

## 〈研究発表〉

### 下水道施設への電解結晶法の適用可能性検討

宮本 豊尚<sup>1)</sup>, 岡本 誠一郎<sup>2)</sup>, 桜井 健介<sup>3)</sup>, 田中 恒夫<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> 前 (独)土木研究所 材料地盤研究グループ (〒305-8521 つくば市南原 1-6)

現 国土技術政策総合研究所 下水道研究部 (〒305-0804 つくば市旭 1, E-mail: miyamoto-t92tb@nilim.go.jp)

<sup>2)</sup> (独)土木研究所 材料地盤研究グループ (〒305-8521 つくば市南原 1-6, E-mail: s-okamoto@pwri.go.jp)

<sup>3)</sup> (独)土木研究所 材料地盤研究グループ (〒305-8521 つくば市南原 1-6, E-mail: k-sakurai@pwri.go.jp)

<sup>4)</sup> 前橋工科大学 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)

#### 概要

下水汚泥中にはリン等の無機物資源が含まれており、その有効活用の方策が検討されている。本論文では畜産排水で実験されている電解結晶法を下水道へ適用する可能性について検討した。処理対象液として消化汚泥の上澄み液を選択し、回分実験で電解処理を行った結果、P が概ね 3 割程度、Mg が 7 割、Ca が 2 割程度液相から除去された。除去された成分から推測すると、MAP 及び HAp の混合物として栄養塩類が析出していたと考えられる。また、Mg 塩や Ca 塩を供給することにより、リンの回収率を高められた。

キーワード: 電解結晶法, 資源回収, リン, 消化汚泥

## 1. はじめに

リンとカリウムは植物の成長に必要な元素であるが、わが国ではその多くを海外からの輸入に頼っている<sup>1)</sup>。世界的な人口増加に伴う食料増産やバイオマスエネルギーへの注目、原油をはじめとする資源価格の高騰の影響を受け、2008 年から 2009 年にかけてリン・カリウムの輸入価格が高騰した(Fig.1)。2009 年末には価格

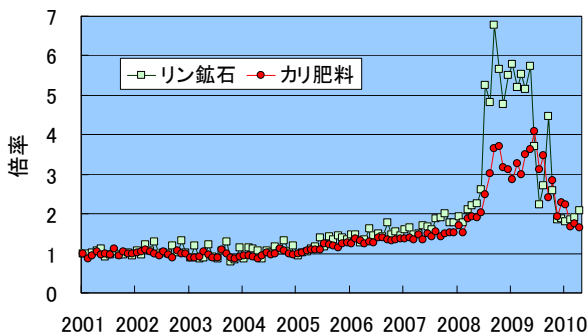


Fig.1: リン鉱石とカリ肥料の輸入価格倍率<sup>2)</sup>(2001.4 比)

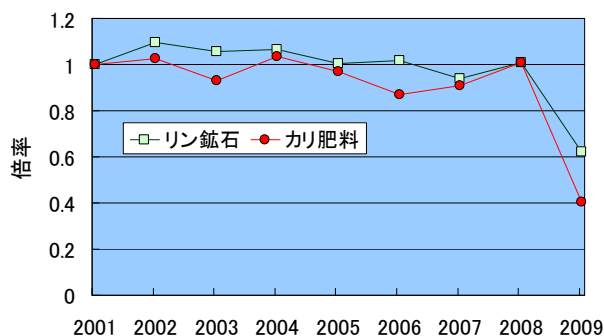


Fig.2: リン鉱石とカリ肥料の年間輸入量倍率<sup>2)</sup>(2001 年比)

の高騰が一服しているものの、10 年前の価格と比較すると約 2 倍となっている。輸入量自体は Fig.2 に示すように 2008 年まではあまり変化がなかったが、2009 年は大幅に減少しており、肥料用資源の安定した確保が重要な課題となっている。

