

2.2 回分式活性汚泥法における窒素の変化

間世田春作, 養輪迪夫

Variations of Nitrogen Compounds in Batch Type Activated Sludge Treatment.

Shyunsaku MASEDA and Michio MINOWA

回分式活性汚泥法により, N/BOD比の高い(10/100, 15/100)合成廃水における窒素の変化について実験を行った。その結果, このような高窒素の条件下では, 硝化現象およびそれに伴うpHの低下がおこりやすいことがわかり, 初期硝化速度は0次に近似できることがわかった。さらに, これらに影響を与える因子として, BOD負荷, DO, IC, ORPが重要であることを明らかにした。

1. はじめに

有機性廃水を排出する工場は, その多くが活性汚泥法による廃水処理を採用している。これは, 微生物による有機物の酸化分解や菌体合成とによって廃水の浄化を行うものである。この生物処理では, 窒素, リンの存在が不可欠のものであり, その条件はBOD:N:P=100:5:1と言われ,¹⁾窒素化合物に関する代謝の研究などもなされている。²⁾³⁾ところが, 本県において実際の工場廃水を調査してみると, N/BOD比のかなり高い廃水がある。例えば, プロイラー, 水産加工などの食品加工工場廃水がそれである。

これらの工場では, 脱窒素による沈殿槽での汚泥の再浮上, 硝化反応によるpHの低下など廃水中の窒素によると考えられるトラブルに悩まされている。これらのトラブル防止には, 過曝気の防止, 滞留時間の短縮, 負荷の適正化などで対応しているが, なお充分な検討がなされていない。

また, 窒素については, 富栄養化防止対策や浄化機構に対する影響も大きい。本実験では, グルコース, ポリペプトンを用いて, N/BOD比の高い合成廃水の回分式活性汚泥処理における窒素の変化について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 汚泥および実験条件

本実験では, 予めグルコース, ポリペプトンを有機物源として1日1回のFill and draw方式で培養しておいた種汚泥を使用し, リン源としてはリン酸二水素一カルウムを使用した。

実験条件は, アクリル製の曝気槽を使用し, 混合液が5lとなるようにした。空気量は400ml/minに調整し23時間曝気後, MLSSが3,000~4,000mg/lになるよう混合液を引抜き, 30分静置して上澄水を残液量が2.5lになるよう引抜いた。なお, 表1に基質添加の条件を示した。

表1. 基質添加の条件

シリーズ No.	BOD負荷 (g/l・日)	TOC (mg/l)	BOD:N:P MLSS(mg/l)
A-1	0.2	122	100:10:1 3,300
A-2	0.4	243	100:10:1 3,980
A-3	0.6	364	100:10:1 3,900
B-1	0.2	115	100:15:1 3,060
B-2	0.4	230	100:15:1 3,020
B-3	0.6	344	100:15:1 3,920

註) なお, 窒素源はポリペプトンからだけである。

液温は約 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ にコントロールし、表 1 の各条件毎に pH, DO, ORP を記録しながら 8 ~ 10 日間培養し、ほぼ定常状態になった時点で各項目について分析した。

2.2 分析・測定方法

pH, DO, ORP, はセントラル科学製 UC-11, UC-22 型, 全有機炭素 (TOC), 無機炭素 (IC), 全窒素 (TN), NH_4^+-N , NO_2^--N は住友化学工業製 GCT-12N, 12NA 型で分析し, NO_3^--N はブルシン・スルファニル酸法⁴⁾によった。また, MLSS は遠心分離法により測定した。なお各項目の分析試料は, 測定時間毎に曝気槽の混合液を採水し 3,000 r.p.m. で遠心分離後の上澄水を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 TOC および IC の経時変化

