

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 pH制御効果に関する検討

九州共立大学工学部	学生会員	中川博文
九州共立大学工学部	正会員	森山克美
三菱マテリアル(株)	正会員	松本忠司
三菱マテリアル(株)	正会員	福島祐一

1. はじめに

都市下水からリンを除去する技術としては、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、実施設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の部分で新たな課題を生じさせている。

一方、本論文で報告する珪酸カルシウム水和物を種結晶に用いた二次処理水からの晶析脱リン法は、従来の晶析法と同様、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が、脱炭酸が不要、運転開始からしばらくは薬品添加も不要であるなど従来法より優れた特性を持っている。しかし、比較的長い処理時間を要する点が大きな課題となっていた。

そこで、著者らは、この珪酸カルシウム水和物を用いた晶析脱リン法の高速化のための種結晶材の研究開発と共に操作因子の把握を目的とした実験を進めている(森山ら:1998, 三縄ら:1998)。本論文は、新たに開発した珪酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱リン法を下水二次処理水からのリン除去へ適用し、実用化にあたり必要となるpH制御の効果に関する実験結果をまとめたものである。

2. 実験装置及び実験方法

実験には、写真-1に示す直径1.7~2.4mm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に示すカードハウス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30または50ml充填し、下水処理場の二次処理水(リン($\text{PO}_4\text{-P}$)濃度を予め2mg/lに調製、カルシウムイオン(写真-1 種結晶材)80mg/l添加)を定量ポンプで50~100ml/hrの流量で連続通水し、処理水のリン濃度、pHを測定した。カルシウムイオン添加量は、カルシウムイオン添加効果に関する既報(森山ら:1998)の実験結果より定めたものである。

実験条件を表-1に示す。Run 1, Run 2は、固定床、流動床の違いはあるが、pHは無調整である。Run 3-1~3-5においては、図-1に示すpH制御装置を用い、所定のpH設定値になるようNaOHでpHを調整した。なお、循環を行わないRun 1では、原水を反応塔下部から導入した。

3. 実験結果とその考察

実験結果を図-2~5に示す。Run 1~3におけるリン濃度の経日変化を図-2、pHの経日変化を図-3に示す。pHを制御したRun 3における実験期間のリン濃度とpHの経日変化が、それぞれ図-4、5である。pH無調整のRun 1と2では、実験開始時11であったpHが徐々に低下するに従い、処理水リン濃度も高くなり、最終的にはpH 8程度の時、SV1/hrのRun 1では0.5

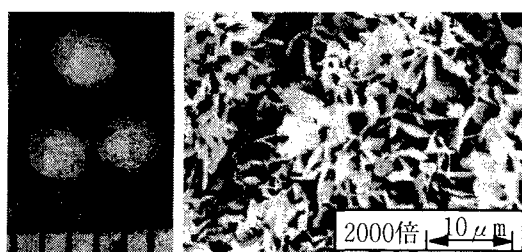


写真-2 カードハウス状トバモライト結晶

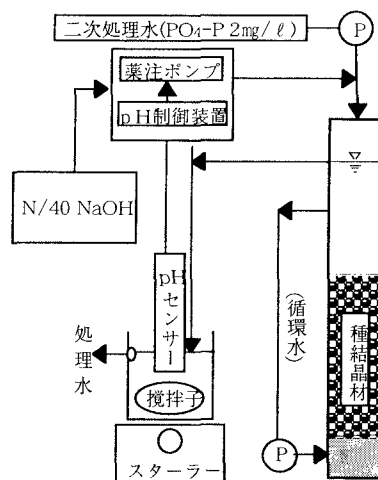


図-1 連続処理実験装置

mg/ℓ, SV 2/hrのRun 1では1 mg/ℓ程度の処理水リン濃度となることが図-2, 3から分かる。pH無調整の条件でも, 1年間程度は下水二次処理水のリン除去50~75%程度を達成できると思われる。

図-4, 5に示すpHを制御したRun 3では, pH 9で処理水リン濃度0.2~0.3mg/ℓを達成でき, 排水の放流基準pH 8.6程度でも処理水リン濃度0.6mg/ℓ程度を確保できることが分かる。このことは, 晶析後のpHを8.6以下へ調整するための酸添加が不必要となることを示すものである。また, pH 8~8.3程度では, pH無調整の実験条件であるRun 2と同様なリン除去であり, 処理水リン濃度は1~1.5mg/ℓとなった。また, 各Runの実験条件変更と処理水リン濃度の変化がよく追従しており, 本法におけるpH制御の重要性が確認できる。

