

既設処理施設の窒素・リン除去に関する研究(2)

—— リン除去の条件 ——

嶋津 暉之 井上 互 志村 真理

1 はじめに

東京湾等の停滞水域における富栄養化を防止するため、既設処理施設に導入しやすい窒素・リン除去技術について研究を進めてきた。本報告はこのうちのリン除去技術に関する研究報告である。

窒素と異なって、リンはいくつかの除去技術がある。主に三次処理として行う脱リン法としては凝集沈殿法と接触脱リン法があるし、また、活性汚泥処理に付加する形で行う脱リン法としては凝集剤添加法(ばっ気槽に凝集剤を添加する方法)と生物学的脱リン法とフォストリップ法がある。その他に土壌や吸着剤にリンを吸着させる方法もある。

本研究では、既設の活性汚泥処理施設に導入しやすいリン除去技術として、凝集剤添加法と生物学的脱リン法を選んで、昭和58年度からリン除去の諸条件とその機構について研究を進めてきた。凝集剤添加法については都営住宅稲城団地(稲城市)の污水処理施設に凝集剤注入設備を設置して凝集剤添加の効果と影響を調べ、生物学的脱リン法については都営住宅三沢団地(日野市)の污水処理施設で間欠ばっ気運転を行ってリン除去特性の検討を進めてきた。このうち、生物学的脱リン法に関してはこれから取り組むべき研究課題が多く残されているが、二種類のリン除去技術について多少の知見が得られたので、その研究結果を報告する。

2 凝集剤添加法

(1) 稲城団地における凝集剤添加法の実験

稲城団地処理施設の設備概要と流入水の平均水質を表1に示す。この処理施設に図1の凝集剤注入設備を設置した。凝集剤の種類としては取扱い易さと凝集効果を考慮して硫酸ばん土を選んだ。硫酸ばん土液の濃度は $Al_2(SO_4)_3$ として27%、アルミニウム(Al)分として

4.3%である。また、凝集剤の添加によってpHが低下することも考慮して苛性ソーダ(20%濃度)の注入設備も設置した。

表1 稲城団地污水処理施設の概要

施設容量	原水調整槽	140 m ³
	ばっ気槽	4槽の計 394 m ³ (100 m ³ × 3, 94 m ³ × 1)
	沈殿槽	93 m ³ (表面積 42 m ²)
流入水量	330 m ³ /日 (300~360 m ³ /日)	
流平均水質	B O D	195 mg/ℓ
	T - N	37 mg/ℓ
	T - P	4.4 mg/ℓ

