

UASB リアクター内の嫌氣的硫黄酸化反応に与える供給基質の影響

長岡技術科学大学 (学) ○大槻洗太 (学) TRAN THI THANH THUY (学) 黒田恭平
(正) 中村明靖 (正) 幡本将史 (正) 山口隆司

1. はじめに

上昇流嫌気性汚泥床 (Up-flow anaerobic sludge blanket: UASB) 法は、熱帯・亜熱帯の地域では都市下水等の低濃度有機性廃水の前処理として広く利用され、優れた処理結果を納めてきている¹⁻²⁾。一方、温帯地域で都市下水を処理した場合には、冬期の低温条件下でメタン生成古細菌の活性低下による処理水質の悪化が懸念されている。そこで、我々は冬期においても活性が低下しない硫酸塩還元細菌に注目し、低温環境下に適用可能な排水処理法を考案してきた。この研究開発において、流入下水中の硫化物が硫酸塩に嫌氣的に酸化される現象 (以下、嫌氣的硫黄酸化反応) がUASBリアクター内で確認された。このUASBリアクター内には、溶存酸素や硝酸、亜硝酸といった電子受容体や光が存在しないため、この反応は新規の硫黄酸化プロセスであると考えられた。これまでの実験の結果、嫌氣的硫黄酸化は水温17°C以下、ORP -350~-250 mVで、下水に硫酸ナトリウムを添加した場合に進行することがわかっている³⁾。しかし、本反応が起こる基質種および反応経路等については、十分な知見収集が成されていない。

本研究では、UASBリアクターを用いて、嫌氣的硫黄酸化反応を再現し、供給基質種と嫌氣的硫黄酸化反応が起こる関係について評価を行った。

2. 実験方法

2.1. UASB リアクターの運転条件

リアクターの有効容積は13.7 L、内径は0.10 m、反応部高さは1.75 mとした。リアクターは15°Cの恒温室に設置し、HRTは8 h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リアクターのグラニュール汚泥を用いた。表-1は運転条件を示す。運転条件は供給基質の種類変更に伴い、Run 1-5とした。供給基質の有機源には糖蜜廃水または乳酸ナトリウムを用い、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COD_{Cr}濃度は、200-300 mg・L⁻¹程度に調節した。流入硫酸塩濃度は1.5 mMに調節し、流入硫化物濃度は1.0 mMに調節した。また、緩衝剤 (NaHCO₃) の投入量は30 mMと

キーワード UASB, 硫酸塩還元, 嫌氣的硫黄酸化

連絡先 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 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:s103311@stn.nagaokaut.ac.jp

表-1 運転条件

Run	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.

N.D. = Not Detected

した。

2.2 分析方法

水質分析に供した試料は、UASB 流入水およびUASB 処理水である。分析項目は、硫酸塩、硫化物、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 UASB 処理性能

図-1はUASBリアクター流入水および処理水のORP、硫化物濃度の経日変化を示す。Run 1, 4, 5では、処理水の硫化物濃度が基質変更直後を除いて0.2-0.4 mMと低い値であったことから、嫌氣的硫黄酸化反応が起きていることが示唆された。Run 2では流入水と処理水の硫化物濃度に大きな差は見られなかった。Run 3では処理水の硫化物濃度が流入水の硫化物濃度を上回った。これは糖蜜廃水に含まれていた硫酸塩が還元されたことが原因であると考えられた。

3.2 UASB 高さ方向の水質プロファイル

図-2はUASBリアクター高さ方向の水質プロファイル結果を示す。Run 1では糖蜜廃水および硫酸ナトリウムを基質として、嫌氣的硫黄酸化反応の再現を試みた。運転55日目の水質プロファイル (図-2A)において、流入硫酸塩1.4 mMは、リアクター高さ0.6 mまでに0.4 mMまで還元した。その後、硫酸塩還元に伴い生成した硫化物は再び硫酸塩となり、リアクター高さ1.2 mの硫酸塩濃度は1.0 mMとなった。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³⁾、糖蜜廃水および硫酸ナトリウムを用いることで再現可能であった。また、硫酸塩濃度の増加に伴って、溶存無機炭素濃度が 1.4 mM 減少した。この結果から、嫌氣的硫黄酸化反応は電子受容体として重炭酸イオンを使用する反応であることが示唆された。Run 2 では、嫌氣的硫黄酸化反応が重炭酸イオンを利用して進行すると想定し、硫化ナトリウムと重炭酸のみを基質として嫌氣的硫黄酸化反応の再現を試みた。しかしながら、水質プロファイルの結果(図-2B)では、顕著な硫黄酸化は確認できなかった。また、リアクター内の ORP 値は約-380 mV と低い値を示した。そこで、Run 3 では、糖蜜廃水および硫化ナトリウムを基質として嫌氣的硫黄酸化の再現を試みた。その結果(図-2C)、リアクター内の ORP 値は-320 mV 程度であったが、嫌氣的硫黄酸化反応は起こらなかった。そのため、嫌氣的硫黄酸化反応には、まず硫酸塩還元を起こすことが必要であると考えられた。Run 4 では、嫌氣的硫黄酸化が起こる状態に戻すために、Run 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された。

