

(15) 鉄電極を用いた新しいリン除去・回収法に関する基礎的研究

Fundamental study on a novel phosphate removal and recovery method using iron electrodes

中島 広樹*, 榑原 豊**

Hiroki NAKAJIMA*, Yutaka SAKAKIBARA**

Abstract; The possibility of removing and recovering phosphate from wastewater by a novel electrochemical method was investigated experimentally. In this electrochemical method, iron electrodes are immersed in phosphate solution and DC is applied to coagulate the phosphate onto the surface of anode. Experimental results demonstrated that at electric current densities ranged from about 0.001 to 0.1 mA/cm², phosphate was well coagulated on the surface of anode, satisfying the mass balance on P at the bulk liquid and the electrode surface. Furthermore, a model heavy metal ion, Cu²⁺, deposited on the counter electrode, cathode; therefore, it was thought a relatively high quality of phosphate is obtainable in the present electrochemical method.

Key words; Phosphate, electrochemical treatment, iron electrode, coagulation, heavy metal.

1. はじめに

水環境基準の達成率は、我が国の湖沼において未だ40%前後と低く、また、内湾等も含めた閉鎖性水域では、リン、窒素等の流入に伴う藻類の過剰増殖が、慢性的な現象として全国各地で観察されている^{1), 2)}。したがって、COD等の有機物除去性能の向上に合わせ、栄養塩類除去に対する排水処理施設の高度化、並びにその速やかな普及が必要とされている。

一方、地球上のリン鉱石は、大半がリン酸肥料として用いられており、食料供給の面で重要な資源のひとつである。その埋蔵量は、400~900億トンが確認され、また、現在のコストで産出できるのは、今後50年程度という推定もある³⁾が、年間1~2億トンが産出され、消費されている⁴⁾。この産出量は、世界全体で見ると、下排水及び畜産排水中に存在するリン化合物量と概ね等しい⁵⁾。すなわち、下排水中のリン化合物は、富栄養化の原因物質であると同時に、貴重なリン資源でもある。したがって、従来から行われている高効率なリン除去法の研究に合わせ、リンの回収法や循環利用法等に関する研究も、今後極めて重要であると考えられる。

さて、これまでに提案されている下排水のリン除去法あるいはリン除去・回収法は、鉄塩を用いる凝集沈殿法に代表される物理化学的方法と、生物機能を利用した生物学的方法に大別される^{6), 7)}。なお、最近では、電極への通電によって、鉄イオン等の凝集剤を処理槽内に添加する方法も見受けられる^{8), 9), 10)}。これらのなかで、現在最も広く普及している凝集沈殿法は、生物学的方法と同様に、都市下水のように流入水中に重金属イオン(例えばCu²⁺等)が存在する場合には、沈殿汚泥中にそれらが混入する可能性が高い^{11), 12)}。した

* 群馬大学大学院工学研究科 建設工学専攻 (Dept. of Civil Eng., Graduate School of Gunma Univ.)

**群馬大学工学部 建設工学科 (Dept. of Civil Eng., Gunma Univ.)

がって、高効率のリン除去は可能でも、リンの循環利用は難しい場合があると考えられる。

本研究は、下排水中のリン酸塩を循環利用する際に問題となる、重金属イオン等の混入をできるだけ低く抑え、比較的純度の高いリン酸塩を除去・回収するような新しい高度処理法の開発を目的とした。すなわち、下排水中（あるいは二次処理水中）に浸漬した鉄電極に微量の直流電流を通電することによって、陽極表面にはリン酸イオンを凝集させ、一方の陰極表面にはその多くが陽イオンである重金属イオンを泳動させ析出させる、新しい電気化学的なリン除去・回収法の可能性について、基礎的検討を行った。

