

養豚廃水からの N、P、K 回収における反応物の沈降性に影響を与える因子

土手 裕^{a)}・関戸 知雄^{b)}

Factors Affecting Settleability of Reactants in Recovery of Nitrogen, Phosphorus, and Potassium from Swine Wastewater

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO

Abstract

The purpose of this study was to determine factors affecting the settleability of reactants in the recovery of nitrogen, phosphorus, and potassium from swine wastewater using batch reactor. The settling velocity was increased with increase in mixing rate and mixing time and kept constant after mixing time of 2 hours. The effect of GT on settling velocity was negligible. The settling velocity reached maximum of 0.75cm/min at GT of 2.7×10^5 , mixing rate 50rpm and mixing time of 2hours. Phosphorus recovery rate was 100% under any mixing conditions. Nitrogen recovery rate was decreased with increase in mixing time. Potassium recovery rate and average of nitrogen and potassium recovery rate were decreased with increase in GT. At the highest setting velocity, potassium, nitrogen and average recovery rates of nitrogen and potassium were 95%, 84%, and 90%, respectively.

Keywords: Swine wastewater, Settleability, Recovery rate, Mixing time, Mixing rate

1. はじめに

養豚廃水は多量の窒素、リンを含んでおり富栄養化といった水質汚濁を引き起こす原因である¹⁾。そのため、内湾の河川等を通じて排水が流入する地域に係わる N・P の一律排水基準(N 120mg/L、P 16mg/L)が設けられているが、畜産農家に対しては暫定排水基準(N 130mg/L、P 22 mg/L)が適用されており、一律排水基準に対する養豚排水の対応が早急に必要である²⁾。一方で、窒素、リン、カリウムは化学肥料や農薬、食品添加物に広く利用されているが、日本ではこれらの原料となる鉱物が産出されないため、海外からの輸入に依存している³⁾。さらに、今後世界の人口増加に伴い、リン及びカリウム肥料の需要が増加し続けると予想されている⁴⁾。そのため、将来的に安定した資源の確保をするために養豚廃水からリン、カリウムを回収し、国内で循環させるシステムが必要である³⁾。

廃水から窒素、リン、カリウムを回収手段としてリンと窒素を MAP と呼ばれるリン酸アンモニウムマグネシウム ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) として回収する MAP 法と、リンとカリウムを MPP と呼ばれるリン酸カリウムマグネシウム ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) として回収する方法がある。また、N、P、K を同時回収する最適条件として、 $pH=10.5$ 、 $Mg/P=1.2$ 、 $P/(N+K)=1.3$ が報告されている⁵⁾。一方で、養豚廃水を対象とし

て、反応槽と沈殿槽から成る連続処理装置を用いて N、P、K の同時回収を行った場合では、沈殿槽から出る処理水が SS を多く含むことが原因で、処理水中の N、P とともに排出基準を大幅に超過した。また、沈殿槽での肥料回収物収率が低かった⁶⁾、そのため、処理水水質、肥料回収物収率を改善するために沈殿槽における SS の沈降性を改善する必要があった。

反応槽と沈殿槽一体型の反応器を用いた実験では、MAP 沈殿物の粒径は、pH と攪拌速度に影響を受け、 $pH=8.7 \sim 10$ の範囲では、pH は低いほど粒径は大きくなり、攪拌速度は速すぎると、粒子の衝突回数が増加し粒径が小さくなると報告されている⁷⁾。また、一般的に回分式反応槽で、機械式攪拌翼を用いた場合、攪拌速度の増加に伴う翼の剪断力の上昇が原因で、平均粒径は小さくなること示されている⁸⁾。凝集処理では、攪拌強度 G は粒径に影響を与え、攪拌強度 G は反応容積、回転数、翼径、溶液の粘性係数の影響を受ける⁹⁾。さらに、一般的に結晶の核形成効率において、攪拌時間は最低 30 分必要であると示されている¹⁰⁾。以上のように、粒径に影響を与える因子として、攪拌強度、攪拌時間、反応容積、回転数、翼径、溶液の粘性係数があるが、MAP、MPP の同時回収において、これらの影響は不明である。

そこで本研究では、養豚廃水を用いて MAP、MPP を同時に回収する際に沈降性を高める攪拌条件を求める事を目的とした。そのために、回分式反応装置を用い、攪拌条件

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

として攪拌速度、攪拌時間を検討した。また、反応後水溶成分の残存濃度および回収率への攪拌条件の影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 実養豚廃水および処理原水調整について

実験に用いた養豚廃水は、2宮崎県内の養豚場の固液分離後の廃水 35L を採取した。処理原水は、処理原水中の P/(N+K) ($\text{NH}_4\text{-N}$ と K の合計に対する P のモル比) が 1.3、Mg/P (P に対する Mg のモル比) が 1.2 となるように H_3PO_4 溶液 (45,000mg/L)、 MgCl_2 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。

2.2 反応装置の概要

図 1 に反応装置の概要を示す。反応槽は 2L の手付きポリプロピレンビーカーを用いた。反応槽の攪拌には、攪拌機 (EYELA, ZZ-1100) と長方形攪拌翼 (縦 2 cm、横 7 cm) を用いた。反応槽への 5M 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 反応実験

