

石灰凝集沈殿によるリン除去(第2報) — パイロットプラントの運転結果 —

建設省土木研究所 正会員 京才俊則
横須賀市下水道部 松本利通

1. はじめに

建設省土木研究所と横須賀市下水道部は、横須賀市下町処理場内に、3次処理パイロットプラントを昭和47年3月に設置し、同年6月から本格的な実験を開始している。本パイロットプラントは、石灰凝集沈殿装置、アンモニアストリッピングタワー、再炭酸塩化槽、炭酸カルシウム沈殿池、中和槽、および急速浮遊池からなっている。フローシートを図-1に示す。これらの装置の概要はすでに発表しているので、装置の概要については、それと参照していただきたい。

本報告は、このパイロットプラントの一年間の運転の結果をまとめたものである。

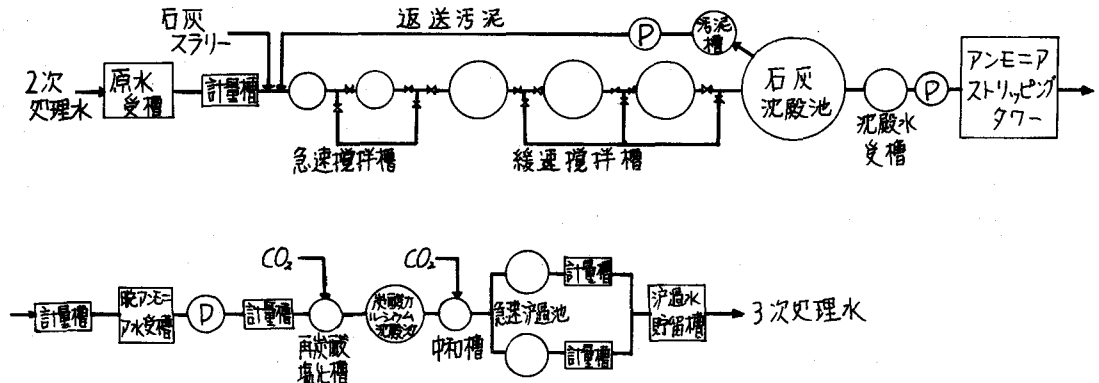


図-1 パイロットプラントのフローシート

表-1 パイロットプラントの運転条件

2. パイロットプラントの運転条件

パイロットプラントの運転条件の概要を表-1に示す。パイロットプラントの運転は1ケース約20日間とし、夏期6ケース(S1~S6, 6/12~11/6, 平均水温21.5°C)、冬期6ケース(W1~W6, 11/14~3/22, 平均水温13.9°C)に分かれた。分析は1ケース約15日間おこなった。分析試料は、全リン、オルトリン、濁度、浮遊物、TOC、重クロム酸COD、総窒素、アンモニア性窒素は1時間ごとに採取し、1日の混合試料を用いた。また緩速攪拌槽のMLSSは9時の試料を用いた。PM、水温、および流量の測定は、9時および15時におこない、流量は所定の流量が保てるよう、バルブ調整をした。

原水	2次処理水
石灰注入量	300 mg-Ca(OH) ₂ /ℓ, 10%のスラリーで注入
汚泥返送比	0~20%
石灰沈殿池	流量 6~9 m ³ /時
	水面積負荷 30~50 m ³ /m ² ・日
	滞留時間 2.3~1.5時間
アンモニアストリッピングタワー	流量 3~8.5 m ³ /時
	水量負荷 60~200 m ³ /m ² ・日
	空気-水比 700~2000
炭酸カルシウム沈殿池	流量 2.5~6 m ³ /時
	水面積負荷 30~80 m ³ /m ² ・日
	滞留時間 1.8~0.62時間
急速浮遊池	流量 2~5.5 m ³ /時
	浮遊速度 120~350 m/日

