

## 2) 結晶化法によるリン除去・回収技術の標準活性汚泥処理設備への適用

陶磁器系材料を利用した低コスト・高効率 MAP 付着回収用部材の開発と特性評価

(先端技術を活用した農林水産省研究高度化事業)

古田祥知子・関戸正信

(共同研究者：佐賀県畜産試験場 坂井隆宏・河原弘文

(独)畜産草地研究所 鈴木一好)

佐賀県内の養豚農家において、豚尿中のリンをMAP ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) として高効率に回収することを目的とし、異なる材質、表面形状を持った種々の陶磁器系回収部材を試作した。畜産試験場にて小規模でのMAP回収試験を行い性能を評価したところ、いずれの部材を用いた場合でも回収物の組成はほとんどMAPのみで、不純物は極めて少なかった。回収部材の形状、表面粗さ、凹凸の有無等によってMAP回収量に違いが見られ、結果的にはリング状で表面に縦縞状の凹凸を施した部材が、単位重量あたりのMAP付着量が最も大きかった。この結果を踏まえて実証試験用の回収部材の形状を決定し、現在、畜産試験場内の設備で実証試験を行っている。

### 1. はじめに

佐賀県内の畜産農家において、豚尿污水に含まれるリンが環境汚染の観点から問題になっている。リンの回収技術としては、MAP( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) 反応が注目されている。すでに汚水中で各種部材にMAPが付着することが知られており、(独)畜産草地研究所の既往の知見ではMAPは部材の種類によって付着量が異なり、表面を粗くすることによって付着量が増加することが確認されている<sup>1)</sup>。H17年度に行った佐賀畜試と佐賀窯技の共同実験(予備試験)において、磁器質材料によるMAPの付着回収が可能であることを確認し、特に表面粗さの大きい素焼板で高い回収率となることが明らかになった。しかし、より高効率でMAPの付着回収を行うためには、担体の表面粗さ、形状などの条件が付着量にどのような影響を与えるかをさらに検討する必要がある。そこで本年度は表面の粗さ及び形状が異なる種々の回収部材を試作し、小規模実験におけるMAPの付着回収効率について調査するとともに、試験結果を踏まえて実証試験用担体の試作を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 回収部材の試作

粗粒子を含む陶土原料をワイヤーで厚さ12mmにカットした後、粗布で挟んだ状態でセラローラーで圧延した。このとき圧延条件を変えることで、表面への布目の刻印度合いを変化させた。これらを10×30cmの長方形に切り取り、乾燥後1280℃で焼成することによって、表面粗さの異なる3種類の板状の回収部材とした。以下、これらの部材をA-1(陶器質・粗目板)、A-2(陶器質・布目混在板)、A-3(陶器質・布目板)と表記する。部材の外観を図1に、表面を拡大した写真を図2に示す。

