

石灰凝集沈殿によるリン除去—第1報—

建設省土木研究所 正会員 柏谷 衛

〇京才俊則

はじめに

水域中のリンは、窒素とともに藻類などの栄養塩として、湖沼の富栄養化、海域での赤潮発生の原因と考えられている。富栄養化する限界のリン濃度はごくわずかで、たとえば、吉本信吾氏は 0.02 mg/l を限界濃度としている。一方、家庭下水中のリン濃度の全国平均値は 4.2 mg/l ²⁾ であり、このうち約半分は合成洗剤中にビルダーとして含まれているリンであると考えられている³⁾。家庭下水を活性汚泥処理すると、おおそ30%のリン除去が期待できる。生下水中のリン濃度を 4.2 mg/l とすると、2次処理水中には約 2.9 mg/l のリンが含まれていることになる。

富栄養化の限界リン濃度を 0.02 mg/l 、2次処理水中のリン濃度を 2.9 mg/l とすると、2次処理水中には富栄養化の限界リン濃度の約150倍ものリンが含まれていることになり、2次処理水が多量に滞留するような水域においては、2次処理水中のリンのために水域が富栄養化し、下水処理場があらたな汚濁発生源になる可能性があると考えられる。このような場合は、2次処理水中のリンを除去するプロセスを付加し、いわゆる3次処理を行わなくてはならない。または、生下水を直接に物理—化学処理してリンを除去しなくてはならない。

現在、実施あるいは研究されているリン除去方法をまとめると次のようである。

- ① 生物学的方法 a. 活性汚泥法など
 b. 凝集剤注入を併用した活性汚泥法
- ② 物理—化学的方法 a. アルミニウム塩、鉄塩、石灰などを凝集剤とする凝集沈殿法
 b. イオン交換法
 c. 逆浸透法

この報文は、このうち石灰凝集沈殿によるリン除去について述べたものである。

下水中(生下水、1次処理水および2次処理水)に石灰を注入すると、石灰は Ca^{++} イオンと OH^- イオンに解離し、 Ca^{++} イオンの一部はオルトリン酸イオン (PO_4^{3-}) と反応して、カルシウムヒドロキシルアパタイト [$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$] に代表される不溶性のリン酸カルシウムをつくり、一部は炭酸イオン (CO_3^{2-}) と反応して炭酸カルシウム (CaCO_3) をつくる。 OH^- イオンは下水のPHを上昇させ、PHが高くなると下水中の Mg^{++} イオンと反応し、水酸化マグネシウム [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] をつくる。これらの反応は石灰注入によるPHの上昇とともに進む。

石灰凝集沈殿によるリン除去の主なメカニズムは次の2作用のらなると考えられる。

- ① 不溶性のリン酸カルシウムの生成と沈殿
- ② リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムなどへのリンの吸着とその沈殿

1 石灰凝集沈殿によるリン除去とPH

図-1.1に最初沈殿池流入水, 最初沈殿池流出水, 最終沈殿池流出水, 脱離液混入下水の石灰凝集沈殿によるPHと全リン(P, モリアデニン酸アンモニウム法及び混合試薬法による)の関係を示す。この結果は5処理場の試料でジャーテスト(急速攪拌5分 150rpm; 緩速攪拌25分・30rpm; 静置沈殿30分)をして得た結果である。同図によると, 石灰注入によるPHの上昇とともに原水中のリンは, リン酸カルシウムの生成及びフロックへの吸着により沈殿し, PHを10.5以上に上昇させると上澄水中のPは低い値に収束している。ここには示していないが, 溶解性リン(P-D, NO.5Cでろ過), オルトリン(P,ortho), 溶解性オルトリン(P-D,ortho)についても, 同様な傾向が認められた。

図-1.2は原水中のPと, $11 \leq \text{PH} < 11.5$ で石灰処理した上澄水中のPとの関係を示したものであるが, 同図によると $11 \leq \text{PH} < 11.5$ においては, 原水中のリン濃度にかかわらず上澄水中のリン濃度はほとんど 0.5 mg/l 以下になっている。したがって, 石灰凝集沈殿によるリン除去の第一義的な影響因子は, 石灰注入により上昇するPH値であると思われる。

図-1.2をPH 10.5~11, 11~11.5, 11.5~の3段階に分け, それぞれのPHの範囲に上澄水中のリン濃度Pが ≤ 0.5 , ≤ 0.3 , ≤ 0.2 , $\leq 0.1 \text{ mg/l}$ に含まれる割合を求めたものが図-1.3である。同図によればPHが10.5以上であっても, PHの上昇とともに上澄水中のリンの除去率はよくなること

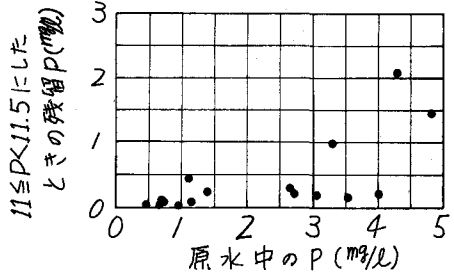
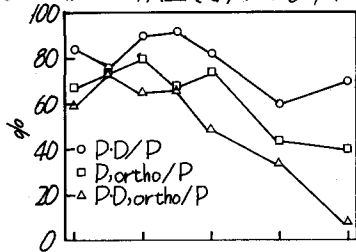


