

下水処理におけるリン除去を目的とした凝集剤注入制御方式

○武本 剛*, 渡辺 昭二*, 原 直樹**

*(株)日立製作所 電力・電機開発研究所
日立市大みか町 7-1-2

** (株)日立製作所情報制御システム事業部
日立市大みか町 5-2-1

概要

下水中のリンは凝集剤との反応により、難溶性の塩として沈降除去できる。本報では、凝集剤注入時のリン除去特性及び懸濁物生成特性に対するアルカリ成分の影響を検討した。金属系凝集剤はアルカリ成分と反応し、金属塩を生成する。リンは生成した金属塩にも吸着除去される。凝集剤によるリン除去は、初期のリン濃度とアルカリ度の比率に影響されることを見出し、その結果に基づいてアルカリ度を考慮した凝集剤注入制御方式を提案した。さらに、凝集剤注入制御に必要なアルカリ度に関して、固液分離をせずに測定できる方式を検討した。

キーワード

凝集剤, リン除去, アルカリ度

1. はじめに

下水処理場では有機物に加え、窒素やリンの除去も必要となり、高度処理方式の導入が増加している。リン除去には、嫌気-好気(AO)法、嫌気-無酸素-好気(A2O)法等の活性汚泥を利用した生物学的リン除去方式がある。これら生物学的リン除去方式によるリン除去は、流入水の水質や水量の変動による影響を受け悪化するため、安定した除去率を得るのが課題となっている。また、リン除去にはリンを凝集剤との反応により、難溶性の塩として沈降除去する物理化学的リン除去方式もある。このため、生物学的リン除去方式の除去不良対策として、凝集剤を注入する対処方式の併用が推奨されている¹⁾。しかし、凝集剤の注入により発生汚泥量が増大するという問題があるため、凝集剤注入量の適正化が望まれている。

本報告では、凝集剤注入時のリン除去特性及び懸濁物生成特性に対するアルカリ成分の影響を考慮した凝集剤注入制御方式と、アルカリ度の計測手段について検討した結果について述べる。

2. 検討課題

凝集剤にアルミニウム塩を用いた場合、リンはアルミニウムと反応して難溶性のリン酸アルミニウム (AlPO_4) を生成し、水溶液中から沈降除去される。アルミニウムは同時に水中の重炭酸塩、すなわちアルカリ度成分と反応して、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を生成する。また、リンは水酸化アルミニウムへの吸着によっても沈降除去される。これらのリンの凝集剤による反応機構を図 1 に示す。

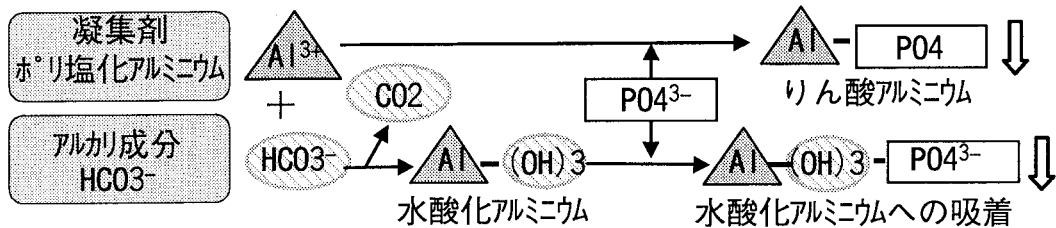


図 1 リンの凝集剤による反応機構

凝集剤の添加方式は、定量方式、流量比例方式、負荷量比例方式等が提案されている¹⁾。これらの方式の中でも定量方式が推奨されている¹⁾。定量方式の凝集剤添加量は、初期リン濃度に対する金属塩注入濃度のモル比に対して、処理水リン濃度が指数的に低下する結果を元に初期リン濃度から算出している¹⁾。この凝集剤濃度の注入モル比に対する処理水リン濃度の関係は、報告例¹⁾²⁾により若干の相違がある。処理水リン濃度を 0.5mg/L 以下にするために必要な金属塩(硫酸アルミニウム)注入濃度のモル比は約 $1 \sim 2.5$ の差がある。

アルミニウムの注入は、難溶性のリン酸アルミニウムや水酸化アルミニウムが生成し懸濁物を増加する。計算上、懸濁物生成量はリン酸アルミニウムで注入したアルミニウムの 4.5 倍、水酸化アルミニウムで 2.9 倍となる。懸濁物生成量の報告例では、注入アルミニウムに対して $3 \sim 5$ 倍、 $3.5 \sim 4$ 倍²⁾、約 5 倍¹⁾ などと若干の相違がある。

