

B-2 硫酸塩還元・硫黄脱窒プロセスによる有機物および窒素除去

～脱窒槽の生物反応に及ぼす窒素負荷・S/N比の影響～

金沢大学 ○三原孝之 松生 智 松上俊行

池本良子 小森友明

(株)日本上下水道設計 井出康行

1.はじめに：近年深刻化している閉鎖性水域における富栄養化防止の観点から、排水処理における有機物および窒素除去が大変重要となっている。そこで筆者らは、この有機物および窒素除去に硫酸還元硫黄脱窒プロセスを用いた処理装置を提案し、様々な負荷条件での運転により最適な運転条件を明らかにするとともに、装置内の微生物反応について検討し、本処理装置の特性を明らかにした。本研究では特に脱窒槽の生物反応について、槽内に存在する硫黄脱窒細菌、他栄養生脱窒細菌、硫酸塩還元細菌の各細菌の活性と負荷条件の関係を量論的見地から検討を行った。

2.実験装置と実験方法

2.1実験装置：実験装置の概要を図1に示す。硫酸塩還元槽は、高さ300mm直径100mm容積2.36ℓのアクリル樹脂製の円筒形カラムに微生物付着担体として発泡ポリプロピレン担体を充填した。続く脱窒槽は、同様のカラムを用いて滞留時間により1本または2本接続した。下水処理場の返送汚泥を種汚泥として各槽の馴養を行った後、表1に示す人工廃水を硫酸塩還元槽下部より流入させた。また、硝化液循環方式を想定し、脱窒槽下部より硝化槽からの返流水として硝酸溶液(NaNO_3)を流入廃水と同速度で流入させた。表2には脱窒槽の運転条件を示す。

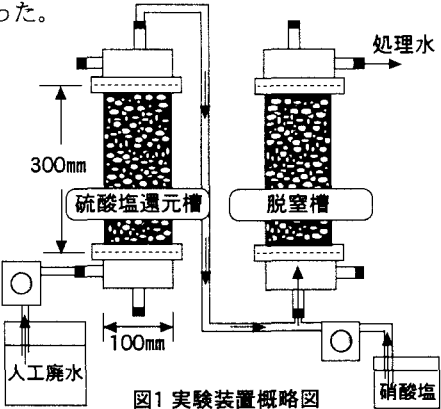


表1 人工廃水の組成(mg/ℓ)

有機	TOC(平均値)	94
	CH_3COOK	100
	Polypepton	200
	Yeast Extract	20
無機	NaHCO_3	71
	KCl	174
	CaCl_2	51
	KH_2PO_4	91
	MgCl_2	61
	NH_4Cl	57
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	157

表2 脱窒槽の運転条件

Run No.	1	2	3	4	5
運転日数(day)	61	18	36	14	90
添加 NaNO_3 濃度(mg/ℓ)	168		330	330	550
滞留時間(hr)	0.75		0.75	1.50	1.50
S/N比	0.94		0.48	0.48	0.28
窒素負荷(kgN/m ² day)	1.54		3.08	1.54	2.52

2.2処理水質の分析

定期的に採取した処理槽の流入水および処理水は、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した後イオンクロマトグラフによって硝酸塩、硫酸塩、亜硝酸塩、チオ硫酸塩濃度を、TOC計によってTOC、ICを、液体クロマトグラフによって酢酸塩濃度を測定した。別に硫化物をメチレンブルー法にて定量した。

2.3槽内微生物を用いた実験：Run5において処理槽内の微生物を担体ごと全て取り出し、付着微生物を剥離した後、表3に示す基質を用いた回分実験を行った。剥離した微生物の乾燥重量を1gに調整したのち遠心分離し、100mlのふ卵瓶に投入した。あらかじめ窒素ガスを吹き込み酸素を除いた基質をふ卵瓶に添加して直ちに栓をし、一定時間ごとに1本ずつ開栓して2.2と同じ分析方法で水質変化の分析を行った。

表3 回分実験の条件と添加した基質(mg/ℓ)

実験1	無酸素	Polypepton100, CH_3COOK 100
実験2	無酸素	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 760
実験3	無酸素	
実験4	無酸素	粉末硫黄100
実験5	嫌気	Polypepton100, CH_3COOK 100
実験6	嫌気	水素

※全ての実験において、表1に示した人工廃水の無機成分を添加した。さらに無酸素条件では NaNO_3 を411mg/ℓ、嫌気条件では $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を157mg/ℓ加えた。

3.実験結果と考察

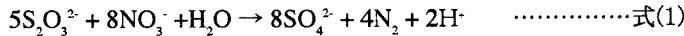
3.1処理槽内の水質変化：図2に処理槽内の水質変化の典型例としてRun4(運転開始より125日目,Run4開始より10日目)の結果を示す。硫酸塩還元槽では硫酸塩の減少に伴い、硫化物および酢酸塩の増加が認められることから、硫酸塩還元が進行していた。続く脱窒槽では、硫化物、TOC、硝酸塩が減少し硫酸塩が増加していることから、硫酸塩還元槽から持ち込まれる硫化物を用いた硫黄脱窒と酢酸を用いた他栄養性脱窒の両者が起こっていたと考えられる。運転を通じて脱窒槽に流入する硫酸塩は平均で8mg/ℓ、硫化物は11mg/ℓ、TOCは37mg/ℓであった。

