

(33) 高りん濃度排水を対象とした晶析脱りん法の制御に関する研究

Operating Condition of Crystallization Process for Phosphate-rich Wastewater

小島利広*, 本間誠二**, 石井英俊**, 江森弘祥***, 数井徹****
Toshihiro KOJIMA*, Seiji HONMA**, Hidetoshi ISHII**
Hiroyoshi EMORI*** and Toru KAZUI****

ABSTRACT ; Biological phosphorus removal process have still some problems from viewpoint of stable performance and reuse of phosphorus of wastewater as limited sources. The authors propose that the crystallization process can be of appropriate phosphorus removal from return sludge. Also it is shown that the process is capable of reusing phosphorus of wastewater. In this study, the newly developed crystallization process was applied to high concentration of phosphorus in thickener effluent and phosphorus stripping process. The equipment of phosphorus recovery process is up-flow fluidized-bed reactor. The experimental results proved that the removal efficiency of phosphorus(efficiency of crystallization)75%~80% can be obtained with adjusting appropriate pH value to control coagulation. It is shown that the crystallization is not almost affected by alkalinity ranging from 150mg/l to 500mg/l.

KEYWORDS ; Calcium Phosphate, Crystallization, Hydroxyapatite, Phosphorus Recover.

1. はじめに

生物学的りん除去法は、一般的にりん蓄積菌の過剰摂取・蓄積と余剰汚泥の引き抜きプロセスによってなされる。生物学的りん除去の課題として、汚泥処理系でのりんの再放出による返流水への負荷増加、流入負荷変動に伴う除去率の低下などが挙げられる^{1), 2)}。

筆者らはりん除去システム全体の高効率化と安定化を目的として、従来の生物学的りん除去における汚泥返送系に晶析脱りん法を導入するシステムを提案³⁾している(図-1参照)。本システムの特徴は、りん酸放出過程に晶析脱りんプロセスを導入し、かつ、りんを回収する点にある。また、返流水のりん負荷の影響が処理場全体のりん除去率を左右するような汚泥集約処理場においては、返流水によるりん負荷を低減するために脱水分離液に晶析脱りん法を適用することが考えられる。

りんを対象とした物理化学的処理法としては晶析脱りん法の他に、凝集沈殿法や同時凝集法及びMAP法などがある。晶析によるりん除去法であるMAP法と晶析脱りん法の特長は、少ない汚泥発生と回収物分離

*三菱マテリアル株式会社 製造技術部(Production Engineering Dept., Mitsubishi Materials Corporation)

