電解法による畜産排水からのリン酸塩の回収

田中恒夫* 小池範幸** 佐藤孝志***
 新井忠男† 平靖之††

Recovery of Phosphate from Livestock Wastewater by Electrolysis

Tsuneo TANAKA*, Noriyuki KOIKE**, Takashi SATO***,
 Tadao ARAI† and Nobuyuki TAIRA††

* Department of Civil Engineering, Maebashi Institute of Technology, Kamisatori 460-1, Maebashi, Gunma 371-0816, Japan

** Ikehara Kougyou Co., Ltd., Haramachi 246, Higashiagatsuma, Agatsuma, Gunma 377-0801, Japan

*** Sarafuji Co., Ltd., Hirobaba 3585-6, Shinto, Kitagunma, Gunma 370-3504, Japan

† Yamato Co., Ltd., Furuichi 118, Maebashi, Gunma 371-0844, Japan

†† Gunma College of Technology, Department of Materials Science, Toriba 580, Maebashi, Gunma 371-8530, Japan

Abstract

An electrolytic crystallization process for recovering and removing phosphate from a high-strength wastewaters such as livestock and industrial wastewaters was developed. In the process, phosphate crystallizes with calcium, magnesium and ammonium on the cathode surface because of a rapid increase in cathodic pH by electrolysis. The crystalline substance formed on the cathode surface was considered to be a mixture of hydroxyapatite (HAp) and magnesium ammonium phosphate (MAP). However, the MAP content of the crystalline substance was not very high. From the mass balance in the electrolytic cell, magnesium phosphate could be simultaneously formed by electrolysis. In addition, a large amount of potassium was also included in the crystalline substance. The efficiency of the formation of the crystalline substance markedly depended on the kind of electrode material, electrode surface roughness and electrode arrangement.

Key words: electrolysis, nutritive salts, magnesium ammonium phosphate, hydroxyapatite, livestock wastewater

1. はじめに

リンは、化学肥料や農薬・殺虫剤の原料および食品の添加物等として広く用いられている。特に、世界人口の増加に伴う食糧増産が見込まれるため、化学肥料の原料としてのリン需要量は今後ますます増加すると考えられる。さらに近年では、多種のリン酸化合物が開発され工業用の触媒として用いられるなど、その用途はさらに多様化している。

しかしながら近年、リン資源の枯渇化が世界規模で懸念されている。今世紀中に現在の価格ベースでは良質のリン鉱石の採掘は困難になると予想されている^{1~3)}。産出国の中には輸出量を制限するところも出始めており、リン資源の全量を海外に依存しているわが国にとってはこのような状況は他国に比較してより深刻である。現在の農業・工業

生産量を長期に亘って維持するためには、量・質ともに安定したリン循環システムを構築する必要がある。

下廃水や畜産排水の中にはリン等の栄養塩類が多量に含まれており、それは言わば資源のストックヤードと考えることもできる。下水や畜産排水等に含まれるリン量は輸入量の実に3割近くと推計されており⁴⁾、わが国におけるリン賦存量は決して少なくない。排水からリンを回収し、循環システムを構築することは量的な観点から実現性は高いといえる。加えて、適切なリン回収技術を選択することにより、質的な問題もクリアーできると思われる。

