

凝集剤添加活性汚泥法における リン除去プロセスの解析とそのモデル化

見島伊織¹・中島淳²

¹学生会員 工修 立命館大学大学院博士後期課程 (〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1)

²正会員 工博 立命館大学教授 理工学部環境システム工学科 (〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1)

E-mail: jnakajim@nisiq.net

凝集剤添加活性汚泥法は安定したリン除去法として広範に用いられている方法である。しかし、本法における凝集剤添加量は経験的に決定されており、理論的な添加量の決定方法は報告されていない。本論文では室内実験により活性汚泥中におけるリン除去用凝集剤の減少と蓄積、またそれに伴うリン除去特性を検討する。さらにその結果をもとに汚泥中の凝集剤およびリンを分別してとらえ、リン除去性能を有する凝集剤とリンの凝集反応を表すリン除去モデルを提案した。それによって、汚泥中における凝集剤およびリンの挙動を推定することが可能になり、リン除去モデルを用いることで凝集剤の最適添加量の決定に応用することができる。

Key Words : phosphorus removal, activated sludge process, coagulation, coagulant content, phosphorus removal model

1. はじめに

湖沼や内湾などにおける富栄養化を防止するためには有機物の除去はもちろんのこと、栄養塩類の除去が行われるようになってきた¹⁾。栄養塩類のうちリンが藻類増殖の制限因子となる場合が多く、排水処理過程でリンを除去することによって藻類の増殖を抑制できる。

凝集剤添加活性汚泥法は、下水のリン除去法として広く普及している^{2),3)}。また、生物脱リン(EBPR)法で運転されている施設において、リン除去性能の安定化のために活性汚泥に凝集剤が添加される事例がみられる^{2),4)}。さらに、活性汚泥への凝集剤の添加は汚泥の沈降性を向上させることが知られている⁴⁾⁻⁶⁾。このようなことから、凝集剤の活性汚泥への添加は今後さらに増加すると考えられる。しかしながら、汚泥への凝集剤の添加により運転コストおよび汚泥発生量が増加する^{3),7)-9)}。

凝集剤であるFe塩、Al塩を活性汚泥に添加すると、下水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ と結合し、 FePO_4 または AlPO_4 を生成するといわれている^{3),8)-10)}。よって、基本的にはリン1モルに対し凝集剤1モルの添加が必要といえる。しかし、添加した凝集剤はすべて $\text{PO}_4\text{-P}$ と

結合するのではなく、同時に水酸基イオンがFeやAlと反応し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ などの沈殿を生じるといわれている^{3),10)}。そのため、流入リン量に対して多めの凝集剤の添加が必要となり、流入リン量に対してモル比で1~3必要とされている^{3),8),10)}。一方で、凝集剤添加活性汚泥法の実施設の多くにおいては、同時に窒素除去のための嫌気工程を有し、そのために非意図的にEBPRが生起している事例もみられる¹¹⁾。このような場合には、活性汚泥微生物によってかなりのリンが除去されるので、凝集剤添加量を削減した運転が可能と考えられる。実際に、少ない凝集剤添加量でも効果的なリン除去が得られ、それはEBPRによると考えられる事例が報告されている⁵⁾。また、EBPRの安定のために、バックアップ的に凝集剤が添加されている^{2),9),12)}。

凝集剤添加活性汚泥法における最適な凝集剤添加量の決定方法については、未解明な点が残されている。また、EBPR法と凝集剤添加活性汚泥法を組み合わせ、凝集剤添加量を検討した研究はみられない。筆者らはEBPRと凝集剤によるリン除去のメカニズムを詳細に把握し、最適な凝集剤添加方法を求めることを最終目標としている。本論文では、その前段階として凝集剤添加活性汚泥法に関する基礎的な知

見を得るために、汚泥中の凝集剤の挙動について室内実験を行った。それにより、活性汚泥への凝集剤の添加に伴う汚泥中の凝集剤含有率の変動特性とリン除去性能との関係を考察した。また、その結果から、最適な凝集剤添加量を求めるためのリン除去モデルを提案した。

2. 実験方法

(1) 汚泥中凝集剤の減少

曝気槽（容量 2.9L）と沈殿槽からなる完全混合型の活性汚泥室内実験装置を用い、実処理場の活性汚泥を種汚泥とした。凝集剤には塩化第 2 鉄（Fe として 300mg ; Fe 系）とポリ塩化アルミニウム（PAC）（Al として 150mg ; Al 系）を用い、運転開始時にそれぞれを 1 回だけ添加した。各凝集剤について、Table 1 に示した 3 段階の運転を行い、それぞれを Run1~Run6 とした。グルコースを主基質とする人工下水（成分を Table 2 に示す）を Run1 および Run4 は 600 倍、Run2 および Run5 は 240 倍、Run3 および Run6 は 120 倍に水道水で希釈して 4L/d で曝気槽に流入させた。実験は 25°C の恒温室内にて 30 分曝気 15 分停止の間欠曝気で約 1 ヶ月間運転した。汚泥（曝気槽混合液）は Table 1 のように毎日引き抜き、処理水および曝気槽混合液を 1~2 日ごとに採取して分析した。

(2) 凝集剤の汚泥への蓄積

曝気槽（容量 4.0L）と沈殿槽からなる完全混合型

の活性汚泥室内実験装置を用い、実処理場の活性汚泥を種汚泥とし、人工下水（Table 2 を 200 倍に希釈）を 6L/d で流入させた。凝集剤には塩化第 2 鉄を用い、(1)とは異なり連続添加した。添加量は Fe/P モル比として 0, 1/20, 1/10, 1/5, 1/2, 1, 2 の 7 段階とし、それぞれを Run7~Run13 とした。曝気は EBPR が生起しないように連続曝気運転とし、25°C の恒温室内にて約 2 ヶ月間運転した。汚泥（曝気槽混合液）は Table 3 のように毎日引き抜き、1~3 日ごとに処理水および曝気槽混合液を採取して分析した。なお、結果の解析は処理が安定した 10 日以降について行った。

(3) 分析項目および方法

曝気槽混合液については MLSS、T-Fe または T-Al、T-P（(2)のみ）を、処理水については SS、T-Fe または T-Al、T-P、PO₄-P（(2)のみ）をそれぞれ測定した。T-Fe および T-Al は硝酸・過酸化水素水にて分解後、原子吸光度法または ICP 法により測定し、その他は JIS K 0102 および下水試験方法に従った。

3. 結果と考察

(1) 汚泥中凝集剤の減少 (Run1~Run6)

a) MLSS および SRT

Run1~Run6 における MLSS と SRT (d) を、Table 4 に示した。BOD 負荷が高い Run で MLSS が高い傾向がみられたが、各 Run での変動は小さく概ね一定であった。SRT は汚泥引き抜き量の多い Run で短く、

Table 1 Operational conditions in Run1~Run6.

	Volume of aeration tank	Coagulant			Flow rate L/d	Influent		BOD load kgBOD /m ³ /d	Excess sludge mL/d	SRT d
		Type	Additional method	Amount		BOD	P			
						mg/L	mg/L			
Run1	2.9L	FeCl ₃	Instantaneously addition at the beginning of experiment	300mgFe	4	100	2.5	0.2	100	29
Run2						250	6.3	0.5	150	19
Run3						500	12.5	1.0	300	10
Run4		PAC		150mgAl		100	2.5	0.2	100	29
Run5						250	6.3	0.5	150	19
Run6						500	12.5	1.0	300	10

Table 2 Concentration of the synthetic wastewater.

