

## N-7 電解晶析法による排水からの カリウムの選択的回収

○飯塚 優樹<sup>1</sup> 田中 恒夫<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>前橋工科大学工学部社会環境工学科 (〒371-0816 前橋市上佐鳥町 460-1)

\*E-mail : t-tanaka@maebashi-it.ac.jp

### 1. はじめに

リン、カリウムは、化学肥料の原料や食品の添加物等として広く利用されている。また、生体の構成に不可欠な極めて重要な元素である。しかしながら近年、特にリンに関して、その枯渇化が世界規模で懸念されている<sup>1)</sup>。リン、カリウム資源のほぼ全量を海外に依存しているわが国にとって、このような状況は他国に比べ深刻であり、早急にその循環システムを構築する必要がある。

下水や畜産排水の中にはリン、カリウム等の栄養塩類が多量に含まれており、資源のストックヤードと考えることもできる。現在では、排水から栄養塩類を回収し、循環利用しようとする試みが各地域で行われている。

下水等からリン、カリウムを同時に回収できるプロセスに関する報告はこれまで皆無であるが、リンに着目すると、MAP 法や HAP 法等の晶析法が最近では注目されている。晶析法は、肥料の主要素であるリンや窒素等を純度の高い結晶性物質の形で排水から回収できるなどの特長を有しているが、一般に pH 調整剤や種晶等の添加が必要とされている。そのため、晶析プロセスの易操作性化および高効率化に向けて様々な検討が行われている。

筆者らは先に、晶析法の高度化手法として電解を利用することを提案し、その有用性を報告してきた<sup>2)</sup>。電解により結晶性物質が生成され、その結果処理水の栄養塩類濃度は減少すること、および結晶性物質の主構成元素はリン、カリウム、マグネシウム、カルシウムであることなどを明らかにした。本研究では、特にカリウムに着目し、その選択的回収の可能性について検討した。

### 2. 電解晶析法の原理

HAP 法や MAP 法などの晶析法は、リンを結晶性物質の形かつ高純度で回収できる方法として期待されている。HAP 法は、式(1)のように、水中のリン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ )とカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )の反応によりヒドロキシアパ

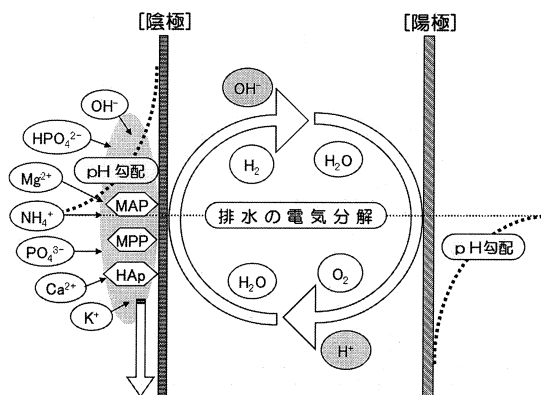


図1 電解晶析法の原理

イトを生成させる方法である。MAP 法は、マグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ )、アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )、 $\text{PO}_4^{3-}$ を反応させ、リン酸マグネシウムアンモニウムを生成させる方法である(式(2))。また、 $\text{NH}_4^+$ 濃度が低い場合は、式(3)のようにカリウムイオン( $\text{K}^+$ )が取り込まれ、リン酸マグネシウムカリウム (MPP)が生成される場合がある<sup>3)</sup>。

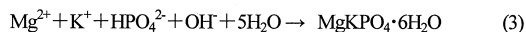
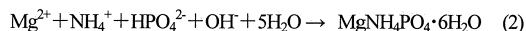
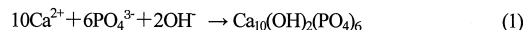


図1に電解法の原理を示す。電解法は、晶析法の高度化手法のひとつである。電気分解によって陰極付近の pH を変化させること(式(4))で、アルカリ剤を加えずに MAP や HAP 等の結晶性物質を生成させることができる。また、結晶性物質の生成において種晶などが存在すると結晶化の効率は高まるが、電解法では電極がその役割を担うため種晶の添加も不要である。すなわち、電解を適用することにより、薬品や種晶などの添加量を減らすことが可能となる。

また、極性反転を行うことにより、電極付近の pH がアルカリ側から酸性に変化する(式(5))ため、電極付着結晶性物質を効率的に剥離・回収することができる。

さらに、排水の電気分解の際に発生する水素も同時に回収することができれば、貴重な資源である水素も有効的に利用することができる。

### 3. 実験装置と方法

#### (1) 実験装置

本研究で用いた実験装置(セル)の概略を図2に示す。セルは、一辺が10cmのガラス素材の立方体である。セルの中に装着した電極は、縦:12.6cm、横:9.0cmのチタン母材白金メッキメッシュ板で、本研究ではそれを6枚使用した。メッシュ電極は、陽極と陰極を交互に配列した。電極ユニットへの印加は、直流安定化電源(KIKUSUI, PAS-40-18)を用いて行った。また、セル内のイオン濃度を均一に保つため、蠕動ポンプ(EYELA, PR2100)を用いて流れを与えた。流速は $6.4 \times 10^{-2} \text{cm/s}$ とした。

