30. 固定化担体を用いた窒素除去法からの温室効果ガスの放出特性

CHARACTERISTICS OF GREEN HOUSE EFFECT GAS EMISSION FROM NITROGEN REMOVAL PROCESS WITH IMMOBILIZED NITRIFIERS

鈴木穣* 竹廣喜一郎** 古栃裕規***
Yutaka SUZUKI*, Kiichirou TAKEHIRO**, Hironori FURUTOCHI***

ABSTRACT; A nitrogen removal process with immobilized nitrifiers is expected to be adapted in wastewater treatment plants of big cities, because it can save space for the nitrogen removal. Nitrous oxide (N_2O) gas emission from the process was investigated using a pilot plant to prevent the increase of N_2O production. Through the experiment complete nitrification was achieved, and if NO_3-N was denitrified in the anoxic tank N_2O production was kept low (0.043 g N_2O –N/d). However, during the periods with low water temperature or diluted influent, where denitrification rate was decreased and NO_3-N remained in the anoxic tank, N_2O production increased to 0.60 g N_2O-N/d. Maintaining denitrification rate is important for the low N_2O production.

KEYWORDS; Nitrous oxide, wastewater treatment, nitrogen removal, immobilized nitrifiers.

1．はじめに

二酸化炭素の増加による地球温暖化の可能性とともに、メタン、一酸化二窒素（以下 N_2O）、フロンといった微量成分ガスの増加による温室効果への寄与が指摘されている。これらのガスは、大気中の濃度は低いものの、1分子あたりの赤外線放射加熱量が、二酸化炭素に比較してメタンで 10 倍、N_2O で 100 倍のオーダーと大きく、温室効果が高いのが特徴である。

これらの温室効果ガスのうち N_2O については、これまでに下水処理場の水処理系と汚泥処理系ごとに放出量調査を行い、下水汚泥焼却施設からの N_2O 放出量が大きいといった傾向が明らかになっている[1),2)]。しかしながら、水処理プロセスにおいても、処理条件によっては N_2O が高い変換率で生成されている例[3)]が見られることから、N_2O 生成の原因解明とその削減方策を検討することは重要である。

これまで活性汚泥タイプの窒素除去法について、N_2O 生成の影響因子とその制御方法が研究され[4)-7)]、有機物／NO_3-N 比や SRT, DO 濃度、NO_3-N 濃度などと生成量の関係や生成量削減方策が検討されている。今後、東京湾など内湾の富栄養化防止を目的に、下水処理場に窒素除去が求められることが考えられることから、活性汚泥による窒素除去法について、N_2O 生成の制御方法を整備していくことは重要である。それとともに、大都市域においては、処理場敷地の制約から固定化担体を用いた窒素除去法（以下、固定化処理法と呼ぶ）を適用することも想定されるため、固定化処理法に関する N_2O 放出特性を把握し、対策を検討することも重要な課題である。

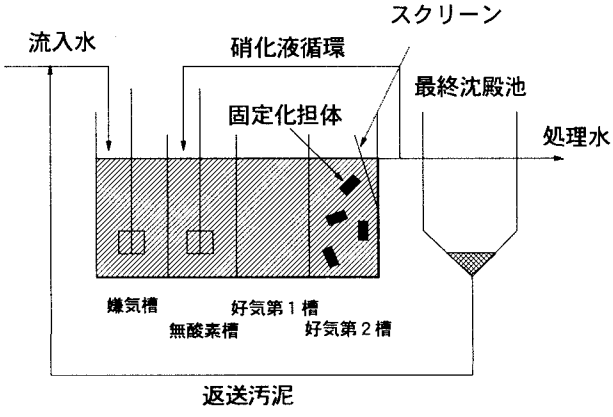
以上のことから、筆者らは、パイロットプラントを用いて固定化処理法からの N_2O 放出特性に関する実験的検討を行ったので、ここに報告する。

*建設省土木研究所三次処理研究室 Adavanced wastewater treatment div., Public Works Research Institute, Ministry of Construction. **福岡市下水道局 Sewerage Bureau, Fukuoka City. ***福岡市農林水産局 Agriculture, Forestry and Fisheris Bureau, Fukuoka City.

