

令和 6 年 5 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18044

研究課題名（和文）部分硝化-アナモックスからのN<sub>2</sub>Oを抑制するガス透過膜利用新規プロセスの開発研究課題名（英文）Development of Dissolved N<sub>2</sub>O Suppression Technology for Partial Nitritation - Anammox Process

研究代表者

末永 俊和 (Suenaga, Toshikazu)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教

研究者番号：80828377

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：排水処理プロセスからの亜酸化窒素（N<sub>2</sub>O）抑制技術として、本提案では硝化過程でのN<sub>2</sub>Oの生成抑制と、アナモックス過程で生成する溶存態N<sub>2</sub>Oの回収、無害化という3段階でのガス透過膜の適用を検討し、その効果を評価することを目的とした。部分硝化槽へのガス透過膜を導入することによりN<sub>2</sub>O削減効果を確認した。またN<sub>2</sub>O回収槽を微生物非存在下にて検討した結果、溶存態N<sub>2</sub>Oの回収ガス側への移行が確認された。また、その回収ガスの無害化に向けてN<sub>2</sub>O還元細菌の適用を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

N<sub>2</sub>Oは強力な温室効果ガスとして知られ、特に窒素分が大量に流入する排水処理プロセスからの放出とその抑制技術は注目されている。一般的には好気槽の曝気によりガス態として放出されると考えられているが、プロセスによっては溶存態として放流水と共に系外に放出される可能性があり、それも最終的には大気中に拡散すると考えられる。未だ有効な解決策が確立していない放流水等に含まれる溶存態 N<sub>2</sub>O の放出抑制技術の一つとしての本技術の提案と検討は学術的・社会的な意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：As a technology to reduce N<sub>2</sub>O emission from wastewater treatment processes, this study aims to investigate the application of gas permeable membranes in three stages: suppression of N<sub>2</sub>O formation in the partial nitritation step, recovery of dissolved-N<sub>2</sub>O from the anammox step, and degradation of recovered N<sub>2</sub>O, and to evaluate their effectiveness. The N<sub>2</sub>O reduction was confirmed by installing the gas permeable membrane into the partial nitritation tank. In addition, the N<sub>2</sub>O recovery tank was examined in the absence of microorganisms, and the migration of dissolved N<sub>2</sub>O to the recovery gas side was confirmed. The application of N<sub>2</sub>O-reducing bacteria to decompose the recovered gas was also examined.

研究分野：環境化学工学，環境微生物学

キーワード：亜酸化窒素 ガス透過膜 窒素除去 温室効果ガス 排水処理

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

昨今の気象変動の要因である温室効果ガスの放出削減は喫緊の課題である。N<sub>2</sub>O は二酸化炭素とメタンに次ぐ温室効果ガスであり、21 世紀最大のオゾン層破壊物質、二酸化炭素の 296 倍の温室効果能を持つ物質として知られている<sup>[1]</sup>。N<sub>2</sub>O のソースとして田畑や排水処理システムが挙げられており、その大部分が微生物反応に由来するという特徴がある。特に、排水処理システムからの N<sub>2</sub>O 放出抑制技術は確立されておらず、中でも次世代型の排水処理システムである PNA プロセスに対する関心は高い。

PNA プロセスは硝化過程での曝気エネルギーの削減、脱窒過程での有機物添加が不要といった点から有望な排水処理技術としてその実用化が世界的に試みられている。部分硝化を担うアンモニア酸化細菌(AOB)は N<sub>2</sub>O を副生成物として生成することが広く知られている<sup>[2]</sup>。一方で Anammox 細菌の反応経路を見てみると、嫌気下でアンモニウム(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)と亜硝酸(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)からヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を経て窒素(N<sub>2</sub>)へと脱窒するため、N<sub>2</sub>O を反応中間体としない<sup>[3]</sup>。ただ実際には、Anammox 細菌と共生している脱窒細菌群が NO<sub>2</sub><sup>-</sup> から N<sub>2</sub>O を生成するため、Anammox リアクター内でも高濃度の N<sub>2</sub>O が観測される<sup>[4-6]</sup>。流入する窒素化合物のうち 0.2~数%が N<sub>2</sub>O として系外に排出され、これは一般的な活性汚泥システムの 10-100 倍高いオーダーである。PNA システムの普及が進むにつれ、これらの N<sub>2</sub>O 放出は無視できず、先手で N<sub>2</sub>O 放出抑制技術を開発する必要がある。