国内におけるリン資源、カリウム資源に関するマテリアルフローについては(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構や(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構等から報告されている<sup>3),4),5)</sup>。わが国が輸入している肥料用資材の 13%程度に相当するリンが下水中に流入しており、これまでに各種の回収技術が開発されている<sup>5)</sup>。一方カリウムについては海水中に豊富に含まれているものの、現在有望な回収方法としては製塩時に得られる苦汁やセメント製造時の脱塩ダストからの回収<sup>4)</sup>、畜産廃水からの電解結晶法による回収<sup>6)</sup>が報告されている程度である。電解結晶法による回収では、リンに加え、カリウムも同時に回収できることがわかっている<sup>6)</sup>。

そこで本研究では、リン資源が集約されている下水道システムに電解結晶法を適用し、リン資源とカリウム資源に関する回収可能性について検討を行った。

## 2. 資源回収対象の検討

### 2.1 下水道各プロセス水中のリン濃度

下水道システムには、管渠中の汚水、処理場への流入下水、一次・二次・高度処理水、濃縮・消化・脱水汚泥とそれらの上澄み(分離液)、といった様々な濃度でリンを含む液体が存在している。安定的に資源回収を行うためには、有用成分を高濃度で含んでいること、

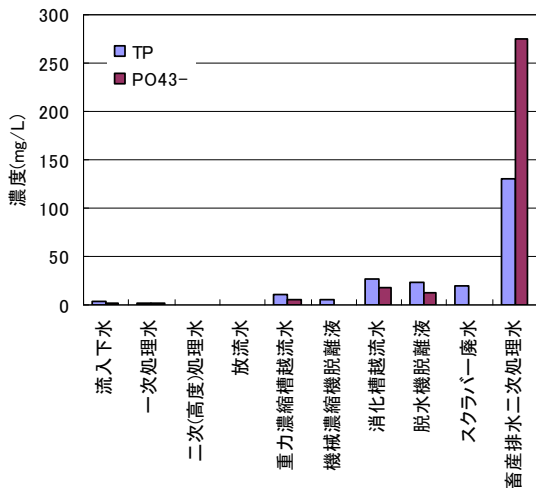


Fig. 3: 霞ヶ浦浄化センターの年間平均水質 (2001年)

妨害物質が少ないこと、処理対象液の成分や量が安定していることが必要となる。電解結晶法で形成されることが予想される結晶はリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)とヒドロキシアパタイト(HAp)の混合物であることから<sup>6)</sup>、まず下水道の各プロセス水の TP・PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度について文献調査を行い、処理対象液の絞り込みを行った。なお、SS 分が多く含まれる汚泥そのものについては検討から除外している。Fig. 3 に霞ヶ浦湖北流域下水道霞ヶ浦浄化センターの流入下水、一次・二次(高度)処理水、放流水、濃縮・消化・脱水汚泥の分離液・越流水と田中らが実験に用いた供試原水の TP・PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度を示す<sup>6),7)</sup>。下水道施設中の TP・PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> はいずれも畜産排水の二次処理水より薄く、TP については水処理系では 1/10~1/1000、汚泥処理系でも 1/5~1/30 程度であった。そこで、最も TP・PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度が高い消化槽の越流水、すなわち消化汚泥の上澄みを検討対象とした。

## 2.2 畜産排水との詳細比較

消化汚泥の上澄みと畜産排水の二次処理水の比較を行うため、MAP および HAp を得るうえで必要な成分である PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg、Ca について調査した。消化液の上澄みは、A 処理場で採取した消化汚泥を 3000rpm/20 分の条件で遠心分離して作成した。消化汚泥の分析は次のとおりである。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は自動比色分析装置(ブラン・ルーベ社製: TRAACS2000)を用いて測定し、金属類元素の分析にはホットプレート硝酸分解法で前処理を行った後 ICP 発光分析法(パーキンエルマージャパン社製: Optima3000)で測定を行った。畜産排水の二次処理水については田中らが報告している文献値を引用した<sup>6)</sup>。

Fig. 4 に組成の比較を示す。消化汚泥の上澄みは畜産排水の二次処理水と比べて、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> と Mg が 1/5 倍程度と薄く、Ca が同程度、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が多くなっている。消

