

課 題	<b>有機性廃棄物および廃水からのリン回収</b>
研究組織	越川 博元（理工学部・准教授）研究代表者 岸本 直之（理工学部・教授）

## 1. 研究発表

- (1) 越川博元、岸本直之（2009）有機性廃棄物および廃水からのリン回収、第20回龍谷大学新春技術講演会（大津）
- (2) 横塚裕也、岸本直之（2009）凝集剤循環型リン回収プロセスの開発、第20回廃棄物資源循環学会研究発表会（名古屋）

## 2. 2008年度の研究計画

リンは将来の枯渇が考えられる資源の一つであるが、我が国はリン鉱石として100%輸入に頼っているという現状がある。また、食品として日本に輸入されているリンも少なくない。一方で、リンは富栄養化の原因であり、殊に下排水からのリンの除去は重要である。しかし汚泥からのリンの回収についてはパイロットスケールの研究事例等はあるが、システム化されていないのが現状である。本研究ではこれらの背景から、我が国にとっても重要なリンの回収を最終的な目的として、有機性廃棄物あるいは廃水を対象としてこれらからのリン回収をおこなおうとするものであった。

## 3. 研究実績の概要(研究経過と成果)

### 3-1 有機性廃棄物からのリン回収技術の確立

#### 3-1-1 研究の背景とその目的

近年、肥料の三大要素の一つであるリンの枯渇が危惧されている。一方で、下水中のリンや窒素は湖沼等の閉鎖性水域において富栄養化問題を引き起こしていることから、下水中のリンの回収・再利用が必要とされている。さらに下水中のリンの大部分は尿由来のものである。有機性廃棄物の一つである尿に含まれているリンを回収するために尿尿分離トイレを用いて尿を分離し、尿中のリンをリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)として連続的に回収できる装置・方法が開発されている。しかし、MAP中には原料とした尿に含まれる医薬品や女性ホルモンなどの生理活性物質が含まれている可能性がある。そこで本研究では、尿からMAPを生成することによるリンの回収過程での17-βエストラジオール(E2)、および抗てんかん剤であるカルバマゼピン(CZM)の挙動を明らかにすることを目的とした。

#### 3-1-2 実験方法

男女別に貯留した混合尿を500mL遠沈管に採取した。ただし、混合尿とは、複数の男性または女性の尿を混合したものである。これを遠心分離機により固液分離し、このとき分離した沈殿を沈殿①とし、上澄みを上清①とした。上清①のpHを測定した後、スターラーで攪拌しながらpHが9になるまで2N水酸化ナトリウム水溶液を添加した。pHの上昇に伴い、白色の沈殿が生じた。再び遠心分離機により固液分離を行い、沈殿②と上清②とに分離した。上清②をスターラーで攪拌しながら1M塩化マグネシウム水溶液を適量添加した。この時、白色の沈殿が生じた。これを遠心分離機により、沈殿と上清に分け、分離した沈殿を乾燥した。この沈殿はMAPであり、上澄みを上清③とした。CZMを含有する尿は、生尿にCZMを添加したものを作成し、これを模擬CZM尿とした。リン酸態リンは下水道試験法に

