

Acclimation of Sulphur Bacteria from Activated Sludge and the Properties of Removing Thiosulphate

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-01-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00064534

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



〈論 文〉

活性汚泥からの硫黄酸化細菌の馴養とチオ硫酸の除去特性

三 木 理* 嘉 森 裕 史*
井 上 展 夫* 藤 井 正 博**

Acclimation of Sulphur Bacteria from Activated Sludge and the Properties of Removing Thiosulphate

Osamu MIKI*, Hiroshi KAMORI*,
Norio INOUE* and Masahiro FUJII**

* Heat-fluid Processing & Environment Research Center, Technical Development Bureau, Nippon Steel Co., 20-1, Shintomi, Futtsu, Chiba 293 Japan

** Kyushu Environmental Control Association, 1-10-1, Shokadai, Higashi-ku, Fukuoka 813 Japan

Abstract

Wastewaters from oil refinery factories often contain high concentrations of sulphide and the pH is over 12. Sulphide in wastewater causes the problems of the odor, toxicity and oxygen demand. We have studied an efficient biological process to oxidize sulphide to sulphate at neutral pH. A method to acclimate sulphur bacteria from activated sludge of sewage treatment plant at neutral pH by synthetic wastewater containing thiosulphate and the thiosulphate removal rate by the sulphur bacteria were examined.

Sulphur bacteria could be acclimated from activated sludge of sewage treatment plant for about 10 days. The thiosulphate removal rate by the sulphur bacteria was from 350 to 600 mg $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \cdot \text{g VSS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ under the neutral pH when the water temperature was from 20°C to 35°C. And the thiosulphate removal rate was 150 mg $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \cdot \text{g VSS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ at 5°C. The sulphur bacteria are thought to be bacillus and maintained good settleability even at 5°C. The biological process using the sulphur bacteria acclimated from activated sludge could remove both sulphide of 200 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ and thiosulphate of 600 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ under the HRT of 3 hours and the water temperature of 5°C.

Key words: biological oxidation, sulphur bacteria, thiosulphate, sulphide, wastewater treatment

1. はじめに

石油精製工場などから発生する硫化水素ガスは、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アルカリ錯塩などのアルカリ液に接触させて吸収させる方法が広く知られている¹⁾が、この硫化物を含むアルカリ吸収液は、pH が12程度あり、また、硫化物起因の COD が発生す

るため、この廃液をそのまま公共水域に放流できず、廃水中の硫化物を硫酸イオンまで酸化処理あるいは硫黄として回収する必要がある。

これらの硫化物を酸化処理する1つの方法として、化学酸化法ではなく、硫黄酸化細菌を利用した生物酸化法が考えられる。

硫黄や無機系硫黄化合物をエネルギー源とし、二酸

* 新日本製鐵(株)技術開発本部プロセス技術研究所熱流・環境プロセス研究センター 〒293 千葉県富津市新富20-1

** 財九州環境管理協会 〒813 福岡県福岡市東区松香台1-10-1

化炭素を炭素源とする化学独立栄養細菌に属する主要な硫黄酸化細菌として、*Thiobacillus* 属や *Sulfolobus* 属が広く知られている^{2)~5)}。さらに、硫黄化合物は、*Thiobacillus* 属ばかりでなく、種々の従属栄養細菌によっても酸化されることも報告されており、例えば、下水の活性汚泥中に生息する *Thiothrix* などの糸状細菌による硫化物を酸化する機能が河野⁶⁾によって広く研究されている。

このような硫黄酸化細菌を下水・廃水処理へ適用する研究としては、*Thiobacillus denitrificans* を用いた脱窒素の研究が広く行われている^{7)~8)}。さらに、Buisman ら^{9)~11)}によって、無色硫黄酸化細菌を用いて、廃水の嫌気性処理から発生するような硫化水素を酸化し、硫黄として回収することを目的とした研究が進められている。

下水の活性汚泥処理設備に生息している硫黄酸化細菌は、エアレーションタンクの pH が中性付近で運転されているため、pH が中性付近において活性のあることが推定される。著者らは、このような硫黄酸化細菌を都市下水の活性汚泥から効率的に増殖させ、エアレーションタンクの微生物濃度を高濃度に維持できれば、硫化水素アルカリ吸収廃液などに含まれる硫化物を硫酸イオンまで効率的に酸化でき、廃水の COD を削減できると考えた。また、硫化物が硫酸イオンにまで酸化されれば、硫黄などの副産物が発生することがない。さらに、エアレーションタンク内での硫化物の酸化によって、硫酸が生成されるため、アルカリ吸収液の pH を中性に調整するための薬品費を削減できる効果が期待できる。

しかし、下水処理場の活性汚泥は、有機物資化菌が大半であり、硫黄酸化細菌が十分に生息していないため、下水処理場の活性汚泥に、直接、アルカリ性の硫化水素廃液を通して硫黄酸化細菌を馴養することはできないと思われる。これは、活性汚泥の pH が 6~8 程度であるため、硫黄酸化細菌が十分に生息していない場合、アルカリ性の硫化水素廃液の pH を中性域に低下させると、硫化水素ガスがエアレーションタンクから発生してしまう危険性があるためである。

したがって、著者らは、以下の 2 段階に分けて、硫化水素含有廃水の硫黄酸化細菌を用いた処理プロセスの確立を検討した¹⁴⁾。

- ①都市下水処理場の活性汚泥に生息している硫黄酸化細菌をエアレーションタンクの pH が中性の条件で、チオ硫酸廃水を用いて馴養し、エアレーションタンクでの微生物の濃度や沈降性を確認するとともに、そのチオ硫酸除去性能を検討する。
- ②さらに、この馴養した硫黄酸化細菌を高濃度に維持

