(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3951276号
(P3951276)
(45)発行日　平成19年8月1日(2007.8.1)　(24)登録日　平成19年5月11日(2007.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C02F 3/28	(2006.01)	C02F	3/28	ZABZ
C02F 1/66	(2006.01)	C02F	1/66	510K
C02F 3/34	(2006.01)	C02F	1/66	522A
		C02F	1/66	540J
		C02F	3/34	101C

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平8-269269
(22)出願日　平成8年9月19日(1996.9.19)
(65)公開番号　特開平10-85785
(43)公開日　平成10年4月7日(1998.4.7)
審査請求日　平成15年9月16日(2003.9.16)

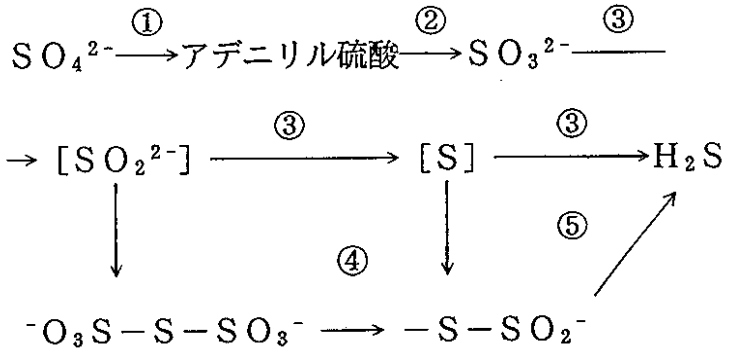
(73)特許権者　000001063
栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号
(74)代理人　100075351
弁理士　内山　充
(72)発明者　丸岡　礼治
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　大井　康裕
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　有村　従郎
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内

最終頁に続く

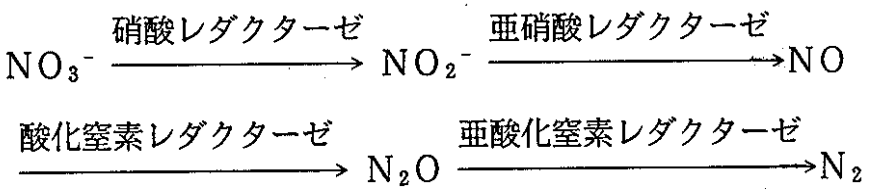
(54)【発明の名称】微生物に基づく硫化水素発生の防止方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
硫酸還元菌及び脱窒菌が共生する被処理水中に硝酸塩、硝酸、亜硝酸塩又は亜硝酸を添加するとともに、被処理水のｐＨを４～６に調整することを特徴とする微生物に基づく硫化水素発生の防止方法。
【請求項２】
硝酸塩と酸を併用して被処理水中に添加する請求項１記載の硫化水素発生の防止方法。
【請求項３】
硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオンを初期濃度が３０～３００ｍｇ／リットルになるように存在させる請求項１又は２記載の硫化水素発生の防止方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、微生物に基づく硫化水素発生の防止方法に関し、さらに詳しくは、下水管路や下水処理場、総合排水処理工程、活性炭塔を利用した排水処理工程などにおいて、微生物に基づく排水中などからの硫化水素の発生を効果的に防止する方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、下水管路や下水処理場、総合排水処理工程、活性炭塔を利用した排水処理工程などにおいては、排水中から、しばしば硫化水素が発生する。硫化水素は毒性が強く、かつ悪

臭を有し、環境汚染をもたらす上、金属を腐食する。この硫化水素の発生は、排水中などに生息している硫酸還元菌の作用によるものである。
この硫酸還元菌は硫酸塩還元細菌とも呼ばれ、嫌気性のグラム陰性菌の一種であって、嫌気的条件下で硫酸塩を還元して硫化水素を発生する。硫酸還元菌による硫酸塩還元経路は次のように考えられている［「生物化学辞典第２版」１９９１年、東京化学同人発行］。
【化１】



▲１▼：ＡＴＰスルフリラーゼ
▲２▼：ＡＰＳレダクターゼ
▲３▼：亜硫酸レダクターゼ
▲４▼：三チオン酸レダクターゼ
▲５▼：チオ硫酸レダクターゼ
硫酸イオンはまず活性化されてアデニリル硫酸（ＡＰＳ）になり、次いで亜硫酸イオンに還元されたのち、上段及び下段のルートにより、硫化水素に還元される。各工程では▲１▼～▲５▼から選ばれた酵素が関与する。
従来、硫酸還元菌による硫化水素の発生を防止する方法としては、例えば殺菌剤を添加する方法、酸化剤を添加又は空気を吹込む方法、加熱殺菌する方法、pH調整を行う方法などが知られている。しかしながら、殺菌剤を添加する方法においては、殺菌剤は一般に高価であり、また塩素は安価であるが、毒性を有し、かつ金属の腐食をもたらすため、好ましくない。過酸化水素などの酸化剤を添加する方法や空気を吹込む方法は有効な手段であるが、硫酸還元菌の増殖の程度によっては適用できないことがある。また、加熱殺菌やpH調整を行う方法は、環境によっては適用しにくいことがある。
そこで、硫酸還元菌による硫化水素の発生を防止する方法として、硝酸塩を添加し、共生する脱窒菌が活動できる環境にすることにより、硫酸還元菌の活動を抑制する方法が提案されている。脱窒菌は脱窒細菌とも呼ばれ、嫌気的条件下で、硝酸イオンや亜硝酸イオンを還元し、ガス状窒素にして放出する細菌である。この脱窒菌による脱窒の経路は次のように考えられている［「生物化学辞典第２版」１９９１年、東京化学同人発行］。
【化２】



