

MAP結晶化法による有限資源であるリンの豚舎汚水からの 除去回収技術

誌名	畜産の研究 = Animal-husbandry
ISSN	00093874
著者	鈴木, 一好
巻/号	61巻2号
掲載ページ	p. 275-280
発行年月	2007年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



MAP 結晶化法による有限資源である

リンの豚舎汚水からの除去回収技術

鈴木一好*

1. はじめに

リンは石油などと同様、枯渇が懸念される有限資源である。わが国には採掘可能なリン資源は存在せず必要とするリン鉱石のほぼ全量を輸入に依存しているため、リンを含有する汚水や廃棄物からのリン資源の回収に関する研究開発が精力的に行われている。近年、わが国へのリン鉱石の最大の輸出国で 1990 年代前半ではわが国の輸入量の半分近くを占めていた米国が 1995 年に自国のリン鉱石の輸出を禁止したことにより、中国からの輸入量が増加傾向にあるとはいえ、リン鉱石の総輸入量は減少傾向にある¹⁾。リン鉱石以外に化学肥料や食料・飼料などの形で輸入されるリンもあるため直ちにリン不足が顕在化するとは思われないが、急速な経済発展を遂げる中国におけるリン消費量の増大に伴いリンの価格が高騰しつつあることから、リン資源確保のため汚水や廃棄物からのリン再資源化の動きは今後さらに強まるものと思われる²⁾。一方、畜舎汚水、とくに豚舎汚水は高濃度のリンを含有しており、豚舎におけるふんの尿汚水への混入率を一律 30% と仮定した場合、国内で年間豚舎汚水中に排出される総リン量は約 1 万トンと推定される^{3,4)}。このように養豚では大量のリンが豚舎汚水中へ排出されるが、リンは環境負荷物質であるため、豚舎汚水を放流する場合には水質汚濁防止法及び各都道府県の条例等により規制値（水質汚濁防止法では排水量が一日 50m³ 以上の養豚場で日平均 8mg/L および最大 16mg/L、条例等の場合は地域により異なる）以下にまで低減化させることが義務付けられている。しかし、豚舎汚水中のリンは、汚水中に存在する限り除去すべき水質汚濁物質であるが、汚水中から取り出し回収することができれば資源となりう

るポテンシャルを持っていると考えられる⁴⁾。

本稿にて紹介する技術は「農林水産バイオリサイクル研究（畜産エコ）」（農林水産省委託プロジェクト，平成 13～17 年度）などで当研究所にて研究開発を行ってきたもので、MAP 反応などのリンの結晶化反応を利用して豚舎汚水中の水溶性リンを簡易に不溶化・除去するとともに回収する技術である^{1,3-15)}。また現在、当該技術を養豚現場に普及させることをめざし、技術の更なる簡易化・低コスト化などを目的とした実用化研究が「先端技術を活用した農林水産研究高度化事業」（農林水産省競争的研究資金，平成 18～20 年度）にて進行中であるため、この内容についても簡単に紹介する。

2. 結晶化反応に有利な豚舎汚水の成分特性

豚舎汚水中のリンは水溶性のリン酸の形をとっていることが多い。また、豚舎汚水はリン酸以外にアンモニウムはもちろん、マグネシウムおよびカルシウムも高濃度で含有し、やはりその多くが水溶性の形態で存在していることが明らかにされている^{5,6,11)}。

豚舎汚水の浄化プラントなどでは浄化設備の配管などに結晶状物質（スケール）が付着し、配管の閉塞などのトラブル（スケールトラブル）が発生することが古くから知られている。これは豚舎汚水中の水溶性のリン酸、アンモニウム、マグネシウムおよびカルシウムが MAP 反応や HAP 反応などの結晶化反応（図 1）を引き起こし、MAP（リン酸マグネシウムアンモニウム）

