

報告 (Note)

相模湖水中の低濃度リンの直接浄化に関する検討

秀平敦子, 池田佳世\*, 井上 充  
(調査研究部, \*横須賀三浦地域県政総合センター)

Examination of the direct purification technique of low concentration phosphorus in Lake Sagamiko

Atsuko HIDEHIRA, Kayo IKEDA\* and Mitsuru INOUE  
(Research Division, Yokosuka-Miura Region Prefectural Administration Center\*)

キーワード：リン, 相模湖, 直接浄化, 凝集沈殿法, 晶析脱リン法

1 はじめに

相模湖は、山梨県を源流とする相模川をせき止めて作られた人工湖である。その水は上水道や工業用水のほか、水力発電、灌漑用水、水上レジャーなど幅広く利用されている。

相模湖の水質については、平成 22 年度まで河川環境基準により評価が行われてきたが、平成 22 年 9 月の類型指定替えに伴い、平成 23 年度からは湖沼の環境基準により評価が行われるようになった。これにより、全窒素及び全リンについても環境基準値（全窒素 0.2mg/L, 全リン 0.01mg/L）が設定されたが、全リン濃度についてみると、平成 25 年度は 0.088mg/L<sup>1)</sup>と環境基準値を大幅に超過しているほか、平成 26 年度末までの暫定目標値（0.085mg/L）も超過している状況にある（図 1）。

全リンの超過要因としては、上流に位置する山梨県からの流入負荷が約 440kg-P/日と多いことがあげられる。そのうち約 4 割が湧水に、約 2 割が山林、田畑、市街地などの土地系に由来していると推定されている<sup>2)</sup>。そのため、相模湖内のリンを削減するには、流入負荷の約 6 割を占める自然由来のリンを湖沼及び流入河川から直接除去する浄化対策が必要となっている。

そこで、本研究では、凝集沈殿法や晶析脱リン法などの物理化学的手法を用いた湖沼及び流入河川の直接浄化の可能性について、相模湖水を主に用いた室内実験により検討を行った。



図 1 全リン濃度の推移（相模湖湖中央部・上層）

2 実験方法

2. 1 原水の調整及びリン除去率の算出方法

水中の全リンは、主に有機態リンと無機態リン（オルトリン酸態リン、重合リン酸態リン）の二つの形態で存在する<sup>3)</sup>。凝集沈殿法及び晶析脱リン法では、原理上、無機態リンの大半を占めるオルトリン酸態リンのみが除去されると考えられることから、蒸留水又はろ過した相模湖水に上流部のリン濃度と同じ 0.15mg-P/L になるようリン溶液（50mg-P/L）を添加し、原水とした。以降、蒸留水で調整した原水を「模擬水」、相模湖水で調整した原水を「相模湖水」と記す。

除去実験後の処理水は原則として孔径 0.45µm のシリンジフィルターでろ過し、リン除去率は、処理前後の溶解性リン酸態リン濃度（以下「リン濃度」という。）から次の式によって算出した。

$$\text{リン除去率 (\%)} = \frac{\text{処理前後のリン濃度差}}{\text{原水中のリン濃度}} \times 100$$

表 1 凝集用薬剤の種類と原水添加時の濃度

凝集用薬剤	原水添加時の濃度 (硬度)	水道水質 基準
塩化第二鉄	0.1~0.6mg-Fe/L	0.3mg/L
塩化カルシウム	40~320mg-Ca/L (100~800mg/L)	硬度 <sup>注1)</sup>
塩化マグネシウム	20~160 mg-Mg/L (82~656mg/L)	300mg/L

