

原 著

シュレッダー古紙による畜舎排水中硝酸性窒素の脱窒処理

田中康男

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 畜舎排水の硝酸性窒素除去を目的として、シュレッダー古紙を電子供与体を利用する脱窒技術を開発した。試験に用いた脱窒装置は、有効容量250 Lの角形リアクターにステンレスパンチングメタル円筒（穴径3mm）を上端が水面上に出た状態で吊下げ、円筒外部の液中にシュレッダー古紙を浸漬させ、円筒内水面付近に設置した水中ポンプで間欠的に処理水を排出させる構造とした。原水は養豚排水の膜分離活性汚泥法処理水をダイヤフラムポンプで連続的に底部から流入させ、数時間に1回1分間コンプレッサーの加圧空気を底部から通気し、古紙の均一分散とパンチングメタル円筒の閉塞防止を図った。試験は2018年8月21日～2018年10月16日まで行った。試験期間中の日中水温は25～20℃で、リアクター有効容積あたりの水理的滞留時間は約0.4～1.2日、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷率は0.2～0.5 $\text{kg-N/m}^3 \cdot \text{日}$ であった。 $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷率0.3 $\text{kg-N/m}^3 \cdot \text{日}$ 以下では30～50%の除去率が得られた。以上の結果より、シュレッダー古紙を電子供与体として養豚排水の脱窒が可能であることが確認された。

キーワード: 養豚排水、窒素除去、セルロース、シュレッダー古紙

受領日: 18.12.2018. 受理日: 14.02.2019.

日本畜産環境学会会誌 No18 (1) pp20-28. 2019

緒 言

畜舎汚水は高濃度の窒素化合物を含む場合が多い。一方、水質汚濁防止法においては、「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）の規制が、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。2019年1月時点では、畜産農業事業場の規制値は暫定基準値の600mg/Lとなっているが、一般基準値は100mg/Lであることから、今後さらに規制が厳しくなる可能性がある。よって、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、好気槽と無酸素槽

を区画分けして無酸素槽に電子供与体としてのメタノールを添加し、好気槽で生成した硝酸イオンを脱窒する方法が広く採用されている。しかし、硝酸イオン濃度に応じたメタノール添加量の調整が必要な上に、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事業場では適用困難である。

比較的簡易な脱窒法として、硫黄脱窒法がある[1]。この脱窒法は処理水BODを高めるリスクがなく、余剰汚泥発生量も少ない。また、脱窒用資材を充填したリアクターに通水するだけで脱窒できることから運転調整は容易である。また、近年では利用しやすい硫黄配合資材も開発されており[2]、普及が期待される。

シュレッダー古紙による畜産排水の脱窒

一方で、段ボール、牛乳パック、割箸[3]、及び新聞古紙[8]といったセルロース系廃棄物も脱窒用有機源として利用可能という報告がある。田中ら[7]は、製本工場由来廃紙粉による乳牛舎廃水の脱窒の可能性を室内実験装置で確認している。セルロース系資材は硫黄と同様に固形物であることから、運転調整が容易な上に、廃棄物を利用することでランニングコストの低減を図ることが可能である。よって、古紙が容易に入手できる場合には、硫黄脱窒法と並んで有望な技術選択肢の可能性がある。

本研究では、養豚排水の脱窒処理を目的として、シュレッダー古紙を利用する場合の最適リアクター構造と脱窒性能の検討を行った。なお、公益財団法人古紙再生促進センター[4]によれば、シュレッダー古紙の国内排出量は年間635,000トンで、回収率は59.1%と推計されている。およそ40%は廃棄されていることになり、有効活用の用途拡大は、資源リサイクルの観点からも重要と考えられる。

材料および方法

1. シュレッダー古紙

畜産環境技術研究所（福島県西白河郡西郷村）で発生したシュレッダー古紙を試験に用いた（図1）。このシュレッダー古紙は使用後の高白色コピー用紙（中性・上質紙、500枚で2.1kg、プラス株式会社製）をシュレッダー（コクヨ製、S・tray KPS-MX250）で破碎したものである。破砕片の幅は4mmで、長さは大部分が30mmであった。

