

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360336

研究課題名(和文)多孔質膜/イオン交換クロード抽出システムによる土壌からのリン回収

研究課題名(英文)Extraction of phosphorus from soil by membrane / ion exchange closed process

研究代表者

松本 幹治(Matsumoto, Kanji)

横浜国立大学・工学研究院・名誉教授

研究者番号：30011224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,800,000円、(間接経費) 2,640,000円

研究成果の概要(和文)：土壌中からのリン回収を目的として、酸・塩基によるリン抽出平衡およびバイポーラ膜電気透析法を用いクロード化を目指した抽出装置開発を行った。リン抽出平衡を検討した結果、酸・塩基の種類によらず pH 2以下およびpH 11以上でリンが抽出された。抽出液中元素分析の結果、酸側ではAl, Ca, Feと結合したリンが、塩基側ではAlと結合したリンが抽出されることが分かった。バイポーラ膜電気透析実験では、土壌スラリーの投入により酸・塩基の製造効率の低下が観察されたが、抽出液中のリンは平衡関係から予測される値にほぼ等しく、開発した抽出装置により土壌からのリン抽出が可能であることが示された。

研究成果の概要(英文)：For the development of the closed extraction process of phosphorus from soil with acid / alkali solution the extraction equilibrium of phosphorus and the bipolar membrane system were studied. Phosphorus was extracted under pH 2 and above pH 11 regardless of kind of acid / alkali used for the extraction, which were HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, KOH, NH₃aq. In the acid condition the phosphorus was extracted with Al, Ca, Fe and in the alkali condition phosphorus was extracted with Al. It was demonstrated that the bipolar membrane system, which was a closed process for producing both acid / alkali from salt, was useful for the extraction phosphorus from soil.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：リン 土壌 抽出 バイポーラ膜

1. 研究開始当初の背景

リンは、農作物の生産には不可欠の資源であり、物質循環型社会では最も重要な物質となる。日本はリン鉱石を100%の輸入に頼っているが、リン鉱石の価格は、輸出国の輸出制限などにより、2007年から2009年にかけて約2.5倍に上昇している(USGS,2009)。日本におけるリンのマテリアルフローでは、リンは主に食料・飼料、化成品、鉱石として輸入され、農業、化学工業や鉄鋼業など広い産業分野で用いられ、そのほとんどが土圏や水圏に排出されている(図1)。リンは、最終的に、その多くは植物が直接利用できない難溶性の形態として土壌に蓄積されており、その割合は実に8割に近い(松八重ら、社会技術論文集,5,208(2008))。特に日本の農業の場合、収益性を上げるため、過剰のリンが施肥され(H14十勝農協連施肥実態調査結果)、土壌への蓄積は増加傾向にある。リン資源の循環のためには土壌からのリン回収技術は不可欠な技術である。

既存のリン回収方法として、主に高濃度排水を対象として、生物学的脱リン法、凝集沈殿法、吸着法などが開発されている。これらの技術は、対象が特定の排水に限られ、コスト、回収物に含まれる不純物などの問題から、広く普及するに至っていない。また、土壌でリンを直接可溶化する問題点として、リン流出に伴う水系の富栄養化、土壌の強酸性化やアルミニウムの害作用などが指摘されている(環境保全型農業レポートN0.112,2008)。また、重金属やVOCなどにより汚染された土壌の浄化技術(土壌洗浄、固化・不要化、加熱浄化など)が実用化されているが、これらは、土壌に固定化されたリンの回収への応用は原理的に不可能である。すなわち、土壌から効率的にリンを回収する技術は現在ない。

土壌からリンを回収するには、土壌のスラリー化、抽出処理、土壌の洗浄・脱水、リンの精製・濃縮、排水処理などの工程が必要となる。これらの工程を個々のバッチプロセスとして行くと、複雑なプロセスとなり実用的ではない。一方自然界では、ミミズなどの小動物は土壌を口から取り込み消化液(酵素液)で処理し、有機物分解反応などにより植物の生育に適した土壌として排出する。必要な操作は基本的に消化管で行われ、クローズドな反応・分離が達成されている。このような生体における処理形態を模倣することにより、よりシンプルかつクローズドなリン回収プロセスが可能になる。

