



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

昭和 47 年 6 月

建設省土木研究所

目 次

は じ め に	1
1. 序 論	3
1-1 水域の富栄養化	3
1-2 下水中のリン	4
1-3 リンの分析方法	5
1-4 活性汚泥法によるリン除去	8
2. 金属塩によるリンの凝集沈澱除去	11
2-1 アルミニウム塩を用いる場合	11
(1) 理 論	11
(2) アルミニウム塩の再生	12
2-2 鉄塩を用いる場合	13
3. 石灰によるリン、有機物の凝集沈澱除去	15
3-1 概 説	15
(1) 理 論	15
(2) 凝集剤としての石灰と金属塩の比較	15
(3) 石灰凝集沈澱の適用方法	16
(4) 石灰凝集沈澱のシステム	16
3-2 石灰によるリン、有機物の凝集沈澱除去の実験及び調査結果	17
(1) 実験の内容	17
(2) リン除去と pH	19
(3) pH=11 にするのに必要な石灰注入量	22
(4) 石灰凝集沈澱による COD 除去	25
(5) 石灰凝集沈澱におけるカルシウムの挙動	25
(6) 石灰凝集沈澱におけるマグネシウムの挙動	27
(7) SS 除去と水面積負荷率	29
(8) 再炭酸塩化	30
(9) 石灰汚泥の脱水	32
(10) 石灰の再生	34
(11) 凝集剤としての消石灰と生石灰の比較	36
4. わが国における石灰の生産量と埋蔵量	38

5. 高度処理実験用パイロット・プラントについて	41
5-1 プロセスの概要	41
5-2 昭和47年度の実験計画	42
5-3 今後のパイロット・プラントの増設予定と実験計画	44
5-4 設 計 図	47
お わ り に	66
参 考 文 献	67

資 料 (翻 訳)

1. リンの分析法—混合試薬法— (全訳)	71
2. 都市下水の石灰凝集沈澱処理 (全訳)	77
3. 石灰分析法 (部分訳)	93

は　じ　め　に

人口の都市への集中と工業生産量の急激な増加に比し、それに対処する下水道、廃水処理施設などの水質汚濁防止施設の投資は追いつかず、河川、湖沼、海域など公共用水域における水質の汚濁は、ますますその激しさを増していく傾向にある。そして、汚濁に関与する水質の成分も、BOD、CODで代表される有機物、あるいは浮遊物、溶存酸素などにとどまらず、湖沼、海域の富栄養化に関与するリン、窒素などの栄養塩類、住民の健康の維持に関与する各種重金属類、農薬類、さらにはPCBなどの有機塩素剤等、広い範囲にわたるものとなった。

政府は昭和45年4月に「水質汚濁に係る環境基準の基本方針」を閣議決定し、次いで各水域に対して環境基準の類型あてはめ作業を継続して行なってきた。この環境基準は「人の健康の保護に関する基準」と「生活環境の保全に関する基準」について定められている。前者は全国一律の基準を設け、後者は水域類型別に基準が定められている。しかし、最近における第2次産業の量的および質的な発展が人の健康の保護と無関係に行なわれたことにより、障害が発生してからその毒性に気が付いたり、また人の健康の保護を目的とした研究が後追的になったりして反省をせまられるケースも少なくない。前者の場合でも、PCBなど有機塩素剤についての基準はいまだ設定されず、現在その研究と基準設定のための作業がすすめられている段階である。後者のうちでいまだ研究段階にあり、基準設定は将来に依存している項目にリン、窒素などの栄養塩類がある。しかし、わが国の代表的湖沼や内湾、内海は富栄養化による藻類の異状発生や赤潮に悩まされ続けており、一日も早い類型基準の設定、さらに対策が切望されているのが現状である。

すでに閣議決定された「水質汚濁に係る環境基準の基本方針」では、その達成のために7項目にわたる施策が明示されている。その中に「汚水処理技術の開発等の促進」が含まれている。この項目は建設省所管の水質汚濁対策事業についてみた場合、現在の環境基準の達成のための技術開発として、下水処理場からの放流水中のBOD、浮遊物などをさらに減少させる技術開発、合流式下水道からの汚濁物流出を最少とするための技術開発、河川、湖沼、あるいは下水道における水質測定と監視のための技術開発、底質の水質汚濁に及ぼす影響と浚渫に関する技術開発などがある。

さらに将来の環境基準達成のための技術開発としては、公共用水域の富栄養化防止のための下水中の栄養塩類除去に関する技術開発、河川などの水利用サイクル回数を増やすための下水中の微量有機物および無機物除去に関する技術開発、将来環境基準項目としての指定を予定される水質成分の測定および監視のための技術開発、重金属類、有機塩素剤など有害成分を含む底質の水中での挙動と処理・処分に関する技術開発などがある。

土木研究所では水質研究室および下水道研究室において、これら現在および将来の環境基準達成のための調査研究と技術開発を行なってきた。本報告書は、このうち、「下水の高度処理と再利用」についての調査研究の成果を取りまとめたものである。本調査は昭和46年度を初年度として開始したものであり、本報告書にまとめられている1年間の成果は、主として下水中のリンの除去方法に

関する文献調査とわが国の下水の高度処理でその採用が最も期待される石灰凝集沈殿処理に関する基礎的実験とパイロット・プラントの築造に関するものである。本報告に述べたように、石灰を凝集剤として用いる下水の高度処理は、地下資源に乏しいわが国において国産の地下資源を利用して長年月にわたって実施しうる現時点での唯一の処理法であり、さらに、汚泥の再生利用も可能な経済的な方法である。この方法は米国などでパイロットプラント規模、実用プラント規模での実験が行なわれてきた。しかし、技術的に改良を要したり、新しいプロセスの開発が期待される面も多いことから、本調査研究ではわが国と米国などの下水水質の相違を考慮して過去の研究結果の再確認をまず行なうこととした。引続いて、わが国の高度処理システムとして最も適したプロセスの選定、各プロセスの設計と維持管理のための指針の第1次案作成のための資料収集を目的として行なうこととしている。

この調査は室内実験、ならびに処理能力として1日当り数百立方メートル以下の規模のパイロットプラントを用いて行なわれる。この土木研究所での調査研究結果を処理能力として1日数千立方メートル以上の規模の実処理施設にて確認し、さらにプロセスの実用上の改良を行なうための調査は、昭和47年度に新設されることになった「下水道事業センター」にて行なわれることになる。

下水の高度処理では、その除去する成分によって種々の処理システムが必要であり、各処理システムについて効果的、さらに経済的なプロセスを選定していかなければならない。このプロセスは既開発、あるいは開発中のものでも極めて数が多く、これらの得失を実験により確認して、各処理システムについて採用可能なものであるか否かを検討していかなければならない。また、さらに効果的、経済的なプロセスの技術開発も必要である。上記のようにこれらの調査研究は必要とする実験量も非常に多く、また、現在および将来の環境基準の達成のために急いで行なわなければならない性格のものである。このため、下水道事業の事業主体である地方自治体の協力も得て、強力に推進していく予定である。とくに石灰処理パイロットプラントは横須賀市下町下水処理場内に、同市と分担して建設をすすめてきたものであり、パイロットプラントによるデータ収集は同市と共同して行なっていくことになっている。

1. 序 論

1-1 水域の富栄養化

水生植物にとっての栄養レベルにより、水域は大きく貧栄養、中栄養及び富栄養の水域に分類できる。貧栄養の水域の水は、青色に澄んでいるが、これはそこに住むプランクトンが少数で、種類も珪藻類や緑藻類のためであり、これに対し、富栄養の水域の水は、濃い緑色、黄色～褐色などを呈し、これは緑藻類や藍藻類のプランクトンが多量に発生するためである。又、水生動物の種類と量も、水域の栄養レベルにより、変化してくる。これらをまとめて、貧栄養湖と富栄養湖の特徴を比較すると表-1.1⁽²⁾のとおりである。

表-1.1 貧栄養湖と富栄養湖の比較⁽²⁾

特 徴	貧 栄 養 湖	富 栄 養 湖
水 色	藍色または緑色	緑色ないし黄色。水の華のため、ときに著るしく着色することがある。
透 明 度	大きい(5m以上)	小さい(5m以下)
反 応	中性付近	中性または弱アルカリ性。夏季に表層はときに強アルカリ性になる。
栄養塩類(mg/ℓ)	少量($N < 0.15, P < 0.02$)	多量($N > 0.15, P > 0.02$)
懸濁物質	少量	プランクトンおよびその残滓による懸濁物質が多量
溶存酸素	全層を通じて飽和に近い	表水層は飽和または過飽和。深水層では常に著るしく減少する。消耗は主にプランクトン遺骸の酸化に基づく。
底生動物	種類は多い。酸素の不足に耐えられぬ種類	酸素の不足に耐える種類
植物プランクトン	貧弱、主に珪藻よりなる	豊富、夏には藍藻の水の華をつくる。珪藻、虫藻も多い。
魚 類	量は少ない。冷水性のものが多い。(マス、ウグイ)	量が多い。暖水性のものが多い。(コイ、フナ、ウナギなど)

このように水域に人間活動の結果が流入し、自然状態で平衡を保っていた栄養のバランスがくずれ、富栄養化すると、次に述べるような種々の障害がでてくる。飲料水、工業用水としての利用における障害(汚濁の閉塞、臭気、鉄・マンガンの沈殿、溶出、有毒藻類の発生など)、レクリエーションの場としての障害及び漁場としての障害などである。これらの事例については、琵琶湖の将来水質に関する調査報告書⁽²⁾に詳しい。

栄養レベルの主な指標として、栄養塩としてのリン及び窒素が考えられている。OECDの報告書⁽⁴⁾は“他の栄養分が、リンや窒素に比較して、同等あるいはより重要な要素を構成しているのか、あるいは、反対に二次的な重要性をもっているのかということについては、まだ多くの論争がある。……しかし、現段階の知識では、これら二つは無視できる他の物質および要素と比較して、事実上、主要な因子であると云うことは推定してさしつかえない”と述べている。

各栄養レベルにおけるリン、窒素の濃度については、さまざまな議論がなされているが、たとえば、吉村信吉氏は表-1.1の貧栄養湖と富栄養湖の特徴の比較にみられるように $N:0.15\text{mg}/\ell$ 、 $P:0.02\text{mg}/\ell$ を境界に考えているようである。

従って、上述したような富栄養化のための種々の障害を防止するための有効な手段は、水域に流入する

水中のリン、窒素を除去し、水域中の栄養レベルを上昇させないことであるが、この2つの栄養塩のうちリンを除去する方が窒素を除去する場合に較べて富栄養化を防止するためには効果的である。その理由として次の3つが考えられる。

① 制限因子としての効果

OECDの報告書⁽¹⁾によれば“過去において Devey は、1940 年にすでに米国コネチカット州の49カ所の湖沼における調査から、栄養化に対する制限因子としての効果は、リンの方が窒素よりも大きいと結論している。それ以来同様な発表はしばしば行なわれている”と述べている。

② 発生源

家庭下水中の窒素は、どのような場合でも、水域に流入する総窒素負荷量の40%を越すことはあり得ないがリンの場合は最低でも40%を占め、しばしばこれより高い⁽⁴⁾。したがって汚濁発生源のはっきりしているだけ、リンの方が除去し易いといえる。

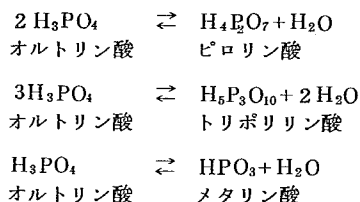
③ 大気中からのとりこみ

水域中のリンは、水域への流入水によってのみ供給されると考えられるが、ある種の藻類、特に害の多い藍藻類は、大気中の窒素を直接取り込む⁽¹⁶⁾といわれている。したがって、流入水中の窒素を除去しても、他に大気が窒素の供給源として残ることになる。

1-2 下水中のリン

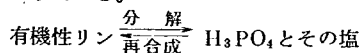
土木研究所下水道研究室が行なった昭和43年度の全国調査⁽¹⁾によれば、リンの人口当量の全国平均値は1.1g/人/日、家庭下水中のリン濃度の全国平均値は4.2mg/lである。

下水中のリン化合物には無機性のものとして、オルトリン酸塩、ポリリン酸塩があり、この他に有機性のリンがある。無機性リンの基本はオルトリン酸塩である。ポリリン酸塩は、オルトリン酸塩を縮合したもので、縮合の度合によって、分子式は違ってくる。一例を示すと次のようである。



15のオルトリン酸塩が縮合してできたポリリン酸塩が、ヘキサメタリン酸塩であるが、この間にも縮合の度合によって種々のポリリン酸塩が存在する。下水中のポリリン酸塩の殆んどは、合成洗剤中にビルダーとして含まれているトリポリリン酸塩、ピロリン酸塩の2つである。Schmidらの研究⁽⁵⁾によればトリポリリン酸塩とピロリン酸塩の比は約6:1である。また稲場ら⁽¹⁶⁾は、合成洗剤による1人当りのリン負荷量は昭和43年で0.57g/人/日と推定しており、この値はさきに述べたリンの原単位1.1g/人/日の約50%にものぼる。従って、合成洗剤中のポリリン酸塩がなくなれば、下水中のリンは約半分になることが予想され、この方面の開発も一部ではなされているようである。ポリリン酸塩は、生下水が処理場に流入するまでに、加水分解され、さらに活性汚泥による酵素作用によっても加水分解される。

有機性リンのサイクルは次のようである。



このように無機性リンはオルトリン酸で生体内に吸収され、細胞物質中に貯蔵されるといわれているが、下水中のリンのうちに占める有機性リンの割合は小さいようである。

表-1.2にリンの化合物⁽⁷⁾を示す。

表-1.2 リンの化合物¹⁾

形	水溶性化合物 ²⁾	不溶性化合物 ²⁾
1. オルトリン酸塩 (PO_4) ⁻³	(a) H, Na, K, NH_4 のような1価の陽イオンとの化合物	(a) Ca^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} のような多価の陽イオンとの化合物
2. ポリリン酸塩 (P_2O_7) ⁻⁴ (P_3O_{10}) ⁻⁵ (P_5O_{15}) ⁻⁶ 縮合度により、この他にも存在する。	(a) 1.と同じであるが、分子量の増加とともに、溶解度は減少する。	(a) 1.と同じ (b) "ガラス状"リン酸塩を含む多縮合ポリリン酸塩(高分子量)
3. 有機性リン R-P , $\text{R-P-R}^{(3)}$ (性質は変化し易い)	(a) ある種の薬品 (b) 分解生成物 (c) 酵素中に含まれるリン (d) 栄養物中に含まれるリン	(a) ある種の薬品 (b) 細胞のかたまり(コロイド状又は凝集状) (c) 不溶性物質に吸着した溶解性リン
4. 鉱物性リン	(a) 1.と同じであるが、化合物の形によっては、溶解度は小さい。	(a) 1.と同じ (b) リン酸シリカのような地質学的なリン (c) ある種の無機化合物

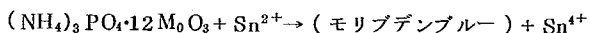
(註)

- 1) この表は「"Determination of Phosphorus in the Aqueous Environment" by F.Ludzack, FWPCA Training Activities, Ohio Basin Region」の講演から作成したものである。
- 2) 一般的な条件における通常の状態の場合。
- 3) Rは有機性の基, PはP, PO_4 又はその誘導体を示す。

1-3 リンの分析方法

下水中のリンの分析方法の原理は以下の通りである。

酸性溶液中でオルトリン酸塩の錯化合物をつくり、その錯化合物を還元剤で還元し、青色に発色させる。発色の程度はサンプル中のオルトリン酸塩濃度に比例するので、これを分光光度計で吸光度を測定し、値を求める。例えば下水試験方法によるモリブデン酸アンモニウム法の反応式は



である。

以上の分析では、オルトリン酸塩だけが青く発色するので、ポリリン酸塩及び有機性リンを分析するためには、加水分解をして、これらをオルトリン酸塩にするための前処理をしなければならない。

ポリリン酸塩のオルトリン酸塩への加水分解は、水温の高い程、PHの低い程、急速に進行するので、普通、硫酸を加えた後、これを30分程度熱しておこなう。

同時に、サンプル中の有機性リンのいくらかも、加水分解されるが、すべての有機性リンではない。有機性リンの分解され易さは、有機性リンの種類によって異なり、硫酸分解で分解されるものもあるが、分解されないものも多い。したがって全有機性リンを分析する場合には、硫酸のみによる加水分解の場合より強力な分解をおこなわなくてはならない。

Galesら⁽⁸⁾は硫酸加水分解の場合と、硫酸プラス過硫酸カリウム分解による場合の回収率についての実験をおこない、表-1.3 に示す結果を得ている。この結果によると、硫酸分解法では、ポリリン酸塩回収は非常によいが、有機性リンの回収率は悪く、特にアデノシン-5'-リン酸の回収率は0である。これを、過硫酸カリで分解をすると、有機性リンの回収率は上昇し、アデノシン-5'-リン酸の場合、平均で91%の回収率を得ている。

表-1.3 リンの回収実験結果⁽⁸⁾

硫酸分解法 (Standard Method の変法)

薬 品 名	投入量 (PO_4 , mg)	回収量 (PO_4 , mg)
トリポリリン酸ナトリウム	0.60(1)*	0.57
メタリン酸ナトリウム	0.67(1)	0.65
ピロリン酸ナトリウム	0.60(1)	0.57
フルクトース -6-リン酸	0.60(1)	0.12
	1.20(1)	0.22
アデノシン -5'-リン酸	0.60(1)	0.00
	1.20(1)	0.00
グルコース -1-リン酸	0.60(1)	0.52
	1.20(1)	1.16
フィチン酸カルシウム	0.06(1)	<0.001
β -グリセロリン酸ナトリウム	0.09(1)	<0.001
デオキシ核酸ナトリウム	0.07(1)	<0.001
レシテン	0.01(1)	<0.001

* 繰り返し回数

過硫酸カリ分解法 (Gales らの方法)

薬 品 名	投入量 (PO_4 , mg)	回収量 (PO_4 , mg)
フルクトース -6-リン酸	0.12(1)*	0.10
	0.23(1)	0.20
	0.46(1)	0.43
	0.93(1)	0.91
アデノシン -5'-リン酸	0.06(1)	0.06
	0.25(1)	0.21
	0.49(1)	0.47
	0.61(1)	0.56
	0.92(1)	0.83
グルコース -1-リン酸	0.12(1)	0.10
	0.24(1)	0.27
	0.48(1)	0.50
	0.60(1)	0.64
	0.90(1)	0.93
フィチン酸カルシウム	0.05(1)	0.05
β -グリセロリン酸ナトリウム	0.04(1)	0.04
デオキシ核酸ナトリウム	0.03(3)	0.03
レシテン	0.01(4)	0.01

<試 薬>

和 文 名	英 文 名	分 子 式	PO_4 1mg 当りの当量
グルコース -1-リン酸	Glucose -1- phosphate	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_9\text{PK}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	255.1
フルクトース -6-リン酸	Fructose -6- phosphate	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_9\text{P}$	240.2
アデノシン -5'-リン酸	Adenosin -5'- monophosphate	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_5\text{P}$	273.5
β -グリセロリン酸ナトリウム	Sodium β - glycerophosphate	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PNa}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	310.2
フィチン酸カルシウム	Calcium phytate	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{27}\text{P}_6\text{Ca}_3$	539.3
レシテン	Lecithin	混合体	60 ~ 120
デオキシ核酸ナトリウム	Sodium desoxyribonucleate	原料により異なる	(283)

Harwood⁽⁹⁾らは、有機性リンを回収する場合の、オルトリン酸塩への分解方法の検討を硝酸マグネシウム法、過塩素酸、硫酸法、過硫酸カリウム法、混合硝酸塩硝酸ナトリウム、硝酸カリウム法、過酸化水素法の5つの場合についておこない、次のように述べている。回収率、再現性の検討では、どの方法でも大きな差はない。その中でも硝酸マグネシウム法が最も優れていたが、この方法によると、結果が分かるま

で時間がかかるので日常分析には不適當である。結論として、日常分析に適している方法は早くて、やさしい過酸化水素法であり、過硫酸法は、より危険性の少ない薬品で行なうという意味で優れていると述べている。

以上のことを考慮して、分析方法3種、試薬4種について、有機リン及びポリリン酸塩の回収実験を行い、表-1.4に示す結果を得た。この表からも硫酸分解法による場合には、有機性リンの回収率は悪いが、硫酸-硝酸分解法及び過硫酸分解法では、有機性リンの回収率は、相当よくなることがわかる。硫酸・硝酸分解法と過硫酸分解法を比べると回収率は硫酸-硝酸分解法の方がよいが、回収値の変動は過硫酸分解法の方が少なかった。

リンの分析結果の表示方法は、各研究者によって、 PO_4 で表示したりPで表示したり、全リンかオルトリンかの表示がなかったり、まちまちであるため、結果の取り扱いに混乱をおこすことが少くない。米国環境保護庁(EPA)の分析方法⁽¹⁰⁾には、このことに関して明確にまとめているので、表-1.5に示し、参考としたい。この報告書の考察は、この分類法に従って行った。

表-1.4 有機リンの分析方法の検討

- ・ 分析方法は結果に示す通り硫酸-硝酸分解法、硫酸分解法、過硫酸分解法の3種で行なった。
- ・ 試薬は下表に示す通りであり、リン濃度はPとして0.5 mg/lにした。

試 薬		分 子 式	
アデノシン	-3'-リン酸	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_5\text{P}$	有機性リン
β -グリセロリン酸	ナトリウム	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PNa}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
アデノシン	-5'-リン酸	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_5\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
トリポリリン酸	ナトリウム	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	ポリリン酸塩

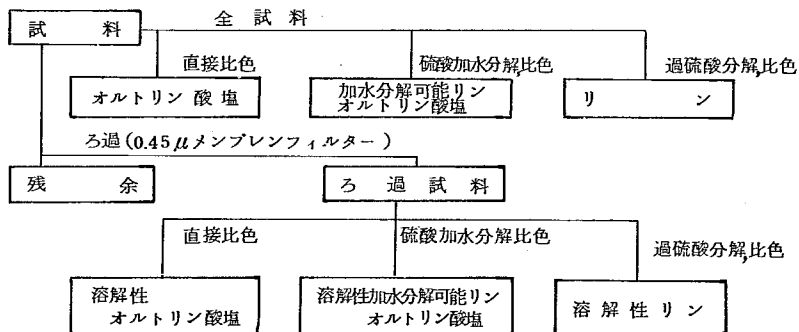
実 験 結 果

試 薬 試験方法	アデノシン -3'-リン酸		β -グリセロリン酸ナトリウム		アデノシン-5'-リン酸		トリポリリン酸ナトリウム	
	回収値(mg/l)	回収率%	回収値(mg/l)	回収率%	回収値(mg/l)	回収率%	回収値(mg/l)	回収率%
硫酸硝酸分解法 (下水試験方法)	0.518	103.6	0.540	108.0	0.478	95.6	0.586	117.2
	514	102.8	605	121.0	413	82.6	638	127.6
	523	104.6	460	92.0	442	88.4	507	101.4
	538	107.6	528	105.6	438	87.6	680	136.0
					430	86.0		
Ave.	0.523	104.6	0.533	106.6	0.440	88.0	0.603	120.6
混 合 試 薬 法 (硫酸分解法) (EPA) ⁽¹⁰⁾	0.325	65.0	0.017	3.4	0.038	7.6	0.512	102.4
	298	59.6	20	4.0	80	16.0	530	106.0
	318	63.6	22	4.4	30	6.0	518	103.6
	310	62.0	24	4.8	24	4.8	533	106.6
	339	67.8	16	3.2	106	21.2		
Ave.	0.318	63.6	0.020	4.0	0.056	11.2	0.523	104.6
混 合 試 薬 法 (過硫酸分解法) (EPA) ⁽¹⁰⁾	0.413	82.6	0.469	93.8	0.378	75.6	0.514	102.8
	406	81.2	448	89.6	381	76.2	520	104.0
	421	84.2	467	93.7	374	74.8	531	106.2
	400	80.0	456	91.2	384	76.8	528	105.6
	405	81.0	456	91.2			539	107.8
Ave.	0.409	81.8	0.459	91.8	0.379	75.8	0.526	105.2

表 - 1.5 リンの定義⁽¹⁰⁾

1. リン〔P〕 リンの形に拘らず、過硫酸分解法で分析した試料中の全リン。
 - a. オルトリン酸塩〔P, ortho〕 直接比色法で分析した試料中の無機性リン〔 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 〕
 - b. 加水分解可能リン〔P, hydro〕 硫酸分解法で分析したリンから a. で述べたオルトリン酸塩をひいたもの。加水分解可能リンは、ポリリン酸塩〔 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$, etc.〕及びいくらかの有機性リンを含む。
 - c. 有機性リン〔P, org〕 過硫酸分解で分析したリン（無機性分 + 酸化可能有機性分）から a. のオルトリン酸塩、及び b. の加水分解可能リンをひいたもの。
2. 溶解性リン〔P-D〕 リンを含まない 0.45μ のろ紙で、ろ過した試料を過硫酸分解法で分析した試料中の全リン。
 - a. 溶解性オルトリン酸塩〔P-D, ortho〕
 - b. 溶解性加水分解可能リン〔P-D, hydro〕
 - c. 溶解性有機性リン〔P-D, org〕

以上 a, b, c. の定義をろ過試料についておこなったものである。
3. 検水中の不溶性リンは、計算値が有意であれば、次式から求める。
 - a. 不溶性リン〔P-I〕 = 〔P〕 - 〔P-D〕
 - b. 不溶性オルトリン酸塩〔P-I, ortho〕 = 〔P, ortho〕 - 〔P-D, ortho〕
 - c. 不溶性加水分解可能リン〔P-I, hydro〕 = 〔P, hydro〕 - 〔P-D, hydro〕
 - d. 不溶性有機性リン〔P-I, org〕 = 〔P, org〕 - 〔P-D, org〕



1-4 活性汚泥法によるリン除去

生物学的処理によるリンの除去は、活性汚泥フロック周囲への物理的な吸着と、その一部を細胞合成のために微生物が体内に摂取することによってなされと考えられる。細胞合成のために除去されるリンの量は、活性汚泥からみると細胞合成速度と細胞の組成によってきまり、水質からみると、炭素とリンの比率からきまる。一般に下水中にリンは、炭素に比べ余剰に含まれている。従って、炭素とリンの比率を大

きくするために、炭素源としてグルコースを加えることによってリンの除去率を 25% から 85% 程度にまで上昇させることができることが報告されている⁽⁴⁾。又、精糖工場の廃水には、リンに較べて、炭素が多量に含まれているので、リンの除去率は大きく、時には、炭素除去のためにリン、窒素などの栄養塩を添加しなければならない⁽¹¹⁾といわれている。

リンを含んだ洗剤が今日のように普及していない 1947 年と、普及後の 1953 年、1955～56 年の調査結果によると、両者とも生物処理によるリンの除去量は約 1～2 mg / ℓ で変化はなく、除去率からみると洗剤のため流入水中のリン濃度が増加した洗剤普及後の方が、当然のことながら 80% 前後から 30% 前後へと低下している⁽¹¹⁾。

以上のことから、生物学的処理によるリン除去は、下水中の炭素源が制限因子となり、生物に必要な C : P 比によってきまってくると推論でき、その値は 1～2 mg / ℓ であると思われる。

Helwer が示したように活性汚泥の組成を $C_{108}H_{170}O_{51}N_{71}P$ とすると、活性汚泥中のリンは 1.16% となる。汚泥増殖係数 a を 0.5、ばつ気槽中の BOD 除去量 L_r を 90 mg / ℓ とすると、リン除去量は、

$$\begin{aligned} P &= 0.0116 \times a \times L_r \\ &= 0.0116 \times 0.5 \times 90 \\ &= 0.522 \text{ mg / ℓ} \end{aligned}$$

となる⁽¹⁾。この値は一般に、エアレーションタンク中で除去される値よりも小さいが、この差が吸着により除去される値であると考えられる。エアレーションタンク内の流下に伴うリン濃度の変化から、リン除去の大部分がタンクの流入直後に行なわれており、その後は殆んど進行していないこと。したがって、BOD 除去の場合と同様に初期吸着による除去能力によりリンの除去が左右されと考えられること、及び溶解性リンは殆んど除去されていなく、タンク流出部では、溶解性リンは全リンの 90% 近くになることが、土木研究所下水道研究室の研究⁽¹²⁾でわかっている。

以上のことから、活性汚泥法によるリン除去のメカニズムは、次のように推察できる。

BOD の除去の場合と同様に 浮遊性リンは、タンク流入部において、活性汚泥フロックに吸着され、流下とともに、活性汚泥は吸着したリンを、細胞合成のために摂取する。その摂取量は、C : N : P の栄養バランスできまり、通常の下水の場合は C に較べ N、P は余剰に含まれるので、C がリン除去の制限因子となっている。したがって、タンク流出部においても、なお、吸着したが体内に摂取しきれないリンが、活性汚泥フロックには残っている。したがって、活性汚泥フロックに残留するリンを、返送する前に何らかの方法で抽出すれば、リンの除去率は上昇するはずで、この方面の研究もなされている。これには、酸洗浄法と、嫌気性抽出法とがある。抽出後のリンを多量に含む上澄液は別途に処理する必要がある。酸洗浄法は pH を塩酸などで 5 前後に保ち、吸着されたリンを上澄液中に抽出する方法である。

こうしてリンを抽出するために処理した活性汚泥は、pH 5 前後の酸性状態に保つことによる被害はなかったと報告されている⁽¹³⁾。嫌気性抽出法は、ミシガン州トレントン市のパイロットプラント⁽¹⁶⁾では、滞留時間 5 時間ではかなりのリンの溶出があったが、20 時間では殆んどなく、30 時間後の上澄液のリンは 20 mg / ℓ になった。しかし、この方法は、時間がかかりすぎるので実際的ではなく、さらに汚泥に対し、有害な影響を及ぼすことが報告されている。その他、Levin⁽¹⁴⁾によると、DO レベルをある一定値以上に

すること、pHは7～8に保つことなどが、活性汚泥法によるリン除去を最大にするためには必要条件であるといわれている。

以上活性汚泥法によって、人工的にリンを除去する方法について述べてきたが、それでは果たして、リン除去のために制御されていない一般の活性汚泥法ではどの程度リンが除去されているのかを検討してみる。4つの報告の結果を表-1.6に示す。表-1.6より約30%の除去率が見込まれると考えてよいと思われる。

表-1.6 活性汚泥法によるリン除去率

1-2で述べたように、生下水中のリン濃度を4.2mg/lとし、活性汚泥法によるリン除去率を30%とすると、2次処理水中のリンは2.9mg/lとなる。従ってリン2.9mg/l以下の処理水を得るためには従来の

	除去率(%)
土木研究所下水道研究室 ¹²	20～30
琵琶湖の将来水質に関する調査委員会 ²	～30
OECD ⁴	25
Albertson ¹¹	15～50

活性汚泥法に、さらに付加的なリン除去のためのプロセスを設けなくてはならないことになる。

このようなリン除去方法として、従来研究が行われてきたものをまとめると次のようである。

- ① 生物学的方法
 - ・活性汚泥法など
 - ・凝集剤注入を併用した活性汚泥法
- ② 物理-化学的方法
 - ・凝集沈殿法
 - ・凝集剤として金属塩を用いる方法
 - ・凝集剤として石灰を用いる方法
 - ・イオン交換法
 - ・逆浸透法

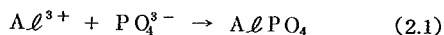
以後、第2章で金属塩を用いた場合のリン除去について、第3章で石灰を用いた場合のリン除去について述べる。

2. 金属塩によるリンの凝集沈澱除去

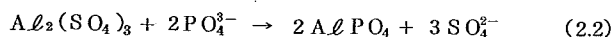
2-1 アルミニウム塩を用いる場合

(1) 理論

アルミニウムイオンはオルトリン酸イオンと化合し、リン酸アルミニウムをつくる。このリン酸アルミニウムは難溶性の塩であるから、これを沈澱除去することによりリンは除去される。



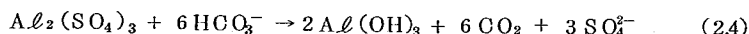
アルミニウム塩の凝集剤として最も一般的に使用されている硫酸アルミニウムの場合の反応式は次のようである。



(2.1), (2.2) より Al と P のモル比は 1:1 である。これを重量比で表わすと、

$$\begin{aligned} \text{Al} : \frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{P} : \text{PO}_4 &= 27:171:31:95 \\ &= 0.87:5.52:1:3.06 \end{aligned} \quad (2.3)$$

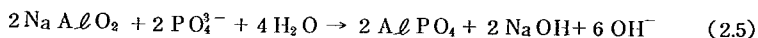
硫酸アルミニウムは (2.2) 式の反応の他に、下水中のアルカリ度と反応すると考えられる。



こうして、硫酸アルミニウムがアルカリ度を中和する結果、PHは低下し、CO₂を遊離し、水酸化アルミニウムのフロックをつくる。コロイド粒子は、成長するこの水酸化アルミニウムのフロックに吸着され除かれる。この過程でリン化合物も除去されると考えられる。従って投入硫酸アルミニウム量は主に (2.2) 式で表わされるように下水中のリン濃度によって決定されるが、その他に、目標とする処理水中のリン濃度と下水の化学的特性とによって変動する。

硫酸アルミニウムの他に、リン除去用のアルミニウム塩として、アルミン酸ナトリウム (NaAlO₂) がある。アルミン酸ナトリウムは軟水に対しては、余り良い凝集剤ではないが、硬水に対しては、優れた凝集剤である。⁽¹⁸⁾

アルミン酸ナトリウムとオルトリン酸イオンの反応は次の式のようなものである。



(2.5) 式から分かるようにアルミン酸ナトリウムは、硫酸アルミニウムとは対照的に、OH⁻イオンを放出することによって PHを上昇させる。

AlPO₄の溶解度は PHに左右される。その関係は、StummとMorganによれば、表 2.1 に示すとおりである。

表-2.1 AlPO₄の溶解度と PH⁽¹⁵⁾

PH	およその溶解度 (mg/l)
5	0.03
6	0.01 (最小溶解度)
7	0.3

米国の内務省連邦水質汚濁防止局 (FWQA)⁽¹⁶⁾ でもオルトリン酸溶液及び、2次処理水で実験を行ない、最適 PH値として 6を得ている。2次処理水の場合の結果

を図-2.1に示す。長内らは⁽¹⁷⁾各種リンの単独溶液及び混合溶液で実験を行い、最適PHは単独、混合ともPH 5.0-7.0の範囲であったと述べている。

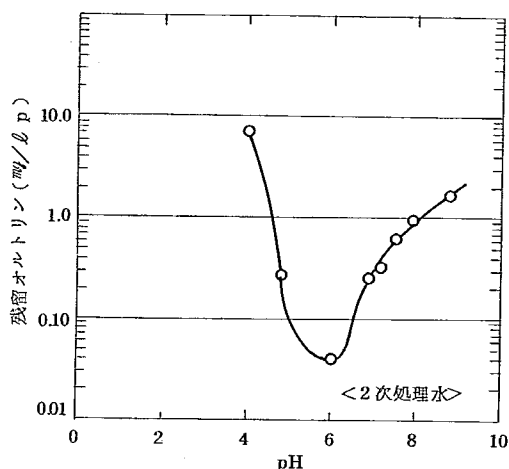


図-2.1 PHと残留オルトリン酸塩の関係⁽¹⁶⁾

Aℓ(Ⅲ)とオルトリン酸塩のモル比=2.1
 原水中のオルトリン酸塩=7.75mg/ℓ P

米国の内務省水質汚濁防止局(FWQA)⁽¹⁶⁾では、オルトリン酸溶液とAℓイオンとの反応を研究し最適凝集値であるPHを6.0に保ち、Aℓ:Pのモル

比を順にあげていった結果、モル比1:1まではモル比とリン除去率は直線的に比例した。これは陽イオン(Aℓイオン)とリン酸イオンとの化学反応を示し、リン酸塩が凝集した水酸化金属に物理化学的に吸着するのではないこと、さらにAℓイオンを余剰注入(Aℓ:P=2:1以上)すると凝集物の沈降性は悪くなり濁度が増加することを見出した。