したエアレーションタンクに、硫化水素を含む高 pH の廃水を通水し、硫化物、および硫化物に起因する COD の除去性能を検討する。

本報では、都市下水処理場のエアレーションタンクの活性汚泥から、pH が中性域の条件で、チオ硫酸廃水を用い、ORP (酸化還元電位: Oxidation Reduction Potential) を指標としてエアレーション量を管理することにより硫黄酸化細菌を馴養した結果と馴養した硫黄酸化細菌によるチオ硫酸の除去性能を評価した実験結果を中心に報告する。

なお、本報では、チオ硫酸を用いて活性汚泥から馴養し、チオ硫酸などの無機系硫黄化合物を酸化できる微生物群を硫黄酸化細菌と呼称している。

2. 実験方法と実験条件

2.1 ORP 制御実験装置の概略と実験方法

2.1.1 ORP 制御実験装置の概略

連続実験に用いた ORP 制御実験装置の概略を Fig. 1 に示す。この実験装置は、有効容量 20 l のエアレーションタンク (透明アクリル製、直径: 200 mm, 有効深さ: 640 mm) と有効容量 10 l の汚泥沈降槽 (透明アクリル製、直径: 200 mm, 有効深さ: 320 mm) からなる。エアレーションタンクは、ORP センサー (金/銀-塩化銀複合電極: 電気化学計器製 6026 型) と ORP 制御装置 (電気化学計器製 HB-98K2 型)、pH センサー (ガラス電極: 電気化学計器製 6075 型) と pH 制御装置 (電気化学計器製 HB-96K2 型)、および、小型石英ヒーター

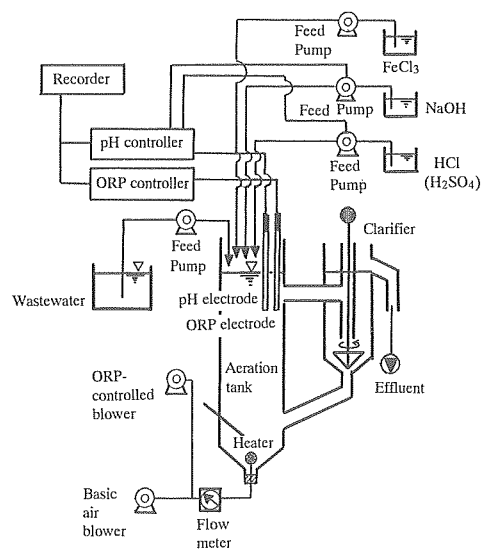


Fig. 1 ORP-controlled experimental apparatus for continuous treatment

(100W), 温度センサーと温度制御装置を備えている。ORP, pH は, 記録計に接続し, 連続測定を行った。また, エアレーションタンクの溶存酸素 (DO) 濃度は, ポータブルタイプの測定器 (電気化学計器製, DOL-10) で測定した。

エアレーションタンクの ORP は, 補助ブローアの On—Off によって, +150mV (Ag/AgCl 基準) の ORP に制御される。エアレーションタンクの pH は, pH 制御装置と接続した薬注ポンプ (10% HCl または 10% H_2SO_4) および薬注ポンプ (10% NaOH) の On—Off によって, 所定の範囲の pH に制御される。また, 返送汚泥は, 汚泥沈降槽の下部の自然沈降管により, エアレーションタンクに返送される。

2.1.2 下水処理場活性汚泥からの硫黄酸化細菌の馴養方法

活性汚泥からの硫黄酸化細菌の馴養は, 以下の手順で行った。

まず, 都市下水の活性汚泥処理場のエアレーションタンクから採取した活性汚泥または返送汚泥を工業用水で所定の濃度に希釈後, 実験装置のエアレーションタンクに投入した。続けて, エアレーションタンクの pH を 6.5 に制御しながら, チオ硫酸を含む人工廃水 A ($\text{pH}: 12$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}: 500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{COD}_{\text{Mn}}: 277\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) を廃水供給ポンプによって, エアレーションタンクの水理学的滞留時間 (HRT) が 8 時間になるように通水しながら硫黄酸化細菌の馴養を開始した。エアレーションタンクの曝気は, ORP を指標とし, エアレーションタンクの ORP が設定値 (+150mV, Ag/AgCl 基準) より低下すると, ORP 制御装置により補助ブローアが稼動し, 設定値に回復したら停止する On—Off 制御方式により運転した。ベースエアブローアのエアレーション量は $3\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ で一定とし, 補助ブローアのエアレーション量は $3\text{ l}\sim 10\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ と, 実験条件によって変動させた。また, 硫黄酸化細菌は, フロック形成能力が小さく, 分散しやすいことが予備実験により確認されたため, 塩化第 2 鉄 36% 水溶液を人工チオ硫酸溶液 1 m^3 あたり 30 ml となるようにエアレーションタンクに連続添加した。実験開始当初は, エアレーションタンクの HRT が 8 時間になるように廃水を通水し, 処理水中に $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が検出されないことを確認しながら, HRT を 7~10 日間毎に 6 時間→4 時間→3 時間→2 時間と順次短縮し, 処理性能を評価した。

2.1.3 水温別連続実験方法

さらに, 水温が硫黄酸化細菌のチオ硫酸や硫化物の除去性能に及ぼす影響を検討するため, 以下の実験を行った。人工廃水 A によって, 硫黄酸化細菌を馴養した後, エアレーションタンクの水温を 5°C と 20°C に制

