籾殻を原料としたリン回収材の合成とそのリン回収挙動

成田　修司

籾殻にリンと親和性の高いカルシウムを種々の方法で含浸させた後,所定温度で炭化処理することにより，籾殻とカルシウムを複合化し，リン回収材を合成した。合成した回収材を用い，水溶液中におけるリン酸イオンの回収挙動について検討した。リン酸イオン溶液（$[PO_4^{3-}]_0$＝50 mg/l）を用いたリン回収実験において，籾殻の炭化処理のみの試料では，全くリン酸イオンを回収できないのに対して，籾殻にカルシウムを複合化したリン回収材では，飛躍的にリン酸イオンの回収量が増加した。また，PO_4^{3-}と Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}が共存した溶液中において，合成したリン回収材は，リン酸イオンのみを選択的に回収することが明らかとなった。

1. はじめに

全国でも有数の米の産地として知られる本県であるが，米の収穫後，いわゆる稲藁・籾殻焼きが問題となっている。近年，籾殻の焼却時に，ぜんそく等のアレルギーを引き起こす針状物質やホルムアルデヒド等の化学物質が放出されていることが報告された[1-2]。これらの報告を受け，地域住民の健康を守る上で，籾殻・稲藁を適正処理する必要性が高まっている。そこで当センターでは，単に籾殻を適正処理及び減量化するだけではなく，その処理過程において，特定の機能を付与することによって，水質浄化材へ転換する技術開発に取り組んでいる。

我々が求めた機能は，富栄養化の一つの原因と考えられるリンを回収する能力である。近年，富栄養化に伴う COD の増加や，アオコの発生等，閉鎖系水域の水質悪化が問題となっている。本県においても，同様の問題が深刻化し，それらを解決するための技術開発が求められている。

そこで，本研究では，籾殻の適正処理と閉鎖系水域の水質浄化を大きな目的として,籾殻を原料とし，リン選択的回収能を付与した回収材の開発を目指した。

2. 実験方法

2.1 籾殻とカルシウムの複合化によるリン回収材の合成

籾殻にリン回収能を付与するために，本研究ではリンと親和性が高く環境中に豊富に存在しているカルシウムとの複合化を試みた。籾殻とカルシウムを複合化させるために，以下の２つの方法を用い,検討を行った。一つめは，所定量の水酸化カルシウムをイオン交換水に分散し，得られた懸濁液に籾殻を含浸する方法である。籾殻と水酸化カルシウムを所定の重量比になるように計量した後，イオン交換水が数十 ml 入ったビーカーに，計量済みの水酸化カルシウムを入れ攪拌した。得られた水酸化カルシウムの懸濁液を，乳鉢中で籾殻に乳棒で圧力をかけながら混合することによって，籾殻内部に懸濁液を所定時間しみこませた。このとき，籾殻を粉砕しないように注意し，所定時間含浸した。二つめは，籾殻と水酸化カルシウムを所定の重量比になるように計量した後，量り取った水酸化カルシウムをイオン交換水 30 ml の入ったビーカーに入れ攪拌する。この懸濁液に酸を添加し，溶液が透明になるように調整した。この時の pH は 2～4 である。この溶液に水酸化ナトリウムを添加し，pH を 6～7 に調整した。このようにして得られたカルシウム溶液を，乳鉢中で籾殻に乳棒で圧力をかけながら混合し(籾殻を粉砕しないように注意する)，溶液を籾殻内部に約１～3 時間含浸させた。上記の２つの方法により得られたカルシウム含浸試料をフタ付きのるつぼに入れ，所定の温度で 60 分間加熱した後,室温まで冷却して得られた回収材を前者は，ME $Ca(OH)_2$／籾殻の重量比［炭化温度］(表記例 ME1/10[650])，後者は MN $Ca(OH)_2$／籾殻の重量比［炭化温度］と表記する(表記例 MN1/10[650])。なお，比較のためにカルシウムを担持していない試料についても検討を行った。

2.2 リン回収実験

リン回収実験は，$[PO_4^{3-}]_0$ = 50 mg/l のリン酸二水素カリウム（関東化学株式会社製，試薬特級）溶液 500 ml に合成した回収材を 0.5 g 投入し，回分式で行っ

た。所定時間後にサンプリングを行い，得られた試料溶液中の PO_4^{3-}濃度を，モリブデン青吸光光度法により，分光光度計（HITACHI U-2000）を用いて定量した。

