

竹廃材によるリンのリサイクルと環境保全への活用

有明工業高等専門学校
物質工学科
劉丹

研究背景

- 国内では竹廃材の処理が課題となっている。
- リンは日本国内では100%を輸入、地球上でも枯渇の危機。
- 閉鎖性水域での急速な富栄養化による環境汚染問題。

窒素、リンを含む排水

リンについて

世界のリンの実情

世界のリン需要:2050年まで50~100%増加。
リンの耐用年数:50~100年、2040年頃に頭打ち。
1970年代と比べてリン鉱石の値段が20倍以上に高騰。

日本のリン資源&消費

- * 国内で使用したリン鉱石が100%海外から輸入。
- * 日本は年間約70万トンのリンを消費し、世界の消費量の7~8%を占める。世界平均の4倍/人に達する。
- * 廃棄物となって捨てられるリンの量は、毎年約25万トンになる。

出典:大竹久夫「日本のリン資源が危ない」、化学46(6),3(2011)

廃棄量は消費量の35.7% → リンのリサイクル事業が成り立つ

従来の排水中のリンの回収技術

従来技術では、排水のpHをあらかじめアルカリ性に調整し、リンの回収を行う方法が多かった。

研究の目的

1. 竹林整備作業によって多量に発生、その処分が課題となっている竹廃材の有効利用。
2. 竹素材の表面処理を行うことによって、し尿中のリン酸イオンを固体状態で回収し、畜産業の排泄物による環境問題の解決に繋がること。
3. リン回収した竹材の土壌改良剤&熱エネルギー(バイオマス発電)としての利用。

