

晶析法による養豚廃水中の窒素, リン, カリウム同時回収の生物処理への影響

(株) 修成建設コンサルタント 小田 宮歌

1. 背景

近年, 化学肥料の需要増大により枯渇が懸念されるリン, カリウムの価格が高騰し, リン鉱石は全量, カリウムもほぼ全量を海外からの輸入に依存する我が国にとって, 資源を循環させることが重要な課題となった。一方, リンに加え窒素は閉鎖性水域の富栄養化の要因であり, 特に豚舎から排出される尿汚水はリンや窒素, 有機物濃度が非常に高い。これらは水質汚濁防止法により一律排水基準が設けられているが, 畜産廃水において窒素, リンについては一律排水基準を達成することが困難なことから, 暫定排水基準が設けられている。しかし, 将来的には一律排水基準まで引き下げられる可能性が高く, 畜産廃水処理での窒素, リン除去は重要な課題である。

2. 目的

一般的に養豚廃水は, 一次処理(固液分離)→二次処理(生物処理)→排水(河川)の順で処理される。資源回収及び環境保護の観点から, 窒素, リン, カリウムの回収方法として晶析法に着目した。晶析法とは, リン酸態リン($PO_4\text{-P}$)とアンモニア態窒素($NH_4\text{-N}$)を含む廃水にマグネシウム源を添加しリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)を生成させる MAP 法, リン酸態リン($PO_4\text{-P}$)とカリウムイオンを含む廃水にマグネシウム源を添加し, リン酸マグネシウムカリウム(MPP)を生成させる MPP 法などがある。通常, MAP 法と MPP 法は最適 pH が異なることから同時生成させることを目的とした実験は少ないが, 内菌の研究²⁾により MAP 及び MPP を同時生成して窒素, リン, カリウムを同時回収し, 残存リン濃度が一律排水基準を満足する最適な条件が pH9, $P/(N+K)=1.5$, $Mg/P=1.35$ と分かった。これらを同時に生成させた上で生物処理を行うことができれば, 資源回収及び環境保護の両方を満たし, 手間やコストも省かれる。しかし, 晶析法で最適とされる pH や, 晶析処理の際に加える高濃度の塩素やナトリウムは, 生物処理で阻害を起すことされており, 窒素, リン, カリウムを同時回収した後に生物処理をする前例はみられない。本研究では, 晶析処理により窒素, リン, カリウムを同時回収した養豚廃水一次処理水の, 生物処理への影響を確認する。

3. 実験方法

(1) 晶析法による窒素, リン, カリウム回収

晶析実験に使用するリン溶液 90000 mg/L とマグネシウム溶液 50000 mg/L を, それぞれ塩化マグネシウム六水和物および濃リン酸を用いて作成した。晶析処理を行うに当り, MAP と MPP の同時生成に最適とされる条件の他に, 晶析処理の際に加える薬剤や pH の生物処理への影響を考慮し, 以下の①~④の4条件を設定した。

表-1 晶析処理条件

	pH	P/(N+K)	Mg/P
①	9.0	1.50	1.35
②	9.0	1.75	1.35
③	9.0	2.00	1.35
④	9.5	1.50	1.35

リン溶液, マグネシウム溶液の順で養豚廃水一次処理水に攪拌しながら加え, 5M の水酸化ナトリウムを加えて pH 調整を行い, 3 時間攪拌した。攪拌後, 10000G で 5 分間遠心分離し, 5C のろ紙で全量吸引ろ過して結晶化した窒素, リン, カリウムを回収し, ろ液を生物処理原水とした。

(2) 回分式生物処理実験による TOC 除去

回分式の間欠曝気法により生物処理を行った。ビーカーに, 生物処理に必要とされている汚泥濃度 6000 mg/L とするよう, 脱窒汚泥 120 mL, (1)で生成した生物処理原水を 180 mL 投入し, ビーカー内の合計体積を 300mL とした。好気条件, 嫌気条件を 23 時間サイクルで 10 日間繰り返した。(図-1 参照)実験は好気条件から開始し, 好気時間中はスターラーで攪拌しながらエアポンプを用いて 0.1 L/min で曝気した。予備実験の結果から, 嫌気時間に攪拌を行うとより高い除去率が得られたため, 嫌気時間中はジャーテスターを用いて 60 rpm で攪拌した。

