

嫌氣的硫黄酸化反応に対する供給基質種の影響調査

長岡技術科学大学大学院 ○TRAN THI THANH THUY 大槻洸太
黒田恭平 幡本将史 山口隆司
長岡高専 荒木信夫 高知高専 山崎慎一

1. はじめに

硫酸塩還元細菌は、低温環境下でも有機物分解能を維持することができる¹⁾。そのため、本研究グループは硫酸塩還元細菌を活性化した廃水処理プロセスの研究開発を行ってきた。この研究を進めていく中で、近年硫酸塩還元反応を利用した下水処理上昇流嫌気性汚泥床 (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket : UASB) 槽内において、硫酸塩の還元反応により生成された硫化物が嫌気的環境下で酸化され、硫酸塩が再生する現象が確認された。しかし、UASB 槽内には溶存酸素、硝酸、亜硝酸などの電子受容体や光が存在しないため、この反応は新規な硫黄酸化プロセスであると考えられた。我々はこの反応を嫌氣的硫黄酸化反応と名付けた。これまでの実験により、本反応は、酸化還元電位 (Oxidation-Reduction Potential : ORP) $-350 \sim -250$ mV、水温 17°C 、硫酸を添加した下水を処理する UASB 槽内において進行することが報告されている²⁾。しかし、本反応が起きる供給基質種や反応経路に関しては、知見収集が行われていない。

そこで本研究では、異なる供給基質を用い UASB 槽での嫌氣的硫黄酸化反応を再現することにした。また、本反応に対する供給基質種の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

UASB 槽 (高さ 1.75 m, 内径 0.10 m, 全体容積 13.7 L) は 15°C の恒温室内に設置し、水理学的滞留時間 (Hydraulic Retention Time : HRT) は 8 hr とした。植種汚泥には嫌氣的硫黄酸化が確認された下水処理 UASB 槽のグラニューール汚泥を用いた。運転条件は供給基質の種類変更により Phase 1-6 とした (表-1)。供給基質の有機源には糖蜜廃水、乳酸ナトリウム、ギ酸ナトリウムをそれぞれ用い、硫黄源には硫酸ナトリウムまたは硫化ナトリウムを用いた。流入水は COD_{Cr} 濃度 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度、緩衝剤 (NaHCO_3) 濃度 30 mM 程度に調節した。硫黄源の濃度は硫酸ナトリウムの場合 (Phase 1, 4, 5, 6) 1.5 mM 程度、硫化ナトリウムの場合 (Phase 2, 3) 1.0 mM 程度とした。

表-1 実験条件

Phase	期間	供給基質		流入水		
		有機物	硫黄	ORP (mV)	硫酸塩 (mM)	硫化物 (mM)
1	0-60	糖蜜廃水	硫酸塩	-57 ± 20	1.5 ± 0.2	N.D.
2	61-126	-	硫化物	-246 ± 25	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.4
3	127-153	糖蜜廃水	硫化物	-268 ± 16	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.2
4	154-190	糖蜜廃水	硫酸塩	43 ± 29	1.7 ± 0.5	N.D.
5	191-230	乳酸	硫酸塩	-45 ± 35	1.5 ± 0.1	N.D.
6	248-266	ギ酸	硫酸塩	-51 ± 20	1.7 ± 0.3	N.D.

N.D. = Not Detected

2.2 分析方法

水質分析の試料は、UASB 槽の流入水および処理水である。分析項目は、pH, ORP, DO, 硫酸塩濃度、硫化物濃度、溶存無機炭素とした。硫酸塩濃度の測定はイオンクロマトグラフ (LC-20-ADsp, Shimadzu) を用い、硫化物濃度は下水試験方法³⁾に基づいて測定した。溶存無機炭素濃度の測定は、触媒酸化式 TOC 計 (TOC-V, Shimadzu) を用いた。

3. 実験結果

3.1 ORP, 硫化物濃度の経日変化

図-1 は UASB 槽の流入水および処理水の ORP, 硫化物濃度の経日変化を示す。流入水の ORP は Phase 1, 4, 5, 6 で平均 $-57 \sim -43$ mV であり、Phase 2, 3 でそれぞれ $-246, -268$ mV であった。流出水の ORP は全 Phase で $-274 \sim -243$ mV であり変化がなかった。Phase 1, 4, 5, 6 における硫化物濃度は、流入水で 0 mM 、処理水で基質変更直後を除いて $0.2 \sim 0.5 \text{ mM}$ であり、大きな差がなかった。また、Phase 2, 3 における硫化物濃度は流入水と比べ処理水での濃度の減少が見られなかった。