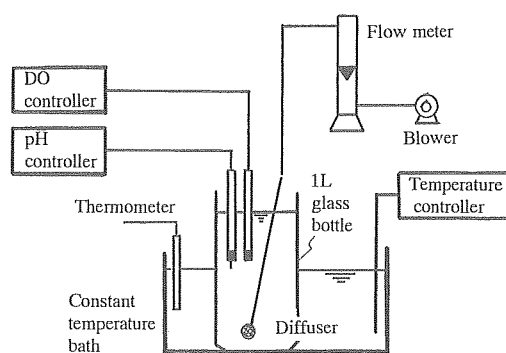


Fig. 2 Experimental apparatus for batch test

御した 2 系列の実験装置に, チオ硫酸と硫化物を含む人工廃水 B ($\text{pH}: 12$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}: 500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{S}^{2-}: 200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{COD}_{\text{Mn}}: 700\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) を供給して, エアレーションタンクの HRT が 3 時間の条件で, 各水温での処理性能を比較, 評価した。

なお, 人工廃水 A, 人工廃水 B には, ともに $\text{NH}_4\text{-N}$ を $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ を $1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加した。

2.2 回分式処理実験装置の概略と実験方法

連続実験で馴養した硫黄酸化細菌のチオ硫酸除去速度を求めるため, 回分実験を行った。回分実験に用いた実験装置の概略を Fig. 2 に示す。

実験方法は, 恒温水槽中に設置したガラス製ビーカーに, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液を 1 l ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度: $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 作成し, これに連続実験で馴養した硫黄酸化細菌の遠心濃縮汚泥を所定量投入した後, エアレーションをしながら, pH, DO, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} の経時変化を 2 時間測定した。なお, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液の初期 pH は, 6.5 に調整し, 実験中, pH 制御は行わなかった。エアレーション量は, $1\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ に設定し, 恒温水槽の水温を $5^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ に変動させ, 各水温別のチオ硫酸除去速度を測定した。

2.3 分析方法

人工廃水および処理水の分析は, 週に 3 回実施した。人工廃水および処理水の COD_{Mn} および SS は JIS の工場排水分析法 (JIS K0102) に従い分析した。TOC は, 全自動 TOC 分析装置 (島津製作所製, TOC-500 型) を用いて分析した。窒素, リンは, オートアナライザー (ブランルーベ社製) を用いて測定した。 S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} は, ヨウ素滴定法, および, イオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス社製, DX-300, 電気伝導度, UV 検出器付) を用いて測定した。MLSS, MLVSS は, 下水道試験法に従い測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 人工チオ硫酸廃水を用いた下水処理場の活性汚泥からの硫黄酸化細菌の馴養

3.1.1 馴養時の処理水質の挙動

Fig. 1 に示す連続実験装置に人工廃水 A を通水し、エアレーションタンクの水温が 20°C 、HRT が 8 時間から 2 時間の条件で、下水処理場の活性汚泥から硫黄酸化細菌の馴養を検討した。この結果を Fig. 3 に示す。

処理水の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は、廃水の処理開始 1 日後、約 $55\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 残留していたが、処理開始 3 日後にはほぼ消失し、処理開始 10 日後以降検出されなくなった。また、エアレーションタンクの HRT を 8 時間から 2 時間に短縮しても、処理水に $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は検出されなかった。

さらに、廃水および処理水のイオンクロマトグラフによる $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ と SO_4^{2-} の測定結果からも、処理水に $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は検出されなかった。処理水の SO_4^{2-} 濃度は、HRT が 3 時間の条件の場合、 $880\sim 890\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の結果が得られたことから、廃水中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) は、本実験条件で、ほぼ完全に SO_4^{2-} (理論酸化量： $857\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) まで生物酸化されたと考えられる。

処理水の COD_{Mn} は、廃水の処理開始 1 日後は、処理水中に $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が残留していることから、約 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と高かったが、処理開始 3 日後には、約 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に低

下した。 COD_{Mn} が $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が除去されても残留するのは、廃水の作成時に用いた工業用水に含まれる有機物および処理水中に流出した活性汚泥起因の SS に起因していると思われる。

処理水の SS は、廃水の処理開始から 10 日間、 $20\sim 50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と高く、活性汚泥の分散と処理水中への流出が見られたが、徐々に減少し、処理開始 20 日以降は、 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の値となった。

また、エアレーションタンクの ORP は、 $+150\sim +200\text{mV}$ (Ag/AgCl 基準) の範囲で推移した。処理水の pH は、 $6.2\sim 6.9$ 程度でほぼ中性に保たれていた。

以上の結果から、下水処理場の活性汚泥から、pH が中性域で活性のある硫黄酸化細菌を、人工チオ硫酸廃水を用いて、10 日程度で馴養が可能であることが確認できた。また、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度が $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合、エアレーションタンクの HRT が 2 時間の条件で、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を SO_4^{2-} まで酸化でき、この結果、廃水中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ に由来する COD_{Mn} を削減できることが明らかになった。

