

原著

## 養豚排水の硫黄脱窒処理に利用する高性能資材の開発

長谷川輝明<sup>1)</sup>・笠原和久<sup>2)</sup>・田中康男<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 千葉県畜産総合研究センター、千葉県八街市 289-1113

<sup>2)</sup> 加藤産商株式会社、東京都中央区 103-8228

<sup>3)</sup> 一般財団法人畜産環境整備機構 畜産環境技術研究所、福島県西白河郡 961-8061

**要約** 簡易に利用可能で高性能な硫黄脱窒用資材として、粉末硫黄に界面活性剤と炭酸カルシウムを配合した新たな資材の開発を行った。資材の性能試験用脱窒リアクターには液部有効容積2.23Lの円筒型プラスチックカラムを用いた。このリアクターに開発した資材を1kg投入したところ、資材は速やかに液中を沈降した。養豚汚水の活性汚泥処理水（硝酸性窒素濃度の平均207.7mg/L）を原水としてリアクターに連続的に流入させたところ、試験開始19日目に水質汚濁防止法の一般基準値である100mg/L以下まで低減し、23日目～48日目は処理水にほとんど硝酸性窒素は検出されなかった。窒素負荷量0.57kg-N/ton・資材・日以下の条件で硝酸性窒素の十分な除去が可能であることが示された。

キーワード: 独立栄養細菌、脱窒処理、単体硫黄、硫黄脱窒処理、養豚排水

受領: 25.02.2016. 受理: 04.04.2016.

日本畜産環境学会 No15 (1) pp44-50. 2016

### 緒言

排水中に含まれる硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3^-$ -N) は、人の健康や環境汚染（主に地下水汚染）に影響をもたらすことが報告されている。 $\text{NO}_3^-$ -Nによる健康被害については、1996年に井戸水の $\text{NO}_3^-$ -Nに起因するメトヘモグロビン血症の発症事例が報告されている[11]。これにより、1999年に地下水および公共用水域の水質汚濁に係る人の健康保護に関する環境基準項目として、 $\text{NO}_3^-$ -Nおよび亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2^-$ -N) の合計の基準値が10mg/Lに設定された。ただし、この地下水に係る環境基準の超過率は依然として高い状況にある。この地下水汚染の原因には、過剰施肥や家畜排せつ物の不適正処理、未処理生活排水の地下浸透などがあげられている。家畜排せつ物由来による汚染は、過剰施肥に次い

で高い結果となっている[6]。

この背景をふまえ、畜産においても排水中に含まれる「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物」（以後、硝酸性窒素等と称す）の排水基準が水質汚濁防止法で定められた。この項目の一般基準値は100mg/Lであるが、畜産の場合現状処理技術では達成が困難なことから、2001年に1500mg/Lの暫定基準値が設けられた。その後、2004年に900mg/L、2013年に700mg/Lまで引き下げられている。2016年7月にもこの値の見直しが予定されていることから、今後は畜産でも一般基準値を目標とした汚水処理に取り組むことが求められる。

畜産のうち養豚経営では特に汚水処理が必須となる。通常、農場内に汚水処理施設を有

## 高性能脱窒資材の開発

し、連続式もしくは回分式の活性汚泥処理を行っている。ただし、これら污水处理施設は、BOD（生物化学的酸素要求量）の低減を目的に設計されていることから、硝酸性窒素等の十分な対策を講じることが難しい。この現状をふまえ、我々はこれまで硫黄脱窒法を活用した窒素低減技術に取り組んできた[2～5,12]。硫黄脱窒法とは、*Thiobacillus denitrificans* などの独立栄養細菌の一種である硫黄酸化脱窒細菌が、無酸素条件下で硫黄を酸化しながら  $\text{NO}_3^-$ -N や  $\text{NO}_2^-$ -N を窒素ガスに還元する働きを利用したものである。

