

UASB 法におけるプロピオン酸酸化の高効率化

水圏土壌環境制御研究室 加藤裕之
指導教官 原田秀樹 大橋晶良 井町寛之

1.背景および研究目的

嫌気性処理プロセスのひとつである上昇流嫌気性汚泥床 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket : UASB) 法は、産業廃水処理に対して適用され、中温 (35°C付近) UASB プロセスは、その処理性能ゆえ高く評価されている。現在は、高温 (55°C付近) UASB プロセスの開発が行われている。高温 UASB プロセスは、従来の中温 UASB プロセスと比較して、グラニュール汚泥中に2から3倍高い活性を持つメタン生成古細菌を保持するため、アルコール蒸留・パルプ製造廃水などの高温・高濃度の有機性廃水を高負荷・高速で処理することが期待されている。

しかしながら、高温 UASB プロセスは、阻害物質や過負荷などの環境変動に対して鋭敏に反応するため、プロピオン酸がプロセス内へと蓄積し、プロセスの破綻を招く問題の一つとなっている。

プロピオン酸の分解は、プロピオン酸酸化細菌と水素資化性メタン生成古細菌が共生し、酸化が行われる。しかし、この分解に直接的にかかわるプロピオン酸酸化細菌は、その存在が非常に重要なものであるにもかかわらず現在までに、中温で7種、高温で2種しか分離・同定されていない。そこで本研究では、すでに分離・同定されている高温のプロピオン酸酸化細菌である *Pelotomaculum thermopropionicum* SI 株に注目した。

この SI 株の特徴は、フマル酸単独利用で、コハク酸、酢酸、リンゴ酸を生成する。また、フマル酸で呼吸成育 (フマル酸呼吸) し、プロピオン酸を単独で利用することが可能で、これによりプロセス内のプロピオン酸を単独で処理することが可能となる。

本研究では、高温 UASB プロセスにおいて、フマル酸を添加する事で、プロピオン酸酸化を促進させ、プロピオン酸酸化の高効率化を図ることを

目的とした。

2.実験方法

Fig.2に本実験で用いた高温UASBリアクターの実験装置の概略図を示した。高温UASBリアクターはそれぞれ高さ100mm、内径φ60mmのガラス性で、反応容積は3.0Lとなっている。リアクター内の温度は、反応器を覆っているウォータージャケットにより恒温水を循環させて55°Cに制御し運転を行った。また、このリアクターには、高温焼酎蒸留粕廃液を処理したグラニュール汚泥を植種汚泥として用いた。供給基質は、スクロース、酢酸、プロピオン酸を用い、微量元素、ミネラルを添加した混合液を人工廃水として用いた。さらに、このリアクターのグラニュール汚泥を用いて、プロピオン酸酸化に対するフマル酸の及ぼす影響についてバッチ実験を行い調査した。

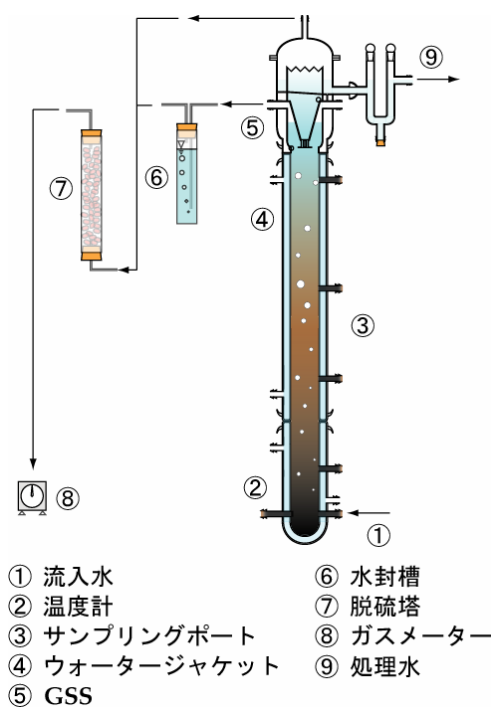


Fig.1 Schematic diagram of a thermophilic UASB reactor

3.結果と考察

3.1 連続実験

リアクターの運転期間を Phase1 から Phase6 までの 6 期に分け、Fig.2 に各運転期間を示し、COD 容積負荷および HRT、供給基質 (influent) と処理水 (effluent) の COD 濃度、COD 除去率、処理水中の揮発性有機脂肪酸(VFA)の経日変化を示した。

実験はCOD容積負荷 $1.9\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、HRT 27.5hr、流入基質のCOD濃度 $1590\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ で運転を開始した。容積負荷量は、HRTの短縮と基質の濃度により行った。