2. リアクター

栃木県内養豚農家に0.5m×0.5m×高さ1.4m、有効水深1m、有効容量250Lの角型槽を設置し、膜分離活性汚泥法の処理水を原水として通水した。試験を行ったリアクター形式は、上向流方式、下向流方式、および横向流方式の3種類である。各方式の概略は下



図1. 試験に用いたシュレッダー古紙

記に示した。なお、シュレッダー古紙は投入当初全量浮上するが、その後一部沈降し、浮上層と沈降層が常時共存するようになる。

1) 上向流方式（図2）

原水は底部から流入させ、古紙層を通過した液を上部流出口から処理水として排出させた。

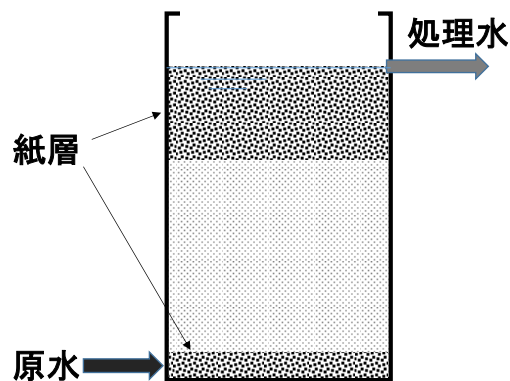


図2. 上向流リアクターの構造

2) 下向流方式（図3）

原水は上部から投入し、リアクター内に垂直に設置した処理水排出パイプ（下端の処理水流入部はリアクター底部に固定し、上端は水面上に出し大気開放とした）に流入させ、上部の水平パイプを通してリアク

シュレッター古紙による畜産排水の脱窒

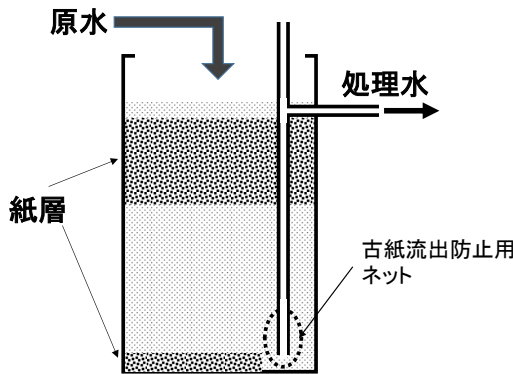


図3. 下向流リアクターの構造

ター外に排出した。なお、パイプ内に古紙が流入して閉塞することを防ぐため、流入端には1mmメッシュのネット袋を取付けた。

3) 横向流方式 (図4)

リアクター中央部に、直径0.35m×高さ0.7mのSUS304製パンチングメタル円筒(側面と底面に3mmφの穴あき)を、上部約20cmが水面上に露出する高さに吊下げて処理水の集水に使用した(以後集水ウエルと略称する)。原水は底部から流入させ、古紙と接触しながら上昇し集水ウエルの底面および側面からウエル内に処理水として流入する。集水ウエル内の水面付近に小型水中ポンプを設置し、タイマーで2時間ごとに1分間水中ポンプを稼働させて集水ウエル内の処理水を排出した。古紙は脱窒で発生する窒素気泡が付着すると、スカム状に水面上に盛り上がり液との接触が不十分になる。このため、数時間ごとに1分間コンプレッサーにより底部から通気し、古紙を分散させた。この通気は集水ウエル外面の付着汚泥を剥離させ閉塞を防ぐ効果も発揮する。

