

◆ 報 文 ◆

下水処理過程からの温室効果ガス N₂O の排出特性

平出亮輔* 鈴木 穰** 川嶋幸徳***

1. はじめに

地球温暖化とは、二酸化炭素に代表される温室効果ガスの大気圏内濃度が増加し、地球から宇宙への熱放射が抑制されることで気温が上昇することを言う。

近年、人間活動が増大し発生する温室効果ガスが急激に増加したため、温暖化が急速に進んでいると考えられている。このため、平成9年12月、京都において開催された「地球温暖化防止京都会議」で、各国の温室効果ガス削減目標が設定され、温室効果ガスの削減が進められている。

日本でも、この会議において、2010年までに1990年比で6%の温室効果ガス排出量を削減することが求められ、翌年10月9日には「地球温暖化対策の推進に関する法律(法律第177号)」が公布されたところである。

下水道は、生活環境の向上と公共用水域の水質保全の面から重要な社会資本のひとつとして位置づけられているが、一方で下水道施設の運転および処理過程において温室効果ガスを排出しており、今後下水普及率の増加に伴いその排出量の増加が予想される。このため、下水道施設における温室効果ガスの排出を効果的に抑制する技術が求められている。

これまで、下水道における温室効果ガス排出量の削減対策は、電力や燃料の使用に伴う二酸化炭素(CO₂)や污泥焼却炉から排出される一酸化二窒素(N₂O)を中心に行われてきた^{1,2)}。しかしながら、下水処理過程においても、運転条件や水温によっては、N₂Oやメタン(CH₄)等の温室効果ガスが相当量排出される場合がある。CH₄については、嫌気的な条件下で下水中のメタン菌によって生成され、加圧状態から解放された場合や攪拌を受けた場合、さらに反応槽内でエアレーションされた場合に大気中に放出される。N₂Oは流入

下水中には検出されることはほとんどないが、運転条件や水温などの諸条件によっては反応槽内で生成することがある。

最も代表的な温室効果ガスであるCO₂を基準に(ガス1kgあたりの影響度)、CH₄は約21倍、N₂Oでは約300倍の温室効果があるとされており³⁾、これらの生成量を把握することは、下水道施設における温室効果ガス排出量削減対策の上で重要と考えられる。

2. 研究目的

本研究では、下水処理過程における温室効果ガスの生成特性を調査し、運転管理や条件の設定を変更することで、温室効果ガスの発生を抑制する手法の検討を行ってきた。今回は、硝化とN₂Oの生成との関係に関する検討について報告する。

3. N₂O生成メカニズム

下水処理過程において、流入下水中に含まれる有機性窒素やアンモニア性窒素(NH₄-N)の一部は、アンモニア酸化細菌や亜硝酸酸化細菌により亜硝酸性窒素(NO₂-N)、硝酸性窒素(NO₃-N)に酸化(硝化)される。また、生物学的窒素除去プロセスでは、脱窒細菌を利用しNO₂-N、NO₃-NをN₂に還元し大気中に放出する(脱窒)。これまでの研究で、N₂Oは硝化、脱窒両方の過程において生成されることがわかっている。その過程を模式的に図-1に示す。

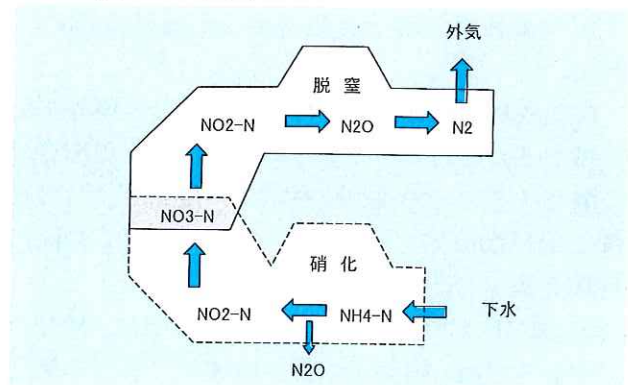


図-1 硝化および脱窒過程の模式図

Property of Dinitrogen Monoxide Emission from Wastewater Treatment Process

このうち硝化過程における N_2O の生成は、我が国において広く普及している下水処理法である標準活性汚泥法（以下、標準法）やオキシデーションディッチ法（以下、OD法）でも、運転方法や水温などの条件によって硝化が進行することから、その対策が重要と考えられる。

