

# 尿または下水添加による リンおよび金属の同時除去とその回収技術

---

龍谷大学 先端理工学部 環境生態工学課程  
准教授 越川博元

2022年3月1日(火) 14:00~14:25  
JST新技術説明会

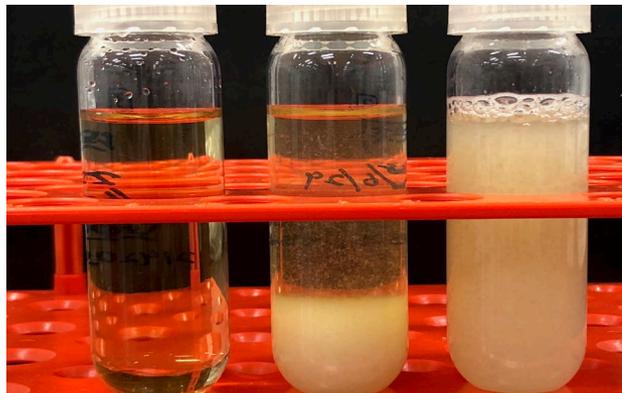
# 本技術の概要

3価の(重)金属イオンを含む水溶液



下水または尿を添加・混合

不溶性の沈殿 = 「3価の金属イオン」「リン酸」を、同時回収。  
3価の金属イオンのみを選択的に。



尿

沈殿の形成

回収率(尿)

90%

収支

90%

# 本技術の概要

重金属廃液と尿・下水を**混合するだけで...**  
「リン酸」と「重金属」が**同時に回収**できる。

## 1. 尿の場合

リン酸 1 分子に対して、1 分子程度の重金属イオンを沈殿・回収ができる。リン酸濃度は下水より高く、有利。

## 2. 下水の場合

リン酸 1 分子に対して、**5~10分子**程度の重金属イオンを沈殿・回収ができる。→尿の場合より、**効率が高い**。

## 3. 3価の重金属イオンを**選択的に**沈殿・回収できる。

→1・2・3価の金属イオンが混在しても、分別可能。

## 4. 金属イオン水溶液が**酸性でも**、沈殿を形成し回収可能。

→**pHの調整不要**，回収後は弱酸性。

# リン：需要とその問題

## 1. 資源としてのリン

(1) 循環が困難な元素。

(2) 肥料＝食料の安定供給でも重要。

(3) 日本は、輸入に頼る。

水棲植物が必要な元素, 不足する元素

元素	水棲植物の 要求量 (%)	水からの栄養塩 供給量 (%)	要求量/供給量
酸素	80.5	89	1
水素	9.7	11	1
炭素	6.5	0.0012	5,000
チッ素	0.7	0.00002	30,000
カリウム	0.3	0.00023	1,300
リン	0.08	0.000001	80,000

水処理薬品とその注入装置(その6), 藤田賢二(1973)



大きく不足する元素＝チッ素, リン

⇔チッ素・リンが供給されれば,  
水棲植物は増えていく

## 2. 利用後のリン

(1) 富栄養化への問題。

(2) 下水中のリンは、輸入量の14%。

(3) 尿中には多くのリン酸が含まれている。

(4) 下水道は、「汚水と雨水の排除」が目的(下水道法)。  
合流式と分流式

重要な**戦略物資**を輸入し、その一方で捨てるのに困っている。

# 下水中のリン除去 (既存の方法)

## 1. 凝集沈殿法

凝集剤を添加

→含まれる $Al^{3+}$ や $Fe^{3+}$ が、リン酸イオンと  
不溶性の塩(沈殿)を作る → 沈殿除去する。

## 2. 晶析法(晶析脱リン)



リン酸イオンを含む水を適切な条件にする、  
→リン酸カルシウム(ヒドロキシアパタイト)を  
生成、晶析させる。

→リン酸アンモニウムマグネシウム(MAP)  
アルカリ性で、MAPが晶析する。

## 3. 生物学的リン除去法

嫌気性にする

→細菌がもつリン酸を、いったん放出させる。  
=リン濃度が上昇

好気性にする

→細菌が過剰にリン酸を取り込む  
=リン濃度は低下

リン酸を取り込んだ細菌を、除去する。

## 4. 水生生物による栄養塩除去

水生植物が繁茂する池(酸化池)に、  
下水処理水や廃水を流し込む。  
→水生生物にチッ素、リンを取り込ませる。

リンの除去が主眼、回収は考慮されず。

# 重金属とレアアース

重金属：一般に密度4~5g/cm<sup>3</sup>以上を重金属という。

化学大辞典，大木道則他 編 (株)東京化学同人(1989年10月)

	1	2	3												17	18		
1	H															He		
2	Li	Be													F	Ne		
3	Na	Mg													Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	アクチノイド	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

