

# 連続処理装置による養豚廃水からの N、P、K の同時回収

土手 裕<sup>a)</sup>・関戸 知雄<sup>b)</sup>

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

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO

### Abstract

The purpose of this study was to clarify the quality of treated water and sediment properties at the simultaneous recovery of nitrogen, phosphorus and potassium from swine wastewater by continuous treatment using a reaction tank and a sedimentation tank. Continuous treatment experiments were conducted using synthetic and actual raw swine wastewater. Because treated water for actual raw water contained a lot of SS, concentrations of nitrogen and phosphorus in treated water for actual raw water exceeded the effluent standards significantly. However, in the case of synthetic raw water, a nitrogen concentration in treated water satisfied the effluent standard. A fertilizer yield for actual raw water was 37 g / L, which was about 10 % lower than that for synthetic raw water. In the case of actual raw water, the yields of fertilizer ingredients as soluble in citric acid were 46%, 75 % and 82% for nitrogen, phosphorus and potassium, respectively, which were 5 to 33 points lower than that for synthetic raw water. The content of the fertilizer ingredient for actual raw water satisfied the minimum amount necessary for fertilizer.

**Keywords:** Swine wastewater, Continuous treatment, Recovery, Fertilizer

### 1. はじめに

養豚廃水には多量の窒素やリンが含まれており、閉鎖水系における富栄養化といった水質汚濁を引き起こす原因となっている<sup>1)</sup>。水環境の保全のためこれらの除去が求められている。また、養豚廃水中に含まれる窒素・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、我が国ではこれらの原料となるリン及びカリウム鉱石の産出がないため、ほぼ全量を海外からの輸入に頼っている<sup>2)</sup>。それに加え、近年急速に進む世界的な人口増加に伴い、リン及びカリウム肥料の需要は増加し続けると考えられるため、すでに日本のリン鉱石及びリン酸肥料の主な輸入先である中国において、経済発展における肥料需要増加に伴いリン資源の保護のため2008年には100~135%の輸出関税がかけられるといった輸出制限が行われている。将来的に安定した資源を確保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求められている。以上より、養豚廃水から窒素・リン・カリウムを回収することは、水環境の保全だけでなく、資源循環の観点からも極めて重要である。

廃水から窒素、リン、カリウムを回収する手段として、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。回分式実験で養豚廃水からの MAP、MPP の同時回収について、pH9、 $Mg/P=1.35$ 、 $P/(N+K)=1.5$  を最適条件とする報告や<sup>3)</sup>さまざまな濃度の養豚廃水に対して原水濃度から土手らが提案した予測式によって残存濃度の予測が可能である<sup>4)</sup>と報告されている。また、尿を対象とした連続式実験における MPP 単独の回収について、 $Mg:K:P$  比が MPP の結晶化にもたらす影響に関する報告がある<sup>5)</sup>。しかし、MAP と MPP の同時回収を連続式処理で検討したという報告はない。回分式実験における回収物の性状について、ほとんどの回収条件でク溶性を示すこと、XRD 解析の結果により MAP が生成されていること及び回収率最適条件が明らかになっている<sup>6)</sup>。しかし、連続式処理の場合における回収物の肥効性は分かっていない。

そこで本研究では、反応槽、沈殿槽からなる連続処理装置を用いた実験を行い、処理水質及び回収物の性状を明らかにすることを目的とした。そのために、模擬原水を用いて連続処理実験にて定常状態における処理性能を明らかにした。さらに、実廃水を原水として連続処理実験を行い、実廃水を用いた場合の課題を検討した。また、押方が絶乾した沈殿物の N 含有量が低いことを報告している<sup>6)</sup>、沈殿物の乾燥温度も検討した。

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

## 2. 実験方法

### 2.1 実養豚廃水について

宮崎県内の養豚場から、養豚廃水を固液分離した一次処理水を採取した。採取した一次処理水の pH を測定した後、よく攪拌しながら遠心管に入れ、3000rpm で 10 分間遠心分離後、残渣を 105°C で 24 時間乾燥させて、SS 濃度を求めた。ポリ瓶に一次処理水をよく攪拌しながら約 100mL 取り、重量測定後に濃硝酸 1mL を加えてよく攪拌し、GF/B のガラスフィルター (Whatman) でろ過することで全濃度分析用試料を得た。また、一次処理水を 3000rpm で 10 分間遠心分離後、0.45 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、溶存態濃度分析試料を得た。

### 2.2 回収物乾燥実験

模擬廃水を用いて回収物の乾燥温度を検討した。模擬廃水は N、K 濃度をそれぞれ 1,000mg/L とし、P/(N+K)=1.5、Mg/P=1.2 となるように KCl、NH<sub>4</sub>Cl、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液 (45,000mg/L)、MgCl<sub>2</sub> 溶液 (25,000mg/L) を用いて作成した。模擬廃水を自動滴定機 (Metrohm) にて 5M の NaOH で所定の pH に保ちながらスターラーで 2 時間攪拌した後、全量を 500mL の遠心管に入れ 4,000G で 5 分間遠心分離し、5C のろ紙を用いて吸引ろ過を行った。吸引ろ過後は固形物をろ紙から剥がして均等に混ぜ、乾燥温度条件・乾燥時間ごとに分けて 100mL のビーカーに約 5g ずつ入れた。また、未乾燥試料として試料の一部を取り、直ちに含水率測定および含有量分析用の分解を行った。

105°C (電気乾燥機)、40°C (電気乾燥機)、28°C (インキュベーター)、室温 (天日干し) の 4 通りの乾燥温度条件で、恒量になるまで試料の乾燥を行った。乾燥時間はそれぞれ 1、3、8、8 日であった。実験期間中の室内の最高気温、最低気温は、それぞれ 25.4°C、11.4°C であった。

所定の乾燥時間で試料の重量を測定して、乾燥試料重量を求めた後、試料の一部をビーカーにいれ、105°C で 24 時間乾燥させ、含水率を求めた。乾燥試料約 0.4g をコンカルビーカーに移し、蒸留水 24mL、濃塩酸 8mL を加えて溶解させた。その後、GF/B のガラスフィルターを用いて吸引ろ過を行い、100mL にメスアップし、ポリ瓶に保存した。分解実験は繰り返し 2 回行った。