注 1) 硬度= $[Ca^{2+}] \times 2.5 + [Mg^{2+}] \times 4.1$

なお、試薬は全て特級グレードのものを使用し、分析は JIS K 0102-2008「工場排水試験方法」により実施した。

## 2. 2 凝集沈殿法

### 2. 2. 1 処理条件の検討

凝集沈殿法による河川水 (0.5~1.5mg-P/L) からのリン除去については、千葉県が PAC、硫酸バンド、鉄系凝集剤 (塩鉄、ポリ鉄、ポリ鉄シリカ) 等について、浄化施設での使用を前提とした検討を行っており、PAC 等アルミニウム系凝集剤の方がリンをよく除去できるとの結論に達している<sup>4)</sup>。

しかしながら、本研究では河川水等における直接浄化を目的としているため、植物への生長阻害が示唆されているアルミニウム系凝集剤<sup>5)</sup>の使用を避け、鉄、カルシウム、マグネシウム系の薬剤を用いて検討を行った。それぞれの薬剤の添加量は、相模湖が水道水源であることを考慮し、鉄については水道水質基準値を、カルシウムとマグネシウムについては軟水として定義される水の最大硬度 (120mg/L) を参考に設定し (表 1)、水溶液にしたものを添加した。

鉄系凝集用薬剤については、鉄の酸化を防ぐため、塩酸を添加して調製した。カルシウム及びマグネシウム系凝集用薬剤については、相模湖水には元々カルシウムが硬度として 40mg/L、マグネシウムが同 20mg/L 含まれていることから、カルシウムについては、マグネシウムの硬度を引いた 100mg/L、マグネシウムについてはカルシウムの硬度を引いた 80mg/L を最低濃度として添加した。なお、原水の pH 調整は行わなかった。

凝集効果に関する検討では、相模湖水 100mL に表 1 の範囲で凝集用薬剤を添加し、マグネチックスターラーを用いて 200rpm・4 時間で攪拌した。得られた処理水をろ過し、リン除去率を求めた。

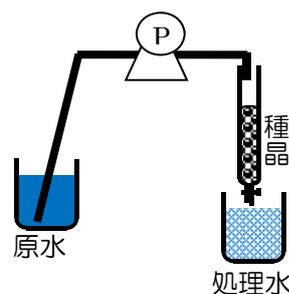


図 2 晶析脱リン法実験装置

次に効果の見られた凝集用薬剤について、攪拌速度 (50~300rpm) や攪拌時間 (1~24 時間) などの処理条件について検討を行った。

生成した粒子の沈降性の検討では、200rpm・4 時間で 4 つの並行試験を実施し、処理水をそれぞれ 100mL のメスシリンダーに移して静置した。3 時間、1, 2, 3 日経過後に上澄み液を採取し、ろ過せずにリン濃度を測定して除去率を求めた。また、上澄み液中に残留するリンが生成した粒子に由来するものか確認するため、3 日経過後の処理水をろ過し、リン濃度を測定した。

### 2. 2. 2 鉄溶出資材の検討

凝集用薬剤の添加では、鉄以外の構成成分が河川の水質に影響を与える恐れがあることから、鉄のみを溶出する資材について検討を行った。鉄と炭素繊維を接触させると局部電池反応により鉄が溶出し、リンと反応するとの報告<sup>6,7)</sup>があることから、鉄板 (5g) を炭素繊維にくるみ、相模湖水 660mL に浸漬した。ジャーテスターを用いて 20rpm で攪拌し、リン濃度を測定したほか、実験槽内の様子を観察した。

次に、200mL ビーカーに相模湖水 100mL を入れ、炭素繊維にくるんだ鉄板 (2cm×5cm) を 1 日あたり 10 分~8 時間浸漬した。3 日後の水を処理水として採取し、鉄板は新たな相模湖水に浸漬した。処理水はろ過を行い、リン濃度を測定したほか、沈殿物ごと攪拌した処理水の一部を分取し、硝酸により沈殿物を溶かした後、鉄濃度を測定した。

## 2. 3 晶析脱リン法

### 2. 3. 1 種晶の検討

晶析脱リン法は種晶上にリンとカルシウムから生成されるヒドロキシアパタイトを結晶化させてリンを回収する方法である。そのため、原水にカルシウムが含まれていないと結晶化しないことから、模擬水にカルシウムを添加して検討を行っ

