

非晶質ケイ酸カルシウム水和物資材ならびに硫黄脱窒法を利用した
養豚排水の高度処理技術に関する研究

長谷川 輝明

平成 28 年度

Advanced treatment technique for swine wastewater using two
agents: thermally polymerized amorphous silica and hydrated
lime for color and phosphorus removal and sulfur for nitrogen
removal

Teruaki Hasegawa

2016

目 次

第 1 章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 はじめに	1
1.1.2 家畜排せつ物処理の現状と課題	5
1.2 本研究の目的	20
第 2 章 養豚場における汚水処理施設の実態調査	24
2.1 緒言	24
2.2 材料および方法	25
2.2.1 調査対象施設	25
2.2.2 分析方法	26
2.3 結果および考察	27
2.4 本章のまとめ	36
第 3 章 非晶質ケイ酸カルシウム水和物を利用した養豚排水の脱色、 リン除去、消毒の同時処理技術の開発に関する研究	40
3.1 ラボスケール試験	40
3.1.1 緒言	40
3.1.2 材料および方法	45
3.1.2.1 資材	45
3.1.2.2 実験装置	46
3.1.2.3 実験方法	48
3.1.2.3.1 各資材の性能評価	48

3.1.2.3.2	中和手法の検討	50
3.1.2.4	分析方法	50
3.1.3	結果および考察	51
3.1.3.1	脱色性能	51
3.1.3.2	リン除去性能	52
3.1.3.3	消毒効果	53
3.1.3.4	中和効果	56
3.1.4	本項目のまとめ	57
3.2	ベンチスケール試験	59
3.2.1	緒言	59
3.2.2	材料および方法	59
3.2.2.1	資材および実験装置	59
3.2.2.2	実験方法	60
3.2.2.3	分析方法	61
3.2.3	結果および考察	62
3.2.3.1	処理に伴う水質性状	62
3.2.3.2	脱色性能	64
3.2.3.3	リン除去性能	65
3.2.3.4	消毒効果	66
3.3	本章のまとめ	68
第4章 養豚排水の硫黄脱窒処理に関する研究		74
4.1	ラボスケール試験	74
4.1.1	緒言	74
4.1.2	材料および方法	80

4.1.2.1	資材	80
4.1.2.2	実験装置	80
4.1.2.3	実験方法	81
4.1.2.4	実験条件	82
4.1.2.5	小型リアクターによる重曹添加効果の予備検討	84
4.1.2.6	分析方法	85
4.1.3	結果および考察	85
4.1.3.1	窒素負荷量が脱窒性能に及ぼす影響	86
4.1.3.2	窒素低減量と硫酸生成量の関係	89
4.1.3.3	硫酸生成に伴う pH への影響	90
4.1.3.4	脱窒性能に対する重曹添加効果	91
4.1.4	本項目のまとめ	92
4.2	ベンチスケール試験	94
4.2.1	緒言	94
4.2.2	材料および方法	95
4.2.2.1	資材	95
4.2.2.2	脱窒システムの構成	95
4.2.2.2.1	リアクター	95
4.2.2.2.2	重曹添加装置	96
4.2.2.2.3	水中ポンプを活用した加温手法の検討	97
4.2.2.2.4	太陽熱温水パネルを活用した加温手法の予備検討	98
4.2.2.3	実験方法	99
4.2.2.4	分析方法	100
4.2.3	結果および考察	100
4.2.3.1	水温が脱窒性能に及ぼす影響	101

4.2.3.2	窒素負荷量と脱窒性能の関係	105
4.2.3.3	窒素低減量と硫酸生成量の関係	106
4.2.3.4	硫酸生成に伴う pH への影響	108
4.3	本章のまとめ	109
第 5 章	非晶質ケイ酸カルシウム水和物資材と硫黄脱窒資材を組み合わせた養豚排水の高度処理技術（脱色、リン除去、消毒、窒素低減）の実用化に関する研究	114
5.1	緒言	114
5.2	材料および方法	115
5.2.1	資材	115
5.2.2	実証プラント	115
5.2.3	実験方法	117
5.2.4	分析方法	119
5.3	結果および考察	120
5.3.1	M-CSH-lime の実証性能	120
5.3.1.1	脱色性能	120
5.3.1.2	リン除去性能	121
5.3.1.3	pH の上昇効果	122
5.3.2	M-CSH-lime との組み合わせによる脱窒性能	123
5.3.2.1	処理に伴う水質変化	123
5.3.2.2	窒素低減量と硫酸生成量の関係	124
5.3.2.3	窒素負荷量が脱窒性能に及ぼす影響	125
5.3.2.4	pH への影響	126
5.4	経済性	127

5.5	本章のまとめ	128
第6章	高度処理に使用後の回収非晶質ケイ酸カルシウム水和物資 材の肥料化に関する研究	132
6.1	成分特性と肥料資源としての評価	132
6.1.1	緒言	132
6.1.2	材料および方法	133
6.1.2.1	使用後資材の回収方法	133
6.1.2.2	回収CSHの成分分析	135
6.1.2.3	植害試験方法	135
6.1.3	結果および考察	136
6.1.3.1	成分特性	136
6.1.3.2	肥料性評価	137
6.1.4	本項目のまとめ	138
6.2	堆肥への活用手法の検討	140
6.2.1	緒言	140
6.2.2	材料および方法	143
6.2.2.1	結着材	143
6.2.2.2	原料堆肥	144
6.2.2.3	造粒操作	144
6.2.2.4	分析方法	145
6.2.3	結果および考察	146
6.2.3.1	造粒堆肥の適正製造条件	146
6.2.3.2	造粒堆肥の物理性状	148
6.2.3.3	造粒堆肥の成分特性	150

6.3 本章のまとめ	151
第 7 章 結論	156
謝辞	161

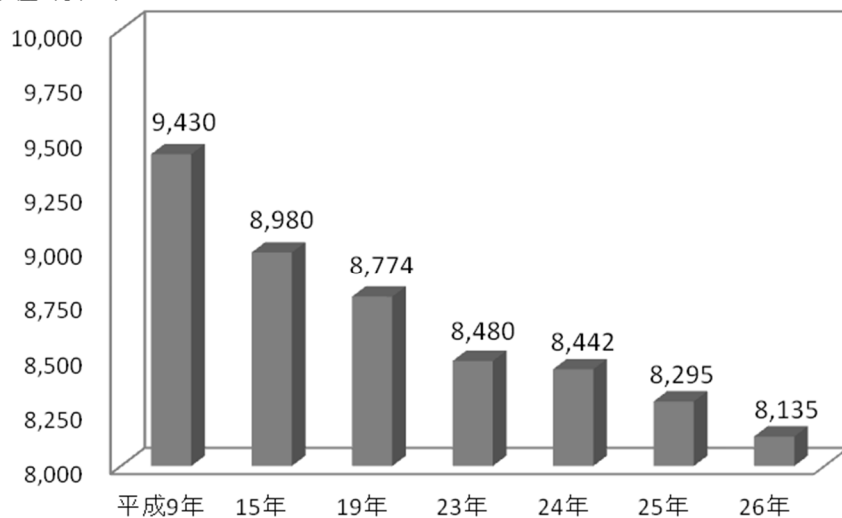
第 1 章 緒論

1.1 本研究の背景

1.1.1 はじめに

全国で 1 年間に発生する家畜排せつ物の発生量は、平成 26 年時点で約 8,135 万トンであり、畜種別では乳用牛：約 2,295 万トン、肉用牛：約 2,373 万トン、豚：約 2,203 万トン、採卵鶏：約 746 万トン、ブロイラー：約 517 万トンとなっている¹⁾。年度別の家畜排せつ物発生量の推移では年々減少傾向にあり(図 1.1-1)、高齢化や後継者不足等により全畜種において飼養戸数も減少する傾向にある(表 1.1-1)。しかしながら、家畜排せつ物の発生量は、産業廃棄物発生量全体の中で約 22.5% (平成 24 年度実績値²⁾) を占めており、依然として高い状況にある。このことは、家畜排せつ物処理に要する労力や経費が大きいことを意味する。また、1 頭羽あたりの 1 日排せつ物量を畜種別にみると、乳用牛(搾乳牛)：58.9kg、肉用牛(2 歳以上)：26.7kg、豚(肥育豚)：5.9 kg、採卵鶏(成鶏)：0.136kg、ブロイラー：0.130 kg となっている³⁾ (表 1.1-2)。人の排せつ物量(約 1.7 kg/人/日)と比較しても家畜の排せつ物量は多大であり、農家 1 戸あたりに対して大規模な処理施設が要求される。

(単位: 万トン)



資料: 農林水産省「畜産統計」

図 1.1-1 家畜排せつ物発生量の推移

表 1.1-1 家畜飼養頭羽数および戸数の推移

年	乳用牛		肉用牛		豚		採卵鶏		ブロイラー	
	戸数 (戸)	頭数 (千頭)	戸数 (戸)	頭数 (千頭)	戸数 (戸)	頭数 (千頭)	戸数 (戸)	羽数 (千羽)	戸数 (戸)	羽数 (千羽)
平成2年	63,300	2,058	232,200	2,702	43,400	11,817	87,200	187,412	5,529	150,445
平成3年	59,800	2,068	221,100	2,805	36,000	11,335	10,700	188,786	5,083	142,740
平成4年	55,100	2,082	210,100	2,898	29,900	10,966	9,770	197,639	4,720	137,019
平成5年	50,900	2,068	199,000	2,956	25,300	10,783	9,070	198,443	4,451	135,221
平成6年	47,600	2,018	184,400	2,971	22,100	10,621	8,420	196,371	4,131	127,289
平成7年	44,300	1,951	169,700	2,965	18,800	10,250	7,860	193,854	3,853	119,682
平成8年	41,600	1,927	154,900	2,901	16,000	9,900	7,310	190,634	3,607	118,134
平成9年	39,400	1,899	142,800	2,851	14,400	9,823	7,020	193,037	3,516	114,314
平成10年	37,400	1,860	133,400	2,848	13,400	9,904	5,840	191,363	3,367	111,659
平成11年	35,400	1,816	124,600	2,842	12,500	9,879	5,520	188,892	3,192	107,358
平成12年	33,600	1,764	116,500	2,823	11,700	9,806	5,330	187,382	3,082	108,410
平成13年	32,200	1,725	110,100	2,806	10,800	9,788	5,150	186,202	2,986	106,311
平成14年	31,000	1,726	104,200	2,838	10,000	9,612	4,760	181,746	2,900	105,638
平成15年	29,800	1,719	98,100	2,805	9,430	9,725	4,530	180,213	2,839	103,729
平成16年	28,800	1,690	93,900	2,788	8,880	9,724	4,280	178,755	2,778	104,950
平成17年	27,700	1,655	89,600	2,747	—	—	—	—	2,652	102,520
平成18年	26,600	1,636	85,600	2,755	7,800	9,620	3,740	180,697	2,590	103,687
平成19年	25,400	1,592	82,300	2,806	7,550	9,759	3,610	186,583	2,583	105,287
平成20年	24,400	1,533	80,400	2,890	7,230	9,745	3,430	184,773	2,456	102,987
平成21年	23,100	1,500	77,300	2,923	6,890	9,899	3,220	180,994	2,392	107,141
平成22年	21,900	1,484	74,400	2,892	—	—	—	—	—	—
平成23年	21,000	1,467	69,600	2,763	6,010	9,768	3,010	178,546	—	—
平成24年	20,100	1,449	65,200	2,723	5,840	9,735	2,890	177,607	—	—
平成25年	19,400	1,423	61,300	2,642	5,570	9,685	2,730	174,784	2,420	131,624
平成26年	18,600	1,395	57,500	2,567	5,270	9,537	2,640	174,806	2,380	135,747
平成27年	17,700	1,371	54,400	2,489	—	—	—	—	—	—

資料: 農林水産省「畜産統計」

表 1.1-2 家畜排せつ物量の原単位

畜種		排せつ物量(kg/頭羽/日)		
		ふん	尿	合計
乳用牛	搾乳牛	45.5	13.4	58.9
	乾・未経産	29.7	6.1	35.8
	育成牛	17.9	6.7	24.6
肉用牛	2歳未満	17.8	6.5	24.3
	2歳以上	20.0	6.7	26.7
	乳用種	18.0	7.2	25.2
豚	肥育豚	2.1	3.8	5.9
	繁殖豚	3.3	7.0	10.3
採卵鶏	成鶏	0.136	-	0.136
	ヒナ	0.059	-	0.059
ブロイラー		0.130	-	0.130

資料:農林水産技術情報協会「環境保全と新しい畜産」

一方、近年では、農業集落における非農家の混住化の進展や環境に対する住民意識の高まりから、畜産経営において環境整備は無視できない状況となっている。家畜排せつ物の不適切な処理は多大な環境汚染を引き起こすことから、家畜排せつ物の管理の適正化と利用の促進を図り、畜産業の健全な発展に資することを目的として、平成11年7月に「家畜排せつ物の管理の適正化および利用の促進に関する法律（以降、家畜排せつ物法と称す）」が制定され、平成16年11月に本格施行された。この法律では、堆肥舎その他の家畜排せつ物の処理又は保管の用に供する施設（以降、管理施設と称す）の構造設備に関する管理基準として、以下の2項目が設けられている。

- (1) 固形状の家畜排せつ物の管理施設は、床を不浸透性材料（コンクリート等汚水が浸透しないものをいう）で築造し、適当な覆い及び側壁を設けること。
- (2) 液状の家畜排せつ物の管理施設は、不浸透性材料で築造した

貯留槽とすること。

この管理基準の適用は、牛：10頭、豚：100頭、鶏：2,000羽以上の飼養農家が対象となる。平成11年の制定当初は排せつ物発生量の約10%（約900万トン/年）で素掘り（穴を掘り、液状の家畜排せつ物を貯めておく状態）や野積み（固形状の家畜排せつ物を単に積み上げてある状態）などの不適切な処理が行われていたが、家畜排せつ物法の施行により、現在までに法に基づく管理基準はほぼ全ての適用対象農家において遵守されている¹⁾（図1.1-2）。

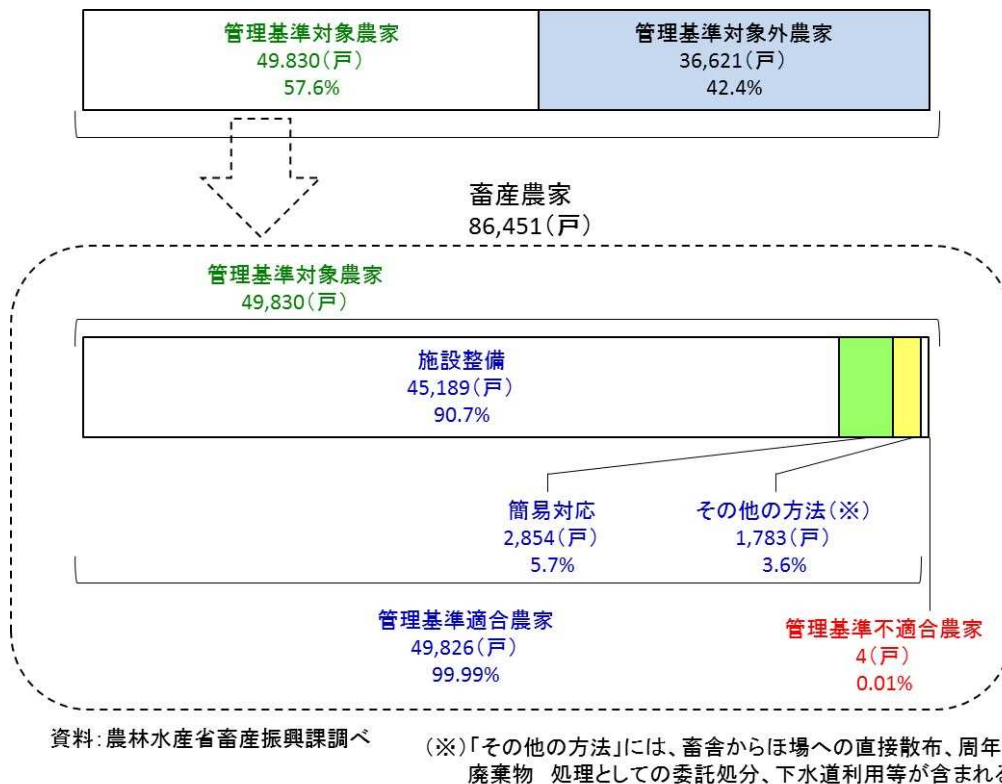
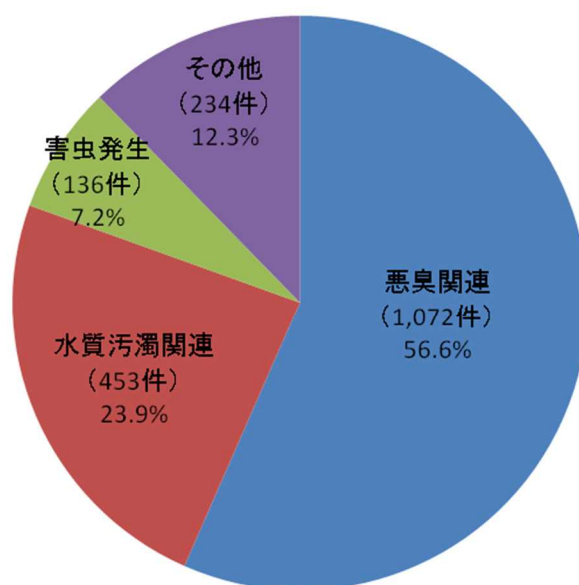


図 1.1-2 管理基準への対応状況（平成26年12月1日時点）

しかしながら、施設整備が促進されても、その管理が不十分な場合は環境汚染を招く要因となり、近隣住民からの苦情の発生に繋が

る恐れがある。平成 26 年の畜産経営に寄せられた苦情発生件数の内訳では、悪臭関連：56.6%、水質汚濁関連：23.9%、害虫発生：7.2%、その他：12.3%であった（図 1.1-3）。苦情の発生は、経営にとって精神的・労働的な負担を強いるだけでなく、本来の生産活動にも支障が生じる。排せつ物の適切な管理は、生産性の向上を目指す上でも重要となる。



資料：農林水産省畜産企画課調べ

図 1.1-3 畜産経営に起因する苦情の内容別発生状況（平成 26 年）

1.1.2 家畜排せつ物処理の現状と課題

通常、畜舎から排出される排せつ物は、固形物（家畜ふん）と液体（尿および畜舎洗浄水）に分別され処理される。家畜ふんは堆肥化処理され、肥料成分や有機物を多く含む重要な資源として農作物や飼料作物の生産に利用される。一方、尿および畜舎洗浄水（以降、畜舎汚水と称す）は、汚水処理施設などで適切に処理された後、圃場還元もしくは河川などに放流される。

堆肥とは、肥料取締法の特殊肥料に該当し、「わら、もみがら、樹皮、動物の排せつ物その他の動植物質の有機質物をたい積又は攪拌し、腐熟されたもの」と定義されている。家畜ふんは好気性発酵させることで、安全で取り扱い易い良質な有機質肥料資源となる。この堆肥化に関する技術は既に確立されており、法整備も進んだことで、現在までに堆肥化処理は大幅に促進された。しかし、昨今の畜産経営の大規模化や地域的偏在により、畜産地帯では生産された堆肥を地域内の農地だけに還元することはもはや困難な状況にある。また、余剰堆肥の多量施用による地下水汚染などの環境問題も顕著化していることから、経営の安定化および環境保全の観点からも、堆肥の広域流通を視野に入れた取り組みは重要な課題となっている。

堆肥の利用先は主に耕種農家である。平成16年に実施された堆肥利用に関する耕種農家の意識・意向についてのアンケート調査⁴⁾によると、耕種農家の約9割が堆肥を利用したいと回答している(図1.1.2-1)。

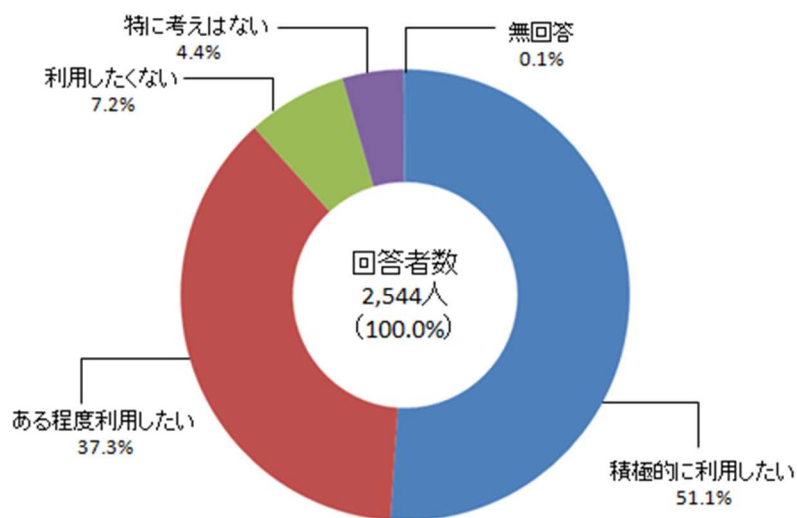


図 1.1.2-1 家畜排せつ物堆肥の今後の利用に関する意向

利用したい理由は、「堆肥の利用によって循環型の農業（資源を有効に利用できる農業）が可能になる」が 51.6%と最も高く、次いで「作物の品質向上が期待できる（49.5%）」、「化学肥料の使用量の節減が期待できる（46.2%）」、「作物生産の安定性の向上が期待できる（41.1%）」など、環境保全や作物生産への効果を重視した回答が多く（図 1.1.2-2）、環境に優しい農業への関心が高まっていることを示している。

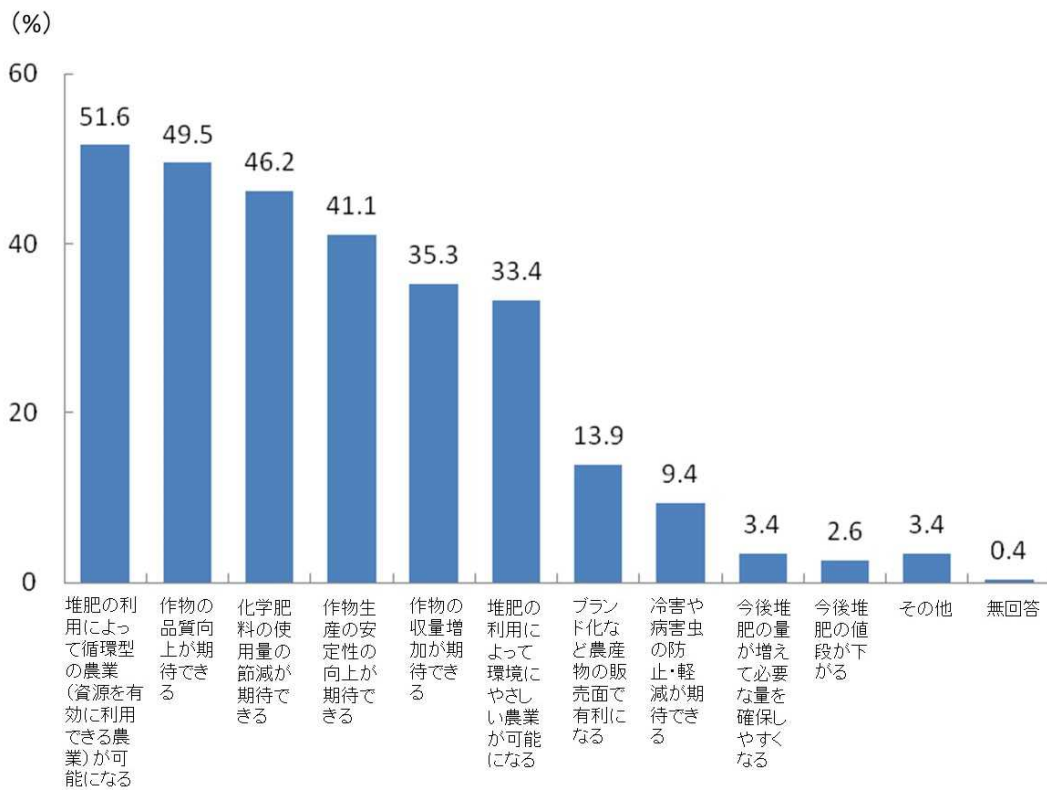


図 1.1.2-2 家畜排せつ物堆肥を利用したい理由（複数回答）

一方で、堆肥を利用したくないと回答した理由については、「散布に労力がかかる」が 47.0%と最も高く、次いで「含有する成分量が

明確でない（38.3%）」、「雑草の種子の混入がある（36.1%）」、「含有する成分量が安定しない（29.5%）」など、堆肥散布の労力負担、品質および肥効の不安定さが指摘されており、このことが利用促進の障害になっていると考えられる（図 1.1.2-3）。

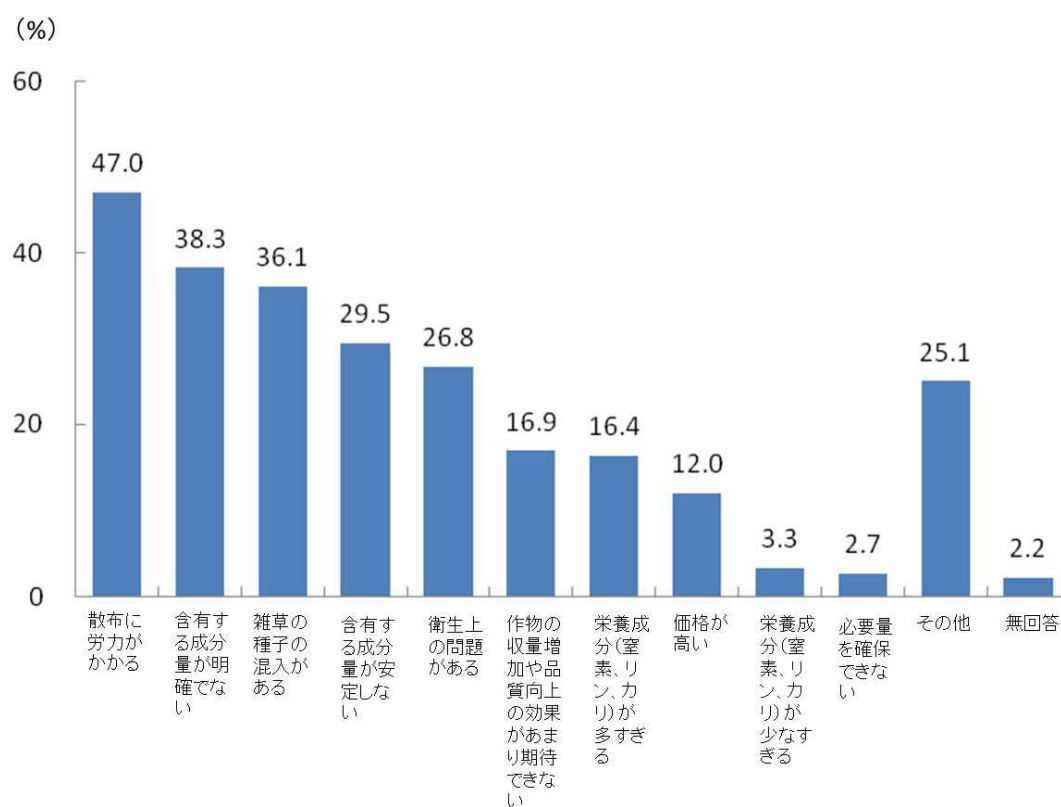


図 1.1.2-3 家畜排せつ物堆肥を利用したくない理由（複数回答）

また、耕種農家が考える「今後利用が進むと思う堆肥」については、「顆粒やペレットなど散布しやすい堆肥（52.7%）」、「価格が安い堆肥（48.8%）」、「成分量が安定した堆肥（43.0%）」、「成分量が明確な堆肥（38.3%）」が高い割合を占めている（図 1.1.2-4）。

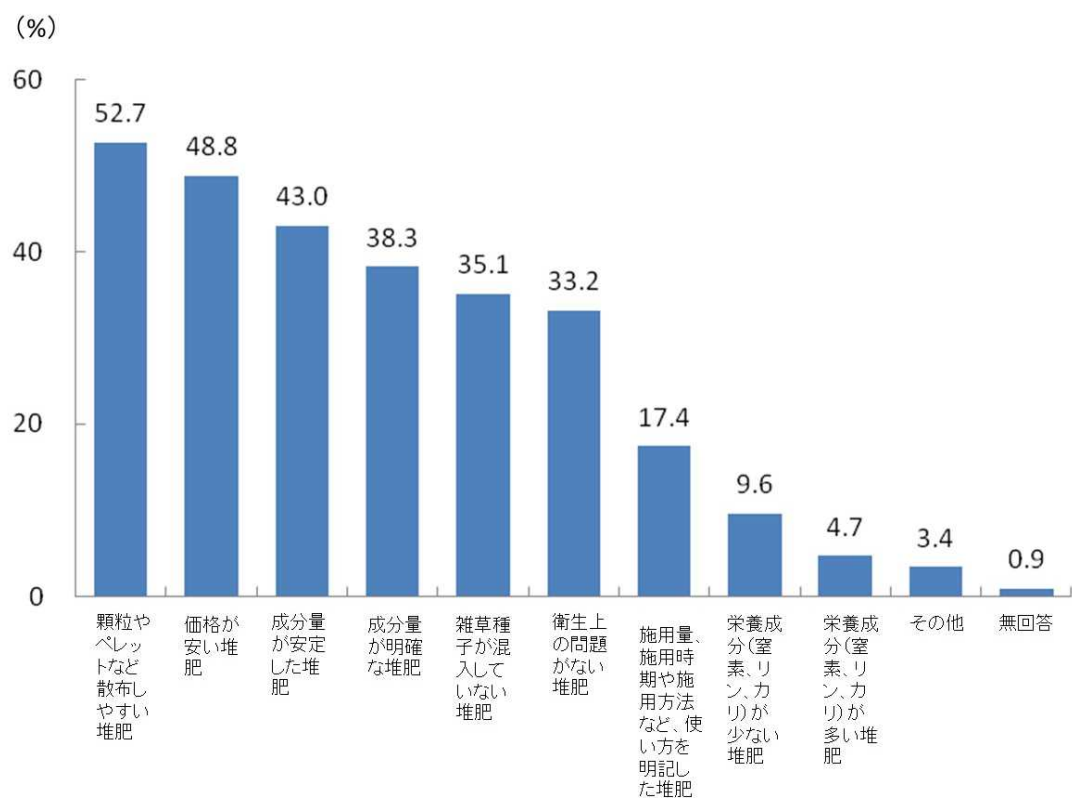
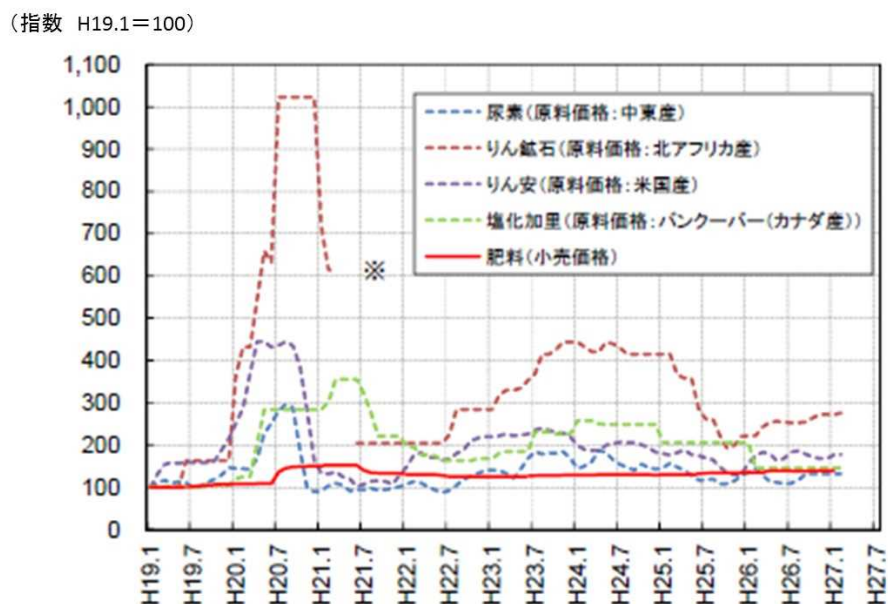


図 1.1.2-4 今後利用が進む家畜排せつ物堆肥に関する意識(複数回答)

これらのアンケート結果が示すように、今後堆肥の利用を推進するためには、成型した散布しやすい堆肥や成分量が安定・明確な堆肥など、耕種農家のニーズに即した堆肥生産および供給が重要となる。

また、我が国では農作物などに利用される肥料原料の多くは海外に依存しており、国際市場による肥料価格の高騰が懸念されている⁵⁾(図 1.1.2-5)。前述のアンケート結果でも示したように、化学肥料の代替効果が期待できる堆肥の利用や資源循環型農業の取り組みに関心を高める耕種農家は多い。また、近年では資源循環型社会の構築が重要視されており、家畜排せつ物を畜産業に付随して発生す

る廃棄物として処理するのではなく、貴重な有機質資源として有効に利用していくことも求められている。



資料: 肥料原料価格は、「Green Market(米国の肥料関連情報誌)」、肥料小売価格は、農林水産省「農業物価統計」を基に指数化
 ※りん鉱石の価格が急落傾向にあり、輸入者は価格がさらに下がることを期待して買い控えたため、取引がなかった。

図 1.1.2-5 肥料原料の国際市場および肥料の小売価格の推移(指数)

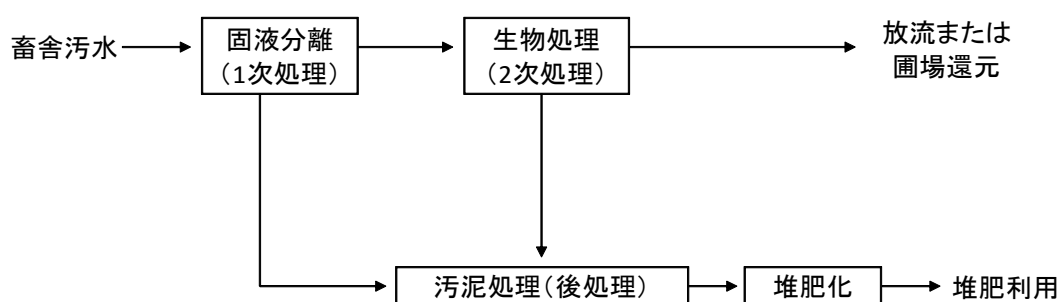
畜舎汚水に関しては、窒素やリンなどの環境負荷物質が多く含まれていることから、そのままの状態では土壌中に浸透させた場合は地下水汚染の原因となり、また河川や湖沼などの公共用水域への流出は水質汚染を招く要因となる。そのため、畜産業では畜舎汚水を適切に処理した上で、圃場に還元して有効利用することを基本としている。

汚水処理を要する主な畜種として、乳用牛と豚が該当する。乳用牛のうち搾乳牛から排せつされる1日あたりの尿量は13.4kg/頭で

あり、畜種の中では最も多い。一方、豚のうち肥育豚から排せつされる尿量は1日あたり3.8kg/頭であるが、ふん量のおよそ1.8倍に相当する。また、飼養頭数は乳用牛に比べてはるかに多いことから汚水処理は必須である。なお、牧草地や飼料作畑などの圃場を保有していることの多い酪農経営では還元利用が可能であるが、輸入飼料を給与している養豚経営ではこのような圃場を保有していない場合が多い。規模の大きい養豚経営では、汚水を処理して公共用水域に放流するための汚水処理施設の導入が前提となっている。

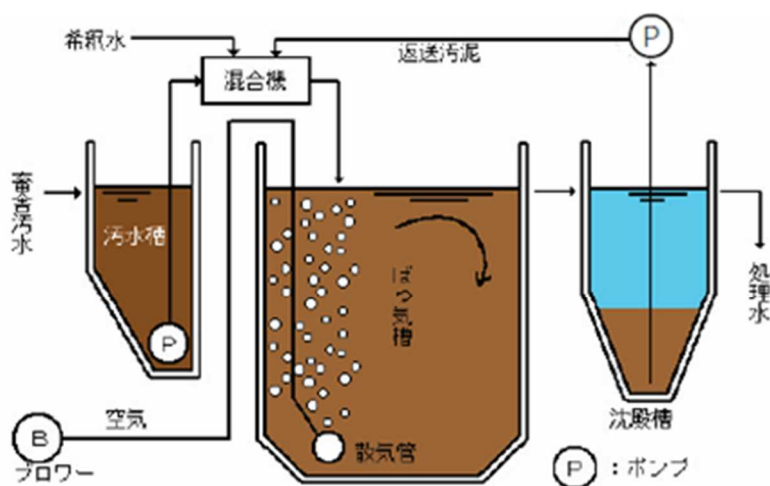
汚水処理施設の基本工程を図1.1.2-6に示す⁶⁾。基本的には、1次処理（前処理）、2次処理（本処理）および汚泥処理（後処理）の工程に分けられる。1次処理は固液分離工程である。沈殿分離やスクリーンの使用等により、汚水中の固形物の除去を物理的に行う。一方、2次処理は1次処理で取り除けなかった汚水中の有機物を微生物の働きによって除去する生物処理工程となる。一般的には活性汚泥法を基盤とした処理法が適用されている。活性汚泥法とは、汚水中の有機物（ここではBOD（Biochemical oxygen demand：生物化学的酸素要求量）と称される汚濁成分の指標の一つを指す）を栄養源とする好気性微生物（以降、活性汚泥と称す）を利用して処理を行う。このため、活性汚泥の能力を最大限に引き出すため、汚水処理施設内に流入した汚水中にブローで常に空気を送り込み、好気的狀態を維持して運転管理を行う（以降、この生物処理工程を曝気処理と称す）。この方法は連続式活性汚泥法と回分式活性汚泥法に大きく分けられる。連続式活性汚泥法は主に汚水槽、曝気槽、沈殿槽から成り、曝気槽が本処理にあたる。汚水の流入から処理水の排出まで各々の処理工程を連続して行う方法である（図1.1.2-7）。一

方、回分式活性汚泥法は1つの処理槽を使って、汚水の投入、曝気処理、活性汚泥の沈澱、処理水の排出を時間で区切って処理工程を変えていく方法である（図 1.1.2-8）。いずれの方法も曝気後に活性汚泥を沈澱させて得られた上澄み液を処理水として排出する。また、汚泥処理とは、各処理工程で除去した汚水中の固形物を貯留、減容化し堆肥化する工程である。



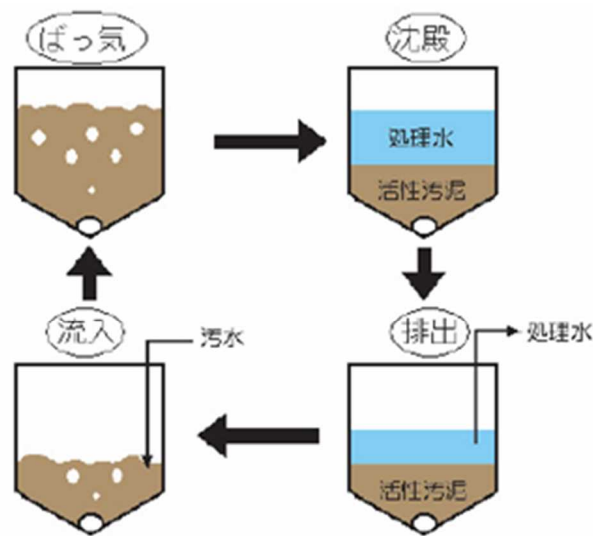
資料：財団法人畜産環境整備機構「家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック(汚水処理編)」

