

下水二次処理水の塩素消毒工程における N_2O の生成特性評価

秋田工業高等専門学校 学生会員 村山魁都 学生会員 草薨真久
東北工業大学 正会員 北條俊昌 秋田工業高等専門学校 正会員 金主鉉 正会員 増田周平

1. はじめに

亜酸化窒素 (N_2O) は二酸化炭素の約 265 倍の温室効果を有しており、強力なオゾン層破壊物質でもあるため発生量の削減が求められている。 N_2O は下水処理工程の生物反応槽におけるガス発生や、放流水に溶存態として含まれることが報告されている。特に後者に関しては、生物反応槽から消毒に至るまでのプロセスが影響していると考えられるものの、その影響は明らかにされていない。消毒プロセスの中でも、塩素処理は最も一般的な手法であり、原理的にアンモニウムイオンとの反応により N_2O を生成する可能性があるものの¹⁾、その知見は限られている。そこで本研究では、塩素消毒工程での N_2O の生成特性の評価を目的とし、実下水処理場における調査を行うとともに、二次処理水を用いて pH および塩素注入率をパラメータとした室内試験を行った。

2. 方法

2.1 下水処理場における現地調査

2020 年 3 月 3 日および 3 月 17 日に、T 処理場にて塩素混和池の流入水と流出水を採水し、後述する方法で溶存態 N_2O 濃度を測定した。採水にあたっては、塩素混和池の滞留時間（約 15 分）を考慮し、水塊を追従する形で流入水と流出水を 5 分間隔で 3 回ずつ採水した。なお塩素混和池への流入アンモニウム (NH_4^+) 濃度は、3 月 3 日は 0.6 mgN/L、3 月 17 日は 1.1 mgN/L であった。

2.2 塩素添加試験による N_2O 生成能評価

実験にあたり、A 処理場における最終沈殿池越流水を採取して実験に供した。A 処理場は窒素除去を行わない標準活性汚泥法が行われており、実験に供した水には NH_4^+ が 5~7 mgN/L 程度残存していた。

実験では、異なる塩素濃度において、pH が与える

影響を評価した。実験の pH は 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0 の 5 系列とし、温度は 20°C とした。塩素濃度の調整は、次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 12%）を、500, 200, 100, 40, 20, 2mg/L となるように超純水で希釈調製し、その後、二次処理水 190mL にそれぞれの溶液を 10mL 添加することにより 25, 10, 5, 2, 1, 0.1mg/L となるように調製した。塩素濃度の確認方法として、塩素濃度が高い場合にはチオ硫酸ナトリウムを用いた有効塩素濃度測定法により測定した。塩素濃度の低い場合には、DR890 (Hach, USA) を使用して、DPD 法により遊離塩素と全塩素の 2 項目を測定した。

実験は、二次処理水に希釈した次亜塩素酸ナトリウム溶液を注入した瞬間を実験開始とし、0, 5, 10, 15 分に、50mL プラスチックシリンジを用いて溶液 25mL を採取し、さらに N_2 ガスを 25mL 加え 1 分間攪拌した。その後、20mL プラスチックシリンジでヘッドスペースガスを 15mL 採取し、真空引きした 10mL バイアル瓶に封入しガスサンプルとした。また、0 分と 15 分には、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過溶液を調整し、0.1mol/L のチオ硫酸ナトリウム 1mL を添加した 60mL プラスチック容器に採取し、水質サンプルとした。以上の一連の工程を、塩素濃度 25, 10, 5, 2, 1, 0.1mg/L およびブランクの 7 系列で実験を行った。

2.3 分析方法

N_2O の測定は、ECD ガスクロマトグラフ (GC-14B, Shimadzu, Japan) によって分析し、溶解度係数により溶存態濃度に換算した。また、水サンプルの $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度はイオンクロマトグラフ (850 professional IC, Metrohm) を用いて分析を行った。

