

(10) 高りん濃度排水の晶析脱りん処理に関する基礎的研究

Basic Study on Crystallization Process for High Concentration of Phosphorus

小島利広*, 森山克美**, 古賀憲一***

Toshihiro KOJIMA*, Katsumi MORIYAMA** and Kenichi KOGA***

ABSTRACT ; Important factors for the crystallization of calcium phosphate are pH value and ratio of $\text{PO}_4\text{-P}$ and Ca^{2+} concentrations. Precipitation of calcium phosphate in the crystallization process reduces efficiency because the precipitate, which should be removed in settlement process, has no contribution to the crystallization. In order to get high removal efficiency in the crystallization, it is necessary to minimize the calcium phosphate precipitation. From this point of view, the optimum conditions for pH value and ratio of $\text{PO}_4\text{-P}$ and Ca^{2+} concentrations are examined in this study. Supersaturation conditions referring the crystallization and the precipitation are found from the experimental results. Promising approach for minimizing the precipitation is to control supersaturation by diluting $\text{PO}_4\text{-P}$ and Ca^{2+} concentrations with the effluent.

KEYWORDS ; Calcium Phosphate, Crystallization, Precipitation, Supersaturation.

1. はじめに

りん除去技術として生物学的りん除去法が知られているが、污泥処理系でのりん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の課題が挙げられる^{1), 2)}。筆者らは、これらの課題に対応するため、污泥処理系への晶析脱りん法の適用を検討し^{3), 4)}、平均りん酸りん濃度 50mg/l 程度の原水では2段階処理によって約 75%~80%のりん回収率を得ている。污泥処理系でのりんの化学的固定化技術としての晶析法は、凝集法と同様にりん除去システム全体の安定化を図ることが可能であること以外に、污泥を発生することなくりん回収を達成できる利点を有している。

反応により過飽和度を生成させ結晶を析出させる反応晶析は、炭酸カルシウムや炭酸バリウムなどの製造法として広く行われており⁵⁾、晶析脱りん法も正りん酸態りんとカルシウムイオンとの反応による晶析法である。晶析を論ずる際には、過溶解度曲線と溶解度曲線とに囲まれる準安定域における結晶成長のみを対象とした過溶解度の概念が使われる^{5), 6)}。このため、溶液の操作過飽和度を準安定域で制御することが重要な制御条件とされる。ただし、目的生産物を得ることを目的とした一般的な晶析プロセスを水処理に適用する場合には状況が異なり、水処理では対象原水のりん濃度とカルシウムイオン濃度が変動するため、反応槽内の操作過飽和度を一定に保つことは一般に困難である。この結果、固液分離・回収の困難なりんの凝集物(りん酸カルシウム)が発生し、上記程度のりん回収率にとどまっているのが現状である。

本研究では、操作過飽和度の範囲と晶析処理水の過飽和度について実験を行い、高濃度りん排水の晶析脱りん処理におけるりん酸カルシウムの凝集発生を把握し、その抑制のための操作条件について考察した。

* 佐賀大学大学院工学系研究科 Graduate School of Science and Engineering, Saga University

** 九州共立大学工学部 Faculty of Engineering, Kyusyu Kyoritu University

*** 佐賀大学理工学部 Faculty of Science and Engineering, Saga University

2. 実験方法

晶析脱りん法では、原水に対するカルシウム添加と pH 調整の操作によって原水の過飽和度を上昇させ、りん酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）の結晶を種晶表面で析出させてりんを除去する。ここで、原水の過飽和度がりん酸カルシウムの過溶解度に達すると、直ちにりん酸カルシウムの微細結晶が水中で発生（凝集発生）し、処理水中に流出する。この凝集発生を抑制するためには、凝集の発生しない過飽和度の範囲内で晶析の条件を操作する必要がある。そこで、晶析脱りん法に適した操作過飽和度の上限（以下、限界操作過飽和度と略記）を検討するために、りん酸カルシウム結晶が発生（凝集発生）する $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度および pH の条件について実験を行った。また、連続晶析実験による処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度および pH の関係についても検討した。

