

—戦略プロジェクト研究—

新規リン吸着材による排水高度処理システムの構築と 回収リンの循環利用技術の開発

—環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究—

環境・機能材料科 高松宏行、阿部久雄

要 約

長崎県諫早市の中央干拓地から排出される農業排水中のリンを回収する技術の開発を目的として、1日に500Lの排水を処理することを目標とした小型リン吸脱着システムを開発し、中央干拓地でフィールド試験を実施した。構築したシステムを稼働させ、農業排水からのリンの吸着を行なう「リン吸着工程」を排水処理流速の条件を変化させて実施したところ、いずれの流速においても80%以上のリンが除去されることがわかった。また、リンが吸着飽和になった際に、様々な濃度のアルカリ水溶液（脱着液）を通水して吸着されたリンを脱着する「リン脱着工程」を実施したところ、80%以上のリンが脱着された。さらに脱着液に消石灰を添加することでリン酸カルシウムとして回収リンが得られ、成分分析の結果、肥料取締法で規定される副産リン酸肥料の要件を満たすことが確認された。

キーワード：リン除去、吸着、諫早干拓地、リン回収

1. はじめに

近年、長崎県の諫早中央干拓地において大規模な営農が開始されている。干拓地より排出される農業排水は遊水池（図1）に集積され、やがて、いさはや新池に放流されるが、これら農業排水には栄養塩であるリンと窒素が多く含まれる。よって、いさはや新池への環境負荷を低減するためには、放流前に農業排水から栄養塩を除去することが必要である。

一方、リンは化学肥料や工業用原料に利用される資源として重要であるが、近年、採掘量の減少により、価格が高騰するなどリン資源の安定供給が世界的に危惧されている。そのような背景から、窯業技術センターでは、各種排水中からリンを吸着・回収するためのリン吸着材^{1)~3)}を開発してきた。開発材は、その表面にオルトリン酸イオンを吸着し、吸着飽和となった際にはアルカリ水溶液で吸着されたリンを脱着することで、繰り返し吸着材を利用できるだけでなく、吸着したリンを資源として回収することができるものである。

以上の社会的、技術的背景から、本研究では、中

央干拓地から遊水池に集積され、いさはや新池に排出される農業排水を対象とし、これまでに開発したリン吸着材を適用したリン吸脱着システムを構築して、農業排水中のリンの除去およびリン資源の回収試験を実施した。

2. 実験方法

2.1 リン吸着材の作製

リン吸脱着システムに充填するのに必要なリン吸着材としてコバルト系およびジルコニウム系の2種類の吸着材^{1)~3)}をそれぞれ約20kgずつ作製した（図2）。

2.2 リン吸脱着システムの設計

1日に500Lの排水を処理可能なリン吸脱着システムの作動概念図を図3に示す。図3は、システムの機能毎に7つのブロックに分けたものである。各ブロックの詳細を以下に示す。

