【論 文】

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

土 手 裕*・関 戸 知 雄*

【要 旨】 養豚廃水 1 次処理水中に高濃度で含まれる窒素 (N), リン (P), カリウム (K) を MAP (MgNH_4PO_4) および MPP (MgKPO_4) として同時回収するための最適条件を得ることを目的として回収実験を行った。その結果, pH の増加に伴い, 残存 P 濃度は低下した。Mg/P を増加させることにより残存 P 濃度は低下したが, K の回収率も低下した。また P/(N+K) を増加させることによって K 回収率は増加した。N の回収率はいずれの条件でも 95 % 以上であった。K, P の最大回収率はそれぞれ 80 %, 99 % であった。P の残存濃度が一律排水基準を満足し, かつ K の回収率が最大となる条件は pH=9.0, Mg/P=1.35, P/(N+K)=1.5 であり, このときの残存 P 濃度は 15 mg/L, K 回収率は 45 %, P の正味の回収率は 22 % であった。想定した反応式, 平衡定数を用いて 1 次処理水濃度から残存濃度を予測できることがわかった。

キーワード: アンモニア, リン (P), カリウム (K), 同時回収, 養豚廃水

1. は じ め に

養豚廃水中には高濃度の窒素 (N), リン (P), カリウム (K) が含まれている。この廃水が公共用水域に排出されると富栄養化を引き起こすため, 水質汚濁防止法により生活環境項目において, 内湾に河川等を通じて排水が流入する地域に係る N・P の排水基準として一律排水基準 (N: 120 mg/L, P: 16 mg/L) が設けられている。しかし, 畜産農家についてはただちに一律排水基準を達成することが著しく困難であるため, 畜産農家に対して暫定排水基準 (N: 170 mg/L, P: 25 mg/L) が適用されている¹⁾。近年の規制の強化に加え, いずれは畜産農家に対しても一律排水基準が適応されることを踏まえると, 一律排水基準に対する養豚廃水の対応が早急に必要である。一方で, N, P, K は化学肥料原料として広く用いられているが, 日本においては, リン鉱石および塩化カリウム (以下, 塩化カリ) のほぼ全量 (リン鉱石 313 千 ton, 塩化カリ 534 千 ton (2014 (平成 26) 年)) を海外からの輸入に依存している²⁾。以上のことから, 養豚廃水から N, P, K を回収することは, 水環境保全および肥料

原料の日本国内での資源循環確立の観点から重要である。

養豚廃水から N, P, K を回収する方法として, MgNH_4PO_4 (MAP) や MgKPO_4 (MPP) として回収する方法が検討されている。MAP の一般的な生成条件については, pH については 9~10 の範囲で MAP 生成が最大になり, N に対する Mg や P の添加率の増加により N の除去率も増加すると報告されている³⁾。また, 模擬養豚廃水を用いて P 除去を目的として Mg を添加した場合⁴⁾, P や N の除去率は pH9.5~11.0 で最大となり, pH9.5 以上では Mg/P=1.4 以上で P 除去率は最大を保ち, pH8.5 では Mg/P の増加とともに P 除去率も増加することを報告している。また, 養豚廃水ラグーン処理水を想定して化学平衡により処理条件を検討したとして, MAP の回収率および純度が最大となる pH は 8.7 付近であると報告されている⁵⁾。このような基礎研究に加えて実証レベルの研究も行われているが⁶⁾, 肥効成分である K の同時回収に注目した研究はない。一方, 養豚廃水を対象とした MPP の回収の報告事例は少なく, 2 次処理水 (生物処理後) を想定した模擬廃水を対象としてアンモニアが MPP 回収に与える影響を検討した報告がある⁷⁾。人のし尿を対象とした MPP 生成の研究では, アンモニアを含まない模擬し尿を対象とした MPP 回収実験を行い, K 除去率は pH11 で最大になり, pH10 の条件では Mg/K=2, P/K=2.5 で K 除去率が最大になる報告や⁸⁾, アンモニア共存下での MPP 生成に与えるアンモニア濃度の影響を化学平衡論的に検討した報告がある⁹⁾。

