

金属塩、および石灰によるリンの凝集沈殿除去

建設省土木研究所 正会員 京才俊則

1. はじめに

横須賀市下町下水処理場に昭和47年3月に設置した横須賀パイロットプラントに、昭和48年9月に金属塩凝集沈殿装置を増設し、同年11月から金属塩、および石灰による凝集沈殿と同時に行っている。本報告は、昭和49年3月5日午前9時から翌6日の午前9時（以下冬の調査という）まで、および昭和49年8月20日午前9時から翌21日午前9時（以下夏の調査という）まで24時間のパイロットプラントの調査を行ったが、そのうち、凝集沈殿によるリン除去について述べたものである。

2. 調査の方法

調査当日のパイロットプラントの運転条件の概要を表-1に、また用いた凝集剤を表-2に示す。採水は、各単位プロセス処理水と1時間間隔に行い、1.2μのメンブレンフィルターで濾過し、リンと溶解性リンとフコニコオートアナライザーⅡ型を用いて分析した。同分析装置では硫酸分解ができないので、リンの分解は硫酸でのみ行った。硫酸分解では有機性リンの一部は分解されないで、一般的にはこれを全リンとすることはできないが、2次処理水中に有機性リンはほとんど含まれていないことから、ここでは硫酸分解リンを全リンとみなした。なお、以下簡単のために、硫酸分解リン、溶解性分解リンをP、およびP-Dで示す。

表-1 パイロットプラントの運転条件
(冬期、夏期の調査とも)

	プロセス	条 件
石灰凝集沈殿	石灰凝集沈殿	流量 9 m ³ /時 沈殿池水面積負荷 50 m ³ /m ² ・日 滞留時間 1.5 時間
	↓	
	アンモニアストリッピング	流量 4 m ³ /時 水量負荷 80 m ³ /m ² ・日 空気-水比 6700
	↓	
	再炭酸塩化	流量 3.5 m ³ /時 滞留時間 11 分 炭酸ガス量 52 ^l →45 ^l /分
	↓	
	急速濾過	流量 3 m ³ /時 濾過速度 180 m ³ /日
金属塩凝集沈殿	金属塩凝集沈殿	流量 9 m ³ /時 沈殿池水面積負荷 50 m ³ /m ² ・日 滞留時間 1.5 時間
	↓	
	急速濾過	流量 3 m ³ /時 濾過速度 180 m ³ /日

※ 原水は2次処理水

3. 調査の結果と考察

冬期、および夏期の調査から得られたパイロットプラント原水の水質を表-3に示す。

図-1に夏期の調査における原水、石灰沈殿池越流水、およびバンド沈殿池越流水のPとP-Dと採水時刻との関係を示す。

表-2 調査に用いた凝集剤（定量添加）

	冬期の調査	夏期の調査
金属塩	FeCl ₃ でFeとして8.1 mg/l P=1.5 mg/lに対し3倍EIL	Al ₂ (SO ₄) ₃ でAlとして2.6 mg/l P=1.5 mg/lに対し2倍EIL
石灰	CaOをスレーキングした後、Ca(OH) ₂ として300 mg/l	

3-1. 金属塩によるリンの凝集沈殿除去

図-2 によるとバンド泥殿地越

表-3 調査時のパイロットプラント原水の水質

流水のP-Dの時間変化は原水のP
あるいはP-Dの時間変化によく対
応している。またここには示して
いないが、塩化第2鉄を添加した
冬期の場合も同様な傾向が得られ

調査	水温(°C)		Tアルカリ度(mg/l)		pH		P(mg/l)		P-D(mg/l)	
	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲
冬期	12.5	12.2~12.7	132	118~143	7.40	7.30~7.50	1.473	0.798~2.658	1.205	0.771~1.976
夏期	23.6	23.3~23.9	113	104~124	7.24	7.21~7.30	1.415	0.894~2.081	1.372	0.842~1.935