2. リン除去・回収法の原理

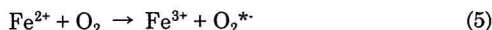
図-1は、本研究のリン除去・回収法の概略を示したものである。リン酸溶液中に鉄電極を浸漬し、微量の直流を通電すると、陽極では以下のような鉄電極の溶解反応が進行すると考えられる¹³⁾。



ここで、 Fe^{2+} あるいは Fe^{3+} の移動を制御すれば、電極表面の第一鉄イオン、第二鉄イオンの濃度が上昇し、また、電気的中性によって水酸イオンが蓄積し、その結果、水酸化第一鉄ゲルあるいは水酸化第二鉄ゲルが生成されると考えられる。この生成ゲルにリン酸イオンが吸着する¹⁴⁾と、例えば次式のようにリン酸鉄ゲルが陽極表面に形成されると考えられる¹³⁾。

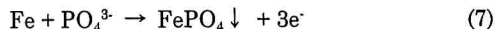
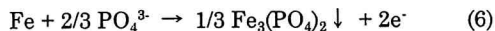


ここで、溶存酸素が存在する場合には、(1)式の第一鉄イオンの一部は第二鉄イオンに酸化されると考えられる。



ここで、 $\text{O}_2^{\bullet -}$ は溶存酸素の還元形を表す。

いま、(1)と(3)式並びに(2)式と(4)式に従ってリン凝集が起こるとすると、総括反応はそれぞれ式(6)、(7)のように表される。また、(1)式の第一鉄イオンが(5)式に従って溶存酸素により酸化される場合では、総括反応は式(8)のようになる。



以上の総括反応式において、リン酸イオンを1モル除去するためには、(6)、(7)式では3モルの電子を、(8)式では2モルの電子を鉄電極に供給する必要がある。

一方、陽イオンの重金属イオンが溶液中に存在する場合、金属イオンは陰極側に泳動し、析出すると考えられる。例えば、銅イオンが存在する場合の反応過程は次式で表される^{15), 16)}。

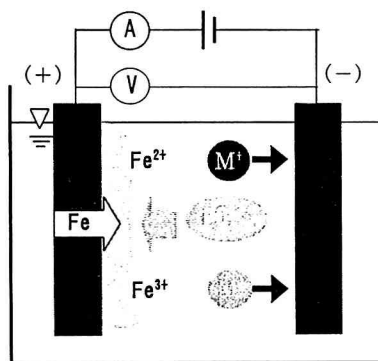


図-1 鉄電極を用いたリン回収法

3. 実験装置及び方法

3. 1 リン除去・回収実験

図-1に示すような矩形の処理槽(容積 200ml 及び 500ml の2種類)を作製した。この処理槽内にリン酸溶液を入れ、鉄電極(SS41)を浸漬した。通電面積は $40\sim 50\text{cm}^2$ 、電極間隔は $1\sim 4\text{cm}$ とした。

実験は電極に直流電流を通電し、溶液中のリン濃度変化及び電極表面の凝集リン量を測定した。通電密度は $0.004\text{mA}/\text{cm}^2\sim 0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。ここで、溶液中のリン濃度の分析は、 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターでろ過後、イオンクロマトグラフィー(横河アナリティカルシステムズ IC-7000)を用いて行った。また、電極表面の凝集リンは、電極表面のゲル状物質を溶液中に剥離、分散させ得られた懸濁溶液をペルオキシ二硫酸カリウムによる分解法を用いて分析、測定した。

実験に用いたリン酸溶液は、 Na_2HPO_4 および KH_2PO_4 をイオン交換水あるいは都市下水二次処理水に重量比 2:1 で添加し、 10mg-P/L に調整したものを用いた。なお、リン凝集に及ぼす共存イオンの影響を見る実験では NaHCO_3 を $0\sim 100\text{mg/L}$ 、 NaCl を $0\sim 20\text{mg-Cl/L}$ 、 NaNO_3 を $0\sim 20\text{mg-N/L}$ 、 Na_2SO_4 を $0\sim 20\text{mg-S/L}$ 、 CaCl_2 を $0\sim 20\text{mg-Ca/L}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を $0\sim 20\text{mg-Mg/L}$ の範囲で添加した。

