

下水汚泥処理水中のリンの回収

井上 宮雄*, 秋山 堯**

(平成 18 年 10 月 5 日受理)

Recovery of Phosphorus in Wastewater Released from Sewage Sludge

INOUE, Miyao and AKIYAMA, Takashi

(Received on October 5, 2006)

キーワード：下水汚泥，リン，MAP，Mg/P原子比

Key words：sewage sludge, phosphor, MAP, Mg/P atomic ratio

1. まえがき

今日，生活排水の流入によって河川湖沼の水質汚濁が進んでおり，都市部はもとより地方に於いても水質浄化のために下水道の建設や整備が行われ，その結果として下水汚泥の量が増加している。この汚泥中にはかなりの量のリンが含まれており，これを回収することは，河川湖沼の富栄養化を抑制できるばかりでなく，リン資源を外国に依存しているわが国にとって資源の節約になる。

一般に，都市下水中のリンは，石灰凝集沈殿法で，副生するヒドロキシアパタイトをろ別して回収する方法が行われている。この方法はまた，下水汚泥処理水にも適用し，回収したヒドロキシアパタイトの肥効について検討した報告がある¹⁾。

ここでは，下水汚泥中のリンをリン酸マグネシウムアンモニウム 6 水和物（以下単に MAP と略記する）として沈殿させて回収する方法について研究した結果を報告する。

2. 実験方法

1) 供試試料

実際の汚泥を密封ポリエチレン容器に入れて室温で暗

所に静置し，分解して得られたリンを含む抽出液，および窒素やリンがこの溶液と類似の濃度になるように試薬を用いてつくった合成液を実験に供した。合成液は，試薬のリン酸水素二アンモニウムとアンモニア水を用いてつくった。実験に用いた試料液の化学組成を表 1 に示す。

表 1 供試試料液の化学組成 (mg/L)

	溶出液	合成液 A	合成液 B	合成液 C
N	268	300	200	150
P	96.1	100	70	50

2) 実験方法

表 1 に示す試料液 1 L 中に 5 % 硫酸マグネシウム溶液を種々の割合に加え，25℃ 恒温槽中で一夜静置し，MAP の針状結晶を得た。次に，上澄液中のリンを分析し，これを全リンから差し引いてリンの析出量とし，リンの析出量を求めた。さらに，リンの析出率に及ぼすリン濃度の影響，pH の影響および P/Mg 原子比の影響について検討した。

なお，各種成分の化学分析は公定肥料分析法²⁾によった。すなわち，リンは吸光度分析法，マグネシウムは EDTA 滴定法，フッ素はイオン選択性電極法，重金属は原子吸光測定法によった。生成物の MAP はリガク（株）製の X 線回折装置ガイガーフレックスで調べ，結晶の形状はオリンパス（株）製の偏光顕微鏡で調べた。

* 環境情報学科 環境化学研究室

** 本学名誉教授

3. 結果および考察

1) 下水汚泥からリンの溶出

下水処理場でばっ気槽の最終段階で排出された汚泥を2Lのポリエチレン製びんに口元まで満たして入れ、密栓して嫌気状態として25℃前後の室温で暗所に1日、3日、5日静置してから吸引ろ過した。このろ液についてリンの濃度を測定した結果、図1に示すように、直後の濃度はPとして9mg/L程度であったが、3日後には91mg/Lに達し、その後はあまり増加しなかった。

