

原 著

炭酸マグネシウム配合粉末硫黄資材と上向流型リアクターによる

養豚排水の硫黄脱窒試験

長谷川輝明¹・田中康男²・笠原和久³・長田 隆⁴

¹千葉県畜産総合研究センター、千葉県八街市 289-1113

²一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

³加藤産商株式会社、東京都中央区 103-8228

⁴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

要 約 養豚の浄化処理水に含まれる硝酸性窒素を除去するため、上向流型の脱窒リアクターを試作し、粉末硫黄に炭酸マグネシウムと界面活性剤を配合した脱窒用粉末資材を利用して試験を行った。リアクターには有効容量1m³の角形ステンレス容器を用いて、底部に支持砂利を敷き、その上に資材を合計540kg充填した。養豚浄化処理水を試験の原水として、リアクター底部から連続的に流入させ、資材層を通過後、上部から処理水として流出させた。なお、資材層で短絡流が形成されるのを防ぐため、1日1回(1分間)コンプレッサーによる空気の吹き込みを行った。資材容積あたりの水理学的滞留時間は0.1~1.2日、資材単位重量あたりの窒素負荷量は0.14~2.72kg/ton-資材・日であった。水温は6.4~32.0°Cの範囲で推移した。試験期間中の原水のNO₃⁻-Nは平均196.4mg/L、処理水は平均104.4mg/Lであり、通年によるNO₃⁻-N除去率は平均48.9%であった。一方、窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下の場合、平均70%の除去率が得られた。以上のことから、上向流型リアクターおよび炭酸マグネシウム配合粉末硫黄資材の有効性が示唆された。窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下の運転条件で安定的に処理できる可能性がある。

キーワード: 硫黄酸化脱窒細菌、脱窒作用、硫黄脱窒作用、養豚排水、

受領日: 23.07.2019. 受理日: 07.10.2019.

日本畜産環境学会会誌 No19 (1) pp09-16. 2020

No.19/20合併号としての発刊に伴い、掲載ページが改訂されました。No19/20 (1) pp15-22. 2021

緒 言

養豚場からの排水に含まれる「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、硝酸性窒素等と略す)は、健康リスクの観点から水質汚濁防止法で規制されている。一般排水基準100mg/Lに対して、畜産では暫定排水基準500mg/L(2019年7月現在)が適用されていることから、一般排水基準まで規制強化された場合に対応できる技術開発が求められている。

排水中の硝酸性窒素等を低減するには、生

物学的脱窒法が一般的に利用されている。その中でも比較的簡易な脱窒法として硫黄脱窒法がある。この方法は、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利用して、亜硝酸性窒素(NO₂⁻-N)や硝酸性窒素(NO₃⁻-N)を窒素ガスに変えて除去する働きを利用したものである。この反応では、NO₂⁻-NやNO₃⁻-Nが窒素ガスに還元されると同時に、硫黄が酸化されて硫酸イオン(SO₄²⁻-S)が生成される。本技術の利用にあたっては、脱窒に必要な硫黄と、

$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 生成による処理水の酸性化を防止するためのアルカリ剤が必要となる。なお、硫黄脱窒法では排水中の $\text{NO}_2^- \text{-N}$ と $\text{NO}_3^- \text{-N}$ しか除去できないことから、浄化処理過程でアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$) を確実に硝化させる必要がある。

我々は畜産での硫黄脱窒法の実用化を目指して、これまでに土砂沈殿分離タンクを転用した簡易脱窒リアクター[3,4]と、粉末硫黄に炭酸カルシウムと界面活性剤を配合した脱窒用粉末資材[1]の2つを開発して、長期にわたり実証試験を行ってきた。その結果、処理が良好な場合は高い脱窒効果を発揮するが、リアクター内部に充填した資材層で一旦短絡流が形成されると、流入水は資材との接触時間が短くなり処理能力が低下するおそれがあった[3,4]。また、資材に配合した炭酸カルシウムは、アルカリ剤として処理水の中和化に機能する一方、処理に伴い不溶性の石膏を形成するため、蓄積すると処理能力の低下を招くことが確認されている[6]。そのため、硫黄脱窒法で実用化を図るには、流入水と資材の接触が常時安定したリアクター構造および石膏形成の心配がないアルカリ剤の選定が重要となる。

