

B-5 実下水処理工程における運転条件の違いが亜酸化窒素の発生量に及ぼす影響

東京大学大学院 工学系研究科 ○中村 剛雄
同上 花木 啓祐

1.はじめに

温暖化ガスとして知られる亜酸化窒素(N_2O)は、 CO_2 比で約 300 倍の温暖化ポテンシャルを持ち、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ことから、その発生を抑制することが急務とされている¹⁾。 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^{2,4)}。

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-N の存在などを、脱窒においては、酸素の存在、 NO_2-N ・ NO_3-N の蓄積、低 C/N 比などを過去の知見から挙げることができる³⁾。

本研究では実下水を連続処理する硝化液循環型リアクターを導入し、1)リアクターにおける N_2O 濃度の程度、時間変動の様子はどうか、2)リアクター運転条件の変更が N_2O 発生量にどう影響するか、3) N_2O 濃度と他の測定指標との間に何か関係は見られるのか、の 3 つを明らかにすることを目的として、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、循環式硝化脱窒法により窒素除去を行うリアクターを設置し、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あり、これを、実験施設用に設けた最初沈殿

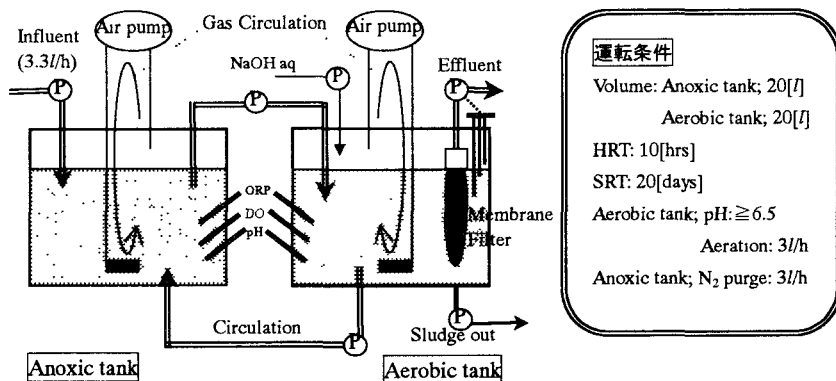


図 1: リアクターの模式図

池・スクリーン槽(滞留 4 時間)に通した後、20℃の恒温槽(滞留 1.7 時間)で貯留し、リアクターに導入した。

このリアクターの模式図を図 1 に示す。2 槽(各槽容積 20L)を直列につなぎ、前段を無酸素槽、後段を好気槽とし、好気槽から無酸素槽に硝化液を循環させた。気相は 2 槽とも密閉構造とし、無酸素槽には N_2 ガスを、好気槽には空気を外部よりそれぞれ毎時 3L のペースで送りつつ、各槽で内部気体を循環させて混合液の攪拌を図った。これにより各槽は完全混合の状態となった。SRT 制御は好気槽から混合液を引き抜くことにより、固液分離は好気槽内に浸せきさせた中空糸膜を用いることにより行った。また、好気槽にアルカリ剤として水酸化ナトリウム水溶液を加えることで槽内の pH を 6.5 以上に保った。尚、沈殿池を配していない構造のため、いわゆる沈殿池からの汚泥の返送はなく、汚泥は循環液とともに無酸素槽に返送された。

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 12 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。

分析・測定項目は、原水及び混合液の水質については、全 COD 濃度、溶解性 COD 濃度、T-N 濃度、 NH_4-N 濃度、 NO_2-N 濃度、 NO_3-N 濃度、pH、DO、酸化還元電位(ORP)であり、気体についてはガス態 N_2O 濃度である。ガス態 N_2O 濃度は、本リアクターの内部気体をオートサンプラを通すことで直接、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測定した。また、リアクターに外部より気体を送ってはいないが、内部気体に対するその影響は小さく、内部気体中のガス態 N_2O と混合液中の溶存態 N_2O とは気液平衡の状態にあることを予備実験により確かめた。尚、pH、DO、

ORP 及びガス態 N_2O 濃度については昼夜を問わず自動モニタリングを行い、2 時間おきのデータを得た。

3. 結果と考察

98 年 8 月にリアクターの運転を開始し、モニタリングは 99 年 1 月から 7 月にかけて行った。期間中、硝化液の循環率を流入原水に対して 100%、200%、400% の 3 段階に変化させ定常状態に達するまで、表 1 の通りに運転した。また、期間中の流入水水質、処理水水質を表 1 に載せた。

