

圧送管における硫化物生成の制御

吉本国春*・室谷英和**

圧送管内で生成された硫化物によってコンクリートの腐食、劣化や悪臭が発生しているため、圧送管に塩化第二鉄を注入して硫化物の制御を行った。生成した硫化鉄を含む汚泥は、沈殿しても通常の下水の流れによって再浮遊し、経時的にみても汚泥の再浮遊性の良好なことが確認された。さらに塩化第二鉄の注入による下水のpHの低下も問題なく、また終末処理場の水処理等への影響もないことが分かった。

Key Words : sulfide, force main, corrosion of concrete, malodor, ferric chloride

1. はじめに

再曝気による酸素の溶解が十分に見込める自然流下の下水管では、管壁のスライムで硫化物が生成し下水中に溶解しても、硫化物は再曝気によって溶解した酸素によって酸化され消滅する¹⁾ので、コンクリートの腐食、劣化や悪臭といった重大な問題はほとんど発生しない。しかし、再曝気が全くないか、もしくはあまり期待できないような下水管路施設では、生成した硫化物は酸素によって全量は酸化されないため、その一部は下水中に残存し蓄積することになる。

下水中に硫化物が含まれている場合は、圧送管やポンプの吐出口、段落ちといった下水の流れに大きな乱れが発生するような箇所では、硫化水素ガスとして気相中に放散され、コンクリートの腐食、劣化や悪臭といった問題が発生する。硫化物の制御のために下水に塩化第二鉄等の鉄塩が注入されている事例はみられる^{2)~4)}が、薬品注入後の下水の水質の変化や終末処理場での水処理等への影響、生成した硫化鉄の性状、さらには薬品の注入量等に関して不明な点がある。

本報告は、従来から判然としなかった薬品注入後の下水の水質の変化、終末処理場での水処理等への影響、生成した硫化鉄の性状等を室内試験によって明らかにするとともに、現地の圧送管に塩化第二鉄と硝酸アンモニウムを注入して硫化物の制御を行った。また、AI(人工知能)搭載型の実規模の薬品注入設備を設置して1年間運転した結果、当圧送管における硫化物制御の実用化の見通しを得た。

コンクリートの腐食、劣化や悪臭等の問題が発生している圧送管へ塩化第二鉄を注入して硫化物の制御を行う

際の問題点と、その際の留意事項等について取りまとめたので、ここに報告する。

2. 薬品選定と室内試験による薬品注入後の水質等の変化

硫化物の生成等を制御する薬品を選定するとともに、薬品注入後の下水のpHの低下と水処理等への影響、下水中での塩化第二鉄の反応、さらには硫化鉄を含む汚泥の固化等の特性を室内試験によって把握した。

(1) 薬品選定

硫化物の生成等を制御する薬品として効果が期待されるもので、酸化剤については取り扱い性に問題があること、塩素は有害な物質を生成するおそれがあること、強アルカリ剤については効果に疑問が残ることから、現在のところでは鉄塩と硝酸塩が有望と考えられる。

鉄塩の中には、二価の鉄として塩化第一鉄や硫酸第一鉄があるが、前者は一般に販売されておらず、後者は粉体として取り扱われており、薬品として使用するに当たっては不利な条件となる。三価の鉄として塩化第二鉄や硝酸第二鉄があるが、塩化第二鉄が経済的である。また、硝酸塩には、硝酸アンモニウムと硝酸ナトリウムがあるが、硝酸アンモニウムが経済的である。

従って、硫化物の生成等を制御する薬品としては、主として取り扱い性と経済性の観点から、塩化第二鉄と硝酸アンモニウムが有望な薬品と考えられる。

(2) 薬品注入後のpHの低下と終末処理場での水処理等への影響

塩化第二鉄の注入による下水のpHの低下と終末処理場での水処理等への影響に関する調査を行った。

なお、硝酸アンモニウムの場合、アンモニア濃度が増加する以外の水質の変化は認められない。

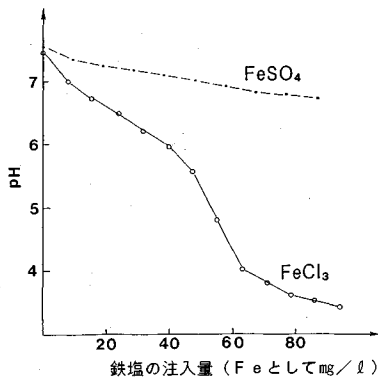
全硫化水素(T-H₂S)はヘッドスペース法で塩酸酸性下の状態、過飽和硫化水素(F-H₂S)はヘッドスペー

* 工博 日本下水道事業団 技術開発部
(〒335 戸田市下巻目 5141)

** 千葉県都市公社建設部土木課 主査

表—1 活性汚泥試験に供した試料の種類と水質

試料の種類 水質	ブランク FeCl ₃ 無添加	FeCl ₃ を添加					
		FeCl ₃ として60mg/l			FeCl ₃ として100mg/l		
		活性汚泥 混合液	FeCl ₃ 添加 後の下水	30分静置後 の上澄液	活性汚泥 混合液	FeCl ₃ 添加 後の下水	30分静置後 の上澄液
アルカリ度	190	126	122	153	92	88	125
pH	7.0	6.6	6.7	6.8	6.3	6.4	6.6
M L S S	1,860	-	-	1,850	-	-	1,840



