

B-7 高温 U A S B リアクターにおける 過負荷時の挙動

○河島 正明^{1*}・田村 英輔¹・中村 猛利¹・井町 寛之²・原田 秀樹³・
大橋 晶良¹

¹長岡技術科学大学大学院環境システム工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

²独立行政法人海洋研究開発機構 極限生物圏研究センター (〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 2-15)

³東北大学大学院 工学研究科 (〒980-5879 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 06)

* E-mail:rlshima@stn.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 法は、産業排水処理に対して適用され、中温 (35℃付近) UASB プロセスはその処理性能ゆえ高く評価されている。現在研究の行われている高温 (55℃付近) UASB プロセスは、従来の中温UASBプロセスと比較して、2~3倍高い活性を持つメタン生成古細菌を保持するため、高濃度有機性廃水に対して高負荷・高速で処理することが期待されている。

しかしながら、高温UASBプロセスは阻害物質やショックロードなどの環境変動に対して鋭敏に影響されるため、プロピオン酸がプロセス内に蓄積し、プロセスの破綻を招く問題が指摘されている。

プロピオン酸の蓄積を解明するためには、実際にリアクター内で生育しているプロピオン酸を分解する細菌の解析を行う必要があるが、高温の嫌気性条件下におけるプロピオン酸を分解する細菌の分離例は、その重要性が高いにもかかわらず、非常に少ないものとなっている。2002年、Imachiらは、初めて高温嫌気環境下のプロピオン酸酸化共生細菌である *Pelotomaculum thermopionicum* strain SI (以後SI株) の分離・培養に成功した(Imachi, Sekiguchi et al. 2002)。その後、Ishii らによって共生細菌であるメタン生成細菌との共生環境でのSI株の挙動(Ishii, Kosaka et al. 2005)、およびSI株のゲノム解析(Kosaka, Uchiyama et al. 2006)が行われた。その結果からプロピオン酸の分解経路 MMC (Methylmalonyl-CoA) pathway (Fig.1) の全ての酵素に対する遺伝子が特定されている。これらの結果より代謝経路の後半の代謝産物、特にフマル酸の添加によりプロピオン酸の酸化が促進されることが示唆された。

本研究では定常状態で運転するプロピオン酸ナトリウムを唯一の炭素源とする高温UASBリアクターを用い、過負荷時のパフォーマンス、フマル酸添加による回復の促進について調べた。

2. 実験方法

(1) 過負荷実験

定常状態にある高温 UASB リアクターを人為的に高負荷にし、主要な処理項目のモニタリングを行い、リアクターの挙動を調査した。

本実験で用いたリアクターを Fig.2 に示す。本リアクター

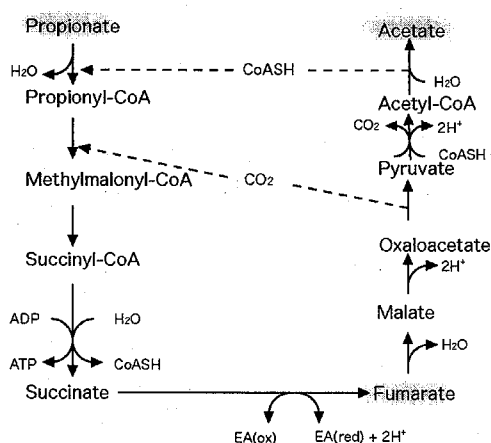


Fig.1 SI株によるプロピオン酸の代謝経路
(MMC Pathway)

の容積は 2.24l で、ウォータージャケットにより温度を 55℃ に保った。定常状態では唯一の炭素源としてプロピオン酸ナトリウムを添加して、その他に pH 緩衝剤、微量元素を混和して供給しており、COD 濃度は 1700mg COD・l⁻¹、OLR は 7.3kgCOD・m⁻³・d⁻¹、HRT は 5.6h とした。定常状態での COD 除去率は 90%以上、処理水中の VFA は検出限界以下であった。発生ガス中のメタン組成は 85%、メタン生成速度は 4.5l・d⁻¹ 程度であった。

過負荷時の供給基質はプロピオン酸とプロピオン酸ナトリウムを混和することにより pH を約 5.2 に調整し、COD 濃度を定常運転時の 10 倍である 17000mg COD・l⁻¹ まで上げた。負荷 10 倍の環境を 12 時間暴露した後、定常状態時の基質供給に戻し、自己回復するまでの過程を観察した。

(2) フマル酸添加実験

過負荷実験終了後、定常状態まで自己回復したのを確認し、再度過負荷実験を行った。同様に 12 時間暴露させ、その後、定常状態時の基質にフマル酸を添加して供給した。フマル酸の添加量はプロピオン酸と等量の 1700mg COD・l⁻¹ とし、フマル酸添加による回復の促進の効果について観察した。