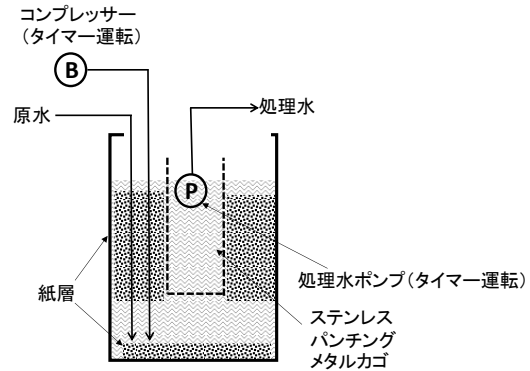


図4. 横向流リアクターの構造と処理水集水用パンチングメタルカゴ

3. 分析法

pH および酸化還元電位 (ORP) は、YOKOGAWA Personal pH/ORP Meter (MODEL PH72) により、ガラス電極法および白金電極法でそれぞれ測定した。電気伝導率 (EC) は、交流2極法(堀場製作所製コンパクト電気伝導率計 B-771)で測定した。亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$)、硝酸態窒素 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、リン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$) 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))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20°C・5日間法で測定した。全有機炭素(TOC)および全窒素(TN)は、全有機炭素・窒素測定装置(analytikjena製 multi N/C 3100 アナライザー)により測定した。この装置では、TOCはNDIR検出方式、

シュレッダー古紙による畜産排水の脱窒

TN は電気化学 NO 検出方式でそれぞれ測定される。

結果および考察

1. 最適リアクター構造の選定

上向流方式は、処理水流出部位に浮上古紙が閉塞し、運転実施は当初から不可能であった。

そのため、下向流方式に変更し、2018年4月26日から2018年8月8日まで運転したが、最終的にパイプ下端に取り付けた1mmメッシュネットが閉塞し通水不能になった。これらの経過より、上向流方式および下向流方式は非実用的と判断し、一旦通水を停止した。

2018年8月21日に横向流方式に変更し、新たなシュレッダー古紙を投入し運転を再開した。この時に蓄積していた汚泥状沈殿物はセルロース分解細菌が集積されている可能性があると考え引き抜かなかった。底部からの通気は、10月16日まで6時間に1回としたが、脱窒窒素による気泡付着で古紙層が水面上に盛り上がるようになり、古紙と液との接触が不十分になった。このため、10月16日以降は通気を3時間に1回に増やし古紙を適切に分散させるようにした。その後順調に運転が継続できた。

以上の結果より、横向流リアクターが最も実用的と結論された。

2. 横向流リアクターによる脱窒能力と水質分析

横向流方式での稼働開始後の古紙の投入経過は図5のとおりである。2018年11月6日までの77日間の運転中に、集水ウエルの閉塞は生じず、順調な運転ができた。

表1に試験期間中の原水と処理水の平均水質を示した。原水の平均BOD濃度は12mg/Lと低かったことから原水中有機物による脱窒はほとんど無かったものと考えられる。NO_x-Nは

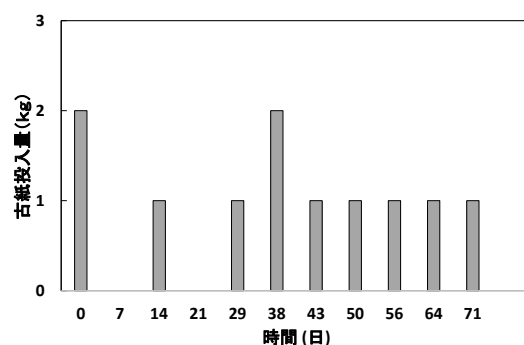


図5. 横向流リアクター試験期間中のシュレッダー古紙投入経過

水温は25~20℃前後で推移した(図6)。ただし、水温測定は10~11時に行った。

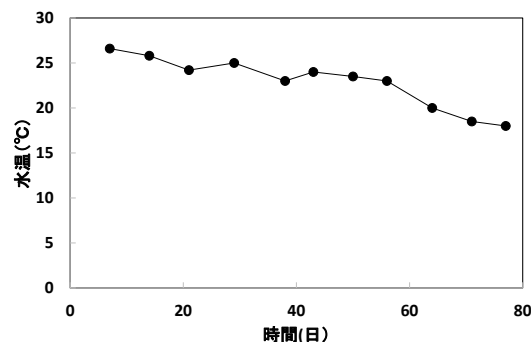


図6. 横向流リアクター試験期間中の水温変化

ほとんどが硝酸態であり(約270mg/L)、亜硝酸態はわずかであった(約8mg/L)。NH₄⁺-Nは70mg/L程度存在したが処理による変化は小さかった。

図7に水理的滞留時間(HRT)とNO_x-N容積負荷を示した。HRTは0.4~1.2日の範囲で変化した。なお、原水ポンプは定速運転したが、原水吸引用チューブの汚泥閉塞により吐出量に変動が生じ、そのためHRTも変化した。NO_x-N負荷は0.2~0.5kgN/m³・日の範囲で変動した。

