

(12) 生物による下水中のりん除去

栗田工業 榎 ○深 瀬 哲 朗

〃 柴 田 雅 秀

〃 宮 地 有 正

1. はじめに

近年、嫌気工程と好気工程を組み合わせた活性汚泥法によるりん除去に関する報告が多くみられるようになった。筆者らも、合成廃水を用いてこの生物的りん除去法のりん除去機構、および運転操作因子等を検討し、通常の活性汚泥法の4倍以上のりんが除去できること($\Delta P / \Delta BOD \approx 0.045$)、除去されたりんは主にポリりん酸として汚泥中に蓄積されていること、および嫌気工程では、原水BODの大部分が除去され、それに伴って汚泥が正りん酸を放出すること¹⁾等を報告した。ここでは、これらの結果をもとに、生物的りん除去法を下水に適用し、りん除去効率に影響をおよぼす2, 3の運転条件について検討を行なったので報告する。

2. 実験方法

装置のフローシートを図-1に示す。装置は、2個の嫌気槽と2個の好気槽、および沈殿槽から成り、原水、および返送汚泥は共に嫌気槽1段目に流入する。原水は、都市下水の初沈流出水を週一回程度採取し、5℃以下の冷蔵庫に保存して使用した。処理水量は1日当たり15ℓとした。

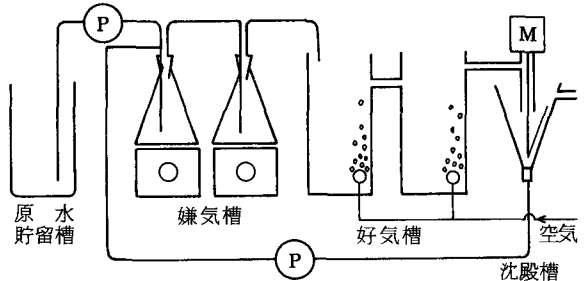


図-1 実験装置のフローシート

装置の運転条件を表-1に示す。運転は実験1から6まで行ない、実験1～4、および6は生物的りん除去法の運転を、また、実験5は嫌気工程のない通常の活性汚泥法の運転を行なった。各槽の滞留時間は、嫌気槽1段目が20分、同2段目が30分、また、好気槽は1段目と2段目を合わせて実験1～6それぞれ、2.0, 6.0, 1.5, 4.0, 6.0、および2.0時間とした。汚泥の返送率は30%とし、余剰汚泥はMLSS濃度が3,000～3,500mg/ℓとなるように好気槽2段目の混合液を1日1回引き抜いた。

表-1 運 転 条 件

実 験 番 号		1	2	3	4	5	6
原 水 流 量	ℓ/day	15.0					
返 送 汚 泥 流 量	ℓ/day	4.5					
滞 留 時 間	嫌気工程	hr.	0.83			なし	0.83
	好気工程	hr.	2.0	6.0	1.5	4.0	6.0

分析方法は主にJIS K 0102、又は下水道試験方法に準拠した。測定値は試料を0.45μメンブレンフィルタで濾過した液の値を溶解性とした。また、ポリりん酸はHaroldの方法²⁾により、易水解性りん酸化合物は1NのHClにより100℃7分間加水分解することにより測定した。³⁾

3. 実験結果、および考察

3-1. 原水水質

実験に使用した原水の平均水質を表-2に示す。実験1と2, 3と4, および5と6, はそれぞれ同じ原水を通水した。実験3と4で使用した原水は他の2者に比べてBODおよびりんの濃度が低かった。実験1, 2, および実験3, 4, の

表-2 原水分析結果の平均値

実 験 番 号		1, 2	3, 4	5, 6
T-P	Total	4.38	3.15	4.12
	Soluble	2.57	1.80	—
O・PO ₄ -P		2.52	1.55	2.64
SS		90.4	52.0	89.6
BOD	Total	141	99.1	146
	Soluble	40.9	31.2	47.0
COD _{Cr}	Total	243	162	278
	Soluble	101	89.3	121
P/BOD		0.031	0.032	0.028

