

アルカリ性マグネシウム資材を用いた畜産排水中リン低減技術

日置雅之¹⁾・榊原幹男¹⁾

摘要：畜産排水中の溶存態無機リン（DIP）低減を目的として、3種類のアリカリ性マグネシウム資材の添加が汚水のpH、DIP、溶存態マグネシウム（D-Mg）濃度に及ぼす影響について調査した。その結果、DIP濃度の低下率は、汚水pHおよびD-Mg濃度との間で有意な相関が認められた。供試したマグネシウム資材のうち、酸化マグネシウムは、汚水pHが高く維持され、DIP濃度低下率が最も高くなり、DIP低減資材として最適であった。

キーワード：畜産排水、溶存態無機リン、pH、溶存態マグネシウム、酸化マグネシウム

Phosphorus Reduction System in Livestock Waste Water with Alkali Magnesium Materials

HIOKI Masayuki and SAKAKIBARA Mikio

Abstract: For reduction of the dissolved inorganic phosphorus (DIP) in livestock waste water, we investigated the pH and DIP and magnesium (D-Mg) concentrations in the waste water when 3 alkali magnesium materials were added. The rate of reduction of the DIP concentration was correlated with the pH and D-Mg concentration. Magnesium oxide was considered to be the most useful as a DIP reduction material, because it could maintain the highest pH and reduce most of the DIP in the waste water in the examined magnesium materials.

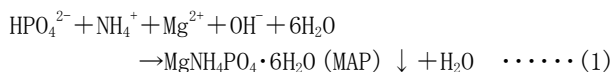
Key Words: Livestock waste water, Dissolved inorganic phosphorus, pH, Dissolved magnesium, Magnesium oxide

¹⁾ 畜産研究部

緒言

水質汚濁防止法において、閉鎖性水域に排出する事業場のうち、畜産業からの窒素とリンの排水基準は、2013年までそれぞれ190 mg L⁻¹、30 mg L⁻¹の暫定値が適用されているが、将来に向けてより一層の排出量の低減が求められている。このことは、伊勢湾、三河湾という閉鎖性水域を抱える本県では、回避できない重要な課題である。

畜産排水に含まれるリンの処理については、従来から多くの方法が提案され、多大なコストをかけてきた。しかし、近年の世界的な肥料価格の高騰を背景に、排水からリンを肥料として回収するMAP法が提唱され、現場普及に向けた研究が進められている。この方法は、次の反応式(1)によってリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) の結晶を得る方法である。



この方法では、排水のpHを弱アルカリ性にし、場合によってはマグネシウムを補給することで結晶化が促進するとされている。鈴木^{1, 2)}は、ばっ気することによって豚舎汚水のpHを弱アルカリ性にするるとともに、塩化マグネシウム溶液を添加することによってMAPの回収率が向上することを明らかにしている。しかし、この方法では、新たにばっ気装置を設置しなければならなかったり、ばっ気によって発生する悪臭等の課題もある。そこで、筆者らはばっ気せずにアルカリ性のマグネシウム資材を添加することによっても反応式(1)の反応が促され、畜産排水中のリン濃度の低減が図られるのではないかと考えた。アルカリ性マグネシウム資材のうち、水酸化マグネシウムは下水汚泥の脱水分離液からのMAP回収に利用されている³⁾。また、酸化マグネシウムは、模擬汚水でのMAP生成反応について検討されている⁴⁾。しかし、アルカリ性マグネシウム資材を畜産排水へ適用した報告は見当たらない。

本研究では、畜産排水中の溶存態無機リン (DIP) 濃度低減を目的として、畜舎汚水に数種類のマグネシウム資材を添加し、DIP濃度低下率とpH、溶存態マグネシウム (D-Mg) 濃度に及ぼす影響を明らかにするとともに、DIP低減効果の最も高い資材を選定した。さらに、その資材について59日間にわたる連続的なDIP低減効果を検証したので報告する。

材料及び方法

1 アルカリ性マグネシウム資材の種類と添加量が畜舎汚水中DIP濃度低減に及ぼす影響 (試験1)

