

VII-168

珪酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱リン法
-下水処理場返流水からのリン回収-

九州共立大学工学部 正 員 森山克美
横須賀市下水道部 非会員 高橋禮重
横須賀市下水道部 非会員 三縄義和

1. はじめに

都市下水からのリン除去技術としては、嫌気-好気法、嫌気-無酸素-好気法などの生物学的処理法、生物反応槽へ凝集剤を直接添加する同時凝集法が実用化されている。これらは、実施で採用されつつあるが、余剰汚泥発生量の増加や汚泥処理系でのリンの化学的固定化を必要とするなど水処理系以外で新たな課題を生じさせている。この汚泥処理系でのリンの化学的固定化法として実用化されつつある処理法として、いわゆるMAP（リン酸マグネシウムアンモニウム、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）法がある。MAP法では、生成されたMAP粒子が微細なため、流入原水のSS濃度が高い場合、SSと共に洗い流され、MAP粒子の回収率、すなわちリン除去率が低下することがある。また、反応の平衡リン（リン酸イオン態リン）濃度が、 $15 \sim 20 \text{ mg/l}$ であるため、リン濃度 $100 \sim 200 \text{ mg/l}$ の返流水への適用は問題ないが、重力濃縮分離液などリン濃度 50 mg/l 前後の返流水への適用ではリン回収率が低下する。このためリン濃度 50 mg/l 程度の返流水を対象として、高いリン回収(除去)率を得られるプロセスが求められている。

本論文で報告する晶析脱リン法は、リン濃度 $2 \sim 3 \text{ mg/l}$ 程度の二次処理水や 100 mg/l 程度のリン含有排水へ適用可能な特性をもち、種結晶表面に水中のリン酸イオン態リンをヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$)として晶析させるものである。このため、リン濃度 50 mg/l 程度の返流水におけるMAP法適用時の上記課題をほぼ解決し得るものである。また本法は、従来の晶析法と異なり脱炭酸が不要、二次処理水では、運転開始からしばらくは薬品添加が不要であるなどの優れた特性を持っている。

本研究は、以上のような特長を有する晶析脱リン法をリン濃度 50 mg/l 程度の返流水に適用し、実用化にあたり必要となるpH制御、カルシウムイオン添加量について検討を加えたものである。また、珪酸カルシウム水和物は、肥料として販売されていることから、リンが晶析付着した使用後の種結晶材の肥料化の検討も行った。

2. 実験装置及び実験方法と条件

実験には、写真-1に示す直径 $1.7 \sim 2.4 \text{ mm}$ の球状の種結晶材を用いた。これは、珪酸質原料と石灰質原料を調整配合したのち、所定の粒径の球状物に造粒後、オートクレーブ養生を施し、写真-2に示す針状トバモライト結晶を生成させたものである。

図-1に示す実験装置に種結晶材を 250 ml 充填し、下水処理場の返流水（濃縮後、高分子凝集剤添加、遠心脱水したろ液）を定量ポンプで 250 ml/時 の送水速度で連続通水した。

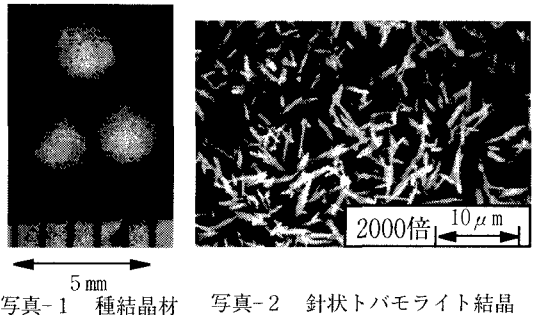


写真-1 種結晶材 写真-2 針状トバモライト結晶

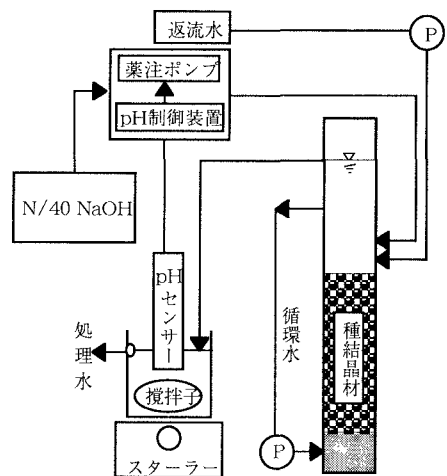


図-1 連続処理実験装置

キーワード：リン除去、晶析脱リン、高度処理、化学処理、汚泥処理

〒807-8585 北九州市八幡西区自由ヶ丘1-8 九州共立大学 TEL/FAX 093-693-3235

次項の実験結果図-2の上段に実験条件を示す。Run1～7では、カルシウムイオン添加効果とpH制御効果を個別に検討する目的で、塩化カルシウムと水酸化ナトリウムの2液を使用し、Run8以降では、消石灰飽和溶液で2液添加と同様な制御効果が得られるかを検討した。Run1～7は、Run8以降の予備実験として実施したので原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は無調整（約10～30mg/ℓ）とした。Run8以降では、原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度をリン酸水素カリウムで50mg/ℓに調整した。