た。

カラムには、天然ヒドロキシアパタイト種晶（以下「天然種晶」という。）又は晶析脱リン用に開発された人工珪酸カルシウム種晶（三菱マテリアル(株)製・以下「人工種晶」という。）30mLを充填し、原水を pH 調整せずに 1 時間あたり 30mL の速度（空間速度  $1h^{-1}$ ）で通過させた（図2）。

晶析脱リン法による低濃度リン除去の可能性について検討を行うため、模擬水中のカルシウム濃度（10～40mg-Ca/L）や pH（6～11），空間速度（1～8 $h^{-1}$ ）と除去率の関係を求めた。

### 2. 3. 2 種晶の設置に関する検討

環境中へ設置する場合、カラム方式は濁水などの発生時に目詰まりを起こす可能性が大きいことから、カラム方式の代替として、袋詰めした種晶を河床に敷設する場合に除去効果が得られるか検討を行った。

人工種晶 5g 又は 0.5g を模擬水（10mg-Ca/L）100mL に浸漬して静置したものを 3 組ずつ用意し、3 日間、1 日ごとに処理水を採取してリン濃度を測定した。

### 2. 3. 3 連続試験

人工種晶を充填した図2のカラム装置を用い、相模湖のカルシウム濃度に合わせてカルシウムを添加した模擬水（15mg-Ca/L）を空間速度  $1h^{-1}$  で連続して通過させ、リン除去率や処理水中のカルシウム濃度の変化について検討を行った。

また、同じカラムを用いて相模湖水を連続通過させ、リン除去率の変化について検討するとともに、相模湖水へカルシウムを添加した場合の影響について検討した。

## 3 結果と考察

### 3. 1 凝集沈殿法

#### 3. 1. 1 凝集用薬剤の選択と処理条件

選択した凝集用薬剤のうち、鉄系の凝集用薬剤で除去効果が見られた。カルシウム及びマグネシウム系の凝集用薬剤では、添加した濃度範囲では全く効果が見られなかった。

鉄とリンのモル比（以下「Fe/P モル比」という。）と除去率の関係を図3に示した。鉄の量が多いほど除去率は向上し、モル比 1.6（0.45mg-Fe/L）のとき、50%の除去率となった。この除去率を相模湖上流域に当てはめると、1 日に相模湖へ流入するリン 440kg の半分、220kg を除去する場合、1



図3 鉄によるリンの除去効果



図4 上澄み液中のリン除去率

日あたり 1,260kg の鉄が必要ということになる。

Fe/P モル比 1.5 で攪拌速度（50～300rpm）や攪拌時間（1 時間～24 時間）を変えてリン除去率を求めたところ、除去率は全て 50%と変わらなかった。

処理後の上澄み液中のリン除去率の推移を図4に示した。処理後 3 時間で約 3 割のリンが除去されており、その後も徐々にリン除去率は上昇した。なお、3 日目に測定した「溶存態」と「溶存態及び粒子態」のリン濃度はほぼ同じであり、上澄み液中のリンは溶存態に由来することが分かった。

これらのことから、鉄とリン酸イオンの反応は非常に早く、また沈降性の高い粒子を生成しているものと思われた。

#### 3. 1. 2 鉄溶出資材の検討

鉄系凝集用薬剤には、鉄以外の成分も含まれており、それらが環境中に残留する可能性があるほか、鉄の酸化を防ぐため、pH を低くする必要がある。そのため、凝集用薬剤をそのまま河川水等の直接浄化に使用することは、相模湖の利水目的に関係なく難しいと考えられる。そこで、鉄のみを溶出する資材について検討を行ったところ、リン除去効果は大きかったが、問題点も見られた。