3.2 UASB 高さ方向の水質プロファイル

図-2 は UASB 槽高さ方向の水質プロファイル結果を示す。Phase 1 (運転 55 日目) では糖蜜廃水および硫酸を基質として用いた。その結果、流入した硫酸塩 1.4 mM はリアクター高さ 0.6 m までに 0.4 mM まで減少した。その後、硫酸塩濃度は UASB 槽高さ方向に伴い増加し、リアクター高さ 1.2 m で 1.0 mM となった (図-2A)。これまで嫌氣的硫黄酸化反応は下水でのみ確認されていたが、この結果から本反応は下水以外の基質においても再現できた。

キーワード UASB, 嫌氣的硫黄酸化, 供給基質種の影響

連絡先 〒940-2188 新潟県長岡市富岡町 1603-1 長岡技術科学大学 環境・建設系

水圏土壌環境制御工学研究室 TEL. 0258-47-1611 (内線 6646) E-mail : s091090@stn.nagaokaut.ac.jp

Phase 2 (運転 69 日目) では硫化ナトリウムのみを用いた場合、嫌氣的硫黄酸化反応が確認できなかった(図-2B). 流入した硫化物 0.8 mM は殆ど酸化されず流出水で 0.8 mM であった. このときの UASB 槽内の ORP は -380 ~ -355 mV であり, Phase 1 と比較して低い値を示した. Phase 3 (運転 153 日目) では糖蜜廃水および硫化ナトリウムを基質として用いた場合, 嫌氣的硫黄酸化反応が確認できなかった(図-2C). UASB 槽内の ORP は -350 ~ -320 mV であったが, 硫化物が酸化されず Phase 2 と同様の結果であった. このことから, 嫌氣的硫黄酸化反応の再現には, まず硫酸塩還元反応を起こす必要があると考えられた. Phase 4 では嫌氣的硫黄酸化が起こる状態に戻すため, Phase 1 と同様の条件で運転を行った. その結果, 嫌氣的硫黄酸化反応が再度確認できた.

さらに嫌氣的硫黄酸化反応と供給基質種との関係を調べるためには Phase 5 で乳酸および硫酸, Phase 6 でギ酸および硫酸を基質として用いた. その結果, 両 Phase において嫌氣的硫黄酸化反応が確認できた. Phase 5 (運転 215 日目) のプロファイル(図-2D) では流入した硫酸塩 1.5 mM がリアクター高さ 0.6 m までに 0.8 mM まで減少したが, リアクター高さ 1.2 m で 1.2 mM に増加した. また, Phase 6 (運転 257 日目) のプロファイル(図-2E) では流入した硫酸塩 1.4 mM がリアクター高さ 0.6 m までに 0.3 mM まで減少したが, リアクター高さ 1.2 m で 1.3 mM に増加した. この結果から, 乳酸およびギ酸の有機源においても嫌氣的硫黄酸化反応が再現できた. また, 嫌氣的硫黄酸化反応が確認した Phase 1, 4, 5, 6 では溶存無機炭素濃度が硫酸塩濃度の増加に伴い減少した. そのため, この反応は進行するために重炭酸を利用することが示唆された.

4. まとめ

嫌氣的硫黄酸化反応は, 有機源として糖蜜廃水, 乳酸, ギ酸, 硫黄源として硫酸を用いることで再現可能であった. 本反応は硫黄源として硫化ナトリウムを用いた場合, 再現できなかった. そのため, 本反応の再現にはまず硫酸塩還元反応を起こす必要であると考えられた. 今後は異なる基質種を用いた UASB 槽内の微生物群集構造を解析し, 本反応に参与する微生物の推定を行う予定である.

