熱抽出ポリリン酸溶液に対するMAP粒子の添加によるリン回収に関する研究

九州大学工学部　学生会員　○張　荷沁
九州大学大学院工学研究院　学生会員　渡邊　俊介　正会員　久場　隆広

1. 序論

近年、世界的なリン資源の枯渇が危惧され、その効率的な回収・再利用システムの確立が求められている。リン回収方法の一つとして多量のリンを含む下水を対象としたMAP（MAP：Magnesium Ammonium Phosphate）法がある。MAP法はマグネシウム薬剤を添加し、MAPの形態でリンを回収するプロセスゆえに、マグネシウム薬剤のコストの高さが課題である。道財らの報告によると、リン酸イオンのポリマーであるポリリン酸の形から MAP を形成すると、リン酸イオンから形成する場合と比べて、マグネシウム薬剤の削減ができた[1]。また、下水処理場における配管閉塞課題の改善につながる可能性がある。しかし、課題としてポリリン酸回収率の向上が求められる。従って、本研究では、ポリリン酸回収率の向上を図るため、MAP 粒子を種晶として使用し、適切な添加量とpH条件について検討した。

2. 実験方法

2-1 加熱処理条件による抽出ポリリン酸量への影響に関する実験

ポリリン酸の MAP 形成能を評価するには、活性汚泥からポリリン酸を多量に抽出することが望ましい。加熱処理する際の温度と時間を変えることにより、活性汚泥からのポリリン酸の抽出量が最大となる適切な加熱処理条件について検討した。

本実験では、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階の活性汚泥を用いた。試料はサイフォンを用いて約 4 倍(MLSS 約 5000mg/L)に濃縮した。加熱温度を 70℃、80℃、90℃にし、それぞれ 0 分、20 分、40 分、60 分、80 分、100 分間加熱した。加熱処理完了後、ポリリン酸の加水分解を防止するため即座に流水で冷やした。十分に低温となった後、プラスチック製遠沈管に移し、3500rpm で 5 分間遠心分離した。その上澄み液に対し、オルトリン酸態リン、ポリリン酸態リン（以降 Pi、Poly-P）濃度をモリブデン青吸光光度法で測定した。

2-2 種晶によるリン回収の最適条件に関する実験

リン酸イオン由来で形成された MAP 粒子を活性汚泥の加熱処理水に、種晶として添加すると Poly-P の回収率向上に効果がある[2]。従って、リン回収にとって最適な pH と種晶添加量について、検討することが本実験の目的である。活性汚泥を約 4 倍に濃縮し、分解瓶に 50mL ずつ加え、90℃にて恒温槽で 20 分間加熱した。この試料を以降、加熱処理水と呼ぶことにする。本実験では某下水処理場から頂いた粒径を 0.85-1mm に揃えた MAP を種晶として使用する。ビーカーに加熱処理水 98mL と $MgSO_4$ 溶液(0.3M)、NH_4Cl 溶液(0.45M)を 1mL ずつ加えた。pH と種晶添加量をそれぞれの条件(A：種晶 5g/L、pH8.5、B：種晶 10g/L、pH8.5、C：種晶 5g/L、pH9.0)に調整した後、マグネチックスターラーを用いて 1 時間撹拌した。

実験開始から 20 分間隔で試料 10mL ずつを遠沈管に移して遠心分離し、その上澄み液 1mL を採取して Pi、Poly-P を測定した。測定後、遠沈管に残留した試料をビーカーに戻した。以降の実験でも試料の採取方法は同様である。

2-3 加熱処理水中のリン濃度と pH 条件が及ぼすポリリン酸回収率への影響に関する実験

本実験で用いた種晶については実験 2-2 と同様のもの使用した。ポリリン酸の初期濃度を上げるため活性汚泥を約 8 倍に濃縮した。ビーカーに加熱処理水 98mL と $MgSO_4$ 溶液(0.3M)、NH_4Cl 溶液(0.45M)を 1mL ずつ加えた。種晶添加量を 5g/L とし、pH を 8.5、9.0、9.5 となるように調整し、ポリリン酸含有溶液に対する適切な pH 条件を検討した。撹拌条件及び測定項目は 2-2 と同様である。

3. 実験結果及び考察

3-1 加熱処理条件による抽出ポリリン酸量への影響

各加熱処理条件における Pi、Poly-P の抽出量を図-1 に示す。加熱処理時間が増加するにつれて、Pi の抽出量は増加した。Poly-P に関しては、90℃における 20 分付近で最大抽出量約 60mg/L を示し、その後減少を続ける傾向が見られた。これは、90℃、20 分の加熱により汚泥からのポリリン酸抽出がほぼ完了し、遊離したポリリン酸がさらに加熱されることによって加水分解されたことによるものと考えられる。従って、以降の実験では 90℃、20 分の条件で加熱処理を施した。

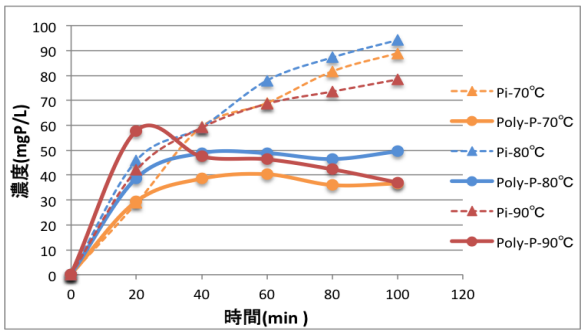

図-1 各加熱処理条件における Pi と Poly-P の抽出量

3-2 種晶添加量と pH 条件の違いによるリン回収への影響

各種晶添加量と pH 条件下での Pi、Poly-P 濃度の経時変化を図-2、図-3 に示す。実験開始後、Pi の濃度変化の挙動は Poly-P と異なっていた。Pi については pH を高く調整することにより回収率が向上した。また、A、B (A：種晶 5g/L、pH8.5、B：種晶 10g/L、pH8.5、C：種晶 5g/L、pH9.0)条件における Pi の回収率には大きな変化がないため、種晶は 5g/L 添加すれば十分であると思われる。しかし、Poly-P の回収率にはどの条件においても大きな変化を確認することができなかった。Poly-P から MAP を形成するために要求される初期濃度まで達していなかったのではないかと思われる。

