

資源回収型下水処理技術に関する研究

研究予算：運営費交付金

研究期間：平 30～令 3

担当チーム：材料資源研究グループ

研究担当者：重村浩之、宮本豊尚、桜井健介、
谷藤溪詩、岡安祐司

【要旨】

資源回収型の下水処理技術の開発に向け、①エネルギー回収型下水処理手法の開発、②省エネ型高含有リン回収下水処理手法の開発、③下水処理場の最適資源回収手法の提案を目標に研究を実施した。エネルギー回収型下水処理手法については、実下水を用いた検証により、固形物滞留時間の短い汚泥を用いることでエネルギーとなる有機物の回収率を向上できること、および、汚泥性状や水温が影響因子であることを明らかにした。

また、省エネ型高含有リン回収については、高濃度リン回収実験装置により、回収した下水汚泥の焼成物のリン含有率が高品位のリン鉱石に相当するリン含有量であることを実験で証明した。

さらに、下水処理場の最適資源回収手法については、回収物の有効利用促進のため貧栄養の海域に対する施肥法を提案し、下水資源から作製した固形化物の窒素溶出速度やゲル強度に関する知見を得た。

キーワード：有機物回収、予備エアレーション、低水温処理、リン回収、海域施肥

1. はじめに

下水道は我が国の年間消費電力量の約0.7%を占める大口需要家である。下水道施設での電力使用量のうち、水処理工程での使用が約5割を占めており、平成17年以降、水処理に係る電力使用量原単位は若干悪化している¹⁾。一方で下水道事業は、人口減少による使用料収入減少など経営管理への影響が懸念されており²⁾、水処理工程の省エネルギー化による下水道事業の維持管理コスト縮減が期待されている。

また、下水道事業は、地方自治体の事業のなかで、温室効果ガスの排出量の大きな事業であり、省エネルギー化や創エネルギーによって下水道事業に伴う温室効果ガスの排出量を抑制することは、地域の実質的な排出抑制に寄与することができる³⁾。

本研究は、下水中に多く含まれるが十分に回収されていない有機物やリン、窒素等の資源に着目し、資源回収可能かつ、省エネルギーの処理プロセスの開発を目的とした。具体的には、①下水からの高効率にエネルギー回収する下水処理技術、②高効率なリン回収手法、③下水中の窒素の回収に着目した最適資源の回収手法に取り組んだ。

2. エネルギー回収型下水処理手法の開発

2.1 高速活性汚泥法による有機物回収の基礎的調査

水中に含まれるエネルギーを高効率で回収する方法と

して、高速活性汚泥 (High-rate activated sludge) 法が注目されている⁴⁾。高速活性汚泥法は、高い有機物負荷、水理的滞留時間(HRT) 30分未満、固形物滞留時間(SRT) 1日未満で運転される活性汚泥法の一つであり、従来の活性汚泥法の前段に使われることが多い。SRTを短くすることで、細菌が主体の汚泥となり、水処理工程で除去された有機物の多くが、二酸化炭素へ変換されず汚泥として回収される。しかしながら、国内の下水処理場において導入実績は無く、導入可能性は不明である。また、水温低下における有機物回収量への影響は不明である。常温および低水温における導入可能性の検討のため、ラボスケールの実験装置を用いて、実下水を連続的に処理し、有機物回収に関する基礎的な調査を行った。本調査は、最終的に有機物回収量の向上を目指すものであるが、基礎段階として、まず有機物の除去量を調査した。また、有機物回収効率の安定および向上に資するため、生物凝集の指標の一つとして、曝気汚泥の細胞外高分子物質 (EPS) に着目し、有機物除去量との関係を調査した。さらに、SRTがやや長い時の、有機物除去量への変化を把握するため、回分式試験を行った。

2.1.1 方法

2.1.1.1 連続式試験の装置諸元および方法

連続式試験装置は、曝気槽と沈殿槽で構成した(図1)。曝気槽の諸元は、容量5L、HRT30分とした。沈殿槽は、

容量 12L、水面積負荷 $5.7 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ とした。汚泥返送比は、100%とし、SRT が約 0.4 日になるように汚泥を引き抜いた。本装置は建屋内に 2 系列 (RUN-A、B) 設置し、並行して、水面積負荷が同じ沈殿槽のみの系列 (RUN-C) を設けた。運転期間を 2 期に分け、RUN-A、B は、表 1 のとおり、送気倍率および水温を変化させて運転した。RUN-A の 1 期は、以下、「RUN-A1」の様に表示した。実下水処理場の沈砂池末端から流入下水をポンプで実験系列 (RUN-A、B、C) に連続的に送水した。試験は、気温・水温が比較的低い 2 月中旬から 1 期につき 2 週間運転し、採水および水質測定を行った。

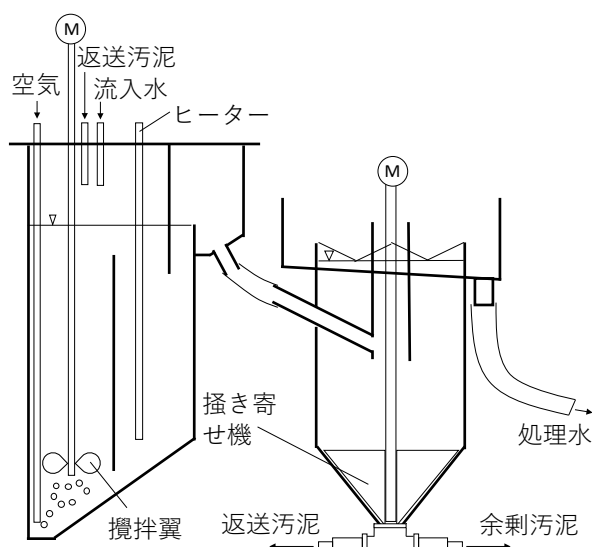


図1 連続式試験装置(RUN-A、B)

表 1 連続式試験の実験系列・期別の運転条件 (送気倍率、水温)

	1期	2期
RUN-A	1倍、15°C	5倍、15°C
RUN-B	1倍、20°C	5倍、20°C

2.1.1.2 水質測定の項目と方法

流入下水、RUN-A、B、C の処理水のグラブサンプルを採取し、各態 COD を測定した。各態 COD (化学的酸素要求量) は、既報⁴⁾を参考に、全試料、ろ過試料、凝集-ろ過試料の TCOD (total COD)、FCOD (filtered COD)、FFCOD (floculated filtered COD) を測定し、その結果から、懸濁態、コロイド態、溶存態 COD として、PCOD (particulate COD)、CCOD (colloidal COD)、SCOD (soluble COD) を各態 COD として算出した (図 2)。また、曝気汚泥を採取し、蒸発残留物 (TS)、EPS を測定し

た。

FCOD は、孔径 $1.5\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙のろ過試料の COD とした。FFCOD (SCOD と同じ) は、Mamais ら⁵⁾の方法に従った。すなわち、試料に硫酸亜鉛溶液を添加し、pH10.5 で凝集沈殿させ、上澄みを孔径 $0.45\mu\text{m}$ のセルロースアセテートフィルターでろ過し、ろ過された試料の COD とした。PCOD は、TCOD から FCOD を引いた値とした。CCOD は、FCOD から FFCOD を引いた値とした。COD の測定は、有機物捕捉率の高い二クロム酸カリウムによる方法を用い、吸光光度計 DR3900 と測定試薬 (HACH 社) を使用した。TS の測定は、下水試験方法に従った。EPS は、Li ら⁶⁾の方法に倣い、汚泥中の EPS を、塩化ナトリウム水溶液の温水に溶出させて、低結合性と強結合性の EPS (LB-EPS、TB-EPS) に分けて測定した (図 3)。

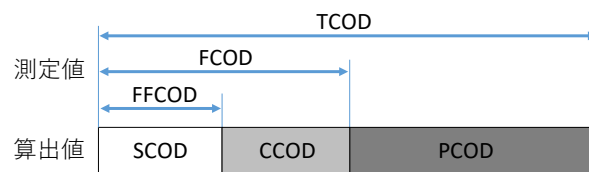


図2 各態 COD の測定値と算出値の関係

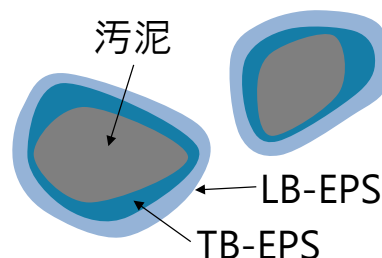


図3 各種 EPS の模式図(文献⁷⁾を参考に作図)

2.1.1.3 回分式試験の方法

最初沈殿槽の引き抜き汚泥を投入した 10L の反応槽に、最初沈殿槽の越流水 5L の流入、曝気、沈殿、上澄み 5L の排出のサイクルを 3 日間繰り返した。曝気は 2 時間、沈殿は 1 時間で、1 サイクルとした。1、2、3 日後に、流入水と排出水を採取し、前節の方法で、各態 COD を測定し、併せて汚泥の TS を測定した。水温は、制御せず $15\text{--}20^\circ\text{C}$ 程度であった。溶存酸素は、 1.5 mg/L 程度となるよう制御した。

2.1.2 結果

2.1.2.1 連続式試験

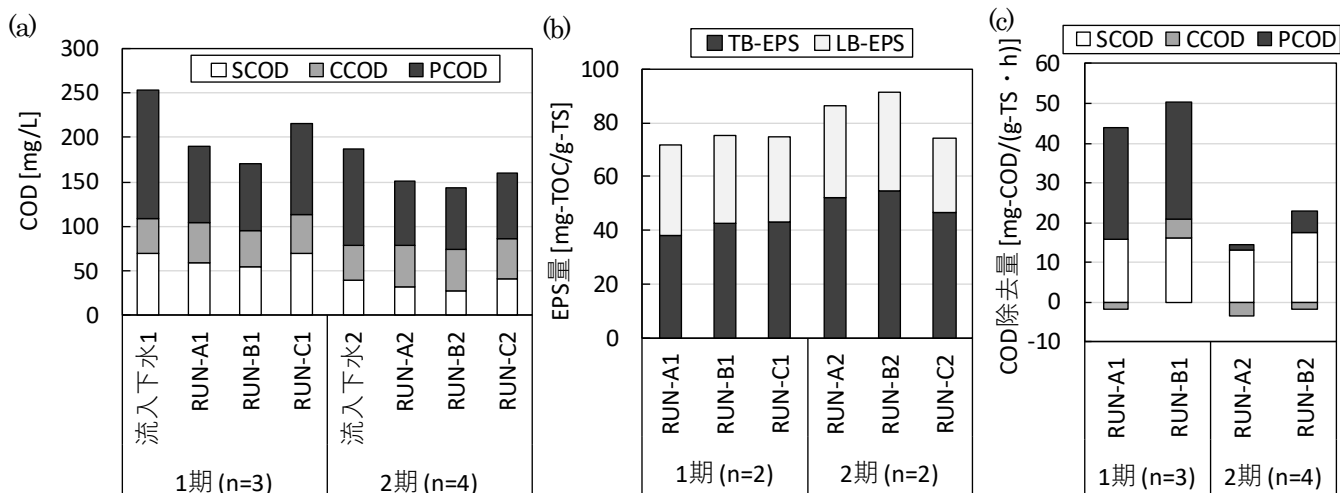


図4 各試料の(a)各態 COD、(b)EPS 量、(c)TS・時間当たりの COD 除去量

図4(a)に期間中の各試料の各 COD を示した。いずれの期間も高速活性汚泥法 (RUN-A および B) 処理水は、沈殿槽 (RUN-C) 処理水よりも、COD が低く、高速活性汚泥を採用したことによる、処理能力の向上が確認された。図4(b)に、各試料の TS 当たりの EPS 量を示した。水温が高く、また、送風量が多いほうが EPS 量は多かった。

RUN-A と B の COD 除去量の比較のため、TS・時間当たりの COD 除去量を図4(c)に示した。これらは、下の式により、計算した。

TS・時間当たりの COD 除去量[mg/(g・h)]

$$= \frac{(\text{COD}_{\text{RUN-C}} - \text{COD}_{\text{RUN-A,B}}) \times \text{流入水量[L/h]}}{\text{曝気汚泥の TS[g/L]} \times \text{曝気槽容量[L]}}$$

ここで、 $\text{COD}_{\text{RUN-A,B}}$: RUN-A または B 処理水の COD[mg/L]、 $\text{COD}_{\text{RUN-C}}$: RUN-C は処理水の COD[mg/L]、である。沈殿槽のみの処理と比べた際の、向上した処理能力が重要であるため、式のとおり、それらの差を評価した。1期、2期共に RUN-B の方が、RUN-A よりも COD 除去量が多く、水温が高いほうが、COD 除去量が多かった。また、RUN-A、B 共に 2期の方が 1期よりも COD 除去量が少なく、送気倍率が高いほうが、COD 除去量は少なかった。EPS 量と COD 除去量について、相関は見られなかった。各態 COD の除去量に着目すると、SCOD 除去量は、いずれの条件も約 15 mg/(g・h)であり、条件により変化が少なく、CCOD 除去量は、いずれの条件も 5 mg/(g・h)以下であった。PCOD 除去量は、1 から 29 mg/(g・h)までで、差が大きく、特に送気倍率が高い時に低かった。これらの結果から、COD 除去量の最大化には、CCOD および PCOD 除去量を大きくすることが重要であると考えられた。EPS 量はその目安となることを期待したが、EPS

量と CCOD および PCOD 除去量に相関は見られなかった。

2.1.2.2 回分式試験

表2に、回分式試験における経過日数別の COD 除去量を示した。1日経過時点で、PCOD や SCOD 除去量には劣るが、CCOD 除去が生じていた。連続式の場合でも、汚泥中の有機物の酸化による回収量減を考慮しながら、SRT を少し長くすることで CCOD 除去量が向上する可能性が考えられた。

表2 回分式試験における経過日数別の各態 COD 除去量 [mg/(g・h)]

	経過日数		
	1日	2日	3日
PCOD	8.3	9.7	10.0
CCOD	4.7	6.4	6.5
SCOD	7.0	8.0	7.1

2.1.3 まとめ

実下水を対象に、ラボスケールの連続式実験装置を用いて、高速活性汚泥法の水温 (15 および 20°C) ・送気倍率 (1 および 5 倍) を変化させて、COD 除去量への影響を調査した。また、回分式試験により、初沈汚泥投入後の経過日数と COD 除去量の関係を調査した。これらから、以下の結果を得た。

