



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ホタテ貝殻を利用した晶析法によるメタン発酵消化液からのリン回収プロセスの開発
Author(s)	中嶋, 昂; 清水, 直人; 岩淵, 和則
Citation	農業食料工学会北海道支部会報, 55, 47-51
Issue Date	2015-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68492
Type	journal article
File Information	55P47-51.pdf



ホタテ貝殻を利用した晶析法によるメタン 発酵消化液からのリン回収プロセスの開発

中嶋 昂^{*1}・清水 直人^{*2}・岩渕 和則^{*3}

要 旨

本研究では、130ppm 程度のリン酸を含むメタン発酵消化液にホタテ貝殻粉末を投入し、適切な pH に調節することで表面にリン酸カルシウムの一形態である HAP (hydroxyapatite) を形成させ、その後脱水してホタテ粉末に晶析した HAP ごとリン回収を行うプロセス技術の開発を目指した。反応槽は流動層リアクタを用い、pH と原水リン濃度、処理水リン濃度を測定した。模擬汚泥としてリン濃度50mg/L に調製した溶液を用い3時間で12Lの原水を処理する実験を行ったところ、リン回収率は平均82.6%であった。しかしメタン発酵消化液からリン回収を行った実験では原水中の有機物が反応阻害を引き起こし、回収率は低下した。有機物による阻害を抑制するため消化液を3倍希釈して実験を行ったところ、リン回収率の向上が確認された。

[キーワード]：リン回収，メタン発酵消化液，ホタテ貝殻，晶析脱リン，HAP

Development of a Process for Recovering Phosphorus from Methane Fermentation Digested Liquid by Crystallization Method Using a Scallop Shell Powder

Subaru NAKAJIMA^{*1}, Naoto SHIMIZU^{*2}, Kazunori IWABUCHI^{*3}

Abstract

In this study, we aimed to develop a process for recovering phosphorus from methane fermentation digested liquid by crystallization on the surface of scallop shell. Scallop shell powder was put into methane fermentation digested liquid at appropriate pH, and HAP (hydroxyapatite) was crystallized on the surface of the shell. HAP on the shell powder was dehydrated to recover phosphorus. Fabricated system used a fluidized bed reactor for crystallization method. Measurement parameters were influent phosphate concentration, effluent phosphate concentration, and pH. We performed a model experiment using a fluidized bed reactor. It took 3 hours to treat all raw water which was 12 L of phosphorus solution prepared 50 mg-PO₄/L. As the result of this experiment, we achieved 82.6% of phosphorus recovering efficiency. But when we tried to recover phosphorus from methane fermentation digested liquid, the organic matter blocked HAP crystallization. So the recovering efficiency was less than that of model experiment. The phosphorus recovering efficiency improved in condition that methane fermentation digested liquid was diluted three times and reduced concentration of the organic matter.

[Keywords]：Phosphorus recovering, Methane fermentation digested liquid, Scallop shell, Crystallization method, HAP

-
- * 1 北海道大学大学院農学院（〒060-8589 札幌市北区北9条西9丁目，011-706-4172, subaru@bpe.agr.hokudai.ac.jp）Graduate School of Agriculture, Hokkaido University, Kita 9, Nishi 9, kitaku, Sapporo, Hokkaido 060-8589, Japan,
* 2 北海道大学大学院農学研究院（〒060-8589 札幌市北区北9条西9丁目，011-706-3848, shimizu@bpe.agr.hokudai.ac.jp）Graduate School of Agriculture, Hokkaido University, Kita 9, Nishi 9, kitaku, Sapporo, Hokkaido 060-8589, Japan, shimizu@bpe.agr.hokudai.ac.jp
* 3 北海道大学北方生物圏フィールド科学センター（〒060-0811札幌市北区北11条西10丁目，011-706-4171, iwabuchi@bpe.agr.hokudai.ac.jp）Field Science Center for Northern Biosphere, Hokkaido University, Kita 11, Nishi 10, kitaku, Sapporo, Hokkaido 060-8589, Japan,

I 緒 言

肥料の3要素は窒素、リン、カリウムであるが、我が国ではこのうちリンの供給源であるリン鉱石を全て輸入に頼っている。リン鉱石の国際価格はここ数年上昇傾向にあり、代替資源が求められている。リンは身の回りのあらゆるバイオマスに含まれているため、下水処理場や家畜糞尿などの廃棄物系バイオマス中のリンを肥料などに有効利用することができれば、リンの輸入量を大きく減らすことができると考えられている。そこで本研究では、晶析脱リン法（HAP法）によるメタン発酵消化液からのリン回収技術に着目することとした。