反応槽にメスシリンダーで原水を 1L 加えた。設定した攪拌速度 (50、75、100、150、200rpm) で攪拌をしながら、NaOH 添加用ポンプを動作させて、NaOH60mL を約 7 分で添加した。pH が一定となった後、pH10.5 に制御し、pH が 10.45 に達してから所定の時間 (0.5、1、2、3hr) 攪拌した。所定の時間経過後、直ちにポンプを止め沈降実験を行った。

NaOH 制御用ポンプを止め、速やかに沈降実験用の 200mL のメスシリンダーに反応溶液を約 100mL とり、時刻を記録した。この時刻を 0 時間として、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。沈降物体積の測定は、最初の 1 時間は 10 分間隔で行い、2 時間目以降は、2、3、24 時間毎に測定した。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、反応溶液中の沈降物体積から求めた。

沈降実験用に試料をメスシリンダーに取った後、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°C 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 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液に濃硝

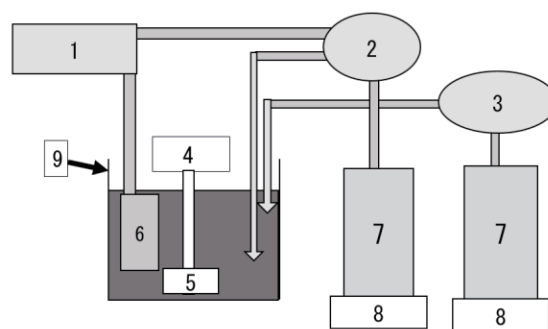


図 1. 反応装置の概要図(1. pH 調整器、2. 制御用ポンプ、3. 添加用ポンプ、4. 攪拌機、5. 攪拌翼、6. pH 電極、7. 5M の NaOH、8. はかり、9. 反応槽)。

表 1. 養豚廃水分析結果 (mg/L).

	Na	K	Ca	Mg	P	$\text{NH}_4\text{-N}$	Cl
全濃度	502	1530	49	69	70	1580	838
溶存態濃度	457	1490	81	39	41	1590	1000

表 2. 原水溶存態分析結果 (mg/L).

	Na	K	Ca	Mg	P	$\text{NH}_4\text{-N}$
溶存態濃度	262	894	3	4,230	4,500	1,230

酸を 0.5% 加えて冷蔵庫に保管した。残ったろ液の pH を測定した。

2.4 分析方法

$\text{NH}_4\text{-N}$ 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。また、原水の溶存態分析結果を表 2 に示す。この結果から、原水はそれぞれ P/(N+K)=1.31、Mg/P=1.2 であり、設定条件である P/(N+K)=1.3、Mg/P=1.2 を満足していた。

3.2 攪拌速度の絞り込み

攪拌時間を検討前に攪拌速度の範囲を決定するため攪拌時間を 2hr として、攪拌速度を 50~200rpm の範囲で実験を行った。本論文の攪拌時間とは、pH10.45 に到達してから、pH 調整をやめた時間までをいう。界面が直線的に沈降する 0~10 分間の 2 点間の傾きを求め、その傾きの絶対値を沈降速度とした。得られた沈降速度を図 2 に示す。攪拌速度の増加とともに、沈降速度は減少した。また、攪

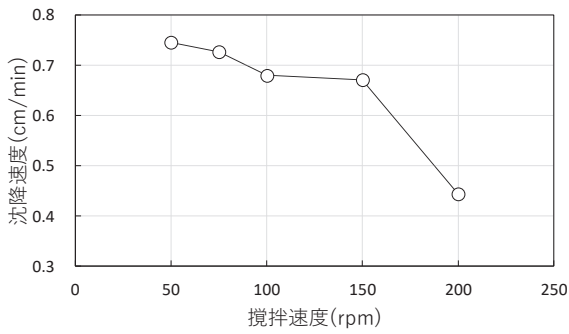


図 2. 攪拌速度と沈降速度の関係.

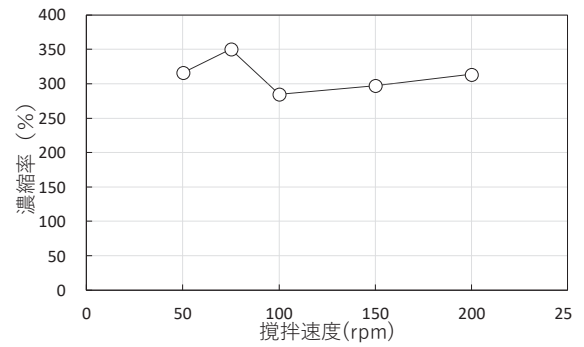


図 3. 攪拌速度と濃縮率の関係.

