

II-30 珪砂を基材とした晶析脱リン法の研究

北海道大学工学部衛生工学科 正会員 丹保憲仁

正会員 松井佳彦

川崎製鉄 エンジニアリング事業部 小泉秀彦

1. はじめに

近年の水環境保全の最大のテーマは閉水域の富栄養化防止であろう。その最も直裁的な第一段の対応は排水中のリン濃度の低下にある。しかしながら、多くの成分を含む都市下水などでリンのみを目標として処理プロセスを重ねることは必ずしも容易でない。そこで、筆者等は下水の高度処理の最初にくるであろう固液分離の高度化のための砂ろ過池でリンをも除去することを含むプロセスを検討している。

この研究は一方では筆者等が行っている水中の諸成分の準安定領域における除去の一連の研究に属するものである。

2. 準安定領域処理と晶析脱リン

水処理は多くの場合、対象成分を最終的に固体として分離し処分することを目的としている。水中に溶解しているリンの除去にあっても、リンを金属塩の添加によってリン錯体として凝析させたり、生物に取込ませたりして液系から除去する。近年に至って化学的凝析法の発展形としてリン鉱石を基材として晶析を行う新しい脱リン法が提案されている¹⁾²⁾。

晶析脱リンプロセスは金属塩による通常の凝析法と異なっており、不溶化と固液分離を単段で行い、汚泥処理を要しないところに特徴がある。この処理方法は溶解成分の不溶化の過程に存在する準安定領域を巧みに用いたものである。

即ち、図-1に示すような溶解度の直近傍の不溶解領域(準安定領域)に操作条件を設定すると、既存の同一種の固体(種晶)を存在させた場合のみ、不溶化がその固体表面上に進行する³⁾。そのため生成した不溶解成分による砂の被覆は結晶が成長するように密実に既存固体表面で進行する。

脱リンの場合に準安定領域を適用したのが、種晶としてリン鉱石を用いる晶析脱リン法である¹⁾²⁾。

表-1 Thermodynamic Solubility Products for Some Calcium Phosphate Solids

Compound	Formula	Log of the Solubility Product	Ca/P ratio	
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	114	2.15	HAP
Fluoroapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	118	2.15	FAP
Octacalcium Phosphate	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$	46.9	1.72	OCF
Tricalcium Phosphate	$\text{Ca}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$	27.0	1.94	TCP
Dicalcium Phosphate dihydrate	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.56	1.29	DCPD
Dicalcium Phosphate	CaHPO_4	6.66	1.29	DCP