3.1.2 馴養時の微生物相の変化

Fig. 4 に下水処理場のエアレーションタンクの活性汚泥と実験開始 40 日後の微生物の顕微鏡写真を示す。

実験装置のエアレーションタンクに投入した活性汚

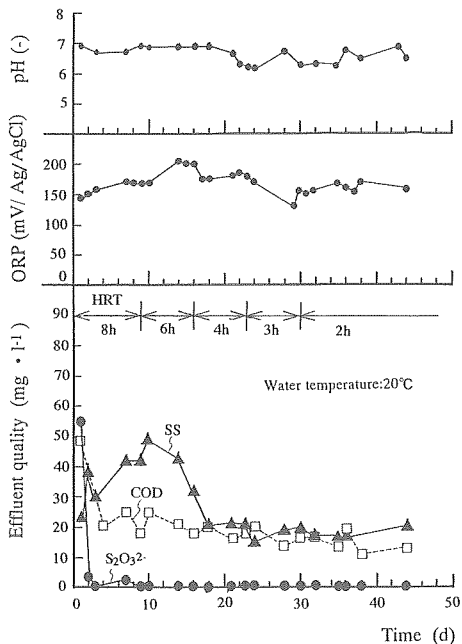
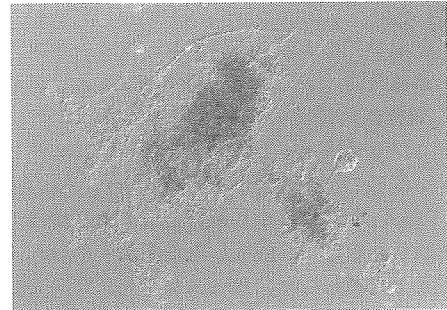
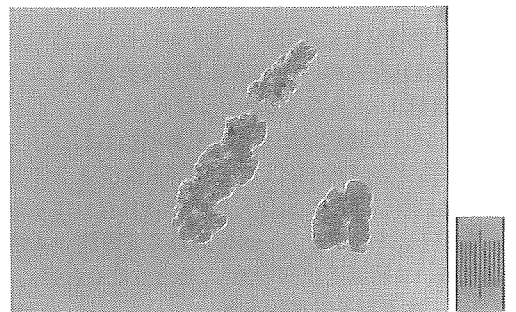


Fig. 3 Time course changes of effluent quality



Activated sludge sampled from sewage treatment plant.



Microorganisms acclimated by $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Fig. 4 Photographs of activated sludge sampled from sewage treatment plant and microorganisms acclimated by $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

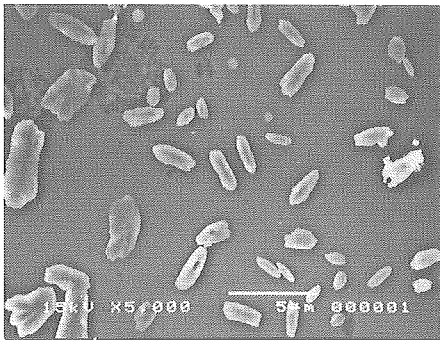


Fig. 5 Scanning electron microphotographs of microorganisms acclimated by $S_2O_3^{2-}$

泥は、当初、糸状細菌の生息が認められたが、徐々に減少し、実験開始40日後には、糸状細菌ではなく、フロック状態の細菌が主体となった。したがって、人工廃水の $S_2O_3^{2-}$ は、フロック状態の細菌によって酸化されており、糸状細菌による酸化ではないと考えられる。

さらに、Fig. 5 は、実験開始40日後のフロック状態の細菌を、蒸着などの前処理をせず、低真空走査型顕微鏡（日本電子製、JSM-5400LV）を用いて撮影した電子顕微鏡写真の1例である。この結果から、馴養した細菌は、細胞の幅が $0.5 \sim 1 \mu m$ 、長さが $1 \sim 5 \mu m$ の桿菌が中心となった集合体であることが明らかになった。

3.1.3 馴養時の微生物濃度と沈降性の挙動

Fig. 6 にエアレーションタンクでの馴養時の MLSS と MLVSS、および SVI の経日変化を示す。

馴養初期においては、エアレーションタンクの MLSS と MLVSS は、一時的に減少する傾向があった。これは、余剰汚泥の引き抜きを行っていないことから、先に述べたように、活性汚泥が処理水中に SS として流出したためと考えられる。さらに、エアレーションタンクの HRT を 4 時間に短縮すると、MLSS と MLVSS は、増加する傾向が認められ、硫黄酸化細菌が増殖していることが確認された。

また、当初、エアレーションタンクに投入した下水処理場の活性汚泥は、糸状細菌が生息していたことから、 SV_{30} が 95%、SVI が $225 ml \cdot g^{-1}$ と沈降性が悪かった。しかし、硫黄酸化細菌の馴養の進行とともに沈降性が改善され、35日後には、 SV_{30} が 51%、SVI が $130 ml \cdot g^{-1}$ まで低下した。

生物学的廃水処理プロセスにおいては、微生物の沈降性が重要な要素である。馴養した硫黄酸化細菌は、活性汚泥と比較して、沈降性が優れており、廃水処理への適用が容易であることが推定された。

