

〈論文〉

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

上門卓矢^{1)†}, 山野井一郎¹⁾, 武本剛²⁾, 田所秀之^{2)†}¹⁾ (株)日立製作所 エネルギー・環境システム研究所 (〒319-1221 日立市大みか町7-2-1)

† E-mail: takuya.uekado.pd@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: hideyuki.tadokoro.dw@hitachi.com)

概要

下水処理場の硝化工程から放出される温室効果ガスである一酸化二窒素 (N_2O) の生成抑制方法の確立を目的に、異なる処理条件において活性汚泥処理実験を実施し、 N_2O の生成量を比較評価した。本報告では、溶存酸素濃度 (DO) が N_2O 生成へ及ぼす影響を明らかにし、その影響を推定する式を構築した。この結果、実測値との相関を示す決定係数が 0.90 で N_2O 生成速度の予測が可能となった。また、構築式により N_2O 生成抑制方法を検証した結果、同一送気量条件下では、DO を硝化工程初期で抑え、途中で増加する制御により、DO 一定制御に比べ N_2O の生成を約 45% 抑制できる操作条件が示唆された。

キーワード：一酸化二窒素, 硝化, 亜硝酸, 活性汚泥処理, 温室効果ガス

原稿受付 2010.8.20

EICA: 15(2・3) 99-107

1. はじめに

近年、温暖化問題が顕在化してきており、世界的に温室効果ガスの排出削減が取り組まれている。下水処理場では、水処理工程から地球温暖化係数が二酸化炭素の 310 倍大きい一酸化二窒素 (以下、 N_2O) が排出されるため、その排出削減対策が重要な課題とされている¹⁾。

下水処理場の水処理工程における N_2O の排出源は、沈砂池、最初沈殿池、生物反応槽、最終沈殿池、汚泥貯留槽等がある。各々の排出割合は、生物反応槽が 90%、沈砂池が 5%、汚泥貯留槽が 5% であり、生物反応槽からの排出が大部分であったと報告されている²⁾。このため、生物反応槽からの N_2O の生成および排出を抑制することが重要であると考えられる。

N_2O は、生物反応槽において好気条件下で進行する硝化反応、無酸素条件下で進行する脱窒反応の両過程で生成する。このうち硝化反応では、まずアンモニア性窒素 (以下、 NH_4-N) が主にアンモニア酸化菌による働きで亜硝酸性窒素 (以下、 NO_2-N) に酸化され、さらに、亜硝酸酸化菌の働きにより硝酸性窒素 (以下、 NO_3-N) にまで酸化される。その反応過程で、 NO_2-N の一部がアンモニア酸化菌の働きにより還元される際に N_2O が生成するというメカニズムが考えられている^{3,4)}。

硝化反応における N_2O の生成を促進する条件として、低い溶存酸素濃度 (以下、DO)⁵⁻⁷⁾、低 pH⁸⁾、 NO_2-

N の蓄積⁹⁾や短い SRT^{5,7)}などが報告されている。特に DO は硝化工程で N_2O の生成に影響を与える最も重要な因子であることが多くの研究者により明らかにされており^{5,10,11)}、 N_2O 生成量が最小となる DO 値が存在すると報告されている¹²⁾。このように、DO と N_2O 生成量との関係についての知見が蓄積されつつある。しかし、硝化反応において DO の影響を考慮した N_2O 生成の挙動を定量的に推定する式の構築には至っていない。そこで、本研究では、硝化反応を対象とした N_2O 生成モデル化の基礎検討として、DO が N_2O 生成に与える影響を明らかにし、その影響を推定する式を構築した。また、構築した式により、DO による N_2O 生成抑制方法を探索し、その抑制効果を実験により検証した。

2. 実験概要

2.1 実験方法

本実験は、実下水処理場の活性汚泥を用いた回分実験により実施した。回分実験装置を Fig. 1 に示す。装置は有効容積 5 L の反応槽と散気管およびブロワから構成される。空気は散気管から反応槽を経て、排気口から排気される。排気された空気を回収し、気相中の N_2O 濃度を測定した。実験に供試した活性汚泥は、処理方式が嫌気好気法の日立市池の川処理場より採取した。

本実験では、硝化工程における N_2O 生成量を調べ

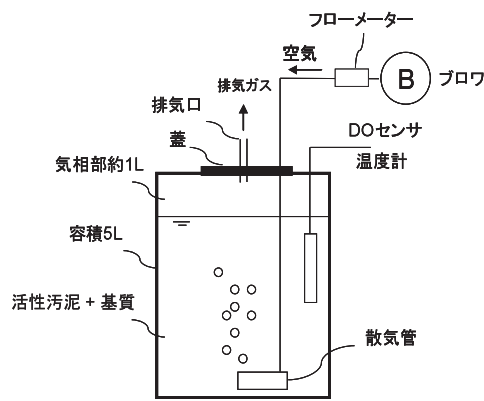


Fig. 1 Experimental set-up

ることを目的とするため、活性汚泥の採取場所は好気槽に流入する前の嫌気槽とした。採取時期は2010年2月である。実験は空気の供給で開始とし、硝化反応が終了するまで最大10時間継続した。1時間ごとに活性汚泥をサンプリングし、直ちに遠心分離した後、上澄み液の各窒素態濃度 ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, T-N) を分析した。分析にはイオンクロマトグラフ (Shimadzu: SCL-10Avp) を用いた。また、排気される空気を1時間ごとにテドラーバッグ (ASONE: 容量5L) に回収し、採気袋中の N_2O 濃度を N_2O 分析計 (Horiba: VA3000) により測定した。また、水温、DO, MLSS, pH についても測定した。

