

高濃度硝酸塩含有排水の脱窒実験

三好 康彦 嶋津 暉之 木村 賢史

1 はじめに

排水中の窒素やりんは東京湾の赤潮発生をはじめ湖沼や河川の2次汚濁の原因となっているため、これらを減少または除去することが、現在大きな課題となっている。

排水中から窒素を除去する生物学的脱窒法としては、活性汚泥を用いた方法が主として実施されている。これは硝化工程と脱窒工程を設け、前者の工程で硝化菌の働きによりアンモニアを亜硝酸や硝酸に酸化し、後者の工程では脱窒素菌の働きにより、亜硝酸や硝酸を窒素ガスに還元する方法である。この方法は優れた脱窒法であるが、無機性の窒素含有排水には脱窒工程にメタノールなどの水素供与体が必要であるなどの欠点がある。

これに対して硫黄酸化菌を利用した脱窒法がコストと維持管理の容易さで最近注目されている。この方法は硫黄酸化菌が硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) を窒素ガスに還元する一方、硫黄を硫酸に酸化するものである。主な必要材料は硫黄と石灰岩だけでよい。

ここでは両者についてこれまで得られた結果を報告するが、排水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は $100\text{mg}/\ell$ 以上に設定して実験を行った。このような高濃度に設定した理由は、これまでの脱窒素対策の事例や実験報告は排水中の窒素濃度が高くてせいぜい $50\text{mg}/\ell$ 程度であり、めっき工場や一部無機顔料工場にみられるように数 $100\text{mg}/\ell$ のオーダーについての対応がみられなかったことを念頭に置いたからである。

2 活性汚泥法による脱窒実験⁹⁾

(1) 脱窒菌の性質と特徴

脱窒菌は、好気性状態でも嫌気性状態でも増殖可能な通性嫌気性菌である。通常の活性汚泥の中に生息し、嫌気性状態では、酸素の代わりに NO_3^- または NO_2^- を水素受容体として呼吸する。これまでに知られている脱窒菌

の種類は多いが、中でも有機物を水素供与体とする他栄養細菌である *Pseudomonas Denitrificans* が代表的である。

(2) 実験装置の概要

実験装置は図1に示すように三角フラスコ(容量2000ml)に活性汚泥を満たし、シリコンゴムで密閉した。このシリコンゴムに穴をあけ、pH計を取り付け、発生す

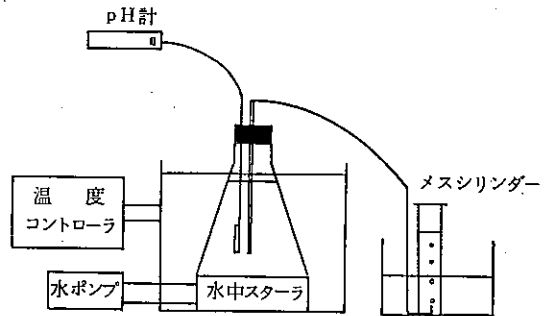


図1 脱硝実験装置

るガスはメスシリンダーを用いて水中で捕集した。三角フラスコ内は常時攪拌できるように水中スターラを使用した。また、三角フラスコ全体を恒温槽に入れ、温度一定の条件で実験を行った。

(3) 実験条件

実験条件は表1に示す通りである。本実験の活性汚泥は都内のM乳業(株)に設置されているオキシデーションディチの活性汚泥を使用した。また、温度は微生物の活性が最大になると考えられる 37°C に設定し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は硝酸ナトリウムとして供給した。また、水素供与体として人工下水を注入した。注入後のBOD濃度はおおむね $4600\text{mg}/\ell$ であった。

表1 実験設定条件

項目	数量及び温度
活性汚泥容量	1800ml
M L S S 濃度	7200mg/ℓ
硝酸ナトリウムNaNO ₃	11g
人工下水	300ml (BOD約25000mg/ℓ)
温度	37℃

(4) 測定項目及び分析方法

測定項目及び分析方法は表2の通りである。

(5) 結果及び考察

ア. NO₃-N濃度とガス発生量

NO₃-N濃度とガス発生量の結果について図2に示した。図3には1時間当たりのNO₃-N濃度変化とガス発生量を示した。活性汚泥中のNO₃-N濃度は実験開始当初ほとんど減少しないが、約3時間後から減少がみられ脱窒菌が増殖し始めたと考えられる。

