

鉄系資材を活用した低濃度リンの回収・再利用

秋田県立大学 生物環境科学科

日高 伸

1. はじめに

生物に必要な元素を生元素といい、特にリンは細菌から人間まで全ての生物に必要な不可欠な元素である。これを生化学的同一性という。人が農業活動を開始して以来、多くの生元素は身近な場所で循環利用されてきた。しかし、リンの循環利用はほとんど行われておらず、使われる一方で消費の一途をたどってきた。20 世紀の後半、世界的にリン鉱石の枯渇が表面化し、図 1 に見られるように (David,A.Vaccari. 2009)、2007 年以降、世界のリン価格が急激に高騰し、肥料価格も同様に高騰した。わが国はリン資源の全量を輸入(リン鉱石の輸入：100 万 t/年)に依存し、その多くは化学工業や肥料製造に利用されている。この他にリン酸肥料、食料、家畜飼料として国内に大量に持ち込まれる。

一方、リンの大部分は生活系や工業系から下水を通じ、また畜舎排水として大量のリンが水域に排出される。農地からも土壌侵食(エロージョン)や水田代かき時に施用した肥料の一部が河川に排出される。リンはあらゆる生命活動に必須であるように、閉鎖系の水域では 0.02mgL^{-1} と低濃度でも条件が整うと藻類「アオコ」が発生(図 2)する。

以上のリン資源、循環をめぐる諸事情から、21 世紀は石油やレアメタル資源と同様に、リン資源の管理と保全、循環利用はあらゆる産業に、特に食料生産にとっては重要課題である。産業界ではすでにリンの回収技術を開発し、下水処理場では汚泥からリン(MAP)を回収する動きが広がっている(原田ら、2011)。各種排水を対象にした低濃度リンの回収技術も開発されてはいるが、コスト面から実用化に至っていない。まして河川や湖沼等の低濃度リンを回収し再利用する試みは少ない。

日常の暮らしから発生する様々な廃棄物を再資源物として有効に循環利用する社会を循環型社会という。現在、わが国は消費型社会から循環型社会への移行期にあり、その基盤が形成されつつある。本研究は浄水場の発生土(現状廃棄物、

