

酸化マグネシウムを利用した畜産汚水からのリン回収装置の試作

瀧澤秀明¹⁾・中村和久¹⁾・日置雅之²⁾・柳澤淳二¹⁾

摘要：畜産汚水中の溶存態無機リン(DIP)低減・回収を目的に、酸化マグネシウムを利用してpH調整と溶存態マグネシウム供給を同時にできる回分式リン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)回収装置を試作した。1回の処理量は120 Lとし、反応時間は4時間とした。マグネシウム供給量は87~146 mg L⁻¹とした。その結果、汚水中のDIPは80%程度低減でき、また、強い攪拌をすることでDIP 減少量のうち35%程度リンを回収することができた。

キーワード：畜産汚水、MAP法、リン回収、溶存態無機リン、酸化マグネシウム

緒言

水質汚濁防止法において、閉鎖性水域に排出する事業場のうち、畜産業からの窒素とリン(P)の排水基準は、2018年までそれぞれ170 mg L⁻¹、25 mg L⁻¹の暫定値が適用されているが、将来に向けてより一層の排出量の低減が求められている。一方、Pは有限で枯渇が懸念される資源であり世界的な肥料価格の高騰が続いている。

豚舎汚水の処理施設では、その配管や設備などにスケールと呼ばれる結晶状の物質が付着し、配管の閉塞などのトラブルが発生することが知られている。これは、リン酸マグネシウムアンモニウムが析出するMAP反応により豚舎汚水中に含まれる溶存態無機リン(DIP)、溶存態アンモニア態窒素(NH₄⁺-N)、溶存態マグネシウム(D-Mg)が結晶化し、MAPが生成されることが原因である。これらの溶存態成分を高濃度で含んでいる豚舎汚水の特性を利用し、MAP反応などの結晶化反応を人工的に誘導することができれば、豚舎汚水中のDIPを不溶化させて除去、回収することができる¹⁾ため、肥料資源としてMAPを回収する実用化技術が開発されている²⁻⁴⁾。

畜産汚水でのMAP反応は、汚水のpHを上げ、必要に応じてマグネシウム(Mg)を補給することで結晶化が促進する。pHの上昇手段としてアルカリ添加法と曝気法がある。鈴木⁵⁾はアルカリ添加法も曝気法のいずれも長所・短所を併せ持つため、現場の事情にあわせて選択すべきであるとしている。また、アルカリ添加法においては、水酸化ナトリウム(NaOH)溶液を用いる場合が多い^{6,7)}。しかし、NaOHは劇物であるため、取り扱いには十分な注意が必要である。したがって、アルカリ添加法を現場に普及するには、劇毒物ではなく普通物の薬品を用いることが望まれる。日置・榊原⁸⁾は、アルカリ性Mg資材である酸化マグネシウム(MgO)を用いて、pH調整とMg供給を同

時に行い、結晶化を促進することによりDIP濃度を低減し、MAP等によるP回収の可能性を提唱している。そこで今回、この技術を装置化し実用性について調査した。

材料及び方法

1 MAP回収装置の概要

今回試作したMAP回収装置(装置)は回分式とした。1回の処理量は120 Lとして、4時間ごとに汚水を全量交換した。MgO添加により、pHを8.8±0.3に調整した。処理水中のD-Mg濃度は、鈴木²⁾は、50 mg L⁻¹となるように添加量を設定することが、効率的かつ経済的なP除去の条件になるとしているため、50±10 mg L⁻¹を目標に添加量を調整した。また、養豚排水におけるMAP回収装置の先行事例等¹⁻⁸⁾を参考にMAP反応後のDIP低下率を80%以上、MAP付着回収法による、P回収率(算出方法は後述)は50%を目標値とした。

装置は愛知県農業総合試験場畜産研究部内の浄化処理施設(浄化施設)に併設した。汚水の移送並びにMgO懸濁液の供給はタイマー(株式会社ニッソー、東京)で制御した。装置は汚水貯留槽(貯留槽)、汚水調整槽(調整槽)、MAP反応槽(反応槽)、MgO懸濁液供給槽(MgO槽)及び排液槽から構成される(図1)。MgO槽を除く各槽間の配管はVP塩ビ管(呼び径25~30 mm)を使用した。貯留槽は500 L容貯水タンクを使用した。供試した原汚水は浄化施設の汚水調整槽から施設の高低差により貯留槽に流下するようにした。貯留槽の開口部に目開き1 mmメッシュのステンレス製ザルを設置して、原汚水中の夾雑物を除去した。また、貯留槽内でオーバーフローした原汚水は浄化施設の原水槽へ返送するようにした。これにより貯留槽には、浄化施設から連続して原汚水を供給できるようにした。貯留槽には、水中ポンプ(吐出量1分当たり100 L、マ

