

晶析脱りん法におけるヒドロキシアパタイトの析出挙動

佐賀大学大学院 正○小島利広
九州共立大学工学部 正 森山克美
佐賀大学 理工学部 正 古賀憲一

1. はじめに

晶析脱りん法は、りん鉱石等を種晶に用いた三次処理法として知られている。著者らは、珪酸カルシウム水和物を主構成物とする種晶を用いて、嫌気—好気法で運転している下水処理場の污泥処理返流水（脱水分離液）からのりん除去に関する検討¹⁾や、返送污泥に初沈污泥を添加して嫌気状態でりん酸を放出させた後除去するプロセスへ導入することを試みている²⁾。これらの研究では、りん酸りん濃度 10～80mg/l 程度の高濃度原水においても晶析によって 75%～80%の除去率を得ている。

晶析脱りん法では、種晶の表面にヒドロキシアパタイト（HAp）を析出させてりん酸を除去することから、処理の継続に伴って種晶の体積は増加する。本研究では、析出する HAp の析出挙動と物性及び種晶の体積増加に関し実験的検討を加えた。

2. 通水実験概要

実験には図 1 に示す装置を用いた。循環ポンプによって上向流を与え、反応部は膨張率 20% 程度の膨張床である。

りん除去実験は、装置を単段で用いたものと、2つの装置を直列二段としたもので行なった。

原水には、A2/O 法で運転している下水処理場の混合污泥を嫌気状態で貯留してりん酸を放出させ、固液分離した分離水を用いた。原水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、20mg/l～80mg/l であった。

原水の時間通水量は、カラムに充填した種晶のかさ容積と同じ（SV 1 hr⁻¹）として連続通水した。

晶析に必要な Ca^{2+} は原水に対し 100mg/l を CaCl_2 で添加し、さらに、NaOH を添加してカラム内 pH を 7.5～8.5 の範囲で制御した。種晶は、りんを含有しない珪酸カルシウム水和物を主体とし、粒子径 1.7mm～2.4mm（中心粒径 2.0mm、かさ密度 0.72 g/cm³）の球状粒子である。種晶を月 1 回採取し、りん分布等の各種分析を行った。

3. 実験結果および考察

りん除去率は、各カラム単独で 50%～60%、直列二段では 75%～80%であった。通水開始から約 8 ヶ月で通水実験を終了した。終了時における種晶のりん含有率は単段で 16.5%、直列二段の前段で 14.6%、後段で 16.5%となっていた。また、直列二段の前段カラムに充填した種晶のかさ容積は 1.4 倍に増加していた。

種晶表面の晶析物は電子顕微鏡では写真 1 に示すように、微細な析出物粒子の集合体として観察された。同時にエネルギー分散型分析装置で析出物の Ca/P 質量比を分析したところ、1.8～2.2 であった。HAp の Ca/P 質量比は 2.15 であることから、析出物の Ca と P の構成比は HAp と同等である。

種晶から析出物を削り取り、合成した HAp と対比した粉末 X 線回折結果を図 2 に示す。析出物の回折ピークは合成 HAp に一致しているが、回折強度は低くピーク幅が広い。このことから、析出物の結晶性は低いものと推測される。オストワルド法によって測定した析出物の真密度は 2.59g/cm³ であった。この測定値は、HAp（真密度 3.17g/cm³）より小さく、このことから結晶性の違いが示唆された。