**東京都下水道局(Bureau of Sewerage, Tokyo Metropolitan Government)

***日立プラント建設株式会社 環境システム事業本部(Environmental Systems Group, Hitachi Plant Engineering & Construction Co., Ltd.)

****前澤工業株式会社 環境事業本部(Environmental Business Headquarters, Maezawa Industries, Inc.)

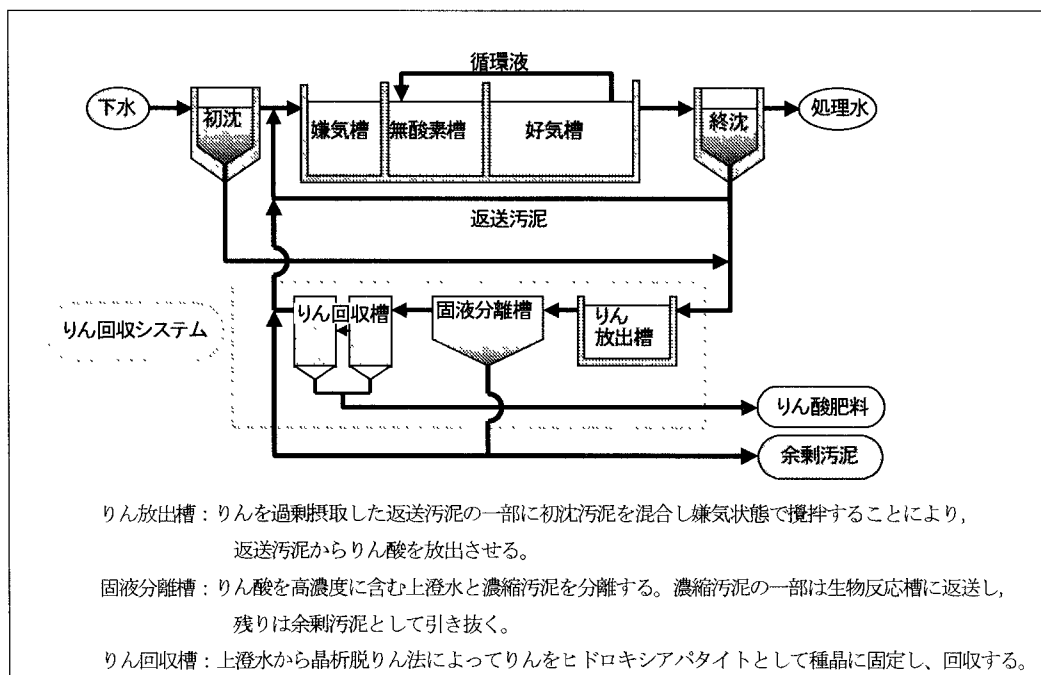


図-1 提案システム

の容易性である。晶析脱りん法ではりん酸をヒドロキシアパタイト（りん酸カルシウム）として晶析させるに対し、MAP 法ではりん酸マグネシウムアンモニウムとして晶析させる。このため MAP 法は、その反応にアンモニウムイオンとマグネシウムイオンを必要とし、アンモニアを高濃度で含有する消化脱水分離液からのりん除去法として採用例⁴⁾がある。

従来、晶析脱りん法は三次処理法として知られており、これまでの検討例⁵⁾ はりん濃度が 2mg/l～3mg/l 程度の二次処理水が主な対象である。筆者らは、けい酸カルシウム水和物を種晶に用い、実処理プロセスにおいて図-1 に示すようなりん除去・回収システムについて検討⁶⁾ した。さらに、汚泥集約処理場における脱水分離液に対し晶析脱りん法を適用し、その有効性を確認した⁷⁾。これらで対象となるのは高濃度のりん含有水であるが、晶析脱りん法において高濃度りん（10mg/l～80mg/l）を対象とした検討^{8), 9)} は少なく、制御条件が明確になっていないのが現状である。本研究では、高濃度りんを対象として、除去率の高効率化と安定化のための基礎資料として晶析脱りん法の制御条件について検討を加えた。

2. 実験方法

実験は、嫌気－無酸素－好気法にて運転している処理場と、汚泥集約処理を実施している処理場の 2 か所で行った。前者では図-1 に示すように、返送汚泥に最初沈殿池汚泥を添加し、りんを放出させた後で固液分離したもの（以下 りん放出液 と記す）を実験の対象とし、後者では、りん負荷の最も大きな脱水分離液を固液分離したものを対象の原水とした。

2.1 実験装置

実験装置の概要を図-2 に示す。原水は pH 前調整槽において、りん放出液では pH を 7.0、脱水分離液では 6.5 に調整し、りん回収槽に流入させた。pH の調整は、NaOH または Ca(OH)₂ の飽和溶液で行った。

りん回収槽本体はφ250×2400mm の透明塩ビ製とした。処理水は槽頂部から 200mm 下に設けた流出孔からオーバーフローさせた。

槽内では上向流によって種晶を流動させるために、槽内の水をポンプで循環させた。循環水のポンプへの吸い込み孔は、流出孔から 100mm 下に設けた。流出孔までの槽内容量は約 0.108m^3 、循環水吸い込み孔までの槽内容量は約 0.103m^3 である。種晶の充填容量は、各槽に 0.05m^3 （約 1000mm 高さ）である。実験では、種晶が形成する流動層の SS による閉塞を防止するために、種晶充填高さを 20%膨張させるように循環ポンプを制御した。

薬注管の吐出口は、槽底部、底部から 400mm 高さ及び 800mm 高さの 3カ所に設け、流れ方向に分割注入した。NaOH を用いる場合は、カルシウムイオンを供給するために CaCl_2 を循環配管から注入した。

2.2 種晶

晶析脱りん法の種晶には、りん鉱石や骨炭のように、りん酸カルシウムを含有する物質が一般に用いられる。最近では、海外でりん酸カルシウムを含有しない砂を用いた実施例が報告されている⁹⁾。

本研究では、珪酸カルシウム水和物（トバモライト）を主成分とする球状の種晶を製作した。ALC（Autoclaved Lightweight Concrete）を使ったりん除去の研究で、ALC が晶析反応によってりん酸を除去し、成分であるトバモライトがヒドロキシアパタイトの析出サイトとして機能することが報告されている^{10), 11)}。実験に用いた種晶は ALC と同様の機能を有し、通水開始時には自らが放出するカルシウムイオンによって晶析反応を進行させて、種晶表面にヒドロキシアパタイトを析出させることが分かっている¹²⁾。