### 2.3 連続処理装置

連続処理装置の概要を図 1 に示す。反応槽は内径 15cm、体積 1.5L のアクリル製の円筒であり、底面から 8.2cm の所にアクリルパイプ (内径 2cm、外径 2.5cm) が取り付けられている。そのアクリルパイプには斜め下に湾曲したシリコンチューブが取り付けられており、反応溶液は反応槽から沈殿槽にオーバーフローした。ポリタンクに入れた原水はペリスタポンプ (アトー科学機器、AC-2110 II) を用いてシリコンチューブ (内径 3mm、外径 5mm) にて反応槽に導かれた。反応槽の pH コントロールは pH 調整器 (NISSIN、

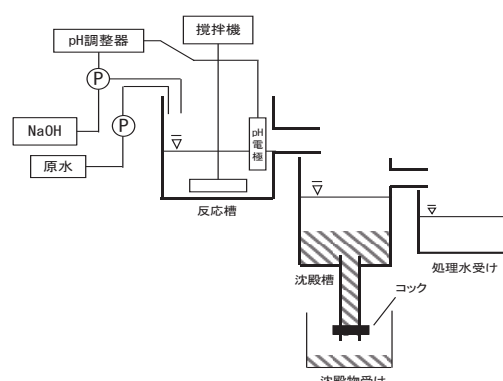


図 1. 連続実験装置。

NPH-660NDE) と 5M の NaOH 添加用ポンプ (NISSIN、NRP-76) とシリコンチューブ (内径 2mm、外径 4mm) を用いて行った。反応槽の攪拌には、攪拌機 (EYELA、ZZ-1100) と羽根つき攪拌棒、長方形攪拌翼 (縦 2cm、横 7cm) を用い、攪拌速度を 200rpm とした。

沈殿槽は 2L のビーカー (Kartell、ポリプロピレン) に、体積が約 1,500mL となる位置に穴を開けシリコン栓にアクリルパイプ (内径:8mm、外径:10mm) を差し込んだものを取り付け、処理水をオーバーフローさせた。また、沈殿槽の底面にも穴を開け、シリコン栓にアクリルパイプ (長さ:60mm、内径:16mm、外径:20mm) を差し込んだものを取り付けた。このアクリルパイプ先端には、沈殿物引き抜き用シリコンチューブ (全長:64cm、内径:18mm、外径:24mm) を取り付け、シリコンチューブの下から 6cm の位置にピンチコック (アズワン、ホフマン式) を取り付けた。シリコンチューブのピンチコックを閉じた状態での沈殿槽の総体積は 1,506mL であった。

### 2.4 反応槽滞留時間

実験に用いた模擬原水は、P/(N+K)=1.3、Mg/P=1.2 となるように NH<sub>4</sub>Cl、KCl、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O を用いて作成した。分析濃度は、NH<sub>4</sub>-N:1000mg/L、K:1060mg/L、P:4020mg/L、Mg:3780mg/L で、実際の P/(N+K) は 1.32、Mg/P は 1.16 であった。

反応槽の滞留時間 (HRT) として 1、2、3 時間を検討し、沈殿槽の代わりに廃液受けを用いた。運転方法は、反応槽に原水を 1.3L 加え、200rpm で攪拌しながら、5M の NaOH を 90mL 添加し、pH が安定したら pH コントローラーで pH10.5 に制御した。pH が安定したら、経過時間 0 時間とする試料を採取した後、設定 HRT になるように流量設定したポンプを用いた原水の通水を開始した。設定 HRT+3 時間まで 1 時間毎に、廃液受けを一時的にポリ瓶に置き換え、反応槽出口から処理水を約 50mL 採水し、そのときの反応槽内部の pH を測定した。その後、ポリ瓶で回収した処理水を 5000G で 10 分間遠心分離し、0.45 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過して得たる液 50mL に濃硝酸 0.25mL を添加し保存した。また、通水開始から奇数時間では処理水の採水後に、流量測定用に 200mL メスシリンダーを一時的に

表 1. 一次処理水濃度 (mg/L).

	Na	K	Ca	Mg	T-P	NH <sub>4</sub> -N	Cl
全濃度	324	966	68	21	44	1,120	632
溶存態濃度	350	1,010	67	21	43	1,060	594

廃液受けと置き換えて反応槽出口に設置し、反応槽出口流量を測定した。また、メスシリンダー内の pH を処理水 pH として測定した

## 2.5 連続処理方法

2.4 と同様に P/(N+K)=1.3、Mg/P=1.2 となるように調整した原水を反応槽に 1.3L 加え、200rpm で攪拌しながら、5M の NaOH を添加し、pH コントローラーで pH10.5 に制御した。pH が安定したら、反応槽 HRT=2h になる流量 (835mL/h) で原水の通水を開始した。なお、この流量での沈殿槽 (シリコンチューブ部を含む) の HRT は 1.8h であった。

1 回目の沈殿物引き抜きを行う前にのみ一度、沈殿物を平らに均した。1 回目の沈殿物引き抜きを行った時間を 0 h として、試料の採取は 2 時間間隔で、模擬原水で 10 時間、実原水で 8 時間まで行い、反応槽内の pH、沈殿槽における水面高さ・界面高さ、引き抜き沈殿物重量、処理水重量及び処理水 pH を測定した。2 時間毎の処理水の回収は、模擬原水の場合は沈殿物回収後に処理水受けを交換し、実原水の場合は沈殿物回収直前に処理水受けを交換することで行った。なお、沈殿物の界面が上昇しすぎるのを防ぐため、沈殿物の引き抜きは 1 時間間隔で行い (引き抜き量: 373g/回)、2 時間分の沈殿物をよく混合し 2 時間分の試料とした。

処理水をよく攪拌しながらメスシリンダーに約 100mL 取り、正確な体積を記録した後、模擬原水は 0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過を行い、105°C で乾燥させることで、実原水は、3000rpm で 10 分間遠心分離を行った後、0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過を行い、105°C で乾燥させることで SS 濃度を求めた。次に、処理水約 50mL をよく攪拌しながらポリ瓶に取り、重量を測定後、濃硝酸を 1mL 添加し、100mL にメスアップすることで全濃度分析用試料を得た。最後に、処理水の上澄みを取り、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過することで溶存態濃度の分析用試料を得た。

