

利用碳素纤维法削减温室效应气体一氧化二氮 N_2O

小 暮 幸 雄 Yukio KOGURE

全球变暖会给地球环境带来危害已经成为了世界的共识。虽然在强调减少导致温室效应的气体，但对于有着二氧化碳300倍温室效应的一氧化二氮却几乎没有采取削减措施。氮氮一旦流入废水处理设备曝气槽内，就会由于好氧性硝化菌而产生亚硝酸→硝酸，当硝酸蓄积后进而产生一氧化二氮。为了防止一氧化二氮的产生，虽是促使硝酸分解成氮气，但有此功能的厌氧性脱氮菌在好氧条件下的曝气槽内是不存在的。碳素纤维水质净化材在曝气槽内设置后，就会利用在其表层附着的好氧性硝化菌将氮氮分解成亚硝酸→硝酸，其深层附着的厌氧性脱氮菌再将硝酸分解成氮气，扩散向大气中。其结论是可利用碳素纤维来削减温室效应气体一氧化二氮产生，从而成为防止全球变暖的对策。

1. 序论

对于城市污水、畜产废水和有机工业废水等，一般采用活性污泥法进行处理。但是在以往的活性污泥法中，虽然有机物可以在活性污泥槽中通过好氧性细菌的作用而被分解处理，但所含的氮氮（ NH_4-N ）只是通过活性化硝化细菌从亚硝酸（ NO_2 ）生成硝酸（ NO_3 ）而无法除去氮。在这个氮氮的变化过程中，如果亚硝酸和硝酸在曝气槽内蓄积的话，就会产生一氧化二氮（ N_2O ）。在拥有生物性氮处理工序的排水处理设备中，虽然可通过厌氧处理槽将硝酸分解为氮，去除全部的氮成分：总氮（ TN ），但在活性污泥槽中，通过曝气，会蓄积硝酸而产生一氧化二氮。再加上在剩余的污泥中也会产生一氧化二氮，如果污泥成厌氧状态的话，还会产生甲烷（ CH_4 ）。近年，作为先进处理系统而被逐渐普及的膜分离活性污泥法（MBR）也是一样，活性污泥槽和标准活性污泥法是同样原理，所以一样会产生一氧化二氮。

为防止全球变暖，就有必要防止废水处理设备中一氧化二氮的产生，那么接下来将阐述有效的对策方法。

2. 抑制一氧化二氮产生的技术

为了防止一氧化二氮的产生，需要使亚硝酸和硝酸不能在活性污泥槽内蓄积，这就需要能将硝酸分解为氮的厌氧性脱氮菌。在活性污泥槽中，通过创出厌氧状态使厌氧菌活性化，可以使氮氮→亚硝酸→硝酸→氮这个分解反应迅速进行，可防止一氧化二氮的产生。

碳素纤维水质净化材“米拉碳纤”是由几乎100%碳素质碳素纤维制成的生物膜处理用接触材，在废水中设置的话，表层会附着好氧性细菌，深层附着厌氧性细菌。在表层，通过好氧性硝化菌的作用，氮氮→亚硝酸→硝酸；在深层，通过厌氧性细菌的作用，硝酸被分解为氮，最终生成物的氮会扩散到大气中。这个脱氮工序迅速地进行，因此活性污泥槽中的亚硝酸和硝酸不再蓄积，可抑制一氧化二氮产生。

将碳素纤维水质净化材“米拉碳纤”作为生物膜接触材设置在活性污泥槽内，虽然也是通常的有机物分解，但可去除以往处理不了的总氮，更可抑制有二氧化碳约300倍温室效应的一氧化二氮的产生，可从废水处理设备方面消减温室效应气体。