2.2 実験条件

実験の初期水質条件および送気量条件を Table 1 に示す。RUN により汚泥採取日が異なるため、初期水質は変動した。RUN 1~4 では、 N_2O 生成に DO が与える影響の解明、RUN 5~7 では、 N_2O 生成に送気パターンが与える影響の解明を目的とした。以下、それぞれの RUN の条件について説明する。

1) N_2O 生成に DO が与える影響の解明

N_2O は硝化反応の副生成物であるため、硝化反応の進行状態に応じて N_2O の生成量は変化すると考えられる。硝化反応の進行には反応槽内の DO が影響する。RUN 1~4 では送気量を変化させ、異なる DO 条件を設定した。なお、各 RUN での送気量は、硝化反応進行時の DO 値の平均が RUN 1~4 の順に、約 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mg/L となるように設定した。

2) N_2O 生成に送気パターンが与える影響の解明

硝化反応の進行状態に応じて DO を適正化することが、 N_2O 生成抑制に有効であると考え、送気量パターンを制御することによる N_2O 生成への影響を解明し、その抑制効果を検証した。RUN 5 は送気量が一定であるが、対照系となる RUN 6 は工程の途中で送気量を増加させた。また、RUN 6 と RUN 7 では、送気総量が同一条件下で送気量パターンを変化させた。

2.3 評価指標の定義

N_2O 生成量を定量的に比較するため、以下の評価指標を用いた。

1) 硝化速度, $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度, $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成速度

硝化速度 (以下, ΔNH_4), $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度 (以下, ΔNO_3), $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成速度 (以下, ΔNO_2) は、それぞれ1時間あたり、MLSS 重量あたりの $\text{NH}_4\text{-N}$ 減少量, $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成量, $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成量と定義し、算出した。なお、 ΔNO_2 を算出する際には、 ΔNO_2 が0以上の値をとるように、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成量が増加する時間のみを対象とした。

2) N_2O 生成速度, N_2O 転換率

本実験で測定した N_2O 濃度から、 N_2O 生成速度および N_2O 転換率を求めて評価に用いた。 N_2O 生成速度は、活性汚泥 1 m^3 から単位時間に放出された N_2O の量と定義した。 N_2O 転換率は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 総減少量に

Table 1 Experimental conditions for batch test

(a) 初期水質条件

項目	範囲	平均
$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg-N/L]	18.1~18.4	18.2
$\text{NO}_2\text{-N}$ [mg-N/L]	0.00~0.02	0.01
$\text{NO}_3\text{-N}$ [mg-N/L]	0.00~0.10	0.02
DOC [mg/L]	8.7~9.5	9.1
水温 [°C]	18.1	18.1
MLSS [mg-SS/L]	2100~2200	2130
pH [-]	7.1~7.3	7.1

(b) 送気量条件

RUN No	送気量 [L/min/L-容積]	送気 パターン
1	0.06	一定
2	0.10	一定
3	0.16	一定
4	0.20	一定
5	0.06	一定
6	0.06 (0h-5h)	変動
	0.16 (5h-9.4h)	
7	0.10	一定

対する N_2O-N 総生成量の割合と定義し、百分率で表した。算出式を式(1)に示す。

$$N_2O \text{ 転換率 [\%]} = \frac{N_2O-N \text{ の総生成量 [mg-N]}}{NH_4-N \text{ の総減少量 [mg-N]}} \times 100 \quad (1)$$

3. 実験結果

3.1 硝化工程における N_2O 生成挙動

硝化工程における N_2O 生成挙動を RUN 2 の結果を例に Fig. 2 に示す。 NH_4-N の減少とともに NO_3-N の生成が始まり、ほぼ一定の速度で反応が進行した。反応の進行に伴い、pH が低下し、実験終了時における pH はすべての RUN で 6.1~6.3 であった。水温の変化はなかった。 NO_2-N は、反応の進行に伴い液中に蓄積し、反応開始 6 時間後に最大値まで上昇した後、減少した。 N_2O 生成速度は、硝化の開始とともに増加し、反応開始 6 時間後に最大値に達し、その後低下した。 NH_4-N の消失とともに、 N_2O の生成も停止した。また、 N_2O 生成速度と NO_2-N 濃度の経時変化は同様の傾向を示しており、 NO_2-N の蓄積により N_2O の生成が増加するという従来の報告¹⁰⁾とも符合する。また、他のすべての RUN においても NO_2-N 濃度と N_2O 生成速度の経時変化は同様の傾向を示した。

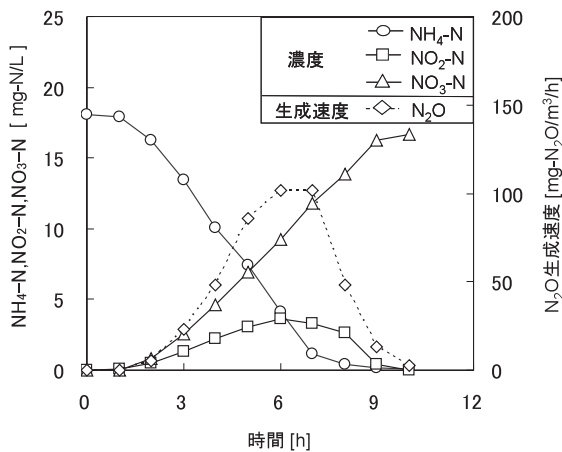


Fig. 2 Concentrations of NH_4-N , NO_2-N , NO_3-N and N_2O formation rate (RUN 2)

