

硫黄－カルシウム資材および独立栄養細菌を用いた脱窒法 (SLAD 法) による畜舎排水中の硝酸性窒素除去効果

手島信貴*・水田一枝¹⁾

硫黄とカルシウムを含む脱窒用資材および独立栄養細菌を用いた脱窒法 (SLAD 法) は、低コストで管理が容易な方法であることから、放流される畜舎排水中の硝酸性窒素濃度を一律排水基準値100mg/L以下にするために有効な方法であると考えられる。そこで、一年を通じ一律排水基準を達成できる処理条件を明らかにするために、水温や浮遊物質 (SS) 等が脱窒能力に及ぼす影響について検討した。また、コストに大きく係る脱窒用資材の消費量についても併せて検討した。

その結果、SLAD 法により、畜舎排水中の硝酸性窒素濃度を、SS による脱窒能力低下を防ぎつつ、100mg/L以下にできる条件は、脱窒用資材の見かけ容積当りの水理学的滞留時間 (HRT: 容積/時間流入量) を12時間とした流入水循環機能を有する脱窒槽を用い、処理前の上限濃度は、水温20℃以上では615mg/L、水温15℃前後では320mg/L、水温10℃未満では220mg/L程度であると考えられた。また、脱窒用資材は除去窒素1kg当り硫黄として約2.5kg消費されることが考えられた。設備規模は脱窒能力の低下する水温10℃時を基準として決定するが、脱窒用資材の過消費を防ぐため、脱窒能力の高い高水温時には脱窒槽の縮小等の対策が必要と考えられた。

[キーワード: 畜舎排水, 硝酸性窒素, 脱窒, SLAD 法]

Removal Effect of Nitrate Nitrogen in Swine Wastewater by Sulfur and Limestone Autotrophic Denitrification (SLAD) Process. TESHIMA Nobutaka, Kazue MIZUTA (Fukuoka Agricultural Research Centre, Chikushino, Fukuoka 818-8549, Japan) *Bull. Fukuoka Agric. Res. Cent.* 28:79-83 (2009)

The sulfur and limestone autotrophic denitrification (SLAD) process is considered to be an effective means to maintain the levels of nitrate and nitrite nitrogen in swine wastewater at regulation values of 100mg L⁻¹ or below, because it is easily manageable and low cost.

We examined the influence of wastewater temperature and suspended solids (SS) that can affect the ability of denitrification, in order to clarify optimum conditions of the process for achieving the desired control throughout the year. In addition, we examined the consumption rates of the sulfur-limestone material in the process, which affects the cost greatly.

As a result, the conditions for the SLAD process that can achieve control year round were found to be as follows: 1) The hydraulic retention time (HRT) corresponding to the nominal sulfur-limestone material volume is to be 12 hours. 2) The denitrification reactor needs to have a function to circulate influent. 3) The concentration of nitrate nitrogen before processing was about 615 mg L⁻¹, 320 mg L⁻¹, 220 mg L⁻¹, when the wastewater temperatures were 20 °C or higher, around 15 °C, and lower than 10 °C respectively. The consumption rate of sulfur-limestone material was estimated to be about 2.5 kg per 1 kg of nitrogen removed, translated as sulfur.

The appropriate scale of the processing facilities should be determined based on the presumed wastewater temperature of 10 °C, at which the denitrification capability falls. However, for conservation of sulfur-limestone material in high water temperature seasons, it is beneficial to make adjustment to reduce reactor tank capacity.

[Keywords: Swine wastewater, Nitrate nitrogen, Denitrification, SLAD process]

緒 言

家畜ふん尿を含む汚水は、一般的に活性汚泥法により浄化処理後放流または液肥利用されている。放流される畜舎排水中の硝酸性窒素類 (硝酸性窒素 + 亜硝酸性窒素 + 0.4 × アンモニア性窒素) は、水質汚濁防止法により排水基準が定められており、一律排水基準値は100mg/Lであるが、設備整備猶予期間として、2010年6月までは暫定的に900mg/Lが適用されている。しかし、暫定基準が撤廃された後は、新たに硝酸性窒素類の除去設備を導入しなければならない畜産農

家が増加すると思われる。

硝酸性窒素類の除去法として下水処理分野では、一般的に硝化液循環型脱窒法が行われている。しかし、この方法は多額の設備投資が必要で管理も複雑なため、汚水処理に多大な経費と労力を費やすことができない畜産農家には不向きである。このため、畜産農家に適した低コストで管理が容易な硝酸性窒素除去技術の確立が求められている。