レアアース：17種類の元素(希土類)の総称  
主に3価の金属  
31鉱種あるレアメタルの一種

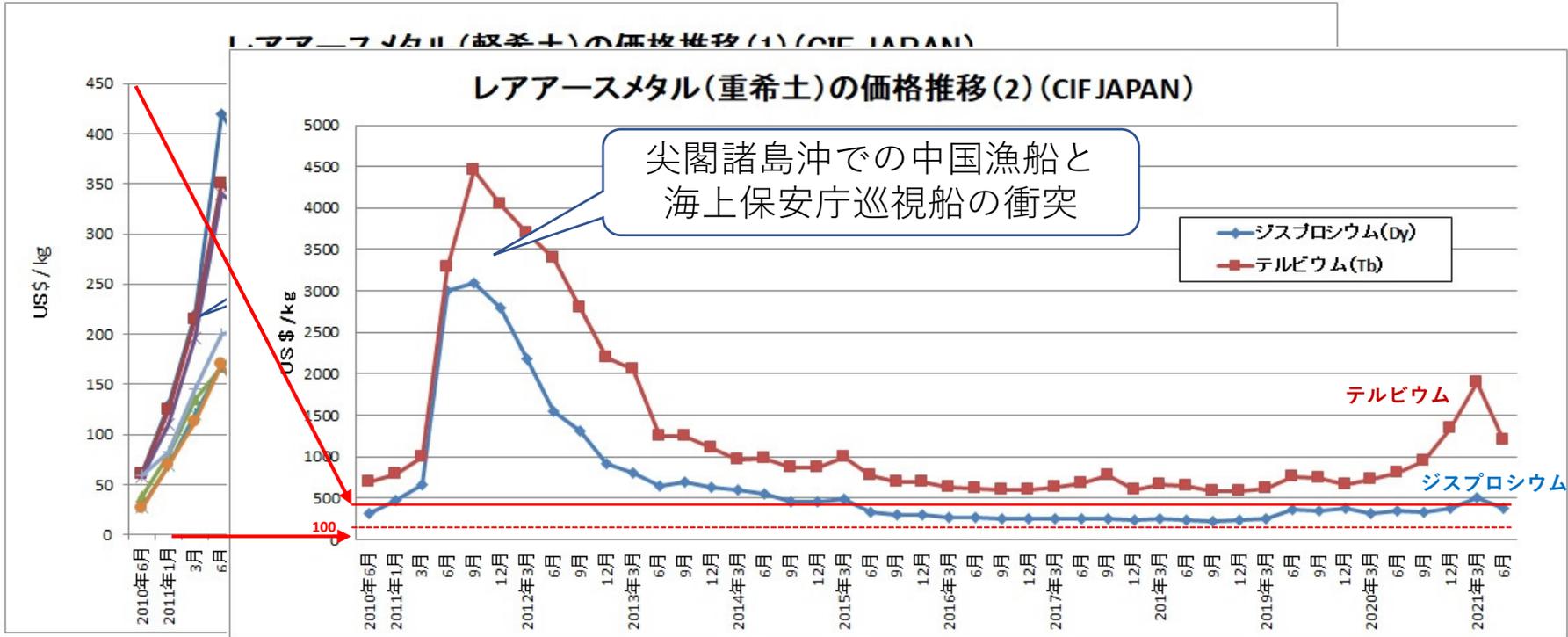
レアアースは我が国のハイテク産業を支える基本材料となっている。

イットリウム(Y) : 光学膜, ポリエチレン製造の際の触媒

ユウロピウム(Eu) : 白色ダイオードのための添加材料

ジスプロシウム(Dy) : ネオジム磁石の保持力を高める添加物, など

# レアアースの価格推移



磁石ナビ([https://www.neomag.jp/mag\\_navi/statistics/rare\\_earth\\_newprice2.html](https://www.neomag.jp/mag_navi/statistics/rare_earth_newprice2.html))

# 重金属を含んだ排水の処理（既存の方法）

## 1. 凝集沈殿法

### (1) アルカリ沈殿法

金属水溶液をアルカリ性に、アルカリと反応させる。  
→重金属を水酸化物として沈殿させる。

### (2) 共沈法

他の金属( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ )水中に同時に存在すると、  
→重金属が理論上のpHより1~2低い領域で沈殿する。