4. 実験方法

実験は、図-2 に示す実験プラントを使用して行った。実験プラントは、実際に運用されている処理場内に建設されており、実下水を使用している。実験プラントの反応槽容量は約 $10m^3$ で、図に示すように槽内は5等分されており、実験期間中を通じて標準法により運転を行った。

なお、今回の実験は、汚泥滞留時間 (SRT) を制御することで、硝化が反応槽内で完了するように運転を行う場合と、硝化の進行を抑制した運転を長期間にわたり行う場合の2条件を設定し、 N_2O 生成量の比較を行った。表-1 に各 RUN の実験期間および運転条件を示す。

試料の採取は流入水 (IN)、返送汚泥 (RS) および反応槽の各槽から行い、試料中の NH_4-N 、 NO_X-N ($NO_2-N + NO_3-N$)、 N_2O および反応槽内水温、汚泥濃度 (MLSS) を測定した。また、反応槽から気体として放出される N_2O は、反応槽の各槽から採取した。

なお、 N_2O の気体サンプルは、各反応槽の

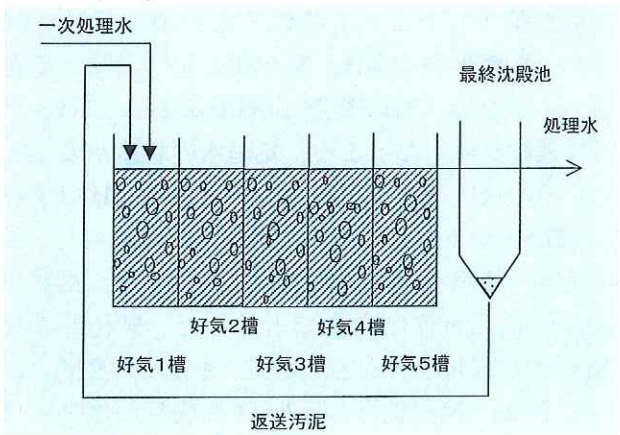


図-2 実験プラント簡易図

表-1 実験期間および運転条件

RUN	期間	運転条件
1	H11.4.22 ~ H12.2.9	硝化促進
2	H12.4.11 ~ H12.7.3	硝化促進
3	H12.10.4 ~ H13.1.31	硝化抑制

水面にロートを設置し、エアレーションされた気体をテトラバックに採取した。液体サンプルに関しては、流入下水・返送汚泥・反応槽各5槽をそれぞれバイアル瓶に採取し、20%グルコン酸クロルヘキシジン溶液を殺菌剤として数滴添加し、蓋で密閉した。また、 N_2O 濃度の測定方法としては、ECD/GC を使用した。液体サンプルについてはヘッドスペース法により測定を行った。

5. 実験結果

表-2 に、各 RUN における実験状況の平均値を示す。

流入水量は $1.5m^3/h$ 、反応槽の実滞留時間 (HRT) は約7時間に設定したが、これは一般的な標準法の設計条件である6~8時間の範囲内である。5槽目の溶存酸素濃度 (DO) は、各 RUN とも平均で約 $3mg/L$ を超えていることから、反応槽内のエアレーションは充分行っていたものと考えられる。また、流入水の水質も、我が国における標準的なものであった。

表-2 実験状況の平均値

項目	RUN1	RUN2	RUN3
流入水量 (m^3/h)	1.5		
HRT (h)	6.8		
汚泥返送比 (-)	0.6		
DO (mg/L) (第5槽目)	4.2	3.9	3.2
水温 ($^{\circ}C$)			
上段：平均	20.3	20.3	18.0
中断：最高	28.4	24.6	23.2
下段：最低	8.6	16.4	11.5

図-3 に、今回実験を行った全期間の N_2O 生成量と水温、MLSS を示す。 N_2O 生成量は流入水量当たり換算した値である。ここにいう N_2O 生成量とは、気体として反応槽から排出されるものを「気相中」、反応槽の5槽目で採取した液中に含有されているもの、すなわち液相中に溶解した形で反応槽から排出されるものを「液相中」とし、気相中と液相中の和 (=「 N_2O 総量」) を水処理過程で生成される N_2O 量とした。図-3 より、データにはばらつきがあるが、全期間にわたって N_2O が排出された。また、短期間ではあるが、 N_2O 生成量がかなり増加する場合もあった。