#### (2) 被検水の調整

被検水は、水道水と市販の薬品を用いて、所定のイオン濃度に調整した。薬品は、 $\text{PO}_4^{3-}$ 源としてリン酸二水素ナトリウム、 $\text{NH}_4^+$ 源として塩化アンモニウム、 $\text{Mg}^{2+}$ 源として硫酸マグネシウム、 $\text{K}^+$ 源として硝酸カリウム、 $\text{Ca}^{2+}$ 源として炭酸カルシウムを用いた。

調整した被検水の栄養塩類濃度を表1に示す。Run1では、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ の濃度は何れも0.01Mとした。Run2では $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の濃度を同様に0.01Mとした。Run3では $\text{Mg}^{2+}$ と $\text{NH}_4^+$ 、Run4では $\text{Ca}^{2+}$ 濃度を低め(0.001M以下)に設定し、それ以外の栄養塩類の濃度は同様に0.01molとした。

#### (3) 実験方法

まず、セルの中に所定の栄養塩類濃度にした被検水を約700mL注入し、次に蠕動ポンプを用いてセル内を穏やかに攪拌した。セル内の流動が安定した後、電極ユニットのリード線を直流電源に接続して電解実験を開始した。与えた電流は1Aで一定とした。また、本実験では電圧も確認した。セル内のイオン濃度を、イオンクロマトグラフィ(島津PIA-1000)を用いて調べるとともに、結晶性物質の生成の有無を確認した。

### 4. 実験結果

#### (1) 栄養塩類濃度の変化

表1に示した条件で行った実験の結果を図3(Run1)、図4(Run2)、図5(Run3)および図6(Run4)に示す。

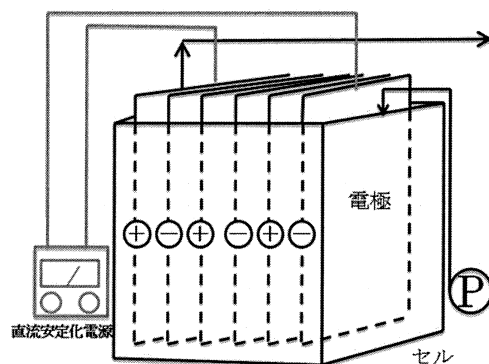


図2 電解実験に用いたセル

表1 被検水のモル比

| Run No. | 栄養塩類の濃度(M)         |                  |              |                 |                  |
|---------|--------------------|------------------|--------------|-----------------|------------------|
|         | $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{K}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ |
| 1       | 0.01               | 0.01             | 0.01         | 0.01            | 0.01             |
| 2       | 0.01               | 0.01             | 0.01         | 0.001>          | 0.001>           |
| 3       | 0.01               | 0.001>           | 0.01         | 0.001>          | 0.01             |
| 4       | 0.01               | 0.01             | 0.01         | 0.01            | 0.001>           |

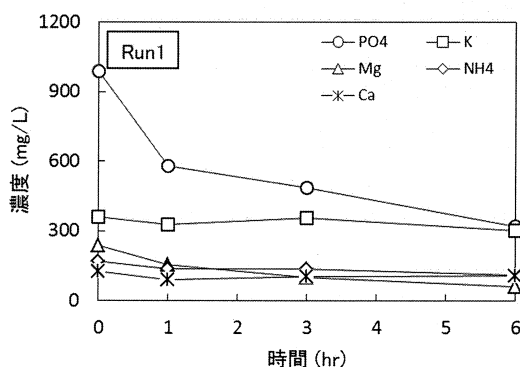


図3 Run1の結果

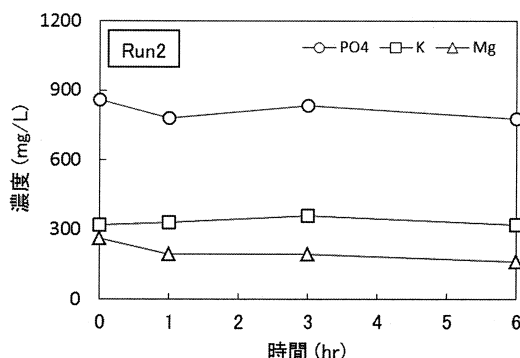


図4 Run2の結果

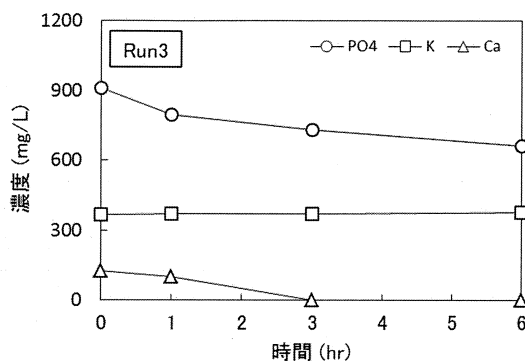


図5 Run3の結果

Run1 では、 $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}:\text{NH}_4^+=1:1:1:1:1$  のモル比で電解実験を行った。図3より、栄養塩類濃度は通電により減少していることがわかる。特に、 $\text{PO}_4^{3-}$ 濃度の減少速度は大きかった。また、実験終了時には陰極およびその付近に結晶性物質が析出していた。