2.2.1 原水供給ブロック

原水供給ブロックは、農業排水の取水および浮遊物質の除去を行い、吸着試験に用いる原水を貯留す



図1 研究実施場所



図2 リン吸着材

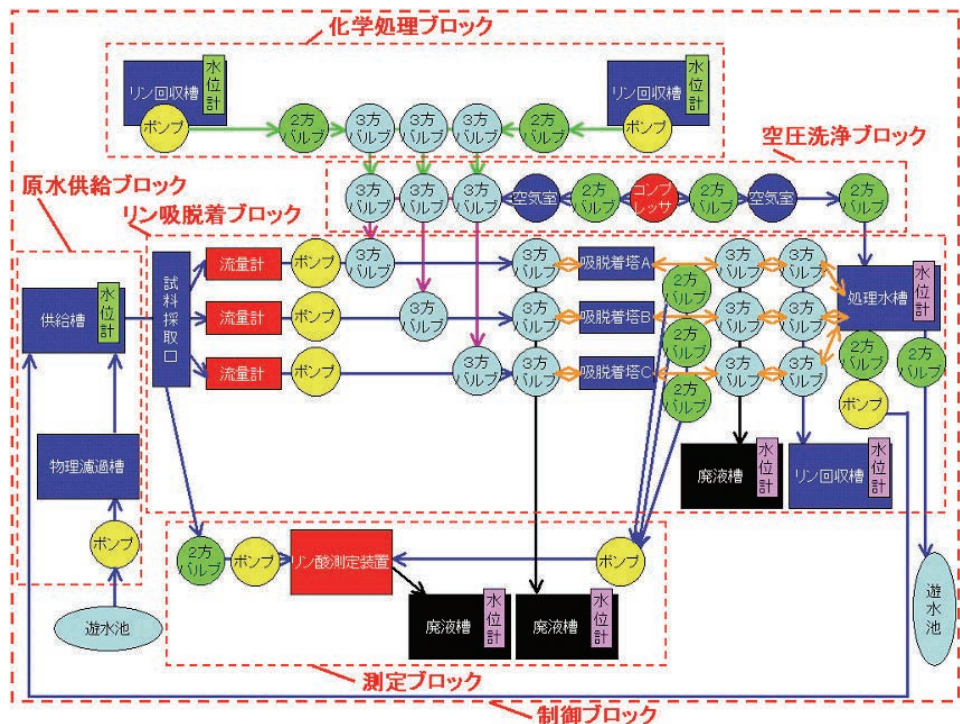


図3 リン吸脱着システムの作動概念図

る機能が必要であり、原水取水管、原水排水管、取水ポンプ、物理濾過槽、供給槽、水位計で構成される。

2.2.2 リン吸脱着ブロック

リン吸脱着ブロックは、吸着材を充填した吸脱着塔においてリン吸着工程とリン脱着工程を行なうブロックである。リン吸着工程は、吸脱着塔に原水を導き、農業排水からのリン吸着処理を行い、その処理水を貯留したり、環境に戻したりする機能が必要である。またリン脱着工程は、リンの吸着が飽和した際に吸脱着塔に脱着液(アルカリ水溶液)を導き、吸着材表面のリンを脱着・回収し、貯留する機能が

必要である。これらを実現するために、リン吸脱着ブロックは、流量計、送水ポンプ、バルブ(2方弁、3方弁)、吸脱着塔、水位計、リン回収槽、処理水槽、廃液槽で構成される。

2.2.3 化学処理ブロック

化学処理ブロックは、リンの吸着が飽和した際に吸脱着塔に導く脱着液やリン脱着工程後の中和工程において吸脱着塔に導く中和液(酸性水溶液)を貯留したり、送液したりする機能が必要であり、中和液槽、脱着液槽、送液ポンプ、水位計、バルブで構成される。

2.2.4 空圧洗浄ブロック

空圧洗浄ブロックは、流路内に残存した脱着液や中和液、廃液等を空圧で押し出す機能が必要であり、コンプレッサ、バルブ、空気室より構成される。

2.2.5 逆圧洗浄ブロック

逆圧洗浄ブロックは、処理水槽に貯留した処理水をリン吸着工程と逆向きに圧力をかけて流すことにより、吸着塔内に充填した吸着材の閉塞を解消する機能が必要であり、コンプレッサ（空圧洗浄ブロックと共用）、バルブ、空気室で構成される。

2.2.6 測定ブロック

測定ブロックは、リン吸着工程において、原水と各吸脱着塔で処理された処理水のリン濃度を定期的に自動測定する機能が必要であり、リン濃度測定装置、バルブ、送水ポンプ、廃液槽、水位計で構成される。

2.2.7 制御ブロック

制御ブロックは、上記6つのブロックを全自動で制御するブロックであり、リン濃度変化に応じてリン吸脱着工程、中和工程、各洗浄工程を統括する機能が必要である。制御ブロックは、シーケンサおよび制御盤で構成される。

