

晶析法による養豚廃水中の窒素、リン、カリウム同時回収の生物処理への影響

土手 裕^{a)}・小田 宮歌^{b)}・関戸 知雄^{c)}

Inffluence of Simultaneously Recovering Ammonium, Phosphorous and Potasium by Crystallization from Swine Wastewater on Biological Treatment

Yutak DOTE, Mika ODA, Tomoo SEKITO

Abstract

In order to clarify the influence of pH, cation, etc. of solution after simultaneously recovering ammonium, phosphorus and potassium from swine wastewater on biological treatment, the solution was biologically treated with an intermittent aeration process. An inhibition of TOC and T-N removal was not found although the concentration of Na and Cl exceeded the concentration which was reported to cause inhibition. Even if pH was 9.5, the inhibition was not found. On the contrary, at a pH of 9.5 biological removal of TOC and T-N was promoted. It was considered that simultaneously recovering ammonium, phosphorus and potassium by crystallization from swine wastewater would not hinder biological treatment.

Keywords: Swine wastewater, Crystallization, Biological treatment, Intermittent aeration

1. はじめに

開発途上国における人口増加による穀物増産やバイオ燃料の生産等により化学肥料の需要が世界的に増大しており、化学肥料の主要な成分であるリン、カリウムは原産地の偏在や可採量の減少により価格が上昇している¹⁾。産出国では輸出を制限する動きもみられ、リン鉱石は全量、カリウムもほぼ全量を海外からの輸入に依存¹⁾する我が国にとって深刻な問題であり、資源を循環させることが重要となる。

一方、リンに加え窒素は閉鎖性水域の富栄養化の要因である。特に豚舎から排出される尿汚水はリンや窒素、BOD濃度が非常に高く²⁾、水質汚濁の一因とされている。公共水域への排水水に関して水質汚濁防止法におけるアンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物（以下硝酸性窒素類）では一律排水基準が 100 mg/L に定められているが、畜産廃水については現状では一律排水基準を達成することが困難なことから、暫定排水基準として 2013 年 6 月までは 900 mg/L、それ以降は 700 mg/L（平成 28 年 6 月末まで）が適用³⁾されている。将来的に暫定

基準は引き下げられる可能性が高く、畜産廃水処理での窒素除去は重要な課題である。以上のことから、養豚廃水から窒素、リン、カリウムを回収することは資源回収、環境保護の面で極めて重要である。

養豚廃水処理の一般的な方法として、まず一次処理（前処理）で、沈殿分離や浮上分離、ふるいやスクリーンなど物理学的処理により固形物を除去し、二次処理で活性汚泥法や嫌気性発酵などの生物学的処理により主に溶解性汚濁物質の除去、三次処理（高度処理）で硝化脱窒法などの生物学的処理や凝集分離法などの化学的処理により窒素やリンを除去する。C/N 比を増加させる方法として、リン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) とアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) を含む廃水にマグネシウム源を添加することでリン酸マグネシウムアンモニウム（以下 MAP）を生成させ、廃水中から $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_4\text{-N}$ を除去し、その後生物学的脱窒法を行なう方法がある。この方法では、比較的安価で廃水中から $\text{NH}_4\text{-N}$ を除去することができ、脱窒に必要な C/N 比に近づけることが可能となる。MAP 生成後処理液をろ過し、ろ液を好気と嫌気を組み合わせた生物学的処理を行うことにより、硝化・脱窒が行える上、嫌気処理を行なうことにより廃水中の BOD や COD も除去できることが報告されている⁴⁾。

リン及び窒素を除去する MAP 法に加え、リン及びカリウムを除去する MPP（リン酸マグネシウムカリウム）法がある。一般的に MPP は高い pH の下で処理が行われるため、

a) 社会環境システム工学科教授

b) 社会環境システム工学科学部生（現（株）修成建設コンサルタント）

c) 社会環境システム工学科准教授

通常生物処理後に行われる。養豚廃水における生物処理では、pH が 7~8.5 程度が最適である⁵⁾とされており、MPP 生成の pH10~11.5⁷⁾では正常な生物処理が行われない。しかしこの MPP 生成を生物処理の前に MAP 生成と同時にすることができれば、コストや手間を省略することが可能となり得る。

