



Title	晶析脱リン法におけるリン回収条件の検討
Author(s)	島村, 和彰; 田中, 俊博; 渡辺, 昭; 本間, 康弘
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 278-283
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/7250
Type	bulletin (article)
Note	第8回衛生工学シンポジウム（平成12年11月16日（木）-17日（金）北海道大学学術交流会館）. 7 水処理 3 . 7-5
File Information	8-7-5_p278-283.pdf



[Instructions for use](#)

7-5

晶析脱リン法におけるリン回収条件の検討

島村 和彰、田中 俊博、渡辺 昭、本間 康弘 ((株) 荏原総合研究所)

1. はじめに

我が国のリン資源は乏しく、リン鉱石、リン安などの形で全量輸入している¹⁾。全国の下水処理場には輸入したリンの内25~30%が流入しており、リンが湖沼や内湾などの閉鎖性水域に流出すると赤潮等の富栄養化現象を起こす。このような観点から、リンを廃水、或いは汚泥処理工程中の返流水から除去するのは勿論のこと、除去したリンを回収、再利用する意義は大きい。

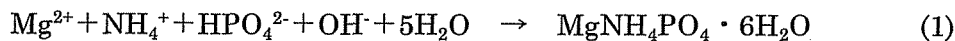
晶析現象を利用した廃水中のリン回収技術には、リン酸マグネシウムアンモニウム(Magnesium Ammonium Phosphate)を析出させるMAP法²⁾と、ヒドロキシアパタイト(Hydroxyapatite)を析出させるHAP法³⁾が検討されてきた。MAP法は、廃水中のリンをアンモニウム、マグネシウムで結晶化させ、回収する方法であり、アンモニウムがリンに対し過剰に存在する嫌気性消化の脱離液や返流水などに適用される。また、HAP法は、廃水中のリンをカルシウムで結晶化させ、回収する方法である。

今回、流動層晶析脱リン装置でMAP法とHAP法について、リンの回収条件に関する検討を行ったので以下報告する。

2. 実験方法

2-1. MAP法

MAP生成の反応は、(1)式のように行われる。



実験装置を図1に示す。実験装置は、流動層方式の反応槽、沈殿槽からなる。反応槽の内径は150mm、高さは4000mm、沈殿槽の内径は300mm、高さは2500mmである。実験の原水は、実廃水を所定のアンモニウム濃度(約200mg/L)、リン濃度(約100mg/L)となるように調製した人工廃水とした。原水は反応槽底部より上向流で流入させた。反応槽内には予めMAP粒子を膨張層高2000mmとなるように流動化させ、マグネシウムの添加とpH調整をする事によって過飽和状態をつくり、新たなMAPを、すでに反応槽内に存在しているMAP粒子の表面に析出させた。また、反応槽内はMAPの流動を良くするために空気による曝気を行った。増加したMAPは反応槽底部より抜き出した。

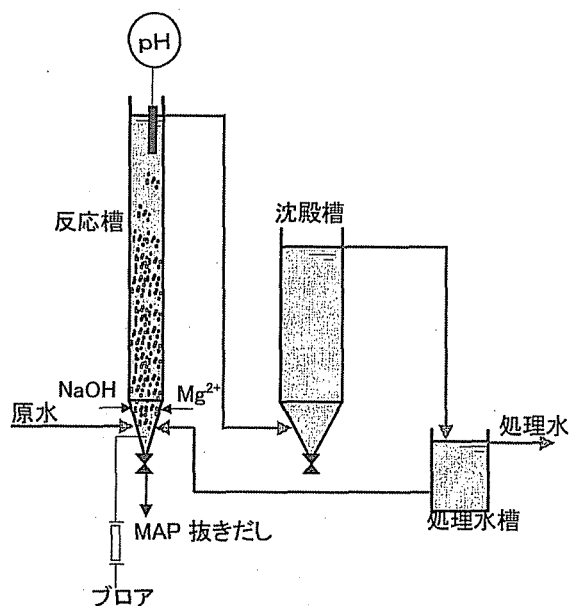
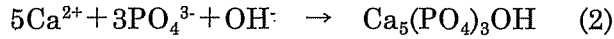


