

硫黄脱窒法を利用した養豚排水の窒素除去技術

## 硫黄脱窒法を利用した養豚排水の窒素除去技術

千葉県畜産総合研究センター  
企画環境研究室 長谷川輝明

## はじめに

## (1) 背景

養豚排水に係る環境問題では、排水中に含まれる硝酸性窒素等の低減対策が近年では重要な課題となっている。硝酸性窒素等とは、アンモニア性窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )  $\times 0.4$  + 亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) + 硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) の総和の総称を示す。環境汚染や人の健康に影響を及ぼすおそれがある項目として水質汚濁防止法で規制されており、養豚経営では総面積  $50\text{m}^2$  以上の豚房を有するすべての農家に適用されている。この項目の一般排水基準は  $100\text{mg/L}$  であるが、畜産では達成が困難とされることから、2001年に  $1500\text{mg/L}$  の暫定排水基準が設けられた。その後、3年ごとの基準の見直しを経て、現在は  $500\text{mg/L}$  まで引き下げられている (2022年6月まで)。なお、環境省の取りまとめによると、調査した養豚農家 681 戸の硝酸性窒素等の測定結果では、一般排水基準未满是 477 戸、 $100\text{mg/L}$  以上  $500\text{mg/L}$  未满是 182 戸、 $500\text{mg/L}$  以上は 22 戸であった [1]。この結果に基づくと、仮に一般排水基準まで強化された場合、少なくとも 3 割程度の農家で何らかの窒素低減対策に取り組む必要がある。この項目は今後も一般排水基準に向けて厳しくなることが予想されることから、これに対応できる技術開発が求められている。

当研究室では、養豚現場に導入が容易で、かつ硝酸性窒素等の低減に効果的な処理技術の開発に取り組んでいるため、その内容について紹介する。なお、本研究は (一財) 畜産環境整備機構畜産環境技術研究所、加藤産商 (株) および (国研) 農研機構畜産研究部門と共同で実施している。

## (2) 窒素低減技術

排水中の硝酸性窒素等を低減する方法には、生物学的脱窒法が一般的に利用されている。その中でも本研究では硫黄脱窒法と呼ばれる技術に着目した。硫黄脱窒法とは、排水中に存在する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使って  $\text{NO}_2\text{-N}$  や  $\text{NO}_3\text{-N}$  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、 $\text{NO}_2\text{-N}$  や  $\text{NO}_3\text{-N}$  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 ( $\text{SO}_4\text{-S}$ ) が生成される (図 1)。そのため、この技術の利用にあたっては、脱窒に必要な硫黄と、 $\text{SO}_4\text{-S}$  生成による処理水の pH 低下を防止するためのアルカリ剤が必要となる。

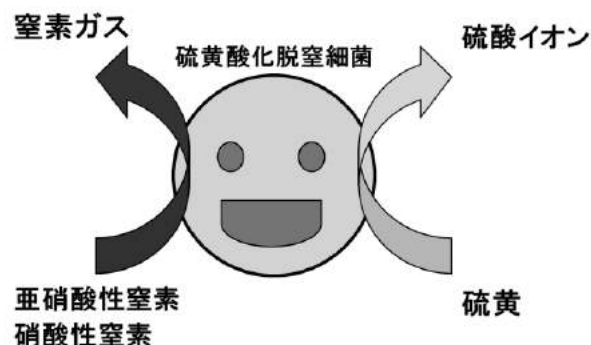


図 1. 硫黄脱窒反応の概要

## 材料および方法

### (1) 脱窒用資材

脱窒用資材には、農業分野で主にブルーベリー栽培などの土壌 pH 調整用として利用されている粉末硫黄をベースに、炭酸マグネシウムと界面活性剤を配合した粉末状（200 メッシュパス）の脱窒用資材を作製した（写真 1）。この資材の特徴は、①粉末状であるため、水との接触面積が大きく高い脱窒効果が期待できること、②アルカリ剤として炭酸マグネシウムを配合していることから、脱窒と同時に処理水の中和が可能なこと、③各材料を混ぜるだけで製造が容易なこと、があげられる。なお、炭酸マグネシウムには、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がある。塩基性炭酸マグネシウムは脱窒の発現を阻害する可能性があることから、本試験ではマグネサイトを使用した[2]。



