

ISSN 0386—5878

土木研究所資料第2485号

土 木 研 究 所 資 料

晶析脱リン法に関する調査報告書

昭和62年3月

建設省土木研究所
下水道部三次処理研究室

Copyright ©1987 by P. W. R. I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Director General of P.W.R.I.

この報告書は、土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は土木研究所長の承認を得ずしてこれを行ってはならない。

晶析脱リン法に関する調査報告書

三次処理研究室 室 長 佐 藤 和 明

研 究 員 小 越 真佐司

諒 訪 守

要旨

晶析脱リン法はリン除去過程では汚泥が発生しないことを特徴とする化学的リン除去法である。本報告書は、晶析脱リン法の実用性を検討するために行ったパイロットプラント実験と室内実験の結果をとりまとめたものである。実験の結果から、本法におけるリンの除去は水温の影響を強く受けること、種結晶の脱リン活性が通水継続時間の増加と共に次第に低下すること、脱炭酸を行わない処理フローでは、設定 pH を 9 以上にした場合、処理水の pH が 8.6 以上になる場合が多いなどがあきらかになった。

キーワード：下水処理，三次処理，リン除去法，晶析脱リン，物理化学処理

目 次

1. はじめに	1
2. 晶析脱リン法の概要	2
2-1 原 理	2
2-2 プロセスの概要	4
2-3 調査開始時点の技術開発の状況	7
3. 調査の目的	9
4. 調査方法	10
4-1 京都3次処理パイロットプラントにおける実験	10
4-2 室内実験	14
5. 調査結果	19
5-1 京都3次処理パイロットプラントにおける実験の結果	19
5-2 室内実験の結果	28
6. 考 察	48
7. おわりに	53
参 考 文 献	54

1. は じ め に

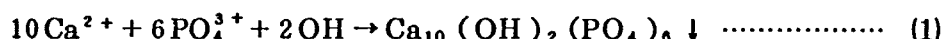
下水処理施設におけるリン除去法としては凝集沈殿法が代表的な方法であるが、処理の困難な汚泥が多量に発生するため、汚泥の発生量が少ないリン除去法の開発が待たれていた。晶析脱リン法はこのような要望に答えるよう我が国で実用化がはかれている技術で、リン除去過程では汚泥が発生しないことを特徴とする化学的処理法である。

本報告書は、晶析脱リン法について、京都三次処理パイロットプラントと室内実験装置とを用いて実用上の問題点等を調査した結果をまとめたものである。

2. 晶析脱リン法の概要

2-1 原 理

本法のリン除去原理は、正リン酸イオンがカルシウムイオンと難水溶性の塩であるヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 、以下アパタイトという) を生成する反応にもとずいている。基本的な化学反応は次式で示され、石灰凝集沈殿における反応と同じである。



本法と石灰凝集沈殿法との相違は生成したアパタイトの水中からの除去機構にある。以下、本法におけるアパタイトの除去機構を説明する。

溶解度は、溶質と溶媒の種類、温度等の条件によって決まっている。ある条件で溶質が溶解度まで溶けている状態を飽和というが、この状態から、例えば溶媒だけを蒸発させることによって、溶質濃度をさらに上昇させると、溶解度を超過した分の溶質が析出するはずである。しかし、析出の際の核になるものがない場合は溶解度以上に溶質が溶けている状態になる(過飽和)。更に溶質濃度を増加させると遂には微細な溶質の結晶の析出が始まり(過溶解度)、発生した結晶を核にして析出が進みやがて、溶質濃度が溶解度まで低下することが知られている。本法において最終的に除去される物質であるアパタイトの溶解度と過溶解度の関係についてみると、図-1、2 のようである。図-1 はカルシウム濃度が一定で pH が変化したとき、図-2 は pH が一定でカルシウム濃度が変化したときの各々の場合におけるアパタイトの溶解度・過溶解度の変化を、リン濃度を指標にして示したものである。この2つの図において、溶解度曲線と過溶解度曲線に挟まれた部分は準安定域と呼ばれ、結晶核が存在する場合はアパタイトの析出反応が卓越するが、核が存在しない場合は溶解状態が続く領域である。

準安定域にある溶液に溶質と同じかまたは類似の物質を種結晶として添加すると、これを核にして溶質が析出する。この反応は晶析反応と呼ばれ、物質の分離・回収・精製の手法として広く用いられている。晶析脱リン法では、2次処理水に消石灰等を添加してアパタイトの過溶解度に近い準安定域に調整した後、種結晶に接触させ、種結晶の表面にアパタイトを析出させて除去する。したがって、生成されたアパタイトは種結晶表面に固定されており、基本的には汚泥が発生しない。石灰凝集沈殿では、2次処理水に多量の石灰を添加してアパタイトの不安定域に調整し、急速に大量の微細なアパタイトの粒子を発生させてこれを沈殿除去するが、この領域では炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムも生成されるため、汚泥の量が多くなる。

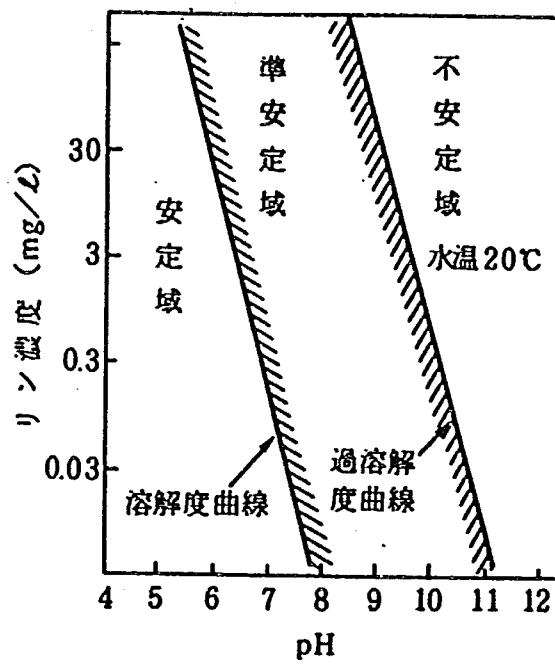


図-1 アパタイトの溶解度と過溶解度
(Ca = 40 mg/ℓ)

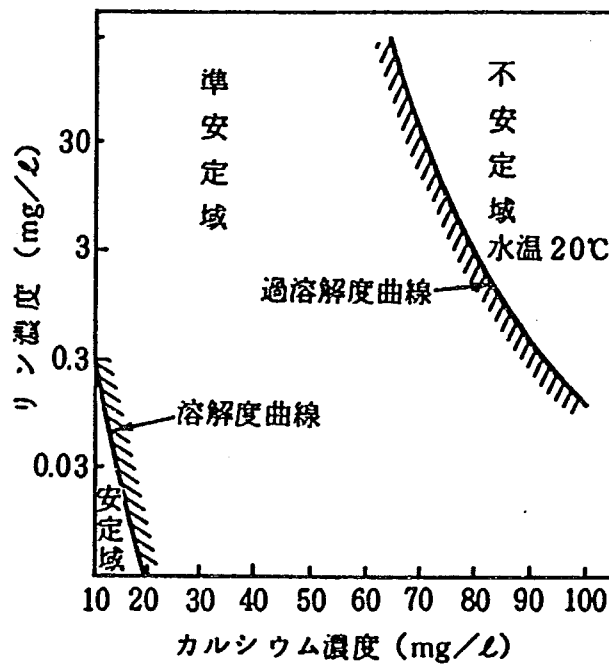


図-2 アパタイトの溶解度と過溶解度
(pH = 8.5)

2-2 プロセスの概要

晶析反応を利用した脱リンプロセスとしては、何種類か開発されているが、各々の間の違いは小さく、基本的なフローは、図-3で表わすことができる。ここで、前処理工程とは、晶析脱リン工程に先立って原水を調整する工程、後処理工程は、放流基準に適合するよう処理水を調整する工程である。

晶析反応が実用的な速度に進むためには、いくつかの条件を満足することが必要である。晶析反応速度は次式で表される。

$$dC/dt = K \cdot a \cdot (C - C_0)^n \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、C：溶質濃度、C₀：溶解度における溶質濃度、K：反応速度定数、a：活性点数

まず第一に十分に大きな過飽和度にしなければならない。アパタイトの過飽和度は図-4のa点ではa bで、図-5のα点ではα βで示される。図-4においてpHを上昇させるとa点はc点に移り、飽和濃度はd点まで低下する。このときの過飽和度はc dであり、a bに比較してb'dだけ増加している。図-5においてカルシウム濃度を増加させたばあい、図-4におけるpH上昇の場合と同様に過飽和度が増大する。このように、リン濃度が一定でも、pHやCa濃度を増すことによって過飽和度を高くすることができる。

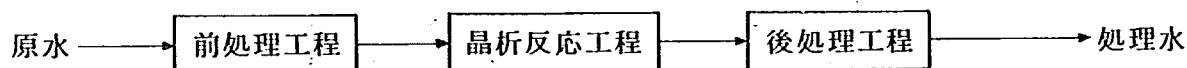


図-3 晶析脱リン法基本フローシート

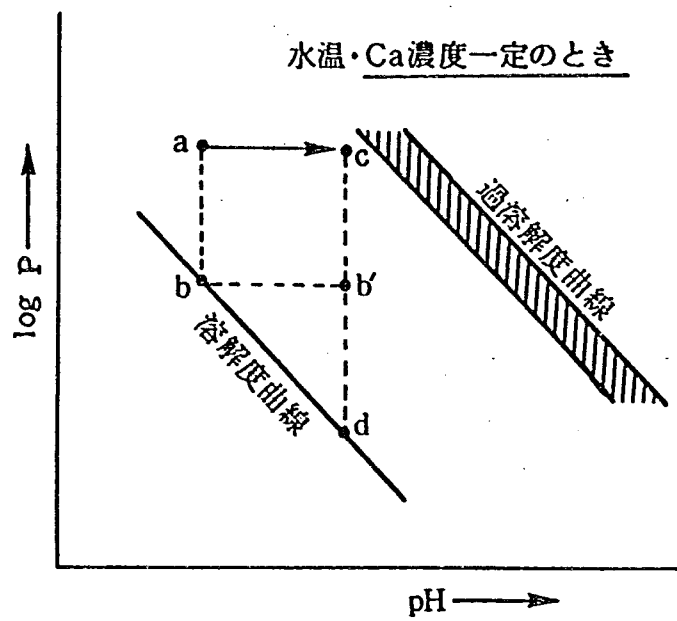


図-4 pHとアパタイト過飽和度との関係

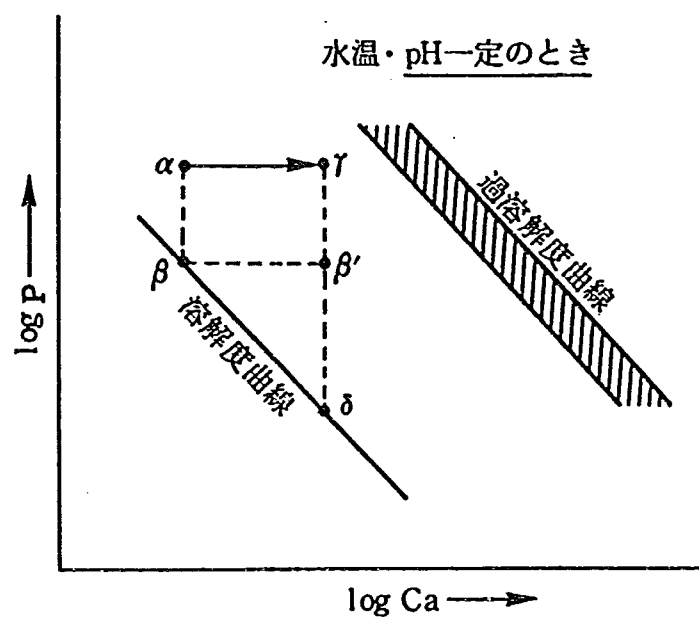


図-5 Ca濃度とアパタイト過飽和度との関係

通常の2次処理水には、2 mg/ℓ程度のリンと20 mg/ℓ程度のカルシウムが含まれているが、この程度の濃度では実用的な晶析速度が得られないので、過溶解度を越えない範囲で、pH やカルシウム濃度を高くする必要がある。そこで、前処理工程として、原水pHの調整とカルシウムの添加が行われる。

また、2次処理水にはリンやカルシウムの他に様々な物質が溶解しており、それらの中には晶析脱リン反応を妨害する物質も含まれていることが知られている。例えば、炭酸物質(HCO_3^- , CO_3^{2-}), Mg^{2+} , SO_4^{2-} 等による妨害が報告されている。^{1), 2)} これらのうち、一般的な2次処理水に含まれる濃度で問題になるのは炭酸物質である。

炭酸物質の妨害の有無に関しては幾つかの見解があり未だ明確な結論はだされていない。Zoltek³⁾によれば、炭酸物質の影響は次式であらわされる。

$$k = K / [\text{CO}_3]{}^m \dots\dots\dots (3)$$

ここに、k：炭酸濃度を考慮した反応速度定数、 $[\text{CO}_3]$ ：全炭酸物質濃度

(3)式で示されるような直接的な影響の他にカルシウムイオンと結合して炭酸カルシウムを生成し、これが種結晶の表面を被覆して晶析反応の活性点数を減少させ、その結果、反応速度が経時的に低下していくといわれている。¹⁾そこで、このような炭酸物質の妨害を防ぐために、前処理工程として脱炭酸工程を付加する場合がある。また、炭酸カルシウムの他に、2次処理水に含まれている浮遊性の物質が種結晶の表面を被覆しても活性点数が減少して速度が低下する可能性がある。そこで浮遊性の物質を除去するろ過装置を付加する場合もある。

ところで、過溶解度を高めるためのpHの調整とカルシウムの添加についても各々を別々に行う方法と消石灰を用いて両者を同時に行う方法とがあり、これらの組み合わせによって前処理工程はいくつかのバリエーションを有することになる。

また、(2)式でaで表される活性点数は種結晶の種類によって異なると言われており、できるだけ単位体積あたりの活性点数の大きい種結晶を使用するのが有利である。

プロセス全体としては、後処理工程の有無が加えられることによって更に多くのバリエーションを有することになるが、実際には次の図-6に示した3つのタイプに分けるのが適当であろう。

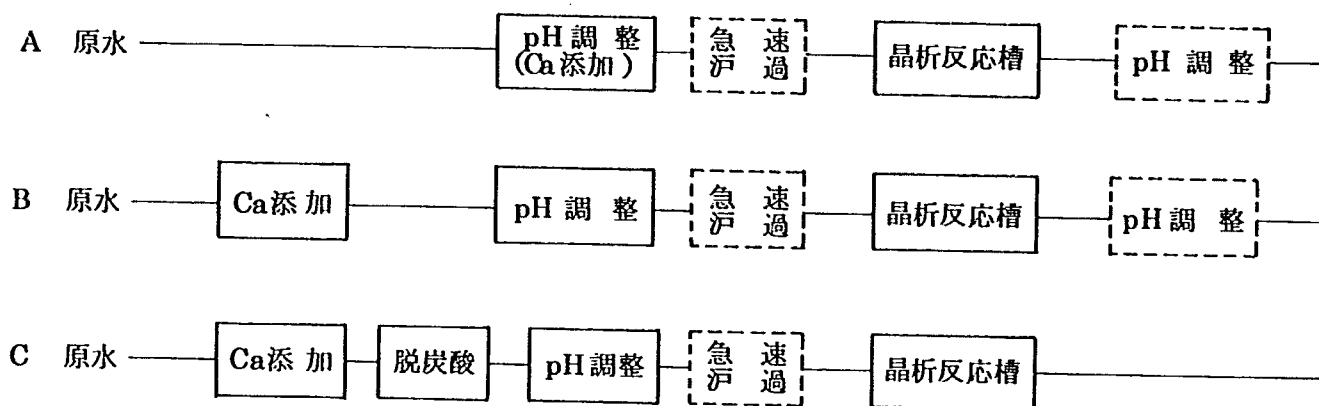


図 - 6 晶析脱リン法の基本的バリエーション

2-3 調査開始時点の技術開発の状況

本調査の開始時点における下水処理水を対象とした晶析脱リン技術の開発は、我が国の民間会社独自で、あるいは、地方自治体と民間会社とが共同で行っているという状況であった。開発段階はほとんど同程度で、各々ベンチスケールの実験による基本的な検討を終えてパイロットプラント実験に入ったかまたは入ろうとしたところであった。本法の萌芽的な研究はZoltekによって成されたものであると思われるが、その実用化のための研究は我が国において行われてきたものである。したがって、下水処理の分野では数少ない国産の技術の一つであるとされている。調査開始時に既に雑誌等に発表されたりして明らかにされていた事項は以下の通りである。

- 1) pHとCa濃度は過溶解度を越えない範囲で高いほうがよい。
- 2) Mアルカリ度は炭酸カルシウムを生成し、種結晶の表面を被覆して活性を低下させるので除去したほうがよい。¹⁾
- 3) 炭酸カルシウムの表面はむしろアパタイトの核生成に都合がよい。⁴⁾
- 4) ポリリンの影響はない。⁵⁾
- 5) L Vは影響しない。⁶⁾
- 6) 接触時間は通常 20～30 分で変動があってもよい。⁷⁾
- 7) 種結晶の晶析活性は種類によって異なる。リン鉱石の場合は産地やロットによっても異なる。ふつうは比表面積の大きいものがよい。
- 8) 水温の低下による反応速度の低下が観測された場合⁶⁾とそうでない場合⁷⁾がある。
- 9) フッ素の添加はプラスの効果^{7), 8)}がある。しかし、低濃度では効果がない⁶⁾という報告もある。
- 10) マグネシウムイオンの存在はマイナスの影響を及ぼす。²⁾
- 11) 塩素⁸⁾と塩素イオン⁷⁾は影響しない。

12) 硫酸イオンは影響しないという報告⁷⁾と、マイナスの影響があるという報告²⁾とがある。

2)と3)あるいは8), 9), 12)に見られるように相反する報告が幾つかあり、基礎的な事項についても十分な検討が行なわれたとはいえない状況であった。しかし、確実なリン除去法と思われた凝集沈殿法の適用が汚泥処理が困難であるためにほとんど不可能な状況にあっては、汚泥の発生がないという本脱リン法に寄せられた期待は極めて大きかったといえることができる。

3. 調査の目的

本調査の目的は晶析脱リン法の実用性について検討を行うことであるが、調査開始時の諸情勢から特に、下水処理場への適用を前提にした運転管理上の問題点の把握とその対策について検討することとした。そのため、当初からパイロットプラントを用いて調査を行うこととし、調査の過程で明らかになった問題点については必要に応じて室内実験で検討することにした。また、調査に用いるパイロットプラントの処理フローも、下水処理場への適用という点から出来る限り簡易なものとし、操作因子が多く運転管理が複雑になる脱炭酸工程を組入れた処理フローについては調査の対象外とした。

当初は以上のような目的で調査を開始したのであるが、調査の進展とともに本脱リン法にはその基本原理である晶析反応の安定性について問題のあることが明らかになってきた。そのため、調査の目的も運転上の問題といったところから、より基本的な反応に関する事項の検討も含めたものとなった。

4. 調査方法

4-1 京都3次処理パイロットプラントにおける実験

1) パイロットプラントの概要

京都市鳥羽下水処理場内の土木研究所の三次処理実験施設内に昭和48年に設置された上向流式急速ろ過池を昭和55年度に改造・増設し、先の図-6のタイプAの晶析脱リンプラントとした(図-7)。昭和57年度には前段にろ過工程を組み入れるための改造工事を行い、実験施設内に昭和47年に設置された3池の下向流式急速ろ過施設のうちの1池を、pH調整後原水のろ過用に使われるようにした。このとき、配管ライン内にミキシングコイルを設け、薬剤の混合が十分行われるようにした(図-8)。さらに、昭和59年度には、原水に薬剤を注入するための注入口をミキシングコイルの上流側に設ける改造を行った(図-8の破線部分)。晶析反応塔と使用した種結晶の諸元を表-1に示す。

パイロットプラントの最初のものでは、消石灰の注入は次のように行われる。まず、石灰溶解槽に消石灰の3%溶液をバッチでつくる。次に、この溶液と希釈水が、石灰希釈槽に設けられた電極棒からの信号によって自動的に石灰希釈槽に定量供給され、0.15%の消石灰溶液がつくられる。この希釈溶液がpH制御により、晶析反応塔流入水のpHが設定値になるように注入される。注入点は、上向流式の晶析反応塔の脱泡槽への流入ラインで、pHは調圧槽出口側から石灰添加後液を一部取り出してこれを工業用pH計に導いて検出し、その信号によって希釈溶液を注入するポンプのストロークまたは回転数を制御するシステムとなっている。