図 1.1.2-6 汚水処理施設の基本工程の流れ



資料：財団法人畜産環境整備機構「家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック(汚水処理編)」

図 1.1.2-7 連続式活性汚泥法の処理施設の概要

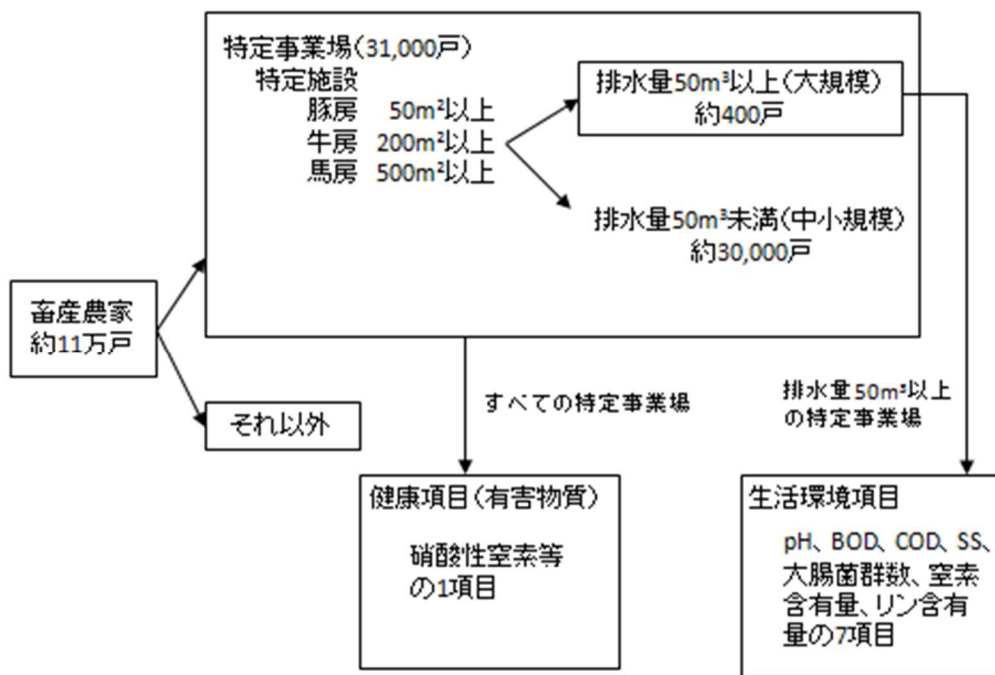


資料:財団法人畜産環境整備機構「家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック
(汚水処理編)」

図 1.1.2-8 回分式活性汚泥法の 1 日の処理サイクル

汚水処理施設で処理した水（以降、活性汚泥処理水と称す）を公共用水域に放流する場合は、水質汚濁防止法により水質規制が定められている。この法律は、「工場および事業場から公共用水域に排出される水の排出および地下に浸透する水の浸透を規制するとともに、生活排水対策の実施を推進すること等によって、公共用水域および地下水の水質の汚濁の防止を図り、もって国民の健康を保護するとともに生活環境を保全し、ならびに工場および事業場から排出される汚水および廃液に関して人の健康に係る被害が生じた場合における事業者の損害賠償の責任について定めることにより、被害者の保護を図ること（第 1 章第 1 条から抜粋）」を目的として昭和 45 年に制定された。この法律の水質規制には、生活環境項目と健康項目（有害物質）の 2 つがあり、一定規模以上の畜産事業所（総面積 50m²以上の豚房、200m²以上の牛房、500m²以上の馬房を有する畜産経

営) を特定事業場と位置付け、排水量に応じて各項目の排水基準が定められている。畜産では、この法律が影響する大部分は公共用水域に放流する場合の多い養豚経営になる。生活環境項目は、排水量 50m³ 以上の大規模の畜産農家に適用され、pH (水素イオン濃度)、BOD、COD (Chemical oxygen demand : 化学的酸素要求量)、SS (Suspended solids : 浮遊物質)、大腸菌群数、窒素含有量およびリン含有量の 7 項目が該当する⁷⁾ (図 1.1.2-9)。ただし、窒素含有量とリン含有量に関しては、閉鎖性海域および指定湖沼ならびにこれらに流入する公共用水域に排出する特定事業場に限定されており、対象となる特定事業場は限定される。一方、健康項目には「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」(以降、硝酸性窒素等と称す) の 1 項目が該当する。この項目は、人の健康に係る被害を生ずる恐れのあることから、排水量の規模に関係なくすべての特定事業場が対象となる。



資料:新編「畜産環境保全論」

図 1.1.2-9 水質汚濁防止法に係る健康項目と生活環境項目の畜産への適用

表 1.1.2-1 に畜産に適用される水質汚濁防止法の水質規制の一覧を示した。この中で、硝酸性窒素等、窒素含有量およびリン含有量の項目に関しては、畜産では一般基準の達成が困難とされることから暫定基準が適用されている。

表 1.1.2-1 畜産に関する水質規制一覧

区分	項目	基準値 <>内は日間平均値	適用対象
健康項目	硝酸性窒素等	600mg/L (暫定平成31年6月末日まで) (一般基準 100mg/L)	すべての特定事業場
生活環境項目	pH	海域以外: 5.8~8.6 海域: 5.0~9.0	特定事業場のうち、1日の排水量が 50m ³ 以上のもの
	BODまたはCOD ^{注1)}	160mg/L <120mg/L>	
	SS	200mg/L <150mg/L>	
	大腸菌群数	<3,000個/cm ³ >	
	窒素含有量	120mg/L <60mg/L>	指定湖沼に係る特定事業場のうち、 1日の排水量が50m ³ 以上のもの
	リン含有量	16mg/L <8mg/L>	
	窒素含有量	豚房施設以外: 120mg/L <60mg/L>	閉鎖性海域に係る特定事業場のうち、 1日の排水量が50m ³ 以上のもの
		豚房施設: 170mg/L <140mg/L> (暫定平成30年9月末日まで) (一般基準 120mg/L)	
	リン含有量	豚房施設以外: 16mg/L <8mg/L>	
		豚房施設: 25mg/L <20mg/L> (暫定平成30年9月末日まで) (一般基準 16mg/L)	

注1) BODの排水基準は海域および湖沼以外の公共用水域への排水、CODの排水基準は海域および湖沼への排水に限り適用。

資料: 財団法人畜産環境整備機構「家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック(汚水処理編)」

硝酸性窒素等に関しては、地下水汚染への影響⁸⁾や、飲用した際には人へ危害を及ぼすことが知られている⁹⁾。日本では平成8年に井戸水の硝酸性窒素に起因するメトヘモグロビン血症の発症事例が報告¹⁰⁾されており、これをうけて平成11年に地下水および公共用水域の水質汚濁に係る人の健康保護に関する環境基準項目が設けられた。この項目では、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の合計の基準が10mg/Lに設定されている。しかしながら、現在においても地域によっては地下水に含まれる硝酸性窒素濃度は高く、この環境基準の超過率は依然として高い状況にある。この原因として、過剰施肥や家畜排せつ物の不適正処理、未処理生活排水の地下浸透などがあげられているが、なかでも家畜排せつ物由来による汚染は、過剰施肥に次いで高いことが指摘されている¹¹⁾。この背景をふまえ、畜産においても硝酸性窒素等の排水基準が水質汚濁法で定められた。この項目の一般基準は100mg/Lであるが、畜産では現状の処理技術では達成が困難なことから、平成13年に暫定基準として1,500mg/L

が設けられた。この項目は 3 年期限の暫定基準であり、その後の畜産排水の実態調査などを根拠として、平成 16 年に 900mg/L、平成 25 年に 700mg/L、平成 28 年には 600mg/L まで引き下げられている(図 1.1.2-10)。今後も一般基準に向けて引き下げが検討されるが、この項目の規制強化は畜産農家へ大きな影響を及ぼすと考えられる。

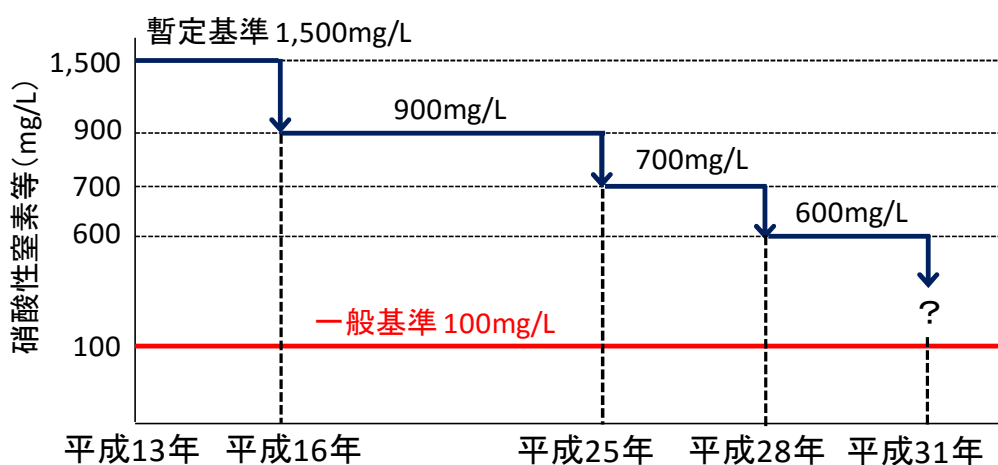


図 1.1.2-10 畜産排水における硝酸性窒素等の暫定基準の推移

窒素含有量およびリン含有量に関しては、閉鎖性海域における富栄養化防止のため、この海域に排出する特定事業場を対象に平成 5 年より規制が行われている。この項目では、対象となる特定事業場は養豚経営に限られ、5 年期限の暫定基準が設定されている。窒素含有量では一般基準である 120mg/L に対して、平成 5 年に 700mg/L の暫定基準が適用された。その後、平成 10 年に 260mg/L、平成 15 年に 190mg/L、平成 25 年に 170mg/L まで引き下げられている(図 1.1.2-11)。リン含有量も同様に、一般基準である 16mg/L に対して、平成 5 年に暫定基準として 100mg/L が適用され、その後、平成 10 年に 50mg/L、平成 15 年に 30mg/L、平成 25 年に 25mg/L まで規制

は強化されている（図 1.1.2-12）。

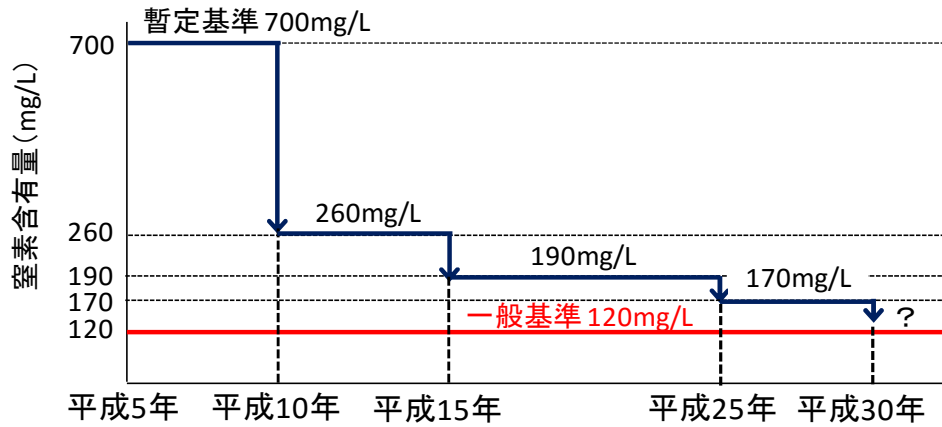


図 1.1.2-11 閉鎖性海域における養豚排水の窒素含有量の暫定基準の推移

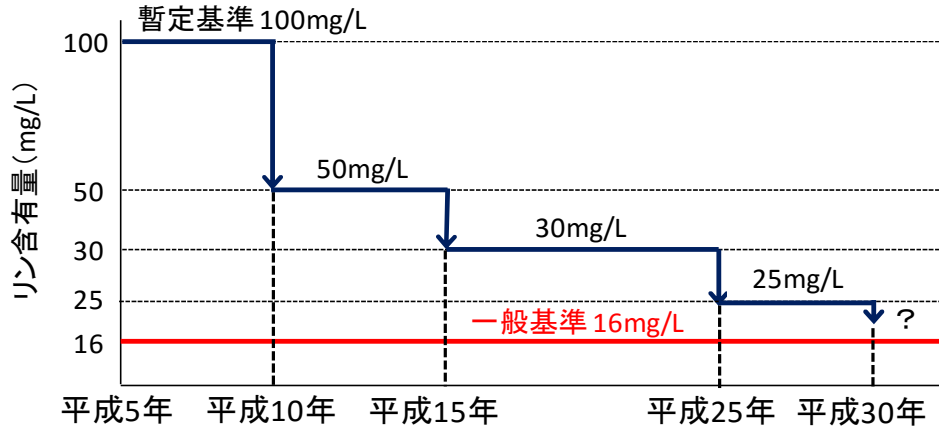


図 1.1.2-12 閉鎖性海域における養豚排水のリン含有量の暫定基準の推移

暫定基準が適用されている項目に関しては、いずれ一般基準が適用される方向にある。現状では、汚水処理施設の能力を最大限発揮できる運転管理を行うことで対応せざるを得ないが、もともとこの

施設は BOD の低減を目的に設計されているため、これら項目に対して十分に対処できない可能性がある。規制が強化された場合、農家は法遵守のために処理コストや労働面などで負担の増大を強いられることは必須であり、これら項目の低減対策は緊急かつ重要な課題となっている。

水質汚濁防止法では、衛生の観点から放流水中の大腸菌群は 3,000 個/cm³未満と定められている。このため、污水处理施設では放流前に必要に応じて塩素系消毒剤を添加して対処している。ただし、消毒効果は目視では確認できない上に、消毒剤のコストもかさむことから、現場での管理が疎かになるケースがある。一方、近年国内でも発生し畜産業に大きな被害をもたらした口蹄疫ウイルスによる汚染も懸念される。口蹄疫ウイルスとは牛や豚に対して非常に強い感染力を持つ RNA ウイルスであり、一般的に低温、かつ pH 7.0～9.0 の環境下で長期間にわたり感染力が維持される。ただし、このウイルスは、污水处理の過程でウイルスの不活化が進むことに加え、ウイルスのほとんどが汚泥中に取り込まれることから、通常の塩素系消毒剤による処理後に放流することが可能とされている¹²⁾。防疫面の観点からも污水处理施設の適切な維持管理は重要といえる。しかし、污水处理の管理が不十分な場合は、これら病原性微生物等が流出する恐れがあることから、確実な消毒のための対応策を施すことも安心という面では一考に値する。

なお、水質汚濁防止法による規制対象項目ではないが、養豚経営から排出される汚水を適切に処理しても、着色が残存し茶褐色を呈する場合が多い。この着色原因は、フミン質（フミン酸、フルボ酸、フミンおよびヒマトメラニン酸の総称）、メラノイジン、ビリルビン

およびウロピリン等の生物難分解性物質が残存しているためと考えられている¹³⁾。着色した活性汚泥処理水は、見かけ上の汚濁感から未処理と誤解を受け、近隣住民からの苦情発生を招くことが懸念される。前述したように、苦情は経営にとって精神的・労働的に大きな負担を強いるため対策を施すことが望ましいが、法的には問題がない項目のみに対してコストや労力をかけることは農家にとって悩ましい問題である。

1.2 本研究の目的

前節までに家畜排せつ物処理の現状と課題について述べた。その中で、家畜ふんに関しては、法整備に伴い堆肥化処理が大幅に促進され、耕種農家の多くは堆肥の利用に積極的であることが明らかにされた。ただし、粉状であるための取り扱い性の悪さや、品質および肥効性の不安定さが指摘され、利用促進を妨げていることも明らかとなった。また、肥料原料の多くを海外に依存している我が国では、資源の循環利用は極めて重要な課題と考えられる。

畜舎汚水に関しては、水質規制の対象項目である硝酸性窒素等、窒素含有量およびリン含有量の十分な対応が汚水処理施設だけでは困難であり、かつ活性汚泥処理水の着色問題も深刻化している。この問題が解決されない場合、一部の農家では経営が持続できなくなる恐れがあることから、低コストで省力的な技術対応が必要な状況である。

そこで本研究では、養豚汚水処理施設の活性汚泥処理水を対象に、着色低減(脱色)、リン除去、消毒および硝酸性窒素等の低減(脱窒)を行い、除去したリンは資源として回収し、肥料原料や堆肥への活

用を図る。これらの多面的効果を安定かつ効率的に発揮できるシステムの開発を目的とした。本論文の構成および研究内容は以下のとおりである。

第2章では、養豚経営の汚水浄化に資する基礎データを把握するため、活性汚泥処理水の着色状況および硝酸性窒素などの水質の実態を調査した。

第3章では、活性汚泥処理水の脱色、リン除去および消毒に関して、これらの同時除去を可能とする資材を開発し、システム化することで現地検証を行い、その処理効果について検討した。

第4章では、活性汚泥処理水からの脱窒手法として硫黄脱窒法に着目し、養豚汚水の脱窒処理に適する資材およびシステムを開発し、現地検証による処理効果を検討した。

第5章では、第3章と第4章で開発した技術を組み合わせて、活性汚泥処理水の脱色、リン除去、消毒および脱窒の同時処理を可能とする高度処理プロセスの構築を目指した。この技術の通年運転による実証試験を行い、処理効果および経済性について評価した。

第6章では、活性汚泥処理水の高度処理に使用後の資材を回収し、資源としての活用手法について検討した。回収した資材の肥料性評価および堆肥成型化の材料としての活用、ならびに回収資材を利用した堆肥成型化技術の確立を図った。

第7章では本研究の総括を行った。

第1章の参考文献

- 1) 農林水産省畜産振興課（2016）畜産環境をめぐる情勢（平成28年5月）．農林水産省，東京．

- 2) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部（2015）平成26年度事業産業廃棄物排出・処理状況調査報告書（平成27年3月）。環境省，東京。
- 3) 築城幹典，原田靖生（1997）我が国における家畜排泄物発生の実態と今後の課題。環境保全と新しい畜産。農林水産技術情報協会，東京。
- 4) 農林水産省大臣官房情報課（2005）家畜排せつ物たい肥の利用に関する意識・意向調査結果（平成17年1月）。農林水産省，東京。
- 5) 農林水産省（2015）肥料をめぐる事情（平成27年4月）。農林水産省，東京。
- 6) 財団法人畜産環境整備機構（2004）家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック（汚水処理編）。財団法人畜産環境整備機構，東京。
- 7) 押田敏雄，柿市徳英，羽賀清典編（2012）新編 畜産環境保全論。養賢堂，東京。
- 8) S. Unisuga, M. Endo. (2011) Measures to protect groundwater quality from nitrate and nitrite nitrogen pollution. *Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences* 41(3), 49-53.
- 9) MB. Freitas, OM. Brilhante, LM. Almeida. (2001) The importance of water testing for public health in two regions in Rio de Janeiro: a focus on fecal coliforms, nitrates, and aluminum. *Cad Saude Publica* 17(3), 651-660.
- 10) 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.
- 11) 環境省 水・大気環境局 (2015) 平成 26 年度地下水質測定結果．
環境省 水・大気環境局，東京．
- 12) 農林水産省消費・安全局動物衛生課 (2012) 口蹄疫ウイルスに
汚染された家畜排せつ物等の処理に関する防疫作業マニュアル
(平成 24 年 8 月)．農林水産省，東京．
- 13) 山下恭広，田中康男 (2011) 畜舎汚水処理水の脱色・脱リン・
消毒技術の開発．畜産技術 671, 26-30.

第 2 章 養豚経営における汚水処理施設の実態調査

2.1 緒言

養豚経営の汚水処理に関しては、前章でも述べたとおり未だ多くの課題を抱えている。活性汚泥処理水の着色残存問題をはじめ、窒素やリンを多く含んだ活性汚泥処理水を放流する際は、湖沼などの富栄養化や地下水の硝酸塩汚染を招かないよう適切な対応が求められている。このことは水質汚濁防止法においても厳しい排水規制が定められ、特に暫定基準が適用されている硝酸性窒素等、窒素含有量およびリン含有量の項目に関しては、一般基準を目標とした汚水処理に早急に取り組む必要がある。

これら環境負荷物質の低減手法を検討するにあたり、まずは対象となる水質の実態を把握する必要がある。ただし、飼養形態や規模、汚水処理方式や運転管理が農家ごとに大きく異なるため、これら項目に対する指標化は難しい。田邊ら¹⁾の報告によると、神奈川県内の養豚汚水処理施設 20 施設の活性汚泥処理水に関する調査では、硝酸性窒素等は平均 40.4mg/L であり、一般基準である 100mg/L を超過したのは 1 施設のみであった。また、窒素含有量(全窒素:T-N)は平均 137.9mg/L で、一般基準である 120mg/L を超過したのは 10 施設あった。リン含有量(全リン:T-P)に関しては平均 20.7mg/L で、一般基準である 16mg/L を超過したのは 8 施設あった。和木ら²⁾は全国の養豚農家 9 戸の活性汚泥処理水について調査したところ、硝酸性窒素等と T-N の平均はそれぞれ 260mg/L、430mg/L であり、硝酸性窒素等に関しては約 70%にあたる 6 戸の農家で一般基準を超過していた。また、須藤ら³⁾は茨城県内の養豚汚水処理施設 35 施

設の活性汚泥処理水の硝酸性窒素等を調査している。処理方式別の調査において、連続式活性汚泥法では平均 168mg/L、回分式活性汚泥法では平均 175mg/L であり、合計 21 施設（全体の 60%）で一般基準を超過していることが明らかとなった。また、環境省の取りまとめた資料⁴⁾によると、全国の養豚農家 681 戸の硝酸性窒素等の調査で、一般基準未満だったのは 477 戸、100mg/L 以上 500mg/L 未満は 182 戸、500mg/L 以上は 22 戸であった。これらの調査結果をみても、農家ごとに濃度のばらつきは大きく、また地域によっても異なる傾向が示された。技術の検討にあたっては、導入する地域や農家ごとに排水特性を把握する必要がある。

本調査では、千葉県内の養豚污水处理施設の活性汚泥処理水を対象に実施した。千葉県は全国有数の養豚産地であり、平成 26 年 2 月時点の養豚農家数は 312 戸で全国第 4 位、飼養頭数は 681,400 頭で第 3 位である⁵⁾。研究を進めるには最適な地域と考えられた。

そこで、千葉県内養豚農家の污水处理施設の浄化処理に資する基礎データを得る目的で、活性汚泥処理水の着色状況および硝酸性窒素などの水質の実態について調査した⁶⁾。

2.2 材料および方法

2.2.1 調査対象施設

千葉県内の養豚農家の污水处理施設 35 施設を調査対象とした(表 2.2.1-1)。調査実施時期は 2009 年 8 月から 2013 年 3 月までとし、污水处理施設に流入する畜舎汚水(原水)、曝気槽内混合液および活性汚泥処理水を採水し、水質の分析に供した。分析項目は、BOD、

SS、色度、アンモニア性窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$)、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$)、硝酸性窒素等、T-N、T-P、リン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)、pH および EC (Electric conductivity : 電気伝導度) の 13 項目とした。調査対象施設はすべて活性汚泥処理法で汚水処理を行っており、連続式活性汚泥法で処理している施設は 23 施設、回分式活性汚泥法は 12 施設であった。また、活性汚泥処理水の排出先として、連続式活性汚泥法の処理施設のうち 12 施設は放流、11 施設は液肥として圃場散布を行っていた。同様に、回分式活性汚泥法では 5 施設が放流、7 施設が圃場散布であった。

表 2.2.1-1 調査した汚水処理施設の内訳

処理方式	施設数	活性汚泥処理水の利用先	
		放流	圃場還元
連続式活性汚泥法	23	12	11
回分式活性汚泥法	12	5	7
計	35	17	18

2.2.2 分析方法

BOD は自動測定装置 (BOD Trak ; Hach Company、Loveland, Colorado, USA)、COD は過マンガン酸カリウム法、SS はガラス繊維ろ紙法 (GS-25 ; アドバンテック、東京) によりそれぞれ測定した。色度は下水試験方法⁷⁾ に準じて、孔径 0.45 μm のフィルターでろ過した後に分光光度計 (UVmini-1240 ; 島津製作所、京都) を用いて測定した。なお、色度は公定の標準液を用いた検量線により吸光度 ($\lambda=390\text{nm}$) から求めた。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は蒸留滴定法 (ベーパデス 50s オートサンプラー ; ゲルハルトジャパン、東京) で測定した。

NO₂⁻-N、NO₃⁻-N および PO₄³⁻-P はイオンクロマトグラフ (IC-2010; 東ソー、東京) によりそれぞれ測定した。硝酸性窒素等は、NH₄⁺-N に 0.4 を乗じたもの、NO₂⁻-N および NO₃⁻-N の合計量から算出した。また、T-N は全有機炭素・窒素測定装置 (TOC-V csn; 島津製作所、京都)、T-P は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。pH はガラス電極法、EC は電気伝導率計 (HM-21P; 東亜ディーケーケー、東京) でそれぞれ測定した。

2.3 結果および考察

調査施設から採水した水質分析値を表 2.3-1 に示した。

表 2.3-1 各種項目の分析値

対象水	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)	色度 (度)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	硝酸性 窒素等 (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	pH	EC (S/m)
活性汚泥処理水	115 ±197	233 ±380	256 ±419	528 ±591	176 ±411	29 ±87	84 ±161	184 ±221	520 ±1,395	110 ±311	33 ±39	1.7~8.9	0.47 ±0.28
うち放流	44 ±54	96 ±125	85 ±91	318 ±224	18 ±34	19 ±63	81 ±165	106 ±185	227 ±310	43 ±31	33 ±22	6.0~8.3	0.34 ±0.18
うち圃場還元	182 ±255	363 ±486	417 ±536	726 ±752	325 ±536	40 ±106	87 ±161	257 ±233	797 ±1,907	173 ±429	34 ±51	1.7~8.9	0.59 ±0.31
曝気槽内混合液	1,619 ±1,204	1,856 ±1,484	6,570 ±4,921	750 ±729	190 ±414	7.9 ±18	76 ±143	159 ±228	742 ±616	385 ±379	142 ±114	4.8~8.6	0.52 ±0.31
原水	3,515 ±2,565	2,073 ±2,544	5,591 ±8,964	821 ±493	927 ±969	0.96 ±1.1	17 ±32	388 ±394	1,562 ±2,121	197 ±134	82 ±78	6.7~9.8	1.16 ±0.75

注) 数値は平均±標準偏差で示す。ただし、pHはMin.~Max.を示す。

原水の BOD は 3,515±2,565mg/L (平均±標準偏差) であり、施設ごとにバラつきはあるものの、いずれも高濃度を示した。一方、活性汚泥処理水の BOD は 0~765mg/L の範囲にあり、その平均は 115mg/L であった (図 2.3-1)。多くの施設で排水基準は遵守されており、特に放流している施設では排水基準の超過はなく、その平均は 44mg/L であった。一方、圃場還元している施設の平均は 182mg/L

で、一部の施設で排水基準を超過していた。ただし、液肥として利用していることから、いずれの施設も BOD は管理上問題なく処理されていた。

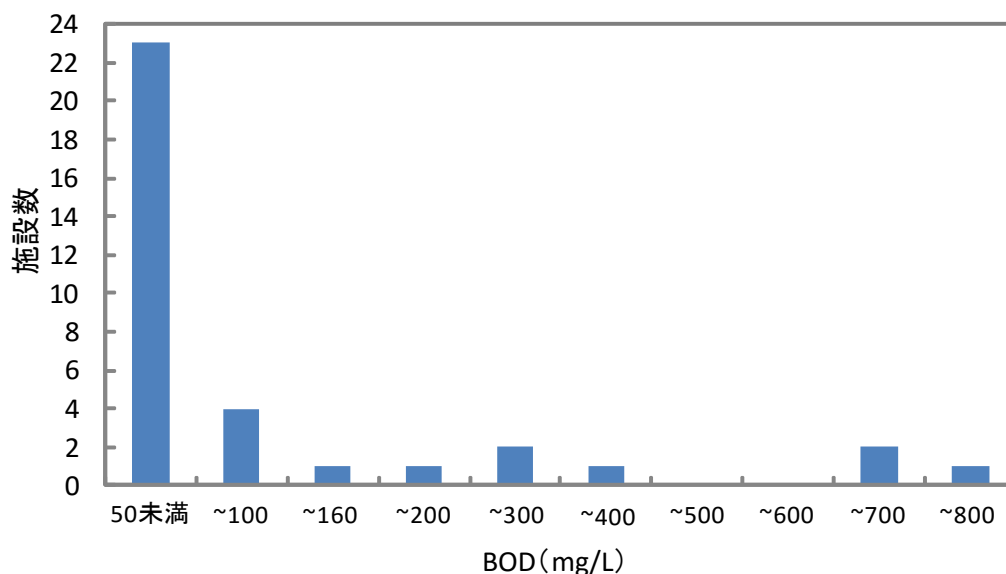


図 2.3-1 活性汚泥処理水の BOD の分布

活性汚泥処理水の COD は $233\pm 380\text{mg/L}$ で、その範囲は $7.5\sim 2,000\text{mg/L}$ であった。このうち、放流している施設の平均は 96mg/L であり、排水基準は遵守されていた。ただし、BOD 同様、圃場還元している施設の一部では超過がみられた。一方、活性汚泥処理水の SS は $256\pm 419\text{mg/L}$ で、その範囲は $0\sim 2,000\text{mg/L}$ であった。このうち 14 施設で排水基準を超過しており、うち 1 施設は放流している施設であった。

色度に関しては、原水で 821 ± 493 度、これに対して活性汚泥処理水では 528 ± 591 度であった。処理過程である程度の低減効果は見込めるものの、大部分は残存することが明らかとなった。活性汚泥処

理法だけでは、着色の原因となるフミン質などの生物難分解性物質の分解は困難なことが考えられる。一方、排水中の色度は、生物難分解性の有機物に起因するCODと相関があることが知られている。脇屋ら⁸⁾は、色度とCODの間に高い相関($R^2=0.8944$)があることを確認している。また、道宗ら⁹⁾は畜産農家36戸の活性汚泥処理水の水質性状から、色度が100度以下の場合、CODは排水基準以下になることを報告している。このことは、処理過程において100度以下を目標に着色低減を図ることが望ましいと考えられるが、生物処理を基本とする活性汚泥法では対応が難しく、本調査結果からも100度以下の施設は3施設しかなかった(図2.3-2)。

色度とCODの関係を図2.3-3に示した。色度が高い場合、CODも高くなる傾向がみられ、本調査においても正の相関が示された。

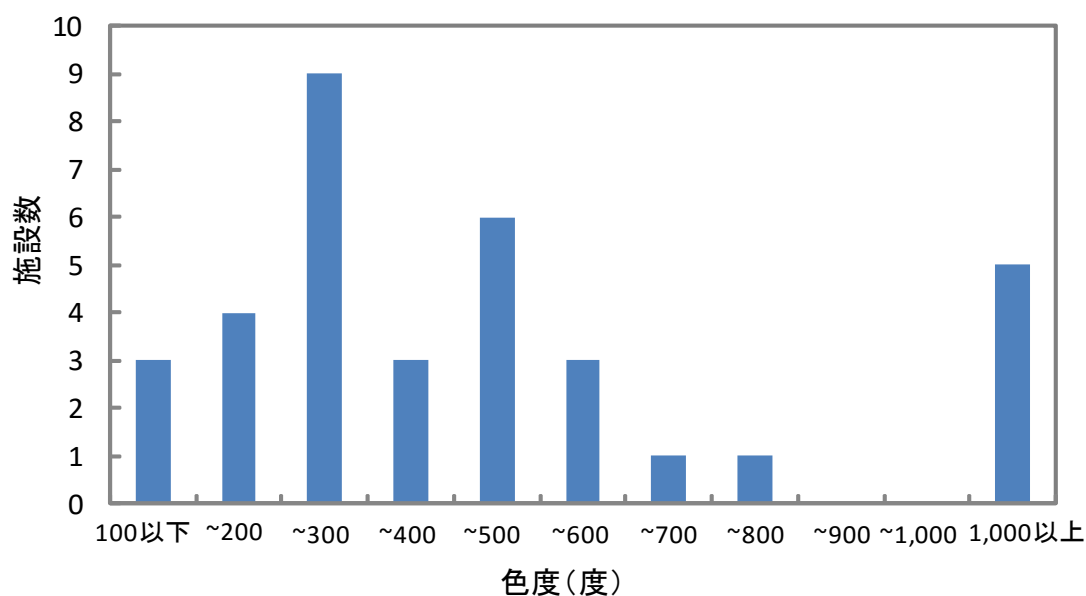


図 2.3-2 活性汚泥処理水の色度の分布

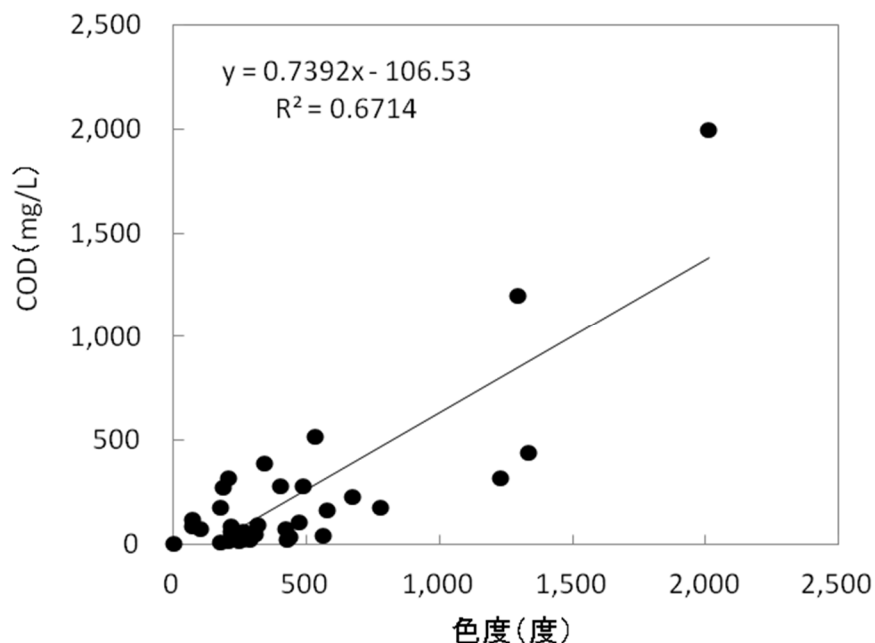


図 2.3-3 色度と COD の関係性

硝酸性窒素等に関しては、原水で $388 \pm 394 \text{mg/L}$ 、活性汚泥処理水では $184 \pm 221 \text{mg/L}$ であった。このうち活性汚泥処理水の硝酸性窒素等の範囲は $0.4 \sim 795.1 \text{mg/L}$ であり、ばらつきはあるものの調査時点の暫定基準である 900mg/L （平成 25 年 6 月末日まで）を超過している施設はなかった（図 2.3-4）。また、調査施設の 51.4% は 100mg/L 未満であったことから、現状でも一般基準をクリアしている施設は半数近くあるといえる（表 2.3-2）。一方、 100mg/L を超過した施設のうち、 600mg/L 未満の施設は 40.0% であった。調査時点でも計 91.4% の施設で現在の暫定基準はクリアされていることが示された。

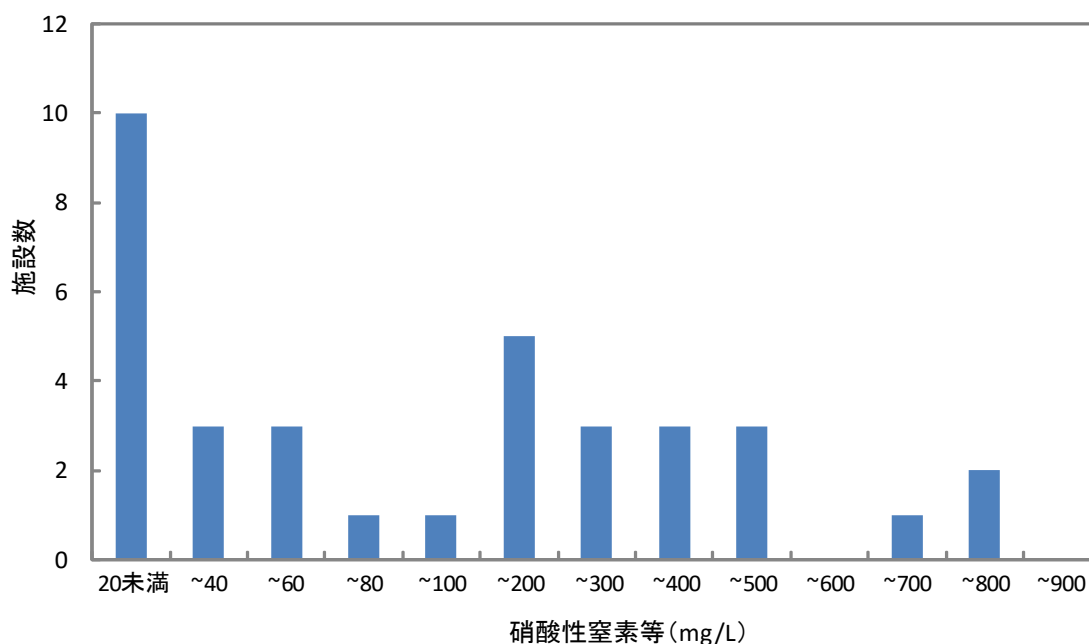


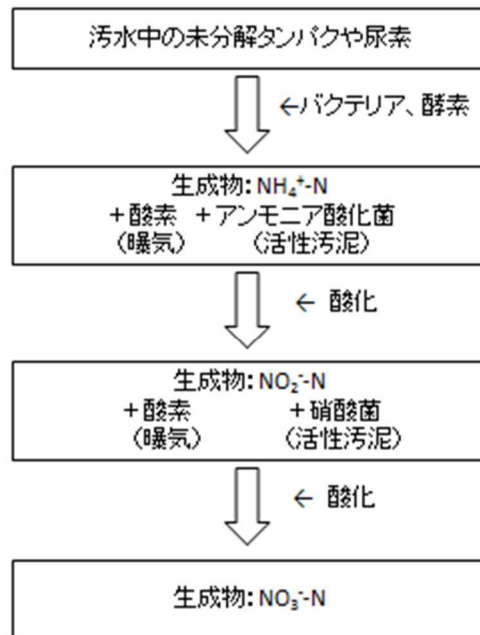
図 2.3-4 活性汚泥処理水の硝酸性窒素等の分布

表 2.3-2 活性汚泥処理水の硝酸性窒素等の濃度別内訳

調査結果		施設数	割合(%)
		35	-
硝酸性窒素等	100mg/L未満	18	51.4
	100mg/L以上	17	48.6
	うち、100mg/L以上 600mg/L未満	14	40.0
	うち、600mg/L以上	3	8.6

硝酸性窒素等を構成する成分である $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の原水濃度は、それぞれ $927\pm 969\text{mg/L}$ 、 $0.96\pm 1.1\text{mg/L}$ および $17\pm 32\text{mg/L}$ であり、汚水処理施設に流入する汚水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は高いことが伺える。一方、活性汚泥処理水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は、それぞれ $176\pm 411\text{mg/L}$ 、 $29\pm 87\text{mg/L}$ および $84\pm 161\text{mg/L}$ であり、処理過程で $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は減少するものの、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ と $\text{NO}_3^-\text{-N}$

は増加する傾向が示された。この水質変化は、曝気による好氣的処理過程に起因すると考えられる。汚水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ はアンモニア酸化菌により $\text{NO}_2^-\text{-N}$ へ酸化され、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ は硝酸菌により最終酸化物である $\text{NO}_3^-\text{-N}$ まで酸化されることが知られている¹⁰⁾ (図 2.3-5)。アンモニア酸化菌や硝酸菌は一般に硝化細菌と称され、これらは硝化細菌による一連の硝化作用が働いたと考えられる。また、活性汚泥処理水の $\text{NO}_2^-\text{-N}$ と $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は、放流および圃場還元している施設の間でその平均値に大きな差は見られなかったが、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ に関しては圃場還元している施設の方で大幅に高い値 (325mg/L) が検出された。圃場還元している施設では、処理過程で十分な硝化が得られていないと推測される。これら施設で検出された $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の値を硝酸性窒素等の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ に 0.4 を乗じたもの) に換算したところ、放流している施設では $18\text{mg/L} \times 0.4$ で 7.2mg/L 、一方圃場還元している施設では $325\text{mg/L} \times 0.4$ で 130mg/L となり、この時点で一般基準を超過していることとなる。活性汚泥処理水に残存する $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が高い場合、硝酸性窒素等を増加させる要因になることが示唆された。硝酸性窒素等の低減対策を講じる上では、汚水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ を処理過程でしっかり硝化させることが重要と考えられる。



資料: 農文協編「畜産環境対策大辞典」

図 2.3-5 処理過程における窒素変化

活性汚泥処理水に含まれる T-N、T-P は、それぞれ $520 \pm 1,395 \text{ mg/L}$ 、 $110 \pm 311 \text{ mg/L}$ であり、田邊ら¹⁾の調査結果よりも大幅に含有量は高かった。T-N に関しては、一般基準未満は 15 施設あり、全体の 40% 程度であった (図 2.3-6)。一方、T-P では一般基準未満は 6 施設しかなく、およそ 80% の施設で超過していることが示された (図 2.3-7)。汚水中の T-P は、処理過程において活性汚泥の体内に取り込まれ除去されることが知られているが、その取り込み量は 60~80% 程度とされている¹¹⁾。取り込まれない分は処理水とともに排出されるが、調査結果からもその量は少なくないと推測された。また、T-N、T-P が $1,000 \text{ mg/L}$ 以上あった施設も少数ながらあり、施設ごとに含有量の幅は大きいことが示された。なお、前章にも記したが、この排水基準の遵守が必要な農家は限定されるため、多くの農家で