Run2 では、電解により MPP が生成されるかどうかを検討するため、 $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Mg}^{2+}=1:1:1$  の条件で電解実験を行った。 $\text{PO}_4^{3-}$ と  $\text{Mg}^{2+}$ の濃度は減少傾向であったが、カリウム濃度の変化は僅かであった(図4)。これらの結果より、電解によりリン酸マグネシウムが生成されたと考えられる。なお、電解を開始してから3時間後に  $\text{PO}_4^{3-}$ 等の濃度が上昇していることが確認できるが、これは生成された結晶性物質の溶解の影響と考えられる。

Run3 では、Run2 の結果を参考にして  $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Ca}^{2+}=1:1:1$  の条件で実験を行った。 $\text{K}^+$ 濃度の変化は殆どなく、 $\text{PO}_4^{3-}$ と  $\text{Ca}^{2+}$ の濃度が減少していることがわかる(図5)。これらの結果より、カリウムを含む結晶性物質は生成されず、HAP が生成されたと考えられる。

Run4 では、カリウムと MAP との関係を見るため、 $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+=1:1:1:1$  のモル比で実験を行った。図6より、各イオン濃度は何れも減少していることが確認できる。また、陰極付近には結晶性物質が沈殿していた。これらの結果より、電解によりカリウムを含む結晶等が生成されたと考えられる。なお、Run4 では被検水には含まれない  $\text{Ca}^{2+}$ が検出されたが、これは電極に付着していた結晶性物質が溶解したことなどの影響と考えられる。

## (2) 電圧の変化

電圧の経時変化を表2に示す。全体として、時間の経過とともに電圧は上昇していることが確認できる。これは、電解により結晶性物質が生成されたことにより、セル内のイオン濃度が減少したためと考えられる。

また、Run3 における電圧は4.87~5.27V と、他の Run

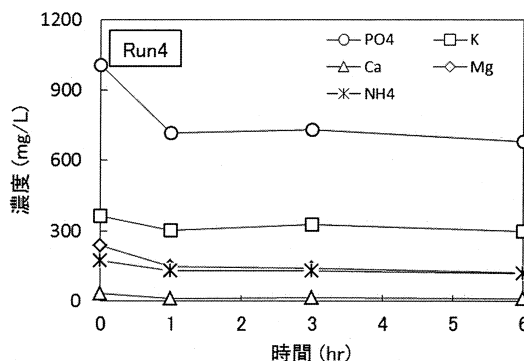


図6 Run4の結果

表2 電圧の変化

| Run No. | 経過時間(hr) |      |      |      |
|---------|----------|------|------|------|
|         | 0        | 1    | 3    | 6    |
| 1       | 3.73     | 4.00 | 4.00 | 4.04 |
| 2       | 3.90     | 3.92 | 3.96 | 3.98 |
| 3       | 4.87     | 4.99 | 5.07 | 5.27 |
| 4       | 3.95     | 3.96 | 3.91 | 3.93 |

のそれと比較して 1V 程度高めであった。この原因は現時点では定かでないが、Run2 で生成された結晶性物質が電極に付着残存していたことの影響と推察される。

## 5. まとめ

電解による結晶性物質の生成特性について実験的に検討した。本研究で得られた知見は以下のとおりである。

- 1) 被検水のモル比が  $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}:\text{NH}_4^+=1:1:1:1:1$ 、および  $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+=1:1:1:1$  の条件では、何れのイオンの濃度も減少し、カリウムを含む結晶性物質が生成されたと考えられた。
- 2) 被検水のモル比が  $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Mg}^{2+}=1:1:1$  の条件では、 $\text{PO}_4^{3-}$ と  $\text{Mg}^{2+}$ の濃度が減少したことから、リン酸マグネシウムが生成されたと考えられた。
- 3) 被検水のモル比が  $\text{PO}_4^{3-}:\text{K}^+:\text{Ca}^{2+}=1:1:1$  の条件では、 $\text{PO}_4^{3-}$ と  $\text{Ca}^{2+}$ の濃度が減少したことから、HAP が生成されたと考えられた。

## 参考文献

- 1) Abelson P.H.: A potential phosphate crisis, *Science*, Vol.283, p.2015, 1999.
- 2) 田中ら：電解法による畜産排水からのリン酸塩の回収, *水環境学会誌*, Vol.32, No.2, pp.79-85, 2009.
- 3) Lind B.B. et al.: Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite, *Bioresource Technology*, Vol.73, pp.169-174.