

# 下水道終末処理場におけるポリ硫酸第二鉄の効果的添加方法の検討

中山 隆<sup>1</sup>・鹿野正明<sup>1, 2</sup>・小口文子<sup>1, 3</sup>・渡辺哲子<sup>1, 4</sup>

下水道終末処理場では、汚泥の凝集、リン酸マグネシウムアンモニウム（以下、MAP）による汚泥配管閉塞防止及び硫化水素発生抑制等を目的としてポリ硫酸第二鉄（以下、ポリ鉄）を添加している。汚泥焼却灰をリン酸製造原料として有効利用する場合、リン酸製造事業者の受入基準に対し汚泥焼却灰中の鉄含有量が高いため、鉄含有量の低減化が課題であった。そこで、汚泥焼却灰の鉄含有量を減らすことを目標に、汚泥配管の閉塞を防止するのに適切なポリ鉄添加量の調査及びポリ鉄の効果的な添加方法の検討を行った。

**キーワード：**下水道終末処理場、MAP、配管閉塞、ポリ硫酸第二鉄

## 1 はじめに

我が国は、肥料製造原料として必要なリン鉱石のほとんどを輸入に頼っている。しかし、近年産出国の輸出制限や円安等により、輸入されるリン鉱石の価格は高止まりし、肥料価格が高騰している。こうした中、リン鉱石にかわるリン資源の供給源として、下水道からのリン資源が期待されている。

長野県環境部生活排水課は千曲川流域下水道上流処理区終末処理場（アクアパル千曲）から発生する汚泥焼却灰について、リン鉱石の代替原料としての利用の可能性をリン酸製造事業者の協力を得て検討した。その結果、リン含有量はリン酸製造事業者のリン暫定受入品質基準 20%を上回る 24%程度であり、有害物質は概ね基準以下であったが鉄及びシリカ含有量が若干高いことがわかった<sup>1)</sup>。そのため、リン酸製造原料として適合させるため鉄含有量の削減を目標とした。

アクアパル千曲では、汚泥配管の閉塞防止、硫化水素の発生抑制、汚泥の凝集を目的に、ポリ鉄を汚泥貯留槽、流入部、機械濃縮機の 3 地点に添加している。その添加量は汚泥貯留槽、流入部、機械濃縮機の順に多い。MAP の生成されやすい地点を明らかにし、汚泥配管の閉塞を防止するためにポリ鉄の汚泥貯留槽への適切な添加量や効果的な添加場所等を検討するとともに、処理工程ごとに MAP を構成する成分及び鉄濃度の調査や消化汚泥を用いた試験

を実施した。

今後のリン資源化の推進や適正な維持管理に向け得られた知見について報告する。なお、本研究は、生活排水課から依頼を受け、流域下水道事務所と共同して実施したものである。

## 2 調査方法

アクアパル千曲は、長野市の南部、千曲市、坂城町を処理区域とし、平成 29 年度流入水量は 45,609 m<sup>3</sup>/日である。水処理は 1 系が標準活性汚泥法、2 系がステップ流入式二段硝化脱窒法による運転を行い、発生する汚泥は焼却している。更に、長野市東部浄化センターから発生する汚泥を受入れ焼却している。焼却により発生する汚泥焼却灰は、全量セメント原料としてリサイクルしている。場内の処理フロー及び試料採取地点を図 1 に示す。ポリ鉄を 3 か所で添加しており、ポリ鉄添加 I は硫化水素発生抑制、ポリ鉄添加 II は汚泥の凝集、ポリ鉄添加 III は汚泥配管閉塞防止のための MAP 生成抑制を目的としている。

### 2.1 MAP 構成成分等調査

場内の処理フロー及び試料採取地点を図 1 に示す。平成 27 年 12 月から平成 29 年 10 月の偶数月に図 1 の 11 地点（地点番号①～⑪）において水又は汚泥をサンプリングし、それぞれの MAP 構成成分及び鉄濃度を測定した。