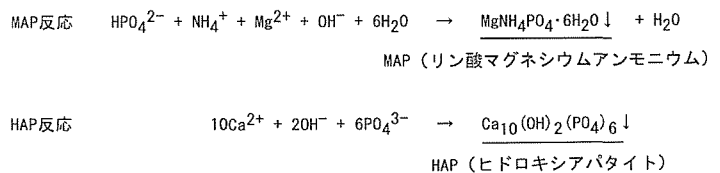


図 1 リン酸の結晶化反応

*（独）農業・食品産業技術総合研究機構 畜産草地研究所
浄化システム研究チーム（Kazuyoshi Suzuki）

シウムアンモニウム, 別名 Struvite) や HAP (ヒドロキシアパタイト) などの結晶を生成することに起因すると考えられる^{16,17)}。これらの反応は汚水の pH が弱アルカリになることで誘導されることが知られている。実際, 当研究所の豚舎汚水中のリンおよびマグネシウムの存在形態を確認したところ, pH が中性域 (7.0 前後) ではいずれの成分も水溶性の形で存在する比率が高いが, 弱アルカリ領域 (7.5 超) では不溶化つまり結晶化している比率が高いことがわかる (図 2)^{5,10)}。

しかし, このような豚舎汚水の成分特性を利用して MAP 反応などの結晶化反応を人工的に誘導することにより, 豚舎汚水中のリンを除去・回収することができる。MAP 反応は pH が 8~9 付近で最大となることが知られている^{17,18)}が, 実際に豚舎汚水の pH をこの領域にまで上昇させると MAP 反応が進行し結晶が生成することが確認されている^{5,11)}。このことから汚水の pH を 8 以上に上昇させることで MAP 反応を誘導することが可能である。なお, 養豚事業所によっては豚舎への薬剤の散布などによりはじめから汚水の pH が 8 以上のものもあるが, この場合は既に大方の MAP 反応は進行してしまっており, 汚水中の水溶性成分, 特に水溶性マグネシウム濃度が低くなっていることが予測されるため, 不足成分であるマグネシウムの添加を行わない限り当該技術でのさらなるリンの除去回収は難しいと考えられる。

3. 結晶化反応を利用した豚舎汚水中リンの除去回収技術

畜産草地研究所が開発した結晶化反応を利用した豚舎汚水からのリン除去回収技術の概要を図 3 に示す。豚舎汚水の pH を上昇させる手段としては苛性ソーダなどのアルカリ剤の添加が考えられるが, 苛性ソーダなどのアルカリ剤は劇物であるので, 養豚現場にて利用するのは難しいと思われる。そこで, アルカリ剤を用いない豚舎汚水の pH の上昇手段として曝気法を採用した。これは汚水を曝気することにより汚水の pH を低下させていた炭酸ガスなどをストリップング (追い出し) することで pH を上昇させる方法^{19,20)}であり, 7.0 前後であった豚舎汚水の pH を 8.5 程度まで上昇させることが可能である^{7,11)}。

曝気により pH を上昇させて MAP 反応を進行さ

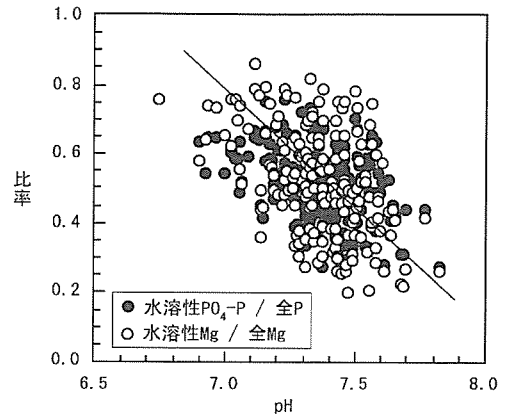


図 2 畜産草地研究所の豚舎汚水中のリンおよびマグネシウムの存在形態と汚水の pH との関係 (リンは n=179, マグネシウムは n=156)