畜舎汚水へ数種類のマグネシウム資材を供試し、その添加量を変えることにより、汚水中DIP濃度の低下割合を比較検討した。

表1 原汚水の性状

pH	NH ₄ ⁺ -N mg L ⁻¹	DIP mg L ⁻¹	D-Mg mg L ⁻¹
7.7	149	47	35

アルカリ性マグネシウム資材として、塩基性炭酸マグネシウム (以下、炭酸マグネシウム)、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムを供試した。なお、対照として酸性マグネシウム資材である塩化マグネシウム6水和物 (以下、塩化マグネシウム) を供試した。

畜舎汚水は、当场畜産研究部内浄化処理施設の原水槽にて採取し、開口0.5 mmメッシュのステンレスふるいを通して夾雑物を除去したものをを用いた。原汚水の性状を表1に示す。資材の添加量は、汚水1 Lに対し、Mgとして31、62、127、254 mgに設定した。100 mL容ポリ瓶に汚水50 mLとマグネシウム資材を入れ、振とう器にて5分間振とうした後、1時間静置した。その後、上澄み液の一部をADVANTEC社製No. 5 Bろ紙でろ過した後、pH、アンモニア態窒素 (NH₄⁺-N)、DIP、D-Mg濃度を測定した。

測定方法は、下水試験方法⁵⁾に従い、NH₄⁺-Nはインドフェノール法、DIPはモリブデン青 (アスコルビン酸還元) 吸光度法、D-Mgは原子吸光度法によりそれぞれ測定した。なお、試験は各区2反復で実施した。

2 酸化マグネシウムによる畜舎汚水中DIP濃度低減効果の実証 (試験2)

試験1で汚水中DIP濃度の低減効果が最も高かった酸化マグネシウムを用いて、バッチ試験を連続的に行った。14 L容反応槽 (1/2000 aワグネルポット) に、当场畜産研究部浄化処理施設の原水槽より採取し、開口0.5 mmメッシュのふるいを通した畜舎汚水を12 L投入し静置した。汚水は、毎日全量を交換した。汚水交換時に酸化マグネシウムを汚水1 Lに対し、Mgとして0、127、254、381、508 mgの割合となるように懸濁液として添加した。試験は、2011年9月26日から11月24日にかけて59日間、装置を屋内に設置して実施した。原汚水と24時間後の処理水を概ね1回/週の割合で計8回採取した。採取した水を遠心分離した後、上澄み液中のpH、NH₄⁺-N、DIP、D-Mg濃度を試験1と同様の方法で測定した。試験は反復なしで実施した。

さらに、DIP濃度の低減がMAPの結晶化によるものかどうかを確認するために、鈴木^{1, 2)}の方法に準じてMAPの回収を試みた。すなわち、全試験期間にわたって円筒形の亜鉛メッキ網 (φ140 mm×220 mm、網目8mm角) を反応槽中の汚水に浸漬した。なお、鈴木の方法では、ステンレス網を用いているが、本研究では安価に入手できる亜鉛メッキ網を使用した。試験終了時に亜鉛メッキ網を取り出し、風乾後、付着物 (結晶) をブラシで剥離し、重量を測定した。さらに、付着物中のNH₄⁺-N、P、Mg濃度を測定した。測定方法は、肥料分析法⁶⁾に基づいて、NH₄⁺-Nはインドフェノール法、Pはバナドモリ

ブデン酸アンモニウム法、Mgは原子吸光度法で測定した。

試験結果

1 マグネシウム資材の種類と添加量が畜舎汚水中DIP濃度低減に及ぼす影響

表2に、畜舎汚水にマグネシウム資材を添加した後の処理水の水質を示した。

pHは、7.6～8.1の範囲となり、酸化マグネシウム254 mg-Mg L⁻¹添加区で最も高かった。しかし、資材の添加量による差は判然としなかった。

NH₄⁺-N濃度は、資材の種類、添加割合について有意な差は認められなかった。

DIP濃度は、資材の添加量が多くなると低くなる傾向を示し、その傾向は酸化マグネシウム>塩化マグネシウム>水酸化マグネシウム>炭酸マグネシウムの順に顕著であった。特に、酸化マグネシウムを添加した場合、原汚水中の51～96%のDIPが低下した。

