

もみ殻を原料とした選択的リン回収材の開発と 利用・応用への展開

成田 修司 鈴木 忠之 石垣 修

本県から大量に排出される「もみ殻」を原料として、当センターでは初の特許となる技術を開発した。同技術は水中のリンを選択的に回収する回収材の製造及びリン回収後に肥料とする素材開発である。この素材の効果的な利活用を目的として、次の2つの取り組みを行った。一つは、湖沼水質保全特別措置法（湖沼法）に基づく指定湖沼の八郎湖において、富栄養化の一因と考えられている高濃度リン湧出水対策、もう一つは、リン吸着後のもみ殻の肥料化を目指した肥効試験である。同湧出水対策では、リン湧出水を約 1.8 mg/L (PO₄-P mg/L) の通常濃度から、処理後は約 0.5 mg/L へと約 1/4 に減少させた。また、同対策の副次効果として同湧出水の COD（化学的酸素要求量）が、約 5 mg/L から 4 mg/L 程度まで減少し、約 20% の削減効果も確認された。一方、ブロッコリー栽培における肥効試験では、リン吸着後のもみ殻を施肥した肥効区が化成肥料（888）の肥効区と比較して、肥料溶脱による葉の紫化が見られず、葉が著しく大きく育つなど、同もみ殻肥効区の良い生育が認められた。

1. 緒言

本県において富栄養化が問題となっている八郎湖では、2006 年度に全国ワースト 3 の汚れた湖としてランキングされた。2007 年 12 月には、同湖の抱える問題を解決するため、湖沼法に基づく指定湖沼の指定を受けた。富栄養化の原因の一つと考えられているのが、八郎湖の北側に位置する堤防沿いの干拓地（以降、リン湧出地帯：図 1）から湧出しているリンを含む地下水である。その濃度は一般的な環境水より遙かに高く PO₄-P で約 2 mg/L と報告されている¹⁾。また、そのリン地下水の同湖への負荷量は約 30 トン/年とも見積もられており、大きな負荷を与えていることが、片野らによって報告された¹⁾。さらに、その地下水の特徴は、大部分が生体の利用しやすい形態であるリン酸イオンであることも報告されている¹⁾。つまり、夏場に八郎湖で発生するアオコ等の栄養源の可能性が考えられる。当センターでは、同湖の富栄養化対策として、このリンを除去・回収するための技術開発を行った。そこで着目した素材は、リン地下水が湧出する秋田県大潟村で大量に発生する「もみ殻」である（図 2）。使い道に困った「もみ殻」は、「もみ殻焼き」が行われ、大気汚染の原因として、「米どころ」における長年の懸案事項となっている。この「もみ殻」の焼却時に発生する物質の中に、ぜんそく等のアレルギーを引き起

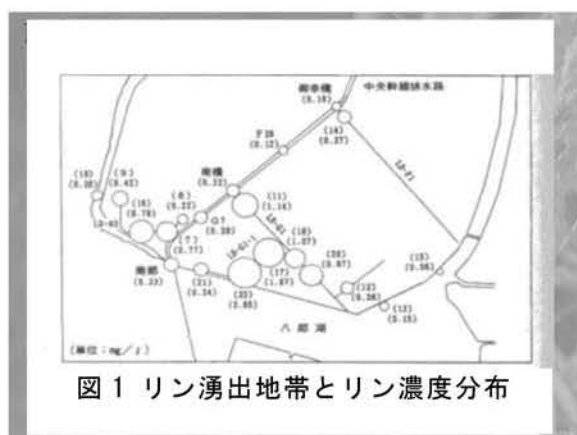


図 1 リン湧出地帯とリン濃度分布



図 2 未利用資源として選択したもみ殻

こす「ホルムアルデヒドや針状物質」などが含まれていることが、近年の研究で明らかとなった¹⁻²⁾。当センターでは、これらの報告を受け、県民の健康を守ることを目的として、もみ殻を有効利用し、適正処理のための技術開発を目指した。本研究では、「もみ殻」を適正処理する

過程でリンを除去・回収するという付加価値をつけ、水質浄化という新たな活用法を提案し、上記リン湧出水への応用を見据えた活用について検討する。また、リンを除去・回収した後の「もみ殻」は農業への活用も視野に入れている。

本報では、湧出するリンを除去・回収する水質浄化材（以降：リン回収材）の開発を通して、地域循環型の素材がもたらす富栄養化対策や肥料としての利活用などといった体系的な技術の成果について紹介する（図 3）。また、当センターで開発したリン回収材が他県で利用される状況についても報告する。

