

砂濾過による晶析脱リンに関する研究

北海道大学工学部衛生工学科 正会員 丹保憲仁 ○松井佳彦
 那須 基 熊谷和哉
 川崎製鉄エンジニアリング事業部 小泉秀彦

1. はじめに

水中リンの化学的凝析法の発展形としてリン鉱石を基材として晶析を行う脱リン法が提案されている。筆者等は特定の種晶を使わず、一般の固液分離のためのろ過プロセス中における珪砂を基材としたリンの晶析除去の可能性を検討し、加えて合わせて晶析脱リン反応に付いて若干の考察を加えたのでここで報告したい。

2. ろ過砂の種晶化とリン除去操作

実験は図-1に示すような上向流式の充填層を用いて、2つの段階について行った¹⁾。第1段階は種晶を作成する段階である。通常のろ過操作を想定しているので基材として0.71~0.84mmの珪砂を用い、静止層厚が60から100cmの砂層を構成する。種晶は当該砂層を100m/hrの上昇流速で流動化させ、濃度5~20mg/l as Pのリン酸と30~100mg/l as Caのカルシウムを含む水道水をろ過筒底部でpH9.0に調整後より通水し、砂粒上にリン酸カルシウムの被覆して形成した。第2段階では、リン酸カルシウム被覆をもつ砂層による通常のろ過を行い、原水中に1~10mg/l as P含まれるリン(オルトリン酸)が通常の100~200m/dayのろ過速度でリン酸カルシウム析出の準安定領域であるpH9.0の条件で適切に除去されるかどうかを検討した。

これらの実験では流入水中の炭酸濃度は44~57mg/l as CaCO_3 と比較的低レベルで、脱リン過程による減少も観察されず、炭酸カルシウムの生成による影響は殆どないと考えられる。

図-2は液系のリン濃度を10mg/l as P、カルシウム濃度を100mg/l as Caに設定し、pH9.0、上昇流速 100m/hrで砂層を流動化させ、操作を210時間継続し種晶化した例である。流動床に100m/hrの高流速で通水している過程で、リンとカルシウムが僅かずつ除去され続け、その結果リン酸カルシウムが少しづつ珪砂を被覆し、表面に固着する。リン酸カルシウムの被覆が一応完成したと思われる210時間後に、通水速度を4m/hr(96m/day)の通常ろ過条件に切り替えたところ、十分なリンの除去が観察された。

次いで、種晶作成のための操作時間を17時間に短縮し、150m/dayの通常ろ速で

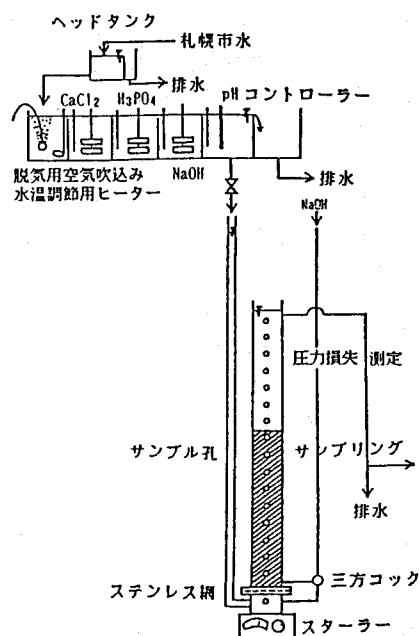


図-1 装置概要

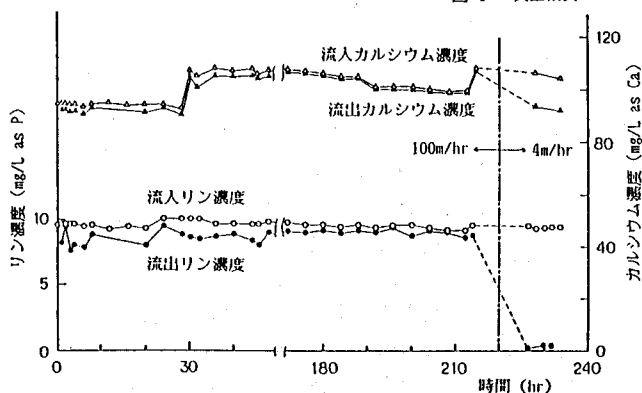


図-2 リン、カルシウム濃度の経時変化

準安定領域操作を行った。除去過程の経日変化を示したものが図-3である。この過程での砂粒表面を被覆しているリン酸カルシウムの組成変化をCa/Pを指標として測定したところ、除去率の改善が進んだあたりで、Ca/PがTricalcium Phosphate(TCP)が主成分であることを示す1.9から、Hydroxyapatite(HAP)が主成分であることを示す2.15へと変化した(表-1参照)。このことは、晶析脱リンの既往の論文で種晶の成分としてHAPが有効に働くことをあげていることと知見を同一にする^{2), 3)}。またこのことは、リンの除去はまずTCPの形態で行われ、粒子表面へ固着した後に経時的にHAPに変化し、除去に有効な種晶成分に変換することを示唆する。即ち、種晶形成は熟成過程を持つ。Nancollasはリン酸カルシウムが析出する際、初期にDCP、OCP、TCPの混合物である非結晶が生成し、その後OCPを中心とした自触媒反応によりHAPへとゆっくりと移行することを報告している³⁾。

