

〈ノート〉

酸化還元電位 (ORP) による N₂O 抑制制御方式の開発山野井 一郎¹⁾, 武本 剛²⁾, 田所 秀之²⁾¹⁾ (株)日立製作所 日立研究所 (〒319-1221 日立市大みか町 7-1-1 E-mail: ichiro.yamanoi.rt@hitachi.com)²⁾ (株)日立製作所 情報制御システム社 (〒319-1293 日立市大みか町 5-2-1 E-mail: takeshi.takemoto.ay@hitachi.com)

概要

水処理工程から放出される N₂O ガスを低減する制御方式の確立を目的に、嫌気好気活性汚泥法の下水処理場および実験装置により、生物反応槽の水質と N₂O ガス放出特性の関係を調べた。その結果、硝化率 (=NO₃-N 濃度/(NH₄-N 濃度+NO₃-N 濃度)×100[%])は、酸化還元電位 (ORP) により平均誤差 3.9% で推定でき、好気槽から放出される N₂O ガス量は硝化率に対して極大値を持つ傾向が示された。この極大値を回避するよう、ORP を指標とした硝化抑制あるいは硝化促進の制御方式を、実験装置を用いて検証した結果、いずれにおいても N₂O を低減でき、低減率は最大 34% となった。

キーワード：温室効果ガス、一酸化二窒素 (N₂O)、酸化還元電位 (ORP)、硝化、制御

原稿受付 2011.4.28 原稿受理 2011.6.27

EICA: 16(2-3) 28-37

1. はじめに

環境問題への対応が必須となった昨今、下水処理場においても、公共水域へ放流する処理水の水質向上に加え、温室効果ガス削減への取り組みが推進されている。下水処理場から放出される温室効果ガスには、消費電力由来の CO₂ や、汚泥燃焼や水処理曝気槽由来の一酸化二窒素 (N₂O) がある。このうち、水処理過程で放出される N₂O は、下水処理場全体の温室効果ガスの約 9% を占める¹⁾ ことから、水処理過程では、処理水水質の向上と消費電力低減に加えて、N₂O ガスの放出を低減する運転が求められており、制御手法の開発が望まれる。

処理水水質の向上を少ない消費電力で管理する目的で、様々な制御指標が用いられてきた。一般的な制御指標として、安価な測定器で計測可能な溶存酸素濃度 (DO) や酸化還元電位 (ORP) がある²⁾。DO を制御指標として用いる場合、例えば、好気槽末端の DO を一定値以上に保つことで、微生物の活性を維持し、有機物・りん除去や硝化反応を制御する。ORP は嫌気状態の保持に関する制御指標として、一定値以下に管理してりん除去を適正化する目的で使われることが多い。

近年、水質をさらに高度に制御する技術開発が進められている。例えば、無酸素槽の ORP 値を用いた酢酸添加制御³⁾ や、嫌気槽、無酸素槽、好気槽の ORP 値を制御して窒素・りん除去を管理する技術⁴⁾ が提案されている。また、DO 計に加えてアンモニア計を用

いて硝化を高精度で制御し、消費電力低減を図る技術⁵⁾ や、DO 代替指標として電気伝導率を用いて、流入下水の変動に早期に対応するフィードフォワード制御⁶⁾ が提案されている。

水処理過程で放出される N₂O ガスに関しては、実態調査が進められている。N₂O は、硝化反応の副生成物、脱窒反応の中間生成物として溶存態として生成する。生成した溶存 N₂O は曝気などによりパージされ、N₂O ガスとして大気中に放出される。実験室や下水処理場での実験および実態調査により、N₂O の生成に影響を与える因子として、SRT, NO₂-N, DO, 硝化量などが報告されている⁷⁻⁹⁾。

これらの知見に基づき、N₂O 抑制制御技術の検討¹⁰⁾ や、制御に用いる N₂O ガス連続測定計の新規開発¹¹⁾ が進められているが、利用実績のある安価な計測器を用いた N₂O 抑制制御方式の確立には至っていない。

そこで本研究では、実用的な N₂O 抑制制御方式の確立を目的として、下水処理場および実験装置の生物反応槽からの N₂O ガス放出特性と、一般的な制御指標である DO および ORP との関係を調べた。そこで得られた制御指標による N₂O ガス抑制制御方式の制御効果を、実験装置を用いて確認した。

2. N₂O 生成メカニズム

Fig. 1 に活性汚泥処理における N₂O の生成経路を示す。N₂O は、生物反応槽において好気条件下で進

行する硝化反応の副生成物、無酸素条件下で進行する脱窒反応の中間生成物として生成する¹²⁾。硝化反応では、1)アンモニア酸化菌が酸素制限条件下において、亜硝酸を還元する際に生成される、2)ヒドロキシルアミンと亜硝酸が関与した化学的な反応により生成される、という2つのメカニズムが考えられている¹³⁾。ここで生成したN₂Oは、好気槽の曝気でパージされることで大気中に放出される。脱窒反応では、N₂Oは中間生成物である。脱窒反応の進行が阻害されると、N₂Oで反応が停止し、生成したN₂OはN₂とともに大気中にガス態として放出されると考えられる。

以上のメカニズムから明らかなように、N₂Oガスは嫌気槽と好気槽のいずれにおいても生成するが、本報では、好気槽から生成するN₂Oガスを対象としてN₂O抑制制御方式を構築した。これは、嫌気好気活性汚泥法のH市I処理場における予備実験で、嫌気槽に浮かべたチャンバー内のN₂O濃度の変化より、嫌気槽から放出されるN₂Oガス放出量を算出したところ、好気槽と比較して極めて少量であったためである。

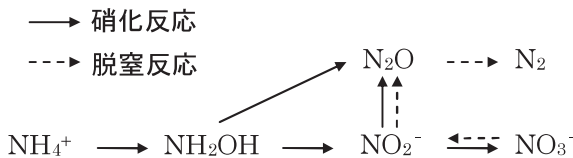


Fig. 1 Nitrification and denitrification reactions

3. 研究方法

本研究では、下水処理場および実験装置の生物反応槽からのN₂Oガス放出特性を調査し、N₂Oガスの制御に適切な制御指標を探索した。次に、得られた制御指標によるN₂Oガス抑制制御方式の制御効果を、実験装置を用いて確認した。