しかしながら、ガス発生量を見ると、NO₃-N濃度の減少がない段階で当初急激なガス発生があったが、まもなく低下した。この原因については現在不明である。

27時間後、NO₃-N濃度はほぼゼロになるとともにガス発生量もゼロとなった。

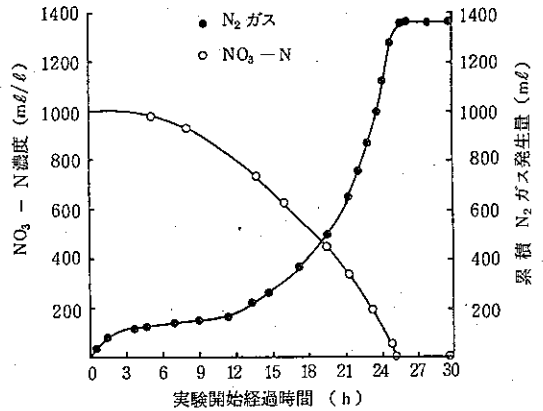


図2 三角フラスコ内で発生した累積N₂ガス量とNO₃-N濃度減少

ここで、NO₃-N濃度変化をM (mg/ℓ・h) とすると、理論計算では窒素ガス発生量V (ml/h) はガス捕集時の温度を25℃とすれば、次式で与えられる。

$$V = 1.58M$$

しかしながら、この関係に相当するものは実験開始後24時間経たピーク点だけであった。なお、窒素ガス発生量は理論計算では1500mlであるのに対し、実際には1340

表2 測定項目及び分析方法

項目	分析方法
pH	ガラス電極法
BOD	JISK0102
COD	JISK0102 (100℃過マンガン酸カリウム硫酸酸性法)
SS	GFP法
N ₂ O	ガスクロマトグラフ法 (TCD)
CO ₂	同上
T-N (全窒素)	ベルオキシ二硫酸カリウム溶液添加分解後、銅カドミウムカラム還元・ナフテルエチレンジアミン吸光度法 (オートアナライザー使用)
NH ₄ -N	インドフェノール青吸光度法 (オートアナライザー使用)
NO ₂ -N+NO ₃ -N	銅カドミウム還元・ナフテルエチレンジアミン吸光度法 (オートアナライザー使用)
T-P (全燐)	ベルオキシ二硫酸カリウム溶液添加分解後、モリブデン青 (アスコルビン酸) 吸光度法 (オートアナライザー使用)
PO ₄ -P	モリブデン青 (アスコルビン酸) 吸光度法 (オートアナライザー使用)

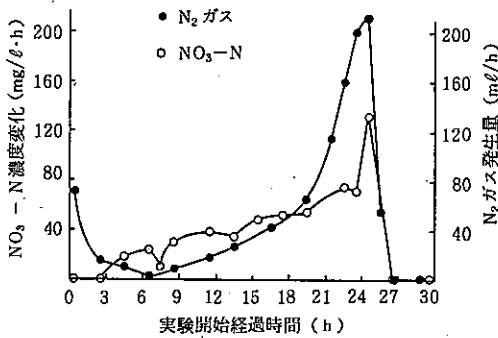


図3 1時間当たりのN₂ガス発生量とNO₃-N濃度変化

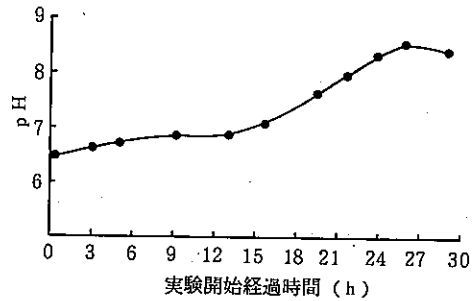


図5 活性汚泥のpH変化

mlであり、理論発生量の約90%であった。

イ. 発生ガス成分

発生したガスを0-2 (No.1), 2-21 (No.2), 21-24 (No.3), 24-30 (No.4) 時間後の4つに分けて捕集し、ガスクロマトグラフ (TCD付き) でガス成分を分析した。その結果を図4に示した。主成分は窒素であるが、同図にはそれ以外の成分を示した。窒素以外ではCO₂とN₂Oのピークが認められた。N₂Oは笑気ガスとも呼ばれている。毒性は少ないが、最近地球レベルの環境問題で温室効果とオゾン層破壊という2つの性質を持っていることから注目されている。

CO₂とN₂O濃度を比較すると、No.1ではCO₂濃度が高いが、No.2以後ではN₂O濃度の方がはるかに高い。この理由はpHの影響によるものである。すなわち、図5に

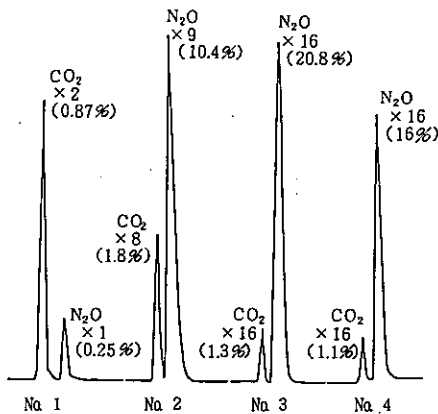
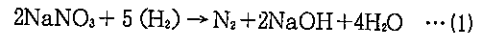