2．実験方法

2．1　実験装置

実験には、茨城県霞ヶ浦浄化センター内の建設省土木研究所湖北総合実験施設に設置してある固定化処理法パイロットプラントを用いた。処理方式は、好気タンクに結合法固定化担体を添加した嫌気-無酸素-好気法である。パイロットプラントの概要を図－1に、また、その諸元および担体仕様を表－1，表－2に示す。



図－1　固定化処理法パイロットプラントの概要

表－1　パイロットプラントの諸元

反応槽全容積	10 m^3
反応槽水深	2 m
固定化担体の添加率（見かけの体積比）	40 %

表－2　担体仕様

材質	ﾎﾟﾘﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ
比重	1.025g/cm3
形状	円筒形
長さ	5mm
外径	4mm
かさ比重	0.271g/cm3

2．2　実験条件

パイロットプラントへの流入水としては、実施設（霞ヶ浦浄化センター）の一次処理下水を用い、 表－3に示すような運転条件で、冬期を含む約8ヶ月間の連続処理運転を行った。

表－3　実験条件

流入水量		30 m^3/d
滞留時間		計 8 h
（嫌気，無酸素，好気第１・第２の各槽）		(2 h)
汚泥返送比（対 流入水量）		0.5
硝化液循環比（対 流入水量）		1.5
SRT		14 d
曝気風量	好気第１槽	1.6～6.4 m^3/h
	好気第２槽	13 m^3/h

2．3　試料の採取と分析

(A) 水質分析

固定化処理法における硝化・脱窒特性を把握するため、約1回／週の割合で流入水、処理水およびパイロットプラント各槽から試料を採取し、流入水および処理水についてはCODcr, Kj-N, BOD, SS を測定するとともに、全試料についてメンブレンフィルターでろ過を行ったのち、 NH_4-N, NO_2-N, NO_3-N, CODcr の分析を行った。

測定法は、NH_4-N についてはインドフェノール青吸光光度法、NO_2-N については N-(1-ナフチル)エチレンジアミン吸光光度法を用いた。NO_3-N は銅・カドミニウムカラムにより NO_2-N に還元した後、前記測定法により測定した。

(B) ガス分析

固定化処理法からの N_2O 放出量を把握するため、約1回／週の割合で、好気槽の空気量を測定するとともに、排出ガスを採取してECD-GC（島津製作所 GC-8A）によりうり N_2O 濃度を測定した。

また、処理プロセス内での N_2O の収支を調べるため、排出ガス測定時に合わせて適宜、プロセスの各位置から下水あるいは混合液試料を採取し、加圧式のメンブレンフィルターろ過を行ったのち、液中に溶存している N_2O をヘッドスペース法により測定した。また、嫌気槽および無酸素槽の水面から放出される N_2O 量を把握するため、フロート付きチャンバーを水面に設置し、一定時間後のチャンバー内 N_2O 濃度を測定した。

3．　調査結果

3．1　固定化処理法における処理状況

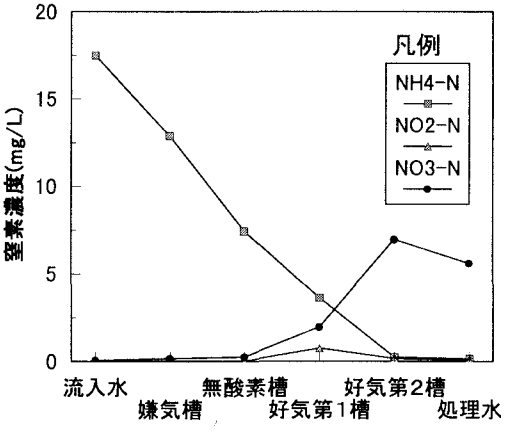
高水温および低水温期における固定化処理法の各槽内水質を、それぞれ図－2と図－3に示す。

