

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

(新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業)

古田祥知子・関戸正信

(共同研究者：佐賀県畜産試験場 脇屋裕一郎・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(リン酸マグネシウムアンモニウム)として高効率に回収するため、陶磁器系の回収部材を開発し、畜産試験場及び実証農家にてMAP回収試験を行った。星型及びスプロケット型の回収部材を用いた実証試験の結果、実証農家において豚尿汚水中の水溶性リンを85%除去することができた。また回収部材をあらかじめマグネシウム塩の溶液に浸漬することにより、回収物の量を大幅に増加させることができた。回収したMAPの有効利用を図るため、MAPを配合した釉薬を試作し、原料としての利用可能性を評価した。各種発色元素を添加した色釉では、MAP添加の有無により発色が変化し、特に Fe_2O_3 を発色剤とした茶系の釉では、MAP配合により茶の発色が安定化する効果がみられた。

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($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)結晶として付着させる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、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、佐賀県畜産試験場で、円筒状でレンガ質の回収部材を設置してMAP回収試験を行った。その結果、円筒部材の表面に凹凸のある方がMAP回収量が多く、また水深の浅いところに設置した部材に多くMAPが付着する傾向が明らかになった²⁾。そこで部材形状を改良して再設計するとともに、部材の設置方法についても検討を行った。

本年度は前年度の試験結果を踏まえ、改良した回収部材を用いて佐賀県畜産試験場及び佐賀県内の養豚農家においてリン除去・回収の実証試験を行った。また、回収したMAPの有効活用の一つとして、釉薬原料への

利用を試み、色釉の発色に及ぼす効果を調べた。

2.実験方法

2.1 MAP 回収試験

回収部材は前年度と同様のレンガ質(気孔直径2.35 μm 、気孔率16.8%)で、直径80mm、長さ300mmの円筒状とした。前年度は外周に凹凸のないものと凹凸のある星型の2種類で比較したが、星型は回収量が多かった一方で溝の隙間に付着したMAPを剥ぎ取りにくいという欠点があった。そのため形状を改良し溝の幅を広げたのが「スプロケット型」(スプロケット=歯車)である。スプロケット型は溝の幅が広い分、より多くのMAPを付着回収できるのではないかと期待される。本年度は星型とスプロケット型の2種類の部材で比較を行った(図1)。

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MAP反応槽に回収部材を浸漬した。回収部材の設置は前年度と同じ吊下げ式の器材を用い、横6列、縦に4段重ねとした(図2)。これを星型・スプロケット型の部材で各2セットずつ、すなわち48本ずつ、合計で96本浸漬した。また、各部材のうち半分の本数については、レンガ質部材の多孔性を利用し、

部材上へのMAPの結晶の早期生成を促すために、あらかじめ $30\%MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の溶液に浸漬処理して部材内部にMg分を含ませたものを用いた(図3)。豚尿汚水を30~50回/日に分割してMAP反応槽に投入し、 $30\%MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液を $10dm^3/day$ で添加しながらH20.7.8~12.4の149日間連続運転を行った。

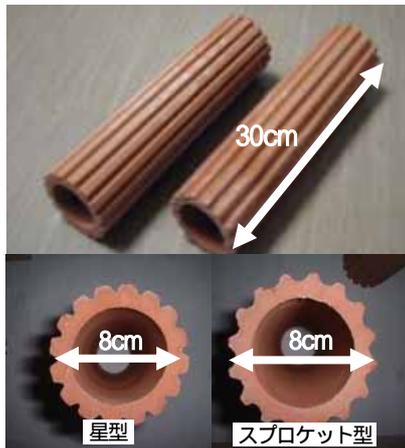


図1 実証試験に用いた回収部材

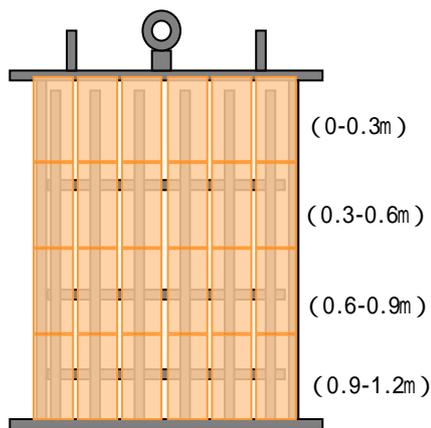


図2 畜産試験場におけるMAP回収部材の設置(横から見た図、4段×6列、カッコ内は水面からの深さ)

