

原 著

製本工場由来廃紙粉による畜舎排水中硝酸性窒素の除去

田中康男・小堤悠平・畠中哲哉・道宗直昭

(一財) 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 畜舎排水の硝酸性窒素除去を目的として、製本工場から排出される製本廃紙粉を脱窒の電子供与体利用する可能性を室内実験で検討した。有効容量48Lの円筒形リアクターの液相上部に複数のネットに封入した紙粉を浸漬し、硝酸ナトリウムを添加して NO_3^- -N濃度を200~300mg/Lに高めた乳牛舎汚水浄化処理水をペリスタポンプで連続的に流入させた。水温は20°Cに制御した。単位紙乾重あたり NO_3^- -N負荷率1~2kg-N/ton・dayにおいて通水開始後約50日で最高80%の除去率が得られた。除去率はその後徐々に低下したが、100日目に新たな紙粉120gを追加浸漬すると再び除去率は上昇した。これらの結果より、紙粉を電子供与体とした脱窒が可能であることが確認された。

キーワード: 養豚、廃水、脱窒、廃紙粉

受領日: 15.07.2016. 受理日: 30.08.2016.

日本畜産環境学会誌 No16 (1) pp27-33. 2017

緒 言

畜舎汚水は高濃度の窒素を含む場合が多い。一方、水質汚濁防止法において「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」(以下「硝酸性窒素等」と略す)の規制は、地域や排水量に関係なくすべての特定事業場に適用されるため畜産への影響も大きい。2016年7月時点では、畜産農業事業場の規制値は暫定値の600mg/Lとなっているが、一般基準は100mg/Lであることから、将来さらに規制が厳しくなる可能性がある。以上のことから、畜産分野では従来以上に窒素除去を重視した汚水処理対応が重要になってきている。

一般の産業排水処理では、活性汚泥法で硝酸イオンまたは亜硝酸イオンが残留する場合、好気槽と嫌気槽を区画分けして嫌気槽に電子供与体としてのメタノールを添加して脱窒する

方法が広く採用されている。しかし、硝酸性窒素濃度に応じたメタノール添加量の調整が必要である上に、過剰添加すると放流水のBOD値が上昇するリスクもあり、施設管理が不十分になりやすい畜産農家で実施するには適さない。このため、畜産分野に適した脱窒法の開発は依然として重要である。

畜産農家でも利用しやすい簡易な脱窒法として、河原塚ら[8]によって開発された固形硫黄含有資材を用いた硫黄脱窒法について多くの研究が行われてきた[1,2,12,15,16]。最近では粉末状硫黄資材を使用する手法の実用化についても検討が進められている[3~7,13]。硫黄脱窒法は処理水のBODを高めるリスクがなく、余剰汚泥発生量も比較的少ない上に、流入硝酸量に応じて自然に脱窒が進行することからメタノールのような添加量調整が不要で簡易である。一

廃紙粉による畜産排水の脱窒

方で、脱窒反応により硫酸イオンが生ずることから、仮に循環式硝化脱窒方式の脱窒槽に硫黄を投入すると発生する硫酸イオンと汚水中の有機物が反応して硫化水素臭が発生する懸念がある。このため、硫黄脱窒は通常の生物処理が終了した後の後段のステップとしての適用が妥当である。

メタノール添加に代わる対応手法として固形有機物の投入もある。脱窒に利用しうる固形有機物としては、生分解プラスチック[18]や高級脂肪酸[11]などに加えて、段ボール、牛乳パック、割箸[9]や新聞古紙[14]といったセルロース系素材も利用可能と報告されている。容易かつ大量に入手可能で安価なセルロース系素材があれば有望な脱窒用資材になる可能性がある。なお、セルロース系の脱窒資材は分解に伴い溶解性有機物が溶出しBODを高める可能性がある。従って、硫黄脱窒の場合のような最終ステップでの適用よりも、循環式硝化脱窒法の脱窒槽のように、余剰BODが発生した場合でも好気性プロセスに流入して分解されるフローになっている場合での利用が適切と考えられる。

