

広島県独自の有機性資源循環システムの開発

4 MAP 法による汚泥中のアンモニアの固定化とそのメタン醗酵特性

樋口浩一, 倉本恵治, 小村直樹

Development of original organic resources circulation system of Hiroshima Prefecture
Ammonia immobilization on Sewage sludge by MAP method and methane fermentation characteristic

HIGUCHI Koichi, KURAMOTO Yoshiharu, KOMURA Naoki

The dry methane fermentation technology developed at Hiroshima Prefectural Institute of Industrial Science and Technology have characteristics of small space and waste water treatment is unnecessary. To practical use this technology, there are the problems such as the running cost and an ammonia removal from sewage sludges.

In this research, it is clarified the characteristic of methane fermentation using the sewage sludge after ammonia were removed by phosphoric acid magnesium ammonium method.

The result are as follows.

1) Ammonia in the water reacts with magnesium ion and phosphoric acid ion at pH7 or more, and it forms magnesium ammonium phosphate (MAP). When it is maintained in 62°C or more at atmosphere, it gradually discharges ammonia and water.

2) Ammonia in sewage sludge cannot be completely immobilized as MAP with the magnesium ion and the phosphoric ion which is the equivalent weight of ammonia.

3) The methane fermentation is not occurred in the MAP processing sewage sludge when the ratio of seed sludge and the MAP processing sewage sludge is 3:1, but, it is occurred when the ratio of its is 19:1.

It is probable that the methane fermentation are inhibited by inorganic salt such as the magnesium salt and the phosphate salt.

キーワード：リン酸マグネシウムアンモニウム, MAP, アンモニア除去, メタン醗酵

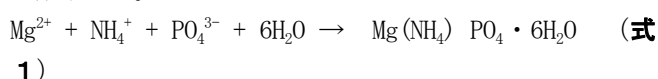
1 結 言

有機性汚泥や家畜ふん尿などの有機性産業廃棄物の広島県内の発生量は年間 400 万トンにも及び、堆肥化等の処理がなされているものの、供給過剰等により処理が滞り環境汚染も散見されている。今後も発生量の増加が見込まれるため、廃棄物の減量化が図れ、省資源・省エネルギー化につながる技術の開発が求められている。

こうしたなか、広島県産業科学技術研究所西尾プロジェクトで取り組んできた乾式メタン醗酵技術¹⁾は、低含水率(約 80%)で行えることが大きな特徴であり、このため省スペースで醗酵残渣の排水処理が不要であることから、有機性汚泥等の廃棄物の減量化やエネルギー回収が図れるとともに、装置の製造・販売による新たな環境産業の育成につながる技術として期待されている。しかし、この技術を実用化していくためには、アンモニア除去に係るランニングコストの低減化等の課題が残っている。すなわち、西尾プロジェクトで検討していた 80°C、アルカリ条件下で加熱し脱アンモニアする方法では、汚泥 1 トン当たり約 3000 円の薬品代とさらには加熱のための燃料費が必要であるためである。

当センターでは、広島県が平成 18 年度から 3 年間の

予定で行う「広島県独自の有機性資源循環システムの開発」プロジェクトの中で、保健環境センター、東部工業技術センターとともに、西尾プロジェクトで検討した方式以外の方法を用いたアンモニアの除去技術の検討を進めてきた。当センターでは、MAP に注目し、これによるアンモニアの固定を行った。MAP は、リン酸マグネシウムアンモニウムの略称であり、 $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ で示さる難溶性(水への溶解度 0.195g/kg (80°C, 無水物))の物質である。アンモニウムイオン、マグネシウムイオン、リン酸イオンが水中に存在すると、(式 1) に示すような反応で、室温で白色の水和物である結晶が生成する²⁾。



本報告では、1) 汚泥中のアンモニアをリン酸マグネシウムアンモニウム(以下、MAP と表記する)として固定化した結果、2) その固定化した汚泥のメタン醗酵特性を評価した結果について報告する。

2 実験方法

2.1 MAP の特性

室温で硝酸アンモニウムまたは塩化アンモニウム水溶液中に、リン酸水素二ナトリウムまたはリン酸水溶液と、硫酸マグネシウム水溶液を混合攪拌し、水酸化ナトリウム水溶液（いずれも特級）で pH を 7.5 以上にして結晶を生成させ、水洗り過後室温にて乾燥させて MAP を得た。得られた MAP は、X 線回折（マックスサイエンス）や熱分析（リガク Thermoplus2 TG8120）を用いて評価した。