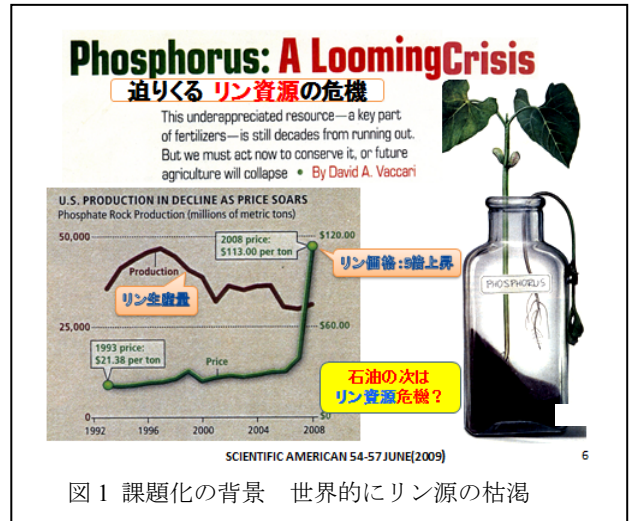


図 1 課題化の背景 世界的にリン源の枯渇



図 2 地域資源の循環利用とリン回収

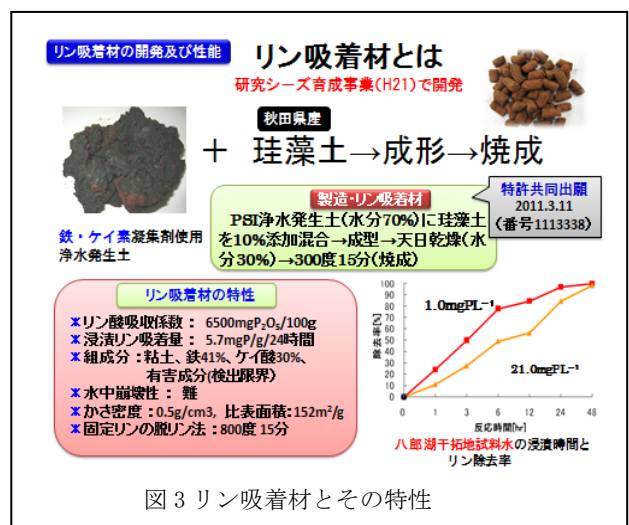


図 3 リン吸着材とその特性

全国の発出量：は約 35 万 t/年) を活用して、リン吸着材を開発し、八郎湖リン対策の一環として現地への適用、その循環利用の可能性を検証し、実用化を目指している。

2. 材料および方法

1) リン吸着材

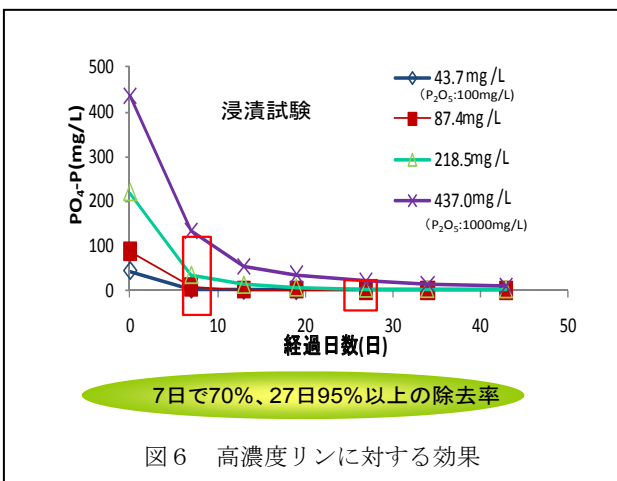
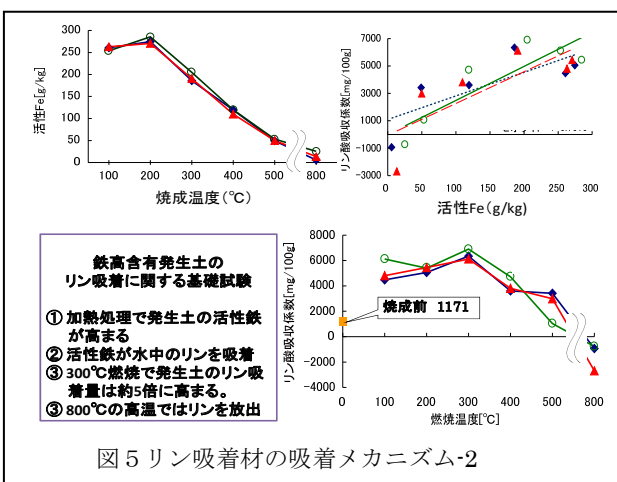
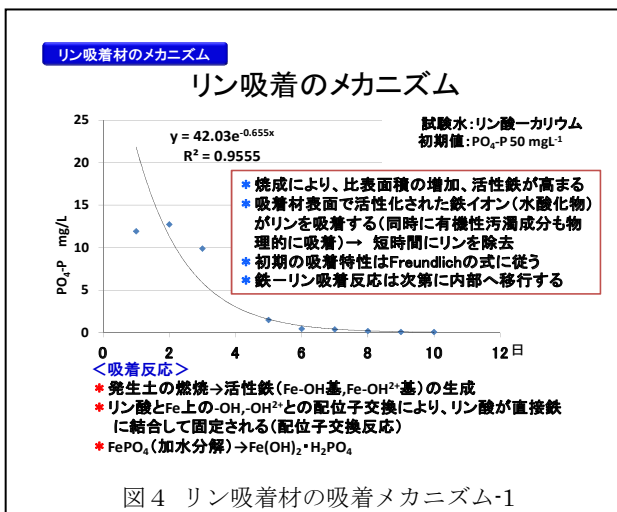
対象水域のリン除去には微生物によるリン摂取や水生植物を利用した生物学的処理法が知られている。この処理法はリンの除去能に溶存酸素濃度や植物のバイオマス量に左右され、また導入植物の回収や施設の維持管理が課題となる。中濃度から高濃度のリン除去には金属塩や石灰を用いた凝集・沈殿除去の物理化学的処理法が知られているが、沈殿物の回収、吸着リンの再資源化、有効利用までの工程が複雑である。吸着法には複合金属水酸化物の活性アルミナ系、コバルト系、ジルコニウム系等や酸化チタン、セリウム酸化物等の金属酸化物を主体とする吸着材(高松ら, 2006)、鹿沼土(中村ら, 2007)、火山灰土壌、カキ殻等を組み合わせた接触処理法及び火山灰土や汚泥の焼成物など多種多様なリン吸着材がある。多くのリン吸着材の使用工程は水中からリンを除去し、吸着材の表面に固定化したリンを物理的・化学的方法により脱着しリン資源として回収する。そのリン吸着材は再使用化の工程で再生処理を必須としている。

