

搾乳関連施設由来排水の残留塩素除去方法の検討

村上 知之

Examination of methods for removing residual chlorine of the wastewater from milking centers

Tomoyuki Murakami

要 約

残留塩素を含む搾乳関連排水を活性汚泥で処理を行うための残留塩素除去方法について当センター搾乳関連排水を用い検討した。当センターの搾乳関連排水は、平均排水量 1,794L/日、平均残留塩素 7.82mg/L（遊離 0.32mg/L、結合 7.50mg/L）であった。ヤシ殻活性炭、チオ硫酸ナトリウム五水和物及び L-アスコルビン酸を用い残留塩素の除去効果を確認したところ、L-アスコルビン酸>チオ硫酸ナトリウム五水和物>ヤシ殻活性炭の順で効果が高く、L-アスコルビン酸は反応式で算出する添加量で残留塩素濃度を目標塩素濃度 0.1mg/L 以下にすることを確認した。また、L-アスコルビン酸で前処理した搾乳関連排水 5L をポリ容器で活性汚泥処理したところ、透視度 30 度を示し COD 除去率が 86%であったことから良好な処理が出来たことを確認した。このことから残留塩素を多く含むパイプライン洗浄水を前搾乳や他の洗浄水と混合させ、残留塩素濃度を十分下げてから、L-アスコルビン酸を反応式から得られる添加量を加えることで、安価に前処理ができ、その後の活性汚泥処理もできると考えられた。

キーワード：搾乳関連排水、残留塩素、アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウム、活性炭

緒 言

酪農場において搾乳ごとに搾乳施設から排出される搾乳関連排水（以下、排水という。）は、前搾乳等の廃棄乳やミルクカー、パイプライン（生乳輸送管）、バルククーラー等の搾乳関連機器の洗浄水及び洗浄用の酸性、アルカリ性洗剤や消毒用の次亜塩素酸ナトリウム等が含まれる排水である。また、ミルクパーラー方式では、待機場の床洗浄や、パーラー室における搾乳時に排せつするふん尿が混ざる場合もある¹⁾²⁾。排水の排水量や水質、洗剤や消毒剤に含まれる塩素濃度は、酪農場の飼養規模や搾乳方法、搾乳関連機器の違い等により大きく異なる¹⁾²⁾。安価で高度な汚水処理方法として広く用いられている活性汚泥法があるが、この排水には塩素が含まれているため、適用できない。残留塩素の除去には、チオ硫酸ナトリウムや活性炭が利用されるが、畜産排水処理には活用されていない。そこで、今回、搾乳関連排水を活性汚泥法で処理する技術を確認するため、還元剤や吸着材による排水中の残留塩素除去方法を検証する。なお、残留塩素の目標濃度は水道法施行規則³⁾第 17 条（衛生上必要な措置）に定める「遊離残留塩素 0.1mg/L 以上保持するように塩素消毒をすること」を参考に 0.1mg/L 以下とし検討を行った。

材料及び方法

1. 搾乳関連排水の性状調査

(1) パイプライン洗浄水

ア 調査場所の概要

調査は搾乳牛 26 頭を飼養する当センターのタイストール式牛舎の搾乳施設で実施した。

イ パイプライン洗浄水の採取方法

朝夕搾乳前に行われる前洗浄及び搾乳後の洗浄工程（前すすぎ 1→前すすぎ 2→塩素系アルカリ洗剤または酸性洗剤（2・3 日に 1 回）による洗浄→後すすぎ）ごとにサンプルを採取した。

ウ 測定の項目と方法等

測定項目は、水量（濃度調整タンク容量より試算）、pH（コンパクト pH メータ LAQUAtwin：HORIBA）、残留塩素（水質計アクアブ AQ-201 型 残留塩素）、硝酸態窒素等（水質検査試験紙アクアチェック：日産化学）、COD（パックテスト：共立理化学研究所）とした。

(2) 搾乳関連排水

ア 調査場所の概要

(1)-アに同じ

イ 搾乳関連排水

搾乳施設の排水口をせき止め、タイマーで朝搾乳時は 8 時から 12 時及び夕方搾乳時は 16 時から 21 時の間、それぞれ 1t タンクにポンプアップした。サンプル採取は朝搾乳分は 13 時、夕方搾乳分は翌日 8 時 20 分に行った。