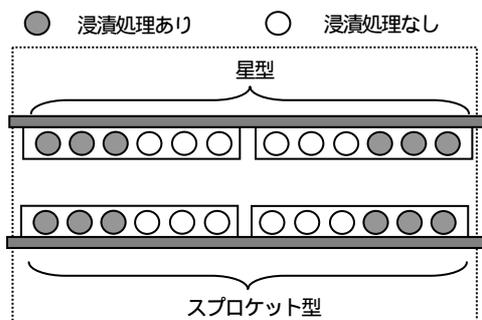


図3 畜産試験場施設における回収部材配置図(上から見た図)

佐賀県内の実証農家(針場養豚:繁殖経営農家、母猪120頭規模)の既設標準活性汚泥処理設備においても同様に、星型、スプロケット型の回収部材を設置して回収試験を行った。但し、前年度の畜産試験場での実証試験で水深が浅い場所で多くMAPが付着したという結果に基づいて設置方法を検討し、部材は2段重ねで浅い場所に多く設置できるよかご型の容器とした(図4)。星型、スプロケット型の部材それぞれ64本ずつ、合計で128本設置した。またそれぞれの半分の本数についてはあらかじめ $30\%MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の溶液に浸漬処理を行った(図5)。豚尿汚水を30~50回/日に分割してMAP反応槽に投入し、 $30\%MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 液を $10dm^3/day$ で添加しながらH20.7.22~10.17の87日間連続運転を行った。

連続運転後、回収部材を引上げ、表面に付着している汚泥を水で洗い流し、結晶性物質のみを回収した。X線回折による結晶組成の確認を行うとともに、回収部

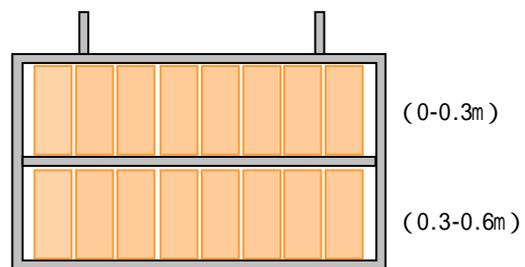


図4 実証農家におけるMAP回収部材の設置(横から見た図、1かご当り2段×8列×2、カッコ内は水面からの深さ)

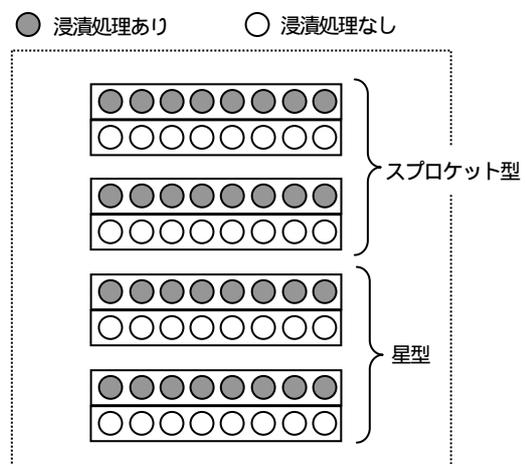


図5 農家実証施設における回収部材配置図(上から見た図)

材の表面形状、設置深さ、Mg 浸漬処理の有無による結晶性物質の回収量の違いを調べた。また、豚尿汚水原水と処理水中の水溶性リン濃度を比較し、汚水に含まれるリンの除去率を算出した。

2.2 MAP 配合釉の作製

益田長石、石灰石、珪石、マレーシアカオリンを配合した透明釉の組成を基準に 700 °C で仮焼した MAP を外割で 0、10、20mass% 添加して基礎釉を作製した(表 1)。さらに発色剤として Fe₂O₃、Cr₂O₃、CoO、NiO、TiO₂、MnO₂ などの金属酸化物を種々の割合で混合して色釉を調合した。作成した釉を盃形テストピースに施釉後、1300 °C で焼成して発色を調べた。発色の良好なものについては、くい呑み、ミニ花器、フリーカップ、プランター等の形状に施釉し、試作品を作製した。

表 1 基礎釉調合表(カッコ内は外割)

調合名	MAP0	MAP10	MAP20
益田長石	42%	42%	42%
石灰石	15%	15%	15%
マレーシアカオリン	10%	10%	10%
珪石	33%	33%	33%
仮焼 MAP	(0%)	(10%)	(20%)

3. 結果と考察

3.1 MAP 回収試験結果

畜産試験場及び実証農家のいずれにおいても、連続運転後、回収部材表面には汚泥とともに粗粒の結晶が付着していた(図 6)。X 線回折の結果、畜試における結晶の組成はほぼ MAP のみであることが確認できた(図



