

研究ノート

畜産排水の脱窒に使用する硫黄含有資材の適正配合成分の検討

長谷川輝明¹・笠原和久²・長田隆³・田中康男⁴

¹千葉県畜産総合研究センター、千葉県八街市 289-1113

²加藤産商株式会社、東京都中央区 103-8228

³国立研究開発法人農研機構畜産研究部門、茨城県つくば市 305-0901

⁴一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 硫黄脱窒用の硫黄資材に配合するアルカリ剤には従来炭酸カルシウムが使用されてきたが、処理に伴い石膏が形成され、資材層が固化する問題があった。このため、炭酸カルシウムの代替に炭酸マグネシウム系化合物を配合することを考案し、まずは最適化合物の選定試験を行った。試験1では、組成の異なる各種アルカリ剤を用いた脱窒比較試験を実施した。資材には、塩基性炭酸マグネシウム粉末配合硫黄資材(A)、塩基性炭酸マグネシウム顆粒配合硫黄資材(B)、天然マグネサイト配合硫黄資材(C)、合成マグネサイト配合硫黄資材(D)、および炭酸カルシウムを配合した従来品(E)の計5種類を用いた。養豚農家の活性汚泥処理水を試験の原水として、原水900mLに対して各資材を450gずつ投入し、経過日数に伴う脱窒効果について検討した。各試験区で試験開始以降NO₃⁻-Nの低減がみられたが、54日目のNO₃⁻-N除去率では資材A:38.5%、B:6.4%、C:97.7%、D:74.5%、E:97.0%を示した。この結果、マグネサイトは天然、合成のどちらにおいても炭酸カルシウムを使用した資材と同等の脱窒能を発現したのに対し、塩基性炭酸マグネシウムでは脱窒能がほとんど発現しないことが明らかとなった。次に、塩基性炭酸マグネシウムは脱窒を阻害するの否かを確認するため、試験2では前述の資材Cと、資材AおよびCを重量比で1:2に混合して作製した資材Fの脱窒能を比較した。原水800mLに対して資材Cは250g、資材Fは375gを投入して試験を開始したところ、資材Cでは27日目に91.5%の除去率を示した。一方、資材Fでは7日目に除去率20.9%を示したものの、それ以降、除去率は上昇しなかった。このことから、塩基性炭酸マグネシウムは脱窒能を阻害することが確認された。以上の結果より、炭酸カルシウムの代替に炭酸マグネシウム系化合物を配合する場合にはマグネサイト(天然または合成)が適当と推察された。

キーワード:硫黄脱窒作用、養豚排水、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム系化合物

受領日:26.06.2018. 受理日:04.09.2018.

日本畜産環境学会誌 No18 (1) pp29-34. 2019

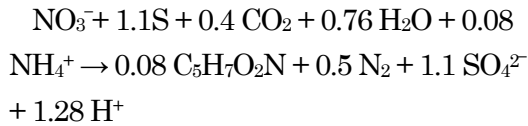
緒言

養豚排水には高濃度の「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)が含まれているが、環境汚染[5]や人への健康被害[8]の観点から効率的に除去する技術が必要とされている。

一般に、排水中の硝酸性窒素等の除去には生物学的除去法が有効とされており、その中の1つに硫黄脱窒法と称される技術がある。この方法は、無機物を基質とする*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亜硝酸態窒素

硫黄脱窒資材の活性比較試験

(NO₂⁻-N) や硝酸態窒素 (NO₃⁻-N) を窒素ガスに還元する働きを利用したものである。この方法を用いた場合、以下の反応式に従い窒素が除去されることが報告されている[7]。



なお、上記反応式によると、硫黄脱窒では活性の上昇に伴い硫酸イオンが増加し、処理水中に蓄積されるため処理水のpHが酸性に傾く。これを防ぐため、硫黄脱窒に用いる資材には、加熱溶解した硫黄に炭酸カルシウム粉末を混合し、冷却固化後に破碎した碎石状の資材[1、6、9]や、粉末硫黄に常温で界面活性剤と炭酸カルシウムを配合した粉末状資材[2]など、アルカリ剤として主に炭酸カルシウムが配合されている。ただし、炭酸カルシウムを配合した場合、処理に伴い不溶性の石膏が形成され、蓄積すると処理に支障が生ずることが指摘されている[4]。一方、上記の反応式では脱窒に必ずしもカルシウムを必要としない。そこで、石膏の発生を防ぎ、硫黄脱窒処理に最適なアルカリ剤として炭酸カルシウムの代わりに炭酸マグネシウム系化合物の利用を検討した。なお、流通している炭酸マグネシウム系化合物は、天然の鉱物または海水から合成され、ともに塩基を含まないことを特徴とするマグネサイト（前者を天然マグネサイト、後者を合成マグネサイトと称す）と、海水を原料として塩基を含有することを特徴とする塩基性炭酸マグネシウムに大別される。そこで、試験1ではこれら供試品の中で有用種を選定することを目的とし、試験2では、試験1で認められた成績の差異の機序について検討することを目的とした。

