

氏名	加藤 義重
授与学位	工学博士
学位授与年月日	平成2年2月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和41年3月 東北大学工学部鉱山工学科卒業
学位論文題目	カルシウム塩を用いた排水中のリンの除去に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 臼井進之助 東北大学教授 鈴木 舜一 東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 野池 達也

## 論文内容要旨

### 第1章 緒 論

湖沼や内湾などの閉鎖性水域では、下水や工場排水などの流入によって、水域のリンや窒素などの栄養塩が蓄積する傾向にあり、国内外の湖沼や内湾では富栄養化が進んでいる所が多く、世界的にも大きな社会問題となっている。そのため、栄養源であるリンおよび窒素は発生源において適切な処理を行う必要がある。しかし、これらの完全な処理法は未だ見出されていない状況にあり、新しい処理法の開発が望まれている。

我が国のリンの排水基準（環境庁）は  $16 \text{ mg} / 1$ （日間平均  $8 \text{ mg} / 1$ ）と定められている。これは、いろいろの社会情勢からまだゆるやかな値となっている。しかし、環境基準（環境庁）は、排水の種類によって異なるがおよそ  $0.05 \text{ mg} / 1$  以下の厳しい値となっている。一方、県によっては独自の排水上乘せ基準を定めているところがある。例えば、茨城県では、霞ヶ浦富栄養化防止条例により約  $0.5 \sim 3.0 \text{ mg} / 1$  と厳しい排水基準を定めている。国の排水基準も平成二年度には見直しが行われる予定である。このような状況から勘案して、現在の排水基準はリンの処理目標値としては適当ではないと考え、本研究におけるリンの処理目標値を  $1.0 \text{ mg} / 1$ （P）以下と定めた。

リンの処理法のうち最も簡便で安価な方法として石灰添加による凝集沈澱法が知られている。本論文では、同法において問題となる生成沈澱物の沈降特性を改善するための種々の条件と対策を検討し、更に、生成物を浮上除去する加圧浮選法の検討も行った。その結果、高濃度及び低濃度のリン排水の処理にはドロマイドを併用する凝集沈澱法が有効であり、希薄濃度のリン排水の処理には加圧浮選法が有効であることを明らかにした。

また、本章においては、現在のリン排水の化学的処理法の主なものである凝集沈殿法、吸着法及び昌析法等について簡単に紹介し、それぞれの特徴及び問題点について述べた。

## 第2章 リン酸カルシウム沈殿の特性

産業排水中のリンの  $\text{CaCl}_2$  (以下  $\text{Ca}^{2+}$ ) を用いた凝集沈殿処理では、生成沈殿物の沈降速度を速やかに、しかも沈降容積 (沈降界面以下の容積をこう呼ぶことにする) を小さくすることが要点となる。このことから、沈殿の生成条件とその沈降特性との関係を明らかにするための検討を行った。一般の産業排水のリン濃度から、実験用のリン試料液は  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を用いて  $1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  (高濃度)、 $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  (高濃度) 及び  $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$  (希薄濃度) の三種類を調製した。

検討の結果、 $1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  のリン濃度において、 $\text{Ca}^{2+}$  過剰の条件下で生成するリン酸カルシウムは  $\text{Ca}^{2+}$  不足の条件下で生成するものよりも沈降速度が速やかであることが分かった。また、生成時の攪拌方法は、転倒攪拌 (弱い攪拌) で行えば沈殿はゲル状となり沈降速度が遅く、沈降容積も大となる。一方、インペラー攪拌 (強い攪拌) で行えばゲル状沈殿が破壊されて沈降容積は小となる。しかし、リン濃度が  $1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  の場合は液の高 pH 側で、 $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  の場合は中性以上で粒子の分散が起こることが分かった。 $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  のリン濃度の場合は生成するリン酸カルシウム沈殿量が少ないため、沈降速度の測定はできなかった。

転倒攪拌で作成したリン酸カルシウムは、X線回折の結果、生成直後では結晶化した粒子は少ないが、24時間静置することにより殆どが結晶化することが分かった。一方、インペラー攪拌では攪拌直後に既に殆どが結晶化しており、X線回折では上記の24時間静置のものとは差が認められなかった。両者の沈降速度については、結晶化に無関係に前者は後者よりも遅いことが分かり、結晶化の程度と沈降性とは直接的な関係はないものと考察した。

リン処理の基本となる  $\text{Ca}^{2+}$  添加によるリンの沈殿・濾過による除去実験を行った結果、リン濃度が  $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  の時、前記の目標値を達成するためにはリンに対して3倍 (モル比) 以上の  $\text{Ca}^{2+}$  の添加と、pH を8以上にすることが必要と分かった。