本研究では、製本工場から大量に発生する廃紙粉を安価なセルロース系素材として着目し、脱窒用電子供与体としての利用可能性を室内実験で検討した。なお、廃紙粉は製本工程において本の背側を削る工程で発生し、現状の主なリサイクル用途としてはペット用の吸水材（紙砂）がある。この資材は微粉末であることから比接触面積が大きく、そのため活発な脱窒が期待される。また、液中に投入する前の乾燥状態では軽量で取り扱いも容易であり、また粉じん対策さえ行えば安全面でも問題が無く、現場での利用に適すると思われる。

材料および方法

1. リアクター

有効容積約4.8Lの円形ポリエチレンタンクをリアクターとし、ペリスタポンプで後述の原

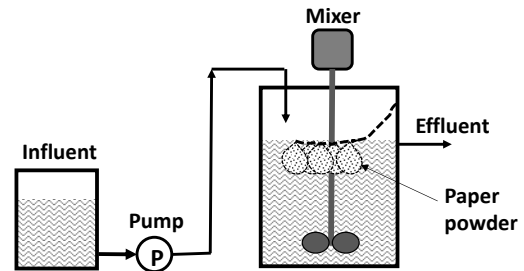


Fig.1 Schematic diagram of the reactor.

水を水理的滞留時間（HRT）が約20日になるように連続投入した（Fig.1）。水温はサーモスタット式ヒーターで20℃に制御した。また、懸濁物の沈殿を防ぐため板状の攪拌翼で常時緩速攪拌を行った。

2. 原水

原水には独立行政法人家畜改良センター（福島県西白河郡西郷村）内の乳牛舎廃水処理施設（回分式活性汚泥法式）で採水した放流水を用いた。この放流水は汚濁成分がかなり低濃度であり、BOD濃度およびNH₄⁺-N濃度は両者とも10 mg/L程度以下であった。また、NO₃⁻-N濃度も低くそのままでは脱窒試験には不向きであったことから、KNO₃またはNaNO₃を添加してNO₃⁻-N濃度を200~300 mg-N/Lに調整して実験に供した。

3. 廃紙粉

廃紙粉（株式会社エコ兼子製）（Fig.2）480 g（リアクター水量に対して重量比で1%）を5個の生ごみ用水切りフィルター（キロン製ハートホームⅢ水切りフィルター三角コーナー用3.5P、ポリプロピレン・ポリエチレン、31 cm×26 cm）に充填し（Fig.3）リアクター上部に紐で吊下げて浸漬した。

4. 分析法

亜硝酸態窒素（NO₂⁻-N）、硝酸態窒素（NO₃⁻-N）、アンモニア態窒素（NH₄⁺-N）、リン酸態リン（PO₄³⁻-P）はイオンクロマトグラフィー（島津製作所製SCL-10AVP、IC-A3カラム（陰イオン用）、IC-SC1カラム（陽イオン用））

廃紙粉による畜産排水の脱窒



Fig.2 Paper powder used for the experiment.



Fig.3 Mesh baggs for immersing paper powder.

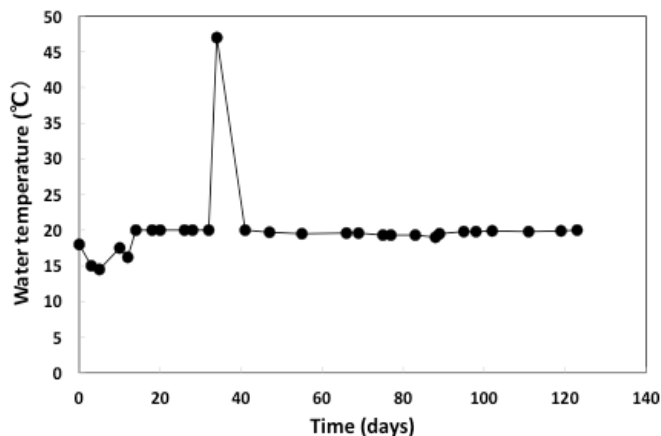


Fig.4 Change in water temperature during the experimental period.