図-1.2 原水中のPと

$11 \leq \text{PH} < 11.5$ にしたときの残留P

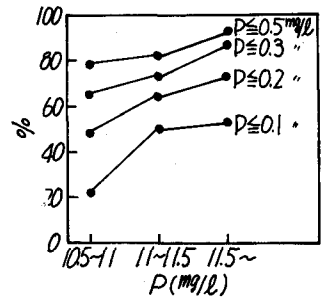


図-1.3 PHとPの関係

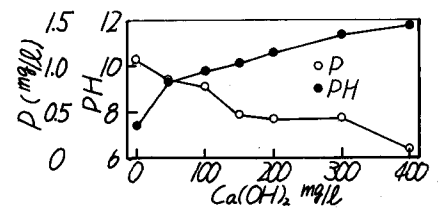


図-1.4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とD-D/P, P,ortho/P, P-D,ortho/P

の関係(T処理場, 2次処理水)

の除去率はよくなることわかり, PH 11~11.5では全体の82%が 0.5 mg/l 以下に, 73%が 0.3 mg/l 以下に, 50%が 0.1 mg/l 以下になっている。

次にPとP-D, P,ortho, P-D,orthoの関係について考察する。図-1.4に結果の1例を示す。同図によると, P-D/Pは60~90%の範囲にあるが, PH(石灰注入量)との相関は余りはっきりとはしないようである。P-Dは, 石灰凝集沈殿後に炭酸カルシウム沈殿池, 急速ろ過塔などを設けることによって, 浮遊性のリン(PマイナスP-D)が除かれるとすれば, 最終的に放流水中に含まれるリンと考えられる。

P_{ortho}/P , $P\cdot D_{ortho}/P$ は高PHであきらかに減少し、特にその傾向は $P\cdot D_{ortho}/P$ の場合、著しい。水生植物は、リンをオルトリンの形で摂取すると考えられるので、富栄養化の観点からすれば、放流水中のリン濃度、形及びポリリンの加水分解性などを明らかにすることが重要となる。

2 PH=11にするのに必要な石灰注入量

1において石灰注入によりPHを10.5以上になると上澄水中のPはほとんど 0.5mg/l 以下になり、さらにPHを上昇させるとさらにPは減少することが認められたので、ここでは、PHを11にするのに必要な石灰量について述べる。

表-2.1に実験の結果を示す。表に示すようにPHを11にするのに必要な石灰注入量にはかなりの変動があるが、これは下水中の緩衝能の差によると考えられる。石灰注入による水酸イオンは、下水中の緩衝物質（重炭酸、リン酸、アンモニアなど）からの水素イオンによって中和されるためPHの上昇は制御される。したがって、石灰注入によりPHを上昇させ、リンを除去するためには、目標PHまでの下水中の緩衝能にうち勝つ石灰注入量が必要である。このための緩衝能の指標としてアルカリ度が普通使われている。図-2.1にPH ≥ 11.0 にするのに必要な石灰注入量とアルカリ度の関係を示す。しかし、同図より、アルカリ度 200mg/l 以下の場合、

グラフの傾きは急で、例えばアルカリ度 $=100\text{mg/l}$ の場合でも、石灰注入量は $100\text{mg/l} \sim 300\text{mg/l}$ とかなり大きな幅があるので、これを設計資料として用いることはできないと考えられる。

表-2.1 PH=11にするのに必要な石灰注入量
 $\text{Ca(OH)}_2, \text{mg/l}$

下水	最初沈殿池流入水	最初沈殿池流出水	最終沈殿池流出水	脱離液混入下水
範囲	135~450	146~401	146~296	172~396
平均	323	255	234	293