Glucose	50	K ₂ HPO ₄	6.4
Sodium glutamate	50	KH ₂ PO ₄	1.6
(NH ₄) ₂ SO ₄	50	NaHCO ₃	63
NaCl	1.0		
CaCl ₂	0.5		
MgSO ₄	0.3		

unit : g/L

9d~24dの範囲であった。

b) リン除去特性

Fe系, Al系の処理水 T-P の変化はそれぞれ Fig. 1 のとおりで, 運転開始時(凝集剤添加直後)には低濃度であったが日数が経過するにつれ徐々に上昇し, Fe系では15日程度, Al系では7日程度で一定となった。このためリン除去率も, 凝集剤添加時には80%以上であったものが30%以下に低下した。このように, 凝集剤の添加を停止しても処理水 T-P はすぐには増加せず, 一定期間リン除去性能を維持していたが, こうした現象は一時的に凝集剤が添加された実処理場においても観察された¹¹⁾。このリン除去性能の維持は, 汚泥中に蓄積された凝集剤の効果と考えられる。すなわち, 汚泥中に残存する凝集剤は汚水中のリンを除去する能力を有するといえる。そこで, 汚泥中凝集剤含有率の減少について次に考察した。

c) 汚泥中凝集剤含有率

処理水の凝集剤濃度は, ほぼすべての Run で

1mg/L 以下と低濃度であった。汚泥中凝集剤含有率 (Fe系では CFe, Al系では CAI, まとめて CM と表記; mgMe/gSS) は, 式 (1) により求めた。

$$CM = (AM - DM) / MLSS \cdot 1000 \quad (1)$$

ここで AM は曝気槽混合液中の凝集剤濃度 (mg/L), DM は処理水中の凝集剤濃度 (mg/L), MLSS は曝気槽混合液 SS (mg/L) である。Fe系および Al系 CM の変化はそれぞれ Fig. 2 のとおりで, すべての Run で初期には急激に後期には緩やかに減少した。

CM の減少を指数関数として式 (2) で近似し, 減少の速度定数 k (1/d) を求めた。ただし, CM₀ は運転開始時の CM である。

$$CM = CM_0 \cdot \exp(-kt) \quad (2)$$

また, 活性汚泥のみかけの比増殖速度 μ (1/d; =1/SRT) を式 (3) により求めた。ただし V は曝気

Table 3 Operational conditions in Run7~Run13.

	Volume of aeration tank	Coagulant				Flow rate L/d	Influent		BOD load kgBOD/m ³ /d	Excess sludge mL/d	SRT d
		Type	Additional method	Molar ratio	Amount mg/d		BOD mg/L	P mg/L			
Run7	4.0L	FeCl ₃	Continual addition	Fe/P=0	0	6	300	7.5	0.45	200	20
Run8				Fe/P=1/20	4						
Run9				Fe/P=1/10	8						
Run10				Fe/P=1/5	16						
Run11				Fe/P=1/2	41						
Run12				Fe/P=1	81						
Run13				Fe/P=2	162						

Table 4 MLSS and SRT in Run1~Run6(Average±SD).

	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5	Run6
MLSS (mg/L)	1200 ± 210	2300 ± 220	2800 ± 240	1400 ± 330	2100 ± 250	2300 ± 290
SRT (d)	22 ± 4	16 ± 3	9 ± 0	24 ± 5	19 ± 1	9 ± 0

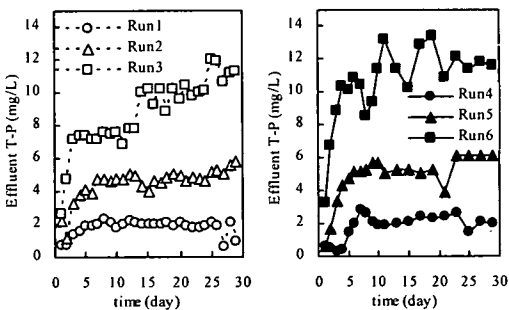


Fig. 1 Effluent T-P in Run1~Run3 (left) and Run4~Run6 (right).

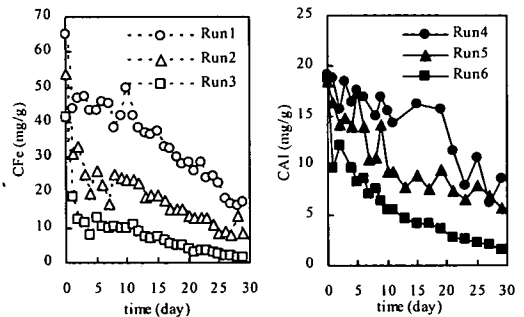


Fig. 2 CM in Run1~Run3 (left) and Run4~Run6 (right).

槽容量 (L), Q は流入水量 (L/d), Q_w は余剰汚泥量 (L/d), SS は処理水 SS (mg/L) である.

$$\mu = (Q_w \cdot MLSS + SS \cdot Q) / (MLSS \cdot V) \quad (3)$$

各 Run について得られた k と μ のプロットは Fig. 3 のとおりで, ほぼ傾き 1 の直線上にある. Fig. 3 には実処理場で得られた k と μ ¹¹⁾ についてもプロットしたが, いずれの場合も k と μ はほぼ等しいといえる.

処理水の凝集剤濃度は低濃度であるので, k と μ がほぼ等しいことは, CFe または CAI が活性汚泥の増殖とその余剰汚泥としての引き抜きにより希釈されて減少したことを示唆している.

前にみたように, 汚泥中に残存する凝集剤は汚水中のリンを除去する能力を有する. 余剰汚泥の引き抜きにより CM は減少し, Fig. 4 のように, それに伴ってリン除去能力が低下したといえる. このことから, リン除去性能は CM に深く関連していることが示唆される. 実際, CFe と単位汚泥重量当たりのリン除去量との関係は Fig. 5 のとおりで, 各 Run において CFe が大きいほどリン除去量が多いことがわかる.

(2) 凝集剤の汚泥への蓄積 (Run7~Run13)

a) MLSSおよびSRT

各 Run における MLSS および SRT は, Table 5 のとおりであった. MLSS は Fe 無添加の Run7 で低く, 最も添加量が多い Run13 で高めであったが, Run8~Run12 ではほぼ同じであった. 活性汚泥への Fe 塩添加においては, 添加した Fe 重量の 3~3.5 倍の SS が発生し^{3),7),9)}, 発生汚泥量は凝集剤無添加の場合と比べて 20~30% 増すといわれている^{3),13),14)}. これらの事例では, Fe 添加量はリンに対してモル比 1 以上の添加が通常であるが, 一方で EBPR のバックアップとしてより低いモル比の凝集剤を添加した例では, 発生汚泥量の増加はわずかであった¹²⁾. 本実験の Run8~Run12 ではモル比が 1 以下であったことから, MLSS の顕著な増加がみられなかったと思われる. また, SRT は 17d~19d の範囲であった.

b) リン除去特性

処理水 T-P および PO₄-P は, 10 日目以降には各 Run でほぼ一定となった. 10 日目以降の処理水 T-P

平均値および標準偏差を凝集剤添加モル比 (Fe/P) との関係で示すと Fig. 6 のとおりであり, 凝集剤添加モル比が大きいほど処理水 T-P が低かった. 流入リン量に対しモル比 1 および 2 の添加においては処理水 T-P 平均値はそれぞれ 2.4, 1.3mg/L であった.