これまでの成果として、農業用途に流通している土壌pH調整用粉末硫黄（硫黄分99%以上、200メッシュパス）を用いて、市販の土木用土砂沈殿分離タンクを転用した脱窒処理槽と組み合わせることで、 $\text{NO}_x$ -N（ $\text{NO}_3^-$ -Nと $\text{NO}_2^-$ -Nの総量）負荷量 $0.55\text{kg-N/ton-S}\cdot\text{日}$ の条件で80%程度の除去能を確認している[4]。なお、脱窒活性が低下しやすい冬期においては、外気温より高めに維持されていることの多い污水处理施設曝気槽内の液温を、脱窒処理槽の加温に利用することで活性を維持できる[4]。ただし、この技術を普及させるにあたっては、以下の2項目に留意する必要がある。1つ目は硫黄資材として利用する粉末硫黄であるが、この資材は撥水性を有するため、そのままでは水処理に利用できない。このため、水中に資材を投入後に家庭用中性洗剤（界面活性剤）を添加し、攪拌することで親水化させる必要があるが、このための作業はかなり労力を要する。粉末硫黄の代わりに工業用原料として流通している粗砕硫黄を用いると親水化処理は不要であるが、比表面積が小さいため粉末硫黄に比べて脱窒活性が低いという難点がある。2つ目は脱窒活性の進行に伴い増加する硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）による処理水のpH低下防止対策と脱窒活性に必要なアルカリ度の補給である。ただし、添加装置を設ける必要があり、システムとして複雑にな

る懸念がある。なお、市販の炭酸カルシウム配合硫黄脱窒資材もあるが、粗砕状またはペレット状であるため、粉末硫黄に比較して比接触面積が小さく、また特殊な成形加工にコストを要するという特徴がある。

以上のことから、本技術を普及に移行させる際は上記2項目を簡素化することが望ましい。そこで、我々は親水性とアルカリ度補給機能を兼ね備えた新たな粉末状硫黄脱窒資材の開発を検討した。

## 材料と方法

### 1. 硫黄資材

硫黄資材には、粉末硫黄（硫黄分99.5%、150メッシュパス）をベースに、炭酸カルシウムをリボンブレンダーや2軸攪拌機を使用して混合したものに、粘度調整をしたノニオン系界面活性剤を添加した。各原料の配合割合は、粉末硫黄48.5%、炭酸カルシウム48.5%、ノニオン系界面活性剤3%であり、150～200メッシュパスの粉末状である。

### 2. 実験装置

脱窒リアクターには、液部有効容積2.23Lの円筒型プラスチックカラム（約8cmφ×約48cmH）を用いた（図1）。このリアクターに、開発した硫黄資材を1kg（見かけ容積1.12L、層厚22.7cm）投入した。