この他に、オルトリン酸イオンとAℓイオン、Feイオンの反応は1分以下で完了すること、5℃以上の水温では反応速度及び、リン除去率には、変化がなかったことなどを指摘している。

(2) アルミニウム塩の再生

水酸化アルミニウムは、酸性溶液、塩基性溶液中で溶解する。したがって再生方法としては、硫酸・アルミニウム注入によって生成する水酸化アルミニウムの汚泥に水酸化ナトリウムを加えて、アルミン酸ナトリウムとして回収する塩基性法と硫酸を加えて、硫酸アルミニウムとして回収する酸性法とが考えられる。次に2方法について述べる。

① 塩基性法 水酸化ナトリウムを加えて高PHにすると、副作用としてリン酸塩が溶け出す。そこに塩化カルシウムを加え、リン酸塩と反応させて、不溶性のリン酸カルシウムをつくり、リン酸

以上のことから、PH=6あたりが最適PHでさると推論されるが、前記のように、硫酸アルミニウム使用の場合はPHを低下させ、アルミン酸ナトリウムの場合は、PHを上昇させる傾向があるので、所定のPHを保つためにアリカリあるいは、酸を使ってPH調整を行なわなければならない。

ただ多くの下水中には充分なアルカリ度があるので多量に硫酸アルミニウムを注入してもPHは6.0~6.5以下には低下しにくい。

前記のように、Aℓイオンによるリン除去率は、Aℓ:Pのモル比に比例する。例えば、都市下水の場合について、表-2.2に示す報告⁽¹⁵⁾がある。

表-2.2 リン除去率とAℓ:Pのモル比¹⁵

除去率(%)	Aℓ:P		硫酸アルミ ニウム:P
	モル比	重量比	重量比
75	1.38:1	1.2:1	13:1
85	1.72:1	1.5:1	16:1
95	2.3:1	2.0:1	22:1

塩の溶出を防ぐ。この反応は PH に影響されるので、アルミン酸ナトリウムの回収率を最大にするためには、PH を 12~12.5 にしなくてはならない。この方法での回収率としては 90~95% が報告されている。⁽¹⁸⁾

水酸化アルミニウムは PH 10~10.5 で溶解性のアルミン酸ナトリウムになるが、リンの溶出を防ぐために加える塩化カルシウムと Al イオンのかなりの部分が反応し、凝集物をつくり、その結果 Al イオンの回収率が低下する。

以上のメカニズムで Al イオンの回収は可能であるが、次の 2 点に問題がある。

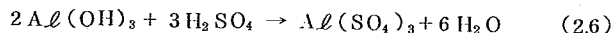
第 1 は、アルミン酸ナトリウムの凝集剤としての評価が研究者によって異なり、未使用硫酸アルミニウムと殆んどかわらない効果があると述べている研究者と余り優れていないとする研究者があり、その評価は異なっている。これは下水の質によるものと思われるのでアルミン酸ナトリウムの使用は、使用しようとする下水での実験を十分行なう必要があろう。

第 2 は未使用硫酸アルミニウムにくらべて再生アルミン酸ナトリウムはその回収と再生のコストが高価になることである。Slechta と Culp⁽¹⁹⁾によると、未使用硫酸アルミニウムと再生アルミン酸ナトリウムの費用はそれぞれ約 57 ドル / ton, 61 ドル / ton である。

以上の 2 点から米国南タホ湖市公共事業区下水処理場（以下タホ湖という）では、硫酸アルミニウムの使用をやめている。

② 酸性法

硫酸を加えて硫酸アルミニウムを再生する反応を次に示す。



(2.8) 式の反応は PH に左右され、PH 2 以下で殆んど 100% の回収が可能である。さらに、回収された硫酸アルミニウムは凝集剤として十分効果があり、費用も未使用硫酸アルミニウムの約 $\frac{1}{3}$ である。しかし、リン除去のための硫酸アルミニウムを考える場合、PH の低い場合には、凝集したリンが溶出するので、再生硫酸アルミニウムを再利用すれば、除去したリンを返送することになり、この点で致命的な欠陥がある。リン除去以外の目的ならば、例えば東京都の東村山、朝霞浄水場で実用化されているように硫酸アルミニウムの回収は、十分実現性のある方法である。

Slechta と Culp⁽¹⁸⁾ は再生硫酸アルミニウム中の溶解性リン除去を、イオン交換 (anion exchange resins)、及び活性アルミナ法で実験したが、結果としては高価につき実用性がないと述べている。

以上述べてきたように、アルミニウム塩の再生には、いくつかの問題が残されており、現在の段階では、実現性は極めて少ないと考えられる。

2-2 鉄塩を用いる場合

リンの凝集沈澱除去に利用する鉄イオンとしては、2 価の第一鉄イオン (Fe^{2+}) 及び 3 価の第二鉄イオン (Fe^{3+}) が考えられる。第二鉄イオン、Al イオンとも 3 価の金属イオンなので、第二鉄イオンとリンの反応は、Al イオンの場合と同様で、主な生成物は FePO_4 であると考えられている。Fe と P の

モル比は 1:1 であるから、これを重量比で表わすと、

$$\text{Fe} : \text{P} = 56 : 31 = 1.8 : 1 \quad (2.7)$$

アルミニウムの場合と同様に、 FePO_4 の他に鉄の水酸化物ができ、この水酸化物には凝集作用がある。したがって、実際には Fe と P のモル比を 1:1 以上にする必要があり、鉄塩の注入量は、リンと等モル以上を要する。

第一鉄イオン (Fe^{2+}) の場合の反応は、第二鉄イオンの場合に較べて複雑で、完全には理解されていない。リン酸第一鉄 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ができるとすれば、Fe : P のモル比は 3 : 2 である。しかし、 Fe^{2+} を使った場合の実験結果によれば、Fe : P のモル比は Fe^{3+} を使った場合と本質的に同じであるといわれている。⁽¹⁵⁾ しかし、リンと鉄の双方を除去するために、第一鉄が、第二鉄に酸化されなくてはならない。そのために十分な酸素が必要となる。⁽²⁰⁾ 又、第二鉄の希釈溶液 ($7.72 \times 10^{-4} \text{M}$, 初期 pH=3.0) は時間の経過とともに第二鉄イオンが水酸化第二鉄のフロックになり、色は黄色から赤茶け、pH は低下して、リン酸塩凝集沈澱能力が低下するという報告もある⁽¹⁶⁾ (図 2-2)。

第一鉄塩としては、塩化第一鉄、硫酸第一鉄があり、第二鉄塩としては塩化第二鉄、硫酸第二鉄がある。鉄の酸洗い廃水中には、塩化第一鉄 (9% Fe)、硫酸第一鉄 (6~9% Fe) が含まれており、いずれも、リン除去には効果的に使用できる。輸送距離がそれ程遠くない場合は、これらは鉄塩による凝集剤として、きわめて経済的に利用できる。

リン除去のための最適 pH 値は第一鉄イオンの場合、約 8、第二鉄イオンの場合、約 4.5⁽¹⁵⁾ といわれている。前記鉄塩のすべては、下水中のアルカリ度と反応するために、下水の pH を低下させる。特に酸洗い廃水では、硫酸あるいは塩酸を多く含んでいるので、pH はかなり低下する傾向にある。このため、鉄塩使用の場合は最適 pH を保つために、石灰、カセイソーダなどのアルカリ剤の添加が必要である。

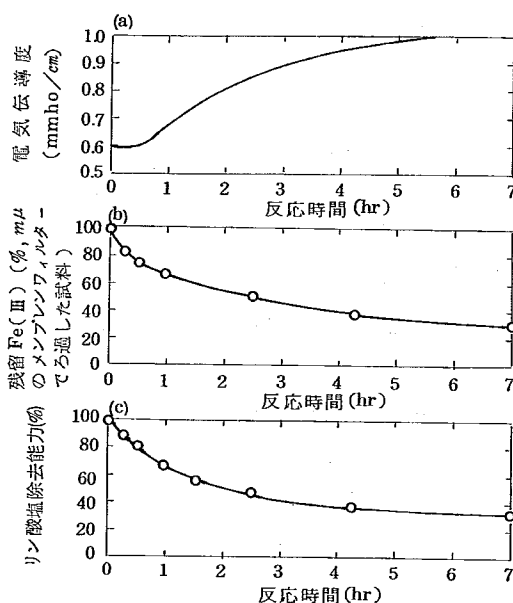


図-2.2 $\text{Fe}(\text{III})$ の希薄溶液 ($7.72 \times 10^{-4} \text{M}$) の諸特性に与える時間の影響⁽¹⁶⁾

3. 石灰によるリン、有機物の凝集沈澱除去

3-1 概 説

(1) 理 論

下水（生水、一次処理水及び二次処理水）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^{++} イオンの一部は下水中の炭酸イオンと反応し、炭酸カルシウムをつくり、余剰の Ca^{++} イオンはオルトリン酸イオン (PO_4^{3-}) と反応し、カルシウムヒドロキシルアパタイト $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ に代表されるカルシウムとリンの化合物をつくる。 OH^- イオンは下水中の pH を上昇させ、pH が高くなると 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。カルシウムとリンの化合物は不溶性であるが、この反応は pH の上昇とともに進む。

石灰凝集沈澱によるリン除去のメカニズムは次の 2 作用によると考えられる。① 石灰注入により pH が上昇するとともにカルシウムとリンの不溶性塩ができる。② この不溶性塩の沈澱作用及び炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムなどの沈澱性のフロックへのリンの吸着が起る。

石灰凝集沈澱によるリン除去の第一義的な因子は、石灰注入により上昇する pH 値であり、pH 値が等しければ、原水中のリン濃度の多少に拘らず、石灰凝集沈澱後の上澄水中のリン濃度はほぼ等しい。したがってリン除去に必要な石灰注入量は、目標とする pH 値にするのに必要な量から決定でき、原水中のリン濃度には関係しない。目標とする pH 値にするのに必要な石灰注入量は、その pH 値までの下水中の緩衝能に打ち勝つ量であると考えられている。

(2) 凝集剤としての石灰と金属塩の比較

次にリン除去の凝集剤としての石灰と、前記の二種の金属塩（アルミニウム塩、鉄塩）の比較を要約する。

① 金属塩の必要注入量は、リンと金属塩とのモル比で決定されるが（リン：金属塩＝1：1～1：2）、石灰の場合は前述したように、目標 pH 値までの下水の緩衝能によって決まる。

② 金属塩で凝集沈澱すると上澄水中に SO_4^{--} イオンや Cl^- イオンなどの溶解性分を放出し、結果として、処理水中の溶存物質を増す。石灰の場合も Ca^{++} イオンや、 OH^{--} イオンを放出するが、これらは凝集沈澱に続く再炭酸塩化によって除かれ、さらに下水中のアルカリ度、硬度を除去することによって、処理水中の溶存物質を減じる可能性もある。

③ 沈澱汚濁からの凝集剤の再生は、金属塩の場合、まだ実際的な方法が確立していないので現在では不可能であるが、石灰の場合は、沈澱汚濁中に含まれる大部分のカルシウム分は石灰石と同じ炭酸カルシウムなので、原理的には石灰石から石灰を生成する方法と同様に汚泥を煅焼することによって石灰の再生は可能である。この石灰の再生は、タホ湖ではすでに実用化されている技術である。

④ 金属塩による凝集沈澱の最適 pH 範囲は小さく、この pH 値を保つために、酸あるいはアルカリを必要とする。石灰の場合は、pH を石灰注入によりある程度以上にあげればよいので、pH 調整のための付加的な薬品は必要ではなく、又、最適 pH の範囲も広い。

(3) 石灰凝集沈澱の通用方法

石灰凝集沈澱によるリン及び有機物の除去の適用方法としては、次の3方法が考えられる。

① 生下水を石灰処理し、生下水中のリン、浮遊物、有機物を減らした後、活性汚泥処理する方法
後に続く活性汚泥処理のために、pHを9.5～10程度になるように石灰注入量を制御し、石灰処理をする。活性汚泥の活動には、石灰処理水のpHは高すぎるが、エアレーションタンク内で生物の代謝により出てくる炭酸ガスによりこのpH値は、活性汚泥の活動にさしつかえない程度にまで低下する。このように、活性汚泥処理の前処理として石灰処理をすると、エアレーションタンク流入水中のリン、浮遊物、有機物を除去できるので、活性汚泥への負荷が減ることになる。したがって、過負荷の下水処理場において、負荷を正常に保つことができたり、又正常な負荷で処理が行なわれている下水処理場においては、活性汚泥による硝化作用が期待できる。

この方法を活性汚泥処理をしている既設の下水処理場で採用する場合は、最初沈澱池を、石灰沈澱池として使用できるので、建設費を安くできる。

Schmid⁽⁵⁾らはこの方法で室内実験をおこない、次の結論を得ている。すなわち、生下水に水酸カルシウム 150 mg/ℓ 加えた場合、PHは9.5 となりリン除去率は80% BOD 除去率60%、SS 除去率90% となり、活性汚泥法を含めた全体のリン除去率では、さらに10～15% 増加し90～95% となった(原水中のリン=13～16 mg/ℓ)。

このように、石灰凝集沈澱処理により発生する石灰汚泥量は、石灰凝集沈澱をしない場合の最初沈澱池からの発生汚泥量の約2倍と予想されるが、活性汚泥を含めた全処理過程からの発生汚泥量は1.5倍以下である。

② 物理-化学処理システムとして石灰凝集沈澱処理する方法

急速ろ過、活性炭吸着、逆浸透、イオン交換、電気透析等の他の物理-化学処理法の組み合わせのひとつとして石灰凝集沈澱処理とする方法で、この場合は石灰凝集沈澱処理後に続くプロセスによって、pH調整をする必要が生じる。

③ 生物学的処理(2次処理)後、いわゆる3次処理として石灰処理する方法

活性汚泥法に代表される現行の生物学的処理での、リン除去には、前記のように限度がある。このため下水の二次処理水を公共用水域に放流すると水域によっては、富栄養化現象による水質の汚濁の恐れがあるので、これを防止するために、二次処理水をさらに石灰凝集沈澱処理し、リン、浮遊物、有機物、濁度などを除去する方法である。カルフォルニア州のタホ湖では、タホ湖の水質を現在のままに、将来とも保つために、1968年から処理能力7.5mgd(28,400 m³/day)の石灰凝集沈澱、多層ろ過、活性炭吸着からなる3次処理プラントを運転している。タホ湖では石灰沈澱池のpHを11にするよう300 mg/ℓの生石灰及び少量の高分子凝集剤を注入している。この結果、ろ過前のリン濃度は約0.4 mg/ℓであり、処理水のリンは通常0.1 mg/ℓ以下に保つことは可能であると報告されている⁽¹⁵⁾

(4) 石灰凝集沈澱のシステム

石灰凝集沈澱の処理システムは、大きくわけて、石灰凝集沈澱、再炭酸塩化、及び石灰汚泥の処理及び再生の3過程からなる。石灰凝集沈澱は、上水の薬品凝集沈澱と同様に、急速攪拌→緩速攪拌→沈澱から

なりリン、浮遊物、有機物、濁度の除去を主にカルシウムからなるフロックにより沈澱除去する。再炭酸塩化は、石灰凝集沈澱処理水中に炭酸ガスを吹き込むことによって pH を低下させるために行なう。後述するように、2 段沈澱石灰凝集沈澱処理システムの場合は、再炭酸塩化により、炭酸カルシウムを回収する。石灰汚泥は、濃縮、脱水後焼却し、生石灰として回収できる。

石灰注入によってリンは $\text{pH} = 9.5$ 附近で本質的に不溶性になるが、アルカリ度の低い下水の場合は、 $\text{pH} = 9.5$ 程度では十分な炭酸カルシウムができないため、フロックの沈降性が悪く、リンの除去率も悪いので pH を 11 前後まであげて、十分な炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムをつくり、リンを沈澱させる。このように高 pH 処理した処理水の再炭酸塩化は通常 2 段で行なう。1 段目の再炭酸塩化で pH を 10 程度にし、炭酸カルシウム沈澱池で、炭酸カルシウムを回収する。これは、炭酸カルシウムの最小溶解度が 10 付近にあるからである。炭酸カルシウム沈澱池からの越流水はさらに $\text{pH} 7$ 程度にするべく 2 段目の再炭酸塩化を行なう。このような石灰沈澱池と炭酸カルシウム沈澱池の 2 つの沈澱池のあるシステムを 2 段沈澱石灰凝集沈澱処理システムと称している。

一方、アルカリ度の高い下水の場合には pH が 9.5 程度でも沈澱性のよいフロックができる。この場合、再炭酸塩化は 1 段で行い、 pH を 7 程度にする。このシステムを 1 段沈澱石灰凝集沈澱処理システムと称している。図 - 3.1 に 1 段石灰処理システム、2 段石灰処理システム及び石灰汚泥処理、石灰の再生のフローシートを示す。

石灰処理システムを 1 段にするか 2 段にするかの一応の目安を米国環境保護庁がまとめた「リン除去のための設計指針」(Process Design Manual for Phosphorus Removal)⁽¹⁵⁾ では次のように述べている。すなわち、「アルカリ度 (CaCO_3 , mg/l) 150 以下の場合には、1 段石灰処理システムは適用できない。150~200 の場合は、石灰フロックの沈降性は下水中の有機性フロックの量によるであろう。200 以上の場合は、沈降性は満足すべきものに思われる。

石灰を再生した場合と、未使用石灰のみを使用する場合の費用について Culp⁽¹⁸⁾ は次のように述べている。すなわち「日処理量 5~10 mgd (18,925~37,850 $\text{m}^3/\text{日}$) の下水処理場では、未使用石灰より再生石灰の方が多少安い程度であるが、石灰汚泥の処分の費用がなくなるために、石灰は再生した方が有利であると思われる。10 mgd (37,850 $\text{m}^3/\text{日}$) 以上の下水処理場では、再生石灰の方が未使用石灰より安価であるので石灰の再生をした方がよい。

3-2 石灰によるリン、有機物の凝集沈澱除去の実験及び調査結果

(1) 実験の内容

実験はジャーテスター、及び石灰フロックの沈降性をみるために、沈澱筒を使って行なった。試料、ジャーテスト試験方法、沈澱筒実験方法、分析項目について述べる。

① 試料

試料は次に述べる 5 下水処理場の下水を使って行なった。

- ・東京都落合下水処理場
- ・東京都三河島下水処理場

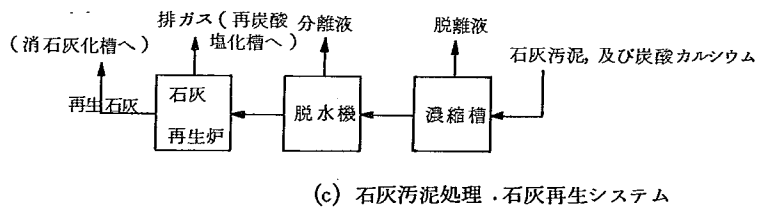
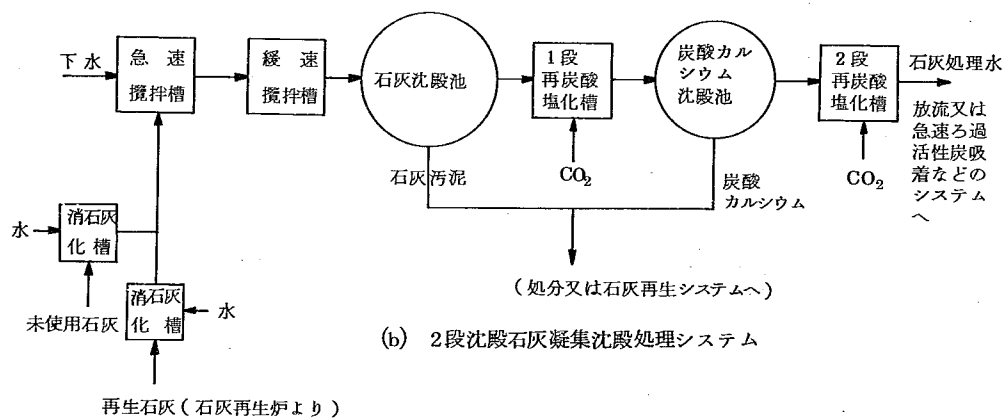
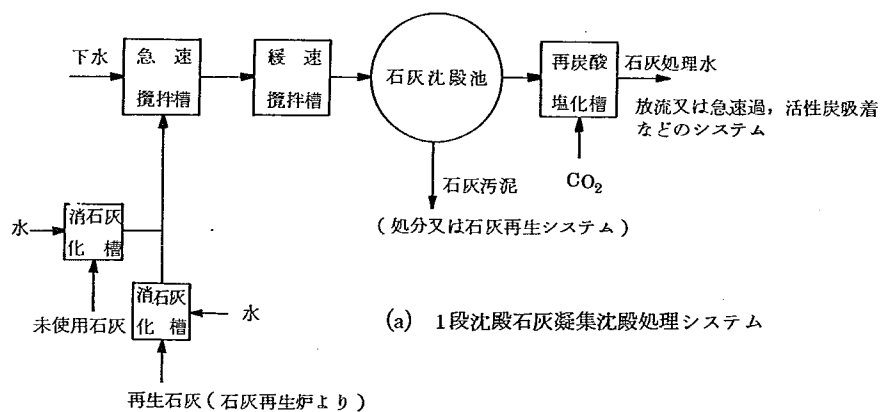


図-3.1 石灰凝集沈殿の処理システム

- ・横須賀市下町下水処理場
- ・豊橋市羽根井下水処理場
- ・名古屋露橋下水処理場

羽根井下水処理場を除く4下水処理場は活性汚泥法を採用しており、羽根井下水処理場は高速散水汙床法を採用している。又、羽根井下水処理場の生下水には、し尿と汚泥の嫌気性消化タンクからの脱離液が相当量混入しているので、羽根井下水処理場の下水に関しては、脱離液混入下水として区別した。

② ジャーテスト試験方法

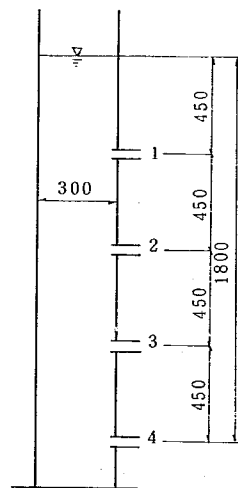
ジャーテストは急速攪拌 5分・150 rpm，緩速攪拌 25分・30 rpm，静置沈澱 30分で行なった。静置沈澱後、上澄水を、沈澱汚泥をまきあげないようにサイフォンで採取し、水質試験を行なった。石灰は、試薬の消石灰を使用した。

③ 沈澱筒実験方法

沈澱筒（図－3.2）の試験方法は次の順序でおこなった。

- 1) ポンプあるいはバケツでドラムカンに下水を180ℓ入れる。
- 2) これに所定の石灰を注入し、5分間の急速攪拌後、沈澱筒にポンプ、あるいはバケツでドラムカン中の石灰を注入した下水を所定の水面まで入れる。
- 3) 緩速攪拌翼で25分間、緩速攪拌後静置沈澱させる。図に示す1、2、3、4の採水口から、沈澱筒内の石灰処理水を、所定時間ごとに採取する。
- 4) 採取した試料のSSを分析する。

分析したSSから、沈澱池の水面積負荷率を、Eckenfelder O'Connor の「⁽²⁵⁾ 廃水の生物学的処理」のP152～P159に従って求めた。



図－3.2 沈澱筒

④ 分析項目及び分析方法

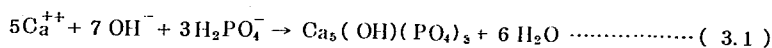
分析項目、及び分析方法を列挙する。（＊は下水試験方法による）

- ・リン モリブデン酸アンモニウム法＊及び混合試薬法（資料参照）。
- ・pH ガラス電極法
- ・COD 過マンガン酸カリウム法（アルカリ法）＊
- ・アルカリ度＊
- ・上澄水のCa, Mg 原子吸光分光光度計（Perkin Elmer Model 303）法による標準添加法

溶解性の試料はNo.5 Cのろ紙でろ過したものである。なお、本文中においては溶解性成分についての分析は－Dをつけて区別した（例 P－D, (OD－D)）。リンの表示方法はP の表示方法に従った。

(2) リン除去とpH

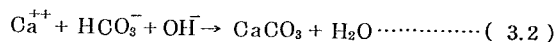
下水を石灰処理すると、下水中のオルトリン酸イオンはpHの上昇とともにカルシウムイオンと化合し、不溶性で結晶質のカルシウムヒドロキシシアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) に代表される塩になる。



この不溶性塩を凝集沈澱除去することによって、リンが除去される。アパタイト結晶体にいろいろな種類があることの説明は、いくつかの文献には報告されている。例えば、Van WazerによるとCa/pのモル比は1.33～2.0である。この変動の主な理由は結晶表面、及び内部における異種同形イオンによる置換(Ca^{++} と H^+ の置換も含めて)であるとしている。⁽³⁾

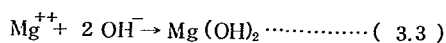
ポリリン酸塩除去について、長内ら⁽¹⁷⁾は、ポリリン酸塩の試薬を用いて実験を行ない、ポリリン酸塩の除去率はオルトリン酸塩の場合よりも悪く、ポリリン酸塩の中でもピロリン酸塩($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、トリポリリン酸塩($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、メタリン酸塩(NaPO_3)_nの順序で除去が劣化し、その順序がオルトリン酸の脱水によってえられる縮合リン酸の順序と一致していること、又、単独では除去特性のわかった各縮合リン酸塩がオルトリン酸塩と共存すると薬注率が非常に減少し、しかもそのリン酸の除去率のよりよい共存するもう一種のリン酸塩(オルトリン酸塩)の除去率まで向上することを確認している。同様なことをSchmid⁽⁵⁾も見出し、ポリリン酸塩はオルトリン酸塩の凝集物によりできたクロックに吸着され除去されると述べている。

石灰注入によるカルシウムイオンは、上述したようにリンとの化合物をつくるほかに、下水中の重炭酸イオンと化合し、炭酸カルシウムをつくる。



CaCO_3 はフロックの密度を増し、結果として沈澱池の水面積負荷率を大きくとることを可能にする。Schmid⁽⁵⁾は炭酸イオン及びカルシウム量を200mg/lにした蒸留水中に各種リン酸塩を入れ、pHを種々に変化させた後の上澄水中的炭酸イオンを分析し、図-3.2に示す結果を得て、リン酸塩の存在下では、炭酸カルシウムの沈澱が妨害されることを見出している。彼らは、この理由をVan Wazerが、リンが CaCO_3 の核の発達する面に吸着し、結晶がそれ以上発達することを妨げ、結果として CaCO_3 の沈澱を妨害すると述べていることに求めている。しかし、この妨害は石灰注入量を増加してpHを上昇させることによって小さくなり、炭酸カルシウムの沈澱も増加する。

さらに石灰注入により高pHになると、下水中のマグネシウムは水酸化マグネシウムとして沈澱する。



この水酸化マグネシウムの影響については後述する。

以上、述べてきた化学反応はpHの上昇とともに

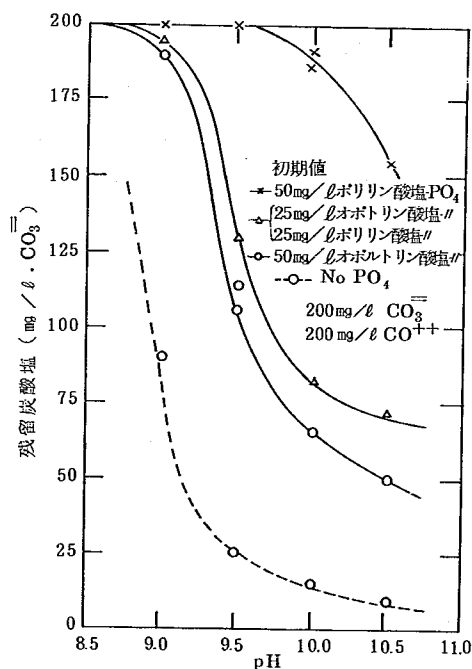


図-3.3 リン酸塩の炭酸カルシウムの沈澱に及ぼす影響⁵

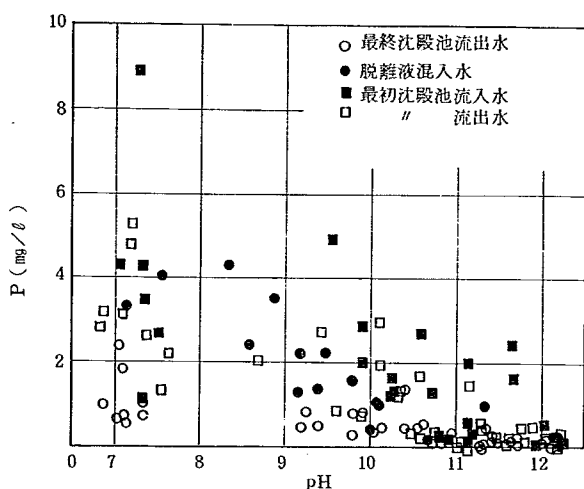


図-3.4 pHとPの関係

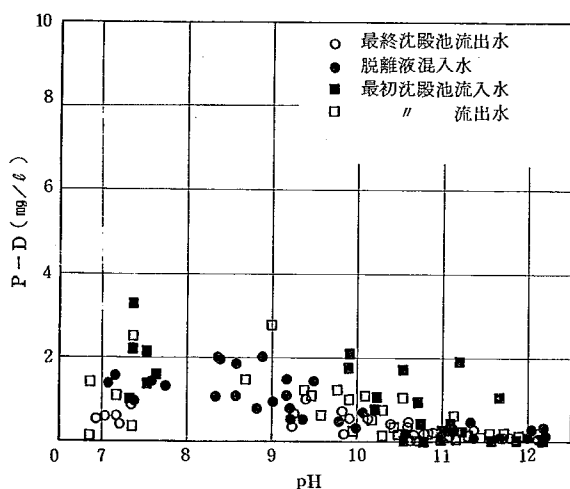


図-3.5 pHとP-Dとの関係

思われる。

図-3.4をpH 10.5~11, 11~11.5, 11.5~の3段階に分け上澄水中の残留リンPが ≤ 0.5 , ≤ 0.3 , ≤ 0.2 , ≤ 0.1 に含まれる割合を求めたものが図-3.9である。同図によれば, pHが10.5以上であっても, pHの上昇とともにリンの除去率はよくなることがわかり, 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。

実験に使用した下水はアルカリ度の比較的低い($< 150 \text{ mg/l}$, CaCO_3)下水であるためと思われるが, pH=9.5付近の残留リンは, 絶対値としてはかなりのバラツキがあり, その値は, 原水濃度による傾向がある。

次にPとP-D, P, ortho, P-D, orthoの関係について考察する。図-3.10に結果の1例を示す。

進み, 従って, リン除去率もpHの上昇とともに増す。そこで, リンとpHの関係を調べるため一連のジャーテストによる石灰凝集沈澱の実験を行ったので, その結果を次に述べる。

図-3.4, 図-3.7に最初沈澱池流入水, 最初沈澱池流出水, 最終沈澱池流出水, 脱離液混入水の石灰凝集沈澱によるpHとP, P-D, P, ortho, P-D, orthoの関係を示す。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, カルシウムとの不溶性塩の生成, 及びフロックへの吸着によって沈澱し, pHを10.5以上にあげると, 上澄水中の残留リン濃度は, P, P-D, P, ortho, P-D, orthoとも, 低い値に収束するようである。図-3.8は原水中のリン濃度と $11 \leq \text{pH} < 11.5$ における上澄水中の残留リンの関係をPについてまとめたものである。これによると $11 \leq \text{pH} < 11.5$ において残留リン濃度は原水濃度の如何に拘らず, 殆んどが 0.5 mg/l 以下になっている。したがって, 石灰凝集沈澱によるリン除去は, 石灰注入により上昇するpH値によって第一義的には影響をうけると

同図によると、石灰注入量の増加とともに、上澄水中の全リン(P)のうちに溶解性リン(P-D)の占める割合は多少減少しているようであるが、これはフロックが凝集しきれないで、分散している細かいリンを含む粒子(浮遊性リン)の割合が増加しているためと考えられる。P-Dは、石灰凝集沈澱の後に炭酸カルシウム沈澱池、急速ろ過などを設けることによって、浮遊性のリン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。

上澄水中のPに占めるオルトリンの割合は高pH($\text{pH} > 11$)で明らかに減少し、特にその傾向は溶解性オルトリン(P-D, ortho)の場合著しい。これは、ポリリンが主に吸着によって除去され、オルトリンが主にカルシウムとの化合によって除去されれば、吸着による除去よりも、化合物になって除去されれば、吸着による除去よりも、化合物になって除去されるリンの割合が、高pHにおいてはpHの上昇とともに増加することを意味する。1-2で述べたように、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、放流水中のリンがどのような形になっているかを明らかにすることが、かなり重要となる。

(3) $\text{pH} = 11$ にするのに必要な石灰注入量

(1)よりpHを10.5以上になるとPは殆んど $0.5 \text{ mg}/\ell$ 以下になり、さらにpHを上昇させるとPも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考察する。

表-3.1にその実験の結果を示す。表-3.1 $\text{pH} = 11$ にするのに必要な石灰注入量($\text{Ca}(\text{OH})_2$, mg/ℓ)

同表に示すようにpH	下水	脱離液混入下水	最初沈澱池流入水	最初沈澱池流出水	最終沈澱池流出水
を11にするのに必要な石	範囲	172~396	135~450	146~401	146~296
	平均	293	323	255	234

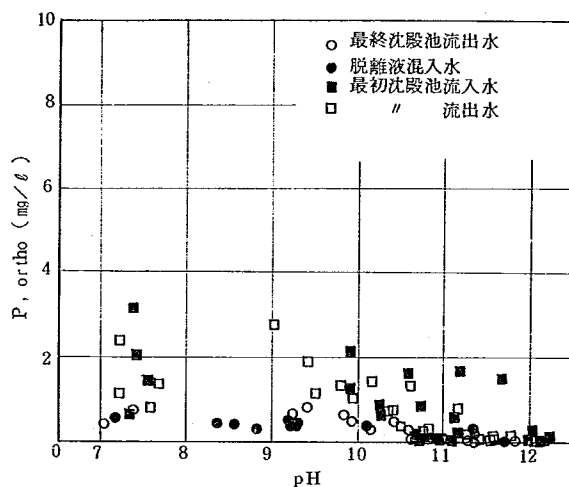


図-3.6 pHとP, orthoとの関係

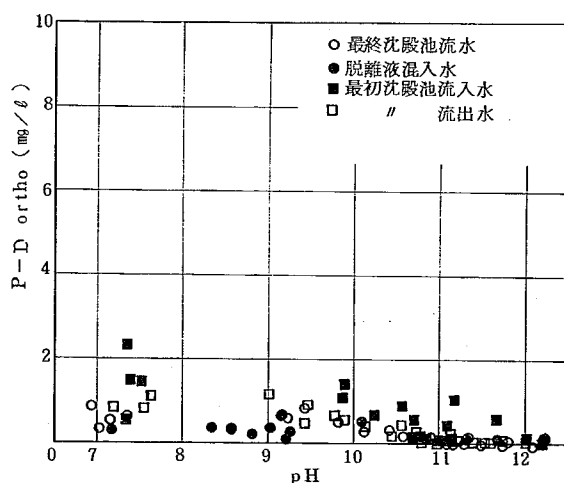


図-3.7 pHとP-D, orthoとの関係

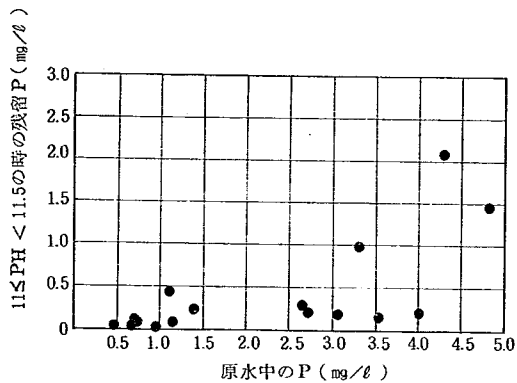


図-3.8 原水中の P と $11 \leq \text{PH} < 11.5$ にしたときの残留 P

灰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、石灰により pH を上昇させてリンを除去するためには、下水中の緩衝能にうち勝つ石灰注入量が必要である。

