リン酸カルシウム沈殿生成による養豚場放流水の水質改善と溶解平衡計算

永禮 英明

正会員 岡山大学准教授 環境生命科学研究科 (〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1)

E-mail:nagare-h@okayama-u.ac.jp

畜産廃水は一般に都市下水よりも濃度が高く処理が困難である。本論文では、放流水域への負荷削減を目的に養豚場の生物処理放流水中リン濃度低減策として、リン酸カルシウム沈殿生成による濃度低減について検討している。生物処理過程で原水中リンの96%が除去されリン濃度は大きく減少していたものの、処理水リン濃度は17 mgP/Lにとどまっていた。この処理水に対しカルシウムを添加することで最大67%の除去が可能であることを示す。また、沈殿生成に関し化学平衡計算による解析を行った結果、代表的な化学平衡計算ソフトにおけるリン酸カルシウム沈殿の熱力学的パラメータ登録状況と使用上の注意点についても述べる。

Key Words : *calcium phosphate precipitation, swine wastewater, equilibrium model*

1. はじめに

一般に畜産廃水は都市下水に比べ原水濃度が高い。そのため処理プロセスでの除去率としては高くても残存濃度が比較的高く、放流先における水質汚濁の原因となる場合がある。これは有機物だけでなく、栄養塩、とくにリンに関しても同様である。また、畜産廃水の場合、農家自身に処理責任があり、施設の建設と運転とに自ずと限界が生じることも原因の一つである。

廃水からのリン除去法には、生物学的リン除去法、凝集沈殿法、MAP法、HAP法などが存在し、既に多数の論文が報告されている。このうち、HAP法は、廃水に対し必要量のカルシウムを添加し、pHを弱塩基性にする事でリン酸カルシウムの沈殿を生じさせ、リンを除去する方法である。この方法で分離された沈殿は、リンの再資源化にも利用することができる。比較的装置が単純で操作も容易であること、また残存リン濃度をMAP法に比べ低減できることから、廃水からのリン除去・回収法として適している。

本研究では、養豚場生物処理放流水を対象にリン酸カルシウム沈殿生成によるリン濃度の低減について実験的に検討した結果について報告する。また、沈殿生成に関わる溶解平衡計算を実施し、その結果、ならびに実施上の課題について述べる。

2. 研究方法

(1) 対象とした排水と既設処理プロセス

岡山県内にある頭数4,000の養豚農家を対象とした。この農家では、畜舎から出る廃水に対し凝集剤を添加し固液分離を行ったのち、活性汚泥法に基づいた処理を行っている。処理水量はおおよそ30~40 m³/d、水理学的滞留時間40~50 dである。ただし、汚泥の返送が行われていないため反応槽内のMLSS濃度は低く200~500 mg/L程度である。このMLSSは反応タンク流入前の固液分離時に残存したSS、ならびに反応タンク内で増殖した微生物細胞に由来すると考えられる。

本研究では、平成26年1月に採取した処理後放流水を採取し使用した。試料水はポリタンクに採取後、実験室に持ち帰り、実験実施までのあいだ冷蔵庫に保管した。実験の際にはポリタンクを攪拌し内部を均一にした状態で試料を分取し、未ろ過のものを使用した。

(2) リン酸カルシウム沈殿生成実験

室温(約20℃)に戻した試料水を15 mL遠沈管に10 mLずつ分取し、1.0 mol/L水酸化ナトリウム、0.1 mol/L塩化カルシウム溶液を各々0~3.3 mL/100 mL、0~2.0 mL/100 mLの割合で添加したのち、20℃の恒温室内で15分間、15 rpmで転倒攪拌した。攪拌終了後、試料水を孔径0.45 μmのシリンジフィルター (Sartorius ミニザ

ルトRC)でろ過し、ろ液の水質を測定した。試薬添加量の少ない試料には蒸留水を添加し、添加後の体積を同一にした。

遠沈管からピペットを使い沈殿を取り出し、孔径0.45 μm のメンブレンフィルター上に滴下し、ろ紙を50°Cで約30分間乾燥させた。これを岡山大学ナノ構造解析・分析ユニットに設置の電子顕微鏡(SEM, 日本電子JIB-4500)を使用し形状、大きさを確認した。

