

家畜排せつ物の処理過程における温室効果ガス排出削減技術の開発 -炭素繊維担体を用いた生物膜法による温室効果ガス緩和技術 II-

白石誠・水木剛・山下恭広*・長田隆*

Study of Mitigation Technology of the Greenhouse Gas Emission from Manure Management
-Greenhouse Gas Mitigation Technology by the Aerobic Bioreactor using the Carbon Fiber II-

Makoto SHIRAIISHI, Takeshi MIZUKI, Takahiro YAMASHITA * and Takashi OSADA *

要 約

温室効果ガス (GHG : 二酸化炭素 (CO₂)、メタン (CH₄)、一酸化二窒素 (N₂O)、ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)、パーフルオロカーボン類 (PFCs)、六フッ化硫黄 (SF₆)、三フッ化窒素 (NF₃)) のうち、N₂O、CH₄、CO₂ は家畜ふん尿処理過程からも排出が確認されている。この中で、特に温室効果の高い N₂O は浄化処理施設からの排出が多く、その削減方法の開発が求められている。

このような中、生物膜法の担体として炭素繊維を用いる浄化処理技術が開発され、前報においてその削減効果を報告した。

本報では、新技術を実規模レベルへつなげるため、実規模養豚施設の豚尿污水を用いて有効容積 0.7m³ の曝気槽により、炭素繊維担体を用いた生物膜法と一般的な活性汚泥法を比較検討したところ、N₂O の排出が 80%以上削減されるとともに処理水中の T-N の削減も確認され、N₂O 削減と污水浄化に有効な技術と確認できた。

キーワード: 一酸化二窒素、メタン、温室効果ガス、生物膜法、炭素繊維

緒 言

温室効果ガス (GHG) である二酸化炭素 (CO₂)、メタン (CH₄)、一酸化二窒素 (N₂O)、ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)、パーフルオロカーボン類 (PFCs)、六フッ化硫黄 (SF₆)、三フッ化窒素 (NF₃) のうち、温室効果が CO₂ の 298 倍といわれる N₂O¹⁾ 及び 25 倍といわれる CH₄¹⁾ は家畜消化管内発酵や家畜ふん排せつ物処理など畜産経営から排出される可能性の高いガスとされている²⁾。

平成 28 年度の N₂O 排出量は 2,070 万 t-CO₂ 換算、CH₄ 排出量は 3,080 万 t-CO₂ 換算とされ³⁾、このうち家畜ふん尿処理区分からはそれぞれ 3,941kt-CO₂ 換算、2,292kt-CO₂ 換算の排出が認められている²⁾。これは、我が国の農業分野からの排出量のうちそれぞれ 41.9%、9.7%を占めており³⁾、特に温室効果の高い N₂O は浄化処理施設からの排出が多いとされている⁴⁾。また、その中でも豚の污水浄化からは平成 27 年度の家畜排せつ物管理から発生する GHG 総排出量の約 20%を占めており⁵⁾、早急な緩和対策が求められている。

一方、平成 13 年 7 月 1 日に水質汚濁防止法 (1970 年法律第 138 号)において健康項目として

アンモニア・アンモニウム化合物・亜硝酸化合物及び硝酸化合物 (硝酸性窒素等) が追加され、すべての特定事業所が対象となっている。

硝酸性窒素等による汚染の原因は、施肥、家畜排せつ物、生活排水が主とされており、畜産農業では暫定基準として 1,500mg/l と定められていたが、3 年ごとに見直しが行われ、平成 28 年 7 月 1 日から 600mg/l に基準が下げられた。次回の見直しでは、さらに基準値を下げられる可能性も有り、規制は今後ますます厳しくなることが予想される。このため、一律基準 100ppm に向けた対策が求められている。

我々は前報⁶⁾において、Yamashita ら⁷⁾により開発された処理方法を拡大し、実証試験につなげる前段階として有効容積 0.7m³ の曝気槽を用いた試験を実施した。この曝気槽中に炭素繊維担体を投入して、硝化脱窒を速やかに進行させ、N₂O の排出と処理水中窒素成分の削減効果を検討した。