### (3) 硫化物法

## 2. イオン交換樹脂法

## 3. 膜分離法

重金属を含む廃水に硫化水素ナトリウム等を添加。  
→重金属が硫化金属として不溶化。

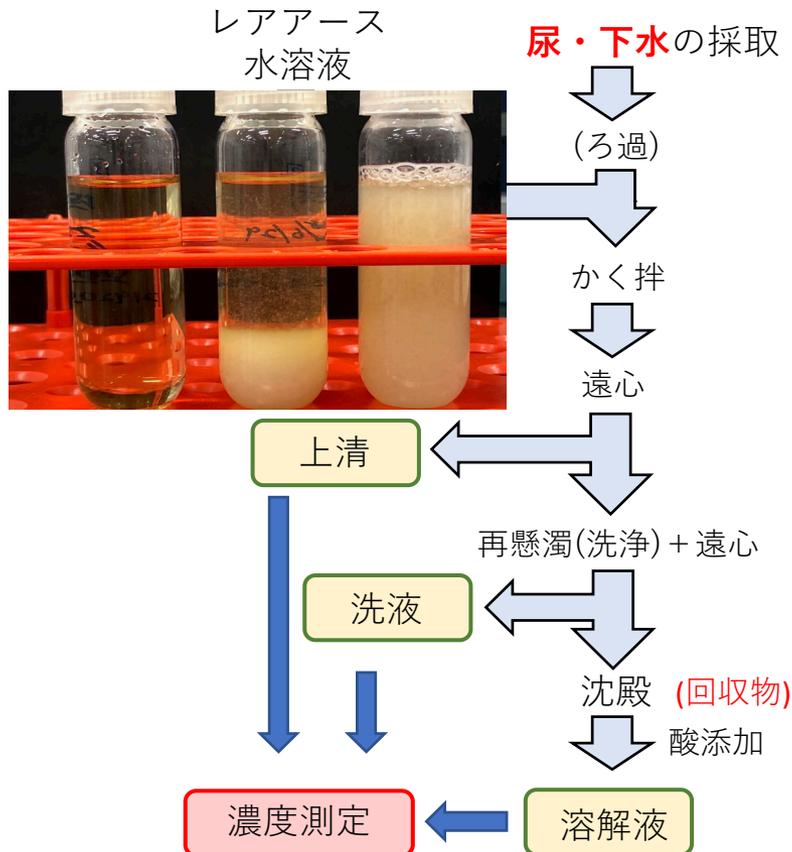
## 4. 酸化還元法

## 5. 電気分解法

処理後の後処理が必要（pH再調整など）。

# 実験の流れと分析, 評価

## 1. 実験の流れ



## 2. 試料

尿 : 排泄直後の新鮮尿

下水 : 流入生下水(沈砂池流出水=砂などを除去)

レアアース水溶液 : 塩化物を超純水に溶解

## 3. 分析

金属イオン : 高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析

リン酸イオン : 公定法(モリブデン青法, JIS K 0102)

## 4. 評価

収支 : 濃度 × 液量

= 画分に移行した金属イオン(リン酸)

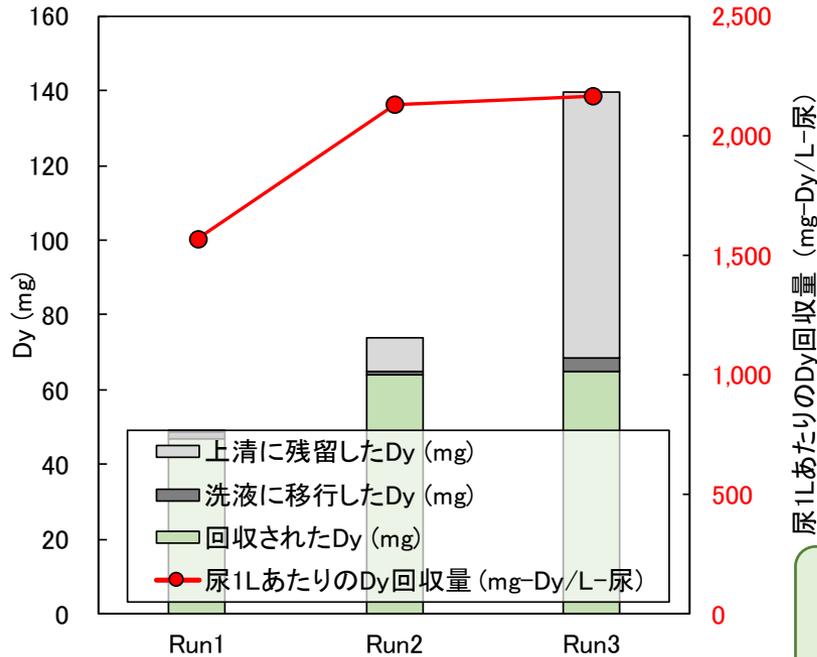
回収率 : 添加した金属イオン量に対する, 回収量



ICP発光分析装置

- (1) 多元素同時分析、逐次分析が可能
- (2) 検量線の直線範囲が広い
- (3) 干渉が少なく高マトリックス試料の分析が可能
- (4) 高感度である
- (5) 測定可能元素が多い
- (6) 安定性がよい

# ジスプロシウム (Dy) と尿



## 尿にジスプロシウムを添加した場合

	Run1	Run2	Run3
尿 (mL)	30	30	30
実験に用いたDy量 (mg)	57	82	112
回収されたDy (mg)	47	64	65
収支 (%)	85.3	89.8	125.0
回収率 (%)	82.3	77.9	58.2
尿1LあたりのDy回収量 (mg-Dy/L-尿)	1,570	2,130	2,160

