

# 硫黄酸化菌による脱窒実験

三 好 康 彦 嶋 津 暉 之 木 村 賢 史

## 要 旨

筆者らは、硫黄酸化菌を使用して結晶硫黄と石灰石から排水中の硝酸態窒素の脱窒を効率的に行う研究を行っている。今回は、工場排水を用いて脱窒能の向上を目的に実験を行った。この結果、装置としては硫黄と石灰石を混合して脱窒塔に充填する方式よりも、別々の塔に分けてこれらを充填する方式の方がエアレーションによって比較的窒素ガスの放出が容易にできるため、高い脱窒能が得られることが分かった。塔分離方式における硫黄の粒径は1～5mm、石灰石の粒径は1～2mmであり、脱窒能は約1kg/m<sup>3</sup>/日であった。

Denitrification Experiments with Thiobacillus Denitrificants

Yasuhiko Miyoshi and Teruyuki Shimazu and Kenshi Kimura

## Summary

The denitrification by Thiobacillus Denitrificants was studied, using particles of crystalline sulfur and limestone. Two experimental devices were used for the denitrification. One was the method of using a single tower, in which crystalline sulfur and limestone were packed together. The other was the method of using double tower, in which crystalline sulfur and limestone were packed separately. The denitrification efficiency in the double tower was higher than the one in the single tower, due to the excellent operation on discharge of the generated nitrogen gas in the tower. The range of particles of sulfur and limestone used in these experiments was 1-5mm and 1-2mm respectively. The denitrification ability was around 1 kg/m<sup>3</sup>/d.

## 1 はじめに

排水中の窒素除去法は物理化学的方法と生物学的方法に大別される。前者には曝気法、電気分解法、イオン交換法、吸着法、塩素処理法などがある。これらは窒素の形態、すなわちアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素もしくは硝酸態窒素などによって適切な除去方法の選択が必要であるが、一般に生物学的方法と比較すると処理費用が高価であるとともに、最終処理物質が無害な窒素ガスとならない方法も含まれている。また、塩素処理法で

は残存有機物との反応で発癌性のトリハロメタンが生成することがある。

一方、生物学的方法は植物性プランクトンに吸収させる方法と微生物により、窒素ガスにする方法があるが、後者の方が大量の排水に対して効率的でかつ安価であるため、多くの研究がなされている。微生物による脱窒法は嫌気状態において硝酸態窒素を窒素ガスに還元するものである。これまで、下水処理場等で活性汚泥を活用した脱窒法について多く研究されてきたが、これらは

シュウドモナスなどの従属栄養細菌を利用するものである。すなわち、脱窒素には硝酸態窒素の濃度に見合った一定の有機物（メタノール等）が必要である。

これに対して、硫黄酸化菌による脱窒法は *Thiobacillus* 属細菌のなかの *Thiobacillus denitrificans* を利用するものである。この硫黄酸化細菌は独立栄養細菌に属し、炭素源は石灰石の炭素で良く、硫黄を硫酸塩に酸化する際のエネルギーを利用して増殖する。硫黄酸化菌を利用した方法は、硝酸塩排水等無機系の排水にも適用可能であり、維持管理費用の安価である点が特徴である。

本報では、これまで継続して行ってきた硫黄酸化菌を使用した研究のうち、主として工場排水における実験の結果、得られた知見について報告する。

## 2 硫黄酸化菌の脱窒反応の特徴

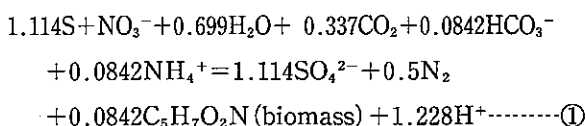
### (1) 脱窒反応式

硫黄酸化細菌は表 1<sup>1)</sup> に示したように多くの種類があるが、このうち絶対独立栄養、非好酸性及び通性嫌気性で脱窒能力のあるものは *Thiobacillus denitrificans* である。この細菌は水中に溶存酸素がない場合、硝酸塩化合物から酸素を奪い、すなわち、硝酸態窒素を窒素ガスに還元するとともに単体硫黄やチオ硫酸塩を硫酸に酸化して呼吸し生存する。これらの反応式<sup>2)</sup> は次のように表される。