- 1) 高速活性汚泥法処理水は、沈殿槽処理水よりも COD が低く、高速活性汚泥を採用したことによる、処理能力の向上が確認された。
- 2) 高速活性汚泥法の曝気汚泥は、水温および送気倍率が高い方が、EPS 量が多かった。

- 3) 高速活性汚泥法の TS・時間当たりの COD 除去量は、水温が高い方が、多かった。また、送気倍率が高い方が、それは少なかった。EPS 量と COD 除去量について、相関は見られなかった。
- 4) 高速活性汚泥法の TS・時間当たりの COD 除去量は、各態に着目すると、SCOD 除去量は、いずれの条件も約 15 mg/(g・h)であり、条件により変化が少なく、CCOD 除去量は、いずれの条件も 5 mg/(g・h)以下であった。PCOD 除去量は、1 から 29 mg/(g・h)までで、差が大きく、特に送気倍率が高い時に低かった。
- 5) 回分式試験において、初沈汚泥投入後、1 日経過時点で、CCOD 除去が生じていた。

2.2 下水からの高効率エネルギー回収に向けた固形物滞留時間の短い汚泥の特性把握

下水中の有機物を高効率に回収する方法として、SRT が 2 日未満の汚泥を用いる HiCS (High-rate contact stabilization) 法が注目されている⁸⁾。SRT を短くすることで、細菌が主体の汚泥となり、水処理工程で除去された有機物のうち、比較的大きな割合が酸化されず汚泥として回収される。処理水質は、現行の下水処理方法に劣るため、付加処理が必要であるが、そのエネルギーを考慮しても、現行の下水処理方法のエネルギー効率を上回る可能性がある。しかし、運転実績は乏しいため、この特徴的な汚泥の特性を理解し、運転に反映することが必要である。そこで本調査では、ラボスケールの試験装置を用いて実下水を処理し、SRT と反応槽の水温に着目して、HiCS 法汚泥の特性把握を目指した。また、反応槽に流入した有機物は、細菌表面に存在する EPS に吸着される。本調査では、有機物の除去能に関する指標の一つとして反応槽中の汚泥の EPS 量に着目し、有機物除去量との関係を調査した。

2.2.1 方法

2.2.1.1 試験装置諸元および運転方法

試験装置は、54L 反応槽、ポンプ、送風機、攪拌機で構成し (図 5)、実下水処理場内の建屋内に設置した。運転は回分式とし、攪拌 20 分、静置 60 分、曝気 40 分を 1 サイクルとして繰り返した (図 6)。流入水は、実下水処理場の生下水を沈殿処理し、初沈越流水と同程度にして利用した。試験は 9 月から 11 月までの間、表-1 の通り、流入・排出量を順次変更して、各条件において約 3 週間継続して運転した。

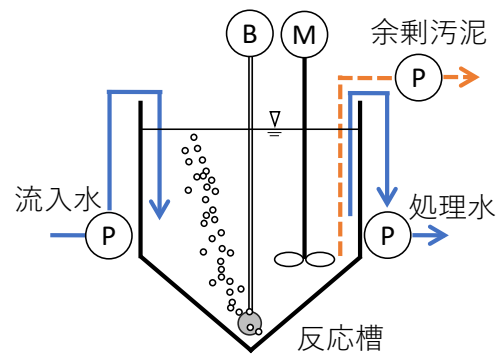


図5 回分式HiCS試験装置の構成 (P:ポンプ、B:ブロウ、M:攪拌機)

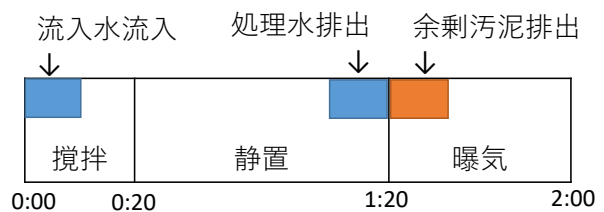


図6 1 サイクルの運転条件

2.2.1.2 水質測定項目と方法

水質測定は、流入・排出量の条件を変更し、約 1 週間汚泥を馴致させた後、各条件の運転期間中に 3 回ずつ試料採取して測定した。流入水は、1 日のうち COD の濃度が高い時間帯に採取し、処理水は、攪拌及び静置後に採取した。流入水及び処理水の COD、浮遊物質 (SS) を測定した。また、流入水を流入させる直前に、反応槽の汚泥を採取して、活性汚泥浮遊物質 (MLSS)、活性汚泥有機性浮遊物質 (MLVSS)、EPS を測定した。COD の測定は、有機物捕捉率の高い二クロム酸カリウムによる方法を用い、吸光光度計 DR3900 と測定試薬 (HACH 社) を使用した。EPS は、Rahman ら⁹⁾の方法に倣い、汚泥中の EPS を、60℃のリン酸緩衝液に溶出させて、その有機物濃度を COD で測定し、MLVSS 1g あたりに換算した。その他の項目は、下水試験方法に従った。酸化した COD 負荷は、流入した COD 負荷から、処理水と余剰汚泥の COD 負荷を引いた値とした。

2.2.2 結果

試験中の流入水質 (平均±標準偏差) は、COD が 252 ±28mg/L、SS が 53±10 mg/L であった。条件別の運転概況は、表 3 の通りとなった。SRT は、R1 と R4、R2 と R3 がそれぞれ同程度となり、反応槽水温は、R1 と R2、R3 と R4 が、それぞれ同程度となった。

表3 条件別の運転概況 (平均値)

項目	単位	条件			
		R1	R2	R3	R4
SRT	日	1.2	0.55	0.47	1.2
反応槽水温	°C	25.6	25.6	22.6	21.9
MLSS	mg/L	513	235	248	689
MLVSS	mg/L	416	180	224	603

流入した COD 負荷の移行先別割合を図 7 に示した。高効率にエネルギーを回収するには、流入した COD 負荷のうち余剰汚泥への移行率が高いことが望ましい。余剰汚泥への移行率が、最も高かったのは、R3 の条件であり、28% であった。この移行率は、海外の連続式 HiCS 法 (29-34%⁴⁾) と同程度であり、回分式の標準活性汚泥法 (10%以下⁹⁾) と比べて高かった。一方で、最も低かったのは、R1 の条件であった。余剰汚泥への移行率は、SRT が短く反応槽水温が低い条件において、高くなる傾向が見られた。また、MLVSS に着目すると、MLVSS 濃度が低い R2 と R3 の余剰汚泥への移行率は、MLVSS 濃度が高い R1 と R4 より高かった。これは、MLVSS 1g あたりの COD 除去能の違いによる影響であると考えられた。

MLVSS 1g あたりの COD 除去能を評価するため、EPS と MLVSS 1g あたりの COD 除去量の関係を図 8 に示した。ここで、COD 除去量とは、酸化された COD と余剰汚泥の COD の和である。MLVSS 1g あたりの COD 除去量は、158 ~ 501 mg COD/g MLVSS の間であり、条件によって大きな差異が見られた。また、EPS と MLVSS 1g あたりの COD 除去量には、正の相関が見られ、COD 除去に対する EPS の寄与が示唆された。EPS 及び MLVSS 1g あたりの COD 除去量は、SRT が短く、反応槽水温が高い条件で、高くなる傾向が見られた。

図 9 に、F/M 比 (=流入水の COD/MLVSS) と EPS の関係を示した。F/M 比が高いほど、EPS が高い傾向が見られた。このことから、SRT や MLVSS が一定の条件下では、流入水の COD 濃度の違いによって、EPS 量に変化するものと思われた。

さらに、収率 (除去された COD 負荷に占める余剰汚泥の COD 負荷の割合) は、R1~R4 において、それぞれ、0.34、0.45、0.65、0.45 であった。SRT が短く、反応槽水温が低い条件で、高くなる傾向が見られた。SRT や MLVSS を一定で継続的に運転した場合、流入水温や気温の変化などで反応槽水温が変化することにより収率が変化し、余剰汚泥への移行率も変化することが考えられる。

以上から、高効率エネルギー回収に向けて、余剰汚泥への移行率を高めるには、流入水の COD や反応槽の水温に応じて、最適な SRT となるよう制御し、EPS などの汚泥の COD 除去能と収率を高い状態で維持することが有効であると考えられた。本調査から最適な SRT は、0.5 日の近傍を探索することが有効であると思われた。

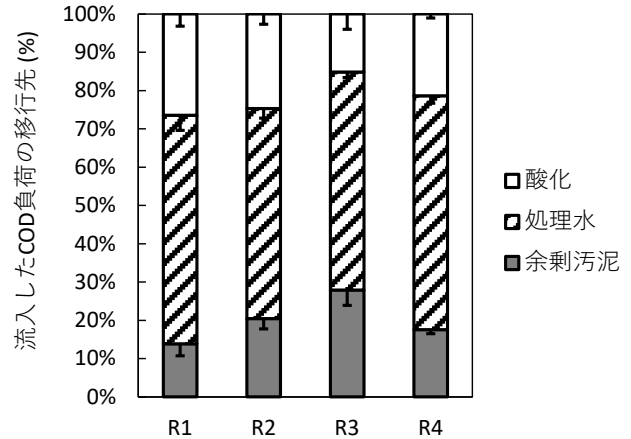


図7 流入した COD 負荷の移行先別割合

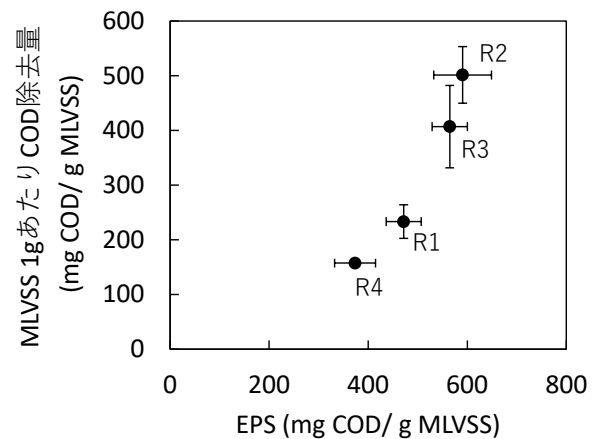


図8 EPS と MLVSS1g あたりの COD 除去量

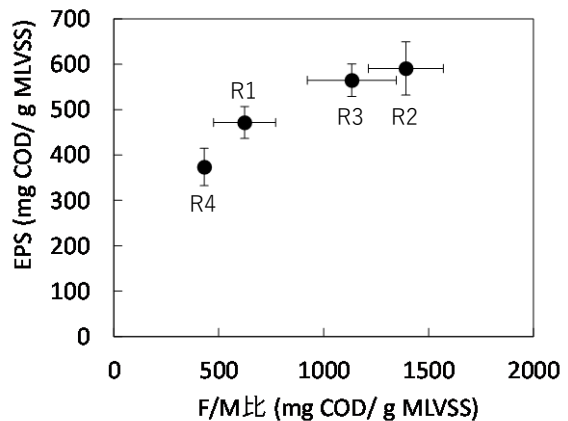


図9 F/M 比と EPS の関係

2.2.3 まとめ

回分式 HiCS 法の試験装置を用いて、SRT (0.47~1.2 日) 及び反応槽水温 (21.9~25.6°C) の異なる 4 条件において、初沈越流水相当の実下水を処理し、以下の結果を得た。

- 1) 流入した COD 負荷のうち、余剰汚泥への移行率が、最も高かったのは、SRT が 0.47 日、反応槽水温が 22.6°C の条件であり、移行率は 28% であった。
- 2) EPS と MLVSS 1g あたり COD 除去量は正の相関があり、COD 除去に対する EPS の寄与が示唆された。また、EPS と F/M 比は、正の相関が見られた。
- 3) 収率は、SRT が短く、反応槽水温が低い条件で、高くなる傾向が見られた。
- 4) 余剰汚泥への移行率を高めるには、流入水の COD や反応槽の水温に応じて、最適な SRT となるよう制御し、EPS などの汚泥の COD 除去能と収率を高い状態で維持することが有効であると考えられた。本調査から、最適な SRT は 0.5 日の近傍を探索することが有効であると思われた。

2.3 予備エアレーションタンクによる有機物回収の基礎的調査

高速活性汚泥法と類似した技術として、1990 年代以前に整備された処理場で導入がなされた予備エアレーションタンク (前曝気槽・プリアレーションタンク) がある。1972 年、84 年、94 年の下水道施設計画・設計指針 (以下「指針」と呼ぶ) に記載があり、最初沈殿池の前に設け、必要に応じて余剰活性汚泥の返送設備を設けることもであるとされている^{10), 11), 12)}。指針では、予備エアレーションタンクの目的は、エアレーションにより下水の嫌気化を防止するとともに、油脂の除去、臭気発生防止等について役立つものであり、また余剰活性汚泥を返送することによって、BOD、SS を活性汚泥フロックに吸着させて、最初沈殿池における沈殿効率を向上させることに役立つものとされている。余剰活性汚泥を返送する場合、下水中の BOD、SS の除去率は浮遊性の有機物に対して大きく、溶

解性有機物に対して小さいと記載されている。藤井ら¹³⁾の報告によると、前曝気槽における浄化が生物学的吸着にあるとすると曝気時間は下水と活性汚泥が平衡吸着濃度に達する時間が能率的とみなされ、20-30 分で平衡吸着濃度に達するとのことであった。また本文献では、前曝気槽では COD が平均で 15%、SS が 29.1% 除去された事例が報告されている (COD の測定方法については不明)。一方で山口ら¹⁴⁾によると、予備エアレーションタンクに対して余剰汚泥の投入を行った場合、溶存態の BOD が若干除去できたが、それ以外は特に顕著な効果がみられなかったと報告している。2001 年度の指針より予備エアレーションタンクの記載が削除されているため、現在では新しい処理場では導入されることは考えにくい。既存の処理場においても増設や改築時に用地の問題があった処理場などでは廃止される傾向にある。

本節は、余剰汚泥を返送している A 市 B 処理場に実際に設置されている予備エアレーションタンクについて、前後の処理水の性状変化を把握した。併せて、予備エアレーションタンクが存在しない条件や余剰汚泥の返送を行わない条件についても疑似的に再現を行い、それぞれを比較することで処理水の改質効果について確認した。