3. 2 Cu^{2+} イオンの除去実験

図-2は、陰極への銅イオンの析出過程をみるために用いた実験装置の概略である。処理槽陰極部の有効容積は 0.78L で、槽内の流れを均一にするために槽前後にガラスビーズを充填し、隔膜としてスポンジを用いた。電極は、太さ約 1mm の繊維状ステンレスを10メッシュのステンレス金網ではさんだものを5枚用い、陰極として充填し、陽極には不溶性の白金コーティング・チタン金属を用いた。

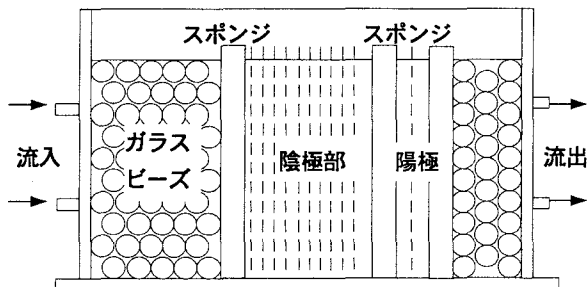


図-2 Cu^{2+} イオン除去実験装置の概略

実験は 10mg-Cu/L に調整した硫酸銅溶液を $\text{HRT}=0.75\text{h}$ (陰極容積基準)で実験装置に連続供給し、種々の通電条件下における陰極出口の銅濃度を分析、測定した。ここで、供試溶液は、マイクロチューブポンプを用い、陰極側が上流側になるように供給した。銅濃度の分析は、原子吸光分光光度計(日立 Z-6100)を用いて行った。

4. 実験結果及び考察

4. 1 リン酸溶液に対する検討

(1) リン濃度変化と電極表面への凝集

図-3は、種々の緩衝剤(NaHCO_3)濃度条件下における溶液中のリン酸濃度の経時変化を示したものである。ここで、通電量は 4mA (通電密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)で一定とした。図に示すように、溶液中のリン濃度は時間の経過につれて減少した。また、緩衝剤の濃度の違いによる大きな影響は見られなかった。

図中の点線は、リン除去が式(6),(7)あるいは式(8)によって除去されるとした場合のリン濃度変化である。

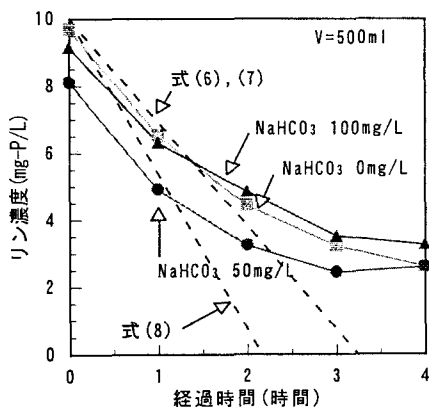


図-3 回分実験中のリン濃度変化
(リン酸溶液、 $i=4\text{mA}$ 、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)

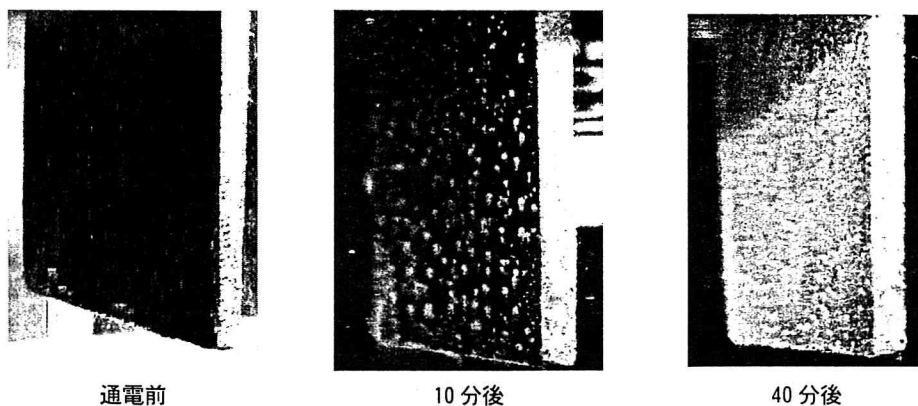


写真-1 陽極表面の様子（リン酸溶液： $I=5\text{mA}$, $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ）