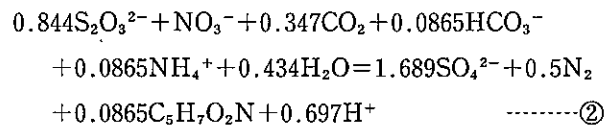
表 1 *Thiobacillus* 属細菌の分類

絶対独立栄養	好酸性	好気	<i>T. thiooxidans</i>	II a
			<i>T. kabolis</i>	—
			<i>T. ferrooxidans</i>	II a
	非好酸性	通性嫌気	<i>T. thioparus</i>	II a
			<i>T. neapolitans</i>	III a
			<i>T. denitrificans</i>	II ?
通性独立栄養	好酸性	好気	<i>T. thermophilica</i>	—
			<i>imschenetskii</i>	—
	非好酸性	通性嫌気	<i>T. acidophilus</i>	I a
			<i>T. novellus</i>	I a
			<i>T. intermedius</i>	II b
			<i>T. versutus</i>	I b
			<i>T. delicatus</i>	III ?
			<i>T. perometabolis</i>	II b
混合栄養		<i>T. rubellus</i>	—	

### ・単体硫黄の場合



### ・チオ硫酸塩の場合



いずれの場合にも、水素イオン濃度が高まり、処理水の pH は低下する。しかし、炭酸ソーダあるいは石灰石を使用すれば、それらを利用して pH 調整が可能となる。

なお、本実験ではすべて結晶性硫黄と石灰石を用いて脱窒実験を行った。

以下に、本研究の結果、判明した硫黄酸化菌の脱窒反応に影響する要因について述べる。

### (2) pH 影響<sup>3)</sup>

硫黄酸化菌の最適 pH の領域は 6.0~9.5 の中性付近であると予想される。これは、図 1 に示すような、内径 40 mm、充填長さ 450 mm の円筒状の筒に、粒状の結晶性硫黄と粒状の石灰石を約 1:2 の割合で混合し、硝酸ナトリウムを含んだ原水を通して結晶性硫黄上に硫黄酸化菌を増殖させた実験装置で得られた結果である。すなわち、硫黄酸化菌増殖後、pH を 6.0 より下げると、脱窒能力は低下し始め、pH を 3.0 付近にすると、1/4 以下に低下する。また、pH が 9.5 以上になると脱窒素能力が低下し始め、10.5 以上では急激に低下する。

なお、処理水の pH は原水の pH が 6.4 以下であっても石灰石を通過するため、脱窒反応で生成した H<sup>+</sup> は中和されるので、ほぼ 6.2 程度となる。

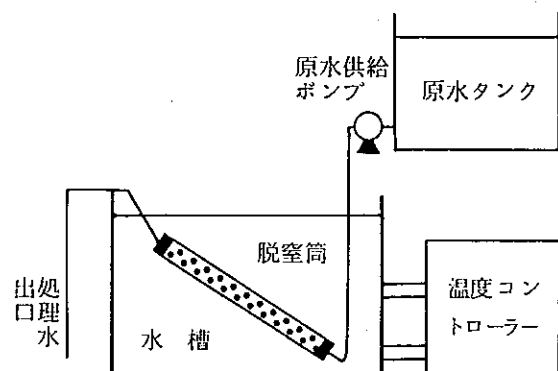


図 1 実験装置 1

### (3) 温度影響<sup>3)</sup>

温度上昇とともに次第に脱窒能は向上するが、約 37℃ 以上になると急激に低下する。10℃ から 37℃ までの温度

範囲では、脱窒能と1/Tはほぼ直線の関係となる。

(4) その他

硫黄酸化菌は石灰石の表面には付着せず、結晶性硫黄の表面に付着して増殖する。処理の経過とともに細菌の世代交代が行われ、褐色の余剰汚泥が硫黄表面のみに現れ、脱窒能の低下が生じる。しかしながら、この余剰汚泥を除去すると、脱窒能は回復する。

なお、結晶性硫黄を一度溶融して固めた非結晶性硫黄は、フラスコ内で行った脱窒テストによれば脱窒能力はほとんど認められない。

3 小規模実験結果 (工場排水における実験)

小規模実験としては、これまで室内実験<sup>3)</sup>と下水処理水における実験<sup>4)5)</sup>を行い、硫黄酸化菌による脱窒処理の諸条件を調査してきたが、今回は脱窒能の向上を目指し、工場排水を用いて実験を行った。

