報 文

晶析脱リン反応におよぼす総アルカリ度の影響

Studies on Phosphorus Removal by Crystallization

Method : The Effect of Alkalinity of Water

上 甲 勲*

The effect of alkalinity of water on the phosphorus removal by the crystallization method were studied using the batch and column systems. Contact time in the batch experiments were from 1 to 25 hours, and length of the column experiments were for 68 days. Seed materials used for the experiments were prepared from phosphate rock.

According to the results of the batch experiments, it was found that the rate of phosphorus removal decreased as the alkalinity of water increased. In case of the column experiments efficiency of phosphorus removal was largely affected by the operating conditions such as pH and calcium ion concentration. The seed materials used for the column experiments were analyzed by X-ray powder diffraction method. It was found that the amount of calcite crystal in the seed materials was varied by the alkalinity and pH of water.

摘 要

晶析脱リン反応におよぼす総アルカリ度の影響を明らかにするために、回分法とカラム通水法による脱リン実験を行った。回分実験の反応時間は25時間までとした。また、カラム通水実験は68日間にわたって行った。種晶にはリン鉱石を調整して用いた。

回分法による脱リン実験の結果では、総アルカリ度が高くなると脱リン反応速度が低下する傾向を示した。一方、カラム通水実験の場合には、水中の総アルカリ度の影響よりもカルシウムイオン濃度や pH などの反応条件の方が脱リン効果に大きく影響することが明らかになった。68日間のカラム通水実験に使用した種晶をX線回折粉末法で分析した結果、種晶中の炭酸カルシウムの含有量が、水中の総アルカリ度や pH の違いによって変化することを確認した。

1. はじめに

近年、琵琶湖、諏訪湖、霞ヶ浦、瀬戸内海などの湖沼や内湾において、富栄養化現象に伴う水質汚濁が大きな社会問題となってきた。また、水質汚濁の主要な原因物質としては、水中に含まれるリン、窒素などの栄養塩類が指摘されている。このため、これら閉鎖水域に流入する下水中のリンや窒素を除去するための3

次処理あるいは高度処理技術の開発が各方面で進められている。

本研究は、下水2次処理水中のリンを除去するための実用的な処理技術の確立を目的としたものである。

先に、著者らは、汚泥を発生させないで下水2次処理水中のリンを除去することを目的に、晶析脱リン法について基礎的検討を行った。その結果、リン酸カルシウム生成の準安定域の条件下で、下水2次処理水を

* 栗田工業㈱ 総合研究所 装置開発二部 Isao JOHKO

0388-9459/83/0500-0278 \$02.00/0 © 1983 Env. Cons. Eng. Assn

ヒドロキシアパタイトの種晶と接触させて晶析させる方法が有効であることを確認した¹⁾²⁾。

今回の研究では、晶析脱リン法の適用性を明らかにするために、リン鉱石を所定の粒度に調整した種晶を用いて回分実験とカラム通水実験を行い、脱リン反応におよぼす総アルカリ度の影響について検討した。また、脱リン反応におよぼす種晶の物性の影響と、反応条件が種晶の物性におよぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 回分法による脱リン実験

合成水の調整は、リン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硫酸、塩化カルシウム、ならびに水酸化ナトリウムの各水溶液を蒸留水に添加して行った。

脱リン実験は、各イオンを所定の濃度に調整した合成水300mlを共栓付三角フラスコに採り、種晶0.1 wt %を添加後、振とう搅拌して行った。種晶としては、粒度60～250メッシュに調整したリン鉱石を用いた。所定の反応時間後に0.22 μ mのミリポア・フィルターで濾過し、濾液についてリン酸イオンなどの水質分析を行った。

種晶からのリンとカルシウムイオンの溶出実験は、総アルカリ度の異なる合成水に所定量の種晶を加え、25時間振とう搅拌後0.22 μ mのミリポア・フィルターで濾過し、濾液中のリンとカルシウムイオンの分析を行った。総アルカリ度の調整は、炭酸水素ナトリウムの水溶液を用いて行った。