5.1 硝化促進運転における N_2O 排出特性

図-4 に、RUN1 (H11.4.22~H12.2.9) における

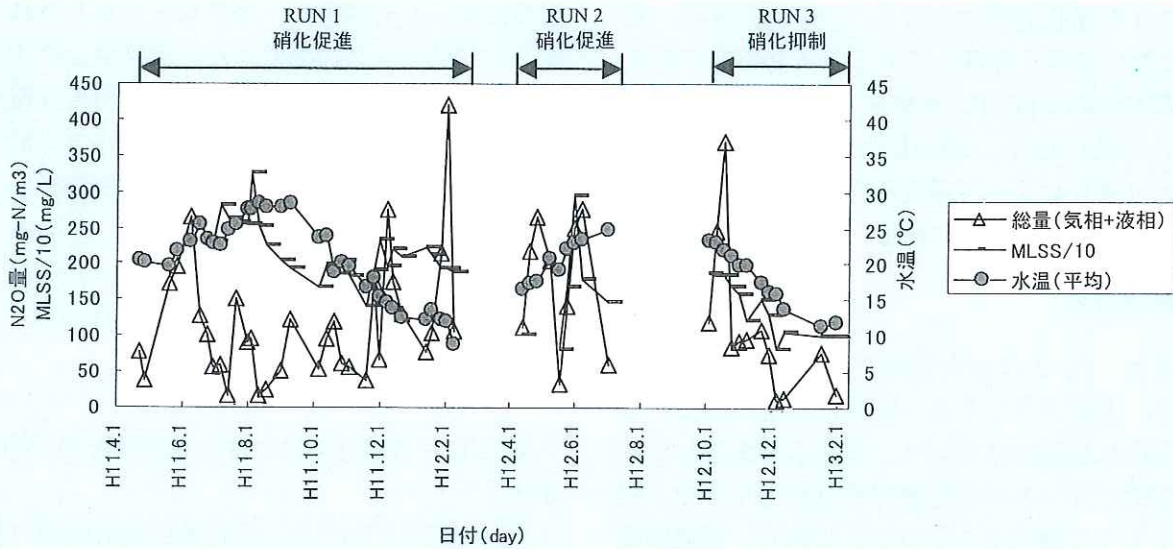


図-3 N₂O 生成量、水量、MLSS の変化

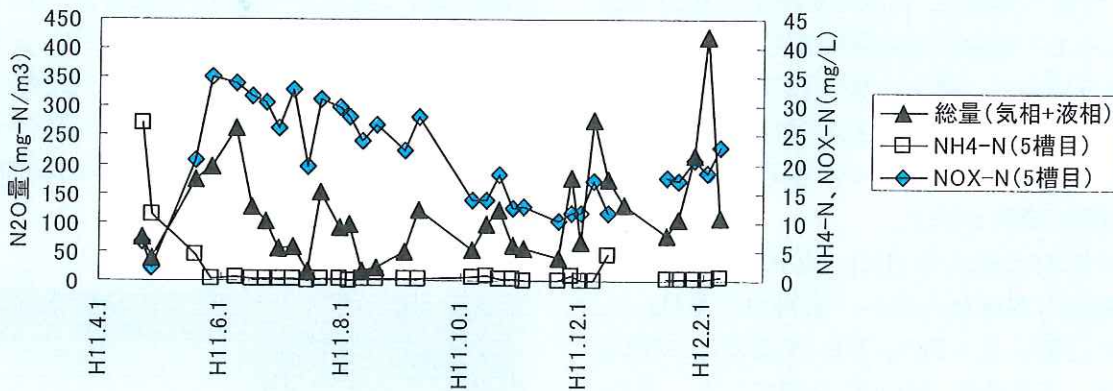


図-4 RUN1 における N₂O 総量と処理状況 (H11.4.22~H12.2.9)

