

〈論文〉

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蒲池 一将¹⁾, 新庄 尚史¹⁾, 塚本 祐司²⁾, 西村 文武³⁾¹⁾ 水 ing(株) 研究開発センター 開発二課

(〒 251-8502 神奈川県藤沢市本藤沢 4-2-1 E-mail: kamachi.kazumasa@swing-w.com)

²⁾ 水 ing(株) 民需技術統括 (〒 108-8470 東京都港区港南 1-7-18)³⁾ 京都大学 大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒 615-8540 京都市西京区京都大学桂)

概要

メタノールを含有する蒸留排水を対象とするメタン発酵処理を安定的に行うことを目的に、pH とナトリウム濃度の影響を組み込んだ嫌気性消化モデルを開発した。回分処理試験において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。開発した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。

キーワード：嫌気性消化, メタノール, ナトリウム, pH, モデル

原稿受付 2017.5.17 原稿受理 2017.8.30

EICA: 22(2・3) 4-11

1. はじめに

メタノールは炭素数 1 のもっとも単純なアルコールであり、様々な化学製品の原料や製造工程の溶媒として用いられている。メタノールは化学工業における重要な物質であり、フェノール樹脂やホルムアルデヒドの原料や、溶媒として利用されているため、化学工場排水や半導体製造工場排水に含まれていることがある^{1,2)}。このほかにも木材の乾留の留出成分として生成するため、代表的なパルプ製造方法であるクラフトパルプ工場から排出されるリグニン等を含む黒液の濃縮工程で用いられる真空蒸発缶の留出液の主成分であり、工場排水負荷の大きな割合を占めている^{3,4)}。

嫌気性処理はメタン発酵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、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利点がある。そのなかで、主に産業排水向けとして、嫌気性微生物が自己造粒したグラニユール汚泥を利用した Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) が開発されている。UASB の特徴は、高い沈降性をもつグラニユール汚泥を反応槽内に高濃度で保持することができることであり、これにより高負荷処理が可能となった⁵⁾。

2002 年、国際水協会 (International Water Association: IWA) により嫌気性消化プロセスにおける生物反応、化学反応を表した嫌気性消化モデル (Anaerobic

Digestion Model No. 1; ADM1) が公表された⁶⁾。ADM1 は、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。これらの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。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、pH、H₂などによる阻害影響をスイッチング関数 I で表現している。さらに、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。反応プロセスを追加することにより、生ごみと下水汚泥の高温嫌気性消化⁷⁾、モノエタノールアミン含有排水⁸⁾、酢酸および亜硫酸を含有する亜硫酸パルプ製造排水⁹⁾、硫酸還元を組み込んだモデル¹⁰⁾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ている¹¹⁾。

化学工場などの濃縮工程で使用される真空蒸発缶の留出液のような蒸留排水におけるメタノールのメタン発酵では、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。そこで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、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。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。

2. 実験装置および実験方法

2.1 回分処理試験

(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 自動測定装置は、陽圧も測定できるセンサーを備えているため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 254 m³) 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 4,500 mg/L となるように試験系に添加した。栄養塩は実施設の薬注率を参考に PO₄-P 31 mg/L, NH₄-N 66 mg/L, K⁺ 421 mg/L, Ca²⁺ 4 mg/L, Mg²⁺ 12 mg/L, Co²⁺ 59 μg/L を加え、メタノールを初期 COD_{Cr} 濃度 4,750 mg/L となるように添加した。その後、生体膜を透過しにくい培養などの生化学用 pH 緩衝剤として使用される Good Buffer (50 mM) を用いて終了時の pH (pH_f) が 6.1~8.0 となるように緩衝剤を加え KOH で pH を調整した (Table 1)。さらに各 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°C で培養した時のガス発生速度をモニタリングした。

Table 1 Batch test conditions

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 254m³) から採取した汚泥を容量 500 mL のポリ瓶 2 本にそれぞれ 500 mL 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 10,000 mg/L となるように添加した。35°C の恒温水槽に浸漬し、1 時間ごとに攪拌混合の後、ろ紙 (Advantec, No. 5A) を用いた溶解性 COD_{Cr} (S-COD_{Cr}) を測定した。

