

回分式反応装置を用いた養豚廃水からの N, P, K 同時回収

土手 裕^{a)}・関戸 知雄^{b)}

Simultaneous Recovery of Ammonium, Phosphorus, and Potassium from Swine Wastewater by Batch Reactor

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO

Abstract

The purpose of this study was to clarify the effects of a mixing intensity on the quality of treated water and the recovery of fertilizers when N, P, and K were simultaneously recovered from swine wastewater at high pH using a batch recovery system. Experiments were performed using a batch reactor. A sedimentation velocity was almost constant at a mixing intensity from 20 to 70 sec⁻¹, but the sedimentation velocity decreased at a mixing intensity over 70 sec⁻¹. The maximum of SS concentration as small as 120 mg/L indicated that the solid-liquid separation was sufficient. At a mixing intensity of 31 sec⁻¹ or less, the total concentrations of P and N in the treated water satisfied the Effluent Standards. The N, K, and P contents of the air-dried product satisfied the minimum required for mixed animal excrement complex fertilizer. The recovery rate of N as fertilizer increased but recovery rate of K as fertilizer decreased with increase in mixing intensity. The average recovery of the sum of N and K was maximum (92%) at a mixing intensity of 31 sec⁻¹. The recovery rate of P as fertilizer was 100% at any mixing intensity. From the viewpoints of both water treatment and resource recovery, the optimum mixing intensity was 31 sec⁻¹.

Keywords: Swine wastewater, MAP, MPP, Mixing intensity, Batch reactor

1. はじめに

養豚廃水中には多量のリン・窒素・カリウムが含まれている。これらは富栄養化等の水質汚濁を引き起こす原因となっており¹⁾、国内で定められた一律排水基準（窒素:120mg/L、リン:16mg/L）を達成することが著しく困難であり、一時的な処置として暫定排水基準（窒素:130mg/L、リン:22mg/L）が設定されている²⁾。一律排水基準を早く達成するために窒素・リンを回収（除去）する必要がある。一方、リン・窒素・カリウムは化学肥料や農薬及び食品添加物に活用されており、世界の人口増加に伴って食料需要が増加することが予想され、リン・窒素・カリウムの需要が増えることが考えられる³⁾。日本においてリン及びカリウム鉱石の産出がないため、海外からの輸入に依存している⁴⁾。しかし、日本のリン鉱石の輸入量は、1993年の140万トンから2008年には77万トンまで減少しており、鉱石1トンあたりの価格も2倍以上に高騰し、リン資源を安定的に確保することは、難しくなるものと思われる⁵⁾。リン資源を他国からの輸入に頼らず、日本国内での安定供給を図るためには、国内で消費されるリン資源の有効利用や再利用を推進する必要がある。以上のことから、水環境の観点、資源循環の観点より、養豚廃水からリン・窒素・カリ

ウムを回収する必要がある。

養豚廃水からリン・窒素・カリウムを回収する方法にMAP (Month₄P₀)法とMPP (MgKPO₄)法がある。養豚廃水を対象にして、MAP法については反応溶液のpHの上昇とともに窒素、リン回収率が上昇することが分かっている⁶⁾しかし、pHが10を超えるとMAP生成が抑制され⁷⁾、一方でMPPは反応溶液のpHが10を超えると、MPPの生成が増加する³⁾。また、模擬廃水を用いた場合、MAP法ではMg/Pモル比（以下同じ）が増加するとPとNの回収効率は増加する⁸⁾。さらに、し尿を対象とした場合、MPP法ではMg/Pが増加するとPとKの回収効率は増加する⁹⁾。以上のように、MAPとMPPの生成はpH、Mg/Pの影響を受けており、これらを調整することでMAP、MPPの生成量を増加させることが可能であると考えられる。養豚廃水からMAPとMPPを同時回収することについて、押方¹⁰⁾は、高いpH条件で回収実験を行い、P残存濃度、N、K回収率から最適な回収条件（pH=10.5、P/(N+K)=1.3、Mg/P=1.2）を決定した。

光岡¹¹⁾は、養豚廃水から反応槽、沈殿槽からなる連続装置でN、P、Kを同時回収した場合の処理水質や肥料回収物性状を明らかにすることを目的とし、pH=10.5、P/(N+K)=1.3、Mg/P=1.2の回収条件で、実原水を用いて連続処理実験を行った。沈降槽でのSS沈降性が悪かったので、処理水にSSを多く含み、N、Pともに排水基準を大幅に超過し、実原水の方が肥効成分回収率が低くなった。よって、処理水水質、肥効成分回収率を改善するために、沈

a) 土木環境工学プログラム教授

b) 土木環境工学プログラム准教

殿槽におけるSSの沈降性を改善する必要があることが報告された。

一般的に、SSの沈降性はSS粒径が大きくなることで良好になる。原田¹²⁾らは、大きな形状のMPPを選択的に回収できる最適条件の検討することを目的に、模擬養豚廃水を用いて静置時間(0~16h)および攪拌速度(50rpm、250rpm)を変えて実験を行った。その結果、Mg添加後溶液の静置時間を8時間、Mg源の滴下時間を長く、攪拌速度を50rpmと遅くすることで、大きな形状のMPPを選択的に回収することが可能であることが報告された。佐藤¹³⁾らは、SBRプロセスにおいて、機械式攪拌型散気装置による攪拌が活性汚泥の処理特性と沈降性に与える影響について検討し、攪拌速度を100~200rpmの範囲で活性汚泥の沈降実験を行った。攪拌速度が上がると攪拌翼のせん断力の上昇により粒子が細分化し、沈降性が悪化することを報告した。以上のことから攪拌速度を低くすることで大きな粒子が得られるが、養豚廃水からMAP、MPP生成によるN、P、K同時回収において攪拌速度による沈降性への影響は不明である。