そこで、本研究では、接触効率が安定した構造として上向流型のリアクターを新たに試作した。また、アルカリ剤には炭酸カルシウムの代わりに炭酸マグネシウムを配合した新規脱窒用粉末資材を作製し、リアクターと組み合わせることで、その実用性について検討した。

材料および方法

1. 資材

粉末硫黄（硫黄分 99.5%、150 メッシュパス）をベースに、炭酸マグネシウムと界面活性剤を配合し、混練機（2 軸バタフライミキ

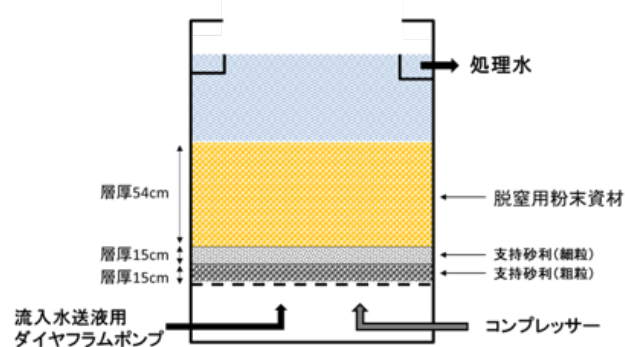


図1. 上向流型リアクターの概要

サー特注品、プライミックス株式会社、兵庫）で約 30 分間混練することで脱窒用粉末資材（200 メッシュパス）を作製した。各原料の配合割合は、粉末硫黄 48.5%、炭酸マグネシウム 48.5%、界面活性剤 3%とした。なお、流通している炭酸マグネシウムは、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。本試験では、脱窒の発現を阻害しない天然マグネサイトを使用した[2]。

2. リアクター

上向流型のリアクターを新たに開発して用いた（図1）。リアクター構造は、脱窒用粉末資材を充填する角形ステンレス容器（1m³ 容量）、流入水送液用ダイヤフラムポンプ、および資材を均質化させるためのコンプレッサーと加圧タンクからなる。容器底部には支持砂利として細粒（粒径 5~8mm、層厚 15cm）と粗粒（粒径 10~12mm、層厚 15cm）を2段に重ね、その上に資材（層厚 54cm）を充填した。流入水はリアクター底部より流入させ、資材を通過後、上部流出口から処理水として排出する。この構造により、流入水は確実に資材全体に接触することとなる。な

上向流型リアクターによる硫黄脱窒試験

お、資材層において短絡流の形成を防ぐため、1日1回、加圧タンクの空気出口電磁弁を1分間開いて資材層を流動化させ均質化した。さらに、通気時に舞い上がる資材の流出を防ぐため、直前にはリアクター内部の液を一定の水位まで排水するシステムとした。この動作はタイマーにより自動的に行われるように設定した。

3. 試験方法

硫黄脱窒リアクターは污水处理施設の後段に設置することを想定しているため、活性汚泥法による浄化後の処理水が脱窒の対象となる。試験用の原水には、4戸の養豚農家が共同利用している污水处理施設の処理水を用いた。この施設は中空糸膜による膜分離活性汚泥法を採用しており、通年にわたり NO_3^- -Nが処理水に含有される特徴を有する。資材は試験開始時に100 kg、その後47日目に100 kg、82日目に100 kg、224日目に240 kgを追加投入して、合計540 kg（見かけ容積605L）を充填した。原水はリアクター底部から $0.2\sim 1.3\text{m}^3/\text{日}$ （ $0.6\pm 0.2\text{m}^3/\text{日}$ ：平均±標準偏差）で連続的に流入させ、上部から処理水として排出した。資材見かけ容積あたりの水理的滞留時間は $0.1\sim 1.2$ 日（ 0.5 ± 0.2 日）であった。なお、リアクター内の水温制御および硫黄酸化脱窒細菌の植種は行わなかった。