ウ 測定の項目と方法等

(1)-ウに同じ

2. 還元剤等による除去効果の検討

(1) 使用薬剤

ヤシ殻活性炭（4×8 メッシュ、エスコ）、チオ硫酸ナトリウム五水和物（1 級、林純薬工業）、L-アスコルビン酸（特級、林純薬工業）

(2) 試験方法

当センター搾乳関連排水を利用し、各使用薬剤の添加量及び添加後の経過時間が残留塩素除去効果に及ぼす影響を調査した。

ア ヤシ殻活性炭（以下、YAC）

2L ポリ容器に残留塩素 10mg/L の搾乳関連排水 1.5L 分取し、添加量は 5kg/t、10kg/t、20kg/t とし、添加から 90 分、180 分、270 分後の残留塩素除去率を確認した。

イ チオ硫酸ナトリウム五水和物（以下、STP）

添加量の違いについては、STP を粉体で反応式（ $4\text{NaClO} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ ）から求めた除去必要量の 0.5 倍から 5 倍量を添加した。経過時間については、STP 添加 10 分、60 分後の残留塩素除去率を確認した。

ウ L-アスコルビン酸（以下、LAA）

添加量の違いについては、1L ポリ容器に残留塩素 9.13mg/L の搾乳関連排水を 1L 分取し、LAA を粉体で反応式（ $\text{NaClO} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ）から求めた除去必要量の 0.5 倍から 2 倍量を添加した。経過時間については、添加 10 分、60 分後の残留塩素除去率を確認した。

(3) 測定項目

残留塩素濃度及び pH を測定した。

3. 残留塩素除去剤の添加方法の検討

(1) 実験用曝気水槽

佐藤⁴⁾が示す計算方法を参考に実験装置を組み立てた。5L ポリ容器に曝気水の活性汚泥浮遊物質（以下、MLSS）濃度が約 1,500mg/L になるように、MLSS 濃度 3,500mg/L の活性汚泥 1.8L を蒸留水 2.2L に混合した。また、エアポンプ（HIBLOW AIR PUMP SPP-3EBS、テクノ高槻）を用い 2L/min で送気しエアストーンを取付け 10 時間の間欠曝気を行った。

(2) 試験区分

試験区には、LAA を残留塩素 10mg/L 相当除

去可能な量を添加し、対照区は、無添加とした。

(3) 測定項目

試験区及び対照区の曝気装置への投入前に COD、pH、残留塩素濃度を測定し、曝気後の曝気水の活性汚泥が沈殿した上澄み液を用い、透視度を測定した。

4. 設置コスト及びランニングコストの試算

処理装置の設置コストは、搾乳頭数 26 頭、残留塩素 10mg/L の排水 2 t/日 を処理することとし、反応槽として 1 t タンクを利用し、タイマーやフロートによる給排水、還元剤添加を自動化した場合を想定して試算した。ランニングコストは、使用する薬剤の費用のみ試算した。

結果及び考察

1. 搾乳関連排水の性状調査

(1) パイプライン洗浄水

当センターのパイプライン洗浄水の性状を表 1 に示した。毎行われる搾乳前殺菌と搾乳後アルカリ洗浄の残留塩素濃度は、パイプラインの残乳等に含まれるアンモニアとの有機物によって塩素が消費されるが、依然、74mg/L と高濃度であった。また、5 回に 1 回の割合で実施される搾乳前殺菌と搾乳後酸洗浄の残留塩素濃度は 1.3mg/L であった。洗浄に使用する水道水の残留塩素濃度は 0.62mg/L であった。

表 1 パイプライン洗浄水の性状

殺菌・洗浄工程	pH	水量 (L)	残留塩素 (mg/L)			n
			遊離	結合	計	
搾乳前 殺菌	未測	50	232.00	0.00	232.00	1
搾乳後 アルカリ洗浄	10.04	150	17.00	48.00	65.00	
混合	10.67	250	35.00	39.00	74.00	
搾乳前 殺菌	8.70	50	174.50	0.00	174.50	1
搾乳後 酸洗浄	2.85	150	0.09	0.02	0.11	
混合	未測	250	0.27	1.04	1.30	

