メタノール廃水のメタン発酵処理技術に関する研究開発

２０１９年

蒲池　一将

目次

第１章　序論 1
１-１ 研究の背景 1
１-１-１ 廃水および廃水の生物処理 1
１-１-２ 産業廃水としてのメタノール 1
１-２ メタノールを対象とした嫌気性処理の課題と対応 3
１-２-１ メタノールを対象とした嫌気性処理の課題 3
１-２-２ メタノールを対象としたメタン発酵プロセスにおけるバイオマス保持方法 . 3
１-３ 本論文の目的と構成 4
＜参考文献＞ 6

第２章　メタノール含有排水のメタン発酵処理技術に関する文献考察 9
２-１ メタン発酵の原理 9
２-１-１ 嫌気性条件における有機物分解 9
２-１-２ メタン発酵による分解反応 10
２-２ 産業廃水のメタン発酵処理 10
２-２-１ メタン発酵処理の歴史 10
２-２-２ UASB、EGSB の特徴 11
２-３ メタノールのメタン発酵 12
２-３-１ メタノールの分解経路 12
２-３-２ メタノール資化性メタン生成古細菌 13
２-３-３ 栄養塩 15
２-４ EGSB の適用 17
２-４-１ 適用事例 17
２-４-２ EGSB 適用の課題 18
２-５ 嫌気性消化汚泥モデル 19
２-５-１ モデルの概要 19
２-５-２ 嫌気性消化モデルの適用事例 20
＜参考文献＞ 23

第３章　メタノールを対象としたメタン発酵処理におけるグラニュール汚泥の微細化 ... 27
３-１ 序説 27
３-２ 実験方法 27

３-２-１ 装置と運転条件 27
３-２-２ 分析方法 28
３-２-３ SEM 観察 29
３-２-４ 分子生物学的解析 29
３-３ 実験結果および考察 30
３-３-１ 汚泥残存率と粒径(Run 1) 30
３-３-２ 処理状況(Run 2) 32
３-３-３ 汚泥性状　SEM 観察(Run 2) 36
３-３-４ 菌体収率(Run 2) 37
３-３-１ 分子生物学的解析 38
３-４ 結語 41
＜参考文献＞ 42

第４章　金属イオンによる固液分離性能の改善 45
４-１ 序説 45
４-２ 実験方法 45
４-２-１ 供試汚泥 45
４-２-２ ビーカー試験 46
４-２-３ カラム沈降試験 46
４-２-４ 連続試験 47
４-３ 実験結果と考察 48
４-３-１ ビーカー試験 48
４-３-２ カラム沈降試験 50
４-３-３ 連続試験 53
４-４ まとめ 57
＜参考資料＞ 58

第５章　メタノール排水を対象とした pH と Na^+の影響を組み込んだ嫌気性消化モデルの開発 61
５-１ 序説 61
５-２ 実験装置および実験方法 62
５-２-１ 回分試験 62
５-２-２ 連続試験 63
５-３ 開発モデルの構造 64
５-３-１ メタノールの分解経路 64
５-３-２ 開発した嫌気性消化モデルの概要 65

５-３-３ 開発モデルの検証 67
５-４ 実験結果 67
５-４-１ 回分試験における Na^+濃度と pH_f の影響 67
５-４-２ 回分処理試験におけるメタノール濃度と COD_{Cr} 除去速度 72
５-４-３ 連続試験結果 73
５-５ 結語 76
＜参考文献＞ 77

第６章 設計因子の検討 79
６-１ 序説 79
６-２ シミュレーション方法 79
６-２-１ 処理フロー 79
６-２-２ シミュレーション条件 81
６-３ シミュレーション結果 82
６-３-１ 従来フロー 82
６-３-２ 改良フロー 83
６-３-３ 各処理方法の比較 84
６-３-４ 設計因子検討の課題 86
６-４ 結語 87
＜参考文献＞ 88

第７章 結論 89

第 1 章　序論

1 - 1 研究の背景

1 - 1 - 1 廃水および廃水の生物処理

2015 年における日本全国の水使用量は約 799 億 m^3/年であり、その内訳は都市用水が約 259 億 m^3/年(生活用水は約 148m^3/年、工業用水は約 111m^3/年)、農業用水が 504m^3/年となっている[1)]。生活用水や工業用水として使用された都市用水は、下水や産業廃水となり、下水処理場や工場廃水処理場などで処理されたあと、河川、湖沼、海域に放流されている。

下水処理の大部分は、活性汚泥を用いた生物学的処理によって有機物の除去が行われている。産業廃水は、生産工程によって性状が大きく異なっているが、食品製造業、パルプ・紙・紙加工品製造業、化学工業などから発生する有機物が含まれる廃水について、生物学的処理が採用されることが多い。

生物学的処理は、活性汚泥処理に代表される好気性処理とメタン発酵処理に代表される嫌気性処理に大別することができる(表 1-1)。好気性処理は、酸素を必要とする好気性微生物を利用した廃水処理であり、有機物の分解により、二酸化炭素と増殖したバイオマスが発生する。嫌気性処理はメタン生成古細菌などの嫌気性微生物による有機物分解能を利用した廃水処理で、有機物の分解により、二酸化炭素とメタン、増殖した菌体が発生する。

好気性処理は、常温での処理が可能で、有機物濃度の低い廃水を対象として、有機物除去性能が高い長所があるが、曝気動力が多大であり、余剰汚泥が多量に発生する短所がある。一方で、嫌気性処理は好気性処理と比較して、曝気動力が不要、汚泥発生量が少ない、生成したメタンガスの利用によるエネルギー回収が可能であるといった長所があるため、適用拡大の検討が進められている。

表 1-1　嫌気性処理と好気性処理の特徴

	嫌気性処理 (メタン発酵処理)	好気性処理 (活性汚泥処理)
酸素供給	不要	必要
生成物	二酸化炭素、メタン、バイオマス	二酸化炭素、バイオマス
エネルギー消費	少	多(曝気動力)
エネルギー回収	発生メタンガスの回収	無
余剰汚泥発生量	少	多

1 - 1 - 2 産業廃水としてのメタノール

メタノール(methanol)は炭素数 1 のもっとも単純なアルコールであり、メチルアルコール(methyl alcohol)、カルビノール(carbinol)、木精(wood spirits)などとも呼ばれる。示性式は CH_3OH、無色透明な流動性のある揮発性、可燃性および刺激臭のある液体である(表 1-2)[2,3,4)]。

メタノールは化学工業における重要な物質で、日本の輸入量は 170 万 t (2015 年)であり、三級メチルブチルエーテル(MTBE)、ホルムアルデヒド、酢酸、グリコールメチルエーテル類、メチルアミン、ハロゲン化メチルおよびメタクリル酸メチルなどの化学製品の原料や、塗料、洗浄液などの溶媒として用いられている[5)]。水処理分野では脱窒プロセスにおける水素供与体として利用されることが多い。

産業排水ではホルムアルデヒド製造工場排水[6)]、一酸化炭素と水素から触媒反応を用いて液体炭化水素を合成するフィッシャー・トロプシュ法の製造排水[7)]、半導体製造工場排水[8)]に含まれている(表 1-3)。このほかに、クラフトパルプ製造工場では、パルプ繊維を取り出したあとのリグニン等が含まれる残渣(黒液)を真空蒸発缶で濃縮して回収ボイラーの燃料としているが、真空蒸発缶の留出液中(エバドレン, evaporator drain)にメタノールが含まれており [9)]、クラフトパルプ製造工場廃水に占める有機物負荷の大きな割合を占めている[10)]。

表 1-2 メタノールの物性

分子量 [9)]		32.04
沸点 [9)]		64.7℃
引火点 [9)]	開放系	15.6℃
	閉鎖系	12.2℃
凝固点 [9)]		-97.68℃
比重 [9)]	20/4℃	0.7915
	25℃	0.7866
蒸気圧 [9)]	30℃	160mmHg
	20℃	92mmHg
ヘンリー定数 [9)]	25℃	1.35×10^{-4} atm m^3/mole
空気中爆発限界 [9)]	体積%	5.5～44%
ThOD [10)] (Theoretical Oxygen Demand)	重量あたり 理論上の酸素要求量	1.50
COD_{Cr} [10)]	重量あたり	1.43
BOD [10)]	重量あたり	0.77～1.20
TOD [10)]	重量あたり	1.413
ThOC [10)] (Theoretical Organic Carbon)	重量あたり 理論上の炭素量	0.375
TOC [10)]	重量あたり	0.362

表 1-3　各種メタノール排水の性状

	メタノール (mg/L)	COD_{Cr} (mg/L)	水量 (m^3/d)	Ref)
ホルムアルデヒド製造工場	20,000	40,000	120	6)
液体炭化水素製造工場	3,568	28,084	―	7)
半導体製造工場	15,000	15,000	―	8)
クラフトパルプ製造工場	2,529	4,470	1,900	9)

1-2 メタノールを対象とした嫌気性処理の課題と対応

1-2-1 メタノールを対象とした嫌気性処理の課題

嫌気性処理はメタン生成古細菌などの嫌気性微生物による有機物分解能を利用した廃水処理である。メタン発酵処理は好気性処理と比較して、汚泥発生量が少ない、曝気動力が不要、メタンガスによるエネルギー回収といった利点がある。下水汚泥やし尿等の処理に用いられてきた完全混合型の標準消化法では、30～37℃の中温条件にて滞留時間が 20～30 日が必要とされている[11]。一方、主に産業排水を対象として、高負荷処理が可能な UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket : 上向流嫌気性汚泥床) [12]や EGSB (Expanded Granular Sludge Bed : 膨張汚泥床)が開発されている。UASB、EGSB は、嫌気性微生物が自己造粒した、高い沈降性を有するグラニュール汚泥を反応槽内に高濃度で保持する特徴がある。

代表的なメタン生成古細菌として *Methanosaeta* と *Methanosarcina* が知られているが、*Methanosaeta* は酢酸のみを資化し、*Methanosarcina* は酢酸だけでなくメタノールを直接資化することが可能であることが知られている[13]。*Methanosaeta* は短い桿菌状ないし、長い糸状で増殖することから、グラニュール汚泥の形成に重要な役割を果たしているとされている[14]。一方、*Methanosarcina* は高い陰電荷をもつため凝集しにくいとされ[15]、メタノール基質に馴致が進み、*Methanosarcina* が優占化することで、グラニュール汚泥の維持・形成に影響ができることが示唆されている。

メタノールを UASB で処理した例では、*Methanosarcina* に類似したメタン生成古細菌で構成され、保持できたグラニュール汚泥は比較的柔らかいとされている[16]。グラニュール形成について菌叢と細胞外ポリマー(EPS)にも注目されている。*Methanosaeta* は付着能力が良好であり、*Methanosarcina* は *Methanosaeta* が産出した EPS によって凝集塊に成長する能力であるとされている[17]。細胞外ポリマー物質（EPS）の枯渇および EPS におけるタンパク質/多糖比の不均衡、カルシウム供給不足による Ca-EPS 架橋効果の低下、メタノール馴致に伴う菌叢の単純化が、グラニュール汚泥解体の要因として挙げられている[18]。また、クラフトパルプ工場の真空蒸発缶留出液のように高濃度の硫化物が含まれている場合は、グラニュール汚泥に含まれている Fe^{2+}および EPS が減少し、生物膜としての強度が低下することも指摘されている[19,20]。

UASB のように反応槽内でグラニュール汚泥に働くせん断力が大きい条件では、比較的柔らかく、強度が低下したグラニュールは微細化しやすいとみられる[21]。そのため、メタノール基質における、UASB を利用した嫌気性処理の実用性は低いとされている[22]。

1-2-2 メタノールを対象としたメタン発酵プロセスにおけるバイオマス保持方法

メタノール基質でグラニュール汚泥の維持形成が困難であることに対して、様々な検討が行われてきた。これらの方法を、①グラニュール汚泥の強化、②固定化担体の利用、③固液分離性能の向上の 3 種類に分類することができる(表 1-4)。

① グラニュール汚泥の強化

グラニュール汚泥の形成に有用な *Methanosaeta* を積極的に維持するため、*Methanosaeta* が利用可能な酢酸[23]、もしくは副基質として酢酸を生成する副基質[24,]を添加する方法や、グラニュール汚泥の形成に関わる微生物の活性を向上させる有機栄養剤[25,26]を、グラニュール汚泥の核となるように風化花崗岩[27]や焼却灰[28]を添加する方法が検討されている。

これら方法はグラニュール汚泥を維持することで、UASB や EGSB を利用できることが特徴となる。一方、副基質として添加するデンプンや酢酸のコスト、グラニュール汚泥の強度向上剤のコストが課題として挙げられる。

② 固定化担体の利用

反応槽の内部に礫、砕石、プラスチック製充填材を設置し、その表面に嫌気性菌の生物膜を付着させる嫌気性固定床法や、砂、粒状活性炭、プラスチック粒子などの粒状付着担体を流動状態として浮遊させ、その表面に嫌気性菌を付着させる嫌気性流動床法を採用し、バイオマスを保持することが検討されている[29]。

これらの方法は、固定化担体上にメタン生成古細菌を保持することができることが特徴となる。一方、担体のコスト、固定床の閉塞、担体流動のための動力費、担体に付着した生物膜の制御などが課題として挙げられる。

③ 固液分離性能の向上

反応槽からの流出液中の固形物を沈降分離してバイオマスを返送することで反応槽内のバイオマス量を維持する嫌気性接触法や、分離膜を利用することで反応槽内にバイオマス量を保持する方法も検討されている[30]。

これらの方法は、グラニュール汚泥の維持や、生物膜の維持に関わりなく、浮遊状態の汚泥で運転可能であるが、沈殿池や膜分離などの付帯設備のコストや、膜分離における動力コストが課題となる。

表 1-4　メタノール基質に対するメタン発酵の適用

分類	特徴	課題
グラニュール汚泥の強化	UASB、EGSB を利用可能	副基質、強化剤のコスト
固定化担体の利用	担体表面上に生物膜を保持	担体のコスト 担体流動のための動力コスト
固液分離性能の向上	浮遊汚泥で運転可能	付帯設備のコスト 膜分離の動力コスト

1 - 3 本論文の目的と構成

メタノールのメタン発酵処理について、これまで研究開発では、主に実設備での実証試

験を通してメタノール排水の安定運転方法について検討してきた。本プロセス適用についての基本的な設計条件は得られていると判断されるが、本研究では最適設計を目指すために現象の解明、および、改善プロセスの検討を行う。具体的には、メタノール排水で優占化する菌叢の解析を行い、馴致過程における菌相の変化よるグラニュール汚泥の解体過程を明らかにしメタン生成古細菌の特性の把握を行う。また、微細化した汚泥において固液分離の改善方法についても研究を進める。さらに、反応槽の最適設計を目指してメタノール排水の嫌気処理モデルの構築を行う。

本論文は 7 章から構成されている。以下に本論文の構成を示す(図 1-1)。

第 1 章では、序論として本研究の背景について論述した。

第 2 章では、メタノールを対象としたメタン発酵処理について文献をもとにした既往研究の調査を行う。ここではメタノール特有の分解経路、UASB、EGSB 処理における課題の抽出を行う。また解析に用いる嫌気性消化モデルの概要について論述する。

第 3 章では、UASB、EGSB を用いた処理におけるグラニュール汚泥の微細化について、菌叢解析の経時変化とともに比較を行い、グラニュール汚泥の微細化の要因について検討する。

第 4 章では、グラニュール汚泥が微細化した汚泥について、固液分離方法の改善を検討する。栄養塩として添加していた $CaCl_2$, $MgCl_2$ の添加方法を変更することで金属イオンによる固液分離性能の改善を検討する。

第 5 章では、pH と Na 濃度がメタノールのメタン発酵へ与える影響について検証する。さらに、嫌気性消化モデルをベースとした数理モデルを構築し、ラボスケール試験での検証を行い妥当性の評価を行う。

第 6 章では、本研究で開発した数理モデルを使用し、設計・操作因子の検討を試みる。

第 7 章では、本研究で得られた知見をまとめ、現時点での問題点および今後の改善策についてまとめる。

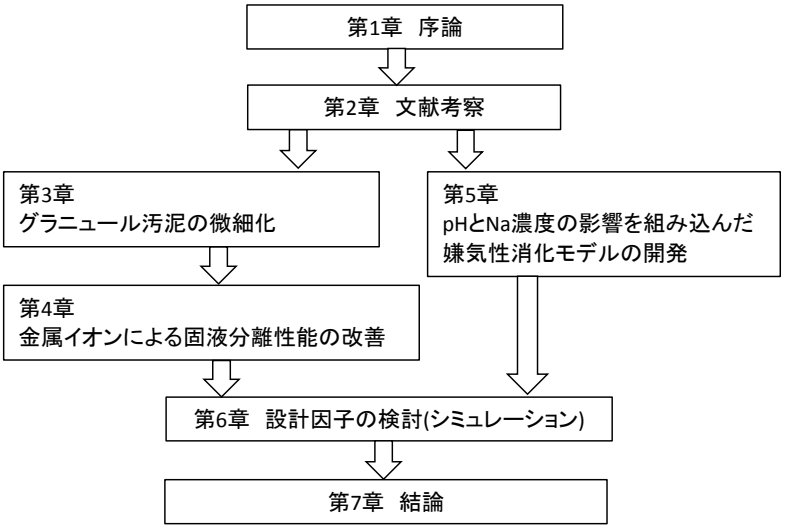


図 1-1　各章の関連

＜参考文献＞

1) 国土交通省 水管理・国土保全局水資源部 ： 日本の水資源，平成 30 年版.
< http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_fr2_000020.html >，(参照 2018-10-1)
2) 化学大辞典 9 : p.138，共立出版, 1964
3) WHO, Environmental Health Criteria No.196, 1998.
< http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_numerical/en/>，(参照 2018-10-1)
4) 矢木博，近藤実，小川浩，大森正男 ： 水質測定技術(1)，用水と廃水, Vol.18, No.10, pp.79-91, 1976.
5) 2017 年版 16817 の化学商品 ： 化学工業日報社, pp.634-635, 2017.
6) George R. Zoutberg, Peter de Been : The biobed® EGSB (expanded granular sludge bed) system covers shortcomings of the upflow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry, Water Science and Technology, Vol.35, No.10, pp.183-188, 1997.
7) Mauro Majone, Federico Aulenta, Davide Dionisi, Ezio N.D'Addario, Rosa Sbardellati, David Bolzonella, Mario Beccari : High-rate anaerobic treatment of Fischer–Tropsch wastewater in a packed-bed biofilm reactor, Water Research, Vol.44, No.9, pp.2745-2752, 2000.
8) 村上敬介，江口正浩 ： メタノール排水への嫌気 MBR 処理の適用，第 48 回日本水環境学会年会講演集 p.284, 2014.
9) Tielbaard M., Wilson T., Feldbaumer E., Driessen W. : Full-Scale Anaerobic Treatment Experience with Pulp Mill Evaporator Condensate, Proceeding of the Tappi 2002 Environmental Conference, 2002.
10) 塚本祐司 : KP 工場における水の有効利用について，紙パ技協誌, Vol.58, No.7, pp.910-916, 2004.
11) 北尾高嶺 ： 生物学的排水処理工学, p.238，コロナ社, 2003.
12) Gatze Lettinga, A. Th. Van der Geest, S. Hobma, J. V. D. Laan : Anaerobic Treatment of Methanolic wastes, Water Research, Vol.13, pp.725-737, 1979.
13) 古賀洋介，亀倉正博編 ： 古細菌の生物学, p.40，東京大学出版会, 1998.
14) 松井三郎，高島正信監訳 ： 産業排水処理のための嫌気性バイオテクノロジー, p.56，技報堂出版, 1999.
15) 古賀洋介，亀倉正博編 ： 古細菌の生物学, pp.54-55，東京大学出版会, 1998.
16) Z. I. Bhatti, K. Furukawa, M. Fujita : Methanogenic granular sludge formation in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating synthetic methanolic waste, World Journal of Microbiology and Biotechnology, November 1995, Vol.11, Issue 6, pp.631–637, 1995.
17) L. W. Hulshoff Pol, S. I. de Castro Lopes, G. Lettinga, P. N. L. Lens : Water Research, Vol.38, Issue 6, pp.1376-1389, 2004.
18) Xueqin Lu, Guangyin Zhen, Mo Chen, Kengo Kubota, Yu-You Li : Biocatalysis conversion of methanol to methane in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Long-term performance and inherent deficiencies, Bioresource Technology Vol.198, pp.691-700, 2015.
19) 小林拓朗，徐開欽，知久治之 ： 嫌気性工場排水処理におけるイオウ成分共存が引き起こす EPS 溶出とその抑制対策，第 18 回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.185-186, 2015.
20) 小林拓朗，徐開欽，知久治之 ： 嫌気性工場排水処理における還元性イオウ成分がグラニュール汚泥微細化に及ぼす影響,第 49 回日本水環境学会年会予稿集, p.57, 2015.
21) Ren T. T., Mu Y., Liu L., Li X. Y., Yu H. Q. : Quantification of the shear stresses in a microbial granular sludge reactor, Water Research, Vol.43 No.18, pp.4643-4651, 2009.
22) W.M Wiegant, A.W.A De Man : Granulation of biomass in thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating acidified wastewaters, Biotechnol. Bioengineering, Vol.28, pp.718-727, 1986.
23) Naomichi Nishio, Roberto Gaiger Silveira, Kazuhiko Hamato, Shiro Nagai : High rate methane production in a UASB reactor fed with methanol and acetate, Journal of fermentation and

bioengineering, Vol.75, No.4, pp.309-313, 1993.
24) 閻峰, 小林拓朗, 高橋慎太郎, 李玉友, 大村達夫 : メタノール廃水の UASB 処理およびグラニュール形成に及ぼすデンプン添加の影響, 土木学会論文集 G（環境）, Vol.67, No.2, pp.60-68, 2011.
25) 清川智弘, 徳富孝明, 梅田一郎, 扇谷浩 : KP エバドレン排水の嫌気性処理-UASB 法を用いた高負荷処理-, 紙パ技協誌, Vol.64, No.6, pp.8-12, 2010.
26) 中野淳, 赤澤明敏, 関谷努力 : パルプ蒸解工程排水への嫌気性処理システムの適用実績, 紙パ技協誌, Vol.63, No.10, pp.1154-1158, 2009.
27) Z. I. Bhatti, K. Furukawa, M. Fujita : Effect of Addition of Weathered Granite on the Formation of Methanogenic Granular Sludge in UASB Reactor, Japanese Journal of Water Treatment Biology, Vol.32, No.1, pp.19-22, 1996.
28) 高橋慎太郎, 小林拓朗, 李玉友, 原田秀樹 : UASB 法による製紙工場メタノール含有廃水と廃棄物の複合処理, 環境技術, Vol.40, No.3 pp.130-137, 2011.
29) 片岡直明 : 嫌気性生物処理技術の特徴と発展の流れ, エバラ時報, No.229, pp.27-38, 2010.
30) 岡村和夫, 山口一, 成富隆明, 小川恵道, 南清司 : 膜複合固定床バイオリアクターを用いたメタノール廃水の処理に関する研究, 水環境学会誌, Vol.15, No.1, pp.37-44, 1992.

第 2 章　メタノール含有排水のメタン発酵処理技術に関する文献考察

２-１メタン発酵の原理

２-１-１嫌気性条件における有機物分解

嫌気性処理による有機物の分解経路は図 2-1 のように示される[1)]。有機性廃水に含まれるたんぱく質や多糖類などの高分子の有機物は、第 1 段階：複雑な有機物の加水分解による可溶化・低分子化、第 2 段階：低分子有機物の酸発酵による揮発性脂肪酸・アルコール類の生成、第 3 段階：酢酸もしくは水素と二酸化炭素からメタンの生成、の 3 段階の分解経路によって進行する。

第 3 段階に関与するメタン生成古細菌の増殖速度及び代謝活性は、第 2 段階の酸生成細菌より低い。易分解性有機物が急激に増える状況では、酸発酵の進行に伴い酢酸などの揮発性有機酸が蓄積し、pH が低下するなどによってメタン生成反応の阻害が生じる。したがって、嫌気性処理を効率よく行うためには、反応律速に関与するメタン生成古細菌の環境条件を最適に制御すること及びメタン生成古細菌を高濃度に保持すること重要となる。

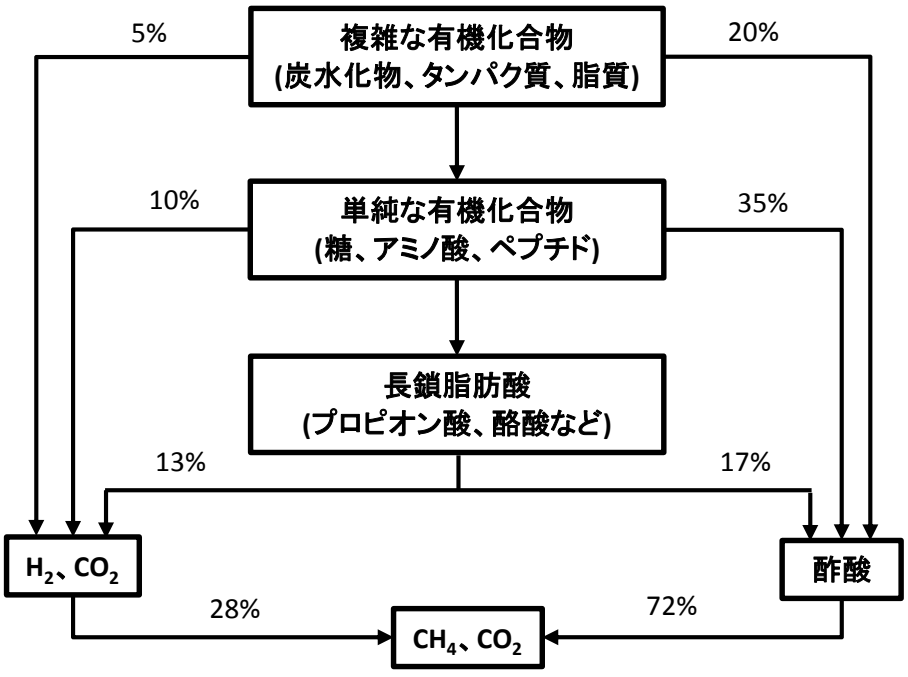


図 2-1　メタン生成の経路 [1)]

２-１-２メタン発酵による分解反応

嫌気性処理の分解反応による収支は、基質の化学組成によって、Buswell と Mueller の一般式(式 2-1)から理論的に求めることができる[2)]。

$$C_nH_aO_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CH_4 + \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right)CO_2 \quad \cdots \text{式 2-1}$$

ここで、n:炭素の原子数、a:水素の原子数、b:酸素の原子数

また、生成したメタンの COD_{Cr} 等量は式 2-2 より求めることができる。メタン 1mol(標準状態、22.4L)を酸化するためには、酸素 2mol(64g)が必要となることから、COD_{Cr} 1g は標準状態のメタンガス 0.35L に相当する。したがって、嫌気性処理ではメタンガス発生量を把握することで、COD_{Cr} 物質収支を求めることができる。

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \cdots \text{式 2-2}$$

２-２産業廃水のメタン発酵処理

２-２-１メタン発酵処理の歴史

嫌気性処理技術の歴史を図 2-2 に示す。19 世紀末からヨーロッパで始まり、1950 年代に加温方式や機械式撹拌方式が開発された。日本では 1930 年代より下水汚泥の嫌気性消化として用いられ、特にし尿処理の嫌気性処理においては 1950～1970 年代に急速に普及し、主流の処理法となった[3)] 。

産業廃水などへの適用は、メタン生成古細菌の増殖速度が遅いことから長い滞留時間を必要とするために適用例が少なかった。1980 年代以降、Lettinga らによって微生物固定化方法のひとつとして、嫌気性微生物が自己造粒したグラニュール汚泥を利用した UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket : 上向流嫌気性汚泥床)が開発されている[4)]。UASB 法の特徴は、高い沈降性をもつグラニュール汚泥を反応槽内に高濃度で保持することができるため、これにより処理時間の短い高負荷処理が可能となっている[5)]。

このほかにも微生物固定化法として、プラスチックや砕石などの充填材を設置した嫌気性固定床、砂や活性炭などの担体を反応槽内で流動状態とし、その表面に嫌気性微生物の生物膜を付着させる嫌気性流動床、分離膜を用いた嫌気性 MBR(Anaerobic Membrane Bioreactor)なども開発されている。

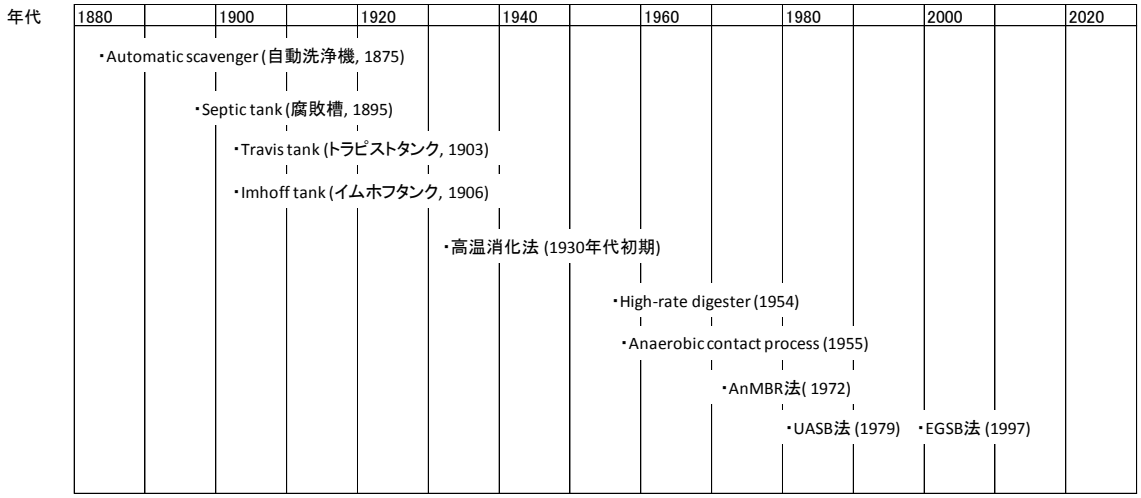


図 2-2　嫌気性処理技術の発展の流れ [3)]

２-２-２UASB、EGSB の特徴

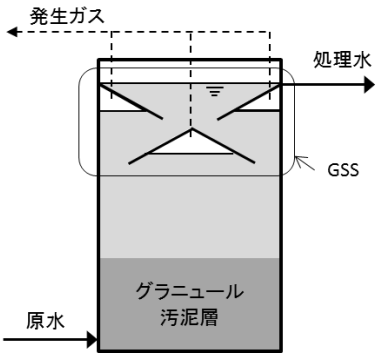
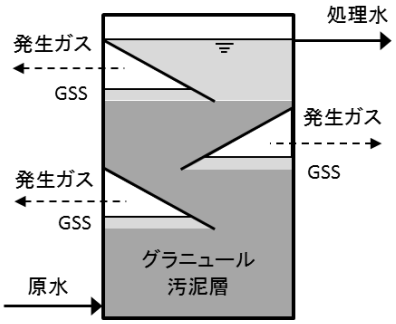
UASB の特徴は、微生物が 0.5 から 2.0mm 程度に自己造粒し、高い沈降性をもつグラニュール汚泥を用いることで、反応槽内に微生物を高濃度で保持することができることである。

UASB の反応槽では、グラニュール汚泥の保持性を高めるため最上部に気固液分離部(Gas Solid Separator: GSS)が設けられている(表 2-1)。これにより、COD_{Cr} 容積負荷は嫌気性消化槽の 5kg/(m^3・d)程度に対して、UASB では 15～25 kg/(m^3・d)の高負荷処理が可能となった。

UASB 法に用いられる反応槽の構造において、GSS を改良し、グラニュール汚泥の保持性能をさらに高めたのが、EGSB (Expanded Granular Sludge Bed：膨張汚泥床)である(表 2-1)。GSS を多段に設置した EGSB では、バイオガスによる撹拌をリアクタ上方に行くほど抑制することで固液分離性能が向上し、グラニュール汚泥の保持量を増加させることができた。Carlos らによって UASB における反応槽の LV (Liner Velocity: 上昇線速度)は、0.5～1.5 m/h 程度であるが、EGSB では反応槽内の上昇線速度を 5～10m/h に増加することが可能であるとされた[6)]。グラニュール汚泥を積極的に流動させ基質との接触効率を高めることで、UASB における COD_{Cr} 容積負荷 15～25 kg-COD_{Cr}/(m^3・d)に対して、本間らは清涼飲料製造廃水およびビール製造廃水を対象とした EGSB では 30 kg-COD_{Cr}/(m^3・d)以上の高負荷処理が可能とされている[7)]。

USAB、EGSB はビール醸造、エタノール蒸留、各種食品製造、製糖、飲料製造などの食品工場廃水の多くに適用されている。Macarie や Habets らによると近年ではこれまで適用が困難とみられていた化学工場廃水や紙パルプ工場廃水などにも適用拡大が図られている[8, 9)]。

表 2-1　UASB と EGSB の比較 [7)]