2.2 連続処理試験

(1) 実験装置

有効容量 8L (100×100×1,000 mm) 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、である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°C に設定した恒温水槽に浸漬して加温した (Fig. 1)。栄養塩としてリンを、さらにメタン発酵菌の活性を高めるために Fe, Ni, Co からなる微量元素, ほかに消泡剤を原水槽に添加した。アルカリ剤として、NaOH と Na₂CO₃ を主成分としたアルカリ度が約 40,000 mg/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 20 kg/(m³·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, 16 mL/L で添加し、AW を添加した運転を 1~7 日間行った (Table 2)。

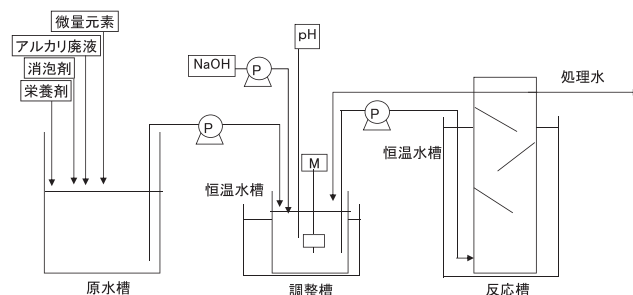


Fig. 1 Process flow (Continuous treatment test)

Table 2 Continuous treatment test conditions

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

2.3 開発モデルの構造

(1) メタノールの分解経路

メタノール分解の分解経路を Table 3 であることが知られている¹²⁾。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 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

Table 3 Possible reactions in anaerobic degradation of methanol¹²⁾

	Reactions	ΔG° (kJ/reaction)	
Direct	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-314.6	式 1
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-112.5	式 2
	$4\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	-221.6	式 3
	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	23.0	式 4
Via H_2 - CO_2	$2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104.6	式 5
	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6	式 6
Via acetate	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	104.6	式 7
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31.0	式 8

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¹³⁾、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¹⁴⁻¹⁶⁾。また、代表的なメタン発酵菌である *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⁵⁾。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発酵菌は *Methanomethylovorans* 属であることが報告されている^{17, 18)}。

(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⁷⁾を採用してモデルを開発した (Fig. 2)。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 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 10、酸側での阻害影響を反映する式 11 の適用について

Table 4 Switching function in ADM1

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

Table 5 Added and modified parameters in developed model

	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発酵菌の自己消化	(1/d)	0.03	-	キャリブレーション
メタノール利用メタン発酵菌の収率	(kg-COD _{Cr} /kg-COD _{Cr})	0.03	-	キャリブレーション

検討した (Table 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: K_s 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 Table 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。

(3) 開発モデルの検証

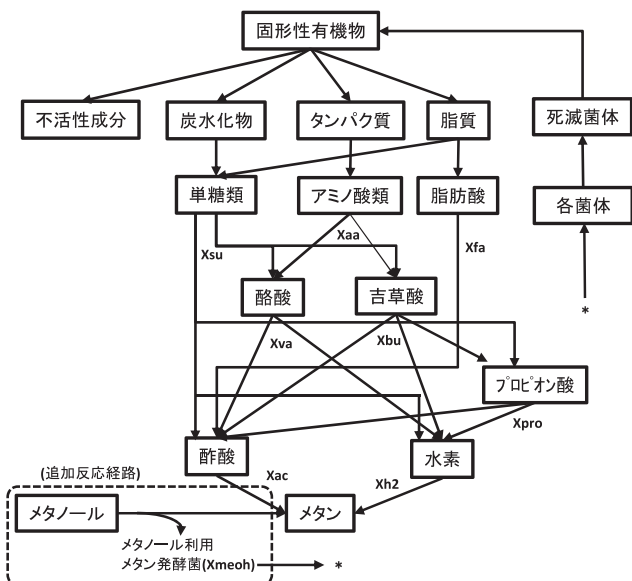
回分処理試験の結果から得られたパラメータをもとにシミュレーションを行い、連続処理試験結果と結果の比較することで開発したモデルの妥当性を検証した。シミュレーションは VBA (Microsoft, Office2013) を用いて刻み幅 0.0001 day で計算を行った。微分方程式の解法として、ルンゲ・クッタ・ギル (RKG) 法を用いた。初期汚泥量は反応槽内の汚泥量とし、pH, Na 濃度, 原水のメタノール濃度, 処理水量を入力条件として計算を行った。なお、微細化, メタノール利用メタン発酵菌の自己消化および収率についてのパラメータは反応槽内の汚泥量が一定となる条件でキャリブレーションを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