3.1 N₂Oガス放出特性調査

調査対象を、嫌気好気活性汚泥法の下水処理場および実験装置とした。詳細を以下に示す。

(1) 下水処理場

調査対象としたN市A処理場の概要をTable 1に示す。処理方式として、りん除去を目的とした嫌気好気活性汚泥法を採用している。試料を採取した生物反

Table 1 Surveyed wastewater treatment plant

| 処理人口 | 処理水量 | 処理方式 |
|---------|--------------------------|------------------------------|
| 41,600人 | 38,000 m ³ /日 | 嫌気好気活性汚泥法 (嫌気槽2槽 + 好気槽7槽) |

Table 2 Operating conditions

| 調査日 | 原水 NH ₄ -N | HRT | MLSS | 水温 |
|-------------------------------------|-----------------------|---------|------------|--------|
| 2010/2/10 16:00~ 2010/2/11 15:00 | 8.4~30.2 mgN/L | 11.5 時間 | 1,650 mg/L | 16.7°C |

応槽は嫌気槽2槽、好気槽7槽で構成されている。試料採取時の条件をTable 2に示す。調査は2月に通日で実施した。

試料の採取地点をFig. 2に示す。水質試料については、流入水、嫌気第1,2槽、好気第1,3,5,7槽の活性汚泥懸濁液および沈殿池出口の処理水を2時間毎に採取した。採取した水質試料は、直ちに5種ろ紙でろ過し、ろ液を分析試料とした。ガス試料については、前述の予備実験で嫌気槽からのN₂Oガス放出が好気槽と比較して極めて少量であったため、好気槽のみの採取とした。採取地点は、好気第1,3,5,7槽の水質試料と同一の地点とした。好気槽の水面に設置したチャンバーを通じて放出ガスをテドラーバッグ(容量10L)に回収し、N₂Oガス濃度をN₂Oガス分析計(HORIBA:VA-3000)によって測定した。N₂Oガスの放出に影響する指標を探索するため、試料採取時に試料採取箇所のDOおよびORPを測定した。なお、最終沈殿池は他の系列と共用であるため、本報では、N₂Oガス放出特性の評価には、処理水の代替として好気第7槽の上澄み液を用いた。

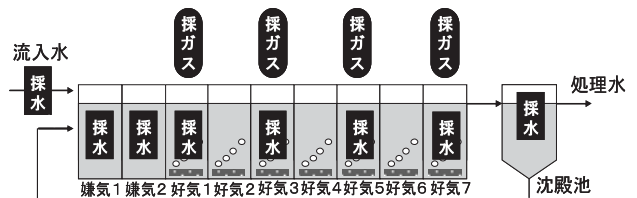


Fig. 2 Sampling points in surveyed wastewater treatment plant

(2) 実験装置

N₂Oガス放出特性の調査およびN₂O抑制制御実験に用いた実験装置をFig. 3に示す。装置は、有効容積60Lの生物反応槽と30Lの最終沈殿池で構成される。処理方式は嫌気好気活性汚泥法で、嫌気槽1槽、好気槽3槽である。実験装置をH市I処理場(嫌気好気活性汚泥法)に設置し、同処理場の好気槽から採取した活性汚泥懸濁液で満たし、原水として同処理場の最初沈殿池流出水を連続供給した。この原水と処理水(実験装置の最終沈殿池上澄液)および好気槽の各槽から放出される気体を、上述した下水処理場の場合と同様に採取し、分析した。採取は、主に6時から23時に実施し、採取間隔は最短1時間とした。DOとORPは、好気第3槽で連続計測した。ブローは手で制御可能で、風量を各好気槽に均等に配分した。

実験装置を用いた N₂O ガス放出特性調査では、水質と N₂O ガス放出量に対する送気量の影響を調べた。Table 3 に実験条件を示す。原水流量と返送比は一定としたが、通日の実験のため原水水質は変動した。HRT は、本装置で完全硝化が可能な時間の 4.8 時間とした。送気量をパラメータとすることで、処理水の硝化量を変化させた。

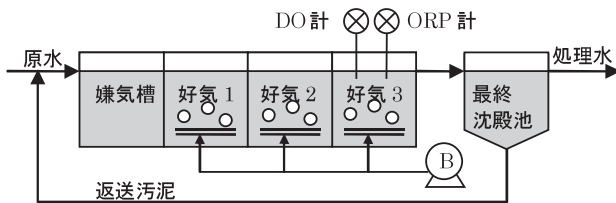


Fig. 3 Experimental apparatus

3.2 N₂O 抑制制御実験

後述する 4.1 節の調査および実験結果から、N₂O ガスは後述の式(1)で定義する硝化率と密接な関係があり、ORP によりこの硝化率を推定できることが分かった。そこで、N₂O ガスの放出量を抑制する目的で、ORP を制御指標とした制御実験を実施した。実験条件を Table 4 に示す。実験概要は 3.1 節(2)の実験と同様である。各下水処理場による要求水質への対応を考慮し、運転条件を硝化抑制および硝化促進と二つの場合で、送気量を制御する実験を実施した。それぞれで要求される処理水水質として、上述の硝化率下限を硝化抑制では 60%、硝化促進では 80% とし、従来制御(送気量一定)と N₂O 抑制制御(ORP 一定)の結果を比較した。N₂O 抑制制御では好気第 3 槽の ORP が目標値になるように、手動で送気量を調整し

た。同じ運転条件で N₂O 抑制効果を比較するため、同じ運転条件の Run は、流入条件の日間変動が同程度となるように、連続して実験を実施した。

3.3 評価パラメータの定義

好気槽における硝化反応の進行状態および N₂O ガス放出量を定量的に比較するため、以下の評価パラメータを用いた。

(1) 硝化率

硝化率は、一般的には処理水の硝酸性窒素と脱窒により除去される窒素の合計と流入水の全窒素濃度の比率で定義される¹⁴⁾。しかし、本報では、各好気槽での硝化反応の進行状態を評価するため、好気槽中の NO₃-N 濃度 [mgN/L] と NH₄-N 濃度 [mgN/L] の和に占める、NO₃-N 濃度の比率を硝化率 [%] と定義した。定義式を式(1)に示す。なお、これ以降は、硝化率は式(1)の定義のものを示す。

$$\text{硝化率} = \frac{\text{NO}_3\text{-N濃度}}{\text{NH}_4\text{-N濃度} + \text{NO}_3\text{-N濃度}} \times 100 \quad (1)$$