単位はP/BOD以外 mg/ℓ

原水のBOD濃度と出現頻度の関係を図-2に、またBOD濃度と正りん酸態りん濃度($O \cdot PO_4 - P$)との関係を図-3に示す。原水中のりんとBODの濃度比は両者とも、0.031~0.032、とほぼ同じ割合であった。

3-2. 処理水質

実験1~6におけるりんの処理結果を図-4~6に示す。これらの処理結果は運転開始

から約2週間を経過し、系が各々の運転条件に馴養された後のデータをプロットしたものである。また、嫌気槽と好気槽の溶解性試料、および処理水の水質分析結果の平均値を表-3に示す。

実験1では、処理水の全りん(T-P)、および $O \cdot PO_4 - P$ 濃度の平均値はそれぞれ、0.53、および0.13 mg/lで、平均除去率はそれぞれ87.9、および94.8%であった。また、処理の安定性は良好で、図-4に示すように、処理水の $O \cdot PO_4 - P$ は27日目に1.3 mg/l検出された以外はすべて0.5 mg/l以下であった。

一方、実験2では、処理水のT-P、および $O \cdot PO_4 - P$ 濃度の平均値はそれぞれ、2.17、および1.79 mg/lで、平均除去率はそれぞれ、50.5、および29.0%であった。また、処理水質は図-4から明らかなように安定性がなく、原水の $O \cdot PO_4 - P$ よりも処理水の $O \cdot PO_4 - P$ 濃度が高いことがしばしばあった。傾向としては、原水のりん濃度が低くなった時に処理水のりん濃度が高くなっており、原水のりん濃度が高い時は比較的処理水りん濃度が低下している。また、嫌気槽の $O \cdot PO_4 - P$ 濃度が高い時は処理水の $O \cdot PO_4 - P$ 濃度が低く、嫌気槽の $O \cdot PO_4 - P$ 濃度が低い時は、逆に処理水 $O \cdot PO_4 - P$ 濃度が高い傾向にあった。

実験3、および実験4では、処理水T-P濃度の平均値はそれぞれ、0.99、および1.56 mg/l、また、 $O \cdot PO_4 - P$ 濃度は0.60、および1.22 mg/lであった。また、嫌気工程のない通常の活性汚泥法(実験5)においては、図-6、および表-3より明らかなように今回の実験条件の中では最もりんの除去率が悪かった。

実験1~4における処理水の $O \cdot PO_4 - P$ 濃度と出現頻度の関係を図-7に示す。実験1の運転条件では、処理水の $O \cdot PO_4 - P$ 濃度が低く安定性もあり、実験3がそれに次ぎ、実験2の運転条件では処理水の $O \cdot PO_4 - P$