硝酸イオンはまず亜硝酸イオンに還元されたのち、酸化窒素、亜酸化窒素を経由して、ガス状窒素に還元される。
この脱窒菌の脱窒活性は、酸素、pH、温度などの環境要因に左右され、最適水温は３７～３９℃程度、最適pHは７．０～７．５程度である。
しかしながら、硫化水素の発生を防止するために硝酸塩を添加した場合、硝酸イオンが被処理水中に残留している間は、脱窒菌が活動できる環境となり、硫酸還元菌の活動を抑制できるが、脱窒により硝酸イオンがなくなると硫酸還元菌の活動により硫化水素が発生する。この際、被処理水の環境要因が脱窒菌の脱窒活性の発現に適していれば、脱窒による硝酸イオンの消費が速く、硫化水素の発生を防止する効果が持続せず、硝酸塩の添加量を多くする必要があるという問題が生じる。
また、上記の硝酸塩の添加の代わりに、被処理水中に亜硝酸イオンを存在させる方法が提案されている（特公平１－６０３１９号公報）。しかしながら、この方法も、原理は上記硝酸塩の場合と同様であり、同じような問題を有している。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、下水管路や下水処理場、総合排水処理工程、活性炭塔を利用した排水処理工程などにおいて、微生物に基づく排水中などからの硫化水素の発生を効果的に防止する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、被処理水中に硝酸イオンや亜硝酸イオンを存在させるとともに、脱窒菌の最適ｐＨ範囲外であるｐＨ６．５以下に調整することにより、硫酸還元菌と共生する脱窒菌の活動を抑制し、硝酸イオンや亜硝酸イオンの消費を抑え、硫化水素の発生を長期間にわたって抑制しうることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

（１）硫酸還元菌及び脱窒菌が共生する被処理水中に硝酸塩、硝酸、亜硝酸塩又は亜硝酸を添加するとともに、被処理水のｐＨを４～６に調整することを特徴とする微生物に基づく硫化水素発生の防止方法、

（２）硝酸塩と酸を併用して被処理水中に添加する前記第(１)項記載の硫化水素発生の防止方法、及び

（３）硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオンを初期濃度が３０～３００ｍｇ／リットルになるように存在させる前記第(１)又は第(２)項記載の硫化水素発生の防止方法、

を提供するものである。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明方法が適用される被処理水としては、硫酸還元菌及び脱窒菌が共生するもの、例えば下水管路や下水処理場、総合排水処理工程、活性炭塔を利用した排水処理工程、メタン

