

東京大学工学部都市工学科
東京大学先端科学技術研究センター
東京大学工学部都市工学科

○堀 芳彦
花木 啓祐
松尾 友矩

1. はじめに

亜酸化窒素（N₂O）は大気中に300ppbの濃度で存在する物質で、その削減が必要とされている。それはN₂Oが温室効果ガスの一つであり、さらにオゾン層に影響を与える物質だからである。

現在ではN₂Oの生成には生物学的硝化脱窒反応が大きく関与していると考えられており、硝化脱窒により窒素除去を行うような排水処理施設からもN₂Oが生成していると予想できる。そこで本研究室では特に排水処理に注目し、排水処理からのN₂O発生機構の解明および発生量の削減方法の確立を行っている。

排水処理からのN₂O発生量を抑えるには、（1）N₂Oの発生を抑える、（2）多量に発生したN₂Oを何らかの方法で除去する、といった方法が考えられる。今回の研究では後者の考え方にに基づき、脱窒過程でN₂Oの分解を行うことにより排水処理施設から大気中へのN₂O放出量を削減できると考えて、（1）高負荷脱窒リアクターのスタートアップ、（2）脱窒過程におけるN₂O還元速度の推定、を行った。

2. 高負荷脱窒リアクターのスタートアップとN₂O生成

2.1 実験装置と方法

用いたリアクターを図1に示す。四角で囲まれた部分で気体が循環し、リアクター内を攪拌するようになっている。

このリアクターを二組（A、B）用いて二系列の脱窒を行った。AとBで異なるのは基質のCOD/NO₃-N（以下C/N）比であり、AはC/N=3.5、BはC/N=2.5である。基質の組成を表1に示す。炭素源には酢酸、酢酸ナトリウムおよび酵母エキスをを用いた。窒素源には硝酸カリウム、リン分にはリン酸二水素カリウムを用いた。

その他の運転条件（SRT、HRT、pH、水温）はA、Bともに同じであり、それらを表2に示す。これまでの知見によると、基質も含めたこの条件下ではA、BともN₂Oをほとんど生成しないが、ややBの方が脱窒に要する有機物が不足する条件だと予想できる。

測定した項目と測定方法は表3の通りである。溶存態N₂Oの測定に用いたヘッドスペース法は、38mlバイアルに13mlのサンプルと2mlのヒビテン（殺菌剤）を入れよく振とうし、しばらく静置してからヘッドスペースの濃度を測るというものである。なお標準列も同様の測定をすることにより、得られたピーク面積を溶存態N₂O濃度に換算した。

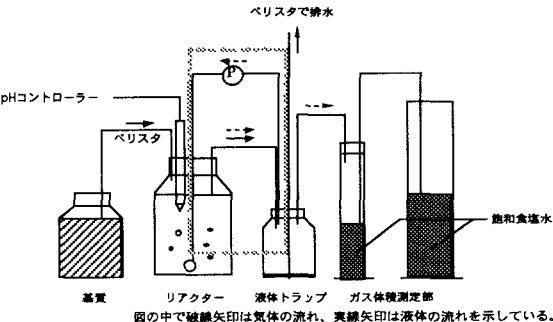


図1 脱窒リアクター

表1 基質の組成

基質成分	A	B
COD(mgO/L)		5000
NO ₃ -N(mgN/L)	1437	2000
PO ₄ -P(mgP/L)		200

表2 その他の運転条件

運転条件	A	B
SRT・HRT		10日
水温		20℃
pH		7～7.1

表3 測定項目と測定方法

測定項目	測定方法
気体N ₂ O	ECD *またはTCD
溶存態N ₂ O	ヘッドスペース法を用いてECDまたはTCD
N ₂ , CO ₂	TCD (GC-8A (Shimadzu 社製))
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	Waters Capillary Ion Analyzer (MILLIPORE社製)
TOC	TOC-500 (Shimadzu 社製)
MLSS	蒸発皿で蒸発乾固し, 105℃のオーブンで2時間乾固したのち測定
発生気体量	発生した気体をメスシリンダー内にトラップして体積を測定

* GC-8A (Shimadzu 社製), カラム充填剤: Polapak Q, キャリヤーガス: N₂, 検出器温度: 340℃, カラム温度: 70℃

2. 2 実験結果と考察

両リアクターの気相中のN₂O濃度の変化を図3.1に示す。どちらも運転開始後180日くらいでN₂Oがほぼ0%まで減少し定常状態になったようである。定常状態に達したときのその他の測定項目の濃度を表4に示す。なお, MLSSはどちらも約550mg/lであった。

定常状態における窒素分のマスバランスは図3.2に示した通りである。A, BのNO₃⁻除去率はそれぞれ90%, 73%であり, そのほとんどがN₂になっている。Bでは有機物が不足するためにNO₃⁻除去率が低くなっているうえ, NO₂⁻の生成が見られる。しかしA, BともにN₂Oはほとんど生成せず, 流入窒素分のN₂Oへの転換率はA, Bそれぞれ0.0025%, 0.0237%と低い値であった。

しかしどちらのリアクターでも定常状態になる前に高濃度のN₂Oを発生している。これはN₂Oを還元できる脱窒菌が優占し始めるまでに長い時間を要するためであろう(確認はせず)。しかし, 50%近いN₂O濃度は既存の研究に比べきわめて高いものであり, どんな要因によるのか調べる必要がある。今回の実験の準備に低濃度(COD=1000mgO/l)で運転していたときにはN₂O濃度は常に1%以下であったので, 基質が高濃度(COD=5000mgO/l)であることが原因かもしれない。