本研究の一部は東海畜産学会平成27年度秋季大会(2015年12月)において発表した。

本研究は「家畜ふん尿資源化利用推進事業」により実施した。

¹⁾畜産研究部 ²⁾畜産研究部(現環境基盤研究部)

(2016.10.12受理)

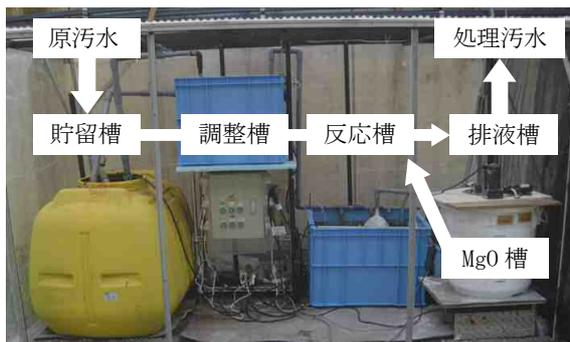


図1 MAP回収装置の概要

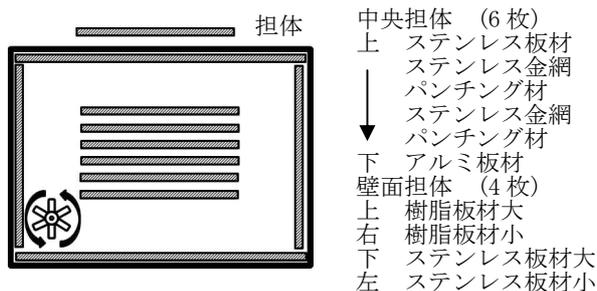


図2 攪拌機と担体の配置 (試験1)

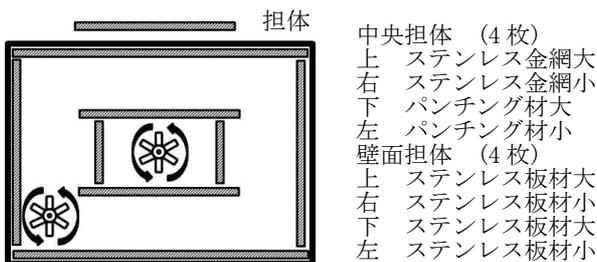


図3 攪拌機と担体の配置 (試験2)

キタ株式会社、安城)を設置して、調整槽へ原汚水を送液した。調整槽は170 L容コンテナ(内寸640 mm×545 mm×485 mm)を使用した。コンテナの上部に穴を設けて120 Lを秤量できるように加工した。なお、オーバーフローした原汚水は貯留槽へ返送するようにした。また、調整槽には水中ポンプ(吐出量1分あたり110 L、リョービ株式会社、名古屋)を設置して、反応槽へ原汚水を送液した。反応槽も調整槽と同様のコンテナを使用した。反応槽には攪拌機とMAP回収用の担体を設置した。攪拌機の動力はギヤヘッド付きスピードコントロールモーター(出力40 W、60 Hz 18~300 rpm、オリエンタルモーター株式会社、東京)を使用した。攪拌はシャフトに直径80 mmのステンレス製攪拌翼傾斜パドル(パドル)を装着して使用した。金網を除く担体の表面は#36 砥石を装着したディスクグラインダ(神鋼電機株式会社、東京)により粗面加工を施した。なお、担体並びに攪拌機の配置については後述する。また、反応槽には水中ポンプ(吐出量1分あたり40 L、株式会社工進、京長岡)を設置して、排液槽へMAP反応処理汚水(処理汚水)を排液した。排液槽は100 L容コンテナ(内寸615 mm×445 mm×370 mm)を使用した。反応槽からの処理汚水は一旦排液槽に貯留してから、フロートスイッチ付きの水中ポン

プ(調整槽と同様)により、浄化施設の曝気槽へ送液した。MgO槽は75 L容ポリタル(内寸直径476 mm×高さ480 mm)を使用した。攪拌機の動力は反応槽と同様とし、パドルは直径100 mmを使用した。MgO懸濁液は粉状MgO資材(MgO組成96.7%、UC95H、宇部マテリアルズ株式会社、宇部)600 gに対して水道水10 Lを添加して調整した。500 mL容ポリ瓶の側面上部に穴を設けて秤量できるように加工したMgO懸濁液秤量枡をMgO槽の上面に設置した。MgO懸濁液の秤量及び反応槽への供給用にダイアフラム送液ポンプ(最大流量1分あたり2.6 L、ザイレム社、アメリカ)を2台設置した。一方のポンプによりMgO懸濁液を秤量枡に送液し、オーバーフローさせて秤量した後、他方のポンプにより反応槽へ送液した。なお、ポンプの送液はシリコンチューブ(内径8 mm×外径12 mm)を使用した。