2. 1 結晶発生時の過飽和度測定

りん酸カルシウム結晶が発生する領域を検討するために、種晶の存在しない溶液を用いて、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度とをパラメーターにして、溶液の pH を上昇させて設定 pH 毎に残留する $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度及び Ca^{2+} 濃度との関係を求めた。実験は室温 20℃ の恒温槽で行い、20℃ に調整した原水と薬液とを用いた。

(1) 実験用原水

蒸留水に特級試薬 KH_2PO_4 と $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加して、所定の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度に調製したものを原水とした。今回の実験範囲における原水の pH は 6.5 以下であった。原水の pH はりん濃度が高い程低くなり、原水中でのりん酸カルシウム結晶の発生はなかった。

(2) 実験方法と実験水準

溶液中の過飽和度を pH によって上昇させる場合には、生成するりん酸カルシウムの種類や形態変化及び発生量は、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 初期濃度、 Ca^{2+} 濃度そして pH 領域に依存し、反応時間の影響を受ける⁷⁾。Y. Song らの、Ca/P モル比の異なる溶液で pH と凝集発生量との関係を調べた結果では、時間の経過に伴い発生量は漸増するが、10 分以内に最初の発生は概ね終了しており⁸⁾、図-1 に示す予備実験の結果と傾向が一致している。図中の実線は $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度、破線は pH

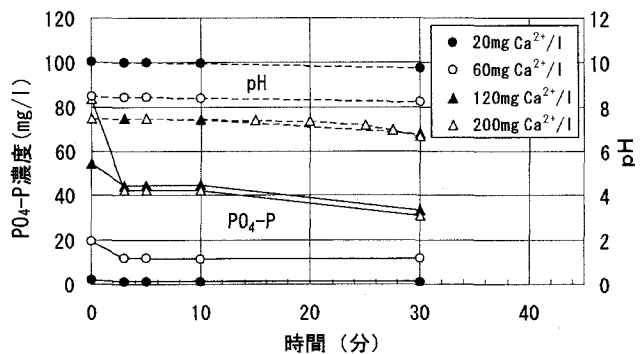


図-1 リン酸カルシウム析出反応における pH と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時変化

の経時変化を示しており、時間は所定の pH に達した後の経過時間である。極短時間で $\text{PO}_4\text{-P}$ が消費され、その後一定時間濃度は安定し、溶液の過飽和度の高いものでは約 25 分後から pH の低下と共に $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の再低下が認められる。実際の晶析脱りん処理では、原水はカルシウム添加とアルカリ剤添加による過飽和度調整後直ちに晶析反応部へ流入することと、予備実験の結果から、反応時間を 10 分として実験を行った。

実験には図-2 に示す装置を用いた。500ml のビーカーに原水 400ml を入れ、マグネチックスターラーで連続攪拌した。pH センサーで原水の pH を測定しながら、50ml ビュレットを用いて 1/40N の NaOH を設定 pH になるまで滴下した。pH が設定値に到達し安定したことを確認して 10 分後、約 100ml を分取し 0.8 μm のメンブレンフィルタでろ過し、ろ液の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度および Ca^{2+} 濃度を測定した。表 1 に原水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度の組み合わせと設定 pH の範囲を示す。実験の設定 pH は 0.5 刻みとし、137 水準となった。