排水からリンを除去・回収する技術として、アルミニウム塩や鉄塩等の金属塩あるいは高分子物質を用いる凝集沈殿法が代表的な方法として知られている。しかしながら、

* 前橋工科大学社会環境工学科 〒371-0816 前橋市上佐島町 460-1

** 池原工業株式会社 〒377-0801 吾妻郡東吾妻町大字原町 246

*** サラフジ株式会社 〒370-3504 北群馬郡榛東村広馬場 3585-6

† 株式会社ヤマト 〒371-0844 前橋市古市町 118

†† 群馬工業高等専門学校 〒371-8530 前橋市鳥羽町 580

これらの方法は放流水の水質改善に重きを置いた方法であり、凝集処理の段階で発生する無機汚泥のリサイクルや最終処分に課題を抱えている。一般に、リンが多量かつ不可逆的に含まれる凝集汚泥を直接的に農用地等で肥料としてリサイクルする事例は少ない。このため近年では、リンの回収・資源化に適した技術、例えばリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 法やヒドロキシアパタイト (HAp) 法等の晶析法が注目されるようになった。なかでも MAP 法は、①肥料成分として重要なリンと窒素を含み、カリウムを加えることにより 3 要素を含む肥料としてリサイクルできるようになること、②MAP は農用地等で緩効性あるいは遅効性の肥料として直接的にリサイクルできること、③排水中のリン等の栄養塩類を結晶性物質の形で回収できるためそれぞれの成分の純度は比較的高いこと、④アンモニア性窒素の除去・回収が可能であること (生物学的脱窒法の代替法としても有力)、⑤共存物質の影響をさほど受けないため多くの排水に適用可能であること、などの特長を有している。現在、輸入されたリンの多くは肥料原料として消費されていることから、肥料としてリサイクルしやすい形で排水から回収できることは極めて有意である。マグネシウム塩、pH 調剤、種晶の添加、および MAP 形成のための適切な制御等が要求されるものの、上記のような利点を有することから実用化に向けて種々検討されている⁵⁾。

筆者らは、以上のような背景より、MAP 法等によるリン回収においてその効率化や易操作性化を目的として電解を適用すること (以下、電解法) を先に提案し、その可能性について検討を行った^{6, 7)}。電解により陰極表面に結晶性物質が生成され、その結果、排水中のリン濃度は減少することなどを確認した。本研究では、電解法による排水からのリン、窒素、カルシウム等の栄養塩類の除去・回収において、その効率に影響する因子について検討した。

2. 電解法によるリン酸塩の除去・回収の原理

まず、MAP 法および HAp 法の原理について、それらの反応式を参考にして簡単に考えてみる。

MAP 法は、式 (1) のように、リン酸塩を $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶性物質として回収する方法である。

MAP 結晶の生成においては、排水中に存在する栄養塩類のモル比 ($\text{Mg} : \text{N} : \text{P} = 1 : 1 : 1$) が重要であることやアルカリ剤の添加が必要であることがわかる。一般に、下水からリン酸塩を MAP として回収する場合は、マグネシウム塩等を添加して原水の栄養塩類モル比を整える必要がある。また、MAP と類似の種晶を添加することにより、MAP 結晶の成長はさらに促進される。MAP 法の運転・操作は凝集沈殿法のそれに比較して決して簡単とはいえないが、排水からリン等の栄養塩類を純度の高い結晶性物質の形で回収できる方法として期待されている。

HAp 法は、式 (2) からわかるように、リン酸塩とカルシウムイオンの反応より、不溶性の $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ を生成させる方法である。

HAp の生成においては、同様に、pH 制御や種晶添加等の操作が必要となる。種晶を用いた場合には、その表面に HAp

Fig.1 Principle of electrolytic crystallization method

が析出するため、リン純度の高い結晶性物質を回収することが可能となる。MAP 法との比較では、処理水のリン濃度をより低減できることなどの特長が挙げられる。

以上のように、MAP 法や HAp 法は排水中の栄養塩類をリサイクルしやすい形で回収できる持続可能な方法として注目されつつあるが、アルカリ剤、マグネシウム塩、種晶等の添加が必要であるためプロセスは比較複雑で、また、ある一定レベルのリン回収効率を維持するためには操作の煩雑化は避けられないと考えられる。そこで筆者らは、このような問題の解決を目的として、晶析法によるリン除去・回収において電解法を適用することを提案し、その可能性について検討を行った^{6, 7)}。

電解法の原理を Fig.1 に示す。例えば、一対の電極を溶液に浸漬して数ボルト程度で通電すると、一般に水の電気分解 (式 (3) および (4)) が起こり、水素と酸素の発生と同時に、陰極近傍の pH はアルカリ側、陽極近傍の pH は酸性側に変化する。