表 1: リアクターの運転条件および水質

実験期間		99/1/18～3/3	3/3～5/14	5/14～6/7	6/7～7/3
硝化液循環率		200%	100%	200%	400%
その他の条件		SRT=20[d]、HRT=12[h]、pH≥6.5			
流入水質	COD	期間中平均 155 [mg/l]、(最高 264－最低 68)			
	T-N	40 [mgN/l]、(55－14)			
	NH ₄ -N	18 [mgN/l]、(27－4)			
	NO ₃ -N、NO ₂ -N	どちらも平均 0 [mgN/l]			
平均処理水質	COD	12.6[mg/l]	11.8	14.5	14.0
	NH ₄ -N	0.1[mgN/l]	0.1	0.0	0.2
	NO ₃ -N	9.8[mgN/l]	10.6	8.0	9.2
	NO ₂ -N	0.5[mgN/l]	0.1	0.5	0.3

※本リアクターにおいては後段に第二脱窒槽を配していないため、好気槽水質を処理水水質として載せた。

3.1 N_2O 濃度の程度及び時間変動、硝化液循環率の違いが N_2O 濃度に与える影響

リアクターを運転しながら、好気槽、無酸素槽それぞれについて昼夜を問わず 2 時間おきにガス態 N_2O 濃度をモニタリングした。この結果まず、 N_2O 濃度は一日のうちでも大きく変動しうることがわかった。 N_2O 濃度の経時変化の一例として、実験期間中 N_2O 濃度の変動が激しかった時期(99 年 2 月上旬、循環率 200%)の様子を図 2 に掲げる。実験期間中、経時変化がさほど顕著でない時期もあったが、 N_2O 濃度のモニタリングに際して一日数回程度の単発のモニタリングでは不十分であり、ある程度時間的に継続してモニタリングする必要があるということが言える。

このように刻々変動する N_2O 濃度を表 1 で示した運転条件間で相互比較するため、循環率別に、モニタリングした N_2O 濃度のデータを 2ppm の階級幅でヒストグラムにし、それをもとに確率密度分布図を作成した(図 3)。また、基本統計量を並べたものが表 2 である。これらの図表から N_2O 濃度の特徴として、1)無酸素槽に比べて好気槽のほうが総じて濃度が高いことが挙げられる。これより、 N_2O はおおむね好気槽で発生し、無酸素槽で分解を受けていることが示唆さ

表 2: N_2O 濃度データ[ppm]分布の基本統計量

	循環率 100%		200%		400%	
	無酸素	好気	無酸素	好気	無酸素	好気
平均値	0.80	1.63	4.87	4.81	2.91	5.98
中央値(メジアン)	0.59	1.15	2.00	2.52	0.69	5.53
最大値	30.47	6.92	96.76	44.26	96.73	26.97
標準偏差	1.62	1.23	11.00	5.93	10.92	4.27
尖度	278.83	0.20	39.37	9.57	50.71	7.42
歪度	15.55	0.90	5.82	2.63	6.67	2.18
データ総数	409	411	418	418	116	117

・尖度: 分布の尖りの程度。この値が 3 より大きいと、正規分布より尖っている。
・歪度: この値がプラスに大きいほど、分布の右裾が長い。

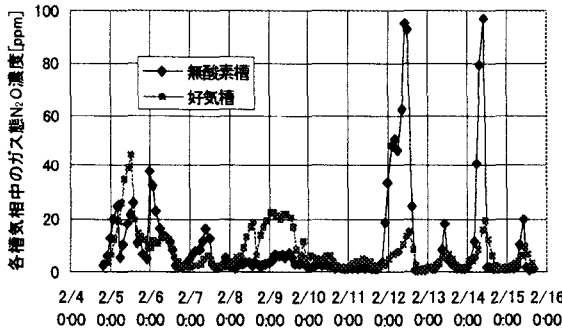


図 2: 各槽中のガス態 N_2O 濃度の経時変化の一例

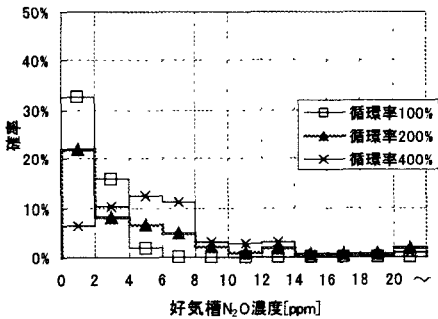
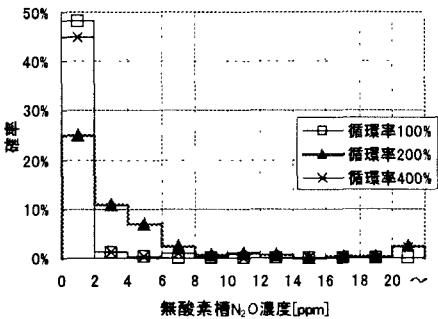