高水温期（図－2）においては、好気第2槽から循環された NO_3-N が無酸素槽においてほぼ完全に脱窒されていた。また硝化に関しては、活性汚泥だけが存在する好気第1槽と担体共存の好気第2槽の両方において反応が進行しており、また、好気第2槽の方の硝化速度が幾分大きめであることから、活性汚泥および担体ともに、硝化能力を有していると考えられる。

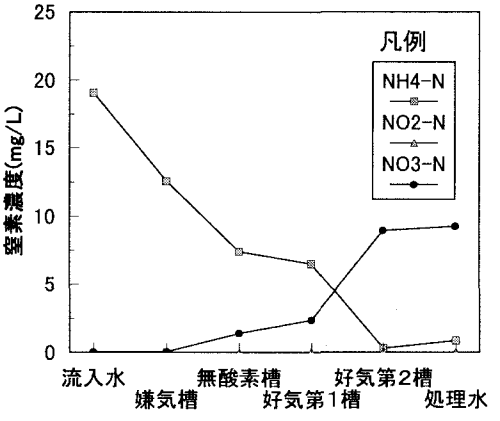
一方、低水温期（図－3）においては、水温が14℃に低下したため脱窒速度が低下し、無酸素槽内に NO_3-N が残留した。また、硝化に関しては、好気第1槽の窒素濃度変化からわかるように、活性汚泥の硝化能力がごく小さくなっているのに対し、好気第2槽の硝化能力は大きく保たれていた。

以上のように、本研究で用いた固定化処理法パイロットプラントでは、プロセス全体の硝化能力は変わらないものの、活性汚泥の硝化能力が高水温期と低水温期で大きく変動しており、また、無酸素槽の NO_3-N 濃度レベルも季節により変動している。

なお、実験期間中の好気槽 DO 濃度は、第1槽で 0.5～5.0 mg/L、第2槽で 2.4～4.5 mg/L であった。



図－2　高水温期における固定化処理法の各槽内水質（水温：24℃）



図－3　低水温期における固定化処理法の各槽内水質（水温：14℃）

3．2　N_2O の生成・放出機構

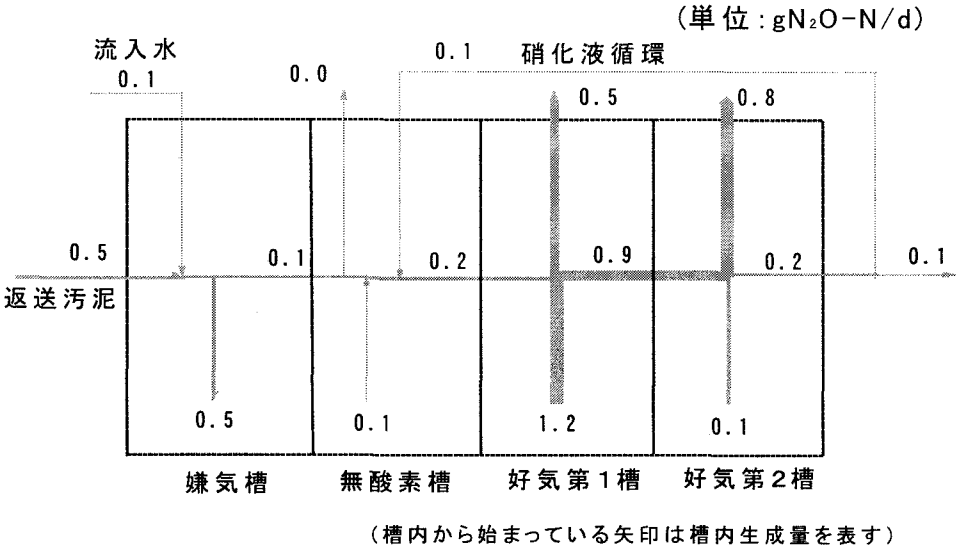
図－2および図－3の各時期に対応した固定化処理法の N_2O 収支を、図－4および図－5に示す。図において、槽内から始まっている矢印は N_2O が生成されていることを表す。なお、槽内で生成あるいは消失する N_2O 量は、各槽ごとの収支計算から求めた。