Run 5 では、供給有機物種と嫌氣的硫黄酸化反応が起こる関係について評価するために、硫酸塩還元細菌が広く利用可能な乳酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを基質として用いた。運転 215 日目の水質プロファイル(図-2D)において、流入硫酸塩 1.5 mM は、リアクター高さ 0.6 m までに 0.8 mM まで還元した。その後、硫酸塩還元に伴い生成した硫化物は再び硫酸塩となり、リアクター高さ 1.2 m の硫酸塩濃度は 1.3 mM となった。嫌氣的硫黄酸化反応は乳酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを用いても再現可能であった。また、硫酸塩濃度の増加に伴って、溶存無機炭素濃度は 3.0 mM 減少した。

4. まとめ

嫌氣的硫黄酸化反応は、有機源として糖蜜廃水または乳酸ナトリウム、硫黄源として硫酸ナトリウムを用いることで再現することができた。本反応は重炭酸イオンを電子受容体として利用する反応であることが示唆された。硫黄源として硫化ナトリウムを用いた場合、本反応は再現できなかった。今後はギ酸や酢酸を基質に用いて反応の再現を行い、反応経路の特定を試みる予定である。

謝辞: 本研究実施にあたり、長岡中央浄化センターから研究の場の提供を頂きました。また、本研究の一部は、JST-JICA 地球規模課題対応国際科学技術協力事業「エネルギー最小消費型の下水処理技術の開発」および科学研究費補助金から助成を受けて遂行しました。ここに記して深謝致します。

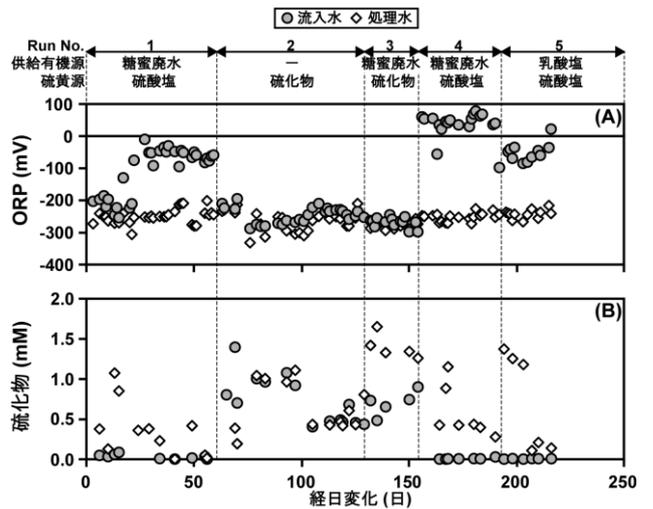


図-1 UASB 流入水および処理水の ORP, 硫化物濃度の経日変化. (A)ORP, (B)硫化物濃度

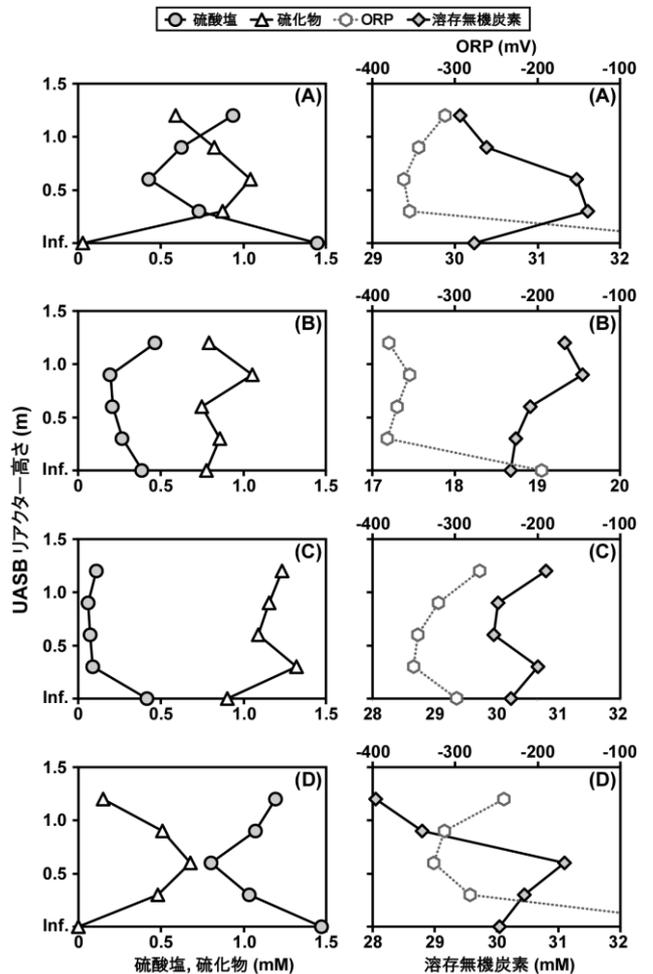


図-2 UASB 高さ方向の水質プロファイル結果. (A)運転 55 日目, (B)運転 69 日目 (C)運転 153 日目, (D)運転 215 日目

参考文献

- 1) Draaijter, H. et al., *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 25, pp. 71-77, 1992.
- 2) Shellinkhout, A., *Wat. Sci. Tech.* Vol. 25, pp. 159-166, 1992.
- 3) 小野ら, 第 46 回日本水環境学会年会, pp. 476, 2012.
- 4) M.Takahashi et al., *Bio. Tech.*, Vol. 102, pp. 753-757, 2011.