図—1 鉄塩の注入量と pH の変動

ス法で pH はそのままの状態で行った。硫化水素の定量は検知管で行った。下水中の全硫化物濃度および溶解性硫化物濃度は、メチレンブルーの比色法で測定した。

ヘッドスペース法——試料 100 ml をメスシリンダで測りとり、300 ml 容三角フラスコへ注入する。ゴム栓をして手で正確に 1 分間振とうする。静置した後、検知管により気相中の硫化水素濃度を測定する。

a) 薬品注入後の下水の pH の低下

塩化第二鉄を注入した場合、終末処理場の放流水の水質基準に求められている pH (5.8 から 8.6) の達成の可能性について調査を行った。

塩化第二鉄の注入濃度と pH との関係は、図—1 に示すように鉄として 35 mg/l (塩化第二鉄として 102 mg/l) 注入すると pH は 7.4 から 6.3 に、また 80 mg/l (同じく 232 mg/l) では 3.5 まで低下した (注入前のアルカリ度は 149 mg/l)。参考として二価の鉄である硫酸第一鉄を鉄として同じく 35 mg/l 注入すると pH は 7.6 から 7.3 に、また 80 mg/l では 6.7 に低下した (注入前のアルカリ度は 139 mg/l)。

従って、塩化第二鉄として 100 mg/l 以下の注入濃度では、pH が 5.8 を下回ることはないことが分かった。

b) 終末処理場での水処理等への影響

塩化第二鉄の注入による放流水の pH と活性汚泥の沈殿効率への影響を把握するために、活性汚泥を用いた水処理の室内試験を行った。

表—2 混合液の pH の経時変化

試料の種類	曝気時間 (h)					
	0	1	2	4	6	24
FeCl ₃ 無添加	7.0	7.6	7.4	7.5	7.5	7.0
下水に FeCl ₃ として 60 mg/l 添加した試料の混合液	6.8	7.4	7.2	6.9	6.9	5.9
下水に FeCl ₃ として 100 mg/l 添加した試料の混合液	6.6	7.2	6.8	6.0	5.8	5.5

① 試験に供した下水の種類と水質

試験に供した下水の水質は次のとおりである。

pH=7.3, BOD=111 mg/l, COD=60 mg/l, SS=76 mg/l, アルカリ度=172 mg/l, NH₄-N=20 mg/l, NO₂-N=0.1 mg/l, NO₃-N=N.D., T-P=3.3 mg/l
試験に供した活性汚泥は、終末処理場の返送汚泥で、活性汚泥浮遊物質濃度 (RS) は 8,590 mg/l, 有機性浮遊物質 (VS) は 77% であった。

② 曝気試験に供した試料

最初沈殿池を念頭において、下水に塩化第二鉄を、無添加, 60 mg/l 添加, 100 mg/l 添加して、それぞれ 30 分静置後、その上澄液を試験に供した。

下水等に塩化第二鉄を添加した後のアルカリ度と pH は表—1 のとおりである。

③ 曝気試験の結果

1 リットルのメスシリンダに所定の割合で活性汚泥と上澄液を入れて下部から通気した。空気量の測定は行わなかった。活性汚泥の混合比は、下水 1 に対して 0.28 で行った。

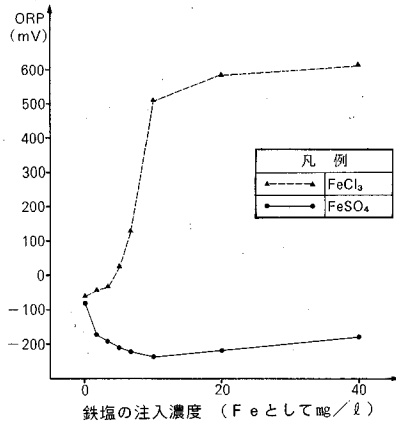
活性汚泥を混合した混合液の pH の変化は表—2 のとおりである。無添加および添加したケースいずれも曝気 1 時間後には pH の上昇が認められた。その後、曝気時間の経過とともに pH は次第に低下し、塩化第二鉄を 100 mg/l 添加したケースでは、一般的な終末処理場で採用されている曝気時間である 6 時間後の pH は 5.8, さらに曝気 24 時間後には 5.5 まで低下した。

活性汚泥を混合した混合液の曝気 24 時間後の沈殿率と SVI を表—3 に示すが、塩化第二鉄の添加、無添加にかかわらず、33 分後の沈殿率は 19%, SVI は平均で

表—3 混合液中の活性汚泥沈殿率 (V/V%)

試料の種類	経過時間(分)			SVI
	5	15	33	
FeCl ₃ 無添加	38	24	19	107
下水にFeCl ₃ として60mg/l添加した試料の混合液	39	24.5	19	108
下水にFeCl ₃ として160mg/l添加した試料の混合液	41	25.5	19	109

(注) SVI = $\frac{30分静置後の活性汚泥沈殿率 (v/v\%) \times 10,000}{MLSS (mg/l)}$



図—2 鉄塩の注入量とORPの変化

108であった。

従って、塩化第二鉄として100 mg/l程度以下の注入では、終末処理場の曝気槽以降の下水のpHが5.8を下回ったり、また活性汚泥の沈殿効率も悪化しないことが分かった。

(3) 下水中での塩化第二鉄の反応

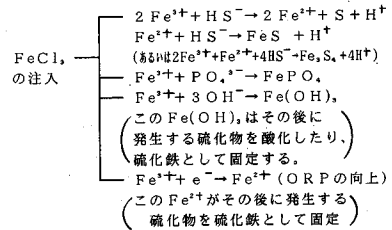
下水に塩化第二鉄を注入することによって、下水の嫌氣的な雰囲気(酸化還元電位)がさらに悪化して予想されないような箇所での硫化物の生成の可能性と、水処理等への影響を把握するために、塩化第二鉄を注入した下水の酸化還元電位を測定した。