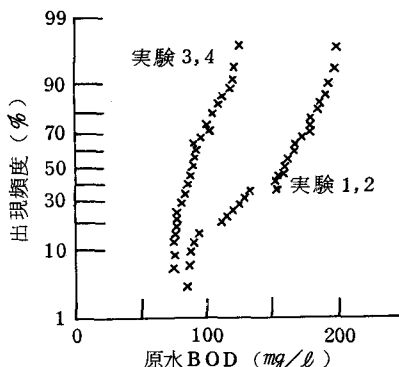


図-2 原水BOD濃度と出現頻度

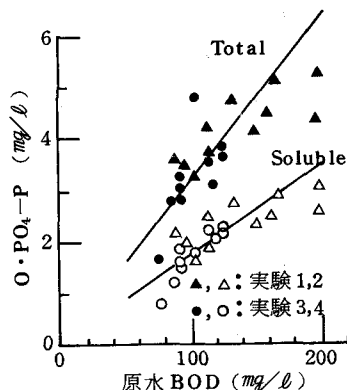


図-3 原水BODと $O \cdot PO_4 - P$

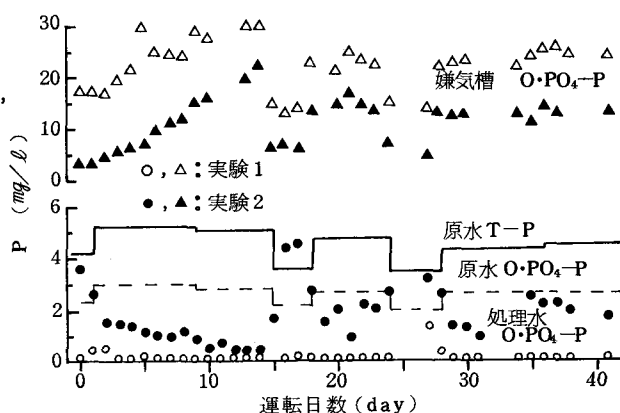


図-4 実験1および2の処理結果

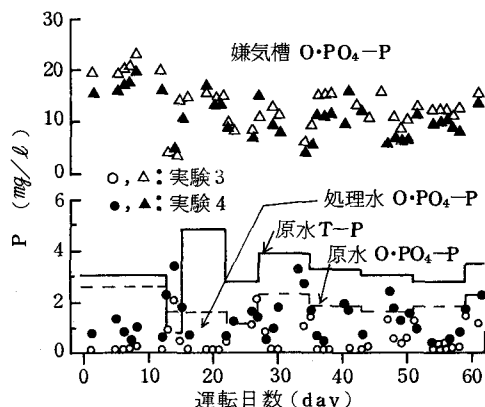


図-5 実験3および4の処理結果

濃度が高く安定性がなかった。

処理水の $O \cdot PO_4-P$ 濃度と好気槽の $O \cdot PO_4-P$ 濃度を比較すると表-3より明らかなようにほとんど差がなく、今回の運転条件では沈殿槽における汚泥からの $O \cdot PO_4-P$ の放出はみられなかった。むしろ、実験2~4においては処理水の $O \cdot PO_4-P$ 濃度が好気槽の $O \cdot PO_4-P$ 濃度より多少低く、沈殿槽においてその濃度差に相当する $O \cdot PO_4-P$ が摂取されたものと思われる。

本実験における除去BOD当りのりん除去量($\Delta P / \Delta BOD$)は、表-3に示したように、実験1~4、および6の運転条件において0.016~0.028

が得られ、通常の活性汚泥法(実験5)で得られた値に対し、1.6~2.8倍であった。なお、原水のりとBODの比は、実験1,2において0.031、実験3,4では0.032、実験5,6では0.028であった。

りん除去が良好であった実験1と実験3について、運転結果から原水BOD濃度と $O \cdot PO_4-P$ の除去率をプロットすると図-8を得る。図-8

より明かなように原水BOD濃度が125mg/l以上の場合は $O \cdot PO_4-P$ の除去率が90%以上を示し、125mg/lより低い場合は除去率が不安定となっている。すなわち、原水BOD濃度は生物学的りん除去法の

反応因子の1つであると考えられる。この点を考慮に入れると図-2より明かなように、実験1に使用した原水はその75%程度がBOD125mg/l以上であるのに対し、実験3の原水BODは125mg/l以下が90%であったことから、両者の処理成績の差は好気槽滞留時間の違いよりもむしろ原水BOD濃度の違いによる影響の方が大きいのではないかと推定される。

今回の実験においては、生物学的りん除去法の好気槽滞留時間は、1.5~2.0時間程度が適当であり、また、安定した処理を行なうには、原水BOD濃度は125mg/l以上必要である、という結果を得た。

