

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、豚尿汚水中のリンを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、前年度に開発した陶磁器系の回収部材を用い畜産試験場にてMAP回収の実証試験を行った。部材の形状としては表面凹凸のある方がMAP回収量が多く、また設備内の部材の配置では、水深の浅いところに多くMAPが付着する傾向があった。この結果を踏まえ、浸漬方法を検討するとともに新たな形状の部材を設計した。また回収したMAPの有効利用を図るため、釉薬など陶磁器原料としての利用可能性を評価した。

1. はじめに

佐賀県内の畜産農家において、豚尿汚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。汚水中リンの回収技術としては、汚水中に浸漬した各種部材に、リンをMAP ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) として付着させるMAP法が(独)畜産草地研究所により開発されている¹⁾。当センターでは平成18年度より、(独)畜産草地研究所、佐賀県畜産試験場他と共同で、MAP法を佐賀県内の養豚農家で用いられている既存の污水处理設備にMAP法を適用させ、豚尿汚水中のリンを高効率に回収するためのシステムの開発を行っている。昨年度は、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て小規模試験によりMAP回収性能を評価した。その結果、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²⁾ので、これを踏まえて実証試験用の回収部材の形状を作成した。

本年度は、畜産試験場内での実証試験を通して回収部材の改良を行うとともに、回収したMAPの有効活用の一つとして、釉薬など陶磁器原料として利用できないか検討を行った。

2. 実験方法

2.1 MAP 回収試験

佐賀畜試の既設標準活性汚泥処理設備(母豚60頭規模一貫)に設置したリンの除去回収設備に、試作した回収部材を浸漬した。浸漬はすでに平成19年2月期より行っているところであり、直径80mm、長さ300mmの円筒状で細かい凹凸を外周に付けた回収部材と、同様の大きさの凹凸なしの円筒状の回収部材の2種類を比較対照とした(図1)。回収部材は縦に4段重ねのセットを円形、星型の部材で各2セットずつ、すなわち48本ずつ浸漬した(図2、3)。汚水は30~50回/日に分割してMAP反応槽に投入した。マグネシウム(Mg)の添加を行わない場合と、10% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 液を10L/dayで添加した場合でそれぞれ約84日間試験を実施した。

回収部材は反応槽より月単位で定期的に引き上げて付着状況を観察し、付着量がある程度に達したところで結晶物を回収し、回収部材の表面形状、浸漬位置の違いにより回収量に差があるかどうか調べた。回収物はX線回折による結晶構造の確認を行い、リン酸態リン、マグネシウム、アンモニア態窒素・有機物の定量分析を行った。また汚水中のBOD、SS、全窒素、全リン濃度を分析した。



図1 実証試験に用いた回収部材（長さ30cm）



図2 MAP 反応槽への回収部材の設置の様子

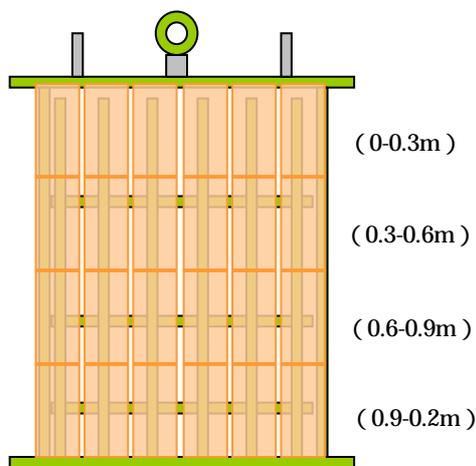


図3 MAP 反応槽に設置した回収部材
（4段×6列、カッコ内は水面からの深さ）

2.2 回収 MAP の釉薬への活用試験

2.2.1 回収 MAP の物性調査

MAP の利用可能性評価には、畜産草地研究所から提供を受けた回収 MAP を使用した。TG-DTA で MAP の熱分析を行うとともに、高温 X 線回折で加熱時の MAP の結晶相の変化を調べた。また蛍光 X