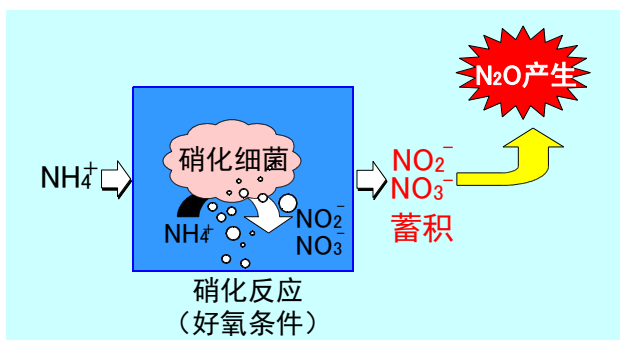


图-1 从 NH_4-N 中 N_2O 的产生

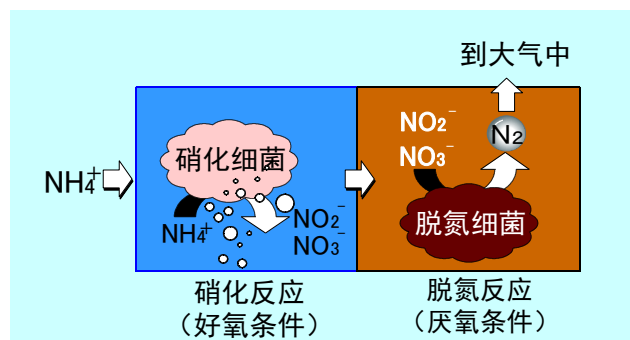
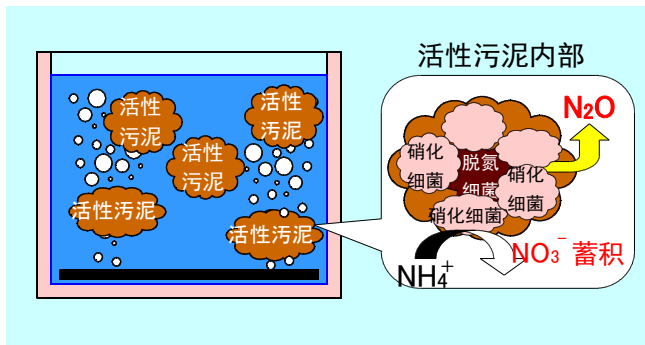


图-2 从 NH_4-N 到 N_2 的分解

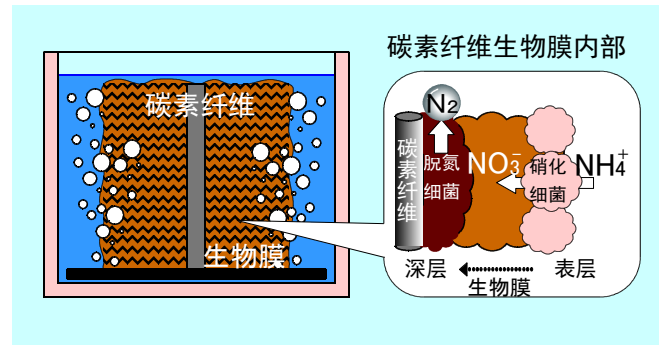
小暮 幸雄 (Yukio KOGURE)