そこで橋本⁷⁾は養豚廃水一次処理水を対象として N, P, K をリン酸マグネシウム塩として回収する実験を行っている。二次処理で活性汚泥法を適用する際、好気時間と嫌気時間を繰り返す回分式の間欠曝気を行うことにより窒素とリンを同時に除去することが可能となる。橋本は MAP 及び MPP を同時生成する条件を pH8、P/(N+K)=1.5、Mg/P=1.5 とし、回収実験後の P 残存濃度は 363 mg/L で暫定排出基準を超えており、その原因として Mg が MAP や MPP 以外の反応をしていると考えられ、その反応を制御あるいは Mg 添加割合を増やすことで P 回収率は増加し、P 残存濃度は改善されるとしている。

MAP 法及び MPP 法を適用する際、マグネシウム源として塩化マグネシウムの添加により、処理水中の Cl 濃度が増加する。活性汚泥の酸素消費や有機物除去について、廃水の Cl 濃度が 5000~10000 ppm を超えると正常な働きが期待できないとされている⁸⁾。また、嫌気処理の際、Mg 濃度は 1000 mg/L 以上、Na 濃度は 3500 mg/L 以上、K 濃度 2500 mg/L、Ca 濃度は 2500 mg/L 以上で阻害を示す報告⁹⁾があり、MAP および MPP 生成後に残存する Mg 等が阻害を起こす可能性が考えられる。

そこで本研究では、晶析処理により窒素、リン、カリウムを同時回収した処理水を用いて、間欠曝気を用いた回分式の生物処理実験を行い、MAP および MPP を同時生成後の処理水が生物処理に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 養豚廃水、汚泥について

実験に用いた養豚廃水は宮崎県内の養豚場から 2015 年 11 月 19 日に固液分離後の一次処理水を採取し、10000 G で 10 分間遠心分離した後、5C のろ紙を用いてブフナー漏斗で吸引ろ過し、冷蔵保存したものをを用いた。植種用の汚泥は流入水質 BOD1100 mg/L、T-N1100 mg/L、T-P100 mg/L の宮崎市佐土原クリーンパークの限外ろ過膜循環槽から硝化脱窒汚泥を 2015 年 8 月に採取し、冷蔵保存して使用した。前処理として静置後、上澄み水を捨て濃縮させてから実験に用いた。

2.2 晶析法による N, P, K 除去処理

晶析実験に使用する保存用のマグネシウム溶液 50000 mg/L とリン溶液 90000 mg/L をそれぞれ塩化マグネシウム六水和物および濃リン酸を用いて作成した。表 1 に晶析条件を示す。廃水 2.5 L に対し、分析した保存溶液の濃度か

表 1 晶析条件.

条件	1	2	3	4
pH	9	9	9	9.5
P/(N+K)	1.5	1.75	2	1.5
Mg/P	1.35	1.35	1.35	1.35

ら設定した P/(N+K) および Mg/P となるようにマグネシウム溶液とリン溶液の体積を算出し、リン溶液、マグネシウム溶液の順で養豚廃水一次処理水に攪拌しながら加え、pH、電気伝導度を測定後、分析用のサンプルを採取した。5M の水酸化ナトリウムを加えて pH 調整を行い、200 rpm で 3 時間攪拌し、30 分ごとに pH を測定して、必要な場合は水酸化ナトリウムで調整を行った。3 時間攪拌した後、10000G で 5 分間遠心分離し、5C のろ紙で全量吸引ろ過した。pH、電気伝導度測定後、分析用のサンプルを採取し全て冷蔵保存した。

2.3 回分式生物処理実験

1L のビーカーに MLSS 濃度が 6000 mg/L となるように汚泥量を 120 mL、処理原水を 180 mL 加えた。好気条件、嫌気条件を 23 時間サイクルで交互に行った。実験は好気条件から開始し、スターラーで攪拌しながらエアポンプを用いて 0.1 L/min で 23 時間曝気した。好気時間終了時に ORP を測定し、エアポンプとスターラーを停止した。嫌気時間開始と同時にジャーテスターを用いて 60 rpm で攪拌した。23 時間嫌気時間終了時に ORP を測定し、ジャーテスターを停止した後静置し、汚泥を沈降させてから上澄みを 150 mL 採水した。採水後同量の処理原水をビーカーに加え、曝気、攪拌を開始した。以降、同サイクルを繰り返した。汚泥採取日は嫌気時間終了後 ORP を測定し、汚泥濃度測定用に約 40 mL 採取した。スターラーを停止し静置させてから汚泥採取との合計が 150mL となるように上澄みを採取した。