2.3.1 方法

2.3.1.1 実施設における調査

B 処理場 (日量 12 万トン: 排水区分 合流) の処理フローを図 10 に示す。沈砂池を通過した汚水は、予備エアレーションタンクを曝気・攪拌されながら概ね 30 分かけて通過する。曝気風量は概ね流入汚水の 2 割相当である。その後最初沈殿池 (水面積負荷 1~2m³/(m²・h)、HRT=冬季は約 3 時間) を経て標準活性汚泥法で処理される。最終沈殿池で固液分離された余剰汚泥は、その一部が返送汚泥として曝気槽に戻されるほか、それを超えた量については予備エアレーションタンクに返送され、最初沈殿池で初沈汚泥と合わせて引き抜かれ、下流の C 処理場に送泥されている。

実験にあたっては、この処理 (Case3) と比較するため、

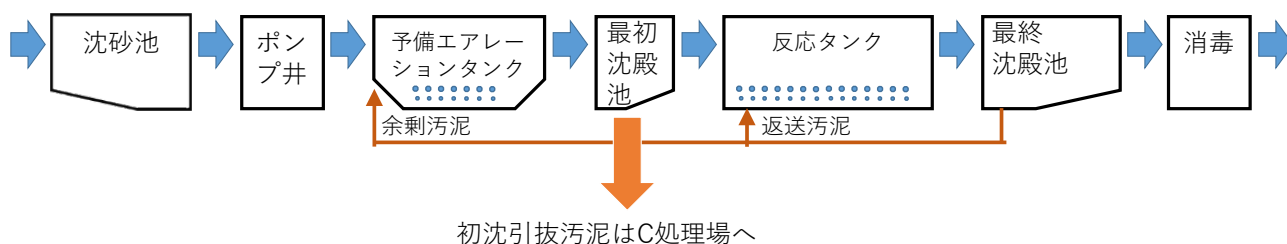


図 10 B 処理場の水処理フロー

予備エアレーションタンクのない処理フローを模擬したもの (Case1)、予備エアレーションタンクで曝気のみ行った処理フローを模擬したもの (Case2) を比較した。実験は同日の朝9時と昼12時前の2回実施した。

Case 1 と Case2 の実験条件を表4に示す。Case1では、流入水を無曝気で30分間マグネチックスターラーにより攪拌したのち、攪拌直後の混合物 (模擬最初沈殿池流入水) 及び3時間静置後の上澄み (模擬一次処理水) を採水し次項に示す測定を行った。Case2では、流入水を30分間曝気し、攪拌直後の混合物 (模擬最初沈殿池流入水) 及び3時間静置後の上澄み (模擬一次処理水) を採水した。曝気量は、実処理場での曝気量と同じ比率となるよう調整した。なお、1回目に採水した実験系では、Case2の曝気の設定が不十分であり、考察の対象から外している。

表4 模擬最初沈殿池流入水の調整条件

	Case1	Case2
仕様容器	5 Lポリ瓶	5 Lポリ瓶
採水量	5 L (満水)	3 L
曝気量		20ml/分

Case3として、実処理場において予備エアレーションタンク流入水及び返送余剰汚泥を採水後、30分後に最初沈殿池流入水を採水した。調査当日のB処理場における運転状況は表5の通りであった。

あわせて、一連の処理による一次処理水への影響を評価するため、Case1,2の処理を行った各試料及びCase3で採取した最初沈殿池流入水を、ガラス製メスシリンダー (2L) にて最初沈殿池のHRTと同等の3時間実験室内で静置し、上澄み液を分取した。

また、実処理場においてCase3の最初沈殿池流入水を採取してから3時間後に最初沈殿池流出水 (一次処理水) を採取しての水質分析を行い、Case1~3における上記の上澄み液の水質と比較した。これら一連の調査における採水の作業フローを図11に示す。

表5 現地調査時におけるB処理場の運転状況

	1回目	2回目
流入水採取開始時間	9:35	11:40
流入汚泥量 (m ³ /h)	3500	4500
余剰汚泥返送量 (m ³ /h)	190	120
予備エアレーションタンク滞留時間 (min)	45	35
予備エアレーションタンク曝気量 (Nm ³ /h)	1300	1300
無降雨継続時間	7日	

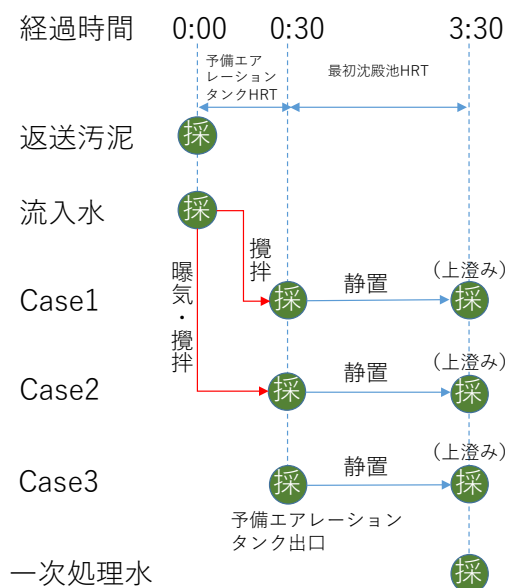


図11 調査における作業フロー

2.3.1.2 水質測定の項目と方法

図11で示した各時点においてサンプルを採取し、TS、VS、SS及び各態CODを測定した。TS、VS、SSは下水試験方法に従って測定した。各態CODは、既報⁴⁾を参考に、全試料、ろ過試料、凝集ろ過試料のCOD (TCOD、FCOD、FFCOD) を測定し、その結果から、懸濁態、コロイド態、溶存態COD (PCOD、CCOD、SCOD) を各態CODとして算出した (図2参照)。また、曝気汚泥を採取し、蒸発残留物 (TS) を測定した。

FCODは、孔径1.5 μ mのガラス繊維ろ紙のろ過試料のCODとした。FFCOD (SCODと同じ) は、Mamaisら⁵⁾の方法に従った。すなわち、試料に硫酸亜鉛溶液を添加し、pH10.5で凝集沈殿させ、上澄みを孔径0.45 μ mのセルロースアセテートフィルターでろ過し、ろ過された試料のCODとした。PCODは、TCODからFCODを引いた

値とした。CCOD は、FCOD から FFCOD を引いた値とした。COD の測定は、有機物捕捉率の高い二クロム酸カリウムによる方法を用い、吸光光度計 DR3900 と測定試薬 (HACH 社) を使用した。

2.3.2 結果

2.3.2.1 実処理場の処理プロセスにおける COD の変化

図 12 に実処理場の各処理プロセスにおける COD の変化を示す。それぞれ、流入から各プロセスの HRT 後に採水している。また、図 13 に SS と PCOD の変化を示す。

流入水の COD は時間変動していることが想定される。今回採水した 2 回においては、予備エアレーションタンク流入時 (流入水+返送汚泥) において、SCOD がいずれも約 100mg/L 程度、CCOD は 20-30mg/L 程度であった。それに対し、PCOD は 740mg/L (1 回目)、180mg/L (2 回目) と大きく、また差も大きくなっている。

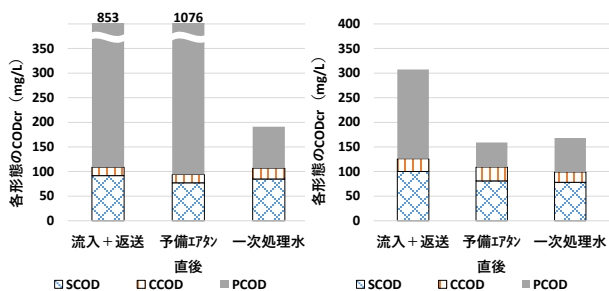


図 12 各処理プロセスにおける COD の変化 (左 一回目 右 二回目)

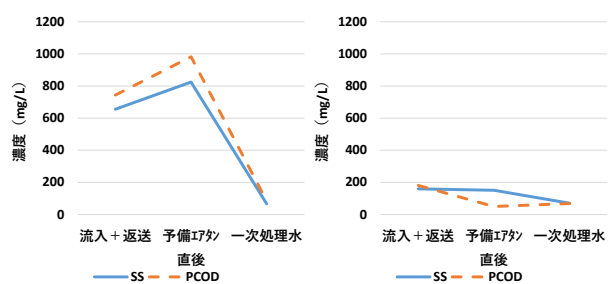


図 13 各処理プロセスにおける SS と PCOD の変化 (左 一回目(流入 9:00) 右 二回目(流入 11:40))

予備エアレーションタンクの前後で、SCOD についてはいずれも 2 割程度減少、CCOD はほとんど変化していなかった。PCOD については、一回目においては 740mg/L が 980mg/L と増加している一方で、二回目においては 180 mg/L が 50mg/L と減少しており、SS と概ね同様の挙動をしている。なお PCOD については採水のタイミングによる影響も含まれており、予備エアレーションタンク

での処理による効果は不明確であった。また SS が少ない場合、予備エアレーションタンクの直後と一次処理水の水质に大きな差は見られず、最初沈殿池における COD 除去の効果は不明確であった。

以上から今回調査対象とした処理場のように、流入水中の COD において PCOD が支配的な場合、SS の除去による PCOD の回収を検討することが下水中の有機物資源の回収に有効であることが示唆された。

2.3.2.2 予備エアレーション手法の違いによる影響

予備エアレーションタンクにおける汚泥の返送及び曝気在一次処理水の水质に与える影響について整理するため、予備エアレーションタンクのない処理フローを模擬したもの (Case1)、予備エアレーションタンクで曝気のみ行った処理フローを模擬したもの (Case2) 及び予備エアレーションタンクで余剰汚泥の返送及び曝気を行った実施設の予備エアレーションタンク流入水、流出水及びその上澄み液 (Case3) 並びに実施設の一次処理水の結果を比較した。ここでは全データが取得できた 2 回目の調査結果について考察する。

表 5 各実験系の水質測定結果 (単位: mg/L)

		流入下水	流入下水 + 返送汚泥	予備エア処理後	沈殿処理後上澄み
SCOD	Case1	102	—	101	98
	Case2	102	—	102	96
	Case3	—	100	81	81
	一次処理水	—	—	—	78
CCOD	Case1	27	—	25	27
	Case2	27	—	25	27
	Case3	—	26	28	23
	一次処理水	—	—	—	21
PCOD	Case1	51	—	65	59
	Case2	51	—	55	57
	Case3	—	182	50	55
	一次処理水	—	—	—	69
SS	Case1	52.5	—	53	51
	Case2	52.5	—	58	54.5
	Case3	—	160	151.5	57.5
	一次処理水	—	—	—	70.5

表 5 に各実験系の COD と SS の測定値、図 14 に除去率を示す。ここで除去率の分母は、Case1 と 2 は流入下水に対して、Case3 と一次処理水は、Case3 の流入下水+返送汚泥に対してとしている。

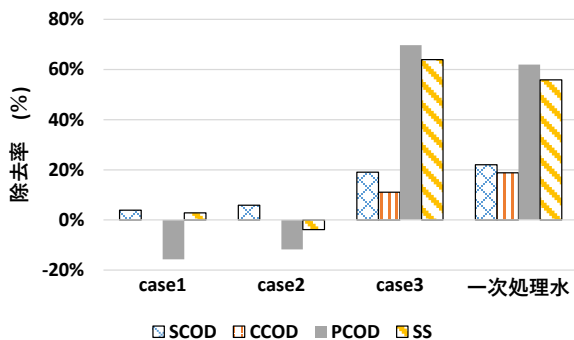


図 14 予備エアレーション+沈殿による除去率
(Case1-3 沈殿処理後上澄み及び一次処理水)

SCOD は汚泥返送+曝気では 2 割程度除去されているが、曝気のみや攪拌のみでは変化が見られなかった。CCOD についてはいずれも測定値が小さく、一次処理水を除いて 1 割以内の変化であった。これは山口ら¹⁴⁾が報告しているように、汚泥返送+曝気によって溶存態の BOD が 3 割除去されたほかは、全 BOD、COD、SS ではほとんど差がみられなかったという結果と、類似した結果が得られた。また PCOD については定性的ではあるが SS の挙動と類似した傾向がみられた。

続いて予備エアレーションタンク単独での COD 除去量を下の式により、計算した。

$$\text{TS} \cdot \text{時間当たりの COD 除去量}[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})] \\ = (\text{COD}_{\text{in}} - \text{COD}_{\text{out}}) \div (\text{TS}[\text{g}/\text{L}] \times \text{HRT} [\text{h}])$$

ここで、 COD_{in} : 予備エアレーションタンクの流入 (汚泥返送を考慮) もしくは模擬試験における試験前の $\text{COD}[\text{mg}/\text{L}]$ 、 COD_{out} : 予備エアレーションタンクの越流もしくは模擬試験における所定時間後の $\text{COD}[\text{mg}/\text{L}]$ 、である。またここでの TS は予備エアレーションタンクもしくは模擬試料の TS、HRT は予備エアレーションタンクもしくは模擬試料の曝気・攪拌時間とする。計算結果を図 15 に示す。各態 COD の除去量に着目すると、Case3 のみ SCOD 除去量は約 $60 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ であり、昨年度の高速活性汚泥法での実験結果である $15 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ よりも大きい。CCOD 除去量は、いずれの条件も $10 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 以下であり、昨年度の結果である $5 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 以下とほぼ同等である。PCOD 除去量はばらつきが大きいですが、Case3 では約 $400 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ となっており、昨年度の結果である $1 \sim 29 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ よりも大きくなった。

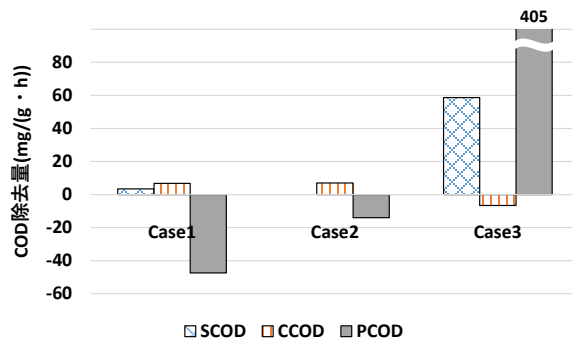


図 15 予備エアレーションによる
TS・単位時間当たりの COD 除去量

2.3.3 まとめ

高速活性汚泥法と類似した予備エアレーションタンクについて、実処理場において COD 除去量への影響を調査した。これから、以下の結果を得た。

- 1) 予備エアレーションタンクの前後で、SCOD についてはいずれも 2 割程度減少、CCOD はほとんど変化していなかった。PCOD については、SS と概ね同様の挙動をしており、予備エアレーションタンクでの処理による効果は不明確であった。
- 2) 模擬的に予備エアレーションタンクなし、および曝気のみを再現して比較したところ、汚泥返送と曝気を行った場合には SCOD が 2 割程度除去されているが、曝気のみや攪拌のみでは変化が見られなかった。
- 3) TS・時間当たりの COD 除去量は、SCOD では活性汚泥の返送により約 $60 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ と高速活性汚泥法と比べて大きくなり、CCOD は $10 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 以下であった。PCOD については SS に依存するため、ばらつきが大きい。