本研究では、回分式回収装置を用いて高pH条件で養豚廃水からN、P、Kを同時回収した場合の攪拌条件の処理水質や肥効成分回収への影響を明らかにすることを目的として、回分式の反応装置を用いて異なる攪拌速度と反応体積で反応実験を行い、攪拌速度と体積から求めた攪拌強度による沈降性、回分式回収の処理性能への影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 養豚廃水および処理原水の調整

実験に用いた養豚廃水は、宮崎県内の養豚場から固液分離後の廃水40Lを採取した。採取した養豚廃水のpHを測定した後、一部を採取し4,000rpmで5分間遠心分離後、残渣を105℃で24時間乾燥させてSS濃度を求めた。全濃度測定用に養豚廃水100mLに濃硝酸5mLを加えて加熱分解を行い、0.45 μ mのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過した。また、溶存態濃度測定用に養豚廃水を4,000rpmで5分間遠心分離後、0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過した。

処理原水は、処理原水中のP/(N+K) (NH₄-NとKの合計に対するPのモル比。以後、NH₄-NをNと表記する。)が1.3、Mg/Pが1.2となるようにH₃PO₄溶液(45,000mg/L)、MgCl₂溶液(25,000mg/L)を養豚廃水に加えて調整した後、冷蔵庫で保存した。処理原水は調整後、養豚廃水と同じようにSS濃度を求め、全濃度分析用試料と溶存態濃度分析試料を得た。

2.2 実験装置

図1に実験装置の概要を示す。反応槽は2Lのポリバケツを用い、反応槽の攪拌には攪拌機(EYELA、ZZ-1100)と長方形攪拌翼(縦2cm、横7cm)を用いた。反応槽への5M

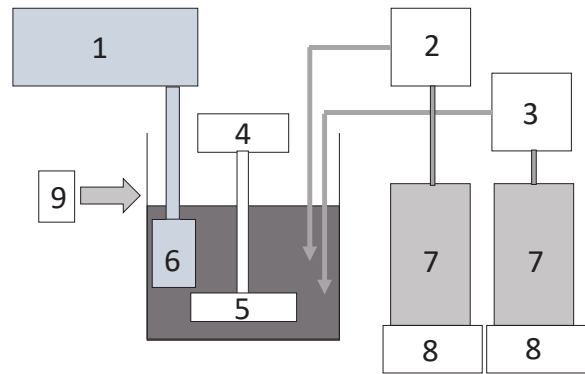


図1. 実験装置概要図(1. pH調整器, 2. 制御用ポンプ, 3. 添加用ポンプ, 4. 攪拌機, 5. 攪拌翼, 6. pH電極, 7. 5MのNaOH, 8. はかり, 9. 反応槽).

のNaOH添加は添加用ポンプ(ATTO、AC-2110)を用い、反応槽のpHコントロールはpH調整器(NISSIN、NPH-660NDE)と5MのNaOH制御用ポンプ(NISSIN、NRP-76)を用いて行った。添加した5MのNaOH量を測定・記録するためにデジタルはかり(カスタム、CS-2000S)を用いた。

2.3 攪拌条件検討実験

攪拌強度による沈降性やN、P、K回収率への影響を調べるために反応・沈降実験を行った。検討した条件は攪拌速度50、75、100rpm、反応溶液体積は1、1.5、2Lの9条件である。反応槽にメスシリンダーで原水を所定量加え、NaOHの添加時間が7分になるようにNaOH添加用のポンプの目盛りを所定の値に設定後、所定の攪拌速度(50、75、100rpm)で攪拌を開始し、NaOH添加用ポンプを作動させて所定量(1Lの場合:60mL、1.5Lの場合:90mL、2Lの場合120mL)のNaOHを約7分で添加した。NaOH添加用ポンプを止め、pHが一定となってからpHを10.5に制御し、pHが10.45に達してから2時間攪拌した。

2時間経過後、沈降実験を行った。まず、速やかに200mLのメスシリンダーに反応溶液を約100mLとり、メスシリンダーに加えた体積を読み、これを経過時間0時間の界面高さとした。沈殿物の体積の測定は、最初の1時間は10分間隔で行い、2時間目以降は、2、3、24時間に測定した。界面高さは、事前に200mLメスシリンダーの0mLから200mLまでの高さを測って体積と長さの関係を求めておき、反応溶液中の沈殿物体積から求めた。沈降実験用に試料をメスシリンダーに取った5分後に反応槽に残った反応溶液をガラス棒でよく攪拌し、SS測定用に試料を遠心管に採取し、4,000Gで5分間遠心分離を行ったのち、GF/Bのガラスフィルター(Whatman)で吸引ろ過し得た固形物をろ紙ごと105℃で1日乾燥させ、乾燥後重量を測定した。残りの反応液を4,000Gで5分間遠心分離後、上澄み液を0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、ろ液に濃硝酸を0.5%加えて冷蔵庫で保管した。また、残ったろ液のpHを測定した。

表 1. 養豚廃水分析結果 (mg/L).

	Na	K	Ca	Mg	P	NH ₄ -N	Cl
全濃度	502	1,530	49	69	70	1,580	838
溶存態濃度	457	1,490	81	39	41	1,590	1,000

表 2. 処理原水分析結果 (mg/L).