原稿受付 2016. 9. 30 原稿受理 2017. 5. 25

* 宮崎大学工学部 社会環境システム工学科

連絡先: 〒 889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1

宮崎大学工学部 社会環境システム工学科 土手 裕

E-mail: dote@civil.miyazaki-u.ac.jp

このように、し尿や養豚廃水を対処とした MAP あるいは MPP 回収のための最適な pH やモル比、アンモニアの MPP 回収に対する妨害については検討されているが、養豚廃水から MAP および MPP を同時に回収する場合についての最適条件の検討は行われていない。

そこで、本研究では残存 P 濃度が一律排水基準を満足し、N、K の回収率が最大となる回収条件を得ることを目的とした。そのために、養豚廃水 1 次処理水（固液分離後の液で、生物処理を行っていない）を対象として pH、P・マグネシウム (Mg) 添加率の、回収後の残存濃度への影響を検討した。また、残存濃度予測の可能性も検討した。

2. 実験および解析方法

2.1 養豚廃水

宮崎県内の養豚農家から異なる時期に採取してきた 1 次処理水 A、B、C、D を前処理として 10,000 G で 5 分間遠心分離後、5 C のろ紙（（株）ADVANTEC）を用いてろ過した。ろ液は 5℃ に設定した冷蔵庫で保存した。

2.2 回収実験

前処理後の 1 次処理水にリン酸溶液（ H_3PO_4 、45,000 mg-P/L）および塩化マグネシウム溶液（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25,000 mg-Mg/L）を加えて処理原水とした。リン酸溶液、塩化マグネシウム溶液の添加量は、前処理した 1 次処理水中に含まれる P、K、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、Mg の濃度を考慮し、処理原水中の P/(N+K) モル比、Mg/P モル比が所定の値となるように決定した。以降、N は $\text{NH}_4\text{-N}$ を表すものとする。

回収実験は 100 mL の処理原水に対して自動滴定装置により 5 M の NaOH を滴下し、pH を一定に保つことにより行った。6 時間後、10,000 G で 5 分間の遠心分離を行い、上澄みを 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過して、ろ液を分析用試料とした。回収実験では温度は特に制御しなかったが、おおむね 25℃ であった。なお、回収実験の繰り返しは 1 回とした。

2.3 分析方法

分析項目は $\text{NH}_4\text{-N}$ 、P、K、Mg、Na、Ca とし、 $\text{NH}_4\text{-N}$ はインドフェノール青吸光度法（（株）日立ハイテクサイエンス、U-1800）、P は ICP-AES（（株）島津製作所、ICPS-8100）、K、Mg、Na、Ca はフレイム原子吸光度法（（株）日立ハイテクフィールディング、Z-2000）により分析した。なお、事前にイオンクロマトグラフィーにより、1 次処理水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定し、ICP-AES で測定した P 濃度と等しいことを確認した。

表 1 残存濃度予測に用いた反応式および平衡定数

反応式	pK	文献番号
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.15	10
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	7.20	10
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12.35	10
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$	9.35	10
$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{MgOH}]^+$	-2.58	10
$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{MgHPO}_4]$	-2.81	10
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{CaOH}]^+$	-1.64	10
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{CaHPO}_4]$	-2.66	10
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons [\text{CaH}_2\text{PO}_4]^+$	-1.41	10
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12.56	本研究
$\text{MgKPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	11.67	本研究
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	21.25	本研究