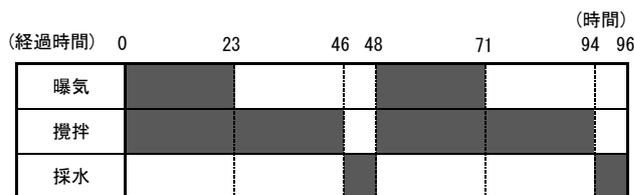


図-1 回分式の好気・嫌気条件

嫌気時間終了後、攪拌を止めてサンプルを静置させ上澄みを採水し、同量の各生物処理原水を投入して曝気を再開した。生物処理実験中は好気時間、嫌気時間それぞれで ORP 及び pH の測定を行い、状態を確認しながら経過を観察した。採水した上澄み水は遠心分離、吸引ろ過し、各分析を行った。

4. 結果と考察

(1) 養豚廃水の組成、晶析処理結果

表-2 に未処理の養豚廃水及び晶析処理条件①～④の晶析処理後の各濃度を示す。

晶析処理の際に加えた塩化ナトリウム溶液由来の塩化物イオン、pH 調整のために加えた水酸化ナトリウム由来のナトリウムイオンにより、晶析処理後の生物処理原水中の塩化物イオン濃度、ナトリウムイオン濃度は反応前と比べて高くなり、生物処理において阻害を起こすとされる濃度となった。

(2) 生物処理結果

図-2 に各条件の汚泥濃度あたりの TOC 除去率を示す。本実験では、汚泥濃度測定時の抜き取り等により、実験開始時と終了時で汚泥濃度に変化が生じたため、汚泥濃度あたりの除去率を比較して検討した。

実験を通して、時間経過とともに除去率が向上し、8 日～10 日付近で一定になったのは、時間の経過と共に微生物が活性化し 8 日～10 日付近で処理能力が最大となったためと考えられる。①～④の生物処理の結果はいずれも、晶析処理をしなかった未処理のものよりも良い結果となった。

①～③での汚泥濃度あたりの除去率に差はあまりみられなかったが、①と④では④の条件のほうが汚泥濃度あたりの除去率が良い結果となった。このことから、今回の実験では、懸念されていた阻害物質及び pH による生物処理の除去率低下等の影響はみられなかった。

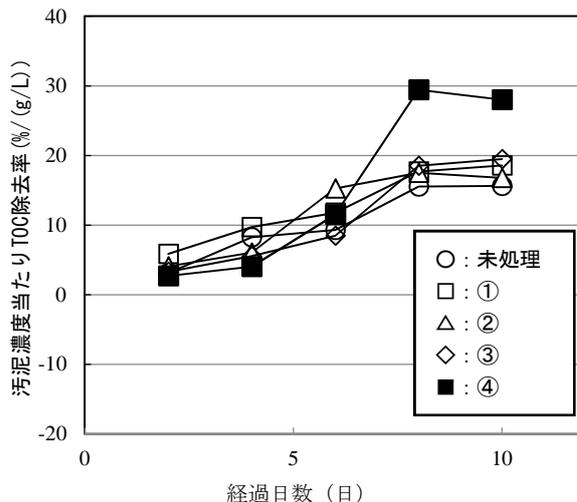


図-2 各条件の汚泥濃度あたりの TOC 除去率

5. まとめ

本研究は、養豚廃水中から晶析法により窒素、リン、カリウムを同時回収した後の処理水の、生物処理への影響を確認することを目的とした。得られた知見を以下に示す。

- ・晶析処理の際に加えた塩化マグネシウム溶液、水酸化ナトリウムによる生物処理原水中の高濃度の塩化物イオン、ナトリウムイオンは生物処理に阻害を起こすとされる濃度であったが、今回の間欠曝気を用いた回分式の生物処理では、汚泥濃度あたりの除去率への影響はみられなかった。また、pH についても汚泥濃度あたりの除去率への影響はみられなかった。
- ・今後の展望としては、より TOC 除去率のより良い生物処理条件の確立、実験スケールの拡大等が期待される。

参考文献

- 1) 農林水産省 HP
<http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/t_info/02_haisui/>(2015 年 7 月 17 日閲覧)
- 2) 内菌豪智：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，宮崎大学工学部社会環境システム工学科卒業論文，2016

表-2 晶析処理結果

	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Cl (mg/L)	T-P (mg/L)	TOC (mg/L)	T-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	C/N
未処理	242	12	903	3	321	24	456	1, 230	1, 170	0.37
①	8, 200	520	424	39	10, 000	11	341	59	25	5.81
②	9, 970	279	147	27	11, 300	21	324	51	21	6.35
③	11, 400	584	115	23	13, 100	10	277	57	25	4.87
④	8, 820	472	280	27	9, 960	6	273	61	27	4.51