報 文

合成有機性廃水の嫌気性分解に及ぼす 硫酸イオンの影響に関する研究

Effect of sulfate on Anaerobic Digestion
of Artificial Compound Wastewater.

宝 月 章 彦・東 野 宏 昭・野 中 信 一

ABSTRACT

Industrial wastewater sometimes contains a lot of sulfate or is neutralized by sulfuric acid. The effects of sulfate on methane fermentation were monitored in a fixed-bed anaerobic reactor by gradual increase of sulfate in influent wastewater.

Even at high sulfate concentration of 20000mg/l in influent water, continuous treatability test showed no inhibition to the TOC removal with more than 95% at TOC loading rate of 3 kg/m³·d.

The result was attributed to the facts that sulfate did not inhibit methanogenesis and that subject to the ratio of sulfur and carbon in the liquid, hydrogen sulfide did not increase in proportion to the increase of sulfate in influent water. Besides, keeping pH of the liquid at around 7 was another factor to maintain the un-ionized hydrogen sulfide at a low level.

摘 要

工場廃水には多量の硫酸イオンを含むことがあり、また、廃水のpH調整を必要とする場合には経済性の観点から酸中和剤として硫酸を用いることも多いので、硫酸イオンを含む廃水の処理は重要な課題の一つである。

本実験は合成した有機性廃水を用いて固定床式嫌気性反応槽で連続嫌気性発酵を行い、徐々に流入廃水中の硫酸イオン濃度を高めて硫酸イオンのメタン発酵に及ぼす影響を調べた。

その結果、硫酸イオンを20000mg/l含む廃水でも、TOC除去率95%以上を示し、硫酸イオン自体はメタン発酵に対して阻害作用を示さないことが判った。

これは、硫酸塩還元菌に対して炭素基質が律速となるために、メタン菌の活性を阻害する硫化水素の発生量が制限され、嫌気性反応槽内のpHを7付近に保つことにより阻害作用の強い非解離状態の硫化水素の割合が少なくなるためと推定された。

1. 緒 言

最近、嫌気性処理においてメタン生成菌と硫酸塩還元菌とが水素や酢酸などの質化に対して競合することが明らかとなり、硫酸塩還元菌に対する関心が高まっている¹⁾²⁾³⁾。

Hiltonら⁴⁾⁵⁾は懸濁状汚泥を、また、Ishaiら⁶⁾はスポンジ担体を用いた嫌気性処理において、反応槽流入

廃水の硫酸イオンの影響について検討し、硫酸イオンの還元反応に伴いメタン発酵が阻害を受けることを報告している。

さきに、著者ら⁷⁾は固定床式反応槽が菌体保持量の高い点などから嫌気性処理に適していることを認めたので、充填材を投入した嫌気性反応槽を用い連続処理法における硫酸イオンの影響を調べる試験を行った。また、著者ら⁸⁾はさきの嫌気性処理の実験で、反応槽

* 神鋼ファウドラリー(株)環境装置事業部技術部
Akihiko HOGETSU, Hiroaki HIGASHINO, Shinichi NONAKA

温度は中温発酵が最も効率的であることを認めたので、本実験の発酵温度は36～37℃で行った。

実験に供した合成廃水の組成は、有機性基質として分解性の高いメタノール、エチレングリコールおよびエチレングリコールモノメチルエーテルの混合液を用い、その分解性に及ぼす硫酸イオンの影響について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

実験に用いた装置は、実容量10ℓの固定床式嫌気性反応槽で、その概略はFig. 1に示すように、原水タンク、中和タンク、ABリアクター、処理水槽、ポンプ類および制御機器類でできている。

人工廃水は原水槽から中和槽に入り、pH調整後に固定床式ABリアクターに入る。実容量10ℓのABリアクターには既報⁷⁾と同一の充填材を100%充填し、反応液のpHは 7 ± 0.1 に調整した。原水はABリアクターの下部から流入し、反応槽上部を越流して処理水タンクに流入する。処理水の一部は、反応槽内の上昇流速を約0.3m/hに保つために反応槽に返送し、残りは処理水として放流した。

発生ガスはABリアクター上部で捕集し、酸化鉄系の脱硫剤で脱硫後に湿式ガスメーターで計量する。反応槽内の液温は、所定温度に加温した温水槽の温水を反応槽ジャケットに循環することにより、処理液温度を36～37℃に保った。