リン濃度が  $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  の時、リンに対して3倍モル比の  $\text{Ca}^{2+}$  の添加、転倒攪拌により生成されるリン酸カルシウム沈殿は沈降速度が遅く、pH 11.5 以上で24時間静置しなければ99%以上の除去率が得られないが、インペラー攪拌を行えば pH 7~9 の狭い範囲ではあるが、2時間静置で99%以上の除去率が得られる。しかし、アルカリ領域では沈殿はやはり分散状態となるため、99%以上の除去率を得るには更に数時間~24時間の静置時間を要した。

## 第3章 ドロマイトを用いたリンの除去

リンをリン酸カルシウムとして沈殿除去する際に、インペラー攪拌を行えば沈殿のゲル状構造を破壊するが、沈降速度が遅いため、リンの高い除去率を得るためには長い静置時間を必要とする。この難点を解決する一つの方法として粉末鉱物の併用を検討した。その結果、ドロマイト粉末が沈殿の沈降促進及びリン除去率の向上に有効であることを見出した。その検討の概要は以下の通りで

ある。

初めに、ドロマイト以下十数種類の粉末鉱物を用いて、リンに対する除去効果を調べた。その結果、ドロマイトと  $\text{Ca}^{2+}$  との併用の場合にリンの除去効果が認められた。

転倒攪拌で得られるゲル状リン酸カルシウム沈殿に対しても、ドロマイトは沈降促進効果及び沈降容積縮小効果をもたらすことが認められ、しかも高いリン除去率が得られ、その時の上部液は清澄となった。

インペラー攪拌で得られるリン酸カルシウム沈殿は、高 pH 領域 (pH 約 9.0 ~ 13.5) では分散してしまい、白濁を呈する。しかし、その時にドロマイトを併用すれば、ドロマイト併用による転倒攪拌の場合よりも沈殿の沈降速度は更に促進され、沈降容積も小さく、除去率も大で、pH 7 以上の広い範囲でリンの効果的除去が可能となることが分かった。ドロマイトの併用時には、いずれの攪拌によっても、沈殿の分散は見られなかった。これは、リン酸カルシウムとドロマイトがヘテロ凝集して沈降するためと考えられる。このような効果は、石英等他の粉末鉱物には認められなかった。

排水中のリンを沈殿処理してリン酸カルシウムとすれば、その沈殿は肥料の原料となり得るが、更に上記のようにドロマイトを添加すれば、ドロマイト自体が苦土石灰肥料の原料であるため、混合物は更に有効な肥料原料としての利用が考えられる。

#### 第 4 章 ドロマイトに対するリン酸カルシウムの凝集機構

ドロマイト併用によるリン酸カルシウム沈殿の沈降特性向上の原因は、ドロマイトに対するリン酸カルシウム沈殿粒子の凝集効果にあるものと推察される。一般に、水中コロイド粒子の分散や凝集には粒子のゼータ電位が重要な因子になると言われているので、本章においては、リン酸カルシウムとドロマイト粒子との凝集特性とゼータ電位との関係についても検討を行った。その結果は以下のように要約される。

リン酸カルシウム沈殿に対して  $\text{Ca}^{2+}$  及び  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) は電位決定イオンとして作用する。 $\text{H}^+$  及び  $\text{OH}^-$  は電位決定イオン ( $\text{Ca}^{2+}$  及び  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) の濃度 (活量) に影響を与えることから、電位決定イオンと同様の役割を果たしているものと考えられる。

排水処理条件、すなわち、アルカリ性溶液中で  $\text{Ca}^{2+}$  過剰存在下ではリン酸カルシウムのゼータ電位は正の値を有し、リン酸カルシウム沈殿の凝集・分散挙動と対応性が認められた。

ドロマイトによるリン酸カルシウム沈殿の凝集効果の認められた条件下では、ドロマイトもリン酸カルシウム沈殿も共に正のゼータ電位を有し、ドロマイトのリン酸カルシウムに対する凝集促進効果は静電的な相互作用によって説明できないことを明らかにした。

#### 第 5 章 リンの浮選処理

通常の凝集沈殿法によるリン処理では、攪拌力が弱い場合生成するリン酸カルシウム沈殿はゲル状で沈降性が悪く、沈降容積は比較的大である。しかし、このゲル状沈殿の沈降速度を促進させ、沈降容積の縮小化ができれば、リン処理法として有効であると考えられる。そのために、ゲル状リ

