

B-8 硫酸還元菌の活性に及ぼす酸素導入の影響

山口大学大学院 ○中川 清也、山口大学工学部 今井 剛、山口大学大学院 周 偉麗
山口大学工学部 浮田 正夫、関根 雅彦、樋口 隆哉

1. 研究背景および目的

嫌気性処理法は、好気性処理法と比較して、余剰汚泥の発生が少なく、エアレーションを必要としないために省エネルギー的であること、また処理過程で発生するメタンガスをエネルギーとして回収ができることなどの利点があるため、近年そのプロセスの開発が進み、適用廃水種が拡大されてきている。廃水種が拡大されたことにより工場（パルプ・製紙、石油精製、アルコール蒸留）や畜産場、鉱山などから排出される廃水の嫌気性処理プロセスにおける硫酸還元菌（SRB）の影響が問題となっている。これは、SRB は水素、酢酸に関してメタン生成菌（MPB）と基質競合の関係にあるからである。まず水素に対しては、水素資化性 SRB が水素資化性 MPB と競合して容易に優勢となり、酢酸についても、酢酸資化性 SRB が酢酸資化性 MPB を次第に駆逐し優勢となる。また MPB は基質競合による拮抗阻害を受けるだけではなく、基質競合により優勢となった SRB の硫酸還元反応から生成する硫化水素によって、MPB はさらに阻害を受ける。このような MPB と SRB の関係があるため、MPB への阻害を軽減し効率的にメタンガスを回収するために SRB の活性を抑制する必要がある。

そこで本研究では、高濃度硫酸塩含有製紙廃水の嫌気性処理において、SRB による MPB への阻害を軽減するため、反応器内に酸素を導入する。酸素を導入することにより SRB の活性を抑制し、かつ SRB によって生成される硫化水素を酸化して MPB にとって無害である硫黄に、さらにエアーストリッピング効果により反応器内の硫化水素を反応器外へ排出させる。本研究では、酸素を導入することで得られると考えられるこれら 3 つの効果により、高濃度硫酸塩含有廃水の嫌気性処理において MPB の活性を維持させつつメタンガスを回収することを目的とする。

2. 実験装置及び方法

2. 1 実験装置

図 1 に本研究で用いた実験装置の概略を示す。本実験では嫌気性処理の代表的なプロセスのひとつである上向流嫌気性スラッジブランケット (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket: UASB) 法を用いた。UASB 法は、廃水を嫌気的にリアクター下部から流入させ、上部から処理水を排出させるもので、廃水が上向流で流れ、かつその間に生成されるバイオガスによる攪拌などにより、沈降性に優れた粒径 0.2~2mm 程度のグラニューールと呼ばれる嫌気性菌の塊が形成される。実験装置は有効容積 1.0L のリアクターと発生ガスを水上捕集する発生ガス測定器、及び処理水量測定器で構成されている。この実験装置を 3 セット用いた。本研究における全ての実験で嫌気性消化汚泥を種汚泥として使用した。また表 1 には人工基質の組成を示す。基質として、グル

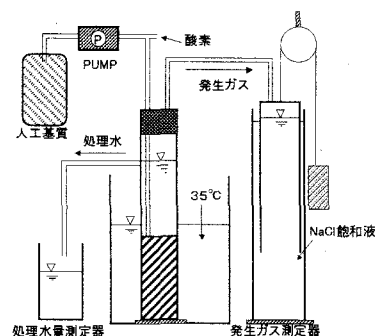


図 1 実験装置の概略

表 1 人工基質の組成

(10000mg-COD/L)		無機塩類	
グルコース	9.4(g/L)	A	(NH ₄) ₂ HPO ₄ 350(g/L)
A	2.0(mL/L)		KCl 75(g/L)
B	10(mL/L)		NH ₄ Cl 85(g/L)
C	1.0(mL/L)		FeCl ₂ ·6H ₂ O 42(g/L)
NaHCO ₃	4.0(g/L)	B	MgCl ₂ ·6H ₂ O 81(g/L)
K ₂ HPO ₄	4.0(g/L)		MgSO ₄ ·7H ₂ O 25(g/L)
酵母エキス	0.10(g/L)		CoCl ₂ ·6H ₂ O 1.8(g/L)
		C	CaCl ₂ ·6H ₂ O 150(g/L)
Na ₂ SO ₄			
COD:SO ₄	4:1	1:1	1:4
(g)	1.223	4.933	19.725