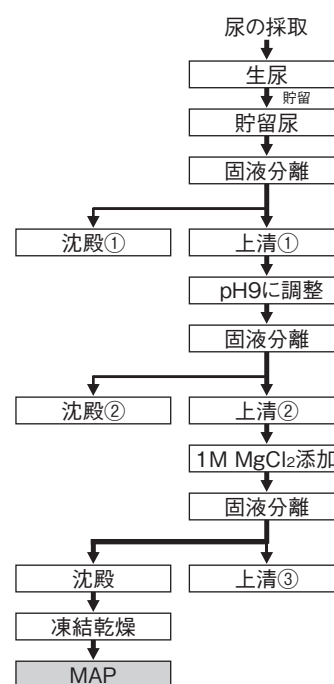


図1 MAPの生成手順

従った。固相中の E2 は次の手順で抽出した。まず、沈殿①、②は全量を、MAP は 5g をガラス製のバイアル瓶(容量 13mL)にとり、メタノールを 5mL 加え、20分間超音波洗浄機(FU-9H、東京硝子器械)にかけることにより抽出した。その後、遠心分離により得た上澄み液を、抽出液とし、これを測定した。E2 濃度の測定は主に ELISA 法(環境汚染診断薬エコロジーナ 17β-エストラジオール(E2) ELISA キット、日本エンバイロケミカルズ)を用いた。固相中の CBZ はメタノールを溶媒に用い、超音波洗浄機にかけることにより抽出した。CBZ 濃度の測定には LC/MS を用いて分析した。

### 3-1-3 結果と考察

MAP 生成によるリンの回収率を表 1 に示す。表に示すとおり、平均して尿中リンの 89% が MAP として回収された。MAP 生成過程で減少したリンのうち回収されていないものは、pH 調整の際に生じる沈殿中に含まれている可能性が考えられた。

MAP 生成過程における上清③、沈殿①、沈殿②、および MAP に含まれる E2 量および CZM 量を表したものが表 2 である。尿は貯留により pH が上昇するので、pH の変化による CBZ の回収率に対する影響を予め調べた。尿の pH を 6.0 から 9.5 まで 0.5 きざみに調整した尿に CBZ を添加し、固相抽出を行ったところ、pH による回収率のばらつきはほとんど無く、平均回収率は 92.5% と求められた。MAP 生成過程での尿中 E2 は沈殿①に移行する以外は液相中に残り、MAP へ移行する E2 量も少なく、尿 1L 中の E2 の 0.13% が移行したのみであった。CZM についてもほぼ同様の挙動を示し、MAP への移行量は 0.2% のみであった。これらのことから、MAP という性状で尿中のリンを回収することは、回収率およびその安全性という面からも有効であることがわかった。

MAP の調製に供した尿に含まれていた E2 濃度を横軸に、MAP 溶出液中の E2 濃度を縦軸にとりプロットしたものを図 2 に示した。また、同様に CZM についてまとめたものが図 3 である。これらの結果から、尿中の E2 および CZM 濃度が低いほど、生成した MAP から溶出する E2 および CZM 量が少なくなることがわかった。このことは、人尿を希釈して見かけ濃度を低くすることにより、結果として MAP から溶出する E2、CZM を低く制御できることを意味している。換言すれば、MAP から溶出するであろう E2、あるいは CZM が環境に影響のない程度まで下げるために必要な MAP 生成前の尿の希釈率を設定することができることを意味している。

表 1 貯留尿 1L から生成された MAP 量とリン酸態リンの回収率

	貯留尿中の PO <sub>4</sub> -P 量 (mg)	生成した MAP の 乾燥重量 (mg)	PO <sub>4</sub> -P 量 (mg)		回収率 (%)	
			MAP	上清③	MAP	上清③
男性貯留尿	540	3,665	464	73.5	85.9	13.4
女性貯留尿	700	5,036	687	18.0	91.0	2.5

表 2 尿 1L あたりの E2 および CZM の挙動と MAP への移行量

	E2		CZM		
	(ng)	(%)	(ng)	(%)	
生尿	5925	100	模擬 CZM 尿	25525	100
上清③	3925	66.3	上清③	24810	97.2
沈殿①	5.3	0.09	沈殿①	34.1	0.13
沈殿②	6	0.1	沈殿②	66.1	0.26
MAP	7.7	0.13	MAP	54.4	0.21
不明	1981	33.4	不明	560.4	2.2

