



養豚廃水中の窒素・リン・カリウムの同時回収

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 土手, 裕, 橋本, 文亮, 関戸, 知雄, Hashimoto, Bunsuke メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5863

養豚廃水中の窒素・リン・カリウムの同時回収

土手 裕^{a)}・橋本 文亮^{b)}・関戸 知雄^{c)}

Simultaneous Recovery of Ammonium, Phosphorus and Potassium From Swine Wastewater

Yutaka DOTE, Bunsuke HASHIMOTO, Tomoo SEKITO

Abstract

S In order to recover ammonium, phosphate and potassium from swine wastewater as magnesium phosphates, the optimal condition was investigated using synthetic swine wastewater, and under the optimal condition, recovery experiment was performed using actual swine wastewater obtained from an outflow of a septic tank. The optimal condition to recover ammonia, phosphate and potassium simultaneously was found to be a pH of 8.0, P/(N+K) of 1.5, and Mg/P of 1.5. This optimal conditions were applied to the actual swine wastewater, and NH₄-N, K, and P were recovered at high recovery rates of 95%, 85%, and 90%, respectively.

Keywords: Phosphate, Ammonium, Potassium, Swine wastewater, Crystallization

1. はじめに

畜産事業所から公共用水域に排出される排水には窒素、リン、カリウム等の栄養塩類が豊富に含まれている^{1,2)}。閉鎖性水域への栄養塩類の多量の排出は富栄養化に寄与することが知られており、環境省の定める水質汚濁防止法によって一律排水基準が設定されている。しかし、畜産事業所では直ちに一律排水基準を達成することが困難であるとされ、暫定排出基準が設けられている。水質汚濁防止法の生活環境項目においては、閉鎖性水域に対して窒素・リン含有量の暫定排出基準（窒素 170mg/L、リン 25mg/L）が定められており、平成 25 年 10 月 1 日以降、養豚事業所に対しては暫定排出基準が延長されたが、それ以外の畜産事業所は一律排水基準（窒素 120mg/L、リン 16mg/L）に移行した⁴⁾。一方、同法の健康項目「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物」についても、養豚事業所では暫定排出基準（700mg/L）が定められているが、豚房を有していない畜産事業所に対しては一律排水基準（100mg/L）が適用されている⁵⁾。過去に平成 22 年、25 年と同法が改正され規制が強化されていることから、平成 28 年に法改正が行われ、暫定排出基準を引き下げられる可能性があり、さらには将来的に一律排水基準が適用されることが考えられる。以上のことから、養豚事業所では厳しくなる窒素類やリンの排出基準への技術的な対応が重大な課題となっている。

一方で、窒素・リン・カリウムは化学肥料や農薬及び食品添加物等として広く用いられている。特に、世界人口の増加に伴い食料増産が見込まれるため、肥料原料としての窒素・リン・カリウム需要量は今後ますます増加すると考えられる。窒素肥料は大気中の窒素を原料としていることから供給に問題はない。しかし、リン・カリウム肥料については原材料がリン・カリウム鉱石であり、日本国内では肥料に用いる鉱物資源が無いために、その全量を海外からの輸入に依存している⁶⁾。近年では、良質なリン鉱石の枯渇が懸念されており、産出国の一部では関税を引き上げ、国外への輸出を制限する動きが見られている⁷⁾。予想される肥料原材料の流通量減少や流通価格高騰に備えるためには、国内で消費した窒素、リン、カリウム等の栄養塩類の回収や再利用を積極的に推進し、持続可能な資源循環システムを早急に構築する必要がある。

排水から窒素、リンを回収する技術として、MAP 法がある。MAP（リン酸マグネシウムアンモニウム、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）はリン酸態リン、アンモニア態窒素、マグネシウムから成る結晶性物質であり、MAP 法は水溶液の pH を調節することで MAP 結晶を生成し回収する技術である⁸⁾。また、カリウムを回収する方法として MPP 法がある。MPP（リン酸マグネシウムカリウム、 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）はリン、マグネシウム、カリウムを含有する結晶性物質である⁹⁾。これらの結晶性物質を同時に生成させる事で窒素、リン、カリウムの同時回収が可能であると考えられる。カリウムを吸着で回収しリンと窒素を MAP 法で回収している事例はあるが¹⁰⁾、窒素・リン・カリウムを晶析法により同時に回収する技術についての報告は少な

