

嫌気性処理における硫酸塩還元菌の活性制御による 安定的なメタン回収に関する研究

山口大学大学院 ○井篁俊人、中川清也、王新海、今井剛、浮田正夫、関根雅彦、樋口隆哉

1. 研究背景及び目的

近年、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てきている。これにより、工場や畜産場、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塩還元菌の影響が問題となっている。高濃度の硫酸塩含有廃水を嫌気的に処理する過程で、硫酸塩還元菌がメタン生成菌の活動を阻害する。硫酸塩還元菌の阻害は主にメタン生成菌との基質競合と、硫酸塩還元反応により発生する硫化水素によるものである。よって、メタン生成菌への阻害を軽減し、効率的にメタンガスを回収するために、硫酸塩還元菌の活性を制御することが必要である。これまでの研究で、反応槽内に酸素を導入することにより、硫酸塩還元菌によるメタン生成菌への阻害を軽減できることが確認されている。酸素導入によって硫酸塩還元菌による阻害を軽減できる理由として、次のようなことが考えられる。

- ・反応槽内に蓄積された硫化水素をエアーストリッピングにより、反応槽外へ排出させる。
- ・酸素導入により酸素耐性の低い硫酸塩還元菌の活性を抑制する。
- ・反応槽内に蓄積された硫化水素を酸化し、無害な硫酸として反応槽外へ排出させる。

上記、三つの効果のうち、実際にどの効果が主となり阻害が軽減されるのかが明らかでない。そこで本研究ではエアーストリッピングに注目し、その効果を詳しく調べることを目的とする。

2. 実験装置及び方法

本実験では嫌気性処理の代表的なプロセスの一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装置の概略を図1に示す。本実験で用いた装置は、有効容積10Lのリアクター部分と、発生ガスを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。この装置を2セット用意した。それぞれ装置1、装置2とする。また、反応槽内の温度はウォータージャケットによりメタン生成菌（中温菌）を恒常的に保持するのが容易な35℃に維持した。基質としてグルコース基質を用いた。グルコース基質には、緩衝剤としての NaHCO_3 、 K_2HPO_4 及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。表1、2に人工基質の組成表（10000mg-COD_{Cr}/L）を示す。この人工基質を適宜希釈して実験に用いた。また、運転条件を表3に示す。処理水はリアクターの上部から溢流して処理水量測定器に流出させた。生成ガスは、リアクター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、これまでの研究ではCOD_{Cr}/SO₄²⁻が1以上の場合、酸素を導入することでVFAの蓄積が減少し、低下した除去率が回復した。逆に、COD_{Cr}/SO₄²⁻が1未満の場合、酸素を導入してもVFAの蓄積が減少せず、低下した除去率も回復しなかった。よって、本実験では上記のグルコース基質に硫酸塩として硫酸ナトリウムを加え、COD_{Cr}:SO₄²⁻=1:1となるように設定した。グルコース基質の流量は5 L/dayで一定とした。また、装置1にはグルコース基質とともに窒素ガスを、運転開始52日目から実験終了まで10 L/dayで導入した。窒素ガスを多量に流入させると、装置上部から汚泥が流出してしまうため、本実験ではこのような流量を設定した。酸素の代わりに窒素を用いる理由は、酸素による3つの効果のうち、エアーストリッピングの効果だけを把握するためであり、窒素は酸素の性質に近く、かつ嫌気性菌に対する毒性を持たないためである。装置1と装置2のメタンガスの発生量を測定し、処理水をサンプリングし、COD_{Cr}、VFAを分析した。その結果から、窒素によるストリッピングの効果を比較した。

除去率と流入・流出COD_{Cr}濃度の経日変化を図2に、VFAの経日変化を図3に、メタンガス発生量の経日変化を図4に示す。30~50日目の期間は、両装置ともに除去率は低下した。装置1においては、除去率が30~40%程度まで低下した。これは、運転条件をrun1からrun2へ移行させ、基質濃度を上昇させたためである。この期間では、装置1の除去率が装置2の除去率より低くなった。しかし、run2の途中（52日目）で窒素を導入した結果、装置1の除去率は速やかに回復した。それに対し、窒素を導入していない装置2は除去率の回復に時間を要した。このことから、低下した除去率を早く回復させるためには、窒素を導入すると効果があると考えられる。また、この