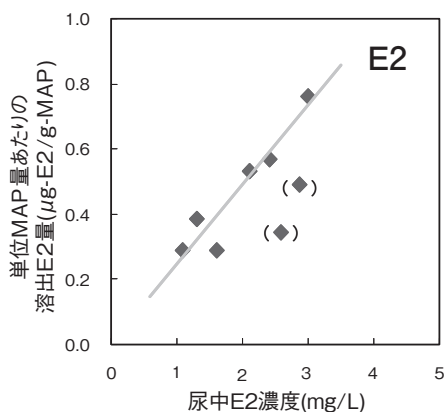


図 2 MAP 生成に供した尿中の E2 濃度と MAP から溶出する E2 量の生成手順

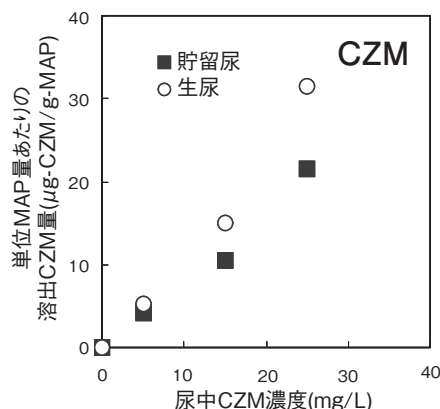


図 3 MAP 生成に供した尿中の CZM 濃度と MAP から溶出する CZM 量

### 3-1-4 今後の課題

生尿からの MAP 生成における CBZ の挙動や、CBZ 濃度を変化させたときの挙動を検討する必要がある。

## 3-2 有機性廃水からのリン回収技術

### 3-2-1 研究の背景とその目的

現在、日本では枯渇資源であるリンを輸入にたよっている。そのため、水系からリンを資源として回収する方法が注目されている。実施またはパイロットプラント規模以上で適用されている回収方法に MAP 法、HAP 法などがある。しかし、どちらも適用できるリン濃度が比較的高濃度である。これからのリン回収方法として様々なリン濃度での適用が可能な技術が求められる。そこで、従来のリン除去方法である凝集沈殿法と石灰沈殿法を併用したリン回収方法(凝集剤循環型リン回収プロセス(図4))を開発し、その有効性を実験的に検討した。

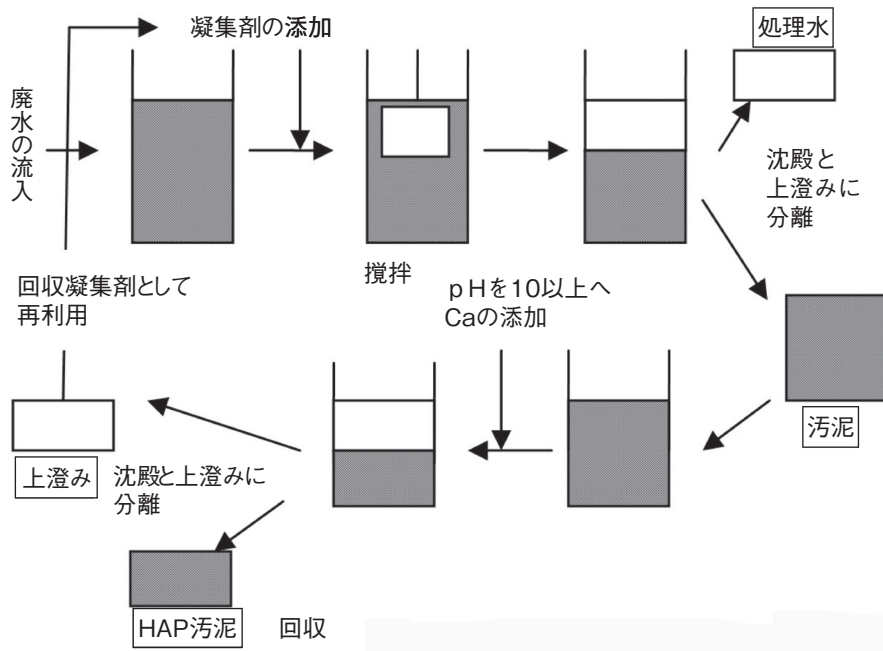


図4 凝集剤循環型リン回収プロセス

### 3-2-2 実験方法

リン酸イオンを 8mgP/L となるように添加した人工排水を用い、図4に示す繰り返し処理実験を実施した。最初の凝集沈殿処理の硫酸バンド添加量は 200mg/L とし、2回目以降は回収汚泥と共に失われた凝集剤を補うため、硫酸バンドを 60mg/L 添加した。石灰沈殿処理では塩化カルシウムを 16mgCa/L となるように添加した。