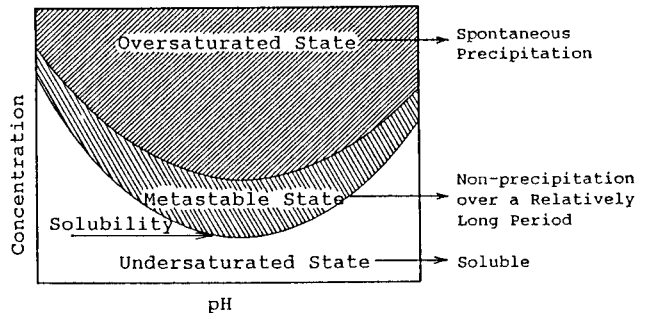


図-1 Solubility and Saturation

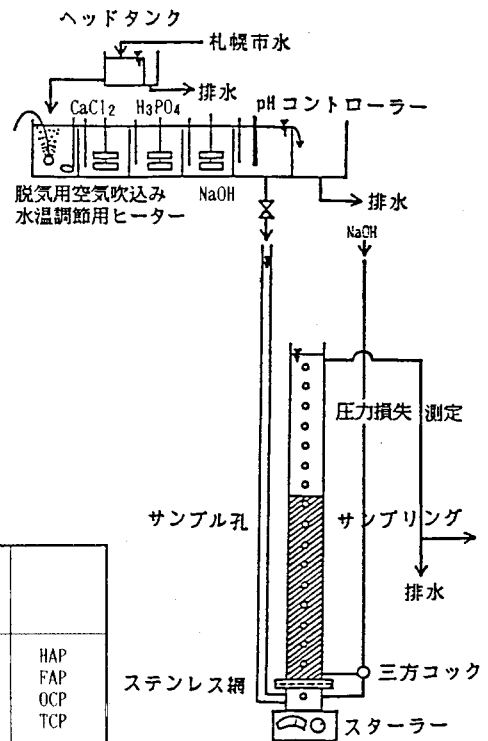


図-2 装置概要



写真-1

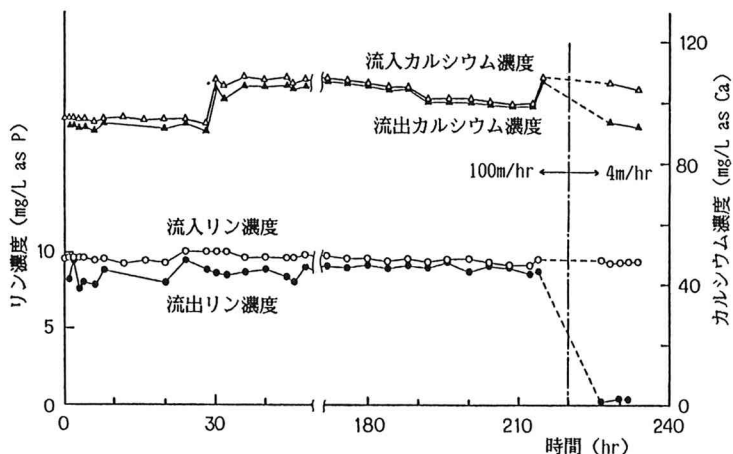


図-3 リン、カルシウム濃度の経時変化

筆者等は特定の種晶を使わず、一般の固液分離のためのろ過プロセス中における珪砂を用いて、このようなリンの準安定領域処理の可能性を検討した。

3. 実験装置

実験は図-2に示すような上向流式の充填層を用いて行った。

実験を2つの段階について行った。第1段階は種晶を作成する段階である。通常の砂ろ過操作を想定しているので基材として0.71~0.84mmの珪砂を用い、静止層厚が60から100cmの砂層を構成する。種晶の作成に際しては、当該砂層を100m/hrの上昇流速で流動化させ、pHを9.0に調整した濃度5~20mg/L as Pのリン酸溶液と30~100mg/L as Caのカルシウム溶液をろ過筒底部より通水し、砂粒上にリン酸カルシウムの被覆を形成させて種晶として用い

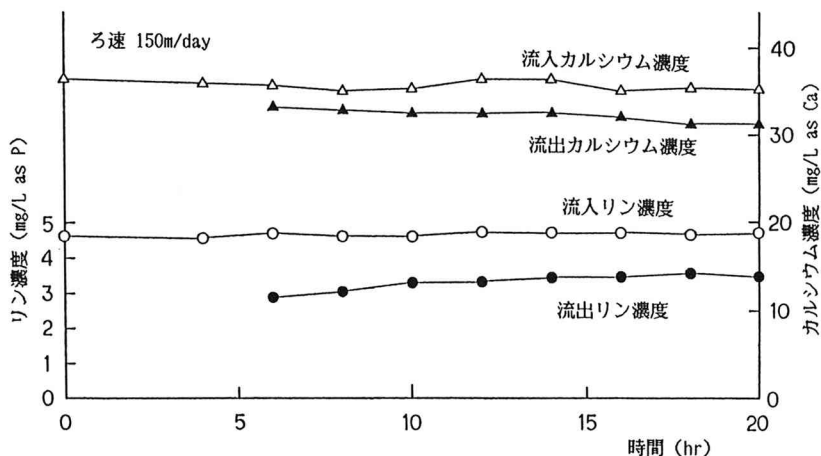


図-4 リン、カルシウム濃度の経時変化
(リン酸カルシウム砂、流入P=20mg/L、流速100m/hrで17hr生成)

