

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反応速度式の検討 —

九州共立大学 学 尊田育馬 永井敦巳 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

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⁾。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(10⁻¹mgPO₄-P/ℓ程度)から高濃度(10²mgPO₄-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を行っている。今回は都市下水二次処理水を検討対象とし、低濃度域での溶解度曲線に及ぼすカルシウムイオン濃度の影響とそれを考慮した反応速度式の検討結果を報告するものである。

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)200mℓ(かさ容積)を充填し、都市下水二次処理水(PO₄-P濃度を予め5mg/ℓに調整)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。Ca²⁺濃度はCaCl₂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。温度は恒温水槽で制御した。実験条件を表-1に示す。RUN Iでは添加Ca²⁺濃度は40mg/ℓ、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 IIでは添加Ca²⁺濃度を80mg/ℓとし、他の条件はRUN Iと同一とした。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。

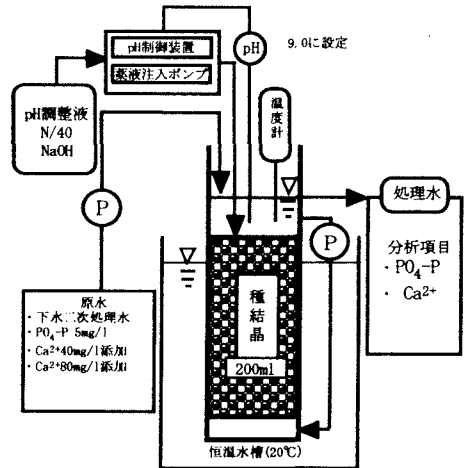


図-1 実験装置概略図

3. 実験結果および考察

処理水の分析結果を表-2に示す。PO₄-P濃度はHRTが短くなるに従って高くなっている。pHは、ほぼ9.03で安定していた。Ca²⁺濃度はRUN Iでは71~80mg/ℓ、RUN IIでは多少分布幅が大きく92~124mg/ℓであった。また、表-2には示していないが水温は、20~20.5℃の間で制御されていた。表-2には次式(1)から求めた種結晶単位容積当りの晶析速度も示す。

$$Kcr = \frac{Q}{V_m} (C_0 - C_e) \dots (1)$$

ここに、Kcr: 種結晶単位容積当りの晶析速度(mg-P/hr/m

表-1 実験条件

| RUN | 添加Ca ²⁺ 濃度 (mg/l) | HRT(流量) * | その他の条件 |
|-----|------------------------------|---------------|-----------------------------------|
| I | 40 | 1時間 (200ml/時) | pH: 9.0 (N/40 NaOH) 水温: 20℃ |
| | | 45分 (267ml/時) | |
| | | 30分 (400ml/時) | |
| | | 15分 (800ml/時) | |
| II | 80 | 1時間 (200ml/時) | pH: 9.0 (N/40 NaOH) 水温: 20℃ |
| | | 45分 (267ml/時) | |
| | | 30分 (400ml/時) | |
| | | 15分 (800ml/時) | |

* 空塔容積(200mℓ)に対する時間

ℓ -seed), C_e : 処理水 PO_4 -P濃度(mg-P/ ℓ), C_o : 原水 PO_4 -P濃度(mg-P/ ℓ), Q : 流量(m ℓ /hr), V_m : 種結晶かさ容積(m ℓ -seed)

処理水 PO_4 -P濃度と K_{cr} の関係を図-2に示す。同図からRUN I, RUN IIの晶析速度 K_{cr} 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)で定義できる。

$$K_{cr} = k \cdot (C_e - C^*) \quad \dots (2)$$

ここに, k : 晶析速度定数(ℓ /hr/m ℓ -seed)

C^* : K_{cr} が0となる処理水 PO_4 -P濃度(mg-P/ ℓ)