このように、リン除去量や懸濁物生成量が定量化されていないのは、1)リン酸アルミニウムと水酸化アルミニウムの生成条件及び生成比率、2)水酸化アルミニウムへのリン吸着量の定量化が不十分であるためと考えられる。そこで、本報告では、これらの凝集剤注入特性を、回分実験で評価した。

3. 実験方法及び条件

実験に用いた回分実験装置は容積 1L のガラス製の反応槽と攪拌機で構成した。凝集剤にはポリ塩化アルミニウム(PAC)、アルカリ成分には炭酸ナトリウム、リン成分にはリン酸 2 水素カリウムを用いた。供試液には、1)試薬でリン濃度とアルカリ度を調整した液(調整液)、2)実プラントから採取し活性汚泥を含んだ反応液(活性汚泥含有液)を用いた。

実験条件を表 1 に示す。アルカリ度、リン濃度及びアルミニウム注入量を各々 5 段階に変化させた。凝集時間は 15 分とした。実験は図 1 の反応槽に供試液を入れ、予め攪拌しておき凝集剤を注入した。凝集剤注入から所定の時間経過後の反応液を採取し、直ちに遠心分離(3000rpm , 10 分)した。上澄液を対象にアルカリ度³⁾、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を測定した。アルカリ度は $1/50\text{N}$ 硫酸を用いて滴定し、 $\text{pH}4.8$ に要する液量から CaCO_3 に対応する酸量で表した。 $\text{PO}_4\text{-P}$ はイオンクロマトグラフで分析した。懸濁物は 0.45

表 1 凝集剤注入特性の実験条件

項目	条件
アルカリ度 [mg/L]	0, 25, 50, 75, 100
$\text{PO}_4\text{-P}$ [mg/L]	0, 5, 10, 25, 50
アルミニウム濃度[mg/L]	10, 20, 40, 40, 50
凝集時間 [min]	15
攪拌回転数 [rpm]	120

μm のろ紙で回収した上澄液中の懸濁物量と、ろつばで回収した懸濁物量の合計値から求めた。また、アルミニウムなどの金属物質濃度は原子吸光度法や蛍光X線分析法で分析した。

アルカリ度の計測手段の検討では、遠心分離(3000rpm, 10分)した上澄液と、MLSSが1280mg/Lから4550mg/Lの活性汚泥含有液を対象に、アルカリ度を上記と同様の手順で分析した。

4. 結果及び考察

4.1 凝集剤注入時のリン除去特性及び懸濁物生成特性に対するアルカリ成分の影響の検討

(1) 供試液の評価

凝集剤添加時のリン除去量及びアルカリ度除去量が供試液により変化するか検討した。活性汚泥含有液と調整液で、初期値と凝集剤添加量が近い条件のPO₄-P除去量とアルカリ度除去量を比較した。その結果を表2に示す。PO₄-P除去量とアルカリ度除去量は、ほぼ等しい値を示した。この結果から、凝集剤反応特性は汚泥の有無に影響されないことが分かった。以下は調整液を用いて実験した。

表2 供試液の違いによる除去量

項目[mg/L]		活性汚泥含有液 汚泥有 MLSS 1865mg/L	調整液 汚泥無
初期値	PO ₄ -P	3.4	5.0
	アルカリ度	111.6	100.0
アルミニウム添加量		10.2	10.0
除去量	PO ₄ -P	2.9	3.2
	アルカリ度	27.6	22.9

(2) アルカリ及びリン除去特性

汚泥の無い条件で、初期PO₄-P濃度、初期アルカリ度及び注入アルミニウム濃度を変化させ、除去特性に及ぼす相互の影響を検討した。図2はPO₄-Pの除去に及ぼすアルカリ度の影響、図3はアルカリ成分の除去に及ぼすPO₄-P濃度の影響を整理した一例である。PO₄-Pの除去量は注入アルミニウム濃度が一定でも、初期アルカリ度が高いほど低下する傾向にある。また、アルカリ成分の除去量も初期PO₄-P濃度が高いほど低下した。このように、リン及びアルカリ除去特性は、初期のPO₄-P濃度とアルカリ濃度に影響される。

