

東京大学大学院 工学系研究科 ○中村 剛雄

同上

糸川 浩紀

同上

花木 啓祐

1.はじめに

亜酸化窒素(N_2O)は温室効果ガスのひとつであり、現在その大気中の濃度が年に 0.2～0.3%の割合で増加している¹⁾ことから、その発生量を削減することが求められている。 N_2O は、主に土壌・水域から硝化・脱窒反応により発生することが知られているが、近年になって排水処理における生物学的窒素除去プロセスである硝化・脱窒の過程からも発生しうることが明らかになってきた²⁾。

N_2O は、硝化反応では副産物として生成され、脱窒反応においては中間生成物として生成・分解を受けることが知られている。 N_2O の生成しやすい条件として、硝化においては、低DO、高濃度の $NH_4\text{-N}$ の存在などを、脱窒においては、酸素の存在、 $NO_2\text{-N}$ ・ $NO_3\text{-N}$ の蓄積、低C/N比などを過去の知見から挙げる事ができる³⁾。

本研究では、1)生物学的硝化・脱窒法による都市下水からの窒素除去過程からどの程度の N_2O が発生しうるかを評価すること、2)その発生メカニズムを明らかにすることにより N_2O の発生を制御する運転方法を提案すること、の2つを目的とし、実際の都市下水を用いて、検討を行った。

2 実験施設、装置

合流式下水道に接続された下水処理場内に、生物学的硝化・脱窒法により窒素除去を行うリアクター(容積 10 ㍓)を設置し、連続運転を行った。

本リアクターに供給した原水は、処理場の最初沈殿池に通される前の流入下水の一部で、最初沈殿池・スクリーン槽(滞留 4 時間)を通した後、20℃の恒温槽(滞留 1.7 時間)で受け、リアクターに導入した。

このリアクターは、図 1 に示すような単槽式の
もので、気相は密閉構造とし、槽内に浸せきた中空糸膜に
より固液分離を行った。好気工程と無酸素工程を交互に繰り
返すことによる窒素除去を意図したもので、図 2 のようなサイ
クルで運転した。すなわち、1) 空気曝気で槽内を十分に好
氣的に保った後、槽内の気相気体を循環させることで混合
液を攪拌し、好気工程終了では曝気するとともに処理水を引

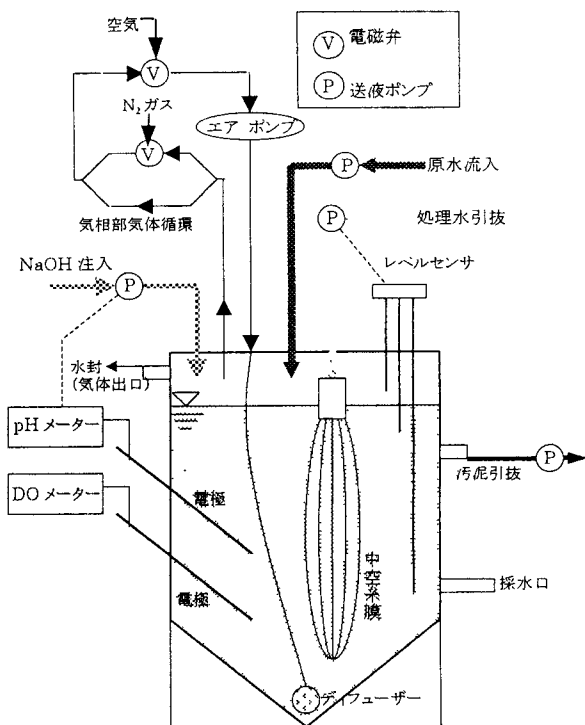


図 1: 実験に用いたリアクターの模式図

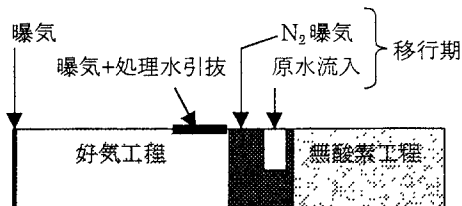


図 2:リアクターの運転サイクル

き抜く、2)その後、窒素曝気により槽内の DO を低下させるとともに、原水を投入する、3)槽内が十分に無酸素状態になったところで、窒素曝気を止め、内部気体を循環させて混合液を攪拌する、という 3 工程を 1 サイクル 2 時間で繰り返す方式である。なおこの先、以上の 3 工程を便宜上、「好気工程」、「移行期」、「無酸素工程」と呼ぶことにする。