材料および方法

1. 適正資材の選定試験

(1) 材料

粉末硫黄（硫黄分 99.5%、150 メッシュパス）をベースに、成分組成の異なる各種アルカリ剤と界面活性剤を配合し混練機で調製することで、5 種類の硫黄脱窒用資材 (A) ~ (E) を作製した。なお、各原料の配合割合は、粉末硫黄 48.5%、アルカリ剤 48.5%、界面活性剤 3%とした。

- (A) 塩基性炭酸マグネシウム配合硫黄資材
MgO として 40~43%、ナイガイ塩業株式会社、粉末
- (B) 塩基性炭酸マグネシウム配合硫黄資材
MgO として 36~44%、神島化学工業株式会社、顆粒
- (C) 天然マグネサイト配合硫黄資材
MgO として 40~50%、ソブエクレー株式会社、粉末
- (D) 合成マグネサイト配合硫黄資材
MgO として 36~44%、神島化学工業株式会社、粉末
- (E) 炭酸カルシウム配合硫黄資材 [2]
CaO として 53%以上、日東粉化工業株式会社、粉末

(2) 試験方法

養豚污水处理施設から排出される活性汚泥処理水を試験の原水として、1L 容量のビーカー内に 900mL ずつ投入し、それに対して各資材を 450g ずつ充填して 5 つの試験区を設けた。各試験区はガラス攪拌棒で原水と資材を攪拌混合した後静置して、経過日数に伴う NO₃⁻-N の低減効果について検討した。試験は千葉県畜産総合研究センター実験室内の室温下で実施し、水温制御や硫黄酸化脱窒細菌の植種は行わなかった。なお、pH と NO₃⁻-N の測定については、定期的にビーカー内液相をサンプリングし、各サンプルで 1 回としたため、各値の統計的な比較は行わなかった。また、試験中の水温は、資材 E の液

硫黄脱窒資材の活性比較試験

相部を防水デジタル温度計 (CT-320WP ; カスタム、東京) を用いて所定日に各 1 回測定し、この値を各試験区共通の水温とした。

本試験は 2017 年 9 月 1 日から 2017 年 10 月 25 日までの 54 日間実施した。

2. 炭酸マグネシウム系化合物における塩基の有無が脱窒に及ぼす影響

(1) 材料

マグネサイトと塩基性炭酸マグネシウムでは後述のように脱窒活性が大きく異なった。この相違の原因を確認するため、天然マグネサイト配合硫黄資材 (前述の C) と、塩基性炭酸マグネシウム配合硫黄資材 (前述の A) および資材 C を重量比 1:2 で混合した硫黄資材 F の 2 種類の資材について脱窒試験を行った。

(2) 試験方法

養豚污水处理施設から排出される活性汚泥処理水を試験の原水として、1L 容量のビーカー内に 800mL ずつ投入し、それに対して資材 C を 250g、資材 F を 375g (資材 A : 125g、資材 C : 250g) それぞれ充填して 2 つの試験区を設けた。両区は同量の天然マグネサイトを含み、かつ資材 F を充填した区ではさらに塩基成分を含むことが特徴である。試験は千葉県畜産総合研究センター実験室内の室温下で実施し、水温制御や硫黄酸化脱窒細菌の植種は行わなかった。各試験区はガラス攪拌棒で原水と資材を攪拌混合し、以後は静置した。定期的にビーカー内液相をサンプリングし、pH、アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ および硫酸イオン (SO_4^{2-}) の測定は各サンプルで 1 回としたため、各値の統計的な比較は行わなかった。なお、水温は、資材 C および F の液相部を防水デジタル温度計を