(3) 分析

a) 滴定

試料水50 mLに0.1 mol/L水酸化ナトリウムまたは0.05 mol/L硫酸を添加しpHの変化を調べた。一度酸性(pH 2)にし数分間窒素ガスをパージすることで炭酸を除去(脱炭酸)したもののについても滴定を行った。脱炭酸を行った場合、pHが放流水原水pH(8.5)と同じとなった添加率を0として示した。

b) 水質分析

金属成分、全リンについては電磁波を用いた酸分解ののちICPにて定量を行った。イオン類はイオンクロマトグラフィーもしくはキャピラリー電気泳動法により測定した。

凝集による除去の可能性も予想されたことから、処理水のゼータ電位を測定した。測定にはMalvern社 Zetasize Nanoを使用した。本装置ではM3-PALSと呼ばれる位相差解析法により電位を測定しており、自重で沈降するような粒子を含む溶液では電位を測定できない。そのため、沈殿を含む溶液の場合は沈殿後の上澄み水を採取し測定した。

(4) 化学平衡計算

リン酸カルシウム沈殿生成の可能性を検討するため、化学平衡計算ソフトMINEQL+ Ver. 4.5⁹⁾を使用し解析した。MINEQL+では、U.S.EPAのMINTEQA2 Ver.4²⁾に搭載されている熱力学パラメータデータベースをベースに約2,000の物質に関する情報が登録されている。本研究では、基本的にこのデフォルトのデータベースを使用した。ただし、リン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)に関する情報が不足していたため、 $\log K_s = -13.26$ ³⁾を追加し解析を行った。なお、活量係数はDaviesの式⁴⁾により計算した。

3. 結果および考察

(1) 既存処理過程での水質変化と処理水の特性

a) 放流水水質

pHは8.5でやや塩基性を呈し、アルカリ度が1,280

mgCaCO₃/Lと高い。また、アンモニウム態窒素濃度が261 mgN/Lと高い一方、亜硝酸と硝酸は検出されなかった。採水を行ったのが1月で低水温であったため、硝化が進行していなかったと考えられる。

全リン(TP)濃度は15.2 mgP/L(0.49 mmol/L)、うち92%が溶解性リン(DP)として、溶解性リンの約1/3がリン酸態リン(PO₄-P)として存在した。前年9月に調査を行った際にはTPとして17.3 mgP/L、DP/TPは94%であったので、この処理施設では溶解性リンの割合が恒常的に高いと考えられる。なお、前年9月に行った調査では、原水TPが290 mgP/Lであり、処理プロセスにおいて96%のリンが除去されていた。

カルシウム(Ca)は27.4 mg/L(0.68 mmol/L)、ほぼ全量(>99%)が溶解性として存在し、Ca/DP比は1.5 mol/molであった。リン酸カルシウムの代表種であるヒドロキシアパタイト(HAP)の組成式はCa₅(PO₄)₃OH、HAP中のCa/P比は1.7 mol/molであるので、放流水中に含まれるカルシウムでHAP生成に必要な量をほぼまかなえることになる。カルシウムほどではないが、マグネシウム(Mg)が9.3 mg/L(0.38 mmol/L)含まれていた。

b) イオンバランス

放流水のイオンバランスを評価した。結果を表-1に示す。陰イオンでは炭酸水素イオン(HCO₃⁻)が全負電荷の92%と大半を占めた。一方、陽イオンではアンモニウムイオン(NH₄⁺)が最も多くを占めるが、陰イオンでの炭酸水素イオンに比べ割合は小さく68%にとどまる。その他、カリウムイオン(K⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)が各々14%、10%を占めた。

表-1 放流水のイオンバランス

陰イオン			陽イオン		
イオン	当量 (meq/L)	割合 (%)	イオン	当量 (meq/L)	割合 (%)
HCO ₃ ⁻	25.6	91.8	NH ₄ ⁺	18.6	67.7
Cl ⁻	1.3	4.6	K ⁺	3.9	14.2
SO ₄ ²⁻	0.7	2.5	Na ⁺	2.8	10.3
HPO ₄ ²⁻	0.3	1.0	Ca ²⁺	1.4	5.0
NO _x ⁻	0.0	0.0	Mg ²⁺	0.8	2.8
Total	27.9	100	Total	27.5	100

c) 酸/アルカリ添加に伴うpHとゼータ電位の変化

放流水に0.1 mol/L水酸化ナトリウムまたは0.05 mol/L硫酸を添加しpHの変化を調べた。結果を図-1に示す。pHを一旦酸性にし、窒素ガスにより炭酸を除去したものについても同様の検討を行った。図にはこの結果も示している。脱炭酸処理を行わない場合、水酸化ナトリウム、硫酸の添加に対しpHの変化は小さい。HAPの生成には9~10程度のpHが必要とされ、本放流水100 mLの

pHを9または10とするのに各々4.0, 22 mLの0.1 mol/L水酸化ナトリウムが必要であった。

脱炭酸処理を行った場合はpHの変化が大きい。特に酸性側での変化が大きく、水中に含まれる炭酸の影響が大きいことがわかる。この場合、pHを8.5から9または10にするのに各々3.5, 16 mL/100 mLとなり、脱炭酸処理を行わなかった場合に比べ若干減少した。

