

人工種結晶を用いた晶析法によるりん回収

- 晶析反応速度式の検討 -

九州共立大学大学院 学 尊田育馬
九州共立大学工学部 正 森山克美
三菱マテリアル(株) 正 小島利広

1. はじめに

筆者らは珪酸カルシウム水和物の造粒物を種結晶とした晶析法の開発を目指している。この晶析法の用途として、生物学的りん除去法を採用している処理場での汚泥処理系返流水からのりん回収¹⁾，および二次処理水からのりん回収を試みている²⁾。しかしながら，操作条件や晶析速度式などについては，りん鉱石を種結晶に用いた従来の晶析法との差違の有無も含めて，詳細な知見を得るには至っていない。これらの課題については晶析法が低濃度($10^{-1}\text{mgPO}_4\text{-P/l}$ 程度)から高濃度($10^2\text{mgPO}_4\text{-P/l}$ 程度)のりん排水に適用可能な技術であることから，この範囲をカバーすべく低濃度から高濃度までの検討が必要である。そこで本論文では，都市下水二次処理水，および返流水を想定した $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度域での晶析実験を基に晶析反応速度式について検討した。

2. 実験装置及び実験条件

図-1に実験装置を示す。反応塔に種結晶(1.0~1.2mm粒径)200m(かさ容積)を充填し，都市下水二次処理水を原水として連続通水した。また循環ポンプにより上方向の流速を与えることで，反応部を膨張率25%程度の膨張床として，SSによる反応部の閉塞を防止すると同時に，完全混合反応槽として取り扱える条件を確保した。 Ca^{2+} 濃度は CaCl_2 を原水に直接添加することで調整した。pH調整液として，N/40水酸化ナトリウム溶液を用いた。温度は恒温水槽で20℃になるよう制御した。実験条件を表-1に示す。RUN 1では二次処理水相当の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度域を想定し，原水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を5mg/lの条件で実験を行った。添加 Ca^{2+} 濃度は，RUN 1では40mg/l，RUN 2では80mg/lとした。RUN 3，とも設定pHを9，設定水温20℃，HRT(水理学的滞留時間)を1時間，45分，30分，15分とした。RUN 4では返流水相当の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度域を想定し，原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を50mg/lとした。添加 Ca^{2+} 濃度は，RUN 4では40mg/l，RUN 5では80mg/lとした。他の条件はRUN 1，と同一とした。処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度， Ca^{2+} 濃度を分析し，同時にpH，流量，水温も測定した。また，種結晶単位容積当たりの晶析速度を次式(1)より求めた。

$$K_{\text{Cr}} = \frac{Q}{V_m} (C_0 - C_e) \cdots (1)$$

ここに， K_{Cr} ：種結晶単位容積当りの晶析速度(mg-P/hr/m³-seed)， C_e ：処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度(mg-P/l)， C_0 ：原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度(mg-P/l)， Q ：流量(m³/hr)， V_m ：種結晶かさ容積(m³-seed)

