

畜産排水の窒素低減処理技術の開発

富谷信一・三浦泰忠¹・植松亜紀子

(現 西部総合事務所日野振興センター)

Development of nitrogen reduction treatment technology for livestock wastewater

Shinichi TOMITANI, Yasutada MIURA, Akiko UEMATSU

要 約

既存の污水处理施設に窒素低減機能を付与する方法として天然ゼオライトによる窒素低減について検討した。合成ゼオライトよりも安価な天然ゼオライトでもアンモニア性窒素の吸着能力は合成ゼオライトと同等であったことから、天然ゼオライトを用いることにより畜舎排水の窒素低減を低コストで行うことが期待できた。天然ゼオライトを用いた試験ではゼオライトの重量比約 2%相当のアンモニア性窒素を吸着することが明らかとなり、これにより天然ゼオライトの使用量を算出することが可能となった。また天然ゼオライトは処理対象水の硝酸性窒素等がおおむね 150mg/L 以下であれば一定期間、安定的に排水基準値(100mg/L)以下にすることが期待できると考えられた。現地実証試験では養豚廃水と酪農パーラー廃水の処理水を天然ゼオライト処理した結果、酪農パーラー廃水処理水では窒素低減効果が持続したが、養豚廃水処理水では処理日数の経過に従い窒素低減効果が低下した。

緒 言

畜舎排水処理は「活性汚泥法」による浄化処理が主流であるが、この方法はBOD(生物化学的酸素要求量)を指標とする有機物の浄化能力は高いものの、窒素については安定した浄化処理が難しい。しかしながら水質汚濁防止法に定められている「硝酸性窒素等」は、暫定基準値として現在 500mg/L に設定されているが、将来的に一般基準値である 100mg/L に強化されることが予想されるため、畜舎排水の窒素低減が喫緊の課題となっている。そこで、既存の污水处理施設に最小限の設備投資で窒素低減機能を付与する方法としてゼオライトによる窒素低減について検討した。

材料と方法

1. ゼオライト吸着性能試験

合成ゼオライトと天然ゼオライトによるアンモニア性窒素の吸着性能について比較調査した。

1) 材料

合成ゼオライト：和光純薬(A3、A4、A5、F9)

天然ゼオライト：福島県産(粒径 3.3~6.3mm)

2) 方法

試験 1：合成ゼオライト窒素吸着試験

アンモニア性窒素濃度 200mg/L に濃度調整した塩化アンモニウム溶液 40ml に細孔径の異なる合成ゼオライト 4 種類、各 1.2g を 50ml 遠沈管に入れて振とう、溶液中のアンモニア性窒素濃度をイオンクロマトグラフで測定した。採材は振とう後 15 分、30 分、1、2、18、24 時間後の 6 回行った。

試験 2：ゼオライト吸着性能比較試験

アンモニア性窒素濃度 200mg/L に濃度調整した塩化アンモニウム溶液 40ml に合成ゼオライト及び天然ゼオライトそれぞれ 1.2g を 50ml 遠沈管に入れて振とう、その後の採材方法は試験 1 と同様に行った。

2. ゼオライトの窒素低減試験

合成ゼオライトと天然ゼオライトの硝酸性窒素等低減性能について調査した。

1) 材料

合成ゼオライト：和光純薬(A3、A4、F9)

天然ゼオライト：福島県産(粒径 3.3~6.3mm)

2) 方法

試験1：低温下における窒素低減性能調査

低温下における合成ゼオライトの窒素低減能力について調査を実施。7℃設定の恒温庫内に容量2Lの曝気槽を設置し、細孔径の異なる合成ゼオライト3種(A3、A4、F9)60gを浸漬させた試験区1~3と合成ゼオライトを浸漬しない対照区を設定し、回分式活性汚泥法による養豚廃水浄化処理水の硝酸性窒素等について調査した。