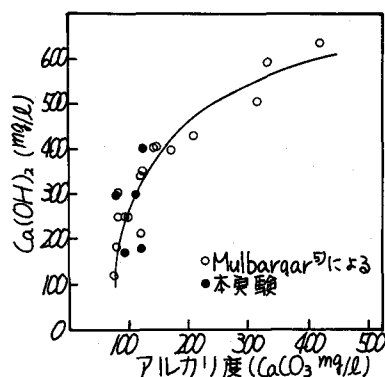


図-2.1 PH ≥ 11.0 にするのに必要な石灰注入量

3 石灰凝集沈殿によるCOD除去

石灰凝集沈殿により、リンだけでなく、SS、有機物、濁度なども除去できる。図-3.1にジャーテストの結果を示す。図中 Ca(OH)_2 注入量 O' とあるのは、 Ca(OH)_2 は加えないで、ジャーテストをおこなったものである。CODとあるのは、上澄水中の全COD、COD-DとあるのはNO.5Cのろ紙でろ過した試料のCODである。なお、ここでいうCODは、アルカリ法の過マンガン酸カリウム法で求めたものである。図によると、 O' においてCODは、最初沈殿池流入水、流出水の場合19~40%の除去率を示し、その後石灰注入量の増加とともに除去率は増加し、 $\text{Ca(OH)}_2 = 600\text{mg/l}$ のとき34~49%であった。(II), (III), (IV) の場合は、 O' ですでに $\text{COD} = \text{COD-D}$ になっていることから、石灰注入量の増加によるCODの除去率の増分は、COD-Dの除去分である。したがって、(II), (III), (IV) の場合、原水中の浮遊性のCODは、単に攪拌、沈殿だけで殆んど除去されていることになる。(I) の場合はCOD-Dは殆んど除去されず、石灰注入量の増加によるCOD除去率の増加は、浮遊性のCODが石灰フロックに凝集されたためである。最終沈殿池流出水の場合も、石灰注入量の増加とともにCOD除去率は増加して

いるが、その増分は殆んどCOD・Dの除去によるものである。

丹保らは2次処理水を1μのメンブレンフィルターでろ過した後、硫酸バンドで凝集沈殿をし、その処理水をゲルろ過により分級を行ない、凝集沈殿で除去された成分の粒径分布を求め、高分子側はほとんど除去されるのに対し、低分子側は相当程度残留することを見出している。このことから、図-3-1におけるCOD・D (NO.5Cの3紙でろ過、NO.5Cのメッシュは約1μ)の除去分も高分子側の除去分がほとんどであることが推察される。彼らはさらに、活性炭吸着についての実験を行ない、同様にゲルろ過で分級をし、低分子部分がよく除去されることを見出している。これより、凝集沈殿と活性炭吸着の組み合わせで、下水中の溶解性有機物のかなりの部分が除去されると推察される。

4 マグネシウムの石灰凝集沈殿処理に及ぼす影響

図-4-1に石灰注入量を0, 50, 100, 150, 200, 300, 500 mg/lにしたときのPHと上澄水中の全マグネシウム(Mg, 原子吸光分光光度計で分析), P, P・Dの関係をジャーテストで求めた結果を示す。同図によると、PH<11においてはMgの減少はほとんどないが、PH>11になると、PHの上昇とともにMgは急激に減少し、PH=12で約1mg/lになっている。PH>11でMgが急激に減少すると同時に、上澄水中のP及びP・Dは急激に減少している。このことから、PH>11にお

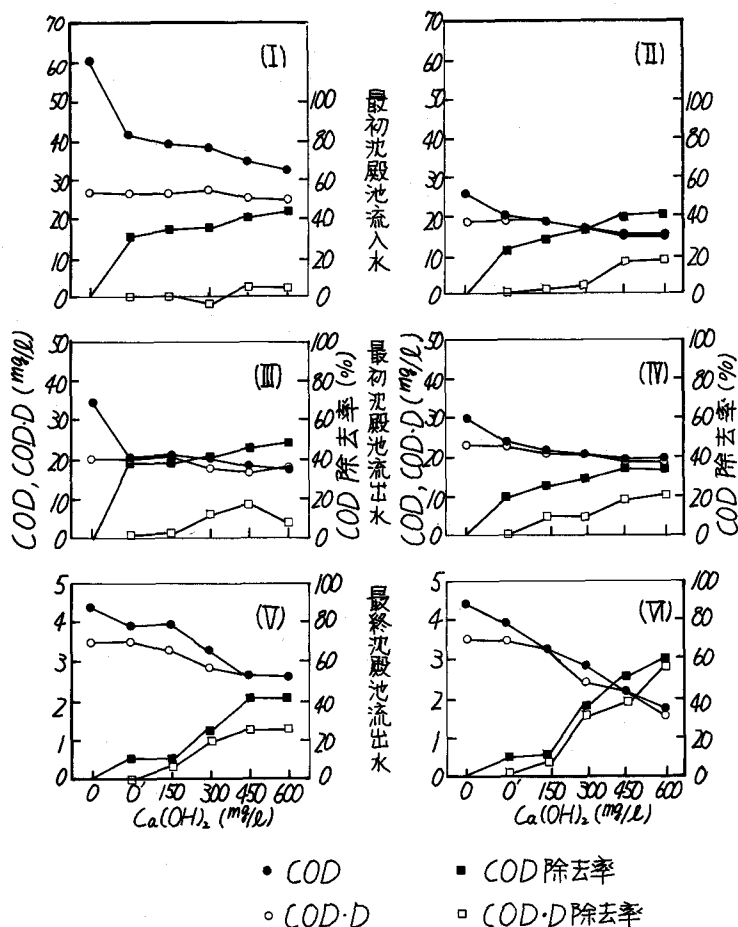


図-3-1 石灰凝集沈殿によるCOD除去 (S処理場)

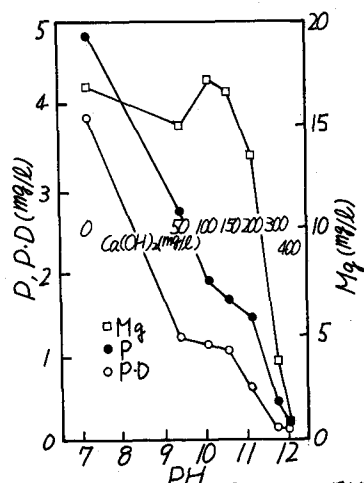


図-4-1 Mgの石灰凝集沈殿に及ぼす影響 (T処理場, 最初沈殿池流出水)