3.2 DO が硝化反応に与える影響

硝化反応は 2 段階で進行する逐次反応であり、主にアンモニア酸化菌の働きによる $NH_4-N \rightarrow NO_2-N$ の酸化反応と亜硝酸酸化菌の働きによる $NO_2-N \rightarrow NO_3-N$ の酸化反応に分けられる。2つの反応速度 (ΔNH_4 および ΔNO_3) に差が生じ、後者の反応が律速となった場合、 ΔNO_2 が増加すると考えられる。RUN

1~4 における窒素態水質の経時変化から 1 時間ごとの ΔNH_4 , ΔNO_3 および ΔNO_2 を算出し、DO との関係プロットした結果を Fig. 3 に示す。ここでは ΔNH_4 および ΔNO_3 への DO のみの影響を明らかにするため、基質が十分に存在すると考えられる条件 (NH_4-N 濃度: 2 mg-N/L 以上) の結果を用いた。また、特に実験開始直後は有機物量が多く、硝化反応の進行に影響を与えると考えられるため、実験開始後 1 時間までのデータは除外した。 ΔNH_4 , ΔNO_3 はともに低 DO 条件で小さい値を示し、DO の増加にともなって増加した。また、 ΔNH_4 は ΔNO_3 に比べ、DO の上昇による増

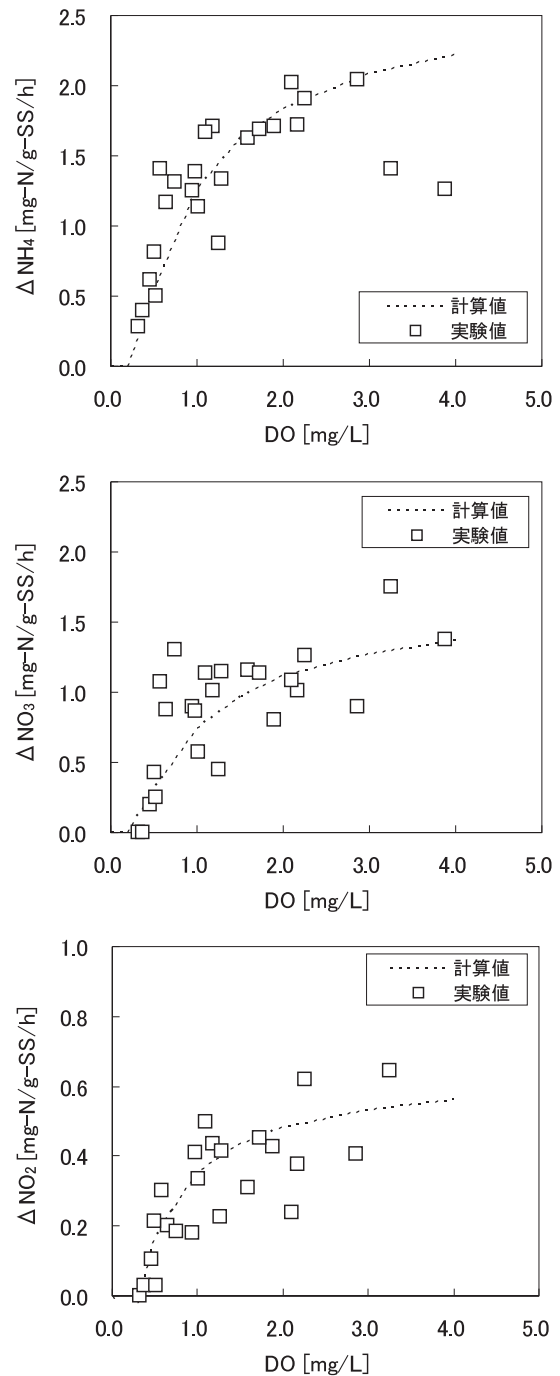


Fig. 3 Relationships between DO and ΔNH_4 , ΔNO_3 , ΔNO_2

加量が大きくなった。 ΔNH_4 をアンモニア酸化細菌の活性指標、 ΔNO_3 を亜硝酸酸化細菌の活性指標と考えると、DOの増加によりアンモニア酸化細菌の活性がより向上したと考えられる。 ΔNO_2 も同様に、DOの増加にともなって増加し、 ΔNH_4 と ΔNO_3 の差がDOの増加にともなって増加する傾向と一致した。これより、硝化反応に関わる2つの反応速度の差が ΔNO_2 の増加因子となり、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積しやすくなると考えられた。

次にFig. 3の結果から、DOが各反応速度に与える影響の定式化について検討した。微生物に係る反応であり、かつ影響因子に対しての飽和特性が見られることから、硝化反応で一般的に使用されるMonod式を適用した。 ΔNH_4 、 ΔNO_3 、 ΔNO_2 の推定式、 $\Delta\text{NH}_{4_model}$ 、 $\Delta\text{NO}_{3_model}$ 、 $\Delta\text{NO}_{2_model}$ を式(2)、式(3)、式(4)に示す。

$$\Delta\text{NH}_{4_model} = \Delta\text{NH}_{4_max} \times \frac{(\text{DO}-0.3)}{(\text{DO}-0.3)+K_{\text{NH}_4}} \quad (2)$$

$$\Delta\text{NO}_{3_model} = \Delta\text{NO}_{3_max} \times \frac{(\text{DO}-0.3)}{(\text{DO}-0.3)+K_{\text{NO}_3}} \quad (3)$$

$$\Delta\text{NO}_{2_model} = \Delta\text{NO}_{2_max} \times \frac{(\text{DO}-0.3)}{(\text{DO}-0.3)+K_{\text{NO}_2}} \quad (4)$$

