

## もみ殻炭のリン除去効果の検証(その2)

玉屋 千晶 富永 勇太 成田 修司\* 山内 康生

圃場からの排水中のリンの除去を目的に、干拓地排水(遊水池)においてリン吸着に効果のあるカルシウム含有もみ殻炭(秋田県特許)を利用し、当該もみ殻炭のリン吸着除去効果について、フィールドでの検証を行った。試験は2つのタイプ、横向流式レーンと上向流式レーンで実施した。その結果、T-P 吸着除去率及び T-P 吸着除去量(積算値)から通水方式は、上向流式が良い結果が得られた。上向流式レーンについては、試験開始から約一月後までリン吸着除去率は70%以上あり、もみ殻炭によるリン吸着効果は確認できた。また設定流量は大きいほうが吸着除去率が高いこと、もみ殻炭1gあたりの T-P 吸着除去量は0.23mgであり、室内試験(0.20mg)と同レベルであったことがわかった。

キーワード: もみ殻炭, リン吸着, 水質浄化

### はじめに

2008年度から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からの排水が調整池へ大きな負荷をかけている<sup>1)</sup>。調整池の水質は水質保全目標値(COD:5 mg/L, T-N:1 mg/L, T-P:0.1 mg/L)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。現在、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>2)</sup>。一方で、リンは枯渇資源であることから、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。湖沼の富栄養化等の課題を抱える秋田県ではその対策としてリン

酸イオンを吸着するもみ殻炭を開発した。もみ殻炭は、水中に含まれるリンの除去ばかりでなく、リンを吸着後は土壌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>3)</sup>。

長崎県環境保健研究センターでは、平成23年度に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室内試験(バッチ式)を行った<sup>4)</sup>。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。また、初期濃度によって、リン吸着量に違いがあることがわかった。

本研究では、中央干拓地内にて実証試験を実施し、もみ殻炭の野外での実用化可能性について検証した。

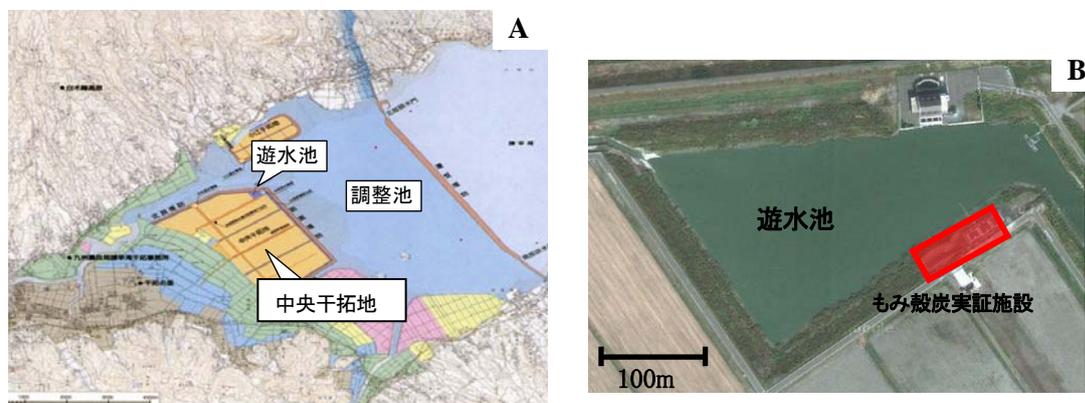


図1 調整池(A)および遊水池(B)