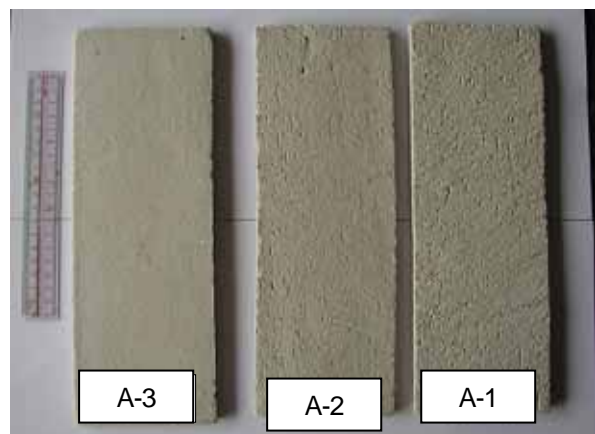


図1 陶器質板状回収部材

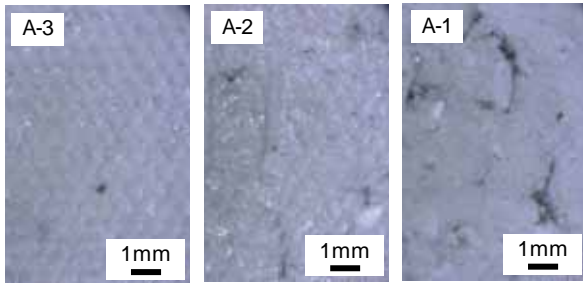


図2 陶器質板状回収部材の表面拡大

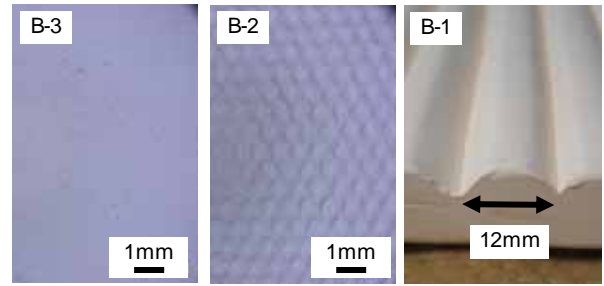


図4 磁器質板状回収部材の表面（又は断面）拡大

次に、天草陶土を用いて同様にワイヤーでのカッティング～セラローラーでの圧延により部材の成形を行った。表面粗さ及び形状を変化させるため、布目での圧延、布目なしでの圧延、圧延後表面を波目状に掻き落とす方法で3種類の板を成形した。これらを10×30cmの長方形に切り取り、乾燥後1100で焼成することによって、表面粗さ及び凹凸形状の異なる3種類の板状の回収部材とした。以下、これらの部材をB-1（磁器質・波目板）、B-2（磁器質・布目板）、B-3（磁器質・無処理板）と表記する。部材の外観を図3に、表面を拡大した写真を図4に示す。

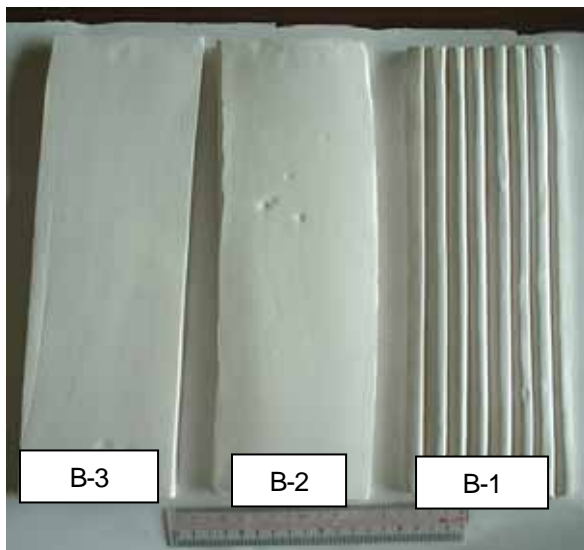


図3 磁器質板状回収部材

さらに、以前畜産試験場にて生物膜担体として利用した、表面凹凸の異なる柱状レンガ質サンプル3種類も、形状比較のための回収部材C-1、C-2、C-3とした（図5）。

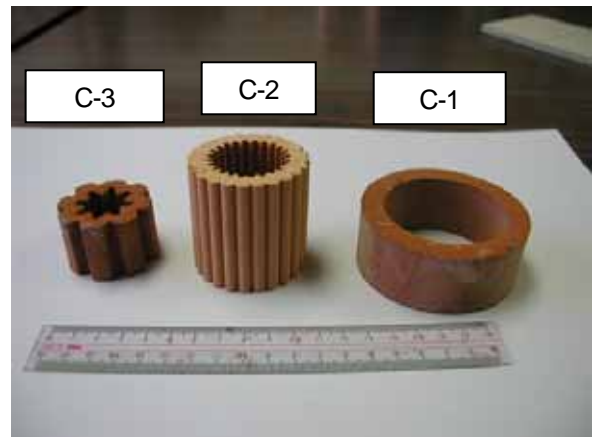


図5 レンガ質リング状回収部材

## 2.2 MAP 付着回収試験

畜産試験場内に設置した90Lの実験装置（図6）に、固形分を除去した豚舎汚水を70日間、4L/hrで投入し、約9.5L/minで連続曝気を行った。

次に、各回収部材を実験装置内の汚水に一定期間浸漬し、MAPの付着回収実験を行った。回収部材A-1～3については6～7月の35日間（第1回目試験）、B-1～3については8～9月の35日間（第2回目試験）、回収部材C-1～3については6～7月及び8～9月の各35日間（第1回目及び2回目試験）連続運転し、回収試験を行った。