a) 社会環境システム工学科教授

b) 土木環境工学科学部生

c) 社会環境システム工学科准教授

い。MAPとMPPでは反応に適したpHが異なる事がわかっており、MAPではpH8.3¹¹⁾、MPPではpH10~11.5¹²⁾と報告されているが、MAPとMPPの両方を反応させ同時に結晶化させるために最適なpH、各薬剤の添加量といった基礎的知見は全く無い。また、MAPとMPPはそれぞれアンモニア態窒素、もしくはカリウムとリン酸態リンが同じモル比で反応して生成されるが、養豚廃水中に含まれる水溶性の窒素、リン、カリウムのモル濃度はリン酸態リン<アンモニア態窒素<カリウムの順に高くあるため^{1,2,3)}、廃水中に含まれるリン以上の窒素とカリウムは回収ができない。

そこで本研究では、養豚廃水一次処理水に塩化マグネシウムとリン酸、pH調整剤を加え、窒素、リン、カリウムをリン酸マグネシウム塩として同時回収する技術を開発するための基礎的知見を得ることを目的とする。そのために模擬廃水を用いて、薬剤の添加割合および、pHが窒素・リン・カリウムの回収率に与える影響を検討した。さらに、養豚廃水一次処理水を用いて回収実験を行った。

2. 実験方法

2.1 模擬廃水を用いた回収実験

窒素・リン・カリウムを同時回収するために最適条件を調査する目的で、模擬廃水を用いた回収実験を行った。模擬廃水は1.46Mリン酸、MgCl₂・6H₂O、KCl(無水)、NH₄Clにより作成した。模擬廃水中のK、NH₄-Nの濃度は、どちらも60mMとした。模擬廃水100mLを200mLのビーカーに加え、自動滴定機(Metrohm社、STAT Titrimo)でpHを一定に保ちながらスターラーで6時間攪拌した。pH調整には5MのNaOHを用いた。攪拌終了後の溶液を2000Gで5分間遠心分離後、上澄水を0.45μmのメンブランフィルターでろ過して水質分析用の試料を得た。

2.2 養豚廃水を用いた回収実験

本実験では、宮崎市内の養豚農家から得られた養豚廃水一次処理水を1μmのメンブランフィルターで吸引ろ過した。得られたろ液の水質を表1に示す。このろ液に1.46Mリン酸、1M塩化マグネシウム溶液を順に加えて、混合液のP、NH₄-N、K、Mgを所定の濃度に調整した。この混合液100mLを200mLのビーカーに加え、模擬廃水と同様に実験を行った。

2.3 分析方法

模擬廃水および養豚廃水の水質の分析項目はNH₄-N、P(模擬廃水)、PO₄-P(養豚廃水)、K、Mg、とし、NH₄-N

表1 養豚廃水一次処理水の水質(pH以外 mM)

pH	NH ₄ -N	K	P	Mg
8.22	95	25	1.4	0.9

はインドフェノール青吸光度法、PはICP-AES(SHIMADZU、ICPS-8100)、PO₄-Pはイオンクロマトグラフィ(DIONEX、ICS-1100、AG4A、Na₂CO₃:1.8mM、NaHCO₃:1.7mM、1.5mL/分)、K、Mg、はフレーム原子吸光度法(日立、Z-2000)により分析した。

3. 結果と考察

3.1 回収率に対するpH及び、P/(N+K)比の影響

N、P、K、Mg回収率に対するpH及び、P/(N+K)比の影響を検討するために、模擬廃水を用いて回収実験を行った。N=P=60mM、Mg/Pモル比1の条件で得られた結果を図1に示す。回収率は、用いた溶液と反応後のろ液の濃度の差から求めた。

NH₄-Nの回収率はpHが7.5のとき、P/(N+K)=1で95%、P/(N+K)=2で92%であった。pHの増加に伴う回収率の変化は僅かであり、変化の規則性は認められなかったが、どちらもpH12.5で最小の回収率を示し、P/(N+K)=1で63%、P/(N+K)=2で85%であった。また、P/(N+K)=1と2では、P/(N+K)=2の方が回収率は高かった。

Kの回収率はpHが7.5のとき、P/(N+K)=1で37%、P/(N+K)=2で60%であった。pHの増加に伴い回収率は増加し、pH12で最大となりP/(N+K)=1で69%、P/(N+K)=2で99%であった。また、P/(N+K)=1と2では、P/(N+K)=2の方が回収率は高かった。