表 2 運転条件

run	経過日数 (day)	基質濃度 (mg-COD·L ⁻¹)	流量 (L·day ⁻¹)	容積負荷 (kg-COD·m ⁻³ ·day ⁻¹)
1	0~6	2000	2	4.0
2	6~43	4000		8.0
3	43~58	6000		12.0
4	58~73	10000		20.0
5	73~	15000		30.0

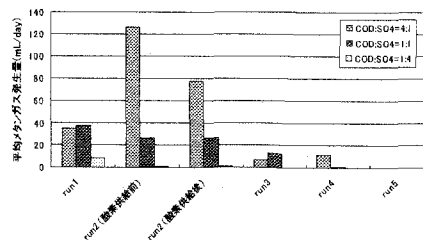


図 2 メタンガス発生量の比較

コースを用いた。グルコースには、それぞれ緩衝剤として NaHCO_3 、 K_2HPO_4 および菌の培養のための酵母エキスを加え、さらに、菌の増殖に必要なミネラル類を含んだ無機塩類を投入した。無機塩類と酵母エキスを 4°C 以下で貯蔵した。この人工基質を適宜希釈して実験に用いた。

2. 2 実験方法

希釈した人工基質はリアクター下部へ流量 2L/day で流入させた。また、酸素もリアクター下部へ送気した。本実験ではリアクターの有効容積である 1.0L を 1 日の送気する酸素量と設定した。処理水は上部付近から処理水量測定器に流出させた。生成ガスは上部から発生ガス測定器に排出させ、そこで捕集した。また、発生ガス測定器は、発生ガスが水に溶解しないように NaCl で飽和させた。反応槽内の水温は嫌気性微生物（中温菌）の活動を恒常的に維持するのが容易な 35°C に設定した。運転条件を表 2 に示す。COD: SO_4 の比率が異なる場合の SRB、MPB への阻害状況を比較するため、それぞれ COD: $\text{SO}_4=1:1$ 、 $4:1$ 、 $1:1:4$ となるように設定した。表 1 の人工基質に硫酸ナトリウムを加えた。

3. 実験結果及び考察

図 2 に run1～run5 のメタンガスの発生量を示す。COD : $\text{SO}_4=1:1$ 、 $1:4$ のときメタンガスの発生量は run1 から run2 へ移行することにより減少した。これは、run が移行したことで負荷が上がり基質中の硫酸塩濃度も上がったために、発生した硫化水素や基質競合により MPB が阻害を受けたためであると考えられる。しかし、 $1:1$ では、酸素を導入したことによりメタンガスの発生量は導入前と同じ発生量を保持した。 $1:4$ については、基質中の硫酸塩濃度が運転初期から高かったために酸素を導入しても SRB の抑制効果を得ることができずに MPB が阻害を受けたと考えられる。 $4:1$ については酸素を導入後メタンガスの発生量が減少したが、これは運転が正常であったにもかかわらず 2 倍以上の酸素を送気したために SRB のみならず MPB も酸素により阻害を受けたことによると考えられる。なお $1:4$ について、酸素導入後も図 6、9 からわかるように VFA、除去率の回復が見られなかったため run2 で運転を終了した。つぎに図 3 に VFA の蓄積量の比較を示し、図 4、5、6 に各条件の VFA の経日変化を示す。なお分析ミスによりデータがない箇所については、No Data とした。各条件で run2 に移行し、負荷が上がったことで酸素導入前にプロピオン酸 (HPr) や酪酸 (HBu) の蓄積がみられ始め、VFA が増加した。しかし、 $4:1$ 、 $1:1$ については酸素導入後に MPB の活性が回復したことで HPr や HBu が消費され VFA は減少した。しかし、 $1:4$ は、基質中の硫酸塩濃度が高く SRB が優勢となり酸素導入後も MPB の活性は回復しなかったため、VFA の蓄積は減少せず、HBu の蓄積量が増加した。なお run3 移行後は負荷が上がったことで $4:1$ 、 $1:1$ の VFA の蓄積量が増加している。