図－4は、高水温期において脱窒が良好であった場合の N_2O 収支を示したものである。返送汚泥としての負荷は少なく、無酸素槽での生成量も小さい。好気槽第1槽で生成された N_2O が、第1槽と第2槽から曝気空気とともに大気に放出されており、処理水に溶存して流出する量はわずかである。

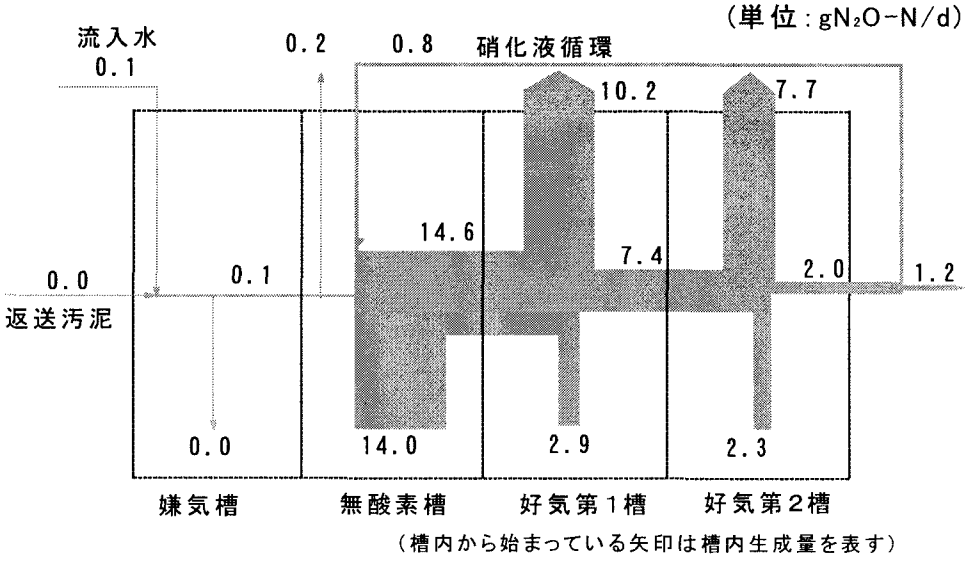
全 N_2O 放出量は 1.3 gN_2O-N/d であり、これを流入水量あたりで表すと 0.043gN_2O-N/ m^3、流入 T-N の N_2O への転換率で見れば 0.17%となっている。

図－5は、低水温期において無酸素槽での脱窒が悪化した時期の N_2O 収支であり、脱窒が良好であった図－4とは大きく異なった傾向を示している。最大の相違点は、無酸素槽において大量の N_2O が生成されていることである。この N_2O が無酸素槽で大気に放出されることなく次の槽に移流し、好気槽で曝気を受けて大気中に放出されている。また、好気槽で生成される N_2O 量も、高水温期に比べると大きくなっている。

大気への全放出量は 18.1 gN_2O-N/d であり、これを流入水量あたりで表すと 0.60gN_2O-N/ m^3 となり、図－４の場合の 14 倍ほどにもなっている。この N_2O として放出された窒素量は、反応槽に流入した全窒素量の 2.0%に相当する。



図－４　高水温期における N_2O 収支（水温：24℃）



図－５　低水温期における N_2O 収支（水温：14℃）

以上のことから、N_2O の生成場所は好気槽と無酸素槽であり、特に脱窒速度が低下して無酸素槽中に NO_3-N が残留するようになれば、脱窒の中間生成物である N_2O が高濃度に蓄積されるようになるものと考えられる。