写真 1. 脱窒用資材

### (2) 脱窒装置

脱窒装置には上向流型の装置を新規に開発して用いた（図 2）。装置の構造は、脱窒用資材を充填するステンレス容器（1m<sup>3</sup>容量）と浄化処理水（試験の原水）を送水する原水

移送用ポンプ、資材逆洗用コンプレッサーからなり、装置底面には支持砂利（細粒と粗粒）を2段に重ねて、その上に脱窒用資材を充填した。

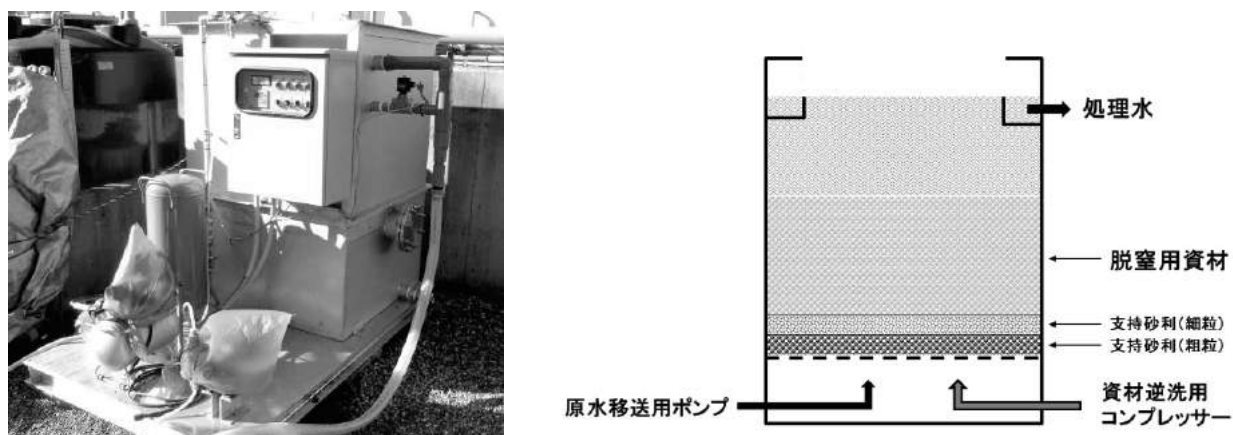


図2. 脱窒装置（左）と構造（右）

### (3) 試験方法

汚水処理施設の後段に脱窒装置を設置して、内部に脱窒用資材を合計 540kg 充填した。装置底面から原水を 1 日あたり 0.2～1.3m<sup>3</sup> (0.6±0.2m<sup>3</sup>/日：平均±標準偏差) で連続的に流入させ、上部より処理水として排出した。このときの水理的滞留時間は 0.1～1.2 日 (0.5±0.2 日) であった。

原水と処理水の水質性状は、pH、生物化学的酸素要求量 (BOD)、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、SO<sub>4</sub>-S およびリン (PO<sub>4</sub>-P) を測定することで把握した。

試験期間は 2018 年 1 月 19 日～2018 年 12 月 3 日までの 318 日間実施した。

### 結果および考察

試験期間中の原水の NO<sub>3</sub>-N は平均 196.4mg/L、処理水では平均 104.4mg/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)。なお、BOD、NH<sub>4</sub>-N および NO<sub>2</sub>-N は、原水でほとんど検出されていないことから、この汚水処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. 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 <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.2±1.1	0.1±0.6
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	不検出	0.2±1.2
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	196.4±38.2	104.4±58.6
SO <sub>4</sub> -S (mg/L)	79.2±43.5	277.2±94.3
PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	71.6±37.0	69.5±33.5
平均±標準偏差		

一方、NO<sub>3</sub>-Nの低減量に関しては通年でバラつきがみられた(図3)。この要因には、窒素負荷量(資材1トンあたりが1日に処理できる窒素量を示す)と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0.14~2.72kg/ton-資材・日(0.61±0.52kg/ton-資材・日)、水温は6.4~32.0℃の範囲で推移した。