さらに、Fig. 7 は、水温 $20^\circ C$ の各 HRT における比

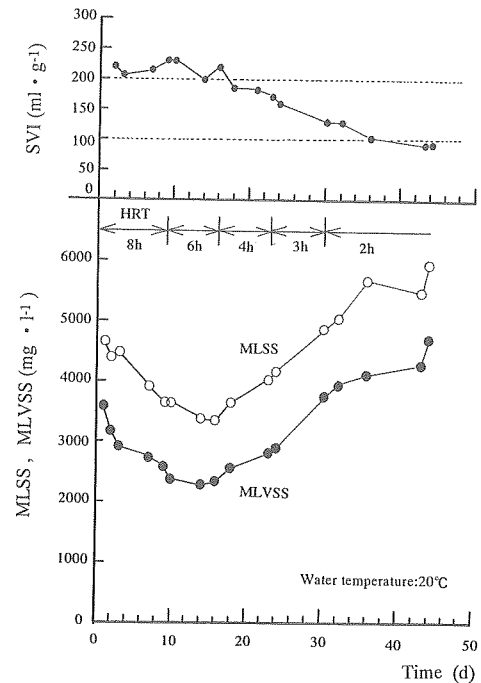


Fig. 6 Time course changes of MLSS, MLVSS and SVI

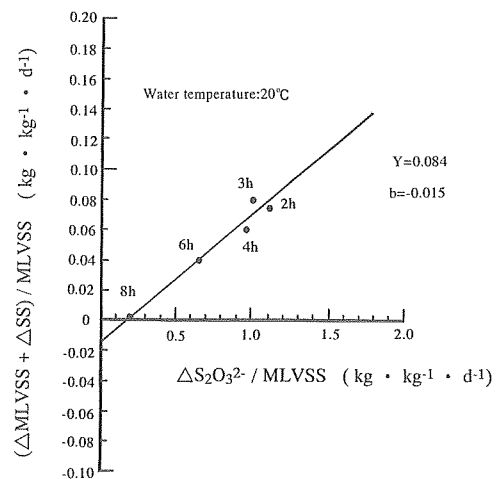


Fig. 7 Relationship between $S_2O_3^{2-}/MLVSS$ loading rate and specific growth rate

増殖速度（馴養完了後）と平均チオ硫酸汚泥負荷量の関係を検討した図である。ここで、比増殖速度と平均チオ硫酸汚泥負荷量は、(1)式で定義した。

$$\Delta X/X = Y * (\Delta S/X) - b \quad (1)$$

ただし X : 硫黄酸化細菌量 ($kg \cdot MLVSS$)

ΔX : 硫黄酸化細菌増殖量 ($kg \cdot d^{-1}$)

(MLVSS 増殖量 + 処理水の SS 量)

ΔS : 除去 $S_2O_3^{2-}$ 量 ($kg \cdot d^{-1}$)

Y : チオ硫酸—汚泥転換率
($kgMLVSS \cdot kg^{-1} S_2O_3^{2-}$)

b : 自己酸化率 (d^{-1})

一般に、独立栄養の硫黄酸化細菌は、成長に十分なエネルギーを得るためにチオ硫酸のかなりの酸化が必要であり、汚泥転換率は小さくなる。例えば、*Thiobacillus neapolitanus* の場合、チオ硫酸重量あたりの転換率は、0.04程度と報告されている³⁾。今回の硫黄酸化細菌の場合も、チオ硫酸重量あたりの汚泥転換率 Y は、0.08 ($kgMLVSS \cdot kg^{-1} S_2O_3^{2-}$) 程度とかなり小さく、また、自己酸化率は、0.02 (d^{-1}) 程度であった。

したがって、都市下水処理の活性汚泥から馴養した硫黄酸化細菌を用いて、硫化水素廃液など還元性硫黄化合物を含む廃液を処理する場合、細菌の沈降性は良好なもの、チオ硫酸—汚泥転換率が小さいことから、エアレーションタンク内で硫黄酸化細菌の濃度を維持するためには、チオ硫酸の負荷量が重要である。さらに、エアレーションタンクからの汚泥の流出を抑制する必要がある。このためには、汚泥の破壊を防ぐ適正なエアレーション量の管理や鉄塩などの凝集剤の添加が有効であると思われる。しかし、一方で、都市下水の活性汚泥処理などと比較すると、チオ硫酸—汚泥転換率がかなり小さいことから、余剰汚泥の発生量が極めて小さい利点を有している。

3.2 回分式実験によるチオ硫酸除去速度の温度依存性の検討

活性汚泥から馴養した硫黄酸化細菌は、チオ硫酸負

荷を適正にすれば、チオ硫酸の酸化と空気中の二酸化炭素によって、増殖可能であることを示したが、この他に、硫黄酸化細菌の増殖に影響を与える要因として、水温、pH、炭素源の種類や濃度が考えられる。

本報では、特に、水温が硫黄酸化細菌に与える影響について検討し、活性汚泥から馴養した硫黄酸化細菌のチオ硫酸除去速度と水温の関係を求めるため、回分実験を行った。

Fig. 8 は、馴養した硫黄酸化細菌を人工チオ硫酸廃水 ($S_2O_3^{2-}$: $500mg \cdot l^{-1}$) に添加し、 $S_2O_3^{2-}$ の除去速度を求めた 1 例である。硫黄酸化細菌を廃水に添加していないコントロール系の場合、 $S_2O_3^{2-}$ は、2 時間程度の曝気時間で、全く酸化されないことが確認された。

しかし、 $S_2O_3^{2-}$ は、硫黄酸化細菌を廃水に添加することにより除去され、この反応は 0 次反応的に進行した。また、 $S_2O_3^{2-}$ 除去速度は、馴養した硫黄酸化細菌の添加量に比例して増大し、例えば、 $S_2O_3^{2-}$ は、硫黄酸化細菌の MLVSS 濃度が $1,950mg \cdot l^{-1}$ の場合、ほぼ 1 時間で完全に除去された。

これらの結果から、 $S_2O_3^{2-}$ 除去速度は、水温 $20^\circ C$ で、 $350 \sim 550 (mgS_2O_3^{2-} \cdot g^{-1} VSS \cdot h^{-1})$ であることが明らかになった。

一般に反応速度定数に対する温度の影響は、(2)式に示すファントホッフ—アレニウス式によって予測される¹²⁾ため、 $S_2O_3^{2-}$ の初期除去速度と水温の関係を検討した。

$$\log V = -E/2.303RT + \text{定数} \quad (2)$$

ただし R = 気体定数

$$= 1.987 \text{ (cal} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

T = 絶対温度 ($^{\circ}K$)