試験は2018年1月19日から2018年12月3日までの318日間実施した。

4. 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(B.O.D. Sensor ; VELP SCIENTIFICA, ITALY)により測定した。 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} -S、リン酸態リン(PO_4^{3-} -P)およびMgイオンは、

イオンクロマトグラフィー(SCL-10Avp(陰イオン用:IC-SA3カラム、陽イオン用:IC-SC1カラム) ; 島津製作所、京都)によりそれぞれ測定した。

結果および考察

原水にBOD、 NH_4^+ -Nおよび NO_2^- -Nはほとんど含まれていなかったことから、この污水处理施設では活性汚泥処理過程において良好な有機物分解および硝化が行われていたといえる(表1)。

試験期間中の原水の NO_3^- -Nは $196.4\pm 38.2\text{mg/L}$ 、処理水は $104.4\pm 58.6\text{mg/L}$ であり、平均的な性能としては一般排水基準程度まで低減できる可能性があった(表1)。一方、各時期の除去率には変動がみられた(図2)。すなわち、処理が良好な場合、 NO_3^- -Nの除去率は90%以上に達したが、運転条件によっては一般排水基準のクリアが難しい除去率となった。

この変動の要因として、窒素負荷量および水温が影響した可能性がある。試験期間中の窒素負荷量は $0.14\sim 2.72\text{kg/ton}\cdot\text{資材}\cdot\text{日}$ （ $0.61\pm 0.52\text{kg/ton}\cdot\text{資材}\cdot\text{日}$ ）、水温は $6.4\sim 32.0^\circ\text{C}$ の範囲で推移した(図3)。窒素負荷量と NO_3^- -N除去率との関係を図4に示した。両者には高い相関が確認された($R^2=0.7089$)、窒素負荷量が低いほど高い除去率が示された。なお、長谷川らが以前に

表1. 試験期間中の原水と処理水の水質性状

	原水	処理水
pH	6.4~7.8	5.4~7.5
BOD (mg/L)	3.3 ± 2.7	9.9 ± 8.9
NH_4^+ -N (mg/L)	0.2 ± 1.1	0.1 ± 0.6
NO_2^- -N (mg/L)	不検出	0.2 ± 1.2
NO_3^- -N (mg/L)	196.4 ± 38.2	104.4 ± 58.6
SO_4^{2-} -S (mg/L)	79.2 ± 43.5	277.2 ± 94.3
PO_4^{3-} -P (mg/L)	71.6 ± 37.0	69.5 ± 33.5