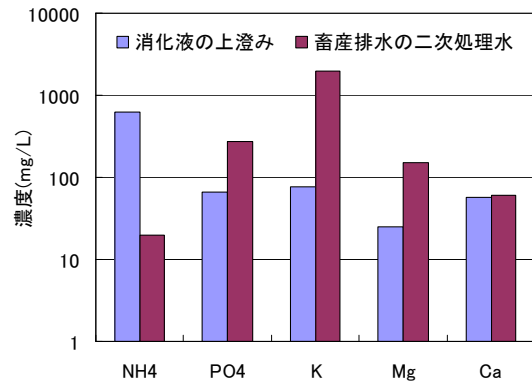


Fig. 4: A 処理場の消化汚泥の上澄みと畜産排水の成分比較<sup>6)</sup>



Photo. 1: 電解処理装置

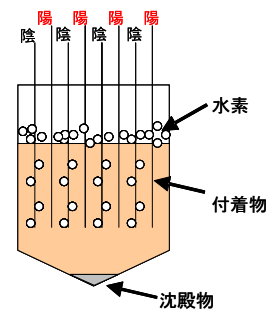


Fig. 5: 実験装置概略図

化汚泥の上澄みは Ca のほうが Mg より濃度が高いことから、電解処理することで得られる結晶は、Mg よりも Ca を主体とする結晶になると予想された。また、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度が薄いことから、リン資源の回収効率は畜産排水の二次処理水より高くないことが示唆される。

## 3. 消化液上澄みへの電解結晶法の適用

### 3.1 実験概要

前章の検討結果を受け、消化汚泥の上澄みに対して電解結晶法の適用実験を行った。なお、実験では十分な量の結晶物が得られなかったため、本報では処理液中の金属類の除去率をもとに議論を行う。

### 3.2 実験条件

Table 1 に各実験系の実験条件を、Photo. 1 に電解処理装置の写真を、Fig. 5 に実験装置の模式図を示す。電極は 8 枚で、いずれもチタン母材に白金めっきを施した網状のものを用い、電極間隔を 10mm とした。

実験は回分で行い、直流電源から電流一定の条件で印加した。電解処理の対象は、Table. 2 に示す消化汚泥を遠心分離して得られた上澄みとした。処理前後の液相の分析は、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は 2.2 と同様に比色分析装置(前出)で、金属類については ICP 発光分析装置を用いて測定した。電解処理前の各試料の分析結果を Fig. 6 に示す。

### 3.3 実験結果

#### (1) 消化汚泥上澄みからの栄養塩類の除去

Table 1: 実験条件

実験系	処理対象汚泥			電極枚数	通電時間	印加電流	印加電圧		液面下の極板長さ
	汚泥種類	前処理	対象処理量				(初期)	(実験終了時)	
Case1	A処理場 消化汚泥の上澄み	3000rpm 20min	2.5L	8枚	16h	1A	3.0V	4.00V	150mm
Case2	A処理場 消化汚泥 + 余剰汚泥 + セルロースの混合消化後の上澄み	3000rpm 60min	4L	8枚	16h → 1w	0.72A	2.45V	3.25V(16h) → 3.30V(1w)	200mm
Case3	A処理場 消化汚泥の上澄み	3000rpm 20min後に Mg(OH) <sub>2</sub> 添加	2.5L	8枚	16h	1A	2.8V	3.52V	150mm
Case4	A処理場消化汚泥 + 爆砕物の混合消化後の上澄み	3000rpm 40min	3L	8枚	16h	1A	3.0V	3.76V	150mm