引き抜いた沈殿物をよく攪拌しながらポリ瓶に約 20mL 取り、重量を測定後に蒸留水を約 20mL 加え、濃硝酸を 1mL 添加することで全濃度分析用試料を得た。次に、沈殿物をよく攪拌しながらビーカーに約 10g 取り、重量を測定後、105°C で 24 時間乾燥させることで含水率を求めた。また、肥効成分分析用に沈殿物をよく攪拌しながら容器 (ディスボカップ、500mL、PP) に約 50g 取り、重量を測定後した。最後に、溶存態濃度の分析用試料は処理水と同様にして得た。

## 2.6 肥効成分分析

表 2. 各乾燥温度における含水、N 含有量。

乾燥条件	未乾燥 (0 日目)	室温	28°C	40°C	105°C
含水率 (%)	78	44	43	41	0
N 含有量 (%-wet)	1.00	2.41	2.43	2.52	-
N 含有量 (%-dry)	4.56	4.31	4.25	4.30	0.90

採取した沈殿物を室温で恒量になるまで乾燥させたものを肥料回収物と呼ぶことにする。この肥料回収物を粉砕した試料を 1g 取り、105°C で 24 時間乾燥させて含水率を求めた。次に、粉砕した試料を 0.2g 取り、蒸留水 6mL、濃硝酸 1mL を加え、混合して溶解させた。その後、模擬原水はそのまま 100mL にメスアップし、実原水は GF/B ろ紙で吸引ろ過後 100mL にメスアップすることで、全含有量分析用の試料を得た。また、粉砕した試料 0.2g をポリ瓶に加え、2% クエン酸溶液をメスシリンダーで 30mL 加えてポリ瓶を密閉後、30°C に設定した恒温振とう機を用いて 40rpm で 1 時間振とうを行った。振とう後、ポリ瓶にメスシリンダーで蒸留水を 20mL 加え、よく振って混ぜた。直ちに 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過を行い、ク溶性分析用の試料を得た。最後に、回収した試料の 1.0g をポリ瓶に取り、メスシリンダーで蒸留水を 100mL 加え、振とう機を用いて 40rpm で 30 分間振とうを行った。振とう後、直ちに 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過を行い、水溶性分析用の試料を得た。ク溶性・水溶性試料は共に濃硝酸 0.5% 加えて保存した。

## 2.7 分析方法

NH<sub>4</sub>-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。また、肥料回収物は粉末状にし、X 線回折分析装置 (バナリティカル社、X Pere PRO MRD) を用いて XRD 分析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 養豚廃水

実廃水の濃度を表 1 に示す。pH は約 8.0 で弱アルカリ性を示しており、SS 濃度は 418mg/L であった。Na 及び K について、溶存態濃度が全濃度を上回っているが、その割合は 4%~8% と小さく SS 濃度も非常に低いため分析誤差と考えられた。その他の元素については全濃度と溶存態濃度がほとんど一致した。K、Mg、T-P、NH<sub>4</sub>-N の溶存態濃度は既往の研究<sup>4)</sup>で報告されている範囲内であったが、Ca は約 2 倍大きかった。Cl は既往の研究<sup>7)</sup>と同程度であった

### 3.2 回収物乾燥温度条件の検討

乾燥物の含水率、N 含有量 (wet、dry ベース) を表 2 に示す。N 含有量 (dry) は、N 含有量 (wet) に 1/((1- (含

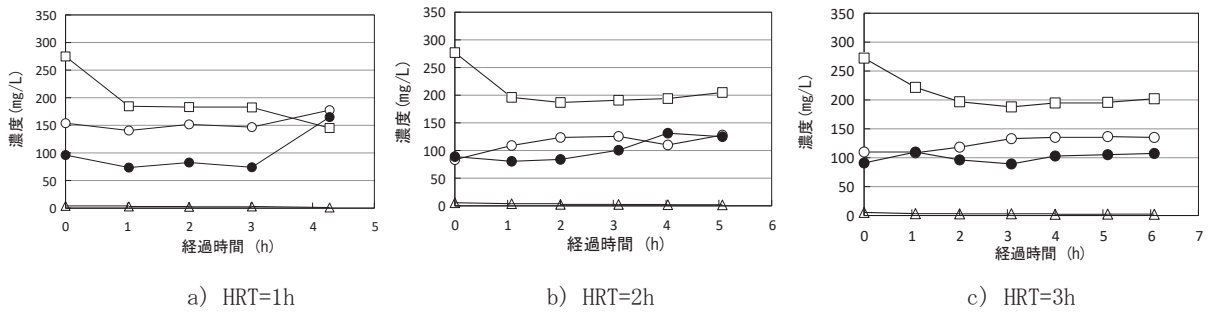


図2. 各 HRT での処理水濃度の経時変化 (○ : Mg, □ : K, △ : P, ● : N) .

表3. 模擬原水水質 (mg/L) .

K	Mg	P	N	Cl
973	3,810	4,190	1,080	13,900

水率/100)) を乗ずることで求めた。なお、これ以降、NH<sub>4</sub>-N は N と表記する。乾燥日数 0 日 (未乾燥) の場合の含水率は約 78% であり、40℃ 以下では約 40% で一定となった。湿基準の N 含有量は、未乾燥試料の場合で 1.0%-wet、40℃ 以下の温度条件では約 2.5%-wet で一定となった。

乾燥基準の N 含有量は、未乾燥試料で 4.6%-dry、105℃ で乾燥させた場合は 0.9%-dry まで低下し、未乾燥試料中の N の 8 割が揮散した。一方、40℃ 以下で乾燥させた条件では、N 含有量は 4.2~4.4%-dry であり、未乾燥試料中の N の 6% しか減少しなかった。よって、乾燥温度を 40℃ 以下にすることで、回収物からのアンモニアの揮散を防ぐことができることが分かった。

### 3.3 反応槽滞留時間の検討

図2に各 HRT での処理水濃度の経時変化を示す。経過時間が反応槽の滞留時間以降 (すなわち、各 HRT での最後の 3 時間) では、全ての HRT においてリンの濃度は、最大 2.50mg/L と極めて低かった。HRT=1h では、Mg、K、N とともに最後の 1 時間で、濃度がそれ以前よりも大きく変動した。HRT=2h および 3h では、最後の 3 時間での最大の変動係数は HRT=2h の N の 12% で小さく、Mg、K、N とともにほぼ一定であった。図示しないが、HRT=2h および HRT=3h では反応槽内に設置されている電極と処理水の pH はほとんど一致したが、HRT=1h においては処理水の pH が反応槽内に比べて低下した。よって、HRT=1h では流出後も反応が進んでいるためであると考えられた。