2.2 MAP 形成による汚泥中のアンモニアの固定

汚泥中のアンモニアを固定化するため、塩化マグネシウム・6 水塩、リン酸を必要量添加し、さらに目的の pH となるように水酸化ナトリウムを入れ、攪拌をおこない MAP を形成した（以下、MAP 処理汚泥と記す。）。その際は、乾式メタン醗酵の特徴を生かすため、試薬は水溶液ではなく、固体または液体のまま投入した。

汚泥中のアンモニア濃度は、汚泥をそのまま遠心分離して得られた上清を希釈し、アンモニアワコーキット（和光純薬）を用い測定した。なお、加水して遠心分離して得られた上清を測定した場合もある。水分量は、105℃、24 時間乾燥前後の重量差から求めた。pH は、汚泥を純水で 100 倍に希釈後 pH メーターで測定した。

2.3 メタン醗酵特性試験

メタン醗酵特性試験では、種汚泥として高温嫌気消化脱水汚泥を、また被処理物である MAP 処理汚泥は、pH7.0 と pH9.2 に調整したものをを用いた。種汚泥：MAP 処理汚泥の比率を 3：1 と 19：1 に混合したものを、122ml バイアル瓶に約 20g 入れ、窒素パージ後、55℃で静置培養を行った。経時的に発生ガス量の測定とガス組成分析を行うとともに、メタン醗酵試験後の汚泥中のアンモニア、有機酸の分析を行った。ガスの分析は、島津ガスクロマトグラフ GC-8A（Unibeads C 60/80, Col. I. D. 3.2mm φ × 2m, Col. Temp. 140℃, TCD 60mA, Carrier press: Ar 150kPa）を使用して行った。

また、比較のために既に脱アンモニアしてある汚泥を用いて、同様に試験を行った。

3 結果と考察

3.1 MAP の特性

図 1 に、合成した MAP の X 線回折図形を示す。A は、pH7.5 で合成後、室温で乾燥した MAP である。なお、これを 105℃、24hr 乾燥後、8 ヶ月室温放置したものが B であり、後述する熱分析（300℃）後のサンプルが C である。これらの結果から 105℃以上に保持するとリン酸マグネシウムアンモニウム 6 水塩の構造ではなくなっ

ていることがわかる。

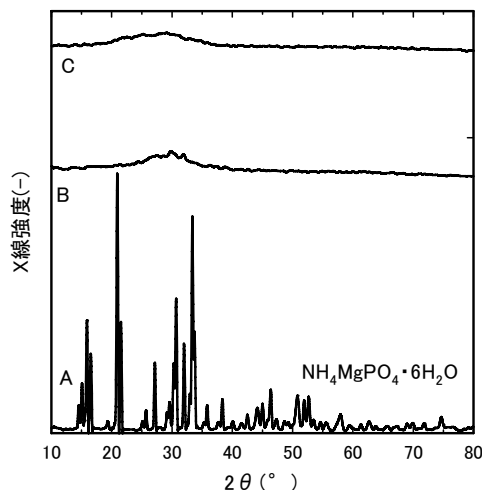


図 1 MAP の X 線回折図形

(A: MAP, B: MAP105℃24hr 乾燥後、8 ヶ月室温放置, C: A を熱分析後 (300℃))

図 2 に、pH7.5 で合成後、室温で乾燥した MAP を、空気流量 50ml/min, 2K/min の温度上昇速度で室温から 300℃まで加熱した時の熱分析結果を示す。62℃あたりから重量の減少が始まり、140℃あたりでほぼ重量減少は止まるが、300℃までゆっくりと重量減少する。MAP は加熱するとピロリン酸マグネシウムになることが知られており、重量減少量は MAP に含まれるアンモニア、水の量とほぼ一致し、MAP からアンモニア、水が放出されたものと考えられる。すなわち、MAP 固定後に 62℃を超え