D-Mg濃度は、資材の種類、添加量によって差が認められた。すなわち、資材別では、塩化マグネシウム>酸化マグネシウム>炭酸マグネシウム>水酸化マグネシウムの順に高かった。また、塩化マグネシウム、酸化マグネシウムでは、添加量の増加に伴いD-Mg濃度は顕著に上昇したが、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムでは濃度上昇はわずかであった。

処理水pH及びD-Mg濃度とDIP濃度低下率との関係を図1、2に示した。処理水pHとDIP濃度低下率との間には有意な正の相関が認められた。また、処理水中D-Mg濃度とDIP濃度低下率との関係についてみると、有意な正の相関が認められるが、塩化マグネシウムとその他のマグネシウム資材とグループ分けするとその傾きは異なった。

2 酸化マグネシウムによる畜舎汚水中DIP濃度低減効果の実証

試験期間中の原汚水及び処理水の水質を表3に示した。なお、採水日ごとの原汚水の濃度変動が大きかったため、統計処理は行わなかった。

pHは、酸化マグネシウムの添加量に応じて高くなり、254 mg-Mg L⁻¹以上の区では、pHが8を超えた。

処理水のNH₄⁺-N、DIP濃度は、資材の添加量に応じて低下した。酸化マグネシウムの添加処理によるNH₄⁺-N、DIP濃度低下率は、資材を391 mg-Mg L⁻¹以上添加した区では、NH₄⁺-Nで約50%、DIPで約85%程度と高かった。

処理水のD-Mg濃度は、原汚水と比較して処理区で多くなる傾向であったが、その増加量は実際の添加量と比較して少なかった。

汚水に浸漬した亜鉛メッキ網への結晶の付着は、試験開始1週間目には酸化マグネシウムを添加した全ての区で認められた。その後も網に付着した結晶は発達したが、表4、図3に示したとおり、試験終了時の網

表2 マグネシウム資材添加による処理水中pH、溶存態無機成分濃度

資材名	Mg 添加量 mg-Mg L ⁻¹	pH ¹⁾	NH ₄ ⁺ -N mg L ⁻¹	DIP ¹⁾ mg L ⁻¹	同左 低下率 ²⁾ %	D-Mg ¹⁾ mg L ⁻¹
塩化マグネシウム	31	7.7 ab	144	38 abcd	16	62 f
	62	7.6 b	141	36 abcde	21	95 d
	127	7.6 b	143	29 bcde	36	150 b
	254	7.6 b	138	24 def	46	269 a
炭酸マグネシウム	31	7.7 ab	148	44 ab	3	41 ghij
	62	7.6 b	142	40 abc	13	44 ghij
	127	7.6 b	139	40 abc	13	46 ghij
	254	7.7 b	146	37 abcde	19	53 fg
酸化マグネシウム	31	7.7 ab	143	22 ef	51	49 gh
	62	7.7 ab	139	12 fg	72	62 f
	127	7.8 ab	132	3 g	91	77 e
	254	8.1 a	139	1 g	96	104 c
水酸化マグネシウム	31	7.7 b	148	45 a	0	38 hij
	62	7.7 ab	139	38 abcd	17	36 ij
	127	7.9 ab	146	33 abcde	32	40 hij
	254	7.8 ab	145	26 cdef	42	48 ghi
無添加		7.7 b	140	42 ab	8	34 j
F検定 ³⁾		**	NS	**		**