本報では、前報に用いた試験装置を改良し、実規模養豚施設の養豚排水を用いて、炭素繊維を担体とした生物膜法が N₂O の発生に及ぼす影響及び処理水中に残存する窒素成分について検討を加えた。

材料及び方法

1 試験内容と試験装置

試験は前報同様、炭素繊維を用いた生物膜法と一般的な活性汚泥法を用いた。そして、汚水及び処理水等の成分と GHG の中でも特に温室効果の高い N_2O を中心に測定し、両法が窒素成分と GHG 排出に及ぼす影響を比較検討した。

試験装置を図 1 (模式図) 及び図 2 (実物画像) に示した。

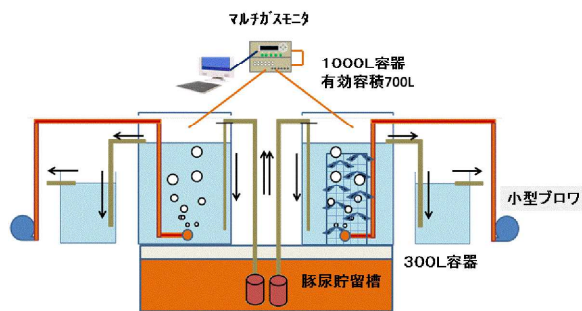


図 1 試験装置 (模式図)



図 2 試験装置 (実物画像)

本装置を岡山県内の養豚場浄化槽施設内(肥育豚換算約 6,000 頭)に設置して試験を実施した。曝気槽に使用した FRP 角型タンクは前報に使用したタンクより強度と耐久性をあげている。容積は 1 m^3 (縦 90cm × 横 90cm × 高さ 110cm) で有効容積は前報同様 0.7 m^3 とした。そして、ガスの採取のため上部に天蓋を設置し、側壁上部に穴を開けて 50mm のねじ込みソケットを取り付け、内径 38mm のホースを挿入、この中に内径 3mm のガス採取用 PTFE チューブ(フッ素樹脂製：淀川ヒューテック株式会社)を挿入した。また、pH 及び DO の電極と曝気用のチューブ配管も同様に挿入した。なお、採取されなかった曝気のは内径 38mm ホースの隙間から排出される構造とした。

炭素繊維(トレカ糸：東レ株式会社)の取り付けについては、前報では炭素繊維を曝気槽内につり

下げたが、本報では、網目の大きさ $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の獣害対策用ネット(ポリプロピレン製、大日本プラスチック株式会社)を高さ 100cm、 ϕ 40cm の円筒形とし、炭素繊維を下から 10 ~ 70cm の間に 4 列、周 13 本を 2 本ずつ(1 本 25cm)計 104 本(42.9g)固定した。

試験に用いた汚水は、スクレーパーによりふん尿分離された豚尿汚水を用いた。

汚水の投入量は BOD 容積負荷が $0.3 \text{ kg/m}^3/\text{日}$ となるよう設定し、口径 40mm のポンプ(170l/min、揚程 6 m、0.15kw、株式会社工進)を用いて 1 日 1 回 20l 投入した。曝気は浄化槽用小型ブロウ(100l/min、日東工器株式会社)と散気管(ダブルディフューザー：ニューアドバンス株式会社)により 1 時間当たり 6.0 m^3 で 23 時間連続曝気、その後 1 時間曝気を停止して活性汚泥を沈殿させ、曝気停止 45 分後に汚水を投入・排出する回分式とした。

2 測定方法及び測定項目

(1) ガスの測定

測定に供するガスは、前述したとおり側壁上部から挿入した PTFE チューブを通してマルチポイントサンプラー(1309:LumaSense Technologies)及び光音響技術によるマルチガスモニタ 1312 及び 1412(IPD、Infrared Photoacoustic Detector:LumaSense Technologies)へ導入し、GHG のうち特に N_2O を中心に数分～15 分間隔で連続的に測定した。なお、 N_2O の排出量については、曝気量と曝気槽へ導入される新鮮空気及び曝気による排気ガスの濃度差異(mg/m^3)から求めた。