各式中の K_{NH_4} 、 K_{NO_3} 、 K_{NO_2} は溶存酸素の半飽和定数を示す。 ΔNH_{4_max} 、 ΔNO_{3_max} 、 ΔNO_{2_max} はそれぞれ最大硝化速度、最大 $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成速度、最大 $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成速度と定義した。また、RUN 1、RUN 2においては実験初期のDOが約0.3 mg/Lと低かったため、硝化がほとんど進行しなかったと考えられる。そのため、定式化にあたり、DOが0.3 mg/L以上で硝化が進むと仮定した。これによりFig. 3に示すように、各式から算出した計算値は実験値の傾向を再現した。各式の係数値をTable 2に示す。

Table 2 Coefficient values of formula (2), (3), (4)

変数	定数	値
$\Delta\text{NH}_{4_model}$	ΔNH_{4_max} [mg-N/g-SS/h]	2.7
	K_{NH_4} [mg/L]	0.8
$\Delta\text{NO}_{3_model}$	ΔNO_{3_max} [mg-N/g-SS/h]	1.7
	K_{NO_3} [mg/L]	0.9
$\Delta\text{NO}_{2_model}$	ΔNO_{2_max} [mg-N/g-SS/h]	0.7
	K_{NO_2} [mg/L]	0.6

硝化速度で表される($\Delta\text{NO}_{3_max} + \Delta\text{NO}_{2_max}$)、 ΔNH_{4_max} については、硝化速度と水温の関係を調査した例によると、水温18℃付近では概ね2.0~4.0

mg-N/g-SS/hであった¹³⁾。本実験で求めた ΔNH_{4_max} 、($\Delta\text{NO}_{3_max} + \Delta\text{NO}_{2_max}$)は妥当な範囲内であると考えられる。 K_{NH_4} については、文献値は0.5¹⁴⁾、0.8¹⁵⁾であり、本実験で求めた K_{NH_4} は妥当な範囲内であると考ええる。また、本実験で定義した K_{NO_3} については、亜硝酸酸化菌による酸化反応における溶存酸素の飽和定数と仮定して既往文献値と比較すると、文献値は0.5¹⁴⁾、1.1¹⁵⁾であり、 K_{NO_3} も妥当な範囲内の値であると考えられる。

本実験で求めた K_{NH_4} と K_{NO_3} の値を比較すると、その差異は小さいことから、各反応のDOに対する飽和特性は同程度と考えられる。したがって、本実験で、DOの増加にともない、 ΔNO_2 が増加した主要因は、 ΔNH_4 と ΔNO_3 のDOに対する飽和特性の差異よりも、むしろ ΔNH_{4_max} 、 ΔNO_{3_max} の差異であると考えられる。この差異が生じた原因として、硝化菌のうち亜硝酸酸化菌の存在割合が少なかったことが推察される。以上より、DOの影響を考慮した $\Delta\text{NH}_{4_model}$ 、 $\Delta\text{NO}_{3_model}$ 、 $\Delta\text{NO}_{2_model}$ を定式化できた。

次に、 N_2O の前駆物質となる $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を推定するにあたり、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を $\Delta\text{NO}_{2_model}$ の時間積分値と定義した。推定式を式(5)に示す。

$$\text{NO}_2\text{-N}_{model} = \int_0^t \Delta\text{NO}_{2_model} dt \quad (5)$$

式中の $\text{NO}_2\text{-N}_{model}$ は $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の計算値、 t [h]は0時間からの経過時間と定義した。計算値と実験値を比較した結果をFig. 4に示す。実験値と計算値の相関を示す決定係数 R^2 は0.95であり、精度良く再現できた。以上より、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を推定する式を構築できた。

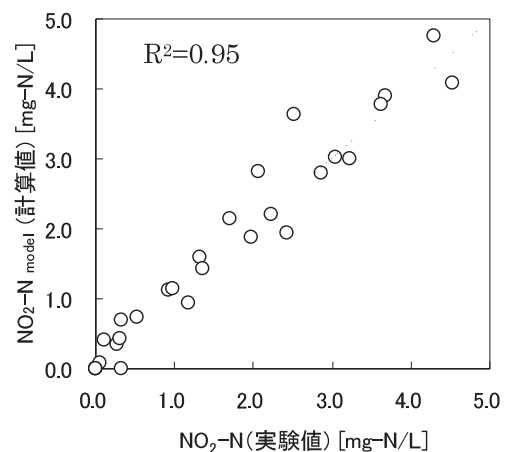


Fig. 4 Comparison of predicted $\text{NO}_2\text{-N}$ by formula (5) with measurement values

3.3 DOが N_2O 生成反応に与える影響

$\text{NO}_2\text{-N}$ から N_2O へ転換する反応にDOが与える影

響を調べ、定式化を検討した。NO₂-N から N₂O へ還元する割合を N₂O 生成速度/NO₂-N 濃度として算出し、NO₂-N 還元比と定義した。式(6)に定義式を示す。

$$\text{NO}_2\text{-N 還元比} = \frac{\text{N}_2\text{O 生成速度}}{\text{NO}_2\text{-N 濃度}} \quad (6)$$

DO と NO₂-N 還元比の関係を Fig. 5 に示す。ここでは、NH₄-N 濃度が 2 mg-N/L 以上、NO₂-N 濃度が 1 mg-N/L 以上と基質が十分に存在すると考えられる条件における値を用いた。Fig. 5 に示すように、DO が高いほど、NO₂-N 還元比が小さくなった。