は現状の維持管理で処理が継続すると考えられる。ただし、今後の基準強化等により必要に迫られた場合は、既存の汚水処理施設だけでは低減が難しいことも明らかであり、何らかの対策を講じなければならない。

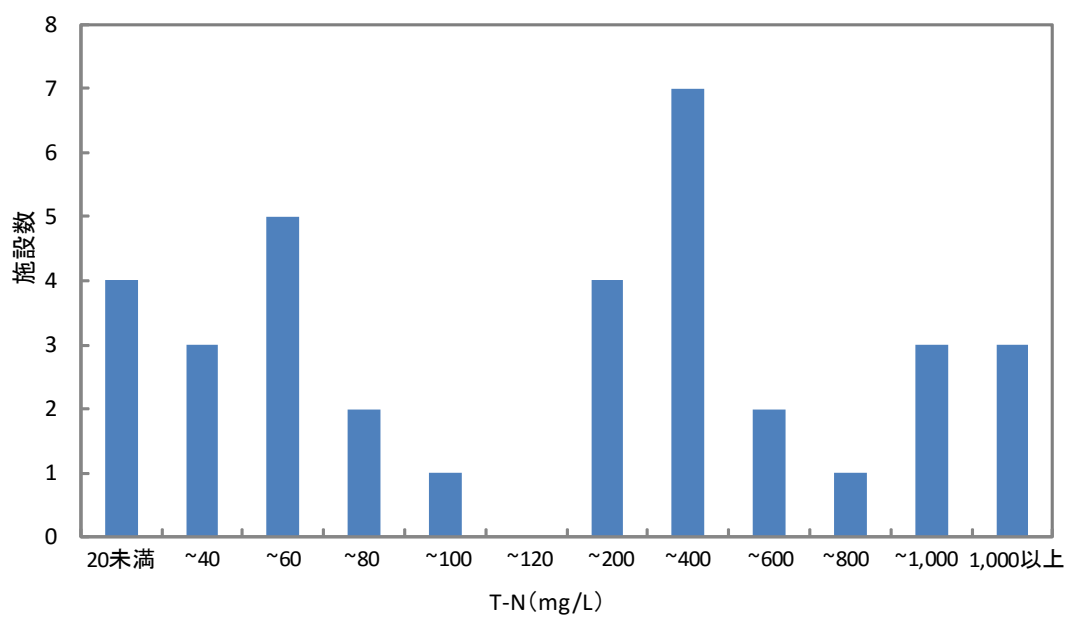


図 2.3-6 活性汚泥処理水の T-N の分布

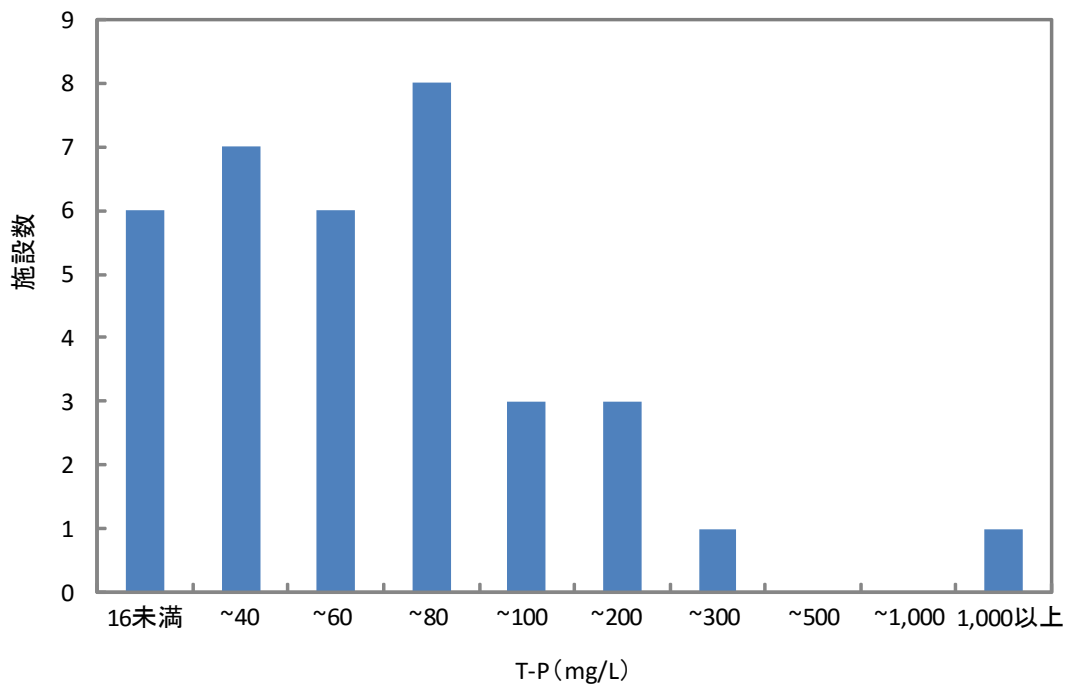


図 2.3-7 活性汚泥処理水の T-P の分布

水質汚濁防止法で規制されている pH の範囲は 5.8～8.6(ただし、海域を除く) であるが、本調査での活性汚泥処理水の pH の範囲は 1.7～8.9 であり、2 施設を除いては排水基準以内であった(図 2.3-8)。

排水基準を満たすことができなかった 2 施設は、いずれも活性汚泥処理水を液肥として利用している施設であったが、このうち 1 施設の pH は 1.70 で極度の酸性に傾き、もう 1 施設は 8.90 でアルカリ性に偏っていた。活性汚泥処理水が酸性化した施設の硝酸性窒素等は 729.6mg/L であり、この内訳は $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 220.0mg/L、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$: 1.6mg/L、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$: 640.0mg/L であった。この施設では、硝化がかなり促進され $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の蓄積量が高まったことで水質が酸性化したと考えられる。汚水処理施設の運転管理において、曝気処理は重要な工程であるが、過剰な曝気は水質の酸性化を招き、活性汚泥の生

育環境を変化させる恐れがあるため注意が必要である。一方、アルカリ化した施設の硝酸性窒素等は 795.1mg/L であり、この内訳は $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 1,970.0mg/L、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$: 0.4mg/L、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$: 6.7mg/L であった。この施設では硝化がほとんど起こらず、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の蓄積量が多かったため水質はアルカリ性に偏ったと考えられる。このような曝気不足の状況下では、BOD などの汚濁成分に対しても十分な効果が発揮されない恐れがある。適正 pH を保持する上でも、污水处理施設の適切な維持管理は重要である。

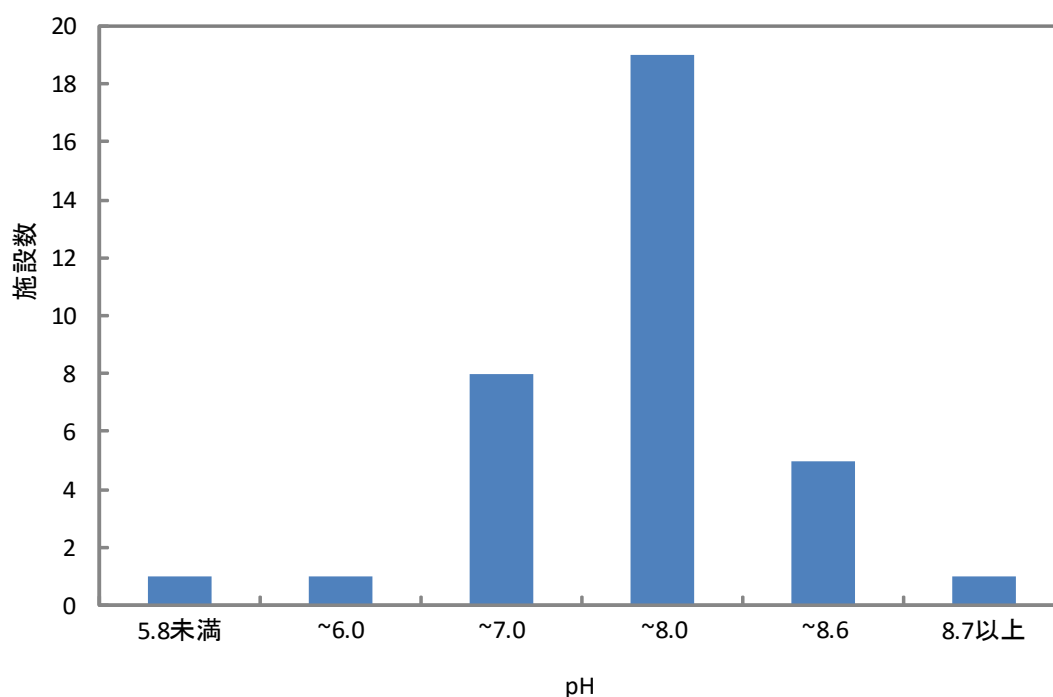


図 2.3-8 活性汚泥処理水の pH の分布

2.4 本章のまとめ

今回調査した施設のうち、放流している施設ではいずれも水質汚濁防止法が遵守されており、適切な污水处理管理が行われていた。

一方、圃場還元している施設では、処理過程で汚濁成分の残存が比較的高い場合が多かった。放流しない限りは法的に問題がなく、むしろ窒素やリンが高い排水は液肥として適当かもしれない。ただし、このような排水の継続した施用は環境汚染を招く要因となり、それが原因で近隣からの苦情問題に発展する恐れもあることから注意が必要である。

また、調査した水質項目のうち、色度に関しては活性汚泥処理水にかなり残存していることが明らかとなった。調査施設の色度の平均は 528 度であり、目標とする 100 度を大きく上回っていた。仮に、100 度以下にまで低減する場合は、80%程度の除去性能が要求されることとなる。ただし、この着色原因物質は微生物分解を受けにくいことから、これ以上の低減を望むことは現状の施設では非常に困難と推測される。一方、着色残存は汚水処理問題の中でも苦情に発展しやすい項目である。必要な場合は、着色低減が図れる装置等を汚水処理施設に追加設置して対応せざるを得ないと考えられた。

暫定基準が適用されている項目のうち、養豚農家への影響が大きいとされる硝酸性窒素等に関しては、現状では半数の施設で一般基準を達成できていないことが示された。調査施設の硝酸性窒素等の平均は 184mg/L であり、一般基準を目標とした場合はさらに半分程度の窒素除去が要求される。活性汚泥処理水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が高い施設では、硝化を促進する取り組みが重要となるが、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ と $\text{NO}_3^-\text{-N}$ が高い場合は窒素ガスへの還元（脱窒工程）が図れる施設等に整備する必要がある。

T-N、T-P に関しても同様に、汚水処理施設の適切な維持管理で対応できない場合は、低減が図れる施設へ改善する必要がある。ある

いは、既存施設への負荷を軽減させることで対応する手段もあるが、施設の規模拡大には多大な費用を要する上に、1戸あたりの飼養頭数が増加傾向にある現状では対応できる農家は限られる。T-Nにおいては、硝酸性窒素等と同様に脱窒工程を上手く活用して対応を図ることとなるが、T-Pの低減には専用の処理装置が新たに必要となる。また、T-Pを一般基準未満まで低減する場合、調査結果の値を基とすると約85%の除去性能が必要であり、高い性能を有する装置等を導入しなければならない。

以上のことから、放流している施設に限れば適切な汚水処理が行われていたが、それでも色度や硝酸性窒素等、T-N、T-Pに関しては今後の規制状況によってはその低減対策に問題を抱える。既存施設での対応が限界な場合は、対応可能な高度処理を導入せざるを得ないが、これら複数の項目すべてに対応できる技術の導入は施設の複雑化に加えて、高額な負担が強いられることとなる。排せつ物処理では基本生産性が得られないことから、ここに多額の資金を投入することは経営上現実的ではない。今後の規制強化を見据えて、安価で実用的な施設整備および技術開発に早急に取り組むことが重要である。

第2章の参考文献

- 1) 田邊眞，川村英輔，倉田直亮（2005）家畜用浄化槽処理水中の環境汚染物質実態調査．神奈川県畜産研究所研究報告 90, 46-49.
- 2) 和木美代子，安田知子，福本泰之，黒田和孝，坂井隆宏，鈴木直人，鈴木良地，松葉賢次，鈴木一好（2010）養豚廃水の活性汚泥処理施設から排出される窒素の特性．水環境学会誌 33(4), 33-39.

- 3) 須藤立，大林康信，井上雅美，矢萩久嗣（2015）畜舎排水処理施設における汚水中の硝酸性窒素等除去の検討．茨城県畜産センター研究報告 47, 1-3.
- 4) 環境省水・大気環境局水環境課（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；[2016年8月31日引用]．Available from URL:
<http://www.env.go.jp/press/files/jp/29578.pdf>
- 5) 農林水産省大臣官房統計部生産流通消費統計課（2014）平成26年畜産統計調査．農林水産省，東京．
- 6) 杉本清美，長谷川輝明，山下恭広，田中康男（2013）千葉県内養豚場における汚水処理施設の実態調査．千葉県畜産総合研究センター研究報告 13, 77-78.
- 7) 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修（1997）下水試験方法．日本下水道協会，東京．
- 8) 脇屋裕一郎，松尾孝弘，坂井隆宏（2005）砂濾過槽とオゾンを利用した汚水処理水脱色技術の開発．農業施設 35 (4), 205-210.
- 9) 渡辺輝夫，市来秀之，道宗直昭（1997）紫外線酸化法による畜舎排水の脱色技術．九州農業試験場彙報 59, 146.
- 10) 農文協編（1995）畜産環境対策大事典．農山漁村文化協会，東京．
- 11) 中村作二郎（2003）養豚場の廃水処理－浄化槽の設計・日常管理とトラブルシューティング．ベネット，東京．

第3章 非晶質ケイ酸カルシウム水和物を利用した養豚排水の脱色、リン除去、消毒の同時処理技術の開発に関する研究

3.1 ラボスケール試験

3.1.1 緒言

排水中の着色成分を低減させる主要な技術には、活性炭吸着法、オゾン酸化法、紫外線（UV）酸化法、黒ボク土吸着法および機能膜法がある。この中でも、活性炭吸着法やオゾン酸化法は既に技術が確立されており、多くの分野で利用されている。以下に、各技術の概要と畜産排水への適用に関するメリット・デメリットについて述べる。

活性炭吸着法とは、活性炭に排水を通して着色成分を吸着させる方法である。活性炭は疎水性の非晶質な多孔性物質であり、 $800\sim 2,000\text{m}^2/\text{g}$ の大きな比表面積と直径 $1\text{nm}\sim$ 数十 nm の細孔を多く有することが特徴で、希薄な濃度の有機物、着色成分および臭気成分などの除去に有効とされている¹⁻³⁾。しかしながら、畜産排水は分子量の大きな有機物を含むため効率的な吸着が望めない上に、吸着能力が低下した活性炭の交換に要する費用が高いことが導入の妨げとなっている⁴⁾。

オゾン酸化法で使用されるオゾンは酸素の同素体であり、強い酸化力を利用した酸化分解により、脱色、脱臭、消毒などの効果を発揮することが知られている^{1,5)}。畜産排水においてもオゾンを利用した脱色効果が確認されており、落合ら⁶⁾は活性汚泥処理水をオゾン酸化処理することでほぼ無色まで着色を低減できることを報告し

ている。稲葉⁷⁾もオゾン酸化処理により高い脱色効果を確認しているが、同時に有機物や $\text{NO}_2\text{-N}$ が多い排水では脱色性が劣ることを報告している。この点に関しては、曝気処理の段階で BOD や $\text{NO}_2\text{-N}$ を十分低減させることに留意する必要がある。また、最近ではオゾンの処理効率を向上させるために、マイクロバブル（微細気泡）を利用した脱色技術が確立されている⁸⁾。オゾンの利用は、脱色効果が高く、消毒も図れるため優れた技術ではあるが、設置費やランニングコストが高額となり畜産分野での導入は容易ではない。

UV 酸化法とは、UV と酸化剤である過酸化水素を併用して、酸化力の高い物質を生成し酸化脱色する方法である⁹⁾。この方法は廃棄物処理の心配がなく、かつコンパクトな装置で活性汚泥処理水の脱色が可能である。ただし、一般に販売されている 35% 過酸化水素（劇物）は取り扱いに注意が必要なことから、畜産では利用しにくいことが指摘されている¹⁰⁾。

一方、低コストな脱色技術として黒ボク土吸着法が開発されている¹¹⁾。この方法は、黒ボク土が排水中の着色を吸着する性質に着目したもので、脱色処理と同時に BOD や COD の除去効果も確認されている。管理も容易であるため畜産向けの技術といえるが、污水处理施設での処理が安定しない場合は土壌の目詰まりを発生させる懸念がある。これを防ぐために、前処理として塩化第二鉄による凝集沈殿処理と組み合わせる手法も検討されているが、能力を長期間維持するためには土壌の入れ替えを頻繁に行う必要がある。他にも安価な方法として、富谷ら¹²⁾により炭化パルプスラッジを利用した脱色処理が報告されている。資材コストは活性炭の 1/1000 以下と経済的メリットは大きいですが、脱色および浄化処理能力に持続性がな

く課題が多いことが指摘されている。飽和塩水を電気分解して得られた塩素類を含む電解水を活性汚泥処理水に添加し、塩素類の酸化力で着色成分を分解する技術もある¹³⁾。飽和塩水の原料には安価なリサイクル塩が使用可能であるが、処理前の色度が200度以上ある場合は処理能力が低下するとされている。我々が実施した養豚汚水処理施設の実態調査¹⁴⁾によると、活性汚泥処理水の色度は平均で528度であった。色度が高い場合が多い養豚排水では適用が困難と思われる。

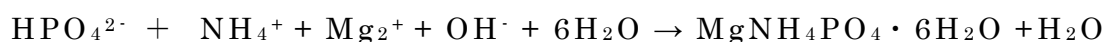
現状では畜産には不向きであるが、機能膜法として逆浸透膜を利用した手法もある。逆浸透膜を利用することで、色度や窒素、リンなどの各種塩類の除去が可能となり、処理後の水は畜舎洗浄などに再利用できるため導入メリットは大きい。ただし、膜が高価である上に、汚水処理では目詰まりしやすいことから定期的な薬品洗浄が必須となる^{10,15)}。

以上のことから、畜産分野において脱色技術を広く普及させるためには、維持管理の省力化に加え、コスト面の改善が重要である。

次に、排水中のリン除去技術では凝集沈殿法が一般的に広く利用されている。この方法は、リン酸イオンと多価陽イオンが結合した化合物が水に不溶性であることを利用したもので、①石灰凝集沈殿法（カルシウムを凝集剤として、リン酸との不溶性化合物であるヒドロキシアパタイトを形成させ除去する方法）、②金属塩凝集沈殿法（アルミニウムや鉄などの金属イオンとリン酸を反応させて除去する方法）、③鉄凝集沈殿法（鉄の化合物を凝集剤としてリン酸を除去する方法）がある¹⁶⁾。凝集沈殿法は主に工業排水で利用されているが、畜産排水でもアルミニウムや鉄などの無機凝集剤を使用した方

法が一部で採用されている。ただし、処理後の凝集汚泥が多量に発生するにもかかわらず、金属イオンを含んだ汚泥は肥料への再利用に適さない¹⁵⁾。特に、近年ではリン鉱石価格が急騰したこともあり、枯渇性資源であるリンの重要性は増している。資源確保の観点からも、除去したリンを回収し再利用できる技術が求められている。

回収したリンの肥料利用も視野に入れた技術として、リン結晶化法の一つである MAP 法（排水中のリン酸イオンとマグネシウムイオン、アンモニウムイオンを弱アルカリ性の条件下で、リン酸マグネシウムアンモニウム六水和物（MAP）の結晶として回収する方法）の研究が進められている¹⁷⁻²¹⁾。MAP 法の反応式は以下のとおりである。



この結晶は比重が高いため、沈澱分離により容易に回収が可能である。また、回収した MAP は肥料として重要なリン、マグネシウム、アンモニウムを含んでいることから、農地へ還元できるメリットがある。既に下水道分野では、余剰汚泥の消化脱離液中のリン除去技術として MAP 法が導入²¹⁾されており、そこで回収された MAP は既存のリン酸質肥料と同等と評価されている²²⁾。畜産では、MAP を促すためのマグネシウム添加量の調整が難しいことや、弱アルカリ性を保持するためのアルカリ剤（水酸化カルシウムなどの劇物）の取り扱い、およびそれらを維持するためのランニングコストが導入にあたっての従来課題とされてきた²³⁾。これに対して、Suzuki ら^{18,19)}は養豚排水中にマグネシウムを添加せずとも MAP 反応を形成できる可能性を指摘し、さらにはアルカリ剤を添加しなくても通気により排水中の pH を上昇させることで簡易に対応できることを

報告している。現在は畜産でも実用化に向けた取り組みが進められ、川村ら²⁰⁾により塩ビ管を用いた簡易型 MAP 回収装置が開発されている。今後、リン回収効率やコスト面などの課題がクリアできれば畜産分野への導入も可能と考えられる。

さらに、下水道分野では消化汚泥脱離液からのリン回収資材として、非晶質ケイ酸カルシウム水和物資材（CSH）の利用も検討されている²⁴⁾。この資材は、金属表面処理剤などに用いられるフッ化物を生成する過程で副産物として発生する非晶質シリカに、消石灰を配合し合成したアルカリ性資材である。多孔質で比表面積が大きいことが特徴で、リンとカルシウムの不溶性化合物であるヒドロキシアパタイトとしてリンを吸着する能力に優れている。畜産分野でこの資材を用いた処理技術の検討事例として、Yamashita ら²⁵⁾の報告がある。Yamashita らは畜産排水仕様に改良した CSH（以降、CSH-lime と称す）を用いて、活性炭および塩化第二鉄、硫酸アルミニウムとの比較試験を実施したところ、リン除去の他にも脱色、大腸菌群の消毒に対して高い性能を有することを確認している。また、処理に伴い発生する汚泥量が少ない点もメリットである。ただし、これらの効果を発揮するのに有効となる所要添加量は 0.5wt/v% 程度（排水 1m³ を処理するのに、乾物重量で 5kg 程度）とされ、資材コストが高くなる恐れがある。

上記のように、脱色およびリン除去に関しては既存の污水处理施設のみですべてに対応することは難しい。また、既に確立されている技術を組み合わせて適用する選択肢もあるが、単独処理でもコストが高いことから、複数の技術を適用させるのは極めて困難である。

そこで、本研究では畜産排水に適用可能で、複数の処理効果を同

時に発揮できる簡易技術を目指して、CSH-lime の活用に着目した。ただし、現状では所要添加量が多いことが指摘されていることから、より少ない添加量で排水中の脱色、リン除去および消毒に効果的な CSH 資材を開発することが望ましい。本章では処理効果が高いと思われる資材を各種作製し、既存資材との選定試験を実際の処理を想定したフローの小型装置により行ったので、その詳細を以下に述べる²⁶⁾。

3.1.2 材料および方法

3.1.2.1 資材

排水中の処理効果を効率的に高める資材として、CSH-lime とは原料および成分比の異なる M-CSH-lime を新たに作製した。

CSH-lime の製法は、非晶質シリカ 100g を 0.5wt% の NaOH 水溶液 1460g に添加し、70℃ で 1 時間溶解して得られたシリカ溶解液に消石灰を 80g 加え、70℃ で 1 時間攪拌することで合成する。これに対して、M-CSH-lime は、600℃ で 1 時間焼成した珪藻土 12g を 0.5wt% の NaOH 水溶液 1150g に添加し、70℃ で 1 時間溶解して珪藻土中のシリカを溶解させた。そこで得られたシリカ溶解液に酸を添加し、pH10.5 に調整して、アルミニウムや鉄などの不純物を沈殿除去した後、消石灰を 100g 加え、70℃ で 1 時間攪拌し合成した。

供試資材には CSH-lime、M-CSH-lime の他に、比較として珪藻土消石灰混合物（珪藻土は非晶質ケイ酸を含有）と、これら 3 種類の資材に共通に含まれる成分である消石灰の合計 4 種類を用いた。珪藻土消石灰混合物は、珪藻土（可溶性シリカ）63g と消石灰 37g

を混合することにより調製した。

各資材の Ca 濃度は、CSH-lime : 35%、M-CSH-lime : 60%、珪藻土消石灰混合物 : 20%とした。なお、CSH-lime、珪藻土消石灰混合物および消石灰は水中で沈降しやすいが、M-CSH-lime は粒子が微細なため比較的沈降し難く、水中で分散すると乳白色のスラリー状になることが特徴である。

3.1.2.2 実験装置

実験装置は、資材添加により脱色、リン除去および消毒を図る反応槽（直径 8cm、有効空塔容積 6.2L）と、資材添加によりアルカリ化した流出水を炭酸ガスで中和する中和槽（直径 10cm、有効空塔容積 7.9L）、処理に使い終わった資材を回収する固液分離槽を組み合わせた（図 3.1.2.2-1）。

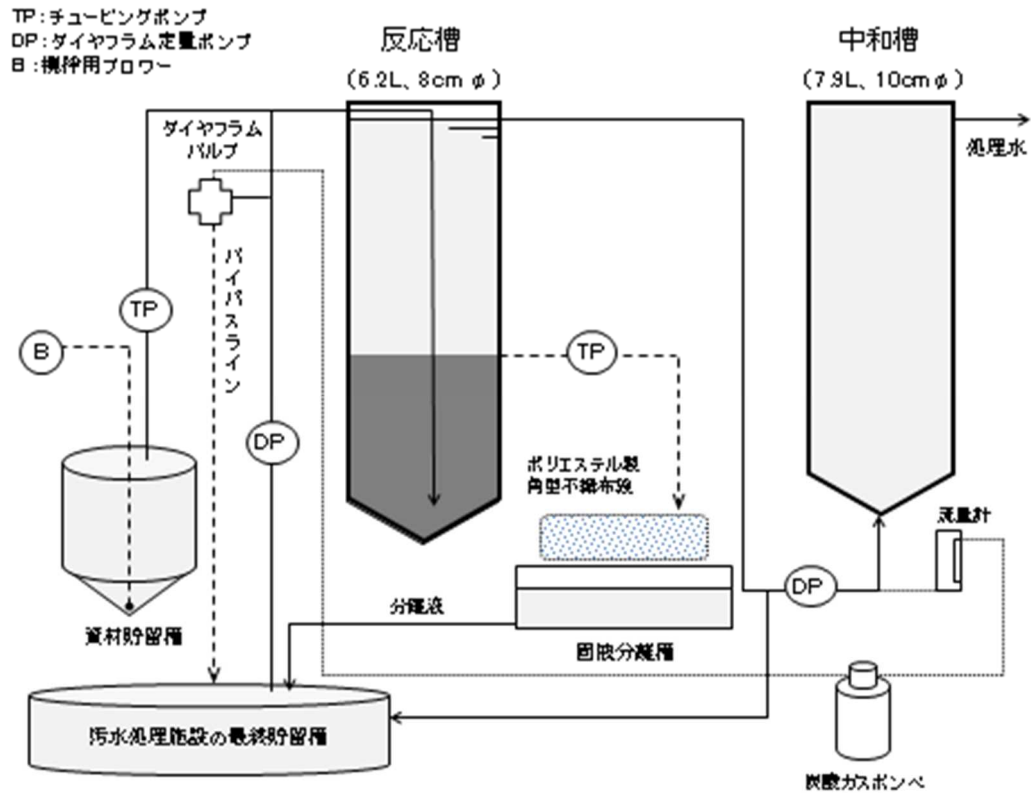


図 3.1.2.2-1 小型装置の概要

試験の原水には、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（以降、農研機構畜産研究部門と称す）の畜舎排水（牛舎、豚舎、鶏舎に由来）の活性汚泥処理水を使用した。

処理の流れは次のとおりである。汚水処理施設の最終沈殿槽に滞留している原水を、ダイヤフラム定量ポンプで反応槽に 0.8～3.9L/時間で連続流入させた。資材は上水中に懸濁させて資材貯留槽に投入し、ブローア攪拌により常時均一化させた。ただし、曝気による空気が資材送液ライン内に混入することを防ぐため、液吸引口には浮きを取り付け、水面付近からチュービングポンプを用いて反応槽に 0.01～0.82wt/v%（排水 1m³あたり乾物重量で 0.1～8.2kg 添加）の割合で連続添加した。反応槽の有効空塔容積あたりの水理的滞

留時間（HRT）は 1.6～5.3 時間で、反応槽の下部から原水と資材を通水させ、反応後の液を上部から流出させた。

反応槽からの流出水の一部は、ダイヤフラム定量ポンプを用いて中和槽へ 13.4～21.6 時間の HRT で流入させた。中和槽の下部から炭酸ガスを吹き込むことで中和手法について検討した。なお、炭酸ガスボンベが空になった場合に高アルカリ性の流出水が放流されることを防ぐため、原水注入ラインにバイパスラインを分岐させ、炭酸ガスと接続したガス圧式ダイヤフラムバルブを取り付けた。これにより、ポンベ圧力の低下時にはバルブが開放され、原水がバイパスラインに流れ出ることで、反応槽への流入を中断するシステムとした。

反応槽に沈積した使い終わった資材は、流入する原水と資材の接触時間を十分に取れるように、反応槽の下部ではなく沈積高 50cm 位置から、チュービングポンプで 4 時間ごとに 1 分間引き抜き、ポリエステル製角形不織布袋に流入させて固液分離を行うことで回収した。

装置の運転は、2011 年 6 月 3 日から 2011 年 8 月 2 日までの 61 日間行った。

3.1.2.3 実験方法

3.1.2.3.1 各資材の性能評価

CSH-lime、消石灰、珪藻土消石灰混合物および M-CSH-lime を用いた試験を、試験開始からそれぞれ順次、19 日間、10 日間、11 日間および 21 日間行った（図 3.1.2.3.1-1）。

各資材はスラリー状にして反応槽に流入させるため、水 40L に対して CSH-lime は 2.06kg (含水率 51.4%)、消石灰と珪藻土消石灰混合物は 1.0kg(絶乾状態)、M-CSH-lime では 4.56kg(含水率 78.0%) をそれぞれ溶解させて、資材濃度を 2.5% (乾物換算) に調整した。また、確実に分散できるように、資材はあらかじめ目合い 0.15mm の篩に通すことで塊状物を除去した後に水中に懸濁させた。

CSH-lime では、原水の流入量 27.0~31.7mL/分に対して 1.2~9.9mL/分で反応槽へ連続添加した。反応槽の HRT は 2.5~3.6 時間で、原水の流入量に対する CSH-lime の添加率 (乾物換算) は 0.04~0.71wt/v% であった。

消石灰では、原水の流入量 29.6~34.5mL/分に対して 2.2~8.0mL/分で連続添加した。反応槽の HRT は 2.4~3.1 時間で、原水の流入量に対する消石灰の添加率 (乾物換算) は 0.08~0.47wt/v% であった。

珪藻土消石灰混合物では、原水の流入量 14.0~26.6mL/分に対して 1.8~6.0mL/分で連続添加した。反応槽の HRT は 3.7~5.2 時間で、原水の流入量に対する珪藻土消石灰混合物の添加率 (乾物換算) は 0.07~0.82wt/v% であった。

M-CSH-lime では、原水の流入量 18.5~65.0mL/分に対して 0.3~3.8mL/分で連続投入した。反応槽の HRT は 1.6~5.3 時間で、原水の流入量に対する M-CSH-lime の添加率 (乾物換算) は 0.01~0.31wt/v% であった。

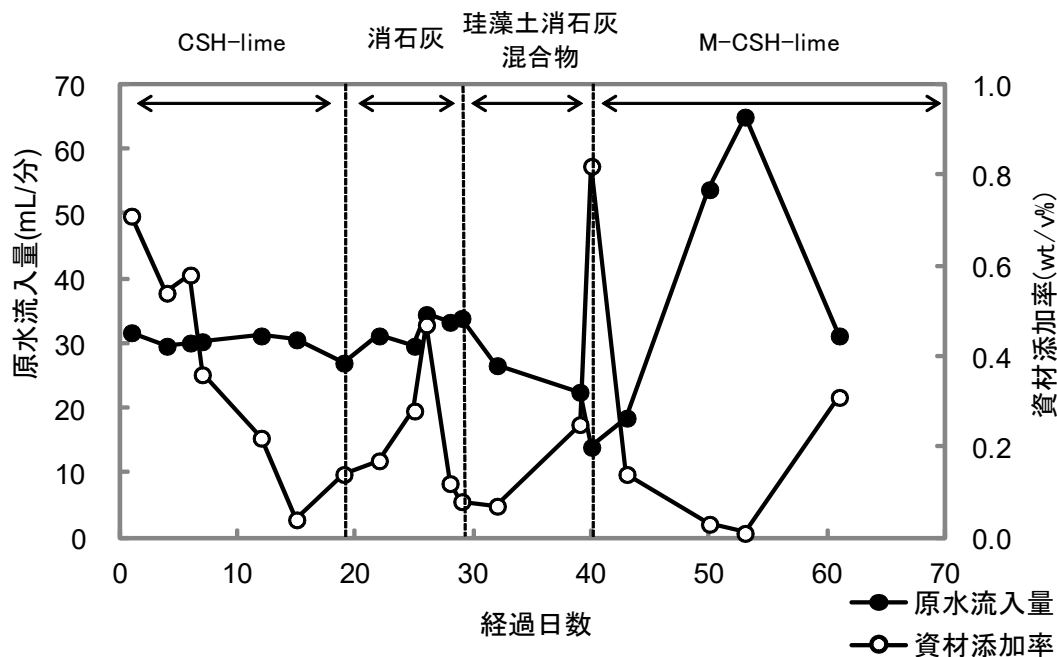


図 3.1.2.3.1-1 試験期間中の各資材の添加率と原水流入量の経時変化

3.1.2.3.2 中和手法の検討

中和槽への流入量 6.1～9.8mL/分に対して、炭酸ガスを 2.2～16.8mL/分の範囲で吹き込んだ。この条件下で、炭酸ガスによる中和前後の pH を測定した。

3.1.2.4 分析方法

pH はガラス電極法により、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ はイオンクロマトグラフ (IC-2010 ; 東ソー、東京) により測定した。色度は下水試験方法²⁷⁾ に準じて、孔径 0.45 μm のフィルターでろ過した後に分光光度計 (UVmini-1240; 島津製作所、京都) を用いて測定した。なお、色度は公定の標準液を用いた検量線により、吸光度 ($\lambda=390\text{nm}$) から

求めた。大腸菌群数は、ペトリフィルム培地（大腸菌群数測定用 CC プレート；住友スリーエム、東京）を用いて、35℃の恒温で24時間経過後に計測した。なお、前処理として塩酸で中和処理を行った。

3.1.3 結果および考察

3.1.3.1 脱色性能

原水の色度は115.3～137.5度であり、各資材を添加することで、処理後の色度は11.4～94.9度まで低減した（表3.1.3.1-1）。このうち、CSH-lime、M-CSH-limeおよび消石灰では、添加率の増加に伴い脱色効果も上昇し、添加率0.31～0.47wt/v%で脱色率は85%以上を示した（図3.1.3.1-1）。なかでも、M-CSH-limeは添加率0.14wt/v%で75.7%の低減効果が得られたことから、CSH-limeおよび消石灰と比較して添加量に対する脱色性能が高いことが示された。一方、珪藻土消石灰混合物では、添加率を0.82wt/v%まで上げてても脱色率は39.0%までしか上昇せず、選定資材の中では一番除去能力は低かった。この脱色については、着色原因となるフミン質などの生物難分解性物質が吸着および凝集によって除去されたと推定された。

表 3.1.3.1-1 反応槽と中和槽への流入水および流出水の水質性状

	pH	色度 (度)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	大腸菌群数 (CFU/mL)
原水	7.4～7.8	115.3～137.5	18.0～27.2	25～550
反応槽からの流出水				
CSH-lime	9.1～11.8	11.4～76.9	0～0.4	0～12
M-CSH-lime	8.1～11.8	19.1～92.0	0～9.6	0～18
珪藻土消石灰混合物	8.3～8.6	83.3～94.9	2.1～5.0	4～10
消石灰	9.1～11.7	14.2～84.2	0～3.2	0～16
中和槽からの流出水	6.2～7.8	-	-	-

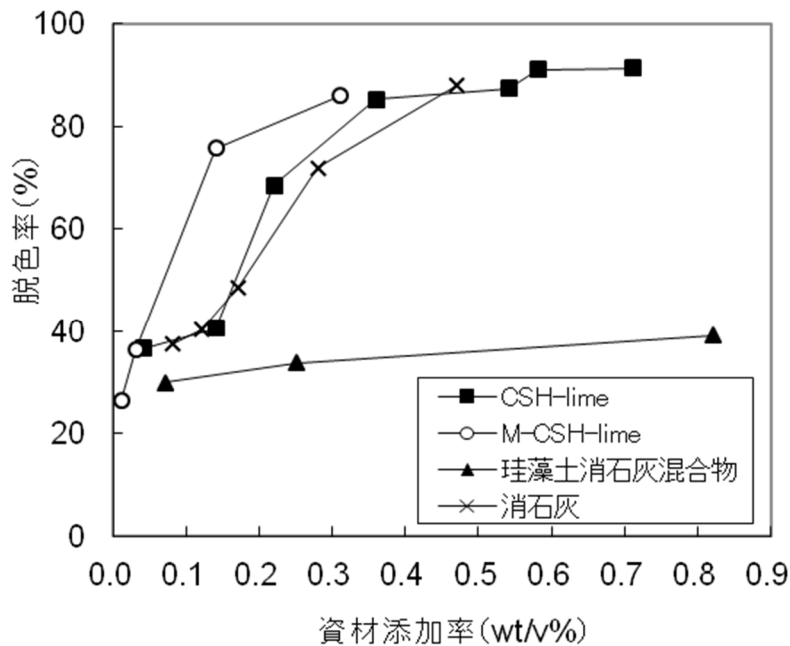


図 3.1.3.1-1 脱色率と資材添加率の関係

3.1.3.2 リン除去性能

原水の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は 18.0~27.2mg/L であり、各資材の添加により 9.6mg/L 以下まで低減した（表 3.1.3.1-1）。特に、CSH-lime と M-CSH-lime では、添加率 0.03wt/v%程度で $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除去率は 95% 以上を示し、0.15wt/v%以上ではほぼ完全な除去が可能であった（図 3.1.3.2-1）。消石灰においても添加率 0.28wt/v%以上で除去率は 100%に達したが、CSH-lime と M-CSH-lime に比べて若干添加量を要する。一方、珪藻土消石灰混合物では、資材添加率に対する除去率が他の資材に比べて格段に低かった。なお、このリン除去に関しては、前述で記した資材のリン吸着能力に加え、溶出したカルシウムによる凝集反応により生じたと考えられる。小越¹⁶⁾ は石灰凝集沈殿処理を用いた場合、pH11 付近でリンの除去率が高くなることを報告している。Yamashita ら²⁵⁾ も CSH-lime では pH11 付近で

リン除去効果が高まることを確認している。本結果においても、
 pH11.0～11.8 で $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除去率は 100%に達したことから、高 pH
 域でのリンとカルシウムの不溶性化合物であるヒドロキシアパタイト
 の形成が推測された。

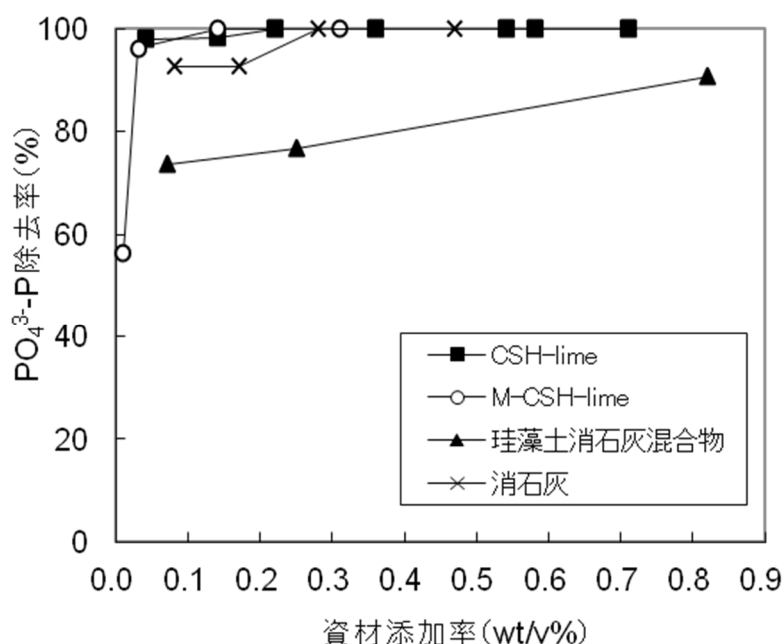


図 3.1.3.2-1 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除去率と資材添加率の関係

3.1.3.3 消毒効果

原水の大腸菌群数は 25～550CFU/mL であり、各資材の添加によ
 り 18CFU/mL 以下にまで低減した(表 3.1.3.1-1)。特に、M-CSH-lime
 ではわずかな添加量でも大腸菌群の除去効果は高く、添加率
 0.14wt/v%以上で 100%に近い除去率が得られた(図 3.2.3.3-1)。一
 方、珪藻土消石灰混合物の除去性能は、他の資材と比較して格段に
 劣っていた。