表 2 全濃度 [t-X] および溶存性濃度 [t-X]_{sol} の表現式

[t-P] = [t-P] _{sol} + [MgNH ₄ PO _{4(s)}] + [MgKPO _{4(s)}] + 2[Mg ₃ (PO ₄) _{2(s)}] [t-P] _{sol} = [PO ₄] + [HPO ₄] + [H ₂ PO ₄] + [H ₃ PO ₄] + [[MgHPO ₄]] + [[CaHPO ₄]] + [[CaH ₂ PO ₄]]
[t-N] = [t-N] _{sol} + [MgNH ₄ PO _{4(s)}] [t-N] _{sol} = [NH ₄] + [NH ₃]
[t-K] = [K] _{sol} + [MgKPO _{4(s)}] [K] _{sol} = [K]
[t-Mg] = [t-Mg] _{sol} + [MgNH ₄ PO _{4(s)}] + [MgKPO _{4(s)}] + 3[Mg ₃ (PO ₄) _{2(s)}] [t-Mg] _{sol} = [Mg] + [[MgOH]] + [[MgHPO ₄]]
[t-Ca] = [t-Ca] _{sol} [t-Ca] _{sol} = [Ca] + [[CaOH]] + [[CaHPO ₄]] + [[CaH ₂ PO ₄]]

注) [X] は 1 L 中に含まれる X のモル数を表す

2.4 解析方法

表 1 に残存濃度予測を行うにあたり想定した反応式および用いた平衡定数 (pK) を示す。また、各元素について反応後の沈殿を含む全濃度および溶解性濃度を表す式を表 2 に示す。MAP、MPP、リン酸マグネシウム (Mg₃(PO₄)₂, MP) の溶解度積定数は本実験結果から求めた値を用いた。元素 X の全濃度 [t-X] は処理原水濃度として与え、反応後の溶存性濃度 [t-X]_{sol} を計算により求めた。なお、文献中の平衡定数は 25℃ での値であり、回収実験もおおむね 25℃ で行われたことから、平衡定数の温度補正は行わなかった。

溶解度積の計算は [t-P]_{sol}、[t-Mg]_{sol} の実測値（処理水濃度）と計算値の相対誤差の二乗和が最小となるように [PO₄]、[Mg] を探索した。[K] は実測値より、[NH₄] はアンモニア性窒素の実測値と pH より求めた。

3. 結果と考察

3.1 養豚廃水の組成

前処理後の 1 次処理水の性状を表 3 に示す。N、K に

表3 実験に用いた1次処理水(ろ過後)性状

試料名	A	B	C	D
採取日	2015.6.16	2015.8.27	2015.10.29	2015.11.19
pH	8.29	8.20	8.35	8.21
NH ₄ -N (mg/L)	1,200	840	1,200	1,200
K (mg/L)	880	690	900	1,000
P (mg/L)	26	21	24	24
Mg (mg/L)	10	17	12	12
Na (mg/L)	250	200	240	280
Ca (mg/L)	33	7.0	2.6	79

については1次処理水Bが、他の試料と比べて濃度がやや低かった。モル濃度でみると、Nが平均78 mmol/L、Kは22 mmol/Lであり、Nのほうが3.5倍程度高かった。また、(N+K) : P : Mgは1 : 0.008 : 0.005であり、MAPやMPPとしてN、Kを回収するにはP、Mgが不足であり、外部からのP、Mgの添加が必要であった。

3.2 回収条件の検討

N、P、Kの残存濃度・回収率に対するpH、P/(N+K)、Mg/Pの影響を明らかにするために、1次処理水A、B、Cを用いて回収実験を行った。図としては示さないが、PおよびNはいずれの条件においても約90%以上の高い回収率が得られた。特にNの回収率は、すべての条件において95%以上の回収率を得たため、最適添加条件

の決定に関してはNの回収率は考慮しないものとした。なお、回収率は処理原水中の重量と処理水中の重量の差を処理原水中の重量で除することで求めた。P、Mg添加率およびpHの残存P濃度への影響を図1に示す。残存P濃度はMg添加率の影響を大きく受け、Mg/Pの増加に伴い残存P濃度は低くなり、Mg/P=1.35、1.5のときに一律排水基準を満足する条件が存在した。Mg/P=1の場合、pHおよびP/(N+K)の残存P濃度への影響はほとんど見られず、いずれの条件においても高い残存P濃度となった。Mg/P=1.25の場合、P/(N+K)が増加するにつれてpH8、pH8.5では残存P濃度は高くなったが、pH9ではほぼ一定であった。Mg/P=1.35以上では、P/(N+K)によらず残存P濃度はほぼ一定となった。Mg/P=1.35以上では、pHの増加とともに残存P濃度は低下する傾向を示した。