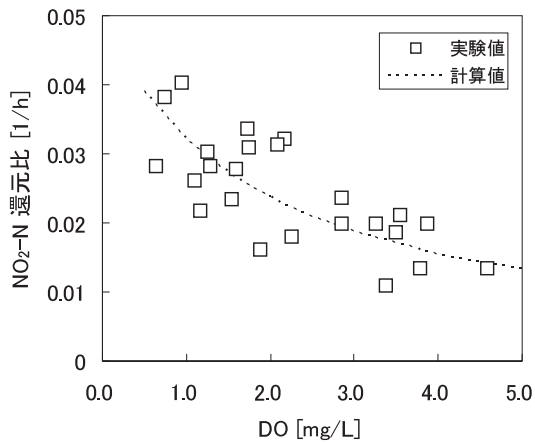


Fig. 5 Relationship between DO and ratio of N₂O formation rate to NO₂-N concentration

Fig. 5 の結果から、DO が NO₂-N 還元比に与える影響の定式化を検討した。DO の増加に伴い反応の阻害が見られたことから、Monod 式を適用し、DO を反応の阻害項とした。NO₂-N 還元比の推定式 (NO₂-N 還元比_{model}) を式(7)に示す。

$$\text{NO}_2\text{-N 還元比}_{\text{model}} = a \times \frac{K_{\text{N}_2\text{O}}}{(\text{DO} + K_{\text{N}_2\text{O}})} \quad (7)$$

ここで、式(7)中の a は NO₂-N 還元速度係数、K_{N₂O} は溶存酸素の半飽和定数を示す。Fig. 5 に示したように、計算値は実験値の傾向を再現することができた。式(7)の係数値を Table 3 に示す。

Table 3 Coefficient values of formula (7)

変数	定数	値
NO ₂ -N還元比 model	a [1/h]	0.05
	K _{N₂O} [mg/L]	1.8

本実験での DO に関する半飽和定数 K_{N₂O} は 1.8 mg/L であった。DO を高く設定するほど N₂O の生成抑制には有効であることが示された。

3.4 N₂O 生成速度の推定

式(5)、式(6)、式(7)より N₂O 生成速度を推定する式を導出した。N₂O 生成速度の推定式を式(8)に示す。

$$\text{N}_2\text{O 生成速度}_{\text{model}} = \int_0^t \Delta \text{NO}_2\text{-model} \, dt \times \frac{(a \times K_{\text{N}_2\text{O}})}{(\text{DO} + K_{\text{N}_2\text{O}})} \quad (8)$$

実験値と式(8)より求めた計算値を Fig. 6 に示す。

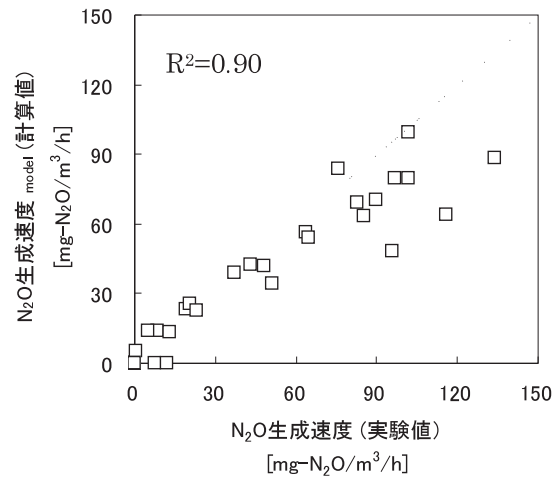


Fig. 6 Comparison of predicted N₂O formation rate by formula (7) with measurement values

両者の相関を示す決定係数 R² は 0.90 となり、実験値の傾向を精度良く再現できた。N₂O 生成速度の増加にともない、実験値に比較して計算値が小さくなったが、調整係数を乗じることにより、定量的な精度を向上させることができると思われる。以上より、DO の影響を考慮した N₂O 生成速度の推定式を構築できた。

3.5 N₂O 生成抑制方法の検討

3.5.1 DO による N₂O 生成抑制

構築した N₂O 生成速度の推定式を用いて、N₂O 生成を抑制できる DO 条件を試算した。設定した DO 条件 (CASE 1~4) を Table 4 に示す。

CASE 2 を通常の運転条件とした。CASE 1 では省

Table 4 conditions for estimation of N₂O conversion ratio (CASE1-4)

CASE No.	DO [mg/L]
1	0.8 一定
2	0.8⇒2.0
3	1.5⇒0.8
4	0.8⇒4.0

エネ運転, CASE 3では工程の初期に曝気量を増加させる運転, CASE 4では工程の途中から曝気量を増加させる運転条件とした。なお, 各CASEとも工程開始から3h後にDO条件を変更するものとした。初期NH₄-N濃度は18mg-N/Lとした。まず, 設定した各DO条件においてΔNH₄, NO₂-N濃度およびN₂O生成速度を試算した。試算したΔNH₄とN₂O生成速度に経過時間を乗じることにより, NH₄-N総減少量およびN₂O-N総生成量を算出し, 式(1)によりN₂O転換率を求めた。N₂O転換率の推定式(N₂O転換率_{model})を式(9)に示す。

$$\text{N}_2\text{O 転換率}_{\text{model}} = \frac{\int_0^t \text{N}_2\text{O 生成速度}_{\text{model}} dt}{\int_0^t -\Delta\text{NH}_4_{\text{model}} dt} \times 100 \quad (9)$$

また, 構築した推定式では, 硝化工程においてΔNO₂が0以上の区間を評価対象としたため, 試算にあたり, NO₂-N濃度が上昇する部分すなわち3.2項で仮定したNH₄-Nが2mg-N/L以上の条件を対象とした。そのため, NH₄-Nの試算値が2mg-N/Lに減少する時間までのN₂O転換率を算出することにより, NO₂-N濃度が上昇する区間における抑制効果を比較した。

