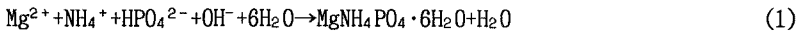


II-534 消化槽脱離液からのストラバイトの回収に関する研究

京都大学 工学部 正員 津野 洋
正員 宗宮 功
吉野 正章

1. はじめに 下水中の磷および窒素を除去する方法として、それらを濃縮後、磷酸マグネシウムアンモニウム六水和物（ストラバイト）として化学的に反応・沈殿させ、回収する方法が考えられる。本研究では、消化槽脱離液からストラバイトを生成・回収するための適切なpH、化学量論量、接触時間などの操作因子についての実験的及び理論的考察を試みる。

2. 平衡論および速度論的考察 ストラバイトはオルト磷酸イオン、アンモニウムイオン及びマグネシウムイオンにより以下の反応によって生成する。



この式で示されるようにストラバイトは酸性溶液に可溶で、アルカリ溶液に不溶である。式(1)に示される反応が平衡状態に達したときの溶解度積

$$K = [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_4^+] [\text{HPO}_4^{2-}] [\text{OH}^-] \quad (2)$$

は温度によって一定の値となる。このため操作因子としてのpHが一定で温度が一定であれば、この溶解度積を用いて処理対象水のオルト磷酸イオン、アンモニウムイオン及びマグネシウムイオンの各濃度による平衡濃度（処理濃度）が決定される。ストラバイト生成速度は、温度や攪拌条件が同じでpHを一定に維持する場合で、また消化槽脱離液のようにアンモニア性窒素濃度が PO_4^{3-} -P濃度に比して高濃度で反応の前後で変化があまりない条件下では、次式のように書ける：

$$dx/dt = k_2 [\text{Mg}^{2+}] [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (3)$$

ここで、 x はストラバイト生成量(mol/ℓ)、 t は時間(hr)、 k_2 ($\ell/\text{mol} \cdot \text{hr}$)は反応速度定数である。回分式反応において、 $t=0$ で Mg^{2+} が a [mol/ℓ]および HPO_4^{2-} が b [mol/ℓ]あって、時刻 t において両物質が共に x [mol/ℓ]ずつ反応しストラバイトが x [mol/ℓ]生成するとすると式(3)は次のように表現できる：

$$dx/dt = k_2 (a-x-a_0)(b-x-b_0) \quad (4)$$

ここで、 a_0 は Mg^{2+} の平衡濃度(mol/ℓ)および b_0 は HPO_4^{2-} の平衡濃度(mol/ℓ)である。この微分方程式の解は、 $t=0$ で $x=0$ の初期条件のもとで次式で示される：

$$[1/\{(a-a_0)-(b-b_0)\}] \ell n \{[(b-b_0)(a-x-a_0)]/[(a-a_0)(b-x-b_0)]\} = k_2 t \quad (5)$$

完全混合槽でのストラバイトの連続生成で、定常状態では所定の流出水 PO_4^{3-} -P濃度 $[P]$ を得るのに必要な反応時間(T hr)は次式となる：

$$T = ([P]_{in} - [P]) / \{k_2 \cdot ([P] - [P_0]) \cdot ([Mg] - [Mg_0])\} \quad (6)$$

ここで、 $[P]$ は PO_4^{3-} -P濃度(mol/ℓ)、 $[Mg]$ は Mg^{2+} 濃度(mol/ℓ)、 Q は流入水量(m^3/hr)および V は反応槽容積(m^3)であり、添え字 in および 0 は各々流入および平衡濃度を示す。

3. 実験方法 本研究では、消化槽脱離液を想定した人工汚水を用いた回分式の基礎的な実験、人工汚水および消化槽脱離液を用いた連続生成実験を行った。実験では、1ℓビーカーあるいは0.6ℓのガラス製反応槽を用い、所定の $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液を添加し、2NのNaOH溶液にて所定のpHの制御下でパドル攪拌あるいは空気攪拌にてストラバイト結晶を生成させた。理論的考察に当たっては、測定される PO_4^{3-} -P濃度および NH_4^+ -N濃度から各平衡定数を用いて各々 HPO_4^{2-} 濃度および NH_4^+ 濃度を算定した。

4. 実験結果および検討

ストラバイト生成に及ぼすpHの影響を調べる回分式の実験において、平衡となったと見られた反応時間2時間のデータから式(2)に示される関係を得、それを図-1に示す。溶解度積Kの値として $7.8 \times 10^{-15} (\text{mol/l})^4$ が得られる。式(4)により速度定数 k_2 を算出することを試みた例を図-2に示す。 k_2 の値は、pHが高くなるほど大きくなり、また攪拌強度が大きくなると大きくなるがG-Value40以上となると一定となる傾向が示されている。そのときの k_2 の値はpH9では $0.64 (\text{l/mol} \cdot \text{min})$ 、at SS=1000 mg/l程度である。また、 k_2 の値は、浮遊結晶の量の影響を受ける。この状態を図-3に示す。反応時の浮遊結晶濃度が500~7000mg/lでは k_2 の値は0.35から1.4 ($\text{l/mol} \cdot \text{min}$)へと増加することが示されている。