(1) 工場及び実験装置の概要

今回実験を行ったH工場は、炭酸カルシウムや炭酸ストロンチウムなどの無機化学薬品を精製しているが、この過程でアンモニアと硝酸を使用するため、処理水は1日約30~50m<sup>3</sup>発生し、NO<sub>3</sub>-N及びNH<sub>3</sub>-N濃度はそれぞれ平均約4000mg/ℓとなっている。実験装置の運転は中和後の排水を貯槽に入れ、地下水で適宜希釈して200ℓ程度の容量にしてそれにリン、マンガン、鉄、カリウム、モリブデンなどの栄養塩を微量添加して原水とした。実験装置は原水のNO<sub>3</sub>-N濃度が100~400mg/ℓまでと、400~655mg/ℓでは、フローを変更した。

ア 原水濃度 (100~400mg/ℓ)

基本的には下水処理における実験<sup>4)5)</sup>と同様な図2に示す硫黄と石灰石を混合した脱窒塔を使用した。使用し

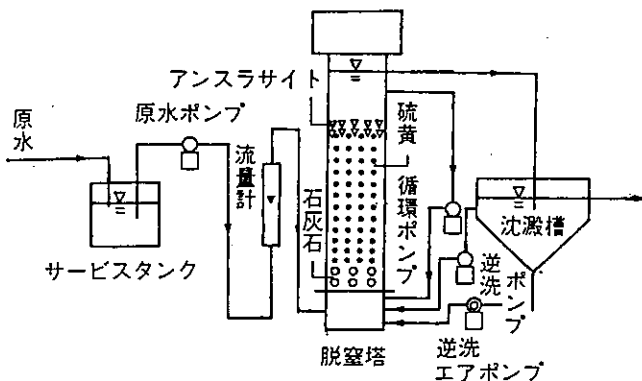


図2 硫黄酸化菌脱窒装置フロー

た硫黄と石灰石の平均粒径もそれぞれ10mm、5mmと同様であるが、石灰石は途中一部を微粒子に変更した。脱窒塔の規模は直径20cm、高さ1.5mである。充填量は容積比で硫黄：石灰石=3：2とし、当初充填高さ1.2mである。

イ 原水濃度 (400~655mg/ℓ)

図3に示すように硫黄塔 (脱窒塔) と石灰石塔と分離して、それぞれに硫黄と石灰石を充填し、塔内の水を循環ポンプで循環させた。使用した硫黄の粒径は1~5mm程度に、石灰石は1~2mm程度にしたものを使用した。装置の規模は石灰石を充填した塔の直径20cm、高さ1m、脱窒塔の (硫黄塔) 直径20cm、高さ1.2mである。石灰石の充填高さ70cm、硫黄の充填高さ90cmである。

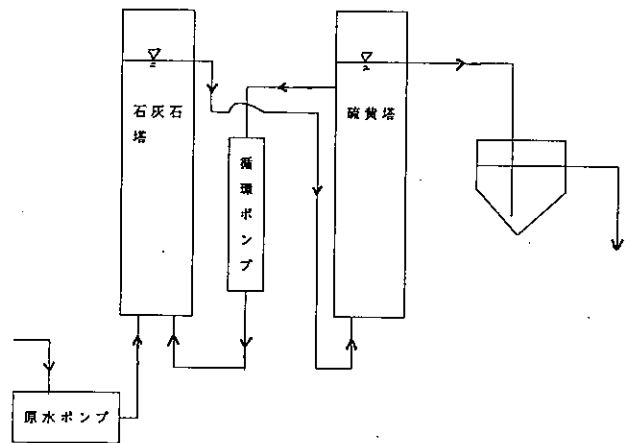


図3 硫黄塔と石灰石塔を分離した脱窒塔

(1) 結果及び考察

ア 脱窒能と原水NO<sub>3</sub>-N濃度

(ア) 原水濃度 (100~400mg/ℓ)

NO<sub>3</sub>-N 原水濃度を100mg/ℓ程度、通水量は約33ml/分に設定して実験を開始した。約三ヵ月後、処理水のNO<sub>3</sub>-N濃度は1mg/ℓ前後となった。この時点の脱窒能は0.09kg/m<sup>3</sup>・日であった。次に、原水濃度を約200mg/ℓ、通水量55ml/分前後に高くしたところ処理水のNO<sub>3</sub>-N濃度は90mg/ℓ程度となり、脱窒能は0.14kg/ℓ・日となった。

脱窒能を向上させるために平均粒径35μmの石灰石を脱窒塔上部から1.2kg加えたところ、約1週間後に処理水NO<sub>3</sub>-N濃度が20mg/ℓ前後となり、脱窒能は0.26kg/m<sup>3</sup>・日に向上した。次に、原水濃度を400mg/ℓに高く

したところ、脱窒能は0.19kg/ℓ・日となり低下した。この理由については硫黄の表面に蓄積した余剰汚泥の除去がエアレーションによって十分に除去できないためではないかと予想されたが、詳細は不明である。