株式会社SO-EN 〒370-0018 日本群馬県高崎市新保町1665-1反町大楼

E-mail: soen.net@gmail.com URL: <http://so-en.net/index-c.html>



图一3 用活性污泥法时 N_2O 的产生



图一4 用碳纤维法时 N_2O 的抑制

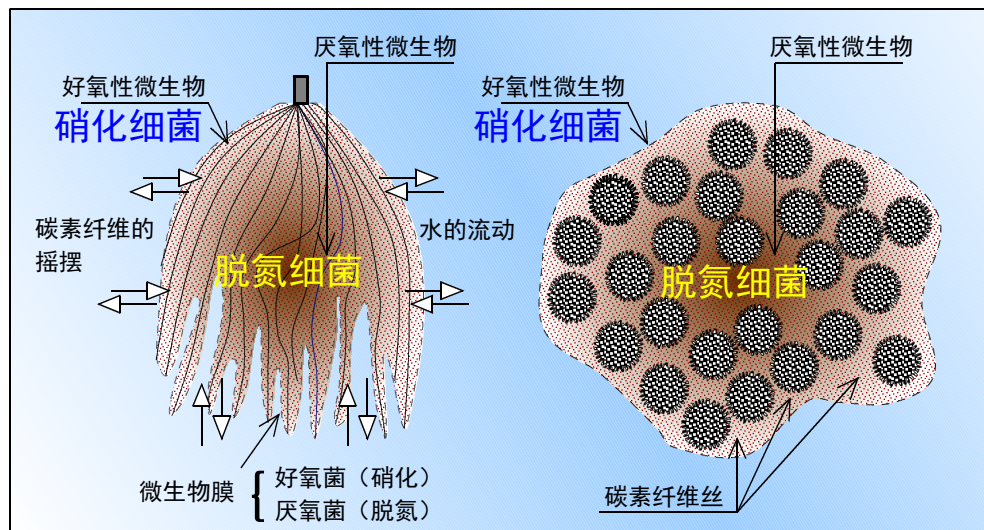
3. 碳纤维水利用技术

碳纤维水质净化材是由先端材料碳纤维制造而成，同时具有碳纤维轻而强的工学特性、碳素质独有的生物亲和性、电气特性等优秀特性，被广泛用于河流湖泊等直接性水质净化、水产养殖和藻场造成等。用于水质净化材的碳纤维为PAN系（聚丙烯腈纤维），由直径为 $7\mu m$ ，12,000根或者15,000根的细丝构成，与一般工业用碳纤维不同，为了能在水中散开而进行了水溶性上浆处理。世界的大部分PAN系碳纤维都是由日本的纤维制造商生产的。作为先端工业制品，它已被用于飞机和汽车等各种用途。而施有水溶性上浆处理的水质净化材中，“米拉碳纤”是世界上唯一的产品。利用碳纤维进行水质净化是利用碳纤维细丝所具有的大表面积以捕捉污浊物质，同时由附着的有用微生物群形成的生物膜分解污浊物质。这个水质净化原理是将废水处理中的生物膜处理，用碳纤维接触材来进行的。类似的产品有用化学纤维、棉纤维制的绳状接触材、塑料等树脂的成型接触材。碳纤维与这些类似的材料相比，在有效比表面积和电气特性方面具有很大的优势，并且经科学证实，由于电阻小，细菌和微生物更易附着。再加上轻且弹性高的 $7\mu m$ 的细丝集合体在水中摇摆而使细丝间持有大量的微生物，并由于难以脱离而产生生活性化。大量附着在碳纤维上的微生物群形成大团块，其表面附有好氧性细菌，而深层会附有厌氧性细菌，随着碳纤维的摆动捕食分解水中的有

机物和氮、磷等营养盐类并活性化。氨氮被碳纤维的微生物群捕捉后，通过表面的好氧性硝化菌的作用从亚硝酸变成硝酸，再通过深层的厌氧性脱氮菌从硝酸分解为氮，并扩散到大气中。其结果，在废水中除去氮成分，也不会产生一氧化二氮。利用碳纤维进行水质净化和温室气体一氧化二氮的削减，是利用碳纤维所具有的优越特性的净化机制，不需要很多的能源是可持续的处理方法。

4. 削减温室效应气体的有效性

一氧化二氮的削减是通过吸附在碳纤维上的好氧性及厌氧性细菌的活动来进行的。废水中所含的氨氮会通过碳纤维表层的好氧性细菌与深层的厌氧性细菌的活动，由亚硝酸生成硝酸，最后被分解成水和二氧化碳。在不使用碳纤维的一般活性污泥法中，氨氮会被好氧性硝化细菌由亚硝酸分解成为硝酸，但是这种状态下在废水中不断的积累就会产生一氧化二氮。碳纤维法是根据其表层附着的好氧性细菌的活性化，来进行有机物的捕食分解，所以有机物的分解性能很强。有机物作为产生活性化的厌氧性微生物的营养来源，也会带来强效的氮分解能力。比起快速的进行分解氮氧化物，由于不会产生副产物一氧化二氮，所以在废水处理设备中能够得到较高的脱氮效果和削减温室气体排放的效果。



