

硫黄酸化菌による脱窒に関する研究

三好 康彦 嶋津 暉之 木村 賢史

1 はじめに

排水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ を除去する方法としては、活性汚泥中の従属栄養細菌を利用した脱窒法がコストが安く、しかも除去効率が高いため一般的に採用されている。しかし、この方法による脱窒は、メタノールなどの炭素源が必要であるため無機系排水に対して事実上適用は困難である。

これに対して、独立栄養細菌の硫黄酸化菌を使用した脱窒法は硫黄と石灰岩を使用して脱窒するもので、無機系排水に対しても適用が可能であり、コストがかからず維持管理も簡単である。

本研究は、無機系排水にも適用できる脱窒法の開発を目的としたものであるが、今回の実験は維持管理の条件や装置上の改善点を点検する必要があるため小規模実験装置を下水処理場（有機系排水）に設置した。

前報で硫黄酸化菌の基礎的特性について報告したので、ここではこの実験装置から現在までに得られた結果について報告する。

2 実験装置の概要及び稼働

実験装置のフローを図1に示した（写真参照）。原水

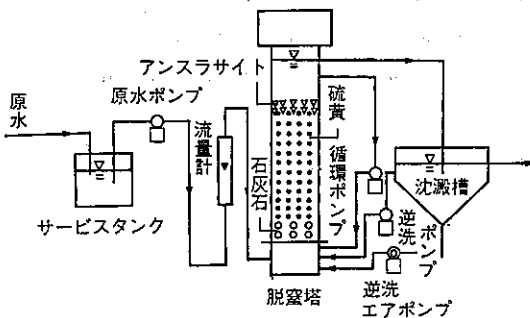
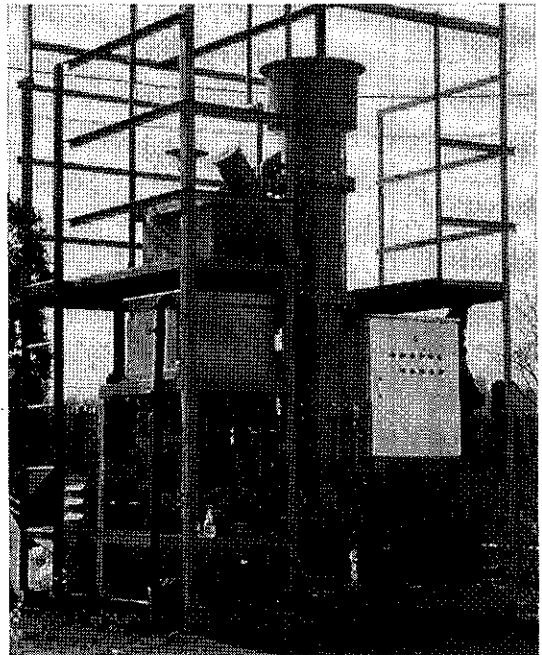


図1 硫黄酸化菌脱窒装置フロー



硫黄酸化菌脱窒塔実験装置の写真

としては、下水処理水（活性汚泥法による処理水）をさらにオゾン処理したものを使用した。サービスタンクに入った原水は、ポンプによって汲み上げられ実験装置の流量計を通り脱窒塔の底部から供給される。脱窒塔は直径30cm、高さ2mの塩ビ製の円筒である。脱窒塔の充填物は、粒径5mmの石灰岩約20kg、平均粒径約10mmの結晶性硫黄80ℓおよび粒径3mmのアンスラサイト約10ℓである。

循環ポンプは、脱窒塔の塔頂から底部に処理水を循環するものである。

硫黄細菌の増殖によって生じる硫黄周辺の余剰汚泥は、逆洗ポンプと逆洗エアポンプによって硫黄から分

離させ、沈殿槽で沈殿除去する。

なお、硫黄酸化菌は脱窒塔に硝酸塩と活性汚泥を入れ、約1ヶ月間放置して培養し、硫酸イオンの生成から硫黄酸化菌の存在を確認した。

3 分析項目及び分析方法

分析項目及び分析方法を表1に示した。

表1 測定項目及び測定方法

測定項目	測 法 方 法
T-N	紫外線吸光光度法
NO ₃ -N	紫外線吸光光度法
NH ₄ -N	オートアナライザー
BOD	JIS K0102
COD	JIS K0102
TOC	全有機炭素分析機(島津製)
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ