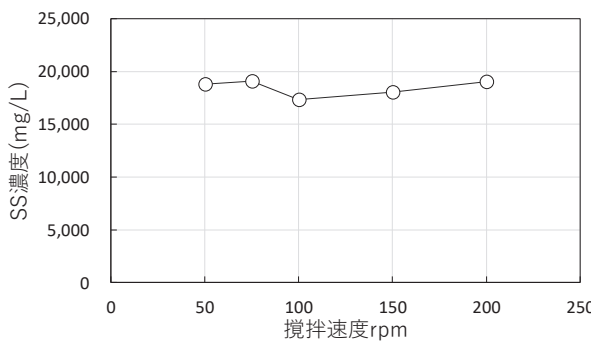


図 4. 攪拌速度と SS 濃度の関係.

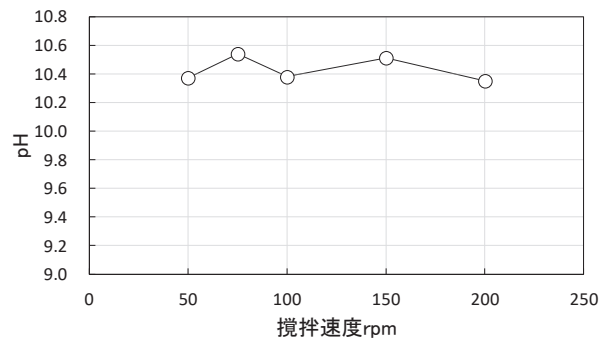


図 5. 攪拌速度と pH の関係.

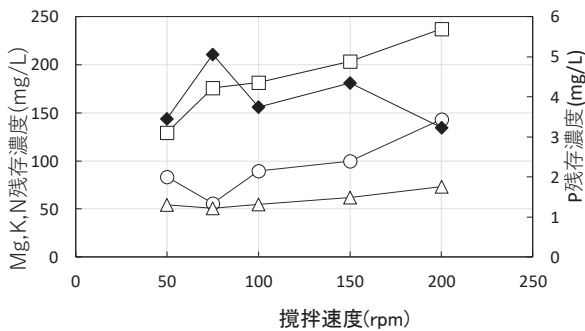


図 6. 攪拌速度と残存濃度の関係(□ : K, ○ : Mg, △ : N, ◆ : P).

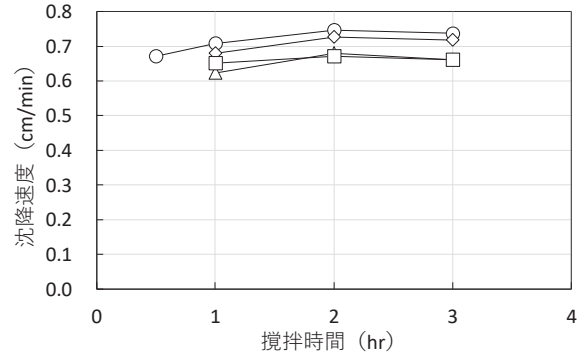


図 7. 攪拌条件と沈降速度の関係(○:50rpm, ◇:75rpm, △:100rpm, □:150rpm).

拌速度 150rpm から 200rpm で沈降速度は大きく減少した。これは、攪拌速度が速いと水中の粒子の衝突回数が増加し、粒径が小さくなり沈降性の悪化を引きこしていると考えられる⁹⁾。

攪拌速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。攪拌速度によらず濃縮率はほぼ一定(290~350%)となった。攪拌速度と SS 濃度の関係を図 4 に示す。攪拌速度によらず SS 濃度はほぼ一定(18,000~19,000mg/L)となった。

攪拌速度とろ液の pH の関係を図 5 に示す。攪拌速度によらずろ液の pH はほぼ一定(pH10.38~10.51)となった。ただし、ろ液の pH は反応槽での pH10.5 よりも 0.12 だけ低下した。その原因として、攪拌終了後からろ液を採取し pH を測定した 60 分の間も反応が続いていた可能性が考え

られた。攪拌速度と残存濃度の関係を図 6 に示す。P 残存濃度は、攪拌速度の影響は見られなかった。一方、攪拌速度が速くなると Mg、K、N が増加した。

以上より、沈降速度の低下が起こりにくい攪拌速度 50~150rpm で攪拌時間を検討することにした。

3.3 攪拌速度と攪拌時間の影響

攪拌速度、攪拌時間と沈降速度の関係を図 7 に示す。攪拌時間の増加とともに沈降速度は増加し、2hr 以降はほぼ一定となった。また、攪拌速度は遅いほど沈降速度は速くなった。最も速い沈降速度は、攪拌速度 50rpm、攪拌時間 2hr の時に、0.75cm/min であった。攪拌速度、攪拌時間と濃縮率、SS 濃度の関係を図 8 に示す。攪拌速度、攪拌時間によらず濃縮率、SS 濃度ともにほぼ一定となった(濃縮