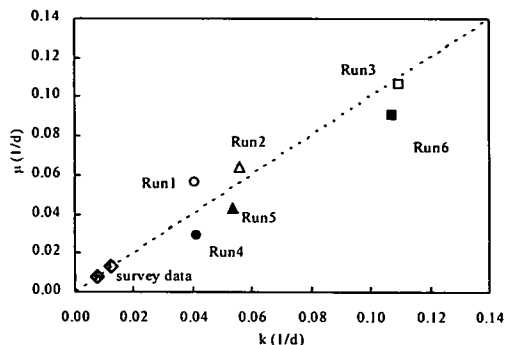


Fig. 3 Relationship between k and μ .

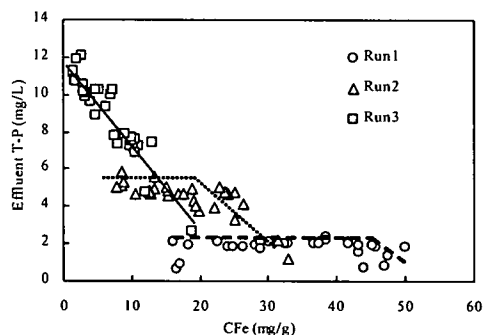


Fig. 4 Relationship between CFe and the effluent T-P in Run1~Run3.

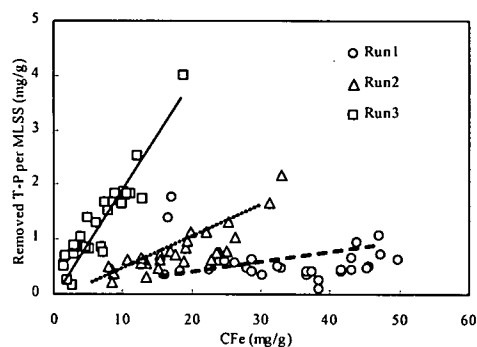


Fig. 5 Relationship between CFe and removed T-P per MLSS.

Table 5 MLSS and SRT in Run7~Run13 (Average \pm SD).

	Run7	Run8	Run9	Run10	Run11	Run12	Run13
MLSS (mg/L)	2200 \pm 420	2800 \pm 490	2700 \pm 470	2600 \pm 480	2700 \pm 430	2800 \pm 280	3200 \pm 440
SRT (d)	17 \pm 2	19 \pm 1	19 \pm 1	18 \pm 1	17 \pm 1	17 \pm 1	18 \pm 1

Yamamoto *et al.*¹³⁾ は、高濃度の Fe 溶液を添加して家庭排水における on-site 処理でのリン除去の検討を行った。Fe/P モル比 1 および 2 の凝集剤添加で処理水 T-P 2.6, 1.0mg/L が得られており、これは我々の結果と類似している。

c) 汚泥中凝集剤およびリン含有率

各 Run の CFe の変動は Fig. 7 のとおりで、すべての Run で日数とともに上昇しほぼ一定になった。この実験では Fe を連続添加しており、添加による Fe の増加分と引き抜きによる Fe 減少分の差だけ CFe が増加したと考えられる。添加量が引き抜き量より多い期間は CFe が増加し続け、添加量と引き抜き量が一致したところで CFe が一定になったと考えられる。処理水 T-P と CFe の関係は Fig. 8 のとおりで、CFe が高いほど処理水 T-P が低濃度に抑えられていた。

汚泥中のリン含有率 CP (mgP/gSS) を CFe と同様求め、時間変動を示すと Fig. 9 のとおりであった。変動の大きな Run もみられたが、全般に緩やかに上昇した後ほぼ一定となり、CFe の時間変動に類似していた。ただし、Fe の場合と異なり、リンの場合は処理水への流出があるために、流入リン全量が

汚泥に移行してはいない。また、運転開始時の CFe は 0mg/g であるのに対し、CP は活性汚泥微生物中にリンを含有しているために、運転開始時にも 15mg/g 程度存在した。このように、Fe とリンの変動には違いがみられた。

d) 凝集による汚泥へのリン移行量

汚泥へのリン移行量を、流入水と処理水のリン負荷量の差として求めた。凝集剤無添加の Run7 における汚泥へのリン移行量を、微生物による摂取によるものと考え、Run8~Run13 のリン移行量からこの微生物摂取分を減じたものを、凝集による汚泥へのリン移行量とした。他方、汚泥への Fe 移行はすべて凝集によるものと考え、移行量は各 Run の流入水と処理水の Fe 負荷量の差とした。凝集により汚泥へ移行した Fe とリンのモル比を式 (4) によって求め $\Delta Fe/\Delta P$ とした。

$$\Delta Fe/\Delta P = Tr_{Fe} / (Tr_P - Tr_{P7}) \quad (4)$$

ここで Tr_{Fe} は汚泥への Fe 移行量 (mol/d) , Tr_P は汚泥へのリン移行量 (mol/d) , Tr_{P7} は Run7 におけ

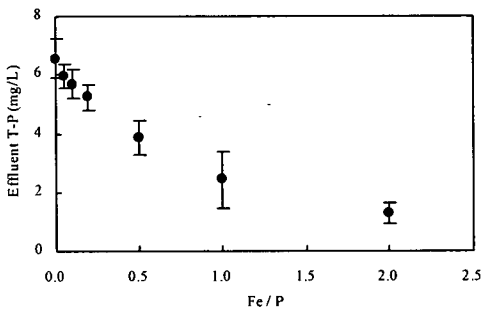


Fig. 6 Relationship between the molar ratio of the added Fe to the influent P and the effluent T-P (average and SD).

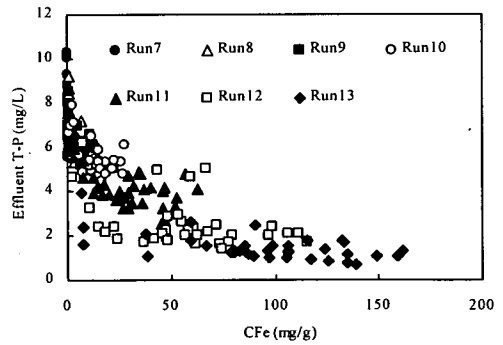


Fig. 8 Relationship between CFe and the effluent T-P.

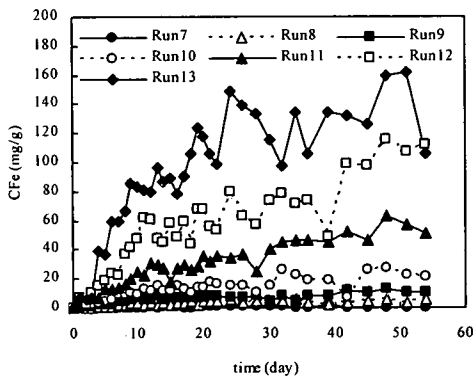


Fig. 7 Change of CFe.