実験初期は概ね式(6),(7)あるいは式(8)に従って減少するが、その後のリン除去速度は徐々に減少する傾向が見られた。これは電極表面にリン酸イオンが凝集するに伴い、水酸化鉄ゲルとリン酸イオンの接触が悪化していくことによるものと思われる。

写真-1は、陽極表面の経時変化を示したものである。通電初期（10分後）には斑点状の白い（一部乳白色の）ゲル状物質が形成され、40分後にはそのゲルが電極表面を覆い、さらに通電に伴ってゲル状物質は成長していった。

図-4は、電極に付着したゲル状物質を剥離、分散させ求めたリン濃度（処理槽液容積で換算）と液本体中のリン濃度変化との関係をプロットしたものである。液本体中のリン濃度変化と電極表面の凝集リン量とはほぼ対応しており、鉄電極への通電によって、陽極表面へのリンの凝集分離が可能であることがわかる。なお、陽極表面のゲル状物質は容易に剥離、回収することができ、したがって本法によって排水中からリン酸塩を分離、回収することができると考えられる。

（2）リン除去速度に及ぼす電流値の影響

図-5は、異なる通電条件下におけるリン酸塩濃度変化を示したものである。溶液中のリン濃度は、時間の経過と共に減少するが、高電流条件ほどその速度は大きかった。図中の灰色のゾーンは、図-3と同様に、リン酸塩がそれぞれの通電条件において、式(6),(7)あるいは式(8)に従って分離、回収されとした場合の計算値である。なお、図中の $0.0042\text{mA}/\text{cm}^2 \times 3$ の条件

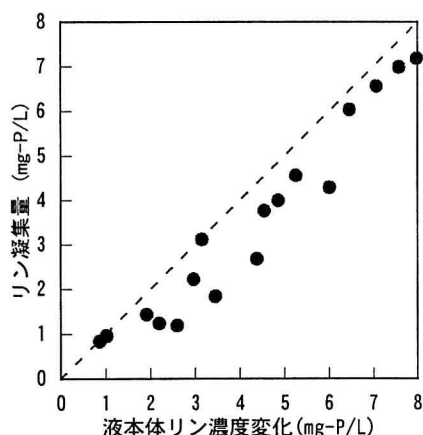


図-4 液本体リン濃度と凝集リン濃度の関係

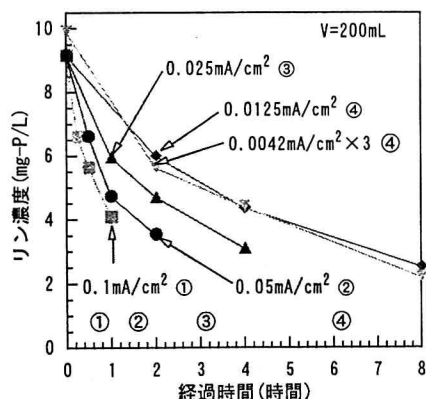


図-5 リン除去に及ぼす電流密度の影響（リン酸溶液）

は、陽極を3枚用いて多重陽極としたこと以外、 0.0125 mA/cm^2 の通電条件と同一である。ここで、各ゾーンの上限が式(6),(7)、下限が式(8)に対応している。図-3及び図-5より、リン減少はほぼ両式の範囲にあり、第一鉄ゲル及び第二鉄ゲルの形成とリン凝集が同時に進行していると推察される。しかしながら、(6)~(8)式の総括反応式のいずれが主要な反応であるかについては、図-5（および図-3）の結果から決定することは難しく、生成ゲルの組成、溶存酸素の影響やリン酸イオンなどの移動速度に対する検討も含め、今後更に研究する必要がある。