モデルについて——養豚場

豚:1500頭

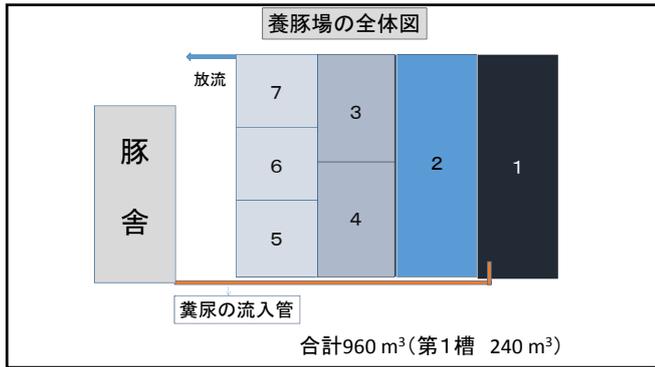
排出糞尿量:平均7.5m³~8m³/日=0.3m³/h



豚舎



曝気処理槽

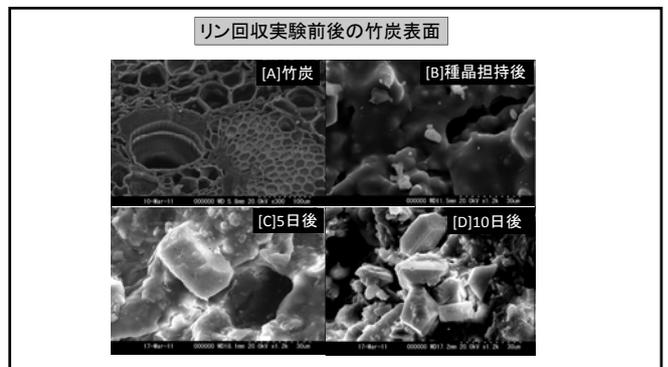
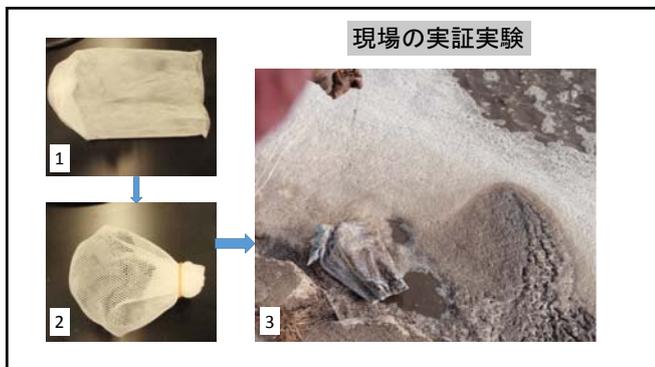
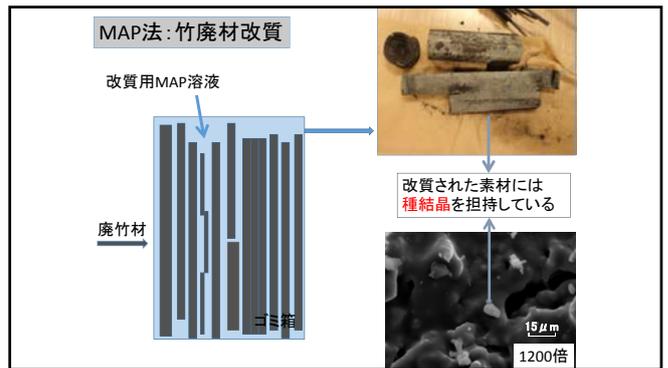
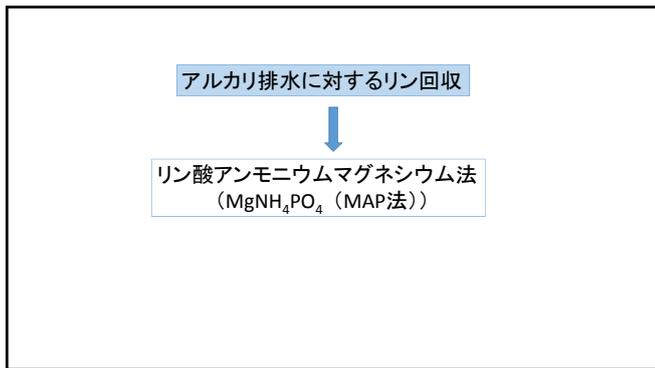


養豚場の各曝気槽中のし尿分析

Table 各曝気槽の分析結果 (2012年2月16日)

Stage	pH	PO ₄ ³⁻ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]	NH ₄ ⁺ [mg/l]
1	8.38	62	126	990
2	8.11	42	81	81.6
3	6.36	57	94	19.1
4	6.18	58	100	7.87
5	6.15	62	89	ND
6	6.62	78	12	38.3
7	5.31	79	16	18.3

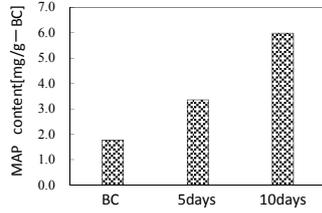
排出基準 P:16ppm N:120ppm



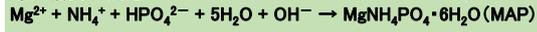
実験前後の竹炭中のリン含有量

サンプル処理方法:

反応前後の担持竹炭を粉碎して0.3 g 精秤し、500°Cで燃焼して炭素分を除き、これを硝酸で溶かしてサンプルを作製し、サンプル中の PO_4^{3-} 濃度をICによって測定した。



曝気槽内の反応:



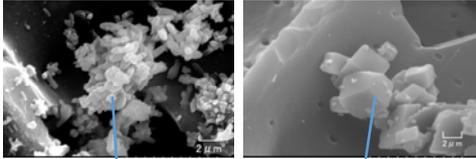
中性 & 弱酸性の排水に対するリン回収

↓
ヒドロキシアパタイト法
($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HAP) 法)

竹廃材 → 竹炭の改質処理

竹炭を用いて $CaCO_3$ あるいは $Ca(OH)_2$ を担持させる。

カルシウム担持後のSEM観察 (5000倍)

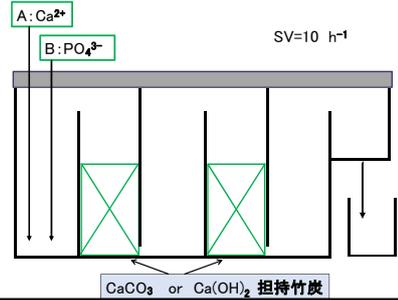


Ca(OH)₂

CaCO₃

実験装置 (多段通液反応槽)