他の窒素態成分として、有機性窒素や亜硝酸性窒素などがあるが、ここでは実用的な観点から、主要成分のアンモニア性窒素と硝酸性窒素のみを考慮した。

(2) N₂O ガス放出量

本研究では、採取した気体中に含まれる N₂O ガス濃度 [mgN/m³(gas)] を、送気量 [m³(gas)/h] と好気槽体積 [m³] を用いて、単位活性汚泥懸濁液体積から放出される N₂O ガス放出量 [mgN/(m³·h)] に換算して結果を比較した。各好気槽における N₂O ガス放出量の定義を式(2)に示す。

$$\text{N}_2\text{Oガス放出量} = \frac{\text{N}_2\text{Oガス濃度} \times \text{送気量}}{\text{好気槽体積}} \quad (2)$$

Table 3 Experimental conditions (characteristics surveys of N₂O gas emission)

| Run | 実験時間 [h] | 原水 | | 返送比 [%] | HRT [h] | MLSS [mg/L] | 水温 [°C] | 送気量 [L/min] |
|-------|----------|----------|----------------------------|---------|---------|-------------|---------|-------------|
| | | 流量 [L/h] | NH ₄ -N [mgN/L] | | | | | |
| Run 1 | 13 | 9.0 | 15.1~25.5 | 40 | 4.8 | 2,280~2,410 | 19~21 | 0.8 |
| Run 2 | 30 | | | | | | | 1.0 |
| Run 3 | 27 | | | | | | | 1.2 |

Table 4 Experimental conditions (control experiments for N₂O gas reduction)

| Run | 運転条件 | 制御方式 | 硝化率下限 [%] | 実験時間 [h] | 原水 | | 返送比 [%] | HRT [h] | MLSS [mg/L] | 水温 [°C] | 送気量 [L/min] |
|-------|------|--------------------------------|-----------|----------|----------|----------------------------|---------|---------|-------------|---------|--------------------|
| | | | | | 流量 [L/h] | NH ₄ -N [mgN/L] | | | | | |
| Run 4 | 硝化抑制 | 従来制御 (送気量一定) | 60 | 16 | 9.0 | 14.9~24.8 | 40 | 4.8 | 3,080~3,220 | 14~16 | 1.2 |
| Run 5 | | N ₂ O 抑制制御 (ORP 一定) | | | | | | | | | ORP 制御 (目標 100 mV) |
| Run 6 | 硝化促進 | 従来制御 (送気量一定) | 80 | 18 | 9.0 | 17.8~25.5 | 40 | 4.8 | 3,080~3,220 | 14~16 | 1.4 |
| Run 7 | | N ₂ O 抑制制御 (ORP 一定) | | | | | | | | | ORP 制御 (目標 150 mV) |

4. 結果と考察

4.1 N₂O ガス放出特性

(1) 流下方向の変動

下水処理場における生物反応槽流下方向の N₂O ガス放出量と窒素態水質の変化を Fig. 4 に示す。窒素態水質と N₂O ガス放出量は 1 日の平均値である。窒素態水質の変化に着目すると、好気槽で NH₄-N が減少し、NO₃-N が増加した。この硝化の進行にともない、NH₄-N と NO₃-N の中間生成物である NO₂-N が蓄積し、N₂O ガスが生成したことが分かる。

(2) 時間変動

下水処理場の平均 N₂O ガス放出量と好気第 7 槽の水質の時間変動を Fig. 5 (a) に示す。平均 N₂O ガス放出量は、好気第 1, 3, 5, 7 槽と、その線形補間で求めた好気第 2, 4, 6 槽の N₂O ガス放出量の平均値で、好気槽全体から放出される N₂O ガスに関する指標である。本報で用いた硝化率が、好気槽全体の硝化反応の

指標のため、N₂O ガス放出量にも好気槽全体の指標を用いた。硝化率は NO₃-N 濃度と相関があり、全体的な傾向として、硝化率が大きくなると、平均 N₂O ガス放出量も大きくなった。硝化反応が促進することで N₂O ガスの放出量が増大したと考えられる。しかし、詳細に見ると、硝化が促進している 8 時以降は、高い硝化率にも関わらず平均 N₂O ガス放出量は大きく減少した。この時間帯の DO は 2.5 mg/L 以上となり、他の時間帯と比較して大きくなった。N₂O の生成は、高 DO で抑制されると報告⁷⁻⁹⁾されているが、低 DO では汚泥フロック内部が一部嫌気状態で、硝化脱窒が同時に進行しているのに対し、高 DO ではフロック内部まで酸素が供給され硝化反応過多の状態となったため、溶存 N₂O が蓄積しない可能性が考えられる。

実験装置の平均 N₂O ガス放出量と水質の時間変動の一例として Run 2 の結果を Fig. 5 (b) に示す。DO は好気第 3 槽の値で、その他の水質は好気第 3 槽直後の最終沈殿池で採取した。平均 N₂O ガス放出量は好気第 1, 2, 3 槽の平均値である。Fig. 5 (a) の下水処理場における結果と同様に、硝化率の増加にともない、平均 N₂O ガス放出量が増加した。この例では、Fig. 5 (a) で見られた硝化促進時の N₂O ガス低減は観察されなかった。下水処理場の結果と比較して DO が全時間帯で 1.5 mg/L 未満と低いためと考えられる。

(3) 硝化率と DO

下水処理場および実験装置のいずれにおいても、全体的な傾向として、硝化率の増加にともない平均 N₂O ガス放出量が増加することが示された。しかし、硝化率がある程度以上大きくなると、DO の増大により平均 N₂O ガス放出量が抑制されることが示唆された。硝化率と DO と平均 N₂O ガス放出量の関係を Fig. 6 に示す。プロット点の面積は DO 濃度を表す。