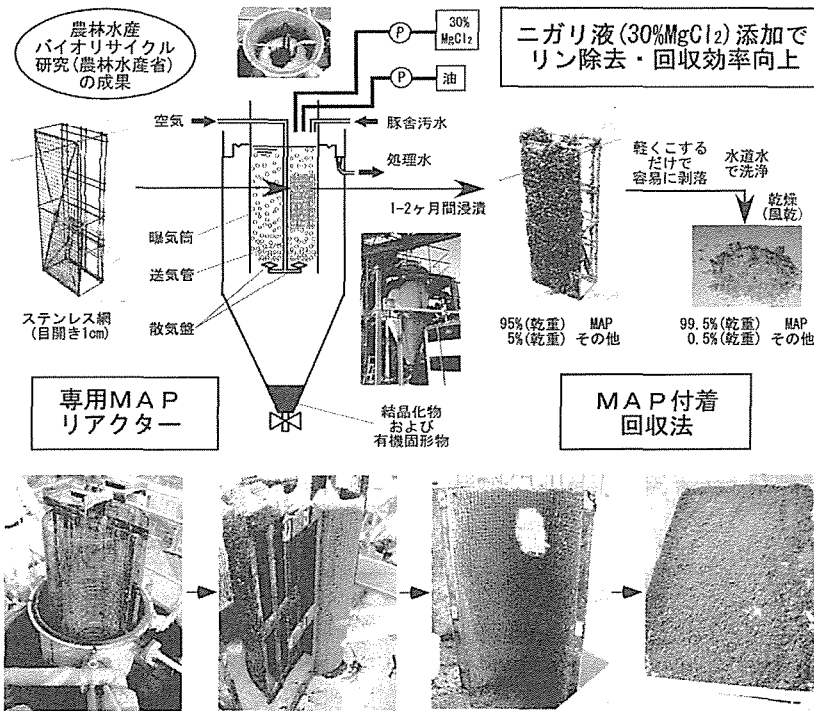
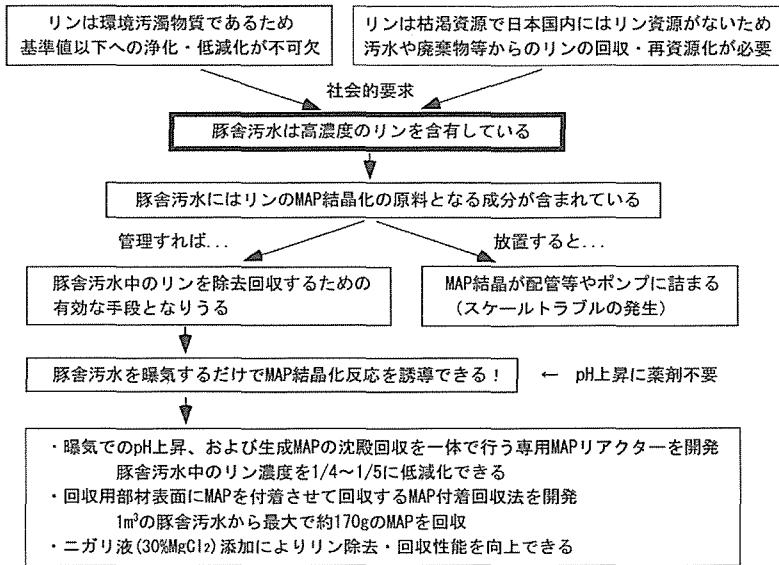
せるとともに生成された MAP を沈殿分離する装置として, 曝気・沈殿一体型の専用 MAP リアクター^{7,8)}を考案した (図 3)。このリアクターの性能評価を目的とした実証試験において 1.5mm 目幅のスクリーンにより大形の固形分を除去した豚舎汚水を連続で通水した結果, 供給した豚舎汚水の pH は約 7.0~7.5 であったが, 曝気筒内では約 7.8~8.3 にまで上昇した。豚舎汚水中のリン濃度は高くしかも変動が大きかったが, 曝気筒内にて良好に結晶化反応が進行しリンが不溶化・沈殿除去されたため, 処理水中では低く保たれれば一定であった。汚水中の有機物や結晶化物の指標である浮遊物質濃度も当該リアクターによる処理 (沈殿) により大幅に低減化されていた^{4,8,10)}。なお, 豚舎汚水中には飼料由来の銅および亜鉛が含まれているが, これらの物質は豚舎汚水中では水に不溶性の形で存在する割合が多いため, やはり当該リアクターによる処理 (沈殿) により低減化されていた^{10,14)}。なお, 本技術は原則として薬剤の添加は必要としないが, 豚舎汚水中リンの除去回収効率をさらに向上させたい場合は, リアクターの曝気筒内へマグネシウム (ニガリ液など) を添加することが有効である (図 3)^{10,14)}。