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、このもみ殻炭を実験に供した。



図2 もみ殻炭の外観

調査地点

もみ殻炭実証施設のフローと採水地点を図3、図4に示す。

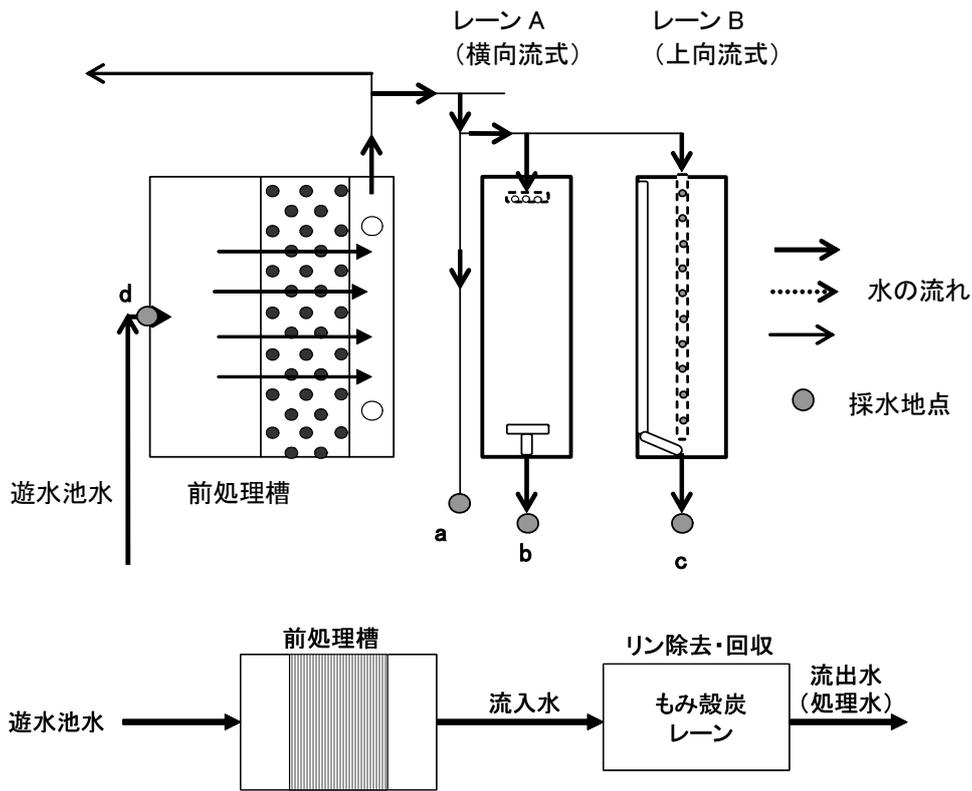


図3 中央遊水池実験施設(平面図)、採水地点および処理フロー

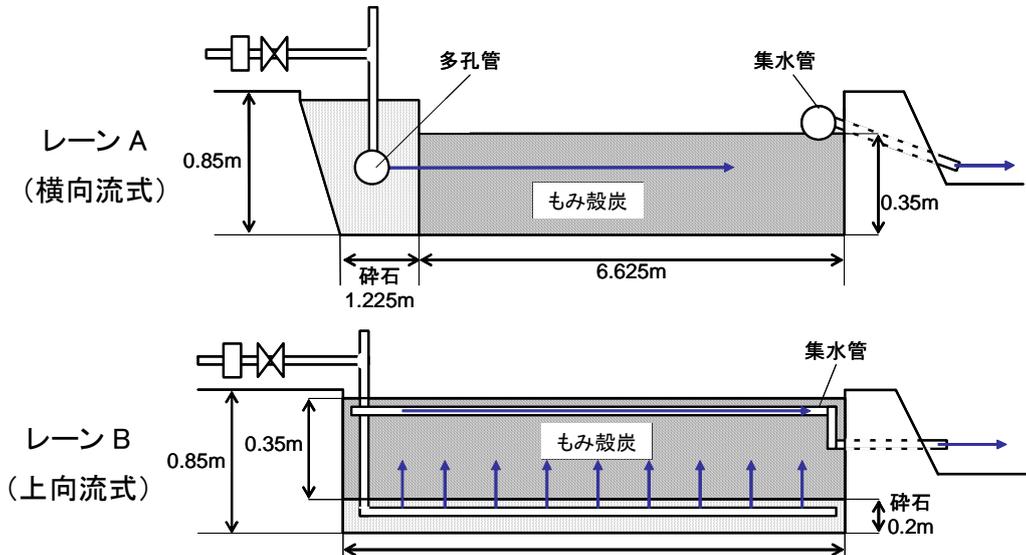


図4 もみ殻炭実証施設(断面図)