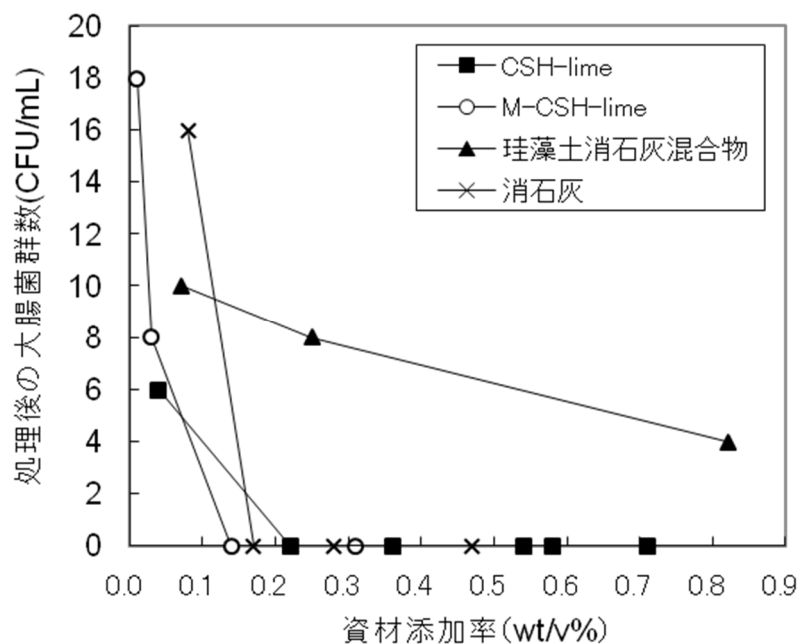


図 3.1.3.3-1 資材添加率による大腸菌群数の変動

CSH-lime、M-CSH-lime および消石灰では、添加率の増加に伴い pH は上昇する傾向にあった（図 3.1.3.3-2）。大腸菌群はアルカリ性に弱いことから、資材添加により pH が上昇したことで除去されたと考えられた。本結果からは、概ね pH10 以上で大腸菌群は除去されると推定され、大腸菌群以外にもアルカリ性に弱い病原微生物に効果が発揮される可能性が示唆された。

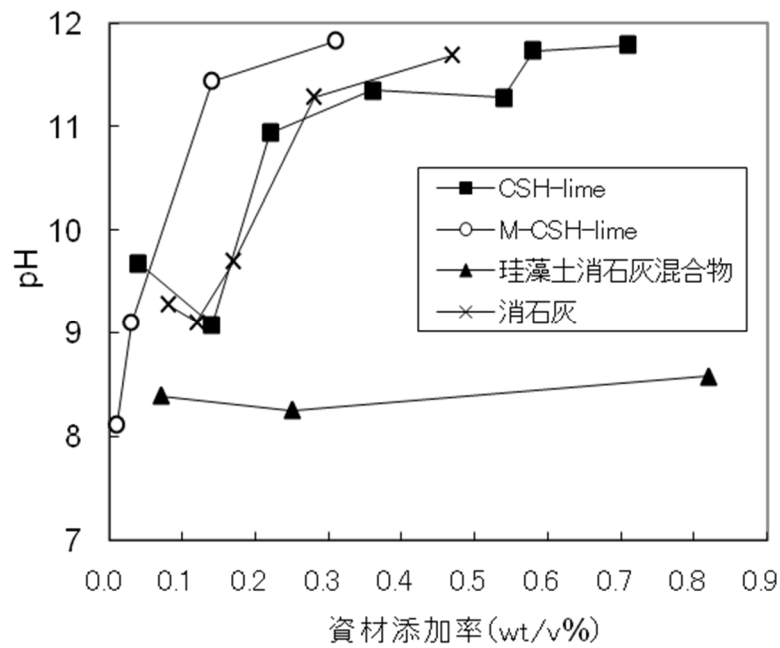


図 3.1.3.3-2 pH と資材添加率の関係

高い消毒効果が確認された CSH-lime、M-CSH-lime および消石灰に関して、処理水の大腸菌群数と色度の関係を図 3.2.3.3-3 に示した。その結果、色度 60 度以下で大腸菌群はほぼ完全に除去されることが示された。また、この状態の処理水は目視では着色が確認できなかったことから、無色に近い状態であれば確実に消毒されているといえ、現場での管理が容易になる可能性がある。

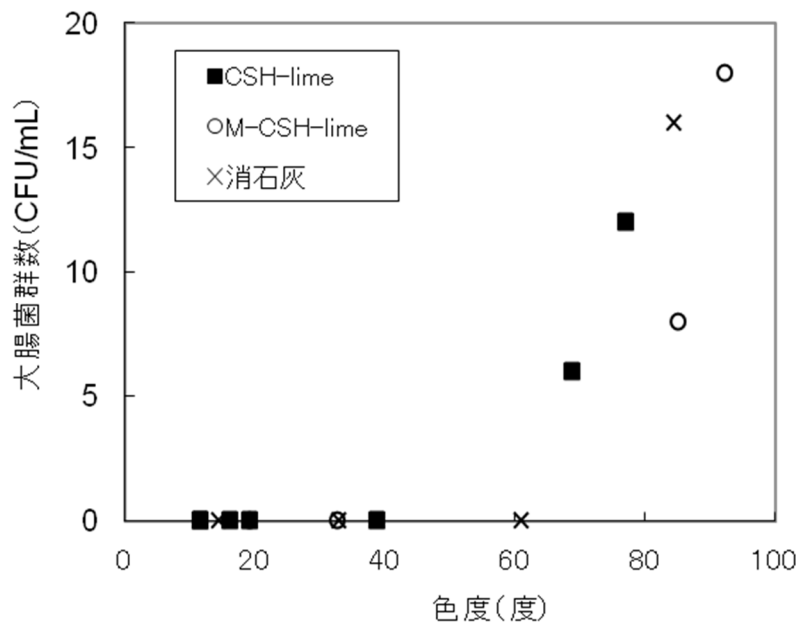


図 3.1.3.3-3 処理水における大腸菌群数と色度の関係

3.1.3.4 中和効果

反応槽からの流出水は、資材添加により pH は 8.1～11.8 まで上昇したが、炭酸ガスを吹き込むことで 6.2～7.8 まで低下した（図 3.1.3.4-1）。また、炭酸ガスの吹き込み量が pH に及ぼす影響を把握するため、中和槽への流入水 1m³ に対して炭酸ガスを 0.2～2.3m³ の範囲で吹き込みを行ったが、吹き込み量に関わらず安定的な中和が示された。このことから、炭酸ガスが過剰になっても極端な pH 低下は起こらないといえ、中和の運転管理は炭酸ガスの使用により容易になると考えられた。

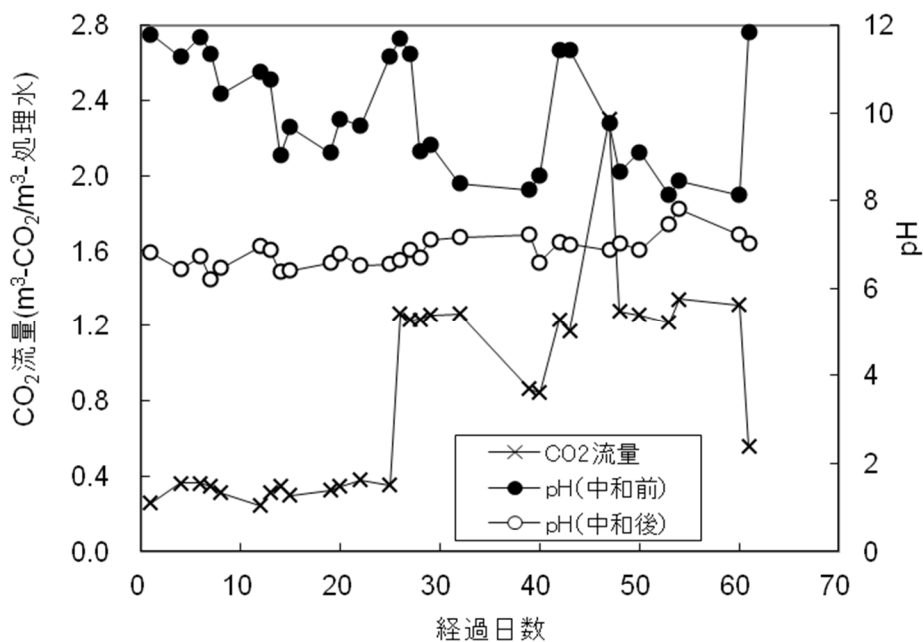


図 3.1.3.4-1 CO₂ 流量による中和前後の pH の推移

3.1.4 本項目のまとめ

今回畜産排水向けに検討した資材では、珪藻土消石灰混合物および消石灰に比べて、CSH-lime と M-CSH-lime で高い処理効果が認められ、CSH 資材の有効性が示された。その中でも M-CSH-lime は特に優れており、添加率 0.15wt/v%程度で排水中の色、リンおよび大腸菌群の低減に有効であることが示された。また、CSH 処理後の中和は、炭酸ガスを用いることで安定的に行うことが可能であった。

各資材の試験時の反応槽内上昇流速は $0.6 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{m/s}$ であったが、この流速では反応槽内で資材は沈積した状態となり、流出することはなかった。スケールアップする際は、これ以下の流速になるような流入量で運転することが望ましいと考えられる。

CSH 資材のコストについては、CSH-lime と M-CSH-lime の製造

方法は基本的に同じであるため、単位重量あたりの製造コストは大差ないと推察された。ただし、**M-CSH-lime**では**CSH-lime**に比べて処理に伴う所要添加量が少ないことから、ランニングコスト面で有利と考えられる。

以上をふまえて、今後は労力やコスト負担が少なく、かつ安定して処理可能な技術を目指して、実規模に近い実験装置で長期間の連続試験を行い、処理システムの確立を図る必要がある。

3.2 ベンチスケール試験

3.2.1 緒言

前項では、畜産排水の脱色、リン除去および消毒に有効な資材として M-CSH-lime を開発し、その資材特性として既存資材よりも低い添加量で高い処理効果があることを確認した。M-CSH-lime を利用することで複数の処理に同時に、かつ簡易に対応できる可能性があるが、この資材を用いた養豚排水の処理効果については未検討である。

そこで、養豚汚水処理施設の活性汚泥処理水を対象に、実規模に近い実験装置を用いて M-CSH-lime によるベンチスケール試験を実施し、養豚排水における最適処理条件の確立に取り組んだ^{28,29)}。

3.2.2 材料および方法

3.2.2.1 資材および実験装置

資材には M-CSH-lime を用いた。製法については前項 3.1.2.1 と同様である。

実験装置は、M-CSH-lime を添加して脱色、リン除去および消毒を同時に行う反応槽（直径 40cm、有効空塔容積 128L）と、反応槽からの流出水を炭酸ガスで中和する中和槽（高さ 1m、有効空塔容積 10L）を組み合わせた（図 3.2.2.1-1）。また、使い終わった M-CSH-lime は、ポリエステルろ布袋（直径 27cm、長さ 1m）に定期的に引き抜き回収した。

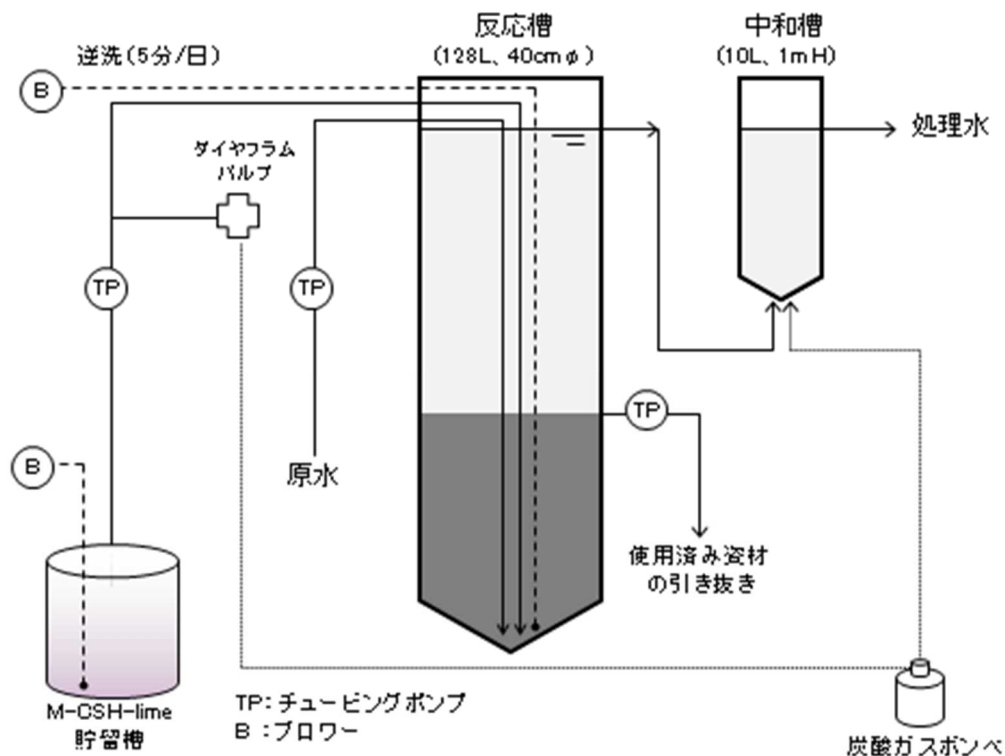


図 3.2.2.1-1 ベンチスケール試験に用いた実験装置の概要

3.2.2.2 実験方法

実験装置は千葉県内の養豚農家の汚水処理施設に設置した。この施設の活性汚泥処理水を試験の原水として、反応槽に $0.7 \sim 1.7 \text{ m}^3/\text{日}$ で流入させた。M-CSH-lime は 6.0%濃度（乾物換算）のスラリー状に調整して、M-CSH-lime 貯留槽内で常時ブロワー攪拌により均一化し、そこからチューブポンプを用いて反応槽に $0.03 \sim 0.22 \text{ wt/v}\%$ （排水 1 m^3 あたり乾物重量で $0.3 \sim 2.2 \text{ kg}$ 添加）の添加割合で流入させた。反応槽の有効空塔容積あたりの HRT は $1.8 \sim 3.6$ 時間であり、上向流で連続投入し、反応槽上部から流出させた（図 3.2.2.2-1）。なお、処理に伴い反応槽下部に沈積する M-CSH-lime の圧密化や短絡流の形成を防ぐ目的で、1日5分間のブロワー逆洗

を実施した。

反応槽からの流出水は中和槽に運ばれ、炭酸ガスで中和処理後、処理水として排出した。なお、炭酸ガスが空になった場合に、未中和の水が流出するのを防ぐため、M-CSH-limeの注入ラインには炭酸ガスと接続したダイヤフラムバルブを取り付け、炭酸ガスポンベの圧力が低下した際はバルブが開放され、M-CSH-limeの添加が自動的に停止するシステムとした。

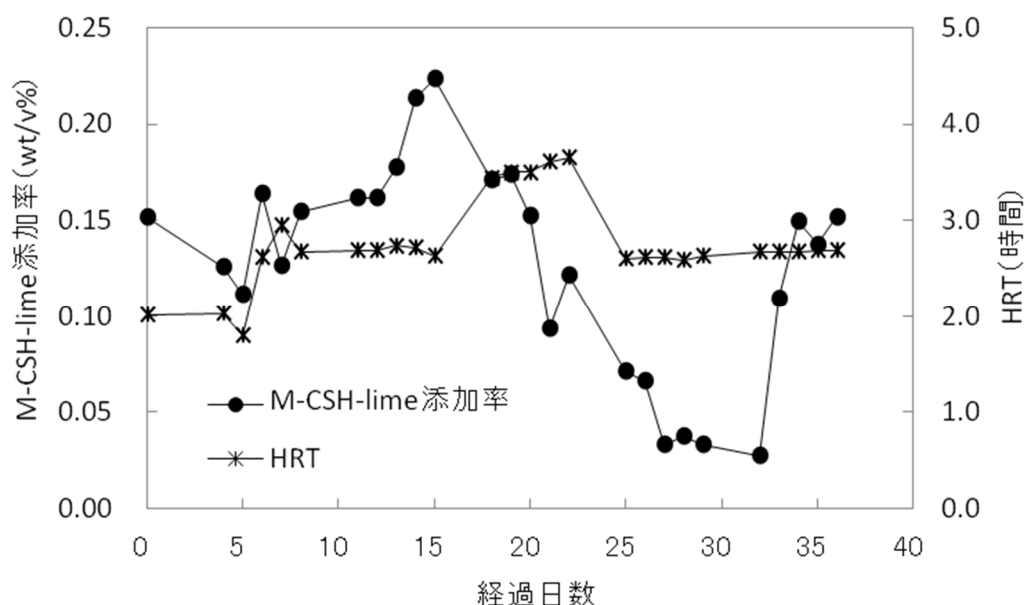


図 3.2.2.2-1 試験期間中の M-CSH-lime 添加率と HRT の推移

3.2.2.3 分析方法

pH はガラス電極法で測定した。NO₂⁻-N、NO₃⁻-N および PO₄³⁻-P はイオンクロマトグラフ (IC-2010; 東ソー、東京) により、NH₄⁺-N はイオンクロマトグラフ (DX-120; ダイオネクス、大阪) でそれぞれ測定した。色度は下水試験方法²⁷⁾ に準じて、孔径 0.45μm のフ

フィルターでろ過した後に分光光度計（UVmini-1240；島津製作所、京都）を用いて測定した。なお、公定の標準液を用いた検量線により吸光度（ $\lambda=390\text{nm}$ ）から求めた。BODは自動測定装置（BOD Trak；Hach Company、Loveland, Colorado, USA）、SSはガラス繊維ろ紙法（GS-25；アドバンテック、東京）によりそれぞれ測定した。T-Nおよび全有機炭素（TOC）は全有機炭素・窒素測定装置（TOC-V CSN；島津製作所、京都）により測定した。

大腸菌群数はペトリフィルム培地（大腸菌群数測定用 CC プレート；住友スリーエム、東京）を用いて、 35°C の恒温で24時間経過後に計測した。大腸菌（E.Coli）はペトリフィルム培地（大腸菌測定用 SEC プレート；住友スリーエム、東京）を用いて、 42°C の恒温で24時間経過後に計測した。なお、大腸菌群数およびE.Coliの計測においては、前処理として塩酸で中和処理を行った。

3.2.3 結果および考察

3.2.3.1 処理に伴う水質性状

原水と処理水（中和前）の水質性状を表 3.2.3.1-1 に示した。pH は、処理に伴い中性（7.1～8.3）からアルカリ性（9.0～12.4）へと変化した。この pH のアルカリ性への傾きは、M-CSH-lime に含有する石灰が溶出したためと考えられた。

SS は平均で 372mg/L から 106mg/L まで減少した。一方、BOD は原水で平均 71mg/L だったが、処理水では明らかに過剰な数値が検出された。BOD とは水中の有機物汚濁量の指標であり、微生物が有機物を炭酸ガスなどに分解する際に必要とする酸素量で示される。

測定に用いた BOD trak は、サンプル容器の中で消費される酸素の圧力変化を検知して酸素消費量に換算するが、測定に伴い発生する炭酸ガスはあらかじめ容器内にセットしたアルカリ剤（水酸化カリウム）に吸収されるため、測定への影響はほとんどない。しかしながら、M-CSH-lime 由来の処理水中には十分量の炭酸ガスが含有しており、この炭酸ガスに起因して発生した初期の高い圧力変動が測定に影響した可能性がある。BOD trak で測定する場合は、処理水中に溶解したガスの影響を極力低減させるためにも、前処理として通気処理を施すことが有効と考えられた。

TOC は平均で 332mg/L から 123mg/L まで減少した。この TOC の著しい減少は、M-CSH-lime 処理によって BOD も減少する可能性があることを示している。この値は SS の減少傾向とも似ており、多くの有機物は凝集沈殿により除去されたと推測された。このことは有機態窒素を含む T-N に関しても同様といえ、処理水では顕著な低減が示された。一方、無機態窒素化合物である $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ に関しては、原水と処理水でほとんど変化はみられなかった。

表 3.2.3.1-1 原水と処理水（中和前）の水質性状

	原水 Ave.(Min.-Max.)	処理水 Ave.(Min.-Max.)
pH	7.1-8.3	9.0-12.4
SS (mg/L)	372(195-1080)	106(2-277)
BOD (mg/L)	71(34-154)	-
TOC (mg/L)	332(226-588)	123(56-173)
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	3.0(0-7.7)	4.2(0-28.4)
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	0	0
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	179.4(116.5-303.0)	164.0(119.5-290.7)
TN (mg/L)	211(149-354)	177(131-309)
色度(度)	486(324-517)	274(89-454)
PO ₄ ³⁻ -P(mg/L)	79(45-151)	2(0-15)
大腸菌群数(CFU/mL)	1,617(100-4,350)	3(0-42)
E.Coli(CFU/mL)	30(3-150)	1(0-8)

注)pHはMin.-Maxで示す。

3.2.3.2 脱色性能

原水の平均色度は 486 度であったが、処理後は 274 度まで低減した（表 3.2.3.1-1）。試験期間中の処理水の色度は、最大で 89 度にまで低減でき、目標値である 100 度以下をクリアすることができた。なお、M-CSH-lime 添加率が高いほど脱色率も上昇する傾向がみられ、添加率 0.15wt/v%程度で最大 80%の低減効果が示された（図 3.2.3.2-1）。脱色率 80%程度では茶褐色の原水はほぼ無色透明になり、外観はかなり向上したといえる（図 3.2.3.2-2）。前項でも記したように、M-CSH-lime は多孔質構造を有していることからフミン質などの着色原因物質の吸着除去が可能であるが、その性能はかなり優れていると考えられる。

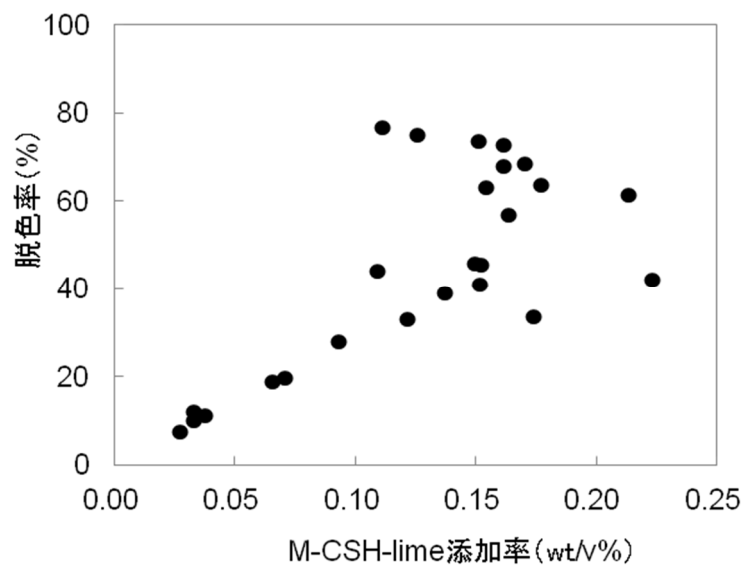


図 3.2.3.2-1 脱色率と M-CSH-lime 添加率の関係



図 3.2.3.2-2 処理に伴う脱色外観

3.2.3.3 リン除去性能

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ に関しては、原水で平均 79mg/L 、最大 151mg/L あったのが、処理後は 15mg/L 以下まで低減でき、極めて高い除去効果が

示された（表 3.2.3.1-1）。この除去性能は M-CSH-lime の添加割合に比例しており、添加率 0.03wt/v%程度で除去率は約 80%、0.1wt/v%以上では 100%近い除去が可能であった（図 3.2.3.3-1）。資材の吸着能力に加えて、リンとカルシウムの不溶性化合物の形成が高い除去性能を発揮したと考えられた。

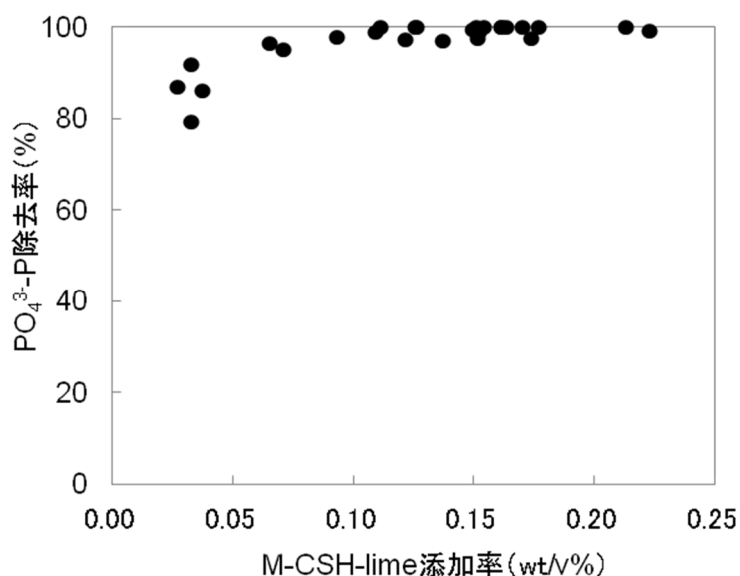


図 3.2.3.3-1 リン除去率と M-CSH-lime 添加率の関係

3.2.3.4 消毒効果

消毒効果として大腸菌群および E.Coli の除去性能を確認したところ、原水でそれぞれ 1,617CFU/mL、30CFU/mL あったのが、処理後はほとんど検出されなかった（表 3.2.3.1-1）。いずれも M-CSH-lime 添加率 0.1wt/v%以上ではほぼ完全に除去されることが示された（図 3.2.3.4-1）。また、M-CSH-lime の添加割合に応じて処理水の pH は顕著に高まり、添加率 0.1wt/v%では 11 付近まで上昇した（図 3.2.3.4-2）。この高アルカリ化が消毒効果に所以すると

推察される。さらに、大腸菌群および E.Coli 除去率と脱色率との関係から、脱色率 30%程度でこれら細菌は除去されることが示された(図 3.2.3.4-3)。低い脱色率でも消毒に有効であれば、現場での管理が一層容易になるとともに、既存施設での塩素系消毒剤の添加が不要になる可能性がある。

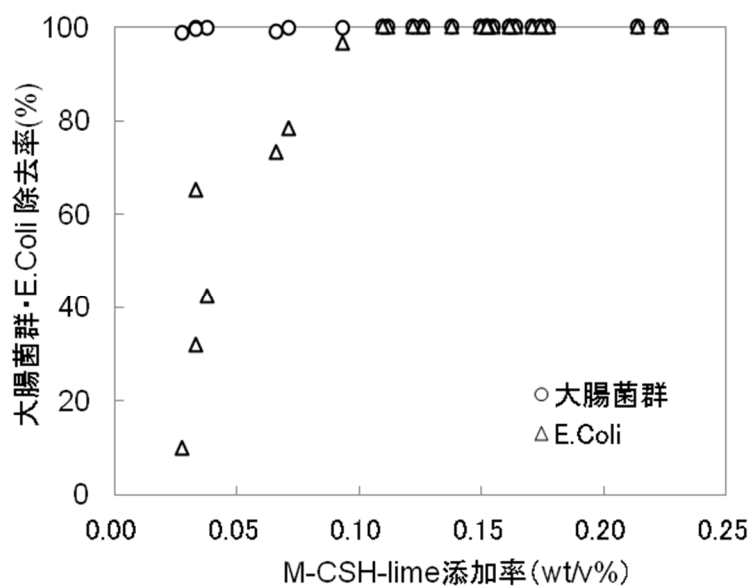


図 3.2.3.4-1 大腸菌群および E.Coli 除去率と M-CSH-lime 添加率の関係

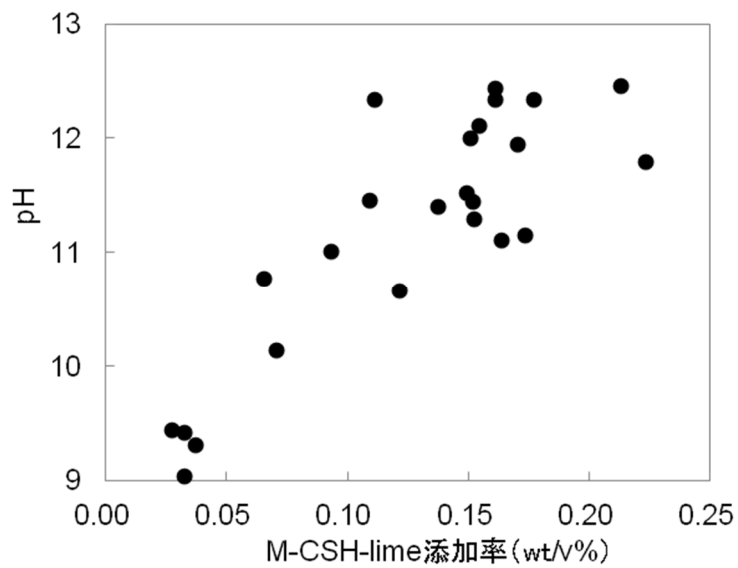


図 3.2.3.4-2 処理水 pH と M-CSH-lime 添加率の関係

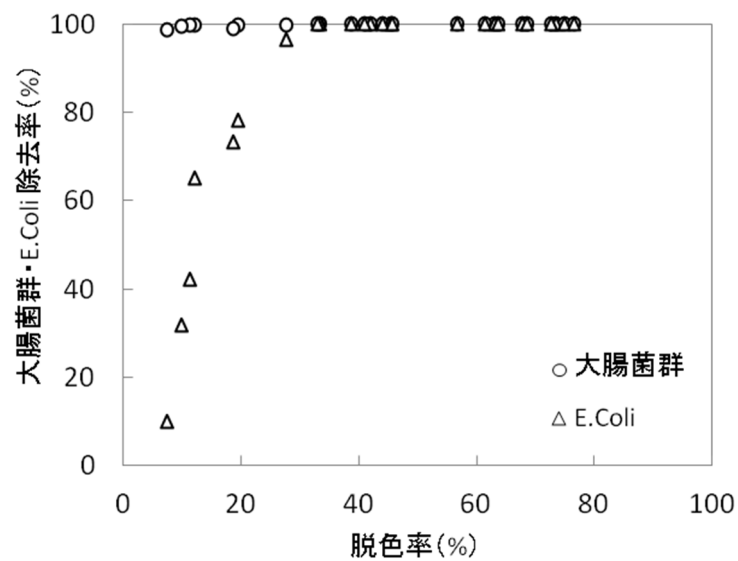


図 3.2.3.4-3 大腸菌群および E.Coli 除去率と脱色率の関係

3.3 本章のまとめ

M-CSH-lime を用いたベンチスケール試験を養豚農家で実施したところ、養豚汚水処理施設の活性汚泥処理水に対しても脱色、リン

除去および消毒に有効であることが示された。それぞれの処理に有効となる M-CSH-lime 添加率は、脱色：0.15wt/v%以上、リン除去：0.1wt/v%以上、大腸菌群および E.Coli を対象とした消毒：0.1wt/v%以上と推定された。特に、M-CSH-lime は排水中のリンに対して最も処理効果が高いことが明らかとなった。また、複数の処理効果を期待する場合は、添加率 0.15wt/v%以上が適切と考えられる。なお、ベンチスケール試験で得られた処理性能は、ラボ試験で効果を発揮した所要添加量と同等程度であり、スケールアップしても安定した資材性能が望めると推測される。このことは、マニュアル化する際の施設設計を容易にし、さまざまな規模の農家に対して技術を提供できる可能性がある。

一方、M-CSH-lime の使用により処理水は高 pH に傾き、水質汚濁防止法の規制項目である大腸菌群に対して極めて有効であることが示された。養豚経営において、衛生・防疫面の強化は生産に係ることから重要な課題であるが、M-CSH-lime 処理に伴う pH のアルカリ化は、口蹄疫ウイルスや PED (Porcine Epidemic Diarrhea : 豚流行性下痢) ウイルスにも効果が期待され (いずれも pH9.0 以上で不活化^{30,31})、防疫対策として有効と推測された。

処理システムに関しては、主に原水と M-CSH-lime を接触させる反応槽および中和層を組み合わせるだけの簡易仕様である。この他に、使い終わった M-CSH-lime を引き抜く固液分離槽を設ける必要があるが、分離液を貯留する箇所に反応槽からの流出水を流入させ、そこに炭酸ガスを吹き込むことで中和槽としての機能を兼ねることも可能である。また、反応槽は内部が空洞を有するだけのシンプルな構造であるため、塩ビ管等の適用により製造コストを安く抑え

られる可能性がある。今後は実規模装置を用いた実証試験に取り組み、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ことが重要である。

第 3 章の参考文献

- 1) 東レリサーチセンター調査研究部 (2012) 水処理・水リサイクル技術の最先端. 東レリサーチセンター, 東京.
- 2) 安部郁夫 (2010) 活性炭吸着と環境. 日本吸着学会 24(1), 5-10.
- 3) K.K.H. Choy, G. Mckay, J.F. Porter.(1999) Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27, 57-71.
- 4) 原田浩幸, 塩道透, 井上勝利 (2004) 活性炭吸着、フェントン酸化単独および紫外線併用法による牛舎排水の生物処理水脱色. 環境工学研究論文集 41, 539-546.
- 5) C.G. Namboodri, W.S. Perkins, W.K. Walsh.(1994) Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part II. *American Dyestuff Reporter* 83, 17-26.
- 6) 落合健吾, 小林正樹, 井上和男 (1986) オゾンによる殺菌及び三次処理試験. 埼玉県畜産試験場研究報告 24, 24-28.
- 7) 稲葉満 (1991) オゾンによる養豚排水の三次処理試験. 静岡県中小家畜試験場研究報告 4, 59-65.
- 8) 脇屋裕一郎, 松尾俊徳, 高柳典弘, 卜部大輔, 河原弘文, 永淵成樹 (2013) 微細気泡オゾンを利用した畜産排水処理水の脱色効果. 日本養豚学会誌 50(1), 1-7.
- 9) 渡辺輝夫, 市来秀之, 道宗直昭 (1997) 紫外線酸化法による畜舎

- 排水の脱色技術．九州農業試験場彙報 59, 146.
- 10) 市来秀之, 渡辺輝夫 (2004) 畜舎浄化処理水の紫外線による脱色．畜産環境対策大事典 第2版, 400-405.
- 11) T. Mori, M. Sakimoto, T. Mori, T. Sakai. (1997) Decolorization of wastewater from a livestock barn using andosols. *Animal Science Technology* 68(10), 940-947.
- 12) 富谷信一, 鈴木一好, 田中康男 (2005) 豚尿汚水のろ過処理に関する研究 (第一報)．鳥取県中小家畜試験場研究報告 55, 63-67.
- 13) 道宗直昭, 原田泰弘, 根津昌樹, 福森功, 古山隆司, 名川稔 (2003) 畜舎排水浄化処理水の脱色装置．畜産草地研究成果情報 2, 255-256.
- 14) 杉本清美, 長谷川輝明, 山下恭広, 田中康男 (2013) 千葉県内養豚場における汚水処理施設の実態調査．千葉県畜産総合研究センター研究報告 13, 77-78.
- 15) 田中康男 (2008) 畜産排水対策．畜産環境情報 42, 3-10.
- 16) 小越真佐司 (1994) 物理化学的リン除去技術．日本水環境学会セミナー講演資料集, 133-144.
- 17) J. Borgerding. (1972) Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 44(5), 813-819.
- 18) K. Suzuki, Y. Tanaka, T. Osada, M. Waki. (2001) Concentrations of phosphorus, magnesium and calcium in swine wastewater and possibility of removing these components through crystallization. *Animal Science Journal* 72, 72-79.