図 6 回収部材表面に付着した結晶物

7)。一方、実証農家における結晶は、MAP と炭酸カルシウムの混合物であった(図 8)。この理由としては汚水原水の成分及び pH と何らかの関係があると思われるが詳細は不明である。

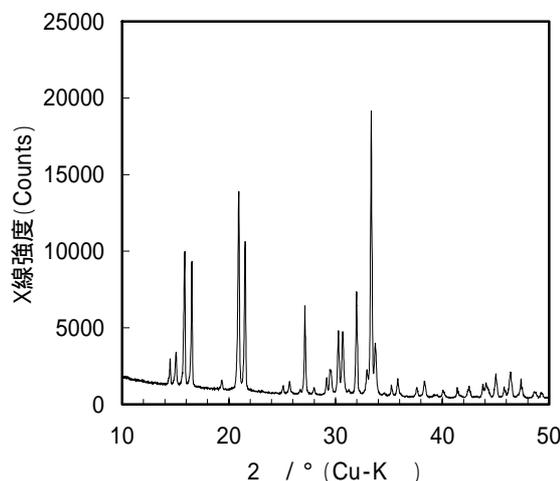


図 7 畜産試験場で回収した結晶の XRD パターン(全ピークが MAP に帰属)

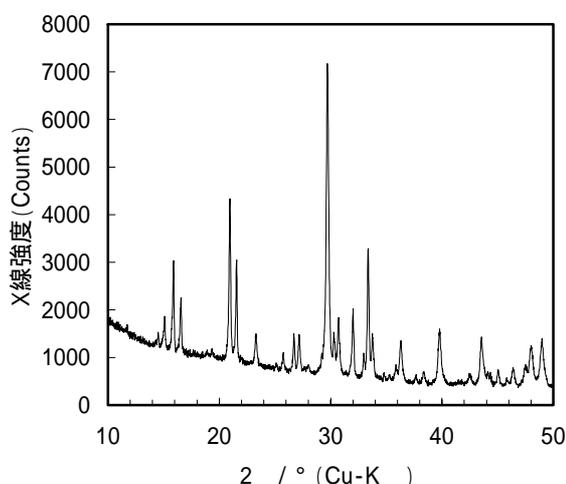


図 8 実証農家で回収した結晶の XRD パターン
CaCO₃ それ以外のピークは MAP に帰属

畜産試験場実証施設における前年度の試験では、回収部材の設置場所によって MAP の付着量が異なり水深の浅い部分に多く付着する傾向にあったが、本年度の試験においても同様の結果が見られた(図 9)。部材の設置方法を改良した農家実証設備においても、4 段重ねほど顕著ではないが、浅い場所の方が若干回収量が多

い傾向にあった(図10)。部材形状と付着量の関係では、畜産試験場、実証農家いずれの場合においてもスプロケット型より星型部材の方が付着量が多い傾向にあった(図9、10)。スプロケット型の方が溝の幅が広いいため、より多くのMAPが回収できるのではないかと期待されたが、実際はその逆の結果となった。この理由としては、星型の方が部材表面の溝の幅が狭いので、MAP結晶が付着する足がかりになりやすかったのではないかと考えられる。

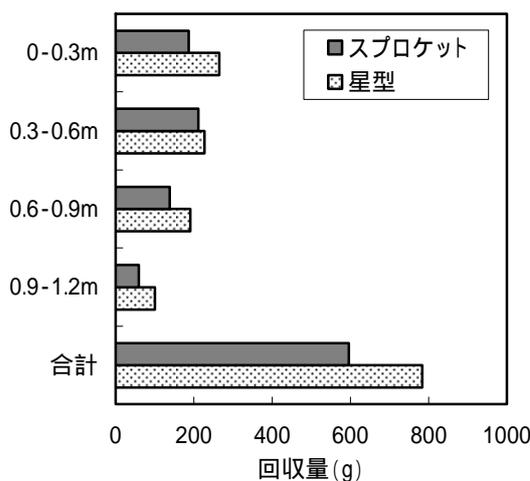


図9 回収部材の形状及び設置深さの違いによる結晶回収量の比較 (畜産試験場施設)

