

(41) けい酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析脱りん法

Crystallization Process using Calcium Silicate Hydrate
for Phosphorus Removal

森山克美*, 小島利広**, 古賀憲一***, 滝野草平****, 三縄義和****
Katsumi Moriyama*, Toshihiro Kojima**, Kenichi Koga***,
Souhei Takino**** and Yoshikazu Minawa****

ABSTRACT; Artificial seed crystal of calcium silicate hydrate viz. tobermorite crystals is developed for crystallization of calcium phosphate. The effect of the particle size of the seed crystal on the crystallization process is examined using different diameter of 0.5-1.0mm and 1.0-1.7mm. The influent concentration $\text{PO}_4\text{-P}$ is 50 (mg/L) and operating condition for upward flow, which refers reaction time, is the range of SV(Space Velocity) 1-10 (hr^{-1}). Phosphorus recovery rate using the small particle is more than 75% under all operating conditions of SV. Also, it is shown that precipitation of calcium phosphate, which should be reduced in the crystallization process, is well controlled. On the other hand, the phosphorus recovery rate using the large particle size is less than 55% with the increase in SV.

KEYWORDS; Advanced Treatment, Calcium Phosphate, Crystallization, Hydroxyapatite, Phosphorus Removal.

1. はじめに

晶析脱りん法は、二次処理水からりんを除去する三次処理（高度処理）法として開発され、昭和50年代に東京都や建設省土木研究所¹⁾ などにおいてパイロットプラントでの実験が行われた。しかしながら現在まで、公共下水道において実用化されるには至っていない。これは、生物学的りん除去法の普及もさることながら、晶析操作前の脱炭酸処理、後処理としてのpH調整など付帯設備の煩雑さが、普及を阻害する要因と言われている。さらに、晶析能の持続性という種結晶（りん鉱石、骨炭）の課題もあった。晶析脱りん法は、上記のように二次処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を0.5～1 mg/L程度以下に除去する目的で開発された技術である。ところが、オランダで返送汚泥を嫌気状態とし、含有するりんを $\text{PO}_4\text{-P}$ として放出させ、晶析脱りん法で回収する試みが報じられ^{2) 3)}、この場合も依然として脱炭酸処理を必要とはするが複数の処理場で実用化されている。筆者らも、後述の人工種結晶を用いた汚泥処理返流水からの晶析法によるりん回収を試みた結果、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 50mg/Lの原水から80%程度の回収率を得ている⁴⁾。このように晶析脱りん法は、りん濃度の低い二次処理水を対象とするだけでなく、りん濃度の高い排水にも適用できる

* 九州共立大学工学部	Faculty of Engineering, Kyushu Kyoritsu University
** 佐賀大学大学院工学系研究科	School of Science and Engineering, Saga University
*** 佐賀大学理工学部	Faculty of Science and Engineering, Saga University
**** 横須賀市下水道部	Department of Sewage Works, Yokosuka City

ことが明らかとなり、枯渇が危惧されているりん資源^{5) 6) 7)}の下水からの回収プロセスとして新たな展開の可能性が示されつつあるといえる⁸⁾。

先に触れたように従来の晶析法では主にりん鉱石を種結晶に用いたが、近年のりん資源の枯渇問題を考えるとりん回収を目的とした晶析法では、りん回収にりん鉱石を用いることの矛盾、りん鉱石の将来における安定供給の不透明さが問題となってくる。また、産地によるりん鉱石の品質の違いが、晶析性能に及ぼす影響も不明である。前述のオランダの晶析プロセスでは、りん鉱石ではなく珪石微粉末を種結晶に用いているが、脱炭酸処理を必要とする種結晶である。このようなりん資源や脱炭酸処理の課題を回避するために、筆者らは、けい酸カルシウム水和物の造粒物を種結晶とした晶析法を検討している。この人工種結晶は、これまでの長期に渡る種々の実験^{9)~13)}において脱炭酸処理なしで炭酸カルシウムの付着がなく、長期的に晶析能の劣化がないことが確認されている。また種結晶の原材料は国内に産し、工業生産されるので供給という点においてもりん鉱石のような不安がない。