平均±標準偏差

上向流型リアクターによる硫黄脱窒試験

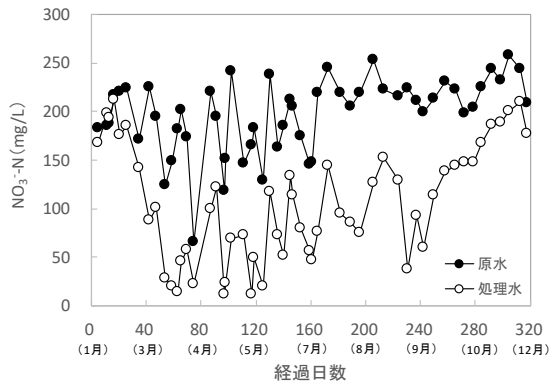


図2. 試験期間中の原水と処理水のNO₃⁻-Nの推移

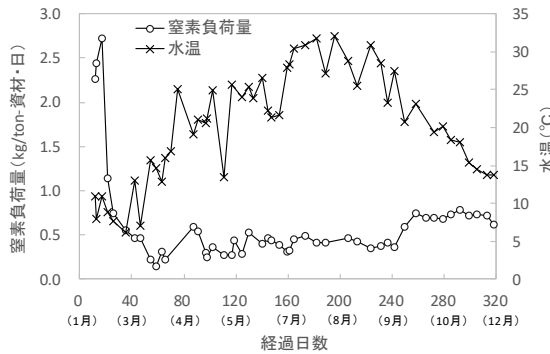


図3. 試験期間中の窒素負荷量と水温の推移

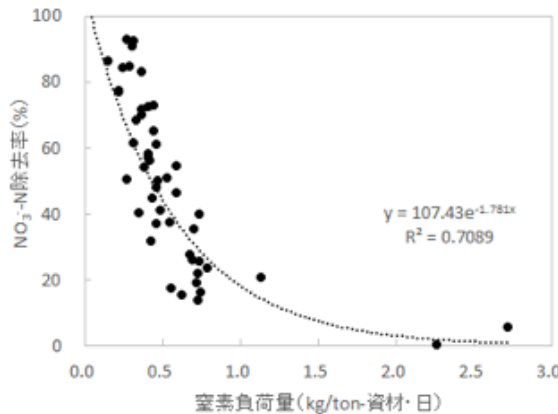


図4. 窒素負荷量とNO₃⁻-N除去率の関係

実施した土砂沈殿分離タンクと炭酸カルシウム配合脱窒用粉末資材を用いた実証試験[4]では、窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下の場合に平均60%の除去率が得られている。本試験では0.4kg/ton-資材・日以下で平均70%の除去率が得られたことから、炭酸マグ

ネシウムを配合した粉末資材においても同等の処理効果が期待できるといえる。

試験期間中の水温とNO₃⁻-N除去率の関係は、ばらつきが大きいものの、水温の上昇とともに除去率が高まる傾向にあった。一般に、硫黄酸化脱窒細菌の活性は水温に影響され、15℃以上で実用的な活性が得られる一方、10℃以下では顕著に低下することが知られている[3,9]。試験期間中、10℃以下で推移した期間の窒素負荷量は0.46~2.4kg/ton-資材・日と高いレベルにあり、その際のNO₃⁻-N除去率は平均25.7%であった。低水温と高窒素負荷量の双方が活性に影響した可能性がある。一方、窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下の運転期間中の水温は12.9℃~31.8℃の範囲であったが、水温によらず31.6~93.0%の除去率が維持された(図5)。低水温期における最適窒素負荷量については今後の検討課題であるが、10℃を上回る場合、窒素負荷量を0.4kg/ton-資材・日以下に維持することで安定した脱窒活性が得られるものと予想される。したがって、硫黄脱窒の導入にあたっては、窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日が一つの指標になることが示唆された。なお、低水温期の対応策として、窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下の運転条件で処理能力に限界がある場合は、污水処理施設の曝気槽内の液温を脱窒リアクターの加温に利用する方法もある[3,10]。この方法は、リアクター内に水中ポンプを設置して、一部の水をリアクター内で循環させる。その際、循環ラインの一部を水道用ステンレスフレキシブル管に換えて、曝気槽に浸漬させることで、循環液の温度を高めてリアクターの加温を行う(図6)。この試験では、外気温の平均が10.8℃、その際の曝気槽内液温の平均が16.4℃の場合で、リアクター内の水温を平均15.4℃まで加温することが可能であった[3,10]。また、リアクターを地下方式または

