

人工種結晶を用いた晶析法による下水中のりん回収

— 二次処理水を対象とした操作条件の検討 —

九州共立大学 学 川神清之介 学 尊田育馬 正 森山克美
 佐賀大学大学院 正 小島利広
 横須賀市下水道部 滝野草平 三縄義和

1. はじめに

従来の晶析法では種結晶としてりん鉱石を用いたが、りん回収にりん鉱石を用いることの矛盾や産地によってりん鉱石の品質が安定しないなどのことから、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⁾ところであるが、操作条件や適用可能な反応速度式など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、晶析法が低濃度から高濃度まで適用可能な技術であることから、これらの範囲をカバーすべく低濃度から高濃度までの検討を開始しており、今回は低濃度域での水温、添加カルシウムイオン濃度、pH等の操作条件の検討結果を報告するものである。

2. 実験装置・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)200ml(かさ容積)を充填し、二次処理水を連続通水した。また循環ポンプにより上向きの流れを与えることで、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した。原水として二次処理水を使用した。pH調整液としてはRun I, IIではN/40・NaOH, Run IIIとIVでは、Ca(OH)₂飽和上澄液を用いた。恒温水槽にて15~30℃まで約5℃間隔(4条件)で温度を制御した。表-1に実験条件を示す。Run I, IIは、温度とCa²⁺濃度が晶析反応に及ぼす影響を検討したものである。原水のCa²⁺濃度はCaCl₂を添加することで調整した。Run IIIは、pH調整液として消石灰を用いることで、同時にCa²⁺も添加されることを想定した実験である。この実験では、Ca²⁺濃度の低いことが予想されたため、pH制御値を9.5とした。Run IVでは、日本の都市下水二次処理水のPO₄-P濃度を想定し、原水PO₄-P濃度2mg/lの条件で、pH制御、Ca²⁺添加をRun IIIと同じくCa(OH)₂で行った。

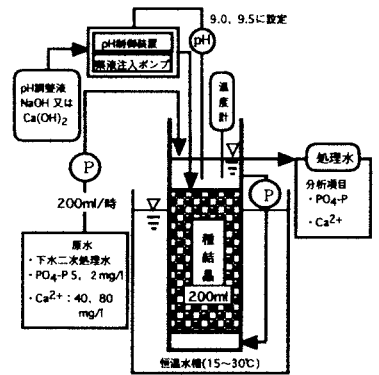


図-1 実験装置概略図

表-1 実験条件

Run	水温(℃)	Ca ²⁺ 添加量(mg/l)	原水PO ₄ -P濃度(mg/l)	pH調整液(pH)			
I	15	40	5	N/40・NaOH(9.0)			
	20						
	25						
	30						
II	15	80			5	N/40・NaOH(9.0)	
	20						
	25						
	30						
III	15	無添加	2	Ca(OH) ₂ 飽和上澄液(9.5)			
	20						
	25						
	30						
IV	15				無添加	2	Ca(OH) ₂ 飽和上澄液(9.5)
	20						
	25						
	30						

処理水のPO₄-P濃度、Ca²⁺濃度を分析し、同時にpH、流量、水温も測定した。

3. 実験結果および考察

Run I, II, IIIの実験結果を図-2~4に示す。水温は図-2によりほぼ制御出来ていることがわかる。図-3, 4に処理水PO₄-P濃度と処理水Ca²⁺濃度の分析結果を示す。また、図には示していないが、Run I, IIではpHは9.04~9.1の間で制御されていた。

Run I ではCa²⁺40mg/lを添加、Run IIではCa²⁺80mg/l添加した。Run I では、処理水のCa²⁺濃度は68~81mg/lであった。処理水のPO₄-P濃度は温度が変化するに従って1.0~2.5mg/lの間で変化した。Run IIではCa²⁺を80mg/l添加したところ、処理水のCa²⁺濃度は102~122mg/lとなった。処理水のPO₄-P濃度はCa²⁺を40mg/l添加

したRun Iより低下し、 Ca^{2+} 濃度を高めることは、処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の全体的な低下につながった。また温度による処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変動範囲が小さくなることも認められた。以上の結果を水温、添加 Ca^{2+} 濃度と晶析率の関係として図-5に示す。同図に示された関係より水温低下による晶析率低下（反応速度の低下）が Ca^{2+} の添加により緩和されることが明らかとなった。

