

B-10 植物系バイオマスからのリン，カリウム 同時回収の検討

○永禮 英明^{1*}・岩田 匠¹・衣斐 理子¹・藤原 拓²・赤尾 聡史³
前田 守弘¹・山根 信三²・安武 大輔²・深堀 秀史⁴

¹岡山大学大学院環境生命科学研究科（〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1）

²高知大学教育研究部自然科学系農学部（〒783-8502 高知県南国市物部乙200）

³鳥取大学大学院工学研究科（〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南4-101）

⁴愛媛大学農学部（〒799-0113 愛媛県四国中央市妻鳥町乙127）

* E-mail: nagare-h@okayama-u.ac.jp

1. はじめに

畑地・茶園・樹園地・施設園芸ハウス等での過剰施肥に起因する硝酸性窒素による地下水汚染が生じ、その対策が課題となっている。施設園芸栽培では塩類集積による植物生育阻害を防ぐ目的で休耕期に行う湛水の結果、硝酸性窒素による地下水汚染に加えて温室効果ガスである亜酸化窒素の放出も引き起こされる¹⁾。

農地由来の窒素汚染への面的な対策技術として、筆者らはクリーニングクロップと呼ばれる吸肥能力の高い植物に用いた浄化技術の開発を行ってきた^{2,5)}。また、収穫したクリーニングクロップから乳酸等の有価物を生成するかかわら、同時にリン等の元素を抽出し、資源として再利用するための技術開発を行ってきた^{6,10)}。

クリーニングクロップ（以下、単にバイオマスと略す）からの元素回収では、乾燥・破碎したクロップを水に浸漬するだけで、速やかに、バイオマス中リンの約80%以上を水中に抽出できること、また、リンと同程度以上にカリウムも抽出されることが分かっている⁹⁾。そこで、本研究では、バイオマスから抽出したリンとカリウムとを同時に回収する方法について検討した。

水中からリンを回収する方法としてMAP法が知られている。この方法では、リンを含む溶液にマグネシウムイオンを添加しpHを調整することで不溶性のリン酸マグネシウムアンモニウム ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP) を生成させる方法である。

MAPを生成させる場合、モル比でリンと同量のアンモニアを必要とする。しかし、筆者らが行うクリーニングクロップの乳酸発酵過程では、むしろ発酵に必要な窒

素が不足しているため、発酵に先立ち窒素を除去することはできない。また、MAP法ではカリウムを回収できない。そこで、MAPに類似し、カリウムを含有するマグネシウムカリウムリン酸 ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MKP) として回収することとした。MKPについては研究事例が少ない。溶解度積は1963年にTaylorら¹¹⁾が 2.4×10^{-11} と報告しているのみである。

ところで、マグネシウムとリンとを含む物質にリン酸三マグネシウム ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, TMP) がある。この物質の溶解度積は 5.25×10^{-24} とMKPのそれよりも小さく¹²⁾、MKPよりも低濃度で生成する。

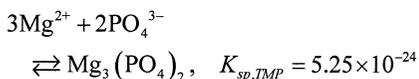
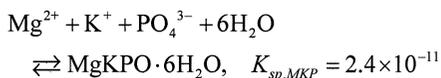
そこで、バイオマスからの抽出液からMKPを生成するのに先立ち、TMPとMKPとの競合関係について考察し、MKPを得るための条件を検討した。

2. MKP生成条件に関する机上検討

バイオマスから得られる抽出液（固形物濃度40 g/Lの場合）には、リンとカリウムが各々4, 54 mmol/L程度の濃度で含まれる一方、マグネシウム濃度は低い。MKP生成にはリンと同量のマグネシウムが必要であり、これを外部から添加する。

まず、純水中においてリンとマグネシウムとが4 mmol/Lの濃度で含まれ、TMPではなくMKPが生成するカリウム濃度を検討する目的で、リン酸ならびに以下の化学平衡を考慮した簡易シミュレーションを行った。活量計数の計算にはGuntelberg approximation (25°C) を用い、TMP, MKPいずれか一方の沈殿が生成するという条件

で平衡状態を求めた。平衡計算にはMS-Excel®のソルバーを使用した。



一例として、カリウム濃度を0.2 mmol/Lで一定としpHを変化させた場合、ならびにpHを10.5としカリウム濃度を変化させた場合の結果を図-1に示す。図より、pHが高く、またカリウム濃度が高い条件でTMPよりもMKPの生成が卓越する場合があることがわかる。ただし、pH 10.5の場合だと、MKPの生成には0.2 mol/L (=200 mmol/L)と、リン、マグネシウム濃度 (4 mmol/L) にくらべ非常に高いカリウム濃度が必要である。