三価の鉄イオンを有する塩化第二鉄は、注入量を増加させていくと、図—2に示すように酸化還元電位が著しく上昇し、当初の酸化還元電位の値が-50 mV程度であったものが、鉄として10 mg/lの注入で酸化還元電位は+500 mV程度にまで上昇した。その後は注入量を増加させても酸化還元電位の上昇は非常に緩慢であった。

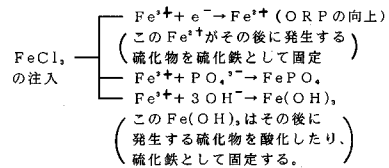
二価の鉄イオンを有する硫酸第一鉄の場合、注入とともに酸化還元電位は低下して、当初の酸化還元電位の値が-50 mV程度であったものが、鉄として10 mg/lの注入で-200 mV程度以下にまで低下した。鉄の注入量を10 mg/lから増加させていくと酸化還元電位はだいに上昇して、注入量が40 mg/lになると-150 mV程

表—4 Fe³⁺とFe²⁺との反応性の相違

薬品の種類	注入前の水質			注入後の水質		
	ORP (±mV)	T-H ₂ S (ppm)	F-H ₂ S (ppm)	ORP (±mV)	T-H ₂ S (ppm)	F-H ₂ S (ppm)
塩化第二鉄 30mg/lを添加	-240	190	52	-145	110	20
塩化第二鉄 80mg/lを添加	-240	190	52	-64	8	4
硫酸第一鉄 30mg/lを添加	-230	200	60	-210	180	11



図—3 硫化物が当初から含まれている場合



図—4 硫化物が当初は含まれていない場合

度まで回復した。

硫化物が2 mg/l程度含まれる下水の場合、注入直後の変化として、表—4に示すように塩化第二鉄の場合は硫酸第一鉄と比較して酸化還元電位の上昇が大きく、全硫化水素(T-H₂S)および過飽和硫化水素(F-H₂S)両方ともに減少している。硫酸第一鉄は過飽和硫化水素のみが減少し、酸化還元電位、全硫化水素の変化は少なかった。

なお、硫化物が当初から下水中に含まれている場合には、塩化第二鉄の注入によって図—3に示す反応が生じる。また、硫化物が当初は下水中に含まれないが、塩化第二鉄の注入によって下水の酸化還元電位が改善されても、その後、硫化物が次第に生成される場合には、図—4に示す反応が生じる。

従って、塩化第二鉄の下水への注入は、下水の嫌氣的な雰囲気(酸化還元電位)を改善する効果のあることが分かった。

(4) 硫化鉄を含む汚泥の特性

塩化第二鉄を下水に注入した場合、三価の鉄イオンは硫化物等を酸化して二価の鉄イオンとなって、この二価の鉄イオンが硫化物と反応してFeSの形態の硫化鉄が生成される。この硫化鉄を含む汚泥の沈殿、堆積が圧送管の内部等で予想されたので、硫化鉄の粒度分布と、硫化鉄を含む汚泥の経時的な観察を行い、硫化鉄を含む汚

表-5 生成した汚泥の粒度分布

FeCl ₃		FeSO ₄	
粒径(mm)	質量百分率(%)	粒径(mm)	質量百分率(%)
0.051	100	0.049	100
0.036	100	0.035	100
0.023	97.4	0.022	100
0.013	84.6	0.013	98.8
0.0093	74.4	0.0090	98.8
0.0066	71.8	0.0064	97.6
0.0033	59.0	0.0033	51.2
0.0014	53.8	0.0014	21.4

泥の再浮遊性を調査した。

a) 硫化鉄の生成とその溶解量

硫化物が塩化第二鉄の注入によって硫化鉄として固定されても、その硫化鉄の大部分が下水中に溶出すれば薬品の注入効果は半減するので、薬品注入によって固定された硫化鉄の下水中への溶出量を求めた。

硫化鉄 (FeS) の溶解度積⁵⁾は、 $[Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3.7 \times 10^{-19} = (6.08 \times 10^{-10})^2$ であり、 Fe^{2+} と S^{2-} は、モル比では 1:1 なので、硫化鉄が水中に溶解したときに水中に存在できる $[Fe^{2+}]$ および $[S^{2-}]$ は、 6.08×10^{-10} モル/l である。

従って、溶存硫化物が 1 mg/l 含まれる水に鉄塩を加えて硫化物イオン (S^{2-}) を全量固定した場合に生じる硫化鉄は 3.1×10^{-5} モル/l (= 2.74 mg/l) であり、水中に溶出するのは $\{6.08 \times 10^{-10} / (3.1 \times 10^{-5})\} \times 100 = 2.0 \times 10^{-3}$ (%) となり、非常にわずかな量である。

b) 硫化鉄の粒度分布と限界摩擦速度

塩化第二鉄の注入によって生成された硫化鉄が沈殿、堆積するかは、流れによって硫化鉄に作用する掃流力と硫化鉄の限界掃流力との比較によって判断出来るので、硫化鉄の粒度分布から限界掃流力 (限界摩擦速度) を推定し、硫化鉄の沈殿、堆積の可能性の調査を行った。

下水に、硫化物イオン 10,000 mg/l と塩化第二鉄もしくは硫酸第一鉄 15,000 mg/l を注入後、急速攪拌 1 分、緩速攪拌 15 分で薬品を混合し、静置 30 分後の沈殿汚泥を対象として行った。硫化鉄を含む汚泥の粒度分布は、ふるい分けによる 74 μm 以上の粒径のものは存在しなかったため、JIS A 1204 の浮ひようによる方法を用いて、硫化鉄を含む汚泥を懸濁した状態で 1 リットルのメスシリンダにとり、比重浮ひようにより 74 μm 以下の粒度分布を測定した。