同様に、P、Mg添加率およびpHのK回収率への影響を図2に示す。いずれのMg/P、pH条件においてもP/(N+K)=1の条件でKの回収率も低かった。上述したようにNの回収率が95%を越えていることから、本実験でもMPPよりもMAPの方が優先して生成しているといえた⁸⁾。Mg/P=1の場合、pHによるKの回収率の違いはみられなかった。P/(N+K)が高くなるにつれて回収率は増加し、P/(N+K)=1.75では約80%の回収率であった。これは、Mg/P=1と固定しているために、

図1 P、Mg添加率およびpHの残存P濃度への影響 (□ : pH8.0, ○ : pH8.5, ◇ : pH9.0, △ : pH9.5, 点線 : 一律排水基準)

P 添加量の増加に伴い Mg 添加量も増加して K の回収率が高くなったと考えられる⁸⁾。Mg/P=1.25 の場合、pH8 および 9 では Mg/P=1 の場合と同様に P/(N+K) の増加に伴い K の回収率が増加したが、pH8.5 では回収率は最大 30 % までしか増加しなかった。Mg/P=1.35 の条件では、pH が大きいほど回収率が高くなる傾向がみられ、pH9.5、P/(N+K)=2 において最大回収率が得られた。しかし、養豚廃水処理に本処理法を組み入れる場合、後段で行う生物処理（活性汚泥法）の適切な pH 範囲（7～9）¹¹⁾ を考慮すると、pH9.5 は好ましくないため、pH9.5 は最適添加条件からは除外した。Mg/P=1.5 の場合、いずれの pH 条件でも P/(N+K) を増加させても K の回収率が増加することはなかった。

以上のことから、Mg/P を増加させることにより残存

P 濃度は低下したが、K の回収率も低下した。また P/(N+K) を増加させることによって K 回収率は増加した。また、pH が高くなると残存 P 濃度は低下した。残存 P 濃度、K 回収率に対する Mg/P の影響が大きいことから、pH9 の条件で Mg/P の影響を 1.25 から 1.45 の範囲で詳細に調べた。残存濃度と K 回収率を図 3 に示す。残存 P 濃度は、Mg/P が増加するとわずかに減少する傾向がみられた。P/(N+K) が増加すると残存 P 濃度もわずかに増加する傾向がみられた。残存 P 濃度が一律排水基準を満足したものは 7 条件であった。残存 K 濃度は、Mg/P が増加するにつれて高くなり、P/(N+K) が増加するにつれ減少する傾向がみられた。K 回収率については、Mg/P および P/(N+K) の増加に伴い回収率が低下する傾向にあった。残存 P 濃度が一律排水基準を

図2 P, Mg 添加率および pH の K 回収率への影響 (□ : pH8.0, ○ : pH8.5, ◇ : pH9.0, △ : pH9.5)

図3 pH=9 における残存濃度、K 回収率 (○ : P/(N+K)=1.25, □ : P/(N+K)=1.5, △ : P/(N+K)=1.75)

満足している条件の中で最も K 回収率が高い条件である $Mg/P=1.35$, $P/(N+K)=1.5$ を最適添加率と決定した。このときの P 残存濃度は 15 mg/L , K 回収率は 45 % であった。なお、原水中の P から 1 次処理水に加えた P を差し引いて原水中の養豚廃水由来の P の回収率（正味の回収率）を求めたところ、この最適条件では、22 % であった。

3.3 残存濃度予測

3.3.1 平衡定数の決定

2.4 で述べたように MAP, MPP, リン酸マグネシウム ($Mg_3(PO_4)_2$, MP) の溶解度積定数は本実験結果から求めた。得られた溶解度積を図 4 に示す。MAP については、実測値の pK は平均で 12.56 であり、報告されている値 (12.6~13.15)¹²⁾ の範囲であった。MPP につ