1 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

2 現：長野県環境保全研究所 大気環境部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

3 現：長野県環境保全研究所 企画総務部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

4 現：千曲川流域下水道事務所 〒381-2203 長野市真島町川合 1060-1

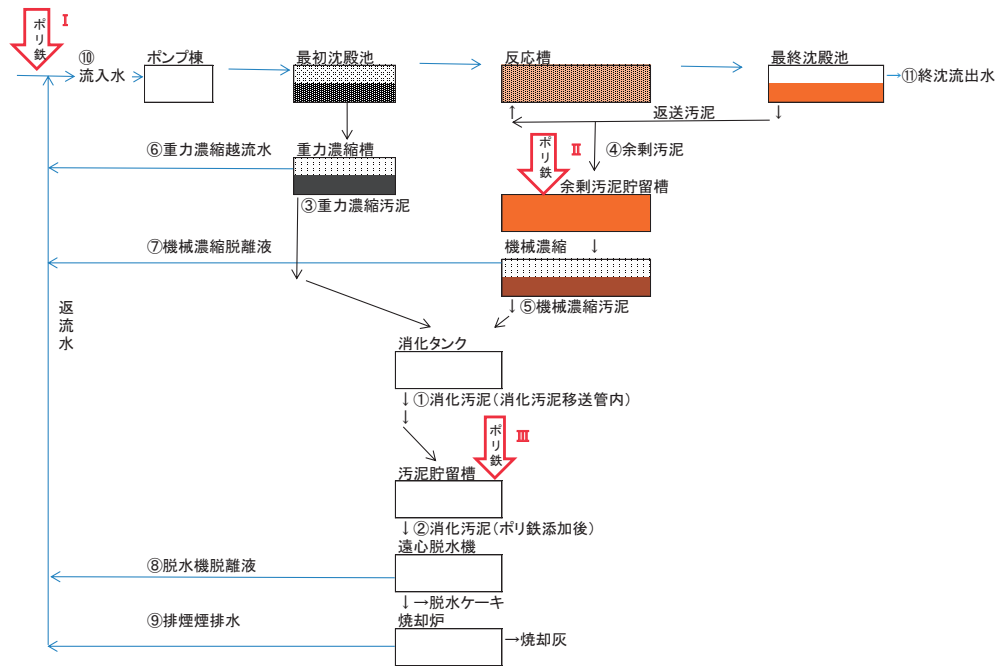


図1 場内の処理フロー及び試料採取地点

MAP 構成成分濃度から過飽和度を指標として結晶の生成しやすさを評価した。MAP は過飽和度が 1 以上になると沈殿が生成される可能性があるとして報告されている<sup>2)</sup>。壬生らの方法<sup>3)</sup>を参考に式(2-1)に従って MAP の過飽和度を算出した。MAP のイオン濃度の積 K は MAP 構成成分濃度から求め、飽和溶解度積  $K_{sp}$  の値は  $10^{-12.6}$  を用いた。

$$\text{過飽和度} = K / K_{sp} \quad (2-1)$$

$$K = [Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+]$$

$$[Mg^{2+}] = D - Mg(\text{mg/L}) / 24.3 / 1000$$

$$[PO_4^{3-}] = PO_4P(\text{mg/L}) / 31 / 1000 / (1 + [H^+] / K_3 + [H^+]^2 / K_2 K_3 + [H^+]^3 / K_1 K_2 K_3)$$

$$[NH_4^+] = NH_4-N(\text{mg/L}) / 14 / 1000 / (1 + [H^+] / K_n)$$

$$K_1 = 10^{-2.15} \quad K_2 = 10^{-7.2} \quad K_3 = 10^{-12.35} \quad K_n = 10^{-9.24}$$

また、消化汚泥の MAP 構成成分濃度等を重回帰分析し、pH 及び  $PO_4\text{-P}$  濃度の実測値から目標とする過飽和度にするために必要なポリ鉄添加量を推定する経験式を得た。

## 2.2 消化汚泥試験

ポリ鉄が消化汚泥の MAP 構成成分に及ぼす影響を調べるため、①消化汚泥(消化汚泥移送管内)及

び②消化汚泥(ポリ鉄添加後)を試料として用い、 $36^\circ\text{C}$ の恒温槽に4日間静置し、ポリ鉄添加の有無による MAP 構成成分濃度の経時変化を確認した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 MAP 構成成分等調査結果