	UASB 概略図	EGSB 概略図
概要図		
汚泥保持濃度	30～50 kg/m^3	リアクタ容量の 70%以上 50 kg/m^3 以上
LV	0.5～1.5 m/h	5～10 m/h
COD_{Cr} 容積負荷	15～25 kg-COD_{Cr}/(m^3･d)	30 kg-COD_{Cr}/(m^3･d)以上

２-３メタノールのメタン発酵

２-３-１メタノールの分解経路

Helene らによって示されたメタノール分解の考えられる経路を表 2-2 に示す[10)]。メタノールの直接分解ではメタノール 4 分子から、メタン 3 分子と炭酸イオン 1 分子が生成する反応となる(式 2-3)。嫌気性処理プロセスにおいて、直接分解の他に、酢酸経由、水素経由など複数のプロセスを経由することが考えられる。Lettinga らはメタノールから直接メタン発酵するか、酢酸を経由するか確定できないとされたが[11)]、山口らや Zandvoort らによってアンモニアなどの栄養塩や、コバルト、ニッケルなどの微量元素が不足すると、酢酸を生成することが見出された[12, 13, 14)]。ほかに、Florencio らによって高メタノール濃度、高コバルト濃度、高炭酸濃度、高有機酸濃度が継続することで、メタノールから酢酸が生成するとされた[15, 16, 17)]。

さらに、Fermoso らによりメタノールが 8.5mM (272mg/L)の閾値を越えて蓄積すると、酸発酵菌はメタン生成古細菌との競合に打ち勝ち、酢酸分解が阻害されることが報告された[18)]。また、西脇らによると酢酸ベースの基質においてメタノールを添加すると、メタノール 1,000mg/L 以上で増殖阻害とされ[19)]、メタノールと酢酸が混合した基質の場合は、メタノール濃度を低く保つ必要性が示唆された。

表 2-2　メタノール分解の考えられる経路 [10)]

	Reactions	$\triangle G^{0'}$ (kJ/reaction)	
Direct	$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$	-314.6	式 2-3
	$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-112.5	式 2-4
	$4CH_3OH + 2HCO_3^- \rightarrow 3CH_3COO^- + H^+ + 4H_2O$	-221.6	式 2-5
	$CH_3OH + 2H_2O \rightarrow 3H_2 + HCO_3^- + H^+$	23.0	式 2-6
Via H_2-CO_2	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-104.6	式 2-7
	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135.6	式 2-8
Via acetate	$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 4H_2 + 2HCO_3^- + H^+$	104.6	式 2-9
	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31.0	式 2-10

２-３-２メタノール資化性メタン生成古細菌

メタン生成古細菌は、Boone らにより 16S rRNA の塩基配列の類似性により 5 つの目に分類されている[20)]。*Methanobacteriales* は嫌気性消化汚泥だけでなくシロアリ後腸や泥炭沼地などから分離されており、水素またはギ酸をメタン生成の基質とする。*Methanococcales* はすべて海底から単離されており水素またはギ酸をメタン生成の基質として利用する球菌である[21)]。*Methanomicrobiales* は水素またはギ酸をメタン生成の基質とする。*Methanosarcinales* は酢酸とその他のメチル化合物を基質として利用する *Methanosaricina* や、酢酸のみを基質として利用し糸状に連鎖する桿菌である *Mehanosaeta* や、*Methanohalophilus*、*Methanococcoides*、*Methanomethyrovorans*、*Methanolobus*、*Methanimicrococcus* が含まれている[22)]。*Methanocellales* は深海の熱水湧出孔から分離された超高熱性の菌である。

代表的なメタン生成古細菌である *Merthanosaeta* と *Methanosarcina* の性状を表 2-3 に示す。*Methanosaeta* は酢酸のみを資化するが、*Methanosarcina* は酢酸だけでなくメタノールを直接資化することが可能である[23)]。*Methanosaeta* は短い桿菌状ないし、長い糸状で増殖することから、グラニュール汚泥の形成に重要な役割を果たしていることが Hulshoff らによって示されている[24)]。古賀らや野村らによると、メタノール基質に馴致が進み、高い陰電荷をもつため凝集しにくい *Methanosarcina* が優占化し、グラニュール汚泥の維持・形成に影響ができることが示唆された[25, 26)]。さらに、Verrier らによると *Merthanosaeta* は疎水性ポリマーに特異的に付着し、初期生物膜形成に大きな役割を果たすとされるが、岡村らによって *Methanosarcina* は粘土を含めて全ての担体表面に付着しないことから、固定化担体の適用が困難であることがされた[27, 28)]。

また、Luying ら、Sowers らによると *Methanosarcina* はライフサイクルの中で凝集状態と分散状態の 2 つの形態を持つ特徴がある。相対的に低い基質濃度(メタノール 50mM、酢酸 50mM、トリメチルアミン 10mM)や、低塩濃度(NaCl 50mM、Ca^{2+} 5mM、Mg^{2+} 5mM)において数 mm のフロック状の集合体を形成する。一方、相対的に高い基質濃度(メタノール 150mM、

酢酸 150mM、トリメチルアミン 40mM)や、高塩濃度(NaCl 200mM、Ca^{2+} 50mM、Mg^{2+} 50mM)において分散状態となり単細胞で増殖する[29, 30, 31)]。*Methanosarcina* の細胞表層は、メタノコンドロイチンと単純タンパクまたは糖タンパク質からなる S-レイヤーで構成されるが、S-レイヤーは浸透圧や機械的せん断力に弱いとされる[32)]。したがって、低い基質濃度において *Methanosarcina* の凝集体が形成されるものの、*Methanosarcina* が優占化するとグラニュール汚泥は強度が低下し、形状の維持が困難になるとみられる。

また、*Methanosarcina* は *Merthanosaeta* よりも酢酸に対して高い基質利用速度(k_{max})を持つものの、半飽和定数(Km)および最小閾値濃度が *Merthanosaeta* よりも高いことから、低濃度の酢酸の存在により *Merthanosaeta* が維持できる可能性が示唆された[23, 24)]。

さらに近年、闇らや Jiang らによって、メタノール基質に馴致した汚泥中に優占化するメタン生成古細菌として *Methanomethyrovorans* であることが報告されている[33，34)]。*Methanomethlovorans* はメチルメルカプタンなど硫黄化合物を分解できるものの、酢酸は分解できない特徴をもっていることが Bart らによって報告されている[35)]。Endo らによると、メタノールを主成分とする産業廃水のなかでも、クラフトパルプ工場の真空蒸発缶留出液には、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルが含まれるため[36)]、特に *Methanomethlovorans* が優占化しやすい条件であるとみられる。

表 2-3　*Methanosarcina* と *Merthanosaeta* の性状比較(中温条件)

	Methanosarcina	*Methanosaeta*	ref
利用可能な基質	メタノール、酢酸、 水素･二酸化炭素	酢酸のみ	23)
増殖の形状	通常 4 個あるいはそれ以上からなる塊状で増殖	短い桿菌状ないし、長い糸状で増殖	24)
表面電荷と凝集性	高い陰電荷で凝集しにくい	表面電荷はほとんどなく非常に疎水的なので凝集しやすい	25)
	Methanosarcina mazei は Ca 0.54mM、Mg 0.4mM 以上の濃度で分散化する		29)
	Methanosarcina barkeri は 疎水性、負帯電	*Methanosaeta concilii* は疎水性かつ無帯電。竹炭に多数付着する	26)
	Methanosarcina barkeri の電気泳動移動度は-1.45μm・cm/(V・s)と低く、負帯電	*Methanosaeta concilii* の電気泳動移動度は-0.09μm・cm/(V・s)とほぼ 0 で無帯電	37)
担体･ポリマーへの付着性	粘土を含めて全ての担体表面に付着しない(*Methanosarcina mazei*) 担体の細孔内や糸状性細菌に捕獲されるのみ	疎水性ポリマーに特異的に付着 初期生物膜形成に大きな役割	27)
	抗火石の担体へは、桿菌、ラセン菌等に混在して *Methanosarcina* が存在		28)
基質利用速度 k_{max}(酢酸)	6～10g-COD/(g-VSS･d) (*Methanosarcina mazei*)	2～4g-COD/(g-VSS･d)	24)
K_m 値(対 酢酸)	4.5mM (270mg/L)	0.8mM (48mg/L)	25)
	400mg/L(*Methanosarcina mazei*)	20mg/L	24)
酢酸の閾値濃度	1mM (60mg/L)	0.005mM (0.3mg/L)	25)
(利用可能な最低濃度)	*Methanosarsina mazei*： 1.180mM (24mg/L) *Methanosarcina barkeri*： 0.396mM (71mg/L)	*Methanosaeta*： 0.069mM (4mg/L)	38)

２-３-３栄養塩

一般的なメタン発酵に必要な栄養塩要求量を表 2-4 に示す。

メタノールのメタン発酵では、メタノールを直接資化するメタン生成古細菌によって生成されるビタミン B12 に似た特殊なコリノイドにコバルトが含まれる酵素が存在していることが Mazumder らにより報告されている[39]。そのため、Zandvoort らにより、コバルト欠乏時には安定処理が不可能とされ Co 0.02mg/L(原水 COD_{Cr} 1,410mg/L)で処理安定が可能と

された[39]。また、Florencio らは、メタノール資化性メタン生成古細菌の増殖と活性化に対するコバルトの最適濃度は 0.05mg/L で、メタノール資化性酢酸生成菌より 60 倍親和性が高いと報告している[16]。Zandvoort らは、試験前にコバルトを添加した前処理汚泥と未添加汚泥を比較した試験では、運転開始から 30 日後、前処理汚泥のメタン生成活性は未添加汚泥の 5.8 倍となった。その後 57 日目、未添加汚泥にコバルト 31μM を、原水に 24 時間添加すると、77 日後のメタノール基質でのメタン生成活性が 4 倍に向上することが確認されたと報告している[40]。

コバルト同様にメタン発酵に重要な微量元素であるニッケルについて、Zandvoort らは添加の効果はメタノール→メタンの経路への影響が小さく、メタノール→酢酸→メタンの経路への影響が大きいと報告している[41]。ニッケルはメタン生成古細菌に特有な補酵素 F430 の中心骨格に含まれ、メタン生成古細菌にとって重要な生理学的機能を有していて、メタノールの直接分解経路より、酢酸資化性メタン生成古細菌への影響が大きいとみられる。Tielbaard らは、微量元素(Ca、Mg、K、Co、Ni、Mo、Cu、Fe)を供給して運転した状態では、処理水メタノールは 20mg/L 未満であったが、トラブルで 1 日間供給停止すると、処理水メタノールは 200～800mg/L 残留するが、酢酸残留は見られないと報告している[42]。また、岡村らにより窒素添加割合は BOD：N＝100：0.7 以上が必要とされ、100：0.45 以下では急激に酢酸およびプロピオン酸の生成が多くなることが報告されている[28]。山口らが行った高温条件で馴致したメタン生成古細菌を用いた回分試験において必須栄養源を培地中から除去した試験では、アンモニウム塩、リン酸塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩を各々培地から除去した場合に、酢酸を生成したことが報告されている[12]。

さらに、メタン生成古細菌はメタノールの酸化反応の過程で、Na^+を細胞内に取り込むことが知られている[43]。一般的な排水を対象とした UASB では、UASB の前段に酸発酵槽が設けられており、中和のためアルカリ剤として、NaOH などのナトリウム塩が使用されていることが多い。産業廃水のなかにはクラフトパルプ工場の真空蒸発缶留出液のように、蒸留廃水を処理することがある。このような蒸留廃水には不揮発性塩類が含まれていないため、一般的な廃水中には含まれている Na^+は見落としがちとなり注意が必要である。

表 2-4　メタン発酵に対する栄養塩要求量[44)]

	元素	要求量 (mg/g-COD)	至適濃度 (mg/L)	代表的な添加剤
栄養塩	N	5～15	50	NH_3, NH_4Cl, NH_4HCO_3
	P	0.8～2.5	10	NaH_2PO_4
	S	1～3	5	$MgSO_4・7H_2O$
微量栄養塩	Fe	0.03	10	$FeCl_2・4H_2O$
	Co	0.003	0.02	$CoCl_2・2H_2O$
	Ni	0.004	0.02	$NiCl_2・6H_2O$
	Zn	0.02	0.02	$ZnCl_2$
	Cu	0.004	0.02	$CuCl_2・2H_2O$
	Mn	0.004	0.02	$MnCl_2・4H_2O$
	Mo	0.004	0.05	$NaMO_4・2H_2O$
	Se	0.004	0.08	Na_2SeO_3
	W	0.004	0.02	$NaWO_4・2H_2O$
	B	0.004	0.02	H_3BO_3
一般のカチオン	Na^+	—	100～200	NaCl, $NaHCO_3$
	K^+	—	200～400	KCl
	Ca^{2+}	—	100～200	$CaCl_2・2H_2O$
	Mg^{2+}	—	75～250	$MgCl_2$

２-４EGSB の適用

２-４-１適用事例

メタノール含有廃水を対象とした EGSB の適用は、1979 年以降ラボスケールにて検討が続けられている[10-18,24,28,29,31-34)]。実設備の EGSB の適用は少なく、クラフトパルプの真空蒸発缶溜出液のメタン発酵処理は、世界中で 4 例実用化されている（表 2-5)。

No.1、No.2 の例では、反応槽に内部循環機能を備えた IC　(Internal Circulation)リアクタを用いている。また、No.1 の例では微量元素として、Ca、K、Co、Ni、Mo、Cu、Fe を添加し、pH 調整は、NaOH と $Mg(OH)_2$ を使用している。

No.3 の例では、グラニュール汚泥は維持・形成できていないが、反応槽の後段に回収槽を設けて汚泥返送を行うことで汚泥量を保持している。

No.4 の例では、無機栄養剤のほかにグラニュール汚泥の維持・形成に関わる微生物を活性化するために、有機栄養剤を添加している。

表 2-5　メタノール廃水を対象とした EGSB 実設備

No.	設置場所	容量、寸法	処理性能	Ref
1	アメリカ／アラバマ州	650m^3 (φ6.5m, H 19.7m)	COD_{Cr} 容積負荷：13kg/(m^3･d) COD_{Cr} 除去率：77%	42) 45)
2	日本／山口県	1,200m^3 (φ8.0m, H 24m)	COD_{Cr} 容積負荷：22kg/(m^3･d)	46)
3	日本／北海道	330m^3 (φ6.1m, H 11.2m)	COD_{Cr} 容積負荷：20kg/(m^3･d) 溶解性 COD_{Cr} 除去率：90%	46) 47)
4	日本／徳島県	1,300m^3	COD_{Cr} 容積負荷：13～16kg/(m^3･d) COD_{Cr} 除去率：88～96%	48)

２-４-２EGSB 適用の課題

メタノール含有廃水の EGSB 適用において、メタノールに馴致した菌叢が変化するに従い、グラニュール汚泥が形成・維持できるかが課題であった。

Bhatti らによると、メタノールを EGSB で処理し、グラニュール汚泥が維持できた例では、*Methanosarcina* に類似したメタン生成古細菌で構成され、保持できたグラニュール汚泥は比較的柔らかいとされた[49]。メタノール基質に馴致したグラニュール汚泥の強度について定量評価した例はないが、Wiegant らによると、このように *Methanosarcina* を主とするグラニュール汚泥は、実用性が低いとされている[50]。*Methanosarcina* の細胞表層は、浸透圧や機械的せん断力に弱いとされることが [32]、グラニュール汚泥の強度に影響しているとみられる。さらに、実験系によってグラニュール汚泥が維持できた場合と維持できない場合がある。Ren らによると反応槽の形状は EGSB での気泡や流動によるグラニュール汚泥に働くせん断力が影響する[51]。そのため、反応槽の形状により、せん断力の大きい条件では、*Methanosarcina* や *Methanomethylovorans* が優占し強度が低下したグラニュールは微細化したとみられる。

グラニュール形成について細胞外ポリマー(EPS)とグラニュール化の関係として、表面電荷に着目した例もある。グルコース、プロピオン酸、酪酸を基質とし負に帯電した嫌気性汚泥の凝集を促進するためにカルシウムなどの二価陽イオンを添加することによって中和することができたことが賈らにより報告されている[52]。Xueqin らは、メタノール基質で Ca^{2+} による改善が検討されたが、いったん微細化したあとの汚泥に対して再グラニュール化の効果は見られなかった。細胞外ポリマー物質（EPS）の枯渇および EPS におけるタンパク質/多糖比の不均衡、カルシウム供給不足による Ca-EPS 架橋効果の低下、メタノール馴致に伴う菌叢の単純化が要因として挙げられている[53]。

また、クラフトパルプ工場の真空蒸発缶留出液のように高濃度の硫化物が含まれている場合は、硫化物の存在により Fe^{2+}が FeS 等として沈殿するため液相の Fe^{2+}が減少する。Fe^{2+}は EPS と細胞および細胞、EPS 同士の架橋しているため、液相の Fe^{2+}が減少すると、グラ

ニュール汚泥に含まれている Fe^{2+}および EPS も減少し、生物膜としての強度が低下することが、小林らによって指摘されている[54,55]。

メタノール単独基質でグラニュール汚泥の維持・形成が観察できない場合でも、副基質等を添加することでグラニュール汚泥を維持するアプローチも試みられている。清川らはグラニュール汚泥を強く振とうすることで強度を確認し、グラニュール汚泥の表面に網目構造を発達させる微生物の増殖を促進する基質を含むグラニュール強度向上剤を添加することで微細化を抑止したことを[56]、中野らはグラニュール汚泥形成に必要な有機栄養剤を添加することで微細化を抑止できていたことを報告している [48]。また、高橋らによりクラフトパルプ工場で発生する焼却灰を添加することでも粒径 1～2mm のグラニュールが得られたことが報告されている[57]。

メタノール単独基質でグラニュール汚泥の維持・形成が観察できない場合でも、メタノールと酢酸の混合基質とすることで、グラニュール汚泥の形成が Nishio らにより観察されている[58]。閻らにより副基質としてでんぷんを添加することで粒径 0.5mm 以上のグラニュールの割合が 3 倍程度多く，酢酸資化性と水素資化性のメタン生成古細菌それぞれが占める割合が多いことが明らかとなった [33]。グラニュール汚泥として適した粒径は 0.5～4 mm の範囲であることが Batstone ら[59]、および Saravanan ら[60]により示されていることより、副基質として酢酸やでんぷんを添加することで、グラニュール汚泥は適した粒径を維持できるとみられるが、副基質のコストに十分留意する必要がある。

２-５嫌気性消化汚泥モデル

２-５-１モデルの概要

嫌気性消化では様々な基質を含む排水や汚泥を対象としており、複雑な反応経路を経てメタンにまで分解される。嫌気性消化モデルの開発は、メタン発酵プロセスに限定して Andrew によって始められた[61]。Mosey らによって酸発酵や水素発酵のモデルが組み込まれた[62]。その後、Pavlostathis らによる複雑な基質の微細化および可溶化を含んだ動力学モデル[63]や、Lay らによる pH およびアンモニアによるメタン発酵阻害モデル[64]が提案された。さらに嫌気性消化以外にも、古米らにより嫌気性流動床における生物膜モデル[65]、津野らにより粒状活性炭嫌気性流動床における活性炭吸着を組み込んだモデルなどが提案されている[66]。様々な反応モデルが提案されていたため、国際水協会(International Water Association; IWA)のタスクグループによってモデルは統一基盤として整理が行われ、2002 年に嫌気性消化プロセスにおける可溶化、酸生成、メタン生成の 3 段階を土台に構成された標準モデルである ADM1 が提示された[67]。

ADM1 は嫌気性消化プロセスにおける種々の生物反応、化学反応を複数の素反応で表現している。可溶化プロセスでは有機物が、炭水化物・タンパク質・脂質に分解し、続いて単糖類、アミノ酸類、脂肪酸への加水分解が行われる。酸生成プロセスでは、加水分解で生成したモノマーから吉草酸・酪酸・プロピオン酸といった揮発性脂肪酸の生成と、単糖

類・揮発性脂肪酸からの酢酸・水素の生成が行われる。メタン生成プロセスでは酢酸・水素からのメタン生成が行われる(図 2-5)。

ADM1 では、24 種類の状態変数と 38 種類の素プロセスで成り立っており、ピーターソンマトリクスで表現されている。可溶化プロセスでの有機物の分解、炭水化物・タンパク質・脂質の分解は一次反応で表現されている。酸生成プロセスおよびメタン生成プロセスにおける生物反応は Monod 型の反応速度式で表現されている。さらに、アンモニア、水素、pH による阻害影響はスイッチング関数 I で表現している。アンモニア、水素は式 2-11 で表され、pH は酸性側で阻害の場合は式 2-12 で表される。酸性側だけでなく、アルカリ性側でも阻害を生じる場合は式 2-13 で表されている。pH のスイッチング関数をグラフとしたものを図 2-6 に示す。

２-５-２嫌気性消化モデルの適用事例

ADM1 では、原料は特定の有機物に限定されず、下水汚泥、農産業廃棄物、有機性排水などから排出される様々な流入基質の性状に対応するように構成されている。

日高らが行った生ごみと下水汚泥の高温嫌気性消化の例では、乳酸生成の反応プロセスを追加することにより乳酸蓄積を表現できていたが、簡易化のため pH 一定としたため pH 低下の影響の再現が不足していた[68]。Wang らは工業用二酸化炭素吸収剤であるモノエタノールアミン含有排水を対象とした経路を ADM1 に追加し、室温(22±2℃)での 468 日間の連続試験をシミュレーションし、バイオガス生成および無機窒素濃度を含むプロセス性能を妥当な精度で予測できることを示した[69]。そのほかに、Silva らにより酢酸および亜硫酸を含有する亜硫酸パルプ製造排水[70]、小原らにより硫酸還元を組み込んだモデル[71]などが開発されている。さらに、反応解析とプロセス設計を組み合わせた検討も行われ、活用が進められている[72]。

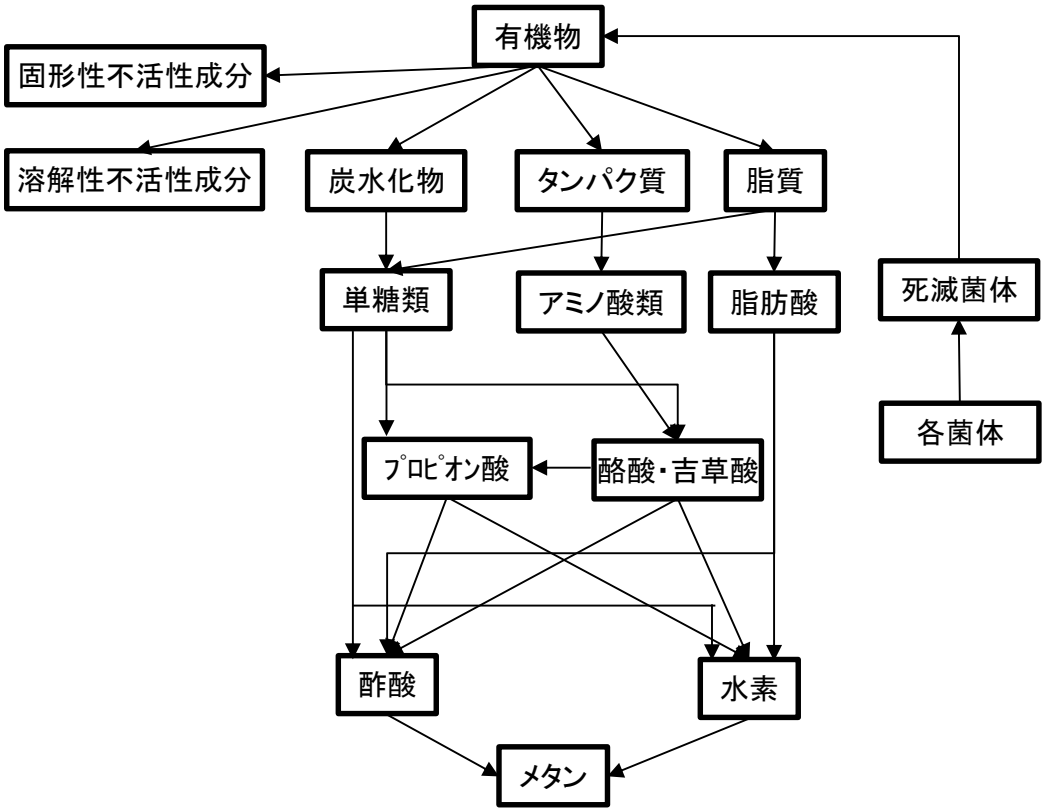


図 2-5　ADM1 における反応経路

$$I_{NH4}=\frac{S_{NH4}}{Ki_{NH4}+S_{NH4}}$$ ・・・式 2-11

$$I_{pH}=\frac{1+2\times10^{0.5\,(pH_{LL}-pH_{UL})}}{1+10^{(pH\ -pH_{UL})}+10^{(pH_{LL}-pH\ )}}$$ ・・・式 2-12

$I_{pH}=1$,　If pH > pH_{UL}

$$I_{pH}=\exp\left\{-3\times\left(\frac{pH-pH_{UL}}{pH_{UL}-pH_{LL}}\right)^2\right\}$$ ・・・式 2-13

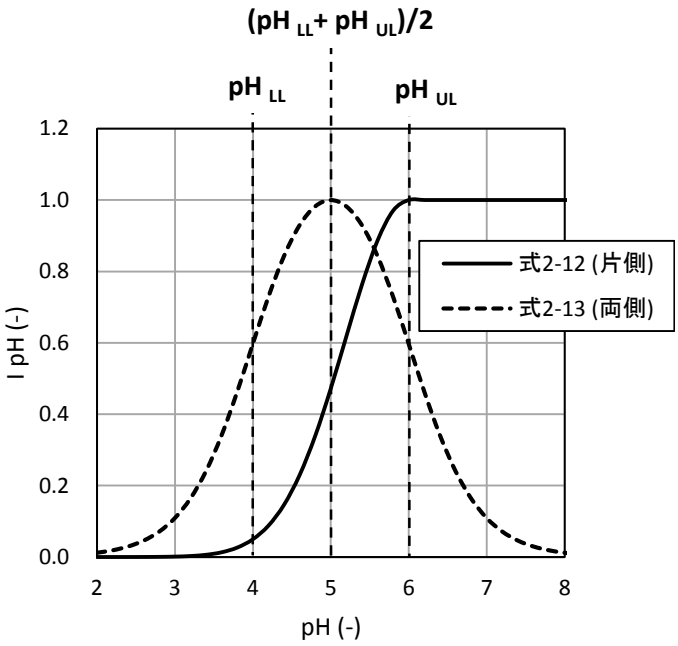


図 2-6　pH のスイッチング関数の例
(pH_{LL}: 4.0, pH_{UL}:6.0 とした例)

＜参考文献＞

1) 松井三郎, 高島正信(監訳) : 産業廃水のための嫌気性バイオテクノロジー, p.30-32, 技報堂出版, 1999.
2) Buswell A. M., H. F. Mueller : Mechanism of methane fermentation, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.44, No.6 p.550-552, 1952.
3) 片岡直明 : 嫌気性生物処理技術の特徴と発展の流れ, エバラ時報, No.229, pp.27-38, 2010.
4) Lettiga G., Velsen A. F. M. van, Hobma S. W. Zeeuw W. J. de and Klapwijk A. : Use of the Upflow Sludge Blanket (USB) Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment, Water Science and Technology, Vol.24, No.8, p.87-108, 1980.
5) Speece R. E. : Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment, Environmental Science and Technology, Vol.17, No.9, pp.416–427, 1983.
6) Carlos Augusto de Lemos Chernicharo : Biological Wastewater Treatment Series. VOLUME FOUR. Anaerobic Reactors, IWA Publishing, p.65, 2007.
7) 本間康弘, 田中俊博, 安達晋, 磯崎裕一 : 高負荷型 EGSB での有機性排水処理, エバラ時報 No.194, pp.21-24, 2002.
8) Macarie, H. : Overview of the application of anaerobic treatment to chemical and petrochemical wastewaters, Water Science and Technology, Vol.42, No.5-6, pp.201-214, 2000.
9) Habets L., Driessen W. : Anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents-status quo and new developments, Water Science and Technology, Vol.55, No.6, pp.223-230 , 2007.
10) Helene Goorissen : Thermophilic Methanol Utilization by Sulfate Reducing Bacteria : Doctoral thesis, Publisher University of Groningen, 2002.
11) Gatze Lettinga, A. Th. Van der Geest, S. Hobma, J. V. D. Laan : Anaerobic Treatment of Methanolic wastes, Water Research, Vol.13, pp.725-737, 1979.
12) 山口一, 成富隆昭, 岡村和夫, 南清司 : メタノールを利用した高温メタン発酵槽における酸生成-発酵槽内の嫌気性細菌のエコシステムを中心に-, 清水建設研究報告, 第 54 号, 平成 3 年 10 月, p.73-84, 1991.
13) Zandvoort M. H., Geerts R., Lettinga G., Lens P. N., Effect of nickel deprivation on methanol degradation in a methanogenic granular sludge bioreactor, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol.29, No.5, pp.268-274, 2002.
14) M. H. Zandvoort, M. B. Osuna, R. Geerts, G. Lettinga, P. N. L. Lens, : Influence of pH shocks on trace metal dynamics and performance of methanol fed granular sludge bioreactors, Biodegradation, Vol.16, No.6, pp.549-567, 2005.
15) Lourdinha Florencio, Pavel Jeniček, Jim A. Field, Gatze Lettinga : Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol, Acidophilic degradation of methanol by a methanogenic enrichment culture, Journal of Fermentation and Bioengineering, Vol.75, p.368-374, 1993.
16) Florencio, Jim A. Field, Gatze Lettinga : Importance of Cobalt for Individual Trophic Groups in an Anaerobic Methanol-Degrading Consortium, Appl. Environ. Microbiol., Vol.60, No.1, pp.1227-234, 1994.
17) Lourdinha Florencio : The fate of methanol in anaerobic bioreactors. Ph. D. Thesis, Wageningen Agricultural University, The Netherlands, 1994.
18) Fernando G. Fermoso, Gavin Collins, Jan Bartacek, Vincent O'Flaherty, Piet Lens : Acidification of Methanol-Fed Anaerobic Granular Sludge Bioreactors by Cobalt Deprivation : Induction and Microbial Community Dynamics, Biotechnology and Bioengineering, Vol.99, No.1, pp.49-58, 2008.
19) 西脇正人, 桐山光市 : メタノール添加による UASB リアクタの短期スタートアップ, 水環境学会誌, Vol.17, No.12, pp.795-804, 1994.
20) Boone, D. R., W. B. Whitman, P. Rouviere : Methanogenesis : Ecology, Physiology, Biochemistry & Genetics, J. G. ed., Chapman & Hall, New York, pp.35-80, 1993.
21) 古賀洋介, 亀倉正博編 : 古細菌の生物学, pp.49-53, 東京大学出版会, 1998.
22) 野池達也編著 : メタン発酵, p.228, 技報堂出版, 2009.