	Na	K	Ca	Mg	P	NH ₄ -N	Cl
全濃度	362	1,140	3	4,520	4,531	1,060	10,400
溶存態濃度	336	1,070	4	4,410	4,609	1,250	9,270

2.4 回分式回収実験

沈降速度、K、N 回収率が高い攪拌強度 (27sec⁻¹ (攪拌速度:50rpm、反応体積:2L)、31sec⁻¹ (攪拌速度:50rpm、反応体積 1.5L)、109sec⁻¹ (攪拌速度 100rpm、反応体積 1L)) で回収実験を行った。反応槽にメスシリンダーで原水を所定量に加え、2.3 と同様に pH が 10.45 に達してから 2 時間攪拌した。2 時間攪拌後、攪拌翼と pH 調整ポンプを止め攪拌機と NaOH 調整チューブを反応槽から取り出し、20 分間静置させ、沈殿物を沈降させた。その後、サイフォンを使って反応槽から 5mm 上まで上澄水を処理水受けに引き抜き、その後 25mL シリンジで沈殿物を吸い始める直前まで上澄水を採取した。採取後、引き抜いた処理水の重量を測定した。

処理水受けの処理水をよく攪拌し、SS 測定用にメスシリンダーに約 70mL 程度取り、体積を測定後、GF/B のガラスフィルターで吸引ろ過し、ろ紙上の残渣を 105°C で 1 日乾燥させ、処理水中の SS 濃度を求めた。次に、全濃度測定用に処理水 50mL に濃硝酸 6mL 加え、30 分加熱分解後、0.45µm メンブレンフィルターで吸引ろ過し蒸留水で 100mL にメスアップした。処理水中の溶存態濃度分析用に処理水受けの処理水を 0.45µm のメンブレンフィルターでろ過し濃硝酸を 0.5% 加えて冷蔵庫で保管した。その後、処理受けに残った処理水の pH を測定した。

反応槽に残った沈殿物の重量を測定したあと、沈殿物の含水率を測定するために、反応槽内の沈殿物をよく混合し、ビーカーに約 10g 程度取り、105°C で 1 日乾燥させた。次に、全濃度測定用に沈殿物 20g とり、処理水中の全濃度と同じ方法で処理した。さらに、風乾試料を得るために、反応槽内の沈殿物をよく混合し、沈殿物約 200g をプラスチックバットに取り、室温で乾燥 (風乾) した。乾燥は減少重量が 0.5% 以下になるまで継続した。最後に、沈殿物の溶存態濃度測定用に沈殿物反応槽内に残った沈殿物 5 分間 4000rpm で遠心分離後、上澄みを 0.45µm のフィルターでろ過した。

風乾試料を粉碎し、試料約 3g を 105°C で 1 日乾燥させ、含水率を測定した。次に、風乾試料の含有量分析のために風乾試料約 0.2g をコニカルビーカーに取り、蒸留水 30mL、濃硝酸 1mL を加え、ホットプレートで加熱し、0.45µm のメンブレンフィルターを用い吸引ろ過し、蒸留水で 100mL にメスアップした。また、風乾試料中のク溶性生成分析のために風乾試料 1.0g を 250mL のポリ瓶に加え、100g/L クエン酸溶液を 5 倍希釈した溶液 150mL を加え、恒温振とう機を用いて 30°C・40rpm で 1 時間振とう後、蒸留水を 100mL

加え、フタをして良く振った後、0.45µm のメンブレンフィルターでろ過した。最後に、風乾試料中の水溶性生成分析のために風乾試料 1.0g を 100mL のポリ瓶に加え、蒸留水をメスシリンダーで 100mL 加え振とう機で 40rpm で 30 分間振とう後、0.45µm のメンブレンフィルターでろ過した。

2.5 分析方法

NH₄-N はインドフェノール青吸光光度法、Cl はチオシアン酸水銀法、Na、K、Mg、Ca はフレイム原子吸光光度法 (HITACHI、Z-2000)、T-P は ICP-AES (SHIMIZU、ICPS-8100) を用いて分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 養豚廃水と処理原水

養豚廃水の濃度を表 1 に示す。表には示さないが、pH は 7.95 で、SS 濃度は 542mg/L であった。Ca と Cl は溶存態濃度が全濃度よりも大きく、Ca 約 1.6 倍、Cl は約 1.3 倍大きかった。これら以外の元素については、溶存態と全濃度はほぼ一致しており、主に溶存態で存在していた。処理原水の濃度を図 2 に示す。表には示さないが、pH は 2.22 で、SS 濃度は 323mg/L であった。N について溶存態濃度が全濃度よりも約 1.2 倍大きかった。これ以外の元素では溶存態と全濃度はほぼ一致していた。また、処理原水中の P/(N+K) と Mg/P について、P/(N+K) は 1.27、Mg/P は 1.22 で設定した値通りであった。

3.2 攪拌条件の検討

3.2.1 攪拌強度と物理的特性の関係

攪拌強度と沈降速度の関係を図 2 に示す。攪拌強度 G は以下の式 (1)¹⁴⁾ で算出した。

$$G = \sqrt{\frac{C \cdot A \cdot v^3}{2 \cdot \gamma \cdot V}} \dots (1)$$

ここで、G は攪拌強度 (sec⁻¹)、C は攪拌係数 (1.5 を採用)、A は攪拌翼の面積 (m²)、γ は動粘性係数 (1.004 × 10⁻⁶ m²/sec¹⁵⁾ を使用)、V は攪拌槽容量 (m³) である。v は攪拌翼の周辺速度 (m/sec) であり、式 (2)¹⁶⁾ より求めた。

$$v = \frac{2}{3} \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \frac{N}{60} \dots (2)$$

ここで、R は攪拌翼半径 (m)、N は回転数 (rpm) である。図より、攪拌強度 20~70sec⁻¹ の範囲では沈降速度はほぼ一定であったが 70sec⁻¹ 以上になると沈降速度が低下した。また、最も沈降速度が高い条件は攪拌強度が 27sec⁻¹ で、このときの沈降速度は 0.77cm/min であった。最も沈降速

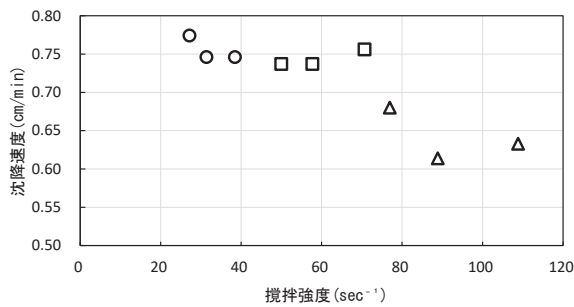


図2. 攪拌強度と沈降速度の関係(○:攪拌速度 50rpm, □:攪拌速度 75rpm, △:攪拌速度 100rpm).