RUN I, RUN IIの晶析速度定数 k は, 実験データから最小自乗法により $k_I = 0.029$ (ℓ /hr/m ℓ -seed), $k_{II} = 0.028$ (ℓ /hr/m ℓ -seed)と求めた。 k_I, k_{II} がほぼ等しいことから晶析速度定数 k は, Ca^{2+} 濃度によらず同程度であることが推察される。また, RUN I, RUN IIの C^* 値は $C^*_I = 1.36$ (mg-P/ ℓ), $C^*_{II} = 1.15$ (mg-P/ ℓ)であった。 C^* はpHが同一条件の下, RUN I, RUN IIの 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。このことを図-3に示す。すなわち, Ca^{2+} 濃度が高くなることによって溶解度曲線上の PO_4 -P濃度 C^* が低下することは, 晶析現象が生じる準安定域(晶析域)の拡大につながることを示している。

以上の結果より, 式(2)の晶析速度定数 k は Ca^{2+} 濃度によらず一定であることが分かった。また, 溶解度曲線上の PO_4 -P濃度である C^* は, Ca^{2+} 濃度に依存することが確認できた。

4. おわりに

珪酸カルシウム水和物の造粒物を種結晶とした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, 本論文では特に低濃度域での溶解度曲線に及ぼすカルシウムイオン濃度の影響とそれを考慮した反応速度式の検討結果について述べた。本論文で得られた結論は, 以下のとおりである。

- (1) 低濃度における本法の晶析速度は, pH, Ca^{2+} 濃度によって定まる溶解度曲線上の PO_4 -P濃度を起点とした処理水 PO_4 -P濃度に関する一次反応式で表現できる。
- (2) 晶析速度定数 k は, カルシウムイオン濃度に依らず一定と考えられる。
- (3) C^* , すなわち溶解度曲線上の PO_4 -P濃度は, カルシウムイオン濃度が高くなることによって低下する。これは, 晶析現象が生じる準安定域(晶析域)の拡大を意味する。

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)

表-2 分析結果と晶析速度

| RUN | PO_4 -P濃度 (mg/l) | pH | Ca^{2+} 濃度 (mg/l) | 晶析速度 K_{cr} (mgP/hr · ml-seed) | |
|-----|--------------------|------|---------------------|----------------------------------|--------|
| I | 1 | 1.44 | 9.03 | 80 | 0.0036 |
| | 2 | 1.50 | 9.03 | 71 | 0.0047 |
| | 3 | 1.63 | 9.03 | 75 | 0.0067 |
| | 4 | 1.75 | 9.03 | 80 | 0.0130 |
| II | 1 | 1.10 | 9.03 | 92 | 0.0039 |
| | 2 | 1.33 | 9.03 | 101 | 0.0049 |
| | 3 | 1.40 | 9.03 | 124 | 0.0072 |
| | 4 | 1.63 | 9.03 | 124 | 0.0140 |

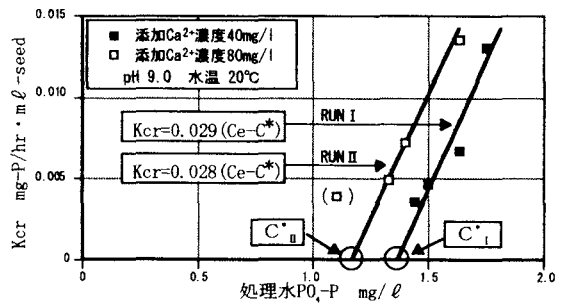


図-2 処理水 PO_4 -P濃度と K_{cr} の関係

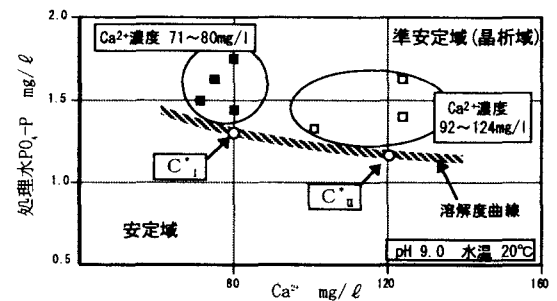


図-3 Ca^{2+} 濃度と晶析域の関係