先に示したバイオマス抽出液中のカリウム濃度は54 mmol/Lであり、MKPの生成には濃度が不十分である。しかし、モル比でリンの13倍存在しており、仮にこの溶液でMKPが生成し1:1の比でリンとカリウムとが除去された場合、過剰に存在するカリウムが溶液中に残存する。この溶液を再度バイオマスからの抽出溶媒として使用し沈殿生成を行えば、さらに高いカリウム濃度を得ることができる。この操作を繰り返すことで、MKP生成に適したカリウム濃度を得ることができると考えられる。

3. バイオマスからのMKP回収実験

(1) 実験方法

2011年2~3月に高知県の農場でクリーニングクロープとして栽培された飼料用トウモロコシ (KD731) を使い、バイオマスからのリン、カリウムの抽出、ならびに沈殿回収を行った。実験方法は以下の通りである。

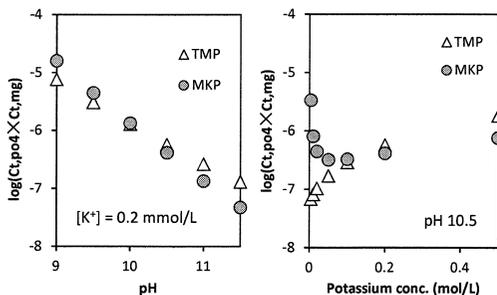


図-1 TMP, MKP生成平衡状態での液中濃度 (左: $[\text{K}^+] = 0.2 \text{ mmol/L}$, 右: $\text{pH } 10.5$)。縦軸は溶解性リンと溶解性マグネシウムの濃度積。

- 1) 1 Lの円筒形容器に抽出溶媒 (初回は蒸留水) を900 mL入れる。
- 2) MgSO_4 溶液を適量添加する。
- 3) pHコントローラを使いpHを10.5に調整する。
- 4) バイオマス10 gを抽出溶媒に浸漬する。
- 5) 30分後、バイオマスを取り出し、攪拌を停止する。
- 6) 30分後、残り液量が900 mLになるよう容器底部から沈殿と一緒に抽出溶媒を取り出す。
- 7) 取り出した溶媒をガラスろ過器 (孔径5~10 μm) でろ過する。
- 8) ガラスろ過器上に残留した沈殿の蒸発残留物 (TS) を測定する。
- 9) 2)~8)の操作を15回繰り返す。

(2) 実験結果

15回の繰り返し実験を行った際の抽出液中、ならびに沈殿物中元素濃度の変化を図-2に示す。抽出回数が増加に伴い、液中のカリウム濃度は徐々に増加し、15回目で60 mmol/Lに達した。

マグネシウム、リンでも濃度上昇がみられた。マグネシウムは、もともとバイオマスに含まれているものが溶出するのに加え外部からも添加しており、沈殿生成については、やや過剰となっている。剰余分が濃度上昇として表れている。リンはバイオマスからの溶出分がすべて沈殿生成に関わるわけではなく、一部形態の異なるリンが残存しているものと思われる。

沈殿物は1回当たりの平均で0.17 g/10g-biomass生成した。沈殿物中の元素組成 (図-2右) は、抽出液中ほどには変化していない。Mg/P比はおおよそ1.5 mol/molであり、TMP (Mg/P比=1.5) が生成していたと考えられる。沈殿にはカリウムも含有されていた。K/P比は0.3~0.4 mol/molと、MKP (K/P比=1) での比よりも小さい。MKPが生成していたとしても、相対的な量はTMPに比較的大きくない。また、ここには示していないが沈殿物には有機物が62 mgC/gの濃度で含まれていた。

前述のように、MKPとTMPとは競合関係にある。前

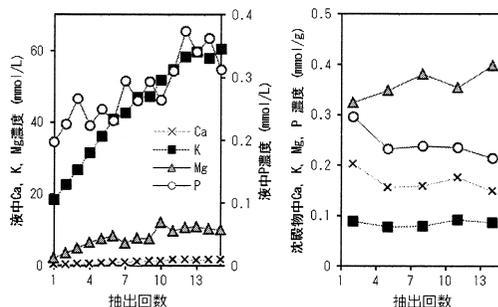


図-2 バイオマスからのMKP回収実験での抽出液中 (左)、沈殿物中 (右) 元素濃度変化。

項 2. で、pHとカリウム濃度を高く設定することでMKP生成が卓越することを示したが、実際の沈殿生成においては両者がともに生成し、その後、TMPからMKPへの転換が生じると考えられる。図-2においても純粋なMKPは得られておらず、その元素組成から、むしろ大半はTMPであると考えられた。