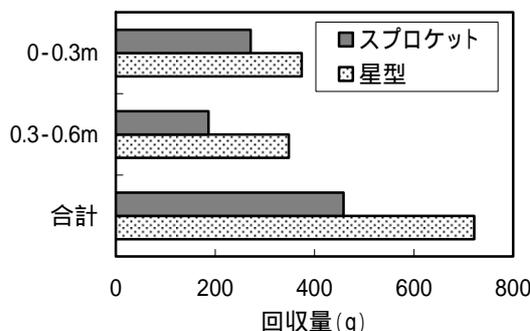


図10 回収部材の形状及び設置深さの違いによる結晶回収量の比較 (実証農家施設)

Mg浸漬処理をした回収部材と処理を行わなかった部材を比較すると、畜産試験場及び実証農家のいずれにおいても、浸漬処理を行った回収部材の方が顕著に結晶の回収量が多くなった(図11)。特に畜産試験場の施設では回収量が約3倍に増加するという高い効果が見られた。

実証試験に用いたレンガ質の回収部材は、もともと生物膜担体として良好な実績のあった材質であり、汚泥が付着しやすい性質をもつ。汚泥は部材表面との密着が弱く剥がれやすいので、部材表面に汚泥が最初に付着してしまうとその上に付着したMAP結晶は汚泥とともに回収部材から剥落しやすくなってしまふ。今回行ったMg浸漬処理は、部材表面近傍でMg²⁺イオン濃度を高めて回収部材上にMAPの種結晶が直接生成することを促進し、回収量を増加させるという効果を狙ったものであり、実際の結果からも、MAP回収量の増加に極めて有効であることが実証された。

豚尿汚水原水とMAP反応槽通過後の処理水の水溶性リン濃度の計測の結果、汚水中の水溶性リン除去率は畜産試験場で55%、実証農家で85%と、高い浄化性能を示した。今回の試験では回収部材へのMg浸漬処理は半分の本数しか行っていないが、全ての回収部材に同様の処理を行うことにより、さらにMAPの回収量を増加させ、汚水中の水溶性リン除去性能を向上させることも可能であると期待される。

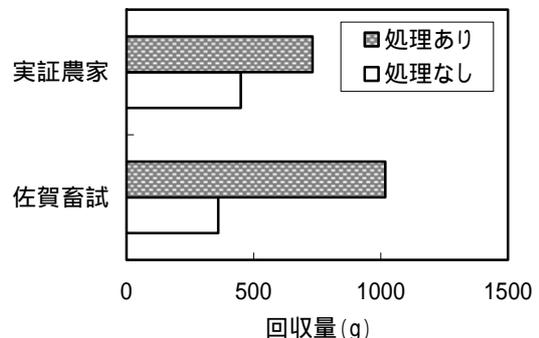


図11 回収部材のMg分含浸処理の有無による結晶物回収量の比較

3.2 MAP配合釉の調製と試作品の作製

各種金属酸化物を添加した色釉において、MAP配合の有無により発色が変化した。金属酸化物としてFe₂O₃を用いた場合の発色変化を図12、13に示す。Fe₂O₃添加量が1~2%の還元焼成では、MAP配合により発色が青磁の青色から茶系に変化した。Fe₂O₃添加量が5%の場合、酸化焼成、還元焼成いずれの場合でもMAP配合により色ムラが抑えられて茶の発色が安定化した。一般的に、釉中のMgO含有量が高いと、結晶性の乳濁が起こりやす

い傾向にあり、リンも乳濁剤として使用される成分である。今回のサンプルでは、X線回折により焼成後の釉中に $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_4$ 等の結晶相の存在が確認された(図14)。すなわち、これらの微結晶が釉ガラス中に均一に分散することにより全体が均質化したと考えられる。しかし一方でMgO含有量が高くなることによって Fe_2O_3 を釉中に溶化する力が弱くなっており、MAP配合20%で Fe_2O_3 添加量が10%になると、 Fe_2O_3 が溶けきらず、一部では金属鉄の光沢も見られた。MAP配合10%で Fe_2O_3 添加10%では、還元焼成で鮮やかな赤茶色の発色が得られたが焼成条件によって発色が変化しやすい傾向にあった。

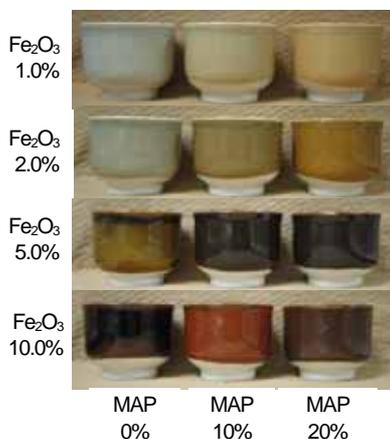


図12 Fe_2O_3 を発色剤に用いた時のMAP添加量の違いによる発色変化(1300 還元焼成)