前ろ過工程の組入れ後は、注入点がミキシングコイル流入端となり、ミキシングコイル出口側の配管からpH検出用の液を取り出すことになった点が以前と異っている。

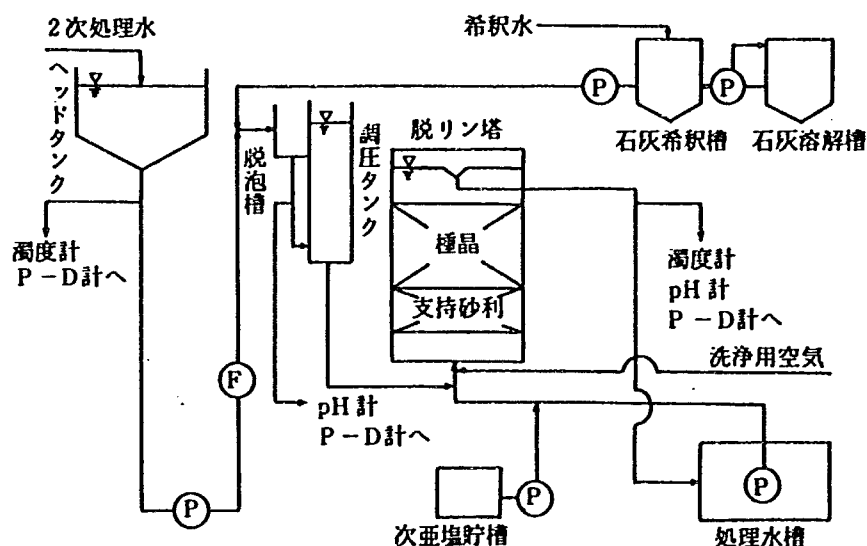
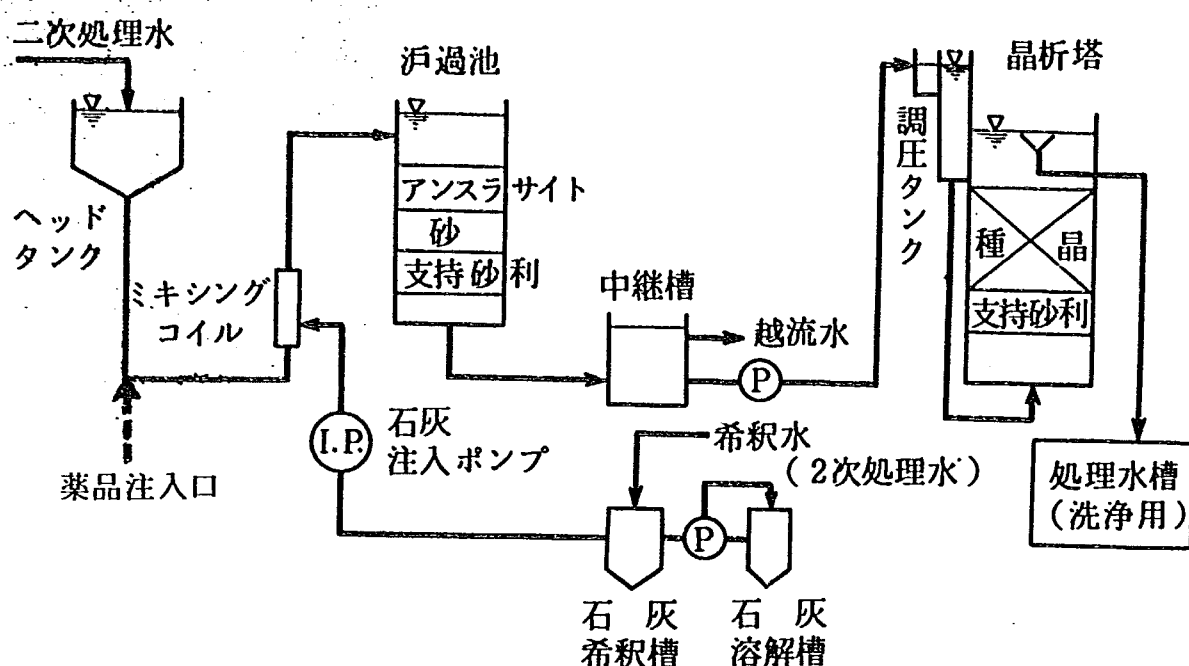


図-7 晶析脱リンパイロットプラントフローシート(ろ過池設置前)



図－8 晶析脱リンパイロットプラントフローシート
(ろ過池，薬注口設置後)

表－1 晶析反応塔及び種結晶の諸元

晶 析 反 応 塔		種 結 晶	
断 面 形 状	1 m × 1.2 m (矩 形)	原 料	リ ン 鉱 石
種 て 結 晶 高 充 さ	1.55 m	粒 度	有効径 0.59 mm (0.5 ～ 1.0 mm) 均等径数 1.34
支 持 砂 利	0.65 m	真 比 重	3.00
通 水 方 向	上 向 流	か さ 密 度	1.15 g/cm ³
流 量 調 整	流入側弁制御	比 表 面 積	21.5 m ² /g
流 量 検 出	差 圧 式		

また，薬注口をミキシングコイル流入側ラインに設けてからは，消石灰以外の薬剤をそこから注入したが，薬注口設置以前の注入場所は晶析反応塔脱泡槽であった。

図－7に描かれている次亜塩注入装置等は種結晶表面に生物スライム等が発生するのを防止するために従来からろ過池で使用してきたものである。次亜塩素酸ソーダは洗浄時に注入されその添加量は水逆洗終了時に洗浄排水中に塩素が検出される程度である。なお，図－8には次亜塩注入装置関係が記されていないが，継続して使用されている。

2) プラントの運転・管理

晶析脱リンプラントの運転・管理は京都市下水道局に委託して実施した。晶析反応塔への

通水開始から洗浄までを1バッチとし、1バッチの運転時間は実験条件によって異っている。設定時間分だけ通水するのが基本であるが、設定時間内に損失水頭が増加し、所定の流速が保てなくなった場合はその時点で通水を終了した（設定損失水頭は3m）。晶析反応塔への通水速度は充てんした種結晶の容積（空けきを含む）の何倍の量を1時間で流したかで表現（SV：空塔速度，1/h）している。設定した通水速度は定速で，SV 1～4の範囲内である。なお，本プラントではSV 1はLV（線速度）で約37.5 m/d に相等する。洗浄は洗浄水槽に貯留された脱リン処理水を用いて，表－2に示す通りのプログラムにて行った。

表－2 晶析反応塔洗浄プログラム

水 抜	空気＋水逆洗	シ ョ ッ ク 洗 浄			水 逆 洗	水 抜	洗 浄
		ショック洗浄	休 止	くり返し			
10 min	10 min	20 sec	60 sec	→ 10 回 くり返し	15 min	0.3 min	10 min
	水 量 9 m ³ /hr 空気量 83 Nm ³ /hr	36 m ³ /hr			36 m ³ /hr		ろ速と同じ

脱リン反応の状態をモニターするため，晶析反応塔流入原水と処理水の溶解性加水分解性リンを比色式リンモニター（京都電子工業㈱製）によって，2～4時間々隔で測定した。また，流入水と処理水のpHもモニターからの出力を連続記録した。その他，水温，Mアルカリ度の測定も行った。

昭和56年の調査開始から昭和61年3月までの全調査期間を実験の目的で大まかに区分すると，表－3に示す通りの7区分となる。

3) 水 質 分 析

現場における測定・分析の他に，定期的にコンポジットサンプルを作り，全リン，カルシウム等の濃度を分析した。分析法は全リンが混合試薬法，カルシウムは原子吸光光度法である。その他の分析項目については下水試験法又はJIS K 0102に準拠して行った。

表-3 京都パイロットプラントの実験区分と目的

区分	目 的	期 間	条 件
I	実用化に際しての問題点の検討	昭 56. 3. 28 ～ 57. 3. 31	pH 9, SV 2 流入水は 2 次処理水 洗浄頻度は 1 回 / 2 日
II	低アルカリ度原水を用いたアルカリ度の検討実験	昭 57. 4. 2 ～ 57. 10. 4	pH 9～9.2, SV 1～2 流入水は硝化脱窒処理水及び 2 次処理水
III	放流水 pH を下げるための方法検討	昭 57. 10. 5 ～ 58. 1. 31	pH 8.5, SV 1 流入水は 2 次処理水 洗浄頻度は 1 回 / 2 日
IV	前ろ過の効果	昭 58. 2. 22 ～ 58. 6. 18	pH 9.0, SV 2 流入水は 2 次処理水 洗浄頻度は 1 回 / 6 日
V	新しい種結晶での前ろ過の効果	昭 58. 6. 28 ～ 59. 3. 1	pH 8.5～9.0, SV 2～3 流入水は 2 次処理水 洗浄頻度は 6～12日に1回
VI	操作条件および薬剤添加によるリン除去の改善	昭 59. 3. 2 ～ 60. 3. 31	pH 8.5～9.4, SV 1～4 流入水は 2 次処理水 洗浄頻度は 3～12日に1回
VII	室内カラムによる M アルカリ度の除去効果検討	昭 60. 5. 17 ～ 61. 3. 23	pH 8.9～9.3, SV 1～2 流入水は 2 次処理水 洗浄頻度は 1 週 1 回

4-2 室内実験

1) 目的

先に述べたように晶析脱リン法は、実用段階に至ってはいるが、いまだに問題点や未解明な部分が多い。そこで、室内実験によって以下に示すような事項について基礎的な検討を行うことにした。

- ① 水温の影響。
- ② 炭酸イオンの影響
- ③ 脱リン材による性能の違い。
- ④ 長期使用における種結晶の劣化度。
- ⑤ リン除去効率低下時におけるリン除去活性化の検討。

などである。昭和59年以降に行った室内実験の条件等をまとめて表-4に示す。

表-4 室内実験の実験区分と目的

目 的	小区分	期 間 (処理日数)	操 作 条 件 (設 定 値)	装 置 等	そ の 他
水 温 の 影 響	1-1	59年 60年 6/22~1/13 (0 ~ 190)	P 2 mg/ℓ SV 4 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0 アルカリ度 20mg/ℓ 以下	図-9 原水：蒸留水 (I 系)	
	1-2	60年 1/14~6/17 (191~306)	P 2 mg/ℓ SV 4 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0 アルカリ度 50~100mg/ℓ		(炭酸イオンの影響)
	1-3	6/18~11/13 (307~453)	P 2 mg/ℓ SV 4 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0 アルカリ度 50~100mg/ℓ フッ素 1 mg/ℓ		(炭酸イオンの影響) (フッ素の添加効果)
脱炭酸の効果 脱リン材性能 の 検 討	2-1	60年 2/22~11/27 (0 ~ 259)	P 2 mg/ℓ SV 2 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0	図-10 原水：水道水 (II 系)	
	2-2	61年 12/5~1/13 (267~296)	P 2 mg/ℓ SV 2 Ca 50~100mg/ℓ pH 9.0 脱炭酸 pH 4→5 アルカリ度10以下→20mg/ℓ 以下も同様		(Ca 濃度の影響)
	2-3	1/14~1/18 (297~301)	P 2 mg/ℓ SV 1 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0		(通水速度の影響)
	2-4	1/20~5/27 (303~424)	P 2 mg/ℓ SV 2 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0		318日より緩衝液添加
	2-5	5/29~6/25 (425~450)	P 0.6~2 mg/ℓ SV 2 Ca 70 mg/ℓ pH 9.0	図-10 原水：実下水 (II 系)	(二次処理水の影響)
	2-6	7/11~ (459~483)	P 2 mg/ℓ SV 2 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0	図-10 原水：水道水 (II 系)	
	2-7	8/30~9/19 (484~504) 9/20~10/23 (505~538)	P 2 mg/ℓ SV 2 Ca 50 mg/ℓ pH 9.0 塩 素 1 mg/ℓ		(塩素洗浄の効果) (塩素注入の効果)

2) 装置及び実験方法

a 水温の影響に関する実験

実験装置のフローシートを図-9, 10に示す。図-9のフローシート（以下Ⅰ系と呼ぶ）においては、リン鉱石、骨炭をそれぞれ内径 30 mm 長さ 0.75 m の透明なアクリル製カラム 3 本に 75 ml ずつ充填した。通水方法は下向流とし通水速度はSV 4（300 ml/h）とし

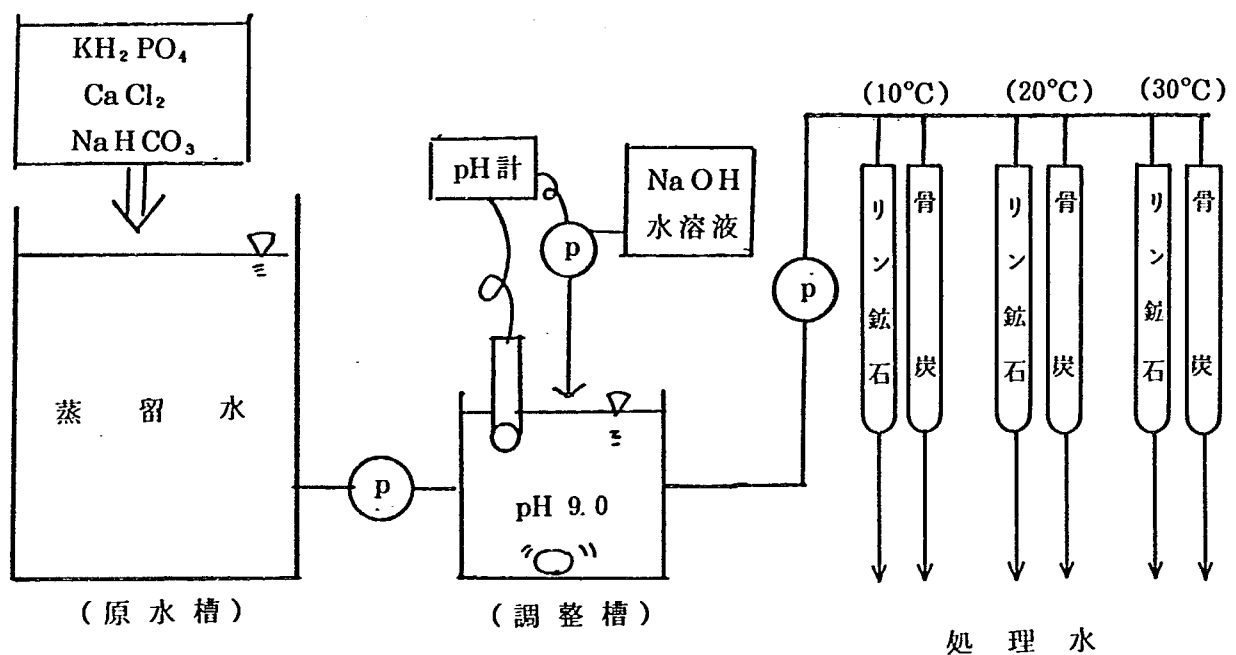


図-9 実験フローシート（Ⅰ系）

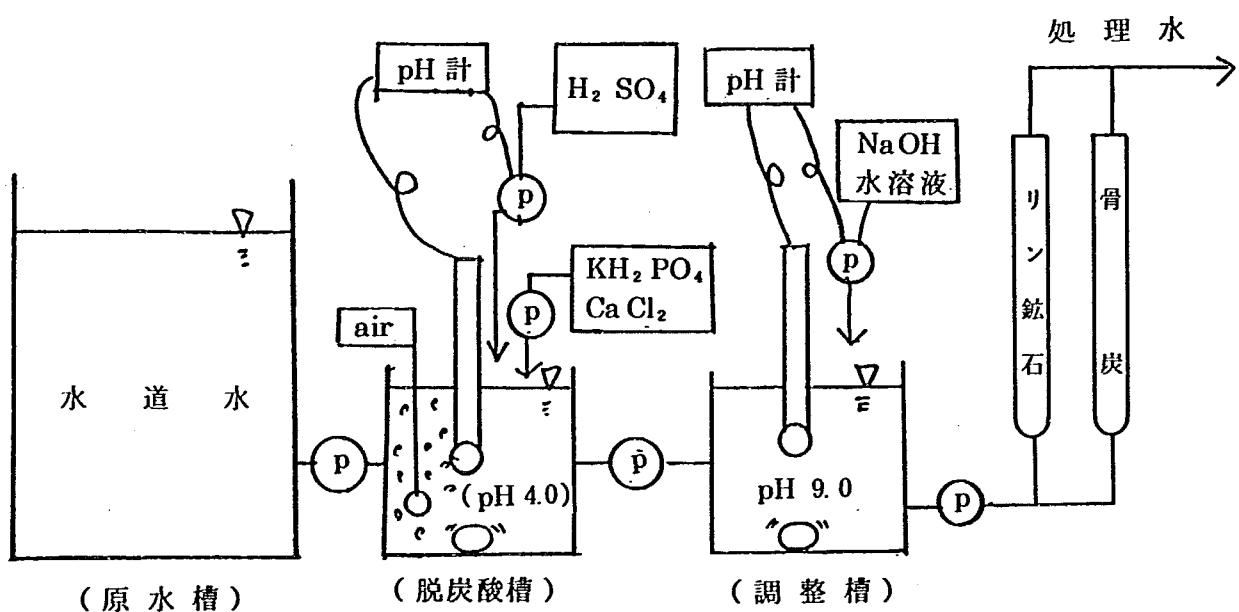


図-10 実験フローシート（Ⅱ系）

た。使用原水は蒸留水にリン酸一カリウム，塩化カルシウム，重炭酸ナトリウムをそれぞれ溶解し，塩酸によって pH を 7.0～7.5 に調整したものを 0.05% 濃度の水酸化ナトリウム水溶液によって設定 pH 9.0 に調整して，各恒温室（10℃ 20℃ 30℃）に設置したカラムに通水した。この I 系においては水温の影響，炭酸イオンの影響，フッ素の添加効果などについて検討を行った。

I 系の処理フローで実験を行った区分については，実験区分を 3 期間に分け 1 - 1 区間では原水アルカリ度を 20 mg/ℓ 以下で水温の影響，1 - 2 区間においては原水アルカリ度を 50～100 mg/ℓ とし炭酸イオンと水温の影響，1 - 3 区間では 1 - 2 区間と同様な条件にフッ化ナトリウムをフッ素濃度が 1 mg/ℓ になるよう添加し，フッ素の添加効果について調べた。

b 脱炭酸効果等の検討実験

図 - 10 のフローシート（以下 II 系と呼ぶ）では，内径 36 mm 長さ 0.6 m の透明なアクリル製カラム 2 本にリン鉱石，骨炭をそれぞれ 300 ml ずつ充填した。通水方法は上向流とし通水速度は SV 2（600 ml/h）とした。使用原水は水道水である。まず，硫酸によって pH を 4.0 以下にし原水中の炭酸イオンを遊離炭酸に変えた後，空気を吹き込み炭酸ガスとして大気中に放散させて除去し，リン酸一カリウム，塩化カルシウムの水溶液を添加し，水酸化ナトリウム溶液で設定 pH 9.0 に調整してカラムへ通水した。

II 系の処理フローで実験を行った区分においては，脱炭酸を行った場合のカルシウム濃度，通水速度，二次処理水の影響，塩素洗浄，塩素注入などの影響について検討を行った。この区分で処理日数 267 日より脱炭酸の pH を 4 から 5 にし，処理日数 318 日より緩衝液（ホウ酸 - KCl - NaOH）の添加を行っているのは，水道水では緩衝能力が低く，晶析反応後カラム内の処理水の pH の低下がおり，カラム内のヒドロキシアパタイトの過飽和度が低下してリンの除去が起こらなくなることが考えられたためその防止策として行ったものである。

なお，両フローシートのカラムとも洗浄は 1 週間に 1 回程度とし，洗浄水には蒸留水を用いた。採水は I 系のカラムが 1 週間に 1 回程度，II 系のカラムは必要に応じて行った。pH 調整は，水酸化ナトリウム溶液注入ポンプの ON - OFF 制御とした。室内実験で使用了種結晶のリン鉱石，骨炭の性状をそれぞれ表 - 5 に示す。

表－5 種結晶の性状

種 結 晶 の 呼 称		リン鉱石	骨 炭
主 要 成 分 (%)	Ca	34.80	33.20
	P	14.40	15.70
	F	2.60	0.05
	Si	2.20	0.20
	C	1.40	9.00
有 効 径 (mm)		0.59	0.50
均 等 係 数		1.34	1.41
真 比 重		3.00	2.47
かさ密度 (g/cm ³)		1.15	0.69
比 表 面 積 (m ² /g)		21.5	110.0

5. 調査結果

5-1 京都3次処理パイロットプラントにおける実験の結果

1) 区分 I

実験区分 I における各月毎の平均水質等を表-6 に、リンの除去状況を図-11 に示す。

本実験区分では設定 pH 9 に消石灰で調整を行い、通水速度を SV 2 として、同条件の長期運転を行った。実験初期の吸着によると思われる期間では高いリン除去率が得られたが、その後は次第に除去率が低下し、1 月以降は平均 27 % まで悪化した。

表-6 実験区分 I における月平均水質等

年・月	流入水				処理水	備考
	水温 (°C)	M アルカリ度 (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	カルシウム (前処理後) (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	
56年 4月	18.2	82.4	1.22	—	0.13	
5月	20.3	85.9	1.42	—	0.55	
6月	23.1	63.5	1.28	—	0.45	
7月	25.5	42.3	1.29	—	0.54	
8月	26.3	93.3	0.91	—	0.26	
9月	24.6	100	1.31	—	0.52	
10月	22.3	123	2.13	—	0.82	
11月	19.0	125	1.31	41	1.14	
12月	17.0	133	1.57	43	1.20	
57年 1月	15.3	134	1.43	36	1.13	
2月	14.9	128	1.25	45	1.01	
3月	16.3	120	1.18	47	0.74	