汚泥濃度分析用以外の採水したサンプルは 5000G で 10 分間遠心分離後 5C のろ紙で吸引ろ過し、pH 測定後金属用、TOC、T-N、NH₄-N、イオンクロ用、NO₂-N 用に分け、金属、リン用には濃硝酸を 0.5 mL、TOC、T-N、NH₄-N、イオンクロ用には濃硫酸を 0.5 mL 加え、冷蔵保存した。NO₂-N は当日分析を行った。

2.4 分析方法

各分析項目について、pH はガラス電極法(HORIBA, F-74BW)、ORP はガラス電極法(HORIBA, D-55) を用いて分析を行った。アンモニア性窒素はインドフェノール青吸光度法、Na, K, Mg, Ca はフレイム原子吸光度法(HITACHI, Z-2000)、P は ICP-AES(SHIMIZU, ICPS-8100)、全窒素及び TOC は TOC アナライザー(SHIMADZU, TNM-1, TOC-VCPH)、硝酸、塩素はイオンクロマトグラフ

イー（日本ダイオネクス（株）、ICS-1100、カラムは IonPacAS4ASC(4 mm×250 mm、溶離液：Na₂CO₃1.8 mol/L, NaOHCO₃1.7 mol/L, 溶離液流量 1.5 L/min)) , NO₂-N はジアゾ化を用いて分析を行った。汚泥濃度は 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行った後、上澄み液を捨て、蒸留水を加えもう一度 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄み液を捨て汚泥のみを磁皿に入れ、105 °C で 24 時間乾燥後重量を測り、乾燥前と後での重量の差により測定した。

3. 結果と考察

3.1 養豚廃水の組成、汚泥濃度

表 2 に養豚廃水一次処理水の水質を示す。pH は、弱アルカリ性を示した。脱窒汚泥濃度は 16, 100 mg/L であった。

3.2 晶析処理結果

3.2.1 晶析処理結果

表 3 に晶析結果を示す。表中の「反応前」とは、pH 調整を行う前の、養豚廃水一次処理水に各 P/(N+K)、Mg/P となるように塩化マグネシウム溶液とリン溶液を加えた溶液の分析結果である。P/(N+K)、Mg/P の値は反応前は設定値、反応後の値は反応前溶液を分析した実測値である。pH 調整用に加えた水酸化ナトリウムは反応前溶液体積の 10%以下であった。晶析処理により MAP、MPP が生成されたため、反応終了後は反応前に比べて Mg、K、T-P、T-N、NH₄-N の濃度が水酸化ナトリウム添加による希釈以上に減少している。一方、晶析処理の際に加えた塩化ナトリウム溶液由来の Cl、pH 調整のために加えた水酸化ナトリウム由来の Na により、反応終了後の各処理水中の Cl、Na 濃度は反

応前と比べて高くなった。表には示さないが、反応前の pH はリン溶液作成に用いた濃リン酸により著しく低くなったが、反応後終了後は水酸化ナトリウムでの調整により設定値にほぼ等しくなった。なお、NO₃-N、NO₂-N ともに検出されなかった。

3.2.2 処理水水質の評価

活性汚泥の酸素消費や有機物除去について、廃水の Cl 濃度が 5000~10000 ppm を超えると正常な働きが期待できないとされており、本実験の生物処理原水は 9968 mg/L~13148 mg/L で阻害が起こり得る範囲にある。また嫌気処理の際、Na 濃度が 3500 mg/L 以上で阻害を示すとされており、本実験の生物処理原水は 8198 mg/L~11441 mg/L で阻害が起こり得る範囲にある。晶析処理後の生物処理原水の C/N 比は 4.5~6.3 であり、生物処理に必要なとされる C/N=1.0¹⁰⁾を十分満たしていた。

3.3 晶析処理条件の生物処理への影響

3.3.1 体積、pH、ORP、汚泥濃度の経時変化

図 1 a) に生物処理中の各ビーカー内の体積変化を示す。時間の経過と共に、曝気による蒸発や採水の際の誤差などにより体積は減少した。

図 1 b) に生物処理水の pH の経時変化を示す。図には示していないが、未処理の処理原水は pH8.2~8.5、pH9.0 で晶析処理した処理原水の pH は 8.8~9.3、pH9.5 で晶析処理した処理原水は pH9.5~9.8 でほぼ一定であった。晶析処理をしない場合、処理水 pH は処理原水よりも高い pH を示し、実験中ほぼ一定であった。晶析処理した場合、処理水 pH は実験の最初は処理原水よりも低かったが時間の