3. 実験結果

3.1 回分処理試験における Na 濃度と pH_i の影響

(1) Na 添加によるガス発生への影響

pH_i7.2 におけるガス発生速度の経時変化を Fig. 3 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

**Fig. 2** Conversion process in anaerobic digestion of methanol containing wastewater

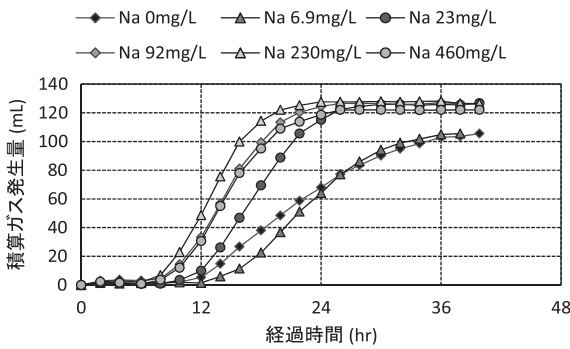


Fig. 3 Effect of sodium concentration on total gas generation

6.9 mg/L 以下では約 24 時間であったが、Na 23 mg/L 以上では約 16 時間に短縮した。ガス発生速度は Na 6.9 mg/L 以下と比較して Na 23 mg/L 以上では約 2 倍となっており、では Na を 23 mg/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 6.9 mg/L 以下では積算ガス発生量が少ないことから、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¹⁹⁾。

(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 Fig. 4 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 0 mg/L と 6.9 mg/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 23 mg/L では pH_f 7.2 の 1/4 程度、Na 92 mg/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。

(3) pH スイッチング関数の導出

Na 濃度条件ごとに式 10 との近似計算により pH_{UL} ,

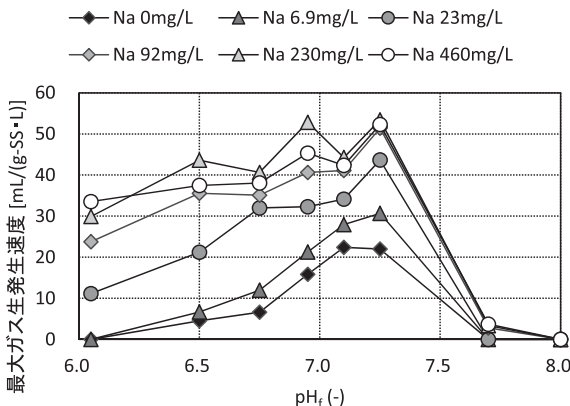


Fig. 4 Effect of final pH and sodium concentration on max gas generation rate

pH_{LL} を求めた (Fig. 5)。いずれも相関は比較的高く、相関係数 r^2 は 0.79~0.93 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 23 mg/L 以上では概ね pH_{UL} は 7.5~8.0、 pH_{LL} は 6.3~7.1 と概ね一定の傾向を示したが、Na 23 mg/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 11 を用いて改めて近似計算を行った (Fig. 6)。各 Na 濃度条件ともに相関係数 $r^2=0.87\sim 1.00$ 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 (Table 6)。