2.2 カラム通水法による脱リン実験

実験に用いた装置は、内径30mm、長さ1,000mmの亚克力製カラムに、粒度を16～32メッシュに調整したリン鉱石を種晶として300 ml充てんしたものである。

2.1の実験と同様な試薬を用いて、リン濃度を3 mg/l、総アルカリ度は、各々、50、150、250mg/lとなるように調整した合成水に、塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を連続注入して、カルシウムイオン濃度は約40mg/lと80mg/lの2条件、pHは9と8.5の2条件として、900ml/hの流速で、種晶を充てんしたカラムに上向流で通水した。また、晶析処理水を用いて、2日～3日に1度の頻度で種晶充てん層の洗浄を行った。通水期間中、処理水中のリンの分析を行い、各条件での脱リン性能と処理効果の持続性を比較した。

2.3. 分析方法

水質分析は工場排水試験方法(JIS K0102)に基づいて行った。

種晶の比表面積は、マイクロメリテックス社製比表面積自動測定装置2200型を用いて測定した。

種晶のX線回折には理学電気株式会社製X線回折装置Geiger FlexのCuK α を用いて行い、種晶の結晶形を粉末法で同定した。

3. 結果と考察

3.1 回分実験結果と考察

晶析脱リン反応における総アルカリ度の影響について試験した結果を、反応時間と残留リン濃度の関係として図-1に示す。また、25時間反応後の残留リン濃度

図-1 晶析脱リン反応における総アルカリ度の影響

とpHならびにリンとカルシウムイオンの減少量の比 $4Ca/4P$ を、総アルカリ度との関係として図-2に示す。

また、種晶からのリンとカルシウムイオンの溶出実験結果を、総アルカリ度との関係として図-3に示す。

図-1は、総アルカリ度が大きいほど脱リン反応速度が小さくなることを示している。また、図-2は、総アルカリ度が大きいほど所定の反応時間での残留リン濃度が高くなることを示している。水中のリンとカルシウムイオンが反応してヒドロキシアパタイトを生成する反応は、pH 8 以上では主として次に示す反応と考えられている。

図-2 晶析脱リン反応における総アルカリ度の影響

(1)式で示されるリンとカルシウムイオンの反応比は $5\text{Ca}/3\text{P} = 2.15$ となる。図-2に示した $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ の値をみると、総アルカリ度が70~230mg/Lの範囲においてはほぼ理論値2.15に近い反応比となっている。一方、総アルカリ度が15mg/Lの場合は0.5以下の値となっている。また、総アルカリ度が340mg/Lより大きい場合には $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ の値は3前後を示し、リンの減少量に比べてカルシウムイオンの減少量が大きくなっている。

$\text{Ca}^{2+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ 系においては、pH9~10.5の領域で(1)式に示したヒドロキシアパタイトの生成反応と、次式に示す炭酸カルシウム(カルサイト)の生成反応が競合反応となって進行することが知られている³⁾⁴⁾。

これらの現象から判断すると、 $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ の値が大きくなっている反応条件においては、(1)式と(2)式に示した反応が同時に進行していると考えられる。したがって、pH 9以下の条件でも総アルカリ度が250~300 mg/L以上の濃度となった場合には、ヒドロキシアパタイトの生成反応と同時に炭酸カルシウムの生成反応も起っていると判断できる。

また、総アルカリ度が大きいほど脱リン反応速度が小さくなる傾向は、Fergusonらがリン酸カルシウムの

沈殿生成反応について報告している結果と一致している³⁾⁴⁾⁵⁾。すなわち、炭酸カルシウムの沈殿生成の有無にかかわらず、ヒドロキシアパタイトの生成反応速度が重炭酸イオンなどの総アルカリ度成分の存在によって低下することがわかる。

