

活性汚泥から抽出したポリリン酸に対する MAP 法の適用

九州大学工学部 学生会員 ○道財健斗 九州大学大学院工学研究院 正会員 久場隆広

1 序論

我が国におけるリン鉱石の埋蔵量は皆無であるため、環境中に排出されているリンの回収・再資源化が求められている。その中で、特に多量のリンを含んでいる下水からのリン回収が注目されている。その回収技術の一つとして、マグネシウム薬剤を添加してリンをリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)として回収する MAP 法がある。この MAP 法のコスト・効率面の改善策として、比較的低温で加熱処理することにより、リン酸のポリマーであるポリリン酸の形でリンを活性汚泥から多量に抽出できる Heatphos 法¹⁾に注目した。本研究では、ポリリン酸を多量に含んだ加熱処理水に MAP 法を適用し、MAP 形成の確認と、リン回収率、必要な Mg 量、pH 条件という 3 点の形成能の評価を行った。

2 実験方法

2-1 加熱処理時間と抽出ポリリン酸量の関係

本実験は、加熱処理によって汚泥からのポリリン酸の抽出割合が最大となる加熱時間の決定を目的とした。試料として、嫌気-好気法を採用している下水処理場の好気槽最終段の活性汚泥を用いた。MLSS が約 2500~3000mg/L になるよう濃縮し、共栓試験管に 10mL ずつ加え、70°C の恒温槽内で 0 分、20 分、40 分、60 分、80 分、100 分間加熱した。加熱後、それぞれの試料を遠沈管に移して遠心分離し、その上澄み液のオルトリン酸、ポリリン酸(以降 Pi、Poly-P)を測定した。Poly-P については、「下水試験方法」に従い硝酸-硫酸の混酸を添加し煮沸することで Pi に分解し、モリブデン酸青吸光度法を用いた。

2-2 加熱処理水中のリン、NH₄⁺-N、Mg 濃度の定量

本実験では、2-1 節で決定した適切な加熱時間(80 分)で処理した処理水の加熱前後におけるリン収支を確認した。また、その処理水と、ほとんどの Poly-P が Pi に加水分解するよう 80°C 300 分間加熱した処理水の Pi、Poly-P、全リン(以降 T-P)、NH₄⁺-N、Mg 濃度も定量することを目的とした。以降、それぞれの処理水を、80 分処理水、300 分処理水と呼ぶ。まず、加熱処理する前の活性汚泥について、2-1 節と同様に濃縮した汚泥 40mL を遠沈管にとり、遠心分離した後、汚泥を蒸発皿に移し、硝酸マグネシウム溶液(40g/L)5mL を添加した。110°C で 2 時間乾燥した後、マッフル炉を用いて 500°C 30 分間強熱した。放冷した後、濃塩酸を用いて溶解し、その試料の T-P を測定した。次に、80 分処理水、300 分処理水を遠沈管に移して遠心分離し、その上澄み液の Pi、Poly-P、T-P、NH₄⁺-N、Mg を測定した。また、80 分処理水の加熱処理後に遠心分離された汚泥については、上述した加熱前の汚泥内のものと同様に T-P を測定した。上澄み液の Poly-P については 2-1 節と同様であり、一方 T-P の測定には処理水にペルオキシ二硫酸カリウム溶液を添加し、オートクレーブで 120°C 30

分間加熱して Pi に分解したものを用いた。NH₄⁺-N の測定ではインドフェノール法を用いた。Mg の測定には濃硝酸と濃塩酸を添加して煮沸する前処理を行って、ICP-AES を用いた。

2-3 MAP 形成能の評価のための実験

本実験では、80 分処理水と 300 分処理水の MAP 形成能を、T-P 回収率と形成に要した Mg 量、pH 条件から評価することを目的とした。各加熱処理水 10mL ずつに対して、MgSO₄ 溶液(50mM)と NH₄Cl 溶液(100mM)を 1mL ずつ添加した。NaOH 溶液(0.1M)により pH を 9.5 に調整して、90 分間静置し、MAP を形成させた。その溶液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ろ液に残留した T-P、Mg を測定した。また、80 分処理水に対して、MgSO₄ 溶液(50mM)と NH₄Cl 溶液(100mM)を 1mL ずつ添加し、pH を 8.0、8.5、9.0、9.5、10.0 の異なる値に調整して 90 分間静置し、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の T-P、Mg を測定した。