以上より、ガス発生速度の挙動が、酸側とアルカリ

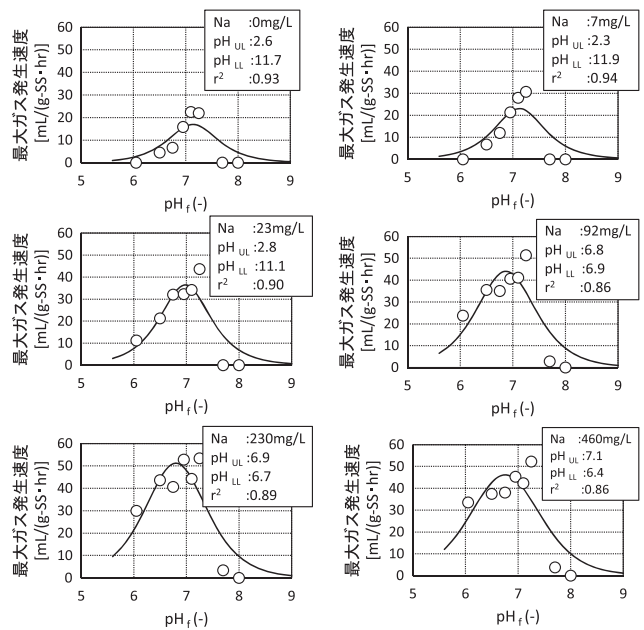


Fig. 5 Effect of final pH on max gas generation rate (Experimental and simulation results, equation 10)

- Na 0mg/L(計算値) ◆ Na 0mg/L(実測値)
- Na 7mg/L(計算値) ▲ Na 7mg/L(実測値)
- Na 23mg/L(計算値) ● Na 23mg/L(実測値)
- Na 92mg/L(計算値) ◆ Na 92mg/L(実測値)
- · - · - Na 230mg/L(計算値) ▲ Na 230mg/L(実測値)
- Na 460mg/L(計算値) ○ Na 460mg/L(実測値)

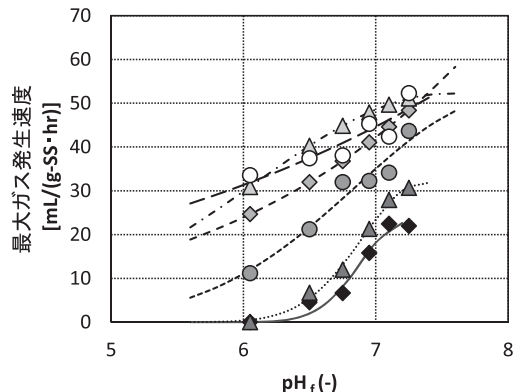


Fig. 6 Effect of final pH on max gas generation rate (Experimental and simulation results, equation 11)

Table 6 Parameters of switching function (equation 11)

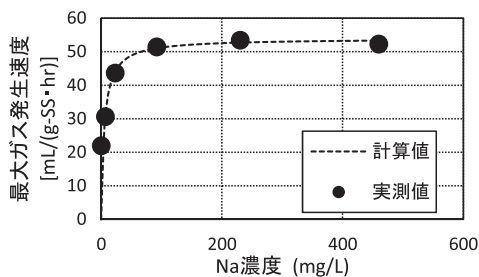
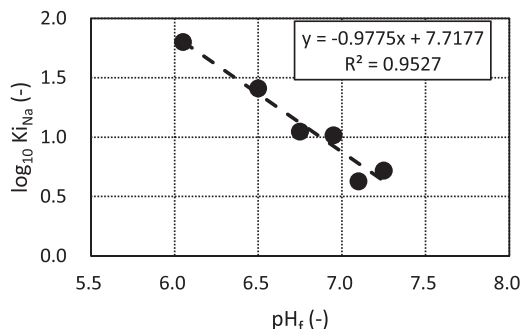
Na (mg/L)	0	6.9	23	92	230	460
pH _{UL} (-)	7.2	7.4	8.0	21.2	7.6	32.3
pH _{LL} (-)	6.4	6.2	5.2	8.7	3.9	11.4
r ² (-)	0.99	1.00	0.97	0.95	0.87	0.90