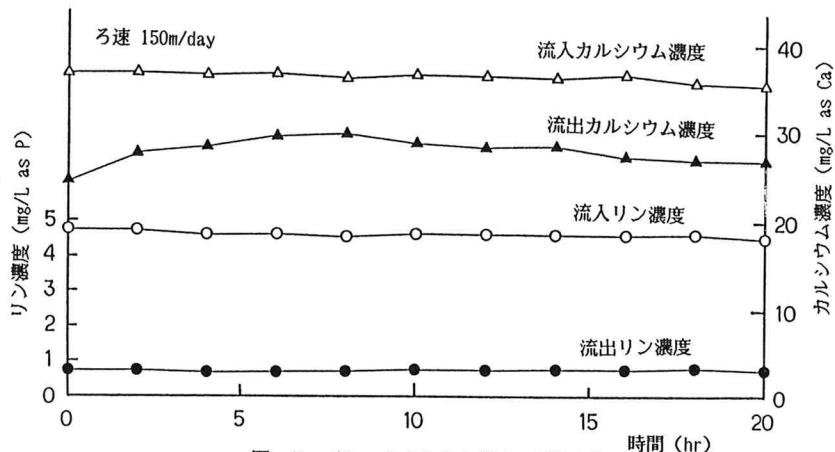


図-5 リン、カルシウム濃度の経時変化
(図-4の砂で15日運転後)

る。第2段階では、リン酸カルシウム被覆をもつ砂層による通常のろ過を行い、リンの除去を検討する。原水中に1~10mg/L as P含まれるリン（オルトリン酸）が通常の100~200m/dayのろ過速度で準安定領域であるpH9の条件で適切に除去されるかどうかを検討した。今回の実験ではこのろ過も上向流で行った。

また、流入水中の炭酸濃度は57mg/l as CaCO_3 と比較的低レベルで、脱リン過程による減少も観察されず、炭酸カルシウムの生成による影響はないと考えられる。

4. ろ過砂の種晶化

図-3は液系のリン濃度を10mg/L as P、カルシウム濃度を100mg/L as Caに設定し、pH9.0、上昇流速100m/hrで砂層を流動化させ、操作を210時間継続し種晶化した例である。

流動床に100m/hrの高流速で通水している過程で、リンとカルシウムが僅かづつ除去され続け、リン酸カルシウムとして少しずつ珪砂を被覆し、表面に固着する（写真-1）。リン酸カルシウムの被覆が一応完成したと思われる210時間後に、操作を4m/hr(96m/day)の通常ろ過条件に切り替えたところ、直ちに十分なリンの除去が観察され、準安定領域における晶析脱リン