操作上の問題として、鉄やマンガンを多く含む地下水を石灰希釈用を使用すると、石灰希釈槽内でこれらの水酸化物が生じ、晶析反応塔の固形物負荷が高くなって損失水頭が早く増加すること、また、石灰希釈槽内の石灰濃度の変動が大きいと pH 調整が正常に行われず、リン除去量を変動させることがあきらかになった。その他、消石灰で pH 調整とカルシウムの添加を同時に行うタイプ A のプロセスでは、設定 pH の変化によって、pH とカルシウム濃度が共に変化し、このために過飽和度が大きく変化し反応速度に大きな影響を及ぼすこと、pH 9 以上で石灰添加時に一部凝集反応が生じ pH 9.5 ではそれが顕著になることもわかった。更に、設定 pH 9 で運転した場合、処理水の pH が放流基準値である 8.6 を上回る場合が多いという問題点が明らかになった。

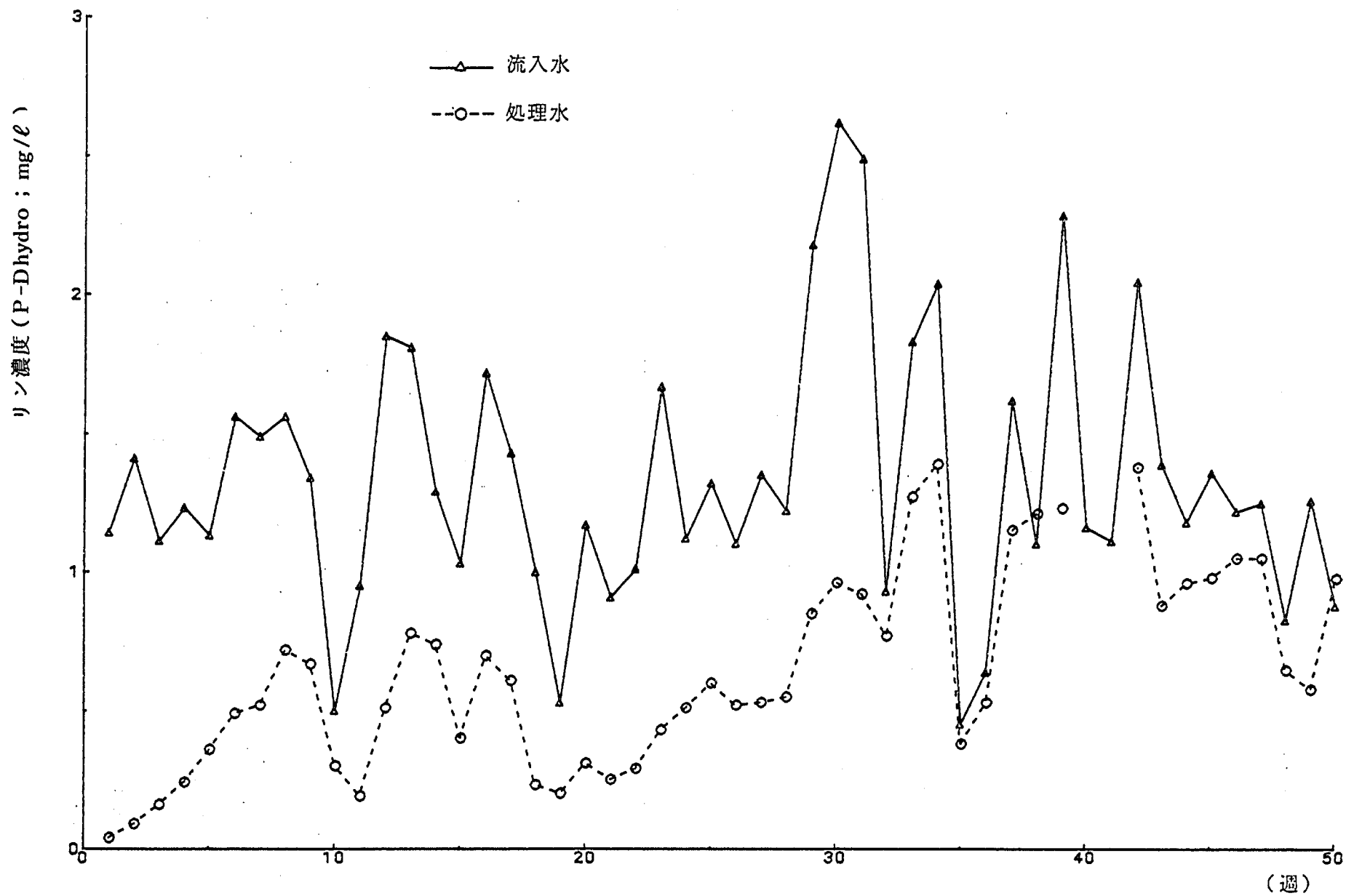


図-11 区分Ⅰのリン除去の状況

2) 区分Ⅱ

実験区分Ⅱにおける各月毎の平均水質等を表-7に、リンの除去状況を図-12に示す。

本実験区分は京都パイロットプラントの生物処理装置で硝化脱窒処理を行った比較的アルカリ度の低い処理水あるいは夏期のアルカリ度の低い2次処理水が原水であった期間である。Mアルカリ度が低いことによるリン除去の改善をはかったのであるが、ほとんど効果がなかった。また、設定pHを高くしたり、塩化カルシウムの添加によってカルシウム濃度を上げることによって、改善をはかる試みを行った。その結果では、かなり凝集反応が生じるが、pHとカルシウム濃度を共に高くすれば、それなりの効果は認められるようであった。しかし、普通言われているような、処理水リン濃度 0.5 mg/ℓ を達成できるほどの効果はなかった。

なお、処理水 pH が高く、特に設定 pH を 9 以上にした場合は放流基準を守れないことがあきらかになった(図-12(2))。

表-7 実験区分Ⅱにおける月平均水質等

年・月	流入水				処理水	備考
	水温 (°C)	Mアルカリ度 (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	カルシウム (前処理後) (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	
57年 4月	18.2	54.6	1.91	41	1.15	
5月	21.7	27.8	1.97	42	1.07	
6月	23.0	55.5	1.74	34	1.01	
7月	23.7	66.4	1.69	54	0.59	
8月	24.8	34.8	1.00	40	0.59	
9月	25.4	40.7	1.21	48	0.70	

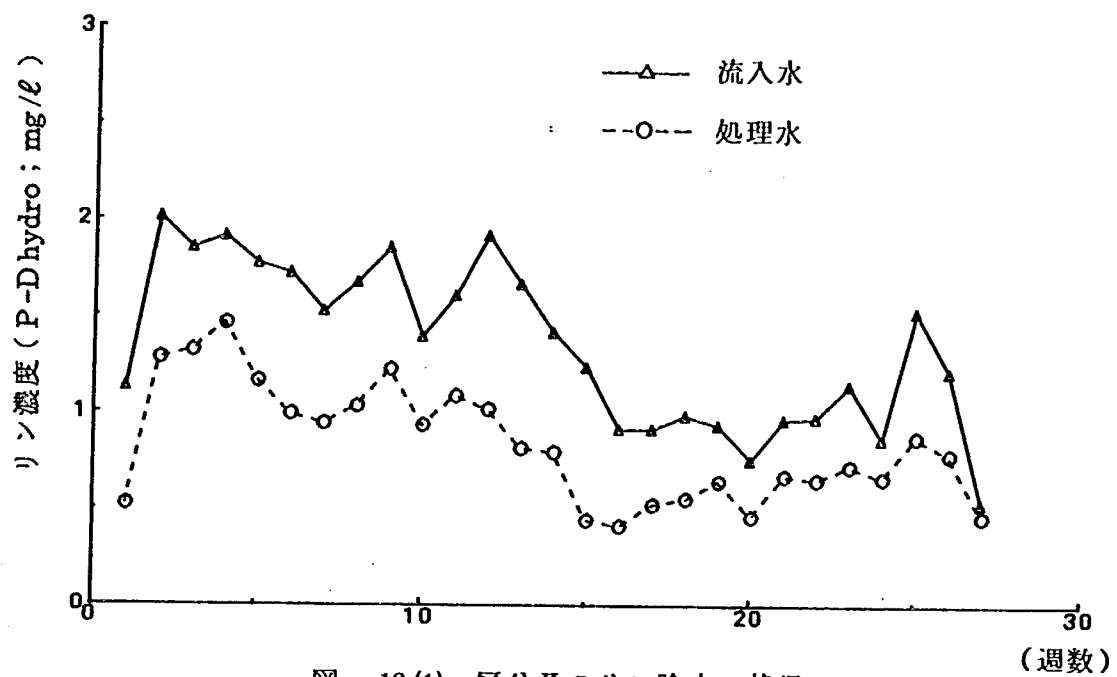


図-12(1) 区分Ⅱのリン除去の状況

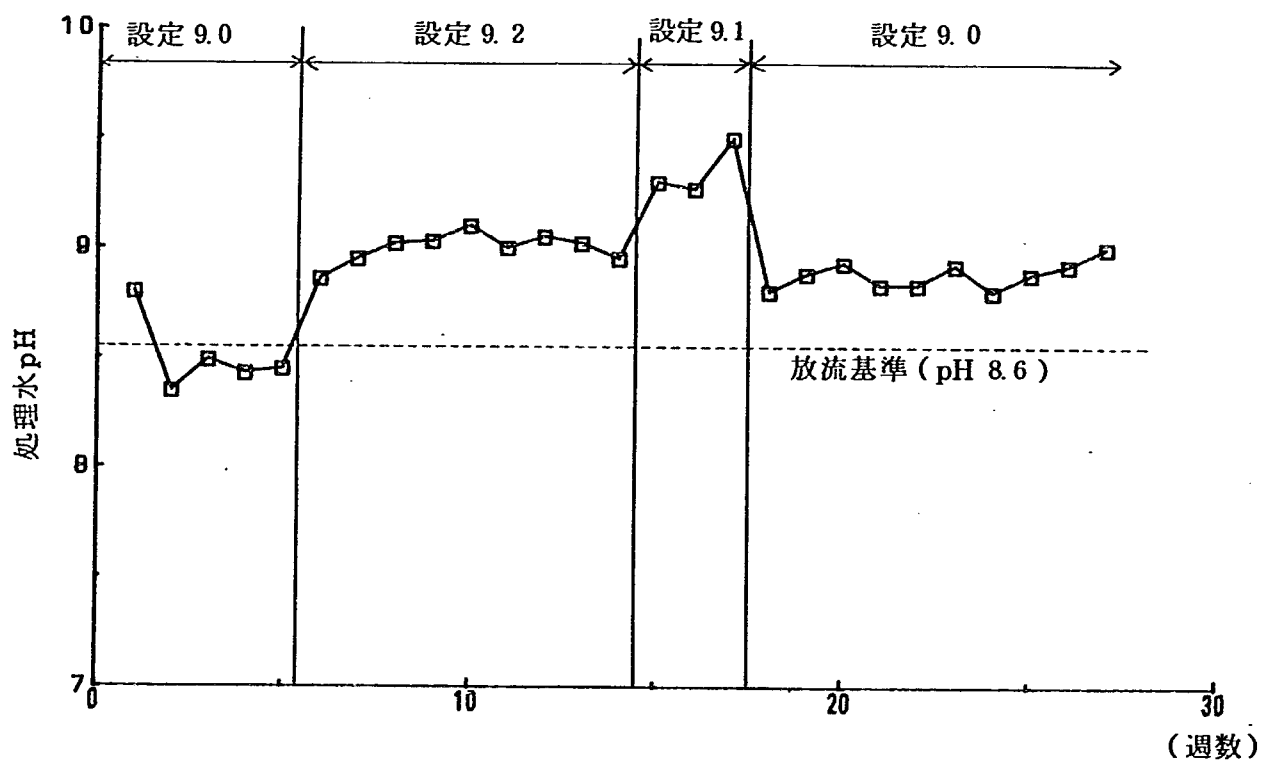


図-12(2) 処理水 pH の状況

3) 区分Ⅲ

実験区分Ⅲにおける各月毎の平均水質等を表-8に、リンの除去状況を図-13に示す。

本実験区分では設定pHを8.5、通水速度をSV1として処理水pHを放流基準以下に保った。設定pHを下げたことによって過飽和度が低下するのを補うため、塩化カルシウムの添加を行ったが、添加量が少なかったので十分な効果が得られなかった。

表-8 実験区分Ⅲにおける月平均水質等

年・月	流 入 水				処 理 水	備 考
	水 温 (°C)	Mアルカリ度 (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	カルシウム (前処理後) (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	
57年10月	23.4	52.7	1.65	43	1.29	
11月	21.3	48.7	1.37	40	1.22	
12月	19.0	51.1	1.59	52	1.30	
58年1月	16.9	81.4	1.02	48	0.96	

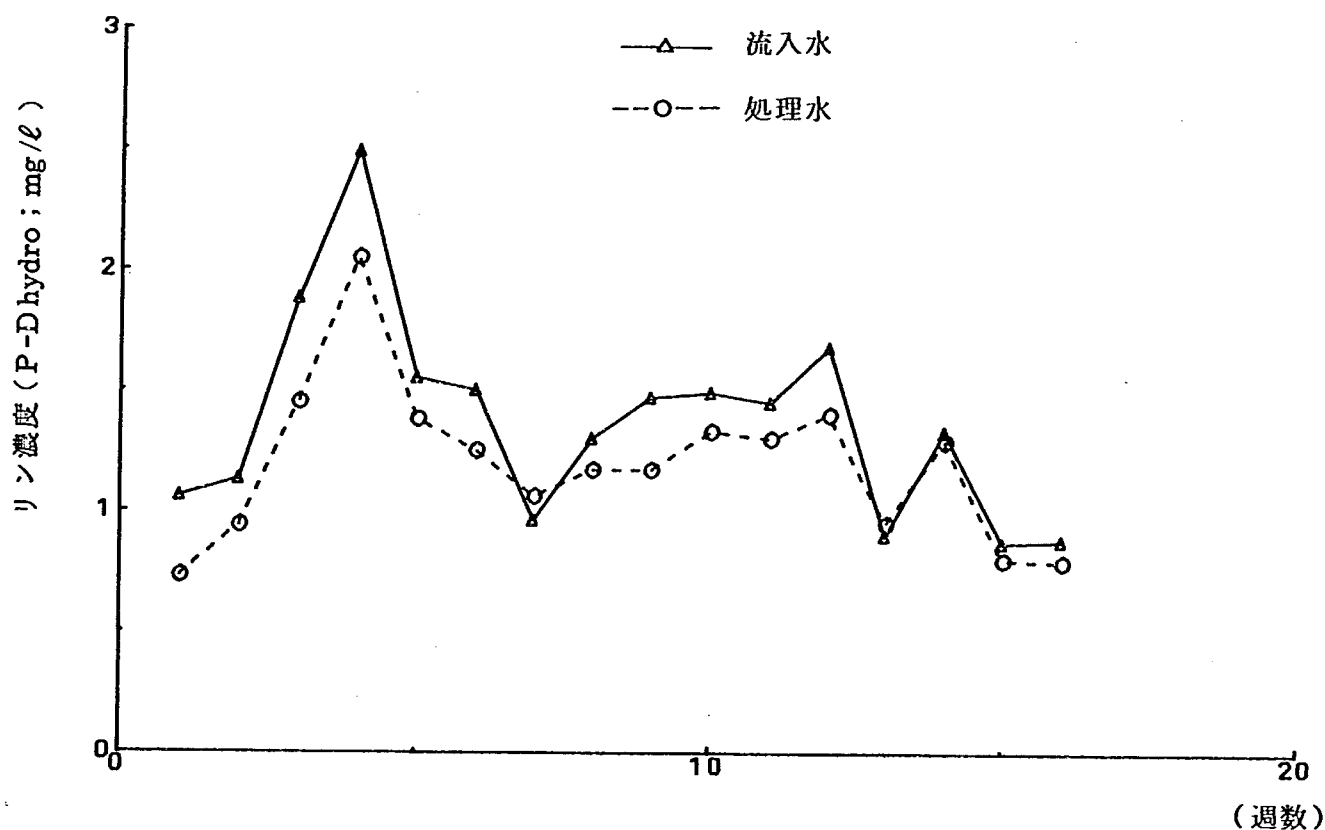


図-13 区分Ⅲのリンの除去状況

4) 区分Ⅳ

実験区分Ⅳにおける各月毎の平均水質等を表-9に、リンの除去状況を図-14に示す。

石灰添加後水のろ過を行うタイプAの改良型プロセスに変更してから最初の実験区分である。本区分ではろ過速度 180 m/d で前ろ過を行った。設定 pH は 9.0, 通水速度は SV で 2 とした。

また、晶析反応塔に流入する浮遊性物質量が減少し、1バッチの時間を長くとることができるようになったので、晶析反応塔の洗浄頻度を従来の2日に1回から6日に1回に減少させた。

前ろ過の効果が出るまでにはかなりの時間がかかると考えられたので、4ヶ月間同じ条件で運転したが、リン除去の状況は改善されなかった。

表-9 実験区分Ⅳにおける月平均水質等

年・月	流 入 水				処 理 水	備 考
	水 温 (°C)	M アルカリ度 (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	カルシウム (前処理後) (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	
58年 2月	14.9	44.7	0.86	41	0.76	
3月	15.6	38.1	0.96	44	0.82	
4月	19.1	103	0.96	—	0.84	
5月	21.5	119	1.39	43	1.25	

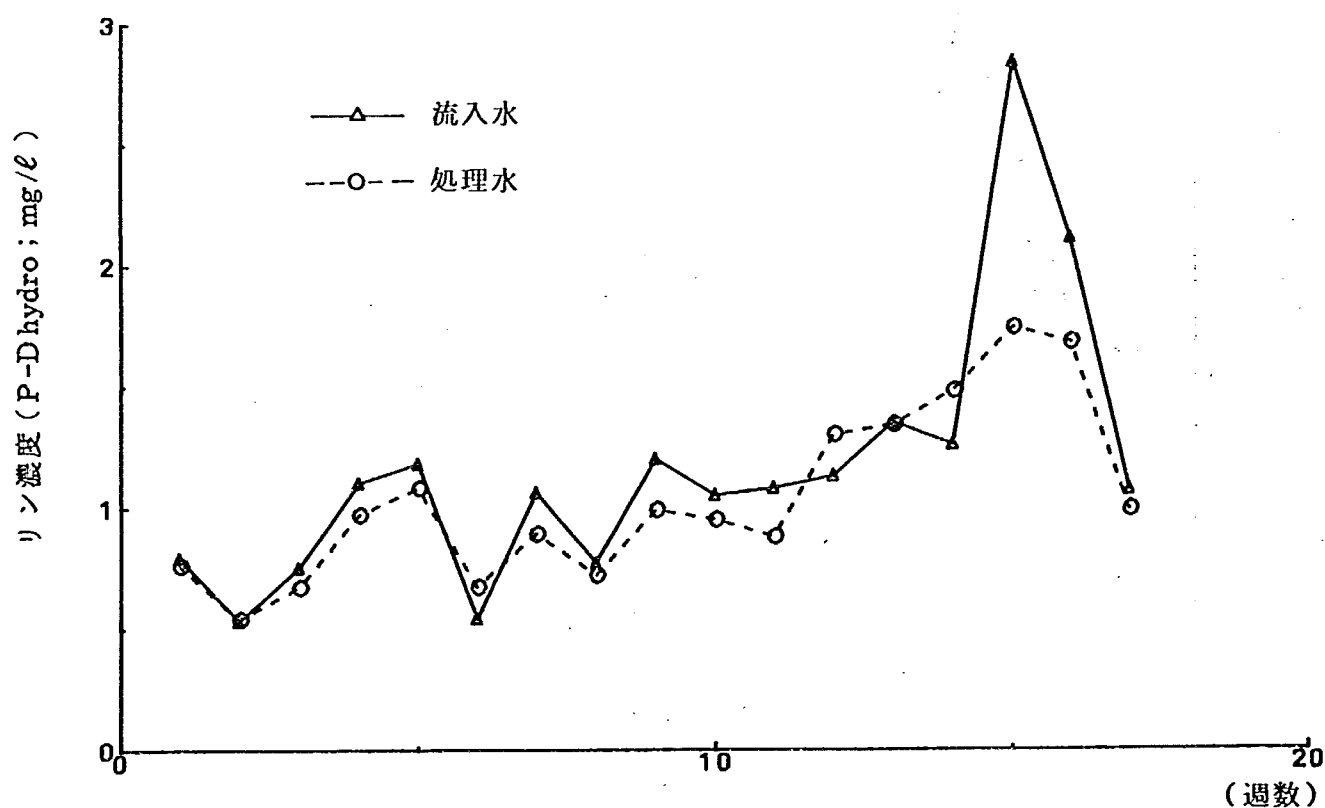


図-14 区分Ⅳのリン除去の状況

5) 区分V

実験区分Vにおける各月毎の平均水質等を表-10に、リンの除去状況を図-15に示す。

前区分の実験によって種結晶の脱リン活性がほとんど失われていることが推測されたため、種結晶を新しいものと交換した。運転条件は処理水 pH 等を考慮して種結晶の活性が高い初期には設定 pH を 8.5, 通水速度を SV 3 とした。その後、設定 pH を 8.75 から 9.0 へと段階的に上昇させ、通水速度は SV 2 とした。また、1 バッチの時間を前区分より更に延長し、最大 12 日としたが、平均は約 8 日であった。12 日間通水を継続しても損失水頭の増加はわずかで、前ろ過の効果が確認された。なお、前ろ過は、当初は 180 m/d で運転したが、途中から 150 m/d に変更した。