試験2：天然ゼオライトの窒素低減性能調査

天然ゼオライトを用い、BOD800mg/L、アンモニア性窒素150mg/Lに調製した人工廃水での窒素低減試験を実施。4Lの曝気槽に天然ゼオライト400g浸漬させた試験区と浸漬しない対照区で回分式活性汚泥法による浄化処理水の硝酸性窒素等について調査した。

3. 天然ゼオライトの窒素低減性能試験

中小家畜試験場の汚水処理施設処理水を使い、天然ゼオライトの窒素低減能力について調査した。

1) 材料：島根県産天然ゼオライト(粒径10~20mm)

2) 方法

汚水処理施設から出る処理水に塩化アンモニウムを添加しアンモニア性窒素濃度300mg/L程度になるよう濃度調整した水(処理対象水)80L/日に対し天然ゼオライト40kgで処理し、ゼオライト処理前後の水質を測定した。

3) 調査項目

アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、SS(浮遊物質)、pH

4. 天然ゼオライトの現地実証試験

県内養豚農家と酪農家の汚水処理施設で、天然ゼオライトの実用性について調査を実施した。

1) 材料

天然ゼオライト：島根県産(粒径10~20mm)

2) 方法

県内の養豚農家及び酪農家各1戸について、表1の設定となるように試験装置を設置、汚水処理施設から出る処理水を天然ゼオライトで処理し、ゼオライト処理前後の水質を測定した。なお、ゼオライト量は処理対象水のアンモニア性窒素の想定濃度をもとに決定した(表1※)。

(表1)日処理量とゼオライト量

処理対象水	日処理量(設定値)	ゼオライト量
養豚廃水処理水	800L/日	400L
パーラー廃水処理水	1000L/日	200L

※処理対象水のアンモニア性窒素想定濃度

養豚廃水処理水300mg/L、パーラー廃水処理水20mg/L

3) 調査項目

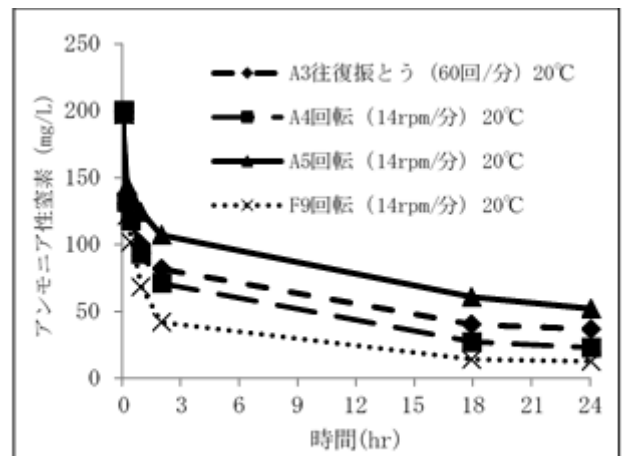
アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、SS(浮遊物質)、pH

結果

1. ゼオライト吸着性能試験

1) 試験1

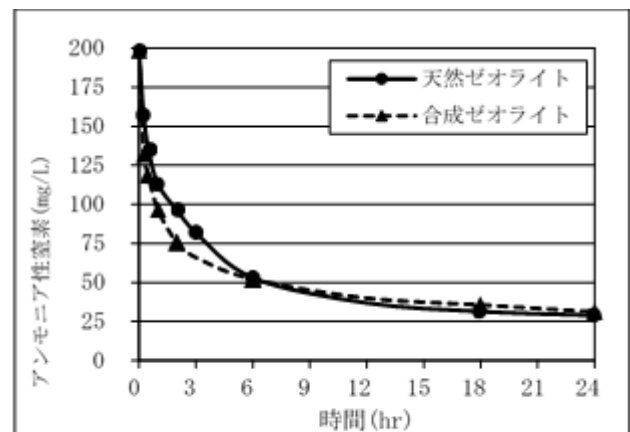
供試した4種の合成ゼオライトについてアンモニア性窒素の吸着量に違いは見られたが、いずれも24時間で飽和に達した。また、ゼオライト1gあたりの平均アンモニア性窒素吸着量は5.5mg~7.6mg/40mlであり、細孔径と吸着能との関連は認められなかった(図1)。