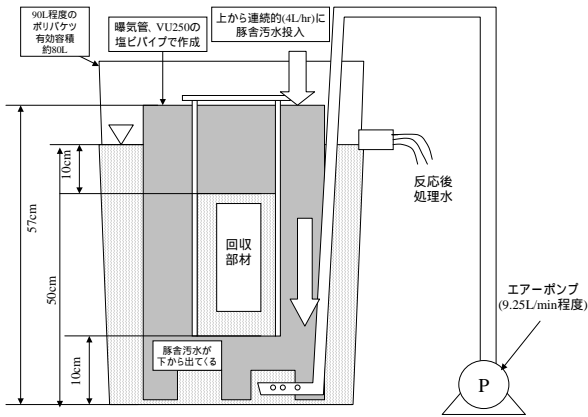


図6 MAP回収実験装置

### 3. 結果と考察

#### 3.1 回収部材の特性

各回収部材の特性を表 1～3 に示す。材料特性としては、A-1～3 が最も強度が高く緻密質である一方、粗粒の粒子を含んでいるため、部材表面に mm 単位の比較的大きな凹凸が形成している。B-1～3、C-1～3 はともに比較的多孔質であり、約 40～80 μm の最大表面粗さを示している。曲げ強度の値は C-1～3 のレンガ質部材が他の部材と比較して極端に小さかった。

表 1 回収部材 A-1～3 の特性

材料特性	
曲げ強度：29MPa	
気孔特性 気孔容積：0.0331cm <sup>3</sup> /g	
気孔直径：0.0576 μm	
回収部材	形状特性
A-1	粗粒を含む陶器板、粗目凹凸の最大粗さ 1.4mm
A-2	粗粒を含む陶器板、粗目と布目が混在
A-3	粗粒を含む陶器板、布目のみ

表 2 回収部材 B-1～3 の特性

材料特性	
曲げ強度：25MPa	
気孔特性 気孔容積：0.146cm <sup>3</sup> /g	
気孔直径：0.341 μm	
回収部材	形状特性
B-1	磁器質板、ピッチ約 12mm の波目加工
B-2	磁器質板、布目加工、最大面粗さ 81.6 μm
B-3	磁器質板、布目なし、最大面粗さ 39.4 μm

表 3 回収部材 C-1～3 の特性

材料特性	
曲げ強度：8.5MPa	
気孔特性 気孔容積：0.130cm <sup>3</sup> /g	
気孔直径：2.90 μm	
回収部材	形状特性
C-1	70mm の柱状、波目なし、最大面粗さ 51.1 μm
C-2	50mm の柱状、ピッチ約 5mm の波目加工
C-3	40mm の柱状、ピッチ約 10mm の波目加工

#### 3.2 MAP 付着回収試験結果

##### 3.2.1 第 1 回目試験

第 1 回目は A-1～3 及び C-1～3 を浸漬して回収試験を行った。実験装置を 35 日間連続運転後、MAP と思われる結晶が浸漬した回収部材や実験装置の各所に付着していることが観察された。

第 1 回目試験で回収した結晶の量を表 4 に示す。A-1～3 の陶器質板状部材では、単位面積あたりの付着量は A-2 が最も多く、A-3 が最も少なかった。表面の粗度は、A-1 A-2 A-3 の順に細くなるので、今回の材料においては付着量と表面粗度の間には必ずしも相関性はないことが示唆された。

C-1～3 のレンガ質柱状部材については、大きさや

表面形状がそれぞれ異なるため、単位面積あたりの回収物重量を比較することは困難であるが、単位重量あたりの結晶の付着量はC-2が最も多かった。これは、A-1～3もあわせて比較した中でも最も多く、全体的に柱状の部材の方が単位重量あたりの付着量が多い傾向が見られた。部材C-1～3の曲げ強度は8.5MPaで、他の部材と比較すると極端に弱い。今回の試験の中では強度的な問題はなかった。

回収部材に付着した結晶をX線回折により解析したところ、MAPに特有なピークが観察され、他のピークは見られなかったことから、回収物のほとんどがMAPであることを確認できた(図7)。

