

## もみ殻炭のリン吸着効果の検証

小橋川 千晶 横瀬 健 滝口 菜津子 成田 修司\*

### Adsorption Effect of Carbonized Rice Husk on Phosphate ion

Chiaki Kobashigawa, Takeshi Yokose, Natsuko Takiguchi, Shuji Narita\*

Key words: carbonized rice husk, phosphorus adsorbent, water purification

キーワード: もみ殻炭, リン吸着, 水質浄化

#### はじめに

本県では、2005年3月に「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(第1期行動計画)」を策定し、諫早湾干拓調整池(図1(A)、以下「調整池」という。)の恒久的な水質保全を図るとともに、新しく生じつつある水辺環境や生態系を住民とともに守り育み、自然豊かな水辺空間づくりを推進することを目的として、各施策を実施してきた<sup>1)</sup>。しかしながら、調整池の水質は水質保全目標値を超過しており、その水質動向の把握とさらなる水質保全に向けた取組み、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<sup>2)</sup>。

これを受けて、第1期行動計画の検証を踏まえ、「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(第2期行動計画)」が2008年に策定された。第2期行動計画における調整池の水質保全目標値は、COD: 5 mg/L、T-N: 1 mg/L、T-P: 0.1 mg/L としている<sup>2)</sup>。

2008年度からは諫早湾干拓事業により出来上がった干拓地での営農が始まり、中央干拓地(556 ha)における排水が集まる遊水池(図1(B))からの排水が調整池へ大きな負荷をかけている<sup>2)</sup>。リンは枯渇資源であることから、全国的に排水中から回収し、再利用する試みが20年以上前から行われている。遊水池では九州農政局が使用済み上水場発生土を用いてリンの吸着試験を実施しているが、リン吸着後の上水場発生土は、再利用の方法が確立できなければ産業廃棄物として処理しなければならない<sup>3)</sup>。もみ殻炭を用いて排水中リンの回収、再利用に適したリン回収材(以下「もみ殻炭」という。)が秋田県により開発された。もみ殻炭は、水中に含まれるリンの除去ばかりでなく、リンを吸着後は土壤改良や肥料として農業者へ還元するなど有効利用が見込めるものである<sup>4)</sup>。

本研究では、調整池への流入負荷削減のための水質浄化材として活用が期待できる、もみ殻炭のリン除去効果について検証を行った。

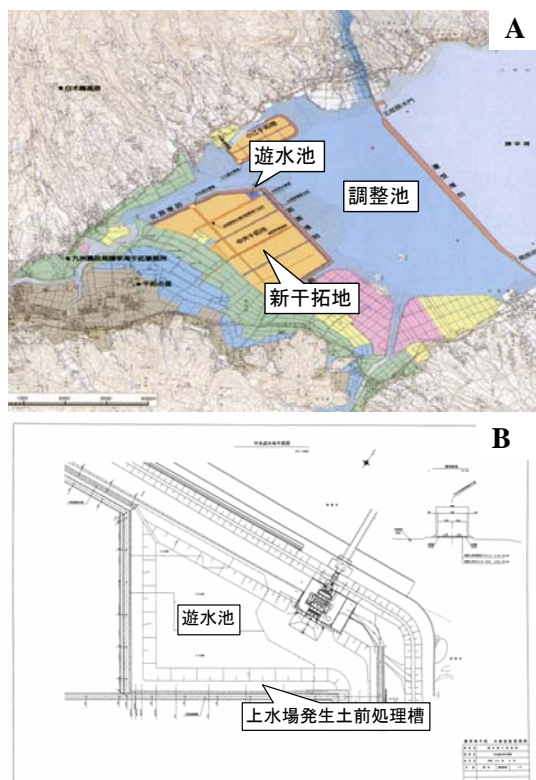


図1 調整池(A)および遊水池(B)

#### 材料および方法

##### もみ殻炭の特性

秋田県が開発したもみ殻炭は、リンとの親和性が高い水酸化カルシウムをもみ殻に担持させ、炭化することで、リン酸態リン( $\text{PO}_4\text{-P}$ )を選択的に回収する機能を持つだけでなく、リン回収後に肥料として再利用可能である<sup>4)</sup>。本研究では、この秋田県が開発したもみ殻炭を実験に供した。

##### 採水及び模擬水の調整

調整池内に貯められた水(以下「調整池水」という。)及び調整池に流入する水((遊水池内に貯められた水(以下「遊水池水」という。))、河川水(本明川)、農業集落排水

\* 秋田県健康環境センター 主任研究員

(以下「農集排水」という。))を採水し、試験に供した。また、もみ殻炭は上水場発生土にかわるリン吸着材として有用である可能性があることから、上水場発生土フィールド施設前処理槽を通過した水(以下「前処理水」という。)を採水し、試験に供した。なお、リン酸イオン標準液を濃度 0.5 mg/L に調製したものを模擬水とした。