表-2 養豚廃水一次処理水の水質 (pH 以外(mg/L)).

pH	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	T-N	TOC	Na	Ca	K	Mg	T-P	Cl
8.21	0	0	1,170	1,230	456	279	79	998	12	24	321

表 3 晶析処理結果 (Na 以降の単位 mg/L).

	pH*	P/(N+K)*	Mg/P*	EC (ms/m)	Na	Mg	K	Ca	Cl	T-P	TOC	T-N	NH ₄ -N	C/N
反応前	9	1.5	1.35	3.63	2,550	4,570	829	3	13,300	4,060	403	1,030	966	0.39
	9	1.75	1.35	3.87	2,700	4,920	828	3	15,100	4,860	370	954	930	0.39
	9	2	1.35	4.42	2,450	5,690	808	1	16,700	5,580	331	1,010	969	0.33
	9.5	1.5	1.35	3.21	2,890	4,420	848	2	12,700	4,220	311	1,060	911	0.29
反応後	9	1.45	1.43	3.94	8,200	520	424	39	10,000	11	341	59	25	5.81
	9	1.79	1.29	3.58	9,970	279	147	27	11,300	21	324	51	21	6.35
	9	2	1.3	3.6	11,400	584	115	23	13,100	10	277	57	25	4.87
	9.5	1.57	1.34	3.21	8,820	472	280	27	9,960	6	273	61	27	4.51

*: 反応前は設定値、反応後は実測値である

経過と共に徐々に増加し、6日目に処理原水 pH とほぼ同じ値となりその後一定となった。

図 1 c)に ORP の経時変化を示す。好気時間終了時(奇数日)は、1 サイクル前の嫌気時間終了時(偶数日)よりも ORP は高くなったが、晶析処理した条件においては時間の経過と共にその差は小さくなり、実験終了時にはほとんど差が見られなかった。

図 1 d)に汚泥濃度の経時変化を示す。全ての条件において、時間の経過と共に、採水や汚泥濃度測定のためのサンプリングなどで汚泥が抜き取られ汚泥濃度は低くなり、実験終了時には初期 MLSS 濃度 6000 mg/L の 1/3 程度となったと考えられた。

3.3.2 金属イオン、塩素イオンの経時変化

表 4 に実験終了時の各処理水中の金属、塩素濃度を示す。各処理原水に比べ、実験終了時の各イオン濃度は低くなったが、晶析処理条件の Na、Cl 濃度は障害を示す濃度範囲のままであった。

3.4 TOC、N の経時変化

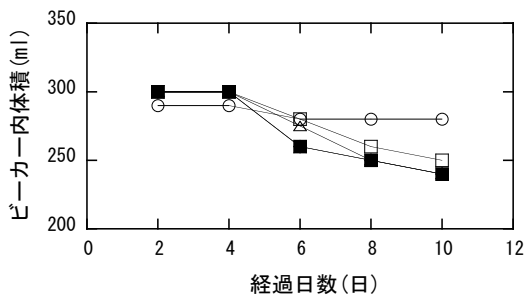
図 2 a)に各条件の TOC の経時変化を示す。図には示さないが、各処理原水の TOC 濃度は未処理が平均 457 mg/L、晶析処理した場合は 280~330 mg/L でほぼ一定であった。生物処理後、どの条件においても最初の採水で TOC は大きく減少し、その後時間の経過とともに高くなり一定となった。