N₂O転換率の算出結果をFig. 7に示す。工程の全体でDOを抑制したCASE 1の運転条件で, N₂O転換率が最大となった。また, 工程の初期のみDOを増加させるCASE 3では, N₂O転換率が大きくなった。工程初期にはDOが高く, ΔNH₄が大きいため, ΔNO₂も増加し, NO₂-N濃度が高くなる。濃度が高くなった時点でDOを減少させるためN₂Oへの還元がより進行しやすくなり, 転換率が大きくなると考え

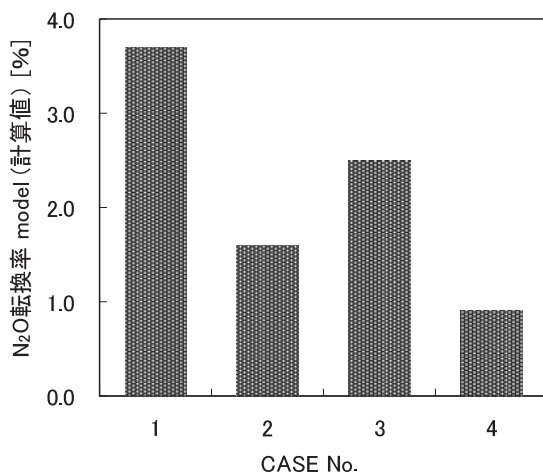


Fig. 7 Estimated N₂O conversion ratios (CASE1-4)

られる。一方, CASE 4にてN₂O転換率が最小となった。工程の途中までDOを低い条件に維持することで, ΔNH₄が小さくなるため, ΔNO₂が小さく, CASE 3に比較してNO₂-N濃度の増加が抑制される。その後, NH₄-Nの減少にともないNO₂-N濃度が増加するが, DOを大きく増加させることにより, NO₂-NからN₂Oへの還元が抑制され, N₂O転換率が小さくなると考えられる。

以上より, 工程の初期では, NO₂-N濃度の増加を抑制するためDOを抑制し, NO₂-N濃度の増加に合わせてDOを増加させ, 維持することがN₂O生成抑制に効果的であることが示唆された。

3.5.2 亜硝酸酸化速度増加によるN₂O生成抑制

NO₂-Nの蓄積にはΔNH_{4_max}, ΔNO_{3_max}の速度バランスすなわちΔNO_{2_max}値が影響すると考えられた。そこで, 構築したN₂O生成速度の推定式を用いて, ΔNO_{2_max}値がN₂O生成抑制に与える影響を試算した。設定したΔNO_{2_max}の条件(CASE 5~8)をTable 5に示す。DOは0.8mg/L一定条件とした。

Table 5 conditions for estimation of N₂O conversion ratio (CASE5-8)

CASE No.	ΔNO _{2_max} [mg-N/g-SS/h]
5	0.70
6	0.50
7	0.25
8	0.15

N₂O転換率の算出結果をFig. 8に示す。ΔNO_{2_max}値の減少とともに, N₂O転換率は減少した。ΔNO_{2_max}値を減少させるためには, ΔNO_{3_max}値すなわち亜硝酸酸化速度を増加させ, ΔNH_{4_max}値との速度差を解

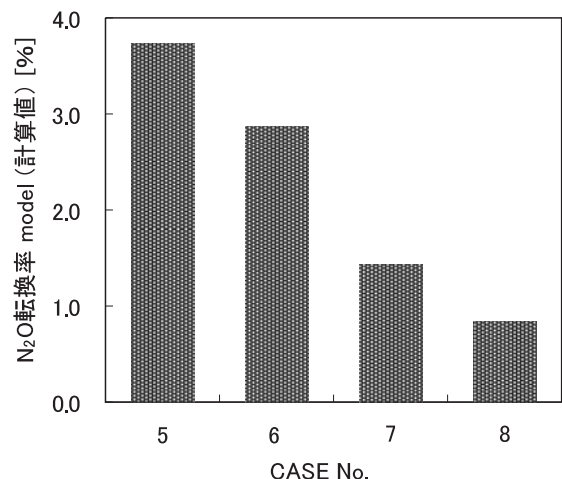


Fig. 8 Estimated N₂O conversion ratios (CASE5-8)

消する必要があると考えられる。例えば、SRTを適切に管理することにより、亜硝酸酸化細菌数および活性を維持できれば、 $\Delta\text{NO}_{3\text{-max}}$ 値の増加により、 $\Delta\text{NO}_{2\text{-max}}$ 値が減少し、 N_2O 転換率の低い汚泥になると考えられる。 N_2O の生成を抑制するうえでは、環境条件以外に汚泥の菌相や質も考慮することも重要であると考えられる。

3.6 DOによる N_2O 生成抑制効果の検証

試算結果をもとに工程の前半でDOを低く維持し、工程の途中で増加させる送気パターンによる N_2O 生成抑制効果を検証した。各RUNにおけるDO、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 N_2O の経時変化をFig. 9に示す。

1) 一定送気と後半増加パターンの比較 (RUN 5, 6)