このリアクターはリン等の粗取りによるスケールトラブルの防止も目的に加え, スクリーンなどで大型の固形分を除去した豚舎汚水の処理システムの最初の段階への設置を想定している^{9,15)}。そのため, 研究開発の当初は, MAP 等の結晶化物を微細な有機固形物と一緒に沈殿・回収させ, 回収後に脱

水・堆肥化および濃度分析を経て再資源化し利用することを考えていた。

しかし、前述の実証用リアクターの連続運転中、曝気筒内壁や送気管の水没部に大量の結晶等の付着が見られた⁸⁾。この結晶等は分析の結果約95%が

MAP で残りの大部分は有機物であった。HAP の含有率はごく微量であり、また豚舎污水中に含まれることの多い銅・亜鉛の含有率も同様に微量であった^{4,8)}。このことから、MAP の付着しやすい材料をリアクターの曝気筒中に浸漬させることにより、約95%の



MAP付着回収法の実証試験の様子 (畜産草地研究所つくばキャンパス構内にて実施)

図3 畜産草地研究所にて開発した結晶化反応を利用した豚舎污水からのリン除去回収技術の概要

純度の MAP を付着回収できるのではないかと考え、MAP 付着回収法を考案した。MAP 付着回収用部材の材質については、粗面であればいずれの材料でも良好な MAP 付着回収効果を示すとともに、付着した MAP は軽いブラッシングで容易に剥ぎ落とせることが判明した^{4,8)}。MAP 付着回収用部材を設計するに当たり、構造体の強度保持を考慮するとともに軽量化させるため、ステンレス製の金網を採用した(図3)。実証用 MAP 付着回収用部材を用いた MAP 付着回収法の実証試験では、1m³ の豚舎汚水から 32~171g の MAP を回収することができた(表1)¹⁰⁾。前述のリアクター底部に沈殿させることにより回収される MAP は大量の有機物とともに得られるため、農地での再利用に先立ち脱水・堆肥化および必要に応じて MAP 含有率の定量を行う必要があったが、付着回収法により得られた MAP は有機物含有率が僅かであるためこれらの脱水・堆肥化および濃度分析は必要とせず、乾燥させるだけで直ちに農地にて利用できるものと考えられる(図3)。なお、MAP を加熱乾燥させる場合、60℃超では MAP 結晶中の H₂O や NH₃ が揮散するため、肥料成分としての窒素分のロスを防ぐ意味でも 60℃以下にて実施する必要がある²¹⁾。このように結晶化反応を利用した豚舎汚水中リンの除去回収技術の核心部分についてはほぼ確立することができた。

4. リン除去回収技術の簡易化・低コスト化に向けた試み

しかし、この技術を養豚現場に普及させるためにはさらなる簡易化・低コスト化が必要である。家畜排せつ物法に対応すべくふん尿処理設備を新規に導入した養豚事業所は多額の借金を抱え経済的余裕が少ないため、技術導入コストの低廉化が必須で

ある。たとえば、母豚 100 頭規模(肥育豚 1000 頭規模)の一貫養豚経営を想定した場合、汚水処理設備業者等の施工により専用 MAP リアクターを新設すると現状約 250 万円と見積られるが、この金額を 100 万円以下に圧縮することが養豚現場から求められている。

