

II-503

活性汚泥法における亜硝酸脱窒に関する基礎的研究

宇部高専（正員）深川勝之（正員）村上定瞭 山口大学（正員）中西 弘

1. はじめに 活性汚泥法における亜硝酸脱窒は反応の経路を短縮することによって、省エネルギー化を図ろうとするものである。アンモニアの亜硝酸化及び亜硝酸の硝酸化反応はいずれも有機物濃度には無関係であるから十分に酸素が存在する場合にはこれらの反応は単純な逐次反応と考えられる。したがって、亜硝酸脱窒を可能にするためには、硝酸化反応を律速にする工夫が必要となる。この点について2,3の知見が得られた。

2. 実験装置及び方法 有効容積6L,21時間曝気、3時間放置沈降後、放流の24時間を1サイクルとしたフルオートモードの回分実験を行った。低DO運転では機械攪拌のみ、高DO運転では機械攪拌と散気球により曝気を行った。pH制御はpHコントローラで炭酸アンモニウムまたは水酸化ナトリウムをチューブポンプで滴下した。原水は実排水に近い合成下水(1)、ペプトン、肉エキスを主成分とした合成し尿(2)、グルコースを主成分とした簡単な合成下水(3)を用いた。

3. 結果及び考察 図1は(1)を用いて、回分培養を行ったときのアンモニア濃度、MLSS濃度、亜硝酸比($\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$)を上段に下段に亜硝酸比とアンモニア負荷($\text{mg}\cdot\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{MLSS}$)をプロットしたものである。DOは0.2～0.5の間で制御した。サンプリングは原水を仕込んで21時間後に行った。実験期間中、汚泥を他の実験に供するため、1度大量に引き抜いた。スタートアップ後すぐに硝酸型(亜硝酸比が小)から亜硝酸型(亜硝酸比が大)に変化した。8月下旬に亜硝酸型から硝酸型に変化した。図1の下図から明らかなようにアンモニア負荷大きい時に硝酸型から亜硝酸型に変化した。これは実験条件を変化させていないため、汚泥に対するアンモニア濃度が影響していると考えてよい。亜硝酸型から硝酸型に移行してもアンモニア負荷が大きくなると亜硝酸の蓄積が何われ、亜硝酸型になりかけては硝酸型に戻るという繰り返しの後完全な硝酸型になった。このときのアンモニア負荷は $0.015\text{ mg}\cdot\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{MLSS}$ 以下であった。このことはアンモニア負荷が大きいために亜硝酸型になりやすいことを示す。なおこの実験はDOのみ制御されたもので、pHやORPについては測定していない。(3)を用いて、アンモニア濃度の影響を調べた結果を図2に示す。図2(A)はアンモニア初濃度 43 mg/L 、図2(B)は 80 mg/L とした。pHが制御されている間、炭酸アンモニウムが滴下されたためアンモニア濃度は増大した。pH制御を解除した後pHは低下した。アンモニア初濃度が 43 mg/L の場合、亜硝酸と硝酸の濃度はほぼ拮抗しているのに対し(図2(A))2倍濃度では亜硝酸比が高くなった。図2(A)のアンモニア負荷は $0.017\sim 0.053\text{ mg}\cdot\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{MLSS}$ であった。図2(B)のアンモニア負荷は $0.023\sim 0.072\text{ mg}\cdot\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{MLSS}$ であっ

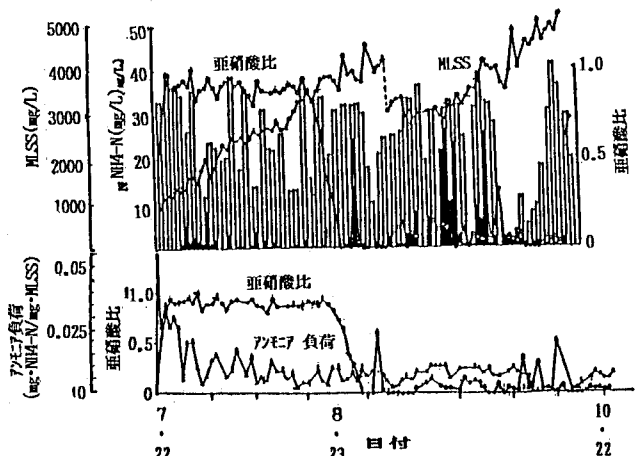


図1 合成下水回分培養における亜硝酸比、アンモニア負荷、MLSSの経日変化 (白抜きは $\text{NH}_4\text{-N}$ 初濃度、黒抜きは23時間経過後の濃度)

