

目的 現行の生化学的脱窒素は、下水等を亜硝酸菌、硝酸菌など硝化細菌存在下に好気処理してアンモニアを亜硝酸または硝酸にまで酸化した後、BOD存在下に酸素を断って、従属栄養細菌に亜硝酸呼吸または硝酸呼吸をおこなわせて、可溶性の窒素分を窒素ガスに変える方法が主流になって居る。近年、活性汚泥法などに比べてエネルギー消費量が少い直接嫌気処理の研究が進んで来たが、BODを先に落としてしまうと、脱窒素の為に、よそから還元性の物質を持ち込まなければならないのが泣き所であった。このような場合に威力を発揮する新しい脱窒素方法を開発する事を目的とする。

理論 下水や嫌気処理下水に含まれるアンモニア態窒素は-3価、亜硝酸態窒素は+3価であるから、これらが反応すれば、0価即ち分子状の窒素ガスになって良い筈である。所で、William Ramsay(1852-1916)によるアルゴンの発見は、空気から酸素を除いて得た窒素と化学的純窒素の比重の差を追及した結果であって、これはHenry Cavendish(1767-1816)の実験の追試に始まる。彼等の純窒素製法は、亜硝酸アンモニウムの熱分解 $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ による物であった。加熱によって触発される反応ならば、触媒を選ぶ事によって、希薄溶液中、常温で進行させる事が出来そうな物である。

混在する硝酸菌が増殖しないよう、亜硝酸菌だけを培養し、これと亜硝酸アンモニウム分解触媒と一緒に固定化した物を用いて、排水を好気処理すれば、アンモニアから亜硝酸を生ずる度に、同じモル数のアンモニアと反応して窒素ガスになり、アンモニア態窒素の半分が亜硝酸になった時には、脱窒素が完了する筈である。この方法がうまく行けば、酸素の供給を断つ脱窒素工程が不要になり、硝化と平行して窒素が除かれるだけでなく、酸素の必要量が、亜硝酸経由の従来型脱窒素の場合の $1/2$ 、硝酸経由の場合の $3/5 \times 1/2 = 3/10$ ですむ筈である。勿論、BOD払拭の為に有機物酸化性が高い従属栄養細菌も混合固定化しておいても良い。但し、硝酸菌が混入して居ると脱窒素効率が低下するから、活性汚泥をそのまま固定化する事は避け、純粋菌を混合して用いる必要があろう。

実験方法 1. 亜硝酸アンモニウム分解触媒の一次検索：亜硝酸ナトリウムと塩化アンモニウムの、それぞれ1モル溶液を同量ずつ混合したものを試験管に3mlずつ入れ、種々の固体を数mgずつ沈め、Durham管をかぶせて25°Cに1夜放置して肉眼観察し、Durham管内に多量の気泡がたまって居る物を触媒候補とした。

2. 触媒の選択：2ppm亜硝酸ナトリウム溶液と2ppm塩化アンモニウム溶液の同量を混合すると、亜硝酸態窒素 1.44×10^{-5} モル、アンモニア態窒素 1.86×10^{-5} モル液となる。これを希薄亜硝酸アンモニウム溶液とする。スクリー栓つき16ml試験管に、一次検索をパスした触媒候補の粉末を約1g、希薄亜硝酸アンモニウム溶液を約2ml入れ、往復振盪機にかけて、25°Cで激しく振盪し、一定時間後に2900rpm5分間遠心分離し、上澄み液を約0.5ml取って小型試験管に入れ、 α -ナフチルアミンとスルファニル酸の30%酢酸溶液からなるグリース試薬を1滴加える。触媒に、過剰のアンモニウム存在下での亜硝酸払拭能力が有れば、液は無色に留まり、触媒が効かない時はピンクになる。

3. 発生したガスの同定：亜硝酸ナトリウム・塩化アンモニウム濃厚溶液10mlを入れた大型試験管の液面に触媒を入れたカップを浮かべ、試験管の口にガラス管2本をつけたゴム栓をはめ、ガラス管のひとつはテドラー・ガスバッグにつなぎ、もうひとつは真空ポンプにつないで、全体を真空にして密封した後、試験管を振って触媒を液の中に落として発泡させ、発生したガスをバッグに集め、ガスクロマトグラフィーにより、単一ピークである事を確認し、質量分析により、ガスを同定した。