調査方法

遊水池から取水された水(以降、「遊水池水」という。)は、前処理槽を通過後、もみ殻炭実証施設内レーンに供給される。2つのレーンそれぞれにもみ殻炭を 1,000kg 投入した。通水方法は、レーン内に充填されたもみ殻炭に対し、横向きに通水する方法(横向流式)と、下から上向きに通水する方法(上向流式)の2通りとした。採水地点は、a)レーン導入前(以降、「流入水」という。)、b)横向流式レーン(以降、「レーン A」という)、c)上向流式レーン(以降、「レーン B」という)及び d)遊水池水である。

表1にもみ殻炭における実用化可能性調査方法を示す。第1期試験では、もみ殻炭によるリン吸着除去効果及び通水方法について、2つのレーンにて、検証を試みた。また、第2期試験:第1期試験で良好な結果が得られたレーン B にて、再度リン吸着除去効果の検証を行った。

結果および考察

1 T-P 測定結果について

(1) 第1期試験結果

T-P 測定結果を図5に示す。

レーン A では、流入部近くのもみ殻炭層において、開始直後から SS による目詰まりが生じた。それにより流入水が層内を通過せず、もみ殻炭層の上部を流れたためか、流出水の T-P 濃度の低下が見られなかった。

また、遊水池水に多量に含まれる SS によって配水管の目詰まりがレーン A では起こりやすいためか、試験開始直後から頻繁に通水の停止が起こった。

一方、レーン B では順調に稼動するが、試験開始から一ヵ月後に SS による配水管の目詰まりにより通水が停止することがあった。そこで、SS 目詰まり防止を目的に設定流量を 20 L/min.に変更したところ、両レーンともに、変更直後の流出水の T-P 濃度は低下した。

表1 もみ殻炭における実用化可能性調査方法

通水方式	第1期試験		第2期試験
	レーン A: 横向流式	レーン B: 上向流式	レーン B: 上向流式
設定流量	10 L/min.(前半一ヶ月) 20 L/min.(後半一ヶ月)		20 L/min.
もみ殻炭使用量	1,000 kg	1,000 kg	1,000 kg
調査期間	平成 24 年 9 月 13 日~11 月 16 日		平成 24 年 11 月 26 日 ~平成 25 年 1 月 24 日
採水地点	流入水(地点 a)、流出水(地点 b、c)		
調査項目	T-P		
分析方法	T-P: ペルオキシ二硫酸カリウム分解法(JIS K0102 46.3.1)		