窒素負荷量とNO<sub>3</sub>-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(R<sup>2</sup>=0.7089)、窒素負荷量が低いほど高い除去率が示された。一方、水温とNO<sub>3</sub>-N除去率においては両者に関係性はみられなかった(図5)。一般に、硫黄酸化脱窒細菌の活性は水温に影響され、10℃以下では活性が顕著に低下することが知られている[3]。本試験でも冬期の水温低下が脱窒活性に影響した可能性はあるが、窒素負荷量を適切な条件で運転を行うことが脱窒の基本と考えられる。試験結果からは、窒素負荷量0.4kg/ton-資材・日以下の運転で、平均70%のNO<sub>3</sub>-Nの除去が可能であった。運転条件の一つの目安といえる。

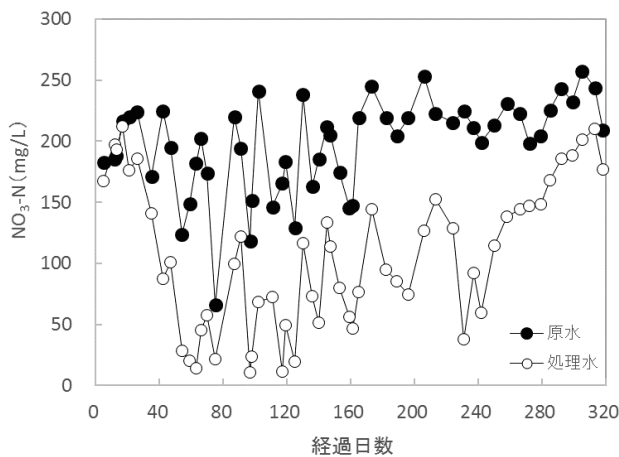


図3. 原水と処理水のNO<sub>3</sub>-Nの推移

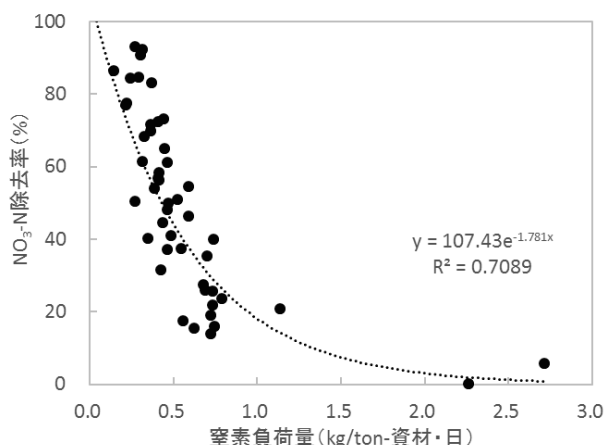


図4. 窒素負荷量とNO<sub>3</sub>-N除去率の関係

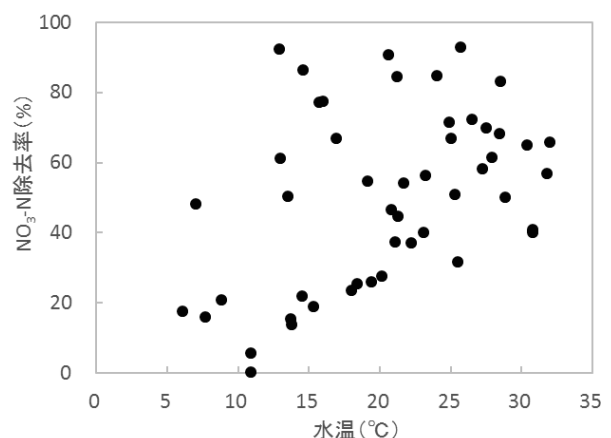


図5. 水温とNO<sub>3</sub>-N除去率の関係

硫黄脱窒法ではNO<sub>3</sub>-N低減量に応じてSO<sub>4</sub>-S生成量が上昇することが知られている

[4]。本試験においても、NO<sub>3</sub>-N 低減量と SO<sub>4</sub>-S 生成量には高い相関が確認された（図 6、R<sup>2</sup>=0.8273）。また、原水の BOD がほとんど検出されていないことから、本試験での窒素低減が有機物を利用した従属栄養脱窒細菌によるものではなく、硫黄酸化に起因していることが示された。