粒度分布の測定結果は、表-5 に示すように塩化第二鉄の場合には 1~36 μm に分布しており、中央粒径は 1 μm であった。硫酸第一鉄の場合には 1~22 μm に分布しており、中央粒径は 2 μm であった。

塩化第二鉄の注入によって生成した硫化鉄の最大粒径は 0.036 mm であり、その比重は 5 程度と推定されるので、硫化鉄を非粘着性の粒子として取り扱おうと、限界摩擦速度⁶⁾(u_c) は 1.41 cm/秒であった。硫酸第一鉄の場

合の最大粒径は 0.022 mm であり、その比重は同じく 5 程度と推定されるので、限界摩擦速度は 1.10 cm/秒であった。

通常の下水中の土砂の場合には、粒径が 1 mm, 0.5 mm, 0.25 mm の限界摩擦速度は、それぞれ 2.35, 1.73, 1.54 cm/秒である。下水管の計画、設計では、粒径が 1~2 mm の土砂が管内で堆積しないだけの摩擦速度が確保される⁷⁾ので、硫化鉄が管内で堆積することはないと考えられる。

なお、水酸化第二鉄の沈殿物はフロックの形態なので、限界摩擦速度は求めなかった。

c) 硫化鉄を含む汚泥の流動性

硫化鉄を含む汚泥が沈殿、堆積した場合、時間の経過とともに固化して下水の流れを阻害することが考えられたので、硫化鉄を含む汚泥の流動性を調査した。

① 硫化鉄 (FeS) の生成

Na₂S · 9 H₂O (式量 240, 純度 96%) 42.05 g を蒸留水に溶解して 200 ml とし、沈殿物 (FeS) を生成するのに 100 ml を使用した。FeSO₄ · 7 H₂O (式量 278) 23.3 g をとり蒸留水に溶解して 100 ml として使用した。

栓つき三角フラスコ (容量 360 ml) に Na₂S 溶液 100 ml を入れて、これに FeSO₄ 溶液 100 ml を加えて硫化鉄 (FeS) を生成した。このとき 7.37 g の硫化鉄が生成していることになる。この三角フラスコに蒸留水 160 ml を加えた。硫化鉄の沈殿物の入った水溶液の pH は 9.8 であった。

② 水酸化第二鉄 (Fe(OH)₃) の生成

FeCl₃ · 6 H₂O (式量 270.5) 30.33 g を蒸留水に溶解後 100 ml とし、60 ml を使用した。栓つき三角フラスコ (容量 360 ml) に FeCl₃ を 60 ml 入れ、NaOH 溶液を加えて Fe(OH)₃ を生成させ、pH 7 付近になるまで NaOH を注入した。その後、蒸留水を加えて 360 ml とした。このとき 7.20 g の Fe(OH)₃ が生成していることになる。pH は 7.0 であった。

③ 下水中の硫化鉄と水酸化第二鉄の挙動

硫化鉄と水酸化第二鉄をそれぞれ生成させた後、3 週間静置して、硫化鉄と水酸化第二鉄の沈殿物の水流によるまい上がり等の挙動を、ガラス棒で沈殿物を攪拌し再浮遊する状況によって観察した。

硫化鉄の沈殿物は、粘着性は少なく、わずかの水流によって瞬時にまい上がった。水酸化第二鉄は、沈殿物の表面には粘着性が認められた。沈殿物のまい上がりは、硫化鉄の場合と比較して少し強めの水流が必要であった。

各々の栓つき三角フラスコには 135 ml 程度の硫化鉄と水酸化第二鉄の沈殿物が生成していたので、硫化鉄と水酸化第二鉄の沈殿物をそれぞれ 45 ml 採取し、別の栓つき三角フラスコに静かに注入し、その後、下水を加え

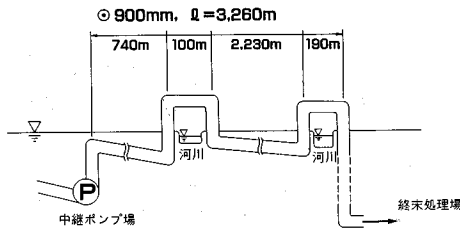


図-5 圧送管の縦断面

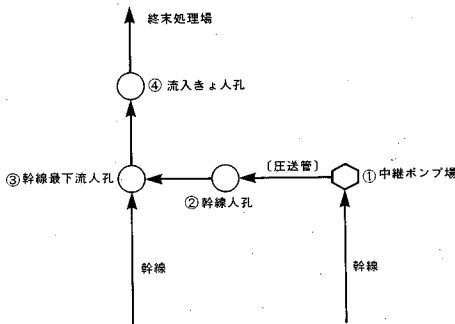


図-6 圧送管の平面図

て 360 ml とした。硫化鉄と水酸化第二鉄の沈殿物を 45 ml 採取した栓つき三角フラスコの上澄水を下水と置換した。3本の栓つき三角フラスコを 10日間静置して、沈殿物の水流によるまい上がり等の挙動を、ガラス棒で沈殿物を攪拌し再浮遊する状況を目視により観察した。その結果、3ケースとも、沈殿物の粘着性は少なく、わずかの水流によって瞬時にまい上がった。

従って、硫化鉄を含む汚泥は、沈殿、堆積しても固化することもなく、通常の下水の流れが存在すれば容易に再浮遊することが分かった。また、経時的にみても、硫化鉄を含む汚泥の再浮遊性に変化は認められなかった。