次にEDX(エネルギー分散型X線分光器)分析によるリンの存在とカルシウムイオン添加の効果を調べた結果を図-6(縦軸: カウント数, 横軸: エネルギー値(keV))に示す。2ヶ月経過後の図では, Siの右側にリンのピークが認められる。これは未使用の場合には, 認められないピークであり, リン除去の結果として, トバモライト表面にリンが固定されていることを示すものである。また, ヒドロキシアパタイトが晶析することから, リンとカルシウムのピークがSiに比べて相対的に大きくなることも確認できる。

4. おわりに

今回の結果から珪酸カルシウム水和物を種結晶材に用いた晶析脱リン法においてもpH制御が有効であり, 8.5~9.0の間で最も効果が現れることが明らかになった。また, 今回の実験では, 同一の種結晶材を使用し続けても, 経日的な種結晶材の劣化は認められず, 晶析反応になんら影響のないことも確認できた。処理に要する時間も空塔容積に対する処理水量で算出した必要処理時間は30~40分程度の処理時間となることが実証された。

なお, 処理時間は, 種結晶材の粒径と比重が調整可能なことから, 流動床式反応槽を想定したときの固液分離に支障がない範囲で細粒化することで更に短縮できるものと考えている。

参考文献

- 森山, 1998: 珪酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱リン法, 環境技術, 27巻, No.6, pp.412-417.
- 三縄ら, 1998: 珪酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱リン法-返流水への適用-, 第35回下水道研究発表会講演集, pp.906-908.

表-1 連続処理実験条件

実験 No	流量 ml/hr	pH調整 設定値	脱リン材 容積ml	反応槽 形式	循環水の 有無	Ca ²⁺ 添加 濃度 mg/ℓ
Run 1	50	無調整	50	固定床	無	80
Run 2	100	無調整	50	流動床	有	80
Run 3-1	50	9.0	30	流動床	有	80
3-2	50	8.5	30	流動床	有	80
3-3	50	8.0	30	流動床	有	80
3-4	50	8.5	30	流動床	有	80
3-5	50	9.0	30	流動床	有	80

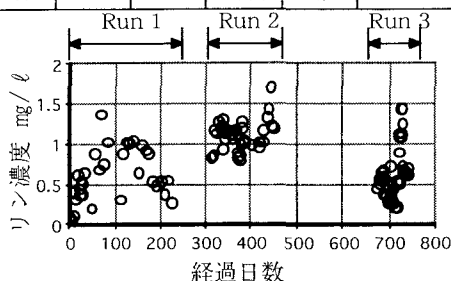


図-2 リン濃度の経日変化

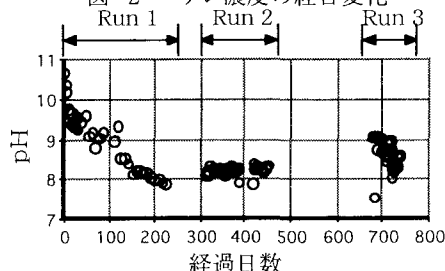


図-3 pHの経日変化

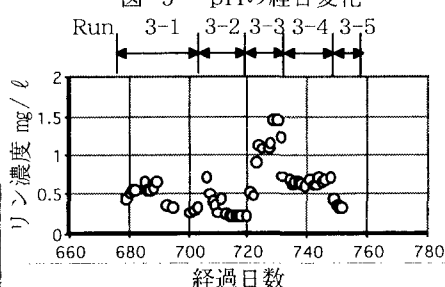


図-4 リン濃度の経日変化

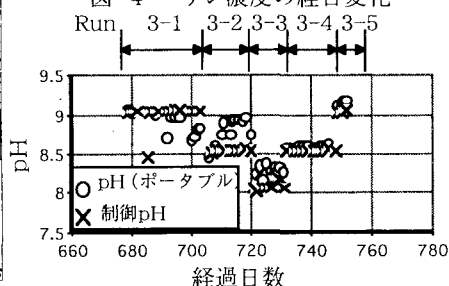


図-5 pHの経日変化

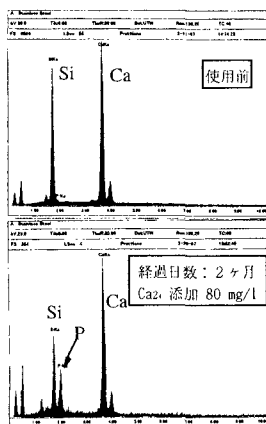


図-6 EDXチャート