

MAP 反応を用いた豚舎排水中のリン除去・回収技術に関する研究

脇本 亘¹⁾・大林康信²⁾・浅岡丈楽・埴和靖俊・笠井勝美¹⁾

1) 茨城県農林水産部畜産課 2) 茨城県県央農林事務所

Study on phosphorus removal and recycle technology in swine wasted water using MAP reaction

Wataru WAKIMOTO, Yasunobu OBAYASHI, Jyouraku ASAOKA, Yasutoshi HAGA and Katsumi KASAI

要 約

畜産センター養豚研究所の施設内にリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 反応槽を設置し、活性汚泥処理の前処理としてのリン除去・回収方法について検討を行った。MAP 反応槽への最適な流入水の検討として、スクリーンを通過しただけの一次処理水を使用することにより、曝気量の調整によりある程度排水の pH をコントロールできた。リン酸態リン除去率についても、一次処理水を用いることで、固液分離液を用いた場合よりも高く推移することを確認した。また、ラボスケールの検証では、活性汚泥処理前に MAP 反応処理を組み込むと最終処理水中のリン酸態リン濃度が低く推移する可能性が示唆された。

キーワード : MAP 反応 リン除去・回収 リン酸態リン濃度

緒 言

茨城県は、養豚算出額全国第 6 位 (平成 30 年度) と養豚業が非常に盛んな地域であり、県内では約 55 万頭の豚が飼育されている。しかし、その約半数は霞ヶ浦流域で集中的に飼育されており、そこから排出される豚舎排水は霞ヶ浦の水質汚濁の原因の一つであるとされている。この状況を受け、茨城県では霞ヶ浦流域内の全事業所について、「茨城県霞ヶ浦水質保全条例」により排水中の全窒素・全リン濃度に厳しい河川放流基準を定めており、この基準値を順守しなければ河川放流ができない。この規制は、霞ヶ浦流域の養豚場にも適用されているが、都市下水と比較して全窒素・全リン濃度の高い養豚排水では、本条例の基準値を従来の浄化方法だけでクリアするには多大な労力とコストがかかる。そのため、現状、流域内の養豚農家は河川放流が困難な状況となっており、浄化処理を行った豚舎排水については、農地還元や蒸発散処理を行っている例がほとんどである。しかし、過剰施肥による環境負荷が懸念される昨今、豚舎排水処理の分野において、新たな浄化処理技術の開発が必要不可欠である。

リンの浄化処理については、工業排水処理の分野において、リン酸マグネシウムアンモニウム (Magnesium Ammonium Phosphorus : MAP) 反応 ($\text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$

$+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) と呼ばれる反応を利用して、排水中のリン除去、回収を行う技術が利用されてきている。鈴木ら¹⁾の研究でも示されている通り、この反応は、排水の pH を 8.0~9.0 の弱アルカリ性にすることで、排水中に含まれるリン酸を MAP 結晶と呼ばれる結晶として析出させ、それらを回収することでリン除去を行うというものである。この反応は、豚舎排水処理の分野においても鈴木ら²⁾を中心に研究成果が公表されており、当センターにおいても、須藤ら³⁾が県内養豚農家に設置された MAP 反応装置を用いた研究成果を報告している。しかし、養豚排水は季節によって水量・水質の変動が大きいほか、農家ごとに豚舎数や豚舎構造が大きく異なることから、未だ実用化は叶っていない。よって、今後、既往の知見を基に処理施設の構造や水質の異なる養豚排水への導入事例を増やし、知見を深めていく必要がある。

そこで、本研究では、茨城県畜産センター養豚研究所内に MAP 反応槽を設置し、豚舎排水処理に MAP 反応を導入した際の最適な運転方法およびリンの除去・回収量について検討を行った。

材 料

1 MAP 反応槽

養豚研究所の豚舎排水処理施設に併設する形で MAP 反応槽を設置し、活性汚泥処理の前処理としてリンの除去・回収に関する試験を行った。

MAP 反応槽は、全容積 2.5 m³ (幅 2.5m×長さ 1.0m×深さ 1.0m)、有効容積 1.62m³ (有効深度 0.65m) としたステンレス製の槽 (グリーン&ウォーター株式会社、東京) とし、MAP 結晶を析出させる回収部材として板状アルミパンチング材 (90×45 cm) を 10 枚浸漬した (図 1)。