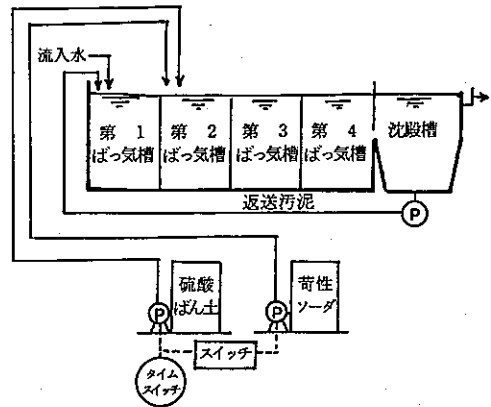


図1 稲城団地の凝集剤注入設備

(2) 凝集剤添加のリン除去効果

硫酸ばん土を注入すると、ばっ気槽中の正リン酸 PO_4^{3-} やアルカリ度(主に重炭酸イオン HCO_3^-)と反応して

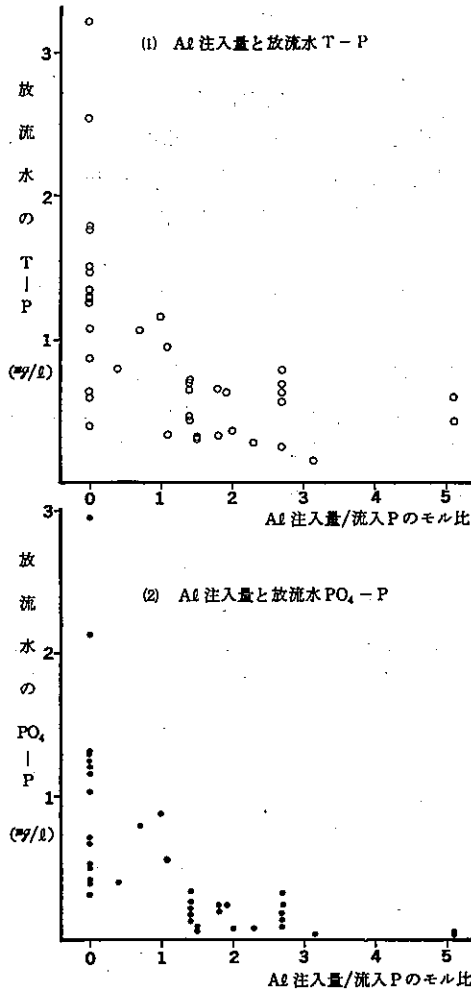
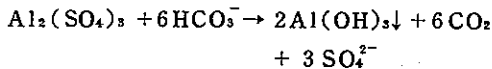
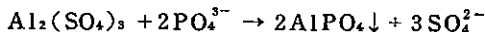


図2. 硫酸ばん土注入のリン除去効果(稲城団地)

AlPO₄ や Al(OH)₃ のフロックが生成される。



AlPO₄ と Al(OH)₃ がそれぞれ、どれ位の割合で生成されるかは明らかでない。

硫酸ばん土の注入量と放流水 T-P, PO₄-P の関係を図2に示す。ただし、横軸は流入水の T-P とアルミニウム注入量のモル比 (Al/P) で示した。図2をみると、Al/P のモル比2で放流水 PO₄-P が 0.3 mg/l 以下になっている。T-P の方は活性汚泥処理の状態によって SS が流出すると高くなるため、多少のバラツキがある

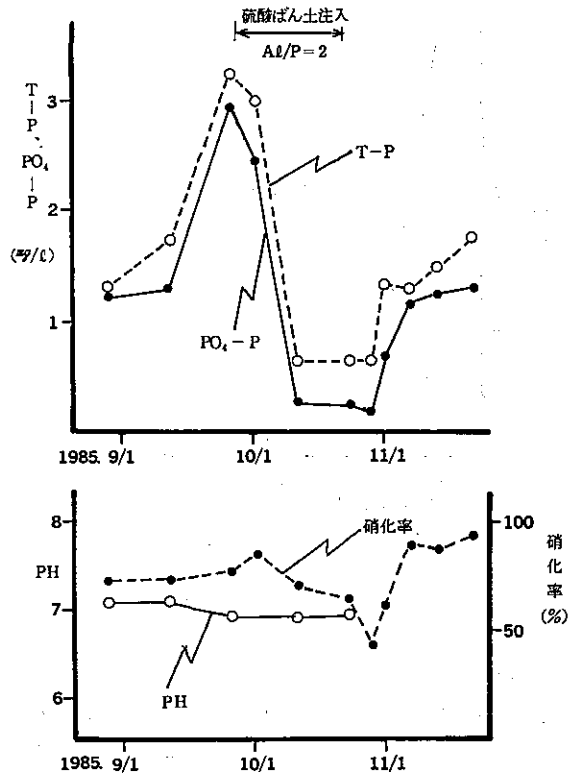


図3. 硫酸ばん土注入の残留効果とその影響(稲城団地)

が、処理の状態が良好であれば、Al/P のモル比2で 0.5 mg/l 以下になっている。凝集剤添加のリン除去効果については下水処理場等でいくつか実験が行われてきている。その実験データでもほぼ同様な結果が得られており、Al/P のモル比2がリン除去の目安になると考えてよい。

図3はAl/Pモル比2の凝集剤添加を20日間続けた後の残留効果を調べたものである。添加停止後6日目までは除去効果が継続しているが、10日目には除去効果が半減し、16日目には除去効果がなくなっている。このようにリン除去の残留効果はあまり長くないけれども、多少あることがわかる。また、図4は凝集剤添加時の PO₄-P の挙動を調べたものである。硫酸ばん土はばっ気槽4槽のうちの第2槽に添加しているにもかかわらず、流入水の PO₄-P の大半は第1槽で除去されている。

