

オゾンによる汚泥減容化を組み込んだ嫌気—無酸素—好気法 におけるりんの挙動に関する研究

荒川 清美* 田中 俊博**

Research on the Behavior of Phosphorus in an Anaerobic-Anoxic-Oxic Activated Sludge Process with an Ozonation System for Excess Sludge Reduction

by Kiyomi ARAKAWA, & Toshihiro TANAKA

Ozonation was added to an activated sludge process to study the possibility of reducing phosphorus in the effluent. Test results, comparing supernatants from an anaerobic tank and those from an ozone reactor, suggested that it was possible to achieve both biological nutrient removal, by the anaerobic-anoxic-oxic process, and phosphorus removal, by ozonation. The propagation of phosphorus accumulating organisms was also confirmed. It was determined that using the supernatant from the anaerobic tank as raw water for chemical phosphorus removal was reasonable, as there was sufficient discharge of phosphorus in the tank, also because the phosphorus concentration therein was high. An intermediate settling tank and a chemical phosphorus removal system were set downstream the anaerobic tank, resulting in reduced excess sludge and a lower phosphorus concentration in the effluent.

Keywords: Sludge reduction, Anaerobic-anoxic-oxic process, Ozonation, Phosphorus removal, Activated sludge treatment

1. はじめに

現在、有機性廃水の処理方法は活性汚泥法が一般的である。活性汚泥処理は、BOD除去に伴い余剰汚泥が発生する。処分地不足や処理コスト高騰に伴い余剰汚泥を削減する技術が望まれ、活性汚泥処理にオゾン処理を組み込む余剰汚泥の減容化が注目され研究が行われている^{1, 2)}。

また、りんは世界的に枯渇が懸念されている物質であり、日本はほぼ100%輸入している状況である。また、日本においては使用されたりんの約20%は水域へ排出され³⁾、その多くは下水などにより排出されている状況であり、今後、この水域へ排出されているりんを回収し資源として再利用する技術はますます求められていくと考えられる。

オゾンを用いた汚泥減容化を組み込んだ活性汚泥処理プロセスにおいては、余剰汚泥の減少に伴い、余剰汚泥として系外に排出されたりんが処理水側へ移行し処理水りん濃度が高くなることが確認されている^{1, 2)}。ま

た、循環型硝化脱窒法に汚泥のオゾン処理を組み込んだ場合、活性汚泥りん含有率は高くない⁴⁾。これらのことから、活性汚泥の減容化処理においては、処理水りん濃度を低減し、更に、りんを回収するプロセスにすることが重要であると言える。

一般的に活性汚泥処理によるりん除去は、りんを蓄積させた余剰汚泥を引き抜くことにより行われ、りん除去量は次に示す式(1)で表すことができる。

$$\Delta P = \Delta X \cdot P_X \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 ΔP は汚泥引抜によるりん除去量 (mg-P/d)、 ΔX は汚泥発生量 (g-SS/d)、 P_X は活性汚泥のりん含有率 (mg-P/g-SS) である。つまり、 ΔX もしくは P_X が低下すると ΔP は小さくなる。

ΔX を減少させた場合、 P_X を上昇させ ΔX の減少分に含まれたりん全量を生物処理槽内に蓄積しない限り処理水りんの増加は避けられず、化学的なりん除去に頼らざるを得なくなる。

そこで筆者らは、余剰汚泥の削減とりん資源の回収が可能となるプロセスの構築を検討するためにベンチスケール実験を行った。化学的りん除去を経済的に行うには高濃度のりん液が必要である。本プロセスでは嫌気槽上澄液とオゾン反応槽上澄液が対象となり、処理水りん濃度の低減を達成するには化学的りん除去の適用箇所を選択

* コーポレート 知的財産室 企画推進グループ

** 荏原エンジニアリングサービス(株) 工学博士

下水道協会誌, Vol.45, No.545, 2008/3 掲載

することが重要である。

実験1では、オゾン処理を組み込み余剰汚泥の削減を行っても生物処理槽内にりん蓄積細菌が増殖し、活性汚泥のりん含有率を高く維持できるか検討した。更に、りん除去工程の適用箇所の検討も行った。

実験2では、実験1での検討によりりん除去工程の原水として嫌気槽上澄液が合理的であることが判明したため、オゾンを用いた汚泥減容化に中間沈殿池方式による化学的りん除去を組み込むことで、処理水りんの上昇の抑制と余剰汚泥の削減の両立が可能であることを確認した。なお、中間沈殿池方式とは嫌気槽混合液を固液分離し得た上澄液からりんを除去する方法である⁵⁾。

以下に得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2-1 実験装置及び実験方法の概要

実験1, 2ともに生物処理工程には嫌気-無酸素-好気法を採用した。両実験とも、対照系列1系列とオゾン系列2系列を並行して連続運転した。汚泥発生量や処理水水質を調査し、余剰汚泥の削減による処理水りん濃度の変化と活性汚泥りん含有率の変化を把握した。生物処理工程は、嫌気槽10 L、無酸素槽10 L、好気槽20 L及び沈殿池からなる。

オゾン処理工程は、好気槽汚泥の一部をオゾン反応槽に流入させ反応槽下部から散気球を用いてオゾンガスを間欠的に注入してオゾンと接触させた後、無酸素槽に投入した。また、生物処理槽の水温は20℃にコントロールした。

2-2 供試原水

供試原水は、酢酸ナトリウムとポリペプトンを主成分としミネラル、ビタミンなどを添加した合成廃水を用いた。組成を表1に示す。原水のBODは500 mg/L、T-Nは100 mg/L、T-Pは15 mg/Lとした。これらの比率は、BOD : N : P = 100 : 20 : 3である。

2-3 実験1の実験条件及び方法

実験1では、対照系列とオゾン系列1-Aと1-Bを運転した。

対照系列の処理フローを図1（以下、フロー①とする）に、オゾン系列1-A及び1-Bの処理フローを図2（以下、フロー②とする）に示す。

実験1の実験条件を表2に示す。

原水と返送汚泥は嫌気槽に流入させ、原水流量は約36 L/d、返送汚泥流量は約54 L/dとした。循環液は好気槽から直接無酸素槽に流入させた混合液とオゾン反応槽

表1 合成廃水組成
Table 1 Composition of synthetic wastewater

酢酸ナトリウム CH ₃ COONa	620 mg/L
硫酸マグネシウム MgSO ₄ ·7H ₂ O	150 mg/L
塩化ナトリウム NaCl	100 mg/L
りん酸二水素カリウム KH ₂ PO ₄	62.5 mg/L
塩化カルシウム CaCl ₂ ·2H ₂ O	30.6 mg/L
塩化アンモニウム NH ₄ Cl	267.5 mg/L
ポリペプトン Polypepton	200 mg/L
酵母エキス Yeast extract	20 mg/L
生物学的酸素要求量 BOD	500 mg/L
全窒素 T-N	100 mg/L
全りん T-P	15 mg/L

