

報 告

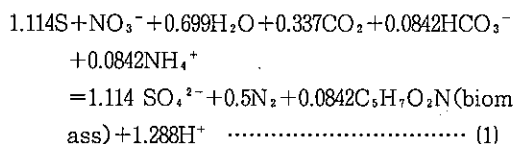
## 硫黄酸化菌を利用した脱窒法

三 好 康 彦 嶋 津 暉 之 木 村 賢 史

### 1 はじめに

閉鎖性水域で発生しやすい富栄養化現象の原因物質のひとつである硝酸態窒素を生物学的に除去する方法として既設の活性汚泥法による処理施設が利用でき、活性汚泥が一般に利用されている。これは、活性汚泥に酸素供給を停止するとその中に生息する脱窒菌が呼吸や増殖のため硝酸態の酸素を取り込み硝酸態窒素を窒素ガスに還元することを利用したものである。この脱窒菌は従属栄養細菌で自ら細菌の組織体である有機物を合成することができないためメタノールなどの炭素源を必要とする。

最近、コストのかかるメタノールなどの有機物を必要とする方法に代わって硫黄酸化菌を利用した方法が注目<sup>1)~9)</sup>されている。この菌は *Thiobacillus denitrificans* でグラム陰性、無芽胞の独立栄養細菌で、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気的条件下で硝酸塩や亜硝酸塩が使われて脱窒反応が起こる。硫黄を電子供与体として用いたときの化学量論式は Driscoll によれば、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。そして代謝産物として硫酸塩が生成される。この脱窒反応に必要なものは、主として硫黄と石灰岩だけでよく、コストがかからず維持管理も簡単である。

ここでは、この硫黄酸化菌を利用して排水中の硝酸態窒素を効率的に除去することを目的として、そのための

基礎的実験についてこれまで得られた結果を報告する。

### 2 実験方法と結果の考察

#### (1) 温度特性

##### ア 実験装置および方法

図1に示すように、原水タンクからしごきポンプで原水(表1)を硫黄と石灰石を充填した脱窒筒(表2)に定量で送った。脱窒筒は全体を水槽に入れ、温度コントローラーで水槽の温度をコントロールして脱窒筒の温度

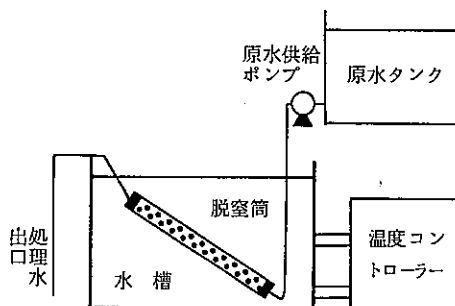


図1 実験装置1

表1 温度特性の検討に用いた原水の組織

	濃 度 (mg/ℓ)
NO <sub>3</sub> -N	120
NH <sub>4</sub> -N	29
PO <sub>4</sub> -P	6.5
Mg	1.9
Mn	2.7
K	3.8

表2 脱窒筒の仕様

材 質	透 明 塩 ビ
サ イ ズ	内径40mm, 充てん長さ450mm
硫黄の粒径及び重量	平均粒径6.6mm, 重量230g
石灰岩の粒径及び重量	平均粒径5mm, 重量470g
原 水 供 給 量	6.5ml/分

を設定した。

脱窒筒出口の硝酸態窒素濃度は、新しく温度を設定した場合、出口濃度が安定する48時間後にサンプリングして、分析を行った。

硝酸態窒素の分析は、以下すべて220nmと240nmの2波長演算による紫外吸収法で行った。使用分析器は島津製作所UV-160Aの分光光度計である。

イ 結果及び考察

10℃における1時間の脱窒量 (mg/h) を10として各温度における相対的脱窒能力比を図2に示した。37℃までは温度の上昇とともに脱窒量は向上するが、42℃になると急激に低下した。この温度では、硫黄酸化菌の死滅がみられた。

化学反応速度と温度との関係を説明するものにアレニウス式があるが、これを生物学的反応速度と温度との関係にも成り立つとして、10℃から37℃までの温度範囲で、相対的脱窒能力比と1/Tで図示すると、図3に示すようにほぼ直線の関係が得られた。

(2) pH特性

ア 実験装置及び方法

実験は、図1、表1及び表2に示したものをそのまま使用して行った。ただし、原水には塩酸を入れてpHを設定した。脱窒筒温度は30℃に設定した。

pHは中性付近 (6.4) から下げ、脱窒能力が著しく低下したところでまた中性付近にもどし、脱窒能力が回復したところで次にpHを上げた。脱窒筒には石灰石が入っているため、脱窒筒入口のpHが酸性側になっても出口のpHは常に6前後であった。したがって、脱窒筒内は原水について設定したような均一のpHになっていないため、ここでは設定した原水のpHで脱窒能力を検討することとした。