3. 実際の圧送管での薬品注入試験

塩化第二鉄と硝酸アンモニウムを中継ポンプ場の着水井に注入して、薬品の注入量とその効果等を確認した。

(1) 実施設の概要

a) 現地の圧送管の概要

圧送管の口径は 900 mm、延長は 3,260 m、材質は強化プラスチック管、铸铁管および鋼管の 3種類の管材が使用されている。現地の圧送管の縦断面を図-5に示す。水管橋や伏越しがあり、圧送管の吐出口の構造は滝落しになっている。また圧送管、幹線等の位置関係を図-6に示す。圧送管が合流する幹線の下水量は、250 千 m³/日程度であった。

なお、圧送管の送水量は、1990年2月で約 7 千 m³/日程度であった。

b) 薬品注入の概要

① 対象地点

中継ポンプ場の着水井にポンプの運転開始と同時に薬品を定量で注入し始め、ポンプの稼働中は継続して薬品を注入し、ポンプの運転停止と同時に薬品注入も停止した。

圧送管の吐出口の下流の下水管内の気相中の硫化水素濃度および下水中の全硫化水素濃度、過飽和硫化水素濃度、pH等を測定して、薬品注入の効果等を調査した。

② 注入薬品

塩化第二鉄と硝酸アンモニウム

③ 注入設備

圧送管に下水を送るポンプの運転開始と同時に薬品を定量で注入する設備

c) 関連水質等の測定

気相中の硫化水素濃度および下水中の全硫化水素濃度、過飽和硫化水素濃度、pH等のモニタリング位置は、図-6に示す①中継ポンプ場の着水井、②圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔、③幹線と接合する幹線最下流人孔、④終末処理場の流入きょ人孔、を対象とした。

気相中の硫化水素、下水中の全硫化水素と過飽和硫化水素の測定は、7時から2時間間隔で17時までの1日6回、毎日行った。下水中の全硫化物等の精密試験は、水質の悪化が予想される14時から16時にかけて毎日行った。

(2) 薬品の注入効果

a) 塩化第二鉄

薬品注入の試験は、薬品の注入効果を確認しつつ1日ごとに注入濃度を変化させて6日間継続して行った。初日は塩化第二鉄として 53 mg/l の注入を行った。2日と3日は 80 mg/l、4日と5日は 53 mg/l、最終日は 67 mg/l の注入を行った。

この期間中の中継ポンプ場の運転パターンは、流入下水量が少ないので1時間に1回程度、1回の運転時間は10分間程度であった。また、1日当たり平均で230分間の運転時間であった。

圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度は、薬品を注入する以前には 100 ppm を越えていたが、初日の塩化第二鉄として 53 mg/l の注入濃度の場合には最低でも 20 ppm を示しており、薬品注入を行っても十分な効果は得られなかった。この理由として、薬品注入の初日であり、薬品注入の影響が圧送管全体に行き渡る時間が十分でなかったことと、薬品注入濃度が低かったことが考えられた。

2日と3日は、注入濃度を 53 mg/l から 80 mg/l に増加すると薬品注入の効果が表れて、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度はゼロの値を示した。下水中の過飽和硫化水素濃度も 3~5 ppm とほとんどゼロに近い値を示した。

表一七 塩化第二鉄の注入濃度と下水の水質

分類	項目	単位	薬品注入前				薬品注入後			
			①	②	③	④	①	②	③	④
現地項目	採取時間	時分	15:00	15:30	15:40	15:50	15:20	15:50	16:00	16:20
	水温	℃	18.1	16.2	16.9	16.5	17.1	16.2	16.9	16.5
分析項目	pH	-	7.5	7.4	7.1	7.2	6.9	6.2	7.1	7.1
	DOC	(mg/l)	0.8	0.3	0.7	0.2	0.6	0.3	0.5	0.3
	SO ₄ ²⁻	(mg/l)	91	143	94	68	109	209	110	50
	全硫化物	(mg/l)	0.8	3.9	0.4	0.3	<0.1	0.2	0.1	0.1
	溶解性硫化物	(mg/l)	0.3	1.5	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	溶解性鉄	(mg/l)	0.3	0.2	0.1	0.1	8.1	6.2	1.2	0.1
ORP	(±mV)	-215	-260	-230	-225	150	270	180	110	

(注-1) 塩化第二鉄の注入濃度は80mg/l (FeCl₂)であった。
 (注-2) 薬品注入前と薬品注入後の欄の①~④の数字は、水質等の測定地点を表わしており、図-6と対応している。

表一六 塩化第二鉄の注入濃度と硫化水素発生状況

薬品注入濃度 FeCl ₂ (g/d)	硫化水素発生状況	水質の変化
53	幹線人孔における気相中のH ₂ Sは低下し、ゼロになる時間もある。	①薬品注入後の下水のpHが低下した。 ②薬品注入後の下水の色が茶褐色に変化した。
67	幹線人孔における気相中のH ₂ Sは低下し、ゼロになる時間もある。	①薬品注入後の下水のpHが低下した。 ②薬品注入後の下水の色が茶褐色に変化した。
80	幹線人孔における気相中のH ₂ Sは低下しゼロになり、水中の過飽和H ₂ Sもほとんどゼロとなる。	①終末処理場の初注での汚泥発生量が増加した。 ②放流水の透明度がよくなった。 ③薬品注入後の下水のpHが低下した。

4日と5日の注入濃度を、2日、3日の80 mg/lから初日と同じ53 mg/lに減少させると、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度は0~9 ppmと、ゼロに近い値を示すこともあった。下水中の過飽和硫化水素濃度は3~25 ppmと、2日、3日と比較して増加していた。