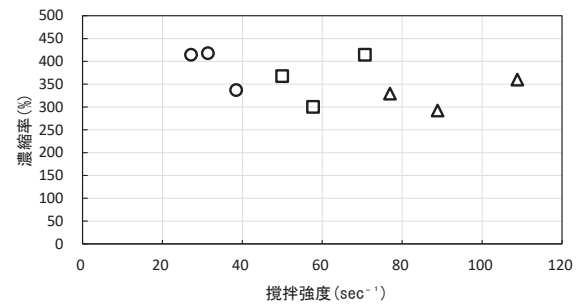
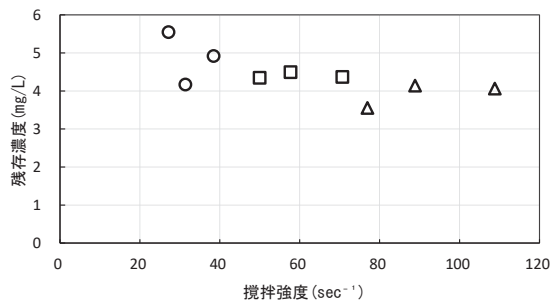
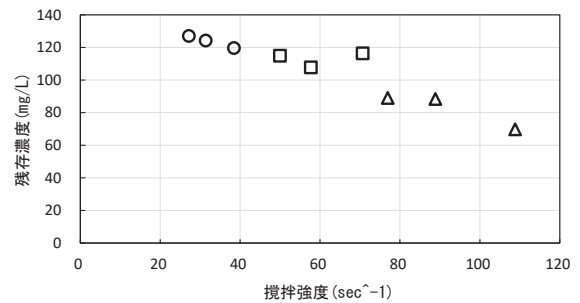


図3. 攪拌強度と濃縮率の関係(○:攪拌速度 50rpm, □:攪拌速度 75rpm, △:攪拌速度 100rpm).

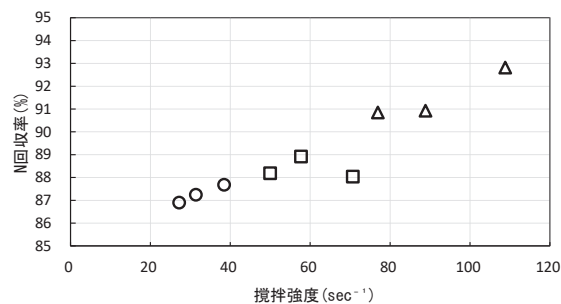


a) P

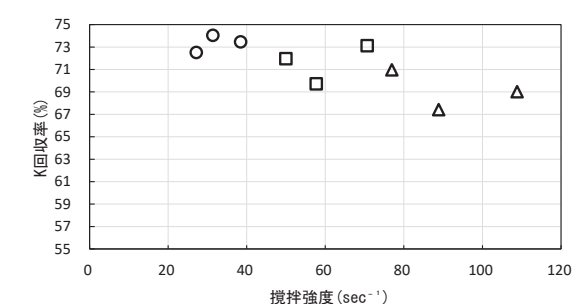


b) N

図4. 攪拌強度と溶存態残存濃度の関係(○:攪拌速度 50rpm, □:攪拌速度 75rpm, △:攪拌速度 100rpm).



a) N



b) K

図5. 攪拌強度と回収率の関係(○:攪拌速度 50rpm, □:攪拌速度 75rpm, △:攪拌速度 100rpm).

度が低い条件は攪拌強度:89sec⁻¹で、このときの沈降速度は0.61cm/minであった。攪拌速度が大きくなると沈降速度が低下する理由は、佐藤ら¹³⁾報告しているように、攪拌速度が上がると攪拌翼のせん断力の上昇により粒子が細分化し、沈降性が悪化するためであると考えられる。

攪拌強度と濃縮率の関係を図3に示す。濃縮率は、沈降実験の0時間のメスシリンダー界面高さを24時間後の界面高さで除して算出した。図より、濃縮率は攪拌強度による影響が見られず、ほぼ一定で平均360% (最小290%、最大420%)であった。

3.2.2 攪拌強度とPとNの溶存態濃度の関係

攪拌強度と溶存態残存P、N濃度の関係を図4に示すが、Pについては攪拌強度の影響がみられず、また最大6mg/Lであり、全条件でPの一律排水基準(16mg/L)を満たしていた。溶存態残存N濃度について、攪拌強度が増加するにつれN残存濃度は減少した。最も残存濃度が高い条件は攪拌強度が27sec⁻¹でこのときの残存N濃度は127mg/Lであり、Nの一律排水基準(120mg/L)を超えていた。最も低い条件は攪拌強度が109sec⁻¹でこのときの残存N濃度は70mg/Lであった。

3.2.3 攪拌強度と回収率の関係

攪拌強度とNおよびK回収率の関係を図5に示す。回

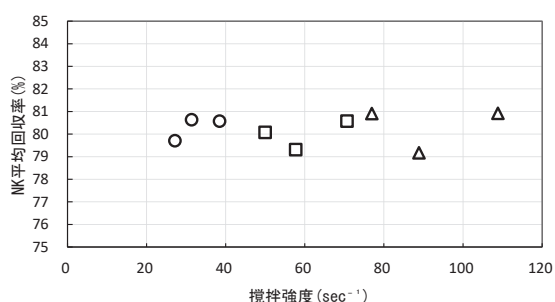


図 6. 攪拌強度と NK 平均回収率の関係 (○: 攪拌速度 50rpm, □: 攪拌速度 75rpm, △: 攪拌速度 100rpm).