2. 2 分析方法

水質分析は工場排水試験法 (JIS K0102) により

行ったが、有機酸および気相中のメタンの分析は既報⁹⁾と同様にして、ガスクロマトグラフにより行った。

また、気相中の硫化水素の分析は北川式ガス検知管を用いて行った。

2. 3 実験供試廃水

実験に供した原水の組成はTable 1に示すように、嫌気分解性の高い有機化合物と無機栄養塩で調整した。原水のTOCは約3000mg/ℓ、TODは10000mg/ℓで固形物を含まない。

嫌気性反応槽に対する SO_4^{2-} の負荷の変化は、工場廃水によくある SO_4^{2-} の濃度範囲で、原水中の硫酸ナトリウムを段階的に1000から20000mg SO_4^{2-} /ℓに増加させることにより行った。

2. 4 馴 養

実験に先立ち、澱粉工場廃水を4年以上にわたって処理している嫌気性発酵槽の汚泥を種汚泥として反応槽に投入した。初期SS濃度は約10000mg/ℓであった。

実験開始前の2ヶ月間の馴養では原水中のTOC濃度は約3000mg/ℓで一定とし、流入水量を変えて

Table 1 The ingredients of artificial wastewater

Ingredients	Concentration, mg/ℓ
Methanol	3000
Ethylene glycol	2000
Ethylene glycol monoethyl ether	2000
KH_2PO_4	10 (as P)
NH_4Cl	50 (as N)
Na_2SO_4	1000~20000 (as SO_4^{2-})

Fig. 1 Schematic diagram of bench scale equipment.

T-1 wastewater tank	T-8 seal pot	G-1 gas meter
T-2 caustic tank	T-9 desulfurizing pot	H heater
T-3 hot water tank	P-1 wastewater pump	TIC temperature indicator and controller
T-4 neutralizing tank	P-2 caustic pump	pHIC pH indicator and controller
T-5 anaerobic reactor	P-3 hot water circulation pump	TM timer
T-6 heating jacket	P-4 recycle pump	TG thermometer
T-7 effluent tank		

TOC 負荷を $0.2 \sim 1.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ まで徐々に上昇した。一方、原水中の SO_4^{2-} 濃度は 600 mg/l から 1000 mg/l まで増加させた。この間、順調なガスの発生と共に 95% 以上の TOC 除去率および SO_4^{2-} の高除去率が安定的に得られた。

3. 実験結果と考察

3.1 TOC 除去率

流入原水の TOC 濃度は 3000 mg/l 前後に保ち、TOC 負荷 $1.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 前後で馴養を行った後、嫌気性反応槽に流入する原水中の SO_4^{2-} 濃度を段階的に高めて発酵を行い、処理水中の TOC 濃度の変化を追跡した。原水中の SO_4^{2-} 濃度と処理水中の TOC 濃度の関係を Fig. 2 に示す。流入水の SO_4^{2-} 濃度を 1000 から 20000 mg/l まで高めたにもかかわらず、処理水中の TOC 濃度は 100 mg/l 前後で安定しており、嫌気性分解に及ぼす SO_4^{2-} の影響は全く認められなかった。

同様に、TOC 負荷 $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 前後で行った嫌気性処理の結果を Fig. 3 に示す。この場合も TOC 負荷 $1.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ の場合と全く同じ傾向が認められた。

そこで、 SO_4^{2-} 負荷と TOC 除去率の関係を調べた結果、Fig. 4 に示すように、TOC 除去率は TOC 負荷 1.5 と $3.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ の間では全く差は見られず、 SO_4^{2-} 負荷が $16 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 以下では TOC の除去率は 95% 以上の高い値を示した。

Isa¹⁰⁾ は、マレーシアのゴム工場廃水 (TOC 15000 mg/l) の嫌気性処理において原水中の SO_4^{2-} が 6000 mg/l でメタン菌を阻害し、嫌気反応槽内の揮発性有機酸 (VFA) 濃度も 2600 mg/l まで上昇したと報告している。本実験における処理水中の VFA 濃度の代表的な測定例を Table 2 に示すが、酢酸を主体に 250 mg/l 以下の VFA が存在するにすぎず、原水中の SO_4^{2-} 濃度が上昇しても VFA 濃度の増加する傾向は見られなかった。