最終日の薬品注入濃度は、4日、5日の53 mg/lから67 mg/lに増加させた。薬品注入の効果は、薬品注入濃度が53 mg/lと80 mg/lのときの中間程度が得られた。

なお、下水中に過飽和硫化水素が残存していると、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔、100m下流に位置している終末処理場の流入きよや場内ポンプ場の吐出口等では、下水の乱れ等によって硫化水素が気相中に放散されるため、コンクリートの腐食、劣化さらには悪臭の発生が懸念された。

従って、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度と下水中の過飽和硫化水素濃度がほとんどゼロの値を示した80 mg/lの薬品注入を行ったケースが、薬品の注入濃度としては適当と考えられた。この場合、圧送管の吐出口での下水のpHの低下が懸念されたが、pHの値は6.2であった。

塩化第二鉄の注入濃度とその効果の概要をまとめて表一六に示した。また、薬品注入濃度が80 mg/lのときの下水の精密試験の測定結果を表一七に示した。表一七によると、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔における下水中の溶解性硫化物濃度は検出限界以下(0.1 mg/l)で

あった。調査時の水温は14~18℃であり、ほぼ15℃の水温条件であった。

圧送管では、薬品を注入する直前は2.5~3.9 mg/lの全硫化物、そのうち1.1~1.5 mg/lは溶解性硫化物が生成していた。溶解性硫化物1.1~1.5 mg/lを塩化第二鉄の注入で固定化する場合、二価の鉄イオンの化学量論的な注入量としては1.9~2.5 mg/lが必要である。単純な比較を行うと、注入量を27.5 mg/l(塩化第二鉄として80 mg/l)とすると、化学量論的に必要な注入量の11~15倍に達している。しかし、塩化第二鉄の注入によって硫化物の生成が抑制されており、硫化物の厳密な生成量を求めることは困難である。従って、化学量論的な鉄イオンの注入量との比較を行うことは出来ない。

硫化物が硫化鉄として固定もしくは酸化される反応は、鉄イオンもしくは塩化第二鉄が硫化物と比較して高濃度の場合を除いて、それらが十分に攪拌される理想的な条件のもとであっても、反応が完了するまでにはかなりの時間を要する。従って、圧送管の吐出側に近い管壁や堆積汚泥のスライムから生成された硫化物の一部は、硫化鉄として固定化もしくは酸化されないうちに吐出口から流出することも考えられる。このためには、圧送管全体の酸化還元電位を改善して、圧送管全体から硫化物が生成されないようにする必要がある。

硫化物は、塩化第二鉄を80 mg/l注入することによって制御出来ることが分かったが、この場合に終末処理場の放流水のpHが5.8以下に低下することも、また水処理への影響もなかった。塩化第二鉄の注入による水処理への影響がないことは、室内試験において確認されているが、さらに当終末処理場へは、図一六に示すように圧送管の下水の30数倍もの下水が合流して流入しているため、薬品の希釈効果も考えられた。この希釈効果として、塩化第二鉄の注入濃度が高くなるにつれて圧送管の吐出口での下水が茶褐色に変色したが、放流水の着色はほとんど目立たなかった。

終末処理場の汚泥処理系統においては、塩化第二鉄の注入によって汚泥量がわずかに増加する傾向が見られたが、汚泥処理および汚泥焼却プロセスにおいて何等の異常も認められなかった。なお、終末処理場に流入する下

表—9 硝酸アンモニウムの注入濃度と下水の水質

分類	項目	単位	薬品注入前				薬品注入後			
			①	②	③	④	①	②	③	④
現地	採取時間	時分	14:00	15:10	15:20	15:40	14:50	15:20	15:25	15:50
	水温	℃	15.8	15.2	16.0	16.2	15.8	17.2	17.3	17.0
分析	pH	-	7.1	7.1	7.2	7.2	7.2	7.3	7.4	
	DO	(mg/l)	1.0	0.3	0.5	0.4	0.8	0.4	0.6	
	SO ₄ ²⁻	(mg/l)	79	146	105	72	102	133	142	
	全硫化物	(mg/l)	0.5	2.5	0.4	0.6	<0.1	0.2	0.2	
	溶解性硫化物	(mg/l)	0.2	1.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	
	溶解性鉄	(mg/l)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	
備考	ORP	(±mV)	-246	-262	-235	-216	-190	-172	-185	
							T-N:66.4 NH ₄ -N:46.0 NO ₃ -N:12.5 (mg/l)		T-N:38.6 NH ₄ -N:30.0 NO ₃ -N:0.4 (mg/l)	

(注-1) 硝酸アンモニウムの注入濃度は117mg/l (NH₄NO₃)であった。
 (注-2) 薬品注入前と薬品注入後の欄の①~④の数字は、水質等の測定地点を表わしており、図-6と対応している。

表—8 硝酸アンモニウムの注入濃度と硫化水素発生状況

薬品注入量 NH ₄ NO ₃ (g/d)	硫化水素発生状況	水質の変化
66	幹線人孔における気相中のH ₂ Sは低下し、ゼロになる時間もある。	薬品注入後の下水の色に変化はない。
94	幹線人孔における気相中のH ₂ Sは低下し、ゼロになる時間もある。	薬品注入後の下水の色に変化はない。
117	幹線人孔における気相中のH ₂ Sは殆どゼロで、水中過飽和H ₂ Sもすべてゼロとなる。	①薬品注入後の下水の色に変化はない。 ②終末処理場流入下水および処理水の水質は、注入前と特に変わった点は見られない。