図1 MAPの実験装置

2-2. HAP 法

HAP 生成の反応は、(2)式のように行われる。



実験装置を図 2 に示す。反応槽の内径は 50mm、高さ 2400mm のものを用いた。実験の原水は市水にリンを 30mg/L となるように添加したものをを用いた。原水は反応槽底部より上向流で流入させた。反応槽内には予め粒径 0.15~0.30mm のリン鉱石を膨張層高 1000mm となるように流動化させておいた。反応槽内をカルシウムの添加と pH 調整で過飽和状態とし、HAP をリン鉱石の表面に析出させ、リンの回収を行った。処理水は反応槽上部より流出させ、処理水の一部は反応槽底部に循環した。

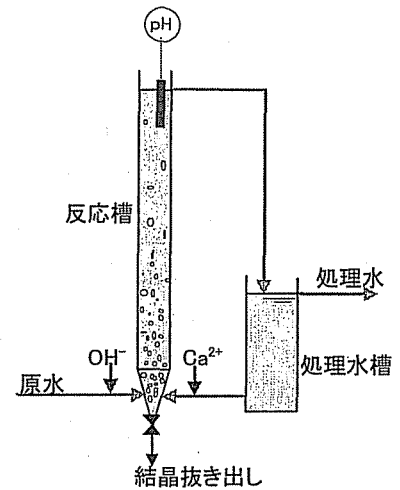


図 2 HAP の実験装置

3. 実験条件

3-1. MAP 法

実験は連続通水実験とした。処理が安定した期間の実験条件を表 1 に示す。

原水流量は 9.6m³/d、循環水量は 15.4m³/d、反応槽 LV は 59m/hr、沈殿槽 LV は 15m/hr で連続通水実験を行った。Mg/P のモル添加比は 3.4 とした。

3-2. HAP 法

実験は、LV を 30m/hr で一定とし、原水量と循環水量の比率を変化させることによって、リン流入負荷量とリン回収量の関係について調べた。実験条件を表 1 に示す。循環比は 2.1~11.3、反応 pH は 8.9、Ca/P モル添加比は 3.0 とした。

表 1 実験条件

		MAP法	HAP法
装置仕様	反応槽	φ 150mm×4000mm	φ 50mm×2400mm
	沈殿槽	φ 300×2500mm	4.6L
充填物 (膨張高さ)		MAP (1150~2770mm)	リン鉱石 (750~2070mm)
原水		T-P=106mg/L NH ₄ -N=184mg/L	T-P=33mg/L
原水水量		9.6m ³	1.1m ³
循環比		1.6	2.1~11.3
反応槽LV		59m/hr	30m/hr
反応pH		8.9	8.9
添加モル比		Mg/P=3.4	Ca/P=3.0

4. 実験結果及び考察

4-1. MAP 法

4-1-1. 連続処理実験結果

処理が安定した期間の連続通水結果を表2に示す。原水の全リン(以下、T-P という)106mg/L、溶解性リン(以下、PO₄-P という)95.4mg/L に対し、処理水 T-P は 27.2mg/L、PO₄-P は 5.4mg/L であった。処理水の T-P の内、流出した微細な MAP は約 11mg/L であった。

表2 連続通水実験結果

		原水	処理水
pH	(-)	7.0	8.9
M-アルカリ度	(mg/L)	847	1300
SS	(mg/L)	327	519
NH ₄ -N	(mg/L)	184	146
Mg	(mg/L)	5	105
P	全リン (mg/L)	106	27.2
	溶解性リン (mg/L)	95.4	5.4

4-1-2. 残存アンモニウム、マグネシウム濃度と溶解性リンの関係

一連の連続実験結果より、処理水中に残存する Mg と処理水 PO₄-P の関係についてまとめた。実験条件は、原水 PO₄-P が約 100mg/L、処理水の NH₄-N は 96~235mg/L、処理水 pH は 8.8 (平均) とした。また、併せて、溶解度積 (この場合、連続実験より求めた pKa=13.6 を用いた) より算出した Mg と PO₄-P の関係を実線、或いは点線を示す。結果を図3に示す。