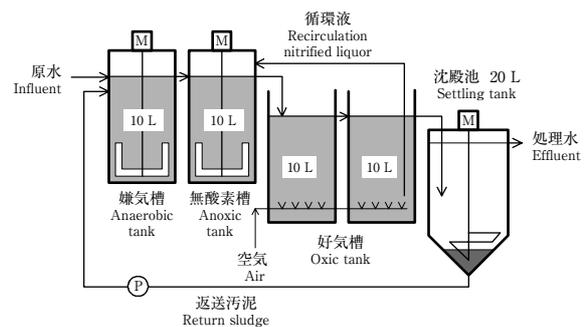


図1 処理フロー〔フロー①〕
Fig. 1 Flow diagram〔Flow ①〕

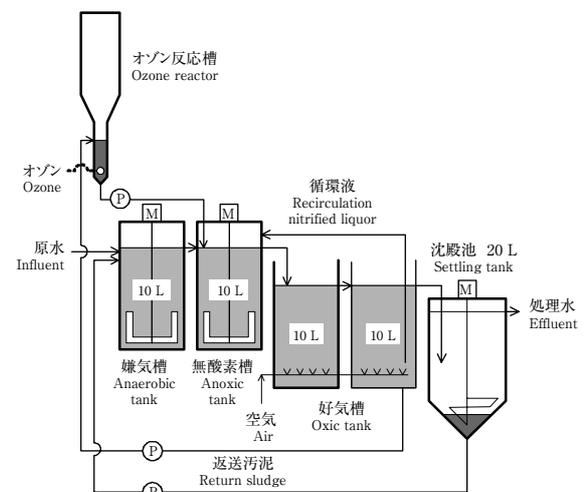


図2 処理フロー〔フロー②〕
Fig. 2 Flow diagram〔Flow ②〕

表2 実験条件 (平均値)
Table 2 Average test conditions

実験 Experiment		1			2			
日付 Date		12/17~2/4	12/17~2/4	12/17~2/4	2/11~3/28	2/11~3/28	2/11~3/28	
系列 Train		対照 Reference	オゾン1-A Ozonation 1-A	オゾン1-B Ozonation 1-B	対照 Reference	オゾン2-A Ozonation 2-A	オゾン2-B Ozonation 2-B	
フロー Flow		①	②	②	①	②	③	
生物処理 工程 Biological treatment process	原水流量 Influent flow rate (L/d)	35.9	35.8	36.2	35.8	35.5	36.1	
	返送汚泥流量 Return sludge flow rate (L/d)	51.9	54.5	54.6	41.6	53.3	53.1	
	循環液流量※ Recycle flow rate (L/d)	142	143	143	143	143	144	
	活性汚泥浮遊物質 MLSS (mg/L)	7180	6900	5860	7950	6870	6940	
	活性汚泥有機性浮遊物質 MLVSS (mg/L)	5620	5280	4560	6160	5200	5600	
オゾン処理 工程 Ozonation process	オゾン注入量 Ozone injection rate (mg/d)	-	372	743	-	852	856	
	オゾン処理汚泥流量 Sludge flow rate into ozone treatment (L/d)	-	7.1	7.2	-	3.7	7.4	
	オゾン注入 Ozone injection	注入時間 (min) Injection time	-	1.5	3.0	-	7.0	3.5
		サイクル時間 (min) Cycle	-	60	60	-	120	60
	オゾン注入率 Ozone Injection rate (mg-O ₃ /g-SS)	-	7.7	17.8	-	33.6	16.7	
りん回収工程 Phosphorus recovery process	中間沈殿池流入流量 Influent flow rate into intermittent settling tank (L/d)	-	-	-	-	-	11.7	
	中間沈殿池返送汚泥流量 Return sludge flow rate from intermittent settling tank (L/d)	-	-	-	-	-	4.7	
	りん除去後水流量 Effluent flow rate from phosphorus removal process (L/d)	-	-	-	-	-	6.5	
	FeCl ₃ 注入率 FeCl ₃ doses (mg/L)	-	-	-	-	-	290	
	処理pH Treated pH (-)	-	-	-	-	-	6.5	

※循環液流量は、好気槽から直接無酸素槽に流入する量とオゾン反応槽経由の量（オゾン処理汚泥流量）を合計した値である。

を經由させた混合液とし、これらの合計流量は約143 L/dとした。なお、オゾン系列1-A及び1-Bは7.2 L/dをオゾン反応槽経由とした。MLSSは6000~8000 mg/Lとした。

実験1の開始にあたっては、合成廃水を処理した活性汚泥を3系列に分割して1週間、嫌気-無酸素-好気法だけで運転を行い3系列の処理性能が同一であることを確認してからオゾン処理をスタートした。BOD汚泥負荷は、オゾン系列、対照系列ともに0.05 kg/(kg-SS・d)程度とし、対照系列の汚泥滞留時間(SRT)は約30日間である。汚泥のオゾン処理は一定時間おきの間欠運転とした。具体的には、オゾン注入直前に、オゾン反応槽に好気槽から汚泥を300 mL導入し、オゾンガス濃度50 mg-O₃/L、ガス流量200 mL/minをタイマによって間欠に注入し、オゾン処理汚泥を無酸素槽に投入する運転方法とした。1サイ

クルの時間を60分間とし1サイクルあたりのオゾンガス注入時間を1.5分間と3.0分間に設定した。この場合、1日あたりのオゾン注入量は372 mg/dと743 mg/dとなり、処理される汚泥1 gあたりでは、7.7 mg-O₃/g-SSと17.8 mg-O₃/g-SSとなる。オゾン反応槽での反応時間はオゾン注入時間と同様である。オゾン消費率は95%程度であった。