ゼータ電位は水酸化ナトリウム添加量が増しpHが高くなるにつれ緩やかに低下し、逆に硫酸添加によってpHが低下するにつれ上昇する傾向が見られた。ただし、凝集を引き起こすような電位（およそ±10 mV）になることはなかった。

図-1 放流水の滴定曲線ゼータ電位の変化。硫酸添加の場合は負のNaOH添加率として表示。ゼータ電位は脱炭酸処理を行っていないもののみ測定。

(2) リン酸カルシウム沈殿に関する検討

a) HAP回収のための机上検討

放流水の水質（ただし、溶解性成分濃度）を化学平衡計算の入力条件として、HAP回収のための机上検討を行った。計算にはMINEQL+を使用した。ただし、MINEQL+のデータベースにはHAPをはじめ複数種の物質に関する標準反応エンタルピー（ $\Delta_r H^\circ$ ）が登録されていないため、水温は25℃として計算した。結果を表-2に示す。

表-2 化学平衡計算結果（存在割合（%），モル比）

	P	Ca	Mg	NH ₃	CO ₂
HAP (Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH)	95	33			
Dolomite (CaMg(CO ₃) ₂)		53	95		3
Calcite (CaCO ₃)		10			
MAP (MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O)					
HPO ₄ ²⁻	5				
Ca ²⁺		3			
Mg ²⁺			4		
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻					96
NH ₄ ⁺ /NH ₃				100	
その他	0	1.6	1	0	1

計算の入力には溶解性成分濃度を使用しているが、結果には固形物が含まれている。例えば、リンの場合、与えられた条件ではリンの95%がHAPとして存在するという結果となった。このような矛盾は、溶液の過飽和状態を考慮できていないこと、計算と実際の水温の違い、計算に使用した熱力学パラメータの精度などが影響していると考えられるが、およその傾向を知ることは可能と考える。

リンはHAPに関して過飽和状態であり、なおかつ放流水にはHAP生成に必要な充分な量のカルシウムが存在し、外部から何らかの刺激を与えられることで容易にHAPを生成しうる状態であると考えられる。カルシウムに関しても同様で、ドロマイトやカルサイトなどの炭酸と結びついた沈殿を生成しやすい状況にある。HAPと同様にリン除去でよく用いられるMAPに関しては、放流水の性状そのままでは生成しない。

以上の結果より、対象とする養豚場放流水に対してはMAP法ではなくHAP法が適切であり、外部からのカルシウム添加は不要か、必要な場合もごく少量で足りると予想された。

b) HAP生成実験

図-1の結果から、pHを9または10に上げるためには0.1 mol/L水酸化ナトリウムとして4.0, 22 mL/100 mL必要であることが分かった。そこで、脱炭酸処理を行っていない放流水に対し1.0 mol/L水酸化ナトリウムをやや多めの3.3 mL/100 mLまで添加し、沈殿の生成状況を確認した。また、HAP生成にはカルシウムが必要であることから、塩化カルシウムとしてカルシウムを添加した場合についても検討を行った。

図-2に放流水に水酸化ナトリウム（NaOH）、カルシウム（CaCl₂）を添加した際に水中に残存した溶解性リン（DP）、カルシウム、およびマグネシウムの濃度を示す。濃度の減少量は沈殿生成量を示している。リンに関して（図-2 (a)）は、水酸化ナトリウム添加により残存溶解性リン濃度は低下し、除去率は最大で67%であった（左図）。その一方、カルシウム添加率によるリン濃度の変化は見られず、机上検討での予測通り水中に存在するCaで沈殿生成必要量をまかなえていた（右図）。

残存カルシウムの変化を図-2 (b)に示す。リン酸カルシウム沈殿が生成した場合、カルシウム濃度も減少するはずである。図はリンと同様に水酸化ナトリウム添加量が増加するほどカルシウム濃度が減少しており、この結果からリン酸カルシウムが生成したことが分かる。