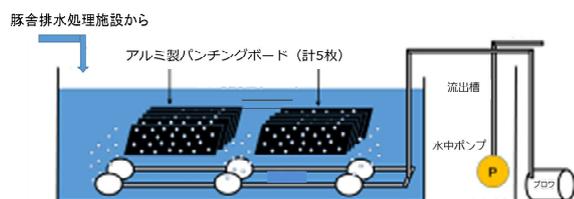


図 1 MAP 反応槽の構造

2 処理対象排水

処理対象排水は、豚舎から排出された原尿をスクリーンにかけた後、高分子凝集剤を添加し、ベルトプレス式固液分離機で処理した固液分離液 (図 2) と、スクリーンを通過しただけの一次処理水とした (図 3)。MAP 反応槽の滞留時間は 6 時間とし、曝気強度は pH の変動に応じて 30~45 m³/m³・時の間で調整した。

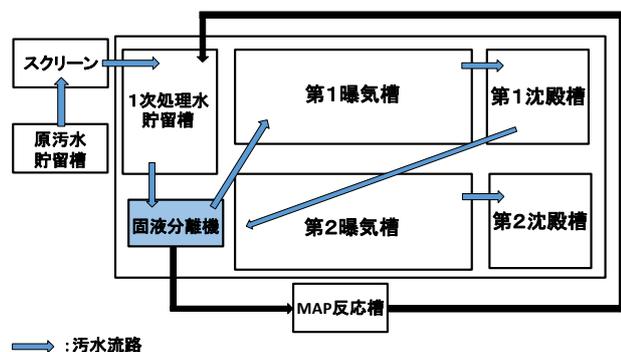


図 2 固液分離液の処理フロー

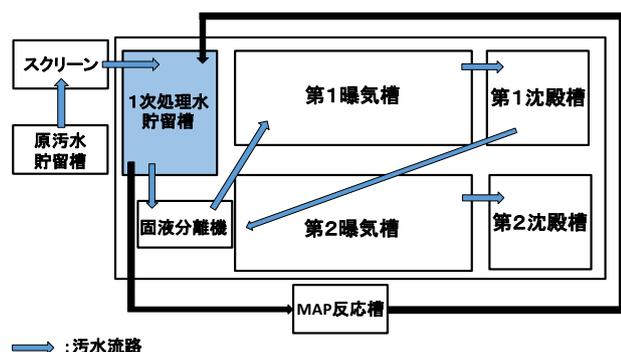


図 3 一次処理水の処理フロー

3 MAP 結晶等の回収

MAP 結晶回収部材で回収した付着物については、MAP 反応槽から引き揚げて 3 日以上自然乾燥した部材の重量を測定し、浸漬前の部材重量を差し引いた重量を回収量とした。回収した付着物は、金属ヘラを用いてはく離後、粉碎して分析サンプルとした。

方 法

1 実施期間

試験期間は以下の通りとした。

1) 固液分離液

2017 年 8 月 23 日~11 月 22 日 (91 日間)

2) 一次処理水

2018 年 4 月 10 日~10 月 22 日 (195 日間)

なお、水温が 10℃以下となる冬季については、曝気によって発泡が生じ、周辺環境への影響が大きかったことから試験を断念した。

2 調査項目

MAP 反応槽で処理する前後の豚舎排水について、pH を測定したほか、イオンクロマトグラフ (ICS-1100、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、東京) を用いて排水中の水溶性リン酸態リン濃度を測定した。MAP 結晶等付着物は 1N 塩酸で分解後、イオンクロマトグラフを用いてアンモニア態窒素、リン酸態リン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの濃度を測定し、モル比によって MAP 結晶の有無を確認した。

3 ラボスケール検証試験

対照区と試験区を並列で運転し、MAP 反応槽の設置が、活性汚泥処理後のリン酸態リン濃度に及ぼす影響を検証するため、畜産センター本所に 5L の MAP 反応槽と、10L 規模の回分式活性汚泥処理装置を設置してラボスケールでの検証を行った (図 4)。MAP 反応槽への投入排水は、養豚研究所の一次処理水とし、MAP 反応槽の滞留時間は 6 時間、曝気強度は 30 m³/m³・時とした。なお、2 機の活性汚泥処理槽間による影響を排除するため、試験期間の途中で活性汚泥槽の入れ替えを実施した。