晶析脱リン法は下水二次処理水に残存するリンをさらに減少させる方法として1980年代に開発が進められたが、普及には至っていない。その大きな原因のひとつが種晶表面における炭酸イオンとリン酸イオンの競合である。この現象は、種晶表面に炭酸アパタイトが形成されリンの不溶化を妨害するものであり、リン回収率低下の原因となる。そのため平泉ら¹⁾ (1983年)などの既存研究にもある通り、一般的に晶析脱リン法には一部に脱炭酸の工程が組み込まれているが、脱炭酸には多量の薬品が必要であり、コストが大きな問題となる。この問題に対して、Donnert DとSalecker M²⁾ (1999)によって、炭酸カルシウム的一种であるカルサイトを種晶として用いることで炭酸イオンの阻害を抑制し、脱炭酸工程を排除できることが示唆されている。本研究では、北海道で大量に排出されているホタテ貝殻の主成分がカルサイトであることに着目し、種晶にホタテ貝殻粉末を用いて晶析脱リン法を行い、脱炭酸を行わずにメタン発酵消化液からリン回収を行った。

II 晶析脱リン法の原理

図1に晶析脱リン法の概略図を示す。晶析脱リン法は、結晶核の役割を果たす種晶を予めリン酸を含有する原水中に投入し、カルシウムイオンを添加することで原水を過飽和状態に調節し、種晶表面にHAP（Hydroxyapatite; $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$)を晶析させ、種晶ごと回収して原水中のリンを回収する方法である。単にカルシウムイオンを添加してHAPの結晶を発生させるよりも粒子径の大きい回収物が得られるため、固液分離が容易になる。

図2は晶析脱リン法の原理を表す。HAPの溶解度積は、 OH^- 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{2-} 濃度の積によって表され、それぞれの濃度によって安定域、準安定域、不安定域に分類される。これらの濃度が低い安定域では、HAPは析出しない。また濃度が高すぎると不安定域となり、新規核発生が生じて固液分離の難しい微細結晶が析出する。晶析脱リン法では、これらの中間の領域である準安定域に調整する必要がある。準安定域では新規核発生はないが、原水中に結晶核の役割を果たす種晶（主に骨炭やリン鉱

