

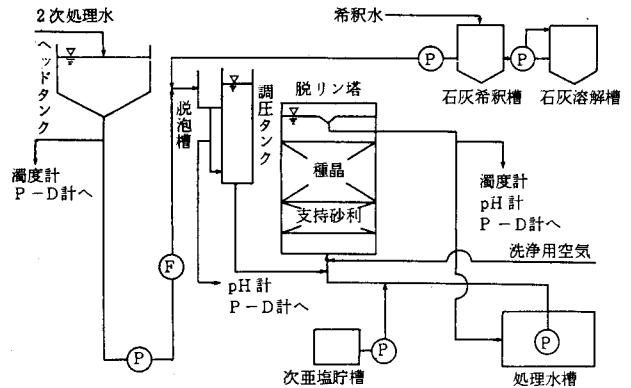
1. 晶析脱リン法の概要

晶析脱リン法は晶析反応によって二次処理下水中の溶解性正リン酸をヒドロキシアパタイトの様な難水溶性のリン酸塩として除去する方法であり、汚泥が発生しないリン除去法として注目されている。晶析させる物質としてはヒドロキシアパタイト $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$ を選ぶ場合が一般的である。二次処理水に相当量の Ca^{2+} を添加し pH をヒドロキシアパタイトの過飽和度近くまで上昇させた後、種結晶と接触させ、この時生じる晶析反応によって下水中のリン酸イオンを種晶表面に析出するアパタイトとして除去するというのが本法の原理である。

2. 実験の目的および方法

建設省土木研究所では晶析脱リンの実験施設を京都三次処理パイロットプラント内に設け、本法の実用性を明らかにするための総合的な調査を行っている。本実験施設の概要を図-1 に示す。本施設は石灰乳の添加によって pH 調整と Ca^{2+} の添加とを同時に行う前処理部および粒状リン鉱石を充てんした上向流式の晶析反応部から成っている。表-1 は種結晶として用いている

図-1 実験施設の概要



3. 実験結果および考察

表-2 は実験開始後2年までの実験条件と実験結果を要約したものである。

3. 1. リン除去効果 リン除去効果を経時的にみると初期吸着期間を最高として、その後は次第に低下の傾向ををとり、約2年後にはほとんどリン除去効果が認められなくなったことがわかる。晶析反応は

$$\frac{dC}{dt} = -K_0 \cdot a \cdot C^n \dots\dots\dots (1)$$

[C: 濃度, $K_0 \cdot a$: 反応速度定数]

の形で表わすことができ、反応次数 n は1~2 であるとされている。リン除去効果の低下は反応速度定数 $K_0 \cdot a$ の変化としてとらえることができる。 $n=2$ 、反応槽内の流れはプラグフロー

脱リン塔: 矩形 1.2 m², 種晶充てん高さ 1.55 m
 通水速度: SV (空塔速度) 2 を標準, LV 換算 74.4 m/日
 処理水量: 標準時 89.3 m³/日 洗浄水: 脱リン処理水
 運転方法: 46 時間通水 → 2 時間洗浄を1 バッチ (RUN) とする。

表-2 実験条件および実験結果

表-1 種結晶の性状

170741(ミリ)	0.59
キントウイスク	1.34
ヒラメ	3.00
カミツ	1.15
ヒョウマンヒキ(M ² G)	21.50
P カン17リク(%)	14.40
CA	34.80
AL	0.23
SILICA	2.20
F	2.60
C	1.40

