

VII-13

膜分離型反応槽による硫酸塩含有廃水処理の高効率化

東北大学工学部 正会員 水野 修
 東北大学大学院 高木 啓行
 東北大学工学部 正会員 野池 達也

1. はじめに

硫酸塩含有廃水を嫌気性消化法によって処理する場合、硫酸塩還元細菌が増殖して硫化物を生成することによりメタン生成細菌に悪影響を及ぼし、メタン生成量の低下が起ると言われる。硫酸塩還元の影響を軽減するために様々な処理方法が提案されているが、二相嫌気性消化プロセスの利用もその中のひとつである。二相嫌気性消化プロセスでは、酸生成槽において硫酸塩還元を進行させ、硫酸塩を除去することが可能である。しかし、硫酸塩還元細菌は短いHRT条件では硫酸塩を十分に利用できないため、残留硫酸塩や酸生成槽で生成した硫化物がメタン生成槽に流入する問題が予想される。このような問題を解決するため、本研究では酸生成槽に限外濾過膜を導入し、硫酸塩および硫化物除去の高効率化を目的とした。

2. 実験材料および方法

2.1 接種汚泥

下水処理場の嫌気消化槽から採取した汚泥を、スクロース単一基質で約6ヶ月間馴養して接種汚泥とした。

2.2 実験装置および基質

実験に用いた膜分離型反応槽の概略を図-1に示す。膜分離型反応槽の分離膜には、限外濾過膜（東ソー製メンブレン膜モジュール UF-LMDⅡ、有効膜面積200cm²、分画分子量300万、ポリスルホン製平板型膜）を用いた。濾過形式はクロスフロー方式であり、膜面流速 $v = 1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、透過圧力 $P = 100 \text{ kPa}$ で定圧濾過を行った。反応槽の容積は1000ml、有効容積は760mlであり、反応槽内容物はマグネチックスターラーによって攪拌した。汚泥はベローズ型ポンプによって引き抜いた。生成したガスは酸性飽和食塩水(2%硫酸)による水上置換法で捕集した。基質は蠕動ポンプを用いて連続的に反応槽内へ注入した。このような反応槽を、HRT1日/SRT5日（濾液率0.8）、35℃の条件で連続運転した。基質は、スクロースを5000mgCOD $\cdot\text{l}^{-1}$ として、硫酸塩濃度を200mgS $\cdot\text{l}^{-1}$ 、400mgS $\cdot\text{l}^{-1}$ の2段階に変化させた。

2.3 分析方法

硫酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフで測定した。硫化水素および硫化物の濃度はメチレンブルー吸光光度法で定量した。揮発性脂肪酸およびアルコール濃度は、FID-ガスクロマトグラフで定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 透過流束の変化