N₂O 生成量、および、反応槽内の硝化状態を表すため、5槽目の NH₄-N、NO_x-N 濃度を示す。

実験開始初期は、MLSS が低く硝化が進みにくい状態であったが、徐々に MLSS を上げ、SRT を大きくすることで活性汚泥中の硝化細菌量を増加させ、硝化促進条件に移行させた。その結果、H11.5 には処理水の NH₄-N が低下し、硝化がほぼ完全に行われるようになった。この期間の N₂O 生成量は、運転条件変更後増加しており、その後、硝化が進むようになると低い値となった。

H11.7~H11.9 は、夏季の高水温期にあたり、MLSS を若干下げ気味で運転を行ったが、処理水に NH₄-N が残存せず、NO_x-N も高い値で維持され、硝化が安定して進行していた。この期間、硝化は第 2 もしくは第 3 槽目で完了しており、活性汚泥の硝化活性はかなり高い状態であった。N₂O 生成量も低い値に落ち着いていた。図-5 に、この期間における硝化の進行状況を示す。なお図中の IN+RS は、反応槽流入水 (IN) と返送汚泥 (RS)

から計算した混合液中の濃度である。

H11.10~H12.2 の秋・冬季にかけては、徐々に水温が低下したことで活性汚泥の硝化活性が低下し、処理水中に NH₄-N が残るようになってきた。このため、MLSS を 2,000mg/L まで引き上げて運転を行ったところ、処理水の状態が安定した。その後、汚泥を引抜きすぎたため、H12.1 から MLSS が下がり、処理状態が再び悪化した。このとき、処理水の溶解性 (D)-COD_{cr} は、最高で約 50mg/L (通常 20) まで上昇した。硝化および N₂O の生成量をみると、処理の悪化した期間において NO_x-N が低下し、N₂O 生成量が増加している。

しかし、秋・冬季においても処理状態が良好な期間においては、夏季に比べ若干高い値ではあるものの N₂O 生成量は低い値で安定していた。図-6 に H12.1.27 の硝化の進行状態を示す。

ここで、図-7 に RUN1 の全期間の N₂O 総量と NO₂-N 濃度の関係を示す。図より、N₂O 総量

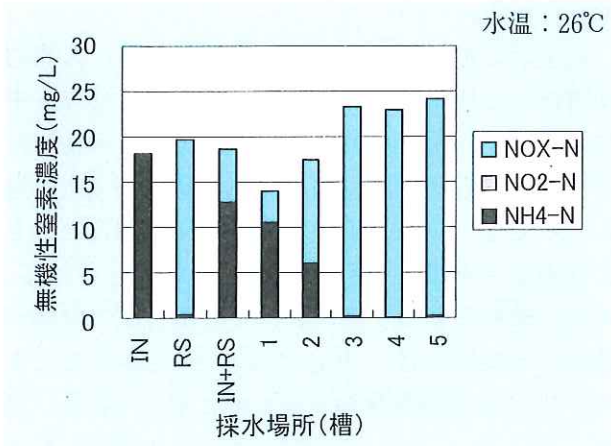


図-5 反応槽内の硝化の進行状況 (H11.8.11)

が多い場合、NO₂-N 濃度も高い値を示す傾向にある。これは、N₂O および NO₂-N がどちらも硝化過程の中間性生物であるため、生成量の傾向が似ていると考えられる。特に、水温が低い冬季や、MLSS 低下時の処理状況が悪化した場合に、NO₂-N が上昇し、N₂O 総量も増加することが多い。

RUN1 の結果、良好に硝化が進んでいる状態で運転を行った場合、N₂O 生成量は低い値で安定する。しかし、急激に MLSS を低下させ SRT の減少を招いた場合や、冬季の水温が低い期間に十分な MLSS を保持できない場合には硝化が完全には進まない状態が生じ、中間性生物である NO₂-N 濃度が上がり、このようなケースで N₂O 生成量がかなり上昇することがあることがわかった。

5.2 硝化抑制運転における N₂O 排出特性

図-8 に、RUN3(H12.10.4~H13.1.31)における処理状況を示す。実験開始時は、MLSS が高い状態であったため、徐々に MLSS を下げ SRT を低下させた。その結果、H12.11 から処理水中の NH₄-N が上昇し、H12.12 にはほぼ硝化が進行しない

