

高いpH調節下における電気炉酸化スラグによる連続的なリン除去

Sequent Phosphorus Removal under High Ph Control Condition by Using Electric Arc Furnace Oxidizing Slag

近藤雅秋^{*1}

KONDOMasaaki^{*1}

1. はじめに 電気炉酸化スラグ(スラグ)を使ってリン(P)の除去ができ、スラグのカルシウム成分が除去に寄与することが分かった¹⁾。

予備的に試行した結果、初期リン濃度が0.32mmol/L以下で高率除去できた。そして、この高率に除去される濃度域では、リン除去成分であるカルシウム(Ca)やpHが余った。そこで、除去成分の剰余を利用することで、連続的な除去が期待でき、スラグに向けたリン除去方法を検討するに至った。ここで、スラグの浸漬液のpHは高く、この高いpHを活かして低いリン濃度を除去する方法として、凝集法があげられる。

本報告では、低リン濃度を除去する際の除去成分の剰余に着目し、凝集法を想定して高pHの調節下における連続的なリン除去を試みた。まず、リン除去実験でのpH調節を実現するために、あらかじめ構築しておいたpH制御装置を従来の除去装置に組み込んだ。次に、連続除去性を検討するために、pH11条件下で長期的な除去実験を実施した。その際、除去機構を確認するために、生成物の分析も実施した。

2. リン除去実験

2.1 試料と装置 スラグ試料には、900℃で3時間加熱した粒状スラグを用いた。この加熱条件でリン除去成分を最大限に溶出できる。また、リン溶液はリン酸2水素カリウム(KH₂PO₄)水溶液とした。

実験装置として、循環通水式リン除去装置にpH制御装置を組み合わせ、pH調節下でのリン除去を実現させた。

2.2 方法 スラグ試料5kgを除去装置に設置し、水温20℃に保ちつつリン溶液30Lを一定流量で通水させた。溶液を貯留させる受水槽では、1mol/L水酸化ナトリウム注入液を流水箇所に滴下することで、速やかに均質化させpH11一定に調節した。

実験では、一定時間経過したところで、所定の初期P濃度C₀(P)に戻るようKH₂PO₄を追加した。追加仕様は、リン追加の時間間隔Iが24hで連続5

回、そしてI=1hで連続10回とした。予備実験結果から、C₀(P)は0.08, 0.16, 0.32mmol/Lを設定した。リン追加の時間間隔Iは、24hおよび1hとした。

従来の単発的な24h実験を踏襲する形で、I=24hとした。そして、24h実験の結果からI=1hで高率除去されたため、I=1hも対象とし、除去の限界性を検討した。追加時には、P濃度を測定してKH₂PO₄の追加量を計算し、水量に留意して追加した。

3. 白色凝集物の分析 円筒内のスラグ間隙中に白色凝集物を観察したので、実験終了後に収集して粉末X線回折法で分析した。

4. 結果と考察

4.1 白色凝集物の分析結果 白色凝集物のXRD分析の結果、白色凝集物のXRD回折波形ピークと水酸アパタイトHApとの整合性が良好であることから、白色凝集物はHApであると判断した。

4.2 除去実験の結果 Fig.1, 2に除去実験におけるPやCaの濃度変化を示す。それぞれのリンを追加する時間間隔でのリン除去の連続性をまとめる(Table 1)。

Fig.1(a)より、I=24hでのP濃度の特性をまとめる。まず、C₀(P)=0.08~0.16mmol/Lでは全期間中に、R₂₄が95%を超えていた。そして、C₀(P)=0.32mmol/Lでは、リン追加回数kが1~4回までのR₂₄が95%強であった。しかし、k=5回でR₂₄が90%に低下した。

Fig.1(b)より、I=24hでのCa濃度の特性をまとめる。本実験におけるリン除去は、主にHAp生成によると考えられ、それぞれの初期P濃度を除去するのに必要なCa濃度N(Ca)を図中に破線で示す。まず、C₀(P)=0.08~0.16mmol/Lでは、Ca濃度はN(Ca)より大きく、溶存のCa濃度は十分に存在した。C₀(P)=0.32mmol/Lでは、Ca濃度はk=4回までN(Ca)より大きかったが、k=5回になると、Ca濃度がN(Ca)より小さくなった。このk=5回は、Ca濃度がN(Ca)より小さくなった時点であるとともに、R₂₄が低下し始めた時点でもあった。このよ

*1 三重大学生物資源学部 Faculty of Bioresources, Mie University キーワード：リン除去，水質

うに、 $C_0(P)=0.08 \sim 0.16\text{mmol/L}$ では、Ca濃度が必要濃度以上に存在した。しかし、 $C_0(P)=0.32\text{mmol/L}$ では、Ca濃度の低下傾向がみられ、不足が見られ始めた。

Fig.2(a)より、 $I=1\text{h}$ でのP濃度の特性を整理する。まず、 $C_0(P)=0.08\text{mmol/L}$ では、 R_i が全期間で95%強を示した。しかし、 $C_0(P)=0.16\text{mmol/L}$ では、 R_i が95%から70%へと次第に低下していき、低下傾向が示された。そして、 $C_0(P)=0.32\text{mmol/L}$ では、 $k=1$ 回の R_i だけが90%強を示したものの、その後 $k=1$ 回以外の R_i は10~20%を示し低率な除去であった。このため、 $C_0(P)=0.32\text{mmol/L}$ における連続除去は不良とみなした。