ここでは、研究協力機関(PSI 協会)が開発した重合ケイ酸と塩化第二鉄を原料とするポリシリカ鉄凝集剤(以下 PSI、長谷川, 1988)を使用している浄水発生土(滋賀県と埼玉県)から、リン吸着材を開発(特願 1113338)した(図 3)。そこで、リン吸着材の特性を明らかにし、八郎湖水域で低濃度リンへの効果を検証する。使用後の吸着材は高温処理後にリンを可溶化させてからリン吸着材そのものを農地に還元利用する。

2. 結果と考察

1) リン吸着のメカニズムと吸着能

土壌の粘土鉱物はケイ素(Si)とアルミニウムを骨格として、これに酸素(O)又は水素(H)が結合した基本構造(層状ケイ酸塩鉱物)をもつ。その表面には Al-OH や Al-OH^+ の水酸基が露出している。また、岩石の風化過程で鉄(Fe^{2+})は大気



中の酸素により酸化されて非晶質の酸化鉄鉱物を生成し、同様に Fe-OH 、 Fe-OH^{2+} など反応性の高い水酸基に富んでいる。リン酸(PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$)はこの Fe や Al と結合(配位子交換反応)する(図 4)。土壌 100g が吸着するリン(P_2O_5)をリン酸吸着係数といい、一般に火山灰土壌は 1,600mg 以上、最大 2,700mg 程度である。土壌を燃焼すると、リン酸吸着部位の水酸基イオンと反

応性に富んだヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) が生成 (活性鉄) しリン酸吸収係数が著しく増加 (柳田ら、1994) する (図 5)。PSI 使用浄水発生土は鉄の含有量が約 41% と高くこれを焼成するとリン酸吸収係数は 6,500mg に高まる (図 3)。八郎湖の現地試料水 ($\text{PO}_4\text{-P}$: 1.0mgL^{-1} , 21.0mgL^{-1}) で検証した結果、48 時間内ではほぼ全量を吸着した (図 3)。リン吸着材のリン吸着能、除去能は高濃度リン (試薬) 試料水でも顕著に認められるが、高濃度ほど浸漬時間を要した (図 6)。これは焼成により、孔隙・比表面積が増加することからリンの吸着は表面の吸着部位から次第に内部へと移行するものと思われる。

2) 現地実用化予備試験

以上をふまえて、八郎湖干拓地内の農業用排水路で実証試験を試みた。当初の試験は 5 槽に仕切られた小型試験水路 ($0.3 \times 0.2 \times 1\text{m}$: 容積 60 L) の 3 槽目にリン吸着材 6.3kg を充填した。幹線排水路・小排水路、農業排水路・南の池の 4 地点でリン ($\text{PO}_4\text{-P}$) 濃度 $0.04 \sim 1.04\text{mgL}^{-1}$ 、平均流速 4.8mLs^{-1} で行くと 36~62% の濃度低下がみられた。ちなみに小排水路のリン濃度 0.69mgL^{-1} を水槽内に 16 時間滞留させるとリンの除去率は 93% に高まった。一定時間水槽内に滞留させた結果は室内試験と同様であり、現地試験でもリン吸着材の効果が確認された (図 7)。そこで、リン吸着材の現地での実用化を目指して①水路浸漬 (浸漬法) ②リン吸着材充填水槽を用いたリン回収 (ろ材充填施設法) について以下の試験を行った。