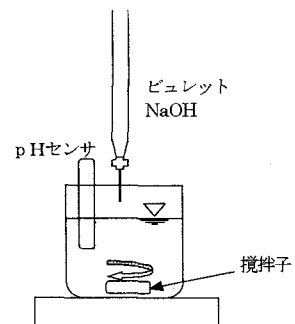


図-2 実験装置の概要

表－１ 実験水準（設定pHの範囲）

PO ₄ -P 濃度 (mg/l)	Ca ²⁺ 濃度 (mg/l)															
	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	150	160	180	200	240	300
2	—	9.0 10.5	9.0 10.5	—	9.0 10.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	9.0 10.5	9.0 10.5	8.5 10.0	—	8.0 9.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	9.0 10.5	8.5 10.0	8.0 9.5	—	7.5 9.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	9.0 10.5	8.0 9.5	—	7.5 9.0	—	7.0 8.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	8.0 9.5	—	7.0 8.5	—	—	7.0 8.5	7.0 8.0	6.5 8.0	6.5 7.5	—	—	—	—	—	—
60	—	—	7.0 9.0	—	—	7.0 8.5	7.0 8.0	—	6.5 8.0	—	6.5 7.5	—	6.0 7.5	—	—	—
80	—	—	—	7.0 8.5	—	—	6.5 8.0	—	—	—	—	6.5 7.5	—	—	6.5 7.5	—
100	—	—	—	—	6.5 8.0	—	—	6.5 7.5	—	—	—	—	—	6.5 7.5	—	6.5 7.0
140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.0 7.5	—	—	—	—	—	—
160	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5 7.0	—	—	—	—
200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5 7.0	—	—

2. 2 晶析実験

種晶の存在下における晶析脱りん処理水のPO₄-P濃度とCa²⁺濃度について、制御pHとの関係を調査した。実験は室温20℃の恒温室内で行い、20℃に調整した原水と薬液とを用いた。

(1) 晶析実験原水

水道水に試薬KH₂PO₄とCaCl₂・2H₂Oを添加し所定のPO₄-P濃度とCa²⁺濃度に調製したものを原水とした。

(2) 種晶

けい酸カルシウム水和物（トバモライト）が主成分の粒状種晶（粒子径1.0mm～1.7mm）を用いた。本種晶は供用開始時にCa²⁺とOH⁻とを放出し、水中のりん酸イオンを種晶表面で固定し、ヒドロキシアパタイト（以下HApと略記）層を形成する特性を持つ⁹⁾。Ca²⁺とOH⁻の両イオンの放出はHApによる表面被覆の進展に応じ減少する。実験では、図－2の実験装置にりん含有水のみを通水し、流出水のpHが7.5未満を示すまで通水し、イオン放出のないことを確認した後、種晶として用いた。

(3) 実験方法と実験水準

実験装置の概要を図－3に示す。反応部には150ml（かさ容積）の種晶を充填し、原水を連続通水した。槽内のpHは、pH制御装置付き薬液ポンプで1/40NのNaOHを注入して制御した。また循環ポンプにより上向流を与え、反応部を膨張率120%程度の膨張床（流動床）とし、pH制御が槽内で均一に達成されるようにした。原水は、種晶かさ容積に対する水理学的滞留時間1時間（150ml/h）で通水した。反応部には原水と循環水とを流入させ、種晶が所定の流動状態になるように循環水量を制御した。膨張率120%での循環水量と原水流入量との比（循環比）は約250となった。

通水開始から遅くとも約3時間後には処理水質が安定し定常状態となることから、実験期間は1水準8時間とした。処理水の分析項目は、T-P濃度、PO₄-P濃度およびCa²⁺濃度である。なお、実験終了後に図－3に示す晶析カラムに補足された凝集物が確認された時には、カラム内を洗浄し、補足されていた凝集物のり

んを分析の上、T-P 濃度に算入した。実験水準を表-2に示す。

表-2 晶析実験水準

制御 pH	PO ₄ -P 濃度 (mg/l)	Ca ²⁺ 濃度 (mg/l)							
		30	50	60	80	100	120	180	200
7.0	60	○	—	○	○	—	○	○	—
7.5	60	○	—	○	○	—	○	○	—
8.0	50	—	○	—	—	○	—	—	—
	60	○	—	○	○	—	○	○	—
	100	—	—	—	—	—	—	—	○
8.5	50	—	○	—	—	○	—	—	—
	60	—	—	—	○	—	○	○	—