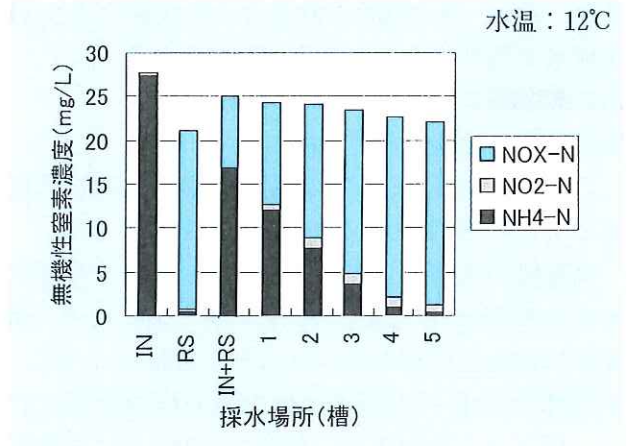


図-6 反応槽内の硝化の進行状況 (H12.1.27)

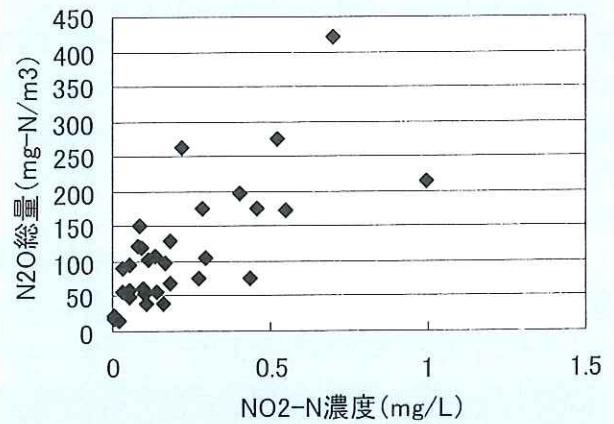


図-7 硝化促進時の N₂O と NO₂-N の関係

状態に落ち着いた。N₂O 生成量も、H12.12 以降低い値に安定しており、流入下水量当たりの生成量は平均約 27mg-N/m³ であった。しかし、H13.1.17 のデータをみると、処理水中の NO_x-N が若干上昇しており、それに合わせて N₂O 生成量が増加している。

これらのことから、硝化抑制条件で運転を行う場合、反応槽の第5槽においても NO_x-N が検出できない状態では N₂O 生成量は低い値に安定す

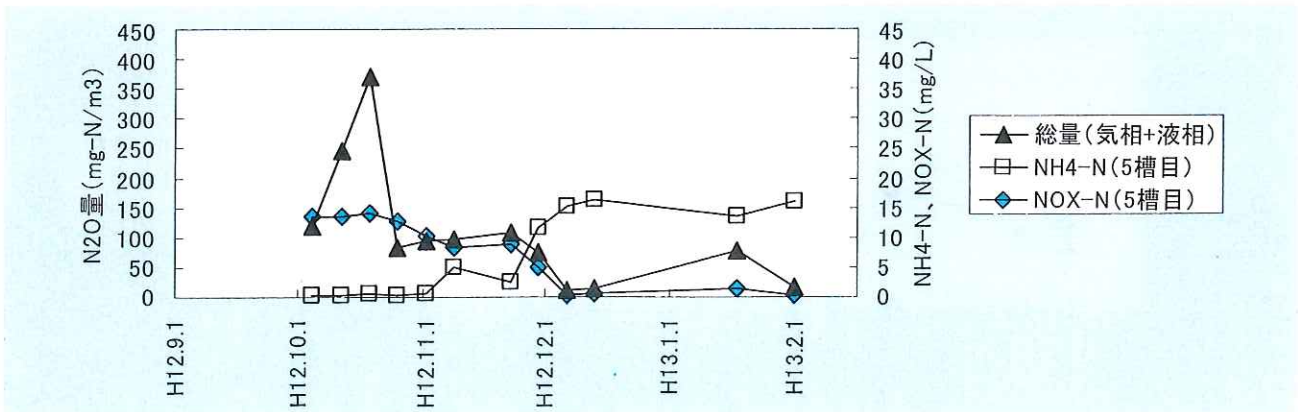


図-8 RUN3 における N₂O 総量と処理状況 (H12.10.4~H13.1.31)

