

(9) 硫黄馴養活性汚泥の脱窒機能に関する研究

STUDIES ON THE DENITRIFICATION CAPABILITY OF ELEMENTAL SULFUR-ACCLIMATED
ACTIVATED SLUDGE

橋 本 奨*, 古 川 憲 治*

Susumu HASHIMOTO, Kenji FURUKAWA

塩 山 昌 彦**

Masahiko SHIOYAMA

ABSTRACT; Experimental studies were devoted to determining the feasibility of autotrophic denitrification with Thiobacillus denitrificans as a nitrogen removal process for wastewater treatment. Elemental sulfur(S^0)-acclimated activated sludge, which has the ability of autotrophic denitrification using S^0 as electron donors, was prepared by fill and draw cultivation method. The kinetic constants for S^0 denitrification reaction by S^0 -acclimated activated sludge under NO_3-N limiting growth condition were determined to be $Y=0.33 \text{ mg-TOC/mg-}NO_3-N$ and $b=0.058 \text{ day}^{-1}$, respectively. High percentages of denitrification over 95 % and rates of denitrification ranging from 0.19 to 0.24 $\text{mg-}NO_3-N/\text{mg-TOC} \cdot \text{day}$ were obtained in the continuous denitrification experiments by S^0 -acclimated activated sludge.

KEYWORDS; Autotrophic denitrification, Thiobacillus denitrificans, Elemental sulfur, S^0 -acclimated activated sludge

1. はじめに

水域富栄養化の原因物質である窒素(N), 磷(P)の除去法として, これまでに種々の物理化学的, 生物学的処理法が開発されてきた。Pについては, 凝集沈澱法, 晶析法等の物理化学的な方法のほかに, A-O法に代表される生物学的処理法によっても比較的容易に除去出来ることが実証試験により明らかになっている。東京湾, 伊勢湾, 瀬戸内海等の閉鎖性海域では, 昭和54年からCODの総量規制が実施されているが, 汚濁の進行に十分なる歯止めのかからないことから, 行政指導によるPの削減が実施されている。しかし, Nについては, 経済的かつ効率的な除去法が確率されていないという理由から, その削減策は見送られている。

下 wastewater からのN除去法としては, 現在の所, 流入下 wastewater 中の有機物を他栄養性脱窒菌の水素供与体として利用する汚泥循環式硝化-脱窒法が最も有望視されているものの, 本法は流入下 wastewater 量の2~3倍の流量で汚泥混合液を返送循環させなければならないことから, その運転に多大のエネルギーを消費し, 又反応槽(硝化槽と脱窒槽)の容積が巨大となる上, N除去率も80~90%どまりという欠点がある。

自然界には, 脱窒反応の電子供与体として有機物を要求する他栄養脱窒菌(heterotrophic denitrifier)の他に, S^0 , S^{2-} , $S_2O_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} 等の還元型イオウ化合物を最終電子受容体として NO_3^- を用い

* 大阪大学工学部環境工学科, Osaka Univ. Dept. of Environ. Eng.

** 久保田鉄工(株), Kubota Ltd. (元大阪大学大学院環境工学専攻学生)

て酸化するときに発生するエネルギーを利用して生育できる自栄養性の通性脱窒細菌(*autotrophic denitrifier*)である硫黄脱窒細菌 *Thiobacillus denitrificans* が存在する。この *T. denitrificans* を下 wastewater 処理に利用することが出来れば、硝化2次処理水の経済的脱窒と水素供与体が不足する脱窒プロセスの脱窒能の高揚が可能となる。しかしながら、硫黄脱窒細菌を直接、混合培養系である下 wastewater 処理に応用することは不可能である上、硫黄脱窒細菌は凝集性を持っていないので、固液分離上での問題が残る。*T. denitrificans* による自栄養性の脱窒反応が下 wastewater 処理に応用出来るかどうかを明らかにする為、単体硫黄 (S^0) を水素供与体として用いて、固液分離能のある *T. denitrificans* の集積培養菌を調製する方法と、集積培養菌による連続硫黄脱窒処理の安定性につき検討を加えた結果、若干の有用な工学的知見が得られたので報告する。

2. 実験材料並びに方法

2-1. 活性汚泥の S^0 馴養方法

S都市下水処理場の余剰汚泥を2.5 g/lの $Na_2S_2O_3$ と8 g/lの S^0 を含むTable 1に示す組成の培地1.0 lに懸濁させ、Fig. 1の実験装置を用いて28℃で回分培養した。脱窒ガス発生が停止した段階で攪拌を停止し、1～15時間の沈降分離を行った後、上澄み液を廃棄して代謝老廃物や沈殿性の悪い微細 S^0 粒子や微生物を除去した。次いで、これに $S_2O_3^{2-}/NO_3^-$ -N比を低下させた新しい培地を補填し、再び回分培養を再開する。培地中の S^0 濃度を6～9 g/lの範囲に維持し、培地の $S_2O_3^{2-}/NO_3^-$ -N比を段階的に低下させながらこの操作をfill and draw方式の回分培養で繰り返すことにより、活性汚泥を S^0 に馴養させた。尚、 S^0 は市販硫黄を粉碎し、105～210 μ のフルイにかけた後、約30時間水洗いすることにより粒径を50～100 μ に調整して使用した。