2-4 実験2の実験条件及び方法

実験2では、対照系列とフロー②のオゾン系列2-Aと、フロー②に中間沈殿池と凝集沈殿からなる化学的りん除去工程を組み込んだオゾン系列2-Bとを運転した。

対照系列の処理フローを図1に、オゾン系列2-Aの処理フローを図2に、オゾン系列2-Bの処理フローを図3（以下、フロー③とする）に示す。

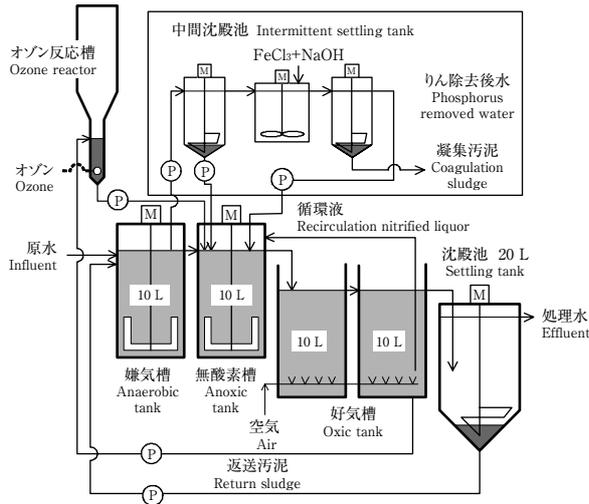


図3 処理フロー [フロー③]
Fig. 3 Flow diagram [Flow ③]

化学的りん除去工程は、中間沈殿池に嫌気槽混合液の一部を導入し汚泥と上澄液に分離し、汚泥は無酸素槽に返送した。上澄液に FeCl_3 とアルカリを添加しバッチ処理によって凝集沈殿し、この液を中間沈殿池とは別の沈殿池で固液分離しりんを含む凝集汚泥は系外に排出した。りん除去後水は無酸素槽へ投入した。

実験2の実験条件も表2に示す。

生物処理の実験条件は基本的には実験1と同一にしたが、オゾン系列2-Aだけはオゾン反応槽経由の循環液を3.6 L/dとした。なお、実験2については実験1で用いた3系列の活性汚泥を混合した後、3系列に分割してスタートした。

オゾン処理では、オゾンガス流量及び濃度は実験1と同様にしたが、オゾン注入サイクルとオゾン注入量は変更した。オゾン系列2-Aにおいては1サイクルの時間を120分間とし1サイクルあたりのオゾンガス注入時間を7.0分間に設定した。この場合のオゾン注入量は852 mg/dとなる。オゾン系列2-Bにおいては1サイクルの時間を60分間とし1サイクルあたりのオゾンガス注入時間を3.5分間に設定した。この場合のオゾン注入量は856 mg/dとなる。処理される汚泥1 gあたりでは33.6 $\text{mg-O}_3/\text{g-SS}$ と16.7 $\text{mg-O}_3/\text{g-SS}$ である。

オゾン系列2-Bのりん除去工程での中間沈殿池への嫌気槽混合液の流入流量は11.7 L/d、中間沈殿池からの返送汚泥流量は4.7 L/d、りん除去後水流量は6.5 L/dとした。 FeCl_3 添加率は290 mg/L、処理pHは6.5とした。

2-5 汚泥発生量及び汚泥減少量の測定方法

汚泥発生量は、実験期間中の引き抜いた汚泥量と処理

水SS量との合計を系内汚泥の変化量で補正した値とした。オゾン処理による汚泥減少量は、対照系列とオゾン系列の汚泥発生量の差と定義した。

3. 結果及び考察

3-1 実験1でのりん蓄積細菌の増殖の確認

3-1-1 処理水水質

実験1の処理水水質を原水水質とともに表3に示す。これらの水質値は、オゾン処理の初期の影響が認められなくなった期間、すなわち実験後半の平均値とした。オゾン系列と対照系列の処理水水質について比較した。

処理水SSのばらつきが大きいため有機物は1 μm のろ液（以下、S-BODなどと示す）で評価した。

S-BODは対照系列、オゾン系列ともに2 mg/L以下とほぼ同レベルであった。S-TOC、S-COD_{Cr}は、対照系列に比べオゾン系列1-A及び1-Bの方が高くなっていた。

$\text{NH}_4\text{-N}$ は、両系列とも2 mg/L以下であった。脱窒についても良好に進行していた。有機態窒素は、対照系列に比べオゾン系列1-A及び1-Bは1 mg/L程度高くなった。オゾン系列の処理水S-TOC、S-COD_{Cr}及び有機態窒素が高くなった原因は、オゾン処理により活性汚泥中の細胞が破壊され、その結果溶出してきた細胞内の難分解性有機物と細胞に付着していた難分解性有機物が処理水側へ移行したためと推察される。

以前行った循環型硝化脱窒法へオゾン処理を組み込んだ場合でも処理水S-TOC、S-COD_{Cr}及び有機態窒素は、対照系列に比べてオゾン系列は高くなった⁶⁾。今回の嫌気-無酸素-好気法での結果もほぼ同様であった。

処理水S-T-Pの変化を図4の下段左側に示す。処理水S-T-Pは、対照系列では1 mg/L以下であった。これに対しオゾン系列1-A及び1-Bは、オゾン注入開始前（オゾン系列にもオゾン注入はない期間）は対照系列とほぼ同レベルであったが、オゾン処理をすると徐々に上昇し約3週間で最大となり、その後低下し、オゾン系列1-Aは3 mg/L程度、オゾン系列1-Bは6 mg/L程度で安定した。オゾン系列での実験途中の処理水S-T-P上昇は、汚泥へのオゾン処理により一時的に生物処理が不安定になったことが起因していると推察される。

3-1-2 汚泥発生量の比較

SS換算の累積汚泥発生量の変化を図5の左側に示す。図中の値は1日あたりの汚泥発生量(ΔX)である。対照系列と比較しオゾン系列1-A及び1-Bは ΔX が減少していた。ちなみに、 ΔX は、対照系列(オゾン注入量0 mg/d)では7.29 g-SS/d、オゾン系列1-A(オゾン注入量372 mg/d)で

表3 原水及び処理水水質と好気槽活性汚泥のりん含有率 (平均値)
Table 3 Quality of influent and effluent (Average)