るが、 $\text{NO}_X\text{-N}$ が掲出されるような状態では N_2O 生成量が増加することあることがわかる。

5.3 遷移期における N_2O 排出特性

5.3.1 硝化促進から硝化抑制

ここで、運転条件が硝化促進から硝化抑制に移行していた H12.10 の処理状況を図-9 に示す。

反応槽の状態としては、MLSS がまだ十分低下せず 1,800mg/L 程度とやや高い値であるため、硝化がほぼ完全に進んでいる (図-8 参照)。しかし、処理水中の D-CODcr はやや高い傾向が見られる。同じような現象は、H11.6~H11.7 にも発生している (図-4 参照)。この場合も、硝化促進条件での運転に移行し、硝化がほぼ完全に進んでいる状態であるにもかかわらず N_2O 生成量が一時的に増加している。なお、実験期間を通じ N_2O 生成量が大きくなっている時期には処理水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ の濃度が上昇しており、これらの期間においても $\text{NO}_2\text{-N}$ の上昇が認められた。

また、これらの期間は、水温が低温期から高温期、または高温期から低温期への変り目に当たり、活性汚泥中の微生物相が変化していることが

考えられる。

以上のことから、 N_2O 生成量の増加は、人為的な操作により硝化が不完全な形で生じ、処理水中に $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_X\text{-N}$ が存在するような条件下だけでなく、見かけ上 $\text{NO}_X\text{-N}$ への硝化が完全に進んでいても、 $\text{NO}_X\text{-N}$ 中の $\text{NO}_2\text{-N}$ の割合が大きくなるような条件でも生じることが推定される。また、季節の変わり目において活性汚泥の性状が変化する時期には、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 型の硝化が進むことで、 N_2O 生成量が増加するものと考えられる。実際、H12.10 の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度は平均 0.27mg/L となり、夏季の平均値 0.04mg/L に比べ、かなり高い値であった。なお、今回の実験では、水温が約 22℃ の頃に $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度と N_2O 生成量の増加が観察された。

5.3.2 硝化抑制から硝化促進

次に、RUN2 (H12.4.11~H12.7.3) では、実験開始前に MLSS が約 1,000mg/L で SRT を小さく保っていたため、活性汚泥中の硝化細菌数はかなり少ない状態であったと考えられる。この状態から、硝化促進条件に移行するため MLSS を 2,000mg/L 程度まで引き上げた。この期間における処理状況を図-10 に示す。

$\text{NH}_4\text{-N}$ をみると、期間の半ばにやや上昇が見られるもののほぼ 0mg/L に近く、硝化はほぼ順調に進行していたものと推定される。一方、 N_2O 生成量は、一時的に低下した時期はあるものの高い状態で推移し、RUN の終了時点では低下している。このような現象が生じる原因について、初期は硝化に関与する微生物の量が少なく、次第に増加する過程において、そのバランスが変化するため、硝化の中間生成物である N_2O や $\text{NO}_2\text{-N}$ の濃度が高くなるのではないかと考えられる。