DOは、RUN 6で5hの時点から送気量を増加させたことにより、6h以降DOが増加した。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は6hまではほぼ一致したが、DOの増加に伴い、6h以降RUN 6で $\text{NH}_4\text{-N}$ 減少量が大きくなった。 $\text{NO}_2\text{-N}$ は $\text{NH}_4\text{-N}$ と同様6hまでは、ほぼ一致した。6h以降、RUN 6で ΔNH_4 が増加したため、 ΔNO_2 が増加し、RUN 5に比較して $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が高くなった。しかし、 N_2O 生成速度は6h以降、RUN 6において抑制された。これは、RUN 6においてDOが増加したためと考えられる。これより、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の増加に合わせてDOを増加させる方法は、 N_2O 生成抑制には有効であることが示された。

2) 同一送気量での比較 (RUN 6, 7)

RUN 6とRUN 7は送気総量が同一で、消費電力量が同一条件下での比較とした。RUN 7では、5hまでの送気量がRUN 6の約2倍であったため、DOが増加し、 ΔNH_4 、 ΔNO_2 とも増加した。 N_2O 生成速度については、RUN 7で $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が高くなったため、同様に大きくなった。RUN 6では6h以降、DOの増加により ΔNO_2 が増加したが、同時に $\text{NH}_4\text{-N}$ が速やかに消失したため、7h以降、 ΔNO_2 の上昇も鈍化した。8h以降では共にDOが増加したため、差異は小さくなった。このように送気総量が同一条件でも、 N_2O 生成挙動には違いが見られた。RUN 6およびRUN 7における N_2O 転換率をFig. 10に示す。RUN 6の運転は、RUN 7に比較して、 N_2O 転換率を約45%抑制した。これより、同じ送気総量という条件下でも、送気パターンにより N_2O 転換率が異なり、工程の初期にはDOを低く維持しながら硝化を進行させ、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が低くなり、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の増加にともなってDOを増加させる運転方法が有効である可能性が示唆された。また、本検証ではHRTが10hでの完全硝化を目標としたが、さらに短いHRTで完全硝化を達成する場合には、DOプロファイルの設定をさらに増加させることが必要になると考えられる。

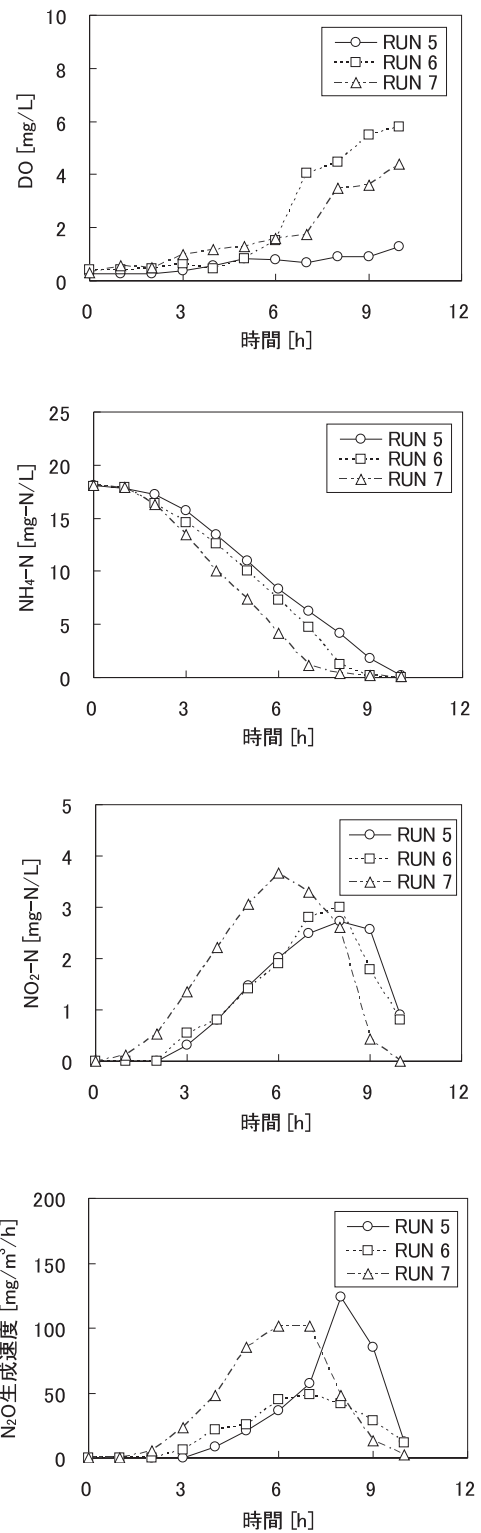


Fig. 9 Comparison of the profile of DO, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and N_2O formation rate (RUN 5~7)

4. まとめ

下水処理プロセスから排出される温室効果ガス的一种である N_2O の生成量低減を目的に、DOが N_2O 生成に与える影響を明らかにし、その影響を予測する式

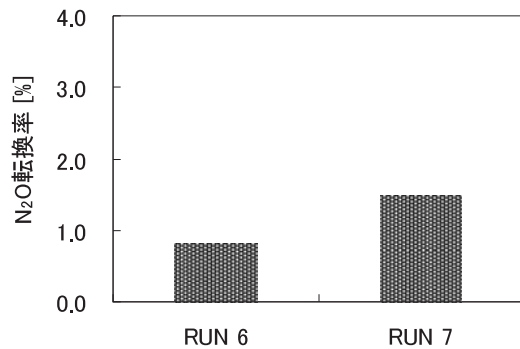


Fig. 10 Comparison of N₂O conversion ratio at RUN 6, RUN 7

を構築した。また、構築した式により、DO による N₂O 生成抑制方法を探索し、その抑制効果を実験により検証した結果、以下の結論を得た。

- (1) N₂O 生成速度を推定する式を構築した。構築した式による推定値と実測値との相関を示す決定係数は 0.90 であった。
- (2) 推定式より N₂O 生成抑制方法を検討した結果、DO 値を工程の途中で増加させる制御パターンは、N₂O 生成抑制に効果的であることが分かった。
- (3) 同一送気総量条件下では、工程の途中で DO を増加させる制御方法の方が N₂O 転換率を抑制できることが示唆された。

