

II-523

汚水中のリンおよび窒素のストラバイト結晶化に関する基礎的研究

京都大学 学生員 吉野正章

京都大学 正会員 宗宮 功

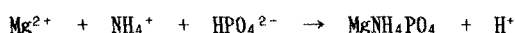
京都大学 正会員 津野 洋

1. はじめに

本研究では、富栄養化の原因となる汚水中のリンおよび窒素をリン酸マグネシウムアンモニウム六水塩（ストラバイト）として化学的に反応させ、沈澱除去する方法の汚水処理への適用性の検討を試みた。即ち、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が比較的高濃度で存在する消化槽脱離液を想定した人工汚水を合成し、pHや攪拌条件などの操作因子を変えることにより、ストラバイト生成の最適条件を得るとともに、さらに生成沈澱物の回収効率を高めるために結晶成長を促す要因を見いだすことを目的として実験的研究を試みた。

2. 実験方法

ストラバイトは HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ および Mg^{2+} より以下に示す反応によって生成する。



従って、これらの混合液を作成し、2NのNaOHにて所定のpHに調整した後で、ジャーテストにて攪拌し、ストラバイト結晶を生成させた。反応前後において、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度、SS濃度およびpHを測定した。また結晶成長の評価は、生成した結晶の粒度分布を求め、それより得られる平均粒径等によって行った。

3. 実験結果および考察

(1) ストラバイトの生成特性と $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の除去特性

ストラバイト生成のための操作条件について実験的に検討したところ、pHは9.0以上で高い回収率を得ることができ、また反応時間は、攪拌回転数200rpmで60分、20rpmで180分でほとんど回収できることが知られた。

反応終了時の残存 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度に及ぼす初期 Mg^{2+} 濃度の影響を図1に示す。図より、残存 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度が20mgP/l程度までは Mg^{2+} 添加量に応じて残存 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ がほとんどモル比1:1で減少し、その後、減少効率が低くなっていることがわかる。

残存 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度に及ぼす初期 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の影響を図2に示す。

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除去に必要な $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は、等モル量の3倍以上を必要とし、添加した $\text{NH}_4^+\text{-N}$ のうちのかかりの量が溶解性の形で存在していることがわかる。

反応によって除去された $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度との関係を図3に示す。これより、沈澱物生成に用いられた両者のモル比はほぼ1:1であることがわかる。また沈澱物の組成分析の結果、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ および Mg^{2+} のモル比が1:1:1であることが知られ、実験で生成した沈澱物はリン酸マグネシウムアンモニウムであることが確認された。

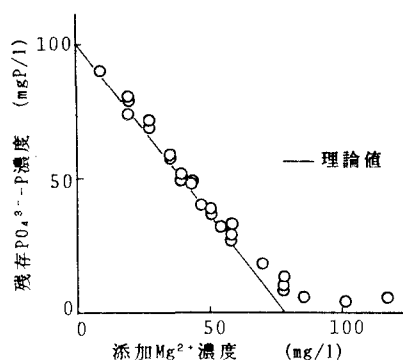


図1 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除去に及ぼす添加 Mg^{2+} 濃度の影響

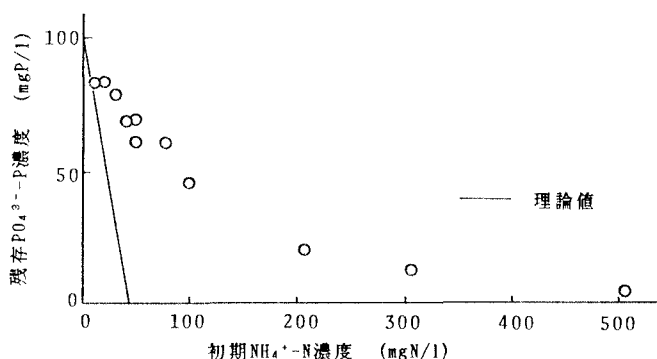


図2 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除去に及ぼす初期 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の影響

除去された $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度とSSとの関係を図4に示す。これより、実験で生成した沈澱物はリン酸マグネシウムアンモニウム六水塩であり、この化合物は熱を加える(105℃, 2時間)ことにより分解するといえる。また、沈澱物の組成分析においても同様の事がいえ、加熱により H_2O 、 NH_3 を放出し分解する事がわかった。