線分析（FP 法）により、半定量分析を行った。

2.2.2 釉薬への配合試験

300、500、700 で仮焼したMAPを市販の透明釉に 10～30%添加し、水を加えて乳鉢で混合し、テストピースに筆で施釉して 1300 で焼成した。また、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Cr_2O_3 などの発色元素を添加し、MAPの有無での発色の違いを調べた。次に、益田長石、石灰石、珪石、マレーシアカオリン、仮焼MAPを表1の割合で調合し、さらに各種発色元素を種々の割合で混合して釉薬を調合した。作成した釉を盃形テストピースに施釉後、1300 で焼成して発色を調べた。

表1 MAP 添加釉の調合割合（mass%）

	調合 1	調合 2
益田長石	42	42
石灰石	15	15
珪石	33	33
マレーシアカオリン	10	10
仮焼 MAP（外割）	(10)	(20)

3. 結果と考察

3.1 MAP 回収試験結果

試験期間中の反応槽内のpHはMAP反応に最適な 8 以上をほぼ維持した。マグネシウムの無添加期間にはほとんど結晶物の付着が見られなかったが、10% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を 10L/dayで添加することで結晶物が付着し始めた。マグネシウムを添加して 84 日目に汚水から引き上げて付着物を剥がし分析を行った。回収物は水深の浅い部分が多く付着しており、さらに付着量は円形部材よりも星形部材の方が多い傾向にあった（図4）

付着物中の有機物は5%前後であり、 $PO_4:Mg:NH_4$ がモル比でほぼ 1:1:1 で純粋MAPと組成が近いことから、円形、星形の部材の両者の付着物がMAPを高濃度で含んでいることが確認できた。またX線回折により、回収物の結晶組成はMAPであり、他の組成

はほとんど含まれないことが確認できた(図5)。汚水処理施設のBOD、SS除去率はほぼ95%以上、全窒素、全リン除去率は70%以上となり、高いリン除去率を維持することができた。

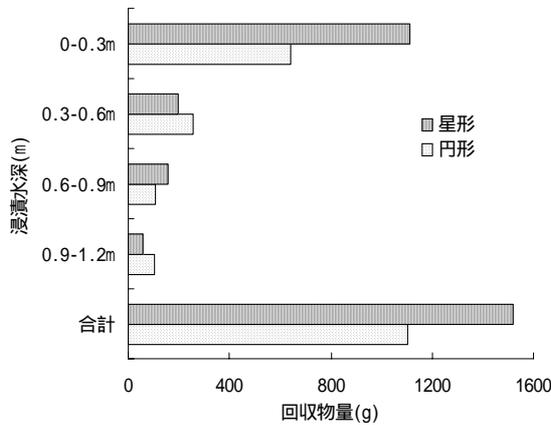


図4 部材に付着した回収物の重量

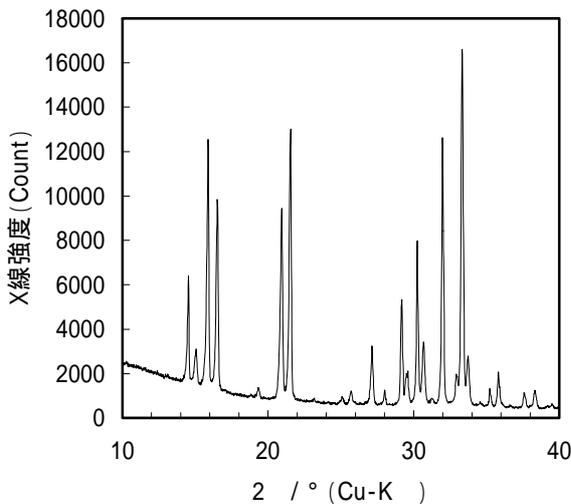


図5 回収した付着物のX線回折パターン (All Peaks : MAP)

部材の形状については、円形よりも表面積の大きい星型に多くMAPが付着していたが、付着物を掻き取って回収する際に、凹部の溝に付着した結晶が回収しづらいため、表面積を維持しながら溝の幅を広くした形状(スプロケット型)を新たに設計・試作した。また円筒の内部の溝は特にMAP付着物の掻き取りが困難であるという結果を踏まえ、溝は外

側のみとし、内部は円筒状とした。比較のために、従来の星型で内部が円筒状のものも同時に設計・試作した(図6)。新たに試作した2種類の部材は、今後、畜産試験場内及び佐賀県内養豚農家での実証試験に用いる予定である。