我々は、これまで固液分離(中村ら、粉体工学会誌,46(4),250-260(2009))、イオン交換プロセス(K.NakamuraらJ.Chem.Eng.Jpn,43(6),494-501(2010))、膜分離(深田ら、水道協

会雑誌,78(12),2-13(2009))に関する研究・開発を通じて、機械的強度の高いセラミック多孔質膜は、比較的簡単な操作で、反応(抽出)槽、液相の交換(抽出液の添加、中和、洗浄など)、固液分離、圧搾・脱水など、「消化管」に相当する局所的な反応・分離場として、多

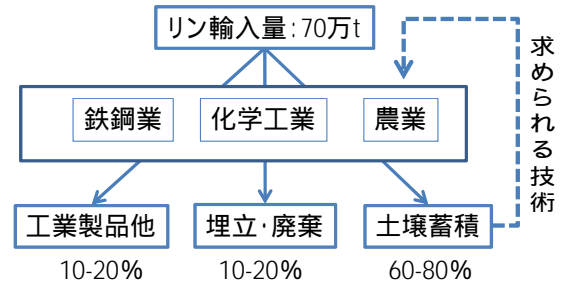


図1 日本にリン循環と求められる技術面的に利用可能であることを確認している。

また、バイポーラ膜による酸・アルカリの製造、リン吸着剤を組み合わせれば、抽出液の処理、リンの選択的分離、分離・精製工程のクローズド化が可能である。以上の背景より、図2に示すようなシンプルかつクローズドなリン回収プロセスを着想するに至った。

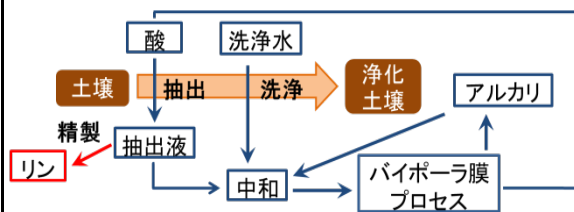


図2 リン抽出プロセスイメージ

2. 研究の目的

バイポーラ膜電気透析による土壌からの連続リン回収クローズドシステムの開発を目的とした。

(1) 土壌からのリン抽出平衡評価: 抽出剤として、各種酸・アルカリによる土壌からのリン抽出特性を明らかにする。

(2) バイポーラ膜による土壌からのリン抽出プロセスの開発: リン回収プロセスのクローズド化を達成するため、バイポーラ膜を用いて製造した酸・アルカリを利用したリン抽出プロセスを開発する。

3. 研究の方法

(1) 土壌からのリン抽出平衡評価: リン抽出平衡 HCl 50 mL と土壌 1 g を三角フラスコ内で混合・撹拌した。一定時間毎に溶液を採取し、モリブデンブルー法を用いて抽

出液中のリン濃度の定量を行った。また、ICP-AES 装置を用いて溶液中 Al, Ca, Fe 元素の分析を行った。同様の実験を HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH , KOH , NH_3aq について行った。

(2) バイポーラ電気透析実験 実験装置概略図を図 3 に示す。電極室(陽極)、塩基濃縮室、酸濃縮室、電極室(陰極)から成る 4 室構成である。酸および塩基濃縮室は外部のビーカーにそれぞれ接続している。陽イオン交換膜 CMX (ASTOM)、陰イオン交換膜 AMX (ASTOM) およびバイポーラ膜 BP-1E (トクヤマ) を使用した。有効膜面積は 9 cm^2 である。

0.5 M NaCl 溶液で陽極室および陰極室を満たした。また、0.001 M NaCl 溶液 500 mL を酸および塩基濃縮室で、流速 60 mL/min で循環させた。電槽電圧は 10 V に設定した。pH、膜間電圧、電流値を 1 分毎に測定した。同様の実験を KCl, KNO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, クエン酸 Na を用いて行った。