CaCl_2 と NaOH の代わりに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いたRun IIIでは、pH 9.5で安定し、処理水の Ca^{2+} 濃度は $62\sim 66\text{mg}/\ell$ であった。このとき処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は温度が変化するに従って $0.4\sim 1.2\text{mg}/\ell$ の範囲となった。Run I, IIより処理水の Ca^{2+} 濃度は低いが、処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度はそれらよりも低下した。 Ca^{2+} 添加濃度が小さい $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によるpH制御法では、pHを高めに設定することが有効と考えられた。

Run IVの実験結果を図-6に示す。この実験では、実験条件の項で述べたように日本の都市下水二次処理水への適用を想定し、原水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 $2\text{mg}/\ell$ で実験を実施した。Run III同様添加 Ca^{2+} を無添加とし、pH調整液を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とした。この結果、処理水の Ca^{2+} は $57\sim 65\text{mg}/\ell$ となった。この時のpHは9.54で安定していた。処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は温度変化（ $15\sim 30^\circ\text{C}$ ）により $0.4\sim 0.9\text{mg}/\ell$ の間で推移した。この処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は生物化学的脱りん法とほぼ同レベルであり、生物化学的脱りん法を適用できないオキシデーションデリチ法などへのりん除去技術としての適用が可能と考えられる。

4. おわりに

本研究では、人工種結晶を用いた晶析法による下水中のりん回収・除去を目的とし、特に二次処理水を対象とした操作条件（水温、 Ca^{2+} 濃度、pH制御値、pH調整液等）について検討した。その結果、実用的な操作として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液をpH調整液に用いる方法が確認できた。二次処理水からのりん除去には、同時凝集法が用いられているが、汚泥発生量の増加に伴う処理処分や、枯渇が危惧されているりん資源を回収できずに廃棄するだけの凝集法を今後も使い続けて良いものなのか、疑問の余地を残すところであり、晶析法の適用も今後考慮すべきと考えている。

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りん法，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りん除去，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)

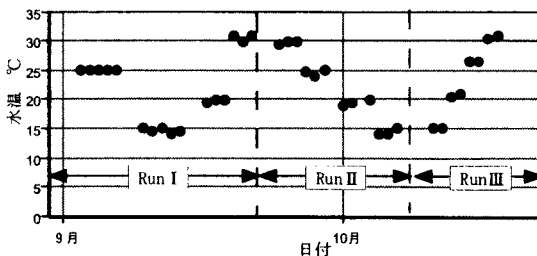


図-2 水温の経日変化 (Run I ~ III)

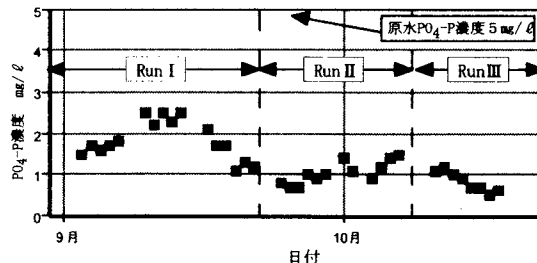


図-3 処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経日変化 (Run I ~ III)

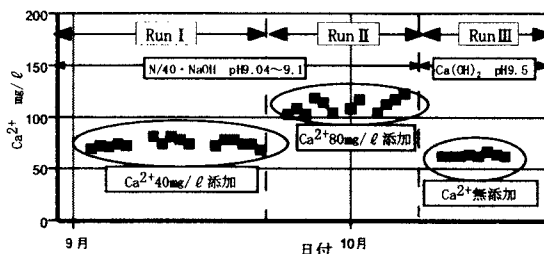


図-4 処理水 Ca^{2+} 濃度の経日変化 (Run I ~ III)

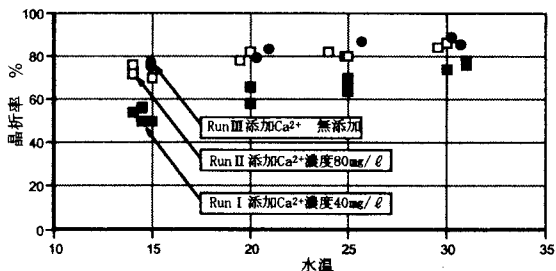


図-5 水温と晶析率の関係 (Run I ~ III)

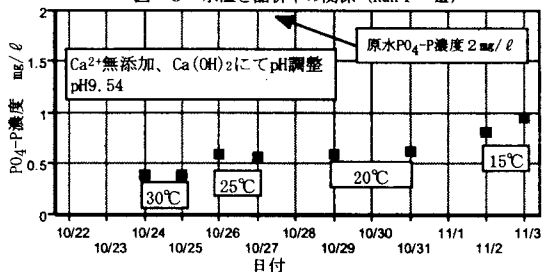


図-6 処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経日変化 (Run IV)