本プロセスでは、栄養塩類の結晶化において陰極近傍の pH 変化を利用する。これにより、アルカリ剤を添加せずに MAP や HAp 等の結晶性物質を生成させることが可能となる。また、結晶性物質の生成において核となる物質 (種晶など) が存在するとその効率は高まるが、電解法では電極がその役割を果たすことになり、種晶の添加も不要となる。リン等を含む結晶性物質は陰極表面において形成され徐々に成長する。陰極表面に付着した結晶性物質は、ある一定の厚さまで成長した段階で極性反転により剥離する。転極によりそれまで陰極として作用していた電極は陽極となり、すなわち結晶性物質の付着面は酸性側に变化 (式 (4)) し、それにより蓄積した結晶性物質の深部が溶解して電極から剥落する。この剥落した物質を電解槽から回収してリサイクルする。曝気等を併用することにより剥離・回収時間は短縮できる⁷⁾。このように、電解法では薬品や種晶等の使用量を低減することができ、また必要な制御は主に電解シーケンスであるため、従来の晶析法に比較してシンプルなシステムと制御で排水からのリン酸塩の除去・回収が可能になると考えられる。

3. 実験装置および方法

Table 1 Experimental conditions for the continuous electrolytic experiment

Experimental No.		Experimental Period (day)	Electrode size (cm)	Electrode plate		Electrode arrangement	Straightening board	Current (A)	LV (cm·h ⁻¹)
				Cathode	Anode				
Step 1	1	7	34 × 52 × 0.2	Platinum	Platinum	+, -	2	20	(-)
	2	6	34 × 52 × 0.2	Platinum	Platinum	+, -	0	20	(-)
	3	6	34 × 52 × 0.2	Titanium	Platinum	+, -	0	20	(-)
	4	7	34 × 52 × 0.2	Stainless	Platinum	+, -	0	20	(-)
	5	7	34 × 52 × 0.2	Hairlined stainless	Platinum	+, -	0	20	(-)
Step 2	6	19	50 × 100 × 0.1	Platinum	Platinum	+, -, +, +, -, -, +	1	100	12
	7	15	50 × 100 × 0.1	Platinum	Platinum	+, -, -, +, -, -, +	1	100	12
	8	7	50 × 100 × 0.1	Platinum	Platinum	+, -, +, -, +, -, -	1	50	12
	9	8	50 × 100 × 0.1	Platinum	Platinum	+, -, +, -, +, -, -	1	50	1,540
	10	7	50 × 100 × 0.1	Platinum	Platinum	+, -, +, -, +, -, -	1	50	770
	11	7	50 × 100 × 0.1	Platinum	Platinum	+, -, +, -, +, -, -	1	50	220
	12	7	50 × 100 × 0.1	Platinum	Platinum	+, -, +, -, +, -, -	1	10	220

3.1 実験装置

本研究で用いた電解システムの概略を Fig.2 に示す。電解システムは大きく分けて反応槽と電解制御装置から構成される。反応槽は Fig.2 のように複数の槽に仕切られており、その全有効容量は約 1m³ である。なお、本実験では既存の装置の一部を改造し、第 1 槽（縦：70cm、横：50cm、深さ：100cm）のみを電解槽として実験に使用した。電解槽には、実験条件により整流板を装着した。

電解制御装置は、直流電源（CHIYODA, C-5PR, 6V-500A）、電圧・電流制御回路、極性反転回路および電圧・電流記録計等で構成される。定電圧通電、定電流通電およびタイマー設定による転極電解が可能な装置である。電解時の電圧と電流の変化はチャート紙に連続的に記録される。

3.2 実験方法

実験は、Fig.2 に示した電解システムを畜産現場に設置して行った。供給原水は、糞尿分離豚舎からの尿汚水を処理している活性汚泥プラントの二次処理水とした。原水は蠕動ポンプを用いて電解槽底部より連続的に供給し、その速度は 42l $\cdot$ h $^{-1}$ で一定とした。原水と処理水のサンプリングは 1 週間に 2~3 回の頻度で行った。電極に付着した結晶性物質の回収頻度は週に 1 回程度とした。回収作業は、電解槽から電極ユニットを取り出し、電極表面をアクリルの薄板で軽く擦るようにして手作業で行った。回収作業終了後、電極ユニットを電解槽に再び浸漬して転極（リバース）電解を 12~24 時間行い、電極に付着した結晶性物質を完全に剥離した。

3.2.1 電極材質・表面形状および整流の影響

結晶性物質の生成における電極材質等の影響を検討するため、Table 1 (Step1) に示した条件で実験を行った。Step1 の実験では、縦：34cm、横：52cm、厚さ：0.2cm の電極を用いた。陽・陰極の 1 枚ずつを約 1.0cm の間隔で配置してユニット化し、電解槽に浸漬した。電極材の種類として、チタン母材白金メッキ、チタン、ステンレスおよび表面処理（#80~#240 程度の研磨材による、深さ 10~100 μ m 程度の細かい研磨筋が一方に平行に並ぶ凹凸処理：ヘアライン処理）ステンレスを選択した。また、電解槽内の流れが上向流となるように整流板を用いて制御した。流量による