5日後のろ液の化学組成は表2に示すが、リン(P)を96mg/L程度、アンモニア性窒素(N)を268mg/L程度含み、重金属は微量であった。pHは9.0であった。

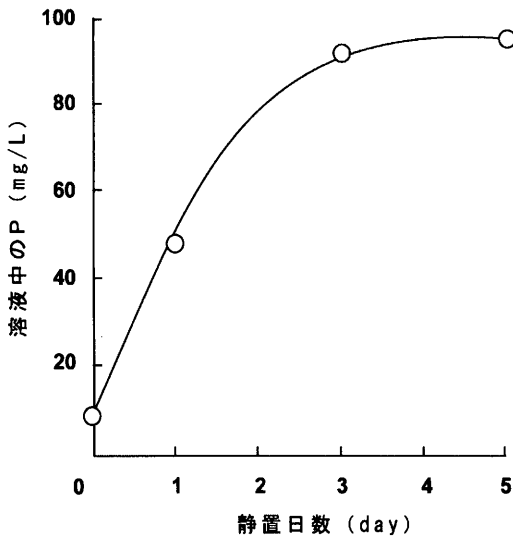


図1. 下水汚泥からのリンの溶出*

*室温でポリエチレン容器中に密封して暗所に静置した場合

表2 嫌気処理5日後の溶出液の化学組成 (mg/L)

P	N	F	Fe	Mn	Zn	Cu
96.1	268	1.22	4.70	0.27	0.02	0.01

2) 下水汚泥溶出液からMAPの生成

表1中の溶出液(表2に化学組成を示す)に種々の割合に5%硫酸マグネシウム溶液を添加して一夜静置し、上澄液中のリンの濃度を測定し、リンの析出率を求めた。得られた結果は、図2に示すように、リンの析出率はMg/P原子比1付近で90%程度に達することが認めら

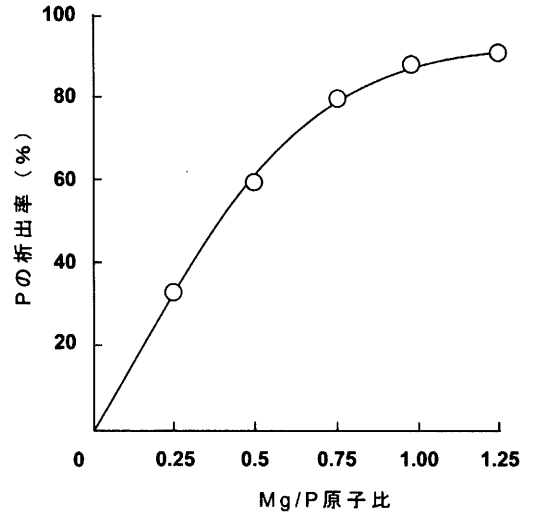


図2 下水汚泥溶出液に硫酸マグネシウム溶液を添加した場合のリンの析出率

れた。沈殿した白色の析出物はX線回折と顕微鏡で調べた結果、明らかにリン酸マグネシウムアンモニウム6水和物の塊状結晶であった。

析出率が100%に達しないのは、MAPの溶解度が41.4mg/100g水(0℃)で³⁾、比較的高いことによる。

3) 合成液からMAPの生成

上述の場合と比較のために、合成液A, B, Cを用いて同様の方法でリンの析出率を測定した結果を図3, 4, 5にそれぞれ示す。なお、これらの試験ではpHの影響も調べた。

これらの結果から、リンの析出率は硫酸マグネシウムの添加量が増すにつれて増加し、pH10.4以上では、Mg/P原子比が1付近ではほぼ100%に達することが認められた。これはリンがMAPの形態で析出し、このリン酸塩のMg/P原子比が1.0であることによる。

すなわち、pHが10.4以上では、リンの析出率はリンの濃度に関係なく、Mg/P原子比が1付近で最大になるが、pHが10よりも低い場合はMAPの溶解性が増すために、リンの濃度が低下するとリンの析出率が低下した。