3) リン吸着材の水路内浸漬による低濃度リンの回収

2009 年 9 月にリン吸着材 100g の入った $15\text{cm} \times 20\text{cm}$ の網袋 12 袋を 35cm 四方 \times 高さ 60cm の網籠 (三段仕切り棚) に置き、中央幹線排水路、小排水路、農業排水路の 5 地点を選び水面下に浸漬させた (図 8)。翌月以降 2010 年 10 月まで 1 ヶ月毎にリン吸着材を回収した。リン吸着材の表面に付着したヘドロを水道水で洗浄、乾燥後、重量を測定した。リン吸着材は粉碎後 800°C 、15 分間燃焼させ、可給態リン酸をトルオーグ法で抽出し、定法で $\text{PO}_4\text{-P}$ を測定、これをリン吸着量とした。リン吸着材の重量減量 (残存率) は 1 袋の実験終了時重量 / 開始時重量 $\times 100$ とした。リン吸着材に固定されたリン ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{PO}_4)_{1-x/3}$) の脱リン化は高温処理で可能である。反応性に富んだ OH 基が脱水反応で消失し、また非結晶質の鉱物に付随している OH 基が鉱物の結晶化に伴って消失し、固定リンが離脱しやすくなる。浸漬後の時間経過に伴うリン吸着量の変化は図 9 に示

リン吸着材の現地適用 小規模試験



低濃度リン ($0.04 \sim 1.04\text{mgL}^{-1}$) 流下中の条件では 36~62% の除去

低濃度リン (0.69mgL^{-1}) 滞留させた条件では 16 時間で 93% の除去

図 7 リン吸着材の現地での適用確認

リン吸着材の現地適用

リン吸着材の現地適用

(水路内設置法)



図 8 リン吸着材の現地適用 (水路浸漬法)

排水路浸漬試験のデータ

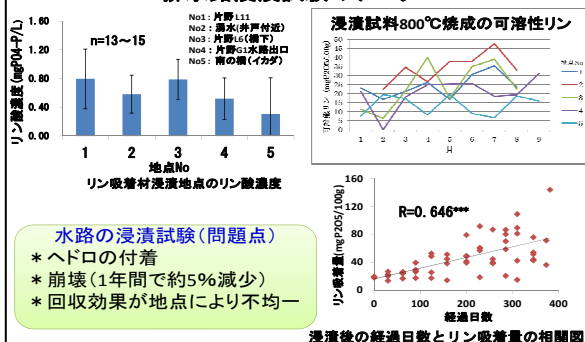


図 9 浸漬地点のリン濃度とリン回収 (1 年間)

すように地点により大きく異なった。これは水中のリン濃度、流速、吸着材へのヘドロの不着等が影響しており、特に流れの速い地点ではリン吸着材の崩壊がみられた。中央幹線排水路 No 5 地点のリン濃度は 0.31mgL^{-1} と低く、時間経過に伴うリン吸着量の増加は見られなかった。当地点は流れが緩慢で、微細な粘土が浮遊しているため、この粘土粒子がリン吸着部位を物理的に阻害したと思われる。他の 4 地点でも網籠、また網袋内にヘドロの不着はみられたが、No 5 地点に比べ軽微であった。

以上のように、リン吸着材を水路の環境が異なる5地点に1年間浸漬したところ、リン吸着材固形物の崩壊は0.5～2%程度であり、水中での崩壊はほとんど問題にならない。時間の経過とリン吸着材へのリン吸着量の間には正の相関 ($r=0.646^{***}$) が見られた。水中のリン濃度 $0.58\sim0.79\text{mgL}^{-1}$ のNo1～No3地点では1年間浸漬後の可溶性リン(P_2O_5)は $70\sim87\text{mg}100\text{g}^{-1}$ であった。浸漬により増加したリン量を浸漬前の可溶性リン $19\text{mg}100\text{g}^{-1}$ から差し引くと、リン吸着材 100g 当たりリン含量は平均 60mg である。この増加分は水中の低濃度リンに由来する。浸漬後のリン含有量は肥料成分に比べるとはるかに少ない量ではあるが、わが国の水田土壌の有効態リン量は 35mg 、黒ボク畑土壌の 49mg を考慮すると遜色ない程度のリン含有量である。また、植物による生物濃縮(リン回収)を考慮すると生育旺盛時のヨシの全リン濃度は $0.43\text{mg}100\text{g}^{-1}\text{dry}$ 程度である。