回収率は反応前の原水中の全元素重量と反応後溶液の溶存態元素重量の差を反応前の全元素重量で除して算出した。攪拌強度が増加するにつれ N 回収率は増加した。最も N 回収率が高い条件は攪拌強度が 109sec⁻¹でこのときの N 回収率は 93%であった。最も N 回収率が低い条件は攪拌強度が 27sec⁻¹でこのときの N 回収率は 87%であった。K 回収率について、攪拌強度が増加すると K 回収率は低下した。最も K 回収率が高い条件は攪拌強度が 31sec⁻¹でこのときの K 回収率は 74%であった。最も K 回収率が低い条件は攪拌強度が 89sec⁻¹でこのときの K 回収率は 67%であった。攪拌強度に対して N 回収率と K 回収率の間で逆の相関があったが、その理由は不明であった。また、これらの結果から N と K の回収率を攪拌強度で制御できる可能性が示された。NK 平均回収率 (N と K 回収率の合計の平均) を図 6 に示す。NK 平均回収率は 79%~81% (平均 80%) の範囲でほぼ一定であった。

以上より、攪拌強度の増加に伴い、沈降速度は減少し、N 回収率は増加し、K 回収率は減少した。よって、沈降速度が最も高い攪拌強度 27sec⁻¹、K 回収率が最も高い攪拌強度 31sec⁻¹、および N 回収率が最も高い 109sec⁻¹ の 3 条件を回分式回収実験の条件とした。

3.3 回分式回収実験

3.3.1 物質収支

表 3 に原水中の元素重量に対する処理水と沈殿物の合計元素重量の比を示す。全ての元素で概ね 100±10%であり、物質収支が成り立っていた。表 4 に沈殿物への分配率を示す。沈殿物への分配率は処理水と沈殿物中の合計元素重量に対する沈殿物中全元素重量の比で求めた。攪拌強度によらず全ての元素について分配率がほぼ一定であり、攪拌強度による影響は見られなかった。Mg、P 及び N の分配率が概ね 100%であり、これらのほとんどは沈殿物に存在していた。K について 20%が処理水に残存した。MAP 成分である P、Mg、N に比べて K の処理水に残存する割合が高い理由は、pH10.5 では Mg、P は K より N と優先的に反応

表 3. 物質収支 (%)

攪拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	94	112	100	99	112	105
31.4	98	112	105	100	112	107
109	101	103	101	100	108	106

表 4. 沈殿物への分配率 (%)

攪拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	37	81	98	100	94	28
31.4	39	81	98	100	94	29
109	44	80	98	100	96	36

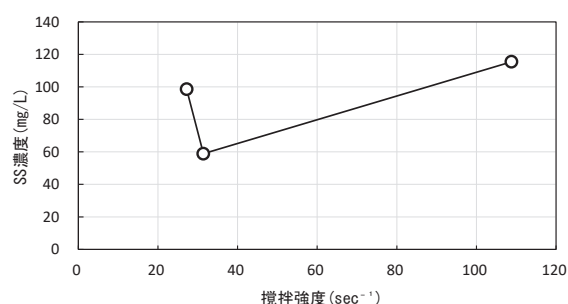


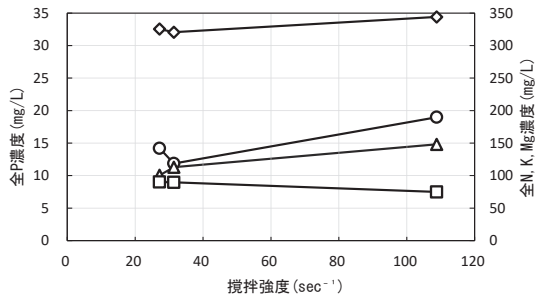
図 7. 処理水中の SS 濃度。

して MAP を生成するため¹⁰⁾、未反応の K が溶存態として存在しているからである。Na と Cl は溶存性が高いので固形物が多い沈殿物への分配率が低かった。

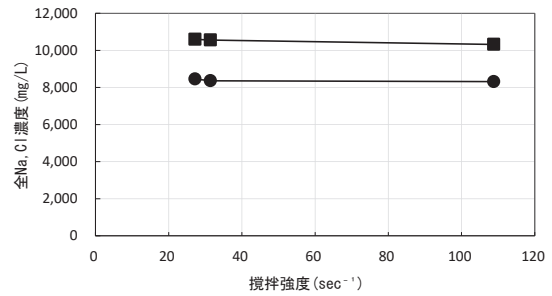
3.3.2 処理水水質

図 7 に処理水中の SS 濃度を示す。SS 濃度は攪拌強度の増加と共に増加する傾向があったが、最大でも 115mg/L と低く、静置による固液分離は十分にできていたと考えられた。図 8 に処理水の全濃度を示す。攪拌強度が増加すると P の全濃度は増加し、攪拌強度 109sec⁻¹では 19mg/L で排水基準 16mg/L をわずかに満たさなかった。攪拌強度が増加すると N の全濃度は減少し、検討した攪拌強度の範囲では排水基準 (120mg/L) を満たした。攪拌強度が増加すると K と Mg の全濃度は増加し、Na と Cl の全濃度は、攪拌強度に関係なく一定であった (Na で平均 8,380mg/L、Cl で 10,500mg/L)。