Fig.2 Electrolytic crystallization system used in this study

流速（LV）は約 12cm $\cdot$ h $^{-1}$ となる。使用した整流板は FRP 製で、大きさは縦：100cm、横：50cm、厚さ：0.5cm である。整流板には、その下端部から 20cm の位置より横：40cm $\times$ 縦：10cm の大きさの開口部を設けた。本実験では 2 枚の整流板を、電極ユニットを挟むように設置した（Fig.2）。整流板と電極ユニットの間隔は約 5cm とした。与えた電流は 20A で一定とした。

3.2.2 電極配列、電流および LV の影響

電極配列、電流および LV の影響を検討するため、Table 1 (Step2) に示した条件で実験を行った。この実験では、縦：100cm、横：50cm、厚さ：0.1cm のチタン母材白金メッキ板を電極として用いた。電極は Table 1 (Step2) に示したように配列した。電流は 10~100A、LV は循環ポンプを用いて 12~1540cm $\cdot$ h $^{-1}$ の範囲で変化させた。また、整流板は電極ユニット（原水流入側）から約 5cm の位置に 1 枚設置した。

3.3 分析項目と方法

電解装置へ供給した原水（流入水）とその処理水（電解槽からの流出水）について、COD、全窒素（TN）、全リン（TP）、リン酸イオン（PO₄³⁻）、亜硝酸イオン（NO₂⁻）、硝酸イオン（NO₃⁻）、アンモニウムイオン（NH₄⁺）、カリウムイオン（K⁺）、マグネシウムイオン（Mg²⁺）およびカルシウムイオン（Ca²⁺）の濃度の分析を行った。COD と SS の

濃度の分析は、下水試験方法⁸⁾に準拠した。TNとTPの濃度は簡易分析器(東亜 DKK, TNP-10)、イオン種の濃度はイオンクロマトグラフィ(SHIMADZU, PIA-1000)を用いて分析した。

回収した結晶性物質については、分析室で送風定温乾燥器(ADVANTEC DRM420DA)を用いて乾燥し、質量を測定した。乾燥時間は2~3日とした。また、蛍光エックス線装置(SII, SEA2120E)を用いて、P, Ca, K, Mg および Si 等の元素の分析を行った。試料は乳鉢により均一な粉末状とした後、測定用セルに 15g セットした。エックス線管の電圧は 5, 15, 50kV の 3 条件、測定時間は 100 秒とした。

なお、結晶性物質中の窒素成分の含有量は肥料分析法⁹⁾に準拠して分析した。

4. 実験結果および考察

4.1 電極材質・表面形状および整流の影響

4.1.1 結晶性物質の生成量

電解により生成された結晶性物質は、電極に付着した状態で成長するか、あるいは成長の過程で電極から剥離して電解槽底部に蓄積する。ここでは、陰極に付着した結晶性物質の量より、電解結晶化における電極材質等の影響について検討した。

Table 1 (Step 1) に示した条件で行った実験の結果を Fig.3 に示す。流入 P 濃度は $220\sim 240\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で安定していた。ここでは、陰極に付着した結晶性物質の量は 1 日当り・陰極単位面積当りとした。Fig.3 からわかるように、陰・陽極に白金メッキ電極を用い、また、整流板を設置した実験 1 において、付着量は $2.7\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と最も多かった。同じ電極で整流板なしの条件(実験 2)では付着量は $1.2\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と、実験 1 で回収できた量の半分以下となった。最下部に開口部のある整流板を設置し、その開口部付近より原水を供給して槽内の流れを整えることにより電極付着量は増加することがわかった。これは、原水と電極との接触効率の向上や乱流等の抑止による結晶性物質の成長促進の効果と考えられる。

実験 3 では、陰極としてチタン板を用いた。付着量は $1.3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と、白金メッキ電極を用いた実験 2 における回収量より若干多かった。しかしながら、電解を開始してから 1 週間後には電解による腐食とみられる変色や皮膜生成(表面凸凹状態)が観察された。このため、電極からの結晶性物質の回収作業に比較的時間を要した。また、電解電圧は 5~6V で、白金メッキ電極を用いた場合に比較して 0.1~0.4V の電圧上昇が認められた。