また部材の浸漬方法に関しても、水深の浅いところに多くMAPが付着し、深くなると付着量が少ないという結果を踏まえ、今後行う農家での実証試験設備においては水深の浅いところに部材を密集させて浸漬する方法に変更することとした。



図6 形状を変更して新たに試作した回収部材(断面)

3.2 回収MAPの糞薬への活用

3.2.1 MAPの物性調査

蛍光X線を用いた半定量分析の結果、MAPの成分は、酸化物換算で P_2O_5 :66%、 MgO :29%を主成分とし、 CaO 、 K_2O 、 SiO_2 、 SO_3 などの微量成分を含んでいることが分かった。熱分析の結果、約73~330にかけ結晶水とアンモニアの放出による急激な重量減少が起こっており、同時に135に大きな吸熱反応のピーク、324に発熱反応のピークが見られる。また、重量変化はほとんどないものの、683では鋭い発熱反応のピークが見られる(図7)。高温X線回折の結果、70まではMAPの結晶相が維持されているが、結晶水とアンモニアの放出に伴い、非晶質化していることが分かる。また、700以上では $Mg_2P_2O_7$ の結晶に変化していることから、熱分析における683の発熱ピークは、結晶化に伴うものであると判断される(図8)。

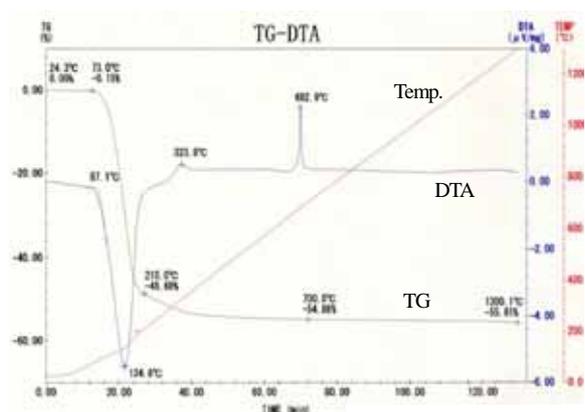


図7 回収されたMAPの熱分析結果

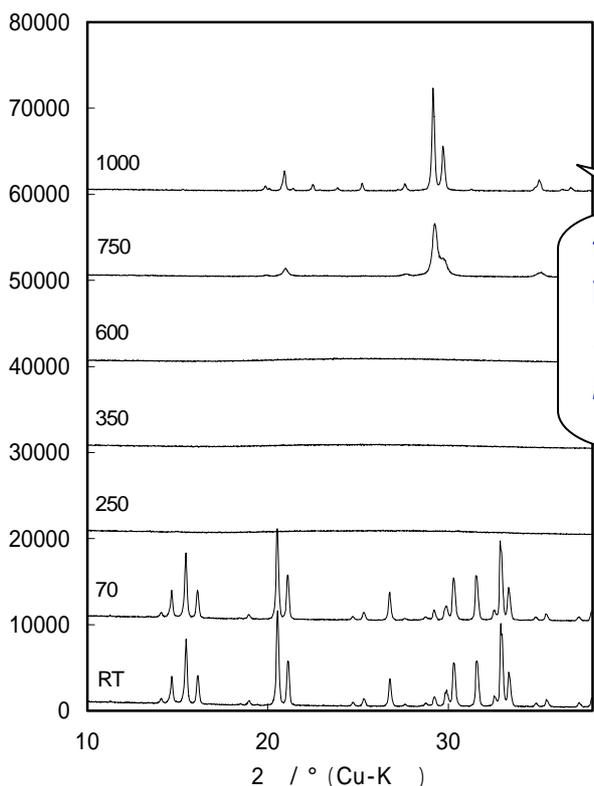


図8 回収されたMAP結晶の加熱による結晶相の変化
: $Mg_2P_2O_7$

3.2.2 釉薬への配合と発色

釉薬にMAPを添加し、テストピースに施釉して焼成したところ、30%までの添加では溶け具合に大きな影響は与えず添加可能であったが色はくすむ傾向があった。MAPの仮焼温度による釉性状への違いはほとんど見られなかったが、仮焼温度が300又は500の非晶質状態で釉調合に用いた場合、調合後、数日以上経過した釉タンクの中に白い結晶が析出するのが観察された。これは非晶質状態でのリン酸マグネシウムが水溶液中で反応性を有することを示し