1) 異なる英小文字間は5%水準で有意差あり (Tukey-Kramer法)。

2) 低下率 = (原汚水濃度 - 処理水濃度) ÷ 原汚水濃度 × 100で算出した。

3) F検定の凡例 NS; 有意差なし **; P<0.01

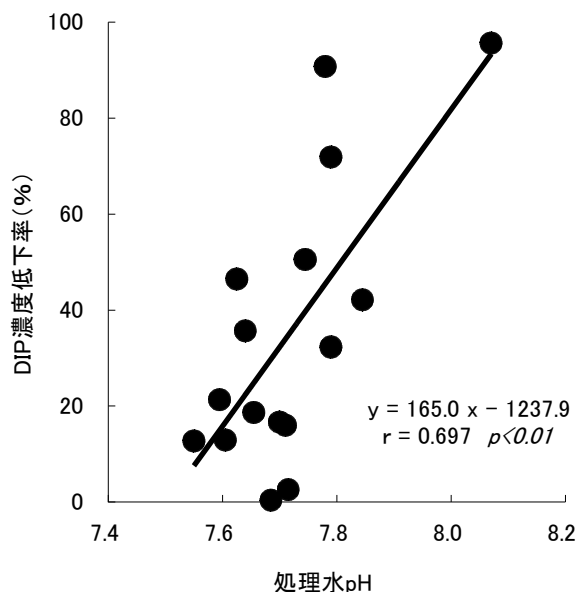


図1 処理水pHとDIP濃度低下率との関係

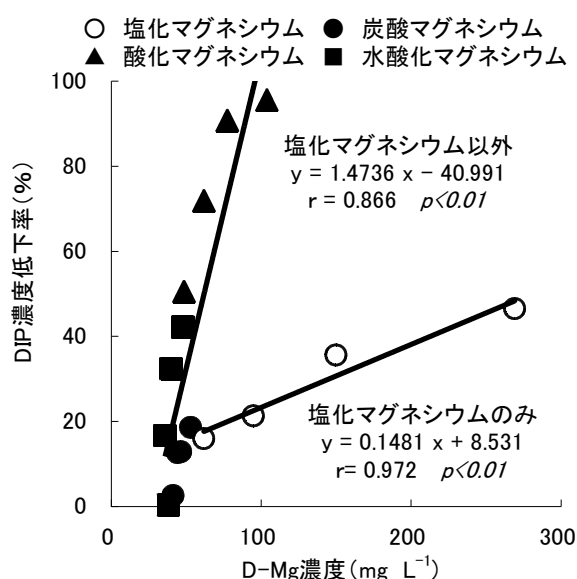


図2 処理水中D-Mg濃度とDIP濃度低下率との関係

表3 酸化マグネシウムによる連続バッチ処理における原汚水及び処理水の水質

試験区	pH ¹⁾	NH ₄ ⁺ -N mg L ⁻¹	同左	DIP ¹⁾ mg L ⁻¹	同左	D-Mg ¹⁾ mg L ⁻¹
			低下率 ¹⁾ %		低下率 ¹⁾ %	
Mg 0 mg-Mg L ⁻¹	7.3±0.3	86± 76	6	47±25	-10	15±10
Mg 127 mg-Mg L ⁻¹	7.7±0.6	70± 53	24	27±25	36	21±16
Mg 254 mg-Mg L ⁻¹	8.0±0.6	69± 54	24	12±12	71	23± 8
Mg 391 mg-Mg L ⁻¹	8.3±0.6	38± 29	58	7± 8	84	22±16
Mg 508 mg-Mg L ⁻¹	8.4±0.5	44± 16	52	3± 3	92	25± 8
原汚水	7.1±0.5	91±111		42±23		12±10

1) 数値は採水8回の平均±標準偏差。

2) 低下率 = (原汚水濃度 - 処理水濃度) ÷ 原汚水濃度 × 100で算出した。

表4 酸化マグネシウムによる連続バッチ処理における亜鉛メッキ網付着物（結晶）の重量及び性状

試験区	風乾物重 g	NH ₄ ⁺ -N ¹⁾ g kg ⁻¹	P ¹⁾ g kg ⁻¹	Mg ¹⁾ g kg ⁻¹
Mg 127 mg-Mg L ⁻¹	3.06	52.8	117.1	83.4
Mg 254 mg-Mg L ⁻¹	5.56	52.7	118.7	83.7
Mg 391 mg-Mg L ⁻¹	2.72	52.0	115.4	82.5
Mg 508 mg-Mg L ⁻¹	3.50	50.4	112.5	80.3