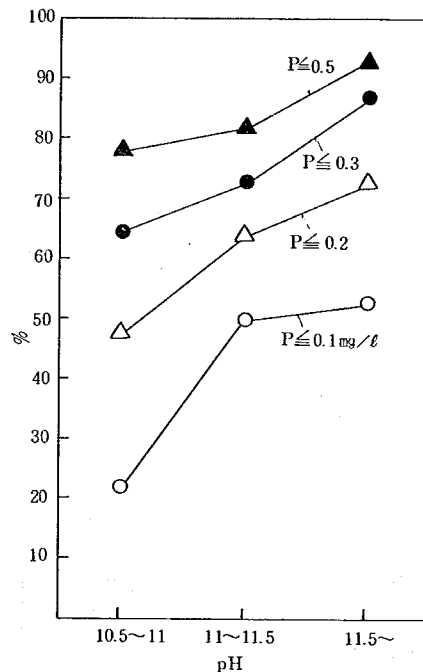


図-3.9 pH と P との関係

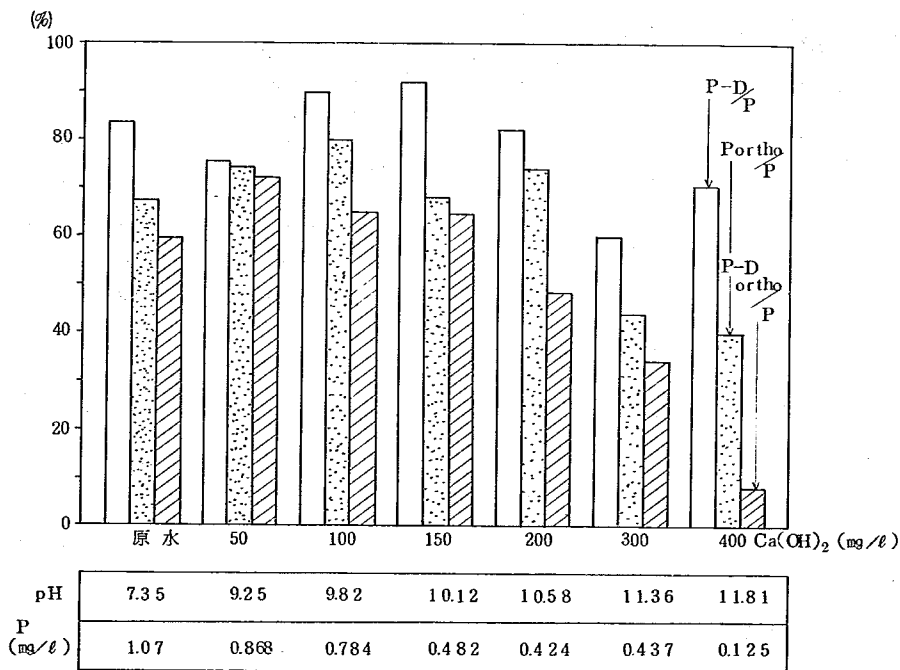


図-3.10 pH と $\frac{\text{P-D}}{\text{P}}$, $\frac{\text{P, ortho}}{\text{P}}$, $\frac{\text{P-D, ortho}}{\text{P}}$ との関係（露橋下水処理場、終沈流出水）

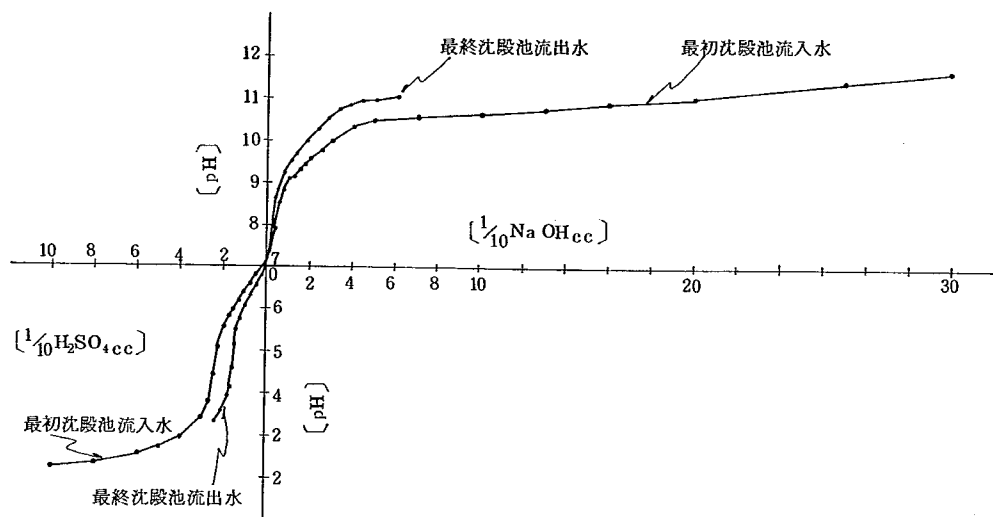


図-3.11 滴定曲線の1例

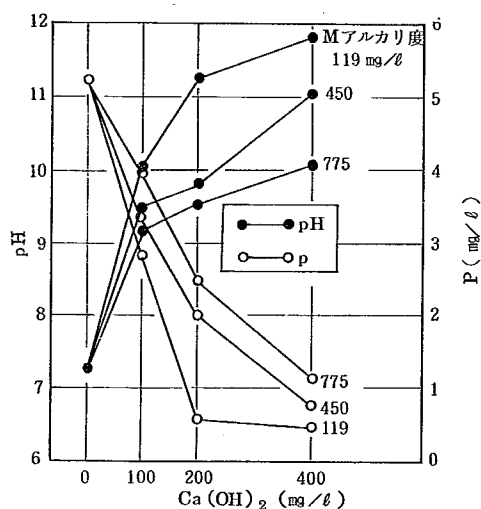


図-3.12 Mアルカリ度と pH, P との関係
(三河島初沈流出水)

値にするのに必要な石灰注入量はほぼ比例関係にあると思われるので、このためには下水中の緩衝能を知る必要がある。この目的のための最も事実に基づいた緩衝能の指標は、目標とする pH 値までに要する水酸化ナトリウムなどのアルカリ量であると考えられる。しかし、実際には目標 pH を 11 にした場合図-3.11 に示す滴定曲線からわかるように、滴定曲線は pH 11 付近で殆んど横ばいとなるために、pH 11 にするのに必要な滴定量の測定は、大きな誤差を伴ない易い。このような理由からであると思われるが、石灰処理のための下水の緩衝能の指標として M アルカリ度が用いられている例が多い。

そこで、下水の緩衝能の指標として M アルカリ度を取り、M アルカリ度と pH、石灰注入量との関係を実験より求め、図-3.12 に示す結果を得た。図-3.12 は重炭酸ナトリウムを 0, 500, 1,000 mg/l 入れてジャー

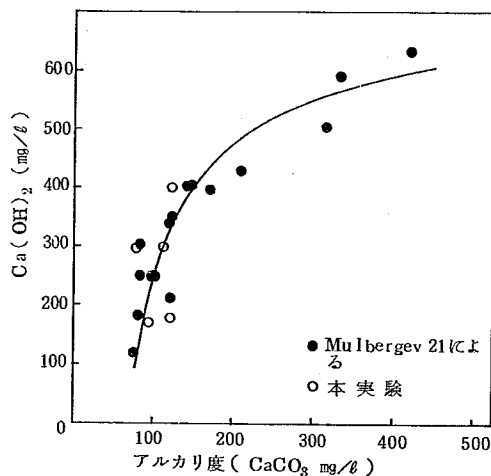


図-3.13 pH ≥ 11.0 にするのに必要な石灰量

目標とする pH 値までの下水中の緩衝能とその pH

テストを行なった結果である。同図より石灰注入量が同一であっても、Mアルカリ度が高いとPHは上昇し難いこと、及びその時の残留リン濃度は高いことがわかる。Mulbargarら²¹は、他の研究者の実験結果と、自己の実験結果とから $PH \geq 11$ 以上にするのに必要な石灰量とアルカリ度の関係を図-3.13のようにまとめている。

(4) 石灰凝集沈澱によるCOD除去

石灰凝集沈澱により、リンだけではなく、SS、有機物なども除去できる。図-3.14にジャーテストの結果を示す。図中 $Ca(OH)_2$ 注入量O'であるのは $Ca(OH)_2$ は加えないで、急速、緩速攪拌及び沈澱のみを行なったものである。

<結果の考察>

O'において全COD(COD.T)は最初沈澱池流入水、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COD.T除去率は増加し、石灰注入量600mg/ℓのとき34~49%であった。(II),(III),(IV)の場合は、O'ですでにCOD.T≒COD.Sになっていることから、石灰注入量の増加によるCOD.Tの除去率の増加分は、溶解性COD(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、沈澱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、石灰注入量増加によるCOD.T除去率の増加は、石灰注入量増加とともに浮遊性のCOD分が石灰フロックに多く凝集されたためであると思われる。

最終沈澱池流出水の場合も、石灰注入量の増加とともにCOD.T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。

円保ら²²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澱をし、その処理水をゲルろ過により分級を行ない、凝集沈澱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た。このことから、図-3.14における溶解性COD(Na5Cのろ紙でろ過、Na5Cのメッシュは約1μ)の除去分も高分子側の除去分が殆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、凝集沈澱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。

(5) 石灰凝集沈澱におけるカルシウムの挙動

下水の石灰凝集沈澱処理におけるカルシウム分は、石灰注入によるものと、原水中に存在するものから成っている。このカルシウム分の一部はリンと化合し、不溶性の塩となり、一部は炭酸カルシウムとなって沈澱し、残りは上澄水中に残留すると考えられる。これら3つの割合を、上澄水、沈澱汚泥とから求めた。その結果を図-3.15に示す。汚泥中のカルシウム分は $CaCO_3$ と $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ とから成っていることがX線回折及び CO_2 のマスバランスから確認された。汚泥中の炭酸カルシウムの全カルシウム分中に含める割合は、石灰注入量とともに増加し、石灰注入量400mg/ℓのときに、86~92%になった。この炭酸カルシウム量は注入石灰量(400mg/ℓ as $Ca(OH)_2$, 216mg/ℓ as Ca)のカルシウム分の93~97%にあたり、注入カルシウム分の殆んどが、炭酸カルシウムとして回収されたことになる。これに上澄水のカルシウム分を、再炭酸塩化により、炭酸カルシウムとして回収できれば、注入カルシウム分以上のカル

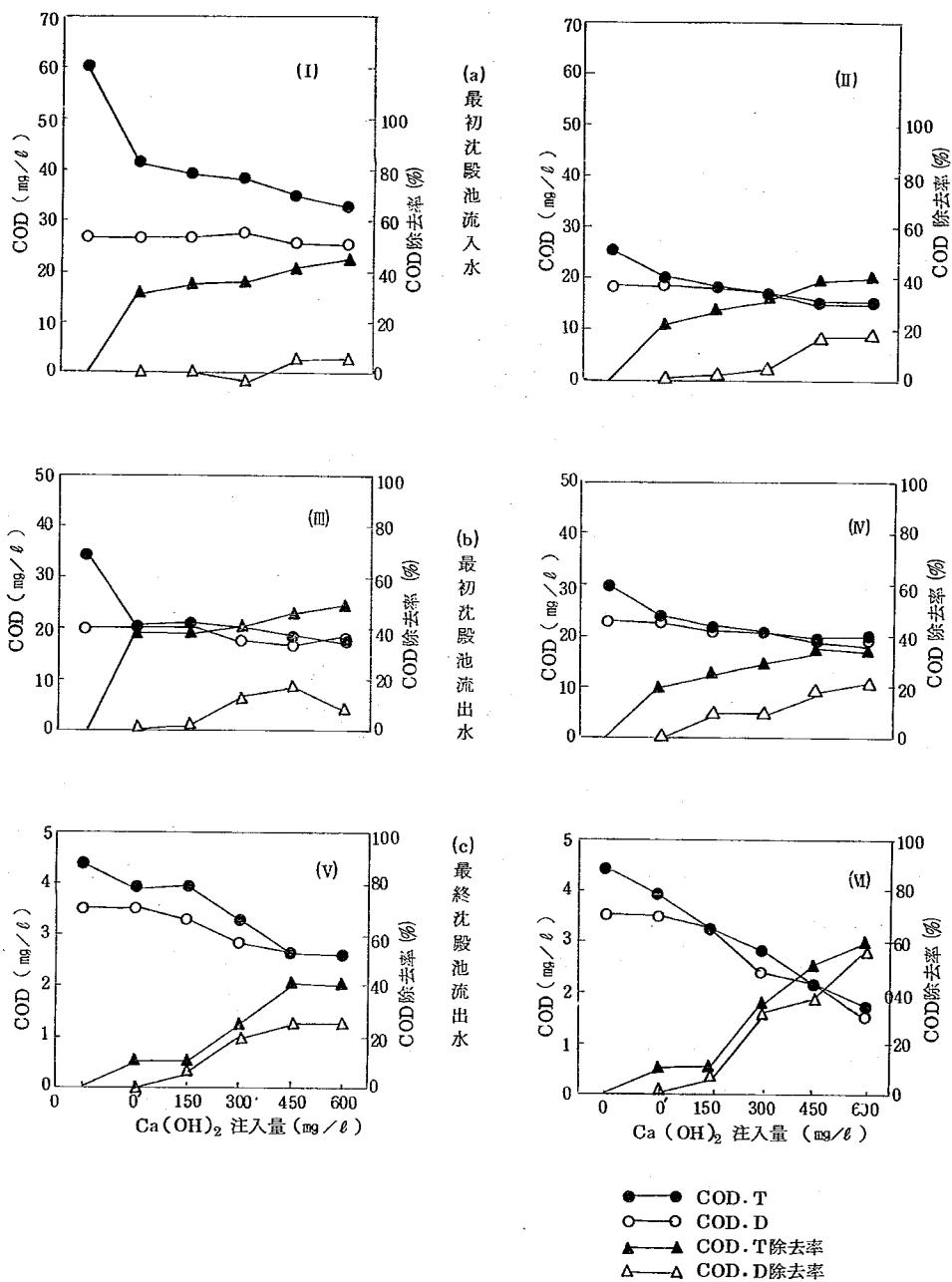


図-3.14 石灰凝集沈殿によるCOD除去
(横須賀市下町処理場)

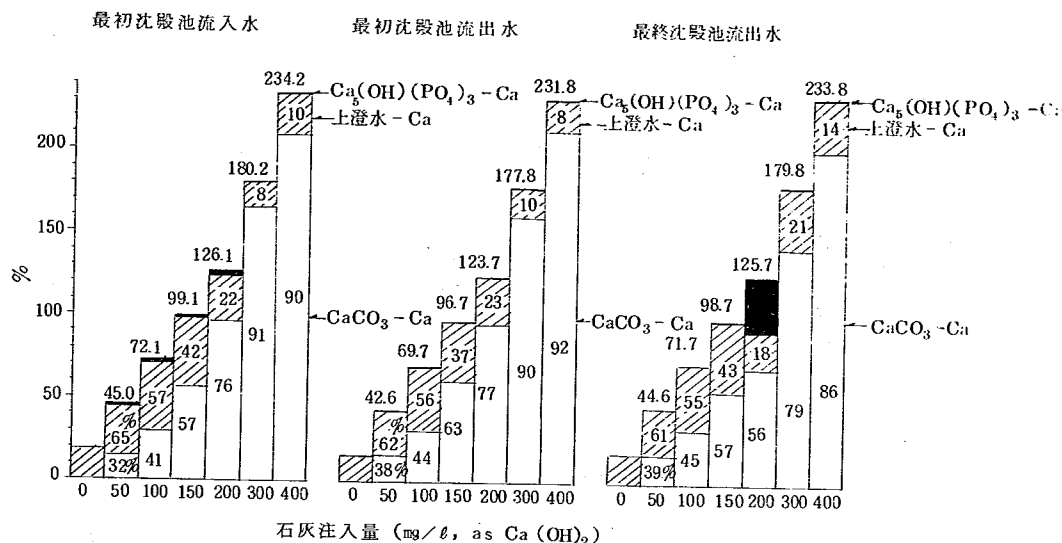


図-3.15 Caの挙動 (露橋下水処理場)

シウムが炭酸カルシウムとして回収できると期待される。回収された炭酸カルシウムを脱水煅焼することにより、生石灰として石灰の回収が可能であるが、これらのことについては後述する。

(6) 石灰凝集沈澱におけるマグネシウムの挙動

図-3.16に石灰注入量を0, 50, 100, 150, 200, 300, 400 mg/lにしたときのPHと上澄水中のMg, P, P.Dの実験の結果を示す。PH11以下においてはMgの減少は殆んどないがPH11以上になるとPHの上昇とともに上澄水中のMgは急激に減少し、PH12で約1 mg/l程度になる。この傾向は最初沈澱池流入水、最初沈澱池流出水、最終沈澱池流入水の間に特に差異はなく、おそらくMgの化学的性質であろうと思われる。MgがPH11以上になり、急激に減少していくと同時に、上澄水中のリンもP, P.Dとも急激に減少している。

以上の結果から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ようが、結論するには、さらに実験を継続する必要がある。

① MgがMg(OH)₂となり、凝集助剤として作用する。

Stambergら⁽²³⁾はワシントン特別区の下水に石灰を注入し、ジャーテストを行い上記の結果と同様な結果を得て“PH>11.5で下水中にあるMgイオンがMg(OH)₂として沈澱することにより、十分な沈澱とリン除去が行なわれ、Mg(OH)₂は沈澱を促進し、リンを除去する凝集剤として必要であった。ワシントン特別区の下水の場合、MgはPH=11.5~11.8ではほぼ完全に凝集沈澱した”と述べている。

② Mgイオンとリンの化合物ができる

Mg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の化合物ができるかも知れないが、究明はされていないようである。

③ Mgは沈澱に影響しない

以上の場合はMgの減少がリンの減少と相関するとした場合であるが、蒸留水に試薬のリンを加え、Mg

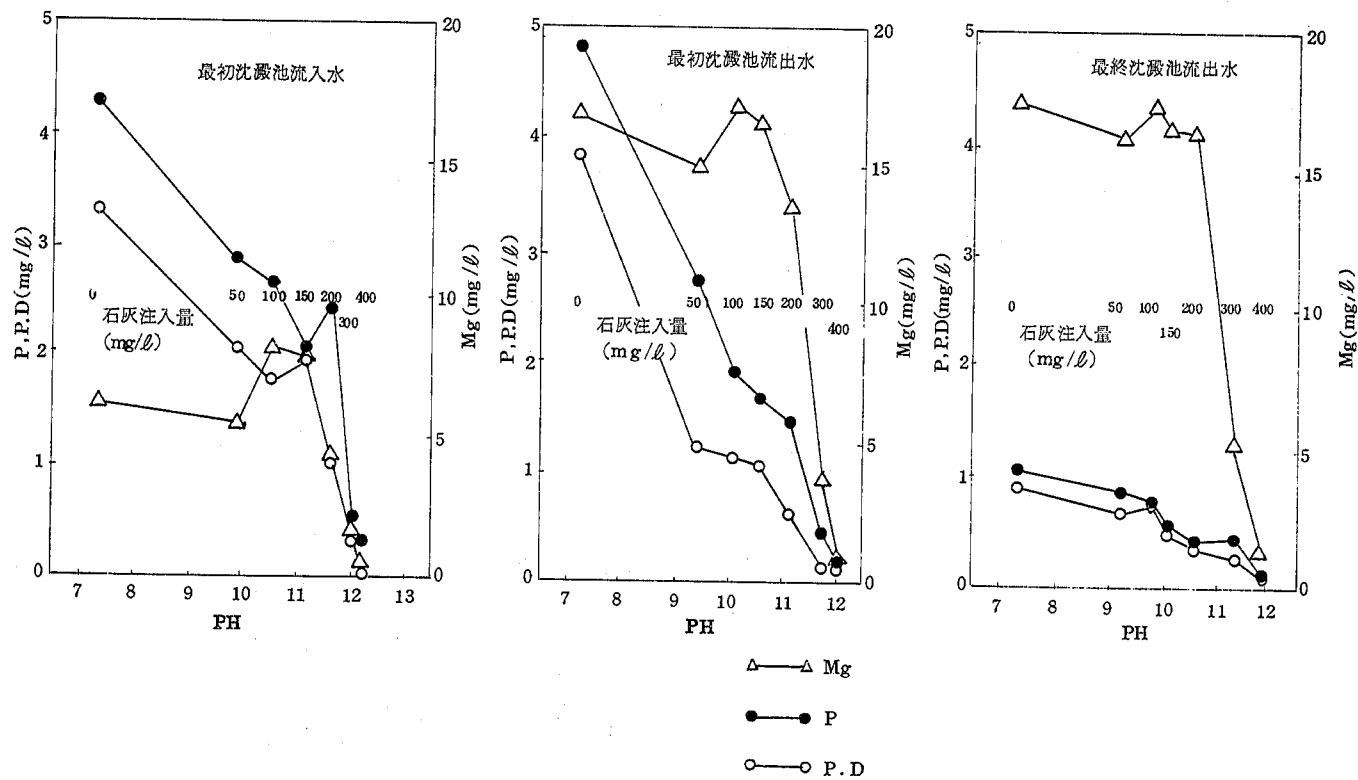


図-3.16 Mg~P, P.D~PH (露橋処理場)

は加えないでジャーテストを行った結果でも、 $\text{pH} > 11$ で十分リンの除去がなされている結果もあるので⁽²³⁾単に $\text{pH} > 11$ において上澄水中のMgの減少とリンの減少が一致するだけで、相互の相関はないとも考えられる。

Mgがリン除去に有効であり、さらに下水中にMgを加えた方がよい場合には、Mgを含んだドロマイト系石灰($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$)が使用できると思われる。しかし、Culpは⁽¹⁸⁾ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はゼラチン状のため、石灰汚泥の濃縮脱水には逆効果を及ぼすと述べているので、これらを含め、今後さらに検討したい。

(7) SS除去と水面積負荷率

図-3.17に沈澱筒の実験から求めた石灰沈澱池の水面積負荷率とSS除去率の関係を示す。この図は、図-3.18に示すようなSSの沈降径路から求めたものであるが⁽²⁶⁾図にSS除去率80%以上のものがな

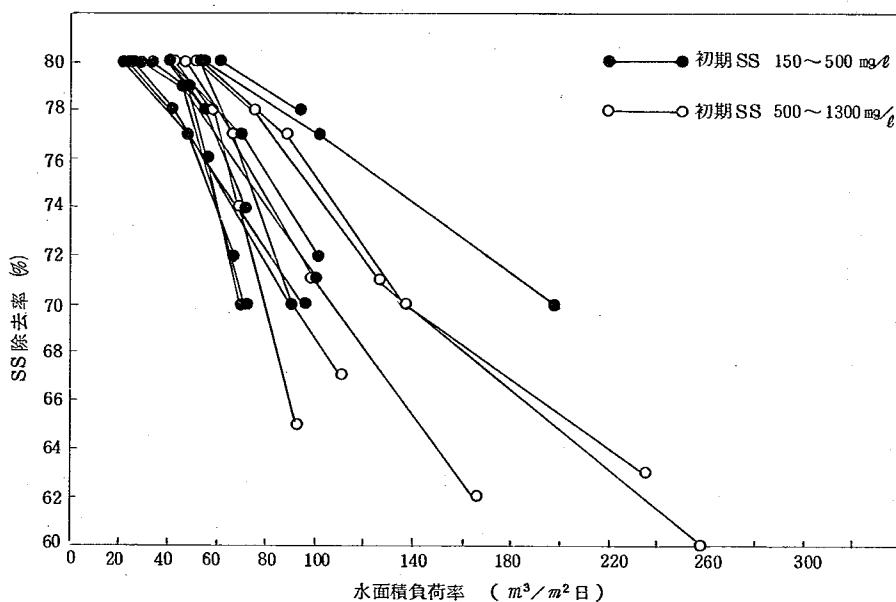


図-3.17 SS除去率と水面積負荷率

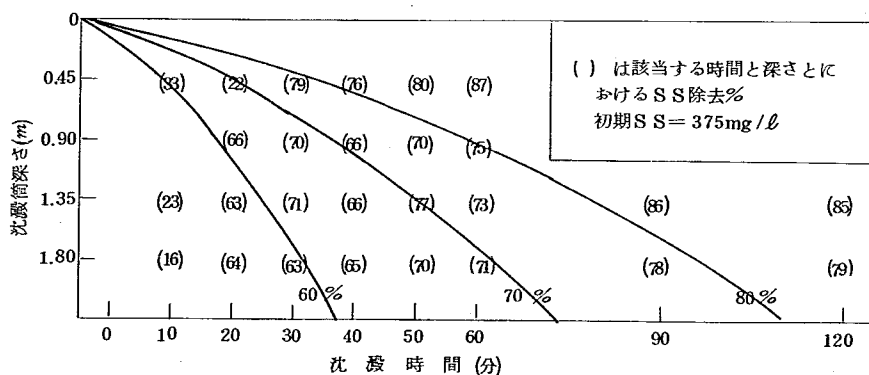


図-3.18 SSの沈降径路の1例

いことからわかるように、SS 除去率 80 % 以上の沈降径路は描けなかった。

沈降径路の描き方は個人によって違ってくる。又、微量 SS の分析方法に問題があったことなどから、図 - 3.17 の結果は、満足するものとは思えないが、この結果によると、80 % 除去を目標とする場合、沈澱池の水面負荷率は、沈澱筒によれば $20 \sim 60 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ 日}$ の範囲にある。図 - 3.19 に SS 80 % 除去の場合の初期 SS と水面積負荷率の関係を示す。

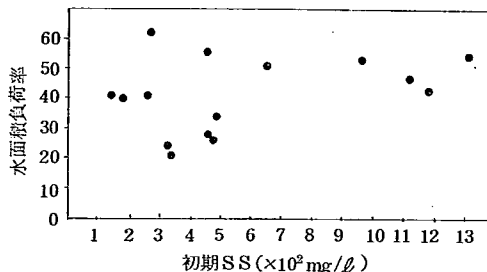


図-3.19 SS80%除去の場合の初期SSと水面積負荷率（沈澱筒実験）

実際の沈澱池では、沈澱筒の場合に比べ、乱れ、短絡などの影響がでてくるものと考えられるので、沈澱筒で得た結果は補正されなければならない。Eckenfelder⁽²⁶⁾は“一般的にいて、越流率（水面積負荷率）は 1.25 ~ 1.75 の割合で減少し、滞流時間は 1.5 ~ 2.00 の割合で増加するようである”と述べている。

(8) 再炭酸塩化

石灰沈澱池あるいはアンモニアストリッピングタワーからの流出水の PH は 11 前後である。この高 PH 流出水に炭酸ガスを吹き込む過程を再炭酸塩化と称している。再炭酸塩化の目的は、次の 2 つである。

1) PH の調整

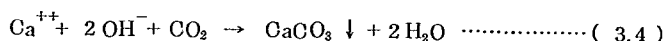
再炭酸塩化後の処理過程に最適な PH 値まで低下させること、さらには放流に際して、放流域に影響のない PH に低下させること。

Culp⁽⁸⁾によれば“粒状材によるろ過の場合 PH は 6.5 ~ 7.5 が最もよいといわれている。粒状活性炭による有機物の除去は、一般的に PH 5 ~ 9 でおこなわれるが、PH 7 以下で効率がよい。PH 9 以上では、脱吸着がしばしば起る。例えば、粒状活性炭吸着塔を、数日間 PH = 7 で運転する。この場合、色度はかなり除去でき、なお色度除去能力は残っている。ここで PH = 10 の水を粒状活性炭吸着塔に流すと、塔からの流出水の色度は、脱吸着のために、流入水の色度より高いことが予想される。このように PH の高い水を活性炭塔に通すと活性炭の有機物吸着能力は急激に衰え、さらに、活性炭再生の際に、活性炭のポアに灰が蓄積し、その結果、活性炭の取り替えを早めるといわれている。”

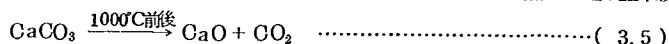
2) スケール発生防止、カルシウムの回収

石灰処理水中には多量にカルシウムが溶存している。このカルシウムを除去しないと、硬度の高い水を放流することになり、さらに炭酸カルシウムのスケールが発生し、ろ過や活性炭吸着の効果が落ちる。又、パイプライン中に炭酸カルシウムが沈澱する問題が生じる。

これらの問題を解決するために、CO₂ ガスを吹き込むと、カルシウムイオンは CO₂ ガスと反応して、炭酸カルシウムの沈澱物となる。



沈澱した炭酸カルシウムを、石灰再生炉で 1000°C 前後に加熱すると、生石灰が再生される。



この時発生する CO_2 ガスは、再炭酸塩化に再利用できる。

再炭酸塩化によって PH を低下させると、水酸化マグネシウムは溶出し、Mulbargar ら⁽²¹⁾の研究では、25～40%の水酸化マグネシウムが溶け出したと報告されている。

① 一次再炭酸塩化

炭酸カルシウムの溶解度は PH に関係し、Evans ら⁽²⁰⁾によれば PH 9.3～10 附近に最小溶解度がある。実験の結果を図-3.20に示す。PH をこれよりも低下させると、炭酸カルシウムは、重炭酸イオンとカルシウムイオンに分離し、カルシウムは再溶出すると考えられる。

したがって、処理水中のカルシウムイオンを減少させて、石灰の再使用を行なうために、カルシウムを炭酸カルシウムとして最大に回収するためには、PH 11 前後から PH 7 前後に一度で低下せず、炭酸カルシウムの最小溶解度のある PH 9.3～10 にまず落とす必要がある。この過程を一次再炭酸塩化と称している。

この場合炭酸カルシウムフロックに、残留リンの一部が吸着して、多少のリン除去が期待できる。炭酸カルシウムのフロックは沈降性のよい重いフロックであるためタホ湖の炭酸カルシウム沈澱

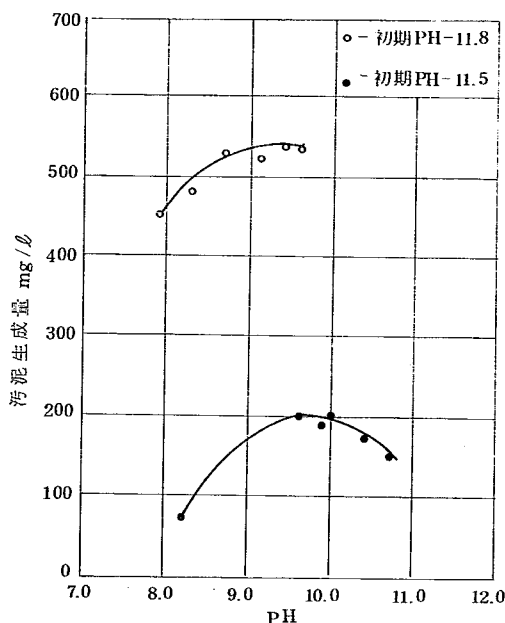


図-3.20 再炭酸塩化における PH と汚泥生成量⁽²⁴⁾

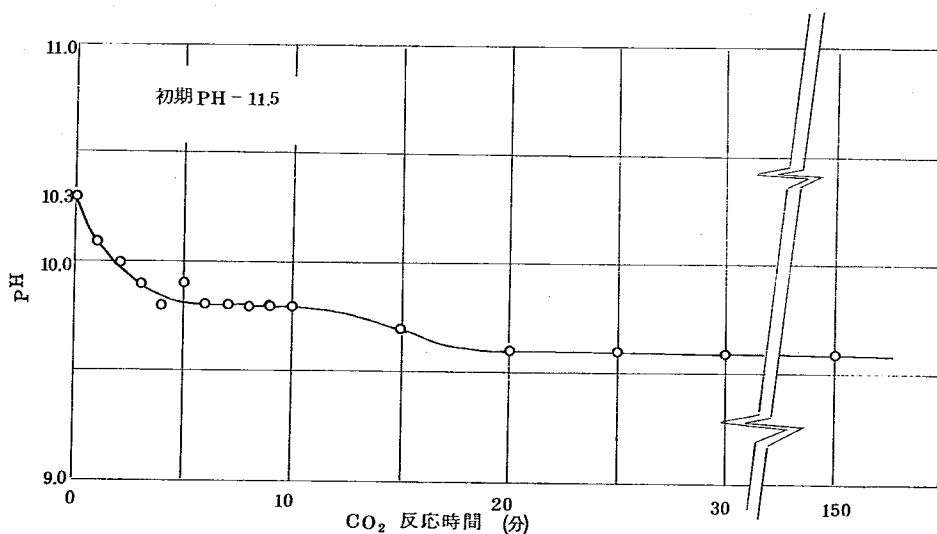


図-3.21 CO_2 の反応時間と PH⁽²⁴⁾

池の水面積負荷は、石灰沈澱池の水面積負荷 ($38.8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) の約 2.5 倍の $97.9 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ を設計値としている。炭酸カルシウム沈澱池は、炭酸ガスとカルシウムイオンとの反応槽としても作用し、タホ湖においては、沈澱池流入水と流入水の PH の差は 0.7 で、最大炭酸カルシウム回収量が得られるよう、流出水の PH を 9.6 にしている⁽²⁴⁾。このときの反応時間は図-3.21⁽²⁴⁾ に示すように約 20 分前後である。

② 二次再炭酸塩化

炭酸カルシウム沈澱池からの流出水 (PH=9.3~10) を再び再炭酸塩化し pH を 7 前後にする。これは、先に述べた pH 調整のために行うものである。

③ 一段再炭酸塩化と二段再炭酸塩化

一段再炭酸塩化によって、処理水の pH を 11 前後から 7 前後に低下させることは可能である。一度に pH を 7 前後に低下させると、カルシウムはわずかししか沈澱しないので二段再炭酸塩化の場合には必要である炭酸カルシウム沈澱池が、一段再炭酸塩化の場合には不要となる。しかし、結果としては、処理水の硬度を増し、さらに、二段でおこなえば沈澱し、石灰として再生、再利用が可能な量の炭酸カルシウムを失うことになる。したがって、石灰を再生したり、処理水中のカルシウム濃度をおとす必要がある場合には、二段再炭酸塩化をおこなう必要がある。一段再炭酸塩化の場合には、建設費が安く、石灰汚泥の処理量は、炭酸カルシウム沈澱池からの、炭酸カルシウム汚泥がない分だけ少くなる。

