

メタン発酵処理のろ液等からのリン除去技術の検討

白石 誠・高取健治*・水木 剛・大家理哉***・鈴木一好****

Removal of phosphorous from methane fermentation dehydration liquid through crystallization

Makoto SHIRAIISHI, Kenji TAKATORI, Takeshi MIZUKI, Masaya Ooya and Kazuyoshi SUZUKI

要 約

メタン発酵後に発生する消化液（発酵残さ）の浄化処理を行う場合、固液分離が必要となるが、この分離後のろ液中にも河川の富栄養化やスケルトラブルの原因となるリンが残留しているため、結晶化法（MAP法）によるリン除去・回収技術を検討した。

1. メタン発酵後の消化液固液分離ろ液の水溶性リンは8.8mg/L程度であり、水溶性リンの結晶化によりリン低減が図れる。
2. ろ液300mLへの30% MgCl₂添加量を検討した結果、0.25mLを超えると水溶性PO₄-P濃度が低下しなくなったため、添加量は0.1%程度が適切である。
3. 簡易なMAP反応槽を作製し実証試験を行った結果、ステンレスにMAP状結晶化物が付着し水溶性のリンは約47%程度除去されたが、T-Pとしては約24%程度の除去にとどまり、反応槽からの流亡が認められた。
4. 回収した結晶化物はその性状からMAPと推察される。また、試験期間中の回収量は15.2g/m³であり、ろ液中のリンをMAPとして回収・除去することが可能となった。
5. メタン発酵槽内内壁や消化液槽ポンプ及び配管系に結晶化物が付着し、スケルトラブルの発生が確認された。結晶化物はMAPと推察されトラブルを回避するためにも結晶化法を活用したリン回収技術が必要である。

キーワード：MAP、メタン発酵、消化液、固液分離ろ液

緒 言

近年、地球温暖化の防止、循環型社会の推進のためバイオマスを活用した取り組みが全国的に展開されている。

このような状況の中、家畜ふん尿や生ゴミ等有機性廃棄物を有効なバイオマス資源として活用し、環境にやさしいエネルギー回収を目的としたメタン発酵技術が注目されている。

しかし、メタン発酵処理施設の普及においては、メタン発酵後に生じる発酵残さ（消化液）の処理や利用が問題となっている。特に、消化液を肥料として利用するための草地がない場合、活性汚泥等による処理が必要となるが、消化液は固形物を多く含む液体のため固液分離が必要となる。この固液分離後の液分（ろ液）は、BOD、窒素、リンのバランスが悪く、さらに窒素やリンが高濃度に残留しているため¹⁾、これらを処理して放流す

る場合は水質基準値以下への低減化が必要である。また、リン以外にNH₄-N、Mg、Caが高濃度に含有される場合、浄化処理施設内で配管等に結晶化物質が付着し配管閉塞などスケルトラブルの発生が危惧される。

一方、リン資源は枯渇傾向にあることから、本試験では、豚舎汚水原水のリン除去回収を目的として鈴木らにより開発された結晶化法（MAP法）²⁻⁴⁾を消化液やろ液に適用する手法を確立するとともに、枯渇資源であるリンの肥料としての回収技術を検討した。

材料及び方法

1. メタン発酵施設の概要

メタン発酵施設の概要を図1に示した。

本施設への原料投入量は豚ふん尿2.7t/日と生ゴミ0.3t/日の計3tである。この原料を有効容

積 50m^3 のメタン発酵槽（湿式、中温発酵）2槽に投入し、約30日間発酵後、発酵残さとして排出される。この消化液に高分子凝集剤を加えたのちスクリープレス式脱水機により、固形分（脱水ケーキ）と液分に分離する。固形分は堆肥舎で堆肥化処理を行い、液分については微生物の働きによる処理と専用の膜（中空糸膜：孔径 $0.45\mu\text{m}$ 、実透過流速 $0.29\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ ）による吸引処理を組み合わせた膜分離活性汚泥法を用い、効率的に浄化処理を行っている。また、残存しやすい窒素にはメタノールと循環脱窒法を組み合わせた処理を用いており、リンについては生物学的脱リン法を取り入れている。