Kadoshige ら (2004) は、硫黄とカルシウムを含む脱窒用資材を用いた独立栄養細菌 (硫黄酸化脱窒細菌 *Thiobacillus denitrificans* 等) による脱窒法 (Sulfur and Limestone Autotrophic Denitrification: SLAD 法) によって、園芸廃液中の硝酸性窒素を3日間で100mg/Lから数mg/Lに除去できると報告している。このSLAD法は固形資材と処理対象水を接触させるだ

*連絡責任者

(畜産環境部: nteshima@farc.pref.fukuoka.jp)

1) 現病虫害防除所

けの単純な方式で、設備投資が少なく管理も容易なため、畜産農家が導入しやすい方法と考えられる。しかし、SLAD法は、低水温や生物膜の蓄積等により脱窒能力が低下する(河原塚ら 2001, 新日鐵化学(株) 2004b, Flere・Zhang 1999)ことが報告されており、浮遊物質(SS)等の汚濁物質を含む畜舎排水を対象とした場合、一年を通じた処理能力について不明な点が多い。

本研究は、畜舎排水中の硝酸性窒素類を、一年を通じて一律排水基準値以下に維持するための、SLAD法の処理条件を明らかにすることを目的とした。そこで、小型の硝酸性窒素除去装置を用いて試験を行い、水温やSS等が脱窒能力に及ぼす影響について検討した。また、コストに大きく係る脱窒用資材の消費量についても併せて検討した。

材料および方法

試験は2006年7月から2007年2月までの217日間、当該内において、Kadoshigeら(2004)の方法に準じて自作した硝酸性窒素除去装置を用いて行った。装置への流入水は場内から発生する養豚汚水を回分式活性汚泥法により浄化処理したものを利用した。

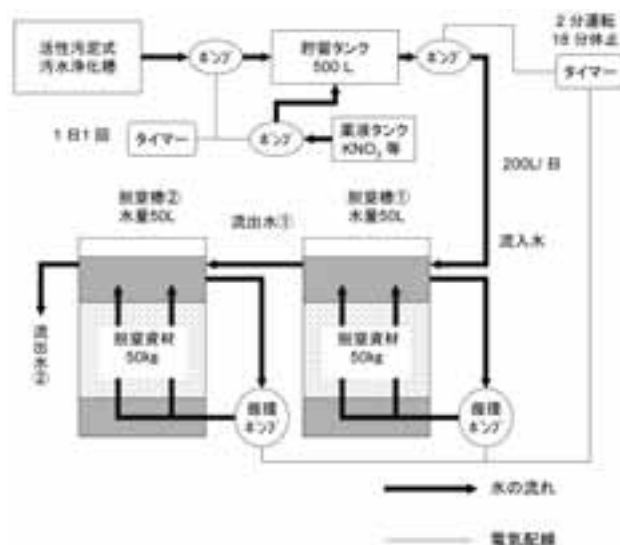
脱窒用資材は硫黄粉末と炭酸カルシウム等を有機バインダーと共に圧縮成型した直径5mm、長さ10~25mm程度の円柱型、容積重1.0kg/L、硫黄含有量30~45%のもの(商品名:パチルエースYS-BR、日鉄環境エンジニアリング株式会社製、写真1)を用いた。



写真1 脱窒資材

装置の概略を第1図、写真2に示した。容量100Lの脱窒槽が2槽あり、それぞれ脱窒用資材を50kgずつ充填した。流入水は1日1回貯留タンクへ供給され、20分毎に約2.7Lずつ約200L/dayを脱窒槽①の上部へ流入させた。資材の見かけ容積当りの水理学的滞留時間(HRT:容積/時間流入量)は、12時間となるよう設定した。脱窒槽内では、流入水を脱窒用資材に多く接触させるためポンプで循環させた。循環のための吸入口は槽の中央部、排出口は脱窒用資材の下部にそれぞれ配置し、循環水量は23L/min、2分循環・18分休止の間欠循環とした。流出水①、流出水②は槽の上部から排出させた。