図 2 b)に各条件の T-N の経過時間変化を示す。図には

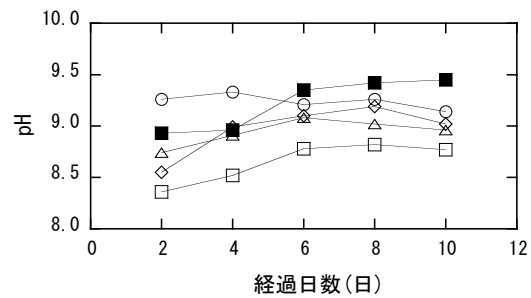
示さないが、各処理原水の T-N 濃度は未処理が平均 1,200 mg/L、晶析処理した場合は 50~60 mg/L でほぼ一定であった。晶析処理した条件では、最初の採水で T-N は減少し、その後は約 40 mg/L で一定となった。未処理の条件では、最初の採水で T-N は大幅に減少し、その後時間の経過とともに濃度は増加した。図 2 c)に各条件の NH₄-N の経時変化を示す。図には示さないが、各処理原水の T-N 濃度は未処理が平均 1,020 mg/L、晶析処理場合は 40~50 mg/L でほぼ一定であった。T-N と同様、析処理した条件では、最初の採水で NH₄-N は減少し、その後は約 30 mg/L で一定となった。未処理の条件では、最初の採水で NH₄-N は減少し、その後時間の経過とともに濃度は増加した。また、本実験では全条件において硝酸、亜

表 4 実験終了時処理水中金属、塩素濃度(mg/L).

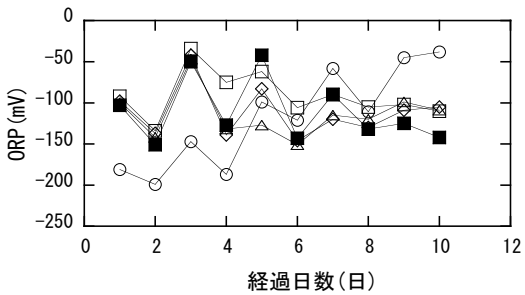
	pH	P/(N+K)	Mg/P	Na	Mg	K	Ca	Cl
実験終了時	未処理			221	3	874	17	256
	9	1.45	1.43	6,920	364	364	36	7,890
	9	1.79	1.29	7,900	152	152	26	8,120
	9	2	1.3	9,100	120	120	21	9,780
	9.5	1.57	1.34	7,900	227	227	25	7,570



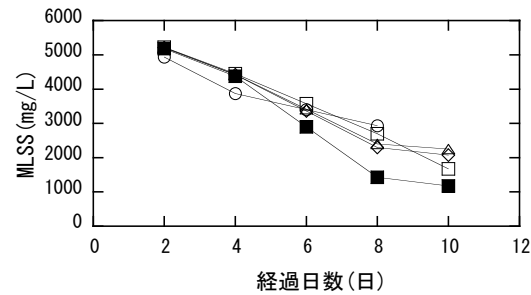
a) ビーカー内体積



b) pH



c) ORP



d) 汚泥濃度

図 1 各経時変化 (○ : 未処理, □ : pH9.0, P/(N+K)=1.45, Mg/P=1.34, △ : pH9.0, P/(N+K)=1.79, Mg/P=1.29, ◇ : pH9.0, P/(N+K)=2.0, Mg/P=1.30, ■ : pH9.5, P/(N+K)=1.57, Mg/P=1.34).

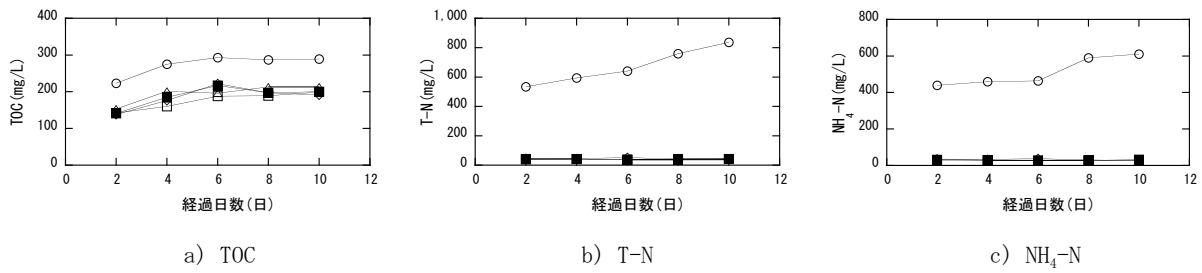


図2 TOC, T-N, NH₄-N 経時変化 (○ : 未処理、□ : pH9.0, P/(N+K)=1.45, Mg/P=1.34, △ : pH9.0, P/(N+K)=1.79, Mg/P=1.29, ◇ : pH9.0, P/(N+K)=2.0, Mg/P=1.30, ■ : pH9.5, P/(N+K)=1.57, Mg/P=1.34) .