炭素繊維にくるまれた鉄板は、処理後、重量がわずかに減少し、表面は多少黒くなったものの直

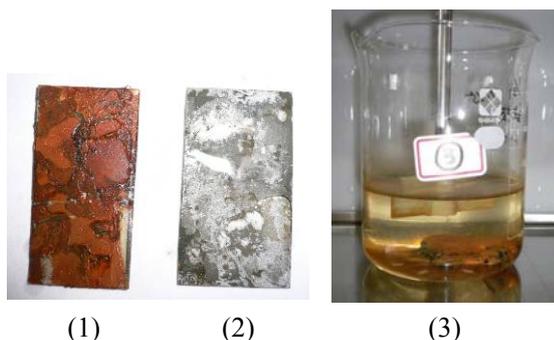


図 5 鉄溶出資材によるリンの除去の様子

- (1)直接浸漬した鉄板
- (2)炭素繊維を巻きつけて浸漬した鉄板
- (3)鉄さびの析出状況

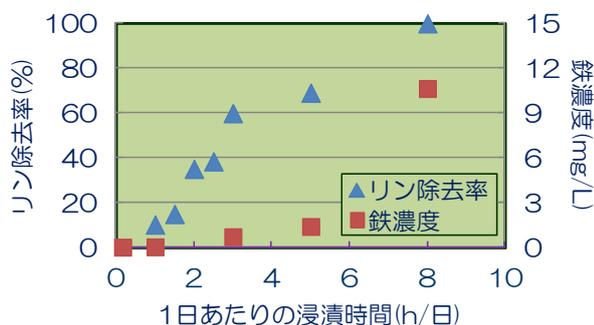
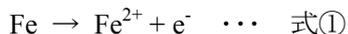
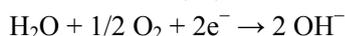


図 6 間欠浸漬によるリン除去率と処理水中の鉄濃度

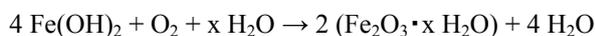
接浸漬したときのようなさびは見られなかった (図 5 (1)(2))。通常、鉄さびは鉄原子が鉄イオンとなって水中に移行するところから始まる。



遊離した電子は水中の溶存酸素と反応し、水酸化物イオンを生成し、これが鉄イオンと反応して水酸化鉄(II)を生成する。



水酸化鉄(II)はさらに溶存酸素で酸化され、赤さびと呼ばれる水和酸化鉄となる<sup>8)</sup>。



鉄板を炭素繊維にくるんだ場合にさびが発生しなかったのは、式①で放出された電子が炭素繊維側へ流れ、さびの原因となる水酸化物イオンが鉄の表面で生成しなかったためと考えられる。

連続浸漬では、2日目にはすでに、原水が黄色くなっており、炭素繊維の周囲にも茶褐色のさびが析出していた (図 5 (3))。さびの量は日を追うごとに増加していった。リン除去については、ろ過した処理水のリン濃度は 0.01mg/L 未満、除去率は 90%以上であった。このため、連続浸漬では、