図1の試料採取地点(①~⑩)において、処理工程別に MAP 構成成分等測定を行った結果(平均値)を表1に示す。過飽和度は、①消化汚泥(消化汚泥移送管内)、②消化汚泥(ポリ鉄添加後)、⑧脱水機脱離液の3地点で1以上であった。過去に MAP で消化汚泥配管が閉塞し、ポリ鉄添加場所を変更している。これらの地点は MAP が生成されやすい地点と考えられた。

ポリ鉄は消化汚泥貯留槽に定量添加(調査期間平均 690L/日)され、①と②を比べると全鉄(T-Fe)濃度は 240mg/L 上昇し、 $PO_4\text{-P}$ 濃度は 80mg/L 低下した。ポリ鉄添加により  $PO_4\text{-P}$ が固定され、過飽和度が小さくなったと考えられる。

②の過飽和度は 3~4 程度であり、配管閉塞が確認されず MAP の生成が抑制できていた。過飽和度は 1 を超えると MAP 構成成分が飽和状態になるが、直ちにスケールが生成するのではなく過飽和度が低い場合は既に析出している結晶の表面で成長が進行

表1 処理工程別 MAP 構成成分等測定結果 (平均値)

項目	① 消化汚泥 (汚泥移送 管内)	② 消化汚泥 (ポリ鉄添 加後)	③ 重力濃縮 汚泥	④ 余剰汚泥	⑤ 機械濃縮 汚泥	⑥ 重力濃縮 越流水	⑦ 機械濃縮 脱離液	⑧ 脱水機脱 離液	⑨ 排煙処理 水	⑩ 流入水	⑪ 終沈流出 水
pH	7.00	7.06	5.90	6.49	6.13	6.67	6.21	7.42	6.35	7.23	6.54
T-Fe (mg/L)	380	620	92	70	1000	2.9	2.1	7.2	0.5	1.7	0.1
D-Fe (mg/L)	2.4	7.6	5.1	0.2	11	1.2	1.4	0.1	<0.1	0.3	<0.1
T-Mg (mg/L)	120	110	43	38	260	8.7	11	29	6.8	8.2	6.1
D-Mg (mg/L)	39	36	16	7.7	28	8.0	11	27	6.0	7.7	6.3
T-P (mg/L)	560	580	180	180	1400	7.5	1.9	100	1.2	6.3	0.8
D-P (mg/L)	220	140	26	10	100	5.1	1.6	100	0.8	3.7	0.7
PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	220	140	24	13	100	4.9	1.6	100	0.6	3.5	0.7
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	740	750	55	10	39	33	14	610	13	40	14
過飽和度	4.6	3.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	4.6	<0.1	<0.1	<0.1

し、ある程度まで過飽和度が高くなった時にスケール化が起こることが報告されている<sup>4)</sup>。このことから、②の過飽和度 3~4 を目標値として維持管理していくことが適当と考えられた。

消化汚泥の MAP 構成成分等の測定データを解析し、下記に示す式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)を得た。

式(3-1)は、地点①、②の消化汚泥について、過飽和度を目的変数に、過飽和度への影響のある pH 値及び PO<sub>4</sub>-P(mg/L)を説明変数とし、重回帰分析を行って得られた。式(3-1)に表1の①、②pH、PO<sub>4</sub>-P 平均値を入力すると過飽和度はそれぞれ近い値となっている。

式(3-2)は、①の消化汚泥 1m<sup>3</sup>当たりのポリ鉄添加率(L/m<sup>3</sup>)と添加前後の(①-②) PO<sub>4</sub>-P 濃度差(mg/L)の間に相関関係があった(図2)。

式(3-3)は、地点②を式(3-1)に代入した式と式(3-2)から得られた。ポリ鉄添加量はポリ鉄添加率に①の消化汚泥量(m<sup>3</sup>/日)を乗じた。また、②の pH は①の pH に 0.06 を加算した値とした。

$$\text{過飽和度} = \text{pH} \times 9.60 + \text{PO}_4\text{-P} \times 0.0232 - 67.7 \quad (R=0.752) \quad (3-1)$$

$$(\text{①}-\text{②}) \text{PO}_4\text{-P 濃度差 (mg/L)} = 31.4 \times \text{ポリ鉄添加率 (L/m}^3) \quad (R^2=0.995) \quad (3-2)$$

$$\text{ポリ鉄添加量 (L/日)} = (\text{①PO}_4\text{-P} - (\text{②過飽和度} - (\text{①pH} + 0.06) \times 9.60 + 67.7) / 0.0232) / 31.4 \times \text{①消化汚泥量} \quad (3-3)$$