2.4 一次処理水に与える低温沈殿処理

2.4.1 研究内容

本節は PCOD の回収促進のため、PCOD と同様の挙動を示す SS の回収促進について検討を行った。下水道維持管理指針によると、初沈での汚泥の引抜きに際して、気温の高い季節では腐敗しやすいので注意する旨が記載されており¹⁵⁾、初沈の温度が高いと沈降性の悪化が懸念される。そこで初沈での温度を下げることにより、汚泥の沈降性向上による SS の回収促進を試みた。初沈での低温沈殿処理を検討し、この処理が一次処理水の水質及び初沈汚泥に与える影響を調査した。

2.4.2 実験方法

X 処理場の流入下水を用い、最初沈殿池を想定した実験

装置(図 16)を用いて実験を行った。低温系は、氷で5℃に冷却した水道水と流入下水を混合槽で混合して冷却し(低温処理)、対照系は冷水の代わりに常温の水道水を用いて実験を行った(常温処理)。実験は2020年8月に別日で2回行った。

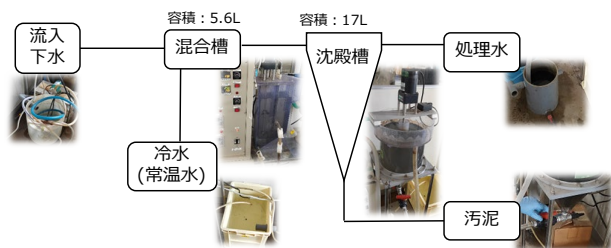


図 16 実験装置の概略フロー

本実験において、流入下水と処理水の採水は各3回(1回目では1回/60分、2回目では1回/30分)実施した。処理水の採水は流入下水を採取してから装置全体のHRT(約2.5h)経過後に実施した。流入下水及び処理水の分析項目は、全COD、PCOD、コロイド+溶存態COD(C+SCOD)、TS、VS、SSとした。CODの測定は、有機物捕捉率の高い二クロム酸カリウムによる方法を用い、吸光光度計DR3900と測定試薬(HACH社)を使用した。C+SCODは、孔径1.5μmのガラス繊維ろ紙のろ過試料のCODとし、PCODは全CODからC+SCODの値を引いて求めた。

また実験終了時に沈殿槽の污泥を約2Lの水とともに引き抜き、発生した污泥量および污泥中のSSを測定した。

表 6 実験条件および沈殿槽の温度変化

	流量 (mL/min)			HRT (h)		沈殿槽温度 (℃)	
	流入 下水	冷水 (常温水)	合計	混合 槽	沈殿 槽	常温 処理	低温処 理
1回目	100	70	170	0.57	1.68	28.0	23.7
2回目	110	70	180	0.52	1.55	26.1	21.5
平均	105	70	175	0.55	1.62	27.1	22.6

2.4.3 実験結果・考察

本実験における沈殿槽の温度変化を表6に示す。1回目および2回目の実験における低温処理の沈殿槽の平均水温はそれぞれ23.7℃および21.5℃であり、常温処理(それぞれ28.0℃および26.1℃)に比べて約4.5℃低くなった。

図17に冷水または常温水を混合した流入下水と処理水のCOD分析結果を示す。常温処理と低温処理では、処

理水の全CODに違いは見られなかったが、流入下水の全CODに比べると両者とも低い値となった。また、常温処理・低温処理ではC+SCODは流入下水の値と変わらなかったが、PCODは減少した。これは、懸濁態の有機物が沈殿槽の効果により除去される一方で、沈殿・分離しない溶存態およびコロイド態の有機物は一次処理水として流出しやすいことを示している。

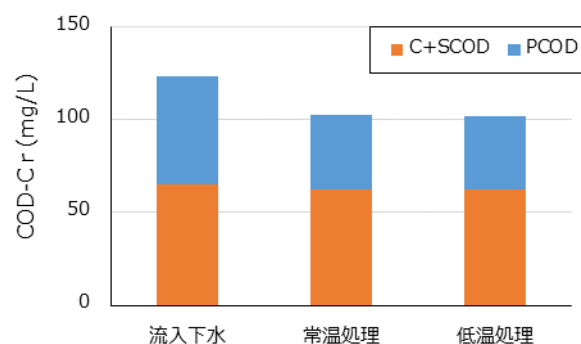


図 17 流入下水と処理水中の COD

図18に処理水のTS・VSおよびSSの変化を示す。縦軸は流入下水の濃度に対する処理水の濃度の百分率で示した。処理水のTSおよびSSは常温処理・低温処理ともに、流入下水の濃度に対してそれぞれ約86%および約64%であり、低温処理と常温処理の違いは見られなかった。一方で処理水のVSは流入下水に対して低温処理が79%と、常温処理(96%)に比べて低い値となっており、低温処理では有機物の除去に効果があることが示された。

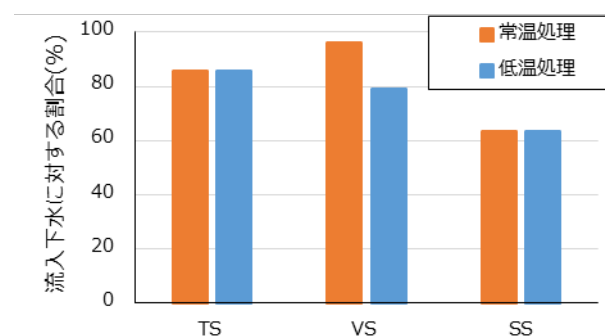


図 18 流入下水に対する処理水の TS、VS 及び SS

表7に本実験終了時に沈殿槽から回収した污泥の分析結果を示す。それぞれの値は実験に要した時間で除し、1時間当たりに回収したTS、VS、灰分及びSSとして示した。1時間当たりに回収した污泥のTSは常温処理(平均で62 mg/h)に比べて、低温処理(82 mg/h)の方が高く

なった。SSも、低温処理では2回の平均で36 mg/hであり、常温処理(29 mg/h)に比べて高かった。また灰分とVSを比較すると、VSは低温処理(62 mg/h)が常温処理(43 mg/h)に比べて高かったのに対し、灰分は両者の違いはほとんどなかった(それぞれ20及び19 mg/h)。この結果は図18で示した処理水のVSの挙動とも類似する。これらの結果から、流入下水中の無機物回収は沈殿処理の温度にはあまり依存せず、有機物は沈殿時の水温が低い時に汚泥としてよく回収されることが分かった。

表7 1時間当たりの汚泥回収量(mg/h)

		TS	VS	灰分	SS
1回目	常温処理	35	20	15	15
	低温処理	59	43	16	23
2回目	常温処理	89	67	22	43
	低温処理	106	80	26	49
平均	常温処理	62	43	19	29
	低温処理	82	62	20	36

本実験では流入下水に冷却水を加えることで沈殿槽の温度を低下させたため、処理水は冷却水(または常温水)で希釈される。図17及び18で示した通り、処理水のCOD、TS及びSSの変化は低温処理及び常温処理で大きな違いが見られなかったが、これは希釈の影響により、処理水の分析では微小な変化を捉えることが難しかったと考えられる。そこで、全ての実験時間を反映した結果と想定される汚泥のSS量と流入下水のSS量を基に、処理水のSSを計算によって求めた。その結果を図19に示す。低温処理では処理水には流入下水の約30%のSSが含まれるのに対し、常温処理では約43%のSSが含まれることが分かった。この結果より、低温処理は処理水のSSを約3割減少させることが想定された。

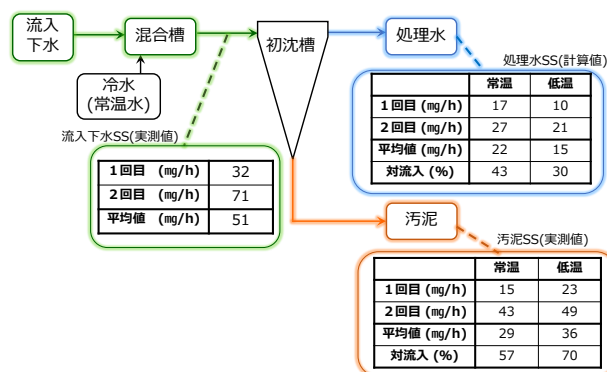


図19 本実験におけるSSバランス

2.4.4 まとめ

初沈での低温沈殿処理を検討し、処理水の水質及び初沈汚泥に与える影響を調査した。これから、以下の結果を得た。

- 1) 流入水と処理水を比較すると、常温処理・低温処理ともにPCODが除去されたが、C+SCODはほとんど変化しなかった。本実験では一次処理水のTS及びSSの実測値では、低温処理および常温処理の明確な差は見られなかったが、VSは低温処理が低い値を示した。
- 2) 回収された汚泥のVSは低温処理が常温処理に比べて高かったが、灰分は両者の違いはほとんどなかった。流入下水中の無機物回収は沈殿処理の温度にはあまり依存せず、有機物は沈殿時の水温が低い時に汚泥としてよく回収されることが分かった。
- 3) 低温処理は初沈での汚泥の沈殿を促進し、汚泥のSS量を増加させることが分かった。今回の条件では、低温処理では流入下水SSの平均で約70%が汚泥に回収され、常温処理(平均で約56%)に比べて高い回収率であった。低温処理は初沈での流入下水のSS除去、初沈汚泥の増加及び有機物の回収に効果があることが示唆された。

3. 省エネ型高含有リン回収下水処理手法の開発

3.1 部分循環式嫌気性ろ床・嫌気好気活性汚泥法によるリン回収の検討

3.1.1 研究内容

流入下水中に含まれる溶解性有機物は、曝気槽にて酸化されて二酸化炭素として大気中に放出されるのが一般的である。下水処理場での電力消費の約50%は水処理が占めており¹⁶⁾、曝気のために必要な電気エネルギーは無視できない。曝気槽への負荷削減手法として、最初沈殿池で凝集剤を添加し、溶解性有機物の一部を最初沈殿池汚泥として回収する前凝集処理^{17), 18), 19)}や、浮上担体を用いて、最初沈殿池での浮遊性物質回収効率を向上させる手法²⁰⁾が実証されているものの、最初沈殿池で分離できない溶解性易分解性有機物の処理は必要である。こうした溶解性有機物の除去手法として、本研究では附着性嫌気性細菌による処理に注目した。最初沈殿池流出水を、附着性嫌気性細菌を保持する担体を充填した嫌気性ろ床にて処理し、さらに、後段で仕上げ嫌気好気処理した場合の、負荷削減効果およびリン回収特性について検討した。

3.1.2 実験方法

連続実験は、一部合流式を含む分流式の下水処理場へ流

入した下水を、下水処理場内の屋内に設置した最初沈殿池実験装置、部分循環式嫌気性ろ床実験装置および嫌気好気活性汚泥処理実験装置に適用して行った。

最初沈殿池実験装置は、図 20 に示すような、内径 400mm の塩ビ製円筒状で、底部から水面までの高さは 700mm である。底部から 500mm までの部分はコーン状とし、低速で常時回転するピケットフェンスと沈殿物の排出口を装着し、流入下水は中心下部より下方向へ流入する構造とした。この最初沈殿池実験装置に、流入下水を 480L/d の流量で、常時流入させ、沈殿処理を行った。本装置における水面積負荷は $0.38\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 、HRT は 2.25h である。沈殿汚泥の排出は、底部より 1 時間に 1 回の頻度で、1 回あたり 1L 引き抜き実施した。また、本実験装置を 2 式並行して運転し、1 日あたり合計 960L の流入下水を処理した。

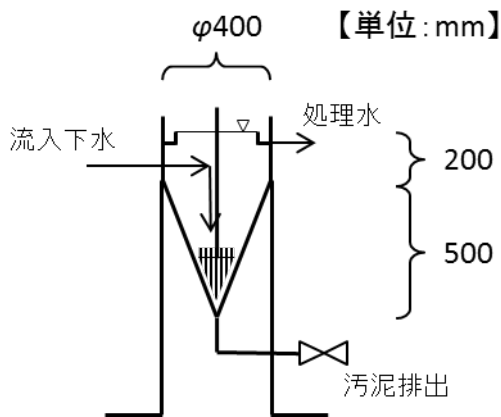


図 20 最初沈殿池実験装置の概略図

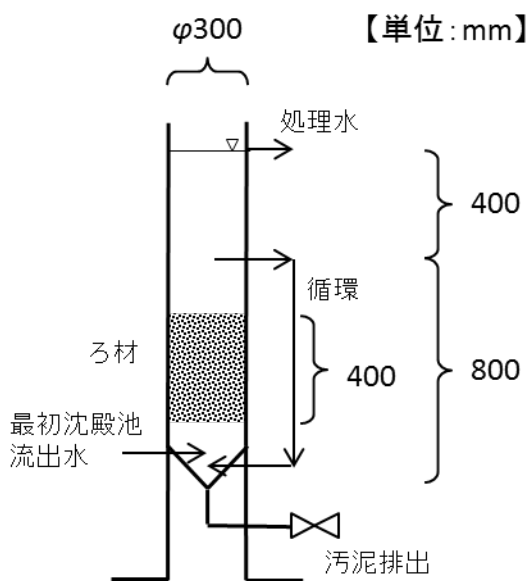


図 21 部分循環式嫌気性ろ床実験装置の概略図

部分循環式嫌気性ろ床実験装置は、図 21 に示すような、内径 300mm の塩ビ製の円筒状で、底部から水面までの高さは 1200mm である。底部から 200mm～600mm の間（図の網掛け部分）にプラスチック担体 (BIO-15、ゼビオプラスト社、寸法(mm)15φ×12L、比表面積 $450\text{m}^2/\text{m}^3$) を充填し、ろ層厚を 400mm とした。ろ材の上端部分には直径 5mm の穴を 20mm 間隔に空けた塩ビ板を固定し、ろ材の流出を防止した。この部分循環式嫌気性ろ床実験装置に、最初沈殿池実験装置流出水を 510L/d の流量で流入させ、線速度が 5mm/min. となるように設定した。また、ろ材を通過した液を、底部から 800mm 地点から底部付近へ、流入水の流量に対して 2 倍の流量で液を循環した。ろ材部分における通過速度は 15mm/min.、底部から 800mm～1200mm 部分での通過速度は 5mm/min.、装置全体の HRT は 4h である。余剰汚泥の排出は、底部より 1 週間に 1 回、1L 引き抜くことで行った。