試験期間を水温が20℃以上の時期(高温期:7月~10月)と、20℃未満の時期(低温期:11月~2月)の2期に分け、流入水中の硝酸性窒素濃度は、それぞれ約300~1,000mg/L、約200~300mg/Lになるように調整した。調整には硝酸塩水溶液(窒素として10,000mg/L:硝酸カリウム:硝酸ナトリウム=2.7:1重量比)を用いた。なお、2007年1月17日以降は温度と脱窒能力の関係を確認するため、脱窒槽①の水温が15~18℃になるようにヒーターで加温した。水温は脱窒槽①内で測定し、流入水、流出水①および流出水②の硝酸・亜硝酸イオン、硫酸イオンを測定し、



第1図 硝酸性窒素除去装置概要



写真2 硝酸性窒素除去装置

流入水と流入水②の生物化学的酸素要求量(BOD)、SSを測定した。イオン類はイオンクロマトグラフィー、SSはガラスろ紙法、BODはクーロメトリー法で測定した。

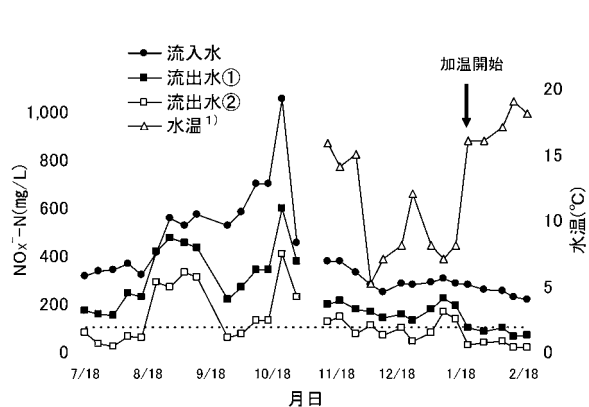
結果

試験期間中の流入水、流出水①および流出水②の水量と水質を第1表と第2図に示した。高温期において、流入水の硝酸性窒素濃度を段階的に312~365mg/L、409~578mg/L、697mg/L、1054mg/Lと高めた結果、硝酸性窒素は除去され、流出水②の濃度はそれぞれ21~79mg/L、58~78mg/L、127mg/L、404mg/Lであった。低温期において、水温が15℃前後では流入水濃度が217~279mg/L、377mg/Lの場合流出水②濃度はそれぞれ17~74mg/L、122~144mg/Lであった。水温が10℃未満では流入水濃度が246~303mg/Lの場合、流出水②濃度は67~162mg/Lであった。流入水と流出水②のSSとBODの変化を第3図に示した。期間を通じて多量のSSが

第 1 表 流入水、流出水①および流出水②の水量と水質

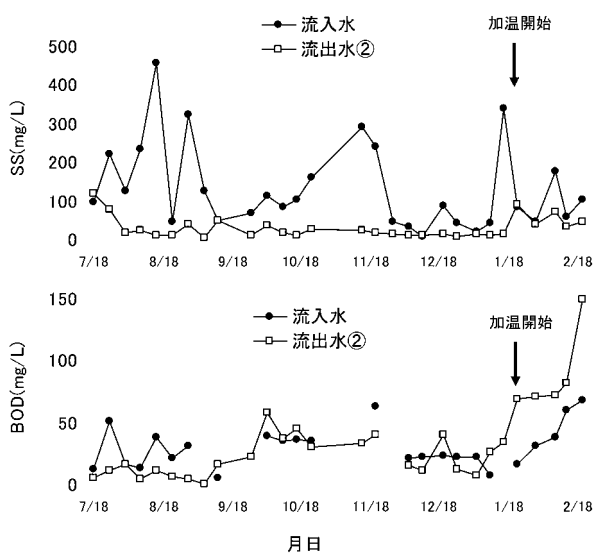
期間	測定項目		流入水		流出水①		流出水②	
			Ave.	(MIN.-MAX., SD.)	Ave.	(MIN.-MAX., SD.)	Ave.	(MIN.-MAX., SD.)
高温期	流入水量	(L/day)	188	(168- 198, 11)	—	—	—	—
	NO _x ⁻ -N	(mg/L) ¹⁾	516	(312-1,054, 198)	270	(147- 595, 133)	103	(21- 404, 111)
	SO ₄ ²⁻ -S	(mg/L) ¹⁾	56	(33- 86, 17)	515	(198- 734, 180)	898	(583-1,209, 253)
	SS	(mg/L)	151	(43- 457, 114)	—	—	30	(3- 119, 31)
	BOD	(mg/L)	28	(5- 50, 13)	—	—	19	(0- 57, 17)
	水温	(℃)	—	—	—	—	—	—
低温期	流入水量	(L/day)	180	(155- 189, 11)	—	—	—	—
	NO _x ⁻ -N	(mg/L)	288	(217- 377, 60)	123	(60- 213, 57)	57	(15- 144, 47)
	SO ₄ ²⁻ -S	(mg/L)	77	(58- 102, 16)	371	(302- 404, 33)	524	(443- 618, 57)
	SS	(mg/L)	120	(40- 290, 93)	—	—	37	(6- 89, 28)
	BOD	(mg/L)	42	(16- 67, 21)	—	—	66	(12- 149, 41)
	水温	(℃)	—	—	16	(12- 19, 2)	—	—
低温期	流入水量	(L/day)	181	(170- 188, 9)	—	—	—	—
	NO _x ⁻ -N	(mg/L)	280	(246- 303, 19)	174	(140- 220, 28)	107	(67- 162, 35)
	SO ₄ ²⁻ -S	(mg/L)	77	(61- 95, 13)	253	(194- 291, 33)	399	(324- 447, 47)
	SS	(mg/L)	87	(6- 338, 126)	—	—	11	(8- 14, 2)
	BOD	(mg/L)	19	(7- 23, 7)	—	—	22	(6- 40, 13)
	水温	(℃)	—	—	7	(5- 8, 1)	—	—