- 19) K. Suzuki, Y. Tanaka, T. Osada, M. Waki. (2002) Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Research* 36, 2991-2998.
- 20) 川村英輔, 田邊眞, 竹本稔, 上山紀代美, 鈴木一好 (2011) 塩ビ管を用いた簡易型 MAP 回収装置によるふん尿分離豚舎汚水中のリン回収技術の検討. *日本養豚学会誌* 48(1), 10-19.
- 21) 飯島弘 (2008) MAP 法におけるりん・窒素の回収と利用. *下水道協会誌* 45, 20-23.
- 22) 日本下水道協会 (2005) 下水汚泥の農地・緑地利用マニュアル-2005年版-. 日本下水道協会, 東京.
- 23) 田中康男 (2001) 畜産農業分野における汚水浄化技術の研究開発の動向－嫌気性処理技術および高度処理技術を中心として－. *日本畜産学会報* 72(10), 509-523.
- 24) 美濃和信孝 (2009) リン回収資材とその製造方法およびリン回収方法. 特許公開 2009-285636, 公開特許公報.
- 25) T. Yamashita, T. Aketo, N. Minowa, K. Sugimoto, H. Yokoyama, A. Ogino, Y. Tanaka. (2013) Simultaneous removal of colour, phosphorus and disinfection from treated wastewater using an agent synthesized from amorphous silica and hydrated lime. *Environmental Technology* 34, 1017-1025.
- 26) 長谷川輝明, 杉本清美, 明戸剛, 三浦啓一, 美濃和信孝, 山下恭広, 田中康男 (2014) 畜舎排水の高度処理に適した非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)の開発. *日本畜産学会報* 85(3), 329-336.
- 27) 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修(1997)

- 下水試験方法．日本下水道協会，東京．
- 28) 長谷川輝明（2013）非晶質ケイ酸カルシウム水和物（CSH）を利用した畜舎汚水の高度処理技術．平成25年度家畜ふん尿処理利用研究会，59-65．
- 29) Y. Tanaka, T. Hasegawa, K. Sugimoto, K. Miura, T. Aketo, N. Minowa, M. Toda, K. Kinoshita, T. Yamashita, A. Ogino. (2014) Advanced treatment of swine wastewater using an agent synthesized from amorphous silica and hydrated lime. *Environmental Technology* 35, 2982-2987.
- 30) 村上洋介（2000）口蹄疫の病性とその防疫について．日本養豚学会誌 37(2), 56-62.
- 31) 農林水産省（2014）豚流行性下痢（PED）の疫学調査に係る中間取りまとめ．農林水産省，東京．

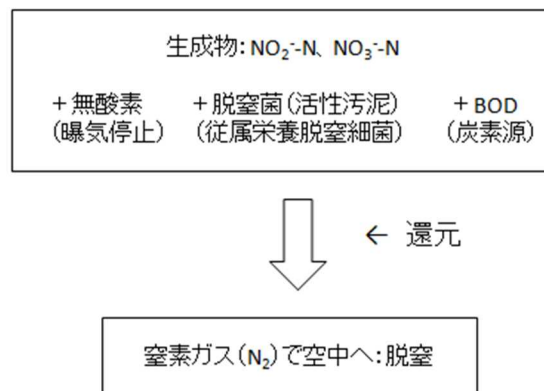
第4章 養豚排水の硫黄脱窒処理に関する研究

4.1 ラボスケール試験

4.1.1 緒言

窒素除去技術は大きく分けて、物理化学的除去法と生物学的除去法の2種類がある。排水中の窒素除去では生物学的除去法が有効とされ、下水や工業排水の分野で数多く適用されている¹⁾。

生物学的除去法では、主に自然下に存在する2種類のグループの細菌を活用することが基本である。1つは硝化細菌の活用であり、好気性条件下で、排水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ を $\text{NO}_2^-\text{-N}$ や $\text{NO}_3^-\text{-N}$ に酸化して低減する方法である²⁾（第2章の図2.3-5参照）。もう1つは脱窒細菌の活用である。一般には、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選択され、硝化工程で排水中に蓄積した $\text{NO}_2^-\text{-N}$ や $\text{NO}_3^-\text{-N}$ を、無酸素条件下において有機物と反応させて窒素ガスにして除去する³⁾（図4.1.1-1）。



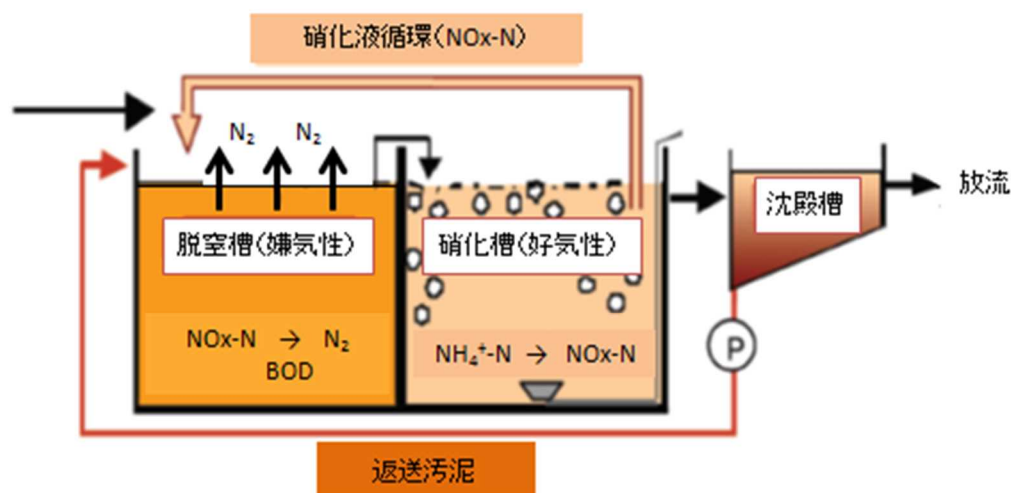
資料: 中村作二郎「養豚場の廃水処理」

図4.1.1-1 排水処理における脱窒工程

特に、畜産分野では排水中に有機物を多く含むことから、従属栄養脱窒細菌を利用した簡易手法として、間欠曝気式活性汚泥法が広く採用されている。この方法は、曝気用ブロワーにタイマーを取り付けて、間欠運転（曝気と曝気停止を交互に繰り返す）することで硝化と脱窒の進行を促す。既存の污水处理施設でも容易に適用可能であるため最も導入しやすい方法といえるが、汚水中の窒素とBODの量的バランスが適当でない場合には、十分な脱窒効果を得られないのが難点である。Osadaら⁴⁾によると、この量的バランスはBOD/N比で3以上必要とされている。しかしながら、和木ら⁵⁾の調査では、養豚污水处理施設のBOD/N比は平均2.7（最小0.02、最大5.1）であり、バランスの不十分な施設が多いことが報告されている。我々の調査⁶⁾においても、養豚污水处理施設の曝気槽内のBOD/N比は平均2.2であり、窒素除去に十分ではなかった。

間欠曝気式活性汚泥法の他にも、汚水中の有機物を効率良く脱窒に利用する手法として、循環式硝化脱窒活性汚泥法を導入している事例もある。この方法は、通常曝気工程で硝化が進行した液の一部を、污水处理施設の入り口に返送することで、液中に蓄積した $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ や $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ を、未処理汚水に含まれる有機物と接触させて脱窒を促す⁷⁾（図4.1.1-2）。ただし、脱窒のための嫌気槽を増設する必要があるため、施設容量を通常より大きくしなければならない。また、この方法でも有機物量が十分でない場合は脱窒が進行しないことから、その場合の手段として、メタノール添加脱窒法が一般産業排水処理を中心に適用されている⁷⁾。この方法を用いる場合、脱窒に必要な量のメタノールを適切に制御できるかが重要であり、過剰な投入はランニングコストの上昇を招くだけでなく、水質を悪化さ

せる原因となる。また、メタノールには引火性や毒性があることから、畜産分野では利用しにくいことが指摘されている⁸⁾。そのため、メタノールに代わる有機物添加法として、缶詰製造シロップ廃液⁹⁾や焼酎製造廃液¹⁰⁾などの利用が検討されている。これら資材の入手が容易な場合には、取り扱い性やコスト面で有効と考えられるが、メタノール同様、過剰な投入は水質を悪化させ、脱窒槽の後段に有機物分解槽を新たに設ける必要があるなど、維持管理面で負担が生じやすい。

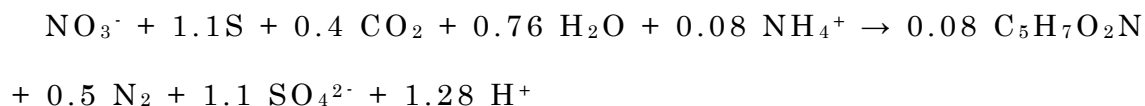


資料：財団法人畜産環境整備機構
「家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック(汚水処理編)」

図 4.1.1-2 循環式硝化脱窒活性汚泥法の概念図

一方で、有機物の代わりに硫黄を用いた脱窒技術もある。一般に硫黄脱窒法と称され、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 $\text{NO}_2\text{-N}$ や $\text{NO}_3\text{-N}$ 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¹¹⁾。



硫黄脱窒法の利点には、有機物が不要であるため残留有機物の心配がないこと、また余剰汚泥の生成量が従属栄養脱窒細菌に比べて少ないことがあげられる。下水分野では、有機物を利用した脱窒法に代わる手法として、以前から硫黄脱窒法の検討が進められてきた¹²⁾。特に、浄水プロセスに組み込むことを考慮した技術として、古米ら¹³⁾は毒性が低く取り扱い性が容易なチオ硫酸塩を利用した試験を実施し、脱窒が完全に進行することを確認している。畜産排水においても、チオ硫酸ナトリウムを利用した硫黄脱窒処理の試みがあり、長谷川と田中¹⁴⁾によりその効果が確認されている。この方法の長所は、資材の安全性が高く、かつBODを高めることがないため、添加量の管理が比較的容易な点にある。ただし、資材単価が高めなことから、実用化の上では必要最低限の添加量で管理できる自動制御システムの確立が必須となる。

管理が容易な点では、固形硫黄を利用した手法もある。この手法の長所は、あらかじめ十分量の固形硫黄をリアクターに充填しておくことで、 $\text{NO}_2\text{-N}$ や $\text{NO}_3\text{-N}$ の量に応じた分だけ硫黄の消耗が自然に進み、資材を効率良く利用できる点にある。ただし、硫黄の酸化に伴い硫酸イオンが生成されるため、処理水のpHが排水基準の下限値である5.8を下回る場合は中和が必要になる。このため、中和機能も兼ね備えた固形硫黄として、河原塚ら¹⁵⁾により硫黄と炭酸

カルシウムを混合して造粒した資材が開発されている。配合された炭酸源は硫黄酸化脱窒細菌の活性に寄与すると同時に、カルシウム分は硫酸イオンと結合して硫酸カルシウムを形成し処理水の酸性化を防止する。この資材の特徴は、硫黄と炭酸カルシウムが資材内部に均一に分散されているため、両者の消耗が同時に進み、安定した脱窒と中和が可能なことにある。この資材を用いた硫黄脱窒処理は有望な手法として、これまで多くの検討が行われてきた¹⁶⁻²⁰⁾。しかしながら、特殊な製造工程が必要なため資材単価は高止まり傾向にある上、一部のメーカーでしか製造されていないことから安定供給面での懸念がある。さらには、資材の形状が大きいゆえに水との接触面積が小さく、窒素量の多い畜産排水では効果が限定される恐れがある。

そのため、汎用的で、かつ効率的な処理が望める低単価の硫黄資材を選択することが、畜産分野で硫黄脱窒法を適用するためには重要である。そこで、本研究では新たな資材として、農業用に流通している粉末硫黄に着目し、その利用可能性について検討した。この資材は土壌pH調整用として主にブルーベリー栽培などに利用されており、入手は容易で、かつ上記の硫黄－炭酸カルシウム配合固形硫黄資材に比べて低単価である。ただし、微粉末である上に疎水性を有することから、そのままでは水に浮上してしまい、水処理への利用は困難とされてきた。そこで、この資材の利用を検討するにあたり、水処理に適用させるための親水化処理を最初に試みた。その結果、粉末硫黄1kgあたりに、水3Lに10mLの家庭用中性洗剤（界面活性剤）を混合した溶液を添加し攪拌することで、資材は水に馴染み、水中で沈降するようになった²¹⁾。さらに、界面活性剤を洗い流

した後も資材の親水性は維持されたことから、水処理へ利用できることが明らかとなった。しかしながら、この資材は粉末状であるため、利用するためには資材を充填しておくリアクター構造に工夫が必要であった。田中ら²¹⁾は、小型上向流カラムの円柱型リアクター（8cmφ×70cm H）に直径3mmの穴の開いた多孔板を設置して、その上に資材を堆積させたが、リアクター底部への落下を完全に防ぐことはできなかった。よって、実用面を考慮すると、このような構造のリアクターでは無理があり、粉末硫黄の利用に合致したリアクター構造を検討する必要がある。そこで長谷川ら²²⁾は、上部開放型で横流式の角型リアクター（図4.1.1-3）を用いた検討を行い、この構造が粉末硫黄の利用に適し、かつ脱窒活性の発現にも有効であることを確認した。このリアクターは、上部開放式であるため資材の充填および追加補充を容易にし、かつ横流式の構造は農家の排水規模に応じた増設を可能とする。

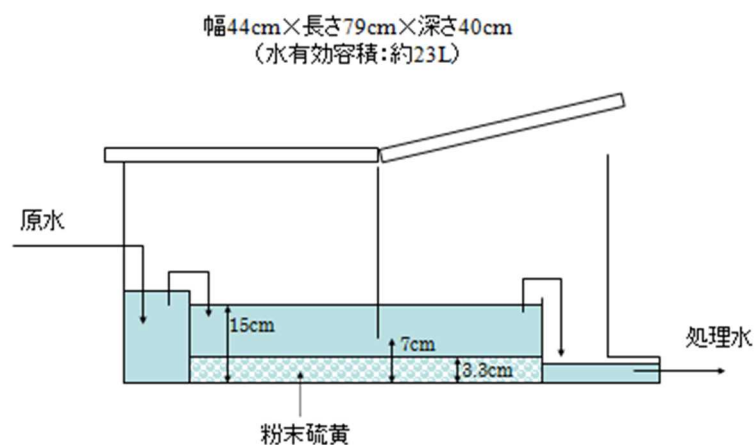


図4.1.1-3 横流式の上部開放角型リアクターの概要

しかしながら、この構造では充填した資材層の表面だけが脱窒に寄与し、十分な能力が発揮されていない可能性があった。そのため、仕切板などの設置により、流入水が確実に資材層全体と接触できれば、さらに性能は向上すると推測される。また、これまでの検討からは、脱窒処理の適正条件を明確にするまでは至っていない。そこで、流入水と粉末硫黄の効率良い接触が期待できる市販の水産用水槽をリアクターに用いて、長期的な性能評価を実施し、その実用性について検討した²³⁾。

4.1.2 材料および方法

4.1.2.1 資材

資材には、市販の粉末硫黄（硫黄分 99%以上、200メッシュパス、株式会社自然の休憩所、香川）を用いた。前述したように、粉末硫黄は疎水性を有することから、界面活性剤を適量添加し攪拌することで親水化処理を行った。なお、粉末硫黄に付着した界面活性剤はあらかじめ水道水で洗い流した後、リアクターに投入した。硫黄酸化脱窒細菌の植種は行わなかった。

4.1.2.2 実験装置

脱窒リアクターには、上部開放式の角型で水有効容積 311L の水産用縦型孵化槽（アース株式会社、東京）を用いた（図 4.1.2.2-1）。

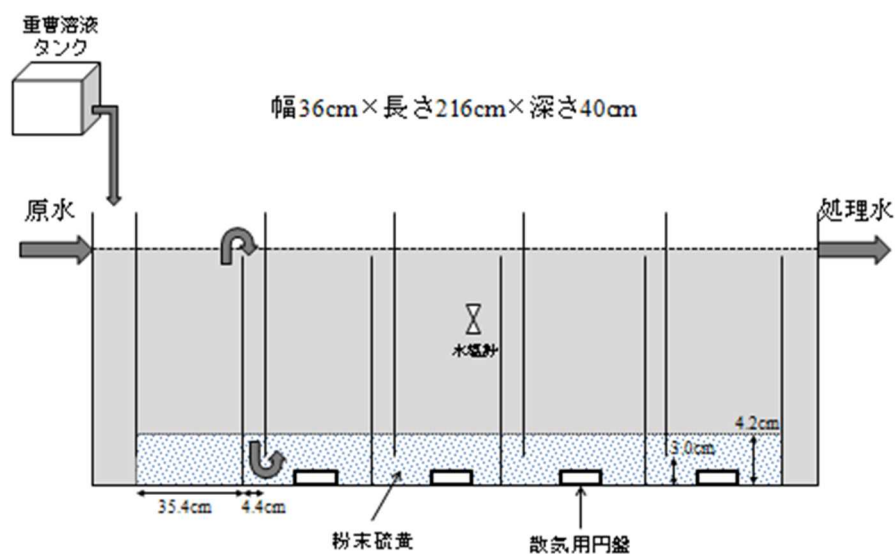


図 4.1.2.2-1 水産用縦型孵化槽を転用したリアクターの概要

このリアクターの内部は、上部または下部に流路を有する仕切板により 7 区画に分けられ、流入水は上向と下向を交互に繰り返しながら自然流下する（上下迂流方式）。そのため、リアクターの底面に資材を充填しておくことで、資材と流下水の効率良い接触が可能となり、この際の硫黄脱窒反応により $\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ が窒素ガスに変化し除去される。また、リアクター内の 4 区画の底面には散気用円盤を設置し、資材層の圧密化や短絡流が形成されることを防ぐ目的で、ブローアにより 1 日 3 分間の資材逆洗（4 区画の総吐出風量 21L/日）を実施した。

4.1.2.3 実験方法

試験は千葉県内の養豚農家保有の汚水処理施設で実施した。リアクターは汚水処理施設の後段に設置し、この施設の活性汚泥処理水

を試験の原水として流入させた。

リアクターには粉末硫黄を 27 kg (見かけ容積 29.4L、層厚 4.2cm) 充填した。このリアクターの一端から、原水をダイヤフラム定量ポンプにより、流入量 11.5~52.0mL/分、硫黄層見かけ容積あたりの HRT 約 9~39 時間で連続投入した (図 4.1.2.3-1)。また、硫黄脱窒反応に必要な炭酸態無機炭素 (IC) の確保ならびに脱窒処理水の中和を図ることを目的に、飽和重曹溶液をダイヤフラム定量ポンプで 2.1~7.7mL/分でリアクターへ適宜添加した。

リアクターの運転は、2013 年 9 月 25 日から 2013 年 12 月 25 日までの 92 日間行った。

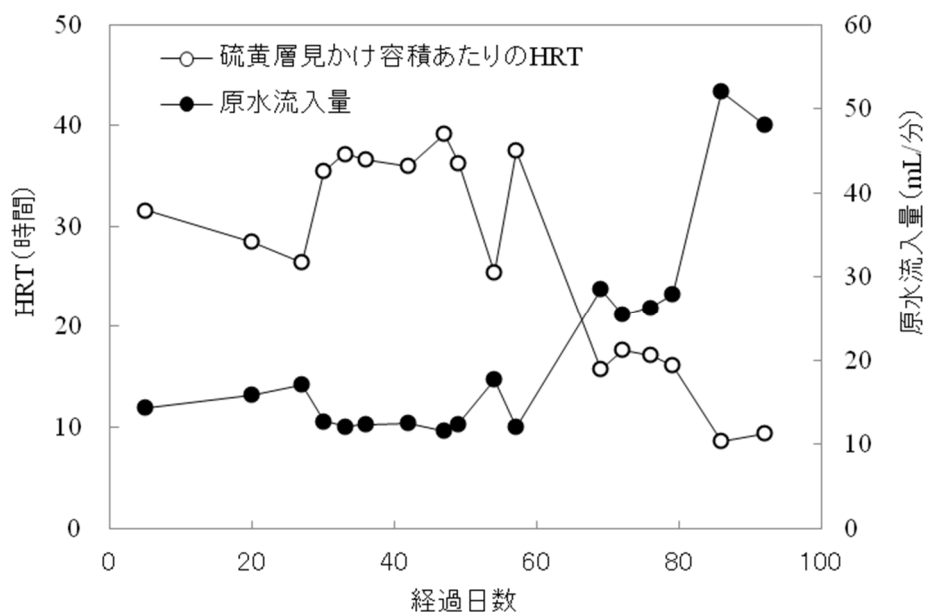


図 4.1.2.3-1 試験期間中の原水流入量と HRT の推移

4.1.2.4 実験条件

試験開始 36 日目までを硫黄酸化脱窒細菌の馴養期間とし、それ

以降は 37～57 日目までを実験区 1 (RUN1)、58～79 日目までを実験区 2 (RUN2)、80～92 日目までを実験区 3 (RUN3) に分けて、水温および NO_x-N (NO₂⁻-N と NO₃⁻-N の総量) 負荷量を段階的に厳しい条件に設定して限界性能の把握を行った (図 4.1.2.4-1)。

NO_x-N 負荷量とは、資材 1 トンあたりが 1 日に処理する窒素量を示しており、一般に脱窒性能の指標として用いられる。負荷量が小さいほど処理能力は向上する傾向にある。

RUN1 では水温 $19.6 \pm 1.8^{\circ}\text{C}$ (平均 \pm 標準偏差)、NO_x-N 負荷量 $0.24 \pm 0.06 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ 、HRT 34.6 ± 6.2 時間とし、これに対して RUN2 では水温 $18.5 \pm 2.3^{\circ}\text{C}$ 、NO_x-N 負荷量 $0.36 \pm 0.04 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ 、HRT 16.7 ± 0.9 時間、RUN3 では水温 $13.1 \pm 0.9^{\circ}\text{C}$ 、NO_x-N 負荷量 $0.69 \pm 0.10 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ 、HRT 9.0 ± 0.5 時間とした (表 4.1.2.4-1)。

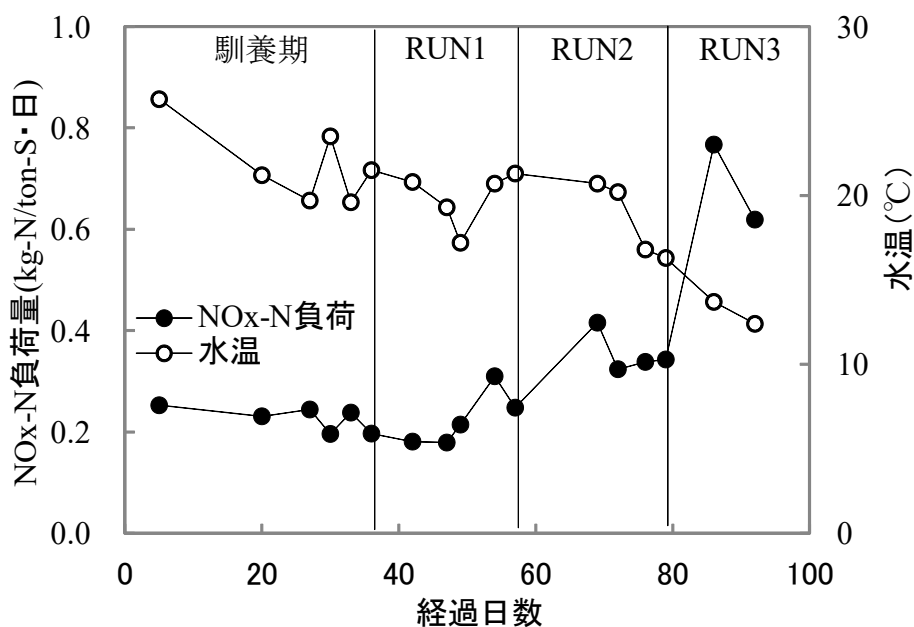


図 4.1.2.4-1 試験期間中の水温および NO_x-N 負荷量の推移

表 4.1.2.4-1 実験条件 (RUN1~3)

実験区	試験期間	NO _x -N負荷量	HRT	IC	水温
		(kg-N/ton-S・日)	(時間)	(mg/L)	(°C)
平均±標準偏差					
RUN1	37~57日	0.24±0.06	34.6±6.2	10.3±3.3	19.6±1.8
RUN2	58~79日	0.36±0.04	16.7±0.9	9.8±1.1	18.5±2.3
RUN3	80~92日	0.69±0.10	9.0±0.5	60.7±27.5	13.1±0.9

注)試験開始から36日目までを馴養期間とした。

4.1.2.5 小型リアクターによる重曹添加効果の予備検討

脱窒性能における重曹添加の影響を把握するため、今回試験に用いた水産用縦型孵化槽とは別に、水有効容積が約 23L の横流式小型リアクターを用いて検討を行った (図 4.1.2.5-1)。小型リアクターには、粉末硫黄を 12 kg (見かけ容積 12.6L、層厚 8.0cm) 充填し、原水は硫黄層見かけ容積あたりの HRT 約 15~25 時間で連続的に流入させた。また、IC 供給のため、飽和重曹溶液を 0~11.0mL/分で適宜添加した。

運転は 2013 年 5 月 8 日~2013 年 12 月 25 日までの 233 日間行った。

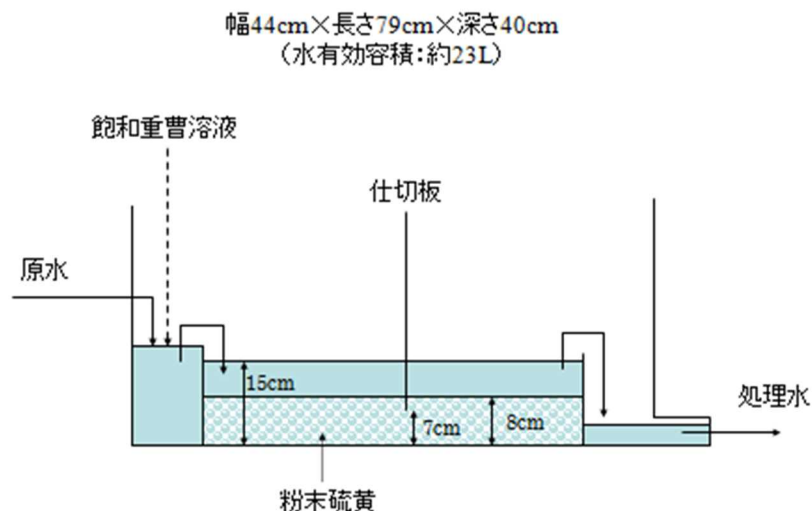


図 4.1.2.5-1 小型リアクターの概要

4.1.2.6 分析方法

pHはガラス電極法によって測定した。BODは自動測定装置(BOD Trak; Hach Company、Loveland, Colorado, USA)、SSはガラス繊維ろ紙法(GS-25; アドバンテック、東京)によりそれぞれ測定した。TOC、ICおよびT-Nは全有機炭素・窒素測定装置(TOC-V CSN; 島津製作所、京都)により、 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ は蒸留滴定法(ベーパデス 50s オートサンプラー; ゲルハルトジャパン、東京)により測定した。また、 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ 、硫酸態硫黄($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$)および $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は、イオンクロマトグラフ(IC-2010; 東ソー、東京)によりそれぞれ測定した。

4.1.3 結果および考察

4.1.3.1 窒素負荷量が脱窒性能に及ぼす影響

試験を実施した汚水処理施設では、原水中に BOD、SS がほとんど含まれていなかったことから、適切な管理により汚濁成分はしっかり低減されていた（表 4.1.3.1-1）。一方で、 NO_3^- -N が多く蓄積された水質は、今後脱窒処理が必要となる可能性が高い。

表 4.1.3.1-1 原水と処理水の水質性状（RUN1～3）

	RUN1		RUN2		RUN3	
	原水 (平均±標準偏差)	処理水 (平均±標準偏差)	原水 (平均±標準偏差)	処理水 (平均±標準偏差)	原水 (平均±標準偏差)	処理水 (平均±標準偏差)
pH	6.3～6.8	6.0～6.9	7.0～7.5	5.8～6.1	6.8～7.2	6.8～7.2
BOD (mg/L)	ND	3.2±6.3	ND	0.5±1.1	ND	1.1±1.5
SS (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
T-N (mg/L)	309.9±22.2	11.0±3.6	245.2±18.9	65.0±21.8	272.7±11.5	152.1±39.9
NH_4^+ -N (mg/L)	0.4±0.6	1.1±0.7	1.1±0.3	1.7±0.6	6.6±8.1	6.4±6.5
NO_3^- -N (mg/L)	283.9±28.2	0.9±0.3	232.9±21.0	49.6±24.9	254.6±23.2	129.0±25.2
NO_2^- -N (mg/L)	0.0±0.0	0.3±0.5	0.0±0.0	2.2±2.3	0.0±0.0	2.0±1.5
SO_4^{2-} -S (mg/L)	55.7±3.5	944.5±99.2	67.9±11.1	795.9±193.7	74.8±2.1	387.2±68.0
PO_4^{3-} -P (mg/L)	131.5±9.9	55.8±35.1	139.0±14.6	111.7±8.4	130.5±11.3	111.4±4.9
TOC (mg/L)	47.1±1.9	52.1±10.6	46.9±3.4	59.4±10.7	50.6±4.2	50.2±1.8
IC (mg/L)	8.1±3.0	10.3±3.3	33.2±7.3	9.8±1.1	27.7±20.6	60.7±27.5

注)pH:Min. ～ Max.、ND:検出限界以下を示す。

試験期間中の原水の NO_3^- -N は 220～320mg/L の範囲で変動し、 NO_2^- -N は検出されなかった（図 4.1.3.1-1）。処理水の NO_3^- -N は、試験開始 20 日目以降に低下しはじめ、36 日目には 100mg/L 以下にまで達したことから、この日を持って馴養期間を終了とした。

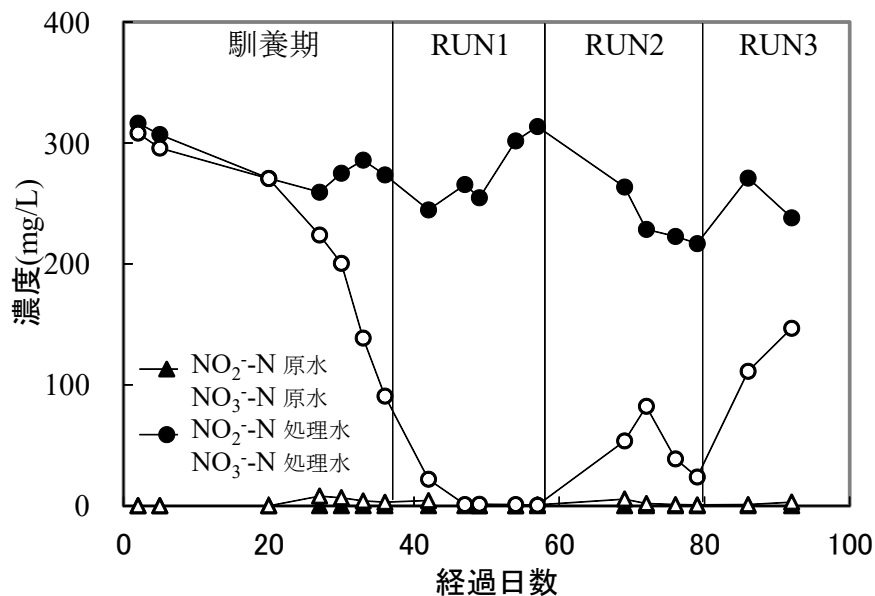


図 4.1.3.1-1 試験期間中の原水および処理水の NO₂⁻-N、NO₃⁻-N の推移

RUN1 期間中の処理水の NO₃⁻-N は $0.9 \pm 0.3 \text{ mg/L}$ (平均 \pm 標準偏差) であり、NO₃⁻-N はほぼ完全に除去された (表 4.1.3.1-1)。RUN2 では、72 日目に処理水の NO₃⁻-N が一時的に 82.2 mg/L まで上昇したが、全体を通して 100 mg/L 以下を維持することができた (図 4.1.3.1-1)。RUN3 においては、処理水の NO₃⁻-N は $129.0 \pm 25.2 \text{ mg/L}$ まで上昇し、除去性能の低下が見られた。

RUN1~3 における NO_x-N 負荷量と NO_x-N 除去率との間にはおおむね直線的な関係が見られ、NO_x-N 負荷量が $0.4 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ 以下の場合に、78%以上の除去率が示された (図 4.1.3.1-2)。このことから、運転の目安は NO_x-N 負荷量で $0.4 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ 程度が適正と推定される。なお、この負荷量を資材容積あたりに換算すると $0.37 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{日}$ となる。Tanaka ら¹⁸⁾ によると、粒状の固形硫

黄資材を用いた場合、資材容積あたりの NO_x-N 負荷量が 0.3kg-N/m³・日以下のときに、除去率は 70%以上に達することを報告している。今回の処理性能はこれを上回っており、粉末硫黄利用の有利性が示唆された。一方、RUN3 で見られた除去率の低下は、NO_x-N 負荷量の上昇に加えて水温の低下が影響した可能性がある。水温の影響については、硫黄脱窒の場合、10℃未満で脱窒能力が顕著に低下することが確認されている^{20,24)}。よって、冬期でも水温を 10℃以上に保つことが実用化にあたっては重要と考えられる。実際、汚水処理施設から流出する活性汚泥処理水は、冬期でもブローアの熱によって外気温よりも水温が高く保持されている傾向にある。そのため、リアクターの保温性を高めることや昼間の太陽光を利用した加熱などの工夫によって、10℃以上を保持することは不可能ではないものと推測される。

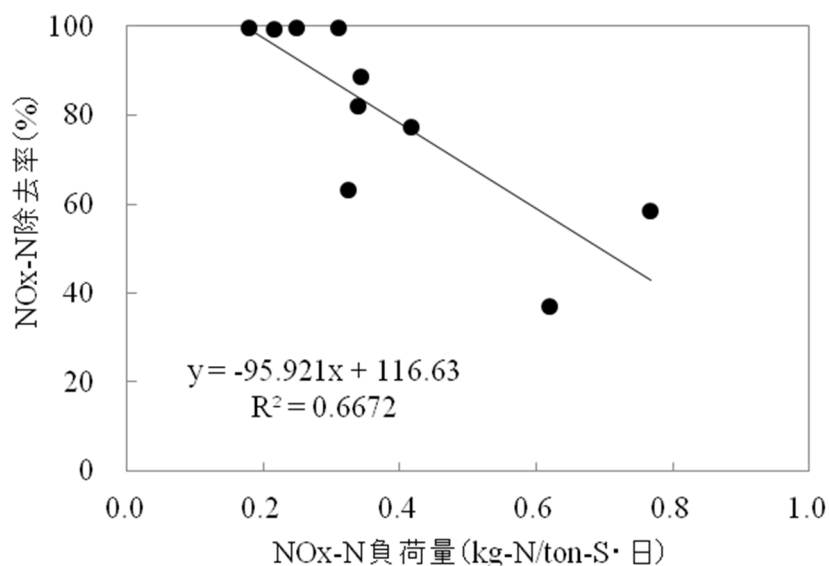


図 4.1.3.1-2 RUN1～3 における NO_x-N 負荷量と NO_x-N 除去率の関係

4.1.3.2 窒素低減量と硫酸生成量の関係

硫黄脱窒が進行すると、硫黄が酸化され $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ が増加する。今回の試験でも、期間中の $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去量 ($\Delta\text{NO}_x\text{-N}$) と $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 生成量 ($\Delta\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$) には高い相関が確認された (図 4.1.3.2-1)。この関係から、除去窒素量 1kg あたりの硫黄消費量は約 3kg であることが推定された。この硫黄消費量は、硫黄脱窒の理論式¹¹⁾ から推定される 2.5kg よりやや多い。この要因として、逆洗時の曝気により混入した溶存酸素による好氣的硫黄酸化と、微細な硫黄の流出とが、同時に生じた可能性がある。今後は、逆洗の曝気量を最低限に抑えるとともに、逆洗時の通水を一時停止することで硫黄の無駄な消耗を極力抑制する必要がある。なお、逆洗に関しては、散気用円盤を各区画の中央底面に設置して通気逆洗を行ったが、おおよそ 2 ヶ月後に流下に抵抗が生じるようになった。この原因には、区画間を繋ぐ流路のクリアランス (3.0cm) が狭い上に、この部分まで通気逆洗の効果が及ばなかったことから、時間の経過とともに硫黄層が圧密化し、水流に抵抗が生じたと推測された。一旦圧密化した硫黄層は再流動しにくくなる傾向があることから、逆洗にあたっては消耗を防ぐ配慮を行いつつ、硫黄層全体の流動に必要な最低限の通気量を確保することが重要と考えられる。

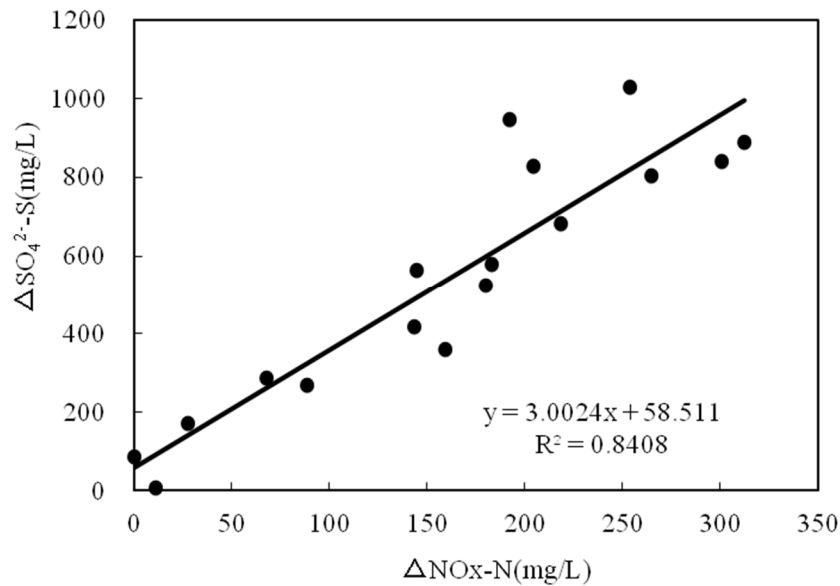


図 4.1.3.2-1 試験期間中の $\Delta\text{NO}_x\text{-N}$ と $\Delta\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ の関係

4.1.3.3 硫酸生成に伴う pH への影響

硫黄脱窒に伴い硫酸イオンが上昇したにもかかわらず、RUN1～3の処理水の pH は 5.8～7.2 の範囲にあり、水質汚濁防止法の pH の排水基準以内であった(表 4.1.3.1-1)。飽和重曹溶液の添加により、IC 濃度を 6.7～80.1mg/L の範囲で維持したことは、酸性化の抑制に効果的であったと推測される。

RUN1～3における処理水の pH と IC 濃度との関係では、IC 濃度がかかなり高まっても、処理水の pH は安定して中性域に保持されることが示された(図 4.1.3.3-1)。このことから、重曹が過剰添加になった場合でも pH は中性に保持されるといえ、重曹による中和は安全性が高いと考えられた。

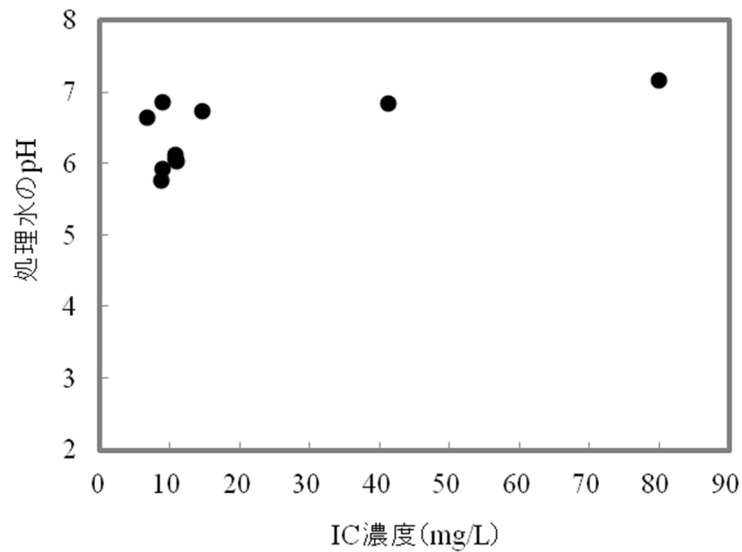


図 4.1.3.3-1 RUN1～3 における処理水の pH と IC 濃度の関係

4.1.3.4 脱窒性能に対する重曹添加効果

脱窒性能に及ぼす重曹の効果については、本試験では明確に把握できなかった。ただし、横流式小型リアクターを用いた予備的な試験からは、重曹を添加せず IC 濃度がゼロに近づいた場合、脱窒性能は顕著に低下し、その後、重曹添加により IC 濃度を徐々に高めると、脱窒活性も再び上昇する傾向が観察された（図 4.1.3.4-1）。従って、重曹添加は脱窒性能の維持に重要な要素であると推察された。なお、予備試験では、IC 濃度が $230.3 \pm 143.1 \text{ mg/L}$ のとき 78% 以上の除去率が示された。実用化を図る上では、重曹添加量を最低限に抑制することが望ましいと考えられた。

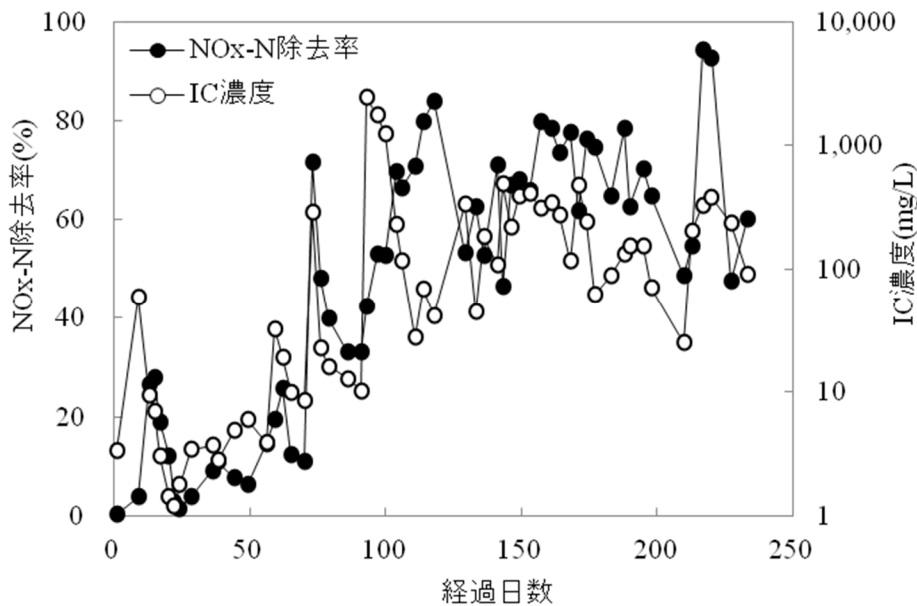


図 4.1.3.4-1 横流式小型リアクターにおける NO_x-N 除去率と IC 濃度の推移

4.1.4 本項目のまとめ

本試験から、水産用縦型孵化槽と粉末硫黄を利用した脱窒処理の実用性が示唆された。試験期間中の処理水の NO_x-N は、一般基準である 100mg/L 以下を 43 日間維持することができ、脱窒活性が高まった場合は NO_x-N の 100% 近い除去が可能であった（図 4.1.3.1-1）。また、水温と NO_x-N 負荷量の異なる 3 つの実験区を設けて試験したところ、実験区 1（水温 17～21℃、NO_x-N 負荷量 0.2～0.3kg-N/ton-S・日）では NO_x-N 除去率は平均 99.6% であった。実験区 2（水温 16～21℃、NO_x-N 負荷量 0.3～0.4kg-N/ton-S・日）では除去率 77.9%、実験区 3（水温 12～14℃、NO_x-N 負荷量 0.6～0.8kg-N/ton-S・日）では除去率 47.9% であった。以上から、少なくとも水温 15℃ 以上で、NO_x-N 負荷量 0.4kg-N/ton-S・日までは十分

な脱窒性能を有することが示唆された。

本試験に用いたリアクターと粉末硫黄はともに市販品であり、リアクターの構造も単純であることから、本手法による脱窒処理は、畜産現場への導入を容易にするものと考えられる。また、リアクターの運転にあたっては、特別な調整が不要であり、硫黄が消耗した場合の補充も装置上部から投入するだけと省力的であることから、維持管理も容易である。今後は、この形式のリアクターをさらにスケールアップして性能評価を試みるとともに、従来の硫黄脱窒法の弱点であった低温期の保温対策についても検討を行う必要がある。

4.2 ベンチスケール試験

4.2.1 緒言

養豚排水への硫黄脱窒処理の適用を目指して、前項では、市販の水産用水槽を転用した脱窒リアクターと農業用に流通している粉末硫黄を組み合わせた脱窒手法について検討し、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量 $0.4\text{kg-N/ton-S}\cdot\text{日}$ 以下の処理条件で 78%以上の除去性能が得られることを確認した²³⁾。一方で、低温期には脱窒性能が低下する傾向が示された。手島と水田²⁰⁾による試験でも、水温 10°C 未満では脱窒性能が顕著に低下することを報告しており、通年処理する場合は、水温 10°C 時の脱窒性能を基準として装置の規模を決定することが望ましいとしている。ただし、この脱窒性能で装置規模を決定した場合、脱窒性能が高くなる高温時には必要以上に窒素を処理してしまい、資材消耗量の増加を招くことが指摘されている。そのため、水温によって装置の規模を増減できる等の対策が必要としているが、そのような装置の導入は現実的には難しい。また、水温が脱窒性能に及ぼす影響に関しては、新日鐵化学によっても検証されている²⁴⁾。一般に、硫黄酸化脱窒細菌の活性は $30\sim 40^\circ\text{C}$ の範囲が最適温度とされているが、 $5^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲でも処理日数に差はあるものの処理可能なことが明らかにされている。ただし、実用的な処理が望める性能を維持できるかは不確定であり、低温期の対策を講じるまでには至っていない。