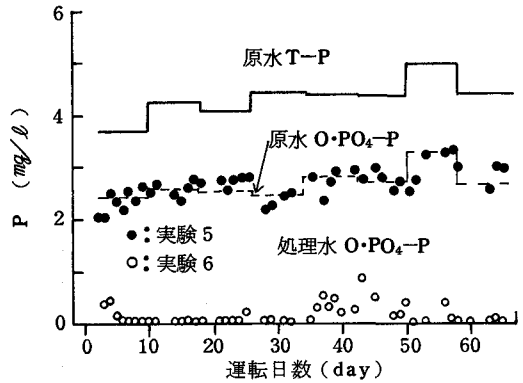


図-6 実験5および6の処理結果

表-3 水質分析結果の平均値

実験番号		1	2	3	4	5	6
嫌気槽	S・COD _{cr}	56.8	58.2	45.2	45.1	—	50.5
	$O \cdot PO_4-P$	22.1	11.3	11.4	9.20	—	17.6
好気槽	$O \cdot PO_4-P$	0.10	1.97	0.72	1.27	—	—
処理水	COD _{cr}	38.2	32.4	36.0	28.9	26.9	30.6
	BOD	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	T-P	0.53	2.17	0.99	1.56	2.70	0.54
	$O \cdot PO_4-P$	0.13	1.79	0.60	1.22	2.43	0.08
	SS	7.8	8.6	8.7	7.5	8.5	9.0
$\Delta P / \Delta BOD$		0.028	0.016	0.023	0.017	0.010	0.025

単位は $\Delta P / \Delta BOD$ 以外mg/l

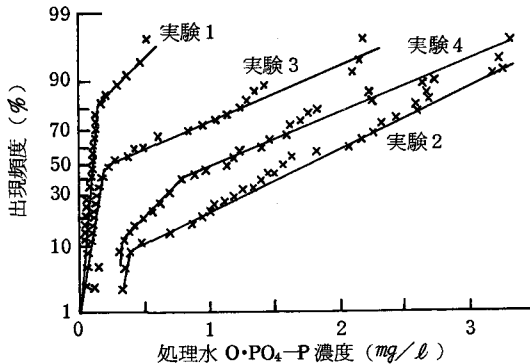


図-7 処理水 $O \cdot PO_4-P$ 濃度と出現頻度

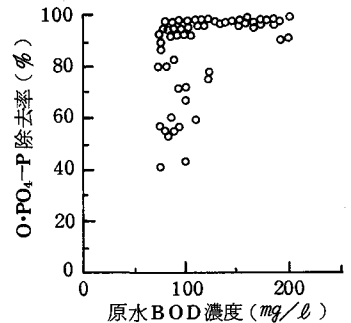


図-8 原水BOD濃度とりん除去率

りん以外の測定項目については、運転条件による処理水質の差はないと考えられ、生物学的りん除去法の処理水は通常の活性汚泥法の処理水と同程度の水質であったといえる。しかし、生物学的りん除去法においては、嫌気工程でC O D_{cr}が減少しており、各運転条件とも処理系で減少したC O D_{cr}のうちの45～65%は嫌気工程で除去されていた。

表－4 汚 泥 収 支

実 験 番 号	1	2	3	4	5	6
MLSS (mg/l)	3490 2860～4180	3290 2950～3610	3060 2370～3830	3340 2950～3730	2940 2470～3460	3450 2960～3810
MLVSS (mg/l)	2580 2130～3270	2270 2010～2500	2330 1740～2860	2450 2190～2740	—	—
SRT (day)	4.18	2.23	4.17	13.6	10.3	4.10
Y (—)	0.658	0.335	0.742	0.571	0.508	0.660
Px (% vs. MLSS)	4.24 3.97～4.62	3.31 3.09～3.52	3.36 2.87～3.81	3.24 2.68～3.51	1.97 1.80～2.31	4.02 3.51～4.44

3－3. 汚泥収支

本実験でのMLSS濃度、MLVSS濃度、汚泥の平均滞留時間（SRT）除去BOD当りの汚泥転換率（Y），および汚泥乾燥重量当りのりん含有率（Px）を表－4に示す。MLSS濃度の平均値は、いずれも2,900～3,500mg/lの範囲であった。なお、SRTは、処理水中に流出するSS、分析のために採取した汚泥量、および余剰汚泥の引き抜き量、の3者を合わせて計算した。汚泥中のりん含有率は、生物学的りん除去法の運転を行なった装置では3.24～4.24%と、通常の活性汚泥法で得られた1.97%より高い値となった。汚泥中のりん含有率を式－1)に示した定常状態に

表－5 汚泥中のりんの形態

実 験 番 号	5	6
Px	2.00	3.65
Hyd・Px	0.73	2.36
Poly・Px	0.08	1.70
Px－Hyd・Px	1.27	1.29
Px－Poly・Px	1.92	1.95
Poly・Px/Px	4.0	4.66