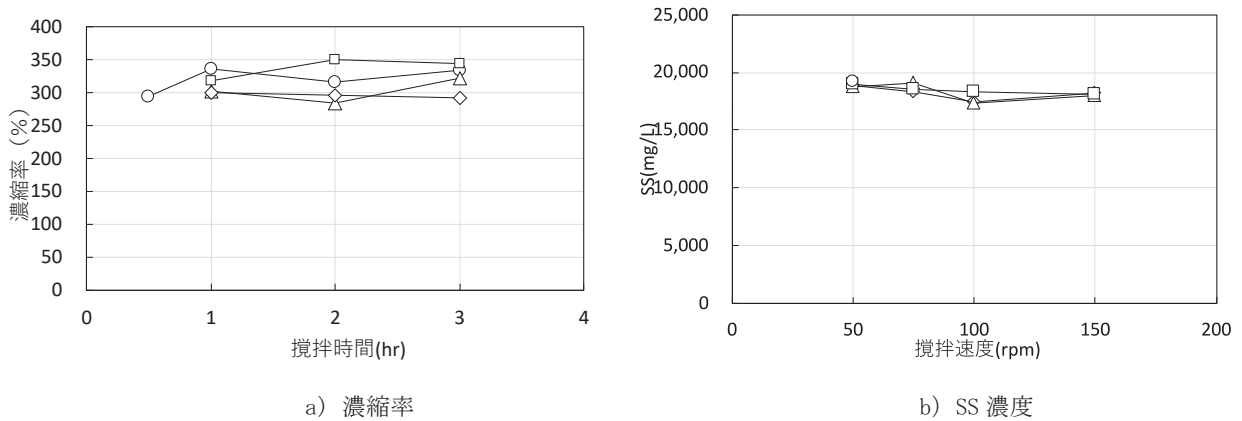


図8. 攪拌条件と濃縮率、SS濃度の関係(○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

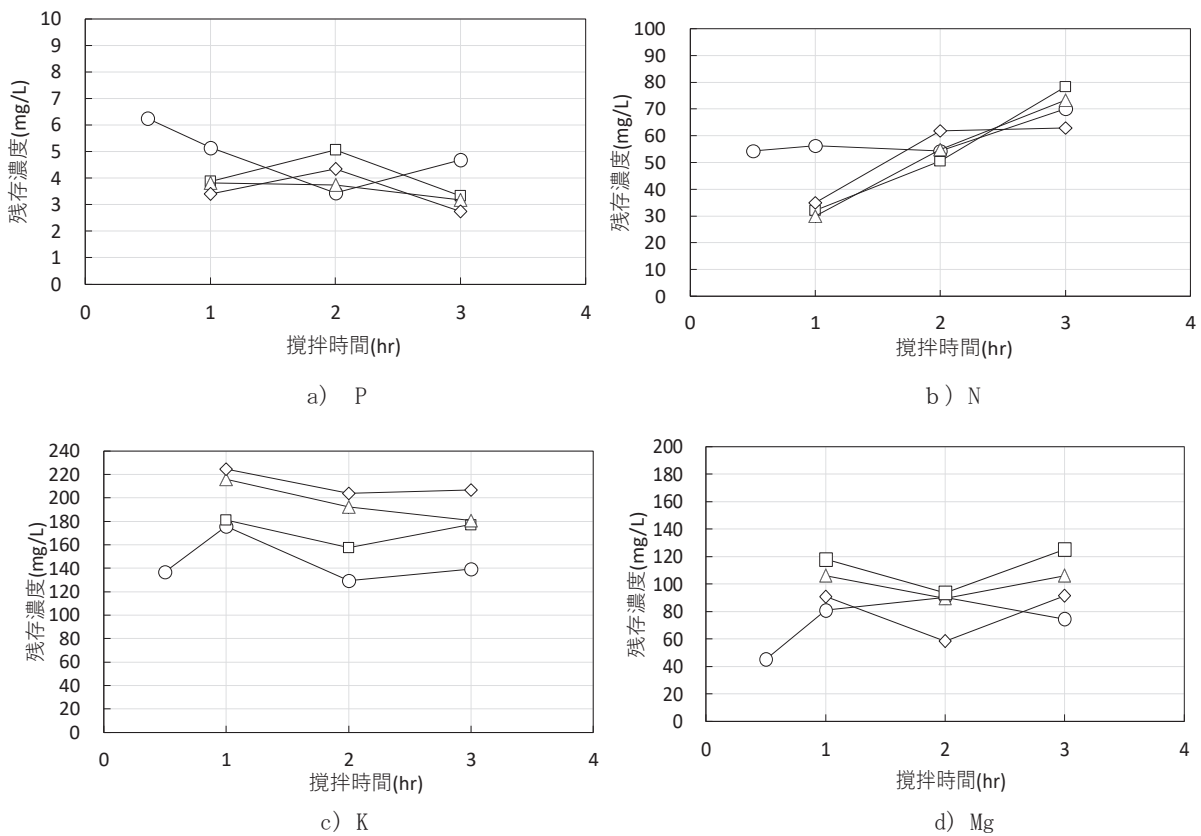


図10. 攪拌条件とP、N、K、Mg残存濃度(○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

率290~350%、SS濃度17,500~19,000mg/L)。攪拌速度、攪拌時間とろ液のpHの関係を図9に示す。攪拌速度、攪拌時間によらずろ液のpHはほぼ一定(10.31~10.51)となった。ただし、回収したろ液のpHは反応槽でのpH10.5よりも0.19低下した。