(イ) 原水濃度(400~655mg/ℓ)

硫黄と石灰石を分離した図3に示す実験装置で原水濃度400mg/ℓ、通水量55mg/m前後に設定し実験したところ、処理水のNO<sub>3</sub>-N濃度は1~2mg/ℓ程度となり、脱窒能は0.55kg/ℓ・日となった。

次に原水NO<sub>3</sub>-N濃度を655mg/ℓに高めて実験を行ったが、その結果を図4に示す。図6に示すように、通水量を少し増加し、60~85ml/分程度(実験開始約30日まで)で実験を開始したが、処理水濃度は1~380mg/ℓで安定しなかった。一方、脱窒能は図5に示すように1kg/m<sup>3</sup>・日前後であった。なお、この期間の平均脱窒率は82%程度である。

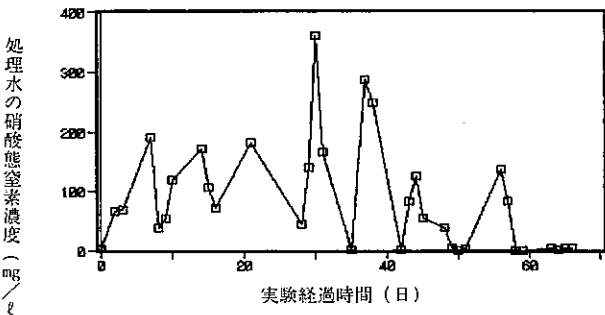


図4 実験経過時間と処理水濃度の関係

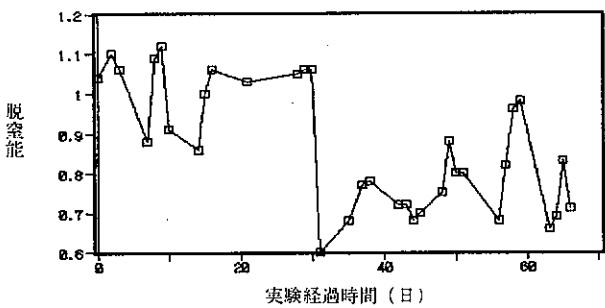


図5 実験経過時間と脱窒能の関係

次に、通水量を減少させ、図6に示すように35~50ml/分(実験開始後40日以降)にすると、脱窒率も向上し、処理水濃度2~5mg/ℓとなることも多かった(図4参照)が、通水量低下のため脱窒能は0.8kg/m<sup>3</sup>・日前後に

低下した。

以上のことから分かるように、硫黄と石灰石を分離した装置の方が、同一の装置より脱窒能が高い。これはおそらく硫黄周辺に蓄積した窒素ガスの除去がエアレーションによって容易に放出できるためと考えられる。

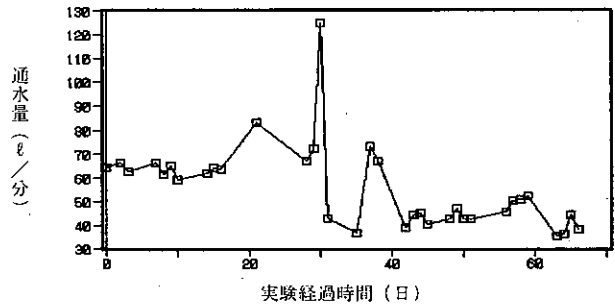


図6 実験経過時間と処理水量の変化

イ 水温

図7から分かるように、実験経過40日以後は処理水温が次第に高くなり60日では30度近くになった。図4において40日以降、処理水濃度が低下した理由として、上述した通水量の減少に加えて処理水温の上昇も影響していると考えられる。

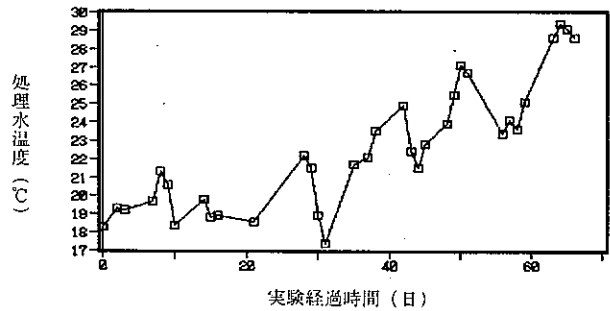


図7 実験経過と処理水温

ウ pH

図8からわかるように、pHが5.8以下となることもあった。この場合は循環水量をあげることでpH値を6以上にすることができた。しかし、循環水量を増加すると、硫黄や石灰石の充填物が上昇するので、上昇しない程度に循環水量を増加するように注意する必要があった。