次に、酸・塩基濃縮室に接続したビーカーに土壌を投入し、土壌スラリーを循環させ、同様の実験を行った。スラリー濃度は 5, 10, 25 g/L、塩は KNO_3 を使用した。

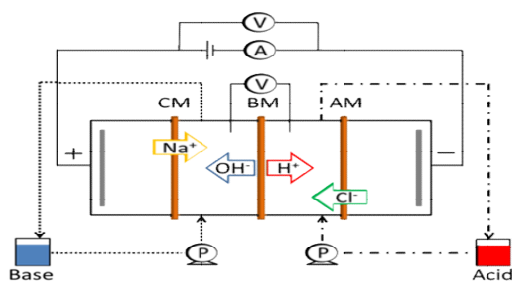


図 3 装置概要

4. 研究成果

(1) 土壌からのリン抽出平衡評価：

リン抽出時間の最適化検討のため、土壌(畑)から HCl を抽出剤として抽出したときの抽出液中のリン濃度の経時変化を検討した。0.5M HCl を用いたときは 1~2 時間後に最大値 2.59 mg-P/g-土壌であった。同様の検討を 0.1 M, 1 M HCl で行ったときのほぼ同様の挙動を示し、1~2 時間後に抽出量の最大値を示した。これらの検討から抽出時間は 1~2 時間とした。

リン抽出量に対する抽出剤の種類の影響について、塩酸、硫酸、硝酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水溶液、炭酸水素ナトリウムについて検討を行った。抽出対象は土壌(水田)である。0.3-2M HCl 塩酸による抽出では最大約 2mg-P/g-soil、0.1-1.5M H_2SO_4 による抽出では最大約

4.8mg-P/g-soil、0.1-0.5M NaHCO_3 では最大約 0.47mg-P/g-soil、0.5-1.5M NaOH では最大約 4.77mg-P/g-soil、0.5-1.5M KOH では最大約 2.08mg-P/g-soil、0.5-1.5M NH_4OH aq ではあった。これらの検討結果から、強酸、強アルカリでは、リン抽出量は抽出液濃度が高いほうが大きくなり、また、抽出剤の種類にはあまり依存しなかった。

リン抽出量の経時変化は抽出剤の種類に関わらずほぼ同様の傾向を示し、高濃度の強酸や強アルカリではほぼ等しい抽出量が得られたため、より低濃度における抽出挙動について検討した。土壌(畑)は用い、抽出液中の Al, Fe, Ca イオン濃度も測定した。リン抽出液に及ぼす pH の影響を図 4 に示す。抽出率は、王水を抽出液として用いた場合のリン抽出量 5.19 mg-P/g-soil を基準として算出した。酸・アルカリともに抽出液の種類によらず、一定の傾向があることがわかった。酸側では pH 3 付近より低 pH でリン抽出が可能であり、酸濃度が高いほど抽出率は高くなった。一方、アルカリ側では pH 9 付近より高 pH でリン抽出が可能であった。酸と同様に、抽出率はアルカリの濃度が高いほど大きい。酸側に比べ、アルカリ側の方が低濃度でリンの溶出がされていることから、抽出液としては抽出範囲の大きいアルカリ性のものが優位であることが分かった。抽出液が pH 4~8 の範囲ではリンは抽出されなかった。

土壌中でリンと結合し、難溶性の化合物を形成している主な元素である Al, Fe, Ca の抽出液中濃度を図 5 に示す。Al は酸性およびアルカリ性で溶出されていることがわかる。Fe と Ca は酸性のみで溶出され、アルカリ性側では溶出されていないことがわかった。従って、酸性の抽出液を用いた場合に溶出されるリンは、Al, Fe, Ca と結合していたものと考えられる。一方、アルカリ性の抽出液を用いた場合は、主に Al 結合性のリンが溶出されていることが示唆される。Al は、Fe および Ca に比べ抽出液中の濃度が高く、また、リンの pH に対する抽出率挙動と類似しており、土壌中へのリンの固定化は Al 元素の寄与が大きいと考えられる。