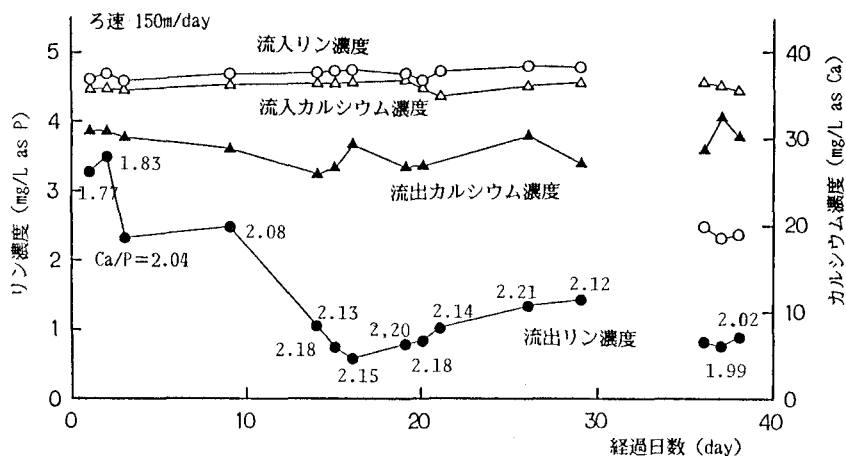


図-6 リン、カルシウム濃度の経日変化

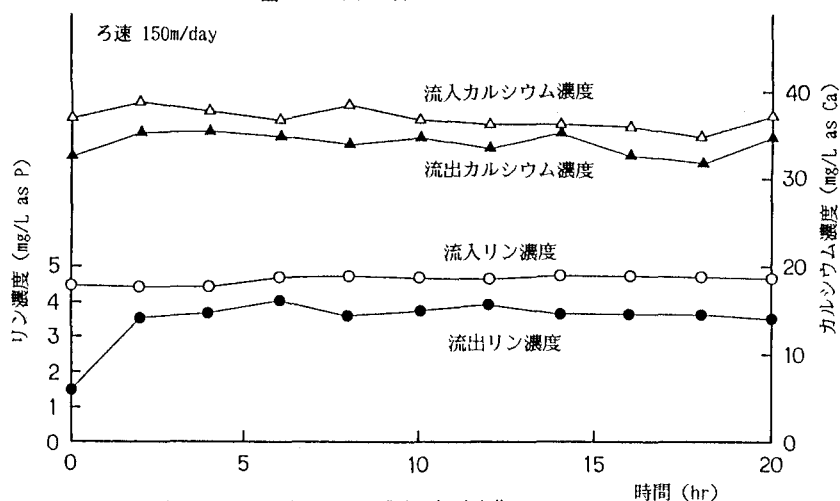


図-7 リン、カルシウム濃度の経時変化
(リン酸カルシウム砂、流入P=4.5mg/L、流速100m/hrで48hr生成)

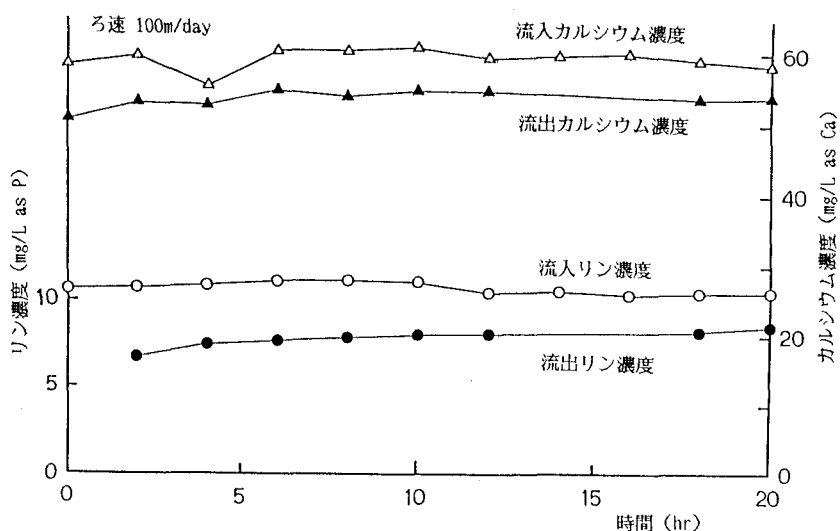


図-8 リン、カルシウム濃度の経時変化

が通常の砂ろ過操作条件でも発現することを確認した。

次いで、種晶作成のための操作時間を17時間に短縮し、直ちに150m/dayの通常ろ速で準安定領域操作を行った結果を図-4に示す。種晶の生成はこの条件では不十分で準安定領域操作における除去率は約20%程度にとどまっている。しかしながら、この操作条件を15日継続した後の除去は図-5に示すように85%程度にもなり、残留リン濃度は約1mg/Lになっている。この除去率の増加過程を経時的に示したものが図-6である。この経過過程を砂粒表面を被覆しているリン酸カルシウムの組成変化について、Ca/Pを指標として測定したところ、除去率の改善が進んだあたりで、Ca/PがTricalcium Phosphate(TCP)が主成分であることを示す1.9から、Hydroxyapatite(HAP)が主成分であることを示す2.15へと変化している(表-1参照)。このことは、晶析脱リンの過去の論文で種晶の成分としてHydroxyapatiteが有効に働くことをあげていることと知見を同一にする¹⁾²⁾。またこのことは、リンの除去はまずTricalcium Phosphate(TCP)の形態で行われ、粒子表面へ固着した後に経時的にHydroxyapatite(HAP)に変化し、除去に有効な種晶成分に変換することを示

唆する。即ち、種晶形成は熟成過程を持つ。

図-7は、流入リン濃度を4.5mg/Lという低いレベルに設定し、リン酸カルシウムの準安定領域にpHを調整し、45時間にわたり100m/hrの流動層操作を行なった後、通常の固定床ろ過の150m/dayの操作に切り換えた場合のリン除去を示すものである。図-4の高リン濃度で作成した種晶の場合と同様の除去パターンを示している。従って、このような低濃度の場合でも、図-6に示されたように日数を経過することによって実用上十分な除去率を期待しうる除去レベルに至るであろう。このことは、下水の2次処理水のリン濃度レベルでも、準安定領域での種晶化を行なえば、現場で有効なリン酸カルシウム被覆砂を作成しうる可能性を示すものである。