4) pHの影響

MAPの溶解性がpHによってどの程度影響されるかを調べた結果を図6に示す。

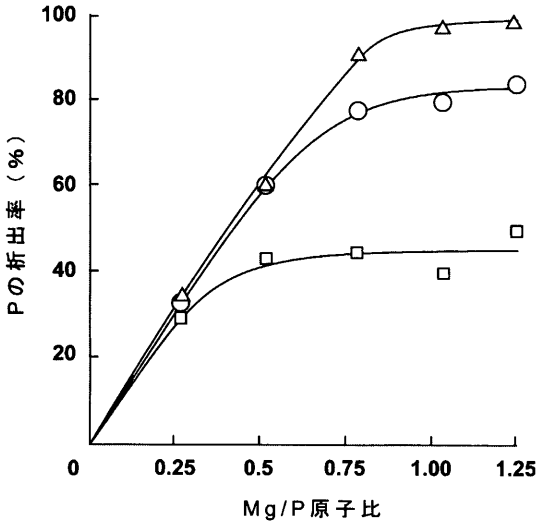


図3 試料液Aを用いた場合のリンの析出率(25℃)
□; pH9.4~pH9.5, ○; pH9.6~9.7, △; pH9.7~9.8

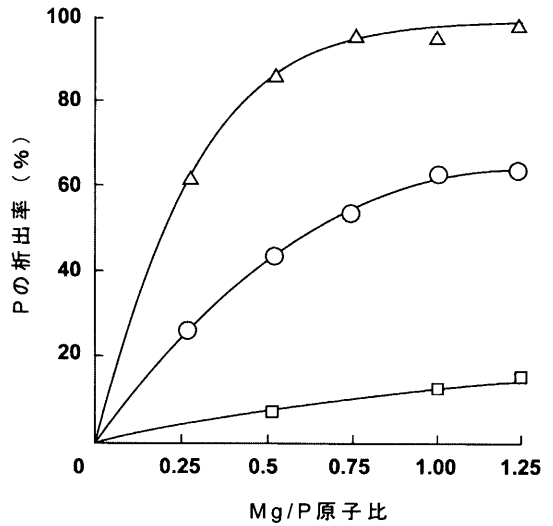


図5 試料液Cを用いた場合のリンの析出率(25℃)
□; pH9.4~pH9.5, ○; pH9.6~9.7, △; pH10.4

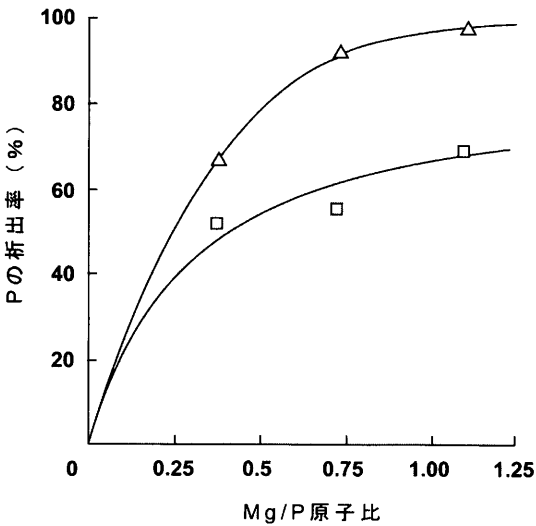


図4 試料液Bを用いた場合のリンの析出率(25℃)
□; pH9.0~pH9.7, △; pH10.5~10.6

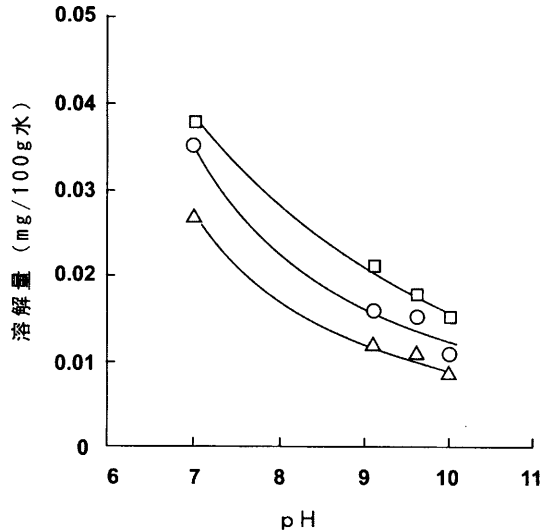
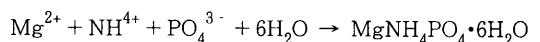