上向流型リアクターによる硫黄脱窒試験

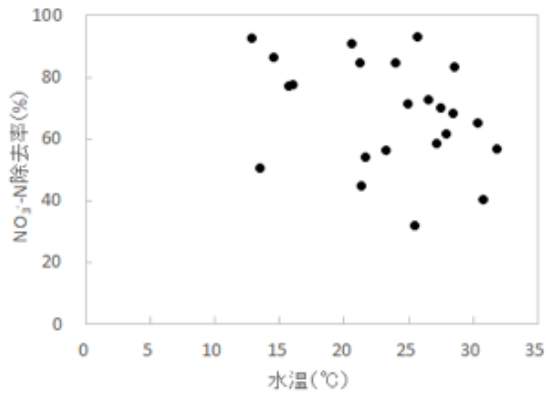


図5. 窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下で運転時の水温とNO₃-N除去率の関係

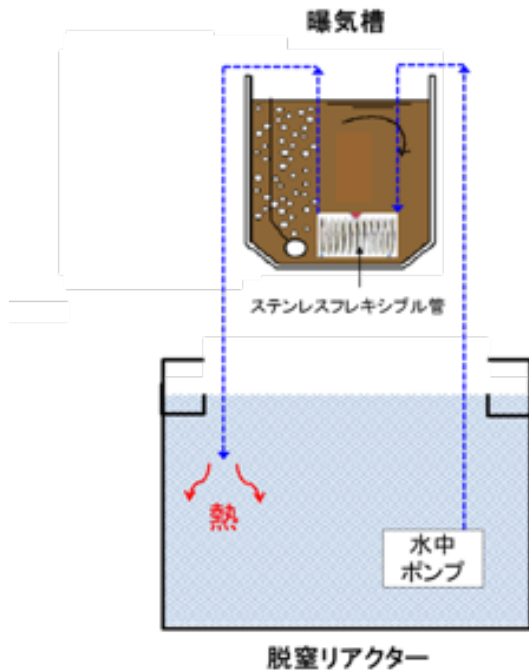


図6. 脱窒リアクターの加温方法の概要

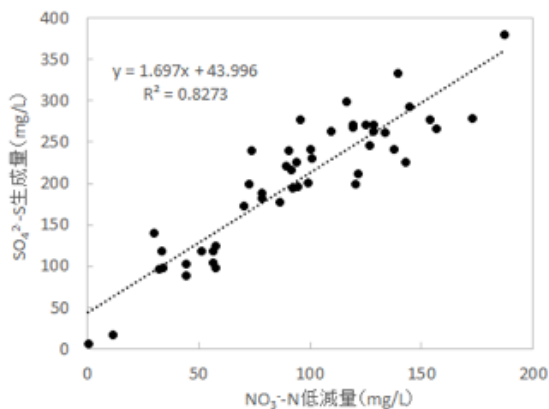


図7. NO₃-N低減量とSO₄²⁻-S生成量の関係

半地下方式にして地温による加温を図ることも有効と考えられる。

硫黄脱窒法では窒素低減量に応じてSO₄²⁻-S生成量が上昇することが知られている[8]。本試験においても、NO₃⁻-N低減量とSO₄²⁻-S生成量の間には高い相関が確認された(図7、R²=0.8273)。なお、生物学的脱窒法には有機物を基質とする細菌群である従属栄養脱窒細菌を用いた方法が一般的には知られている[5]。本試験では、原水のBODがほとんど検出されていないことから、有機物由来ではなく硫黄酸化に起因した窒素低減であることは明らかである。図7の関係から推定すると、100mg/Lの窒素低減に対して硫黄が約214mg/L消費されたことになる。

一方、長谷川らが以前に実施した土砂沈殿分離タンクを用いた実証試験[4]では、窒素低減量100mg/Lあたりの硫黄消費量は約211mg/Lであった。上向流型のリアクターではコンプレッサーにより空気を吹き込むため、混入した溶存酸素による好氣的硫黄酸化が懸念されたが、硫黄消費量は高まっていなかったことから、通気時間や回数は適当だったと考えられる。

一般に、硫黄脱窒の進行に伴い処理水ではSO₄²⁻-S生成量の上昇によりpHが酸性に傾く。試験期間中の原水のpHが6.4~7.8だったのに対して、処理水では5.4~7.5の範囲で推移した(図8)。大部分は水質汚濁防止法の排水基準(pH5.8~8.6、海域を除く)以内であり、炭酸マグネシウムが中和に適していると考えられた。ただし、試験開始189日目から206日目にかけて処理水のpHは5.4~5.7まで低下し、規制下限値である5.8を下回る結果となった。この期間中のSO₄²⁻-S生成量は245.7~292.0mg/Lであり、生成量が極端に増大したわけではない。そのため、炭酸マグネシウムの相対的な量の不足が要因