(2) 水質の測定

投入汚水、曝気槽内、処理水について週 1 回以上サンプリングを行い測定した。

測定方法は、下水道試験法⁸⁾により pH、電気伝導度(EC)はガラス電極法、化学的酸素要求量(COD)が過マンガン酸カリウム 30 分加熱法、生物化学的酸素要求量(BOD)はウインクラアジ化ナトリウム変法、浮遊物質(SS)はガラス繊維濾紙法、活性汚泥浮遊物(MLSS)は遠心分離法、ケルダール窒素(Kj-N)はケルダール分解法、全窒素(T-N)、全リン(T-P)はペルオキシ二硫酸カリウムで分解後吸光度法、強熱減量(VS)は蒸発乾固後 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ で灰化した。アンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)、亜硝酸態窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)、硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)はそれぞれインドフェノールブルー法、グリース法、ジメチルフェノール法を用い、吸光度式水質測定器(WTW 社製)により測定した。

(3) 曝気槽内の性状調査

曝気槽内の性状を調査するため水面下 30cm で pH を pH メーター(山形東亜 DKK 株式会社)により、溶存酸素(DO)と水温については、DO メーター(蛍光式 DO メーター: YSI/Nanotech Inc)により 10 分間隔で測定した。

(4) 試験期間

試験は平成 27 年 6 月～7 月の間で 40 日間実施した。

結果

1 環境条件と水質の性状

水温の推移を図 3 に示した。試験期間中は 20℃～30℃の間で推移し、20 日目以降緩やかに上昇する傾向を示した。平均水温は炭素繊維では 25.2℃、活性汚泥 25.1℃。最高及び最低水温はそれぞれ 31.2℃、19.3℃、31.4℃、18.9℃であった。

気温については図に示さなかったが、水温とほぼ同様な傾向を示し、20 日目以降緩やかに上昇した。試験期間中の平均気温は 17.7℃。最高温度は 35.2℃、最低気温は 4.8℃であり、水温より変動が大きかった。

図 4 に pH の推移を表 2 に試験期間中の汚水性状の平均値等を示した。

炭素繊維の pH は 7.3～8.5 平均 7.7 で中性域で推移しているものの、活性汚泥では 5.5～7.9

平均 6.5 と酸性側に傾いていた。特に活性汚泥では 10 日目以降急激に低下した。

投入した原水の平均 BOD 濃度は 10,477.1mg/l であったが、処理水では炭素繊維は 15.4mg/l 活性汚泥は 16.8mg/l まで低下し、除去率はいずれも 99%以上と高い処理結果が得られていた

T-N については、投入原水 2,932.3mg/l、処理水では炭素繊維 291.9mg/l、活性汚泥 353.3mg/l であり、いずれも 85%以上の除去率であったが、炭素繊維がより高い除去率であった。一方、NO₃-N については、炭素繊維 189.4mg/l、活性汚泥 279.2mg/l と活性汚泥においてより多く蓄積していた。

2 温室効果ガス

図 5 及び 6 に N₂O の推移を示した。

N₂O の排出は、前報同様に高排出期と無排出期が認められた。

炭素繊維については、常に 500ppm 以下で推移しており、最大で 505ppm、平均 5.0ppm であり低濃度の排出期と無排出期を繰り返していた。

一方、活性汚泥では試験開始時は低く推移し、試験開始 20 日目くらいまでは炭素繊維と同程度の濃度であったが 20 日目以降急速に排出が増加し、最大濃度は 1,442ppm、平均濃度は 30.2ppm と炭素繊維と比べ 6 倍以上の濃度であった。