1) 循環不良による脱窒能力低下期間を除く

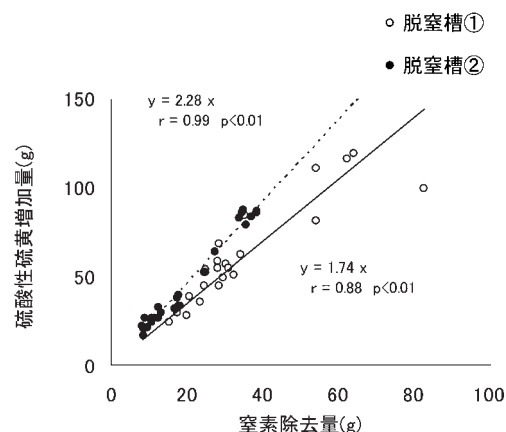


1) 7/18~10/30 の水温は 20℃以上

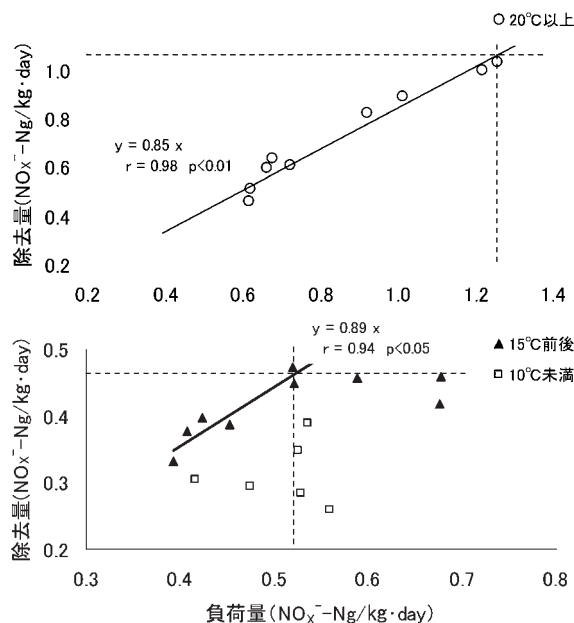
第 2 図 流入水・流出水の硝酸性窒素濃度および水温の変化



第 3 図 流入水と流出水②の SS と BOD の変化



第 4 図 硫黄増加量と窒素除去量の関係



第 5 図 水温別の硝酸性窒素負荷量と除去量の関係

脱窒槽に流入したが、脱窒能力の大幅な減少は見られなかった(第2図)。また、期間の大部分を通して脱窒処理後SSは大幅に減少した。しかし、期間の最終段階では脱窒用資材の崩壊と浮上が起こり、流出水②のSSが増加し、この現象は加温後顕著であった。BODも資材崩壊と共に処理後大きく増加した。脱窒用資材の消費量の指標となる硫黄増加量と窒素除去量の関係を第4図に示した。窒素除去量に伴う硫黄増加量は、脱窒槽①、脱窒槽②では窒素1gに対してそれぞれ1.74g、2.28gであった。