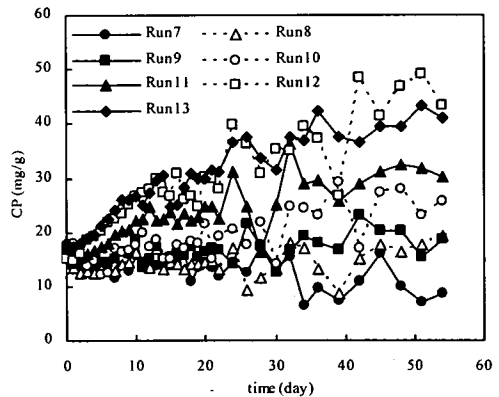


Fig. 9 Change of CP.

る汚泥へのリン移行量 (mol/d) である。 $\Delta Fe/\Delta P$ と添加した Fe/P モル比との関係を求めると、Fig. 10 のとおりであった。 Fe 添加量が 0 に近いと $\Delta Fe/\Delta P = 0.5$ となり、 Fe 1 モルに対してリンが最大 2 モルの比率で汚泥へ移行したといえる。 このことは、 Fe とリンが単純に $FePO_4$ として不溶化し除去されるのみでなく、 複雑な凝集機構により汚泥に移行していることを示唆している¹⁵⁾。

湖沼水中においてリンは、 $FePO_4$ として沈殿すると同時に $Fe(OH)_3$ への吸着によって共沈するとされている¹⁶⁾。 さらに、 リンは Fe の酸化物や水酸化物に入りこみ不溶化するとされ、 3 価 Fe とリンの沈殿生成物は $Fe \cdot (H_2PO_4)_n \cdot (OH)_{3-n}$ と表されることがある¹⁷⁾。 また、 土壌中の酸化鉄とリン酸イオンの間で 2 個の水酸化物イオンと 1 個のリン酸イオンが置き換わり、 多量のリンが Fe に固定されることがある¹⁸⁾。 排水処理のリン除去において中性付近では Fe、 Al のほとんどが $Fe(OH)_2^+$ または $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ で存在し、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} はわずかであるとしている¹⁹⁾。 これらのことから、 本実験においても、 リンは $FePO_4$ として沈殿する他に、 Fe の酸化物や水酸化物に凝集して水中から除去されたものと考えられる。

他方、 Fe の添加量が多い Run では、 Fe 1 モルの移行に対するリンの移行量は減少し、 Run13 においては $\Delta Fe/\Delta P > 2$ となっている。 このとき、 リンを凝集していない Fe の酸化物や水酸化物が汚泥中に多量に存在しているといえるが、 この場合においても処理水中にリンが残存している。 このことは、 リンは Fe の水酸化物や酸化物に瞬時に凝集するのではなく、 比較的緩やかに凝集反応が進行することを示唆している。

Xie *et al.*¹⁹⁾によれば、 PACを用いた2次処理水の凝集ろ過実験で、 リン除去率は運転開始後から緩やかに増加し9時間で90%以上に達した。 その理由として、 Alで凝集した汚泥がろ層内において、 さらにリン酸イオンを吸着したためとしている。 本実験でも、 汚泥を形成した凝集剤が、 緩やかな速度でリンを除去し続けたと考えられる。

また、 処理水中の平均 Fe 濃度は Run8~Run13 でそれぞれ 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 1.7, 2.5mg/L と曝気槽混合液中の Fe 濃度に比べ遙かに低く、 このことは水中の Fe は速やかに汚泥に移行したことを示唆している。 これは、 中性付近では Fe のほとんどが $Fe(OH)_3$ として沈殿したためであると考えられる¹⁹⁾。

これらのことから、 曝気槽に添加された Fe は速やかに汚泥に移行した後、 比較的緩やかな速度をもって水中のリンを凝集して除去するといえる。

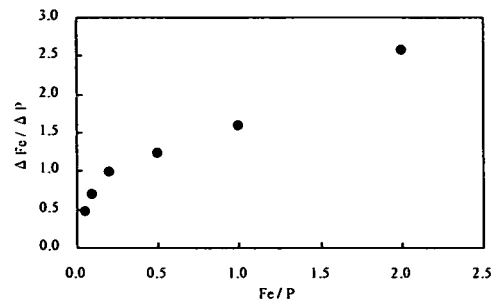


Fig. 10 Relationship between the molar ratio of the added Fe to the influent P and the molar ratio of $\Delta Fe/\Delta P$.

e) 汚泥中凝集剤およびリン含有率

原ほか²⁰⁾は凝集剤として Al を用いた活性汚泥プロセスのモデリングにおいて、 Al を $AlPO_4$ と $Al(OH)_3 \cdot (PO_4^{3-})_n$ とに分けて考えている。 そこでは $n < 1$ としていることから、 $Al(OH)_3$ をリンを凝集しているものと、 凝集していないものに分けて考えることができるといえる。 ここでも、 汚泥中の Fe をリンを凝集しているものと凝集していないものに分けて考察する。

前者の含有率を FeP (mgFe/gSS)、 後者の含有率を FeA (mgFe/gSS) とし、 両者の合計が CFe である (式 (5))。

$$CFe = FeP + FeA \quad (5)$$

Fe 1 モルがリン α モルを凝集して (α は 1 以上) 汚泥中に移行させるものとする。 FeA とはすなわち、 リンを凝集しておらずリン凝集能力を有する水酸化鉄または酸化鉄である。 水酸化鉄 (Stumm, Morgan¹⁷⁾)には α -FeOOH (geothite)、 β -FeOOH (akaganeite)、 γ -FeOOH (lepidocrocite) などが、 また酸化鉄には α -Fe₂O₃ (hematite)、 γ -Fe₂O₃ (maghemite)、 Fe₃O₄ (magnetite) などがあるとされている。 FeA は概ねアモルファスの形態を持つこれらの水酸化鉄または酸化鉄と考えられる。 一方、 FeP とは FeA とリンが凝集した物質である。

TrFeのうち FeP / CFeの割合の部分の Fe がリンを凝集していること、 凝集によるリン移行量は $Trp - Trp_1$ であることから α は式 (6) で表される。

$$\alpha = 1 / (TrFe \cdot (FeP/CFe) / (Trp - Trp_1)) \quad (6)$$

式 (4) を用いて、 α はさらに式 (7) で表される。

$$\alpha = 1 / (\Delta Fe / \Delta P \cdot FeP / CFe)$$

$$= 1 / (\Delta Fe / \Delta P \cdot (1 - FeA / CFe)) \quad (7)$$

したがって、式 (8) を得る。

$$FeA / CFe = 1 - 1 / (\alpha \cdot \Delta Fe / \Delta P) \quad (8)$$

Run8~Run13の $\Delta Fe / \Delta P$ (運転期間中の平均値) を用いて、式 (8) の関係を図示すると Fig. 11 となる。 α が大きいほど、または Fe 添加量の多い Run ほど、 FeA / CFe が大きく、リンを凝集する Fe 量が少ないといえる。

Run8 において α は 2 以上であり、Fe 1 モルに対して 2 モル以上のリンを凝集している。しかし、Run13 においては FeA / CFe が 0.6 以上であり、添加した Fe 量の半分以上がリンを凝集していない。このように凝集剤の添加条件が異なれば、汚泥中の Fe の形態も異なることがわかる。