④ 炭酸ガス源

再炭酸塩化のための CO_2 源として、一般的に考えられるのは、石灰再生炉または、汚泥焼却炉からの排ガスであろう。このほか、液体二酸化炭素、天然ガス、プロパン、ブタン、灯油、コークスなどの燃焼ガスが考えられる。天然ガスによって燃却する汚泥からの排ガスは、ウェット・ベースで約 16%、ドライ・ベースで約 10% の CO_2 を含んでいるので、通常ドライ・ベースで約 10% を設計値としている⁽¹⁸⁾。石灰再生炉からの排ガス中には、さらに炭酸カルシウムからの CO_2 ガスも考えられるので、汚泥焼却炉からの排ガス中の CO_2 ガスよりも多くの CO_2 ガスを含んでいる。 CO_2 ガス必要量は、下水中のアルカリ度と CO_2 との反応を知ることによって計算から、あるいは実験から求められるが、 CO_2 ガス吸収率を考えて、理論値の約 20% 増しとすべきである⁽¹⁵⁾といわれている。

⑤ その他

炭酸ガスの利用効率を良くするために、炭酸ガスを分散させること、炭酸ガスの気泡の粒径を小さくすること、再炭酸塩化槽を深くすることが重要なことと考えられる。ワシントン特別区のパイロット・プラントでは、約 3.4 m の再炭酸塩化槽で、タービン・ミキサーを使って炭酸ガスの気泡の粒径を小さくして、殆んど 100% の炭酸ガスを吸収させている⁽¹⁵⁾。

再炭酸塩化処理水に泡が出てくることがある⁽¹⁵⁾。この問題は、再炭酸塩化槽の一部に炭酸ガスが集ってしまう場合に、著しく発生する。

(9) 石灰汚泥の脱水

石灰沈澱池と炭酸カルシウム沈澱池からの石灰汚泥は、重力、浮上あるいは遠心脱水により濃縮し、真空脱水、加圧脱水、遠心脱水あるいは汚泥乾燥床による乾燥によって脱水する。脱水石灰汚泥中には多量の炭酸カルシウムが存在し、炭酸カルシウムは焼却し、炭酸ガスを追出すことによって、生石灰とし

て回収できる。生石灰に水を加え、消石灰化すると、この消石灰は凝集剤として再利用でき、汚泥処分の問題の解決と、カルシウムの再利用が図れる。再利用に関しては、(7)で述べる。

脱水装置としては、次にあげる二点から、遠心脱水機が優れているようである。

1) 一般的には、汚泥体積、及び汚泥の特性に変動があるために、石灰汚泥の脱水は、操作上に柔軟性のある遠心脱水機で脱水するのがよい。⁽²¹⁾

2) 石灰汚泥中には、炭酸カルシウムの他に、リン酸塩などの不活性物質を含んでいる。石灰汚泥から石灰を再生し、再利用する場合には、この不活性物質をとり除き、純度の高い石灰として回収する方がよい。リン酸塩汚泥は炭酸カルシウムの汚泥と較べて、比重が小さいのでこの性質を利用し、遠心脱水機の分離液中にリン酸塩汚泥を含ませることによって、リン酸塩などの不活性物質と炭酸カルシウム汚泥を分離することができる。遠心脱水機への投入汚泥の25%の固形物を回収しない条件で遠心脱水をすれば、分離液中に約90%のリン酸塩を含ませることができる。こうした区分方法をする、再生可能な石灰の約15%を損失することになるが、再生石灰の純度を上げられること、再生炉の負荷を減らせることで、損失は十分償えるといわれている。⁽¹⁵⁾分離液中には、浮遊性のリン酸塩が多量に残存しているので、分離液は別途遠心分離し、この分離液は最初沈澱池に戻し、脱水ケーキは下水汚泥焼却炉に送る。したがって理想的には、2台の遠心脱水機を直列に設置するべきで、第一段目で炭酸カルシウムを、第二段目でリン酸塩を回収するのが望ましい。

石灰凝集沈澱において、マグネシウムは、pHの上昇とともに水酸化マグネシウムのフロックとなり沈澱助剤的な効果を示すといわれているが、石灰汚泥の脱水には逆効果をもたらすと考えられている。Mirberg ら⁽²¹⁾は水酸化マグネシウムの汚泥の濃縮性に及ぼす影響について実験し図-3.22に示す結果を得ている。同図によると、17時間濃縮した後の石灰汚泥の占める割合は $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3 = 0.05$ のとき約27%、その比が0.10のとき約35%で、0.05と0.10の場合とでは約7%の差があり、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の石灰汚泥濃縮に及ぼす逆効果は明らかである。又、彼らはリーフテストを行い再生石灰、及び石灰注入量の過速度に及ぼす影響について実験し、図-3.23に示す結果を得ている。これより再生石灰の方が、又

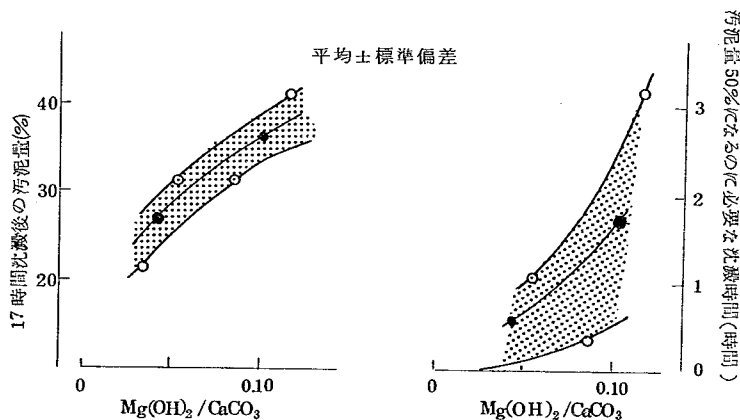


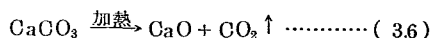
図-3.22 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ と汚泥濃縮の関係⁽²¹⁾

さらに石灰注入量の多い方が、ろ過速度が大きくなることを見出ししている。再生石灰を使った場合の汚泥は、未使用石灰使用の場合と較べて、ろ過し易いのは、疑いもなく再生石灰中に残った

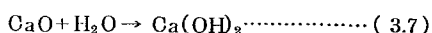
灰がろ過助剤として作用したためである。ろ過が容易になることは、再生石灰使用のため、増加する汚泥量を補いきる程優れた点であると結論している。さらに石灰注入量の多い場合の脱水ケーキの含水率は 35～45%，少ない場合は 28～35% であったと述べている。

(10) 石灰の再生

石灰汚泥中には多量の炭酸カルシウムが存在する。炭酸カルシウムを石灰再生炉で 1000℃ 前後に加熱すると、次式に示す反応が起こり、生石灰ができる。



こうして生成された生石灰に水を加えると生石灰は消石灰になる。



再生消石灰は、未使用消石灰を加えて、再び急速攪拌槽内で下水に注入され、再利用される。このサイクルを繰り返すことによって石灰を、循環利用する。

石灰再生炉の運転条件として、焼成温度、混合速度、石灰汚泥供給速度の三つの因子が考えられる。Evans⁽²⁴⁾は、タホ湖の実プラントの 6 段石灰再生炉で、実験し、焼成温度、汚泥供給速度、混合速度について次の結果を得ている。

① 焼成温度

遠心脱水機への石灰汚泥供給速度（乾燥重量で 395 kg/hr）、混合速度（1.5 rpm）を一定にし、焼成温度を 870℃、及び 1037℃ にした結果、再生石灰中の生石灰含有率はそれぞれ 76%、86% であり、870℃ から 1037℃ にあげることによって 10% 多く生石灰が回収できた。どちらの石灰も高反応性の軟焼生石灰であった。

② 石灰汚泥供給速度

混合速度（1.5 rpm）、焼成温度（1037℃）を一定にし、遠心脱水機への供給速度を 395 kg/h、及び 204 kg/h にした結果、米国水道協会の（AWWA）消石灰灰化速度試験による全反応時間は、それぞれ 2 分、4 分となり、204 kg/hr の場合、多少焼きすぎのようである。

③ 混合速度は 1.5 rpm から 2.0 rpm に変化させてもそれ程変化はなかった。

石灰の消石灰化性は、反応速度と、温度上昇によって議論されるが、再生石灰の消石灰化性は、再生回数をくり返すことによりリンなどの不活性物質が蓄積し、石灰の割合が少さくなるために、図-3.24 に示すように低下するようである。⁽²¹⁾ この不活性物質の蓄積は、(6) で述べたように、遠心脱水機を制御し、不活性物質と炭酸カルシウムとを分離することによってある程度、防ぐことができる。一方、不活性物質の灰のために、再生石灰を使用した場合の方が、石灰汚泥ろ過性が良くなることは先に述べた。不活性物質蓄積のために、消石灰化性が低下することと、汚泥ろ過性がよくなることは、相反することなので、設計

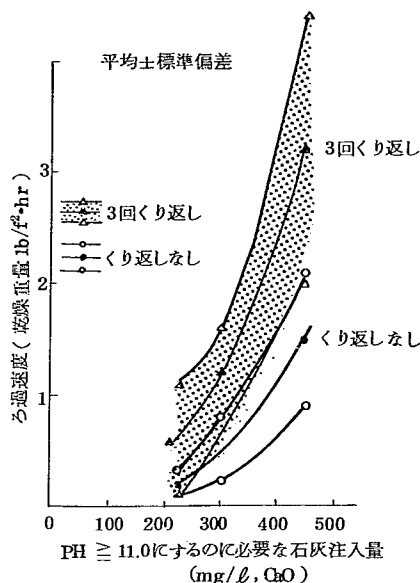


図-3.23 石灰注入量とろ過速度⁽²¹⁾

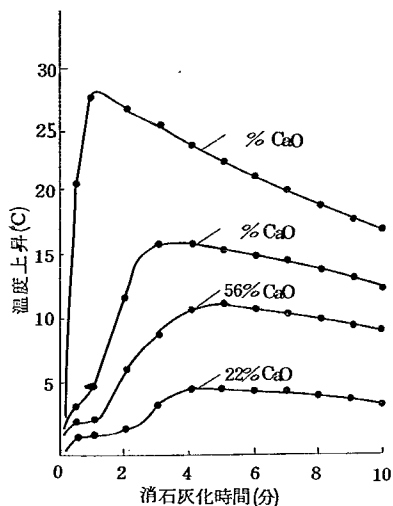


図-3.24 再生石灰の消石灰化性⁽²¹⁾

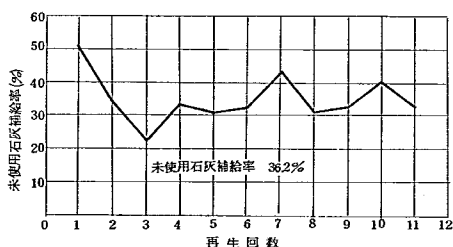


図-3.25 石灰再生回数と未使用石灰補給率⁽¹⁹⁾

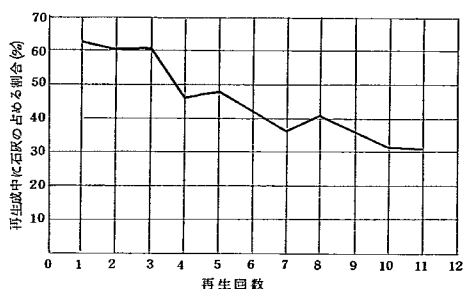


図-3.26 石灰再生回数と再生石灰中に石灰の占める割合⁽¹⁹⁾

沈澱池効率などによって、変動するものと思われるので、設計に当っては、実験的に求める必要があろう。

タホ湖の3年間にわたる運転結果では、再生石灰の66%がCaOであり全使用石灰の72%は再生石灰であった。⁽¹⁵⁾

以上述べた石灰の再生は、Culp⁽¹⁸⁾らによれば10 mg d (37850 m³/日)以上の石灰凝集沈澱施設におい

上、充分考慮すべきことであると考えられる。

再生石灰によっても、凝集沈澱過程に大きな変化はなく、⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾石灰の不足分を未使用石灰で補充し、石灰量を同一にすれば、未使用石灰でも再生石灰でも凝集沈澱効果は同じようである。

Slechta⁽¹⁹⁾は石灰注入量をCaO換算400 mg/ℓでバッチ試験を12回繰り返し、各サイクルごとに汚泥から石灰を再生し、再生石灰について次の結論を得ている。

① CaO 400 mg/ℓを保つのに必要な未使用石灰補充量は、図-3.25に示すように繰り返し石灰を使用することによっての変化は殆んどなく、11回の平均補充率は36%であった。

② カルシウムとリンの塩のような不活性物質の蓄積のために、再生石灰中のCaOの割合は、着実に減少して、再生回数が11回になると図-3.26に示すようにCaOは再生石灰中30%しか含んでいなかった。

③ リン酸塩の除去は、再生石灰をくり返し使用した場合でも変化しなかった。図-3.27に示すように11回の平均リン酸塩除去率は97.5%、濃度は0.6 mg/ℓ以下であった。pHも殆んど変化はなく、11.6から11.9の間にあった。

硬度の高い下水を石灰処理すると、石灰によって下水が軟化され、注入石灰のため以外に炭酸カルシウムが沈澱してくる可能性がある。Mulbargar⁽²¹⁾らは、アルカリ度の高いレバノン市の下水(アルカリ度約350 mg/ℓ)を石灰処理し、石灰汚泥から石灰を再生した結果、注入石灰量より多い石灰を回収した場合もあったと報告している。

このように石灰の回収率は、アルカリ度、リン、カルシウム塩量、再炭酸化による炭酸カルシウム生成量、

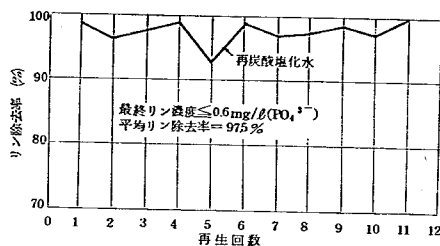
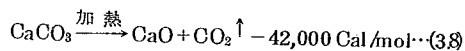


図-3.27 石灰再生回数とリン除去率⁽¹⁹⁾

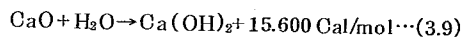
て、実用的である。再生炉としては多段炉、流動床炉などが使用できる。タホ湖では6段の炉を使っている。

(1) 凝集剤としての消石灰と生石灰の比較

生石灰(CaO)は、炭酸カルシウムを1000℃前後で煅焼して生成する。



消石灰は、生石灰に十分な水を加え、生石灰の化学的な水に対する親和力を飽和させてつくる。この反応は発熱反応である。



このように、消石灰は生石灰に水を加えて生成するのであるから、消石灰と生石灰が凝集剤として同様な効力を持つなら、生石灰には、消石灰に較べて、次に述べるような利点があると考えられる。

① 分子式からわかるように、生石灰は、消石灰に較べてH₂Oがないだけ軽いのて輸送費が安くなる(分子量CaO=56, Ca(OH)₂=74, CaO/Ca(OH)₂=0.756)。

② 水を加えて消石灰化する過程が省けるので、その分だけ安価である(例えば、消石灰13,000円/t, 生石灰8,500円/t)。又、石灰の再生をする場合にも、消石灰化する過程が省ける。

生石灰を凝集剤として注入した場合には、まず、下水中で消石灰化すると考えられる。その時発熱するが、これは3.9式より計算すると、CaOとして

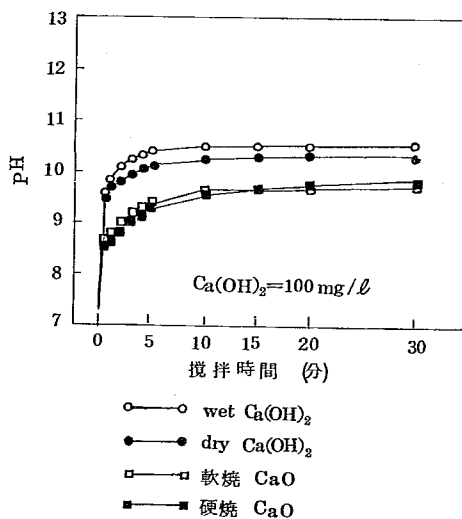
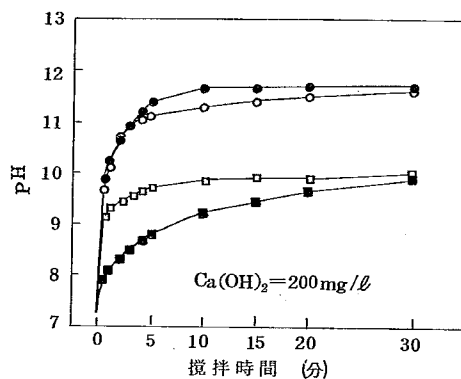
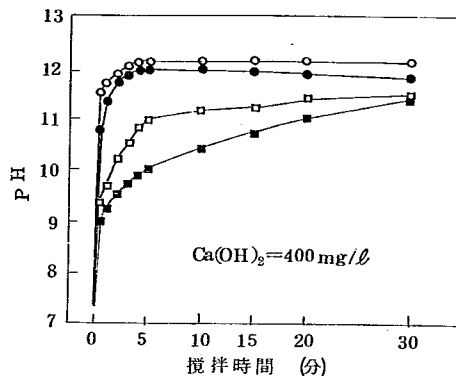


図-3.28 石灰の種類によるpHの上昇曲線の相違
(三河島最終沈澱池流出水)

400 mg/ℓ 入れた場合でも約 0.1℃ の温度上昇しか期待できないので、この影響は殆んど無視できる。

生石灰は水和反応し易さによって、硬焼生石灰、中焼生石灰及び軟焼生石灰の3種類に分けられる。軟焼生石灰は、硬焼生石灰に較べて水和反応が早い。米国水道協会基準 (AWWA STANDARD)⁽²⁵⁾ では、この3種類の生石灰を、消石灰化するときの発熱により、40℃ 温度上昇するのに要する時間によって分類している。この他、生石灰を消石灰化すると CH^-

イオンができるが、この OH^- イオンを塩酸で滴定量から分類する方法もある。このような相違は、石灰石の種類、窯に入れると中の粒径、窯の種類、燃焼温度及び燃焼時間により生てくる。

以上のことを考慮し、石灰の凝集剤としての比較実験を行った。実験はジャー・テストで行ない、ジャー・テスト方法は前述した通りである。

図-3.28 に石灰注入量を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 換算で 100, 200, 400 mg/ℓ にした場合の、石灰の種類と攪拌時間と pH の関係を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はスラリー状、粉末状に拘らず pH は約 10 分で安定し、フロックの大きさも 30 分攪拌のものと変らなかった。したがって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用する場合は、スラリー状、粉末状にかかわらず、急速攪拌、緩速攪拌を含め攪拌時間は約 10 分あればよいと思われる。 CaO の場合は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の場合に較べてフロックも小さく、30 分攪拌後も pH は上昇し続けている。これは消石灰化の反応が完了していないためと思われる。このため CaO を使用する場合は消石灰の場合より攪拌時間を多くとる必要がある。軟焼生石灰の方が硬焼生石灰より pH は短時間で上昇し、消石灰化性がよく、フロックの大きさも大きい。

図-3.29 に上記実験の最大 pH と P.D と石灰注入量の関係を示す。生石灰は消石灰より最大 pH が 100, 400 mg/ℓ のとき約 0.6, 200 mg/ℓ のとき約 1.75 小さく、pH があがらない分だけリンの除去も悪い。pH, P.D もスラリー状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と粉末状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、軟焼生石灰と硬焼生石灰の間に顕著な差異はなかった。これより次のことが結論としていえる。

- ① 消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を使う場合はスラリー状でも粉末状でもよく、攪拌時間は急速攪拌、緩速攪拌を含め約 10 分でよい。
- ② 生石灰 (CaO) を使う場合は、水和反応の早い軟焼生石灰を使った方がよい。
- ③ 消石灰を使うか生石灰を使うかは、生石灰を使えば先に述べたような 2 つの有利な面と、消石灰と等 Ca 量を注入しても pH の上昇も悪く、従ってリン除去も悪いという不利な面とを考慮して決定すべきである。

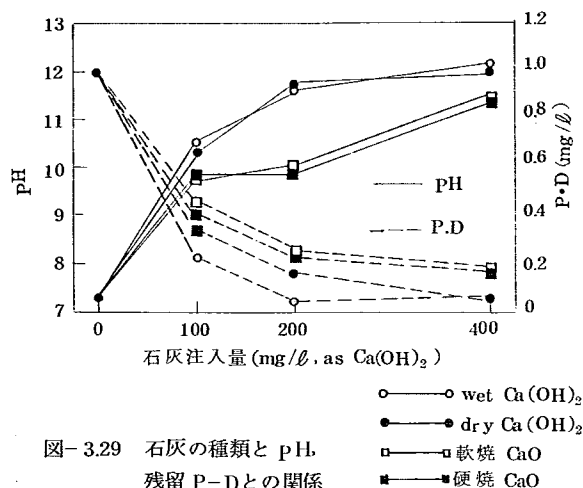
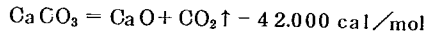


図-3.29 石灰の種類と pH、
残留 P-D との関係

4. わが国における石灰石の埋蔵量と石灰生産量

生石灰は、殆んど炭酸カルシウム（方解石）から成る石灰石を、ロータリーキルンなどの石灰窯で煅焼して生成する。この反応は著しい吸熱反応である。



このように生石灰は石灰石から生成するが、我が国には、良質な石灰石が豊富に、かつ全国各地にある。

表 - 4.1 に昭和 44 年 4 月 1 日現在の石灰石埋蔵量を示す。

同表に示すごとく調査鉱山数 333 であるが、これには我が国の殆んど全部の石灰山が含まれていると考えてよい。確定とは、JIS M 1003 によるボーリング試験によって確実にあるとされたものであり、推定とは、石灰石の露頭の状態から推定したものである。品位は CaCO_3 を CaO 換算で表わしているので

$$\frac{\text{CaO}}{\text{CaCO}_3} = \frac{56}{100} = 0.56$$

より CaO 品位 56% で CaCO_3 100% に相当する。 CaO 品位 54% であると CaCO_3 は 96.5% である。可採粗鉱量

表 - 4.1 石灰石埋蔵量(調査鉱山数 333)

通産省

	埋 蔵 量		可 採 粗 鉱 量	
	鉱量(千トン)	品位(%)	鉱量(千トン)	品位(%)
確 定	9,836,989	54	7,739,805	54
推 定	7,108,617	54	5,426,517	54
予 想	23,722,433	54	13,399,643	54
計	40,668,039		26,565,965	

品位は CaO 含有量 昭和 44 年 4 月 1 日現在

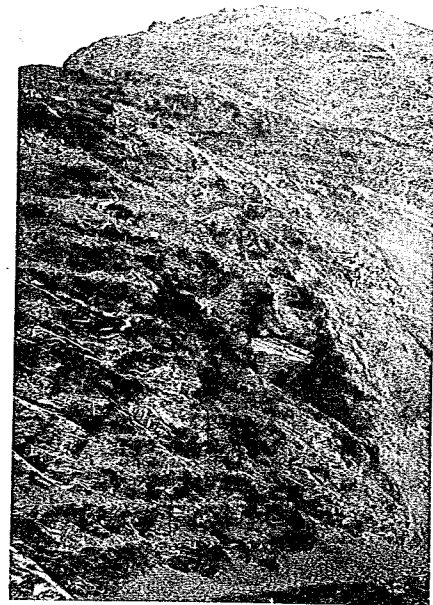


写真 1. 石灰山

とは現在の方法、機械で採掘可能な量である。

したがって、品位を落とすこと、及び採掘方法、機械の発達によって今後、さらに可採粗鉱

量の増加が期待できる。表 - 4.1 に示すとおり、品位 54% の石灰石の可採鉱量は約 26,600,000 千トンである。

表 - 4.2 に 43 年度から 45 年度までの石灰石の用途別出荷高を示す。同表より、毎年約 100,000 千トンの石灰石が出荷されている。生産上の損失、自家生産分、今後の伸びなどを考慮し、今後毎年約 200,000 千トンの石灰石が採掘されたとすると石灰石の可採粗鉱量は約 26,600,000 千トンであるので、可採粗鉱量から計算すると約 130 年間分の石灰石が、わが国に埋蔵されていることになる。表 - 4.2 により、昭和 43 から昭和 45 年度までは石灰石の 50% 以上はセメント原料として使われており、石灰は鉄鋼製錬用、土建用に続き第 4 位で、石灰石の出荷高の 5~7% を占めている。

表- 4.2 最近の石灰石用途別出荷高
(自 昭和 43 年 4 月～至昭和 46 年 3 月)

単位：千トン

	昭和 45 年度	%	昭和 44 年度	%	昭和 43 年度	%	$\frac{45}{44}$ %	$\frac{44}{43}$ %
セメント	70,688	59.4	66,156	62.1	58,734	62.8	107	113
鉄鋼製錬	22,967	19.3	18,112	17.0	14,648	15.7	127	124
土 建	11,837	9.9	9,354	8.8	7,983	8.5	127	117
石 灰	6,705	5.6	6,357	6.0	5,864	6.3	105	108
タンカル・石粉	3,015	2.5	2,681	2.5	2,433	2.6	112	110
カーバイド	1,741	1.5	1,979	1.9	2,000	2.1	88	99
ソーダー・ガラス	1,048	0.9	886	0.8	861	1.0	118	103
製 糖	147	0.1	137	0.1	126	0.1	107	109
製紙・パルプ	104	0.1	114	0.1	95	0.1	92	120
そ の 他	808	0.7	707	0.7	721	0.8	114	98
合 計	119,061	100.0	106,483	100.0	93,465	100.0	112	114

(通産省官房調査統計部鉱業統計による)

図 - 4.1 に昭和 45 年度の我が国の石灰生産量及び石灰出荷量を示す。同図より、全国 46 都道府県（沖縄県は除く）のうち、約 67% にあたる 31 都道府県で石灰を生産、出荷していることになる。

以上述べてきたことから、我が国には良質（ CaCO_3 で 96.5%）な石灰石が豊富（可採粗鉱量約 26,600,000 千トン）にあり、石灰の生産及び出荷は全国各地（約 67% の都道府県）でおこなわれている。

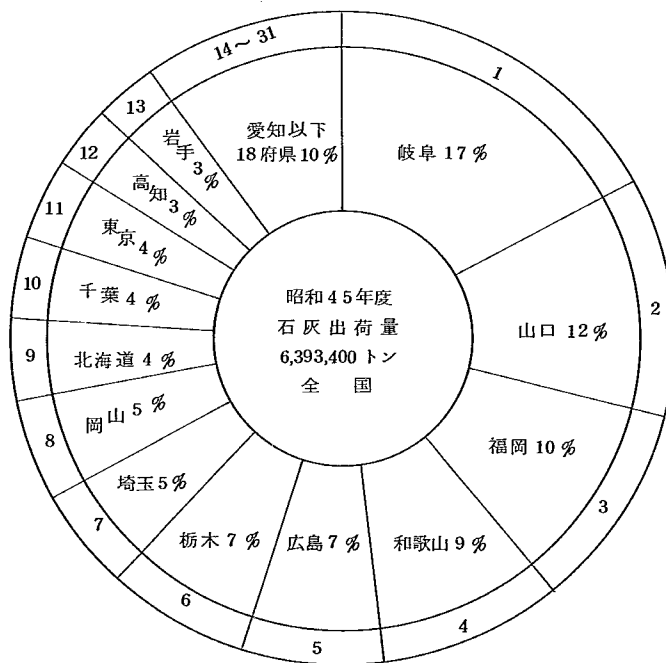
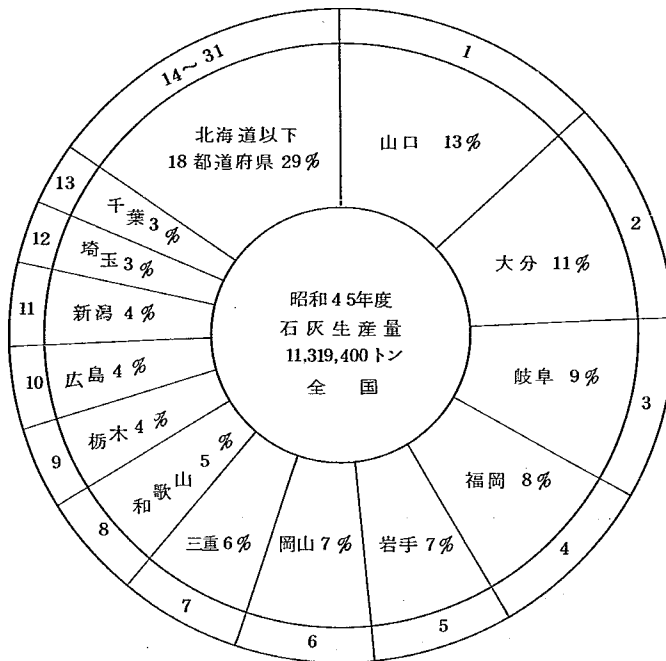


図 - 4.1 石灰生産量，出荷量

5. 高度処理実験用パイロットプラントについて

昭和46年度は、4章までに述べてきた、実験、調査のほかに、横須賀市下町処理場内に、横須賀市と共同で、高度処理実験用パイロットプラントを建設し、施設の設計条件、運転条件及び維持管理上の問題点などを解明していくため、昭和47年度より実験を開始する予定である。横須賀市が土木研究所と共同でパイロットプラントを建設した背景は次の通りである。

横須賀市は、東京湾に面した臨海工業地帯に位置しており、近くに上水道源をもたない。現在使用している上水の多くは、相模川に求めているが、今後の人口増加、生活の多様化、高度化、及び企業の生産活動の増大に伴い、水需要が急激に増加することは必至と予想され、それだけの水需要を、将来とも、現在の水源で確保することは困難な状況である。又、横須賀市には工業用水道がないために、各企業は高価な上水を工業用水として使用しなければならない状況にあり、隣接する横浜市や川崎市の企業と較べると非常に不利な立地条件にある。これらの状況から判断して、横須賀市は、今後の水需要の増加を下水処理水の工業用水化を図ることによって解消する意向をもっている。その一環として、実験用パイロットプラントを、建設省土木研究所と共同で建設したものである。

5-1 プロセスの概要

高度処理実験用パイロットプラントのフローシートを図-5.1に、各主要プロセスの概要を表-5.1に示す。このパイロットプラントの主要プロセスは、石灰によるリン、有機性浮遊物の凝集沈澱除去用装置(石灰溶解槽、急速攪拌槽、緩速攪拌槽、石灰沈澱池、污泥貯留槽)、脱アンモニア塔、再炭酸塩化槽、炭酸カルシウム沈澱池、急速ろ過槽である。次に各プロセスの機能を述べる。

① 石灰によるリン、浮遊物の凝集沈澱除去プロセス

第3章、参照のこと。

② 脱アンモニアプロセス

アンモニアイオンは、高pH中でアンモニアになる。石灰処理水のpHは11前後であるから、アンモニアはガスとして飛び出し易い状態にあり、石灰処理水を水滴にしたり、水滴を破壊することを繰り返す

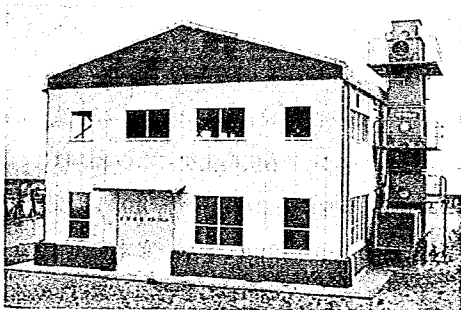


写真2. パイロットプラントの上屋と脱アンモニア塔

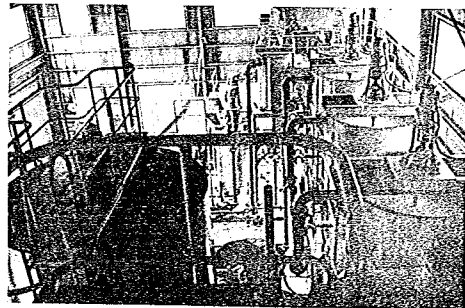


写真3. パイロットプラント内部

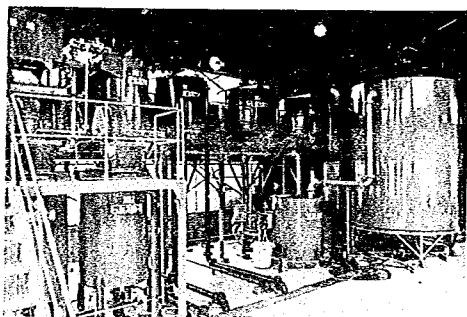


写真 4. パイロットプラント内部

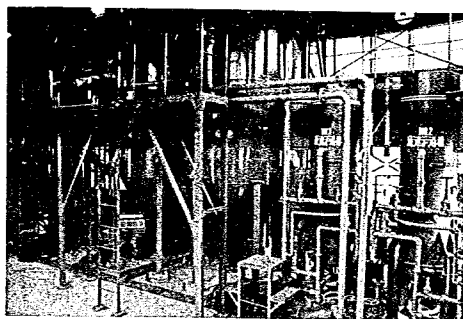


写真 5. パイロットプラント内部

ことによって、アンモニアはガスとして遊離し易い状態になり、その結果アンモニアはガスとして飛び出していく。脱アンモニア塔は、このような原理で下水中のアンモニアを除去する装置である。下水の水滴化及びその破壊の繰り返しは、空気を下水の流れと対向して吹き込み、下水を木製の充填材の間を流下させることによって行なう。図 - 5.2 に脱アンモニア塔の内部と、アンモニアガス飛散の模式図を示す。

③ 再炭酸塩化槽及び炭酸カルシウム沈澱プロセス

第 2 章参照のこと。

④ 急速ろ過プロセス

最後に急速槽で、沈澱池、炭酸カルシウム沈澱池で沈澱しきれない浮遊物を除去する。この急速ろ過装置のろ層は二層ろ過で、上層にアンスラサイト、下層にろ過砂がつめてある。ろ過槽は 2 槽あり、それぞれ異なった粒度のろ材がつめこまれている。粒度を表 - 5.1 に示す。

5-2 昭和 47 年度の実験計画

47 年度は、南タホ湖、ワシントン特別区などで行なわれている 3 次処理のデータを基にして、各装置の運転条件の評価、維持管理上の問題点の把握を行なうこととしている。