4) リン吸着材充填水槽を用いた低濃度リンの回収

リン吸着材を充填した簡易な水槽での予備試験(図7)では滞留時間でリン吸着量(リン除去量)が大きく異なった。そこで、水の流速とろ材との接触時間、すなわちリン除去との関係の評価する室内試験を実施した(図10)。この試験は空間速度(Space Velocity:SV)と呼ばれている。5槽に仕切られた小型試験水路($0.15\times0.12\times0.50\text{m}$:容積9L)にリン吸着材の形状を大($30\sim60\text{mm}$)、小(10mm)の2種、各4.8L充填して、供試水(リン酸二水素カリウム: $\text{PO}_4\text{-P}$ 1.0mgL^{-1} と 20mgL^{-1})を定量ポンプで流下させ、滞留時間を3時間(SV0.66)、6時間(SV0.33)、12時間(SV0.17)、24時間(SV:0.08)で行なった。水路出口のリン濃度はSV値(小>高)、ろ材の粒径(小>大)で低下した。すなわち、ろ材の粒径が小さい(接触面積が大きい)、SV値が小さい(接触時間が長い)程、リンの吸着が高まった。リン吸着材の吸着特性は図4で示したように、表面の吸着部位から次第に内部に移行すると想定されるので吸着効果を高めるためにはリン濃度に応じたSV値を定める必要がある。八郎潟の低濃度リンを対象とする場合には概ね半日から1日程度の滞留時間が望まれる。以上の試験及び考察から図12の現地試験に移行した。

水路(図9のNo2地点)脇に設置した 1m^3 のFRP水槽(仕切板で3槽に分割が可能)にリン吸着材 130kg を農業資材用コンテナ7個に充填し整置した(図12)。水路(水源は主に湧水)の水をポンプで汲み上げ、水槽に一定量($338\sim804\text{L}$)を通水し、24時間以上の滞留時間を確保して、水槽内のリン濃度及びpH、ECを測定した。試験通水し、

SV(空間速度Space Velocity)試験

ろ材に対して、単位時間あたりに何倍相当量の水を処理したかという数値

- **20ppm $\text{PO}_4\text{-P}$ 高濃度条件**
24時間滞留(SV0.08) 充填試料: 粒径大と小の2つ
12時間滞留(SV0.16)
- **1ppm $\text{PO}_4\text{-P}$ 低濃度条件**
24時間滞留(SV0.08)



試験水路: 容積9.6L
充填ろ材: 2.4kg(体積4.8L)

図10 SV試験(水とリン吸着材との接触時間)