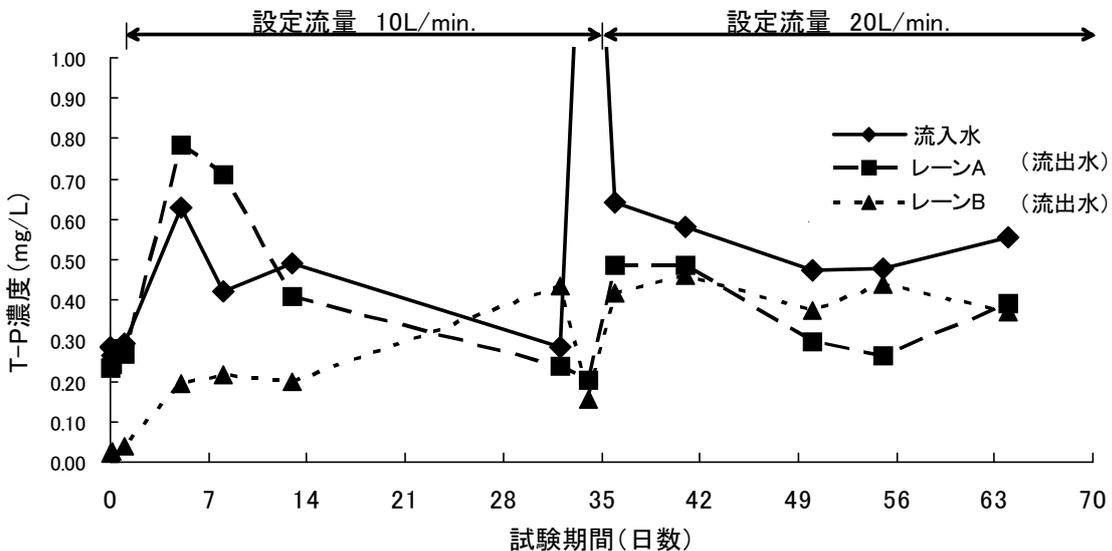


図5 第1期試験期間中の T-P 濃度の推移

(2) 第 2 期試験結果

T-P 測定結果を図 6 に示す。

流出水の T-P 濃度は、試験開始から一ヵ月後まで流入水に比べ低濃度で推移した。しかしその後は、流入水と流出水の濃度差は極端に小さくなった。もみ殻炭のリン吸着能が飽和状態に近づいてきたためと考えられる。

2 リン吸着除去率及び T-P 吸着除去量(積算値)

T-P 吸着除去率の推移と、もみ殻炭 1g あたりの T-P 吸着除去量(積算値)を示した第 1 期試験結果(レーン B のみ)、第 2 期試験結果を図 7 に示す。

第 1 期試験結果をみると、試験開始から 14 日~30 日の間で吸着除去率が急激に低下し、一ヵ月後には 20%

を下回った。14 日~30 日の間、レーンからの流出水の T-P 濃度が上昇したこと、さらに硫化水素臭がしたことから、その原因として、レーン内部で還元状態になった際に、トラップされた SS からのリン溶出が考えられた。

なお、設定流量を 20 L/min.に変更し経過をみると、除去率が 70%以上となった。流量が増加したことでもみ殻炭と流入水との接触効率が增大したためと考えられる。

第 2 期試験では、試験開始から一ヵ月後まで、T-P 吸着除去率は 70%以上を維持した。それ以降は急激に低下し、もみ殻炭のリン吸着能が飽和状態に近づいたと考えられた。また、第 1 期試験と第 2 期試験の結果を比較すると、設定流量が 20L/min.で試験開始からの T-P 吸着除去率が一ヶ月間、7 割以上を維持することがわかった。