2-2 S^0 馴養活性汚泥による連続脱窒試験

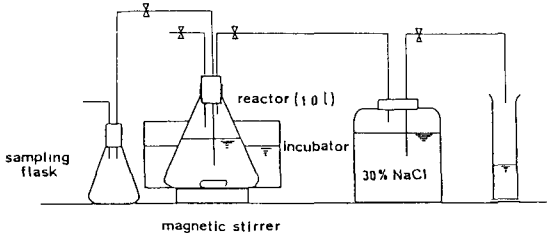


Fig. 1. Experimental setup of batch denitrification experiments.

S^0 馴養活性汚泥による連続脱窒試験には、完全密封した容量4.0 lの反応槽と、容量1.37 lの沈降槽からなる実験装置 (Fig. 2) を用いた。尚、反応槽の混合液は大型マグネチックスターラー (ヤマト科学, MD-81 型) で行った。 S^0 馴養活性汚泥を 200～250 mg-TOC/l の濃度になるように反応槽に投入後、反応槽下部の窒素散気管により窒素ガスを吹き込んで混合液を脱酸素する。次いで、反応槽上部の気相部を窒素ガスで置換した後、 NO_3^- -N を50 mg/l 含む無機培地 (Table 3) を定量ポンプにより供給して水温25℃にて実験を再開した。2日に一度運転平均細胞滞留時間 (反応槽中

Table 1. Composition of synthetic medium B₁. (1)

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	5.0 g
KNO ₃	2.0
NH ₄ Cl	0.5
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.5
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.01
NaHCO ₃	1.0
λH_2PO_4	2.0
trace metal solution (Table 2)	40 mL
Tap water	1.0 L

*pH was adjusted 7.0 by 1N NaOH

Table 2. Composition of trace metal solution.

EDTA	500.0 mg
CaCl ₂	55.4
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	15.7
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	16.1
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	50.6
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	220.0
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	11.0
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	49.9
deionized water	1.0 L

*pH was adjusted 6.0 by 1N KOH

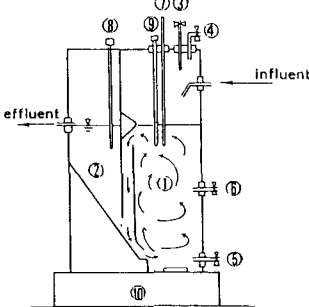


Fig. 2. Schematics of the continuous sulfur denitrification equipment.

① sealed reactor (4.0 l), ② settling tank, ③ N₂ gas inlet, ④ N₂ gas outlet, ⑤ N₂ gas sparger, ⑥ sampling port of mixed liquor, ⑦ thermometer, ⑧ thermostat, ⑨ heater, ⑩ magnetic stirrer.

の全汚泥量を一日当たりの引き抜き汚泥量で割った値)が267 日になるように反応槽混合液を引き抜いた。又、2～3 日に一度混合液S⁰濃度が5 g/ℓ前後となるように Table 3. Composition of influent used in continuous denitrification experiments.

，フルイで粒径 74 ～105 μに調整したS⁰を適量補填した。Fig. 2の実験装置では、硫黄脱窒による発生ガスは沈澱槽を開放しているので、連続的に捕集することが出来なかった。そこで、1 日2 回アスピレータによりFig. 2のライン (④) から反応槽の気相部のガスを抜いて反応相混合液容量が4.0 ℓとなるように調整した。

2-3 分析方法

培養混合液の遠心分離(5,000 rpm, 15 分間)上澄み液について、NH₄-N, NO₃-N濃度 はコーンウェイ微量拡散法⁽²⁾，又、NO₂-N, S₂O₃²⁻，pH, アルカリ度は下水試験方法⁽³⁾によりそれぞれ分析した。培養混合液中のS⁰濃度はS⁰をNa₂SO₃でS₂O₃²⁻に変えた後、ヨウ素滴定法⁽⁴⁾で測定した。遠心分離後の沈澱物を超音波破碎し、そのTOC濃度を測定し、これをBiomass 濃度の指標とした。連続脱窒試験における処理水の溶解性成分濃度は、24時間混合試料をNo. 5B の口紙で濾過したものを供試試料として測定した。ORPの測定には、飽和甘こう電極を比較電極とし、白金電極を試験電極とした(株)竹村電気製作所のORPメーター (DM-38 型)を用いた。