バイオマスからMKPを回収しようとする場合、TMPとMKPとを含む沈殿を、カリウム濃度が高い溶液にある程度の時間浸漬し、TMPからMKPへの転換を生じさせる操作が必要になると考えられる。

4. 結論

本論文では、クリーニングクロープ（バイオマス）からリン・カリウム同時回収の方法として、バイオマス抽出液におけるリン酸カリウムマグネシウム（MKP）生成について検討した。

本研究では、バイオマス抽出液から純粋なMKPを回収することはできなかったが、得られた沈殿をさらに処理・精製することで、MKPが得られると考えられた。

謝辞：本研究はJST, CRESTの補助により行われた。

参考文献

- 1) 貞松篤志, 藤原 拓, 大年邦雄, 前田守弘：施設園芸ハウスにおける湛水が亜酸化窒素の生成・放出に及ぼす影響, 環境工学研究論文集, 45, 459-466, 2008.
- 2) Fujiwara, T. : Concept of an innovative water management system with decentralized water reclamation and cascading material-cycle for agricultural areas, *Water Science and Technology*, 66(6), 1171-1177, 2012.
- 3) 前田守弘, 仲宗根安弘, 岡本啓史, 浅野裕一, 藤原拓, 永禮英明, 赤尾聡史：クリーニングクロープ導入によるナス施設栽培休閑期における栄養塩溶脱負荷の削減, 土木学会論文集 G, 68(7), III_103-III_111, 2012.
- 4) Kondo, K., Inoue, K., Fujiwara, T., Yamane, S., Yasutake, D., Maeda, M., Nagare, H., Akao, S., Ohtoshi, K. : Seasonal Changes in the Performance of a Catch Crop for Mitigating Diffuse Agricultural Pollution, *Water Science and Technology*, 68(4), 776-782, 2013.
- 5) Yasutake, D., Kimura, C., Kondo, K., Inoue, K., Mori, M., Yamane, S., Maeda, M., Nagare, H., Fujiwara, T. : Analyzing evapotranspiration components and crop coefficients for catch crop field with small area at different plant densities in a greenhouse, *Environment Control in Biology*, 49, 217-225, 2011.
- 6) Akao, S., Maeda, K., Nakatani, S., Hosoi, Y., Nagare, H., Maeda, M., Fujiwara T. : Comparison of simultaneous and separate processes: Saccharification and thermophilic L-Lactate fermentation of catch crop and aquatic plant biomass, *Environmental Technology*, 33(13), 1523-1529, 2012.
- 7) Akao, S., Maeda, K., Hosoi, Y., Nagare, H., Maeda, M., Fujiwara, T. : Cascade utilization of water chestnut: recovery of phenolics, phosphorus, and sugars, *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5373-5378, 2013.
- 8) 永禮英明, 井上司, 藤原拓, 赤尾聡史, 前田守弘, 山根信三：ウモロコシからのリン抽出方法の検討, 環境工学研究論文集, 47, 459-464, 2010.
- 9) 永禮英明, 藤原拓, 赤尾聡史, 前田守弘, 山根信三：回収・再資源化を目的としたバイオマスからの元素抽出, 土木学会論文集 G, 67(7), III_461-III_466, 2011.
- 10) Nagare, H., Fujiwara, T., Inoue, T., Akao, S., Inoue, K., Maeda, M., Yamane, S., Takaoka, M., Oshita, K., Sun, X. : Nutrient Recovery from Biomass Cultivated as Catch Crop for Removing Accumulated Fertilizer in Farm Soil, *Water Science and Technology*, 66(5), 1110-1116, 2012.
- 11) Taylor, A.W., Frazier, A.W., Gurney, E.L. : Solubility Products of Magnesium Ammonium and Magnesium Potassium Phosphates, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1580-1584, 1963.
- 12) Smith, R.M., Martell, A.E. and Motekaitis, R.J. : NIST critically selected stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database 46, version 8.0. NIST, Gaithersburg, MD, USA, 2004.