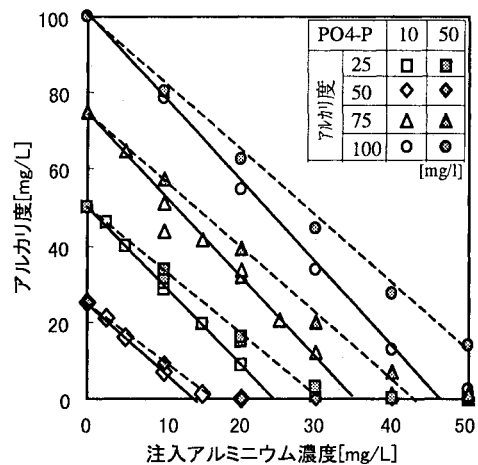
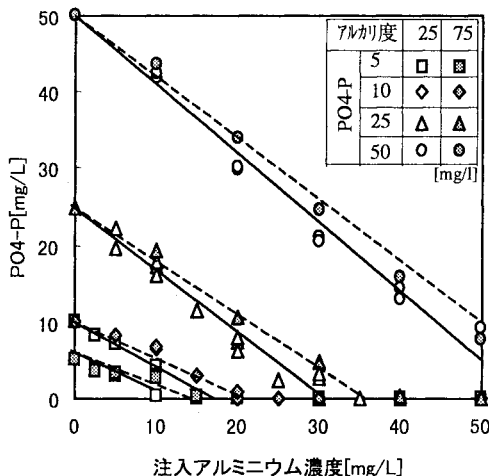


図2 PO₄-Pの除去に及ぼすアルカリ度の影響

図3 アルカリ成分の除去に及ぼすPO₄-P濃度の影響

図2及び3から、単位アルミニウム注入濃度当りのアルカリ及びリン除去量（除去係数）に及ぼす初期リン/アルカリ度比の影響を求めた結果を図4に示す。リン除去係数 r_P は初期 $PO_4\text{-P}$ 濃度が高く、アルカリ度が低いほど増加する。一方、アルカリ除去係数 r_{AL} は初期 $PO_4\text{-P}$ 濃度が低く、アルカリ度が高いほど増加している。このように、リン及びアルカリ除去特性は初期条件で変化する。したがって、目標とするリン除去量に対する凝集剤添加量は、 $PO_4\text{-P}$ 濃度に加えアルカリ度を考慮する必要がある。

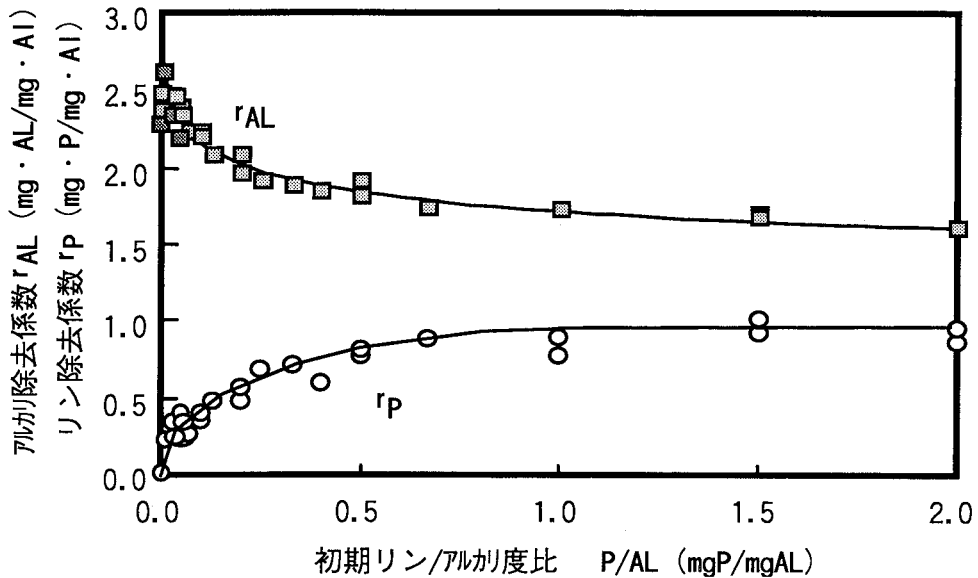


図4 初期リン/アルカリ比が及ぼすリン除去係数、アルカリ除去係数の関係

(3)懸濁物質生成量の評価

凝集剤注入量、リン除去量、アルカリ度除去量及び処理水量から、懸濁物生成量の算出を試みた。図1に示したように、除去されるリンは PO_4^3 、アルミニウムとリンとの反応でリン酸アルミニウム、アルミニウムとアルカリ成分との反応で水酸化アルミニウム及び水酸化アルミニウムが PO_4^3 を吸着したと仮定した。また、凝集剤は PAC を仮定した。懸濁物生成量を以下の手順にしたがい算出した。