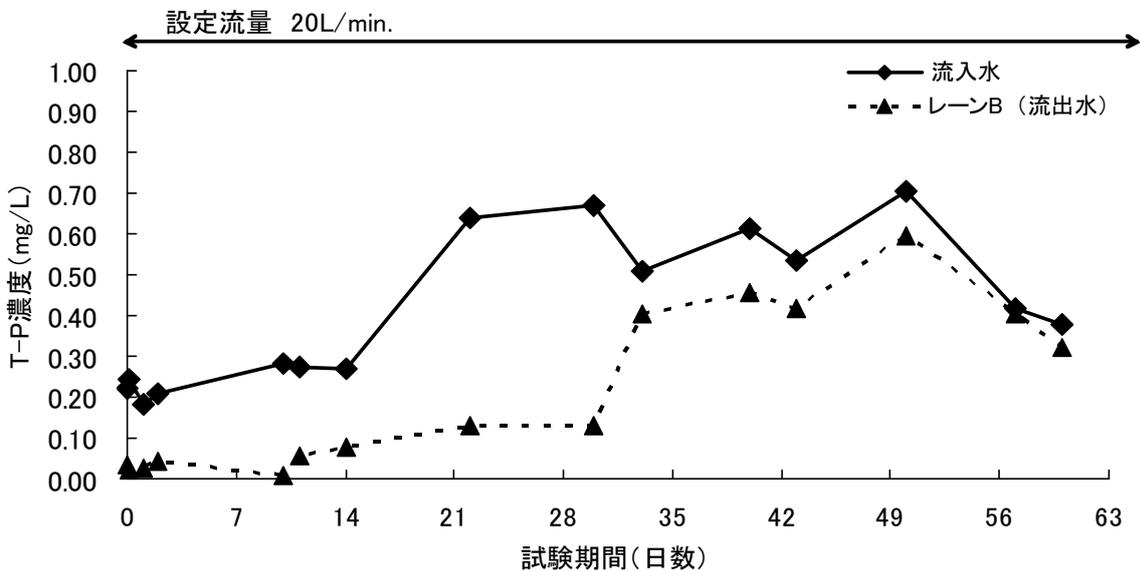


図 6 第 2 期試験期間中の T-P 濃度の推移

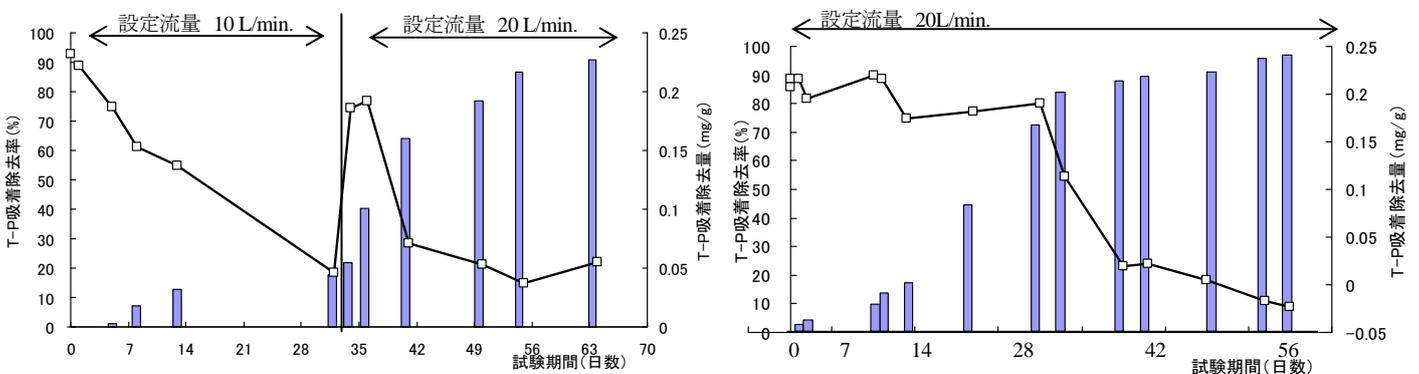


図 7 T-P 吸着除去率の推移ともみ殻炭 1g あたりの T-P 吸着除去量(積算値)

(折れ線グラフ:T-P 吸着除去率、棒グラフ:T-P 吸着除去量)

もみ殻炭 1g あたりの T-P 吸着除去量について、H23 年度に行ったバッチ式試験結果と今回の試験結果の比較を表 2 に示す。対照水濃度が 0.5mg/L に対し、フィールド試験では、バッチ式試験と同レベルの値となった。このことは、実証試験のシステムが、もみ殻炭の持つ性能を引き出すようなシステムになっていたためと考えられる。また、もみ殻炭は 2 ヶ月間で 4~5 割のリンを吸着除去することがわかった。

3 もみ殻炭の破過について

第 2 期試験のもみ殻炭の破過曲線を図 8 に示す。もみ殻炭による遊水池水中リン濃度の除去目標を 50%とした場合、もみ殻炭の破過に達する時間は、試験開始から約 1 ヶ月であった。また吸着材としての破過は、第 2 期試験

結果から 42 日目以降といえる。

4 SS の影響について

表 3 に示すように、D-T-P 及び PO<sub>4</sub>-P 吸着除去率は、T-P 吸着除去率と同様に前半 1 ヶ月間は 70%以上を維持したが、後半は大きく低下した。一方で、SS 除去率は、試験期間中を通して 70%以上であった。このことから、もみ殻炭によるリンの除去は、もみ殻炭表面での化学吸着だけでなく、SS のろ過効果も大きな役割を持つと予想される。しかしながら、表 3 の、D-T-P/T-P に示すように、除去した T-P のうち 8~9 割が溶存態リンであった。それが試験期間を通して継続しているため、SS 除去による寄与はほとんどなく、もみ殻炭の持つリン吸着除去効果が反映されたものと考えられる。