実験 Experiment	1				2			
	原水 Influent	処理水 Effluent			原水 Influent	処理水 Effluent		
		対照 Reference	オゾン1-A Ozonation 1-A	オゾン1-B Ozonation 1-B		対照 Reference	オゾン2-A Ozonation 2-A	オゾン2-B Ozonation 2-B
日付 Date	1/11~2/4				3/18~3/28			
系列 Train								
pH (-)	7.2	8.3	8.1	9.0	7.1	8.0	7.7	7.7
アルカリ度 Alkalinity (mg/L)	300	134	116	117	250	110	123	50
溶解性生物学的酸素要求量 S-BOD (mg/L)	430	1.1	1.2	1.8	420	<1.0	1.4	1.5
溶解性全有機炭素 S-TOC (mg/L)	250	4.2	9.9	19.9	250	4.6	15.0	14.2
溶解性化学的酸素要求量 S-COD _{Cr} (mg/L)	690	7	24	49	710	11	38	36
浮遊物質 SS (mg/L)	-	72.9	21.6	33.2	-	38.0	14.0	7.0
アンモニア性窒素 NH ₄ -N (mg/L)	55.5	0.18	0.30	1.01	60.8	0.20	0.94	0.14
硝酸性及び亜硝酸性窒素 NO _x -N (mg/L)	0.14	20.5	24.1	22.6	<1.0	21.3	20.6	31.3
有機態窒素 Org-N (mg/L)	45.9	1.3	2.4	2.3	44.6	1.9	5.3	4.4
全窒素 T-N (mg/L)	102.5	22.0	27.0	28.5	105	23.3	25.7	34.4
リン酸態りん PO ₄ -P (mg/L)	14.7	<0.10	1.46	4.63	14.6	0.22	6.27	<0.10
溶解性全りん S-T-P (mg/L)	16.8	0.17	3.19	8.23	15.3	0.77	7.73	0.87
りん含有率 (P _x) Phosphorus content in sludge (mg-P/g-SS)	-	64.6	70.9	65.1	-	62.2	66.7	43.0

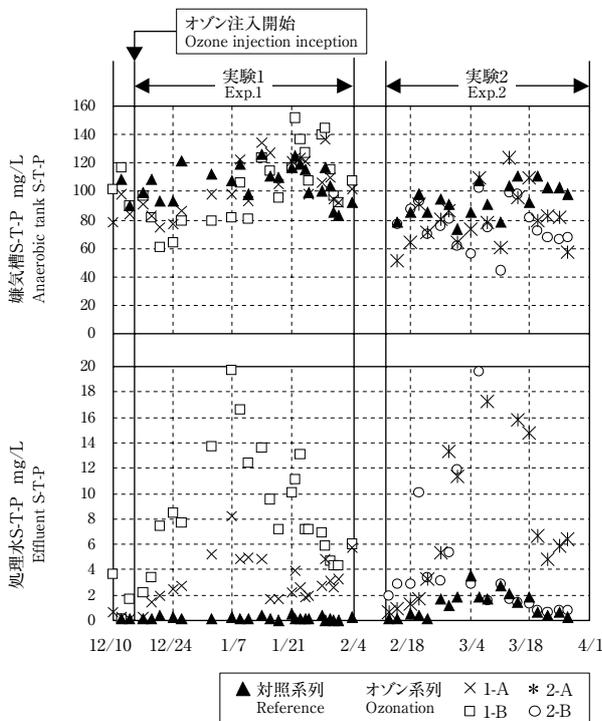


図4 嫌気槽及び処理水S-T-Pの経日変化

Fig. 4 Variation in anaerobic and effluent phosphorus levels per day

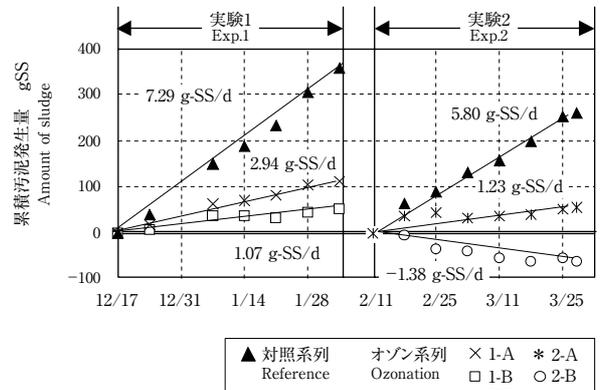


図5 累積汚泥発生量の経日変化

Fig. 5 Variation in the cumulative amount of sludge per day

は2.94 g-SS/d, オゾン系列1-B(オゾン注入率743 mg/d)では1.07 g-SS/dであった。すなわち、汚泥減少量はオゾン注入量の大きいオゾン系列1-Bの方が大きかったことになる。汚泥減少量は、オゾン系列1-Aは4.35 g-SS/d, オゾン系列1-Bは6.22 g-SS/dであった。

3-1-3 嫌気槽S-T-Pの挙動

嫌気槽S-T-Pの変化を図4の上段左側に示す。

嫌気槽S-T-Pは、対照系列は100 mg/L程度で安定していた。オゾン注入開始前（オゾン系列にもオゾン注入はない期間）はオゾン系列と対照系列の嫌気槽S-T-Pはほぼ同一であった。オゾン処理をするとオゾン系列1-A, 1-Bともに嫌気槽S-T-Pは低下したものの、オゾン処理開始4週間以降には上昇して対照系列とほぼ同じ、若しくは若干高くなった。この時期の嫌気槽S-T-Pは、対照系列とオゾン系列1-A, 1-Bはともに100 mg/L程度であった。

原水が返送汚泥により希釈されただけでは、嫌気槽S-T-Pは10 mg/L程度と計算される。本実験の嫌気槽S-T-Pは上記計算値よりも大幅に高いことから、活性汚泥中に生存するりん蓄積細菌によりりんが放出されていると言える。

3-1-4 嫌気槽S-BOD, S-COD_{Cr}の挙動

嫌気槽S-BODの変化を図6の上段左側に示し、嫌気槽S-COD_{Cr}の変化を図6の下段左側に示す。嫌気槽S-BODは、オゾン系列1-A, 1-B及び対照系列ともほぼ10 mg/L以下であった。嫌気槽S-COD_{Cr}は、オゾン系列1-Aは20~40 mg/L, オゾン系列1-Bは30~60 mg/L, 対照系列はほぼ20 mg/L以下であった。嫌気槽S-T-Pと同様に、原水が返送汚泥により希釈されただけでは、嫌気槽S-BODは170 mg/L, 嫌気槽S-COD_{Cr}は300 mg/L程度と計算される。本実験の嫌気槽S-BOD及びS-COD_{Cr}は前記計算値より大幅に低いことから、生物学的なりんの放出に伴い活性汚泥中に生存するりん蓄積細菌に有機物が摂取