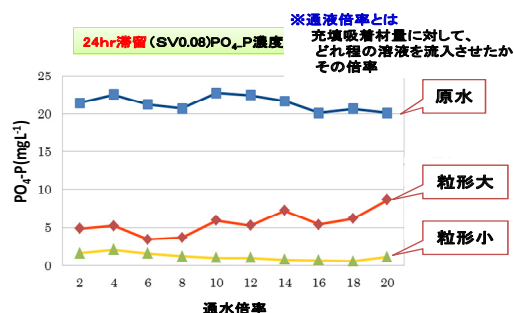


図11 SV0.08(24hr) 流下中の水路出口濃度

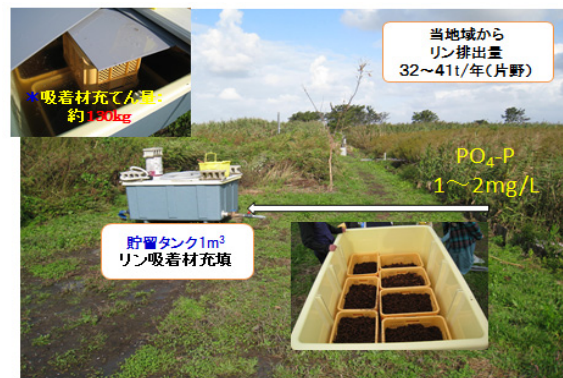


図12 リン吸着材充填水槽

24時間以上の滞留時間を確保して、水槽内のリン濃度及びpH、ECを測定した。試験は10月5日に開始し、冬期直前の11月7日まで継続して行った。試験期間中の換水は水槽内のリン濃度の低下を確認した後に空き地に排水させ、直後に通水した。試験期間中の供試水(原水)のpHは7.5～8.5のアルカリ、ECは 50mS/m 前後で推移したが、水槽内のpHは $5.5\sim6.7$ の酸性を呈し、ECは開始時の 200mS/m から徐々に低下し10月末に

は原水と同程度の 50mS/m を示した。これはリン吸着材が塩化第二鉄をベースにした酸性物質であること、開始直前の高 EC はリン吸着材から不純物が溶出したものと思われる。原水中のリン除去率(濃度の低下)は試験開始数日間 (47~66%)を除くと、換水 1~3 日の滞留でほとんどが吸着・除去された(図 13)。5 回の換水総量 2745.5L では 24.8g のリン酸(P_2O_5 換算)が回収されたが、リン吸着材の吸着能(最大 8,450g/設置水槽内)から判断するならば、回収リンは極わずかである。

今回のリン吸着材充填水槽(リン吸着材 130kg)を使用して、仮に原水のリン濃度 PO_4-P $1.0mg/L$ を 1 回の換水量 $1m^3$ 、滞留 24 時間、冬季間を除く 8 ヶ月間通水すると回収リンは 550g (P_2O_5 換算)程度となる。後述するように吸着リンの 25% が可溶性とすると使用後のリン吸着材の可溶性リン(P_2O_5)は約 $100mg/100g$ となる。したがって、今回対象とした八郎潟湖沼域での低濃度リンの回収法に関しては 3) の浸漬法、4) の簡易施設による吸着法で、1 年間使用した後のリン吸着材の可溶性リン酸(P_2O_5)は $70 \sim 100mg/100g$ 程度であると想定される。

5) リン吸着材の脱リン

現地試験に並行して実験室内でリン吸着廃材を試作した。試薬を用い P_2O_5 として $10,000mg/L$ に調整したリン酸溶液 500ml に、リン吸着材 100g を約 2 ヶ月浸漬した。浸漬後のリン吸着量を浸漬液の濃度から求めると $4,989.5mg/100g$ となり、ほぼ全量が吸着したことになる。これをリン吸着廃材とした。前出したように水溶液中のリンはリン吸着材の吸着部位 (OH 、 O^- 、 OH^+) に強く結合する。この反応性に富んだ OH 基は $600^\circ C$ 以上で脱水消失し、表面活性が失われリンを放出(脱リン)する(図 14)。 $800^\circ C$ 燃焼(リン吸着燃焼廃材)では $425mg/100g$ の溶出がみられた。さらにクエン酸液に 24 時間浸漬すると可給態リン酸が $1,242mg/100g$ に高まった(図 14)。可溶性のリン酸はリン吸着総量の 25% を占めた。ケイ酸に関してはここでの詳細は省くが上記のリン吸着廃材を水田土壌と混合し、たん水保温静置法で無添加土壌と比較すると土壌中の可給態ケイ酸含量が約 2.5 倍に増加した。したがって、リン吸着廃材はケイ酸資材としても有望であると思われる。