そこで、本研究では、水産用水槽をさらにスケールアップした土砂沈殿分離タンクをリアクターに選定して、実規模化を試みるとともに、低温期の性能低下の回避手法についても検討を行った^{25,26)}。

4.2.2 材料および方法

4.2.2.1 資材

資材には、農業用に土壌 pH 調整用資材として流通している粉末硫黄を用いた。使用方法については前項 4.1.2.1 と同様である。硫黄酸化脱窒細菌の植種は行わなかった。

4.2.2.2 脱窒システムの構成

4.2.2.2.1 リアクター

リアクターには、土木工事で土砂を含む排水を河川などに放流する際に、土砂を沈殿分離するために使用される角型土砂沈殿分離タンク（スイコー株式会社、尼崎）（以降、ノッチタンクと称す）を用いた。試験では水有効容積 500L のノッチタンクを 2 槽連結して、水有効容積 1,000L のリアクターとして使用した。各タンクの内部は仕切板で 3 区画（第 1～第 3 区画と称す）に分けられ、第 1 区画から流入した水は仕切板と底面の間隙を通過し、第 2 区画の上部より第 3 区画に越流し処理水として排出される（図 4.2.2.2.1-1）。そのため、各タンクの第 1 区画と第 2 区画に粉末硫黄を投入することで、流入水と粉末硫黄の効率良い接触が可能となる。

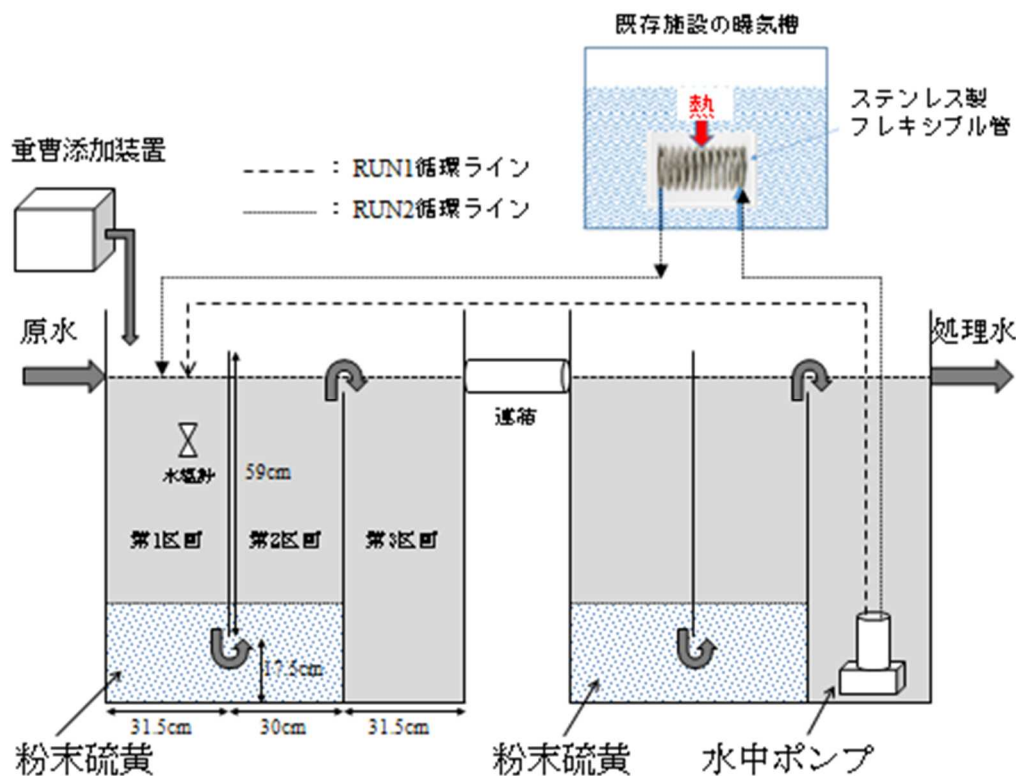


図 4.2.2.2.1-1 脱窒システム全体の概要

4.2.2.2.2 重曹添加装置

処理に伴い生成される硫酸イオンにより処理水が酸性に傾くことを防ぐとともに、脱窒反応に必要な炭酸イオンの供給を図るため、リアクターには適宜飽和重曹溶液の添加を行った。重曹添加装置には、上部開放式で角型のプラスチック製容器（水有効容積約 68L）（図 4.2.2.2.2-1）を用い、一般工業用重曹 25 kg を投入した。この投入量は飽和濃度を大きく上回るため、大部分は溶解せずに容器底部に沈殿する。この容器の底部から、水道水をタイマー式散水器（G225；タカギ、北九州）により 12 時間ごとに 1 分間、流入量約 0.8 L/分 で通水し、飽和重曹溶液を上部より流出させた。なお、容器内の重曹は徐々に減少していくため、残量が少なくなった際は重

曹を追加投入した。

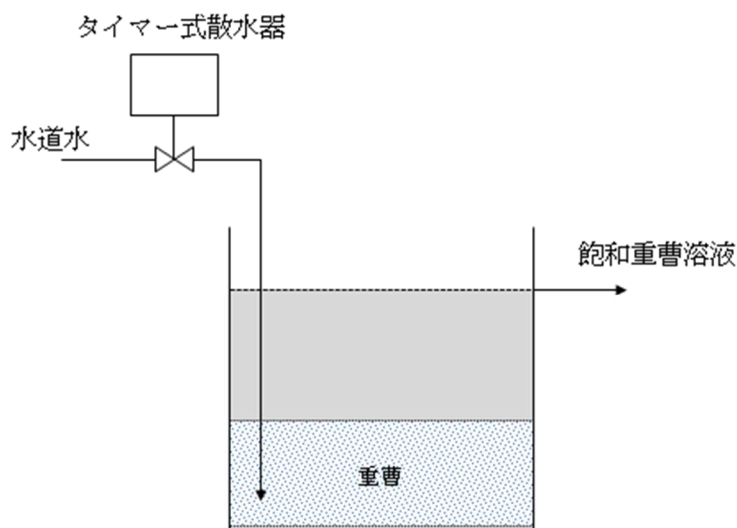


図 4.2.2.2.2-1 重曹添加装置の概要

4.2.2.2.3 水中ポンプを活用した加温手法の検討

水温を上昇させる手法として、一般には水中ヒーターを投入する方法が選択される。観賞魚飼育目的に代表されるように、家庭用規模であれば有効な方法といえるが、産業排水など大量の水を加温する場合には、ヒーター電力が極めて高いものが要求される。このようなヒーターは特殊仕様のため価格が高い上に、常時稼働させることから消費電力が過大となり、高額なランニングコストを招く恐れがある。また、水中に固定して使用するため、全体を加温するには、ヒーターから発せられる熱を水流もしくはスターラー等で均一に分散させる必要がある。ただし、過度な攪拌は水中の溶存酸素濃度の上昇を招き、脱窒性能の低下に繋がるため注意が必要である。一方で、ライン状のヒーターをリアクター全体に埋め込み加温する手法

もある。この手法は全体を均一に加温できる点では有利であるが、このような特殊仕様のリアクターは製造費が高額となり、また水中ヒーター同様、過大な消費電力はランニングコストの上昇を招く。そのため、簡易で省力的な加温手法を検討することが重要である。本研究では、水中ポンプを活用した簡易加温手法を考案したことから、以下 RUN1 と RUN2 についてそれぞれ検討を行った。

RUN1：リアクター内の加温対策として、第 2 槽目の第 3 区画に水中ポンプを循環ポンプとして設置し、液を第 1 槽目の第 1 区画に返送するラインを組み込んだ（図 4.2.2.2.1-1、RUN1 循環ライン）。リアクター内で液を循環させることで、粉末硫黄との接触を促進させると同時にポンプ稼働熱による加温を図った。

RUN2：RUN1 で設置した循環ラインの一部をステンレス製フレキシブル管（長さ 5m および 10m）に交換した。コイル状に巻いたフレキシブル管を污水处理施設の曝気槽の液中に浸漬させて、曝気槽内の液温をリアクターに移行させる方法について検討した（図 4.2.2.2.1-1、RUN2 循環ライン）。

4.2.2.2.4 太陽熱温水パネルを活用した加温手法の予備検討

太陽熱温水パネルを用いた加温手法についても予備的な検討を行った。内部が中空のポリカーボネート製ボード（長さ 1.8m×幅 0.9m×厚さ 4.5mm、6L 容量、ソフト・エネルギー研究所、千葉）2 枚をホースで繋げて太陽熱温水パネルとした。パネル内部を流れる清水を太陽光で加温し、その温められた水を太陽電池駆動のポンプにより、パネルとフレキシブル管（長さ 10m）の間を循環させた。このフレキシブル管をリアクター（第 1 槽目）の第 1 区画内の液中に

浸漬させることで、太陽光熱をリアクターに移行させるシステムとした（図 4.2.2.2.4-1）。

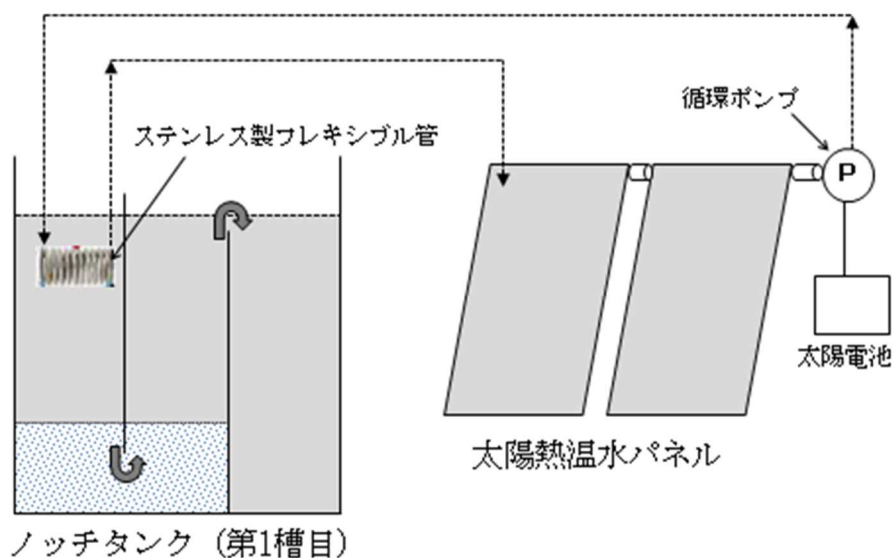


図 4.2.2.2.4-1 太陽熱温水パネルを活用した加温手法

4.2.2.3 実験方法

試験は千葉県内の養豚農家保有の汚水処理施設で実施した。リアクターは汚水処理施設の後段に設置し、この施設の活性汚泥処理水を試験の原水として流入させた。

リアクターに投入する粉末硫黄は、ノッチタンク 1 槽あたり 100 kg（層厚 23.2cm）とし、合計 200 kg を充填した。

原水はチュービングポンプにより流入量 336～1,460mL/分、水有効容積あたりの HRT は 0.5～2.1 日でリアクターへ連続投入した。なお、試験開始後に原水の $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ が 100mg/L 以下に低下してしまったため、硝酸ナトリウム溶液貯留タンクを設置し、薬注ポンプで

原水に適宜添加することで $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ を 200mg/L 程度にまで高めて試験を行った。

リアクターの運転は、水温が最も低下する冬期（2014年12月18日から2015年3月3日までの76日間）に実施した。なお、この期間中、以下の日程でリアクターの加温手法の検討を行った。

水中ポンプを活用した加温手法の検討では、RUN1のフローによる運転を2014年12月18日から2015年2月5日までの50日間行った。51日目以降の2015年2月6日から2015年3月3日までの25日間はRUN2のフローに切り替えて運転を継続した。その際、フレキシブル管の長さは、2月18日までは5mとし、その後10mに延長した。また、太陽熱温水パネルを活用した加温手法の予備検討では、前述の水中ポンプを活用した加温手法と併用した運転を2015年3月4日から3月13日までの9日間行った。

4.2.2.4 分析方法

pHはガラス電極法によって測定した。BODは自動測定装置（BODセンサーシステム；アクタック、東京）、SSはガラス繊維ろ紙法（GS-25；アドバンテック、東京）によりそれぞれ測定した。 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ は蒸留滴定法（ベーパデス50sオートサンプラー；ゲルハルトジャパン、東京）で測定した。また、 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{S}$ および $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{P}$ はイオンクロマトグラフ（IC-2010；東ソー、東京）によりそれぞれ測定した。

4.2.3 結果および考察

4.2.3.1 水温が脱窒性能に及ぼす影響

試験期間中の原水と処理水の水質性状を表 4.2.3.1-1 に示した。
また、試験期間中の原水の NO_3^- -N は 72.3~220.0mg/L の範囲で変動し、 NO_2^- -N は 0~42.2mg/L の範囲で検出された(図 4.2.3.1-1)。

表 4.2.3.1-1 試験期間中の原水と処理水の水質性状

	RUN1		RUN2	
	原水 (平均±標準偏差)	処理水 (平均±標準偏差)	原水 (平均±標準偏差)	処理水 (平均±標準偏差)
pH	6.9~8.2	6.7~7.9	7.5~8.0	6.7~7.2
BOD(mg/L)	23.7±15.6	34.2±13.1	14.0±7.8	42.2±8.9
SS(mg/L)	16.4±20.1	94.8±52.0	5.0±2.5	59.5±34.5
NH_4^+ -N(mg/L)	92.7±51.9	90.2±50.8	87.0±45.9	88.0±40.6
NO_3^- -N(mg/L)	155.4±43.3	112.9±41.5	166.9±28.8	62.4±19.0
NO_2^- -N(mg/L)	3.4±2.7	0.5±0.8	26.9±12.5	0.9±0.7
SO_4^{2-} -S(mg/L)	53.3±13.7	149.8±48.2	57.7±4.6	340.0±95.4
PO_4^{3-} -P(mg/L)	15.7±7.7	15.8±7.2	32.2±13.5	29.4±14.0

注) pHはMin.~Max.を示す。

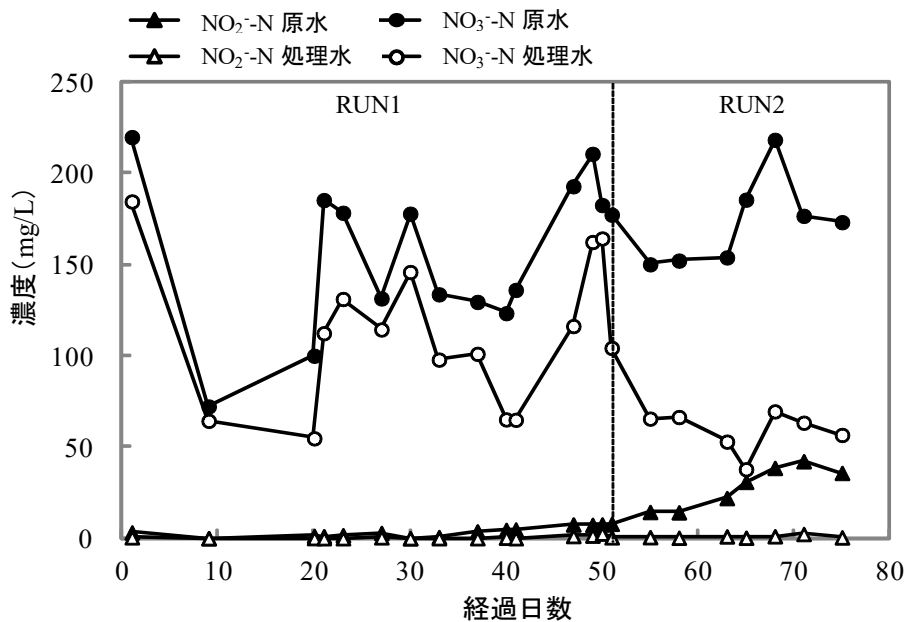


図 4.2.3.1-1 試験期間中の原水と処理水の NO_2^- -N、 NO_3^- -N の推移

RUN1では、原水の $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ が $155.4 \pm 43.3 \text{mg/L}$ (平均 \pm 標準偏差)であるのに対して、処理水の $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ は $112.9 \pm 41.5 \text{mg/L}$ と大きな変化は見られず、その平均除去率は27.8%と低かった。 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ は原水、処理水ともにほとんど検出されなかった。この期間中のリアクター内の水温は7~13°Cであり、外気温とほぼ同レベルであった(図4.2.3.1-2)。よって、水中ポンプの稼働熱による加温効果は期待できないことが判明した。一方、RUN2では、原水の $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ はそれぞれ $166.9 \pm 28.8 \text{mg/L}$ 、 $26.9 \pm 12.5 \text{mg/L}$ であったが、処理後は $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ で $62.4 \pm 19.0 \text{mg/L}$ 、 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ は $0.9 \pm 0.7 \text{mg/L}$ まで低下し、その平均除去率は66.5%まで上昇した。また、処理水には多くの $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ が含まれていたものの、硝酸性窒素等($\text{NH}_4^+ \cdot \text{N} \times 0.4 + \text{NO}_3^- \cdot \text{N} + \text{NO}_2^- \cdot \text{N}$)の平均濃度は 98.6mg/L であり、一般基準である 100mg/L 以下まで低減させることができた。この期間中のリアクター内の水温は13.5~17.7°Cであり、その平均水温はRUN1の10.0°Cに比べて15.4°Cにまで高まった(図4.2.3.1-2)。このことが脱窒性能上昇の要因と考えられた。

RUN2期間中の外気温は6.1~14.4°Cであったが、汚水処理施設の曝気槽内の液温は14.6~18.1°Cであり、外気温より高く推移した(図4.2.3.1-2)。曝気槽内の液温は、低温期でもブロワーの熱によって外気温より高く保持されていたと推察される。また、リアクター内の水温の上昇については、曝気槽内の熱がステンレス製フレキシブル管を備えた循環ラインにより、リアクター内に効果的に移送されたためと考えられた。さらに、この水温の上昇は曝気槽内液温に対して $-1.0 \pm 0.7 \text{°C}$ の差で追随したことが確認された。本手法により、低温期でも曝気槽内の液温と同程度までは加温可能なことが示

された。なお、試験では原水の平均流入量 0.58L/分に対して 4.7L/分で液を循環させた（循環比 8 倍）。この循環比程度が加温に有効であると考えられる。

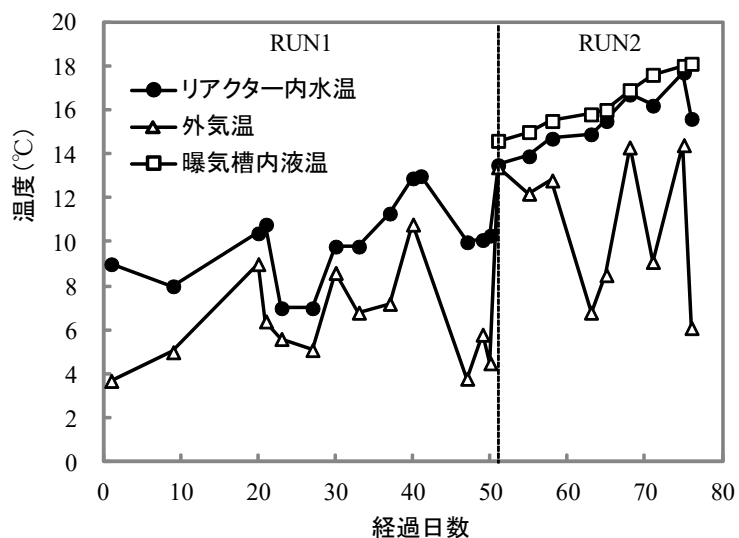


図 4.2.3.1-2 リアクター内水温と外気温、曝気槽内液温の推移

リアクター内水温と NO_x-N 除去率の関係は、おおむね直線的であり、水温が上昇するほど除去率は高くなる傾向を示した（図 4.2.3.1-3）。水温 15.5°C で 82.4% の除去率が得られたことから、リアクター内の水温を 15°C 以上に保持することが条件となる。逆に、水温 10°C 未満では実用的な性能は発揮されなかった。

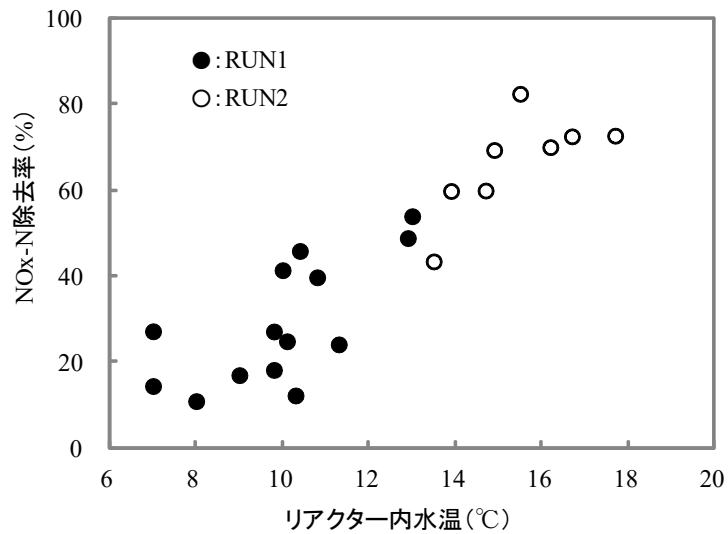


図 4.2.3.1-3 リアクター内水温と NO_x-N 除去率の関係

なお、太陽熱温水パネルを活用した加温手法と併用することで、リアクター内水温のさらなる上昇が期待できる。このパネルを用いた予備検討では、外気温 13.8℃、曝気槽内液温 18.9℃の晴天時に、リアクター内の水温は 23.4℃まで上昇した（図 4.2.3.1-4）。曝気槽内液温より 4.5℃も高く、太陽光熱による加温効果の高さが実証された。ただし、このパネルの効果は天候に左右される上に、夜間は停止するため効果は限定される。低温期における加温対策の補助的な位置付けとして活用することが望ましいと考えられた。

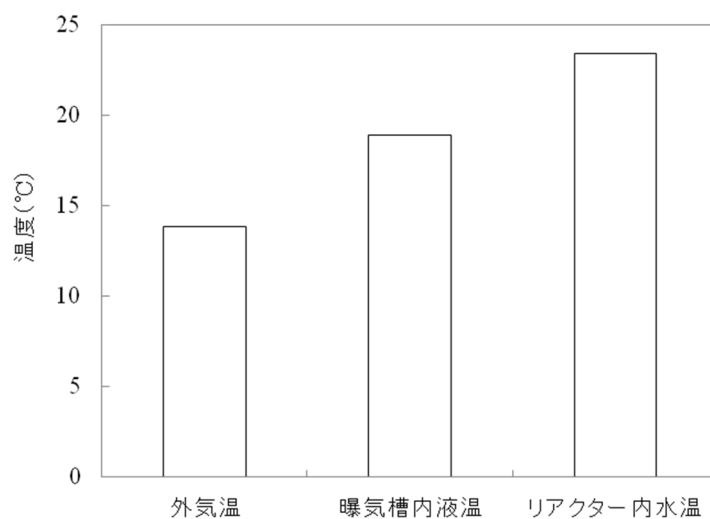


図 4.2.3.1-4 太陽熱温水パネルによる加温効果例

4.2.3.2 窒素負荷量と脱窒性能の関係

RUN1 の $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量は $0.26 \sim 2.0 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ の範囲で変動し、その平均は $0.8 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ であった (図 4.2.3.2-1)。一方、RUN2 の $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量は $0.51 \sim 0.95 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ の範囲で変動し、その平均は $0.6 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ であった。RUN1 と RUN2 の $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率の平均はそれぞれ 29.0%、66.5%であったが、前項でも明らかになったように脱窒性能は水温にも影響される。そこで、水温 10°C 以上における $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率の関係を見たところ、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量が低くなるほど除去率は高くなる傾向を示した (図 4.2.3.2-2)。水温を 15°C 以上に保持できれば、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量が $0.55 \text{ kg-N/ton-S} \cdot \text{日}$ でも除去率を 80%程度まで高めることが可能であった。

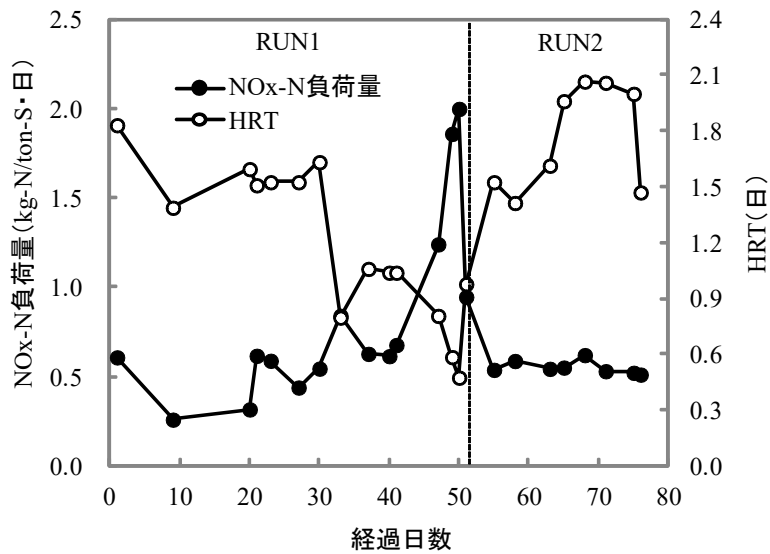


図 4.2.3.2-1 試験期間中の NO_x-N 負荷量と HRT の推移

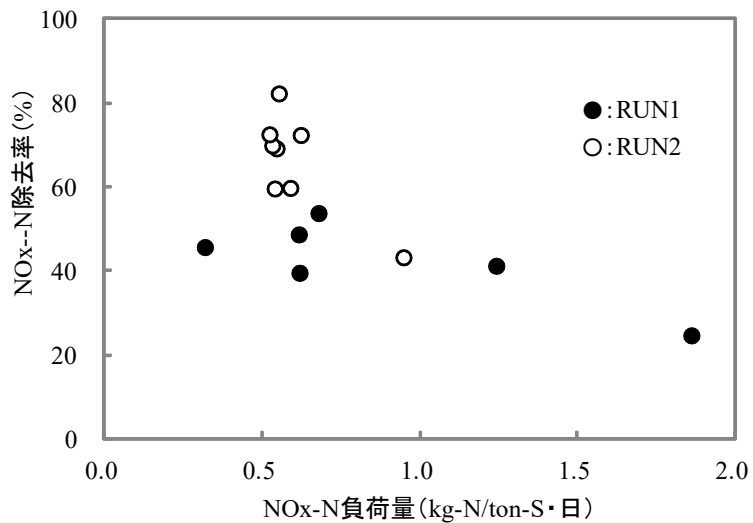


図 4.2.3.2-2 水温 10℃ 以上における NO_x-N 負荷量と NO_x-N 除去率の関係

4.2.3.3 窒素低減量と硫酸生成量の関係

試験期間中の NO_x-N 低減量と SO₄²⁻-S 生成量の間には相関が示された (図 4.2.3.3-1)。この関係から、除去窒素量 1 kg あたりの硫黄

消費量は約 1.6 kg と推定された。この硫黄消費量は、硫黄脱窒の理論式¹¹⁾から推定される 2.5 kg よりも少ない。原水にはわずかに BOD が検出されているが、処理による BOD の減少がほとんど見られなかったことから、脱窒への有機物の寄与は小さかったものと考えられる。理論値との相違の原因は今後の検討課題であるが、処理に伴う硫黄消費量が少なくなれば資材コストの低減が図れ、装置の維持管理に有利となる。

なお、BOD と SS に関しては、いずれも原水よりも処理水のほうで高い傾向が示された（表 4.2.3.1-1）。BOD の上昇については、硫酸化脱窒細菌の増殖に伴う有機物量の増加が影響したと考えられる。一方、SS については、増殖菌体の流出に加え、親水化処理が不十分な粉末硫黄が脱窒による窒素ガス泡の上昇に伴い浮上し流出したためと推測される。このことから、運転前には資材を確実に親水化処理することが重要といえる。また、今回の試験では、逆洗時の微細硫黄の流出が多かったため逆洗は行わなかったが、試験期間中の資材層に閉塞は生じなかった。処理規模が大きい場合は逆洗が不要になる可能性がある。

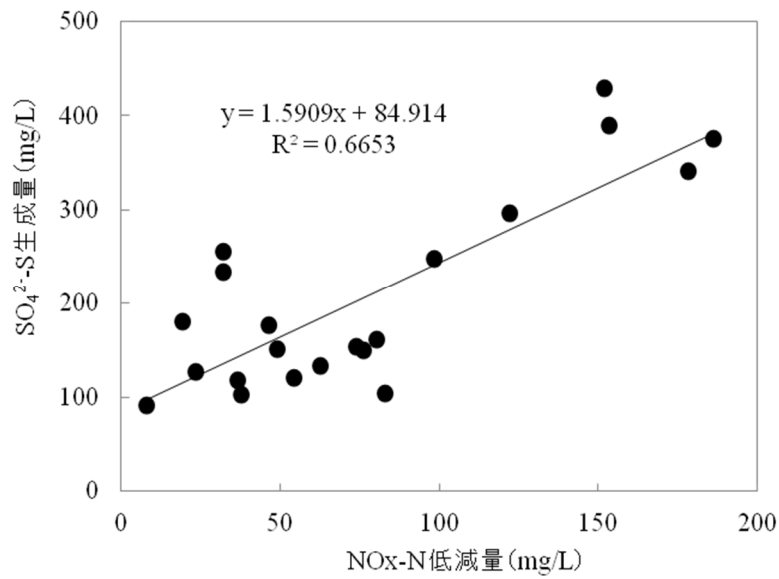


図 4.2.3.3-1 NO_x-N 低減量と SO₄²⁻-S 生成量の関係

4.2.3.4 硫酸生成に伴う pH への影響

試験期間中の原水の pH は 6.9～8.2 の範囲で変動したのに対して、処理水の pH は 6.7～7.9 の範囲で推移した（図 4.2.3.4-1）。脱窒の進行に伴い処理水の SO₄²⁻-S は大きく上昇したにもかかわらず、pH は水質汚濁防止法の排水基準以内であった。飽和重曹溶液の添加により、酸性化が防がれたものと考えられる。なお、本試験から、1 日あたり 1.6 L 程度の添加で安全に中和できることが示された。

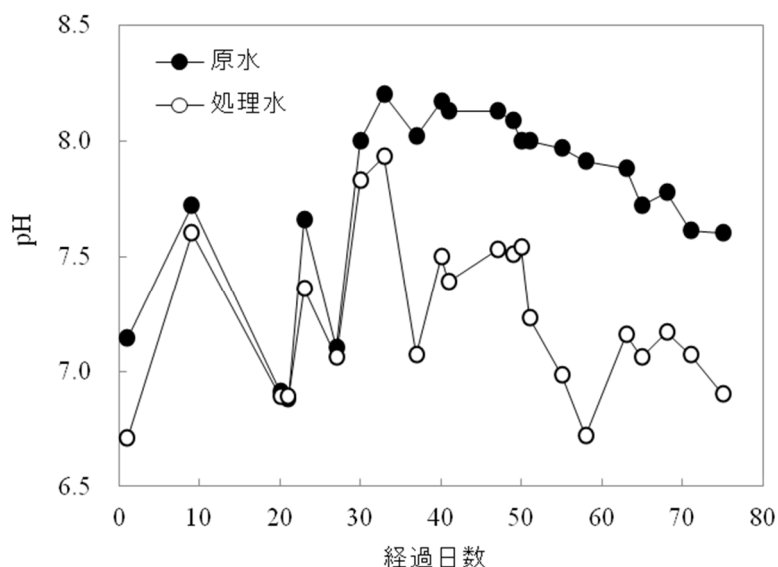


図 4.2.3.4-1 試験期間中の原水と処理水の pH の推移

4.3 本章のまとめ

本試験から、加温手法を備えたリアクターと粉末硫黄を利用した脱窒処理の実用性が示唆された。リアクターには、水産用縦型孵化槽やノッチタンクなどのバブルドリアクターを適用することが望ましいといえる。本技術の特徴は主に以下の3つである。

- (1) 硫黄資材およびリアクターには市販品の利用が可能
- (2) 汚水処理施設の保有熱を利用した簡易加温手法
- (3) 重曹添加による計装システム不要の簡易中和手法

これらはいずれもコスト低減に寄与する特徴である。また、運転にあたっては、粉末硫黄と重曹の減耗分をリアクター上部から投入するだけと省力的であることから、維持管理は容易である。さらに、加温手法の開発により通年処理が可能となったことは、現場への導入をより加速すると考えられる。

以上の成果をふまえ、試験結果を基に所要容積の算出を行った。

千葉県内の養豚汚水処理施設 35 施設の調査結果では、活性汚泥処理水の硝酸性窒素等の平均は 184mg/L であり、このうち NO_x-N は 113mg/L、NH₄⁺-N は 176mg/L であった⁶⁾。従って、硝酸性窒素等の一般基準をクリアするためには NO_x-N を 74% 除去すればよいことになる。本試験結果から、加温手法の適用により水温が 15℃ 以上に維持されている場合、NO_x-N 負荷量が 0.6kg-N/ton-S・日以下であれば 70～80% の除去率を得ることが可能であった。これにより、流入 NO_x-N を 113mg/L、NO_x-N 負荷量を 0.6kg-N/ton-S・日に設定した場合、硫黄資材 1 トンあたりの処理可能水量は 5.31m³ と試算された。目標処理水量を約 10m³/日（肥育豚約 1,000 頭規模）とした場合、所要硫黄資材量は約 2 トンと推定される。リアクターへの硫黄充填容積割合をおよそ 40～50% とすると、6m³ 容量のリアクターの利用が適当と推察された。

本研究成果により、養豚排水を対象とした硫黄脱窒処理の基盤を概ね確立することができた。今後、この基盤に基づき各方面で実証検討が進められれば、普及促進につながると考えられた。

第 4 章の参考文献

- 1) 井出哲也（1990）水処理工学 第 2 版．技報堂出版，東京．
- 2) 農文協編（1995）畜産環境対策大事典．農山漁村文化協会，東京．
- 3) 中村作二郎（2003）養豚場の廃水処理－浄化槽の設計・日常管理とトラブルシューティング．ベネット，東京．
- 4) T. Osada, K. Haga, Y. Harada. (1991) Removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater by the activated sludge units with the intermittent aeration process. Water Research

25(11), 1377-1388.

- 5) 和木美代子, 安田知子, 福本泰之, 黒田和孝, 坂井隆宏, 鈴木直人, 鈴木良地, 松葉賢次, 鈴木一好 (2010) 養豚廃水の活性汚泥処理施設から排出される窒素の特性. 水環境学会誌 33(4), 33-39.
- 6) 杉本清美, 長谷川輝明, 山下恭広, 田中康男 (2013) 千葉県内養豚場における汚水処理施設の実態調査. 千葉県畜産総合研究センター研究報告 13, 77-78.
- 7) 財団法人畜産環境整備機構 (2004) 家畜ふん尿処理施設・機械選定ガイドブック(汚水処理編). 財団法人畜産環境整備機構, 東京.
- 8) 田中康男 (2008) 畜産排水対策. 畜産環境情報 42, 3-10.
- 9) 嶋澤光一, 大串正明, 大保稲実 (2006) 回分式活性汚泥浄化処理における缶詰シロップ廃液を活用した窒素除去. 日本畜産学会第106回大会講演要旨, 115.
- 10) 阿部正八郎 (2007) 焼酎製造後の凝集液を利用した豚汚水の脱窒処理技術. 平成19年度家畜ふん尿処理利用研究会, 39-44.
- 11) R. Sierra-Alvarez, R. Beristain-Cardoso, M. Salazar, J. Gomez, E. Razo-Flores, JA. Field. (2007) Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. Water Science 41, 1253-1262.
- 12) S. Matsui, R. Yamamoto. (1986) A new method of sulphur denitrification for sewage treatment by a fluidized bed reactor. Water Science & Technology 18(7-8), 355-362.
- 13) 古米弘明, 尾林寿, 藤田賢二 (1996) 硫黄脱窒作用を利用した生物ろ過による硝酸性窒素の除去. 水環境学会誌 19(9), 715-723.

- 14) 長谷川輝明, 田中康男 (2012) チオ硫酸ナトリウムを利用した畜産排水の窒素低減技術. 日本畜産環境学会報 11(1), 46-56.
- 15) 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.
- 16) 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. 用水と廃水 43, 1053-1059.
- 17) 和波一夫, 嶋津暉之, 羽田一幸, 谷田貝敦 (2007) 畜舎汚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, 85-93.
- 18) Y. Tanaka, A. Yatagai, H. Masujima, M. Waki, H. Yokoyama. (2007) Autotrophic denitrification and chemical phosphate removal of agro-industrial wastewater by filtration with granular medium. Bioresource Technology 98, 787-791.
- 19) 田中康男, 手島信貴, 篠崎秀明, 谷田貝敦, 横山浩, 荻野暁史 (2009) 硫黄・炭酸カルシウム含有粒状資材と軽量発泡コンクリート粒状資材を使用した2段階処理による豚舎排水の脱窒・リン除去. 日本水処理生物学会誌 45(4), 165-175.
- 20) 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効果. 福岡県農業総合試験場研究報告 28, 79-83.
- 21) 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(3), 383-388.
- 22) 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(4), 459-465.
- 23) 長谷川輝明, 田中康男 (2015) 水産用水槽を転用したバッフル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(1), 45-51.
- 24) 新日鐵化学(株)技術開発本部編 (2004) 硫黄カルシウム剤による脱窒法．化学工業日報社, 東京.
- 25) 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.
- 26) 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.

