

B-3

滴定原理に基づく簡易硝化・脱窒速度試験の検証

福井工業大学建設工学科 ○高島正信

1. はじめに

活性汚泥の硝化・脱窒速度の把握は、生物学的窒素除去システムにおいて重要である。とくに硝化細菌は環境条件の変化や毒物に対して敏感であるので、その活性を常時監視しておくことが望ましい。しかし、硝化・脱窒速度を求める通常の回分法（例えば、下水試験方法¹⁾）は、試験とその後の水質分析に手間と時間がかかる難点がある。ところが、硝化または脱窒反応が進むにつれpHが変化する（酸度またはアルカリ度が生成する）ので、その変化量を滴定によって検出すれば、比較的簡単に硝化または脱窒の進行度合いを把握できる可能性がある。この考えに基づいた滴定による硝化・脱窒速度の簡易試験法は、近年、イタリアのRozziのグループによって精力的に研究され^{2~5)}、PCを組み込み測定を自動化する装置で特許も出願されている⁶⁾。本報では、この簡易試験法の妥当性について検討してみた。

2. 滴定法の原理

滴定法は、硝化の進行につれ酸度が生成し（ $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ ）、脱窒の進行につれアルカリ度が生成する（硝酸脱窒の場合 $2\text{NO}_3^- + 10(\text{H}) \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ ；(H)は水素供与体を表す）ことに基づいている。つまり、窒素成分の濃度や酸素消費量などを直接測定するほかに、水素イオンまたは水酸イオンの生成をモニターすることによってもその速度や量を把握することができる。

活性汚泥混合液に硝化または脱窒に必要な基質を加え、pHを一定に制御したときに得られる典型的な滴定曲線を図1に示す。二種類の傾き（S1およびS2）から、硝化または脱窒速度は次のように算出される。

$$\text{硝化・脱窒速度 (mg/L-hr)} = (S1 - S2) \times 60 \times 14 \times C$$

ここで、S1およびS2は前半および後半における傾き（ meq/L-min ）、60は分から時間への換算、14は窒素の原子量（ g/mol ）、Cは H^+ （eq）から NO_3^- （mol）への換算係数。

本報の解析では、 $\text{SRT}=10\text{d}$ 、電子供与体のうち細胞合成にまわされる最大割合 $f_s^0=0.12$ （硝化）または0.52（脱窒）、減衰速度 $b=0.05\text{d}^{-1}$ 、細胞のうち生分解可能な割合 $f_d=0.8$ として、下に示すような微生物増殖も考慮した化学量論式を採用した。また、

CO_2 の $\text{pH}7.2$ における解離も考慮し、その計算のための解離定数 pK_{a1} として6.3（25℃）を用いた。脱窒の場合、窒素源は NO_3^- とし、また、電子供与体には酢酸を用いたが、酢酸はイオン性物質であるため滴定量が増え、結果がより明確になるとRozziらに推奨されているものである²⁾。

硝化： $\text{NH}_4^+ + 1.762\text{O}_2 + 0.019\text{CO}_2 + 0.151\text{HCO}_3^- = 0.034\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.966\text{NO}_3^- + 1.815\text{H}^+ + 1.049\text{H}_2\text{O}$

脱窒： $\text{CH}_3\text{COO}^- + 1.099\text{NO}_3^- + 0.803\text{H}^+ = 0.109\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.160\text{CO}_2 + 1.296\text{HCO}_3^- + 0.495\text{N}_2 + 0.873\text{H}_2\text{O}$

以上の条件では、換算係数Cは硝化の場合 $0.966/1.815=0.532$ 、脱窒の場合 $1.099/0.803=1.37$ となる。

3. 実験方法

今回用いた試験装置は図2に示すような必要最小限の構成とし、以下の手順で実施した。

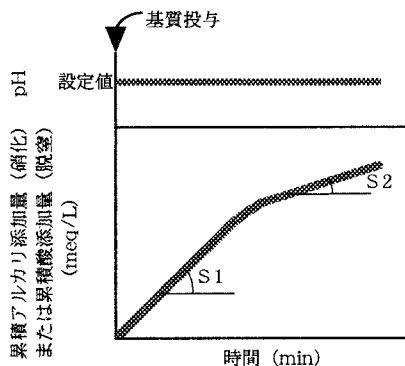


図1 典型的な滴定曲線

1) 活性汚泥を採取し、時間短縮のため、汚泥濃度が不十分なときは沈殿濃縮する。

2) 試験容器に供試活性汚泥1.1Lを取り、硝化速度試験の場合はスターラー攪拌、ばっ気 (DO5mg/L以上を維持するばっ気量、表1参照) およびpH制御 (日伸理化pHコントローラーNPH-680D、0.05N NaOH使用)、脱窒速度試験の場合はスターラー攪拌、N₂ばっ気 (ばっ気量・組成は表1参照) およびpH制御 (0.05N HCl使用) を開始する。今回、設定pHはBOD試験と同じ7.2とした。