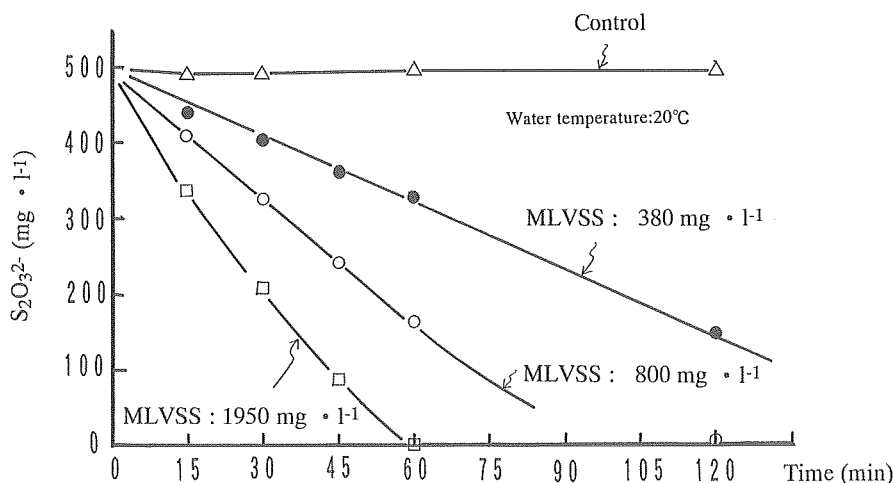


Fig. 8 Effect of MLVSS concentration on $S_2O_3^{2-}$ removal rate

E = 反応の活性化エネルギー (cal $\cdot$ mol $^{-1}$)

V = $S_2O_3^{2-}$ 初期除去速度

(mg $S_2O_3^{2-}\cdot$ g $^{-1}$ VSS $\cdot$ h $^{-1}$)

この結果を Fig. 9 に示す。これから、例えば、 $S_2O_3^{2-}$ 除去速度は、水温10 $^{\circ}$ C の条件でも200 (mg $S_2O_3^{2-}\cdot$ g $^{-1}$ VSS $\cdot$ h $^{-1}$) とかなり大きく、また、水温5 $^{\circ}$ C の条件でも150 (mg $S_2O_3^{2-}\cdot$ g $^{-1}$ VSS $\cdot$ h $^{-1}$) 程度の $S_2O_3^{2-}$ 除去速度があることが明らかになった。

また、水温5 $^{\circ}$ C $\sim$ 20 $^{\circ}$ C の範囲で直線関係が得られ、活性化エネルギーは、11,300cal $\cdot$ mol $^{-1}$ 程度の値と推定された。この値は、活性汚泥の活性化エネルギーの例(例えば14,400cal $\cdot$ mol $^{-1}$)¹³⁾と比較して小さい。このこ

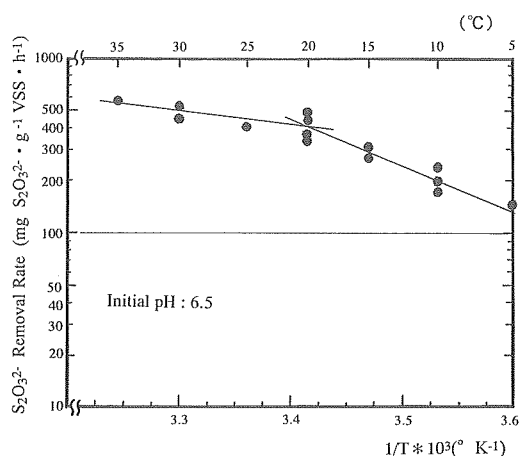


Fig. 9 Effect of water temperature on $S_2O_3^{2-}$ removal rate

とは、水温の $S_2O_3^{2-}$ 初期除去速度への影響が比較的小さく、低水温においても、硫黄酸化細菌によって、 $S_2O_3^{2-}$ の酸化反応が容易に進行することを示している。

したがって、冬季のような低水温期においても、設備を加温せずに、廃水の高効率処理が可能であると考えられる。例えば、500mg $\cdot$ l $^{-1}$ の $S_2O_3^{2-}$ を含む廃水の場合、エアレーションタンクの MLVSS 濃度を4,000 mg $\cdot$ l $^{-1}$ に維持すれば、 $S_2O_3^{2-}$ を水温が5 $^{\circ}$ C、HRT が1 $\sim$ 2時間の条件で除去できると推定される。

3.3 水温別連続実験

低水温状態においても、 $S_2O_3^{2-}$ の酸化が容易に進行することが推定されたため、 $S_2O_3^{2-}$ と硫化物を含む人工廃水 B を対象とし、水温別の連続実験を実施し、処理性能を検討した。

3.3.1 処理水質

人工廃水 A によって硫黄酸化細菌を馴養した後、エアレーションタンクの水温を5 $^{\circ}$ C と20 $^{\circ}$ C に制御した2系列の実験装置を用い、HRT が3時間の条件で、 $S_2O_3^{2-}$ と硫化物を含む人工廃水 B の処理を約2カ月間実施し、処理性能を比較した。エアレーションタンクの水温を5 $^{\circ}$ C とした結果を Fig. 10 に、水温を20 $^{\circ}$ C とした結果を Table 1 に示す。なお、本実験では、pH 調整用の酸として、コストの点を考慮し、硫酸を使用した。

$S_2O_3^{2-}$ は、HRT が3時間、水温が5 $^{\circ}$ C、20 $^{\circ}$ C のいずれの条件でも、硫黄酸化細菌によって良好に除去された。また、 $S_2O_3^{2-}$ と共に廃水中に含まれる硫化物も、HRT が3時間、水温が5 $^{\circ}$ C の条件で、処理水に検出されおらず、硫黄酸化細菌によって、除去されている