23) 古賀洋介, 亀倉正博編 : 古細菌の生物学, p.40, 東京大学出版会, 1998.
24) L.W. Hulshoff Pol, S. I. de Castro Lopes, G. Lettinga, P. N. L. Lens : Anaerobic sludge granulation, Water Research, Vol.38, No.6, pp.1376-1389, 2004.
25) 古賀洋介, 亀倉正博編 : 古細菌の生物学, pp.54-55, 東京大学出版会, 1998.
26) 野村俊之, 長尾孝徳, 吉原章仙, 徳本勇人, 小西康裕 : 酢酸資化性メタン生成菌の担体への選択的固定化, J. Soc. Powder Technol., Vol.43, pp.653-659, 2006.
27) Verrier, D., Mortier, B., Dubourguier, H.C., Albagnac, G., : Adhesion of anaerobic bacteria to inert supports and development of methanogenic biofilms. Anaerobic Digestion, IAWPRC, pp.61-69, 1988.
28) 岡村和夫, 山口一, 成富隆明, 小川恵道, 南清司 : 膜複合固定床バイオリアクターを用いたメタノール廃水の処理関する研究, 水環境学会誌, Vol.15, No.1, pp.37-44, 1992.
29) Luying Xun, David R. Boone, Robert A. Mah : Control of the Life Cycle of *Methanosarcina mazei* S-6 by Manipulation of Growth Conditions, Appl. Environ. Microbiol., Vol.54, No.8, pp.2064-2068, 1988.
30) K. R. Sowers, J. E. Boone, R. P. Gunsalus : Disaggregation of *Methanosarcina* spp. and Growth as Single Cells at Elevated Osmolarity, Appl. Environ. Microbiol., Vol.59, No.11, pp.3832-3839, 1993.
31) K. R. Sowers, R. P. Gunsalus : Halotolerance in *Methanosarcina* spp.: Role of N(sup(epsilon))-Acetyl-(beta)-Lysine, (alpha)-Glutamate, Glycine Betaine, and K(sup+) as Compatible Solutes for Osmotic Adaptation, Appl. Environ. Microbiol., Vol.61 No.12 pp.4382-4388, 1995.
32) 古賀洋介, 亀倉正博編 : 古細菌の生物学, pp.261-264, 東京大学出版会, 1998.
33) 閻峰, 小林拓朗, 高橋慎太郎, 李玉友, 大村達夫 : メタノール廃水の UASB 処理およびグラニュール形成に及ぼすデンプン添加の影響, 土木学会論文集 G（環境）, Vol.67, No.2, pp.60-68, 2011.
34) B. Jiang, S. N. Parshina, W. van Doesburg, B. P. Lomans and A. J. M. Stams : *Methanomethylovorans thermophila* sp. nov., a thermophilic, methylotrophic methanogen from an anaerobic reactor fed with methanol, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, Vol.55, pp.2465–2470, 2005.
35) Bart P. Lomans, Ronald Maas, Rianne Luderer, Huub J. M. Op den Camp, Arjan Pol, Chris van der Drift, and Godfried D. Vogels : Isolation and Characterization of *Methanomethylovorans hollandica* gen. nov., sp. nov., Isolated from Freshwater Sediment, a Methylotrophic Methanogen Able To Grow on Dimethyl Sulfide and Methanethiol, Appl. Environ. Microbiol., Vol.65, No.8, pp.3641-3650, 1999.
36) G. Endo, Y. Tohya : Anaerobic Biological Decomposition of malodorous Compounds in Kraft Pulping wastewater, Water Science and Tecnology, Vol.17, pp.39-52, 1985.
37) 吉原章仙 : 微生物の付着現象の解明とその応用に関する研究, 大阪府立大学博士論文, 2015.
38) Westermann, P. Ahring, B. K., Mah, R., A., : Threshold Acetate Concentrations for Acetate Catabolism by Aceticlastic Methanogenic Bacteria, Applied and Environmental Microbiology, Vol.55, No.2, pp.514–515, 1989.
39) Tapan Kumar Mazumder, Naomichi Nishio, Satoshi Fukuzaki, Shiro Nagai : Production of extracellular vitamin B12 compounds from methanol by *Methanosarcina barkeri*, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol.26, No.6, pp.511-516, 1987.
40) Marcel H. Zandvoort, Jarno Gieteling, Gatze Lettinga, Piet N. L. Lens : Stimulation of Methanol Degradation in UASB Reactors : In Situ Versus Pre-Loading Cobalt on Anaerobic Granular Sludge, Biotechnol. Vol.87, No.7, pp.897-904, 2004.
41) M. H. Zandvoort, M. B. Osuna, R. Geerts, G. Lettinga, P. N. L. Lens : Effect of nickel deprivation on methanol degradation in a methanogenic granular sludge bioreactor, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol.29, No.5, pp.268-274, 2002.
42) Martin Tielbaard, Trey Wilson, Carol Wiseman, Richard Garber : High Rate Anaerobic Treatment of foul Condensate of a Kraft Mill, Proceeding of the WEFTEC conference, 2000.

43) 古賀洋介, 亀倉正博編 : 古細菌の生物学, p.198, 東大出版会, 1998.
44) 野池達也編著 : メタン発酵, p.126, 技報堂出版, 2009.
45) M. Tielbaard, T. Wilson, E. Feldbaumer, Willie Driessen : Full-Scale Anaerobic Treatment Experience with Pulp Mill Evaporator Condensate, Technical Association of Pulp and Paper Industry 2002 Environmental Conference, 2002.
46) 濱田薫, 藤田英昭, 村田雅広 : メタン発酵排水処理について, 紙パ技協誌,Vol.62, No.12, pp.1513-1517, 2008.
47) K. Kamachi, Y. Tsukamoto : Full-scale Anaerobic Treatment of Kraft Pulp Mill Wastewater, 9th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Kochi, Japan, pp.50-57, 2014.
48) 中野淳, 赤澤明敏, 関谷努力 : パルプ蒸解工程排水への嫌気性処理システムの適用実績, 紙パ技協誌, Vol.63, No.10, pp.1154-1158, 2009.
49) Z. I. Bhatti, K. Furukawa, M. Fujita : Methanogenic granular sludge formation in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating synthetic methanolic waste, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol.11, No.6, pp.631-637, 1995.
50) W. M Wiegant, A.W.A De Man : Granulation of biomass in thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating acidified wastewaters, Biotechnol Bioeng, Vol.28, pp.718-727, 1986.
51) Ren T. T., Mu Y., Liu L., Li X. Y., Yu H. Q. : Quantification of the shear stresses in a microbial granular sludge reactor, Water Research, Vol.43, No.18, p.4643-4651, 2009.
52) 賈暁珊, 古米弘明, 楠田哲也 : 嫌気性分解過程における細胞外ポリマーの生成と汚泥表面電荷について, 水環境学会誌, Vol. 16 No. 12 p.859-868, 1993.
53) Xueqin Lu, Guangyin Zhen, Mo Chen, Kengo Kubota, Yu-You Li : Biocatalysis conversion of methanol to methane in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Long-term performance and inherent deficiencies, Bioresource Technology, Vol.198, pp.691-700, 2015.
54) 小林拓朗, 徐開欽, 知久治之 : 嫌気性工場排水処理におけるイオウ成分共存が引き起こす EPS 溶出とその抑制対策, 第 18 回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.185-186, 2015.
55) 小林拓朗, 徐開欽, 知久治之 : 嫌気性工場排水処理における還元性イオウ成分がグラニュール汚泥微細化に及ぼす影響, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, p.57, 2015.
56) 清川智弘, 徳富孝明, 梅田一郎, 扇谷浩 : KP エバドレン排水の嫌気性処理-UASB 法を用いた高負荷処理, 紙パ技協誌, Vol.64, No.6, pp.8-12, 2010.
57) 高橋慎太郎, 小林拓朗, 李玉友, 原田秀樹 : UASB 法による製紙工場メタノール含有廃水と廃棄物の複合処理, 環境技術, Vol.40, No.3 pp.130-137, 2011.
58) Naomichi Nishio, Roberto Gaiger Silveira, Kazuhiko Hamato, Shiro Nagai : High rate methane production in a UASB reactor fed with methanol and acetate, Journal of fermentation and bioengineering, Vol.75, No.4, pp.309-313, 1993.
59) Batstone D.J. and J.Keller : Variation of bulk properties of anaerobic granules with wastewater type. Water research, Vol.35, No.7, pp.1723-1729, 2001.
60) Saravanan, V.and Sreekrishnan, T.R. : A mathematical model for a hybrid anaerobic reactor. Journal of Environmental Management, Journal of Environmental Management, Vol.88, No.1, pp.136-146, 2007.
61) John F. Andrews : Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process, Journal of the Sanitary Engineering Division, Vol. 95, No.1, pp.95-116, 1969.
62) F E Mosey : Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose, Water Science and Technology, Vol.15, No.8-9, pp.209-232, 1983.
63) Pavlostathis S. G., Gossett J. M. : A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge, Biotechnology and Bioengineering, Vol.28, No.19, pp.1519-1530, 1986.
64) J. Lay, Y. Y. Li, T. Noike : The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes, Water Environment Research Vol.70, No.5,

pp.1075-1082, 1998.
65) 古米弘明, 今井剛, 楠田哲也 : 嫌気性流動床における付着生物膜内不活性有機固形物の蓄積過程のモデル化, 水環境学会誌, Vol.15, No.11, pp.828-838, 1992.
66) 津野洋, Makram T. Suidan : 数理モデルによる粒状活性炭流動床型嫌気性反応器での石炭ガス化廃水処理の操作因子に関する研究, 水質汚濁研究, Vol.13, No.12, pp.813-820, 1990.
67) IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Process : Anaerobic Digestion Model No.1, Scientific and Technical Report No.13, IWA publishing, 2002.
68) 日高平, 洪鋒, 津野洋 : 数理モデルによる高温嫌気性消化の検討, 第 44 回下水道研究発表会講演集, pp.118-120, 2007.
69) S. Wang, J. Hovland, R. Bakke : Modeling and simulation of lab-scale anaerobic co-digestion of MEA waste, Modeling, Identification and Control, Vol.35, No.1, pp.31-41, 2014.
70) F. Silva, H. Nadais, A. Prates, L. Arroja and I. Capela: Modelling of anaerobic treatment of evaporator condensate EC from a sulphite pulp mill using the IWA anaerobic digestion model no.1 ADM1, Chemical Engineering Journal, Vol.148. No.2-3, pp.319-326 2009.
71) 小原卓巳, 足利伸行, 山本勝也 : 硫酸還元反応モデルを付加した嫌気性消化モデルの評価, 環境システム計測制御学会誌, Vol.18, No.2/3, pp.7-15, 2007.
72) 国立研究開発法人科学技術振興機構　低炭素社会戦略センター : バイオマス廃棄物のメタン発酵（Vol.3）－反応解析によるプロセス合理化の検討－, 2016.

第 3 章　メタノールを対象としたメタン発酵処理におけるグラニュール汚泥の微細化

３-１序説

嫌気性処理方法では、嫌気性微生物により自己造粒したグラニュール汚泥を利用した上向流型嫌気性反応槽(Up-flow Anaerobic Sludge Blanket: UASB)や膨張汚泥床(Expanded Granular Sludge Bed：EGSB)が食品製造工場排水を中心に実用化されている。UASB、EGSB の特徴は、高い沈降性をもつグラニュール汚泥を反応槽内に高濃度で保持することであり、これにより高負荷処理が可能となっている。

メタノールのメタン発酵においては、メタノールを直接分解できるメタン生成古細菌は、球状の *Methanosarcina* や *Methanomethylovorans* であることが、Nishio らや、閻らによって報告されている[1, 2]。しかし、 メタノール排水のメタン発酵に UASB や EGSB を適用した場合、グラニュール汚泥の維持、形成に重要な役割を持つ糸状の *Methanosaeta* は酢酸のみを分解する細菌であることから、グラニュール汚泥の形状を安定的に維持することは困難となることが Nishio らによって指摘されている [1]。そのため、実設備でグラニュール汚泥を維持している例では、副基質として有機栄養剤を添加することでグラニュール形成に関わる微生物を維持していることが中野らによって報告されている[3]。小野寺らによると、このような有機性の副基質の添加は、澱粉のように酸発酵により有機酸を生成するため、酢酸資化性の *Methanosaeta* の維持が可能となり、グラニュール汚泥の維持形成に効果があると考えられる[4]。グラニュール汚泥として適した粒径は 0.5～4 mm の範囲であることが Batstone ら[5]、および Saravanan ら[6]により示されているが、メタノール排水を対象とした実設備において、0.5mm 未満に微細化したグラニュール汚泥での安定処理の報告例はみられない。

第 3 章では、グラニュール汚泥の維持形成が困難なメタノール排水を対象とした実設備において、EGSB 後段に沈殿池を備えた処理方式を適用し、馴致過程における菌叢とグラニュール汚泥粒径の変化の確認を行い、本方式でメタン発酵の安定処理が可能であることを明らかにすることを試みた。

３-２実験方法

３-２-１装置と運転条件

対象とした処理装置は、前段に反応槽としてガス気固液分離部(Gas-Solid Separator: GSS)を内部に三段設けた EGSB (直径 6.1m、高さ 11.5m、容積 330m^3)と、その後段に沈殿池(直径 7.9m、高さ 11.5m、容積 550m^3)を配した。沈殿池は EGSB を転用したため内部に GSS を有している。反応槽および沈殿池の断面積に占める各 GSS の水平投影面積は、GSS と GSS の空隙部からのバイオガスを捕集できるよう約 60%とした。概略フローを図 3-1 に示す。Run 1 では沈殿池を使用せず反応槽単独で運転した。原水はクラフトパルプ製造工場の真空蒸発缶から排出されるメタノールを主成分とする真空蒸発缶留出液である。種汚泥は、Run 1 では澱粉工場、Run 2 では精糖工場に設置された UASB のグラニュール汚泥を使用した。原水

は約 70℃のため熱交換器で冷却し、調整槽の温度が 35～37℃となるように調整した。調整槽、反応槽、沈殿池の上部気相部ではバイオガスとして回収せず、臭気ガスとして回収しボイラーで燃焼処理を行った。原水は真空蒸発缶留出液であり、不揮発性の塩類が含まれていないため、PO_4-P、K、Ca、Mg、Fe、Ni、Co からなる栄養塩を添加した。

Run 1 では沈殿池を使用せず反応槽単独で運転を 65 日間行い、グラニュール汚泥の粒径変化と菌叢変化を確認した。徐々に立ち上げ 29 日目より COD_{Cr} 容積負荷を約 15kg/(m^3･d)で運転した。期間中、反応槽流出水を循環する外部循環は 30～60m^3/h、反応槽内の 2 段目 GSS の頂部付近より引き抜いた内部循環水は 40～90m^3/h とした。

Run 2 では沈殿池を使用した運転を 466 日間行った。立ち上げ途中、反応槽から汚泥が流出したため、流出後に残存した汚泥を用いて 267 日目から改めて再立ち上げを行い、370 から 466 日目の定常運転における処理性能を確認した。Run 2 の定常運転における処理水量は 30m^3/h、外部循環は 80m^3/h、内部循環は 40m^3/h とし、外部循環と内分循環を合わせて処理水量の 4 倍とした。また、汚泥返送量は 40m^3/h とし、沈殿池の水面積負荷は 0.6m^3/(m^2･h)であった。また、余剰汚泥は沈殿池の中間部より定期的に引き抜きを行った。

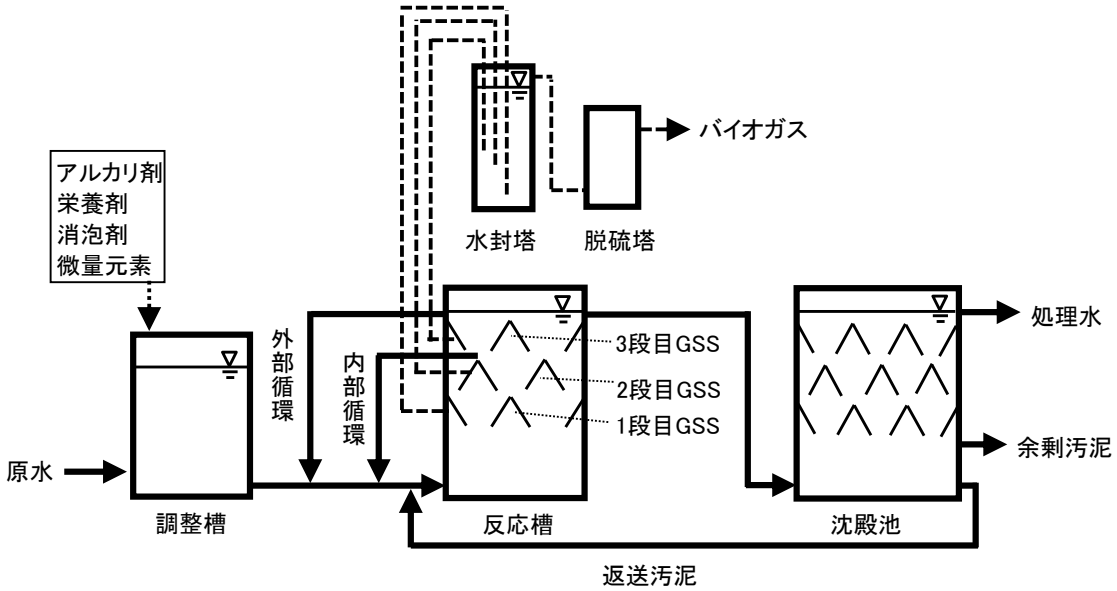


図 3-1　装置概略フロー(Run 2、Run 1 では沈殿池を使用せず)

３-２-２分析方法

pH、SS、MLSS、MLVSS は下水試験方法に準拠した。COD_{Cr} と VFA は吸光光度法(HACH、DR-2500)を利用した。溶解性 COD_{Cr} は、No.5A ろ紙(ADVANTEC)のろ液を分析した。メタノールはガスクロマトグラフ (HITACHI、163 型)、溶存硫化物は液体検知管(Gastec、No.211)、バイオガスの二酸化炭素、硫化水素はガス検知管(Gastec、 No.2H、 No.4HH)を用いて分析

した。粒径分布は反応槽から採取したグラニュール汚泥 50mL 程度を JIS 規格のふるいを用いた湿式ふるい分けを行い、重量基準で求めた。

３-２-３ SEM 観察

採取した試料を 2%グルタルアルデヒドと 0.1M カコジル酸ナトリウム溶液に浸漬し、1 晩冷蔵庫で静置し細胞を固定した。次に、50%、70%、90%、99.5%エタノール溶液に順番に 20～30 分浸漬し脱水を行った。次にエタノールと酢酸イソアミルを 1:1、1:3 に混合した溶液に 20～30 分浸漬し、最後に酢酸イソアミル溶液で 2 回浸漬し、置換を行った。置換を行った試料は臨界点乾燥、イオンコーティングの後に SEM(日本電子株式会社製、JSM-5800LV)で観察を行った。

３-２-４ 分子生物学的解析

DNA 抽出試薬には、2.2mL のチューブに、反応槽汚泥および返送汚泥は 0.5mL、反応槽流出水は 2.0mL を採取し、これを 4℃で 15,000rpm、5 分間遠心分離し、上澄みを除いて得られた沈殿物に Cell suspension buffer (10mM Tris-HCl、pH 8.0、20mM EDTA、119.8mg/L Sucrose)を 250μL 加え懸濁した。この懸濁液に Lysing solution (100mM Tris-HCl、pH 8.0、20mM EDTA、30mM NaCl、2.0% SDS)を 500μL 加え、70℃で 1 時間以上加温して細胞を溶解した。細胞溶解処理を行った後の溶解液に、Phenol / Chloroform / Isoamyl alchol 溶媒(容量比 25:24:1)で DNA を精製、エタノール沈殿法で DNA を回収し、DNA 濃度を測定後、定量 PCR に供した。

種グラニュール汚泥を投入後から、汚泥中に存在するメタン発酵微生物について、優占化するメタン発酵微生物を特定するため、PCR-DGGE 法（Denaturing Gradient Gel Electrophoresis 変性剤濃度勾配ゲル電気泳動法）による菌叢解析を行った。電気泳動は D code Universal Mutation system（Bio-Rad）を使用した。使用したプライマーを表 3-1 に示す。分子量マーカーは DGGE Marker II ((株)ニッポンジーン)を用いた。DNA の精製は QIAquick PCR Purification Kit（QIAGEN）を用いて行い、塩基配列の解析結果は BLAST 検索（http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi）を用いて解析した。

定量 PCR は Light Cycler System (Roche)の装置と、Light Cycler Fast Start DNA Master SYBR Green I (Roche)のキットを用い 16S rDNA をターゲットとしたプライマーセット(表 3-2)を用いて PCR を行ったあと、専用解析ソフト（Roche Diagnostics Lightcycler ver.3.5）に従って解析した。本報告で用いた *Methanosarcina* の定量 PCR 用に設計したプライマーは、*Methanosarcina* 属だけでなく、*Methanomethylovorans* も検出した。

表 3-1　PCR-DGGE 使用プライマー

増幅対象	プライマー	塩基配列
Bacteria	341F-GC 534R	5'- CGCCCGCCGCGCGCGGCGGGCGGGGCGGG GGCACGGGGGGGCCTACGGGAGGCAGCAG -3' 5'- ATTACCGCGGCTGCTGG-3'
Methano Archea	PARCH 340FGC PARCH 519R	5'- CGCCCGCCGCGCGCGGCGGGCGGGGCGGG GGCACGGGGGGGCCCTACGGGGYGCASCAG - 3' 5' - TTACCGCGGCKGCTG - 3'

*) 下線は GC クランプを示す。

表 3-2　定量 PCR 使用プライマー

増幅対象	資化基質	プライマー	塩基配列
Methanosarcina (*Methanomethylovorans*)	酢酸、 メタノール	Msar-276F Msar-459R	5'-GAA ACC GTG ATA AGG GGA CAC-3' 5'- CCG GAG GAC TGA CCA AA-3'
Methanosaetaceae	酢酸	Msaet-377F Msaet-642R	5'- CGAGTGCCAGGTTACAAA -3' 5'- GGATTACAAGATTTCACCCCTAC -3'
Methanobacteriaceae	水素	Mtb-674F Mtb-944R	5' – GATGTGGACTTGGTGTTGGGAT -3' 5'- AGGGTTCCGCTGGTAACTAAGG -3'
Methanomethylovorans	メタノール メチルアミン メタンチオール 硫化ジメチル	Mvorans-166F Mvorans-413R	5' - AAAGCTTTTGTGCCTAAGGA -3' 5' - ATGGACAGCCAACATAGGAT -3'

３-３実験結果および考察

３-３-１汚泥残存率と粒径(Run 1)

Run 1 の COD_{Cr} 容積負荷、COD_{Cr}、COD_{Cr} 除去率、および Run 1 の運転開始から 3 日目の反応槽における MLVSS 量を 100%とした反応槽汚泥界面下のグラニュール汚泥と反応槽内の汚泥残存率を図 3-2 に示す。また、反応槽内底部付近のグラニュール汚泥の粒径分布を図 3-3 に示す。

原水 COD_{Cr} は約 2,000mg/L で運転を開始し、19 日目以降は約 7,000mg/L であった。COD_{Cr} 容積負荷 3kg/(m^3･d)で運転開始し、28 日目～56 日目は 10～16kg/(m^3･d)で運転を行った。28 日目～56 日目の S-COD_{Cr} 除去率は 83.4～91.8%であったが、56 日目に 53.9%に低下したため、COD_{Cr} 容積負荷 3kg/(m^3･d)に下げて運転した。

運転開始10日目から30日目までのグラニュール汚泥残存率は約70%を維持していたが、その後に急激に減少して 46 日目以降は約 6%となった。一方、41 日目までの残存汚泥はグラニュール汚泥で占められていたが、46 日目以降は反応槽内で浮遊する汚泥が大部分とな

り残存率は 25～65%となった。種グラニュール汚泥の粒径は 0.5mm 以上が 86%を占めていた。30 日目でも反応槽内底部付近のグラニュール汚泥の粒径は 0.5mm 以上が 97%を維持していた。しかし、37 日目以降から粒径の減少が続き、72 日目以降は粒径 0.5mm 未満の汚泥が約 50%程度を占めるようになった。この汚泥量と粒径の変化から、メタノール基質での運転開始に伴いグラニュール汚泥の強度が徐々に低下し、37 日目以降から反応槽内のせん断力を下回ったため、急激に微細化が進み、反応槽からの汚泥流出が進行したと考えられる。

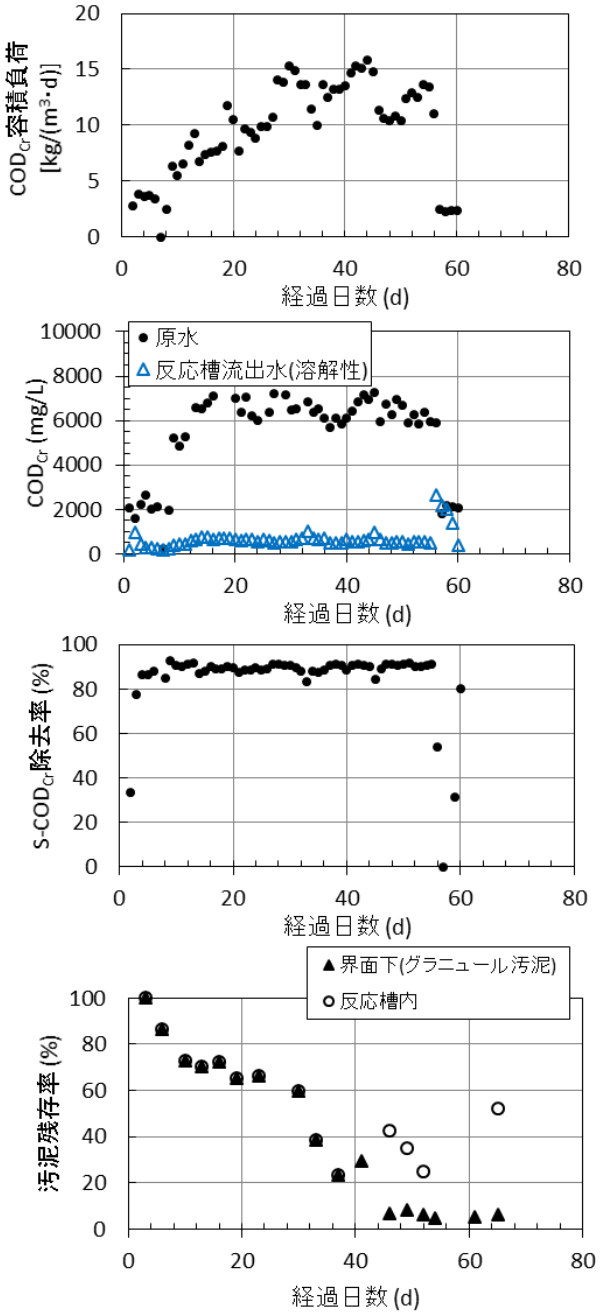


図 3-2　処理性能および汚泥残存率の経時変化(Run 1)

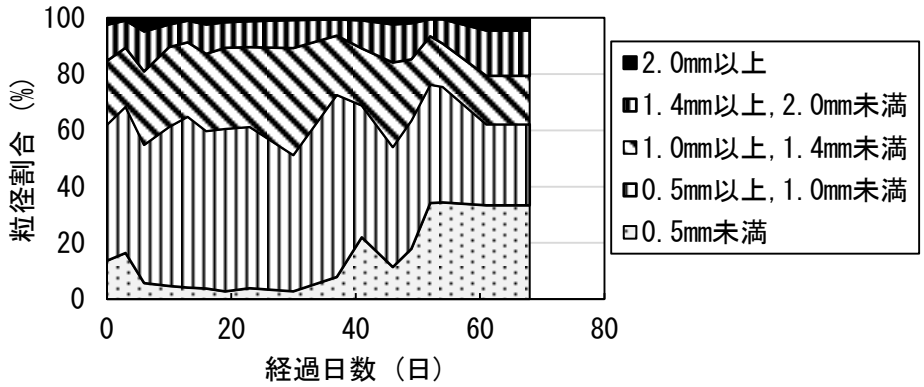


図 3-3　粒径分布別汚泥量の経時変化(Run 1)

３-３-２処理状況(Run 2)

Run 2 の運転開始から 466 日目の COD_{Cr} 容積負荷および反応槽 SS、処理水 SS 段階的に負荷調整を行ったが、30 日目頃、180 日目頃に反応槽汚泥の大部分が流出したため、267 日目から改めて再立ち上げを行った(図 3-4)。

Run 2 の運転開始から 372～466 日目の運転条件および処理性能、水質を表 3-3 に示す。また代表項目のトレンドを図 3-5 に示す。定常状態の原水 pH は 8.5、COD_{Cr} は 6,720mg/L、メタノールは 4,350 mg/L、溶存硫化物は 263mg/ L であった。なお、 原水は蒸発缶留出液であるため、SS は 1mg/L 未満であった。該当期間中の COD_{Cr} 容積負荷は平均 19 kg/(m^3･d)、反応槽流出水の pH は 6.8、SS は 5,690mg/L、メタノールは 10 mg/L 未満、有機酸は 100 mg/L 未満、溶存硫化物は 117mg/L、溶解性 COD_{Cr} 除去率は 92%であった。沈殿池から流出する処理水の COD_{Cr} は 667 mg/L、SS は 56 mg/L、COD_{Cr} 除去率は 90％、沈殿池での SS 回収率は 99%であった。反応槽単独で運転した Run 1 ではグラニュール汚泥の微細化とともに汚泥量が減少したが､Run 2 では沈殿池を備えることで反応槽の SS を保持することができた。本処理装置は沈殿池を併用した EGSB として運用を開始したが、グラニュール汚泥を保持していないことから EGSB ではなく、上向流反応槽を用いた嫌気性接触法の変法であるといえる。また、EGSB として稼動している実設備の処理性能は、Tielbaard らによると IC リアクタでは COD_{Cr} 容積負荷 12～18kg/(m^3･d)において COD_{Cr} 除去率 77% [7]、中野らによると COD_{Cr} 容積負荷 13～16kg/(m^3･d)において COD_{Cr} 除去率 88～96% [8]、と報告されており、同等以上の処理性能を達成した。

バイオガス中の二酸化炭素は 10.1%、硫化水素は 3.2%であった。バイオガスの組成を二酸化炭素、硫化水素、メタンのみに仮定すると、メタンは約 87%となり、一般的なメタン発酵の約 60%より高い値であった。これは、 酢酸の分解生成物はメタン：二酸化炭素＝1：1(式 3-1)であるが、メタノールの分解生成物はメタン：二酸化炭素＝3：1(式 3-2)であり、メタノールの分解生成物に占めるメタンの割合が高いためとみられる。式 3-2 からメタン濃

度は 75%となるが、実際のメタン濃度が約 87%と低いのは、35℃におけるメタンのヘンリー定数が 4.86×10^{-4} atm/モル分率に対して、二酸化炭素は 2.09×10^{-5} atm/モル分率と低く、生成した二酸化炭素の一部が処理水に溶解しているためとみられる。また、COD_{Cr}および硫化水素の収支を図 3-6、3-7 に示す。除去 COD_{Cr} あたりのメタン転換率を求めると 0.311 m^3/kg-COD_{Cr} となり、理論値(0.350 m^3/kg-COD_{Cr})の 89%であった。理論値より低い理由として、汚泥への転換や溶存メタンとして処理水に流出した影響があるとみられる。また、バイオガス中の硫化水素は約 3%と高濃度であった。これは、原水中に含まれる溶存硫化物が処理水に 45%残存するものの、反応槽での pH の低下に伴い気液平衡でバイオガスに 31%移行したものとみられる。差分の 24%は、調整槽および反応槽の上部気相部からの放出や、微量金属として添加された鉄と反応した FeS や S が硫化水素として測定されず、余剰汚泥や処理水として反応槽外へ流出しているとみられる。

$CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + H_2O$ ・・・式 3-1

$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$ ・・・式 3-2

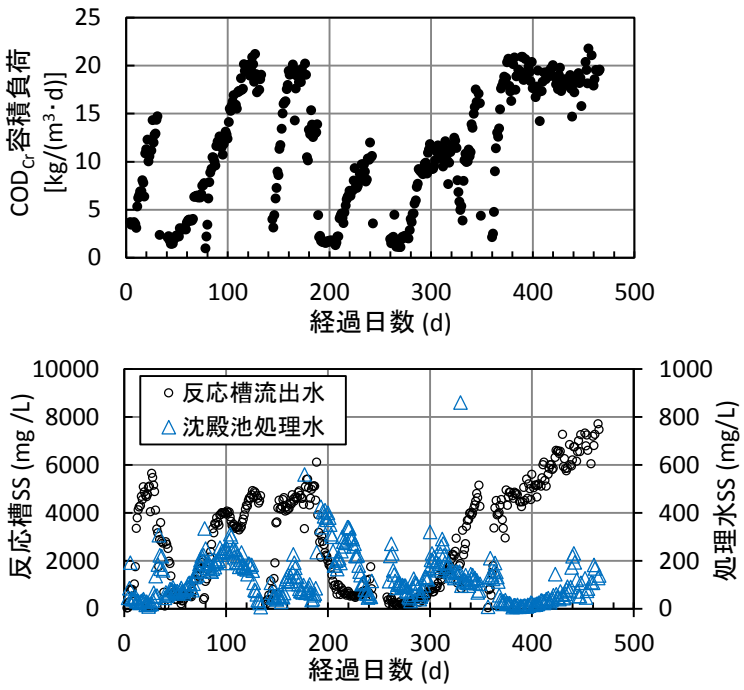


図 3-4　運転開始からの処理性能(Run 2)

表 3-3　定常状態(Run 2)における運転条件と水質

			平均	範囲	測定回数	標準偏差
運転条件	処理水量	(m^3/d)	731	576-784	95	20.9
	反応槽 HRT	(hr)	10.8	13.8-10.1	95	0.36
	COD_{Cr} 容積負荷	[kg/(m^3･d)]	19.3	15.5-23.2	76	1.78
原水	pH	(-)	8.5	8.3-9.1	77	0.14
	SS	(mg/L)	<1	-	1	-
	COD_{Cr}	(mg/L)	6,720	5,440-8,100	76	623
	メタノール	(mg/L)	4,350	3,050-5,570	76	504
	NH_4-N	(mg/L)	167	120-2--	13	21.5
	溶存硫化物	(mg/L)	263	200-350	45	37.3
反応槽流出水	pH	(-)	6.8	6.6-7.0	76	0.09
	SS	(mg/L)	5,690	2,950-7,700	76	1,000
	S-COD_{Cr}	(mg/L)	512	397-659	76	55.6
	S-COD_{Cr} 除去率	(%)	92	88-94	76	0.95
	メタノール	(mg/L)	<10	-	76	-
	VFA	(mg/L)	<100	-	4	-
	溶存硫化物	(mg/L)	117	70-150	46	16.9
処理水	SS	(mg/L)	56	6-230	76	53.2
	SS 回収率	(mg/L)	99.1	96.5-99.9	76	0.78
	COD_{Cr}	(mg/L)	667	484-951	76	109
	S-COD_{Cr}	(mg/L)	506	391-630	76	46.6
	COD_{Cr} 除去率	(%)	89.7	82.4-93.0	76	1.96
	S-COD_{Cr} 除去率	(%)	92.2	88.6-93.8	76	0.89
バイオガス	発生量	(m^3/d)	1,320	1,042-1,526	94	87.8
	CO_2	(%)	10.1	8.0-12.0	51	0.83
	H_2S	(%)	3.2	2.4-4.0	51	0.38
	メタン転換率	(m^3/kg-COD_{Cr})	0.311	0.258-0.390	75	0.02