いてMgのリン除去に及ぼす影響として次のようなことが考えられる。
 ①Mgが $Mg(OH)_2$ となり、凝集(助)剤として作用する。
 ②MgイオンはCaイオンと同じ2価の陽イオンであるので、Caと同様にリンとMgの化合物ができる。
 ③PH>11において、Mgの減少とリンの減少がたまたま一致するだけで、相互に相関はない
 以上のことを考慮して次の2つの実験を行なった。

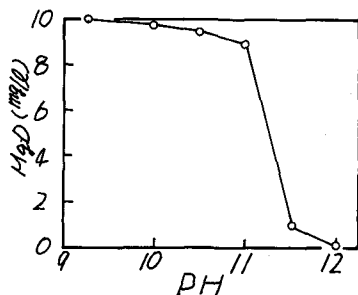


図-4-2 PHとMgDの関係

4-1 PHと $Mg(OH)_2$ の関係

Mg=10mg/Lを20°Cのイオン交換水に入れ、NaOHでPH調整をしジャーテスト(急速攪拌5分, 150 rpm, 低速攪拌10分, 30rpm, 静置沈殿30分)を行ない、溶解性マグネシウム(Mg-D, 12μミリポアでろ過)を分析して、図4-2に示す結果を得た。同図によると、Mg-DはPH>11で急激に減少している。この化学的性質は、先に述べた下水中のMgの挙動ともよく一致している。なお、Mg-Dが急激に減少したPH=11.5, 12.0の試料は自濁したが、30分沈殿後もビーカーの底には全く沈殿物は認められなかった。

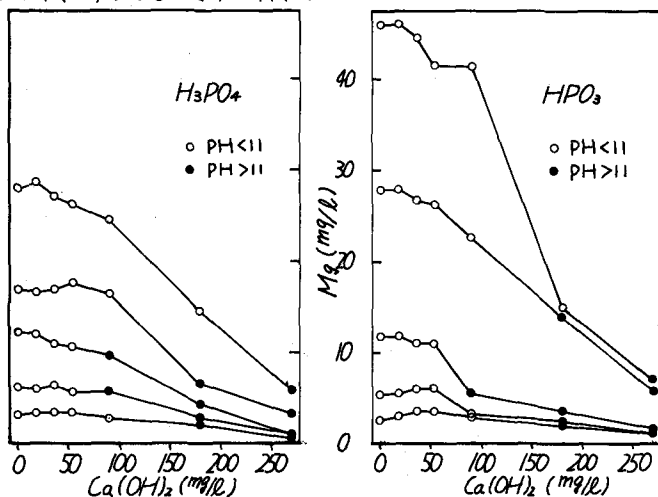


図-4-3 $Ca(OH)_2$ とMgの関係

4-2 マグネシウムの石灰凝集沈殿処理に及ぼす影響

20°Cのイオン交換水に、Mg ($MgCl_2$ で添加)濃度を6段階 $Ca(OH)_2$ 濃度を7段階に変化させオルトリン酸(H_3PO_4), 及びピロリン酸(HPO_3)濃度を一定にし、それぞれのリンについ

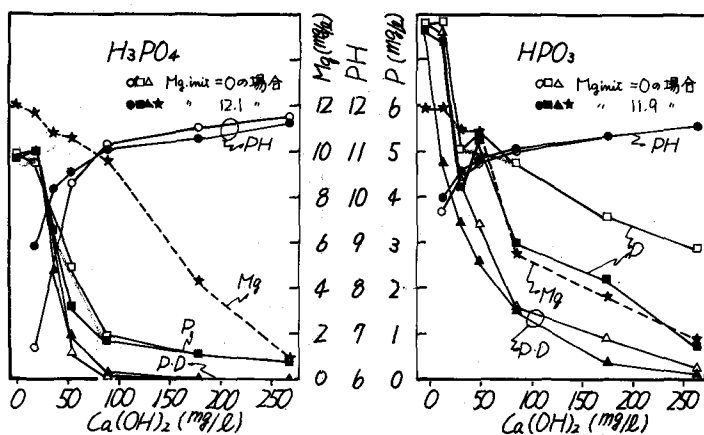


図-4-4 石灰凝集沈殿におけるMgの影響

てジャーテストを行ない、Mgの石灰凝集沈殿に及ぼす影響を実験的に検討した。

図-4-3にMgと $Ca(OH)_2$ との関係を示す。図-4-2の場合と同様にPH=11を境に上澄水中のMg濃度はかなり減少している。

図-4.4に
添加Mg濃度
($Mg_{init.}$)
が0mg/l及
び約12.0mg/l
のときの、
 H_3PO_4 と
 HPO_3 でおこ
なったジャー
テスト結果を
示す。同図に
よると H_3PO_4
の場合は、PH
 ≥ 11 である