6) 使用済みリン吸着材の農業利用

(1) 水田への利用

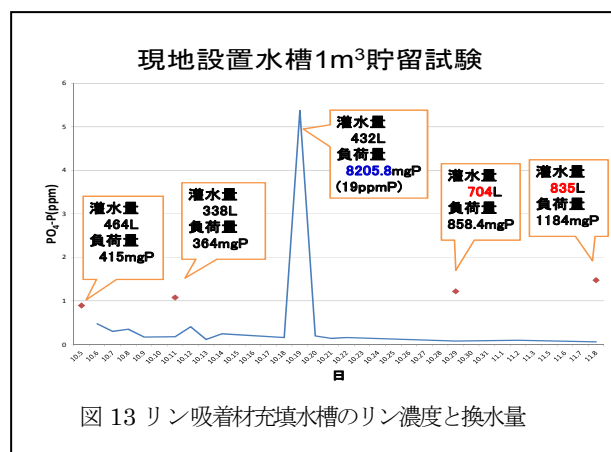


図 13 リン吸着材充填水槽のリン濃度と換水量

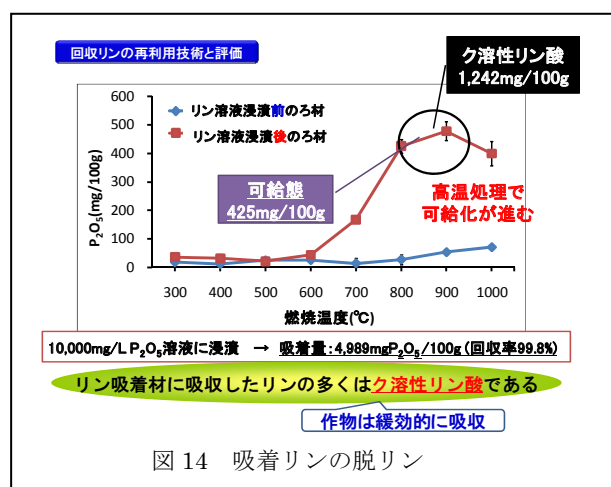


図 14 吸着リンの脱リン

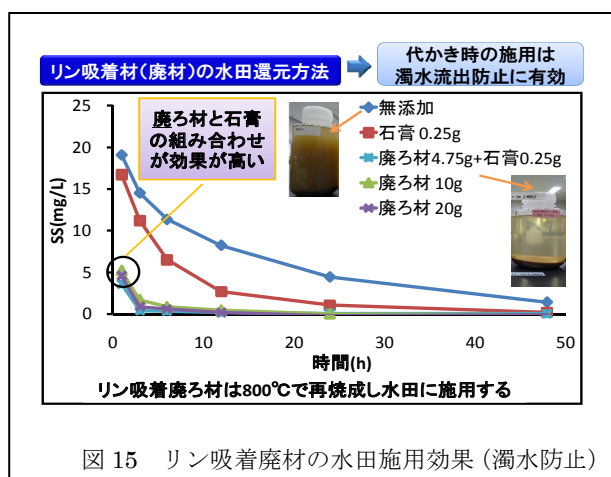


図 15 リン吸着廃材の水田施用効果(濁水防止)

リン吸着廃材を $800^\circ C$ 高温で燃焼すると、活性鉄や活性アルミの活性反応が消失し、安全に農地等に施用することができる。また、焼成後の物性は高温燃焼により多孔質のセラミック状となり凝集効果も期待される。そこで、八郎潟干拓地の低濃度リン酸を回収して水田へ還元する方法として、代かき～田植え時期に発生する水田濁水の

軽減効果を期待して基礎試験を行った。水田土壌の風乾土 75g にイオン交換水 800ml を添加し 60 回/分で 1 時間振とうし、水田の代かき時の濁水を再現した懸濁物にそれぞれの資材（無添加、石膏、PSI、リン吸着材「使用前」、リン吸着燃焼廃材「800℃燃焼」）を添加後、全量を 1,000ml としスパーテルで静かに 10 回程度攪拌し 2 日間放置した。石膏の凝集作用（ファンデルワールス力）は既に知られており、水田施用は 25kg/10a 程度で期待される。石膏を 5% 程度添加したリン吸着燃焼廃材は石膏単独よりも凝集効果（SS 除去）は高く（図 15）、リン吸着燃焼廃材を代かき時の水田へ施用することにより濁水軽減防止としての利用が期待された。現時点ではリン吸着廃材の水田施用効果を現地の水田で実証するのはそれだけの資材量が得られていない。