処理水中に残存する Mg が高いほど、処理水 PO₄-P が低下する傾向がみられ、概ね、処理水 Mg=30mg/L (原水 PO₄-P に対する Mg のモル添加比 ; Mg/P=1.5) で処理水 PO₄-P=10mg/L、処理水 Mg=100mg/L (Mg/P=3.0) で処理水 PO₄-P=5mg/L であった。ほとんどの実験データが、溶解度積より算出した NH₄-N100mg/L のライン上から NH₄-N300mg/L のラインの範囲にあり、実験データと算出値は一致した。

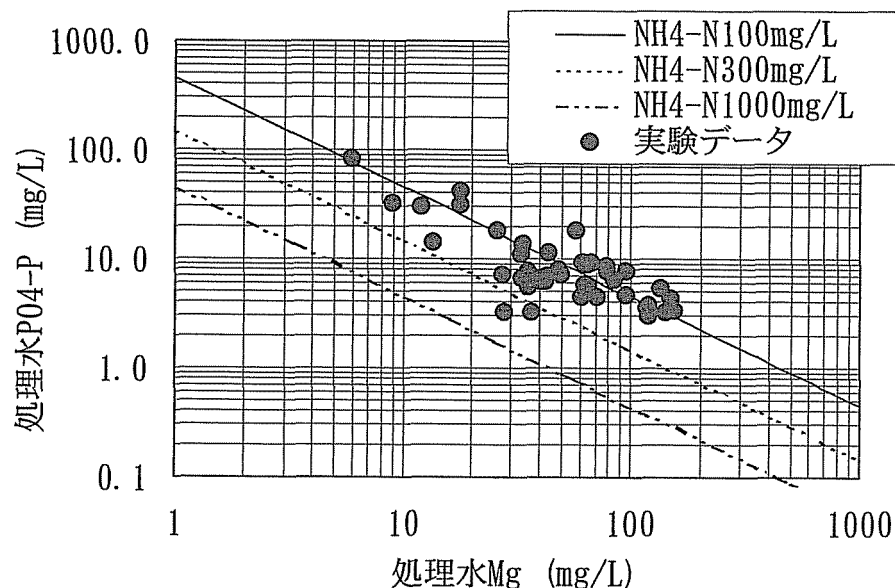
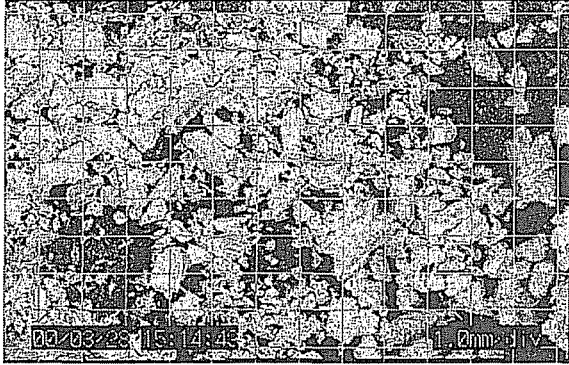


