

亜硝酸脱窒に関する基礎的研究

—反応速度に関する検討—

宇部高専 (正員) ○深川勝之 山口県庁 高林尚弘 山口大学 (正員) 中西 弘

1. はじめに 活性汚泥法において亜硝酸脱窒を可能ならしめることは反応の経路を短縮できるため、省エネルギー化が可能となる。この実現のためにはアモニア酸化、亜硝酸酸化、硝酸還元、亜硝酸還元の反応速度的知見が不可欠である。アモニア負荷やpHなどが影響することについてはすでに報告した¹⁾。本報告では各反応速度を0次で反応解析し、有機物の影響を中心に比較した。

2. 実験方法及び条件 反応槽有効容積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 fill and draw により馴致し, 回分実験に供した。DOは散気曝気と機械攪拌を併用した。pH制御はフューヅにより0.1N-NaOHを滴下した。さらにマニピュレーターにより緩速攪拌を常時行なった。各反応に必要な窒素化合物はそれぞれ硫酸アモニア, 亜硝酸ナトリウム, 硝酸ナトリウムを窒素性基質を, 有機基質は全てグルコースを用いた。実験条件を表1に示す。表中Run 5は有機基質としてアモニアを用いた実験である。nitrosomonasやnitrobactorは自栄養細菌であるところから反応そのものには有機物は関係しないが, 拮抗的に阻害するとされる見解が多いこと, 脱窒反応においては有機物濃度は反応成分であるなどの理由により, 特に有機物濃度を変化させた実験を行ないその影響を調べた。MLSSおよびBOD/MLSSは初発濃度を示した。実際には汚泥増殖などにより変化するが, 回分実験であること及び本研究ではアモニア酸化, 亜硝酸酸化, 亜硝酸還元及び硝酸還元の各反応速度を比較することを目的としおり, このような取り扱いでよいと考えた。馴致は約3日間行い十分に馴致したことを確かめたのち, 汚泥を30分間攪拌洗浄(3回)し, 基質を取り除いて実験に供した。

3. 結果および考察 図1はアモニア酸化, 亜硝酸酸化, 亜硝酸還元, 硝酸還元の各反応における各成分の反応量をMLSS・tに対してプロットしたものである。図に見られるように速度式は全て0次反応として議論できることを示す。図中, 酸化反応については反応生成物である亜硝酸及び硝酸の生成量を示す。反応速度式は全て次式によった。

(1/X)dC/dt=k X: 活性汚泥濃度(mg/L), dC/dt: 基質濃度の時間変化(mg/L)(h⁻¹), k: 反応速度定数(h⁻¹)

図2はアモニア消費速度定数(k_{NH4})と亜硝酸消費速度定数(k_{NO2})をBOD/MLSSに対してプロットしたものである。有機物濃度の影響はアモニア消費反応では極めて大きく, 亜硝酸消費反応ではその影響は小さい。従来有機物濃度が高いと硝化反応が抑制されるといわれていたが, その内容はアモニア酸化反応に対しては正しいと思われるが, 亜硝酸酸化に対しては必ずしもそうではないと思われる。また, BOD/MLSSが0.3程度であればほぼ同じ速度となるが, BOD/MLSSが小さくなると圧倒的にアモニア酸化反応の方

表1 実験条件(濃度:mg/L, 温度:℃)

アモニア酸化反応(DO:0.5mg/L, pH:8.0)					
	グルコース	NH ₄ -N	MLSS	Temp.	BOD/MLSS
Run 1	0	33.4	1820	30	0
Run 2	400	32.5	2910	30	0.1
Run 3	800	29.8	3440	30	0.17
Run 4	1600	33.6	3410	30	0.35
Run 5		72.3	2320	20	0.09
亜硝酸酸化反応(DO:0.5mg/L, pH:8.0)					
	グルコース	NO ₂ -N	MLSS	BOD/MLSS	
Run 6	0	25.9	1830	0	Temp. :30℃
Run 7	200	25.8	1810	0.03	
Run 8	400	32.2	2220	0.10	
Run 9	800	31.6	2000	0.26	
Run10	1600	36.4	2715	0.44	
亜硝酸還元反応(DO:0.0mg/L)					
	グルコース	NO ₂ -N	MLSS	Temp.	BOD/MLSS
Run11	0	35.9	2930	30	0
Run12	167	22.5	3190	30	0.04
Run13	200	13.0	2790	20	0.07
Run14	333	82.2	2010	20	0.12
Run15	667	25.7	3180	25	0.16
硝酸還元反応(DO:0.0mg/L)					
	グルコース	NO ₃ -N	MLSS	Temp.	BOD/MLSS
Run16	0	36.8	2890	30	0
Run17	667	30.3	3480	25	0.26
Run18	400	18.0	1350	30	0.22