水の全量に対して塩化第二鉄が注入された場合、汚泥処理および汚泥焼却プロセスにおいて生じる変化等についての調査は行わなかった。

b) 硝酸アンモニウム

薬品注入の試験は、薬品の注入効果を確認しつつ1日ごとに注入濃度を変化させて6日間継続して行った。初日、2日、3日は硝酸アンモニウムとして66 mg/lの注入を行った。4日と5日は117 mg/l、最終日は94 mg/lの注入を行った。

この期間中の中継ポンプ場の運転パターンは、流入下水量が少ないので1時間に1回程度、1回の運転時間は10分間程度であった。また、1日当たり平均で260分間の運転時間であった。

圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度は、薬品を注入する以前には100 ppmを越えていた。初日から3日間、硝酸アンモニウム濃度が66 mg/lとなるように注入したが、3日目の圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度は5~46 ppmの値を示した。また、下水中の過飽和硫化水素濃度は3~15 ppmの値を示した。この濃度では薬品注入の十分な効果が得られないことが分かった。

4日と5日は、注入濃度を増加させて117 mg/lにすると、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度は0~5 ppmとほとんどゼロに近い値を示した。また、下水中の過飽和硫化水素濃度はゼロの値を示

した。

最終日の薬品注入濃度は、4日、5日の117 mg/lから94 mg/lに減少させた。薬品注入の効果は、薬品注入濃度が66 mg/lと117 mg/lのときの中間程度が得られた。

従って、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度と下水中の過飽和硫化水素濃度がほとんどゼロの値を示した117 mg/lの薬品注入を行ったケースが、薬品の注入濃度としては適当と考えられた。

硝酸アンモニウムの注入量と、その効果の概要を表-8にまとめて示した。また、薬品注入濃度が117 mg/lにおける下水の精密試験の測定結果を表-9に示した。

表-9によると、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔における下水中の溶解性硫化物濃度は検出限界以下(0.1 mg/l)であった。調査時の水温は14~18°Cであり、ほぼ15°Cの水温条件であった。

硫化物の制御のために多量の硝酸アンモニウムが必要となる理由は、下水それ自身と管壁や堆積汚泥のスライムの表層に酸素源を補給する以外にも、管壁や堆積汚泥のスライム全層に酸素源を補給して硫化物の生成を防止する必要があるからである。

c) 塩化第二鉄と硝酸アンモニウムの薬品費の比較

塩化第二鉄と硝酸アンモニウムの1年間の薬品費は、硝酸アンモニウムは塩化第二鉄の1.5倍と試算された。

なお、硝酸アンモニウムを使用したケースでは、注入濃度を増加させて117 mg/lにすると、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度はほとんどゼロの値を示したが、圧送管に流入する下水中にはじめから含まれている硫化物の制御(消滅)は期待できないために、臭気をわずかに感じる時間帯が認められた。

4. AI搭載型の実規模の薬品注入設備の設置

塩化第二鉄の注入による硫化物制御の実用化を目指して、AI搭載型の実規模の薬品注入設備を設置し、薬品として塩化第二鉄を採用して硫化物制御の試験を1年間継続して行った。

表一10 AI搭載型の薬品注入設備による塩化第二鉄の注入

区 分	平成2年						平成3年 1月
	8月	9月	10月	11月	12月		
薬品注入濃度 FeCl ₂ (mg/ℓ)	86.8	97.0	99.3	68.9	62.1	60.4	
ポンプ場 日揚水量 (t/日)	14,348	13,344	13,913	15,125	13,941	12,874	
揚水データ日運転時間 (h/日)	448	417	435	473	436	396	
区 分	2月	3月	4月	5月	6月	7月	
薬品注入濃度 FeCl ₂ (mg/ℓ)	53.6	57.5	62.7	71.3	79.9	81.1	
ポンプ場 日揚水量 (t/日)	12,898	13,224	13,936	14,297	15,096	15,243	
揚水データ日運転時間 (h/日)	406	413	436	447	472	476	

(注) 薬品注入濃度は1ヶ月間の平均値である。

(1) AI搭載型の実規模の薬品注入設備の設置

圧送管における硫化物の生成量は、主として水温と下水の滞留時間によって増減することから、水温とポンプ井の水位の変動を連続的に記録して、これらの時系列データから圧送管における下水の滞留時間等を事前に予測して、薬品の注入量等を求めることとした。

圧送(中継)ポンプ場の主ポンプが作動した瞬間に薬品の注入量等を計算し薬品注入ポンプ等を制御する実規模のAI搭載型の薬品注入設備を設置した。

なお、圧送管の送水量は、1990年の冬季に約7,000 m³/日であったものが、その後増加して、夏期には約2倍の14,000 m³/日に達していた。

(2) 設置の効果

AI搭載型の薬品注入設備を設置した場合、表一10に示す注入濃度によって、圧送管の吐出口の直下流の幹線人孔の気相中の硫化水素濃度はゼロの値を示し、下水中の過飽和硫化水素濃度もほとんどゼロの値を示した。さらに圧送管の吐出口の下水のpHが5.8以下に低下したり、終末処理場の曝気槽以降での下水のpHが5.8以下に低下することも、水処理への悪影響もなかった。

AI搭載型の実規模の薬品注入設備を設置する以前の現地での試験結果は、2月の時点で塩化第二鉄の注入濃度は80 mg/lと判断されたが、AI搭載型の実規模の薬品注入設備を設置した後は、表一10に示すように平均で53.6 mg/lと大幅に低下しており、AI搭載型の薬品注入設備の設置が経済性の向上に寄与していることが確認された。