種結晶交換直後の 6 日間は初期吸着と思われる極めて活性の高い期間で、晶析反応による除去は 11 日目から始まった。その後 40 日目頃までは安定したリン除去が行われた。40 日目以後は従来と同様にリン除去速度が次第に低下し、設定 pH を 9.0 にする等の処置を行ったが回復せず、前ろ過処理はリン除去速度の向上にはほとんど効果のないことが明らかになった。

表-10 実験区分Vにおける月平均水質等

年・月	流入水				処理水	備考
	水温 (°C)	Mアルカリ度 (mg/ℓ)	溶加水分解性リン (mg/ℓ)	カルシウム (前処理後) (mg/ℓ)	溶加水分解性リン (mg/ℓ)	
58年 7月	24.3	57.1	1.17	34	0.31	
8月	26.7	51.9	1.17	35	0.48	
9月	25.1	69.0	1.10	35	0.63	
10月	21.8	78.4	1.54	41	1.12	
11月	20.4	143	2.11	42	1.58	
12月	17.4	157	1.41	42	0.94	
1月	14.8	153	0.88	44	0.72	
2月	13.4	150	0.71	43	0.66	

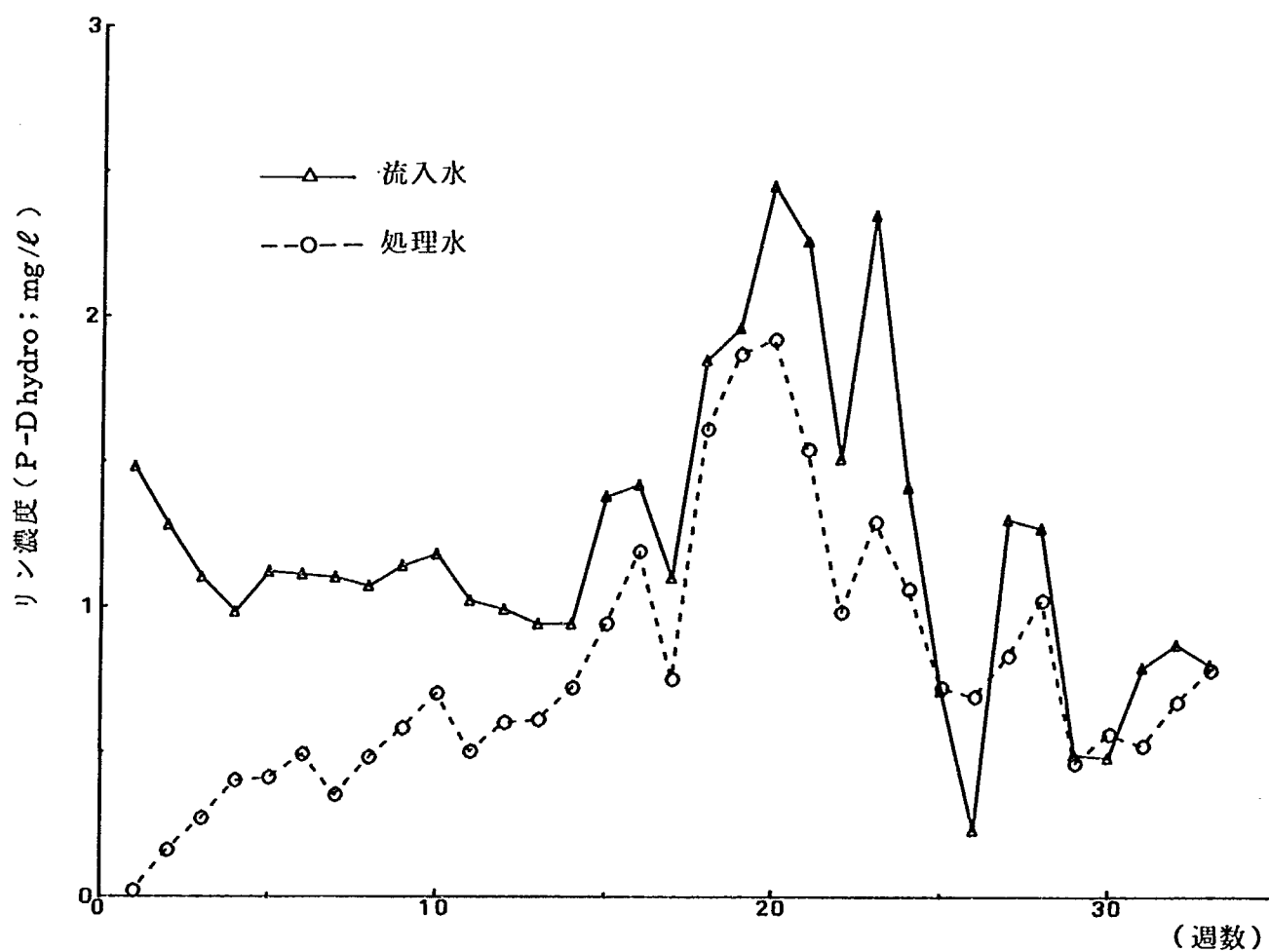


図-15 区分Vのリン除去の状況

6) 区分Ⅵ

実験区分Ⅵにおける各月毎の平均水質等を表-11に、リンの除去状況を図-16に示す。

この区分では前ろ過処理を行うというタイプAの改良型処理フローにおいて、設定pH、通水速度（接触時間）、カルシウム添加量およびフッ素添加量を変えることによって、リン除去効果の向上を試みたのであるが、結果は、何れも満足の行くものではなかった。

なお、本区分の途中から、消石灰以外の薬品注入位置の変更を行い、原水（2次処理水）に対するオルトリンの注入（0.5 mg/ℓ）を開始した。原水へのリンの注入は、2次処理水のリン濃度の変動が激しく、時には検出できなくなることもあり、それによる流入リン濃度と処理水リン濃度の逆転現象がしばしば発生していたことから、少なくとも、処理目標値である0.5 mg/ℓ以上の流入リン濃度を確保して逆転現象が生じないようにするために実施したものである。リンの注入開始以降、逆転現象はほとんど発生しなくなった。

表-11 実験区分Ⅵにおける月平均水質等

年・月	流 入 水				処 理 水	備 考
	水 温 (°C)	M アルカリ度 (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	カルシウム (前処理後) (mg/ℓ)	溶 解 性 加水分解性リン (mg/ℓ)	
59年 3月	15.8	154	0.51	44	0.45	
4月	18.6	159	0.28	51	0.23	
5月	21.4	131	0.97	39	0.30	
6月	23.1	97.3	1.07	43	0.49	
7月	25.1	79.2	0.96	38	0.52	
8月	26.4	76.9	1.08	41	0.65	
9月	24.9	111	1.22	47	0.79	
10月	22.0	125	0.99	52	0.65	
11月	20.5	97.9	1.41	73	1.05	
12月	17.8	98.0	1.33	—	1.00	
60年 1月	15.5	51.0	1.84	—	1.49	
2月	15.7	47.5	1.53	64	1.29	
3月	16.5	40.3	1.40	77	1.18	

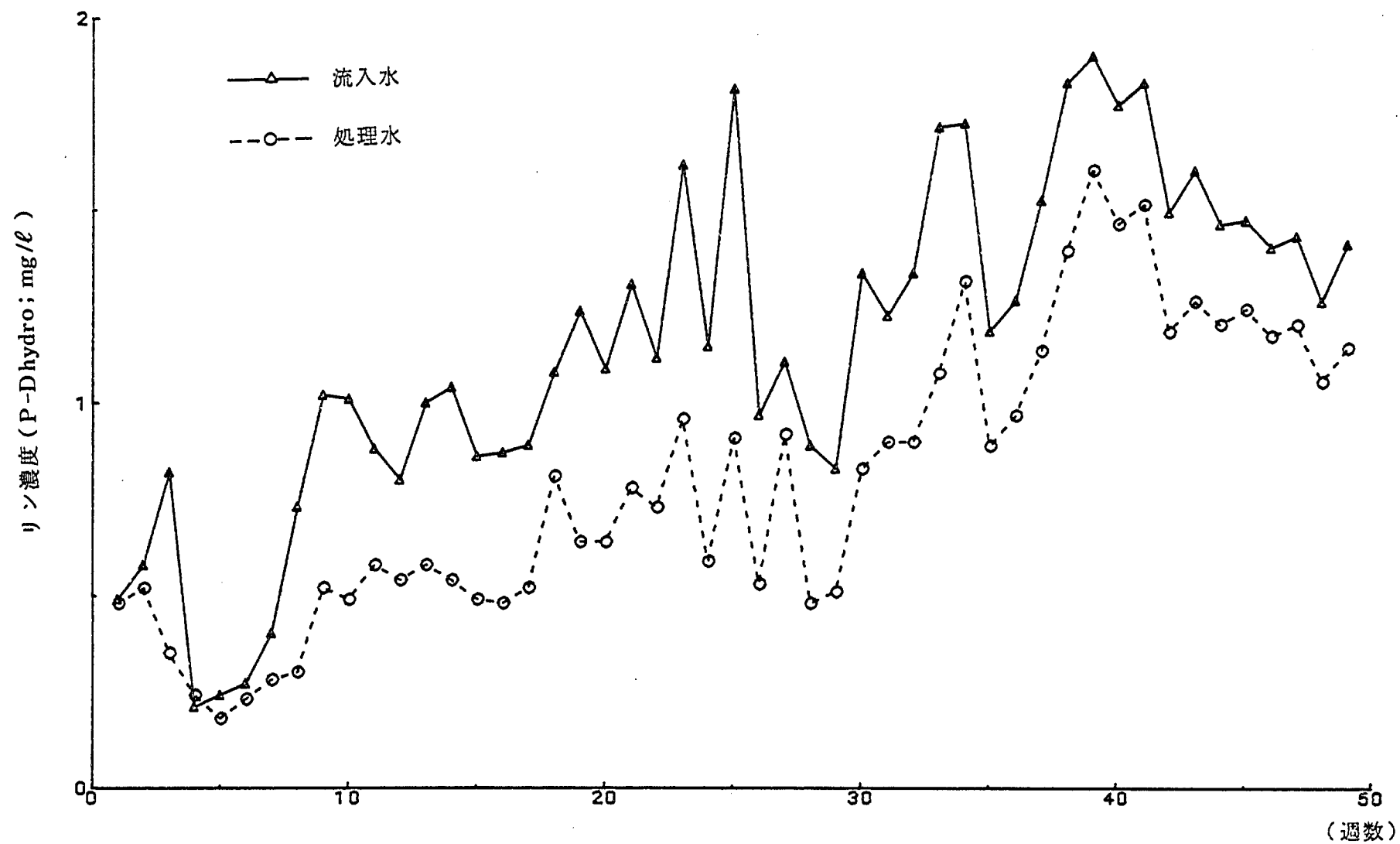


図-16 区分Ⅵのリン除去の状況

7) 区分Ⅶ

実験区分Ⅶにおける各月毎の平均水質等を表-12に、リンの除去状況を図-17に示す。

パイロットプラント実験による検討では安定したリン除去性能が得られなかったため、パイロットプラント内に別に設置したカラム実験装置によって脱炭酸を組み入れた処理フローについて調査した。また、リン鉱石と骨炭の、種結晶としての性能比較も行った。実験装置の概要を図-18に示す。

前区分で使用したリン鉱石で脱炭酸処理を加えた前処理を行った水を処理した場合、脱炭酸を行わなかった場合にくらべて、全般的にわずかではあるが脱リン効果が高いことがわかった。しかし、アルカリ度の不足のために処理水 pH が 7 以下にまで低下し、これがかえって晶析反応に悪い影響を与えることもあった。また、水温の低下によると思われる反応速度の低下を軽減することができなかった。

骨炭を種結晶とした場合も、ほとんどの場合、脱炭酸を行った方が良い結果であった。リン鉱石と骨炭を比較すると、骨炭の方が高い除去性能を示した。しかし、何れの場合においても、冬期においては十分なリン除去効果が得られなかった。

長期間使用した骨炭と新しい骨炭を比較すると、新しい骨炭の方が脱リン性能が高く、骨炭もリン鉱石と同様に長期の使用によって性能が低下することが明らかになった。

表-12(1) 実験区分Ⅶにおける月平均水質等(脱炭酸系)

年・月	流 入 水				処 理 水	処 理 水	備 考
	水 温	Mアルカリ度	溶 解 性 加水分解性リン	カルシウム (前処理後)	溶 解 性 加水分解性リン (リン鉱石)	溶 解 性 加水分解性リン (骨 炭)	
60年 5月	22.7	29.4	0.75	—	0.34	—	
6月	24.6	20.2	0.90	32	0.42	0.09	
7月	28.0	15.3	0.77	43	0.37	0.08	
8月	30.5	17.1	1.40	47	0.37	0.61	
9月	26.6	21.4	1.60	46	0.73	0.68	
10月	21.9	33.5	2.02	42	1.10	0.60	
11月	16.2	35.2	2.16	70	1.57	0.43	
12月	14.0	33.8	1.94	76	1.45	0.49	
61年 1月	13.3	40.6	1.93	74	1.31	0.67	
2月	13.0	41.3	2.02	82	1.47	0.82	
3月	16.6	40.8	1.93	85	1.24	0.59	

表-12(2) 実験区分Ⅳにおける月平均水質等(対照系)

年・月	流入水				処理水	処理水	備考
	水温	Mアルカリ度	溶解性 加水分解性リン	カルシウム (前処理後)	溶解性 加水分解性リン (リン鉱石)	溶解性 加水分解性リン (骨炭)	
60年6月							
7月	28.0	53.4	0.77	44	0.24	0.11	
8月	30.4	63.5	1.40	47	0.44	0.22	
9月	26.6	102	1.60	48	0.91	0.51	
10月	21.8	134	2.02	42	1.30	0.48	
11月	16.6	139	2.16	68	1.32	1.13	
12月	14.4	135	1.94	77	1.34	1.02	
61年1月	14.2	133	1.93	73	1.50	1.30	
2月	14.4	140	2.02	79	1.56	1.37	
3月	16.9	128	1.93	70	1.41	1.15	

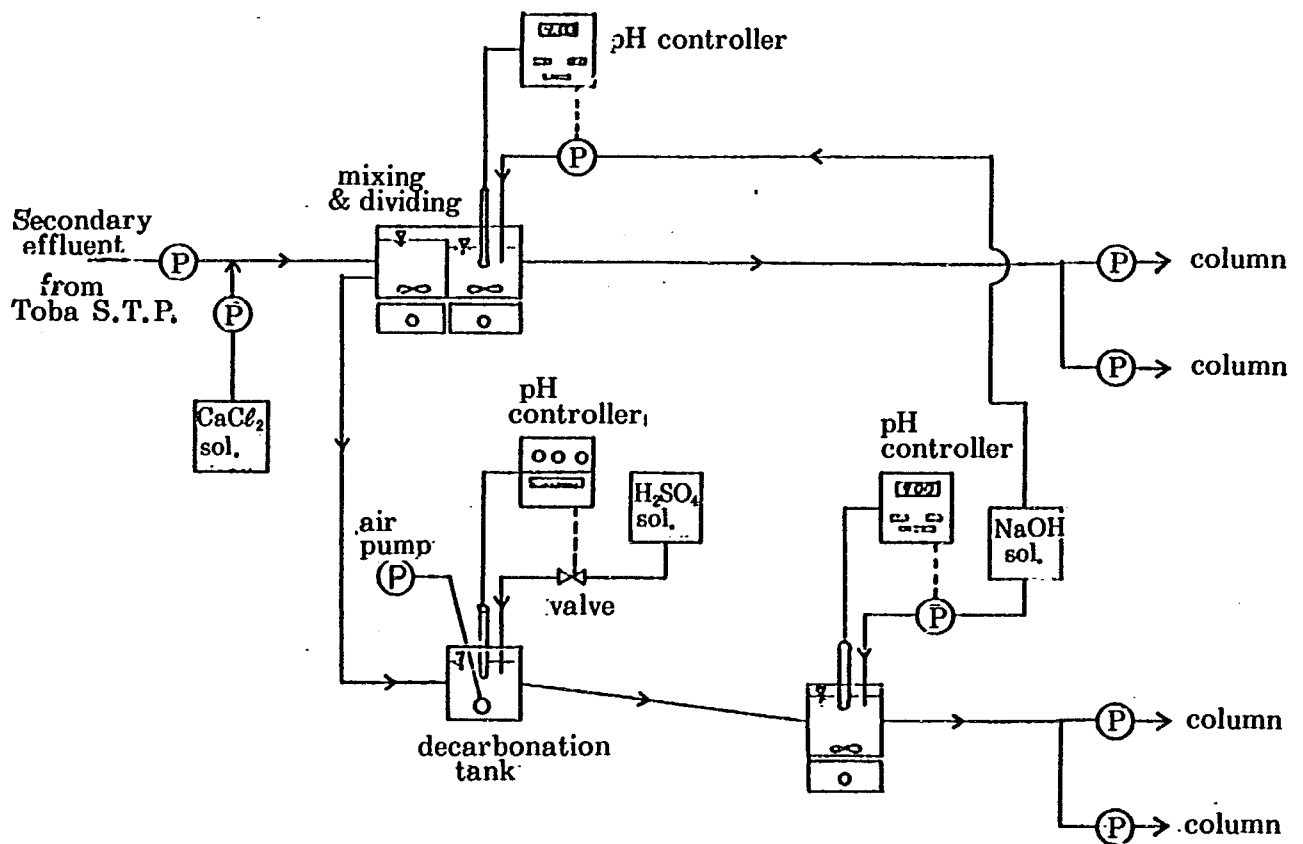


図-18 カラム実験装置の概要

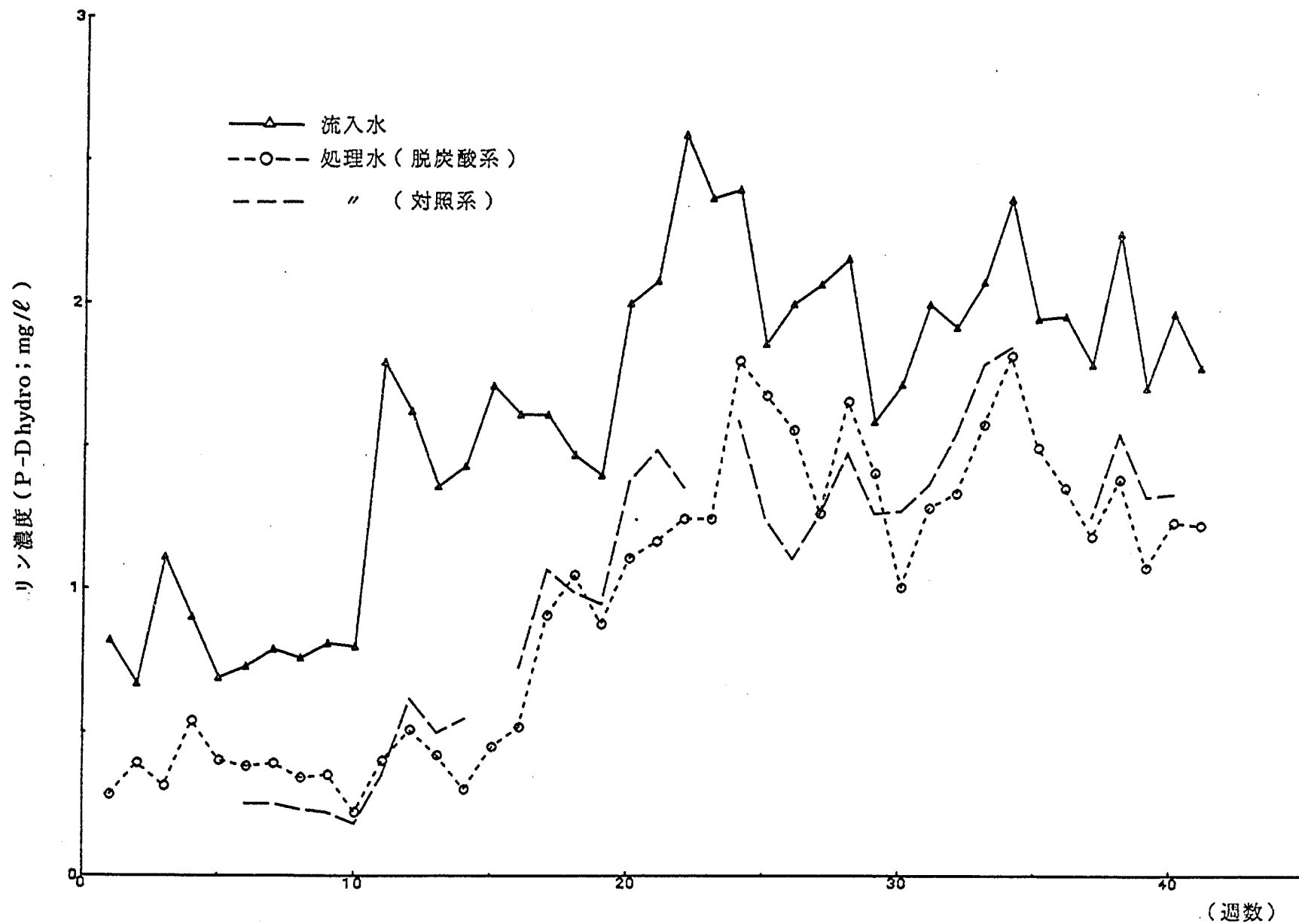


図-17(1) 区分Ⅶのリン除去の状況 (リン鉱石)