Pの回収率はpHが7.5のときP/(N+K)=1で86%、P/(N+K)=2で89%であった。pHの増加に伴う回収率の変化に規則性は認められず、P/(N+K)=1と2では、P/(N+K)=1の方が回収率は高かった。

Mgの回収率は全ての条件において99~100%であり、pH及びP/(N+K)の影響は認められなかった。

以上より、pHが高い方がKの回収に関して有利であるが、公共用水域に排出される水はpH5.8~8.6でなければならないことや、一次処理後は生物処理されることからpHを高く制御することは好ましくない。これらのことからpHの最適条件は8.0とした。

一方、P/(N+K)を高くするとKの回収率は増加したが、Pの回収率は低下した。これはPの残存濃度が増えることを意味する。しかし、P濃度は排水基準を満たす必要があるため、P残存濃度が低くなるように制御しなければならない。また、Kは資源の枯渇の懸念がPほど深刻ではないことから、P/(N+K)を1~2の範囲で以降の実験を行った。

3.2 回収率に対するP/(N+K)比及び、Mg/P比の影響

N、P、K、Mg回収率に対するMg/P比及び、P/(N+K)比の影響を検討するために、N=P=60mM、pH8.0の条件で模擬廃水を用いて回収実験を行った。結果を図2に示す。NH₄-Nの回収率はP/(N+K)の増加に伴い僅かに減少した。最小値はP/(N+K)=2、Mg/P=1の条件で89%、最大値は

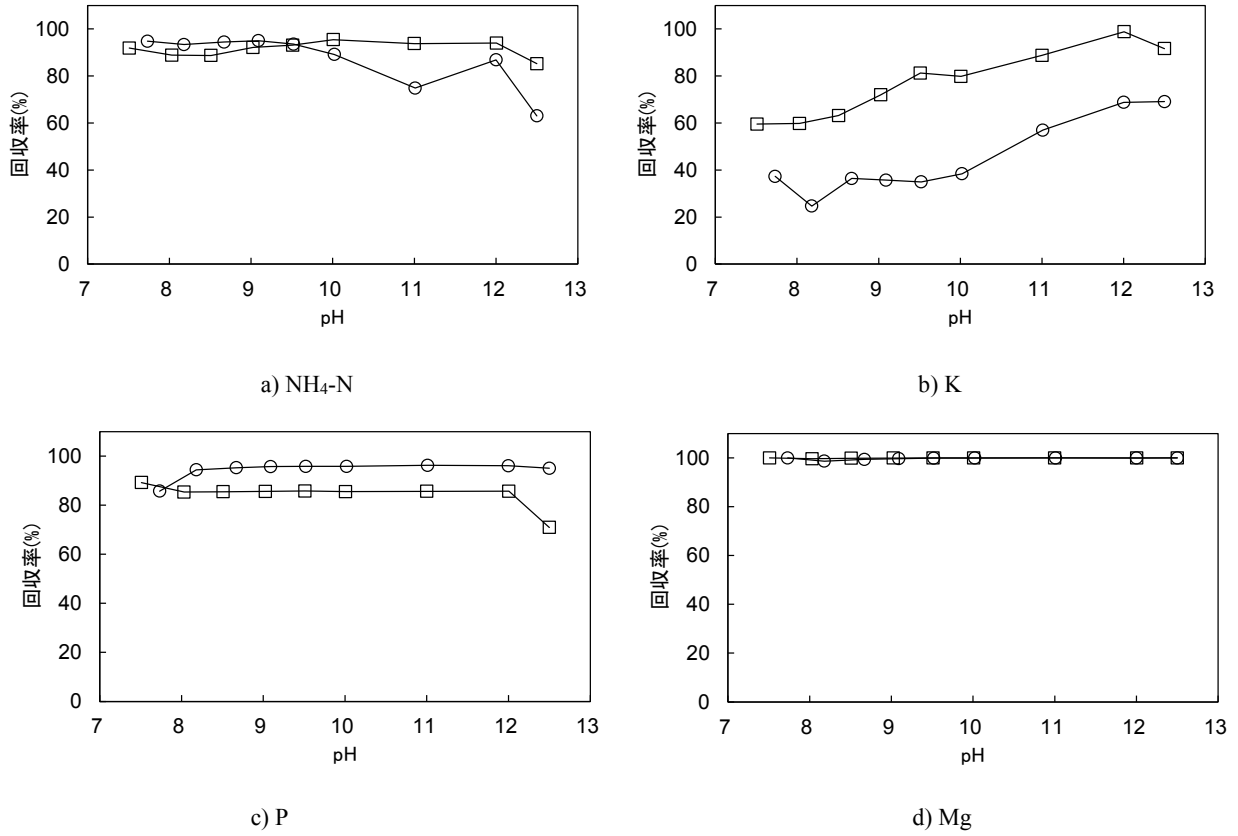


図1 模擬廃水を用いた場合の回収率に対するpH及びP/(N+K)比の影響(N=K=60mM, Mg/P=1, ○:P/(N+K)=1, □:P/(N+K)=2)