種晶の外観を写真-1に、電子顕微鏡による表面の観察結果を写真-2に示す⁸⁾。種晶表面にはカードハウス状に析出したトバモライト（11Å）が観察される。

種晶の物性値を表-1に示す。りん放出液の実験に用いた種晶の粒子径は 1.7mm～2.4mm、脱水分離液では 1.2mm～1.7mm である。これらの種晶をりん回収槽に充填し上向流速（LV）と種晶の膨張率との関係を測定した結果（水温 20℃に補正）を図-3に示す。図中の膨張率は流動前の充填高さに対する流動後の高さ増加分の比である。この図から、

表-1 種晶の物性値

項 目	仕 様
材 質	珪酸カルシウム水和物
粒 径	2.0mm (1.7～2.4mm)
	1.5mm (1.2～1.7mm)
真密度	2.44 (g/cm ³)
見かけ密度	1.2 (g/cm ³)
単位容積質量	0.72 (g/cm ³)

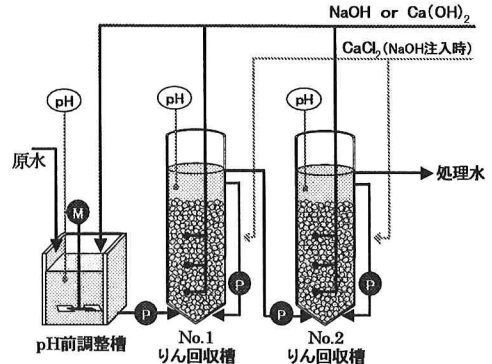


図-2 実験装置概要

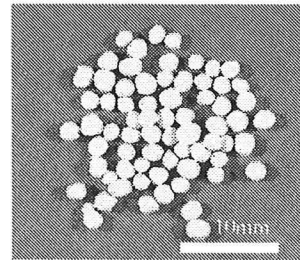


写真-1 種晶の外観

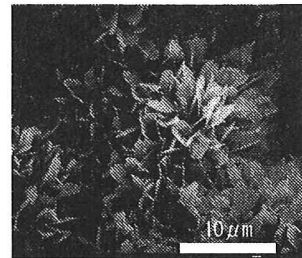


写真-2 種晶表面（×3000）

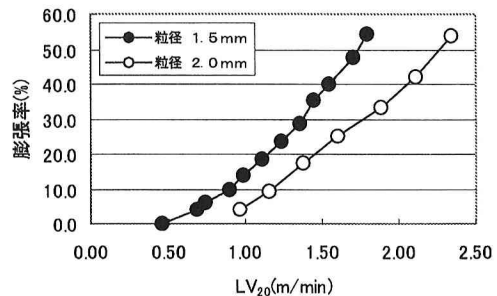


図-3 上向流速と種晶の膨張率との関係

20%の膨張率を得る上向流速は、粒径 2.0mmが LV_{20} ＝約 1.5m/min, 粒径 1.5mm で LV_{20} ＝約 1.2m/min であった。

2.3 原水

表-2 にりん回収槽への流入原水の性状を示す。りん放出液の $PO_4\text{-P}$ 濃度の平均値は 48.8mg/l, 脱水分離液では 55.3mg/l であった。脱水分離液は溶解性 BOD の濃度が高く、平均値が 822mg/l であった。また、晶析に影響を与える¹³⁾とされるアルカリ度の平均値は 373mg $CaCO_3$ /l であり、りん放出液よりも高かった。

2.4 実験条件

りん放出液および脱水分離液を対象とした実験の条件を、それぞれ表-3 と表-4 に示す。

りん放出液を対象とした実験では表-3 に示すように、りん回収槽 1 段目の pH を 7.5～8.0 の範囲で、2 段目では 8.0～8.5 の範囲で変化させた。 $CaCl_2$ は、りん回収槽各段の流入水に対し、流入水の Ca^{2+} 濃度が 50mg/l (原水に対し合計 100mg/l) 増加するように添加した。ただし RUN 9 では 1 段目のみに Ca^{2+} 濃度が 100mg/l 増加するように添加した。なお、りん回収槽各段における循環水量の流入水量に対する比 (循環比) は接触時間 1 時間の場合で約 80 であった。

表-3 実験条件 (原水：りん放出液)

		RUN 1	RUN 2	RUN 3	RUN 4	RUN 5	RUN 6	RUN 7	RUN 8	RUN9	RUN10
添加薬品		NaOHとCaCl ₂									
接触時間 (hr)	回収槽 1 段目	1.0	0.5	1.0				0.5	1.0		
	回収槽 2 段目	1.0	0.5	1.0				0.5	1.0		
前調整 pH		—		7.0							
回収槽 pH	回収槽 1 段目	7.8	7.5	7.5	8.0	7.8	8.0	7.5			
	回収槽 2 段目	8.3	8.0	7.5	8.0	8.3	8.5	8.5			
添加Ca ²⁺ (mg/l)	回収槽 1 段目	50							100	50	
	回収槽 2 段目	50							0	50	