ている。これは、アルミニウム塩、鉄塩などの
金属塩によるリンの凝集沈殿除去による残
留リン濃度、およびリン除去率は原水中のリン
濃度、および添加金属塩と原水中のリン濃
度とのモル比によって最も大きく左右される
が、本調査では、表-2で示したように原水
中のリン濃度の変動に拘らず、金属塩添加量
を一定にしたため、原水中のリン濃度が変動
するに従って、 $Fe(or Al)/P$ のモル比が変化し
たためと解される。

金属塩泥殿地越流水のP-Dと原水のP、あ
るいはP-Dとの対応を求めるには、原水が泥
殿池を越流するまでの滞留時間を考慮しなく
てはならない。そこで金属塩を添加するNO.1
急速攪拌槽にウラン10gを添加し、24時間
調査時と同一の水量負荷でトレーサー実験を
行い、泥殿池越流水のウラン濃度と時間の
関係を求め図-2を得た。図-2よりNO.1急
速攪拌槽にウラン添加後、0.5~1.5時間の泥
殿池越流水中のウラン量を1とすると、1.5
~2.5時間、および2.5~3.5時間のウラン
量はそれぞれ0.711、0.076となった。し
て、 $P_{E,t}$ に於ける原水、および泥殿池越流水の
リン濃度をそれぞれ $P_{E,t}$ 、 $[P_{E,t}]$ とすると
 $[P_{E,t}]$ に対応する原水のリン濃度 $[P_{E,t}]$ は

$$[P_{E,t}] = \frac{1 \cdot [P_{E,t-1}] + 0.711 \cdot [P_{E,t-2}] + 0.076 \cdot [P_{E,t-3}]}{1 + 0.711 + 0.076}$$

(1)

(1)式にしたがって求めた原水のP、および

P-Dとバンド泥殿水、および鉄塩泥殿水のP-Dとの関係を図-3に示す。同図によると冬期の調査の結果は下に凸
の曲線に、夏期の結果は直線に回帰するようである。そこで下に凸の曲線として $\log P-D_E = a \cdot P_E(or P-D_E) + b$,
直線として $P-D_E = a \cdot P_E(or P-D_E) + b$ を仮定してそれぞれ回帰式を冬期、夏期、および原水としてP、あ
るいはP-Dを用いた場合について求め表-4を求めた。同表から、やはり冬期の結果は $\log P-D_E = a \cdot P_E(P-D_E) + b$,
夏期の結果は $P-D_E = a \cdot P_E(or P-D_E) + b$ への回帰の方が相関が高い。これは、金属塩によるリンの凝集沈殿除去

