

## 学位論文題名

リン酸カルシウムの晶析反応を利用した  
下水中のリンの除去に関する研究

## 学位論文内容の要旨

近年、我が国の公共用水域での富栄養化現象の進行が著しく、水質が悪化し、湖沼においては美観の劣化のほか、水道における濾過障害や異臭味問題、毒性の発現などまた、海域においては赤潮による漁業被害など、種々の障害が発生している。富栄養化の進行は、その多くが生活排水系、産業排水などの人為的な栄養塩類の供給によるものであり、下水および生活排水などに含まれるリンや窒素を除去する必要がある。

本研究は、下水2次処理水を対象とした合理的なリンの高度処理技術の開発に関するものであり、リン酸カルシウムの晶析現象を利用した、リン除去反応に伴う汚泥発生の無いリン除去法の開発と実用化を主題とし、系統的な研究を行っている。

論文の構成および概要は次のようである。

第1章は緒論であり、研究の意義と内容を概説している。

第2章では、水中からのリン酸カルシウムの析出反応を取り上げ、水中のリンをリン酸カルシウムの晶析反応を利用して除去するための基本的な反応条件について下水2次処理水の水質を考慮して検討した。下水2次処理水中のリン酸イオンをカルシウムイオンと反応させてリン酸カルシウムの結晶を析出させるための条件（過溶解度曲線）をリン濃度とカルシウムイオン濃度およびpHの関係として表現できることを明らかにした。また、リン酸カルシウムの溶解度と実験より求めた過溶解度の関係からリン酸カルシウムの準安定域を特定した。さらに、ここで特定した準安定域の条件でヒドロキシアパタイトの結晶を種晶として添加すると、水中のリン酸イオンは晶析反応によって種晶表面に析出除去できるため、従来の石灰凝集沈澱法（不安定域処理）で見られるような凝集反応生成物としての汚泥を発生させない一種の造粒操作で、リンを結晶体として分離する可能性を明らかにした。

第3章では、種晶の物理化学的性質とリン除去性能に関する実験的検討を行い、種晶のリン除去特性を明らかにした。最初に、リン酸カルシウムを主成分とするリン鉱石のリン除去性能を回

分実験とカラム通水実験で検討した。その結果、リン鉱石のリン除去性能は水中のカルシウムイオンの有無によって大きく影響されることが明らかになった。さらに、リン含有水にカルシウムを連続的に添加しながらリン鉱石充填層に通水することによって、長期間にわたってリンを除去し続けることを明らかにし、連続的な操作適用の基礎を提示した。

第4章では、第2章の晶析反応条件の検討結果と、第3章の種晶の物理化学的性質とリン除去性能の検討結果を基に、リン酸カルシウムの晶析反応を利用して下水2次処理水中のリンを除去する方法として、回分式晶析脱リン法と連続式晶析脱リン法について、装置化のための基礎的検討を行った。その結果、種晶を固定床として充填した連続式晶析脱リン法が望ましいと判断し、本研究では固定層式晶析脱リン法について検討を行うこととした。ベンチスケールの実験結果より、種晶の粒径を下水の高度処理に適用している濾過装置の濾過砂程度の粒径(0.5~1.0mm)とした固定層方式とすることによってリンの除去と同時に懸濁物質(SS)の除去も可能となることを明らかにした。

第5章では、晶析脱リン装置の適切な設計のために反応速度論的検討を行った。最初にベンチスケールでの回分法と連続法による実験を行い、得られた結果から晶析脱リン反応の反応次数を明らかにし、総括容量係数： $K_{L_0}$ を求めた。つづいて、水温と脱リン反応速度の関係を合成水を用いたカラム通水実験により検討し、 $K_{L_0}$ と水温の関係を明らかにした。また、回分実験とカラム通水実験結果から $K_{L_0}$ とpHの関係を定量化した。さらに、下水処理場の活性汚泥処理水を対象に、処理水量 $240\text{ m}^3/\text{d}$ 規模の装置による実証的研究を行い、約250日間の連続実験結果を解析して $K_{L_0}$ の経時変化を求めた。また、生活廃水を対象として世界で初めて実装置化した処理水量 $480\text{ m}^3/\text{d}$ 規模の晶析脱リン装置の280日にわたる運転結果からも $K_{L_0}$ の経時変化を求めた。得られた結果を解析し、 $K_{L_0}$ が通水倍量の増加とともに単調減少していく傾向を明らかにし、その原因を検討した。さらに、適用する水質の違いによって $K_{L_0}$ の減少速度が異なることも明らかにした。

第6章では、粒状の種晶を充填した固定層式晶析脱リン装置の実用化の検討を行った。最初に、固定層式晶析脱リン装置の水流方向について検討し、晶析脱リン反応速度の大小、固定層の洗浄の難易などから上向流式操作が適切であると判断し、本報では、上向流式操作を装置化の基本とした。ベンチスケールでのカラム通水実験で、種晶粒径と処理水質の関係を求め、粒径が小さいほどリンの除去性能が高くなる関係を得た。次に、種晶充填層に通水処理する際の通水速度(SV)の処理水リン濃度に与える影響を検討し、SV条件から求めた接触時間と処理水リン濃度の関係を明らかにした。また、下水活性汚泥処理水中の懸濁物質(SS)が晶析脱リン反応に及ぼす影響について比較確認実験を行い、下水活性汚泥処理水を直接晶析脱リンする方式が適用でき