により測定した。生物化学的酸素要求量(BOD)は自動測定装置 (VELP SCIENTIFICA 製、B.O.D. Sensor) により測定した。全有機炭素 (TOC) は全有機炭素計 (島津製作所製 TOC-VCPN) により測定した。

結果と考察

2015年10月30日(0日目)に無加温で通水開始した。その後11月12日(13日目)にヒーターを設置し加温を開始した。12月4日(35日目)にサーモスタットのトラブルのため水温が一時的に47°Cまで異常上昇した。このため、12月7日(38日目)にサーモスタットを交換し20°Cでの温度制御を再開した。この結果、Fig.4に示したように、通水開始後約2週間の低温(15~20°C)とサーモスタットトラブル時の一時的な47°Cを除いてはほぼ20°Cで維持された。

リアクターのHRTは20日を設定目標としたが、ペリスタポンプの流量変動により15~25日の範囲で変動した (Fig.5)。

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度は、原水で $7.2 \pm 3.0 \text{ mg/L}$ (平均±標準偏差)、処理水で $3.5 \pm 1.6 \text{ mg/L}$ であり、若干の減少が見られた。この減少はセルロース分解にとまって増殖した微生物菌体への同化によるものと思われる。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は、原水で $1.8 \pm 7.5 \text{ mg/L}$ 、処理水で $0.2 \pm 0.6 \text{ mg/L}$ といずれも低い値であった。

$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 負荷率の変化を Fig.6 に示した。容積あたり負荷率は、 $0.01 \sim 0.02 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ であった。一方、浸漬紙粉乾重 (実験開始時) あたりの負荷率は $1 \sim 2 \text{ kg-N/t} \cdot \text{d}$ であった。

Fig.7 に各態窒素濃度の変化を示した。15日以降に $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の低下と $\text{NO}_2^-\text{-N}$ の上昇が始まった。25日以降は $\text{NO}_2^-\text{-N}$ も低下に転じた。Fig.8 に $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 除去率の変化を示した。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ の低下が始まった 25日以降に $\text{NO}_x^-\text{-N}$

廃紙粉による畜産排水の脱窒

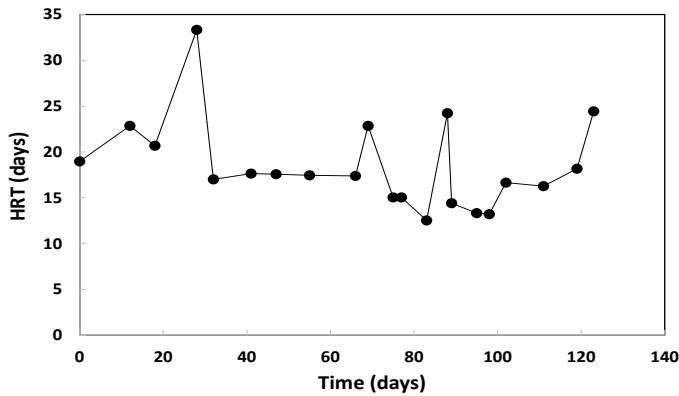


Fig.5 Change in hydraulic retention time (HRT) during the experimental period.