このような種晶化操作は次の2つの理由で流動

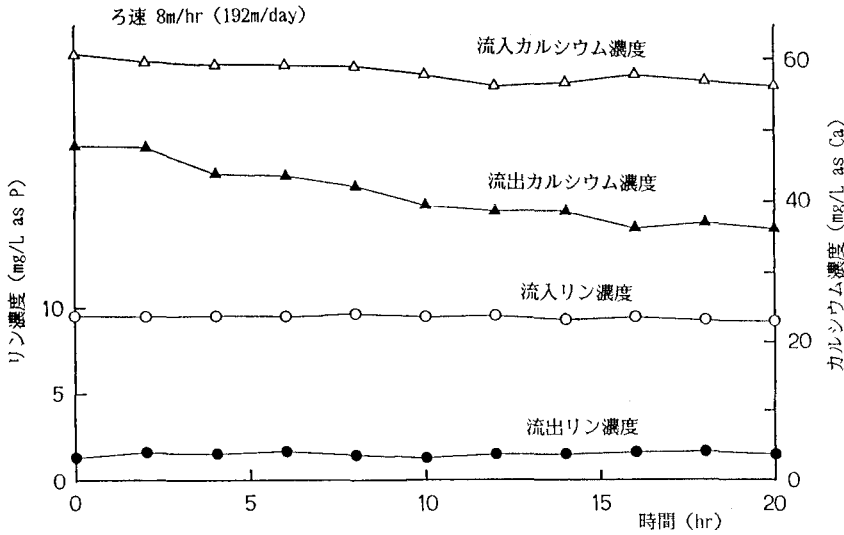


図-9 リン、カルシウム濃度の経時変化

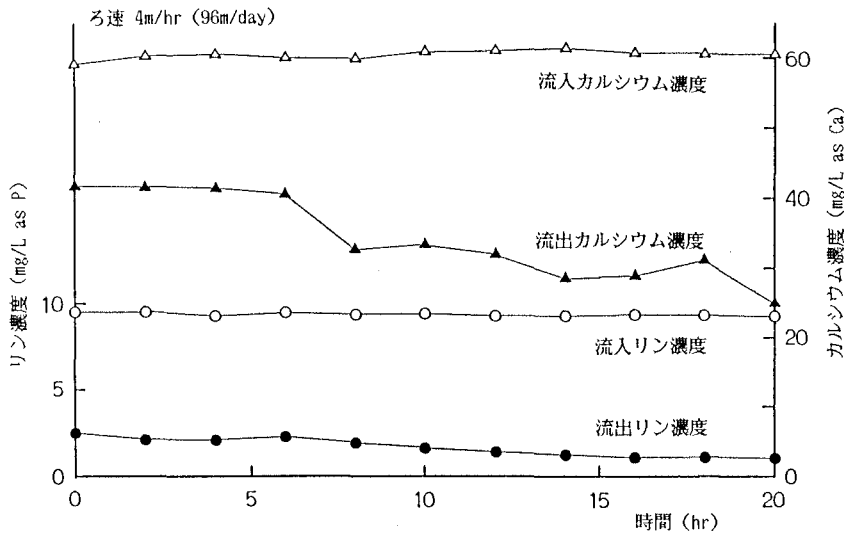


図-10 リン、カルシウム濃度の経時変化

床を用いて行われなければならない。第1の理由は、低速の固定床操作では砂粒間隙でリン酸カルシウムの凝析が進行し、砂表面に密実に生成するリン酸カルシウム被覆を生成しえないことである。第2は、生成したリン酸カルシウムは粘着性が高く、固定床では砂粒子の分散を阻害し、砂粒間の固着現象を生ずることにある。

5. リン除去操作

ここでは、リンの除去過程について考える。生成したリン酸カルシウム被覆ろ過砂層に、10mg/Lのリン濃度の原水を準安定領域のpH9で通水した結果を図-8, 9, 10に示す。ろ過速度100m/hrでは除去は極めて僅かであるが、通常のろ過速度100~200m/day(4~8m/hr)のレベルに通水速度を落とすと90%程度の除去が得られることを示す。この結果、種晶化された砂ろ過床では固液分離操作の条件で同時に有効なリン除去が可能であることが判る。この実験条件では、まだ1mg/L程度のリンが除去されずに残っている。このことは砂層厚が十分な除去を得るのに若干不足していることを示しているように思われる。より細粒なリン鉱石を使った実験では、類似の条件で0.5mg/L以下のレベルまでリンの濃度を低下させている¹⁾²⁾。このことは砂ろ材を用いた本装置における操作の残留濃度はろ材の比表面積の不足によるものであろうことを示唆する。

