

下水を対象とした電解晶析法での貝殻を利用したリン析出の促進

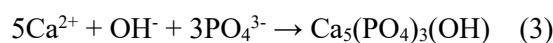
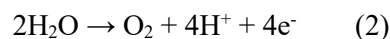
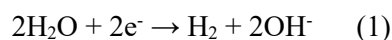
鳥取大学	学生会員	○伊田	幸太郎
鳥取大学	正会員	高部	祐剛
鳥取大学	非会員	内田	莉香
鳥取大学	非会員	米田	有沙

1. 背景および目的

2017年8月に策定された「新下水道ビジョン加速戦略」でも謳われているとおり、人口減少等に伴う厳しい経営環境、また、将来の資源枯渇の懸念および地球温暖化防止を背景に、下水道施設では「排除・処理」から「活用・再生」への早急な転換が求められている。

リンは窒素・カリウムと並んで植物の生育に欠かせない3大栄養素の一つである。途上国での経済発展による人口増加に伴う食糧生産の増加、植物のバイオマス燃料としての利用により、リンの需要が世界的に増加しているため、リンの価値はさらに高まっており、輸入に依存する日本においては、リンの安定的な供給源の確保のために国内でのリン循環が極めて重要となる。リン資源の回収を行う場として、年間輸入量の約10%のリンが含有されていると試算されている下水が注目されており¹⁾、下水からのリン回収、回収リンを緑農地で肥料として再利用することで、下水道施設での「活用・再生」の達成、国内でのリン循環への貢献が期待される。

本研究では電解晶析法によるリン回収に着目する。白金等の不活性電極板を利用して水に通電すると陰極付近では式(1)、陽極付近では式(2)に示す反応が生じる²⁾。陰極付近ではOH⁻が発生し、pHがアルカリ性に変化し、カルシウム等重金属とリンが反応・析出(式(3))するため、化学的凝集法とは異なり、アルカリ剤が不要になる。また、電極板が種晶の代わりになるため、陰極表面にリンが析出する。本技術を実下水に適用することで、HAPの形態でリンが析出すること³⁾、また、回収リンは遅効性リンとして利用が可能であること⁴⁾が報告されている。



下水に含まれるカルシウムとリンの比率とHAPの生成に必要なカルシウムとリンの比率を比較すると下水に含まれるカルシウムはリンに比して少ない。そのため、化学的凝集法においては、下水中リンの大部分をHAPとして析出するために、可溶性の塩化カルシウム等の試薬が下水に添加される⁵⁾。電解晶析法においても、同様に塩化カルシウム等の試薬を下水に添加することで、下水中のリン析出率の向上が期待されるが、一方で、試薬の利用はシステム全体のコスト増加につながる。

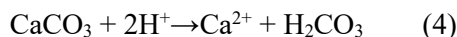
そこで、本研究では通常廃棄される炭酸カルシウムを主成分とする貝殻を下水に添加し、下水中で浮遊させた上で、これまで電解晶析法で未利用であった陽極近傍で発生する水素イオン(式(2))を利用して

キーワード 濃縮分離液, 電解晶析法, リン, 貝殻

連絡先 〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 鳥取大学工学部

TEL : 0857-31-5337

貝殻を溶出させ (式(4)), 下水にカルシウムを供給することを試みる.



実際の下水には汚泥が含まれており, 過去の研究において, 汚泥と炭酸カルシウム試薬が水中で混在すると, 炭酸カルシウムが汚泥と吸着し, 汚泥に覆われることが報告されている⁹⁾. そのため, 汚泥を含む下水に, 炭酸カルシウムが主成分である貝殻を添加すると, 貝殻が汚泥に覆われ, 陽極で発生する水素イオンとの接触面積が減り, 最終的には溶解効率が低下する恐れがある. 一方で, 電解晶析法において陰極では水素ガスが (式(1)), 陽極では酸素ガスが (式(2))それぞれ発生し, この発生するガスにより下水中の汚泥が水面に浮上, 濃縮されることが報告されている⁴⁾.

そこで電解晶析法にて発生する水素ガス, 酸素ガスにより水面に浮上した汚泥を除去したあとに貝殻を添加すれば, 汚泥による影響を受けずに貝殻をカルシウム供給材として利用することが可能になるのではないかという仮説を立て本研究で実験的検証を行った.