人工汚水および消化槽脱離液を用いた連続生成実験で得られたデータを用いて式(2)に示される関係を図-4に示す。人工汚水での回分式と連続式の結果を比較すると処理効果は連続式で少し悪いこと、人工汚水と消化槽脱離液との間では有為な差が無いことが示されている。式(6)、式(2)および図-3に示される浮遊結晶濃度と k_2 値との関係を代入して得られる完全混合連続反応器流出水中の磷酸濃度と滞留時間との関係を、pH、浮遊結晶濃度および流入水中の磷酸濃度をパラメータにして図-5に示す。この結果、pH9.0であれば滞留時間30分程度で20mgP/l程度、pH8.0であれば滞留時間60分で40~50mgP/l程度の処理水が得られることが示されている。また、浮遊結晶濃度が高ければ更によい結果が得られることも示されている。

5. 結語

消化槽脱離液からストラバイト結晶として磷および窒素を回収するための適切なpH、化学量論量、接触時間などの操作因子について考察するために重要な数理モデル式を提示し、実験結果をそのモデル式に従って解析し、モデル式の適用性を示した。また、このモデル式を用いて、操作因子と回収後の処理水の水質との関係を示す操作線図を提示した。

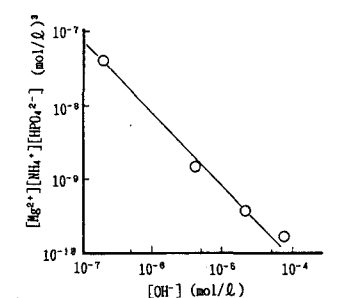


図-1 $[\text{OH}^-]$ と $[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{HPO}_4^{2-}]$ との関係

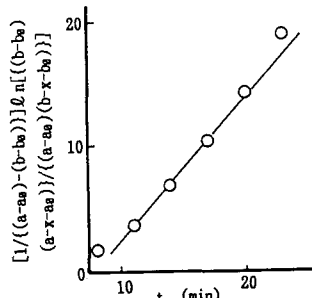


図-2 反応速度定数の算定

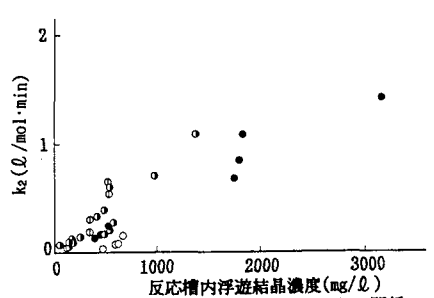


図-3 反応槽内浮遊結晶濃度と k_2 との関係

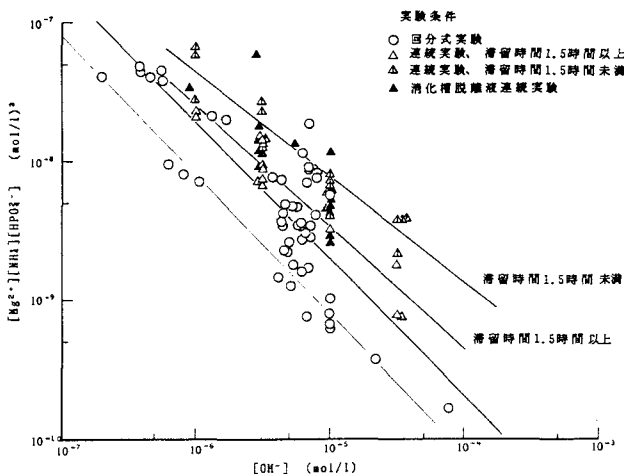


図-4 $[\text{OH}^-]$ と $[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{HPO}_4^{2-}]$ との関係

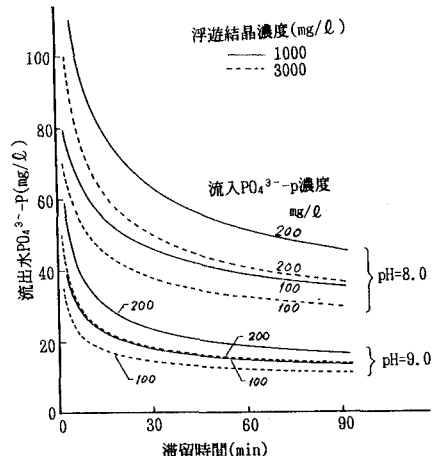


図-5 滞留時間と流出水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ との関係