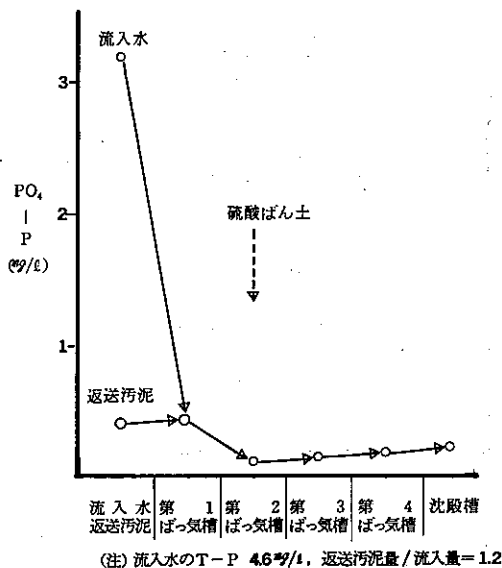


図4 凝集剤添加時の PO_4-P の挙動(稲城団地)

このようにリン除去の残留効果があることと、汚泥に吸着されるように第1槽で PO_4-P が除去されるという現象は、リン除去の主力がAlと PO_4^{3-} との反応ではないことを示唆している。Alとアルカリ成分との反応で生成される $Al(OH)_3$ のフロックは PO_4^{3-} を吸着する性質があるとされており、 $Al(OH)_3$ のリン吸着がリン除去の中心を担っていると考えられる。 $Al(OH)_3$ を高濃度を含む汚泥は流入水と接触すると、流入水の PO_4-P をすみやかに吸着し、硫酸ばん土の注入を停止しても、吸着能力の限界値まで PO_4-P を吸着し続けると推測される。

(3) 凝集剤添加の影響

ア 汚泥発生量とMLSS濃度への影響

Al/Pのモル比2で注入した硫酸ばん土の全量がAl(OH)₃になり、2モルのAl(OH)₃に0.7モルの PO_4^{3-} が吸着されると仮定すると、流入T-P 1 kgあたり7 kgの固形物が発生する。この数字を用いると、稲城団地の場合、硫酸ばん土注入に伴う固形物発生量は約10 kg/日となる。これに対して、稲城団地の活性汚泥処理における余剰汚泥の固形物量は30~50 kg/日であるから、凝集剤の添加によって汚泥の固形物量が20~30%ふえるだけであり、その増加量はそれほど大きくない。実際

に稲城団地において凝集剤添加前後の汚泥搬出量に顕著な差はみられなかった。

ところが、ばっ気槽のMLSS濃度の方は凝集剤の添加後、急上昇していった。ばっ気槽のMLSS, MLVSS, Alの変化を図5に示す。添加前は2,500~3,000 mg/lであったMLSSが添加3ヵ月後には5,000~6,000 mg/lとなり、その後、凝集剤添加を2ヵ月位停止してもMLSSが元に戻ることはなかった。MLVSS(MLSS中の強熱減量)もMLSSほどではないが、凝集剤添加によって増加している。この場合のMLVSSは有機物の他に、強熱によって $Al(OH)_3$ が Al_2O_3 に変化する分も含まれているので(Al 1 kgあたり1 kgのVSS)、その分を差し引く必要があるが、その補正を行ったとしても、MLVSSはかなり増加している。

Al濃度は300~400 mg/lであるから、 $Al(OH)_3$ に PO_4^{3-} が吸着された形を考えると、その固形物濃度を求めると、1,200~1,600 mg/lとなるが、それだけではMLSS増加の半分位しか説明できない。MLSS上昇のもう一つの原因は凝集剤添加後も汚泥搬出量を増加させなかったため、本来の余剰汚泥(微生物の菌体を中心とする汚泥)の引抜きが減少したことにあると考えられる。この余剰汚泥の発生量(引抜き量)は(有機物の分解による増殖量)-(汚泥の自己酸化量)で示されるから、引抜き量を少なくすると、汚泥の自己酸化量が増加する。そして、自己酸化量の増加は、自己酸化量=自己酸化率×MLVSS×ばっ気槽容積の式で明らかのように、MLVSSの上昇によって進行する。