表 5 に処理水中の全濃度に対する溶存態濃度の割合を示す。攪拌強度の増加と共に P と N は減少し、K、Na、Cl はほぼ一定であった。P について、処理水の全濃度に対する溶存態濃度の割合は 20%で 80%程度が SS 態であった。N、K、Mg と比べて P の溶存態の割合が低くなる理由は、処理水中の N、K、Mg の全濃度と比べて P の全濃度が 1/10 程度低く (図 8 参照)、SS 態の割合がこれらの元素よりも高いためである。Na と Cl のほとんどは処理水中に溶存態で存在していた。図 8 に示したように、攪拌強度の増加に伴い



a) P, Mg, N, K



b) Na, Cl

図8. 処理水の全濃度 (○: P, □: N, △: Mg, ◇: K, ●: Na, ■: Cl) .

表5. 処理水中の全濃度に対する溶存態濃度の割合(%) .

撹拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	93	99	77	25	114	97
31.4	93	97	85	33	102	103
109	93	102	89	18	94	105

P、K、Mgの処理水中の全濃度が増加したが、その理由はこれらの元素を含むSSの濃度がわずかであるが増加したためと考えられた。一方、撹拌強度の増加と共にNの全濃度が減少したが、これは、Nのほとんどが溶存態で存在し、またpHが10.5と高くNが揮散しやすい状態にあり、撹拌強度の増加に伴い揮散量が増加したためであると考えられた。

以上から、回分式回収実験において水処理の観点からは、P全濃度が排水基準を満たす31sec⁻¹以下が好ましい撹拌強度といえた。ただし、SSは養豚廃水処理の後段に設置される活性汚泥法で除去される可能性もあり、今後養豚廃水処理全体で検討する必要がある。

3.3.3 沈殿物

図9に沈殿物中の固形物濃度を示す。固形物濃度は沈殿物の含水率から求めた。撹拌強度に関係なく、固形物濃度はほぼ一定(7.6~8.6%)であった。3.2.1での沈降実験における24時間後の濃縮後のSS濃度(濃縮前のSS濃度×濃縮率)は6.5~8.2%であり、沈降時間が20分程度の今回の結果はこれと同程度であることから、沈降時間は20分で十分であるといえた。

図10に沈殿物の全濃度を示す。N、Kは撹拌強度によらず一定であった。P、Mgは撹拌強度が増加すると低下した。Na、Clについてはそれぞれ10,500~11,600mg/L、8,700~9,500mg/Lで撹拌強度による影響は見られなかった。

表6に沈殿物中の全濃度に対する溶存態濃度の割合を示す。全ての元素で撹拌強度による影響が見られなかった。MgとPの溶存態の割合が約1%以下であり、ほとんどが固形物として存在していた。N、Kについて、Nは9割ほどが沈殿物中の固形物として存在していた。固形物を作らないと考えられるClはほぼ全量が溶存態で存在していた。Na

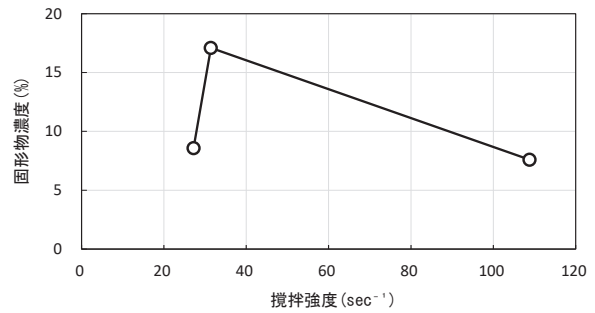
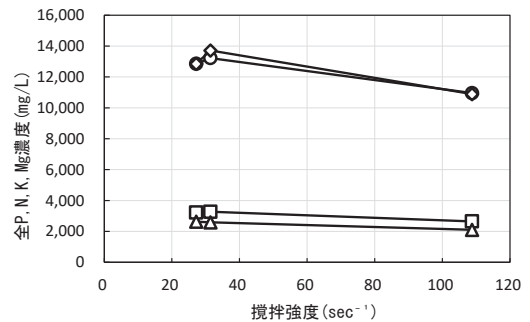
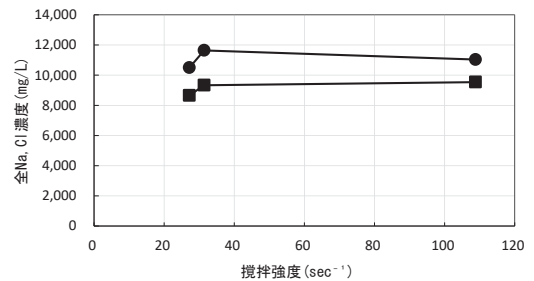


図9. 沈殿物中の固形物濃度.



a) P, Mg, N, K



b) Na, Cl

図10. 沈殿物の全濃度 (○: P, □: N, △: K, ◇: Mg, ●: Na, ■: Cl) .