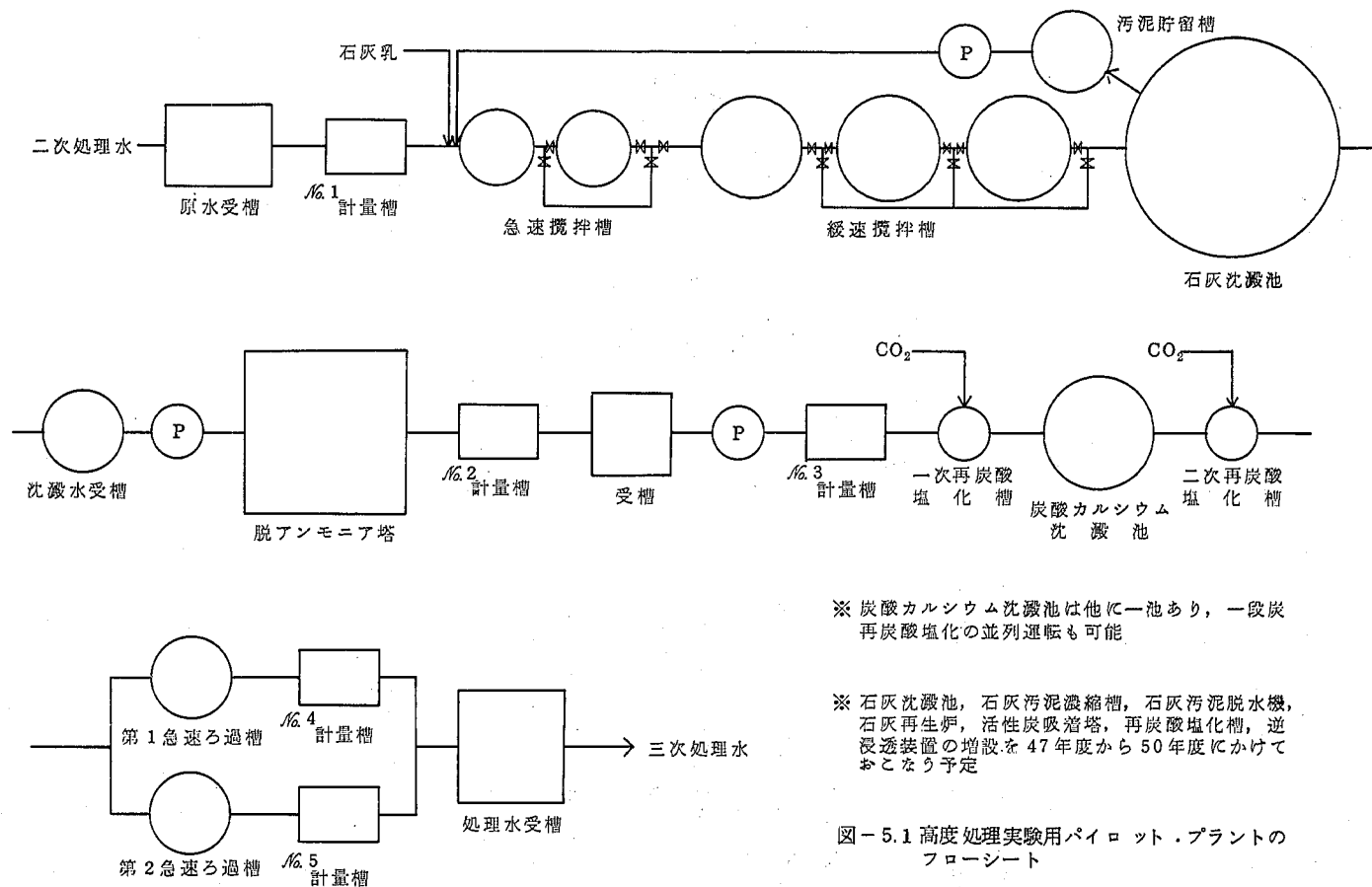
次に各単位プロセスの実験計画を述べる。

① 石灰凝集沈澱

石灰注入量とリン除去率については、室内実験等により、ほぼ把握しているので、石灰注入量は 300 mg/l とし、本年度は、主に石灰沈澱池の設計条件、運転条件を、水面積負荷を $30 \sim 50 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、返送汚泥量を流入下水量の $0 \sim 20 \%$ の範囲に変化させて実験する。

② 脱アンモニア

脱アンモニア塔によるアンモニア除去率は、水温、空気量、散水負荷、pH 値の関数であると考えられる。脱アンモニアに必要な pH は 10.8 程度以上であるといわれているが、石灰凝集沈澱水の pH はこの値以上であると予想できるので、pH については特に変化をさせない。本年度は供給空気量を一定にし、散水負荷を $60 \sim 200 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ に変化させることによって、空気倍数を $1060 \sim 4000 \text{ 空気量/散水量}$ にして、散水負荷と空気量の検討をおこなう。水温の影響については、夏期と、冬期に他の条件を一定にした実験をすることによって解明していく予定である。



※ 炭酸カルシウム沈澱池は他に一池あり，一段炭再炭酸塩化の並列運転も可能

※ 石灰沈澱池，石灰汚泥濃縮槽，石灰汚泥脱水機，石灰再生炉，活性炭吸着塔，再炭酸塩化槽，逆浸透装置の増設を47年度から50年度にかけておこなう予定

図-5.1 高度処理実験用パイロット・プラントのフローシート

供給炭酸ガス量と排出炭酸ガス量から炭酸ガスの利用率を求めていく。さらに、再炭酸塩化に必要な炭酸ガス量は目標とする pH までのアルカリ度を知ることによって化学的に計算可能であるので、計算値と実測値の比較をおこなう。炭酸カルシウム沈澱池の実験では水面積負荷の最適値について $20 \sim 80 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ の間で変化させて検討していく予定である。

急速ろ過の実験は、目標損失水頭約 2 m とし、ろ過速度を 100~400 m/日 の間で変化させて、浮遊物の除去率、ろ過継続時間などを求めていく。目標損失水頭に達したら、表面洗浄を $0.15 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{分}$ で 5 分、続いて、逆流洗浄を $0.6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{分}$ で 5 分行ない、ろ材を洗浄するが、この始めの洗浄条件も変化させて検討していく予定である。同時に表-5.1

この高度処理実験用パイロットプラントの維持管理上最も問題となるのは、石灰のために生じる炭酸カルシウムのスケールの発生であると予想されるので、この点を中心に、維持管理上の問題を検討する予定である。

5-3 今後のパイロットプラント の増設予定と実験計画

石灰フロクの沈澱除去率及び水面積負荷を改良するために、さらに次の2つの方法を検討する予定である。

高分子凝集剤は、適切に凝集助剤として使用した場合、フロックを大きくし、沈降性のよいものにするので、高分子凝集剤を注入することによって、沈澱池の効率をあげることができる。

2) 改良沈澱池の増設

- 44 -

表 - 5.1 装置の主寸法及び実験条件の概略

装 置	数	主 寸 法 (m)	実 験 条 件	備 考
原 水 受 槽	1	$0.75^W \times 1.5^L \times 1.5^H$		二次処理水の他に生下水、一次処理水の取水も可能
№1 計 量 槽	1	$0.6^W \times 1.2^L \times 0.7^H$ 60° 三角ゼキ 測定範囲 $\sim 40 m^3/h$	流量 (m^3/h) 6 ~ 9	
急 速 攪 拌 槽	2	$0.15\phi \times 1.3^H$ 攪拌翼 3枚 回転範囲 0 ~ 360rpm	回転数 100 rpm 石灰注入量 $300 mg/\ell$ 2槽直列 pH $\div 11$	2槽並列運転、及び 1槽 運転可能
緩 速 攪 拌 槽	3	$1.4\phi \times 1.3^H$ 攪拌翼 3枚 回転数固定 5 rpm	3槽直列	1槽運転、2槽直列運転 可能
石 灰 沈 澱 池	1	$2.4\phi \times 3.3^H$	水面積負荷 ($m^3/m^2 \cdot 日$) 30 ~ 50	
脱アンモニア塔	1	$1.2^W \times 1.8^L \times 7.5^H$ ファン能力 60 ~ 150 $m^3/分$ 充填材(ひのき材) 厚さ 1 cm, 巾 4 cm 挿入間隔 水平 5 cm 垂直 4 cm	散水負荷 ($m^3/m^2 \cdot 日$) 60 ~ 200 空気量 (空気量/水量) 1000 ~ 4000	
№2 計 量 槽	1	$0.6^W \times 1.0^L \times 0.6^H$ 15° 三角ゼキ 測定範囲 $\sim 11 m^3/h$	流量 (m^3/h) 2.5 ~ 8.5	
№3 計 量 槽	1	$0.4^W \times 0.8^L \times 0.6^H$ 15° 三角ゼキ 測定範囲 $\sim 11 m^3/h$	流量 (m^3/h) 2 ~ 6	
一 次 再 炭 酸 塩 化 槽	1	$0.5\phi \times 3.8^H$ ブロー能力 0.25 $m^3/分$	バツ気時間 (分) 7 ~ 25 CO ₂ : 空気 = 1 : 9 pH $\div 10.3$	二段の再炭酸塩化を行な うが、一段で並列も可能
炭酸カルシウム 沈 澱 池	2	$1.5\phi \times 3.3^H$	水面積負荷 ($m^3/m^2 \cdot 日$) 25 ~ 80 1池使用 pH $\div 9.6$	同 上
二 次 再 炭 酸 塩 化 槽	1	$0.5\phi \times 3.8^H$ ブロー能力 0.25 $m^3/分$	バツ気時間 (分) 7 ~ 25 CO ₂ : 空気 = 1 : 9 pH $\div 7$	
第 1 急速ろ過塔	1	0.7ϕ アンスラサイト (30 cm, 上層) 有効径 0.8 均等係数 1.4 砂 (30 cm, 下層) 有効径 0.45 均等係数 1.2	ろ過速度 ($m/日$) 100 ~ 400 目標損失水頭 2 m 逆流膨張比 40%	

表-5.1 のつづき

装 置	数	主 寸 法(m) 及 び	実 験 条 件	備 考
第2急速ろ過塔	2	0.7φ アンスラサイト(30cm, 上層) 有効径 12 均等系数 1.4 砂(30cm, 下層) 有効系 0.55 均等系数 1.2	同 上	
№4 計 量 槽	1	0.4 ^W × 0.8 ^L × 0.6 ^H 15°三角ゼキ 測定範囲 ~11 ^m /h	流量 (m ³ /h) 1.5~5	
№5 計 量 槽	1	№4計量槽と同じ		

※ 石灰汚泥の返送は、急速攪拌槽に返送する。返送量は、原水流量に対し0,10,20%とする。

良型の沈澱池を一池増設し、現在ある普通の沈澱池との比較実験をおこなう計画である。

② 石灰汚泥からの石灰の再生及び再利用

石灰沈澱池、および炭酸カルシウム沈澱池からの汚泥は、多量の炭酸カルシウムを含んでいる。炭酸カルシウムは加熱すると、生石灰と炭酸ガスとに分離する。生石灰に水を加えると消石灰になり、この消石灰を凝集剤として再利用する。タホ湖の例では、3年間の運転に使用した石灰の約7割⁽²⁵⁾が、再生石灰であったと報告されている。

このように、石灰汚泥から石灰を再生し再利用することは、同時に汚泥処分の問題をも解決するので、実用化すべき技術である。したがって、このために必要な基礎的なデータを室内実験により収集、検討を行なうとともに、この基礎実験を基にしてパイロットプラントに汚泥濃縮槽、脱水機、石灰再生炉、再生石灰貯蔵槽などを増設して、石灰の循環利用の検討を行なっていく。

③ 活性炭吸着

石灰凝集沈澱及び急速ろ過によって浮遊性物質の除去はかなり期待できるが、溶解性有機物の除去は余り期待できないと考えられる。一方、二次処理水中には、まだかなりの溶解性有機物質が残存していると考えられるので、石灰凝集沈澱、急速ろ過処理した三次処理水を工業用水化した場合、パイプ内のスライム発生、泡の発生などの問題が生じる可能性がある。このため、活性炭吸着処理装置を本年度増設し、これにより来年度より溶解性有機物質の除去の実験をおこなう計画である。

④ 石灰再生炉からの排ガスを使った再炭酸塩化

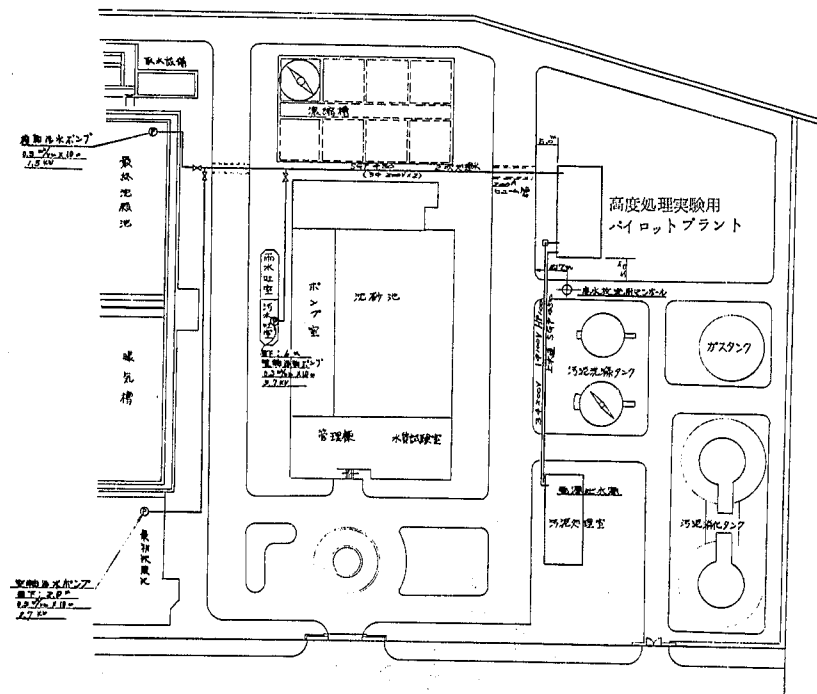
汚泥を天然ガスで燃やすと、乾燥状態で約10%の炭酸ガスが排出されるが、石灰汚泥の場合は、さらに炭酸カルシウムからの炭酸ガスが附加されるので、10%以上の炭酸ガスの排出が期待できる。したがって再炭酸塩化に必要な炭酸ガス源を石灰再生炉からの排ガスに求めることは、経費の面から有利である。その反面、排ガスの温度、及び排ガス中の灰の回収に問題点があると考えられる。この問題の解明は、室内実験では行ないにくいので、再炭酸塩化池を増設して、直接パイロット・プラントにより行なっていく。

以上の他に、逆浸透による塩類等の除去も検討中である。

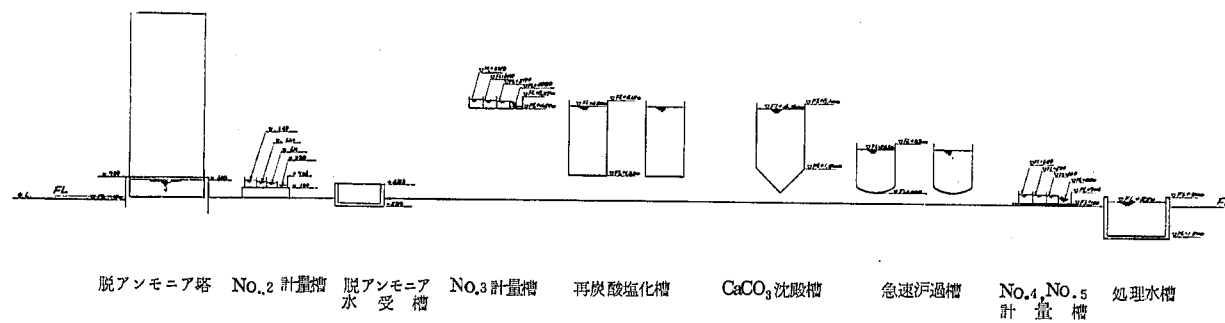
5-4 設 計 図

高度処理実験用パイロット・プラントの設計図を添付する。添付する図面は次の通りである。

- 1 位置図
- 2 水位高底図
- 3 フローシート
- 4 機器配置図(1)
- 5 機器配置図(2)
- 6 石灰溶解槽
- 7 急速攪拌槽
- 8 緩速攪拌槽
- 9 石灰沈澱池
- 10 石灰汚泥槽
- 11 脱アンモニア塔(1)
- 12 脱アンモニア塔(2)
- 13 脱アンモニア塔(3)
- 14 脱アンモニア塔操作台
- 15 再炭酸塩化槽
- 16 CaCO_3 沈澱池
- 17 急速濾過槽

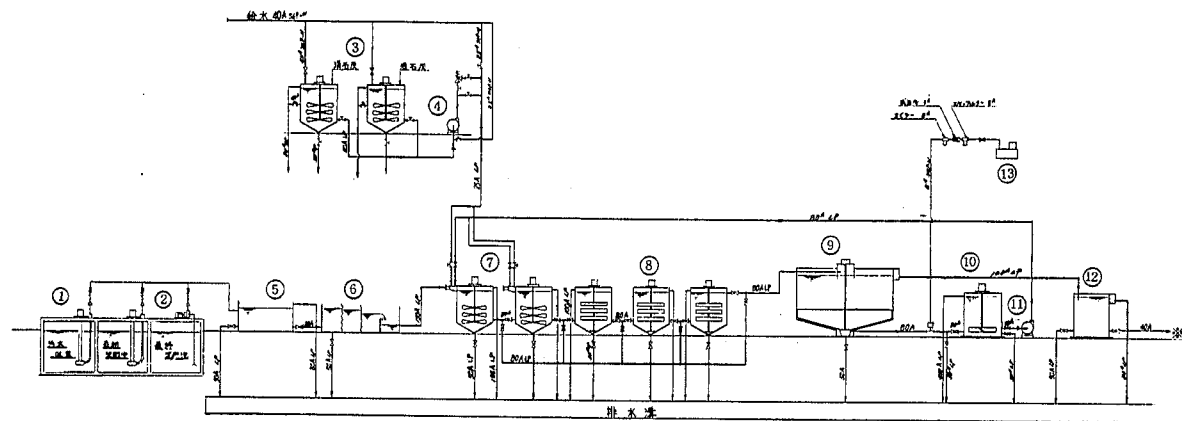


1 位置図



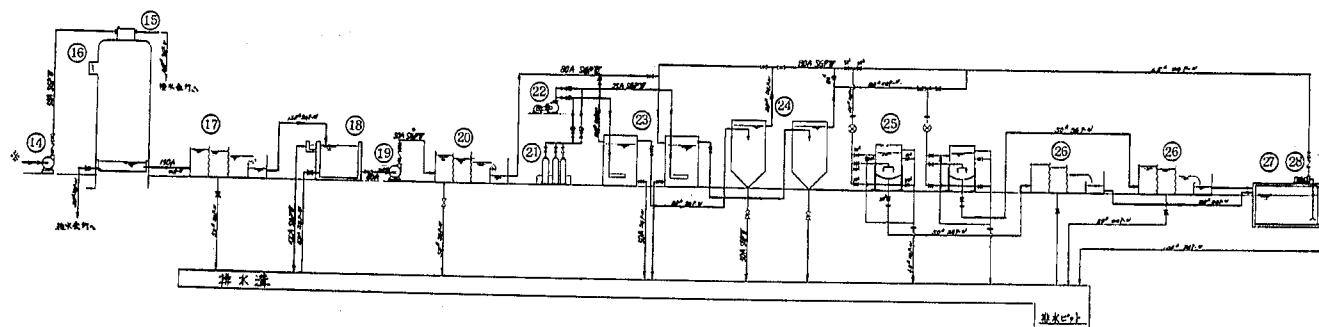
2 水位高低図

$V: S = \frac{1}{\infty}$
 $H: S = \text{free}$



凡例...
 X 1/2インチ 1/2インチ
 Y 1/4インチ
 Z 1/8インチ
 1/2インチ
 1/4インチ
 1/8インチ

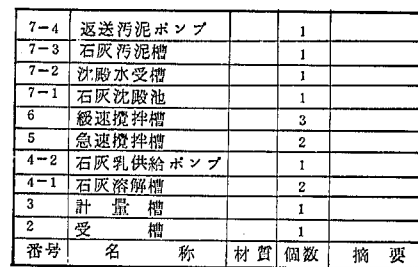
機器番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
機器名称	給水ポンプ	給水ポンプ	石灰溶解槽	石灰乳供給ポンプ	受槽	No.1 計量槽	急速攪拌槽	緩速攪拌槽	石灰沈殿池	石灰汚泥槽	返送汚泥ポンプ	沈殿水受槽	コンプレッサー
主寸法	型鋼汚水ポンプ 65A	横型汚水ポンプ 65A	1000φ×1500H	ダイヤフラム式ブラ ンジャポンプ 25φ	750W×1500L ×1500H	600W×1400L ×700H	750φ×1300H	1400φ×1300H	200φ×3300H (S.U.D. 3000)	800φ×2300H	ダイヤフラム式ブラ ンジャポンプ50A	1200φ×1400H	
容量	0.3 m³/min 10 m³/h	0.3 m³/min 10 m³/h		0.3~12 L/min	1.0 m³ (有効)	測定筒型 0.3~0.05 m³/min	0.45 m³ (有効) 滞留3分	1.5 m³ (有効) 滞留3分			0~50 L/min ×10 m³/h	1.5 m³ (有効)	47.5 L/min・1.0 D ×5kg / W³ G
材質	本体、羽根 FC, 軸 SUS30	本体、羽根 FC, 軸 SUS30	SS41 IL 6	本体 FC, ダイフラム, テフロン	SS41 IL 6	SS41 IL 6	SS41 IL 6	SS41 IL 6	SS41 IL 6 S35C	SS41 IL 6	本体 FC, ダイ フラム 天然ゴム	SS41 IL 6	SS
電動機	3.7kw × 4P 200V	1.5kw × 4P 200V	22kw × 4P 200V	0.2kw × 4P 200V			0.4kw × 4P 200V	0.4kw × 4P 200V	0.75kw × 200V サイクロ減速機 1/7569	0.4kw × 4P 200V	1.5kw × 4P 200V		0.2kw, 200V
基数	2台	1台	2基	1台	1式	1式	2基	3基	1基	1基	1台	1基	1台
備考			攪拌機付			三角セキ付	攪拌機付	攪拌機付	掻き機付	攪拌機付			圧力スイッチ式



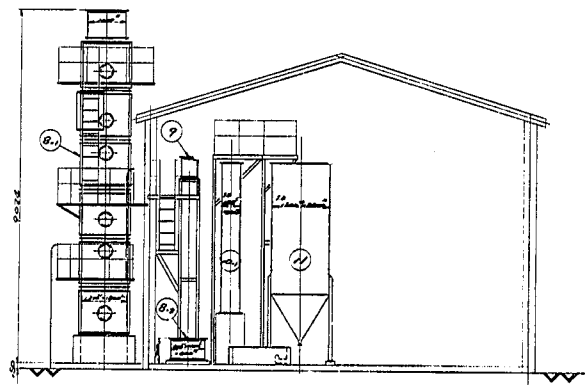
機器番号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
機器名称	脱アンモニア塔 排水ポンプ	脱アンモニア塔	ファン	No. 2 計量槽	脱アンモニ ア受槽	再炭酸化槽 排水ポンプ	No.3計量槽	CO ₂ ボンベ	ブローア	再炭酸化槽 排水ポンプ	CaCO ₃ 沈降池	急流通過槽	N0.4,N0.5 計量槽	遊洗ポンプ	処理水受
主寸法	横型渦巻 ポンプ 25A×20A	1200×800 ^L 750 ^H	羽根径600φ	600W×1100 ^L 600 ^H	1000 ^Φ ×700 ^H	横型渦巻 ポンプ 25A×20A	400W×1050 ^L 600 ^H			500 ^Φ ×380 ^H	1500 ^Φ ×460 ^H	700 ^Φ ×280 ^H	400W×1150 ^L 600 ^H	横型渦巻 ポンプ 45A	1700W×2000 ^L 2000 ^H
容 量	0.14m ³ /min 20 m ³ /h		60〜150m ³ /h 50 m ³ /h	測定範囲 0.14〜0.05 m ³ /min	鉄筋コンクリ ート内面エポ キシ樹脂塗装	0.08m ³ /min 13 m ³ /h	測定範囲 0.06〜0.02 m ³ /min	50 kg×3本	0.25m ³ /min 0.4〜0.5 kg/cm ²	0.7m ³ (有効)	0.38 m ³ (伊床面積)		測定範囲 0.08〜0.02 m ³ /min	0.4m ³ /min 15 m ³ /h	5m ³ (有効)
材 質	本体、FC、 羽根、ゴム 軸 S45C	SS41 IL 6		SS41 IL 6		本体、FC、 羽根、ゴム、 軸 S45C	SS41 IL 6			アクリル 樹 脂	SS41 IL 6	SS41 IL 6	SS41 IL 6	本体、羽根 FC、 軸 S35C	コンクリート
電 動 機	2.2kw ×4P 200 V		3.7kw ×4P 200 V			1.5kw × 4P 200 V			0.75kw × 4P 200 V					22 kw ×4P 200 V	
基 数	1 台	1 式	1 台	1 式	1 基	1 台	1 式	1 式	1 台	2 基	2 基	2 基	2 基	1 台	1 基
備 考			軸流型	三角セキ付			三角セキ付						三角セキ付		

バルブ例

	スル-ス弁
	ストッパ弁
	チエッキ弁
	ボールバルブ
	プラグバルブ
	ゲートバルブ
	ダイヤフラムバルブ
	ピンチバルブ
	ソレノイドバルブ
	制御バルブ
	圧差検出計
	流量計

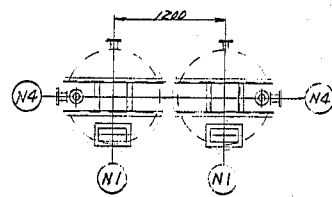
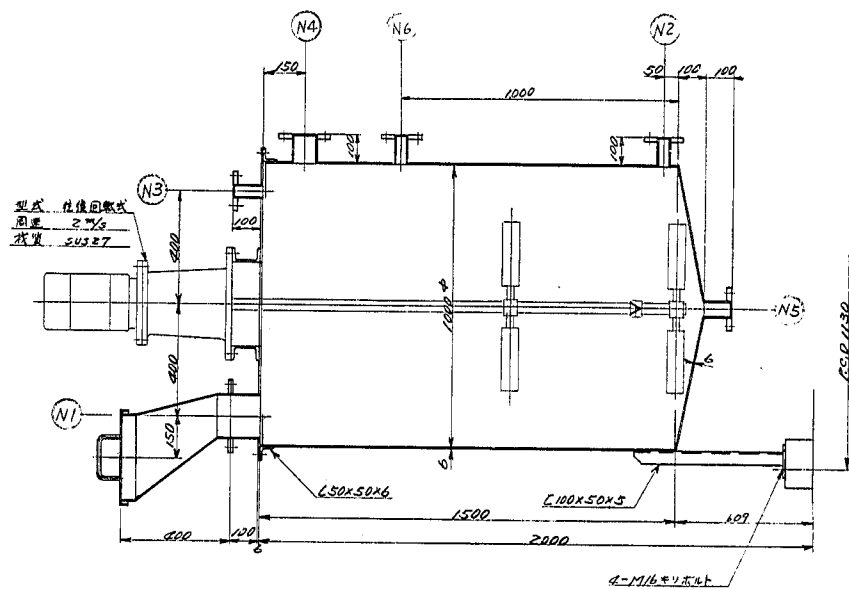
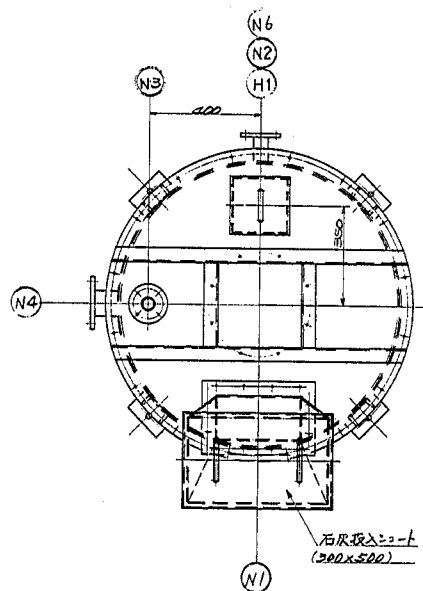


4. 機器配置図 (1)



14	処 理 水 受 槽		1	
13	計 量 槽		2	
12-2	逆 洗 ボ ン プ		1	
12-1	急 速 炉 過 槽		2	
11	CaCO ₃ 沈 殿 池		2	
10-4	再炭化槽 給水ポンプ		1	
10-3	ブ ロ ア ー		1	
10-1	再 炭 酸 化 槽		2	
9	計 量 槽		1	
8-4	脱アンモニア水受槽		1	
8-3	フ ァ ン		1	
8-2	計 量 槽		1	
8-1	脱アンモニア塔		1	
部 番	名 称	材 質	個 数	摘 要

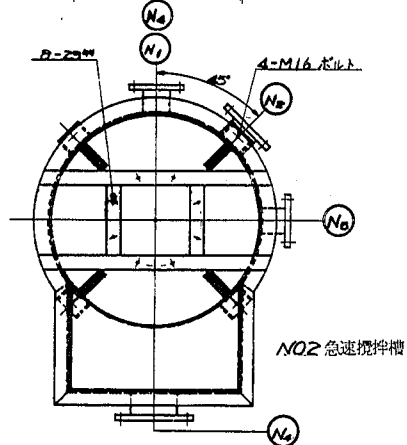
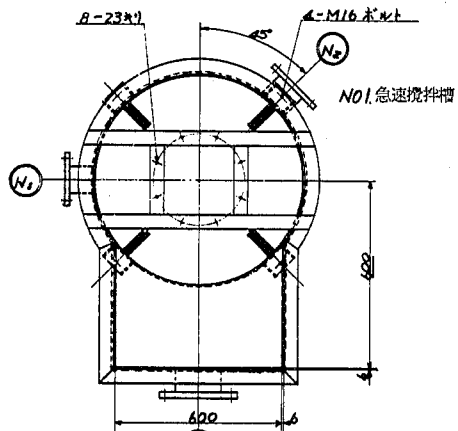
5 機器配置図 (2)



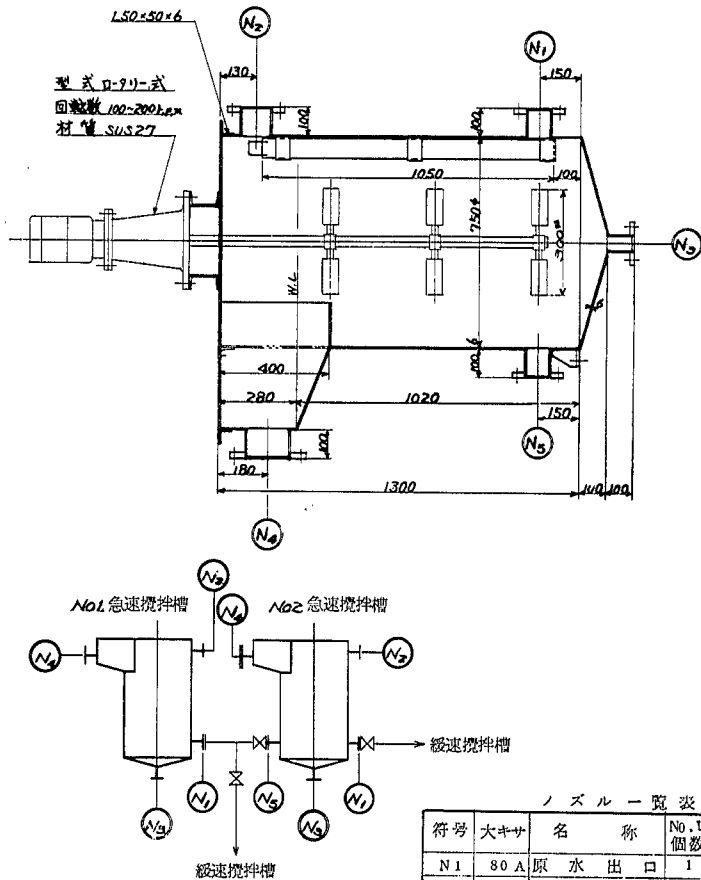
配置図

6 石灰溶解槽

ノズル一覧表				
番号	口径	名称	台数	備考
N1	500	石灰投入口	1	
N2	400	石灰出口	1	J10
N3	400	給水口	1	
N4	80	アバウト口	1	
N5	50	ドレン口	1	J10
H1	200	ハンドホールド	1	
N6	40	液位口	1	J10

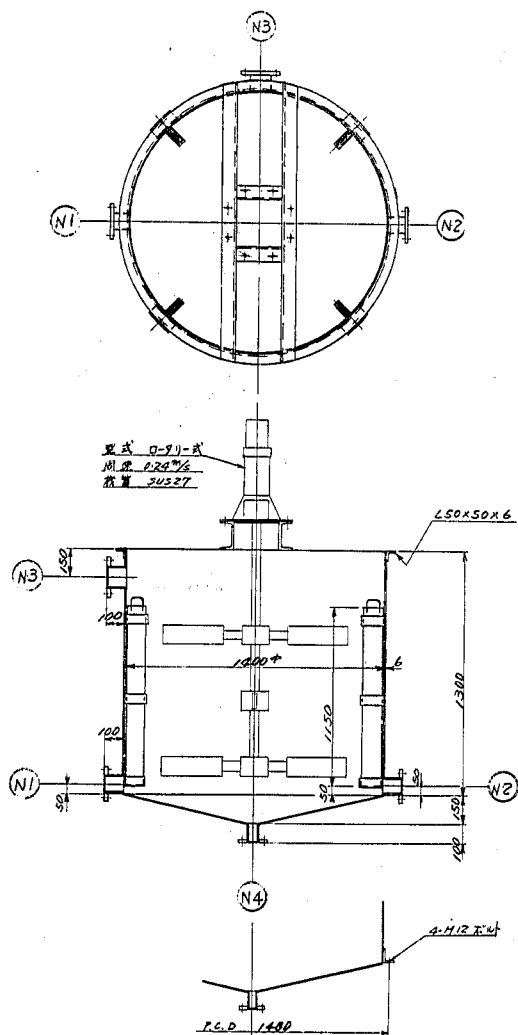


7 急速撹拌槽

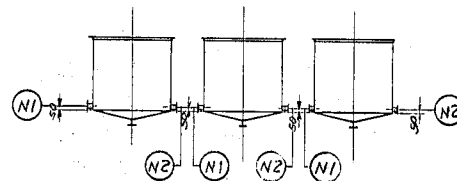


ノズル一覧表

符号	大キサ	名 称	No.1 個数	No.2 個数	備 考
N1	80 A	原 水 出 口	1	1	JIS 10K
N2	100 A	オ ー バ ー フ ロ ー	1	1	〃
N3	50 A	ド レ ー ン	1	1	〃
N4	150 A	原 水 入 口 座	1		〃
N5	80 A	原 水 入 口 座		1	JIS 10K

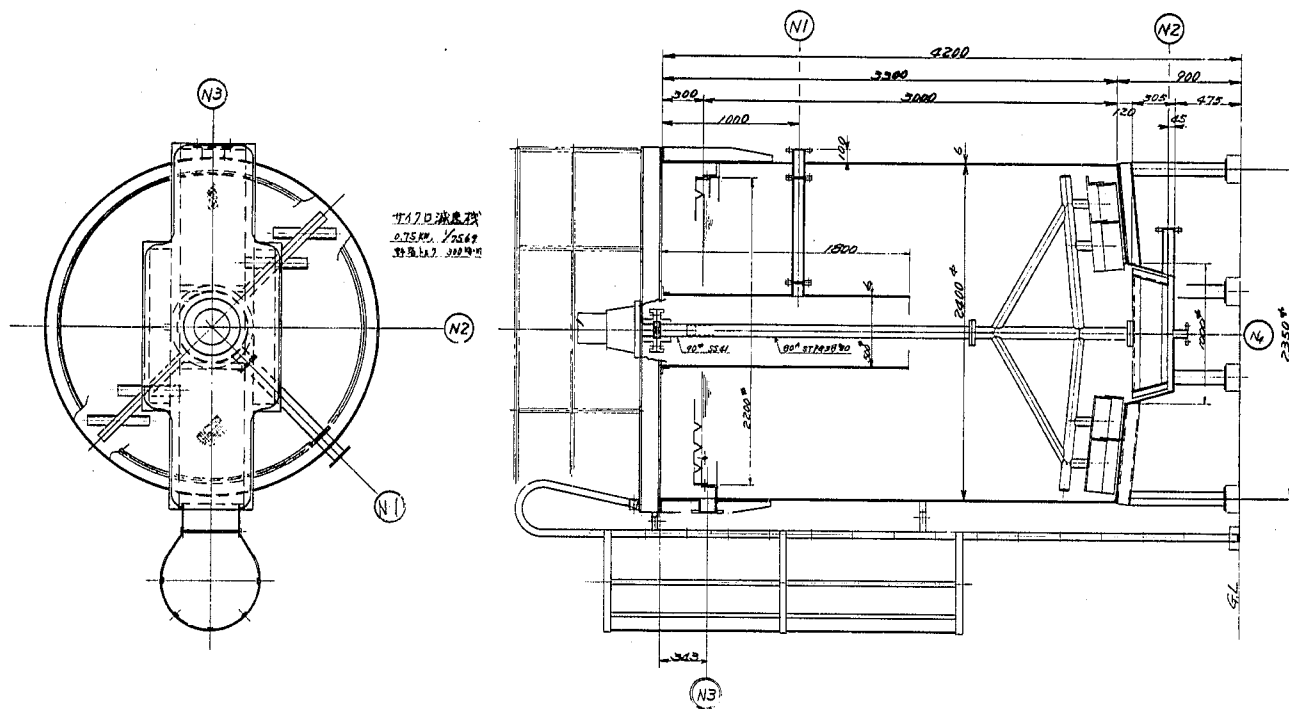


ノズル一覧表				
符号	口径	名称	数量	備考
N1	80φ	液入口	1	J10
N2	80φ	液出口	1	"
N3	100φ	オーバーフロー	1	"
N4	50φ	ドレン	1	J10