先に砂表面を被覆しているカルシウムの組成の経時変化から、液系からのリン除去はTCPの形で行われ、後に熟成によってHAPに転換することを示唆した。このことをさらに確認するために、砂層の流過に伴うリン濃度の減少とpHを測定し、変化する両者の関係をプロットしたものが図-11である。さらにまた図-11には3種類のリン酸カルシウムの存在状態を示す溶解度曲線を示してある。図-12はより広い範囲における溶解度曲線を示したもので、活性をもった種晶成分であると考えたHAPははるかに低い濃度レベルで不溶化することを示している。図-11は砂層内のリン濃度変化は全てTCPの不溶化曲線の近傍で除去がとどまることを示している。このことから液系から除去されるリン酸カルシウムの形態はTCPであろうことが確認された。

そこで、水中に存在している様々な形態のカルシウムとリンの存在状態について、その収支を検討する。水中イオンの電気的中性条件に基づいてイオンの収支式を立て、カラム内におけるリン濃度変化に伴うpHの変化を計算したものが図-13,14の実線である。

計算では、定常的な除去を想定しているので、収支を計算する際のリン酸カルシウムの形態として最終産物であるHAPを用いた。しかしながら、除去の限界濃度はTCPの溶解度曲線と与えられ、両者の交点が除去反応の最終点を示すと考えられる。○印で示される実測値と計算値は大変良い一致を示している。また、除去がもう少し進行しうる条件にあることをも示している。

反応がどのような速さで進行するかを検討するために熟成したろ床に150m/dayでリン溶液を通水した際のろ床の流過方向のリン濃度の変化を測定した結果を図-15に示す。図から反応の進行は濃度について0次で進行していることが

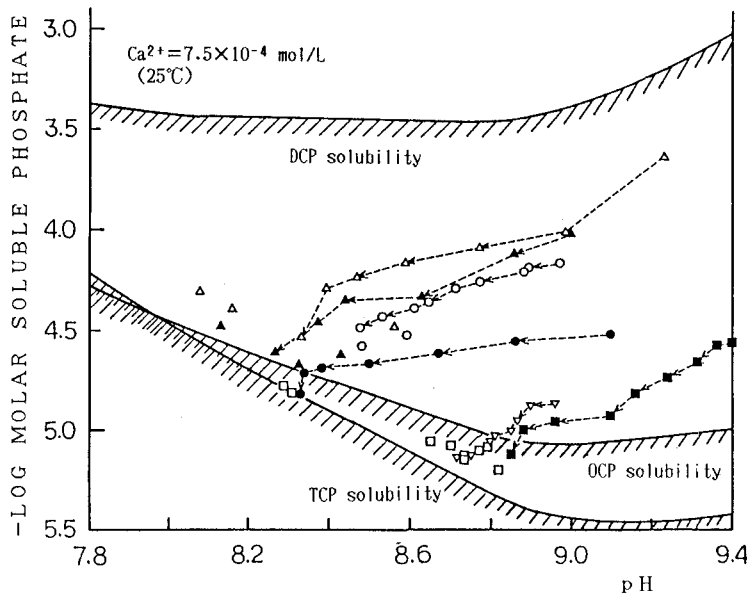


図-11 リンの除去過程

、その直線的減衰から理解できる。4) 反応過程は先に示したように液系に準安定状態で生成したTCPが粒子表面へ移行付着し、HAPへと熟成する2段階からなる。0次であることからこの反応の律速段階は、後段のTCPからHAPへとリン酸カルシウムが有効な種晶成分として熟成する固体反応と考えられる。固体反応である熟成の進行の詳細については、今後の研究が必要である。

6. 終わりに

上述のような、諸検討結果から下水の高度処理として、活性汚泥法などのシステムに固液分離用のろ過池を後置する場合、pHを9程度に上げて、適当な濃度のカルシウムの共存下で2次処理水による流動化逆流洗浄(逆洗)を数日行うことによって、普通のろ過砂を種晶化し、晶析脱リンをも行える装置に転換しうることを提案した。