は約3割が固形物で存在していた。

風乾物中の含水率は36%~38%であった。表7に風乾物のwetベースでの全含有量を示す。全ての元素で撹拌強度によらず、ほぼ一定の含有量であった。N、P、Kの含有

量は混合動物排せつ物複合肥料に必要な最小量¹⁷⁾である 1%-N、1%-P₂O₅ (0.22%-P)、1%-K₂O (0.42%-K) を満たしていた。

表 8 に風乾物の wet ベースでのク溶性含有量を示す。全含有量の 90~100%がク溶性含有量であった。表 9 に風乾物の wet ベースでの正味ク溶性含有量を示す。正味のク溶性含有量は、ク溶性含有量から水溶性含有量を差し引くことで求めた。全ての元素で攪拌強度による影響は見られなかった。N、P、K、Mg について、正味のク溶性含有量は全含有量と同程度であったことから、これらの元素は風乾物中では正味のク溶性として存在していた。Cl の正味のク溶性含有量は全含有量と比べ小さく、Cl のほとんどは風乾物中で水溶性として存在していた。Na について、正味のク溶性として 2%含まれていたが、Kangnig ら¹⁸⁾は反応溶液中の Na/K(モル比)が 2.1 よりも大きいと MPP の K が Na と置換した MSP(MgNaPO₄) が生成することを報告しており、本実験でも反応溶液中の Na/K が 15.1~15.8 と高かったことから、Na の一部が MSP として固形物に含まれていたと考えられた。また、これは Na の沈殿物中の溶存態の割合が Cl よりも低いことの原因でもある。風乾物収量を沈殿物重量に風乾操作による風乾物回収率を乗じることで求め、それを原水体積で除した風乾物収率(単位原水当たり風乾物収量)は 45~46g-wet/L であり、攪拌強度の影響は認められなかった。

表 10 に肥効成分回収率(風乾物中の各元素の回収率)を示す。肥効成分回収率は原水中の全元素重量に対する風乾物として回収された元素重量の比で算出した。なお、P の肥効成分回収率は攪拌強度によらず 100%であった。攪拌強度の増加と共に K は減少し、N は増加した。これは図 5 に示した結果と一致した。N の肥効成分回収率の範囲は図 5 の結果と同程度であるが、K の肥効成分回収率は図 5 よりも全体に高くなった。これは、3.2 では回収率は固形物としての回収率として計算しているが、肥効成分回収率の計算で用いている風乾物には水溶成分が含まれているため、肥効成分回収率の方が高くなった。また、N は風乾操作中に揮散することから N 回収率と N の肥効成分回収率に大きな違いはなかった。NK 肥効成分回収率(N と K の肥効成分回収率の合計の平均)は攪拌強度 31sec⁻¹ で最大(92%)であった。図 6 の NK 回収率と比較すると全体的に増加していた。この理由は K 回収率と同様である。

表 11 に各元素の沈殿物中の重量に対する風乾物中の重量の割合を示す。全ての元素で攪拌強度の影響は見られなかった。K、P、Cl について、割合が 100%であったことから沈殿物中に風乾物態として存在していた。N について、K、P と比べてやや低いが、これは風乾過程で N の一部が大気へ揮散したためと考えられた。Na と Mg について、沈殿物重量に対する風乾物重量の割合はそれぞれ 80~90%、60~85%で全含有量が低かった。

以上より、回分式回収実験において資源回収の観点からは、攪拌強度に関係なく風乾物中の N、P、K 含有量は一定

表 6. 沈殿物中の全濃度に対する溶存態濃度の割合(%)。

攪拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	77	8	0.03	0.23	9	109
31.4	68	11	0.5	0.03	4	109
109	71	15	1.1	0.03	3	102

表 7. 風乾物中の全含有量(%)。

攪拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	6.3	2.3	7.9	10	2.0	6.7
31.4	6.6	2.3	6.1	10	2.2	7.3
109	8.7	1.8	8.2	11	2.2	8.6

表 8. 風乾物中のク溶性含有量(%)。

攪拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	6.9	2.6	6.9	9.9	1.9	7.1
31.4	5.7	2.7	6.5	10	2.1	6.8
109	8.4	2.1	7.4	9.8	2.1	8.4

表 9. 風乾物中の正味ク溶性含有量(%)。

攪拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	1.8	2.4	6.5	9.7	1.9	0.2
31.4	0.5	2.5	6.1	9.8	2.0	0.2
109	2.4	1.9	7.0	9.6	2.0	0.3

表 10. 肥効成分回収率(%)。

攪拌強度 (sec ⁻¹)	K	P	N	NK*
27.2	91	102	85	88
31.4	92	101	91	92
109	75	110	97	86

*NK 肥効成分回収率:N と K の肥効成分回収率の合計の平均

表 11. 各元素の沈殿物中の重量に対する風乾物中の重量の割合(%)。

攪拌強度 (sec ⁻¹)	Na	K	Mg	P	N	Cl
27.2	79	101	80	103	81	102
31.4	75	101	58	102	87	103
109	89	91	85	110	95	101

で、混合動物排せつ物複合肥料に必要な最小量を満足した。また、風乾物収率も攪拌強度の影響を受けなかった。P 肥効成分回収率もいずれの攪拌強度でも 100%であった。攪拌強度の増加と共に、N 肥効成分回収率は増加し、K 肥効成分回収率は減少した。NK 肥効成分回収率は攪拌強度の影響は受けなかった。肥効成分回収率の観点から、NK の合計平均回収率が最も高い 31sec⁻¹ の攪拌強度が好ましいといえた。ただし、この攪拌強度以外でも NK 肥効成分