(図1) 合成ゼオライトにおけるアンモニア性窒素濃度の推移

2) 試験2

合成ゼオライト、天然ゼオライトともアンモニア性窒素は18~24時間で吸着飽和した(図2)。また、ゼオライト1gあたりのアンモニア性窒素の吸着量は、合成ゼオライトで5.57mg、天然ゼオライトで5.63mgという結果となった。

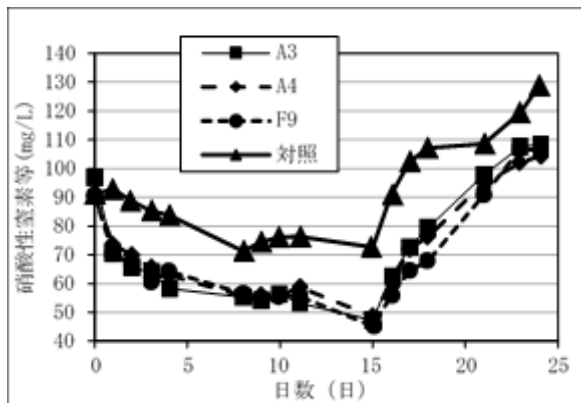


(図2) 各ゼオライトにおけるアンモニア性窒素濃度の推移

2. ゼオライトの窒素低減試験

1) 試験 1

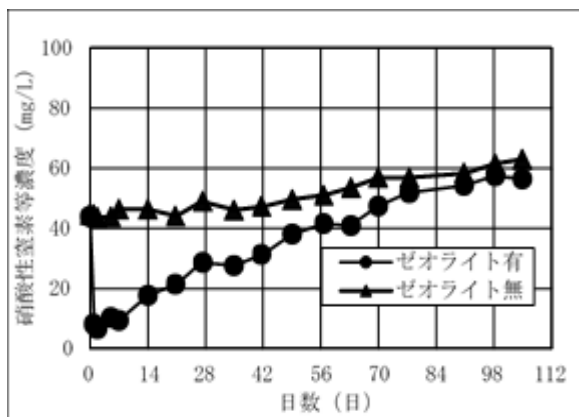
合成ゼオライトを浸漬した試験区の硝酸性窒素等は試験開始翌日から対照区に比べ 76~79%の濃度となり、18 日目まで平均 72%を維持した。しかし、21 日目には平均 87%となり、対照区は 17 日目、ゼオライト浸漬区は 23 日目に硝酸性窒素等濃度が 100mg/L を超過したため 24 日目に試験を終了した(図 3)。合成ゼオライトの性能調査では 24 時間で吸着が飽和に達したが、この試験では 21 日間 アンモニア性窒素の低下が持続した。これは、養豚廃水中に含まれるナトリウムイオン等のイオン交換作用によりアンモニウムイオンの吸着が持続したのではないかと考えられる。



(図 3)7℃における硝酸性窒素等濃度の推移(合成ゼオライト)

2) 試験 2

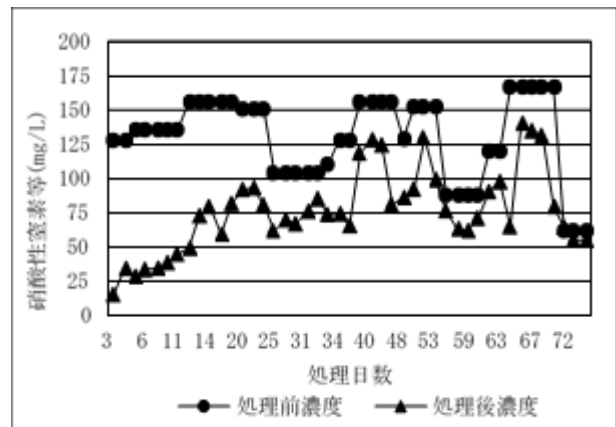
ゼオライト浸漬前及び対照区 21 日間は硝酸性窒素濃度 44~45mg/L で推移し、試験区は 7 日まで対照区に比べ硝酸性窒素等濃度が 20% (9mg/L) 削減され、14 日目まで 38% (18mg/L) で推移した。しかし、調査開始 91 日と 98 日には差は 7% (91 日試験区 54mg、対照区 58mg) となった(図 4)。