次に、嫌気性ろ床実験装置の後段の仕上げ嫌気好気活性汚泥処理実験装置の概要を述べる。反応槽は、攪拌機を付属した内径 370mm、有効水深 372mm、有効容量 40L の円筒状で、底面上に設置したエアストーンを通じて、大気を水中へ送り込み、曝気した。この実験装置を 6 時間サイクルで回分式運転を行った。嫌気性ろ床実験装置の処理水を、6 時間に 1 回、30L/h の流量で 1 時間ポンプで注入した。嫌気性ろ床実験装置の処理水の流入時およびそれに引き続く 45 分間、連続的に攪拌機を稼働し、嫌気工程とした。1 時間 45 分後～4 時間 30 分後までの 2 時間 45 分間は、攪拌および曝気を行い、好気工程とした。4 時間 30 分後以降は攪拌、曝気ともに停止し、活性汚泥混合液を静置し固液分離を行った。5 時間 15 分後から 5 時間 58 分後までの間、容量 10L の水位に設置した取水口から上澄水を排出し、嫌気好気処理実験装置の処理水を採取した。本実験装置における嫌気工程、好気工程、の HRT はそれぞれ、2.33h、3.67h となる。また、沈殿工程における水面積負荷、HRT はそれぞれ $8.93\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、1h となる。余剰汚泥の排出は、好気工程の終了直前に混合液を 1 日あたり 1.4L 採取することで行った。嫌気好気処理実験装置の反応槽における SRT は約 29 日となる。なお、実験に先立ち、種汚泥として、標準活性汚泥法の下水処理場の反応槽より採取した混合液を投入し、馴致期間として約 3 か月設定し、実験は 4 月～翌年の 1 月の期間で行った。

3.1.3 実験結果

流入下水、最初沈殿池流出水、部分循環式嫌気性ろ床実験装置の流出水、仕上げ嫌気好気処理実験装置の流出水中の全化学的酸素要求量 (T-COD_{Cr})、溶解性化学的酸素要

求量 (S-COD_{Cr})、溶解性リン濃度の平均値と、流入下水から各工程の流出水間の除去率を表8～表10に示した。なお、試料は1週間に1回程度の頻度でグラブサンプルを採取した。T-COD_{Cr}の流入下水からの除去率は、最初沈殿池流出水、嫌気性ろ床流出水、嫌気好気処理流出水で、それぞれ27%、51%、90%であった。一方、S-COD_{Cr}の除去率は、T-COD_{Cr}の除去率に比べて低く、それぞれ18%、42%、85%であった。仮にCOD_{Cr}とBODの関係式(COD_{Cr} = 1.34×BOD+48.4)²⁰⁾を用いた場合、わが国の下水処理場放流水に求められるBODの基準15mg/Lは、COD_{Cr} 68.5mg/Lに換算されるが、本研究で得られた嫌気好気処理流出水では、この数字を下回っていた。また、嫌気好気処理水中の溶解性リン濃度は、流入下水に比べて77%程度低減されていた。嫌気工程終了時の嫌気好気処理槽混合液中では、高濃度の溶解性リン濃度が検出されており、生物学的リン除去が達成されていたと考えられる。なお、好気工程における混合液中の亜硝酸性窒素、硝酸性窒素濃度は低く、硝化抑制型の処理となっていた。嫌気好気処理槽混合液のMLSS/MLVSSの平均値は1834/1465mg/Lであった。流入水量あたりの嫌気好気処理実験装置から排出された汚泥の固形物量は、0.0214kg-DS/m³であった。

嫌気好気処理実験装置の好気工程の終了直前に採取した混合液のうち、分析用に分取した後の残りについて、定性ろ紙を用いて固液分離し、ろ紙上に残った固形物を採取し、冷蔵貯蔵した試料の乾燥物および焼成物(850℃、90分間)について、主要な元素の組成分析を行った結果を表11～12に示す。乾燥物のリン含有率は3.61%(P₂O₅換算で8.27%)、焼成物のリン含有率は17.69%(P₂O₅換算で40.54%)であった。焼成物中のリン含有率は、下水汚泥の焼却灰中のリン含有率の全国平均値(P₂O₅換算で18.9%)²²⁾に比べて大きかった。

表 8 部分循環式嫌気性ろ床実験装置の流入水、最初沈殿池流出水と処理水の平均 T-COD_{Cr} 濃度とその除去率

	T-COD _{Cr} (mg/L)	除去率 (%)
流入下水	282.1	—
最初沈殿池流出水	205.7	27.1
嫌気性ろ床流出水	137.8	51.1
嫌気好気処理流出水	28.6	89.8

表 9 部分循環式嫌気性ろ床実験装置の流入水、最初沈殿池流出水と処理水の平均 S-COD_{Cr} 濃度とその除去率

	S-COD _{Cr} (mg/L)	除去率 (%)
流入下水	134.1	—
最初沈殿池流出水	109.5	18.3
嫌気性ろ床流出水	78.2	41.6
嫌気好気処理流出水	19.5	85.3

表 10 部分循環式嫌気性ろ床実験装置の流入水、最初沈殿池流出水と処理水の平均溶解性リン濃度とその除去率

	溶解性リン (mgP/L)	除去率 (%)
流入下水	2.24	—
最初沈殿池流出水	2.18	2.5
嫌気性ろ床流出水	2.17	2.8
嫌気好気処理流出水	0.50	77.3

表 11 嫌気好気処理実験装置から得られた余剰汚泥の乾燥物および焼成物の元素組成分析結果(その1)

(単位: %)

元素名	汚泥種類	乾燥物	焼成物
炭素		38.57	0.08
水素		6.65	0.08
窒素		8.30	N.D.
ナトリウム		0.21	0.90
マグネシウム		0.93	4.78
アルミニウム		0.15	1.09
ケイ素		<1	<1
リン		3.61	17.69
硫黄		N.D.	N.D.
カリウム		1.36	5.80
カルシウム		1.03	6.39

表 12 嫌気好気処理実験装置から得られた余剰汚泥の乾燥物および焼成物の元素組成分析結果(その2)

(単位 : mg/kg-DS)

元素名 \ 汚泥種類	乾燥物	焼成物
鉄	1610	5867
亜鉛	300	2200
銅	210	1300
ヒ素	4.7	8.6
カドミウム	0.37	1.3
水銀	0.17	<0.01
ニッケル	12	53
クロム	6.1	38
鉛	6.7	39

3.1.4 まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

1. 下水処理の最初沈殿池で分離回収できない溶解性易分解性有機物の低減を目的として、実下水に対して、最初沈殿池実験装置および部分循環式嫌気性ろ床実験装置を連続的に適用した結果、嫌気性ろ床流出水の T-COD_{Cr}濃度は、流入下水に対して 51%減少した。
2. さらに後段に設置した嫌気 HRT 2.33hr、好気 HRT 3.67h の仕上げ嫌気好気活性汚泥処理実験装置においては、溶解性有機物、溶解性リンの安定した除去を達成し、流入下水量あたりの余剰汚泥の発生量は、0.0214kg-DS/m³、余剰汚泥の乾燥物、焼成物中のリン含有率はそれぞれ 3.61%、17.69%であった。

4. 下水処理場の最適資源回収手法の提案

4.1 下水道資源中の窒素を用いた海域施肥の検討(令和元年度)

4.1.1 研究内容

前章はリン回収について検討したが、下水道はリン以外にも資源としての可能性があり、窒素について着目した。

一部の水域では、夏季に赤潮や貧酸素水塊が発生し、冬季は栄養塩不足等の要因によりノリの色落ち等が問題とされている海域が存在している²³⁾。このような水域では、水環境中の栄養塩類のバランスを適切に保つことで、豊かな海を再生し、生物の多様性を保全していくことが重要であり、佐賀市浄化センター²⁴⁾をはじめいくつかの地方公共団体の下水処理場では既に季節的な調整運転などの取組が始められている。漁業者サイドにおいても、特にノリやワカメといった藻類養殖において施肥技術の検討が長年

にわたって実施されてきており、農業用の化学肥料を用いた検討についても行われている²⁵⁾。また、近年では下水汚泥と他の材料を混合・加圧して製造された固肥料を用いて、コンブの藻場再生に関する試験が実施している事例も報告されている²⁶⁾。

水中での拡散を抑制するよう固化した肥料により、栄養塩類を徐々にかつ継続して溶出することで、藻場を再生したい場所に対してスポット的に栄養塩を供給できる可能性がある。ノリ等の養殖場や再生させたい藻場周辺では、藻類の増殖に必要な栄養塩の需要が高く、一部の栄養塩は藻体として再度陸上に回収されることも想定される。そのため、閉鎖性水域を除けば、水域への水環境の立場からは水域全体を汚染する可能性は、栄養塩濃度の高い放流水を流す等の面的(海域全体)な栄養塩の供給と比べて相対的に低いと考えられ、さらには生産の立場からは長期間の肥効継続等の点から施肥頻度が減少するため効率的な投資となりえる。

そこで本年度は、藻類等の養殖を行っている限られた海域への栄養塩の供給剤として下水汚泥肥料等の活用の可能性を検討するため、液状試料や粉体試料を固化した模擬固肥料について溶出速度の検討を行った。溶出速度が既知となれば、目標とする海域の栄養塩濃度を考慮した施肥量や施肥の頻度を検討することが可能となり、これらを踏まえた事業の採算性や環境影響評価が可能となる。なお、溶出速度は実スケール・実環境での試験により算出することができるが、本稿ではラボスケールでの溶出試験と結果をモデル化することにより、想定環境における溶出速度の推算を試みた。

4.1.2 溶出試験

4.1.2.1 試験方法

溶出試験の供試体は、硝酸アンモニウム水溶液(下水処理水や液状肥料を想定)を寒天(Bacto™ Agar)で固化したもの(図 22 の a)、X 市のコンポスト(下水汚泥を原料にもみ殻を混合し、80℃以上で発酵処理したもの)を寒天(同上)で固化したもの(図 22 の b)、X 市のコンポストを固化せずにそのまま用いたもの(図 22 の c)、及び Y 町で使用されている固形肥料(下水汚泥コンポストと固化剤等の他資材を混合・加圧して製造された固形肥料)(図 22 の d)である。寒天固化した供試体は、4g の Bacto™ Agar に硝酸アンモニウム水溶液やコンポストを加え、水分が添加資材も含めて 100g になるよう超純水を混合し、加熱後攪拌しながら冷却して作成した。

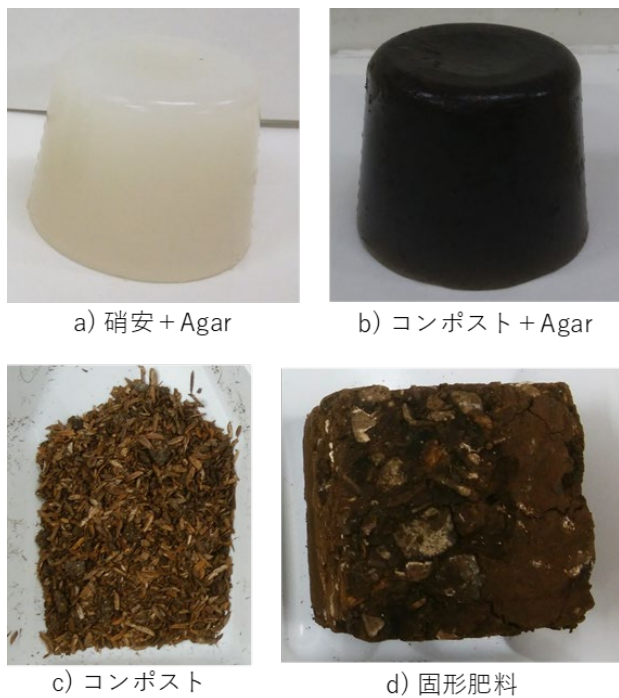


図 22 溶出試験の供試体

表 13 供試体の諸元

	硝安+Agar	コンポスト+Agar	コンポスト	固形肥料
	円錐台	円錐台	粒状	立方体
形状				
体積 cm ³	101	101		74.1
表面積 cm ²	120	120	1.16 × 10 ⁵	106
TS	7.4%	7.4%	59%	75%
Agar/総水分(重量比)	4.0%	4.0%		
TN g	超純水	1.29	0.089	0.10
	NaCl aq	1.28	0.093	0.10

供試体の諸元（体積、表面積、TS 及び含有窒素量等）については、表 13 に示す。固化したのものについては表面の寸法を計測し表面積を求めており、固めていない「コンポスト」のみ、JIS Z 8830（ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法）の多点法に準拠して測定した。このため、固めていない「コンポスト」のみ、表面積が突出して大きくなっている。実験開始時における試料の窒素含有量は、硝酸アンモニウム水溶液の固化体については使用した試薬量から、それ以外は CHN 計(Thermo Fisher Scientific 社製 FLASH EA 1112)により測定した。溶媒は、超純水及び3%塩化ナトリウム水溶液（以下 NaCl 水溶液）の2種類を使用し、それぞれ河川水と海水を模した。実験では、各溶媒が 2L 入った約 3L の容器に対して、回転子が直接触れないように供試体を不織布ネットで上部から吊り下げ、実験期間中の溶媒濃度が一定となるようマグネチックスターラーにより 250rpm で実験期間中連続攪拌

を行った。概ね室温が 15・20℃の環境で 28 日間溶出試験を実施し、試験開始から 15 分後、30 分後、1 時間後、2 時間後、4 時間後、8 時間後、12 時間後、24 時間後と 28 日後に各 50ml を採水した。採水したサンプルは適宜希釈し、水酸化ナトリウム - ペルオキシ二硫酸カリウム溶液により分解後、銅・カドミウムカラム還元-N-(1-ナフチル)エチレンジアミン法により TN を求めた。なお、24 時間後から 28 日後の間は、溶媒の蒸発が想定されたため、適宜超純水を加えて蒸発の影響を無視できるよう調整を行った。溶出試験の装置については図 23 に示す。