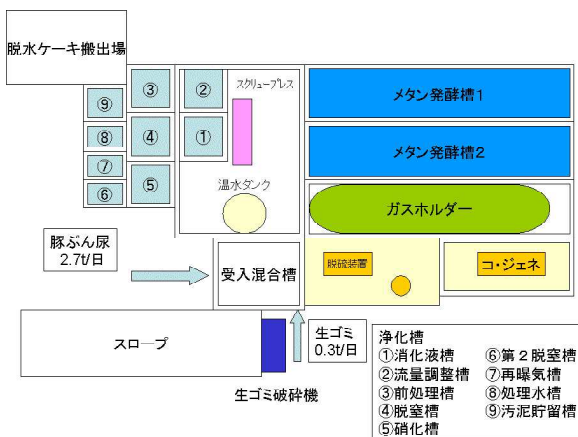


図1 施設の概要

2. メタン発酵消化液及び固液分離後のろ液の成分特性の把握

消化液及び固液分離後ろ液の測定は、pHはガラス電極法、T-N、T-Pは同時分解法、Kj-Nはケルダール分解法、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_x\text{-N}$ はブレンナー法、水溶性成分は、3,000rpm10分間遠心分離後、 $\text{PO}_4\text{-P}$ はモリブデン青吸光光度法、Mg、Caは原子吸光法、また、酸溶解性成分については、5N塩酸により溶解後3,000rpm10分間遠心分離し最終酸濃度が0.1Nとなるよう調整した後同様の方法により測定した⁵⁾。

3. 消化液、ろ液および浄化処理水に対するMg添加量の検討

メタン発酵設備から排出される消化液や固液分離ろ液の結晶化の諸条件を検討するため、MgCl₂溶液を段階的に添加し、効率的に回収できるMg添加量の検討を行った。なお30%MgCl₂溶液は市販の食品添加用にがり（凝固剤）を30%となるよう水に溶解したものである。

消化液については、メタン発酵槽から排出されたものを直ちに採取して試験に供した。ろ液は、消化液を高分子凝集剤で混合後、スクリープレ

スにより固液分離を行ったものを用いた。

方法は消化液、ろ液とも500mL容器に300mL投入し、30%MgCl₂溶液を0~4,000 μL と段階的に添加して3時間攪拌後一部を採取し、3,000rpm10分間遠心分離後上澄みを分析した。測定は水溶性 $\text{PO}_4\text{-P}$ についてはモリブデン青吸光光度法、水溶性Mgは原子吸光法により測定した。（図2）

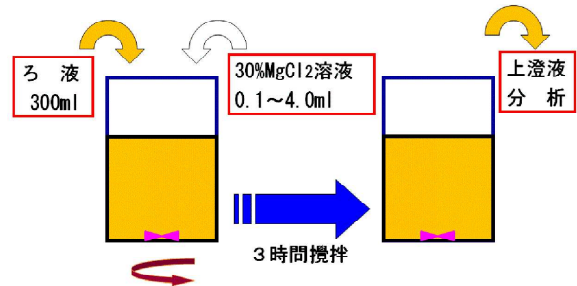


図2 MgCl₂添加量

4. メタン発酵消化液浄化処理施設への応用

鈴木ら²⁻⁴⁾はMAP反応槽として、曝気・沈殿一体型リアクターを考案し実証試験を行っている。脇屋ら⁶⁾は既存浄化槽の沈殿槽を改造しMAP反応槽を作製してコストの削減に効果を上げており、川村らは⁷⁾畜産農家が簡便に扱える塩ビ管で作製した簡易型MAP回収装置を試作しリンの回収に効果を上げている。