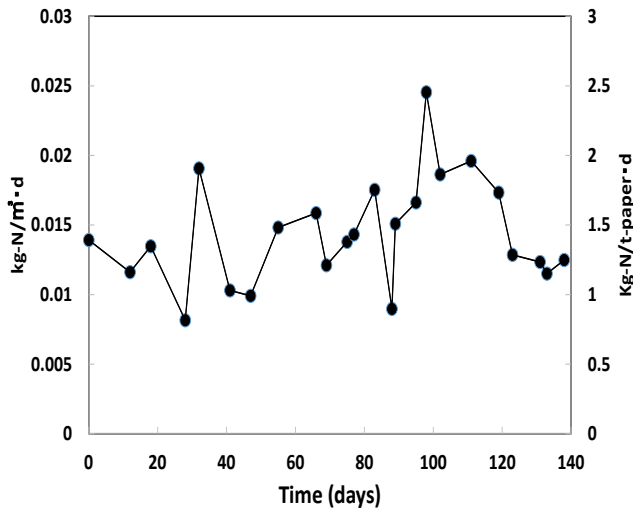


Fig.6 Change in $\text{NO}_x\text{-N}$ loading rate.

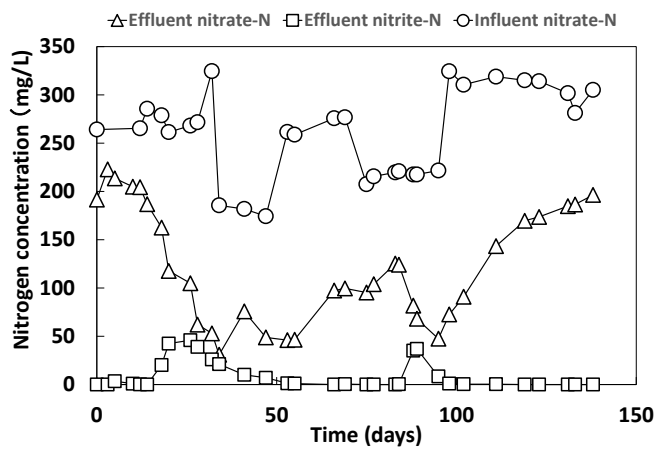


Fig.7 Changes in concentration of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ during the experimental period.

除去率が顕著に高まり、32日目で除去率は約75%になった。その後、ヒーター故障による異常高温により除去率は一時的に50%まで低下したが、55日目には80%にまで回復した。その後徐々に低下し、80日目には約40%にまで下がった。これは紙粉の分解が進み脱窒効果が低下したためと推定される。紙粉の追加投入を行った85日以後には除去率が上昇に転じた。この追加投入の際には除去率の上昇が比較的早かったことから、紙粉は早期に脱窒に利用されたといえる。これは、セルロース分解菌がすでにリアクター内に蓄積していたためと考えられる。なお、セルロース分解と脱窒が同一の細菌群によって進んでいるのか、または別の細菌群によっているかは今後の検討課題である。

紙粉追加投入後も実験開始当初と同様に $\text{NO}_2^- \text{-N}$ の一時的ピークが見られた。硝酸還元が活発化する過程で NO_3^- が還元されて生成した NO_2^- が一時的に蓄積したものと推定される。

BOD濃度は、Fig.9に示したように、原水で10 mg/L未満であった。一方、処理水は最大25 mg/L程度まで上昇した。これはセルロースの加水分解によって生じた糖類が残留しBOD上昇につながったものと推測される。実用化では、循環式硝化脱窒施設の脱窒槽に廃紙粉を投入すれば、余剰BOD成分が生じて好気性の硝化槽で分解されるので最終処理水のBODが高まる懸念は少ないと予想される。