以上の結果から判断して、原水中の SO_4^{2-} 濃度が 2% 程度であってもメタン発酵の直接的な阻害は起こっていないことが明らかである。

3.2 SO_4^{2-} 濃度の変化

Anderson¹¹⁾ はメタン発酵に対する SO_4^{2-} の阻害は硫酸塩還元菌の代謝物による拮抗的阻害と溶解性硫化物によるメタン菌細胞への直接阻害による菌体量の減少のためであると報告しているので、処理水中における SO_4^{2-} の変化を調べた。

Fig. 2 SO_4^{2-} in influent wastewater and TOC reduction profiles in reactor at TOC loading of $1.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.
○, SO_4^{2-} in influent wastewater;
●, TOC in effluent.

Fig. 3 SO_4^{2-} in influent wastewater and TOC reduction profiles in reactor at TOC loading of $3.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.
△, SO_4^{2-} in influent wastewater;
▲, TOC in effluent.

Fig. 4 Treatment efficiencies at different SO_4^{2-} volumetric loading rate.
TOC loading rate ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$): ○, 1.5; ▲, 3.0.

Table 2 Volatile fatty acids production at different SO_4^{2-} concentration at TOC loading rate of 1.5 and $3.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$

TOC loading rate, $\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}$	1.5				3.0			
SO_4^{2-} in influent wastewater, mg/ℓ	1000	5000	10000	16000	1000	5000	10000	16000
Volatile fatty acid (VFA), mg/ℓ								
Acetic acid	207	185	155	94	252	224	169	87
Propionic acid	40	24	<10	<10	32	<10	<10	<10
iso-Butyric acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Butyric acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Valeric acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Caproic acid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Total	247	185	155	94	284	224	169	87

TOC 負荷 $1.5 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ の実験における原水と処理水中の SO_4^{2-} 濃度の経時変化を Fig. 5 に示す。処理水中の SO_4^{2-} 濃度は原水の SO_4^{2-} 濃度の変化に敏感に応答する形で変動した。一方、同様に TOC 負荷 $3.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ での SO_4^{2-} 濃度の経時変化も Fig. 6 に示すように、TOC 負荷 $1.5 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ と全く同様の傾向を示している。そこで、原水中の SO_4^{2-} 濃度と処理水中の SO_4^{2-} 濃度の関係を調べると Fig. 7 に示すように、原水中の SO_4^{2-} 濃度が約 $3500 \text{ mg}/\ell$ 以下では処理水中の SO_4^{2-} 濃度は著しく低下し、 $400 \text{ mg}/\ell$ 以下であった。しかし、原水中の SO_4^{2-} 濃度が $3500 \text{ mg}/\ell$ 以上になると処理水中の SO_4^{2-} 濃度は直線的に上昇する傾向を示した。

Karhadkar¹²⁾ は硫酸塩還元菌がメタン菌と同じ基質を資化して、 SO_4^{2-} を還元するために、資化基質の量が SO_4^{2-} 還元の律速になると報告している。また、依田¹³⁾ は硫酸塩還元菌とメタン生成菌が酢酸に対して競合していることを報告している。そこで、TOC に対する S^{2-} の比率と SO_4^{2-} 除去率の関係を調べた。

Fig. 5 Changes of SO_4^{2-} in influent wastewater and effluent at TOC loading of $1.5 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.
○, influent; ●, effluent.

Fig. 6 Changes of SO_4^{2-} in influent wastewater and effluent at TOC loading of $3.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.
△, influent; ▲, effluent.

Fig. 7 SO_4^{2-} removal properties to influent SO_4^{2-} strength at TOC loading of 1.5 and $3.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.
TOC loading rate ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$):
○, 1.5; ▲, 3.0.

