

管路内下水浄化装置のスポンジ担体における還元型硫黄の把握方法の開発

Development of Grasping method of reduced sulfur in Sponge Media for In-sewer Purification System

学籍番号 47-176771

氏名 横山 誠宏 (Yokoyama, Masahiro)

指導教員 佐藤 弘泰 准教授

1 はじめに

私の所属する味埜・佐藤研究室では、下水処理における省エネルギー化や災害被害の軽減を目的に、管路内下水浄化という技術を開発中である[1]。管路内下水浄化は、下水管の中に微生物の付着したスポンジ担体を設置し、その微生物の力によって、下水中の汚れを分解する仕組みである。

ところで、下水管内での硫化水素の生成は、コンクリート・鉄の腐食や悪臭を引き起こすため避けるべきで、管路内下水浄化でも同様である。硫化水素は、嫌気的な場合に、下水中の硫酸イオンが還元されて還元型硫黄(元素状硫黄や硫化物)になり、硫化物が空気中に出て行くことで生じる。

これら還元型硫黄を把握するため、スポンジ担体中の酸化還元電位(ORP)と硫黄系成分の定量を行うことにした。ORPとは、水中に含まれる成分の酸化力と還元力の差を表す指標である。しかし、スポンジ担体(図1)は液体でないことが測定を困難としている。

以上より、本研究の目的は、管路内下水浄化に用いるスポンジ担体中の還元型硫黄を把握する方法を開発することである。

本研究では、ORPに準ずる方法としての電位差測定、硫黄系成分の定量の方法を検討し、最後に管路内下水浄化装置のスポン

ジ担体に適用した。

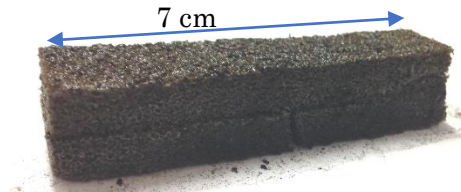


図1 測定対象を切り出したもの

2 電位差測定

ORP計は白金(作用電極)と銀/塩化銀電極(参照電極)の電位差を測定しているが、電極の直径が大きいため、スポンジ担体内部を測定するのには向かない。そこで本研究では、図2のような装置で測定した。

先端以外を絶縁加工した細いステンレス線(SM400-10, 直径1.0 mm, ステンレス光, 山口)と銀/塩化銀電極(RE-2B, イーシーフロンティア, 京都)の電位差を100 MΩの抵抗で分圧し、400 mVレンジでデジタルマルチメーター(73203, YOKOGAWA, 東京)で測定する。大まかなデータを取りたい場合は、回路を作成してから1分後の値を読み取る。詳細なデータを取りたい場合は、経時的に測定する。この値(E_x)から、分圧や内部抵抗を考慮して、測定値(E_s)を算出する。