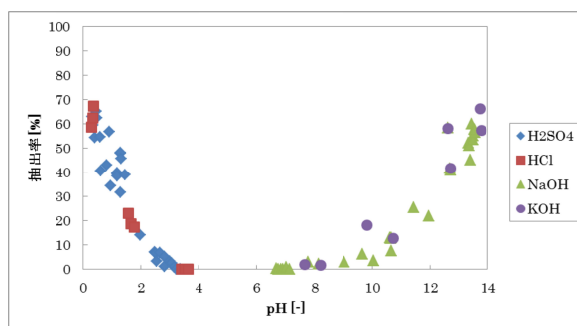


図 4 抽出液 pH と抽出率の関係

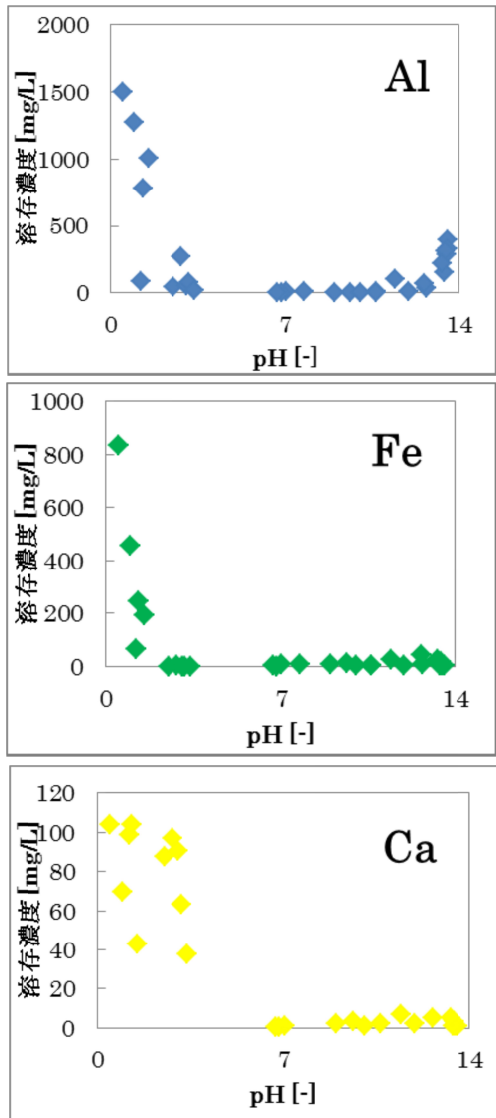


図5 各元素の溶出挙動

リン抽出操作後に土壌成分がどのように変化しているか蛍光 X 線分析装置で、土壌の抽出前後での成分変化を検討した。HCl による抽出では、Mg, Al, P, Fe 元素の組成比率が減少している。NaOH による抽出では、Al, Si, P, K, Fe 元素の組成比率が減少した。HCl および NaOH による抽出後の土壌組成比率が異なることが分かった。

(2) バイポーラ電気透析

バイポーラ電気透析による酸・アルカリの生成特性

酸および塩基製造室 pH の継時変化を検討した結果を図 6 に示す。クエン酸ナトリウム以外の塩からは、pH 1 程度の強酸が製造され、挙動も同様であることが確認された。クエン酸ナトリウムを用いた場合は、酸側では初期

pH からほぼ一定でクエン酸が製造されなかった。この原因としては、有機酸であるクエン酸の構造が他の無機物質にくらべ大きく、膜を透過することができなかつたためと考えられる。塩基側の pH 変化は、塩化ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムを用いた場合は同様の挙動を示し、pH 13 程度まで上昇した。これらの塩から製造される塩基は、いずれも強塩基であることから同様の挙動を示したと思われる。クエン酸ナトリウムを用いた場合も強塩基である水酸化ナトリウムが製造されるが、pH の上昇がやや遅い結果となった。これもクエン酸イオンの構造が大きく Na^+ と OH^- との接触が妨害されたためと考えられる。硫酸アンモニウムを用いた場合は、弱塩基であるアンモニア水が製造されるため pH 9 程度であった。