以上より、N₂O を抑制する運転手法として、NO₂-N 生成量を指標とした DO コントロールが有効である可能性が示唆された。今後の課題として、推定式の精度向上のため、今回考慮していない NH₄-N や NO₂-N 等の基質濃度の影響を反映する必要がある。また、ガス態の N₂O のみを対象としたが、N₂O 生成量を正確に算定するためには溶存態の N₂O についても評価に含めていく必要がある。また、実下水処理場での実測値をもとに本推定式の妥当性についても検証していく予定である。

参考文献

- 1) 糸川浩紀, 花木啓祐, 松尾友矩: 高負荷間欠曝気式硝化・脱窒法における有機物制限条件下での N₂O 生成機構, 環境工学研究論文集, Vol. 34, pp. 191-202 (1997)
- 2) Czepiel, P., Crill, P. and Harris, R.: Nitrous oxide emissions from

- municipal wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No. 9, pp. 2352-2356 (1995)
- 3) Granli, T. and Bøckman, O. C.: Nitrous oxide from agriculture, *Norwegian J. Agric. Science Supplement* 12
- 4) Igarashi, N., Moriyama, H., Fujiwara, T., Fukumori, Y. and Tanaka, N.: The 2.8 Å Structure of hydroxylamine oxidoreductase from a nitrifying chemoautotrophic bacterium *Nitrosomonas europaea*, *Nature Structural Biology*, Vol. 4, No. 4, pp. 276-284 (1997)
- 5) Noda, N., Kaneko, N., Mikami, M., Kimochi, Y., Tsuneda, S., Hirata, A., Mizuochi, M. and Inamori, Y.: Effects of SRT and DO on N₂O reductase activity in an anoxic-oxic activated sludge system, *Water Science and Technology*, Vol. 49, No. 5-6, pp. 359-365 (2003)
- 6) Okayasu, Y., Abe, I. and Matsuo, Y.: Emission of nitrous oxide from high rate nitrification and denitrification by mixed liquor circulating process and sequencing batch reactor process, *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 12, pp. 39-45 (1997)
- 7) Zheng, H., Hanaki, K. and Matsuo, Y.: Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater, *Water Science and Technology*, Vol. 30, No. 6, pp. 133-141 (1994)
- 8) Hynes, R. K. and Knowles, R.: Production of nitrous oxide by *Nitrosomonas europaea* effect of acetylene, pH, and oxygen, *Canadian Journal of Microbiology*, Vol. 30, No. 11, pp. 1393-1404 (1984)
- 9) Itokawa, H., Hanaki, K. and Matsuo, T.: Nitrous oxide emission during nitrification and denitrification in a full scale night soil treatment, *Water Science and Technology*, Vol. 34, No. 1-2, pp. 277-284 (1996)
- 10) Tallec, G., Garnier, J., Billen, G. and Gousailles, M.: Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants, *Water Research*, Vol. 40, No. 15, pp. 2972-2980 (2006)
- 11) Kampshreur, M. J., Tan, N. C. G., Kleerebezem, R., Picioreanu, C., Jetten, M. S. and Van Loosdrecht, M.: Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture, *Environmental Science and Technology*, Vol. 42, No. 2, pp. 429-435 (2008)
- 12) Liu Xiu-hong, Peng, Y., Ma, T., Liu, C. H. and Peng, Y. Z.: Effects of DO concentration on N₂O production during nitrification for treating domestic wastewater, *Environmental Science*, Vol. 29, No. 3, pp. 660-664 (2008)
- 13) 高橋正宏, 小越真佐司, 鈴木 穰: 下水道高度処理施設設計指針改定の考え方, 衛生工学シンポジウム論文集, Vol. 1, pp. 258-262 (1993)
- 14) Kaelin, D. and Siegrist, H.: ASM3 extension for 2 step nitrification-denitrification, Work in progress (2008)
- 15) Kampshreur, M. J., Tan, N. C. G., Kleerebezem, R., Picioreanu, C., Mulder, J. W., Jetten, M. S. and Van Loosdrecht, M.: Unraveling the source of nitric oxide emission during nitrification, *Water Environmental Research*, Vol. 79, pp. 2499-2509 (2007)

Study on Reduction of nitrous oxide emissions from activated sludge in nitrifying conditions of wastewater treatment process

Takuya Uekado^{1)†}, Ichiro Yamanoi¹⁾, Takeshi Takemoto²⁾ and Hideyuki Tadokoro²⁾

¹⁾ Energy and Environmental Systems Laboratory, Hitachi, Ltd.

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

† Correspondence should be addressed to Takuya Uekado :

(Energy and Environmental Systems Laboratory, Hitachi, Ltd. E-mail: takuya.uekado.pd@hitachi.com)

Abstract

This research focused on a control strategy of nitrous oxide (greenhouse gas) in nitrifying conditions of activated sludge process in wastewater treatment plants. This paper reports the experimental results of nitrous oxide emissions in different dissolved oxygen (DO) level during nitrification. The results suggest that DO level affects on accumulation of nitrite which is a precursor of nitrous oxide and reaction of nitrite to nitrous oxide. It is also found that DO control to reduce nitrite accumulation level is effective for reduction of nitrous oxide emissions during nitrification.

Key words : nitrous oxide, nitrite, activated sludge process, nitrification, wastewater