３．３　N_2O 放出量の年間変動と影響因子

図－６に、好気槽からの N_2O 放出量および無酸素槽における NO_3-N 濃度の年間変動を示す。なお N_2O 放出量は、流入 T-N 量に対する N_2O-N 量の割合（N_2O 転換率）として表している。

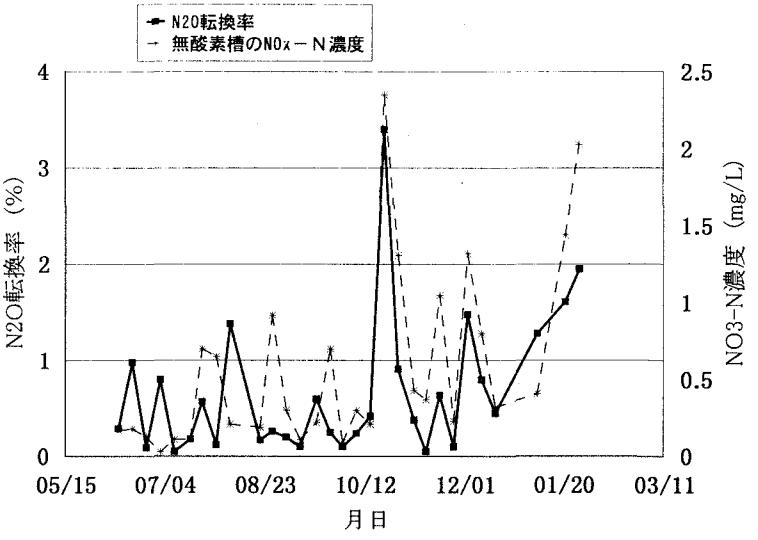
５月から９月にかけては、無酸素槽における NO_3-N 濃度が低く、N_2O への転換率も１％程度以下に抑えられている。しかし１０月以降、無酸素槽に NO_3-N が残存するようになると、高い N_2O 転換率が見られるようになった。これは、「３．２　N_2O の生成・放出機構」の N_2O 収支の特徴から類推すると、無酸素槽において、NO_3-N 残存に起因して多量の N_2O が生成されたことによると考えられる。なお、図－６の全期間における平均 N_2O 転換率は、0.7%であった。

図－７に無酸素槽の NO_3-N 濃度と流入 T-N の N_2O への転換率の関係を示す。

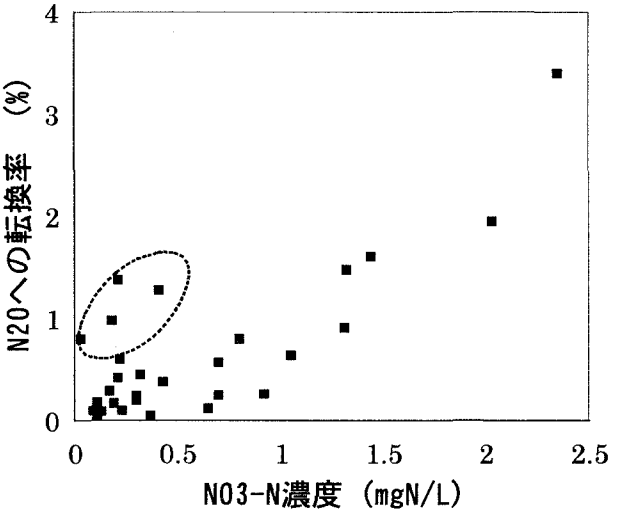
NO_3-N 低濃度域においてデータのばらつきがあるものの、NO_3-N 濃度が高いほど N_2O 転換率も高くなる傾向が見られた。このため、N_2O の生成を抑制するには、低水温時において NO_3-N が残留しないように脱窒を確実に進行させる必要がある。このための手法として、無酸素槽の容量を大きく取る、あるいは、有機物負荷が律速になっているような場合には、負荷を増大させることによって脱窒速度の改善を図るなどの方策が考えられる。