3. 運転結果の概要

表-2に各プロセスにおける各水質項目の年平均値を示す。

石灰注入(300mg・Ca(OH)₂/ℓ)後のPHは全体に低く、特に脱アンモニウム水のPHは9.90で、アンモニウムストリッピングするに低すぎる。さらにこのPH値はすでに再炭酸塩化の最適PH範囲(9.5~10.0)にある。

石灰凝集沈殿水、脱アンモニウム水の濁度、および浮遊物は原水よりも多い。これは、石灰注入により析出する炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムなどにより、石灰沈殿池流入水の浮遊物濃度が増加しこれらの浮遊物が原水以下の濃度にまで、石灰沈殿池で沈殿しきれずにキャリーオーバーしたためである。緩速攪拌槽のMLSSの年平均値は994mg/ℓ石灰凝集沈殿水のそれは66.5mg/ℓであるから、石灰沈殿池における浮遊物除去率は93.7%になる。脱アンモニウム水の濁度、浮遊物は石灰凝集沈殿水の20.6%、31.6%になっており、アンモニウムストリッピングタワーにおいてかなりの濁度、浮遊物が除去されている。

これは脱アンモニウム水のPHが9.90と炭酸カルシウムの最大生成PH範囲にあるので、タワー内で大気中の炭酸ガスと下水中のカルシウムイオンが反応し、多量の炭酸カルシウムが析出し、これが他の浮遊物とともに受槽内に沈殿したためであると考えられる。なお、タワー内の充填材表面にはほとんどスケールが発生しなかった。急速ろ過水では濁度、浮遊物ともよく除去されており、特に浮遊物は0で、濁度の除去率は94.8%であった。

リンは全リン、オルトリンとも石灰凝集沈殿によってよく除去されており、除去率はそれぞれ71.5%、66.5%であった。脱アンモニウム水になるとさらにリンは除去されているが、これは浮遊性のリンが除去されたためである。炭酸カルシウム沈殿水、急速ろ過水と除去が進んでも、全リン、オルトリンともそれぞれ程除去されていない。

表-2 各プロセスにおける各水質項目の年平均値

水質項目		原水 (2次処理水)	石灰凝集 沈殿水	脱アンモ ニア水	炭酸カルシ ウム沈殿水	急速 ろ過水
PH	平均	6.6	10.28	9.90	8.43	7.95
	範囲	6.50~7.90	9.30~11.20	9.20~10.75	6.00~10.60	6.30~10.50
濁度	平均(度)	5.8	39.8	8.2	3.1	0.3
	範囲(度)	0.75~33.5	2.00~510	1.00~47.0	0.75~20.5	0~2.10
	除去率(%)	—	—	—	46.5	94.8
浮遊物	平均(mg/ℓ)	5.4	66.5	21.0	3.3	0
	範囲(mg/ℓ)	0.4~48.0	8.0~400	3.5~37.1	0~22.0	0
	除去率(%)	—	—	—	38.9	100
全リン	平均(mg/ℓ)	1.21	0.344	0.121	0.144	0.102
	範囲(mg/ℓ)	0.403~3.21	0.024~3.28	0.007~0.508	0~0.705	0~0.475
	除去率(%)	—	71.5	90.0	90.5	91.6
オルトリン	平均(mg/ℓ)	1.05	0.352	0.076	0.075	0.073
	範囲(mg/ℓ)	0.503~2.48	0.026~3.68	0~0.345	0~0.353	0~0.394
	除去率(%)	—	66.5	92.8	92.9	93.0
重クロム酸COD	平均(mg/ℓ)	40.2	39.1	35.1	30.9	22.4
	範囲(mg/ℓ)	4.0~104.0	40~152	32~145	2.4~99.2	3.2~60.8
	除去率(%)	—	2.7	12.7	23.1	44.3
TOC	平均(mg/ℓ)	40.4	37.2	33.8	30.2	30.2
	範囲(mg/ℓ)	32.0~114	3.3~94.8	2.7~90.6	1.4~86.4	6.2~89.2
	除去率(%)	—	7.9	16.3	25.2	25.2
総窒素	平均(mg/ℓ)	7.12	7.08	5.81	—	6.39
	範囲(mg/ℓ)	2.12~11.79	2.95~12.29	1.58~11.63	—	1.54~10.50
	除去率(%)	—	0.6	18.4	—	10.3
アンモニウム性窒素	平均(mg/ℓ)	1.36	1.33	0.91	—	0.48
	範囲(mg/ℓ)	0~7.41	0~6.22	0~4.35	—	0~3.73
	除去率(%)	—	2.2	33.1	—	64.7