試験期間は 2019 年 5 月 21 日から 7 月 26 日までとし、週 3 回サンプリングした平均値を測定値とした。

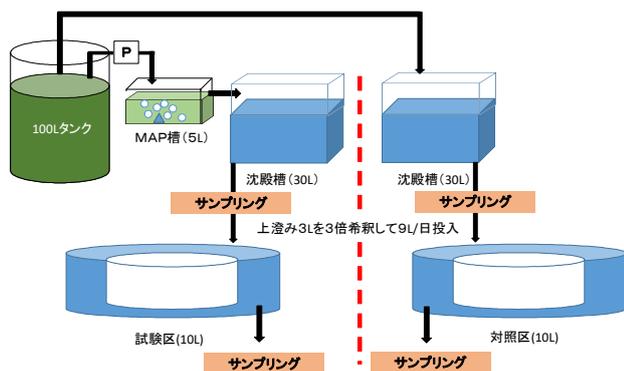


図4 ラボスケール検証試験のフロー図

結果と考察

1 処理対象排水の性状

試験実施前に分析した処理対象排水の性状を表1に示した。

両排水とも、成分濃度は非常に高い数値を示していたが、一次処理水と固液分離液の成分濃度を比較すると、すべての項目において、一次処理水の方が固液分離液よりも高い数値を示していた。また、両排水とも、マグネシウムイオンは低い濃度を示していた。本来、排水中のマグネシウムイオン濃度が低い条件下でMAP反応を利用する場合、水溶性のマグネシウム製剤を添加し、MAP反応に必要なイオンバランスを整える。しかし、アンモニア態窒素濃度が高い豚舎排水処理の前段階で、マグネシウム製剤を添加して高濃度にしてしまうと、その先の配管やポンプがMAP結晶で閉塞する恐れがある。このため、本研究では、マグネシウム製剤は添加せずに、装置の運転を行った。また、通常MAP反応槽には、pH調整のための薬品添加を行うが、これも配管閉塞の危険性を考慮し、薬品の添加は行わずに装置の運転を行った。今回の試験では、鈴木ら⁴⁾が行った手法に倣い、曝気によってpH調整を行った。

表1 固液分離液と一次処理水の性状

項目	単位	一次処理水	固液分離液
リン酸態リン	mg/L	1,433	709
アンモニア態窒素	mg/L	456	177
マグネシウムイオン	mg/L	53	28
カルシウムイオン	mg/L	104	89

※H28.5.11～H28.6.8までに採材した排水の平均値

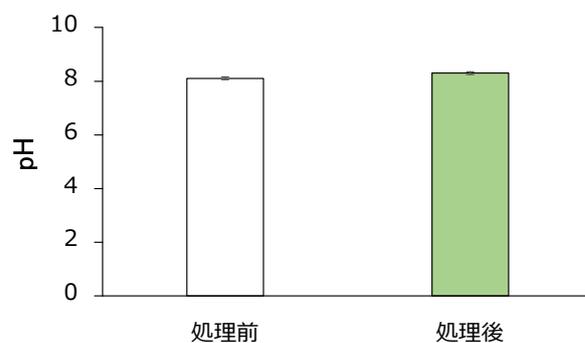
2 固液分離液における検証

MAP反応槽で固液分離液を処理した前後のpHおよびリン酸態リン濃度の平均値を図5に示した。

pHは、MAP反応槽通過前で8.1、通過後で8.3と大

きな変化は見られず、固液分離液において、曝気によるpHの調整効果は薄かったと考えられた。リン酸態リン濃度については、MAP反応槽通過前後で22%低減しており、MAP反応槽中のパンチングボードに付着物が確認できた。試験期間中の付着物の回収量は2.5kgであった。

(A)



(B)

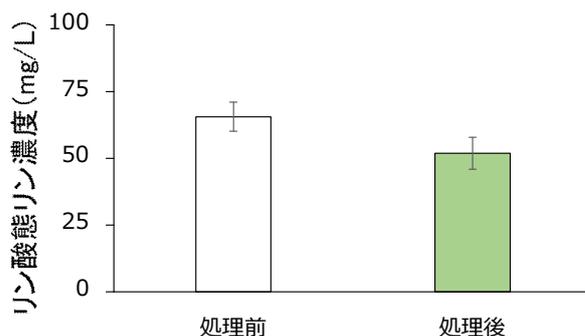


図5 固液分離液を用いた際の(A) pHおよび(B)リン酸態リン濃度(平均±標準誤差)