実験 4 では、陰極としてステンレス板を用いた。付着量は $0.6\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と、実験 1~5 の中では最も少なかった。一方、ヘアライン処理を施したステンレス電極を用いた実験 5 では付着量は $1.2\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と、実験 4 における回収量に比較して 2 倍程度多くなった。結晶性物質の付着に対するヘアライン処理の効果は大きかった。しかしながら、実験 3 と同様に、電解電圧の上昇、電極の変色および皮膜の生成が観察された。

上記の結果より、電極材の種類に関しては、化学的・電気化学的安定性(特に、リバース電解時の耐食性)、水素発生(OH⁻の生成)過電圧の低さ、および電極からの結晶性物質の剥離操作性等を考慮すると、本研究で試した電極の中

Fig.3 Precipitation rate in runs 1-5

Fig.4 Ingredient of crystalline substance formed by the electrolysis

ではチタン母材白金メッキ電極が適当と判断できる。

4.1.2 結晶性物質の構成元素

電解槽より回収した結晶性物質の構成元素を把握するため、蛍光エックス線分析を行った。分析結果を Fig.4 に示す。実験 1~5 において結晶性物質を構成する主元素は P, Ca, K, Mg, Si で、それぞれの含有量は、P: 17~23%, Ca: 15~40%, K: 17~45%, Mg: 14~17%, Si: 4~6% であった。また、本実験では窒素含有量は 1% 未満で極めて少なかった。これらの結果は、MAP の生成は極僅かであることを示すとともに、HAp の生成割合は比較的高いこと、および MAP 以外の P と Mg を含む化合物、例えばリン酸マグネシウム等の生成の可能性を示唆している。

なお、今回の元素分析より結晶性物質中に K が多量に含まれていることがわかり、電解法の新たな可能性が示された。P, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺等を適度に含む畜産排水や下水に電解法を適用することにより、肥料の 3 要素、中量要素、微量要素を同時に回収することが可能になると考えられる。今後は、結晶性物質中の K の存在形態等についてさらに詳細に検討し、肥料等としての利用可能性について検討する必要がある。

4.2 結晶性物質の生成における電極配列、電流、LVの影響

4.2.1 電極配列の影響

電解による結晶性物質の生成における電極配列の影響を検討するため、Table 1 (実験 6~8) に示した条件で実験を行った。この実験では、陰・陽極の双方にヘアライン処理なしのチタン母材白金メッキ板を用いた。

実験 6～8 における結晶性物質の付着量を Fig.5 に示す。この実験における流入 P 濃度は $26\sim 276\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で、実験 7 において最も高かった。陰・陽極を交互に配列した実験 8 において、電流は 50A と低めに設定したが、付着量は $3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 以上と最も多かった。2 枚の陰極を陽極が挟むように配列した実験 6, 7 では 100A で通電したものの、付着量は実験 8 でのそれに比較して少なかった。特に、陰極 4 枚、陽極 3 枚で通電した実験 7 では流入 P 濃度は高かったが、付着量は $0.1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下と極端に少なかった。電極配列により付着量は変化することが確認できた。

Fig.5 には、各実験における回収物の元素分析の結果も示した。なお、実験 7 での結晶性物質の回収量は極めて少なかったため、元素分析は行わなかった。実験 6, 8 において、Ca 含有率は 25% 以上と最も高いことがわかる。K 含有率は実験 8 で 20% 以上、Mg 含有量は同様に実験 8 において 15% 以上と比較的高かった。P 含有量は 10～15% の範囲であった。また、窒素の含有率は実験 1～5 の結果と同様に 1% 以下であった。実験 6～8 においても HAp あるいはリン酸マグネシウム等が優先的に生成されたと考えられる。

4. 2. 2 電流および LV の影響

結晶性物質の生成における電流および LV の影響について、Table 1 (実験 9～12) に示した条件で実験を行い検討した。実験 6～8 と同様に、チタン母材白金メッキ板を電極として用い、陰・陽極を交互に配列した。

