

公益信託エスペック地球環境研究・技術基金

2023年度 助成金

下水からの高効率リン回収を目的とした

貝殻充填型電解晶析法の開発

2024年10月

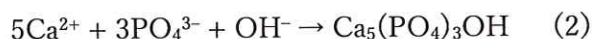
鳥取大学工学部社会システム土木系学科

准教授 高部祐剛

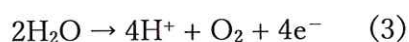
1. はじめに

リンは生物にとっての必須元素であり、また、窒素、カリウムと並ぶ肥料の3大要素の1つである。リン鉱石の全量を輸入に依存する日本において、輸入以外での安定的なリン資源の確保は長年の課題であった。さらには、世界的な穀物需要の増加やエネルギー価格の上昇、ロシアによるウクライナ侵略等の煽りを受け、肥料価格が急騰している。そのため、下水と共に下水処理場に自然に集約されるリン（輸入量の約1割に相当¹⁾）の回収・再利用（例：農地への肥料利用）が大きな注目を集めている。

本研究では、不活性電極（例：白金コーティングチタン電極）を用いた電解晶析法によるリン回収に着目する。水を電気分解し、水酸化物イオン（OH⁻）が発生する陰極近傍（式1）がアルカリ雰囲気となることで、リン酸がカルシウムイオン（Ca²⁺）と反応し、リン酸カルシウムが析出することでリンが回収可能な形態となる（式2）。



この電解晶析法の現場導入に向けた課題は、リンの析出効率が低いことである。水を電気分解すると、陽極近傍で水素イオン（H⁺）が発生する（式3）が、このH⁺と陰極近傍で発生したOH⁻の大部分が結合し、結果として、陰極近傍で発生したOH⁻のごく一部のみリンの析出に消費されることで、リン析出効率が悪化する²⁾。また、下水に含まれるCa²⁺はリン酸に比して少ないため、リン酸カルシウム生成によるリン回収率を向上させるには、Ca²⁺供給材を下水に添加する必要がある。



申請者は、電解晶析法におけるリン析出効率の向上を目的に、炭酸カルシウムが主成分であるシジミの貝殻をCa²⁺供給材とした電解晶析法（貝殻浮遊型電解晶析法）を開発している³⁾。粉碎したシジミの貝殻を下水に添加・浮遊させた状態で電気分解を行うと、貝殻と陽極近傍で発生したH⁺が反応し、Ca²⁺が生成する（式4）。



この反応において、貝殻との反応でH⁺を消費することで、陰極近傍で発生するより多くのOH⁻をリンの析出に利用可能となり、リン析出効率が向上する。また、貝殻由来のCa²⁺の下水への供給も、リン析出効率の向上に寄与する。一方で、貝殻を水中で浮遊させた場合、貝殻が水中で低濃度に分散して存在するため、貝殻の溶解効率が芳しくない。そこで、

陽極近傍に貝殻を高濃度に充填・存在させる（貝殻充填型電解晶析法）ことで、貝殻と H^+ との反応、強いてはリン析出効率がさらなる促進が可能となるものとの着想に至った。

また、申請者はこれまでシジミの貝殻を用いて研究を行ってきたが、日本全体に目を向けると多くの二枚貝が存在している。カキ、ホタテ、アサリおよびシジミの 4 種類の二枚貝は、日本での貝の購入量全体の 89%を占めている⁴⁾。これらの二枚貝の貝殻がシジミと同様に貝殻充填型電解晶析法の Ca^{2+} 供給材として使用できれば、各地域で生産廃棄される二枚貝を有効活用した下水処理場でのリン回収へと発展することが期待される。

以上を踏まえ、本助成において、①貝殻充填型電解晶析装置の構築とその有用性の実証、②消費電力の削減を目的とした通電電流値の検討、③得られた析出物の肥料利用手法の検討、④シジミ以外の様々な種の貝殻の適用性の把握、を目的に研究を遂行した。