3. 実験結果及び考察

除去率と流入・流出COD_{Cr}濃度の経日変化を図2に、VFAの経日変化を図3に、メタンガス発生量の経日変化を図4に示す。30~50日目の期間は、両装置ともに除去率は低下した。装置1においては、除去率が30~40%程度まで低下した。これは、運転条件をrun1からrun2へ移行させ、基質濃度を上昇させたためである。この期間では、装置1の除去率が装置2の除去率より低くなった。しかし、run2の途中（52日目）で窒素を導入した結果、装置1の除去率は速やかに回復した。それに対し、窒素を導入していない装置2は除去率の回復に時間を要した。このことから、低下した除去率を早く回復させるためには、窒素を導入すると効果があると考えられる。また、この

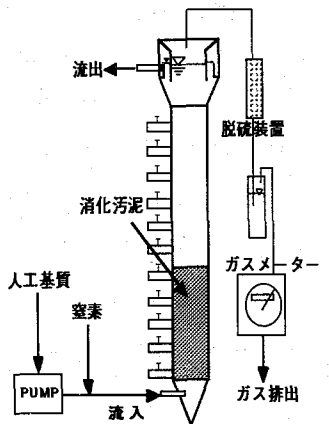


図1 実験装置概略

表1 グルコース基質の組成 表2 無機塩類の組成

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

表3 UASB装置の運転条件

run	経過日数 (day)	基質濃度 (mg-COD _{Cr} /L)	流量 (L/day)	容積負荷 (kg-COD _{Cr} /m ³ ·day)
1	0~30	2000	5	0.95
2	31~85	4000		1.90
3	86~105	6000		2.86
4	106~118	8000		3.81
5	119~126	10000		4.76

* 窒素なしについては114日目~118日目（運転終了）を基質濃度8000mg-COD/Lで運転した。

期間のVFAの蓄積は両装置ともになかった。これは硫化水素による阻害がなくメタン生成菌と硫酸塩還元菌の活性が維持されたことがわかる。そのため、この期間のメタンガスの発生量は両装置で差はなかった。89日目に運転条件をrun3へ移行してから、装置2では除去率が急激に低下した。それに対し装置1では、さらに負荷を上昇させたにも関わらず高い除去率を維持した。これは、装置1においては、窒素の導入で硫化水素による阻害を軽減できたため、メタン生成菌と硫酸塩還元菌の活性を維持することができたと考えられる。装置2においては、硫化水素による阻害によってメタン生成菌と硫酸塩還元菌の活性を維持できなかったため、このような結果になったと考えられる。また、この期間の発生ガス量は、装置2において急激に減少した。装置2で、run3の除去率が0%であるにも関わらずガスが発生している理由は以下のように考えられる。 COD_{Cr} の収支計算{流入 COD_{Cr} -(流出 COD_{Cr} +メタンガスに変換された COD_{Cr})}では、反応槽内に1000(mg/L)程度の COD_{Cr} の蓄積があるという結果になり、run3以降はこの残存していた分が徐々にメタンガスに変換されたものと考えられる。装置1のメタンガス発生量はrun4、run5で上昇していたため、この期間ではメタン生成菌の活性が維持されており、基質をメタン生成菌と硫酸塩還元菌とが除去したと考えられる。このようなことから、高負荷運転において、窒素を導入することによりメタン生成菌の活性を維持できたと考えられる。また、装置2はVFAの蓄積がみられた。これはメタン生成菌と硫酸塩還元菌の活性が著しく低下したためである。高負荷運転を行うと硫酸塩還元反応によって反応槽内でより多量の硫化水素が発生する。それに対し装置1では、窒素導入により、発生した硫化水素を反応槽内から排出し、メタン生成菌と硫酸塩還元菌の活性を維持できたため、基質の分解が促進できたと考えられる。装置2では、 COD_{Cr} 除去率とVFAの蓄積からわかるように、高負荷運転で硫化水素の阻害の影響が増大し、メタン生成菌が阻害を受けメタンガスの発生量が減少したと考えられる。また、硫化水素の発生量を比較すると、装置2では減少していたが、逆に装置1では負荷上昇に伴って増加した。これは、窒素によるストリッピングによって、発生した硫化水素を反応槽内から排出できたためであると考えられる。そのため、硫化水素による硫酸塩還元菌への阻害が軽減されたことによって、その活性を維持することができたと考えられる。