平成 18 年度から開始された研究課題「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」(先端技術を活用した農林水産高度化事業：農林水産省)では、畜産草地研究所を中核機関とし、佐賀県畜産試験場、神奈川県畜産技術センター、沖縄県畜産研究センター、佐賀県窯業技術センター、神奈川県農業研究センター、沖縄県農業研究センターの 6 共同研究機関と連携することで、前記のような養豚現場などからの要望に応えるべく実用化研究を実施している(図4)。

本研究では当該技術の養豚現場への導入に向け、汚水処理設備業者等の施工により専用 MAP リアクターを新設するのではなく、養豚事業所の既設の汚水処理設備(標準活性汚泥処理設備、回分式活性汚泥処理設備など)に設置されている最初沈澱槽や流量調整槽等に曝気部(ブロウも含む)と曝気筒を付加するなど、農家自身でも対応可能な改造方法および当該改造設備の運転方法を確立することで、設備の簡易化・低コスト化を図りたいと考えている。また、磁器質材料表面に MAP が比較的付着しやすい性質²²⁾を利用して、低廉で MAP 付着効果の高い MAP 付着回収用部材として磁器質材料を利用することで、MAP 付着回収用部材の簡易化・低コスト化もはかりたいと考えている。さらに、ニガリ液の代わりに海水(水溶性 Mg を約 0.12%含有する)が利用できることが明らかにされた²³⁾ことから、Mg 源として海水を利用する場合の利用条件等を明確

表1 MAP 付着回収法の実証試験結果

試験	通水日数 (日)	積算通水量 (m ³ 汚水)	総回収MAP重量 (kg)	回収MAP純度 (%)	MAP回収率 (g/m ³ 汚水)
A	89	356	12.1	95.2	32
B	72	288	23.4	94.5	77
C	72	382	17.9	93.4	44
D	70	371	65.0	97.4	171
E	83	440	58.2	94.7	125

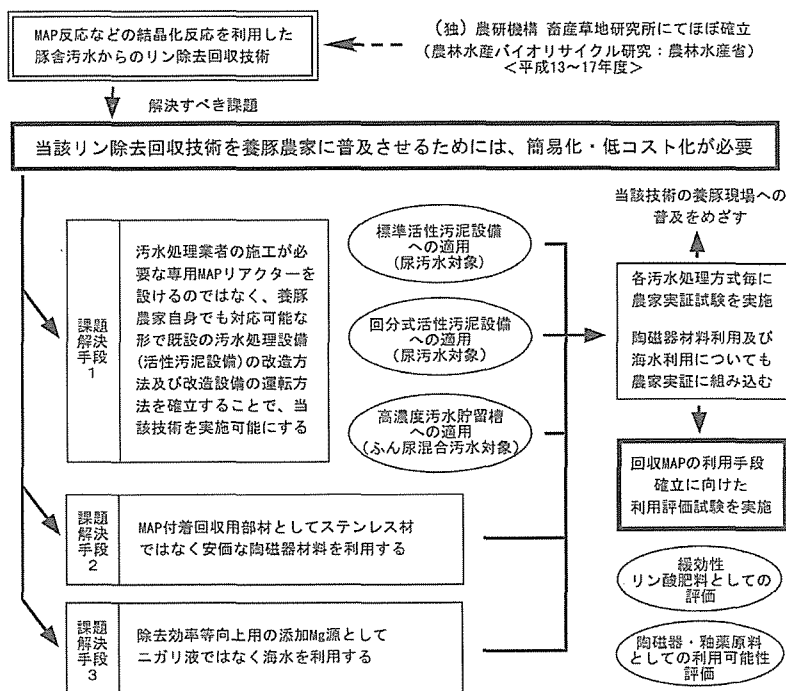


図4 先端技術を利用した農林水産高度化事業（農林水産省）にて実施している実用化研究の概要

化させることなどで運転コストの低減化をはかりたい。これらの改良されたリン除去回収技術を実際の養豚事業所の污水処理設備にて実証することで、当該技術の養豚現場への普及をめざしたいと考えている。なお、研究の対象とする豚舎污水については、比較的低濃度の尿污水と、高濃度のふん尿混合汚水の2種類について実施する計画である。