2. 実験方法

実験では電解晶析法における貝殻の利用に, 汚泥を除去する必要があるのか確認するため, 汚泥の存在する下水と異なる2つの方法で汚泥を除去した下水をそれぞれ用意し実験を行った.

本研究では鳥取市内のA下水処理場にある余剰汚泥を対象とした常圧浮上濃縮工程で発生する濃縮分離液を利用した. 濃縮分離液の水質を表-1に示す. 実験で使用する貝殻は, 鳥取市湖山池産のヤマトシジミの貝殻 (カルシウム含有率: $34.3 \pm 2.6\%$, $n=3$, 平均値 \pm 標準偏差)を用いた. ミキサーで粉碎後, 0.1 mm 篩にかけ, 通過したものを実験に利用した.

5 L のプラスチック容器を実験装置として用いた. 表面が 0.1 μm の白金でコーティングされたチタン電極 (縦:180 mm, 横:70 mm, 厚さ:0.5 mm)を陽極および陰極として用いた. 電極2枚1組 (電極間隔1 mm)を計4セット用意し, 各電極セットに電流発生装置 (PMX35-3A, 菊水電子工業)を用いて3 Aの直流電流を流した. 実験装置には濃縮分離液5 Lを投入し, 電気分解を実施している間, スターラーを用いて濃縮分離液を攪拌した.

実験の構成を表-2に示す. 実験1では濃縮分離液に処理を施さず, 貝殻も添加しない状態で電気分解を行った. 実験2では実験開始前に濃縮分離液にろ過を施し, 汚泥を除去した上で, 濃縮分離液5 Lに貝殻を0.58 g (0.2 g-Ca)添加して電気分解を行った. 実験1と2を比較することで, 汚泥が存在しない条件で, 添加した貝殻が陽極での水素イオンと反応し, 溶出するか検討した. 実験3では濃縮分離液に処理を施さず, 実験開始前に貝殻を0.58 g添加して電気分解を行った. 実験2と3を比較することで, 汚泥が存在する条件で, 陽極での貝殻の溶出に与える影響か検討した. 実験4では実験開始後に電気分解によって発生したガスと共に水面に浮上した汚泥を含む表層0.2 Lを除去し, 実験開始後45分までに貝

表-1 濃縮分離液の水質 (n=5, 平均値 \pm 標準偏差)

全リン (mg-P/L)	懸濁態リン (mg-P/L)	溶存態リン (mg-P/L)	リン酸イオン (mg-P/L)	浮遊性物質 (SS) (mg-SS/L)
15.9 \pm 3.0	0.771 \pm 0.636	15.2 \pm 2.5	13.9 \pm 2.7	26.7 \pm 7.6
全カルシウム (mg-Ca/L)	懸濁態カルシウム (mg-Ca/L)	溶存態カルシウム (mg-Ca/L)	カルシウムイオン (mg-Ca/L)	pH (-)
21.5 \pm 1.5	1.27 \pm 0.30	20.2 \pm 1.5	17.1 \pm 1.0	7.03 \pm 0.21
マグネシウムイオン (mg-Mg/L)	アンモニウムイオン (mg-N/L)	溶存態カリウム (mg-K/L)	溶存有機態炭素 (mg-C/L)	溶存無機態炭素 (mg-C/L)
7.67 \pm 0.93	16.8 \pm 6.3	17.4 \pm 1.4	27.1 \pm 5.0	22.2 \pm 4.4

表-2 実験の構成

実験名称	汚泥除去	貝殻添加
実験1	無	無
実験2	実験開始前に ろ紙 (孔径1 μm) で除去	実験開始前に 0.58 g添加
実験3	無	実験開始前に 0.58 g添加
実験4	実験開始後に 浮上・濃縮した汚泥を匙等で除去	実験開始後45分までに 0.58 g添加
実験5	実験開始後に 浮上・濃縮した汚泥を匙等で除去	実験開始後45分までに 0.58 g添加

殻を 0.58 g 添加して電気分解を行った。実験 3 と 4 を比較することで、発生ガスと共に水面に浮上した汚泥の除去後、貝殻を添加する手法の有効性を検討した。実験 5(実験 4 のコントロール実験)では実験開始後に電気分解によって発生したガスと共に水面に浮上した汚泥を含む表層 0.2 L を除去し、実験開始後 45 分までに貝殻を 0.58 g 添加した後電気分解を停止して実験を行った。