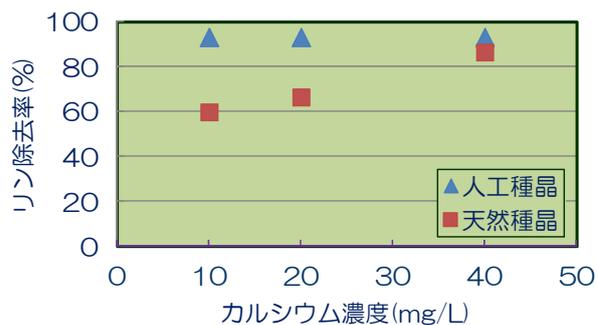


図 7 カルシウム濃度とリン除去率の関係

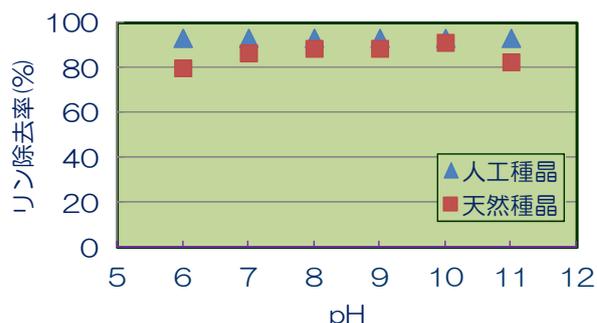


図 8 pH とリン除去率の関係

リンの量と比較して鉄が過剰に溶出したものと思われた。

鉄の過剰な溶出を防ぐため、1日あたりの浸漬時間を減らして検討した結果を図 6 に示した。浸漬時間が短くなると過剰な鉄の溶出量は減少したものの、リン除去率も低下した。逆に浸漬時間が長くなると、リンは除去されたものの鉄溶出量は増加し、多くのさびが析出した。

以上のことから、鉄溶出資材によるリンの除去は鉄溶出量の制御が困難であり、さびによる沈殿が生成することを考慮したうえで、これを環境中に放出しない工夫が必要であることが判明した。

### 3. 2 晶析脱リン法

#### 3. 2. 1 種晶の検討

天然種晶では、カルシウム添加量が 10mg/L から 40mg/L になると、除去率 60%から 87%に向上した (図 7)。人工種晶ではいずれも除去率 90%以上であり、低濃度のリンについても、晶析脱リン法で除去が可能であることが分かった。

一般的に晶析脱リン法では、原水から反応の妨害となる炭酸イオンを除去するため、予め pH を酸性にしてから処理を始める。しかしながら、河川水を直接浄化する場合は pH 調整を行うことは難しい。そのため、前処理なしで処理した場合の最適 pH が、一般的な河川水 pH8 前後にあるか確認を行った (図 8)。

結果として、pH への依存は天然種晶、人工種晶ともにほとんどなかったが、人工種晶のほうが pH 依存性は少なく、除去率もわずかに高かった。

次に、空間速度と除去率の関係について検討した(図 9)。晶析脱リン法では、晶析にある程度時間を要するため、空間速度が大きくなると、接触時間が減少することとなり、リン除去率が低下する可能性がある。

天然種晶では空間速度が増すにつれてリン除去率は大きく低下した。また、空間速度が 8 倍(8h<sup>-1</sup>・通水量 240mL)になると、40mg-Ca/L では 4 割程度に、10mg-Ca/L では 1 割程度までリン除去率が低下したことから、除去率はカルシウム添加濃度にも影響されることが分かった。

人工種晶では、検討した空間速度の範囲ではあまりリン除去率に影響は見られず、わずかに低下した程度であった。また、カルシウム添加濃度の影響については、天然種晶ほど顕著な差は見られないが、カルシウム濃度が高いほうがよいと思われる結果が得られた。

以上の結果から、以降の検討は人工種晶のみを用いて実施することにした。

### 3. 2. 2 種晶の設置に関する検討

模擬水(10mg-Ca/L 添加) 100mL に人工種晶を浸漬した日数と除去率の関係を図 10 に示した。

種晶の量や浸漬日数が増えると除去率は向上したが、種晶の量が 10 倍異なるにもかかわらず除去率にはあまり差が見られなかった。この原因として、これらの試験はビーカーで実施したことから、種晶の広がり具合がそれほど変わらず、原水との接触状態はそれほど変わらなかったためと考えられる。

### 3. 2. 3 連続試験

連続試験の結果を図 11 に示した。原水としてカルシウムを添加した模擬水(15mg-Ca/L)を用いたところ、リン濃度は 0.01mg/L 未満と除去率 90%以上を示し、良好な結果が得られた。処理水のカルシウム濃度は、原水の 15mg/L より増加し、平均 26mg/L であった。この原因として種晶そのものに含まれるカルシウムが溶出していることが考えられた。また、このとき処理水の pH を測定したところ、pH8 を超えていた。