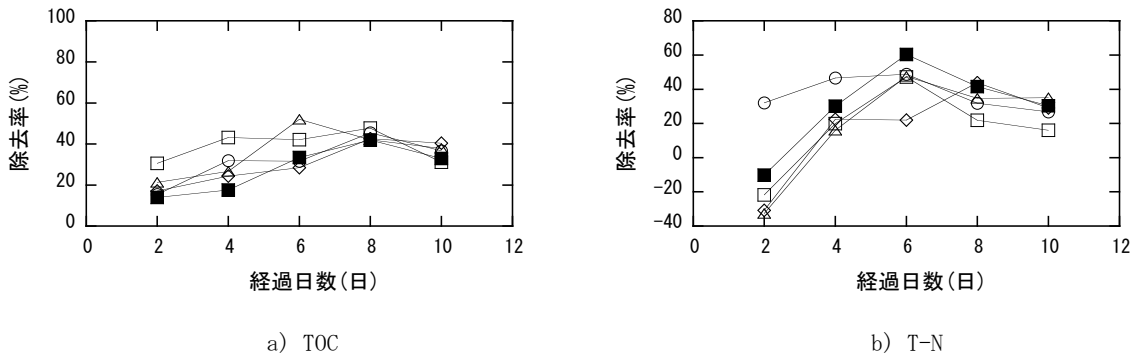


図3 TOC-T-N 除去率経時変化 (○ : 未処理、□ : pH9.0, P/(N+K)=1.45, Mg/P=1.34, △ : pH9.0, P/(N+K)=1.79, Mg/P=1.29, ◇ : pH9.0, P/(N+K)=2.0, Mg/P=1.30, ■ : pH9.5, P/(N+K)=1.57, Mg/P=1.34) .

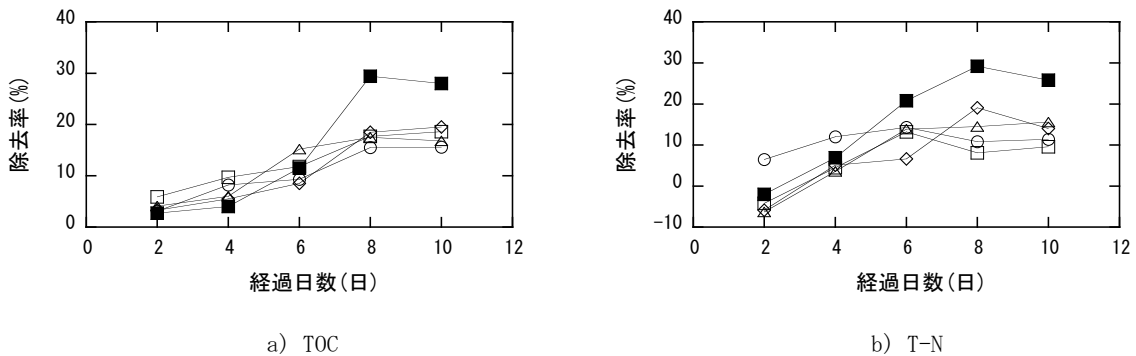


図4 TOC-T-N の汚泥当たり除去率経時変化 (○ : 未処理、□ : pH9.0, P/(N+K)=1.45, Mg/P=1.34, △ : pH9.0, P/(N+K)=1.79, Mg/P=1.29, ◇ : pH9.0, P/(N+K)=2.0, Mg/P=1.30, ■ : pH9.5, P/(N+K)=1.57, Mg/P=1.34) .

硝酸はほとんど検出されなかった。

3.5 TOC, T-N の除去率

図3に TOC, T-N の除去率を示す。除去率 R(%)は次式で求めた。

$$R_{i+1} = [(C_{in,i} * V_{in,i} - C_{i+1} * V_{out,i+1}) / \{C_{i+1} * (V_{T,i+1} - V_{out,i+1}) + C_{in,i} * V_{in,i}\}] * 100$$

ただし、i は採水回数、C_{in} : 処理原水濃度(mg/L)、C : 処理水濃度(mg/L)、V_T : ビーカー内体積(mL)、V_{in} : 原水添加体積(mL)、V_{out} : 採水体積(mL)である。TOC, T-N どちらについても、pH9.0 で処理した条件と比較して pH9.5 で処