3 一次処理水における検討

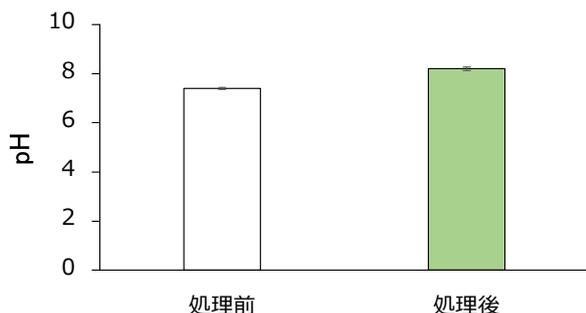
MAP反応槽で一次処理水を処理した前後のpHおよびリン酸態リン濃度の平均値についての図6に示した。

pHは、MAP反応槽通過前後で7.4から8.2に上昇していることが確認できた。加えて、通過後の固液分離液のpHは、MAP反応に適した8.0～9.0の範囲に収まっていたことを確認した。本試験により、一次処理水を使用した場合、曝気のみでpHの調整が概ね可能である可能性が示唆された。リン酸態リン濃度については、MAP反応槽通過前後で44%低減しており、こちらも、固液分離液を用いた場合と同様MAP反応槽中のパンチングボードに付着物が確認できた。付着物の試験期間中の回収量は8.6kgであった。

以上の結果から、MAP反応槽への流入水として、固液分離液と一次処理水を使用した場合、どちらを用い

た場合でもリン酸態リンは除去されることを確認したが、除去率および付着物の回収量は、一次処理水を用いた場合の方が高く、より MAP 反応に適した排水であった可能性が示唆された。この理由としては、一次処理水は、固液分離液と比較して、MAP 反応に必要な基質であるアンモニア態窒素、リン酸態リン、マグネシウムイオンが多く含まれており、MAP 反応が発生しやすい性状だったのではないかと推察された。

(A)



(B)

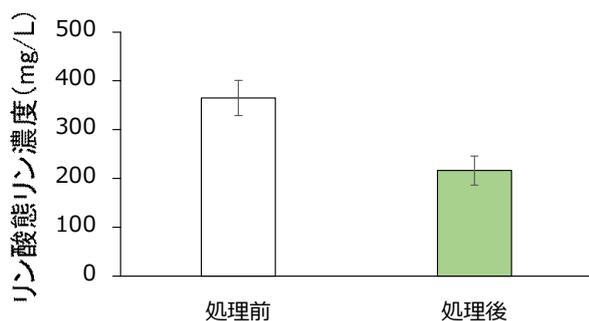


図 6 一次処理水を用いた際の (A) pH および (B) リン酸態リン濃度 (平均±標準誤差)

4 ラボスケールによるリン低減効果の検証

ラボスケールで検証した MAP 反応槽の有無による活性汚泥処理水中のリン酸態リン濃度への影響について図 7 に示した。

活性汚泥処理前に MAP 反応槽を組み込むことで、最終処理水中のリン酸態リン濃度は低く推移する可能性が示唆された。また、ラボスケールにおいても、養豚研究所での結果と同様に MAP 反応槽に浸漬した回収部材には、付着物が確認された。

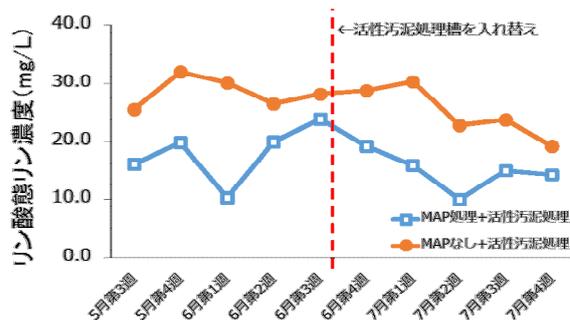


図 7 活性汚泥処理水のリン酸態リン濃度

5 回収した付着物の性状

実際に回収した付着物を図 8 に、付着物の成分組成を表 2 に示した。

固液分離液から回収された付着物のモル比は、MAP 結晶の特性である 1 : 1 : 1 (リン酸態リン、アンモニア態窒素、マグネシウムイオン) であり、付着物中には MAP 結晶が含まれていることが確認できた。しかしながら、弱塩基性の排水中に析出するリン酸由来の結晶としては、ヒドロキシアパタイト (HAP) 結晶