第 5 章 非晶質ケイ酸カルシウム水和物資材と硫黄脱窒資材を組み合わせた養豚排水の高度処理技術（脱色、リン除去、消毒、窒素低減）の実用化に関する研究

5.1 緒言

養豚排水の高度処理技術の構築を目指して、第 3 章では畜産排水処理向けに開発した非晶質ケイ酸カルシウム水和物（M-CSH-lime）を利用した処理システムにより、M-CSH-lime 添加率 0.15wt/v%以上で排水中の脱色、リン除去および消毒に有効であることが明らかとなった^{1,2)}。一方、第 4 章では、排水中の窒素低減を図るため硫黄脱窒法に取り組み、水産用縦型孵化槽やノッチタンクを転用した脱窒リアクターと農業用に流通している粉末硫黄を利用した処理システムにより、NO_x-N 負荷量 0.4kg-N/ton-S・日以下の条件で 78%以上の除去性能が得られることを明らかにした³⁾。さらに、開発した簡易加温手法の導入により、通年で水温を 15℃以上に保持できれば、NO_x-N 負荷量 0.55kg-N/ton-S・日でも除去率を 80%程度まで高めることが可能であった⁴⁾。

これら開発した技術の実用性は高く、複数の汚水処理問題に悩む養豚農家に導入できる可能性が示唆された。ただし、排水中の脱色、リン除去、消毒および窒素除去の複合的な効果を期待する農家に対しては、2 つの技術を個別に導入した場合、設置面積の拡大や導入費、ランニングコストの上昇を招く恐れがある。これに対応するためにも、M-CSH-lime と硫黄脱窒法を組み合わせた技術の有効性を検証し、システムのコンパクト化および省力化を図る必要がある。実際、硫黄脱窒処理を単独で導入する場合、脱窒活性に必要な炭酸

源の補給と処理水の pH 低下防止対策として重曹添加が必須となるが、M-CSH-lime 処理の後段に脱窒リアクターを設置できれば、M-CSH-lime 由来の CaCO_3 が重曹添加と同様の効果を発揮するとともに、硫黄脱窒により生成された $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ が M-CSH-lime によりアルカリ化した排液の中和に寄与する可能性がある。

そこで、M-CSH-lime と硫黄脱窒法を組み合わせた実証プラントを作製し、現地試験により処理効果を検証するとともに、導入した場合の経済性についても評価を行った⁵⁾。

5.2 材料および方法

5.2.1 資材

排水中の脱色、リン除去および消毒を図る資材には M-CSH-lime を用いた。製法については第 3 章 3.1.2.1 に記載した内容と同様であり、スラリー状にして利用する。

窒素低減を図る資材には、土壌 pH 調整用に使われている粉末硫黄（硫黄分 99%以上、200 メッシュパス、株式会社自然の休憩所、香川）を用いた。ただし、撥水性を有することから、界面活性剤を適量添加し水に馴染ませた後、試験に利用した。硫黄酸化脱窒細菌の植種は行わなかった。

5.2.2 実証プラント

実証プラントは、(1) M-CSH-lime 貯留槽と、(2) M-CSH-lime を添加して脱色、リン除去および消毒を同時に行う M-CSH-lime 反応槽、(3) M-CSH-lime によりアルカリ化した流出水を炭酸ガスで

中和すると同時に粉末硫黄を利用して脱窒を行う脱窒リアクター、
 (4) 使い終わった M-CSH-lime を回収する廃 M-CSH-lime 回収槽
 の組み合わせにより構成される (図 5.2.2-1)。

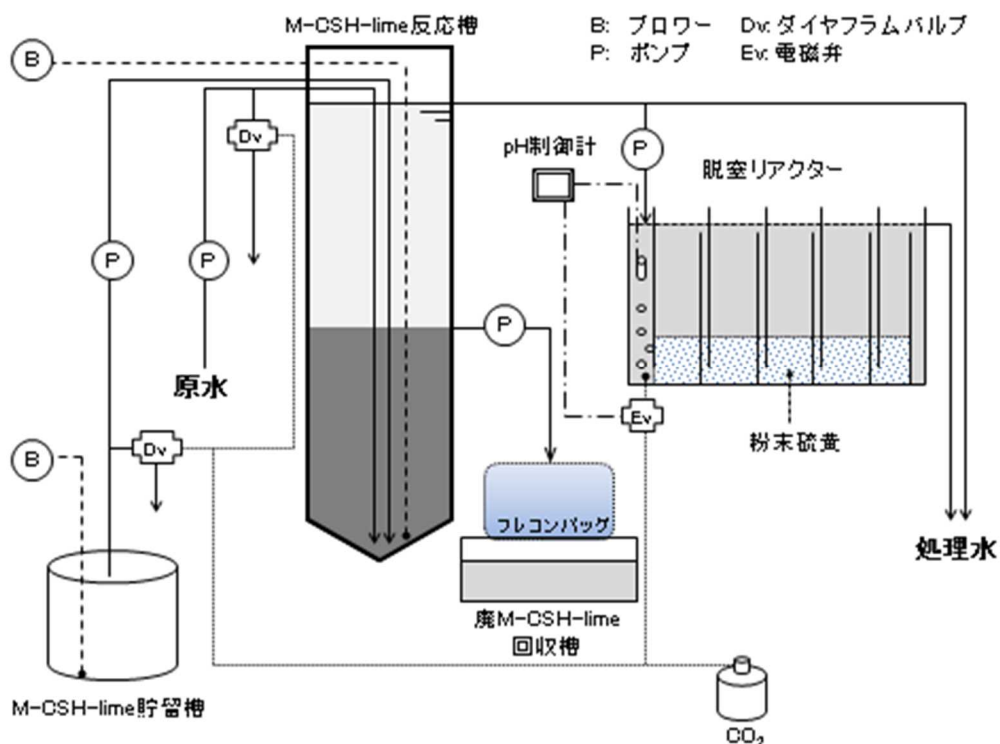


図 5.2.2-1 実証プラントの概要

M-CSH-lime 貯留槽には 1m³ 容量のケミカルタンクを用い、濃度を均一化するために常時ブローワー攪拌を行った。

M-CSH-lime 反応槽は塩ビ管を加工して作製した (PVC600VU 加工、直径 63cm、高さ 3m、有効空塔容積 0.832m³)。また、反応槽の上部と中間部にノズルを取り付けた。上部からは M-CSH-lime により処理された排水が流出し、中間部は処理に伴い沈積した M-CSH-lime の引き抜きに利用した。

脱窒リアクターには市販の水産用縦型孵化槽（水有効溶液 0.311m^3 、アース(株)、東京）を用いた。この水槽は内部が仕切板により 7 区画に分けられ、流入水は上下迂流方式で自然流下することから、槽底面に充填した粉末硫黄と効率良い接触が可能となる。試験では、この水槽を 3 槽連結して水有効容積 0.933m^3 の脱窒リアクターとして用いた。また、粉末硫黄を合計 40kg （見かけ容積 56L ）充填した。

5.2.3 実験方法

試験は千葉県内の養豚農家保有の汚水処理施設で実施した。実証プラントは汚水処理施設の後段に設置し、この施設の活性汚泥処理水を試験の原水として流入させた。

原水はモノフレックスポンプにより、M-CSH-lime 反応槽に $0.6 \sim 5.7\text{m}^3/\text{日}$ で連続的に流入させた。M-CSH-lime は $3.8 \sim 7.7\%$ 濃度（乾物換算）のスラリー状に調整して、M-CSH-lime 貯留槽からチューブポンプを用いて反応槽に $10.8 \sim 86.4\text{L}/\text{日}$ で適宜添加した。原水の流入量に対する M-CSH-lime 添加率は $0.023 \sim 0.19\text{wt}/\text{v}\%$ であり、有効空塔容積あたりの HRT は $3.5 \sim 30.4$ 時間で反応槽内を上向流で通過し、上部から流出した（図 5.2.3-1）。なお、反応槽に沈積した M-CSH-lime の圧密化や短絡流の形成を防ぐため、1 日 1 分間のブロー逆洗を実施した。

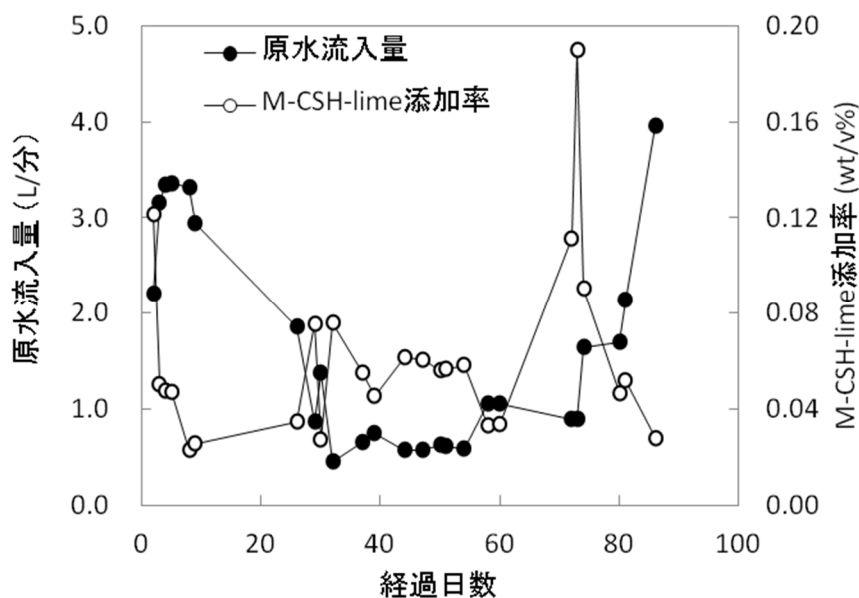


図 5.2.3-1 試験期間中の原水流入量と M-CSH-lime 添加率の推移

反応槽からの流出水の一部は、後段の脱窒リアクターに流入させ、流入区画内で炭酸ガスによる中和を行った。流入量 30~633mL/分に対して、炭酸ガスを 120~320mL/分で注入した。中和後の流入水は、硫黄層見かけ容積あたりの HRT 1.5~15.1 時間で粉末硫黄と接触させた後、最終処理水として排出した。なお、運転期間中のリアクター内の水温は 6.8~21.3℃であり、NO_x-N 負荷量は 0.05~5.78kg-N/ton-S・日であった（表 5.2.3-1）。

表 5.2.3-1 脱窒リアクターの運転条件

	平均 (Min.-Max.)
水温 (°C)	14.6 (6.8-21.3)
NO _x -N負荷量(kg-N/ton-S・日)	1.84 (0.05-5.78)
HRT (時間)	6.5 (1.5-15.1)

反応槽内に沈積した M-CSH-lime は、モノフレックスポンプで 6

時間ごとに1分間引き抜き（引き抜き量は約9L/分）、0.65m³容量のフレコンバッグに回収した。

なお、アルカリ化した水が誤って放流されることを防ぐために、実証プラントには2つの制御機能を備え付けた。1つは、原水およびM-CSH-lime注入ラインに炭酸ガスと接続したガス圧式ダイヤフラムバルブを取り付け、炭酸ガスポンベの圧力が低下した際はバルブが開放され、原水およびM-CSH-limeの供給が自動的に停止するシステムとした。2つ目は、炭酸ガス注入ラインに接続した電磁弁にpH制御計を取り付け、脱窒リアクターへの流入水のpHが8.6以上（水質汚濁防止法のpH規制上限値）で炭酸ガスが注入されるシステムとした。これにより、炭酸ガスの無駄な消耗を防ぐとともに、極度にpHが高い水が流入しないようにした。

運転は2014年9月1日から2014年12月10日までの101日間行った。

5.2.4 分析方法

pHはガラス電極法により測定した。BODは自動測定装置（BOD Trak；Hach Company、Loveland, Colorado, USA）、SSはガラス繊維ろ過法（GS-25；アドバンテック、東京）で測定した。PO₄³⁻-P、NO₃⁻-N、NO₂⁻-NおよびSO₄²⁻-Sはイオンクロマトグラフ（IC-2010；東ソー、東京）によりそれぞれ測定した。NH₄⁺-Nはイオンクロマトグラフ（DX-120；ダイオネクス、大阪）で測定した。色度は下水試験方法⁶⁾に準じて、孔径0.45μmのフィルターでろ過した後に分光光度計（UVmini-1240；島津製作所、京都）を用いて測定した。なお、色度は公定の標準液を用いた検量線により吸光度（λ=390nm）

から求めた。

5.3 結果および考察

5.3.1 M-CSH-lime の実証性能

5.3.1.1 脱色性能

試験期間中の M-CSH-lime 反応槽への流入水（試験の原水）と流出水の水質性状を表 5.3.1.1-1 に示した。

表 5.3.1.1-1 M-CSH-lime 反応槽への流入水と流出水の水質性状

	流入水 平均 (Min.-Max.)	流出水 平均 (Min.-Max.)
pH	6.6-8.6	7.2-12.7
色度(度)	309.5 (250.8-370.4)	142.5 (60.7-289.1)
PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	20.9 (13.6-33.0)	1.1 (0-12.4)

注)pHはMin.-Max.で示す。

流入水の色度は平均 309.5 度であり、M-CSH-lime を添加することで、流出水の色度は平均 142.5 度まで低減した（表 5.3.1.1-1）。一方、M-CSH-lime 添加率と脱色率との関係では、添加率の増加に伴い脱色率も上昇する傾向が見られ、添加率 0.055wt/v%以上で 78% 程度の脱色率を示した（図 5.3.1.1-1）。この脱色率では、流出水の色度は 60 度程度にまで低減され、外観はほぼ無色透明であった。本試験を実施した汚水処理施設の場合、放流する際の目標色度である 100 度以下をクリアするためには、流入水の色度を 60%以上低減する必要がある（図 5.3.1.1-2）。その場合の運転として、M-CSH-lime

の添加割合は 0.05wt/v%以上が望ましいと推測された。

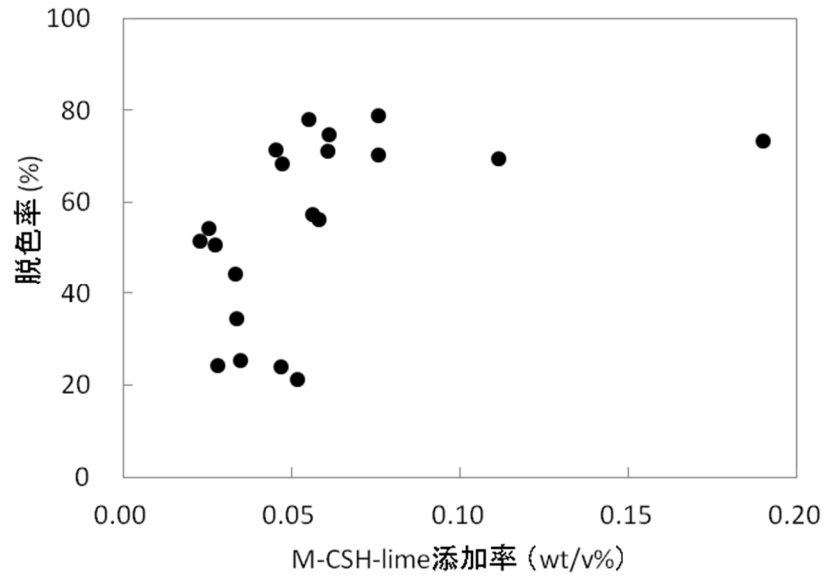


図 5.3.1.1-1 M-CSH-lime 添加率と脱色率の関係

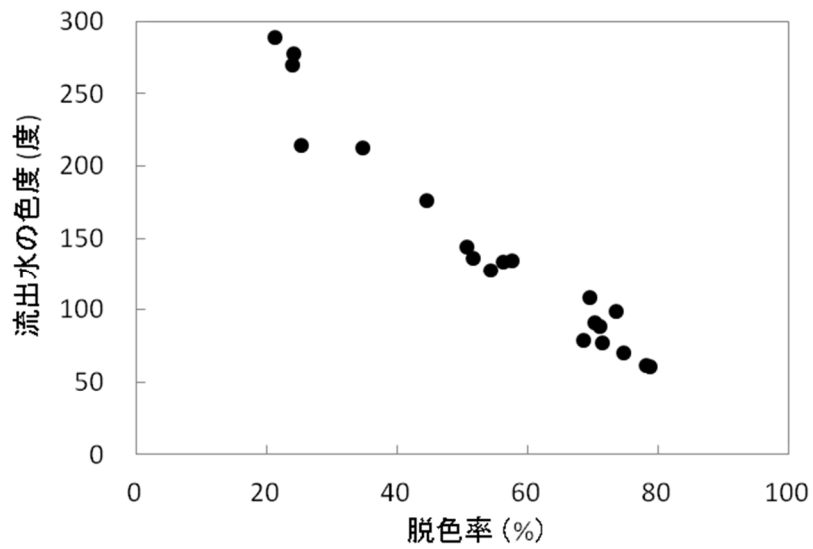


図 5.3.1.1-2 脱色率と流出水の色度との関係

5.3.1.2 リン除去性能

れなかったため測定を行わなかった。ただし、本試験では M-CSH-lime 添加率 0.05wt/v% で pH は 12 程度まで上昇したことから、この程度の添加率でも大腸菌群の消毒に効果を発揮することが推測された。

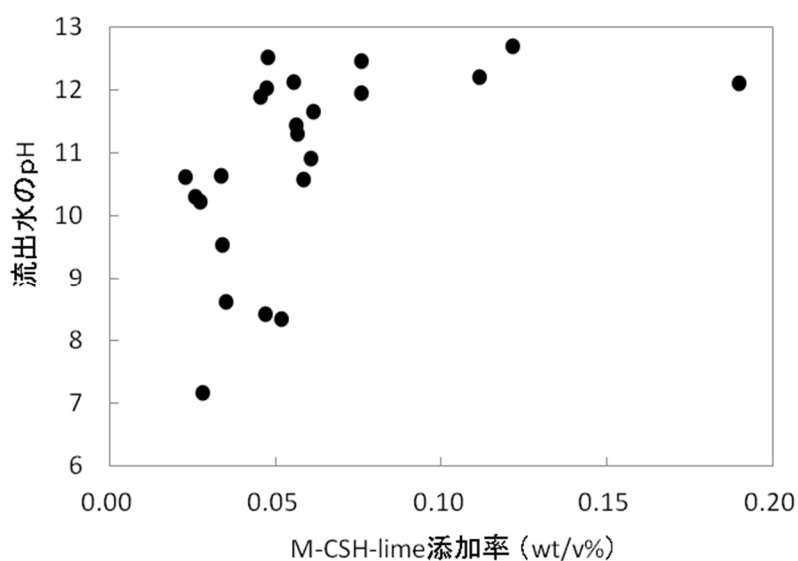


図 5.3.1.3 M-CSH-lime 添加率と流出水の pH との関係

5.3.2 M-CSH-lime との組み合わせによる脱窒性能

5.3.2.1 処理に伴う水質変化

試験期間中の脱窒リアクターへの流入水と流出水の水質性状を表 5.3.2.1 に示した。流入水の $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ は 19.8~284.2mg/L の範囲で変動し、その平均は 161.1mg/L であった。一方、流出水の $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ は 3.7~234.7mg/L の範囲で推移し、その平均は 127.3mg/L であった。試験期間中の $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ の平均除去率は 30.9% であった。なお、流入水には BOD、SS、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ および $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ はほとんど検出されな

った。

表 5.3.2.1 脱窒リアクターへの流入水と流出水の水質性状

	流入水 ^{注1)} 平均 (Min.-Max.)	流出水 平均 (Min.-Max.)
pH	7.1-9.4	6.9-8.4
BOD (mg/L)	5.2 (0-26.2)	2.5 (0-8.7)
SS (mg/L)	3.1 (0.7-27.0)	12.0 (1.0-36.0)
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	4.8 (0-15.8)	3.3 (0.6-14.4)
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	161.1 (19.8-284.2)	127.3 (3.7-234.7)
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	1.1 (0-3.3)	1.9 (0-4.5)
SO ₄ ²⁻ -S (mg/L)	32.8 (26.9-42.8)	114.0 (49.3-454.2)

注1)炭酸ガスによる中和後

5.3.2.2 窒素低減量と硫酸生成量の関係

流入水に含まれる SO₄²⁻-S は平均 32.8mg/L であり、試験期間中に流出水の SO₄²⁻-S は平均 114.0mg/L まで上昇した (表 5.3.2.1)。この SO₄²⁻-S の上昇は、脱窒の進行に伴い硫黄酸化脱窒細菌により生成されたためと推察された。実際、窒素除去量 (ΔNO_x-N) と SO₄²⁻-S 生成量 (ΔSO₄²⁻-S) の間には良好な関係が示された (図 5.3.2.2-1)。なお、この関係から ΔNO_x-N 1kg あたりの硫黄消費量は約 1.8kg と推定され、Sierra-Alvarez ら⁷⁾ によって報告されている理論値の範囲内であった。さらには、流入水中に BOD がほとんど検出されなかったことから、有機物が脱窒に寄与した可能性は低いといえ、硫黄脱窒反応により NO_x-N が低減したと考えられた。

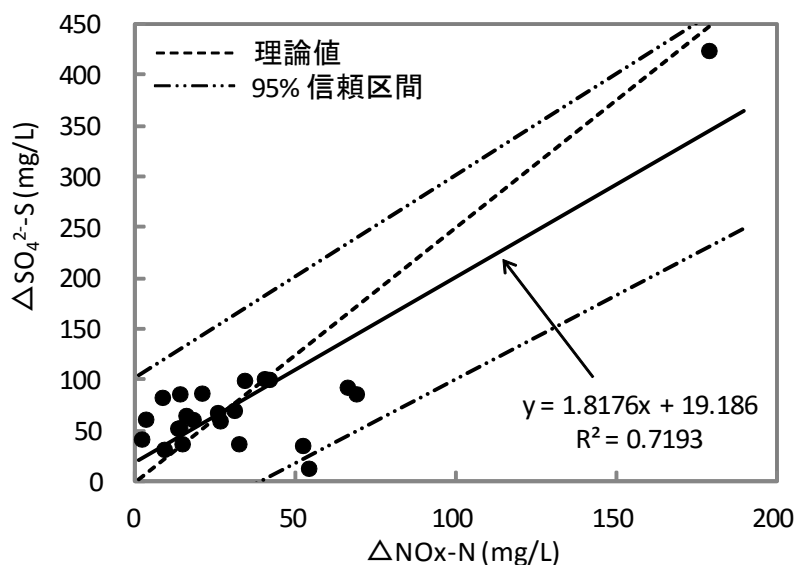


図 5.3.2.2-1 $\Delta\text{NO}_x\text{-N}$ と $\Delta\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ の関係

5.3.2.3 窒素負荷量が脱窒性能に及ぼす影響

試験期間中の HRT と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率の関係を図 5.3.2.3-1 に示した。この関係から、粉末硫黄との接触時間が長い程、除去率は上昇する傾向が示され、HRT が 15.1 時間のときに除去率は最大 84.8% にまで達した。一方、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量と $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去率の関係を図 5.3.2.3-2 に示した。HRT との関係同様、除去率は負荷量の低下に伴い上昇する傾向が示され、約 $0.1\text{kg-N/ton-S}\cdot\text{日}$ のときに 80% 程度まで高まった。ただし、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 負荷量約 $0.1\text{kg-N/ton-S}\cdot\text{日}$ のときの脱窒リアクター内の水温は 10°C 未満であったことから、水温を高く維持できていれば、さらに高い性能が得られたものと考えられる。

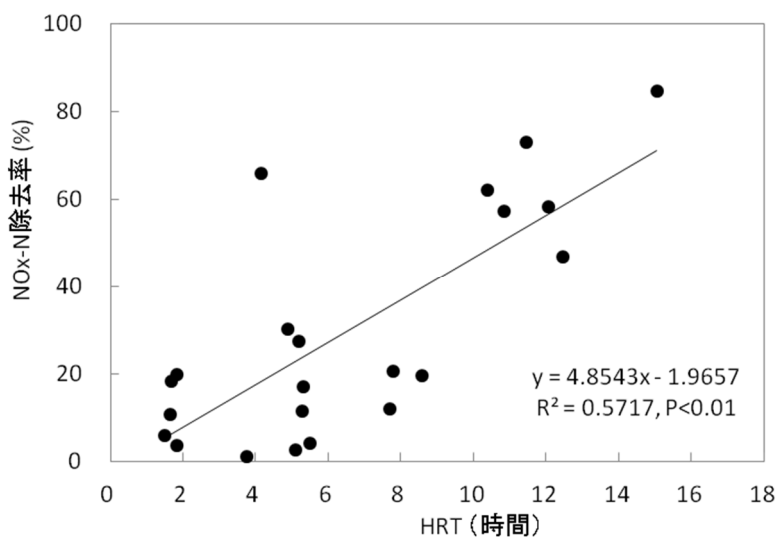


図 5.3.2.3-1 HRT と NO_x-N 除去率の関係

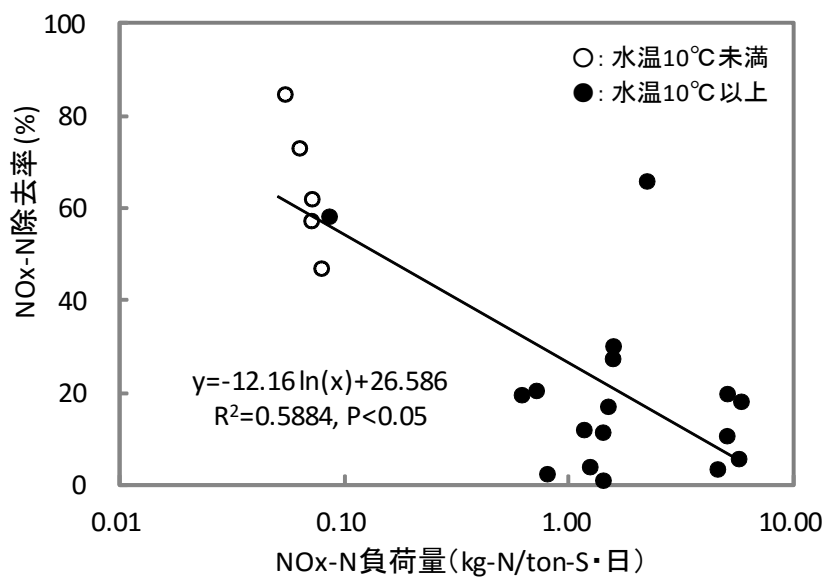


図 5.3.2.3-2 NO_x-N 負荷量と NO_x-N 除去率の関係

5.3.2.4 pH への影響

硫黄酸化脱窒細菌の十分な増殖が確認された 30 日目以降の流入水と流出水の pH の推移を図 5.3.2.4-1 に示した。流入水の pH が 7.1 ～ 9.4 の範囲で変動したのに対して、流出水の pH は 7.1 ～ 8.1 の範

囲で推移した。アルカリ性に傾いた流入水の pH は、脱窒処理により中和されると推察される。この流出水の pH 範囲は水質汚濁防止法の排水基準を満たしており、放流に問題ないことが示された。

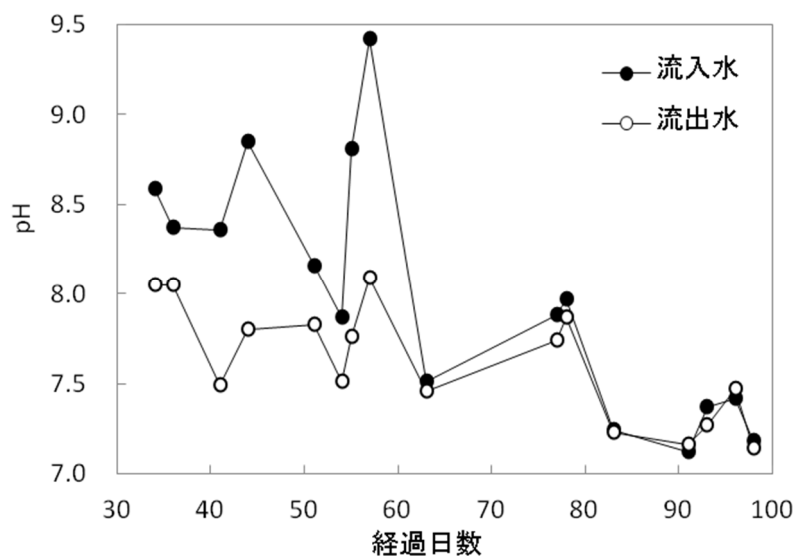


図 5.3.2.4-1 流入水と流出水の pH の推移

5.4 経済性

M-CSH-lime と硫黄脱窒法を組み合わせた実証プラントのコスト試算を表 5.4-1 に示した。処理水量を $50\text{m}^3/\text{日}$ （肥育豚約 5,000 頭規模）とした場合、設置費は 7,520 千円の試算となった。一方、代表的な既存技術である（1）オゾン酸化法（脱色および消毒効果）、（2）MAP 結晶化法（リンの除去および回収）、（3）メタノール添加脱窒法（脱窒効果）を組み合わせた処理システムの設置費は 44,000 千円であり、実証プラントのおよそ 5.9 倍に上ることが示された。さらに、実証プラントのランニングコストは 1 日あたり 5,900 円であるのに対して、既存技術の組み合わせによる処理では 13,000

円と約 2.2 倍の高い試算となる。以上の試算結果から、開発した高度処理技術は、既存の技術を組み合わせて導入するよりも経済的に優れることが明らかとなった。

表 5.4-1 実証プラントのコスト試算

	実証プラント (M-CSH-lime、硫黄脱窒法)	既存技術の組み合わせ (オゾン酸化法、MAP結晶化法、メタノール添加脱窒法)
処理水量	50m ³ /日	50m ³ /日
設置費	7,520千円	44,000千円
ランニングコスト	5,900円/日	13,000円/日
脱色性能	78.0%	80.0%
リン除去性能	>99.9%	70.0%
脱窒性能	80.0%	80.0%

5.5 本章のまとめ

実証プラントによる現地試験からも、M-CSH-limeによる処理効果の高さが明らかとなり、添加率 0.055wt/v%以上で排水中の脱色、リン除去および消毒の同時処理に有効であることが示された。なお、この添加率は、ベンチスケール試験²⁾で示された 0.15wt/v%よりもはるかに少なかった。この要因として、原水の SS 濃度が影響していることが考えられた。実際、ベンチスケール試験では原水に含まれる SS 濃度は平均 372mg/L であったのに対して、本試験では 3.2mg/L 以下と極めて少なかった。原水中に含まれる SS 濃度が高い場合は、M-CSH-lime の石灰成分と SS とで凝集反応が生じ、本来の処理性能が阻害されると推察される。そのため、本技術の導入にあたっては、既存施設の処理段階で SS 濃度を低く維持することが重要となる。

脱窒性能に関しては、試験期間中の平均水温が 14.6℃ の場合、

NO_x-N 負荷量 0.1kg-N/ton-S・日程度で高い除去率を得ることができた。ただし、水温を 15℃以上に保持できればさらに高い脱窒性能が望めた可能性がある。そのためにも、第 4 章で開発した加温手法を水温低下時には適用させる必要があり、この対策を施すことで性能はさらに向上すると思われる。

本試験結果から、M-CSH-lime 反応槽の後段に脱窒リアクターを設置することで、排水中の脱色、リン除去、消毒および窒素除去の複合的な処理をより効率的に行えることが明らかとなった。その場合のメリットとして、以下の 2 点があげられる。

(1) M-CSH-lime 反応槽からのアルカリ排液は、脱窒反応に伴う処理水の酸性化を抑制すると同時に、脱窒反応で生成される SO₄²⁻-S は M-CSH-lime によるアルカリ排液の中和に寄与することが示された。

(2) 脱窒リアクターの流入区画に注入する炭酸ガスは、アルカリ排液による硫酸化脱窒細菌のダメージを低減させると同時に、炭酸源として硫酸化脱窒細菌の増殖にも寄与する。実際、この処理プロセスにより、炭酸カルシウムを添加することなく硫酸脱窒反応を発現できることを確認した。

以上のことから、M-CSH-lime と硫酸脱窒法を組み合わせた技術の有効性が証明された。また、これら技術を組み合わせることで、システムの省力化が図れることから、コスト低減にも繋がると考えられる。さらに、既存技術の導入と比較しても経済性に優れることから、本技術の実用性は高いものと推察された。

第 5 章の参考文献

- 1) 長谷川輝明, 杉本清美, 明戸剛, 三浦啓一, 美濃和信孝, 山下恭
広, 田中康男 (2014) 畜舎排水の高度処理に適した非晶質ケイ酸
カルシウム水和物 (CSH) の開発. 日本畜産学会報 85(3),
329-336.2) 和木美代子, 安田知子, 福本泰之, 黒田和孝, 坂井隆
宏, 鈴木直人, 鈴木良地, 松葉賢次, 鈴木一好 (2010) 養豚廃水の
活性汚泥処理施設から排出される窒素の特性. 水環境学会誌
33(4), 33-39.
- 2) Y. Tanaka, T. Hasegawa, K. Sugimoto, K. Miura, T. Aketo, N.
Minowa, M. Toda, K. Kinoshita, T. Yamashita, A. Ogino. (2014)
Advanced treatment of swine wastewater using an agent
synthesized from amorphous silica and hydrated lime.
Environmental Technology 35, 2982-2987.
- 3) 長谷川輝明, 田中康男 (2015) 水産用水槽を転用したバツフル
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(1), 45-51.
- 4) 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.
- 5) T. Hasegawa, Y. Kurose, Y. Tanaka. Advanced treatment
technique for swine wastewater using two agents: thermally
polymerized amorphous silica and hydrated lime for color and
phosphorus removal and sulfur for nitrogen removal. Animal
Science Journal, in press.
- 6) 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修 (1997)
下水試験方法. 日本下水道協会, 東京.

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

第 6 章 高度処理に使用後の回収非晶質ケイ酸カルシウム水和物 資材の肥料化に関する研究

6.1 成分特性と肥料資源としての評価

6.1.1 緒言

養豚排水には高濃度のリンが含まれている。我々が実施した養豚汚水処理施設の実態調査からも、原汚水に含まれるリンは T-P で平均 197mg/L、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ で平均 82mg/L であった¹⁾。リンは環境負荷物質であることから、河川や湖沼に放流した場合、富栄養化などの水質汚染を招く原因となる。一方、リンは人間生活において必要不可欠な物質でもある。採掘されるリン鉱石のうち、約 80%が化学肥料、数%が家畜飼料添加用、残りの十数%が界面活性剤や金属処理などに利用されている²⁾。しかし、リンは枯渇が懸念される有限資源の一つであり、2004年に報告された世界のリン鉱石採掘量と埋蔵量によると 130年で枯渇する計算になる³⁾。また、リン鉱石採掘量の約 2/3 はアメリカ、中国、モロッコが占めているが、戦略物質としての位置付けから、アメリカや中国では既に輸出規制が始まっている²⁾。さらに、近年ではインドをはじめ、世界的にリン消費量が増大する傾向にあることから、リンの需要はますます上昇すると予測される。なお、我が国では優良なリン鉱床がないことから、その全量を輸入に依存している状況である。今後は輸入先を確保するだけでなく、自国においても汚水や廃棄物などからリンの回収・再資源化に取り組むことは極めて重要な課題といえる。

本研究では、第 3 章および第 5 章において M-CSH-lime を利用し

た排水中のリン除去技術を確立した。この技術では、資材によるリンの吸着能力に加えて、排水中のリンと資材に配合されているカルシウムとがヒドロキシアパタイトを形成して不溶化している可能性が指摘されている。そのため、多くのリンが使用後の M-CSH-lime に含まれていると推測される。排水中のリンを除去するだけでなく、除去したリンの回収・再利用が可能となれば、この技術の導入効果はさらに高まるものと考えられる。そこで本章では、排水高度処理に使用後の M-CSH-lime を回収し、その成分特性を把握するとともに、肥料利用の可能性について評価を行った⁴⁾。

6.1.2 材料および方法

6.1.2.1 使用後資材の回収方法

実験装置は、第3章 3.1.2.2 に記載した反応槽(有効空塔容積 6.2L)と中和槽(有効空塔容積 7.9L)、固液分離槽の組み合わせからなる(図 6.1.2.1-1)。

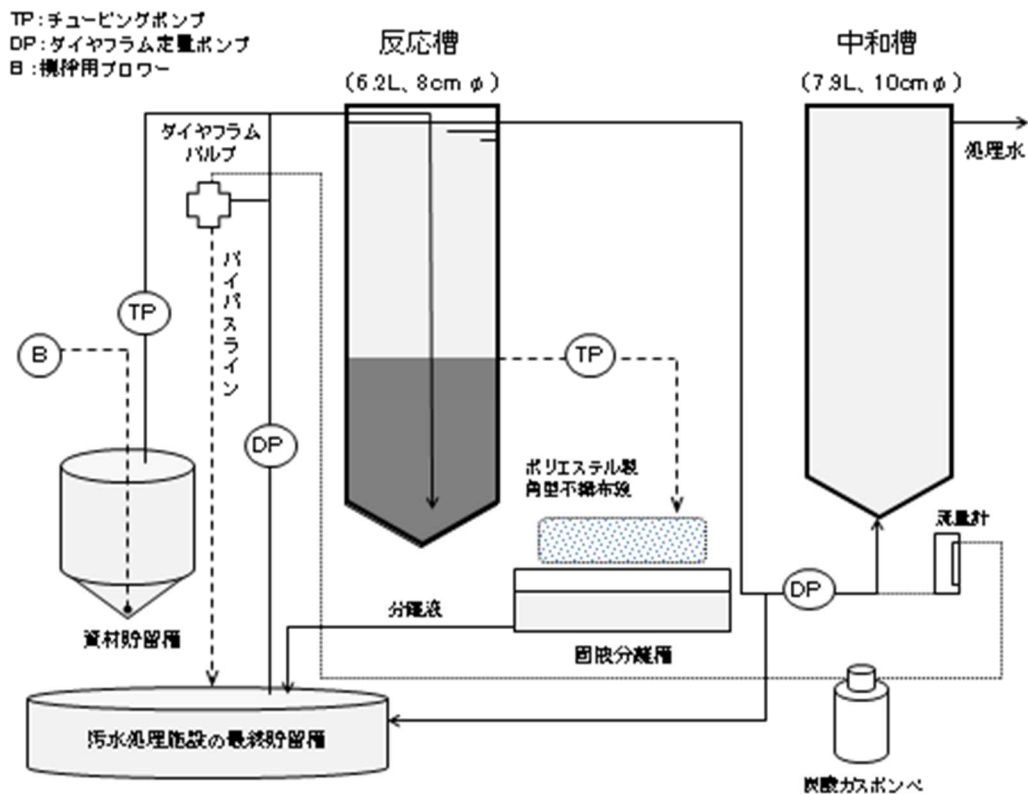


図 6.1.2.1-1 実験装置の概要

回収期間は、M-CSH-lime の添加試験を実施した 2011 年 7 月 13 日から 2011 年 8 月 2 日までの 21 日間とした。この期間中の M-CSH-lime の添加率は 0.01～0.31wt/v% であり、反応槽内の HRT は 1.6～5.3 時間で運転を行った。使い終わった M-CSH-lime は反応槽の底面に沈積するが、流入する原水と M-CSH-lime の接触時間を長く取れるように、引き抜き箇所は沈積高 50cm 位置に設置した。50cm を超えて沈積した分は、チュービングポンプにより固液分離槽に 4 時間ごとに 1 分間引き抜き、槽内に設置したポリエステル製角形不織布袋に流入させた。不織布袋内で液分離後に残った固形物を、回収 CSH として回収した。

6.1.2.2 回収 CSH の成分分析

回収 CSH は乾燥後、ク溶性リン酸 (C-P₂O₅)、ク溶性マグネシウム (C-MgO)、可溶性二酸化珪素 (S-SiO₂)、全酸化カルシウム (T-CaO)、全酸化カリウム (T-K₂O) および全窒素 (T-N) の肥料成分と、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr) およびヒ素 (As) の有害成分 (重金属) を農林水産省が定めた肥料分析法⁵⁾により測定して、成分特性の把握を行った。なお、ク溶性とはクエン酸溶液に溶ける肥料成分を指し、植物が吸収しやすい形態である。

C-P₂O₅ と As は、分光光度計 (U1000 型 ; 日立ハイテクノロジーズ、東京) を用いた吸光光度法により、C-MgO、T-K₂O、Cd、Pb、Ni および Cr については、原子吸光光度計 (Z5300 型 ; 日立ハイテクノロジーズ、東京) を用いた原子吸光光度法により測定した。また、S-SiO₂ については過塩素酸法、T-CaO はシュウ酸アンモニウム法、T-N はデバルタ合金-硫酸法によりそれぞれ測定した。

6.1.2.3 植害試験方法

回収 CSH を利用した植害試験を「植物に対する害に関する栽培試験の方法」⁶⁾に基づき、コマツナ (タキイ種苗、京都) を用いたポット試験により実施した。

対照肥料には市販の副産リン酸肥料 (エコりん肥 27、小野田化学工業、東京) を用いた。この肥料は C-P₂O₅ を 30.8% 含むが、窒素やカリウムは含まない。また、供試土壌には宇部畑地を用いた (表 6.1.2.3-1)。

表 6.1.2.3-1 供試土壌の性状

供試土壌	土性	洪積土 沖積土	pH	可給態リン mg/100g乾土	交換酸土	電気伝導率 μs/cm	塩基置換容量 me/100g	容積重 g/mL	最大含水量 wt%
宇部畑地	L	洪積土	5.72	12	1.3	39	14	1.13	35.4

回収 CSH と対照肥料のそれぞれについて標準量区と 2 倍量区を設けて、2 反復行った。各試験区の施肥量は表 6.1.2.3-2 に示したとおりであり、表 6.1.2.3-3 の管理に従い試験を実施した。

表 6.1.2.3-2 各試験区の施肥量

試験区名	ポットNo.	施肥量 (g/ポット)			合計	
		回収CSH/対照肥料	硫安	塩化カリウム		
回収CSH	標準量区	1	0.492	0.475	0.166	1.133
		2	0.492	0.475	0.166	1.133
	2倍量区	3	0.985	0.474	0.165	1.623
		4	0.985	0.474	0.165	1.623
対照肥料	標準量区	5	0.325	0.476	0.167	0.968
		6	0.325	0.476	0.167	0.968
	2倍量区	7	0.650	0.476	0.167	1.293
		8	0.650	0.476	0.167	1.293

注1) 標準量区の施肥設計はC-P₂O₅:100mg/ポット、N:100mg/ポット、K₂O:100mg/ポット

注2) 2倍量区の施肥設計はC-P₂O₅:200mg/ポット、N:100mg/ポット、K₂O:100mg/ポット

表 6.1.2.3-3 管理方法

作業項目	土壌充填・施肥・播種	間引き	収穫
作業日	2011年10月12日	2011年10月19日	2011年11月9日

6.1.3 結果および考察

6.1.3.1 成分特性

回収 CSH の含有成分を表 6.1.3.1-1 に示した。この中で C-P₂O₅ と T-CaO の含有量はそれぞれ 20.3%、44.7%であり、他の成分に比べて多く含まれていた。特に、C-P₂O₅ に関しては、普通肥料の一種である副産リン酸肥料の公定規格に必要な 15%以上の含有が認められたことから、回収 CSH をリン酸質肥料として登録・利用できる可能性が示唆された。T-CaO に関しては、M-CSH-lime 由来の Ca が影響していると考えられた。また、回収 CSH は C-P₂O₅ や T-CaO 以外にも C-MgO、S-SiO₂ などの肥効成分を含んでいることから、これらを効果的に発揮できる肥料利用技術を確立することで、循環資源として回収 CSH の付加価値を高めることが可能と推測される。なお、回収 CSH には有害成分がほとんど含まれておらず、Cd、Pb、Ni および Cr は定量下限値未満 (Tr) であった。As に関しては 1.4ppm 検出されたが、肥料取締法の規制値 (50ppm) 以下であったことから、使用に当たって問題ないことが示された。