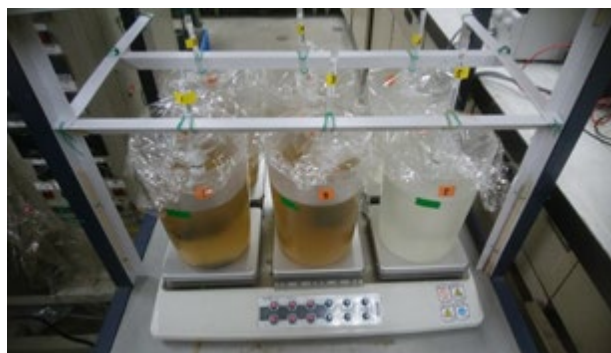


図 23 溶出試験装置

4.1.2.2 試験結果

各実験系における溶出は、図 10、図 11 に示す通りであった。経過時間及び溶媒中の TN 濃度について両対数グラフで記述すると、コンポスト単独の実験系を除いて概ね 24 時間以内では直線上に乗っており、溶出初期においてはべき乗で濃度が高くなっていく様子が確認できる。また、他より TN 量が多く、液状肥料の固化を想定した肥料「硝安+agar」は他の肥料と比較して、溶媒中の TN 濃度が常時高かった。

溶媒中の NaCl が与える影響については、図 24 と図 25 を比べるとほとんど差がみられず、不明であった。寒天によるコーティングの効果は、コンポストの実験結果から最終的な溶出量には影響はしないものの、溶出速度を遅くする効果は認められた。

なお、予備実験として寒天に副資材を加えず、超純水を溶媒として14時間の溶出試験を行っている。溶媒中の TN は 1.7mg/L であり、図 24 及び図 25 と比較して、実験結果に大きな影響を与える濃度でないと判断し、寒天から溶出する窒素の影響については無視することとした。

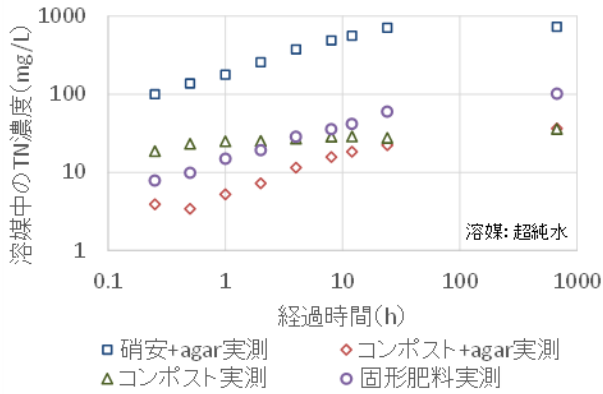


図 24 溶媒中の TN 濃度変化(溶媒:超純水)

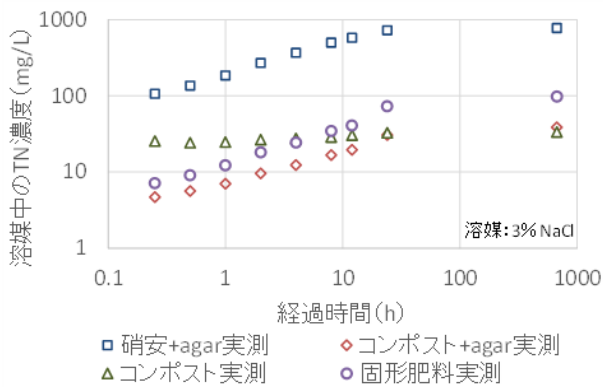


図 25 溶媒中の TN 濃度変化(溶媒:NaCl 水溶液)

4.1.3 ワイブル分布を用いたモデル化

4.1.3.1 ワイブル分布

各実験系で得られた結果について、Itai²⁷⁾らの検討を参考に、ワイブル分布の累積分布関数を用いて近似を行った。時間 t における溶媒中の全窒素濃度を $C(t)$ とおくと、近似式は次式で表現できる²⁸⁾。

$$C(t) = C_0 \times \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\eta} \right)^m \right\} \right]$$

ここに

C_0 : 終局時の溶媒の全窒素濃度(mg/L)、 t : 経過時間、
 η : 尺度パラメータ、 m : 形状パラメータ
 である。

このとき時間 t における溶媒の TN 濃度変化率 $c(t)$ はワイブル分布の確率密度関数を用いて下式で示される。

$$c(t) = C_0 \times \frac{m}{\eta} \times \left(\frac{t}{\eta} \right)^{m-1} \times \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\eta} \right)^m \right\}$$

ここで、ワイブル分布の適用について言及する。ワイブル分布は機械などが故障するまでの時間の分布、すなわち寿命時間分布として知られている²⁸⁾。

ここでは、溶出現象を以下のモデルで仮定する。多数の殻で覆われたカプセルの集合体である固化物は、カプセル内外の TN の濃度による圧力差によって破壊され、破壊されたカプセルから TN が供給される。カプセルの破壊は時間及び溶媒中の TN 濃度に依存する一つの確率分布に従うと考えられるが、溶媒中の TN も時間 t に依存する。そこで時間 t を確率変数と考え、その密度関数を $f(t)$ 、分布関数を $F(t)$ 、終局状態で破壊するカプセルの総数を N 個とする。溶出試験開始後からカプセルが破壊せずに t 時間経過したという条件で、それに続く Δt 時間以内に破壊するカプセルの期待値は Δt が十分小さいとき次式で与えられる。

$$P(t < T < t + \Delta t | T > t) \times N \\ = \frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{1 - F(t)} \times N \approx \frac{f(t)}{1 - F(t)} \Delta t \times N$$

ここで、 $h(t) = \frac{f(t)}{1 - F(t)}$ は、ハザード関数と呼ばれ、ある時間における瞬間的な破壊しやすさを表している²⁹⁾。溶出初期で溶媒中の TN 濃度が低い場合にはカプセル内外の TN の濃度による圧力差が大きく、終局状態では固化物中の破壊可能なカプセルがすべて破壊され、 $h(t) = 0$ となる。溶媒中の TN が飽和した場合、濃度差は存在するが、平衡反応となるため $h(t) = 0$ となる。そのような条件を満たすハザード関数のうち、簡易な形状である、 $h(t) = at^b$ (ただし $a > 0$, $-1 < b < 0$) で近似できると仮定すると、

$$\frac{f(t)}{1 - F(t)} = at^b \text{ となる。この両辺を } t \text{ で積分すると}$$

$$-\log(1 - F(t)) = \frac{a}{b + 1} t^{b+1} + A$$

$$1 - F(t) = A_1 \exp \left\{ - \left(\frac{a}{b + 1} \right) t^{b+1} \right\}$$

ここで分布関数の性質から $F(0) = 0$ であるので $A_1 = 1$ 、また $b = m - 1$ 、 $a = m\eta^{-m}$ を代入すると

$$F(t) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{a}{b + 1} \right) t^{b+1} \right\} = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\eta} \right)^m \right\}$$

ここで終局状態の溶媒濃度を C_0 とすると $C_0 = N \times \frac{w_s}{V}$ であるので (ここにカプセル中の TN を w_s 、溶媒の体積を V とする)、

$$C(t) = \frac{w_s}{V} \times \int_0^t P \times N \, dt = C_0 \times F(t)$$

$$= C_0 \times \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\eta} \right)^m \right\} \right]$$

と先述の式が導出される。すなわち、ある時点の最終溶出

濃度で規格化された溶出速度と最終溶出濃度に対する時点の濃度の割合が時間 t の指数関数で近似できるモデルを採用していることになる。

4.1.3.2 試験結果と近似式

4.1.2 溶出試験で得られた試験結果について、ワイブル曲線で近似した結果を図 26、図 27 に、各近似式のパラメータを表 14 に示す。近似曲線は Microsoft Excel のソルバー機能 (GRG 非線形エンジン) を用い、近似値と実測値の差分の平方和が最小となるよう、各実験系の C_0 、 η 、 m を調整した。

近似曲線は比較的精度よくフィッティングできていると考えられる。 C_0 については溶媒に関係なく同じ供試体でかなり近い値を示しており、近似式上も最終的な溶出量の差はみられない結果が得られた。また、X 市コンポストにおいて、寒天の有無によらず C_0 の値は変わらなかったことも再現できている。形状パラメータである m はいずれも 1 未満となっている。ワイブル分布において、 m が 1 未満の場合は、初期的な故障が出尽くして時間が経過するにつれて製品の故障が起きにくくなる曲線を表現しており²⁸⁾、これは初期に多くの溶出量が発生する溶出を再現しているといえる。「コンポスト」(単体) については、 $m=0.14$ と 0 に近い値であり、試験直後に急速に溶出したことが表現されている。「固形肥料」については、溶媒の違いにより m の値に差が生じているが、NaCl 水溶液を溶媒としたときの $t=24h$ の値を除くと $C_0=99$ 、 $\eta=39$ 、 $m=0.54$ となり、超純水を溶媒としたときの近似式と近い値が得られた。

また、表 15 に、実験終了時における供試体からの窒素の総溶出量と総溶出率を示す。なお、表中の「計算値」は近似式による計算結果であり、「実測値」は溶出試験時の水質分析による結果である。また、総溶出率は表中の総溶出量を表 15 の TN 量で割って求めた。1 か月の試験期間

で、硝酸アンモニウム水溶液を寒天固化した供試体中に含有した TN はほぼ溶媒に溶出していた。コンポスト(単体)及びコンポストを寒天固化した供試体は約 60~70%が溶出していた。固形肥料については約 60%が溶出した結果となった。

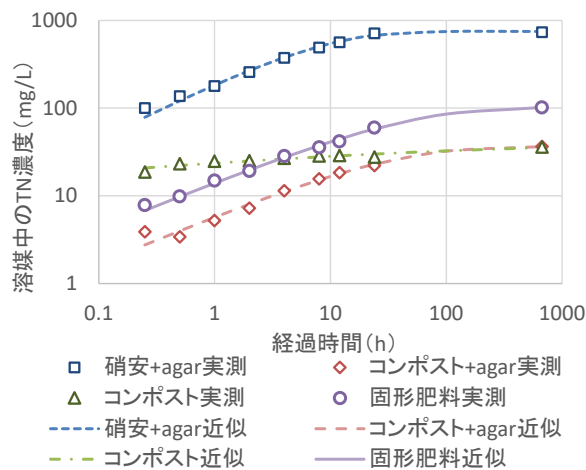


図 26 溶出近似曲線 (溶媒: 超純水)

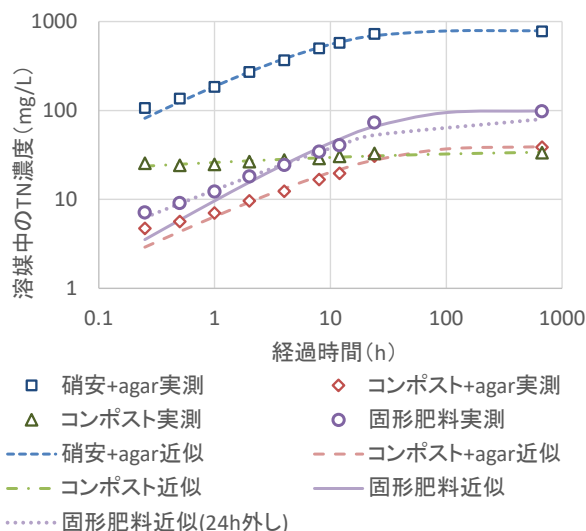


図 27 溶出近似曲線 (溶媒: NaCl 水溶液)

表 14 近似曲線のパラメータ

溶媒	供試体	C_0	η	m	残渣平方和	備考
		mg-N/L	-	-		
超純水	硝安+Agar	7.5×10^2	6.8	0.67	2.6×10^3	
	コンポスト+Agar	36	25	0.55	3.5	
	コンポスト	40	2.4	0.14	14	
	固形肥料	1.0×10^2	34	0.55	18	
NaCl aq	硝安+Agar	7.9×10^2	7.5	0.65	6.5×10^2	
	コンポスト+Agar	39	17	0.61	22	
	コンポスト	36	0.13	0.14	11	
	固形肥料	99	21	0.75	1.5×10^2	全データで近似 t=24hを除外
	99	39	0.54	1.6		

表 15 TN の溶出量と溶出率

	硝安+Agar近似		コンポスト+Agar近似		コンポスト近似		固形肥料近似	
	超純水	NaCl aq	超純水	NaCl aq	超純水	NaCl aq	超純水	NaCl aq
η	6.8	7.5	25	17	2.4	0.13	34	21
m	0.67	0.65	0.55	0.61	0.14	0.14	0.55	0.75
C_0	7.5×10^2	7.9×10^2	36	39	40	36	1.0×10^2	99
総溶出量 (計算値)	1.3	1.4	0.056	0.064	0.062	0.063	0.15	0.16
総溶出量 (実測値)	1.3	1.4	0.063	0.067	0.068	0.065	0.17	0.17
総溶出率 (計算値)	103%	109%	63%	69%	61%	62%	51%	57%
総溶出率 (実測値)	102%	108%	70%	72%	66%	63%	60%	59%

C_0 の単位はmg/L、総溶出量はg-N

4.1.3.3 近似式から求められる海域での溶出速度

さて、供試体からの溶出速度は、本実験においては溶媒の量が既知であるため、溶媒の濃度変化率から求めることができる。また、同一供試体に対する溶媒の濃度変化率は溶媒濃度のみに依存すると仮定する。すなわち $C(t)$ 及び $c(t)$ はいずれも t のみの関数であり、 C_0 、 η 、 m が決定していれば、既知の $C(t)$ に対する溶媒中のTN濃度の変化率 $c(t)$ から計算は可能である。

海域中の窒素濃度を、海域IIの上限値0.3mg/Lと仮定した場合の窒素溶出速度と、この溶出速度が維持された場合に今回使用した供試体から溶出が継続する時間(溶出継続時間)を表16に示す。

表 16 海域における溶出速度と溶出継続時間

供試体	溶出速度	溶出継続時間	備考
	g-N/m ² /day	min	
硝安+agar	1.9×10^4	8.2	
コンポスト+agar	1.3×10^2	85	
コンポスト	2.9×10^{12}	4.4×10^{-12}	
固形肥料	8.7×10^2	44	t=24hを除外