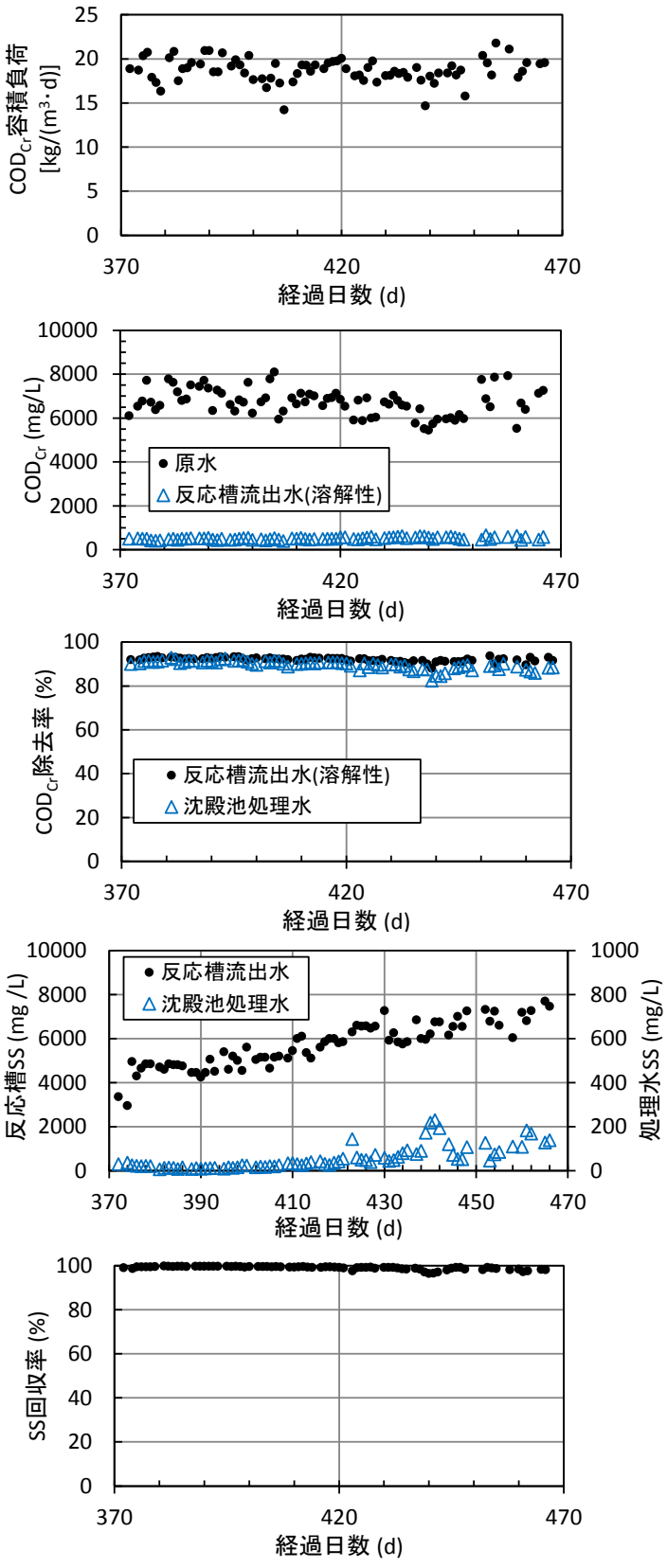


図 3-5　定常運転時の処理性能(Run 2)

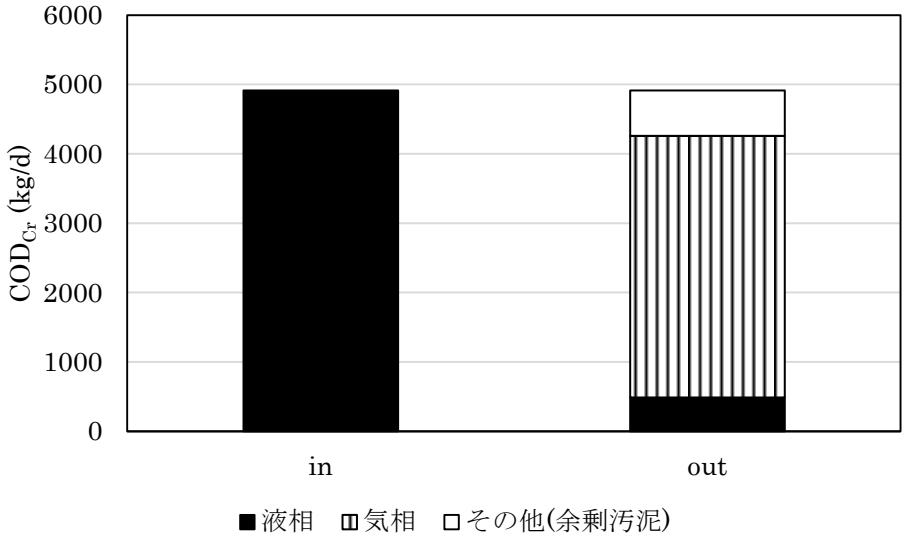


図 3-6　COD_{Cr} 収支(Run 2)

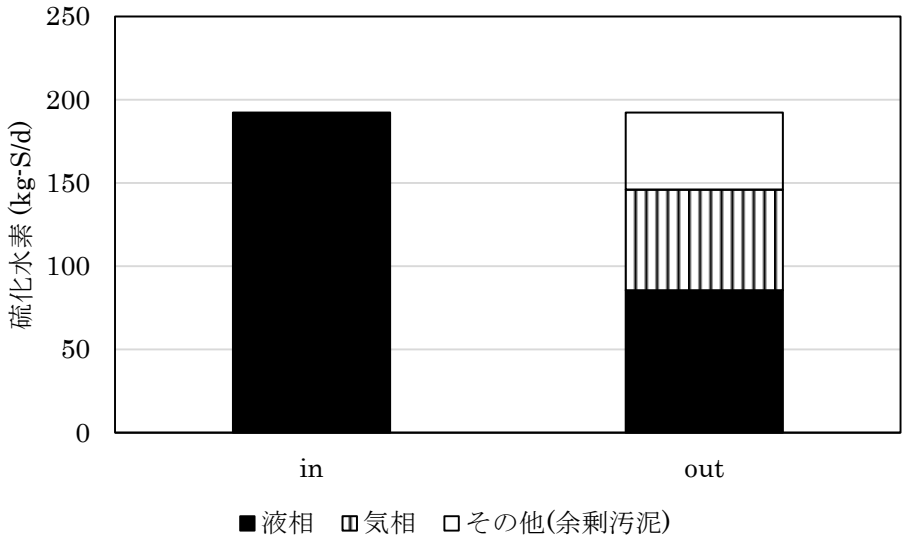


図 3-7　硫化水素収支(Run 2)

３-３-３汚泥性状　SEM 観察(Run 2)

Run 1、運転開始から 165 日目の SEM 観察により、反応槽内、沈澱池流入部、返送汚泥のいずれも菌体は球状であり *Methanosarcina* 様の形態で複数個の小塊を形成している状態であった(図 3-8～3-11)。糸状の *Methanosaetaceae* と見られる菌体は見られなかった。

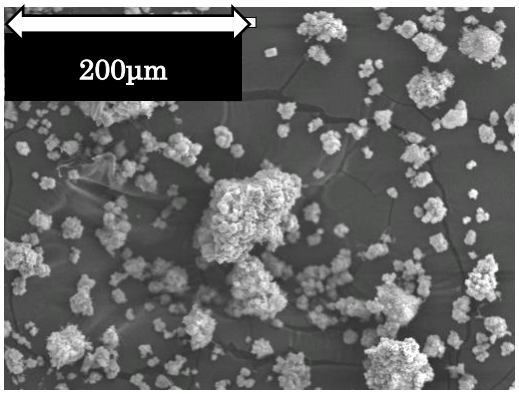


図 3-8　SEM 画像(反応槽内)

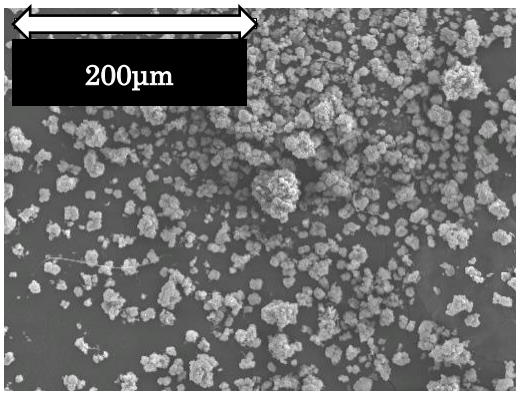


図 3-9　SEM 画像(反応槽出口)

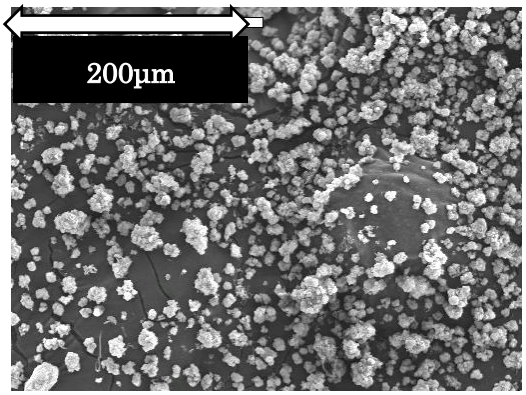


図 3-10　SEM 画像(返送汚泥)

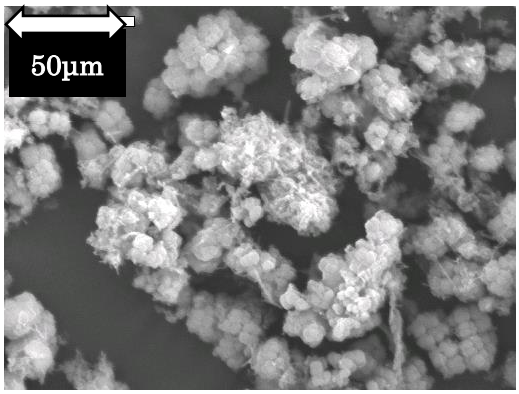


図 3-11　SEM 画像(返送汚泥)

３-３-４ 菌体収率(Run 2)

Run 2 における反応槽および沈殿池の MLVSS、COD_{Cr} 収支より、次の式 3-3 が成立するとした。期間中の MLVSS 測定の分析頻度が少ないため、測定頻度の多い沈殿池処理水の SS との相関を求めて補正した(式 3-4)。

$$\triangle MLVSS = - \ a \cdot \triangle COD_{Cr} - b \cdot MLVSS \qquad \cdots 式\ 3\text{-}3$$

$$MLVSS = 1.011 \times SS \quad (r^2 = 0.977、\ n = 12、\ 43.8 \sim 372\ mg/L) \qquad \cdots 式\ 3\text{-}4$$

ここで、⊿MLVSS：反応槽の MLVSS 増加量 (kg/d)

⊿COD_{Cr}：反応槽での COD_{Cr} 増加量 (kg/d)

a：菌体収率 (kg-MLVSS/kg-COD_{Cr})

b：自己分解係数 (1/d)

式 3-3 の両辺を MLVSS で除し、プロットした結果を図 3-12 に示す。近似式により、菌体収率は 0.0586 kg-MLVSS/kg-COD_{Cr}、自己分解係数は 0.0204 (1/d)が得られた。既報[9,10, 11,12,13)]の回分試験におけるメタノール基質の *Methanosarcina* の菌体収率は 0.0719～0.0889 g-菌体

/g-除去 COD_{Cr} とされているが、本研究で得られた値は既報の結果より 2〜3 割程度低い結果であった(表 3-4)。この菌体収率の差は、試験方法(連続試験と回分試験)の影響が考えられるが、後述するようにメタノールで優占化するメタン生成古細菌が *Methanosarcina* ではなく、*Methanomethylovorans* であったことも一因と考えられる。

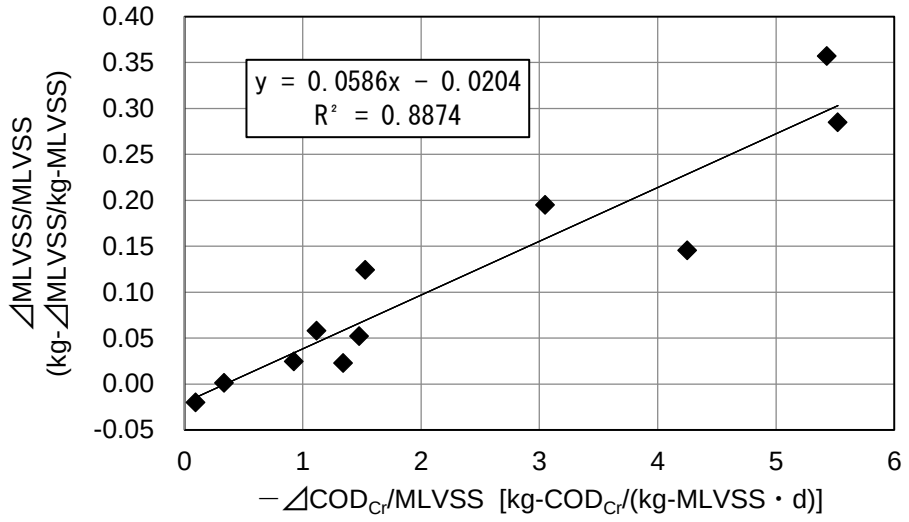


図 3-12　⊿COD_{Cr}/ MLVSS と⊿MLVSS/ MLVSS の関係 (Run 2)

表 3-4　メタノール基質における菌体収率

菌体収率 (g-MLVSS/g-除去 COD_{Cr})	試験方法	参照
0.0586	連続試験	本結果
0.0797	回分試験	9)
0.0889	回分試験	10)
0.0719	回分試験	11)
0.0797	回分試験	12)
0.0766	回分試験	13)

3-3-1 分子生物学的解析

Run 1 において反応槽内で優占化するメタン生成古細菌を特定するため、定量 PCR を行った結果を図 3-13 に示す。種汚泥中に含まれるメタン生成古細菌のうち *Methanosaetaceae* の占める割合は 98%であったが、 30 日目の *Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* の占める割合は 57%に増加する一方、*Methanosaetaceae* は 39%に減少した。65 日目の *Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* は 88%に増加する一方、*Methanosaetaceae* は 9%に減少し、*Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* が優占化した。

また、Run 2 において沈殿池で分離回収されるメタン生成古細菌を確認するため、返送汚泥を PCR-DGGE 法で確認した結果を図 3-14 に示す。返送汚泥中に優占化するメタン生成古細菌は *Methanosarcina* とは異なる 1 種類が検出された。このバンドについてシーケンス解析を行った結果、優占化するメタン生成古細菌は *Methanosarcina* のものとは異なり、*Methanomethylovorans* と同じ配列であることが分かった。メタノール基質における *Methanomethylovorans* の優占化は、中村ら[14]や角野ら[15]と同様の結果であった。さらに、

Run 2 における返送汚泥および反応槽汚泥における定量 PCR の結果を図 3-15 に示す。*Methanomethylovorans* の比率は 94 日目までは 13%未満であったが、133 日目にかけて 53%まで急増した。320 日後には 75%に達し、Run 2 において大部分は *Methanomethylovorans* が優占化したことが分かった。また返送汚泥の *Methanomethylovorans* の比率は反応槽汚泥よりも高く、沈殿池により *Methanomethylovorans* が返送汚泥として分離されていることが分かった。*Methanosarcina* は高濃度の硫化物が含まれていると、EPS と細胞および細胞、EPS 同士の架橋している Fe^{2+}が FeS 等として消費されることで、生物膜としての強度が低下することが、小林らによって指摘されていることから[16,17]、分散状態になっているとみられる。一方、*Methanomethylovorans* は溶存硫化物が 60mg/L 程度存在しても 10～100μm の凝集体を形成することが de Bok らによって報告されている[18]。このことから、溶存硫化物存在下において *Methanomethylovorans* は *Methanosarcina* より大きな状態のため、沈殿池で選択されているとみられる。

本実験の反応槽内の分生物学的解析結果では、メタノールを分解できない *Methanosaeta* がほとんど検出されなくなり、メタン生成古細菌に占める *Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* の割合が 80%を超えた 37 日目以降、粒径 0.5mm 以下のグラニュール汚泥が増加し、反応槽から汚泥が流出した。

Sekiguchi らや、Hulshoff らによると、スクロースを資化する *Chloroflexi* 門の微生物などの糸状性細菌群や、糸状性の *Methanosaeta* と酸発酵菌などが放出する EPS によってグラニュール汚泥が維持されていることが報告されている[19, 20]。一方、メタノールを資化する *Methanosarcina*、 *Methanomethylovorans* は不規則な球状菌で、EPS(細胞外多糖類)も少ないことが Nishio らや、Lu らによって報告されている[1, 21]。そのため、*Methanosarcina*、*Methanomethylovorans* が優占化することの影響として、細胞同士の付着性が低下し、反応槽内の流動によるせん断力によってグラニュール汚泥の微細化が生じていると考えられる。

また、Run2 開始直後の 9 日経過後より返送汚泥では *Methanomethylovorans* が優占化していることから、*Methanomethylovorans* が分離される沈殿池の水面積負荷は $0.6m^3/(m^2 \cdot h)$程度であるとみられる。

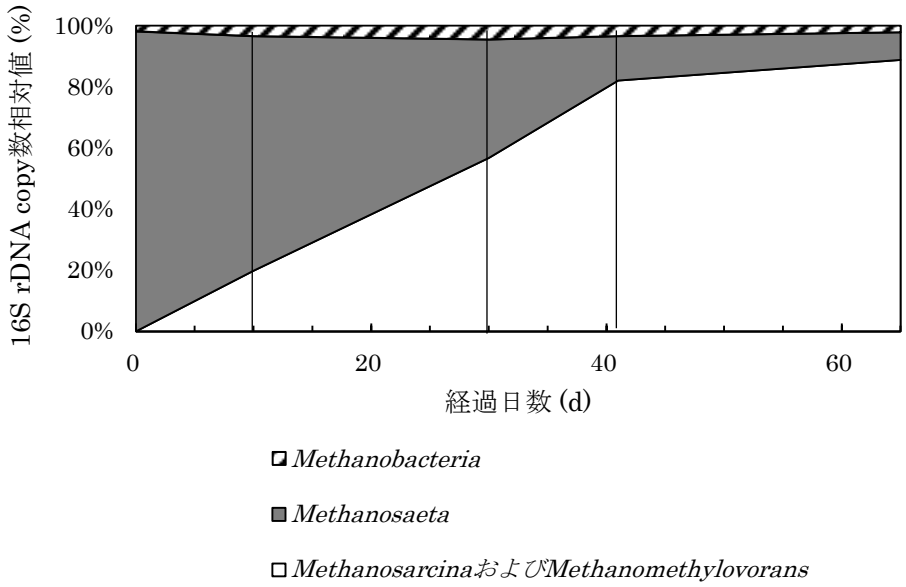


図 3-13　メタン生成古細菌存在量の菌叢変化(Run 1)

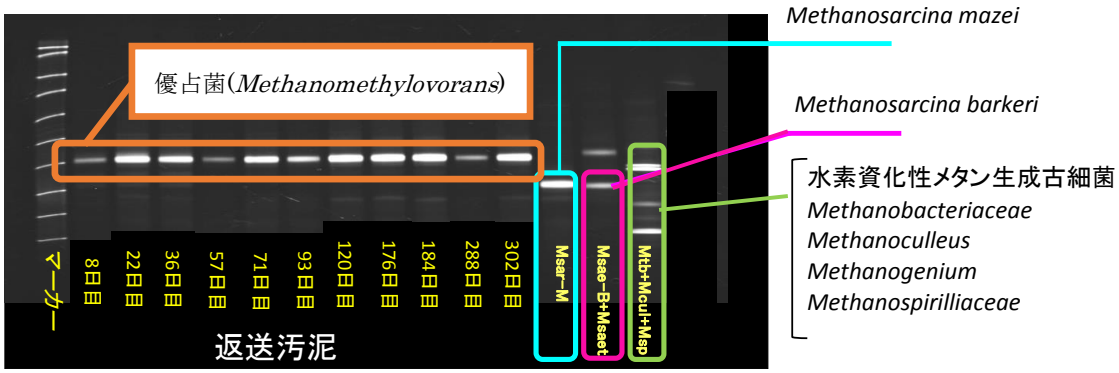


図 3-14　返送汚泥中の古細菌菌叢変化(Run 2)

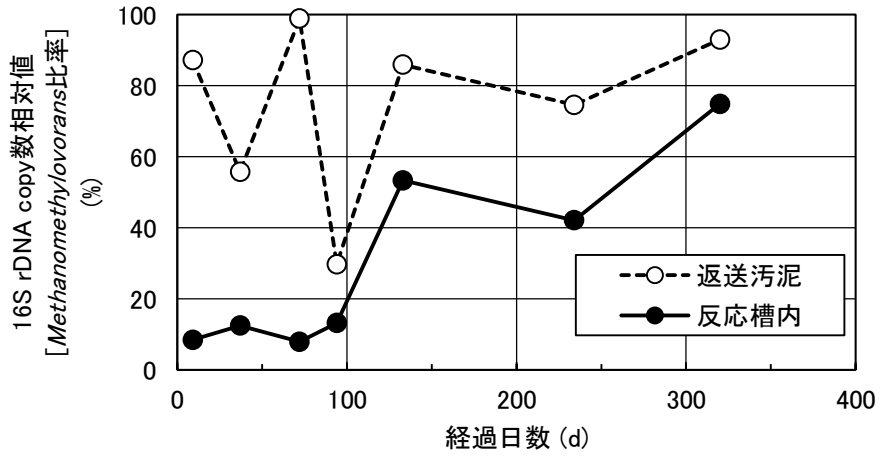


図 3-15　メタン生成古細菌存在量の菌叢変化(Run 2)

３-４結語

メタノール含有排水のメタン発酵では、メタノールを資化する *Methanosarcina* 様のメタン生成古細菌が優占化し、メタン生成古細菌に占める *Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* の割合が 80%を超えるとグラニュールの微細化が進行し、粒径は 0.5mm 未満になった。微細化した汚泥を詳細に調べた結果、*Methanomethylovorans* が優占化したことが判明した。グラニュール汚泥の微細化は、*Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* の優占化により強度が弱くなったことが要因と考えられ、スケールアップに伴うせん断力の増加により微細化が促進されたと考えられた。反応槽の後段に沈殿池を備えた本処理プロセスでは、水面積負荷 $0.6m^3/(m^2・h)$ の沈殿池により *Methanomethylovorans* の優占化が行われた。グラニュール汚泥が微細化した状態でも反応槽に汚泥を保持でき、COD_{Cr} 容積負荷は平均 19 $kg/(m^3・d)$、処理水の COD_{Cr} 除去率は 90%、除去 COD_{Cr} あたりのメタン転換率は 0.311 m^3/kg の安定処理を確認でき、EGSB として稼動している他の実設備と同等以上の処理性能を達成した。さらに、菌体収率は 0.0586 kg-MLVSS/kg-COD_{Cr}、自己分解係数は 0.0204 (1/d)が得られた。

＜参考文献＞

1) Nishio N., Gaiger S. R., Hamamoto K., Nagai S. : High rate methane production in a UASB reactor fed with methanol and acetate. Journal of fermentation and Bioengineering, Vol.75, No.4, pp.309–313, 1983.
2) 閻峰, 小林拓朗, 高橋慎太郎, 李玉友, 大村達夫 ： メタノール廃水の UASB 処理およびグラニュール形成に及ぼすデンプン添加の影響, 土木学会論文集 G（環境）, Vol.67, No.2, pp.60-68, 2011.
3) 中野淳, 赤澤明敏, 関谷努力 ： パルプ蒸解工程排水への嫌気性処理システムの適用実績, 紙パルプ技術協会誌, Vol.63, No.10, pp.1154-1158, 2009.
4) 小野寺勇雄 ： メタン発酵処理技術の開発-澱粉添加による汚泥微細化の対策検討-, 紙パルプ技術協会誌, Vol.67, No.1, pp.82-85, 2013.
5) Batstone D.J. and J.Keller : Variation of bulk properties of anaerobic granules with wastewater type. Water research, Vol.35, No.7, pp.1723-1729, 2001.
6) Saravanan, V.and Sreekrishnan, T.R. : A mathematical model for a hybrid anaerobic reactor. Journal of Environmental Management, Journal of Environmental Management, Vol.88, No.1, pp.136-146, 2007.
7) M. Tielbaard, T. Wilson, E. Feldbaumer, Willie Driessen : Full-Scale Anaerobic Treatment Experience with Pulp Mill Evaporator Condensate, Technical Association of Pulp and Paper Industry 2002 Environmental Conference, 2002.
8) 中野淳, 赤澤明敏, 関谷努力 ： パルプ蒸解工程排水への嫌気性処理システムの適用実績, 紙パ技協誌, Vol.63, No.10, pp.1154-1158, 2009.
9) Smith M. R., Mah R. A. : Growth and Methanogenesis by *Methanosarcina* Strain 227 on Acetate and Methanol. Applied and Environmental Microbiology, Vol.36, No.6**,** pp.870-879, 1978.
10) Weimer, P.J. & Zeikus, J.G. : One carbon metabolism in methanogenic bacteria: Cellular characterization and growth of *Methanosarcina barkeri*, Archives of Microbiology, Vol.119, No.1**,** pp.49-57, 1978.
11) Hutten T. J., Bongaerts H. C., van der Drift C., Vogels G. D. : Acetate, methanol and carbon dioxide as substrates for growth of *Methanosarcina barkeri*. Antonie van Leeuwenhoek, Vol.46, No.6, pp.601-610, 1980.
12) Thomas J. F., Mah R. A. : Effect of H_2-CO_2 on Methanogenesis from Acetate or Methanol in *Methanosarcina* spp., Applied and Environmental Microbiology, Vol.46, No.2, pp.348-355, 1983.
13) Silveira R. G., Nishio N., Nagai S. : Growth characteristics and Corrinoid Production of *Methanosarcina berkeri* on Methanol-Acrtate Medium, Journal of fermentation and bioengineering, Vol.71, No.1, pp.28-34, 1990.
14) 中村明泰, 山口隆司, 徳富孝明, 大橋晶良 ： 嫌気性メタノール廃水処理槽内のグラニュールに存在する主要微生物の検出, 水環境学会年次大会要旨集, p.478, 2008.
15) 角野晴彦, 和田桂児, 珠坪一晃, 山口隆司, 原田秀樹, 大橋晶良 : AnDHS および UASB リアクターによる メタノール含有排水処理, 土木学会論文集 G（環境）, Vol.67, No.3, pp.114-122, 2011.
16) 小林拓朗, 徐開欽, 知久治之 ： 嫌気性工場排水処理におけるイオウ成分共存が引き起こす EPS 溶出とその抑制対策, 第 18 回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.185-186, 2015.
17) 小林拓朗, 徐開欽, 知久治之 ： 嫌気性工場排水処理における還元性イオウ成分がグラニュール汚泥微細化に及ぼす影響, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, p.57, 2015.
18) F. A. M. de Bok, R. C. van Leerdam, B. P. Lomans, H. Smidt, P. N. L. Lens, A. J. H. Janssen, A. J. M. Stams : Degradation of Methanethiol by Methylotrophic Methanogenic Archaea in a Lab-Scale Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, Applied and Environmental Microbiology, Vol.72, No.12, pp.7540–7547, 2006.
19) Y. Sekiguchi, H. Takahashi, Y. Kamagata, A. Ohashi, H.Harada : In Situ Detection, Isolation, and Physiological Properties of a Thin Filamentous Microorganism Abundant in Methanogenic

Granular Sludges: a Novel Isolate Affiliated with a Clone Cluster, the Green Non-Sulfur Bacteria, Subdivision I, Applied and Environmental Microbiology, Vol.67, No.12, pp.5740-5749, 2001.
20) Hulshoff Pol L. W., de Castro Lopes S. I., Lettinga G., Lens P. N. : Anaerobic sludge granulation, Water Research, Vol.38, No.6, pp.1376-1389, 2004.
21) Lu X., Zhen G., Chen M., Kubota K., Li Y. Y. : Biocatalysis conversion of methanol to methane in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor : Long-term performance and inherent deficiencies, Bioresource Technology, Vol.198, pp.691-700, 2015.