4. 1段階脱窒素実験：自然界から分離した亜硝酸菌を混合した物を、Fitzgerald無機培地の硝酸ナトリウムを塩化アンモニウムに代えた培地に接種し、28°Cで振盪培養し、遠心分離して得た菌体と触媒粉末

の混合懸濁液を同量の4%アルギン酸ナトリウム液と混合し、5%塩化カルシウム水溶液に滴下し、20分放置後、流水中で1夜透析洗浄して固定化菌体とした。硫酸アンモニウムの形で50ppmのアンモニア態窒素を含む嫌気処理水モデル50mlと固定化菌体30mlを200ml三角フラスコに入れて微量の石膏を加え、25℃で16時間ロータリー振盪し、上澄みをGF/C濾紙で濾過した液のアンモニア、亜硝酸および硝酸態窒素を島津細管式電気泳動装置により定量した。対照として、触媒を加えない物、触媒だけの物及び、亜硝酸菌の代りに、硝酸菌が混ざったままの硝化汚泥を用いた物を置いた。

実験結果 1. 亜硝酸アンモニウム分解触媒の一次検索：酸性溶液中では遊離の亜硝酸を生じ、これが分解して窒素酸化物のガスを生じ、窒素の泡と紛らわしいので、中性で実験した所、土、焼いた土等、色々な物に亜硝酸アンモニウム分解触媒作用があった。遷移金属の単体、可溶性ならびに不溶性化合物、活性炭、シリカ、アパタイト等の吸着性物質、これらの組み合わせ等、多数の物質について調べたが、発泡作用が著しいのは、第2鉄イオンとタンニン等のコンプレックスを種々の担体に結合させた物であった。

2. 触媒の選択：現在までの所、亜硝酸拭拭作用が最も強いのは、塩化第2鉄の水溶液にゼオライトA-3を浸してしばらく放置し、水洗した後、タンニン酸の水溶液を加えて放置し、水洗して得られた黒色物質であった。

3. 発生したガスの同定：亜硝酸アンモニウムの濃溶液の触媒分解、熱分解によって生じたガスは、いずれも純粋な窒素であった。図-1にマスクロマトグラム及びマススペクトログラムを示す。

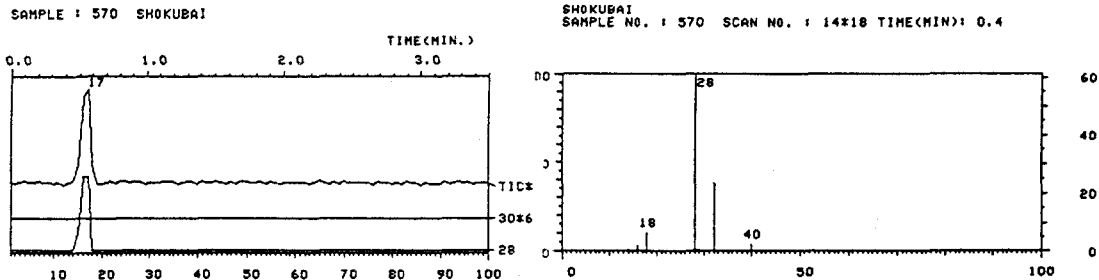


図-1 触媒分解によるガスのマスクロマトグラム(左)及びマススペクトログラム(右)

4. 1段階脱窒素実験：結果は、表1のとおりで、固定化亜硝酸菌も触媒も、それぞれ単独では役に立たず、硝酸菌を含んだままの硝化汚泥と触媒の組み合わせでは、第2段目の脱窒素工程を導入しないと除く事が出来ない硝酸態窒素が蓄積するが、固定化亜硝酸菌・触媒系では、1段階の好気処理だけで窒素が良く除かれ、この構想に基づく1段階脱窒素が可能な事が示された。

表1. 固定化亜硝酸菌とタンニン鉄・ゼオライトA-3触媒による1段階脱窒素

	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
固定化亜硝酸菌・触媒系	2.4ppm	1.2ppm	0.0ppm
固定化亜硝酸菌のみ	38.9	11.0	0.0
触媒のみ	50.0	0.0	0.0
硝化汚泥・触媒系	1.8	1.1	28.3
未処理液	50.0	0.0	0.0