AI搭載型の薬品注入設備の場合、AI関連設備は約1千万円程度であった。1年間の薬品注入設備の稼働実績から、薬品費は約2.3千万円となることが分かった。その時の下水量は、年間でほぼ500万 m³であり、下水1 m³当たりでは約4.6円の費用となる。

5. ま と め

圧送管に塩化第二鉄を注入した場合の下水の水質の変化や終末処理場での水処理等への影響、生成した硫化鉄の性状等を室内試験によって明らかにするとともに、現地の圧送管に塩化第二鉄と硝酸アンモニウムを注入して硫化物の制御を行った。

得られた結果を次に要約して示す。

① 下水のpHの低下

塩化第二鉄は強酸であるために、下水への注入量が過大になると、下水のpHの低下は避けられない。塩化第二鉄を鉄として下水に35 mg/l(塩化第二鉄として102 mg/l)注入するとpHは6.3、また80 mg/l(同じく232 mg/l)では3.5にまで低下した。

② 水処理と放流水への影響

活性汚泥を混合した混合液の曝気24時間後の沈殿率とSVIは、塩化第二鉄の注入濃度が100 mg/l以下の場合には添加、無添加に関わらず、33分後の沈殿率は19%、SVIは平均で108であり、塩化第二鉄の注入による水処理等への影響はないと判断された。また、塩化第二鉄の注入濃度が100 mg/l以下の場合には、曝気槽以降の混合液のpHが5.8を下回らないことが室内試験によって確かめられた。

しかし、塩化第二鉄を注入する際には、注入濃度が100 mg/lを越えないような管理が必要である。また、塩化第二鉄の注入濃度によっては放流水が着色するので注意が必要である。

③ 硫化鉄を含む汚泥の挙動

塩化第二鉄には凝集作用があるために、下水への注入によって汚泥の発生と沈殿が促進されることが懸念されたが、生成する硫化鉄を含む汚泥は、沈殿、堆積しても通常の下流の流れが存在すれば容易に再浮遊することが確認された。また経時的にみても、硫化鉄を含む汚泥の再浮遊性に変化は認められなかった。

なお、硫化鉄を含む汚泥の沈殿、堆積防止を図るためには、粒径が1~2 mmの土砂が管内で沈殿、堆積しないだけの掃流力が得られる流速を確保する必要がある。

④ 実際の圧送管での硫化物の制御と終末処理場での水処理等への影響

実際の圧送管へ塩化第二鉄を注入して、硫化物の生成を制御できることが確認された。圧送管の吐出口の下水のpHが5.8を下回ることもなかった。

また、放流水のpHが5.8以下にまで低下したり、水処理への影響も認められなかった。このようなことは室内試験において確認されていることではあったが、当終末処理場へは圧送管の下水の30数倍もの下水が合流して流入しているために、薬品の希釈効果によるものもあると考えられた。

硝酸アンモニウムの注入によって圧送管での硫化物の制御が出来ることが確認された。しかし、経済性の観点からは、塩化第二鉄が硝酸アンモニウムと比較して優れていると判断された。

⑤ 硫化物制御の実用化

AI搭載型の実規模の薬品注入設備を1年間連続運転した結果、塩化第二鉄の注入によって硫化物の制御が出来るとともに、終末処理場における放流水等への影響も

認められず、しかも薬品費は下水1 m³当たり約4.6円であったので、当圧送管における硫化物の制御の実用化の見通しが得られた。

6. あとがき

コンクリートの腐食、劣化や悪臭等の問題が発生している実際の圧送管へ塩化第二鉄を注入して硫化物の制御が出来るとともに、当圧送管での実用化の見通しが得られた。

今後は、圧送管内において塩化第二鉄が硫化物の生成を制御する化学的な機構等をさらに解明して、より経済的かつ実務的な硫化物の制御法を追求する必要がある。

(謝辞) 本報告における試験について多くの協力を頂いた日本下水道事業団 技術開発部技術開発課 片岡春雄氏および(株)建設技術研究所応用理学部三課 石川邦男課長に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 吉本国春：下水管路施設における硫化物の生成機構及び制御法に関する研究，東京工業大学学位論文，pp. 75~91，平成3年度。
- 2) EPA Process Design Manual : Sulfide Control in Sanitary Sewerage Systems, EPA 625/1-74-005, October, 1974.
- 3) EPA Design Manual : Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants, EPA/625/1-85/018, pp.35~68, October, 1985.
- 4) Jameel, P. : The Use of Ferrous Chloride to Control Dissolved Sulfides in Interceptor Sewers, Jour. WPCF, Vol.61, No.2, 1989.
- 5) 無機化学ハンドブック編集委員会：無機化学ハンドブック，技報堂，p.242，1979年。
- 6) 岩垣雄一：限界掃流力に関する基礎的研究，土木学会論文集，第41号，1956年12月。
- 7) 吉本国春：汚水管の最小流速に関する2, 3の考察，下水道協会誌，Vol.22, No.258, 1985年11月。

(1992.2.26 受付)

CONTROL OF SULFIDE FORMATION IN FORCE MAIN

Kuniharu YOSHIMOTO and Hidekazu MUROYA

To cope with the sulfide problems such as corrosion of concrete and malodor in the force main, ferric chloride was added to the well in the relay pump station. Although sludge is formed and settles when ferric chloride is dosed to the sewage, it is re-suspended as long as the sewage flows.

Therefore, it is judged that the fluidity of sludge does not change with the elapse of time. The decrease in pH of the sewage is not so large as to make any effect on the sewage treatment.