単位はすべて（%）

$$Px = \Delta P / \Delta BOD \cdot Y \dots \dots 1)$$
$$\Delta P : \text{除去されたりん}$$
$$\Delta BOD : \text{除去されたBOD}$$

おけるりんの収支式を用いて実測値から計算すると、実験1～6、においてそれぞれ、4.56、5.67、3.50、3.50、2.28、および4.19%、となり、実験2を除いてほぼ測定値と一致した。実験2における実測値は収支式より求めた計算値よりもかなり低い値となったが、この原因については明らかではない。

実験5、および6の余剰汚泥について、汚泥中のりんの形態分析を行なった。結果を表－5に示す。試料汚泥中のりん含有率はそれぞれ、2.00、および3.65%あり、易水解性りん酸化合物の含有率（Hyd・Px），およびポリりん酸の含有率（Poly・Px）はそれぞれりんとして、0.73、2.36%、および0.08、1.70%であった。これらの測定結果から、汚泥中の易水解性りん酸化合物以外のりんの含有率（Px－Hyd・Px），およびポリりん酸以外のりん含有率（Px－Poly・Px）を計算すると、実験5、6それぞれ1.27、および1.29%、1.92および1.95%とほぼ等しく、両者の汚泥で含有率が異なるのはポリりん酸のみであり、汚泥中のりん全体に占めるポリりん酸の割合（Poly・Px/Px）はそれぞれ、4、および4.66%であった。易水解性りん酸化合物としては、ポリりん酸の他に、グルコース1りん酸、ATP、ADP等の有機物やりん酸カルシウム、りん酸鉄、およびりん酸アルミニウム等の無機物も含まれよう、

表－6 汚泥中の金属含有率

	含 有 率 (% vs. MLSS)		りんとのモル比	
	実験5	実験6	実験5	実験6
P	2.11	3.91	—	—
Ca	0.81	0.85	0.30	0.17
Mg	0.45	0.97	0.27	0.32
K	0.49	1.38	0.19	0.28
Na	0.31	0.26	0.20	0.09
Fe	0.98	0.71	0.26	0.10
Al	0.65	0.51	0.35	0.15
Zn	0.22	0.21	0.05	0.03

これらのなかで、活性汚泥中のATP、ADP、およびグルコース1りん酸等の含有率は低いと考えられることから、ポリりん酸以外の易水溶性りん酸化合物はおおむねりん酸鉄、りん酸アルミニウム、およびりん酸カルシウム等の無機りん酸化合物であることが推定される。すなわち、実験6においては除去されたりんの約18%が化学反応によって除去された、といえよう。

実験5および6における余剰汚泥中の各金属の含有率とそれらのりんに対するモル比を表-6に示す。今回測定した金属の中で生物学的りん除去法の汚泥が多く含んでいたものは、MgとKであり、合成廃水を用いた実験で得られた結果と一致した。¹⁾他の金属はCaを除いてすべて生物学的りん除去法の汚泥が低い含有率を示した。これらの測定結果は、表-5に示した結果とともに、本処理法におけるりん除去が生物的作用であることを示す根拠になり得ると思われる。

3-4. 嫌気工程におけるりんの放出

嫌気槽流出水中の $O \cdot PO_4-P$ 濃度は実験1~4の運転条件において、それぞれ平均22.1, 11.3, 11.4, および9.20 mg/lと原水濃度より高い値を示している。これは、汚泥が嫌気工程で $O \cdot PO_4-P$ を放出したため、と考えられる。嫌気工程における汚泥の $O \cdot PO_4-P$ 放出量は原水BOD濃度の影響を強く受けると考えられるため⁴⁾、りん除去が良好であった実験1と3における原水BOD濃度と嫌気工程で汚泥が放出した $O \cdot PO_4-P$ 濃度(rel-P)との関係をプロットした。結果を図-9に示す。図-9より明らかなように嫌気工程における汚泥からのりんの放出は原水BOD濃度に比例していると考えられ、直線で近似すると式-2)を得る。