2. 実験方法

2.1. 水試料

鳥取市内の A 下水処理場に設置されている、余剰汚泥を対象とした常圧浮上汚泥濃縮工程で発生する濃縮分離液を利用した。実験前に濃縮分離液を GF/B ろ紙 (Whatman) でろ過し、濃縮分離液中の汚泥残渣を除去した上で、実験に用いた。

濃縮分離液の水質を表 1 に示す。 Ca^{2+} とリン酸のモル比 (Ca^{2+} /リン酸) は 0.63 であり、リン酸カルシウムの析出 (式 2) での比率 1.67 より低いことを鑑みると、貝殻由来の Ca^{2+} 供給によるリンの析出促進が期待される。

表 1 濃縮分離液の水質 (n = 3、平均値 ± 標準偏差)

溶存態リン (mg-P/L)	リン酸 (mg-P/L)	Ca^{2+} (mg-Ca/L)	pH (-)	溶存有機炭素 (mg-C/L)	溶存無機炭素 (mg-C/L)
27.5 ± 3.6	24.7 ± 1.5	20.0 ± 1.0	6.67 ± 0.04	25.4 ± 7.9	16.9 ± 0.7

2.2. 貝殻試料

鳥取県鳥取市産のシジミ、広島県廿日市市産のカキおよびアサリならびに北海道せたな町産のホタテの貝殻をそれぞれ実験に用いた。ミキサーで各貝殻を粉碎後、篩にかけて 0.3 ~ 0.5 mm の粒子サイズの貝殻を回収し実験に供した。

各貝殻の組成を表 2 に示す。炭酸カルシウムは、シジミおよびアサリでアラゴナイト結晶として存在していた一方で、ホタテおよびカキではカルサイト結晶として存在していた。アラゴナイト結晶のシジミおよびアサリの貝殻密度に比べ、カルサイト結晶であるホタテおよびカキの貝殻密度は低い値であった。

表2 貝殻の組成 (n = 3、平均値 ± 標準偏差)

貝殻	炭酸カルシウム結晶構造	密度 (g/cm ³)	カルシウム含有率 (%)	リン含有率 (%)
シジミ	アラゴナイト	2.83 ± 0.002	34.3 ± 2.6	0.0051 ± 0.0007
アサリ	アラゴナイト	2.81 ± 0.001	32.8 ± 0.9	0.0089 ± 0.0005
ホタテ	カルサイト	2.67 ± 0.001	33.9 ± 0.3	0.038 ± 0.003
カキ	カルサイト	2.27 ± 0.001	33.0 ± 0.4	0.033 ± 0.001

2.3. 電極

チタン電極 (18 cm × 7 cm × 0.05 cm) の表面に白金を厚さ 0.1 μm で塗布したもの (デノラ・ペルメレック) を陽極および陰極として用いた。電極 2 枚を 5 mm 間隔に固定し (電極セット)、直流安定化電源 (PMX35-3A、菊水電子) を用いて、電極セットに直流電流を流した。

2.4. 貝殻充填用ケース

貝殻の充填と電極 (陽極) の挿入を可能とする直方体のアクリルケースを作成した (図1)。電極と向き合う 2 面には、ナイロンメッシュ (メッシュサイズ: 0.14 mm、開口比: 55%、くればあ) を貼付し、貝殻をケース内で保持しながらの通電を可能とした。なお、電極挿入と貝殻充填を可能とするために、ケースの上部は密閉されていない。ケースに陽極を挿入した後、粉碎した貝殻を高さ 18 cm まで充填した。