このように、MLSSは急上昇したが、沈殿槽で汚泥がキャリーオーバーすることはなかった。MLSSは上昇しても凝集剤の効果で汚泥の沈降性がむしろ高まったからである。SVは凝集剤添加前が9.2~9.4%、添加後が8.8~9.0%であった。

イ pHへの影響

硫酸ばん土を注入すると、ばっ気槽混合液のアルカリ度が消費されて、pHが低下することが懸念される。そのため、本実験では苛性ソーダの注入設備も設置した。しかし、Al/Pのモル比2程度の硫酸ばん土注入であれば、pHが大きく低下することはなかった(図3参照)。注入した硫酸ばん土の全部が $Al(OH)_3$ になるとすれば、Al 1 mg/lの添加によるアルカリ度の消費量は5.6 mg/lである。稲城団地の場合、Al/Pのモル比が2の時のAl

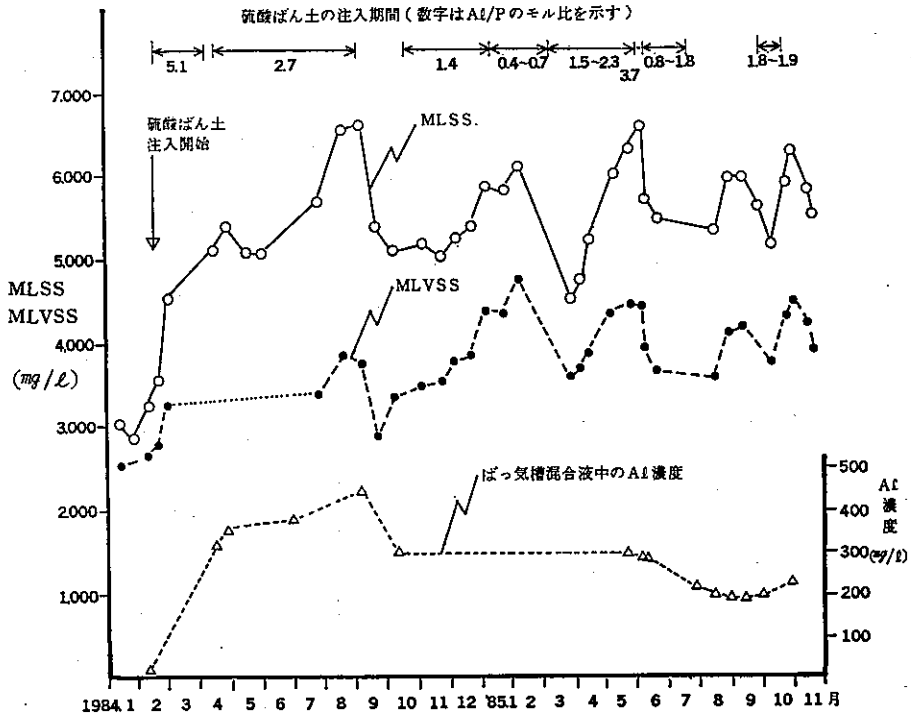


図5 MLSS, MLVSS, Al濃度の変化 (稲城団地)

注入濃度は 7.5 mg/l であるから、約 40 mg/l のアルカリ度が消費される。下水のアルカリ度は通常 100 mg/l 位であるから、この程度の硫酸ばん土の注入で pH が大きく低下することはないと考えられる。

ウ 微生物への影響

図5に示したように、凝集剤を添加していくと、汚泥中の Al 濃度が $6 \sim 7\%$ となり、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ として占める割合は $17 \sim 20\%$ になる。これだけの量の金属が汚泥に蓄積すると、活性汚泥を構成する微生物に何らかの影響を及ぼすことが予想される。原生動物、後生動物に対する凝集剤添加の影響を調べた実験報告¹⁾によれば、活性汚泥フロックに固着して生息する繊毛虫類・輪虫等への影響が大きい。これは、凝集剤の添加によって細菌類のかたまりである活性汚泥フロックが微細化して、汚泥フロックを餌とする原生動物等の摂餌が妨げられるからではないかと考えられる。