ン酸カルシウム沈殿を加圧浮選により浮上除去することを検討した。結果は、以下のように要約される。

捕収剤としてオレイン酸ナトリウム (NaOl), ドデシルアミン塩酸塩 (DAC), あるいは硫酸ドデシルナトリウム (SDS) を用いた加圧浮選においては, pH を 9~10 に調節し,  $[Ca^{2+}] / [HPO_4^{2-}] = 3$  なる条件で行えば, いずれの捕収剤を用いても 97% 以上の高いリン除去率 (残留 P 濃度約 1 mg/l 以下) が得られ, とくに SDS を用いた場合には 100% に近い除去率が得られることが分かった。また, 加圧浮選を行えばゲル状沈殿の容積が縮小化されることが認められた。

下水あるいは生活排水中のリンの除去を目的としてリン濃度が  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  の希薄リン溶液 (P : 3.1 mg/l) に対して行った加圧浮選では, SDS 添加量が  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,  $[Ca^{2+}] / [HPO_4^{2-}] = 3$  及び pH 8 の条件で 75% 以上のリン除去率が得られ, 残留 P 濃度を 1 mg/l 以下にすることができる。また, リン除去率は pH の増加と共に増加し, pH 11 では 95~98% (残留 P 濃度 0.06~0.16 mg/l) のリン除去率を得ることが可能である。加圧浮選は処理時間が短く, このような希薄濃度の排水処理法として知られる晶析法よりも時間的にも, 処理容量の面からも有利であると考えられる。

## 第 6 章 結 論

リン排水の処理法として, 従来から知られている石灰添加による凝集沈殿法の欠点を改善する目的で, 粉末ドロマイトの併用を検討した。更に, リンを浮上除去する加圧浮選法の検討を行った。その結果, リン濃度が  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  あるいは  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  のような高濃度あるいは低濃度のリン排水の処理にはドロマイトを併用する凝集沈殿法が有効であり,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  のような希薄濃度のリン排水の処理, とくにゲル状のリン酸カルシウムの処理には加圧浮選法が有効であることが分かった。

## 審査結果の要旨

リン含有排水は閉鎖性水域における富栄養化現象の主たる原因の一つであり、環境保全の上からリン発生源でのより完全な処理法の確立が強く要望されている。リンの排水処理法としては凝集沈殿法が広く用いられているが、未解決の問題点が多く残されている。本論文は排水中のリンをリン酸カルシウム沈殿として除去する場合に重要な因子となる沈殿粒子の凝集性および沈降特性に関する検討を行い、新しい処理法の提案とその機構を明らかにしたもので全編6章より成る。

第1章は緒論であり、リン含有排水処理法の現状と問題点を述べている。

第2章では  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  と  $\text{CaCl}_2$  とから生成するリン酸カルシウム沈殿の化学組成、沈殿粒子の凝集性、沈降特性、リン除去率等におよぼす溶液組成と pH の影響を検討し、リン除去に必要な Ca イオンのモル比と pH の範囲を確立するとともに沈殿粒子の凝集性に対する攪拌の影響について述べている。

第3章はドロマイト粉末の併用がリン含有排水の処理に有効であることを述べたものである。すなわち Ca 塩とともに、沈殿物の肥料への利用が可能なドロマイト粉末を併用すると、ヘテロ凝集によりリン酸カルシウム沈殿粒子の沈降速度が増大するとともに沈降容積が縮小され、Ca 塩単独使用の場合に比較してより広い pH 範囲でリン除去率が向上することを認めた。これは著者の見出した有用な知見である。

第4章では前章で述べたリン酸カルシウム沈殿粒子のドロマイト粒子へのヘテロ凝集機構を明らかにする目的で、両粒子のゼータ電位におよぼす Ca イオン濃度と pH の影響を検討した。その結果、両粒子間のヘテロ凝集性は、粒子間の静電的反発力の減少にその原因を求める従来の凝集理論では説明できず、Ca を格子イオンとする両粒子間の特異的凝集機構によることを示唆した。

第5章では、種々の捕収剤を用いたリン酸カルシウム沈殿の浮上処理を検討し、硫酸ドデシルナトリウムを捕収剤とする加圧浮上法が最も効果的であること、同法は緩速攪拌によって生成するゲル状リン酸カルシウム沈殿に対して特に優れた効果を示し、晶析法の対象となる希薄リン含有排水を効率良く処理し得ることを示した。これは注目すべき結果である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、リン含有排水の処理法において重要なリン酸カルシウム沈殿の凝集特性とそれに対する種々の要因を検討した上で新しい処理法の提案を行い、その機構を明らかにしたもので、排水処理ならびに資源工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。