

硫酸塩含有廃水の UASB 処理におけるメタン生成古細菌と硫酸塩還元細菌の長期間競合の変化

Long-term competition between Methane-producing archaea and Sulfate-reducing bacteria on UASB treatment of sulfate-containing wastewater

東北大学大学院工学研究科 学生会員	○呉 江
中国南京曉庄学院環境科学学院	常 玉広
国立環境研究所	胡 勇
東北大学大学院工学研究科 正会員	北條 俊昌
東北大学大学院工学研究科 正会員	李 玉友

1. はじめに

食品や製紙・パルプ産業など多くの工業プロセスの廃水には高濃度の COD と硫酸塩 (SO_4^{2-}) が含まれている。流嫌気性汚泥床システム(UASB)は、嫌気性微生物群の自己造粒化機能を利用してグラニュー汚泥を形成し、菌体濃度を高く保持することができ、メタン生成古細菌により高負荷条件で廃水有機物をメタンと二酸化炭素にまで分解できる優れた嫌気性廃水処理技術であると認識されている。微生物の反応動力学的研究を通して、完全酸化型の硫酸塩還元細菌 (SRB) の一つである *acetoxidans* 属の最大比増殖速度はメタン生成古細菌 (MPA) に比べてはるかに大きいことが明らかになっているため、長期間で運転するリアクターでは、SRB は酢酸を含む有機物に対する競合において支配的な地位に変化する可能性が高いと考えている。

そこで本研究は、長期の運転期間中における UASB リアクター内のメタン生成と硫酸塩還元の競合関係の変化とその影響因子を検討するために、実際の有機化学合成工場から排出される高濃度硫酸塩を含有する廃水の成分を参考に、エタノールと酢酸を廃水の有機炭素源として UASB リアクターを用いた長期の連続処理実験を行った。また、流入水の pH を 8.0 とした時のショックがリアクターの安定運転に与える影響についても検討した。

2. 実験方法

UASB はウォータージャケットに温水を循環させ、中温条件 ($35\pm1^\circ\text{C}$) 下で運転した。リアクターの概略図を図-1 に示す。容積 70 L の基質タンクを用いてローラーチューブポンプをタイマーで制御することで人工廃水を間欠的に投入した。連続実験は 329 日間行った。ある実化学合成工場の廃水の組成を参考に、硫酸イオン (SO_4^{2-}) 濃度を 3000mg/L とし、酢酸とエタノールの濃度をそれぞれ 1000mg/L とし、水理学的滞留時間 (HRT) 6h で実験を行った。

連続実験は 3 段階に分けられる。段階 1 (1~60 日) では 10N の水酸化ナトリウム (NaOH) をアルカリ剤とし、人工廃水の pH は 7.0 に制御した。段階 2 (61~82 日) では、基質の pH を 8.0 に調整して pH の変化がリアクターの安定運転に及ぼす影響を検討した。段階 3 (83~329 日) では、pH を再び設定して長期連続運転を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 連続実験の経時変化