攪拌速度、攪拌時間とP、N、K、Mg残存濃度の関係を図10に示す。P残存濃度は攪拌速度、攪拌時間による影響はみられなかった。また全条件でPの一律排水基準(16mg/L)を満たしていた。N残存濃度は、攪拌時間が長い方が高くなった。最も残存濃度が高い条件は攪拌時間3hrの時に、N残存濃度78mg/Lであった。これは、Nの一律排水基準(120mg/L)を満たしていた。攪拌速度による差はみられな

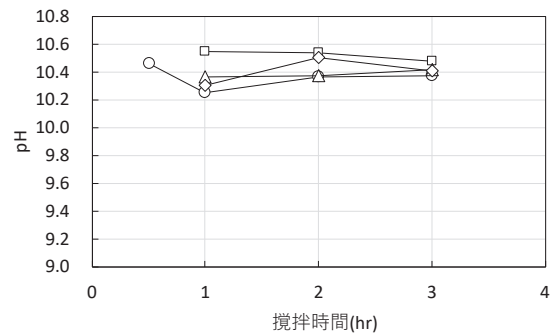


図9. 攪拌条件とpHの関係(○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

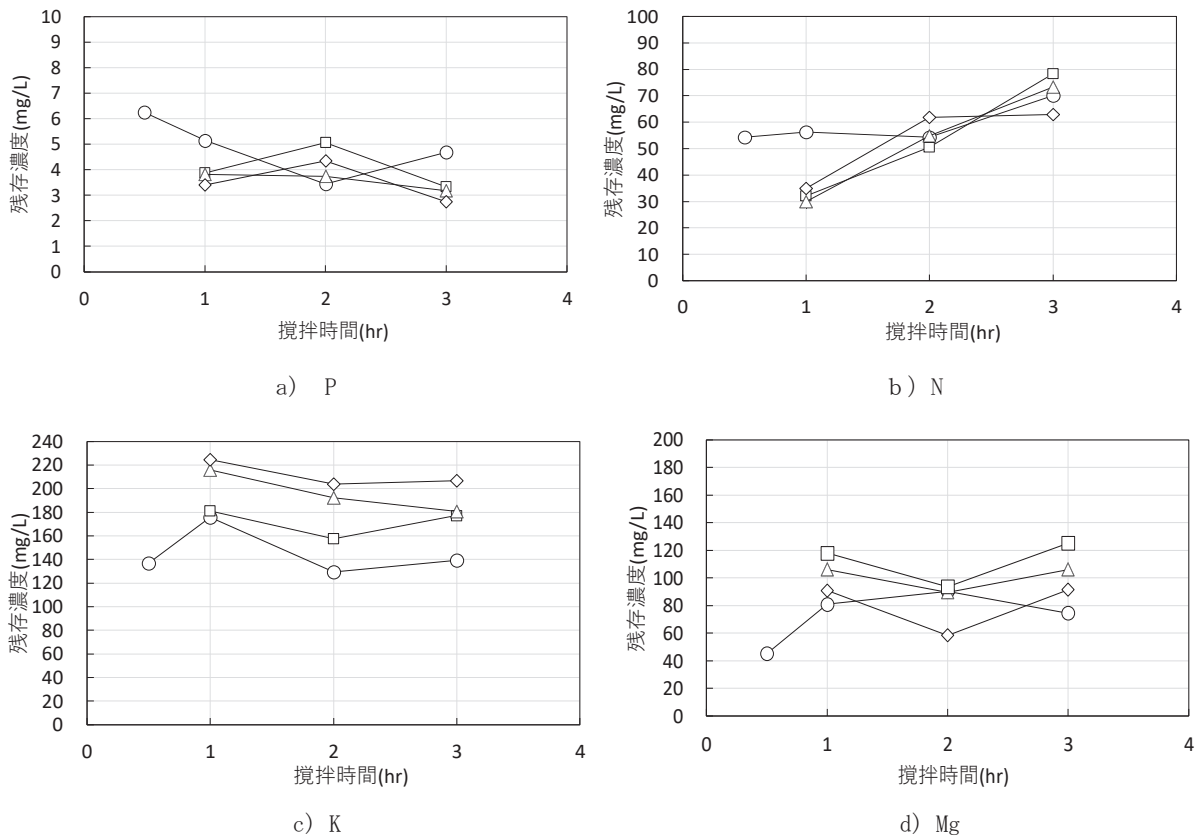


図 10. 攪拌条件と P, N, K, Mg 残存濃度 (○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