3. 実験結果並びに考察

3-1. S⁰ 馴養活性汚泥の調整

(1) 活性汚泥のS⁰ 馴養経過

活性汚泥のS⁰馴養過程における各回分培養 (No. 1 ～No. 8) のガス発生を経時変化をFig. 3に示した。培地中に硫黄源を加えていない control (I-C)では、非常に緩慢なガス発生があり、これは、供試活性汚泥の内生脱窒を示している。一方、培養中にS₂O₃²⁻とS⁰の2種類の還元硫黄源を加えたNo. 1のガス発生は、培養25時間まではcontrol と同様の経過をた

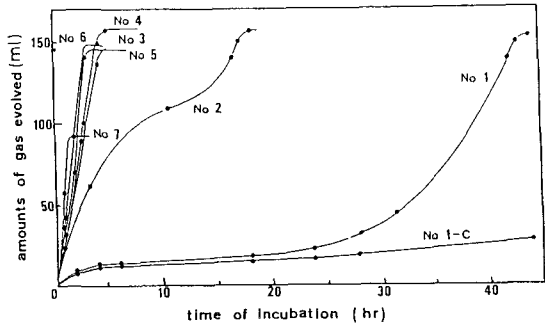
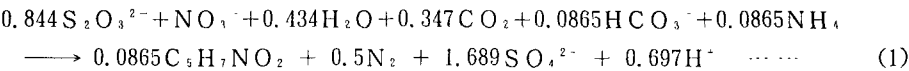
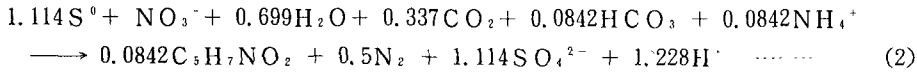


Fig. 3. Changes of gas evolution during acclimation of activated sludge to elemental sulfur.

どったが、それ以後急増した。25時間以降のガス発生は硫黄脱窒菌の働きによるものと考えられる。S₂O₃²⁻/NO₃-N比を低下させた2回目の回分培養No. 2では、S₂O₃²⁻を硫黄源として集積した硫黄脱窒菌をfill and draw の回分培養で、還元硫黄源をS₂O₃²⁻から徐々にS⁰に置き換えS⁰に馴養させた場合に見られた⁽¹⁾と同様の2段階のガス発生が見られた。これは、培養初期に溶解性のS₂O₃²⁻消費による急速な脱窒反応が起こったあとに、S⁰馴養過程を経て活性汚泥がS⁰利用の脱窒能を獲得したことを示唆している。3回目の回分培養No. 3から硫黄脱窒に伴うガス発生は殆ど遅滞期なく進行し、No. 5, NO. 6, No. 7ではガス発生量は培養時間に対して直線的に増加した。各回分培養の実験結果をTable 4に一括表示した。ここでY_sは単位除去NO₃-N当たりの消費S量、Y_{ALK}は単位除去NO₃-N当たりの消費アルカリ度量、Y_{org}は単位除去NO₃-N当たりの生成菌体TOC量を示し、これらは硫黄脱窒反応の化学量論値である。S₂O₃²⁻、S⁰を水素供与体とする硫黄脱窒反応の化学量論式は次式で示される。⁽⁵⁾





(1), (2)式をもとに計算出来る理論化学量論値をTable 5 に示した。 Y_{obs} 、値は硫黄源が $S_2O_3^{2-}$ 、 S^0 いずれであっても大差はないが、 Y_s 、 Y_{alk} は還元硫黄源の種類により明白な差が出る。即ち、 Y_s 、値については $S_2O_3^{2-}$ では3.86 mg-S/mg- NO_3 -N、 S^0 では2.55 mg-S/mg- NO_3 -N となり、前者は後者よりもかなり大きな値となるが、 Y_{alk} 値については $S_2O_3^{2-}$ では2.49 mg-アルカリ度/mg- NO_3 -N、 S^0 では 4.39 mg-アルカリ度/mg- NO_3 -N となり前者は後者よりもかなり小さな値となる。

Fig. 4には、回分培養の培養回数の進行に伴うこれら化学量論値の変化を示した。ここで、 Y_s 値の計算に必要な消費 S^0 量は、培地の SO_4^{2-} 濃度の増加が全て硫黄脱窒によるものと仮定して、 SO_4^{2-} 濃度の増加から逆算した。 Y_{obs} 、値は活性汚泥が硫黄脱窒能を明らかに獲得した2回目の回分培養から正の値となった後、回分培養を重ねるにつれて徐々に高くなり、7回目の回分培養では理論値の0.361と同じ値となり活性汚泥中に硫黄脱窒細菌が組み込まれて増殖することが判った。 Y_s 値は回分培養1回目の3.4 から回分培養の進行に伴って徐々に低下し、硫黄源が S^0 のみとなる回分培養4回目から約3.0 の値となり安定した。 Y_{alk} 値は、 $S_2O_3^{2-}/NO_3$ -N比を低下させ活性汚泥を S^0 に馴養させていくにつれて高くなり、回分培養4回目から約3.6 の値に安定した。この回分培養試験期間中において、種汚泥として使った活性汚泥中の好気性細菌が溶解し、この溶解により発生する有機物を利用して他栄養性の脱窒が一部で起こり(2) 式から計算出来る Y_s 、 Y_{alk} 値から若干ずれたものと考えられる。 $S_2O_3^{2-}$ を硫黄源とする際の Y_s は3.86、一方 S^0 を硫黄源とする際の Y_s は2.55で、 $S_2O_3^{2-}$ を硫黄源とする方が Y_s 値は高い。No. 1からNo. 3にかけて $S_2O_3^{2-}/NO_3$ -N比を低下させていった為、当然 Y_s 値は低下することが予想されたが、

