

金沢大学 大学院
金沢大学 建設工学科
E×都市研究所

学生員 前澤 良明
正 員 松井 三郎
正 員 木村 洋

1. はじめに

近年、省エネルギー的立場から廃水処理としての嫌気性処理が見直されつつある。本研究室では、都市下水レベルの低濃度有機性廃水を常温で処理できるプロセスの開発を目的として、二相嫌気性流動床法による廃水処理のプロセスを試みてきた。本研究では、都市下水中には必ず硫酸塩が存在することを考慮して、酸生成相での物質代謝と硫酸塩還元反応と対応させ、1)各基質から酢酸などの程度生成されるか調べるとともに、2)各基質について硫酸塩還元反応を動力学的に表現することを目的とした。

2. 実験装置および実験方法

実験装置の概要と主要な実験条件を図-1、表-1に示す。流動床カラムは高さ120cm、内径5cmのアクリル樹脂製円筒よりなり、高さ0cmの流動床底部から高さ80cmの位置まで10cm間隔にNa₂OからNa₂Sまで計9ヶ所のサンプリングタップが、カラム内の水質を調べるために設けてある。硫酸塩、乳酸、酢酸、プロピオン酸の定量には細管式等速電気泳動装置を用い、蛋白質の定量はLowry法を用いた。

3. 実験試料

実験試料としては、嫌気性処理の酸生成段階で蓄積しやすく、硫酸塩還元反応を引き起こす物質としてプロピオン酸、乳酸を採用した。また家庭廃水の主要な成分である蛋白質としてポリペプトンを、またその他にグルコース、スキムミルクも用いた。各基質は水道水で希釈し、80%程度の硫酸塩を完全に還元できる濃度に設定した。

4. 実験結果および考察

実験は、水理学的滞留時間(HRT)が短い場合と長い場合の2通りを各基質について行った。ここでは代表例として、プロピオン酸を基質として用いたときの実験結果を図-2から図-9に示した。図-2はHRT 8.0min (RUN 1)、図-3はHRT 17.1min (RUN 2)の実験においての流動床縦方向に対する各物質の挙動を示したものである。横軸のSample No.は流動床縦方向の底部からの高さに対応しており、たとえばNo. 8の値は層の下から80cmの位置で採取した試料から得られた値を示している。図-2、図-3の両図より、プロピオン酸の除去に対応してSO₄²⁻が還元され、逆に酢酸が生成、蓄積しており、硫酸塩還元反応の進行に伴って無機炭素工、アルカリ度も増加し、SO₄²⁻

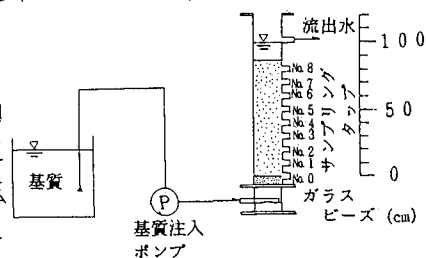


図-1 実験装置の概要

表-1 主要な実験条件

項目	実験条件
水理学的滞留時間 (HRT)	7.8~19.3 min
流量	42.5~220.7 ml/min
初高	49.0~66.5 cm
層高	73.0~95.0 cm
層膨張率	1.23~1.65
VSS	33600~34200 mg/l
温度 (流入水)	17.0~25.0 °C
pH (流入水)	6.8~8.1
pH (流出水)	6.3~7.8
流入SO ₄ ²⁻ 濃度	6.8~8.7 mg/l 初沈超流水

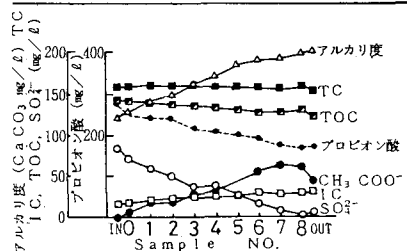


図-2 流動床縦方向に対する物質の挙動 (RUN 1)

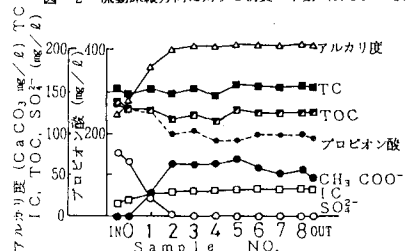


図-3 流動床縦方向に対する物質の挙動 (RUN 2)

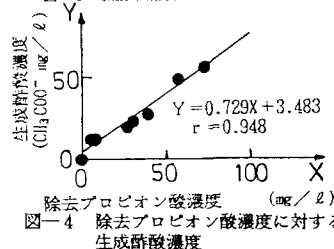


図-4 除去プロピオン酸濃度に対する生成酢酸濃度

がすべて還元されると増加が停止していることがわかる。

図-4は除去プロピオン酸濃度に対する生成酢酸濃度、図-5は硫酸塩還元濃度に対する生成酢酸濃度をプロットしたもので、これより1mg/lのプロピオン酸の除去、硫酸塩の還元によってそれぞれ0.73mg/l, 0.89mg/lの酢酸が生成されていることになることがわかる。

図-6は硫酸塩濃度に対する硫酸塩還元速度 r_s をプロットし、Monod型で表現したものである。図-7はそのLineweaver-Burk plotを示したものである。RUN 2では硫酸塩還元反応が流動床下方で終了しているためプロット数は不足しているが、近似直線の切片と傾きより最大硫酸塩還元速度定数 $K = 0.064 \text{ } \mu\text{g/l}$ 、半飽和定数 $K_s = 72.9 \text{ mg/l}$ が求められた。これより本流動床における酢酸生成反応は硫酸塩還元反応と密接に関係しており、硫酸塩に関する半飽和定数 K_s は設定した硫酸塩の濃度と比較して大きいので硫酸塩還元反応を一次反応と仮定してもさしつかえないと考えられる。