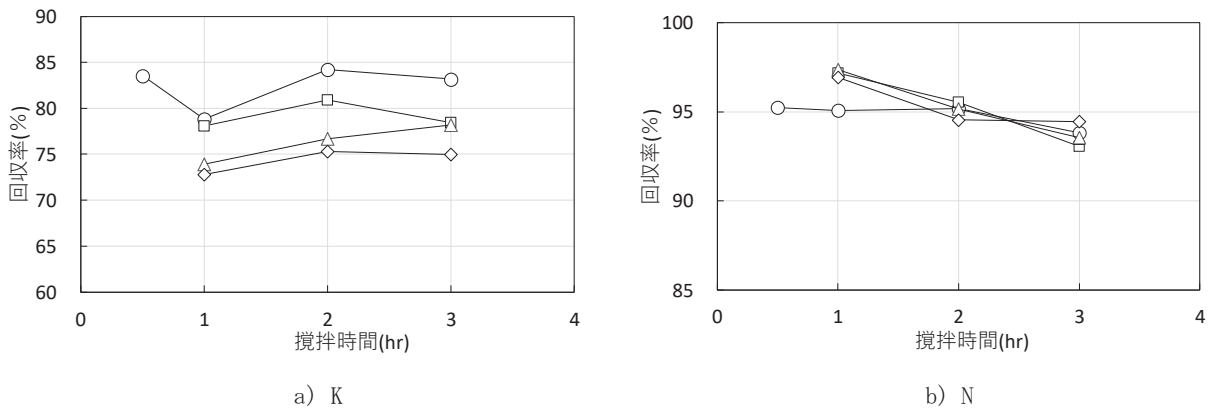


図 11. 攪拌条件と回収率の関係 (○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

かった。K 残存濃度は攪拌時間 2hr までは減少し、それ以降はほぼ一定になった。さらに、K 残存濃度は攪拌速度 50rpm で低かったが、攪拌速度 75rpm で最も高く攪拌速度が増加するほど K 残存濃度は減少した。Mg 残存濃度は攪拌時間の影響はみられなかった。ただし、攪拌速度の増加に伴い、Mg 残存濃度は高くなった。

攪拌速度、攪拌時間と K、N 回収率の関係を図 11 に示す。K 回収率は、攪拌時間 2hr まで増加し、それ以降は同等かやや減少した。また、K 回収率は攪拌速度 50rpm で高かったが、攪拌速度 75rpm で最も低く、攪拌速度が増加するほど回収率も増加した。N 回収率は、攪拌速度による影

響はみられなかったが、攪拌時間が増加するほど減少した。しかし、N 回収率は最低でも 93% で、高い回収率であった。

攪拌時間と NK 回収率 (N と K の回収率の合計の平均) の関係を図 12 に示す。NK 回収率の攪拌時間および攪拌速度による影響は K 回収率と同様であった。なお、図には示さないが、P の回収率は全ての条件で 100% であった。

以上より、攪拌時間の増加により沈降速度と N 残存濃度は増加し、N 回収率は減少した。K 回収率は、攪拌時間 2hr まで増加し、それ以降は同等かやや減少した。また、攪拌速度の増加により沈降速度は減少し、Mg 残存濃度は増加した。K 残存濃度は攪拌時間 75rpm でピークを示し、K 回

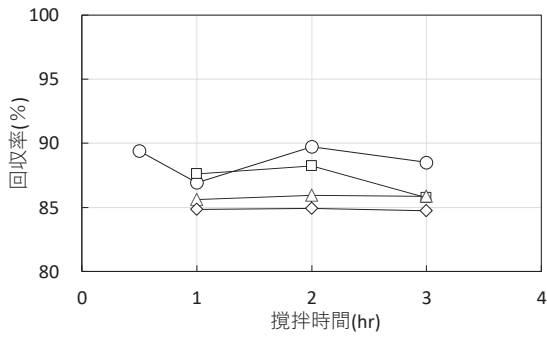


図 12. 攪拌条件とNK回収率の関係(○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

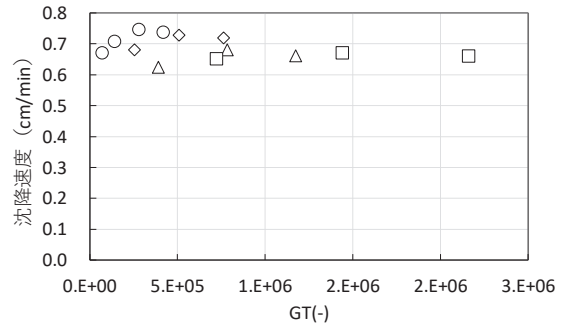
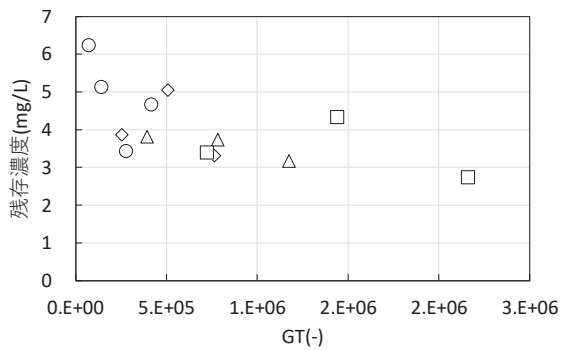
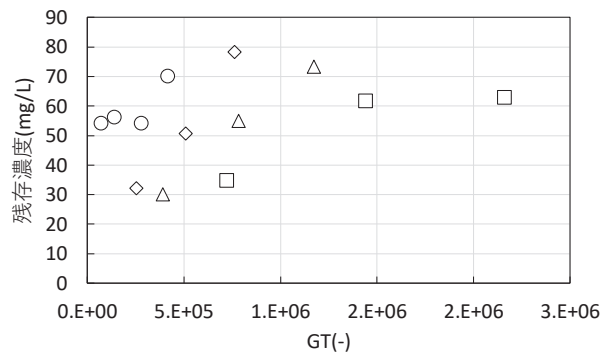