2.3 リン吸脱着システムの製作と設置

仕様を基に、県内企業にシステム製作を委託し、

諫早中央干拓の遊水池畔に設置した4坪のプレハブ内に設置した。

2.4 リン吸脱着試験

リン吸脱着システムへの原水の通水条件として、空間速度1.25、2.5、5の3通りに条件を変化させてリン吸着試験を実施した。

またリン脱着試験では、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を吸着材の体積の3および6倍量接触させて実施した。なお接触時間は1hとした。

2.5 リンの資源化

脱着液からリン酸カルシウム混合物として回収リンを得るプロセスについて検討した。

リン回収プロセスのフローを図4に示す。回収液のリン濃度を測定し、ヒドロキシアパタイトの生成に必要な消石灰を添加した。消石灰の添加量は次式により計算した。

$$(\text{消石灰量}) = \frac{(\text{リン濃度}) \times (\text{脱着液量}) \times 74 \times 10}{31 \times 6}$$

攪拌によって生成した沈殿を集めて水洗・脱水した。乾燥後の沈殿物について蛍光X線による成分分析を実施した。

3. 結果及び考察

3.1 リン吸脱着システム

製作したリン吸脱着システム（実証機）を図5に示す。実証機は取水ポンプ、物理濾過槽、リン吸着塔、リン回収槽等から構成され、平均リン濃度0.3mg/Lの原水を最大で日量0.5m³処理するよう構築した。実証機を稼働させて以下の機能を確認した。

リン吸着工程では、原水ポンプにより農業排水が集積する遊水池から原水を取水し、物理濾過槽やフィルターで浮遊物質（以下「SS」）を取り除いた後に、吸着材を充填した吸着塔に通水することができた。吸着塔入口および出口のリン濃度を自動リン酸測定装置により15分間隔で監視し、吸着塔入口濃度と出口濃度の差を入口濃度で割った値（%）をリン除去率とし、リン除去率が80%を下回ると吸着塔への原水の供給を停止することができた。

リン脱着工程では、吸着塔に蓄積したオルトリン酸を吸着塔に0.1N水酸化ナトリウム水溶液（以下

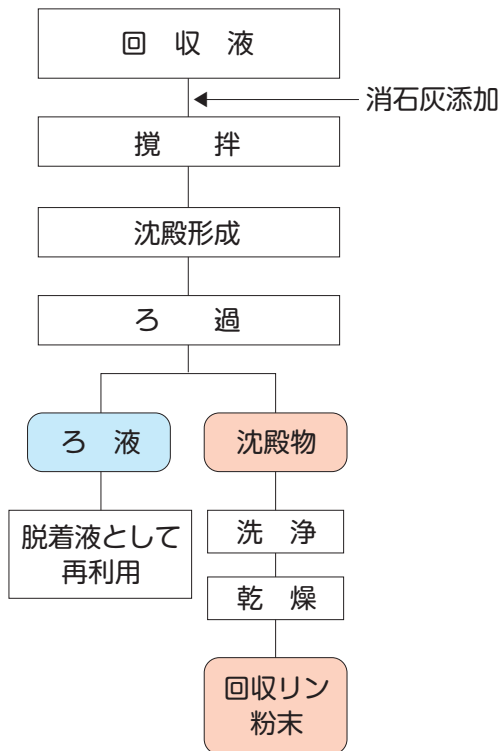


図4 リン回収プロセスのフロー



プレハブと取水位置(棧橋)



棧橋～(取水)～浮島



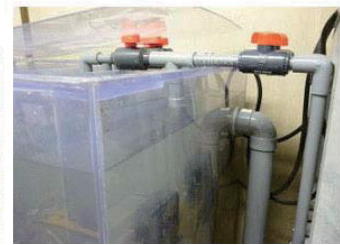
プレハブ(ポンプ)