一方、PSI（Fe：6%）を代かきした水田に直接散布（田面水の水鉄濃度：10ppm～20ppm）すると、濁水の沈降効果は極めて明瞭であり、本資材に関しては水田からの濁水流出防止対策として平成 23 年度に現地試験を開始した。

(2) 畑作物への利用

コマツナを用いた幼植物試験を行った。供試したリン吸着廃材はあらかじめリン吸着材をリン酸試薬に浸漬して、リン酸含量が 617mgP₂O₅/100g（クエン可溶可給態リン酸）を用いた。ノイバウエルポットに黒ボク土（市販）400g を充填して、窒素-リン酸-加里は 5kg/10a 相当量を化成肥料で、そのリン酸分量を粉砕したリン吸着廃材で施用した（図 16 下右）。廃材中のリン酸の溶出は遅効性であり、現時点の生育は化成区には及ばないがリン酸の肥効が確認された。

4. まとめ

これまでのところ、リン回収技術は八郎湖のリン削減・除去に対して顕著な改善効果は期待できないが、排水路や湖面等から低濃度のリンを回収する方法としては植生浄化法に比べると有望な技術である。今回、廃棄物扱いの浄水場発生土を原料として開発したリン吸着材は 6,500mg/100g⁻¹ と高いリン吸着能をもち、水中に直接浸漬するか、また吸着槽に充填して使用することができる。吸着リンは高温で脱リン処理し、有効態リン酸、鉄、ケイ酸を含有する資材として直接農地へ施用す

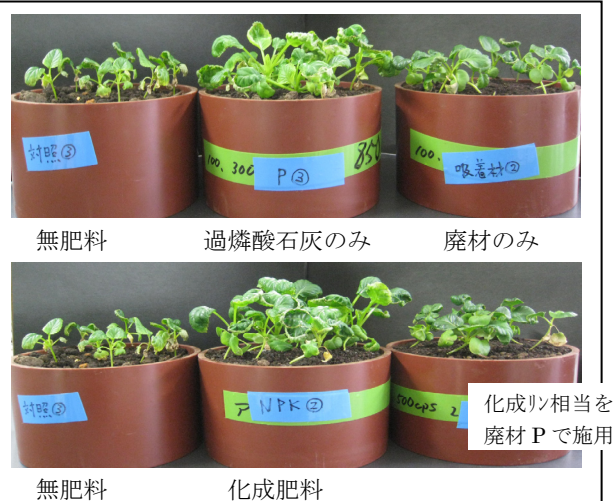


図 16 リン吸着廃材の肥効試験（途中）

ることができる。低濃度リンを対象とした今回の報告は、現状廃棄物の浄水場発生土をリン吸着材として新たな活用法を検討し、付加価値を高めた資材として農業への利用、すなわちマテリアルとしての循環利用を目指している。ただし、低濃度リンを回収し、再利用するには長期間を要する。直接浸漬法は吸着材へのヘドロの沈積がみられ、吸着槽の利用は吸着効率を高める高能率な水循環処理の検討など、現地に適用するには更なる技術の改良、工夫が必要である。

5. 参考文献

- David, A. Vaccari. 2009. Phosphorus: A Looming, scientific American., 6, 42-47
- 中村 将ら, 2007. リン吸着材としての鹿沼土残渣の再資源化, 農業農村工学会会講演要旨集 pp. 388-389
- 原田洋平ら 2011. 特集, 迫り来るリン資源の枯渇にむけて, 水環境学誌, 34, 1, 2-25
- 長谷川孝雄ら, 1988, 1989, 1990 新しい無機高分子凝集剤の性能, 全国水道研究発表会, 講演要旨集, p107-108, p90-92, p287-289
- 柳田友隆・江耀宗 (1994): 火山灰土壌のリン酸吸収係数におよぼす焼成温度および添加物の影響, 日本土壌肥料学雑誌, 第 65 巻, 第 2 号, pp171-174
- 高松 宏行ら, 2008. 特願情報, リン吸着材 <http://www.j-tokkyo.com/2008/C02F/JP2008-023401.shtml>.