4 実験期間

平成4年1月9日から6月12日である。

5 結 果

(1) T-N, NO₃-N及び脱窒能

図2に示すように、T-Nの原水濃度は実験期間内においては、若干の変動はあるものの、全体としてはほぼ一定しており、平均濃度は約12.5mg/lであった。それに対し、向図に見られるように処理水濃度は実験開始後約100日にかけては高くなっているが、それ以後は次第に低下し、実験開始後154日では5.3mg/lと低い濃度で、この時点での脱窒率はおおよそ60%であった。

図3にはNO₃-Nの原水及び処理水濃度を示した。実験開始後133日までは処理水NO₃-N濃度は平均1.8mg/lで低い値を示したが、実験開始138日以降5.4mg/lに急激に増加した。しかし、それ以後は次第に低下している。なお、NO₃-N濃度が急激に増加した理由は現在不明である。

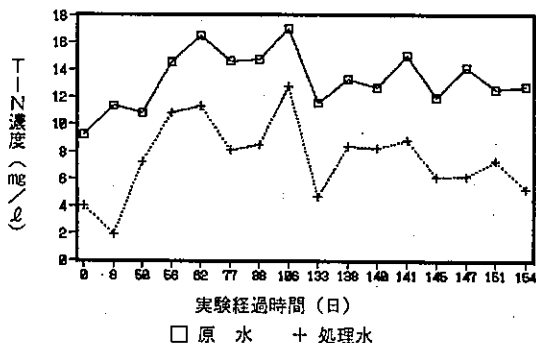


図2 原水及び処理水のT-N濃度

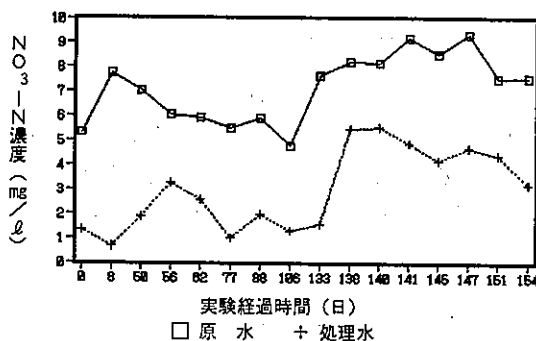
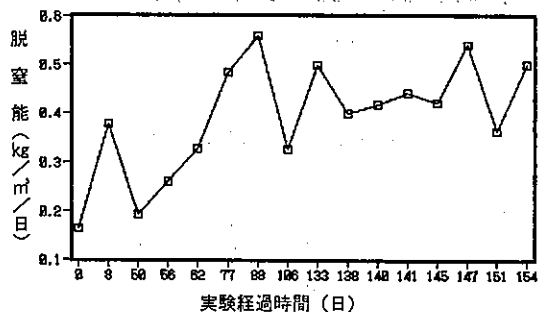


図3 原水及び処理水のNO₃-N濃度

図4に脱窒能(T-N)を示した。脱窒能とは、充填量1m³、1日当たりの脱窒量(kg)である。実験開始77日後若干の変動はあるものの全体としては一定であり平均0.45kg/m³/日であった。前報の実内実験における脱窒能と比較すると、表2に示すようにほぼ1/2弱程度であっ



注) 脱窒能は充てん量1m³、1日当たりの脱窒量(kg)である。

図4 脱 窒 能

た。

表2 室内実験と本実験装置の比較

	室内実験	本実験装置
水温 (°C)	30	18~23
硫黄粒径 (mm)	4	10
充填容量 (ℓ)	3.6	80
滞留時間 (分)	24~170	20~30
入口NO ₃ -N濃度(mg/ℓ)	30~155	8
脱窒能 (kg/m ² /日)	1.15	0.45