(図 4)硝酸性窒素等濃度の推移(天然ゼオライト)

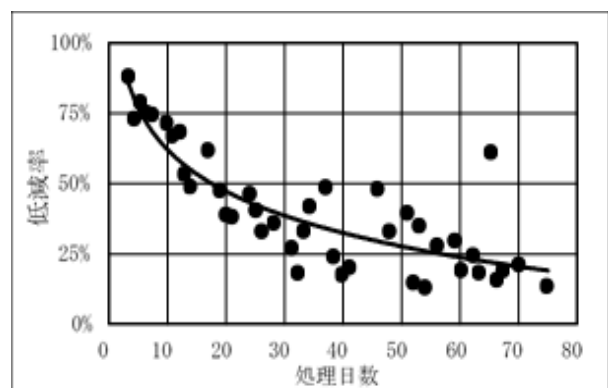
3. 天然ゼオライトの窒素低減性能試験

アンモニア性窒素濃度を調整した処理対象水を天然ゼオライトで 74 日間処理した結果を図 5 に示す。処理日数が経過するに従い処理後濃度は処理前濃度に近づいていった。また、処理前濃度が 150mg/L を超えると処理後濃度は排水基準値である 100mg/L を超える傾向が見られた(図 5)。処理日数 74 日目に処理前後で濃度に差はなくなり吸着飽和した。この時点で天然ゼオライトのアンモニア性窒素吸着量は通算 819g であった。試験に用いた天然ゼオライト量は 40kg だったので、天然ゼオライトは重量比約 2%のアンモニア性窒素を吸着する能力が認められた。



(図 5)ゼオライト処理前後の硝酸性窒素等の推移

一方、硝酸性窒素等の低減率は処理日数の経過に伴い、低下していく向が見られ、処理日数 79 日目の硝酸性窒素等の低減率は 17.4%となり、処理日数が 60 日を過ぎると低減率は 25%を下回る傾向が見られた(図 6)。