$$\text{rel-P} = 0.24 (\text{BOD} - 50) \dots\dots\dots 2)$$

式-2)より得られた傾き0.24は原水BOD 1 mg/lに對し、汚泥が0.24 mg/lの $O \cdot PO_4-P$ を放出したことを示しており、ペプトン・グルコースを原水とした合成廃水の処理実験で得られた値に近い⁴⁾。しかし、下水中には種々のBOD成分が含まれており、その種類によって単位BOD当りの放りん量が異なると予想される。この点について検討するため、実験3の系で運転している装置の余剰汚泥を用いて基質を変えた回分試験を行った。有機物の種類として初沈下水、およびそれからSSを除いた溶解性成分を用いた場合の嫌気性下でのTOC、および $O \cdot PO_4-P$ の変化を図-10に示す。図-10より明らかなように混合液汚液中のTOC、および $O \cdot PO_4-P$ 濃度はSS成分添加の有無に関係なく同じ経時変化を示した。この実験結果から、下水中のSS成分は汚泥からのりんの放出には関与していないと推定される。しかし、対照として行なった下水無添加の系では、2時間程度のラグの後、 $O \cdot PO_4-P$ が放出されており、この放出速度は合成廃水を処理している汚泥と比較するとはるかに速い¹⁾。すなわち、今回実験に用いた汚泥のSRTが4.17日と短いために下水中のSS成分が十分に分解しきれずに汚泥中に濃

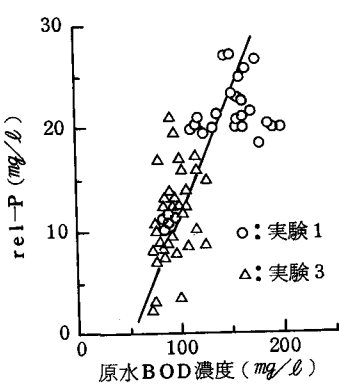


図-9 嫌気工程におけるりんの放出

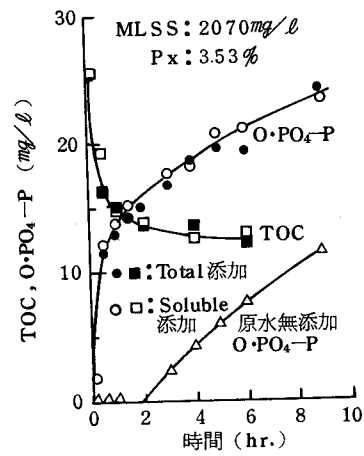


図-10 下水を用いた回分試験

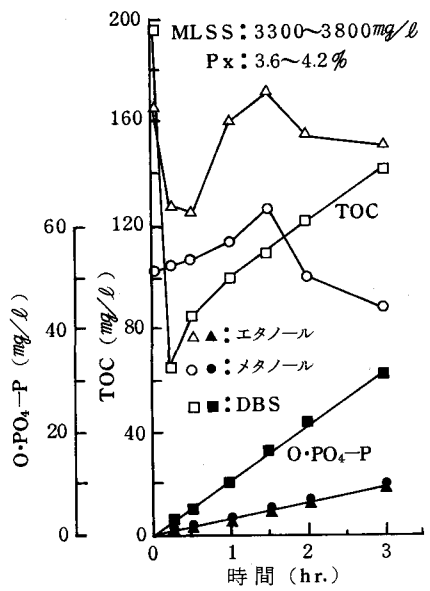


図-11 回分試験結果

縮されていて、そのSSによる $O \cdot PO_4-P$ の放出がある、とも考えられよう。この点を考慮に入ると今回実験に用いた汚泥中にすでに多量の下水中のSS成分が含まれている可能性があり、一度だけの添加、無添加では(BOD として 52.3 mg/L に相当)差がでなかったとも考えられる。

