

1. まえがき

晶析脱リフは汚泥発生がなく、きわめて有効な脱リフ法であり、装置開発や運転条件の検討はかなり進んでいるが、反応機構の解明等の基礎的研究は十分とはいえない。本研では、晶析反応機構の一端を解明することを主目的として、回分実験によって反応速度、反応生成物の組成等に関与する反応条件の影響について検討を加えた。

2. 実験方法

- (1) 種晶：20/24 mesh (A-1) と 200 mesh (A-2) のリフ鉱石と粉末状ヒドロキシアパタイト (B) を用いた。
- (2) 合成廃水： Na_2CO_3 および NaH_2PO_4 を蒸留水に加えて塩酸で pH7 に調整し、所定のアルカリ度およびリフ濃度としたものを用いた。
- (3) 晶析実験：合成廃水 900 ml に種晶 0.1wt% を添加し、表-1 に示す反応条件で晶析反応を行ない、pH、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 Ca^{++} 濃度の経時変化を追跡した。 Ca^{++} および pH の調整は CaCl_2 および NaOH による。
- (4) 吸着実験：pH 8.00、アルカリ度 100mg/l、所定の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の合成廃水に A-1 は 1wt%、A-2 および B は 0.1wt% の種晶を加え、14 日間反応後の吸着量を測定した。
- (5) 種晶の元素分析：A-2、B について XMA による元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

図-1 は反応後のリフ除去率および反応速度定数に及ぼす pH の影響を示す。pH 7.5~8.5 の間では有意の影響は認められない。

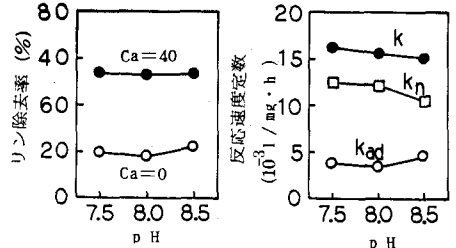


図-1 pH の影響 (: Exp.1-a , : Exp.1-b)

なお、リフの除去過程は 2 次反応で近似し得たが、 Ca 添加系の速度定数 k と無添加系の速度定数 k_{ad} との差を晶析反応速度定数 k_p と見なした。 Ca 濃度について同様の検討をした結果は図-2 の通りである。 Ca 濃度の影響は 40 mg/l 以下の領域で大きい。反応は初期の 1 分間に大きく進むので、1 分以後のリフ濃度の変化から求めた反応速度定数を示したが、除去率と同様に Ca 濃度の影響が顕著に認められた。さらに、初期の 1 分以内の反応に関しても、 Ca 濃度の影響は同様に大きく、必ずしもそれ以後の反応と異質な反応であるとは断定できない。

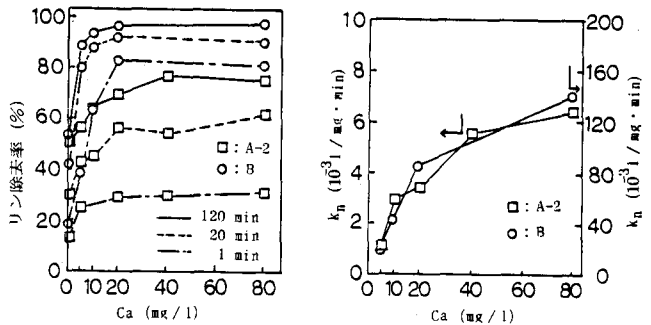


図-2 Ca 初濃度の影響

表-1 実験条件

Exp.No.	1-a	1-b	2-a	2-b	3-a	3-b	4-a	4-b	5	6
Reaction Time(h)	24	24	2	2	2	2	2	2	2	2
Seed crystal	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	B	B	A-2	B
Initial cond.	pH	7.5 8.0 8.5	7.5 8.0 8.5	7.5 8.0 8.5	7.5 8.0 8.5	8.5 8.5 8.5	8.5 8.5 8.5	8.5 8.5 8.5	8.5 8.5 8.5	8.5 8.5 8.5
	$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/l)	3.0 3.0 3.0	3.0 3.0 3.0	3.0 3.0 3.0	3.0 3.0 3.0	3.0 3.0 3.0	3.0 3.0 3.0	3.0 3.0 3.0	0 1 10	0 1 10
	Ca^{++} (mg/l)	40 0 40	40 0 40	40 0 40	5.0 1 80	0 0 0	5.0 1 80	0 0 0	20 20 20	20 20 20

M アルカリ度は約 100mg / l とした。

PO₄-P初濃度の影響について検討した結果を図-3に示す。除去率はPO₄-P初濃度が高いほど低くなっているが、このことはリン除去反応が正しい意味での2次反応でないことを意味する。それに対応して反応速度定数はPO₄-P初濃度の増大に伴って、急激に低下している。ゆえに、一般の晶析反応と非常に異った反応機構の存在が示唆される。