第 4 章　金属イオンによる固液分離性能の改善

４-１序説

第 3 章ではメタノール単独基質ではグラニュール汚泥の形状を維持することが困難であったが、EGSB に沈殿池を併用することで汚泥回収が可能となることを示した。グラニュール汚泥を保持しないメタン発酵槽と沈殿池を組み合わせた処理プロセスは、嫌気性接触法(Anaerobic Contact Process)の変法とみなすことができ[1)]、系内の汚泥量保持には沈殿池における固液分離性能が重要となる。

固液分離性能向上にあたり、無機凝集剤やポリマーを使用した凝集沈殿法が挙げられる。下水の最初沈殿池の前に凝集剤を投入する前凝集沈殿法において、無機凝集剤が前凝集沈殿汚泥の嫌気性消化に与える影響を検討した例では、塩化第二鉄を用いた凝集汚泥への阻害はないが、Al を含む硫酸バンドおよびポリ塩化アルミニウムを用いた凝集汚泥にはメタンガス生成が減少する阻害が確認されている[2)]。また、余剰汚泥への高分子凝集剤(カチオン性ポリマー)の影響を検討した例では、投入汚泥 TS あたり 1%以下では阻害が見られないものの、3%以上ではガス発生量が減少する阻害が生じることが確認されている[3)]。メタン発酵への阻害がなく、投入コストが低い凝集剤が必要となる。

メタノールを主成分とする代表的な廃水であるクラフトパルプ製造工場の真空蒸発缶から排出される真空蒸発缶留出液は、不揮発性の塩を含まない。そのため、メタン発酵処理に必要な Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}といった金属イオンからなる無機栄養塩を添加する必要がある[4)]。下水汚泥から分離した凝集性細菌に対して、Ca^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}がフロック形成に重要な役割を持っていることが示された[5)]。グラニュール汚泥から抽出した細胞外ポリマー(ECP ; Extracellular Polymer)の凝集にも、Ca^{2+}のような二価陽イオンの効果があることを示されている[6,7)]。また、細胞外ポリマーの量は多いほど、汚泥の表面電荷が負に大きくなるため、Ca^{2+}のような二価陽イオンにより細胞外ポリマーの電荷が中和され、汚泥の凝集が誘発される可能性があることが示されている[8)]。

第４章では、メタン発酵槽と沈殿池を組み合わせた処理プロセスにおいて、無機栄養塩として添加している金属イオンによる汚泥の凝集性および凝集汚泥の固液分離性能について検討した。

４-２実験方法

４-２-１供試汚泥

食品製造工場排水を原水とする UASB のグラニュール汚泥を種汚泥とし、クラフトパルプ製造工場の真空蒸発缶から排出されるメタノールを主成分とする真空蒸発缶留出液を原水とした中温条件(35℃)で運転を行う嫌気性処理装置の汚泥を使用した。原水は真空蒸発缶留出液であり、不揮発性の塩類が含まれていないため、PO_4-P、K、Fe、Ni、Co からなる栄養塩に加えて、$CaCl_2$ を 5.6mg/L、$MgCl_2$ を 11.8mg/L 添加した。ビーカー試験およびカラム

試験の供試汚泥は、種汚泥投入から 3 ヶ月以上馴致し、粒径 0.5mm 以上のグラニュール汚泥が確認されない状態となった馴致汚泥を使用した。馴致汚泥の粒径分布はレーザー回折式粒径分布測定装置(HORIBA, LA-300)を用いて測定した。

４-２-２ ビーカー試験

無機栄養塩として添加している Ca^{2+}、Mg^{2+}による凝集効果を確認するため、$CaCl_2$、$MgCl_2$ 添加による凝集効果の確認を行った。試験は 500mL ビーカーに、供試汚泥を 500mL 入れ、表 4-1 に示す追加濃度となるように $CaCl_2$、$MgCl_2$ を添加した。$CaCl_2$、$MgCl_2$ を添加後、撹拌したのち、所定時間の静置後に水面下 10mm の上澄みをピペットで採水し、SS を測定した。Run 1-1～1-5 では $CaCl_2$ 添加濃度による上澄 SS への影響を確認した。Run 1-6, 1-7 では $MgCl_2$ 単独および $CaCl_2$、$MgCl_2$ の両方を添加した場合における影響を確認した。

表 4-1　ビーカー試験条件

Run No.	追加濃度	
	$CaCl_2$ (mg/L)	$MgCl_2$ (mg/L)
1-1	0.0	0.0
1-2	5.6	0.0
1-3	13.9	0.0
1-4	27.8	0.0
1-5	278	0.0
1-6	0.0	19.6
1-7	27.8	39.2

４-２-３ カラム沈降試験

無機栄養塩添加による汚泥沈降性の変化を確認するため、内径 80mm、高さ 1,200mm、底部から 300mm にサンプリングバルブがあるカラムを用いて沈降試験を行った(図 4-1)。無機栄養塩として、$CaCl_2$、$MgCl_2$ に加えて、メタン発酵の微量元素として必須かつ代表的な無機凝集剤である $FeCl_3$ を使用した。試験は採取直後の反応槽汚泥を使用した。Run 2-1 では汚泥に $CaCl_2$、$MgCl_2$ を追加濃度で $CaCl_2$ 5.6mg/L、$MgCl_2$ 11.8mg/L となるように添加した。Run 2-2 では馴致汚泥に $FeCl_3$ を追加濃度で 29.1mg/L となるように添加した(表 4-2)。$CaCl_2$、$MgCl_2$、$FeCl_3$ 添加後の混合は緩やかに撹拌し、静かにカラムへ 4.2L 投入した。カラムへの汚泥投入後、所定時間後にサンプルバルブから採水し、カラム内の液位を記録した。採取したサンプルは SS を測定した。Run 2-1, Run 2-2 ともに $CaCl_2$、$MgCl_2$、$FeCl_3$ を追加添加しない条件についても同様に試験した。

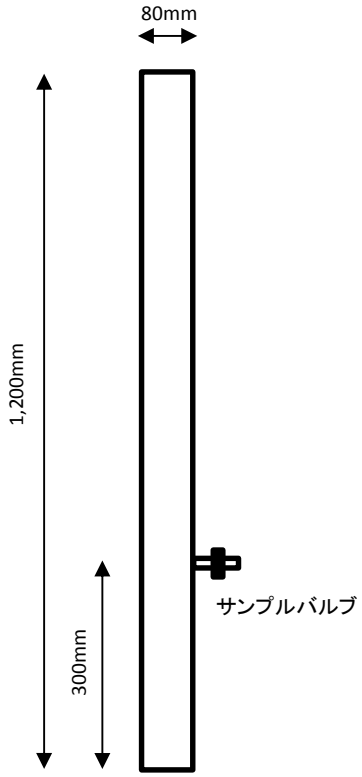


図 4-1　カラム沈降試験装置

表 4-2　カラム沈降試験条件

Run No.	追加濃度		
	$CaCl_2$ (mg/L)	$MgCl_2$ (mg/L)	$FeCl_3$ (mg/L)
2-1	5.6	11.8	0.0
2-2	0.0	0.0	29.1

４-２-４連続試験

連続試験は供試汚泥の供給元とした嫌気性処理装置にて、種汚泥投入から 12 ヶ月以上経過し、グラニュール汚泥が確認されない状態で行った。装置はガス気固液分離部(Gas-Solid Separator: GSS)を内部に三段設けた EGSB (直径 6.1m, 高さ 11.5m, 容積 330m^3)とその後段に沈殿池(直径 7.9m, 高さ 11.5m, 容積 550m^3)を配している(図 4-2)。

試験は栄養塩の $CaCl_2$、$MgCl_2$ の添加方法について、固液分離性能への影響を検討した。Run 3-1 では調整槽に原水あたり $CaCl_2$ を 5.6mg/L, $MgCl_2$ を 11.8mg/L となるように添加した。Run 3-2 では $CaCl_2$、$MgCl_2$ を 2 倍とし $CaCl_2$ を 11.2mg/L, $MgCl_2$ を 23.6mg/L となるように添加した。Run 3-3, Run 3-4 では調整槽に $CaCl_2$ を 5.6mg/L, $MgCl_2$ を 11.8mg/L、沈殿池流入部に $CaCl_2$ を 5.6mg/L, $MgCl_2$ を 11.8mg/L を添加した。

Run 3-1, Run 3-2, Run 3-3 は続けて行い、それぞれ 22 日間、21 日間、28 日間とした。さらに運転を継続した Run 3-4 では定常運転 84 日間を行った。Run3-3 と Run3-4 の間は順次負荷を上げ、164 日目、249 日目に COD_{Cr} 容積負荷は約 20 kg/(m^3･d)に達しているが、174 日目、336 日目付近で汚泥流出が発生したため、再度順次負荷を上げている。原水 COD_{Cr} は Run 3-1 前半および Run 3-4 は約 7,000mg/L、Run 3-1 後半では約 2,000mg/L、Run 3-2, Run 3-3 では約 4,000mg/L となるように濃度調整を行った。反応槽では 2 段目 GSS と 3 段目 GSS の中間部より引き抜いた液の内部循環を行っているため、内部循環が行われる反応槽下部の上昇線速度は 6.5m/h、反応槽上部では 5.1m/h とした。また、処理水量に応じて沈殿池の LV は Run 1 では 0.31m/h、Run 2 では 0.25m/h、Run 3-1 では 0.25m/h、Run 3-2 では 0.62m/h であった。余剰汚泥は沈殿池底部に貯留した汚泥の界面が一定となるように引き抜きを行った。

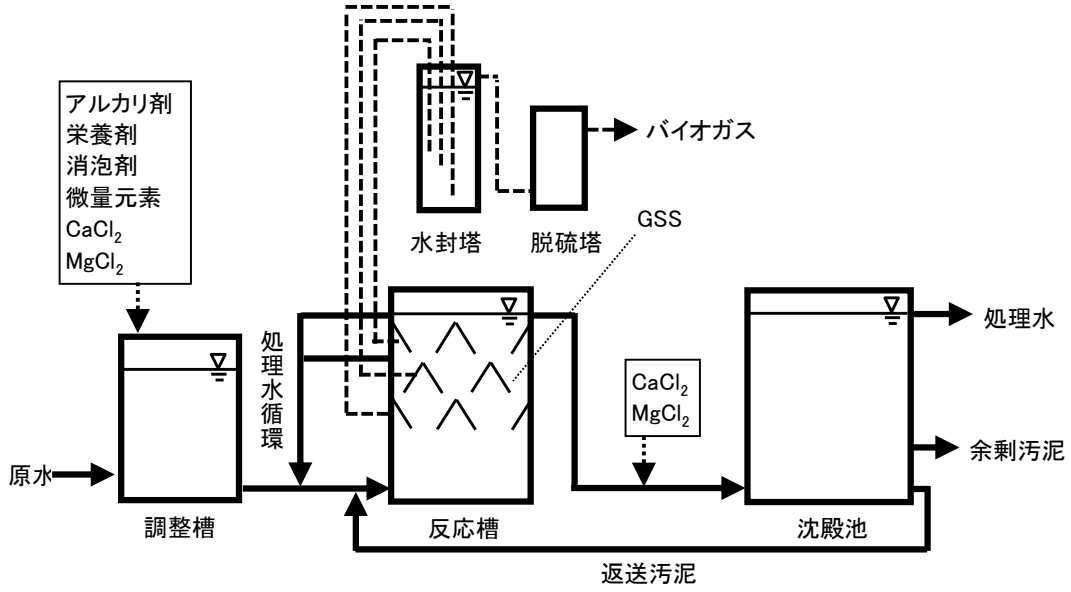


図 4-2　装置概略フロー

４-３実験結果と考察

４-３-１ ビーカー試験

ビーカー試験では pH は 6.7、SS は 298mg/L、COD_{Cr} 除去率は 88%、溶存硫化物は 10mg/L の試料を使用した。

ビーカー試験と同時期に採取した汚泥の粒径分布を図 4-3 に示す。汚泥のモード径(最頻径)は 16.2μm であった。Run 1-1 ($CaCl_2$ 0mg/L)、Run 1-4 ($CaCl_2$ 27.8mg/L)、Run 1-5 ($CaCl_2$ 278mg/L)における上澄 SS の経時変化を図 4-4 に示す。開始時の SS は 154mg/L であったが、0.5 時間後の上澄 SS はそれぞれ 150mg/L、153mg/L、143mg/L となり、Run 1-5 の上澄 SS が低下した。2 時間後になると、上澄 SS はそれぞれ 69mg/L、53mg/L、51mg/L となり、Run 1-4、Run 1-5 ともに減少し、$CaCl_2$ 添加による上澄 SS の減少が確認された。

$CaCl_2$、$MgCl_2$ の添加率を組み合わせた Run 1-1～Run 1-7 における 2 時間後の上澄 SS を図 4-5 に示す。2 時間後の上澄 SS は 46～54mg/L の範囲であり添加率による差は限定的であったが、Run 1-7 では最も低い 46mg/L であり、$CaCl_2$ と $MgCl_2$ の併用による相乗効果の可能性が示唆された。

本試験に使用した汚泥は、第 3 章、Run 1 における種グラニュール投入から 92 日を経過し、*Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* が優占化した汚泥である。メタノールを資化するメタン生成古細菌である *Methanosarcina* 属は表面に高い陰電荷をもつため凝集しにくいとされ[9]、ゼータ電位として-20±5mV[10]や、-20.7mV[11]であることが示されている。そのため、二価のカチオンである Ca^{2+}, Mg^{2+}により表面電荷が中和され、凝集効果が得られたと考えられる。この凝集効果は、一般的に菌体外に分泌された多糖やタンパク質のような高分子がカルシウム,マグネシウム,アルミニウムといった多価の金属の架橋作用によると考えられている [12,13,14,15]。特に、Ca^{2+}のような二価金属イオンは微生物凝集において重要な役割を果たし、造粒を促進することが報告されている[16,17,18]。

多糖類の一種であるアルギン酸のゲル化は Ca^{2+}に親和性の高い反応であり[19]、周囲の微粒子を含めてフロックを形成するとことが知られている[20]。また、代謝ポリマーに対して三価カチオンの凝集効果が見られない例があり、これは三価カチオンと代謝ポリマー間の立体障害によるものとみられている[21]。このように、イオン種によって対象物質との親和性の差異から凝集効果が異なる場合、併用効果が高まるとことが示唆される。

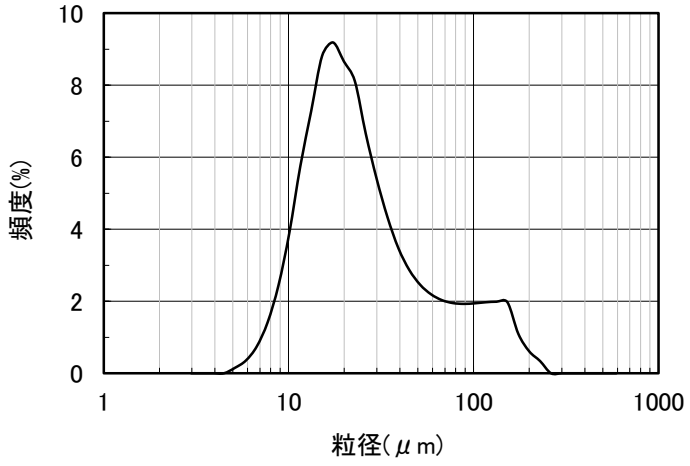


図 4-3　粒径分布

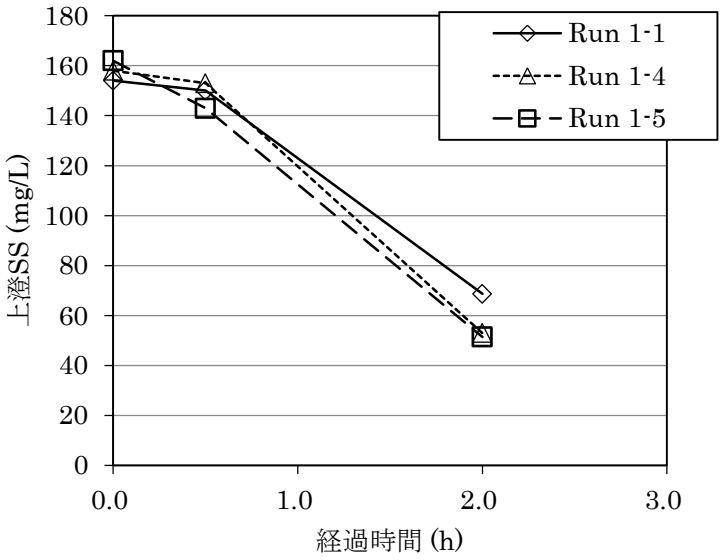
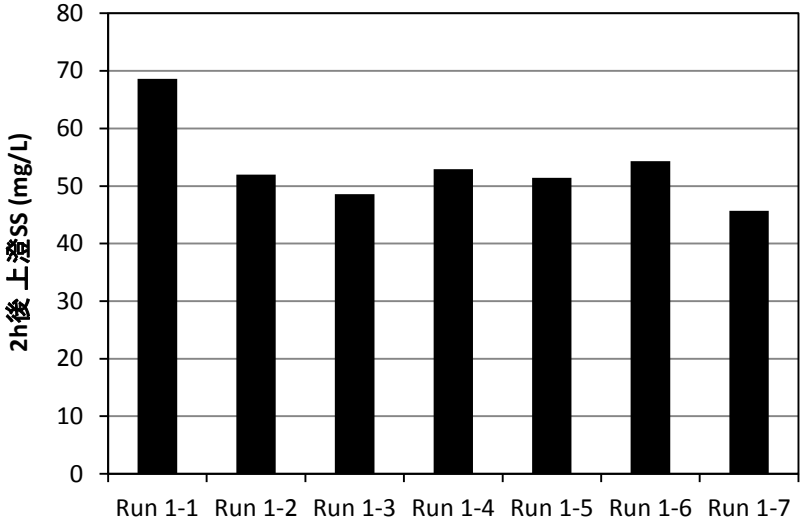


図 4-4　ビーカー試験(経時変化)



$CaCl_2$	(mg/L)	0.0	5.6	13.9	27.8	278	0	27.8
$MgCl_2$	(mg/L)	0.0	0.0	0.0	0.0	0	19.6	39.2

図 4-5　ビーカー試験(2h 後)

4-3-2 カラム沈降試験

カラム沈降試験にて使用した反応槽流出水の性状は、Run 2-1 では pH は 6.8、SS は 580mg/L、$S\text{-}COD_{Cr}$ は 279mg/L、溶存硫化物は 35mg/L、Run 2-2 では pH6.8、SS は 550mg/L、$S\text{-}COD_{Cr}$ は 296mg/L、溶存硫化物は 40mg/L であった(表 4-3)。

Run 2-1, 2-2 ともに、供試試料の SS 濃度が低いため、試験中はサンプル弁上方に汚泥界面

は形成しなかった。そのため、測定される SS は自由沈降状態であると判断した。

$CaCl_2$、$MgCl_2$ を添加した Run 2-1 について、沈降速度ごとの SS 分布曲線を図 4-6 に示す。時刻 t_i h の水面からサンプルバルブまでの水位 h_i、開始時 SS 濃度を C_0、採取サンプルの SS 濃度 C_i とすると、沈降速度 h_i/t_i 以上の SS 分布曲線となる。$CaCl_2$、$MgCl_2$ 添加により沈降速度 3.1m/h 以上の SS 分布は 17%から 51%に、沈降速度 0.7m/h 以上の SS 分布は 36%から 59%に変化した。

$FeCl_3$ を添加した Run 2-2 について、沈降速度ごとの SS 分布曲線を図 4-7 に示す。$FeCl_3$ 未添加では沈降速度 3.2m/h 以上の SS 分布は 11%、0.66m/h 以上の SS 分布は 35%であった。$CaCl_2$、$MgCl_2$ 添加により 3.2m/h 以上の SS 分布は 13%であり(0.65m/h の SS は欠測)、添加有無による沈降性への影響は確認されなかった。

Run 2-1, 2-2 の試験開始時($CaCl_2$、$MgCl_2$ もしくは $FeCl_3$ 混合直後)の SS を表 4-3 に示す。$CaCl_2$、$MgCl_2$ 添加による SS 変化は認められなかったが、$FeCl_3$ 添加により SS は 65mg 増加した(表 4-4)。$FeCl_3$ は一般的な無機凝集剤であるが、$FeCl_3$ 添加による凝集効果がなく、SS が増加したのは、原水中の溶存硫化物により Fe^{3+} が還元され S 単体が生成したこと (式 4-1)、$Fe(OH)_2$ より溶解度が低い FeS が生成したこと(式 4-2、4-3、表 4-5)が要因として考えられた。

表 4-3　供試サンプル

		Rum 2-1	Rum 2-2
pH	(mg/L)	6.8	6.8
SS	(mg/L)	580	550
$S\text{-}COD_{Cr}$	(mg/L)	279	296
溶存硫化物	(mg/L)	35	40

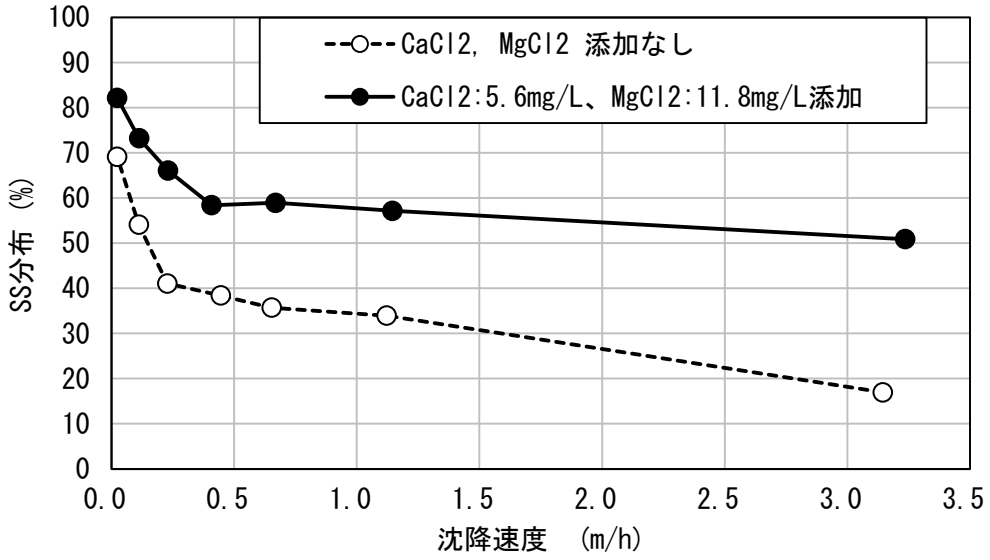


図 4-6　カラム沈降試験(Run 2-1)

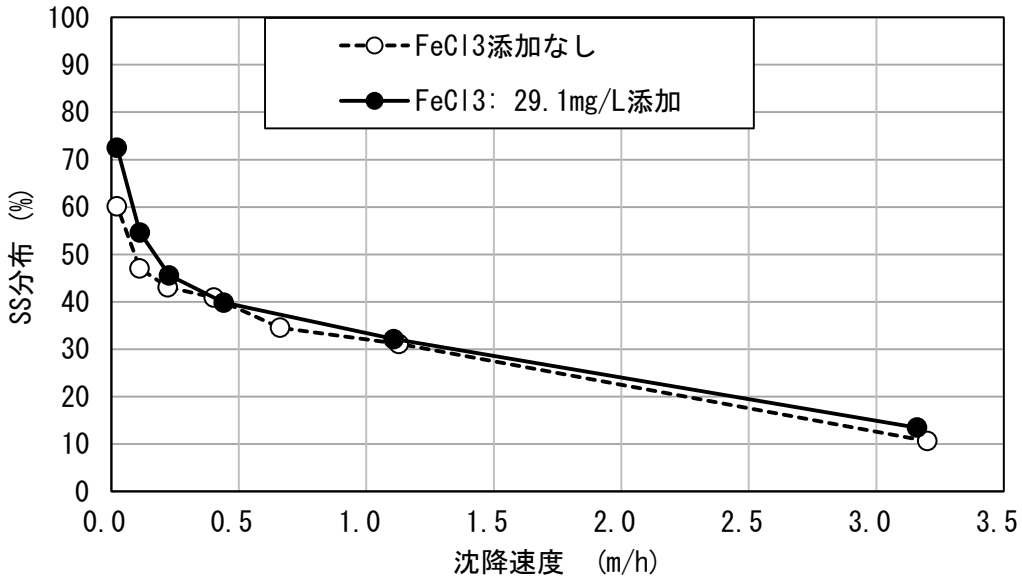


図 4-7　カラム沈降試験(Run 2-2)

表 4-4　　試験開始時の SS

	添加なし	添加あり	増加
Rum 2-1　(mg/L)	560	560	±0
Rum 2-2　(mg/L)	520	585	＋65

$2Fe^{3+} + S^{2-} \rightarrow 2Fe^{2+} + S$ ・・・式 4-1

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$ ・・・式 4-2

$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow 2FeS + S$ ・・・式 4-3

表 4-5　鉄化合物の溶解度[22)]

化合物名	溶解度(mg/L)
$Fe(OH)_3$	3.6×10^{-8}
$Fe(OH)_2$	6.0×10^{-3}
FeS	4.4×10^{-3}

４-３-３連続試験

連続試験における代表項目の経時変化を図 4-9、詳細を図 4-10、運転結果を表 4-6、SS 収支の結果を表 4-7 に示す。Run 3-1 は 22 日間の運転を行い、平均 COD_{Cr} 容積負荷 7.1 kg/(m^3・d)、原水 COD_{Cr} は 11 日目までは 6,860mg/L、12～22 日目は 2,360mg/L、平均 COD_{Cr} 除去率 79.3%、平均 S-COD_{Cr} 除去率 88.1%であった。Run 3-2 は 21 日間の運転を行い、平均 COD_{Cr} 容積負荷 3.9 kg/(m^3･d)、原水 COD_{Cr}3,380mg/L、平均 COD_{Cr} 除去率 82.6%、平均 S-COD_{Cr} 除去率 90.8%であった。Run 3-3 は 28 日間の運転を行い、平均 COD_{Cr} 容積負荷 4.5kg/(m^3･d)、原水 COD_{Cr}3,810mg/L、平均 COD_{Cr} 除去率 84.3%、平均 S-COD_{Cr} 除去率 90.0%であった。Run 3-4 は 84 日間の運転を行い、平均 COD_{Cr} 容積負荷 18.6kg/(m^3･d)、原水 COD_{Cr}6,720mg/L、平均 COD_{Cr} 除去率 89.9%、平均 S-COD_{Cr} 除去率 92.2%であった。

また、Run 3-1 の沈殿池流出 SS は 185mg/L、保持汚泥量(調整槽＋反応槽＋沈殿池の MLVSS 量)は 694kg、Run 3-2 の沈殿池流出 SS は 160mg/L、保持汚泥量は 305kg、Run 3-3 の沈殿池流出 SS は 118mg/L、保持汚泥量は 335kg、Run 3-4 の沈殿池流出 SS は 56mg/L、保持汚泥量は 2,380kg であった。

これらの結果より、除去 COD_{Cr} あたりの沈殿池流出 SS を算出すると、Run 3-1 は 0.069 g-SS/g-COD_{Cr} であった。$CaCl_2$, $MgCl_2$ 添加を 2 倍とした Run 3-2 では 0.058 g-SS/g-COD_{Cr} となり Run 3-1 よりやや減少した。$CaCl_2$, $MgCl_2$ 添加を調整槽と沈殿池流入部の 2 ヶ所にした Run 3-3 では除去 COD_{Cr} あたりの沈殿池流出 SS は 0.037 g-SS/g-COD_{Cr} に減少し、除去 COD_{Cr} あたりの反応槽内 VSS は増加することが確認できた。さらに、COD_{Cr} 容積負荷が高い Run 3-4 において 0.010 g-SS/g-COD_{Cr} に減少した。なお、Run 3-1, Run 3-2, Run 3-3 では沈殿池底部に汚泥の貯留は確認されなかったため余剰汚泥の引き抜きは行わなかったが、Run 3-4 では余剰汚泥の排出を行った。Run 3-4 にて除去 COD_{Cr} あたりの沈殿池流出 SS が減少した要因として、沈澱池にスラッジブランケットが形成されたため、フロックが捕捉されやすくなったことが挙げられる。

Al^{3+}などのような無機凝集剤と比較すると Ca^{2+}, Mg^{2+}は価数が少なく弱い凝集効果し期待

できない。そのため、調整槽に添加された場合、反応槽内のガス撹拌や水流によるせん断力が働くために凝集体が維持できないと考えられる。UASB の場合、LV 0.16m/h まで抑えることでグラニュール汚泥を保持できるとされたが[23]、LV 1.0m/h ではグラニュール汚泥は保持できないとされた[24]。下水の活性汚泥処理における最終沈殿池の水面積負荷は 1m/h 程度で設計されていることから、本研究では反応槽と沈殿池を分離しガス撹拌の影響をなくすことで、沈殿池流入部でも $CaCl_2$, $MgCl_2$ を添加することで固液分離性能が改善したとみられる。

固液分離性能の改善にあたっては、グラニュール汚泥を維持するためグラニュール形成に関わる微生物の基質として有機栄養剤や高分子有機物としてデンプン添加する方法や[25,26,27]、Na,K,Ca,Mg,Fe を含む製紙工場の焼却灰添加する方法が検討されている[28]。本結果は、無機栄養塩として添加する $CaCl_2$, $MgCl_2$ の添加場所を沈殿池流入部に追加するシンプルかつ追加薬剤が不要手段で固液分離性能が改善し、反応槽の汚泥量を安定して保持できた。

表 4-6　運転結果

	運転日数	COD_{Cr} 容積負荷	原水 COD_{Cr}	COD_{Cr} 除去率	SS 沈殿池流出	保持汚泥量 (MLVSS)
	(d)	[kg/(m^3･d)]	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(kg)
Run 3-1	22	7.1	4,610	79.3	185	694
Run 3-2	21	3.9	3,380	82.6	160	305
Run 3-3	28	4.5	3,810	84.3	118	335
Run 3-4	84	18.6	6,720	89.9	56	2,380

表 4-7　SS 収支

	$CaCl_2$, $MgCl_2$ 添加			除去 COD_{Cr} あたりの流出 SS (g/g)	除去 COD_{Cr} あたりの反応槽内 VSS 増加 (g/g)
		調整槽 (mg/L)	沈殿池流入部 (mg/L)		
Run 3-1	$CaCl_2$	5.6	0	0.069	-0.028
	$MgCl_2$	11.8	0		
Run 3-2	$CaCl_2$	11.2	0	0.058	-0.004
	$MgCl_2$	23.6	0		
Run 3-3	$CaCl_2$	5.6	5.6	0.037	+0.004
	$MgCl_2$	11.8	11.8		
Run 3-4	$CaCl_2$	5.6	5.6	0.010	－
	$MgCl_2$	11.8	11.8		

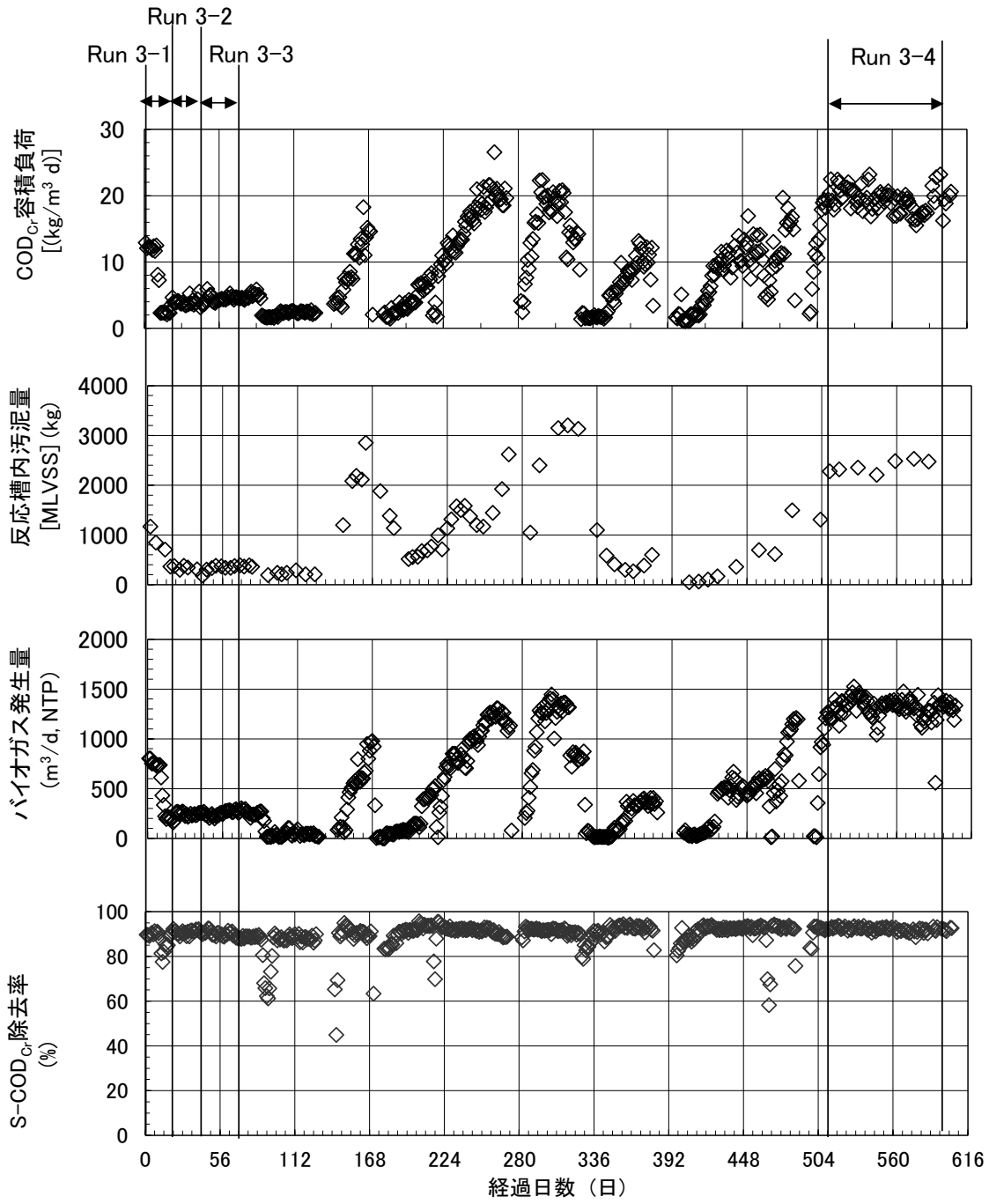


図 4-9　連続試験結果(代表項目)

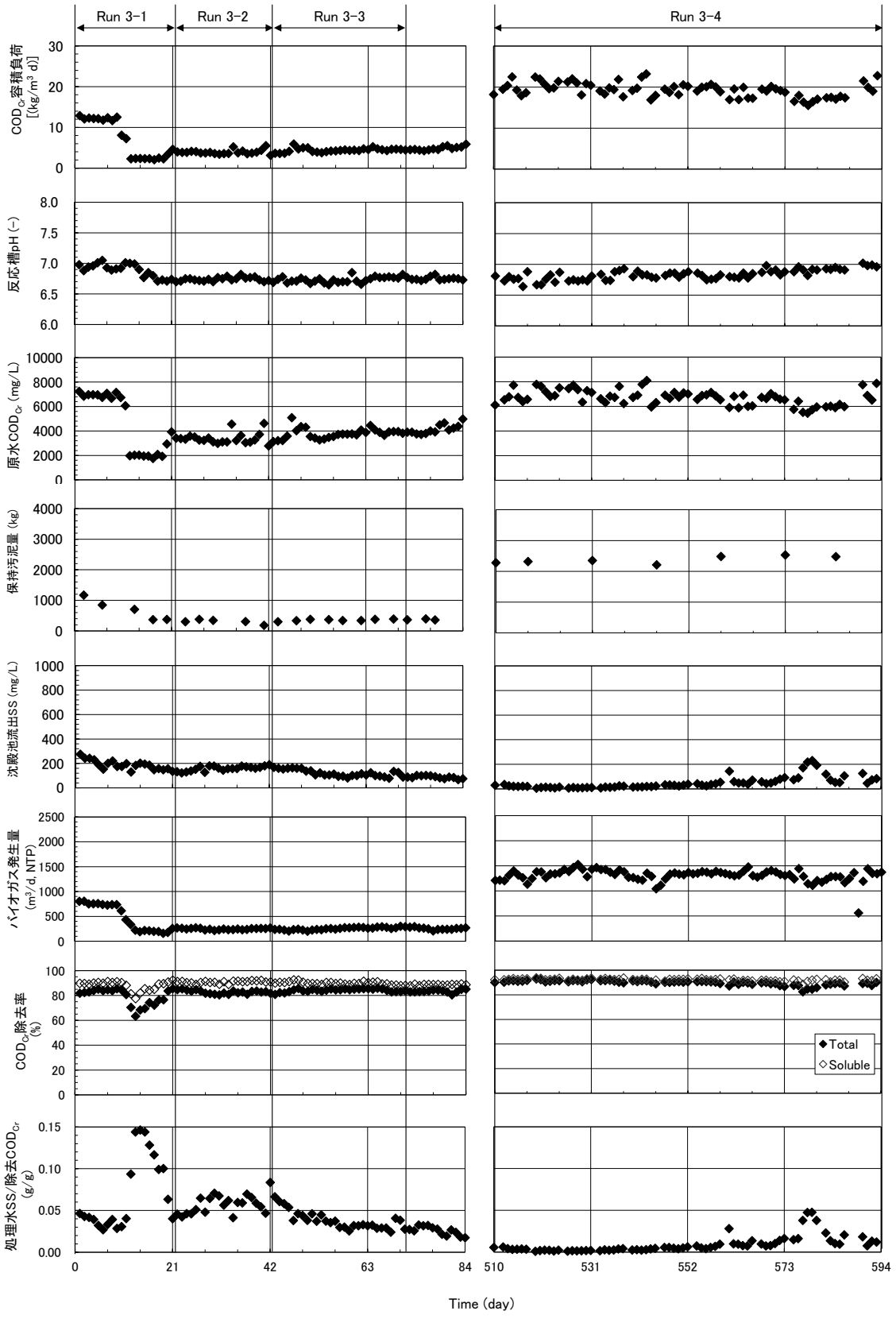

Run 3-1
Run 3-2
Run 3-3
Run 3-4
CODCr容積負荷 [(kg/m3 d)]
反応槽pH (-)
原水CODCr (mg/L)
保持汚泥量 (kg)
沈殿池流出SS (mg/L)
バイオガス発生量 (m3/d, NTP)
CODCr除去率 (%)
処理水SS/除去CODCr (g/g)
Total
Soluble
Time (day)