用いて所定日に各 1 回測定した。

本試験は 2017 年 11 月 2 日から 2017 年 11 月 29 日までの 27 日間実施した。

3. 分析方法

pH はガラス電極法、生物化学的酸素要求量 (BOD) は自動測定装置 (BOD Trak II ; Hach Company, USA) でそれぞれ測定した。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 SO_4^{2-} は、それぞれクロモトロープ酸法、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 (PhotoFlex STD ; セントラル科学、東京) により測定した。

結果および考察

1. 試験 1 適正資材の選定試験

原水の $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は 236.8mg/L であった。試験開始以降、各試験区で $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は低減し始め、12 日目には資材 A で 132.0mg/L (除去量 : 104.8mg/L、44.3%除去)、資材 B で 194.4mg/L (除去量 : 42.4mg/L、17.9%除去)、資材 C で 128.8mg/L (除去量 : 108.0mg/L、45.6%除去)、資材 D で 99.2mg/L (除去量 : 137.6mg/L、58.1%除去)、資材 E で 44.0mg/L (除去量 : 192.8mg/L、81.4%除去) を示した (図 1)。すべての資材で $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は低減する傾向にあったが、特に資材 C、D および E で良好な立ち上がりを示した。ただし、試験開始 54 日目には、資材 C で 5.4mg/L (除去量 : 231.4mg/L、97.7%除去)、資材 D で 60.4mg/L (除去量 : 176.4mg/L、74.5%除去)、資材 E では 7.2mg/L (除去量 : 229.6mg/L、97.0%除去) と $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は概ね消失したものの、資材 A では 145.6mg/L (除去量 : 91.2mg/L、38.5%除去)、資材 B では 221.6mg/L (除去量 : 15.2mg/L、6.4%除去) と、これ以上の脱窒効果を確認することがで

硫黄脱窒資材の活性比較試験

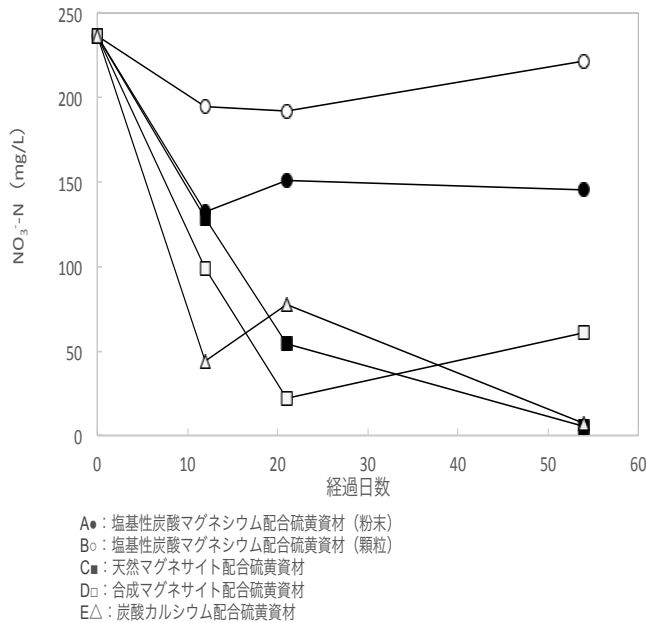


図1 試験期間中の各種資材における脱窒効果 (n=1)

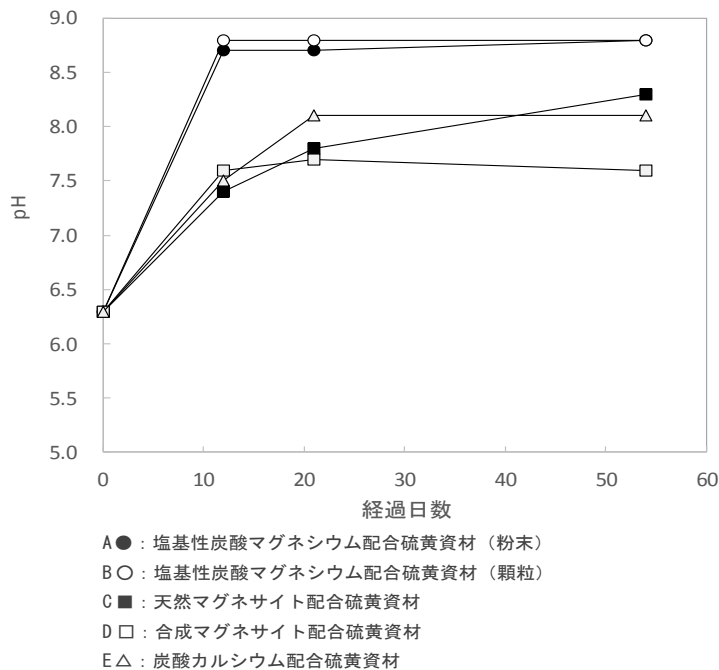


図2 試験期間中の各種資材におけるpHの推移 (n=1)