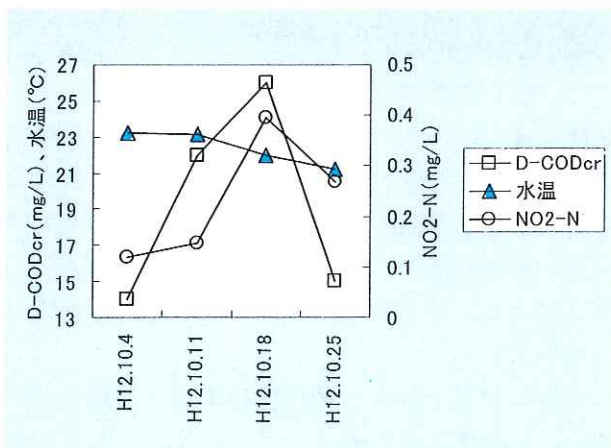


図-9 水温変動期の処理状況の例

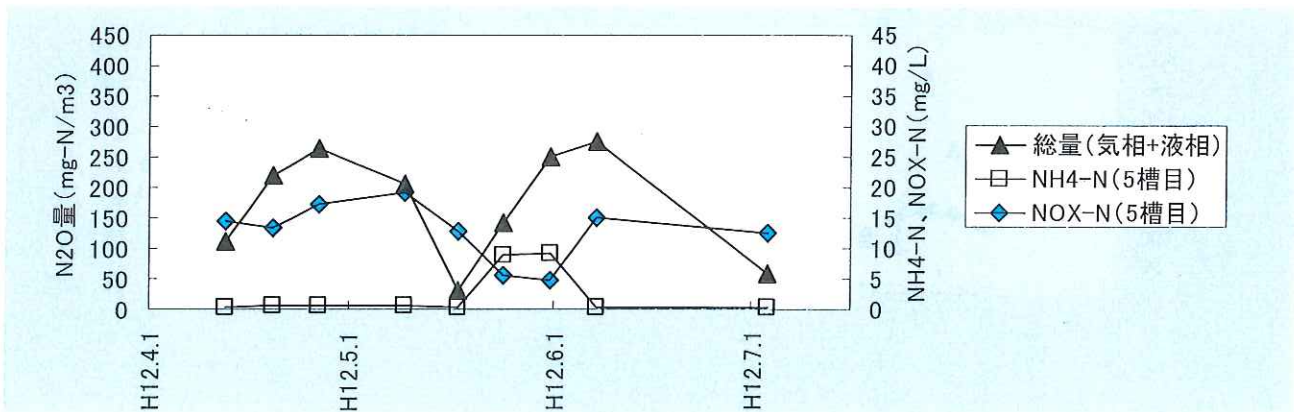


図-10 RUN2における N_2O 総量と処理状況 (H12.4.11~H12.7.3)

その後、MLSS を引き上げるため、引抜きを行わないことで硝化細菌が少しずつ増加していき、最終的に硝化細菌数が安定すると、 N_2O や NO_2-N の濃度は減少する。実際、この期間の平均 NO_2-N 濃度は 0.21mg/L であり、かなり高い値であった。

6. まとめ

標準法において、硝化促進条件で運転を行った場合、良好に処理が行えれば N_2O 生成量を低く保つことが可能である。しかし、処理状態が悪化し硝化が不完全になると、反応槽内で N_2O が生成され、エアレーションに伴い大気中に大量に放出される。

硝化抑制条件で運転を行った場合も、完全に硝化を抑制できれば、 N_2O 排出量はかなり低い値におさえられる。しかし、この場合も、若干でも硝化が進み、処理水中の NO_x-N が上昇するような状態になると大量の N_2O が生成放出される。

一般に、硝化細菌の増殖速度は水温の影響を強く受け、低水温期には硝化が抑制され、逆に高水温期には促進される傾向がある。近年、下水処理施設の省エネルギー等を目的とした硝化抑制運転や、窒素の除去を目的とした生物学的硝化脱窒プロセスが普及しているが、このような処理では水温に応じた適切な運転管理により、不完全な硝化が進行するような状況を生じさせないことが必要である。

7. 今後の課題

硝化過程における N_2O の生成に関しては、何らかの原因で NO_3-N の生成速度が低下し不完全な硝化が生じている場合にその生成量が多くなると考えられる。また、このような状態では、硝化の中間物質である NO_2-N も水中に多く蓄積される傾向がある。このため、今後は、これらの物質の相互関係に関する研究を行うとともに、硝化の状態に影響を与える影響因子に関する検討を行い、下水道施設における N_2O 生成量の推計手法、発生抑制手法について研究を行っていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 酒井憲司ら：温室効果ガス排出抑制のための下水処理システム対策技術，平成 11 年度下水道関係調査研究年次報告書集，建設省土木研究所，pp.125-138，2000。
- 2) 高橋正宏ら：下水道施設を活用した CH_4 ， N_2O の排出抑制中核技術の汎用化と普及に関する研究，地球環境研究総合推進費平成 12 年度研究成果，環境省地球環境局，pp.280-284，2001。
- 3) 建設省都市局下水道部：下水道における地球温暖化防止実行計画策定の手引き，(社)日本下水道協会，平成 11 年

*平出亮輔



国土交通省国土技術政策総合研究所下水道研究部下水処理研究室研究員
Ryousuke HIRAIDE

鈴木 稔**



独立行政法人土木研究所材料地盤研究グループリサイクルチーム上席研究員
Yutaka SUZUKI

川嶋幸徳***



国土交通省国土技術政策総合研究所下水道研究部下水処理研究室主任研究員
Yukinori KAWASHIMA