下水以外の BOD 成分としては、糖類としてグルコース、サッカロース、でんぶん、の3種、有機酸として乳酸、酢酸、クエン酸、アミノ酸系としてL-グルタミン酸、ペプトン、アルコールとしてエタノール、メタノール、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)を用いた。実験結果を図-11~14に示す。なお、使用した汚泥のりん含有率は $3.6 \sim 4.2 \%$ 、 $MLSS$ 濃度は $3,300 \sim 3,800 \text{ mg/L}$ 、温度は 25°C 、 pH は $7.0 \sim 7.2$ で実験した。今回検討した11種類の有機物のなかで汚泥の $O \cdot PO_4-P$ 放出に効果がなかったのはクエン酸とエタノール、メタノールの3者であった。 TOC の変化よりクエン酸は嫌気性下では全く減少していないと思われ、エタノールとメタノールは不規則な変化をした。一方、 $O \cdot PO_4-P$ の放出が多かったのは乳酸、酢酸、グルコースであり、 TOC の減少が多かったのはでんぶん、サッカロース、グルコース等の糖類であった。また、L-グルタミン酸は $O \cdot PO_4-P$ の放出も TOC の減少も比較的少なかった。 DBS は、 $O \cdot PO_4-P$ の放出は多かったが TOC の変化は他の有機物とは異なっていた。これは、 DBS が汚泥フロックに吸着され汚泥の一部を可溶化した、もしくは、汚泥フロックに吸着され徐々に分解された、のどちらかであろうと推定される。

下水中に含まれる有機物については多くの報告があるが、地域や季節、時間等による変動が大きく、詳細は不明である。しかし、今回検討した有機物のうちの多くのものが嫌気性下で除去され、それに伴って汚泥が $O \cdot PO_4-P$ を放出したことは、汚泥中のポリリン酸が正リン酸に加水分解する際生成するエネルギーを利用して、汚泥が嫌気性下有機物を摂取する、という機構に対する考え方を支持するものであろう。また、有機物の種類によってその除去量と $O \cdot PO_4-P$ の放出量が異なることは、汚泥中での有機物の貯蔵形態と関連があると推定され、今後さらに検討する必要がある。

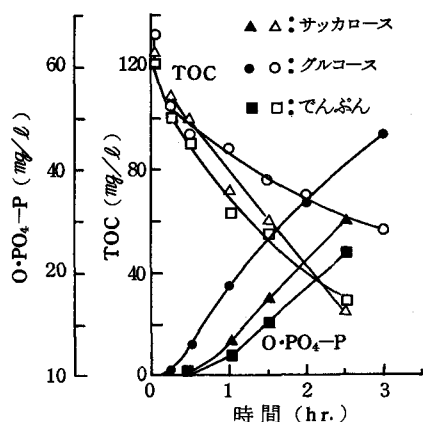


図-12 回分試験結果

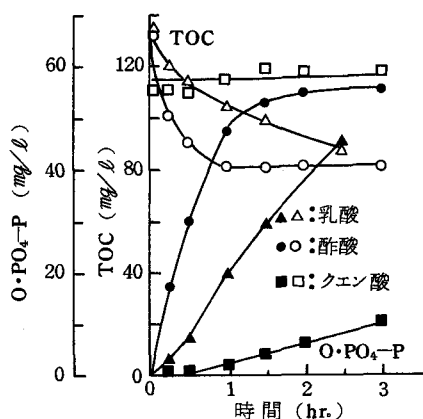


図-13 回分試験結果

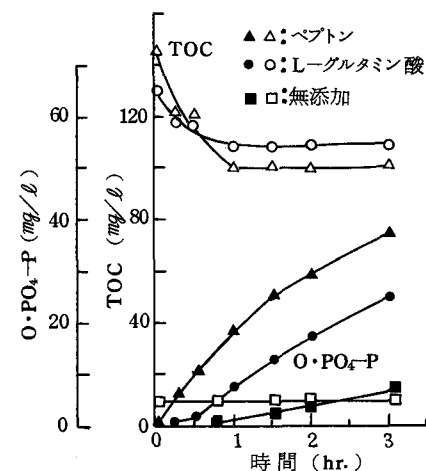


図-14 回分試験結果

引用文献

- 1) 深瀬 他；第15回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集，PP.187~192，1981
- 2) Harold F.M.；J. Bact.，86 PP.885~887，1963
- 3) リン酸化合物分画法，実験化学講座23，生物化学I P.531 丸善
- 4) 深瀬 他；第18回下水道研究発表会講演集，PP.283~285，1981
- 5) 村上 他；第14回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集，PP.17~18，1980