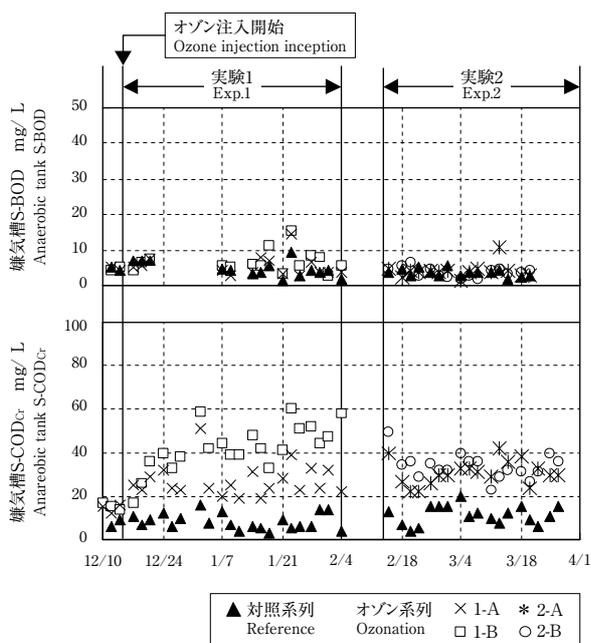


図6 嫌気槽S-BOD, S-COD_{Cr}の経日変化

Fig. 6 Variation in anaerobic S-BOD and S-COD_{Cr} levels per day

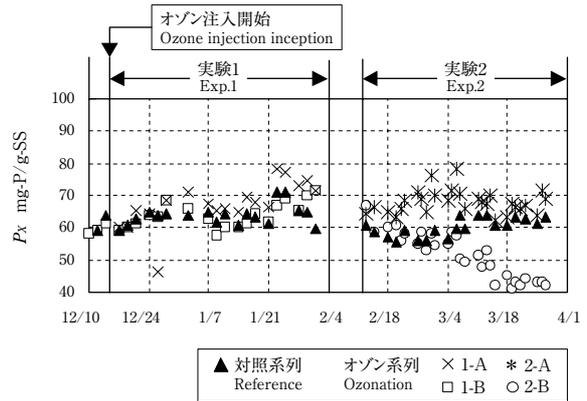


図7 好気槽中汚泥のりん含有率の経日変化

Fig. 7 Variation in the phosphorus content in sludge per day

されていると言える。

3-1-5 活性汚泥のりん含有率

好気槽汚泥のMLSSあたりのりん含有率 (P_x) の変化を図7の左側に示す。

対照系列での P_x は、実験開始直後 (12/17) は59.2 mg-P/g-SS, 実験終了直前 (2/1) は59.5 mg-P/g-SSであり途中多少の変動は認められたがほぼ一定であった。オゾン系列での P_x は、実験開始直後 (12/17) と実験終了直前 (2/1) をみると、1-Aでは58.9 mg-P/g-SSから71.5 mg-P/g-SSに上昇し、1-Bは60.2 mg-P/g-SSから71.8 mg-P/g-SSに上昇していた。

P_x が高く維持できることから、オゾンによる汚泥の減容化においても、生物処理を嫌気-無酸素-好気法とすることでりん蓄積細菌が保持できると判断される。

3-1-6 嫌気槽でのCOD_{Cr}, りん, マグネシウム及びカリウムの挙動

嫌気槽でのりんの放出がりん蓄積細菌の作用によるものかを確認するために、COD_{Cr}, りん, マグネシウム及びカリウムの挙動を調査し、解析を行った。

(1) りんとCOD_{Cr}の挙動

嫌気槽でのりん放出量(以下、 ΔP_{an} とする), COD_{Cr}吸収量(以下、 ΔCOD_{an} とする)及び ΔP_{an} と ΔCOD_{an} の比(以下、 $\Delta P_{an}/\Delta COD_{an}$ とする)を表4に示す。

$\Delta P_{an}/\Delta COD_{an}$ は、オゾン系列で36~40%, 対照系列で31%であった。 $\Delta P_{an}/\Delta COD_{an}$ は P_x と有機物の初濃度により異なるが、本実験の対照系列とほぼ同じ条件の場合、約38%と報告されている⁷⁾。

嫌気槽への汚泥flux(以下、 X_{an} とする)と ΔP_{an} 及び ΔCOD_{an} の比(以下、 $\Delta P_{an}/X_{an}$ 及び $\Delta COD_{an}/X_{an}$ とする)も表4に示す。 P_x は50~80 mg-P/g-SSであるが

表4 嫌気槽でのりん及び有機物の挙動【実験1】

Table 4 Comparison in the amounts of phosphorus discharged and carbon absorbed in the anaerobic tank【Experiment 1】

系列 Train	対照 Reference	オゾン 1-A Ozonation 1-A	オゾン 1-B Ozonation 1-B
りん放出量 (ΔP_{an}) (g/d) Phosphorus discharge	7.52	8.56	8.84
COD _{Cr} 吸収量(ΔCOD_{an}) (g/d) COD _{Cr} absorption	23.8	22.0	24.1
$\Delta P_{an}/\Delta COD_{an}$ (%)	31	36	40
汚泥flux (X_{an}) (g-SS/d) Sludge flux	618	704	543
$\Delta P_{an}/X_{an}$ (mg-P/g-SS)	12	12	16
$\Delta COD_{an}/X_{an}$ (mg-COD/g-SS)	34	40	39

$\Delta P_{an}/X_{an}$ は12~16 mg-P/g-SSであり、嫌気槽での放出りんは流入汚泥中に含有されるりん量の約20%であった。 $\Delta COD_{an}/X_{an}$ は34~40 mg-COD/g-SSであった。りん含有率(対VSS)10%の嫌気槽での最大COD_{Cr}摂取量は110 mg-COD/g-VSSとの報告もある⁸⁾。今回の結果を文献と同様の単位に換算すると45~54 mg-COD/g-VSSとなり、最大摂取量以下であった。今回の実験では X_{an} を大きくした。その結果、嫌気槽がりん蓄積細菌のセレクトタとしての機能を発するのに最適なF/M比に設定されていたと言える。

(2) りん、マグネシウム及びカリウム放出量の関係

りん、マグネシウム及びカリウムの嫌気槽混合液ろ液中の濃度と嫌気槽での放出量の構成モル比を表5に示す。なお、前記モル比は、りんの放出モルを1とした際の相対モル比とした。

