

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550056

研究課題名(和文)嫌気性古細菌と硫黄代謝細菌の融合制御による硫酸塩含有廃水の新規処理技術の研究

研究課題名(英文) A study on new technology for treating sulfate-containing wastewater by combined control of anaerobic methanogenic archaea and sulfur metabolic bacteria

研究代表者

李 玉友 (Li, Yu-You)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30201106

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：嫌気性処理のエタノール・酢酸・硫酸塩を含む有機合成化学工場廃水への適用性を評価するために、COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比の影響を検討した。連続実験の結果から、COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比が20、COD容積負荷が25.2g-COD・L<sup>-1</sup>・d<sup>-1</sup>の条件で、87.8%の高いCOD除去率が得られた。COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比が20から0.5まで低下するのに伴い、流入CODのメタンガスへの転換率は80.5%から54.4%まで低下したが、全運転期間を通じてメタン生成が主な反応であった。COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比はSRB(硫酸塩還元菌)とMPA(メタン生成古細菌)の競合に重要な役割を果たした。

研究成果の概要(英文)：The effect of COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio on anaerobic treatment of synthetic chemical wastewater containing sulfate, acetate acid and ethanol was investigated using UASB reactor. The continuous experiment result show that at COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio of 20 and COD loading rate of 25.2g-COD・L<sup>-1</sup>・d<sup>-1</sup>, the COD removal rate was maintained as high as 87.8%. With COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio decreased from 20 to 0.5, the ratio of influent COD converted into biogas methane dropped from 80.5% to 54.4%. Methane-producing was the main reaction through the whole experiment operation time. COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio played an important role in COD and electrons utilization by SRB (sulfate reducing bacteria) and MPA (methane producing archaea).

研究分野：複合新領域

キーワード：環境技術・環境負荷低減 環境保全 排水処理 省エネルギー バイオエネルギー メタン 硫酸塩

### 1. 研究開始当初の背景

近年、循環型社会の形成やバイオマスの利活用が推進されている中、バイオマスのメタン発酵は廃棄物の減量化および安定化とともに、バイオエネルギーの生産にも寄与することが強く認識されている。今後、バイオマスの利活用を一層推進するために、様々な有機性廃棄物や廃水の嫌気性処理を積極的に進めることが望ましい。そのような状況で、従来適用されにくかった硫酸塩含有有機合成化学工場廃水への嫌気性処理技術の適用範囲の拡大が期待されている。しかし、嫌気性処理法を硫酸塩廃水処理に導入する場合、SRBとMPAは基質をめぐって競合するため、バイオガス生成量の減少や、生成した硫化物による阻害影響が懸念される。有機合成化学工場では、酢酸・エタノールおよび硫酸塩を含有する廃水が排出されているが、このような廃水に対するCOD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比の影響に関する検討はまだ行われていない。嫌気性処理を適用するためには、これらの有機合成化学工場廃水の嫌気性処理に及ぼすCOD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比の影響の究明が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、省エネルギー・創エネルギー的嫌気性処理技術を硫酸塩含有化学工場廃水に応用するために、メタン生成、硫酸塩還元および生物脱硫の3つの生物反応を融合することで、新しい嫌気性処理融合プロセスを開発しようとするものである。UASBプロセスによって高濃度硫酸塩含有廃水負荷型省処理の原理を把握するとともに、人工排水または実化学工場廃水をモデルケールとして実験的検討を行った。具体的には、3つの課題を解決するため、次のような具体的研究内容を設定した。

#### (1) 研究1

エタノール・酢酸を有機炭素源として、嫌気性処理におけるCOD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比がSRBとMPAの競合に与える影響を把握するために、UASBリアクターを用いて硫酸塩濃度を変化させた連続実験を行った。このUASB処理における各COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比条件下でのCODとSのマスバランス、リアクター内のエレクトロフロアおよびメタン生成活性と硫酸塩還元活性について検討した。また、生成した硫化水素の影響についても考察した。