この測定法とORPの関係性を、試料としてORP標準液、亜硫酸ナトリウム水溶液、下水及びその希釈液で調べる実験を行ったところ、実際の測定対象に近い性質である

下水では、ORP と概ね一致した(図 3)。

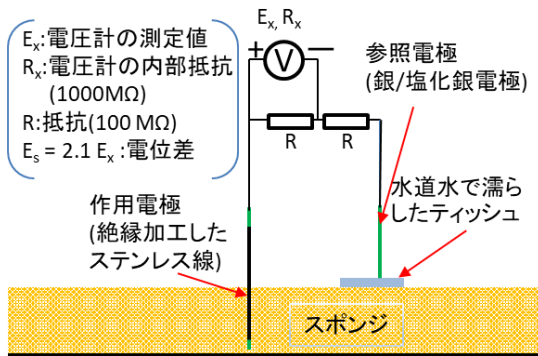


図 2 管路内下水浄化装置のスポンジ担体中の電位差測定の様式図

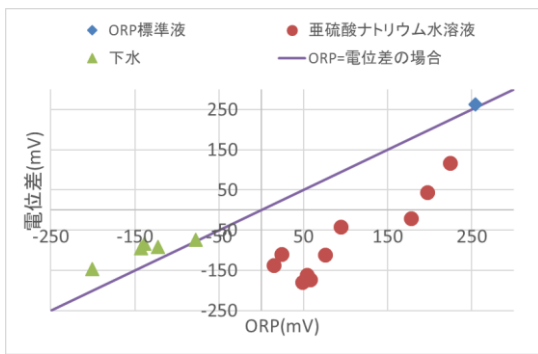


図 3 ORP と電位差の関係

3 硫黄系成分の定量

硫黄系成分として、硫酸イオン、元素状硫黄、硫化物を

図 4 のように測定することにした。管路内下水浄化装置から切り出したスポンジ試料に酸を添加し、発生する硫化水素を硫化水素検知管で定量する(q2)。残った液体試料の一部を採取してイオンクロマトグラフィーで硫酸イオンを測定する(q6)。残った液体試料とスポンジを酸化することで元素状硫黄を硫酸イオンとし、それをイオンクロマトグラフィーで定量する(q60)。q60 と q6 の差測定値から元素状硫黄を算出する(q0)。

これらの測定に関する実験を行った。q2、

q6 に関しては省略し、q60 に関しては詳しく行ったので、その実験を次の節に示す。

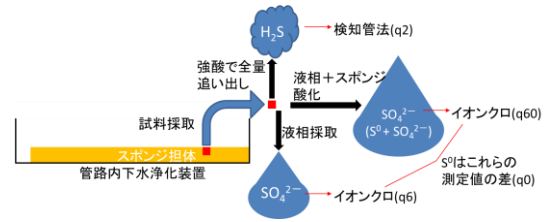


図 4 硫黄系成分の測定の分析手順の概要

3.1 実験

【背景と目的】

元素状硫黄を酸化する方法として、KOH エタノール溶液と H_2O_2 を添加して加熱する方法を採用した[2]。それを塩酸で中和して硫酸イオンとして測定するのだが、イオンクロマトグラフィーでは高濃度の塩化物溶液の測定は避けなければならない。

中村ら[2]は、10%の KOH エタノール溶液を用いて水浴上で 1 時間加熱すれば十分酸化できると報告したが、加熱条件を厳しくすることで、更に KOH 量を下げ、中和に必要な塩酸量も下げられると考えた。

従って、元素状硫黄を十分に酸化するための必要十分な条件を調べることにした。

【方法】

硫黄粉末約 1 mg を蓋付き 10 mL 試験管に入れ、Milli-Q 水あるいは下水 2 mL、0.5, 1, 10%の濃度の KOH エタノール溶液 1.5 mL、30%過酸化水素 0.5 mL を入れ、100°C で 60 ~120 分加熱し、イオンクロマトグラフィーで回収率を求めた

なお、加熱には DTU-1C(TAITEC, 埼玉)、イオンクロマトグラフは ICS-3000 (DIONEX, カリフォルニア)、カラムは IonPac AS12A (DIONEX, カリフォルニア)、陰イオン標準液は 019-24011(Wako,

東京)、溶離液としては 2.7 mmol/L Na₂CO₃ + 0.3 mmol/L NaHCO₃ の水溶液を用い、1.5 mL/min で流した。カラムの温度は 40°C で、注入量は 20 μL とした。ろ過には DISMIC-25CS(Toyo Roshi : Kaisha Ltd, 東京)を用いた。

【結果】

結果を図 5 に示す。なお、下水中の硫黄系成分は、硫黄粉末を入れた試料の 100 分の 1 程度しかなかったため無視した。

Milli-Q 水で 10%KOH エタノール溶液を用いて 90 分加熱したものは十分に酸化できているとすると、10%90 分、1%120 分、0.5%90 分、0.5%105 分、0.5%120 分は概ね回収できていると言える。