きなかった。このことから、マグネサイト(天然または合成)は炭酸カルシウムの代替として使用可能であるが、塩基性炭酸マグネシウムでは活性発現が不十分であることが確認

された。

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 SO_4^{2-} が生成される。そのため処理水は酸性化する傾向にあるが、本試験では原水のpHが6.3であったのに対して、試験期間中の各試験区のpHは7.4~8.8の範囲で推移した(図2)。このpHの上昇は資材に配合したアルカリ剤の影響と考えられる。一方、資材CとEでは高い脱窒効果を示したものの、pHは低下することなく、処理水は弱アルカリ性で推移した。炭酸カルシウム同様、炭酸マグネシウム系化合物においても処理水の中和に効果を発揮することが示された。また、試験期間中の資材AおよびBのpHは8.8程度で推移し、他の資材に比べて高い値を示した。このpHの上昇が硫黄酸化脱窒細菌の活性に影響を及ぼした可能性がある。試験期間中の水温は13.1~22.5°Cの範囲で推移し、その平均は19.4°Cであった(図3)。前述の知見[6]では、硫黄酸化脱窒細菌の最適温度は30~40°Cとしているが、長谷川と田中[3]は水温15°C以上で良好な脱窒効果が得られることを確認している。試験期間中の水温が脱窒を阻害した可能性は低いと推察される。

2. 試験2 炭酸マグネシウム系化合物における塩基の有無が脱窒に及ぼす影響

硫黄脱窒資材の活性比較試験

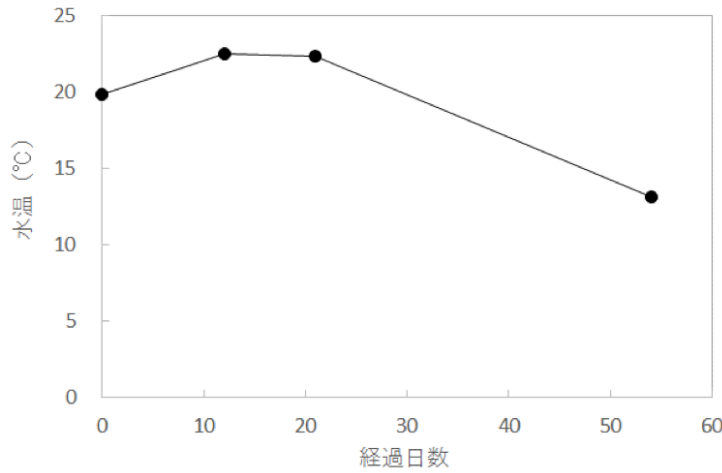
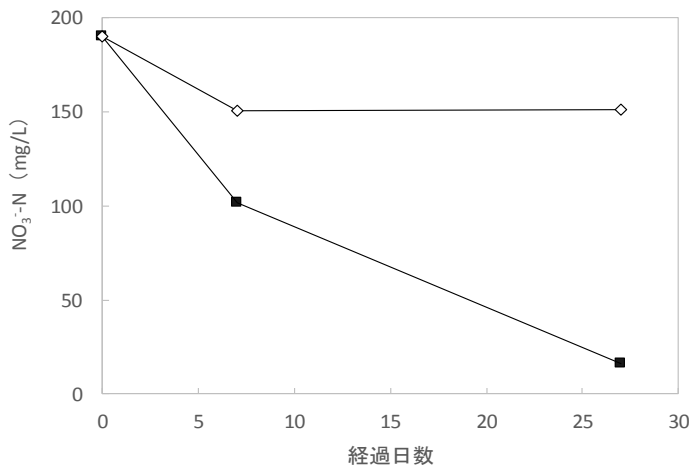
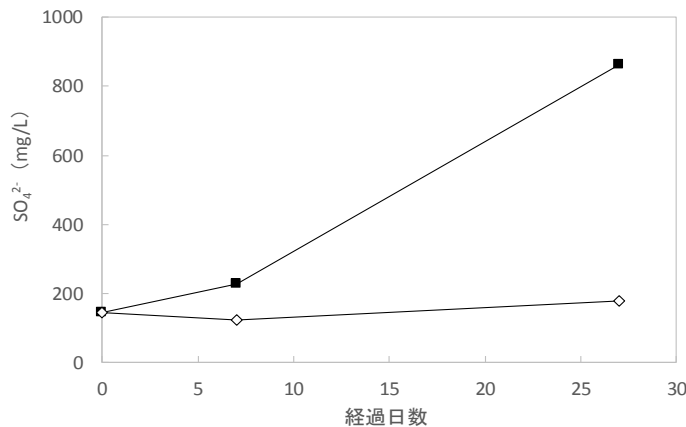