ており、MAPを原料として用いる際には、700以上で仮焼し、 $Mg_2P_2O_7$ の結晶の状態を用いるのが望ましいといえる。

MAPの有無による発色への影響をみると、コバルト・クロム系(青~緑)の色釉ではMAPの添加により発色が淡くなる傾向があった。鉄系ではMAPの添加により、ムラのない茶系の安定した発色が得られた(図9、10) 今後は配合をさらに調製し、フラワーポットなどの実際の製品を試作する予定である。

佐藤様
画面上では違いが分かりにくいですが、図を差し替えましたので宜しくお願いいたします。

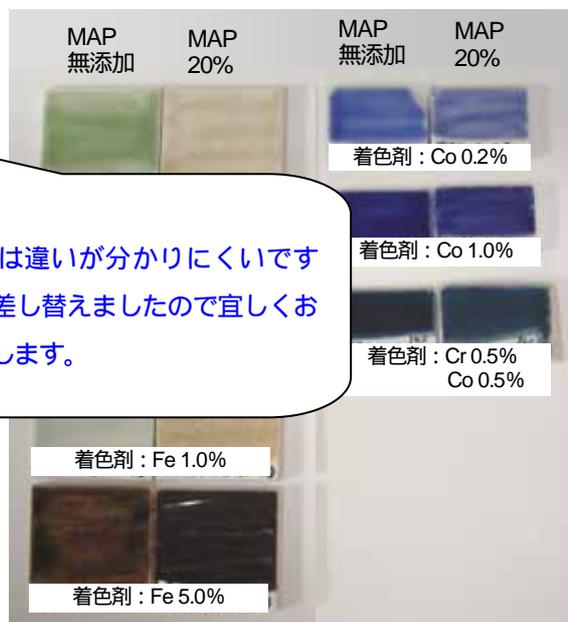


図9 市販釉薬にMAP及び着色剤を添加したときの発色変化(1300 還元焼成)

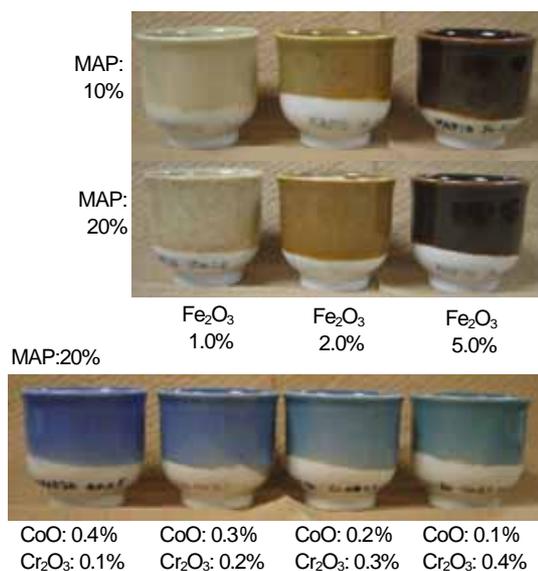


図10 MAPを配合して調製した釉の発色試験(1300 還元焼成)

4. まとめ

佐賀県内の養豚農家において、豚尿汚水中のリンをMAP ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) として高効率に回収することを目的とし、前年度に開発した陶磁器系の回収部材を用い畜産試験場にてMAP回収の実証試験を行った。部材の形状としては表面凹凸のある方がMAP回収量が多く、また水深の浅いところに多くMAPが付着する傾向があった。この結果を踏まえ、浸漬方法を検討するとともに新たな形状の部材を設計した。また回収したMAPの有効利用を図るため、糞薬への利用可能性を評価したところ、鉄を発色剤とした茶系の糞でムラのない安定した発色が得られた。今後は実証試験の経過を見ながらさらに回収部材の改良を検討するとともに、MAPを配合した糞については試作品を作製する予定である。

(本研究は、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)
- 2) 古田祥知子他、佐賀県畜産技術センター平成18年度研究報告書、p62(2007)