図6 希薄アンモニア水に対するMAPの溶解性
△; 4℃, ○; 25℃, □; 50℃

この結果によると、25℃におけるMAPの溶解量はpH 7で35.63mg/100mLであったが、pH 9で16.0mg/100ml, pH9.6で15.1mg/100mL, pH10で11.6mg/100mlで、pHが高くなるにつれて著しく低下することが明らかになった。

大規模プラントでは、若干圧力が加わるので、下記に示す反応が進行し易く、さらに微細な結晶のMAPが凝

集し易いので、pHが10より低くてもリンの析出率が高くなると考えられる。実際の下水汚泥処理液を用いる場合(図2)は、pHが9でもリンの析出率が90%でかなり高いが、これは、実際の処理液では微細な浮遊物が存在し、この浮遊物が核になってMAPの結晶が凝集し易いことによると考えられる。



4. 要 約

下水汚泥を嫌気状態で処理して得られる溶出液中のリンをリン酸マグネシウムアンモニウム 6 水和物 (MAP) として回収する試験を行った結果は下記のように要約される。

1) 下水汚泥をポリエチレン製びんに入れ、室温で静置して得られた溶出液中のリンの濃度は、Pとして直後で 9 mg/L程度であったが、3 日間で 91 mg/Lに達し、その後はあまり増加しなかった。

2) 下水汚泥からの溶出液に 5 %硫酸マグネシウム溶液を添加して一夜静置すると、MAP の塊状結晶が析出し、リンの析出率は Mg/P 原子比 1 付近で 90%程度に達した。

3) 上述の溶出液の場合と比較のために試薬のリン酸水素二アンモニウムとアンモニア水を用いてつくった合成液に硫酸マグネシウムを添加した場合は、pH 10.4 以上ではリンの濃度に関係なく Mg/P 原子比 1 付近でリンの 100%が MAP として析出した。pH が 10 よりも低い

場合は、MAP の溶解性が増すために、リンの濃度が低下するとリンの析出率も低下した。

4) MAP が pH によってどの程度影響されるかを調べた結果、25℃ における MAP の溶解量は、pH 7 で 35.63 mg/100 mL であったが、pH 9 で 16.0 mg/100 mL、pH 9.6 で 15.1 mg/100 mL、pH 10 で 11.6 mg/100 mL で、pH が高くなるにつれて著しく低下することがわかった。

5) 実際の下水汚泥溶出液を用いる場合は pH が 9 でもリンの析出率が 90%で高いが、これは微細な浮遊物が存在し、この浮遊物が核になって MAP の結晶が凝集し易いことによると考えられる。

参考文献

- 1) 安藤淳平・永野洋二・井口長光：日本土壤肥料学雑誌 59, 1, 33 (1988)
- 2) 農林水産省農業環境技術研究所：肥料分析法, 1992 年版 (1992 年 12 月)
- 3) 永井彰一郎：無機化学ハンドブック, P.47, 技報堂出版 (1981)

Abstract

A study was made to recover phosphorus out of wastewater obtained by anaerobic treatment of sewage sludge. The wastewater contained about 100 mg/L of P and about 270 mg/L of N with pH of about 9.

By addition of magnesium sulfate to the wastewater, the phosphorus was precipitated in the form of magnesium ammonium phosphate hexahydrate. The amount of phosphorus precipitated increased with the amount of the sulfate added, and reached 90% at maximum at Mg/P atomic ratio of about 1.

In comparison with the wastewater, composite solution prepared from reagent grade diammonium hydrogen phosphate and aqueous ammonia was also used for the same test as described above. In this case, 100% of phosphorus was precipitated in the form of the hexahydrate at the Mg/P ratio of 1 above pH 10.4, in spite of the concentration of P. At pH lower than 10, the amount of phosphorus precipitated with decrease in pH and the concentration of P, because of increasing solubility of the hexahydrate.

In the case of using wastewater from sewage sludge, it is supposed that a small quantity of suspending particulate materials takes a part of aggregating fine crystals of the hexahydrate, resulting in increasing the amount of phosphorus precipitated.