いては実測値の pK は平均で 11.67 であり、報告されている値 (12.2⁹⁾) と同程度の値が得られた。MP については、5 サンプルにおいて他のサンプルよりも pK の値が大きくなったため (pK 22.5 以上)、これらの条件では MP が生成しなかったと考えられることから、これらを除外して pK の平均を求めて、21.25 の値が得られた。この値は、報告されている値 (23.98⁹⁾) よりもやや小さい値であった。計算から除いた 5 サンプルはいずれも Mg/P が 1.06 以下の条件のものであり、MP を生成するには Mg が不足していたと考えられた。以上より得られた pK の実測値の平均値 (表 1) を残存濃度予測に用いた。

3.3.2 予測式の評価

表 1 にまとめた平衡定数を用いて、処理原水濃度から反応後の残存濃度を予測した。反応後の溶存濃度 ($[t-X]_{\text{sol}}$) の予測値と実測値を図 5 に示す。MP の pK

図 4 実験で得られた溶解度積 (□: pH8.0, ○: pH8.5, ◇: pH9.0, △: pH9.5)

図 5 残存濃度の実測値と予測値 (□: pH8.0, ○: pH8.5, ◇: pH9.0, △: pH9.5)

平均を求める際に MP が生成しないと考えられた 5 条件は除いた。これらの 5 条件はいずれも Mg/P が 1.06 以下であり、3.2 で述べたとおり $Mg/P=1$ の条件では残存 P 濃度が高いことから、これら 5 条件は最適条件にはなりえないので、予測式の評価から除いても問題はない。図中の実線は予測値が実測値と一致する場合を表し、点線は実測値に対して予測値が 2 倍あるいは $1/2$ 倍となる場合を示す。N, P, K, Mg のいずれも、おおむね予測値/実測値が $1/2 \sim 2$ の範囲に入っていた。よって、想定した反応式・平衡定数を用いて処理原水濃度から残存濃度を予測できると考えられた。

3.3.3 1 次処理水濃度に基づいた残存濃度予測

実際の養豚廃水処理においては、1 次処理水濃度に基づいてリン酸溶液およびマグネシウム溶液の添加量を決定する。そこで、1 次処理水 D を対象として、1 次処理水濃度に基づいて決定した添加条件での回収実験を行い、予測濃度と実測濃度の比較を行った。回収 pH は 9 とした。添加条件である $P/(N+K)$ および Mg/P の値を変えて残存 P 濃度および K 除去率を、提案した予測式を用いて予測した結果を図 6 に示す。予測に際し、1 次処理水にリン酸溶液およびマグネシウム溶液を加えることによる希釈を考慮して処理原水濃度を設定した。この図から残存 P 濃度が一律排水基準 (16 mg/L) を満たしながら、K 回収率が最大となる条件を $P/(N+K)=1.8$, $Mg/P=1.3$ とした (条件 A と呼ぶ)。

この条件および 3.2 で決定した最適条件 ($P/(N+K)=1.5$, $Mg/P=1.35$, 条件 B と呼ぶ) により、1 次処理水 D を用いて pH9 で回収実験を行った。残存濃度および K 回収率の予測値と実測値を図 7 に示す。図中の実線は予測値が実測値と一致する場合を表し、点線は実測値に対して予測値が 2 倍あるいは $1/2$ 倍となる場合を示す。いずれの条件においても残存濃度については、予測

図 7 1 次処理水濃度から予測された残存濃度および K 回収率とその実測値 (○:P, 条件 A, ●:P, 条件 B, □:K, 条件 A, ■:K, 条件 B, △:N: 条件 A, ▲:N, 条件 B, ▽:Mg, 条件 A, ▼:Mg, 条件 B, ◇:K 回収率, 条件 A, ◆:K 回収率, 条件 B)

値/実測値が $1/2 \sim 2$ の範囲に入っていた。このことから、1 次処理水濃度から残存濃度および K 回収率を予測することが可能であるといえた。P については、条件 A では予測値 16 mg/L に対し実測値は 23 mg/L, 条件 B では予測値 9 mg/L に対し実測値は 16 mg/L であり、予測値のほうが実測値よりも低くなった。条件 A では実測値は一律排水基準を満足しなかった。図 5 b) から、P の残存濃度予測値は実測値の $1/2$ 以下にはならないので、P について一律排水基準を満足する必要がある場合は、予測値として排水基準の $1/2$ の 8 mg/L 以下を目標に条件を設定する必要があるといえた。

