

脱窒プロセスにおける温室効果ガス亜酸化窒素生成に対するpHの影響

東京大学工学部 ○ 鄭 紘
花木啓祐
松尾友矩

1. はじめに

亜酸化窒素 (N_2O) は二酸化炭素、メタン、CFC (フロン) とならんで、温室効果ガスとしてその挙動が注目されている。亜酸化窒素 1 kg あたりの温室効果は二酸化炭素の 290 倍、またメタンの 60 倍にも達し、大気中では低濃度ながらも重要な温室効果ガスといえる。大気中の亜酸化窒素濃度は増加傾向にある。しかも、その大気中での寿命は 160 年といわれており、化学的に安定であるため、早期の発生源対策が必要とされている。亜酸化窒素は微生物による硝化や脱窒の際にも生成されることが知られている。生物学的硝化脱窒プロセスは経済的で有効な廃水からの窒素除去プロセスとして広く応用されているが、その設計・運転管理法によっては亜酸化窒素の発生源となる可能性がある。筆者ら¹⁾は、相対的に有機物が不足する場合に亜酸化窒素が脱窒過程で生成することを見いだしている。本研究では脱窒過程における亜酸化窒素生成に対する pH の影響を実験的に検討した。

2. 実験装置と方法

Fig. 1 に示すような完全混合タイプの 3 L のリアクター 4 基を 20℃ の恒温室内に設置した。マグネティックスターラーによって槽内をかくはんし、滅菌した合成基質をチューブポンプで連続的に供給した。リアクターは密閉し、生成したガスをシリンダーに捕集した。ガスの溶解を防ぐため、シリンジ内の置換液は酸性の食塩水を用いた。また、光合成生物の増殖を防止するため、アルミフویلでリアクターを遮光した。汚泥の滞留時間 (SRT) が水理学的滞留時間 (HRT) と一致するため、基質の流量の変化で SRT を制御した。リアクター内の pH は塩酸を pH コントローラーで適量注入することにより調節した。

基質中の有機炭素源は、酢酸と酵母エキスをを用い、COD 比で 10 : 1 として合計 1000 mgCOD/l となるように投与した。一方、硝酸塩としては、硝酸カリウムを用い、基質の COD/ $\text{NO}_3\text{-N}$ 比 (以下 C/N 比と略す) が 1.5、2.5、3.5、4.5 の 5 段階の場合について実験を行った。そのほか、栄養塩としてリン酸二水素カリウム 200 mg/l、塩化カルシウム (二水和物) 30 mg/l を添加した。

脱窒反応においては、有機物の微生物への転換を無視した場合の理論的 C/N 所要比は 2.86 である。しかし、実際の完全脱窒反応においては約 1.2 倍の有機炭素源が必要とされており、C/N 比 3.5 が実際の所要比となる。従って、この比が 1.5 と 2.5 の場合には相対的に炭素源が不足となり、4.5 と 5.5 の場合には炭素源が過剰となる。C/N 比 1.5 と 2.5 の場合は SRT 3 日の場合について、また、3.5、4.5、5.5 の場合は SRT 0.5 日の場合について実験を行った。

なお、運転開始にあたっては、下水処理場の返送汚泥を種汚泥として採取し、C/N 比 3.5、pH 8.5 の条件で馴致した後、各リアクターに汚泥を分中して実験を開始した。

発生したガスの量はシリンジ内に捕集されたガスの体積を大気圧下で測定した。その組成は、ガスクロマトグラフを用いて分析した。ガス中の成分の分離には活性炭を充填したカラムを用い、検出・定量は TCD によった。キャリアガスはヘリウムを用い

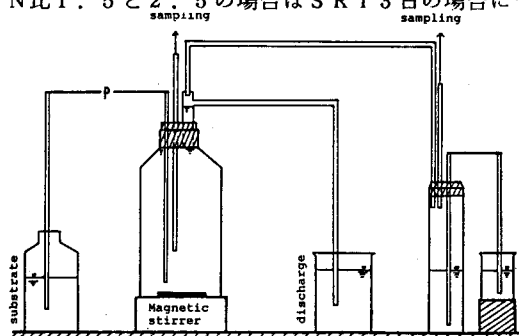


Fig. 1 Experimental unit

た。COD_{Cr}の分析は下水試験方法（1984）に従った。生物濃度は混合液のCODとろ液のCODの差を代表させた。硝酸、亜硝酸は液体クロマトグラフで紫外吸光検出器により分析した。