Phase1 の期間 (運転開始 0 日目から 40 日目) において、COD容積負荷の上昇は、 $1.9\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ から $17.7\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ へと、基質濃度の上昇および、HRTの短縮によって行った。この間 HRTは 27.5 hrから 8.6 hrにまで短縮された。

Phase2 (運転開始後 41 日目から 54 日目) は、基質の供給を行うことの出来なかった期間で、リアクターの温度はウォーターバスにより 55°C に維持した。しかし、この影響により、リアクターの処理能力が低下し、もとの処理能力を取り戻すまでに約 1 か月を要した。

Phase3 (運転開始後 55 日目から 85 日目) は、基質の供給を停止するまで間でのCOD容積負荷 $17.7\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ に回復するまでに要した期間を示す。運転開始後 55 日目から 68 日目まで、負荷 $4.4\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (流入基質のCOD濃度 $2000\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ 、HRT 12 hr) に設定し、リアクターのCOD除去率が 90%程度を維持するようにした。その後、運転開始後 82 日目以降にプロピオン酸濃度は、1500 から $30\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ まで減少し、リアクターのCOD除去率が 95%を超えたことから、リアクターの処理能力が回復したと判断した。これにより、プロセスの失活から回復期間には約 30 日を要したこととなる。

Phase4 (運転開始後 87 日目から 252 日目) は、COD容積負荷 $21.5\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ を達成し、リアクターの処理が安定的かつ良好に行われていた

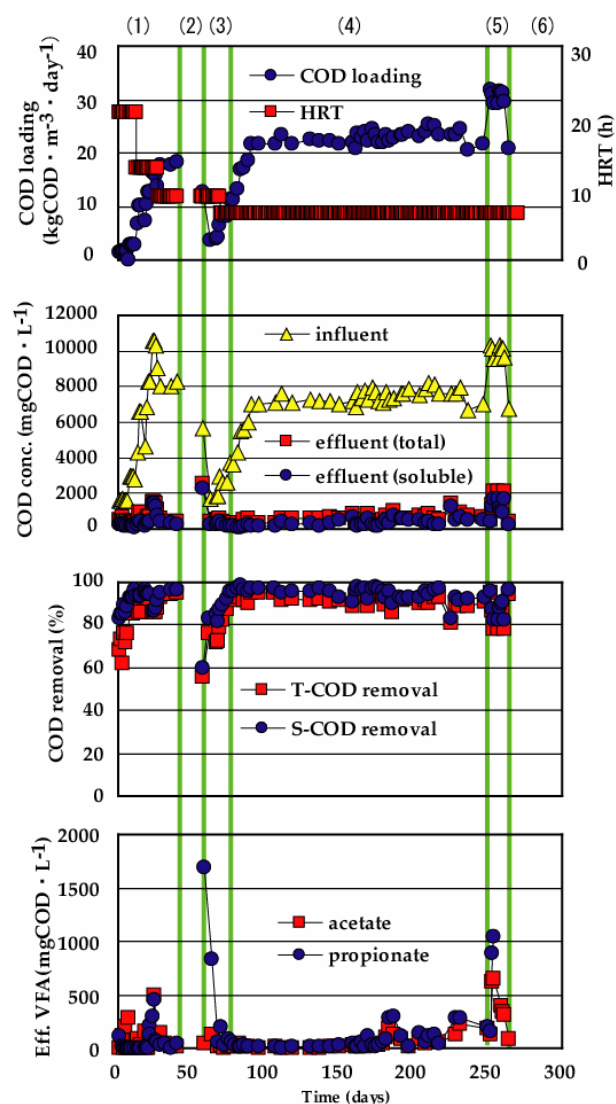


Fig.2 Process performance of thermophilic UASB reactor

期間を示す。運転開始後 87 日目に負荷 $21.5\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ を達成し、その後、同様の条件で運転を行った。この期間では、処理水中にプロピオン酸が $300\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ を超えることはなく、処理水中にプロピオン酸の蓄積は見られなかった。したがって、この安定して運転が行われていた期間を定常運転条件とした。

Phase5 (運転開始後 253 日目から 260 日目) は、一時的なCOD容積負荷を上昇させることにより、処理水中へのプロピオン酸の蓄積について調査を行った。このとき、流入COD濃度 $10000\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ 、HRT8.6hr、COD容積負荷 $31\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ で運転を行った。流入COD濃度を 7000 から 10000

に上昇させ、COD容積負荷を、約 1.5 倍の $31\text{kg}\cdot\text{CODm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ とし、運転を行った。その結果、COD濃度を上昇させた直後で、処理水中のプロピオン酸の濃度は、100 から $1100\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ まで大きく上昇し、処理水中へのプロピオン酸の蓄積が確認された。その後、約一週間処理水中のCOD濃度、およびプロピオン酸の濃度の傾向を調査したところ、 $200\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ まで徐々に減少していく傾向が見られた。これは、急激な環境の変動やプロピオン酸の流入に対して、グラニュール汚泥中のプロピオン酸酸化細菌が徐々に馴化したことが示唆される。