図-8、図-9はRUN 1における実験結果を用いて、硫酸塩及びプロピオン酸をパラメータに用いた流動床内滞留時間 t に対する $\log_{10} S_0/S_n$ の値をプロットしたものである。 S_0 は流入基質濃度、 S_n はサンプリングタッブ No. n における基質の濃度である。図中の直線は最小二乗法により求めた近似直線である。図-8において流動床内滞留時間6分付近の値は、硫酸塩還元反応がほとんど終了しているため最小二乗法の計算には含まれていない。この両図より一次反応速度定数を求めると、硫酸塩基準の場合は $k_p = 4.97 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g/l}$ 、プロピオン酸基準の場合は $k_p = 1.03 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g/l}$ となった。また、1mg/lの硫酸塩の還元およびプロピオン酸の除去によって0.89mg/l, 0.73mg/lの酢酸が生成することより、酢酸生成の反応速度定数も硫酸塩濃度及びプロピオン酸濃度を用いて表すことができ、それぞれ $4.42 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g/l}$ 及び $0.75 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g/l}$ となった。さらに本実験では一般の微生物にとって分解の難しいとされているプロピオン酸が硫酸塩還元反応によってすみやかに除去されることがわかった。

5 まとめ

プロピオン酸以外にも乳酸、グルコース、ポリパプトン、スキムミルクの各基質について以上と同様な実験、考察を行い、その結果をまとめたものが表-2である。1mg/lの硫酸塩の還元により、生成される酢酸の量は約1mg/lに、グルコース>乳酸>スキムミルク>ポリパプトン>プロピオン酸となった。また本流動床で設定した基質濃度レベルでは、ポリパプトン、スキムミルクを基質とした場合、HRTの短い場合は基質が硫酸塩還元菌の利用できる物質に分解される分解効率が硫酸塩還元反応に影響し、反応速度が変化することが認められたが、他の基質の場合、反応を一次反応と見なすことができた。本流動床はスキムミルクで馴養されているため、スキムミルクからの酢酸生成反応速度定数が最も大きくなった。蛋白質などの高分子物質も馴養によって処理効率が改善されると思われる。

最後に本研究に協力してくれた、今倉賢治君に感謝いたします。

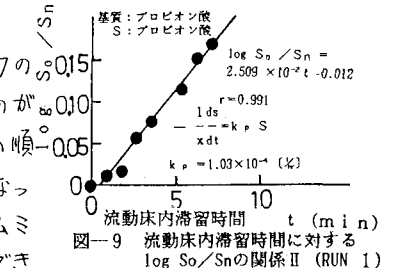
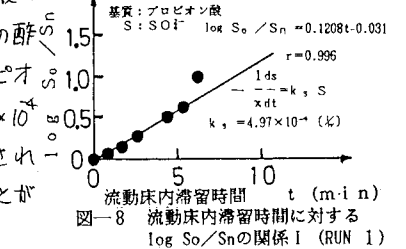
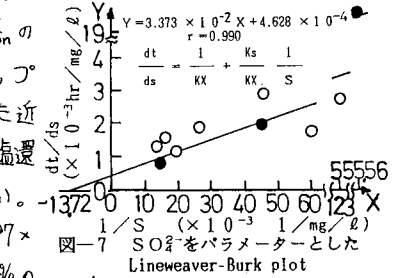
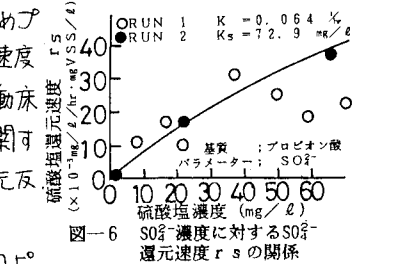
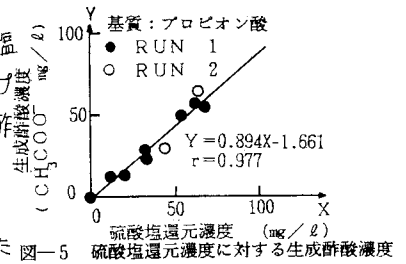


表-2 硫酸塩還元反応実験における実験値

項目	SO ₄ ²⁻ 基準					基質基準		
	$\mu\text{g SO}_4^{2-}$	K	K_s	k_s	k_{sa}	$\mu\text{g 基質}$	k	k_a
プロピオン酸	0.89	0.064	72.9	4.97	4.42	0.73	1.03	0.75
乳酸	1.32	0.041	66.4	6.32	8.34	0.33	7.0	12.31
グルコース	1.86	0.060	176.5	3.41	6.34	—	—	—
ポリパプトン	0.93	0.015	360.1	2.98	2.77	—	—	—
スキムミルク	1.24	0.092	104.6	10.26	12.72	—	—	—

K: 最大基質利用速度定数 ($1/\text{hr}$) k_{sa} : 酢酸生成反応定数 ($\times 10^{-4} 1/\text{hr}$)
 K_s : 半飽和定数 (mg/l) k : 1次反応速度定数 ($\times 10^{-4} 1/\text{hr}$)
 k_s : 1次反応速度定数 ($\times 10^{-4} 1/\text{hr}$) k_a : 酢酸生成反応定数 ($\times 10^{-4} 1/\text{hr}$)