これらの処理技術の検討に加え、回収したMAPの流通や利用手段についても検討を進めることが必要である。そのため、回収MAPの肥料としての特性を見極めるとともに各種土壌および作物を用いた施用試験を実施する予定である。また、回収MAPの農業以外への転用、例えば陶磁器材料としての利用についても検討する予定である。いずれも土壌肥料分野および畜産分野の研究者が担当・実施することになっている。

5. おわりに

以上、述べてきたように、結晶化反応を利用した豚舎污水中リン除去回収技術の核心部分についてはほぼ確立することができたものの、当該技術を養豚現場に普及させるためには、技術の更なる簡易

化・低コスト化および回収MAPの流通・利用手段確立に向けた検討が不可欠である。今後、共同研究機関と連携・協力することでこれらの課題を解決し、当該技術を多くの養豚事業所に使っていただくことで、養豚現場からの水質汚濁物質であるリンの排出量削減を達成すると同時に枯渇有限資源でもあるリンの養豚現場からの供給の実現に貢献し、これらの社会的要求に役立てていきたいと考える。

参考文献

- 1) 鈴木一好：豚舎污水中リンの結晶化法による除去および回収、畜産技術，571，p34-39，2002。
- 2) 森山克美：都市廃水からのリン回収技術の現状と展望，水環境学会誌，27(10) p636-639，2004。
- 3) 鈴木一好：豚舎污水からのリン回収技術（解説），関東畜産学会報，54(1)，p11-19，2004。
- 4) Suzuki K., Tanaka Y., Kuroda K., Hanajima D., Fukumoto Y. and Yasuda T.: The Technology of phosphorous removal and recovery from swine wastewater by struvite crystallization reaction. Jpn Agric Res Q (JARQ), 40(4), p341-349, 2006.
- 5) Suzuki K., Tanaka Y., Osada T. and Waki M.: Concentrations of phosphorous, magnesium and calcium in swine wastewater and possibility of removing these components through crystallization. Anim Sci J, 72(1), p72-79, 2001.
- 6) Suzuki K., Watanabe T. and Lam V.: Concentrations and crystallization of phosphate, ammonium and minerals in the effluents of bio-gas digester in the Mekong Delta, Vietnam. Jpn Agric Res Q (JARQ), 35(4), p271-276, 2001.
- 7) Suzuki K., Tanaka Y., Osada T. and Waki M.: Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater

- through crystallization enhanced by aeration, *Water Res*, 36(12), p2991-2998, 2002.
- 8) Suzuki K., Tanaka Y., Kuroda K., Hanajima D. and Fukumoto Y.: Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. *Bioresource Technol*, 96(14), p1544-1550, 2005.
- 9) 田中康男, 鈴木一好, 福永 榮, 永田龍三郎: UASBリアクターと不織布懸架式散水ろ床を組合せたプラントによる畜舎汚水の処理特性, *水環境学会誌*, 29(2), p107-113, 2006
- 10) Suzuki K., Tanaka Y., Kuroda K., Hanajima D., Fukumoto Y., Yasuda T. and Waki M.: Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Bioresource Technol*, in press, 2007.
- 11) 鈴木一好: 結晶化法による豚舎汚水中リンの除去及び回収(解説), *日本養豚学会誌*, 39(2), p101-111, 2002.
- 12) 鈴木一好: 浄化処理における資源回収技術, *畜産の研究*, 57(1), p83-90, 2003.
- 13) Tanaka Y. and Suzuki K.: New technology for swine wastewater treatment. *Farming Jpn*, 38(1), p10-16, 2004
- 14) 鈴木一好: MAP付着回収法による豚舎汚水からのリン回収技術, *畜産の研究*, 59(1), p98-104, 2005.
- 15) 鈴木一好: 有限資源であるリンの豚舎汚水からの除去・回収, *農業技術*, 61(1), p33-38, 2006.
- 16) Booram C. V., Smith R. J. and Hazen T. E.: Crystalline phosphate precipitation from Anaerobic animal waste treatment lagoon liquors. *Trans of ASAE*, 18 (2) p340-343, 1975.
- 17) Borgerding J.: Phosphate deposits in digestion systems. *J Water Pollut Control Fed*, 44, p813-819, 1972.
- 18) Doyle D. J., Parsons A. S.: Struvite formation, control and recovery. *Water Res*, 36(16), p3925-3940, 2002.
- 19) 脇 信利, 近藤久幸, 西田政司: エアレーションによる消化槽脱離液からのリン除去の検討, *用水と廃水*, 29, p636-640, 1987.
- 20) Battistoni P., Fava G., Pavan P., Musacco A. and Cecchi F.: Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without adding of chemical: preliminary results. *Water Res*, 31(11), p2925-2929, 1997.
- 21) 鈴木一好, 黒田和孝, 花島 大, 福本泰之, 安田知子: MAPの加熱乾燥処理条件(講演要旨), *日本畜産環境学会会誌*, 5(1), p37, 2006.
- 22) 坂井隆宏, 古田祥知子, 河原弘文, 式町秀明, 鈴木一好: 磁器質材料を利用したMAP付着回収の基礎検討, *日本畜産学会第106回大会講演要旨*, p115, 2006.
- 23) 鈴木直人, 坂井隆宏, 鈴木一好, 黒田和孝, 花島 大, 福本泰之, 安田知子: 豚舎汚水処理におけるMAP反応促進に向けたMg源としての海水利用の可能性, *日本畜産学会第105回大会講演要旨*, p118, 2005.

新刊紹介

畜産経営者のための青色申告の手引き

—改訂消費税 平成18年版—

著者: 森 剛一・志渡和男

体裁: A4判 102頁

定価: 税込2,625円(本体2,500円(送料290円))

発行: 社団法人 中央畜産会
〒105-0001 東京都港区虎ノ門1-26-5
虎ノ門17森ビル

ご注文・お問い合わせ先

社団法人 中央畜産会 事業第一統括部

情報業務担当: 小田中・岩東

電話 03-3581-6685 FAX 03-5511-8205

URL: <http://jlia.lin.go.jp>

社団法人 中央畜産会では、このほど『畜産経営者のための青色申告の手引き—改訂消費税 平成18年版—』を発刊いたしました。

畜産経営の発展を図るためには、記帳に基づく経営管理の一層の改善および合理化が求められます。また、税の申告についても、記帳を基に確定申告を行う青色申告制度は、経営管理の合理化および青色事業専従者給与などのさまざまな特典があり、節税を図る上で積極的な活用が求められています。

本書は、好評を博した初版(平成15年発行)の改訂版で、消費税の取り扱い方法など、各種税制の改正に対応しているほか、単式簿記から複式簿記への切り替え方法については、より詳しい解説を加え、全面改定を行いました。

主な内容は以下のとおり

第1章 青色申告の制度

第1節 青色申告とは

第2節 青色申告のできる者

第3節 青色申告の特典

第4節 青色申告の手続き

第5節 備え付けるべき帳簿類

第6節 消費税の概要

第2章 畜産経営の簿記記帳実務

第1節 簿記記帳の基礎知識

第2節 記帳から決算までの流れと仕組み

第3節 勘定科目

第4節 単式簿記から複式簿記への切り替え方法

第5節 留意すべき期中の取り引き

第3章 決算と確定申告

第1節 決算整理

第2節 決算書の活用

第3節 青色申告決算書の作成

第4節 確定申告書の作成

第5節 消費税申告書の作成

第4章 事業継承と法人化の税務

第1節 事業継承の税務

第2節 法人化の税務

参考資料