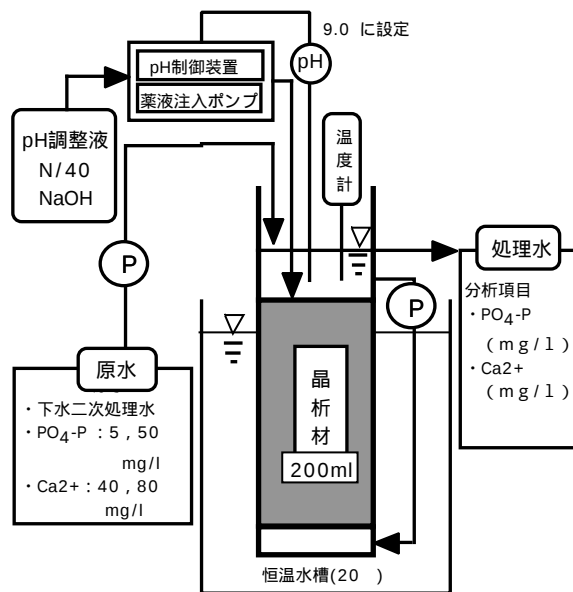


図-1 実験装置概略

表-1 実験条件

RUN	原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 (mg/l)	添加 Ca^{2+} 濃度 (mg/l)	HRT*(流量)	その他の条件
1	5	40	1時間 (200ml/時)	設定pH値: 9.0
2	5	80	45分 (267ml/時)	pH調整液: N/40-NaOH
3	5	40	30分 (400ml/時)	水温: 20℃ 一定
4	50	40	15分 (800ml/時)	
5	50	80		

* 空塔容積(200m³)に対する時間

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
〒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

3. 実験結果および考察

RUN , , の処理水 PO_4 -P濃度と処理水 Ca^{2+} 濃度を図 - 2 , 3 に示す。pH値は8.97~9.03, 水温は20~21 の間で制御されていた。処理水の PO_4 -P濃度はHRTが短くなるに従って高くなっている。処理水 Ca^{2+} 濃度はRUN では71~80mg/ , RUN では92~124mg/ であった。RUN , RUN の Ca^{2+} 濃度は19~33.5mg/ , 39.5~63mg/ であり, RUN , RUN の処理水 Ca^{2+} 濃度より低くなった。これは, 原水の PO_4 -P濃度が高いため, より多くの Ca^{2+} が晶析反応に利用された結果と考えられる。

図 - 4 にRUN , RUN の処理水 PO_4 -P濃度とKcrの関係を示す。同図から晶析速度Kcrは図中の C^* を起点とした PO_4 -P濃度に比例して大きくなることより次式(2)で定式化できる。

$$Kcr = k(C_e - C^*) \cdots (2)$$

ここに, k : 晶析速度定数(/hr/m -seed)

C^* : Kcrが0となる処理水 PO_4 -P濃度 (mg-P/)

RUN , RUN の晶析速度定数 k は, k , k がほぼ等しいことから二次処理水相当の PO_4 -P濃度で, Ca^{2+} 濃度が80mg/ 以上では Ca^{2+} 濃度に依らず同程度であることが推察される。

RUN , RUN の処理水 PO_4 -P濃度とKcrの関係を図 - 5 に示す。また, 図 - 5 には図 - 4 に示したRUN , RUN の結果も示す。RUN , RUN の反応もRUN , RUN 同様, C^* を起点とした PO_4 -P濃度に比例して大きくなることから(2)式で表現できることが分かる。RUN , RUN の晶析速度定数 k は, 低濃度域 (RUN , RUN) の k に比べ低下していることが分かる。これは, Ca^{2+} 濃度がRUN , RUN に比較して低いためと考えられる。図 - 5 に示すKcrが0となる処理水 PO_4 -P濃度 C^* は, pHが同一条件の下, Ca^{2+} 濃度のみが異なることで変化している。このことから C^* はpH, Ca^{2+} 濃度によって定まる溶解度曲線上の PO_4 -P濃度と推定することができる。そこで, 全実験の処理水 PO_4 -P濃度と Ca^{2+} 濃度の関係を図 - 6 に示す。印で示す溶解度曲線上の PO_4 -P濃度 C^* に対応する Ca^{2+} 濃度は, 各RUNの4 ケースの処理水 Ca^{2+} 濃度の平均値とした。 C^* は Ca^{2+} 濃度が低下するに従って高くなることが分かる。また, Ca^{2+} 濃度が80mg/ 程度を超すと PO_4 -P濃度の低下が鈍化することも示されている。

4. おわりに

本論文では, 下水処理場での晶析法の利用が想定される濃度域での晶析反応速度式について検討した。その結果, 本法の晶析速度はpH, Ca^{2+} 濃度によって定まる溶解度曲線上の PO_4 -P濃度を起点とした PO_4 -P濃度に関する一次反応式で表現できた。晶析速度定数 k はpHが一定の場合, Ca^{2+} 濃度が低くなると減少することが明らかとなった。また, 溶解度に相当する PO_4 -P濃度 C^* は, pHが一定の場合, Ca^{2+} 濃度が低下するに従って高くなることが確認された。