このことを更に確認するために、砂層の流過に伴うリン濃度の減少とpHを測定し、変化する両者の関係をプロットしたものが図-4である。さらにまた図-4に3種類のリン酸カルシウムの存在状態を示す溶解度曲線を示す。活性をもった種晶成分と考えたHAPの溶解度はこれよりはるかに低い濃度レベルにある。図は砂層内のリン濃度変化は全てTCPの不溶化曲線の近傍で除去がとどまることを示している。このことから液系から除去されるリン酸カルシウムの形態はTCPであろうことが確認された。

3. 下水2次処理水を使った実験

珪砂を使用した脱リンプロセスの下水2次処理水に対しての有効性を確認するためのパイロット実験を行った。図-1と同式の実験プラントを札幌市S処理場内に設置した。本処理場のリン負荷は低く、2次処理中のリン濃度も0.1~0.3 mg as P/lと低いので2次処理水にリンを添加して実験を行うこととした。また、2次処理水中の懸濁成分のろ層内抑留のため圧力損失が大きいため、種晶化の基材としての珪砂の粒径を0.71~0.84mmから1.00~1.19mmに変えた。

晶析脱リン法では、水中炭酸濃度が高い場合、炭酸カルシウムの生成がリン酸カルシウムの生成を阻

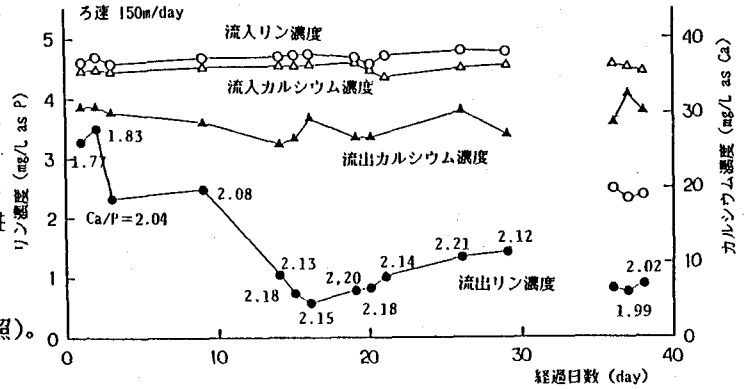


図-3 リン、カルシウム濃度の経日変化

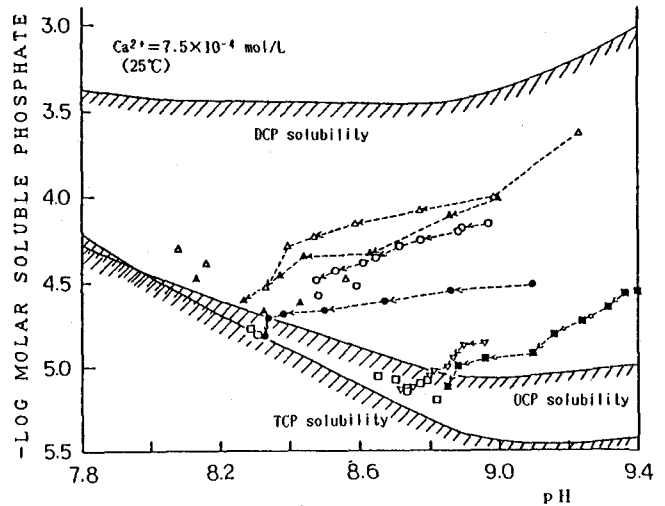


図-4 リンの除去過程

表-1 Thermodynamic Solubility Products for Some Calcium Phosphate Solids

Compound	Formula	Log of the Solubility Product	Ca/P ratio	
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	114	2.15	HAP
Fluoroapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	118	2.15	FAP
Octacalcium Phosphate	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_3$	46.9	1.72	OCP
Tricalcium Phosphate	$\text{Ca}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$	27.0	1.94	TCP
Dicalcium Phosphate dihydrate	$\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.56	1.29	DCPD
Dicalcium Phosphate	CaHPO_4	6.66	1.29	DCP