では、有機物分解の主役で、浄化の基礎をなす細菌類に対する影響はどうか。凝集剤を添加すれば、有機物が団塊状に凝集するため、細菌類の基質摂取条件も悪化し、

その活性が低下することが予想される。そこで、凝集剤添加中の稲城団地の活性汚泥について酸素吸収速度を測定してみた。その結果を表2に示す。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の強熱減量分を除く MLVSS 1 kg あたりの酸素吸収速度は三沢団地汚泥の $6 \sim 7$ 割である。MLVSSが必ずしも微生物量と比例的な関係にあるわけではないが、この酸素吸収速度の大きな差は $\text{Al}(\text{OH})_3$ の蓄積が細菌類の活性を低下させているからであると推測される。

表2 凝集剤添加処理施設の酸素吸収速度

	凝集剤の注入	酸素吸収速度 ($\text{kg-O}_2/\text{kg-MLVSS} \cdot \text{日}$)
稲城団地 活性汚泥	有	0.053 ~ 0.074
三沢団地 活性汚泥	無	0.095 ~ 0.110

(24時間空ばっ気後の測定、水温 $22 \sim 24^\circ\text{C}$ 、
MLVSSは $\text{Al}(\text{OH})_3$ の強熱減量分を除く。)

このように、浄化の基礎を成す細菌類の活性が低下しても、実際に稲城団地において凝集剤添加のために処理

水質が特に悪化することはなかった(ただし、若干の濁りは伴う)。これは凝集剤の固液分離効果が微生物の浄化機能の低下を補うからであると考えられる。

なお、凝集剤添加中も硝化は進行しており(図3参照)、硝化菌に対する影響は特にみられなかった。

(4) 凝集剤添加法の薬品費

A1/Pのモル比2の硫酸ばん土を注入した場合、稲城団地の処理水量1 m^3 あたり薬品費は流入水全P(g/m^3) \times A1原子量/P原子量 \times 2/(薬品のA1濃度) \times 薬品単価(円/ g) $=4.4(g/m^3)\times 27/31\times 2/0.043\times 0.03(円/g)=5.3$ 円/ m^3 であり、薬品費はそれほど高くない。ただし、薬品注入設備の設置に多少の投資(稲城団地の規模の場合は30~50万円)が必要である。

以上のように、凝集剤添加法は既設処理設備において費用をあまりかけずにリンを効果的に除去できる方法である。

3 生物学的脱リン法

(1) 生物学的脱リン法の概要

活性汚泥をDOやNO $_x$ -Nを含まない嫌気条件下におくと、汚泥からリンが溶出してくるが、次に、その活性汚泥をばっ気すると、溶出したリンが再び汚泥に吸収される。この嫌気・好気の状態を繰り返していると、やがて活性汚泥は好気槽で過剰のリンを吸収するようになる。嫌気好気法ともいわれる生物学的脱リン法は嫌気槽をばっ気槽に付加することによって、リン含有率の高い汚泥を生成する方法である(図6)。

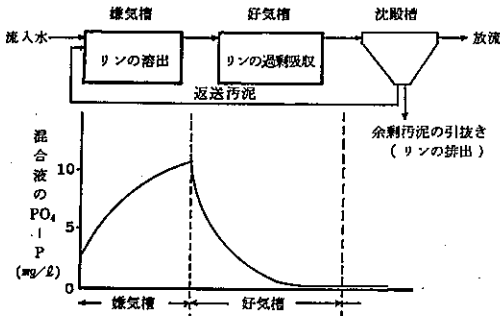


図6 生物学的脱リン法

(2) 間欠ばっ気におけるリンの挙動

三沢団地処理施設で実施した間欠ばっ気によって、生

物学的脱リンの現象をつくり出すことができるかどうかを検討した。もちろん、今回の間欠ばっ気によって生物学的脱リンの現象が得られても、放流水のリン濃度を低くすることはむずかしい。間欠ばっ気のばっ気中にリン吸収が行われても、ばっ気停止中にリンが放出される。沈殿槽には溶解性P濃度の高い液と低い液が送り込まれるので、沈殿槽越流水のP濃度はそれほど低くならないはずである。間欠ばっ気式によって生物学的なリン除去を行うためにはばっ気停止時はばっ気槽から沈殿槽へ混合液を送らないように、送液管に制御弁を取り付けなければならないと考えられる。