図3 処理水Mgと処理水P04-Pの関係

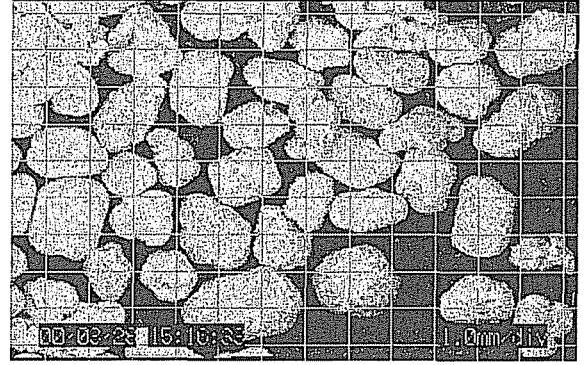
4-1-3. MAP 粒径の経日変化

MAP 粒径の経日変化を写真①～④、および図 4 に示す。

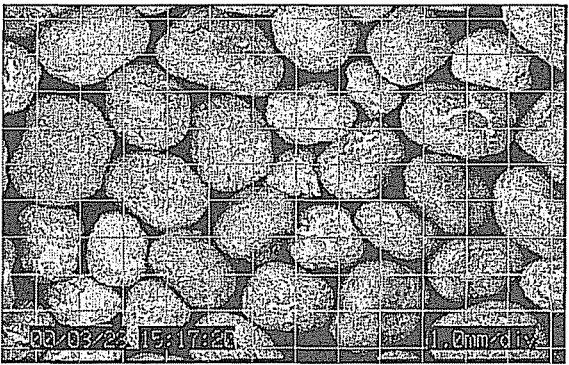
種晶の粒径 0.62mm に対し、通水開始 3 日目には 1.22mm (通水負荷: 約 100kg-P/m³/d)、8 日目には 1.52mm (通水負荷: 約 31kg-P/m³/d)、17 日目には 2.00mm (通水負荷: 約 20kg-P/m³/d) となった。概ね 1 ヶ月で 2.46mm 肥大化した。



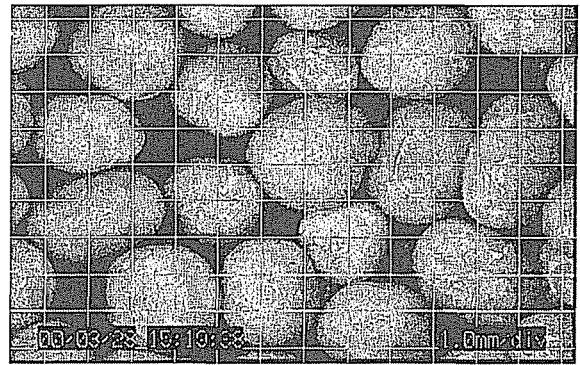
写真①種晶
(平均径 0.62mm)



写真②通水開始 3 日目
(平均径 1.22mm)



写真③通水開始 8 日目
(平均径 1.52mm)



写真④通水開始 17 日目
(平均径 2.00mm)

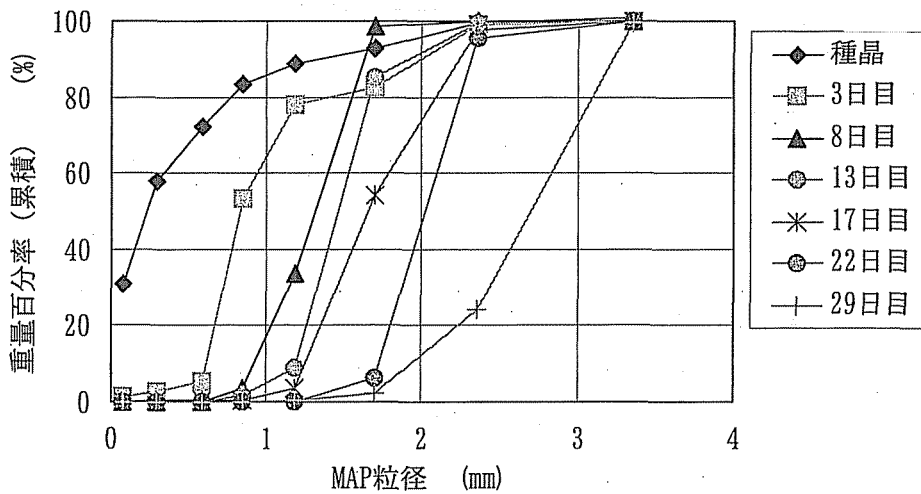


図 4 MAP 粒径の経日変化 (重量基準)

4-1-4. 流入負荷量と回収量の関係

MAP 粒径 1.5mm、沈殿槽 LV5~24m/hr の場合の、リンの流入負荷量と回収量の関係について調べた。この場合の容積とは、MAP 膨張容積 (m^3) とした。実験は MAP 層の膨張層高を変化させることによって流入負荷量を変化させた。結果を図 5 に示す。

流入負荷量 $25kg-P/m^3/d$ の時、回収量は約 $20kg-P/m^3/d$ 、回収率は約 80% で、流入負荷量 $65kg-P/m^3/d$ の時、回収量は約 $40kg-P/m^3/d$ 、回収率は約 60% であった。