さらに、汚泥中のリンを Fe と凝集しているものと微生物に摂取されているものに分けて考察する。前者の含有率を PFe (mgP/gSS)、後者の含有率を BioP (mgP/gSS) とし、両者の合計が CP である (式 (9))。

$$CP = PFe + BioP \quad (9)$$

CP の測定値を用い、CP から BioP を減じて PFe を求めることができ、さらに FeA を式 (10) にて求めることができる。ここで、55.85 および 30.97 はそれぞれ Fe およびリンの分子量を示す。

$$FeA = CFe - (CP - BioP) \cdot (55.85 / 30.97) / \alpha$$

$$= CFe - 1.80 \cdot PFe / \alpha \quad (10)$$

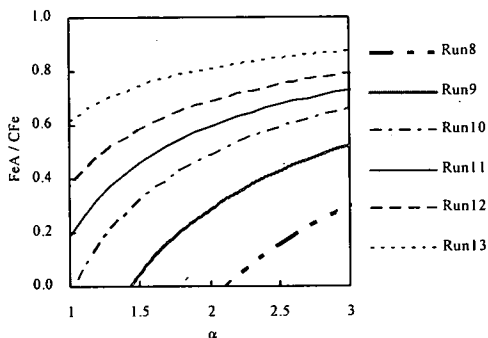


Fig. 11 Relationship between α and FeA / CFe .

Fig. 12 は $\alpha=1$ とした場合の Run13 の FeA, FeP, CFe の変化を計算した結果である。ここで、BioP は Fe 無添加の Run7 運転後期の CP 平均値 9.5mg/g としている。運転開始後は FeA, FeP 両者とも徐々に増加したが、その絶対量には差異が見られ FeP のほぼ 1.5~2 倍の FeA が存在した。全体を通して FeA / CFe はほぼ 0.6 であり、これは Fig. 11 とも一致している。

凝集剤添加モル比 1 以上においても処理水にリンが残存していたことは、このリンを凝集していない Fe である FeA の存在に起因している。また、通常は Fe とリンが 1:1 ($\alpha=1$) で反応するとされているが、今回の実験では、凝集剤の添加条件によっては α が 1 以上になることも判明した。これらのことから、凝集剤 1 モルでリンを多量に凝集できるように α を高くし、また凝集剤の大部分がリンを凝集するように FeA を低くすることにより、凝集剤添加量の削減が可能と考えられる。

(3) 汚泥中凝集剤の挙動

凝集剤の汚泥への蓄積実験において 1 日あたりの Fe 添加量を u (mg/d)、曝気槽内の固形物量を S (g) = $MLSS \cdot V / 1000$ とすると、Fe に着目した物質収支より式 (11) が成り立つ。

$$CFe \cdot S + u \cdot dt = (CFe + dCFe) \cdot (S + dS) \quad (11)$$

曝気槽の MLSS は、Fe の添加によって増加することが考えられたが、Table 4 のように Run13 でやや高い他は大差がみられなかった。そこで、ここでは近似的に S を一定として式 (11) を解くと、式 (12) の解析解を得ることができる。

$$CFe = u \cdot SRT / S + (CFe_0 - u \cdot SRT / S) \cdot \exp(-t / SRT) \quad (12)$$

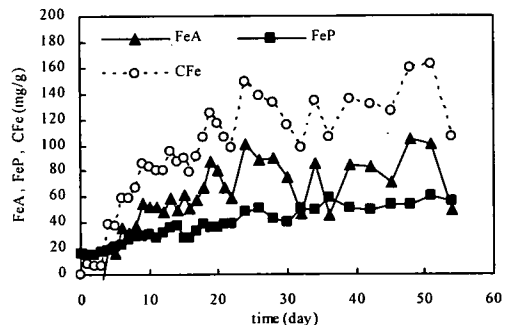


Fig. 12 Change of FeA, FeP and CFe with $\alpha=1$ in Run13.

ここで、 CFe_0 は実験開始時の CFe でほぼ 0mg/g である。 t が増加すると CFe は増加するが、増加分の右辺第 2 項は次第に小さくなり、最大値 $u \cdot SRT / S$ に収束する。 S / SRT は 1 日当たりの汚泥の増殖量であるから、 $u \cdot SRT / S$ は 1 日当たりの汚泥増殖量に対する凝集剤添加量の比率を示す。これは、 u または SRT が増えれば CFe は増加し、 S が増えれば減少することを意味する。

式 (12) を用いた CFe の計算値は Fig. 13 のとおりで、 Fig. 7 の実測値とほぼ等しい変動を示した。したがって、凝集剤添加開始からの CFe の蓄積を式 (12) を用いて算出できるといえる。また、 CFe の収束値について、実験での結果と式 (12) での計算値を比較して Fig. 14 に示した。図中のすべてのプロットはほぼ傾き 1 の直線上に存在し、両者はよく一致した。

ここで式 (12) に凝集剤添加を停止した場合の $u=0$ を代入すると式 (13) を得ることができる。

$$CFe = CFe_0 \cdot \exp(-t/SRT) \quad (13)$$

凝集剤の減少実験から k と $1/SRT$ が等しいことがわかっており、式 (13) の $1/SRT$ を k に置き換えると、式 (2) と同様になる。すなわち式 (12) は、凝集剤の減少過程においても用いることができる。したがって、汚泥中の凝集剤含有率は Fig. 15 に示したように、その蓄積時においても、平衡時においても、また減少時においても、凝集剤の添加量から引き抜きによる搬出量を減じて求めることができる。

(4) リン除去モデルの考察

a) リン除去モデル

凝集剤の汚泥への蓄積実験から、添加された Fe

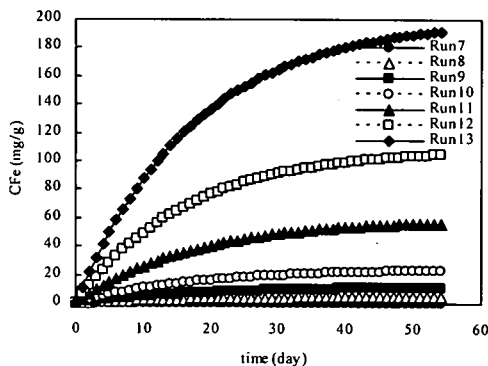


Fig. 13 Calculation of CFe with eq.12.

は酸化物や水酸化物として速やかに汚泥に移行した後、比較的緩やかな速度をもってリンを凝集除去するものと考えられた。この知見をもとに、凝集によるリン除去プロセスの動力学的モデル化を行った。

まず、汚泥中にはリンを凝集した Fe と凝集していない Fe が混在し、また汚泥中のリンも、微生物に摂取されているものと Fe に凝集したものとに分けて考え、さらに以下を仮定した (Fig. 16 および Table 6)。

- ① 添加された Fe は全量が速やかにリンを凝集していない Fe (FeA) に移行する。
- ② FeA は曝気槽中の FeA 濃度および溶解性リン濃度 (Pe (mg/L)) に比例した速度 (速度定数 β (L/mg/d)) でリンを凝集した Fe (FeP) に変化する。
- ③ 流入したリンは、一部は微生物摂取により $BioP$ に変化する、さらに残りの一部は FeA によって凝集除去される。このとき、リンは P/Fe モル比 α で Fe に凝集するとする。水中の残存リンは処理水 (濃度 Pe) として流出する。
- ④ FeA , FeP , $BioP$, PFe の一部は、汚泥引き抜き (Es (g/d)) によって搬出される。