参考文献

- 1) M.Takahashi et al., Bio. Tech., Vol.102, pp.753-757, 2011
- 2)小野ら, 第 46 回日本水環境学会年会 (2012) p.476
- 3)下水試験方法上巻, 日本下水道協会 (1997) pp.228-231

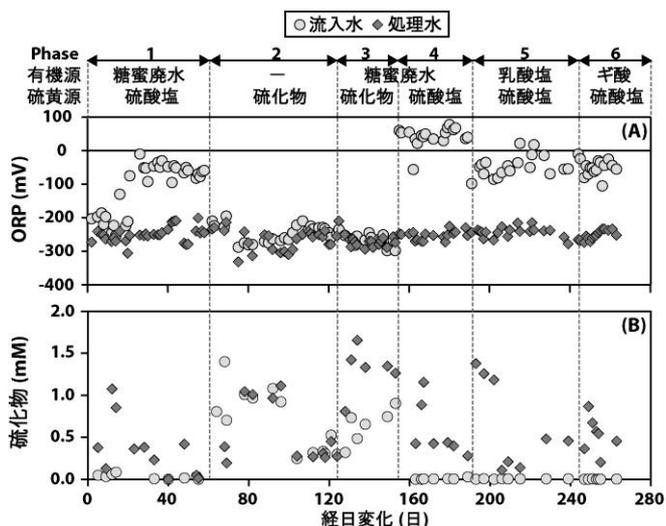


図-1 UASB 槽流入水および流出水の ORP, 硫化物濃度の経日変化 (A) ORP, (B) 硫化物濃度

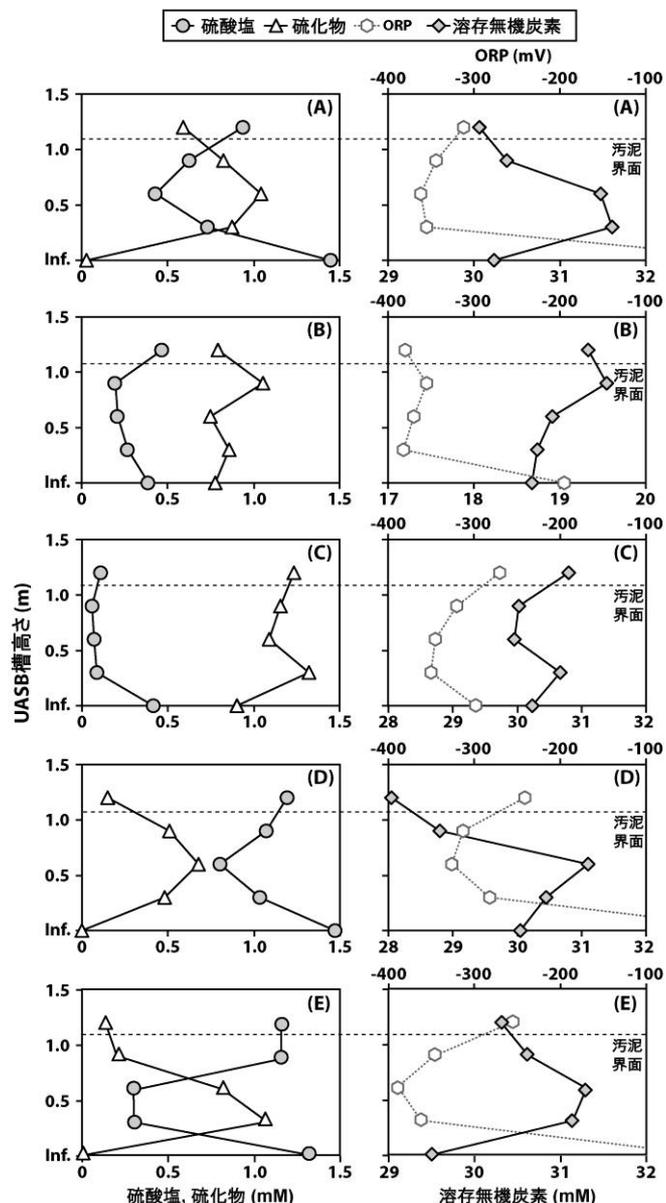


図-2 UASB 槽高さ方向の水質プロファイル結果 (A) 運転 55 日目, (B) 運転 69 日目, (C) 運転 153 日目 (D) 運転 215 日目, (E) 運転 257 日目