注: 表-2 中の
 S.T.W は二次
 処理水
 N.T.W は
 硝化脱窒処
 理水を示す

実験 区別	RUN NO.	INF.	SV	PH	CHEMICAL	ヒコウ	メウ ニュウズイ			マシヨウ コウズイ			ケウ マシヨウ リンズイ			
							TEMP.	7月27日	P-D	CA	P-D	CA	PH	CA	P-D	
I	1-10	S.T.W.	2	9.0	CA(OH)2	ADSORPTION			1.24							0.10
II	11-28	*	2	9.0	*		20.9	97.6	1.10	18.0				8.6	33.5	0.45
III	45-84	*	2	9.0	*		25.0	99.0	0.99	20.1				8.8	37.2	0.37
IV	102-122	*	2	9.0	*		15.4	125.2	1.29	22.6			43.9	8.9	39.7	0.94
V	123-135	M.T.W.	2	9.0	*		19.1	54.7	1.97	27.5	1.83	39.8	8.5	37.7	1.23	
VI	136-158	*	2	8.2	*		23.0	51.9	1.87	25.0	1.80	43.0	9.0	33.2	1.10	
VII	159-188	*	2	9.1	+CaCl2	+15MG/L-CA	24.4	84.1	1.64	24.4	1.11	62.7	9.3	48.1	0.52	
VIII	189-179	S.T.W.	2	9.0	CA(OH)2		25.3	45.6	1.02	19.5	0.93	41.6	8.9	34.2	0.60	
IX	180-196	*	1	9.0	*		25.1	88.3	1.17	20.5	1.04	50.2	8.9	36.4	0.71	
X	197-213	*	1	8.5	*		21.7	111.8	1.64	33.6	1.57	52.3	8.2	48.5	1.31	
XI	214-223	*	1	8.5	+CaCl2	+30MG/L-CA	18.3	119.2	1.58	22.9	1.48	48.9	8.4	45.3	1.28	
XII	224-236	*	1	8.5	+40MG/L-CA		15.7	123.5	1.12	24.0	1.09	50.3	8.1	47.0	0.97	

で流れの方向への拡散が無視でき、かつ槽内における晶析効率は一様であるとの仮定の下で(1)式を積分すると次式が得られる。

$$K_o \cdot a = \frac{C_o - C}{\theta \cdot C_o \cdot C} \dots\dots\dots (2)$$

(C_o :初期溶質濃度, C :反応後溶質濃度, θ :接触時間)

図-2 はリン除去率、処理水リン濃度、 $\log K_o \cdot a$ の値を横軸に BV (通水倍量) をとってプロットし、経時変化を示したものである。10,000 BV は SV2 で連続処理した場合、210 日程度に相当する。図-2 より経時的に $K_o \cdot a$ が低下していることがわかる。 $K_o \cdot a$ に影響を与える液側の条件が経時的に悪化している事実は認められないので、この $K_o \cdot a$ の低下は種結晶の性能が次第に低下して行くことを示すものと考えられる。

3. 2. 処理水 pH 晶析脱リン反応では晶析しやすくするために前処理が原水 pH を 9.0 付近に調整するが、晶析反応後の処理水の pH は晶析反応に伴う水酸基の消費によって pH が低下し、放流水基準である 8.6 以下になると期待されている。しかしながら、パイロットプラントにおける実験では初期の期間を除き、期待されたほど pH は低下しなかった。従って pH を 8.6 以下にするためには、設定 pH そのものを低くするか、処理水 pH の調整装置を設ける必要があるものと考えられる。

3. 3. アルカリ度の影響 ヒドロキシアパタイトを晶析物質とする方法では、原水中に存在する炭酸根と Ca との反応が、アパタイトの晶析反応と競合して起こるために、晶析反応そのものが阻害されるといわれている。また、発生した炭酸カルシウムが種結晶の表面を次第に被覆するために長期の使用により種結晶の活性が低下して行くともいわれている。実験区分 VIII と IX は アルカリ度を除く反応条件がほぼ同じと見なすことができるが、この 2 区間の $\log K_o \cdot a$ の差は 0.42 で、アルカリ度の差によって生じたものと考えられる。図-3 は未使用の種結晶と実験施設で約 1 年半使用した種結晶の X 線回折試験の結果を比較したものである。何れの回折線図もフッ化アパタイトを主成分とする種結晶特有のものとなっているが、使用後種結晶の回折線図には炭酸カルシウムの存在を示すものが何本も認められる。従って晶析反応と同時に炭酸カルシウムの生成反応が生じていたものと判断できる。しかし、炭酸カルシウムの生成が長期にわたって生じた脱リン効果の低下の原因となつたか否かについての判断はできない。脱リン効果の低下の原因については今後更に検討を加える予定である。

図-2 脱リン性能の経時変化

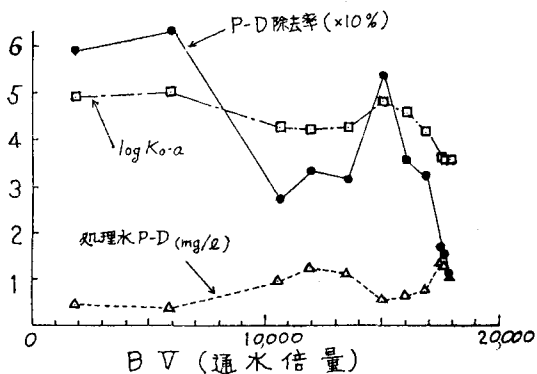


図-3 X線回折試験の結果 (粉末法)