以上から、HRT2 時間以上で処理水の濃度変化が小さく、処理水 pH と反応槽内 pH が一致したことから、反応槽の HRT が 2 時間以上で概ね反応が終了したと考えられた。滞留時間は短い方が望ましいことから、反応槽の HRT は 2 時間が適切であると言えた。

### 3.4 模擬原水を用いた連続処理実験

#### 3.4.1 pH および処理水

表3に模擬原水水質を示す。P/(N+K)、Mg/P はそれぞれ

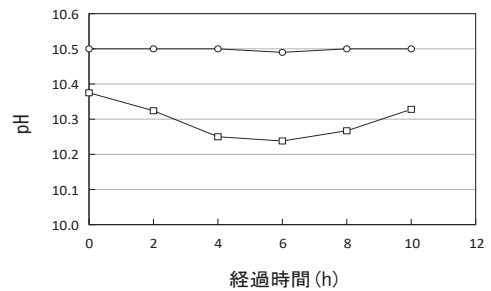


図3 模擬原水を用いた場合の pH の経時変化 (○ : 反応槽内 pH, □ : 処理水 pH) .

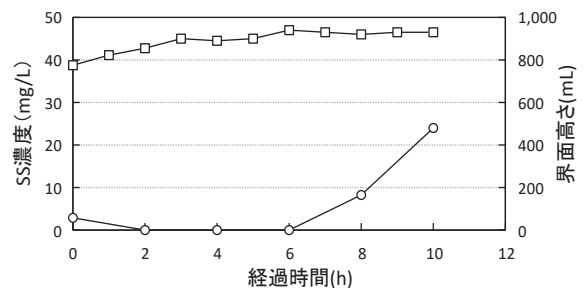


図4. 模擬原水を用いた場合の SS 濃度及び引き抜き直前界面高さの経時変化 (○ : SS 濃度, □ : 界面高さ) .

1.32、1.16 であり設定した値と比べて概ね一致した。pH は 1.26 であり、強い酸性を示していた。図3に反応槽内の pH 及び処理水 pH の経時変化を示す。反応槽内の pH は 10.50 で一定であった。しかし、処理水の pH は 0h の 10.38 から 4h の 10.25 まで徐々に減少し、その後 pH10.33 まで上昇した。

図4に処理水の SS 濃度と沈殿物引き抜き直前の界面高さ (沈殿槽での体積で表示) の経時変化を示す。沈殿物の引き抜き直前の界面の高さは 0h の 775mL から徐々に増加し、6h で 940mL に達した後は概ね一定であった。なお、この高さは沈殿槽流出口高さには達していなかった。処理水の SS 濃度は 0~6h までは 3mg/L 以下であったが、8h からは SS 濃度は上昇し最終的に 10h では 24mg/L となった。この SS 濃度上昇は、模擬原水の場合は沈殿物引き抜き後に処理水を回収したため、8h 以降は引き抜き操作時に舞い上がった SS を含む処理水が処理水受け入ったためと考



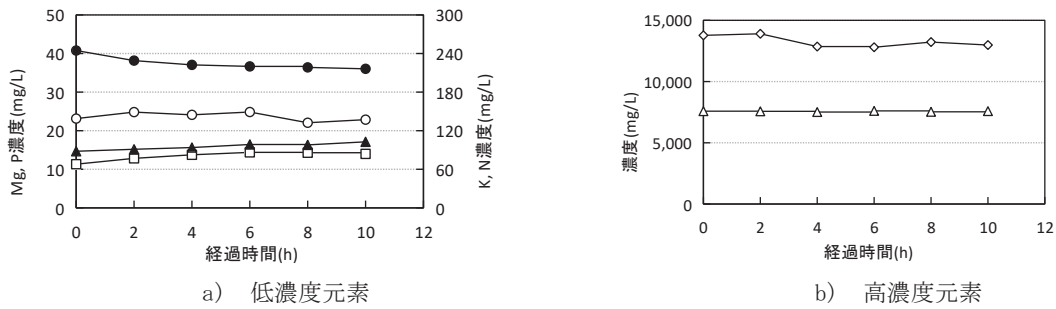


図5. 模擬原水を用いた場合の処理水の溶存態濃度経時変化 (○ : Mg, □ : P, ● : K, ▲ : N, △ : Na, ◇ : Cl) .

表4. 模擬原水を用いた場合の流出元素重量/流入元素重量.

	Na	K	Mg	P	N	Cl
2h	0.93	0.86	0.66	0.73	0.75	0.84
4h	0.91	0.94	0.73	0.83	0.79	0.94
6h	0.87	0.90	0.79	0.77	0.76	0.86
8h	0.89	0.95	0.75	0.82	0.81	0.91
10h	0.91	0.94	0.71	0.80	0.81	0.93

表5. 模擬原水を用いた場合の4h以降の処理水及び沈殿物中の溶存態濃度/全濃度及の平均.

	Na	K	Mg	P	N	Cl
処理水	0.99	0.98	0.79	0.66	1.11	1.07
沈殿物	0.87	0.13	0.003	0.001	0.06	1.12

えられた。

表4に流入元素重量に対する流出元素重量の比を示す。Na、K及びClについては概ね1.0であり、物質収支が成り立っていた。しかしMg、P及びNは1.0を下回っており物質収支が成り立っていなかった。その理由として、界面高さが増加していたことから、沈殿槽内に沈殿物が蓄積したためと考えられた。

図5に処理水の溶存態濃度の経時変化を示す。KとClは時間の経過と共に減少し、N、P、Mgは増加し、Naは時間の経過によらずほぼ一定であった。何れの元素も4h以降はほぼ一定となり、10hまでの濃度の変動係数は最大でMgの5%であった。処理水のpHは4~10hで0.1程度変動したが、処理水の溶存態濃度はほぼ一定であり、0.1程度のpHの変動は処理水溶存態濃度には影響を与えないことが分かった。4h以降は全濃度も一定となったことから、経過時間が4h以降で処理水の水質は定常に達していると言えた。