考 察

脱窒能力を資材1kg・1日当りの硝酸性窒素重量で表したものを第5図に示した。水温20℃以上では、窒素負荷量が1.26g/kg・day程度までは除去率85%、除去量1.07g/kg・day程度を見込めた。しかし、水温が15℃前後では脱窒能力は低下し、負荷量が0.52g/kg・day程度までは除去率89%、除去量0.46g/kg・day程度を見込めるものの、負荷量がそれ以上になっても除去量は増加しなかった。また、水温が10℃未満では負荷量と除去量に有意な相関は認められず、除去量は平均0.31g/kg・dayで最も低い時は0.26g/kg・dayであった。HRT12時間の場合、これらの除去量はそれぞれ535mg/L、230mg/L、130mg/Lに相当し、脱窒処理後に100mg/L以下を達成するための処理前濃度の上限は、水温20℃以上では615mg/L、水温15℃前後では320mg/L、水温10℃未満では220mg/L程度と推定される。

気象条件によって日本を、温暖地、中間地および寒冷積雪地に分けた場合(中央畜産会1987)、中間地における活性汚泥法の寒冷期の排水時水温は、処理水量10m³/日規模の連続式曝気槽において、平均11℃(最低6.7℃)であり(脇屋ら2002)、連続式よりも気温の影響を受けやすい有効容積75m³の酸化溝式においても、5℃以下の低水温になるのはまれ(本田ら1989)との報告がある。また、寒冷積雪地でも脱窒槽を地下埋設にする等の対策を行えば水温の低下を最小にできるとの報告(佐藤2005)がある。これらのことから、規模決定には水温10℃時の脱窒能力を用いるのが適切であると考ええる。しかし、この脱窒能力で設備規模を決定すると、脱窒能力が高い高温時では一律基準値に比べ必要以上の硝酸性窒素を処理してしまい、脱窒用資材の消費量が増加する。資材コストを低減させるためには、水温によって脱窒槽の規模を増減できる等の対策が必要であると考えられる。

一方、SLAD法では脱窒用資材へ付着する生物膜等の生物由来の汚れによる脱窒能力の低下が報告されており(Flere・Zhang1999)、畜舎排水に含まれるSSが脱窒用資材に付着し脱窒能力が低下する恐れがある。本試験は、流入水のSS濃度が6~457mg/Lと一律排水基準値(日間平均値)150mg/Lよりもかなり高い条件で行われたが、脱窒能力の大幅な減少は見られなかった(第2図)。Flere・Zhang(1999)は、脱窒用資材へ付着した汚れの除去には定期的な逆洗が有効であり、Tanakaら(2007)は、逆洗は脱窒を阻害す

る要因となる資材間に蓄積した窒素ガスの放出に有効であると報告している。本試験で用いた装置には逆洗工程はないが、脱窒槽内での循環による水流が、付着した汚れの除去や窒素ガスの放出に働き、逆洗と同様の効果をもたらしたと考えられる。

流入水のSSは装置を通過することで大幅に減少した。これは、循環によって脱窒槽上部の水が吸い込まれ、脱窒用資材の底面に吐出される(第1図)ことによって、脱窒槽底部や脱窒用資材間で捕獲されたと考えられ、一定期間において、本システムのSS除去効果が期待される。しかし、今回用いた脱窒用資材は消耗が進むにつれ崩壊し、SSやBODの急激な増加を引き起こした。この原因として、試験の最終段階での加温による脱窒能力の急激な増加と、資材の消耗による膨軟化が重なり、窒素ガスの発生が一気に資材内部で起こったものと考えられる。通常温度変化での検討が必要である。

SLAD法は総コストに占める脱窒用資材費の割合がかなり高い。脱窒用資材の消費量は、硫黄酸化脱窒細菌が脱窒の際に排出する硫酸イオンの増加量から推測することができる。発生する硫酸性硫黄量は除去窒素1gに対して、Zhang・Lampe(1999)、Koenig・Liu(2001)はそれぞれ2.51g、2.39gと報告している。