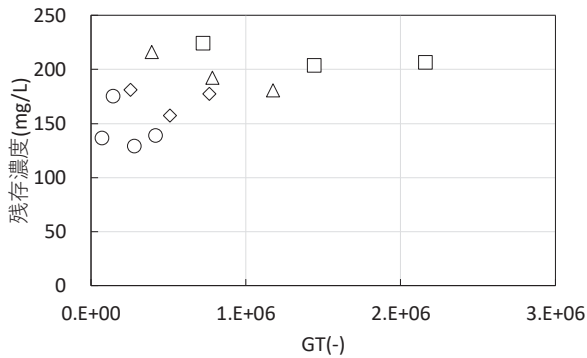
図 13. GT と沈降速度の関係(○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).



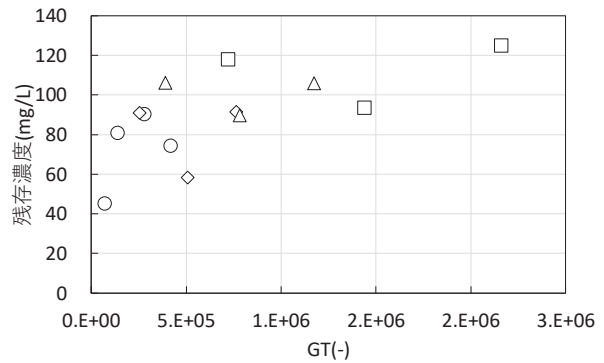
a) P



b) N



c) K



d) Mg

図 14. GT と P, N, K, Mg 残存濃度(○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

収率とNK回収率は、その逆の挙動を示した。沈降性が高く、NKの回収率が高い条件は攪拌時間2hr、攪拌速度50rpmであった。

3.4 攪拌速度と攪拌時間の総合的影響

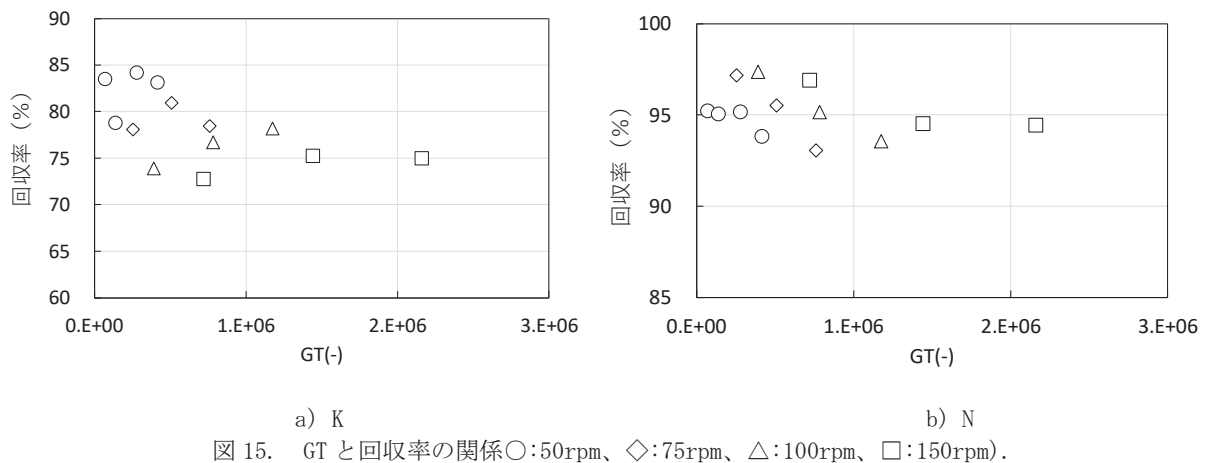
攪拌速度と攪拌時間の総合的な影響を明らかにするために、海老江ら¹¹⁾に従い攪拌強度 $G(\text{sec}^{-1})$ と攪拌時間 $T(\text{sec})$ の積である GT を用いて結果を整理した。 G は式(1)¹¹⁾に従い求めた。

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

ここで、 C は攪拌係数(1.5を採用)、 A は攪拌翼の面積(m^2)、 γ は動粘性係数($1.004 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{sec}^{12}$)を使用)、 V は攪拌槽容量(m^3)である。 v は攪拌翼の周辺速度(m/sec)であり、式(2)¹³⁾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 は攪拌速度(rpm)である。よって、本実験では G 値は攪拌速度 N の影響を受ける。また、攪拌速度と攪拌時間によらず一定であった濃縮率、SS濃度、pH、P回収率については GT の影響を受けないことは明らかなので考察の対象としない。