図8に原水および処理水のNO_x-N濃度およびNO_x-N除去率の変化を示した。原水中濃度は150~400mgN/Lの間で変動し除去率は10~50%であった。

シュレッター古紙による畜産排水の脱窒

表 1. 横向流リアクターの原水および処理水水質

	原水 平均(最少-最大)	処理水 平均(最少-最大)
pH	-(4.5-7.2)	-(6.5-7.1)
BOD (mg/L)	12(ND-30)	33(5-81)
TOC (mg/L)	109.1(86.5-180.2)	120.5(97.5-143.2)
NH ₄ ⁺ -N(mg/L)	69.6(ND-115.4)	63.3(ND-93.7)
NO ₂ ⁻ -N(mg/L)	7.5(ND-34.2)	10.5(ND-33.7)
NO ₃ ⁻ -N(mg/L)	274.1(149.0-386.8)	200.6(90.0-314.2)
PO ₄ ³⁻ -P(mg/L)	13.1(ND-31.1)	12.9(ND-28.2)

(ND: 検出限界以下)

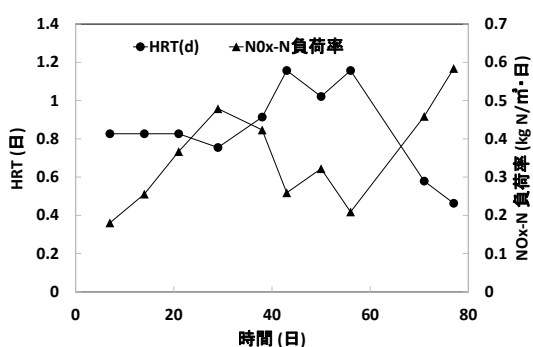


図 7. 横向流リアクターの水理的滞留時間 (HRT) と NO_x-N 負荷率の変化

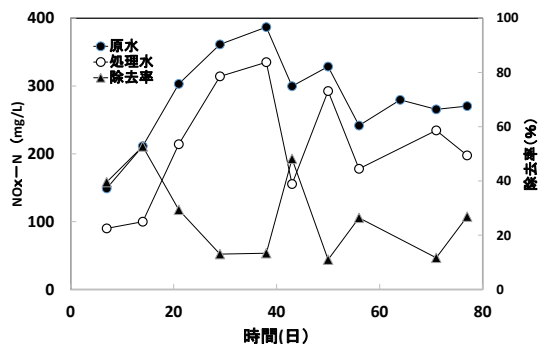


図 8. 横向流リアクター試験における NO_x-N 濃度および NO_x-N 除去率の変化

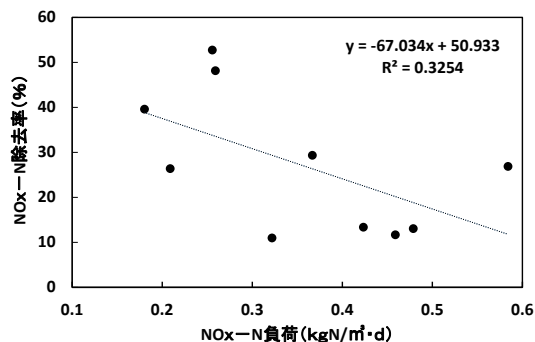


図 9. NO_x-N 負荷率と NO_x-N 除去率の関係

図 9 に NO_x-N 負荷と NO_x-N 除去率の関係を示した。データ数が少ないものの、低負荷ほど除去率が高まる傾向が見られた。負荷が 0.3 kg N/m³・日以下ではおよそ 30%~50%の除去率が得られた。ただし、投入古紙量を増大させることで除去率はさらに上昇した可能性もある。