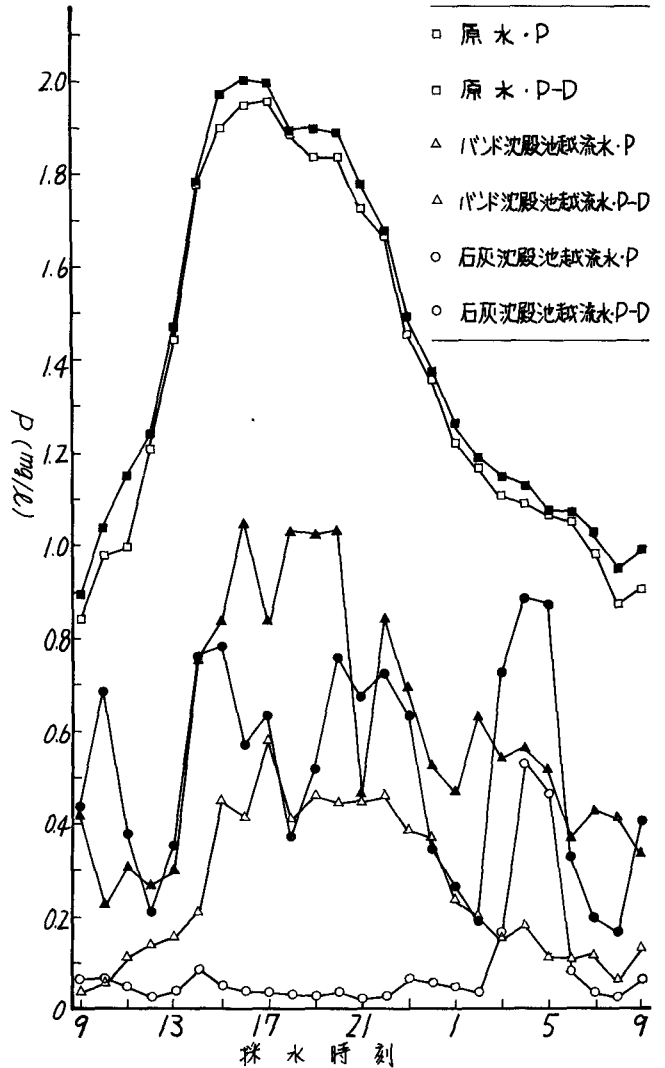


図-1 原水、石灰泥殿池越流水、バンド泥殿池越流水の
PとP-Dの時間的变化 (夏期の調査結果)

は $Fe(or Al)/P$ のモル比が2~3程度までは、リン除去率とモル比の関係はほぼ直線的であるが、2~3以上になるとリン除去率 (Y軸) とモル比の関係は上に凸の曲線になる傾向のあることと同一である。すなわち、モル比は冬期、および夏期の調査でそれぞれ2.5~5, 1.5~3にあった。また原水として P_E を用いた場合と $P-D_E$ を用いた場合とを比較すると、冬期の方は $P-D_E$ を用いた方が相関がよく、夏期の場合はほとんど変わらない。図-3においてw印をつけた P_E の冬期のプロット ($P-D_E/P_E = 0.768, 0.820$) で平均の0.931からだいぶずれている。

が回帰曲線からはずれているが $P-D$ の方は P の場合に較べて回帰曲線に近づいている。これに反し夏期の結果では $P-D_E/P_E$ の範囲は平均は0.899~0.990, 0.973で大きな変化はない。このことから、原水中のリンを連続的に分析し、金属塩注入量を制御する場合は、 P_E ではなく $P-D_E$ で制御した方がよいと推察される。この

ことは、現時点で最も実用化しうるリンの自動分析装置が比色法であり自動制御化した際の分析装置の目づまりや汚れ等をより防止できる点からもいえる。

以上の結果から以降の議論には冬期、夏期の調査共、原水中のリン濃度と鉄塩沈殿水、バンド沈殿水のリン濃度の関係式は次式を用いる。

$$\text{冬期 } \log(P-D_E) = 1.046(P-D_E) - 2.65 \quad (2)$$

$$\text{夏期 } (P-D_E) = 0.414(P-D_E) - 0.312 \quad (3)$$

(2), (3)式と表-2に示した凝集剤の添加量とを考慮して溶解性リン除去率(R%)と $Fe(or Al)/P$ のモル比(M)の関係式を求めると次式のようになる。

$$\text{冬期 } R = (1 - 0.00498 \times 59.800^{1/4} \times M) \times 100 \quad (4)$$

$$\text{夏期 } R = 10.38M + 58.6 \quad (5)$$

(4), (5)式を調査結果にあてはめると、図-4のようになる。同図によると、水温、調査日の違いはあるが、同一モル比では塩化第2鉄の方がバンドよりも除去率が小さくなっている。

次に $P-D_E$ を連続的に分析し、 $Fe(or Al)/P-D_E$ のモル比が常に一定になるよう自動制御(以下モル比制御という)する場合と、本調査のように金属塩の添加量を一定に(以下凝集剤定量添加という)する場合とを本調査の結果を基に検討する。