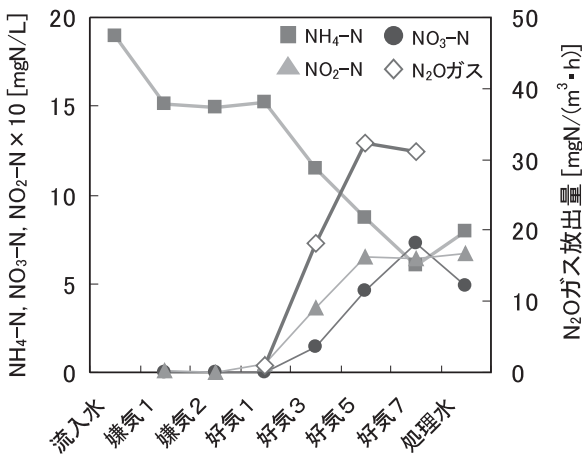
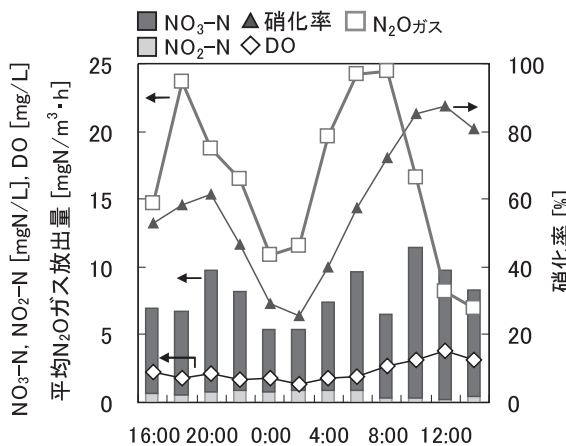
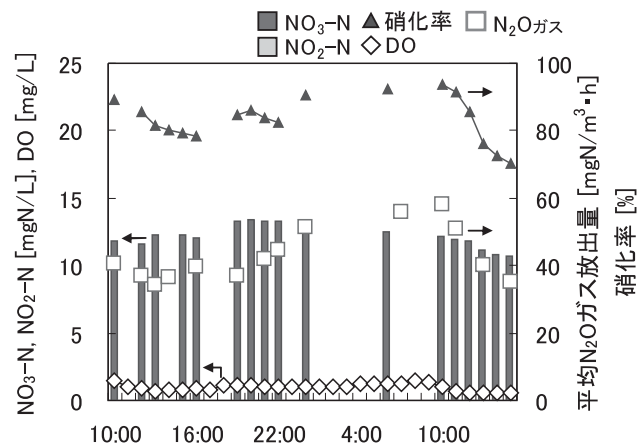


Fig. 4 Spatial profile of N₂O gas emission rates and water qualities in wastewater treatment plant



(a) Treated water in 7th aeration tank in the wastewater treatment plant



(b) Treated water of the experimental apparatus (Run 2)

Fig. 5 Time profiles of N₂O gas emission rates and water qualities

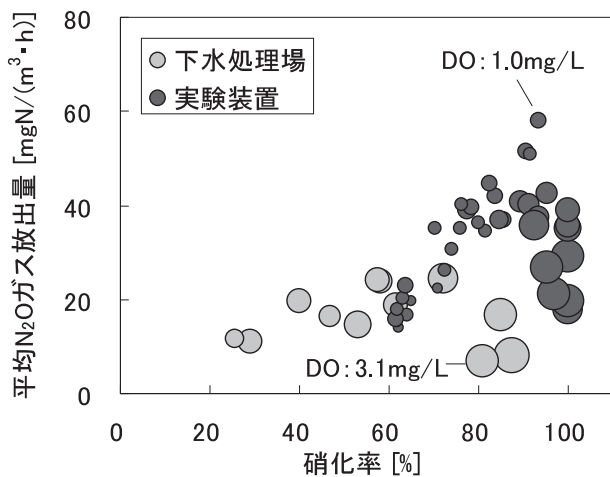


Fig. 6 Relationship among nitrification ratios, average N₂O gas emission rates, and DOs (Run 1-3)

下水処理場の硝化率は好気第7槽の値を、実験装置の硝化率は最終沈殿池上澄み液の値を用いた。また、DOは下水処理場および実験装置の好気槽最終槽の値を用いた。実験装置の結果は、送気量の異なるRun 1, 2, 3の結果を合わせた結果であり、送気量が大きくなるに従い、硝化が進行し、硝化率は大きくなった。硝化率と平均N₂Oガス放出量の関係を見ると、実験装置では平均N₂Oガス放出量は硝化率に対して極大値を持つ傾向が示された。下水処理場においても硝化率が低い場合と高い場合に平均N₂Oガス放出量は小さくなっており、同様の傾向を示すと考える。いずれにおいても、硝化がある程度以上促進されることで平均N₂Oガス放出量は低減したが、この場合、DOが増大した。DOの増大は、NH₄-Nや有機物による酸素消費反応が生物反応の進行にともない減少したためと考えられる。なお、実験装置の硝化率は、処理水である最終沈殿池上澄み液の値としたが、これは4.3節で示す制御実験で処理水の硝化率を制御量としたためである。処理水の硝化率は、直前の好気槽最終槽の硝化率と良い相関を示すと考えられ、好気槽最終槽のOPR値およびDO値で評価可能と考える。

下水処理場と実験装置で定性的な傾向は同様であったが、定量的な結果は異なった。活性汚泥の菌叢の他、水温や流入基質成分など環境要因の違いが主原因と考えられる。また、回分式と連続流入式では反応に参与する混合条件が異なるため、N₂Oガス生成に関する結果が異なるとの報告⁸⁾がある。本報での連続流入式においても、混合に参与する反応槽形状や攪拌方式が異なることから、これらの構造要因も原因の一つとして考えられる。

4.2 ORPによる硝化率推定

前節の結果より、N₂Oガスの放出量は、硝化率と

関係があることが示された。これより、硝化率を制御することでN₂Oガスの放出量を制御できると考えられる。硝化率を制御するためには、硝化率をリアルタイムで推定する手段が必要である。利用実績が多数あり、安価な手段として、DO計やORP計があるが、このうち、DOは硝化速度に影響する指標であり、処理水質である硝化率を精度良く制御するには適さないと考えられる。そこで本報では、ORPによる硝化率の直接的な推定を試みた。

ORPと硝化率の関係をFig. 7に示す。ORPは、下水処理場では好気第1, 3, 5, 7で計測し、実験装置では好気第3槽で計測した。また、解析適用データとしては、NO₃-N濃度が0 mg/Lより大きく、ORPが正のデータを用いた。これより、下水処理場および実験装置のいずれにおいても硝化率はORPに対して一意的に値を持つとみなすことができ、硝化率をORPにより推定可能と考えられる。Fig. 7の実線はORPにより推定した近似曲線である。推定式を式(3)に示す。

$$\text{硝化率} = \frac{100}{1 + 10^{A \cdot \text{ORP} + B}} \quad (3)$$

ここで、A, Bは硝化率の推定に用いた係数で、ORP [mV]は実測値である。それぞれの推定式の係数A, Bおよび硝化率の実測値と推定値の平均誤差をTable 5に示す。下水処理場および実験装置のいずれの場合も決定係数0.95以上、平均誤差3.9%以下と、ORPを用いて硝化率を高い精度で推定可能であることが分かった。