PNA プロセスから放出される N<sub>2</sub>O の特徴として、1. 部分硝化由来の N<sub>2</sub>O は曝気により大気中に放出、2. 一方 Anammox 槽は曝気しないため、N<sub>2</sub>O の 90%以上が処理水への溶存態として放出、3. Anammox プロセスでは N<sub>2</sub>O 還元反応を阻害・競合する NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 濃度が高く、有機物に乏しいため従属栄養的 N<sub>2</sub>O 還元反応の活性化が期待できない、といった 3 点が挙げられる。

PNA プロセスの N<sub>2</sub>O を巡るこれらの特徴を踏まえ、ガス透過膜を部分硝化槽と Anammox 槽後段、無害化と 3 ステップで利用する削減技術を考案した。1 ステップ目ではガス透過膜型部分硝化プロセスによる N<sub>2</sub>O 放出の抑制(図 1-①)、2 ステップ目として Anammox 処理水中に溶存する N<sub>2</sub>O を“回収”し(図 1-②)、3 ステップ目として別途 N<sub>2</sub>O 還元細菌により N<sub>2</sub> に無害化する(図 1-③)。

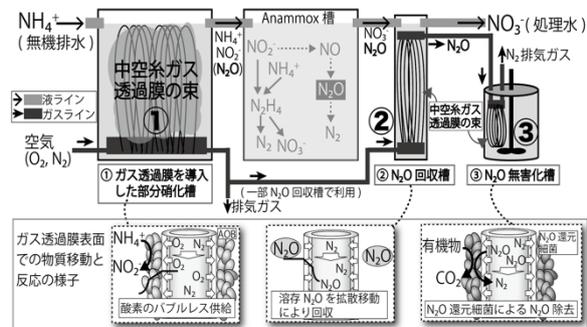


図 1. N<sub>2</sub>O 放出抑制を志向したガス透過膜導入型 PNA プロセスのコンセプト

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、PNA プロセスからの N<sub>2</sub>O 放出抑制技術としてガス透過膜の利用可能性の検討である。本提案では①硝化過程での N<sub>2</sub>O の生成抑制と、②Anammox 過程で生成する N<sub>2</sub>O の回収、③無害化という 3 段階でのガス透過膜の適用を検討しその効果を評価する。

### 3. 研究の方法

研究目的の①、②に関して検討した結果を報告する。

#### ① 酸素供給方法の違いによる溶存態 N<sub>2</sub>O 放出抑制効果

酸素供給方法が通常曝気かガス透過膜を利用するかで異なる部分硝化槽において、微生物反応に伴う場合でのガス透過膜による溶存態 N<sub>2</sub>O の放出抑制効果を検証した。図 2 のように SBR 型の部分硝化槽において N<sub>2</sub>O の収支をとった。ガス態 N<sub>2</sub>O については GC-ECD によって、液相の窒素態イオンはイオンクロマトグラフィによって分析した。

#### ② 溶存態 N<sub>2</sub>O 回収槽の実証

図 3 に溶存態 N<sub>2</sub>O 回収実験の概略図を示す。密閉された槽内に予め 5%N<sub>2</sub>O 飽和水を封入した。異なる N<sub>2</sub> ガス流量(50, 20, 10, 0 mL/min-10kPa(G))、N<sub>2</sub> ガス圧力(10, 5, 0 kPa(G)-10 mL/min)において、経時的に水相をサンプリングし、ヘッドスペース法により N<sub>2</sub>O を GC-ECD にて分析し、溶存態 N<sub>2</sub>O のリアクター残存量を算出した。それを基に各系でのガス透過膜による最終的な溶存態 N<sub>2</sub>O 回収割合を算出した。密閉容器を用い、リアクターからの N<sub>2</sub>O 減少量をガス透過膜による N<sub>2</sub>O 回収量とみなした。さらに、最も回収率の良かった 10 kPa(G)、20, 40