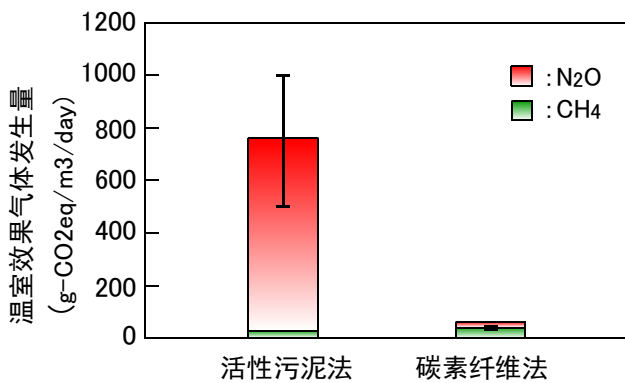
图一5 利用碳纤维法的水质净化原理



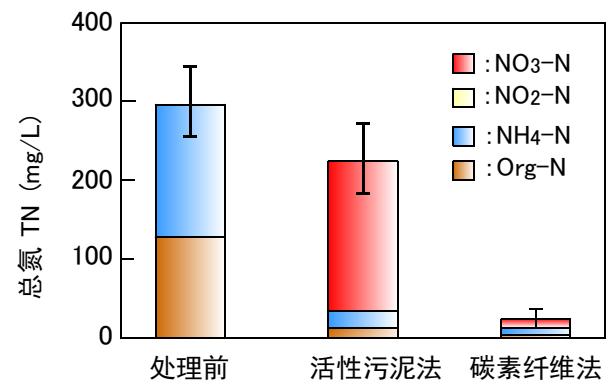
图一6 净化槽内的碳素纤维设置情况 1



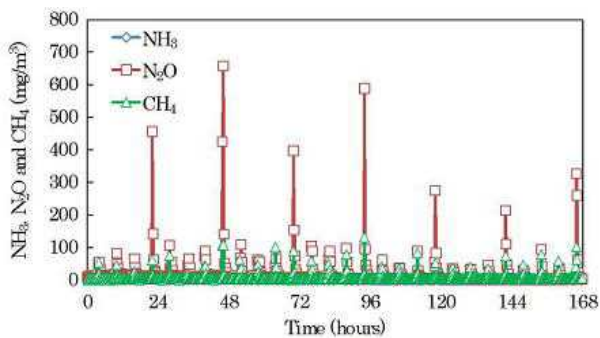
图一7 净化槽内的碳素纤维设置情况 2



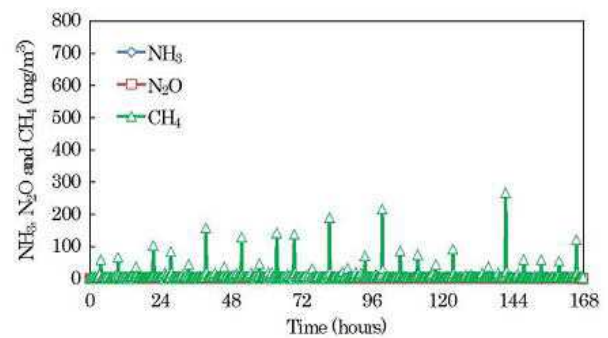
图一8 温室效应气体产生量比较



图一9 氮消减量的比较



图一10 利用活性污泥法的温室效应气体的产生



图一11 利用碳素纤维法的温室效应气体的产生

碳素纤维水利用技术已从2008年正式开始活用碳素纤维水质净化材的水质净化事业，从日本国内到环境破坏明显的发展中国家、新兴国，都进行着水质净化事业。1990年代由产业连携、大学、政府共同研究开发的碳素纤维水利用技术，虽然在河流、湖泊中验证了水质净化的效果，但由于当时没有确立技术的标准化、生产体制、设计方法等，所以没能达成事业化。之后，设立了该技术的研究会并克服了众难题，才开始被公共事业用于环境改善的工事中。近年来，作为提高排水处理设备机能材料的效果已受到广泛认可。

碳素纤维的水质净化效果被众多的媒体介绍后，被海外很多国家所知晓。并开始向环境破坏严重的中国、韩国、台湾等

周边国家及ASEAN诸国出口。以2011年在南非德班举行的COP17第17次世界气候大会日本展区中展示为契机，开始了在非洲的实证，再加上2013年在横滨市举行的TICAD V第5届非洲开发会议中的介绍，在非洲撒哈拉沙漠以南地区的生活废水处理和矿山废水处理中也开始被利用。

国外实绩最大的是环境破坏严重的中国，作为河流和湖泊的水质净化技术，其有效性已经被认可了。国家的实证项目中也被采用，并且水质净化效果得到了认可，因此向中国的出口有增多的趋势。去年，有来自新加坡、越南、泰国的订单，也可期待在ASEAN诸国的普及。在俄罗斯，进行雨水处理和污水处理的国营企业已经把米拉碳纤认证为水质净化材。

5. 碳素纤维水利用技术的前景

2015年度末日本的污水处理人口普及率为89.9%，除了一部分的孤岛和山区，都在用下水处理场、农业群体排水设备、净化槽等进行污水处理。由于工业废水、畜产排水等的废水处理设备的整顿也有进展，所以在日本，人为地水质污染问题已经基本解决了。但是，在所有处理方法中均以活性污泥法为主。因此，在所有的活性污泥槽中都产生了一氧化二氮。虽然专家们很早就知道在活性污泥槽中会产生一氧化二氮，但大多数情况是作为处理工艺上的不可抗因素，所以现状是不采取特殊对策而放置不管。

虽然近年随着水处理技术的进步，膜处理等先进处理设备的不断普及，但其高昂的建设费及维护管理费和运转费已经成为了经济负担。虽然在饮用水工艺中，在其卫生方面过于先进的处理具有益处，但在污水处理和工厂废水处理的领域则没有必要。对于生态系统保护来说，反而需要将一定量的有机物和营养盐类返还于自然界，这对近海水产资源的确保也是不可欠缺的。另外，在因少子化而导致的人口减少以及社会的成熟期，高额的先进处理设备在建设时不仅会使财政负担增大，而且由于维护费和运转费的增加，也成为了老化设备更新的阻碍。