次に実排水への適用性を検討するため、龍谷大学瀬田学舎の生協食堂排水の嫌気性物処理水(リン濃度 1.42mgP/L)を用い、繰り返し実験を実施した。初期硫酸バンド添加量は 150mg/L とし、2回目以降は毎回 20mg/L の硫酸バンドを追加した。石灰沈殿処理では塩化カルシウムを 2.67mgCa/L となるように添加した。

それぞれの実験においてリン酸イオン濃度(モリブデン青吸光度法)および Al 濃度・Ca 濃度(ICP 発光分析)を測定した。

### 3-2-3 結果と考察

人工排水を処理した際の処理水中のリン濃度は図5のようになった。処理回数5回目以降にリン濃度の安定が見られた。処理水のリン濃度は平均  $1.25 \pm 1.01$  mgP/L であり、回収率の平均は 84% となった。また、凝集汚泥のアルカリ処理後の上澄み中に含まれる Al 含有量の減少は見られなかった。したがって、処理ごとに適切な量の凝集剤を追加して添加することで、本プロセスによるリンの回収は可能であることが示された。

Ca 添加量はリン 8mg に対し 16mg 添加とした。石灰沈殿法におけるリン除去の反応式は次のように表される。



この反応式によるとリン 8mg に対しおよそ Ca10.6mg が必要である。実験では 8mg に対し 16mg 添加で十分なリン回収が見られたことから、本プロセスにおける Ca 添加量は理論添加量の1.5倍が適切であると判断した。

次に食堂排水嫌気性処理水を処理した際の処理水中のリン濃度は図6のようになった。リン濃度は平均  $0.081 \pm$

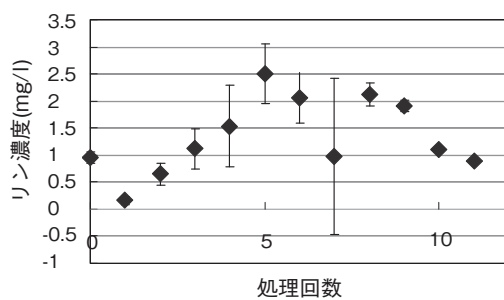


図5 人工排水を処理した際の処理水中リン濃度

0.042mg/L となり、回収率 94.3% となった。よって実排水の処理においても本プロセスによる処理が可能であることが確認された。

また、回収された汚泥に酸を加えて溶解し、その上澄み中のリン濃度、Al 濃度、Ca 濃度を測定した結果、汚泥中に重量比としてリン 13%、Al 14%、Ca 31% が含まれることが分かった。これから汚泥中の HAP は全体の約 65% を占めると推定された。

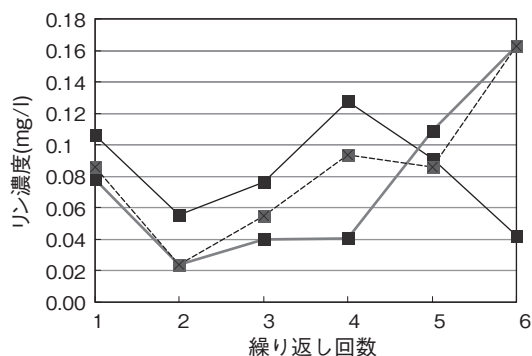


図6 食堂排水嫌気性処理水を処理した際の処理水中リン濃度

### 3-2-4 今後の課題

本研究の結果、凝集剤循環型リン回収プロセスは原理的に実現可能であることが示された。今後はプロセスを自動化し、長期運転時の処理・回収の安定性を評価するとともにコスト評価を実施することが必要である。