我々も農家において簡易に作製できる施設として、実証試験用のMAP反応槽をプラスチック製の500L容器と300L容器を用いて作製した。

図3に示したように、この2重構造としたMAP反応槽の300L容器内に、2.5メッシュのステンレス金網を3重にして沈めた。消化液またはろ液の投入は300L容器の上部から投入し、下部にあけた穴から500L容器（有効容積450L）に移動し上部から排出され、固形物は沈殿する構造とした。また、30%MgCl₂溶液についても同様に上部から滴下した。

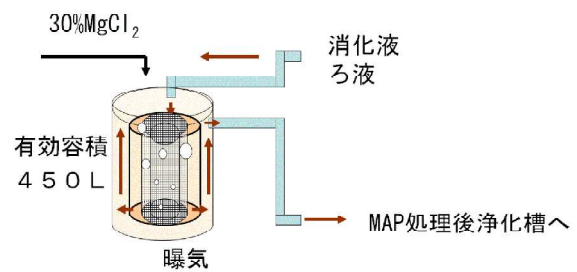


図3 MAP反応槽

調査項目については、消化液と固液分離ろ液の成分特性把握と同様の項目と方法を用いた。

また、金網に付着したMAP様結晶化物については、粉碎後硝酸-過塩素酸分解を行い、リン酸は分光光度計（モリブデン黄吸光光度法）、Mg、

C a等の塩基性成分については原子吸光法により測定した。

結果及び考察

1. 消化液及びろ液の性状

消化液及びろ液の性状を表1に示した。

投入原料の水溶性NH₄-N、水溶性PO₄-P及び水溶性Mgはそれぞれ669.3mg/L、249.6mg/L、129.6mg/Lであったが、メタン発酵後の消化液では、それぞれ1,003.7mg/L、15.6mg/L、33.5mg/Lであった。消化液槽内の平均pHは7.9であり、水溶性PO₄-P及び水溶性Mgはメタン発酵後に、それぞれ94%、74%低減した。

固液分離後のろ液はT-N849.4mg/Lこのうち約83%の701.2mg/Lが水溶性NH₄-Nであり、窒素の分解に伴い増加した。また、水溶性PO₄-P濃度は8.8mg/L、水溶性Mgは26.3mg/Lであり、水溶性PO₄-P濃度が低く水溶性Mgが高い結果であった。原料のMg/PO₄-P(モル比)は0.66と1以下であったが、消化液、ろ液と進む

につれ1以上となり、ろ液では3.80となった。

また、結晶化反応はpH8~9で最大となるといわれているが、消化液はpH7.9と原料のpH6.0に比べ上昇しており、Mg/PO₄-P比が2.73と高くなっている。ろ液のpHも8.2と凝集剤の利用によりpHが上昇しており、脇屋ら⁹⁾も養豚原水の凝集剤を用いた脱水濾過液からMAPによるリン回収の中でpHの上昇を認めている。

また、川村ら⁷⁾の簡易型MAP回収装置によるリン回収試験では、Mg/PO₄-P比が1以下となる場合には曝気によるpH上昇と適切なMg添加により安定的な結晶化が図れることを報告している一方、冬期においては、Mg/PO₄-P比が1.25とMgが高い値となった場合リン回収量は低くなっておりこの原因として反応前汚水のpHが8.56と高かったため装置投入前に結晶化が進んだものとしている。