(2) ストラバイトの結晶成長に係わる影響因子

本実験では、結晶成長を促す要因として、攪拌回転数、中和時間、 pH 、 pH 調整方法およびクエン酸アンモニウム¹⁾の存在について検討した。特に影響の大きな因子は攪拌回転数であり、図5に示すように、回転数が小さくなるにつれて結晶が大きくなることがわかる。また、 pH の影響が大きいことも知られた。本実験では、攪拌回転数 20rpm、中和時間 3分、 NaHCO_3 3400mg CaCO_3 /l添加による pH の増加、クエン酸アンモニウム 0.1mmol添加により、比較的大きな結晶(平均粒径 1mm強)を得ることができた。

(3) 実際の汚水(消化槽脱離液)を用いた実験

消化槽脱離液の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は比較的高濃度で存在しており、あらたに Mg^{2+} を添加し pH を調整すれば、ストラバイトの生成が期待できる。図6は、添加する Mg^{2+} 濃度を変化させた時の残存 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度および残存 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度を示したものである。この実験で用いた消化槽脱離液の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度は約21mgP/lと比較的低濃度であったため、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除去において過剰の Mg^{2+} を必要としていることがわかる。

4. おわりに

以上の結果より、比較的高濃度の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ を含む汚水に対してストラバイト化処理が適用できる可能性が示された。今後は、さらに結晶を大きくするための研究と生成した沈澱物の汚水中の浮遊性物質からの分離方法や実際の処理方法への適用技術について検討する必要がある。

参考文献

- 1) 宮川誠之助、化学大辞典編集委員会編：化学大辞典9、1963

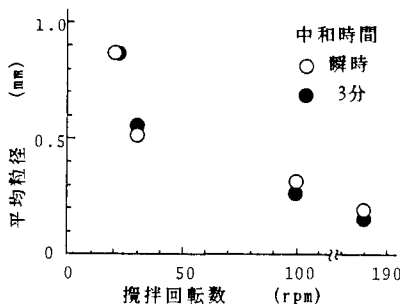


図5 攪拌回転数および中和時間の影響

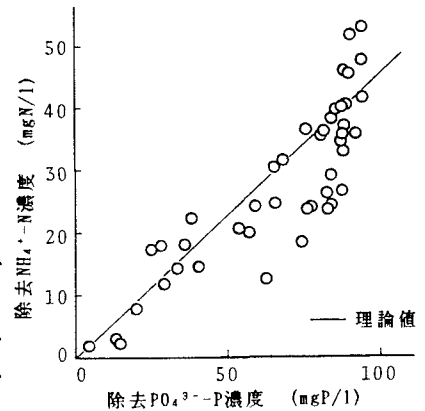


図3 除去 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度と除去 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度との関係

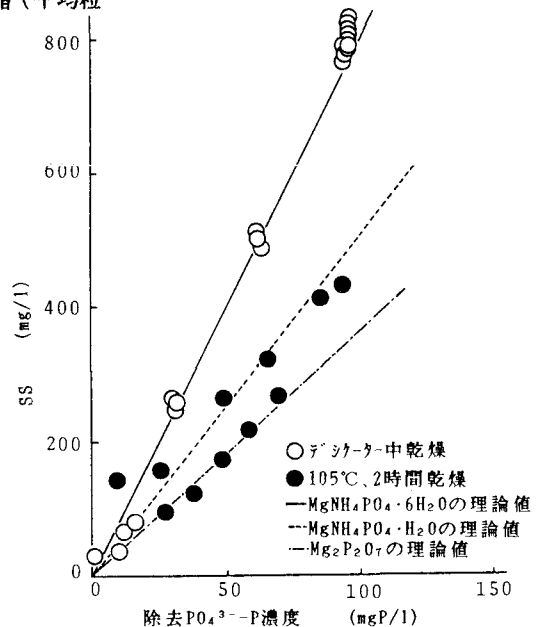


図4 除去 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度とSSの関係

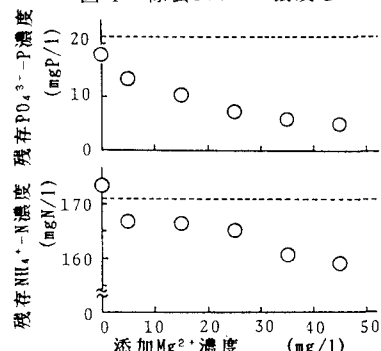


図6 添加 Mg^{2+} 濃度と残存 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度および残存 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度との関係

注) 図中の点線は消化槽脱離液中の濃度を示す。