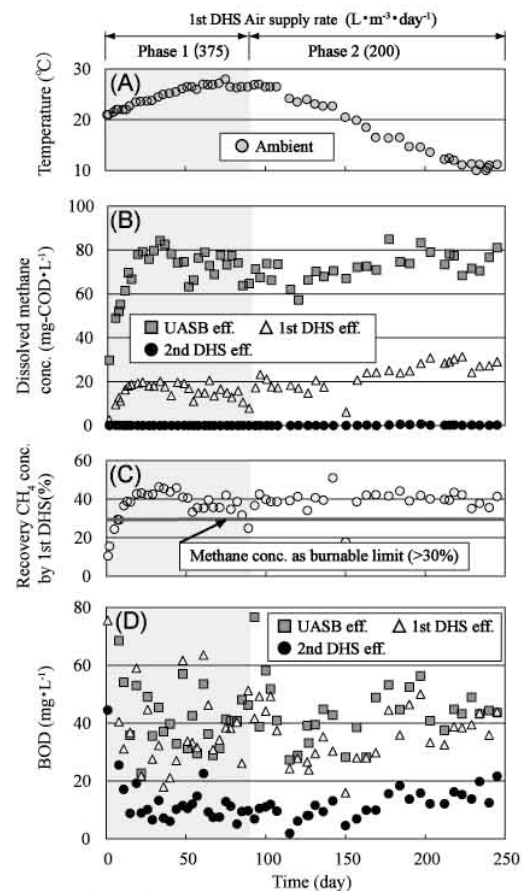


Fig.2 Time course of (A) Temperature, (B) dissolved methane, (C) recovery CH_4 conc., (D) BOD

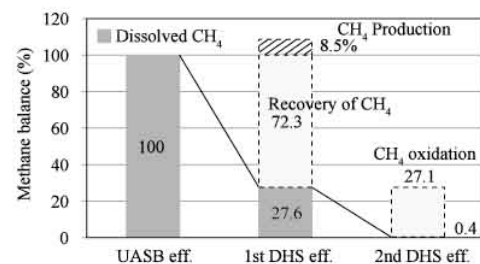


Fig.3 Methane balance

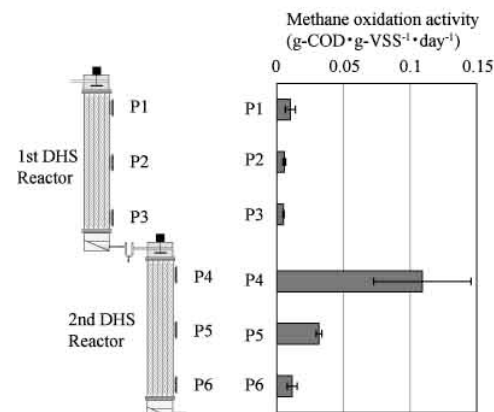


Fig.4 Methane oxidation activity