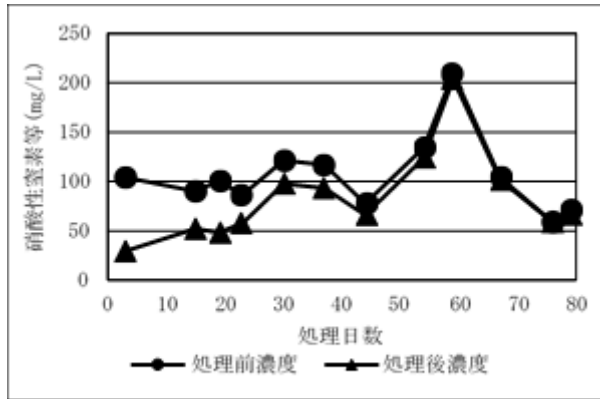


(図 6)硝酸性窒素等の低減率の推移

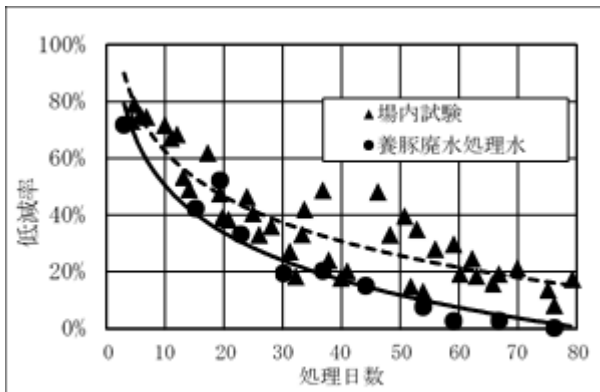
4. 天然ゼオライトの現地実証試験

県内養豚農家の養豚廃水処理水におけるゼオライト処理前後の硝酸性窒素等の濃度推移を図 7 に示す。処理日数が経過するに従い処理後濃度は処理前濃度に近づいていき、処理日数 50~60 日以降は

処理前後の濃度はほぼ同じになった(図7)。また、中小家畜試験場で実施した前述の試験結果(場内試験)と比較すると、濃度が低いにもかかわらず処理日数の経過に伴い除去率の低下幅が大きくなる傾向を示した(図8)。

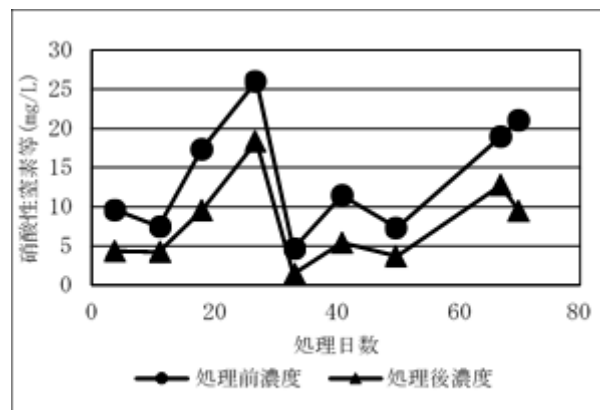


(図7) ゼオライト処理前後の濃度(養豚廃水処理水)



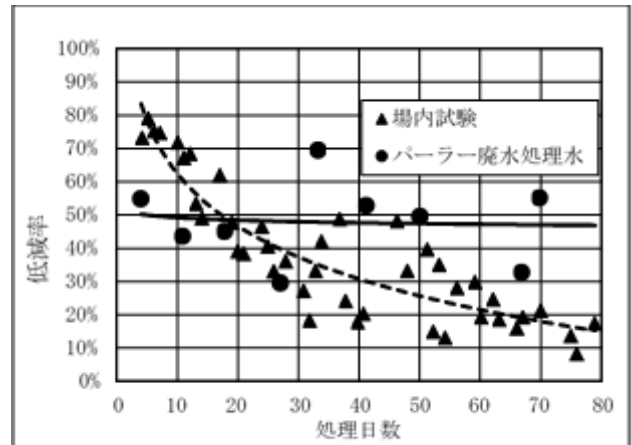
(図8) 硝酸性窒素等の低減率(養豚廃水処理水)

次に、県内酪農家のパーラー廃水処理水における調査期間中の硝酸性窒素等について、ゼオライト処理前後の濃度推移を図9に示す。処理前の硝酸性窒素等の濃度が場内試験と比較してかなり低く、処理日数が経過しても養豚廃水のように処理後濃度が処理前濃度に近づいていくことはなく、窒素低減効果が



(図9) ゼオライト処理前後の濃度(パーラ廃水処理水)

は持続した(図9)。また、場内試験では処理日数の経過に伴い除去率は低下していったが、パーラー廃水処理水では低減率の低下は見られなかった(図10)。



(図10) 硝酸性窒素等の低減率(パーラー廃水処理水)

考 察

(1) ゼオライト吸着性能試験

合成ゼオライトと天然ゼオライトでアンモニア性窒素の吸着能力に差はないことから、より安価な天然ゼオライトでも窒素低減が可能であることが確認できた。このことから、天然ゼオライトを用いることにより、畜舎排水の窒素低減を低コストで行うことが期待できる結果となった。