脱水分離液では、りん放出液の実験結果を参考に、りん回収槽 1 段目の pH を 7.5 または 8.0 に制御し、2 段目では 8.0 または 8.5 で制御した。りん放出液に比し脱水分離液の Ca^{2+} 濃度が高いために、RUN 1 から RUN 6 ではりん回収槽の各段における Ca^{2+} 添加量について検討した。RUN 7 と RUN 8 では、 $Ca(OH)_2$ のみを用いて pH 制御と Ca^{2+} 添加を行うことを試みた。りん回収槽各段における循環比は、接触時間 1 時間の場合、約 64 であった。

表-4 実験条件 (原水：脱水分離液)

		RUN 1	RUN 2	RUN 3	RUN 4	RUN 5	RUN 6	RUN 7	RUN 8
添加薬品		NaOH と CaCl ₂						Ca(OH) ₂	
接触時間 (hr)	回収槽 1 段目	1.0						0.5	
	回収槽 2 段目	1.0						0.5	
前調整 pH		—		6.5					
回収槽 pH	回収槽 1 段目	7.5			8.0		7.5		
	回収槽 2 段目	8.0			8.5				
添加Ca ²⁺ (mg/l)	回収槽 1 段目	0	50	100	0	Ca(OH) ₂			
	回収槽 2 段目	0	50	100	50	添加量による			

3. 実験結果と考察

晶析脱りん法は、りん酸をカルシウムと反応させて晶析させるものであるが、反応生成物であるヒドロキシアパタイトは種晶表面で析出するものと、

水中において微細結晶として析出するものとが存在する。微細結晶は、りん回収槽内の上向流によってSSと共に流出水中に流出するものと思われる。このため、りん除去の性能を評価する指標として、晶析率と凝集率をそれぞれ式(1)、式(2)から算出して用いた。ここで、晶析率・凝集率は流入原水りん酸濃度に対する割合で計算し、原水濃度には薬液による希釈補正後の濃度を用いた。

3.1 りん放出液からのりん回収

りん放出液を対象とした実験条件と実験結果を図-4に示す⁷⁾。実験期間は約6ヶ月である。

pH制御にNaOH、カルシウム添加にCaCl₂を用いた。RUN9のCaCl₂添加は、りん回収槽1段のみに流入水のCa²⁺濃度が100mg/l増加するように添加した。他のRUNではりん回収槽各段の流入水に対し、Ca²⁺50mg/l(原水に対し合計100mg/l)増加するように添加した。

りん回収槽各段のpHは、図4の実験条件に示すように1段目を7.5~8.0、2段目を7.5~8.5の範囲内で設定した。

接触時間は各槽での接触時間であり、りん回収槽の種晶充填容積(50l)を流入水量で除した値である。りん回収槽は直列連結であるためにPO₄-P濃度は流下方向に順次減少する。

晶析率と凝集率は共に、りん回収槽1段目の流入水と2段目流出水から算出した。晶析率と凝集率が、RUN3とRUN4の前半で大きく変動している。この期間は、原水SS濃度が最低62mg/lから最大2900mg/lの範囲で大きく変動した。汚泥はpH緩衝能が高く、りん回収槽のpH制御も困難となったため晶析率と凝集率が変動したものと考えられる。

各槽の接触時間を1時間としたRUN1、RUN2及びRUN5~RUN7では、晶析率が平均75%程度、凝集率が10%以下と比較的良好な結果が得られた。各槽の接触時間を0.5時間としたRUN8においては、晶析率は50%程度まで低下した。なお、電子顕微鏡による種晶表面の観察結果からは、炭酸カルシウムの析出や有機物の付着は実験期間を通して認められなかった。

$$\text{晶析率} = \frac{\text{晶析りん濃度}}{\text{原水PO}_4\text{-P濃度}} = \frac{(T - P_{in}) - (T - P_{out})}{(PO_4 - P)_{in}} \quad (1)$$

$$\text{凝集率} = \frac{\text{凝集りん濃度}}{\text{原水PO}_4\text{-P濃度}} = \frac{\Delta(PO_4 - P) - \Delta(T - P)}{(PO_4 - P)_{in}} \quad (2)$$