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。

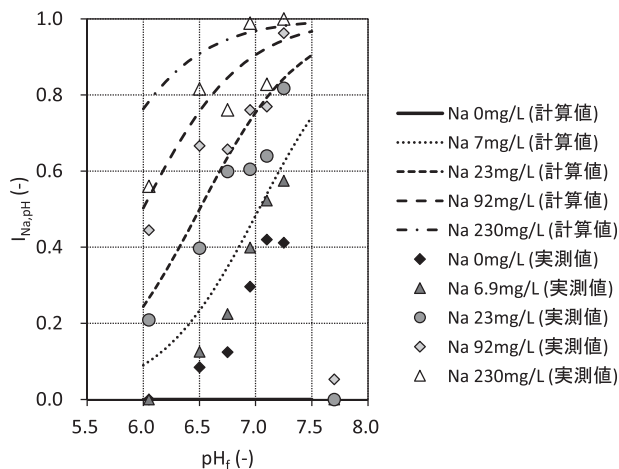
(4) pH 影響を組み込んだ Na の半飽和定数の導出

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 Fig. 7 に示す。最大ガス発生速度は、Na 濃度とともに増加し、Na 100 mg/L 以上では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 100~200 mg/L と一致する結果であった¹⁹⁾。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 K_{iNa} を求めた結果、Na の半飽和定数 K_{iNa} は 5.2 mg/L であった。

同様に各 pH 条件にて近似計算を行うことで K_{iNa} を求めた。縦軸を K_{iNa} の対数で表した結果を Fig. 8 に示す。このグラフより $\log_{10} K_{iNa}$ と pH_f に高い相関があることが確認でき、 K_{iNa} と pH_f の関係を式 12 で表すことができた (Table 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 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、ナトリウムイオンの濃

**Fig. 7** Effect of sodium concentration on max gas generation rate (final pH 7.2)**Fig. 8** Effect of final pH on half saturation constant (K_{iNa})**Table 7** Switching function in developed model

$K_{iNa} = 10^{(-0.978 \times pH_f + 7.72)}$	式 12
$I_{Na, pH} = \frac{S_{Na}}{K_{iNa} + S_{Na}} = \frac{S_{Na}}{10^{(-0.978 \times pH_f + 7.72)} + S_{Na}}$	式 13

**Fig. 9** Effect of final pH and sodium concentration on switching function ($I_{Na, pH}$)

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²⁰⁻²²⁾。

式 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 230 mg/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 Fig. 9 に示す。Na 0 mg/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 7 mg/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 100 mg/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 4 mg/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 7 mg/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。

3.2 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 Fig. 10 に示す。S-COD_{Cr} 5,000 mg/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

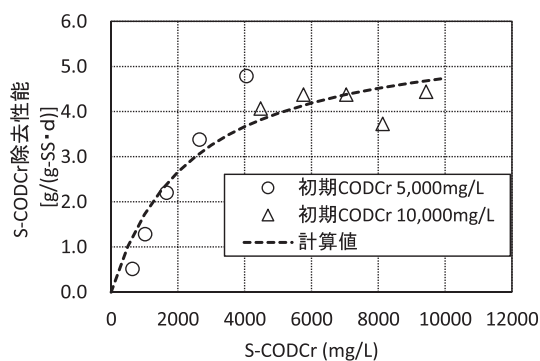


Fig. 10 Effect of S-COD_{Cr} on S-COD_{Cr} removal rate

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 $k_m 4.98 \text{ g-COD}_{Cr}/(\text{g-COD}_{Cr} \cdot \text{d})$ 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発酵菌の $k_m 8 \text{ g-COD}_{Cr}/(\text{g-COD}_{Cr} \cdot \text{d})$ 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発酵菌の $K_s (150 \text{ mg/L})$ と比較して、大幅に高い値であった⁶⁾。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 1,000 mg/L 以上で増殖阻害が生じたり²³⁾、メタノールが 8.5 mM (272 mg/L) の閾値を越えると酢酸分解が阻害されるため²⁴⁾、メタノール濃度が低い方が有利とされた。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、メタノール濃度が高い条件が有利になると考えられる。