BOD と TOC の変化を図 10 および図 11 に示した。稼働開始直後は処理水 BOD が約 80mg/L と原水の 3 倍程度まで高まったが、それ以降は原水と処理水の差は僅かであったことから、今回の試験程度の紙投入量では処理による有機物濃度の上昇は無視し得る程度と言える。

3. 脱窒に必要な古紙量の把握

下向流リアクターの稼働開始時（この時点で脱窒能無し）にシュレッター古紙 5kg を投入し、その後古紙を追加せずに日脱窒量の変化を追跡した（図 12）。この結果、脱窒能発現期間中の積算脱窒量は 1.53kgN と算出された。よって、脱窒窒素 1kg 当たりシュレッター古紙は 3.27kg 必要と推定された。

4. 稼働状況モニタリング手法の検討

古紙脱窒法を実用化する場合、NO_x-N の流入および流出水中濃度を把握し適正量の古紙投入を行うことが重要となる。NO_x-N

シュレッター古紙による畜産排水の脱窒

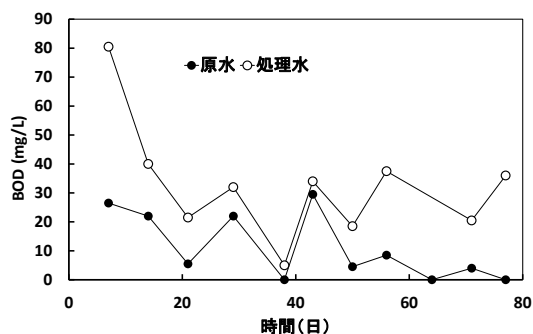


図 10. 横向流リアクター試験における BOD 濃度の変化

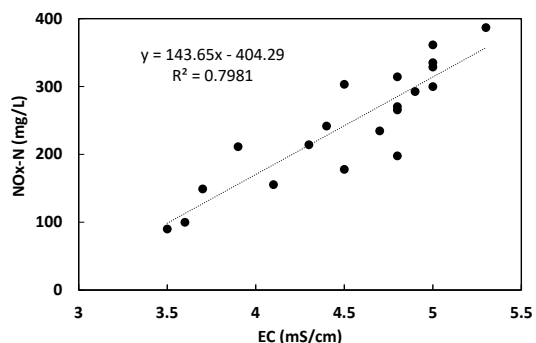


図 13. 横向流リアクター試験の原水、処理水における EC 値と NO_x-N 濃度の関係

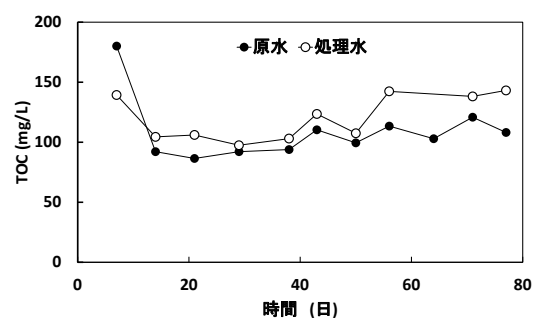


図 11. 横向流リアクター試験における TOC 濃度の変化

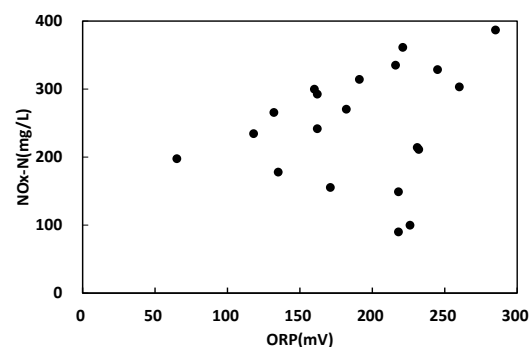


図 14. 横向流リアクター試験における酸化還元電位 (ORP) と NO_x-N 濃度の関係

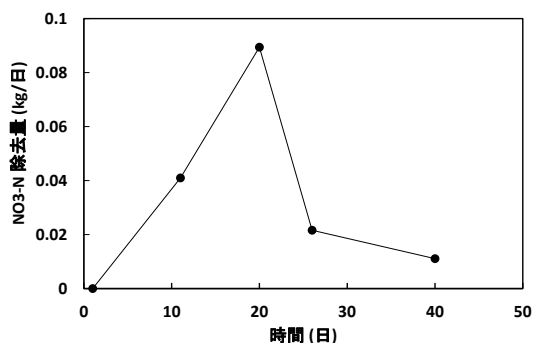


図 12. シュレッター古紙 5kg 投入後の脱窒量推移

の把握法の選択肢としては、試験紙法、パックテスト法、携帯型硝酸イオン計など種々あるが、計測器として汎用的に普及している EC メーターと ORP メーターの利用を検討した。

まず EC については、原水と処理水において、EC と NO_x-N の間には良好な相関関係

が見られ (図 13)、EC 測定値を参考にすることで古紙投入量の調整が可能と推定される。

一方、NO_x-N と酸化還元電位 (ORP) との関係を見ると、EC と同様に ORP が高いほど NO_x-N の高まる傾向があったものの、バラつきが大きいため (図 14) NO_x-N の予測に使うには無理と考えられた。

5. 通水停止時の水質変化