1) 風乾物当たりの濃度。

への付着物の量は2.7~5.5 g程度であった。付着物中のNH₄⁺-N、P、Mgの濃度は、処理区による違いは認められなかった。また、それらの構成比は、MAPの構成比 (N : P : Mg = 5.7 : 12.6 : 9.9) とほぼ同程度であった。原

汚水及び処理水の濃度、ならびに結晶中含有量から算出した、試験期間を通じたNH₄⁺-N及びDIPの収支を表5に示す。試験期間を通じて原汚水からNH₄⁺-N、DIPはそれぞれ65.2 g、30.8 g投入され、酸化マグネシウムの添加によってNH₄⁺-Nで19.5~41.1 g、DIPでは8.7~28.0 g浄化できた。しかし、浄化された量のうち結晶により回収できたものは、NH₄⁺-Nで0.1~0.3 g、DIPで0.3~0.7 gとともにわずかであった。

考 察

試験1では、塩化マグネシウムを対照にアルカリ性マグネシウム資材を用いて畜舎汚水中のDIP濃度の低減効果を比較した。塩化マグネシウムを添加した場合、その添加量に比例してDIP濃度低下率は高まった。しかし、その場合のDIP濃度低下率は50%程度にとどまった。安富ら⁷⁾は、豚舎汚水では塩化マグネシウムを添加した場合にリンが減少するが、その減少率は約50%と報

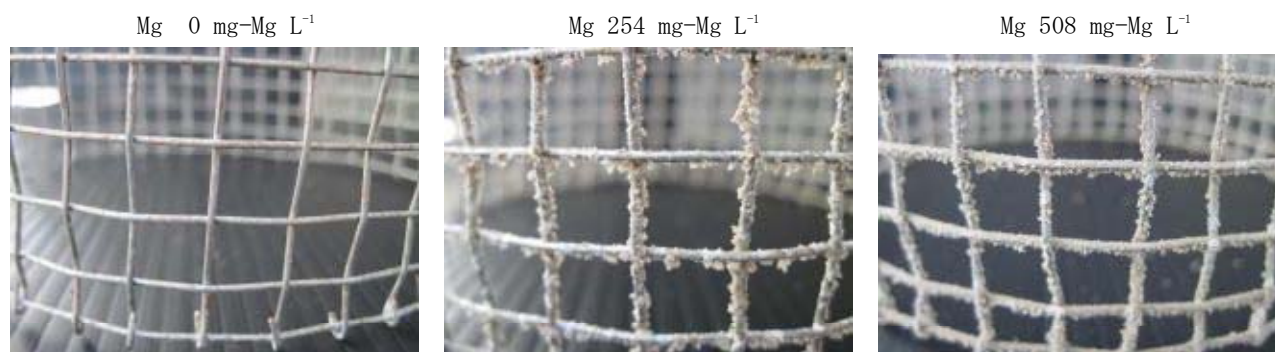


図3 試験終了時の亜鉛メッキ網への結晶の付着状況

表5 酸化マグネシウムによる連続バッチ処理における試験期間のNH₄⁺-N及びDIP収支

試験区	NH ₄ ⁺ -N				DIP			
	原汚水 由来 ¹⁾	結晶 回収分	処理水 残存量 ²⁾	未回収	原汚水 由来 ¹⁾	結晶 回収分	処理水 残存量 ²⁾	未回収
	g	g	g	g	g	g	g	g
Mg 0 mg-Mg L ⁻¹	65.2	-	53.0	12.2	30.8	-	36.9	-6.1
Mg 127 mg-Mg L ⁻¹	65.2	0.2	45.7	19.3	30.8	0.4	22.1	8.4
Mg 254 mg-Mg L ⁻¹	65.2	0.3	49.4	15.5	30.8	0.7	10.5	19.7
Mg 391 mg-Mg L ⁻¹	65.2	0.1	24.1	40.9	30.8	0.3	5.7	24.8
Mg 508 mg-Mg L ⁻¹	65.2	0.2	30.0	35.0	30.8	0.4	2.8	27.6