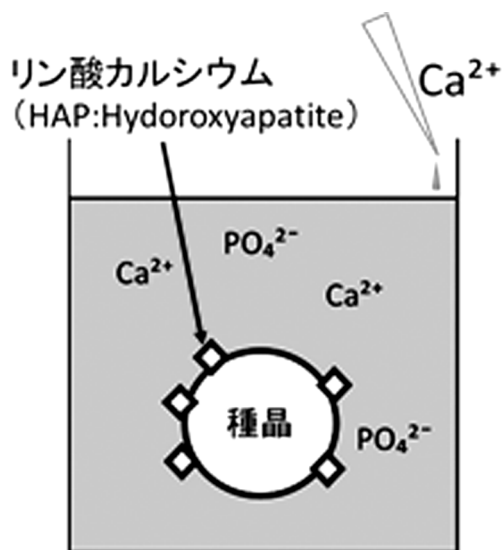


図1 晶析脱リン法概略図

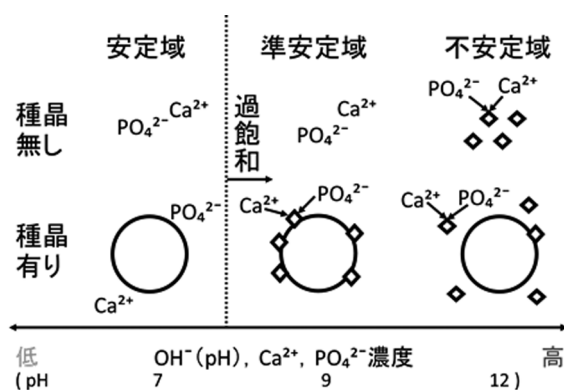


図2 晶析脱リン法原理

石など)が存在すると、その表面にHAPが析出する¹⁾。

III 実験方法

1. 流動層リアクタを用いた連続的リン回収試験

(1) 実験装置

自作した流動層リアクタを用い、脱炭酸を行わずに連続的なリン回収試験を行った。図3に実験装置図を示す。本実験では反応槽に流動層リアクタを用いた。流動層リアクタとは流動層を形成する反応槽のことであり、リアクタ下部よりローラーポンプにより原水を注入し、リアクタ内に上向き水流を発生させる。この上向流によって予め投入したホタテ貝殻粉末を懸濁浮遊させ、通常の固定層よりも固液接触面を広くすることができ、また、有機物などによるカラムの詰まりを防止することができる。上昇した原水はリアクタ上部より中間沈殿槽へ流れ込む。ここでは流出したホタテ貝殻粉末が沈殿し、循環ポンプによってリアクタ内へ戻される。処理水は中間沈殿槽上部より流れ出る。

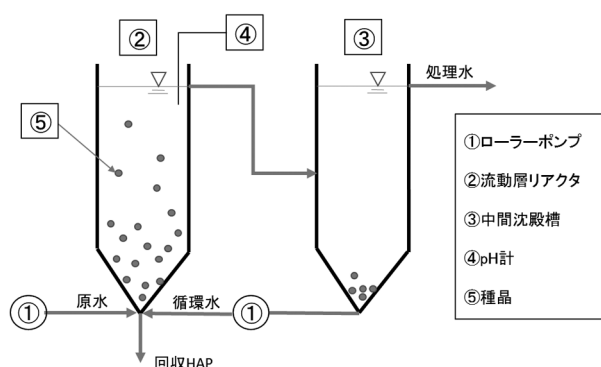


図3 流動層リアクタ装置図

$$\Delta P = \frac{p_i - p_s}{p_i} \times 100$$

ΔP ：リン回収率%

p_i ：初期リン濃度 ppm

p_s ：処理後リン濃度 ppm

式1 リン回収率

(2) 実験材料

ホタテ貝殻粉末が種晶として作用するかを確かめるため、原水には市水にリン酸2水素ナトリウムを溶解させてリン濃度を50mg/Lに調整した模擬汚泥を用いた。種晶には平均粒径20 μ mのホタテ貝殻粉末30gを用いた。

(3) 測定項目

処理水は1時間ごとにサンプリングし、計3時間処理を行った。pHは東亜ディーケーケー製HM-20P型ポータブルpHメーターをリアクタ上部に設置し、1時間毎に測定を行った。またリン酸濃度はICP発光分析装置により測定し、以下の式1によりリン回収率を算出した。

また処理後炉乾し、軽く粉碎したホタテ貝殻粉末を日本電子JSM-5310LV (LV-SEM) 走査型電子顕微鏡により観察した。

2. メタン発酵消化液からのリン回収予備試験

(1) 実験材料

実際にメタン発酵消化液からリン回収を行うため、予備実験としてメタン発酵消化液とホタテ貝殻粉末をビーカー内で攪拌し、実験前と実験後のリン酸濃度の変化を調べた。2013年別海研修農場産メタン発酵消化液(PO₄-P濃度150mg/L程度)40mlを原水とし、種晶には前述したホタテ貝殻粉末を1g用いた。また、石灰水を作成し、カルシウム添加とpH調製に用いた。

(2) 測定項目

ビーカー内攪拌実験の条件を表1に示す。マグネティックスターラーによる1時間の攪拌の前後で、消化液中のリン酸濃度の変化をモリブデン青法により測定した。リン酸イオンは酸性溶液中でモリブデン酸と反応して、黄色のモリブデン酸錯体を生成する。これをアスコ

表1 実験条件

	ホタテ貝殻粉末	石灰水	希釈
条件1	1 g	無	無
条件2	1 g	2 ml	無
条件3	1 g	2 ml	3 倍

ルビン酸で還元すると濃い青色を呈する。この際、アンチモンが共存すると青色がより強くなる。この青色の強度はリン酸イオン濃度に比例するので吸光光度法により定量できる³⁾。