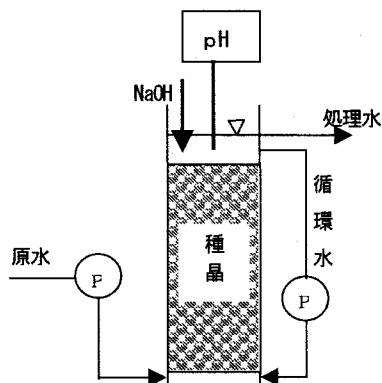


図-3 晶析実験装置概要

3. 結果と考察

3. 1 結晶発生時の過飽和度

全データからりん酸カルシウムの結晶発生によってりんが消費された場合のみを抽出し、各設定 pH 毎の PO₄-P 濃度と Ca²⁺濃度との関係を図-4と図-5に示す。図-4に pH7.0～pH9.0の結果、図-5に pH9.0～10.5の結果を示す。

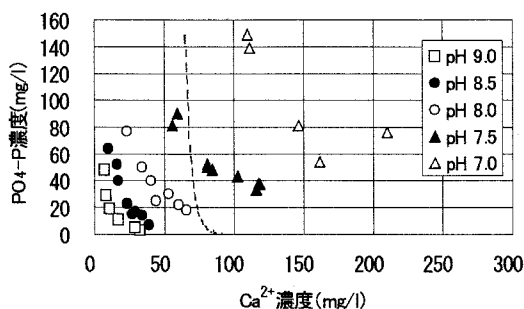


図-4 PO₄-P 濃度と Ca²⁺濃度との関係
(pH 7.0～pH 9.0)

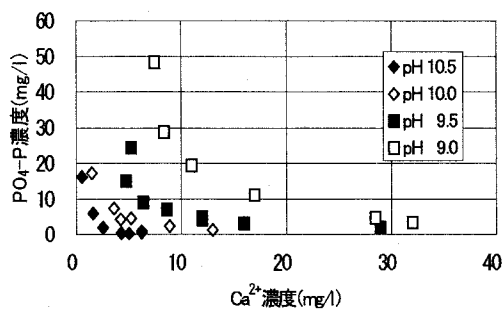


図-5 PO₄-P 濃度と Ca²⁺濃度との関係
(pH 9.0～pH 10.5)

図-4中の破線は、従来報告されている pH8.5 における過溶解度曲線である¹⁰⁾。pH8.5の結果(図中の●印)はより低い過飽和度を示している。今回の実験結果は、溶液中でりん酸カルシウムの結晶が発生し、液中に残留した PO₄-P 濃度と Ca²⁺濃度であるために、過溶解度よりも低い過飽和度を示したものと考えられる。溶液中で発生した結晶(凝集生成物)は、SSとして処理水中に流出する。このため、種晶を用いた晶析脱りん法ではこの溶液中で発生する凝集生成を抑制し、種晶表面におけるりん酸カルシウムの結晶析出のみを誘導する操作が要求される。溶液中での結晶発生(凝集生成)を許容しないために、晶析脱りん法の操作過飽和度範囲の上限(限界操作過飽和度)としては、図-4と図-5に示す過飽和度が適当と考えられる。限界操作過飽和度を超過する過飽和度では、超過した過飽和部分が凝集生成物として発生して処理水中に流出する。これを許容しない場合は、限界操作過飽和度が晶析反応槽へ流入する原水の適用範囲上限となる。