システム全体(入口から)



物理濾過槽



手動弁(SSフィルターへ)



SSフィルター



供給槽



送水ポンプ



電磁弁(カラム出入口)



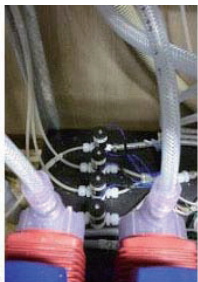
リン吸脱着塔



処理水槽(左)・脱着槽(右)



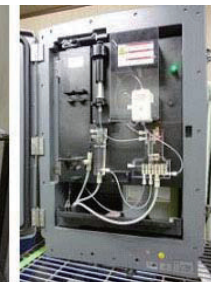
採水(原水)



採水(処理水)



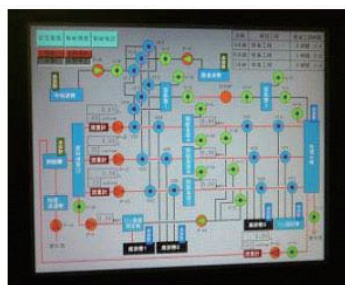
操作盤



リン濃度測定機



測定値出力(ppm)(左:原水、右:処理水)



操作パネル



メンテナンス

図5 リン吸脱着システム

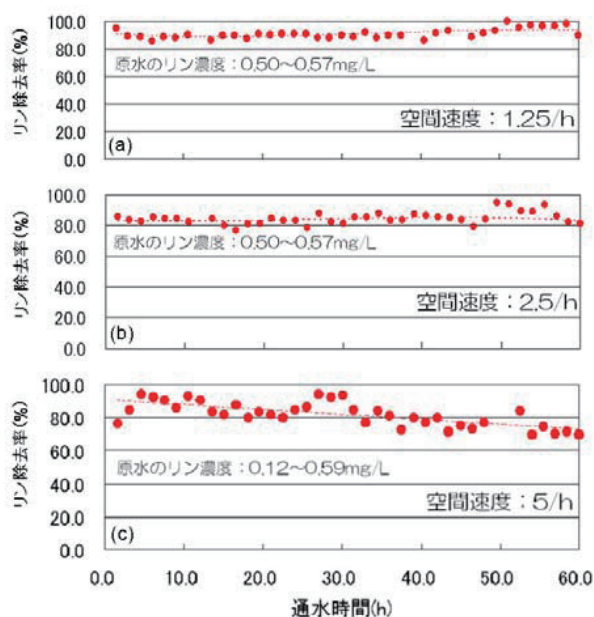


図6 コバルト系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果

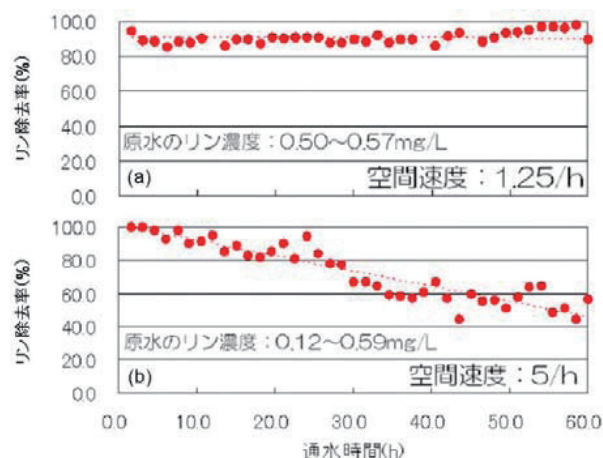


図7 ジルコニウム系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果



図8 回収液から得られた白色沈殿

「脱着液」) を通水することで脱着できた。

リン中和工程では、脱着液によりアルカリ性になった吸着塔を中和するために0.1N塩酸（以下「中和液」）を通水することができた。なお本システムでは、脱着液および中和液の使用量を最小限にするため、空圧による押し出し機能を付加しており、これも正常に機能することを確認した。