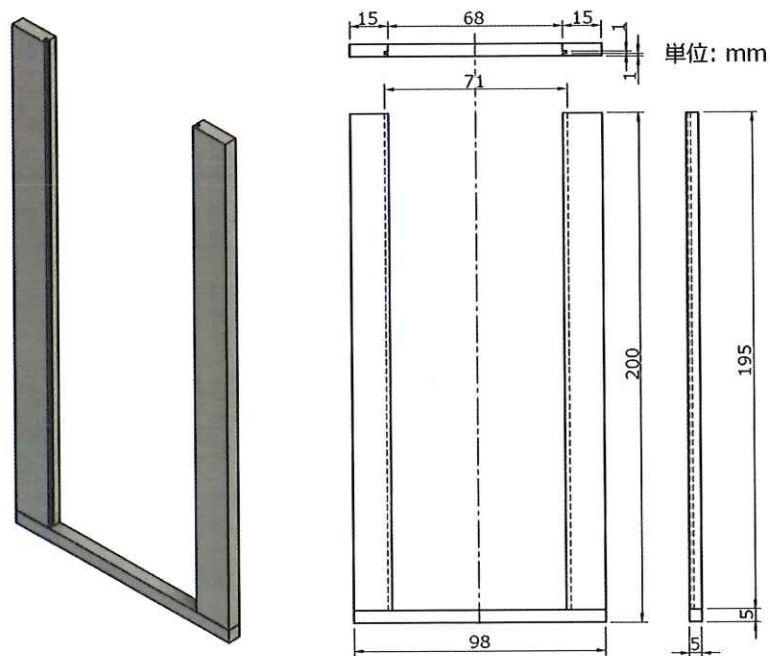


図1 貝殻充填用ケース

2.5. 実験装置

5L容量のプラスチックバケツに、濃縮分離液5Lおよび電極セット1組を入れ、回分式で実験を行った。実験中、濃縮分離液を攪拌し均一にした上で、定期的に濃縮分離液を採取し、リン酸、 Ca^{2+} 、pH等の分析を行った。

2.6. 実験の構成

実験1では、貝殻を添加しない系（実験1-1）、シジミの貝殻を浮遊させた系（実験1-2）およびシジミの貝殻を充填させた系（実験1-3）をそれぞれ用意し、電流値を0.5Aとした。