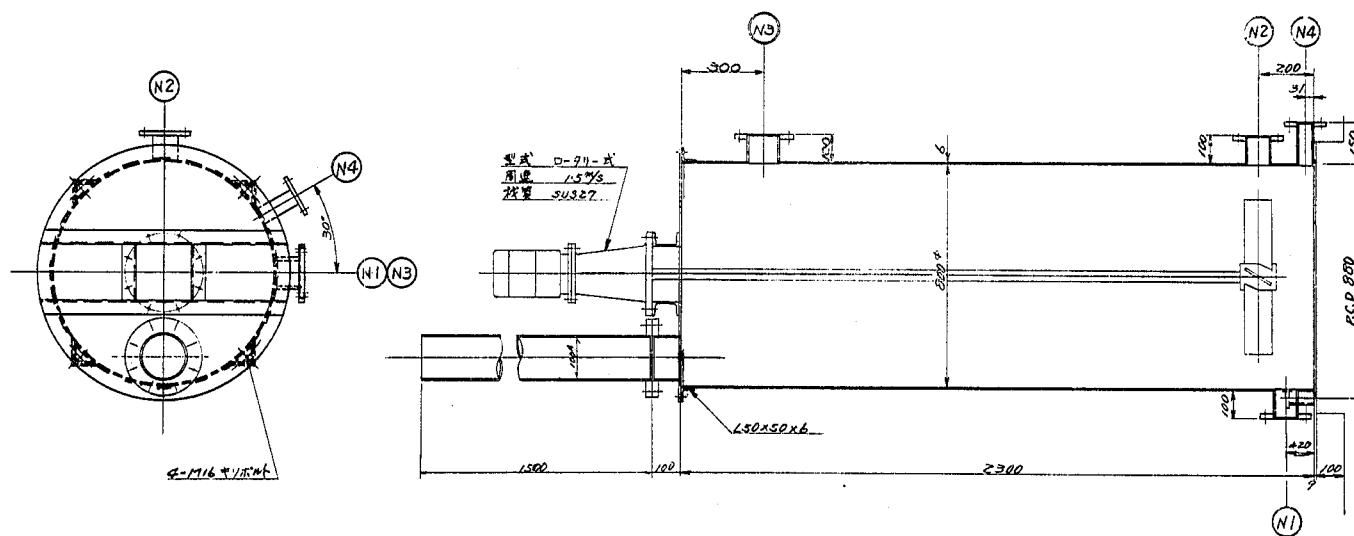
8 緩速攪拌槽

年次	口数	名 称	回数	備考
N1	000	原 来 入 口 座	1	310
N2	000	汚 泥 出 口 座	1	"
N3	1000	オ-パ-フロ-座	1	"
N4	500	ドレン座	1	310

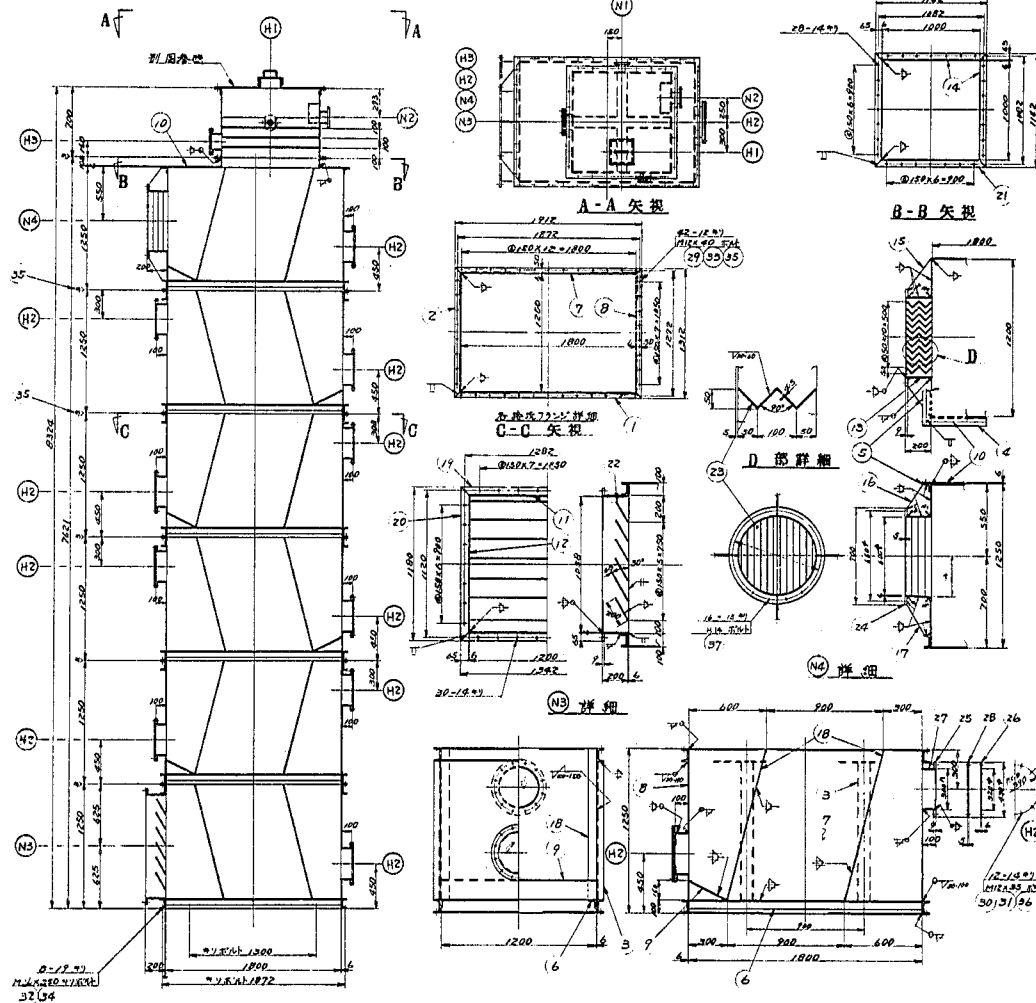


9 石灰沈澱池

ノズル一覧表				
序号	口径	名称	数量	備注
N1	80φ	汚泥入口管	1	J10
N2	80φ	汚泥引取管	1	"
N3	200φ	オーバ-フロー管	1	"
N4	50φ	ドレン管	1	J10
N5	100φ	空気管	1	J10



10 石灰汚泥槽



1. 不 一 覽 表			
行号	口 性	名 称	数量 (噸)
N1	300 ⁰	良質水入口	1 310
N2	100 ⁰	ア-バ-70-	1 310
N3	100 ⁰	空食入口	1
N4	600 ⁰	空食出口	1
H1	200 ⁰	ハンドホ-ル	1
H2	200 ⁰	1/2ヤ-ス	10
H3	100 ⁰	1/2ヤ-ス	1

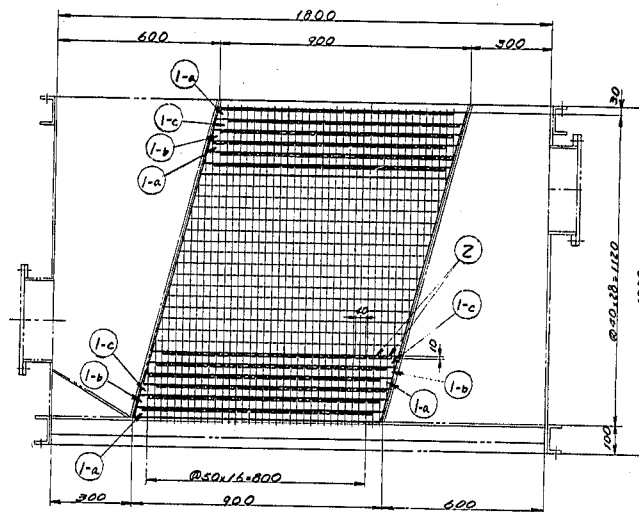
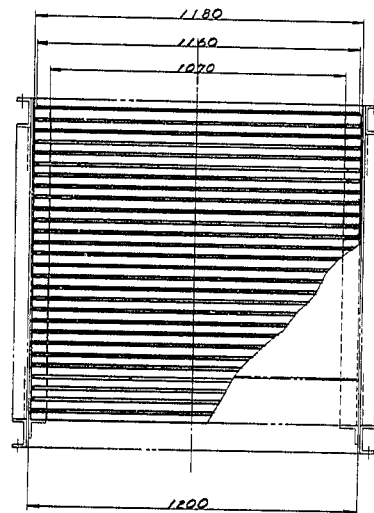
漢字の語

下元の理、サレトブラスト
外 下元、下元、下元、下元
漢字、下元、下元、下元

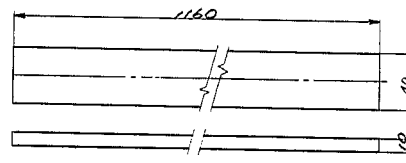
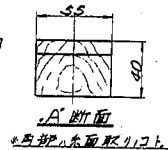
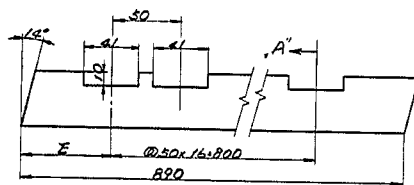
外 下元、下元、下元、下元
漢字、下元、下元、下元

22.	11月28日 木	18	18
23.	12月1日 日	19	19
24.	12月3日 火	20	20
25.	12月5日 木	21	21
26.	12月7日 土	22	22
27.	12月9日 日	23	23
28.	12月11日 火	24	24
29.	12月13日 木	25	25
30.	12月15日 土	26	26
31.	12月17日 日	27	27
32.	12月19日 火	28	28
33.	12月21日 木	29	29
34.	12月23日 土	30	30
35.	12月25日 日	31	31
36.	12月27日 火	32	32
37.	12月29日 木	33	33
38.	12月31日 土	34	34
39.	1月2日 日	35	35
40.	1月4日 火	36	36
41.	1月6日 木	37	37
42.	1月8日 土	38	38
43.	1月10日 日	39	39
44.	1月12日 火	40	40
45.	1月14日 木	41	41
46.	1月16日 土	42	42
47.	1月18日 日	43	43
48.	1月20日 火	44	44
49.	1月22日 木	45	45
50.	1月24日 土	46	46
51.	1月26日 日	47	47
52.	1月28日 火	48	48
53.	1月30日 木	49	49
54.	1月31日 土	50	50
55.	2月2日 日	51	51
56.	2月4日 火	52	52
57.	2月6日 木	53	53
58.	2月8日 土	54	54
59.	2月10日 日	55	55
60.	2月12日 火	56	56
61.	2月14日 木	57	57
62.	2月16日 土	58	58
63.	2月18日 日	59	59
64.	2月20日 火	60	60
65.	2月22日 木	61	61
66.	2月24日 土	62	62
67.	2月26日 日	63	63
68.	2月28日 火	64	64
69.	2月30日 木	65	65
70.	3月2日 土	66	66
71.	3月4日 日	67	67
72.	3月6日 火	68	68
73.	3月8日 木	69	69
74.	3月10日 土	70	70
75.	3月12日 日	71	71
76.	3月14日 火	72	72
77.	3月16日 木	73	73
78.	3月18日 土	74	74
79.	3月20日 日	75	75
80.	3月22日 火	76	76
81.	3月24日 木	77	77
82.	3月26日 土	78	78
83.	3月28日 日	79	79
84.	3月30日 火	80	80
85.	3月31日 木	81	81
86.	4月2日 土	82	82
87.	4月4日 日	83	83
88.	4月6日 火	84	84
89.	4月8日 木	85	85
90.	4月10日 土	86	86
91.	4月12日 日	87	87
92.	4月14日 火	88	88
93.	4月16日 木	89	89
94.	4月18日 土	90	90
95.	4月20日 日	91	91
96.	4月22日 火	92	92
97.	4月24日 木	93	93
98.	4月26日 土	94	94
99.	4月28日 日	95	95
100.	4月30日 火	96	96
101.	5月2日 木	97	97
102.	5月4日 土	98	98
103.	5月6日 日	99	99
104.	5月8日 火	100	100
105.	5月10日 木	101	101
106.	5月12日 土	102	102
107.	5月14日 日	103	103
108.	5月16日 火	104	104
109.	5月18日 木	105	105
110.	5月20日 土	106	106
111.	5月22日 日	107	107
112.	5月24日 火	108	108
113.	5月26日 木	109	109
114.			

11 脱アンモニア塔(1)



注意
 1. 斜材ハ木ニツテ 鋳造後 補修
 工法明工ノコト
 2. 斜材②ハ 五任ニ補工
 ③ハ 五任ニ補工トスル



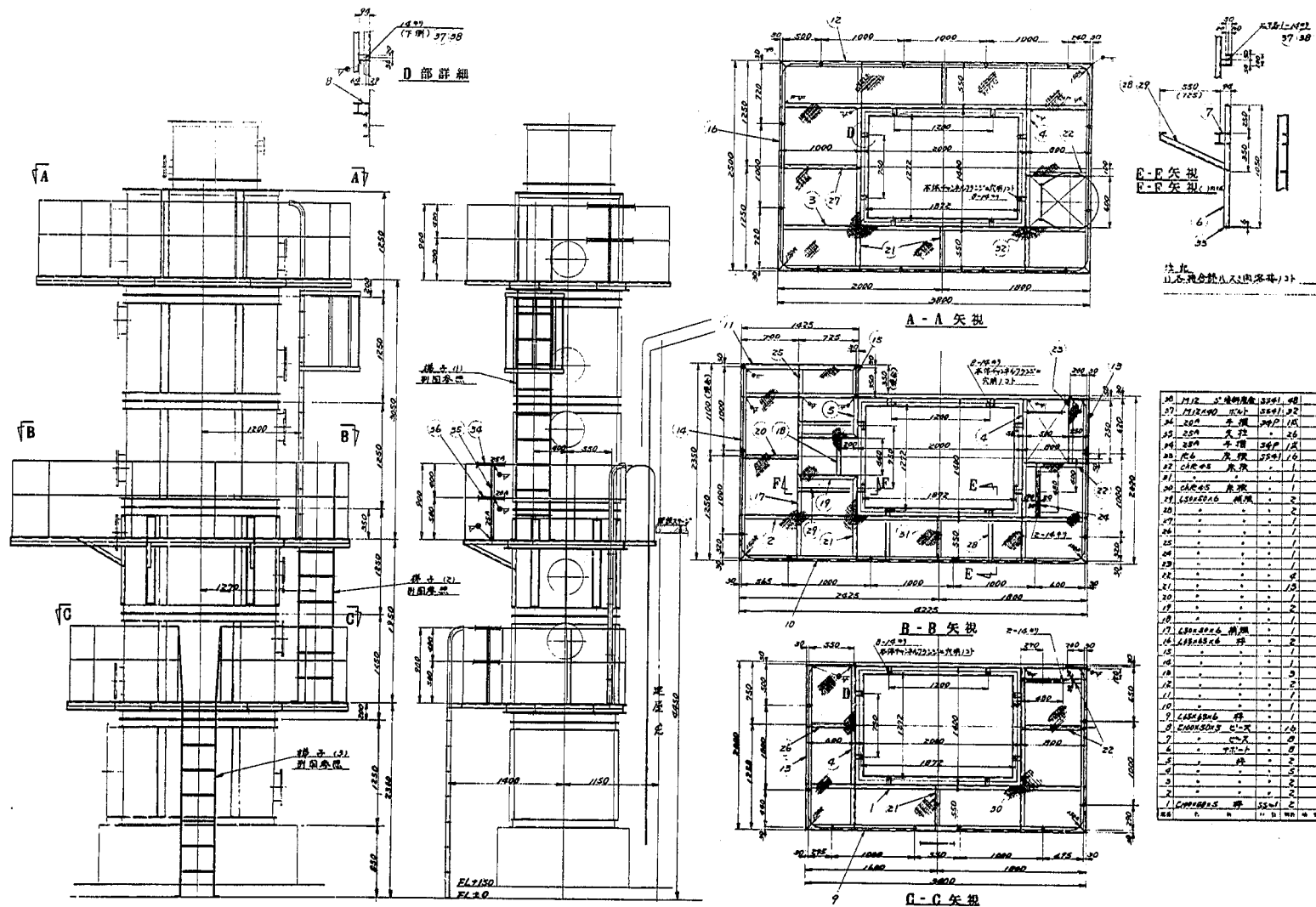
品番	E寸法
(10)	45
(12)	59
(14)	74

(1-a)~(1-c) 詳細

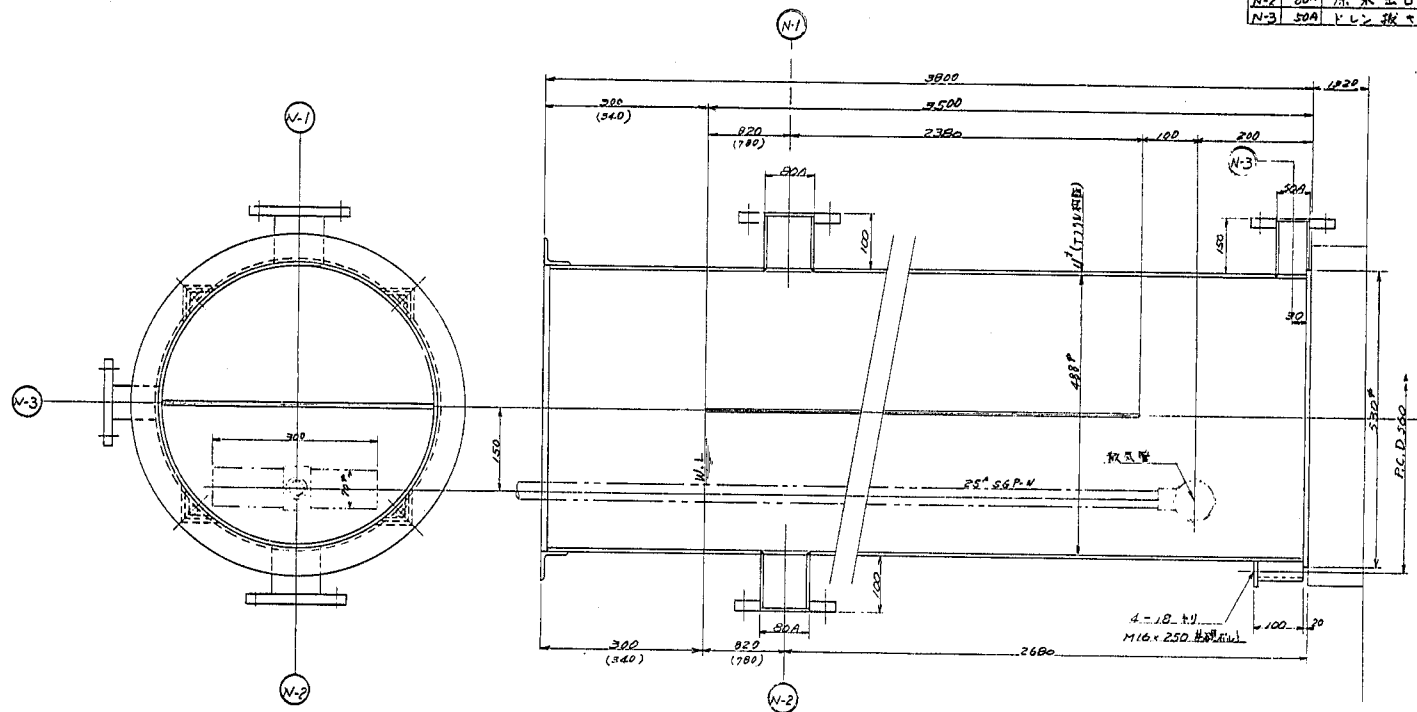
(2) 詳細

品番	寸法	材料	数量
2	10°	7"リッド	514 280
1-a	80°	7"リッド	18
1-b	80°	"	18
1-c	80°	7"リッド	514 20

13 脱アンモニア塔 (3)



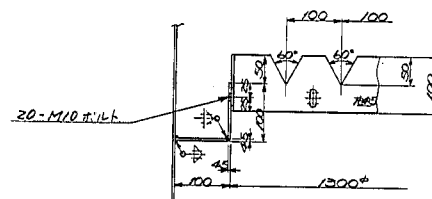
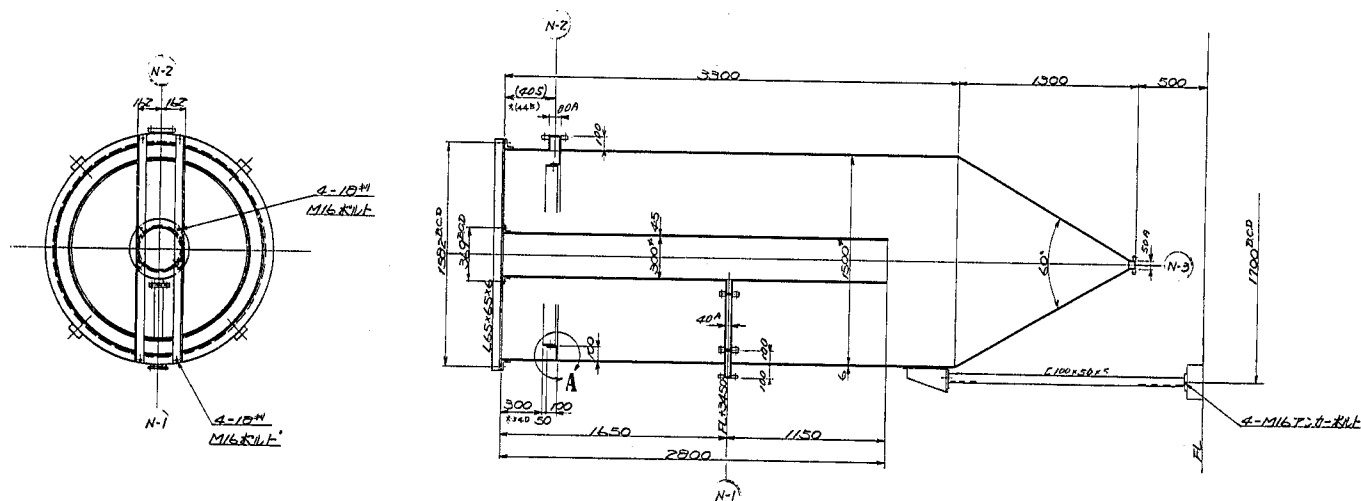
36	1/2" 5.0mm 厚板	3000	10
37	1/2" 5.0mm 厚板	3000	10
38	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
39	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
40	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
41	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
42	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
43	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
44	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
45	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
46	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
47	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
48	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
49	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
50	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
51	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
52	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
53	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
54	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
55	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
56	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
57	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
58	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
59	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
60	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
61	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
62	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
63	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
64	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
65	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
66	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
67	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
68	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
69	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
70	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
71	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
72	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
73	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
74	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
75	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
76	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
77	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
78	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
79	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
80	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
81	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
82	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
83	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
84	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
85	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
86	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
87	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
88	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
89	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
90	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
91	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
92	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
93	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
94	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
95	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
96	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
97	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
98	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
99	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10
100	3/4" 6.0mm 厚板	3000	10



15 再炭酸塩化槽

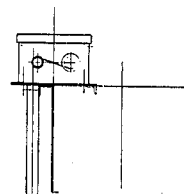
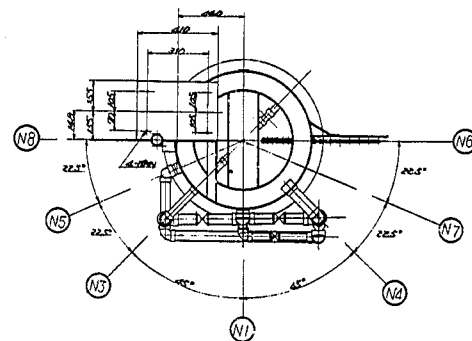
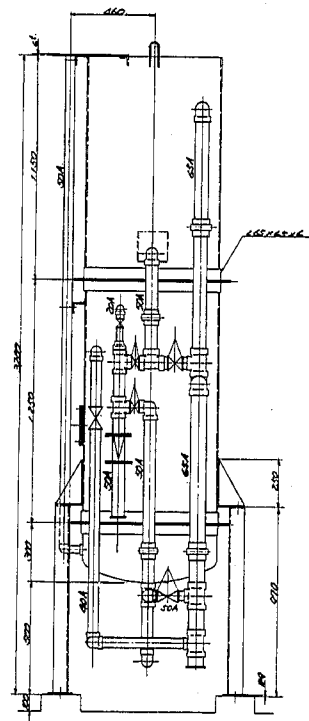
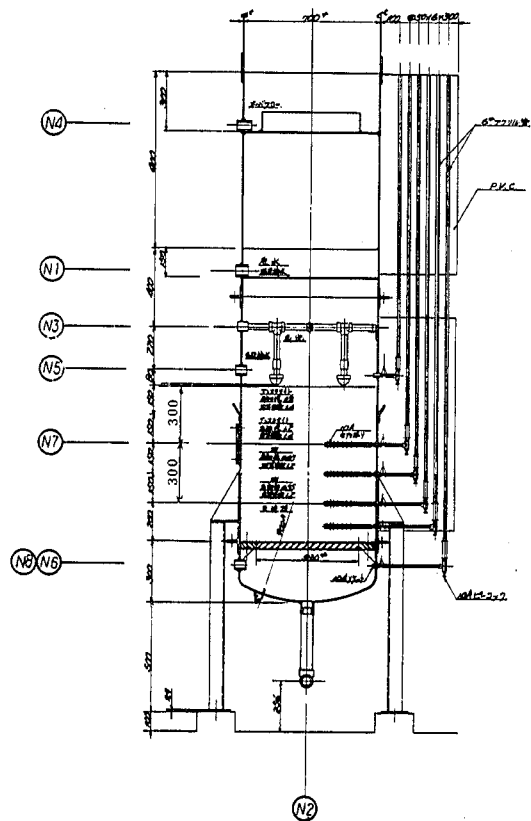
・ 材質は全て炭素鋼で、腐蝕防止のため、
・ 1) 溶接は、溶接部を、溶接部を、

ノズル一覧表			
符号	材質	名称	仕様
N-1	40A	原水入口	1 J10K
N-2	80A	原水出口	1 "
N-3	50A	ドレン振子	1 J10K

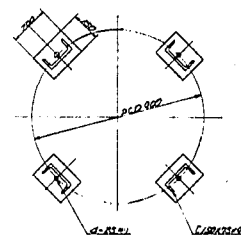


A 部詳細

16 CaCO_3 沈澱池



此件計取寸圖



序号	名称	规格	数量	备注
N1	法兰入口	1/2"	1	Y型
N2	法兰出口	1/2"	1	Y型
N3	法兰出口	1/2"	1	Y型
N4	法兰出口	1/2"	1	Y型
N5	法兰出口	1/2"	1	Y型
N6	法兰出口	1/2"	1	Y型
N7	法兰出口	1/2"	1	Y型
N8	法兰出口	1/2"	1	Y型

17 急速油槽

お　　わ　　り　　に

河川、湖沼、海域などの公共用水域の現在および将来の環境基準を達成するため、昭和46年度を初年度として下水の高度処理に関する調査研究を開始した。本報告書では主として、石灰凝集沈殿処理に関する文献調査、室内実験結果を中心に記述し、最後に横須賀市下水道部と共同で、同市下町下水処理場に建設したパイロットプラントの概要と本パイロットプラントを用いて行なう実験計画についてもふれた。本文中にて述べたように石灰凝集沈殿処理は国産としては唯一の豊富な埋蔵量を有する石灰石を加工したうえ凝集剤として利用するものであり、わが国の下水の高度処理法として最も期待できるものの1つである。この方法では装置内などに付着したスケールの除去が大きな問題であるといわれてきた。パイロットプラントを用いた実験では、これら維持管理上の障害についてもその解決策を見いださうものと期待している。

土木研究所では、今まで述べてきた「栄養塩類除去を主体とする高度処理の調査」のほかに昭和47年度より新たに「有機物除去を主体とする3次処理の調査」を開始する。これでは、活性汚泥処理水中の浮遊性および溶解性有機物を除去して、有機物などが極めて少ない下水処理水をうることを目的として実施する。そして京都市鳥羽下水処理場構内にパイロットプラントを建設して、パイロットプラントによる実験を中心に調査研究を進めていく予定である。このうち、昭和47年度には4池の急速ろ過池を中心とする施設を築造し、京都市下水道局の協力を得て活性汚泥処理水中の浮遊性有機物除去に関する実験を開始することになっている。

この調査研究では、パイロットプラントの運転管理をしていただいている横須賀市下水道部、及び基礎的データの収集のための室内実験を行なうにあたり、種々の便宜を与えていただいた東京都下水道局、名古屋市下水道局、豊橋市下水道局の関係各位に感謝の意を表する。また、石灰に関する各種資料の提供や石灰汚泥の分析等について御指導をいただいた小野田セメント株式会社の伊東範雄氏、下田正雄氏に深く感謝の意を表する次第である。

〔執筆 水質研究室研究員 京才俊則〕

参 考 文 献

1. 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
2. 土木学会；琵琶湖の将来水質に関する調査，琵琶湖総調×107 No206，昭44年度
3. 建設省河川局編；広域利水調査第一次報告書，日本河川協会，昭46.4
4. DECD水管理研究報告；湖水および流水の富栄養化，科学技術庁資源調査所訳，資源調査所資料第15号，昭46.5
5. Lawrence A. Schmid and E. McKinney；Phosphate Removal by a Lime-Biological Treatment Scheme，Journal WPCF Vol. 41, No. 7, 1969.
6. 稲場紀久雄，堂々功；家庭下水の負荷量原単位に関する研究(第2報)，下水道協会，第8回下水道研究発表会講演集，1972
7. Edwin F. Barth；Measurement and Forms of Nitrogen and Phosphorus，Advanced Waste Treatment and Water Reuse Symposium，January, 1971, Dallas, Texas.
8. Morris E. Gales Jr., Elmo C. Julian, and Robert C. Kroner；Method for Quantitative Determination of Total Phosphorus in Water，Journal AWWA, Oct. 1966.
9. J. E. Harwood, R. A. Van Steenderen and A.L. Kühn；A Comparison of Some Methods for Total Phosphorus Analysis，Water Research Vol. 3 1969.
10. E.P.A.；Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1971.
11. Orris A. Albertson and Robert J. Sherwood；Phosphate Extraction Process.
12. 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(2)；土木研究所資料第621号，昭45.3
13. Milton Spiegel and Tom H. Forrest；Phosphate Removal: Summary of Papers，Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, Oct. 1969.
14. Gilbert V. Levin and Joseph Shapiro；Metabolic Uptake of Phosphorus by Wastewater Organisms，Journal WPCF, Vol. 37, No.6, 1965.
15. E.P.A.；Process Design Manual for Phosphorus Removal, Water Pollution Control Research Series.