式(3)は式(1)とORPの定義式より導出した。ORPはNernstの式によって定義されており、酸化体と還

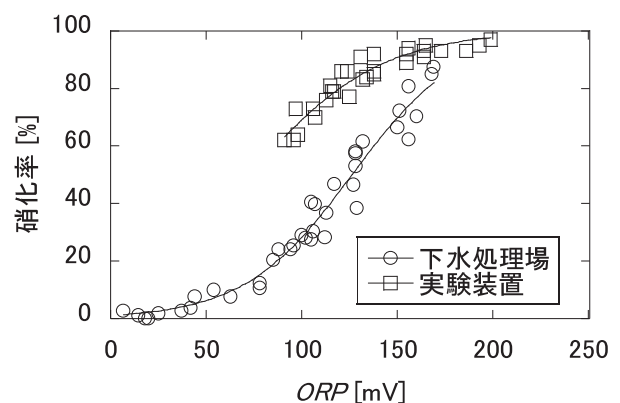


Fig. 7 Relationship between ORPs and nitrification ratios

Table 5 Coefficients of fitted curve and average errors of nitrification ratio

| 条件 | 係数 A | 係数 B | 決定係数 | 平均誤差 |
|-------|--------|------|------|------|
| 下水処理場 | -0.015 | 1.9 | 0.98 | 3.9% |
| 実験装置 | -0.013 | 0.94 | 0.95 | 2.8% |

元体の濃度によって算出することができる¹⁵⁾。算出式を式(4)に示す。

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox_1]^{m_1}[Ox_2]^{m_2}\dots}{[Red_1]^{m_1}[Red_2]^{m_2}\dots} \quad (4)$$

ここで Ox は酸化体物質, Red は還元体物質で, m , n は平衡式における係数を表す。また, E_h [V]: 電極電位, E_0 [V]: 標準電極電位, R [J/(K · mol)]: 気体定数, T [K]: 絶対温度, n [mol]: 酸化還元反応において授受される電子数, F [C/mol]: ファラデー定数である。活性汚泥混合液中に含まれる酸化還元物質のうち, 硝化反応では NO_3-N が NH_4-N に酸化される反応が主反応で, 他の物質の濃度は一定と仮定すると, ORP 値は, $\log ([NO_3-N]/[NH_4-N])$ の一次式で表される。式(3)は, 以上の仮定に基づき得られた式で, これにより硝化率の実測値をフィッティング可能であった。

ORP と硝化率の関係は, 下水処理場と実験装置で定量的には異なったが, これは, 活性汚泥菌叢や, 水温等による活性汚泥の活性の違いが影響していると考えられる。これらの影響を考慮した推定式の作成は今後の課題である。

4.3 N₂O 抑制制御

これまでの結果より, 硝化率は ORP により平均誤差 3.9% 以下で推定でき, 好気槽から放出される N₂O

ガス量は硝化率に対して極大値を持つ傾向が示された。これより, この極大値を回避するよう, ORP を指標とした硝化抑制あるいは硝化促進となる制御を実施することで, N₂O ガス放出量を抑制できると考えられる。以下に, 硝化抑制および硝化促進を運転条件として ORP 制御を実施した N₂O 抑制制御の実験結果を示す。

(1) 硝化抑制

運転条件を硝化抑制とした場合の制御結果を Fig. 8 に示す。送気量一定の従来制御では, Fig. 8(a) に示す流入 NH_4-N が高い 13 時以降の時間帯でも硝化率下限の 60% を下回らないように, 予備実験を実施して送気量を設定した。N₂O 抑制制御では, 硝化抑制かつ硝化率下限 60% を達成するため, Fig. 7 を参照して, ORP 100 mV を制御目標とした。

9 時まではいずれの制御方式も送気量一定とし, その後, N₂O 抑制制御として送気量を制御した。制御時間は 22 時までの実施で, 送風量の変更後の時間として HRT の 3 倍程度の実験時間とした。N₂O 抑制制御では好気槽への流入負荷が低い 9 時から 12 時までの送気量を減少した (Fig. 8(b))。それにともない, ORP は目標値の 100 mV に漸近し (Fig. 8(c)), 硝化率は下限の 60% に漸近した (Fig. 8(d))。従来制御と N₂O 抑制制御では DO は類似した推移を示したが (Fig. 8(e)), 平均 N₂O ガス放出量は送気量を低減させた 9 時から N₂O 抑制制御で小さくなり (Fig. 8(f)),