図 4-10　連続試験結果

４-４まとめ

本研究では、メタノール排水を対象としたメタン発酵処理において $CaCl_2$, $MgCl_2$ に含まれる二価金属による固液分離性能を向上効果の検討を行った。以下にまとめを示す。

1） ビーカー試験では、$CaCl_2$ 5.6mg/L以上の添加により上澄SSの減少が確認された。さらに、$MgCl_2$併用による相乗効果の可能性が考えられた。

2） カラム沈降試験により、$CaCl_2$, $MgCl_2$添加による沈降速度とSS分布曲線が得られた。$CaCl_2$、$MgCl_2$それぞれ5.6mg/L、11.8mg/L添加することで、沈降速度3.1m/h以上のSS分布は17%から51%に、沈降速度0.7m/h以上のSS分布は36%から59%に変化した。一方、$FeCl_3$添加の効果は確認されなかった。

3） 無機栄養塩として添加していた$CaCl_2$, $MgCl_2$を調整槽だけでなく、沈殿池流入部にもそれぞれ原水あたり$CaCl_2$ 5.6mg/L、$MgCl_2$ 11.8mg/Lを添加することで沈殿池における固液分離性能が改善し、反応槽の汚泥量を安定して保持できた。

＜参考資料＞

1) George J. Schroepfer, W. J. Fullen, A. S. Johnson, N. R. Ziemke and J. J. Anderson : The Anaerobic Contact Process as Applied to Packinghouse Wastes, Sewage and Industrial Wastes, Vol.27, No.4, pp. 460-486, 1955.
2) 高岡昌輝, 廣田淳一, 武田信生, 藤原健史 ： 前凝集沈殿汚泥の嫌気性消化特性, 土木学会論文集, No.685/VII-20, pp.17-26, 2001.
3) 坂本勝, 室谷憲男, 李玉友, 野池達也 ： 下水処理余剰汚泥の嫌気性消化に及ぼす高分子凝集剤の影響, 環境技術, Vol.33, No.8, 2004.
4) 野池達也編著 ： メタン発酵, p.126, 技報堂出版, 2009.
5) 柿井一男 ： 活性汚泥及び汚泥構成細菌の凝集における金属イオンの役割，水質汚濁研究, Vol.13, pp.273-277, 1990.
6) 橘敏明，原田秀樹，桃井清志，滝沢智 ： 嫌気性微生物から抽出した細胞外ポリマーの凝集能，第 26 回衛生工学研究討論会講演集，pp.49-51, 1990.
7) 橘敏明，末吉裕紀，桃井清志，滝沢智，原田秀樹 ： 嫌気性微生物から抽出した細胞外ポリマーの凝集能とその精製，第 24 回水質汚濁学会講演集，pp.257-258, 1990.
8) 賈暁珊, 古米弘明, 楠田哲也 ： 嫌気性分解過程における細胞外ポリマーの生成と汚泥表面電荷について, 水環境学会誌, Vol. 16 No. 12 p.859-868, 1993.
9) 古賀洋介, 亀倉正博編 ： 古細菌の生物学, 東京大学出版会， pp.54-55, 1998.
10) Nguyen, V., Karunakaran, E., Collins, G. Biggs, C.A. : Physicochemical analysis of initial adhesion and biofilm formation of Methanosarcina barkeri on polymer support material. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol.143, pp.518-525, 2016.
11) 野村俊之, 長尾孝徳, 吉原章仙, 徳本勇人, 小西康裕 ： 酢酸資化性メタン生成菌の担体への選択的固定化, J. Soc. Powder Technol., Vol.43, pp.653-659, 2006.
12) Nishikawa H., : Effect of chemical modification of cell surface components of a brewer's yeast on the floc forming ability, Archivements of Microbiology, Vol.115, pp.19-23, 1977.
13) Kakii K., Kitamura S., Shirakashi T., Kuriyama M. : Composition of Mucilage polysaccharides extracted from sewage activated sludge, Journal of Fermentation Technology, Vol.64, pp.51-56, 1986.
14) Horan N.J., Eccles C. R. : Purification and characterization of extracellular polysaccharide from activated sludges, Water Research, Vol.20, No.11, pp.1427-1432, 1986.
15) Gehr R., Henry J.G. : Removal of extracellular material techniques and pitfalls, Water Research, Vol.17, No.12, pp.1743-1748, 1983.
16) Mahoney E.M., Varangu L.K., Cairns W.L., Kosaric N., Murray R.G.E. : The effect of calcium on microbial aggregation during UASB reactor start-up, Water Science & Technology, Vol.19, No.1/2, pp.249–260, 1987.
17) Shen C.F., Kosaric N., Blaszczyk R. : The effect of selected heavy metals (Ni, Co and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substance (EPS). Water Research, Vol.27, No.1, pp.25-33, 1993.
18) Kosaric N., Blaszczyk R. : Microbial aggregates in anaerobic wastewater treatment, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Vol.42, pp.27–62, 1990.
19) 川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎 ： 二価金属イオンによるアルギン酸水溶液のゲル化に及ぼす添加塩種の影響, 日本化学会誌(化学と工業化学), Vol.1993, No.10, pp.1184-1187, 1993.
20) Kristian Keiding, Per HalkjærNielsen : Desorption of organic macromolecules from activated sludge: Effect of ionic composition, Water Research, Vol.31, No.7, pp.1665-1672, 1997.
21) 入谷英司, 片桐誠之, 湊純平, 西川匡子 ： 破砕汚泥の沈降促進におよぼす塩添加効果, 化学工学論文集, Vol.43, No.5, 2017.
22) 日本化学会 ： 化学便覧 基礎編 改定 4 版, p.II-169, 丸善, 1993.
23) 角野晴彦, 和田桂児, 珠坪一晃, 山口隆司, 原田秀樹, 大橋晶良 : AnDHS および UASB

リアクターによるメタノール含有排水処理, 土木学会論文集 G(環境), Vol.67, No.3, pp.114-122, 2011.
24) Zandvoort, M. H., van Hullebusch, E. D., Gieteling, J., Lettinga, G, Lens, P. N. : Effect of sulfur source on the performance and metal retention of methanol-fed UASB reactors,Biotechnology Progress, Vol.21, No.3, pp.839-850, 2005.
25) 中野淳, 赤澤明敏, 関谷努力 : パルプ蒸解工程排水への嫌気性処理システムの適用実績, 紙パ技協誌, Vol.63, No.10, pp.1154-1158, 2009.
26) 閻峰, 小林拓朗, 高橋慎太郎, 李玉友, 大村達夫 : メタノール廃水の UASB 処理およびグラニュール形成に及ぼすデンプン添加の影響, 土木学会論文集 G(環境), Vol.67, No.2, pp.60-68, 2011.
27) 清川智弘, 徳富孝明, 梅田一郎, 扇谷浩 : KP エバドレン排水の嫌気性処理-UASB 法を用いた高負荷処理, 紙パ技協誌, Vol.64, No.6, pp.8-12, 2010.
28) 高橋慎太郎, 小林拓朗, 李玉友, 原田秀樹 : UASB 法による製紙工場メタノール含有廃水と廃棄物の複合処理, 環境技術, Vol.40, No.3, pp.130-137, 2011.

第5章　メタノール排水を対象としたpHとNa^+の影響を組み込んだ嫌気性消化モデルの開発

5-1 序説

嫌気性消化では様々な基質を含む排水や汚泥を対象としており、複雑な反応経路を経てメタンにまで分解される。嫌気性消化モデルの開発は、メタン発酵プロセスに限定してAndrew によって始められた[1)]。Mosey らによって酸発酵や水素発酵のモデルが組み込まれた[2)]。その後、Pavlostathis らによる複雑な基質の微細化および可溶化を含んだ動力学モデル[3)]や、Lay らによるpHおよびアンモニアによるメタン発酵阻害モデル[4)]が提案された。様々な反応モデルが提案されていたため、国際水協会(International Water Association; IWA)のタスクグループによってモデルは統一基盤として整理が行われ、2002 年に嫌気性消化プロセスにおける可溶化、酸生成、メタン生成の3段階を土台に構成された標準モデルであるADM1が提示された[5)]。

ADM1 をベースとした様々な化学工場廃水を対象とした適用拡大が図られており、Wangらは工業用二酸化炭素吸収剤であるモノエタノールアミン含有排水を対象とした経路をADM1に追加し、室温(22±2℃)での468日間の連続試験をシミュレーションはバイオガス生成および無機窒素濃度を含む妥当な精度でプロセス性能を予測できることを示した[6)]。そのほかに、Silva らにより酢酸および亜硫酸を含有する亜硫酸パルプ製造排水[7)]、小原らにより硫酸還元を組み込んだモデル[8)]などが開発されている。さらに、反応解析とプロセス設計を組み合わせた検討も行われ、活用が進められている[9)]。

メタノールを対象としたメタン発酵では、メタンへの直接分解の最適pHは5.5～6.0であることがLettinga らにより報告されている[10)]。また、メタノールからVFA経由のメタン発酵の場合の最適pHは6.0～6.3の微酸性であるとBhatti らにより報告されている[11)]。松永らは、pHと$NaHCO_3$濃度に着目して試験を行い、最大メタン生成速度は$NaHCO_3$添加の有無によらずpH 6.5であること、pH 5.0では$NaHCO_3$添加の有無に関わらずVFA生成よりメタノール資化性メタン生成古細菌による直接分解が優勢であることを示し[12)]、pHと$NaHCO_3$の相互影響があることを示唆している。

化学工場や、クラフトパルプ製造工場の真空蒸発缶の留出液のような蒸留排水では、pH緩衝性の不足や、不揮発性の塩の不足により、直接メタン発酵による安定処理が困難である課題があった。本研究では、pHとNa^+濃度がメタン生成速度に与える影響を回分試験にて求めた。本研究では安定的なメタノールのメタン発酵を行うために、ADM1にメタノールを資化するメタン発酵の反応を追加し、pHとNa^+濃度の影響を組み込んだモデルを開発し、メタノールの処理性能へ与える影響を評価した。さらに連続試験の結果と開発モデルも用いたシミュレーション結果を比較することで、開発モデルの妥当性を評価した。

５-２実験装置および実験方法

５-２-１回分試験

(1) Na^+濃度と pH の影響

試験は圧力センサー式 BOD 自動測定器(HACH, BOD Track)を使用した。実験に使用した BOD 自動測定装置(図 5-1)は容量 500mL のガラス瓶であり、気相部の陽圧も測定できるセンサーを備えている。ヘッドスペース容量と圧力変化からガス発生量を算出した。種汚泥はメタノール含有排水を対象とした実施設(UASB、有効容量 254m^3)に馴致した分散状態の汚泥を使用した。実設備で使用される Na の影響を排除するため、Na 添加前の実設備の原水で上澄を置換する洗浄処理を 3 回行ったあと、SS が 4,500mg/L となるように試験系に添加した。栄養塩の薬注率は、実設備において固液分離改善できた第 4 章を参考に PO_4-P 31mg/L、NH_4-N 66mg/L、K^+ 421mg/L、Ca^{2+} 4mg/L、Mg^{2+} 12mg/L、Co^{2+} 59μg/L を加え、メタノールを初期 COD_{Cr} 濃度 4,750mg/L となるように添加した。その後、生体膜を透過しにくいため培養などの生化学用 pH 緩衝剤として使用される Good Buffer[13)]の一種 MES の、エタンスルホン酸部分がプロパンスルホン酸に置換した構造を持つ MOPS (3-Morpholinopropanesulfonic acid)を 50mM 用い、終了時の pH(pH_f)が 6.1～8.0 となるように KOH で pH を調整した(表 5-1)。さらに pH 条件ごとに Na^+濃度が 0～460 mg/L となるように NaCl を添加した。種汚泥と培地を添加後、容器の気相部分を窒素パージし、37℃で培養した時のガス発生速度をモニタリングした。

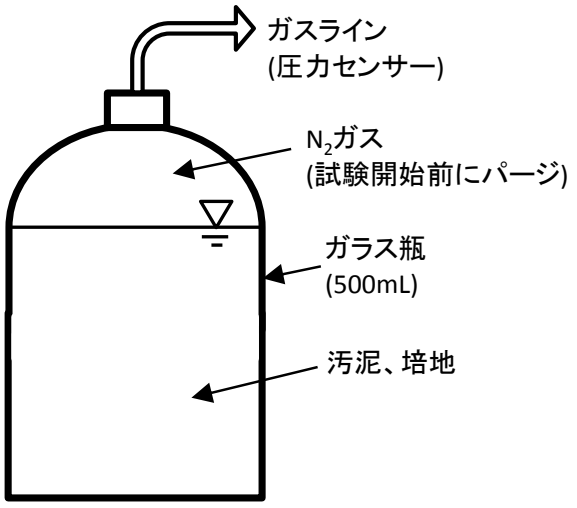


図 5-1　試験装置概略図(回分試験)

表 5-1　回分試験条件

pH_f (-)	Na^+ (mg/L)
6.1	0, 6.9, 23, 92, 230, 460
6.5	0, 6.9, 23, 92, 230, 460
6.8	0, 6.9, 23, 92, 230, 460
6.9	0, 6.9, 23, 92, 230, 460
7.1	0, 6.9, 23, 92, 230, 460
7.2	0, 6.9, 23, 92, 230, 460
7.7	0, 6.9, 23, 92, 230, 460
8.0	0, 6.9, 23, 92, 230, 460

(2) COD_{Cr}除去速度に与えるメタノール濃度の影響

メタノール含有排水を処理する実設備(UASB、有効容量 254m^3)から採取した汚泥を容量 500mL のポリ瓶 2 本にそれぞれ 500mL 投入し、試薬メタノール(和光純薬、特級)をそれぞれ COD_{Cr} 5,000、および 10,000mg/L となるように添加した。35℃の恒温水槽に浸漬し、1 時間ごとに撹拌混合の後、ろ紙(Advantec, No.5A)を用いた溶解性 COD_{Cr} (S-COD_{Cr})は吸光光度法(HACH、DR-2500)にて測定した。

５-２-２連続試験

有効容量 8L (100×100×1,000mm)の気固液分離部を 3 段備えた上向流型メタン発酵装置 UASB を使用し、クラフトパルプ製造工場の真空蒸発缶留出液を原水(COD_{Cr} の 80%以上がメタノール)として使用した。原水槽に貯留した原水は、調整槽を経て反応槽へ流入させ、調整槽と反応槽は 35 ℃に設定した恒温水槽に浸漬して加温した(図 5-2)。栄養塩としてリン、$CaCl_2$、$MgCl_2$ を、さらにメタン生成古細菌の活性を高めるために $FeCl_3$、$NiCl_2$、$CoCl_2$ からなる微量元素、ほかにシリコン系消泡剤(水 ing 株式会社、アワゼロン S-118)を原水槽に添加した。アルカリ剤として、NaOH と Na_2CO_3 を主成分としたアルカリ度が約 40,000mg/L のアルカリ廃液(AW)を使用した。AW の添加は原水槽に行いさらに処理水の pH が 7.0 以上となるように、調整槽 pH を NaOH で制御した。種汚泥は、食品工場から採取したグラニュール汚泥を真空蒸発缶留出液にて約 5 ヶ月間馴致したものを使用した。試験装置に投入後、COD_{Cr} 容積負荷 20kg/(m^3･d)で安定処理させた後、試験を開始した。各試験区は AW を原水量あたり 0、2、4、6、8、12、16mL/L で添加し、AW を添加した運転を 1～7 日間行った(表 5-2)。

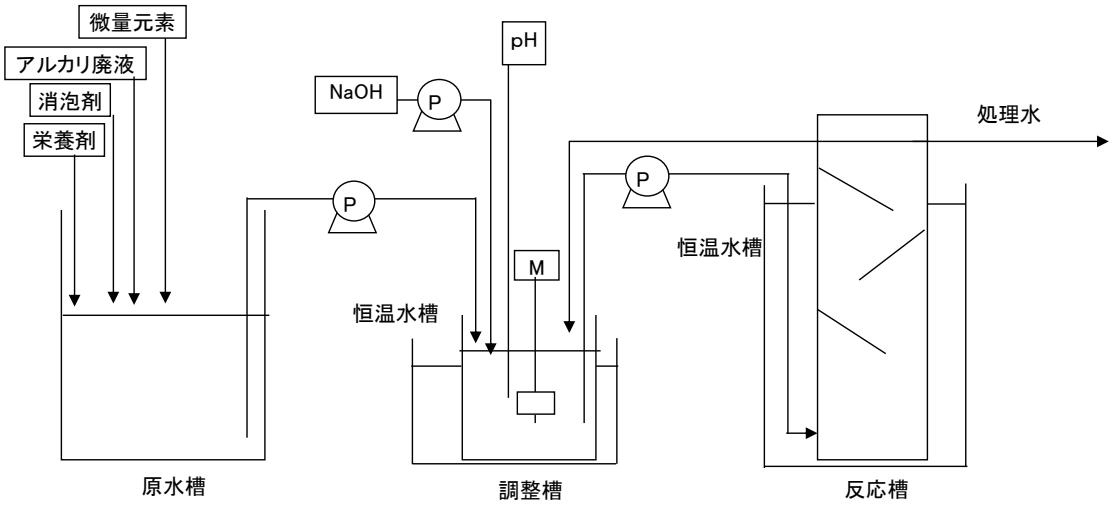


図 5-2　処理フロー(連続処理試験)

表 5-2　連続試験条件

No.	AW 添加率 (mL/L)	日数 (d)
1	0	15
2	2	3
3	4	5
4	6	1
5	8	7
6	12	7
7	16	4

５-３開発モデルの構造

５-３-１メタノールの分解経路

メタノール分解の分解経路は表 5-3 であることが知られている[14)]。メタノールの直接分解ではメタノール4分子から、メタン3分子と炭酸イオン1分子が生成する反応となる(式5-1)。嫌気性処理プロセスにおいて、直接分解の他に、酢酸経由、水素経由など複数のプロセスを経由することが考えられる。メタノールから直接メタン発酵するか、酢酸を経由するか確定できないとされたが[15)]、アンモニアなどの栄養塩や、コバルト、ニッケルなどの微量元素が不足すると、酢酸を生成することが見出された[16), 17), 18)]。また、代表的なメタン生成古細菌である *Methanosaeta* は酢酸のみを資化するが、*Methanosarcina* は酢酸だけでなくメタノールを直接資化することが可能である [18)]。さらにメタノール基質に馴致した汚泥中に優占化するメタン生成古細菌は *Methanomethyrovorans* 属であることが報告されている[19), 20)]。

表 5-3　メタノール分解の考えられる経路

Reactions		$\triangle G^{0'}$ (kJ/reaction)	
Direct	$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$	-314.6	式 5-1
	$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-112.5	式 5-2
	$4CH_3OH + 2HCO_3^- \rightarrow 3CH_3COO^- + H^+ + 4H_2O$	-221.6	式 5-3
	$CH_3OH + 2H_2O \rightarrow 3H_2 + HCO_3^- + H^+$	23.0	式 5-4
Via H_2-CO_2	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-104.6	式 5-5
	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135.6	式 5-6
Via acetate	$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 4H_2 + 2HCO_3^- + H^+$	104.6	式 5-7
	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31.0	式 5-8

５-３-２開発した嫌気性消化モデルの概要

本研究では ADM1 を基本とし、酪酸と吉草酸を別々にした数理モデル[21)]を採用してモデルを開発した(図 5-3)。ADM1 からの修正点は、メタノールからメタンへの直接分解するプロセスを設定し、メタノール分解における Na^+と pH の阻害影響を表現するために、それぞれスイッチング関数の導入を行った。Na^+は式 5-9 に示す Monod 型、pH はアルカリ側と酸側での阻害影響の差を反映できる ADM1 で提示されている式 5-10、酸側のみの阻害影響を反映する式 5-11 の適用について検討した(表 5-4)。なお、下水汚泥の嫌気性消化と異なり阻害濃度に達するような窒素は原水中に含まれないため、アンモニアのスイッチング関数は省略した。

パラメータは基本的に ADM1 の標準値に準じた。メタノール分解に関する Na, pH, 基質取込速度：*k*m, 半飽和定数：*Ks* の定数は回分試験にて求めた。ADM1 から変更、追加したパラメータを表 5-5 に示す。得られたパラメータについては連続試験にて検証を行った。

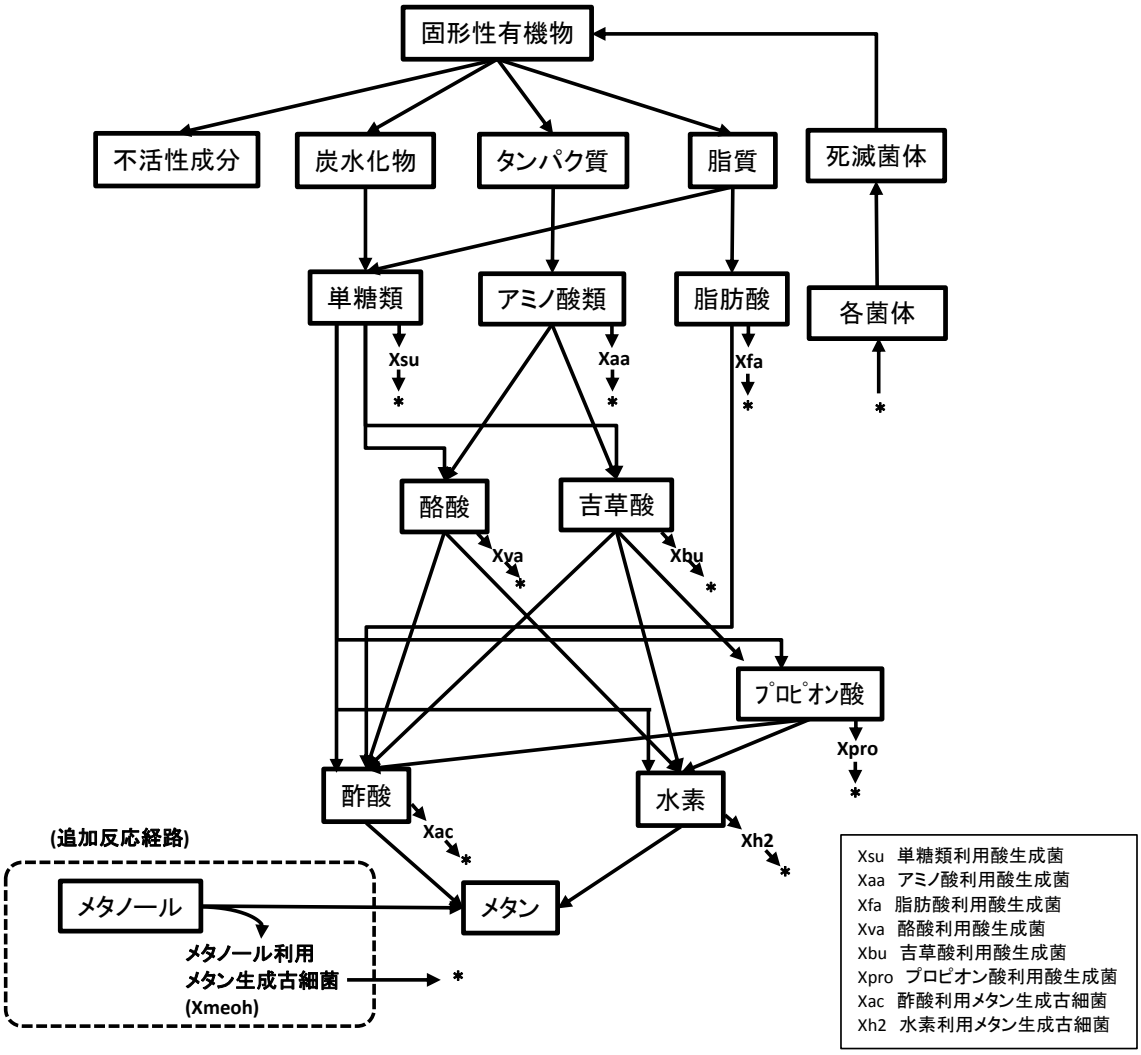


図 5-3　開発モデルの分解経路

表 5-4　スイッチング関数

Na^+	$I_{Na}=\frac{S_{Na}}{Ki_{Na}+S_{Na}}$	式 5-9
	Ki_{Na}: Na の半飽和定数	
pH	$I_{pH}=\frac{1+2\times10^{0.5\,(pH_{LL}-pH_{UL})}}{1+10^{(pH\ -pH_{UL})}+10^{(pH_{LL}-pH\ )}}$	式 5-10
	$I_{pH}=\exp\left\{-3\times\left(\frac{pH-pH_{UL}}{pH_{UL}-pH_{LL}}\right)^2\right\}$	式 5-11
	pH_{UL}：pH 阻害の上限値 pH_{LL}：pH 阻害の下限値	

表 5-5　ADM1 からの修正パラメータ

	単位	採用値	ADM1	備考
微細化	(1/d)	0.05	0.4	キャリブレーション
メタノールの取り込み：k_m	[kg-COD_{Cr}/(kg-COD_{Cr}・d)]	4.98	-	回分処理試験
メタノールの半飽和定数：K_s	(kg-COD_{Cr}/m^3)	2420	-	回分処理試験
メタノール利用メタン生成古細菌の自己消化	(1/d)	0.03	-	キャリブレーション
メタノール利用メタン生成古細菌の収率	(kg-COD_{Cr}/kg-COD_{Cr})	0.03	-	キャリブレーション

５-３-３開発モデルの検証

回分処理試験の結果から得られたパラメータをもとにシミュレーションを行い、連続処理試験結果と結果の比較することで開発したモデルの妥当性を検証した。シミュレーションは VBA (Microsoft, Office2013)を用いて刻み幅 0.0001 day で計算を行った。微分方程式の解法として、ルンゲ・クッタ・ギル(RKG)法を用いた。初期汚泥量は反応槽内の汚泥量とし、pH、Na 濃度、原水のメタノール濃度、処理水量を入力条件として計算を行った。なお、微細化、メタノール利用メタン生成古細菌の自己消化および収率についてのパラメータは反応槽内の汚泥量が一定となる条件でキャリブレーションを行った。

５-４実験結果

５-４-１回分試験における Na^+濃度と pH_f の影響

(1) Na^+添加によるガス発生への影響

pH_f 7.2 におけるガス発生速度の経時変化を図 5-4 に示す。試験開始初期にガス発生が停止している時間が 8～12 時間あることが観察された。また、ガス発生開始からガス発生量が一定となるまでの時間は、Na^+ 6.9mg/L 以下では約 24 時間であったが、Na^+ 23mg/L 以上では約 16 時間に短縮した。ガス発生速度は Na^+ 6.9mg/L 以下と比較して Na^+ 23mg/L 以上では約 2 倍となっており、では Na^+を 23mg/L 以上添加することでガス生成速度の増加に効果があった。また、Na^+ 6.9mg/L 以下では積算ガス発生量が少なかった。本回分試験では水質を確認していなかったため詳細は不明であるが、メタノールもしくは酢酸などのメタノール由来の有機物の一部がメタンまで分解されずに残存しているとみられる。これらの影響は、原水とした真空蒸発缶留出水には不揮発性塩である Na^+が含まれないため、栄養塩として不足していることの影響であると考えられる[22)]。

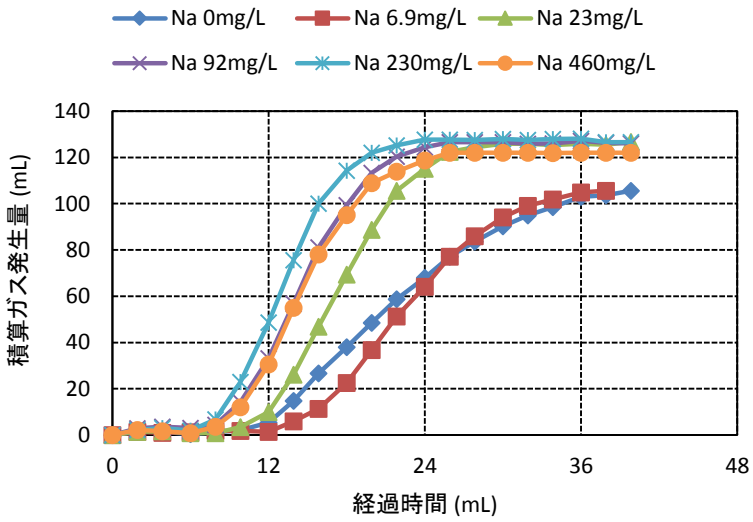


図 5-4　　pH_f7.2 におけるガス発生速度の経時変化

(2)　pH_f と Na^+の関係

各 pH_f 条件における最大ガス発生速度を添加 Na 濃度でまとめたグラフを図 5-5 に示す。いずれの Na 添加濃度においても、pH_f 7.2 で最大ガス発生速度を得られた。Na 0mg/L と 6.9mg/L では、pH 低下に伴い最大ガス発生速度が減少し、pH_f 6.1 でゼロとなった。pH 低下に伴い最大ガス発生速度が減少したものの、pH_f 6.1 のガス発生速度は Na 23mg/L では pH_f 7.2 の 1/4 程度、Na 92mg/L 以上では 1/2 程度を保持していた。一方、アルカリ側では Na 濃度に関わらず、急激にガス発生速度が減少し、pH_f 7.7 以上ではほぼゼロとなった。

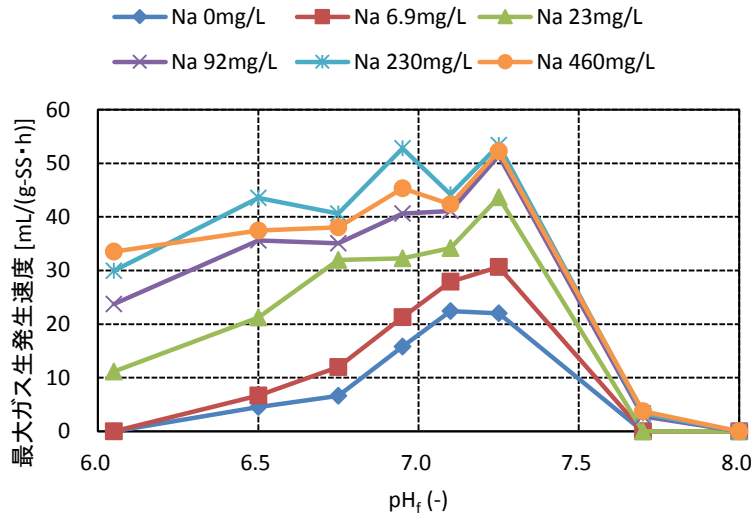


図 5-5　最大ガス発生速度を添加 Na 濃度

(3) pH スイッチング関数の導出

Na 濃度条件ごとに式 5-10 との近似計算により pH_{UL}, pH_{LL} を求めた(図 5-6)。いずれも相関は比較的高く、相関係数 r^2 は 0.86～0.94 を有したが、アルカリ側で最大ガス発生速度がゼロになる箇所での再現が不十分であった。また、Na^+ 92mg/L 以上では概ね pH_{UL} は 6.8～7.1、 pH_{LL} は 6.7～6.9 と概ね一定の傾向を示したが、Na^+ 23mg/L 未満では大きく値を外れた。

次に、ガス発生のない pH_f 7.7 以上を除外し、式 5-11 を用いて改めて近似計算を行った(図 5-7)。各 Na^+濃度条件ともに相関係数 r^2=0.87～1.00 を得られたが、得られたパラメータである pH_{UL}, pH_{LL} はばらつきが大きく、Na^+濃度との関係性はみられなかった(表 5-6)。

以上より、ガス発生速度の挙動が、酸側とアルカリ側で異なること、Na^+濃度との関係性が見いだせないこと､から ADM1 で示される pH スイッチング関数の適用は困難であった。