3. 実験結果と考察

C/N比が1.5と2.5，滞留時間が3日のRunについて、汚泥の馴致終了後、pH8.5から実験を開始した。窒素系ガス中の亜酸化窒素ガスの比率（すなわちN₂O/(N₂+N₂O)）は漸増し、C/N比が1.5の場合には3.7%、2.5の場合には0.9%程度に落ち着いた。pHを7.5に減少させると亜酸化窒素の比率はC/N比が1.5と2.5の場合に対してそれぞれ7.5%と3.6%にまで増加した。さらにpHを6.5まで低下させると亜酸化窒素の比率はC/N比が1.5の場合には漸増したのに対し、2.5の場合には急激に増加し、最大で14%強にも達した。C/N比が2.5の場合、流入した硝酸性窒素の9%もが亜酸化窒素として蓄積されたことになる。

定常状態におけるpHの影響をFig. 2に示す。pHが低いほど亜酸化窒素ガスの比率が高くなることははっきりと示された。以前の研究1)ではpHが中性においてC/N比が低いほど亜酸化窒素が蓄積しやすいという傾向がみられたが、低pH領域ではC/N比の影響が小さくなったことから、亜酸化窒素の発生に影響する因子としてC/N比だけでなくpHも大きな影響を与えていることがわかった。流出液に溶解して散逸した亜酸化窒素はここでは無視しているが、亜酸化窒素の溶解度は窒素よりも非常に大きいので、実際に発生した量はさらに多かったと考えられる。

Table1に最終的に定常状態と判断された期間の処理結果を示し、Fig. 3には窒素成分のマスパランスを流入させた硝酸性窒素に対する百分率で示した。有機炭素源が不足で不完全な脱窒が起きたため、窒素の除去率が低くなり、基質として投与した硝酸性窒素が一部そのまま残っているほか、亜硝酸まで還元された状態で残っていた部分もかなりある。pHの低下とともに、蓄積された亜硝酸性窒素も増加した。脱窒細菌の呼吸によって硝酸性窒素は亜硝酸、一酸化窒素、亜酸化窒素をへて窒素に還元されていくわけであるから、亜硝酸性窒素の高濃度の蓄積から多量の亜酸化窒素が生成されるのであろう。ただし、亜硝酸性窒素も亜酸化窒素ガスも脱窒過程においての中間代謝物であるため、必ずしも直接的な

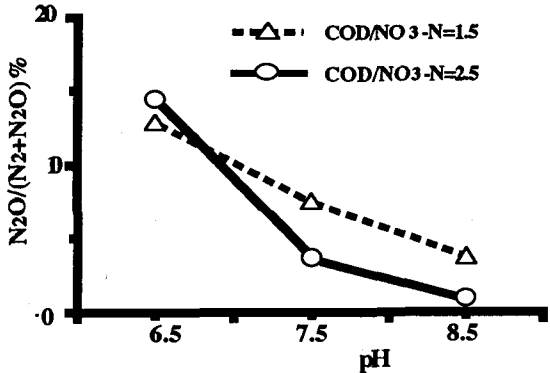


Fig. 2 N₂O production in steady state conditions with various pH (SRT=3 days)

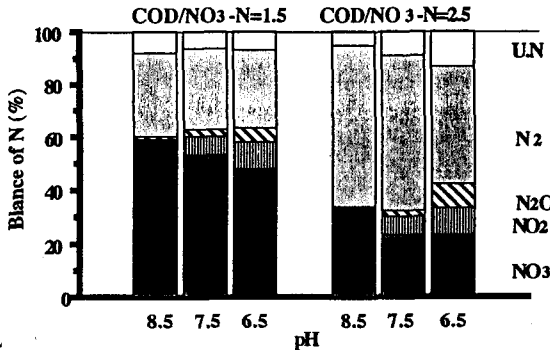


Fig. 3 Fate of nitrogen during denitrification (SRT=3 days)

Table 2. Parameters in steady state conditions (COD/NO₃-N = 3.5, 4.5, 5.5; HRT=0.5 day)

pH	8.5		7.5		6.5		
COD/NO ₃ -N	3.5	4.5	3.5	4.5	3.5	4.5	5.5
Inflow NO ₃ -N (mg/l)	286	222	286	222	286	222	182
Outflow NO ₃ -N (mg/l)	40	0.2	37	1.2	43	8	11
Outflow NO ₂ -N (mg/l)	13	0.1	15	1.1	21	4	5
NO ₂ -N+NO ₃ -N removed (mg/l)	233	222	234	220	222	210	166
Efficiency of removing (%)	81	100	82	99	79	95	91
N ₂ O (%)	3.8	0.0	4.8	0.9	11.9	6.7	4.9