発酵工程などにおける排水、あるいは油タンクの底水、汚濁河川や田畑の水、水溶性潤滑油などを挙げることができる。
本発明方法においては、被処理水中に硝酸イオン又は亜硝酸イオンあるいはその両方を存在させることが必要である。これらのイオンを存在させることにより、硫酸還元菌は活動せず、脱窒菌が活動して硝酸イオンや亜硝酸イオンを窒素ガスに還元する。硝酸イオンを形成する化合物としては、例えば硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウムなどの硝酸塩及び硝酸などが挙げられ、亜硝酸イオンを形成する化合物としては、例えば亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウムなどの亜硝酸塩及び亜硝酸などが挙げられる。これらの中で、経済性の点から硝酸塩及び硝酸が好適である。また、これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
本発明においては、被処理水中の硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオンの存在量は、初期濃度が３０mg／リットル以上であるのが望ましい。この濃度が３０mg／リットル未満では硫酸還元菌の活動抑制期間が短すぎ、本発明の目的が充分に達せられない。また、この濃度があまり高すぎると経済的に不利となるので、上限は３００mg／リットル程度が有利である。
前記硝酸イオンや亜硝酸イオンを形成する化合物は、被処理水中に一度に又は間欠的に添加してもよいし、連続的に添加してもよい。
本発明方法においては、前記したように被処理水中に硝酸イオン及び／又は亜硝酸イオンを存在させるとともに、被処理水のpHを６．５以下に調整することが必要である。このpHが６．５を超えると脱窒菌の活動を効果的に抑制することができず、その結果、脱窒による硝酸イオンや亜硝酸イオンの消費が速くなり、硫酸還元菌による硫化水素の発生を長期間抑制することが困難となる。また、pHがあまり低すぎると腐食やその他の不都合が生じるので、特に好ましいpHは４～６の範囲である。
このpHの調整に用いる酸については特に制限はなく、様々な酸を用いることができるが、例えば塩酸や硫酸などの鉱酸が好ましい。なお、硝酸イオン源や亜硝酸イオン源として、硝酸や亜硝酸を用い、かつpHが前記範囲にあれば、改めて他の酸を添加する必要はない。本発明においては、経済性及び取扱い性などの面から、硝酸塩と塩酸や硫酸などの酸を併用して、被処理水に添加するのが好ましい。
また、本発明における処理温度については特に制限はないが、経済性の点から、被処理水の加熱操作や冷却操作は好ましくなく、そのときの被処理水の温度において処理するのが有利である。
さらに、本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、被処理水中に公知の殺菌剤や酸化剤などを添加してもよい。
【０００６】
【作用】
硫酸還元菌及び脱窒菌が共生する場合、硝酸イオンや亜硝酸イオンの存在下では、硫酸還元菌は活動せず、脱窒菌が活動して硝酸イオンや亜硝酸イオンを窒素ガスに還元する。この脱窒菌の脱窒速度は水温及びpHの影響を大きく受け、最適水温は３７～３９℃程度、最適pHは７．０～７．５程度である。
被処理水の水温を調整するのは難しいが、pHの調整は比較的簡単である。したがって、本発明においては、被処理水中に硝酸イオンや亜硝酸イオンを存在させるとともに、そのpHを脱窒菌の最適範囲外とすることにより、脱窒菌の活動を抑制し、硝酸イオンや亜硝酸イオンの消費を抑え、硫化水素発生を長期間抑制することができる。
【０００７】
【実施例】
次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。
実施例
Ａ処理場に流入する下水管路から採取した下水［pH７．６、ＳＳ（浮遊物質）１５０mg／リットル、ＢＯＤ（生物学的酸素要求量）２００mg／リットル］１０００mlを密封容器に

入れ、硝酸ナトリウムと塩酸を加えて撹拌し、硝酸イオンの初期濃度４３mg／リットル、pH５．８の試料を得たのち、２５℃の恒温槽に保存した。各経過時間毎に試料を分取し、硝酸イオン濃度、亜硝酸イオン濃度及びイオウイオン（S^{2-}）濃度を測定した。結果を第１表に示す。

【０００８】

【表１】

第１表

経過時間（ｈｒ）	硝酸塩と酸併用（pH5．8）		
	硝酸イオン濃度（mg／リットル）	亜硝酸イオン濃度（mg／リットル）	イオウイオン（mg/リットル）
0.0	43	0	0
2.0	40	0.7	0
4.0	33	1.0	0
6.0	28	1.2	0
8.0	17	2.1	0
10.0	5.5	2.1	0
12.0	0.5	0.4	0.07
14.0	0	0	0.14
17.5	0	0	0.48
20.0	0	0	0.78

（イオウイオン：S^{2-}）

【０００９】

比較例

実施例において、塩酸を添加しなかったこと以外は、実施例と同様にして、硝酸イオンの初期濃度４２mg／リットル、pH７．６の試料を得たのち、試験を行った。結果を第２表に示す。

【００１０】

【表２】

第２表

経過時間（ｈｒ）	硝酸塩単独（pH７．６）		
	硝酸イオン濃度（mg／リットル）	亜硝酸イオン濃度（mg／リットル）	イオウイオン（mg/リットル）
０．０	４２	０．０	０
２．０	２８	５．０	０
４．０	９．０	４．８	０
６．０	２．０	２．４	０
８．０	０	０．３	０．０７
１０．０	０	０	０．４２
１２．０	０	０	０．８５
１４．０	０	０	１．９４
１７．５	０	０	２．７６
２０．０	０	０	３．４２

（イオウイオン：S^{2-}）

【００１１】
第１表と第２表の比較から分かるように、実施例のpH５．８に調整したものは、比較例のpH７．６のものに比べて、硝酸イオン、亜硝酸イオンの消費速度が遅く、イオウイオン発生の抑制時間が長い。

【００１２】
【発明の効果】
本発明によると、下水管路や下水処理場、総合排水処理工程、活性炭塔を利用した排水処理工程などにおいて、微生物に基づく排水中などからの硫化水素の発生を効果的に防止することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　明楽　洋
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社工場内

審査官　櫛引　明佳

(56)参考文献　特開昭５９－１２３５９８（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３３００４０４（ＵＳ，Ａ）
特開昭５７－１８７０９９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０１３０９４（ＪＰ，Ａ）
松村進他，活性炭吸着塔における硫化水素発生対策，鉄と鋼，日本，１９９２年　1月　6日，78，p.77-79
グレタ・ベンツェン他，硫化水素生成防止のための硝酸塩の添加と水処理への影響，下水道協会誌，日本，１９９６年　8月，402，p.62-71

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C02F 3/00-3/34
JSTPlus(JDream2)