

好気性脱窒現象の代謝機構について

山口 大 工 正 中西 弘
 " 正 石川 宗孝
 福岡県庁 正 山田 好広

1 はじめに

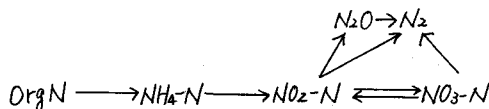
好気性脱窒現象のメカニズムについては種々の議論がされている。本研究においては飛散する窒素成分から、そのメカニズムを探ろうとしたものである。また、熱力学的検討も行なったので合わせて報告する。

2 飛散する窒素成分

既報⁽¹⁾にも示す様な装置で曝気槽中より飛散する窒素の成分を測定した。今回は模擬し尿を $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{50}$ に希釈したものを原水とし、Fill & Draw方式で十分馴致したものを経時的に採取し、 N_2 , N_2O , NO , NO_2 , DO , ORP , pH 等を分析した。実験結果の一例を図1, 2に示す。

これは原水を水道水で $\frac{1}{50}$ に希釈したものであり、投入後の pH 7.8~7.6, DO , 0~0.5 ppm ORP -100~-50 mV 付近の経時変化を示している。この時、排気がガス中の成分は N_2 が大部分を占め、他成分は N_2O が微量に存在したのみであった。また、 $\frac{1}{50}$ 原水の中へ一方は NO_3-N 源として硝酸カリウムを200 ppm (as N), 他方は NO_2-N 源として亜硝酸ナトリウムを200 ppm (as N) 添加して馴致したものを排気ガス分析を行なった。これより、注目すべき結果が得られた。 NO_3-N を添加した実験では N_2 の排気ガスが増大しており、 NO_2-N を添加した場合においては N_2O の排気ガスが飛躍的に増すことがわかった。これは好気性脱窒現象を生じている水中には NO_2-N が多く存在しており、この NO_2-N が脱窒する時は N_2 として飛散するものと N_2O として飛散するものとがあることがわかる。また、 NO_3-N が多く存在する場合においては N_2 飛散が大部分であり、 N_2O 飛散は微量であることがわかる。

以上から硝化・脱窒作用の形態を考えた場合以下のようになるものと考えられる。



3 好気性脱窒機構

以上の様に飛散する窒素成分の結果から、好気性脱窒現象が起こる槽内においては亜硝酸脱窒が進行しているものと考えられる。なほなら、好気性脱窒現象が起こる曝気槽内においては N_2O 飛散が全N飛散量の15%程度発生しており、その時の水中で NO_2-N が優先していることからもうかがえる。

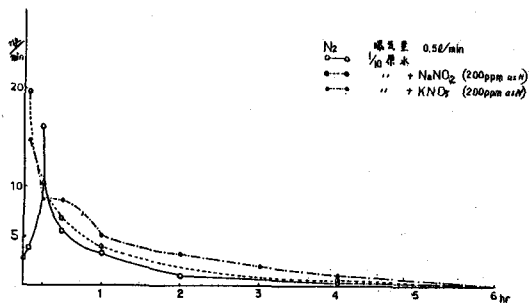


図1 N_2 経時変化

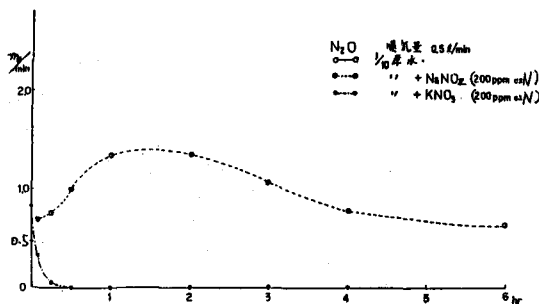
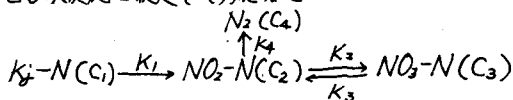