図 3: 循環率別の N_2O 濃度の確率密度分布

れ、これは、水落らが循環式硝化脱窒プロセスより得た結果⁴⁾を支持するものである。しかし、2)無酸素槽においては図2の例のように濃度が突発的に急上昇することがあった。全体としては3)無酸素槽、好気槽とも循環率100%の時がもっとも濃度が低い、4)好気槽については循環率が高くなるにつれて濃度分布の中心が高濃度方向に移っていくことが N_2O 濃度の特徴として挙げられる。

3.2 N_2O 濃度と他の測定指標との関係性

3.1 で見たように、無酸素槽においては総じて N_2O の濃度は低いながらも、 N_2O 濃度が突発的に急上昇する現象がまま見受けられた。図3からは20ppm以上の濃度が測定された頻度は全データに対し数%未満に留まっていることがわかるが、濃度が一気に100ppm近くにまで上昇することもあるため、この濃度上昇には注意が必要である。このような多量の N_2O の発生が継続的に生じないように管理を行うことが必要である。

ところで、無酸素槽における N_2O 濃度とORP値との関係を図にしてみたのが図4であるが、これより、 N_2O 濃度が極端に高いときには必ずORPがおよそ300mVより大きくなっていることが明らかである。もっとも、ORPが300mVを超えても N_2O 濃度が高くない場合もある。

無酸素槽において還元反応である脱窒反応がうまく進行しないと、その結果としてORPが高くなる。実際、ORPが300mVよりも高いときには硝酸が槽内に一時的に蓄積しており、脱窒反応があまり進行していなかった。つまり、脱窒が不完全であることが N_2O が大量に発生することの条件となる一方、脱窒を完遂させるようにすれば N_2O の発生は少なく、 N_2O の分解が無酸素槽でおこなうことが示唆され、無酸素槽においてORPは脱窒反応の進行状態と多量の N_2O 発生の危険性を示す指標になりうると考えられる。

また、実際にこのような多量の N_2O の発生が無酸素槽で生じるのは、それに先だってまとまった降水がある場合が多かった。降水による初期汚濁物質の流入の影響というよりは、降水による下水の希釈効果が原因として考えられる。リアクターに流入する有機物が不足し脱窒の進行に支障をきたすと考えられるからである。

一方、好気槽においては N_2O 濃度とORPとの間に目立った関係性は見られず、ORP以外の指標については好気槽、無酸素槽ともに N_2O 濃度との関係性は見いだせなかった。

4.今後の課題

3.2 でみた無酸素槽における N_2O とORPとの関係はまだモニタリングの結果という域を出ていない。ORPの値を積極的にコントロールすることで突発的な N_2O の発生を抑えることが出来るのかを調査していく必要がある。

また、本研究では硝化液の循環率を変えて N_2O の発生を追ったが、今後はSRT、HRTを変更した状況の下で同様の検討を行い、SRT、HRTが N_2O の発生にどう影響するかについても検討していく予定である。

謝辞：本研究は文部省科学研究費補助金(COE形成基礎研究費)の補助を受けて行ったものである。

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 Bøckman(1994). Nitrous oxide from agriculture, Norwegian Journal of Agricultural Sciences Supplement No.12
- 4) 水落元之、稲石高雄、市川雅英、大石亮、木持謙、稲森悠平(1999)、「生物学的嫌気好気活性汚泥法における N_2O 発生に及ぼすSRT、DOの影響」、水環境学会誌、(22)、145-151

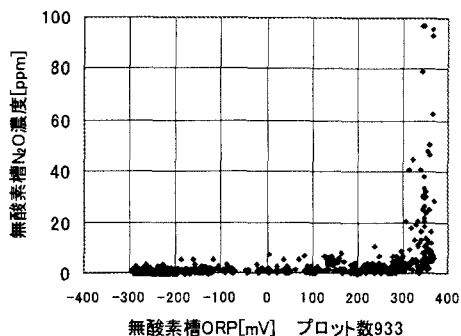


図4: 無酸素槽における N_2O 濃度とORPとの関係
硝化液循環率によらずORPと N_2O 濃度との関係は同じような分布になっていたため、循環率を区別せずにプロットしている。