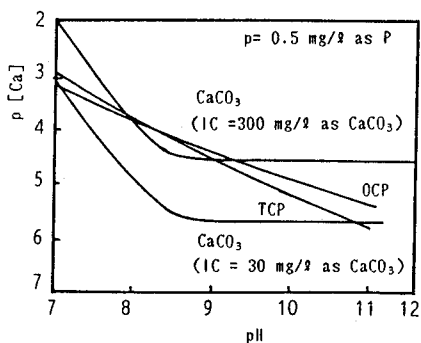


図-5 カルシウムの溶解度曲線

害するといわれている。本処理場の2次処理水中には200~300mg as CaCO_3/l の高濃度の炭酸が含まれている。リン酸カルシウムと炭酸カルシウムの生成の相対的な関係を見るために、水中カルシウムの溶解度曲線を計算した。先の議論で、液系でのカルシウムの晶析反応はTCPの形態で生じると考えられるので、リン酸カルシウムの溶解度としてはTCPを想定した。図-5より、晶析脱リンの進行するpH9~9.5付近について炭酸濃度300mg as CaCO_3/l では CaCO_3 の溶解度がTCPの溶解度を大きく下回り、炭酸カルシウムの凝析が支配的であろうことが予想される。これに対して、炭酸濃度として30mg as CaCO_3/l を想定すると、 CaCO_3 によるカルシウムの溶解度はTCPを下回ることとはなくなる。

酸性側ばっ気により脱炭酸を行った場合と行わない場合の二通りについて、珪砂の種晶化とリン除去の実験を行った。図-6,7はそれぞれ脱炭酸を行わない場合と行った場合の固定層通水時のリン濃度の変化を示している。尚、固定層通水前には、固定層通水時と同質の水で前述の流動層方式で珪砂の種晶化操作を行っている。脱炭酸を行わない場合は固定層のリンの流入流出濃度にほとんど差はなく、砂に固着したリンはほとんど計測されず、Ca/P比も100~300であり、 CaCO_3 の凝析固着がリン酸カルシウムに比べて卓越的である。従って、水中の炭酸濃度が高い場合は砂の脱リン材としての種晶化と晶析法によるリン除去は期待できない。脱炭酸を行い炭酸濃度を20~30mg as CaCO_3 レベルにまで低下させた場合、種晶化操作をほどこした珪砂上に被覆したCa/P比は1.9~2.2でありリン酸カルシウムが除去成分の主体となる。この時、図-7に示すようにリンの減少が確認された。継続時間が30時間を過ぎたあたりから除去率の改善がみられるのはTCPからリン除去に有効なHAPへの砂表面上のリン酸カルシウムの熟成と考えられる。また、除去率が3節の実験室内実験よりも低いのはろ材粒径が大きくなったためと考えられる。

4. 終わりに

上述のような、諸検討結果から下水の高度処理として、活性汚泥法などのシステムに固液分離用のろ過池を後置する場合、pHを9~9.5程度に上げて、適当な濃度のカルシウムの共存下で2次処理水による流動化逆流洗浄(逆洗)を数日行うことによって、普通のろ過砂を種晶化し、晶析脱リンをも行える装置に転換しうる。

参考文献

- 1) 丹保憲仁、松井佳彦、小泉秀彦：珪砂を基材とした晶析脱リンに法の研究、土木学会北海道支部論文報告集第44号、1988,2
- 2) 上甲 勲、小泉 求 他：晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第1報)、(第2報)、下水道協会誌、Vol.17、No.197 (1980,10)、Vol.18、No.200 (1981,1)
- 3) 岡田和男、星野芳生 他：接触脱リン法による下水中のリン除去に関する研究(Ⅰ)、(Ⅱ)、下水道協会誌、Vol.18、No.203 (1981,4)、Vol.18、No.204 (1981,5)
- 4) G. H. Nancollas and M. S. Mohan : The Growth of Hydroxyapatite Crystals. Archs' oral Biol., Vol.15, pp.731-745 (1970)

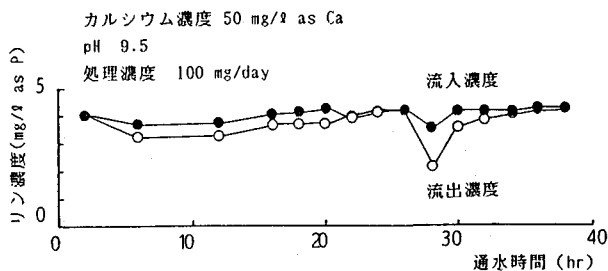


図-6 リン濃度の経時変化(脱炭酸を行わない場合)

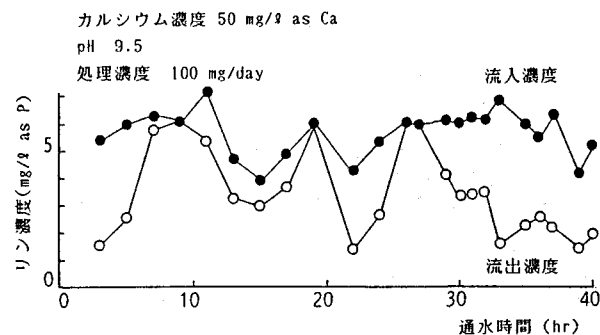


図-7 リン濃度の経時変化(脱炭酸を行った場合)