本試験では、脱窒槽①と脱窒槽②の窒素除去に伴う硫酸性硫黄増加量は、除去窒素1gに対しそれぞれ1.74g、2.28gであり、脱窒槽①の結果は、各理論値よりも資材の消費量が有意($p<0.01$)に少なかった。和波ら(2007)はBOD値が低い畜舎排水を用いた試験において、硫黄増加量はほぼ理論値どおりと報告している。本試験ではBOD値の高い畜舎排水を用いたため(第1表)、流入水中に含まれる有機物を脱窒槽①で消費し、有機物利用の脱窒反応が行われたと考えられる。流入水中の有機物が脱窒用資材の消費量低減に寄与する可能性が示されたが、一律排水基準より厳しい上乘せ排水基準(福岡県2007)を採用している福岡県においては、放流水のBOD値を低く保つことが必須である。このため、脱窒用資材の消費量は理論値を用いるべきと考える。除去窒素1g当りの硫黄消費量を数値が高い2.51gとすると、1m³の畜舎排水の硝酸性窒素濃度を100mg/L下げるためには、本試験で用いた硫黄含有量30~45%の脱窒用資材では0.56~0.84kgの消費が見込まれる。

今回の試験は、SLAD法により、畜舎排水中の硝酸性窒素濃度を、SSによる脱窒能力低下を防ぎつつ、一律排水基準値100mg/L以下にできることを明らかにした。その条件として、HRT12時間の流入水循環機能を有する脱窒槽を用い、処理前の上限濃度は、水温20℃以上では615mg/L、水温15℃前後では320mg/L、水温10℃未満では220mg/L程度であると考えられた。また、一年を通して一律排水基準値を達成するためには、設備規模は、脱窒能力が低い水温10℃時を基準として決定するが、脱窒用資材の過消費を防ぐため、脱窒能力の高い高水温時には脱窒槽の縮小等の対策が必要と考えられた。

謝 辞

本研究の一部は、社団法人畜産技術協会が募集する、畜産新技術開発活用促進事業に係る委託研究開発課題「畜舎排水処理における硫黄脱窒素実用システムの開発」であることを記し謝意を表します。

引用文献

- 中央畜産会（1987）堆肥化施設設計マニュアル．東京：社団法人中央畜産会，pp. 62－64
- Flere, J. M. and Zhang, T. C., (1999) Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. *Journal of environmental engineering*, 125, pp. 721－729
- 福岡県農政部畜産課（2007）畜産経営環境保全の現状と対策，No. 37，pp. 9－14
- 本多勝男，萩原達也，田中修（1989）活性汚泥浄化槽の冬期維持管理対策，*神畜試研報*, 78，pp. 40－50
- Kadoshige, K., Gotou, M., Miyanaga, T. (2004), Nitrate Nitrogen Removal System of Drainage in High-rise Isolated Bed Culture of Strawberry, 九州沖縄農業研究センター主催国際シンポジウム「環境保全型農業推進のための微生物資源の探索と利用」，ポスター発表
- 河原塚琢磨，谷田貝敦，増島博（2001）硫黄－石灰石粉混合造粒物を用いた畑地暗渠排水の脱窒処理，*東農大農学集報*, 46(1)，pp. 7－12
- Koenig, A. and Liu, L. H., (2001) Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed

- reactors, *Water Research*, 35(8), pp. 1969－1978
- 佐藤義人（2005）「あおり型污水处理施設」による豚污水浄化処理の実証，*青森畜試報*, 20，pp. 25－54
- 新日鐵化学(株)技術開発本部開発企画部（2004a）硫黄カルシウム剤による脱窒法．東京：化学工業日報社，pp. 54－55
- 新日鐵化学(株)技術開発本部開発企画部（2004b）硫黄カルシウム剤による脱窒法．東京：化学工業日報社，pp. 56－58
- Tanaka, Y., Yatagai, A., Masujima, H., Waki, M., Yokoyama, H. (2007) Autotrophic denitrification and chemical phosphate removal of agro-industrial wastewater by filtration with granular medium containing sulfur, CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, *Bioresource Technology* 98 (4), pp. 787－791
- 脇屋裕一郎，坂井隆弘（2002）冬季における家畜尿污水处理施設のハウス設置による保温効果，*西畜会報*, 45，pp. 39－43
- 和波一夫，島津暉之，羽田野一幸，谷田貝敦（2007）畜産汚水を対象とした高度処理に関する研究：硫黄酸化菌による窒素除去等，*東京都環境科学研究所年報*，pp. 85－93
- Zhang, T. C. and Lampe, D. G. (1999) Sulfur : limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water : Batch experiments, *Water Research*, 33, pp. 599－607