この晶析法の用途として、生物学的りん除去法の処理場での返流水からのりん回収^{4) 11) 12) 13)}、二次処理水からのりん回収を試みている^{9) 10) 14)}。しかしながら、これまで使用した粒径1mm~2.4mmの種結晶を用いた二次処理水の晶析処理では処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度0.5mg/L程度を得るには、種結晶嵩容積に対する原水の水理学的滞留時間としては、30分(原水流量基準の空塔速度: $SV=2$ /時)から1時間($SV=1$ /時)を必要とした。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度50mg/L程度の返流水処理でりん回収率80~90%を得るにも同程度の種結晶嵩容積に対する水理学的滞留時間を要している。このような開発経緯の中、1mm以下の上記人工種結晶の生産が可能となったことから、本研究では、これを用いた晶析実験により、晶析速度の向上、装置の小型化の可能性について検討した。処理対象としては、返流水と二次処理水レベルのりん濃度とした。

2. 人工種結晶について

人工種結晶は、けい酸質原料と石灰質原料を調整配合して球状に造粒後、オートクレーブ養生により得られる。その表面は、写真-1に示すトバモライト結晶と呼ばれる花弁状のけい酸カルシウム水和物で覆われる。この表面にりん酸カルシウム(アパタイト)が結晶化している様子を写真-2に示す。積層しながら結晶化することを確認でき、トバモライト結晶表面だけが晶析部位ではないことが分かっている。最終的には写真-3に示すような表面状態となる。今回の実験には、粒径0.5~1.0mmと従来から用いていた1.0~1.7mmの2種類の種結晶を使用した。

本種結晶は供用開始時にカルシウムイオンと水酸基を放出し、水中のりん酸イオンを種結晶表面にアパタイトとして固定する特性を持つ。この特性は、アパタイトによる表面被覆の進展に応じて減少する。実験にはこの特性によるアパタイト固定が生じない状態となった種結晶を使用した。



写真-1 トバモライト結晶

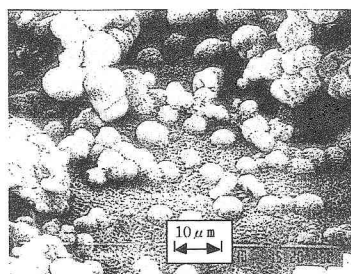


写真-2 粒状アパタイト結晶の析出状況

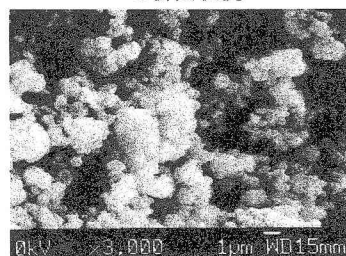


写真-3 種結晶材を被覆した粒状アパタイト結晶

3. 高濃度PO₄-P対象実験

3. 1 実験装置および実験条件

実験装置を図-1に示す。反応塔に種結晶を嵩容積として150mL充填した。循環ポンプにより上向流を与え、反応部を膨張率120%の膨張床とした。実験条件を表-1に示す。種結晶は、前記の2種類である。粒径1.0~1.7mmでは、SV=1~3/時の3水準、粒径0.5~1.0mmでは、SV=1~10/時の5水準とした。膨張率一定（膨張率一定とは、上向流量が一定であり、原水流量を大きくしてSVを大きくすると、循環水流量をその分だけ小さくすることになる。）でSVを変えると循環水量を変えることになり、循環水量/原水流量の比（以下、循環比と定義する。）も変化することになる。原水は循環水で希釈されるため、循環比が大きい程、過飽和度が低下し、りんの凝集濃度が低くなる。循環比は、このような意味において膨張床（流動床）

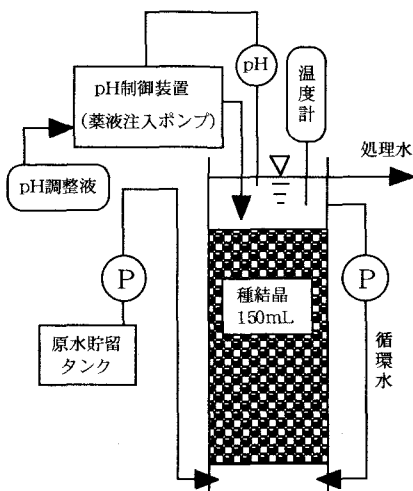


図-1 実験装置概略図

式晶析反応装置の制御パラメータの一つとなる。当実験での循環比は、粒径1.0~1.7mmではSV 1, 2, 3/時のときそれぞれ140, 70, 45であった。また粒径0.5~1.0mmではSV 1, 2, 3, 5, 10/時のときそれぞれ73, 36, 24, 14, 7であった。同じSVでも、循環比が異なるのは、粒径により沈降速度が異なるため、同一の膨張率であってもその膨張率を得るための上向流量・流速が異なるためである。