表 2 バッチ式試験結果とフィールド試験結果の比較

	初期濃度 (mg/L)	もみ殻炭 1g あたりの T-P 吸着除去量 (mg)
バッチ式試験 (ビーカー試験) 対象水: 遊水池水	0.48	0.20
	試験期間中平均濃度 (mg/L)	もみ殻炭 1g あたりの T-P 吸着除去量 (mg)
第 1 期試験 (レーン B 結果)	0.58	0.24
第 2 期試験 (レーン B 結果)	0.48	0.23

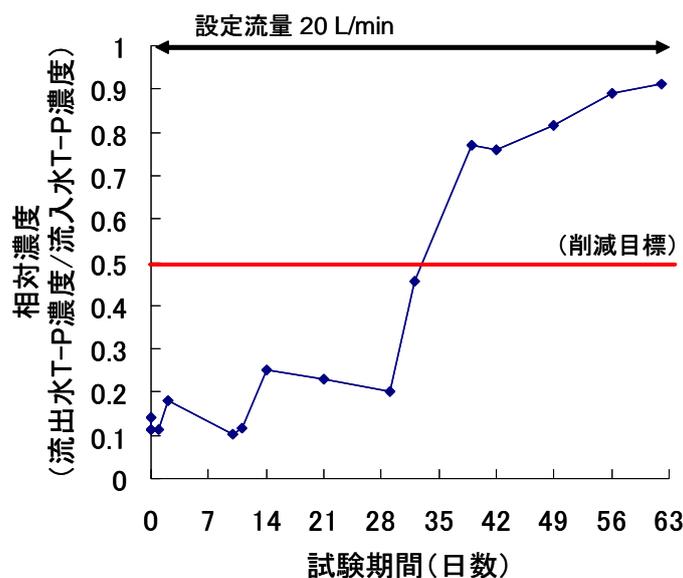


図 8 もみ殻炭の破過曲線 (第 2 期試験)

表3 T-P, D-T-P 及び PO<sub>4</sub>-P それぞれの吸着除去率及び SS 除去率(第2期試験)

	T-P吸着除去率 (%)	D-T-P吸着除去率 (%)	D-T-P/T-P	PO <sub>4</sub> -P吸着除去率 (%)	SS除去率 (%)
11月26日					
1h後	85.8	81.8	95.3	100.0	31.0
2h後	88.6	72.3	81.5	100.0	-48.6
11月27日	88.8	73.1	82.3	99.9	-190.7
11月28日	81.8	81.7	99.9	79.1	25.0
12月6日	89.9	78.7	87.6	83.9	99.8
12月7日	88.4	72.0	81.4	84.6	97.1
12月10日	75.0	68.9	91.9	70.3	91.4
12月17日	77.1	75.3	97.7	75.0	92.1
12月25日	80.0	77.5	96.9	78.4	97.9
12月28日	54.4	49.6	91.2	51.0	83.8
1月4日	23.1	18.6	80.3	22.9	97.5
1月7日	23.9	19.8	82.7	20.6	79.6
1月15日	18.5	15.2	82.1	16.6	17.0
1月21日	11.1	9.1	82.3	12.7	51.2
1月24日	8.8	4.9	56.2	4.5	45.5

\*リン酸カルシウム結晶の影響によるもの

5 pHとリン吸着除去率について

図9にpHとT-P吸着除去率との関係を示す。pHが高いとT-P吸着除去率が高いことがわかった。

試験開始直後はもみ殻炭表面に付着していたカルシウムが溶出したために流入水よりも流出水のpHが高くなった。もみ殻炭によるリンの吸着では、リン酸カルシウム系アパタイトが生じるが、この生成反応は、pHが高いと促進される<sup>5)</sup>。試験開始直後はpHの高い状態が保たれており、十分にもみ殻炭内部表面のカルシウムと流入水中のリンが反応していることで、流出水中のリン濃度が低下したと考えられる。