(2) BOD, COD及びTOD

原水のBOD, COD及びTOD濃度は平均値でそれぞれ5.8, 8.0及び5.2mg/ℓであるのに対し, 処理水濃度はそれぞれ4.3, 7.5及び4.9mg/ℓで, わずかながら処理水濃度が低かった。

(3) 硫酸イオン

図5に原水処理水のSO₄濃度を示した。原水の平均濃度34mg/ℓに対し処理水濃度は62mg/ℓであった。

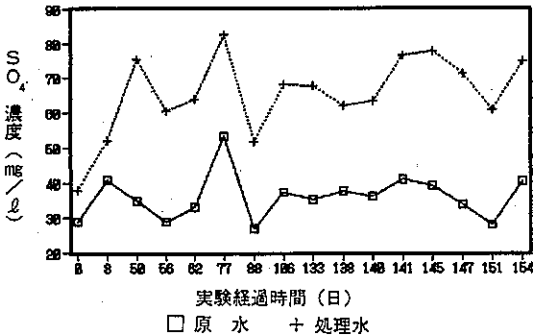


図5 原水処理水のSO₄の濃度

(4) pH

原水のpHは, 平均6.8でほとんど変化はなかった。一方, 処理水のpHは6.4でわずかに低かった。

6 考 察

脱窒効率を向上させるための条件を検討し, 脱窒反応

によって生成された物質についても考察した。

(1) 硫黄粒径

硫黄粒径は, 硫黄酸化菌が硫黄の表面に付着して増殖するので, 粒径が小さいほど多数の硫黄細菌を保持できるため, 処理効率は増加する。表2に示すように, 本実験装置に使用した硫黄粒径が前報の室内実験のそれよりも2.5倍程度大きいので, 室内実験における脱窒能と比較するとほぼ1/2弱程度であった。

しかしながら, 硫黄粒径が余り小さいと通水抵抗が大きくなるため粒径を小さくすることには限界がある。また, 逆洗時に脱窒塔から硫黄が流出しやすくなる問題がある。

(2) 処理水量

図6に示したように実験開始後8日までは処理水量が

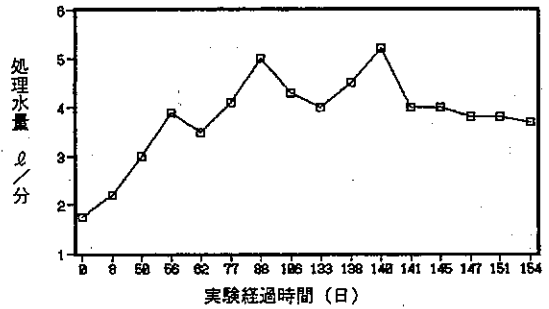


図6 処理水量

2.2ℓ/分と少ないため, 処理水のT-N濃度は低くなった(図2参照)。脱窒率は原水に溶存酸素が存在するため, 処理水量の増加によって低下する。しかしながら, 脱窒能は, 1m³の充填量当たり1日の処理水量と原水処理水の濃度差の積で表されるから, 脱窒能が最大値となる処理水量が存在する。今後, 脱窒能が最大値となる処理水量を求める。

(3) 原水の酸素濃度

硫黄酸化菌は嫌気性菌であるため, 脱窒塔内の溶存酸素濃度はできるだけ低いほうが処理効率はよい。今回の実験では, 原水に下水処理水を用いたため原水中の溶存酸素濃度は平均8.1mg/ℓであり, 特に実験開始後62日までは9mg/ℓ以上となっていた。これは水温が平均18.5℃と低い場合オゾン酸化によって酸素が過剰に溶解したためである。それ以後水温上昇にともなって, 溶存酸素濃

度は次第に減少している。

原水中の溶存酸素は後述するように、BOD、COD等の減少に一部消費され、またアンモニアの硝化に消費される。夏期には溶存酸素濃度が大きく減少すると予想されるので処理NO₃-N濃度の低下と脱窒能の向上が期待される。