ポリ鉄添加量は式(3-3)において、目標とする②の過飽和度 (3~4) を決め、①の pH 実測値、①の

PO<sub>4</sub>-P 濃度実測値及び①の消化汚泥量を用いて簡易的に推定される。式(3-3)に表1の①PO<sub>4</sub>-P、②過飽和度、①pH、①消化汚泥量(平成29年度平均値)を入力するとポリ鉄添加量は平成29年度ポリ鉄添加量と近い値となっている。

従来の定量添加法に比べポリ鉄添加必要量を求め添加量を調節することにより、ポリ鉄添加量を削減できる可能性があると考えられる。

流入する鉄量とポリ鉄として添加している鉄量を合わせたものが場内に流入する鉄の総量になるが、焼却灰に含まれる鉄の総量がそれを若干上回る結果となった。西澤ら<sup>5)</sup>はポリ鉄を流入水に添加し鉄の挙動を調査した結果、ポリ鉄由来の鉄は放流水への流出は認められず、概ね80%以上は最終的に焼却灰に移行すると報告している。これらのことから、ポリ鉄として添加された鉄のほとんどが焼却灰に移行し、ポリ鉄添加量を減らせば焼却灰中の鉄含有量は低下すると考えられた。

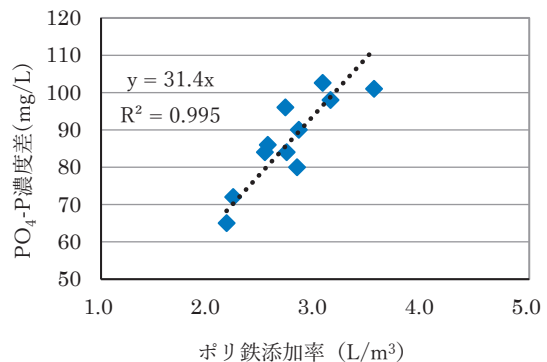


図2 ポリ鉄添加率と PO<sub>4</sub>-P 濃度差

### 3.2 消化汚泥試験結果

地点①、②の消化汚泥を試料とし MAP 構成成分

濃度の経時変化を試験した結果を図3, 図4に示す。その結果, D-Mg濃度は①, ②両者とも時間の経過に従って濃度が減少する傾向を示した。PO<sub>4</sub>-P濃度はポリ鉄添加後の②は①よりも約100mg/L程度低く, ポリ鉄添加によるPO<sub>4</sub>-P濃度の削減効果がみられた。このPO<sub>4</sub>-P濃度は時間の経過に従って, ①ではやや減少するのに対して, ②は増加する傾向がみられた。汚泥にポリ鉄等鉄系凝集剤を添加して静置した場合の溶解性リンの再放出について山下ら<sup>6)</sup>が報告しており, 本試験でもポリ鉄と結びついたPO<sub>4</sub>-Pが徐々に再溶出していることが推測された。ポリ鉄III添加地点(汚泥貯留槽)は, 過去にMAPにより汚泥配管が閉塞した箇所の直前に位置し, 添加後の滞留時間が短い。そのため, この添加地点はPO<sub>4</sub>-Pの再溶出の影響が少ない効果的な添加場所であると考えられる。