流出入水の COD, TN, TP 濃度の変化を Fig.6 に示す。まず TP についてみると、流出入水の濃度より計算できる除去率は $1,540\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ の LV を与えた実験 9 で 10% 程度と最も低かった。これに対して LV を $220\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ まで低下させた実験 11 では除去率は約 50% まで上昇した。LV による TP 除去率の変化の可能性が示された。また、実験 11 と同じ LV で電流を 10A まで低下させた実験 12 では TP 除去率は 30% 程度まで低下した。TP の除去速度は電流に依存して変化することも確認できた。一方、COD と TN に関しては、流出濃度の方が若干低い結果となったが、それらの除去における電流や LV の影響は本実験では認められなかった。

流出入水の NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 濃度の変化を Fig.7 に示す。各イオンとも、流出濃度は流入濃度に比較して実験を通して低いことがわかる。 Mg^{2+} と Ca^{2+} に着目すると、その除去率は LV の低下あるいは電流の上昇に伴い高くなっていることが確認できる。 K^+ については、濃度レベルが他のイオンに比較して非常に高いことが特徴として挙げられるが、その除去における電流および LV の影響は本実験では特に認められなかった。 NH_4^+ に関しては、 K^+ とは対照的にその濃度レベルは流出入ともに極端に低いことがわかる。実験 10 と 11 において流入水中に若干認められる程度であった。流入水中の窒素の多くは NO_3^- のかたちで存在していた。

Fig.8 は、結晶性物質の付着量と組成を示す。実験 9～11 では段階的に LV を低下させたが、それに伴い結晶性物質の付着量は多くなっていることがわかる。先に述べたように、LV の上昇により結晶性物質の成長が阻害されるためと考えられる。しかしながら、実験 8 における付着量 (Fig.5) と比較すると、流入水量による LV まで低下させると付着量は逆に減少することがわかる。LV が $12\sim 220\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ の範囲で、陰極表面における結晶性物質の成長は安定すると考えられる。また、電流を 10A まで低下させた実験 12 では、

Fig.5 Precipitation rate in runs 6-8

Fig.6 Influent and effluent concentrations of COD, TN and TP

Fig.7 Influent and effluent concentrations of NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+

Fig.8 Precipitation rate in runs 9-12

結晶性物質の付着量は $1\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 以下と極端に少なくなった。結晶性物質の付着量は電流に依存して変化することが確認できた。一方、結晶性物質の組成に関しては、Fig. 4, 5 に示した結果と同様に、Ca, K, P, Mg が主な構成元素であった。窒素の含有量は実験を通して1%以下とやはり非常に少なかった。これらの結果より、実験 9~12 においても HAp あるいはリン酸マグネシウム等の結晶性物質が優先的に生成されたと考えられる。 NH_4^+ を適度に含む畜産排水を用いて行った既往の電解実験^{6, 7)}では MAP が多く生成されたことから、上記のような結果は流入水組成の違いに起因すると考えられる。

4.3 電解により生成されるリン酸塩化合物

4.3.1 電解槽における物質収支

結晶性物質の主構成元素である P, N, Mg, Ca, K について、電解槽への流入量、電極槽からの回収量および電解槽からの流出量より物質収支を検討した。ここでは、Fig. 6~8 に示した分析データを使用した。

まず、上記の5種類の物質に関して、電解槽での除去量と電極槽からの回収量を式(5)、(6)よりそれぞれ計算して比較検討した。計算結果を Fig. 9 に示す。

$$Q \times [C_{\text{inf}} - C_{\text{eff}}] \quad (5)$$

$$R_{\text{precip.}} \times A_{\text{cathode}} \quad (6)$$

ここで、 Q : 流入水量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)、 C_{inf} : 流入濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、 C_{eff} : 流出濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、 $R_{\text{precip.}}$: 結晶性物質の付着量 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)、 A_{cathode} : 有効陰極面積 (cm^2) である。

各物質について、除去量に対する回収量の割合を求めると、P と Mg: 40~45%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 5%未満, K: 95%以上となる。Ca については、Fig. 9 からわかるように、除去量より回収量の方が多くなっているが、これは、流入水質の時間・日変動の影響と考えられる。詳細については、今後も実験を継続して行い検討する必要がある。