- 1) リンとアルカリ度の初期値から、アルカリ度除去量を算出し、除去されたアルカリ成分は全量が水酸化アルミニウムを生成したと仮定し、その生成量を求める。
- 2) 注入アルミニウム量と水酸化アルミニウムの生成に要したアルミニウム量の差のアルミニウムは、全てリン酸アルミニウムを生成したと仮定し、その生成量を求める。
- 3) リン除去量とリン酸アルミニウムの生成に要したリンの差から、水酸化アルミニウムへ吸着したリン量を求める。
- 4) 懸濁物生成量を1)の水酸化アルミニウム生成量、2)のリン酸アルミニウム生成量、及び3)の吸着リン量を合計して求める。

アルカリ成分とリン成分が共存している条件で生成量を実測し、演算式から求めた計算値とを比較した一例を図5に示す。両者は一致しており、リン除去量とアルカリ成分の除去量から懸濁物生成量を演算できることを見出した。両成分共存化の全結果から、注入アルミニウム濃度に対する生成倍率には2.5倍の開きがあった。これはアルカリとリン除去係数が初期条件で変化した、その生成内訳を変化させたためと推定できた。

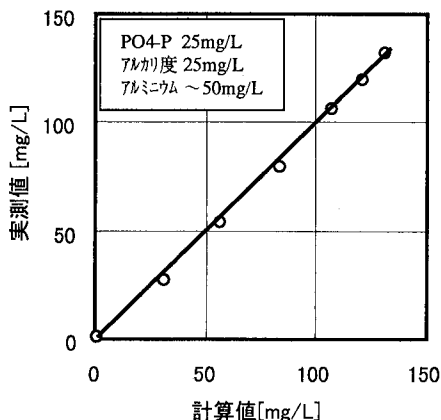


図6 懸濁物生成量の計算値と実測値の関係

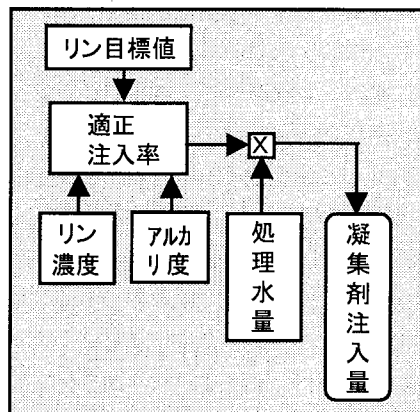


図7 本結果を反映した制御方式

(4)凝集剤注入制御方式の提案

前述したように、アルカリ度はリン除去を目的とした凝集剤注入制御に不可欠な指標であることが分かった。したがって、凝集剤の適正注入量を算出するには、リン濃度、アルカリ度及び処理水量の把握が必要となる。本結果を反映した凝集剤注入制御方式を図7に示す。以下に凝集剤量算出方法を提案する。

- 1) リン濃度とリン目標値から、リン除去量を算出する。
- 2) リン濃度とアルカリ度比率から単位アルミニウム当りが除去する PO₄-P 量を算出する。
- 3) 凝集剤添加濃度を算出する。
- 4) 処理水量と上記凝集剤添加濃度を基に凝集剤添加量を算出する。

4.2 アルカリ度の計測手段の検討

上述のように、凝集剤添加量を算出するには、リン濃度計、アルカリ度計及び流量計が必要となる。リン濃度計及び流量計は、市販されているが、アルカリ度計については、上水用のみで、下水用は市販されていない。活性汚泥を含んだ下水のアルカリ度の測定は、汚泥分離のための前処理が必要となる³⁾。現在市販されている上水用のアルカリ度計は、この前処理工程が無い。このため、前処理をせずに直接測定できれば、上水用のアルカリ度計の原理を応用できると考え、以下検討した。