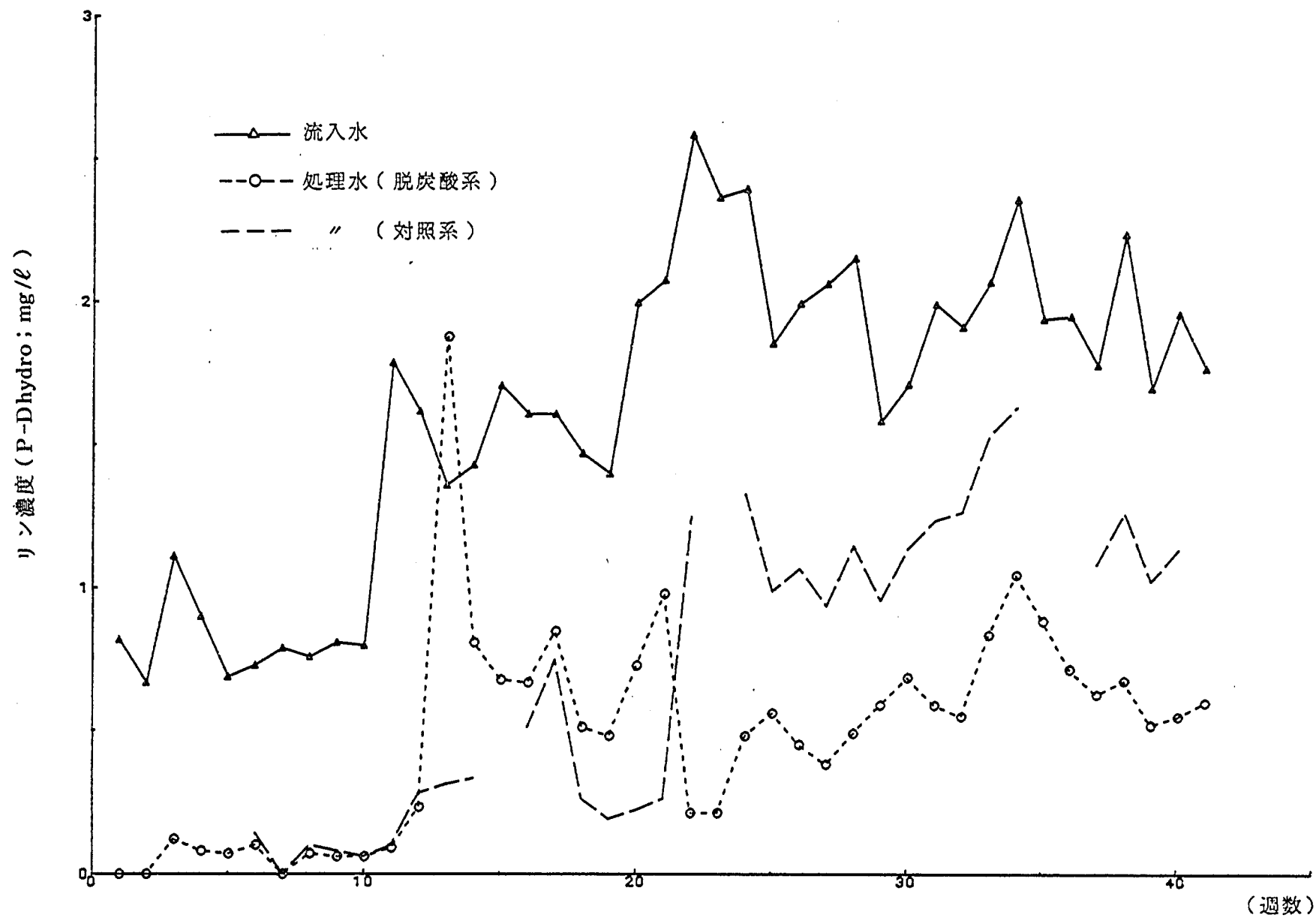


図-17(2) 区分Ⅶのリン除去の状況(骨炭)

8) 補足的な検討実験等の結果

パイロットプラントの運転と平行して、同じプラント内で行われた補足的な実験としては、洗浄排水中に含まれる浮遊物からのリンの溶出実験、脱リン性能が低下した種結晶の再生実験がある。各々の実験方法と実験結果を表-13～14と図-19に示す。これらの実験の結果によって、晶析反応塔洗浄排水に含まれる浮遊物からリンはほとんど溶出しないこと、また、性能が低下した種結晶の塩素洗浄を行ったり、石灰液に浸漬してカルシウムを吸収させたりしても性能の回復は一時的で効果は長続きしないことが判った。種結晶の再生に関しては、酸により種結晶表面を溶解させることも試みたが、一時的な回復効果が得られたに過ぎなかった。

種結晶の性能低下の原因を調べるために、種結晶の比表面積の測定、表面状態の走査型電子顕微鏡による観察、表面を構成する物質の組成分析等を行った。その結果を図-20, 写真-1, 2, 表-15 および図-21 に示す。

種結晶の比表面積は、図-20 より、通水時間の増加と共に減少し、ある程度減少してからはほぼ一定の値をとるようである。走査型電子顕微鏡による種結晶表面の観察の結果から、長期間使用した種結晶の表面は、使用前のものと比較して、表面の微細な凹凸が減り、平滑な面が増加していることがわかった。この現象は光学顕微鏡によっても観察された(写真-3, 4)。このような種結晶の表層部分を剝離し、その成分の分析とX線回折試験を行った結果からは、表層に炭酸カルシウムが多く含まれていることが明らかになった。

表-13 洗浄排水のリン溶出実験

サンプル No	経過 時間	RUN 1 (5/100)*					RUN 2 (10/100)*					RUN (30/100)*				
		水温	pH	PDortho	P. D	Ca·D	水温	pH	PDortho	P. D	Ca·D	水温	pH	PDortho	P. D	Ca·D
1	0	18.1	7.8	1.37	1.51	10.7	17.6	7.9	1.41	1.55	11.6	18.9	8.1	1.52	1.58	18.5
2	1	20.1	7.9	1.37	1.49	12.6	19.7	8.0	1.42	1.58	15.1	20.8	8.2	1.55	1.66	15.8
3	3 h	22.5	8.0	1.36	"	12.1	22.2	8.0	"	1.56	13.7	23.9	8.2	1.54	1.47	18.5
4	5	23.9	8.0	1.35	"	11.7	23.9	8.1	"	1.58	14.2	25.9	8.2	"	1.58	12.6
5	19	25.0	7.6	1.27	1.38	14.0	25.2	7.7	1.33	1.51	17.0	27.0	7.8	1.42	1.56	18.6
6	26	25.4	7.5	1.24	1.34	14.5	25.8	7.6	1.34	"	16.8	27.2	7.8	1.40	1.49	18.7
7	45	25.2	7.4	1.25	1.28	14.3	25.7	7.4	1.32	1.49	17.6	28.0	7.5	1.47	1.55	25.5
8	5 d	25.0	7.0	1.30	1.35	14.1	25.2	7.0	1.44	1.48	18.9	27.4	6.6	1.71	1.68	37.0
9	11	23.3	6.4	1.38	—	—	23.6	6.5	1.52	1.57	21.5	24.6	6.6	1.78	"	36.4
10	19	23.2	6.2	1.42	1.42	17.9	23.3	6.4	1.54	1.54	26.4	23.2	7.0	1.85	1.85	36.1
11	30	21.5	6.2	1.42	1.44	19.1	22.5	6.7	1.56	1.56	22.7	21.6	7.2	"	"	40.5

5日目まで攪拌、その後攪拌を停止した。

* 洗浄排水/一次処理水(汙過水)

** 溶解成分は、Na5CないしはGF/B通過分とした。

	P.ortho	P	Ca
一次処理水(汙過水)	1.28	1.51	16.2
洗 浄 排 水	—	6.96	109.7
洗 浄 排 水(汙過水)	1.48	1.58	68.1

表-14 再生方法と再生実験条件

実験 区分	RUN No	実験期間	流入水	SV	pH	賦活 (再 生) 条 件			
						Na 1	Na 2	Na 3	Na 4
a	156 ~168	6/24 ~7/26	脱リンプラント 処理水	2	脱リン 処理水 と同じ	賦活しない	NaOCl (1000mgCl ₂ /ℓ) 5日浸漬	Ca(OH) ₂ 0.5g/ℓ に5日浸漬	NaOClに2日 Ca(OH) ₂ に3日
a'	169 ~180	7/29 ~8/28	"	"	"	"	賦活しない	賦活しない	賦活しない
b	182 ~196	8/31 ~10/4	脱リンプラント 前処理後水	"	9.0	"	NaOCl (1000mgCl ₂ /ℓ) に5日浸漬	Ca(OH) ₂ 5g/ℓ に5日浸漬	NaOClに2日 Ca(OH) ₂ に3日
c	199 ~225	10/12 ~12/23	"	"	8.5	"	"	"	"

RUNは、1バッチの実験番号、1 RUN = 46 時間

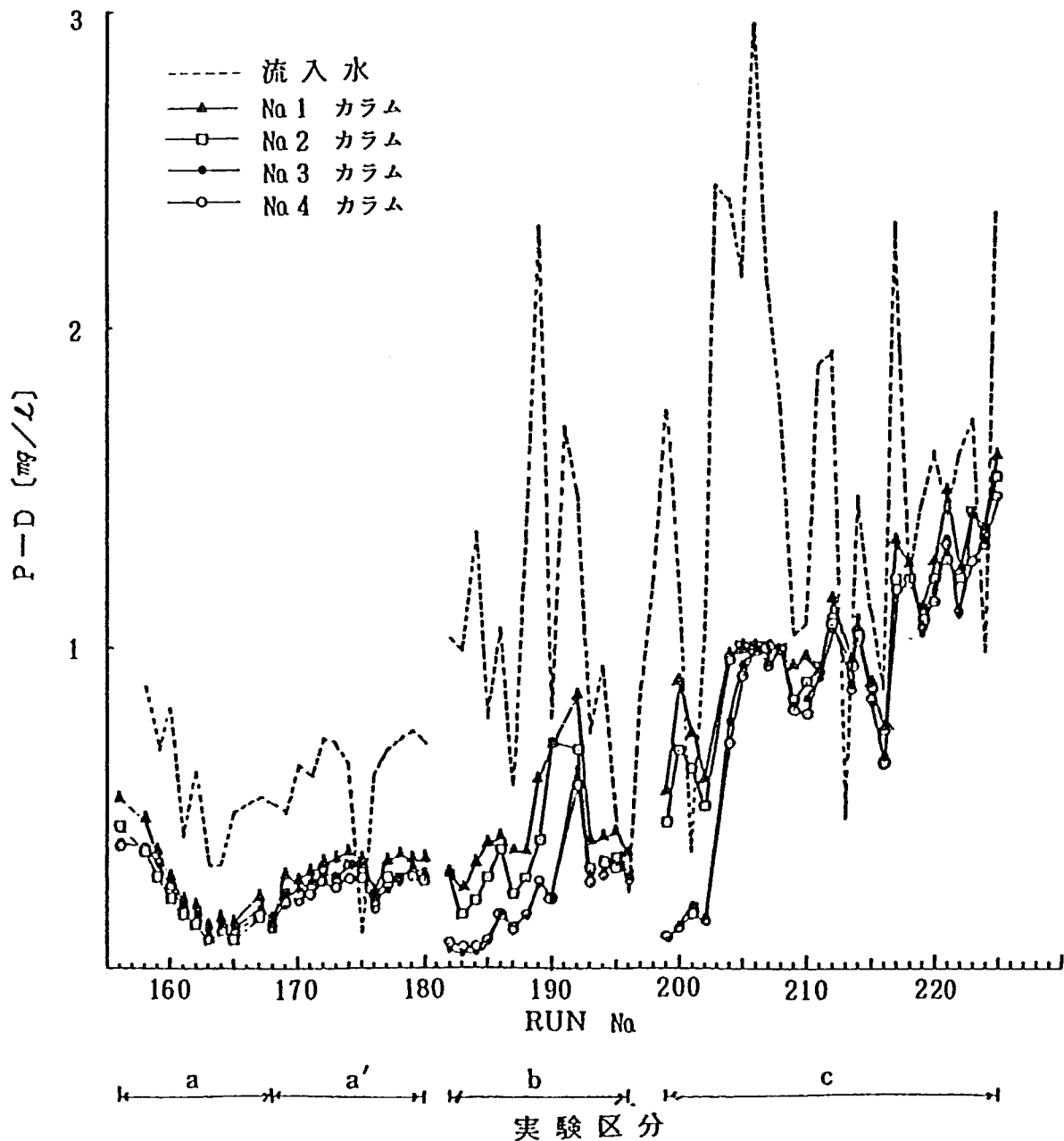


図-19 再生実験の結果

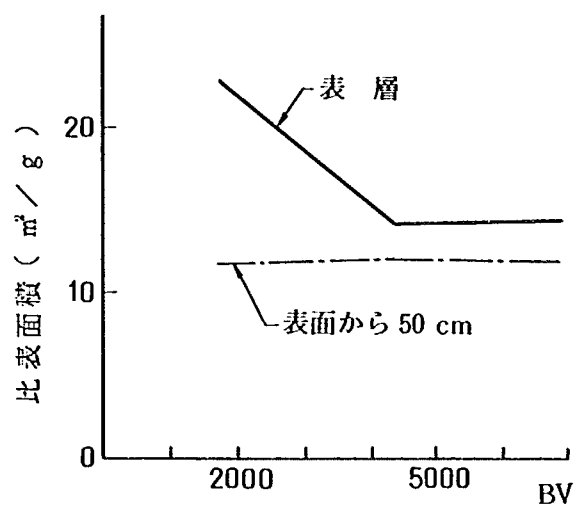


図-20 比表面積の変化



写真-1 未使用種晶のSEM像

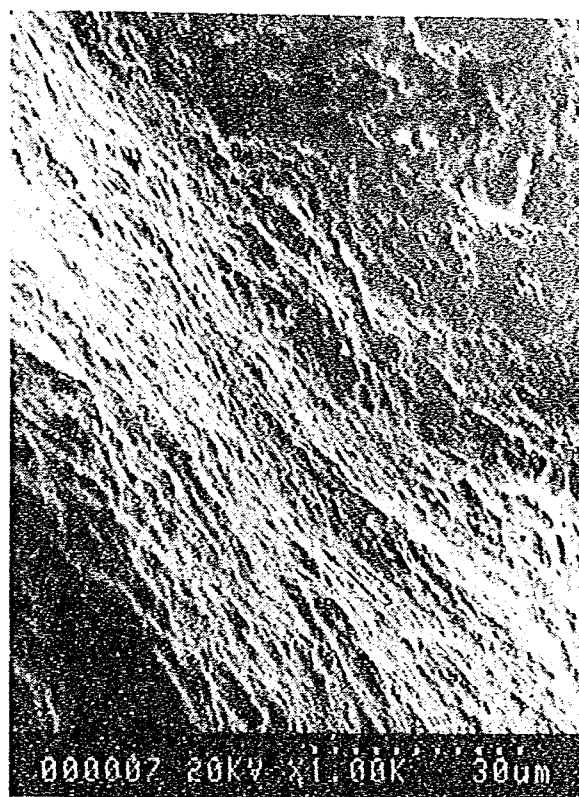


写真-2 使用後種晶のSEM像

表-15 種結晶表面物質の組成 (%)

	Ca	P	Al_2O_3	SiO_2	F	C	VS
使用後1ヵ月	34.9	14.6	0.07	3.2	3.22	1.7	2.7
使用後15ヵ月	34.4	14.2	0.20	3.4	2.99	2.1	3.0
使用後17ヵ月の表面物質	31.5	10.2	0.50	9.9	2.35	4.2	7.1
旧・使用後(27ヵ月)	34.4	13.5	0.19	4.3	2.44	2.3	

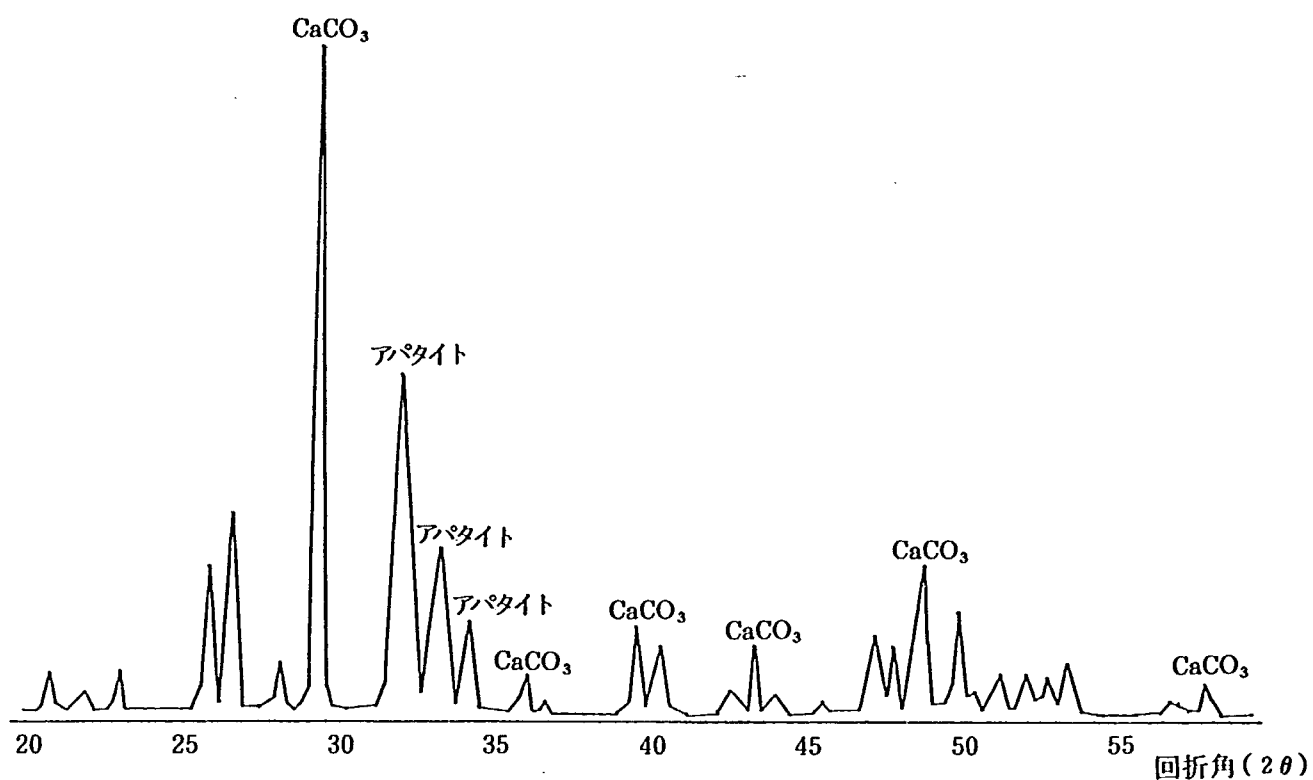


図-21 17ヵ月使用後の種結晶表面物質のX線回折試験結果



写真-3 新しい種結晶



写真-4 古い種結晶

5-2 室内実験の結果

室内実験での水質分析結果を表-16, 17に示した。

1) 水温の影響

水温の影響についての実験結果を図-22, 23に示す。実験データは、初期吸着期間を除き晶析反応による除去になったと思われる時点からのものを用いた。実験区分1-1において処理日数100日位までは、各カラムの処理水リン濃度が不安定である。その原因は、カラム内の処理水のpHが低かった(6.5~7.0位)ために、過飽和度が低下したことによるものである。処理日数120日以降においては、リン鉱石、骨炭のカラムとも20°Cと30°Cの間の処理成績はあまり差がなかったが、10°Cと20°Cの間には顕著な差があった。この結果から低水温においては、リンが除去されにくくなることがわかった。