図-3 リン鉱石からの $\text{PO}_4\text{-P}$ と Ca^{2+} の溶出反応における総アルカリ度の影響

図-3の結果から、リン鉱石種晶からリンとカルシウムイオンが溶出する現象が確認された。カルシウムイオンの溶出量は液中の総アルカリ度が低いほど大きくなる傾向を示している。逆に、リンの溶出量は総アルカリ度が高いほど大きくなるという傾向を示している。しかし、溶出したリンの量はカルシウムイオンの溶出量に比べて著しく少ない。たとえば、溶出したリンとカルシウムイオンの比 $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ をみると、いずれの条件の場合も300以上の値を示している。この値はヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ のリンとカルシウムの組成比 $\text{Ca}/\text{P} = 2.15$ に比べて著しく大きいものである。また、 $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ の値は総アルカリ度が100mg/L以下となった場合に急激に大きくなる傾向を示している。

天然に産出するリン鉱石は、ヒドロキシアパタイトあるいはフルオロアパタイト $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ を主成分とする鉱物であり、炭酸カルシウムやフッ化カルシウムを含んでいる。これらの含有量は産地によって異っている。また、次に示すようなイオンの置換反応が起こることも知られている⁶⁾。

したがって、リン鉱石を種晶に用いた晶析脱リン法における反応機構の解明には、種晶表面でのイオンの置換反応を考慮する必要がある。図-1と図-2の結果で、総アルカリ度が大きいほど所定の反応時間後の残留リン濃度が高くなる傾向を示しているのは、種晶表面のリン酸イオンと液中の炭酸イオンあるいは重炭酸イオンの置換反応が起こり、その影響でリンの捕捉量が減少したためと考えられる。また、図-2に示した結果で、総アルカリ度が15mg/ℓの場合の $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{P}$ の値が0.5以下と極端に小さくなったのは、種晶表面からカルシウムイオンが溶出して液側のカルシウムイオン濃度が増加したために、みかけ上液側のカルシウムイオンの減少量が少なくなった結果と考えられる。

3.2 カラム通水実験結果と考察

カルシウムイオンの添加量を約40mg/ℓとし、pH 9と8.5の各反応条件で総アルカリ度の影響を比較した結果を図-4と図-5に示す。また、総アルカリ度50mg/ℓ

図-4 カラム通水実験結果——総アルカリ度の影響 (I)

の場合のカルシウムイオンの添加量とpHの影響を比較した結果を図-6に示す。さらに、各反応条件で約70日間にわたって使用した種晶の比表面積の測定結果を表1に、X線回折の結果を図-7、図-8、および図-9に示す。

図-4、図-5、および図-6に示したいずれの結果も、通水開始直後から一定期間は処理水のリン濃度が0.1 mg/ℓ以下となり、優れたリンの除去性能を示している。しかし、その後は処理水のリン濃度が次第に高くなり、あるレベルに達してからはほぼ定常状態となる傾向を示

図-5 カラム通水実験結果——総アルカリ度の影響 (II)

図-6 カラム通水実験——Ca²⁺濃度とpHの影響

している。また、図-4の結果から、処理水のリン濃度が0.1 mg/ℓ以下が達成できる通水期間は、総アルカリ度250 mg/ℓの場合に比べて、総アルカリ度の低い条件の方が長くなっている。しかし、通水開始後50日以後の定常状態においては脱リン効果の顕著な差は認められない。図-5の結果でも、定常状態で比較すると、総アルカリ度の脱リン効果におよぼす影響は少ない。

図-2に示した回分実験の結果をみると、反応後のpHが総アルカリ度によって大きく異なっている。特に、総アルカリ度が100 mg/ℓ以下の場合では、脱リン反応の進行に伴ってpHが大きく低下する傾向がみられる。カラム通水実験においても、晶析反応層でpHが低下する現象を確認した。