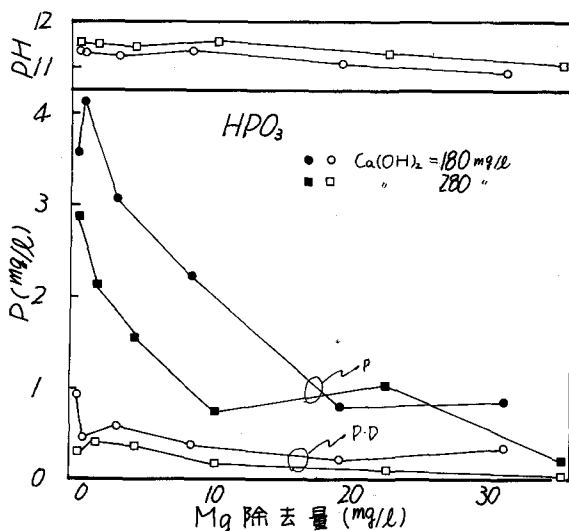
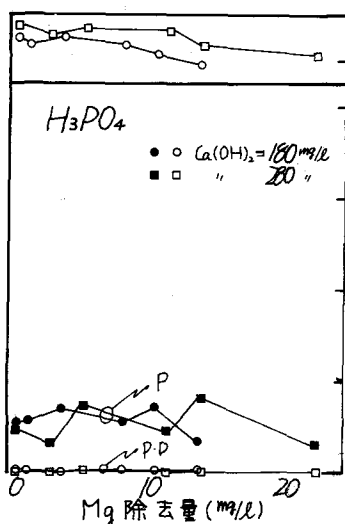


図-4.5 Mg除去量と残留リンとの関係

$Ca(OH)_2=90, 180, 280\text{mg/l}$ においてMgは減少しているにもかかわらず、 $Mg_{init.}=0$ の場合と $Mg_{init.}=121\text{mg/l}$ の場合と、P及びP-Dともほぼ等しくなっており、Mgの影響は認められない。一方 HPO_3 の場合は、 $PH \geq 11$ である $Ca(OH)_2=90, 180, 280\text{mg/l}$ において、Mgの減少とともに、 $Mg_{init.}=11.9\text{mg/l}$ の場合のPは $Mg_{init.}=0$ の場合のそれぞれ64, 62, 26%になっている。またP-Dは $Mg=0$ の場合のそれぞれ94, 42, 63%になっている。

図-4.5に $Ca(OH)_2=180, 280\text{mg/l}$ のときの、Mg除去量(Mgの沈殿除去された量)とPH及びP、P-Dの関係を示す。同図によれば、 H_3PO_4 の場合は、上澄水中のP及びP-DともMg除去量による変化は認められず、Pは0.3~0.8mg/lにばらついており、P-Dはすべて約0.03mg/l以下になっている。一方、 HPO_3 の場合は、Mg除去量の増加とともに上澄水中のP、P-Dは減少の傾向がある。Mg除去量=38.8mg/l [$Mg_{init.}=46.1\text{mg/l}$, $Ca(OH)_2=280\text{mg/l}$]の場合のP、P-DはMg除去量=0mg/l [$Mg_{init.}=0\text{mg/l}$, $Ca(OH)_2=280\text{mg/l}$]の場合のそれぞれ24%, 18%になっている。

図-4.5において HPO_3 の場合、Mg除去量が増加するに従って上澄水中のPは減少することが認められたが、同図によるとこの減少分の絶対値の大部分は、浮遊性P(PマイナスP-D)が占めている。図-4.6に HPO_3 の場合の浮遊性Ca(CaマイナスCaD)と浮遊性Pの関係を示す。同図によると、浮遊性Caと浮遊性Pにはかなりの相関が認められ、浮遊性Caの増加とともに浮遊性Pも増加している。

図-4.7にMg除去量と浮遊性Caの関係を示す。同図によるとMg除去量の増加とともに浮遊性Caは減少している。

図-4.5の上図に、PHを示してあるが、PHは石灰注入量が

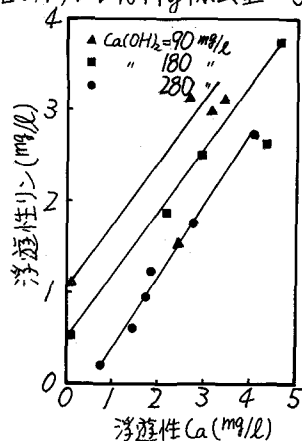


図-4.6 浮遊性Caと浮遊性リンの関係(HPO_3 の場合)

同一でも、 Mg 除去量が増加するに従って低下する傾向がある。この原因を、 Mg が $Mg(OH)_2$ として析出するために OH^- イオンがとられるためと仮定し、 Mg -D除去量から $Mg(OH)_2$ 分の OH^- イオンを計算し、 PH を補正した結果を表-4.1に示す。 $Mg(OH)_2$ の他に $Ca(OH)_2$ も考えられるが $Ca(OH)_2$ の溶解度積 K_{sp} は 5.5×10^{-6} で($Mg(OH)_2$ の K_{sp} は 1.8×10^{-11})、この値から計算すると、 $PH=12$ でもなお約 $2,200 \text{ mg/l}$ の Ca^{++} イオンがあることになる。一方 $Ca(OH)_2=280 \text{ mg/l}$ における Ca 量は 100 mg/l であるから、 $Ca(OH)_2$ の析出は考えにくい。同表より補正の結果、 PH は殆んど一定になるのでこの仮定は正しいと考えられる。