エ 石膏の析出

イオンクロマトグラフで、原水NO<sub>3</sub>-N濃度655mg/ℓ

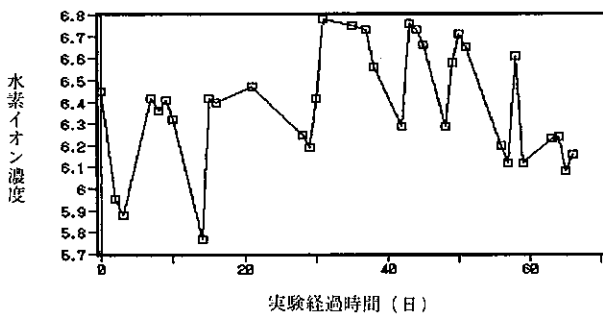


図8 実験経過時間と硫酸イオン濃度

れにおける処理水の硫酸イオン濃度の分析結果から、硫酸カルシウム濃度を推定すると、平均で5800mg/lであった。脱窒したNO<sub>3</sub>-N濃度から生成する硫酸カルシウム濃度を計算すると平均5700mg/lであったからほぼ同程度と考えてよい。硫酸カルシウムの溶解度は0.2g程度であるから、この状態では石膏の析出が予想される。これについては、原水NO<sub>3</sub>-N濃度を655mg/lに上げてほぼ2カ月後、充填した石灰石の最上部に5cm程度の石灰石とは明らかに異なる灰色の無機物と思われる化合物が認められた。これは恐らく石膏と予想されるが確認はまだ行っていない。

ところで、生成した硫酸カルシウムの一部が溶解度以上のため析出するとすれば、脱窒したNO<sub>3</sub>-N濃度から計算した硫酸カルシウム濃度より、処理水中の硫酸カルシウム濃度ははるかに小さいはずであるが、現状は同程度の濃度である。その理由については、現在のところ不明である。

#### 4 おわりに

硫酸酸化菌を使用した脱窒実験において、脱窒能の向上を目指した結果、新たに用いた硫黄と石灰石の充填塔を分離した装置で、現在ではまだ安定性に欠けるが、とにかく脱窒能1kg/m<sup>3</sup>・日前後まで達することができた。今後は処理水濃度を安定させ、さらに脱窒能の向上を図る予定である。そのための課題として次のことが上げられる。

(1) 硫黄粒径をさらに小さくして硫黄の表面積を大きくする。ただし、余り小さくすると、エアレーションで流出してしまうので、限界が存在する。石灰石については、これ以下の粒径になると通水抵抗が大きくなり、維

持管理費用の拡大となるため現状の粒径で適当であると予想される。

(2) 処理水NO<sub>3</sub>-N濃度が安定しない理由については、現在、次のことを推測している。

ア 硫黄の周辺に付着した余剰汚泥がエアレーションで十分に除去できていないこと。

イ 硫黄の周辺に窒素ガスが蓄積しているため、硫黄の表面積が実質的に減少していること、また、このためと思われる”みずみち”が生じ、これが一層脱窒能の向上の阻害要因となっていると考えられること。

以上の問題については、硫黄塔を現在のような固定床ではなく流動床にすることによって同時に解決できると考えており、来年度装置を変更する計画である。

(3) 生じた石膏と予想される生成物については、今後装置上の問題としての課題が生じるとと思われる。対策の一つとしては、石膏が析出するような高濃度NO<sub>3</sub>-N原水を選避することが挙げられる。このためには原水濃度を希釈して、析出の認められなかった200mg/l前後にするか、あるいは定期的に排出する方法が考えられる。

#### 参考文献

- 1) 小泉淳一、イオウ酸化細菌の生理生態と生物工学、用水と廃水、Vol.31No4 P306(1989)
- 2) C.T.Driscoll and J.J.Bisogni: The Use of Sulfur and Sulfur in Packed Bed Reactor for Autotrophic Denitrification, Jour. WPCF, 50, 3, P. 569-577
- 3) 三好康彦ら: 硫酸酸化菌を利用した脱窒法、東京都環境科学研究所年報1991、p.165
- 4) 三好康彦ら: 硫酸酸化菌による脱窒に関する研究、東京都環境科学研究所年報1992、p.146
- 5) 三好康彦ら: 硫酸酸化菌による脱窒実験、東京都環境科学研究所年報1993、p.225