なお、NO_3-N 低濃度域においても、図中の点線で囲んだデータのように、N_2O 転換率の高いものがある。これらは、脱窒不良以外にも N_2O 生成に影響を与える因子があることを示している。

表－４に、N_2O 収支から計算される好気第１・２槽における N_2O 生成



図－６　流入 T-N の N_2O への転換率および無酸素槽 NO_3-N 濃度の年間変動



図－７　無酸素槽 NO_3-N 濃度と流入 T-N の N_2O 転換率の関係

表－４　N_2O 生成量に関する好気第１・２槽の比較

	生成 N_2O の流入 T-N に対する割合(%)	
月日	好気第１槽	好気第２槽
8/20	0.16	-0.03
9/03	0.18	0.02
10/16	0.61	0.07
11/06	0.31	0.02
11/13	0.38	0.04
12/03	-0.54	0.60
2/04	0.33	0.26

量を、流入 T-N 量に対する割合として示す。一部の例外を除いて、好気第１槽での生成量が第２槽のそれより大きくなっていることから、図－７の点線囲みのデータは、好気第１槽で生成される N_2O 量が影響している可能性がある。今後、固定化処理法における N_2O 生成量を抑制するには、活性汚泥の好気状態での N_2O 生成機構について、詳細に検討する必要がある。

４．まとめ

固定化担体を用いた生物学的窒素除去法における N_2O 放出量および N_2O 収支を測定することにより、以下の放出特性が明らかになった。

（１）良好な脱窒が行われている場合には、N_2O は主として好気槽で生成され、基本的にその放出量は少ない。

（２）低水温期において脱窒速度が低下し、無酸素槽に NO_3-N が残存した場合に、無酸素槽で大量の N_2O が生成された。

（３）無酸素槽で生成された N_2O は、大気に放出されることなく次の槽に移流し、好気槽での曝気によって大気中に放出された。

（４）年間を通したデータから、無酸素槽の NO_3-N 濃度が高いほど、N_2O の放出量が大きかった。

（５）N_2O の放出量抑制のためには、水温低下時においても十分に脱窒が進行するように、無酸素槽容量を大きく確保する必要がある。

（６）無酸素槽における NO_3-N 濃度が低い場合でも、高い N_2O 放出量が測定される場合がある。今後は、活性汚泥から好気状態で生成される N_2O について、詳細に検討する必要がある。

参考文献

１）建設省土木研究所(1994)平成５年度下水道関係調査研究年次報告書集，土木研究所資料，第 3294 号，pp.105-111

２）松原誠，平山孝浩，若杉康宏，吉川開二(1998)下水汚泥流動焼却炉における N_2O, NOx の挙動解明および削減に関する研究，下水道協会誌論文集(No.19)，Vol.35, No.425，pp.57-72

３）建設省土木研究所(1998)平成９年度下水道関係調査研究年次報告書集，土木研究所資料，第 3606 号，pp.119-113

４）花木啓祐，H. Zheng，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, pp.30-41

５）糸川浩紀，花木啓祐，松尾友矩(1995)間欠曝気をおこなうし尿処理施設における硝化・脱窒過程からの亜酸化窒素の発生と制御，環境工学研究論文集，Vol.32，pp.311-319

６）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，Vol.22, No.2, pp.145-151

７）Keisuke Hanaki and Takeo Nakamura (2000) Nitrous oxide production in nitrogen removal process treating domestic sewage from combined sewer system, Proceedings of the COE Symposium on Establishment and Evaluation of Advanced Water Treatment Technology Systems Using Funcions of Complex Microbial Community, Department of Urban Engineering, The University of Tokyo, March, 2000, pp.249-260