#### (2) 研究2

研究1により酢酸、エタノールおよび硫酸塩を含む有機合成化学工場廃水のUASBを試みた結果、COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比1の条件においてH<sub>2</sub>Sが高くてメタン発酵が安定に行われることを把握した。しかし実工場では廃水が不安定で酸性側に低下する可能性があり、pHショックによるSRBとMPAの基質競合への影響は心配されている。また硫酸塩含有廃水・廃棄物の嫌気性処理において微曝気はリアクター内の硫化物濃度を抑制し、生成したバイオガスの脱硫に有利であると報告され

ているが、このような廃水の処理におけるSRBとMPAの競合に与える微曝気の影響は明らかではない。そこで本研究では有機合成化学工場廃水の嫌気性処理を想定し、SRBとMPAの基質競合に及ぼす微曝気、pHショックの環境因子の影響を究明することを目的として、UASBによる連続処理実験を360日間行った。良好なメタン発酵段階(0~40日)と微曝気段階(41~122日)および硫酸塩還元段階(248~360日)においてCODとSのマスバランスについて検討した。またH<sub>2</sub>Sがメタン生成反応および硫酸塩還元反応に及ぼす影響についても検討し、完全に硫酸塩還元状態になった期間のグラニュールの性状と微生物群集の解析を行った。

#### (3) 目的3

ある実有機化学合成工場では高濃度硫酸塩とともにエタノールと酢酸を含む廃水が排出されており、エタノール・酢酸濃度はそれぞれ0~3000mg・L<sup>-1</sup>の範囲に変動している。UASB法を同廃水の処理に応用するために、廃水成分の変化による影響を把握することが求められている。しかし、このような高濃度硫酸塩含有有機廃水における有機物濃度変動の影響に関する研究はこれまでに行われていない。

本研究は、UASB処理におけるメタン生成及び硫酸塩還元に与える影響を検討するため、エタノールと酢酸を廃水の有機炭素源として、実際の化学合成工場から排出した廃水中に酢酸・エタノール濃度をそれぞれ0mg・L<sup>-1</sup>から3000mg・L<sup>-1</sup>までの範囲に変動させて、UASBリアクターを用いた連続実験を行い、処理水質およびメタン生成の変化を把握したとともに、MPBとSRBの競合変化とその影響を解析した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験装置

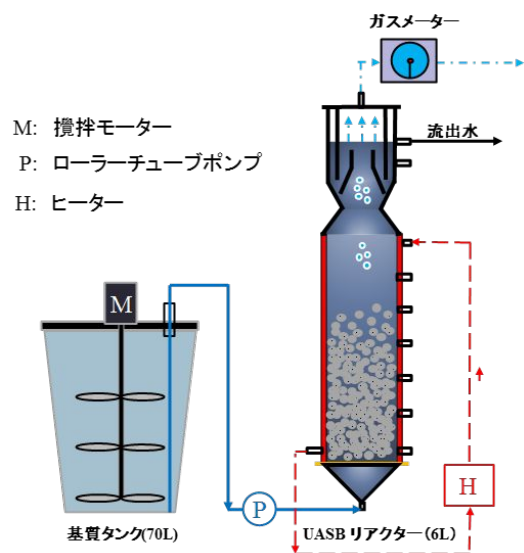


図-1 連続実験を用いたリアクターの略図

本研究に用いた UASB リアクターは有効容積 6L であり、内径は 0.1m で反応部の高さ(三相分離装置を除く)は 0.8m である。ウォータージャケットに温水を循環させることで中温 ( $35 \pm 1$  °C) の条件下で運転した。実験装置の概略図を図-1 に示す。人工廃水は 70 L の基質タンクに保持し、ローラーチューブポンプをタイマー (KOIZUMI .C.K KS-1500) で制御することで間欠的に投入した。

#### (2) 実験材料と条件

本研究では具体的に 3 つの課題にそれぞれ実験的研究を行った。具体的には次の通りである。

##### 研究 1

実験に用いた人工廃水は、化学工場廃水の分析に基づいて  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  の酢酸、 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  のエタノールを含むものとした。硫酸塩の濃度は  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  から  $6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  にまで段階的に上昇させた。硫酸塩濃度の変化に応じて、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比率 20 から 0.5 まで段階的に減少した。実験は 375 日間以上行い、実験 1 では UASB リアクターの  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比を 20 ( $\text{COD } 3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 硫酸塩  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) に維持し、HRT を 48 h から 2 h まで段階的に短縮した。実験 2 では HRT を 6h に維持し、硫酸塩濃度を  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  から 300, 600, 1000, 3000, 6000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  まで段階的に上昇させ、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比を変化させた。緩衝剤 ( $\text{NaHCO}_3$ ) の投入量は  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  から  $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  に変化させた。