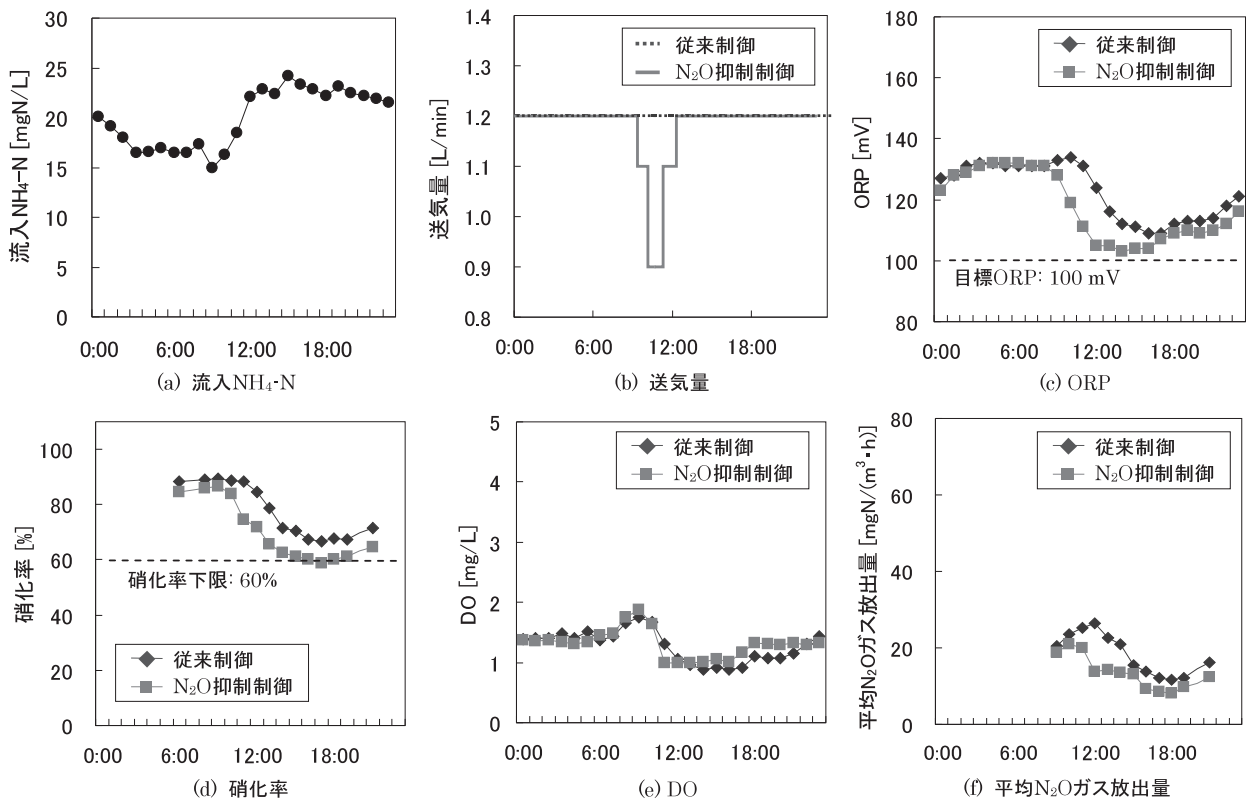


Fig. 8 Results of conventional control (Run 4) and N₂O reduction control (Run 5) in case of nitrification inhibition

送気量を同一とした12時以降も引続き小さくなった。

従来制御では、硝化率を70%程度までしか抑制できていない。これは、流入負荷が想定より低かったためと考えられる。一方、ORPを制御指標とした N_2O 抑制制御では、手動制御のため制御精度の問題は残るが、硝化率を設定した下限値の60%程度まで抑制できており、この硝化率の差が、 N_2O ガス量の差となったと考えられる。また、DOはいずれの制御方式でも同程度の推移を示したことから、DO制御のみでは N_2O ガスを抑制する制御方式の構築は困難であることが示唆された。

(2) 硝化促進

運転条件を硝化促進とした場合の制御結果をFig. 9に示す。送気量一定の従来制御では、Fig. 9(a)に示す流入 NH_4-N が高い12時以降の時間帯でも硝化率下限の80%を下回らないように、予備実験を実施して送気量を設定した。 N_2O 抑制制御では、硝化促進により N_2O ガス放出の極大を回避できるよう、Fig. 7を参照してORP 150 mVを制御目標とした。

10時まではいずれの制御方式も送気量を同一とし、その後、 N_2O 抑制制御として送気量を制御した。 N_2O 抑制制御では、流入負荷の増加によりORPおよび硝化率が低減しはじめた12時以降に送気量を増加した(Fig. 9(b))。その結果、ORPは目標の150 mV近傍に推移し(Fig. 9(c))、硝化率は95%程度となった

(Fig. 9(d))。DOは、従来制御では好気槽への流入負荷増大にともない低くなったことに対して、 N_2O 抑制制御では、DOは同程度に維持された(Fig. 9(e))。 N_2O 抑制制御では硝化が促進したにも関わらず、平均 N_2O ガス放出量は低減した(Fig. 9(f))。これは、DOが従来制御と比較して大きくなったためと考えられる。

従来制御では、好気槽への流入負荷の増大により、硝化率が80%程度となった。当初想定した硝化率下限を達成できているが、Fig. 6の結果より、硝化率80%でDOが低い場合、DOを高くしてさらに硝化を促進させた場合と比較して、平均 N_2O ガス放出量は大きくなるのが分かる。これより、送気量一定の従来制御では、硝化率下限値をさらに大きくすると良いと考えられる。しかし、送気量一定では、流入負荷の変動によっては完全硝化を達成した後も無駄に送気をする場合がある。一方、ORPを制御指標とした N_2O 抑制制御では、ORP値を維持することで、 N_2O ガスの低減と無駄な送気の抑制を達成できる。

以上より、 N_2O 抑制制御では硝化率に対する N_2O ガス放出の極大値を回避することで N_2O ガス放出を抑制できたと考えられる。Fig. 10に N_2O 抑制制御実験(Run 4~7)における硝化率と平均 N_2O ガス放出量の関係を示す。ここでは、説明の便宜上、Run 4, 5とRun 6, 7で縦軸に異なるスケールを用いた。Run 4,