Phase6(運転開始後 261 日目から 286 日目)は、COD容積負荷を $21.5\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ へと戻し、再びCOD容積負荷を上昇させる前の定常運転条件での運転を行った。このとき、流入するCOD濃度は低下したものの、急激な環境の変動のため処理水中のプロピオン酸の濃度に対しても若干上昇し、変動が見られた。その後、 $300\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下に減少しプロセスが安定するまでに約 2~5 日程度を要した。

3.2 バッチ実験

スクロース、酢酸、プロピオン酸の混合基質を供給している高温 UASB リアクターから採取したグラニュール汚泥を用いて、プロピオン酸酸化に対するフマル酸の及ぼす影響について調査を行い、その結果を Fig. 3、4 に示す。

このバッチ実験を行ったときのリアクターの運転および処理条件は、運転開始 435 日目で、流入COD濃度 $3310\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ 、HRT10.4hr、COD容積負荷 $7.7\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。また、COD除去率 90%、処理水中のプロピオン酸の濃度約 $200\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ となっており、良好に処理が行われていることを確認し、実験に用いた。基質としてプロピオン酸のみを投入した系では、バイアル瓶あたりのプロピオン酸は $51\text{mgCOD}\cdot\text{vial}^{-1}$ から $22\text{mgCOD}\cdot\text{vial}^{-1}$ まで減少し、プロピオン

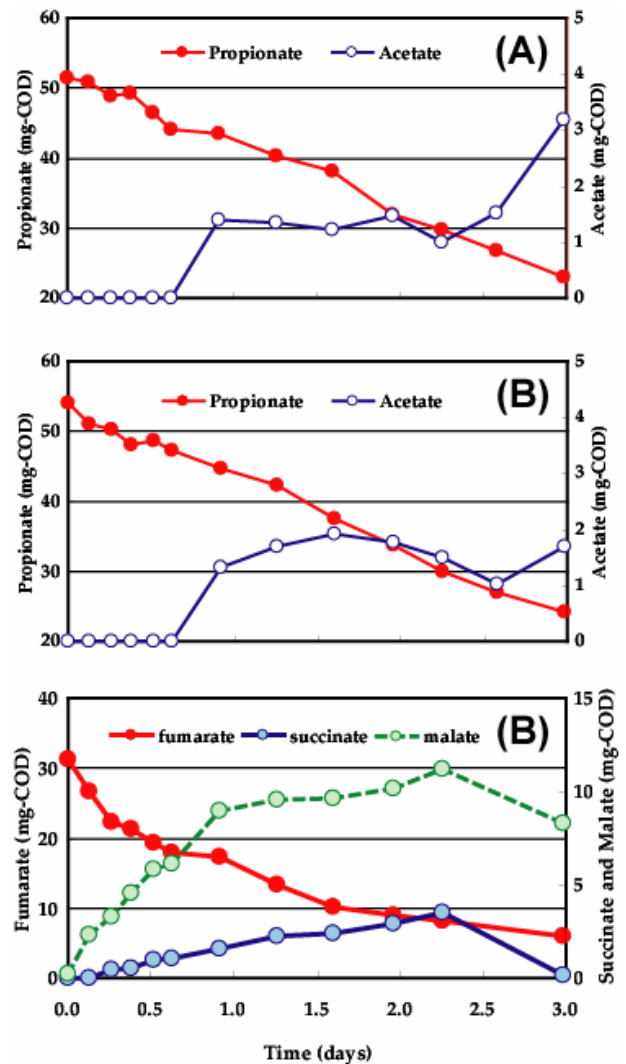


Fig.3 Time course of propionate concentration in vial

(A) sludge + propionate

(B) sludge + propionate + fumarate

酸酸化細菌により、利用されていることが確認された。

基質としてプロピオン酸およびフマル酸を投入した系では、バイアル瓶あたりのプロピオン酸は $53\text{mgCOD}\cdot\text{vial}^{-1}$ から $24\text{mgCOD}\cdot\text{vial}^{-1}$ まで減少し、また同時に投入されたフマル酸も $31\text{mgCOD}\cdot\text{vial}^{-1}$ から $7\text{mgCOD}\cdot\text{vial}^{-1}$ となった。

上記の2つの実験系からは、ともにプロピオン酸の酸化される量に大きな差はなく、また、フマル酸を投入した系では、プロピオン酸と同時にフマル酸も利用されていることがわかり、処理が良好に行われている高温 UASB リアクター内では、