第3槽

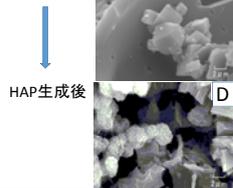


CaCO₃ or Ca(OH)₂ 担持竹炭

SEMによる竹炭表面の観察

- A: 竹炭表面
- B: CaCO₃担持竹炭表面
- C: Ca(OH)₂担持竹炭表面
- D: CaCO₃担持竹炭表面のHAP生成
- E: Ca(OH)₂担持竹炭表面のHAP生成

CaCO₃担持後



HAP生成後

A 竹炭表面

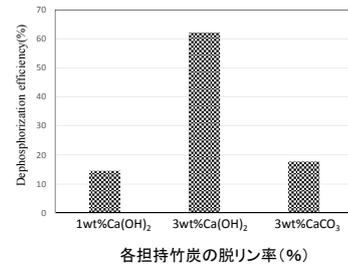


C Ca(OH)₂担持後



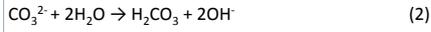
HAP生成後

実験結果



各担持竹炭の脱リン率 (%)

考察

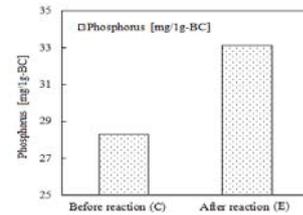


薬品名	溶解度積	溶解度
Ca(OH) ₂	5.5 × 10 ⁻⁶	0.17 g
CaCO ₃	3.6 × 10 ⁻⁹	0.0015 g

Ca²⁺が多く生じるCa(OH)₂が脱リン反応が進行しやすい

イオンクロマトグラフィー(IC)測定

反応前後の3wt% Ca(OH)₂担持竹炭を粉碎して0.3g精秤し、500℃で燃焼して炭素分を除き、これを硝酸で溶かしてサンプルを作製し、サンプル中のPO₄³⁻濃度をICによって測定した。



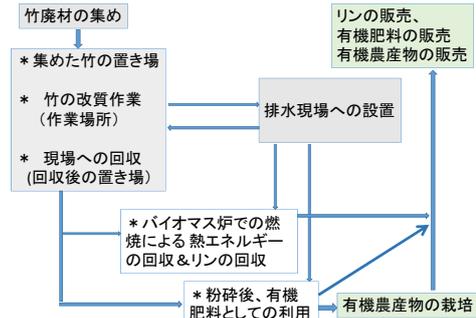
反応前後の3wt%Ca(OH)₂担持竹炭中のリン含有量

結論

* 竹廃材を用いてMg(NH₄)PO₄ (MAP)を担持した処理方法によって、アルカリ排水中のリンをMAPとして回収・除去が可能になる。竹の中にカリウムが含まれている。MAP回収竹炭にカリウム、リン、窒素が含まれたため、有機肥料として直接に植物に提供することができる。

* CaCO₃、Ca(OH)₂の担持竹炭は中性・弱酸性の排水中のリンをCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HAP)としての回収・除去が可能である。HAP回収竹炭はバイオマス発電の原料として利用することが可能であり、燃焼後の灰分中にリンが含まれているため、リン資源としての利用が可能である。

実用化に向けた課題→リン回収システムの構築



MAP法について

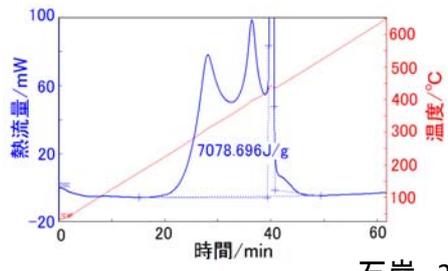
- 発明の名称: リンの除去回収材および除去回収方法
ならびにそれを活用する土壌改良剤
- 登録番号/公開番号: 2011-270294 / 2013 - 12150
- 出願人: 独立行政法人 国立高等専門学校機構
- 発明者: 劉丹・上甲 勲

HAP法について

- 発明の名称: リンの除去回収材および吸着除去方法
- 登録番号/公開番号: 2013-219997/2015-80761
- 出願人: 独立行政法人 国立高等専門学校機構
- 発明者: 劉丹

ご清聴ありがとうございました

竹の発熱量



石炭 $25.5 \times 10^3 \text{J/g}$