

II-366 低濃度废水における硫酸塩還元菌とメタン生成菌の関係

栗田工業㈱ ○福原泰明
長岡技術科学大学 (正) 原田秀樹 桃井清至 小松俊哉
本間誠二

1. はじめに

下水や生活雑废水といった低濃度有機性废水を嫌気性処理する場合 硫酸イオン/CODの比が大きくなるため硫酸塩還元反応は無視できない重要な反応となる。そこで硫酸イオンを含んだ低濃度废水を基質としたUASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 反応器を長期間連続運転し またその汚泥を用いバッチ試験を行なうことにより硫酸塩還元反応とメタン生成反応の関係について調べる。

2. 実験方法

2-1.UASB反応器と連続運転状況: 高さ3m、内径20cm、容積110LのUASBリアクターを温度25°C、流入pH7.2、容積負荷1.5kgCOD/m³/day、HRT8hoursで10ヶ月間連続運転した。基質のTotalCOD_{cr}500mgCOD/L、溶解性400mgCOD/Lとし硫酸イオン濃度100mgSO₄²⁻/Lとした。処理状況はCOD_{total}除去率が80%程度、また硫酸塩還元率が90%程度の除去率で安定していた。また、bed高は30cm程度でありその保持汚泥はフロック状のものも含んだ1mm程度のグラニュール状を呈した汚泥であった。

2-2硫酸塩還元活性とメタン生成活性の測定: 上で記したUASBリアクターから汚泥を嫌気的に採取し温度25°C、pH7とし硫酸塩添加系と無添加系をつくり硫酸塩還元反応の影響を調べた。パイアル内の諸条件は表1に示した。ガス分析はTCDがスクロトグラフ、硫酸イオン濃度はイタコフォレンジックナリヤールを用いて測定した。

3. 実験結果および考察

図2にCOD除去率(%)と硫酸塩還元率(%)を示した。CODtotal除去率80%、硫酸塩還元率90(%)程度と安定した値を示していた。また連続実験におけるCOD収支とS収支の平均値を図3-a、図3-bに示した。流出COD中の溶存のメタンは生成ガス中のメタン濃度と流出水量からHenryの法則を用いて計算した。収支的には流入に対し流出が80(%)と低い値を示しているがスカムの影響、またGSSから外部に流出したガス分の影響ではないかと思われる。流入CODに対してメタン転換率が50(%)程度で、そのうち溶存メタンとして流出してしまうものが1/5である。硫酸塩還元反応に用いられたのが10(%)程度である。S収支をみると流出は流入に対して約110(%)程度の値を示している。流入よりも流出が多いのは固形性硫化物の変動が大きいためにそのバラツキによる誤差が影響しているものと考えられる。この固形性硫化物は汚泥由来のものであり、これの変動が大きく収支計算に影響している。固形性硫化物が60(%)程度でありかなり金属硫化物(FeSなど)として沈積しているものと考えられる。また硫化物はH₂S⇌HS⁻⇌S²⁻といった変化をするがpH7程度ではそれぞれの存在比が50%、50%、0%でありこれをもとに溶存H₂SおよびHS⁻を計算したまたH₂Sガスは生成ガス中のH₂Sガス割合と生成ガス