各実験で電気分解を 4 時間実施し、1 時間ごとに実験装置内の濃縮分離液を採取した。濃縮分離液を GF/B ろ紙 (Whatman) でろ過し、ろ液中リン酸態リンおよびカルシウムイオン濃度をイオンクロマトグラフ (10A Series, 島津製作所) で測定した。また、濃縮分離液中の汚泥残渣およびろ過により汚泥残渣を除去した濃縮分離液に添加した貝殻それぞれのゼータ電位を Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical) で測定した。測定時の濃縮分離液の pH は、上記の実験での pH を踏まえて、6.7 から 7.9 の範囲とした。

3. 結果および考察

各実験におけるリン酸態リン濃度およびカルシウムイオン濃度の変化を図-1 および 2 に示す。

実験 1 と 2 を比較する。実験 1 の 4 時間後のリンの除去率は 30.1%，実験 2 の 4 時間後のリンの除去率は 86.3% となった。また実験 1 のカルシウムイオン濃度は減少し続け、4 時間後には初期値の 54.6% となった。一方で、実験 2 のカルシウムイオン濃度は 1 時間後に増加し、4 時間後には初期値の 61.3% となった。実験 2 では 1 時間後にカルシウムイオン濃度が増加しているが、これは添加した貝殻が陽極近傍で溶出し、カルシウムイオンが放出されているためである (式(4))。これによりリンの析出に必要なカルシウムイオンが補われ、リンの除去率が向上したと考えられる。以上のことから汚泥が存在しない条件で貝殻を添加することで、貝殻が溶解し、カルシウムイオンが放出されることで、リンの除去・析出が向上することが確認できた。

実験 3 の 4 時間後のリンの除去率は 43.7% となった。また、カルシウムイオン濃度は減少し続け、4 時間後には初期値の 79.2% となった。実験 2 と実験 3 を比較すると、両実験とも貝殻を添加しているが、4 時間後のリンの除去率は 40% 近く差があった。図-3 に実験 3 での実験前と電気分解開始後 30 分におけるカルシウム収支を示す。添加したカルシウムの大部分が電気分解開始後 30 分には表層 0.2 L での懸濁態カルシウムとして存在しており、溶存態カルシウムの量がほとんど増加していないことが確認できた。図-4 に汚泥残渣および貝殻のゼータ電位を示す。図より、汚泥残渣が正に帯電している一方で、貝殻が負に帯電していることが明らかとなった。以上のことから、実験開始時に添加した貝殻が電氣的引力により汚泥残渣と速やかに吸着し、貝殻を含む汚泥残渣が電気分解過程で発生する酸素・水素ガスにより水面に浮上したことで、貝殻が陽極近傍に移動できなかつたためカルシウム供給材として機能せず、リンの除去率が向上しなかつたものと考えられる。以上のことから汚泥が存在する条件では貝殻を添加し

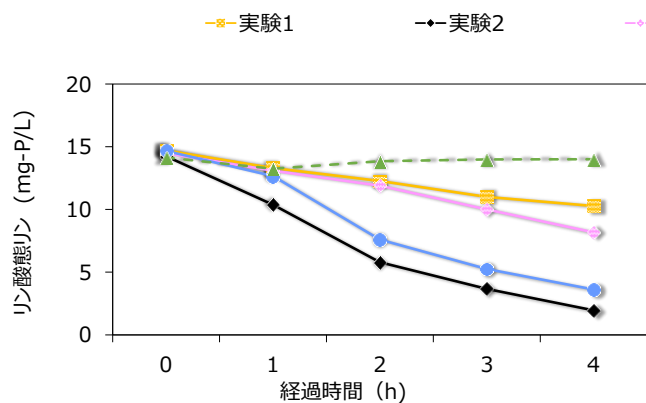


図-1 リン酸態リン濃度の変化
(n = 3, 平均値 ± 標準偏差)

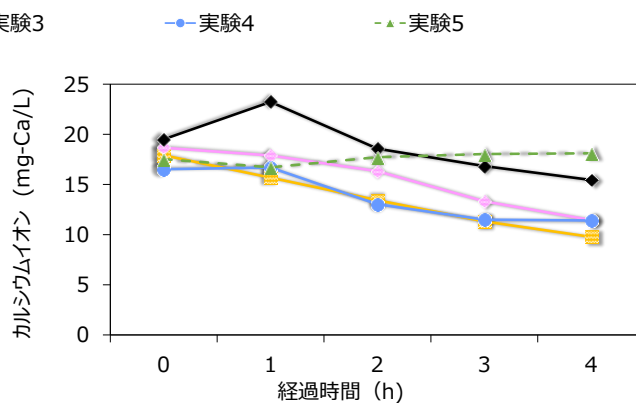


図-2 カルシウムイオン濃度の変化
(n = 3, 平均値 ± 標準偏差)