(2) 搾乳関連排水

パイプライン洗浄の他、搾乳関連機器の洗浄等を合わせた搾乳関連排水の性状を表 2 に示した。当センターの 1 日当たりの水量は、1,794L、pH は 8.60 で平均残留塩素は 7.82mg/L（遊離塩素 0.32mg/L、結合塩素 7.50mg/L）であった。次亜塩素酸ナトリウムの殺菌効果は、pH や時間、濃度、温度によって変化し、温度 20℃、pH8.6 時の大腸菌に対する殺菌効果は 0.2ppm（120 秒）以上で発揮されると報告⁵⁾されているため、活性汚泥活動に大きく影響する濃度であったと考えられる。

表2 搾乳関連排水の性状

	水量 (L)	pH	残留塩素 (mg/L)			n
			遊離	結合	計	
1日	1,794	8.60	0.32	7.50	7.82	
朝搾乳※	920	8.69	0.39	9.00	9.39	20
SD	±108	±1.24	±0.27	±3.73	±3.91	
夕搾乳※※	874	8.51	0.22	5.60	5.82	17
SD	±142	±1.35	±0.16	±2.12	±2.15	
※ 8～12時に回収した搾乳関連排水						
※※ 16～21時に回収した搾乳関連排水						

反応時間の違いによる残留塩素の除去率の違いを調べるため、搾乳関連排水測定結果の内、アルカリ洗浄が行われたものだけを抜粋し、短反応時間区を朝搾乳分、長反応時間区を夕方搾乳分とし再集計し、除去率のみ表3に示した。表3のように長時間貯留したものでは、結合塩素の除去率が高く、全体の残留塩素の除去率が高くなることがわかった。

このことにより、パイプライン洗浄水や前搾乳などと十分に反応する時間を設けることで、残留塩素を除去できると考えられた。

表3 反応時間の違いによる残留塩素の除去率の違い

反応時間	残留塩素の除去率 (%)			n
	遊離	結合	計	
短時間区※	95.2	4.8	47.6	16
長時間区※※	97.6	46.8	70.8	13
※8～12時に搾乳関連排水を回収し、午後1時30分に測定用サンプル採取				
※※16～21時に搾乳関連排水を回収し、午前8時30分に測定用サンプル採取				

2. 還元剤等による除去効果の検討

1.で調査した搾乳関連排水を使用し、残留塩素除去方法について検討した。

(1) YAC による残留塩素除去効果

YAC の投与量及び接触時間の違いによる残留塩素除去効果の変化を図1に示した。残留塩素濃度 10.0mg/L の搾乳関連排水に YAC 20kg/m³ 量を2時間接触したが除去効果は得られなかった。阿部ら⁹⁾によると反応式 $2\text{NaOCl} + \text{C} = \text{CO}_2 + 2\text{NaCl}$ による分解と吸着によるものと考えられており、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 500mL (濃度 100ppm) に活性炭 3g/L を入れ、常温で 45 分間攪拌後直ちに次亜塩素酸ナトリウムの濃度を測定したところ 78% の分解率であったと報告しているが、この試験では、YAC 20g/L 量を入れたにもかかわらず、塩素濃度に変化はなかった。結合塩素を多く含む搾乳関連排水では、YAC による塩素除去の機序が異なると考えられた。