実験2では、シジミの貝殻を充填した上で、電流値を0.25A（実験2-1）、0.5A（実験2-2）および0.75A（実験2-3）に変化させた。

実験3では、充填する貝殻を、シジミ（実験3-1）、アサリ（実験3-2）、ホタテ（実験3-3）およびカキ（実験3-4）とし、また、電流値を0.25Aとした。

3. 成果

実験1におけるリン酸、 Ca^{2+} およびpHの経時変化を図2に示す。貝殻を添加すること

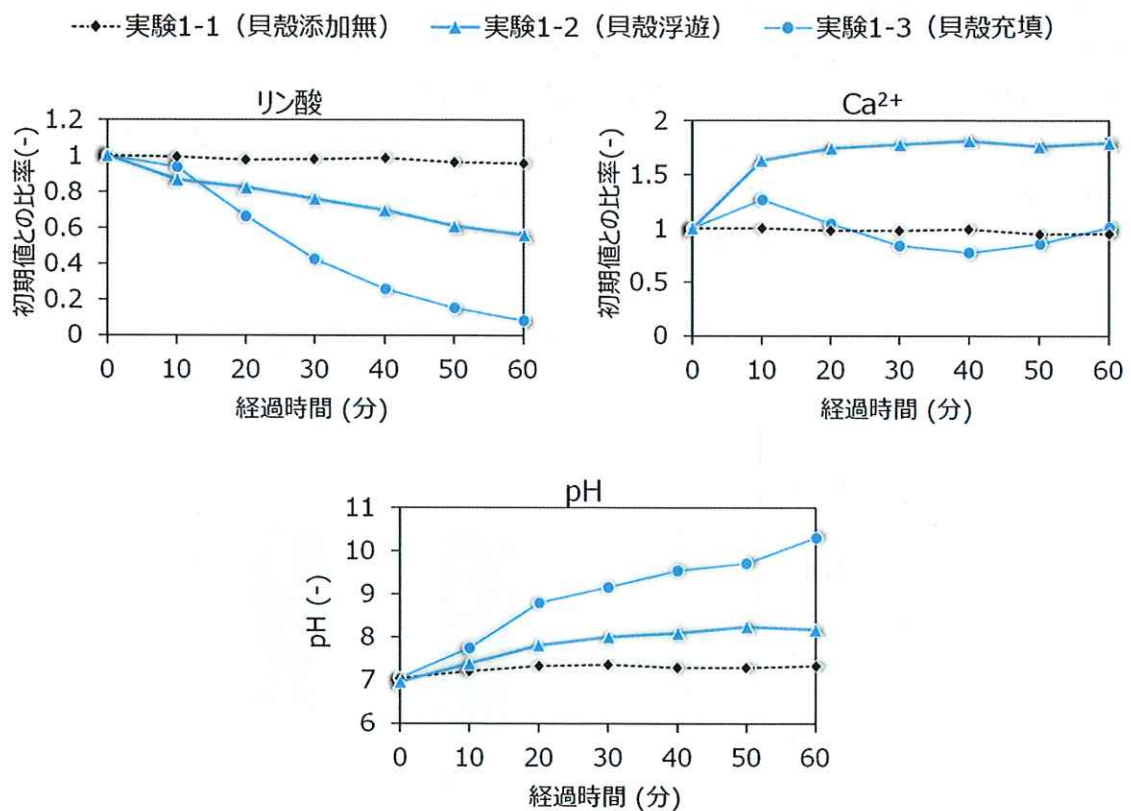


図2 実験1における水質変化（pH：n=1、リン酸および Ca^{2+} ：n=3、プロット：平均値、エラーバー：標準偏差）。リン酸および Ca^{2+} は初期値との比率を示す

でリン酸の除去、即ちリンの析出が促され、さらに貝殻を浮遊させた系（実験 1-2）に比べ、貝殻を充填させた系（実験 1-3）の方がより効率的にリン酸が除去された。実験 1-3 でのリン酸除去量は実験 1-1 での 21.9 倍ならびに実験 1-2 での 2.09 倍となったことから、貝殻を陽極近傍に充填することで、リン酸除去・リン析出効率が促進されることが実証された。

実験 1-3 では、他の系に比べ pH が高い値にあった。これは、充填した貝殻の溶解に伴い陽極で発生する H^+ が効率的に消費されることで、陰極で発生する OH^- が蓄積・水中に拡散したことによるものと考えられる。また、充填した貝殻が溶解することで、実験開始 10 分で Ca^{2+} が増加し、その後、 Ca^{2+} がリンの析出で消費されることで濃度が減少した。一方で、このリン析出に伴いリン酸の濃度が減少することで、リン酸がリン析出の律速因子となり、実験開始 40 分以降では、貝殻の溶解に伴う Ca^{2+} 供給量がリンの析出に伴う Ca^{2+} の消費量を上回り、結果、 Ca^{2+} 濃度が再び上昇したものと推察された。

実験 1-3 におけるリンの存在形態の変化を図 3 に示す。通電前には溶存態リンとして存在していたリンが、60 分間の通電により析出することで、通電後は懸濁態リンとして水中で存在していた。貝殻を添加しない既往の電解晶析法においては、 OH^- が発生する陰極近傍で局所的に pH が上昇し、リンが陰極に付着析出することが報告されている⁵⁾。仮にリンが陰極に付着析出した場合は、液中の懸濁態リンは増加しない⁶⁾。このことから、実験 1-3 では、液中でリンが析出したことが明らかとなった。上述のとおり、実験 1-3 では、発生する OH^- が水中に拡散することで液中の pH が上昇した。また、リン酸カルシウムの析出効率は pH が 7 から 9 に上昇することで向上し⁷⁾、実験 1-3 で、実験開始 20 分後には pH が 8.79 に到達した。このことから、液中 pH がリン酸カルシウムの析出に適した領域となったことで、リンが水中で析出したものと推察された。リンが陰極に付着析出した場