参考文献

- 1) 森山克美ほか: けい酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱リン法, 下水道協会誌, Vol.37, No.455(2000.9)
- 2) 福島祐一ほか: 珪酸カルシウム水和物による二次処理水からのリン除去, 第54回土木学会年次学術講演会, 第7部門講演概要集(1999.10)

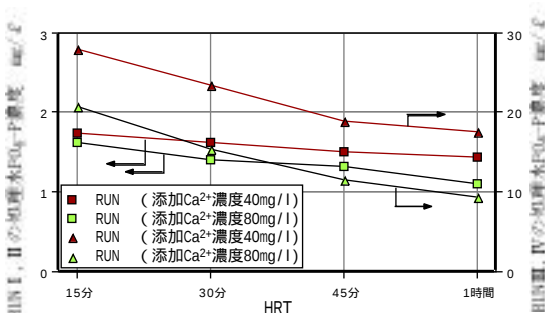


図 - 2 処理水の PO_4 -P濃度 (RUN ~)

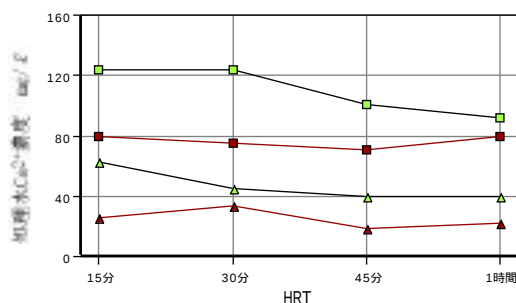


図 - 3 処理水の Ca^{2+} 濃度 (RUN ~)

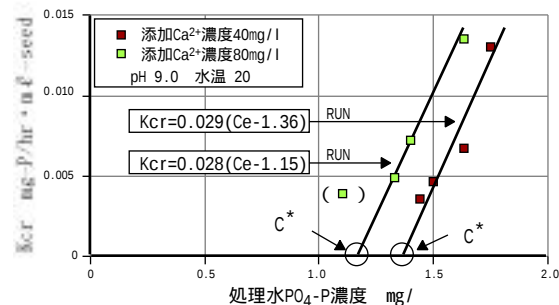


図 - 4 処理水 PO_4 -P濃度とKcrの関係 (RUN ,)

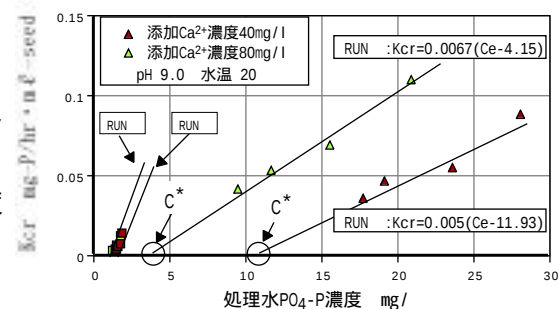


図 - 5 処理水 PO_4 -P濃度とKcrの関係 (RUN ,)

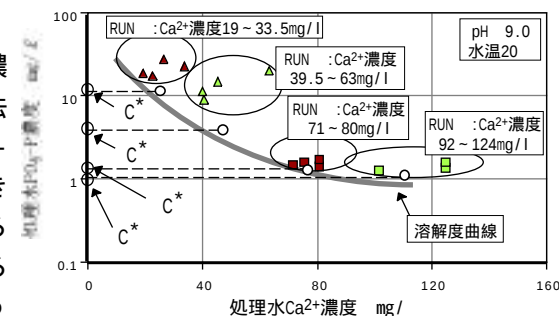


図 - 6 各RUNの溶解度 (RUN ~)