原水送液チューブの閉塞で通水が停止していた 2018 年 10 月 24 日に集水ウエル内から採取した液については、NO_x-N が完全に消失し BOD は 857mg/L と非常に高い値を示した (表 2)。これは、古紙の加水分解で生成する易分解性有機物が、脱窒に利用されず、また流出することなく、リアクター内に蓄積した

シュレッター古紙による畜産排水の脱窒

表2. 通水停止時のリアクター内滞留液水質

項目	pH	EC	ORP	BOD	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	TOC	TN
測定値	7.0	4 mS/cm	-275 mV	857 mg/L	2.9 mg/L	ND	ND	743 mg/L	76 mg/L

(ND: 検出限界以下)

ためと推定される。従って、何らかの理由でリアクターへの通水が停止した後の再稼働時には、通水前に一定時間通気して溶解性有機物の好気分解処理を実施する必要がある。

なお、通水停止時の EC 値は 4mS/cm と通常時と比べてそれほど変化しなかったのに対し、ORP は通常稼働時の平均が +192mV (標準偏差 54mV) だったのに対し -275mV と顕著に低下した。このことから、通水停止などのトラブル監視には ORP のモニタリングが有効と思われる。

6. シュレッター古紙を脱窒処理に用いる有効性

三菱UFJリサーチ&コンサルティング株式会社[6]によれば、国内で回収された各種古紙の約 1% が製紙原料以外の用途に利用されており、その中に家畜用敷料も含まれるとされている。現在では、古紙 100% の家畜用敷料が市販されており、購入は容易である。従って、シュレッター古紙が近隣で手に入らない場合は、このような古紙敷料で代用するのも選択肢となろう。今後は、このような古紙敷料を利用した場合の脱窒性能についても検討する必要がある。

畜産分野でのシュレッター古紙の利用事例としては、堆肥化の副資材に用いる試験事例がある[5]。この試験の結果では、良好な堆肥化は可能であったものの畜ふんとの混合に労力を有することと、混合後の容積重が高くなりやすいことが問題点として指摘されて

いる。これに比べて脱窒での利用はリアクターに投入するだけで済むので容易と考えられる。

公益財団法人古紙再生促進センター[4]によるとシュレッター古紙には異物が混入している可能性があり、製紙原料として使いにくい場合があるとされている。しかし、脱窒用途であれば少量の異物は支障ないと考えられ、この点でも脱窒での利用は有利と考えられる。