(1)式より、晶析脱リン反応は水酸イオン濃度すなわちpHの影響を受けることが理解できる。カラム通水実験で総アルカリ度の違いによる脱リン効果の差が少なかった原因は、種晶充てん層内でのpHが低下し、

晶析反応速度が遅くなったためであると考えられる。

図-6に示した結果から、総アルカリ度 50mg/ℓ の同じ水質条件でも、カルシウムイオンの添加量や pH などの反応条件が異なれば、脱リン効果が大きく異なることがわかる。

リン濃度 0.1 mg/ℓ 以下の処理水が得られる通水持続期間は、Run7の条件の場合が最も長く、Run 1 の条件の場合が最も短くなっている。また、通水開始後60日以後の脱リン効果は、Run 7の条件の場合が最も良くなっているが、Run 1の場合とRun4の場合の脱リン効果は逆転している。すなわち、通水開始後、脱リン効果が定常状態になるに従って、反応時の pH の影響が大きくなっていくことがわかる。

さらに、図-4、図-5、および図-6の結果を比較する

と、脱リン効果は総アルカリ度の違いによって異ってくるものの、通水開始後50日以後の定常状態においては、総アルカリ度の影響は比較的小さく、カルシウムイオン濃度や pH などの反応条件の方が大きく影響することがわかる。

表 1 の結果から、種晶の比表面積は晶析条件の違いによって異ってくることがわかる。カルシウムイオン濃度 40 mg/ℓ、pH 9 の条件で操作した場合には、いずれの総アルカリ度の場合も新品種晶の比表面積の値 15.1 m²/g よりも大きい値を示した。なかでも、総アルカリ度が 150 mg/ℓ の場合は 22.9 m²/g と最も高い値を示している。また、総アルカリ度とカルシウムイオン濃度が同じ条件の場合を比較すると、pH9 の場合に比べて pH 8.5 の場合の方が比表面積が小さい値となっている。

表 1 種晶の比表面積の測定結果

試料	反 応 条 件			比表面積 [m ² /g]
	総アルカリ度 [mg/ℓ]	Ca ²⁺ [mg/ℓ]	pH [—]	
Fresh	—	—	—	15.1
Run 1	50	40	9	16.6
Run 2	150	40	9	22.9
Run 3	250	40	9	17.3
Run 4	50	40	8.5	12.6
Run 5	150	40	8.5	15.1
Run 6	250	40	8.5	16.1
Run 7	50	80	8.5	14.1

図-7 種晶の X 線回折図(1)

図-7と図-8に示した X 線回折図形は、いずれの場合もヒドロキシアパタイトの回折図形を示し、回折線強度比などの変化はほとんど認められない。しかし、 $2\theta = 26 \sim 31^\circ$ の範囲を拡大して示した図-9をみると、対象水の総アルカリ度が 250 mg/ℓ の場合の Run 3 と Run 6 で使用した種晶については、炭酸カルシウム（カルサイト）の最強線を示す $2\theta = 29.4^\circ$ ($d = 3.035 \text{ \AA}$) の回折線強度が使用前に比べて増加している。これは、総アルカリ度が 250 mg/ℓ の場合では、炭酸カルシウムに対する過飽和度が高くなり、炭酸カルシウムの生成しやすい条件となっていたためと考えられる。しかし、総アルカリ度が 150 mg/ℓ の場合の Run 2 と Run 5 で使用した種晶については、使用前の種晶に比べて顕著な変化は認められなかった。一方、総アルカリ度 50 mg/ℓ の場合の Run 1、Run 4、および Run 7 で使用した種晶の場合には、いずれも $2\theta = 29.4^\circ$ の回折線強度が減少している。

図-8 種晶のX線回折図(2)

通水実験に使用した種晶の比表面積の測定結果とX線回折法による分析結果から、種晶の成長が対象水の総アルカリ度の違いや反応条件の違いによって影響を受けることが確認された。