(4) 水温

前報で報告したように、水温10℃上昇で約2倍程度の硫黄酸化菌の脱窒活性が高まるから、水温はできるだけ高いほうがよい。ただし、水温37℃以上になると、活性が著しく低下する。夏期には原水として用いている下水処理水の水温が30℃近く上昇するため、高い処理効率が期待される。なお、表2に示したように、本実験では水温が室内実験より約10℃低い、夏期に10℃近く上昇すればほぼ室内実験の脱窒能に達することが期待される。

(5) 原水のNO₃-N濃度

原水のNO₃-N濃度が高いほど脱窒率は高くなる。したがって、下水処理場の場合、硝化が進めば、処理効率の上昇が期待できる。

(6) 逆洗の頻度

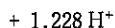
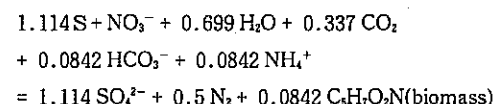
硫黄酸化菌の増殖によって生じる余剰汚泥を除去すると処理効率が高まる。この余剰汚泥は硫黄結晶の周囲を取り囲んでいるが、水または空気による逆洗で硫黄から分離できる。ただし、この逆洗によって微細な硫黄が脱窒塔から流出することがあるため注意を要する。今回のプラント実験では約3週間に一度の程度で逆洗を行ったが、今後最適頻度を求める。

(7) 原水及び処理水のpH

前報で報告したように、硫黄酸化菌はpHは6.0から9.15の範囲で最も高い脱窒能力を示す。今回用いた下水処理水のpHは6.4~7.2の範囲にあり問題はない。黄酸化菌の脱窒反応によってpHは低下するが、炭素原（ここでは炭酸イオンとして与えられる。）として供給した石灰岩のため、pHは6.0以下に下がることはなく特に問題はない。

(8) SO₄²⁻濃度

Driscollによると、NO₃-Nは次式によって脱窒する。



従って1mgのNO₃-Nが脱窒すると、7.6mgのSO₄²⁻イオンが生成される。今回の装置では、1mgのNO₃-Nの脱窒で生成したSO₄²⁻イオンは平均5.8mg/lであった。理論値より下回る理由として、余剰汚泥にSO₄²⁻イオンが吸着することも考えられるが、現在不明である。なお、硫酸カルシウムの溶解度は25℃で0.2gであるから生じた硫酸イオンが硫酸カルシウムとして析出することはない。

(9) 循環水量

脱窒装置は循環ポンプで処理水を50l/分以上で循環している。循環水量を増加させると、塔内の水温、酸素濃度、窒素濃度等がより速く均一になるが、原理的には脱窒効率には直接影響を与えない。しかし、循環水量を増加させると、水温の上昇（約2℃程度）など他の要因で脱窒効率の向上が考えられる。

(10) BOD、COD及びTOC

硫黄酸化菌の余剰汚泥が発生するため、BOD等の処理水濃度が原水濃度より高くなることが懸念されたが、実際には処理水濃度のほうがわずかであるが低かった。この理由として、硫黄の表面や石灰岩の表面に付着した嫌気性菌や好気性菌が有機物の一部を分解するためであろう。なお、硝化を抑制した状態（ATU添加）のBOD濃度は平均で原水濃度1.6mg/l、処理水濃度1.5mg/lでわずかながら処理水濃度が低かった。

5 おわりに

硫黄酸化菌を使用した脱窒装置を下水処理場に設置し、NO₃-Nの脱窒実験を行った。脱窒率(T-N)60%、脱窒能は0.45kg/m³/日であった。脱窒能をさらに大きくするこの装置の操作可能性の因子は、硫黄粒径、処理水量及び逆洗頻度である。今後、これらの因子を変えてさらに調査を行う予定である。

参考文献

- 1) 三好康彦ら：高濃度硝酸塩含有排水の脱窒実験，東京都環境科学研究所年報1990，p.113.
- 2) 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).