溶出速度は、既知の $C(t)$ から t を求め、得られた時間 t における $c(t)$ に溶媒の体積を乗じ、供試体の表面積で除して求めた。近似式から $C(t)=0.3\text{mg/L}$ となる時間 t を求めたところ、遅くとも数十秒であり、いずれの実験系でも外挿による近似となった。そのため、ここではあまり精度は期待できないが大まかなオーダーについて議論ができると仮定した。表面積が他の試料よりも大きい「コンポスト」(単体)を除くと、 $10^2 \sim 10^4 \text{g-N/m}^2/\text{day}$ 程度であった。一方でコンポスト(単体)では、 $10^{12} \text{g-N/m}^2/\text{day}$ 程度であり、非常に大きな値となった。これについては、コンポストの微粉末が実験初期に溶液全体に拡散するため、その影響が考えられた。同じ供試体を用いた場合における溶出

の継続時間は、コンポストを除くと十分程度から数時間となった。なお、本検討の精度の向上においては、実験開始直後の採水頻度や試料と溶媒の比率の調整が必要である。

参考までに、魚かすからの栄養塩供給に関する検討事例³⁰⁾では、1日あたりの発酵魚かす(窒素成分は湿重量の6.7%)の流出量が0.25%であったと報告されている。同検討では仮に魚かす(25kg)の保持に使用したカマスの表面積を 1m^2 とすると $25 \text{kg} \times 0.25\% \times 6.7\%/1 = 4.2 \text{g-N/m}^2/\text{day}$ 程度となり、本実験結果はこれと比較して数十~数千倍のオーダーである。また、信澤³¹⁾の実験によると、横浜港の嫌気性の高い底泥からのTNの溶出速度を最大で $52.9 \text{mg-N/m}^2/\text{day}$ と報告されている。谷本³²⁾のモデルによると大阪湾の底泥からのDIN(溶存態の無機窒素)の総溶出量が 18.5t/day となっており、湾の面積³³⁾を約 $1,450\text{km}^2$ とすると底泥からの溶出は $12.7 \text{mg-N/m}^2/\text{day}$ となり、今回の実験結果をこれらの底泥からの溶出速度と比較すると、コンポストを除くと概ね $10^4 \sim 10^6$ 倍のオーダーとなった。谷本³²⁾のモデルでは、湾内の堆積物からの溶出量は河川等からの負荷量に対して35~70%としている。仮に総表面積 1000m^2 の固形肥料を施肥した場合には $0.1 \sim 10\text{t-N/day}$ 程度を海域に供給することになり、大きく見積もると大阪湾に河川等から流入する総負荷量と同程度となる。そのため施肥にあたってはその形状や量については十分な検討が必要である。

4.1.4 まとめ

本実験結果から、以下の結果を得た。

- 溶媒に超純水と3%NaCl水溶液の2種類を用いて比較を行ったが、TNの溶出傾向に大きな違いがみられなかった。
- 寒天による固化は、溶出速度の抑制効果が期待されたほか、最終的な溶出量には影響を与えなかった。

- ・ 溶媒中の TN 濃度をワイブル分布の累積分布関数で近似したところよくフィッティングできた。
- ・ 溶媒の濃度に溶出速度が影響すると仮定し、溶出速度をワイブルの確率密度関数から試算したところ、コンポスト (単体) を除くと、 $10^2 \sim 10^4 \text{g-N/m}^2/\text{day}$ となった。ただし、外挿による近似を行っているため精査が必要である。

4.2 下水道資源中の窒素を用いた海域施肥の検討(令和 2 年度)

4.2.1 研究内容

令和 2 年度は、処理水及び消化汚泥そのものの利用に着目し、寒天の種類や濃度を变化させて溶出傾向の違いを把握するほか、被固化材料中の TN の違いによる溶出傾向について調査を行った。

4.2.2 寒天試験体の作成と寒天濃度の脱型に与える影響

実験に供した寒天固化試料は、前節と同様に円錐台の容器に対し、寒天 4g (もしくは 2g) を被固化材料 (本実験では Z 処理場 (標準活性汚泥法・中温消化) の下水処理水もしくは消化汚泥) 100ml に添加し、加熱後攪拌しながら冷却して作成した。得られた供試体の写真を図 28 に示す。

試験体の大きさは、上面の直径が約 58mm、底面の直径が約 47mm、高さが約 45mm、表面積は約 120cm^2 、体積は約 100cm^3 である。寒天の濃度を下げたところ、2% の場合は、脱型時に供試体が崩壊する事象が発生した。逆に 5% を超えると寒天粉末の一部が処理水に溶解しなかった。すなわち混合濃度としては一定の強度が期待できる、水溶液に対して 4% が適当であることが確認できた。



図 28 実験に用いた供試体

4.2.3 溶出試験

4.2.3.1 試験方法

本実験では、寒天のゲルの骨格をなすアガロースの違いと濃度に着目し、重合度及び製造方法の異なる寒天を用いて供試体を作製した。溶出試験の供試体は 3.2 で示す手法でいずれも作成し、条件を表 17 に示す。

表 17 実験に用いた供試体の作成条件

	使用寒天	寒天濃度	被固化材料
No.1	A社	4%	二次処理水(標準法)
No.2	B社(重合度大)	4%	二次処理水(標準法)
No.3	B社(重合度大)	2%	二次処理水(標準法)
No.4	B社(重合度小)	4%	二次処理水(標準法)
No.5	B社(重合度小)	2%	二次処理水(標準法)
No.6	B社(混合)	4%	二次処理水(標準法)
No.7	B社(混合)	4%	消化汚泥

実験開始時における試料の窒素含有量は、実験に使用した下水処理水及び消化汚泥の TN より算出した。溶媒は、海水を模し、3%塩化ナトリウム水溶液 (以下 NaCl 水溶液) を使用した。実験では、各溶媒が 5L 入った容器に対して、回転子が直接触れないように供試体を不織布ネットで上部から吊り下げ、実験期間中の溶媒濃度が一定となるようマグネチックスターラーにより 250rpm で実験期間中連続攪拌を行った。概ね室温が $15\sim 20^\circ\text{C}$ の環境で 7 日間溶出試験を実施し、試験開始から 5 分後、10 分後、15 分後、30 分後、1 時間後、3 時間後、6 時間後、24 時間後、48 時間後、7 日後に各 50ml を採水した。採水したサンプルは適宜希釈し、水酸化ナトリウム - ペルオキシ二硫酸カリウム溶液により分解後、銅・カドミウムカラム還元-N-(1-ナフチル)エチレンジアミン法により TN を求めた。なお、24 時間後から 7 日後の間は、溶媒の蒸発が想定されたため、適宜超純水を加えて蒸発の影響を無視できるよう調整を行った。溶出試験の装置については図 29 に示す。



図 29 溶出試験装置

4.2.3.2 試験結果

図 30 に寒天の種類や重合度を变化させた場合における溶出傾向を示す。概ね 24~48 時間以降については TN 濃

度が一定になっており、今回使用した寒天では、種類を問わず概ね1-2日程度で溶出が終了することが分かった。また、溶出の傾向については寒天濃度4%の場合、寒天の種類及び分子量によらず大きく変化しなかった。次に図31に寒天濃度を变化させた場合の溶出傾向を示した。B社の2種類の寒天では、寒天濃度の違いによる溶出傾向への影響は確認できなかった。以上から、寒天の濃度、種類及び分子量は溶出傾向に大きな影響を与えるものではないことが明らかとなった。

続いて、B社寒天の混合物（質量比で1:1）を用い、下水処理水と消化汚泥の溶出試験結果を図32に示す。実験に供した下水処理水のTNは約27mg/L及び消化汚泥のTNは約1600mg/Lであり、約60倍の違いがあった。溶媒中のTN増加速度は、値の大きくなる1時間から6時間の区間では下水処理水では0.09mg/L/h、消化汚泥では1mg/L/hと必ずしも被固化材料のTN濃度と単純な比例関係は示されなかった。一方で、概ね24~48時間以降ではTN濃度が概ね一定となっており、溶出継続時間は、被固化材料の違いに関わらないことが分かった。さらに前節で実施した検討においても、寒天を使用した場合、概ね24時間後には終局状況（1か月経過後）と同じ溶出状況にあった。以上のことから、寒天からの溶出速度は、寒天の種類、分子量、濃度及び被固化材料のTN濃度で制御することは困難である。既往の文献より、養殖に利用する場合は少なくとも1-2週間の継続した溶出が求められることから、実用化に際しては溶出を抑制する手法の検討が必要である。具体的には、海水と接触する面積を制限する等の物理的な因子を变化させる等の対策が必要であると想定された。

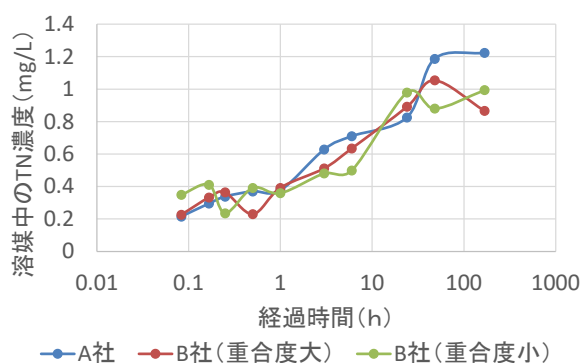


図30 溶媒中のTN濃度変化(4%濃度の寒天試験体)

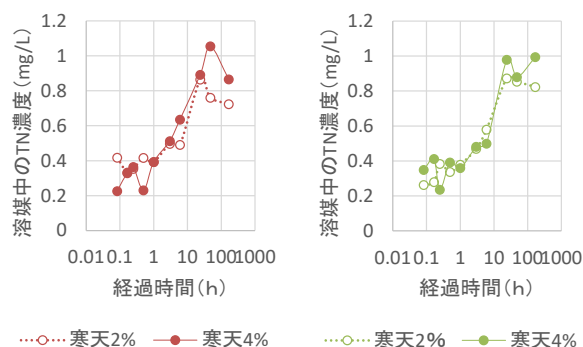


図31 溶媒中のTN濃度変化(寒天濃度の違い)
(左:重合度大 右:重合度小)

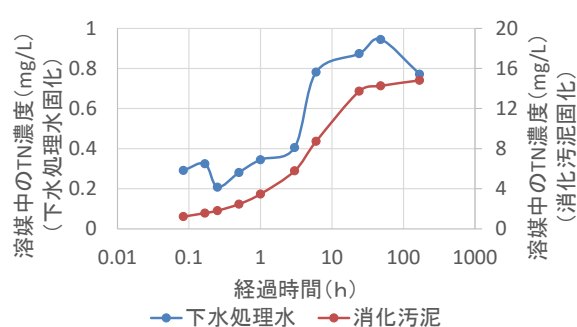


図32 溶媒中のTN濃度変化(下水処理水と消化汚泥)

4.2.3.3 まとめ

本実験結果から、以下の結果を得た。

- 1) 寒天濃度は供試体の強度に影響する。濃度として4%が適当であった。
- 2) 寒天の種類、分子量、濃度及び被固化材料によらず、今回使用した上面・底面・高さが各5cm程度の円錐台の寒天からは、概ね24-48時間で溶出が終了した。既往の文献より、養殖に利用する場合は少なくとも1-2週間の継続した溶出が求められることから、実用化に際しては溶出を抑制する手法の検討が求められる。

4.3 下水道資源中の窒素を用いた海域施肥の検討(令和3年度)

4.3.1 研究内容




令和3年度は下水汚泥由来のコンポストを被固化試料とし、TNの溶出を抑制するため容器によって物理的に溶媒と接する面積を制限して長期的な溶出傾向を検討した。さらに、長期試験後の寒天の物性についても調査を行った。

4.3.2 固化に適したコンポストと寒天の比率

4.2において、寒天の最適濃度は4%であったため、本

検討においても寒天濃度は4%とした。コンポストと4%寒天液の比率を変えて固化肥料を作製し、その形状を確認した。下水汚泥由来コンポストは4.1と同様にX市のもを用い、寒天には4.2と同様にB社から供与されたもので、高重合度の寒天を用いた。作製は円錐台の容器を用い、加熱して溶解した寒天液にコンポストを加えた後、5℃にて一晚冷却して固化肥料を得た。表18に寒天とコンポストの混合比率および固化肥料の外観写真を示した。コンポストと寒天の比率を1:1.6としたときは、脱型時に崩壊した。1:2とした場合は、脱型時に崩壊はしなかったが、表面に空洞が見られる(いわゆる鬆(す)が入った)状態であった。1:3とした場合は、良好な状態で固化肥料が得られたため、今後の実験においては、寒天液とコンポストの比率はこの条件とした。

表 18 実験に用いた供試体

寒天:コンポスト	1:1.6	1:2	1:3
4%寒天液量 (mL)	62	67	75
コンポスト重量 (g-air dry)	38.5	33.3	24.9
脱型時の状況			

4.3.3 溶出試験

4.3.3.1 試験方法

固化肥料からのTNの溶出を抑制するため、本実験では、固化肥料を容器に入れたまま、溶媒と固化肥料の接する面積を物理的に制限する系と、容器から固化肥料を取り出して全ての方向から溶媒が接することができる系の2つについて検討した。また、4.2では寒天の主成分であるアガロースの重合度が異なる寒天を用いて供試体を作製したが、本実験は、低重合度のアガロースに増粘剤が含まれる寒天(B社より供与)について検討した。溶出試験に供した固化肥料は4.3.2で示した手法でいずれも作製し、条件は表19に示した。

表 19 実験に用いた固化肥料の作成条件

供試方法	使用寒天	寒天濃度	コンポスト (air-dry g)
容器あり	高重合度	4%	25.0
容器なし	高重合度	4%	25.0
容器あり	増粘剤入り	4%	25.0
容器なし	増粘剤入り	4%	25.0

実験開始時における試料の窒素含有量は、実験に使用した下水由来コンポストの窒素含有量より算出した(固化肥料中に389 mg)。溶媒は、海水を模し、3%塩化ナトリウム水溶液(以下NaCl水溶液)を使用した。実験は、各溶媒が5L入った容器に対して、回転子が直接触れないように固化肥料を不織布ネットで上部から吊り下げ、実験期間中の溶媒濃度が一定となるようマグネチックスターラーにより250rpmで実験期間2週間までは連続攪拌を行い、その後は静置した。容器ありの場合は、寒天固化後に脱型せずそのまま実験に供し、容器なしの場合は脱型した後、実験に供した。概ね室温が15-20℃の環境で6か月間溶出試験を実施し、試験開始から一定時間経過後に各50mlを採水した。採水したサンプルは適宜希釈し、水酸化ナトリウム-ペルオキソ二硫酸カリウム溶液により分解後、銅・カドミウムカラム還元-N-(1-ナフチル)エチレンジアミン法によりTNを求めた。溶出試験の装置については図31に示す。