3 実験結果及び考察

3-1 適切な加熱処理時間に関する検討

各加熱処理時間における Pi、Poly-P の抽出量を図 1 に示す。図 1 から Poly-P は加熱時間が増えるごとに抽出量が増大し、80 分の時点で最大を示して、100 分では減少に転じている。このことから、80 分を適切な加熱時間とした。80 分処理水の Pi 抽出量は 29.5mgP/L、Poly-P 抽出量は 62.8mgP/L であり、Poly-P は Pi の約 2 倍抽出されている。

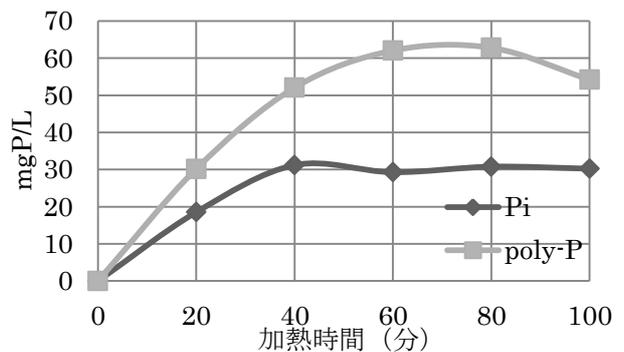


図 1 各加熱処理時間における Pi、Poly-P の抽出量

3-2 加熱処理前後のリンの収支と処理水中の各成分の濃度

80 分処理水の加熱処理前後の汚泥内 T-P と加熱処理後の上澄み液中 T-P の測定結果を表 1 に示す。加熱前後の T-P の収支は 94% 程度であり、本実験におけるリンの収支は概ねとれていた。

80 分処理水と 300 分処理水中の Pi、Poly-P、T-P、NH₄⁺-N、Mg の濃度を表 2 に示す。また、各処理水中の形態別のリン濃度を図 2 に示す。300 分処理水では、汚泥内からの T-P 抽出が 80 分処理水より 14.1mg/L 多いが、ほとんどの Poly-P が加水分解し

Pi に変化していることが分かる。両処理水中の Poly-P 濃度には 3 倍程度の差があり、次節で MAP 形成能の比較を行った。

表 1 80 分処理水の加熱処理前後の汚泥内 T-P と加熱処理後の上澄み液中 T-P

mgP/L	T-P
加熱前汚泥内	126.5
加熱後汚泥内	27.2
加熱後上澄み液	91.7
加熱後汚泥内+上澄み液	118.9

表 2 加熱処理水中の各成分の濃度

mg/L	80分処理水	300分処理水
T-P	91.7	105.8
Pi	29.5	81.0
Poly-P	56.2	17.6
その他のリン	6.0	7.2
NH ₄ ⁺ -N	44.5	65.9
Mg	14.8	15.1

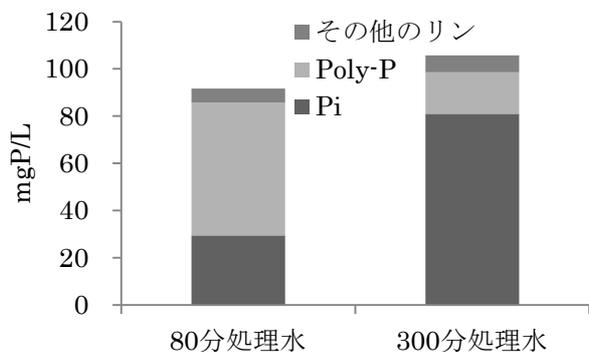


図 2 各処理水中の形態別のリン濃度

3-3 MAP 形成の確認とその形成能の評価

加熱処理水に MgSO₄ 溶液等の薬剤を添加し、pH を調整して 90 分間静置したところ、全ての試料で白い微細なフロック状の沈殿が確認された。その沈殿物を顕微鏡で視たところ、MAP とみられる針状の結晶物が確認できた。また、各処理水中の薬剤添加前の T-P、Mg 量と各 pH における薬剤添加後の処理水内残留 T-P、Mg 量を示した図 3 より、全ての試料において薬剤添加前後で T-P、Mg がともに減少しているため、MAP が形成されたものと判断した。