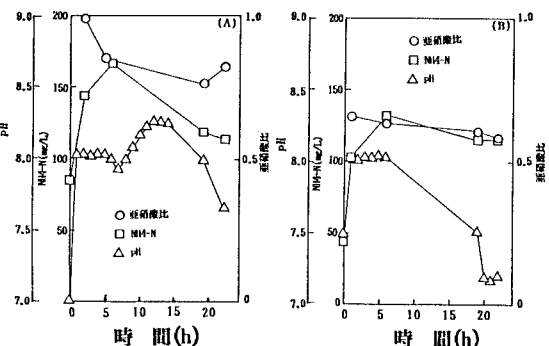


図2 アンモニア負荷と亜硝酸比の関係

た。このことはスタートアップ時あるいは反応の途中アンモニア 負荷を与えると亜硝酸が蓄積しやすいことを示している。(1)を用いて亜硝酸発生とDOの関係はDOが0.2, 1.0mg/L について調べた。アンモニア 濃度が一定であるにもかかわらず、DOに関係なく様々なタイプを発現した。このように律速反応が変化したのは反応制御に対してDOが必ずしも主要な影響因子ではないと考えられる。(3)を用いてpHと亜硝酸生成の関係を調べた結果を図3に示した。この実験は硝酸型のをアンモニア 初濃度100mg/L, DO 0.5mg/Lで馴致し、21時間経過

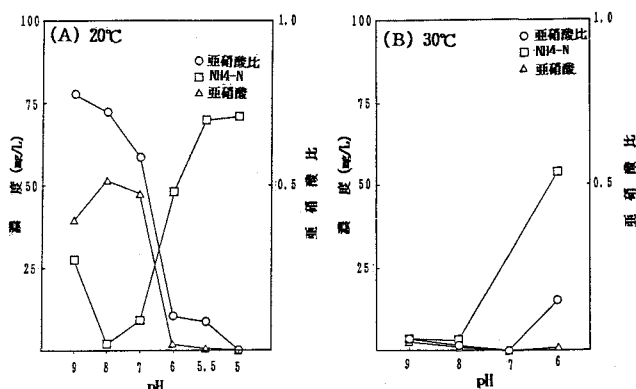


図3 亜硝酸生成に対するpHの影響

でサンプリングした。アンモニア 負荷は全て0.03~0.05mg・NH4-N/mg・MLSSである。20°Cの場合はアルカリ側で亜硝酸、酸性側で硝酸が優勢であった。中性付近で拮抗型となった。硝化反応はpH8付近で最も進行したにもかかわらず、硝酸はあまり生成していない。これは硝酸菌が亜硝酸菌よりもアルカリ側で活性が低下しやすいためと考えられる。pH9で硝化反応が少し抑制されているのは亜硝酸菌の活性がやや低下したものと考えられる。酸性側ではいずれの反応も強く抑制されているが、相対的に硝酸生成反応が速くなったものと考えられる。30°Cで同様の実験を行った結果、全て硝酸型となった。これは温度が高いため、反応速度が20°Cの場合より大きくなり、21時間経過後では亜硝酸が硝酸に酸化されるのに十分な時間があつたため

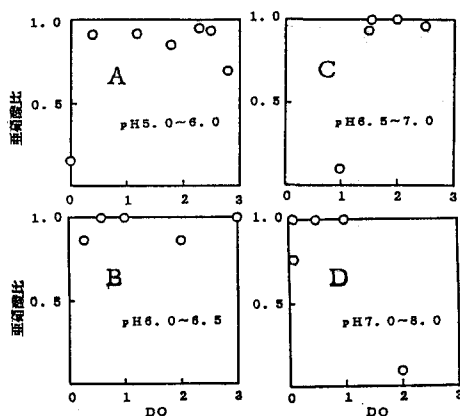


図4 合成し尿におけるpHと亜硝酸比の関係

と考えられる。図4は(2)を用いて、単一反応槽で連続処理をしたときのpH, DO と亜硝酸比の関係を示したものである。滞留時間2日反応温度30°C, pH, DO を制御した実験である。pH, DO に関係なく、数例を除いて殆どが亜硝酸型であった。DOに無関係な点は低濃度原水の場合と一致したが、pHの影響は異なった。これは低濃度原水にくらべ、アンモニア 負荷が0.05mg・NH4-N/mg・MLSS以上になると、亜硝酸化反応が促進されるため、相対的にpHの影響が小さくなるものと考えられる。また、硝酸化反応により、亜硝酸化反応の方が速いことを示唆している。このことは滞留時間を大きくすると硝酸型になることを示す。窒素成分として亜硝酸のみを含む合成排水を用いて、DO 0~0.2mg/L で亜硝酸脱窒を試みた。結果を図5に示す。アンモニア が少量生成したものの、速やかに脱窒され、亜硝酸の還元速度が極めて速いことが分かった。このことは亜硝酸脱窒の可能性を示すものである。

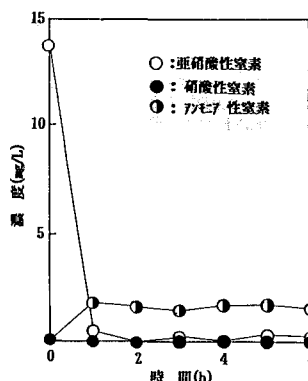


図5 脱窒反応による亜硝酸の還元(pH:8, DO:0~0.2)

4. まとめ 亜硝酸の発現にはアンモニア が低濃度であればpHの寄与が大きく、アルカリ側で亜硝酸生成が優勢である。高濃度ではpHの影響が少なく、亜硝酸生成反応が速いため、亜硝酸は蓄積しやすい。DOは亜硝酸生成に対して直接的な関係は見られなかった。アルカリ側での亜硝酸還元速度はかなり速いものであり、亜硝酸脱窒の可能性を示唆した。