オゾン系列1-A、1-B及び対照系列でのりん、マグネシウム、カリウム放出量の構成モル比は、P:Mg:K=1:0.29:0.22~0.30であった。一般的にポリりん

表5 嫌気槽でのりん、マグネシウム及びカリウム放出量の比率(モル比)【実験1】

Table 5 Comparison in the amounts of phosphorus, magnesium, and calcium discharged in the anaerobic tank (mole ratio)【Experiment 1】

系列 Train		対照 Reference	オゾン 1-A Ozonation 1-A	オゾン 1-B Ozonation 1-B
P	濃度 (mg/L) Concentration	101.7	107.3	92.6
	モル比 (-) Mole ratio	1.00	1.00	1.00
Mg	濃度 (mg/L) Concentration	39.2	41.1	37.0
	モル比 (-) Mole ratio	0.29	0.29	0.29
K	濃度 (mg/L) Concentration	52	50	40
	モル比 (-) Mole ratio	0.22	0.30	0.25

表6 嫌気槽及びオゾン反応槽でのりんの挙動【実験1】

Table 6 Comparison in the amounts of phosphorus discharged in anaerobic tank and ozone reactor【Experiment 1】

系列 Train		オゾン 1-A Ozonation 1-A	オゾン 1-B Ozonation 1-B
嫌気槽 Anaerobic tank	S-T-P (mg/L)	101.7	107.3
	りん放出量 (ΔP_{an}) (g/d) Phosphorus discharge	8.56	8.84
オゾン反応槽 Ozone reactor	S-T-P (mg/L)	60.0	65.4
	りん放出量 (ΔP_{O_3}) (g/d) Phosphorus discharge	0.40	0.43

酸としてりん蓄積細菌がりんを出し入れする場合、P:Mg:K=1:0.25~0.3:0.2~0.4のモル比で増減すると言われており⁹⁾、本実験の構成モル比は前記とほぼ同じであった。この結果からも、両系列ともりん蓄積細菌の生存が示唆された。

3-1-7 化学的りん除去の適用箇所の検討

表6に嫌気槽とオゾン反応槽でのS-T-P濃度とりん放出量(以下、 ΔP_{an} 及び ΔP_{O_3} とする)を測定した結果を示す。なお、 ΔP_{an} と ΔP_{O_3} は、各槽の1日あたりの流出流量とS-T-P濃度より算出した。

嫌気槽ではS-T-P濃度は100 mg/L程度、 ΔP_{an} は8.56~8.84 g/d、オゾン反応槽ではS-T-P濃度は60 mg/L程度、 ΔP_{O_3} は0.40~0.43 g/dでありS-T-P濃度は嫌気槽の方が高く、りん放出量も嫌気槽の方が多かった。

物質収支から見ると、生物処理水にりんがない状態、すなわち、処理水で流出する量を0 g/dとする場合、化学的りん除去量は原水流入量と同量以上が必要となる。今回の実験は、原水流入量0.55 g/dである。オゾン反応槽上澄液を対象とした場合、ここでの放出量は0.40~0.43 g/dであることから、オゾン反応槽上澄液全量を化学的りん除去工程に導入しても、原水流入量より少ない。これに対し、嫌気槽上澄液の場合は放出されるりん量は8.56~8.84 g/dであり、化学的りん除去工程には嫌気槽上澄液の約6.5%を物質収支上導入すればよいことになる。

以上の結果から、オゾン反応槽上澄液で化学的りん除去を行うことは非効率であり、嫌気槽の上澄液で行う方が効率的であることが判明した。

3-2 実験2での化学的りん除去の効果の確認

3-2-1 処理水水質

実験2の処理水水質を表3に示す。

処理水有機物と窒素は、実験1とほぼ同じ挙動を示した。処理水S-T-Pの変化を図4の下段右側に示す。

実験2でも実験1と同様にオゾン系列2-A及び2-Bにお

いて、実験5週間目までは生物学的りん除去が不安定となった。実験5週間目以降は安定し、オゾン系列2-Aは6 mg/L程度、オゾン系列2-Bは2 mg/L以下であった。この時期のオゾン系列2-Bの処理水S-T-Pは、対照系列とほぼ同レベルであった。りん除去率は、対照系列で95%、オゾン系列2-Bで94%と両者はほぼ同じであった。

3-2-2 汚泥発生量の比較

実験2における、SS換算の累積汚泥発生量の変化を図5の右側に示す。図中の値は1日あたりの汚泥発生量(ΔX)である。

対照系列と比較しオゾン系列2-A及び2-Bは ΔX が減少していた。ちなみに、 ΔX は、対照系列(オゾン注入量0 mg/d)では5.80 g-SS/d、オゾン系列2-A(オゾン注入量852 mg/d)では1.23 g-SS/d、オゾン系列2-B(オゾン注入量856 mg/d)では-1.38 g-SS/dであり、汚泥減少量にすると、オゾン系列2-Aは4.57 g-SS/d、オゾン系列2-Bは7.18 g-SS/dとなる。

3-2-3 嫌気槽S-T-Pの挙動

嫌気槽S-T-Pの変化を図4の上段右側に示す。

生物学的りん除去が安定した実験5週間以降の嫌気槽S-T-Pは、オゾン系列で60~80 mg/L、対照系列では100 mg/L程度であった。原水が返送汚泥により希釈されただけでは、嫌気槽S-T-Pは10 mg/L程度と計算される。本実験においても嫌気槽S-T-Pは前記計算値よりも大幅に高く、生物学的なりんの放出が確認された。

3-2-4 嫌気槽S-BOD, S-COD_{Cr}の挙動

嫌気槽S-BODの変化を図6の上段右側に、嫌気槽S-COD_{Cr}の変化を下段右側に示す。嫌気槽S-BODは、オゾン系列2-A及び2-B、対照系列ともに10 mg/L以下であった。嫌気槽S-COD_{Cr}は、オゾン系列2-A及び2-Bでは20~40 mg/L、対照系列は20 mg/L以下であった。原水が返送汚泥により希釈されただけでは、嫌気槽S-BODは170 mg/L程度、嫌気槽S-COD_{Cr}は300 mg/L程度と計算される。本実験においても嫌気槽S-BOD及びS-COD_{Cr}は前記計算値より大幅に低いことから、化学的りん除去を組み込んだ場合でも、生物学的なりんの放出に伴い活性汚泥中に生存するりん蓄積細菌に有機物が摂取されていると言える。