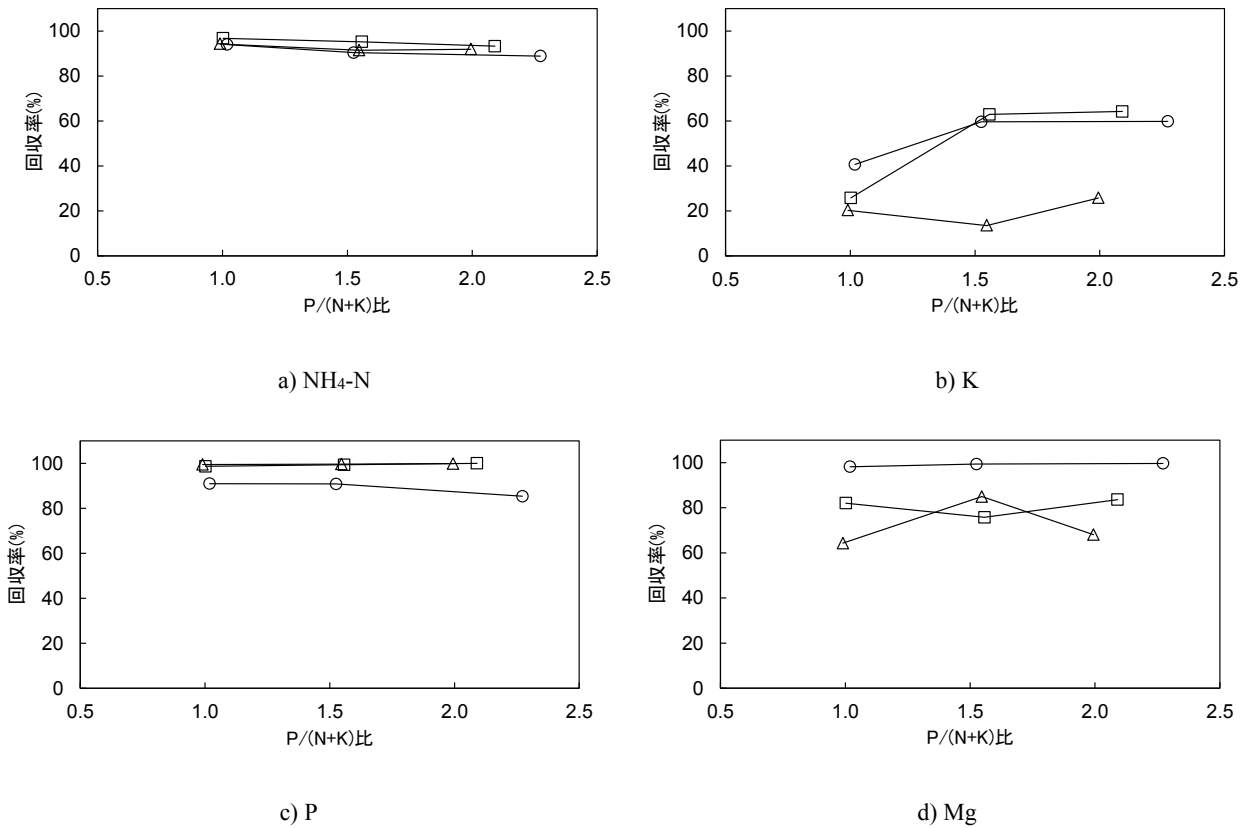


図2 模擬廃水を用いた場合の回収率に対するMg/P比及びP/(N+K)比の影響(N=K=60mM, pH=8.0, ○:Mg/P=1, □:Mg/P=1.5, △:Mg/P=2)