が速くなる。有機物が存在しない場合にはアモニア酸化反応の速度は亜硝酸酸化反応の3倍を超える。ところで、アモニア酸化反応は図1に示したように、酸化されたアモニアの大部分は亜硝酸になる。それに対して亜硝酸の場合は必ずしも硝酸にならない。亜硝酸消費速度定数と硝酸生成速度定数をBOD/MLSSに対してプロットしたのが図3である。亜硝酸消費速度定数は図2と同じである。亜硝酸消費速度がほぼ一定であるのに対し、硝酸生成速度はBOD/MLSSが大きくなるにしたがい低下した。これを反応時間6時間のN収支で見たのが図4である。有機物負荷の増大に伴い硝酸の生成が少なくなっている。逆に不明分が増大した。ここで

不明分としたのは $\text{NO}_2\text{-N}$ の変化が(1) $\text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$, (2) $\text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{N}_2\text{-N}$, (3) $\text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ の3通りの方向があるが、本実験では $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ のみを分析しているためである。Run6～

Run9のORPは420mV程度とかなり高く、(1), (3)の反応は比較的起こりやすい。これに対しRun10では260mV程度と低く、(2), (3)の反応が起こりやすい条件にある。したがって、Run7～Run9の不明分は微生物体内に取り込まれたN分であると考えられ、Run10の不明分は微生物に取り込まれたN分と脱窒されたN分とが考えられる。このように亜硝酸消費反応は酸素存在下でも単純に硝酸のみに行くものではなく有機物濃度の如何によって著しく異なるものと考えられる。Run10に見られるように有機物負荷が大きくなると硝酸は生成しにくくなる。以上の結果はある条件下(DO, pH, 有機物負荷など)では酸化反応側は亜硝酸生成でストップする条件のあることを示唆する。

図5は亜硝酸還元および硝酸還元の実験結果である。反応速度定数(k_{RNO_2} , k_{RNO_3})をBOD/MLSSに対してプロットしたものである。脱窒反応速度は有機物負荷に大きく依存している。また、全ての範囲で亜硝酸還元反応の方が硝酸還元反応より速い結果となった。この場合も亜硝酸還元の方向は生合成の方向と窒素ガスの方向の2通りが考えられるが、窒素収支をとっていないので不明である。

4. まとめ アモニア酸化速度は亜硝酸消費速度よりも速く、亜硝酸還元速度は硝酸還元速度よりも早いことがわかった。また、いずれの反応も有機物の影響を強く受けることもわかった。このことから亜硝酸脱窒が可能であることが明らかとなった。

1) 深川他: 第45回年次学術講演会概要集2部 p. 1058(1990)

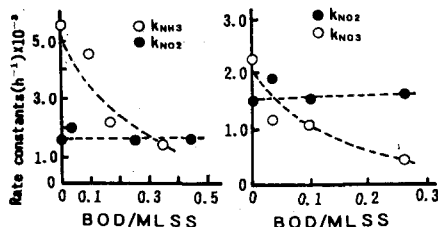


図2 硝化反応速度定数と有機物負荷の関係

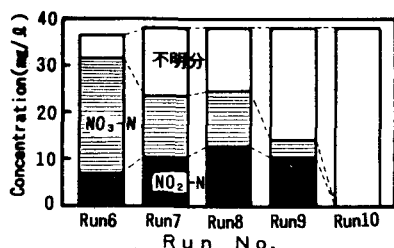


図4 亜硝酸消費反応における窒素収支

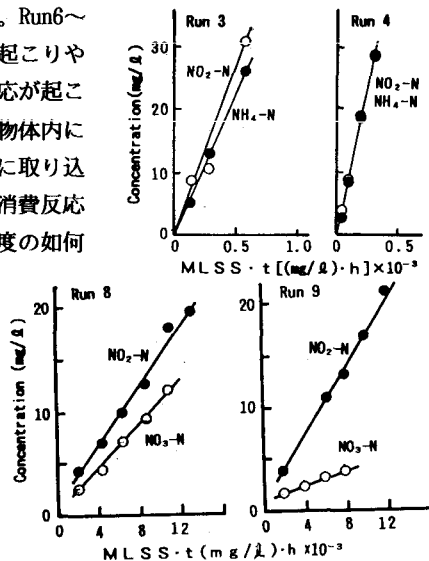


図1 各反応における反応量変化

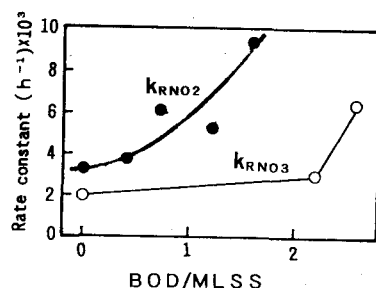


図5 脱窒反応速度定数と有機物負荷の関係