

建設省土木研究所 正会員 小越 真佐司
東北大学 工学部 “ 野池 達也

1. はじめに

前報¹⁾では京都三次処理パイロットプラントにおける晶析脱リン実験の概要とその結果について報告し、種結晶の脱リン性能が経時的に劣化したことと、その原因として炭酸カルシウム生成による阻害や比表面積の減少が考えられることを述べた。ところで、晶析反応に影響を与える因子としては上述の2つの因子の他に反応温度、pH、カルシウム濃度等が知られておりパイロットプラント実験から得られたデータから炭酸等の影響を推定しようとする場合には、これらの因子の影響度も正確に把握しておく必要がある。そこで室内回分実験によって水温等の因子が晶析脱リン反応に及ぼす影響について検討したのでその結果を報告する。

2. 実験方法

実験は図-1に示すような三角フラスコを反応容器とし、ここにpH電極とかせいソーダの注入管を取りつけた簡易な装置を恒温室内に置いて行った。原水は蒸留イオン交換水と表-1に示す試薬を用いて所要のP濃度、Ca濃度になるように調整し、塩酸およびかせいソーダを用いて所定のpHに調整した。実験条件によっては表-2に示す試薬を追加して CO_3^{2-} 等を添加した。また、晶析反応の進行にともなうpH低下を防止するため、0.5%かせいソーダ液をpHコントロールで反応容器内に注入した。種結晶は品質が比較的安定しているカラムクロマトグラフ用ヒドロキシアパタイト(和光純薬工業(株)製)を使用した。

晶析反応の開始は原水への種結晶の添加によって行うこととし、所定時間経過後、反応容器内の混合液を0.45μmのミリポアフィルターでろ過し、ろ液中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度、Ca濃度を分析した。

3. 実験結果および考察

3.1. 晶析操作域の設定 溶液中の溶解性 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の分析によって晶析反応量を推定する場合は凝集反応によってリンが除去されていても晶析反応によるものと区別ができない。そこで、あらかじめ凝集反応が生じる条件を確かめておき、凝集反応が生じない領域に実験条件を設定することにした。Ca濃度とP濃度の組合せを図-2のように設定し、pH 8.5, 9, 9.5で60分間反応させ、反応前後の溶解性リン濃度の差から凝集反応の有無を推定した。実験結果は図-3に示す通りで、本図から晶析脱リン反応の標準条件をpH 9, Ca = 50 mg/l, P = 2 mg/lに設定した。また、種結晶の添加率は1 g/lとした。

3.2. 初期活性 リン鉱石や骨炭を種結晶とする場合、新しい種結晶はかなり高い初期活性を有しており、それは主として初期吸着反応によるものと考えられている。今回使用した種結晶は中性付近ではCa, Pの吸着

反応を示さなかったが、上記標準条件下では初期活性を示し、同一種結晶を繰返し反応させると次第に処理水中のP濃度が増加した(

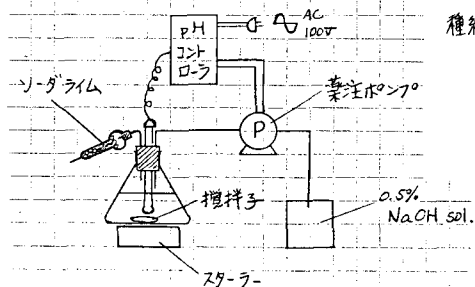


図-1 回分実験装置

表-1 原水調整用の薬品

元 素	試 薬 (グレード)
P	NaH_2PO_4 (特級)
Ca	CaCl_2 (特級)

表-2 その他の薬品

イオン等	試 薬 (グレード)
CO_3^{2-}	NaHCO_3 (特級)
Mg^{2+}	MgCl_2 (特級)
NH_4^+	NH_4Cl (特級)
SO_4^{2-}	Na_2SO_4 (特級)

Ca	30	45	60	90
1.0				
2.0				
3.0				
5.0				
7.5				
10.0				

図-2 晶析操作域設定のための実験条件

図-4)。しかし、反復回数3回目以降のP濃度の増減はわずかであり、3回目以降初期活性による影響はなくなったものと判断した。

3.3. 水温の影響 図-4に示した反復回数4回目、5回目の平均値から各温度におけるP除去速度をプロットすると図-5の様であり、温度とP除去速度の関係は直線的である。図-6は2次反応を仮定した場合の総垢析脱リン速度容量係数(K_{oa})のアレニウスプロットである。図-6の回帰直線の切片と勾配から活性化エネルギーと求めると、各々 2.4×10^8 (J/mol/h), 19/ (KJ/mol)となった。図-5, 6から明らかに水温は脱リン速度に大きく影響し、冬季の低水温では晶析脱リンの処理効率は相当低下するものと考えられる。