なお、 PFe と $BioP$ の和が CP である。

添加 Fe 量を u (mg/d) とし、曝気槽内の固形物量を S (g) = $MLSS \cdot V/1000$ とすると、 FeA の変化は式 (14) で与えられる。

$$dFeA/dt = (u - FeA \cdot Es - \beta \cdot (FeA \cdot MLSS/1000) \cdot Pe \cdot V) / S \quad (14)$$

また、 FeP の変化は式 (15) となる。

$$dFeP/dt = (\beta \cdot (FeA \cdot MLSS/1000) \cdot Pe \cdot V - FeP \cdot Es) / S \quad (15)$$

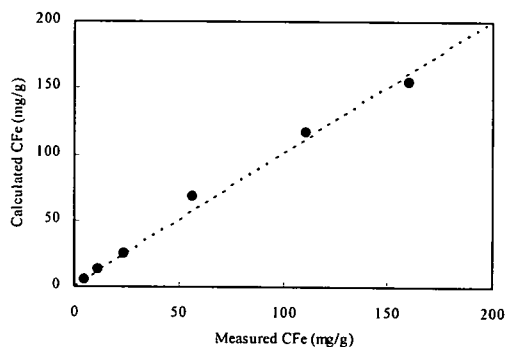


Fig. 14 Relationship between measured CFe and calculated CFe .

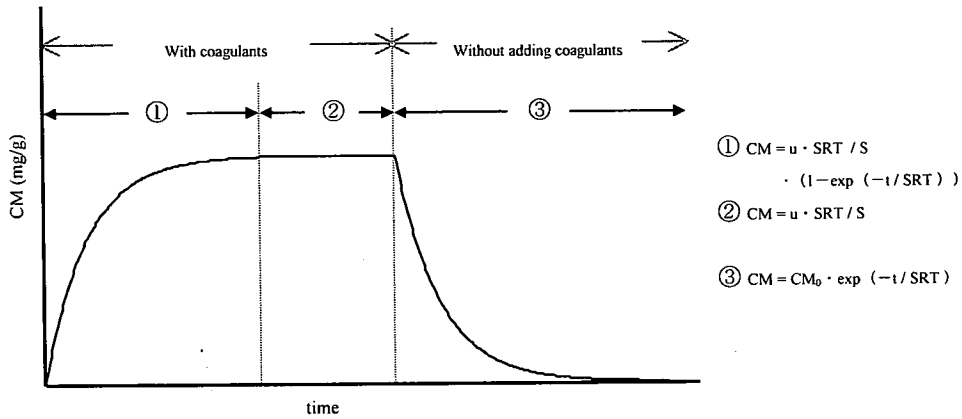


Fig. 15 Summary of CM accumulation and reduction.

一方、PFe は FeP の $\alpha \cdot 0.555$ 倍であるから、PFe の変化は式 (16) となる。ただし 0.555 は P と Fe の分子量比 (30.97/55.85) である。

$$\frac{dPFe}{dt} = (0.555 \cdot \alpha \cdot \beta \cdot (FeA \cdot MLSS / 1000) \cdot Pe \cdot V - PFe \cdot Es) / S \quad (16)$$

Pe の変化は、流入リン量を $Pi \cdot Q$ (mg/d) とし、流入流出、BioP としての搬出および PFe への変化から、式 (17) となる。

$$\frac{dPe}{dt} = (Pi - Pe) \cdot Q - BioP \cdot Es - 0.555 \cdot \alpha \cdot \beta \cdot (FeA \cdot MLSS / 1000) \cdot Pe \cdot V / V \quad (17)$$

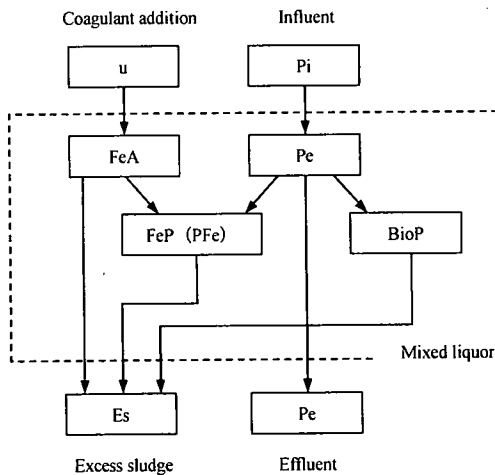


Fig. 16 Summary of P removal model.

ここで各 Run の BioP は、汚泥中に Fe と凝集したリンが含まれないと考えられる Run7 における運転後期の CP として 9.5mg/g を用いた。また、Es は S を SRT で除することにより算出した。

本モデルにおいては FeA がリンを凝集して FeP になるとき、その反応速度が FeA の濃度とリン濃度に比例するとした。なお、リン濃度には比例せず FeA のみに比例するとしたケースについても解析を行ったが、Pe の計算値は実測の処理水 $PO_4\text{-P}$ の変動とは異なったパターンを示した。

Fe 添加によって MLSS が増加することが知られている。本モデルでは Fe 添加によって、Fe 化合物 (FeA および FeP) と凝集したリン化合物 (PFe) 分の重量が増加するとした。MLSS 測定の際には、

Table 6 Components and parameters of P removal model.

Components in the activated sludge		Unit
Total Fe content	CFe	mg/g
Fe content combined with P	FeP	mg/g
Fe content without P	FeA	mg/g
Total P content	CP	mg/g
P content combined with Fe	PFe	mg/g
Biological P content	BioP	mg/g

Other components		Unit
Flow rate	Q	L/d
Influent P concentration	Pi	mg/L
Effluent P concentration	Pe	mg/L
Fe addition	u	mg/d
Weight of excess sludge	Es	g/d
Volume of aeration tank	V	L
MLSS	MLSS	mg/L
Total solids in aeration tank	S	g

Parameters		Unit
Molar amount of P combined with 1 molar Fe	α	
Reaction rate from FeA to FeP	β	L/mg/d

Fe およびリン化合物はそれぞれ Fe_2O_3 (Fe 重量の 1.43 倍) および P_2O_5 (P 重量の 2.29 倍) として存在するとし、MLSS の変化量を式 (18) によって表した。

$$d\text{MLSS}/dt = (1.43 \cdot (u - \text{FeA} \cdot \text{Es} - \text{FeP} \cdot \text{Es}) + 2.29 \cdot (0.555 \cdot \alpha \cdot \beta \cdot (\text{FeA} \cdot \text{MLSS}/1000) \cdot \text{Pe} \cdot \text{V} - \text{PFe} \cdot \text{Es})) / \text{V} \quad (18)$$

モデル式に基づく数値計算では、まず式 (14) によって FeA を計算し、ここで求めた FeA を、式 (15)、式 (16)、式 (17) にそれぞれ代入して FeP、PFe、Pe を計算する。また、これらを式 (18) に代入して MLSS を算定する。求めた FeA と FeP の合計値を CFe とし、 FeA / CFe を計算する。MLSS の実測値は Run13 を除き、顕著な増加はみられず、モデルの計算においても Run13 を除いては顕著な増加はなかった。このことは、凝集剤添加量を削減した場合、凝集剤添加活性汚泥法の欠点とされる汚泥発生量の増加を抑制できることを示唆している。

b) パラメータ α , β

本モデルでは、FeA がリンを凝集する際の P/Fe モル比 α および凝集反応の速度定数 β をパラメータとしてモデル式を作成している。 α は Run や運転時期によって、FeA と Pe の濃度変化に起因して変化すると考えられる。一方、 β は Run や運転時期によらず一定と考えた。