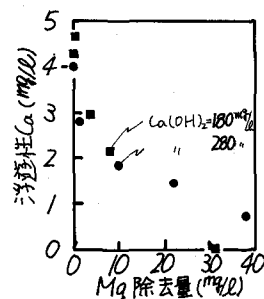


図-4.7 Mg 除去量と浮遊性 Ca
(HPO_3 の場合)

図-4.8に Ca の挙動を示す。図中アパタイト- Ca とは、 H_3PO_4 の場合のリン除去がすべてカルシウムヒドロキシルアパタイト $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$ としてなされたとして、 P 除去量から計算したアパタイト中の Ca の計算値である。同図は、6段階の Mg 添加量の場合の平均値で表わしているが、 Mg 除去量の増加による上澄水の中 Ca 濃度の変化はみられなかつた。

表-4.1 PH の実測値と補正值
 $Ca(OH)_2=280 \text{ mg/l}$, HPO_3

Mg -D除去量(mg/l)	実測値	補正值
0	11.55	11.55
2.70	11.50	11.52
4.71	11.44	11.50
10.3	11.55	11.64
22.3	11.30	11.58
31.1	11.06	11.57

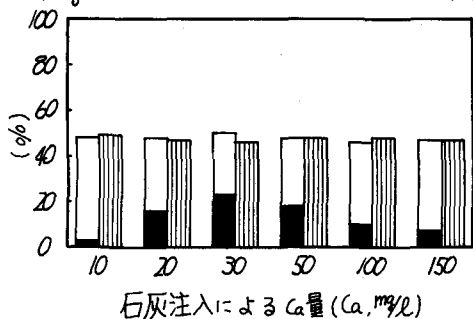


図-4.8
石灰注入による Ca 量
に対する上澄水- Ca 及び
アパタイト- Ca の割合

た。同図によると、 HPO_3 の場合、石灰注入量が変化しても、上澄水の中の Ca の注入 Ca に対する割合に変化はなく、 $46.4 \sim 49.1\%$ の範囲(平均 47.4%)であった。 H_3PO_4 の場合、この割合は $Ca = 30 \text{ mg/l}$ までは減少し、 30 mg/l 以上になると増加している。しかし、この値にアパタイト- Ca を加えると、 HPO_3 の場合と同様に変動の傾向はなくなり、その値は $46.4 \sim 50.1\%$ の範囲(平均 47.8%)で HPO_3 の場合の値にほぼ等しい。

以上 2つの実験の結果からマグネシウムの石灰凝集反応に及ぼす影響として次のようなことが考えられる。

- ① Mg^{++} イオンは $PH 11$ あたりから、 PH の上昇とともに急激に減少する(図-4.3, 図-4.4)。
- ② Mg 除去量の増加とともに、石灰注入量が同一であっても、 PH は低下している(図-4.5)。これは Mg^{++} イオンが $Mg(OH)_2$ となったためであると仮定して、 $Mg(OH)_2$ 分の OH^- イオンを加えて PH を補正すると、 PH はほぼ一定の値になる(表-4.1)。このことから、 Mg^{++} イオンは $Mg(OH)_2$ となって減少したものと考えられる。
- ③ Mg 除去量(つまり $Mg(OH)_2$ の凝集量)は、 H_3PO_4-P 、 H_3PO_4-PD の除去には影響を及ぼさないが、 HPO_3 の場合は影響を及ぼし、石灰注入量が同一であっても Mg 除去量の増加とともに上澄水の中の P 、 $P-D$ は減少している(図-4.4, 図-4.5)。この減少分の大部分は浮遊性 P で、浮遊性 P は浮遊性 Ca と相関があり浮遊性 Ca の増加とともに浮遊性 P も増加している(図-4.6)。又、浮遊性 Ca は Mg 除去量の増加とともに減少している(図-4.7)。よってリンを含んだ浮遊性 Ca を $Mg(OH)_2$ が凝集し、

これらが沈殿するために、 HPO_3 の場合は、石灰注入量が同一であっても Mg 除去量の増加とともに P は減少するものと推察される。

④沈殿後の上澄水中の Ca の注入 Ca に対する比は、 HPO_3 の場合注入 Ca 濃度によらずほぼ一定で、平均47.4%である。一方、 H_3PO_4 の場合は $\text{Ca} = 30\text{mg/l}$ まで、この比は低下し、以後上昇しているが、これにアパタイト- Ca を加えると、注入 Ca によらずほぼ一定になり平均47.8%になっている。この平均値を HPO_3 の平均値と比較すると0.4%少ないだけでほぼ等しいと考えられる。このことから、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-P-D}$ はカルシウムヒドロキシルアパタイト $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ となって除去されること、及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-P-D}$ の除去に影響を及ぼさないことから、このリン酸カルシウムの反応性及び沈降性は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の影響をうけないことが推察される。