定常状態におけるP、Nの全濃度はそれぞれ最大で24、94mg/Lであり、Nは一律排水基準(P:16mg/L、N:120ng/L)を満足していたが、Pは基準を上回っていた。しかし、表1に示した一次処理水のP全濃度の値44mg/Lの約1/2であり、養豚廃水処理の生物処理槽へのP負荷を減らすことができた。

表5に4h以降の処理水的全濃度に対する溶存態濃度の比の平均を示す。固形物を作らないと考えられるNa、Clは処理水中に溶存態で存在していた。MAP、MPPの構成元素であるK、Nの値がほとんど1なのに対してP、Mgは0.7~0.8の値であることから、処理水中のSSは主にP、Mgであると考えられた。

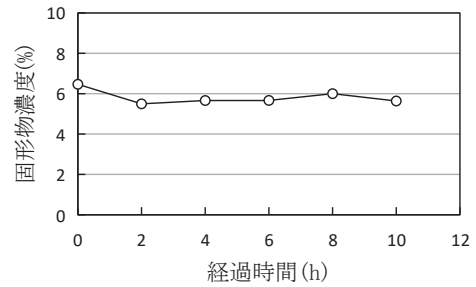


図6. 模擬原水を用いた場合の沈殿物中の固形物濃度の経時変化.

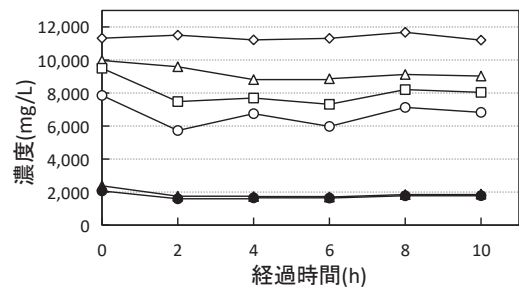


図7. 模擬原水を用いた場合の沈殿物中の全濃度の経時変化 (○ : Mg, □ : P, ● : K, ▲ : N, △ : Na, ◇ : Cl) .

### 3.4.2 沈殿物

図6に含水率から計算で求めた沈殿物中の固形物濃度の経時変化を示す。固形物濃度は2h以降ほぼ一定となった(平均5.7%)。図7に回収物の全濃度の経時変化を示すが、4h以降で全ての濃度がほぼ一定となり、沈殿物中の全濃度は4hで定常に達したと言えた。沈殿物中の溶存態濃度も4h以降は一定であった。よって、模擬原水の場合、処理水質、沈殿物性状ともに4hで定常状態に達したとみなせた。表5に4h以降の沈殿物中の全濃度に対する

表 6. 模擬原水を用いた場合の 4h 以降の肥料回収物の平均全含有量及び正味のク溶性 (%) .

	Na	K	Mg	P	N	Cl
全含有量	10.4	2.0	7.6	9.5	2.1	12.9
正味ク溶性	2.5	1.5	7.4	9.7	2.0	2.5

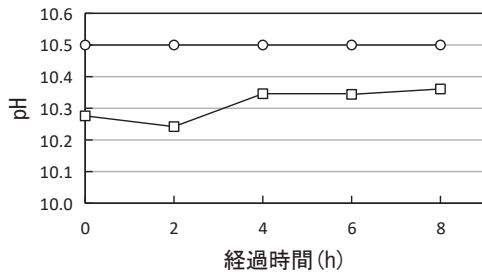


図 8. 実原水を用いた場合の pH の経時変化 (○ : 反応槽内 pH, □ : 処理水 pH) .

溶存態濃度比の平均も示す。Mg 及び P のほぼ全量と、K、N の大部分は固形物として存在していた。

表 6 に 4h 以降の肥料回収物の wet ベースでの全含有量及び正味のク溶性の平均を示す。正味のク溶性は、ク溶性から水溶性を差し引くことで求めた。なお、全含有量とク溶性はほぼ一致した。本実験で得られた肥料回収物の含水率は 35%~40% であり、回収物乾燥温度の検討を行った際の試料の含水率と概ね一致していた。Na、Cl の正味のク溶性は全含有量に比べ 2.5% と小さく、大部分は水溶性であった。K、Mg、P、N は全含有量の大部分が正味のク溶性であった。N、P、K の全含有量及び正味のク溶性は、混合動物排せつ物複合肥料に必要な最小量<sup>8)</sup>である 1%-N、1%-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.22%-P)、1%-K<sub>2</sub>O (0.42%-K) を満たしていた。

4h 以降の肥料回収物収率 (処理原水量に対する肥料回収物重量の比、g/L) は 41g/L であった。4h 以降の処理水中の元素重量に対する肥料回収物のク溶性として回収された元素重量の比を肥効成分収率とした。肥効成分収率は N、P、K それぞれ 79%、97%、87% であり、処理原水中の N、P、K の多くを回収することができた。N、K の肥効成分収率は、押方<sup>9)</sup>の養豚廃水を用いた回分式処理の反応後の濃度から計算した回収率 89%、81% と同程度であった。

ここで、経過時間 6h の肥料回収物の一部を 105℃ で絶乾させた場合における N の全含有量及び水溶性を求めた。水溶性の場合、絶乾試料の N 含有量と肥料回収物の dry ベースでの含有量 (肥料回収物の含水率より求めた) は 0.15% で一致し、105℃ で乾燥しても含有量に変化はなかった。一方、全含有量は絶乾状態で 0.3%、肥料回収物の dry ベースでの含有量は 3.3% と 105℃ で乾燥させることによって、N 含有量は大きく減少した。この肥料回収物の場合、正味のク溶性 N の全含有量に対する割合は 94% であった。このことから、回収物を 105℃ で乾燥させた場合に水溶性アンモニアは揮散せず、正味のク溶性の N が揮散していた

表 7. 実原水水質 (mg/L) .

	Na	K	Ca	Mg	P	N	Cl
全濃度	267	791	6	3,760	4,230	1,150	8,710
溶存態濃度	266	881	9	3,800	4,290	1,110	9,770

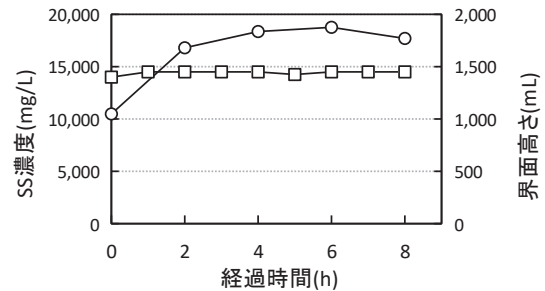


図 9. 実原水を用いた場合の SS 濃度及び引き抜き直前界面高さの経時変化 (○ : SS 濃度, □ : 界面高さ) .