3. 2 晶析実験の結果と考察

種晶に固定されず、りん酸カルシウムの結晶（凝集生成物）として処理水中に流出したりん濃度の流入水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度に対する割合（凝集率）は、全水準において8%以下となり、本実験によるりん除去の主体は種晶表面での晶析であった。晶析実験水準の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度 50mg/l 、 Ca^{2+} 濃度 50mg/l では、 pH を8.5に上昇させると図-4の限界操作過飽和度を超過する。超過分がヒドロキシアパタイトの凝集として発生すると、20%程度の凝集率が推算されるが、実際の凝集率は1.9%であった。実験に用いた装置は処理水を循環比約250で循環し、原水は流入後直ちに循環水で希釈されるため、実際の過飽和度は処理水付近まで低下し、限界操作過飽和度には達しない。島村らは、循環比を2.1~11.3に変化させた実験で、りんの結晶化量と回収量とを対比している¹¹⁾。循環比の低下（流入負荷量の増大）に伴い、結晶化量と回収量との差（凝集量）が増大することを示している。循環比を制御することにより、原水流入に伴う凝集抑制は可能と考えられる。

晶析実験の結果を図-6に示す。制御 pH の上昇に伴い、処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度とが低下している。同一 pH では、 Ca^{2+} 濃度の上昇に伴い $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下しており、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は Ca^{2+} 濃度に依存することが分かる。反応速度式に関する検討¹²⁾ においても反応速度定数と処理水質とに及ぼす Ca^{2+} 濃度の影響を把握しており、上記と同様な結果を得ている。また、下水処理場の脱水分離液を処理対象にして得られた結果から、 pH 7.5~8.5の範囲においても同様の結果を示すことを確認している¹³⁾。いずれにしても、 Ca^{2+} 濃度の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と与える影響は、 Ca^{2+} 濃度の増加に伴い低くなる傾向を示す。

図-7と図-8および図-9には、それぞれ図-4に示した pH 7.5、8.0、8.5での限界操作過飽和度と晶析実験の処理水との関係を示す。図中の実排水処理水（◆印）は、下水処理場実排水を用いた晶析脱りん実験結果の回帰データ¹³⁾ をプロットしたものである。当然のことであるが、いずれの pH においても、流入水側の条件である限界操作過飽和度が最も高い過飽和度を示している。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度との関係は、実排水処理水と晶析実験処理

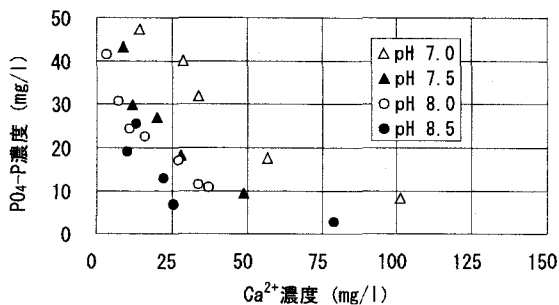


図-6 晶析実験処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度との関係

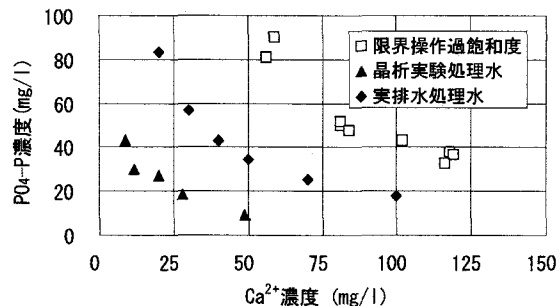


図-7 限界操作過飽和度と晶析実験処理水との関係 (pH 7.5)

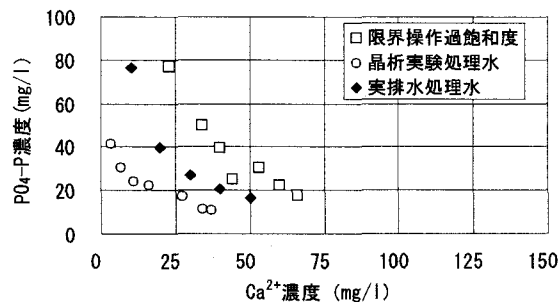


図-8 限界操作過飽和度と晶析実験処理水との関係 (pH 8.0)