特願2019-136948

- それぞれのRunは、日が異なる。
- 特願2019-136948

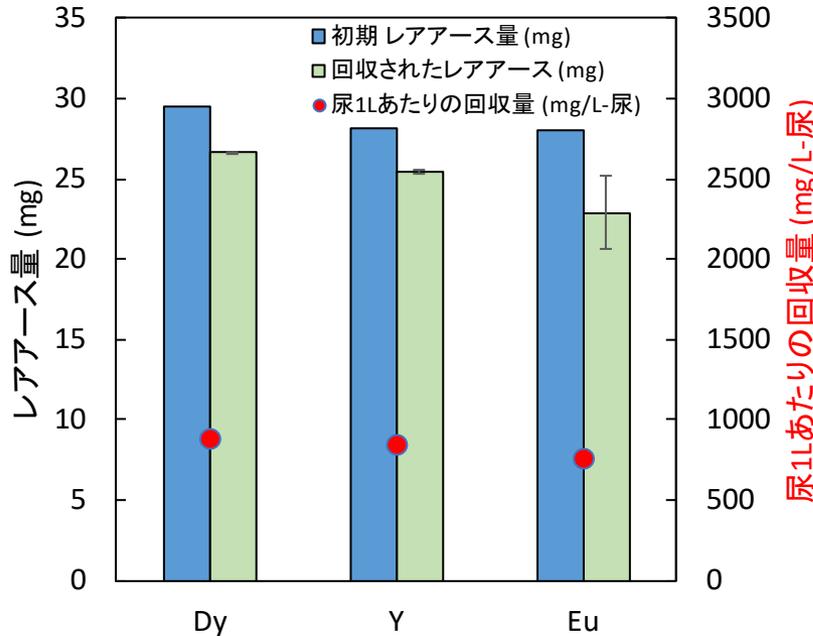
Dyを大過剰に添加すると...

- (見かけの)回収率は低下する。
- 単位尿量あたりのDy回収量は、概ね一定、**2,000**(mg-Dy/L-尿)程度。

→尿中の物質と、沈殿を形成している。

# イットリウム (Y) ・ ユウロピウム (Eu) と尿

## 尿にDy, Y, およびEuを添加した場合



尿にDy, Y, およびEuを添加した場合における回収量 (mg/L-尿)

特願2019-136948

	ジスプロシウム		イットリウム		ユウロピウム	
	平均	S.D	平均	S.D	平均	S.D
初期レアアース量 (mg)	29.5	-	28.1	-	28	-
収率 (%)	90.5	0.3	91.7	0.4	81.9	8.2
回収率 (%)	90.3	0.2	90.6	0.4	81.8	8.2
尿1Lあたりの回収量 (mg/L-尿)	<b>890</b>	0.002	<b>850</b>	0.004	<b>760</b>	0.08

\*S.D: 標準偏差 (n=3)

特願2019-136948

Y, Euの場合も, Dyの場合と同様に...

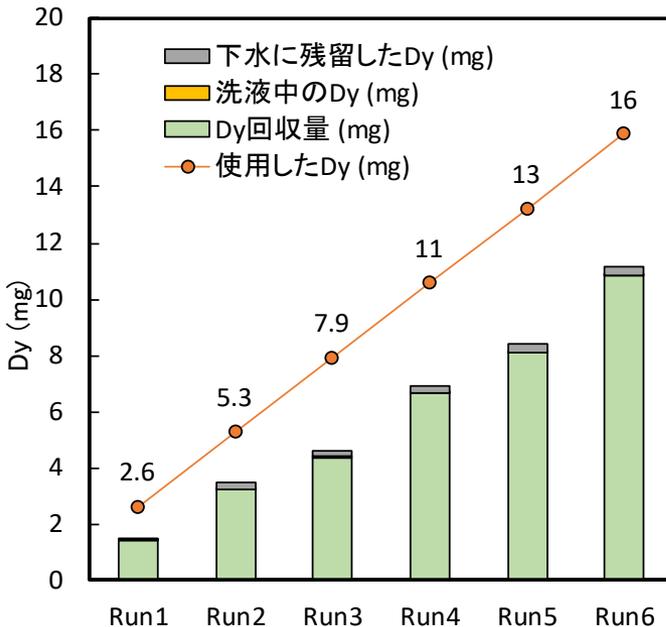
- (1) 高い回収率。
- (2) 尿1Lあたりの回収量は, 概ね一定

→尿中の物質と, 沈殿を形成している。

**3価の金属**について拡張できる可能性?

# ジスプロシウム (Dy) と下水

下水300mLにジスプロシウムを添加  
Dyについて、収支と回収率、および回収量



下水300mLにジスプロシウムを  
添加した場合の回収量 (Day 1)

特願2019-136948

	Day 1	Day 2	Day 3	平均	S.D
収支 (%)	63.3	59.8	65.0	62.7	2.2
回収率 (%)	60.3	56.1	53.8	56.8	2.7
Dy回収量(mg/L-下水)	37	38	32	<b>36</b>	3

特願2019-136948

下水の場合も、同様に...