これらのことから、本試験においてもすでにメタン発酵槽内または消化液槽内で結晶化が進行し、消化汚泥中に混在もしくは配管系に付着している可能性が危惧された。

表1 消化液及びろ液の性状

	pH	mg/L								
		水溶性 PO ₄ -P	結晶化 PO ₄ -P	水溶性 Mg	結晶化 Mg	水溶性 Ca	結晶化 Ca	T-N	NH ₄ -N	
試料数	14	13	13	13	13	13	13	14	14	
原料	平均	6.0	249.6	73.0	129.6	74.5	142.4	430.3	1,563.6	669.3
	標準偏差	0.2	73.2	76.5	41.3	70.6	63.4	224.3	314.4	117.2
	平均	7.9	15.0	119.9	33.5	80.3	69.3	225.3	1,348.9	1,003.7
消化液	標準偏差	0.3	7.6	72.6	10.2	49.4	30.9	140.7	281.4	266.6
	平均	8.2	8.8	22.4	26.3	6.9	38.7	32.3	849.4	701.2
ろ液	標準偏差	0.2	4.8	42.3	5.0	4.7	21.0	41.3	135.5	156.3
	平均	6.6	16.2	16.2	28.4	1.2	55.1	8.7	268.4	99.0
浄化処理水	標準偏差	1.1	4.0	4.0	5.5	6.9	17.5	15.9	107.8	102.5

2. 消化液、ろ液および浄化処理水に対するMg添加量

添加量の試験結果を図4及び5に示した。

試験に供した消化液及びろ液のリン濃度は10mg/L前後、Mgは30mg/L前後、Mg/PO₄-P比は消化液5.2、ろ液で3.1と結晶化の進行が示唆され、結晶化試験試料としては不利な条件と考えられた。しかしながら、消化液について300mLに対し30% MgCl₂溶液を段階的に添加したところ、Mgの増加に伴い水溶性PO₄-P濃度が低下した。そして1.0mL~1.5mLで低下しなくなってきたことから、消化液への添加量は0.3~0.5%程度が適切であった。

同様に、消化液の固液分離ろ液についても

300mL対して30%MgCl₂溶液添加量を検討した結果、0.25mLを超えると水溶性PO₄-P濃度がほとんど低下しなくなったため、ろ液に対しては約0.1%程度の添加が適切と考えられた。

消化液、ろ液ともMg/PO₄-P比が1以上と高かったものの、消化液で44%、ろ液で77%程度のPO₄-Pが除去された。

ろ液について水溶性PO₄-P濃度がほとんど低下しなくなった時点でのMg/PO₄-P比を調べたところ9.6であり、この比率以下であればMgを添加することによりリンの除去効果が期待できる。