* 原水のpHアルカリ度は92mg/ℓ(67~119)

* 緩速攪拌槽におけるPHは10.45(10.04~10.81), MLSSは994mg/ℓ(477~1840)

とから、脱アンモニア水中のリンは殆んど溶解性リンであることが推察される。全プロセスの全リン、オルトリン除去率はそれぞれ91.6%, 93.0%であった。

重クロム酸COD, およびTOCは各単位プロセスでわずかに除去されている。CODは 0.2mg/l 単位, TOCは 0.1mg/l 単位であるので、表に示した値で絶対値の議論はできないが、表の値でいくと、COD:TOCは原水から炭酸カルシウム沈殿水まで、ほぼ1:1である。しかし、急速濾過水になるとCODは除去されているにもかかわらず、TOCは除去されず、COD:TOCは1:1.35になっている。この原因は今後検討していく予定である。急速濾過水の原水に対する除去率はCODで44.3%, TOCで25.2%であった。

アンモニアストリッピングタワーにおけるアンモニア性窒素の除去率は低く、33.1%であった。これは、原水中のアンモニア濃度が低いこと、PHが低いこと、およびファンの能力が設計値よりも小さく、空気-水比が700~2000と小さかったことなどが原因である。急速濾過によってアンモニア性窒素が除去されている。ここには示していないが、急速濾過水の硝酸性窒素が増加していること、および急速濾過流入水ではほぼ飽和していた溶存酸素が、急速濾過水では殆んど0になっていたことから、濾材表面に硝化菌が発生し、この硝化菌によってアンモニアが硝化されたことが原因であると推察される。

4. リン除去についての2, 3の考察

図-2に原水、石灰凝集沈殿水、および急速濾過水の全リンの1年間の分析結果を示す。同図によると、原水の全リンはかなり変動しているが、石灰凝集沈殿水、および急速濾過水の全リンは、原水の全リンの変動には比例していない。特に急速濾過水の全リンは、原水、および石灰凝集沈殿水にくらべて非常に安定しており、ほぼ一定である。

石灰凝集沈殿水の全リンは、S3, S5, S6, およびW1からW6までは比較的安定しているが、S1, S2, S4は、ときどき全リンが高くなっており、不安定である。これは、図-3に示すように、石灰凝集沈殿水の汚濁物と全リンにかなりの相関があることから、石灰沈殿池における汚濁物のキャリーオーバーの原因であると考えられる。S1のキャリーオーバーの原因のひとつとして、沈殿汚泥の引抜き方法がある。S2以降はタイムスイッチを連動させ定期的に引抜いたが(20分ごとと2分間、引抜き量 $7\sim 8\text{m}^3/\text{日}$)、S1は手動で引抜き、必ずしも定常的ではなかった。

石灰沈殿池は、流量を $6\sim 9\text{m}^3/\text{時}$ に、汚泥返送比を $0\sim 20\%$ に変化させて、沈殿池の水面積負荷、および返送汚泥の沈殿効率に及ぼす影響を検討した。W1からW6までの実験は、後述べるように、パイプ内のスケール発生のため、実験期間中流量を一定

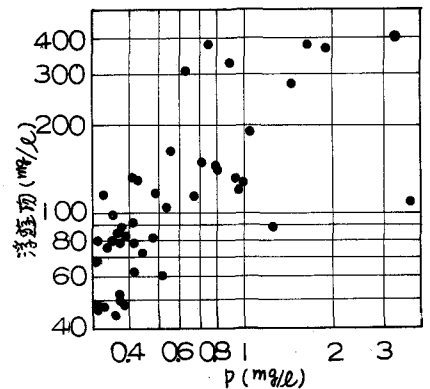


図-3 石灰凝集沈殿水の汚濁物と全リンの関係
($P \geq 0.3\text{mg/l}$ 以上について整理)