原水は、水道水をりん酸2水素カリウムにてPO₄-P濃度50mg/L、塩化カルシウム

表-1 高濃度PO₄-P対象実験条件

種結晶粒径	SV（1/時）	原水水質	制御pH
1.0～1.7mm	1, 2, 3	PO ₄ -P 50mg/L Ca ²⁺ 135mg/L	7.9-8.0
0.5～1.0mm	1, 2, 3, 5, 10	pH 6.5-6.7	
<その他の共通条件> 種結晶嵩容積 150mL 膨張率 120% 水温 20℃ pH調整液 1/40N-NaOH			

にてカルシウムイオン濃度135mg/Lに調整した模擬汚水である。1/40N-NaOHにてpHを7.9~8.0に制御した。pH調整液として消石灰水溶液の使用も可能ではあるが、当実験ではPO₄-P濃度が高く、りんの凝集が生じ易いので、過剰なカルシウムイオンの注入によるりんの凝集を防ぐ目的から、pH調整液として1/40N-NaOHを用いた。水温は20℃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、実験終了後に晶析カラム内に凝集物が確認された時には、カラム内を洗浄し、洗い出された凝集物のりんを分析の上、処理水T-P濃度に算入した。

3. 2 実験結果と考察

高濃度PO₄-P排水の晶析処理では、りん回収も目的とすることから、晶析処理のりん濃度処理レベルもさることながら、固液分離・回収困難な形態であるりんの凝集物の発生を抑制し、写真-2, 3に示されたような種結晶表面でのりん晶析率を高くすることが重要である。そこで、SVと処理水PO₄-P濃度の関係とともに、SVと晶析率および凝集率の関係を求めた。本報告における晶析率、凝集率の定義を以下に示す。

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

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

ここに、

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

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

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

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

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

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

図-2に示す処理水 PO_4-P 濃度は、粒径によらずSVが大きくなるにつれてやや高くなった。一方、凝集りん濃度には、粒径により大きな違いが観察された。粒径1.0~1.7mmでは、SVが大きくなるにつれて凝集りん濃度が上昇し、SV=3/時において約16mg/Lとなった。粒径0.5~1.0mmではこのような傾向は認められず、SV10/時まで凝集りん濃度が1~3mg/L程度であった。以上の現象を式(1)、(2)で定義する晶析率、凝集率を用いて示したものが図-3である。図-3に示されるように凝集率、晶析率のSV増加に伴う変化傾向は、粒径により著しく異なることが分かる。粒径1.0~1.7mmの種結晶では、SV=3/時において急激に凝集率が上昇し、晶析率は60%程度まで低下した。この粒径の種結晶では、SV=2/時程度がSV値の上限となる。一方、粒径0.5~1.0mmの種結晶においては、SVを10/時まで大きくしても凝集率が上昇せず、効率よく晶析していることが理解できる。以上のことより、高濃度りん排水を対象とした晶析プロセスにおいては、粒径0.5~1.0mmの種結晶を用いれば、SV=5~10/時（水理学的滞留時間で12分~6分に相当する。）というコンパクトな装置で、りん回収を効率的に達成可能と考えられる。