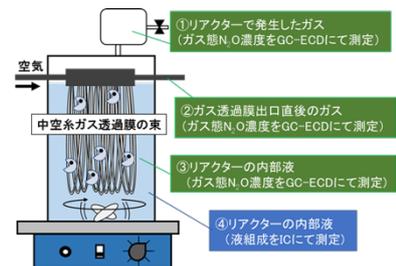


図 2. 微生物存在下での溶存態 N<sub>2</sub>O 放出抑制実験の概略図

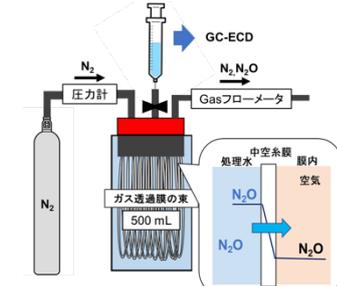


図 3. 溶存態 N<sub>2</sub>O 回収実験の概略図

mL/min の条件を用いて、後続の無害化槽へのガス態  $N_2O$  の供給濃度を満たしているのか(目標  $N_2O$  濃度 2000 ppmv 以上)を検討するため、中空糸ガス透過膜出口ガスをガスパックで捕集しサンプリング、中空糸ガス透過膜による回収ガスの  $N_2O$  濃度を算出した。

#### 4. 研究成果

##### ① 酸素供給方法の違いによる溶存態 $N_2O$ 放出抑制効果

ガス透過膜系並びにバブリング系における、リアクターより排出されたオフガス中の  $N_2O$  量、残存溶存態  $N_2O$  量、ガス透過膜出口  $N_2O$  量の経時変化を図 4(a,b)に示す。両系にて 10%程度硝化が進行したが、曝気系ではサイクル終盤において  $N_2O$  の発生が増加した。これは  $NO_2^- \rightarrow N_2O$  の反応が進行したためであると考えられる。一方ガス透過膜系では  $N_2O$  の発生が抑えられた。形成したバイオフィームにより生成した  $N_2O$  が逐次的に消費されたと考えられる<sup>[7]</sup>。また、ガス透過膜系での部分硝化反応器からの  $N_2O$  排出量は、流入窒素負荷の 0.029%であった。曝気系での  $N_2O$  排出量は、流入窒素 負荷の 6.43% であった。これらのことから中空糸ガス透過膜を部分硝化槽に導入することで  $N_2O$  を抑制した環境を作り出せることが示唆された。

##### ② 溶存態 $N_2O$ 回収槽の実証

ガス透過膜に回収ガスとして窒素を通すことによって約 60%の溶存態  $N_2O$  の回収を達成した(5 kPa(G), 10 mL/min)。一方、回収ガスを通気させない場合では  $N_2O$  はほぼ回収されなかった。ガスを通すことにより、ガス側境界膜が薄くなり、 $N_2O$  の液相からガス透過膜内部への移動が促進されたと考えられた。ガス供給圧力による  $N_2O$  の回収割合の相関は見られなかった。回収ガスの流量が大きくなるにつれて  $N_2O$  回収割合は向上する結果となった(図 5)。一方、現段階において溶存態  $N_2O$  の回収割合がどのような操作因子によって支配されているのか突き止め切れていない。今後、膜面積に対する曝気流量の関係や、流れがある状態での溶存態  $N_2O$  の回収などにフォーカスした研究が求められる。

#### まとめと今後の展望

未だ有効な解決策が確立していない排水処理プロセスの放流水等に含まれる溶存態  $N_2O$  の放出抑制技術の一つとして、硝化槽へのガス透過膜導入による抑制、そして溶存態  $N_2O$  の回収・無害化技術の提案とその実現可能性に関して検証した。

硝化槽でガス透過膜による酸素供給をすると  $N_2O$  の放出が抑えられる傾向が確認され、既往の研究を補佐する結果となり、ガス透過膜による水処理プロセス導入の一つのメリットを示した。また  $N_2O$  回収槽にて、中空糸ガス透過膜により溶存態  $N_2O$  を確かに回収可能ではあるが、その効率の向上には各運転パラメータに対する応答を更に検討する必要がある。また、実プロセスの適用を想定した、膜表面上にバイオフィームが形成された場合等の影響も無視できず、これからの検討項目の一つと考えられる。

