

MAP 形成におけるポリリン酸とリン酸イオンの競合

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

1. はじめに

リンは生命活動に欠かせない必須元素でありながら、世界的に枯渇が危ぶまれている資源であり、主要リン産出国では輸出制限も行われている。今後、人口増加等によりリンの需要は高まると予想されることから、環境中に排出されているリン資源の回収・再資源化の重要性はより増している。

道財ら¹⁾の研究より、下水処理場からリン資源を回収する技術の一つである MAP 法にポリリン酸を適用することで、MAP 形成に必要なマグネシウム量が低減できた、という研究成果が報告されている。

本研究ではこの研究成果に着目した。余剰汚泥の加熱処理水におけるポリリン酸の濃度や、リン酸イオンとポリリン酸の比率を調整した溶液に MAP を形成させ、ポリリン酸からのリン回収を最適化するための条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 加熱処理水中のリン濃度が MAP 形成に与える影響

本実験では、汚泥からポリリン酸を最大量抽出させた処理水を蒸留水で希釈し、MAP 形成に必要な処理水中のリン濃度を検討した。

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。ポリリン酸が最大量抽出されるよう汚泥を 80°C で 80 分間加熱した。加熱後、汚泥と上澄み液を遠心分離し、上澄み液を希釈倍率が 1、1.5、2、3 倍となるように蒸留水で希釈した。希釈した溶液に MgSO₄ 溶液と NH₄Cl 溶液を適量添加した。その溶液に NaOH 溶液を滴下して pH9 付近に調整し 90 分間振とうした後、ろ過を行った。そのろ液に残留したリン酸イオン態リン、ポリリン酸態リン、全リン、アンモニア性窒素、マグネシウム(以降 Pi、Poly-P、T-P、NH₄⁺-N、Mg²⁺)濃度を測定した。

2.2 加熱処理水中の形態別リン濃度の比率が MAP

形成に与える影響

本実験では、Pi と Poly-P の比率を調整した処理水に対し MAP を形成させ、Pi と Poly-P の比率が MAP 形成に与える影響を検討した。

汚泥を 80°C で 80 分間加熱し、ポリリン酸を最大量抽出させた後、汚泥と上澄み液を遠心分離した。その上澄み液をさらに 90°C で段階的に 3、6、12、24 時間加熱してポリリン酸を加水分解させ、処理水中の Pi と Poly-P

の比率を変化させた。この試料に MgSO₄ 溶液と NH₄Cl 溶液を適量添加した。その溶液に NaOH 溶液を滴下して pH9 付近に調整し 90 分間振とうした後、ろ過を行った。そのろ液に残留した Pi、Poly-P、T-P、NH₄⁺-N、Mg²⁺濃度を測定した。

3. 結果・考察

3.1 ポリリン酸濃度とリン回収量の関係

MAP 形成前の各希釈溶液における Pi、Poly-P の濃度を図 1 に示す。1 倍希釈の溶液において、Poly-P 抽出量は 27.8mgP/L、Pi 抽出量は 60.2mgP/L となり、Poly-P 抽出量は Pi のおおよそ 5 割程度に止まった。1.5、2、3 倍の溶液においても、概ね希釈倍率通りの Pi、Poly-P 濃度となっている。

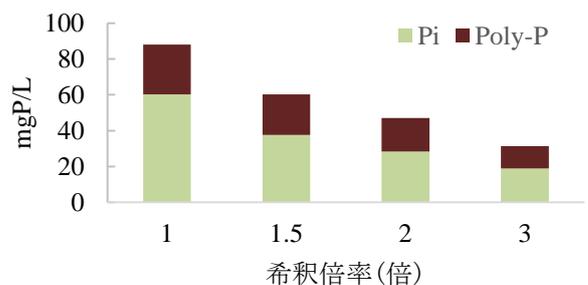


図 1 MAP 形成前の各希釈溶液中の Pi、Poly-P 濃度

MAP 形成による Pi と Poly-P 回収量、及び回収された Pi+Poly-P に占める Poly-P の割合を図 2 に示す。Pi と Poly-P の回収量はどの希釈溶液においても著しく低く、各希釈溶液とも 3mgP/L を下回る結果となった。

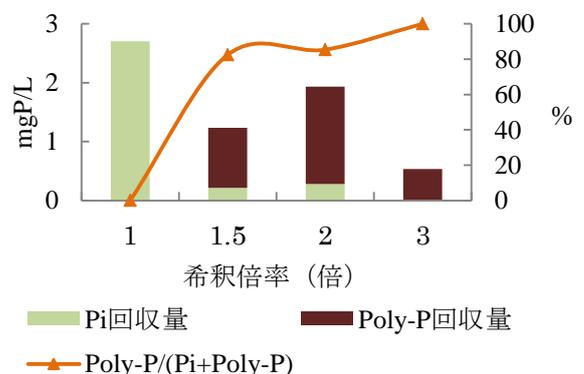


図 2 Pi、Poly-P の回収量と回収したリン中の Poly-P の割合

また、1 倍希釈の溶液では Pi からのみ回収されている。一方で 3 倍希釈した溶液では Poly-P からのみ回収されており、希釈倍率が高くなるほど Poly-P からの回収率が高くなる傾向にあることがわかる。Zhang ら²⁾

の研究より、T-P 抽出量が約 230mgP/L、Poly-P 抽出量が約 125mgP/L の溶液において MAP 形成実験を行った結果、Poly-P 回収率は約 70%となっている。本実験の希釈の原液となった試料は、Zhang らの試料の T-P 濃度と比較して低濃度であり、また Poly-P 抽出量も Pi 抽出量より小さい。このことから、Pi、Poly-P それぞれの絶対量は MAP 形成に大きな影響を与えることが明らかとなった。特に Poly-P に関して、溶解度積の関係から、Pi の濃度がある閾値まで低下しないと Poly-P から回収が行われないのではないかと推察される。