2. 方法

2.1 もみ殻とカルシウムの複合化によるリン回収材の合成（図 4）

もみ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。もみ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、得られた懸濁液にもみ殻を含浸する方法である。もみ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、乳鉢中でもみ殻に乳棒で圧力をかけながら混合することによって、もみ殻内部に懸濁液を所定時間しみこませた。このとき、もみ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、もみ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、計量済みの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、乳鉢中でもみ殻に乳棒で圧力をかけながら混合し（もみ殻を粉砕しないように注意する）、溶液をもみ殻内部に約 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ぽに入れ、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、 $\text{ME Ca(OH)}_2/\text{もみ殻}$ の重量比 [炭化温度]（表記例 ME1/10[650]）、後者は $\text{MN Ca(OH)}_2/\text{もみ殻}$ の重量比 [炭化温度] と表記する（表記例 MN1/10[650]）（図 4）。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。

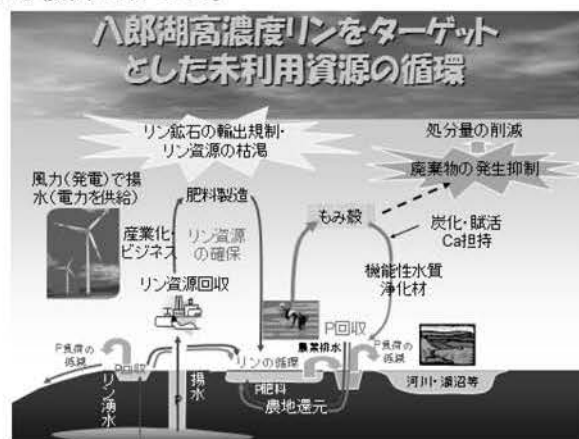


図 3 未利用資源循環モデル

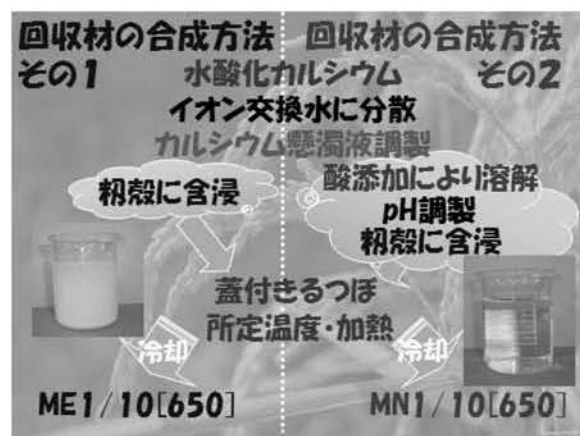


図 4 リン回収材の製造方法

2.2 リン回収実験

リン回収実験は、 $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 50 \text{ mg/l}$ 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おこない、得られた試料溶液中のリン酸イオン濃度を、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て定量した。

2.4 リン回収後の回収材中のリン溶出実験

本研究で開発したリン回収材のリン回収後の，肥料利用可能性を調べるために，クエン酸可溶性リン酸（ク溶性リン）を定量した。

ク溶性試験を行った回収材は，300 mg/l のリン酸イオン溶液 3 L から，本研究で製造した MN1/10[650]を 3 g を投入し，70 時間リン回収試験を行ったものをろ過，風乾したものを使用した。溶出試験及び溶出したリンの定量は，第二改訂 詳解肥料分析法（越野 正義 編著，株式会社養賢堂）ク溶性リンの溶出方法に従い溶出をおこない，溶出した試料のリン酸イオン濃度を上記 2.2 のリン酸イオンの測定方法に従い，分光光度計を用いて定量した。

2.5 リン湧出水中のリン除去回収フィールド試験

試験は大潟村南部のフィールドにあるリン含有地下水が湧出している水路で実施する予定であったが，秋田県内で絶滅したと考えられていた「イトクズモ」の生息がその水路に確認されたことから，その生息環境を保護するため，図 5 に示したリン除去・回収装置を設置し，同水路の水を引き込むことにより実施した。図 5 の装置に上記のリン回収材 MN1/10[650]を 400 L（約 200 kg）充填し，同水路の水を 1～10 L/min の速度で導入し，試験を行った。