($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$) なども知られており⁵⁾、今回カルシウムイオンを加えた 4 物質をみると結晶中の 7 割の成分がカルシウムイオンであったことから、付着物の大部分は HAP など、MAP ではない結晶が主体の物質であった可能性が示唆された。

一次処理水から回収された付着物のモル比についても、概ね 1 : 1 : 1 であり、こちらも付着物に MAP 結晶が含まれていることを確認した。加えて、カルシウムイオンの割合が固液分離液よりも低いことから、固液分離液を用いた場合と比較して、純度の高い MAP 結晶であることが推察された。

以上の結果から、回収した MAP 結晶の純度の観点でも、MAP 反応には一次処理水を用いることが望ましいと考えられた。

ラボスケールの MAP 反応槽から回収した付着物については、モル比が概ね 3 : 1 : 2 であり、アンモニア態窒素に対して、リン酸態リンやカルシウムイオンのモル比が高いことから、アンモニア分は MAP 結晶由来のものであるが、それ以外のイオン成分は別の結晶として析出していたと考えられた。



図8 MAP 反応槽から回収した付着物

表2 回収した付着物の成分組成

項目	単位	回収した付着物		
		固液分離液 (回収量2.5kg)	一次処理水 (回収量8.6kg)	ラボスケール試験 (回収物86g)
リン酸態リン	mmol/kg	273	778	1,008
アンモニア態窒素	mmol/kg	236	688	398
マグネシウムイオン	mmol/kg	248	796	715
カルシウムイオン	mmol/kg	1,767	567	666

6 MAP 反応によるリン低減のコスト

本研究によって、MAP 反応を活性汚泥処理の前処理として導入した場合、最終処理水中のリン酸態リン濃度を低減可能であることが示された。しかし、配管閉塞のリスクを回避するためにマグネシウム製剤を添加しない条件下では、ラボスケールの結果と比較すると、リン酸態リンの低減量は、平均で9 mg/L 程度にとどまった。本研究の中で養豚研究所に設置した MAP 反応装置は、設置コストが約 490 万円、設置時に試算した運転コストが 1,000 円/日であるため、一般的な装置の耐用年数が7年であることから試算すると、1年あたりの運転コストは約 1,065,000 円かかると試算される。本県の排水基準および循環型畜産の達成を考慮した場合、リン酸態リン濃度を下げつつ、有限資源であるリンを回収する技術として、活性汚泥処理の前処理として MAP 反応を組み込むことは有益であると考えられた。しかし、本技術のみでリン濃度を河川放流基準まで低減できない農家については、追加で PAC 等、薬品を別途添加し、化学的にリンを除去する必要があると考えられた。

謝 辞

本研究の実施に当たっては、農研機構畜産研究部門の諸先生方に多くの助言をいただいた。また養豚研究所の職員には、排水処理施設および MAP 反応施設の運転に多大なる協力をいただいた。

なお、本研究は文部科学省が所管する特別電源所在県科学技術振興事業の研究課題として実施したものである。

参考文献

- 1) 鈴木一好, 2002a: 豚舎排水中リンの結晶化法による除去及び回収, 畜産技術, 571, 34-39.
- 2) 鈴木一好, 2002b: 結晶化法による豚舎排水中のリンの除去及び回収, 日豚会誌, 39, 101-111.
- 3) 須藤立・合原義人・矢萩久嗣・関俊雄・井上雅美, 2017: 畜舎排水処理施設における窒素・リン除去技術のための研究, 茨城県畜産センター研究報告第 47 号, 10-19.
- 4) 鈴木一好, 2006: 有用資源であるリンの豚舎排水からの除去・回収, 農業技術, 61, 33-38.
- 5) 鈴木一好, 2007: MAP 付着回収法による豚舎排水からのリン回収技術, 畜産の研究, 61, 275-280.
- 6) 鈴木一好, 2005a: MAP 付着回収法による豚舎排水からのリン回収技術, 畜産の研究, 59, 98-104.
- 7) 鈴木一好・田中康男・黒田和孝・花島 大・福本泰之・安田知子, 2005b: MAP 付着回収法による豚舎排水からのリン回収技術に関する実証試験, 第 39 回日本水環境学会年会講演集, 598.