3.2脱窒槽内微生物による窒素・硫黄の利用

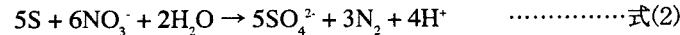
図3は脱窒槽における窒素利用内訳を、図4は硫黄利用内訳をそれぞれ示したものである。窒素負荷が低く、S/N比が高いRun1では、他栄養性脱窒細菌による窒素利用の割合が大きく、窒素除去率は90%以上と高かった。硫化物が処理水に残存することはなく、硫黄脱窒細菌が流入した硫化物の50%程度を硫黄粒として生物膜内に蓄積していた。一方、添加窒素濃度を2倍にしたことにより窒素負荷が2倍、S/N比が1/2になったRun3では、他栄養性脱窒に利用された窒素量はRun1と同程度であったが、硫黄脱窒に利用された窒素量が増加した。また硫黄粒の蓄積は認められなかった。そして滞留時間を2倍にしたRun4では、酢酸以外の有機物を用いた他栄養性脱窒も起こったために窒素除去率が上がったが、さらに窒素負荷を上げたRun5においては窒素が残存し、硫黄脱窒細菌による生物膜内蓄積硫黄の消費が行われた。以上のことから、脱窒槽における窒素負荷1.54kgN/m³dayまでは高い窒素除去率を達成できること、S/N比0.5付近を境に、これを下回ると硫黄粒の生物膜内への蓄積が起り、上回るとその消費が起ることがわかった。

3.3脱窒槽内微生物の活性と代謝

図5はRun5の処理槽内に増殖した微生物を用いた無酸素条件での回分実験の結果を示したものである。チオ硫酸塩を基質とした実験2において、硝酸塩の減少に伴いチオ硫酸塩の減少と硫酸塩の増加が起こった。この結果は式(1)に示すチオ硫酸脱窒反応式の量論に従っていたため、硝酸塩の減少量から硫黄脱窒速度を求めた。



電子供与体を与えなかった実験3では、硝酸塩の減少に伴って硫酸塩が増加した。これは槽内に蓄積された硫黄粒を用いた硫黄脱窒が起こったことを示唆している。粉末硫黄を与えた実験4においても硫黄脱窒が進行し、両実験における硫酸塩の増加量と硝酸塩の減少量は単体硫黄を用いた式(2)に示す硫黄脱窒反応式と量論的に一致していたことから、硝酸塩の減少量より硫黄脱窒速度を求めた。



一方、有機物を電子供与体として与えた実験1においても硫酸塩が増加していることから、硫黄脱窒が他栄養性脱窒と同時に起こっていたことがわかる。この場合の硫黄脱窒速度は、式(2)を用いて硫酸塩の増加量と量論的に一致する硝酸塩の減少量から求め、他栄養性脱窒については、亜硝酸塩の蓄積と消費が認められたため、他栄養性脱窒速度は硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の和の窒素量の減少量から求めた。