以上のことから、MAP法は本施設への適用が可能であり、1日あたりの処理量約3m³に対し効

率的に回収できる30% $MgCl_2$ 溶液添加量は3 L/d、消化液では9~15L/dとなり、浄化処理にお

いてコスト面を考えた場合、ろ液への適用が適切である。

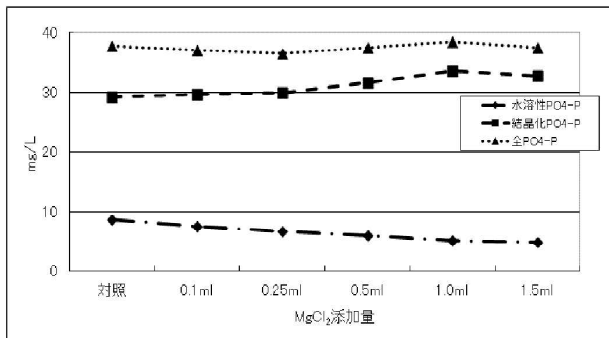


図4 消化液に対する30% $MgCl_2$ 溶液添加量

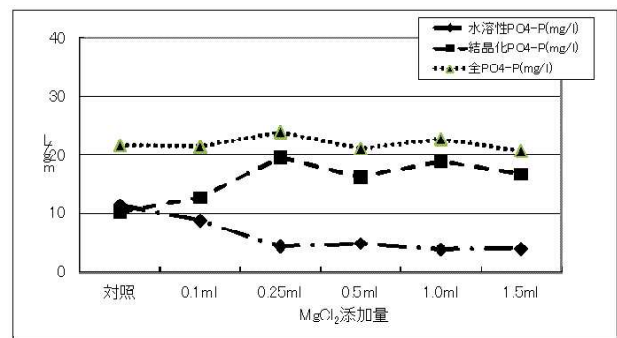


図5 ろ液に対する30% $MgCl_2$ 溶液添加量

3. メタン発酵消化液浄化処理施設への応用 試作したMAP装置を図6に示した。

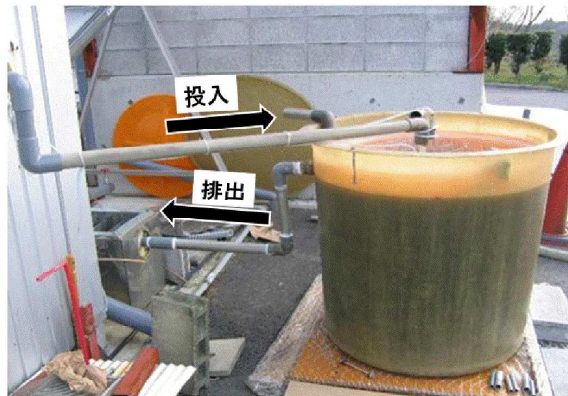


図6 作製したMAP装置

豚舎汚水原水を対象として開発された結晶化法では、pHの上昇と内部攪拌のため曝気を行っており、川村ら⁷⁾は曝気強度が大きくなるほどpH上昇の時間が短くなるとしている。本試験のろ液においてはすでにpHがアルカリ側に移行しているため、曝気強度は300L容器の下部から緩やかな攪拌にとどめるため1時間1m³当たり0.8m³とした。

この装置にメタン発酵消化液の脱水ろ液を1日当たり3m³、ろ液への30% $MgCl_2$ 溶液添加量は0.1%が適切と考えられたことから、送液ポンプにより1日当たり3Lの投入として95日間リンの除去回収試験を行った。

その結果を図7及び表2に示す。

95日間の平均ろ液投入量は3.5m³/dとなったため30% $MgCl_2$ 溶液添加量は0.09%となった。水質の分析は週2回行ったが、ろ液中の水溶性 PO_4-P は、5mg/Lから25mg/Lの範囲で変動した。この原因としては消化液槽に貯留した消化液の固形物や濃度の変動により一律で添加されている凝集剤とうまく反応しなかったためと考えられた。しかし、水溶性 PO_4-P は投入された濃度にか

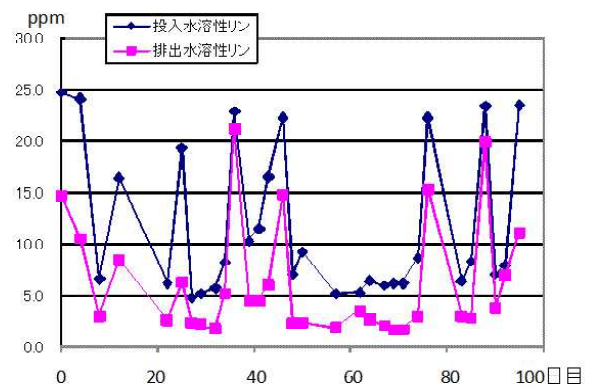


図7 水溶性 PO_4-P の推移

表2 ろ液中のリン及び水溶性Mg

	mg/L		
	投入ろ液	排出ろ液	除去率
PO_4-P	11.8	6.3	46.7
T-P	19.2	14.6	24.2
Mg	16.4	44.0	-

かわらず除去されており、期間中の除去率は平均46.7%であった。また、水溶性Mgは30% $MgCl_2$ 溶液の添加により増加している。T-Nについては、投入ろ液19.2mg/Lが排出ろ液14.6mg/Lと除去率が水溶性 PO_4-P と比べ低く24.2%であった。

また、本装置には、前述したようにリン回収のためステンレス金網を3重に設置しており、その金網の高さは3枚とも83.5cm、外側の金網の直径は49cm、中側31cm、内側20cmである。試験終了後金網を取り出したところ、図10に示すように結晶化物質が付着していた。しかし、水溶性 PO_4-P に比べT-Pの除去率が低かったことから、結晶化したリンの一部が金網等に付着せず流亡した可能性が考えられ、滞留時間の延長や付着金網の