Table 4. Batch experimental results during acclimation of activated sludge to elemental sulfur.

number of batch denitrification experiments	medium's $S_2O_3^{2-}/N$ ratio mg- $S_2O_3^{2-}$ -S mg- NO_3 -N	sludge TOC concentration ^a (mg/L)	stoichiometric coefficient			ORP in mixed liquor (mV)	% of de-nitrification
			Y_{obs} $\frac{\Delta mg\ TOC}{\Delta mg\ N}$	Y_s $\frac{\Delta mg\ S}{\Delta mg\ N}$	Y_{alk} $\frac{\Delta mg\ alkalinity}{\Delta mg\ N}$		
1-C	0	181.9 152.2	167.1	-0.90	0	+30	26.2
1	4.7	181.9 177.6	179.8	0	3.4	-140	94.0
2	2.9	131.5 160.6	146.1	0.22	3.0	-180	97.2
3	1.8	- 151.8	-	-	3.3	-190	88.7
4	0	148.9 175.2	162.1	0.20	3.2	-160	93.0
5	0	131.5 173.7	154.4	0.30	3.0	-200	92.7
6	0	145.0 183.9	164.5	0.29	3.1	-215	96.6
7	0	133.8 161.4	147.6	0.36	3.0	-240	94.1

^aUpper and lower figures of left side column indicated the initial and final sludge TOC concentration, and the middle figures of right side column indicated mean sludge TOC concentration.

^{**} The data used in this calculation were obtained after 50 days of incubation.

Table 5. Stoichiometric coefficients for batch denitrification.

Stoichiometric coefficients	Reduced sulfur compounds	
	$S_2O_3^{2-}$	S^0
Y_s	3.86	2.55
Y_{alk}	2.49	4.39
Y_{obs}	0.371	0.361

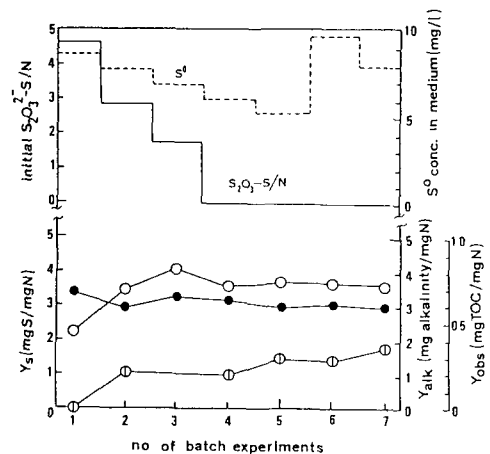


Fig. 4. Changes in stoichiometric coefficients for batch denitrification experiments.

Fig. 4. Changes in stoichiometric coefficients for batch denitrification experiments. $S_2O_3^{2-}$ を硫黄源とする際の Y_s は3.86、一方 S^0 を硫黄源とする際の Y_s は2.55で、 $S_2O_3^{2-}$ を硫黄源とする方が Y_s 値は高い。No. 1からNo. 3にかけて $S_2O_3^{2-}/NO_3$ -N比を低下させていった為、当然 Y_s 値は低下することが予想されたが、

実験的にもY_s値はNo. 1からNo. 3にかけて低下した。このことは、Y_{alk}についても同様であった。以上、活性汚泥中に組み込まれた硫黄脱窒菌が、硫黄源をS₂O₃²⁻からS⁰に徐々に置き換える方法により、S⁰を利用する脱窒能を獲得する様子を各回分培養におけるY_s、Y_{alk}値の変動経過から確認することが出来た。