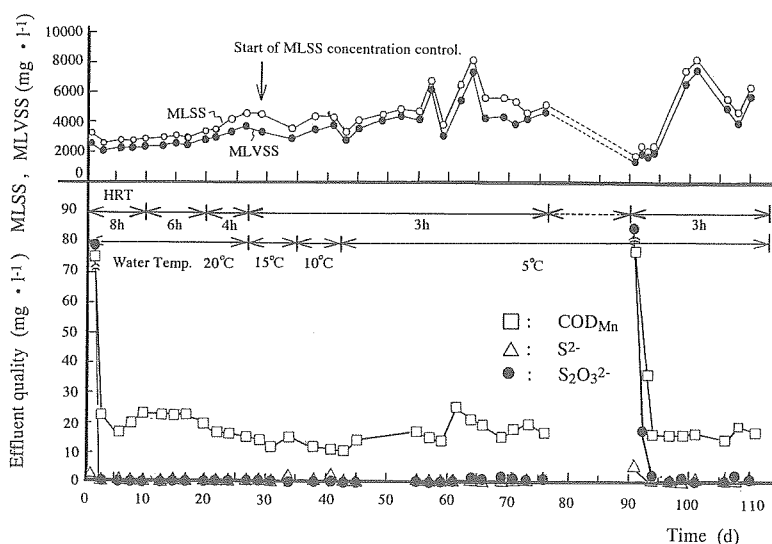


Fig. 10 Time course changes of effluent quality, MLSS and MLVSS concentration

Table 1 Summary of effluent quality and microbial concentration (Operational condition: HRT=3 h, Water temperature=20°C)

	pH	$S_2O_3^{2-}$ ($mg \cdot l^{-1}$)	S^{2-} ($mg \cdot l^{-1}$)	COD_{Mn} ($mg \cdot l^{-1}$)	SS ($mg \cdot l^{-1}$)	MLSS ($mg \cdot l^{-1}$)	MLVSS ($mg \cdot l^{-1}$)	SV_{30} (%)
Ave.	5.8	0.6	0.9	19.0	21.8	3570	2957	19
STD	0.3	0.5	0.7	4.8	9.9	371	271	5
Max.	6.2	1.1	2.3	30.0	30.0	4060	3178	29
Min.	5.5	N.D.	N.D.	14.1	4.0	2888	2530	11
N	10	10	10	10	10	13	13	12

STD : Standard deviation.

N : Number of data.

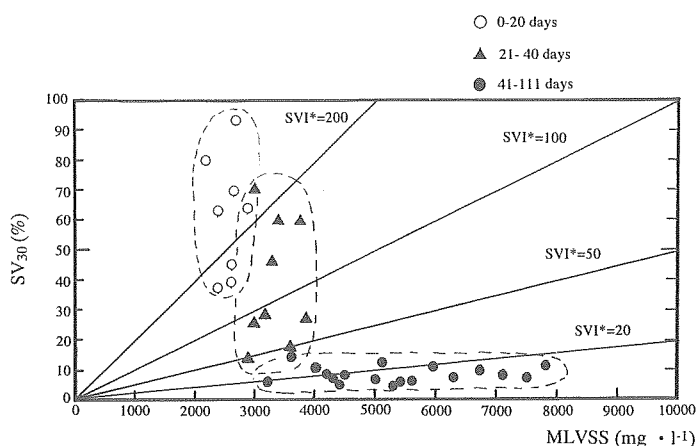


Fig. 11 Time course changes of settleability of sulphur bacteria.
SVI* : SVI based on MLVSS

ことが確認された。

また、処理水の COD_{Mn} は、廃水中の $S_2O_3^{2-}$ と硫化物が除去されていることから、HRT が 3 時間、水温が 5°C の条件でも、 $20mg \cdot l^{-1}$ 以下に低下した。

さらに、実験開始後、77日から90日まで、人工廃水の供給を14日間停止し、91日目に HRT が 3 時間、水温が 5°C の条件で立ち上げを再開した。処理水の COD_{Mn} は、再開 3 日後 (94日目) には、 $20mg \cdot l^{-1}$ 以下に低下した。また、水温が 20°C の条件で再開した場合は、再開 1 日後には、 $20mg \cdot l^{-1}$ 以下に低下した。したがって、廃水の供給を14日間程度停止しても、1～3 日で、 $S_2O_3^{2-}$ を $20mg \cdot l^{-1}$ 以下まで除去できることが確認された。

これらの結果から、 $S_2O_3^{2-}$ によって馴養した硫黄酸化細菌を用い、水温が 5°C の低水温においても、 $600 mg \cdot l^{-1}$ の $S_2O_3^{2-}$ および $200mg \cdot l^{-1}$ の硫化物を、HRT

が 3 時間の条件で、ほぼ完全に除去することが可能であり、この結果、 COD_{Mn} を $750mg \cdot l^{-1}$ から $20mg \cdot l^{-1}$ 以下とすることができることが明らかになった。

なお、本実験中、エアレーションタンクからの硫化水素ガスの発生は、嗅覚、および検知管 (検知域: 0.5～100ppm) によって検出されなかった。さらに、本実験とは別に、馴養した硫黄酸化細菌を小型の密閉型装置に充填し、硫化水素含有廃液を添加して、装置から発生する排気ガス中の硫化水素を酢酸亜鉛溶液に吸収させる方法によって、排気ガス中の硫化水素を測定したが、硫化水素ガスは検出されなかった。