$$\text{PO}_4\text{-P 除去率} = \text{晶析率} + \text{凝集率} \quad (3)$$

$$\Delta(PO_4 - P) = (PO_4 - P)_{in} - (PO_4 - P)_{out}$$

$$\Delta(T - P) = (T - P_{in}) - (T - P_{out})$$

$$T - P_{in} : \text{反応槽流入水のT-P濃度 (mg/l)}$$

$$T - P_{out} : \text{反応槽流出水のT-P濃度 (mg/l)}$$

$$(PO_4 - P)_{in} : \text{反応槽流入水のPO}_4\text{-P濃度 (mg/l)}$$

$$(PO_4 - P)_{out} : \text{反応槽流出水のPO}_4\text{-P濃度 (mg/l)}$$

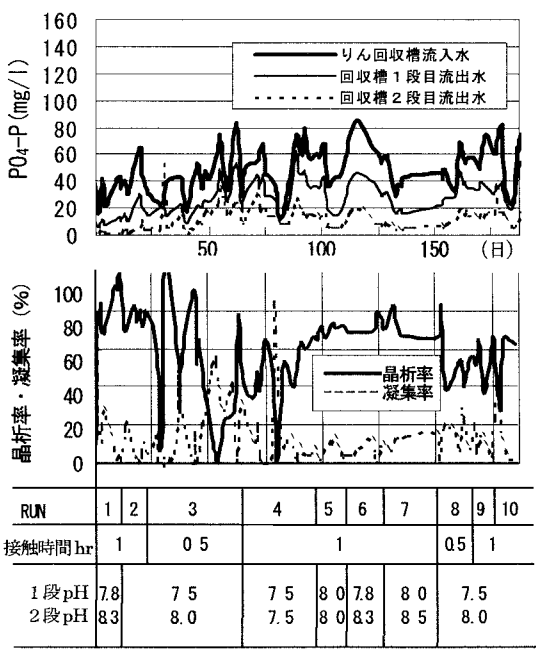


図-4 実験の条件と結果(りん放出液)

3.2 脱水分離液からのりん回収

図-5に示すように脱水分離液のpHは5～6.5程度の範囲で変動したために、pH前調整槽でpH6.5に調整した。

りん回収槽のpHは、りん放出液の実験結果を踏まえ、1段目のpHを7.5または8.0、2段目のpHを8.0または8.5で制御した。

脱水分離液での実験条件と結果（ $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率、晶析率及び凝集率）を図-6に示す⁸⁾。実験は、7月から12月の約6ヶ月間実施した。RUN7とRUN8には、pH調整とカルシウム供給剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用い、他のRUNでは NaOH と CaCl_2 とを併用した。

図-6に示されるように、りん回収槽流入水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変動は大きいにもかかわらず、2段目流出水である処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は安定し、かつ良好な処理状況であることが分かる。

RUN4以降では、処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は安定して10mg/l以下となっている。

凝集率は、RUN5とRUN6で変動しているものの、他の期間は安定して10%以下であった。RUN1とRUN2及びRUN3では、 Ca^{2+} 添加量が異なると共に、原水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くかつ変動しているにもかかわらず、凝集率は極めて低い値で安定している。RUN1では $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率が低いことから、 Ca^{2+} を添加していないために、 $\text{PO}_4\text{-P}$ との反応に必要な Ca^{2+} 量が不足したものと考えられる。原水に対する添加 Ca^{2+} 量が等しいRUN2とRUN5を対比するとRUN5の凝集率が0%～約30%の範囲で変動している。RUN5ではpHを8.0と高く設定したために、りん回収槽1段目で凝集発生が顕著になり、晶析反応が不安定になったものと考えられる。

薬剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いたRUN7とRUN8でも安定した処理結果が得られている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は安価であり、 NaOH と CaCl_2 の併用添加よりも薬剤コストを低減できるものと期待される。

りん放出水を処理対象とした場合、各段の接触時間を0.5時間にすることで晶析率は低下するものの、脱水分離液では低下しないことが分かる。りん放出液と脱水分離液では用いた種品の粒子径が異なり、脱水分離液の方が小さい。晶析では種品表面でヒドロキシapatiteが析出する。単位容積当た