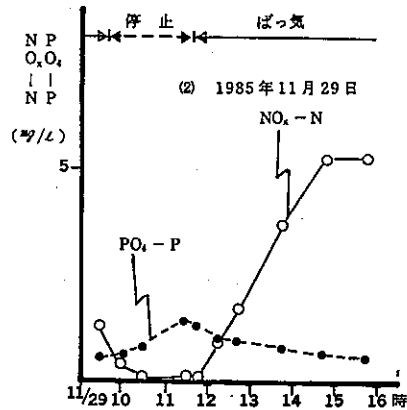
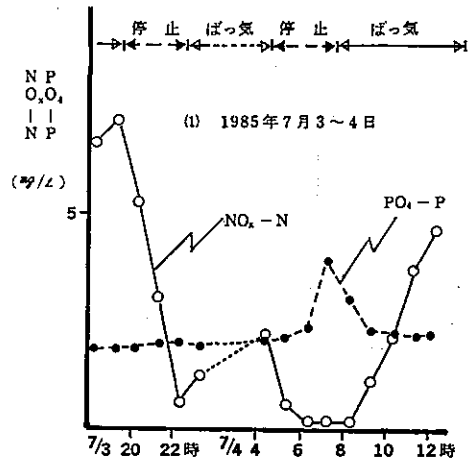


図7 間欠ばっ気におけるPO $_4$ -Pの挙動 (三沢団地)

図7(1)、(2)はばっ気槽混合液のNO $_x$ -NとPO $_4$ -Pの動きをみたものである。図7(1)からわかることは、ばっ気停止中であってもNO $_x$ -Nが存在すると、汚泥からリンが放出されず、NO $_x$ -Nがゼロに近づくと直ちにリン放出がはじまることである。このことは一般に確認され

ていることではあるが、リン除去の機構を解明する上で重要な事実である。汚泥からのリン放出で、 PO_4-P が 2 mg/l から 4 mg/l まで上昇する。その後、ばっ気工程に入ると、リンは徐々に吸収されていくが、 2 mg/l を下回ることにはなかった。図6に示すようにばっ気工程でリンを急速に吸収して過剰に取り込む現象はみられなかった。図7(1)はこの測定を行うまでばっ気槽混合液に NO_x-N が 10 mg/l 程度あって、それまでリンの放出・吸収が行われなかった場合である。

標準の活性汚泥法を嫌気好気法に切り替えてから、生物学的脱リンの機能が十分に得られるまで、1週間程度の期間が必要といわれていることから考えると、図7(1)は嫌気好気の繰り返し不足が足りなかったのかもしれない。そこで、 NO_x-N 数 mg/l 以下が続く時期を選んで同様の測定を行った。その結果が図7(2)である。図7(2)ではばっ気停止中に PO_4-P が 0.6 mg/l から 1.4 mg/l まで上昇し、ばっ気中に徐々に元に戻るが、この場合もリンを急速に吸収していく傾向はみられず、生物学的脱リンの過剰吸収の現象とは違うように思われた。

(3) 放流水T-P変動の原因

しかし、三沢団地で間欠ばっ気の運転を続けていると、放流水のT-Pが $0.3\sim 2.8\text{ mg/l}$ の間を変動した。間欠ばっ気式でリンをかなり除去できる時期があったのである。生物学的脱リンによる過剰吸収が起きているかどうかを確かめるため、放流水T-Pと汚泥中P濃度の関係をみたのが図8である。汚泥中P濃度は $1.8\sim 2.4\%$ の間を変化しているだけである。もし、放流水P濃度の変化が生物学的脱リンの進行度によるものとすれば、(流入水P-放流水P)に対応する大きさの変化が汚泥中P濃度にみられるはずであるが、その変化は小さい。そして、放流水T-Pと汚泥中P濃度との間の相関関係はみられない。なお、汚泥中P濃度は概して夏場は高く、冬場は低くなる傾向がみられた。