制御においては、流量、水位、リン濃度等の信号をシーケンサに集積し、集積されたデータを基に、吸着材の寿命の判断や流路を切り替えるための電磁弁の制御を自動で行なえることを確認した。さらに、通信機能によりシステム状態の遠隔監視およびシステムの遠隔操作を可能とし、システムに異常が発生した場合には警報が電子メールにより配信されることを確認した。

3.2 リン吸脱着試験

コバルト系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果を図6に示す。実証機を原水の供給速度を変えて自動運転したときのリン除去率は、処理水量0.25m³/日のとき約90%（空間速度1.25h⁻¹に対応／図6(a)）、処理水量0.5m³/日のとき約80%（空間速度2.5h⁻¹に対応／図6(b)）、1m³/日のとき約80%（空間速度5h⁻¹に対応／図6(c)）であった。

次にジルコニウム系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果を図7に示す。実証機を原水の供給速度を変えて自動運転したときのリン除去率は、処理水量0.25m³/日のとき約90%（空間速度1.25h⁻¹に対応／図7(a)）、1m³/日のときは適水開始30時間後に80%を下回った（空間速度5h⁻¹に対応／図7(b)）。

これより、ジルコニウム系吸着材よりコバルト系吸着材を充填した方が高いリン除去率となり、空間速度5h⁻¹においてもリン除去率80%以上が達成されたことから、本実証機は、最大で日量1m³の処理能力を有することを確認した。

3.3 回収リン（リン酸カルシウム）の性状

回収液に消石灰を添加して得られた沈殿は白色で微細な粉末（図8）であった。蛍光X線分析による成分分析の一例を表1に示す。

本プロセスにより、中央干拓地の農業排水から回収されるリン酸カルシウムは、副産リン酸肥料の基

表1 回収リン（リン酸カルシウム）の成分分析結果

	リン (mass%)	カルシウム (mass%)	炭素 (mass%)	ケイ素 (mass%)	ナトリウム (mass%)	マグネシウム (mass%)	可溶性リン酸 (%)	ヒ素 (ppm)	カドミウム (ppm)
リン酸 カルシウム	22.2	70.9	5.0	1.2	0.4	0.3	28.8	検出 されず	検出 されず
副産リン酸 肥料の 基準値	—	—	—	—	—	—	15以上	40以下*	1.5以下*

*可溶性リン酸1%につき

準⁴⁾を満たすものであり、肥料としての利用が期待できる（ただし農林水産大臣への登録が必要）。

締法で規定される副産リン酸肥料の要件を満たすことが確認された。

4. まとめ

いさはや新池への環境負荷を低減させる技術開発として、リン吸脱着システムの実証機を中央干拓地遊水池畔に設置し、リンの吸脱着試験およびリンの資源化について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 空間速度5h⁻¹においてリン除去率80%以上を達成した。
- (2) 最大で日量1m³処理可能な実証機が構築でき、正常に機能することが確認された。
- (3) リン除去率が80%を下回った際に脱着液を通水することで80%以上のリンを脱着することができた。
- (4) 脱着液に消石灰を添加することでリン酸カルシウム混合物としてリンを回収することができた。
- (5) 回収リンの成分分析を実施したところ、肥料取

付記

本研究は、科学技術振興局（現・産業労働部産業技術課）、長崎県農林技術開発センター、長崎県環境保健研究センター、長崎県総合水産試験場と共同で実施している戦略プロジェクト研究「環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究」のうち、窯業技術センター担当の研究課題について実施したものである。

参考文献

- 1) 高松宏行、阿部久雄、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 46-49 (2005).
- 2) 高松宏行、阿部久雄、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 6-11 (2006).
- 3) 高松宏行、阿部久雄、リン吸着材、特開2008-023401.
- 4) 農林水産省告示第589号.