ガス透過膜で回収された  $N_2O$  の無害化工程に関して、引き続き  $N_2O$  還元細菌による無害化プロセスを中心に検討と実験を行っており、今後一連のプロセスとしての実現可能性と導入効果の検証に繋げる予定である。

#### 参考文献

- [1] IPCC 第 6 次報告 WG1, 2021 年 8 月
- [2] Desloover *et al.*, 2012, *Curr. Opin. Biotechnol.* 23(3), 474-482
- [3] Kartal *et al.*, 2016, *Trend. Biochem. Sci.* 41(12), 998-1011
- [4] Okabe *et al.*, 2011, *Water Res.* 45(19), 6461-6470
- [5] Suenaga *et al.*, 2021, *Environ. Sci. Technol.* 55(13), 9231-9242
- [6] Desloover *et al.*, 2011, *Water Res.* 45(9), 2811-2821
- [7] Kinh *et al.*, 2017, *Water Res.* 124, 363-371

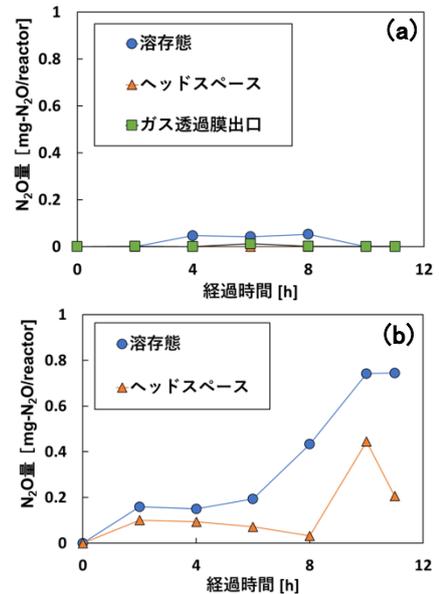


図 4.リアクター内  $N_2O$  の経時変化 (a)ガス透過膜系, (b)曝気系

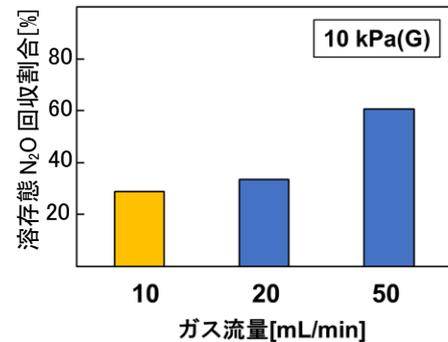


図 5. 回収ガス流量毎の溶存態  $N_2O$  の回収割合

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Aya MIYAZAKI, Takehiko GOTOH, Satoshi NAKAI, Wataru NISHIJIMA, and Toshikazu SUENAGA
2. 発表標題 Application of N2O-reducing bacteria to reduce dissolved N2O in wastewater treatment systems
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference 2024 (WET2024) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 JEAN DE DIEU SHEMA, TOSHIKAZU SUENAGA, SATOSHI NAKAI, WATARU NISHIZIMA, TAKEHIKO GOTOH
2. 発表標題 Study for Development of N2O Release Suppression Technology from Anammox Process
3. 学会等名 第58回水環境学会年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 赤穂 圭亮, 末永 俊和, 宮崎 彩, , 後藤 健彦, 西嶋 渉, 中井 智司
2. 発表標題 溶存態 N2Oの放出抑制へ向けた中空糸ガス透過膜の応用可能性の検討
3. 学会等名 第58回水環境学会年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 赤穂圭亮, 末永俊和, 中井智司, 後藤健彦, 西嶋渉
2. 発表標題 溶存態 N2O の放出抑制へ向けた中空糸ガス透過膜の応用可能性の検討と評価
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keisuke AKOH, Toshikazu SUENAGA, Satoshi NAKAI, Wataru NISHIJIMA, Takehiko GOTOH
2. 発表標題 N2O Emission Behavior of Anammox Sludge and Its Mitigation Strategies
3. 学会等名 WET2022-Online (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関