2. 凝集剤定量添加

この場合の $P-D_E$ と $P-D_E$ は冬期、夏期の調査についてそれぞれ(2), (3)式で示される。

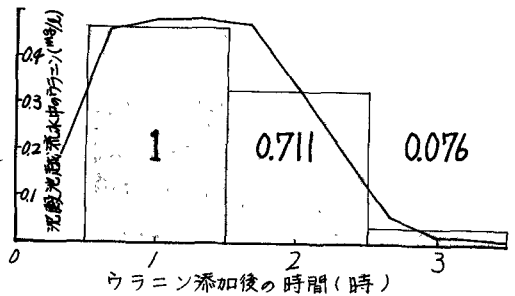


図-2 金属塩沈殿池のトレーサー実験結果

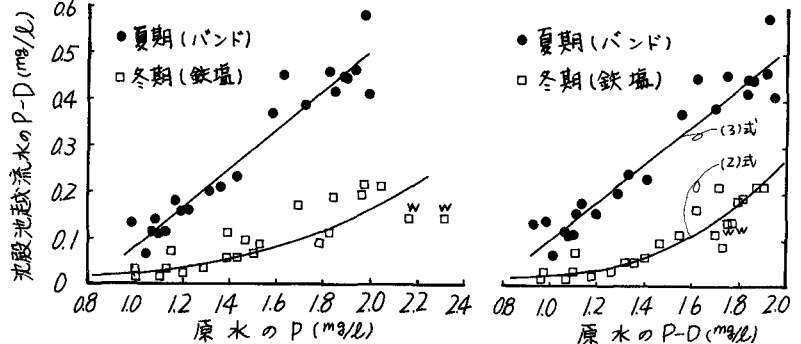


図-3 原水の P , $P-D$ と沈殿池越流水の $P-D$ の関係

表-4 回帰式の計算結果

	相関係数	a	b
冬期 P_E	0.849	0.142	-0.125
冬期 $P-D_E$	0.908	0.190	-0.179
の調査 $\log P_E$	0.869	0.795	-2.371
の調査 $\log P-D_E$	0.914	1.046	-2.650
夏期 P_E	0.961	0.421	-0.338
夏期 $P-D_E$	0.958	0.414	-0.312
の調査 $\log P_E$	0.946	0.722	-1.690
の調査 $\log P-D_E$	0.943	0.710	-1.644

$$\text{リ } P-D_E = a \cdot P_E (or P-D_E) + b \text{ を仮定}$$

$$\text{2) } \log(P-D_E) = a \cdot P_E (or P-D_E) + b \text{ を仮定}$$

(b) モル比制御

凝集剤定量添加する場合とモル比制御する場合の金属塩使用量を等しくするよう、冬期、および夏期の $\text{Fe(orAl)}/\text{P}$ のモル比を求めると、冬期、夏期それぞれ3.10、および2.09になる。この値を(4)、(5)式に代入すると冬期、夏期の除去率はそれぞれ94.9%、80.3%になる。すなわち、凝集剤定量添加する場合と等しい金属塩の使用量でモル比制御を行うと、冬期、夏期それぞれP-DEの5.1%、19.7%がP-DEとなる。

(a)、(b)にしたがって凝集剤定量添加、モル比制御した際のP-DEの結果を表-5、図-5に示す。表-5によれば、夏期の調査では凝集剤定量添加でもモル比制御でもP-DEの平均値は0.283mg/Lで等しい。これはモル比と除去率の関係を直線に仮定したためである。しかし、P-DEの最大値と最小値の比はモル比制御することによって約6.5倍から約2.1倍に減少し、P-DEの変動が小さくなることがわかる。一方、冬期の調査ではP-DEの平均値、およびP-DEの最大値と最小値の比はそれぞれ0.094mg/Lから0.074mg/Lへ、および約10倍から2.0倍に減少している。これはモル比と除去率の関係を上に凸の曲線(以下単に曲線という)に仮定したためである。また凝集剤定量添加したときのP-DEの平均値に等しくなるようモル比制御を行うと、約7%の凝集剤を節約することができる。

以上の結果からP-DEが時間変動するのに対し凝集剤定量添加する場合とモル比制御する場合とを比較すると次のようなことがいえる。

(a) モル比制御することによってP-DEの変動を小さくすることができる。しかし、栄養塩としてリンを考えた場合、瞬時的な下水対流水中のリン濃度より、1日、1週間、あるいは1月当り等の負荷量が問題になると考えられるので、P-DEの変動を小さくすることには余り意味がないものと思われる。

(b) 凝集剤定量添加にせよモル比制御にせよ、

表-5 凝集剤定量添加とモル比制御の比較

	冬期の調査		夏期の調査	
	範囲	平均	範囲	平均
P-DE	0.955~1.907	1.453	0.926~1.950	1.436
凝集剤更替	0.017~0.213	0.047	0.066~0.579	0.283
P-DE 凝集剤更替計算	0.022~0.221	0.044	0.076~0.446	0.283
モル比制御	0.049~0.047	0.074	0.182~0.384	0.283