図3 試験期間中の水温の推移 (n=1)



■ : 天然マгнеサイト配合硫黄資材
 ◇ : 塩基性炭酸マグネシウムと資材Cを重量比1:2で混合した硫黄資材

図4 塩基性炭酸マグネシウムが脱窒に及ぼす影響 (n=1)



■ : 天然マгнеサイト配合硫黄資材
 ◇ : 塩基性炭酸マグネシウムと資材Cを重量比1:2で混合した硫黄資材

図5 試験期間中の硫酸生成量の推移 (n=1)

原水の NO₃⁻-N は 189.9mg/L であったのに対して、資材 C では試験開始 27 日目に 16.2mg/L (除去量: 173.7mg/L、91.5%除去) まで低減した (図 4)。一方、資材 F では試験開始 7 日目に 150.3mg/L (除去量: 39.6mg/L、20.9%除去) まで低減したものの、その後 NO₃⁻-N の低減はみられなかった。なお、資材 C では NO₃⁻-N の低減に伴い、SO₄²⁻ の顕著な増加が示された (図 5)。原水の BOD、NO₂⁻-N および NH₄⁺-N はほとんど検出されていないことから (表 1)、資材 C の脱窒効果が硫黄脱窒由来であることはほぼ確実である。

今回の試験ではメカニズムまでは解明できていないものの、塩基性炭酸マグネシウムは脱窒を阻害することが示唆された。塩基性炭酸マグネシウムを使用した場合、処理水の pH は 9.0 程度にまで高まったことから、これが阻害要因になった可能性もあるが、確証は得られていない。一方、マグネサイト (天然または合成) を使用した場合、良好な脱窒効果を確認することができた。マグネサイトと塩基性炭酸マグネシウムの違いは、既述のように資材懸濁液中での塩基の有無であることから、これが脱窒を抑制した可能性がある。このことから炭酸マグネシウム系化合物の実用化を考える場合、資材に配合するアルカリ剤にはマグネサイト (天然また

硫黄脱窒資材の活性比較試験

表1 試験期間中の水質性状 (n=1)

	原水	C		F	
		処理水(7日目)	処理水(27日目)	処理水(7日目)	処理水(27日目)
pH	7.2	7.4	7.0	9.1	9.0
BOD (mg/L)	2.0	—	—	—	—
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	3.8	3.8	3.5	3.4	2.0
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	ND	—	—	—	—
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	189.9	101.7	16.2	150.3	151.2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	146	227	864	123	179
水温(°C)	—	15.2		11.2	

注) C : 天然マグネサイト配合硫黄資材

F : 塩基性炭酸マグネシウムと資材Cを重量比1:2で混合した硫黄資材

は合成) が望ましいと考えられた。

まとめ

今回の試験で得られた知見は以下の2点である。1. 硫黄脱窒用資材に配合するアルカリ剤は、炭酸カルシウムとマグネサイト(天然または合成)のいずれも硫黄脱窒の発現を確認することができた。よって、処理に伴い石膏が形成される炭酸カルシウムよりも、マグネサイト(天然または合成)の使用が望ましいと推察される。2. 塩基性炭酸マグネシウムは脱窒を阻害することから、使用に不適と結論された。

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、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.
- [3] 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.

[4] 今安英一郎、高木敏彦、福永和久、長谷川俊樹 (2011) 浄化材、および硝酸性窒素含有水の浄化方法：特許公開 2011-206674：公開特許公報

[5] 環境省水・大気環境局 (2017) 平成 28 年度地下水質測定結果：環境省、東京.

[6] 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.

[7] Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, Gomez J, Razo-Flores E, Field JA (2007) Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment : Water Science : 41 : 1253-1262.

[8] 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.

[9] 手島信貴、水田一枝 (2009) 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技術：福岡県農業総合試験場研究報告：28：79-83