3-2-5 活性汚泥のりん含有率

図7の右側に好気槽汚泥のMLSSあたりのりん含有率(P_X)の変化を示す。

オゾン系列2-Aでは、実験開始直後(2/13)は64.1 mg-P/g-SS、実験終了直前(3/27)は68.8 mg-P/g-SSであり、とりわけ3月初めでは約80 mg-P/g-SSの場合もあ

るが、実験開始直後に対して、 P_X の上昇が認められた。オゾン系列2-Bでは実験開始直後(2/13)は66.8 mg-P/g-SSであったが徐々に低下し32日目(3/15)以降は40 mg-P/g-SS前後で安定した。特に23~32日目(3/6~3/15)に急激に P_X の低下が認められた。この期間の化学的りん除去工程のりん除去量は620 mg/dと流入量よりも多いため、りん収支上、活性汚泥中のりんが放出され、その結果 P_X が低下したと考えられる。32日目(3/15)以降、りん除去工程での除去量を流入量とほぼ同量に制御したところ P_X は安定した。

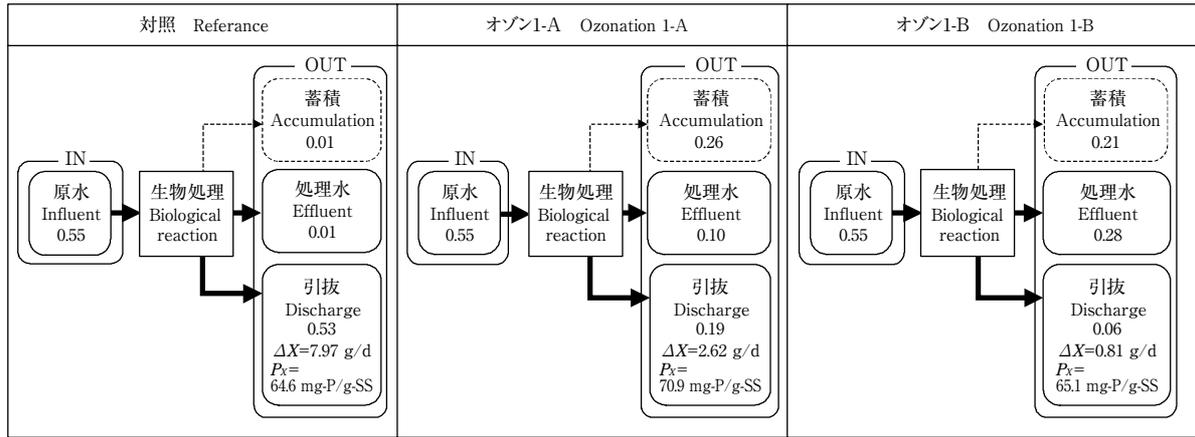
3-3 りんの物質収支

物質収支は、オゾン系列の処理が安定した期間のデータから算出した。実験1のりんの物質収支を図8に、実験2のりんの物質収支を図9に示す。「IN」は生物処理槽への原水の流入で、「OUT」は「処理水としての流出分」と「引抜分」と後述する「蓄積分」である。オゾン系列2-Bの場合だけは化学的りん除去工程での「りん除去分」を含めた。「引抜分」は余剰汚泥として引き抜いたりん量と分析用のサンプル中のりん量の合計である。「蓄積分」は、原水流入量から「処理水としての流出分」、「引抜分」、「りん除去分」を差し引いて算出した。この「蓄積分」は、生物処理槽中のMLSSと P_X が変化することによる槽内汚泥中のりん蓄積量の変化量を意味しており、主に、プラスは P_X が上昇して蓄積量が増加し、マイナスは P_X が低下して蓄積量が減少したことを示している。

実験1(データ解析期間:1/11~2/4);対照系列は生物学的なりん除去により原水流入量と汚泥による「引抜分」はバランスしている。オゾン系列の1-A,1-Bでは、汚泥による「引抜分」が少なくなると「処理水としての流出分」が増加する結果となった。更に、オゾン注入量372 mg/dであるオゾン系列1-Aに比べてオゾン注入量743 mg/dであるオゾン系列1-Bの方が「処理水としての流出分」が増加した。

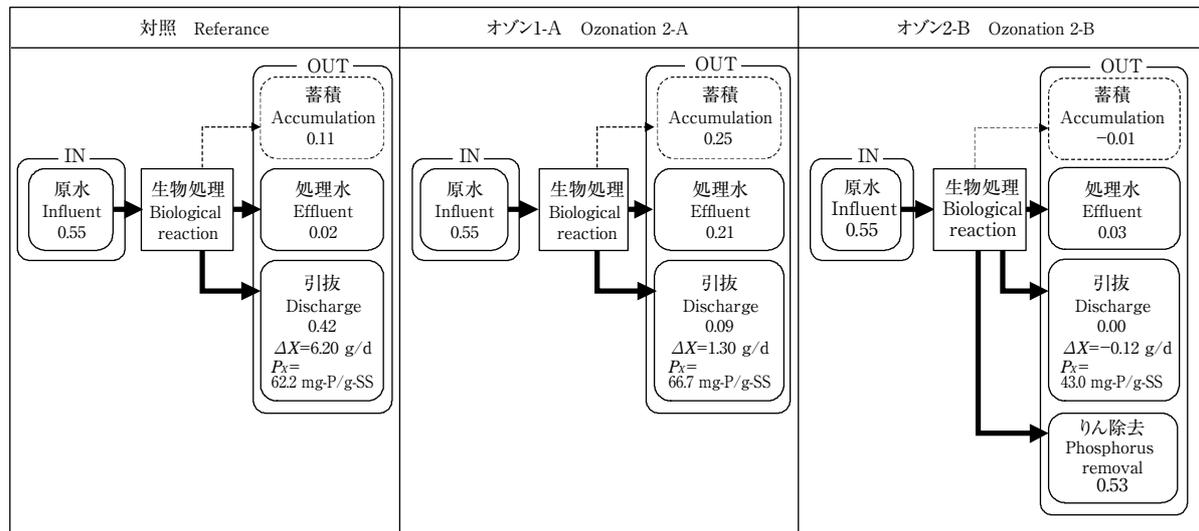
ところで、オゾン系列1-A,1-Bとも「処理水としての流出分」と「引抜分」の合計は原水流入量の約53~62%となっている。特に、オゾン系列1-Bは、汚泥発生量は図5に示すように対照系列の約15%であった。このオゾン系列1-Bでは原水流入量の51%(0.28 g/d)が「処理水としての流出分」で、汚泥による「引抜分」は原水流入量の約11%(0.06 g/d)であり、「蓄積分(槽内汚泥によるりん蓄積量)」は約38%(0.21 g/d)と計算される。