形状の変更等が必要ある。

図8に金網に付着したMAP用物質を示した。

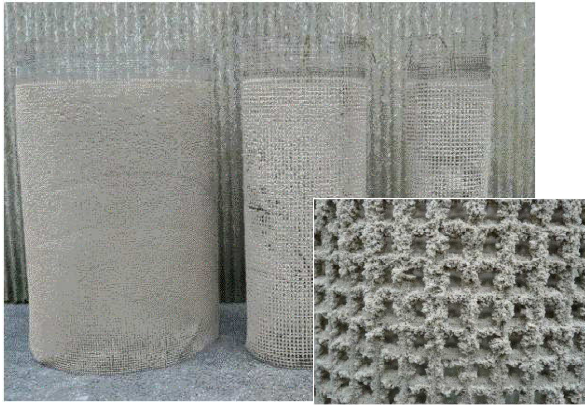


図8 金網に付着したMAP様物質

これらは風乾後へら等で簡単に回収することができた。

表3に回収したMAP様物質の分析結果を示した。

その結果、T-N、 P_2O_5 、MgO含量が高くMAPに類似した肥料成分含量と考えられた。

MAPは NH_4 、 PO_4 とMgの理論上の存在

	T-N	P_2O_5	MgO	CaO
結晶化物	4.8	26.1	16.6	25.3

比が1:1:1になるとされているが、本結晶化物は、 NH_4 に比べ PO_4 とMgが高い傾向にはあるもののMAPに類似した物質と確認できた(図9)。なお、このMAPの試験期間中の回収量は5.1kgとなり m^3 当たりでは15.2gであった。この回収量は、鈴木ら⁸⁾が調査した回収量32~172g/ m^3 に比べかなり低い数値であった。前述したとおり、本施設ではメタン発酵槽内または消化液槽内ですでに結晶化が進行して消化汚泥中に混在もしくは配管系に付着し、液中のリンが少なくなったためと考えられた。

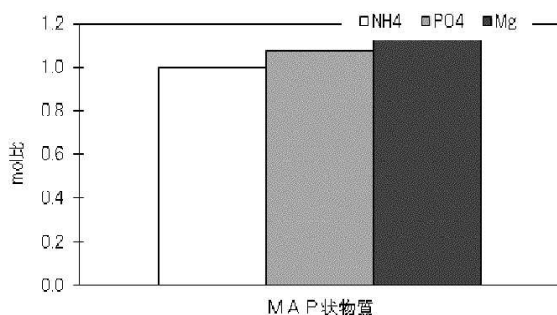


図9 MAP状物質のモル比

このため、発酵槽内部を点検したところ内壁(図10)及び温水配管に結晶化物が認められた¹⁾。また、試験期間中にろ液を浄化処理施設へ移送するポンプ(図11)及び流量調整用の三角堰などの配管系に結晶化物が付着し閉塞するスケールトラブルも発生した。これは、ろ液がpH8.2とアルカリに傾いており、結晶化が促進されたものと考えられた。



図10 メタン発酵槽内壁に付着した結晶化物



図11 水中ポンプインペラ部に付着した結晶化物

これらのスケールの成分を分析したところ金網に付着させ回収した結晶化物同様、窒素、リン酸、マグネシウム含量が高く、MAPに類似した成分含量であると考えられた。前述したとおり、MAPは NH_4 、 PO_4 とMgの理論上の存在比が1:1:1になるとされている。スケールでの存在比が当量であること(図12)やその成分組成からみてもMAPに近い性質をもつと考えられた。

メタン発酵では窒素、リン等は変化しないといわれている¹⁰⁾一方でリン減少の報告^{11、12)}もあり有機酸の分解、アンモニア増加によるpHの上昇などにより発酵槽内部での結晶化の危険性は高いと考えられる。メタン発酵槽では閉鎖系で処理されるため、内部でスケールトラブルが発生した

