

硫酸還元菌の活性に及ぼす酸素導入の影響

山口大学工学部 ○中川 清也（学） 今井 剛（正） 周 健麗（学）
浮田 正夫（正） 関根 雅彦（正） 橋口 隆哉（正）

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、エネルギーの回収ができるところをはじめとするいくつもの利点があるため、近年そのプロセスの開発が進み、適応廃水種が一層拡大されてきている。廃水種が拡大されたことにより製紙工場や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。それは、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 は基質競合により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 の硫酸還元反応より硫化水素が生成され、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。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。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上部から装置下部へ流量 2L/day で流入させた。また、酸素はリアクター上部から送気した。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れ、そこに捕集させた。反応槽内の水温は嫌気性微生物（中温菌）の活動を恒常に保持するのが容易な 35°C に設定した。運転条件を表 2 に示す。表 1 の人工基質に硫酸ナトリウムを加え、COD:SO₄ 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:SO₄=1:1、4:1、1:4 となるように設定した。

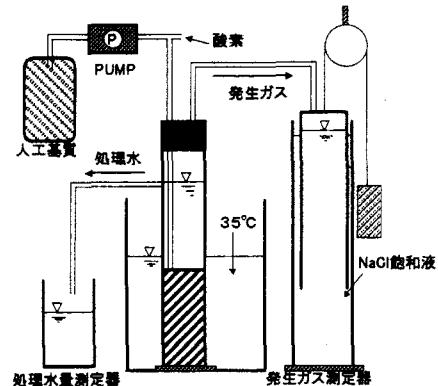


図 1 実験装置の概略

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 ₃ ·6H ₂ O | 42(g/L) |
| NaHCO ₃ | 4.0(g/L) | | | 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) |
| | | | B | CaCl ₂ ·6H ₂ O | 150(g/L) |
| | | | C | | |
| Na ₂ SO ₄ | | | | | |
| 4:1 | | 1:1 | | 1:4 | |
| 1.2(g) | | 4.9(g) | | 19.7(g) | |

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 |

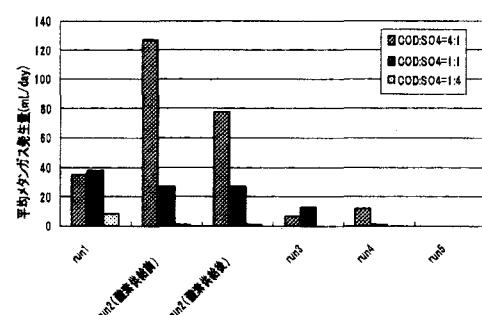


図 2 メタンガス発生量の比較

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:S₄O=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だと考えられる。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つ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、これは酸素を多く送気しすぎたためにMPBも酸素により阻害を受けたことによると考えられる。つぎに図3にVFAの蓄積量の比較を示す。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VFAが増加した。しかし、4:1、1:1については酸素導入後のMPBの活性が回復したことでVFAが消費され減少した。また、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の蓄積は減少しなかった。図4、5、6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日目に酸素を導入することで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程安定はしなかった。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、あまり除去率の上昇はみられなかつた。図7には、COD/SO₄比の違いと除去率の関係を示す。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。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、run3移行後は運転日数の増加とともに除去率が低下した。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、除去率は回復す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まとめる。

- 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に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。

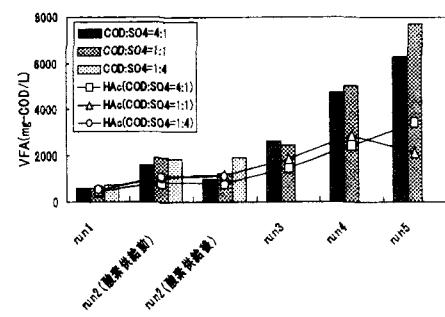


図3 VFAの蓄積量の比較

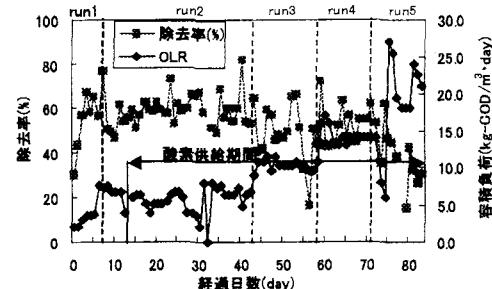


図4 容積負荷と除去率の経日変化 (COD:S₄O=4:1)

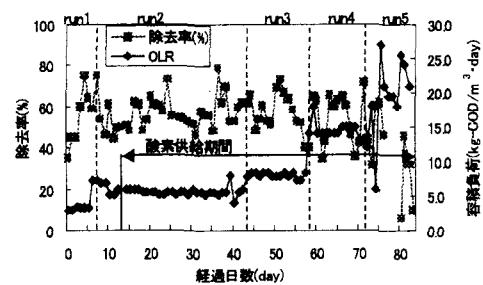


図5 容積負荷と除去率の経日変化 (COD:S₄O=1:1)

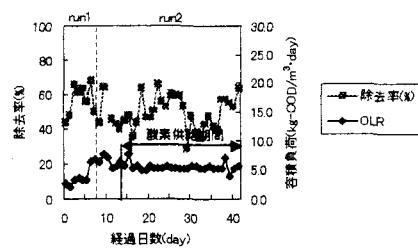


図6 容積負荷と除去率の経日変化 (COD:S₄O=1:4)

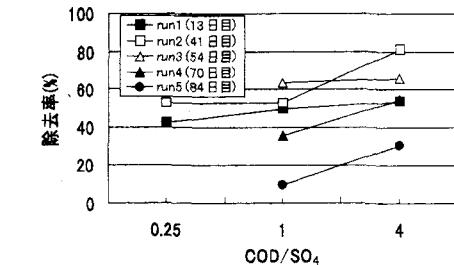


図7 COD/SO₄比の違いと除去率の関係