上向流型リアクターによる硫黄脱窒試験

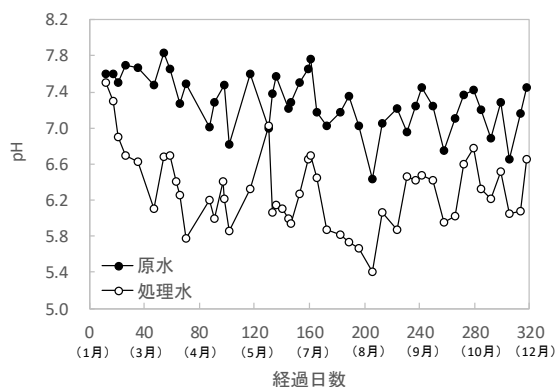


図8. 試験期間中の原水と処理水のpHの推移

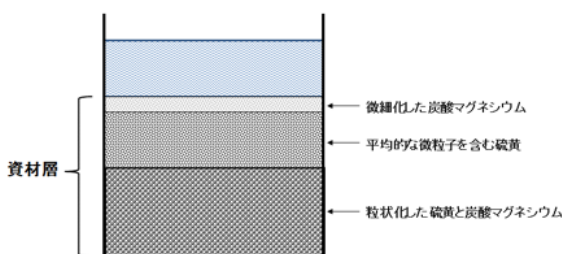


図9. 水中での資材層分離の様子

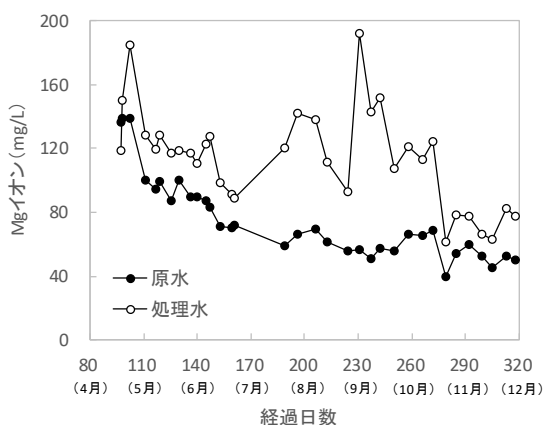


図10. 原水と処理水のMgイオンの推移

として考えられた。本試験に用いた資材は水中に投入した際、大きく3層に分かれる特徴を有す(図9)。これは粒子径の違いにより沈降速度が異なることで生じたと考えられる。使用した炭酸マグネシウムは硫黄に比べて粒度分布が広く、微細化した粒子を含む。この微細炭酸マグネシウムが通気時に流出

しやすかった可能性がある。実際、試験開始82日目に資材100kg、224日目に資材240kgを追加投入したとき、処理水のMgイオンはそれぞれ119.0mg/Lから185.2mg/L、93.1mg/Lから192.1mg/Lに上昇し、その後は緩やかに低下する傾向が確認された(図10)。炭酸マグネシウムの粒子径や配合割合を検討することで、アルカリ剤を効果的に利用することは今後の重要な課題である。

今回の試験では、長期間の稼働後に、資材が粘土状化する様子が確認された。投入時点の資材では、各種粒子径の硫黄と炭酸マグネシウムが均一に混合されているが、間欠的な空気の吹き込みにより分級作用が発現され、粒子径に応じて硫黄と炭酸マグネシウムが層化分離し、さらに硫黄自体もその粒子径に応じて各層に分離する。この結果、微細硫黄のみが純化集積された層が形成されると、この層内にて微細硫黄粒子同士が粘性および可塑性を有する集合体、すなわち粘土状物を形成したと推定される[7]。この粘土状化が脱窒に影響したかについては明らかでないが、固液接触が阻害された可能性がある。粘土状化を防ぎ良好な固液接触を維持するには、あらかじめ硫黄の微細化分を除去した資材もしくは粒状化した資材の使用が望ましいと推察される。