3.3 連続処理試験結果

(1) 処理性能

連続処理試験に使用した原水の COD_{Cr} は、1,560~2,250 mg/L (平均 1,960 mg/L)、処理水量は 69~72 L/d (平均 70.9 L/d)、COD_{Cr}容積負荷は 13.5~20.3 kg/(m³·d) [平均 17.4 kg/(m³·d)] であった。代表的な原水性状は COD_{Cr} 2,540 mg/L、メタノール 1,430 mg/L (Table 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 45,000 mg/L、Na 23,000 mg/L であった (Table 9)。

AW 添加前、NaOH 添加による Na 68 mg/L、処理

Table 8 Characteristics of vacuum evaporator condensates

pH (-)	9.0
COD _{Cr} (mg/L)	2,540
Methanol (mg/L)	1,430
NH ₄ -N (mg/L)	39.2
PO ₄ -P (mg/L)	<0.1

Table 9 Characteristics of alkali wastewater

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

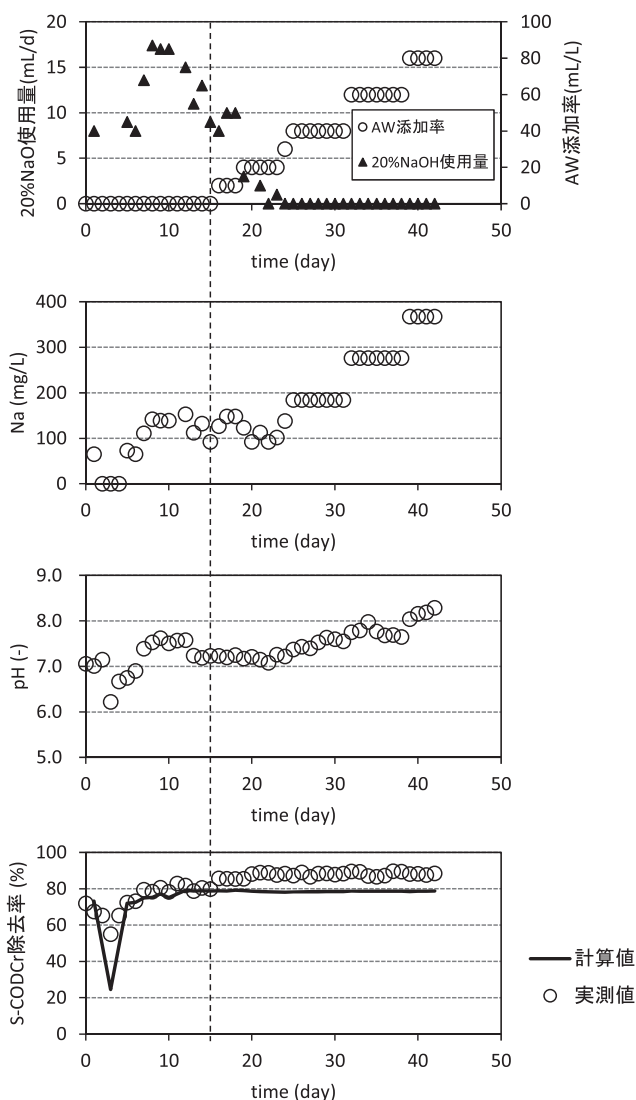


Fig. 11 Variations in Alkali consumption, Na concentration, effluent pH and S-COD_{Cr} removal rate in continuous treatment test

水 pH 6.8 における S-COD_{Cr} 除去率は 68.7%、Na 127 mg/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 を添加を停止した 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 (Fig. 11)。

AW 添加 6 mL/L 以上では、処理水 pH 7 以上となったため NaOH 添加を停止した (24 日目以降)。AW 添加 6 mL/L では Na 138 mg/L、処理水 pH 7.2、S-COD_{Cr} 除去率 88.4% となった。最大で AW 添加 16 mL/L とすると、処理水 pH 8.2 に上昇したが、S-COD_{Cr} 除去率 88.5% で安定していた。