ただし、他の実験で 0.5%の濃度だと上手くいかないこともあったので、KOH エタノールの濃度は 1%とする。加熱は、100°C120 分とする。

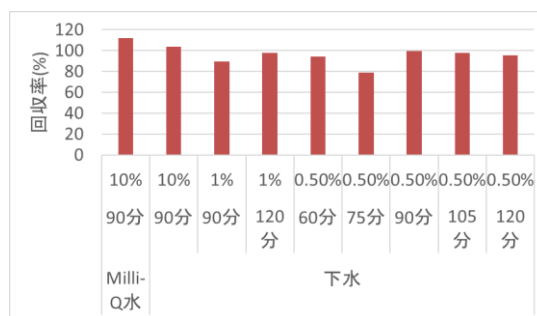


図 5 KOH エタノール溶液の濃度と加熱時間による回収率の変化

3.2 硫黄系成分の定量方法の詳細

上記の実験などの結果から、図 6 の手順で硫黄系成分を測定することにした。

初めに採取したスポンジ担体に塩酸を添加して発生する硫化水素を気体検知管で全量採取して硫化物量を測定する。次に、残った試料溶液から 1 mL 採取して硫酸イオン量を測定する。また、残った溶液から 2 mL 採取して酸化して硫酸イオンを測定することで液相中の硫酸イオン+元素状硫黄

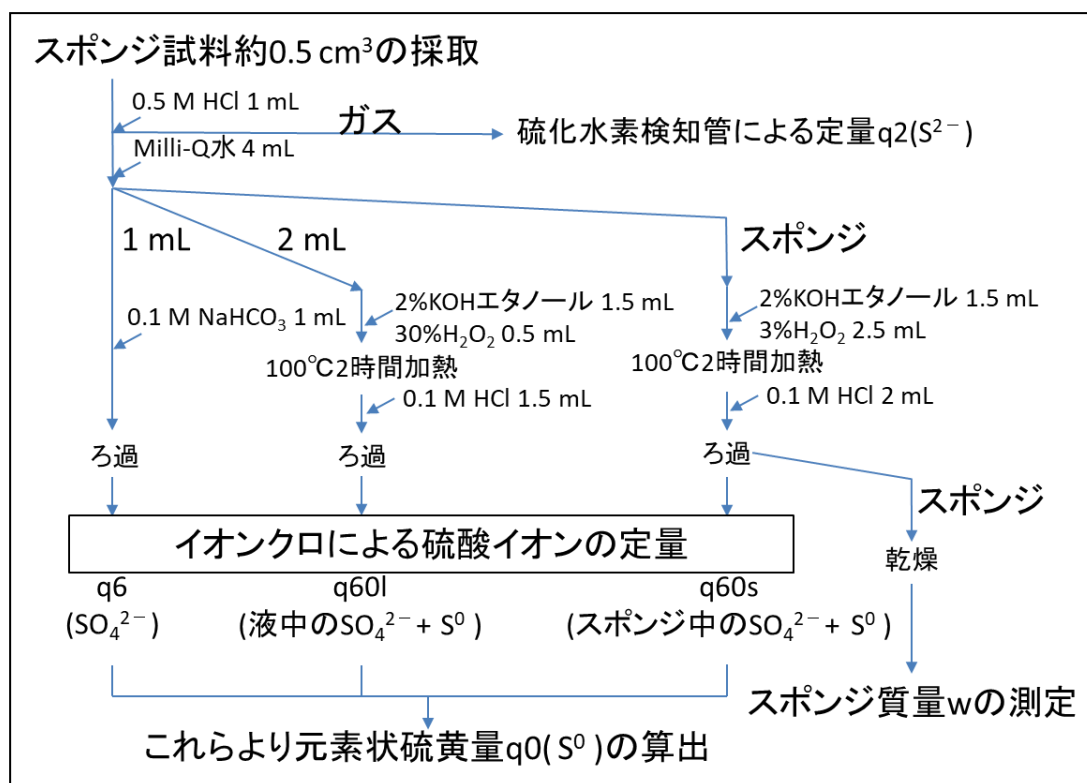


図 6 硫黄系成分の定量手順

が分かる。残ったスポンジに含まれる成分を酸化して硫酸イオンを測定することで液相中+スポンジに付着したままの硫酸イオン+元素状硫黄が分かる。これらの結果から、硫化物、元素状硫黄、硫酸イオンをそれぞれ求めることができる。