表4 第1回目試験で回収した結晶の量

回収部材	付着量(g)	部材面積当り付着量(mg/cm <sup>2</sup> )	部材重量当り付着量(mg/cm <sup>2</sup> )
A-1	6.7	23.9	9.8
A-2	7.4	26.4	12.2
A-3	4.0	13.9	6.7
C-1	8.2		65.7
C-2	12.8		124.2
C-3	3.6		71.0
上記以外(装置壁面等)	63.0		

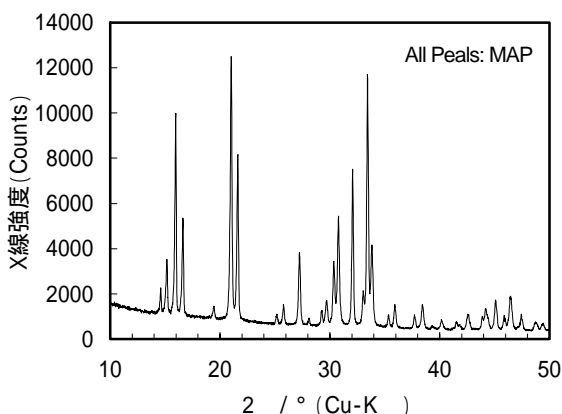


図7 回収物のX線回折パターン

### 3.2.2 第2回目試験

第2回目はB-1～3及びC-1～3を浸漬して回収試験を行った。実験装置を35日間連続運転後、MAPと思われる結晶が浸漬した回収部材に着いていることが観察されたが、試験期間を通して降雨量が多く汚水の濃度が低かったため、第1回目試験と比べると全体的に付着量は少なくなった。

回収した結晶の量を表5に示す。付着量はB-3が最も多く、B-1が最も少なかった。ミクロンレベルの表面粗さを比較すると、より粗い方が付着量が多いということが示唆されたが、波目処理による表面積増大の効果は見られなかった。回収部材に付着した結晶は、X線回折の結果、第1回目試験と同様MAPであることが確認された。

表5 第2回目試験で回収した結晶の量

回収部材	付着量(g)	部材面積当り付着量(mg/cm <sup>2</sup> )	部材重量当り付着量(mg/cm <sup>2</sup> )
B-1	0.7	2.1	1.2
B-2	1.4	4.4	2.4
B-3	2.3	7.4	4.2
C-1	0.7		5.7
C-2	1.6		15.4
C-3	0.2		3.9
上記以外(装置壁面等)	14.3		

### 3.3 実証試験用回収部材試作

前項で述べたように、第1回目及び第2回目のMAP回収試験の結果、表面に凹凸をつけたレンガ質の柱状部材が単位重量あたりの回収量が多かった。そこでこの結果を踏まえて、畜産試験場における実証試験用の回収部材の設計を行った。反応層の大きさ、ハンドリング性などを勘案し、外径80mm、長さ300mmで、表面に凹凸をつけた柱状とした。また比較のために、表面に凹凸のない柱状の部材も併せて設計した。部材の作製は、古川製陶(有)に委

託して行った。試作した回収部材の写真を図8に示す。回収部材は2月に畜産試験場内の実証試験設備に設置し(図9)、現在回収試験を行っているところである。



図8 実証試験用回収部材



図9 実証試験設備への回収部材の設置

#### 4. まとめ

異なる材質、表面形状を持った種々の陶磁器系回収部材を試作し MAP 回収性能を評価した。回収部材の形状、表面粗さ、凹凸の有無等によって MAP 回収量に違いが見られ、結果的にはリング状で表面に縦縞状の凹凸を施した部材が、単位重量あたりの MAP 付着量が最も大きいことが明らかになった。この結果を踏まえて実証試験用の回収部材の形状を決定し、現在、畜産試験場内の設備で実証試験を行っている。今後は実証試験の経過を見ながらさらに回収部材を改良するとともに、回収した MAP の有効活用法についても検討する予定である。

(本研究は、平成 18 年度農林水産省「先端技術を活用した農林水産研究高度化事業」の採択課題である「結晶化法によるリン除去・回収技術の簡易化・低コスト化手段の開発(H18~20年度)」の分担課題として、(独)農業・食品産業技術総合研究機構畜産草地研究所、佐賀県畜産試験場と共同で行ったものである。)

#### 参考文献

- 1) 鈴木一好、畜産の研究、第 59 巻、第 1 号(2005)