2 MAP回収装置の能力調査

1の装置を使用して排水中のP濃度低減及びMAP回収状況を調査した。反応槽内の担体の配置及び攪拌強度の違い2条件を設定して試験を実施した。

(1) 試験1

Mg供給量は87~146 mg L⁻¹(MgO懸濁液量として300~500 mL)とした。MAP付着回収用資材(担体)は反応槽中央に6枚と壁面に4枚設置した(図2)。反応槽中央の担体の大きさは、縦30 cm×横40 cmとし、材質はホームセンターなどで手軽に入手できるものをピックアップして使用し、ステンレス製金網(網目10 mm角)2枚、アルミパンチング材(穴径5 mm、ピッチ8 mm)2枚、ステンレス製板材1枚、アルミ製板材1枚とした。なお、担体は5 cm間隔で設置した。壁面の担体の大きさは縦40 cm×横60 cm、縦40 cm×横50 cmを1組として、ステンレス製板材1組、ポリエチレン樹脂製板材(樹脂板材)1組設置した。攪拌機は1台設置して、パドルは先端に1枚装着して使用した。攪拌機の回転数は140 rpm(出力50%)程度とした。試験期間は2014年10月15日~12月24日とした。

(2) 試験2

Mg供給量は87 mg L⁻¹(MgO懸濁液量として300 mL)とした。担体は反応槽中央に4枚と壁面に4枚設置した(図3)。攪拌機を反応槽の中心部に増設して、それを囲むように中央の担体を設置した。これにより、中央の担体の反応槽中心側のエリアと中央担体と壁面に囲まれたエリアのそれぞれで、強い水流を発生させて担体全面に行き渡るようにした。担体は壁面に試験1と同様の大きさのステンレス製板材2組を設置した。また、中央には大きさ縦30 cm×横40 cmと縦30 cm×横20 cmの2枚を1組とし、材質はステンレス製金網1組、アルミパンチング材1組を設置した。また、攪拌機はパドルを2枚とし、シャフトの先端と中央に装着して使用した。攪拌機の回転数は200 rpm(出力70%)程度とした。試験期間は2015年6月16日~7月3日とした。

(3) 調査項目

汚水の入替え時に反応槽投入直前(反応前)と反応

槽内滞留後(反応後)の汚水を試験 1 は 8 回、試験 2 は 6 回試験期間中に採水し、分析に供した。採水した試料は、下水試験方法⁹⁾に従い、pH、EC をガラス電極法(マルチ水質計、MM-60R、東亜ディケーター株式会社、東京)で測定した。さらに液の一部を遠心分離し、ADVANTEC 社製 No.6 ろ紙でろ過した後、DIP、D-Mg、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度分析に供した。DIP はモリブデン青(アスコルビン酸還元)吸光度法(紫外可視分光光度計、UV-1800、島津製作所、京都)、D-Mg は原子吸光度法(Z-5310、日立ハイテクノロジーズ、東京)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ はインドフェノール法(土壤用オートアナライザーモジュール、ピーエルク株式会社、東京)により測定した。反応槽内の水温を小型温度計(株式会社ティアンドデイ、松本)により自動計測した。

担体は試験終了時に反応槽から取り出し、3 週間程度天日で乾燥した。乾燥後、付着物を担体からはがして回収後、粉碎して成分分析に供した。測定方法は、肥料分析法¹⁰⁾に基づいて、水分量は 105°C 24 時間乾燥(乾熱滅菌器、SH600、ヤマト化学株式会社、東京)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ はインドフェノール法、P は乾式灰化バナドモリブデン酸法(紫外可視分光光度計 UV-1800、島津製作所、京都)、Mg は原子吸光度法、炭素(C)は乾式燃焼法(MACRO CORDER JM1000CN、株式会社ジェイ・サイエンスラボ、京都)により測定した。なお、攪拌機もパドル及びシャフトに付着物が見られたため、回収後、重量及び成分を担体と同様の方法で測定した。