3. 実験結果とその考察

図-2に示すRun1～7の実験結果より、pH制御と Ca^{2+} 添加の重要性が明らかである。これらの結果からは、pH8.5～9、 Ca^{2+} 添加量80mg/ℓ程度でリン回収率80～90%が得られるものと考えられる。消石灰飽和溶液上澄水を用い、pHを制御したRun8以降の実験結果も図-2に示す。制御pH値が高いほどリン回収率の高いことが認められる。しかしながら、処理水SS濃度が、pH8の条件では原水比1.3倍程度であったが、pHが高くなるにつれて処理水SS濃度が高くなり、pH8.5では原水比4倍と上昇したことから、高pHでは晶析脱リンと同時に凝集沈殿が生じていることが推察された。以上の実験結果より、消石灰飽和溶液上澄水を用いるときには、回収率80%程度を安定して維持でき、処理水SS濃度が原水比1.3倍程度で収まるpH8程度が管理目標の一つと考えられる。なお、同一の原水を用いた石灰凝集沈殿処理で回収率80%を達成するにはpH8.4以上を維持する必要がある、そのとき処理水SS量は原水比3～4倍程度に上昇した。

4. 肥料化の検討

種結晶材は、珪酸カルシウム硬体であり、すでに同質の物が特殊肥料登録されている。したがって、重金属類の判定基準を満たしておくことを前提条件として、脱リン処理後は珪酸質肥料としての有効利用が考えられる。なお、珪酸質肥料以外にもク溶性りん酸（クエン酸可溶性りん酸）含有量が16%以上なら混合りん酸肥料、同じく17%以上なら熔成りん肥としての肥料登録も可能となる。

通水125日時点の種結晶材を試料として重金属含有量、クエン酸可溶性りん試験を行った。その結果を表-1、2に示す。重金属は規格値以下を満足し、ク溶性溶解率が100%であることから、肥料として有効利用可能と考えられた。なお、表-2の3)は、別途行った室内実験（原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度50mg/ℓ、連続通水条件はRun1と同一）の結果であり、リン濃度が高いとク溶性りん酸分も高くなることを示している。

5. おわりに

本法ではpH制御、カルシウムイオン添加が操作上、重要であること、高濃度の有機物（原水COD値200～400mg/ℓ）や高分子ポリマーなどを含む返流水からでも、高率でリン回収を達成できることが示された。また、種結晶材の肥料化の可能性については、重金属含有量、クエン酸可溶性試験の検討結果から、問題のないことが明らかとなった。

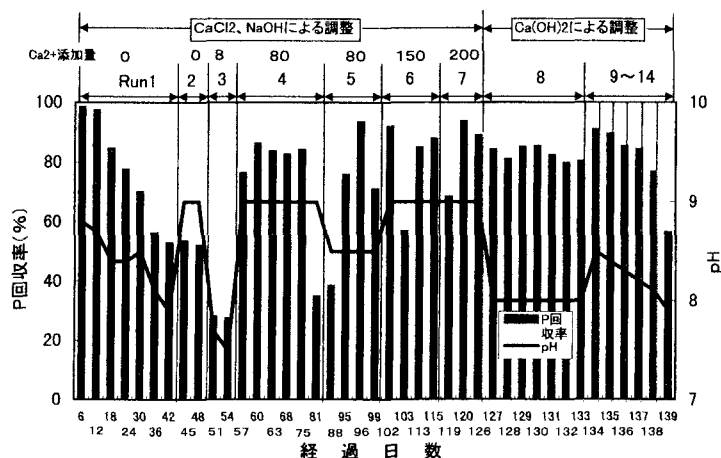


図-2 混合汚泥遠心脱水分離液の晶析脱リン実験結果

表-1 重金属成分¹⁾ (mg/kg)

	成分		
	ひ素	カドミウム	水銀
通水前	8.9	0.8	0.021
通水126日後 ²⁾	3.4	0.5	0.021
規格値 ³⁾	50以下	5以下	2以下

1) 肥料分析法による

2) 濃縮分離液

3) 特殊肥料規格

表-2 ク溶性りん酸分¹⁾ ($\text{P}_2\text{O}_5\%$)

	全りん分	ク溶性りん酸分	ク溶性溶解率(%)
通水126日後 ²⁾	2.4	2.4	100
通水112日後 ³⁾	14.0	14.0	100

1) クエン酸2%溶液溶解分

2) 濃縮分離液

3) 高濃度リン排水