(2) S⁰ 馴養活性汚泥の窒素除去機能

S⁰馴養活性汚泥を用いた脱窒反応の一例として、7回目の回分培養(No. 7)における窒素除去及び汚泥のTOC濃度の経時変化をFig. 5に示した。前報⁽¹⁾で明らかにしたように、S⁰馴養集積培養汚泥を用いた回分脱窒反応では培養の途中に20~30 mg/ℓのNO₂-Nが蓄積され、それがS⁰脱窒速度の低下の一因となったが、今回のS⁰馴養活性汚泥の場合にはNO₂-Nは全く検出されなかった。これは、今回の回分集積培養では当初からS⁰を添加していた為、S⁰からSO₄²⁻への酸化酵素系が存在し、水素供与体が十分にある状態であったのでNO₂-Nが蓄積しなかったのと考えられる。Fig. 5のNO₃-Nの減少直線、汚泥TOCの増加直線の傾きから計算できるS⁰馴養活性汚泥の比脱窒速度は、7.11 mg-N/mg-TOC・日となり前報⁽¹⁾で報告したS⁰馴養汚泥の比脱窒速度(2.5 mg-N/mg-TOC・日)の約3倍の高い値となった。両者の脱窒速度の違いは、NO₂-Nの蓄積の有無に起因している。つまり、NO₂-Nが培地中に高濃度蓄積された場合、NO₂-NによってNO₃-N還元酵素系が阻害されるため、脱窒速度が低下したものと考えられる。

(3) S⁰ 馴養活性汚泥の増殖動力学恒数

活性汚泥のS⁰馴養に用いた培地(Table 1)のfeed ratio C_f(培地中の単位NO₃-Nの電子当量当たりのS⁰の電子当量)の値は30.3で、(2)式から計算される消費比C_R(単位除去NO₃-Nの電子当量当たりの消費S⁰の電子当量)値の1.34よりも大きな値となることから、S⁰馴養活性汚泥の回分培養は全てNO₃-N律速下で行われた反応である。⁽⁵⁾ 生育制限基質をNO₃-Nとした場合のS⁰馴養活性汚泥の増殖速度と基質除去(脱窒)速度との間には、経験的、実験的に次式が成立する。⁽⁶⁾

$$\frac{1}{S} \frac{dS}{dt} = Y \frac{1}{S} \frac{dN_r}{dt} - b \quad \dots (3)$$

ここで、

S : S⁰馴養活性汚泥のTOC濃度(mg-TOC/ℓ)

1/S(dS/dt) : S⁰馴養活性汚泥の比増殖速度(1/日)

1/S(dN_r/dt) : S⁰馴養活性汚泥の比脱窒速度(mg-N/mg-TOC・日)

Y : S⁰馴養活性汚泥の収率係数(mg-TOC/mg-NO₃-N)

b : S⁰馴養活性汚泥の自己分解係数(1/日)

脱窒反応の還元硫黄源がS⁰のみとなるNo. 4以降の回分培養試験成績と、前報⁽¹⁾のS⁰馴養集積汚泥の回分培養試験成績をもとに、S⁰馴養活性汚泥の比増殖速度と比脱窒速度の関係をプロットすると、Fig. 6のようになり、(3)式の成立が認められた。得られた直線の傾きと縦軸切片からS⁰馴養活性汚泥による脱窒反応の

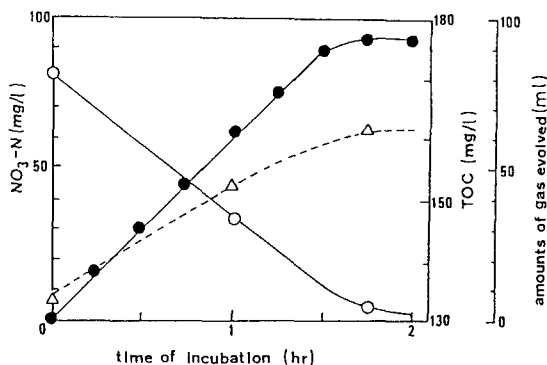


Fig. 5. Time course of batch denitrification by S⁰-acclimated activated sludge.

○, NO₃-N concentration, ●, amounts of gas evolved
△, sludge TOC concentration

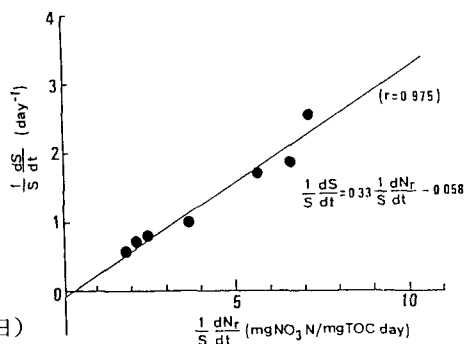


Fig. 6. Relationship between specific growth rate and specific denitrification rate of S⁰-acclimated activated sludge.