5 石灰汚泥の分析結果

石灰凝集沈殿後の沈殿汚泥(石灰汚泥)は、炭酸カルシウム(CaCO_3)を多量に含むため、濃縮脱水後、焼却して生石灰(CaO)として回収される。生石灰は水と反応させると消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)になる。石灰凝集沈殿によるリン除去のための凝集剤としては、生石灰より消石灰の方が優れている³⁾。

石灰汚泥から石灰を再生し、再利用することによって、石灰が有効に利用できること、及び石灰汚泥の処分問題の軽減が考えられるので、石灰の再生は石灰凝集沈殿処理において欠くことのできないプロセスである。このために、石灰再生に関する室内実験を計画、実施しているが、ここでは石灰汚泥の分析結果を述べる。

実験はT処理場及びM処理場の生水及び2次処理水50lで行ない、これに所定の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加え急速攪拌5分、低速攪拌10分、静置沈殿30分おこなった後上澄水をサイフォンで分離し、石灰汚泥全量を採取し、分析試料とした。分析項目及び分析方法は次に示すとおりである。

①石灰汚泥量；110℃乾燥

②強熱減量；示差熱分析及び熱天秤による600℃加熱減量

③ SiO_2 ；JISR 9011 石灰の化学分析方法

④ R_2O_3 ；JISR 5202 ホルトランドセメントの化学分析方法

⑤ CO_2 ；示差熱分析及び熱天秤による方法

⑥ CaO ； HClO_4

⑦ MgO ； I 分解方法

⑧ P ；JISR 9011 石灰の化学分析方法

このうち R_2O_3 は3価の鉄、アルミニウムの酸化物の含量を表わす。 CaO 、 MgO の分析では、汚泥中の Ca 分 Mg 分全量が分析される。 Ca 分は CaCO_3 とカルシウムヒ

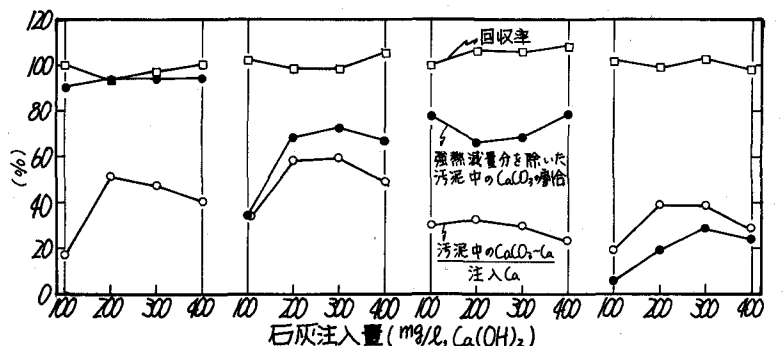


図-5.1 石灰汚泥分析結果

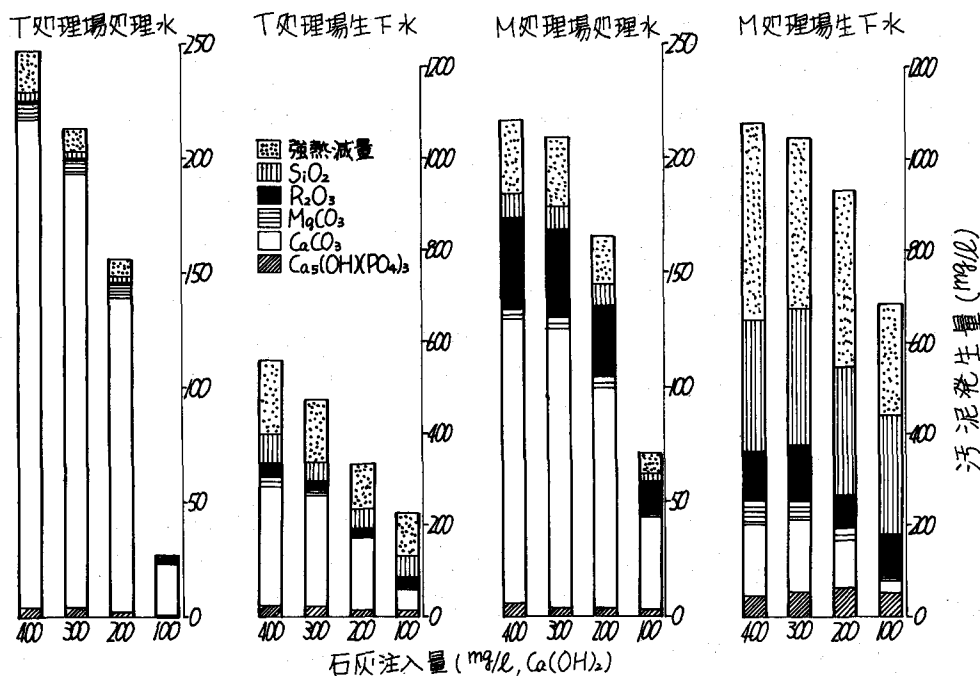


図-5.2 石灰汚泥分析結果

ドロオキシルアパタイト [$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$] からなり、 Mg 分は MgCO_3 からなると考えられるので、別に分析した CO_2 量と P 量のマスバランスから CaCO_3 、 MgCO_3 及び $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ を求め、強熱減量、 SiO_2 、 R_2O_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 及び $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ を石灰汚泥の成分とした。