表 6.1.3.1-1 回収 CSH の含有成分

成分	C-P ₂ O ₅	C-MgO	S-SiO ₂	T-CaO	T-K ₂ O	T-N	Cd	Pb	Ni	Cr	As
含有率 (%)	20.3	3.8	2.9	44.7	0.15	0.27	Tr	Tr	Tr	Tr	1.4
	%	%	%	%	%	%					ppm

6.1.3.2 肥料性評価

コマツナによる植害試験の結果を表 6.1.3.2-1 に示した。発芽調査では、回収 CSH、対照肥料ともに発芽率 90%以上を示し、播種から 5 日後の標準量区でそれぞれ 100%に達した。両者に差は見られなかった。生育調査成績では、28 日後の葉丈は回収 CSH の標準量

区で平均 8.3cm、2 倍量区では平均 9.0cm であったのに対し、対照肥料の標準量区では平均 7.7cm、2 倍量区では平均 7.5 cm であった。回収 CSH のほうでわずかに生育が良い傾向が見られた。また、生体重に関しては、対照肥料の標準量区の生体重指数を 100 として各試験区と比較したところ、回収 CSH の標準量区では同程度、2 倍量区では高い指数を示した。以上のことから、回収 CSH は作物の生育を阻害しないことが確認された。

表 6.1.3.2-1 コマツナの発芽および生育調査成績

試験区名	ポットNo.	発芽調査			生育調査成績			生体重 (g/ポット) 指数 ^(注)		
		3日後	5日後	7日後	7日後	14日後	28日後			
		(%)			葉丈 (cm)					
回収CSH	標準量区	1	95	100	100	1.8	3.7	8.6	13.0	106
		2	100	100	100	1.6	3.3	8.0	12.8	
	2倍量区	3	90	95	95	1.7	3.8	9.8	18.0	145
		4	100	100	100	1.8	3.8	8.2	17.2	
対照肥料	標準量区	5	90	100	100	1.8	3.5	8.3	12.2	100
		6	100	100	100	1.8	3.5	7.0	12.0	
	2倍量区	7	100	100	100	1.9	3.7	7.7	13.4	99
		8	95	100	100	1.8	3.4	7.2	10.5	

注) 生体重指数は対照肥料の標準区を100とした指数

6.1.4 本項目のまとめ

M-CSH-lime を利用した排水高度処理過程で、処理後に回収した M-CSH-lime には $C-P_2O_5$ が 20%程度含有していることが明らかとなった。この含有割合は、副産リン酸肥料の公定規格を満たしていることから、普通肥料として登録・利用できる可能性がある。また、回収 CSH を用いたコマツナによる植害試験では、市販の副産リン酸肥料に比べて生育成績は同等以上であることが示された。回収 CSH に植害はなく、肥料として流通できる可能性が示唆された。

以上のことから、M-CSH-lime の利用は排水処理に効果を発揮するだけでなく、リンの回収にも貢献するといえる。なお、この回収CSHを肥料として販売することができれば、処理コストへの一部補填が可能となり、負担の軽減に繋がる可能性がある。

6.2 堆肥への活用手法の検討

6.2.1 緒言

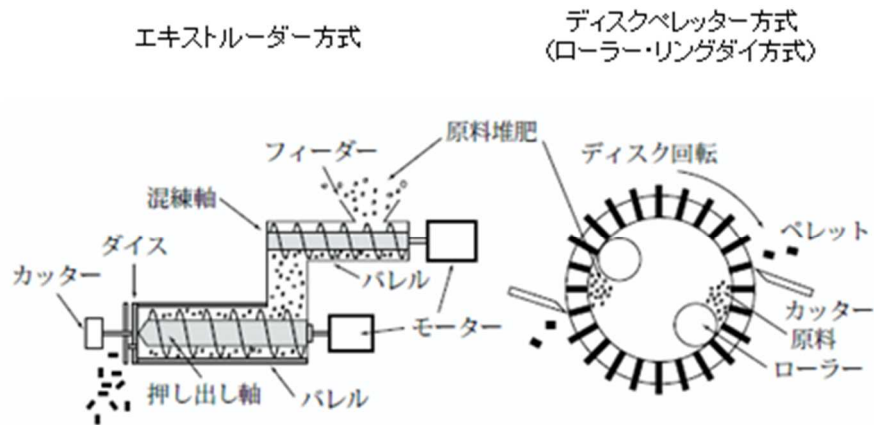
家畜ふん堆肥は優良な有機物資材である。土壌に施用した場合、(1) 植物養分としての効果、(2) 土の物理的・化学的性質の改善、(3) 土の中の生物相とその活性の維持・増進、に関して効果を有することが知られている⁷⁾(表 6.2.1-1)。堆肥に含まれる多くの養分は化学肥料の代替になる上に、地力の維持増進を図る土壌改良としての機能も有することから、環境保全型農業を推進する上では重要な資材となる。また、平成 16 年 11 月に「家畜排せつ物の管理の適正化および利用の促進に関する法律」が施行されたことで、多くの堆肥が生産されるようになった。しかしながら、堆肥の利用側である耕種農家の約 9 割は堆肥を利用したいという意思はあるものの、施用にあたってのハンドリングの悪さや、肥料成分の不安定さを指摘しており、地域によっては利用が停滞している状況である⁸⁾。

表 6.2.1-1 有機物施用の効果

I. 植物養分としての効果(直接的効果)
1. 多量要素の給源
2. 微量元素の給源
3. 緩効的・持続的・累積的效果
4. 炭酸ガスの給源
5. 生育促進物質
II. 土の物理的・化学的性質の改善(間接的效果)
1. 土壌団粒の形成 孔分布、透水性、保水性、通気性 易耕性、耐食性の改善
2. 陽イオン交換容量の増大
3. キレート作用 活性アルミナの抑制 リン酸の固定防止・有効化
4. 緩衝能の増大
III. 土の中の生物相とその活性の維持・増進(間接的效果)
1. 中小生物・微生物の富化・安定化
2. 物質循環能の増大
3. 生物的緩衝能の増強(有害微生物の突発的増殖防止)
4. 有害物質の分解・除去

資料: 甲斐(1976)⁷⁾

堆肥のハンドリングを改善する手法の1つにペレット化が推奨されており、既に技術として確立されている^{9,10)}。ペレット化に用いられる成型機のタイプは、ディスクペレッター方式とエキストルーダー方式の2種類に大別される(図6.2.1-1)。ディスクペレッター方式では、直径数mmの穴が多数開いたディスクとローラーで構成されており、原料となる堆肥がローラーの回転に伴いディスクの穴に圧送されて成型される¹¹⁾。この方式は比較的に詰まりが起こりにくく、低水分の堆肥の成型に適するとされる。一方、エキストルーダー方式は、フィーダーを通してバレル内に供給された堆肥がスクリーンによって圧縮、熔融を受けながら、先端に付したダイス部分に圧送されて成型される¹¹⁾。この方式は詰まりに弱いですが、比較的高水分の堆肥でも成型可能である。なお、畜産現場に導入されている成型機の多くはディスクペレッター方式であるが、この方式を用いる場合、堆肥の水分を25%以下に調整する必要があることから、作業は煩雑を極める。また、これらの成型機は製品化されているものの高額であることから、導入できる農家は限られている(表6.2.1-2)。



資料:原(1999)¹¹⁾

図 6.2.1-1 成型機の種類とその概要

表 6.2.1-2 市販成型機の仕様例

	HT社 TMHS-175	FD社 BPR-250型
成型方式	エキストルーダー	ローラー・リングダイ
処理能力(kg/時間)	500	500
成型可能水分範囲(%)	30~50	23~30
製品の直径(mm)	φ5以上	φ3~5
主動力(kW)	15	24
本体価格(万円)	600	650
消耗部品と価格	スクリュー 4万円	ダイス 40万円
	混練パドル 20万円	
	バレルライナー 5万円	

資料:原(1999)¹¹⁾

そのため、近年ではペレット化に代わる簡易成型化手法として、既製の攪拌機を用いた検討が進められている。長谷川ら¹²⁾は、攪拌機内に投入した牛ふん堆肥に市販のリグニン材を添加し攪拌する

ことで、堆肥を粒状化する技術を報告している。また、この手法に肥料性も付与した技術として、宮崎と大村¹³⁾は生豚ふんに生石灰を直接添加して粒状化する技術を報告している。これにより製造された粒状堆肥は、石灰処理肥料に該当する可能性があることを指摘している。また、伊藤と水川¹⁴⁾は、硫酸スクラバー脱臭装置から回収した廃液（主成分は硫酸アンモニウム）を、鶏ふんと生ごみを混合させた堆肥に添加し攪拌することで、窒素成分の高い顆粒状の堆肥の製造に成功している。このように、施用の軽労化と同時に肥料成分が付与された堆肥を簡易に製造できれば、一層の流通促進を図ることが期待できる。

前項では、排水高度処理プロセスから回収した M-CSH-lime（回収 CSH）の肥料性を評価したところ、高濃度のリンを含有することが確認できた。仮にこの資材を堆肥に有効活用できれば、肥料成分を付与する添加資材として効果を発揮する可能性がある。また、この資材はスラリー状で粘性を有する上に、乾燥により硬化する特徴をもつことから、堆肥の造粒化を図れる可能性がある。さらに、排水高度処理プロセスからの廃資材であることから、コスト面でも有利と考えられる。そこで、ペレット化に代わる新たな成型化手法として、回収 CSH を堆肥造粒の結着材として利用する簡易な造粒手法について検討を行った¹⁵⁾。

6.2.2 材料および方法

6.2.2.1 結着材

結着材には、養豚農家の汚水処理施設流出水の高度処理実験装置

(図 6.2.2.1-1、第 3 章 3.2.2.1 参照¹⁶⁾)から引き抜いた M-CSH-lime スラリー (以降、回収 CSH スラリーと称す) を用いた。

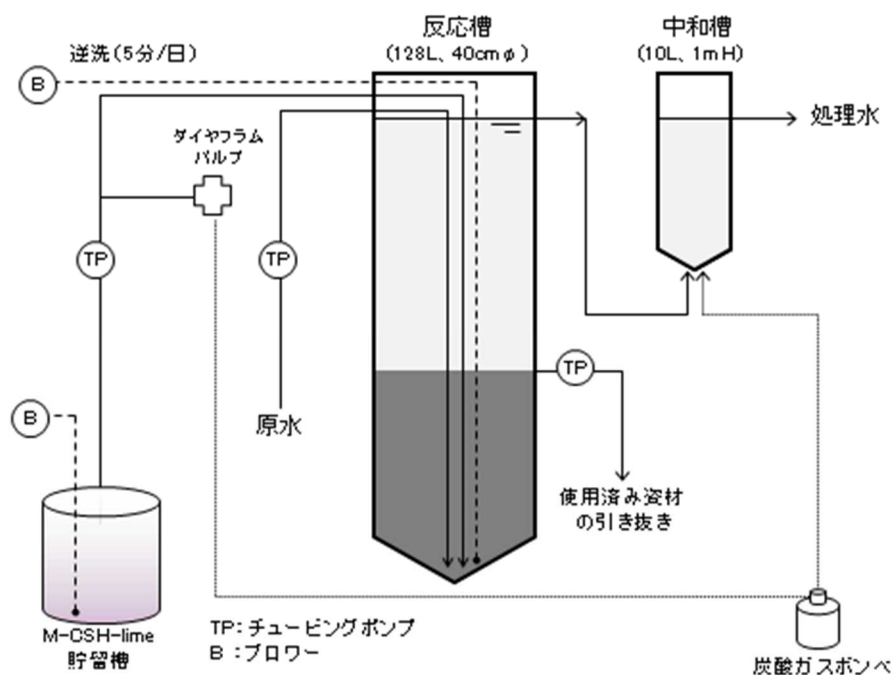


図 6.2.2.1-1 高度処理実験装置の概要

6.2.2.2 原料堆肥

原料堆肥には、農研機構畜産研究部門畜産飼料作研究拠点で製造された牛ふん堆肥を用いた。なお、試験にあたっては、造粒化の妨げとなる堆肥の塊や藁屑などの夾雑物の混入を防ぐために 1mm メッシュの篩であらかじめ除去した。

6.2.2.3 造粒操作

攪拌機には、市販のコンクリートミキサー (WPM70A、京和通商、神奈川) を用いた (図 6.2.2.3-1)。この攪拌機の回転ドラムの直径

は 60cm、有効容量は 140L である。ドラム内に原料堆肥を 2kg 投入し、回収 CSH スラリーを原料堆肥に適宜添加しながら、ドラム回転数 23rpm で攪拌した。試験では、回収 CSH スラリーの添加割合の影響を把握するため、攪拌時間 5 分間ごとに回収 CSH スラリー 0.2L を追加添加して造粒状況を把握した。回収 CSH スラリーは最終的に 1.8L まで添加した（総攪拌時間 45 分間）。



図 6.2.2.3-1 試験に用いたコンクリートミキサー

6.2.2.4 分析方法

水分は 105℃加熱乾燥法で測定した。回収 CSH スラリーは乾燥後、C-P₂O₅、T-K₂O および T-N を農林水産省が定めた肥料分析法⁵⁾により測定した。攪拌終了後の造粒堆肥は、JIS 標準篩（メッシュは 1mm 未満、1-2mm、2-4mm、4-8mm、8-16mm、16mm 以上の 6 段階）を用いて 10 分間篩別し、各篩に残留した堆肥の乾燥重量を測定して粒度分布を把握した。また、造粒堆肥の強度については、プレッサー（圧力計 THP-1U（改良型）、三喜製作所、東京）を使用し

て造粒物に圧力をかけた際の崩壊時の値を測定した。

6.2.3 結果および考察

6.2.3.1 造粒堆肥の適正製造条件

回収 CSH スラリーの各添加量における造粒状況を図 6.2.3.1-1 および表 6.2.3.1-1 に示した。原料堆肥 2kg に対して、回収 CSH スラリー添加量 0.6L (15 分間攪拌時) で造粒が生じ始め、大きいもので粒径 20mm の造粒堆肥が確認できた。以降、回収 CSH スラリー添加量が増すごとに造粒物の粒径が大きくなる傾向が見られた。回収 CSH スラリー添加量 1.6L (40 分間攪拌時) で原料堆肥のほぼ全量が造粒化され、粒径 5~30mm の造粒堆肥が製造できることを確認した。なお、回収 CSH スラリー添加量 1.8L (45 分間攪拌時) では、造粒堆肥の粒径は 8~30mm まで増大したが、水分過多の状態となり、攪拌機のドラム内面に堆肥が付着するようになった。

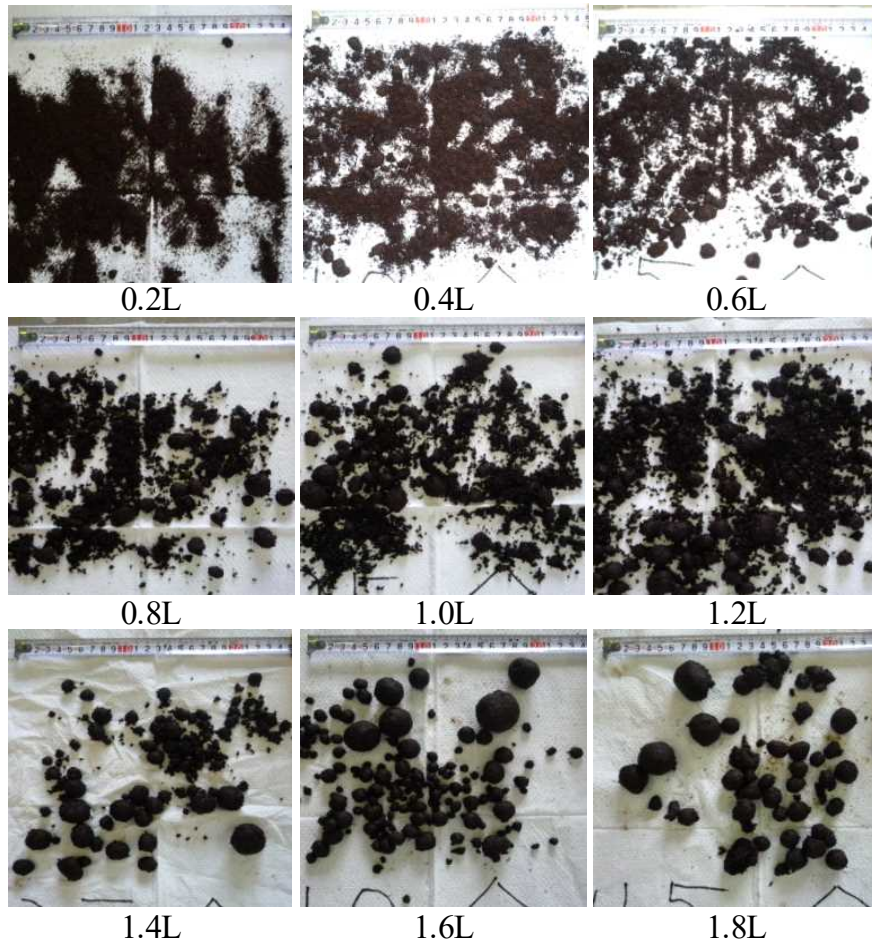


図 6.2.3.1-1 各添加量における造粒状況

表 6.2.3.1-1 各条件における造粒堆肥の製造性

攪拌時間	5分間	10分間	15分間	20分間	25分間	30分間	35分間	40分間	45分間
回収CSHスラリー添加量	0.2L	0.4L	0.6L	0.8L	1.0L	1.2L	1.4L	1.6L	1.8L
造粒堆肥の粒径	1mm以下～5mm	1mm以下～15mm	1mm以下～20mm	1mm以下～20mm	1mm以下～20mm	1mm～20mm	2mm～30mm	5mm～30mm	8mm～30mm
造粒堆肥の製造性	全体的に粉状の堆肥が多い。	主は粉状の堆肥である。5mm程度の造粒堆肥がわずかに見られる。	主は粉状の堆肥である。大きいもので20mm程度の造粒堆肥が見られる。	主は粉状の堆肥である。徐々に造粒化の傾向にある。	主は粉状の堆肥である。造粒の大きさに変化は見られない。	1mm程度の造粒堆肥が多く見られる。	2mm程度の造粒堆肥が多く見られる。大きいものでは30mm程度も見られる。	ほぼ全てが粒化される。5mm～30mmの造粒堆肥が見られる。	8mm～30mmの造粒堆肥が見られる。堆肥全体が水分過多となり、攪拌機の壁面に堆肥の接着が見られる。

以上の結果、本手法による造粒堆肥の適正製造条件は、原料堆肥 2 kg に対して回収 CSH スラリー添加量 1.6L、攪拌時間は 40 分間が

最適であることが明らかとなった。なお、この条件で製造した造粒堆肥の水分は 63.0%であり、原料堆肥の現物重量あたりの回収 CSH スラリー添加割合は、現物換算で 80.0%、乾物換算では 6.56%となる（表 6.2.3.1-2）。仮に堆肥 1 トンの造粒化を図った場合、回収 CSH スラリー添加量は 0.8m³、乾物換算で 65.6kg-M-CSH-lime/トン-堆肥の試算となった。

表 6.2.3.1-2 供試材料および造粒堆肥の水分

	水分(%)	乾物割合(%)
原料堆肥	31.8	68.2
回収CSHスラリー	91.8	8.2
造粒堆肥 ^(注1)	63.0	37.0

注1)回収CSHスラリー添加量1.6Lの条件で製造

6.2.3.2 造粒堆肥の物理性状

圃場への堆肥散布には、主に化学肥料散布用機械であるブロードキャスターやライムソーワが用いられる。そのため、製造した造粒堆肥はこれらの機械で利用できる形状でなければならない。本手法により、回収 CSH スラリー添加量 1.6L で製造した造粒堆肥の粒度分布は、粒径 16mm 以上の割合が 71.1%と最も多く、次いで粒径 8-16mm が 28.3%、8mm 未満は微量であった（図 6.2.3.2-1）。ばらつきはあるものの、その多くが粒径 8mm 以上であることが示された。なお、化学肥料散布用機械による造粒堆肥の散布に関しては、粒径 16mm までの散布適正については報告されている^{12,13)}。そのため、今回製造した粒径 30mm までの散布特性については今後検討する必要があるが、上記報告で長谷川ら¹²⁾が用いたブロードキャ

スター（PS403型、VICON社、埼玉）の開口部は最大で約60mmまで開閉可能であったことから、一定の強度が確保されていれば、粒径30mmでも散布できる可能性がある。

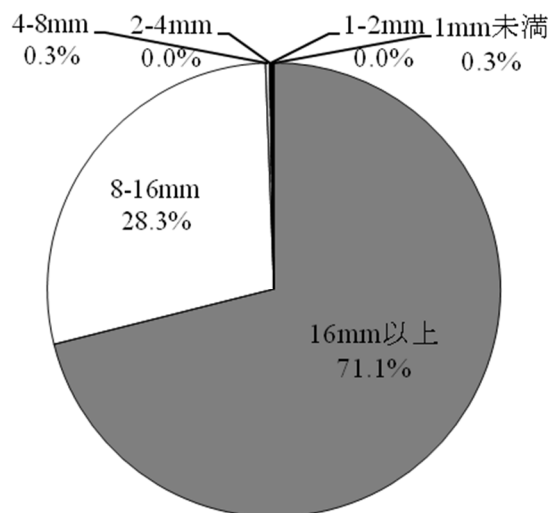


図 6.2.3.2-1 造粒堆肥の粒度分布

次に、造粒堆肥の強度について検討を行った。造粒堆肥の水分は、天日乾燥により $8.1 \pm 1.3\%$ （平均 \pm 標準偏差）まで調整を行い、この状態での造粒堆肥の強度を粒径ごとに測定した。その結果、造粒堆肥の強度範囲は $0.40 \sim 0.78 \text{kg/cm}^2$ であり、粒径が大きいほど強度は強くなることが示された（図 6.2.3.2-2）。なお、長谷川ら¹²⁾はブロードキャスターを用いた散布試験で、強度が 0.40kg/cm^2 以上の造粒堆肥の崩壊は少ないことを報告している。そのため、今回製造した造粒堆肥も同様に、機械散布による崩壊は少ないものと推察された。

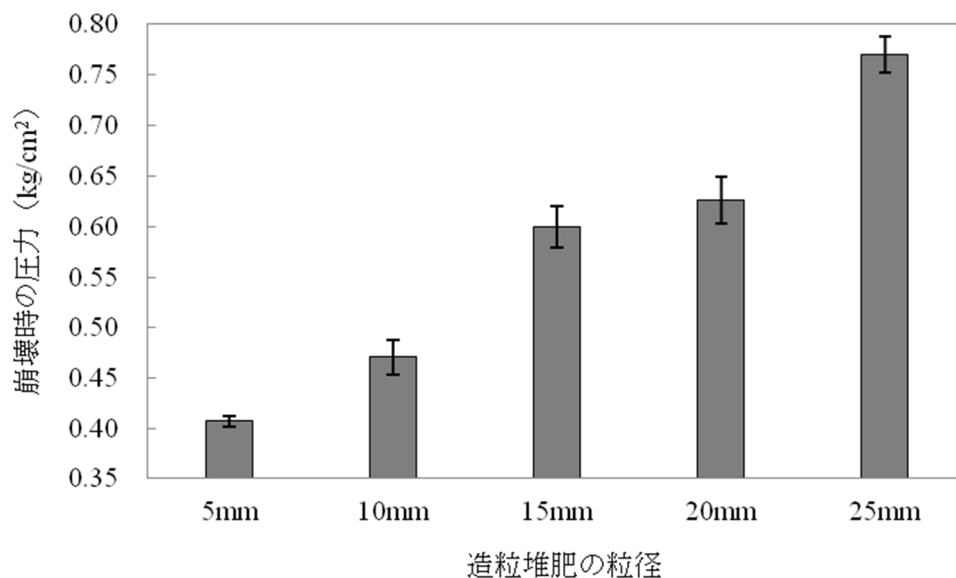


図 6.2.3.2-2 粒径別に見た造粒堆肥の強度

6.2.3.3 造粒堆肥の成分特性

原料堆肥、回収 CSH スラリーおよび造粒堆肥（回収 CSH スラリー添加量 1.6L の条件で製造）の成分組成を表 6.2.3.3-1 に示した。回収 CSH スラリーに含まれる C-P₂O₅ は、前項で 20%程度を確認したが、本試験に供した回収 CSH スラリーの含有率は 9.12%であった。この要因として、M-CSH-lime 添加量に対する流入リン濃度の比率（P/M-CSH-lime）が低い処理条件時の回収物であったためと考えられた。ただし、この含有率においても造粒堆肥の C-P₂O₅ は 2.2% から 2.9% に上昇しており、C-P₂O₅ は約 1.3 倍に高まることが示された。回収 CSH スラリーに含まれる C-P₂O₅ が多ければ、造粒堆肥の C-P₂O₅ もさらに高まる可能性が示唆された。

表 6.2.3.3-1 供試材料および造粒堆肥の成分組成（乾物あたり）

	C-P ₂ O ₅ (%)	T-K ₂ O (%)	T-N (%)
原料堆肥	2.2	4.2	1.8
回収CSHスラリー	9.12	0.95	1.06
造粒堆肥 ^{注1)}	2.9	4.0	1.8

注1)回収CSHスラリー添加量1.6L時

6.3 本章のまとめ

排水高度処理過程で使い終わった M-CSH-lime は、不織布袋に引き抜き、固液分離することで容易に回収できることが明らかとなった。また、この回収物には緩効性リン肥料成分である C-P₂O₅ が 20% 程度含有しており、植害も見られなかったことから、副産リン酸肥料として流通できる可能性が示唆された。

一方、肥料用途以外にも堆肥造粒化の結着材として利活用できることが証明された。成型機には市販の攪拌機を用い、M-CSH-lime を引き抜いた状態（スラリー状）で、堆肥に直接添加し攪拌することで、造粒堆肥の製造が可能であった。回収 CSH スラリーを添加して製造された造粒堆肥は、C-P₂O₅ が付与される上に、化学肥料散布用機械で施肥できる可能性があることから、堆肥の需要喚起に寄与すると考えられる。なお、一般に、成型した堆肥は長期間形状が維持されるため、硝酸化成が抑制され窒素無機化が遅いことが報告されている^{16,17)}。施用にあたっては、基肥としての使用や速効性化学肥料との併用など、肥効特性に考慮した利用が必要となる。

また、本試験では防疫上の問題により、試験実施場所には外部から堆肥を持ち込むことができなかつたため、同一エリア内で入手可

能な牛ふん堆肥でしか試験ができなかった。回収 CSH スラリーを牛ふん堆肥の造粒に使用することは十分想定されるが、排水高度処理との併用を考慮すると豚ふん堆肥への適用も重要と考える。そこで、おが屑および籾殻を副資材として小型堆肥化試験装置で製造された豚ふん堆肥を用いた予備的な試験を実施したところ、牛ふん堆肥と同様の造粒化に成功し、その粒径は平均 $7.1 \pm 1.4 \text{ mm}$ であった⁴⁾ (図 6.3-1)。さらに、長谷川ら¹⁸⁾ は畜種別堆肥の造粒特性についても報告しており、豚ふん堆肥や鶏ふん堆肥においても、攪拌機を用いた堆肥造粒化は可能としている。このことから、回収 CSH スラリーと攪拌機を用いた簡易成型化手法は、畜種を問わず利用可能なことが示唆された。

その他、回収 CSH の特殊な性質として、田中ら¹⁹⁾ により放射性セシウムに対する吸着能が確認されている。この性質は未使用の M-CSH-lime には見られないことから、排水高度処理に供することで成分組成が変化し、吸着能が発現するものと考えられる。この性質を上手く活用できれば、土壌中の放射性セシウムに悩む地域の除染に応用できる可能性がある。



図 6.3-1 回収 CSH スラリーを用いて製造された豚ふん造粒堆肥

第 6 章の参考文献

- 1) 杉本清美，長谷川輝明，山下恭広，田中康男（2013）千葉県内養豚場における汚水処理施設の実態調査．千葉県畜産総合研究センター研究報告 13, 77-78.
- 2) 黒田章夫，滝口昇，加藤純一，大竹久夫（2005）リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発．環境バイオテクノロジー学会誌 4(2), 87-94.
- 3) U.S. Geological survey (2004) Mineral commodity summaries. January 2004.
- 4) 長谷川輝明，杉本清美，明戸剛，三浦啓一，美濃和信孝，山下恭広，田中康男（2014）畜舎排水の高度処理に適した非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)の開発．日本畜産学会報 85(3), 329-336.
- 5) 農林水産省農業環境研究所（1992）肥料分析法．公益財団法人日本肥糧検定協会，東京．
- 6) 農林水産省農蚕園芸局長通知(抄)（1984）植物に対する害に関する

- る栽培試験の方法．昭和 59 年 4 月 18 日付け 59 農蚕第 1943 号．
- 7) 甲斐秀昭 (1976) 土壌腐植と有機物 土づくり講座Ⅲ．農文協，東京．
 - 8) 農林水産省大臣官房情報課 (2005) 家畜排せつ物たい肥の利用に関する意識・意向調査結果 (平成 17 年 1 月)．農林水産省，東京．
 - 9) 岐阜県畜産試験場，栃木県農業試験場，三重県農業技術センター，愛知県農業総合試験場 (1997) 家畜ふん尿堆肥の成型及びブレンドによる高付加価値化技術の確立．平成 6～8 年度地域重要新技術開発促進事業研究成果報告書，1-142．
 - 10) 武内徹郎，中西隆男 (1999) ペレット化による堆肥の高付加価値化試験．徳島県畜産試験場研究報告 40，100-103．
 - 11) 原正之 (1999) 成型家畜ふん堆肥 (ペレット堆肥)．農業技術大系・畜産編 第 8 巻 追録 18 号，14-19．
 - 12) 長谷川輝明，杉本清美，細谷肇 (2014) モルタルミキサーを利用した牛ふん堆肥の造粒技術の検討．日本畜産環境学会会誌 13，36-43．
 - 13) 宮崎成生，大村裕顕 (1997) 生石灰処理による豚ふんの粒状肥料化 (第 1 報) 製造方法及び製品の性質．栃木県農業試験場研究報告 46，19-28．
 - 14) 伊藤元，水川誠 (2002) 堆肥化施設から発生する臭気の薬液脱臭とその廃液のリサイクル．関東東海北陸農業研究成果情報 1，4-5．
 - 15) 長谷川輝明，田中康男 (2014) 畜産排水高度処理からの回収資材を活用した堆肥造粒技術．日本畜産学会報 85(3)，351-355．

- 16) 宮崎成生, 大村裕顕 (1998) 生石灰処理による豚ふんの粒状肥料化 (第2報) 畑作物への施用効果. 栃木県農業試験場研究報告 47, 29-36.
- 17) 荒木雅登, 山本富三, 小山太, 満田幸恵 (2007) 家畜ふん堆肥の成型が窒素無機化に及ぼす影響. 福岡県農業総合試験場研究報告 26, 31-34.
- 18) 長谷川輝明, 杉本清美, 細谷肇 (2014) 畜種別堆肥の造粒特性について. 千葉県畜産総合研究センター研究報告 14, 61-63.
- 19) 田中康男, 三浦啓一, 明戸剛, 美濃和信孝, 戸田雅也, 長谷川輝明 (2014) 養豚廃水の高度処理に使用後回収した非晶質ケイ酸カルシウム水和物による非放射性セシウム、ストロンチウム、および放射性セシウムの収着. 日本畜産学会報 85(2), 179-185.

第 7 章 結論

本研究では、養豚汚水処理施設からの活性汚泥処理水を対象に、非晶質ケイ酸カルシウム水和物（M-CSH-lime）の利用や硫黄脱窒法との組み合わせにより、脱色、リン除去、消毒および窒素除去の同時処理を行うとともに、除去したリンは回収して資源として利活用するシステムの開発を目指した。本研究で得られた知見は以下のとおりである。

第 2 章では、技術開発を検討するにあたり、養豚汚水浄化に資する基礎データを把握するための水質の実態調査を行った。調査対象施設は、千葉県内の養豚汚水処理施設 35 施設であり、このうち水質汚濁防止法の規制対象施設は 17 施設であった。これらの施設ではいずれも排水基準以内で適切に汚水処理管理が行われていたが、暫定基準が適用されている硝酸性窒素等、全窒素および全リンに関しては、一般基準を超過する施設割合が 48.6～82.9%に上り、そのために必要な除去率はおおよそ 46～85%であることが明らかとなった。また、色に関しては規制対象ではないものの、着色の指標となる色度の平均は 528 度であり、低減目標とされる 100 度以下を維持するためには、さらに 80%程度の除去を必要とすることが明らかとなった。今後の規制状況によっては、その低減対策に問題を抱えていることが示された。

第 3 章では、排水中の脱色、リン除去および消毒の同時処理が可能な資材として、養豚排水向けに改良した M-CSH-lime を用いて、実際の処理を想定した実験装置による処理効果を検討した。本章では、有効空塔容積 6.2L の円柱型反応槽を実験装置に用いたラボス

ケール試験と、有効空塔容積 128L の円柱型反応槽を用いたベンチスケール試験について、それぞれ検討を行った。その結果、いずれの試験においても、養豚污水处理施設の活性汚泥処理水に対して M-CSH-lime を 0.15wt/v%以上の割合で添加することで、80%程度の色度低減が可能であった。また、添加率 0.1wt/v%以上では、リン、大腸菌群および大腸菌の 100%近い除去が可能となり、効率的に処理できることが明らかとなった。

第 4 章では、活性汚泥処理水からの窒素低減手法に、硫黄を脱窒の基質とする硫黄酸化脱窒細菌を利用した硫黄脱窒法に着目した。脱窒に必要な硫黄資材には、農業用に土壌改良材として流通している安価な粉末硫黄を選定した。なお、この資材は疎水性を有するためこの状態では使用できないが、家庭用中性洗剤を適量添加し混合することで親水化し、水処理に利用できることを明らかにした。また、試験では、市販の水産用縦型孵化槽（水有効容積 311L）を脱窒装置に利用したラボスケール試験と、土木用土砂沈殿分離タンク（水有効容積 1,000L）を利用したベンチスケール試験を実施した。これら装置の特徴は、内部が仕切板により 3~7 区画に分かれており、流入水は上下迂流方式で自然流下することから、装置底面に粉末硫黄を充填しておくことで流入水との効率良い接触が可能となる。この結果、ラボスケール試験では、窒素負荷量が 0.4kg/ton-S・日以下の場合に 78%以上の除去率が得られることを確認した。一方、ベンチスケール試験では、窒素負荷量が 0.55kg/ton-S・日でも除去率は 80%程度にまで高められることが明らかとなった。ただし、いずれの試験においても、水温を 15℃以上に常時維持する必要があることから、低温期の水温対策は必須となる。そのため、ベンチスケ

ール試験では、併せて簡易加温システムの開発にも着手した。このシステムの概要は以下のとおりである。

脱窒装置の最終区画に液循環用の水中ポンプを設置し、ポンプに接続した循環ライン用のホースの一部をステンレス製のフレキシブル管に置き換えた。このフレキシブル管を汚水処理施設の曝気槽に浸漬させることで、曝気槽内の液温がフレキシブル管を通じて循環ラインの中の水を温め、その水を脱窒装置に循環させることで加温に利用するシステムである。このシステムを導入することで、通年で脱窒処理できることが明らかとなった。

第5章では、第3章と第4章で効果が明らかとなった M-CSH-lime と硫黄脱窒法を組み合わせ、活性汚泥処理水の脱色、リン除去、消毒および脱窒の同時処理を可能とする高度処理プロセスの実証試験を実施した。この処理プロセスは、M-CSH-lime を利用した円柱型反応槽（有効空塔容積約 0.8m^3 ）と水産用縦型孵化槽を3槽連結させた脱窒装置（水有効容積約 0.9m^3 ）の組み合わせからなる。なお、脱窒装置には粉末硫黄を 40kg 充填した。この実証試験から得た結論は以下のとおりである。

(1) M-CSH-lime 添加率 $0.055\text{wt}/\text{v}\%$ 以上で脱色率は約 78% 、 $0.023\text{wt}/\text{v}\%$ 以上でリンは 100% 近い除去が可能であった。また、処理水の pH は M-CSH-lime 添加割合に応じて上昇し、最大 12.7 まで高まったことから、アルカリ性に弱い病原性微生物等の消毒に有効と推測された。なお、放流前には炭酸ガスを通気させることで、簡易に中和処理できることも明らかとなった。

(2) 円柱型反応槽の後段に脱窒装置を設置することで、窒素負荷量 $0.1\text{kg}/\text{ton}\cdot\text{S}\cdot\text{日}$ 程度で 80% 程度の除去率が得られることを確認

した。M-CSH-lime 処理と組み合わせた処理プロセスにおいても、脱窒活性は発現することが明らかとなった。ただし、実証試験では試験経過に伴い水温が低下する傾向にあったことから、加温システムの導入により水温を高く保持することで、さらに脱窒活性は高まるものと推察された。

(3) 排水高度処理プロセスの経済性評価を行った。この研究で開発した技術の設置費は、処理対象水量が 50m³/日規模の場合で約 7,520 千円、ランニングコストは 1 日あたり約 5,900 円と試算された。仮に、代表的な既存技術であるオゾン酸化法、MAP 結晶化法およびメタノール添加脱窒法を組み合わせた場合のコスト試算と比較しても、設置費は約 1/6、ランニングコストは約 1/2 に節減でき、経済的にも有利であることが明らかとなった。

なお、本技術を導入する際は、以下の点に留意する必要がある。

(1) 既存の汚水処理施設の沈殿槽から越流した汚泥が流入した場合、CSH の処理効果の低下や硫黄層の閉塞を生じさせる恐れがあることから、沈殿槽の汚泥管理には十分注意する必要がある。

(2) 硫黄は消防法において危険物（可燃性固体）に指定されていることから、保管の際は乾燥状態で 1 箇所に指定数量の 100kg 以上を置かないよう注意する必要がある。

(3) 本技術の最終処理水の放流先が溜池のような水がよどんだ場所でないことを確認する必要がある。このような場所に硫酸イオン濃度の高い放流水が流入した場合、底泥中有機物により硫酸還元反応が進み若干の硫黄臭が発生する可能性がある。

第 6 章では、排水高度処理に使用後の M-CSH-lime を回収し、資源としての活用手法について検討を行った。本章では、(1) 使用後

M-CSH-lime の肥料資源としての評価、(2) 堆肥への活用手法、についてそれぞれ検討し、以下の知見を得た。

(1) 回収した M-CSH-lime は、ク溶性リン酸を約 20%含有し、植害試験でも有害性は認められなかったことから、普通肥料の一種であるリン酸質肥料としての利用可能性が明らかとなった。

(2) 回収した M-CSH-lime を堆肥に添加し、汎用攪拌機の中で攪拌することで、粒径 5~30mm の造粒堆肥の作出が可能であった。この造粒堆肥のリン濃度は約 1.3 倍に高まったことから、肥料成分の向上にも寄与することが明らかとなった。

本研究成果の波及効果および発展性については、以下のとおりである。

(1) 畜産排水を含め、着色、リンおよび窒素を有する産業排水の汚水処理および衛生・防疫面のリスク低減に有効となる。

(2) 排水処理に利用した廃材の肥料への二次的利用は、循環型農業ならびに環境保全に貢献する。

(3) 廃材の添加により肥料成分が付与された造粒堆肥は、施肥の軽労化や化成肥料の低減化が期待できることから、有機農業や耕畜連携の促進に繋がる。

本研究成果の普及は、養豚産業全体の発展に寄与するとともに、資源循環型社会を築く礎となるものである。

謝辞

本論文の作成にあたり、終始ご懇切なるご指導と多大なご助言をいただきました主指導教官の北里大学獣医学部動物資源科学科動物代謝機能学研究室の黒瀬陽平教授に心から厚く御礼申し上げます。

また、本論文の審査にあたり、ご丁寧にご校閲いただきました北里大学附属フィールドサイエンスセンターの實示戸雅之教授、北里大学獣医学部動物資源科学科栄養生理学研究室の東善行教授、北里大学獣医学部獣医学科獣医公衆衛生学研究室の上野俊治教授および北里大学獣医学部生物環境科学科環境解析学研究室の皆川秀夫准教授に心より厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究の遂行にあたり、終始ご懇切なるご指導と多大なご協力をいただきました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の田中康男氏（現：一般財団法人畜産環境整備機構畜産環境技術研究所）に心から感謝申し上げます。

最後に、本研究の遂行にご協力いただきました太平洋セメント株式会社の三浦啓一氏、明戸剛氏、小野田化学工業株式会社的美濃和信孝氏、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の山下恭広氏および千葉県畜産総合研究センターの杉本清美氏に深く感謝いたします。