収率係数(Y)は、0.33 mg-TOC/mg-NO₃-N、自己分解係数(b)は0.058 1/日と決定された。

(4) S⁰馴養活性汚泥の固液分離能

本研究の目的の1つは、固液分離能を有する硫黄脱窒菌群を活性汚泥から調整することにある。活性汚泥法のS⁰馴養過程(No.1～No.7)中における各回分培養の沈澱上澄み液の濁り(OD₄₅₀)、TOC濃度及び透視度の経時変化をFig.7に示した。回分培養の進行に伴い、沈澱上澄み液の濁り、TOC濃度は低下するのに対し、透視度は高くなり、固液分離能のあるS⁰馴養活性汚泥の形成されていく様子が良く判る。

Fig.8には、得られたS⁰馴養活性汚泥の顕微鏡写真を示した。ここで、濃い黒い部分がS⁰粒子である。S⁰に馴養した汚泥の場合、S⁰の表面に微生物が付着して生物膜を形成する⁽⁴⁾との報告もあるが、S⁰馴養活性汚泥の場合には、写真のように活性汚泥由来のフロックにS⁰がからまった状態で、硫黄脱窒細菌がS⁰を利用しているものと考えられる。

3-2. S⁰馴養活性汚泥による連続脱窒処理

(1) S⁰馴養活性汚泥による連続脱窒処理成績

S⁰馴養活性汚泥と、Fig.2に示す連続脱窒試験装置を用いて約1ヶ月にわたりS⁰を硫黄源とする連続脱窒試験を行った。全実験期間を通じ、t_s値は267日に、水理学的滞留時間(t_d)は実験開始後15日までは24時間、実験開始後15～26日の間では18.5時間にとった。Fig.9には、汚泥TOC濃度、混合液のS⁰濃度、ORPの経時変化をそれぞれ示した。

汚泥TOC濃度は、処理開始直後での200 mg/lから徐々に増加したが、15日目以後は流入水量を増加したにも係らず殆ど増加せず約280 mg/lで安定した。混合液のORPは処理の進行に伴い低下し、処理開始7日目以降-200 mV以下となった。沈澱池のORPも同様に7日目以降-100～-200 mVとなり両槽とも強い還元状態を示した。流入水と処理水のNO₃-N、pH、アルカリ度及び化学量論値(Y_s、Y_{alk})の経時変化をFig.10に示した。流入水のpHは8.3～8.7であるが、処理水のpHは硫黄脱窒に伴って生成するH⁺により低下し、処理開始3日目以後7.5で安定した。処理水のNO₃-N濃度は、処理開始直後で2～3 mg/lであったが、9日目以後約1 mg/lで安定した。16日目以後流入水量を4.0 l/日から5.2 l/日に高めたところ、2～3 mg/lのNO₃-Nが処理水中に残存したが21日以後1 mg/l以下となった。

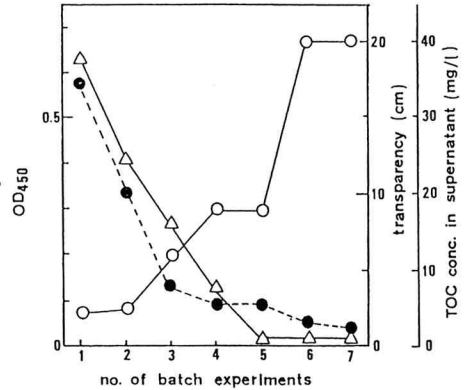


Fig. 7. Changes in supernatant of settled mixed liquor for batch denitrification experiment.

●, OD₄₅₀; ○, transparency; △, TOC concentration

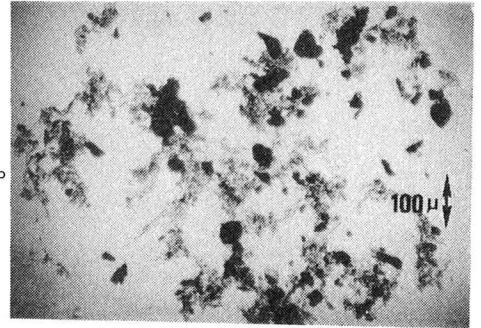


Fig. 8. Microscopic photograph of S⁰-acclimated activated sludge.

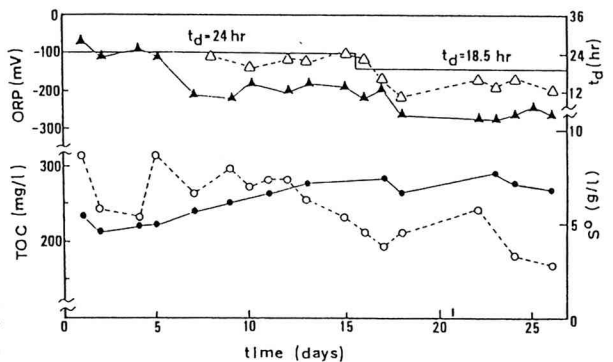


Fig. 9. Daily changes of sludge TOC concentration, ORP and S⁰ concentration during continuous denitrification treatment by S⁰-acclimated activated sludge.

