

晶析脱りん法における種晶の肥厚に関する研究

佐賀大学大学院 ○正 小島利広
九州共立大学工学部 正 森山克美
佐賀大学 理工学部 正 古賀憲一

1. はじめに

晶析脱りん法は、種晶にりん鉱石等を用いてりん酸濃度が2~3 mg/l程度の二次処理水に適用する三次処理法として知られている。最近では、珪酸カルシウム水和物が主構成鉱物の種晶を用いて、嫌気-好気法で運転している下水処理場の汚泥処理返流水(脱水分離液)に適用する検討¹⁾や、返送汚泥に初沈汚泥を添加して嫌気状態でりん酸を放出させ、除去するプロセスに適用する検討²⁾がなされている。これらの結果では、りん酸濃度10~80mg/l程度の原水においても晶析によって75%~80%の除去率を得ている。

晶析脱りん法では、種晶の表面にヒドロキシアパタイト(HAp)を析出させてりん酸を除去することから、処理の継続に伴って種晶の体積は増加する。種晶の体積増加を予測することは、反応装置の設計・運転管理の諸元を得る上で重要である。本研究では、晶析によるHApの析出挙動と肥厚(体積増加)に関し実験的検討を加えた。

2. 実験概要

実験には図1に示す装置を用いた。循環ポンプによって上向流速を与え、反応部の種晶を膨張率20%程度の膨張床とした。晶析実験は、この装置を単段で用いたケースと、2つの装置を直列に配置し二段階で処理したケースとで行なった。

原水には、A2/O法で運転している下水処理場の混合汚泥を嫌気状態で貯留してりん酸を放出させ、固液分離した分離水を用いた。原水のりん酸濃度は、20mg/l~80mg/lであった。

原水の時間通水量は、カラムに充填した種晶のかさ容積と同じ(SV1 hr⁻¹)として連続通水した。

晶析に必要なCa²⁺は原水に対し100mg/lをCaCl₂で添加した。また、カラム内にはNaOHを添加して、pHが7.5~8.5の範囲内で制御した。種晶には、粒子径が1.7mm~2.4mm(中心粒径2.0mm、かさ比重0.72)の球状粒子を用いた。

種晶は月1回サンプリングし、りん含有率を測定するとともに、走査型電子顕微鏡による表面観察とエネルギー分散型X線分析(EDX)による析出物の分析を試みた。また、析出物の厚みを測定するために、種晶を樹脂で固定・切断し、断面におけるP, Si, Caの分布を波長分散型X線分析によって分析した。

3. 実験結果および考察

晶析による除去率は、各カラム単独では50%~60%で推移し、直列二段とした場合には合わせて75%~80%を示した。通水開始から約8ヶ月で、種晶のP₂O₅含有率は単段が16.5%、直列二段の前段が14.6%、後段が16.5%となった。ここで、通水実験を終了した。直列二段の前段カラムに充填した種晶のかさ容積は1.4倍に増加していた。

種晶表面の状態は写真1に示すように、晶析物は微細な析出物粒子の集合体であった。析出物のCa/P質量比はEDXによる分析結果から、1.8~2.2であった。HApのCa/P質量比は2.15であることから、析出物の構成比はHApに近いものであった。ただし、粉末X線回折ではHApの回折ピークと一致するものの、

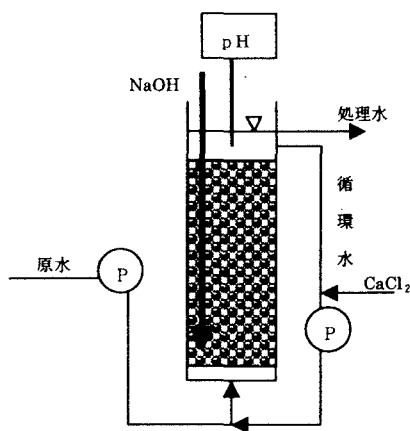


図1 実験装置の概略

ピーク幅が広く結晶性の低いことを示した。また、種晶から析出物を削り取りホトビクメーターで真比重を測定したところ 2.59 であった。HAp の真比重 3.17 よりも小さく、結晶性の違いに起因するものと推測される。