16. F.W.Q.A.; Kinetics and Mechanism of Precipitation and Nature of the Precipitate obtained in Phosphate Removal from Wastewater Using Aluminum (III) and Iron (III) Salts, Water Pollution Control Research Series, 17010EK104/70.
17. 長内睦子, 遠矢泰典; 下水からの脱リンに関する基礎的研究, 下水道協会誌, Vol.9, No. 94. 1972 /3
18. Russel L. Culp and Gordon L. Culp; Advanced Wastewater Treatment, Van Nostrand Reinhold Company, January, 1971.
19. Alfred F. Slecta and Gordon L. Culp; Water Reclamation Studies at the South Tahoe Public Utility District, Journal WPCF, Vol. 39, No.5, 1967.
20. Sidney A. Hannah; Chemical Precipitation, Advanced Waste Treatment and Water Reuse Symposium, January, 1971, Dallas, Texas.
21. M.C. Mulbargar, E. Grossman. III, R. B. Dean and O. L. Grant; Lime Clarification, Recovery, Reuse, and Sludge Dewatering Characteristics, Journal WPCF, Vol. 41, No.12.
22. 丹保憲二, 亀井翼, 田中透; 下水性有機物の凝集沈澱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
23. John B. Stamberg, Dolloff F. Bishop, H. Paul Warner, and Samuel H. Griggs; Lime Precipitation in Municipal Waste water, FWPCA, Nove, 1969.
24. David R. Evans, Jerry C. Wilson, Russel L. Culp, L. Gene Suhr and Harlan E. Moyer; A Summary of Plant Scale Advanced Waste Treatment Research at South Lake Tahoe.
25. AWWA Standard for Quicklime and Hydrated Lime, AWWA B202-65.
26. W.W. Eckenfelder and D. J. O'Connor; 廃水の生物学的処理, 岩井重久訳, コロナ社, 昭 40.8

資料

資料 1. リンの分析法－混合試薬法－

METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS
OF WATER AND WASTES

1971

P235 ~ P245

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
Water Quality Office
Analytical Quality Control Laboratory
Cincinnati, Ohio

リンの分析法　－混合試薬法－

1 適用範囲

1.1 この方法は、表流水、家庭下水、工場廃水及び海水に含まれているそれぞれの形のリンの分析に適用できる。沈殿性の試料、汚泥、藻類などにも適用できる可能性はあるが、現時点では、これらへの適用を保証する程の十分なデータは得られていない。

1.2 この方法は、オルトリン酸イオン個有の反応を利用している。後述する前処理をすることによって、表－1に示す種々のリン化合物の分析ができる。種々のリン化合物を表－1に示す。

1.2.1 詳細な研究をする場合を除いて、最も一般的に分析されているリン化合物は、リン及び溶解性リン、オルトリン酸塩及び溶解性オルトリン酸塩である。通常、加水分解可能なリンは、下水のような試料中にだけ存在し、不溶性リンは、後述するように、計算によって求める。

1.3 この方法は、Pとして0.01～0.5mg/ℓの範囲で適用できる。

2 分析法の概要

2.1 モリブデン酸アンモニウムと酒石酸カリウムアンチモンは、酸性溶液中でリンの希薄溶液と反応し、アンチモン－モリブデン酸リンの錯化合物をつくる。この錯化合物をアスコルビン酸で還元し、青色の錯化合物をつくる。発色度合は、リン濃度に比例する。

2.2 この分析では、オルトリン酸塩だけが青く発色する。ポリリン酸塩及びいくらかの有機性リン化合物は、硫酸加水分解によって、オルトリン酸塩になる。有機性リン化合物は硫酸加水分解によって、多少オルトリン酸塩になるが、過硫酸分解をすると、殆んどオルトリン酸塩になる⁽²⁾。

3 定義

3.1 種々のリン化合物を、表－1で定義する。

4 試料採取と保存

4.1 試料採取する場所に沈積物がある場合は、これらの沈積物を含まないように、注意深く試料採取しなければならない。

4.2 試料を入れる容器は、キュービテイナー (cubitainer) のようなプラスチック製、あるいはパイレックスガラス製のものを用いる。

4.3 採取した日に分析ができない場合は、試料に40mg/ℓのHgCl₂を加え、4℃で保存する。HgCl₂による防害については、5.4で述べる。

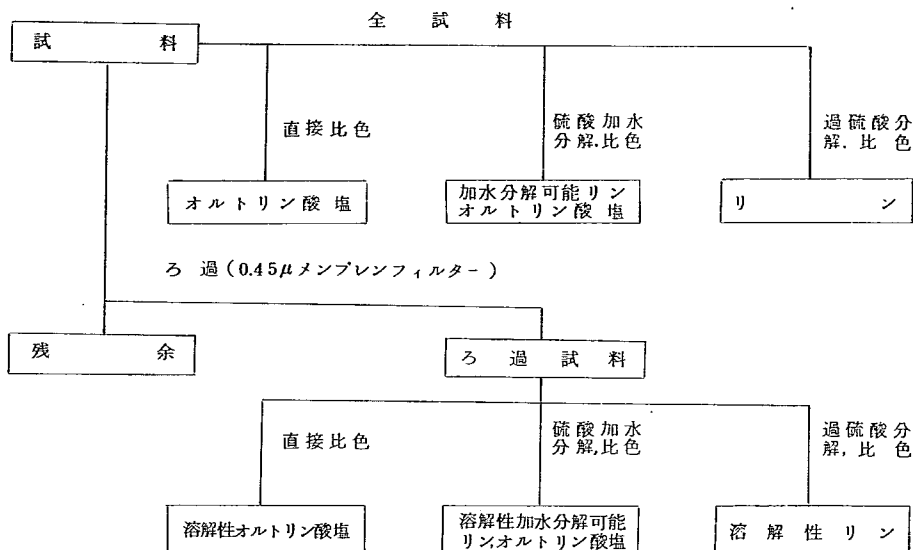


図 - 1 リンの形と分析法

図 - 1 リンの形と定義

1. リン〔P〕 リンの形に拘らず、過硫酸分解法で分析した試料中の全リン。
 - a. オルトリン酸塩〔P, ortho〕 直接比色法で分析した試料中の無機性リン〔 $(\text{PO}_4)^{-3}$ 〕
 - b. 加水分解可能リン〔P, hydro〕 硫酸加水分解法で分析したリンから a. で述べたオルトリン酸塩をひいたもの。加水分解可能リンは、ポリリン酸塩〔 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{-4}$, $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{-5}$, etc〕及びいくらかの有機性リンを含む。
 - c. 有機性リン〔P, org〕 過硫酸分解法で分析したリン（無機性分+酸化可能有機性分）から、a. のオルトリン酸塩、及び b. の加水分解可能リンをひいたもの。
2. 溶解性リン〔P-D〕 リンを含まない 0.45μm のろ紙でろ過した試料を、過硫酸分解法で分析した試料中の全リン。
 - a. 溶解性オルトリン酸塩〔P-D, ortho〕
 - b. 溶解性加水分解可能リン〔P-D, hydro〕
 - c. 溶解性有機性リン〔P-D, org〕

以上 a. b. c. は 1 の a. b. c. の定義をろ過試料についておこなったものである。
3. 検水中の不溶性リンは、計算値が有意であれば、次式から求める。
 - a. 不溶性リン〔P-I〕=〔P〕-〔P-D〕
 - b. 不溶性オルトリン酸塩〔P-I, ortho〕=〔P, ortho〕-〔P-D, ortho〕
 - c. 不溶性加水分解可能リン〔P-I, hydro〕=〔P, hydro〕-〔P-D, hydro〕

d. 不溶解性有機性リン $[P-I, org] = [P, org] - [P-D, org]$

4. リンの形に拘らず、リン濃度はPとしてmg/ℓで、小数点以下3位まで表わす。

5 防 害

5.1 海水中の最大濃度よりかなり濃度の高い場合でも、銅、鉄、けい酸塩による妨害はないと報告されている⁽¹⁾。しかし、鉄の濃度が高い場合、試料中にリンが析出し、沈殿物をつくることがある。

5.2 塩分濃度が5~20%の範囲の場合、塩分による誤差は1%以下である⁽¹⁾。

5.3 海水中の濃度を上回る濃度の砒酸塩でも妨害はない。

5.4 試料中の塩素イオン濃度が低い場合 (<50mgCl/ℓ)、保存剤として使用する塩化第二水銀は妨害する。

6 器 具

6.1 光度計 光路1インチ(2.5cm)以上の分光光度計、あるいは光電光度計を用い、波長880mμで測定する。

6.2 酸洗いガラス器具 分析に使用するすべてのガラス器具は、熱塩酸(hot HCl, 1:1)で洗い、蒸留水でゆすがなくてはならない。熱塩酸で洗ったガラス器具は、蒸留水に漬け、ガラス器具に付着している可能性のあるリンを除くために、この分析法で使用するすべての試薬で処理しなければならない。このガラス器具はリン分析用とし、他の分析には使用しないようにすることが望ましく、使用後は蒸留水で洗い、次に使用するまではカバーをしておく。以上のことをするなら、1:1のHCl及び試薬で処理するのはたまにでもよい。市販の洗剤は決して使用しないこと。

7 試 薬

7.1 硫酸溶液(5N) 蒸留水に Conc. H_2SO_4 70ccを除々に加え、500ccにする。

7.2 酒石酸カリウムアンチモン溶液 $K[SbO]C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 1.3715gを蒸留水400ccに溶かし、メスフラスコで500ccにする。4℃で、暗色のガラス栓付のビン中に保存する。

7.3 モリブデン酸アンモニウム溶液 $[NH_4]_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 20gを蒸留水500ccに溶かす。4℃で、プラスチック製のビンに保存する。

7.4 アスכולビン酸(0.1N) アスכולビン酸1.76gを、蒸留水100ccに溶かす。4℃で保存すれば、この溶液は約一週間安定である。

7.5 混合試薬 100℃の混合試薬をつくるには、上記の試薬を次の割合で混合する。

$5NH_2SO_4$	50cc
酒石酸カリウムアンチモン溶液	5cc
モリブデン酸アンモニウム溶液	15cc
アスכולビン酸溶液	30cc

すべての試薬を加えた後、混合すること。すべての試薬は混合する前に室温にし、かつ上記の順に混合

しなくてはならない。混合試薬が濁っている場合は、分析する前に振り、濁りがなくなるまで数分間静置する。4℃で保存すれば、この混合試薬は一週間安定である。

7.6 強酸溶液 蒸留水 600 cc に conc. H_2SO_4 310 cc を除々に加える。冷却後、蒸留水を加え 1000 cc にする。

7.7 過硫酸アンモニウム

7.8 標準原液 105℃の乾燥器で乾燥したリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) 0.2197g を蒸留水に溶かし、全量を 1 ℓ にする。この液の 1 cc は 0.05mgP に相当する。

7.9 標準液 標準原液 10cc を蒸留水で 1 ℓ にする。この液の 1 cc は 0.5μgP に相当する。

7.9.1 標準液を使って、以下のような標準濃度のものを 50cc のメスフラスコでつくり、検量線作成のときなどに使用する。

標準液 (cc)	0.0	1.0	3.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
濃度 (mg/ℓ)	0.00	0.01	0.03	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

8 試験操作

8.1 リン

8.1.1 125cc の三角フラスコに検水 50cc を加え、これに強酸溶液 1cc を加える。

8.1.2 過硫酸アンモニウム 0.4g を加える。

8.1.3 さきに熱していたホット・プレート上で約 30~40 分、又は検水が約 10cc に減るまでゆっくりに沸騰させる。検水が蒸発して、乾燥するようになってはならない。あるいは、121℃ [15~20psi] のオート・クレープ中で 30 分、熱する。

8.1.4 フェノールフタレインを加え、1N NaOH で、検水をピンクにする。強酸溶液を 1 滴加え、色を消す。冷却後、蒸留水を加え、50cc にする。この時点で試料に濁りがある場合はろ過する。

8.1.5 8.3.2 に述べるオルトリン酸塩の分析法に従って分析する。

8.2 加水分解可能リン

8.1 リンの試験操作から、8.1.2 を除いたものである。

8.3 オルトリン酸塩

8.3.1 検水を 50cc とり、これにフェノールフタレイン 1 滴を加える。ピンクになったなら強酸溶液を加え、色を消す。

8.3.2 混合試薬 8 cc を加えよく振る。加えた後 10~30 分の間に分光光度計 880mμ で吸光度を測定する。この場合、対照液として試薬を加えない検水を用いる。

9 計算

9.1 縦軸に吸光度、横軸にリン濃度をとって、検量線をつくる。

9.1.1 標準液とブランクを、検水の場合と同様にして分析する。少なくともブランク 1、標準液 2 検体を、一連の分析ごとに分析する。標準液の吸光度が、検量線の値から ±2% 以上づれていた

ら、新しく検量線をつくる。

9.2 検量線からただちに濃度はわかる。濃度は Pmg/ℓ で表わす。

10 精 度

10.1 有機性リンを正確に加えた自然水を、19の研究所の26人の分析者が分析した結果を次に示す⁽³⁾。

全リンの増分 mgP/ℓ	標準偏差 mgP/ℓ	相対誤差 %	相対誤差 mgP/ℓ
0.110	0.033	+ 3.09	+0.003
0.132	0.051	-11.99	+0.16
0.772	0.130	+ 2.96	+0.023
0.882	0.128	- 0.92	-0.008

10.2 オルトリン酸塩を正確に加えた自然水を、16の研究所の26人の分析者が分析した結果を次に示す⁽³⁾。

オルトリン酸塩の増分 mgP/ℓ	標準偏差 mgP/ℓ	相対誤差 %	相対誤差 mgP/ℓ
0.029	0.010	-4.95	-0.001
0.038	0.008	-6.00	-0.002
0.335	0.018	-2.75	-0.009
0.383	0.023	-1.76	-0.007

<参考文献>

1. J. Murphy and J. Riley, "A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters." Anal. Chim. Acta., 27, 31(1962)
2. M. Gales, Jr., E. Julian, and R. Kroner, "Method for Quantitative Determination of Total Phosphorus in Water" Jour AWWA, 58, No. 10, 1363(1966)
3. FWPCA Method Study 2, Nutrient Analysis

* 検水量はリン濃度が $0.01\sim 0.5\text{mg}/\ell$ になるように適当に希釈する (訳者註)

資料2. 都市下水の石灰凝集沈澱処理

LIME PRECIPITATION IN MUNICIPAL WASTEWATERS

John B. Stamberg
Dolloff F. Bishop
H. Paul Warner
Samuel H. Griggs

U.S. Department of the Interior
Federal Water Pollution Control Administration
Advanced Waste Treatment Research Laboratory
Robert A. Taft Water Research Center
Cincinnati, Ohio

November 1969

都市下水の石灰凝集沈澱処理

1 要 旨

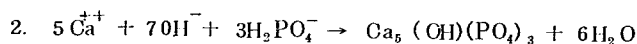
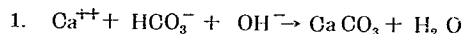
ワシントン特別区の生下水及び二次処理水を pH=10 で石灰処理すると、下水中のいろいろな形をしたリンは不溶解性になったが、残留リンが p として $0.3 \text{ mg}/\ell$ になったのは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が濁度を凝集して沈澱する pH = 11.5 以上においてであった。生物(二次)処理水中の硝化は凝集沈澱に必要な石灰量、凝集沈澱による汚泥生成量を減らし、リン除去作用を改良した。オルトリン酸塩とポリリン酸塩の無機性混合液中のリンは、pH = 10 で石灰処理をしても不溶解性になったが、メタリン酸塩だけの溶液中のあるいはトリポリリン酸塩だけの溶液中のリンを不溶解性化するには pH > 11 にしなければならなかった。生物酸化の度合は、リン除去に大きな影響を与えるが、水温及びイオン強度は影響を与えなかった。

湖の急速な富栄養化や河川の水質汚濁を防ぐには、有機炭素はもちろんのこと、リン、窒素などの栄養塩を除去しなくてはならない。リン及び浮遊性の有機物除去の実際的な方法のひとつに石灰によるアルカリ性状態での凝集沈澱処理(急速攪拌、フロック形成、沈澱)方法がある。高い pH で処理をするから、続いてアンモニア・ストリッピングによる窒素除去も可能であろう⁽⁴⁾。

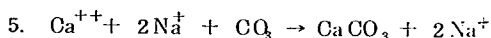
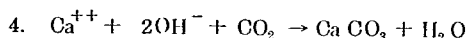
石灰の凝集沈澱処理はすでに、ワシントン特別区の FWPCA - DC パイロット・プラント⁽¹⁰⁾、オハイオ州レバノン市の FWPCA 高度処理施設⁽¹⁾、カルフォルニア州の南タホ湖市公共事業区下水処理場⁽⁴⁾ でおこなわれている。以上のプラントでは都市下水の二次処理後の三次処理として石灰処理をし、成功している。

オハイオ州レバノン市において、高アルカリ度($\sim 350 \text{ mg}/\ell \text{ CaCO}_3$ として)の下水を pH = 9.5 ~ 10 で一段石灰凝集沈澱及びろ過で処理した結果総リンは p として $0.5 \text{ mg}/\ell$ 以下になった。ワシントン特別区やカルフォルニア州のタホ湖においては、中アルカリ度(CaCO_3 として $100 \sim 150 \text{ mg}/\ell$)の下水を高 pH 値(11 ~ 12)で、中間に再炭酸塩化装置の備った二段石灰凝集沈澱処理をしている。二次処理水を代表的な高 pH 石灰処理(pH > 11.5, 水面積負荷率 $1500 \text{ gal}/\text{ft}^2/\text{day}$ ($61 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$)で沈澱、再炭酸塩化、沈澱、ろ過)をすると、総リンは p として $0.30 \text{ mg}/\ell$ (95 % 除去), TOC は $15.0 \text{ mg}/\ell$ 以下になった。炭酸カルシウムの汚泥は含水率 40 % までに簡単に脱水でき、それを焼いて生石灰にして再び使用している。

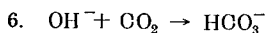
下水を石灰処理すると、ゼラチン状のカルシウム・ヒドロキシルアパタイト($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$), 粒状の炭酸カルシウム(CaCO_3), 及び高 pH 値では水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)が沈澱する(反応式 1 - 3)。これらの沈澱物は、浮遊性の有機物を凝集しながら沈澱しリンや有機炭素を除去する。 CaCO_3 はフロックの密度を増し、結果として沈澱池の水面率負荷率を大きくする。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は凝集剤として作用し、固液分離を改善する。



高 pH 石灰処理で、石灰注入による余剰カルシウムイオンは CO_2 と化合し再炭塩化池又は二段目の沈澱池で沈澱するか (式 4)、 NaCO_3 と化合して一段目の沈澱池で沈澱する (式 5)。



Na_2CO_3 を注入する一段処理の場合、及び二段処理でさらに pH をおとす場合、 CO_2 で水酸イオンを中和する。(反応式 6)



下水中の有機物、有機性リン及びポリリン酸塩は単純化された反応式より複雑に反応する。凝集沈澱の複雑なメカニズム、さらに重要なことは浮遊性成分と溶解性成分の割合については余り研究されていない^(2,11)。石灰処理過程における下水の影響や、pH の巾広い範囲にわたっての浮遊性成分と溶解性成分の割合について定説はない。この研究の目的は pH の巾広い範囲にわたって石灰凝集沈澱処理における浮遊性成分と溶解性成分の割合と、いろいろな下水の特質がこの処理方法に及ぼす影響を研究することである。

2 調査方法

都市下水の石灰凝集沈澱処理における重要な因子としては、(1) アルカリ度と重炭酸塩濃度、(2) リンの形と量、(3) カルシウム濃度、(4) マグネシウム濃度、(5) 有機物の形と生物処理の程度、(6) イオン強度、(7) 水温がある。都市下水におけるこれらの因子は下水の種類、石灰処理の流入水の処理段階、下水の日変化、季節変化によって変化する。

従って、種々の下水と、合成下水を上記の因子の変動に対応させるため以下のように選択した。

1. ワシントン特別区の下水と同一のイオンを含む無機性溶液
2. ワシントン特別区処理場の流入水
3. ワシントン特別区のモディファイド・エアレーション処理場 (汚泥滞留時間 (SRT) = 1 日, $\text{MLSS} = 500 \text{ mg}/\ell$, エアレーション時間 = 2 時間) の二次処理水
4. ワシントン特別区処理場の最初沈澱池流出水をバッチ実験した硝化処理水 (SRT = 10 日, $\text{MLSS} = 2500 \text{ mg}/\ell$)
5. ワシントン特別区処理場の最初沈澱池流出水の長時間エアレーションのバッチ実験からの処理水 (SRT = 40 日, $\text{MLSS} = 2500 \text{ mg}/\ell$)
6. ワシントン特別区処理場の二次処理水に、イオン強度の大きな下水に対応するようイオンを加えた試料

上記の下水に、実験室で石灰を注入しジャー・テストをした。標準のジャー・テスト方法は、1 ℓ の試料をいくつか採取し、純度の良い石灰 (98% CaO) の試料への注入量を順に増す。これらを、100 rpm で 1 分間急速攪拌、30 rpm で 15 分間緩速攪拌し、30 分間静置沈澱の後サイフォンで上澄みを取り、分析する。上澄み中の沈澱しない浮遊性成分と溶解性成分とを分離するために 0.45 μ のメンブレイン・フィルターでろ過する。0.45 μ のメンブレン・フィルターでろ過したのは、バクテリア以上の大きさのも

のはすべて除去可能であるからである。0.45 μ より小さな目のろ紙 (0.22 μ , 0.10 μ) でろ過したが、この場合は目がつまり易く、一方リン又は固形物の除去率は増加しなかった。

ろ過試料で全リン、オルトリン酸塩、カルシウムイオン、マグネシウムイオン及びフェノールフタレインアルカリ度とメチルオレンジアルカリ度を分析した。ろ過しない試料では pH、濁度、SS、電気伝導度、TOC、全リン、オルトリン酸塩、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンを分析した。

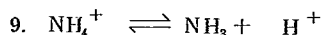
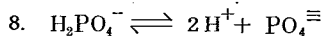
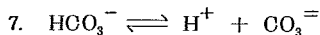
全リンは試料中のリンを過硫酸カリウム法⁽⁶⁾で処理して、オルトリン酸塩に変えて分析した。オルトリン酸塩の分析は "National Water Quality Network Operating Manual"⁽⁸⁾で行った。カルシウムとマグネシウム濃度は Perkin-Elmer Model 303 原子吸光装置で、TOC は IR315 赤外線分析機を備えた Beckman 炭素分析装置^(16,17)で分析した。SS はグラスファイバーろ過法⁽¹⁹⁾で分析し、残りの分析は Standard Method 12 版に従って行なった。

上澄水とろ過した上澄水の比較は、不溶解性成分と溶解性成分を含むろ過しない上澄水の分析結果と溶解性成分だけを含むろ過水の分析結果とで行なった。この実験室でのジャー・テストの実験結果を FWP CA-DC のパイロット・プラントでの運転結果と比較した。

3 アルカリ度・硬度とリン除去

下水の石灰凝集沈澱処理における化学反応は pH に関係する。従って下水のアルカリ度にも関係する。普通、下水のアルカリ度とは、重炭酸塩と炭酸塩、リン酸とリン酸塩、アンモニアイオンとアンモニアの緩衝能力の分析結果である。都市下水中の主な緩衝物質は重炭酸塩である。表流水を上水源とする下水のアルカリ度は、普通 CaCO_3 として 100 mg/ℓ から 150 mg/ℓ である。石灰岩におおわれている地域から上水を取水する地域あるいは地下水を上水源とする地域の下水のアルカリ度はかなり大きく、 CaCO_3 として 500 mg/ℓ 以上になることもある。

下水の石灰凝集沈澱においては、石灰注入後の pH の上昇は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からの水酸イオンが下水中の緩衝能力によって中和されるため、制御される (反応式 7-9)。



従って、pH をあげるためには下水中のアルカリ度に比例して増加する緩衝能力にうち勝つ石灰注入量が必要である (図 1)。

コロンビア地区の下水による実験結果を図 2, 4, 6 に示す。同図からわかるようにリンの除去率は下水の pH が高くなると増加した。従って下水中のアルカリ度が増加する程、石灰注入量は増加する。リン除去には 2つの過程がある。ひとつは種々のリンを不溶解性にする過程で、ひとつはその浮遊性のリンを下水から物理的に分離する過程である。普通のアルカリ度 (CaCO_3 で 100~150 mg/ℓ , ワシントン特別区下水) の下水を pH=10 で処理した結果、溶解性リンは 0.3 mg/ℓ 以下になったが、残留全リン (溶解性リンと浮遊性リン) は、pH=11.5 以上で始めて p として 0.3 mg/ℓ 以下になった。

実験室規模のリン除去の実験結果を FWP CA-DC パイロット・プラントの凝集沈澱装置の実験結果と比較検討した。パイロット・スケールの沈澱池からの流出水中の残留全リンは、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のような

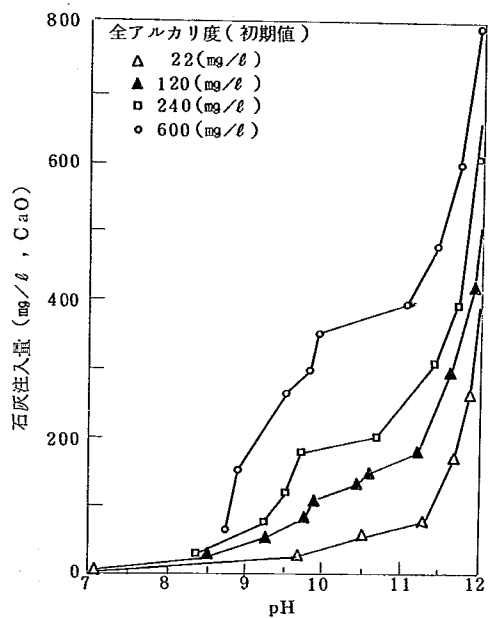


図1 アルカリ度, 石灰注入量, 及び pH

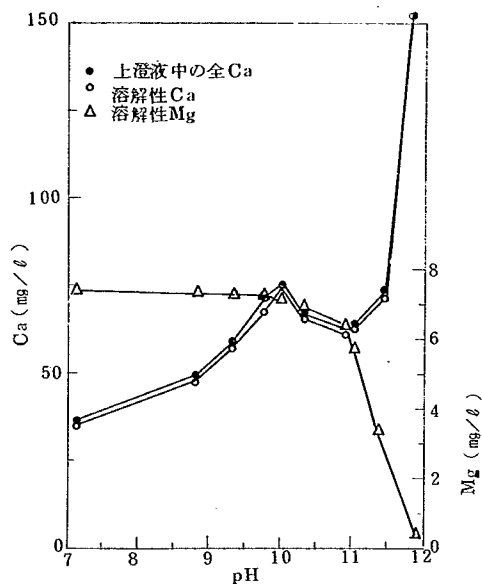


図3 生下水の石灰凝集沈澱におけるカルシウムとマグネシウム濃度

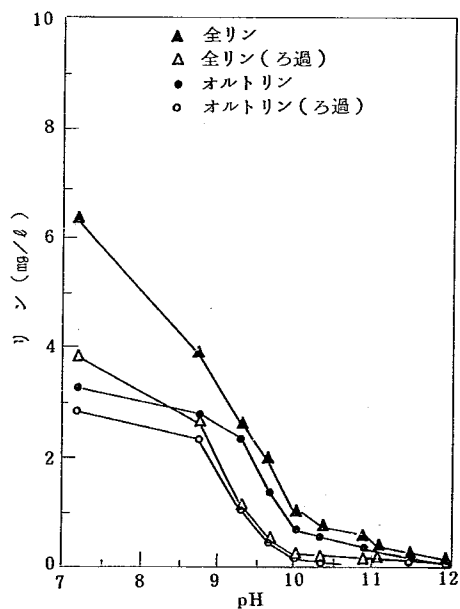


図2 生下水の石灰凝集沈澱によるリン除去

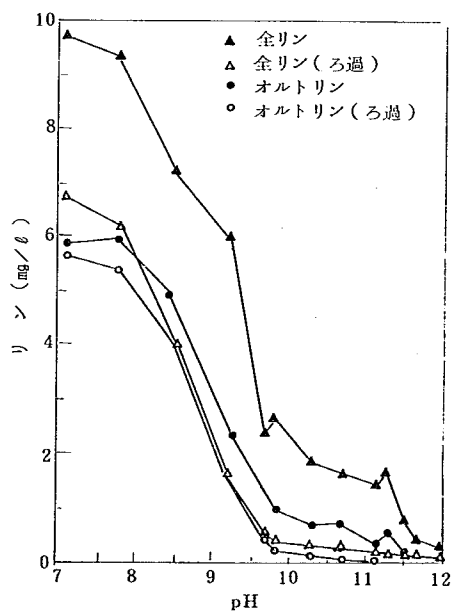


図4 二次処理水の石灰凝集沈澱によるリン除去

凝集助剤を加えない場合、 $\text{pH} < 11.5$ で普通 2 mg/l 以上になった。さらに二層ろ過しても残留濁度や残留リンは効果的には除去できなかった。

凝集沈澱の過程を石灰注入後の残留カルシウムイオンとマグネシウムイオン濃度(硬度)からさらに把握することができた。残留全カルシウム濃度(浮遊性と溶解性)と溶解性カルシウム濃度(ろ過試料)は、 $\text{pH} 10$ までは石灰注入量に較べて、わずかしき増加しなかった(図 3.5.7)。石灰注入によるカルシウムの一部は、下水中のリン酸塩や炭酸塩を凝集し、沈澱除去されるからである。石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)注入量を増し、 pH を約 10 以上にすると、残留カルシウム(全及び溶解性)は減少し、リンの凝集沈澱は本質的に完了した。殆んどの重炭酸アルカリ度成分が、下水から CaCO_3 として沈澱するために残留カルシウム濃度は減少したのである。 $\text{pH} > 11.5$ で重炭酸アルカリ度はほぼ完全に沈澱し、さらに石灰を注入すると上澄水のカルシウムイオン濃度は比例的に増加した。

$\text{pH} = 10$ で 25 mg/l のカルシウムイオンが CaCO_3 ($\sim 60 \text{ mg/l}$) として沈澱したことがカルシウムの平衡からわかった。殆んどの重炭酸塩アルカリ度は $\text{pH} = 10$ で CaCO_3 ($\sim 180 \text{ mg/l}$) として沈澱したことが CaCO_3 の溶解性と重炭酸塩と炭酸塩の平衡からわかった。リンを含む溶液中の炭酸塩の沈澱に関して、Van Wazer はリンが CaCO_3 の核の発達する面に吸着し、結晶がそれ以上発達することを妨げた結果として CaCO_3 の沈澱を干渉すると述べている。

実際に $\text{pH} < 10$ の実験で沈澱した汚泥はゼラチン状で CaCO_3 汚泥の特徴は示していなかった。 $\text{pH} = 10$ では除去されたリンの干渉と同時に、増加した石灰注入量とともに CaCO_3 は沈澱し、その汚泥は粒状で CaCO_3 の特徴を示していた。

FWPCA-DC パイロット・プラントの研究で^(2,10) 沈澱池の水面積負荷率を大きくすること、及び濁度をろ過可能にするために、ワシントン特別区の下水中の重炭酸アルカリ度の完全な沈澱除去は、必要であることが分った。オハイオ州レバノン市の下水のような高アルカリ度の下水($\sim 350 \text{ mg/l}$)では、 pH 値 9.5~10.0 で十分な CaCO_3 が沈澱し、その汚泥は CaCO_3 の特徴を十分持っていた^(1,3) この高いアルカリ度の下水を、 $\text{pH} = 9.5 \sim 10.0$ で石灰凝集沈澱処理した後の残留濁度は二層ろ過で十分ろ過できた。

上澄水の残留全カルシウム濃度と残留溶解性カルシウム濃度の比較から、石灰注入したカルシウム凝集物を含んでいる下水中に、沈澱しない凝集物(もや)があることが分った。このことは冬期におけるワシントン特別区の二次処理水について顕著だった(図 5)。この沈澱しない凝集物はリンを含んでいるのでリンの除去率も低下した。上澄液中のもやの量には変動があったが、普通 $\text{pH} > 11.5$ になると除去された。良質でない二次処理水に較べ、ワシントン特別区の良質な二次処理水(図 7)及びワシントン特別区の生水(図-3)の石灰処理水中のもやは、ずっと少なかった。

全てのワシントン特別区の下水において $\text{pH} > 11.5$ で下水中にあるマグネシウムイオンが $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈澱するために、十分な沈澱とリン除去ができた。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は沈澱を促進し、リンを除去する凝集剤として必要であった。ワシントン特別区の下水の場合、マグネシウムは $\text{pH} = 11.5 \sim 11.8$ でほぼ完全に凝集沈澱した(図 3.5.7)。

ワシントン特別区の下水中のリン濃度及びマグネシウム濃度を一定にして、イオン強度を 5 段階に変化

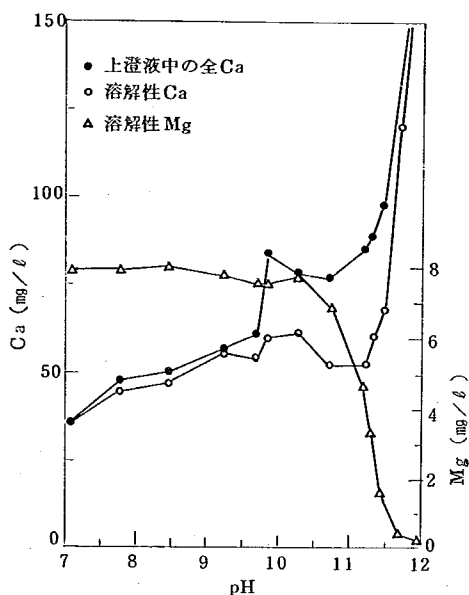


図5 二次処理水の石灰凝集沈殿におけるカルシウムとマグネシウム濃度

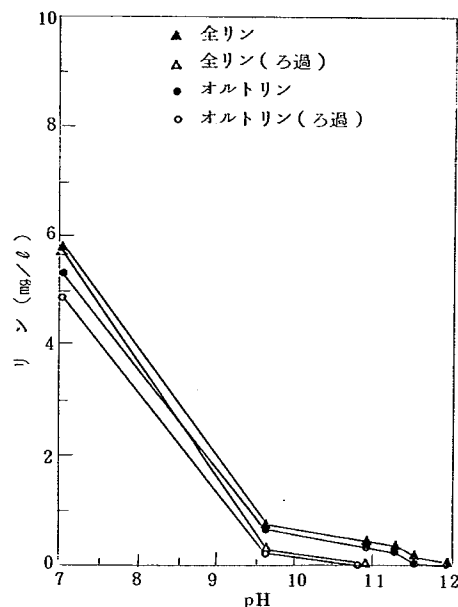


図6 硝化処理水の石灰凝集沈殿によるリン除去

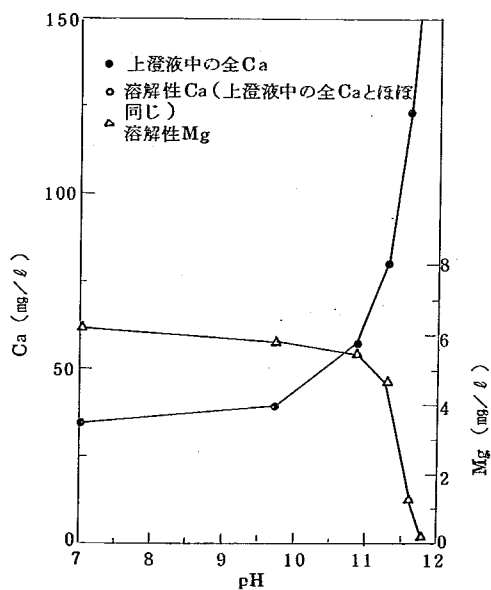


図7 硝化処理水の石灰凝集沈殿におけるカルシウムとマグネシウム濃度

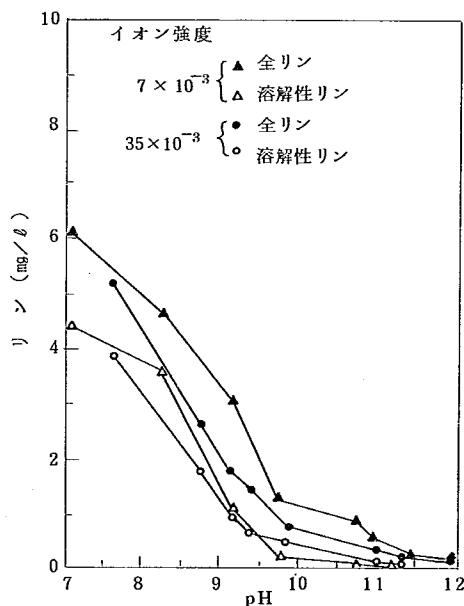


図8 イオン強度を変化させたときの二次処理水のリン除去

させると下水中のアルカリ度及び硬度は増加したが、全リンの不溶解性化と沈殿による除去は余り変化しなかった(図8)。上澄水の残留全リンは $\text{pH} > 11.5$ で p として、 $0.3 \text{ mg}/\ell$ 以下になった。

4 オルトリン酸塩除去

下水中のリンにはオルトリン酸塩、ポリリン酸塩、及び有機リンがある。殆んど下水中のリンは、石灰処理でカルシウムヒドロキシルアパタイト ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$)⁽¹³⁾ として凝集沈澱するオルトリン酸塩が主である。通常、ワシントン特別区の生下水には、全リンの 55~70%, 二次処理水 (モディファイド・エアレーション) には 65~75% のオルトリン酸塩が含まれていた。ワシントン特別区の硝化二次処理水中の全リンの 95% 以上はオルトリン酸塩で長時間エアレーション処理水中では殆んど全てオルトリン酸塩だった。

生下水, 二次処理水, 硝化処理水及び無機性溶液 (オルトリン酸塩だけの溶液とピロリン酸塩 10%, トリポリリン酸塩 10%, メタリン酸塩 10%, オルトリン酸塩 70% を含む溶液) を石灰凝集沈澱処理した結果, 溶解性オルトリン酸塩の凝集沈澱と本質的によく似た挙動を示した。全ての場合に, 残留溶解性オルトリン酸塩は初期濃度の差に拘らず, pH = 10 で p として 0.3 mg/l 以下になった (図 9)。有機物及びポリリン酸塩の存在によるオルトリン酸塩の凝集沈澱の挙動の変化は余りなかった。

9℃~26℃ まで水温を変化させ, 15 分間のフロキュレーションをしたが, オルトリン酸塩の凝集及び沈澱は変化しなかった。溶解性オルトリン酸塩はどの温度でも pH = 10 で p として 0.3 mg/l 以下になった。全ての下水及び合成下水について 9℃~26℃ の水温では, オルトリン酸塩の凝集物の沈澱の挙動にはっきりした変化はなかった。

コロンビア地区の二次処理水中のイオン強度を 5 段階にあげた結果, 溶解性オルトリン酸塩を p として

0.3 mg/l 以下にするのに必要な pH は 10 以下から約 10.5 までであった。高イオン強度の下水の沈澱後の残留オルトリン酸塩濃度と, 正常なコロンビア地区の下水の残留オルトリン酸塩濃度は, pH = 11.5 でどちらも 0.3 mg/l になった。