▲, ORP in reactor; △, ORP in settling tank; ●, sludge TOC concentration; ○, S⁰ concentration

全処理期間中に脱窒反応の中間体である $\text{NO}_2\text{-N}$ は全く検出されず、約97%の高い脱窒率を得ることが出来た。 Y_s 、 Y_{alk} の化学量論値は、処理開始後17日目までは大幅に変動したが、17日目以後 Y_s は $3.3 \text{ mg-S/mg-NO}_3\text{-N}$ 、 Y_{alk} は $4.6 \text{ mg-アルカリ度/mg-NO}_3\text{-N}$ で安定した。これら Y_s 、 Y_{alk} とも(2)式から計算出来る Y 値、 Y_{alk} 値よりも若干高い値となったが、これは沈殿槽上部が空気に接していること、流入水中に含まれる DO 等により S^0 の好気性酸化が一部起こったことを示している。

Fig. 11には透視度と処理水SS濃度の経日変化を示した。透視度、処理水SS濃度ともに変動が非常に激しいことが判る。この変動は、 S^0 を添加した翌日の処理水SS濃度が高く、 S^0 を添加しないと処理水SS濃度が低下することから S^0 の添加に関係が深い。つまり、処理水の濁りの主成分は活性汚泥フロックに捕捉されなかった沈降速度の非常に遅い S^0 粒子であると考えられる。

(2) 汚泥の増殖について

連続脱窒試験において定常状態を仮定すると、(3)式の左辺の汚泥の比増殖速度は平均細胞滞留時間(t_s)の逆数となる。

$$\frac{1}{t_s} = Y \frac{1}{S} \frac{dN_r}{dt} - b \quad (4)$$

(4)式の右辺第1項の比脱窒速度は(5)式で示される。

$$\frac{1}{S} \frac{dN_r}{dt} = \frac{N_0 - N_e}{S \cdot t_d} \quad (5)$$

ここで、 N_0 ：流入水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度(mg/l)

N_e ：処理水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度(mg/l)

t_d ：反応槽滞留時間(日)

(5)式を(4)式に代入し、汚泥濃度(S)について解くと、

$$S = \frac{Y(N_0 - N_e)}{1 + b \cdot t_s} \cdot \frac{t_s}{t_d} \quad (6)$$

前述の S^0 馴養活性汚泥の回分脱窒試験成績をもとに決定した動力学恒数 $Y=0.33 \text{ mg-TOC/mg-NO}_3\text{-N}$ 、 $b=0.058 \text{ 1/日}$ を用い、連続脱窒試験の運転条件 $t_s=267 \text{ 日}$ 、 $t_d=0.772 \text{ 日}$ を(6)式に代入すると $S=346 \text{ mg-TOC/l}$ となり、実測の汚泥 TOC 濃度 $S=280 \text{ mg-TOC/l}$ と差がでた。この差の理由として、(イ)連続処理系の t_s 値が267日と非常に高い値であることから系が定常に達していない、(ロ)計算に用いた Y 値、 b 値が回分試験データをもとに決定したものであることから連続系での Y 値、 b 値と若干異なることが考えられる。実際に脱窒プロセスを設計する場合、設計パラメータとして動力学パラメータ値 Y 、 b は非常に重要であることから、今後連続脱窒処理データをもとに Y 、 b 値を決定する必要がある。

(3) S^0 馴養活性汚泥による連続処理における脱窒能

Fig. 12 に今回の S^0 馴養活性汚泥による連続脱窒処理成績をもとに $\text{NO}_3\text{-N}$ -SS負荷量と脱窒速度、脱窒率の

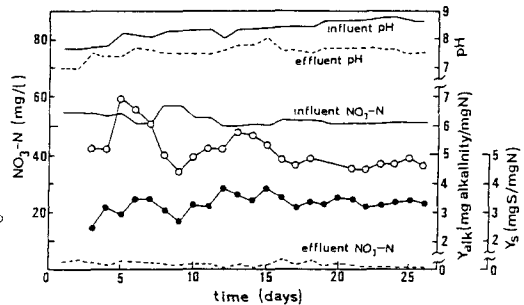


Fig.10. Daily changes of pH, $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration and Y_{alk} during continuous treatment by acclimated activated sludge.

○, Y_{alk} ; ●, Y_s

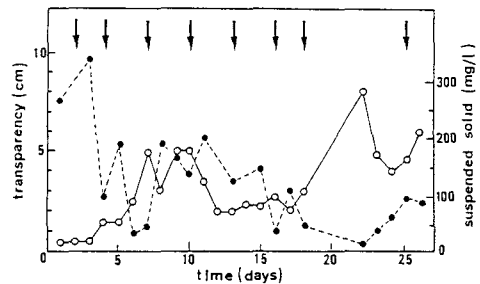


Fig.11. Daily changes of transparency and effluent suspended solid concentration during continuous treatment by S^0 -acclimated activated sludge.

●, effluent suspended solid concentration; ○, transparency
arrows in figure indicates the addition of S^0 particles.