**PO<sub>4</sub>-P 濃度測定方法**

モリブデン青吸光度法(JIS K0102 46.1.1)により測定した。

**試験 1:もみ殻炭投入方法の違いによるリン吸着能への影響**

もみ殻炭を 1 g/L となるよう模擬水に直接投入またはネット状の袋に詰めて投入し、マグネチックスターラを用いて 100 rpm で攪拌した。投入から 24 時間後、検水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定した。

**試験 2:もみ殻炭浸潤によるリン吸着能への影響**

あらかじめ超純水に 2 時間、60 時間浸したもみ殻炭を 1 g/L となるようにネット状の袋にパック詰めして模擬水中に投入し、100 rpm で攪拌した。投入後 24 時間まで経過時間毎に、検水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定した。

**試験 3:もみ殻炭によるリン吸着能の経過時間毎の変化(模擬水)**

あらかじめ超純水に 2 時間浸したもみ殻炭を 1 g/L となるよう模擬水にネット状の袋にパック詰めして投入し、100 rpm で攪拌した。投入後 240 時間まで経過時間毎(0、1、4、8、24h)に検水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定した。

**試験 4:もみ殻炭によるリン吸着能の経過時間毎の変化(調整池水、遊水池水、河川水、農集排水、前処理水)**

あらかじめ超純水に 2 時間浸したもみ殻炭を 1 g/L となるよう調整池水、調整池に流入する水及び前処理水にネット状の袋にパック詰めして投入し、マグネチックスターラを用いて 100 rpm で攪拌した。投入後 24 時間まで経過時間毎に検水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定した。

**試験 5:もみ殻炭使用量とリン吸着能の関係**

もみ殻炭の量を 1 g/L または 2 g/L となるよう模擬水に投入し、100 rpm で攪拌した。投入から 24 時間後の検水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定した。

**結果および考察**

**試験 1:もみ殻炭投入方法の違いによるリン吸着能への影響**

もみ殻炭を直接投入した場合を図 2(A)に、パック詰めで投入した場合を図 2(B)に示す。もみ殻炭を模擬水に直接投入すると一部は水面に浮き、一部は沈んだ。また、攪拌することでもみ殻炭は細粒化された(図 2(A))。一方、パック詰めで投入した場合、一部細粒化されたもみ殻炭がパックから漏れ出すことがあったが、大部分はパック内に保持された(図 2(B))。

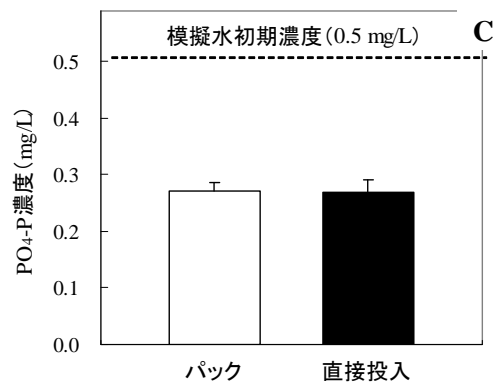
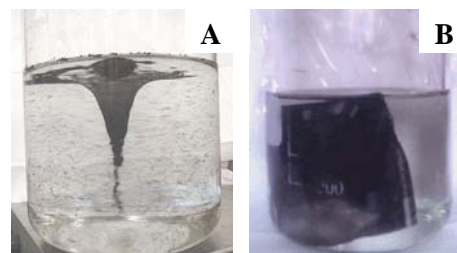


図 2 投入方法の違いによるもみ殻炭リン吸着能の比較

これらの投入方法の違いによるリン吸着能への影響を調べるため、もみ殻炭投入 24 時間後の模擬水の PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定した。結果を図 2(C)に示す。PO<sub>4</sub>-P 濃度は直接投入した場合、パックした場合ともに 0.27 mg/L であり同値を示した。これらの結果より、投入方法の違いはもみ殻炭のリン吸着能へほとんど影響しないことがわかった。したがって、今後はもみ殻炭をパックに詰めて試験に供した。

**試験 2:もみ殻炭浸潤によるリン吸着能への影響**

試験 1 より、もみ殻炭を直に供した場合、もみ殻炭内に空気が保持されることによるためか、水面に浮いた状態となり、リン吸着効果が十分に発揮されない可能性があると考えられた。そこで、もみ殻炭をあらかじめ超純水に浸しておき、空気を追い出したものを、模擬水中に投入し、経過時間ごとの PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定した(図 3)。