3.3.4 添加条件と残存 K 濃度の関係

残存 K 濃度への添加条件 ($P/(N+K)$, Mg/P) の影響を MAP, MPP, MP の生成の観点から考察する。1 次処理水 A~C の平均値を処理原水濃度として、pH9 の条件で MAP, MPP, MP の沈殿物濃度を計算した結果を図 8 に示す。なお、P・Mg 溶液添加による希釈効果は

a) 残存 P 濃度

b) K 回収率

図 6 1 次処理水濃度から計算された P 残存濃度および K 回収率 (実線: $Mg/P=1.3$, 点線: $Mg/P=1.35$, 1 点鎖線: $Mg/P=1.4$, 2 点鎖線: P の一律排水基準)

図8 pH9におけるリン酸沈殿物濃度 (実線: MP, 点線: MPP, 1点鎖線: MAP)

無視した。Mg/Pが増加するとMAP, MPPは減少し、MPは増加した。よって、処理原水中のP濃度が一定の場合、添加されたMgは PO_4 と優先的に反応するため、MAP, MPPと反応すべきリン酸が減少し、MAP, MPPの生成量が低下することから、残存N, K濃度が増加する。MAPと比べてMPPの減少量が大きいため、残存濃度の増加はKにおいて著しい。このことは図3b)に示す実験結果と一致した。P/(N+K)の増加とともにすべての沈殿物濃度は増加した。MPPも増加するが、これはK残存濃度が減少することを意味している。このことは図3b)においてP/(N+K)の増加とともに残存K濃度が減少する傾向にあることと一致した。以上より、リン酸塩沈殿物濃度の計算結果から、P, Mg添加条件が残存K濃度に与える影響を説明することができた。

4. お わ り に

本研究では、養豚廃水からN, P, Kを同時に回収する最適条件を検討した。得られた主要な結果を以下に示す。

- (1) pHの増加に伴い、残存P濃度は低下した。Mg/Pを増加させることにより残存P濃度は低下したが、Kの回収率も低下した。またP/(N+K)を増加させることによってK回収率は増加した。Nの回収率はいずれの条件でも95%以上であった。
- (2) Pの残存濃度が一律排水基準を満足し、かつK回収率が最大となる条件はpH=9.0, Mg/P=1.35, P/(N+K)=1.5であり、この時のP残存濃度は15 mg/L, K回収率は45%, Pの正味の回収率は22%であった。
- (3) 実験から得られたMAPの溶解度積定数は $10^{-12.56} (\text{mol/L})^3$ で既往の報告の範囲内であり、MPPの溶解度積定数は $10^{-11.67} (\text{mol/L})^3$ で既往の報告と同等の値であった。

- (4) 想定した反応式、平衡定数を用いて1次処理水濃度から残存濃度を予測できることがわかった。
- (5) リン酸塩沈殿物濃度の計算結果から、P, Mg添加条件が残存K濃度に与える影響を説明することができた。
- (6) 1次処理水からP, Mg添加条件を設定する場合、Pについて一律排水基準を満足する必要がある場合には、Pの予測値として排水基準の1/2の8 mg/L以下を目標に条件を設定する必要があることがわかった。

〔謝 辞〕

本研究の一部は、(財)高橋産業経済研究財団の助成援助を受けて実施した。また、実験を行うにあたり本学科の内菌豪智氏の協力を得た。ここに記して感謝します。

参 考 文 献

- 1) 農林水産省：畜産経営に関する排水基準について
http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/t_info/02_haisui/ (閲覧日2016年9月12日)
- 2) 農林水産省：肥料をめぐる事情
www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/sehi/pdf/hiryo_meguj.pdf (閲覧日2016年9月12日)
- 3) M. Darwish, A. Aris, M. H. Puteh, M. Z. Abideen and M. N. Othman: Ammonium-nitrogen Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization Technology, Separation and Purification Reviews, Vol. 45, No. 4, pp. 261-274 (2016)
- 4) Y. Song, P. Yuan, B. Zheng, J. Peng, F. Yuan and Y. Gao: Nutrients Removal and Recovery by Crystallization of Magnesium Ammonium Phosphate from Synthetic Swine Wastewater, Chemosphere, Vol. 69, No. 2, pp. 319-324 (2007)
- 5) J. Wang, J. G. Burken, X. Zhang and R. Surampalli: Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component Molar Ratios and pH, Journal of Environmental