放流水T-Pの変化を探るため、1日延空気吹込量との関係をみたのが図9である。この図をみると、空気が吹込量が $3,200\text{ m}^3/\text{日}$ を超えると、放流水T-Pが $1.4\sim 2.8\text{ mg/l}$ に上昇している。これは過剰の空気が吹込みによって汚泥の酸化が進み、リンを保持する力が失われていくことを意味している。三沢団地において放流水T-Pを 1.3 mg/l 以下(リン除去率65%以上)に抑えるために

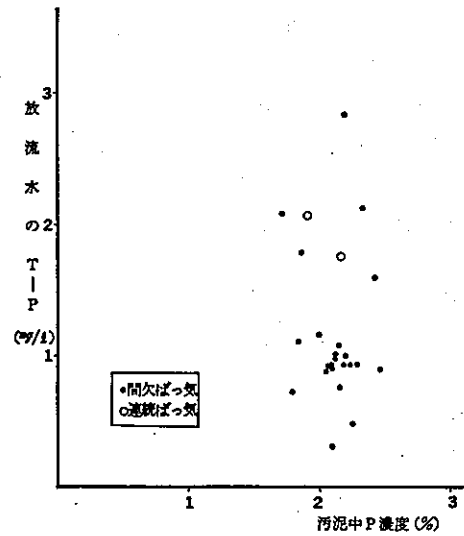


図8 放流水T-Pと汚泥中P濃度の関係(三沢団地)

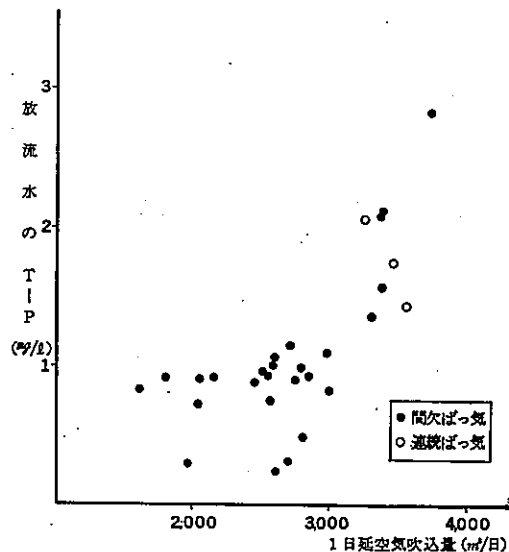


図9 放流水T-Pと空気が吹込量との関係(三沢団地)

は1日延空気吹込量を $3,000\text{ m}^3/\text{日}$ 以下に調節しなければならない。研究報告(1)で述べたように、三沢団地で硝化を完了させるのに必要な空気が吹込量は $2,600\text{ m}^3/\text{日}$ 以上であるから、 $2,600\sim 3,000\text{ m}^3/\text{日}$ (流入水量 1 m^3 あたり $2.1\sim 2.4\text{ m}^3$)が維持すべき空気が吹込量になる。このように、過剰な空気を吹き込まないよう調節するだけで65%以上のリンを除去することができる。

(4) 生物学的脱リンの機構

性物質は図10に示すように、フィチン酸を中心に多糖類、核酸、蛋白質のような高分子物質とFe, Ca, Alなどの金属が結合したものと考えられている。⁴⁾このフィチン酸は糖の還元生成物であるミオイノシトールのリン酸エステルである。もし、嫌気槽における粘性物質の化学変化で、より多くのミオイノシトールが生成されるとすれば、好気槽でのリンの過剰吸収で汚泥に蓄積されるポリリン酸はこのフィチン酸である可能性がある。生物学的脱リン法を導入すると、汚泥の沈降性が向上し、SVが小さくなる。SVが小さくなるのは活性汚泥の粘性物質に何らかの変化が起きていることを意味している。