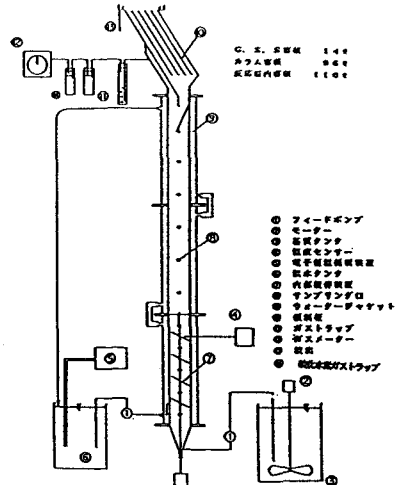


図1 実験装置概略

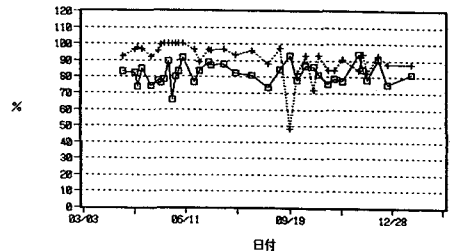


図2 COD除去率と硫酸塩還元率

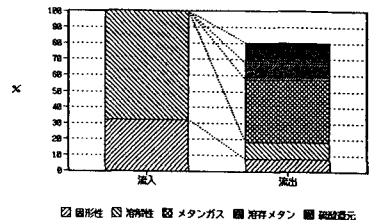


図3-1 COD収支

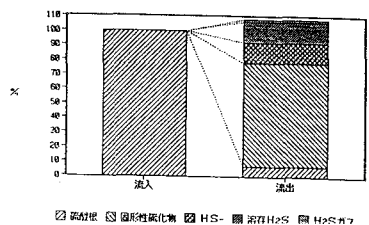


図3-2 S収支

量から計算した。また阻害程度の高い溶存のH₂Sの割合は低く阻害の影響は小さいことがわかる。

次にリアクターの高さの違うPORTからの汚泥を用い種々の基質によるメタン活性（図4）と硫酸塩還元活性（図5）をみた。リアクター高さによる違いはほとんどなかったが、基質や硫酸塩の有無による活性の差は顕著な違いがみられた。酢酸基質に対し硫酸塩還元反応はほとんど生じず水素およびプロピオン酸に対し硫酸塩還元反応が顕著であることがわかる。すなわち水素基質にたいしてはMPB（メタン菌）とSRB（硫酸塩還元菌）が競合関係にありSRBに流れるelectron flowが6～7割程度となっている。またプロピオン酸基質に対してはMPBとSRBは共生関係にあり硫酸塩還元反応が生じない場合「プロピオン酸→酢酸」が律速となり、また硫酸塩還元反応の生じる場合「酢酸→メタン」が律速となった。electron flowをみると35～40(%)程度がSRBに使われている。硫酸塩還元にはこれはプロピオン酸分解のほとんどが硫酸塩還元反応に依存しているものと思われる。

ここで消化汚泥のメタン生成活性を図6に示す。消化汚泥は特に水素基質に対し高い活性値を示しており他の基質の場合活性が極めて低い。また硫酸塩還元による影響もほとんどない。この値と比べるとUASB汚泥は消化汚泥に比べ水素基質に対し5倍程度であり また他の基質では20倍程度となっており水素資化性メタン菌以外の菌の集積が進んだ結果と考えられる。

4. おわりに

本研究で得られた知見は

- 1) 500mgCOD/L程度の低濃度廃水においても HRT 8 hours、25°CでCOD total除去率が80%程度であり低濃度廃水にもUASBの適用可能である。
- 2) 硫酸塩還元反応によって生じる硫化水素は固形性の硫化物となりリアクター内におけるメタン生成阻害は小さい。
- 3) 硫酸塩還元菌は水素基質およびプロピオン酸基質の分解に関与している。
- 4) UASB内汚泥は消化汚泥と比べ20倍程度のメタン活性を有しており菌の集積化がすすんでいることがわかる。

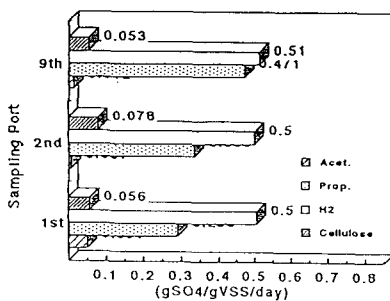


Fig. 5 The specific activity of sulfate reduction in the different ports of UASB reactor.

表1 バイアル内設定条件

TEST SUBSTRATES	acetate	propionate	H ₂ :CO ₂ =80:20	cellulose
SUBSTRATE conc. (mgCOD/L)	500	500	500	500
GAS PHASE (ml)	62	62	62	62
LIQUID PHASE (ml)	60	60	60	60
RESAZURIN (mg/L)	1	1	1	1
Na ₂ S · 9H ₂ O (mg/L)	250	250	250	250
SLUDGE (mgVSS/L)	500	500	500	500
リッ酸buffer(mM)	10	10	10	10
SULFATE 無添加 (mgSO ₄ ²⁻ /L) 添加	0	0	0	0
MINERAL	添加			

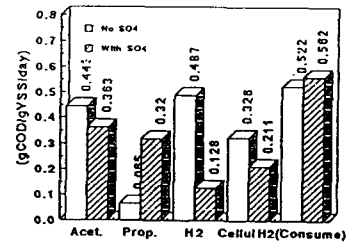


Fig. 4-1 The specific activity of methane generation in the UASB reactor of 1st sampling port.

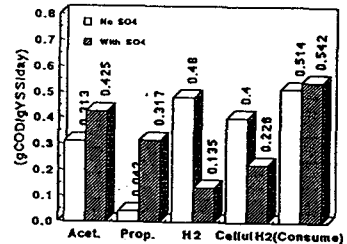


Fig. 4-2 The specific activity of methane generation in the 2nd sampling port of UASB reactor.

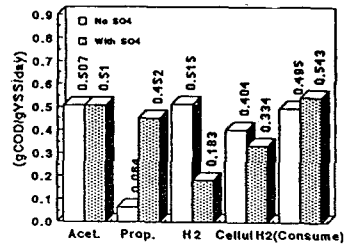


Fig. 4-3 The specific activity of methane generation in the 9th sampling port of UASB reactor

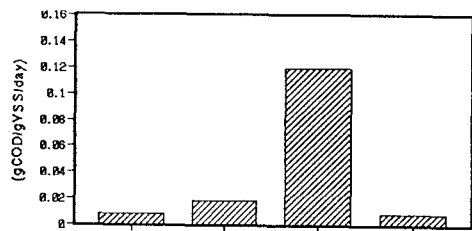


図6 メタン生成活性（消化汚泥、25°C）