

II-91

酸性河川水の修復に関する研究

東北大学 学生員 ○大場伸二
東北大学 正 員 水野 修
東北大学 正 員 野池達也

1. はじめに

山形県須川の酸性化の原因となっている蔵王温泉から採取した水質を調査し、中和実験を行った。その結果、中和によって鉄やアルミニウム等の金属類は沈殿除去されたが、硫酸カルシウムとして沈殿除去が期待されていた硫酸イオンは、十分に除去されていないことがわかった。（図-1）

本研究では、現場調査をもとに調整した人工酸性河川水を用いて、中和処理後の排水の上澄み液と、沈殿物の混ざった状態の2種類に関して、硫酸塩還元細菌による、硫酸イオンの除去特性について比較検討した。

2. 実験材料および方法

図-2に実験装置の概略を示す。実験にはケモスタット型反応槽を用い、水理学的滞留時間（HRT）を24時間とし、反応槽内温度を35℃に設定した。硫酸塩還元細菌の電子供与体としてギ酸ナトリウムを用い、9000mg/lに固定した。反応槽内に入れる基質は、表-1に示した人工酸性河川水にCa(OH)₂ 2.5g/lを投与して約40分間中和させた後、約90分間沈殿物を沈殿させその上澄み液だけをとり、表-2に示した基質、栄養塩を加えたものを基質1、沈殿物も含んだ状態のものを基質2とした。基質のpHは共に約7.1であり、硫酸イオン濃度は約2840mg/l、全有機炭素（TOC）は1588mg/lである。pHはガラス電極法、硫化物濃度はメチレンブルー吸光度法、硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフィー、TOCはTOCアナライザー（島津TOC-5000）、ガス組成はTCD-ガスクロマトグラフィーで測定した。

3. 実験結果および考察

図-3にガス生成量、図-4にpH、図-5にTOC、図-6に硫酸イオン濃度の経時変化を示す。基質1のTOCは、運転開始後10日を過ぎた時点ではほぼ完全に除去され、基質2の方は30日を過ぎた時点でほぼ完全に除去された。これに伴いpHは上昇し、TOCの除去率が90%を超えてからのpHの値は、

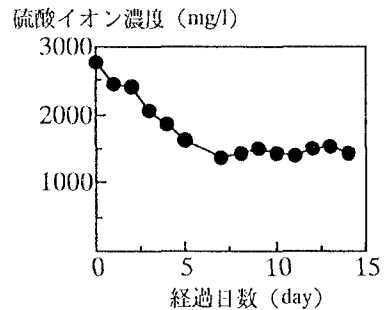


図1 硫酸イオン濃度の経時変化

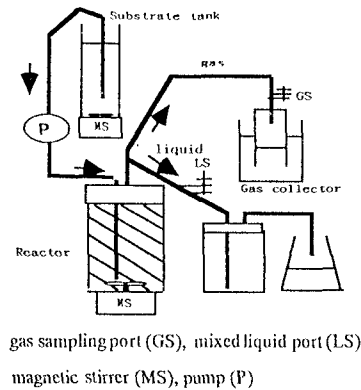


図-2 実験装置

表1 人工酸性河川水組成

Composition	Concentration (mg/l)
NaCl	97.1
AlCl ₃ · 6H ₂ O	870.1
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14-18H ₂ O	772.4
FeCl ₃ · 6H ₂ O	171.5
H ₂ SO ₄	2542.3

表-2 基質・栄養塩組成

Composition	Concentration (mg/l)
HCOONa	9000
NH ₄ HCO ₃	1000
K ₂ HPO ₄	200
MgCl ₂ · 6H ₂ O	500
CaCl ₂ · 6H ₂ O	2.5
MnCl ₂ · 4H ₂ O	2.5
KI	2.5
Nb ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.5
H ₂ BO ₃	0.5
NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.5
ZnCl ₂	0.5

それぞれの基質において約8.40であった。2つの反応槽では、硫酸塩還元反応とメタン生成反応が同時に行われたが、基質1と比較して基質2の方は、TOC減少後において硫酸イオンが除去されなかった。このことから、中和を行った酸性河川水を、硫酸塩還元細菌を用いて硫酸イオンを除去しようとした場合、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ などの沈殿物を一緒に反応槽内に入れることによって、硫酸塩還元反応はほとんど行われなくなり、メタン生成反応だけが進行するということがわかった。表-3に2つの反応槽における炭素収支と硫黄収支を示す。この表より基質2を用いた反応槽では、ほとんど硫酸塩還元反応は行われず、メタン生成反応が起こっているものと考えられる。基質1を用いた場合でも、硫酸イオンの除去率は25%程度であった。基質2の反応槽の微生物量は、基質1の反応槽の4倍であることが分かった。また、硫酸塩還元によって生成した硫化物は、基質1を用いた場合、そのほとんどが溶存硫化物として検出されたのに対して、基質2を用いた場合に生成される硫化物は金属硫化物であると考えられる。

表-3 反応槽における炭素収支と硫黄収支						
	流入水	流出水				
	TOC	TOC	IC	CH_4	CC_2	Bacteria-C
基質1	100	10.4	61.0	12.6	2.0	7.8
基質2	100	5.7	60.5	22.0	1.9	31.8

	流入水	流出水		
	$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	TS-S (DS-S)	Bacteria-S
基質1	100	74.8	15.9 (21.0)	0.6
基質2	100	95.4	5.1 (0.9)	2.4

(TS-S：全硫化物-S、DS-S：溶存硫化物-S)

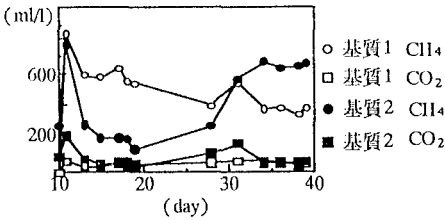


図-3 ガス生成量の経時変化

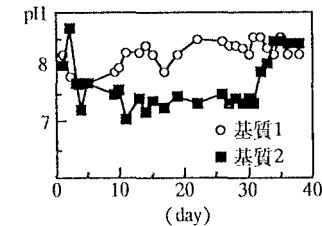


図-4 pHの経時変化

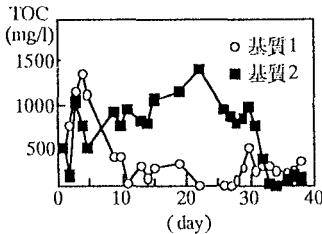


図-5 TOCの経時変化

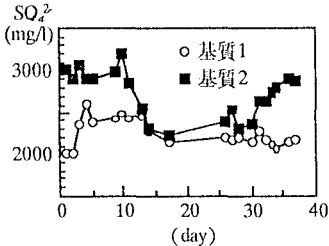


図-6 硫酸イオン濃度の経時変化

4. まとめ

- 1) 基質1を用いたときの硫酸イオンの除去率は約25%であったが、基質2を用いた場合、硫酸イオンの除去率は約5%であった。
- 2) 2つの基質ともメタン生成量の増加に伴いpHは増加し、約8.40で安定した。
- 3) 基質2の反応槽の微生物量は、基質1の反応槽の4倍であった。