次に、原水を相模湖水に切替えたところ、除去率は急激に低下し、30%前後で推移した。種晶に問題がある可能性を考慮し、再度カルシウムを添



図 9 空間速度とリン除去率の関係



図 10 浸漬日数とリン除去率の関係



図 11 晶析脱リン法の連続試験結果

加した模擬水(15mg-Ca/L)を原水としたところ、除去率は向上し始めたため、原因は種晶ではなく原水にあるものと思われた。

原水である模擬水と相模湖水の違いは、天然の水に含まれるミネラル等の成分や微生物である。連続試験における模擬水は蒸留水及びそこに溶解するリン酸イオン及びカルシウムイオンとそれぞれの対イオンであるカリウムイオン、塩化物イオンだけで構成されているが、相模湖水にはマグネシウムなどのミネラル分、有機物など微量成分も含まれている。

まず、ミネラル等の成分が妨害している可能性について検討を行った。晶析の基本的な科学反応式は次のとおりである<sup>9)</sup>。



反応速度論的に右方向への反応が抑えられる

ということは、模擬水に比べ相模湖水では他の成分に妨害され、反応に有効なリン又はカルシウム濃度が低くなっている可能性がある。本検討ではリン濃度を変えることはできないため、カルシウム濃度を増やして検討を行った。

相模湖水にカルシウムを 40mg/L 増やすよう添加して原水とした。その結果、模擬水と同等とまではいかなかったが、リン除去率は 80%まで回復した。

この結果から、相模湖水を直接浄化するためにはカルシウム濃度を増やす必要があることが判明した。また、処理水のカルシウム濃度が初期より上昇していること及び pH が 8 を超えていることもあわせると、相模湖やその流入河川において晶析脱リン法を直接浄化に使用することは、難しいことが分かった。

#### 4 まとめ

相模湖水中の低濃度リンの直接浄化について、物理化学的手法（凝集沈殿法及び晶析脱リン法）を用いて検討を行ったところ、次の結果が得られた。

凝集沈殿法では、鉄系凝集用薬剤がリン除去に効果があり、生成物の沈降性もよかった。凝集用薬剤の代替として検討した鉄溶出資材は、リン除去効果は大きかったが、鉄溶出量の制御が難しく、環境中で使用するためには生成する酸化鉄を周囲へ流出させない工夫が必要であることが判明した。

晶析脱リン法では、天然種晶による低濃度リン除去は難しいことが判明した。人工種晶では、模擬水による検討ではリン除去効果があったものの、相模湖水ではミネラル成分等の影響を受けて大幅に低下し、リン除去効果を上げるためには、カルシウムの添加が必要であった。また、人工種晶からはカルシウムが溶出すること、また pH も 8 を超えるため、直接浄化での使用は難しいことが判明した。

#### 参考文献

- 1) 神奈川県環境科学センター：平成 25 年度神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定結果 (2014)
- 2) 神奈川県：平成 21 年度桂川・相模川流域における水質汚濁負荷量調査業務報告書—平成 22 年 3 月(2010)
- 3) 国土交通省水質連絡会：河川水質試験方法(案)

(2009)

- 4) 千葉県環境研究センター：印旛沼をモデルとした特定流域圏における環境改善と再生に関する研究報告書, 45-50(2008)
- 5) 山本洋子：アルミニウムによる根伸長阻害の分子機構, 根の研究, **11**(4), 147-154(2002)
- 6) 小島 昭, 藤重昌生：炭素と鉄による緑の池クリーン大作戦, 化学経済, **59**(7), 84-89(2012)
- 7) 小島 昭, 藤重昌生：環境水中のリンを取る, 化学経済, **59**(8), 77-82 (2012)
- 8) 藤井哲雄：基礎からわかる金属腐食, 日刊工業新聞社 (2011)
- 9) 村田恒雄：下水の高度処理技術, 理工図書株式会社(1992)