関係を示した。0.2 ~ 0.25 mg-N/mg-TOC・日の負荷域で0.19~0.24 mg-N/mg-TOC・日の脱窒速度が得られ95 %以上の高い脱窒率を示した。この連続脱窒処理における脱窒速度は、S⁰馴養活性汚泥を用いた回分脱窒試験で得られた脱窒速度に比べてかなり低い値である。このような低い脱窒速度となった理由として、前述の溶存酸素の影響他に、今回の実験では固液分離を念頭においたことから、流入廃水量を思うように上げることができなかったことが挙げられる。Lawrence⁽⁴⁾ は、空気の侵入を完全に押えた6 ℓ容の円錐型反応器を用いたS⁰連続脱窒試験を行い、0.6 ~ 2.0 mg-NO₃-N/mg-org-N・日の脱窒速度を得ている。この値を細胞組成式C₅H₇NO₂を用いてTOC 基準に換算すると2.6 ~ 8.6 mg-NO₃-N/mg-TOC・日となり、S⁰馴養活性汚泥の回分培養実験結果とほぼ一致する。このことから、装置上の問題点（完全に空気の侵入を防げるシーリング技術）さえ克服すればS⁰馴養活性汚泥による連続脱窒処理においても高い脱窒速度を期待できる。S⁰馴養活性汚泥による連続脱窒処理での脱窒速度を高めるもう一つの方策は、充填型の反応器を用いることである。充填型の反応器を用いれば、一般の微生物に比べ生育速度の遅い硫黄脱窒細菌を安定して充填材中に保持できるため、菌体濃度が高まり脱窒速度が向上する。

（４）固液分離について

Fig. 11に示したように処理水の透視度はS⁰補填の影響を受け沈澱槽の滞留時間を6時間にとったにもかかわらず5 cm前後の低い値であった。処理水の濁りの主成分が活性汚泥フロックに捕捉されなかった微細なS⁰粒子であることから、固液分離特性のいいS⁰粒子の添加方法を考えれば、処理水の透視度は高くなるものと考えられる。

要 約

活性汚泥から固液分離能のあるS⁰馴養活性汚泥を馴養してその回分、連続脱窒試験を行い、次の知見を得た。

（１）活性汚泥からfill and draw の培養方法によって、脱窒速度が高く、しかも固液分離能を有するS⁰馴養活性汚泥を短期間に調整することができた。

（２）回分硫黄脱窒試験成績をもとにNO₃-N を生育制限基質とするS⁰馴養活性汚泥の動力学恒数を $Y=0.33$ mg-TOC/mg-NO₃-N , $b=0.058$ 1/日と決定した。

（３）S⁰馴養活性汚泥を用いて50 mg/ℓのNO₃-N を含むNO₃-N 律速の合成無機培地を用いて、 $t_s = 267$ 日 , $t_d = 18.5$ ~24時間の条件下で連続脱窒試験を行い、0.20 ~0.25 mg-NO₃-N/mg-TOC・日の脱窒速度と95 % 以上の高い脱窒率を得た。

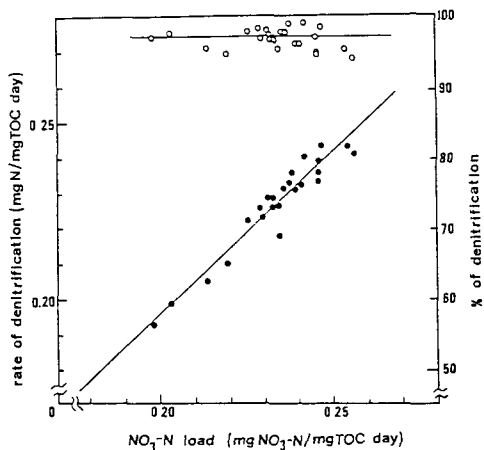


Fig. 12. Relationship between NO₃-N loading rate, rate of denitrification and % of denitrification.

●, rate of denitrification; ○, % of denitrification

参 考 文 献

- (1) 橋本奨, 塩山昌彦, 原田直樹: 還元硫黄化合物を用いた自栄養性脱窒に関する研究, 第16回衛生工学研究討論会, p. 29~34 (1980)
- (2) 土壤養分測定法委員会編: 土壤養分分析法, 広川書店 (1971)
- (3) 下水試験方法 (1974年度版): 日本下水道協会 (1974)
- (4) Lawrence, A. W. : Autotrophic Denitrification Using Sulfur Electron Donors, U. S. Technical Rep., No. EPA-600/2-78-113 (1978)
- (5) Bisogni, J. J. and Driscoll, C. T. : Denitrification Using Thiosulfate and Sulfide, Jour. Env. Eng. Div., ASCE, Vol. 103, 593 (1977)
- (6) 橋本奨: 微生物増殖動力学からみた活性汚泥法の管理基礎, 水処理技術, Vol. 15, No. 7, 1 (1974)