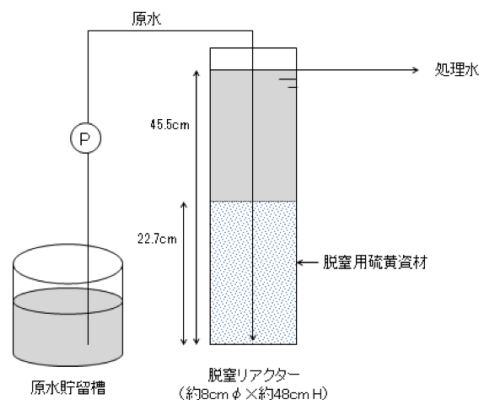


図1 脱窒リアクターの概要

# 高性能脱窒資材の開発

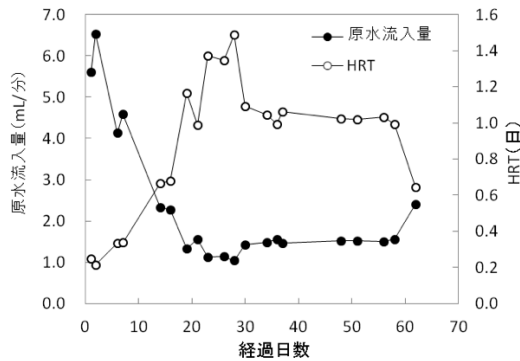


図2 試験期間中の原水流入量とHRTの推移

試験の原水には、養豚農家の汚水処理施設から排出される活性汚泥処理水を用いた。ただし、試験開始23日目以降は、衛生面の問題が生じ農場に立ち入ることができなくなったため、千葉県畜産総合研究センターの活性汚泥処理水に硝酸ナトリウムを2.0g/L添加して試験の原水とした。原水は原水貯留槽に移し、そこからダイヤフラム定量ポンプにより流入量1.0~6.5mL/分、液部有効容積あたりの水理的滞留時間(HRT)0.2~1.5日でリアクターの下部から連続注入した(図2)。原水流入量の調整により、NO<sub>x</sub>-N負荷量を変動させることで脱窒活性への影響を検討した。注入した原水はリアクター底面に沈積した資材層を通過後、リアクター上部から処理水として排出した。なお、原水の水温を一定に維持するため、試験開始7日目以降は原水貯留槽に水中ヒーターを投入して水温を20℃程度に調整した。硫黄酸化脱窒細菌の植種は行わなかった。

リアクターの運転は、2015年11月18日から2016年1月19日までの62日間行った。

### 3. 分析方法

pHはガラス電極法によって測定した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、アンモニア性窒素(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、それぞれクロモトローブ酸法、ジアゾ化法、サリチル酸法、硫酸バリウム/比濁法により、吸光度式多項目水質測定器

表1 原水と処理水の水質性状

	原水	処理水
	(平均±標準偏差)	
pH	7.5~8.3	6.8~7.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	0.5±0.6	0.6±0.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	207.7±53.1	65.8±71.1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	0.10±0.02	0.16±0.13
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	139.2±48.4	1244.3±808.8
M-アルカリ度(mg/L)	—	160.0±38.4

pHはMin.~Max.を示す

(PhotoFlex STD; セントラル科学、東京)により測定した。M-アルカリ度はドロップテストM-アルカリ度(WAD-AL-M; 共立理化学研究所、東京)により測定した。

### 結果と考察

開発した硫黄資材を液で満たした脱窒リアクター内に投入したところ、全量が速やかに沈降することを確認した。沈降直後はリアクター内の液中に白濁が見られたものの、時間経過とともに徐々に薄れていった。ただし、完全には透明化しない。従って、現状では処理水の流出直前に沈殿空間を設ける必要がある。また、今後は白濁の生じないような資材に改善することが望ましい。

試験期間中の原水のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nは207.7±53.1mg/L(平均±標準偏差)であり、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nはほとんど検出されなかった(表1)。

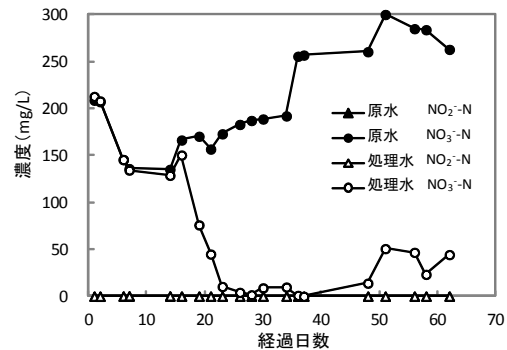


図3 試験期間中の原水および処理水のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの推移

## 高性能脱窒資材の開発

処理水の $\text{NO}_3^-$ -Nは試験開始16日目以降に低減し始め、19日目に水質汚濁防止法の一般基準値である100mg/L以下まで低減した(図3)。23日目以降は処理水に $\text{NO}_3^-$ -Nはほとんど検出されなかった。その後、試験終了となる62日目まで100mg/L以下を維持することができた。