また、前報同様今回測定した GHG 濃度から式 1 により排出量を求め、その結果を図 6 に示した。

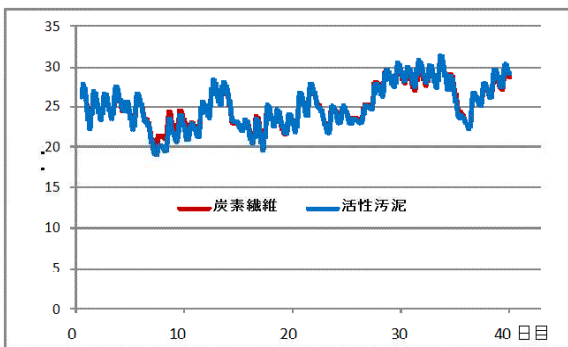


図 3 水温の推移

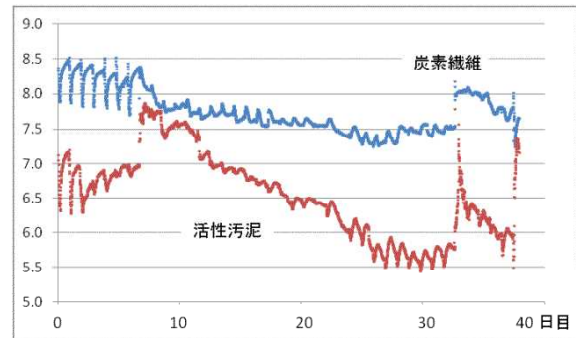


図 4 pH の推移

表 2 水質調査

		mg/L								
		COD	BOD	T-N	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	VS	BOD/N	COD/N
原水		6,594.8	10,477.1	2,932.3	1,398.9	5.6	6.3	13,666.7	3.8	2.3
SD		3,306.1	2,521.2	1,217.1	305.8	11.0	3.4	4,219.3	1.0	0.7
炭素繊維		132.7	15.4	291.9	5.0	0.9	189.4	850.0	-	-
SD		18.9	29.0	132.2	7.9	1.8	58.6	176.1	-	-
除去率		98.0	99.9	90.0	99.6	-	-	93.8	-	-
活性汚泥		140.5	16.8	353.3	3.6	0.8	279.2	1,033.3	-	-
SD		26.4	31.5	128.2	4.6	1.6	116.9	388.2	-	-
除去率		97.9	99.8	88.0	99.7	-	-	92.4	-	-

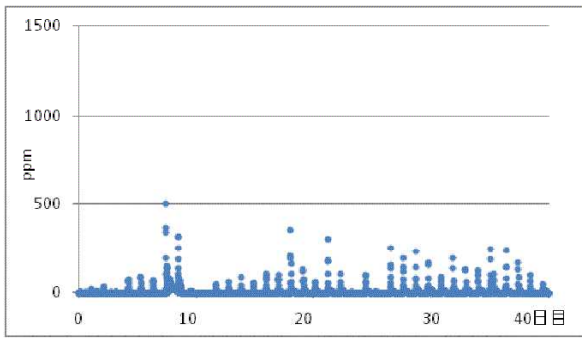


図5 炭素繊維の N₂O 濃度の推移

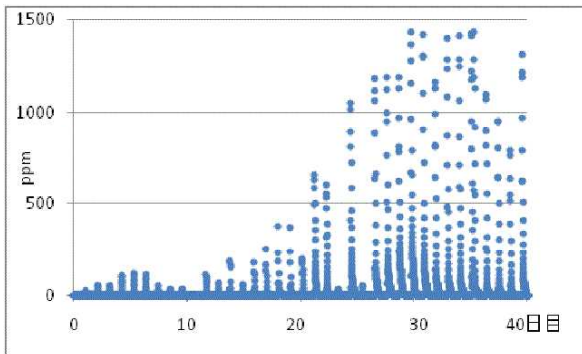


図6 活性汚泥の N₂O 濃度の推移

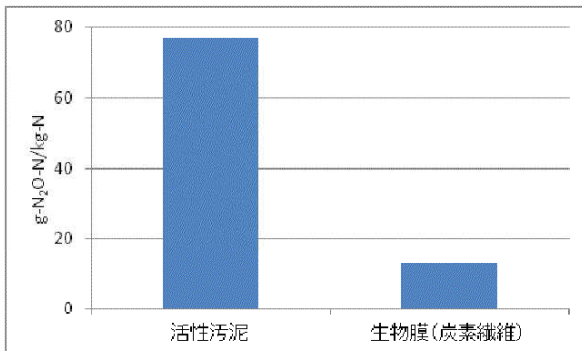


図7 N₂O 排出量の比較

排出量(mg/時) =
 $[1 \text{ 時間毎の平均排気濃度 (mg/m}^3) - 1 \text{ 時間毎の平均導入濃度 (mg/m}^3)] \times \text{排気量 (m}^3/\text{時)} \cdot \text{式1}$