- Engineering, Vol. 131, No. 10, pp. 1433–1440 (2005)
- 6) 脇屋裕一郎, 石田 稔, 内田敏博, 古田祥知子, 関戸正信, 河原弘文, 下平秀丸, 川村英輔, 鈴木一好: ふん尿汚水を凝集剤添加および機械分離した脱水濾過液を利用した MAP 法によるリン除去・回収技術, 日本養豚学会誌, 第 47 巻, 第 4 号, pp. 187–197 (2010)
 - 7) S. Yamaguchi, S. Ohura, H. Harada, K. Akagi, Y. Mitoma, H. Kawakita and B. K. Biswa: Simultaneous Crystallization of Phosphate and Potassium as Magnesium Potassium Phosphate using Bubble Column Reactor with Draught Tube, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1, No. 4, pp. 1154–1158 (2013)
 - 8) K. Xu, C. Wang, H. Liu and Y. Qian: Simultaneous Removal of Phosphorus and Potassium from Synthetic Urine through the Precipitation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate, Chemosphere, Vol. 84, No. 2, pp. 207–212 (2011)
 - 9) K. Xu, J. Li, M. Zheng, C. Zhang, T. Xie and C. Wang: The Precipitation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate for P and K Recovery from Synthetic Urine, Water Research, Vol. 80, pp. 71–79 (2015)
 - 10) 日本化学会: 化学便覧改訂第 4 版, 丸善 (1993)
 - 11) 森田茂二, 増田暢夫: 石油化学工業廃水の活性汚泥処理, 有機合成化学協会誌, 第 33 巻, 第 5 号, pp. 328–332 (1975)
 - 12) K. N. Ohlinger, T. M. Young and E. D. Schroeder: Predicting Struvite Formation in Digestion, Water Research, Vol. 32, No. 12, pp. 3607–3614 (1998)

Simultaneous Recovery of Ammonium, Phosphorus and Potassium by Crystallization from Swine Wastewater

Yutaka Dote* and Tomoo Sekito*

* Department of Civil and Environmental Engineering, University of Miyazaki

† Correspondence should be addressed to Yutaka Dote :
Department of Civil and Environmental Engineering, University of Miyazaki
(1-1 Gakuenkibanadai nishi, Miyazaki 889-2192 Japan)

Abstract

In order to determine the optimum conditions for simultaneously recovering ammonia, phosphate and potassium as magnesium ammonium phosphate (MAP) and magnesium potassium phosphate (MPP) by crystallization from swine wastewater, a recovery experiment was carried out using the primary treatment water of actual swine wastewater. Under all conditions, the recovery efficiency of nitrogen was over 95 %. Recovery efficiencies of 80 % and 99 %, respectively, were reached for potassium and phosphate. Considering the maximum recovery efficiency of potassium and the remaining concentration of phosphate, which must be less than 16 mg/L according to the Japanese government, it was found that the optimum conditions were a pH of 9, P/(N+K) of 1.5, and Mg/P of 1.35 in molar ratio. Under these conditions, the recovery efficiency of potassium and the remaining concentration of phosphate were 45 % and 15 mg/L, respectively. The remaining concentrations of nitrogen, phosphate, potassium and magnesium could be predicted by the solubility products of the MAP, MPP and magnesium phosphate obtained in this study. When the discharge standard for phosphorus is applied, P/(N+K) and Mg/P should be determined so that the predicted remaining phosphorus concentration is less than 8 mg/L, which is half the discharge standard for phosphorus.

Keywords : ammonium, phosphorus, potassium, simultaneous recovery, swine wastewater