図2 N_2O 経時変化

4 速度論的解析

以上のことから、これまで硝化・脱窒反応の中で硝化作用を $\text{NO}_x\text{-N} = (\text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N})$ の生成反応としていたものを $\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ に分けて解析した。各々の反応の0次反応と仮定して考えると



$$d\text{C}_1/dt = -K_1 \quad \dots\dots (1)$$

$$d\text{C}_2/dt = K_1 - K_2 + K_3 - K_4 \quad \dots\dots (2)$$

$$d\text{C}_3/dt = K_2 - K_3 \quad \dots\dots (3)$$

$$d\text{C}_4/dt = K_4 \quad \dots\dots (4)$$

となるが、以上からは K_2, K_3 が求まらないので、標準自由エネルギーより平衡定数を算出し、 $K_3/K_2 = 1.74 \times 10^4$ を得た。これより、図3に示す回分実験から実際の K_2, K_3 を算出すると各値とも $K_2 \ll K_3$ となり $K_2 = 0$ と仮定しても差し支えないことがわかり、連続実験においても判定して同様の結果が得られた。このことから好気性脱窒現象は $\text{NO}_2\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ に進行しにくい現象であることがわかった。

5 熱力学的解析

亜硝酸脱窒作用が反応理論としても正しいものが、現状においては理解できないものであるため、反応の自発性を決定する熱力学関数として Gibbs の自由エネルギー ΔG の解析を試みた。反応が自発的に進行する課程においては ΔG は必ず負の値となり、この負の値が大きい程、自発性が大きいものと考えられる。表1に $\text{NO}_2\text{-N}$ を中心とした化学反応式を立て ΔG を計算したものを示す。この表にも示されるように、亜硝化作用を受けた $\text{NO}_2\text{-N}$ は N_2 飛散が一番自発的なものであり、続いて N_2O 飛散となっている。また、 $\text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ への硝化作用は他と比べて自発性の低いものであった。以上から、亜硝酸脱窒作用は熱力学的にみても十分に可能な反応であることがわかった。

6. おわりに

以上の実験と考察から次の様なことが結論づけられた。(1) $\text{N}_2, \text{N}_2\text{O}$ ガスの多くは溶存酸素の不足状態で排気されるが、溶存酸素のある状態でも生成される。(2) N_2O ガスは水素供与体の十分ある場所での生成が多い。(3) $\text{NO}_2\text{-N}$ からの脱窒形態は N_2O もかなり多いが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ からは N_2 として排気される。また、総脱窒量は $\text{NO}_2\text{-N}$ からによる方が多い。(4) 自由エネルギーの点から、好気性脱窒における反応は $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{N}_2$ の亜硝酸脱窒反応が最も起こりやすい。

本研究の一部は文部省科学研究費(奨励研究(A) 課題番号56750387)によることを付記する。

引用文献

- (1) 石川、中西等“好気性脱窒微生物に関する基礎的考察”，土木学会年次講演会概要集，北野，(1981)
- (2) 石川、永船等“好気性脱窒に関する基礎的研究” 衛生工学研究討論会論文集(土木学会)，(1982)

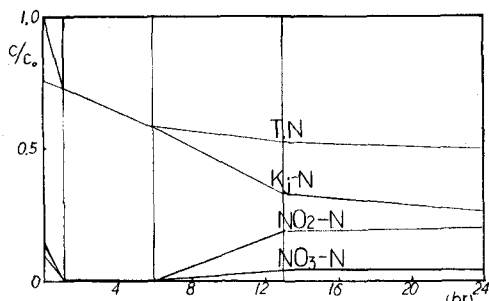


図3 バッチ実験における各N経時変化

表1 Gibbsの標準自由エネルギー

反 応 式	-ΔG kJ/mol	E ₀ (mv)
$\text{NH}_4^+ + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	192.2	
$\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	76.0	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	161.2	$\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 422
$2\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	719.3	NO_2^-/N_2 830
$2\text{NO}_2^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	459.1	$\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}$ 674
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	340.8	$\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 1353