表-3 石灰沈殿池における水面積負荷、および汚泥返送比のリン除去に及ぼす影響

実験 ケース	石灰沈殿池 までの流量 ($\text{m}^3/\text{時}$)	汚泥 返送比 (%)	水面積 負荷 ($\text{m}^3/\text{日}$)	緩速攪拌槽のMLSS (mg/l)		石灰凝集沈殿水の全リン (mg/l)			急速濾過水 の全リン平均値 (mg/l)
				平均値	範囲	平均値	標準偏差	範囲	
S3	9	0	50	750	300~1560	0.376	0.146	0.164~0.634	0.050
S5	6	0	33.3	590	140~1440	0.242	0.107	0.039~0.417	0.048
S6	8	20	44.4	1600	1140~2460	0.210	0.090	0.107~0.394	0.049

に保くなくなったこと、およびS1, S2, S4は石灰泥殿池の運転が安定していなかったことから、S3, S5, S6についてそれらの影響を全リンを基にして考察する。

表-3に、S3, S5, S6の石灰泥殿池の運転条件石灰凝集泥殿水の全リンなどを示す。同表より水面積負荷を50 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ から33.3 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ によって、石灰凝集泥殿水の全リンの平均値は0.376 mg/l から0.242 mg/l (64.4%)に、標準偏差は0.146 mg/l から0.107 mg/l (73.3%)に減少している (S3と

S5と比較)。また水面積負荷を50 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ から44.4 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ に、汚泥返送比を0%から20%にすることによって石灰凝集泥殿水の全リンの平均値は0.376 mg/l から0.210 mg/l (55.9%)に、標準偏差は0.146 mg/l から0.090 mg/l (61.6%)に減少している。

以上のことから、石灰泥殿池の水面積負荷を小さくすること、および汚泥の返送を少なくすることによって、単に石灰凝集泥殿水の全リンを低下させるだけでなく、その変動を小さくさせることのできることを認められるが今後さらに実験結果を集積して、石灰泥殿池の最適水面積負荷、および最適汚泥返送比を検討していく予定である。

図-2より、急速汚濁水の全リンは、夏期より冬期の方が高い傾向にあることがわかる。そこで、各ケースの平均水温と急速汚濁水の全リンの平均値、および標準偏差を計算した結果が図-4である。同図によれば、水温が高い程、急速汚濁水の全リンは低いこと、しかもその変動が小さいことがわかる。たとえば、図中のA (平均