図4 発生ガスのガスクロマトグラフ分析
(注: 発生ガスのうちN₂は除去して示した)

示したようにNo.1ではpHは6.6程度で弱酸性であるため活性汚泥の自己酸化及び増殖により生じたCO₂はガスになりやすいが、(1)式の反応が進行するとpHが上昇する(脱窒素反応)



ため、生じたCO₂は水酸化ナトリウムと反応しトラップされるのでガス化しにくくなる。このことはpHの上昇を抑制することにもなっている。

なお、N₂O濃度は全発生ガス中の約14%であった。

ウ. アンモニア性窒素及び全窒素

アンモニア性窒素 (NH₄-N) 及び全窒素 (T-N) 濃度の変化を図6に示した。T-N濃度はNO₃-N濃度の減少ともなって比較的なめらかに減少している。NO₃-N濃度がほぼゼロ近くなった25時間以後はT-N濃度は一定になった。それに対して、NH₄-N濃度は激しい変化を示している。15時間までは人工下水 (含ペプトン) の分解ともないNH₄-Nが分解溶出するが、やがて脱窒菌の増殖期になると(1)式にあるようにアンモニアが消費されるので図のようにアンモニア濃度が減少したものである。また、脱窒素反応が終了するとそれ以後は、アンモニア濃度の減少はなくむしろわずかに増加傾向を示している。

エ. BOD, COD, MLSS

これらについては実験開始約18時間後から急激なガス発生ともなって大きな変化を予想したが、図7に示したように、とくに目だった特徴はなかった。これは汚泥の分解で溶解性有機物が供給されたためではないかと考える。このため、汚泥の沈降性も極めて悪くなった。

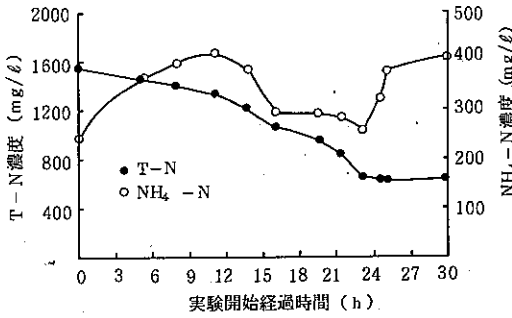
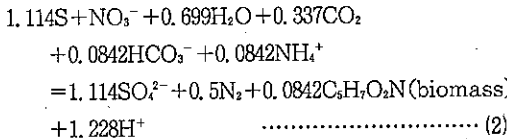


図6 T-NとNH₄-N濃度変化

3 硫黄酸化菌による脱窒実験

(1) 硫黄酸化菌の性質と特徴

Driscollらによれば、*Thiobacillus Denitrificans* と分類されるこの菌はグラム陰性、無芽胞の自栄養細菌で、硫黄や硫化物を酸化の基質として利用し、硫酸塩を生成する。酸化の際の電子受容体としては嫌氣的条件下で硝酸塩や亜硝酸塩が使われて脱窒素反応が起こる。硫黄を電子供与体として用いたときの化学量論式は次のように表されるとしている。



この反応の特徴は、水素イオンを生成するためアルカリを消費し、同化のための炭素源として無機炭素を、窒素源としてアンモニアを必要とすることである。そして代謝産物として硫酸塩が生成される。

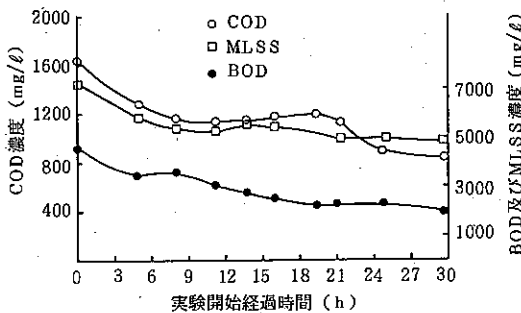


図7 BOD, COD及びMLSS濃度の変化

(2) 実験装置の概要

図8に示すように原料タンク、定量ポンプ及びカラムからなる。カラムは長さ1m、直径4cmの透明プラスチック製で中に硫黄粒と石灰岩の混合物を詰めただけである。

(3) 実験条件

カラムには粒径3mm以上で平均粒径約6mm程度の硫黄600gと平均粒径5mmの石灰岩800gを詰めた。原水はNO₃-N約120mg/l、NH₄-N約12mg/l、PO₄-P約0.6mg/lにした。

硫黄酸化菌は硫黄と石灰岩を詰めた上記のカラムに活性汚泥を300mlと原水を注入し、2週間放置して培養した。

(4) 結果と考察

実験開始経過時間とカラム出口のNO₃-N濃度との関係を図9に示した。実験開始約2週間後から硫酸イオンの還元が始まった。生じた窒素ガスは1-2mm前後のガス粒径となって硫黄の表面に付着し始め、その後カラム出口のNO₃-N濃度はほぼ直線的に減少した。50日後になるとほぼゼロとなった。

