

## 膜分離型反応槽を用いた硫酸塩含有廃水の処理

日本水工設計（株） 芹沢良能

前澤工業（株） 保阪勇児

東北大学大学院工学研究科 正○水野修

東北大学大学院工学研究科 フェロー 野池達也

## 1. 緒論

パルプ工業廃水、糖蜜廃水などの産業廃水には高濃度の硫酸塩が含まれている<sup>1)</sup>。このような廃水を嫌気性消化法で処理した場合、硫酸塩還元反応が進行して硫化水素が発生し種々の問題を引き起こすことが知られている。硫酸塩還元細菌は、嫌気性細菌の一種である硫酸塩還元細菌が有機物質または水素を電子供与体、硫酸塩を電子受容体として利用することにより進行する。この反応によって発生した硫化物は、処理施設を腐食するばかりでなく、処理水質の悪化およびメタン生成阻害を引き起こすことが知られている。また、硫酸塩還元細菌は、メタン生成細菌と電子供与体をめぐり競争を起こしてメタン生成量を低下させる。以上のような嫌気性消化法に及ぼす硫酸塩還元細菌の悪影響を克服するために、様々な方法が報告されている。Reis ら<sup>2)</sup>は、二相嫌気性消化プロセスの酸生成相において硫酸塩還元を進行させ、メタン生成と硫酸塩還元を分離することに成功している。

二相嫌気性消化プロセスは、硫酸塩還元とメタン生成を分離する方法として適当であるが、酸生成相で硫酸塩還元細菌を十分に進行させて硫酸塩を除去するためには、滞留時間を考慮する必要があり、流出水中の硫化物も除去しなければならない。本研究では、この点を改良するために、酸生成相に分離膜を導入し、硫酸塩除去率および膜分離による硫化物除去率に及ぼす汚泥滞留時間の影響を検討した。

## 2. 実験装置および方法

## 2.1 接種汚泥

種汚泥は下水処理場から採取した。この汚泥を澱粉単一基質を用いて35℃の条件で培養したものを受けた。

## 2.2 膜分離型反応槽

図-1に膜分離型反応槽の概略を示す。反応槽の有効容積は5Lで、液相部は攪拌翼により120rpmで攪拌した。基質はマイクロチューブポンプで連続的に投入した。限外濾過膜（日東电工製、管状膜モジュール）の分画分子量は20,000 dalton、膜面積は0.15cm<sup>2</sup>である。反応槽の液相部は、ポンプによって引き抜いて膜モジュールに導き、濾過圧力1.5kgf/cm<sup>2</sup>で濾過した。汚泥滞留時間（SRT）は、液相をマイクロチューブポンプで引き抜くことにより調整した。水理学的滞留時間（HRT）は、濾過量および汚泥引抜き量を調整することにより制御した。生成したガスは酸性飽和食塩水による水上置換法で捕集した。反応槽は恒温槽内に設置し、培養温度35±1℃で連続運転した。透過流速の低下に従って膜モジュールの洗浄を行った。HRTを10時間に固定し、SRTは10時間（ケモスタート状態）、24時間、120時間の3段階で運転した。

## 2.3 人工基質の調整

基質は、澱粉6.1g/L、硫酸ナトリウム4.3g/L、その外に無機塩および緩衝剤を添加して調整した。

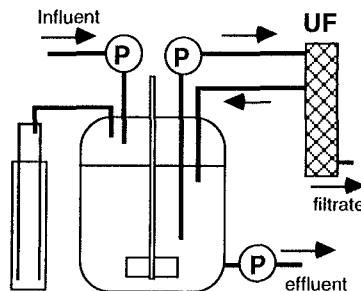


図-1 膜分離型反応槽の概略

キーワード：酸生成、膜分離、硫化物、硫酸塩還元

連絡先：980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 022-217-7466/7465(FAX)

#### 2.4 分析方法

硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフにより定量した。硫酸化物濃度はメチレンブルー吸光度法により定量した。

#### 3. 結果および考察

##### 3.1 硫酸塩および溶解性炭水化物の除去率

表-1に硫酸塩および溶解性炭水化物の除去率を示す。硫酸塩除去率は、SRTが長くなるに従って高くなっている。これは膜分離により高い菌体濃度が保持できるようになったためであると考えられる。溶解性炭水化物の除去率は93-98%であり、澱粉の分解は良好であつた。

反応槽の中では、酸生成反応および硫酸塩還元反応が同時に進行していると言える。

##### 3.2 硫化物濃度および膜分離による硫化物除去率

表-2に硫化物濃度および膜分離による硫化物の除去率を示す。膜分離による硫化物の除去率は59%（SRT10時間）、95%（SRT120時間）であった。

硫化物の除去率が高いため、後段にメタン生成相の導入を想定した場合、膜分離の導入は硫化物によるメタン生成阻害を低減するためには有効であると考えられる。

##### 3.3 代謝産物濃度の変化

表-3に代謝産物濃度の変化を示す。滞留時間が長くなると、酢酸およびプロピオン酸の濃度が増大し酪酸濃度が低下した。生成ガス中にはメタンが検出されなかったため、代謝産物の低分子化は、主に硫酸塩還元反応によるものであると考えられる。硫酸塩還元細菌はプロピオン酸を単独で分解する能力を有すると言われるが、本研究ではプロピオン酸の蓄積が起こった。

#### 4. 結論

以上のような結果から、次のような結論が得られた。

- 1) 膜分離を導入した酸生成相において、酸生成反応および硫酸塩還元反応を同時に進行させることができることがわかった。
- 2) 膜分離による硫化物の除去率は、SRT24時間の条件では59%，SRT120時間の条件では95%であった。
- 3) SRTが長くなるに従って代謝産物の低分子化が進んだ。硫酸塩還元反応が進行していても、プロピオン酸の蓄積が見られた。硫酸塩還元細菌はプロピオン酸の分解には貢献していなかった。

#### 参考文献

- 1) Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstraete, W.: Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion : microbiological aspects, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol.51, pp.580-587, 1986.
- 2) Reis, M. A. M., Gonçalves, L. M. D., M. J. T. and Carrondo, M. J. T. : Sulfate reduction in acidogenic phase anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, Vol.20, pp.345-351, 1988.

表-1 硫酸塩および溶解性炭水化物の除去率

	SRT (h)		
	10	24	120
pH	6.3-6.5	6.1-6.3	6.3-6.4
Soluble carbohydrate removal (%)	94	93	98
Sulfate removal (%)	22	29	35
MLVSS (mg/L)	1600	3030	7840

表-2 硫化物濃度および膜分離による硫化物除去率

	SRT (h)		
	10	24	120
Total sulfide (mgS/L)	157	125	177
Dissolved sulfide (mgS/L)	141	66.0	46.8
free-H <sub>2</sub> S (mgS/L)	111	57.2	38.1
Sulfide in filtrate (mgS/L)	-	51.0	8.3
Sulfide removal (%)	-	59	95

表-3 代謝産物濃度の変化

SRT (h)	Metabolites (mg COD/L)					
	HAc	HPr	HBu	Propanol	Butanol	Pentanol
10	949	782	1370	797	814	1760
24	1460	1770	623	740	1360	695
120	1930	2120	639	1130	840	ND

ND: not detectable