残存マグネシウムの変化は図-2 (c)のとおりであった。カルシウムと同様にマグネシウムはリンと沈殿を生成しやすく、HAP生成時にカルシウムと同時にマグネシウムが沈殿中に取り込まれることが知られている。図でも、水酸化ナトリウム添加量が多いほどマグネシウム濃度が

(a) 残存リン濃度変化

(b) 残存カルシウム濃度変化

(c) 残存マグネシウム濃度変化

図-2 水酸化ナトリウム、カルシウム添加にともなう残存濃度の変化

減少し、カルシウムとともに沈殿が生じていることが示されている。ただし、リン、カルシウムと違い、カルシウム添加率による違いが生じており、カルシウム添加率が多いほどマグネシウム減少量が小さい。つまり、外部からカルシウムを添加するほど、沈殿中に含まれる不純物としてのマグネシウムが減少した。

c) 沈殿物の性状

まず図-3に得られた沈殿物を採取し電子顕微鏡にて観察した結果を示す。図に示したもので大きさはおよそ $40\ \mu\text{m}$ で、概ね球形をしていた。規則正しい結晶状の物質は観察されなかった。

残留濃度からみた沈殿物性状について考察した。図-4は溶液中濃度減少量を沈殿生成量と見なし、リン、カルシウム、マグネシウム沈殿量の量的関係を示したも

図-3 生成した沈殿の電子顕微鏡画像

のである。近似直線の傾きは沈殿中の元素比を表す。なお、HAPの組成式は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ で、HAP中のCa/P比は1.7 mol/molである。図-4 (a)に示したリンとカルシウムとの関係において、カルシウム沈殿量はリン沈殿量と比例し、一定の比率で沈殿が生成していることを示している。リン酸態リンに対するカルシウムの沈殿量は6.0 mol/molと、HAP中の組成 (1.7) に比べて非常に大きい。HAPとは異なる形態で沈殿しているカルシウムが多いことを示している。

マグネシウム (図-4 (b)) においては、リンとの間に明確な関係は見られない。これは図-2 (c) に関し述べたように、マグネシウム沈殿量は外部からのカルシウム添加量によって変化するためと考えられる。そこで、外部からのカルシウム添加がない場合に限って作成したものを図-5として示す。図-5 (b)によると、リンとマグネシウムとの間にも比例関係があり、外部からカルシウムを添加しない場合には沈殿中に一定の割合でマグネシウムが取り込まれることが分かる。

図-5に示した沈殿物生成量 (濃度減少量) の量的関係から、外部からカルシウムを添加しない場合の沈殿中元素組成 (モル比) は $\text{Ca:Mg:P}=2.5:0.65:1$ であった。この組成はHAPに比べリン量が少なく、カルシウムの他にマグネシウムを含有している。HAPを含む複数の沈殿が生じているか、HAP以外のリン酸カルシウム沈殿だと考えられる。

4. 化学平衡計算実施上の課題

代表的な化学平衡計算ソフトとしてMINTEQA2²⁾、PHREEQC³⁾、MINEQL+⁴⁾がある。これらのソフトはいずれも実際の計算を行う計算エンジンと、計算に必要なパラメータをおさめたデータベースから構成されている。

3.2a) でも一部触れたが、本研究で使ったMINEQL+のデータベースにはHAPの標準反応エンタル

図-4 リン沈殿量とカルシウム・マグネシウム沈殿量との関係

図-5 リン沈殿量とカルシウム・マグネシウム沈殿量との関係 (カルシウム添加0の場合のみ)

ピー ($\Delta_r H^\circ$) のほか、一部の熱力学的パラメータが記録されていない。そこで、MINTEQA2, PHREEQCにおける状況を調査し、主要な沈殿に関するパラメータを表-3に整理した。表中には比較としてNBS Table⁹⁾に記載の標準生成自由エネルギー、標準生成エンタルピーから求めた平衡定数と反応エンタルピーを併せて示す。

表から分かるように、異なるソフトで同一の数値が記入されているものがある一方、大きく異なっているものもある。特にHAPの溶解度積 ($\log K_s$) の差異は顕著である。文献⁷⁻⁹⁾では-59~-58程度の報告がされ、また、NBS Tableの標準生成自由エネルギーから計算した結果では-62.6、表中には示していないがUSGSの熱力学データベース⁹⁾から算出される値は-62.3である。表中に示したソフトの数値はこれらに比べかなり大きい。特にPHREEQCにおいては-3.421と極めて大きな値となっている。MINEQL+, MINTEQA2ではHAPの溶解度積 (-44.33) をNISTのCritical Stability Constants of Metal Complexes Database (NIST Standard Reference Database 46) Ver. 4¹⁰⁾から引用している。このデータベース自体の更新はすでに停止されているが、公表されているものの最新のものはVer. 8であり、ここではHAPの溶解度積