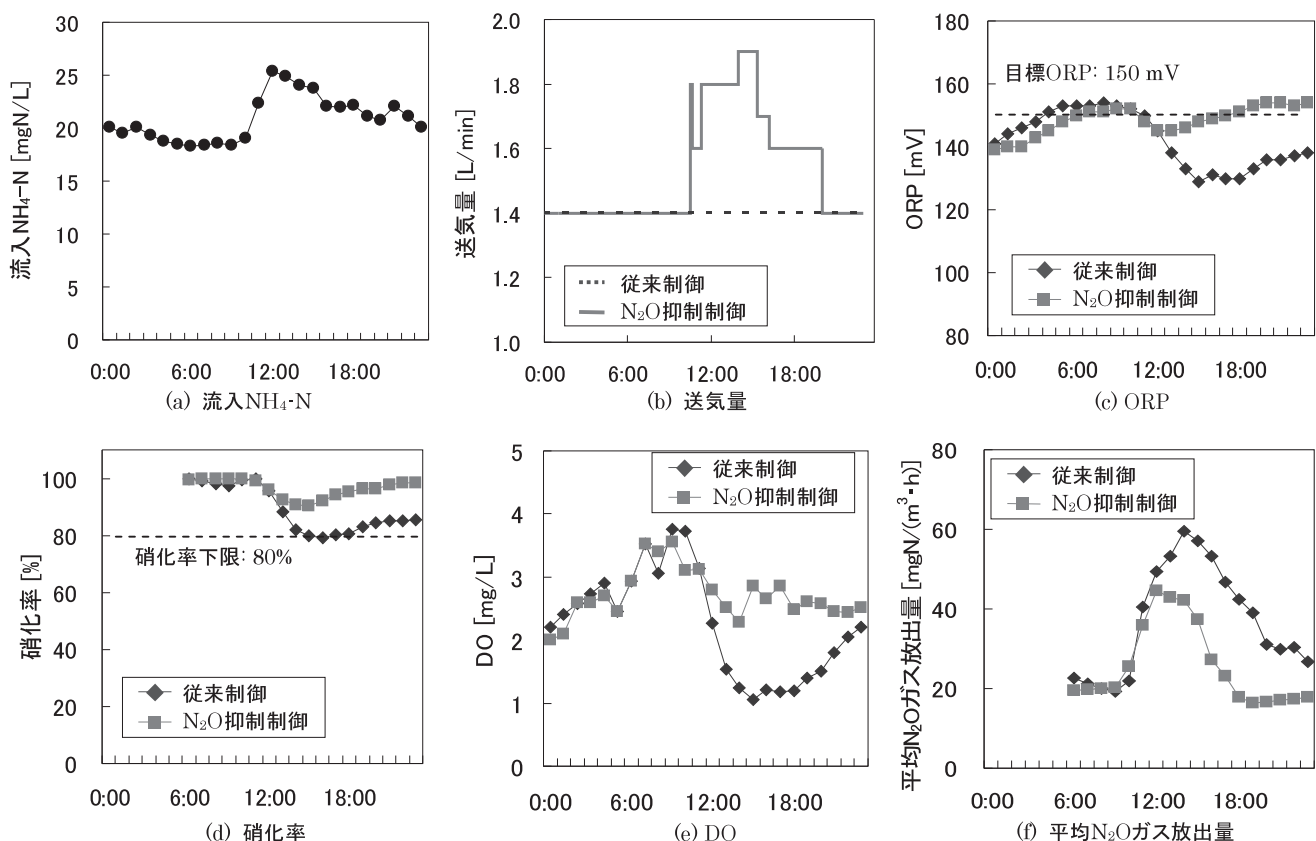


Fig. 9 Results of conventional control (Run 6) and N_2O reduction control (Run 7) in case of nitrification enhancement

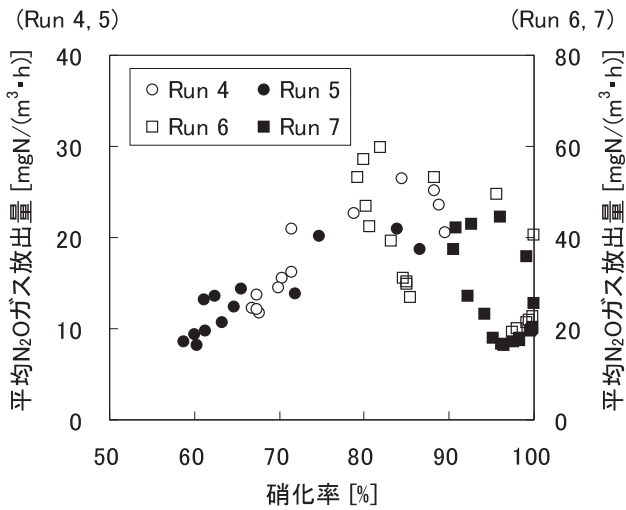


Fig. 10 Relationship between nitrification ratios and average N₂O gas emission rates (Run 4-7)

5とRun 6, 7は実験時期が異なり、平均N₂Oガス放出量の大きさが異なったため、活性汚泥の菌叢の違いが影響したと考えられる。Fig. 10でも、Fig. 6の結果と同様に、平均N₂Oガス放出量は硝化率に対して極大値を持つ傾向が分かる。グラフ中の白抜きの従来制御の結果は極大値付近に集まっていることに対して、黒塗りのN₂O抑制制御の結果は、硝化率80%付近の極大値を回避している点が多いことが分かる。しかし、Run 7における高い硝化率で見られるように、同じ硝化率においても平均N₂Oガス放出量が多い場合と少ない場合があった。送気量一定制御からORP一定制御に急変させた影響とも考えられる。今回、実験装置で用いた汚泥は、ORP一定制御で馴養せずに用いており、今後の課題として、この条件で馴養した時の制御効果も比較検証していく必要があると考える。

4.4 温室効果ガス低減効果

N₂O抑制制御によるN₂Oガスおよび消費電力を含めた温室効果ガスの低減効果をTable 6に示す。N₂Oガス排出係数は処理流量当りのN₂Oガス放出量で、一般的な下水処理場の排出係数¹⁶⁾は0.16 gN₂O/m³とされている。また、N₂Oガスと送気動力の電力消費量のCO₂換算量の合計をCO₂排出係数として、温室効果ガスの削減効果を評価した。CO₂排出係数は、ブロウ消費電力原単位¹⁷⁾を0.0260 kWh/m³、CO₂原単位¹⁸⁾を0.555 kgCO₂/kWh、N₂Oガスの地球温暖化

係数¹⁾を310として算出した。また、N₂O抑制制御実験では、実験装置が小型のため酸素の溶解効率が低く、空気倍率は28倍となった。しかし、ここでは温室効果ガス低減対策として超微細気泡式散気装置を導入した下水処理場に適用した場合の効果として、空気倍率が2.1倍¹⁹⁾相当のブロウ消費電力を試算に用いた。

表よりN₂Oガス排出係数は、硝化抑制に対して硝化促進の運転条件で大きくなった。いずれの運転条件においてもN₂O抑制制御で従来制御と比較して、N₂Oガス放出は抑制され、従来制御に対する削減率は、硝化抑制で26%、硝化促進で31%となった。また、本報の実験では、N₂Oガス由来のCO₂が送気動力由来のCO₂の1.3倍~3倍であった。このため、N₂Oガスの抑制が温室効果ガス低減に大きな役割を果たした。硝化抑制の場合、従来制御とN₂O抑制制御で送気動力は同程度であったが、N₂Oガスの抑制効果により、従来制御に対するN₂O抑制制御のCO₂低減率は18%となった。硝化促進の場合、送気動力はN₂O抑制制御で従来制御を上回ったが、N₂Oガスの放出量が低減し、従来制御に対するN₂O抑制制御のCO₂低減率は18%となった。

以上より、ORPを制御指標として、要求水質に応じて硝化抑制あるいは硝化促進となるように制御することで、N₂Oガス放出量および温室効果ガスの低減できる可能性があることが分かった。

5. おわりに

実用的なN₂O抑制制御方式の確立を目的として、利用実績のある計測器と、下水処理場および実験装置の生物反応槽からのN₂Oガス放出特性との関係を調べた。そこで得られた制御指標によるN₂Oガス抑制制御方式の制御効果を、実験装置を用いて確認した。以下に結果を示す。

- 1) 下水処理場と実験装置のいずれの場合も、全好気槽から放出されるN₂Oガス放出量の平均値は、好気槽中のNH₄-N濃度とNO₃-N濃度の合計に対するNH₄-N濃度の比率として定義した硝化率に対して極大値を持つ傾向が示された。
- 2) 酸化還元電位 (ORP) により硝化率を推定する式を開発した。開発した式により、硝化率を決定係数0.95以上、平均誤差3.9%以下で推定