キーワード UASB リアクター, メタン生成, 硫酸塩還元, 競合

連絡先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院工学研究科 TEL. 022-795-3102

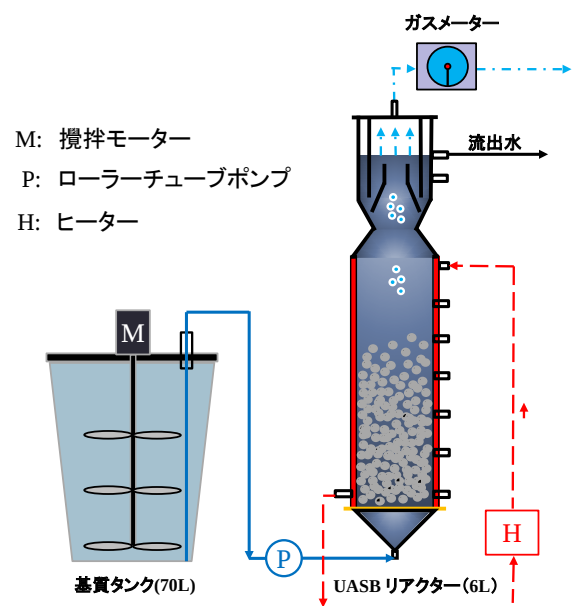


図-1 連続実験に用いたリアクターの概略図

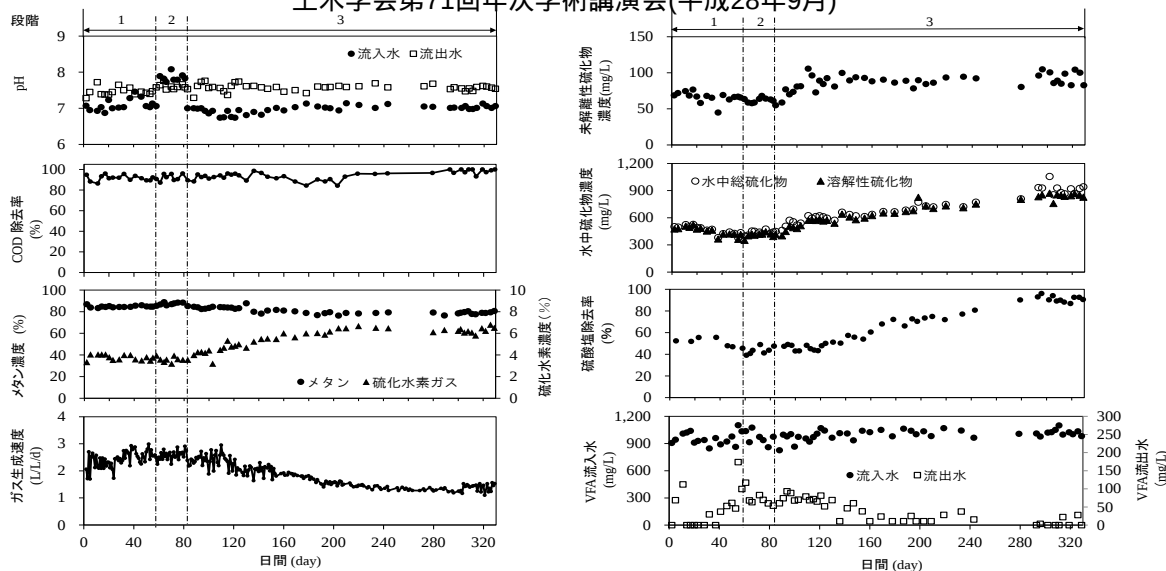


図-2 UASB 長期間運転の経時変化

UASB リアクターの長期間の運転状況の経時変化を図-2 に示す. 段階 1 では, バイオガス生成速度は 2.7L/L/d 付近で安定し, COD 除去率は 90%以上を維持した. 一方で, 硫酸塩の除去率は 50%以下と低かった. また, 処理水中の硫化物濃度は 500mg/L 以下であり, 流出水の VFA 濃度は 200mg/L 以下の低い値で安定した. 本段階では MPA は阻害を受けていなかったため, 高い COD 除去率が得られ, 良好なメタン生成反応が進行したと考えられる. 段階 2 では, 基質の pH を 8.0 に調整しても段階 1 での処理性能と比べて大きな相違がなく, 安定した COD 除去及びメタン生成を達成した. 人工廃水の pH を 8.0 に変化させても, UASB リアクターの安定運転に与える影響はなかったと考えられる. 段階 3 の 100 日目からバイオガス生成量の減少が見られ, それに水中硫化物濃度が上昇する現象が観察された. これは MPA と酢酸をめぐる競合において完全酸化型 SRB が優占し, 完全酸化型 SRB が増殖したためであると考えられる. 260 日目からバイオガスの生成速度が 1.5L/L/d 付近に安定したと同時に, ほぼ 100%の硫酸塩が還元された. 未解離性硫化物濃度は概ね 100mg/L 以下に維持され, COD 除去率は 90%以上で安定していた. また, 流出水に VFA はほとんど検出されなかったことから MPA への阻害はほとんどなかったと考えられる. 酢酸は SRB に優先的に利用され, 全ての硫酸塩が電子供与体として還元された後, 残存した酢酸が MPA に利用されたと考えられる.

3.2 エレクトロフローの解析

連続実験で UASB リアクター中のメタン生成と硫酸塩還元の優位性を推定するため, エレクトロフローの解析を行った. 段階 1 と段階 2 では, MPA に配分されたエレクトロフローはそれぞれ 59.7%と 63.3%で安定し, メタン生成が優先反応であることが分かった. 94 日目から, SRB に配分されたエレクトロフローは 41.7%に上昇し, 124 日目で 52.9%に達し MPA への配分を超えた. それ以降 SRB に配分されたエレクトロフロー比率は次第に高くなり, 308 日目で 70%以上で安定した. 一方, MPA に配分されたエレクトロフローは約 30%に減少した. エレクトロフローの解析からメタン生成との競合における硫酸塩還元は優先反応になったことが明らかになった.

4. 結論

UASB を用いて硫酸塩を含有するエタノール・酢酸系人工廃水を処理した結果, 以下の結論が得られた.

- (1) 長期間運転のリアクター内では SRB が徐々に増殖し競合の主導となり, 酢酸を優先的に利用して硫酸塩を完全に還元した後, 残りの酢酸が MPA に利用されていると考えられた.
- (2) SRB に配分されるエレクトロフローの割合は運転経過に伴い増加する傾向がみられ, 最終的に 70%以上で安定した.
- (3) 生成した総硫化物濃度は 1000mg/L 以下であり, MPA と SRB 両方への阻害はほとんど見られず, いずれの時期においても COD 除去率は 90%以上を維持し, 安定的な処理を達成した.

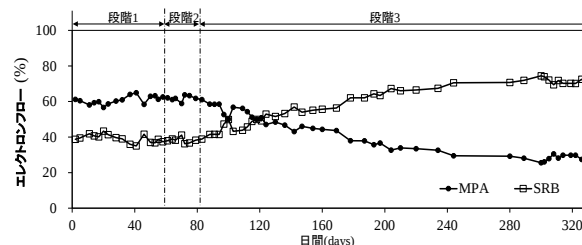


図 2 MPA と SRB のエレクトロフローの変化