Fig.2(b)より、 $I=1\text{h}$ でのCa濃度の特性を整理する。まず、 $C_0(P)=0.08\text{mmol/L}$ では、Ca濃度が $N(\text{Ca})$ より大きく、十分に高かった、 $C_0(P)=0.16\text{mmol/L}$ でも、Ca濃度は $N(\text{Ca})$ より大きいものの、減少傾向を示した。 $C_0(P)=0.32\text{mmol/L}$ では、Ca濃度は $N(\text{Ca})$ より小さく、Ca濃度が不足した。

4.3 リン除去の機構 4.1節から、スラグによるリン除去機構には凝集物生成が確認された。また、岡田ら²⁾が示したHApの溶解度と過溶解度の曲線を緩用する。彼らは本報告とほぼ同値のCa濃度におけるHAp溶解度関係曲線を作成したので、参照した。本除去実験のCa濃度が約 1mmol/L である中、 $C_0(P)=0.08 \sim 0.32\text{mmol/L}$ 、 pH が11の濃度条件をHAp溶解度関係曲線に当てはめると、本条件は凝集域に相当した。つまり、リン除去実験において、 $\text{pH}11$ という高い条件における主要なリン除去機構は、凝集法と判断した。

4.4 連続除去のための追加時間間隔 Table 1(a)から、連続的なリン除去は、総じて、リン追加の時間間隔が 24h の方が 1h よりも良好である。この除去傾向は、 $C_0(P)=0.32\text{mmol/L}$ の場合に顕著であるので詳しくみる。Table 1(b)に示すように、 $I=1\text{h}$ では、 $C(\text{Ca}) < N(\text{Ca})$ となっていて、Ca濃度の不足する。これに対して、 $I=24\text{h}$ ではCa濃度の不足は目立たない。Caはスラグからの溶出によってもたらされること、ならびに 1h と 24h というリン追加時間間隔から、 $I=1\text{h}$ ではCaの溶出が除去に追いつかず、Ca濃度が不足してリン除去が進まないが、 $I=24\text{h}$ では毎回Caが溶出しCa濃度が足りてリン除去されると考えられる。つまり、 $C_0(P)$ が高い場合も含めると、リンを連続除去するには、追加時間間隔を考慮する必要がある。

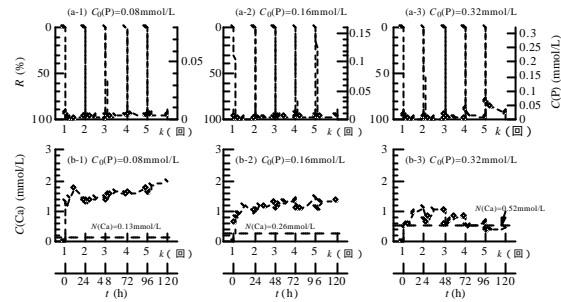


Fig.1 $I=24\text{h}$ 実験における濃度変化 (pH は11一定)

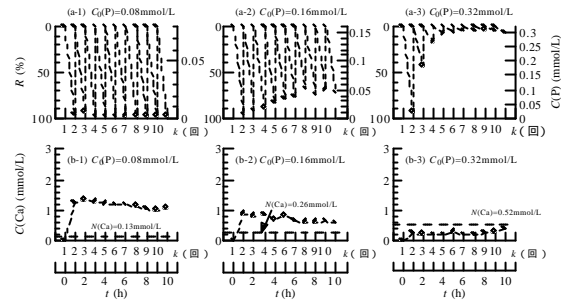


Fig.2 $I=1\text{h}$ 実験における濃度変化 (pH は11一定)

Table 1 結果のまとめ

(a)連続的なリン除去性 (b)Ca濃度の残存性

I	$C_0(P)$ (mmol/L)			I	$C_0(P)$ (mmol/L)		
	0.08	0.16	0.32		0.08	0.16	0.32
24h				24h			
1h			×	1h			×

○, 良好 (高率); △, 低下傾向がある; ×, 不良 (低率)

○, $C(\text{Ca}) > N(\text{Ca})$; △, 低下傾向がある; ×, $C(\text{Ca}) < N(\text{Ca})$

4.5 連続除去のためのリン濃度 Table 1(a)(b)から、 $C_0(P)$ が低いほど、リン除去性がよく、Ca濃度の残存性がよい。これは、 $C_0(P)$ が低い場合、除去がされるのは明らかで、毎回の除去に伴うCa濃度の減少が小さくてすむためである。つまり連続除去するためには、 $C_0(P)$ が低い方がよい。なお、追加時間を長くとり、 $C_0(P)$ が低ければ、Ca濃度はリン追加による減少よりも溶出が上回ること、Ca濃度は増加傾向となる (Fig.1(b-1))。

5. おわりに 電気炉酸化スラグを用いて凝集法に基づくリン除去を想定して、 pH を11に調節しつつ連続的の除去を検討した。連続除去は、スラグからのCaの溶出が重要となり、リン追加間隔は長めがよく、追加されるリン濃度は低い方がよい。参考文献 1)近藤 (2002) 農土論集218. 2)岡田ら (1981) 下水道協会誌18(204)。