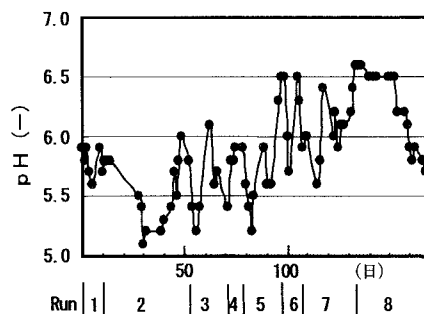
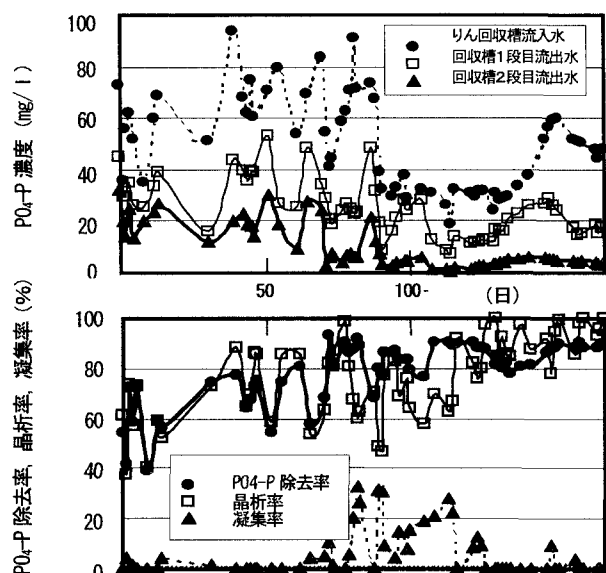


図-5 脱水分離液のpH経日変化



RUN	1	2	3	4	5	6	7	8
接触時間	1			1		1		0.5
1段目 pH	7.5			8.0		7.5		
2段目 pH	8.0			8.5		8.5		
添加 Ca^{2+} (mg/l)	1段目	0		50	*	0	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加	
	2段目	0	50		*	50		

* : 100mg/l

図-6 実験の条件と結果（脱水分離液）

りの種晶表面積の増大は析出サイトの増加につながり、結果として接触時間短縮による晶析率低下を相殺したものと推測される。

今回行った実験では、りん回収槽1段目のpH7.5で凝集率が低く、晶析も行われることが分かった。りん回収槽1段目には変動を伴う高濃度の $PO_4\text{-P}$ 原水が流入するので、過飽和度は高くかつ変動しているものと推測される。従来の二次処理水対象に比して低いpHであるが、pH7.5に制御することによって、凝集発生の抑制と晶析の進行とがバランスしたものと考えられる。2段目はpHを8.5に上昇させることによって、1段と2段を合計した晶析率で80%以上が得られた。

3.3 高濃度りん排水における晶析条件

今回の実験における晶析の制御pHは、従来の三次処理でのpH9程度よりも低く設定した。原水が直接流入する1段目のりん回収槽では、すでにpH8.0で凝集が顕著となった。

凝集率と晶析率とは相反する挙動を示し、凝集率が上昇すると晶析率は低下する。凝集によるりん酸濃度低下と晶析によるものとを区別するために、りん回収槽各段における接触時間1時間、凝集率10%以下となるデータを抽出し、りん放出液と脱水分離液の流出水のりん酸濃度と Ca^{2+} 濃度との関係をpH毎に図-7～図-9に示す。pHを7.5に調整した結果を図-7に、pH8.0、pH8.5に調整した結果をそれぞれ図-8と図-9に示す。りん放出液と脱水分離液の双方に共通する $PO_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度との関係式を図に示している。なお、図中の「凝集」(*印)は各段の凝集率が10%を越えた際の流入水の $PO_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度を凝集生成物濃度(凝集りん濃度)で補正したもので、式(4)と式(5)から算出した。凝集生成物として、ヒドロキシアパタイト($Ca/P=200/93$)が析出すると仮定した。

$$PO_4\text{-P}(\text{mg/l}) = (PO_4\text{-P})_{in} - P_{pre} \quad (4)$$

$$Ca^{2+}(\text{mg/l}) = Ca^{2+}_{in} + Ca^{2+}_{add} - 200 \cdot P_{pre}/93 \quad (5)$$

$$P_{pre}(\text{mg/l}) = \Delta(PO_4\text{-P}) - \Delta(T\text{-P})$$

$$\Delta(T\text{-P}) = (T\text{-P})_{in} - (T\text{-P})_{out}$$

$$\Delta(PO_4\text{-P}) = (PO_4\text{-P})_{in} - (PO_4\text{-P})_{out}$$

$(T\text{-P})_{in}$: 反応槽流入水のT-P濃度 (mg/l)

$(T\text{-P})_{out}$: 反応槽流出水のT-P濃度 (mg/l)

$(PO_4\text{-P})_{out}$: 反応槽流出水の $PO_4\text{-P}$ 濃度 (mg/l)

$(PO_4\text{-P})_{in}$: 反応槽流入水の $PO_4\text{-P}$ 濃度 (mg/l)

Ca^{2+}_{in} : 反応槽流入水の Ca^{2+} 濃度 (mg/l)

Ca^{2+}_{add} : 添加した Ca^{2+} 濃度 (mg/l)