ることを明らかにした。さらに、晶析脱リン法における原水リン濃度の影響を考察し、リン濃度の変動する場合においても、第2章で特定した晶析脱リン反応条件、すなわち準安定域で種晶と接触させるためのリンの平滑化処理法について検討した。その結果、リン吸着剤のリン吸脱着現象を利用した方式が有効であることを明らかにした。また、晶析反応条件と晶析率の関係をカラム通水実験で検討し、第2章で特定した晶析反応条件に基づいて操作することによって、リンの大部分を晶析反応で除去できることを明らかにした。さらに、実験室での実験結果から得られた知見に基づき、50 m<sup>3</sup>/d規模と240 m<sup>3</sup>/d規模の上向流式晶析脱リン装置のパイロット・プラントを設計し、水質の異なる下水処理場に設置して実証実験を行って、その有効性を確認した。

第7章では、晶析脱リン反応に及ぼす水質因子の影響について検討した。アルカリ度（特に重碳酸イオン）、硫酸イオン、マグネシウムイオン、およびフッ素イオンの影響について、回分実験とカラム通水実験の両面から検討し、リン酸カルシウムの結晶成長の観点からその影響を考察した。

第8章では、本法の長時間の連続運転の際に明らかとなった種晶の脱リン性能の劣化原因について考察し、性能の劣化した種晶の賦活法を検討した。その結果、塩素処理による種晶表面の有機物汚染除去法、消石灰処理による種晶の熟成処理法、酸性溶液による結晶表面の活性点増加処理法、加熱処理による有機物の燃焼除去と結晶成長賦活処理法、種晶表面に付着した色度成分の抽出除去による賦活法などが有効であることを明らかにした。

第9章では、第3章の物理化学的性質とリン除去効果についての知見に基づき、性能の良い脱リン剤（種晶）を安定して確保することを目的に人工脱リン剤の開発を行った過程を示す。人工脱リン剤の母材としては、国産資源として豊富なサンゴ化石と天然ゼオライトが使用できること、特に天然ゼオライトを用いた場合に実用的に十分と思われる脱リン性能を示す脱リン剤を調製できることを明らかにした。さらに、人工脱リン剤の脱リン性能の持続性について評価し、長期間にわたって安定した処理性能を示すことを連続実験結果から明らかにした。

以上、本研究は、今日、我が国の環境保全上最も重要な課題である閉鎖性水域における富栄養化防止技術に資するものである。すなわち、リン除去反応に伴う汚泥発生量の極めて少ない晶析脱リン技術の基準の基礎の確立と実装置の開発にかかわる一連の研究であり、晶析脱リン法について諸要因を工学的に解析したものである。

## 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 丹 保 憲 仁  
副 査 教 授 田 中 信 壽  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 渡 辺 寛 人

本研究は、自然水域の富栄養化を防止するために、下水処理場の活性汚泥法などの好気性生物処理水中に溶存しているリンを放流に先だって除去する、汚泥処理を必要としない画期的な高度処理法の提案と開発を行ったものである。

著者は、排水中に溶存していて水域の富栄養化因子の最大のものとなるリンの除去を、従来の凝集法や生物脱リン法に代えて用い得る、①排水中に溶存しているリンをリン酸カルシウムの結晶として除去し、資源化する新しい工学プロセスを初めて提案し、②その理論的設計のための反応条件、操作条件についての理論的、実験的検討を行い、③長期の実証実験により実用化に際して障害となる諸問題点を解決し、④人工脱リン剤を開発して新しい方式を汎用する途を開いた。

本研究の主要な成果を要約すると次のようである。

- (1) 排水中のリンをリン酸カルシウムの結晶として析出させる過程の理論的考察を行い、その基本的反応条件（準安定領域）を特定し、リン濃度と pH の関係を制御の主因子として、リン酸カルシウム粒子存在下で溶解性のリンを晶析造粒させ、瞬時に分離し得ることを明らかにした。
- (2) リンの晶析分離条件を詳細に検討して、水中のカルシウムイオンがその安定操作の重要因子であることを確かめ、カルシウムを連続添加し、リン酸カルシウム等の粒子（種晶）からなる流動床、固定床に通水するのみでリンを連続的に結晶化し得ることを示した。
- (3) 種晶として用い得るリン鉱石や骨炭の性能を評価し、種晶として有用な化学組成と構造を明らかにし、有効な種晶選定の基準を設定した。さらに進んでこの知見を拡大し、人工種晶の研究を進め、ゼオライトを母材とする人工脱リン剤の開発に途を開いた。
- (4) 適切な操作方式を確立するための工学的研究を進め、固定床方式が下水処理水の脱リン操作として最も優れていることを明らかにし、晶析反応を定式化するための速度論的な研究を行い、固定床における晶析脱リン反応の基本を明らかにし、その総括速度係数を評価し、その温度、pH 依存性、経時変化などを明らかにした。
- (5) 実プラントを用いて長時間の運転を行い、脱リン剤の経時劣化の原因を明らかにし、石灰

、 処理による熟成，酸処理による再活性化，塩素処理や加熱処理による有機汚染除去などの実用に際して不可欠な機能維持の方法を明らかにした。

以上要するに，本研究は，流域の富栄養化を防止するために，下水の生物処理水中のリンを短時間で除去し，リン酸カルシウム結晶として資源化するという画期的な処理方式を提案し，基礎，開発研究を進めて，汎用的処理法として完成させたもので，衛生工学，水環境工学，水処理工学の発展に寄与するところ大である。よって著者は博士（工学）の学位を授与される充分の資格あるものと認める。