Table 6 Summary of effects of N₂O gas and greenhouse gas reduction

| Run | 運転条件 | 制御方式 | N ₂ Oガス排出係数 [gN ₂ O/m ³] | N ₂ Oガス削減率 [%] | CO ₂ 排出係数 [gCO ₂ /m ³] | | CO ₂ 低減率 [%] |
|-----|------|----------------------|--|---------------------------|--|--------------------|-------------------------|
| | | | | | 送気動力 | N ₂ Oガス | |
| 4 | 硝化抑制 | 従来制御 | 0.14 | — | 26 | 44 | — |
| | | N ₂ O抑制制御 | 0.10 | 26 | 25 | 33 | 18 |
| 6 | 硝化促進 | 従来制御 | 0.29 | — | 30 | 90 | — |
| | | N ₂ O抑制制御 | 0.20 | 31 | 37 | 62 | 18 |

できた。

- 3) ORP を制御指標として、要求水質に応じて硝化抑制あるいは硝化促進となるように制御することで、N₂O ガス放出量の極大値を回避し、N₂O ガス放出量を低減する制御方式を構築した。
- 4) 構築した制御方式を実験装置に適用した結果、送気量一定の制御方式と比較して、N₂O ガス放出量を最大 31%、ブロワの消費電力を含めた温室効果ガス排出量を 18% 低減できる結果を得た。

本報で調査した下水処理場の通年の N₂O ガス排出係数は 0.13 gN₂O/m³ と一般的な下水処理場の値より低くなった²⁰⁾が、上述した 2 月の N₂O ガス排出係数は 0.30 gN₂O/m³ で、実験装置の排出係数より大きくなった。実験装置での温室効果ガス低減効果は、N₂O ガスの低減に由来したが、下水処理場においても、N₂O ガスの放出量が多い場合は、本制御方式を適用することで、所望の硝化率に制御しつつ、温室効果ガスを低減できることが期待できる。

今後、本制御方式を下水処理場に適用し、効果を確認していく計画である。

参考文献

- 1) 下水道における地球温暖化防止対策検討委員会：下水道における地球温暖化防止推進計画策定の手引き，国土交通省 (2009)
- 2) 日本下水道協会：下水道維持管理指針 後編，p.187 (2003)
- 3) 古屋勇治，森岡崇行，糸川浩紀，村上孝雄：りん除去安定化のための ORP による酢酸添加制御，第 42 回下水道研究発表会講演集，pp.142-144 (2005)
- 4) 三木 理，加藤敏朗，高橋直哉，村上孝雄：高度処理プロセスの ORP を用いた効率的制御手法の開発，学会誌「EICA」，Vol. 11, No. 2-3, pp. 37-40 (2006)
- 5) 遠藤和広：アンモニア計と DO 計を用いた送風量制御システムの開発，第 47 回下水道研究発表会講演集，pp.918-920 (2010)
- 6) 高橋麻由子，三好幸一郎：電気伝導率による下水処理制御，学会誌「EICA」，Vol. 15, No. 2-3, pp. 113-116 (2010)
- 7) M. J. Kampschreur, H. Temmink, R. Kleerebezem, M. S. M. Jetten and M. C. M. van Loosdrecht: Review Nitrous oxide emission during wastewater treatment, Water Research, Vol. 43, pp. 4093-4103 (2009)
- 8) 増田周平，西村 修：水処理工程における N₂O の発生特性，用水と廃水，Vol. 52, No. 3, pp. 41-54 (2010)
- 9) 上門卓矢，山野井一郎，武本 剛，田所秀之：下水処理硝化工程における一酸化二窒素の生成量評価と抑制方法の検討，学会誌「EICA」，Vol. 15, No. 2-3, pp. 99-107 (2010)
- 10) 東京都下水道局：技術開発推進計画 2010，p. 54 (2011)
- 11) 古屋勇治，河野里名，塩見 浩：水処理過程から発生する N₂O (一酸化二窒素) 連続測定計の開発，第 47 回下水道研究発表会講演集，pp. 161-163 (2010)
- 12) H. Zheng, K. Hanaki and T. Matsuo: Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater, Water Science and Technology Vol. 30, No. 6, pp. 133-141 (1994)
- 13) 糸川浩紀，花木啓祐，松尾友矩：間欠曝気をおこなうし尿処理施設における硝化・脱窒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. 311-320 (1995)
- 14) 日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説 後編—2009 年版— (2009)
- 15) 岩堀恵祐，関根孝夫，富士本英二，増田正宏：活性汚泥プロセスの酸化還元電位特性について，環境システム計測制御学会第 2 回研究発表会，pp. 161-164 (1990)
- 16) 環境省：地球温暖化対策の推進に関する法律施行令第三条 (平成 18 年 3 月 24 日 一部改正) 排出係数一覧表 (2006)
- 17) 山野井一郎，武本 剛，隅倉みさき，田所秀之：下水処理場最適制御システムによる CO₂ 排出低減の可能性の検討，学会誌「EICA」，Vol. 14, No. 2/3, pp. 3-11 (2009)
- 18) 環境省：特定排出者の事業活動に伴う温室効果ガスの排出量の算定に関する省令 (平成十八年三月二十九日経済産業省・環境省令第三号) (2006)
- 19) 丸山 司，有我清隆，城山真規：超微細気泡式散気装置の稼働状況とその考察について，第 47 回下水道研究発表会講演集，pp. 666-668 (2010)
- 20) 山野井一郎，武本 剛，田所秀之：下水処理場における N₂O ガスの排出調査と N₂O ガス生成モデルによる再現，第 48 回下水道研究発表会講演集，pp. 187-189 (2011)

Development of N₂O Reduction Control Method Using Conventional ORP Electrode

Ichiro Yamanoi^{1)†}, Takeshi Takemoto²⁾ and Hideyuki Tadokoro²⁾

¹⁾ Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

²⁾ Information & Control Systems Division, Hitachi, Ltd.

† Correspondence should be addressed to Ichiro Yamanoi :

(Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

E-mail : ichiro.yamanoi.rt@hitachi.com)

Abstract

Relationships between treated water and N₂O gas emissions in a wastewater treatment plant and experimental biological reactors using the aerobic-oxic activated sludge process were investigated to develop a control method which reduces N₂O gas emissions from water treatment processes. The amounts of N₂O gas emitted from the aerobic reactors were found to have a local maximum value relative to the nitrification ratio. The nitrification ratio could be calculated within 3.9 % relative error by oxidation-reduction potential (ORP). Nitrification enhancement or nitrification inhibition to avoid the local maximum value of N₂O gas emission was controlled by the ORP. This method could reduce the N₂O gas emission up to 31%.

Key words : greenhouse gas, nitrous oxide (N₂O), oxidation-reduction potential (ORP), nitrification, control