3. 結果と考察

(1) 過負荷実験

Fig.3 に高温プロピオン酸リアクターの過負荷実験の結果を示す。流入基質の pH がすでに低いため、暴露開始後、直ちに流出水の pH 低下が確認できた。暴露から 12 時間後には流出水の pH はほぼ流入水の pH まで低下し、ガスの生成もみられなくなったため、過負荷の暴露を終了した。この時点で流出水の COD は 16800mgCOD・d⁻¹ で、除去率は 8%となり、ほとんど処理をしてなかった。ガスの生成がみられなくなる直前のガス中のメタン組成は 50%まで低下した。

暴露終了後、定常時の基質に戻してから 24 時間後には pH は定常時の 7.3 に戻ったが、COD 除去率は 10%と処理が行われないままだった。また、2日目から6日目までは COD 除去率は 20%程度に留まったが、その後回復を始め 12 日目には 74%まで回復した。過負荷暴露終了後から除去率が 90%に達するまでに要した時間は約 18 日だった。

(2) フマル酸添加実験

フマル酸を添加することにより、破綻したリアクターの回復期間を短縮できるかを確認するため、過負荷実験と同様に過負荷を暴露したのち、定常状態の基質にフマル酸を添加する実験を行った。添加するフマル酸は定常時のプロピオン酸と当量である 1700mgCOD・L⁻¹ とし、プロピオン酸とフマル酸を混合した基質の供給を 1 週間続けた後、フマル酸の添加を止め、プロピオン酸のみの定常時の基質に戻した。

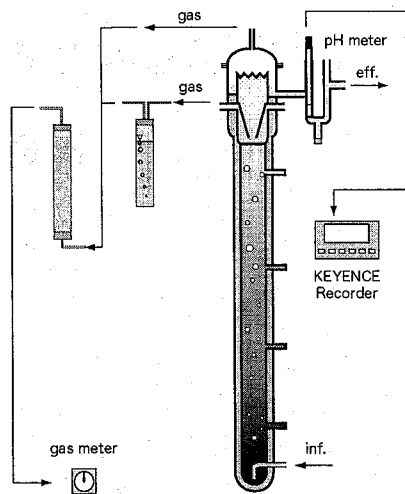


Fig. 2 リアクター概要図

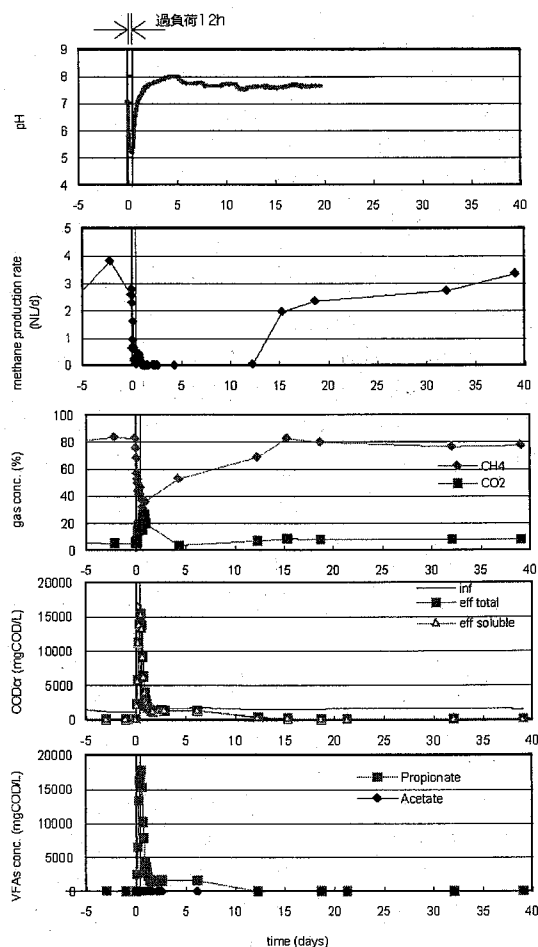


Fig. 3 過負荷実験

Fig.4 に実験結果を示す。暴露開始後から 12 時間の間、各水質のパラメーターは過負荷実験と同様の挙動を示し、再現性の高さが確認できた。pH は 5 付近まで低下し、ガスの生成も認められなくなった。

暴露終了後、pH 上昇の挙動は過負荷実験と同様だったが、ガスの生成はフマル酸添加後、3 時間目から確認できた。フマル酸添加終了時にはメタン生成速度は定常時かそれ以上程度まで上昇した。