Fig.10に示したようにTOCは原水に比べて処理水の方が低い傾向が見ら

廃紙粉による畜産排水の脱窒

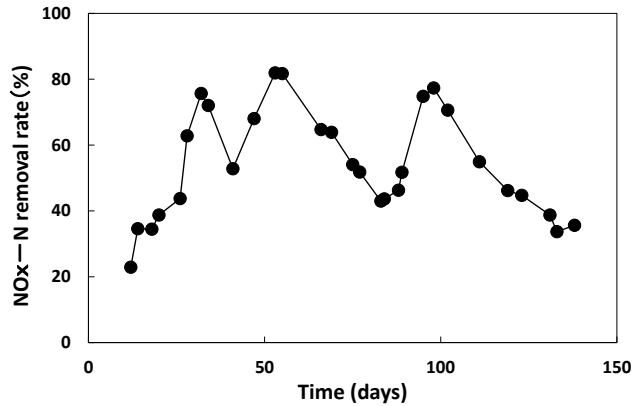


Fig.8 Change in NO_x-N removal rate during the experimental period

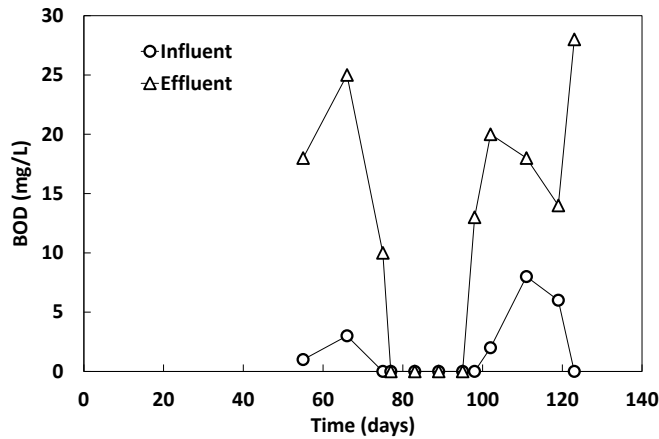


Fig.9 Change in biological oxygen demand (BOD) during the experimental period.

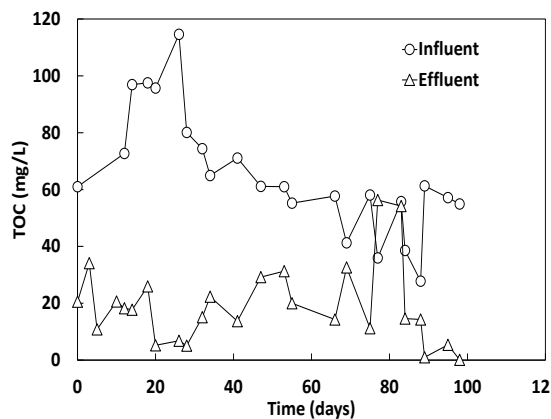


Fig.10 Change in total organic carbon (TOC) during the experimental period.

れた。この低下の原因は現状では不明であるが、目視では処理水の色度が原水より明らかに低い傾向が観察されたことから、色度成分中のフミン質などが紙粉に吸着されたことで TOC が低下した可能性も考えられる。この点の確認は今後の検討課題である。なお、一般に紙には製紙工程での歩留向上剤として硫酸アルミニウムが添加される場合がある。硫酸アルミニウムは水処理の凝集剤として広く利用され、色度低減の効果も報告されている[10]。よって、この成分の効果で紙粉への色度吸着が生じた可能性もある。

以上の結果より、紙粉を使用した脱窒が可能であることが確認された。今後はその脱窒性能を定量的に把握し、実用化の際の設計諸元を把握する必要がある。また、実規模での紙粉の浸漬方法を検討する必要がある。今回の実験のようにネット状袋に充填して浸漬するのも選択肢であるが袋の個数が増えると労力的に負担になる懸念もある。そのままの状態での投入（分散投入）が簡易ではあるが、硝化槽に移流し好気性分解による消耗が生ずる問題点もある。ただし、紙粉は脱水助剤としての効果も期待できるので[17]、余剰汚泥への移行は問題ないと思われる。最適な投入法は今後の検討課題である。

謝 辞

本研究は公益財団法人全国競馬・畜産振興会による「硝酸性窒素等規制強化対応高度浄化処理技術開発普及事業」によって実施したものであり謝意を表します。独立行政法人家畜改良センター技術専門役橋谷田豊博士および管理課職員の方々には試験用排水の採取に