(1)収支は60%程度であったが、**安定して回収**できた。

(2)下水1Lに対するDy回収量は、**36mg-Dy/L-下水**。  
尿の場合の**1/30~1/50** (1,000~2,000mg/L-尿)。

# レアアースの「相手」はリン酸イオン？

リン酸イオン1モルに対する，レアアースのモル比

	リン酸イオン(1mol)に対するモル比			
	尿	S.D (n=3)	下水	S.D (n=3)
ジスプロシウム	1.0	0.05	5.4	1.0
イットリウム	0.9	0.02	4.7	0.7
ユウロピウム	0.9	0.05	6.5	1.2

「リン酸イオン1分子に対して，レアアース1分子」

特願2019-136948



## 1. 尿の場合

いずれも，レアアースはリン酸イオンで沈殿形成。

## 2. 下水の場合

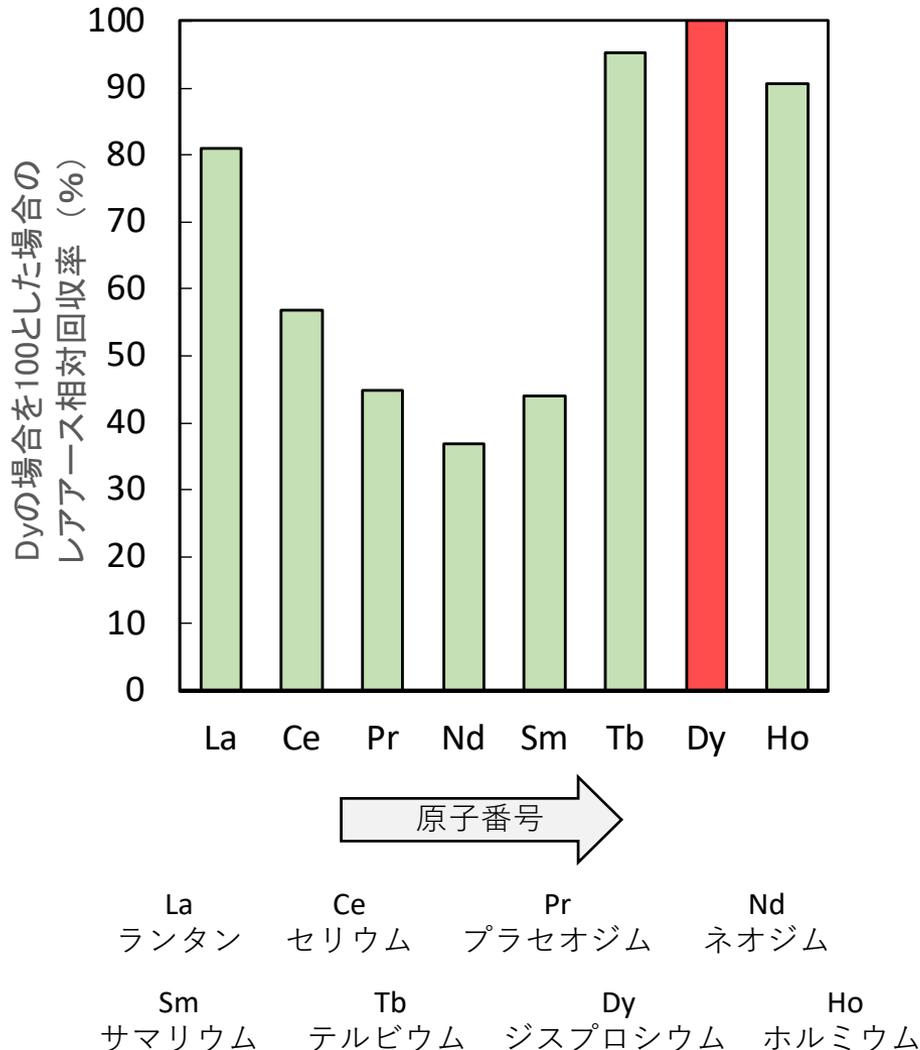
下水中のリン酸イオンと，それ以外の陰イオン沈殿形成？

リン酸除去 = 凝集沈殿(3価の金属イオンを投入)

→3価の金属イオンは水中の炭酸塩とも反応して水酸化物として，沈殿。

(第46回下水道新技術セミナー 基調講演，津野洋，H21)

# 他のレアアースにも適用できる？



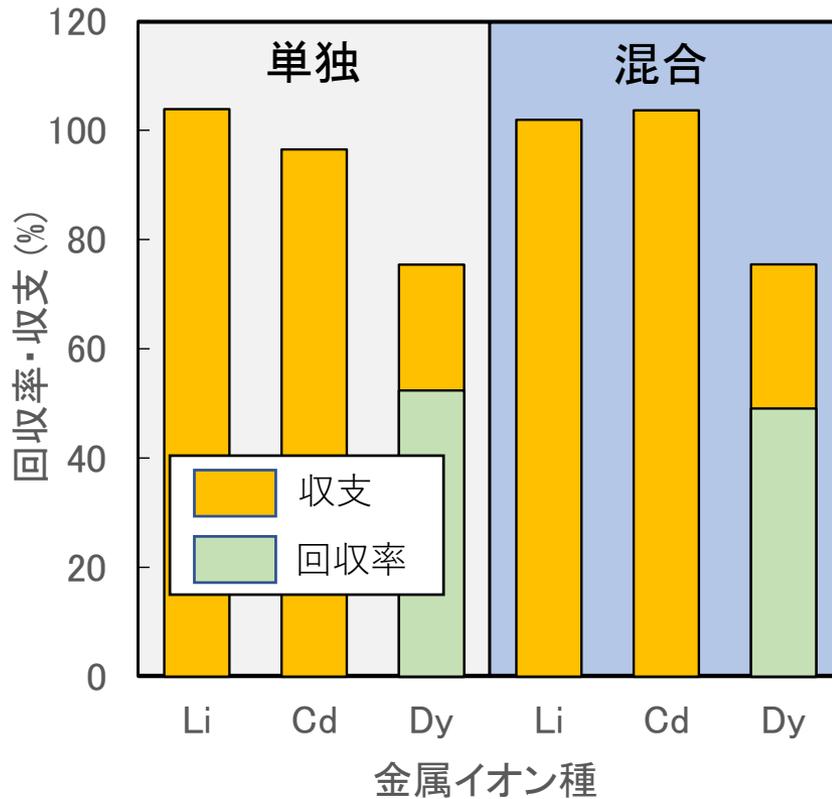
- (1) 同一の下水に対して
- (2) レアアース水溶液を大過剰に添加
- (3) それぞれの回収量を比較