キーワード：温室効果ガス 亜酸化窒素 塩素消毒 下水処理 二次処理水

連絡先：〒011-8511 秋田市飯島文京町 1-1 秋田工業高等専門学校 増田周平 E-mail:masuda@akita-nct.ac.jp

3. 結果および考察

3.1 下水処理場における現地調査

2020年3月3日および17日のT処理場塩素混和地の流入水と流出水のデータを図1に示す。これより、消毒槽前後で DN_2O 濃度の上昇がみられ、上昇幅は前者で11%、後者で7%程度であった。本プロセスでは12%次亜塩素酸ナトリウム溶液の水中散布が行われており、その影響により N_2O 濃度が増加したと考えられる。なお、いずれの放流水もpHは6.5であった。

3.2 塩素添加試験

塩素添加実験の結果を図2に示す。なお、いずれの系においても0分～15分においてほとんど差は見られなかったため、値は平均値で評価し、各系列からブランクの値を差し引いた値を生成量として示した。図2より、全体的な傾向として、塩素注入率の増加とともに N_2O 生成量は増加した。pHの影響については、pHが7.0の場合に最も N_2O 生成量が大きかった。また相対的に、酸性条件ではアルカリ性条件に比べて N_2O 生成量が多かった。既往の研究より、 N_2O はジクロロアミンとOH⁻の反応により生成することが報告されている¹⁾。pHの低下はHOClの増加によるジクロロアミンの生成量増加を、pHの上昇はOH⁻の存在量増加の一方でHOClの減少につながるため、両者の共存が起こる中性条件で N_2O 生成が促進されたと考えられる。

アンモニア性窒素濃度に対する DN_2O -N生成量で転換率を算出したところ、最大値は0.13%、最小値は0.01%、平均値は0.04%、中央値は0.03%となった。なお、通常の下水処理場からの N_2O 排出は、主に反応槽由来のものが計上されており、IPCCガイドラインのデフォルト値では流入窒素に対して1.6%の値が報告されている²⁾。つまり、消毒由来の転換率は標準的な反応槽の変換率に比較すると、1～3オーダー低かった。

4. 結論

実処理場の塩素消毒プロセス前後で、 N_2O 濃度は7～11%増加しており、塩素消毒にともなう N_2O の生成がみられた。また、pHを変化させて塩素添加実験

を行い、 N_2O の生成特性を評価した。その結果、塩素濃度が高い順に高い N_2O 濃度が確認された。加えて、pHが7.0の場合に最も高い N_2O 生成が確認された。今後は二次処理水質の組成の影響、水温の影響などについて検討する必要がある。

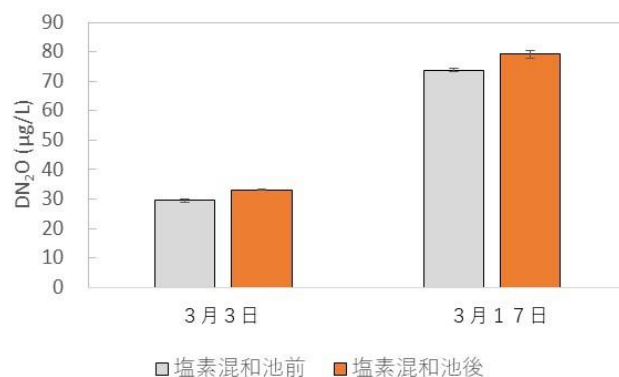


図1 T処理場塩素混和池前後の DN_2O 濃度 (n=3)

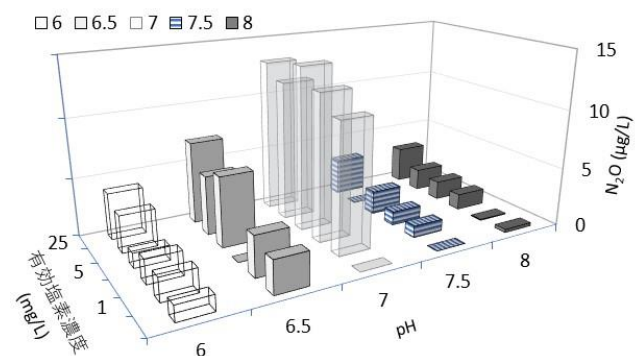


図2 pHおよび塩素濃度と N_2O 生成量の関係

謝辞

本研究は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(JPMEERF20192002)の助成を受けて実施した。

5. 参考文献

- 1) 田中他, クロラミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用, 水道協会雑誌, 第79巻, 第6号, 2-11, 2010
- 2) IPCC, 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 2019