2) 炭酸イオンの影響

区分1-2では区分1-1に比べ、少しではあるが全体的に処理水リン濃度の上昇が見られる。晶析脱リン法において原水アルカリ度が高い場合、種結晶表面に炭酸カルシウムが生成され晶析反応が阻害されるといわれている。区分1-2では設定アルカリ度を上昇させたことによって、種結晶の表面に炭酸カルシウム等の不純物が生成され種結晶の性能が劣化した可能性がある。また、区分1-2において区分1-1で現れなかった20°Cと30°Cの間の処理水リン濃度の差が現われた。このことは、すなわち種結晶の性能が劣化した状態においては水温の影響がより大きくなることを示しているものと考えられる。

3) フッ素の添加効果

実験区分1-3においては、低温度の場合や種結晶が劣化した場合、リン除去効率の向上を計るため、フッ化ナトリウムをフッ素濃度が1 mg/lになるよう添加した。フッ素を添加することによりヒドロキシアパタイトよりも溶解度が低いフッ化アパタイトが生成され、リン除去が促進されると考えられていたからである。フッ素添加開始直後は、全てのカラムにおいてリンが良く除去されていたが、処理日数の経過とともにしだいに効果がなくなり、処理水リン濃度は区分1-2の処理水リン濃度よりも高くなった。最終的には全カラムにおいて調整水のリン濃度とほとんど同じになってしまい、全く除去されない状態になった。このことから、種結晶の性能が劣化した場合にはフッ素を添加しても効果が持続しないこと、そのときは水温が高くてもリンが除去されなくなってしまうことがわかった。

5-2-1 水温差による晶析反応活性度の違い

実験区分1-1, 1-2で得られた結果をもとに温度差による晶析活性度の違いを図-24, 25に示す。グラフはX軸に20°Cの処理水リン濃度を取り、Y軸にそれに対応する10°Cと30°Cのリン濃度をとってプロットしたものである。30°Cの骨炭を除けば20°Cの処理水リン濃度と各温度での処理水リン濃度との間には強い正の相関関係があることがわかる。このグラフの回帰直線から、20°Cを基準にしたときの各温度における処理水リン濃度は、水温10°Cの場合

表-16 室内実験の水質分析結果(区分1)

区 分 \ 項 目			調 整 水						リ ン 鉱 石						骨 炭					
			水温	pH	M. アルカリ度	D-P	T-P	D-Ca	水温	pH	M. アルカリ度	D-P	T-P	D-Ca	水温	pH	M. アルカリ度	D-P	T-P	D-Ca
1-1	10°C	平均値	19.5	8.69		1.70	1.98	52.7	11.1	7.43		1.09	1.38	50.6	11.0	7.39		1.18	1.44	50.5
		範 囲	18.2	8.20		1.20	1.57	45.6	10.0	6.74		0.43	0.97	37.6	9.8	6.87		0.53	0.84	38.7
			20.5	9.00		2.02	3.72	65.4	11.7	7.95		1.47	2.54	64.4	11.8	7.80		1.74	2.49	62.4
	20°C	平均値						19.4	7.30		0.56	0.83	49.9	19.5	7.27		0.65	0.86	49.1	
		範 囲	上 に 同 じ						18.4	6.71		0.22	0.23	38.5	18.4	6.73		0.37	0.42	38.5
			20.6	7.73		0.88	1.56	62.9	20.9	7.67		0.99	1.53	62.5						
30°C	平均値						27.8	7.04		0.57	0.80	50.6	27.9	6.94		0.79	1.04	50.2		
	範 囲	上 に 同 じ						24.4	6.60		0.05	0.22	38.2	24.4	6.58		0.37	0.60	39.6	
		29.3	7.50		1.20	1.41	63.4	29.4	7.38		1.34	1.73	63.0							
1-2	10°C	平均値	19.0	8.83	84	1.85	1.84	49.0	10.4	8.22		1.32	1.35	49.7	10.4	8.15		1.42	1.44	46.6
		範 囲	18.5	8.54	48	1.34	1.46	35.5	9.7	7.70		0.68	0.75	32.1	9.5	7.52		1.00	0.98	31.3
			19.9	9.03	112	2.16	2.20	61.7	11.0	8.48		1.66	1.69	58.1	10.9	8.48		2.21	2.13	56.8
	20°C	平均値						19.0	8.09		0.81	0.86	45.7	18.9	8.07		0.82	0.84	45.6	
		範 囲	上 に 同 じ						18.6	7.62		0.30	0.37	31.0	18.5	7.48		0.48	0.49	30.2
			19.7	8.35		1.20	1.39	58.0	19.4	8.43		1.47	1.44	57.0						
30°C	平均値						27.7	7.85		0.65	0.73	45.8	27.8	7.75		0.52	0.56	44.7		
	範 囲	上 に 同 じ						25.7	7.34		0.24	0.25	30.8	26.2	7.31		0.37	0.30	27.3	
		28.8	8.12		0.84	1.67	57.0	28.8	7.93		0.95	1.06	56.4							
1-3	10°C	平均値	19.5	8.87	65	2.04	2.14	50.3	10.5	8.44		1.34	1.39	48.2	10.5	8.27		0.76	0.87	46.8
		範 囲	18.8	8.50	22	1.78	1.82	45.9	10.0	8.20		0.61	0.69	45.0	9.9	8.02		0.49	0.54	41.6
			21.5	9.03	91	2.13	2.82	55.6	11.2	8.70		1.96	1.95	55.2	11.2	8.75		1.36	1.63	56.1
	20°C	平均値						19.1	8.30		1.17	1.30	48.0	19.1	8.16		0.83	0.89	46.2	
		範 囲	上 に 同 じ						18.7	7.89		0.53	0.58	43.9	18.7	7.83		0.36	0.41	38.2
			19.4	8.66		1.87	1.81	54.7	19.4	8.43		1.79	1.72	55.3						
30°C	平均値						28.5	7.97		0.82	1.02	47.3	28.5	7.89		0.60	0.64	46.4		
	範 囲	上 に 同 じ						27.8	7.69		0.27	0.38	41.7	27.8	7.63		0.21	0.27	40.6	
		29.0	8.30		2.08	2.12	54.0	29.0	8.22		1.89	1.80	55.8							

表-17 室内実験の水質分析結果（区分Ⅱ）

区 分	項 目	調 整 水						リ ン 鉱 石						骨 炭					
		水温	pH	M. アルカリ度	D-P ort	T-P	D-Ca	水温	pH	M. アルカリ度	D-P ort	T-P	D-Ca	水温	pH	M. アルカリ度	D-P ort	T-P	D-Ca
2-1	平均值	15.8	8.74		1.67		43.9	15.6	8.05		1.10		41.4	15.6	7.93		0.73		41.1
	範 囲	13.2	8.50		0.18		34.0	12.6	7.50		0.33		15.7	12.5	7.57		0.37		20.4
		18.2	9.05		3.10		64.2	18.2	8.41		1.93		62.9	18.2	8.21		1.64		62.8
2-2	平均值	13.5	9.00	23	1.85		82.7	12.9	8.03		1.16		77.9	12.9	7.92		0.86		77.7
	範 囲	13.2	8.86	10	1.55		54.1	12.3	7.78		0.81		51.2	12.4	7.65		0.70		32.3
		13.8	9.28	25	2.19		122.6	13.2	8.26		2.16		120.2	13.3	8.10		1.39		120.6
2-3	平均值	13.2	8.86	25	1.89		53.6	12.4	7.93		1.32		52.0	12.3	7.85		0.67		49.4
	範 囲	13.1	8.82		1.67		52.6	12.3	7.86		1.20		50.9	12.1	7.82		0.64		47.8
		13.2	8.89	25	1.97		55.7	12.5	8.00		1.37		53.2	12.5	7.88		0.69		50.9
2-4	平均值	13.4	8.83	28	1.86		54.1	12.6	8.10		1.40		53.2	12.6	7.92		0.60		50.8
	範 囲	11.4	8.50	20	1.39		40.1	10.2	7.77		0.85		40.6	10.2	7.76		0.40		38.1
		16.6	9.02	46	2.62		72.4	16.0	8.72		2.11		73.2	16.0	8.22		1.32		71.0
2-5	平均值	16.6	9.04	30	1.27	1.54	67.4	16.9	7.97	27	1.16	1.35	67.6	16.9	7.89	26	0.57	0.68	65.5
	範 囲	14.0	8.42	25	0.51	0.63	56.8	14.6	7.86	22	0.45	0.60	56.9	14.6	7.79	22	0.43	0.46	55.7
		18.5	9.45	44	1.98	2.58	76.2	18.0	8.08	37	1.58	1.75	74.0	18.1	8.02	32	0.84	0.92	72.4
2-6	平均值	16.6	8.97	31	1.81	1.89	56.3	16.1	8.61	27	1.02	1.04	53.3	16.1	8.04	16	0.55	0.67	48.8
	範 囲	15.5	8.27	15	1.33	1.30	45.3	15.2	7.75	15	0.72	0.73	44.0	15.2	7.65	12	0.19	0.38	40.2
		17.8	9.12	44	2.13	2.29	64.8	17.0	9.00	39	1.29	1.29	65.8	17.0	8.64	37	1.41	1.44	60.9
2-7	平均值	16.0	9.04	48	1.81		57.3	15.0	8.90	43	1.29		55.6	15.5	8.37	25	0.62		54.2
	範 囲	13.1	8.70	14	0.65		51.6	12.1	8.24	12	0.85		47.8	12.1	7.97	9	0.13		45.1
		18.0	9.18	81	2.11		64.3	16.5	9.09	78	1.81		63.6	17.7	8.70	43	1.56		59.5

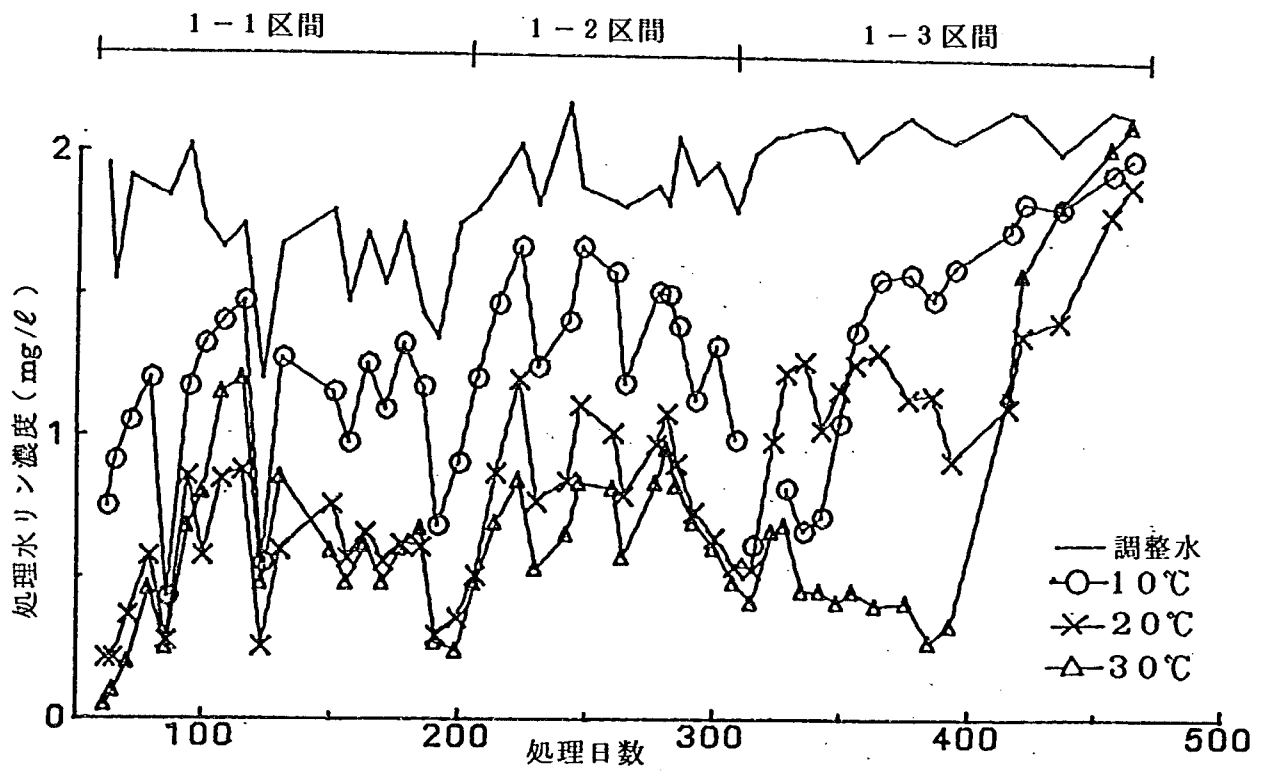


図-22 各温度でのリン除去状況(リン鉱石)

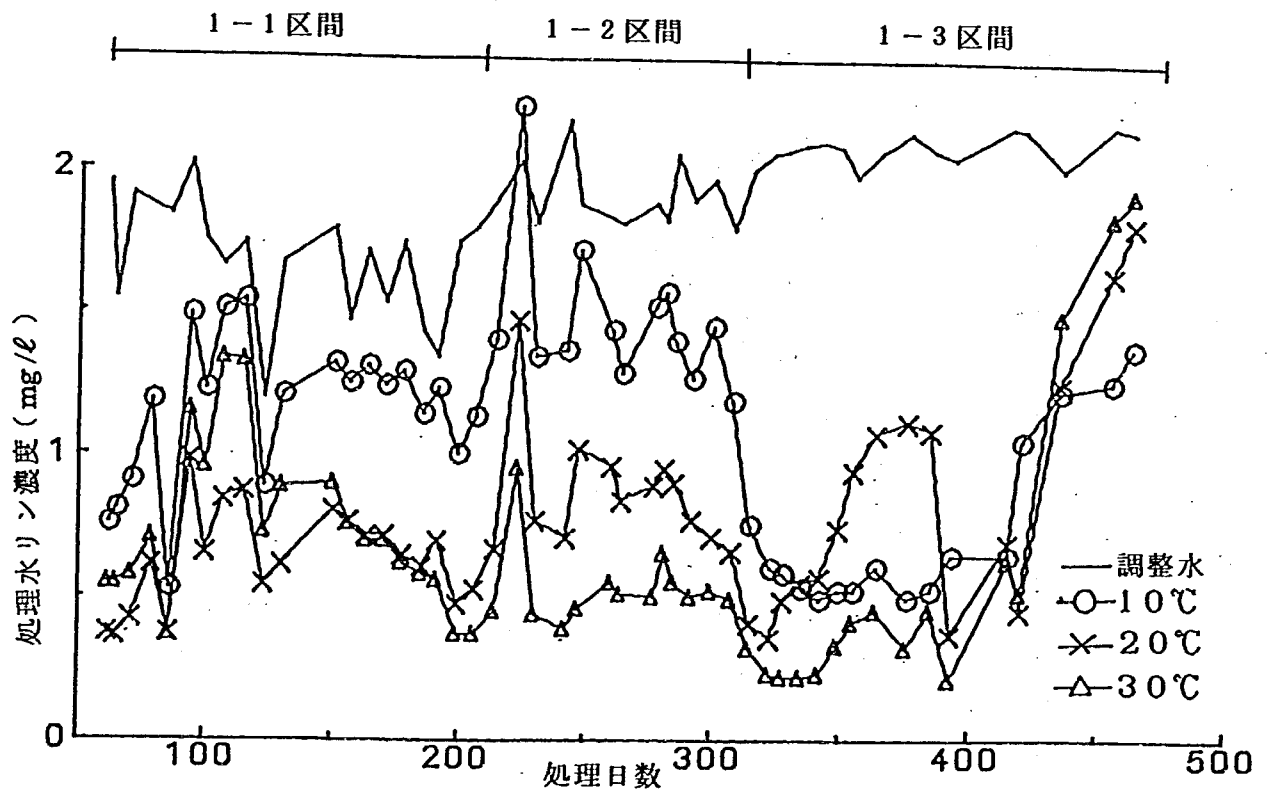


図-23 各温度でのリンの除去状況(骨炭)

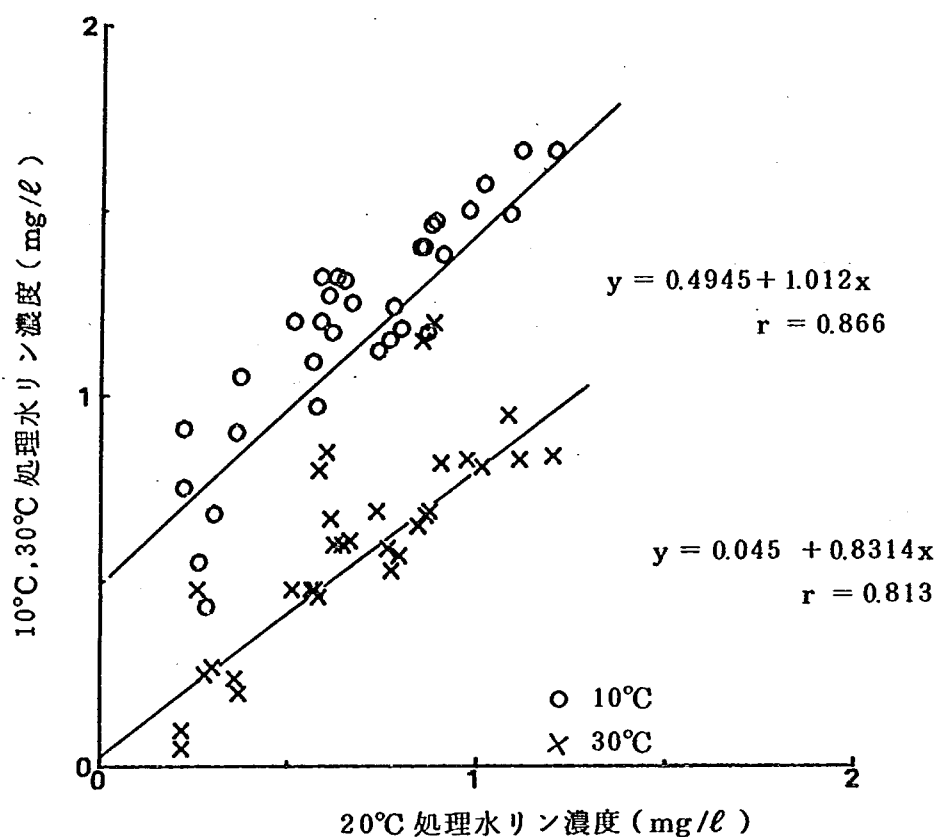


図-24 20°C の処理水に対する 10°C, 30°C の処理水リン濃度 (リン鉱石)

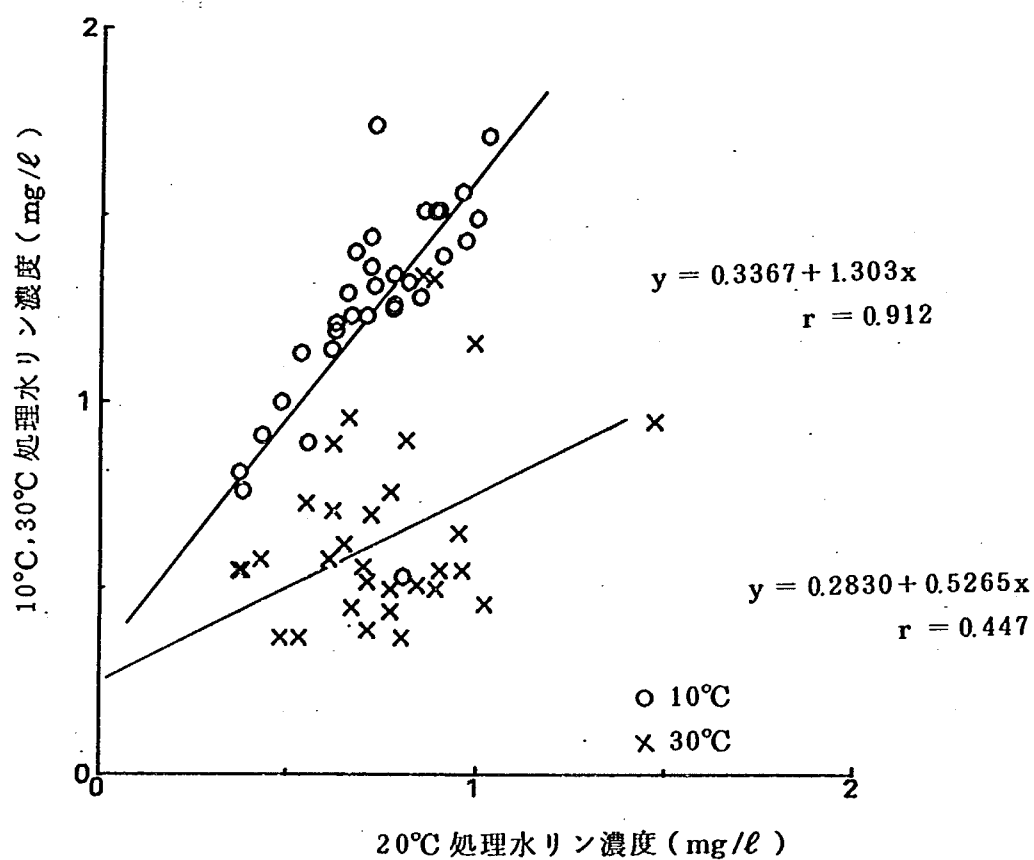


図-25 20°C の処理水に対する 10°C, 30°C の処理水リン濃度 (骨炭)