図 5 リン湧出水を導入するリン除去・回収装置

2.6 リン吸着もみ殻の肥効試験

リン吸着後のもみ殻炭を用いた，ブロッコリー栽培の肥効試験は日本植生（株）に委託し，次のように行った。

土壌は花崗岩が風化したマサ土とピートモス，パーキュライトを 8:1:1 の比で混合したものをを用いた。比較に用いた化成肥料は，窒素，リン，カリが各 8%含有している 8-8-8 を使用した。栽培はワグネルポット 1/2000 (15 L) を使用し，化成肥料 8-8-8 を 7.5 g / pot 施肥した。リン吸着後のもみ殻を用いた試験条件は，次の通りである。リン吸着後のもみ殻 1 g あたり，リンが 20 mg 含まれるものを 30 g（P 施肥量 0.6 g），硫酸 2.1 g（窒素 21%），塩化カリウム 1.0 g（カリウム 60%）を上記土壌に混合し，栽培開始から個々の生育状況の評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 合成した回収材のリン回収挙動

未処理のもみ殻及び 650℃で 60 分間炭化処理を行った試料（以降 MC[650]と記載する。）を用い，リン回収試験を行った結果を図 6 に示す。リン酸イオン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，もみ殻では 2.3 m²/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 m²/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 7 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

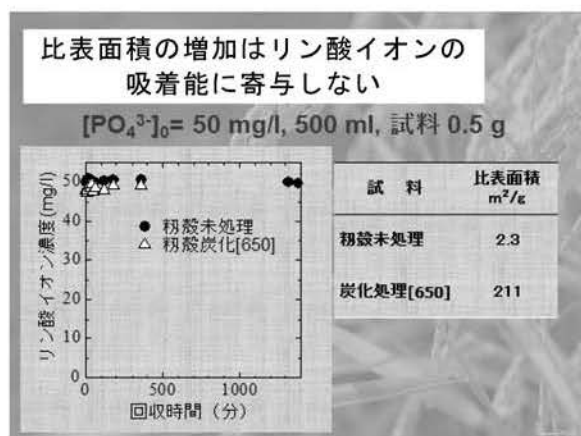


図6 未処理及び炭化処理を施したもみ殻のリン回収実験結果

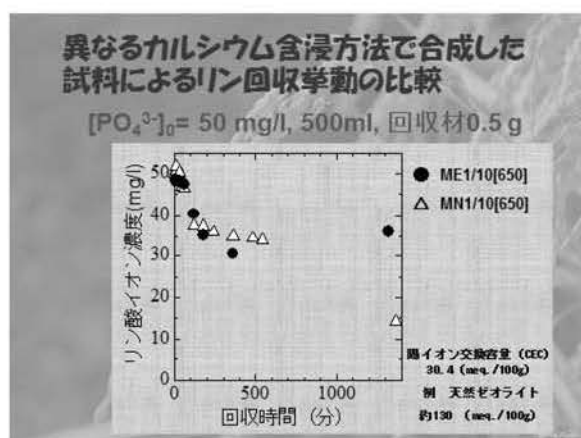


図7 2つの異なるカルシウム含浸方法で合成したリン回収材のリン回収結果

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、ほぼ直線的にリン酸イオン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時間後のリン酸イオン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。

3.2 リン酸イオンの選択的回収挙動

リン酸イオン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

いたリン酸イオンの選択的回収試験の結果を図8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、リン酸イオンについては、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、リン酸イオンのみを選択的に回収可能であることが理解できる。

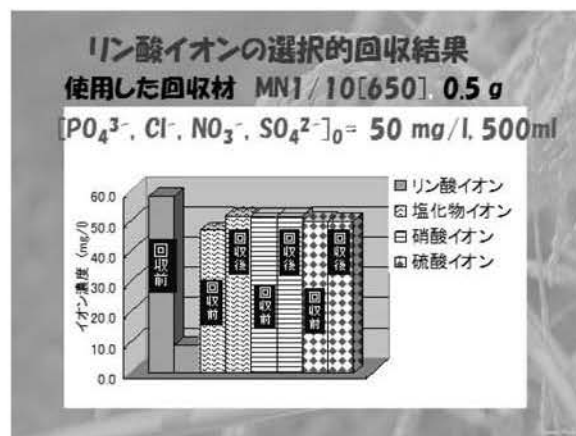


図8 リン回収材 MN1/10[650]のリン酸イオンの選択的回収

3.3 リン回収後の回収材中のリン溶出試験結果

MN1/10[650]を用いたリン回収試験及びリン溶出試験の結果を図9に示す。MN1/10[650]は回収材投入から70時間で、回収材 1g 当たり 75 mg のリン酸イオンを回収していた。この試料 1g をクエン酸溶液 250 ml で溶出したところ、回収したリン酸イオンを全量溶出していたことから、本研究で製造した回収材のリン回収後におけるリン酸肥料としての可能性も確認することができた。