流入負荷量 $100kg-P/m^3/d$ 以上では、流入負荷量に関わらず回収量は $60\sim 70kg-P/m^3/d$ で一定となり、この値が最大回収量となった。

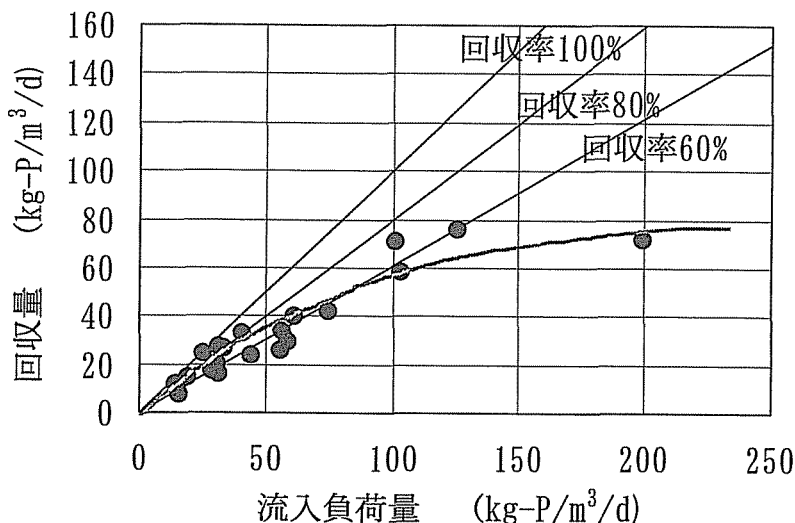


図 5 流入負荷量と回収量の関係

4-1-5. MAP 粒径と最大回収量の関係

上記に述べたように MAP 粒径が 1.5mm の時、最大回収量は約 $70kg-P/m^3/d$ であった。反応槽内の MAP 粒子を肥大化させて、最大回収量の変化を調べた結果を図 6 に示す。

MAP 粒径の増加と共に、最大回収量は低下する傾向がみられ、MAP 粒径が 2.3mm の時、最大回収量は約 $40kg-P/m^3/d$ 、粒径が 3.0mm の時、約 $20kg-P/m^3/d$ であった。

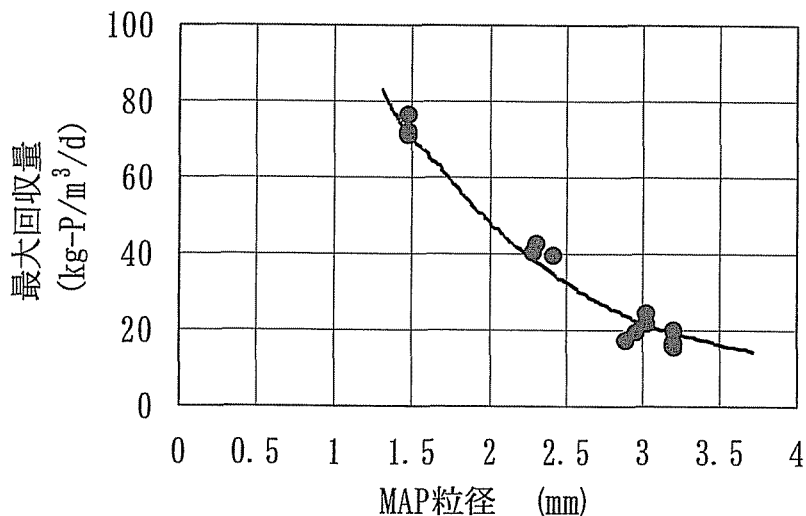


図 6 粒径と最大回収量の関係

4-2. HAP 法

LV=30m/hr、リン鉱石の粒径 $0.37\sim 0.46mm$ の場合で、リンの流入負荷量と回収量の関係について調べた。この場合、単位容積は MAP の場合と同様に、リン鉱石の膨張容積 (m^3) とした。実験は LV を一定とし、循環比を変化させることによって流入負荷量を変化させた。結果を図 7 に示す。