は $+0.4 \sim 0.5 \text{ mg/l}$, 水温 30°C では $-0.2 \sim 0.3 \text{ mg/l}$ となることが推定された。

5-2-2 脱炭酸効果, 脱リン材性能の検討結果

Ⅱ系の実験結果について図-26~30に示す。図-26(1)はⅡ系全体の調整水と処理水のリン濃度の推移, 図-26(2)は各カラムの除去リン量の推移を示したものである。

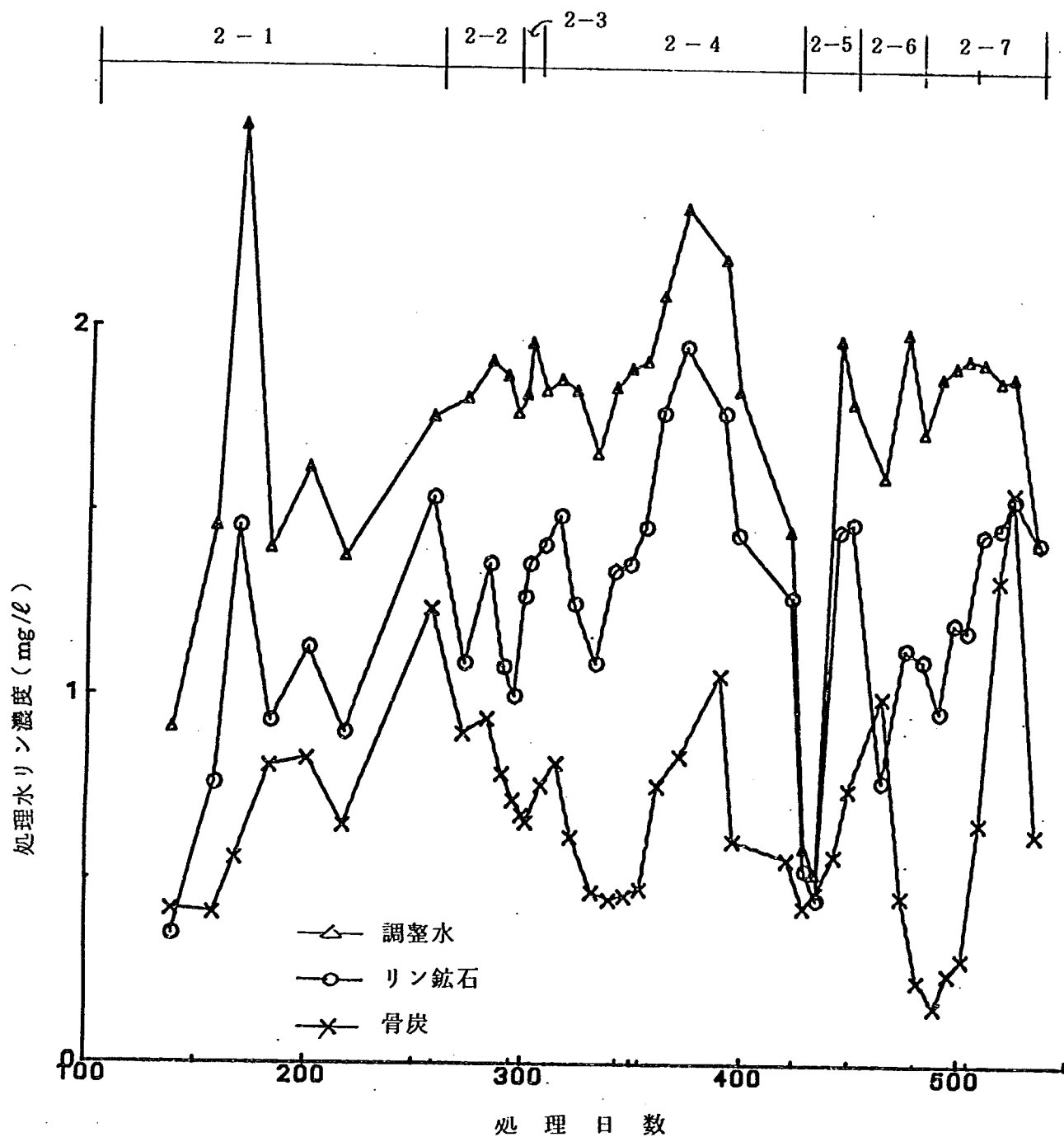


図-26(1) 調整水と処理水のリン濃度の推移 (週平均)

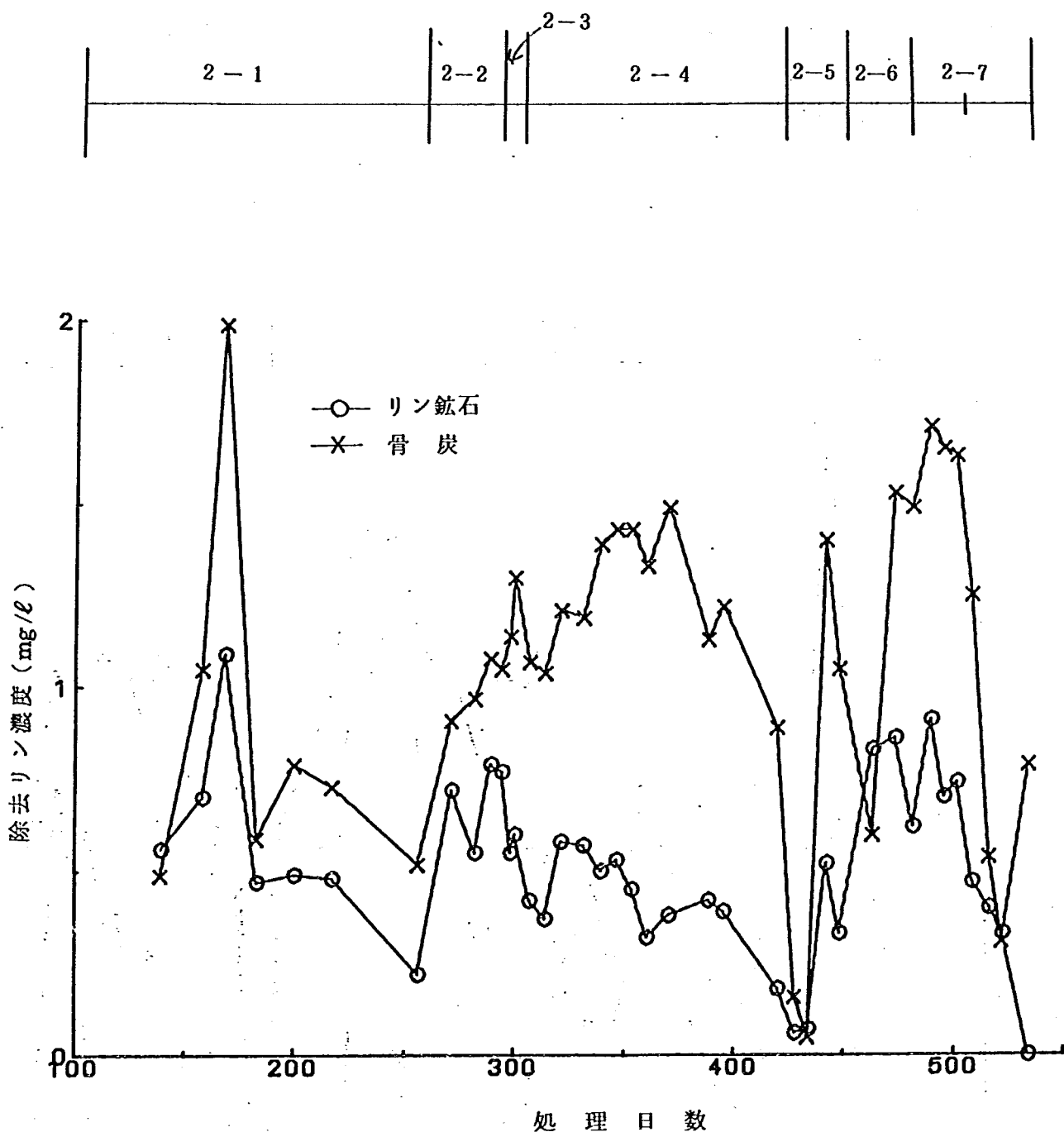


図-26(2) 各カラムの除去リン濃度の推移(週平均)

図-30の処理水リン濃度について処理日数250日位までは、水温の低下に伴ない若干リン濃度の上昇がみられた。また、リン鉱石に比べ骨炭の方が優れた除去性能を示していることがわかる。除去率でみた場合、リン鉱石は平均32%であるのに対して骨炭は平均64%であった。このような差が生じた要因の1つとして比表面積の違いがある。すなわち、リン鉱石は1gあたり約20 m^2 であるのに対し骨炭は約110 m^2 と約5倍も大きく、そのために晶析反応が促進されていることが十分考えられる。

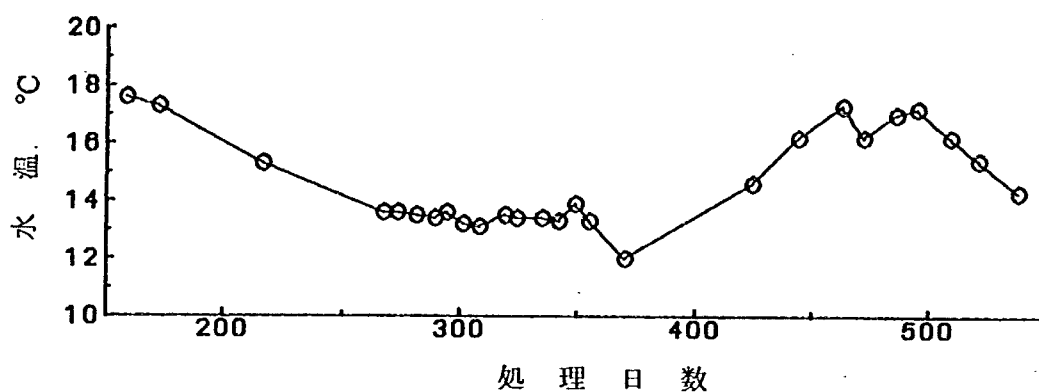


図-27 調整水の水温の経時変化(週平均)

5-2-3 カルシウム濃度の影響

カルシウム濃度の経時変化を図-28に示す。処理日数267日～296日の間に約50～100 mg/ℓに変化させたが、カルシウム増量に伴うリン除去量の増加は認められなかった。その他は、だいたい50～60 mg/ℓ位に設定して通水した。

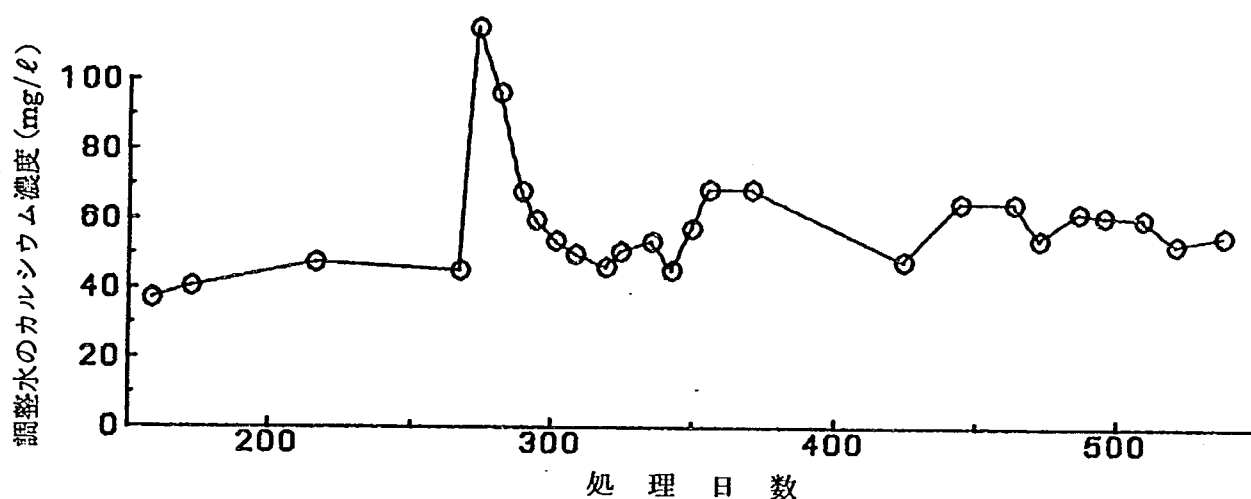


図-28 調整水のカルシウム濃度の経時変化(週平均)

5-2-4 通水速度の影響

処理日数297日～301日の間にSV2からSV1に低減させ通水したが、それに伴うリン除去量の増大は認められなかった。

5-2-5 緩衝液の添加

室内実験で使用している原水は、水道水に薬品を添加しているだけのもののため緩衝能力が低い。そのために、処理水のpHの低下もあり、溶解度上昇のためリン除去効率が低下したと考えられるので処理日数318日より緩衝液の連続注入を行った。添加した緩衝液はホウ酸-KCl-NaOH溶液である。この緩衝液を選定した理由は、設定pH9.0付近の緩衝能力の高いものが最適であると考えたからである。また、その前にも処理日数267日より脱炭酸

pHを4から5にし、アルカリ度を10 mg/ℓ以下から20 mg/ℓ程度まで上昇させ緩衝能力の向上に努めたが、あまり改善はみられず結局緩衝液の添加を行うことに至った。

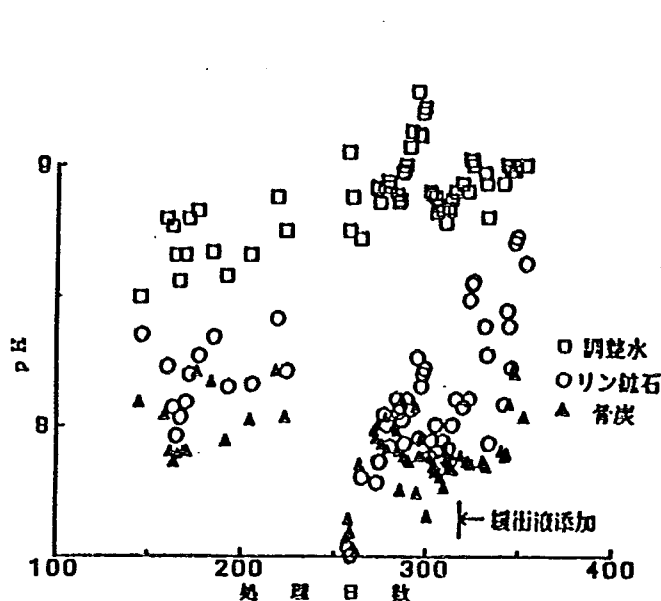


図-29 調整水と処理水のpHの推移

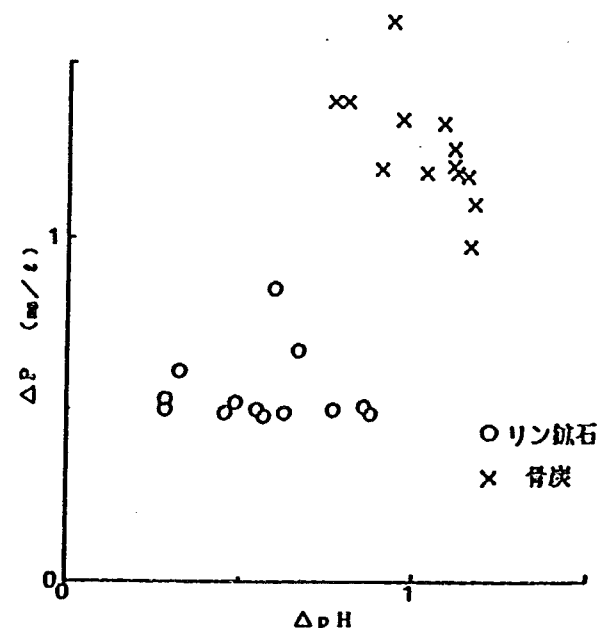


図-30 緩衝液添加当初の ΔpH と ΔP

緩衝液の添加開始後骨炭のカラムにおいては除去リン量の増加が認められたが、リン鉱石のカラムにおいては改善がみられなかった。図-29に緩衝液添加前と直後の調整水と処理水pHの経時変化を示す。緩衝液添加前にリン鉱石と骨炭の処理水のpHはあまり差はないが、緩衝液添加後は明らかにリン鉱石の方が高く、骨炭の方が水酸イオンの消費が大きいことがわかった。図-30に緩衝液添加当初の調整水と処理水のpHの差である ΔpH と、リンの除去量である ΔP の関係を示す。水酸イオンの消費の大きい骨炭は、リンの除去量も大きいことがわかる。このことより、骨炭は水酸イオンの補給によって晶析反応を活性化できることがわかった。

5-2-6 2次処理水を原水として用いた実験

処理日数425日～450日の間に行った2次処理水使用実験は、当初リン濃度が低いため除去リン量も小さいものであったが、リン酸一カリウムを加えリン濃度を2 mg/ℓにしたものは、室内実験の原水と同様な結果であった。

5-2-7 塩素洗浄、塩素注入の効果

種結晶の脱リン性能の低下の1つに種結晶表面にスライム等が付着し、晶析反応を阻害することが考えられる。そのため、塩素の添加によりリン除去性能が安定する傾向が認められたという報告もあり、まず、洗浄時に塩素濃度が1 mg/ℓになるよう次亜塩素酸ナトリウムを洗浄水に添加し洗浄した。多少の効果は現れたが次第に減少の傾向にあり、次いで次亜塩素酸ナトリウムの連続注入を行ったが、急激な悪化がみられ逆効果となってしまった。

5-2-8 ま と め

以上より室内実験から得られた結果をまとめると次のようになった。

- ① 水温が低い場合にはリンの除去量が低下することを確認した。20℃を基本として考えた場合10℃では0.4～0.5 mg/ℓのリン除去量の減少がみられ、30℃では0.2～0.3 mg/ℓの増加がみられた。
- ② ある程度種結晶が劣化すると、低水温条件でのリン除去の低下が大きくなる。しかし、原水中に高濃度の炭酸イオンが存在し種結晶の性能が著しく劣化した場合には、水温差に関係なくリンが除去されなくなる。
- ③ フッ素を添加すると、ヒドロキシアパタイトよりも溶解度の低いフッ化アパタイトの生成により晶析反応速度が速くなるといわれている。本実験におけるフッ素加効果の検討結果では、種結晶が劣化した条件で、骨炭と30℃のリン鉱石において、100日程度の間、添加効果が認められた。
- ④ カルシウム濃度の増量、通水速度の低減によつての晶析活性の向上効果は小さいものであった。
- ⑤ 2次処理水にリン酸一カリウムを添加して室内実験での使用原水と同レベルのリン濃度とした実験結果では、ほぼ室内実験の使用原水と同様なリン除去の挙動を示した。但し、当初の、0.5 mg/ℓ程度のリン濃度の2次処理水に対しては、殆ど晶析カラムによるリン除去が認められなかった。
- ⑥ リン鉱石カラムは、脱炭酸を行った条件下でも、種結晶の劣化が生じ、一定期間を経た後では、リン除去性能は、原水リン濃度を0.5 mg/ℓ程度しか低減できないものとなっている。骨炭においては、適切な運転管理を行えば、長期間にわたり原水リン濃度を1 mg/ℓ以上低減できる能力が持続する可能性があり、脱リン材の性能としては骨炭の方が優れているものと考えられる。
- ⑦ 塩素による種結晶の洗浄効果は小さいものであった。また、塩素の連続注入は、本実験においては逆効果となってしまった。

6. 考 察

図-31は、パイロットプラントで実験を行った全期間のリン除去の状況を表したものである。この図から、本調査の対象とした晶析脱リンの処理フローでは、種結晶が新しい時期と水温の高い時期を除いて、良好なリン除去効果を期待できないことがあきらかである。化学反応の理論によれば、反応速度定数は温度のみの関数であるから、水温の影響を受けることは当然のことであり、室内実験でも、影響のあることが確かめられているから、低水温時にリン除去効果が低下するのは、晶析反応速度定数の低下によるものと考えることができる。一方、種結晶が新しい時と長期間使用した後とでリン除去効果に差があることについては、調査開始初年度にすでに明らかになっており（図-32）、その原因については、凝集反応生成物質の付着によるものと考えられていた。しかし、前ろ過の設置によって、pH調整用石灰液注入時に生じる凝集反応生成物のほとんどが除去された昭和58年度以降の実験においても同様の現象の生じることが判明しており、他の原因で種結晶のリン除去活性が低下したことがあきらかになった。2-2に示した晶析反応速度を表す(2)式では、種結晶に関係する項目はaの活性点数だけであり、原理的には、種結晶表面にある晶析反応の活性点数が減少したことによるものと考えられる。活性点数は種結晶の比表面積に関係があると言われているので、種結晶の比表面積の経時変化を測定したのが先に示した図-20である。この図から、種結晶の比表面積が使用開始後の時間の経過と共に減少することが推定されるので、活性点数の減少が比表面積の減少によるものであることも可能である。しかし、比表面積の小さい種結晶を使用して高い脱リン効果を得たとの報告がなされており、比表面積の減少≡活性点数の減少、とする根拠にはならない。また、炭酸カルシウムの付着が種結晶の活性を低下させる原因であるとの報告があり、図-21に示したように長期使用した種結晶の表層を構成する物質のX線回折試験結果からは多量の炭酸カルシウムの存在が示されたことから、炭酸カルシウムの付着が活性点数減少の原因であると考えることが可能である。しかし、2-3で述べたように、炭酸カルシウムの表面はアパタイト析出の核として適しているとの報告もあり、炭酸カルシウム付着を原因とするには根拠が十分ではないようである。室内実験の結果では、炭酸を含まない水を処理した場合もリン除去効果の低下が生じており、炭酸カルシウムの付着だけを原因とすることはできないようである。そこで、パイロットプラント実験の結果から、リン除去速度に基いた総括的な反応速度の定数を計算によって求め、それがどのような因子によって左右されているか、検討してみた。総括的な反応速度の定数は次の様な仮定のもとに算出したものである。すなわち、先の(2)式において、