NH_4^+ の流入が認められた実験 11 (50A) について、流出量、電極付着・沈殿量 (回収できずに電極表面や電解槽に残存した量: 除去量 - 回収量)、および回収量を考慮して、Fig. 9 の結果に基づいて電解槽における収支を求めると、Fig. 10 のようになる。なお、Ca に関しては上述のとおり回収量の方が多かったため、ここでは除去量 = 回収量 (電極付着残量 = 0) として収支を求めた。まず、P の収支に着目すると、電解槽に流入する1日当りの量は約 116g、電極等に付着して槽内に残存する量は約 $32\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ 、電極から剥離・回収され系外へ持ち出される量は約 $24\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ 、そして残りの約 $60\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ が電解槽から流出する量となる。すなわち、電解槽における除去量は流入量の約半分で、その約 4 割が回収量となる。Mg については、電解槽での除去量は流入量の約 4 割で、その約 4 割が回収量となる。 NH_4^+ 由来の N については、流入量とほぼ同じ量が電解槽内に残存する結果となった。流入した NH_4^+ の多くは電解の効果により PO_4^{3-} および Mg^{2+} と反応して MAP を形成し、電解槽内に残存していたと考えられる。Ca に関しては、電解槽内に残存する量は殆どなく、流入量に対して約 3 割が系外へ、残りの約 7 割が流出量となる。また、K については、除去量と回収量がほぼ同じ結果となった。結晶性物質の K 含有率は比較的高かったが、流入量に対する回収量の割合は 2.5%程度に止まった。

このように、電解槽における挙動は物質により異なるが、全体として、流入量に対する流出量の割合は比較的高く、

Fig. 9 Comparison of removal and recovery rates calculated from equations (5) and (6)

Fig. 10 Mass balance in the electrolytic cell at Run 11

Table 2 Comparison of IP and pK_{sp}

Equation	IP	$-\log(K_{\text{sp}})$
$\text{HAp} \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	1.2×10^{-28}	57.5
$\text{Struvite} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	2.6×10^{-8}	13.2
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	4.6×10^{-12}	26.7

また回収量に対する電極付着・沈殿量の割合も高い結果となった。これらの結果は、電解装置の高効率化や剥離・回収方法の改善等の必要性を示唆している。なお、今回の検討では、成長段階および回収作業後の転極電解で電極より剥落した結晶性物質の量は測定できなかったため、その量は収支に含めなかった。今後は、剥落した結晶性物質も含めて電解槽における収支を検討したい。

4.3.2 リン酸塩化合物の生成割合

電解により生成される結晶性物質の種類は流入水の組成等に影響されと考えられる。ここでは、MAP, HAp およびリン酸マグネシウムに着目し、それらの生成割合について流入栄養塩類濃度や溶解度積^{10, 11)}を参考にして検討した。

Fig. 6, 7 に示した水質データ (実験 11) を用いて、式(1),

(2) および (7) の相平衡に基づいて, MAP, HAp およびリン酸マグネシウムの生成に参与するイオン種の濃度の積 (IP) をそれぞれ算出した。計算結果を溶解度積 K_{sp} と比較して Table 2 に示す。

何れも IP は K_{sp} より大きく, 流入水中には結晶性物質の生成に必要な栄養塩類が一定の濃度レベルで含まれていたと判断できる。特に, HAp とリン酸マグネシウムの IP は K_{sp} よりともに十分大きく, その生成に有利な条件が整っていたと考えられる。結晶性物質の元素分析の結果より本実験では HAp が優先的に生成されたと考えられたが, ここではそれを裏付ける結果が得られた。なお, HAp とリン酸マグネシウムの生成割合, あるいはその他のリン酸塩化合物の生成についても明らかにする必要があるが, これに関しては今後の検討課題としたい。

4. 4 リン酸塩化合物の生成に必要な通電量

これまでの検討結果を参考に, 電解により HAp が主に生成されると仮定して電流効率を検討した。HAp の生成量は流入水中に存在する PO_4^{3-} あるいは Ca^{2+} の量により制限されるとした。同様に, 実験 11 で得られた水質データを用いて算出した。