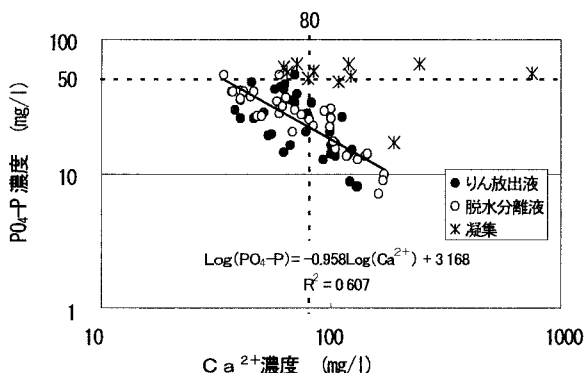


図-7 りん酸濃度と Ca^{2+} 濃度との関係 (pH7.5)

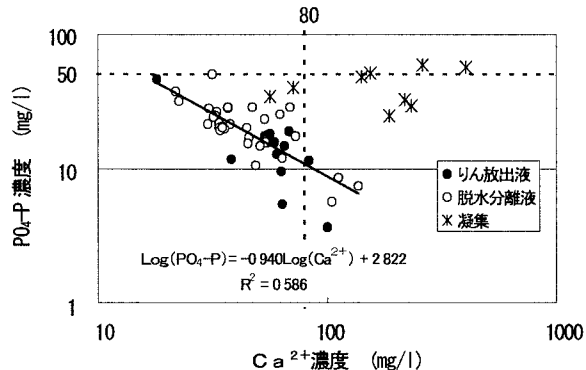


図-8 りん酸濃度と Ca^{2+} 濃度との関係 (pH8.0)

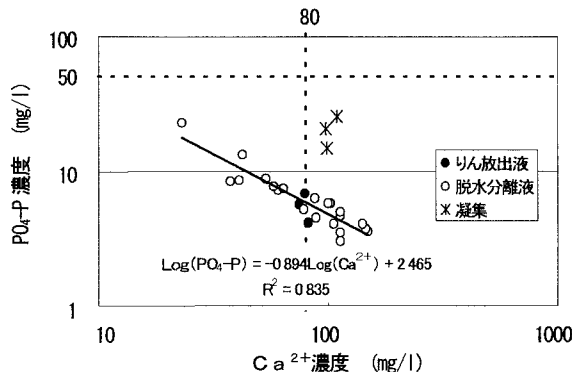


図-9 りん酸濃度と Ca^{2+} 濃度との関係 (pH8.5)

原水の過飽和度が過溶解度曲線を超過すると凝集物が生成し、過飽和度が過溶解度曲線上まで低下すると考えられる。この「凝集」は流入水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度から凝集の生成によって消費された分を差し引いたものであり、凝集物の生成によって過飽和度が過溶解度曲線まで低下した時の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度を示す。

いずれの pH においても流出水 Ca^{2+} 濃度の増加に伴い $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下し、流出水の Ca^{2+} 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度との関係には、明らかな相関関係が認められる。図-7 と図-8 及び図-9 の比較から、流出水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は同一 Ca^{2+} 濃度でも pH 上昇に伴い低濃度となることが分かる。このように Ca^{2+} 濃度あるいは pH の上昇により流出水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は低下することから、晶析反応の原理に従っていることが確認された。

一方、流入水から凝集発生による消費分を補正した「凝集」の Ca^{2+} 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、今回の実験条件と装置における過溶解度に相当するものと考えられる。図から「凝集」に対する pH の影響は明らかであり、pH の上昇に従い「凝集」の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下している。よって、凝集発生を抑制するためには、流入水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなるに伴い、制御 pH を低くしなければならないことが分かる。今回の実験対象水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は平均 50mg/l 程度である。図-7 と図-8 を対比すると、 Ca^{2+} 濃度が 80mg/l、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 50mg/l の場合には、pH 7.5 では凝集が抑制されるが、pH 8.0 を越えると凝集発生が顕著となることが読み取られる。 Ca^{2+} 濃度一定の条件では、pH の低下に伴い流出水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は図中の近似式に示されるように上昇する。このことは、高濃度りん排水を対象にした晶析脱りん法で晶析率を向上させるためには、原水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度に応じて制御 pH を低めの pH から段階的に上昇させる必要性のあることを意味する。

今回の実験において最も晶析率を高く維持できた条件は、りん回収槽 1 段目の pH が 7.5、2 段目の pH が 8.5 の条件であった。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 50mg/l の流入する 1 段目では pH 7.5 で Ca^{2+} 濃度を上昇させ、図-7 の近似式に沿って右下りに辿りつつ $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下し、同様に 2 段目においても図-9 の近似式に沿って右下りに辿り結果として $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下したことが推測される。