遠心分離した上澄液と、濃度の異なる活性汚泥含有液の pH と酸添加量との関係を図7に示す。終点の pH4.8 に近づくに従い、上澄液と活性汚泥

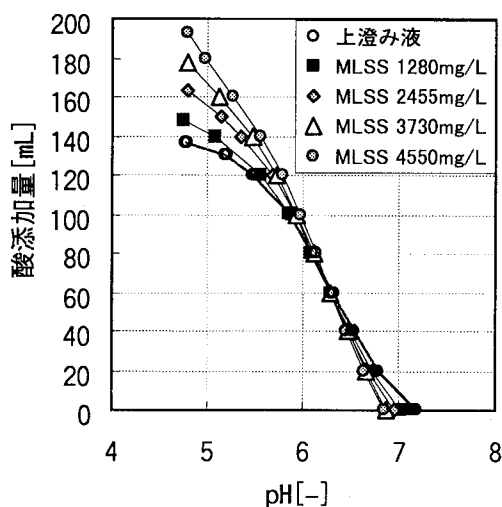


図7 上澄み液及び活性汚泥含有液の pH と酸添加量との関係

含有液とのアルカリ度の差は大きくなる。通常の上澄液を対象としたアルカリ度よりも活性汚泥含有液のアルカリ度が増加することが分かった。このアルカリ度の差は、MLSS濃度の増加に従い大きくなることから、添加した酸が汚泥に消費されアルカリ度が増加したと考えられる。また、図8にアルカリ度測定時における水質変化の一例を示す。溶解性のTOCとPO4-PはpHの低下に伴い増加する。特に、pH5.5以下になると急激に増加している。この傾向は図7の上澄液と活性汚泥含有液のアルカリ度の差が増加するpH値と一致している。これらの結果から、1) pH5.5以下になると活性汚泥の成分がpHの低下により溶出し、酸を消費する、2) pHの低下により活性汚泥の表面電位が変化し保持していた溶解性成分の溶出による酸の消費が考えられるが、原因の解明は今後の課題である。図9に活性汚泥含有液のMLSSと終点(pH4.8)アルカリ度の真値(上澄液分析値)との差の関係を示す。MLSSの増加に伴い真値とのアルカリ度の差は増加した。この関係を1次式で近似した結果、相関係数は $R^2=0.985$ と高いことがわかった。本結果から、活性汚泥含有液を測定する場合は、pH4.8で求めたアルカリ度を活性汚泥濃度で補正すれば、上澄液を対象としたアルカリ度を予測できる。したがって、アルカリ度の測定は活性汚泥を分離する前処理を必要とせずに直接測定できる見通しを得た。

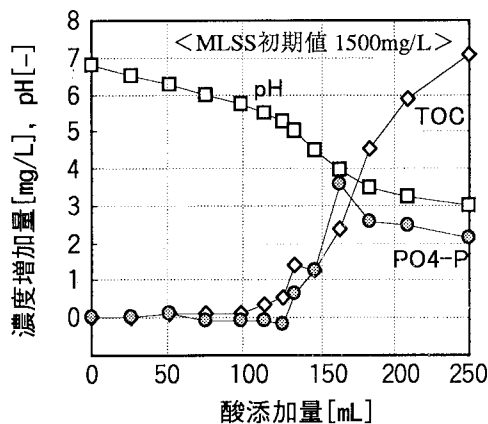


図8 アルカリ度測定時における水質変化の一例

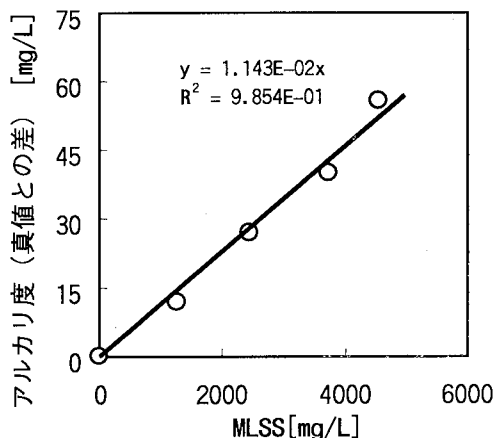


図9 MLSSと終点アルカリ度の真値との関係

5. まとめ

凝集剤注入時のリン除去特性及び懸濁物生成特性に対するアルカリ成分の影響を回分実験で検討した。その結果、注入アルミニウムに対するリン及びアルカリ除去係数は、PO4-Pとアルカリ度の初期条件に影響される。懸濁物質の生成量は、リンとアルカリ成分の除去量に従い変化することを見出した。本結果を基に、目標とするリン除去量に必要な凝集剤注入量の算出方式を提案した。また、アルカリ度の測定は活性汚泥を分離する前処理を必要とせずに直接測定できる見通しを得た。

今後は本制御方式を検証し、PAC以外の適用についても検討する。

参考文献

- 1) 日本下水道事業団：高度処理施設設計マニュアル(案)、(1994)
- 2) 村田恒雄 編：下水の高度処理技術、理工図書、(1994)
- 3) 日本下水道事業団：下水試験法 1997年版、(1997)