1) Σ (原汚水の濃度×日投入汚水量×採水間隔 (日))

2) Σ (処理水の濃度×日投入汚水量×採水間隔 (日))

告しており、本研究の結果とほぼ同程度であった。

一方、供試した3つのアルカリ性マグネシウム資材では、一般に水溶解度が0.01~0.1 g L⁻¹と低いとされており、畜舎汚水に添加した場合もマグネシウム供給能力は塩化マグネシウムに比べてはるかに劣っていた。しかし、資材によっては、塩化マグネシウムよりも高いDIP濃度低下率を示した。このことは、アルカリ性マグネシウム資材では、DIP濃度の低下に関わる要因が単にマグネシウムの供給だけでないことを示している。処理水のpHとDIP濃度低下率との関係を見ると、有意な正の相関が認められた。特にDIP濃度の低下が大きい酸化マグネシウム区のpHが7.8~8.1と高かったことから、マグネシウム資材の添加によるDIP濃度の低減には、添加するマグネシウムの量だけでなく添加後のpHの影響も大きいものと推察された。

本研究では、汚水のpHを高め、かつマグネシウムを補給することで、MAPの結晶化が促進されDIP濃度が低下するものと想定し添加試験を実施した。しかし、試験1の結果では、DIP濃度は低下したが、NH₄⁺-N濃度は低下しなかった。MAPが生成したのであれば、NH₄⁺-NとDIPは等量で減少するはずである。さらに、MAPの生成はpH8~8.5で促進するが、資材添加後の処理水のpHは概ね8以下で低かった。したがって、試験1では、MAP以外の他の難溶性リン酸塩が生成し、DIP濃度が低下したのと考えられる。しかし、供試したマグネシウム資材の添加が畜舎汚水中のDIPの低減に効果があること

は明らかであると考えられる。なお、一般に汚水中のリンを由来に生成する難溶性塩としては、MAP以外にリン酸マグネシウム (Mg₃(PO₄)₂) やヒドロキシアパタイト (Ca₅(PO₄)₃(OH)、HAP) がある。特に、リン酸マグネシウムは、マグネシウムの初期濃度を高めるとMAPよりも優先的に生成されるとの報告もある⁴⁾。本研究では、反応後に生じた沈殿物中のリン酸塩の形態については調査しておらず、今後検討する必要がある。

MAP法において、汚水のpHを上昇させるためには、ばっ気法の他にも、水酸化ナトリウム溶液を用いる場合が多い^{8), 9)}。しかし、水酸化ナトリウムは劇物であるため、畜産農家が現場で取り扱うには危険が生じる。したがって、現場で畜産排水のリン低減技術を普及していくためには、劇毒物ではなく普通物の薬品を用いることが望まれる。本研究で供試したアルカリ性マグネシウム資材はいずれも普通物である。そのうち、汚水添加時のマグネシウム溶出量及び処理水のpHをみると、酸化マグネシウムで最も高く、水酸化マグネシウムがこれに次いだ。酸化マグネシウムは、DIP低下率が最も高いことからみても、DIP低減資材として極めて効果が高いと判断した。一方、炭酸マグネシウムについては、汚水中でのpH、マグネシウムの溶出量とともに低く、DIP濃度低減資材としては不適と考えられた。

試験2では、試験1において最もDIP濃度低減効果の高かった酸化マグネシウムを用いて、59日間にわたって連続的にその低減効果を検証した。その結果、酸化

マグネシウムの添加によって、処理水中のDIP及び $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度はともに低下した。また、処理水pHが8～8.5に上昇した。さらに、亜鉛メッキ網に付着した結晶のN、P、Mgの成分構成比から判断すると、付着物はMAPとみなすことができた。したがって、試験2では、当初の想定通り、酸化マグネシウムの添加によってMAP生成反応が起きたものと推察された。