2.3 リン酸イオンの選択的回収

塩化物イオン，硝酸イオン，硫酸イオンが共存している溶液から，合成した回収材を用いてリン酸イオンの選択的回収挙動を調べた。その方法を以下に示す。

リン酸二水素カリウム(関東化学株式会社製，試薬特級)，塩化ナトリウム(ナカライテスク株式会社製，試薬特級)，硝酸カリウム(ナカライテスク株式会社製，試薬特級)，硫酸ナトリウム(無水)(和光純薬工業株式会社製，試薬特級)を所定量秤量し，ミリ Q 水に溶解させた後，それぞれのアニオン濃度が 50 mg/l の濃度になるように調整した。この共存アニオン溶液 500 ml に，合成した回収材 0.5 g を投入し，マグネティックスターラーを用いて攪拌した。所定時間ごとに溶液を 1 ml 採取し，ミリ Q 水で 10 倍希釈することにより，全量を 10 ml とした。得られた分析試料をイオンクロマトグラフィー(日本ダイオネクス株式会社製，イオンクロマトグラフ DX-120)及び分光光度計を用い定量した。

2.4　回収材の形状観察及び元素分析

合成した回収材の形状観察及び元素分析を電子プローブマイクロアナライザー(EPMA：日本電子製 JXA-8200)を用い，加速電圧 20kV，照射電流 2.0×10^{-8}A の条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 合成した回収材のリン回収挙動

未処理の籾殻及び650℃で60分間炭化処理を行った試料（特別な場合を除き，以降 MC[650]を使用する。) を用い，リン回収試験を行った結果を図 1 に示す。PO_4^{3-}はどちらの試料を用いても回収することはできなかった。これらの試料の比表面積は，籾殻では 2.3 m^2/g であったものが，炭化処理した試料 MC[650]では約 100 倍の 211 m^2/g に増加していた。しかしながら，この比表面積の増加がリン回収の能力に直接結び付くものではなかった。

ME1/10[650]と MN1/10[650]を用いた，リン回収試験結果を図 2 に示す。それぞれの回収材が時間経過に伴ってリンを回収し，回収時間 2 時間までは，ほぼ同様の回収挙動を示していた。ME1/10[650]は回収時間 3～6 時間においても，ほぼ直線的に PO_4^{3-}濃度が減少しているのに対し，MN1/10[650]では緩やかな減少曲線を描いていた。ME1/10[650]は 6 時間で吸着飽和に達したと考えられたが，22 時間後の PO_4^{3-}濃度は上昇していた。つまり，一度回収されたリンが脱着したと理解できる。一方，MN1/10[650]では，6 時間以降もリンを回収し続け，約 24 時間後には，初濃度の 70～80%回収していた。また，そのときの回収量は，ME1/10[650]と比較して約 2 倍であった。さらに，ME1/10[650]でみられたリンの脱着も MN1/10[650]の場合にはみられず，回収安定性も向上していた。