GT と沈降速度の関係を図 13 に示す。GT によらず沈降速度はほぼ一定であった。最大値は、GT が 2.7×10^5 の時に沈降速度 0.75 cm/min であった。GT と P、N、K、Mg 残存濃度の関係を図 14 に示す。GT の増加に伴い、P 残存濃度は低下し、 5×10^5 以上ではその低下は緩やかになった。N 残存濃度は、GT の影響を受けなかったが、K、Mg 残存濃度は GT の増加に伴い増加した。よって、P、Mg 残存濃度の間では逆の相関がみられたが、その理由は不明であった。

GT と K、N 回収率の関係を図 15 に示す。K 回収率は GT が増加するにつれて減少していた。この時、K 回収率が最も高い条件は GT が 2.7×10^5 であった。一方、N 回収率は GT の影響を受けていなかった。

GT と NK 回収率の関係を図 16 に示す。NK 回収率の GT による影響は K 回収率と同様の傾向を示した。よって、GT により K、NK 回収率は制御できる可能性が示された。また、NK 回収率が最も高い条件は、 2.7×10^5 であった。

以上より、GT の増加により K、Mg 残存濃度が増加し、P 残存濃度、K、NK 回収率が減少した。また、沈降性が高く、K、NK 回収率の高い条件は GT が 2.7×10^5 のときであった。

4. まとめ

本研究では、養豚廃水を用いて MAP、MPP を同時に回収するさいに沈降性を高める攪拌条件を求める事を目的とし、回分式反応装置を用いて実験を行った。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 沈降速度は、攪拌速度が遅いほど速く、攪拌時間 2hr まで増加傾向にあったが、それ以降は一定となった。GT の影響は受けなかった。最も速い沈降速度は、攪拌速度 50rpm、攪拌時間 2hr、GT 2.7×10^5 の時、 0.75 cm/min であった。
- (2) 濃縮率、SS 濃度、処理水の pH は攪拌時間、攪拌速度、GT の影響を受けなかった。
- (3) P 残存濃度は GT の影響のみを受け、GT の増加に伴い、P 残存濃度は低下した。N 残存濃度は、攪拌時間の影響

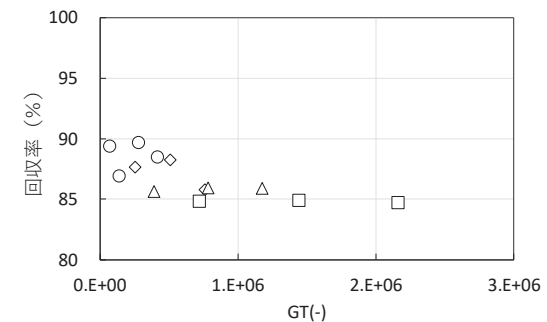


図-16 GT と NK 回収率の関係○:50rpm、◇:75rpm、△:100rpm、□:150rpm).

のみを受け、攪拌時間が長くなるにつれて残存濃度が増加した。K 残存濃度は攪拌時間と攪拌速度の影響を受け、GT の増加と共に増加した。検討した攪拌条件の範囲では、P および N の残存濃度は排水基準をみたした。

- (4) P 回収率は攪拌時間、攪拌速度、GT の影響は受けず、回収率は 100% であった。N 回収率は攪拌時間のみの影響を受け、攪拌時間が増加するほど減少したが、回収率は最低で 93% で高い値だった。K 回収率は、攪拌時間、攪拌速度の影響を受け、GT が増加するにつれて減少した。NK 回収率は攪拌時間、攪拌速度、GT による影響は K 回収率と同様の影響を受け、最も沈降性が速かった条件 ($GT = 2.7 \times 10^5$) で N、K、NK 回収率はそれぞれ、95%、84%、90% であった。
- (5) Mg 残存濃度は攪拌速度と GT の影響を受け、攪拌速度が遅い方が残存濃度が低く、GT の増加に伴い Mg 残存濃度は増加していた。

今回の研究で反応槽での攪拌速度および攪拌時間の沈降性、残存濃度への影響を明らかにできた。今後の課題として、反応槽と沈殿槽からなる連続処理装置での攪拌速度、攪拌時間(反応時間)の処理性能への影響を明らかにする必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり、社会環境システム工学科学士の岩田広之進君の協力を得た。

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）
- 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）
- 4) 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.
- 5) 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学卒業論文、2017.
- 6) 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学卒業論文、2018.
- 7) J.A. Wilsenach, C.A.H. Schuurbijs, and M.C.M. van Loosdrecht: Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation, *Water Research*, Vol.41, pp.458-466, 2007.
- 8) 佐藤義典、長坂實上、丁国際：硝化促進型 SB 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*, Vol. 38、pp. 175-182、2002.
- 9) 丹保憲仁、小笠原紘一：浄水技術 安全な飲み水をつくるために、技術堂出版、1985.
- 10) P. Battistoni, A. De Angelis, M. Prisciandaro, R. Boccadoro, and D. Bolzonella: P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling, *Water Research*, Vol. 36, pp. 1927-1938, 2002.
- 11) 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.
- 12) 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）
- 13) 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）