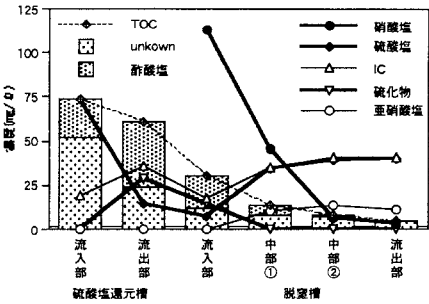


図2 処理槽内の水質変化の一例

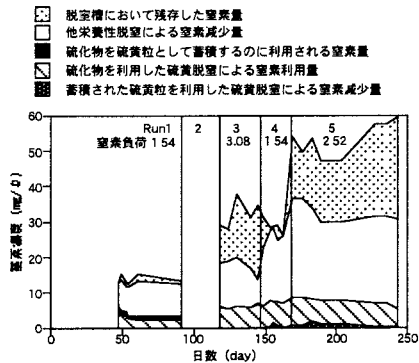


図3 脱窒槽における窒素利用内訳

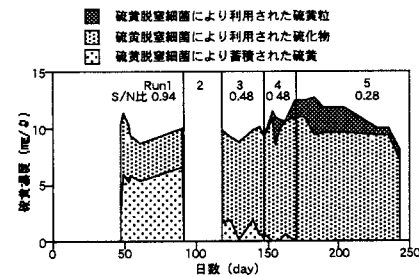


図4 脱窒槽における硫黄利用内訳

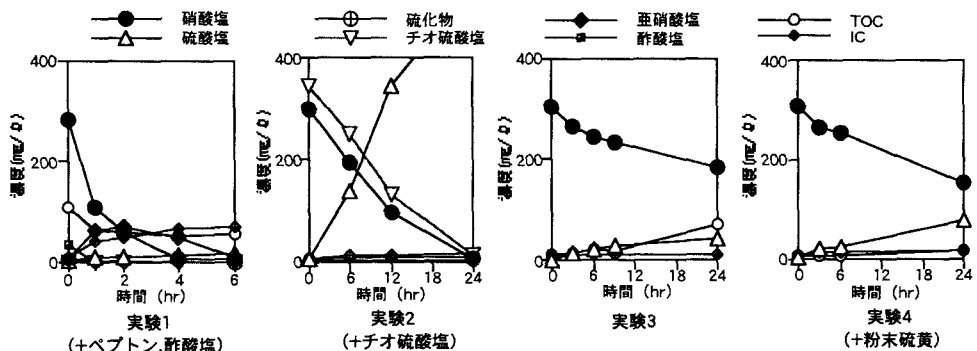


図5 無酸素条件下での回分実験の結果

図6には硫酸塩還元条件である嫌気条件の実験の結果を示した。槽内には硫酸塩還元細菌が存在しており、ペプトン由来の有機物からの酢酸塩生成に関与していたことがわかる。また、実験6の結果から水素を資化できる硫酸塩還元細菌の存在も確認できる。そこで硫酸塩還元速度を硫酸塩の減少量から求めた。一方、硫酸塩還元量よりも硫化物生成量が量論的に多かったことから、硫黄粒の還元が同時に進行していたと考えられるため、硫黄還元速度を硫化物の生成量から求めた。

表4に回分実験における各脱窒速度と硫酸塩還元速度および硫黄還元速度についてまとめて示した。硫黄脱窒にはチオ硫酸塩を電子供与体として与えた場合に最も良好に脱窒反応が進行した。また粉末硫黄の利用速度が小さかったことから、生物膜内に蓄積された硫黄粒は、粉末硫黄とは形態の異なるものであったと考えられる。他栄養性脱窒細菌の活性が非常に高かったが、熱力学的に極めて不利な硫黄脱窒細菌が、他栄養性脱窒細菌の1/2程度の活性をもって共存していたことには注目できる。一方、槽内は脱窒条件であるにも関わらず硫酸塩還元細菌の活性が比較的高く、硫黄還元速度は酸化速度の約1/5であった。よって槽内において硫黄の酸化還元サイクルが形成され硫黄が繰り返し利用されるため、本処理装置は負荷変動に強くなっていると考えられる。

4.まとめ：硫酸塩還元硫黄脱窒プロセスの脱窒槽における生物反応を調べた結果、以下のことがわかった。

①槽内では、硫酸塩還元槽から持ち込まれた酢酸塩を利用した他栄養性脱窒と、硫化物を利用した硫黄脱窒が同時に進行していた。

②脱窒槽に持ち込まれた硫化物は硫黄脱窒に利用されていたが、S/N比が0.5以上においてはその約50%を細胞内または生物膜内に硫黄粒として蓄積し、S/N比が0.5以下になると蓄積した硫黄粒を硫黄脱窒により消費していた。

③槽内には硫酸塩還元細菌も存在し、その活性は硫酸塩還元槽の約1/6であったが、この硫酸塩還元細菌の存在により有機物の分解が促進され、余剰汚泥の発生を防ぐと考えられる。

④硫黄還元も起こっており、槽内では硫黄をめぐる酸化還元サイクルが形成されていた。

⑤脱窒槽における窒素負荷1.54kgN/m²dayまでは、窒素除去率92%を達成できた。

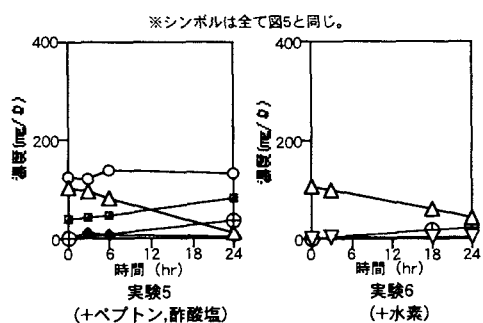


図6 嫌気条件下での回分実験の結果

表4 回分実験における各反応速度

実験 No.	各代謝速度 (単位重量・単位時間あたり)	COD換算 (mgCOD/gSS・hr)
1	他栄養性脱窒速度(mgN)	9.1
	硫黄脱窒速度(mgN) (蓄積硫黄粒の利用)	0.5
2	硫黄脱窒速度(mgN) (チオ硫酸塩の利用)	3.9
3	硫黄脱窒速度(mgN) (蓄積硫黄粒の利用)	1.0
4	硫黄脱窒速度(mgN) (粉末単体硫黄の利用)	1.4
5	硫酸塩還元速度(mgS)	1.3
	硫黄還元速度(mgS)	0.1
6	硫酸塩還元速度(mgS)	0.9