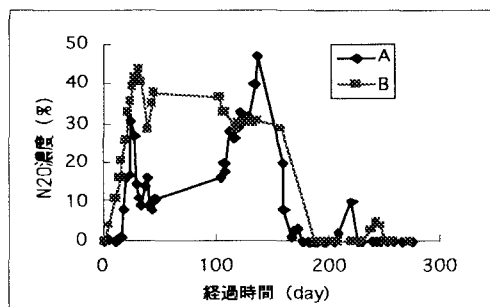
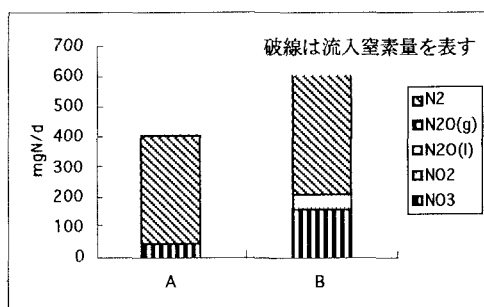
図3.1 リアクターA, BにおけるN₂O濃度の変化

図3.2 定常状態におけるN分のマスバランス

表4 定常状態における各濃度

	TOC(mgC/l)	NO ₂ ⁻ (mgN/l)	NO ₃ ⁻ (mgN/l)	溶存態N ₂ O(μg/l)	N ₂ (%)	N ₂ O(%)
A	30	10	140	20	78	0.001
B	20	140	550	100	71	0.02

3. 脱窒リアクターにおけるN₂O還元速度の推定

3. 1 実験装置と方法

前述の実験で定常状態に達したリアクターを用いた。基質やその他の運転条件はいっさい変えずに, 気体が循環している部分に気体N₂O(濃度100%)をシリンジで注入し, その後のN₂O濃度の変化を調べた。その他にNO₂⁻, NO₃⁻,

表5 N₂O分解実験の内容

実験No.	リアクター	N ₂ Oガス注入量 (ml)
No.1	A	20
No.2	A	50
No.3	B	20
No.4	B	50

TOCも測定した。実験は四種類行い、それぞれ用いたリアクターと注入したN₂Oの量は表5に示したとおりである。

3. 2 実験結果と考察

No.1とNo.2の結果を図4.1, 4.2に示す。N₂Oの還元が起こっている間、NO₂やNO₃、TOCには大きな変動は見られなかった。またN₂Oを20ml注入した場合は約4時間、50ml注入した場合は約10時間でA、Bどちらでも還元が終了して定常状態に戻った。

各分解実験においてN₂Oの還元速度を求めると表6のようになる。ちなみに定常状態におけるNO₃還元速度はA、Bともに10μgN/(mg VSS・h)前後であった。Aの方がBよりやや高いN₂O還元速度を示す。これはAの方が有機物を利用しやすいからであろう。また同一リアクターでも注入量が多いと還元速度が落ちているのが分かる。どの実験でもN₂O還元速度は4μgN/(mg VSS・h)以下であり、N₂OはNO₃ほどすばやく還元されないのか、有機物が制限因子となっているために値が低く抑えられているのか調べる必要があるだろう。

NO₃が残っているのにN₂Oが分解されていることから、N₂OはNO₂やNO₃に比べて還元されやすいと考えられる。しかしBでは有機物の不足によりNO₃が残っていることから、N₂Oを還元する際の有機物をどこから得ているのか調べる必要がある。

表6 各実験におけるN₂O還元速度

実験No.	生物量当たり還元速度 (μgN/(mgVSS・h))
No. 1	3.75
No. 2	2.88
No. 3	3.17
No. 4	2.01

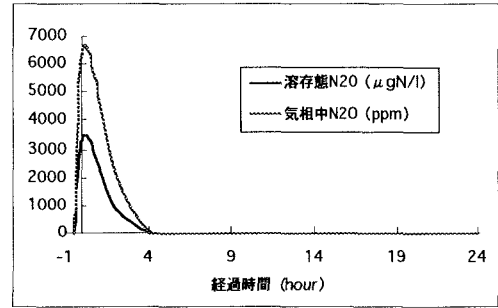


図4.1 実験1：ガス態N₂Oと溶存態N₂Oの経時変化

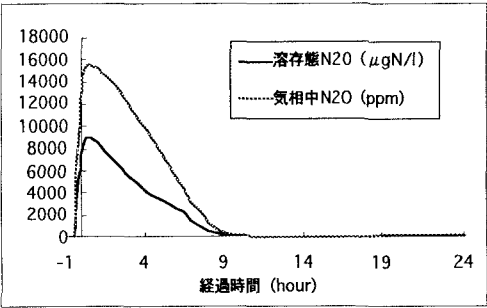


図4.2 実験2：ガス態N₂Oと溶存態N₂Oの経時変化

4. おわりに

今回の実験の結果のみでは外部から加えられたN₂Oが脱窒過程によってどれだけ還元されるかを詳しく知るまでには至っていない。しかし排水処理過程で高濃度のN₂Oが生成された場合に、生成したN₂Oを脱窒過程によって分解することによって大気中へのN₂Oの放出を抑えることができる可能性があることが分かった。最後に脱窒によるN₂Oの分解を詳しく知るための今後の課題を列挙する。

- N₂Oの最大還元速度の評価
- N₂O還元に使われる有機物の由来の解明
- N₂O還元の制限因子の決定
- 連続的なN₂O注入を行った際のN₂O還元速度の推定

5. 参考文献

1) 花木啓祐, 鄭紅, 松尾友矩 (1993) 脱窒における一酸化二窒素生成と操作因子の関係, 下水道協会誌論文集Vol. 30 No. 352, p30-42