試験期間中の水温は12.6~22.7°Cの範囲で推移し、その平均は18.6°Cだった(図4)。また、 $\text{NO}_x$ -N 負荷量は0.28~1.95kg-N/ton-資材・日の範囲で変動した(図4)。特に、脱窒活性発現後の21日目以降は $\text{NO}_x$ -N 負荷量を0.28~0.91kg-N/ton-資材・日の範囲で、経過日数に伴い徐々に上昇させた。その結果、62日目の $\text{NO}_x$ -N 負荷量0.91kg-N/ton-資材・日では、処理水の $\text{NO}_3^-$ -Nは44.4mg/Lまで上昇したが、 $\text{NO}_x$ -N 除去率は83.1%と負荷量が増しても高い脱窒効果が維持された。また、21日目以降の $\text{NO}_x$ -N 負荷量と $\text{NO}_x$ -N 除去率の関係では、負荷量が低いほど除去率は高まる傾向が示された(図5)。純粋硫黄粉末を利用した試験報告[4]では、 $\text{NO}_x$ -N 負荷量0.55kg-N/ton-S・日の条件で80%程度の除去率が得られたが、本試験においては0.57kg-N/ton-資材・日以下でも100%近い除去率が得られた。21日目以降の水温と $\text{NO}_x$ -N 除去率の関係では、水温が高いほど除去率も高くなる傾向が示された(図6)。硫黄酸化脱窒細菌の活動温度は10~40°Cであり、30~40°Cの範囲が最適温度だとする報告がある[9]。

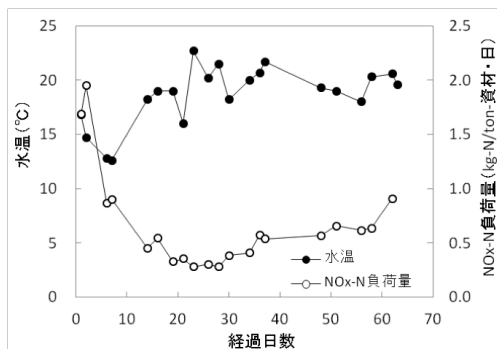


図4 試験期間中のリアクター内水温と $\text{NO}_x$ -N 負荷量の推移

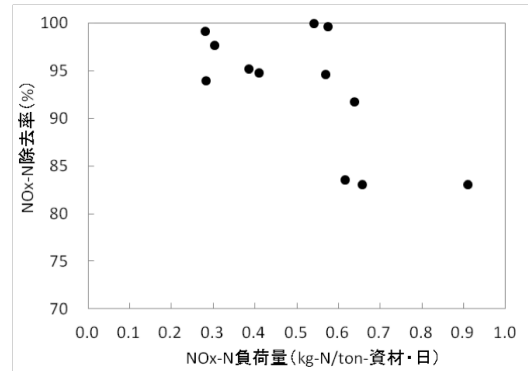


図5 試験開始21日目以降の $\text{NO}_x$ -N 負荷量と $\text{NO}_x$ -N 除去率の関係

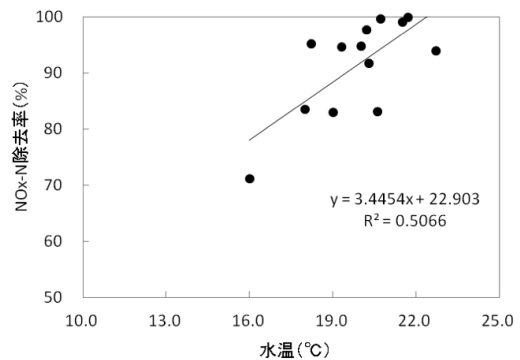


図6 試験開始21日目以降のリアクター内水温と $\text{NO}_x$ -N 除去率の関係

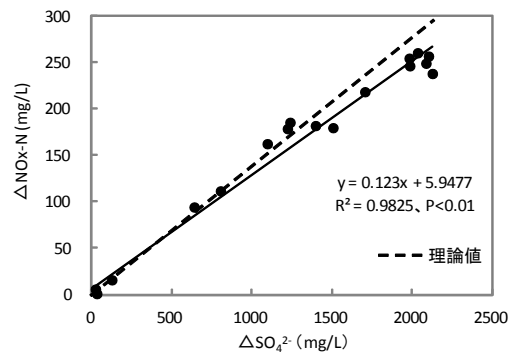


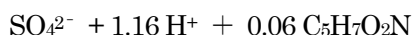
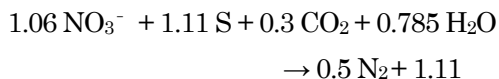
図7  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  と  $\Delta\text{NO}_x$ -N の関係