IV 結果と考察

1. 流動層リアクタを用いた連続的リン回収試験

3時間の連続稼働の結果を図4に示す。ホタテ貝殻粉末の投入によって運転開始後1時間までにpHは上昇した。また、処理工程の平均としては82.6%のリン回収率となった。この実験では原水に石灰水は添加していない。すなわち、ホタテ貝殻粉末から溶け出したカルシウムによるHAPの形成と、貝殻粉末へのリン酸イオンの吸着の結果としてリン溶液中のリンの80%以上を不溶化することができたと考えられる。一般に炭酸カルシウムは難溶性塩(溶解度1.5g/dm³)であり、大気と平衡にある水にはあまり溶けないが、酸性領域では溶解度が大幅に上がる⁸⁾ことが知られている。今回の実験ではリン源としてリン酸2水素ナトリウムを用いたことから(リン酸2水素ナトリウムは水に溶けると酸性を呈する)、運転開始時のリアクタ内原水pHが6.2であったことでホタテ貝殻粉末から炭酸カルシウムが溶出し、HAP生成が進んだものと考えられる。また、固定層ではカラムからの種晶の流出を防ぐために種晶粒子径を4mm程度で行うのが一般的だが、流動層リアクタを用いることにより種晶であるホタテ貝殻粉末の平均粒子径を20 μ mと小さいものを使用することができ、リン回収率の向上に寄与する結果となった。

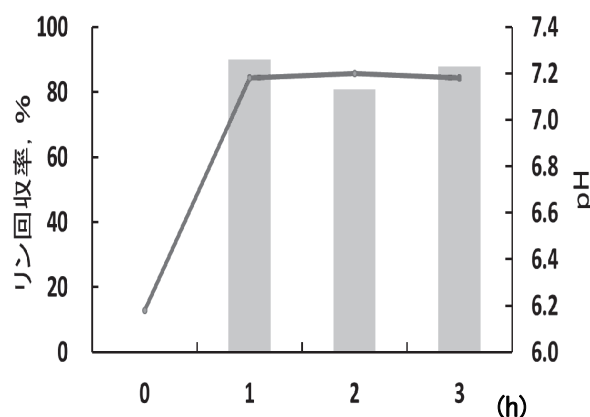


図4 リン回収率とpHの経時変化

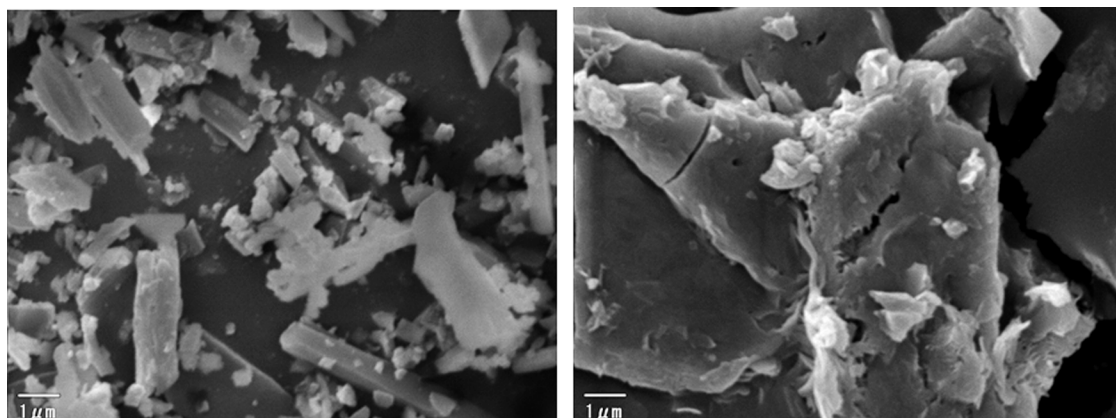


図5 実験前（左）と実験後（右）のホタテ貝殻粉末

これらの結果から、ホタテ貝殻粉末をカルサイトとして添加することにより、脱炭酸を行わずに50ppm程度のリン酸溶液から80%を越える高いリン回収率を得られることが明らかになった。

図5に実験前後のホタテ貝殻粉末のSEM画像を示した。これらを比較すると、実験前のホタテ貝殻粉末よりも、実験後のものは大幅に粒径が増大している。また実験後のものは全体的に表面が滑らかな印象を受ける。これは貝殻表面にHAPが結晶化する際に、粗い面から結晶化が進み、次第に表面が滑らかになっていったものと思われる。また島村⁴⁾の結果と比較して実験時間に対して粒径増大速度がやや速すぎると思われるが、恐らくHAP晶析時、もしくは炉乾時にホタテ貝殻粉末粒子同士が接着されているものと考えられる。