3) この状態を1時間以上継続し馴化させたら、MLSS測定用の試料を採取するとともに、硝化速度試験の場合NH₄-N濃度、脱窒速度試験の場合NO₃-N濃度をおおよそ把握する。

4) 硝化速度試験の場合はNH₄Cl溶液 (1gN/L、pH7.2に調整) を約5mg/L、脱窒速度試験の場合はNaNO₃溶液 (1gN/L、pH7.2に調整) を約5mgN/LとCH₃COONa溶液 (5~10g酢酸/L、pH7.2に調整) を酢酸/N比5以上となるように加え、1分ごとに滴定溶液の添加量を測定する。

5) 滴定溶液の添加量が小さくなったところで試験を終了する (30~60分)。

これに並行して、通常のNO_{2,3}-N濃度を測定する方法と比較するため、ほぼ5分ごとのサンプル採取も行い (20mL/回、これによる活性汚泥量の変化は解析時に1.0Lに補正)、イオンクロマトグラフィー (SHIMADZU LC-6A、カラムShim-pack IC-A1およびSCR-102H) でNO₃、NO₂、SO₄および酢酸の濃度を測定した。

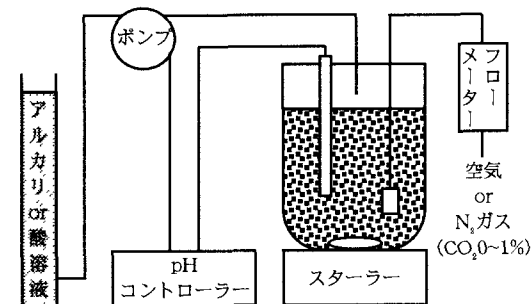


図2 使用した簡易試験装置

4. 実験結果および考察

予備検討の後、3回ずつ実施した硝化、脱窒速度試験の結果を表1に整理し、そのうち代表的なものについて経時変化を図3と図4に示す。原則として、実測NO_{2,3}濃度による場合、基質が約2.0mg/L以上残存する直線部分において最小二乗法で算出し、滴定法でのS1はそれに対応する時間のデータ、S2は試験終了前10分間のデータに最小二乗法を適用して求めた。

まず、予備検討の段階では、投与する基質のpHが当然ながら正確であるべきことと、汚泥を濃縮すぎて速度が高くなると滴定システムの応答が追いつかないことが示唆された。以後、ポンプ流量を増し5mL/min程度とした。

表1 実験結果

Run ^{a)}	MLSS (mg/L)	水温 (℃)	ガス流量 (L/s) および組成	酢酸/N比 (g/g)	速度 (mg/L-hr)		両法の差 ^{b)} (%)
					NO _{2,3} 濃度 による	滴定法 による	
硝化1	3600	20	空気1.0	—	8.9	8.8	-1.1
硝化2	2580	25	空気0.6	—	9.9	8.5	-14.2
硝化3	2620	26	空気0.6	—	8.3	7.2	-13.5
脱窒1	3990	20	N ₂ 0.8 (CO ₂ 0%)	10	9.4	7.4	-21.5
脱窒2	2830	20	N ₂ 0.5 (CO ₂ 1%)	5	11.6	12.0	+3.4
脱窒3	1750	27	N ₂ 0.5 (CO ₂ 0.8%)	5	22.7	29.8	+31.3

a) 硝化1が実下水で室内培養 (硝化が進行)、脱窒2が人口下水で室内培養 (標準法)、その他は下水処理場から採取した活性汚泥 (標準法) を使用。 b) NO_{2,3}濃度による方法に対する滴定法の差。

硝化速度試験では、Run硝化1で両法の値がよく一致しており、硝化の進んだ汚泥を用いると硝化反応が卓越し滴定法には好ましいように思われる。Run硝化2および硝化3の滴定法では、バックグラウンドのpH上昇があったと推測され、その分アルカリ滴定溶液の添加が抑えられ値が低く出たと思われる。これに対応するには、酸溶液の注入も可能にして滴定量を補正する必要がある。また、どのRunでも初発 NH_4 濃度と最終的に生成した $\text{NO}_{2,3}$ 濃度が似通っていたことから、試験中の有機性窒素分解によるアンモニア生成は無視できる程度と考えられる。