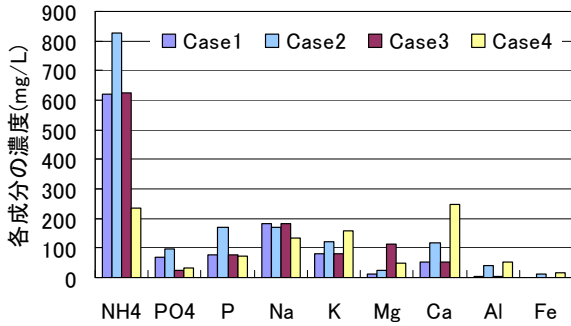


Fig.6: 電解処理前の各試料の成分

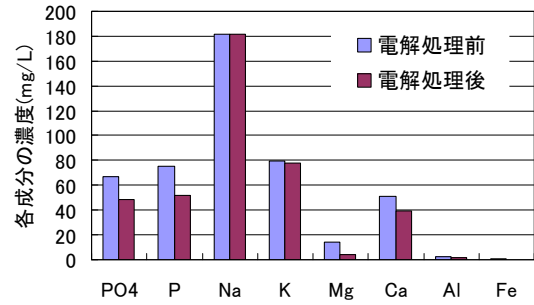


Fig.7: 電解処理による液相からの金属類の除去(Case1)

A 処理場の消化汚泥上澄みのみを電解処理した Case1 では、P が概ね 3 割、Mg が 7 割、Ca が 2 割程度液相から除去された(Fig.7)。除去された成分から推測すると、MAP 及び Ca 塩の形態で P が析出していると考えられる。初期濃度の低い Mg の方が Ca より除去率が高くなっていることから、Mg が優先的に P と反応していることを示している。

一方で、アルカリ金属であるナトリウム、カリウムや、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>についてはほとんど除去されなかった。カリウムについては、結晶化が進まなかったため回収ができなかったと予想される。畜産排水では NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が除去できているが<sup>6)</sup>、これは Mg の含有量の違いにより MAP の材料としての NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の消費が進まなかったことに起因していると考えられる。なお、処理場によっては消化汚泥を脱水処理した脱水ケーキを良く観察すると目視で MAP を簡単に発見することができると報告されており<sup>8)</sup>、処理対象とする消化汚泥によって反応特性が変化することが想像される。

(2)長時間印加による影響

Case2 では人工的に作り出した比較的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の高い消化汚泥に対して、電流を延べ 7 日間印加し、長時間印加の影響を調査した。Fig.8 に金属類の除去結果を示す。長時間印加することで、液相中から P は除去されている。P はまず Mg と反応し、その後 Ca や Al と塩を形成していると考えられる。P と Al が反応すると植物にとって吸収できない難溶性の形態となり<sup>9)</sup>、回収物の利用上好ましくない。電解槽の HRT を概ね 1 日以内とすることで、Al の結晶への以降を減らすことができると考えられる。また、Na や K についてはほとんど変化しておらず、Case2 の条件

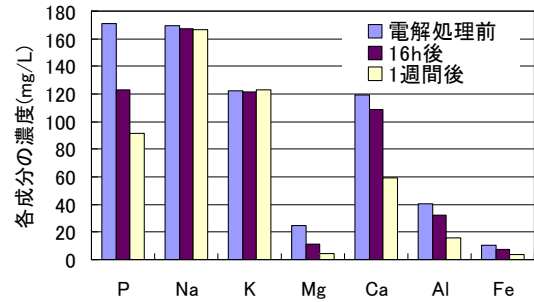


Fig.8: 長時間の電解処理による金属類の除去(Case2)

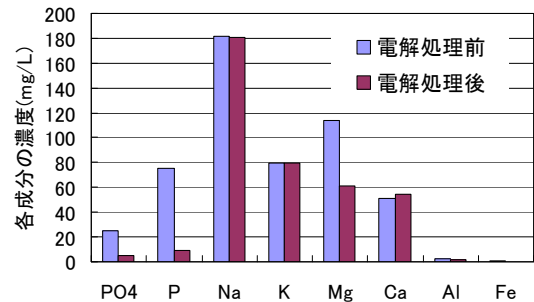


Fig.9: Mg 塩の追加による効果(Case3)

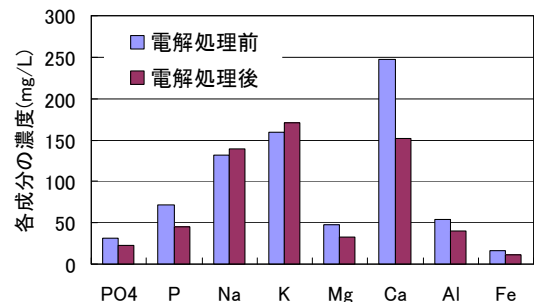


Fig.10: 木質系爆砕物との混合メタン発酵液への電解処理適用結果(Case4)