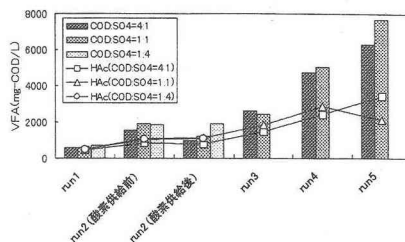


図 3 VFA の蓄積量の比較

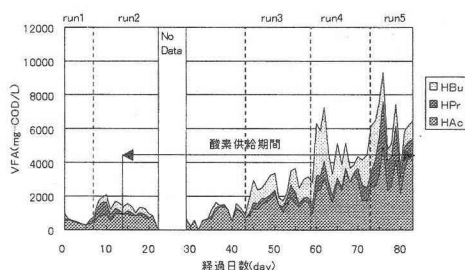


図 4 VFA の経日変化 (COD : $\text{SO}_4=4:1$)

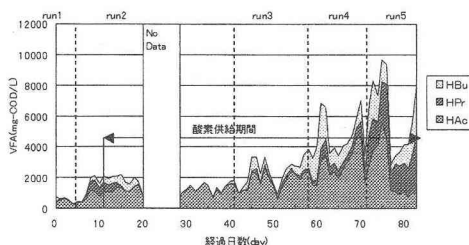


図 5 VFA の経日変化 (COD : $\text{SO}_4=1:1$)

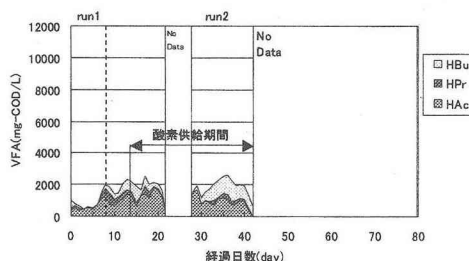


図 6 VFA の経日変化 (COD : $\text{SO}_4=1:4$)

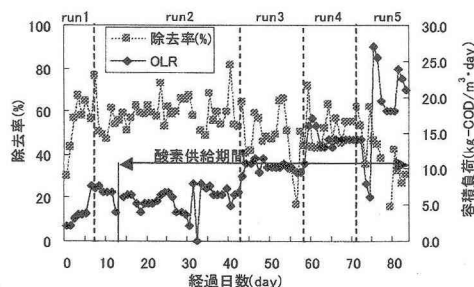


図 7 容積負荷と除去率の経日変化 (COD: $\text{SO}_4=4:1$)

これは、1:4と同様に基質中の硫酸塩濃度が高くなりSRBが優勢となり酸素を導入していてもMPBの活性が回復しなかったためVFAが消費されなかったからと考えられる。図7、8、9に各条件の容積負荷と除去率の経日変化を示す。4:1については、run2に移行し負荷が上がったことでMPBが阻害を受け除去率が低下したものの、14日目に酸素を導入したことでMPBの活性が回復した。それによって除去率は回復し安定した。1:1についても4:1と同様にrun2に移行して除去率は低下したが酸素導入後は除去率が回復した。しかし、その後の除去率は4:1程には安定しなかった。また1:4については、run2に移行し負荷が上がりMPBが阻害を受け除去率は低下した。酸素導入後もMPBの活性が回復しなかったため、あまり除去率の回復はみられなかった。また4:1、1:1については、run3を経過して容積負荷が高くなり除去率は不安定になりながらも60%を保持している。このときの流出COD濃度は3000mg/L程である。run4に移行し、除去率を60%に保持しながら容積負荷を15kg-COD/m³・dayまで上げることができた。しかし、このときメタンガスがほとんど発生していなかったことから、SRBにより基質が除去されたものと考えられる。また、run5に移行し容積負荷を20kg-COD/m³・dayに上げたが、この際の流出濃度の数値もrun4に比べて急激に上昇している。そのため、除去率の低下が顕著にみられた。