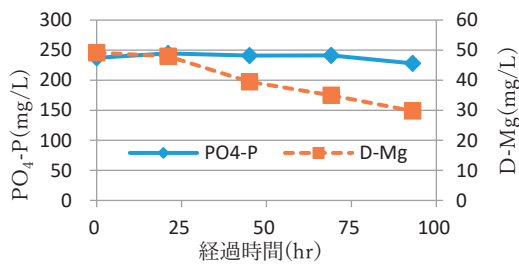


図3 ①のMAP構成成分濃度経時変化

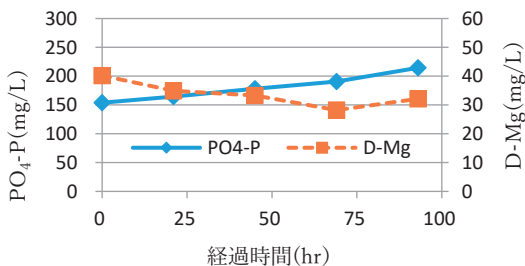


図4 ②のMAP構成成分濃度経時変化

### 3.3 ポリ鉄添加量削減における留意事項

近年, 下水道終末処理場では, 公共用水域の水質保全のため高度処理の導入が進められている。この処理方式では, リンの多くが水処理で除去され汚泥に移行するため, 汚泥中のリン濃度が上昇する。そのため, リンとアルカリ金属類から構成される低融点化合物により汚泥焼却炉の煙道閉塞や流動不良が起り, 汚泥処理施設が停止するといった問題が発生することがある。一色らは, 煙道閉塞を抑制する

金属種調査の結果, 鉄等の含有金属薬剤が焼結物の膠着度を低下させるため, 煙道閉塞を抑制し得ることを明らかにしている<sup>7)</sup>。アクアパル千曲では焼結物による煙道閉塞等が発生した事例があり, ポリ鉄添加はこの対策としても実施している。そのため, ポリ鉄添加量の削減は, 煙道閉塞防止等他の効果についても総合的に考慮していく必要がある。

## 4 まとめ

- (1) 過飽和度が1を超過した地点は, 消化汚泥及び脱水機脱離液であった。MAPは, 消化槽以降の地点で生成されやすいと考えられた。
- (2) ポリ鉄III添加量は, 消化汚泥(ポリ鉄添加後)の過飽和度を3~4を目標値として維持管理していくことが適当と考えられた。目標とした過飽和度にするためのポリ鉄添加必要量は経験式を用いて推定され, 定量添加よりもポリ鉄添加量を削減できる可能性があると考えられた。
- (3) 消化汚泥(ポリ鉄添加後)のリンは, 時間の経過とともに再溶出することが示唆された。現在汚泥貯留槽でポリ鉄III添加しているが, 過去に配管閉塞した箇所の直前に位置し, 添加後の滞留時間が短いため効果的な注入場所である。
- (4) ポリ鉄添加量の削減については, 煙道閉塞防止等他の対策への影響も併せて考慮し, 総合的に検討していく必要がある。

下水道におけるリン資源化は一部自治体で進められているものの, 全国的に普及しているとは言い難い。リン回収コスト, 製品の安定した需要, 自治体と製品の製造・販売者との連携等が課題になっていると思われる。

今後とも下水道からのリン資源を有効活用する方法を検討していくことが望まれる。このことは, SDGs(持続可能な開発目標)に通じる。

## 文献

- 1) 飯田幸雄(2014), 下水道汚泥焼却灰のリン資源化検討, 第41回長野県環境科学研究発表会講演要集: 41-42
- 2) M.I.H.Bhuiyan, D.S.Mavinic and F.A.Koch (2008), Phosphorus recovery from wastewater

- through struvite formation in fluidized bed reactors:a sustainable approach,Water Science & Technology ,Vol.57,No.2:175-181
- 3) 壬生美晴・笹本琢士, MAPスケールの生成条件に関する調査(その2), 平成26年度大阪市建設局業務論文集
  - 4) 吉田彩子ほか, MAPスケールに関する調査, 平成23年度大阪市建設局業務論文集
  - 5) 西澤正美ほか(2016), 流入水へのポリ硫酸第二鉄注入による鉄・りん・硫黄の挙動調査, 第53回下水道研究発表会講演集:31-33
  - 6) 山下博史(2004) 返流水の効果的りん除去手法の開発, 第41回下水道研究発表会講演集:1113-1115
  - 7) 一色充也ほか(2022)下水汚泥焼却炉における煙道閉塞および炉内焼結物の発生メカニズムに関する検討, 第59回下水道研究発表会講演集:907-909

## Investigation of effective addition method of polyferric sulfate in a sewage treatment plant

Takashi NAKAYAMA<sup>1</sup>, Masaaki SHIKANO<sup>1, 2</sup>, Fumiko OGUCHI<sup>1, 3</sup> and Tetsuko WATANABE<sup>1, 4</sup>

*1 Recycling Society Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan*

*2 Present address: Atmospheric Environment Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan*

*3 Present address: General Affairs and Research Planning Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan*

*4 Present address: Chikumagawa Regional Sewerage Office, 1060-1 Kawai, mashimamachi, Nagano 381-2203, Japan*