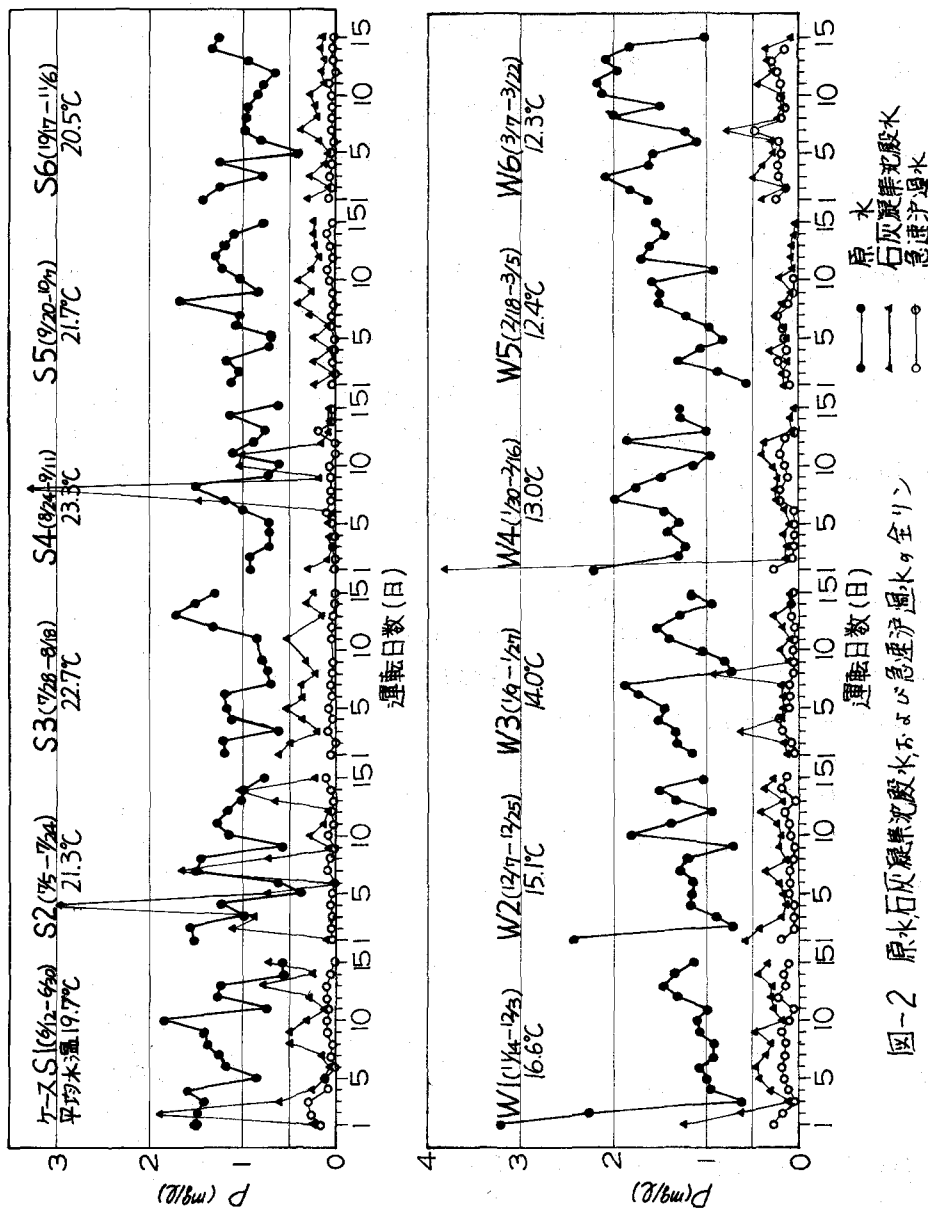


図-2 原水石灰凝集泥殿水および急速汚濁水の全リン

水温13.0℃)とB(平均水温22.7℃)を比較すると、水温が約10℃上昇することによって、全リンは39.1%に、標準偏差は30.9%に減少している。急速汚濁水の汚濁物は0であることから、急速汚濁水中のリンはすべて溶解性であるとみなせるので、リンとカルシウムの化合物 $\{ \text{おもに } \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 \}$ の溶解度は、水温の上昇とともに小さくなると推察される。同様な結果は三次処理技術開発協議会⁴⁾でも得ている。同協議会では、各地の下水処理場において、夏期と冬期に石灰凝集沈殿によるリン除去のジャーテストをおこなない、生水、および二次処理水あわせて18の夏期および冬期の試料の石灰凝集沈殿後の溶解性リン濃度を比較した結果、15試料(83%)は夏期試料の方が低かったと述べている。