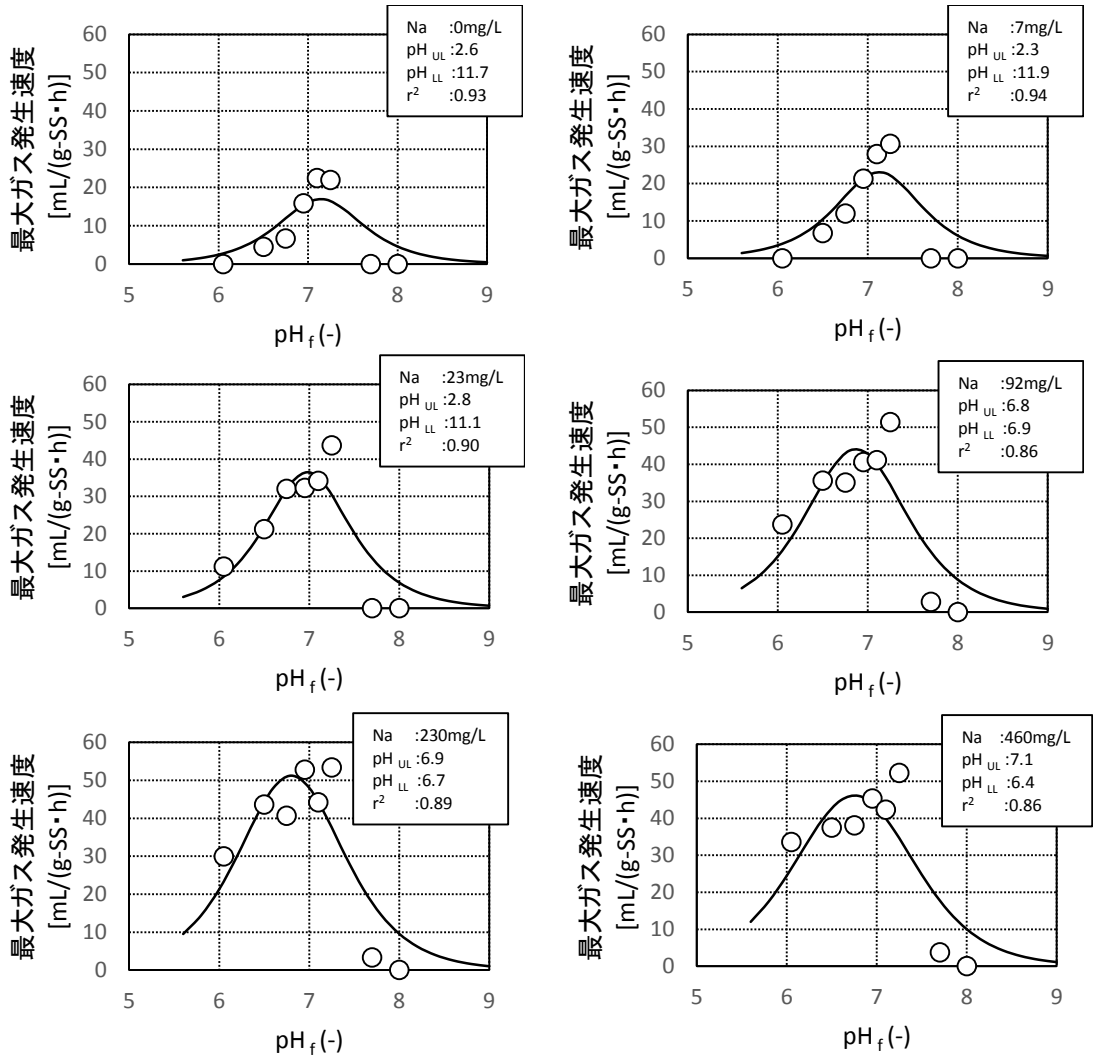


図 5-6　　Na^+濃度条件ごとの最大ガス発生速度

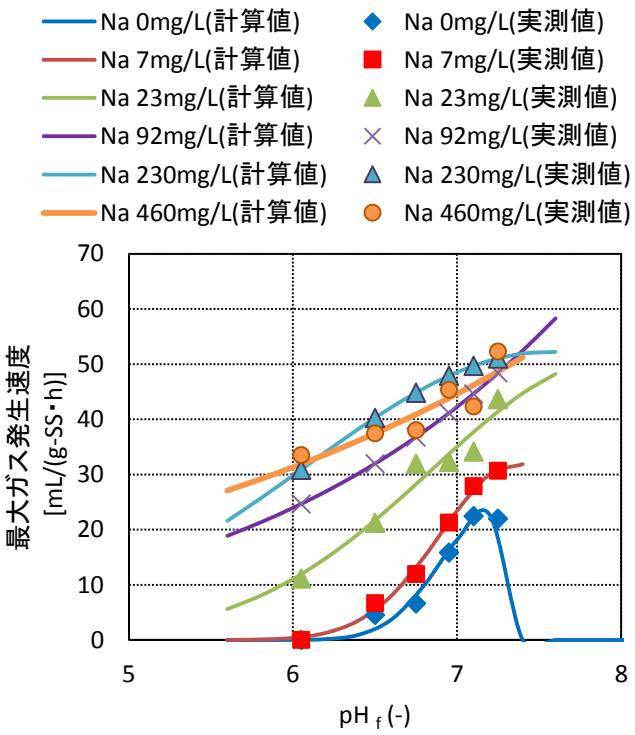


図 5-7　pH_f と最大ガス発生速度(実測値と計算値)

表 5-6　pH_{UL}, pH_{LL} と Na 濃度との関係

Na^+	(mg/L)	0	6.9	23	92	230	460
pH_{UL}	(-)	7.2	7.4	8.0	21.2	7.6	32.3
pH_{LL}	(-)	6.4	6.2	5.2	8.7	3.9	11.4
r^2	(-)	0.99	1.00	0.97	0.95	0.87	0.90

(4) pH 影響を組み込んだ Na の半飽和定数の導出

回分処理試験の pH_f 7.2 の試験結果を例に、Na 濃度と最大ガス発生量の関係を図 5-8 に示す。最大ガス発生速度は、Na^+濃度とともに増加し、Na^+ 100mg/L 以上でほぼ定常となる結果であった。これはメタン発酵に対する栄養塩要求量とされる Na^+ 100～200mg/L と一致する結果であった [22)]。Na^+と最大ガス発生速度の間には Monod 型の反応として、最小二乗法による近似計算により Ki_{Na} を求めた結果、Na^+の半飽和定数 Ki_{Na} は 5.2mg/L であった。

同様に各 pH 条件にて近似計算を行うことで Ki_{Na} を求めた。縦軸を Ki_{Na} の対数で表した結果を図 5-9 に示す。このグラフより $\log_{10}$ Ki_{Na} と pH_f に高い相関があることが確認でき、Ki_{Na} と pH_f の関係を式 5-12 で表すことができた(表 5-7)。Na^+と pH の影響を同時に表現できたため、pH スイッチング関数の代わりに Na^+, pH を包含したスイッチング関数 $I_{Na,\ pH}$ を導入した(式 5-13)。低 pH において Na^+の半飽和定数が増加した結果は、Na^+添加により膜電位の低下分を補償できたと考えることができる。すなわち、細胞内と細胞外の水素イオン濃度勾配に対して、Na^+の濃度勾配で補償することでメタン生成活性を維持した結果と考えられる [23, 24, 25)]。

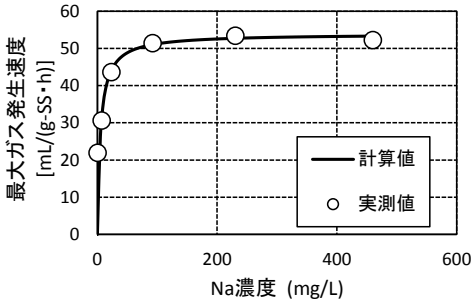


図 5-8　Na 濃度と最大ガス発生量

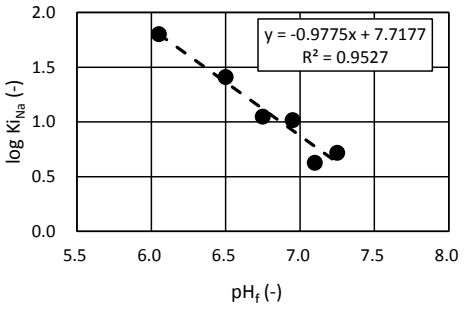


図 5-9　Ki_{Na} と pH_f の関係

表 5-7　Ki_{Na} と pH_f の関係

$Ki_{Na}=10^{(-0.978\times pH_f+7.72)}$	式 5-12
$I_{Na,pH}=\dfrac{S_{Na}}{Ki_{Na}+S_{Na}}=\dfrac{S_{Na}}{10^{(-0.978\times pH_f+7.72)}+S_{Na}}$	式 5-13

式 5-13 により得られた pH と Na^+によるスイッチング関数の計算結果と、pH 7.2, Na^+ 230mg/L の条件で得られた最大メタン発生速度 53.4 mL/(g-SS・hr)で除した実測値を図 5-10 に示す。Na^+ 0mg/L では計算値と実測値の乖離がもっとも大きかったが、Na^+ 7mg/L の計算値に近い結果であった。この要因として、供試汚泥の洗浄が不十分のため Na^+が含まれていたことが要因として考えられる。今回、供試汚泥の Na 濃度は測定していないが、採取時の運転条件より約 100mg/L とみられる。種汚泥の洗浄操作では、1 回あたり上澄み 2/3 を除去しているため､3 回の洗浄で 4mg/L 程度が残存していたことが誤差となったことが考えられ

る。Na^+ 7mg/L 以上ではややばらつきがあるものの、傾向はあっており、pH と Na^+濃度によりスイッチング関数 $I_{Na,pH}$ を表すことができたと判断された。

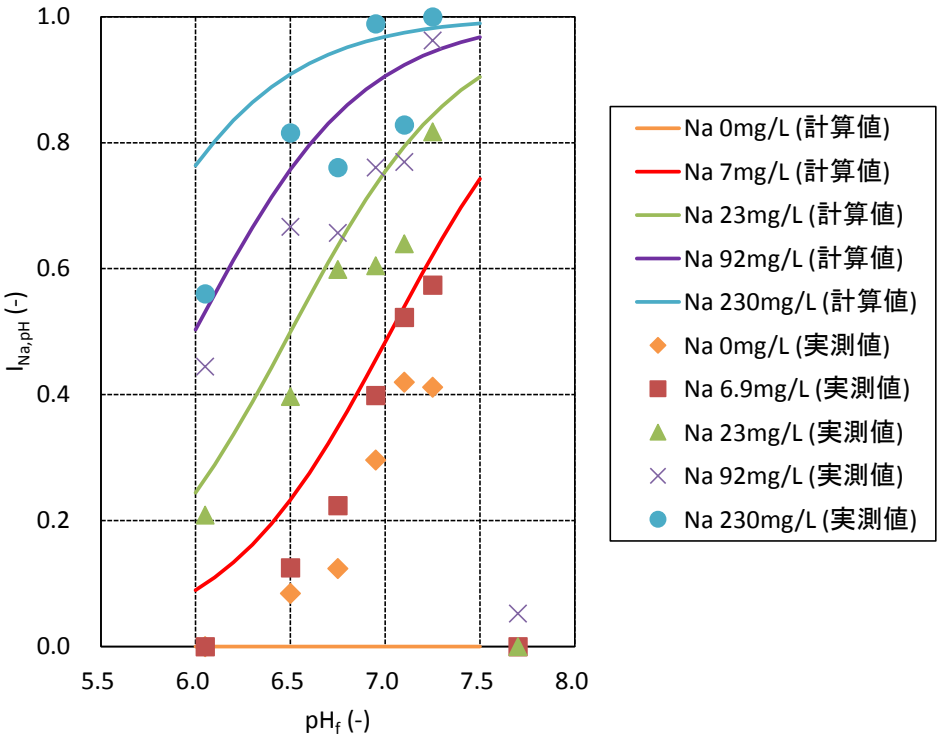


図 5-10　pH と Na^+によるスイッチング関数の計算結果

5-4-2 回分処理試験におけるメタノール濃度と COD_{Cr} 除去速度

回分処理試験における S-COD_{Cr} と S-COD_{Cr} 除去速度の関係を図 5-11 に示す。S-COD_{Cr} 5,000mg/L 以上の S-COD_{Cr} 除去速度は 3.73～4.44 (平均 4.23) g-COD_{Cr}/(g-SS・d)とほぼ一定であった。S-COD_{Cr} と S-COD_{Cr} 除去速度の関係が Monod 型の反応とし、S-COD_{Cr} 除去速度をメタノールの基質取込速度と考えた近似計算により k_m と K_S を求めた結果、k_m は 5.88 g-COD_{Cr}/(g-SS・d)、K_S は 2,420 mg/L の結果を得ることができた。また、別途 COD_{Cr}、S-COD_{Cr} の差から、SS 性 COD_{Cr} を 1.5 mg-COD_{Cr}/mg-SS と算出していることから、これにより k_m は 4.98 g-COD_{Cr}/(g-COD_{Cr}・d)を求めることができた。得られた k_m は酢酸資化性メタン生成古細菌の k_m (8 g-COD_{Cr}/g-COD_{Cr}・d)と比較してやや低い値であった。一方、K_S は酢酸資化性メタン生成古細菌の K_S (150 mg/L) [26]と比較して、大幅に高い値であった。酢酸ベースの基質に馴致した汚泥にメタノールを添加すると、メタノール 1,000mg/L 以上で増殖阻害が生じ[26]、さらにメタノールが 8.5mM (272mg/L)の閾値を越えると酢酸分解が阻害されるため[27]、グラニュール汚泥に必要な酢酸資化性メタン生成古細菌を維持する場合は、メタノール濃度が

低い方が有利と考えられる。一方、馴致の進んだ状態である汚泥では高い K_S を有するため、グラニュール汚泥を維持が不要な場合、メタノール濃度が高い条件が有利になると考えられる。

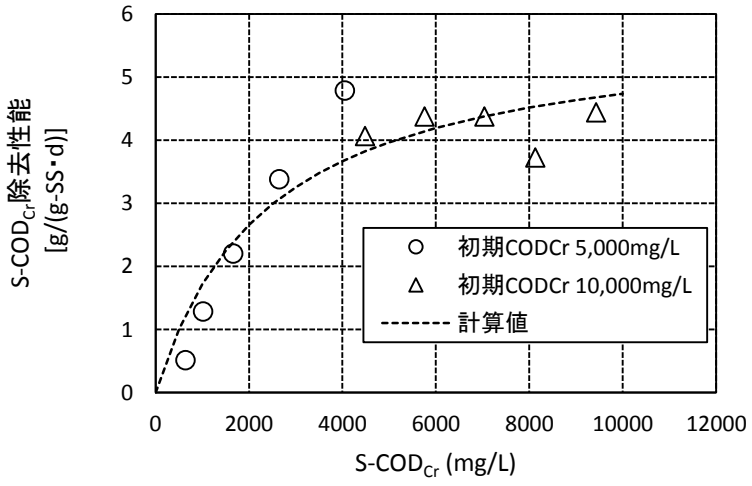


図 5-11　　S-COD_{Cr} と S-COD_{Cr} 除去速度

５-４-３連続試験結果

(1) 処理性能

連続処理試験に使用した原水の COD_{Cr} は、1,560～2,250mg/L (平均 1,960mg/L)、処理水量は 69～72L/d (平均 70.9L/d)、COD_{Cr} 容積負荷は 13.5～20.3kg/(m^3・d) [平均 17.4 kg/(m^3・d)]であった。代表的な原水性状は COD_{Cr} 1,950mg/L、メタノール 1,220mg/L (表 5-8)、またアルカリ剤として使用した AW の性状は、pH 13.2、アルカリ度 45,000mg/L、Na^+ 23,000mg/L であった(表 5-9)。

AW 添加前、NaOH 添加による Na^+ 68mg/L、処理水 pH 6.8 における S-COD_{Cr} 除去率は 68.7%、Na^+ 127mg/L、処理水 pH 7.4 における S-COD_{Cr} 除去率は 80.1％であった。AW 添加前において、NaOH 添加を停止した 2～4 日目 では、処理水 pH 6.2、S-COD_{Cr} 除去率は 55.0％であった(図 5-11)。

AW 添加前の 20%NaOH 使用量は 40～87mL/d であったが、運転 16 日目に AW 添加率を 2mL/L にすると、20%NaOH 使用量は 50mL/d に減少しても処理水 pH は約 7.2 を維持した。さらに、S-COD_{Cr} 除去率は 86%となり AW 添加前より 6 ポイント向上した。

19 日目に AW 添加率を 4mL/L にすると、20%NaOH 使用量は 10mL/d にしても処理水 pH は約 7.2 を維持し、S-COD_{Cr} 除去率は 88%となった。

AW 添加率 6mL/L とした 24 日目以降、20%NaOH 供給を停止したが、処理水 pH は 7.2 以上を維持し、AW 添加率 8mL/L では約 7.5、AW 添加率 12mL/L では約 7.8、AW 添加率 16mL/L では約 8.2 に上昇した。このとき Na 濃度は、AW 添加率 6mL/L では 138mg/L、AW 添加率

8mL/L では 184mg/L、AW 添加率 12mL/L では 276mg/L、AW 添加率 16mL/L では 368mg/L となった。S-COD_{Cr}除去率は、AW 添加率 6mL/L では 88.4%、AW 添加率 8mL/L では 88.0%、AW 添加率 12mL/L では 88.4%、AW 添加率 16mL/L では 88.1%であった。

AW はアルカリ剤として使用可能であり、AW 添加率 6mL/L 以上で 20%NaOH の使用を停止することが可能であった。

表 5-8　原水性状

pH	(-)	9.4
COD_{Cr}	(mg/L)	1,950
Methanol	(mg/L)	1,220
NH_4-N	(mg/L)	36
PO_4-P	(mg/L)	<0.1

表 5-9　AW 性状

pH	(-)	13.2
COD	(mg/L)	8,160
Alkalinity	(mg/L)	45,000
Na^+	(mg/L)	23,000
K^+	(mg/L)	7,750

(2) シミュレーション結果との比較

開発モデルによるシミュレーション結果を図 5-11 に示す。シミュレーションのパラメータは回分試験とキャリブレーションによって得られた数値を利用した。AW 添加前(点線左側)の Na^+ 0mg/L の期間における S-COD_{Cr}除去率の低下および、そのあと Na^+の増加とともに S-COD_{Cr}除去率が増加することが再現できていた。16 日目から AW 添加を開始すると、S-COD_{Cr}除去率の実測値は平均 88%に増加した。一方、S-COD_{Cr}除去率の計算値は 79%でほぼ一定であった。また、pH は AW 添加率の増加ともに増加し、AW 添加率 16mL/L とした期間において処理水 pH は平均 8.2 となったが、S-COD_{Cr}除去率は 88%を維持した。回分試験では pH7.7 を超えるとガス発生が停止したことから、pH7.7 以上で COD_{Cr}除去率が低下すると見られたが、回分試験と異なり連続試験では徐々に pH が上昇したため、高 pH に対する耐性をもったことが一因として考えられる。

処理の向上は、AW 添加による Na^+供給だけでなく、AW 中に含まれる K^+などの栄養塩による効果も加わっていると考えられる [22]。メタノール排水の処理において、生成する VFA はカリウム添加により低減するとされていることから[28]、AW 添加によりメタノールからメタンへの直接分解の促進、もしくは残留 VFA の分解促進が行われたと考えられる。

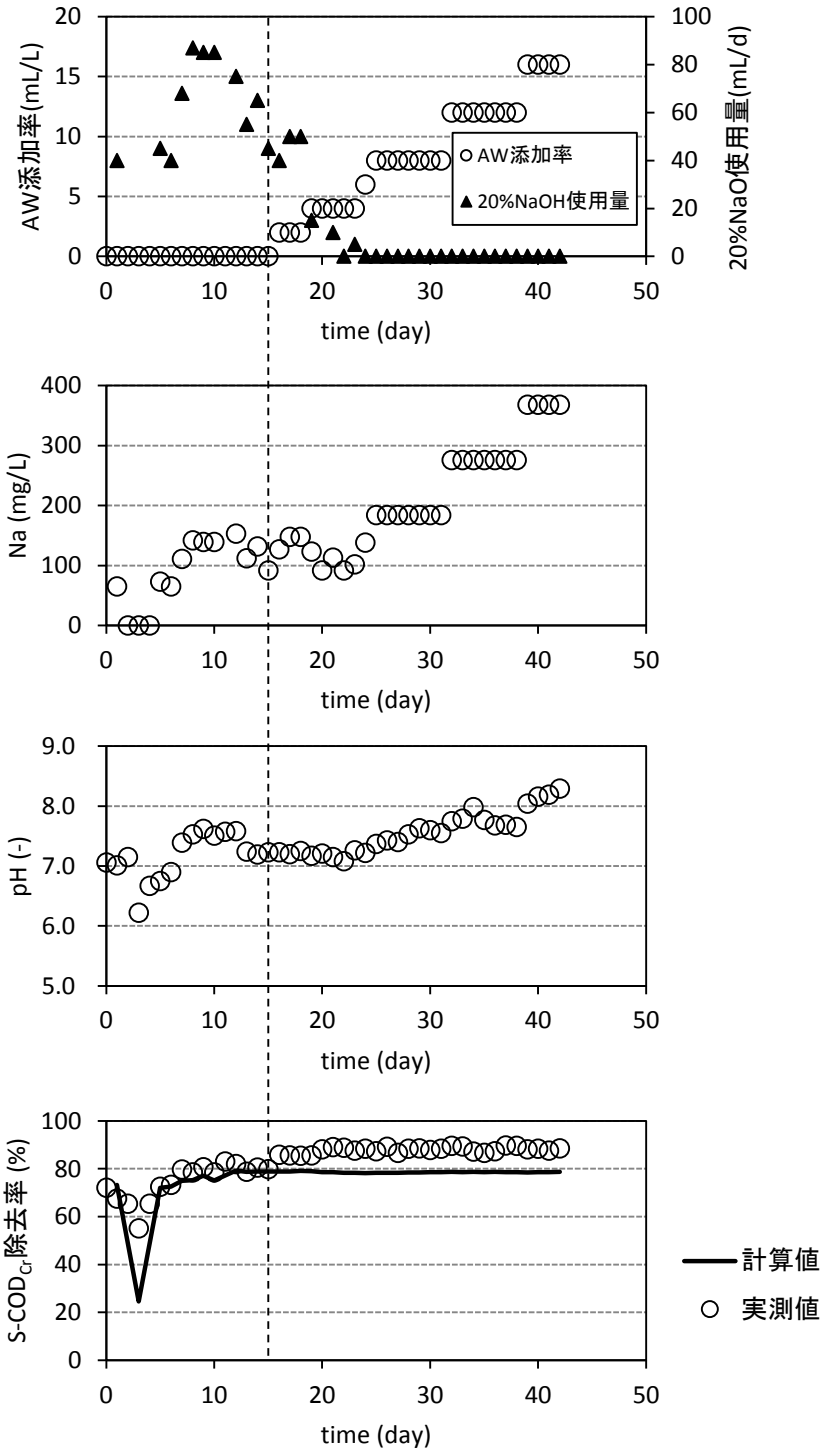


図 5-11　運転結果と開発モデルによるシミュレーション結果

５-５結語

本報告では、メタノール含有する蒸留排水のメタン発酵処理における、Na^+濃度影響、ならびに pH 阻害影響を組み込んだ嫌気性消化モデルを開発し、その評価を行った。先行研究では最適 pH は 5.5 から 6.5 の酸性条件とされていたが、pH だけでなく Na^+の相互影響が重要であることを明らかにした。回分試験により、ガス発生速度に対する Na^+と pH の影響は、Na^+の半飽和定数に対する pH のスイッチング関数 $I_{Na,\,pH}$ で表現でき、低 pH におけるガス発生速度の低下は Na^+濃度を高くすることで緩和できることが分かった。また、ADM1 をベースにメタノール分解プロセスを組み込んだ開発モデルは、連続試験データを精度よく再現することができた。

なお今回の開発モデルでは、アルカリ側での pH 影響はモデル化できておらず、pH 影響の再現は今後の課題である。

＜参考文献＞

1) John F. Andrews : Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process, Journal of the Sanitary Engineering Division, Vol. 95, No.1, pp.95-116, 1969.
2) F E Mosey : Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose, Water Science and Technology, Vol.15, No.8-9, pp.209-232, 1983.
3) Pavlostathis S. G., Gossett J. M. : A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge, Biotechnology and Bioengineering, Vol.28, No.19, pp.1519-1530, 1986.
4) J. Lay, Y. Y. Li, T. Noike : The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes, Water Environment Research Vol.70, No.5, pp.1075-1082, 1998.
5) IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Process : Anaerobic Digestion Model No.1, Scientific and Technical Report No.13, IWA publishing, 2002.
6) S. Wang, J. Hovland, R. Bakke : Modeling and simulation of lab-scale anaerobic co-digestion of MEA waste, Modeling, Identification and Control, Vol.35, No.1, pp.31-41, 2014.
7) F. Silva, H. Nadais, A. Prates, L. Arroja and I. Capela: Modelling of anaerobic treatment of evaporator condensate EC from a sulphite pulp mill using the IWA anaerobic digestion model no.1 ADM1, Chemical Engineering Journal, Vol.148. No.2-3, pp.319-326 2009.
8) 小原卓巳，足利伸行，山本勝也 ： 硫酸還元反応モデルを付加した嫌気性消化モデルの評価，環境システム計測制御学会誌, Vol.18, No.2/3, pp.7-15, 2007.
9) 国立研究開発法人科学技術振興機構　低炭素社会戦略センター ： バイオマス廃棄物のメタン発酵（Vol.3）－反応解析によるプロセス合理化の検討－, 2016.
10) Gatze Lettinga, A. Th. Van der Geest, S. Hobma, J. V. D. Laan : Anaerobic Treatment of Methanolic wastes, Water Research, Vol.13, pp.725-737, 1979.
11) Z. I. Bhatti, K. Furukawa, M. Fujita : Methanogenic granular sludge formation in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating synthetic methanolic waste, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol.11, No.6, pp 631–637, 1995.
12) 松永旭，関根孝夫，後藤浩之，吉野徳正 ： 低級アルコールのメタン発酵における pH 依存性，用水と廃水, Vol.38, No.11, pp.40-46, 1996.
13) Good, N. E. Winget, G. D. Winter, W. Connolly, T. N. Izawa, S. Singh, R. M. M. : Hydrogen Ion Buffers for Biological Research, Biochemistry Vol.5, No.2, pp.467–477. 1966.
14) Florencio L., Field JA., Lettinga G. : Importance of Cobalt for Individual Trophic Groups in an Anaerobic Methanol-Degrading Consortium, Applied and environmental microbiology, pp.227-234, 1994.
15) G. Lettinga, A. Th. Van der Geest, S. Hobma, J. V. D. Laan : Anaerobic Treatment of Methanolic wastes, Water Research Vol.13, pp.725-737, 1979.
16) 山口一，成富隆昭，岡村和夫，南清司 ： メタノールを利用した高温メタン発酵槽における酸生成，清水建設研究報告, Vol.54, pp.73-84, 1991.
17) Zandvoort M. H., Geerts R., Lettinga G., Lens P. N. : Effect of long-term cobalt deprivation on methanol degradation in a methanogenic granular sludge bioreactor, Biotechnology Progress, Vol.18, pp.1223-1239, 2002.
18) M. H. Zandvoort, M. B. Osuna, R. Geerts, G. Lettinga, P. N. L. Lens : Effect of nickel deprivation on methanol degradation in a methanogenic granular sludge bioreactor, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol.29, pp.268-274, 2002.
19) 和田桂児，角野晴彦，原田秀樹，珠坪一晃，大橋晶良 ： 微生物の自己凝集が難しい排水種向けの嫌気性処理 AnDHS リアクターによるメタノール連続処理，土木学会平成 21 年度全国大会, pp.107-108, 2009.
20) 高橋慎太郎，小林拓朗，李玉友，原田秀樹 : UASB 法による製紙工場メタノール含有廃水と廃棄物の複合処理，環境技術, Vol.40, No.3, pp.130-137, 2011.
21) 日高平，洪鋒，津野洋 ： 数理モデルによる高温嫌気性消化の検討，第 44 回下水道研究発表会講演集, pp.118-120, 2007.

22) 野池達也編著 : メタン発酵, p.126, 技報堂出版, 2009.
23) D.G.Nicholls 原著 : 生体膜と生体エネルギー, 培風館, 1984.
24) 古賀洋介, 亀倉正博編 : 古細菌の生物学, p.203, 東大出版会, 1998.
25) 新庄尚史, 蒲池一将, 塚本祐司 : クラフトパルプ蒸留排水の嫌気性処理における活性調節-Na+濃度と pH 調節による処理性能の制御-, 第 51 回日本水環境学会年会講演集, p.131, 2107.
26) 西脇正人, 桐山光市 : メタノール添加による UASB リアクタの短期スタートアップ, 水環境学会誌, Vol.17, No.12, pp.795-804, 1994.
27) Fermoso F. G., Collins G., Bartacek J., O'Flaherty V., Lens P. : Acidification of Methanol-Fed Anaerobic Granular Sludge Bioreactors by Cobalt Deprivation : Induction and Microbial Community Dynamics, Biotechnology and Bioengineering, Vol.99, No.1, pp.49-58, 2008.
28) K. Kamachi, Y. Tsukamoto : Full-scale Anaerobic Treatment of Kraft Pulp Mill Wastewater, 9th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Proceedings Vol.2, pp.50-57, 2014.