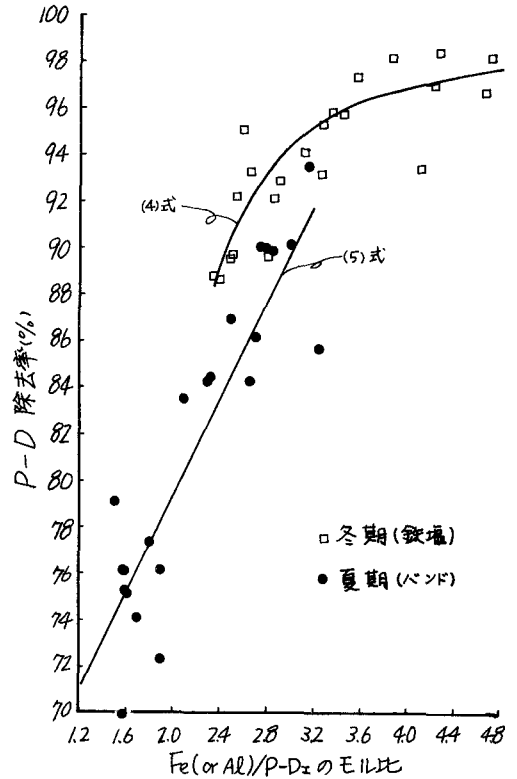


図-4 $\text{Fe(orAl)}/\text{P-DE}$ のモル比とP-D除去率

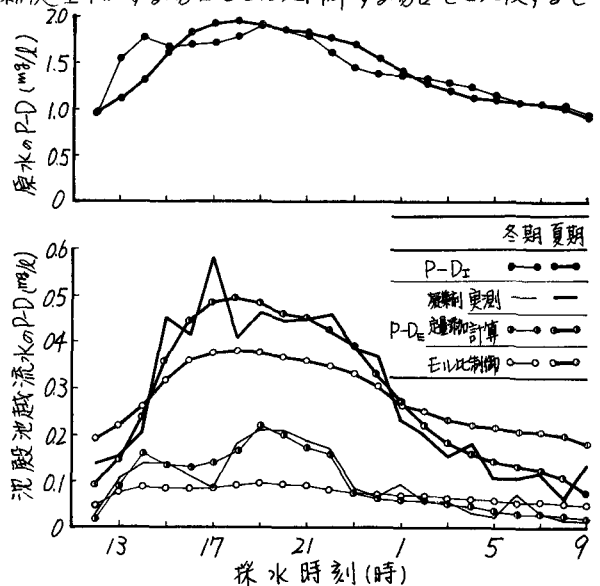


図-5 凝集剤定量添加とモル比制御の比較

モル比とリン除去率の関係が直線で回帰される場合は下水放流水の負荷量は同一であるが、モル比とリン除去率の関係が曲線で回帰される場合は、モル比制御することによって下水放流水の負荷量を減少させることが出来る。一般にモル比とリン除去率の関係はあるモル比（Fe(or Al)/Pのモル比で2～3程度）、あるいはリン除去率（80～90%程度）まではほぼ直線で近似できるが、それ以上のモル比、あるいはリン除去率になると曲線で近似できるようである。したがって、リンの放流水基準がきびしく、リン除去率を大きく（80～90%以上）とらなくてはならない処理場では原水中のリン濃度、および下水量に応じてモル比制御を行うことが有効であるが、除去率が多少低くてもよい（80～90%以下）処理場では、下水量に応じて凝集剤の比例添加だけでもよいと考えられる。