(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 Fig. 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 0 mg/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 添加率の増加とともに増加し、AW 添加 16 mL/L の期間に処理水 pH は平均 8.2 に増加し、回分試験でガス発生が停止した 7.71 を超えたが、S-COD_{Cr}除去率は 88% を維持した。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 中に含まれるカリウムなどの栄養塩による効果も加わっていると考えられる¹⁹⁾。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²⁵⁾、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。

4. ま と め

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、ナトリウム濃度影響、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。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

- Geroge R. Zoutberg and 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)
- Majone M, Aulenta F, Dionisi D, D'Addario EN, Sbardellati R, Bolzonella D and Beccari M.: High-rate anaerobic treatment of Fischer-Tropsch wastewater in a packed-bed biofilm reactor, *Water Research*, Vol. 44, No. 9, pp. 2745-2752 (2010)
- M. Tielbaard, T. Wilson, E. Feldbaumer and W. Driessen: Full-Scale Anaerobic Treatment Experience with Pulp Mill Evaporator Condensate, *Tappi 2002 Environmental Conference*
- 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)
- 野池達也編著: メタン発酵, 技報堂出版, p. 100 (2009)
- IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Process: Anaerobic Digestion Model No. 1, IWA publishing, Scientific and Technical Report No. 13 (2002)
- 日高平, 洪鋒, 津野洋: 数値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)
- S. Wang, J. Hovland and 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)
- F. Silvae, H. Nadaisa, A. Pratesb, L. Arrojaa and I. Capelaa: 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, pp. 319-326 (2009)
- 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)
- 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)
- Florencio L., Field JA. and Lettinga G.: Importance of Cobalt for Individual Trophic Groups in an Anaerobic Methanol-Degrading Consortium, *Applied and environmental microbiology*, pp. 227-234 (1994)
- G. Lettinga, A. Th. Van der Geest, S. Hobma and J. V. D. Laan: Anaerobic Treatment of Methanolic wastes, *Water Research* Vol. 13 pp. 725-737 (1979)
- 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)
- Zandvoort MH, Geerts R, Lettinga G and Lens PN.: Effect of long-term cobalt deprivation on methanol degradation in a methanogenic granular sludge bioreactor, *Biotechnol Prog.*, Vol. 18, pp. 1223-1239 (2002)
- M H Zandvoort, M B Osuna, R Geerts, G Lettinga and 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)
- 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)
- 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)
- 野池達也編著: メタン発酵, 技報堂出版, p. 126 (2009)
- D.G. Nicholls 原著: 生体膜と生体エネルギー, 培風館 (1984)
- 古賀洋介, 亀倉正博編: 古細菌の生物学, 東大出版会, p. 203 (1998)
- 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 (2017)
- 西脇正人, 桐山光市: メタノール添加による UASB リアクターの短期スタートアップ, *水環境学会誌*, Vol. 17, No. 12, pp. 795-804, (1994)
- Fermoso FG., Collins G., Bartacek J., O'Flaherty V. and 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)

25) K. Kamachi and 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)

An Anaerobic Digestion Model for Methanol-containing Wastewater Incorporating the Effects of pH and Sodium Concentration

Kazumasa Kamachi¹⁾, Hisashi Shinjo¹⁾, Yuji Tsukamoto²⁾ and Fumitake Nishimura³⁾

¹⁾ R&D Section No. 2, Research & Development Center, Swing Corporation

²⁾ Industrial Water Business Department, Swing Corporation

³⁾ Department of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

† Correspondence should be addressed to Kazumasa Kamachi :

(R&D Section No. 2, Research & Development Center, Swing Corporation

E-mail : kamachi.kazumasa@swing-w.com)

Abstract

For the purpose of stable methane fermentation treatment for distillate wastewater containing methanol, we developed an anaerobic digestion model incorporating the effects of pH and sodium concentration for treating methanol. In this study, batch tests, it was found that the influence of Na and pH on gas generation rate can be expressed by the switching function of pH against half saturation constant of Na, and the inhibition at low pH can be relaxed by increasing Na concentration. The developed model was able to successfully reproduce the results of the continuous test, so we were able to verify its effectiveness.

Key words : Anaerobic digestion, methanol, sodium, pH, model