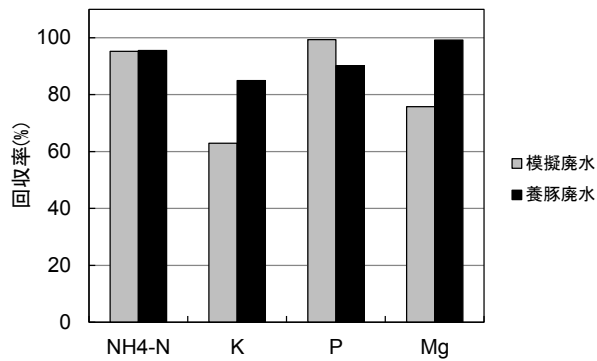


図3 模擬廃水と養豚廃水の回収率の比較

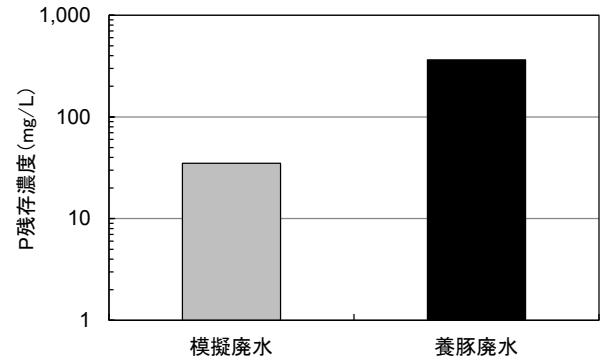


図4 模擬廃水と養豚廃水のP残存濃度の比較

P/(N+K)=1、Mg/P=1.5の条件で97%であった。回収率の平均値はMg/P=1<2<1.5の順に高く、それぞれ91、93、95%であった。

Kの回収率はP/(N+K)が1のとき、Mg/P=1で41%、Mg/P=1.5で26%、Mg/P=2で20%であった。Mg/P=1と2の条件においては、P/(N+K)の増加に伴い回収率は増加した。そして、P/(N+K)=1.5以上でほぼ安定化した。P/(N+K)=2のとき、Mg/P=1で60%、Mg/P=1.5で64%の回収率が得られた。Mg/P=2の条件においては不規則な変化が見られ、P/(N+K)=1.5、2でそれぞれ13%、26%であった。回収率はMg/P=2<1.5<1の順に高かった。

Pの回収率はP/(N+K)の影響が小さく、回収率の平均値はMg/P=1で89%、Mg/P=1.5で99%、Mg/P=2で100%であった。

Mgの回収率はMg/P=1と1.5のとき、P/(N+K)の影響は小さく、Mg/P=2のときに不規則な変化が見られた。Mg/Pが増加するに伴い回収率は低下し、Mg/P=1のとき99%、Mg/P=1.5のとき80%、Mg/P=2のとき60%であった。P/(N+K)=1.5、Mg/P=2の条件でMg回収率が向上した理由は定かではないが、KとMgの回収率において他の条件と異なる傾向を示したことから、リン酸マグネシウム（化学式:Mg₃(PO₄)₂）が沈殿したのではないかと考えられた。

3.3 養豚廃水を用いたリン酸マグネシウム塩回収実験

これまでの実験で得られた知見より、養豚廃水一次処理水を対象としてリン酸マグネシウム塩回収実験を行った。pH8.0、P/(N+K)=1.5、Mg/P=1.5の条件で得られた回収率と、同じ条件の模擬廃水の回収率を比較したものを図3に示し、P残存濃度を比較したものを図4に示す。NH₄-Nの回収率はともに95%であり模擬廃水と養豚廃水による違いは認められなかった。しかしK、P、Mgの回収率は模擬廃水と養豚廃水で異なる結果が得られた。KとMgにおいては模擬廃水より養豚廃水の方が高い回収率を示し、模擬廃水のKとMgの回収率はそれぞれ63%、76%であったのに対し、養豚廃水ではそれぞれ85%、99%であった。Pにおいては模擬廃水より養豚廃水の方が低い回収率を示し、模擬廃水でP回収率は99%であったのに対し、養豚廃水では90%で

あった。P残存濃度は模擬廃水で35mg/L、養豚廃水で363mg/Lであった。

模擬廃水と養豚廃水での回収実験においてP回収率とP残存濃度に差が生じた要因としてMg回収率の違いが考えられる。MAPとMPPはともにPとMgが同じモル比で反応する結晶性物質である。そのためMg回収率が99%に達した養豚廃水の液中ではMgが不足していたと考えられる。Mgが不足した要因としてはMg(OH)₂やMg₃(PO₄)₂が沈殿した可能性が考えられる。閉鎖性水域へ放流する水について、養豚事業所に課せられる暫定排水基準は25mg/Lであり、本実験ではこの値を大きく超える結果となってしまった。しかし、養豚廃水からの回収実験で得られた回収固形物を分析し、Mgが不足するに至った原因を究明・解決することや、Mg添加割合を更に増やすことでP残留濃度は改善されるものと考えられる。