ことが分かった。よって、3(2)で示した 105℃ での N の揮散は正味のク溶性 N の揮散であったと考えられた。

### 3.5 実廃水を用いた連続処理実験

#### 3.5.1 pH および処理水水質

表 7 に実原水水質を示す。模擬原水濃度と比べて K、Cl がそれぞれ約 100mg/L、4,000mg/L 小さくなっており、その他の元素は概ね一致していた。P/(N+K)、Mg/P はそれぞれ 1.33、1.13 であり、模擬原水の値とほとんど一致した。pH は 2.3 であり、模擬原水と比べて高かった。この理由として、原水作成のために一次処理水にリン酸を添加した際に発泡が見られたことから、原水中の炭酸イオンが CO<sub>2</sub> ガスに変換されたことが推察された。その時に水素イオンが消費されたために pH が模擬原水よりも高くなったと考えられた。また模擬原水と異なり SS が含まれており、SS 濃度は 718mg/L であった。

図 8 に反応槽内 pH 及び処理水 pH の経時変化を示す。反応槽内の pH は 10.50 で一定であった。処理水 pH の 0~4h では 10.28~10.24 であったが、6h 以降は 10.35 前後で概ね一定であった。この pH は模擬原水の場合の 10h の pH とほぼ同じ値であった。

図 9 に処理水の SS 濃度と沈殿物引き抜き直前の界面高さ (沈殿槽での体積で表示) の経時変化を示す。沈殿物引き抜き直前の界面高さは 1450mL で常に一定であった。なお、これは液面高さとも一致しており、常に SS を含んだ処理水が処理水受けに流出していた。処理水の SS 濃度は、0h では約 10,000mg/L で時間と共に増加し、4h 以降は約 17,000mg/L で一定であった。模擬原水に比べて沈殿物の沈降性が非常に低く、沈殿槽での固液分離が不十分だったため、処理水の SS 濃度が大きくなった。

表 8 に流入元素重量に対する流出元素重量の比を示す。

表 8. 実原水を用いた場合の流出元素重量/流入元素重量.

	Na	K	Ca	Mg	P	N	Cl
2h	1.01	0.83	0.98	0.66	0.69	0.88	1.10
4h	1.02	1.04	1.20	0.80	0.89	1.03	1.16
6h	1.05	1.10	1.13	0.85	0.90	0.99	1.10
8h	0.82	0.97	1.23	0.81	0.85	1.09	1.13

表 9. 実原水を用いた場合の4h以降の処理水及び沈殿物中の溶存態濃度/全濃度の平均.

	Na	K	Ca	Mg	P	N	Cl
処理水	0.82	0.31	0.87	0.02	0.003	0.08	1.14
沈殿物	0.96	0.24	0.94	0.01	0.002	0.07	1.08

Caについては、処理原水濃度が15mg/L以下と非常に小さいため比が1を超える場合もあった。Na、K、N、Clについては概ね1.0であり、物質収支が成り立っていたが、Mg、Pは1.0を下回っており物質収支が成り立っていなかった。その理由として、反応槽の底部に沈殿物が堆積したかもしれなかった。

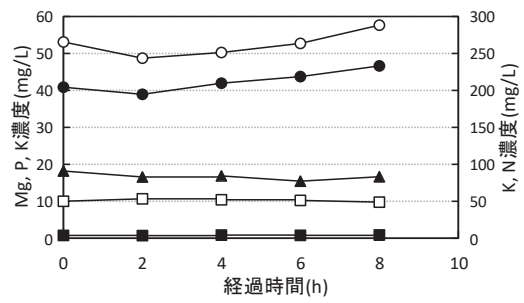
図10に処理水の溶存態濃度の経時変化を示す。N、P、Caは時間の経過によらずほぼ一定で、Mgも50~58mg/Lと概ね一定であった。Na、Clは概ね一定だが8hにどちらも減少し、Kは4h以降で時間とともにわずかに増加したが、4hと8hでの濃度増加は23mg/Lでわずかであった。模擬原水の場合と比較して、Mgの溶存態は2.3倍で、その他の元素は0.7~1.1で概ね一致した。N、P、K、Mgの処理水中全濃度の経時変化を図11に示す。処理水中のSS濃度が一定となる4h以降に全濃度も一定となり、処理水水質は概ね4h以降定常状態であったと言えた。

定常状態におけるP、Nの溶存態濃度はそれぞれ最大で11、84mg/Lであり、一律排水基準を満足していたが、P、Nの全濃度はそれぞれ最大で約3,300mg/L、約1,000mg/Lと非常に高く、排水基準を大幅に上回っていた。よって、水処理の観点から沈殿槽での沈降性を向上させて処理水中のSS濃度を低くすることが必要であることが分かった。表9に4h以降の処理水的全濃度に対する溶存態濃度の比の平均を示す。固形物を作らないと考えられるClのほぼ全量とNa、Caの大部分は処理水中に溶存態で存在していた。模擬原水と比べてSS濃度が極めて大きいため、P、Mgに加えて模擬原水の場合はほとんど溶存態で存在していたN、Kについても、処理水中にSS成分として存在していた。

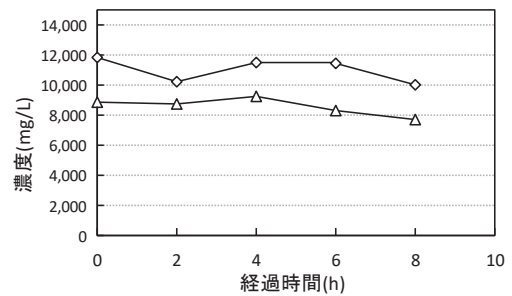
以上より水環境保全の観点から、連続処理装置を使った実原水の処理を行うにあたって、処理水へのSS混入を抑えるために沈降性の良い条件を検討する必要がある。

### 3.5.2 沈殿物

図12に含水率から計算で求めた沈殿物中の固形物濃度の経時変化を示す。4h以降、固形物濃度は一定となり、4~8hの平均は4.4%であった。模擬原水を用いた実験に比



a) 低濃度元素



b) 高濃度元素

図10. 実原水を用いた場合の処理水の溶存態濃度経時変化 (○: Mg, □: P, ●: K, ▲: N, △: Na, ◇: Cl, ■: Ca) .