が-58.33⁹⁾とされている。これら2種のソフトにおいても引用している数値が古いことがわかる。ただし、3.(2)で示したように、MINEQL+のデフォルト条件、つまりHAPの溶解度積を-44.33として計算した場合においても、現実の溶液に比べ沈殿がしやすい結果が出力されており、むしろ-44.33でも溶解度積としては小さすぎるように感じられる。

その他、数値に0が入っているものや、そもそも数値が登録されていないものもある。ここに挙げた物質はリン酸カルシウムとして代表的なものであり、平衡計算では無視できないものばかりである。PHREEQCを使用

表-3 化学平衡計算ソフト熱力学的パラメータ

各物質上段が $\log K_s$ 、下段括弧内が $\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)。

	MINEQL+	MINTEQA2	PHREEQC	NBS Table
HAP	-44.33	-44.33	-3.421	-62.62
($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)	(0)	(0)	(151.3)	(30.84)
OCF	-47.08	-47.08		-47.02
($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$)	(0)	(0)		
TCP	-28.92	-28.92		-32.70
($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	(54.00)	(54.00)		(62.49)
DCPD	-19.00	-19.00		-18.94
($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	(23.00)	(23.00)		(-11.69)

する場合は不足しているデータが多く、標準状態での計算においても自らデータの登録が不可欠である。また MINEQL+, MINTEQA2においても ΔH_f° に0が入っているため、25℃以外での計算において誤差が多分に含まれる恐れがある。

5. 結論

- (1) 養豚場生物処理水に2~3%量の1 mol/L水酸化ナトリウム溶液を添加することでリンが不溶化し、溶解性リンの67%が除去された。このとき、外部からのカルシウム添加は不要であった。
- (2) 生成した沈殿にはカルシウムのほかに、リン酸以外のリン、マグネシウムがCa:Mg:P=2.5:0.65:1のモル比で取り込まれた。
- (3) 化学平衡計算ソフトによってHAPの溶解度積が大きく異なっており、適切な値の選択が不可欠である。また、一部に標準反応エンタルピーが不足している物質があり、25℃以外での計算において注意が必要である。

謝辞：本研究は中国電力（株），岡山県農林水産総合センター畜産研究所との共同研究として実施した。

参考文献

- 1) Schecher, W. D. and McAvoy, D. C.: MINEQL+ A Chemical Equilibrium Modeling System Version 4.5 for Windows, Environmental Research Software, Hallowell, ME, U.S.A, 2003
- 2) U.S. EPA: MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems Ver. 4, 1998.
- 3) Ohlinger, K. N., Young, T. M., Schroeder, E. D.: Predicting Struvite Formation in Digestion. Wat. Res., 32(12), 3607-3614, 1998.
- 4) Davies, C. W.: Ion association, Butterworths, London, 1961.
- 5) Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J.: User's Guide to PHREEQC (Ver. 2), USGS, Denver, Colorado, 1999.
- 6) Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., and Nuttall, R. L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11, 1982.
- 7) McDowell, H., Gregory, T. M. and Brown, W. E.: Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, 81 A, Nos. 2 and 3, 1977.
- 8) Smith, R. M., Martell, A. E. and Motekaitis, R. J.: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database Ver. 8.0 For Windows, NIST Standard Reference Database 46, 2004.
- 9) Robie, R. A. and Hemingway, B. S.: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures (USGS Bulletin 2131), 1995.
- 10) Martell, A. E., Smith, R. M. and Motekaitis, R. J.: NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database. NIST Standard Reference Database No. 46, 1997.

(2015.5.22 受付)

PHOSPHORUS REMOVAL AS Ca-P PRECIPITATE FROM SWINE WASTEWATER AND EQUILIBRIUM CALCULATION

Hideaki NAGARE

Wastewater from livestock facilities shows higher concentration in organics and nutrients than domestic wastewater. In a treatment process of swine farmer in which biological treatment process is installed, effluent contained 17 mgP/L of phosphorus even though 96% of phosphorus was removed in the process. This paper deals with the further removal of phosphorus as calcium phosphate precipitation to show up to 67% of phosphorus was removed by raising pH. In addition, the issues on using softwares for chemical equilibrium reactions is discussed.