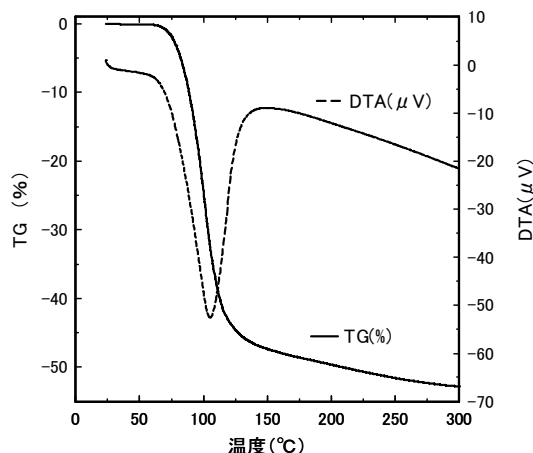


図 2 MAP の TG-DTA 分析結果
ると、アンモニアが放出され始めるので、MAP によるアンモニアの固定を汚泥に適用する際は、その温度以下で

メタン醱酵しないとメタン醱酵中にアンモニアが放出され、メタン醱酵阻害が起こる可能性があることがわかった。

3.2 MAP 形成による汚泥中のアンモニアの固定

図3に、3300mg-N/kg-ww のアンモニアを含む汚泥に3.6 倍の当量の塩化マグネシウム・6 水塩、リン酸を添加し所定の pH にして MAP 形成した汚泥の X 線回折図形を示す。A は、水酸化ナトリウムで pH7.0 に調整したのち室温にて乾燥したもの、B は pH9.2 に調整したのち室温にて乾燥したものである。いずれの pH でも MAP および NaCl の形成が認められる。C は同様に汚泥に試薬を入れ pH8 で MAP 形成後、105°C、100 時間乾燥させたもの、D は pH10 で MAP 形成後、105°C、100 時間乾燥させたものである。どちらも試薬に含まれるナトリウムと塩素が化合した NaCl は認められるが、

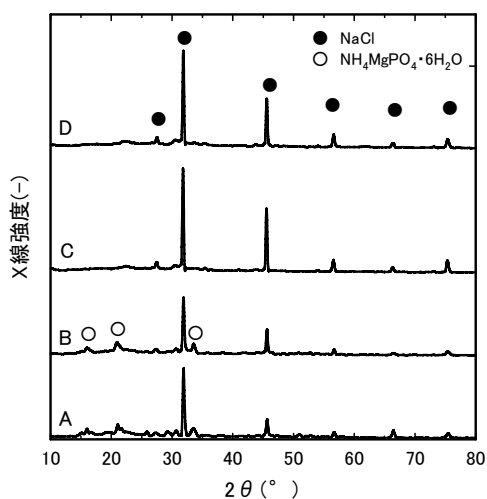


図3 MAP 処理した汚泥の X 線回折図形

(A : pH7.0 で MAP 形成、室温乾燥、B : pH9.2 で MAP 形成、室温乾燥、C : pH8 で MAP 形成し 105°C、100 時間後、D : pH10 で MAP 形成し 105°C、100 時間後)

表1 MAP 形成による汚泥のアンモニア残存量

試料名	NH ₄ ⁺ 量 (mg-N/kg-ww)
1) 汚泥	3300
2) MAP 処理後 (4000mg-N/kg-ww を除去するように試薬を添加, pH8.6)	2300
3) MAP 処理後 (12000mg-N/kg-ww を除去するように試薬を添加, pH9.6)	180

化合した NaCl は認められるが、MAP は認められず、3.1 の結果からも明らかになったように、加熱によるアンモ

ニア、水の脱離現象が観察された。

表1には、MAP 形成条件による汚泥中のアンモニアの残存量の違いを示す。汚泥には 3300mg-N/kg-ww のアンモニアがあったが、1.3 倍当量の塩化マグネシウム・6 水塩、リン酸を添加して水酸化ナトリウムで pH8.6 にした場合には 2300mg-N/kg-ww のアンモニアが汚泥中に残存していた。また、3.6 倍の当量の塩化マグネシウム・6 水塩、リン酸を添加して水酸化ナトリウムで pH9.6 にした場合には、汚泥中のアンモニアは 180mg-N/kg-ww とごくわずかになり、汚泥中のほとんどのアンモニアは MAP として固定されていることが分かった。以上の結果から、アンモニア除去においては、残存アンモニアと 1.3 倍の当量のマグネシウム、リン酸量では、継続したメタン醱酵が行われる 2000mg-N/kg-ww 以下のアンモニア量にはならず、それ以下にするためには、過剰の試薬を加える必要があることが分かった。

4.3 MAP 処理汚泥のメタン醱酵特性

メタン醱酵特性試験に用いた、各汚泥の性状を表2に示す。

約 20 日培養後のバイオガス生成量およびガス収率の結果について、表3に示す。MAP 処理汚泥を用いて 3 : 1 で混合した場合、MAP 処理の pH がいずれであってもメタン醱酵は起こらなかった。種汚泥 : MAP 処理汚泥の比率を 19 : 1 で混合した場合は、脱アンモニア汚泥とほぼ同等のガス回収率を得ることができた。メタン醱酵しないサンプルについて、培養後の有機酸を分析したところ、最も阻害作用が強いプロピオン酸は、15mmol/kg-ww 程度であり、メタン生成が 50% 阻害される 50mmol/kg-ww の約 1/3 量の蓄積であった。また、メタン醱酵している脱アンモニア汚泥が、最も高いアンモニア濃度であったが、いずれも 3000mg-N/kg-ww 以下であった。したがって、メタン醱酵を阻害した要因は、有機酸とアンモニア以外と考えられる。