表-1は、本研究の通電条件を既往の電気化学的凝集法に関する研究結果^{8),10)}と比較したものである。表より、本研究の通電密度は、既往研究のものより約1~3桁小さいことがわかる。赤上及び丹保⁸⁾は電流密度が小さいと、電極表面にスケールが形成されることを述べている。本研究の通電条件が、このようなスケール形成条件とほぼ一致していることは興味深いことである。

4. 2 実排水処理に対する基礎的検討

(1) リン酸イオンの除去

図-6は下水二次処理水に対して行ったリン凝集実験の一例で、異なる通電条件下におけるリン濃度変化を比較したものである。溶液中のリン濃度は、図-5の場合と同様に時間の経過と共に減少し、また高電流条件ほど速やかに減少した。しかしながら、リン酸溶液では、実験終了時のリン濃度が実験開始時の20~45%であったのに対し、二次処理水では10~40%であり、リン濃度の減少量が大きくなる傾向にあった。

写真-2は、実験後期（ 0.1mA/cm^2 の条件で40分間通電後）の陽極の様子を示したものである。時間の経過に伴い、電極近傍で液の白濁現象が観察された。実排水中のリン濃度変化が大きいのは、リン酸塩の一部がこの白濁物質と共に沈殿していることによるものと思われる。なお、白濁したリン懸濁物は流出しやすいと考えられるため、リン酸塩をより多く回収する観点からは、白濁現象をできるだけ抑制する方法について今後検討する必要がある。

(2) 共存イオンの影響

下水処理水の主要な共存イオンとして、 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 等の陰イオン、 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等の陽イオンが挙げられる¹⁷⁾。図-7、8は、溶液中の共存イオンが電極あるいは液中の凝集過程に及ぼす影響について検討した結果の一例である。

表-1 既往の研究との比較

電極材	電流密度	参考文献等
アルミニウム	2mA/cm^2 以上	丹保 ⁸⁾
アルミニウム	$1\sim4\text{mA/cm}^2$ 以上	赤上 ⁸⁾
鉄	0.25mA/cm^2 以上	森泉ら ¹⁰⁾
鉄	$0.004\sim0.1\text{mA/cm}^2$	本研究

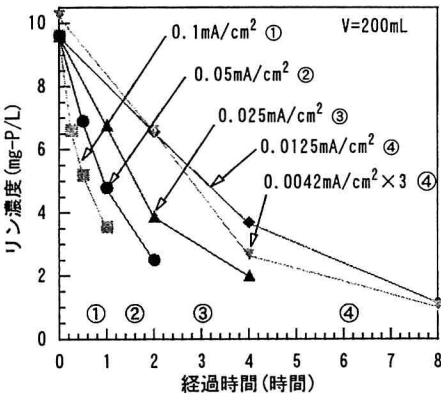


図-6 リン除去に及ぼす電流密度の影響
(下水二次処理水)



写真-2 陽極表面の様子
(下水二次処理水、 0.1mA/cm^2 、40分間通電後)

図-7は、陰イオンの影響をみるために、リン酸溶液中に NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 をそれぞれ添加し、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ で行った場合のリン酸濃度変化を比較したものである。図に示すように、実験初期のリン酸濃度変化は、どの条件についても添加なしの条件と比べて大差は見られなかった。また、陽極表面へのゲル状物質の付着状態もほぼ同様であった。