その結果、Fig. 8 に示すように、TOC の負荷に関係なく、 S^{2-}/TOC 比が約 0.3 以下では SO_4^{2-} の除去率はほぼ 95% 以上を保った。しかし、それ以上になると同除去率は急激な低下を示し、資化基質の不足が SO_4^{2-} 除去率の律速であることを示している。

3. 3 ガス発生

SO_4^{2-} 負荷に対するガス発生量の関係は Fig. 9 に

示すように SO_4^{2-} の負荷に関係なく、TOC負荷 $1.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ の場合は 23 l/d 前後、TOC負荷 $3.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ の場合に 42 l/d 前後を示し、TOC負荷の増大にほぼ対応したガス発生量が見られた。

人工廃水の基質として用いたメタノール、エチレングリコール、及びエチレングリコールモノエチルエーテルが嫌気分解される場合のメタン化反応は式(1)～(3)で表すことができる。

従って、基質の菌体変換量を無視するとTOC 1 kg に対するメタン発生量は 1.28 m^3 となる。

本実験期間中の脱硫後のガス中のメタン比率はTable 3 に示すように、TOC負荷に関係なく80%前後であり、ガス比率は約 $1.2 \text{ m}^3 \text{CH}_4 / \text{kg}$ 除去TOCで、原水中の SO_4^{2-} が $15000 \sim 20000 \text{ mg/l}$ と高い場合でも理論

Fig. 8 Dependency of SO_4^{2-} removal ratio for changes in ratio of S^{2-}/TOC .
TOC loading rate ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$): ○, 1.5; ▲, 3.0.

Table 3 Gaseous phase properties at different SO_4^{2-} concentration of influent wastewater

Volumetric loading rate, $\text{kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$	1.5								3.0							
Days after commissioning, days	15	28	34	42	52	58	65	69	20	26	33	39	47	61	63	76
Influent wastewater, mg/l																
SO_4^{2-}	1270	5330	6840	10900	10400	15900	15900	19210	1270	2770	3330	4660	8870	11080	11080	15900
TOC	3490	3000	2900	2940	2900	—	2750	2380	3490	3280	3040	3050	3090	2720	2690	2670
Gas volume after desulfurizing, l/d	26.9	25.3	24.3	24.0	22.8	24.0	21.4	22.2	45.3	40.3	39.2	39.4	40.6	45.5	42.5	41.0
CH_4 conc., %	84	76	75	78	78	83	80	85	88	80	78	75	75	84	90	80
$\text{CH}_4/\text{removed TOC}$, m^3/kg	1.20	1.16	1.25	1.16	1.18	—	1.06	1.23	1.18	1.11	1.24	1.21	1.10	1.34	1.20	1.29
H_2S conc. in gas, %	2.4	10.0	9.5	7.2	2.0	2.5	5.6	8.0	2.2	5.5	8.0	8.0	4.1	2.0	5.0	8.0
H_2S conc. in solution mg/l	32	134	127	97	26	34	75	107	30	73	107	107	55	27	67	107

Fig. 9 Properties of gas production against SO_4^{2-} volumetric loading rate.
TOC loading rate ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$): ○, 1.5; ▲, 3.0.

値に近いメタン化が行われていることを示している。

次に、嫌気性反応槽の発生ガス中の H_2S 濃度を測定した。その結果、Table 3 に示すように、実験期間中の発生ガス中の H_2S 濃度はTOC負荷に関係なく2～10%の範囲内にあり、 SO_4^{2-} 負荷が増大しても発生ガス中の H_2S 濃度の上昇は認められなかった。これは、資化基質である有機物が不足すると硫酸塩還元菌による SO_4^{2-} の還元が停止し、 H_2S の発生量が制限され、 SO_4^{2-} が未還元のまま処理水とともに系外に出ていくためと考えられる。

Hilton¹⁴⁾やKosterら¹⁵⁾は硫化物による嫌気性発酵の阻害作用は非解離状態の硫化水素によることを報告している。そこで、液相に溶存する H_2S 濃度を気相中の H_2S の分圧からヘンリーの法則に従って推定すると、気相中の H_2S 濃度が2～10%、全圧1 atm、液温 37°C の場合、反応槽の液中に溶存する H_2S 濃度は50～270 mg/l となる。Hiltonら¹⁴⁾は溶液中の非解離性 H_2S の割合を式(4)で算出している。

$$\text{H}_2\text{S} = [1 + 1.02 \times 10^{(\text{pH}-7)}]^{-1} \quad \dots\dots\dots(4)$$

そこで、この算出式に従って、本実験のpH7.0にお

ける非解離 H_2S の全 H_2S に対する割合を求めると約0.5となり、反応槽液中の非解離 H_2S 濃度は25~130mg/ℓと推定される。

従って、本実験においてメタン発酵の阻害が見られなかったのは、反応槽内のpHを約7に調整しつつ発酵を行ったために、反応液中の非解離 H_2S 濃度があまり上昇しなかったためと考えられる。