▨ 表層0.2Lでの懸濁態カルシウム ▩ 表層以外での懸濁態カルシウム
 ▤ 貝殻由来添加カルシウム ■ 懸濁態カルシウム
 ■ 溶存態カルシウム

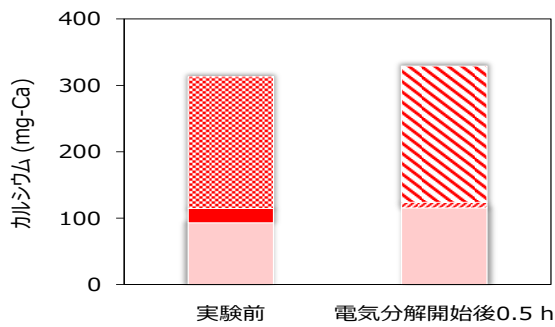


図-3 実験3における平均カルシウム収支 (n=3)

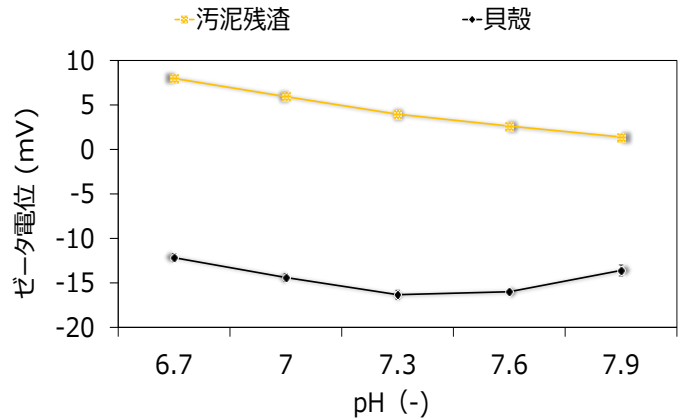


図-4 汚泥残渣と貝殻のゼータ電位 (n=3, 平均値±標準偏差)

でもリンの除去・析出が向上せず、汚泥を除去する必要があることが確認できた。

実験4の4時間後のリンの除去率は75.4%となった。また、カルシウムイオン濃度は減少し続け、4時間後には初期値の69.0%となった。汚泥を除去せず貝殻を添加した実験3に比べ、実験4でのリン除去・析出が促進されたことから、電気分解によって発生するガスとともに、汚泥を浮上させ除去した上で、貝殻を添加する方法が有効であることが確認できた。

実験5の4時間後のリンの除去率は0.95%となった。また、カルシウムイオン濃度は初期値の103%となった。実験5では実験開始後に汚泥を除去した上で、貝殻を添加し電気分解を停止した。その結果リンは除去できておらず、貝殻を添加したのみではリンの除去・析出が生じないことが確認された。

4. 結論

本研究では、濃縮分離液を対象とした電解晶析法でのリン析出の促進を目的に、カルシウム供給材としての貝殻の有用性を検討した。添加した貝殻は陽極で発生する水素イオンと反応・溶出し、カルシウムイオンを供給することから、電解晶析法において貝殻はカルシウム供給材としての利用が可能であることを示した。また、電気分解によって発生したガスと共に水面に浮上した汚泥残渣を除去してから貝殻を添加することが有効であることが確認された。

謝辞

本研究は、科研費基盤研究(C) (22K04378)と2021年度フソウ技術開発振興基金の支援を受けて実施いたしました。また、濃縮分離液の採取にご協力頂きました下水処理場の職員の方々に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部, 2010. 下水道におけるリン資源化の手引き
- 2) Lei, Y. et al., 2017. *Environmental Science & Technology*, 51, 11156–11164.
- 3) Lei, Y. et al., 2018. *Environmental Science & Technology*, 52, 8399–8407.
- 4) Takabe, Y. et al., 2020. *Science of the Total Environment*, 706, 136090.
- 5) Peng, L. et al., 2018. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 115.
- 6) Qin, J. et al., 2018. *Water Science & Technology*, 77(11), 2677–2686.