今回、上向流型のリアクターを試作し、アルカリ剤に炭酸マグネシウムを配合した脱窒用粉末資材を使用したところ、窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下の運転条件で、安定して処理できる可能性があった。また、リアクターを土砂沈殿分離タンクのような横向流型から上向流型に変更したことで、資材層での短絡流形成の抑制に効果が見込めることが分かった。一方、資材の性状や粒子径に関しては今後の改善方向が示された。今後は、さらにスケールアップしたリアクター(2m³容量)を導入予定である。このリアク

ターを普及型と位置付け、通年による処理効果の検証を行い、早期の技術確立を目指したい。

文 献

- [1] 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.
- [2] 長谷川輝明、笠原和久、長田隆、田中康男 (2019) 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：日本畜産環境学会会誌：18(1)：29-34.
- [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] 長谷川輝明、田中康男、笠原和久、長田隆 (2018) 界面活性剤をコーティングした粉末硫黄と炭酸カルシウム粒からなる新規脱窒用粉末資材と土木用市販ノッチタンクによる養豚排水の硫黄脱窒実証試験：日本畜産環境学会会誌：17(1)：26-35.
- [5] 井出哲夫 (1990) 水処理工学：第2版：技報堂出版、東京.
- [6] 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.
- [7] 佐藤努 (2001) 粘土の特性と利用：粘土科学：41(1)：26-33.
- [8] 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.
- [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] 田中康男、長谷川輝明 (2017) 簡易加温システムを備えたリアクターによる養豚排水の硫黄脱窒技術：特開 2017-100088：公開特許公報.

Original Paper

Performance of sulfur denitrification of swine wastewater using an upflow-type reactor filled with novel agents consisting of sulfur and MgCO₃ particles coated with a surfactant

Teruaki Hasegawa¹, Yasuo Tanaka², Kazuhisa Kasahara³ and Takashi Osada⁴

¹Chiba Prefectural Livestock Research Center, Yachimata 289-1113, Japan

²Institute of Livestock Industry's Environmental Technology, Nishishirakawa 961-8061, Japan

³Kato Sansho CO., LTD., Tokyo 103-8228, Japan

⁴National Institute of Livestock and Grassland Science, Tsukuba 305-0901, Japan

To develop a denitrification process for swine wastewater, experiments were carried out with an upflow-type 1-m³ reactor filled with novel agents including sulfur and MgCO₃ particles coated with a surfactant. In the reactor, 540 kg of the novel agents was placed on a supporting layer containing coarse gravel. Purified swine wastewater treated by the activated sludge process was fed at the bottom of the reactor as an influent, and the overflow was collected as an effluent. The influent was continuously fed into the reactor with a hydraulic retention time of 0.1 to 1.2 days. Nitrogen loading rates ranged from 0.14 to 2.72 kg-N/ton-agent/day, and the water temperature in the reactor fluctuated from 6.4°C to 32.0°C. The average NO₃⁻-N concentration was 196.4 mg/L in the influent and 104.4 mg/L in the effluent (average removal rate was 48.9%). The removal rate of NO₃⁻-N was ~70% at a loading rate lower than 0.4 kg-N/ton-agent/day. Results suggest that the reactor filled with the novel agents effectively denitrifies swine wastewater.

Key words: Thiocacillus denitrificans, autotrophic bacteria, denitrification, sulfur denitrification, swine wastewater.

Corresponding: Teruaki Hasegawa thsgw58@pref.chiba.lg.jp

Receipt of Ms: 23.07.2019. Accepted: 07.10.2019.

Journal of Animal Production Environment Science No19 (1) pp09–16. 2020

The page has been revised due to the publication as a No19/20 merger issue. No19/20 (1) pp15–22.

2021