1) アパタイトの晶析速度はリンの除去速度に等しい。

$$\rightarrow dP/dt = -K \cdot a \cdot (C - C_0)^n$$

2) アパタイトの溶解度は十分に小さく、 $C - C_0 \approx C$ とすることができる。

3) アパタイトの濃度はリンの濃度に等しいとすることができる。

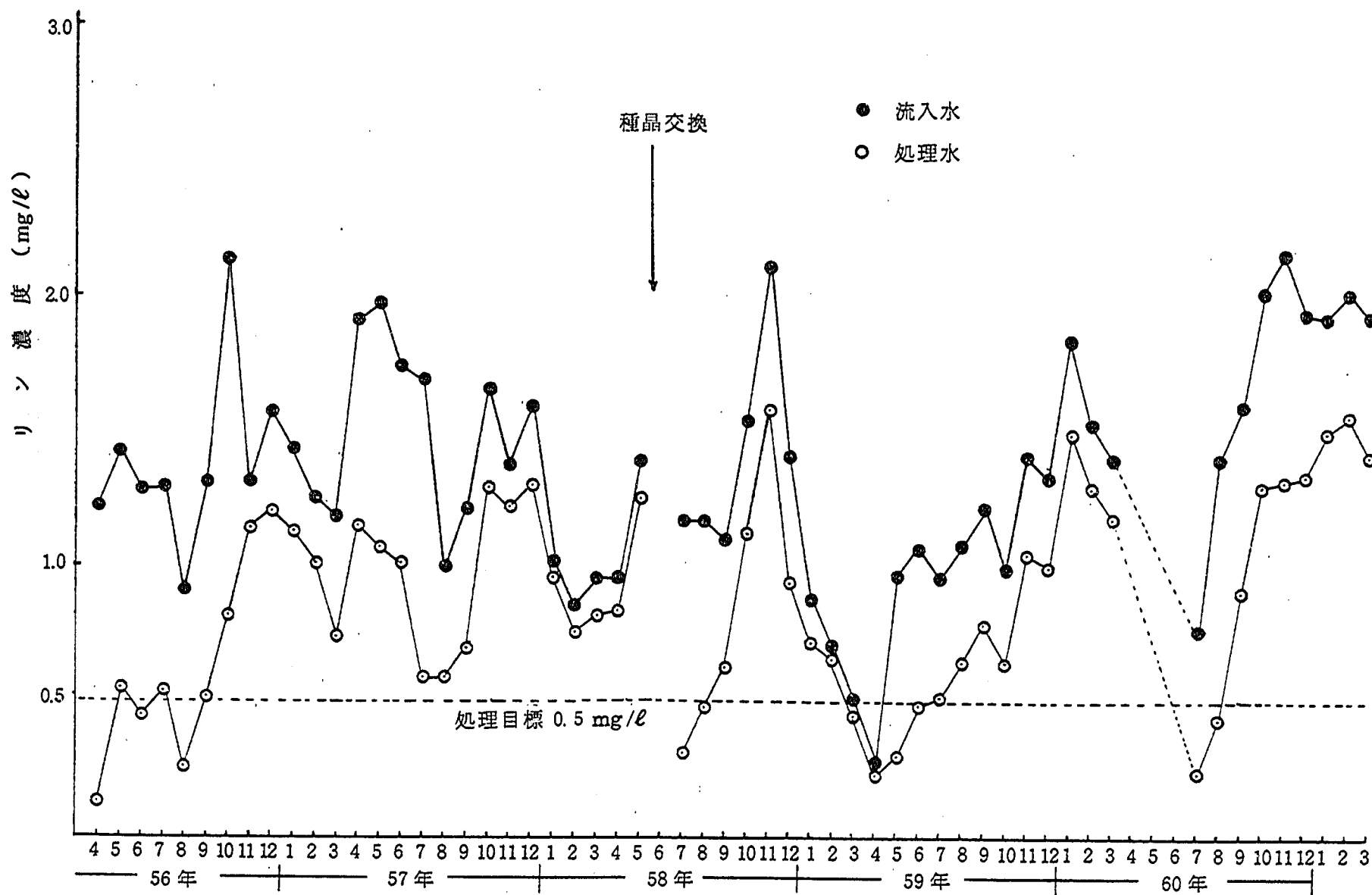


図-31 京都パイロットプラントにおけるリン除去の状況（全期間）

$$\rightarrow d(P)/dt = -K' \cdot a \cdot (P)^n \quad \dots\dots\dots(4)$$

(4)式において、 $K' \cdot a = Koa$ とし $Ko \cdot a$ を総括的な反応速度の定数とし、反応次数を2次と仮定して次式によって、 $\log Ko \cdot a$ を算出した。

$$\log Koa = \log \{ (Pin - Pout) / (\theta \cdot Pin \cdot Pout) \} \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここに、 Pin : 晶析塔流入水リン濃度 (mol/l)

$Pout$: 晶析塔流出リン濃度 (mol/l)

θ : 種結晶との接触時間 (h)

この、 $\log Koa$ と晶析反応速度に影響すると思われる因子との単相関を求めた結果を表-18に示す。この因子のうち、累積リン除去量と、累積通水倍量 ($BV = SV \times$ 通水時間) は、活性点数の減少に関係する因子として加えたものである。この結果から、水温と、累積リン除去量の影響が大きいものと考え、これら2つの因子による重回帰分析を行ってみた。その結果は表-19に示す通りで、脱炭酸を行ったカラム実験の結果については、高い重回帰係数が得られた。図-33は、月平均の流入・流出リン濃度から(5)式によって計算した $\log Koa$ と回帰式から推定した $\log Koa$ を種結晶を交換した昭和58年7月以後の期間について比較したものである。この図では Koa が水温によって大きく変動する状況と経年的に少しずつ(同じ季節、特に夏期を比較したとき)低下して行く状況とが、回帰式によって比較的うまく表わされている。同図で計算値と推定値のずれが大きい所については、初期吸着、前処理条件の違い、休止期間後の一時的な活性回復などによって説明できるところと、そうでないところとがあるが、説明できるところの方が

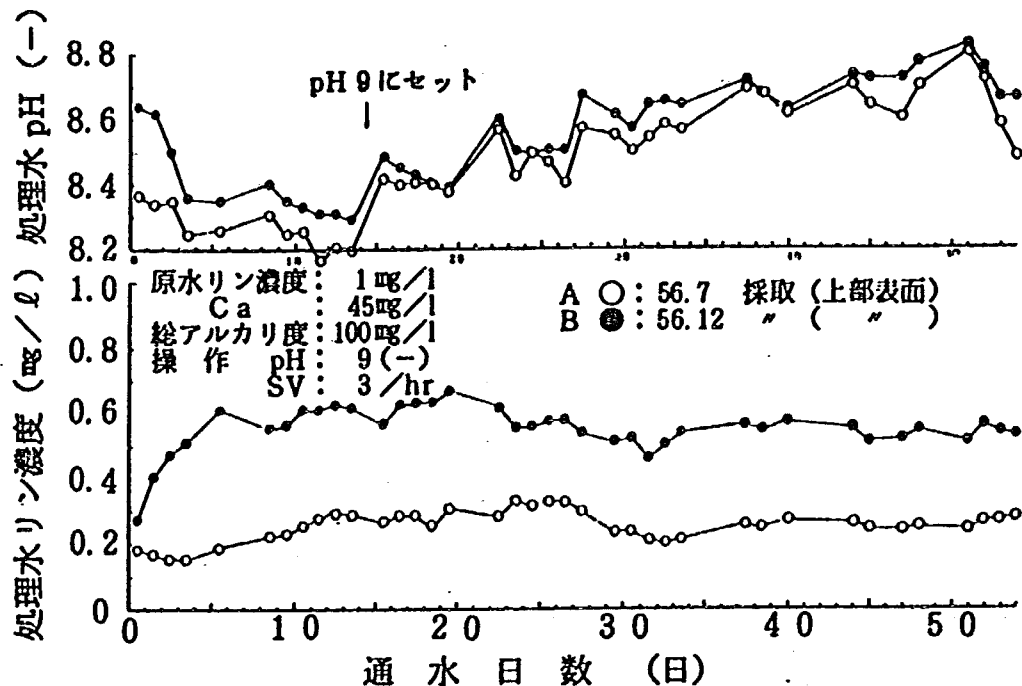


図-32 使用開始後3ヶ月の種結晶と9ヶ月の種結晶の処理性能の比較

表-18 log Koa (2次) と各要因との単相関係数

要 因	年 度 Koa	56	57	58	59	60 (リン鉱石)	60 (骨炭)
水 温	log Koa (2次)	-0.401	-0.546	-0.147	-0.740	-0.910	-0.495
				-0.550		-0.836	-0.839
カルシウム	log Koa (2次)	-0.529	-0.29	-0.506	-0.614	-0.773	-0.516
				-0.148		-0.689	-0.756
アルカリ度	log Koa (2次)	-0.675	-0.11	-0.359	-0.736	-0.748	-0.370
				-0.511		-0.882	-0.823
除去リン量	log Koa (2次)	-0.862	-0.30	-0.160	-0.884	-0.884	-0.741
				-0.693		-0.946	-0.926
B V	log Koa (2次)	-0.835	-0.444	-0.290	-0.933	-0.861	-0.147
				-0.645		-0.931	-0.577

上段：前半

下段：後半

上段：脱炭酸

上段：脱炭酸

下段：対照系

下段：対照系

表-19 重回帰分析の結果

$$\log Koa = A - \frac{b(2)}{T} - b(1) \log (\text{累積除去リン量 (kg)})$$

偏 回 帰 係 数

《 F 検 定 》

区分Ⅶ (脱炭酸系) (リン鉱石)	定数項	2.01906201 D+01
	b(1)	4.63398063 D+00-
	b(2)	3.55065103 D+03-
	残差の2乗和	3.16311727 D+00
	決定係数	8.42453014 D-01
	重相関係数	9.17852392 D-01

	平方和	自由度	分散	分散比	検 定
回帰による変動	8.71	2	4.35	98.9253	**
残 差	1.63	37	0.04		
全 変 動	10.34	39			

区分Ⅰ～Ⅳ	定数項	2.01157916 D+01
	b(1)	7.23509175 D-01-
	b(2)	4.45091266 D+03-
	残差の2乗和	1.75002462 D+01
	決定係数	5.56264117 D-01
	重相関係数	7.45831159 D-01

回帰による変動	9.20	2	4.60	57.6653	**
残 差	7.34	92	0.08		
全 変 動	16.55	94			

区分Ⅴ～Ⅶ (Ⅶは対照系)	定数項	2.54542047 D+01
	b(1)	7.30166522 D-01-
	b(2)	6.05161150 D+03-
	残差の2乗和	2.76342301 D+01
	決定係数	5.46367955 D-01
	重相関係数	7.39167068 D-01

回帰による変動	19.68	2	9.84	60.8237	**
残 差	16.34	101	0.16		
全 変 動	36.03	103			

(検定欄の**は有意水準が99%以上であることを示す)

多い。しかし、同様の条件ですれのない所もあり、初期吸着と休止期間後の一時的な活性回復の他のずれの要因については、常に同じ影響を及ぼすものではないと考えられる。

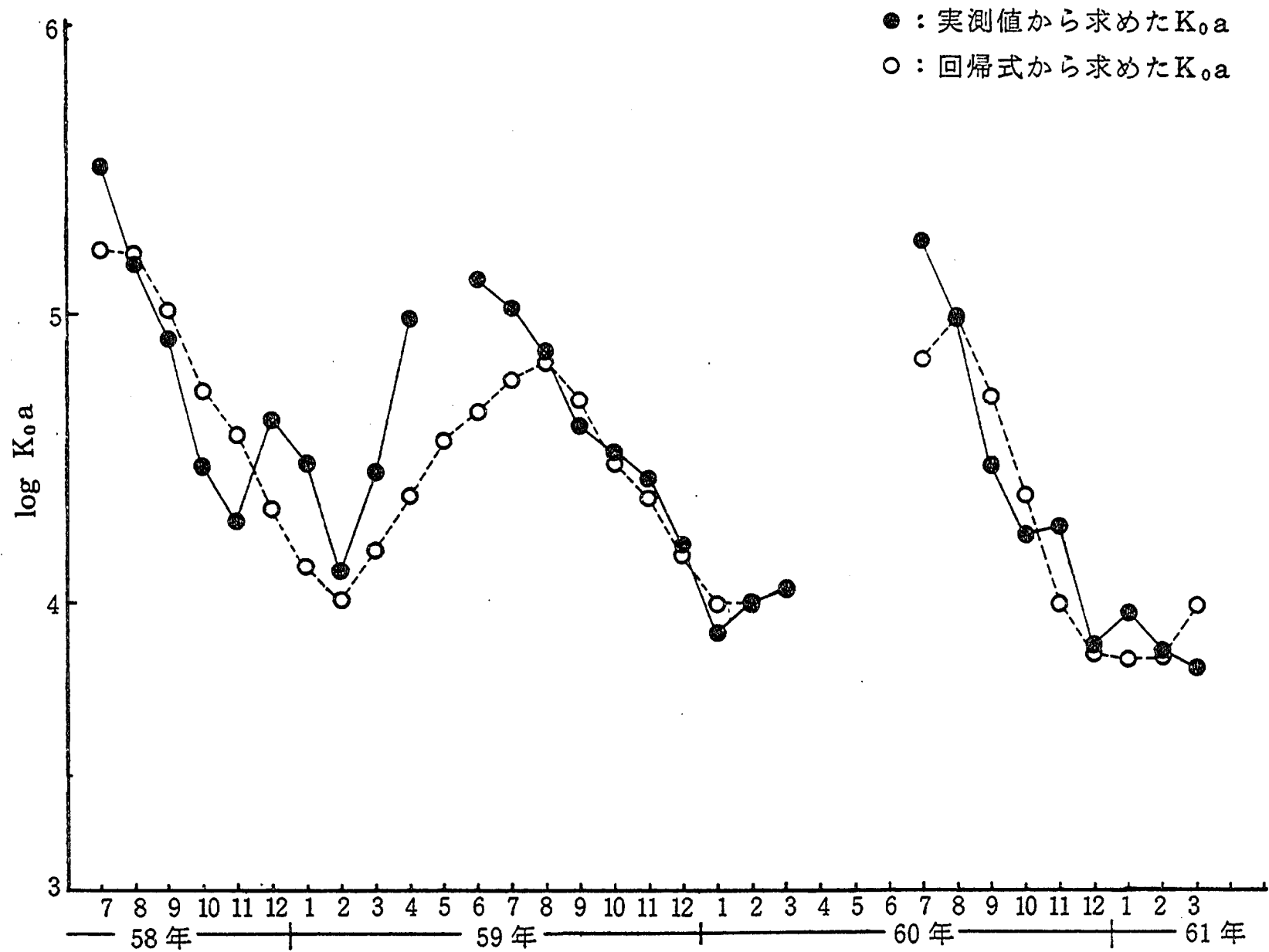


図-33 実測値からの K_{oa} と回帰式からの K_{oa}

7. お わ り に

5年間に及ぶ晶析脱リン法の調査の結果判明した事実を列挙すると以下の通りである。

- 1) 晶析脱リン反応は水温の影響を受け、冬期はリン除去が困難である。
- 2) フッ素の添加効果は一時的で、余り期待できない。
- 3) 種結晶の活性が通水時間の増加によって減少することが明らかになった。
- 4) 上記の原因として、比表面積の減少や炭酸カルシウムの付着が考えられるが、何れも十分な裏付けが得られていない。統計的な解析結果によれば、むしろ、累積リン除去量との関係が推定された。また、前段ろ過処理には種結晶の活性低下を防止する効果がない。
- 5) 水温低下による反応速度の低下を、カルシウム濃度の増加、設定pHの上昇、フッ素添加および脱炭酸によって補うことができなかった。
- 6) 脱炭酸を行わない処理フローで、種結晶がリン鉱石の場合、設定pHが9以上であると処理水pHが放流基準の8.6以上になる場合が多い。設定pHを8.5にすれば基準は守れるがリン除去がより困難になる。
- 7) 前ろ過の設置によって、晶析反応塔の洗浄間隔を10日以上に延長することができる。
- 8) 晶析反応塔流入リン濃度が極端に低い場合、流入リン濃度より流出水リン濃度の方が高くなることもある。
- 9) 脱炭酸を行う処理フローではpHの低下によってリン除去がうまく行かなくなる場合がある。そのような現象は、種結晶として骨炭を用いた場合により顕著にあらわれる。
- 10) 脱炭酸を行った場合の方が全般に高いリン除去効果が得られた。
- 11) 晶析反応塔の洗浄時に排出される浮遊物から、リンが溶出する可能性は小さい。
- 12) 活性が低下した種結晶を酸・アルカリ等によって賦活化してもその効果は持続しない。
- 13) 消石灰液だけでpH調整とカルシウムの補給を行うプロセスでは、設定pHの変化による反応速度の変化が大きい。
- 14) pH調整用アルカリ液の希釈槽内のアルカリの濃度変化が大きいと、一時的に設定pHと調整後pHとのずれが大きくなるので、アルカリ液の濃度変化は出来る限り小さくする必要がある。

本調査の結果によれば、下水処理場に適用されるリン除去技術として考えた場合、本脱リン法には解決されなければならない問題点が多く、現状の技術レベルで適用しようとした場合、その範囲は極めて限定されたものになる。脱炭酸工程を組み入れた処理フローを用いた実規模に近い施設が東京都で運転され、良好な処理結果が2年以上連続して得られていることから考えると、本脱リン法には、未だ十分に解明されていない基本的問題点が残されているものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 岡田 外, "接触脱リン法による下水中のリン除去に関する研究(Ⅰ)", 下水協誌, Vol. 18, No 203 1981. 4
- 2) 上甲, "晶析法による下水中のリンの除去", 第3回富栄養化問題シンポジウム, 1981. 9
- 3) J. Zoltek, "Phosphorus removal by orthophosphate nucleation" J. W. P. C. F. Vol. 46 No 11 1974. 11
- 4) Stumm, W. and Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry" Wiley-Interscience Publishers 1970
- 5) 遠矢 外, "接触脱リン法による下水中のリン除去", 荏原インフィルコ時報 No 86, 1982. 3
- 6) 京都市下水道局三次処理調査小委員会 "晶析脱リン法に関する実験調査報告書(中間報告-2)" 1981
- 7) 岡田 外, "接触脱リン法による下水中のリン除去に関する研究(Ⅱ)", 下水協誌, Vol. 18 No 204 1981. 5
- 8) 上甲 外, "晶析法による下水中のリンの除去に関する研究(第2報)", 下水協誌, Vol. 18 No 200 1981. 1
- 9) 金子 外, "晶析法による下水二次処理水中のリン除去", 第20回下水道研究発表会 1984. 4
- 10) J. F. Ferguson et al., "Calcium phosphote precipitation at slightly alkaline pH values" J. W. P. C. F. Vol. 45 No 4 April 1973

晶析脱リン法に関する
調査報告書

ISSN 0386-5878
土木研究所資料第 2485 号
昭和 62 年 3 月 1987
佐藤和明, 小越真佐司,
諏訪 守

キーワード: 下水処理, 三次処理, リン除去法, 晶析脱リン, 物理化学処理

要 旨 晶析脱リン法はリン除去過程では汚泥が発生しないことを特徴とする化学的リン除去法である。本報告書は、晶析脱リン法の実用性を検討するために行ったパイロットプラント実験と室内実験の結果をとりまとめたものである。実験の結果から、本法におけるリンの除去は水温の影響を強く受けること、種結晶の脱リン活性が通水継続時間の増加と共に次第に低下すること、脱炭酸を行わない処理フローでは、設定pHを 9 以上にした場合、処理水のpHが8.6以上になる場合が多いなどがあきらかになった。



郵便はがき

四十円切手
をはって下
さい

3 0 5 - □ □

茨城県筑波郡豊里町大字旭一番地

建設省土木研究所
三次処理研究室
御中

No. _____

No. _____

配布先氏名

配布先住所



土木研究所資料第2485号 部

上記のとおり受領しました。

所 属（住所）

氏 名 印