P 回収率は次式により求めた。

$$P \text{ 回収率}(\%) = P \text{ 回収量} / \text{DIP 減少量} \times 100$$

なお、P 回収量は担体付着物の分析値から、DIP 減少量は反応前後の DIP 濃度の平均値の差に試験期間中の汚水の流入量を乗じてそれぞれ算出した。

結果及び考察

1 反応前後の水質

表 1 に反応前後の平均水質を示した。pH は試験 1 では 7.9 から 9.1 まで、試験 2 では 7.6 から 8.7 まで上昇した。DIP は試験 1 では原汚水 42 mg L⁻¹ が処理水で 5 mg L⁻¹ に、試験 2 では同じく 27 mg L⁻¹ が 5 mg L⁻¹ に低下した。両試験ともに DIP の除去率は 80% 以上であり、どちらの条件でも十分に P の除去は行われたと評価できた。試験 1 では DIP 42 mg L⁻¹ をすべて MAP に変化させるとすると、この反応に必要な D-Mg 濃度は 36 mg L⁻¹ であり、同じく試験 2 では DIP 27 mg L⁻¹ に対して D-Mg 21 mg L⁻¹ である。今回設定した D-Mg 濃度 87~146 mg L⁻¹ は、pH を調整しつつ MAP 生成に十分な量の D-Mg を供給できたと考えられた。MgO 添加量について、静置条件で実験を行った日置・榊原⁹⁾は Mg 量として、420 mg L⁻¹ 以上は必要であると推察しているが、本研究では、攪拌を取り入れることにより MgO 添加量を大幅に低減できた。しかしながら、両試験ともに Mg 添加濃度は汚水の DIP を MAP とする

に必要な理論量のなお 2 倍以上であり、80% 以上のリン除去率を得ることができていること、汚水の状態によっては pH 9.0 を超える場合があったことから、更に MgO 添加量を低減できる可能性が示唆された。

なお、反応槽の水温は試験 1 で 14.5±4.4°C、試験 2 で 23.6±1.5°C であり、水温は 9°C 程度差があったが、双方とも 80% 以上 DIP が低下しており、水温が 10°C から 25°C の範囲では水温の影響は低いと考えられた。

2 付着物の成分含有率

表 2 に付着物の成分含有率等を示した。試験 2 は試験 1 と比較して P 含有率が 14.4% から 18.6% に増加した。付着物のモル比は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ に対して、P、Mg が高く、その比率は試験 2 が試験 1 より高くなった。このことから、MAP のモル比は P:Mg: $\text{NH}_4^+\text{-N}$ =1:1:1 であるため、付着物中には MAP 以外のリン酸結晶の存在が考えられた。野尻ら¹¹⁾は Mg イオンの初期濃度が 0.01 mol L⁻¹ から低濃度ではリン酸イオンの溶解度はリン酸マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) より MAP の方が低いため、MAP 反応が主となるが、高濃度の場合は $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成反応が主となり MAP 生成が阻害されると考えられると報告している。試験 2 の汚水中の DIP 濃度は試験 1 より低かったため、DIP に対して D-Mg が多い条件となった。そのため $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成しやす状況となったことが原因と考えられた。

また、鈴木²⁾は曝気法による付着回収法において、MAP の純度がおおよそ 95% で残りの 5% は微細な有機物としている。C 含有率は試験 1 の 18.5% から試験 2 では 6.2% と低下した。このことから試験 2 では曝気法と同程度まで有機物含量を低下することができたと考えられた。なお、攪拌機からの回収物は、担体より C 含有率が低く、P、Mg、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含有率が高かった。

3 担体への付着物の状況

試験 1 において、中央に設置した担体全てにおいて付着物が剥離した痕跡部分が見られた。これは回収物中の C 含有率が 18% と高いことから有機物が MAP の担体への付着を弱め、剥離の原因となったと考えられた。また、その一方で攪拌機自体や担体の攪拌機に近い部位での付着物が多く、かつ C 含有率が少なくなることから、水流の強い部分で P 回収量が増加することが示唆された。試験 2 では、試験 1 に見られたような付着物の大きな剥離は見られなかった。また、P 回収に関わる担体の材質の影響は装置の構造上、今回の結果からは正しく評価できないが、担体の種類による差は見られなかった。

4 P 回収率

表 3 に P 回収率等を示した。汚水の条件が異なるため単純に比較はできないが、P 回収率は試験 1 の 5.5% に対して、試験 2 は目標値には満たないものの 34.9% と著しく増加した。このことから MAP の純度を高め、担体への付着物量を増加し、P 回収の向上にはアルカリ添加法は強い攪拌が有効なことが明らかとなった。