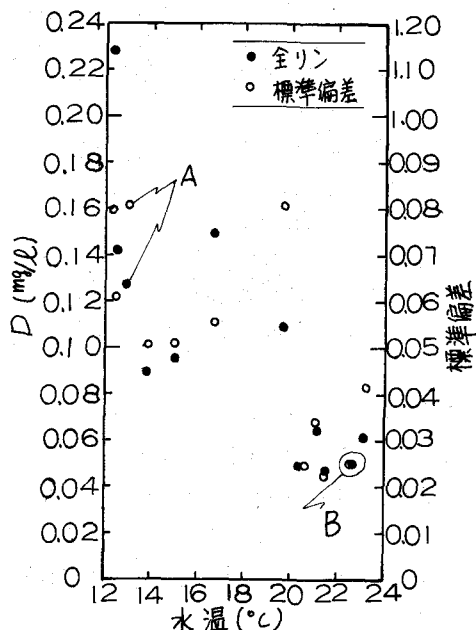


図-4 急速汚濁水の水温と全リン、標準偏差の関係

5. パイロットプラントに発生したスケールについて

石灰注入によって下水中に付加されたカルシウムイオンは、下水中の炭酸成分、および大気中の炭酸ガスと反応し、炭酸カルシウムになる。炭酸カルシウムの溶解度は、PHが高くなるにしたがって小さくなるので、高PHの下水が流れる施設(急速攪拌槽から炭酸カルシウム沈殿池まで)に、炭酸カルシウムが付着し、スケールが発生する可能性がある。

1年間、パイロットプラントを運転した結果、スケールの発生が見られ、特に急速攪拌槽から緩速攪拌槽にかけて、また時期的には夏期より冬期に著しく発生した。写真-1に緩速攪拌槽内のスケールの状態を示す。冬期このスケールのために、槽間をつなぐパイプの断面積が減少し、パイプの粗度が増加し、実験条件に定めた流量が保てなくなった。図-5に冬期の沈殿池までの流量と運転日数の関係を示す。

装置内に発生したスケールは、装置に約1Nの塩酸を1昼夜ためて除去したが、図-5における運転第1日目(スケール除去後の第1日目)であり、その後は運転停止までスケール除去はおこなっていない。同図よりわかるように、流量が低下したのはW3からでありW1、W2では流量の低下はみられない。S1からS6までも流量は低下しなかった。流量の低下はW5において特に激しく、W5の8日目までは設定流量の9 $\text{m}^3/\text{時}$ を維持することができたが、9日目から流量は徐々に減少し、運転開始後16日目には約1 $\text{m}^3/\text{時}$ にまで低下した。

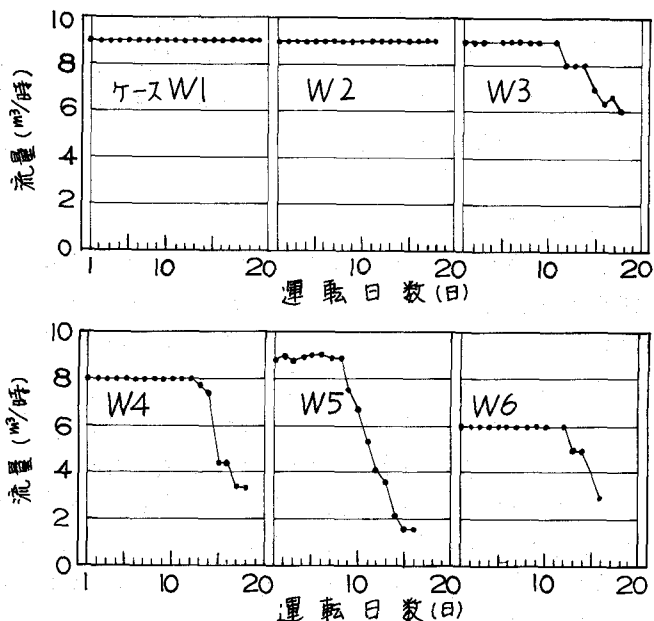


図-5 運転日数と流量の関係
(原水計量槽から石灰沈殿池までの流量)