なお、りん放出液のアルカリ度は約 200mg/l 前後、脱水分離液の平均が 370mg/l であった。今回の実験結果である図-7～図-9 からは、りん放出液と脱水分離液の傾向に有意な差は認められない。硬水の晶析軟化法による Ca^{2+} 除去では、pH 10 程度で制御するとされている。水中の全炭酸を構成する H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の存在比が pH に依存し、pH 上昇に伴って CO_3^{2-} が主成分となる側に大きく移行する結果、 Ca^{2+} と CO_3^{2-} との反応が生じて CaCO_3 が析出する¹⁴⁾ ためである。今回の実験では pH を 8.5 以下で操作しており pH のレベルは低い。また対象水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高いことなどの理由により、アルカリ度の影響が顕著には現れなかったものと推測される。

4. おわりに

嫌気－無酸素－好気法で運転している処理場の返送汚泥と最初沈殿池汚泥とを嫌気状態で混合させ、りん酸放出後の上澄水、及び汚泥集約処理場の脱水分離液を対象にして、晶析脱りん法によるりん回収実験を行った。りん回収槽（反応装置）に流動床式装置を採用し、種晶にはけい酸カルシウム水和物（トバモライト）を用い以下の知見を得た。

- ①りん酸りん濃度が平均 50mg/l 程度の高濃度原水においても晶析脱りん法が適用可能である。
- ②アルカリ度の異なるりん放出液と脱水分離液の晶析反応時の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度との関係には有意な差は認められなかった。
- ③高りん酸濃度の原水に晶析脱りん法を適用し、晶析率（りん回収率）を維持するためには、水中における微細な反応生成物の発生（凝集）を抑制する制御が必要であり、低い pH から段階的に pH を上昇させて所定のりん酸濃度まで低下させる制御が有効である。
- ④平均りん酸濃度 50mg/l の原水では、pH 7.5 と pH 8.5 の 2 段階の制御によって 75%～80% の晶析率（りん回収率）を得た。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、九州共立大学工学部森山克美教授には計画段階から貴重なご助言とご指導をいただきましたことを記し、ここに感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1)佐藤和明：下水道の高度処理と国土保全，平成 11 年度土木研究所講演会講演集 pp.13～26，2000
- 2)野口廣，米山豊，上野孝司，本間康弘：返流水処理に関する技術開発，下水道協会誌，Vol.37，No.449，pp.174～186，2000
- 3)鈴木清志，数井徹，小島利広，江森弘祥：晶析法による活性汚泥からのりん回収の検討，第 38 回下水道研究発表会講演集，pp.436～438，2001
- 4)大隈俊之，坂井康行，石塚諭：MAP 施設の運転管理について，第 36 回下水道研究発表会講演集，pp.800～802，1999
- 5)岡田和男，星野芳生，嶋田和夫，長内睦子，平沢泉：接触脱りん法による下水中のリン除去に関する研究（Ⅰ）－パロットプラント実験－，下水道協会誌，Vol.18，No.203，pp.38～45，1981
- 6)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
- 7)石井英俊，数井徹，小島利広，大塚真之：晶析法による脱水分離液からのりん回収プロセスの検討，第 39 回下水道研究発表会講演集，pp.941～943，2002
- 8)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
- 9) A. Giesen : Crystallization process enables environmental friendly phosphate removal at low costs, Environmental Technology, Vol.20, pp.769～775, 1999(UK)
- 10)今田和明，荒木宏之，古賀憲一，赤嶺和浩：ALC のリン除去に関する基礎的研究（Ⅱ），第 49 回土木学会年次学術講演会講演概要集第 2 部，pp.1022～1023，1994
- 11)久保徹也，荒木宏之，古賀憲一，小島利広，塚本裕二：カルシウム結合体のリン除去特性に関する研究（Ⅱ），第 51 回土木学会年次学術講演会講演概要集第 7 部，pp.230～231，1996
- 12)小島利広，森山克美，古賀憲一：晶析脱りん法におけるヒドロキシアパタイトの析出挙動，第 57 回土木学会年次学術講演会講演概要集部門Ⅶ，pp.323～324，2002
- 13) John F. Ferguson, David Jenkins, and John Eastman : Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values, Journal WPCF, Vol.18, No.204, pp.620～631, 1973
- 14)丹保憲仁，松井佳彦，牧谷邦昭，杉本隆仁：ペレット流動層による硬水軟化の動力学的研究，水道協会雑誌，第 57 巻第 7 号（第 646 号），pp.10～20，1988