1. Dy : 120 (mg/L-下水) に対して,
  - (1) ランタン (La) = 80%
  - テルビウム (Tb) = 95%
  - ホルミウム (Ho) = 90%
  - (2) セリウム (Ce) = 60%
  - プロセオジウム (Pr) = 45%
  - ネオジウム (Nd) = 40%
  - サマリウム (Sm) = 45%
2. **適用できる。**  
しかし、元素により異なる。

# 1価，2価の金属イオンと下水の場合

リチウム (Li)，カドミウム (Cd)，および Dy の回収率



- Li (1価)，Cd (2価) は，
  - 単独の場合，沈殿を形成せず。  
→回収できなかった。
  - 混合した場合であっても，  
→沈殿回収はできなかった。
- Dy (3価) は，  
混合条件下でも沈殿回収ができた。



3価の金属を，1・2価の金属から  
分離・回収することができる。

# 酸性の金属水溶液でも回収できる？



携帯電話等の廃棄



破碎



酸への溶解

金属を抽出し、  
プラスチックなどと分別。



金属を含有する廃液

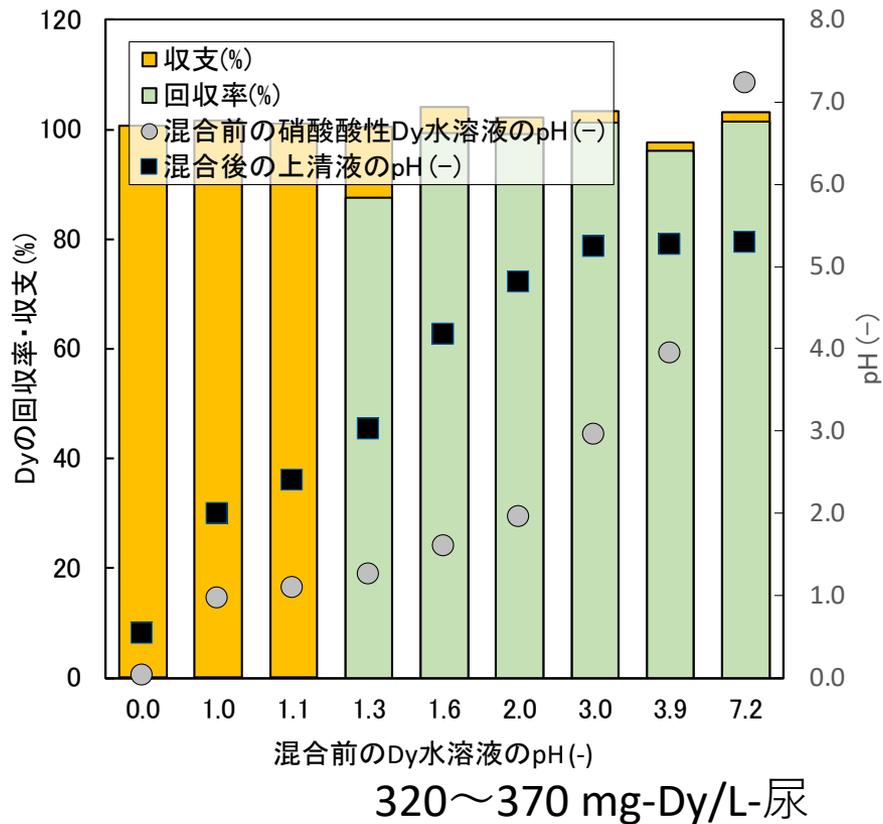


金属は「酸」に  