4 実試料への適用

以上の測定方法を、管路内下水浄化装置で使用しているスポンジ担体(長さ 90 cm, 幅 7 cm, 厚さ 1.4 cm)に適用した。

4.1 硫黄系成分の定量

【方法】

管路内下水浄化装置のスポンジを流下方向に 33 cm の部分から切り出し、図 5 のように番号を振った。1~3 がスポンジの上部で、4~6 が下部である。これらを図 6 に従い、測定した。

【結果】

還元型硫黄は上部の 1~3 で少なく、下部の 4~6 で多かった(図 6)。そのため、表面に近い部分の方が好氣的で、上部では硫化物をあまり作らないと考えられる。

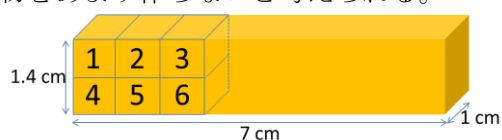


図 5 取り出した試料の番号

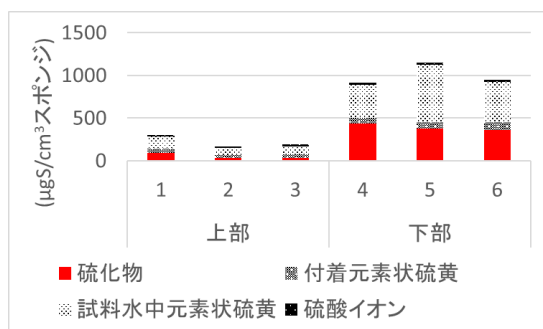


図 6 スポンジ担体中の硫黄系成分量

4.2 電位差測定

【方法】

流下方向に 33 cm, 側面から 1 cm, 底面付近の電位差を図 2 に従い、経時的に測定した。

【結果】

下水を流しているときの方が電位差が高く、好氣的な環境になった(図 7)。

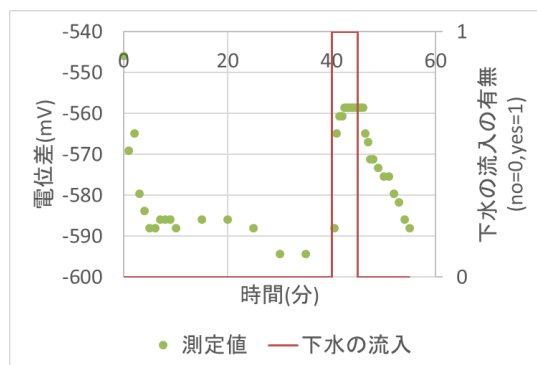


図 7 経時的な電位差の変化

5 まとめ

管路内下水浄化に使用するスポンジ担体中の還元型硫黄を把握するための方法の検討を行った。電位差測定と、検知管法と酸化法を組み合わせた硫黄系成分の測定を検討し、実試料に適用した。

今後は、多くの試料を測定し、担体の形状の決定や担体中での硫化物の生成のメカニズムの解明に役立てたい。

参考文献

- [1] 松坂ら, “管路内での間欠接触酸化による下水処理技術の開発,” 下水道研究発表会講演集, 巻 51, pp. 646-648, 2014.
- [2] 中村ら, “イオンクロマトグラフィーによる化粧品中の硫黄の定量,” 分析化学, 巻 32, 第 4, pp. 224-228, 1983.