脱窒速度試験については、Run脱窒2でほぼ等しい値が得られているものの、硝化試験に比べ $\text{NO}_{2,3}$ 実測法との差が大きく、かつばらつきやすいように感じられた。これは、ばつ気 N_2 ガスに CO_2 が含まれないと、脱 CO_2 によってpHが上昇しやすくなり傾きS2が大きくなる傾向があることや(Run脱窒1の場合)、化学量論式算出における窒素源(NO_3 または NH_4)に検討の余地があることに帰因するかもしれない。ただし、化学量論式はどうであれ、最も妥当な換算係数Cを経験的に求めておくやり方もある。一方、開始時の酢酸/N比は、化学量論式では3.8g/g必要と計算されるが、おおむね5g/gあれば十分そうである。脱窒終了後、酢酸や硫酸の濃度はほとんど減少せず、硫酸塩還元反応の脱窒速度に対する影響はなかったといえる。

5. まとめ

簡便さに欠ける通常の硝化・脱窒試験法の代替として、滴定に基づく簡易試験法を検証した。その結果、pH制御システムにおいて酸・アルカリ溶液の両方を添加できるように拡張し、応答速度に注意を払えば、かなり理論に近い結果が得られることを確認できた。また、簡易試験法と割り切れば、ばらつきの大きさも許容範囲内といえるかもしれない。今回は、標準法の活性汚泥を主に使用したが、無酸素・嫌気工程が組み込まれている処理システムの汚泥も検討すべきであろう。

この滴定法は、滴定量から初期に存在していたアンモニア性窒素、硝酸の濃度を求めたり、メタン活性試験など他の速度試験に応用したりすることも可能であり、また、PCと組み合わせれば自動測定もできることから、単純な原理に基づいているが実用性に富んでいると思われる。

参考文献

- 1) (社)日本下水道協会：下水試験方法(上巻)1997年版.
- 2) Massone, A., Antonelli, M. and Rozzi, A.: *Med. Fac. Landbouww. Univ. Gent*, 61/4a, 1709-1714, 1996.
- 3) Massone, A., Gernaey, K., Rozzi, A. and Verstraete, W.: *Water Environ. Res.*, 70, 343-350, 1998.
- 4) Gernaey, K., Bogaert, H., Vanrolleghem, P., Massone, A., Rozzi, A. and Verstraete, W.: *Wat. Sci. Tech.*, 37(12), 103-110, 1998.
- 5) Rozzi, A., Ficara, E., Massone, A., Verstraete, W.: *WATER21*, April50-55, 2000.
- 6) Rozzi, A., Massone, A., Verstraete, W.: European patent N.0757017, 20.10.99.

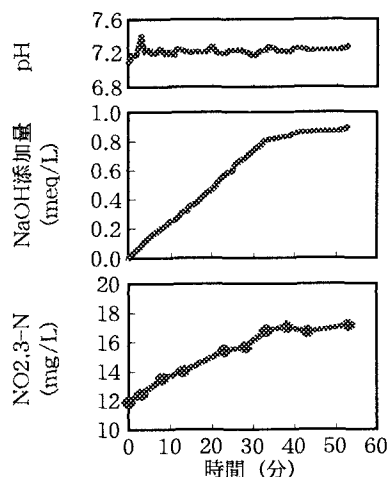


図3 硝化速度試験の一例：Run硝化1

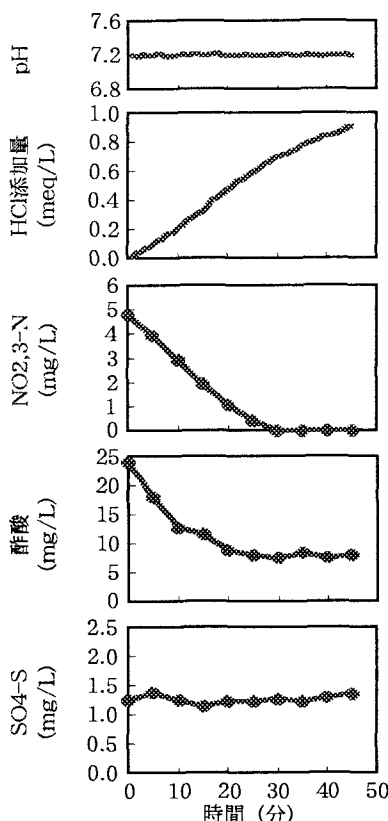


図4 脱窒速度試験の一例：Run脱窒2