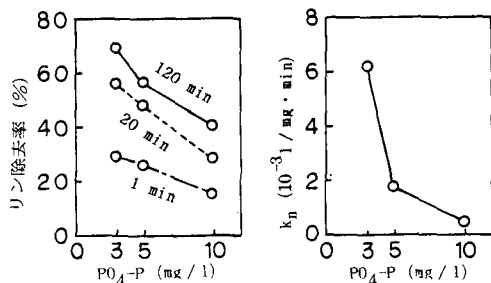


図-3 PO₄-P 初濃度の影響

図-4はA-2およびBについて、Ca初濃度と $\Delta Ca/\Delta P$ (CaおよびPの濃度減少比)との関係を示している。図中に示した2.15という値はヒドロキシアパタイト ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$) における $\Delta Ca/\Delta P$ の比に相当する。これより、種晶がA-2の場合には、晶析と吸着とが同時に起こり、Ca濃度が増加するに従って吸着の占める割合が小さくなるものと考えられる。一方、種晶がBの場合にも同様の傾向が認められるが、Ca濃度20mg/l以上では $\Delta Ca/\Delta P$ は2.15より高くなり、晶析以外にPを含まないCa化合物の析出が生じていることを示している。これは $CaCO_3$ であると推察され、過剰なCaの存在は種晶の劣化を速めることになる。

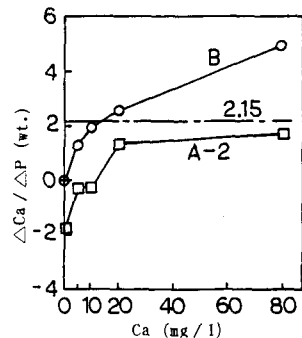


図-4 Ca 初濃度と $\Delta Ca/\Delta P$ の関係

図-5は種晶A-2のXMAスペクトラムである。これより、A-2中でのCa/P比は3.06でヒドロキシアパタイトのそれよりかなり大きく、 $CaCO_3$ などの混入を示唆しており、Bに比べて活性が低いことに対応している。さらに、サイ素が確認され、X線像よりCaとPの分布は一致しているのに対して、Siの存在域にはCa、Pは認められないことが分った。ゆえに、種晶中にはSi化合物が点在しており、このことも活性度の低下に関与しているものと推察された。

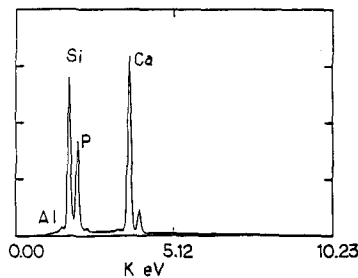


図-5 種晶 A-2 の XMA スペクトラム

図-6は種晶にリンを吸着させた際に得られた吸着等温線の1例である。吸着等温式はLangmuir 式に適合した。

表-2はあらかじめ既知量のリンを吸着させた種晶とそうした操作を加えていない種晶とについて得られた総括反応速度定数 k と $\Delta Ca/\Delta P$ の比の値を示したものである。リン吸着量が大きいほど k が減少していることから、リン除去反応において吸着反応の寄与が大きいことがわかる。また、リン吸着量の多い種晶ほど $\Delta Ca/\Delta P$ が増加し、かつ2.15に近づくことから、晶析反応の占める割合が大きくなることが推察される。

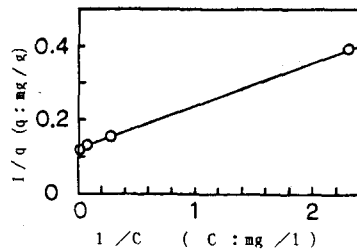


図-6 吸着等温線 (種晶 A-2, 20°C)

4. あとがき

種晶によるリン除去反応においては、リン吸着反応の寄与が大きく、きわめて複雑な反応が競争的に進行していること、反応速度も単純な2次反応として表わし得ないことがわかった。また、そうした競争的な反応がどのような量的、速度的な比率で生じるかは、液の組成だけでなく、種晶の性状、履歴などによって大きく影響されることを半ば定量的に解明した。今後の課題として、反応速度論的検討をさらに深めることが肝要である。

表-2 吸着処理を行った種晶のリン除去反応とCa, Pの減少比 (種晶: A-1, pH: 8.50)

Adsorbed P (mg/g)	Reaction const. (k: 1/mg h)	$\Delta Ca/\Delta P^*$ (wt. ratio)
0	0.0153	0.99
1.51	0.00845	1.83
2.07	0.00731	2.04

1). Zoltek, J., Jr.: "Phosphorus removal by orthophosphate nucleation," J. WPCF, Vol. 4b (1974)