##### 研究 2

投入基質である人工廃水は実際の化学工場廃水の組成を参考にしては  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  の酢酸、 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  のエタノール、 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  の硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の添加により調整) およびその他の栄養塩を含むものとした。 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比は 1 とした。実験は 360 日間行い、最初の 1-40 日は水理学的滞留時間 (HRT) を 6 h として UASB リアクターの定常運転を行った。その後微曝気 (41-122 日)、pH ショック (123-125 日) 及び容積負荷 (126-360 日) の三つの環境因子による硫酸塩還元細菌とメタン生成古細菌の基質競合への影響を検討した。微曝気はリアクター反応部高さ 0.8 m において空気を注入した。

##### 研究 3

本研究の連続実験では硫酸塩含有人工廃水における酢酸・エタノール濃度の影響を検討するため、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の投入により  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は  $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  に固定した。また、実際の有機合成廃水の処理場では、流入水中の有機物濃度は短期間で大きく変動し、かつ非連続的であるため、有機物濃度を変動させたときの処理安定性を評価するために、各実験段階の運転期間が 30 日を超えないように設定した。連続実験の各段階の実験条件を変えた。段階 1 と段階 2 は連続実験の低負荷スタートアップ期間であり、酢酸とエタノールの濃度はそれ

ぞれ  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  とし、HRT を 24h 及び 12h と設定した。それ以降、HRT は 6h と設定した。段階 3-6 は、酢酸・エタノール濃度をそれぞれ  $0-3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  に変動させ、エタノール過剰、酢酸過剰、酢酸のみ、エタノールのみの実験条件を設定した。3-6 の各段階の後には、酢酸・エタノールの濃度を  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  とした安定条件の運転実験を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 研究 1 の成果

UASB プロセスによる硫酸塩含有有機合成化学工場廃水の連続実験を 375 日間以上行った結果、以下の知見が得られた。

低濃度硫酸塩 ( $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) および  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比が 20 の場合、COD 容積負荷が  $25.2 \text{ g} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  の条件で、87.8% の高い COD 除去率が得られた。高濃度硫酸塩 ( $6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) および  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比は 0.5 の場合、79.2% の COD 除去率と  $0.20 \text{ L} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{g} \cdot \text{COD}^{-1}$  のメタン生成率が維持された。

$\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比が 20 から 0.5 まで低下するのに伴い、流入 COD のメタンガスへの転換率は 80.5% から 58.0% まで低下したが、すべての条件においてメタン生成が主な反応であった。

グラニューールのメタン生成活性と硫酸塩還元活性を測定した結果、各  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比の条件で、酢酸資化性メタン生成活性が活発していることが分かった。 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比は SSA に大きな影響はないことが判明した。

##### (2) 研究 2 の成果

UASB リアクターによる高濃度硫酸塩含有廃水の連続処理実験を 360 日間行い、SRB と MPA の基質競合に及ぼす環境因子の影響を検討した結果、以下の結論が得られた。

pH ショックおよび  $\text{H}_2\text{S}$  阻害の影響により、リアクター内のメタン生成を抑制させた結果、完全な硫酸塩還元状態となり、硫酸塩還元型 UASB リアクターの長期安定運転が継続した。その時の硫酸塩と投入 COD の除去率はそれぞれ 99.0% と 70.4% であった。メタン生成古細菌は硫酸塩還元細菌に比べて pH ショックを受けた後の回復速度が遅いことが明らかとなった。

水中未解離性硫化水素濃度が  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  前後でメタン生成に大きく阻害を及ぼすが、硫酸塩還元には影響を及ぼさないことが明らかとなった。

グラニューールの微生物解析により、完全な硫酸塩還元状態では不完全酸化型 SRB によりエタノールを利用した硫酸塩還元反応が活発に進行していたと推察された。

##### (3) 研究 3 の成果

UASB プロセスによる高濃度硫酸塩を含有するエタノール・酢酸系有機廃水の連続処理において酢酸・エタノール濃度を変化させた実験を 144 日間行った結果、以下の結論が得