2. メタン発酵消化液からのリン回収予備試験

図6にそれぞれの条件でのリン回収率を示す。石灰水を添加していない条件1でもリン酸を不溶化できていることから、低効率ではあるがメタン発酵消化液においてもホタテ貝殻種晶の投入によってカルシウム添加無しでリン回収を行えることが明らかになった。メタン発酵消化液を希釈せずに行った条件1、条件2については、ホタテ貝殻粉末が凝集沈殿する様子が見られた。これは原水の高い粘度によって攪拌がうまく行われず、ホタテ貝殻粉末の表面積が小さくなったことで回収率が低下する原因となったと考えられる。石灰水を添加した条件2と条件3では、希釈の有無によって回収率に大きな差が生じた。有機物の多い液中では、金属イオンと有機物は錯体を形成する。希釈せずに行った条件2では、添加したカルシウムと原水中の有機物が錯体を形成して溶存カルシウム濃度が減少し、回収効率が違いがでたと考えられる。

これらの結果から、メタン発酵消化液からホタテ貝殻種晶でリン回収を行う場合、有機物濃度が高いとカルシウム添加の効果が低減され、また粘度が高いと種晶が凝集沈殿して表面積が低下するため、濾過または希釈によ

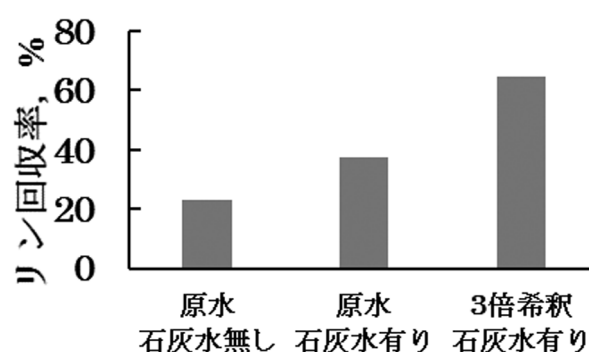


図6 リン回収率

り有機物濃度及び粘度を下げる必要があることが明らかになった。以上の予備試験により、メタン発酵消化液のように有機物濃度及び粘度の高い流体を原水とする場合には、流動層リアクタに通す前に濾過や希釈による前処理を施す必要があると考えられる。

V 摘 要

本研究は、ホタテ貝殻を用いた晶析法によるメタン発酵消化液からのリン回収を目的に、ビーカー内でのメタン発酵消化液からのリン回収実験と、作成した流動層リアクタ内でのリン溶液からのリン回収実験を行い、以下の結論を得た。

- 1) リン酸溶液にホタテ貝殻粉末を投入すると、貝殻自身から溶出したカルシウムにより粉末表面にHAPが析出し、脱炭酸を行わずに50ppmの溶液から82%程度のリンを回収できることが明らかになった。
- 2) メタン発酵消化液にホタテ貝殻粉末と石灰水を投入し晶析法を行う際、有機物による障害をなくすために、事前に原水中の有機物濃度と粘度を低減させて、晶析脱リン工程の条件を整える必要がある。

引用文献

- (1) 平沢泉, 田中俊博, 岩井信幸, 1983, 接触脱リン法による排水中のリン除去に関する研究, 水質汚濁研

究, 第6巻第4号, 229-235

- (2) Donnert, D. and Salecker, M., 1999, Elimination of Phosphorus from Waste Water by Crystallization, *Environmental Technology*, Vol.20, 735-742
- (3) 環境分析化学実験 (リン酸), http://www.shse.u-hyogo.ac.jp/kumagai/eac/4_9.htm, (2014/12/02)
- (4) 島村和彰, 2007, 難溶解性リン酸塩の晶析現象を利用した下水からのリン回収プロセスの開発, 早稲田大学大学院理工学研究科博士論文 (未公刊)
- (5) 掛川一幸, 熊田伸弘, 伊熊泰郎, 山村 博, 田中 功, 2009, 基礎から理解する科学2. 結晶科学, みみずく舎
- (6) 加藤文隆, 大下和徹, 高岡昌輝, 武田信生, 松本忠生, 檜物良一, 2006, 下水処理システムからの各種リン回収技術の仮想的適用および評価, 土木学会論文集 G, Vol. 62, 27-40
- (7) 黒田章夫, 滝口 昇, 加藤純一, 大竹久夫, 2005, リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol. 4, 87-94
- (8) 本浄高治編著, 2002, 基礎分析化学, 化学同人, 京都