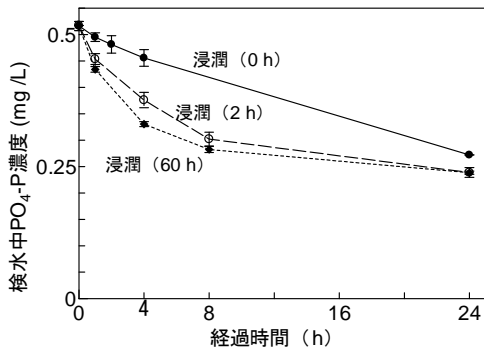


図3 浸潤時間の違いによるもみ殻炭のリン吸着能の経過時間ごとの変化(模擬水)

浸潤したもみ殻炭を模擬水に投入した場合、 $PO_4\text{-P}$  濃度は浸潤無しのものと比較して急激に低下しはじめ、投入4時間後は、2時間浸潤したもの(以後、浸潤(2 h))では、0.34 mg/L、60時間浸潤したもの(以後、浸潤(60 h))では0.33 mg/Lであった。一方、浸潤していないもの(以後、浸潤(0 h))は0.44 mg/Lであり、浸潤したものよりも高い値を示した。その後、浸潤(2 h)、浸潤(60 h)ともに24時間後以降は吸着速度が緩やかになった。また、浸潤(0 h)は直線的に  $PO_4\text{-P}$  濃度が低下し続けたが、24時間後の濃度は、浸潤したものよりもやや高い値を示した。

なお、投入24時間後には浸潤(2 h)、浸潤(60 h)の  $PO_4\text{-P}$  濃度にほぼ差がないことから、浸潤時間は2時間で十分であることがわかった。

これらの結果より、フィールドでの実用化を行う場合、あらかじめもみ殻炭を2時間浸潤させることで、短時間で効率よくリン吸着が可能となることが明らかとなった。ただし、あらかじめ浸潤することが困難な場合は、投入から24時間以上経過することで、浸潤した場合と同等の吸着量になると推測される。なお、今後試験で使用するもみ殻炭は、あらかじめ超純水で2時間浸潤したものをパックに詰めて試験に用いた。

試験3:もみ殻炭によるリン吸着能(模擬水)

もみ殻炭のリン吸着能を調べるため、模擬水の  $PO_4\text{-P}$  濃度ももみ殻炭投入後240時間まで測定した(図4)。もみ殻炭投入後、 $PO_4\text{-P}$  濃度は急激に低下し、8時間後には0.30 mg/Lまで低下した。その後、 $PO_4\text{-P}$  濃度はさらに低下したが、24時間以降、吸着速度は緩やかとなった。これは秋田県での研究結果と良く一致する。本研究のような回分式吸着試験においては、最も効率よくリンを回収するには24時間毎にもみ殻炭を交換することが望ましいことがわかった。

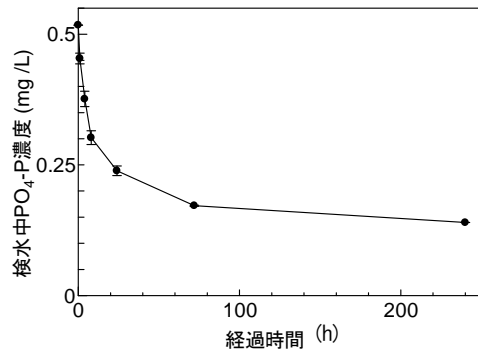


図4 もみ殻炭のリン吸着能の経過時間ごとの変化(模擬水)

試験4:もみ殻炭によるリン吸着能の経過時間毎の変化(調整池水、遊水池水、河川水、農集排水および前処理水)

次に、調整池水、調整池に流入する水及び前処理水を用いて、もみ殻炭投入後の  $PO_4\text{-P}$  濃度を測定した。これまでの試験より、もみ殻炭はあらかじめ超純水で2時間浸潤したものをパックに詰めて用いた。

図5に示すように、調整池水、調整池に流入する水及び前処理水の  $PO_4\text{-P}$  濃度はもみ殻炭投入後8時間まで低下し、それ以降は緩やかに低下した。

これは、模擬水の場合ほど顕著ではないが、もみ殻炭投入直後に  $PO_4\text{-P}$  濃度が低下し、次第に吸着平衡状態になるという傾向は一致している。

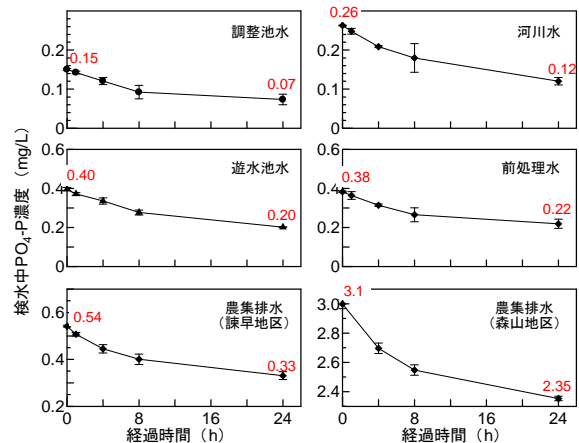


図5 もみ殻炭のリン吸着能の経過時間毎の変化

試験5:もみ殻炭量の増加とリン吸着能の関係

フィールドで実用化するにあたって、使用するもみ殻炭の量について検討した。結果を表1に示す。検水1Lあたりに使用するもみ殻炭の量を2gにすることで、24時間後の調整池に流入する水の  $PO_4\text{-P}$  濃度は1g使用時よりもさらに低下した。しかしながら、1gあたりのリン吸着量は低下した。