第６章　設計因子の検討

６-１序説

糖質などの一般的な有機物を対象とした嫌気性処理では、酸発酵過程において有機物から生成した酢酸をアルカリで中和する。続くメタン発酵仮定では、酢酸がメタンと二酸化炭素に分解するが、二酸化炭素の大部分はバイオガスとして排出されるため、pH は上昇する。一方、メタノールの嫌気性処理では酸発酵を経由せず直接メタン発酵を行う。メタン発酵過程では pH 中性のメタノールからメタンと二酸化炭素に分解する。大部分の二酸化炭素はバイオガスとして排出されるが、液相に溶解した二酸化炭素が炭酸となることで pH は低下する(表 6-1)。

第 5 章では、メタノールのメタン発酵における最大ガス発生速度は pH 7.2 であり、高い処理性能を得るためにはアルカリ剤を添加して pH 7.2 付近に制御する必要があることを示した。また、栄養塩として Na^+を 100mg/L 以上添加する必要があることを示した。

メタノールが主成分となる廃水は、半導体製造工場やクラフトパルプ製造工場の真空蒸発缶留出液に代表される pH 緩衝性が低い排水である。クラフトパルプ製造工場の真空蒸発缶留出液の例では pH は 8.5 のアルカリ性であり(第 3 章)、栄養塩として必要な Na^+をアルカリ剤として使用される NaOH にて供給すると、pH が過剰に高くなるおそれがある。pH を中性付近に保つため、処理水の循環率を適切に行う必要がある。

本章では、反応槽の流動方式について、pH 制御が容易な完全混合反応槽槽と、UASB や EGSB に代表される上向流反応槽を組み合わせた処理方法について、第 5 章で得られたメタノール排水を対象とした嫌気性消化モデルを用いたシミュレーションにて検討する。

表 6-1 基質による pH 挙動の違い

基質	プロセス	反応式	pH 挙動
グルコース	酸発酵	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_3COO^- + 3H^+$ $CH_3COO^- + H^+ + NaOH \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$	pH 低下 アルカリ剤で中和
	メタン発酵	$CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \rightarrow CH_4 + Na^+ + HCO_3^-$	pH 上昇
メタノール	メタン発酵	$4CH_3OH + H_2O \rightarrow 3CH_4 + H^+ + HCO_3^-$	pH 低下

６-２　シミュレーション方法

６-２-１　処理フロー

(1) 従来フロー

従来型の上向流反応槽を適用したフローを図 6-1 に示す。本フローは、アルカリ剤を添加する調整槽と上向流反応槽で構成されている。調整槽でアルカリ剤を添加するため、高 pH となる。上向流反応槽の処理水の一部を調整槽に循環する方法では、調整槽が中性になると、調整槽でメタン発酵を生じるため、上向流反応槽流入部の pH が中性になるように循環

を行う必要がある。

EGSB の流動状態をトレーサー試験に解析した研究によると、複数の完全混合槽によって説明できるとされた[1)]。本研究における実設備の上向流反応槽は気固液分離装置(GSS)を 3 段が設けられ、GSS で 4 区画に区切られることから、4 区画を完全混合槽で構成されるとみなした(図 6-2)。従来フローにおける EGSB 処理水循環は実設備の運転条件を参考に原水量の 4 倍とし、返送汚泥量は原水量の 1 倍とした。

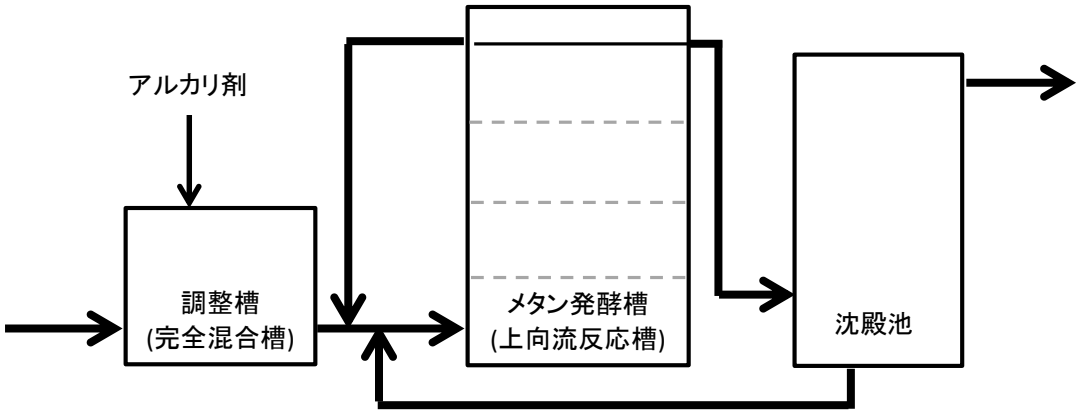


図 6-1　従来フロー(調整槽＋上向流反応槽)

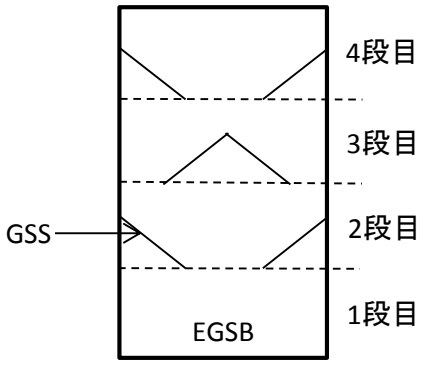


図 6-2 上向流反応槽(EGSB)の分割

(2) 改良フロー

上記の従来フローの欠点を解消するため、前段に完全混合反応槽、後段に上向流反応槽を配置した 2 段階の反応槽を検討した(図 6-3)。前段の完全混合反応槽では、アルカリ剤を添加しても、メタノールのメタン発酵進行に伴い、生成した CO_2 によって中和も同時に行うことができる。上向流反応槽で十分な滞留時間を確保できるため、高い処理効率を目指すことができる。改良フローの構成は、従来フローの調整槽をメタン発酵槽とするものであるが、上向流反応槽処理水循環が不要になる特徴がある。

後段反応槽である上向流反応槽は従来フローと比較して、ガス発生量が少ないためガ

ス撹拌が抑えられていること、処理水循環がなく上向流速が小さいことから、プラグフローに近い混合状態とみなして、上向流反応槽を 8 段の完全混合槽によって構成されるとした。改良フローにおける返送汚泥量は原水量の 1 倍とした。

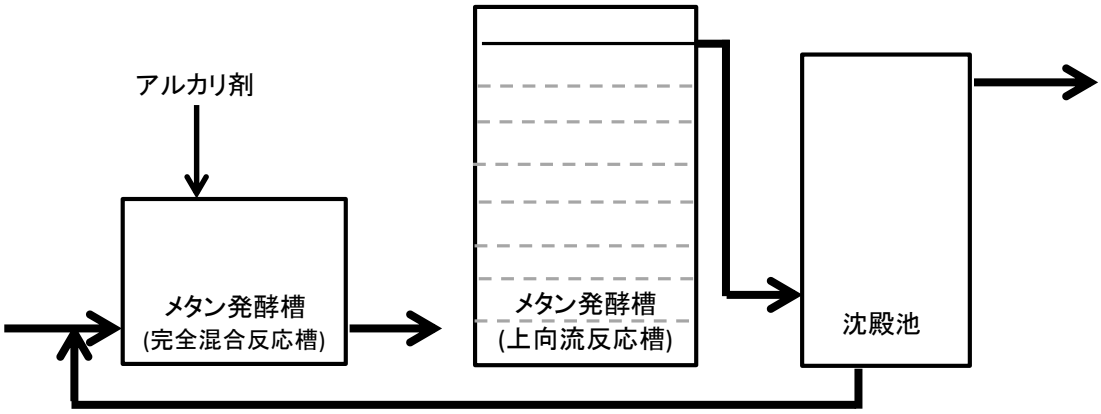


図 6-3　改良フロー(完全混合反応槽＋上向流反応槽＋沈殿池)

6-2-2　シミュレーション条件

(1) 設定条件

シミュレーションの前提条件を表 6-2 に示す。第 3 章の結果を元に沈殿池は水面積負荷 0.6$m^3/(m^2 \cdot h)$、第 4 章の結果をもとに沈殿池での固液分離性を高めるため調整槽と沈殿池流入部に $CaCl_2$、$MgCl_2$ をそれぞれ 5.6mg/L、11.8mg/L を添加する設定とした。

表 6-2　シミュレーション前提条件

		従来フロー	改良フロー
調整槽	容積	200m^3 (φ7.3m、H 7.1m)	なし
完全混合反応槽	容積	なし	合計 300m^3
上向流反応槽	容積	300m^3 (φ6.1m、H 10.3m) [75m^3×4 段]	
	槽割り	4 槽の完全混合反応槽 各槽の pH は同一	8 槽の完全混合反応槽 各槽の pH は同一
沈殿池	容積	400m^3 (φ7.3m、H 9.6m)	400m^3 (φ7.3m、H 9.6m)
	構造	EGSB の転用	EGSB の転用
	水面積負荷	0.6 $m^3/(m^2 \cdot h)$	0.6 $m^3/(m^2 \cdot h)$
金属イオン	添加場所	調整槽、沈殿池流入部	調整槽、沈殿池流入部
	添加量	各 $CaCl_2$ 5.6mg/L、$MgCl_2$ 11.8mg/L	各 $CaCl_2$ 5.6mg/L、$MgCl_2$ 11.8mg/L
循環水量		原水の 4 倍	なし
汚泥返送量		原水の 1 倍	原水の 1 倍

(2) 計算条件

嫌気性消化モデルは第 5 章で開発したメタノールを対象とし pH、Na^+の影響を組み込んだ嫌気性処理モデルを使用した。pH は最大ガス発生速度が得られた pH 7.2 を、ナトリウム濃度は試験範囲内で最大ガス発生速度が得られた 460mg/L とした。メタンガス発生量は、第3章で得られたメタン転換率 0.311m^3/kg-COD_{Cr} より算出した。また、処理水量は 600m^3/d、原水 COD_{Cr} (メタノール)は 10,000mg/L、COD_{Cr} 容積負荷を 20kg/(m^3・d)、反応槽内の SS 濃度はいずれの条件も 10,000mg/L に設定した。従来フローの反応槽容積は 300m^3、改良フローでは完全混合槽と上向流反応槽の合計を 300m^3 とし、完全混合槽の占める割合を 0.1～1.0 の範囲で設定した。

6-3 シミュレーション結果

6-3-1 従来フロー

シミュレーション結果で得られたマスフローを図 6-4 に示す。

反応槽流入水は返送汚泥と上向流反応槽の処理水循環により希釈され、COD_{Cr} は 2,050 mg /L となった。反応槽では流入側からの段数が進むに従い、処理水 COD_{Cr} は減少し、1 段目出口の COD_{Cr} は 1,250 mg /L、2 段目は 918 mg /L、3 段目は 658 mg /L、4 段目は 463 mg- mg /L となり、上向流反応槽での COD_{Cr} 除去率は 95.4%となった。

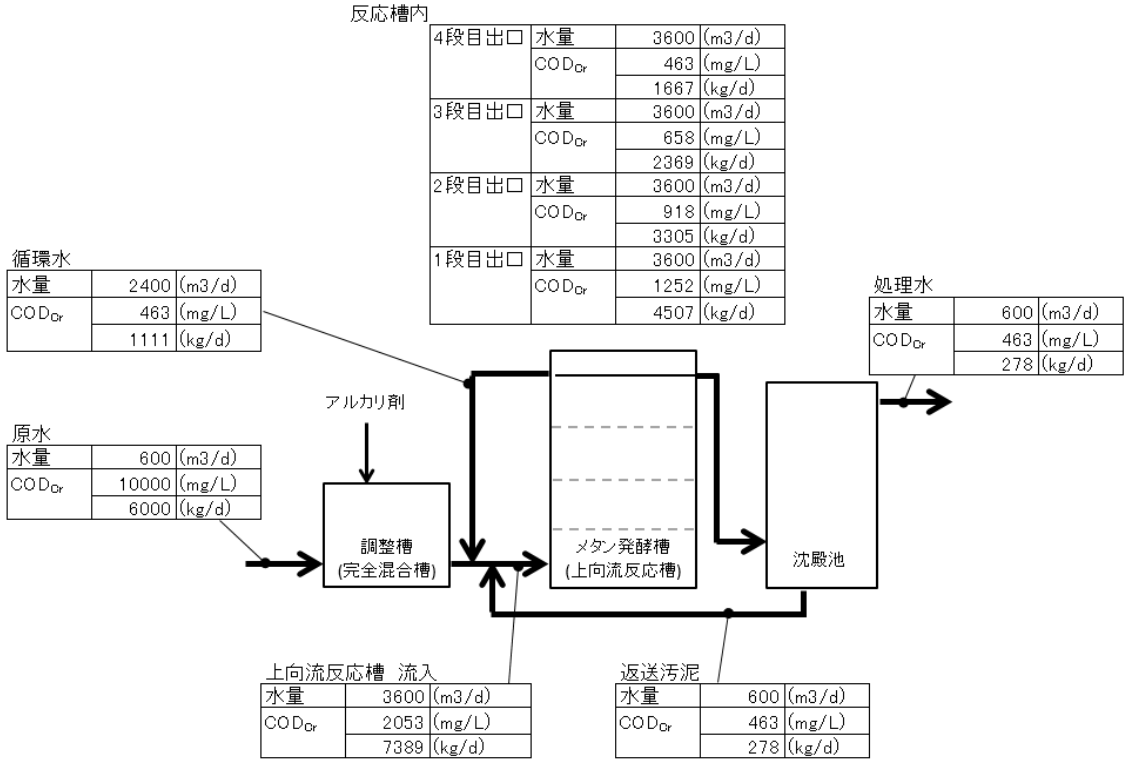


図 6-4　マスフロー(従来フロー)

６-３-２改良フロー

改良フローにおける完全混合反応槽出口、および上向流反応槽出口の水質を図 6-5、完全混合反応槽容積比率 0.2 におけるマスフローを図 6-6 に示す。

完全混合反応槽容積比率が大きい、すなわち前段反応槽の容量が大きいほど、COD_{Cr} が低下しており、完全混合反応槽容積比率 0.1 において COD_{Cr} は 4,080 mg /L、完全混合反応槽容積比率 0.4 では 2,180 mg /L となった。完全混合槽のみの場合に相当する完全混合反応槽容積比率 1.0 では、処理水の COD_{Cr} は 911 mg /L であった。上向流反応槽出口、すなわち処理水の COD_{Cr} は、完全混合反応槽容積比率 0.2 で最小となり、処理水 COD_{Cr} が 180 mg /L となった。完全混合反応槽容積比率 0.4 以上では処理水 COD_{Cr} は増加し、前段容積比 0.8 で処理水 COD_{Cr} は 478 mg /L となった。

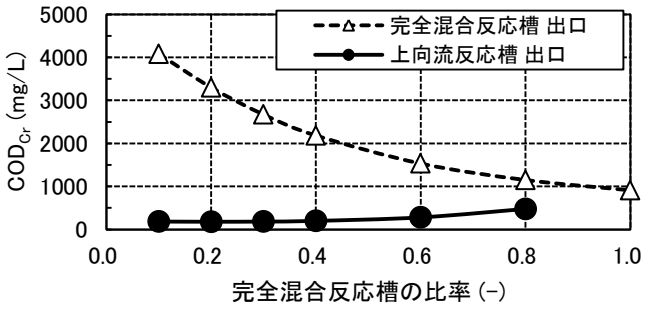


図 6-5　改良フローにおける水質挙動

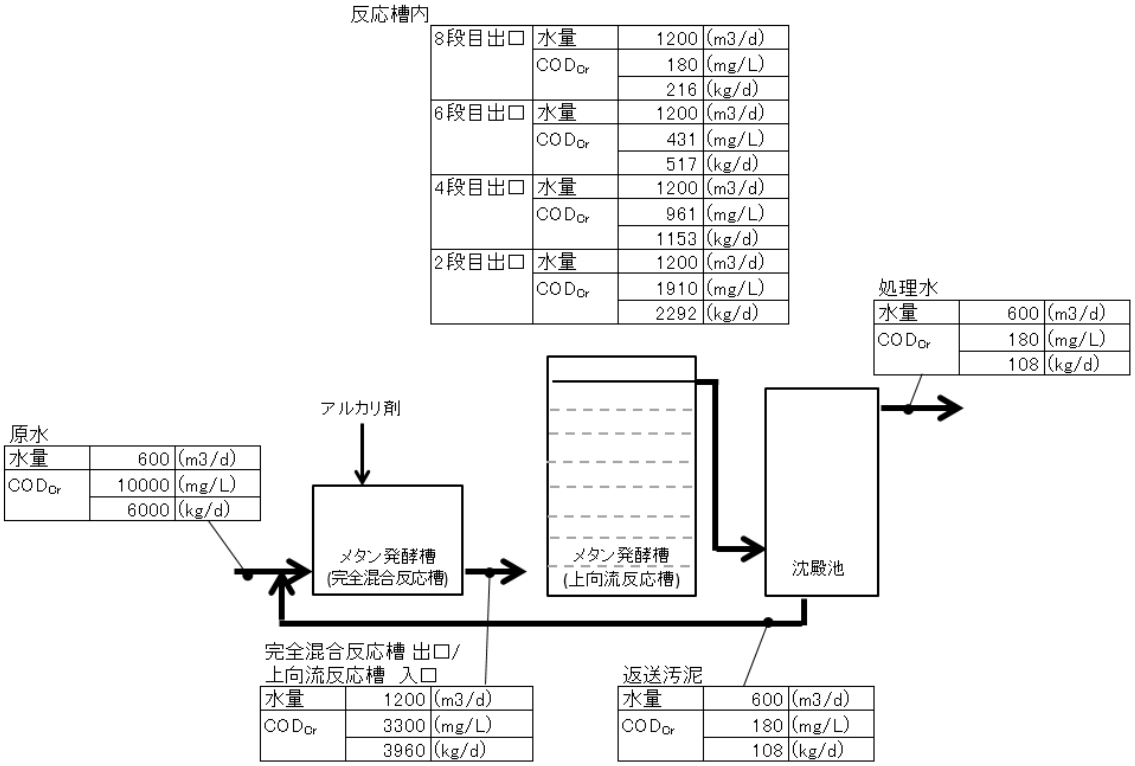


図 6-6　マスフロー(改良フロー、完全混合反応槽比率 0.2)

６-３-３　各処理方法の比較

従来フローと改良フローを比較した処理性能を表 6-3、水槽容積と動力を表 6-4 に、動力の比較グラフを図 6-7 に示す。

従来フローの上向流反応槽単独の場合の COD_{Cr} 除去率は 95.4%、完全混合槽単独の場合は 90.9%、改良フローの完全混合槽＋上向流反応槽の場合は 98.2%となった。改良フローは従来フローに対して、COD_{Cr} 除去率を 2.8 ポイント向上することができた。

従来フローでは、上向流反応槽の流入 pH に対して処理水 pH が低下するため、アルカリ剤添加の制御が困難であった。そのため、上向流反応槽の処理水循環を多量に行う必要があったため循環ポンプおよびその動力が必要であった。一方、改良フローでは完全混合反応槽で pH 制御を行うため、pH 制御が容易であった。完全混合反応槽と沈澱池の間に上向流反応槽を加えることで処理性能を向上させることが可能となった。

改良フローは、pH 制御性が向上するためアルカリ剤として弱アルカリの $NaHCO_3$ 使用した場合と比較して重量ベースで 52%削減となった。また、循環ポンプが不要となり、完全混合槽の小型化可能となるため、ポンプ動力は 48kW から 29.5kW の 39%削減、撹拌動力は 11kW から 4kW への 64%削減、あわせて 59kW から 33.5kW への 43%削減が可能となった。

表 6-3　従来フローと改良フローの処理性能

フロー構成		処理水 COD_{Cr} (mg /L)	COD_{Cr} 除去率 (%)	メタン発生量 (m^3/d)
従来フロー	上向流反応槽 単独	463	95.4	1780
改良フロー	完全混合反応槽＋上向流反応槽 (完全混合反応槽容積比率 0.2)	180	98.2	1832
比較	完全混合反応槽 単独 (完全混合反応槽容容積比率 1.0)	911	90.9	1696

表 6-4　水量容積と動力の比較

		従来フロー	改良フロー
水槽容積	調整槽	200m^3 (φ7.3m、H 7.1m)	-
	完全混合反応槽	-	60m^3 (φ3.0m、H 4.2m)
	上向流反応槽	300m^3 (φ6.1m、H 10.3m) [75m^3×4 段]	240m^3 (φ5.5m、H 10.1m) [30m^3×8 段]
	沈殿池	400 m^3 (φ7.3m、H 9.6m)	400 m^3 (φ7.3m、H 9.6m)
動力	原水ポンプ	11 kW	11 kW
	内部循環ポンプ	7.5 kW	0 kW
	外部循環ポンプ	11 kW	0 kW
	沈殿池送りポンプ	11 kW	11 kW
	汚泥返送ポンプ	7.5 kW	7.5 kW
	撹拌機 (調整槽・完全混合槽)	11 kW	4 kW
	合計	59 kW	33.5 kW

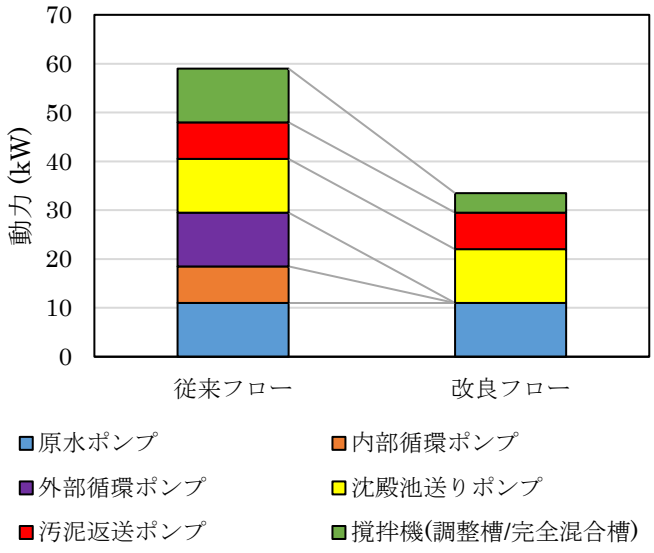


図 6-7 動力の比較

表 6-5　従来フローと改良フローの比較

		従来フロー	改良フロー	
プロセス	構成	調整槽 ＋上向流反応槽 ＋沈澱池	完全混合反応槽 ＋上向流反応槽 ＋沈澱池	
	循環ポンプ	必要	不要	
pH 管理	制御	流入 pH＞処理水 pH 適正範囲の制御は困難	反応槽 pH＝処理水 pH 制御は容易	
	アルカリ剤	必要に応じて弱アルカリ (Na_2CO_3 や $NaHCO_3$)を使用	NaOH を利用可能	
コスト	ポンプ動力	48 kW	39.5 kW	39%削減
	撹拌動力	11 kW	4 kW	64%削減
	動力合計	59 kW	43.5 kW	43%削減
	アルカリ剤	弱アルカリ使用の場合： $NaHCO_3$：1008kg/d	NaOH；480kg/d	
処理性能	COD_{Cr} 除去率	95.4%	98.2%	
メタン発生量		1780m^3/d	1832m^3/d	
総合評価		△	◎	

6-3-4 設計因子検討の課題

今回のシミュレーションで、残された設計因子として残された課題を表 6-6 に示す。

シミュレーションで用いた開発モデルでは、各反応における pH は一定として扱っているため、メタン発酵の進行や、循環水量の変更、アルカリ剤の違いに伴う pH 変化を反映できていない。より正確な挙動を把握するために、開発モデルへの pH 挙動の組み込みが必要である。

また、第 4 章にて検討した $CaCl_2$、$MgCl_2$ の添加位置について、沈殿池流入部のみでの効果を未検証である。

さらに、沈殿池について EGSB を転用しているため GSS が付帯している。GSS が設置されていることで、反応槽で残留したメタノールが沈殿池に流入してもガス撹拌による固液分離への影響が抑制できるとみられるが、沈殿池でのガス発生について影響がなければ、簡易な構造の沈殿池が可能であるため検討が求められる。

表 6-6　設計因子検討の残課題

項目	本研究での設定	課題
pH	上向流反応槽を複数の完全混合槽に分割しているが、各槽の pH は一定 循環水量と pH は反映していない	開発モデルへの pH 挙動の組み込み アルカリ剤の違いによる影響
金属イオン	$CaCl_2$、$MgCl_2$ の添加を調整槽と沈殿池流入部の 2 ヶ所に添加	沈殿池流入部のみとした場合の効果
沈殿池	EGSB の転用	GSS の要否

6-4 結語

反応槽の混合方式について、pH 制御が容易な完全混合反応槽と、上向流反応槽を組み合わせた処理方法について検討した。

嫌気性消化モデルを用いたシミュレーションにて検討した結果、従来フローである上向流反応槽単独の場合は COD_{Cr} 除去率 95.4%であった。完全混合反応槽の後段に上向流反応槽を配した改良フローでは、完全混合反応槽容積比 0.2 において COD_{Cr} 除去率 98.2%となり、COD_{Cr} 除去率を 2.8 ポイント向上することができた。改良フローは pH 制御性が向上し、循環ポンプが不要となるため、ポンプ動力と撹拌同僚は合計で 43%削減可能であった。本シミュレーションにより、上向流反応槽単独とした従来フローに対し、完全混合反応槽と上向流反応槽を組み合わせた改良フローの優位性を示すことができた。

今後の課題として、開発モデルへの pH 挙動の組み込み、$CaCl_2$、$MgCl_2$ の添加位置の簡略化、沈殿池における GSS の要否についての検討が挙げられる。

＜参考文献＞

1) Correia, G. T., Pérez, T. P., Reyes, I. P., Merencio, D. O., Zaiat, M., Kwong, W. H. : Mathematical Modeling of the Hydrodynamics of an EGSB Reactor, Journal of Chemistry and Chemical engineering, Vol.8, pp.602-610, 2014.

第 7 章　結論

産業廃水の水処理は従来、好気性処理である活性汚泥処理が一般的であるが、有機物除去に伴い生成するバイオマスによる余剰汚泥の発生量が多大であること、曝気のための消費電力が多大であることが課題とされていた。そこで、有機物分解によるバイオマス生成量が少なく、有機物分解に伴い生成するメタンガスを回収することでエネルギー回収が可能で、曝気動力が不要のため消費電力が少ない、といいった特徴を持つ嫌気性処理であるメタン発酵処理が注目されている。とくに 1980 年代以降に開発が進められた UASB、EGSB によって高負荷処理が可能となったため、導入が促進されている。

産業廃水は製造工程により様々な成分が含まれている。なかでも炭素数が 1 であるメタノールは、他の有機物とは異なる分解経路を経ており、UASB、EGSB にて使用されるグラニュール汚泥を維持・形成が困難であった。これまでの研究開発では、ラボスケールでの主に実機での実証試験を通してメタノール排水の安定運転方法について検討が進められている。

本研究では、最適設計を目指すために現象の解明、および改善プロセスの検討を行った。

第 2 章では、メタノールを対象としたメタン発酵処理について文献をもとにした既往研究の調査を行った。メタノール特有の分解経路、UASB、EGSB 処理における課題の抽出を行った。また解析に用いる嫌気性消化モデルの概要について論述した。

第 3 章では、メタノール排水を対象とする EGSB では、グラニュール汚泥が微細化、流出するため、反応槽内に必要量の汚泥を保持できるかが課題となるため、馴致過程における菌相の変化よるグラニュール汚泥の解体過程を明らかにした。メタノール排水のメタン発酵では、メタノールを資化する *Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* が優占化し DNA 相対値が 80%を超えるとグラニュールの微細化が進行した。グラニュール汚泥の微細化の結果、汚泥が流出し、EGSB 単独では汚泥量を維持できなかった。EGSB に水面積負荷 0.6m^3/(m^2･h)の沈殿池を備えることで反応槽汚泥を保持でき、COD_{Cr} 容積負荷は平均 19 kg/(m^3・d)、COD_{Cr} 除去率は 90％の安定処理を確認できた。また、返送汚泥において *Methanomethylovorans* の比率は反応槽汚泥よりも高く、沈殿池により選択されているとみられることが分かった。さらに、汚泥の収率を求めた結果、収率係数は 0.0586 kg-MLVSS/kg-COD_{Cr}、自己分解係数は 0.0204 (1/d)が得られた。

第 4 章では、栄養塩として添加している $CaCl_2$, $MgCl_2$ による、固液分離性能の向上効果を検討した、ビーカー試験では、$CaCl_2$, $MgCl_2$ の添加で汚泥の凝集効果が確認された。カラム沈降試験では、$CaCl_2$、$MgCl_2$ それぞれ 5.6mg/L、11.8mg/L 添加することで、沈降速度 3.1m/h 以上の SS 分布は 17%から 51%に、沈降速度 0.7m/h 以上の SS 分布は 36%から 59%に変化し

た。一方、$FeCl_3$ 添加の効果は見られないことを明らかにした。さらに、実施設を用いた連続試験により、無機栄養塩として添加していた $CaCl_2$, $MgCl_2$ を調整槽だけでなく、沈殿池流入部にもそれぞれ原水あたり $CaCl_2$ 5.6mg/L、$MgCl_2$ 11.8mg/L を添加することで沈殿池における固液分離性能が改善し、反応槽の汚泥量を安定して保持できた。

第 5 章では、ナトリウム濃度と pH がメタン生成速度に与える影響を回分試験にて求め、ADM1 にメタノールを資化するメタン発酵の反応と、ナトリウム濃度と pH 影響を組み込んだモデルを開発し、メタノールの処理性能へ与える影響を評価した。回分処理試験により、ガス発生速度に対する Na と pH の影響は、 pH 7.2 以下の範囲で Na の半飽和定数に対する pH のスイッチング関数 $I_{Na,\ pH}$ で表現でき、Na 濃度を高くすることで低 pH での阻害を緩和できることが分かった。また別の回分処理試験により得られた、メタノールの取り込み速度(k_m)、半飽和定数(Ks)を元にメタノール分解プロセスを組み込んだ開発モデルは、アルカリ廃液を用いた連続処理試験の結果をよく再現でき、処理水 pH 7.2 以下の範囲で開発モデルの有効性を検証できた。

第 6 章では、反応槽の混合方式について、完全混合反応槽と、上向流反応槽を組み合わせた処理方法について、第 5 章で得られた嫌気性消化モデルを用いたシミュレーションを用いて検討を行った。調整槽＋上向流反応槽＋沈殿池の従来フローに対して、完全混合反応槽＋上向流反応槽＋沈殿池とした改良フローでは、完全混合反応槽容積比 0.2 とすることで COD_{Cr} 除去率は 95.4%から 98.2%に 2.8 ポイント向上した。さらに改良フローは、処理性能が良好であることに加えて、pH 制御性が向上し、循環ポンプが不要となるため、ポンプ動力と撹拌同僚は合計で 43%削減可能であり、改良フローの優位性を示すことが出来た。

今後は、導入事例のまだ多くないメタノール廃水への適用拡大に限らず、グラニュール汚泥が維持困難な他成分の廃水について、メタン発酵の適用拡大を図るための研究開発を進め、廃棄物・余剰汚泥の大幅な減容、曝気動力などの省エネ、バイオガスによるエネルギー回収を図り、コストと環境負荷低減を両立できるシステムの展開を図りたい。

謝辞

本論文は、著者が株式会社荏原製作所および荏原環境エンジニアリング株式会社での業務の中で行った研究成果と社会人として京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 博士後期課程に在学中に行った研究成果をとりまとめたものであります。

本研究ならびに本論文の作成にあたり、熱心にご指導、ご鞭撻、ご助言を賜りました京都大学工学研究科教授 高岡昌輝博士に深く感謝いたします。本論文のとりまとめについて貴重なご助言と懇切丁寧な御指導をいただきました改めて深い謝意を表します。

京都大学工学研究科教授 田中宏明博士には、本論文を査読いただき、本研究に対する有意義なご討議を賜りました。心から感謝の意を表します。

京都大学大学院工学研究科准教授 西村文武博士には、モデル組立てやデータ解析等について有意義な御意見をいただきました。また、いろいろな場面で暖かい声を掛けていただきました。深く感謝いたします。

実験当時、著者の上司でした株式会社荏原製作所（現、株式会社水みらい広島）三島浩二博士に深く感謝いたします。本研究の実施時に多大なるご支援とご指導を賜りました。社会人として京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 博士後期課程に入学するにあたりまして、上司である水 ing 株式会社 宮晶子博士、石川康誠氏には多大なるご支援を賜りました。水 ing エンジニアリング株式会社 佐久間博司氏、片岡直明博士からは暖かい励ましを賜りました。改めて深く感謝いたします。また、塚本祐司氏には設計部門として甚大なるご協力を賜りました。株式会社荏原総合研究所(現、水 ing エンジニアリング株式会社)新庄尚史氏、(現、株式会社荏原製作所)ハオリンユン氏、立澤知子氏には菌叢解析にあたりお世話になりました。実験開始時の上司でした田中俊博博士、先輩でした本間康弘氏、同僚でした田中美奈子氏には実験遂行にあたりお世話になりました。さらに、金村龍秀氏、北島隆征氏には、データ採取において大変お世話になりました。深く感謝いたします。

実証試験の実施においては、飯島夕子博士、小野寺勇雄氏に大変お世話になりました。

最後に、本論文をまとめることに多大なる応援をしてくれた家族および友人達に感謝いたします。

2019 年

蒲池一将

発表リスト

査読付き論文

(1) 蒲池一将, 新庄尚史, 塚本祐司, 西村文武 : メタノール排水を対象とした pH とナトリウムの影響を組み込んだ嫌気性消化モデル, 環境システム計測制御学会誌, Vol.22, No.2/3, pp.4-11, 2017.

(2) 蒲池一将, 新庄尚史, 塚本祐司, 立澤知子 : メタノールを対象としたメタン発酵処理におけるグラニュール汚泥の微細化, 水環境学会誌, Vol.42, No.2 掲載予定

(3) 蒲池一将, 塚本祐司, 高岡昌輝, 西村文武 : メタノール排水を対象としたメタン発酵における金属イオンによる固液分離性能の改善, 用水と廃水, 投稿

学会発表

(1) 蒲池一将, 塚本祐司 : メタノール排水の嫌気性排水処理における固液分離性の改善, 第 39 回京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム（環境衛生工学研究）, Vol.31, No.3, pp.133-136, 2017.

(2) 蒲池一将, 塚本祐司 : メタノール含有排水を対象としたメタン発酵処理の動力学解析, 第 51 回日本水環境学会年会 講演集, p.133, 2017.

(3) 新庄尚史, 蒲池一将, 塚本祐司: クラフトパルプ蒸留排水の嫌気性処理における活性制御, 第 51 回日本水環境学会年会講演集, p.131, 2017.

(4) K. Kamachi, Y. Tsukamoto : Full-scale Anaerobic Treatment of Kraft Pulp Mill Wastewater, 9th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Kochi, Japan, pp.50-57, 2014.

(5) 蒲池一将, 塚本祐司 : クラフトパルプ工場の真空蒸発缶溜出液のスチームストリッパー代替として生物処理における硫黄除去, 第 47 回日本水環境学会年会講演集, p.529, 2013.

(6) K. Kamachi and Y. Tsukamoto, Effect of Weak Liquor Addition in Methane Fermentation Treatment of Vacuum Evaporator Condensates from Kraft Pulp Mill, Proceedings of the 13th World Congress on Anaerobic Digestion, IWA, 25-28, June, 2013, Santiago de Compostela, Spain

(7) 新庄尚史, 蒲池一将, 塚本祐司 : クラフトパルプ蒸留排水を対象とした嫌気性処理における基礎研究, 第 47 回日本水環境学会年会講演集, p.291, 2013.

(8) K. Kamachi, Y. Tsukamoto and I. Onodera, Full scale anaerobic treatment of evaporator condensate from a kraft pulp mill, Proceedings of the World Water Congress & Exhibition, IWA, 16–21 September 2012, Busan, Korea

(9) 蒲池一将, 塚本祐司, 小野寺勇雄 : クラフトパルプ蒸留排水を対象とした嫌気性処理におけるグラニュール汚泥の微細化, 第 46 回日本水環境学会年会講演集, p.372, 2012.

(10)立澤知子, ハオリンユン, 新庄尚史, 宮晶子, 蒲池一将, 塚本祐司, 小野寺勇雄 : クラフトパルプ蒸留排水を対象とした嫌気性処理における菌叢解析, 第 46 回日本水環境学会年会講演集, p.378, 2012.
(11)田中美奈子, 本間康弘, 蒲池一将, 三島浩二 : 嫌気性流動床での生物付着特性, 第 40 回日本水環境学会年会講演集, p.399, 2006.