よく溶ける

(1) 酸性の金属水溶液でも  
回収ができるのか？

(2) 尿のpH緩衝能力を期待。

# 酸性の金属水溶液でも回収できる？（尿）



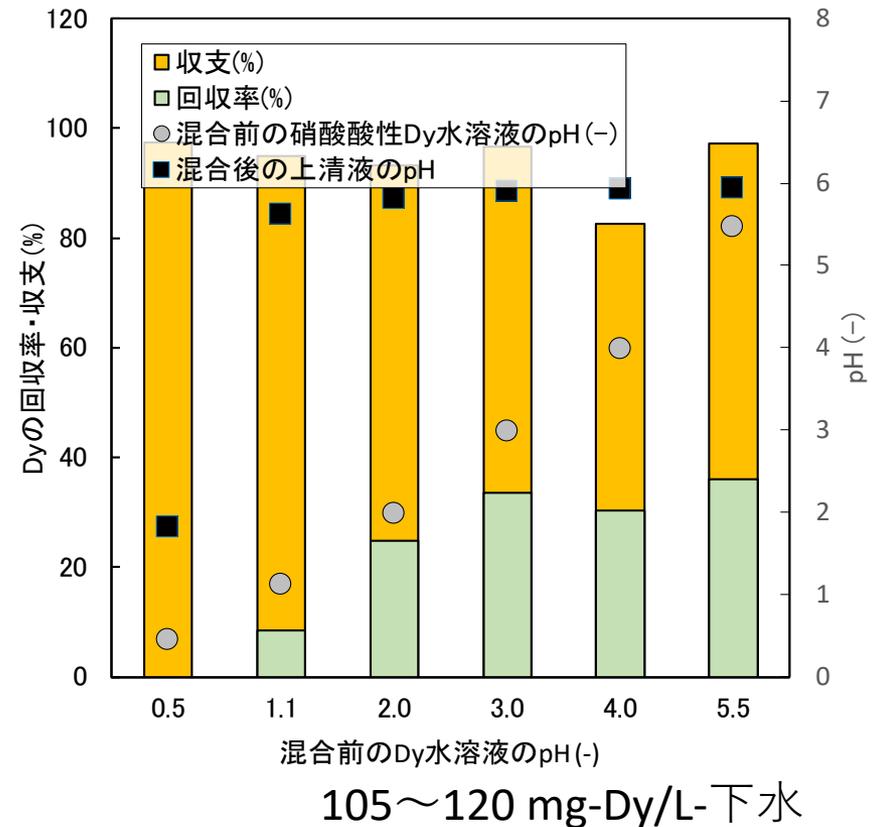
Dy水溶液:尿=1:1 に設定

- (1) Dy水溶液のpHが**1.3**であっても、Dyの回収ができた。
- (2) このとき、残液(上清液)のpHは**3.0**。
- (3) **尿のpH緩衝効果**  
→よりpHに対して余裕がある。  
→リン酸濃度も高い。  
→比較的大規模事業所での適用に。
- (4) 回収後の残液(上清液)のpHは弱酸性。  
= **その後の処理も比較的容易**。

# 酸性の金属水溶液でも回収できる？（下水）

Dy水溶液：下水＝1:60 に設定

- (1) Dy水溶液のpHが2程度であれば、Dyの回収は充分できた。
- (2) このとき、残液(上清液)のpHは5.8。
- (3) 下水のpH緩衝効果 (尿との比較)
  - 尿よりは低いと考えられる。
  - リン酸濃度も低いが、下水量は大量。
  - 小規模事業所からの回収・処理に。
- (4) 回収後の残液(上清液)のpHは弱酸性。  
＝その後の処理も比較的容易。