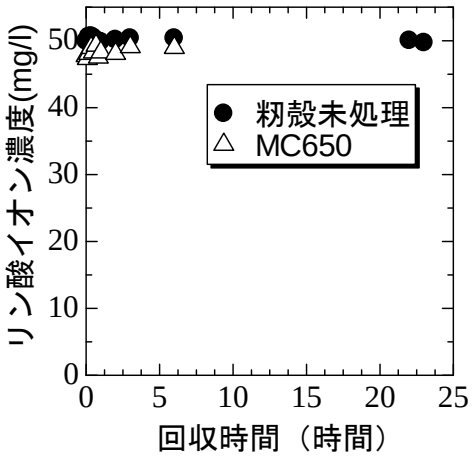


図 1 籾殻と MC[650]によるリン酸イオンの回収結果（ $[PO_4^{3-}]_0$ = 50 mg/l）

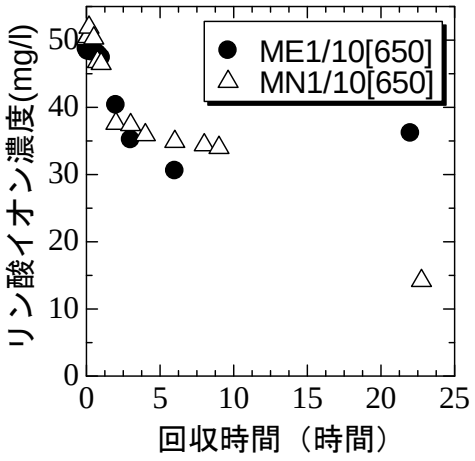


図 2 カルシウム担持によるリン酸イオン回収効果（$[PO_4^{3-}]_0$ = 50 mg/l）

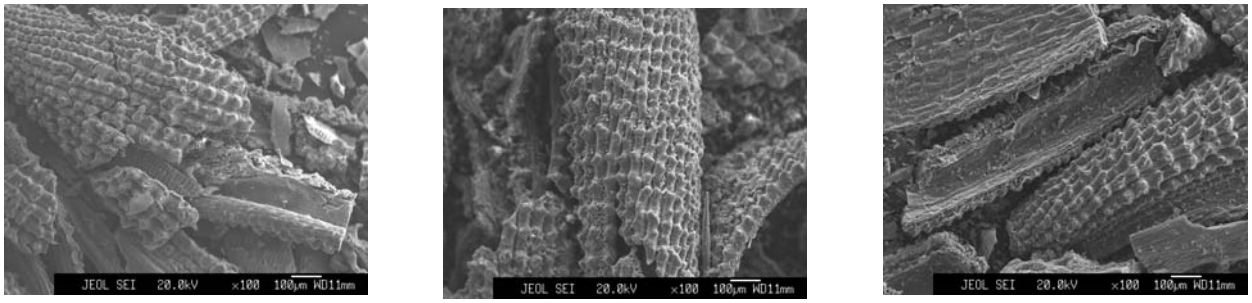
3.2 表面形状観察及び元素分析

前述の異なる合成処理を行った回収材表面の画像及びカルシウムの担持状態を分析したEPMAの結果を以下に示す。なお，これら結果と比較するためにカルシウムを担持せず，籾殻を 650℃で1時間，炭化処理して得られた試料 MC[650]についても分析を行った。

図 3(a, b, c)の EPMA による表面観察結果から，回収材の表面はすべての試料に共通して凹凸があり，合成処理の違いによる大きな差は見られなかった。カルシウムの元素分析は図 3 の画像観察した範囲について行った。EPMA による元素分析結果を図 4 に示す。

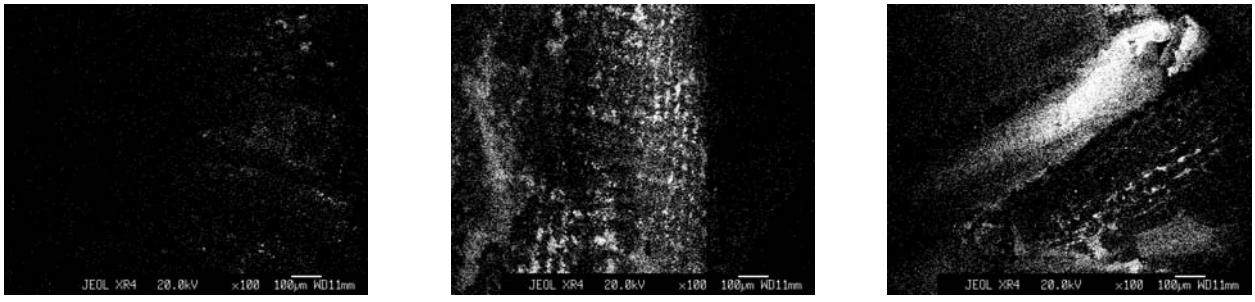
図 4 の MC[650](図 4a)と ME1/10[650](図 4b)を比較すると，MC[650]では，ほとんどカルシウムは検出されていなかったが，ME1/10[650]では，籾殻表面に縞状または斑模様にカルシウムが白く観測されていた(図 4b)。このことから，籾殻を水酸化カルシウム懸濁液に含浸処理することによって，回収材表面にカルシウムを担持したことが理解できる。

ME1/10[650]と同じカルシウムと籾殻の重量比で合成した MN1/10[650]の外表面(図 3c)には一部を除いてほとんどカルシウムが観測されていなかった(図 4c)。しかしながら，図 3c の籾殻の割れた内部及び破断面(図 4c)にカルシウムが検出された。この結果は，カルシウム懸濁溶液を溶解後，中和処理した水酸化カルシウム溶液が籾殻内部まで含浸したことによって，外表面ではなく内部表面にカルシウムが担持されたことを意味している。



(a) MC[650]　(b) ME1/10[650]　(c) MN1/10[650]

図 3 EPMA による表面形状の観察結果



(a) MC[650]　(b) ME1/10[650]　(c) MN1/10[650]

図 4 EPMA による Ca の分析結果

3.3 リン酸イオンの選択的回収挙動

PO_4^{3-}及び種々の共存アニオン(濃度:約 50 mg/l)を含む溶液中の，MN1/10[650]を用いた PO_4^{3-}の選択的回収試験の結果を表 1 に示す。共存アニオンである Cl^-が約 5 mg/l 増加していたが，NO_3^-，SO_4^{2-}については,回収前後における濃度変化がほとんどなかった。一方，PO_4^{3-}については，回収時間 24 時間で，初期濃度の約 85 %を回収していたことから，PO_4^{3-}のみを選択的に回収可能であることが理解できる。

表 1 MN1/10[650]による共存アニオン溶液中の選択的リン回収結果

回収時間	PO_4^{3-}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
(時間)	(mg/l)			
0	58.3	46.9	51.8	50.1
24	9.2	51.8	49.3	50.0

参考文献

１）Katsumi Trigoe et al. Pediatrics International, **42**, 143-150, 2000.

２）Hiroyuki Kayaba et al, Tohoku J. Exp. Med., **204**, 27-36, 2004.