図10には、COD/SO₄比の違いと除去率の関係を示し、図11にはCOD/SO₄比の違いと累積メタンガス発生量の関係を示す。run1に比べrun2、run3の除去率が高いのは酸素を導入したことでSRBの活性を抑制することができたためだと考えられる。その時のメタンガスの発生も良好である。また、COD/SO₄比が大きいときの除去率は小さいときに比べ高く、メタンガスの累積量も多くなっている。run3移行後は運転日数の増加とともに除去率が低下し、メタンガスの累積発生量も増加しなかった。これらの原因は、基質中の硫酸塩濃度の違いによると考えられる。

以上の結果よりCOD/SO₄が1以上のとき、酸素の導入によりVFAの蓄積が減少し、除去率は回復できることが確認できた。よって酸素の導入量を調節することで、MPBへの阻害を軽減できることが明らかとなった。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- ・ COD/SO₄が1以上のとき、酸素を導入したことにより蓄積していたVFAは減少した。また、低下していた除去率も回復した。
- ・ COD/SO₄が0.25より小さくなると酸素を導入してもMPBへの阻害を軽減することができず、メタンガスを回収することができなかった。
- ・ 酸素の導入量を調整することで、SRBによるMPBへの阻害を軽減し、メタンガスを回収することができた。

しかし、1日に送気する量の2倍以上の酸素を送気すると、SRBだけではなくMPBも阻害を受けた。

以上より高濃度硫酸塩含有廃水における嫌気性処理において、酸素を導入することでSRBによるMPBへの阻害を軽減することが示された。

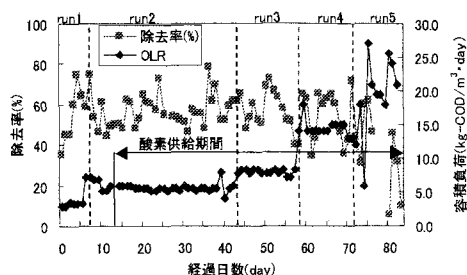


図8 容積負荷と除去率の経日変化 (COD:SO₄=1:1)

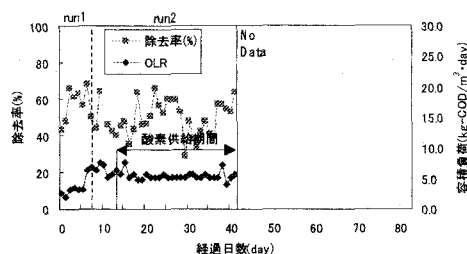


図9 容積負荷と除去率の経日変化 (COD:SO₄=1:4)

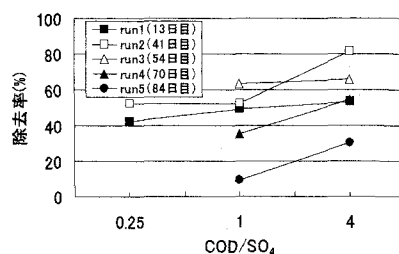


図10 COD/SO₄比の違いと除去率の関係

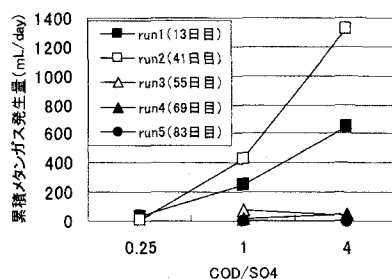


図11 COD/SO₄比の違いと

累積メタンガス発生量の関係