表 1 もみ殻炭の 1g あたりのリン吸着量

		河川水	遊水池水	農集排水	
				諫早	森山
初期濃度 (mg/L)		0.26	0.40	0.54	3.1
24時間後 リン除去率 (%)	もみ殻炭 1g	54	51	39	22
	もみ殻炭 2g	62	68	56	34
24時間後 リン吸着量 (mg/g)	もみ殻炭 1g	0.14	0.20	0.21	0.65
	もみ殻炭 2g	0.091	0.14	0.17	0.53

もみ殻炭のリン吸着能の解析

模擬水におけるもみ殻炭のリン吸着能は約 24 時間で吸着平衡に達するため、投入 24 時間後のもみ殻炭 1 g あたりのリン吸着量を縦軸に、初期 PO<sub>4</sub>-P 濃度を横軸にプロットしたものを図 6 に示す。この結果より、もみ殻炭のリン吸着量は初期 PO<sub>4</sub>-P 濃度により決定されることがわかった。

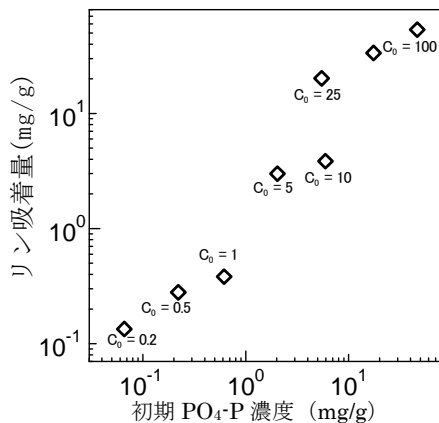


図 6 リン吸着量と初期 PO<sub>4</sub>-P 濃度の関係

本研究は調整池への流入負荷削減を目的としており、平成 24 年度には遊水池におけるもみ殻炭によるリン除去効果の実証試験を予定している。平成 22 年度の遊水池における PO<sub>4</sub>-P 濃度は <0.003~0.41 mg/l で推移していた。したがって、初期 PO<sub>4</sub>-P 濃度が 1 mg/l 以下の結果を対象とし、その吸着が飽和曲線で近似できると仮定した場合の最大吸着量を算出すると、もみ殻炭 1 g の最大吸着量は約 0.7 mg/g であった。ただし、本結果はあくまで仮定の下での計算結果であり、もみ殻炭の能力を算出するにはさらに詳細な検討が必要である。

ま と め

諫早干拓調整池の水質保全目標値は、T-P:0.1 mg/L

であるが、目標値を超過している状況が続いている。本研究では調整池への流入負荷削減を目的として秋田県が開発したもみ殻炭を用いた室内実験を行い、リン除去効果を検証した。以下の結果が得られた。

1. 模擬水を用いた実験により、もみ殻炭をあらかじめ超純水で 2 時間浸潤したものをパックに詰めて検水に投入することで、リン酸態リン (PO<sub>4</sub>-P) を効率よく回収することが可能であることがわかった。
2. もみ殻炭は、投入後約 24 時間までにリンを吸着する可能性が示唆された。
3. 調整池水、調整池に流入する水及び前処理水を用いた実験により、もみ殻炭は模擬水での実験結果と同様にリン吸着能を発揮することがわかった。
4. 初期 PO<sub>4</sub>-P 濃度によって、リン吸着量に違いがあることがわかった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、もみ殻炭の提供及び有用な情報を提示いただきました秋田県健康環境センター 成田修司 主任研究員に厚く御礼申し上げます。また、本研究の趣旨をご理解いただき、研究遂行のご協力をいただいた九州農政局、諫早市、秋田県の関係者各位に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 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 長崎県 平成 16 年度
- 2) 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 長崎県 平成 19 年度
- 3) 九州農政局資料 2010 年度
- 4) 成田修司 2006 秋田県健康環境センター年報 第 2 号 p.101-104
- 5) 中山 英樹、荒木 孝保、中村 心一、横瀬 健、川口 勉、濱野 敏一 2010 長崎県環境保健研究センター所報 56

<http://www.pref.nagasaki.jp/kanhoken/info/shohou/2010shoho/syoho2010-56-02-06.pdf>