りんは図 2 のように種晶の表面上に分布しており、りん含有物が種晶表面に析出していることが見て取られる。図 3 は、種晶の中心を通る線上で P, Ca, Si を分析した結果である。横軸は距離、縦軸はそれぞれの元素の強度（含有量に対応）で、Si の分布する距離が種晶本来の直径である。P は Si 分布の外側だけに分布してはいないことから、図 3 のように種晶直径増加分は Si 分布外側の P の厚みとした。図 4 に、種晶の析出厚み測定値と種晶の P_2O_5 含有率との関係を示した。種晶自体の見かけ比重は 1.20 である。析出物が微小粒子の集合体であることから空隙率を 40% と仮定し、真比重の測定値 2.59 から、析出物の見かけ比重は 1.55 となる。これらを用いて、析出厚みから種晶の P_2O_5 含有率を計算した結果が図中の曲線であり、実測値との良い相関が認められる。また、種晶のりん含有率とかさ容積比（通水前のかさ容積に対する比）との関係で表したものが図 5 である。りん含有率 14.6% の種晶のかさ容積は 1.4 倍であり、実験終了時の実測値と一致した。

原水のりん酸濃度 60mg/l で除去率 75% とすると、種晶のりん含有率がリン鉱石と同等の 30% になるのは約 2 年と推算され、経済的な反応槽容量を考慮すると種晶の計画的な引き抜きと追加が必要と思われる。

4. まとめ

本研究では、晶析脱りん法における析出物とその析出に伴う種晶の肥厚について検討した。その結果、析出物の Ca/P 比はヒドロキシアパタイトに近いが、析出物は低結晶性の物質であり、その真比重はヒドロキシアパタイトよりも小さかった。ために、種晶りん含有率は、ヒドロキシアパタイトが析出するとしてりん除去量から算出できるが、析出物の体積はヒドロキシアパタイトよりも大きくなる。体積増加に関して、析出物の見かけ比重に真比重の実測値から導いた 1.55 を使用すると、計算結果と実験結果とが合致した。長期の連続処理には、りん除去率と種晶の引き抜き及び追加との関係を明らかにする必要がある、本研究の結果を基礎に今後の検討を行なう予定である。

参考文献

- 1) 森山克美, 三縄義和, 小島利広, 福島祐一, 松本忠司: 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, pp.107~119, 2000
- 2) 鈴木清志, 松本学, 小島利広, 中町和雄: 活性汚泥からの効率的りん回収の検討第 38 回下水道研究発表会講演集, pp.625~627, 2001

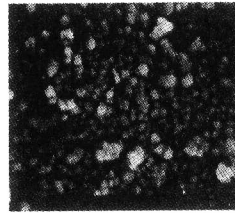


写真 1 析出物 (×3000)

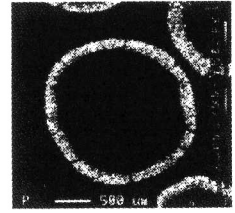


図 2 種晶断面における
りんの分布

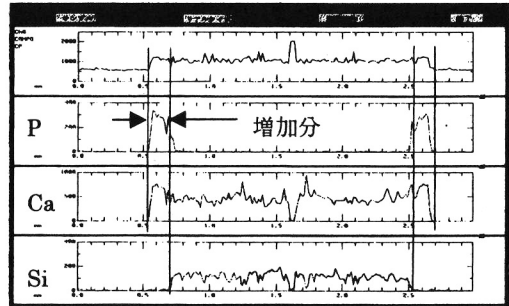


図 3 線分析結果 (単段 230 日)

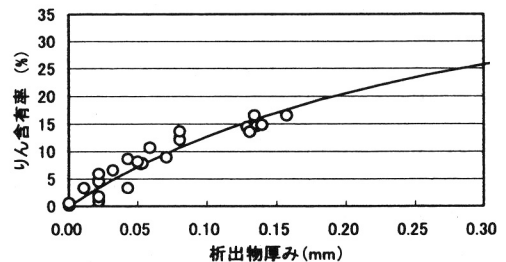


図 4 析出厚みと種晶りん含有率の関係

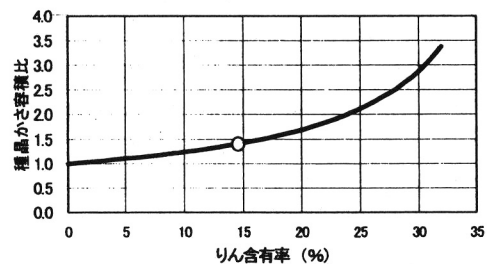


図 5 種晶のりん含有率とかさ容積比