られた。

酢酸過剰及び酢酸のみを基質とした場合、63.0%と67.3%の高いCODメタン転換率が得られ、UASBリアクターの安定運転が維持できた。一方、SRBによるCODの利用はそれぞれ18.4%と12.3%であり、リアクター中ではメタン生成反応は支配的であった。酢酸濃度は0-3000 mg·L<sup>-1</sup>の範囲での変動はリアクターの安定運転に対する影響を及ぼさないことが明らかとなった。エタノール過剰及びエタノールのみを基質とした場合、SRBの代謝活性が大幅に高くなり、高い硫酸塩除去率が得られた。また、エタノールの濃度は3000 mg·L<sup>-1</sup>では、VFAの蓄積が観察され、メタン生成阻害が生じた。実際の廃水処理場で流入水中に3000 mg·L<sup>-1</sup>を超えるエタノール濃度は避けるべきである。

活性実験により未解離性硫化物がメタン生成活性に阻害影響を与え、その半数阻害濃度は約215 mg·L<sup>-1</sup>であることが明らかとなった。また連続実験でのリアクターのVFAの蓄積をもたらすエタノール3000 mg·L<sup>-1</sup>の条件において未解離性硫化物濃度169 mg·L<sup>-1</sup>に達し、メタン生成阻害率は41.5%にもなるので、この条件での長期運転が望ましくないと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

呉江, 胡勇, 北條俊昌, 常玉広, 李玉友, 高濃度硫酸塩を含むエタノール・酢酸系化学工場排水のUASB処理に及ぼす有機物濃度変動の影響, **用水と廃水**, 査読あり, Vol.58(No.3), 2016, 209-218

Xueqin Lu, Guangyin Zhen, Jialing Ni, Toshimasa Hojo, Kengo Kubota, Yu-You Li, Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on biodegradation behaviors of starch wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, **Bioresource Technology**, 査読あり, Vol.214, 2016, 175-183

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.100>

Xieqin 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**, 査読あり, Vol.198, 2015, 691-700

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.073>

胡勇, 須藤裕太, 呉江, 北條俊昌, 李玉友, UASB法と活性汚泥法の組合せたシ

ステムを用いた有機合成化学工場廃水の処理, **用水と廃水**, 査読あり, Vol.57(No.8), 2015, 605-611

Yong Hu, Zhaoqian Jing, Yuta Sudo, Qigui Niu, Jingru Du, Jiang Wu, Yu-You Li, Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater, **Chemosphere**, 査読あり, Vol.130, 2015, 24-33

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.019>

胡勇, 須藤裕太, 牛啓桂, 北條俊昌, 李玉友, UASBリアクター内のメタン生成と硫酸塩還元との競合に及ぼすpHショックとH<sub>2</sub>S阻害の影響, **水環境学会誌**, 査読あり, Vol.38, No.1, 2015, 1-8

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jswe/38/1/38\\_1/pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jswe/38/1/38_1/pdf)

[学会発表](計4件)

呉江, 胡勇, 北條俊昌, 李玉友, 硫酸塩含有エタノール系廃水のUASB処理におけるメタン生成と硫酸塩還元との競合, **第50回日本水環境学会年会**, 2016.03.16-18, アスティとくしま, 徳島県徳島市

倪嘉苓, 陸雪琴, 久保田健吾, 李玉友, エタノール系廃水のUASB処理におけるCOD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比が微生物群集構造に及ぼす影響, **第50回日本水環境学会年会**, 2016.03.16-18, アスティとくしま, 徳島県徳島市

Yu-You Li, New Development of Anaerobic Digestion for Wastewater Treatment and Energy Production, **The 6<sup>th</sup> IWA-ASPIRE Conference & Exhibition**, 2015.09.20-24, Beijing, China

Xueqin Lu, Adriana Ledezma Estrada, Mo Chen, Jialing Ni, Kengo Kubota, Yu-You Li, Treatment of Low-Strength Starch Wastewater by UASB: Granular Sludge Floating, **The 6<sup>th</sup> IWA-ASPIRE Conference & Exhibition**, 2015.09.20-24, Beijing, China

[図書](計 件)

[産業財産権]

出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況（計 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

李 玉友 (LI, Yu-You)  
東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30201106

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：