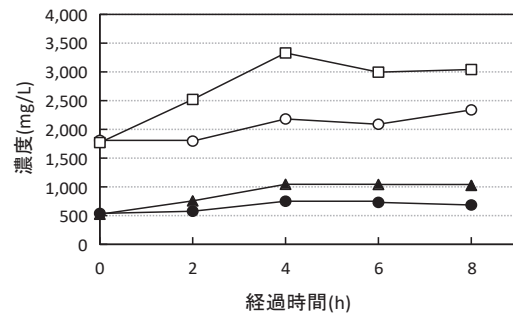


図11. 実原水を用いた場合の処理水全濃度の経時変化 (○: Mg, □: P, ●: K, ▲: N) .

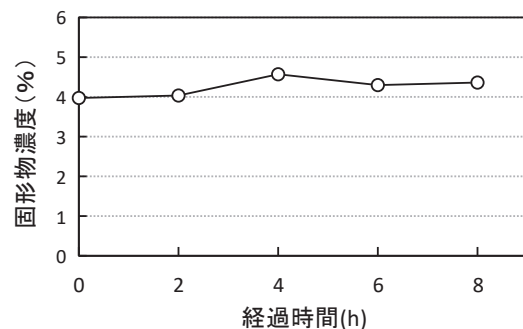


図12. 実原水を用いた場合の沈殿物中の固形物濃度.

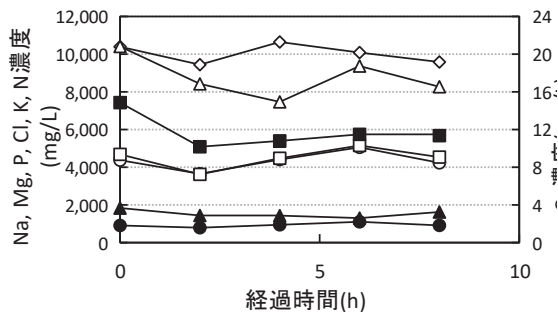


図 13. 実原水を用いた場合の沈殿物中の全濃度の経時変化 (○ : Mg, □ : P, ● : K, ▲ : N, △ : Na, ◇ : Cl, ■ : Ca) .

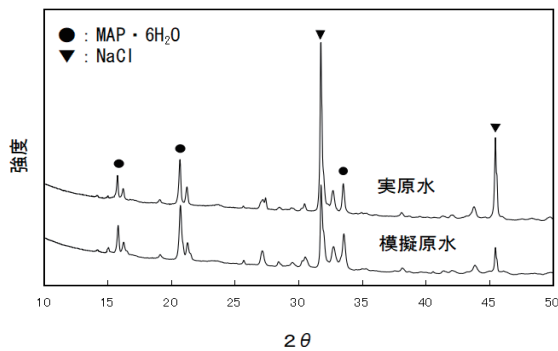


図 14. 模擬原水及び実原水の実験で得られた肥料回収物の XRD 分析結果.

べて約 1.3 ポイント低く、これは実原水の場合は沈殿槽での沈降性が悪いためであった。

図 13 に沈殿物中の全濃度の経時変化を示すが、4h 以降で全ての濃度がほぼ一定となった。模擬原水の場合と比較して、Mg、P、K、N の全濃度は 0.6~0.8 倍であった。この違いは、実原水実験の固形物濃度は模擬原水実験に比べて小さいため、特に沈殿物として回収される Mg、P、K、N の全濃度が小さくなったと考えられた。沈殿物中の溶存態濃度も 4h 以降は一定であった。よって、実原水の場合も、処理水質、沈殿物性状ともに 4h 以降で定常状態であったと言えた。

表 9 に 4h 以降の沈殿物中の全濃度に対する溶存態濃度比の平均も示す。模擬原水と同様に、Mg 及び P のほぼ全量と、K、N の大部分は固形物として存在していた。しかし、Na、Cl はほとんど溶存態として存在していた。表 10 に 4h 以降の肥料回収物の平均全含有量及び正味のク溶性を示す。なお、実原水の場合も、全含有量とク溶性はほぼ一致した。本実験で得られた肥料回収物の含水率は 35%~40% であり、模擬原水を用いた実験とほとんど一致していた。Na、Cl の正味のク溶性は全含有量に比べそれぞれ 3.1%、0.9% と小さく、大部分は水溶性であった。K、Mg、P、N は全含有量の大部分が正味のク溶性であった。模擬原水を用いた実験と比較して、Cl の正味のク溶性は半分

表 10. 実原水を用いた場合の 4h 以降の肥料回収物の平均全含有量及び正味のク溶性 (%) .

	Na	K	Ca	Mg	P	N	Cl
全含有量	12.6	1.7	0.026	7.9	9.1	1.6	12.8
正味ク溶性	3.1	1.6	0.014	7.5	8.9	1.6	0.9

表 11. P のモル含有量に対する MAP、MPP の比及び MAP、MPP を形成していない P に対する Mg の比.

	MAP	MPP	合計	Mgx(P04)y の組成比
模擬原水 10h	0.46	0.13	0.59	0.58
実現水 8h	0.39	0.15	0.53	1.27

以下となっていたが、その他の元素については概ね一致した。N、P、K の全含有量及び正味のク溶性は、混合動物排せつ物複合肥料に必要な最小量<sup>8)</sup>を満たしていた。以上より、実原水を用いた実験においても、得られた沈殿物は肥料としての活用が可能であると言えた。

肥料回収物収率は 37g/L であり、模擬原水の場合の 41g/L と比べると約 10% 低かった。その理由は、実原水の沈殿物の固形物濃度が模擬原水の場合よりも小さかったことに加えて、SS を含んだ処理水が流出していたためである。ク溶性としての肥効成分収率は N、P、K それぞれ 46%、75%、82% であり、模擬原水の場合と比べると N、P、K の収率はそれぞれ 33、22、5 ポイント低かった。これは実原水の方が肥料回収物収率が低いことに加えて、ク溶性 (=全含有量) が、模擬原水実験に比べて実原水実験のほうが低かったことが原因だと考えられた。