図-5.1に以上の分析の回収率を示す。ここで回収率とは、各成分の値の合計値の石灰汚泥量に対する割合をいう。同図からわかるように、回収率はほぼ100% (93~109%, 平均100.5%) であったことから、先に述べた分析項目で、石灰汚泥中の成分はほぼカバーしていると考えられる。

図-5.2に各成分の絶対量を示すが、同図によるとM処理場の石灰汚泥中には、T処理場の場合とくらべて、強熱減量、 SiO_2 、 R_2O_3 分が多いことがわかる。これはM処理場の流入水中に、紙再生工場からの粘土分などを多量に含んだ廃水が含まれているためである。

石灰汚泥中の CaCO_3 から石灰を再生する場合、 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 程度に加熱するので、強熱減量分は当然なくなるが、他の Si 、 Fe 、 Al 、 Mg 及びアパタイトなどは不純物質として残ると考えられる。このため、強熱減量分を除いた汚泥中の CaCO_3 の割合を求め、この値を再生石灰中の石灰の純度の指標とした。図-5.1にこの結果を示す。同図より、当然のことと思われるが、生水にくらべて2次処理水の場合の方がこの値は大きい。したがって、石灰再生をする場合は2次処理水の方が有利である。又生水、2次処理水ともT処理場の値がM処理場の値よりも大きい、これは先に述べた紙再生工場の廃水の影響である。

石灰汚泥中の CaCO_3 - Ca の注入 Ca に対する割合を図-5.1に示す。この値は、注入石灰に対する石灰汚泥中の再生可能な石灰の比を表わすが、同図によるとこの値は生水、2次処理水による変化は余りない。T処理場の生水の場合34~59%、2次処理水の場合17~51%、M処理場の生水の場合

合19~39% , 2次処理水の場合23~33%になっている。この値は、さらに上澄水を再炭酸塩化し上澄水中のCa分を CaCO_3 として沈殿させることにより増加する。米国カリフォルニア州のタホ湖における再炭酸塩化を伴った石灰凝集沈殿プロセスには、石灰再生装置が含まれているが、この3年間にわたる運転の結果によると、再生石灰の66%は CaO であり、全使用石灰の72%は再生石灰であったといわれている。

おわりに

石灰によるリンの凝集沈殿はPHバットをコントロールすればよいこと、処理水のPHが高いことから続いてアンモニアストリッピングによるアンモニア除去が可能なこと、汚泥処分の問題が汚泥から石灰を再生し再利用することにより著しく軽減できることなどから、リンの除去方法としては優れた方法であると考えられる。また、通産省の1969年の調査によれば、わが国には CaO 品位56% (CaCO_3 として96.5%)の良質な石灰が、400億トン埋蔵されており、このうち現在の技術で260億トン採掘可能である。さらに、石灰の生産および出荷は全国各地(31都道府県)で行なわれており資源に恵まれないわが国においても石灰については恵まれている。

このようなことから、石灰凝集沈殿によるリン除去の方法は、水域の富栄養化が各地で問題になっている現在、早急に確立すべき技術であると考えられる。土木研究所では46年度より室内実験、文献調査による基礎的なデータ収集を行なっているが、さらに47年度からは横須賀市下町処理場内に横須賀市と共同で建設したパイロットプラントでの連続実験を開始している。今後、機会があればこれらの室内実験の結果、パイロットプラントの結果を発表していきたい。なお、本研究を進めるにあたって、各処理場の方々、小野田セメントの下田正雄氏、及び森昇一氏、池杉直文氏の御協力を得ました。ここに謝意を表します。

<参考文献>

- 1 土木学会：琵琶湖の将来水質に関する調査、琵琶湖X107, NO.206, 昭44年度
- 2 建設省土木研究所下水道研究室：下水処理施設設計の合理化に関する調査報告書(3), 土木研究所資料第762号, 昭46.10
- 3 建設省土木研究所：下水の高度処理と再利用に関する調査報告書(1)-石灰凝集沈殿によるリン及び有機性成分除去の実用化のための調査-, 土木研究所資料第769号, 昭47.6
- 4 EPA: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1971
- 5 M.C. Mulbargar, E.Grossman. III, R.B.Dean, and O.L. Grant: Lime Clarification, Recovery, Reuse, and Sludge Dewatering Characteristics, JWPCF, Vol.41, NO.12, 1969
- 6 丹保憲仁, 亀井翼, 田中透: 下水性有機物の凝集沈殿と活性炭吸着による除去性の研究, 水の高度利用に関する研究報告書, 水高度利用委員会, 昭46.3
- 7 EPA: Process Design Manual for Phosphorus Removal, Water Pollution Control Research Series.