場合、修繕時の危険性が高く、また、再稼働にもかなりの時間と費用を要することから、これらのトラブルを回避するためにも結晶化法を活用したリン回収技術は必要と考えられた。

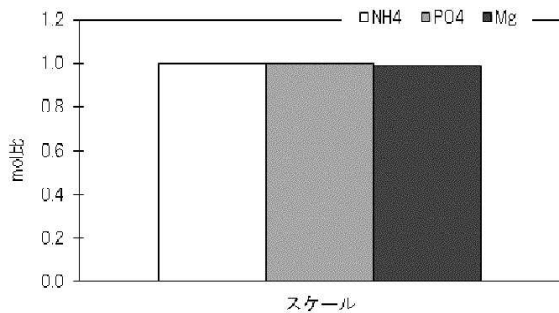


図12 スケールのモル比

以上のことからメタン発酵消化液脱水ろ液からもリンをMAPとして回収することが可能であると確認できたが、今後はメタン発酵槽内部での結晶化を防ぐためにも、ふん尿や生ごみが混合された高濃度原水からのリン除去・回収技術の検討が必要と考えられる。また、回収されたMAPの肥効調査と有効な活用方法を検討していく必要がある。

なお、本研究の一部は2007～2008年度農林水産省プロジェクト研究「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」の研究課題「バイオマス・マテリアル製造技術の開発」により実施した。

引用文献

- 1) 白石 誠, 高取健治, 水木剛, 小林宙, 疇地勲和. 2012. メタン発酵施設実証試験(Ⅱ). 岡山農総セ畜研報 17, 5-12
- 1) Suzuki K. Tanaka Y. Kuroda K. Hanajima D. Fukumoto Y. Yasuda T. The Technology of Phosphorous Removal and Recovery from Swine Wastewater by Struvite Crystallization

Reaction. JARQ, 40 (4), 341-349 (2006)

- 2) Suzuki K. Tanaka Y. Kuroda K. Hanajima D. Fukumoto Y. Recovery of Phosphorous from Swine Wastewater through Crystallization. Bioresource Technology, 96 (2005) 1544-1550
- 4) 鈴木一好. 2006. 有限資源であるリンの豚舎污水からの除去・回収. 農業技術 61(1) 33-38
- 5) 鈴木一好, 渡辺武, Vo LAM. 2001. ベトナム・メコンデルタにおけるバイオガスダイジェスター排出液中のリン酸、アンモニウム、ミネラル濃度、およびこれら成分の結晶化. 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 330-332
- 6) 脇屋裕一郎. 坂井隆宏. 古田祥知子. 関戸正信. 河原弘文. 鈴木一好. IV陶器部材を用いた豚舎污水からのリン除去・回収技術. 佐賀県畜産試験場試験研究報告書 45, 55-62
- 7) 川村英輔, 田邊眞, 竹本稔, 上山紀代美, 鈴木一好. 2011. 塩ビ管を用いた簡易型MAP回収装置によるふん尿分離豚舎污水中のリン回収技術の検討. 日豚会誌 48(1) 10-19
- 8) 鈴木一好. 2007. MAP結晶化法による有限資源であるリンの豚舎污水からの除去回収技術. 畜産の研究 61(2) 275-280
- 9) 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. 2010. ふん尿污水を凝集剤添加及び機会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. 日豚会誌 47(4) 187-197
- 10) 羽賀清典. 1976. 家畜ふん尿のエネルギー利用, 特にメタンガス生産利用法. 畜産の研究 30, 1, 222-226
- 11) 林希史雄, 兵頭只義, 石本功一. 1980. 高能力簡易メタンガス発生装置の開発に関する研究. 愛媛県畜産試験場研究報告, 4. 2-28
- 12) 木庭研二, 押川文夫, 村上忠勝. 1991. 豚ふん尿によるメタン発酵とその利用に関する研究. 熊本県農研セ研報, 2. 75-83