60日後に原水供給量を4ml/分に増加したところ、カラム出口のNO₃-N濃度は32mg/lに増加したが、2週間後には減少し始めた。NO₃-N供給量に対応して硫黄酸化菌が増殖するのでカラム出口濃度はさらに減少していくものと予想される。

カラム出口のpHは7前後でカラム入口とほとんど同一であった。(2)式からNO₃-Nの還元によってpHの低下が予想されたが、石灰岩によって中和されるためほとんど変化がなかった。

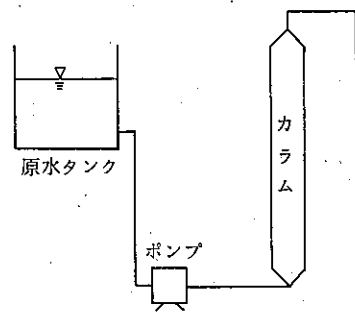


図8 硫黄酸化菌を利用した実験装置のフロー

カラム中の石灰岩が溶解してカルシウムイオンが排水中に増加するが、カラム入口のカルシウムイオン濃度が15mg/lに対し、出口79mg/lであった。したがって、64mg/lのカルシウムイオンが溶解したこととなる。

次に、NH₄-N濃度に注目すると、60日後ではカラム入口6.3mg/lに対し出口0.98mg/lであった。(2)式から120mg/lのNO₃-N濃度に対し消費されるNH₄-N濃度は10mg/lとなるから、カラム入口のNH₄-N濃度

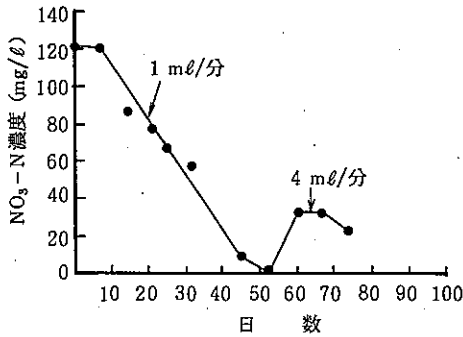


図9 実験開始経過日数とカラム出口のNO₃-N濃度

度6.3mg/lでは出口のNH₄-N濃度はゼロmg/lとなるが、実測値は0.98mg/lであった。

次に、PO₄-P濃度についてもカラム入口0.43mg/lに対し出口0.17mg/lと減少していた。これは石灰とリン酸は難溶性の化合物をつくりやすいこと、硫黄酸化菌の増殖に必要な成分として取り込まれることなどの理由によるものである。

4 まとめ

(1) 活性汚泥を用いた脱窒法ではNO₃-Nが1000mg/lの高濃度においてもすみやかに脱窒が行われた。発生したガスは約14%のN₂Oを含んでいた。しかし、活性汚泥の分解と思われる原因のため汚泥の沈降性が悪くなった。

(2) 硫黄酸化菌を用いた脱窒法では、NO₃-Nが約120mg/lの高濃度で連続的に脱窒が完全に行われた。pHは7前後でほとんど変化はなかったが、カルシウムイオンの増加があった。

5 おわりに

活性汚泥菌と硫黄酸化菌を用いた脱窒についてこれまで検討してきたが、コストが安く維持管理の容易な硫黄酸化菌を使用した方法について、今後研究を推進していく予定である。今回の実験では、硫黄粒径が大きく表面積が小さいため脱窒装置としては効率の悪いものである。硫黄粒径を2-3mmにそろえて表面積を大きくし、さらに硝酸塩濃度を高くした実験を実施する予定である。

なお、本実験を行うにあたり、水質保全部水質規制課規制第一係安斉純雄、当研究所大気部青木一幸氏に大変有益な助言をいただいた。

参考文献

- 1) C. T. Driscoll and J. J. Bisogni: The Use of Sulfur and Sulfide in Packed Bed Reactor for Autotrophic Denitrification, Jour. WPCF, 50, 3, p. 569-577 (1978).
- 2) 橋本奨ら: 硫黄脱窒素の集積と単体硫黄への馴養, 水質汚濁研究, 12, 7, p. 37-46 (1989).
- 3) 橋本奨: 硫黄関連細菌と下排水処理, 用水と排水, 31, 4, p. 3-13 (1989).
- 4) 小泉淳一: 硫黄酸化細菌の生理生態と生物工学, 31, 4, p. 26-34 (1989).
- 5) 松井三郎ら: 硫黄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, 用水と排水, 31, 4, p. 35-52 (1989).
- 6) 三好康彦ら: 高濃度硝酸塩の脱硝実験, 東京都環境行政交流会誌, 12, p. 88-94 (1988).