図-2に、膜透過流束の経日変化を示す。透過流束

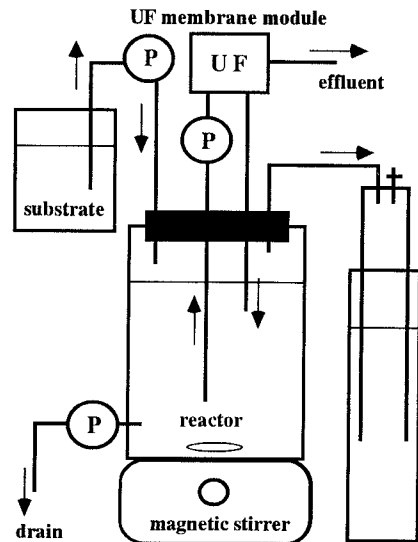


図-1 膜分離型反応槽の概略

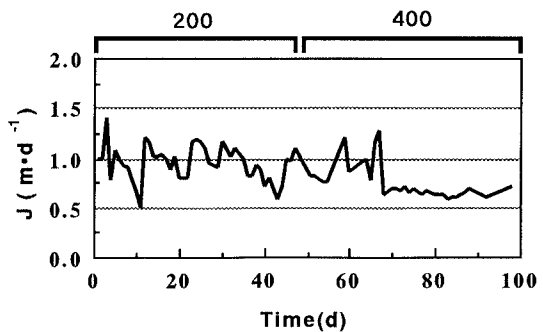


図-2 透過流束の経日変化

は運転開始時に $1.0\text{m}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、運転時間の経過に従って低下した。透過流束が低下して循環ポンプに負担がかかる状態になった場合に、膜の洗浄を行った。洗浄の結果、透過流束は $1.0\text{--}1.2\text{m}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度まで回復した。反応槽中では硫酸塩還元反応が進行し、硫化鉄が生成して黒色になっていたが、膜透過水は無色透明であった。膜表面には硫化鉄が付着していたため、透過流束低下の原因は、主に硫化鉄による汚れであると考えられる。

3.2 代謝産物および硫化物濃度

本研究で用いた膜分離型反応槽では汚泥の蓄積が見られたため、通常のケモスタットのような定常状態にはならなかった。運転期間を通じて硫酸塩除去率は100%，スクロース除去率はほぼ100%であった。また、pHは6.0-6.8の間で変化し、硫酸塩還元細菌の増殖可能な範囲であった。スクロース分解から生成する代謝産物の濃度を表-1に示す。揮発性脂肪酸では、酢酸および*n*-酪酸が主な代謝産物であった。アルコールでは、2-プロパノールおよび3-ペンタノールが主な代謝産物であった。硫酸塩濃度が $400\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$ になると、*n*-酪酸濃度が低下して酢酸濃度が増大した。硫酸塩濃度を増大させたことにより、揮発性脂肪酸およびアルコールの分解が進み、代謝産物として酢酸濃度が増大したと考えられる。表-2に、反応槽内と透過水中における硫化物濃度を示す。阻止率は、硫酸塩濃度が $200\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$ のときに87%， $400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のときは60%であった。限外濾過膜は金属硫化物を阻止するため、硫化物の除去率は基質中の鉄濃度に影響されると考えられる。

表-1 代謝産物の濃度

Sulfate($\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$)	Volatile fatty acids ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)			
	Acetate	Propionate	<i>i</i> -Butyrate	<i>n</i> -Butyrate
200	1640 ± 111	88 ± 25	ND	325 ± 30
400	2150 ± 493	152 ± 73	ND	141 ± 35

Sulfate($\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$)	Alcohols ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)				
	Ethanol	2-Propanol	2-Butanol	2,2-dimethyl-1-Propanol	3-Pentanol
200	ND	1010 ± 70	59 ± 12	ND	232 ± 41
400	ND	1240 ± 135	119 ± 29	104 ± 15	124 ± 40

ND, Not detectable

表-2 硫化物濃度および膜による硫化物阻止率 R_{obs}

Sulfate ($\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$)	Sulfide		Sulfide(filtrate)	R_{obs} (%)
	Total sulfide	Dissolved sulfide	Dissolved sulfide	
200	86.5 ± 9.2	31.1 ± 7.1	11.2 ± 2.9	87
400	132 ± 44.6	48.3 ± 3.3	53.3 ± 1.8	60

4. 結 論

1) 分離膜による硫化物の阻止率は、硫酸塩濃度が $200\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合に87%， $400\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合に60%であった。また、運転期間を通じて硫酸塩除去率は100%であり、膜分離型反応槽は硫酸塩含有廃水の処理に利用可能であると言える。膜の透過流束低下の原因は、主に硫化鉄による膜の汚れであると考えられる。

2) 硫酸塩濃度が $400\text{mg}\cdot\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$ になると、*n*-酪酸濃度が低下して酢酸濃度が増大した。硫酸塩還元の進行によって代謝産物の低分子化が起ることがわかった。

参考文献

1) Reis, M. A. M., Gonçalves, L. M. D., M. J. T. Carrondo, M. J. T. : Sulfate reduction in acidogenic phase anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, Vol.20, pp.345-351, 1988.