80 分処理水の MAP 形成前 T-P 含量は 3.25mM、pH9.5 における MAP 形成後の処理水内残留 T-P は 1.74mM であり、T-P 回収率は 46.4% だった。それに対し、300 分処理水の MAP 形成前 T-P 含量は 3.42mM、pH9.5 における MAP 形成後の処理水内残留 T-P は 2.08mM、T-P 回収率は 39.1% と、両処理水の T-P 回収率には 7.5% の差が見られた。このことから、リンは MAP の形成において、Poly-P の状態で存在することによって Pi の状態で存在するよりも回収効率が向上すると考えられる。

Mg 量について比較すると、80 分処理水の MAP 形成前 Mg は 4.67mM、MAP 形成後の処理水内残留 Mg は 3.51mM であり、Mg 回収率は 24.9% だった。

それに対し、300 分処理水の MAP 形成前 Mg は 4.68mM、MAP 形成後の処理水内残留 Mg は 2.59mM であり、Mg 回収率は 44.6% と、80 分処理水に比べ 23.7% も回収率が高いという結果になった。これは、Poly-P の形態での MAP 形成は、Pi での MAP 形成に比べ、形成に必要な Mg 量が少ないことを示しており、Poly-P としてのリン抽出は MAP 法のマグネシウム添加量削減に有効であると言える。

80 分処理水の各 pH における T-P 回収率は、pH8~9 では微増だが、pH9.5 では 46.6%、pH10 では 64.5% と、pH9.5 から段階的に増大している。Pi の形態での MAP 形成は、pH が上がるにつれて T-P 回収率が増大し、pH10 で T-P 回収率が最大となるため、pH9.5、pH10 での段階的な T-P 回収率の増大は、Pi の形態での MAP 形成によるものと考えられる。また pH8 という低 pH でも 21.8% の T-P 回収率を示している。これは Pi の形態での MAP 形成では考えにくい現象であり、Poly-P の形態からの MAP 形成によるものではないか、と考察する。つまり、Poly-P の形態をしたリンは pH8 程度の低い pH でも MAP を十分に形成できる可能性がある。

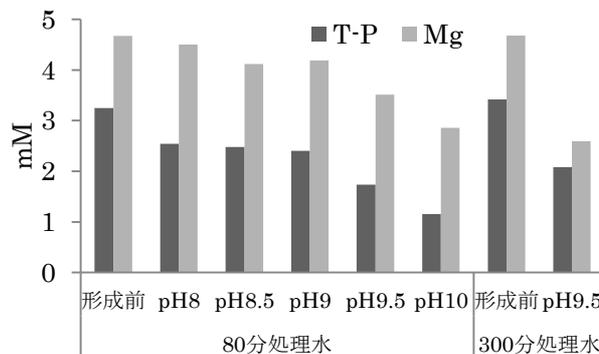


図 3 各処理水中の MAP 形成前の T-P、Mg 量と各 pH における MAP 形成後の処理水内残留 T-P、Mg 量

4 結論

活性汚泥から抽出した Poly-P に MAP 法を適用した場合のリン回収率、必要な Mg 量、pH 条件について、実験的に検討し以下の結論を得た。

- (1) Poly-P の形態からの MAP 形成は、Pi の形態からの MAP 形成に比べ、リン回収率が增大する。
- (2) Poly-P の形態からの MAP 形成は、Pi の形態からの MAP 形成に比べ、形成に必要な Mg 量が少なく、マグネシウム添加量削減に有効である。
- (3) Poly-P を多量に含んだ加熱処理水では、pH8 程度の低 pH で MAP の形成が確認され、Poly-P としてのリン抽出は pH 調整の必要性を少なくする可能性がある。

参考文献

- 1) A.Kuroda et al. : A Simple Method to Release Polyphosphate from Activated Sludge for Phosphorus Reuse and Recycling ,BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING ,VOL.78 ,NO.3 ,2002