運転後期の定常状態においては、式 (14) の左辺が 0 になるために β と FeA の関係を得ることができる。さらに式 (7) の FeA と α の関係を用い、 β を変動させて α を計算した。その変動を評価したところ、 $\beta < 0.09$ では Run13 の α が他の Run の α の値を超える場合があった。これは Fig. 10 の結果より Fe 添加量の低い Run で α が高いと予想されることから不適とした。また $\beta > 0.09$ では α が 1 よりも低くなる場合があり、これは α の定義 ($\alpha > 1$) を満足しないことから不適とした。よって β の最適値を 0.09 とした。 $\beta = 0.09$ を用いて α を計算すると Run8~Run13 でそれぞれ 2.4, 1.6, 1.2, 1.0, 1.0, 1.0 となった。

また、曝気槽内の Pe / FeA モル比を式 (19) で求め、 α との関係プロットすると Fig. 17 のとおり直線関係が得られ、 α は Pe / FeA モル比によって決定されるといえる。

$$\text{Pe} / \text{FeA} \text{ モル比} = \frac{\text{Pe}}{(\text{FeA} \cdot \text{MLSS} / 1000)} \cdot (55.85 / 30.97) \quad (19)$$

c) 汚泥中 Fe の分別評価

上記のように決定した α , β を用いて、FeP および PFe を計算した。さらに CFe および CP を計算し、実測値と比較をしたところ、Fig. 18 のように全 Run で両者はほぼ一致した結果が得られた。

次に、運転後期の CFe (計算値) 中の FeA の割合 (FeA / CFe) を求めると Fig. 19 のとおりであり、Run8~Run10 の Fe 添加量の少ない Run においては 0.1 程度ではほぼ一定であるが、Run11~Run13 においてはそれぞれ 0.17, 0.33, 0.60 と、Fe 添加量の増加に伴って増加していた。FeA の存在は、曝気槽への Fe 添加を停止した後も汚泥が水中のリンを除去できる能力を有することを示している。 FeA / CFe が高い汚泥では凝集剤添加を停止してもリン除去性能を維持するといえ、これは汚泥中凝集剤の減少実験や実処理場でみられた現象を説明するものである¹¹⁾。本モデルによって、CFe を FeA と FeP に分別して算定し、それによって汚泥のリン凝集能力の評価が可能になったといえる。

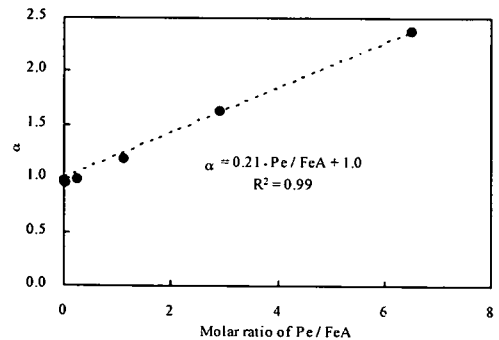


Fig. 17 Relationship between α and the molar ratio of Pe / FeA.

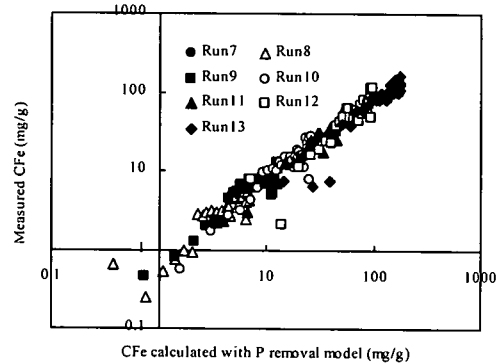


Fig. 18 Relationship between CFe calculated with P removal model and measured CFe.

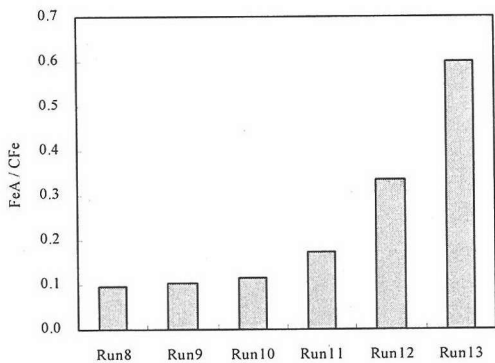


Fig. 19 FeA / CFe in Run 8~Run13.

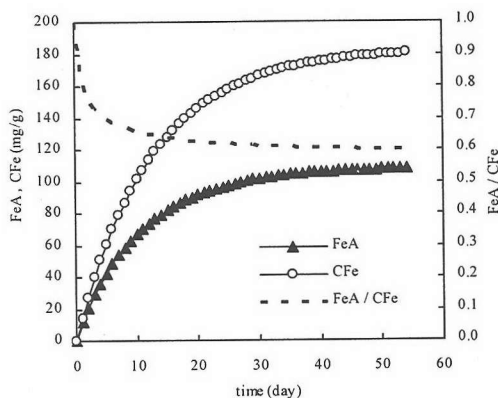


Fig. 20 Calculated FeA and CFe in Run13.

d) 汚泥への Fe の蓄積過程

Fig. 20 は、先のパラメータを用いて Run13 における運転開始後からの FeA および CFe の変動を計算したものである。FeA, CFe とともに徐々に増加した後一定値に収束している。運転初期には CFe のほとんどが FeA であるが、次第に FeA の割合が減少して運転後期には 0.6 となった。FeA と CFe の変動の計算結果は、Run8~Run12 でも同様の傾向であった。

運転後期における混合液中の Fe とリンの各形態濃度の計算結果は、Fig. 21 で示されるような分布であり、FeA, FeP, PFe は汚泥へ蓄積した。CFe は、Run8~Run13 でそれぞれ 6.9, 13, 26, 52, 97, 180mg/g であった。

運転期間中の FeA および CFe と Pe の関係は Fig. 22 のとおりであり、FeA と Pe には対応関係が認められた。これは処理水リン濃度は CFe ではなく FeA によって決定されていることを示しており、FeA を用いて処理水リン濃度を制御することができる。ただし、凝集剤を連続的に添加して CFe が定常状態に達した時点ならば、CFe も処理水リン濃度の制御に十分用いられよう。このように、削減目標の処理水リン濃度に見合う FeA を決定し、その値以上に FeA を維持するように凝集剤を添加することによって安定したリン除去が期待できる。

汚泥中凝集剤の減少実験結果に対してもリン除去モデルを適用したところ、処理水リン濃度と CFe の実測値と計算値がほぼ一致した結果が得られた。

このように、本モデルを用いて凝集剤およびリンの汚泥中の挙動をマクロに推定することができ、処理水リン濃度の直接的な影響因子である FeA の濃度を算定することができる。この算定結果を応用して、さらには凝集剤の最適な添加量を理論的に決定するツールとして本モデルを利用することができると思われる。

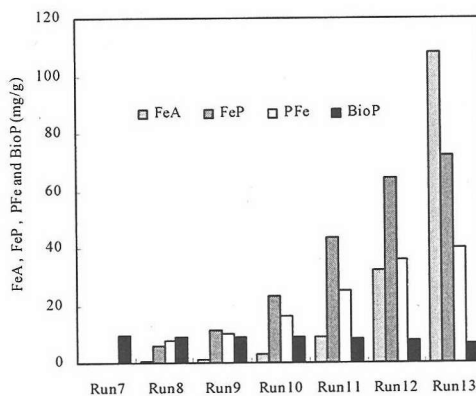


Fig. 21 Component in sludge of Run7~Run13.