水温を高めることで、脱窒活性はさらに高まるものと考えられた。

硫黄脱窒処理では、脱窒に伴い硫黄酸化脱窒細菌により硫黄が酸化され $\text{SO}_4^{2-}$ が生成さ

## 高性能脱窒資材の開発

れる。 $\text{SO}_4^{2-}$ 生成量 ( $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ ) と窒素除去量 ( $\Delta\text{NO}_x\text{-N}$ ) との関係では、除去量が多くなるにつれて $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ も増加する傾向がみられ、高い相関が示された ( $R^2=0.9825$ 、 $P<0.01$ ) (図 7)。なお、硫黄脱窒では以下の反応式に従い排水中の窒素が低減されることが報告されている[7]。



この反応式による重量比 (1.06 N/1.11  $\text{SO}_4=0.139$ ) は、今回の回帰式で得られた重量比 (0.123) よりも高く、単位脱窒窒素量当たりの硫酸生成量は本試験で多い結果となった。上記反応式で算出される理論値と今回の実測値の差の有意性をカイ 2 乗法で検定したところ、硫酸生成量の差は有意であると推定された。この差が生じた要因として、液中に溶解する酸素による硫黄酸化も若干生じた可能性がある。このため、液中の溶存酸素を低くすることで硫黄の消耗を抑制できる可能性がある。

通常、 $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ が増加すると処理水の pH は酸性に偏る。陳と田中の報告[1]では、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ が 1000mg/L 程度に達すると処理水の pH は 5.8 付近まで低下している。今回の試験では、原水の pH が 7.5~8.3 であったのに対して、処理水の pH は 6.8~7.9 の範囲で推移した(表 1、図 8)。 $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ が大幅に増加したにも関わらず、処理水の pH はほぼ中性に維持されることが示された。我々の報告[4]では、処理水の中和剤として重炭酸ナトリウム溶液を添加した場合、pH は 6.7~7.9 とほぼ中性を維持することを確認している。開発した硫黄資材は重炭酸ナトリウム溶液と同等の効果があると考えられた。なお、この中和効果は、資材に配合した炭酸カルシウムが硫酸イオンと結合して硫酸カルシウムを形成することも寄与したと推察された[8]。

硫黄脱窒処理で脱窒活性を維持するのにア

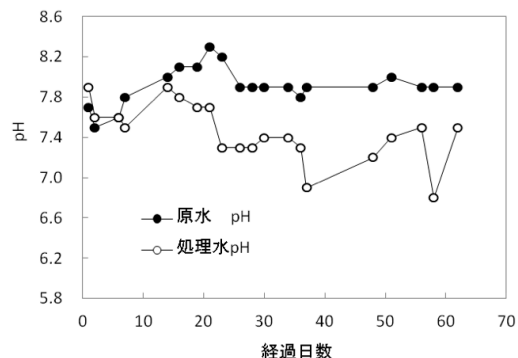


図 8 試験期間中の原水および処理水の pH の推移

ルカリ度は重要な要素である[3]。試験期間中の処理水の M-アルカリ度は  $160.0 \pm 38.4 \text{mg/L}$  であったが(表 1)、十分な脱窒活性が発現したことから炭酸カルシウムの配合量は十分であったといえる。

純粋硫黄は消防法における危険物(可燃物)に該当し[5]、運搬、保管などは法的に定められた条件を遵守する必要が生ずる。一方、オイルや界面活性剤などで硫黄表面を処理した資材は可燃物非該当になる場合のあることが知られている。今回の資材は界面活性剤処理を施していることから、このような場合と同様に不燃物として取り扱いが純粋硫黄に比べて簡易になる可能性がある。

以上の結果から、今回開発した脱窒資材は、資材の取り扱いが容易で、かつ硫黄脱窒に必要なアルカリ度の供給と中和機能に有効であることが示された。

杉本らが実施した千葉県内養豚汚水処理施設の硝酸性窒素等の実態調査では、活性汚泥処理水の  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  は平均 184mg/L であった[10]。今回の試験では脱窒活性後(試験開始 21 日目以降)の  $\text{NO}_x\text{-N}$  は平均で 209.6mg/L 低減したことから、現場の硝酸性窒素等低減対策に期待できると考えられる。今後は実証規模での検討を実施し、硫黄脱窒技術の早期実用化を目指す。