種汚泥にはリアクターを設置した処理場の標準活性汚泥法を用いた処理系列の返送汚泥を用い、HRTを15時間、SRTを20日、水温を20℃に設定し運転した。その結果、MLSS 濃度は約 2,000mg/L で安定した。

なお、分析項目は、原水及び混合液の、溶解性 COD 濃度、NH₄-N 濃度、NO₂-N 濃度、NO₃-N 濃度、溶存 N₂O 濃度である。溶存 N₂O 濃度については、1)混合液をガラスバイアルに採取し、これに殺菌剤としてヒビテン(グルコン酸クロロヘキシジンの水溶液)を投入したものを、セプタムとアルミシールで密封する、2)ガスタイトシリンジでヘッドスペースの気体を分取し、電子捕捉検出器を検出器としたガスクロマトグラフに注入し、気相中のガス態 N₂O 濃度を求める、3)N₂O の溶解度⁴⁾を考慮して溶存態濃度を算出する、という方法で求めた。

3 結果と考察

97 年 12 月にリアクターの運転を開始し、水質モニタリングは 98 年 1 月から 2 月にかけて行った。流入原水水質は変動幅が大きかったが、溶解性 COD 濃度 50～100mg/l 程度、NH₄-N 濃度 10～20mgN/l 程度が標準的であり、リアクターの処理水水質はおおむね、溶解性 COD 濃度 30mg/l 以下、NO₃-N 濃度 10mgN/l 以下であった。

3.1 運転サイクル内の各態窒素成分の挙動

1 サイクルのリアクター内水質変化を 2 実験方法で分けた 3 工程ごとに見ていく。図 3 に一例として 1 サイクル内の各態窒素成分の典型的挙動を示したグラフを掲げる。

まず、「好気工程」では硝化反応が進行した、ただし、溶存 N₂O については蓄積する傾向にあった。つまり、硝化が良好に起こるときでも、N₂O の発生はある程度、避けられないことがわかった。

次に、好気工程から無酸素工程への「移行期」であるが、ここは DO が低下していく過程であり、原水流入により、槽内の NH₄-N 濃度が急増する。溶存 N₂O はこの時期、とくに原水流入時期に急増するケースが目立った。この時間帯は、硝化・脱窒両反応が起こり得、「酸素制限下での硝化」、「微量の酸素存在下での脱窒」という、両反応から N₂O が発生しやすい条件を有している。

最後に、「無酸素工程」では脱窒反応が起こった。脱窒反応の進行に伴い、溶存 N₂O は多くの場合、すみやかに分解された。しかし、NO₂-N、NO₃-N が蓄積した場合には、溶存 N₂O が分解されないこともあった。