そこで、DIP濃度低下率と試験期間を通じた $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及びDIPの収支とから、MAP生成反応によるDIP濃度低減のための酸化マグネシウムの添加量を考察する。酸化マグネシウムの添加量が増加するのに応じて、処理水のDIP濃度低下率は高まった。しかし、試験期間を通じて汚水から減少した $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量に占めるMAP由来 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量の割合は、酸化マグネシウムを 381 mg-Mg L^{-1} 以上添加した区で小さくなった。この理由としては、汚水がアルカリ性になったことによるアンモニア揮散等が考えられる。アンモニア揮散は、その量が多ければ臭気、酸性雨等で周辺環境への負荷となるため抑制する必要がある。以上のことから、DIP濃度を低減し、かつアンモニア揮散を抑制する酸化マグネシウムの添加量は 254 mg-Mg L^{-1} (MgO として 420 mg L^{-1}) が適当と推察された。

また、試験2では、試験1と同程度のDIP濃度低下率を得るためにはより多くの酸化マグネシウムを添加する必要がある。その理由としては、試験2では試験期間を通じて原汚水のpHが低く、かつ濃度変動が大きかったことや資材添加後の汚水の攪拌を行わなかったこと等が挙げられる。水溶解度の低い酸化マグネシウムでは、攪拌によって効果的にDIP濃度を低減させることが期待できるため、資材のコストを減らす上で今後検討する必要がある。

本研究では、DIP濃度の低減がMAPの結晶化によるものかどうかを確認するために、亜鉛メッキ網を汚水に浸漬することによってMAPの回収を試みた。しかし、結晶化によって回収できたMAPの量は極めて少なく、浄化できた窒素やリンのうち96%以上が回収できずに処理槽の底に沈殿したものと推察された。ばっ気法では、汚水中Pの約50%をMAP結晶として回収できる²⁾としており、本研究での回収率は明らかに劣った。これは、

資材添加後の汚水の攪拌を行わなかったこと、汚水を毎日全量交換してしまったこと等によるものと考えられる。酸化マグネシウム添加によってMAP回収するためには、さらに効率的な回収方法を検討すべきである。

以上のことから、畜舎汚水への酸化マグネシウムの添加は、マグネシウムの供給に加えて、汚水のpHを高め、DIP濃度を効果的に低減することが明らかとなった。今後は、MAP回収の装置化に向けて、環境に負荷を与えず効果的にMAP反応を促進させるための資材の添加方法や資材によるpH上昇効果及びマグネシウム供給効果の持続性等についてさらに検討していく必要があると考える。

引用文献

1. 鈴木一好. 結晶化法による豚舎汚水中リンの除去及び回収. 日豚会誌. 39, 101-110(2002)
2. 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. 49-56(2009)
3. 飯島宏. 島根県における下水汚泥からのリン資源の回収について—造粒脱リン設備の現況および課題—. 再生と利用. 26, 38-44(2003)
4. 野尻喜好, 山口明男, 新井妥子. アンモニウムイオンとリン酸イオンの同時除去について. 埼玉県公害センター研究報告. 17, 75-79(1990)
5. 建設省都市下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部. 下水道試験法(上巻). 日本下水道協会. 東京. p. 1-812(1997)
6. 越野正義. 詳解肥料分析法. 養賢堂. 東京. p. 1-368(1988)
7. 安富成治, 平野幹典, 山岡俊幸. 養豚排水からのリン除去方法の検討. 京都府畜産技術センター試験研究成績. 6, 82-85(2006)
8. 島村和彰, 石川英之, 田中俊博. 2槽式流動層MAPリアクターによる高効率りん回収方法の検証. エバラ時報. No. 206, 23-32(2005)
9. 白毛宏和. MAP法によるリン回収資源化システム. 環境バイオテクノロジー学会誌. 4, 109-115(2005)