流入負荷量が $4kg-P/m^3/d$ 以下では回収率 80%以上であり、良好に回収された。投入量が $4kg-P/m^3/d$ 以上では、回収量の増加はみられず、一定となり、 $4kg-P/m^3/d$ 以上の回収量は得られなかった。なお、いずれの流入負荷量の場合でも、原水の PO_4-P 約 $30mg/L$ に対し、処理

水の $PO_4\text{-P}$ は 0.60～3.3mg/L であり、90%以上結晶化した。

粒径 0.37～0.46mm のリン鉱石によるリンの最大回収量は、粒径 2.3mm の MAP によるリンの最大回収量に対し、約 1/10 であった。

5. まとめ

人工廃水中のリンを MAP 法で回収する実験を行い、以下の知見を得た。

- ①処理水 Mg と処理水 $PO_4\text{-P}$ の関係は、概ね、処理水中に残存した Mg が 30mg/L の時、処理水 $PO_4\text{-P}$ は 10mg/L であり、残存 Mg が 100mg/L の時、処理水 $PO_4\text{-P}$ は 5mg/L であった。
- ②リンの回収率は、リン流入負荷量が上がると低下する傾向がみられた。MAP 粒径 1.5mm の場合、概ね、流入負荷量 25kg-P/m³/d の時、回収量は約 20kg-P/m³/d、回収率は約 80%で、流入負荷量 65kg-P/m³/d の時、回収量は約 40kg-P/m³/d、回収率は約 60%であった。
- ③リンの最大回収量は、MAP 粒径が増加すると低下する傾向がみられた。概ね、MAP 粒径 1.5mm の時、最大回収量は約 70kg-P/m³/d、粒径 2.3mm の時、約 40kg-P/m³/d、粒径 3.0mm の時、約 20kg-P/m³/d であった。

HAP 法を用いて、リンの回収実験を行い、以下の知見を得た。

- ④リン鉱石層当たりのリン流入負荷量とリン回収率の関係は、流入負荷量 4kg-P/m³/d 以下の時、回収率は 80%以上であった。
- ⑤粒径 0.37～0.46mm のリン鉱石によるリン最大回収量は、粒径 2.3mm の MAP による最大リン回収量に対し、約 1/10 であった。

参考文献

- 1)水野,坂田,野上；高純度リン回収技術の概要と改良について,PPM,No.1,11-19(1995)
- 2)山本,松井,藤井,田中；造粒脱リン法によるリン除去,PPM,No.4,18-28 (1988)
- 3)平沢,嶋田；接触脱リン法による廃水の高度処理,ケミカルエンジニアリング,No.3, 30-35(1982)

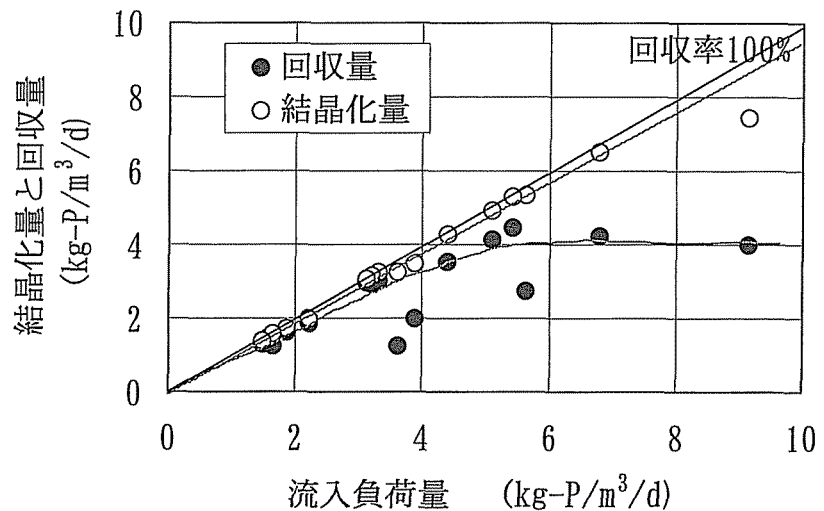


図7 流入負荷量と回収量の関係