3.2 ポリリン酸とリン酸イオンの比率が異なる溶液におけるリン回収率の比較

各加熱時間における Pi と Poly-P の抽出量の関係を図 3 に示す。図 3 より、加熱処理時間が長いほど Poly-P の加水分解が進行し、Pi に変化していることがわかる。T-P 抽出量は約 120mgP/L で、Poly-P 濃度は加熱処理時間 0h で最大となり、64.2mgP/L であった。

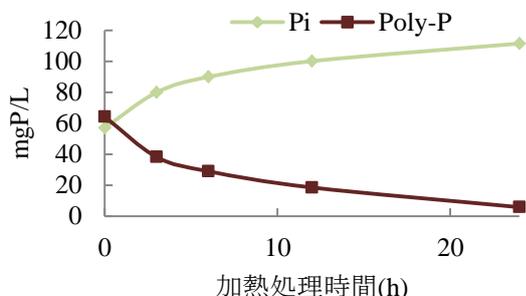


図 3 加熱処理時間と Pi、Poly-P 濃度の関係

各加熱時間における Pi+Poly-P 回収量・回収率を図 4 に示す。加熱処理時間が長いほど Pi+Poly-P 回収量・回収率ともに増加傾向を示した。

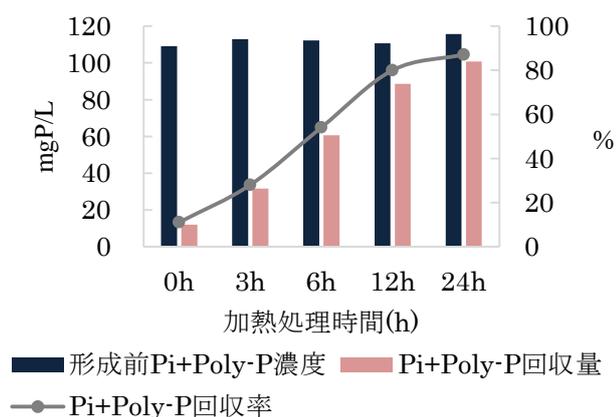


図 4 Pi+Poly-P 回収量と Pi+Poly-P 回収率

MAP 形成により回収された Pi と Poly-P の割合を図 5 に示す。Pi は加熱処理時間が長いほど回収量・回収率ともに増加し、加熱処理時間 24h でそれぞれ最大となり、96.9mgP/L、93.7%となった。Poly-P は加熱処理時間による回収量の変化はほとんどなく、最大でも 6.2mgP/L しか回収されていない結果となっ

た。

加熱処理時間の増加により、Pi 回収量は増加したのに対し、Poly-P 回収量はほとんど変化しなかったため、Poly-P の回収率は減少傾向を示した。

加熱処理時間 0h において、Pi と Poly-P の比率はおよそ 1:1 であり、加熱時間が長くなるほどリン全体の抽出量・回収量に占める Pi の割合は増加した。3.1 節の結果・考察と合わせて、Pi からの回収が優先される閾値が存在すると考えられる。本実験においては、加熱時間 6h で Pi 回収量が大きく伸びていることから、閾値は約 80mgP/L 前後であると推測する。Poly-P からの回収率を向上させるには、この閾値に対し十分量の Poly-P の抽出が必要になると考えられる。

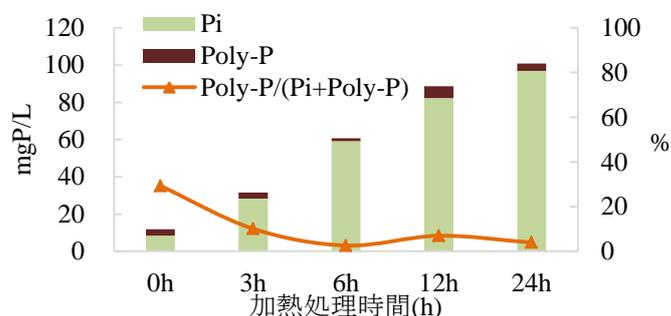


図 5 Pi、Poly-P の回収量と回収したリン中の Poly-P の割合

4. 結論

加熱処理水中の Pi、Poly-P の濃度及び比率を調整した溶液に対し MAP 法を適用した場合のリン回収率を実験的に比較・検討し、次のような結論を得た。

- (1) 希釈により加熱処理水のリン濃度を調整した場合、Pi 濃度の低下に伴い、Poly-P からの回収率は向上した。これには Pi と Poly-P の溶解度積の差が影響していると推察する。
- (2) Poly-P に対する Pi の比率が大きくなる場合、Pi からのリン回収量は増加したが、Poly-P からのリン回収量は横ばいとなった。
- (3) Pi からの回収が優先される閾値が存在し、それを超えると回収量が増加した。Poly-P からの回収率を向上させるには、Pi に対し十分量の Poly-P を抽出させるか、もしくは Pi 濃度を閾値以下にする必要があると推察する。

参考文献

- 1) 道財健斗、久場隆広：活性汚泥から抽出したポリリン酸の MAP 法への適用、土木学会論文集 G(環境)、vol.71、No.7、pp107-113、2015
- 2) Ming Yang Zhang *et al.* : Comprehensive Evaluation of Poly-Phosphate Release from Sewage Sludge with Thermal Treatment、The 9th International Conference on Waste Management and Technology、pp476-483、2014