表1 MAP 反応前後の水質

	pH	EC (dS m ⁻¹)	D-Mg (mg L ⁻¹)	DIP (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)
試験 1 (n=8)					
反応前	7.9 ± 0.2	1.53 ± 0.15	13 ± 4	42 ± 9	87 ± 30
反応後	9.1 ± 0.1	1.40 ± 0.14	48 ± 15	5 ± 2	84 ± 20
有意性	**	**	**	**	NS
試験 2 (n=6)					
反応前	7.6 ± 0.1	2.36 ± 0.26	13 ± 5	27 ± 9	129 ± 39
反応後	8.7 ± 0.1	2.26 ± 0.26	68 ± 5	5 ± 2	120 ± 35
有意性	**	**	**	**	NS

1) NS;有意差なし、**;*P* < 0.01

表2 担体付着物の成分含有率等

	付着物成分含有率 (乾物%)				モル比 ¹⁾			付着物量 (乾物 g)	P 回収量 (g)
	P	Mg	NH ₄ ⁺ -N	C	P	Mg	NH ₄ ⁺ -N		
試験 1									
担体合計	14.4	11.2	5.6	18.5	1.17	1.17	1.00	695	100
攪拌機	22.2	19.3	9.5	3.0	1.06	1.16	1.00	26	6
試験 2									
担体合計	18.6	12.4	5.9	6.2	1.43	1.22	1.00	509	95
攪拌機	22.7	17.0	9.2	1.1	1.11	1.06	1.00	90	20

1) NH₄⁺-N を 1.00 とした場合

表3 P 回収率等

	期間中 DIP 量(g) ¹⁾			P 回収量 (g) ¹⁾	P 回収率 (g) ²⁾
	流入時	流出時	減少量		
試験 1	2080	263	1817	100	5.5
試験 2	330	58	272	95	34.8

1) 分析値から算出

2) P 回収量/期間中反応槽内 DIP 減少量

5 まとめ

以上の結果から、今回開発した MgO を利用した回分式 MAP 回収装置は、pH と D-Mg を同時に調整することにより、汚水中の DIP を 80%程度低減でき、また強い攪拌をすることで 35%程度 P を回収できた。しかしながら、P 回収率を更に向上させるためには、担体の表面積を確保しつつ、担体付近に強い水流を確保する必要がある。したがって、反応槽容積に見合った、担体の材質・形状及び配置と反応槽の攪拌方法については更に検討する必要があると考えられた。また、今回の試験では、反応時間を 4 時間に設定した。これは、過去の曝気法による報告²⁻⁴⁾を参考にして決定した。汚水処理量を増やすためには、反応時間をより短くする必要がある。そのため結晶化までの時間、担体に付着するまでの時間及び処理量を考慮した最適反応時間については今後調査を続ける。

また、現場に普及するためには、連続式の装置も視野に入れてスケールアップした試験を実施して、上記の対応を含めて更なる検証が必要であろう。

引用文献

- 鈴木一好. 小特集 リンのリサイクル MAP 結晶化反応を利用した豚舎汚水からのリン除去回収技術. 農業および園芸. 養賢堂. 東京. 89(5), 537-544(2014)
- 鈴木一好. MAP 付着回収法による養豚汚水からのリン回収技術. 畜産の研究. 養賢堂. 東京. 59(1), 98-104(2007)
- 川村英輔, 田邊眞, 竹本稔, 上山紀代美, 鈴木一好. 簡易型リン回収装置の回分式活性汚泥浄化槽への適用. 日豚会誌. 48, 58-67(2011)
- 脇谷裕一郎, 鶴橋亨, 高柳典弘, 卜部大輔, 河原弘文, 永瀧成樹. 畜産排水の活性汚泥処理水を対象とした MAP 法によるリン除去・回収技術. 日豚会誌. 50, 128-136(2013)
- 鈴木一好. 結晶化法による豚舎汚水中リンの除去及び回収. 日豚会誌. 39, 101-110(2002)
- 島村和彰, 石川英之, 田中俊博. 2 槽式流動層 MAP リアクターによる高効率リン回収方法の検証. エバラ時報. No. 206, 23-32(2005)
- 白毛宏和. MAP 法によるリン回収資源化システム. 環境バイオテクノロジー学会誌. 4, 109-115(2005)
- 日置雅之, 榊原幹男. アルカリ性マグネシウム資材を用いた畜産排水中リン低減化技術. 愛知農総試研報. 44, 109-114(2012)
- 建設省都市下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部. 下水道試験法 (上巻). 日本下水道協会. 東京. p1-812(1997)
- 越野正義. 詳解肥料分析法. 養賢堂. 東京. p1-368(1988)
- 野尻喜好, 山口明男, 新井妥子. アンモニウムイオンとリン酸イオンの同時除去について. 埼玉県公害センター研究報告. 17, 75-79(1990)