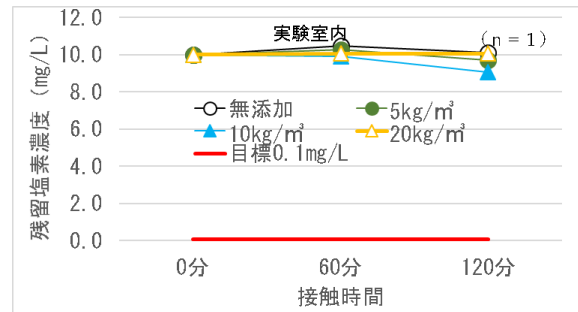


図1 YAC の添加量及び接触時間の違いによる残留塩素除去効果の変化

(2) STP による残留塩素除去効果

添加量の違いによる残留塩素除去効果を検討するために残留塩素濃度 4.07mg/L に STP を 0.5～5.0 倍量を添加したところ、3.7 倍量以上で目標濃度まで低下した（表4）。次に接触時間の違いによる残留塩素除去効果を検討するために、残留塩素濃度 9.13mg/L の搾乳関連排水に4倍量の STP を添加後10分後、60分後に残留塩素濃度を測定したところ、10分後 1.46mg/L、60分後 0.85mg/L と 90% の除去率が確認されたが、目標濃度以下までは至らなかった（図2）。このことにより、STP による残留塩素除去では、反応式から算出した量の4倍量が必要であり、搾乳関連排水の残留塩素濃度によって、添加量を変化させ、また、反応時間を長くする必要があることがわかった。

表4 STP の投与量による残留塩素除去効果の変化

投与量	残留塩素濃度 (mg/L)		
	遊離	結合	合計
混合前	0.33	3.73	4.07
0.5倍量	0.33	1.87	2.20
1.0倍量	0.05	1.90	1.95
1.2倍量	0.37	1.38	1.75
2.4倍量	0.02	1.07	1.09
2.9倍量	0.01	0.12	0.13
3.7倍量	0.01	0.06	0.07
4.9倍量	0.02	0.03	0.05

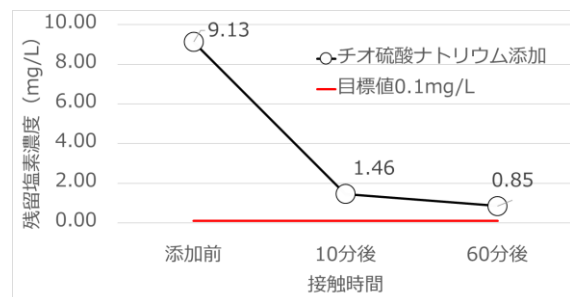


図2 STP の接触時間の違いによる残留塩素除去効果の変化

(3) LAA による残留塩素除去効果

添加量の違いによる残留塩素除去効果を検討するために残留塩素濃度 9.13mg/L に LAA を 0.5～2 倍量添加したところ、反応式から算出した量 (1 倍量) 以上で目標濃度以下となった (表 5)。また、残留塩素濃度 1.3mg/L から 16.7mg/L の搾乳関連排水を用い、10mg/L を除去可能な LAA 量を添加したところ、全ての濃度で、目標濃度以下となった (図 3)。

表 5 LAA の添加量による残留塩素除去効果の変化

投与量	残留塩素濃度 (mg/L)		
	遊離	結合	合計
混合前	0.53	8.60	9.13
0.5倍量	N.D	2.0<	2.0<
0.7倍量	N.D	0.44	0.44
1.0倍量	N.D	N.D	N.D
2.0倍量	0.01	N.D	0.01

N.D: 検出限界以下

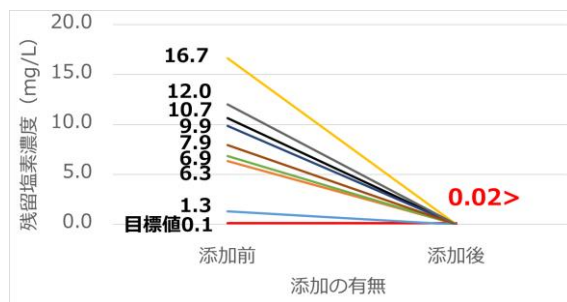


図 3 残留塩素濃度の違いが LAA の残留塩素除去効果の変化

3. 残留塩素除去剤の添加方法の検討

LAA 添加区は、活性汚泥処理スタート後 14 日目以降、透視度 30 度以上で、無添加区では、10 から 15 度の間を推移した (図 4、図 5)。また、COD 除去率は両区ともに 86%であった。排水基準を満たす透視度目安は 20 度以上、また、管理目標は 15 度以上を保つ必要があるとされている⁷⁾。ことから LAA 添加区は、活性汚泥処理が良好に行われると考えられる。無添加区においても COD 除去率から処理の破綻は起こらなかった。その要因は搾乳関連排水の多くを占める結合残留塩素であり、結合残留塩素は、遊離塩素と同じ接触時間で同等の殺菌効果をあげるためには遊離塩素の約 25 倍量が必要とする⁸⁾とも言われるほど殺菌効果が弱いことが考えられる。