においても液相から除去できていない。

### (3)Mg、Ca 塩の添加による金属類の挙動

(1)、(2)の結果から、16 時間の印加時間では未反応の P が残存していることが予想される。そこで、消化汚泥に対して外部から Mg、Ca 塩を補給することで反応速度の向上や金属類の挙動変化について調査した。Fig.9,10 に結果を示す。

Case3 では MAP 法<sup>10)</sup>と同様にマグネシウム塩を添加したところ、液相からの P の除去量が増加し、処理液中の 9 割が除去されている。このとき NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の除去量も若干増加している。

また、Case4 では木質系の爆砕物<sup>11)</sup>を混合嫌気性消化した後の消化汚泥を用いて電解処理を行った。混合消化後の汚泥にはカルシウムが多く含まれおり、若干結果 P の除去率が高まっている。一方で爆砕物を混合することで Al や Fe が液相に供給されている。これらは(2)で述べたように、回収物の利用上必ずしも好ましい成分ではない。混合メタン発酵により汚泥の成分調整を行う際には混合する資材の成分の確認が必須である。

## 4. まとめ

リンとカリウムの同時回収が可能な電解結晶法の、下水道への適用可能性について検討した。文献調査をもとに、処理対象液として消化汚泥の上澄み液を選択し、組成の比較を行ったところ、畜産排水の二次処理水よりもリン回収効率が低いことが予測された。

回分実験で電解処理を行った結果、結晶物は十分得られずカリウムは回収できなかった。液相からは P が概ね 3~4 割程度、Mg が 5~7 割、Ca が 1~3 割程度液相から除去された。除去された成分から推測すると、MAP 及び HAp の混合物として栄養塩類が析出していたと考えられる。

また、Mg 塩や Ca 塩を供給することにより、リンの回収率を高められた。生ゴミや他の有機質資材と混合消化を行うことにより、消化汚泥の上澄みに不足している Mg や Ca 資材を補充することができ、リンの回収率を向上させる可能性が見出せた。混合メタン発酵プロセスと組み合わせることで、廃棄物処理として処分されている資源を有効活用できる可能性がある。

今後は、16 時間よりも短い時間での液相成分の変動を把握して最適な滞留時間を求めることや、結晶物の量を増やすための工夫、回収を行ううえでの妨害因子について検討する必要がある。

## 参考文献

- 1) 財団法人農林統計協会: ポケット肥料年鑑 2005
- 2) 財務省貿易統計:  
<http://www.customs.go.jp/toukei/info/index.htm>
- 3) JOGMEC: 鉱物資源マテリアルフロー(リン)  
[http://www.jogmec.go.jp/mric\\_web/jouhou/material/2008/P.pdf](http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material/2008/P.pdf)
- 4) NEDO: 未利用資源からのリン、カリウムの省エネルギー型回収技術開発の先導調査成果報告書(2009)
- 5) 高岡昌輝: リン資源の現状と下水からの回収、再生と利用, Vol.34, No.127, pp.23-31 (2010)
- 6) 田中恒夫, 小池範幸, 佐藤孝志, 新井忠男, 平靖之: 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)
- 7) 茨城県霞ヶ浦流域下水道事務所: 霞ヶ浦湖北流域下水道維持管理資料集 平成 13 年度
- 8) 萩野隆生, 平島剛: 下水汚泥からのリン回収プロセスの開発, 環境資源工学, Vol.52, No. 4, pp.172-182 (2005)
- 9) 久馬一剛: 新土壌学, 朝倉書店, pp.82-83(1984)
- 10) 飯島宏: MAP 法におけるりん・窒素の回収と利用, 下水道協会誌, Vol.45, No.553, pp.20-28 (2008)
- 11) 桜井健介, 岡本誠一郎, 落修一: 下水汚泥処理施設を活用したバイオマス利用技術の開発, 再生と利用, Vol. 34, No.126, pp.45-48 (2010)