参考文献

- 1) 上甲 勲、小泉 求 他：晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第1報)、(第2報)、下水道協会誌、Vol.17、No.197 (1980,10)、Vol.18、No.200 (1981,1)
- 2) 岡田和男、星野芳生 他：接触脱リン法による下水中のリン除去に関する研究(I)、(II)、下水道協会誌、Vol.18、No.203 (1981,4)、Vol.18、No.204 (1981,5)
- 3) W. Stumm and J. J. Morgan : Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons (1981)
- 4) G. H. Nancollas and M. S. Mohan : The Growth of Hydroxyapatite Crystals, Archs oral Biol., Vol.15, pp.731-745 (1970)

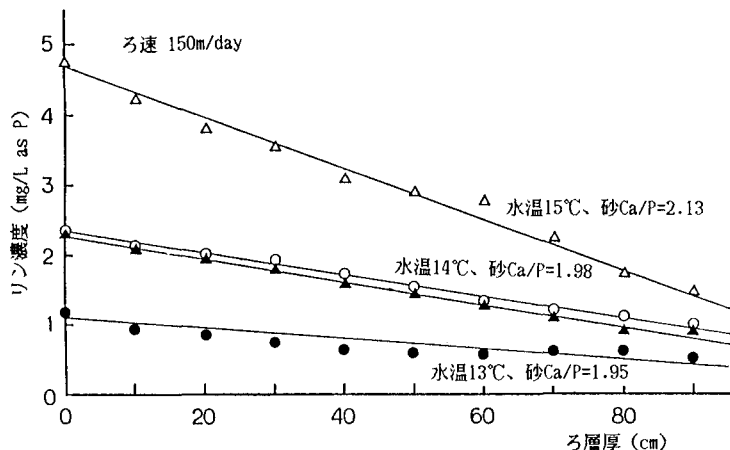


図-15 ろ層内流過に伴うリン濃度の変化

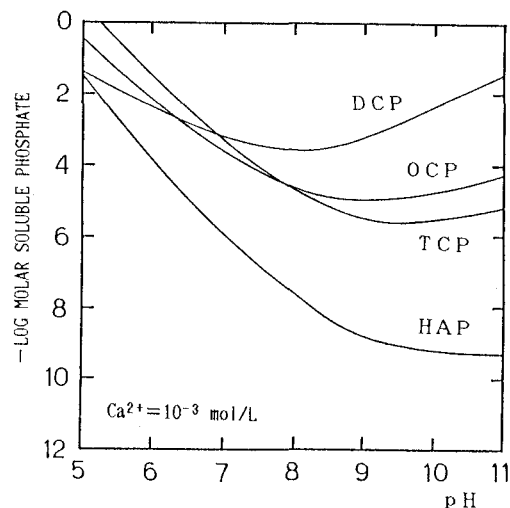


図-12 Solubility of Metal Phosphates

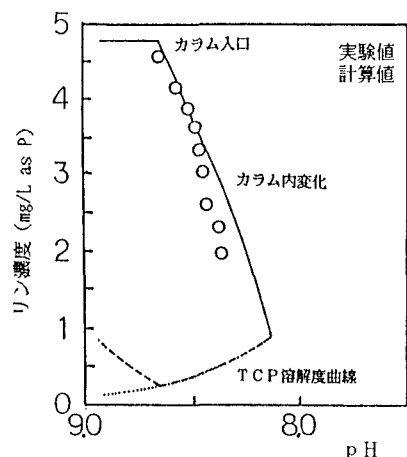


図-13 除去過程のシュミレーション

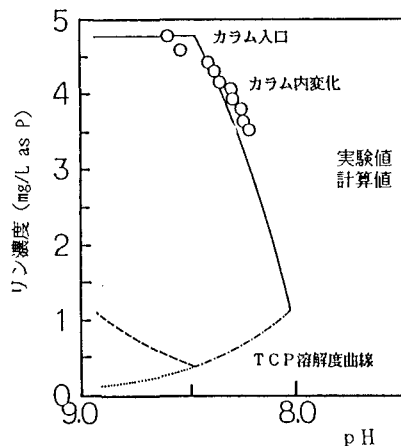


図-14 除去過程のシュミレーション