活性汚泥の N₂O 排出量は 77.2g-N₂O-N/kg-N、炭素繊維を用いた生物膜法では 12.9g-N₂O-N/kg-N となり生物膜法がかなり低い値となり削減効果は高かった。

考 察

本試験は6月～7月に実施したことから、試験期間中水温は20℃～30℃の間で推移し、微生物活性が極度に低下するとされる10℃以下⁹⁾の日は認められなかった。このため汚水の浄化は順調に進行したと考えられた。特にBOD除去率は99%以上と処理効果は高かった。生物膜法でのBOD除

去率は80～90%程度とされているが¹⁰⁾、今回除去率が高かったのは、曝気槽全体に担体を浸漬する一般的な方法ではなく、活性汚泥中に炭素繊維を42.9g浸漬し、部分的な嫌気状態を作り出す方法のため、BODの除去に関しては活性汚泥としての能力が発揮されたと考えられた。

pHについては、窒素の硝化反応が進行しNO₃-Nが蓄積してくると低下する¹¹⁾ことが知られているが、炭素繊維のpHは7.3～8.5平均7.7で中性域で推移しているものの、活性汚泥では5.5～7.9平均6.5と酸性側に傾いていた。これは脱窒がスムーズに進行せず、NO₂-N、NO₃-Nの蓄積したためと考えられる。

窒素について、いずれの方法においても高い除去率が得られていたが、これは試験期間中の投入汚水のBOD/N比が3.8と、T-N除去能の顕著な低下がみられる3.0以下¹¹⁾ではなかったためと考えられる。また、炭素繊維と活性汚泥を比較した場合、炭素繊維を用いた試験がより高い窒素除去率となった。しかしながら、硝酸性窒素等の一律基準値である100mg/l以下とすることは今回の試験においても前報同様達成できなかった。このため、炭素繊維のひとつの利用法としては、一律基準に近い処理水が得られている施設において、基準値をクリアするための導入が考えられる。今後は硝酸性窒素等の一律基準のクリアに向け、炭素繊維による窒素除去の、より詳細な検討や間欠曝気、循環脱窒法など他の窒素除去法との組み合わせを検討していく必要がある。

N₂Oの発生については、曝気に伴う溶存酸素や水温、有機物や窒素濃度に影響を受ける¹²⁾とされており、BOD/N比は6以下でCOD_{mn}/N比は2.5以下で増加する¹³⁾。今回のBOD/N比は前述したとおり3.8、COD_{mn}/N比も2.3と低い値でありN₂Oが発生しやすい条件であったと考えられる。

また、N₂Oの排出は、前報同様に高排出期と無排出期が認められている。さらに、N₂O排出量は活性汚泥77.2g-N₂O-N/kg-N、炭素繊維を用いた生物膜法では12.9g-N₂O-N/kg-Nで除去率83.3%と前報の61.6%⁶⁾に比べ高かった。一方で、Yamashitaら⁷⁾の201規模の試験で得られた90%以上のN₂Oの排出量削減は前報同様再現できなかった。しかしながら、1m³(有効容積0.7m³)規模の試験においても炭素繊維を用いることにより、高い削減効果が得られることを確認した。

多量排出の原因のひとつとして処理水中のNO₂⁻の蓄積があげられる¹²⁾。DO濃度が2.0mgO₂/lを下まわるとNO₂⁻が蓄積し、NO₂-Nが6.5mgN/l以上となるとN₂Oの排出が多くなる¹⁴⁾とされている。今回の試験でのDO濃度は炭素繊維平均0.9mg/l、