イ 結果及び考察

結果は図4に示したように、pH 6.0~9.5の範囲で最

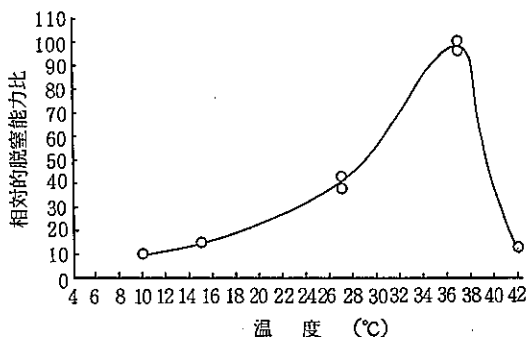


図2 温度と脱窒素量の関係  
10℃における1時間あたりの脱窒素量(mg/h)を10として示した

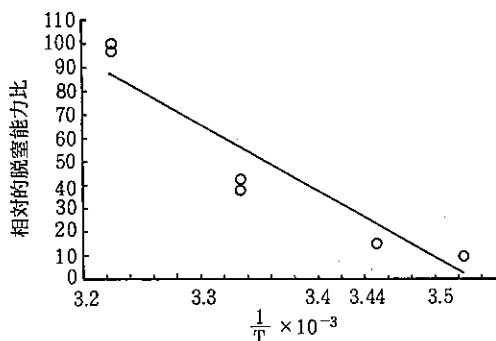


図3 絶対温度の逆数と脱窒素量の関係  
10℃における1時間あたりの脱窒素量(mg/h)を10として示した

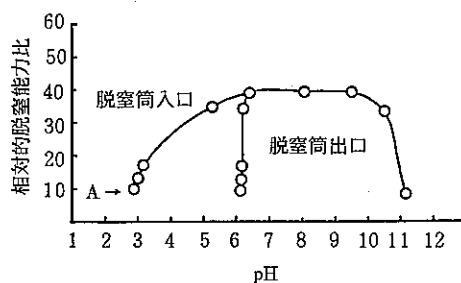


図4 pH変化と脱窒素量の関係  
A点の1時間あたりの脱窒素量(mg/h)を10として示した

も脱窒能力が高かった。pHが6.0から下がると脱窒能力が低下し始め、3.0以下では中性付近の1/4に低下した。また、pHが9.5以上になると、脱窒能力が低下し始め、10.5以上になると急激に低下し、11を過ぎると中性付近の1/4に低下した。

脱窒筒全体のpHが脱窒筒入口の値と同じpHに設定できれば、図4の酸性側の左下がりのカーブは、さらに急激に落ち込むことが予想されるので、脱窒能力は中性付近を中心として一層左右対象となるものと考えられる。

(4) 処理水量と脱窒能力

ア 実験装置及び方法

装置は、図5に示すように脱窒筒(表3参照)の下部から原水を供給し、処理水は脱窒筒の上部から沈殿槽に流出する。ポンプAは、沈殿槽の処理水の一部を使用して硫黄の周辺に付着した汚泥を洗い流すため設置した。アンストラサイト(無煙炭、粒径1.5mm)は、微細硫黄の流出防止のため使用した。また、脱窒効率を上げるため循環ポンプB(能力32ℓ/分、実際にはこの半分以下と予

表3 図5の脱窒筒の仕様

材 質	透 明 塩 ビ
サ イ ズ	内径90mm, 充てん長さ560mm
硫黄の粒径及び重量	平均粒径4mm, 重量2.3kg
石灰岩の粒径及び重量	平均粒径5mm, 重量2.8kg

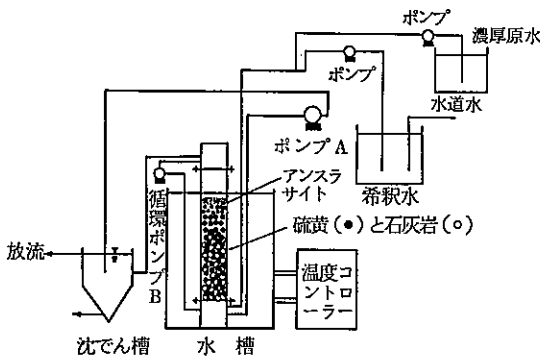


図5 実験装置2

想され、正確な循環水量は不明。)を設置した。濃厚原水は、硝酸態窒素約4100mg/ℓ程度の溶液を作成し、定量ポンプで一定量供給し、水道水でそれを適当に希釈して所定の濃度と処理水量を設定した。濃厚原水の各成分は表4に示した。濃度は30℃に設定した。

脱窒筒内の硫黄酸化菌が増殖し脱窒能力が定常状態になると、筒内に多量の窒素ガスが蓄積し、かつ硫黄の回りに生じた汚泥のため脱窒能力の低下があったため、毎日1度処理水で筒内の硫黄に付着した汚泥と窒素ガスを洗浄した。

設定した流量で処理水の硝酸態窒素濃度が一定になるところでサンプリング及び硝酸態窒素濃度測定を行った。

表4 濃厚原水の濃度

	濃 度 (mg/ℓ)
NO <sub>3</sub> -N	4100
PO <sub>4</sub> -P	43
NH <sub>4</sub> -N	41
Mg	13
Mn	18
K	26