一般に紙には製紙工程で各種薬剤が添加される。その主なものは、インキのにじみ止めを使用されるサイズ剤、紙の白色度・不透明度・地合・表面の平滑性を向上させる填料、および紙の強度を高める紙力増強剤である。サイズ剤としては松ヤニからつくられたロジンサイズ剤とロジンを紙の繊維に定着させるために定着剤として硫酸アルミニウムが使われる。この定着剤が紙を酸性化することから、中性サイズ剤(アルキルテケンダイマーなど)を使って中性・弱アルカリ領域で抄紙する方法もある。填料としては、白土(クレー、粘土)、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタンなどが使われる。また、紙力増強剤にはデンプンや PAM (ポリアクリルアミド) が使用される。

これらの薬剤の中で、紙力増強剤のデンプンや PAM は生分解性を有することから脱窒の炭素源になり得る。従って、今回の試験ではセルロースだけでなく紙力増強剤も脱窒に寄与した可能性は否定できないが、紙力増強剤の含有率は数%程度なので寄与度合いは小さかったと推定される。

謝 辞

本研究は公益財団法人全国競馬・畜産振興会による「畜産汚水の発生・浄化における軽労型窒素低減システムの開発普及事業」によって実施したものであり謝意を表します。試験に当たっては栃木県内の養豚農家にご協力を得たことを記し厚く感謝の意を表します。また畜産環境整備機構の全役職員の協力に感謝するとともに、研究所の矢田部枝恵子さんと深谷直美さんには水質分析、高橋桂子さんにはシュレツダー古紙の調製、小野誠氏には機材管理、坂場幸さんには機材購入を担当いただいたことを記し感謝いたします。

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) : 44-49.
- [2]長谷川輝明、笠原和久、長田隆、田中康男 (2018) 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 (オンライン公開)
- [3]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.
- [4]公益財団法人古紙再生促進センター (2017) 平成 28 年度オフィス発生古紙実態調査報告書. pp89. 公益財団法人古紙再生促進センター.
- [5]小柳渉(2001)シュレツダー裁断紙を利用した乳牛ふんの堆肥化. 新潟畜産県報, No13 (2001) : 16-17.
- [6]三菱 UFJ リサーチ&コンサルティング株式会社 (2016) 経済産業省委託調査、我が国の古紙リサイクルシステムの課題とその対応に関する調査報告書.
- [7]田中康男、小堤悠平、畠中哲哉、道宗直昭 (2017)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. 日本畜産環境学会会誌. 16(1):27-33.
- [8]Volokita, M., Belkin, S., Abeliovich, A. and Soares, M.I.M. (1996) Biological denitrification of drinking water using newspaper. Wat. Res. 30:965-971.
- [9]財団法人古紙再生促進センター (2008) オフィス発生古紙の回収とリサイクル、オフィスで発生する古紙のリサイクルを目指して. 古紙再生促進センター.

Original Paper

Denitrification of swine farming wastewater with shredder waste derived from office copy paper

Yasuo TANAKA

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

Denitrification of swine wastewater using shredder waste paper derived from office copy paper as electron donor was examined with bench scale reactor (250 L). The reactor had cylindrical perforated metal basket (0.35mφ×0.7 m) immersed lower two-thirds part at center of the reactor. Influent was fed from the bottom and enter the basket after contact with the waste paper. Effluent inside the basket was periodically discharged with a submerged pump. Operation of the reactor was carried out with hydraulic retention time of 0.4-1.2d, NO_x-N volumetric loading rate of approximately 0.2-0.5 kg-N/m³ · day, and water temperature of about 25-20°C. The removal rate of NO_x-N increased gradually with decreasing of NO_x-N loading rate, and became 30-50% at loading rate of less than 0.3 kg-N/m³ · day. Effluent BOD and TOC were almost equal to influent. These results suggested that the office copy paper was applicable as electron donor for denitrification of NO_x-N of swine wastewater.

Key words : swine farming wastewater, denitrification, cellulose, shredder waste paper

Corresponding: Yasuo TANAKA ytanaka@chikusan-kankyo.jp

Receipt of Ms: 18.12.2018. Accepted: 14.02.2019.

Journal of Animal Production Environment Science No18 (1) pp20–28. 2019