3.4. Ca濃度の影響 標準の晶析反応条件のうちCaの初期濃度だけを10~80 mg/lの間の4段階に変えて実験を行い、Ca濃度の影響を検討した。この実験は種結晶の初期活性が高い状態で行ったものであるが、反応時間120分のうち後半60分のデータから、 K_{oa} とCa濃度の関係として図-7を得た。本図より、Ca濃度が増加すると脱リン速度も増大することは明らかである。

3.5. 共存イオンの影響 標準条件の原水に CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ および Mg^{2+} を添加し、各イオンが脱リン速度に及ぼす影響を検討した。実験結果は表-3に示す通りで、明らかに脱リン反応が阻害されたものは CO_3^{2-} と Mg^{2+} が存在した場合であった。なお、この実験も前の実験と同様に種結晶の初期活性が高い状態で行ったものであり、表中の $\log K_{oa}$ も反応時間120分のうち後半の60分のデータから求めたものである。

4. おわりに

水温、Ca濃度および共存イオンの影響を検討したが、Ca濃度、共存イオンおよびpHについて、今後、初期活性を排した上で検討して行く予定がある。水温の影響については得られた結果の活性化エネルギー等が非常に大きい値であることについて更に検討する必要があるものと考えている。

参考文献

- 1) 小越, 「晶析脱リンによる二次処理下水中のリン除去」土木学会第9回年次学術講演会要集, 1984.10

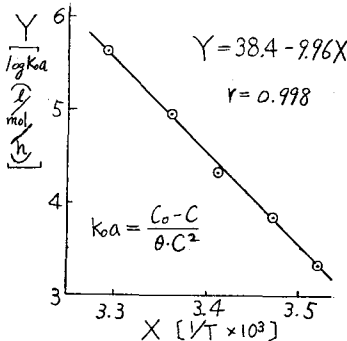


図-6 アレニウスプロット

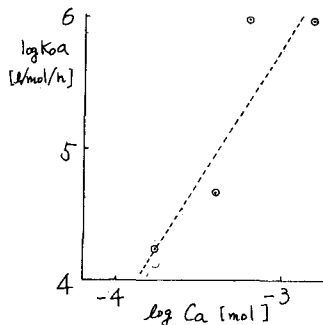


図-7 Caの影響

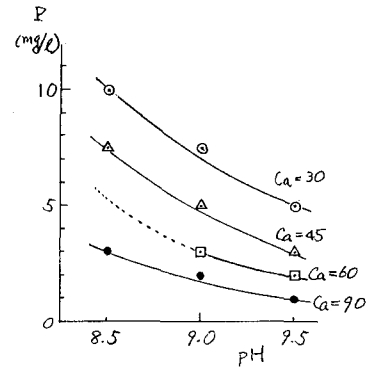


図-3 凝集反応域の推定

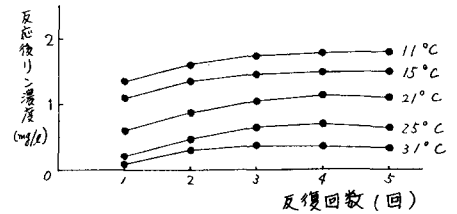


図-4 初期活性および水温の影響

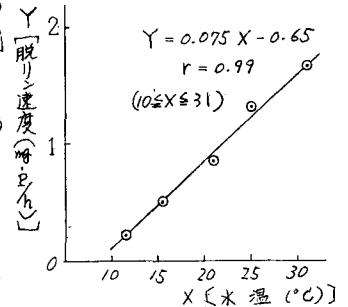


図-5 脱リン速度と水温

表-3 共存イオンの影響

イオン	添加量 (mg/l)	$\log K_{oa}$
NH_4^+	18	4.97
	36	5.09
Mg^{2+}	24*	3.22
	48*	3.24
SO_4^{2-}	96	4.61
	192	4.35
CO_3^{2-}	50	4.03
	100	3.45
	200	3.40
なし	-	5.00

(反応開始後 60~120分)
* は 30~120分
水温 20°C