3.2 環境中への N₂O 排出量の推定

本リアクターから大気中へ N₂O が排出される時期は、「好気工程終端(処理水引抜に合わせた曝気)」、「移行期(N₂ 曝気)」、「無酸

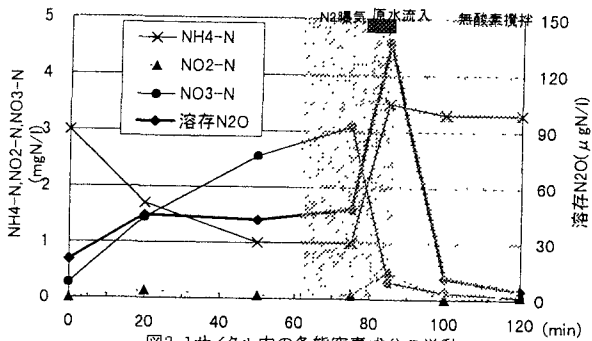


図3 1サイクル内の各態窒素成分の挙動
98年2月3日 12:30～14:30

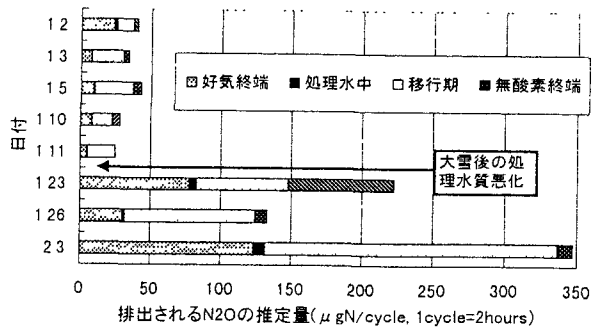


図4 環境中へ排出されるN₂Oの推定量
(好気60分+移行期・無酸素60分)

素工程終端(次サイクルの好気工程先頭での曝気時)」の 3 回に大別できる。また、処理水中に含まれる溶存態 N_2O として環境中に排出される分も考慮する必要がある。ここでは、各々の排出量を別個に推計することで 1 サイクルあたりの排出量を得た(図 4)。

「移行期」での N_2O の排出量が全排出量の半分以上を占め、場合によっては 8 割以上も占めた。好気終端からの排出量は「移行期」での N_2O 排出に比べると少ない傾向にあるが、決して無視できない量であった。溶存態として排出される量は無視できるほど少なかった。また、無酸素終端で排出される量は多くの場合において少なかったが、全体の排出量の 3 割程度を占めることもあった。この場合には、無酸素工程において NO_2-N の蓄積が認められた。

なお、流入無機窒素に対する N_2O 転換率には 0.03%~2.14%の幅があった。これは、Sumer らが標準活性汚泥法による下水処理場で得た N_2O 転換率約 0.001%⁵⁾に比べて大きな値である。

また、実験期間中の大雪の際に、一時的に原水濃度とリアクターの MLSS 濃度が低下すると同時に、処理水質が悪化し、 N_2O 排出量は急増した。処理水質は数日のうちに通常通りに戻ったが、 N_2O 排出量は 1 オーダーほど大きくなったまま推移した。

3.3 N_2O 発生抑制型の運転方法

以上の結果から、 N_2O の発生抑制には、「移行期」での N_2O 発生量が多大であることから、好気工程から無酸素工程への移行時に速やかに DO を低下させる必要があると言える。また、無酸素工程の時間を十分にとり、脱窒を完遂させれば、そこでの溶存 N_2O の分解が期待できることから、十分な長さの無酸素工程を確保することが重要であると考えられる。

4 今後の課題

本研究では N_2O 排出量の変動幅が大きかったが、流入原水の水質変動がその一因ではないかと考えられる。よって、 N_2O 排出量と原水水質を連続的にモニタし、両者の相関関係を調べる必要がある。

また、今回は単槽リアクターを用いたが、循環型の硝化・脱窒方式についても今後、検討していく予定である。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金(COE 形成基礎研究費)の補助を受けて行われた。

参考文献

- 1)IPCC(1994). Climate Change 1994 Radiative forcing of Climate Change and A Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios.Cambridge University Press
- 2)花木啓祐、鄭紅、市岡信也、松尾友矩(1994)。「生活排水の窒素除去過程で発生する一酸化二窒素」.土木学会第 2 回地球環境シンポジウム講演集 189-194
- 3)Granli.T. & O.C.Beckman(1994).Nitrous oxide from agriculture. Norwegian Journal of Agricultural Sciences Supplement No.12
- 4)Wilhelm.E., R.Battino & R.J.Wilcock(1976) Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. Chemical Reviews (77).219-229
- 5)Sumer E. A.Weiske.G.Benckiser & J.C.G.Ottow(1995).“Influence of environmental conditions on the amount of N_2O released from activated sludge in a domestic waste water treatment plant Experimentia(51).419-422