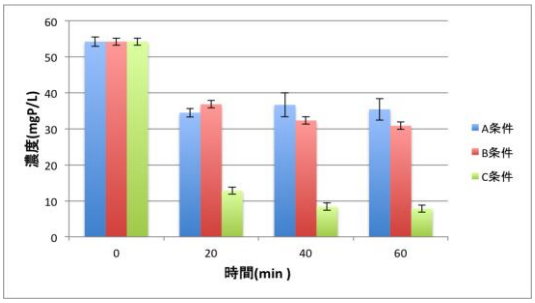

図-2 各処理条件での Pi 濃度の経時変化

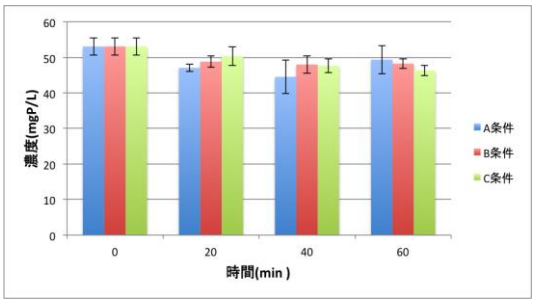

図-3 各処理条件での Poly-P 濃度の経時変化

3-3 加熱処理水中のリン濃度を上げること及び pH 調整によるポリリン酸回収への効果

種晶添加量を 5g/L に固定し、pH 条件を変えた時の Pi、Poly-P 濃度の経時変化を図-4、図-5 に示す。実験 2-2 で用いた活性汚泥の更に約 2 倍に濃縮したため、Poly-P の初期濃度は 100mg-P/L 程度まで上昇した。Poly-P の回収率は pH8.5 にて最大で約 32%であった。

ポリリン酸のような高分子が高濃度で存在している場合、溶液中に高分子同士が絡み合う状態である。互いに絡み合ったコイル状の分子が結晶になるのは困難である。従って、分子鎖の絡み合いを解離することによりポリリン酸分子全体の表面積が増加し、種晶表面に吸着すると思われる。ポリリン酸の初期濃度を上げることは、溶液中にあるポリリン酸同士の衝突頻度が上昇するため、衝撃でより解離しやすい条件となると考えられる。

pH が上昇するにつれて、Pi の回収率は向上し、最大で約 77%回収できた。しかし、pH が 9.0 以上の条件では、Poly-P の回収率が低下した。pH の値が 7~10 の間で増加するにつれて MAP の溶解度が減少するため、MAP の生成反応が進みやすい。加えて、Pi の回収に対する pH9.0~9.5 の間は晶析反応により結晶がよく成長する準安定域に存在するため、Pi が多く回収できたと考えられる。しかし、Poly-P については pH が 9.0 以上の場合、絡み合うポリリン酸分子鎖の付近により多くの水酸化物イオンが存在し、ポリリン酸表面にある負の荷電との斥力が増加したため、ポリリン酸の解離が妨げられたと思われる。従って、pH の上昇が、Poly-P の回収率低下を招いたのではないかと考えられる。

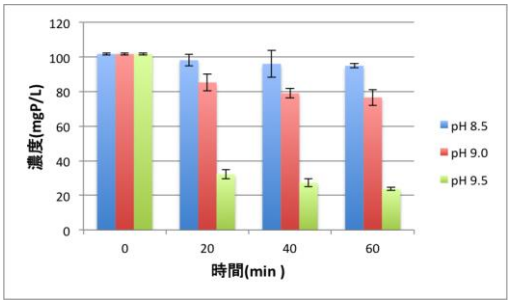

図-4 異なる pH 条件での Pi 濃度の経時変化

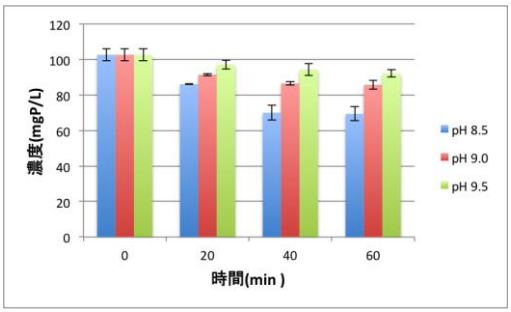

図-5 異なる pH 条件での Poly-P 濃度の経時変化

4. 結論

(1) Poly-P の抽出量は 90℃,20 分で最大となった。それ以上加熱処理を行うとポリリン酸量は減少に転じた。

(2) 種晶添加量は 5g/L あれば十分である。

(3) pH を上げることにより、Pi の回収率は向上した。一方で、pH を下げることによって Poly-P の回収率は向上した。

参考文献

1) 道財健斗、久場隆広(2015)「活性汚泥から抽出したポリリン酸に対するMAP法の適用」、土木学会論文集G(環境)、Vol.71、No.7、pp.III_107-III_113

2) 渡邊俊介、久場隆広(2017)「ポリリン酸含有溶液に対するMAP法の適用における種晶添加の効果」、土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp.769-770