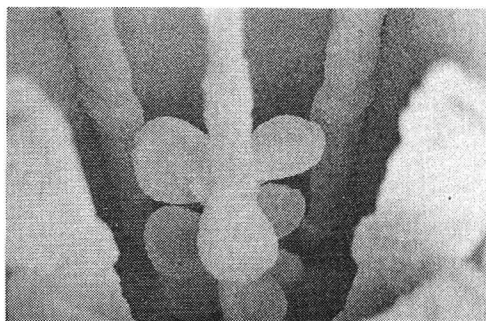
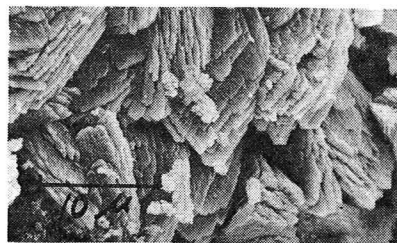


写真-1 急速撹拌槽内のスケール(73.3.26)

表-4にパイロットプラントに発生したスケールの成分を示す。同表は急速撹拌槽からアンモニアストリッピングタワーまでの間で、10試料のスケールを採取、分析して求めたものである。同表よりわかるように、場所的な変化によるスケール成分の大きな変化は認められなかった。

同表におけるCaOのすべては炭酸カルシウムに由来するものであり、炭酸カルシウムはほとんどカルサイトであり、アラゴナイトはごく一部であった。写真-2にスケールの電子顕微鏡写真を示す。表-4によればスケールの49.5%はCaOで、これを炭酸カルシウムに換算すると89.4%になり、スケールの約90%は炭酸カルシウムであったことが確認された。

急速撹拌槽撹拌翼に
付着したスケール(軟め)



急速撹拌槽槽壁に
付着したスケール(硬め)

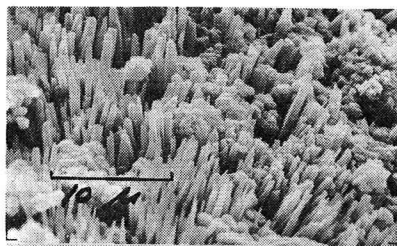


写真-2 スケールの電子顕微鏡写真(73.3.26)

表-4 スケールの成分の割合

	強熱減量 ¹⁾	不純分 ²⁾	CaO	MgO	合計 (%)
範囲	45.8-47.2	0.29-1.87	44.3-51.5	2.2-6.4	99.1-102.7
平均	46.4	0.85	49.5	3.5	100.2

1) 1000±5℃で加熱，付着水，結晶水，およびCO₂を含む

2) SiO₂，およびR₂O₃を含む

$$* 49.5 \times \frac{\text{CaCO}_3}{\text{CaO}} = 89.4$$

6. おわりに

昭和47年度のパイロットプラントの運転には、①石灰凝集沈殿から再炭酸塩化までのPHが低いこと ②石灰沈殿池での沈殿が余りよくないこと、③アンモニアストリッピングのアンモニア除去率が小さいこと ④冬期，炭酸カルシウムのスケール発生のため，石灰沈殿池までの設定流量が保てなかったこと などいくつかの問題点があった。①については石灰注入量を増加すること、②については高分子凝集剤を沈殿助剤として加えること ③についてはPHを上昇させるとともにファンを交換して、空気-水比を3000~4000 にすること ④についてはスケールが付着しても掃除しやすいように急速撹拌槽から石灰沈殿池までの連絡をパイプから開きよにすること、およびスケール付着防止装置を設けること 以上の対策を講じて現在運転中である。さらに本年度は生石灰の消石灰化装置を設置し、生石灰を消石灰化してから注入している。

最後に本実験にあたり、御助言、御協力を下さった小野田セメント(株)の下田正雄氏、岡田能彦氏、および土木研究所の太田久昭氏に感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) 建設省土木研究所，横須賀市下水道“3次処理実験用パイロットプラントの概要” 下木協誌，1972/8，P42-47
- 2) 柏谷，京才，池杉，森“石灰凝集沈殿システムにおける再炭酸塩化について” 第10回下水道研究発表会，73
- 3) 京才，下田，岡田“下水3次処理におけるリン除去ー石灰とリン酸塩の反応について” 石膏と石灰，73.5
- 4) 建設省，三次処理技術開発協会会議“三次処理技術開発協会会議第1次報告書” 昭和48年6月