碳素纤维在废水处理设备中的应用，不仅可去除以前无法处理的活性污泥槽中的氮，也能够减少温室效应气体一氧化二氮的产生。因为碳素纤维水质净化材只要在既存的处理设备上设置就可以发挥效果，所以无需特殊的药物与能源，因此可减少维护管理费和运转费用，是性价比极高的、可持续利用的水处理方法。

今后，从水质污染对策的观点来看，根据氮量的强监管化，在废水处理设备中能够寻求良好的氮除去效果。并且，根据防止全球变暖的观点，如果追求从废水处理设备中减少一氧化二氮的产生的话，碳素纤维法作为经济型、可持续的水处理技术，能够期待会有很大的需求。

从世界范围来看，污水处理人口普及率较低，对下水道设备进行维护的只有一部分先进的国家。就算在经济发展显著的中国，也只有沿海地区的大城市才引进下水道设备・先进处理设备，而在内陆的农村地区，还使用着活性污泥法或氧化池或人工湿地等初步性处理方式。另外，由于经济发展优先，所以工业废水处理的法律法规较松散，处理程度低，内陆地区的矿山废水等甚至不经处理就直接排放。如果在这些废水处理设备中利用碳素纤维水质净化材的话，不仅可以提高废水处理机能并减少一氧化二氮的产生。

在欧美发达国家，城市地区的废水处理设备老化，正面临更新的时期，但由于近年经济的不景气和资源价格低迷，导致无法进行新的投资，因此正寻求简单的提高水处理机能的方法。现在正在考虑碳素纤维法的使用，利用碳素纤维法可以提高水处理机能并减少一氧化二氮的产生，这是采用其最大的优势。

在亚洲、非洲以及中南美洲诸国等发展中国家，虽然维护了大城市中心部的基础设施，但是农村地区或中小城市的下水道、工业废水处理的维护仍没有进展，所以水质污染变得很严重。很多地区利用氧化池进行初期的废水处理，由于人口向城市集中所以排水量也在增因此处理效率低下。即使是那些处理设备，与氮氧化物的增加相比，不仅会产生一氧化氮，还会导致因污泥的堆积而产生甲烷。虽然在发展中国家也期待着尽早地普及下水道设施，但并不都需要昂贵的先进处理设备，传统的活性泥处理技术就可以满足。在活性污泥槽内设置碳素纤维的话，是经济负担小、维护管理简单、运转费用少、可持续利用的水处理系统。不仅能够除去有机物，还能分解处理氮，并能减少一氧化二氮的产生。从目前来看，在已有的老化活性污泥槽或氧化池中设置碳素纤维水质净化材，可提高处理机能并减少一氧化二氮的产生，成为马上可以应用的发展中国家和新兴国的地球变暖对策。



图—12 老朽化的活性污泥槽（俄罗斯）



图—13 机能下降的氧化处理池（秘鲁）

6. 结论

从废水处理设备中减少一氧化二氮的产生的现状是，因为平常不被关注且认知度低，所以没有采取对策。但是，废水处理的目的是从污水中除去污染物质，并防止自然界中的水质污染。对于人类来说是重要且不可缺少的工业过程。废水处理主要的去除基准是利用有机物，处理方式是活性污泥处理法为主，因此在活性污泥槽中一旦蓄积了氮氧化物就会产生一氧化二氮。将来，即使世界中普及了废水处理设备、改善了水质污染问题，也会由于现在的处理方式导致一氧化二氮的产生从而继续增多，也不能够改善全球变暖的问题。如果根据废水处理设备而明确了一氧化二氮和全球变暖的因果关系，不实行这个对策的话也可以叫做责任的缺失。

今后，通过利用碳素纤维法水处理系统，提高有机物、氮氧化物的处理效果，以及广泛普及从废水处理设备中削减产生的一氧化二氮的认识。从水质污染对策与防止全球变暖的两方面来对环境问题做出贡献。

7. 参考文献

1. itigation of nitrous oxide (N_2O) emission from swine wastewater treatment in an aerobic bioreactor packed with carbon fibers,
Takahiro YAMASHITA, Ryoko YAMAMOTO IKEMOTO, Hiroshi YOKOYAMA, Hirofumi KAWAHARA, Akifumi OGINO, Takashi OSADA, Animal Science Journal, In Press, 2015
2. Carbon Fiber as an Excellent Support Material for Wastewater Treatment Biofilms
Shinya Matsumoto, Akihito Ohtaki, Katsutoshi Hori, Environmental Science & Technology, 2012, 46 (18)
3. The Guideline for CarbonFiber water Purification technology
CarbonFiber Make Water Method Association 2017