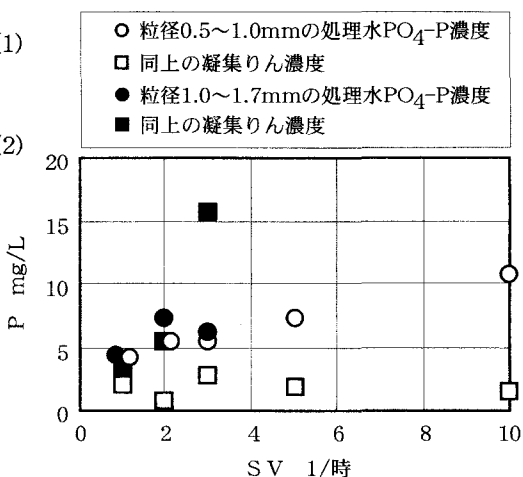


図-2 SVと処理水 PO_4-P 濃度の関係

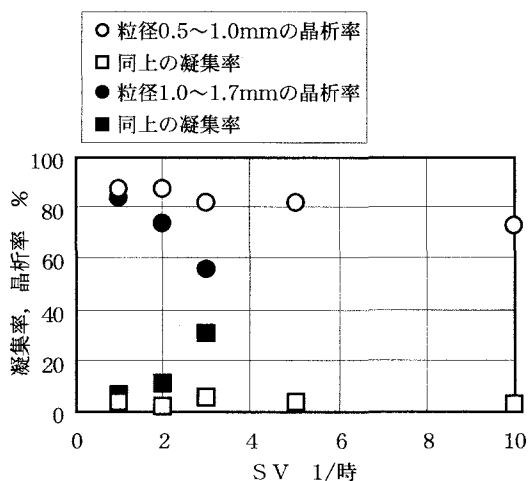


図-3 SVと凝集率、晶析率の関係

4. 低濃度 PO_4-P 対象実験

4. 1 実験装置および実験条件

当実験に使用した実験装置は、図-1と同じである。反応塔に種結晶を嵩容積として150mL充填した。当実験ではSSを含む二次処理水を原水としたので、SSによる膨張床の閉塞を防ぐために膨張率を150%とした。当実験では実際の経済的な添加薬品を想定し、消石灰飽和溶液上澄水にてpHを制御した。カルシウムイオン添加は、pH制御に伴う注入のみとし、塩化カルシウムによる原水カルシウムイオン濃度の調整は行わなかった。高濃度 PO_4-P 対象実験にて粒径による処理効果の違いが認められていた

ので、0.5～1.0mmの種結晶を使用し、制御pHとSVが処理水PO₄-P濃度に与える影響を検討した。SVは1～10/時とした。当実験での循環比は、SV1、3、5、7、10/時のときそれぞれ150、50、30、20、14程度であった。原水に用いる二次処理水PO₄-P濃度の変動（0.5～1.5mg/L程度の範囲）による実験結果への影響を避けるため、りん酸2水素カリウムにて原水PO₄-P濃度を2および3.5mg/Lに調整した。水温は16℃とした。以上の諸条件をまとめて表-2に示す。全りん濃度1mg/Lを放流水の目標とすれば、浮遊物質に含まれるりん以外に晶析処理に伴いPO₄-Pの凝集が生じることから、晶析処理水のPO₄-P濃度目標値は、0.5mg/L以下と考えられる。そこで制御pH値については、予備実験にてSV1/時のときに処理水PO₄-P濃度0.5mg/Lを達成できる値として9.5を求め、これを最低のpHとした。処理水の分析については、高濃度PO₄-P対象実験と同一である。

表-2 低濃度PO₄-P対象実験条件

種結晶粒径 0.5～1.0mm	SV (1/時)	原水水質	制御pH
実験1	1, 3, 5, 7, 10	PO ₄ -P 2mg/L	9.5
実験2	5, 7, 10	PO ₄ -P 2mg/L	9.8
実験3	5, 7, 10	PO ₄ -P3.5mg/L	9.8
<その他の共通条件>			
種結晶嵩容積	150mL	原水Ca ²⁺	40-45mg/L
膨張率	150%	原水pH	6.8-7.0
水温	16℃		
pH調整液	消石灰飽和溶液上澄水		

4. 2 実験結果と考察

処理水PO₄-P濃度を図-4に示す。制御pH9.5の実験1では、SVが大きくなるに従い処理水PO₄-P濃度は、0.5mg/Lから0.7mg/Lへと若干高くなり、SVが1/時を超えると0.5mg/L以下とはならなかった。実験1の制御pHはやや低いと考えられた。制御pHを実験1よりやや高めた実験2および実験3の結果では処理水PO₄-P濃度は、SVに関係無く0.2～0.4mg/Lの範囲となった。上に述べた晶析プロセスに必要な処理レベルを適切な制御pHの選択により得られることが分かった。

次に、高濃度PO₄-P対象実験と同様に、りんの凝集濃度を実験2と3について求めた結果を図-5、6に示す。いずれの実験においてもSVに関係無く、0.2～0.3mg/L程度の凝集りん濃度であった。また、これらの図より原水SS由来のりん濃度を含めても、処理水全りん濃度として1mg/L以下が達成可能と判断される。