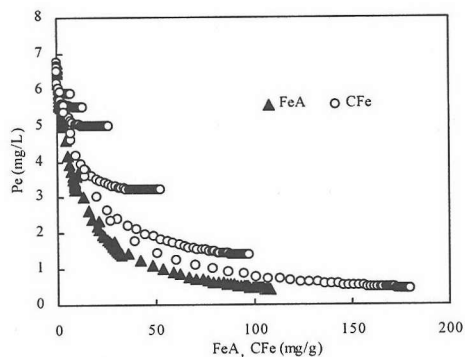


Fig. 22 Relationship between FeA, CFe and Pe.

4. 結論

活性汚泥法における凝集剤添加の室内実験を行い、リン除去用凝集剤の減少および蓄積を検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) 凝集剤添加を停止すると、汚泥中凝集剤含有率 (CM) は活性汚泥の増殖に伴い希釈され指数関数的に減少した。
- 2) CM が高い場合においては処理水 T-P は低濃度に抑えられており、CM の増加がリン除去に有効であった。
- 3) 凝集剤を連続添加した場合には、凝集剤添加モル比の低い Run で Fe 1 モルに対してリンが 2 モルの比率で汚泥に移行していた。
- 4) 凝集剤の汚泥中の挙動を計算により求めることができ、凝集剤の蓄積、平衡、減少時において CM の計算値と実測値はよく一致していた。
- 5) 曝気槽に添加された Fe は速やかに汚泥に移行した後、比較的緩やかな速度をもって水中のリンを凝集して除去すると考えられた。
- 6) 汚泥中の Fe およびリンをそれぞれ 2 つに分別した凝集プロセスを表す動力学的リン除去モデルを提案した。
- 7) リン除去モデルを用いることで汚泥中のリンおよび Fe の挙動を推定することができ、さらに最適な凝集剤添加量の決定に応用できる。

謝辞：立命館大学大学院理工学研究科在学中にご協力いただいた田畑洋輔氏ならびに平岡史美氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Matsuo, T. : Japanese experiences in water pollution control and wastewater treatment technologies , *Wat.Sci.Tech.*, 42, pp.163-172, 2000.
- 2) 高橋正宏, 宮田純, 滝沢智, 国文剛 : 供用中のりん・窒素除去施設的设计, 運転に関するアンケート調査結果, 下水道協会誌, 31, pp.65-72, 1994.
- 3) 村田恒雄 : 下水の高度処理技術, 理工図書, 東京, pp.166-235, 1992.
- 4) Janssen, P.M.J., Meinema, K. and van der Roest H.F. : *Biological phosphorus removal*, STOWA-IWA, London, pp.41-59, 2002.
- 5) 大河内孝 : 凝集剤添加活性汚泥法 - 鉄塩添加が水処理に与える効果 -, 下水道協会誌, 31, pp.23-28, 1994.
- 6) Yamamoto-Ikemoto, R., Matsui, S., Komori, T. and Bosque-Hamilton, E.K. : Control of filamentous bulking and interactions among sulfur oxidation-reduction and iron oxidation-reduction in activated sludge using an iron coagulant, *Wat.Sci.Tech.*, 38, pp.9-17, 1998.
- 7) 鈴木穰 : 凝集剤添加活性汚泥法と嫌気・好気活性汚泥法による排水中のリン除去, 資源環境対策, 29, pp.1014-1019, 1993.
- 8) 松尾友矩編 : 水質環境工学, 技報堂出版, 東京, pp.487-556, 1993.
- 9) 日本下水道協会 建設省都市局下水道部 : 下水道施設計画・設計指針と解説 後編 - 1994 年度版 -, 日本下水道協会, 東京, pp.131-134, 1994.
- 10) Rittmann, B.E. and McCarty, P.L. : *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill, New York, pp.535-545, 2001.
- 11) 見島伊織, 中島淳 : リン除去型活性汚泥法における汚泥中の凝集剤およびリンの挙動, 水環境学会誌, 26, pp.99-104, 2003.
- 12) 奥野久羊 : 実施設における遠心濃縮併用凝集剤添加嫌気好気法によるリン除去, 用水と廃水, 32, pp.594-603, 1990.
- 13) Yamamoto, Y., Inoue, M., Nishimura, O., Inamori, Y. and Matsumura, M. : Development of phosphorus removal process of on-site domestic wastewater treatment systems using dripping method of thick iron solution, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 38, pp.29-38, 2002.
- 14) 山本泰弘, 三浦勇二, 井上充, 藤本尚志, 稲森悠平, 松村正利 : 嫌気ろ床・生物ろ過法における物理化学的リン除去法導入による処理性能の評価, 日本水処理生物学会誌, 38, pp.47-55, 2002.
- 15) 見島伊織, 中島淳 : 凝集剤の活性汚泥への蓄積とリン除去特性, 日本水環境学会年會講演集, 第 36 回, pp.493, 2002.
- 16) Golterman, H.L. : Vertical movement of phosphate in freshwater, *Environmental phosphorus handbook*, Griffith, E.J., Beeton, A., Spencer, J.M. and Mitchell, D.T. eds., Wiley-Interscience, New York, pp.509-538, 1973.
- 17) スタム, W., モーガン, J.J. : 一般水質化学, 共立出版, 東京, pp.477-525, 1974.
- 18) Parfitt, R.L., Atkinson, R.J. and Smart, R.C. : The mechanism of phosphate fixation by iron oxides, *Soil Sct.Soc.Amer.Proc.*, 39, pp.837-841, 1975.
- 19) Xie, W., Kondo, M. and Naito, Y. : Study on phosphorus removal using a new coagulation system, *Wat.Sci.Tech.*, 30, pp.257-262, 1994.
- 20) 原直樹, 木村文智, 武本剛, 渡辺昭二 : 凝集剤添加時の活性汚泥プロセスのモデリング, 下水道研究発表会講演集, 38, pp.445-447, 2001.

(2003. 2. 19 受付)

CHARACTERISTICS OF PHOSPHORUS REMOVAL IN ACTIVATED SLUDGE PROCESS WITH COAGULANT ADDITION

Iori MISHIMA and Jun NAKAJIMA

In order to remove phosphorus from domestic wastewater it is useful to add coagulants to activated sludge process. The amount of coagulant addition is usually determined by the molar ratio of coagulant to phosphorus. The precise mechanism of the coagulation process of phosphorus removal in activated sludge has not been clarified yet. So coagulant reduction and accumulation experiments using activated sludge were conducted in order to reduce the amount of coagulant addition. From the results, the coagulation process was discussed using a new phosphorus removal model, in which the coagulant in activated sludge was divided into two fractions. The coagulant contents in the accumulation process as well as the effluent phosphorus concentration were effectively computed using the model. The model is suggested for application in the determination of the amount of coagulant addition.