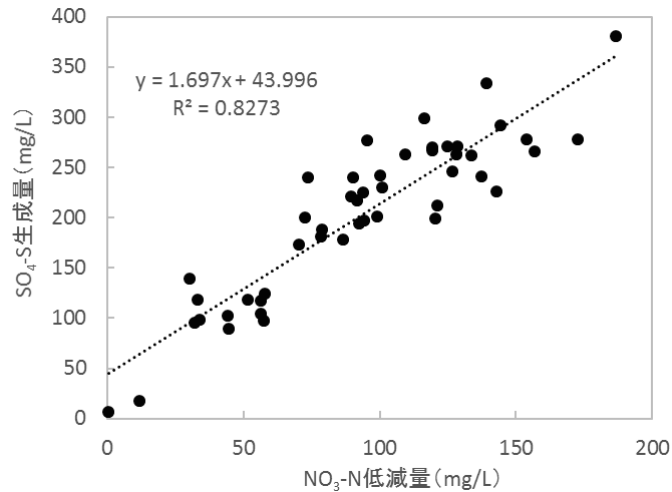


図 6. NO<sub>3</sub>-N 低減量と SO<sub>4</sub>-S 生成量の関係

一方で、SO<sub>4</sub>-S が蓄積した処理水の pH は酸性に傾く。試験期間中の処理水の pH は 5.4～7.5 の範囲にあり、試験条件によっては水質汚濁防止法の規制下限値である 5.8 を下回る結果となった（図 7）。脱窒用資材にはアルカリ剤として炭酸マグネシウムを配合しているが、pH が酸性に傾く際はアルカリ剤のみを追加投入することで処理水を中性に維持することが可能と推察される。

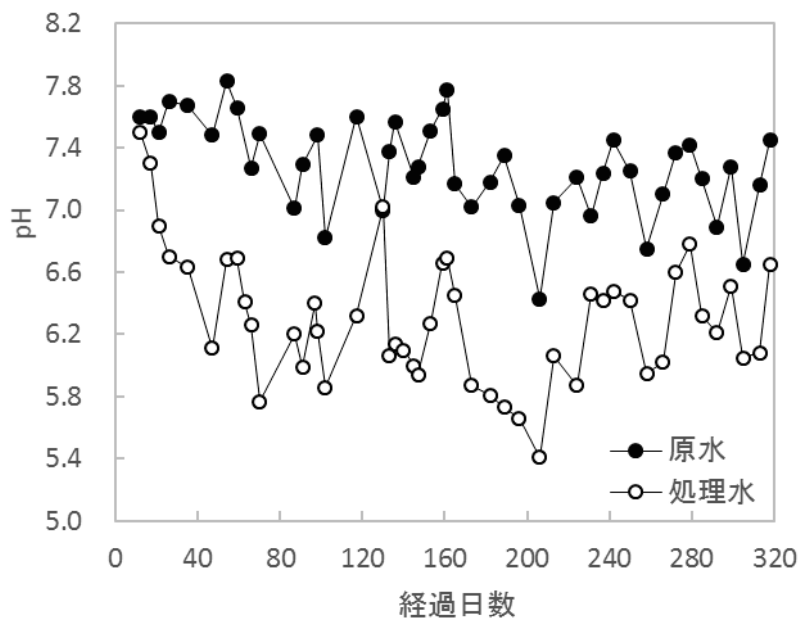


図 7. 原水と処理水の pH の推移

## まとめ

今回の試験から、作製した脱窒用資材および上向流型の脱窒装置を用いることで、排水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の低減が可能なことを明らかにした。また、窒素負荷量 $0.4\text{kg/ton-資材}\cdot\text{日}$ 以下の運転条件で、通年において安定的に処理できる可能性が示唆された。今後はさらにスケールアップした装置を導入して、処理効果の検証を行い、運転・管理技術やコスト面を具体化することで、早期の実用化を目指す。

## 引用文献

1. 環境省水・大気環境局（2016）畜産分野の暫定排水基準の見直しに係る検討結果. 環境省、東京.
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. 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.
4. 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.

本資料より転載・複製する場合は国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構の許可を得てください。

畜産研究部門 令1-4資料

令和元年度家畜ふん尿処理利用研究会資料

編集・発行 国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 畜産研究部門  
企画管理部企画連携室

Tel.029-838-8292、 Fax.029-838-8606

〒305-0901 茨城県つくば市池の台2

発行日 令和元年10月31日

印刷所 朝日印刷株式会社 つくば支社