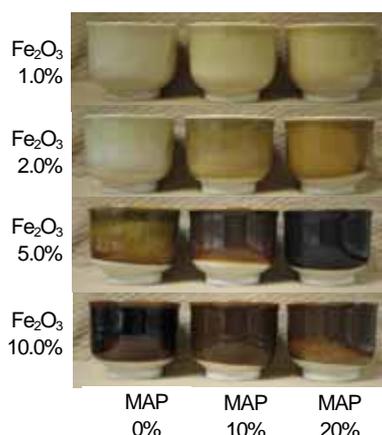


図13 Fe_2O_3 を発色剤に用いた時のMAP添加量の違いによる発色変化(1300 酸化焼成)

Fe_2O_3 以外の発色剤を添加した系では、MAP添加量の違いによる色の变化は少なかったが、 CoO や Cr_2O_3 を添加した青～青緑系において、鮮やかさが抑えられ、全体的に渋い発色となった。

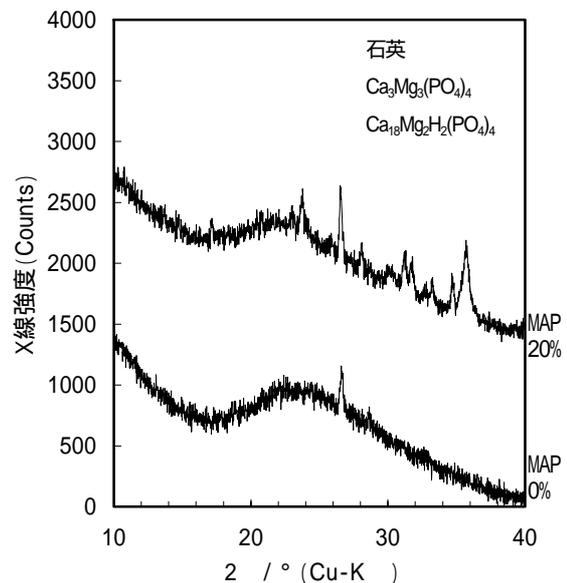


図14 MAP配合釉及び無添加釉のX線回折パターン

酸化焼成のサンプルでは還元焼成と比べて同じ温度でも焼成時にガラス内で発生した気泡が釉中から十分に抜けきらず表面が平滑化しないまま冷却・固化が起こっているケースが多く、釉表面に気泡の跡が残り柚子のように凹凸のある肌触りのものが多く得られた。この中で Fe_2O_3 、 NiO を添加した場合の酸化焼成では、気泡の跡が黒くなって現れた。これはガラス中で分相または結晶の析出が起こり、気泡付近に凝集したものが黒い模様となったと考えられる。

今回調査した中で、茶系、ベージュ系など、良好な発色が得られた色釉は、ぐい呑み、ミニ花器、フリーカップ、プランター等の形状に施釉し、各種試作品を作製した(図15)。フリーカップ、ぐい呑み等は陶器質の素地に施釉し、1270 酸化及び還元焼成を行ったが、釉の溶け具合は良好であった。

これらのうち、プランターについては、H21.3月に福岡県北九州市で行われた西日本トータルリビングショーにて成果品の展示を行った(図16)。



図 15 MAP 配合釉を施した試作品
A：プランター、B：フリーカップ他
C：花器、D：花器使用例



図 16 MAP 配合釉を施した成果品の展示
於：西日本トータルリビングショー

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 として高効率に回収することを目的とし、畜産試験場及び県内養豚農家にて MAP 回収の実証試験を行った。回収部材にあらかじめ Mg 浸漬させることにより MAP の回収量を増加させることができた。実証農家においては豚尿汚水中の水溶性リンの除去率が 85% という非常に高い数値を示した。また MAP の有効利用を図るため、釉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釉でムラのない安定した発色が得られるなどの効果が確認され、各種試作品を作製することができた。

MAP 法は、汚水中のリンを除去するだけでなく資源として効率よく回収することのできる優れたプロセスで

ある。佐賀県畜産試験場においては本事業で得られた知見を活かし、H21 年度以降もシステムを改良しながら農家での実証試験が進められる予定である。本事業の成果が、今後の県内農家におけるリン除去・回収システムの実用化のためによりいっそう活用されることが期待される。

(本研究は、農林水産省「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業(旧・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、佐賀県窯業技術センター平成 19 年度研究報告書、53-57 (2008)