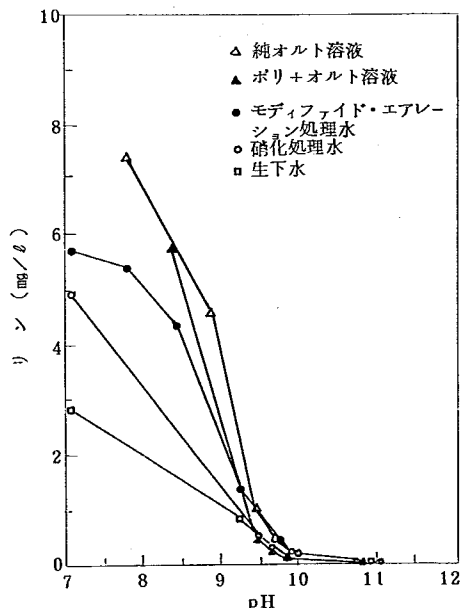


図 9 いろいろな下水及び合成溶液中のオルトリン酸塩の凝集沈澱除去

5 ポリリン酸塩除去

ポリリン酸塩は, 洗剤の中にビルダーとして含まれており, メタリン酸塩 (NaPO_3)₆, トリポリリン酸塩 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), ピロリン酸塩 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の三つの形がある。ポリリン酸塩の都市下水中⁽⁵⁾ のリンに対する割合は, 通常 10% 以下で, 二次処理中に殆んど水和されてオルトリン酸塩になる。水和され易さはメタ・トリポリ, ピロの順である⁽¹⁵⁾。ポリリン酸塩は, オルトリン酸塩に較べて, CaCO_3 の沈澱を妨害する⁽¹¹⁾。殆んど下水中のポリリン酸塩濃度は低いので, 石灰凝集沈澱に対するポリリン酸塩の影響は, 合成下水で研究

するのがよい。

コロンビア地区の下水と同様なイオンを含み、かつリン酸塩としてはメタあるいはトリポリリン酸塩しか含まない無機性溶液では、 $\text{pH} = 9.5$ 以下では、溶解性リンがわずかに除去されたにすぎなかったが、 pH をあげていくと、急激に除去された(図 10・11)。Pとして、残留溶解リンが 0.3 mg/l 以下になるのは $\text{pH} = 11.5$ 以上であった。全リンが 0.3 mg/l 以下になるのは $\text{pH} = 12.0$ 以上であった。ピロリン酸は、 $\text{pH} = 9.5$ 以下でも、 pH の増加とともに急激に除去され残留溶解リンが Pとして 0.3 mg/l 以下になるのは $\text{pH} = 10$ においてであった。しかし、全リンが 0.3 mg/l 以下になるのは、 $\text{pH} = 12.0$ 以上であった。それぞれのポリリン酸塩の除去で凝集した汚泥は、沈澱性がよくなかった。

除去されたカルシウムから(図 12・13)、メタリン酸塩とトリポリリン酸塩の溶液中からの除去は、凝集した CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に吸着したか、加水分解されてオルトリン酸塩になり、続いて $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ となって沈澱したためと考えられた。実際は、メタリン酸塩とトリポリリン酸塩の除去のメカニズムは、カルシウムとマグネシウム凝集物への吸着作用と、加水分解後 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ として沈澱する作用の二作用の組み合わせであると思われる。

無機性溶液にメタリン酸塩、トリポリリン酸塩は殆んど完全に溶けたが、ピロリン酸塩は石灰注入前に 8 mg/l 加えても、 4 mg/l しか溶けなかった。溶解したピロリン酸は CaCO_3 の凝集沈澱に余り悪影響を与えなかった。そして、メタリン酸塩、トリポリリン酸塩の場合より低い pH 値で、凝集沈澱する CaCO_3 に吸着した(図 - 14)。しかし、ピロリン酸塩の研究は余り行っていないので、上述したピロリン酸塩の不溶性化のメカニズムは、完全には確立していない。

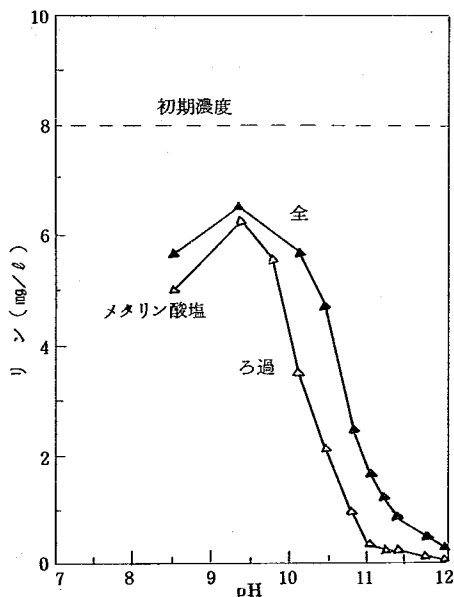


図 10 メタリン酸塩除去

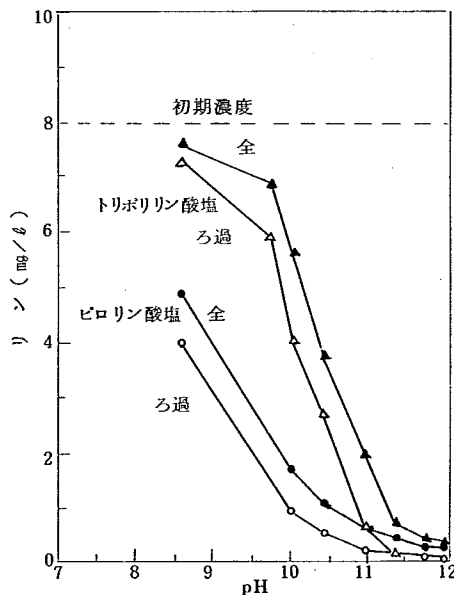


図 11 トリポリ及びピロリン酸塩除去

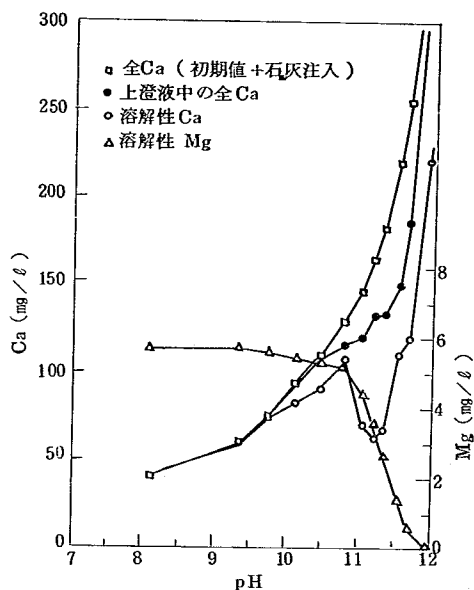


図 12 メタリン酸塩除去におけるカルシウムとマグネシウム濃度

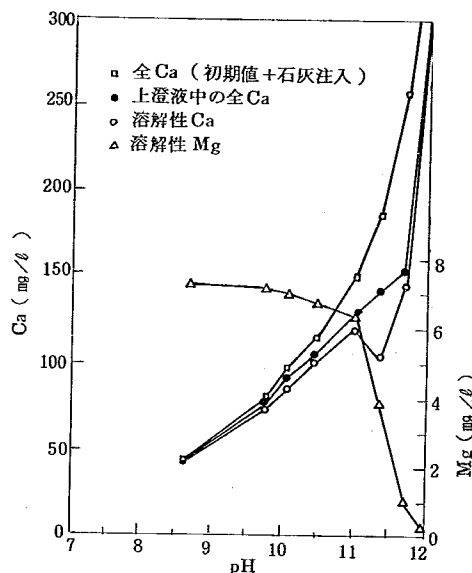


図 13 トリポリリン酸塩除去におけるカルシウムとマグネシウム濃度

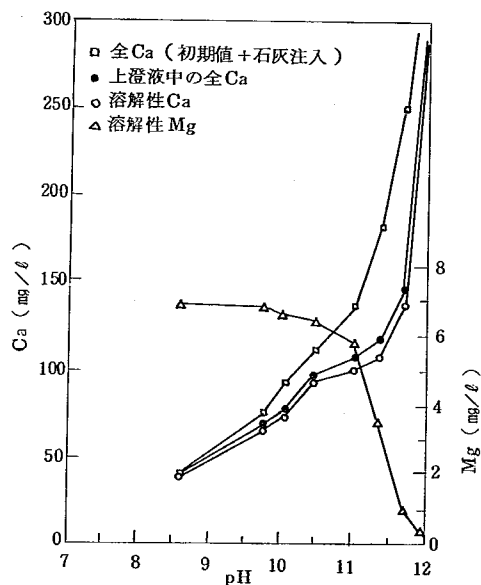


図 14 ピロリン酸塩除去におけるカルシウムとマグネシウム濃度

溶解性のメタリン酸塩 10%，トリポリリン酸塩 10%，オルトリン酸塩 70% のリンの無機性溶液に、石灰注入をした結果、溶解性の全リン除去と沈降の状態はオルトリン酸塩だけの溶液と同様であった。pH = 10.0 で溶解性の全リンは 0.3 mg/l 以下になり、pH = 11.0 で全リンは 0.3 mg/l 以下になった。pH = 9.7 ~ 10.7 で、汚泥の沈降性は、オルトリン酸塩だけの場合に較べてほんの少し悪かった（図 15）。

pH = 10.0 の混合リン酸塩溶液において、 CaCO_3 と $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ の組み合わせたフロックは十分ポリリン酸塩を凝集沈澱した。オルトリン酸塩を同濃度注入したときに較べて、この混合液で、ポリリン酸塩は CaCO_3 の凝集沈澱に対し、それ程顕著には防害しなかった。ワシ

ントン特別区の生下水で行なった実験では、無機性溶液の場合と同様な結果を得た（図 2）。従って、ワシントン特別区の生下水に通常あるポリリン酸塩濃度は、石灰処理によるリン除去を妨げなかった。

6 有機性リン除去

下水中に有機性リンは、有機物破片が生物集団としてあるが、殆んど浮遊性で SS の除去とともに除かれる⁽⁹⁾。しかし、有機性リンは分析上ポリリン酸塩と容易には分けられない。有機性リンも水和してオルトリン酸塩に変えて分析をするが、その水和段階をポリリン酸塩の場合と区別するのが困難であるからである。このため、この研究では、全リン及びオルトリン酸塩を分析した。全リンとオルトリン酸塩の差は、ポリリン酸塩と有機性リンを加えたものに等しい。

下水中の有機性リンの形態と濃度は、処理段階によって変化する。ワシントン特別区の生下水中のリンの 30～45% はポリリン酸塩と有機性リンだったが両者の割合は分らなかった。二次処理水中の有機性リン濃度は、エアレーションと最終沈澱池の効率によって変化した。有機性リンは、沈澱しない活性汚泥に含まれていた。エアレーション後には、殆んどポリリン酸塩はなくなっていたと思われる⁽⁵⁾。

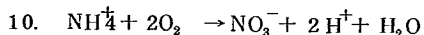
生下水を石灰処理すると全リンは、従って有機性リンは季節、日変化に拘らず確実に除去できた。pH > 11.5 で、 $Mg(OH)_2$ は浮遊性有機物、 $Ca(OH)(PO_4)_3$ 、 $CaCO_3$ を凝集し沈澱した(図-23)。生下水を石灰処理し、固液分離を効果的に行なった結果、すべての実験において pH > 11.5 で全リンは $0.3\text{mg}/\ell$ となった。下水中にある $5\sim 10\text{mg}/\ell$ のマグネシウムは、沈澱を十分効果的ならしめた。

ワシントン特別区のモディファイドエアレーションからの二次処理水の石灰凝集処理水(Pとして $0.3\text{mg}/\ell$ 以下、pH = 10.0)は、生下水のオルトリン酸塩と全リンの凝集沈澱の場合と同様であった(図4)。しかし、生下水の場合に較べて二次処理水の方の固液分離はよくなかった。寒冷期には上澄水に濁度が、高 pH においても残った。pH > 11.7 で、 $Mg(OH)_2$ がすべて凝集沈澱してもときおり全リンは P として、 $0.3\text{mg}/\ell$ 以上になった。

個々に分散した球菌が、沈澱しない濁度の原因であることが顕微鏡で分った。冬期のつめたい水(18℃)の中では、生物の活性はおとろえ生物による凝集作用は低下した。独立したバクテリアは三次処理過程における沈澱、ろ過をも通り抜けた。モディファイドエアレーション法の対数増殖相のこれらのバクテリアは、凝集沈澱を妨害し、二次処理水からの全リン除去を低下させた。夏期の暖かい水(> 20℃)では、pH = 12.0 にして4時間放置した後にもバクテリアは強い自動性を示し、生物による凝集作用は良好でリン除去は良好だった。

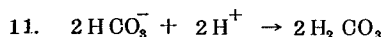
良好な水質の二次処理水の場合として、硝化活性汚泥法処理水と長時間エアレーション法処理水を石灰処理した。これらの方法では、新陳代謝は低く、生物による凝集作用は良好で、流出水中の SS、及び固形物中の有機性リンは少なかった。石灰処理結果は、オルトリン酸塩だけの無機性溶液の場合と同様であったが、上澄水の SS が少し増加した。有機性固形物は $Mg(OH)_2$ とともに良好に凝集沈澱した(図6.7)。

生物が下水中で、アンモニアを硝酸塩に酸化する過程で硝酸(HNO_3)ができる^(7,14)(式10)。



アンモニアからできた硝酸イオン(NO_3^-)は負電荷をもち、正の電荷のアンモニアイオン(NH_4^+)は除かれるが、水中では電気的な中立は常に保たれるから、正味の負電荷の増加は、正電荷の水素イオン(H^+)とバランスした。水素イオンは水中の重炭酸緩衝能力と反応して炭酸(H_2CO_3)をつくり、下水中の負と正の電荷は除かれた。

生物酸化によって 14 mg/l のアンモニア性窒素を硝酸に変えると、この硝酸量は CaCO_3 として約 100 mg/l の重炭酸アルカリ度を H_2CO_3 に変化させるのに十分であった (式 11)。



こうして緩衝能力を減らすことによって、コロンビア地区の硝化処理水中のリン除去に必要な石灰注入量を減らすことができ、殆んど CaCO_3 は除去された (図 7)。

硝化処理水中の無機栄養生物は CO_2 を細胞炭素源として取り入れるが、マッカーシーの硝化作用における cell synthesis values から硝化された細胞群にとり入れられた CO_2 は、硝化中に発生する CO_2 の 15% 以下であることがわかった。従って、アルカリ度の減少は、主にエアレーション中の CO_2 ストリッピングによって引き起こされたものである。

7 有機物除去

石灰処理によって、リンはもとより有機性炭素も除去された (表-1)。下水中の有機性炭素には、有

表-1 石灰の凝集沈澱による有機物除去¹

	T.O.C. (mg/l)	上澄液中の 残留 SS (mg/l)	濁 度 J.T.U
生 下 水	20	10	< 2.0
二 次 処 理 水 ²	9	10	< 2.0
二 次 処 理 水 ³	15	20	5.0
硝 化 処 理 水	8	5	< 1.0
長時間エアレーション処理水	7	5	< 1.0

1 石灰による pH 11.5 の場合の凝集沈澱

2 モディファイド・エアレーション, 良好な生物凝集

3 モディファイド・エアレーション, 不良な生物凝集

機物の微小な破片, 生物の細胞, 溶解性の有機物の三つの形がある。効果的に沈澱すると, 石灰処理で, 有機物の微小な破片と生物の細胞は除去できた。フロックに吸着される溶解性の有機物量は分らなかったが, 上澄液に溶解性の有機性炭素は残っていた。

生下水中の有機性炭素は, 同化された生物細胞 (活性汚泥) としてでなく, 殆んど有機物の微小な破片と溶解性有機物としてあった。ワシントン特別区の生下水中の

SS には大きな変動があったにも拘らず, リンのすべての実験で残留 TOC は約 20 mg/l になった。pH > 11.5 で石灰処理した生下水の上澄水の濁度は常に低かった (< 2.0 J.T.U, SS = 10 mg/l)。

すでに述べたように, コロンビア地区下水のモディファイド・エアレーション流出水中の有機性炭素には, 寒冷期は余りよくは生物凝集しない自動力のある生物が含まれていた。貧凝集バクテリアによって凝集は妨げられ, 結果として有機物除去率が落ちた。生物凝集が十分な夏期においては, 有機性炭素は TOC として 9 mg/l , SS は 10 mg/l , 濁度は 2.0 J.T.U 以下に除去された。一方, 生物凝集が不十分な冬期においては, TOC = 15 mg/l , SS = 20 mg/l , 濁度 = 5.0 J.T.U になった。同じような結果は FWPCA-DC パイロット・プラントでも得られた。

硝化流出水中の SS は少なかった。これらの過程中的新陳代謝で十分な生物凝集と沈澱がおこった。バクテリアは減衰増殖相のものだった。固着性せん毛虫, 遊泳性せん毛虫さらには輪虫などの高等生物は, 微生物性と有機物性の濁度を減らすので水質を改良した。

硝化流出水を pH = 11.5 で石灰処理した結果, 溶解性の有機性炭素は TOC として 8.0 mg/l , SS は 5 mg/l に減少した。残留有機性固形物は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に凝集し易く, 上澄水の濁度は 1 J.T.U 以下にな

った。

長時間エアレーション流出水は硝化流出水と同様であった。エアレーション時間が長くなるためにできる非自動の固形物によって、少し濁度が高くなった。この差が凝集沈澱において硝化流出水の場合と少し違った挙動を示した。pH=11.5での石灰処理の実験結果は、TOCは $7.0\text{mg}/\ell$ 以下、SSは $5\text{mg}/\ell$ 濁度は1JTU以下であった。

8 結 論

pH=10でワシントン特別区の下水中及び無機性溶液中のいろいろなリンは不溶性になり、上澄液のリン濃度はPとして $0.3\text{mg}/\ell$ 以下になった。アルカリ度が CaCO_3 で $120\text{mg}/\ell$ の下水をpH=10にするには、石灰がCaOとして、 $130\text{mg}/\ell$ 必要であった。石灰の注入量は、アルカリ度に比例して増加した。この研究は、水温 $9^\circ\text{C}\sim 26^\circ\text{C}$ に変化させ、ポリリン酸塩、有機性リン及び有機物の濃度はDC下水中に普通みられる濃度にして二次処理水の生物酸化の度合を変え5段階のイオン強度でおこなったが、それらの因子は全リン除去に大きな影響を及ぼさなかった。

ワシントン特別区の下水中のリンを不溶性にし沈澱して、Pとして $0.3\text{mg}/\ell$ 以下にするには、実験室規模の研究によると、凝集剤として作用する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ をつくるために、 $5\sim 10\text{mg}/\ell$ のMgイオンが必要であった。

生下水の固液分離は、静的室内実験によると、リンの初期濃度、水温、有機物濃度、下水の日変化及びイオン強度には影響されなかった。沈澱後の残留全リンはpH=11.5で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に凝集され、Pとして $0.3\text{mg}/\ell$ 以下になり、TOCは $100\text{mg}/\ell$ から $20\text{mg}/\ell$ に減少した。

良好に生物凝集された二次処理水(硝化処理水、夏期のモディファイド・エアレーション処理水)中の不溶性になったリンの分離状態は、生下水に比較して、同様以上だった。pH=11.5で石灰処理し沈澱した結果、残留TOCは $10\text{mg}/\ell$ 以下だった。ワシントン特別区の下水の硝化処理水中で、硝化細菌が生成する硝酸は、重炭酸アルカリ(HCO_3^-)を炭酸(H_2CO_3)に変化させた。炭酸は、エアレーション中に下水から CO_2 となって出ていった。硝化中に重炭酸アルカリ度を減少させたことによって、硝化処理水を石灰処理する場合、主に $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ と残留有機固形物を生成するのに必要な石灰量を減らすことができ、pH=10にするのに必要な石灰注入量はCaOとして $40\text{mg}/\ell$ であった。

生物凝集のよくない二次処理水(冬期のモディファイド・エアレーション処理水)中には目にみえるものが発生しその原因は、主に個々に分散した細菌だった。このもやは凝集しにくく時おりpH=11.5

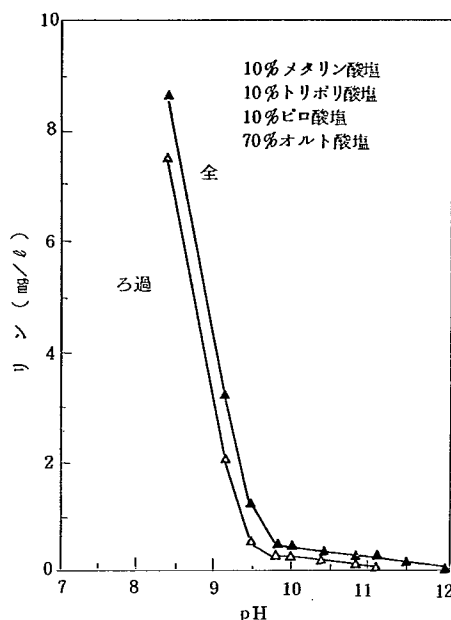


図 15 オルト+ポリリン酸塩溶液におけるリン酸塩除去

以上でも、沈澱後の石灰処理水の残留リン濃度は、 0.3 mg/l 以上になった。FWPCA-DC パイロット・プラントでは、生物凝集のよくない二次処理水の石灰処理水の固形物の沈降性は著しく低下したことから、良好に生物凝集された二次処理水は残留リン濃度を小さく (0.3 mg/l) するために必要であった。

以上の結果から2つのプロセスが考えられた。生水を石灰凝集沈澱処理すると、リンは確実に不溶性となり、残留リンはPとして 0.3 mg/l 、そして残留 TOCは 20 mg/l となった。よって石灰処理は三次処理としてでなく独立した処理方式の物理-化学処理として使えると思われる。独立した物理-化学処理方式は高pH凝集沈澱、ろ過、活性炭吸着及び適当なアンモニア除去プロセスの組みあわせからなると思われる。

普通のアルカリ度 (CaCO_3 として $100 \sim 150 \text{ mg/l}$) の下水の二次処理中の生物による硝化によって、重炭酸アルカリ度が減少するに従って、石灰注入量及び石灰凝集沈澱による汚泥生成量は減少する。平均的には $\text{Ca}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ は 50 mg/l 、有機性固形物は 15 mg/l になる。以上のことは、二次処理-三次処理システムを改良することになる。こうした処理方式は、最初沈澱池、硝化を伴った二次処理、固形物分離のためのろ過を伴った石灰処理、及び活性炭塔中での生物的脱窒素を含む活性炭処理の組みあわせからなると思われる。

参 考 文 献

1. Berg, E. L. and Williams, R. T., "Single Stage Lime Clarification of Secondary Effluent," submitted for publication in "Water and Wastes Engineering."
2. Bishop, D. F., "Advanced Waste Treatment at the FWPCA-DC Pilot Plant, Washington, D. C.," presented at a Water Pollution Control Technical Workshop on Nutrient Removal Needs, Methods, and Costs, Fredericksburg, Va., May 1969.
3. Bishop, D. F., et al., "Studies in Activated Carbon Treatment," JWPCF, 39, 188 (1967).
4. Culp, G. and Slechts, A. "Phosphate and Nitrogen Removal at South Tahoe Public Utility District Water Reclamation Plant," presented at the 39th Annual Conference WPCF Meeting, Kansas City, Mo., September 1966.
5. Farrel, J. B., "Forms and Measurements of Phosphorus," presented at the Symposium on Nutrient Removal and Advanced Waste Treatment, Tampa, Fla., November 13, 1968.
6. Galeo, M. E., Julian, E. C., and Kroner, R. C., "A Method for Qualitative Determination of Total Phosphorus in Filtered and Unfiltered Water," J. AWWA, 58, 1363 (1966).
7. McCarty, P. L., "Thermodynamics of Biological Synthesis and Growth," presented at the Second International Conference on Water Pollution Research, Tokyo, Japan, August 1964.
8. "National Water Quality Network Operating Manual." Revised Ed., U.S. Dept. of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, June 1963.

9. Nesbitt, J. B., "Phosphorus Removal - The State of the Art," JWPCF, 41, 701 (1969).
10. O'Farrell, T. P., Bishop, D. F., and Bennett, S. M., "Advanced Waste Treatment at Washington, D.C.," presented at the 65th Annual AIChE Meeting, Cleveland, Ohio, May 1969.
11. Schmid, L. A. and McKinney, R. E., "Phosphate Removal by a Lime-Biological Treatment Scheme," JWPCF, 41, 1259 (1969).
12. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." 12th Ed., American Public Health Association, New York (1965).
13. Stumm, W., "Chemical Elimination of Phosphates as a Third Stage Sewage Treatment." In "Advances in Water Pollution Control Research." Proc. 1st International Conference on Water Pollution Research, Pergamon Press Ltd., London, England, Vol. 2, 216 (1964).
14. Symons, J. M. and Labonte, R., "A Procedure for Continuous Nitrification Corrections During Warburg Respirometer Studies," JWPCF, 37, 842 (1965).
15. "The Merck Index of Chemicals and Drugs." 7th Ed., Merck and Co., Inc., Rahway, N. J., 1960.
16. Van Hall, C. E., Sanfranko, J., and Stenger, V. A., "Rapid Combustion Method for the Determination of Organic Substances in Aqueous Solutions," Anal. Chem. 35, 315 (1963).
17. Van Hall, C. E., Barth, D., and Stenger, V. A., "Elimination of Carbonates from Aqueous Solutions Prior to Organic Carbon Determinations," Anal. Chem., 37, 769 (1965).
18. Van Wazer, J. R., "Phosphorus and its Compounds." Vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York (1958).
19. Wycoff, B. M., "Rapid Solids Determination using Glass Fiber Filters," Water and Sewage Works, June 1964.

資料 3. 石灰の分析方法（部分訳）

AWWA STANDARD for
QUICKLIME AND HYDRATED LIME

AWWA B 202-65

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION

石灰の分析方法（部分記）

ここでいう石灰試料とは 100-メッシュのふるいをすべて通過するようにふるったものである。滴定時の室温は 20°~25C でなくてはならない。

a. 酸化カルシウム量 (Available Calcium Oxide (the rapid sugar method))

1 試薬

a) 0.1782N 塩酸溶液 1.57ml HCl を蒸留水で 1 ℓ にする。この溶液は、必要な濃度より、少し濃い。メチルオレンジを指示薬にして、乾燥した純粋な炭酸ナトリウム 0.85g で、塩酸溶液の力価を求める。Salmon pink になるまで滴定する。標準塩酸溶液 90ml と正確に中和するように、強すぎる場合は CO₂ の溶けていない蒸留水を、弱すぎる場合は、HCl を加える。標準塩酸溶液 1 cc は、生石灰 0.5g に対し、CaO 1.0% に対応する。

b) フェノールフタレイン指示薬

c) CO₂ の溶けていない蒸留水

d) Can Sugar

2 分析方法

a) 0.5g の粉にした試料を約 20cc の CO₂ の溶けていない蒸留水を入れた 500ml の三角フラスコに入れ、ゴム栓でゆるく栓をする。フラスコをまわし、試料を十分攪拌し、沸騰するまで熱した後 2 分間沸騰する。栓をはずし、約 150ml の室温の蒸留水を加え、約 15~17g の pure can sugar を加える。フラスコに栓をし、5 分間強く振り 30 分間静置するが、1 時間以上静置してはならない。フェノールフタレイン指示薬を 2 滴加え、蒸留水で栓、フラスコの周囲を洗い、標準塩酸溶液で滴定する。

b) 滴定の始めに、100ml のビュレットから、要求酸量の約 90% をフラスコを振らないで加える。次に、フラスコをできるだけ激しく振り、ピンクが最初に完全に消えるまで注意深く滴定する。読みを記し、再発色は無視する。

c) 計算

滴定に要した標準塩酸溶液の ml 数は、試料中の利用可能な酸化カルシウムのパーセントである。

b. 消石灰化速度試験 (Slaking-Rate Test)

生石灰の消石灰化速度は、生石灰の反応性の尺度で、それは石灰の純度、及び生成プロセスの関数である。ここに規定する方法での分析結果により、反応性は以下のように分類される。

a) 軟焼生石灰 40°C の温度上昇は 3 分以内で反応は 10 分以内に完了する。

b) 中焼生石灰 40°C の温度上昇は 3~6 分で反応は 10~20 分で完了する。

c) 硬焼生石灰 40°C の温度上昇は 6 分以上で、反応の完了には 20 分以上かかる。

1 原理

いかなる時間間隔後に得られた温度であっても、生石灰の試料を、制御した条件で消石灰化すれば、再現性のある結果が得られる。制御条件は (1) 攪拌速度 (2) 水-石灰比 (3) 熱損失 (4) 反応容器の大きさ (5) 攪拌棒の大きさと形 (6) 反応容器中の攪拌棒の位置 (7) 石灰試料の粒径 (8) 試験に使う石灰量である。

いろいろな時間間隔における温度に多少の変動がおこるため、おのおのの試料に対し、3つの連続的な消石灰化速度試験をし、それぞれの時間間隔に対し、平均温度をとることが望ましい。

2 器具

a) 攪拌機、攪拌速度 400 ± 50 rpmで、攪拌棒は特別のステンレス製のものである。rheostat 又は高圧トランスが攪拌速度を制御するために必要である。

b) 特別のガスケット・ゴム・カバーのついた 665ml Pyrex Dewar フラスコ。

c) 所定の位置に、きちんと Dewar フラスコを据えるための大きな締め具のついた支持台。

d) 1°C づつ増加するダイヤル温度計。(レンジ: $0^\circ - 100^\circ\text{C}$)

e) トーション・バランス

f) さらにふたのついた直径 8 インチの USNO.6 ふり

g) 粉碎機又は鉄製のにゅうばちとにゅう棒

h) ストップウォッチ

i) 速度計又はタコメーター

j) 試料 100g をすくえるスコップ

k) すべての器具は、図 1、図 2 に示したものと本質的に同じものでなくてはならない。装置は、攪拌機、温度計のついたふたつきの反応容器からなっている。投入した生石灰は攪拌機で攪拌する。攪拌機のステンレス製の攪拌棒の先は、反応器の底部と同様の形のループになっている。攪拌速度のコントロール装置及び速度計は備っていなければならない。

真空反応容器には 2 つのガスケット・ラバー・シート (厚さ約 $\frac{1}{8}$ inch) のカバーが備っていなければならない。ひとつは、攪拌棒及び温度計をスライドさせるべく、ひとつの半径方向の切り込みをつける。ひとつ (上部) は、同様の切り込みとダイヤル温度計のための穴をつける。2 つのカバーを所定の位置におき、上下の切り込みを合わせ、攪拌棒の軸を入れる。

図-2には示していないが、反応容器をしっかりと固定するために、大きな締め具を使う。手に入るどのような支持装置でもよいが、Cの形をした支持台は、特に安定である。positioning collar は一定にし、反応容器の底部から、攪拌棒の底部までの距離が、それぞれの試験で同一であるようにする。この距離は $\frac{1}{4} - \frac{3}{8}$ インチにする。図-1 のスコップは、粉碎した 100g の石灰をうまくすくえ、反応容器にスムーズに入れることができる。

3 試験方法

- a) 攪拌機を少くとも 5 分間 $400 \pm 50 \text{ rpm}$ でウォーム・アップする。
- b) 約 500 mL の水を 25°C にし、このうち 400 mL を Dewar フラスコに入れる。フラスコ中の水温は、 $25^\circ\text{C} \pm \frac{1}{2}^\circ\text{C}$ にしなければならない。攪拌機を始動する。
- c) 6 メッシュのふるいを通過した試料をスコップにとり、なるべくすばやく、フラスコ中に入れる。入れるのに 10 秒以上かかってはならない。
- d) ストップウォッチで計り始める。
- e) カバーをして、温度計を所定の位置におく。
- f) 石灰注入後 5 分まで、30 秒間隔で、10 分まで 1 分間隔で、又は連続する 3 つの測定値に $\frac{1}{2}^\circ\text{C}$ 以上の変化がなくなるまで測定する。温度は $\frac{1}{2}^\circ\text{C}$ 単位に読み、読み値は記録する。
- g) 連続して 3 回以上の試験をし、それぞれの時間間隔の値を平均する。
- h) 全活性消石灰化時間は、最後の連続した 3 つの測定時間の始めの時間とする。この時間の温度を最終反応温度とする。3 分温度上昇をとるために、初期温度を、3 分目の平均温度からひく。全温度上昇を得るために、初期温度を、最終反応温度の平均からひく。
- i) 縦軸に消石灰化温度、横軸に時間 (分) をとり、時間-温度曲線を描く。結果は次のように報告する。
- (a) 3 分温度上昇
 - (b) 全温度上昇
 - (c) 全消石灰化時間

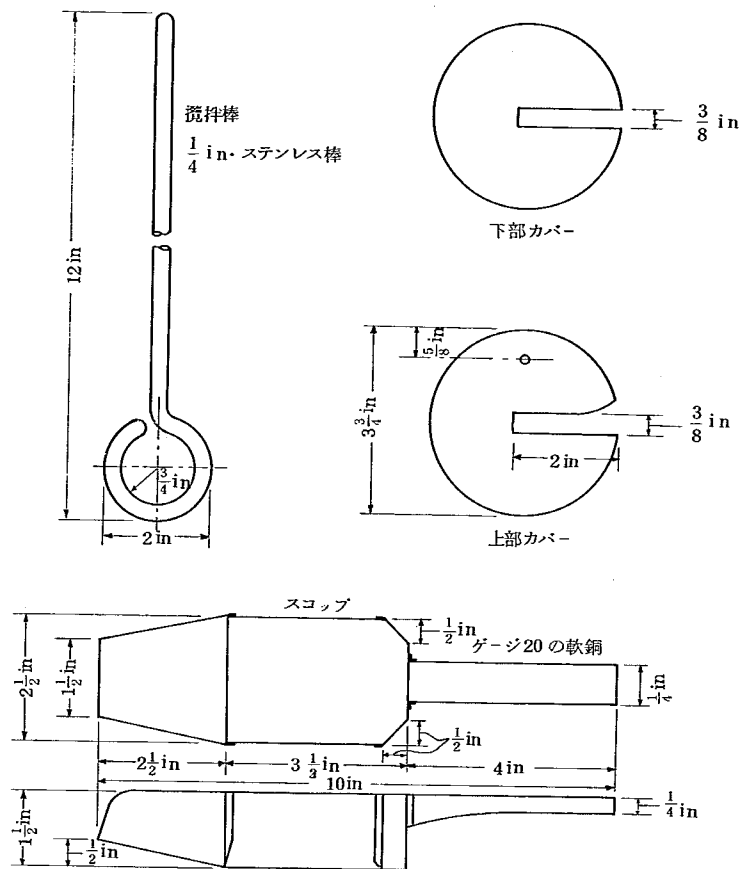


図-1 消石灰化試験器具の詳細

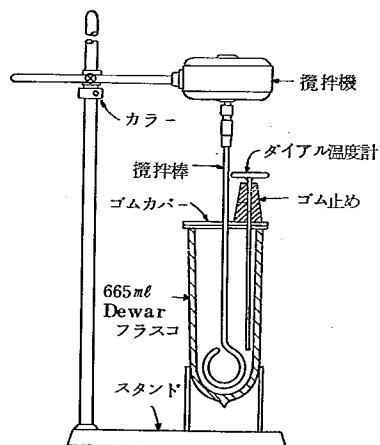


図-2 消石灰化試験装置