資源回収の観点から、以上の肥料回収物収率をさらに改善するために、実原水の処理における沈降性の良い条件を検討する必要がある。

### 3.6 肥料回収物の MAP、MPP について

図 14 に模擬原水を用いた実験における 10h 及び実原水を用いた実験における 8h の風乾した肥料回収物の XRD 分析結果を示す。どちらの試料も MAP · 6H<sub>2</sub>O 及び NaCl のピークが検出されたが、MPP や Mg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のピークは検出されなかった。また、模擬原水試料に比べ実原水試料のほうが Na の全含有量が大きいことから、NaCl の強度が強検出された。

また、表 10 に示した正味のク溶性含有量から、正味のク溶性分に対する P に対する MAP、MPP の割合を推定した結果を表 11 に示す。MAP、MPP 1 モルに対して P、K、N をそれぞれ 1 モルずつ含むことから、MAP のモル含有量を N のモル含有量と等しいとし、MPP のモル含有量を K のモル含有量と等しいと仮定して、P のモル含有量に対する MAP、MPP の比として割合を推定した。その結果、模擬原水で MAP は 0.46、MPP は 0.13 であり、実原水で MAP は 0.39、MPP は 0.15 だった。MAP、MPP の合計では、模擬原水の場合は



約60%を示したのに対し、実原水では53%と低い値となったが50%以上のMAP、MPPを生成させることができた。また、模擬原水、実原水のどちらもMAPに対してMPPの生成量がとても小さかった。その理由として、MPPに比べてMAPの方が結晶化しやすいからであると考えられた。

MAP、MPPを形成していないPに対するMgの比の結果も表11に示す。この比を $Mg_x(PO_4)_y$ の組成比とした。MAP、MPPを形成していないMgのモル含有量は、MAP、MPP1モル中に含まれていることから、Mgのモル含有量からMAP、MPPのモル含有量を除いて求めた。その結果、MAP、MPP以外に生成された肥料回収物の組成比は模擬原水と実原水で異なっており、実原水の結果はpH8.5~9.5での実廃水を用いた回分式回収実験で報告された値(1.47)<sup>4)</sup>と同程度であった。

### 3.7 処理水溶存態濃度予測について

押方の計算方法<sup>6)</sup>に従い、模擬原水、実原水の溶存態濃度と処理水pHから処理水中溶存態濃度を求め、実測値と計算値を比較した結果を図-15に示す。図中の実線は実測値に対して予測値が1倍、点線は実測値に対して予測値が2倍、一点鎖線は実測値に対して予測値が1/2倍の範囲を表す。用いたデータは模擬原水では10h、実原水では8hとした。その結果、模擬原水の計算値は全ての元素において予測値/実測値の値が1/2~2倍の範囲に入っており、連続式実験においても押方の予測式が適用できることが分かった。しかし実原水の場合、実測値は全ての元素が予測範囲内に入っておらず、Pは計算値より大きく、N、K、Mgは計算値より小さくなることが分かった。よって、実原水を用いた場合の処理水溶存態濃度予測のためには押方の方法を修正する必要があると言えた。

## 4. まとめ

本研究では養豚廃水から連続的に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、模擬原水及び実原水を用いて連続処理実験を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 処理水水質については、実原水の場合は処理水にSSを多く含むためN、Pともに排水基準を大幅に超過した。模擬原水の場合は、Nは排水基準を満足した。
- (2) 実原水の場合の沈殿物中の固形物濃度は4.4%であり、模擬原水の場合よりも1.3ポイント低かった。
- (3) 実原水の肥料回収物収率は37g/Lであり、模擬原水より10%程度低かった。実原水の場合、ク溶性としての肥効成分収率はN、P、Kそれぞれ46%、75%、82%であった。模擬原水の場合と比較して5~33ポイント低かった。
- (4) 肥料回収物の肥効成分含有量は、模擬原水・実原水共に同程度であり、混合動物排せつ物複合肥料に必要な最小量を満足した。

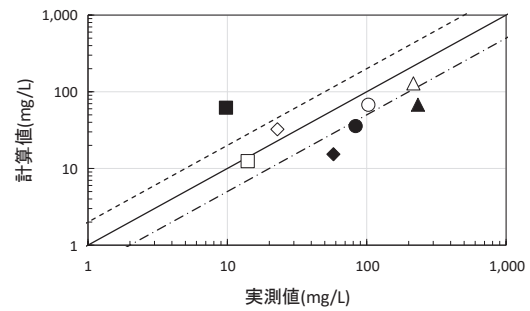


図15. 残存濃度予測式にの計算値と実測値の比較 (○: 模擬原水N, □: 模擬原水P, △: 模擬原水K, ◇: 模擬原水Mg, ●: 実原水N, ■: 実原水P, ▲: 実原水K, ◆: 実原水Mg 点線: 2倍, 実線: 1倍, 一点鎖線: 0.5倍)。

(5) 肥料回収物の乾燥温度は、Nの揮散が少ない40℃以下が適当であることが分かった。

今後の課題として、実原水を用いた場合の処理水水質、肥料回収物収率、肥効成分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反応条件、攪拌条件等を検討する必要がある。

## 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学生の光岡大樹君の協力を得た。

## 参考文献

- 1) 富栄養化対策(発生源対応)、国立環境研究所ホームページ <http://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=105> (閲覧日 2024.4.22)
- 2) 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](https://www.maff.go.jp/j/seisan/sien/sizai/s_hiryo/attach/pdf/HiryouMegujiR5-5b.pdf) (閲覧日 2024.4.22)
- 3) 土手裕、関戸知雄: 晶析法を用いた養豚廃水中の窒素・リン・カリウムの同時回収、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol. 28、pp. 152-159、2017.
- 4) 土手裕、関戸知雄: 窒素・リン・カリウムの同時回収における養豚廃水水質の影響と回収物組成、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol. 29、pp. 250-256、2018.
- 5) G. Yukun, L. Benliang, C. Huaxiang, and Y. Penggang: An experimental study on the recovery of potassium (K) and phosphorous (P) from synthetic urine by crystallization of magnesium potassium phosphate, Chemical Engineering Journal, Vol. 337, 1, pp. 19-29, 2018.
- 6) 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.
- 7) 土手裕、関戸知雄: 豚ふん堆肥炭化物の養豚廃水生物処理阻害の評価、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol. 29、pp. 184-190、2018.
- 8) 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)