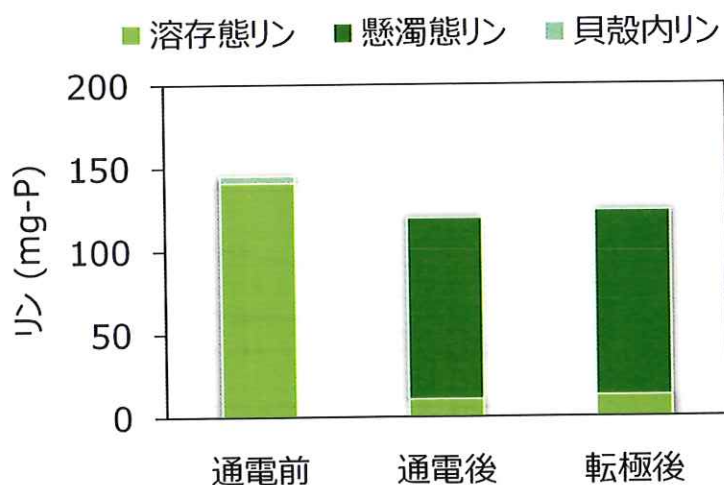


図 3 実験 1-3 でのリンの存在形態 (n = 3、平均値)。通電後および転極後での充填貝殻内および表面のリンは測定していない

合は、陽極と陰極を入れ替える「転極」という操作を通電後に実施することで、析出物が電極から剥離し液中に移行することで、懸濁態リンが増加する⁶⁾。実験1-3で、通電後に5分間の転極を実施したが、懸濁態リンがほとんど増加しなかったことから、リンが陰極に付着析出しなかったことが分かった。

実験2におけるリン酸、 Ca^{2+} およびpHの経時変化を図4に示す。電流値が高くなるにつれて、リン酸の除去およびpHの上昇ならびに Ca^{2+} の上下動の変化がより短時間で生じた。単位時間当たりの陽極での H^+ 発生量および陰極での OH^- 発生量は通電電流値に比例する。そのため、電流値を高くすることで、単位時間に溶出する貝殻量・ Ca^{2+} の供給量が増加し、 OH^- 発生量の増加も含め、リン酸除去・リン析出がより短時間で生じた。

次に、各条件での単位リン析出に要する消費電力を算出した。その際、実験2-2および2-3の実験後半では、リン酸が律速因子となりリン析出効率が低下していることが考えられるため、リン酸の初期値との比率が0.2付近となる時間帯までのリン酸除去量(実験2-1:0~90分、実験2-2:0~40分、実験2-3:0~30分)を用いて計算した。結果、実験2-1、2-2および2-3それぞれで、21.7、37.2および49.5 kWh/kg-Pとなり、電流値を高くするにつれて、単位リン析出に要する消費電力が増すことが明らかとなった。実験2-1から実験2-2に電流値が2倍となることで、単位時間当たりの H^+ 発生量および OH^- 発生量が2