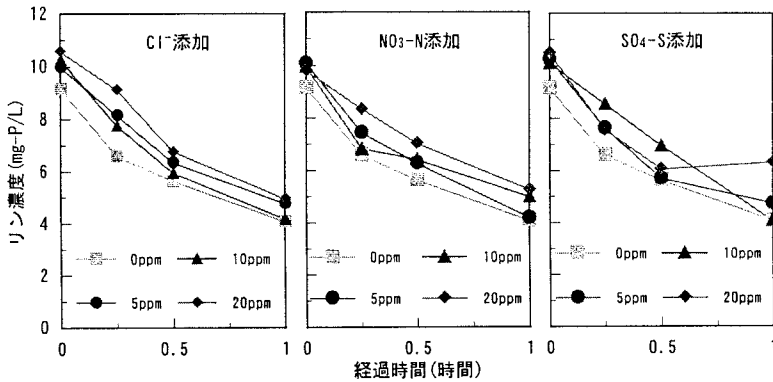


図-7 種々の陰イオンを添加した場合のリン酸濃度変化の比較
(リン酸溶液、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)

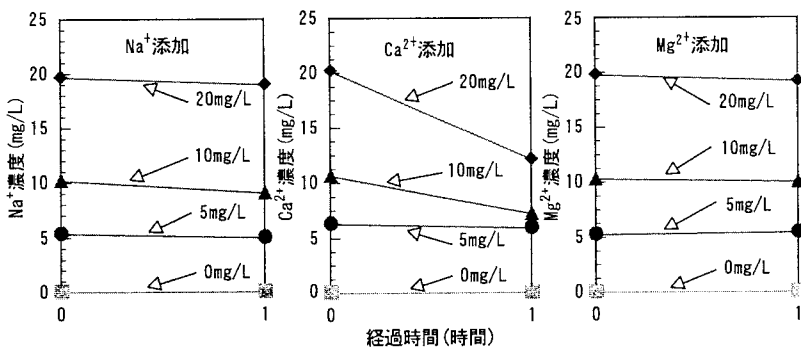


図-8 種々の陽イオンを添加した場合の陽イオン濃度変化
(リン酸溶液、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)

一方、図-8は、種々の陽イオンの影響をみるために行った実験の一例で、リン酸溶液に NaCl , CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ添加し、比較したものである。 Na^+ , Mg^{2+} については濃度変化は見られなかったが、 Ca^{2+} は時間の経過に伴って濃度が減少した。この Ca^{2+} の減少は写真-2 の沈殿と密接に関連していると推察されるが、その相互関係については、今後更に検討する必要がある。

4. 3 重金属 (Cu^{2+}) イオン除去

図-9は、 10mg/L の銅イオン溶液を網目状の陰極部分に直接供給しながら、通電量を順次増加させた場合の陰極出口濃度を示したものである。図から分かるように、電流値を増加させることによって、低濃度の銅イオンを陰極表面に析出除去することができた。

図中の実線は、式(9)より得られる流出銅イオンの計算値である。実験値とこの計算値を比較すると、 Cu^{2+} の除去率は、本実験条件下では 40% 前後の値となった。これは、通電量が Cu^{2+} イオンの析出過程に対する

限界電流以上になっていることによるもの¹⁵⁾であり、電極面積を大きくするか、あるいは滞留時間を長くすることによって高効率の Cu^{2+} 除去が可能であると考えられる。^{16), 18)}

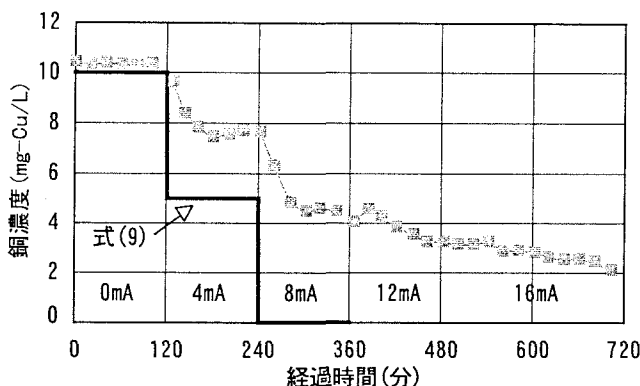


図-9 Cu^{2+} の除去実験

5. おわりに

鉄電極へ微量の直流電流（約 $0.001\sim 0.1 \text{ mA/cm}^2$ ）を通電することにより、溶液中のリン酸イオンを陽極表面に凝集させ、分離回収できることがわかった。また、 Cu^{2+} イオンは陰極側に析出させることができ、本研究のリン除去回収法は、陽イオンの金属イオンによる汚染を低く抑えることができると考えられた。