3-2. 石灰による凝集沈殿除去

図-6に冬期、および夏期の調査から求めた石灰沈殿池越流水、アンモニアストリッピング塔流出水、再炭酸塩化槽流出水、および急速汚濁池流出水のpHとP-Dの平均値と範囲を示す。図-1からわかるように石灰沈殿池越流水のP-Dが2.3.4時と急激に高くなっているが、これは石灰添加量がポンプのつまりで減少し、pHが低下したためである。このため、図-6の計算は、夏期の調査では20日午前9時から21日午前1時までのデータで同様の理由で、冬期の調査についても5日午前10時から6日午前5時までのデータで行っている。図-6によると、石灰沈殿池越流水、アンモニアストリッピング、再炭酸塩化急速汚濁と下水が流下し、pHが低下するに連れて、P-Dは増加している。冬期の調査では、石灰沈殿池越流水のpH、P-Dの平均は10.49、0.047mg/L、および急速汚濁池流出水のpH、P-Dの平均は7.26、0.260mg/Lで急速汚濁池流出水のP-Dは石灰沈殿池越流水のP-Dに較べて0.243mg/L増加し、実に15.3倍にもなっている。同時に夏期の調査では8.0倍になっている。これは、石灰沈殿池で沈殿しきれずにキャリオーバーしたヒドロキシアパタイトを主体とするリン酸カルシウムのフロックがpHの低下とともに再溶解したためであると解される。

この現象を確認するために次のような実験を行った。蒸留水にKH₂PO₄をP-Dが5mg/Lになるよう添加し、このオルトリン酸溶液を1Lフビーカーにヒリ、石灰を200mg、Ca(OH)₂を加え10分間急速攪拌する。急速攪拌後直ちに塩酸でpHを下げる。pH調整後、再び急速攪拌をすると同時に試料を採取し0分の試料とする。フビーカーに残った試料で1分急速攪拌を続行し、pH調整後90分、180分に試料を採取する。これら0, 90, 180分の試料でpHとP-Dを分析し、図-7に示す結果を得た。同図によればpHの低下とともにリンは再溶解してくること、および溶解量はpH調整後の時間に拘らず、pHが決まればほぼ瞬時に決定されることわかる。

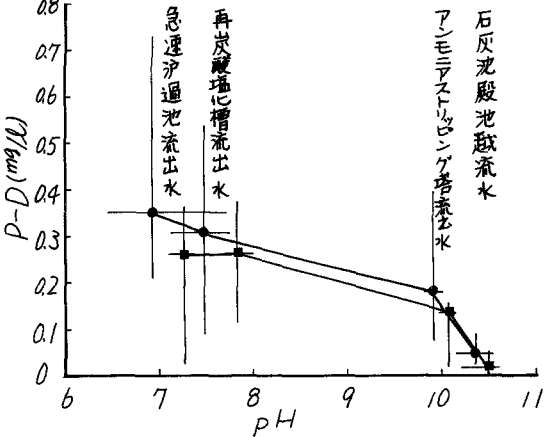


図-6 各単位プロセスのpHとP-D

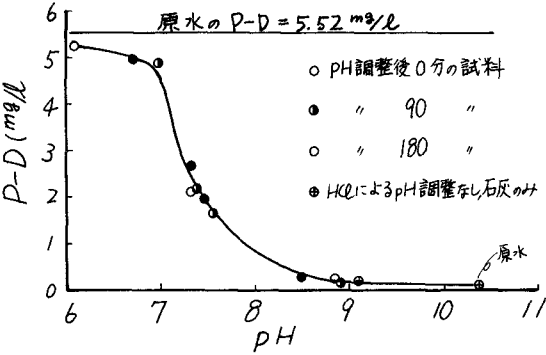


図-7 pHの低下とリンの再溶出

表-6 各単位プロセス処理水のpH, P, P-D (夏期の調査)

プロセス	pH	P (mg/L)	P-D (mg/L)	P-D/P
原 水	7.24	1.554	1.511	0.972
石灰沈殿池越流水	10.35	0.514	0.044	0.081
アンモニアストリッピング塔流出水	9.89	0.408	0.181	0.444
再炭酸塩化槽流出水	7.47	0.337	0.304	0.902
急速汚濁池流出水	6.92	0.352	0.350	0.994

pH 7.08では $P-D=5.23\text{mg/l}$ で原水の $P-D=5.52\text{mg/l}$ の約0.5%,あるいは 0.29mg/l しか不溶化していない。