回収率は86%以上あり、その差は小さかった。また、攪拌強度 31sec^{-1} は、水処理の観点からも適切な攪拌強度であった。

4. まとめ

本研究では、養豚廃水から N、P、K を同時回収した場合の攪拌条件の処理水質や肥効成分回収への影響を明らかにすることを目的として、回分式の反応装置を用いて回収実験を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 攪拌強度 $20\sim 70\text{sec}^{-1}$ の範囲では沈降速度はほぼ一定であったが 70sec^{-1} 以上になると沈降速度が低下した。
 - (2) 処理水中の SS 濃度は最大で 120mg/L とわずかで、固液分離は十分に行われた。
 - (3) 攪拌強度 31sec^{-1} 以下で処理水中の P 及び N の全濃度は排水基準を満たした。
 - (4) 風乾物の N、K、P 含有量は混合動物排せつ物複合肥料に必要な最小量である $1\%\text{-N}$ 、 $1\%\text{-P}_2\text{O}_5$ ($0.22\%\text{-P}$)、 $1\%\text{-K}_2\text{O}$ ($0.42\%\text{-K}$) を満たした。
 - (5) 風乾物収率は攪拌強度の影響を受けず、 $45\sim 46\text{g-wet/L}$ であった。また、風乾物の含水率は $36\sim 38\%$ であった。
 - (6) 肥効成分回収率は攪拌強度が増加すると、N については増加したが、K については減少した。N と K の合計の平均回収率は攪拌強度 31sec^{-1} で最大 (92%) であった。また、P の肥効成分回収率は攪拌強度によらず 100% であった。
 - (7) 水処理と資源回収の両方の観点から、攪拌強度 31sec^{-1} が最適な攪拌強度であった。
 - (8) 今回検討した攪拌強度の範囲 ($27\sim 109\text{sec}^{-1}$) では、処理水水質、肥効成分・風乾物収率の変動は小さく、攪拌強度の厳密な制御は不要であると考えられた。
- 今後の課題として、攪拌強度が増加すると SS が残存しやすいため、P の排水基準を満たすために今後、活性汚泥法を含む養豚廃水処理全体で検討する必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり、工学研究科環境系コース学生の押方杏介君の協力を得た。

参考文献

- 1) H.L. Sang, H.Y. Byeoung, Seung, J.L., and H.K. Tak: Development and validation of an equilibrium model for struvite formation with calcium co-precipitation, *Journal of Crystal Growth*, Vol.372, pp.129-137,2013.
- 2) 農林水産省：畜産経営に関する排水基準について、https://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/t_info/02_haisui/ (閲覧日 2024. 4. 22)
- 3) S. Yamaguchi, S. Ohura, H. Harada, K. Akagi, M. Yoshiharu, H. Kawakita, and K. Biplob.: Simultaneous crystallization of phosphate and potassium as magnesium potassium phosphate using bubble column reactor with draught tube, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.1, pp.1154-1158, 2013.
- 4) 農林水産省：肥料をめぐる事情、https://www.maff.go.jp/j/seisan/sien/sizai/s_hiryo/attach/pdf/HiryouMegujiR5-5b.pdf (閲覧日 2024. 4. 22)
- 5) 松八重一代、長坂徹也: 国際貿易に伴う世界および日本のリンフロー https://www.sbj.or.jp/wp-content/uploads/file/sbj/9008/9008_tokushu_2.pdf (閲覧日 2024. 4. 22)
- 6) T. Raffaele, and L. Raghida: Struvite precipitation in raw and co-digested swine slurries for nutrients recovery in batch reactors, *Water Science & Technology*, Vol.71, pp.892-897, 2015.
- 7) D. Mohamad, A. Azmi, P. Mohd, A. Muzaffar, and O. Mohd: Ammonium-Nitrogen Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization Technology, *Separation & Purification Reviews*, Vol.45, pp.261-274, 2016.
- 8) S. Yonghui, Y. Peng, Z. Binghui, P. Jianfeng, Y. Fang, and G. Ying: Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater, *Chemosphere*, Vol.69, pp.319-324, 2007.
- 9) K. Xu, J. Li, M. Zheng, C. Zhang, T. Xie, and C. Wang: The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic urine, *Water Research*, Vol.80, pp.71-79, 2015.
- 10) 押方杏介：養豚廃水からの N, P, K 同時回収における K 回収率の向上、宮崎大学工学部社会環境システム工学科卒業論文、2017.
- 11) 光岡大樹：連続処理装置による養豚廃水からの N, P, K の同時回収、宮崎大学工学部社会環境システム工学科卒業論文、2018.
- 12) 原田浩幸、山口智史、赤城孝太郎、大浦誠一郎、川喜田英孝: MgKPO₄ 結晶形の変化に及ぼす操作因子、土木学会論文集 G (環境)、Vol. 70、No. 7、pp. 277-284、2014.
- 13) 佐藤義典、長坂實: 硝化促進型 SBR プロセスにおける処理特性と汚泥沈降性に及ぼす攪拌の影響、日本水処理生物学会誌、第 38 巻、第 4 号、pp175-182、2002
- 14) 海老江邦雄、樋口真也、川口倫由、浅野優、田村繁生、輪島秀則: G・T 値の最適化が濁質の凝集沈澱処理性の改善に及ぼす効果、平成 16 年度土木学会北海道支部論文報告集第 61 号、VII-8、2005.
- 15) 機械用語集 水・空気の物性 密度 粘度 動粘度、<http://www.mterm-pro.com/machine-yougo/fluid-dynamics/water-air-bussei.html> (閲覧日 2024. 4. 22)
- 16) 国立大学法人 北見工業大学：寒冷地の効率的浄水処理に関する研究、<http://www.crc.kitami-it.ac.jp/wp-content/themes/crc/common/pdf/report/h24/22Horiuchi.pdf> (閲覧日 2024. 4. 22)
- 17) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC)、肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件、<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/kokuji/60k0284.pdf> (閲覧日 2024. 4. 22)
- 18) X. Kangning, L. Jiyun, Z. Min, Z. Chi, X. Tao, and W.

Chengwen: The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic

urine, Water Research, Vol.80, pp.71-79, 2015.