したがって、 $S_2O_3^{2-}$ によって馴養した硫黄酸化細菌を用いることにより、硫化物も除去できるものと思われる。

3.3.2 硫黄酸化細菌の沈降性

エアレーションタンクの水温を 5°C とした実験系

の活性汚泥の沈降性の変化を Fig. 11 に示す。

下水処理場のエアレーションタンクから採取した活性汚泥は、MLVSS が $2,500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 SV_{30} が 95% と沈降性が悪かった。しかし、馴養の進行とともに改善が進む傾向があることが再度確認された。

また、実験開始40日以降の水温が 5°C の条件においても、硫黄酸化細菌の沈降性は悪化せず、良好であり、MLSS が $6,000\sim 8,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に増大しても、 SV_{30} が 10% 以下と安定した結果が得られた。さらに、沈降性は、 20°C 一定水温の系でも同様に良好であったが、 SV_{30} が平均 19% であり、 5°C の低水温の系の方が優れた結果が得られた。この原因については、明確ではなく、今後、さらに検討が必要である。

さらに、先に述べたように、実験開始後、77日から90日まで、廃水の供給を14日間停止したが、水温が 5°C の条件の場合、この期間中に、MLVSS は、 $5,300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から $1,590\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで低下した。したがって、廃水が流入しない場合などは、MLVSS の維持対策が必要と思われる。

これらの結果から、下水処理場のエアレーションタンクから採取した活性汚泥から馴養した硫黄酸化細菌は、活性汚泥と比較すると沈降性が良好であり、エアレーションタンクで硫黄酸化細菌を高濃度に維持しやすく、廃水処理への適用が容易であると考えられる。

4. ま と め

硫化水素廃液に含まれる硫黄化合物を除去するために、人工チオ硫酸廃液を用い、下水処理場の活性汚泥から硫黄酸化細菌を馴養する方法とチオ硫酸の除去特性を検討し、以下のことを明らかにした。

1) 人工チオ硫酸廃水によって、下水処理場のエアレーションタンクから採取した活性汚泥から、pH が中性の条件で、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を分解する細菌を10日程度で馴養することができる。

2) この硫黄酸化細菌を用い、HRT が 2 時間の条件で、 $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ をほぼ完全に SO_4^{2-} まで酸化でき、この結果、処理水の COD_{Mn} を $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下とすることができる。

3) この硫黄酸化細菌は、活性汚泥と比較して、沈降性が優れ、また、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の酸化に寄与している細菌は、糸状細菌ではなく、桿菌の集合体である。

4) この硫黄酸化細菌は、汚泥転換率が $0.08\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ と小さい。このため、エアレーションタンク内の細菌の濃度を維持するためには、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の負荷

量ばかりでなく、エアレーションタンクからの汚泥流出を防ぐことが必要である。

5) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 除去速度は、水温 $20^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ の範囲で、 $350\sim 600\text{mg}\cdot\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}\cdot\text{h}^{-1}$ 、また、水温が 5°C の低水温においても、 $150\text{mg}\cdot\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\cdot\text{g}^{-1}\text{VSS}\cdot\text{h}^{-1}$ の結果が得られ、廃水処理への適用が容易であることが推定される。さらに、水温と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 除去速度の関係は、水温が $5^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$ の範囲で直線関係が得られ、活性化エネルギーが、 $11,800\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度の値と推定される。

6) $600\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ および $200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の硫化物を、HRT が 3 時間、水温が 5°C の条件で、硫黄酸化細菌によって除去でき、処理水の COD_{Mn} を $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下とすることができる。

(原稿受付 1994年5月2日)

(原稿受理 1994年11月15日)

参 考 文 献

- 1) 化学工学便覧 (1978) 561, 丸善.
- 2) 今井和民 (1984) 独立栄養細菌, pp.63-76, 化学同人.
- 3) R・Y・スタニエ, E・A・エーデルバーク, J・L・イングラム (1978) 微生物学, pp.185-187, 培風館.
- 4) 山中健生 (1986) 微生物のエネルギー代謝, pp.137-147, 学会出版センター.
- 5) 小泉純一 (1989) イオウ酸化細菌の生理生態と生物工学, 用水と廃水, 31(4), 26-34.
- 6) 河野哲郎 (1991) 微生物の生態17, 日本微生物生態学会編, 学会出版センター.
- 7) 橋本奨 (1989) イオウ関連細菌と下排水処理, 用水と廃水, 31(4), 3-13.
- 8) 松井三郎, 山本良子, 土屋之也 (1989) イオウ細菌による硫酸塩還元を伴う炭水化物の分解経路, 用水と廃水, 31(4), 26-34.
- 9) Buisman, C., Ijspeert, P., Janssen, A. and Lettinga, G. (1990) Kinetics of chemical and biological sulphide oxidation in aqueous solutions, *Water Research*, 24, 667-671.
- 10) Buisman, C., Post, R. Ijspeert, P., Geraats, G. and Lettinga, G. (1989) Biotechnological process for sulphide removal with sulphur reclamation, *Acta Biotechnol.*, 9, 255-267.
- 11) Buisman, C., Geraats, G., Ijspeert, P. and Lettinga, G. (1990) Optimization of sulphur production in a biotechnological sulphide-removing reactor, *Biotech. and bioengineering*, 35, 50-56.
- 12) 合葉修一, 永井史朗 (1975) 生物化学工学—反応速度論—, 科学技術社, 149-152.
- 13) 井手哲夫 (1990) 水処理工学, 235, 技報堂出版.
- 14) 三木理, 嘉森裕史, 藤井正博 (1994) 第28回日本水環境学会年会講演要旨集, 470-471.