## 高性能脱窒資材の開発

### 文 献

- [1] 陳昌淑、田中康男 (2001) 硫黄酸化反応による畜舎汚水の窒素除去と脱色：用水と排水：43：1053-1059.
- [2] 長谷川輝明、杉本清美、山下恭広、田中康男 (2013) 土壌 pH 調整用粉末硫黄を利用した畜舎排水の脱窒処理実証試験：日本畜産学会報：84：459-465.
- [3] 長谷川輝明、田中康男 (2015) 水産用水槽を転用したバッドリアクターと土壌 pH 調整用粉末硫黄を利用した畜舎排水の脱窒処理技術：日本畜産学会報：86：45-51.
- [4] 長谷川輝明、田中康男 (2015) 簡易加温システムを備えた土砂沈殿分離タンク転用リアクターによる養豚排水用硫黄脱窒処理技術の開発：日本畜産環境学会会誌：14(1)：47-55.
- [5] 長谷川輝明、田中康男 (2015) 固形硫黄を用いた畜舎排水の硝酸性窒素等の低減技術：日本畜産環境学会会誌：14(1)：56-66.
- [6] 環境省 水・大気環境局 (2015) 平成 26 年度地下水質測定結果：環境省 水・大気環境局、東京.
- [7] Koenig A, Liu LH. (2001) Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors：Water Research：35(8)：1969-1978.
- [8] 増島博、矢部琢磨、西村岳史、谷田貝敦 (1999) 硫黄造粒物を用いた農地排水の脱窒処理：第 33 回日本水環境学会年会講演集：256.
- [9] 新日鐵化学(株)技術開発本部開発企画部編 (2004) 硫黄カルシウム剤による脱窒方法：化学工業日報社、東京.
- [10] 杉本清美、長谷川輝明、山下恭広、田中康男 (2013) 千葉県内養豚場における汚水処理施設の実態調査：千葉県畜産総合研究センター研究報告：13：77-78.
- [11] 田中淳子、堀米仁志、今井博則、森山伸子、齋藤久子、田島静子、中村了正、滝田齊 (1996) 井戸水が原因で高度のメトヘモグロビン血症を呈した新生児例：小児科臨床：49：1661-1665.
- [12] 田中康男、長谷川輝明、杉本清美、山下恭広 (2013) 硫黄酸化脱窒細菌による畜舎排水窒素除去への微粉末硫黄の利用可能性：日本畜産学会報：84：383-388.

Original Article

**Development of a high performance sulfur material for denitrification treatment  
of swine wastewater**

**Hasegawa Teruaki<sup>1)</sup> · Kasahara Kazuhisa<sup>2)</sup> · Tanaka Yasuo<sup>3)</sup>**

<sup>1</sup> Chiba Prefectural Livestock Research Center, Yachimata 289-1113, Japan

<sup>2</sup> Kato Sansho CO.,LTD., Tokyo 103-8228, Japan

<sup>3</sup>Institute of Livestock Industry's Environmental Technology, Nishishirakawa 961-8061, Japan

A high performance denitrification material which comprises sulfur powder, surfactant, and calcium carbonate was developed, and its applicability to swine wastewater denitrification was examined. The cylindrical type plastic column of 2.23 L in volume was used as the experimental denitrification reactor. The material precipitated quickly after mixing with the liquid in the reactor. Treated swine wastewater with activated sludge process was fed to the reactor as influent (average  $\text{NO}_3^-$ -N concentration of 207.7 mg/L).  $\text{NO}_x$ -N concentration of effluent from the reactor decreased to less than 100 mg/L after 19 days.  $\text{NO}_x$ -N was not detected from 23 to 48 days. Removal rate of  $\text{NO}_x$ -N was nearly 100% at the loading rate of less than 0.57 kg- $\text{NO}_x$ -N/ton-material · day. It was suggested that this material is sufficiently used for the denitrification of swine wastewater.

Key words: autotrophic bacteria, denitrification, elemental sulfur, sulfur denitrification, swine wastewater.

**Corresponding: Teruaki Hasegawa** (e-mail: thsgw58@pref.chiba.lg.jp)