3-1-5で示したとおり、オゾン系列1-Bでは実測の P_X は、



注：図中の ΔX 及び P_x は引抜量算出に用いた値。

図8 りんの物質収支【実験1】〔単位：g/d〕
Fig. 8 Material balance of phosphorus 【Experiment 1】〔unit : g/d〕



注：図中の ΔX 及び P_x は引抜量算出に用いた値。

図9 りんの物質収支【実験2】〔単位：g/d〕
Fig. 9 Material balance of phosphorus 【Experiment 2】〔unit : g/d〕

解析期間で66.1 mg-P/g-SSから71.8 mg-P/g-SSに上昇しており、MLSSの増減を加味した生物処理槽内の汚泥によるりん保持量は13.8 gから19.2 gに増加しており、1日あたり0.26 g/dのりんが槽内汚泥に蓄積されたこととなる。

槽内汚泥のりん蓄積量は計算値と実測値がほぼ合致していることから、 P_x が上昇するといった槽内汚泥によるりん蓄積量が多くなったことにより、余剰汚泥減容分のりんの全量は処理水に移行しなかったと考えられる。

実験2（データ解析期間：3/18～3/28）；オゾン系列

2-Aは、「処理水としての流出分」と「引抜分」の合計は原水流入量の約55%、「蓄積分」が原水流入量の約45%であり、前述のオゾン系列1-A、1-Bと同様に「蓄積分」が増加していた。また、オゾン系列2-Bは、化学的りん除去工程を追加しているため、図9に示すように、原水流入量はほぼ全量（0.53 g/d）が化学的りん除去工程で除去されており、「蓄積分」は無視できる程度となっている。

オゾン系列2-Bでのりんの物質収支解析の結果から、嫌気槽から混合液の一部を中間沈殿池に導入し、高濃度

のりん上澄液を対象として化学的りん除去を行うことで、汚泥発生量の減少により起こる処理水側へのりん流出を抑制できると判断された。化学的りん除去法には、今回検討した凝集沈殿法のほかに晶析法がある。中間沈殿池方式の嫌気-好気法における晶析法の適用が報告されている⁵⁾。本検討のオゾン系列と対照系列を比較すると生物処理槽でのりんの挙動はほぼ同じであることから、本プロセスへの晶析法の適用も可能と考える。汚泥の減容化の観点からは、凝集汚泥の発生しない晶析法の採用がプロセス全体の構成上合理的と考える。

4. おわりに

オゾンによる汚泥減容化プロセスにおいて、処理水中のりんを低減することを主目的に連続実験を行ったところ次のことが明らかとなった。

(1) オゾンによる汚泥減容化プロセスで、生物処理工程を嫌気-無酸素-好気法とすることにより、活性汚泥のりん含有率はオゾン処理を組み込まない場合と同じになり、りん蓄積細菌の増殖が可能である。

(2) オゾン処理を組み込んだ嫌気-無酸素-好気法の化学的りん除去工程では、嫌気槽上澄液を処理対象とするのが効率的である。

(3) 嫌気槽でのりん、COD_{Cr}、カリウム及びマグネシウムの挙動からもりん蓄積細菌の増殖が示唆された。

(4) オゾン処理工程を導入することにより、物質収支上、りんは処理水として流出する量が増加したが、「中間沈殿池+化学的りん除去」工程を追加することにより、余剰汚泥がほぼ零で、かつ、りん除去率は対照系列とほぼ同じ94%となった。

今後は、実廃水を対象にパイロットプラントを用いた連続実験で、上記プロセスの検証を行い、実プラントに適用した際の問題点の抽出及び解決策の検討を行う必要があると考えている。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)との共同研究「省エネルギー型廃水処理技術開発」において行ったものである。ここに記して、感謝の意を表す。

使用記号

ΔP	: 汚泥引抜によるりん除去量 (mg-P/d)
ΔX	: 汚泥発生量 (g-SS/d)
P_x	: 活性汚泥のりん含有率 (mg-P/g-SS)
ΔP_{an}	: 嫌気槽でのりん放出量 (g-P/d)
ΔCOD_{an}	: 嫌気槽でのCOD _{Cr} 吸収量 (g-COD/d)
X_{an}	: 嫌気槽への汚泥flux (g-SS/d)
ΔP_{O_3}	: オゾン反応槽でのりん放出量 (g-P/d)

参考文献

- 1) 小林琢也, 葛雨生, 田中俊博 (2000): 膜分離法の汚泥減容化への適用, 第37回下水道研究発表会, pp.671-673.
- 2) 荒川清美, 葛雨生, 林琢也, 田中俊博 (2000): オゾンを用いた活性汚泥法における汚泥減容化の基礎的研究, 環境工学研究論文集, 37, pp.107-118.
- 3) 手塚和彦, 能智美佳, 須藤隆一 (2002): わが国における窒素・りんの循環とその収支, 用水と廃水, Vol.44, No.7, pp.13-20.
- 4) 荒川清美, 田中俊博 (2001): オゾン処理による活性汚泥中の無機物の挙動について, 日本水環境学会年会講演集, 35, p.428.
- 5) 田中俊博 (1988): 生物学的脱リン法における汚泥処理工程からのリンの返流量の軽減方法, 用水と廃水, Vol.30, No.1, pp.21-29.
- 6) 荒川清美, 田中俊博 (2007): オゾンによる汚泥減容化プロセスでの窒素挙動に関する研究, 下水道協会誌, Vol.44, No.537, pp.112-121.
- 7) 田中俊博, 生物学的りん除去法の設計・操作因子に関する研究 (1997): 京都大学学位論文.
- 8) 社団法人土木学会 (2004): 環境工学公式集・モデル集・数値集, p.134.
- 9) I. Somiya, H. Tsuno, M. Nishikawa (1987): BEHAVIOR OF PHOSPHORUS AND METALS IN THE ANAEROBIC-OXIC ACTIVATED SLUDGE PROCESS, BIOLOGICAL PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATERS, pp.321-324.