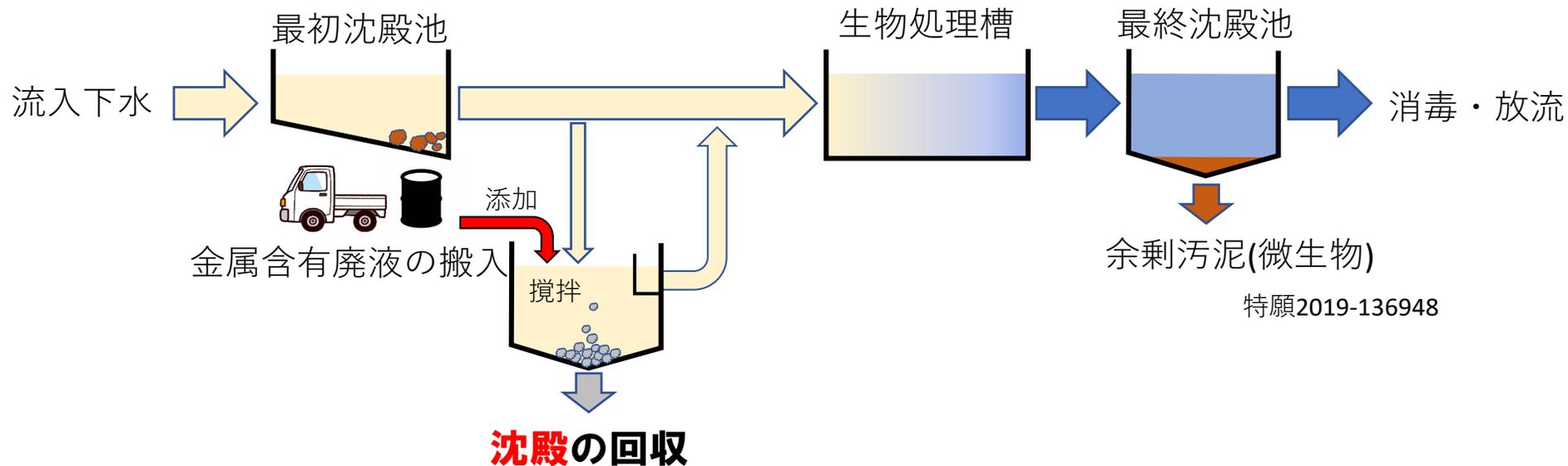


# 本技術のメリットとデメリット (課題)

メリット	デメリット (課題)
<p>尿の場合, リン酸 1 分子に対して, 1 分子程度の金属イオンを沈殿させることができる。リン酸濃度は下水より高い。</p>	<p>沈殿物(リン酸と金属イオン)から, 個別に回収する方法については, 未検討。</p>
<p>下水の場合, リン酸 1 分子に対して, 5~10分子程度の金属イオンを沈殿させることができる。→尿の場合より, 効率が良い。</p>	<p>尿, または下水の収集が困難。 (→下水処理場の有閑施設等の活用)</p>
<p>1・2・3価の金属イオンが混在しても, 3価の金属イオンを選択的に沈殿できる。</p>	<p>1・2価の金属イオンは沈殿しない。 下水由来の3価金属イオンも混入してしまう。</p>
<p>金属イオン水溶液が酸性でも, 沈殿形成 =pHの調整は不要で, 回収可能。</p>	<p>上澄み液に残存する1・2価の金属イオンの除去を検討する必要性。</p>

# 想定される用途(1)

下水の利用：下水処理場での回収・有閑施設の利用をイメージ



金属処理を組み込んだ下水処理の流れ

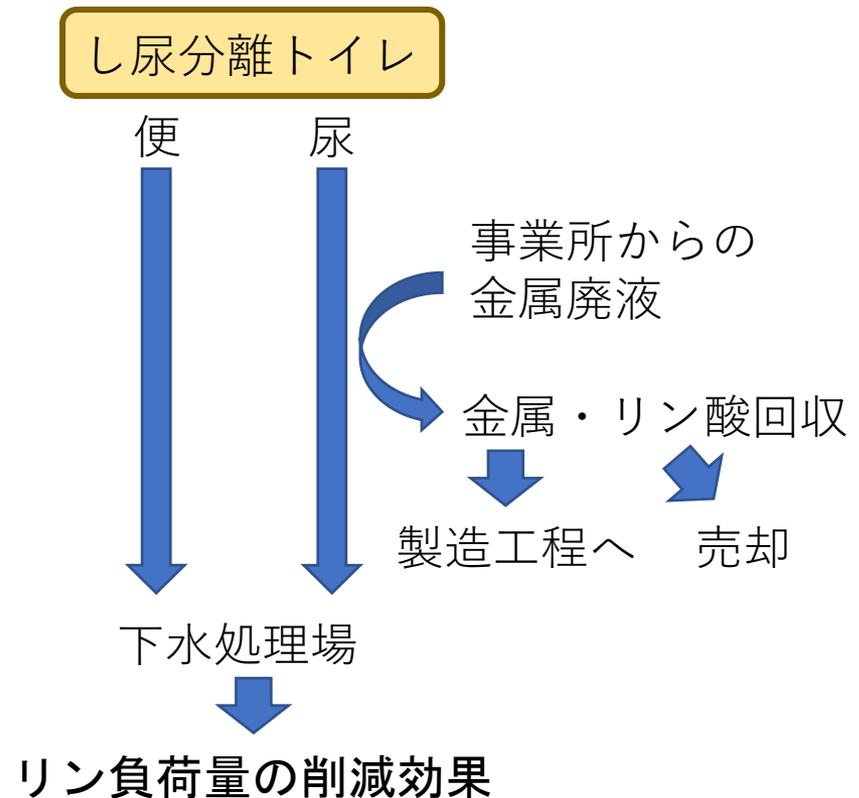
- (1)計画時は「人口増を見込んだ」余裕のある施設と用地
- (2)人口減による、処理量の減少 = 有閑施設・用地の発生
- (3)その有効活用をめざす。

## 想定される用途 (2)

し尿分離トイレとの併用：事業所での回収をイメージ



し尿分離トイレの例  
便と尿の分離回収を目的とした便器



# 企業への期待

1. 資源・有価物の回収・再利用に関心のある企業との共同研究  
沈殿形成池・沈殿形成槽の製作，小規模スケールでの実証実験
2. 金属廃液の処理に対する，ニーズの提示・提案  
沈殿回収された金属とリン酸の分離とそれぞれの回収
3. 尿・下水から回収した有価物の生理学的安全性  
生理活性物質の混入や，病原微生物の残留性

# 本技術に関する知的財産権

発明の名称：尿または下水添加によるリンおよび金属の  
同時除去または回収方法

出願番号：特願2019-136948

発明者：越川博元

出願人：学校法人龍谷大学

# お問い合わせ先

龍谷大学  
龍谷エクステンションセンター  
産学連携コーディネーター  
筒井長徳

TEL	077-544-7292
FAX	077-543-7771
E-mail	tsutsui@ad.ryukoku.ac.jp