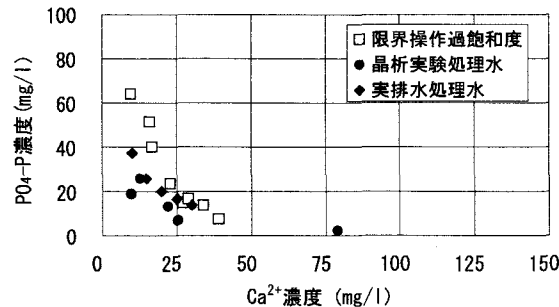


図-9 限界操作過飽和度と晶析実験処理水との関係 (pH 8.5)

水とで同様の傾向を示し、実排水処理水の過飽和度が晶析実験処理水よりも高い側にシフトしている。これは、実排水中に含まれる種々の水質成分の影響と考えられる。

限界操作過飽和度と晶析実験処理水とは、pH上昇に伴いその差が小さくなっている。したがって、反応槽における制御pHをより高く設定すると、過飽和度の範囲がより狭くなる。このため $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度とが大きく変動するような原水を処理対象とする場合には、処理水の循環による過飽和度の低減化と、制御pHを低く設定することが、凝集発生の抑制方法として有望と考えられる。

また、目標処理水質を維持するためには、処理目標 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と制御pHから処理水の Ca^{2+} 濃度を決定した上で、原水 Ca^{2+} 濃度と反応槽での Ca^{2+} 消費量から添加する Ca^{2+} 量を決定する必要がある。

4. おわりに

模擬原水を用いて、種晶を添加しない実験と晶析実験を行い、それぞれにおける、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度およびpHとの関係を確認した。種晶を添加しない実験では、原水pHの上昇に伴いりん酸カルシウム結晶を発生させ、残存する $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度の関係から、凝集発生の限界操作過飽和度を求めた。この限界操作過飽和度と晶析実験による処理水との対比によって、高りん濃度排水に晶析脱りん法を適用する場合の操作条件を考察し、以下の結果を得た。

- ①限界操作過飽和度と処理水の過飽和度は、共にpHの上昇に伴い低下し、両者の差も小さくなる。このため、制御pHを高く設定するに従い晶析反応の操作範囲が狭くなる。
- ② $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度が、限界操作過飽和度を超過する場合、凝集発生を抑制する手段として、循環比の設定（原水の処理水による希釈効果）が考えられる。
- ③ $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と Ca^{2+} 濃度変動が大きい場合には、限界操作過飽和度と処理水過飽和度との差の広さ（操作範囲の広さ）を活用した晶析脱りんを維持するために、pHを低く制御することが有望と考えられる。

<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，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
- 4)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
- 5)化学工学会編：“化学工学の進歩 25 分離工学”，槇書店，pp.121～134，1991
- 6)化学工学会編：“最近の化学工学 53 晶析工学・晶析プロセスの進展”，化学工業社，2001
- 7)無機マテリアル学会編：“セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”，技報堂出版，1995
- 8)Y.Song, H.H.Hahn, and E.Hoffmann：The effects of pH and Ca/P ratio on the precipitation of calcium phosphate, Proceedings(CD-ROM) of Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal waste, March 2001(The Netherlands)
- 9)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
- 10)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（Ⅱ）—リン除去に影響を及ぼす因子—，下水道協会誌，Vol.18，No.204，pp.12～21，1981

- 11) 島村和彰, 田中俊博, 渡辺 昭, 本間康弘: 晶析脱リン法におけるリン回収条件の検討, 北海道大学衛生工学会第8回衛生工学シンポジウム, pp.278~283, 2000
- 12) 小島利広, 森山克美, 尊田育馬, 古賀憲一: けい酸カルシウム水和物を用いた晶析脱りん法の二次処理水への適用, 環境工学研究論文集, Vol.39, pp.317~323, 2002
- 13) 小島利広, 本間誠二, 石井英俊, 江森弘祥, 数井 徹: 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, 環境工学研究論文集, Vol.39, pp.307~315, 2002