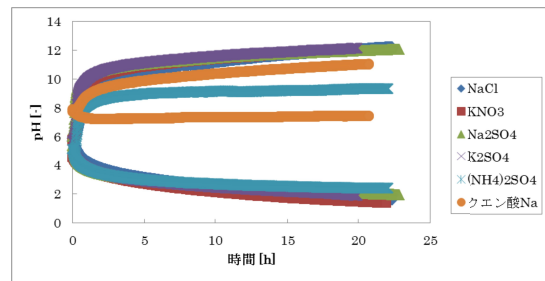


図6 各種塩における酸・アルカリ生成

酸製造の電流効率は、製造される酸が塩酸や硝酸などの 1 価の強酸の場合、100 % 近くの高い値を示した。二価の酸である硫酸は 80 % 程度であった。ピークの値を示した後は電流効率は減少した。

塩基製造の電流効率は、硫酸カリウムを用いた場合は 80 % 程度、塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを用いた場合は 60 % 程度、硝酸カリウムを用いた場合は 40 % 程度、クエン酸ナトリウムを用いた場合は 10 % 程度、硫酸アンモニウムを用いた場合は 0 % 付近の小さな値であった。酸とは異なり、製造される塩基の種類との相関はみられなかった。硫酸カリウムを除き、塩基よりも酸製造の電流効率が大きくなった。この酸・塩基での電流効率の差は、イオンの選択係数が関係していると考えられ、 Na^+ と H^+ の選択係数にはあまり差がないことから、塩基セルへは Na^+ と共に H^+ も移動したことが電流効率の低下の原因として考えられる。

リン酸イオン、アルミニウムイオン、カルシウムイオン添加による酸・塩基製造への影響の検討

土壌からの酸・塩基を用いたリン抽出操作において、抽出液中にリン酸イオンと共にア

ルミニウムイオンやカルシウムイオンが溶出される。本項では、上記のイオンがバイポーラ膜電気透析法による酸・塩基製造に与える影響の検討を行った。アルカリ側ではリン酸イオンの添加により、pH 7 付近での停滞がみられ、濃度が高くなるにつれ停滞時間が長くなることが確認された。最終的な pH は、リン酸イオンを添加していない場合と同程度の高さまで上昇した。pH が停滞した原因としては、リン酸の緩衝能の影響が考えられた。リン酸-アルミニウム溶液を用いた場合は、酸性側では pH 1 以下まで低下し、硝酸が製造されていることが確認された。一方、塩基製造セルでは pH 4 弱程度までしか上昇しておらず、ゲル状物質の析出が確認された。ゲル状物質はバイポーラ膜表面全体を覆っていたため、バイポーラ膜により解離した OH⁻ との化合物 Al(OH)₃ であると推察された。Al(OH)₃ の溶解度積 $K_{sp} = 1.92 \times 10^{-32}$ であり、理論上は pH = 3.85 から析出すると予測されたが、実験結果とほぼ一致した。リン酸-カルシウム溶液を用いた場合は、酸性側では pH 1 以下まで低下し、硝酸が製造されていることが確認された。塩基性側では pH 7 付近まで上昇後、3 時間程度停滞し、その後 pH 13 程度まで上昇した。実験開始から約 4,5 時間後に塩基製造セルおよびピーカー内の溶液が白濁し、白色沈殿が確認され、リン酸カルシウムが沈殿したと考えられる。

土壤スラリー用のバイポーラ電気透析装置の開発

土壤スラリーを添加して電気透析実験を行ったところ、酸・塩基製造室内での土壤の堆積、チューブポンプの吸入口やチューブコネクタでの詰まるなどの、いくつかの問題が生じた。そこで、チューブの内径、長さ、酸・アルカリ製造室への流入・流出方向などを工夫して、土壤スラリーが循環可能となる電気透析装置の開発を行った。