因果関係があるとは限らない。

窒素収支 (Fig. 3) は、不明分が最大 10 % 程度あるものの、全ての場合にはほぼとれている。不明分の中には脱窒菌の菌体に転換した窒素と、流出水中に溶存して系外に排出された窒素ガスが含まれている。窒素バランス全体からみると、亜酸化窒素の寄与は最大 9 % であるが、温暖化への寄与の点では無視できる量ではない。

C/N 比を 3.5、4.5 や 5.5 とした場合 (Fig. 4) は 1.5、2.5 の場合と異なり、炭素源が過不足ないか、または過剰である。C/N 比が 4.5 で pH を 8.5 に設定した場合には当初から亜酸化窒素は検出されなかった。次に pH を 8.5 から 7.5 に低下させるとわずかに 0.9 % 程度の亜酸化窒素の生成がみられた。pH をさらに 6.5 に低下させたところ、亜酸化窒素の比率が急激に増加した後、6 から 7 % の水準に落ち着いた。C/N 比が 3.5、すなわち有機炭素源が過不足ない場合には pH を 8.5 から 7.5 に低下させると亜酸化窒素の比率が 3.8 % から若干増加して 4.8 % になった。さらに pH を 6.5 に下げたところ、11.9 % に急増した。

炭素源が過剰と思われる C/N 比 4.5 の場合にもかなり高い亜酸化窒素が検出されたため、さらに C/N 比を高めめの 5.5 に設定し、pH を 6.5 として亜酸化窒素の挙動を調べた。C/N 比が 4.5 の場合に比べてやや低いものの、定常状態において 5 % 程度の亜酸化窒素生成がみられた。有機炭素源がたとえ十分であったとしても、滞留時間が短かったり pH が低かったりすると亜酸化窒素が生成しやすいことが明らかになった。Table 2 に定常状態における処理結果を示す。

4. 結論

脱窒反応において亜酸化窒素の発生量に対する pH の影響を実験的に調べた結果、pH が亜酸化窒素の発生に大きな影響を与えていることが明らかになった。pH が 8.5 から 7.5 の範囲では影響はあまり大きくなかったが、pH を 6.5 に低下させると発生窒素系ガス中の亜酸化窒素の比率が大きく増加した。生成した窒素系ガス中の亜酸化窒素の比率は最大 14 % 強にも達し、窒素収支でみると、流入した硝酸性窒素の 9 % に及ぶ部分が亜酸化窒素となった。また、pH が低く、槽内の滞留時間が短い条件下では、有機物が過剰な脱窒条件でも亜硝酸が生成することが明らかになった。

・参考文献

- 1) 花木啓祐、鄭 紘、松尾友矩. (1989). 脱窒プロセスにおける温室効果ガス亜酸化窒素の発生. 第 27 回下水道研究発表会講演集, 417-419.

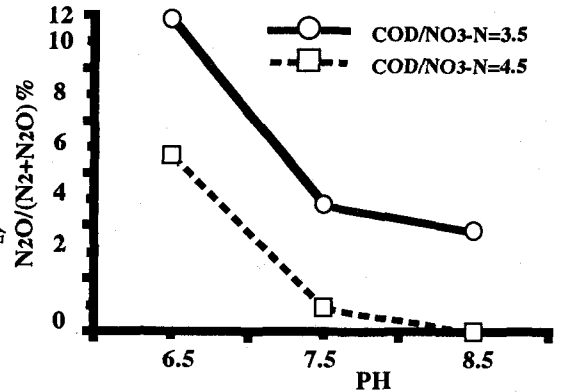


Fig. 4 Production in steady state conditions with various pH (SRT=0.5 days)

Table 1. Parameters in steady state conditions (COD/NO3-N = 1.5, 2.5; HRT=3 days)

pH	8.5		7.5		6.5	
COD/NO3-N	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5
Inflow NO3-N (mg/l)	667	400	667	400	667	400
Outflow NO3-N (mg/l)	391	132	351	91	320	90
Outflow NO2-N (mg/l)	0.3	0.4	47	29	67	38
NO2-N+NO3-N removed (mg/l)	276	268	269	280	280	272
Efficiency of removing (%)	41	67	40	70	42	68
N2O (%)	3.7	0.9	7.5	3.6	10.8	14.4