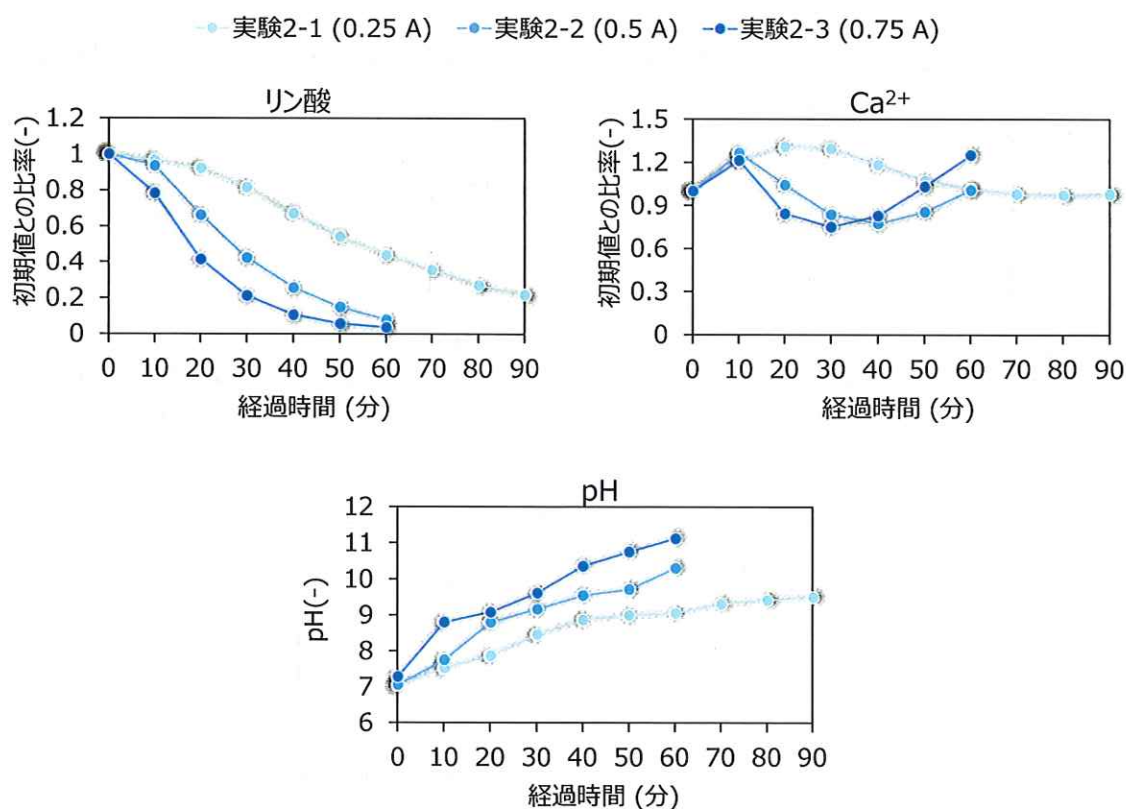


図4 実験2における水質変化 (pH: n=1、リン酸および Ca^{2+} : n=3、プロット: 平均値、エラーバー: 標準偏差)。リン酸および Ca^{2+} は初期値との比率を示す

倍となり、結果、同様のリン酸除去を要する時間が約 1/2 となった。一方で、オーム性抵抗に由来する電力消費が電流値の 2 乗に比例して増加するため (式 5)、結果として、電流値を上げることで単位リン析出により多くの消費電力が必要となったものと考えられる。以上のことから、貝殻充填型電解品析法においては、単位リン析出に要する消費電力を低減するには、より低い電流値を採用することが有効であることが示された。

$$W = (U_R + N_A + N_C + I \times R_O) \times I \times t \quad (5)$$

ここで、 U_R : 理論分解電圧 (V)、 N_A : 陽極の過電圧 (V)、 N_C : 陰極の過電圧 (V)、 I : 電流値 (A)、 R_O : オーム性抵抗 (Ω) および t : 通電時間 (時) である。

実験 2-1 終了後に回収した析出物を対象に、リンの存在形態を分析したところ、リン全体に占める水溶性リンが 1.5% に過ぎなかったことから、析出物の緩効性のリン肥料としての利用が考えられた。

実験 3 におけるリン酸、 Ca^{2+} および pH の経時変化を図 5 に示す。上述したシジミの貝殻を充填した実験系と同様に、各貝殻を用いた実験において、貝殻からの Ca^{2+} 供給および pH の上昇により、リン酸除去・リン析出が効率的に生じた。また、単位リン析出に要す