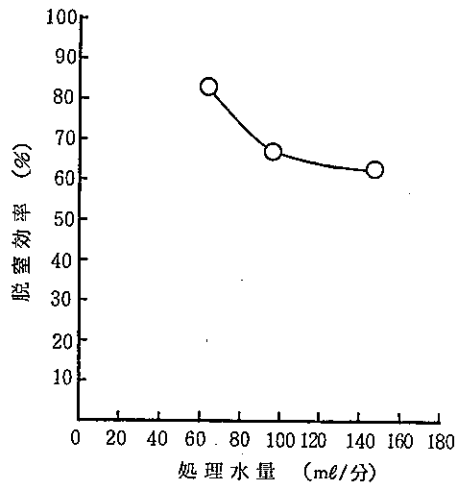


図6 処理水量と脱窒効率の関係

濃厚原水の供給量を一定にして水道水でそれを希釈して処理水量を作成した。

イ 結果及び考察

図6に示したように、筒内を通過する流量が増加すると脱窒効率は低下した。処理水量が100ml/分以上になるとほぼ一定となる傾向がみられた。処理水量が減少すれば、滞留時間が長くなるので処理効率は増加するものと予想される(図7参照)。またこの実験のように、硝酸態窒素の処理量が多いとそれに対応して硫黄の消費も多くなり硫黄粒径が小さくなるが、次に述べるように、脱窒効率は硫黄粒径に大きく依存し、処理効率の変化が短期間で起こるので注意が必要である。

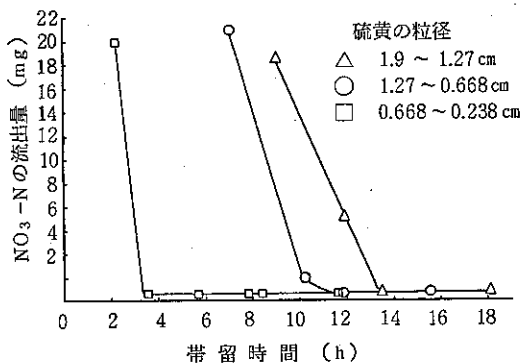


図7 滞留時間とNO<sub>3</sub>-N流出量の関係 (Alonzo<sup>9)</sup>らによるもの)

(4) 硫黄粒径と脱窒効率

硫黄酸化菌は硫黄粒子の表面に付着していると考えられているので、脱窒効率は硫黄粒径に密接に関係する。図7に示したAlonzo<sup>9)</sup>らの結果によれば、硫黄粒径が0.668cm以下で、滞留時間が約3時間半以上では脱窒効率が著しく高くなっている。筆者らの実験でも、平均硫黄粒径約0.40cmで、3時間半以上の滞留時間では、同様の高い脱窒効率が得られた。しかしながら、硫黄と石灰岩の粒径を小さくすると、脱窒効率はさらに高くなったが、脱窒筒の通水性の悪化及び生じた窒素ガスの排出等長期稼働には検討すべき問題があった。

(5) 汚泥発生量の影響

図5の装置で3週間以上連続運転を行うと、硫黄粒子のまわりに褐色の汚泥が目だってきた。これは、世代交代した硫黄酸化菌である。この汚泥が硫黄周辺に蓄積されてくると脱窒効果は10%程度にまで急激に低下した。汚泥発生量は式(1)から計算されるが、図5の装置で実際

の発生汚泥を4日間にわたって捕集した結果、計算値の約31%であった。計算値よりも実際の汚泥発生量が低い理由として、次のことが考えられる。

- (a) 4日間に発生した汚泥を必ずしもすべて捕集していないこと。
- (b) 発生した汚泥の一部がすでに自己酸化を起こしていること。

3 おわりに

硫黄粒子と石灰岩を利用した硫黄酸化菌による脱窒は脱窒筒の中で固体(硫黄と石灰岩)、液体(処理水)、気体(生じた窒素ガス)の3相となる。3相のプロセス制御はこれまであまり例がない。今後、実験室で長期運転を行い各種の問題点を解決するとともに硝酸態窒素を排出している事業所に実際に設置し、実用化への研究を目指したいと考えている。

この研究について安齊純雄氏(元環境保全局水質保全全部水質規制課、現下水道局)から貴重な文献をいただき、また高桑進教授(京都女子大学)から貴重なアドバイスと研究資料をいただきました。心から感謝いたします。

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.
- 2) 橋本契ら: 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) 橋本契ら: 硫黄関連細菌と下水処理, 用水と排水, 31, 4, p.3-13 (1989).
- 4) 小泉淳一: 硫黄酸化菌の生理生態と生物学, 用水と排水, 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菌を伴う炭水化物の分解, 用水と排水, 31, 4, p.35-52.
- 6) 高桑進ら: 化学合成イオウ酸化細菌 Thiobacillus thiooxidansの生長生理, 微生物の生態8(極限環境の微生物), 微生物生態研究会編, 学会出版センター, 1980.
- 7) 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).

8) Alonzo Wm. Lawrence, et al. : Autotrophic Denitrification Using Sulfur Electron Donors, WasteWater Research Division Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati,

Ohio 45268, p.73 (1978).

9) 三好康彦ら：高濃度硝酸塩含有排水の脱硝実験，東京環境科学研究所年報1990, p.113.