4. 結 語

嫌気性分解に及ぼす硫酸イオンの影響について調べるために、固定床式嫌気性消化槽を用いて、pH 7、TOC負荷1.5及び3.0kg/m³・dで実験し、次の結果を得た。

(1) 流入原水中に SO_4^{2-} が2%程度含まれていても、TOC除去率の低下は見られず、ガス発生量に及ぼす影響も全く見られなかった。

(2) メタン化率は理論値に近い値を示し、2%程度の SO_4^{2-} 濃度では阻害作用は認められなかった。

(3) 原水の SO_4^{2-} は S^{2-} /TOCの値が0.3以下では95%以上除去されるが、0.3以上になると基質炭素が律速条件となり、 SO_4^{2-} 除去率は急激に低下した。

(4) 反応液中の非解離状態の H_2S 濃度は130mg/ℓ以下と推定された。

(5) 反応槽のpHを中性付近に調整すると、阻害性の強い非解離 H_2S の濃度の上昇は制限され、メタン発酵は正常に進行することが判った。

最後に本研究に当たり、ご指導をいただいた姫路工業大学教授安積敬嗣博士と助教授前田嘉道博士に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstrase, W.: Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Microbiological aspects, *Applied and Environmental Microbiology*, **51**, 580-586 (1986).
- 2) 松井三郎, 立脇征弘: 硫酸塩還元菌, *環境技術*, **18**, 229-244 (1989).
- 3) 松井三郎, 山本良子, 土屋之也: イオウ細菌による脱窒および硫酸塩還元を伴う炭水化物の分解経路, *用水と廃水*, **31**, 315-332 (1989).
- 4) Hilton, B. L. and Oleszkiewicz, J. A.: Anaerobic treatment of high strength, high sulfate wastes, *Proc. 41st Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, Ind.*, 156-166 (1987).
- 5) Hilton, B. L. and Oleszkiewicz, J. A.: A comparison of anaerobic reactors operating with and without the addition of sulfates, *Water Poll. Res. J. Canada*, **22**, 444-455 (1987).
- 6) Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstrase, W.: Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Technical aspects, *Applied and Environmental Microbiology*, **51**, 572-579 (1986).
- 7) Hogetsu, A. and Chifuku, H.: Biomass control in a fixed-bed anaerobic reactor, *J. Ferment. Technol.*, **67**, 200-206 (1989).
- 8) 宝月章彦, 東野宏昭, 野中信一, 前田嘉道: 嫌気処理における発酵温度と処理性能に関する研究, *水処理技術*, **30**, 37-43 (1989).
- 9) 宝月章彦, 高村義郎: 有機性固形物含有廃水の二相嫌気処理, *発酵工学会誌*, **67**, 263-269 (1989).
- 10) Isa, Z., Subblah R. M. and Ombregt, J. P.: Anaerobic digestion of rubber factory effluent by Biotim A system: start-up experiences, *Poster-papers of 5th International Symposium on Anaerobic Digestion*, 657-660 (1988).
- 11) Anderson, G. K., Donnelly, T. and Mckeown, K. J.: Identification and control of inhibition in anaerobic treatment of industrial wastewater, *Proc. Biochem.*, **17**, 28-32 (1982).
- 12) Karhadkar, P. P., Audic, J. M., Faup, G. M. and khanna, P.: Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis, *Wat. Res.*, **21**, 1061-1066 (1987).
- 13) 依田元之, 北川幹夫, 宮地有正: 嫌気性生物膜における酢酸資化性硫酸塩還元菌とメタン生成菌の競合に関する動力学的考察, *下水道協会誌*, **288**, 42 (1988).
- 14) Hilton, B. L. and Oleszkiewicz, J. A.: Sulfideinduced inhibition of anaerobic digestion, *J. of Environmental Engineering*, **114**, 1377-1391 (1988).
- 15) Koster, I. W., Rinzeema, A., De Vegt, A. L. and Lettinga, G.: Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH levels, *Wat. Res.*, **20**, 1561-1567 (1986).

好評発売中

—— 汚泥の処理・処分・再資源化 ——

汚泥研究年報 1986~1987年版

B 5 判 350頁 (9ポ二段組) 定価13,000円 (〒400円)

発行 環境技術研究協会/〒530 大阪市北区天満2-1-20 TEL 06-357-7611