まとめ

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リンの吸着除去効果の

検証を行ったところ以下の結果が得られた。

1. もみ殻炭と流入水の接触方法は、レーンBの上向流式で良好な結果が得られた。
2. 設定流量を多くしたことで、一時的にはあるがT-P吸着除去率が再び上昇した。
3. 設定流量は、10 L/min. より 20 L/min. で良好な結果が得られた。
4. もみ殻炭 1gあたりのリン吸着除去量は、室内試験(バッチ式)で行った試験結果と同様の結果が得られた。
5. もみ殻炭を用いることで、2ヶ月間でT-P濃度を4~5割削減することができることが示された。
6. もみ殻炭の破過は、設定流量20 L/min.時、試験開始から約1ヶ月で起こることがわかった。もみ殻炭への通水開始から1ヶ月後にもみ殻炭を交換することで、よりT-Pを削減できることが示された。

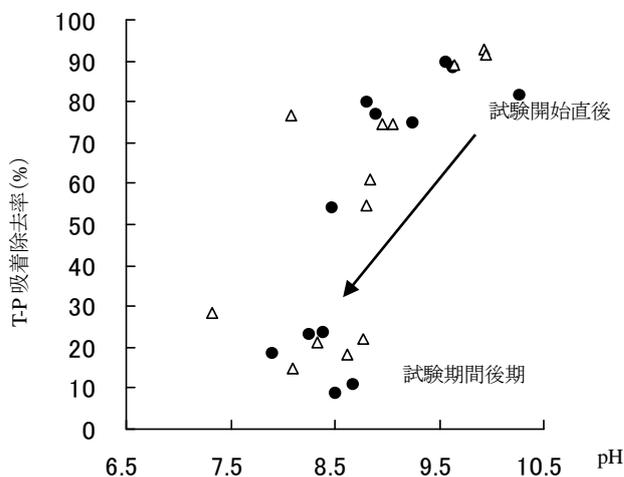


図9 流出水pHとT-P吸着除去率との関係

## 問題点

試験結果に流入水に含まれる SS が、試験結果に悪影響を及ぼしていることがわかった。

1. 流入水に含まれる SS による配管内の目詰まりによって結果に悪影響が生じた。(特に第 1 期試験)
2. 通水停止中にレーン内に堆積した SS からリンの溶出が生じた。(第 1 期試験)
3. 設定流量が 10 L/min. の条件では、時間の経過とともにもみ殻炭層の内部に SS が堆積するため、もみ殻炭と流入水との接触効率が落ちる。

以上の問題点を解決するために、以下の対策が必要である。

1. 配水管内の SS 目詰まりは、流量計部分で生じたと考えられたため、ライン上で抵抗のある部分を取り除くといった方法で、SS をできるだけ取り除く工夫が必要である。
2. また、もみ殻炭と流入水との接触効率を上げるための工夫が必要である。

## 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、秋田県の関係各位に深く感謝いたします。

## 引用文献

- 1) 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
- 2) 九州農政局資料 2010 年度
- 3) 成田修司: 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, 秋田県健康環境センター年報, **2**, 101~104 (2006)
- 4) 小橋川千晶 他: もみ殻炭のリン吸着効果の検証, 長崎県環境保健研究センター所報, **57**, 65-68 (2010)
- 5) 安田 勉 他: 東京都下水道局技術調査年報 2004, 115-127 (2004)

## Effect of Carbonized Chaff on Phosphorus Removal in water

Chiaki Tamaya, Yuta Tominaga, Shuji Narita\*, Yasuo Yamauchi

Nitrogen and phosphorus have been the problem as the factor of eutrophication in semi-closed water area. For example, nitrogen and phosphorus in the farm drainage are one of them. At present, the farm drainage has phosphorus abundantly. When it flows outside, water environment turns worse. Therefore, we tried to remove phosphorus in the farm drainage by carbonized chaff with phosphorus adsorption ability. It have been developed by AKITA RESEARCH CENTER FOR PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENT, the carbonized chaff were prepared by mixing calcium. By two type waterway for field-test facilities, we tested to remove phosphorus from the water of the pond. As for type A, a current is lateral direction, as for type B it is an upper direction from the bottom. As a result, the removal effect of type B was better than type A, as it had good contact efficiency. The rate of removed phosphorus, type B, were over 70% for a month from the examination starting date. The quantity of phosphorus removal were 0.23mg per 1g of the carbonized chaff, this value was same as the test in the laboratory.

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