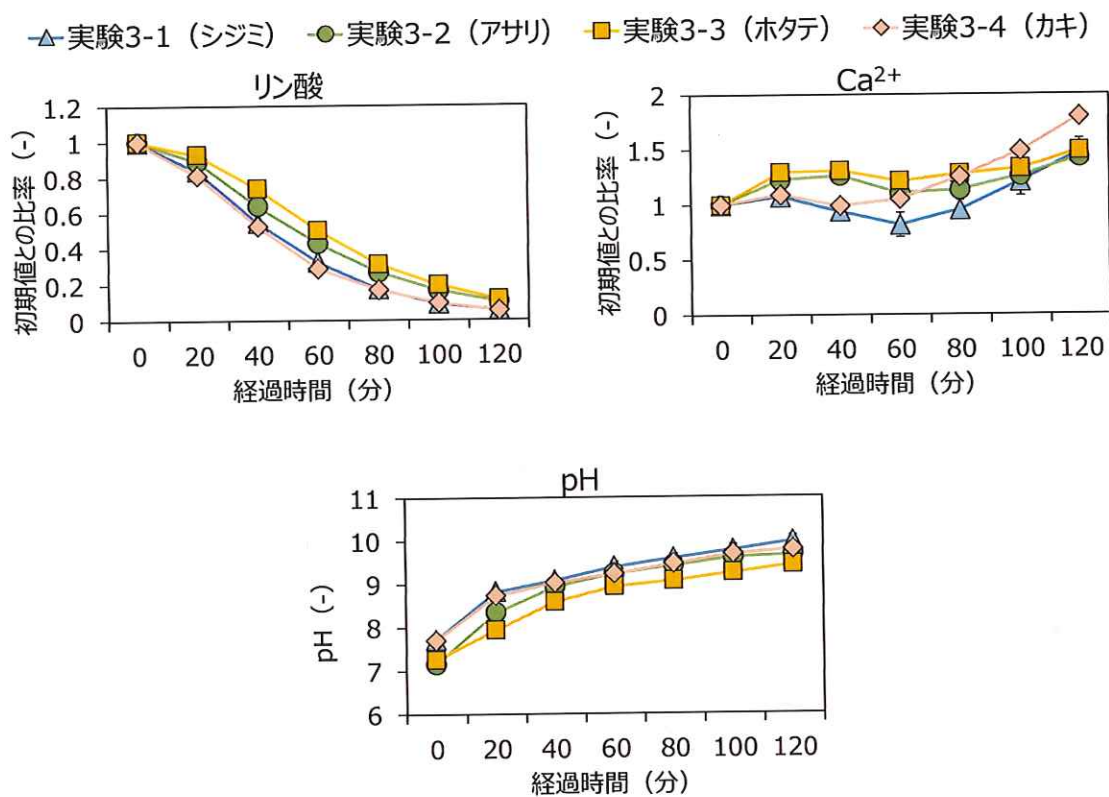


図 5 実験 3 における水質変化 (pH: $n=1$ 、リン酸および Ca^{2+} : $n=3$ 、プロット: 平均値、エラーバー: 標準偏差)。リン酸および Ca^{2+} は初期値との比率を示す

る消費電力は、実験 3-1、3-2、3-3 および 3-4 で、それぞれ 44.6、46.9、42.9 および 41.5 kWh/kg-P と同程度の値となった。このことから、リン酸除去・リン析出促進の観点で、貝殻充填型電解晶析法において、シジミに加え、アサリ、ホタテおよびカキの貝殻の利用も有用であることが示された。

各実験終了後に回収した析出物でのリン含有率および貝殻密度を図 6 に示す。貝殻密度が低下するにつれて、リン含有率も低下する傾向が確認された。貝殻を充填した陽極では酸素ガス（式 3）が発生する。また、上述したとおり、貝殻充填用ケースの上部は密閉されていないことから、密度の低いカキやホタテの貝殻の一部が酸素ガスの発生に伴いケースの上部より漏れ出し、水中で析出物と混在することで、析出物中のリン含有率の低下を招いたものと推察された。そのため、特に、カキやホタテ等の密度の低い貝殻を利用する際は、貝殻充填用ケースの上部も密閉し貝殻の流出を阻止することで、析出物中リン含有率が向上し、析出物の肥料としての有効利用に繋がるものと考えられる。

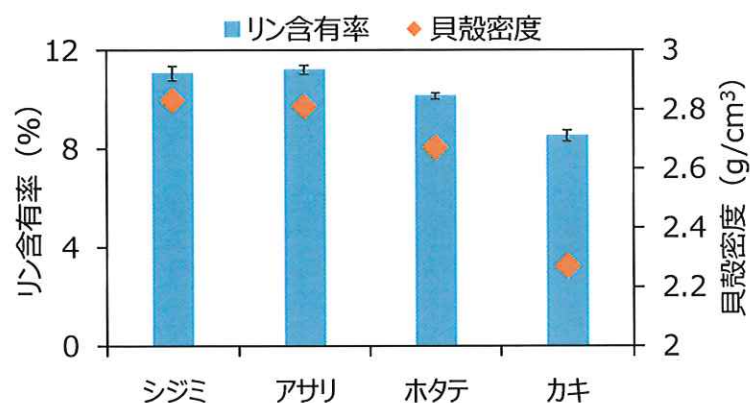


図 6 実験 3 における析出物中リン含有率および貝殻密度 (n = 3、プロット：平均値、エラーバー：標準偏差)