4. まとめ

窒素を導入したストリッピングにより、硫化水素による阻害が軽減でき、メタン生成菌と硫酸塩還元菌の活性を維持できたと考えられる。窒素によるストリッピングは硫酸塩を高濃度に含有する廃水の処理に有用であることが示された。

5. 今後の予定

本研究でエアーストリッピングの効果を確認することができた。今後はエアーストリッピング以外の二つの効果(酸素導入により酸素耐性の低い硫酸塩還元菌の活性を抑制すること、および反応槽内に蓄積された硫酸塩硫化水素を酸化し、無害な硫酸として反応槽外へ排出させること)について、検討を行う。

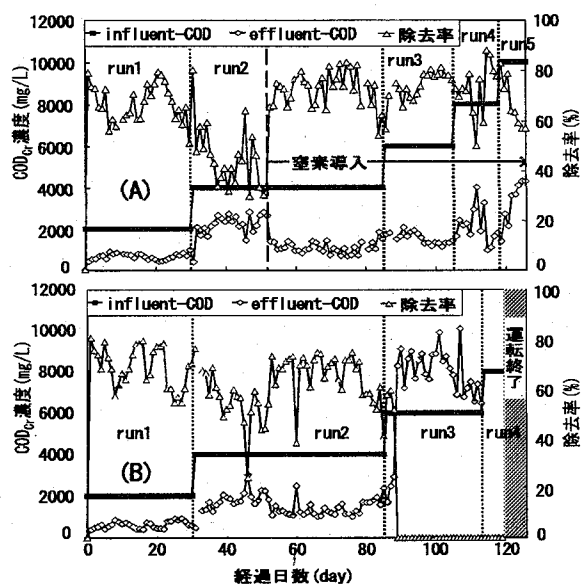


図2 COD_{Cr} 除去率 (A):装置1, (B):装置2

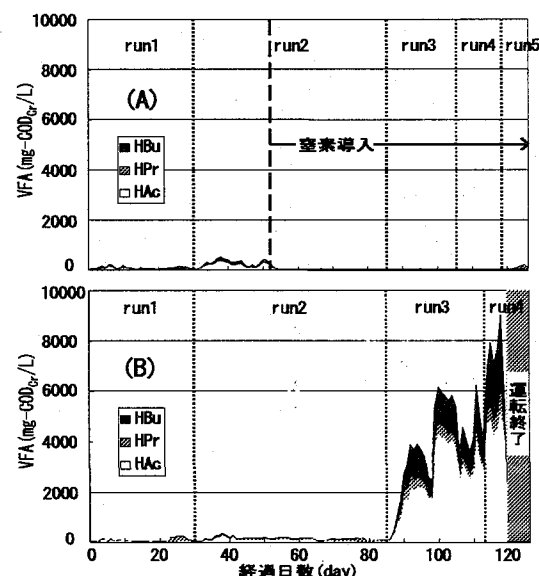


図3 VFA (A):装置1, (B):装置2

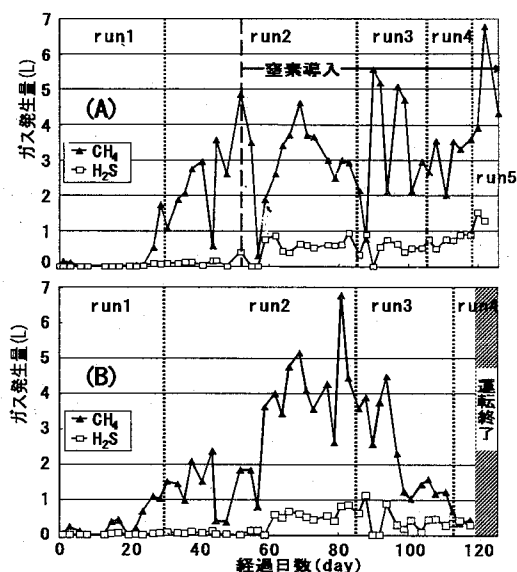


図4 ガス発生量 (A):装置1, (B):装置2