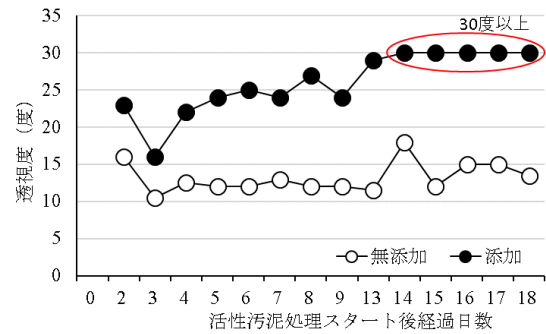


図 4 LAA 添加の有無が活性汚泥処理に及ぼす影響

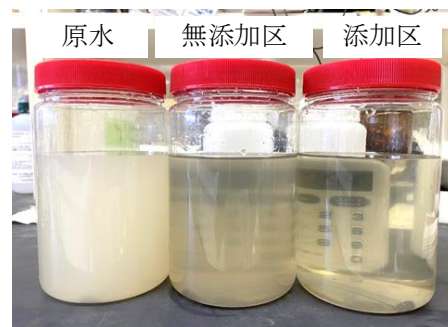


図 5 活性汚泥処理後の透視度の違い

4. 設置コスト及びランニングコスト

(1) 設置コスト

全体のイメージを図 6 に示した。タイマー等の制御装置 78 千円、ポンプ等 56 千円、1t タンク 80 千円、合計 214 千円であった。

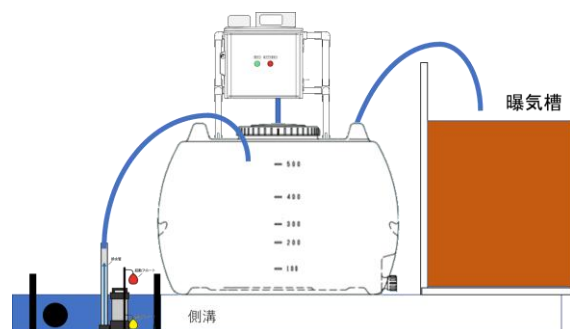


図 6 処理装置の全体イメージ

(2) ランニングコスト (還元剤の薬剤費)

今回使用した LAA は、実験用の特級を使用しており、使用量は 67g/日、費用は 648 円/日 (236,680 円/年) であった。なお、インターネット販売サイトで食品添加物のビタミン C が 1,300 円/900g 程度で販売されており、同程度の効果を確認している。これを使用した場合は、97 円/日 (35,324 円/年) となる。

これらの結果から、薬剤費削減のため、残留塩素を多く含むパイプライン洗浄水を前搾乳や他の洗浄水と十分混合させて、残留塩素濃度を十分下げてから、LAA を反応式から得られる添加量を添加することで、安価に前処理ができ、活性汚泥処理もできると考えられた。今後、当センターの搾乳関連施設に実証機を設置し、検証していきたい。

引用及び参考文献

- 1) 栃木県畜産酪農研究センター.パーラー排水処理施設管理のポイント.2018
- 2) 猫本ら.搾乳関連排水の低コスト管理に関する検討.日本畜産環境学会誌 No16 (1). 42-49. 2017.
- 3) 厚生労働省.水道法施行規則. 厚生省令第 45 号. 昭和 32 年 12 月 14 日
- 4) 佐藤. 畜産環境アドバイザーのひろば ミルキングパーラー排水の原単位の設定と低コスト浄化処理施設. 畜産環境情報第 45 号. 25～29.2010.
- 5) 日本食品洗浄剤衛生協会.食洗協シリーズ No.6「殺菌・消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウム」.1994.
- 6) 阿部ら. 活性炭による次亜塩素酸ナトリウム溶液の処理. 大気汚染学会誌 16 (6) 422～425 1981.
- 7) 沖縄県農林水産部畜産課. 汚水処理のすすめ.2019
- 8) 堺市上下水道局.令和 2 年度水質検査結果報告書.2020