図 31 溶出試験装置

4.3.3.2 試験結果

図32に寒天の種類を変化させた場合における溶出傾向を示す。いずれの寒天を用いた場合でも試験開始から1週間までは、容器ありで試験したものは、容器なしと比べて、TNの溶出が抑制されていることが分かった。2週間では容器の有無による溶出量の違いは見られず、高重合度寒天と増粘剤入り寒天での溶出量の違いもわずかであった。一方で、6カ月においては、高重合度寒天は増粘剤入り寒天と比べて、溶出量が高くなる傾向であった。

これらの結果から、寒天の種類によらず、溶出試験の初期(1週間まで)においては、容器によってNaCl水溶液と固化肥料の接する面積を物理的に制限することでTNの溶出を抑制できることが分かった。一方で、増粘剤入り寒天では、増粘剤が寒天ゲルの骨格をなすアガロース分子間の隙間を埋めることによるTNの溶出抑制効果を期待し

たが、本実験では、そのような効果は見られなかった。さらに、6カ月の供与期間では、海藻類の養殖期間を鑑みても固化肥料内の窒素が全て溶出されることが望ましいが、本実験においては高重合度寒天を用いた場合は6カ月後のT-N溶出量(66~74%)が増粘剤入り寒天(50~57%)よりも高く、良好な結果であった。

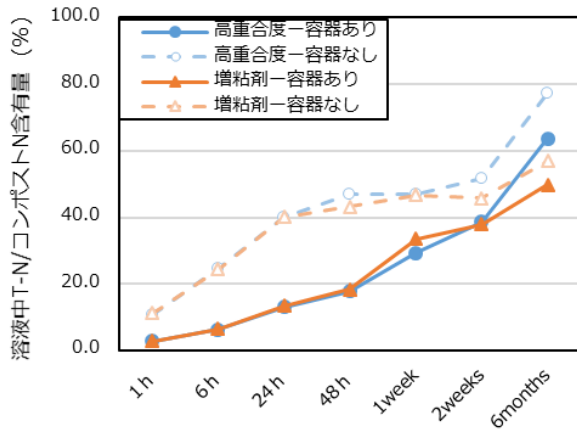


図 32 溶出試験の結果

4.3.4 固化肥料のゼリー強度

4.3.4.1 試験方法

下水汚泥由来コンポストを使用したとしても、使用済みの固化肥料をそのまま海に投棄するのは環境面等の懸念があるため、施肥終了後には回収することを想定している。そのため、固化肥料は長期間海水に浸漬したとしても、容易に回収できるだけの強度を有している必要がある。そこで、本実験で用いた固化肥料の強度を検討した。日本工業規格(JISK 8263:2015 寒天)では、表面積 1cm^2 あたり 20 秒間耐えられる最大荷重をゼリー強度としている³⁴⁾。そこで、本実験ではゼリー強度を測定するために、図 33 に示す簡易的な実験装置を用いた。試料を台秤上に置き、圧縮用治具(断面積: 1.29cm^2)を荷重がかからないように接触させ、その地点を歪み 0 とした。実験はジャッキにて台秤を 2mm (急激に荷重がかかる場合は 1mm)ずつ上昇させ、治具によって寒天を圧縮させた。測定の終了は、目視にて寒天の破壊が見られた場合、または圧縮しても荷重が直前の測定値よりも 1kg 以上低下する場合に終了した。尚、荷重を与えた直後より、20 秒間で寒天からの水の滲出によって測定値が低下する現象がみられたため、測定値の読みは荷重を与えてから 15 秒後とした。ゼリー強度は、破壊時の測定値を治具の断面積で除して求めた。試料は、3.3 で用いた作製直後と 6 カ月浸漬後の固化肥料の他、コンポストを加えない寒天のみのもの(ブランク)とした。



図 33 ゼリー強度の簡易測定装置

4.3.4.2 測定結果

本実験装置で得られた応力-歪み曲線を図 34 に示す。破壊時の応力を寒天強度とし、さらに、歪み < 0.1 の区間における応力-歪み曲線の直線関係の傾きから弾性率を求めた。得られた結果は表 20 にまとめた。破壊時の歪みは、高重合度のブランクを除いていずれも概ね 0.3 程度であった。いずれの寒天を用いた場合でも、作製直後の固化肥料はブランクに比べてゼリー強度が高かった。弾性率は作製直後の固化肥料とブランクで変わらなかったが、破壊時の歪みは固化肥料の方が高かった。そのため、ブランクに比べると固化肥料は圧縮に対して粘り強く、ゼリー強度も増加したと言える。一方で、増粘剤入りの寒天は、高重合度寒天よりも重合度が低いアガロースが使われているため弾性率が低く、ゼリー強度は高重合度寒天のものよりも低かったと考えられる。

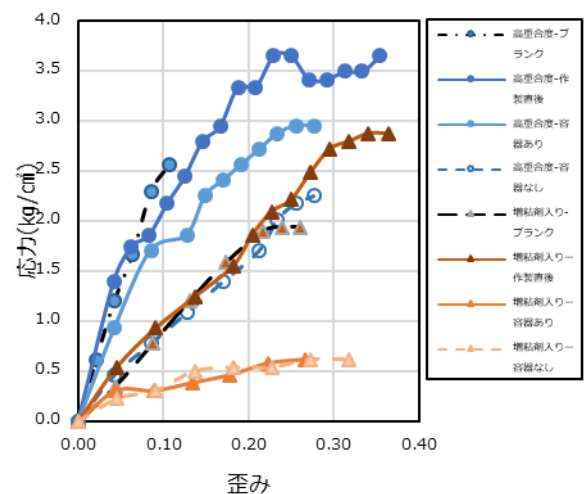


図 34 固化肥料の応力-歪み曲線

表 20 ゼリー強度の測定結果

試験体	寒天種類	密度 (g/cm ³)	ゼリー 強度 (g/cm ³)	弾性率 (kg/cm ³)	破壊の 歪み (-)
ブランク	高重合度	1.00	2600	26.9	0.11
作製直後	高重合度	0.98	3700	25.7	0.35
容器あり(浸漬後)	高重合度	1.02	3000	20.5	0.28
容器なし(浸漬後)	高重合度	1.04	2300	9.5	0.28
ブランク	増粘剤入り	0.99	1900	8.8	0.26
作製直後	増粘剤入り	1.01	2900	10.6	0.36
容器なし(浸漬後)	増粘剤入り	1.04	600	4.2	0.27
容器あり(浸漬後)	増粘剤入り	1.07	600	3.8	0.32

次に、6カ月浸漬後の固化肥料に着目すると、高重合度寒天で容器ありの場合は、作製直後と比べて弾性率の低下がわずかであったが、容器なしの場合は大きく低下した。弾性率の低下が見られたことから、固化肥料中のアガロースの重合度が生物的な分解等によって低下したことが示唆された。増粘剤入りでは、容器の有無にかかわらず、ゼリー強度と弾性率は大きく低下した。特に、容器なしの場合は、固化肥料の表面に菌体と思われる付着物が観察された(図 35)。寒天の増粘剤には植物由来の多糖類が使用されており、これが生物的な分解を促進した可能性がある。3.3.2 で示した通り、6カ月浸漬後における増粘剤入り固化肥料からの T-N 溶出量は、高分子寒天のものよりも低い値であったが、これも窒素が生物によって代謝されたことも一因と考えられる。



図 35 6カ月浸漬後の固化肥料の外観

4.3.5 まとめ

本実験では、容器を用いて固化肥料が海水と接する面積を物理的に制限することで、浸漬初期(1週間まで)では T-N 溶出を抑制できることが分かった。長期間(6カ月)の試験においては、高重合度寒天で作製した固化肥料を容器ありで浸漬した場合は、浸漬後も作製直後に近いゼリー強度(3000 kg/cm³)を維持しながら、下水汚泥由来コンポスト中の窒素の多く(66%)を溶出することが分かった。本実験で作製した固化肥料の中では、高重合度寒天を用いた固化肥料で、容器を用いた施肥方法が最適な条件と判断される。

謝辞

下水試料採取などでお世話になりました下水処理場関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 下水道における資源・エネルギー施策の現状分析、第3回下水道政策研究委員会会議資料、平成26年1月16日、2014.
- 2) 国土交通省水管理・国土保全局下水道部、公益社団法人日本下水道協会：下水道長期ビジョン実現に向けた中期計画、新下水道ビジョン、p.4.2、平成26年7月、2014.
- 3) 下水道における地球温暖化防止対策検討委員会：下水道における地球温暖化防止推進計画策定の手引き、平成21年3月、pp.4-5、2009.
- 4) Rahman A., et al. Water Research, 104, 485-496, 2016.
- 5) Mamais D., et al. Water Research, 27(1) 195-197, 1993.
- 6) Li H., et al. Bioresource Technology, 114, 188-194, 2012.
- 7) Niu, M., et al. Bioresource Technology, 144, 337-343, 2013.
- 8) Rahman, A., et al. Chemical Engineering Journal 328, 74-86, 2017.
- 9) Meerburg, F.A. et al. Bioresource Technology, 179, 373-381, 2015.
- 10) 日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説 1972年版、pp.276-277、1972.
- 11) 日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説 1984年版、pp.291-294、1984.
- 12) 日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説 1994年版(後編)、pp.179、1994.
- 13) 藤井秀夫、今利雄：前ぼつ気に関する一考察、水道協会雑誌、No.354、pp.23-28、1964.
- 14) 山口登、日出山勲：予備エアレーションタンクの機能に関する調査、第24回下水道研究発表会講演集、pp.435-437、1987.
- 15) 日本下水道協会：下水道維持管理指針 2014年版(実務編)、pp.449、2014.
- 16) 日本下水道協会：下水道統計(平成23年度版)(第68号)、2013.
- 17) 高岡昌輝、廣田淳一、武田信生、藤原健史：前凝集沈殿汚泥の嫌気性消化特性、土木学会論文集、No.685/VII-20、pp.17-26、2001.
- 18) 宗宮 功、津野 洋、貫上 佳則、長谷川 明巧、木下 巖、日高 平：前凝集沈殿・浮遊微生物処理法による都市下水の高度処理に関する研究、下水道協会誌論文集、Vol.36、No.436、pp.87-97、1999.

- 19) 日高 平、津野 洋、鄭 晋宇、岸本 直之、織田 稔幸：生物膜ろ過反応器での前凝集汚泥活用に関する研究、下水道協会誌論文集、Vol.40、No.487、pp.103-116、2003.
- 20) 国土交通省 国土技術政策総合研究所：B-DASH プロジェクト No.1 超高効率固液分離技術を用いたエネルギーマネジメントシステム導入ガイドライン（案）、国土技術政策総合研究所資料 No.736、2013.
- 21) 後藤雅子、甘長准：下水処理における窒素除去と放流先の窒素挙動を加味した温室効果ガス排出量の一考察、第 50 回下水道研究発表会講演集、pp.565-567、2013.
- 22) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：下水道におけるリン資源化の手引き、p.21、2010.3.
- 23) 国土交通省水管理・国土保全局下水道部：栄養塩類の循環バランスに配慮した運転管理ナレッジに関する事例集、<http://www.mlit.go.jp/common/001033458.pdf>、2014.
- 24) 福吉晴生、三島悠一郎、花島勲、牟田英司、陣内聖太、松尾保成、不動寺正臣、野本晋児：佐賀市下水浄化センターにおける季別運転の実績とその効果、下水道研究発表会講演集、No.56、pp.1073-1075、2019.
- 25) 池脇義弘、牧野賢治、西岡智哉、平野匠、上田幸男：ゼラチンを用いた藻類養殖用施肥剤の開発、日本水産学会誌、Vol.82、No.6、pp.917-922、2016.
- 26) 輪島雅治：藻場再生の挑戦、再生と利用、Vol.43、No.162、pp.90-93、2019.
- 27) S.Itai, M.Nemoto, S.Kouchiwa, H.Murayama and T.Nagai: Influence of Wetting Factors on the Dissolution Behavior of Flufenamic Acid, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, Vol.33, pp.5464-5473, 1985.
- 28) 脇本和昌：統計学 見方・考え方、pp.107-109、1984.
- 29) 松原望：入門統計解析—医学・自然科学編、pp.312-316、2007
- 30) 牧田佳巳、山本潤：発酵魚かす投入による海域栄養塩の増加効果について、日本水産工学会学術講演会論文集、pp.65-68、2007.
- 31) 信澤雄一郎、村上和男、北村友裕、小泉俊昌、亀山豊、小松勝久：横浜港の底泥からの栄養塩の溶出と覆砂の効果に関する現地調査と室内実験、海洋開発論文集、Vol.21、pp.737-742、2005.
- 32) 谷本照巳、星加章、三島康史、柳哲雄：大阪湾における懸濁物質・窒素・リンの収支と循環、海の研究、Vol.10、No.5、pp.397-412、2001.
- 33) 大阪湾環境保全協議会 HP：大阪湾の概況
<https://www.osaka-wan.jp/189/341/193>
- 34) JIS K 8263: 寒天(試薬)・試験方法、1995

RESEARCH ON WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES TO RECOVER RESOURCES

Research Period: FY2018-2021

Research Team: Materials and Resources Research
Group

Author: SHIGEMURA Hiroyuki, MIYAMOTO Toyohisa,
TANIFUJI Keishi, OKAYASU Yuji, SAKURAI
Kensuke

Abstract: We conducted the following studies to help in the development of resource recovery technologies in wastewater treatment plants: - Development of an energy recovery method from wastewater; - Development of a phosphorous recovery method with energy-saving; and - Proposal of an optimal resource recovery method in wastewater treatment plants. According to the results of these studies, a contact stabilization process with low SRT sludge could improve organic recovery rates, and sludge characteristics and water temperature showed a correlation with the organic recovery rate. Burned sludge collected from the demonstration experiment showed high phosphorous content equivalent to that of rock phosphate. In addition, we proposed a fertilization method in the oligotrophic sea to promote the use of recovery resources, and we investigated the nitrogen dissolution rate and jelly strength of the gel prepared from sewage resources.

Keywords: Organics recovery, Pre-Aeration, Low temperature treatment, Phosphorus recovery, Fertilization in sea area