③もう一つ注目すべき現象は液中のDOがなくなり、更にNO_x-Nがなくなると、直ちにリンの溶出がはじまることである(図7)。報告(1)で述べたように、BOD酸化菌の大半は液中のDOがなくなると、NO_x-Nを還元して呼吸を行う。DOがある状態でNO_x-Nの利用がはじまらないのは、図11に示すようにDOを利用する場合に比べてエネルギー獲得量が少ないからであるが、同様にNO_x-Nがなくなってから直ちにリンの溶出がはじまるのはNO_x-Nよりエネルギー獲得量の少ない酸化物質が呼吸活動に利用される現象であると推測される。とすれば、嫌気槽におけるリンの放出はBOD酸化菌の呼吸活動によって汚泥フロック粘性物質中の酸化物質が還元されてリンが溶出する現象であると説明される。

		酸化還元電位 (25°C, pH 7)
代 謝 の 段 階 的 移 行	酸素呼吸 (O ₂ → H ₂ O)	+ 790 mV (O ₂ 1 mg/lの時)
	硝酸呼吸 (NO ₃ → N ₂)	+ 710 mV (NO ₃ -N 14 mg/lの時)
	Mn ²⁺ の生成 (MnO ₂ → MnCO ₃)	+ 500 mV (HCO ₃ ⁻ 10 ⁻³ モル/lの時)
	Fe ²⁺ の生成 (Fe(OH) ₃ → Fe ²⁺)	+ 220 mV (Fe ²⁺ 0.01 mg/lの時)

図11 好気性および通性嫌気性細菌の代謝の段階的移行

以上の考え方は生物学的脱リンの現象から推測される一つの仮説にすぎない。この仮説の検証は次年度以降の研究課題である。

4 おわりに

既設の活性汚泥処理施設に導入しやすい脱リン法とし

て、凝集剤添加法と生物学的脱リン法を取り上げて、そのリン除去の機構と条件について研究を進めてきた。この研究結果の要点は次のとおりである。

①凝集剤添加法において放流水のT-Pを概ね0.5 mg/l以下にするためには、Al/Pのモル比が2程度の硫酸ばん土を注入する必要がある。

②硫酸ばん土添加によるリン除去は、残留除去効果等から判断して、Al³⁺とPO₄³⁻の反応よりも、Al(OH)₃によるリン吸着が中心になっていると考えられる。

③Al/Pのモル比2程度の硫酸ばん土の添加であれば、汚泥搬出量が大幅に増加することはなく、pHが大きく低下することもない。また、硝化の進行にもさほど影響はない。ただし、硫酸ばん土添加によるAl(OH)₃の蓄積で、BOD酸化菌の活性が低下するようであるが、凝集剤の固液分離効果により、処理水質が特に悪化することはない。

④生物学的脱リンの現象がみられない通常の活性汚泥処理でも過剰の空気によって汚泥が酸化されぬよう、空気吹込量を調節すれば、リンを或る程度除去することができる。住宅団地の污水処理施設の場合、流入水量1 m³あたりの空気吹込量を2.4 m³以下に押えれば、リンは概ね65%以上除去される。

⑤生物学的脱リン法を既設処理施設へ導入しやすくするためにはそのリン除去の機構を明らかにしなければならないが、現在、有力となっているポリリン酸蓄積菌優占種説では生物学的脱リンの現象を説明することがむずかしい。活性汚泥フロックの粘性物質が嫌気槽での化学変化でリンを吸着する性質を持つようになるという考え方を検証する必要がある。

次年度以降は、生物学的脱リンの機構の解明に重点をおいて研究を進めていくことにしたい。

参 考 文 献

- 1) 稲森悠平他：生物・化学的同時処理法によるリン除去，下水道協会誌，12(8)，9 (1975)
- 2) 松尾吉高他：生物脱リン法 —— その沿革と原理機構，荏原インフィルコ時報，88，57 (1983)
- 3) 深瀬哲朗：生物的リン除去法 —— その機構の現状と問題点，水質汚濁研究，7(4)，24 (1984)
- 4) 向井常雄：下水の高度処理に関する研究，京都大学学位論文，90 (1978)