なお、都市下水二次処理水を用いた凝集実験では、陽極表面への凝集分離に合わせ、液本体中での凝集も一部進行することがわかった。今後は、この電極表面及び液中での凝集メカニズムについて解析すると共に、陽極表面への凝集量を最大化させるための装置構造や操作条件等について検討する必要がある。

謝辞

本研究の一部は、第2回トヨタ先端科学技術研究助成プログラムの補助によって行われた。また、本研究の遂行にあたり、当時群馬大学学生、松嶋広顕君の協力を得た。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 環境庁：環境白書（総説）平成10年版，大蔵省印刷局，(1998)
- 2) 茅 陽一：環境年表 '98/99，オーム社，(1998)
- 3) 越野正義：肥料製造学，養賢堂，(1986)
- 4) 農林水産省肥料機械課：ポケット肥料要覧 1998，農林統計協会，(1998)
- 5) 中島広樹，佐々木有一，榊原 豊：リン回収を目的とした下排水の高度処理に関する基礎的研究，土木学会第53回年次学術講演会講演概要集 第7部，pp. 264-265，(1998)
- 6) 井出哲夫：水処理工学，技報堂出版，(1997)
- 7) 高橋正宏：リン・窒素除去のための下水処理施設設計の考え方，水環境学会誌，Vol.18, No.3, pp. 179-182，(1995)
- 8) 丹保憲仁：アルミニウム電解添加による凝集の研究，水道協会雑誌，第522号，pp. 39-58，(1978)

- 9) O. Groterud, L. Smoczyński: Phosphorus removal from water by means of electrolysis, *Wat. Res.* Vol.20, No.5, pp. 667-669, (1986)
- 10) 森泉雅貴, 福本明広, 小出 哲, 山本康次, 奥村早代子: リン除去技術における鉄電解法の電解条件, 第 33 回日本水環境学会年会講演集, pp. 467, (1998)
- 11) Battistoni -P., Fava -G., Ruello -M. -L.: Heavy metal shock load in activated sludge uptake and toxic effects, *Wat. Res. WATRAG*, Vol. 27, No. 5, pp. 821-827, (1993)
- 12) 尾崎正明, 坪井博和, 興野建彦: 下水汚泥中の重金属制御手法に関する研究, 第 33 回日本水環境学会年会講演集, pp. 360, (1998)
- 13) W. Stumm and J. J. Morgan : *Aquatic Chemistry* (2nd ed.), John Wiley & Sons, Inc., (1981)
- 14) Q. H. He, Gary G. Leppard, C. R. Paige, and W. J. Snodgrass: Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide, *Wat. Res.* Vol.30, No.6, pp. 1345-1352, (1996)
- 15) Y. Sakakibara, J. R. V. Flora, M. T. Suidan, P. Biswas, M. Kuroda: Measurement of mass transfer coefficients with an electrochemical method using dilute electrolyte solutions, *Wat. Res.* Vol.28, No.1, pp. 9-16, (1994)
- 16) C. A. C. Sequeira : *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science B. V., (1994)
- 17) Tchobanoglous, G., Burton, F. L. : *Wastewater Engineering*, 3rd ed., Metcalf and Eddy, (1991)
- 18) K. B. Keating, J. M. Williams : The recovery of soluble copper from an industrial chemical waste, *Resource Recovery and Conservation*, 2, pp. 39-55, (1976)