4. ま と め

晶析脱リン反応におよぼす対象水の総アルカリ度の影響について、リン鉱石を種晶に用いて、回分実験とカラム通水実験の両面から検討した。その結果、総アルカリ度の影響は、種晶の物性と密接な関係があることが明らかになった。特に、種晶に用いたリン鉱石に含まれる炭酸カルシウム成分と液側の総アルカリ度成分とのイオンの置換反応やリン酸カルシウムと炭酸カルシウムの生成反応が相互に影響し合っていることを明らかにした。

また、粒状種晶を充てんした反応装置を用いてリン

図-9 種晶のX線回折図(3)

を除去する場合には、対象水中の総アルカリ度成分の影響よりも、カルシウムイオン濃度やpHなどの反応条件の方が、脱リン効果に大きく影響することを確認した。

さらに、種晶の成長が、対象水中の総アルカリ度の違いや反応条件の違いによって影響を受けることが明らかになった。

(1981年9月、国立公害研究所第3回富栄養化問題シンポジウムと、1981年10月、化学工業協会第15回秋季大会にて一部発表)

参 考 文 献

- 1) 上甲勲, 小泉求, 渡辺敦, 安部脩: “晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第1報)―晶析反応条件の検討―”, 下水道協会誌, 17 (197), 43 (1980).
- 2) 上甲勲, 小泉求, 渡辺敦, 安部脩: “晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第2報)―固定層方式における処理条件の検討―”, 下水道協会誌, 18 (200), 1 (1981).
- 3) Jenkins, D., Ferguson, F., Arnold, B.: “Chemical Processes for Phosphate Removal”, Water Research,

5, 369 (1971).

- 4) Ferguson, F., Jenkins, D., Stumn, W.: “Calcium Phosphate Precipitation in Wastewater Treatment”, Water, 67 (107), 279 (1970).
- 5) Ferguson, F., Jenkins, D., Eastman, J.: “Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values”, J. Water Pollut. Control Fed., 620 (1973).
- 6) Mellor, S.: Supplement to the Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Volume VIII, Supplement IV, Phosphorus, (1971).

オキシデーション・デッチに関する講演・見学会報告

オキシデーション・デッチ法は、下水道が大都市から中小都市域に広がる中で、敷地面積や建設費、運転管理費の低減、さらに窒素除去もできる処理法として最近、特に注目されている。本会では、福井市下水道部、石川県寺井町都市計画課の後援を得て首題の講演・見学会を開催した。参加者約 150 名。

講演会 (5月10日)

福井県民会館において開催。オキシデーション・デッチの理論的な面を京大岩井名誉教授、びわ湖・沖の島におけるデッチの計画・設計をふまえて下水道事業

団村上氏、内外処理場のスライドを中心にした福井市建設コンサルタント川下氏、建設省における同法の技術評価から小規模下水に対する今後の動向を建設省中本課長、見学処理場の運転管理面を和田(福井市)、南(寺井町)の両氏より詳細な講義があった。費用面、機種比較、地域特性への順応性など、建設を前提とした活発な質疑応答が行なわれた。

なお、講演会後の懇親会では、福井市長、石川県寺井町長らのあいさつがあり、盛会裡に官・産・学の研究者、技術者、行政官の交流ができた。

見学会 (5月11日)

福井市福団地処理場、既に17年の稼働実績があり、横軸回転式ロータを使用した2系統のデッチを配し日量約 960 m^3 の団地下水の処理を管理者 1 名で運営している。さらには長時間の無人連続運転も可能で、オキシデーション・デッチ法の特長がフルにいかされた例といえよう。

石川県寺井町東部浄化センター、昨年9月に供用が開始された最新施設で、たて形の散気付軸流ポンプ曝気装置を採用している。デッチは地下式であり集中監視制御を行なうなど、従来の処理場イメージを一新している。

福井市福団地下水処理場

石川県寺井町東部浄化センター