Fig.5 に HPLC による有機酸の分析結果を示す。フマル酸添加後、リンゴ酸が上昇し始めた。フマル酸添加後、4 日目にフマル酸とリンゴ酸の減少が見られた。これと同時にガス中の二酸化炭素の濃度が上がっているのが分かる(Fig.4)。この傾向はフマル酸を添加しなかった過負荷実験では見られなかった現象である。SI 株のプロピオン酸代謝経路(MMC:Methyl malonyl-CoA Pathway)によると、プロピオン酸が酢酸に分解されるまで二酸化炭素を生成するのはリンゴ酸よりも後段のオキサロ酢酸の代謝以降である。よって、この二酸化炭素の増加現象はフマル酸とリンゴ酸の消費が進んだ結果によるものであると言える。

フマル酸添加中にプロピオン酸の消費は見られず、むしろ微量に上昇すらしている。このプロピオン酸の上昇と、時期を同じくしてコハク酸の発生も認められるため、フマル酸が上流方向へ逆流していると考えられる。これはコハク酸からフマル酸への代謝の自由エネルギーが $\Delta G^0 + 86.2 \text{ kJ/mol}$ と代謝が進みにくいためであると言える。

フマル酸の供給停止後、プロピオン酸の消費は直ちに行われ、二酸化炭素の濃度も低下した。COD 除去率が 90% に達するまでに約 10 日を要した (Fig.6)。フマル酸を添加せず自己回復させた過負荷実験と比べると除去率 90% 到達までに 1 週間短縮をすることができた。すなわちフマル酸添加は 1.7 倍のスピードアップが図れた。

4. 結論

プロピオン酸単一基質を供給する高温 UASBリアクターに pH 5、定常状態の 10 倍の OLR という過負荷環境に暴露した結果、12 時間で、ガスの生成が止まり、COD 除去率は 10% を下回った。暴露終了後、定常状態の基質に戻した結果、COD 除去率 90% になるまでの自己回復に 18 日を要した。

再度、同様の過負荷環境を暴露した後、定常状態の基質に加えプロピオン酸と等量のフマル酸を 1 週間添加した結果、COD 除去率 90% になるまでの回復は自己回復より 1.7 倍早い 10 日で回復に至った。

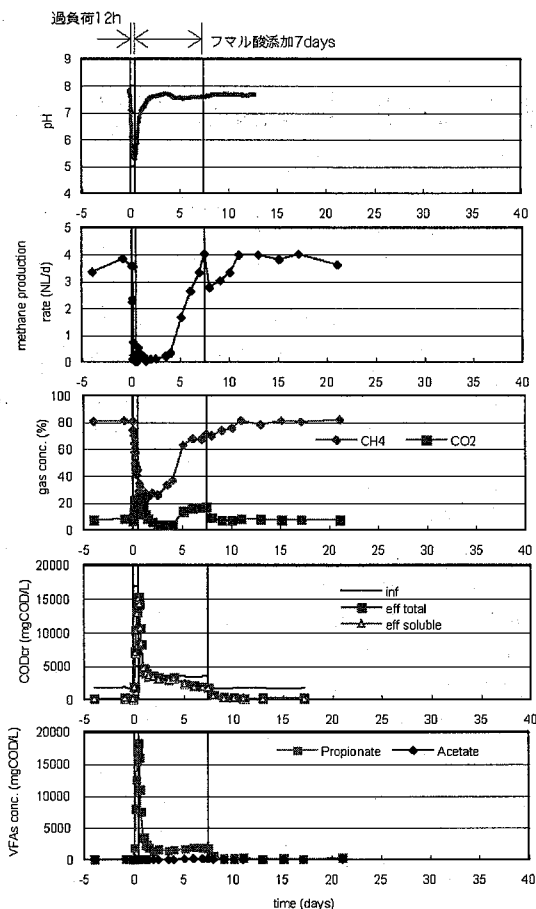


Fig.4 フマル酸添加実験

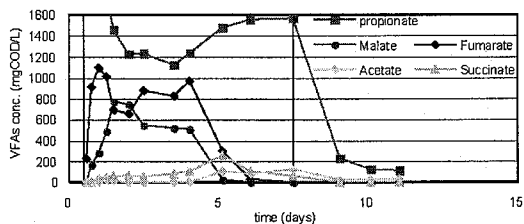


Fig.5 フマル酸添加実験・流出水の有機酸

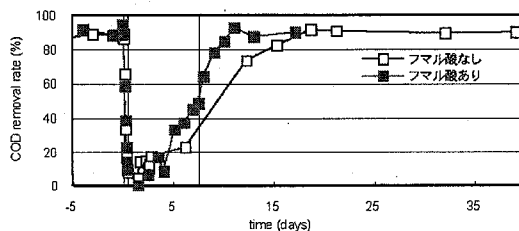


Fig.6 COD 除去率の比較