キーワード：晶析，りん酸カルシウム，ヒドロキシアパタイト，りん回収，りん除去，下水処理

〒100-8117 東京都千代田区大手町 1-5-1 三菱マテリアル(株) TEL 03-5252-5308 FAX03-5252-5344

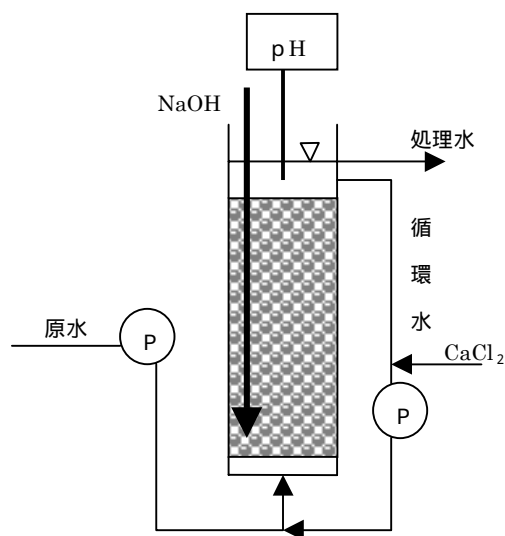


図 1 実験装置の概略

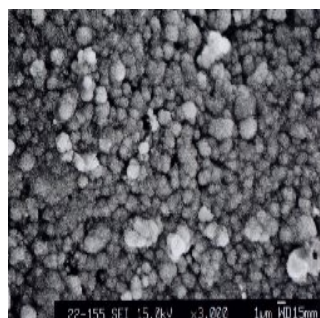


写真1 析出物（×3000）

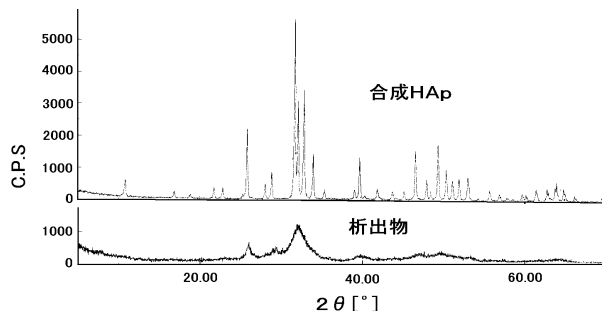


図2 X線回折結果

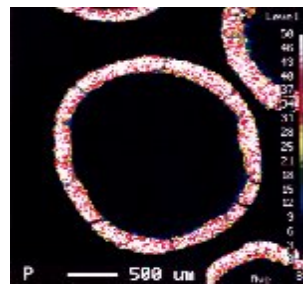
図3 種晶断面における
りん分布

図3に分析電顕（EPMA）により得られた種晶りん断面分布の測定結果の一例を示す。この図から、りん含有物は種晶表面に析出していることが分かる。EPMAを用いて、種晶の中心を通る線上でのP, Ca, Siの分布から析出物の厚みを求めた。

図4に、析出物の厚み実測値と種晶の P_2O_5 含有率の分析値との関係を示す。種晶の P_2O_5 含有率は、ヒドロキシアパタイトが析出するとして析出厚みを用いると（1）式で表される。

$$P_2O_5(\%) = \frac{0.424\{(r + r)^3 - r^3\} \rho_{AP}}{r^3 \rho_0 + \{(r + r)^3 - r^3\} \rho_{AP}} \times 100 \quad (1)$$

r : 種晶自体の半径 (cm)

r : 析出物の厚み (cm)

ρ_0 : 種晶自体の見かけ密度 (g/cm^3)

ρ_{AP} : 析出物の見かけ密度 (g/cm^3)

種晶自体の見かけ密度は $1.20g/cm^3$ である。析出物の空隙率を 40% とし、真密度 $2.59g/cm^3$ から、析出物の見かけ密度 $1.55g/cm^3$ が得られる。これらの値と（1）式から得られるりん含有率と析出物厚みとの関係を図4に示す。実測値と（1）式で得られる関係式との整合性は良好なようである。また、種晶のりん含有率とかさ容積比（通水前のかさ容積に対する比）との関係を図5に示す。りん含有率 14.6% の種晶のかさ容積は 1.4 倍であり、実験終了時の実測値と一致することが分かる。種晶のりん含有率をリン鉱石と同等（30%）とすると、種晶のかさ容積は 3 倍となる。したがって反応槽容量（施設規模）の経済性を考慮すると維持管理面での種晶引き抜きと補給が必要と思われる。

4. まとめ

本研究では、晶析脱りん法における析出物と種晶の肥厚について検討した。その結果、析出物はヒドロキシアパタイトと同等の Ca/P 比であるが、低結晶性の物質であり、その真密度は低いことが分かった。

種晶のりん含有率は、析出ヒドロキシアパタイトとしたりん除去量から算出可能ではある。しかし、析出による体積増加は過小に見積もることになる。体積増加に関しては、析出物の見かけ密度に真密度の実測値から導いた $1.55g/cm^3$ を使用すると、計算結果と実験結果とが合致することを確認した。

長期の連続処理においては、種晶の引き抜き及び補給によるりん除去率への影響を明らかにする必要がある、本研究の結果を基礎に今後の検討を行なう予定である。

参考文献

- 1) 森山克美, 三縄義和, 小島利広, 福島祐一, 松本忠司: けい酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱りん法, 下水道協会誌, Vol.37, No.455, pp.107 ~ 119, 2000
- 2) 鈴木清志, 松本学, 小島利広, 中町和雄: 活性汚泥からの効率的りん回収の検討第 38 回下水道研究発表会講演集, pp.625 ~ 627, 2001

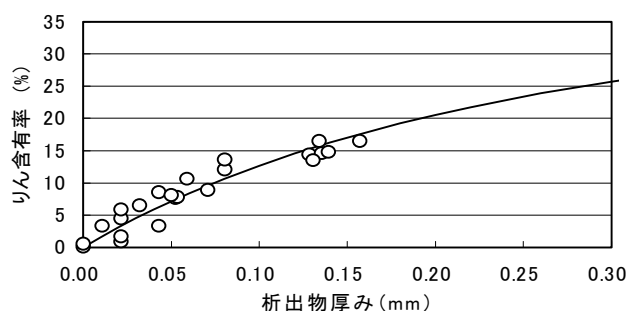


図4 析出物の厚みと種晶りん含有率との関係

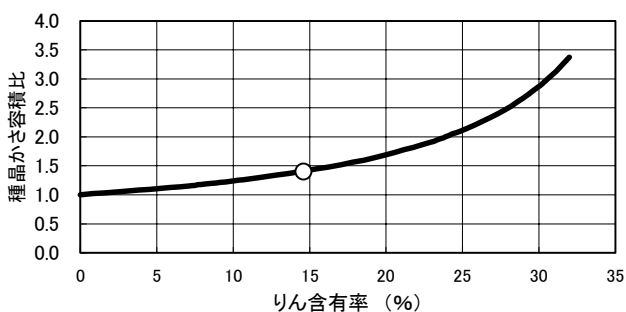


図5 種晶のりん含有率とかさ容積比