バイポーラ電気透析

中性塩として硝酸カリウムを用いバイポーラ膜電気透析による土壤スラリーからのリン抽出を行った。酸および塩基製造室 pH の継時変化を図 7 に示す。電気透析開始後は、pH 6 付近で酸・塩基製造セルともに停滞しており、土壤の緩衝作用によるためと思われる。土壤がない場合に比べ、製造された酸・塩基の濃度はともに低くなり、またスラリー濃度が高くなるにつれ、pH 6 付近で停滞する時間が長くなる傾向が確認された。電流効率は、pH が停滞している間はゼロ付近を推移し、その後上昇していくが、土壤が無い場合に比べ、酸・塩基共に電流効率は 4 割程度減少する結果となった。

図 8 に土壤スラリーからのリン抽出特性を示す。リンの抽出率は pH に依存し、リン抽出平衡実験で得られた結果とほぼ同様の傾向が得られた。これらの結果より、バイポーラ膜電気透析法による酸・塩基製造と同時に、酸・塩基製造セルに添加した土壤からリン抽出を行うことが確認された。また、pH 調整が土壤の緩衝作用のために狭い範囲に限られ、リン抽出量も多くできないことが明らかになった。

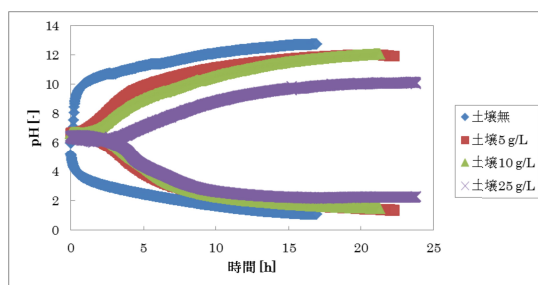


図 7 土壤スラリーにおける pH 変化

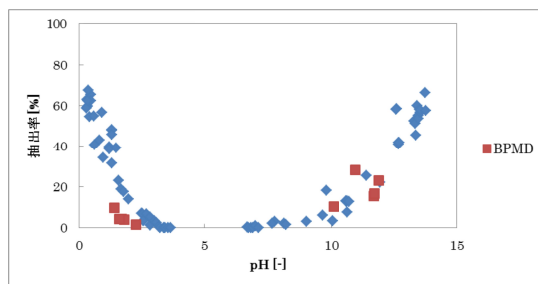


図 8 土壤スラリーからのリン抽出特性

スケールアップと抽出効率化のための基礎的な検討

土壤スラリーの体積を 150, 250, 500 mL と変化させ、単位膜面積あたりの土壤量の影響を検討した。酸側が pH 2 になるまでの時間は溶液量 500 mL の場合では約 15 時間、250 mL では約 8 時間、150 mL では約 3 時間程度であった。溶液量が少ないもの程、酸・塩基の濃縮が速くなることがわかり、短時間でより高い濃度の酸・塩基の製造が可能になることがわかった。酸および塩基製造における電流効率の継時変化を示した。酸製造の効率は溶液量によらずどれも 100 %程度であるが、塩基製造においては溶液量が少ない程ピーク値が高くなる傾向が確認された。単位膜面積当たりの溶液量と単位時間当たりの溶液濃度変化を検討した結果、溶液量が少ない程、酸・塩基濃縮が速く進行し、その効果は指数的に増大することがわかった。この関係より、操作時間および必要な膜面積を見積もることができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 2件)

中村一穂、阪口貴浩、松本幹治、バイポーラ膜を用いた土壌からのリン抽出プロセスの開発、化学工学会第79年会、平成26年3月19日、岐阜大学

加納恵理子、中村一穂、松本幹治、バイポーラ膜を利用した土壌からのリン抽出システムの開発、分離技術会年会2013、平成25年5月24日、日本大学生産工学部

[その他]

ホームページ:

<http://www.nakamuralab.ynu.ac.jp/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 幹治 (MATSUMOTO Kanji)
横浜国立大学・工学研究院・名誉教授
研究者番号: 30011224

(2)研究分担者

中村 一穂 (NAKAMURA Kazuho)
横浜国立大学・工学研究院・准教授
研究者番号: 30323934