理した条件の方が除去率が高い結果となった。

3.6 TOC, T-N の汚泥濃度当たり除去率

図4に TOC, T-N の汚泥あたりの除去率を示す。汚泥濃度当たり除去率 R/MLSS(%) (g/L)は、除去率を同日の汚泥濃度で除することにより求めた。奇数日の汚泥濃度は測定していないので、その前後の濃度の平均値を用いた。

TOC について、どの条件においても時間の経過と共に汚泥当たりの除去率は増加した。未処理の処理水と pH9.0 で晶析処理した条件を比較すると、汚泥当たりの除去率はほとんど同じ推移であった。一方、P/(N+K), Mg/P が同じ

でpH9.0と9.5の条件を比較すると、今実験期間の前半では差はあまりなく、後半ではpH9.5で処理した条件がpH9.0で処理した条件よりも汚泥当たりの除去率は高くなった。このことから、TOC分解について、Na濃度8200~11400 mg/L, Cl濃度10000~13100 mg/L, pH8.2~9.5に阻害の差はないと考えられる。

T-Nについては、未処理の処理水とpH9.0で晶析処理した条件を比較すると、最初の採水での汚泥当たりの除去率は未処理の処理水のほうが高く、未処理の処理水は時間の経過と共に汚泥当たりの除去率は高くなったが、pH9.0で晶析処理した条件は汚泥当たりの除去率は増減を繰り返して、最終的な除去率は未処理のものより低かった。pH9.0で晶析処理した条件の中では、NaおよびCl濃度が一番低い条件の除去率が低い結果となった。P/(N+K), Mg/Pが同じでpHが9.0と9.5の結果を比較すると、今実験期間の前半ではあまり差はなかったが、後半ではpH9.5で処理した条件の汚泥当たりの除去率は大幅に高くなった。このことから、硝化脱窒についてNa濃度8200~11400 mg/L, Cl濃度10000~13100 mg/L, pH8.2~9.5では阻害はないと考えられる。

4. おわりに

本研究は晶析処理により養豚廃水一次処理水中から窒素、リン、カリウムを同時回収した後の処理水のpHや金属イオンなどによる生物処理への影響を検討することを目的とした。得られた知見を以下に示す。

- 1) 晶析処理の際に加えた塩化マグネシウム溶液、水酸化ナトリウムにより処理原水中のCl, Na濃度は生物処理に阻害を起こすとされる濃度となったが、今回の間欠曝気を用いた回分式の生物処理においては阻害は認められなかった。
- 2) pHは9.5であっても阻害は認められず、逆にTOC, T-Nの分解を促進した。

以上から、養豚廃水の生物処理前に、晶析法による窒素、リン、カリウムの同時回収を行ってもその後の生物処理には支障がないと考えられた。

参考文献

- 1) 農林水産省：肥料原料の安定確保に関する論点整理、<http://www.maff.go.jp/j/press/seisan/kankyo/pdf/100226-01.pdf>、(2017年2月10日閲覧)。
- 2) (株)ヤマト 大和環境技術研究所：豚舎排水の2槽UASBと接触酸化槽の組み合わせシステムによる処理-脱窒オリエンテッド操作によるパイロットスケール装置実験-技術報告、Vol.41, No. 5, 2012.
- 3) 農 林 水 産 省 HP
<http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku>

[/t_info/02_haisui/](#)>(2017年2月10日閲覧)。

- 4) 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：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、Vol.33, No.4、pp.33-39、2010.
- 5) 三上栄一：回分式活性汚泥法による硝化・脱窒、水質汚濁研究、Vol.8, No. 3, pp8-12、1985.
- 6) Ahmet. G, Dogan. K, Ismail. T, Mustafa. O, : Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. *Journal of Hazardous Materials*, No. 156, pp. 619-623, 2008.
- 7) 橋本文亮：養豚廃水の窒素・リン・カリウムの同時回収に関する研究、宮崎大学工学部土木工学科卒業論文、2014.
- 8) 佐藤孝彦、高木証弥：活性汚泥に対する塩化ナトリウムおよび海水の影響について、下水道学会誌、Vol.4, No. 37, pp. 14-20、1967.
- 9) 宝月章彦：嫌気性生物処理の特長、環境技術、Vol. 33, No. 6, pp. 412-416、2004.
- 10) 井出昌樹、武藤暢夫、A-34 硝化液循環型脱窒機能浄化槽を想定した流入水等のC/N比条件に関する検討、社団法人空気調和・衛生工学会学術講演会論文集、Vol.2、pp. 553-556、1994.