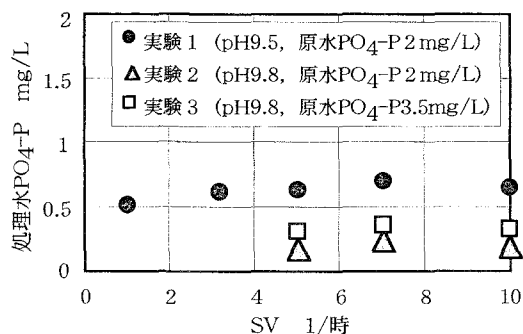


図-4 SVと処理水PO₄-P濃度の関係

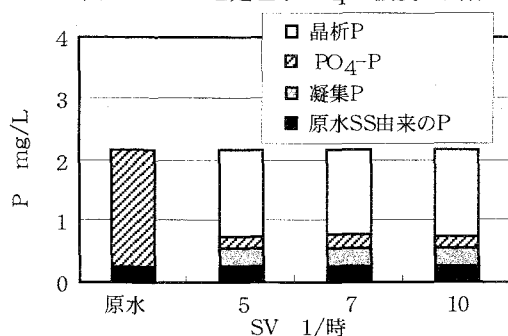


図-5 実験2-処理水の形態別りん濃度

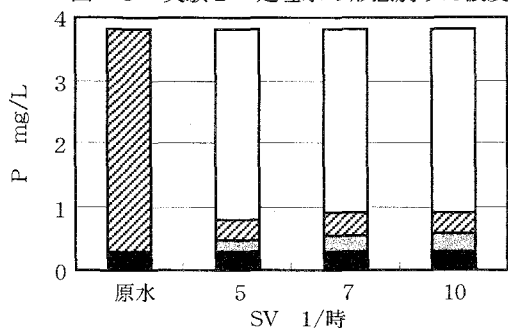


図-6 実験3-処理水の形態別りん濃度

5. おわりに

粒径の異なる人工種結晶を用いた晶析脱りん法の実験により、種結晶粒径と制御pHの晶析反応に及ぼす効果・影響が確認された。主な結論は、次のとおりである。

- 1) 粒径0.5~1.0mmの種結晶を用いた場合、空塔速度5~10/時（種結晶嵩容積に対する水理学的滞留時間6~12分）で、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度2~50mg/L程度の排水を処理可能なことが示された。
- 2) $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度2~3.5mg/Lの二次処理水では、これを0.5mg/L以下とする条件が得られた。
- 3) 50mg/Lの人工排水では、晶析率(りん回収率)75~80%が得られた。
- 4) 粒径0.5~1.0mmの種結晶を用いた場合、返流水と二次処理水レベルのりん濃度において、固液分離・回収困難なりんの凝集物の発生を抑制できた。

本研究で得られた空塔速度SV10/時は、従来のりん鉱石を種結晶にした固定床式の晶析脱りん法の設計基準¹⁵⁾に比較すると、約5倍程度の速度向上に相当するものであり、総括的には、小粒径の種結晶を用いた処理効果は良好であった。単位容積当たりの晶析部位の高密度化による速やかな晶析反応が、凝集発生の抑制につながったものと考えられる。

-参考文献-

- 1) 建設省土木研究所：晶析脱りん法に関する調査報告書，土木研究所資料第2485号，1987
- 2) A. Giesen : Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs, Environmental Technology, Vol. 20, pp. 769-775, 1999(UK)
- 3) P. Piekema et al. : Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments, Proceedings(CD-ROM) of Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, March 2001(The Netherlands)
- 4) 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, pp. 107-119, 2000
- 5) 水谷潤太郎：総窒素・総リンの物質循環図，土木学会論文集，No. 566/VII-3, pp. 103-108, 1997
- 6) 小田部広男：リン資源の現在と未来，Gypsum & Lime. 210, pp. 307-316, 1987
(農業技術研究所 木村龍介：<http://riss.narc.affrc.go.jp/envcons/2143.html>より)
- 7) J. Driver et al. : Why recover phosphorus for recycling, and how?, Environmental Technology, Vol. 20, pp. 651-662, 1999(UK)
- 8) 森山克美：下水からのリン回収と肥料化，再生と利用，Vol.23, No. 89, pp. 16-24, 2000
- 9) 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，pp. 338-339, 1999
- 10) 三縄義和ほか：珪酸カルシウム水和物を種結晶とした晶析法による下水からのりん回収，第39回下水道研究発表会講演集，pp. 665-667, 2002
- 11) 鈴木清志ほか：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
- 12) 石井英俊ほか：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
- 13) 小島利広ほか：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
- 14) 小島利広ほか：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
- 15) 日本下水道協会：高度処理施設設計マニュアル(案)，pp. 123-157, 1994