(2) ゼオライトの窒素低減試験

アンモニウムイオンの合成ゼオライトへの吸着能については、7°Cの低温下でも窒素低減が持続したことから、冬場でもゼオライトを使うことによって窒素低減することが可能であると思われる。

さらに、天然ゼオライトの硝酸性窒素等低減能力については徐々に低減率は低下していくものの、一定の吸着能力は維持されることが示唆された。これにより農家の汚水処理施設での天然ゼオライトによる硝酸性窒素等の低減効果が認められた一方、処理対象水のアンモニア性窒素濃度が低減率や低減能力の持続性に影響することが考えられる。

(3) 天然ゼオライトの窒素低減性能試験

天然ゼオライトの窒素低減は、処理日数の経過に伴い低減性能が低下していく傾向にあり、吸着

飽和していくことがわかった。窒素を低減する目的は硝酸性窒素等の排水基準値 100mg/L 以下にすることであるが、この濃度にまで低減させるためには処理対象水の硝酸性窒素等の濃度が非常に重要である。つまり、硝酸性窒素等の濃度が高すぎるとすぐに吸着飽和して窒素低減能力がなくなってしまうが、本試験においては処理対象水の硝酸性窒素等がおおむね 150mg/L 以下であれば一定期間、持続的に排水基準値以下にすることが可能ではないかと思われた。

また、本試験に用いた天然ゼオライトにおいて重量比約 2%量のアンモニア性窒素を吸着することが明らかとなった。これにより実際にこの技術を導入する際、農家の汚水処理施設から排出される処理水の水量とアンモニア性窒素濃度がわかれば、処理に用いる天然ゼオライトの使用量を算出することが可能となった。

(4)天然ゼオライトの現地実証試験

養豚廃水処理水での試験においても、処理日数の経過に従い低減性能が低下し、吸着飽和していく傾向が見られた。一方、パーラー廃水処理水は養豚廃水処理水のように低減率の低下は見られなかった。パーラー廃水処理水は、アンモニウムイオン濃度が比較的低いことから吸着効率が高く、また吸着飽和するのに場内試験と比べて時間がかかるためと考えられた。一方養豚廃水処理水はアンモニア性窒素濃度が高かったため短時間で吸着飽和したものと推察された。

また、処理対象水に含まれるSS(浮遊物質)濃度も低減率の低下や吸着飽和を早める要因となることが考えられた。今回の試験では場内試験の処理対象水のSS平均濃度が23mg/Lであったのに対し、養豚廃水処理水は59mg/Lと場内試験よりSS濃度が高かったため、ゼオライトの表面に汚泥が付着し、アンモニウムイオンの吸着効率が低下したものと推察された。

このことから、窒素濃度やSSの多い処理対象水をゼオライトで処理すると低減率や持続性が低下する可能性があるため、こうした水を処理する場合は既存の汚水処理施設の浄化能力を高めるなどして窒素濃度やSS濃度をできるだけ低下させておく必要がある。

参考文献

1)岡本ら、天然ゼオライト岩における水質浄化の比較、

日本ゼオライト学会誌、55-65(2003)

2)藤郷ら、熱処理による大谷石粉末の吸着能の変化(第4報)、日本化学会誌、318-324(1990)

3)藤郷ら、熱処理による大谷石粉末の吸着能の変化(第5報)、日本化学会誌、421-429(1990)

4)富永ら、ゼオライトの科学と技術、資源・素材学会誌107(1991)

5)津野ら、生物ゼオライトを用いたアンモニア性窒素の除去特性に関する研究、土木学会論文集No. 503、159-166(1994)

6)芳倉ら、生物学的硝化脱窒法による排水の高度処理、生活衛生Vol. 43 No2 49-64(1999)

7)大森ら、アンモニウムイオンを交換吸着した天然ゼオライトの飽和食塩水による再生条件の簡易設定に関する検討、水環境学会誌第23巻12号、795-802(2000)