活性汚泥平均 1.3mg/l とともに 2.0mg/l 以下であったが、NO₂-N も表 2 に示すように 0.8 と 0.9mg/l と蓄積は認められなかった。しかし、投入汚水の BOD/N 比や COD/N 比が低く、さらに、活性汚泥では NO₃-N の増加と pH の低下が認められており、pH の低下に伴い N₂O の排出量は増加している。pH の低下も N₂O 排出のひとつの要因¹⁵⁾とされており、活性汚泥ではこれらが多量排出の原因のひとつと考えられた。一方、炭素繊維の排出量が少なかった原因としては、前報同様に槽内の炭素繊維に付着した生物膜の内部で硝化脱窒がスムーズに行われ NO₃-N の蓄積が少なくなり pH の低下も認められなかったためと考えられた。

以上のことから、炭素繊維を担体として用いる生物膜法は温室効果が高い N₂O の削減に有効な方法と考えられ、今後本技術の農家への普及を図るためには、実規模施設を用いてその削減効果を検討する必要がある。

引用文献

- 1) IPCC[気候変動に関する政府間パネル]編 (2009) : IPCC 地球温暖化第四次レポート—気候変動 2007 —, 中央法規出版株式会社, 57-59.
- 2) 温室効果ガスインベントリオフィス (GIO) 編(2018) : 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, 第 5 章 1-25.
- 3) 温室効果ガスインベントリオフィス (GIO) 編 (2018) : 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, 第 2 章 1-8 第 5 章 1-25.
- 4) Osada T(2003) : Nitrous Oxide Emission from Purification of Liquid Portion of swine wastewater. J. Gale and Y. Kaya(Eds.), Greenhouse Gas Control Technologies. Elsevier Science Ltd, 1299-1304.
- 5) 一般社団法人畜産環境整備機構(2018) : 畜産分野における地球温暖化緩和技術レビュー報告書, 39-43.
- 6) 白石誠, 高取健治, 水木剛, 長田隆(2014) : 家畜排せつ物の処理過程における温室効果ガス排出削減技術の開発—炭素繊維担体を用いた生物膜法による温室効果ガス緩和技術—, 岡山農総セ畜研報 6, 19-23.
- 7) Yamashita T・Yamamoto-Ikemoto R・Yokoyama H・Kawahara H・Ogino A・Osada T (2015) : Mitigation of nitrous oxide (N₂O) emission from swine wastewater treatment in an aerobic bioreactor packed with carbon fibers, Animal Science Journal, 86, 358-368.
- 8) 社団法人日本下水道協会(1997) : 下水道試験法上巻.
- 9) 押田敏雄, 柿市徳英, 羽賀清典(1998) : 畜産環境保全論, 株式会社養賢堂, 62-64.
- 10) 社団法人中央畜産会(1989) : 家畜尿汚水の処理利用技術と事例, 86-89.
- 11) 金主鉉, 酒村哲郎, 千葉信男, 西村修, 須藤隆一(1999) : 回分式間欠曝気活性汚泥法による豚舎排水の有機物・窒素除去に関するパイロットプラント実験, 水環境学会誌 22, 990-996.
- 12) Kampschreur, M. J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M. S. M, vanLoosdrecht, M. C. M. (2009) : Nitrous oxide emission during wastewater treatment. Water research, 43, 4093-4103.
- 13) 白石誠, 長田隆, 水木剛, 高取健治(2017) : 牛舎排水浄化処理施設から発生する温室効果ガス, 日本畜産学会誌 88(4), 479-490.
- 14) 河原弘文, 脇屋裕一郎, 永渕成樹, 長田隆(2012) : II. 養豚排水処理における温室効果ガス排出削減技術の開発(第 5 報)—養豚汚水浄化処理施設における N₂O 排出特性の把握—, 佐賀県畜産試験場試験研究成績書 49, 38-43.
- 15) 花木啓祐, 鄭菘, 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, 地球環境シンポジウム講演集(2), 189-194.