図9 リン回収後もみ殻炭のク溶性試験結果

3.4 リン湧出水中のリン除去・回収試験

上記リン除去・回収装置による試験結果を図10に示す。リン湧出水のリン濃度は $\text{PO}_4\text{-P}$ mg/L で約 1.8 mg/L であるが、浄化後の濃度は約 0.5 mg/L と約 1/4 の濃度に減少した。また、水質汚濁の指標である COD（化学的酸素要求量）についても同時に調査したところ、湧出水では約 5 mg/L であったが、4 mg/L 程度まで減少していたことから、20%ほどの除去が確認された。つまり、この回収装置はリンの除去・回収のみの削減を狙ったものであったが、副次的な効果として COD も削減できることが明らかとなった。

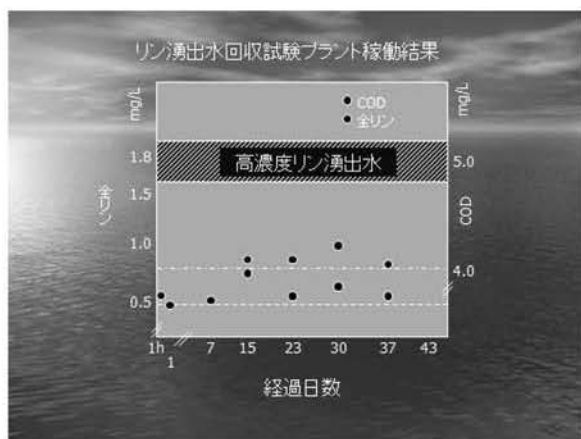


図10 フィールドにおけるリン湧出水のリン回収結果

3.5 リン吸着もみ殻の肥効試験

リン吸着後の「もみ殻炭」を用いた、上記条件での肥効試験結果を図11に示す。



図11 化成肥料とリン回収後のもみ殻炭を施肥したブロッコリーの肥効試験

この結果は栽培開始2週間後の写真である。葉の大きさに著しい違いが見られ、化成肥料と比べ、リン吸着後のもみ殻を施肥したものの生育

が良いことがわかった。さらに、化成肥料を用いて栽培したものは、初期に生育した葉が紫色に変化していることが明らかとなった。これは、栄養素が溶脱によって欠乏したことによるものと考えられる。同現象は、もみ殻を用いた場合には見られなかった。

4. 当センターで開発した技術の他県における応用

上記のように、もみ殻を原料とし、リンを除去回収する素材を活用しようという試みが、長崎県で始まっている。長崎県では、2008年に「第2期諫早湾干拓調整池水辺環境の保全と創造のための行動計画」を策定し、現在、その計画に基づいて、各種施策を実施している。しかしながら、同調整池の水質は水質保全目標である COD:5 mg/L 、 T-N:1 mg/L 、 T-P:0.1 mg/L を超過し、その水質動向の把握とさらなる水質保全に向けた取り組み、並びに自然干陸地等の利活用の推進が重要な課題となっている。2008年から諫早湾干拓事業でつくられた干拓地での営農が始まり、中央干拓地（556 ha）の排水が集まる遊水池の排水が調整池へ大きな負担をかけている結果が示されている。現在、遊水池では九州農政局が使用済みの浄水発生土を用いて、リンの吸着試験を実施している。しかしながら、リン吸着後の浄水場発生土は、再利用の方法が確立されなければ、産業廃棄物として処理しなければならない。この課題に対し、当センターで開発した「もみ殻を原料としたリン回収材」に白羽の矢がたった。上述したように、当センターで開発したリン回収材はリンを除去・回収した後に農業への利用が考えられ、循環利用としての可能性を有している。図12は九州農政局及び長崎県の職員が、現在、当センターで実施しているリン除去回収装置を視察した時に秋田魁新報社から取材を受けた記事である。

現在、長崎県では実験室レベルでの試験を重ね、実際の排水に対しても有効である旨の報告を受けている。平成24年3月末には実証試験用の横向流接触及び上向流接触方式の水路2系統（図13下）が完成し、秋田県の業者が製造した「もみ殻を原料としたリン回収材」が同水路に充填され、試験が行われている。



図 12 本県で開発したリン回収技術の他県での活用：九州農政局及び長崎県職員
の視察の様式



図 13 諫早湾調整池の水質改善を目的とした実証試験用水路と浄化前処理施設

参考文献

- 1) 片野ら，秋田県環境技術センター年報，18，104-109，1990.
- 2) Katsumi Torigoe et al. Pediatrics International,
- 3) Hiroyuki Kayaba et al, Tohoku J. Exp. Med., 204, 27-36, 2004.
- 42, 143-150, 2000.