そこで、メタン醱酵を阻害した要因について MAP 生成における無機塩の影響について検討した。メタン醱酵をすることがわかっている脱アンモニア汚泥に MAP 生成時と同量 (12000mg-N/kg-ww のアンモニアと当量) のマグネシウム塩とリン酸塩を添加し、上記と同様に種汚泥 : (脱アンモニア汚泥 + 無機塩) の比率を 3 : 1 と 19 : 1 (全量約 20g) で混合し、55°C で静置培養した結果を、表4に示す。3 : 1 で混合した場合は、メタン醱酵は起こらなかったが、19 : 1 で混合した時は、メタン醱酵していることから、メタン醱酵の阻害がかかった濃度は明確にはわからないが、無機塩によりメタン生成阻害を引き起こしたものと考えられる。

表2 各種汚泥の性状

項目	種汚泥	脱NH ₃ 汚泥	MAP処理汚泥	MAP処理汚泥
pH	8.6	7.6	7.1	9.2
NH ₃ (mg-N/kg-ww)	4180	605	1960	170
水分(%)	80.4	80.1	76.5	74.8
VS(%)	8.9	11.9	8.7	7.5

表3 各種汚泥のメタン醱酵特性 (バイアル瓶)

汚泥の種類	混合比	培養日数	投入湿重量あたり		ガス収率 (Nm ³ /kg-VS)	培養後のNH ₄ ⁺ (mg-N/kg-ww)
			CH ₄ 生成量 (mmol/kg-ww)	CO ₂ 生成量 (mmol/kg-ww)		
MAP汚泥(pH7)	3:1	24	3.09	39.58	0.04	1390
MAP汚泥(pH9)	3:1	24	-57.38	4.99	-0.06	640
脱NH ₃ 汚泥	3:1	24	500.5	248.7	0.56	2650
MAP汚泥(pH7)	19:1	21	78.05	56.79	0.69	1320
MAP汚泥(pH9)	19:1	21	65.11	51.19	0.69	1400
脱NH ₃ 汚泥	19:1	21	145.6	77.87	0.84	1610

混合比=種汚泥:汚泥

表4 無機塩によるメタン醱酵阻害

汚泥の種類	混合比	培養日数	投入湿重量あたり		ガス収率 (Nm ³ /kg-VS)
			CH ₄ 生成量 (mmol/kg-ww)	CO ₂ 生成量 (mmol/kg-ww)	
MgP汚泥(pH7)	3:1	23	-17.59	15.12	0
MgP汚泥(pH7)	19:1	23	56.25	58.59	0.6
MgP汚泥(pH9)	3:1	23	0.23	13.64	0.01
MgP汚泥(pH9)	19:1	23	90.28	45.76	0.64

4 結 言

以上をまとめると、次の通りである。

1) アンモニアは、マグネシウムイオン、リン酸イオン存在下、pH7以上でMAPを生成する。MAPは、大気中62℃を越えると、徐々にアンモニア、水を放出する。

2) 汚泥中のアンモニアは、その当量のマグネシウムイオン、リン酸イオンが存在しても、MAPとして完全に除去できず、過剰の薬剤が必要となる。

3) MAP処理汚泥は、種汚泥:MAP処理汚泥の比率が3:1ではメタン醱酵しないが、19:1では、メタン醱酵する。その原因としては、MAP形成のために入れたマグネシウム塩、リン酸塩によるメタン醱酵阻害が考えられた。

以上の結果から、MAPによる汚泥中のアンモニアの固定による脱アンモニアは、原理的に可能ではあるが、次工程であるメタン醱酵において、1) 無機塩による阻害、2) 高温メタン醱酵では固定化したアンモニアの再放出による阻害、が懸念されることが分かった。

文 献

- 1) 広島県産学官共同研究プロジェクト「有機性排水・余剰汚泥の高効率嫌気性処理システムの開発」平成17年度報告書、広島県産業科学技術研究所、2005
- 2) 化学大辞典9、化学大事典編集委員会編、共立出版、昭和44年、p817