廃紙粉による畜産排水の脱窒

ご協力いただいたことを記し謝意を表します。
水質分析を担当された畜産環境技術研究所矢
田部枝恵子さんに感謝いたします。

文 献

- [1] 陳昌淑, 田中康男(2001)a. 硫黄充填反応槽を用いた嫌気性処理後の畜舎汚水の窒素除去と脱色. 日本水処理生物学会誌 37, 93-98.
- [2] 陳昌淑, 田中康男(2001)b. 硫黄酸化反応による畜舎汚水の窒素除去と脱色. 用水と廃水 43, 1053-1059.
- [3] 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.
- [4] 長谷川輝明, 田中康男 (2015) 水産用水槽を転用したバフフレ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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 長谷川輝明, 笠原和久, 田中康男 (2016) 養豚排水の硫黄脱窒処理に利用する高性能資材の開発. 日本畜産環境学会会誌: 15(1): 44-50.
- [8] 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. 東京農業大学農学集報 46, 7-12.
- [9] 橘川泰憲, 佐藤順一, 本田善則(1997) 生物学的脱窒への生分解性固形材料の利用. 土木学会第 52 回年次学術講演会. 310 - 311.
- [10] 森達磨(1998) 色度の除去. 平成 10 年度家畜ふん尿処理利用研究会資料. 農林水産省. 15-20.
- [11] 村澤浩一郎, 納村和美, 森崎久雄, 佐野明美, 寺田剛史, 田井中善雄(2002) 高級脂肪酸を水素供与体として用いた水路の直接脱窒. 水環境学会誌, 25: 737-742.
- [12] 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. *Bioresource Technology*, 98, 787-791.
- [13] 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.
- [14] Volokita, M., Belkin, S., Abeliovich, A. and Soares, M.I.M. (1996) Biological denitrification of drinking water using newspaper. *Wat. Res.* 30:965-971.
- [15] 和波一夫, 嶋津暉之, 羽田一幸, 谷田貝敦 (2006) 畜舎污水を対象とした高度処理に関する研究. 東京都環境科学研究所年報 2006, pp144-149. 東京都, 東京.
- [16] 和波一夫, 嶋津暉之, 羽田一幸, 谷田貝敦 (2007) 畜舎污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 2007, pp85-93. 東京都, 東京.
- [17] 山根昭, 田島研一, 松宮洋介(1997) 脱水機古紙添加設備の実用化に関する共同研究. 1997 年度下水道新技術研究所年報. 2/2 巻: 195-201.
- [18] 山田剛史・吉川成志・片山傳喜・平石明 (2013) 生分解性プラスチックを利用した生物学的脱窒処理技術. 排水・汚水処理技術集成 vol. 2, pp113 - 120. エヌ・ティー・エス, 東京.

Original Paper

Denitrification of swine farming wastewater with waste paper powder derived from bookbinding factory as electron donor

Yasuo TANAKA, Yuhei Ozutsumi, Tetsuya Hatanaka, and Naoaki Doushu
Institute of Livestock Industry's Environmental Technology, Nishishirakawa 961-8061, Japan

Denitrification of swine wastewater using waste paper powder derived from bookbinding factories was examined with laboratory scale reactor (48 L) immerased 480g-dry weight of paper powder at 20°C. Loading rate of NO_3^- -N was approximately 1-2 kg-N/ton-paper · day. The removal rate of NO_x^- -N increased gradually and reached maximum of 84% on 50 day. The removal rate decreased gradually thereafter, but increased again after addition of new paper powder. These results suggested the paper powder was applicable as electron donor for denitrification reaction.

Key words : swine farming, wastewater, denitrification, waste paper poder

Corresponding: Yasuo TANAKA ytanaka@chikusan-kankyo.jp

Receipt of Ms:15.07.2016. Accepted: 30.08.2016.
Journal of Animal Production Environment Science No16 (1) pp27-33. 2017