4. おわりに

研究は養豚廃水一次処理水中に多量の窒素、リン、カリウムが含まれていることに着目し、これらの成分をリン酸マグネシウム塩として回収するための基礎的知見を得ることを目的とした。そのために模擬廃水からの回収実験より最適条件を決定して、その条件を用いた養豚廃水からの回収実験で得られた回収率を検討した。得られた結果を以下に示す。

本研究では、リン酸およびマグネシウム溶液を用いて焼却飛灰中の鉛とセシウムを同時に不溶化するための基礎的知見を得ることを目的とした。得られた結果を以下に示す。

- (1) pHの上昇に伴ってK回収率は増加しpH12のとき回収率は最大となった。さらに、P/(N+K)の増加に伴いK回収率は増加し、P/(N+K)=1.5以上で一定となった。pHとP/(N+K)の変化ではNH₄-N、P、Mgの回収率に大きく影響することはなかった。
- (2) Mg/Pの増加に伴い、P回収率は増加するが、K及びMg回収率は減少する。P回収率はMg/P=1.5以上で99%以上となり安定化した。なお、NH₄-NはP及び

Mgの添加割合による回収率の変化は認められなかった。

- (3) 窒素、リン、カリウムの同時回収を目的とした回収実験の最適条件はpH8.0、P/(N+K)=1.5、Mg/P=1.5とし、この条件を用いた模擬廃水での回収実験ではNH₄-N:95%、K:63%、P:99%、Mg:76%の回収率が得られた。
- (4) 最適条件を養豚廃水一次処理水に適用して回収実験を行った結果、得られた回収率はNH₄-N:95%、K:85%、P:90%、Mg:99%であった。しかし、回収実験後のP残存濃度は363mg/Lであり、暫定排出基準の25mg/Lを超過していた。
- (5) MgがMAPやMPP以外の反応をしていると考えられ、その反応を抑制する、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可能性がある。

以上より、養豚廃水一次処理水中の窒素、リン、カリウムを同時回収するためにリン酸マグネシウム塩を沈殿させる手法は、高い回収率を示し、有用な回収技術であると考えられる。

参考文献

- 1)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, 養豚排水の活性汚泥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.
- 2)白岩佑美子, 中村茂和, 杉山典, 静岡県内における養豚排水の水質特性, 静岡畜産技術研究所 中小家畜研究センター研究報告, Vol. 6, pp. 38-42, 2013.
- 3) 田中恒夫, 宮本豊尚, 電解晶析法による畜産排水からのリンとカリウムの同時回収, 土木学会論文集 G(環境), Vol. 69, No. 1, pp. 1-9, 2013.
- 4)環境省, 海域の窒素・りんに係る暫定排水基準, <http://www.env.go.jp/press/files/jp/22168.pdf>, (2014年5月23日閲覧)
- 5)環境省, ほう素, ふっ素及び硝酸性窒素等に係る暫定排水基準, <http://www.env.go.jp/press/files/jp/22440.pdf> (2014年5月23日閲覧)
- 6)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/seisan/sien/sizai/s_hiryo/senryaku_kaigi/pdf/ronten.pdf (2014年10月1日閲覧)
- 7)Webeck, E. Matsubae, K. Nakajima, K. Nansai, K. Nagasaka, T. Analysis of phosphorus dependency in Asia, 社会技術研究論文集, Vol. 11, pp. 119-126, 2014.
- 8)鈴木一好, 豚舎汚水からのリンの除去回収とその利用, 第26回土・水研究会資料, pp. 49-56, 2009.
- 9)永谷巖, 後藤藤太郎, カリウム固定条件の基礎的検討, 東京工業試験所報告, Vol. 70, No. 11, pp. 437-442, 1975.
- 10)日置雅之, 畜産排水からの窒素・リン・カリウム回収技術の開発, 畜産技術, No. 697, pp. 17-21, 2013.
- 11)川村英輔, 田辺眞, 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, 日本養豚学会誌, Vol. 48, No. 2, pp. 58-67, 2011.
- 12)井上誠一, 林邦一, 田村稔, リン酸塩による海水カリウムの回収, 工業科学雑誌, Vol. 68, No. 11, pp. 2278-2279, 1965.