表-6に夏期の調査から得た各プロセス処理水のpH, P, P-Dを示す。同表によると石灰泥殿池越流水の $P-D/P$ は0.08であるが、急速汚過池でこの値は0.994にもなり、ほとんどのリンは溶解している。夏期の調査結果で石灰とバンドを用いた泥殿池越流水の $P-D$ を比較するとそれぞれ 0.044mg/l , 0.310mg/l と石灰の方が圧倒的に優れているが、反対に急速汚過池流出水では石灰の場合 0.350mg/l に対し、バンドの場合石灰の約70%の 0.243mg/l になっている。

以上述べてきたように、石灰凝集泥殿ー(アンモニアストリッピング)ー再炭酸塩化ー急速汚過の石灰処理プロセスでは、石灰泥殿池を越流した下水中のリンは、溶解性、非溶解性を問わず、ほとんどすべて急速汚過水中には溶解性リンとして含まれることになる。但し、2段再炭酸塩化を行う場合には、炭酸カルシウム泥殿池で多少の非溶解性リンが泥殿除去されると考えられる。この非溶解性リンのpHの低下に伴う溶解による溶解性リンの増加を防ぐためには、泥殿池をキャリオーバーするリン酸カルシウムのフロックを減少させることが必要であるので、対策として次のようなことが考えられる。

(a) 石灰泥殿池越流水を直ちに汚過して、キャリオーバーしたフロックを除去する。この問題点としては、汚材上でのスケーリングの発生、および再炭酸塩化後に再び汚過する必要のある点という2点が考えられる。スケーリングの問題についてはその発生状況を確認した上で、汚過方法、汚材、洗浄方法等と今後検討していく予定である。再び汚過があるかどうかという問題については、直接汚過後に発生する浮遊物は炭酸カルシウムのみであると考えられるが、再炭酸塩化により発生する炭酸カルシウム量と炭酸カルシウムの溶解度の関係から、炭酸カルシウムはすべて溶解するものと推定されるので、余り大きな問題とはならないと考えられる。

(b) 泥殿池の浮遊物除去率を改善する。泥殿池の改良とポリマー等の助剤の使用が考えられるが、ポリマーの使用の効果については現在パイロットプラントで調査中である

表-7 池殿箇奥験から得られた浮遊物除去率と理想泥殿池の水面積負荷の関係
(試料は2次処理水)

凝集剤	水温 (°C)	pH	初期浮遊 物濃度 (mg/l)	理想泥殿池の水面積負荷 (mg/m ² ・日)					
				浮遊物除去率 (%)					
				70	75	80	85	90	93
Ca(OH) ₂ =300mg/l	25	11.3	105	120	93	62	25	—	—
アノキ系 ポリマー 0.2mg/l	26	11.6	112	650	430	320	240	160	43

が、表-7に泥殿箇の奥験から得られたポリマーの石灰フロックの泥降生改善に及ぼす効果の一例を示す。

4. まとめ

a) 金属塩によるリンの凝集泥殿除去において、原水中のリンを連続的に分析し、凝集剤と原水中のリンのモル比を制御する場合は、原水中のリンとして溶解性リンを用いた方がよい。 b) 金属塩によるリンの凝集泥殿除去において、原水中のリンの変動に対しモル比制御すると、凝集剤定量添加する場合に較べて処理水のリン濃度の変動を小さくすることが出来る。 c) 金属塩によるリンの凝集泥殿除去において、モル比とリン除去率の関係が直線と回復される場合は、処理水のリンの負荷量はモル比制御でも凝集剤定量添加でも同一であるが、モル比とリン除去率の関係が曲線と回復される場合はモル比制御することによって処理水のリン負荷量を減少させることが出来る。 d) 現行の石灰処理プロセスでは、石灰泥殿池をキャリオーバーした非溶解性のリンは、ほとんどすべて急速汚過水中に溶解性リンとして含まれる。但し、2段再炭酸塩化を行うと炭酸カルシウム泥殿池で多少の非溶解性リンが除去される。

〈謝辞〉本調査を進めるにあたり適切な助言と協力をいただいた土木研究所の安藤氏三次処理研究室長、太田久昭氏、横須賀市下水道部の松本利通水質係長はじめ皆様に深く感謝いたします。