流入水の PO_4^{3-} と Ca^{2+} の濃度および式 (2) に基づいて, 生成可能な HAp 量に対して必要な OH^- の量は約 $0.24\text{mol} \cdot \text{d}^{-1}$ と計算できる。このアルカリ量を電解で供給するためには約 23,160C の通電量が必要となる。本実験で与えた電流は 50A で, 通電量としては 4,320kC となり, 上記の必要通電量と比較すると非常に大きく, また既報の結果 (7.3~17.5%)^{6, 7)} と比較しても結晶性物質の生成における電流効率は決して高いとはいえない。供給原水の組成 (特に窒素濃度レベル) の違いなどがその原因として考えられる。今後, 効率化に向けて電極の比表面積 (電解槽の有効容積に対する電極の総面積で本実験では $0.01 \sim 0.12\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) を増やすなどの対策が必要である。本実験ではこのような化学量論的な検討を行わず通電を開始したが, 予め生成される結晶性物質が判断できる場合には必要通電量を計算し, 過剰通電とならないようにする必要がある。

また, 本実験のように, PO_4^{3-} のモル濃度 $> \text{Ca}^{2+}$ のモル濃度のような流入負荷条件では HAp が十分に生成された場合においても流出水中に PO_4^{3-} が残存することになる。流出水の PO_4^{3-} の濃度レベルを低く維持するためには, HAp に加え, MAP やリン酸マグネシウム等の生成を同時に促進する必要がある。このためには流入栄養塩類負荷等を整える必要があるが, 例えば, 糞尿の混合処理 (糞尿分離型処理システムの場合) や二次処理工程における硝化抑制運転等が現実的な方法として考えられる。

5. まとめ

電解法による畜産排水からの栄養塩類の回収において, その効率に影響する因子等について実験的に検討した。本実験より得られた知見は以下のとおりである。

1) 電解槽内に整流板を設置して流れを整えることにより, 電極に付着する結晶性物質の量は増加することがわかった。

2) 電解に用いる電極の材質として, チタン母材白金メッキが適していると判断された。

3) ステンレス電極に関して, 表面にヘアライン処理を施すことにより, 結晶性物質の付着生成量は増加することがわかった。

4) 電極配列により, 陰極に付着する結晶性物質の量は変化することがわかった。

5) 回収した結晶性物質を乾燥させて元素分析を行った結果, 主な構成元素は P, K, Ca, Mg であることがわかった。

6) 本実験では, 電解により HAp がより多く生成されたと考えられた。

7) 結晶性物質の生成における電流効率は既往研究^{6, 7)}の結果と比較して低いことがわかった。供給原水の組成の違いなどがその原因として考えられた。電極比表面積の最適化や流入栄養塩類負荷の制御および結晶性物質の剥離・回収方法の改善等の必要性が示された。

謝 辞

本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構「群馬県地域結集型研究開発プログラム」の支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表します。

(原稿受付 2008 年 7 月 16 日)

(原稿受理 2008 年 11 月 20 日)

参 考 文 献

- 1) Abelson P.H.(1999) A potential phosphate crisis, *Science*, **283**, 2015.
- 2) 小田部廣男(1987)リン資源の現在と未来, *Gypsum&Lime*, **210**, 49-58.
- 3) 森山克美(2004)都市排水からのリン回収技術の現状と展望, *水環境学会誌*, **27**(10), 636-639.
- 4) 村山勝男(1992)排水中のリン除去とリサイクル, *資源環境対策*, **28**(12), 1099-1106.
- 5) Suzuki K., Tanaka Y., Osada T. and Waki M.(2002)Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration, *Water Research*, **36**, 2991-2998.
- 6) Tanaka T., Arai T., Kawabata H., Yuzawa M. and Kuroda M.(2004) Removal and recovery of phosphate from wastewater by an electrochemical crystallization method, *Sino-Japanese Forum on Protection and Restoration of Water Environment*, pp.220-226.
- 7) Tanaka T., Kawashima H., Arai T., Yuzawa M. and Kuroda M.(2005) Removal and recovery of phosphate from a high strength wastewater by an electrolytic crystallization method, *1st IWA-ASPIRE Conference and Exhibition*, 9E-1(1-6).
- 8) 日本下水道協会(1997)下水試験方法
- 9) 農林水産省農業環境技術研究所編(1992)肥料分析法.
- 10) Udert K.M., Larsen T.A. and Gujer W.(2003) Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems, *Water Research*, **37**(11), 2667-2677.
- 11) 日本化学会編(1984)化学便覧基礎編改訂 3 版, II -180.