4. まとめ

本研究では、不活性電極を用いた電解晶析法による下水からのリン回収に着目し、まず、リン析出効率の向上を可能とする貝殻充填型電解晶析装置を構築した。その上で、常圧浮上汚泥濃縮工程で発生する濃縮分離液を対象として、貝殻充填型電解晶析法によりリンの析出が促進されることを実証した。また、通電電流値を制御することで、単位リン析出に要する消費電力の削減が可能であることを示した。さらに、得られた析出物の緩効性のリン肥料としての利用が考えられた。最後に、日本での購入量が多いカキ、ホタテ、アサリおよびシジミそれぞれの貝殻について、貝殻充填型電解晶析法でのリン析出を促進する効果を有することを提案した。

謝辞

試料採取において、鳥取市内 A 下水処理場の関係者の方々にご協力を賜りました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：下水道におけるリン資源化の手引き、2010
- 2) Lei et al., *Water Research* 199, 117199, 2021
- 3) Takabe et al., *Water Science & Technology* 86(10), 2749–2763, 2022
- 4) 農林水産省：ポケット農林水産統計—令和 3 年度版—、2021
- 5) Lei et al., *Environmental Science & Technology* 51, 11156–11164, 2017
- 6) Takabe et al., *Science of the Total Environment* 706, 136090, 2020
- 7) Dai et al., *Water* 10, 1619, 2018

研究業績

受賞：3件

1. 受賞名：第60回環境工学研究フォーラム 環境技術・プロジェクト賞
授与団体：公益社団法人土木学会 環境工学委員会
受賞日：2023年12月1日
2. 受賞名：令和6年度土木学会中国支部研究発表会 若手優秀発表賞
授与団体：公益社団法人土木学会 中国支部
受賞日：2024年6月8日
3. 受賞名：京都大学環境衛生工学研究会第46回シンポジウム 優秀ポスター賞
授与団体：京都大学環境衛生工学研究会
受賞日：2024年7月27日

査読付論文：1件

1. 著者名：Yugo Takabe, Kotaro Ida
論文名：Simultaneous phosphorus precipitation and sludge thickening by electrolysis with an anode covered by bivalve shells
掲載ジャーナル： *Water Research* (IF: 11.4), Vol.247, Article 120789, 2023

執筆依頼原稿：1件

1. 著者名：高部 祐剛
論文名：下水処理場でのリン結晶化・回収技術開発
掲載雑誌：化学装置、Vol.8、pp.22~28、2024

執筆講演：1件

1. 講演会：第58回水環境懇話会
講演題目：リン回収と汚泥処理の同時達成を目的としたハイブリッド型電解晶析法の開発
講演日：2024年6月12日

学会発表：5件

1. 学会名：第60回環境工学研究フォーラム（2023年11月29日~12月1日）
発表題目：下水におけるリン析出効率の飛躍的促進を可能とする貝殻充填型電解晶析法の開発
2. 学会名：令和6年度土木学会中国支部研究発表会（2024年6月8日）
発表題目：様々な種の二枚貝貝殻を充填した電解晶析法における下水汚泥分離液で

のリン析出

3. 学会名：WET2024 (2024年7月20~21日)
発表題目：Utilization of various bivalve shells for enhanced electrochemical precipitation of phosphorus
4. 学会名：WET2024 (2024年7月20~21日)
発表題目：Development of a hybrid electrolysis system for sludge treatment and phosphorus recovery in wastewater treatment plants
5. 学会名：京都大学環境衛生工学研究会第46回シンポジウム (2024年7月26~27日)
発表題目：下水からのリン回収を目的とした貝殻充填型電解晶析法におけるカルシウム供給材の拡張性