フマル酸の直接的な影響はほとんど見られないことから、標的としたプロピオン酸酸化細菌である SI 株以外の微生物により利用されていることが考えられる。

次に上記の2つの実験系にさらに水素を投入し、水素分圧を上昇させることでプロピオン酸の酸化を停滞させる条件でも実験を行った。

プロピオン酸と水素を投入した系では、プロピオン酸単独基質の系と比較して、プロピオン酸のバイアル瓶あたり $53\text{mgCOD} \cdot \text{vial}^{-1}$ から $45\text{mgCOD} \cdot \text{vial}^{-1}$ の減少となり、水素の影響が大きいことがわかる。

また、基質としてプロピオン酸、フマル酸および水素を投入した系では、バイアル瓶あたりのプロピオン酸の減少は、 $55\text{mgCOD} \cdot \text{vial}^{-1}$ から $46\text{mgCOD} \cdot \text{vial}^{-1}$ となった。同時に投入されたフマル酸も $33\text{mgCOD} \cdot \text{vial}^{-1}$ から $4\text{mgCOD} \cdot \text{vial}^{-1}$ となった。

上記の2つの実験系を比較すると、水素分圧を上昇させ、プロピオン酸の酸化を停滞させた環境の場合でも、プロピオン酸は、酸化されにくくなるもののフマル酸は、処理が良好に行われている環境と同様の減少傾向が見られ、プロピオン酸に及ぼす影響は少ないと示唆された。また、SI 株の倍加時間が影響し、実験を行った期間についても考える必要がある。

しかし、実際の UASB リアクターは、一般のメタン発酵槽と比較し、HRT が短いため、高温 UASB リアクターにフマル酸を投入した場合、SI 株がフマル酸を利用し、増殖する前に処理水として流出していくため、プロピオン酸の酸化に対してフマル酸の及ぼす影響は小さいものであると考えられる。

コントロール系では、ほとんど酢酸、プロピオン酸は検出されなかったため、液相中での残留した有機物による影響はないものと考えられる。

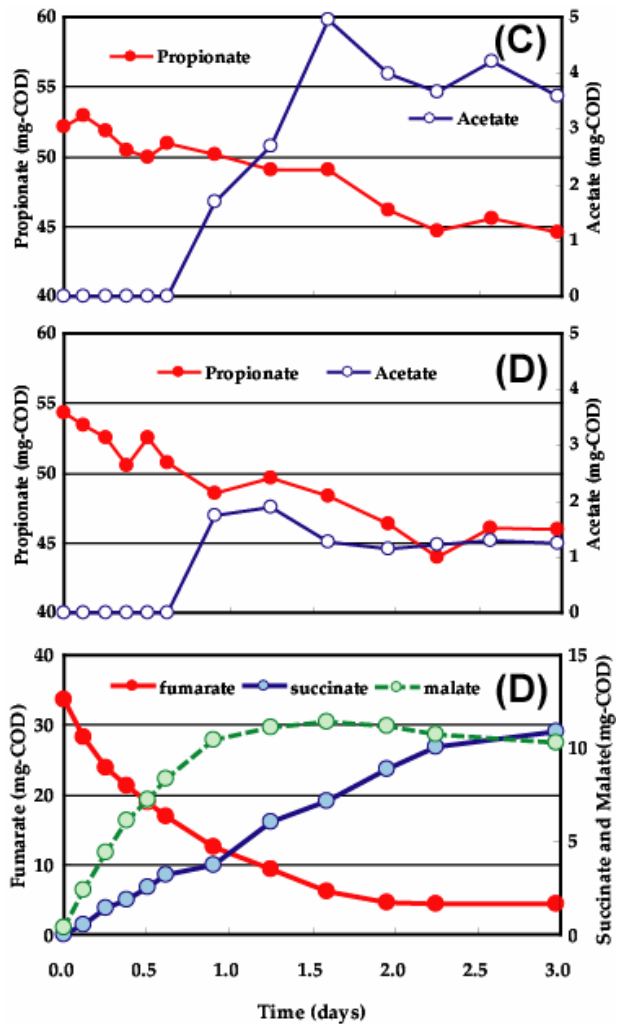


Fig.4 Time course of propionate concentration in vial

(C) sludge + propionate + H_2

(D) sludge + propionate + fumarate + H_2

4.まとめ

- 1) 高温 UASB リアクターでは、安定して運転が行われている際に、一時的に負荷が上昇した場合、処理に直接影響を及ぼすため、実際のリアクターでは早急な対策をとる必要がある。
- 2) 今回得られた結果からでは、実際の高温 UASB リアクターに対して、供給基質とともにフマル酸を投入しても明白な影響はでないと考えられ、フマル酸を投入するだけではプロピオン酸酸化の高効率化の達成は難しいことが確認された。