TOC の濃度変化を図 1, 2 に IC の濃度変化を図 3, 4 に示した。TOC の濃度は, 曝気開始と共に

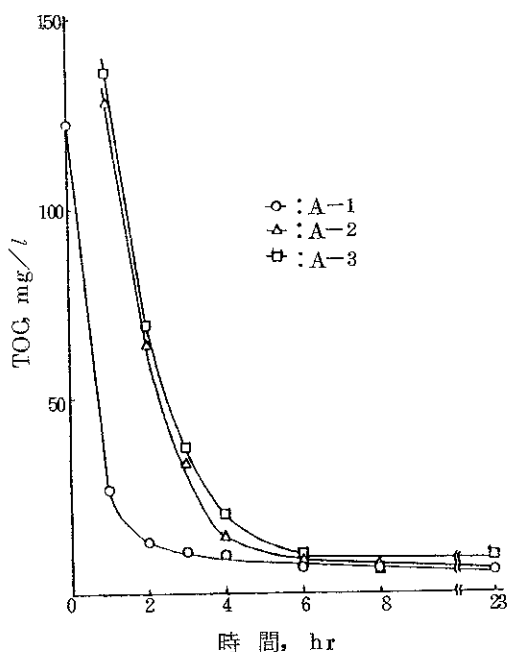


図 1. TOC の経時変化

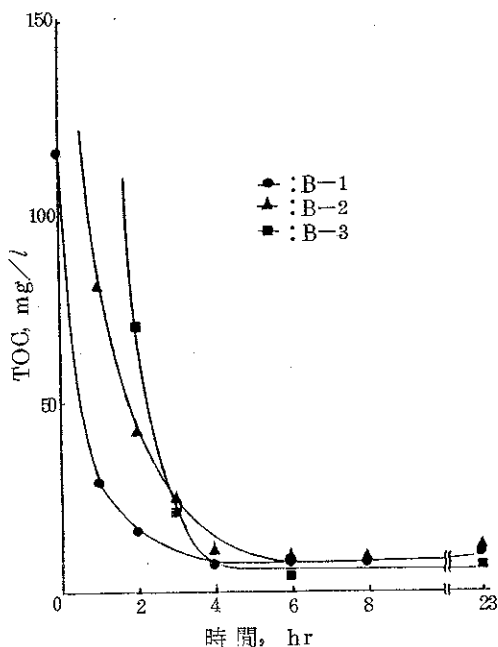


図 2. TOC の経時変化

急激に減少し, どの条件でも 4 時間で除去率 90 % 以上を示した。さらに, 23 時間後においても除去率に急激な変化はみられなかった。最終的な TOC 濃度は $5 \sim 12 \text{ mg/l}$ で, 本実験下での除去率は $90.5 \sim 98.5 \%$ であった。

IC 濃度は, BOD 負荷 0.2 g/l (A-1, B-1) のときに曝気開始後 1 ~ 2 時間で最高値になり, その後徐々に減少し最終的には検出されなかった。それ以外の条件のものは, 3 ~ 4 時間で最高値になり, A シリーズでは一定値のプラトー部を生じた後減少するのに対し, B シリーズは, す

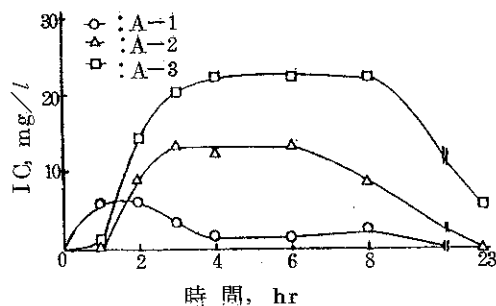


図 3. IC の経時変化

ぐに減少しはじめた。このようなIC減少の差は、後述のpH低下がおこる曝気時間と関連することが推測された。なお、最終的なIC濃度はA-3だけが5.7 mg/lで、その他はすべて検出されなかった。

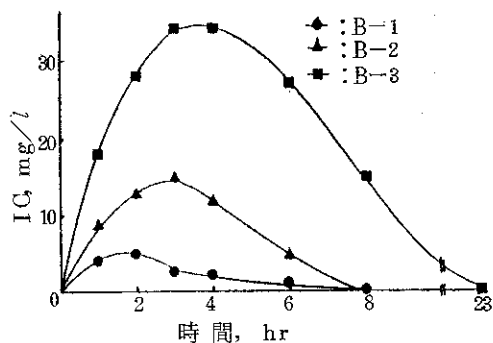


図4. ICの経時変化

3.2 pH, DO, ORPの経時変化

pH, DO, ORPの経時変化を図5～10に示した。pHは、曝気と同時に有機酸の生成により低下し、その後2時間以内に回復するが、再度硝化により低下し最終的には4.6～4.8になった。ただし、A-3については23時間まで極端なpHの低下はみられなかった。しかし、pHの低下はBOD負荷が増加するに従い、また溶液中のアルカリ度成分である残存IC濃度が増加するに従い遅くなっている。従って、A-3も曝気時間の増加によ

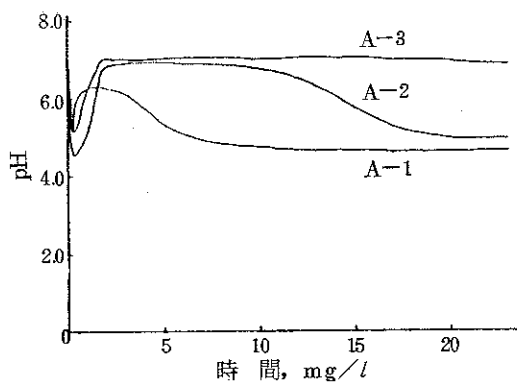


図5. pHの経時変化

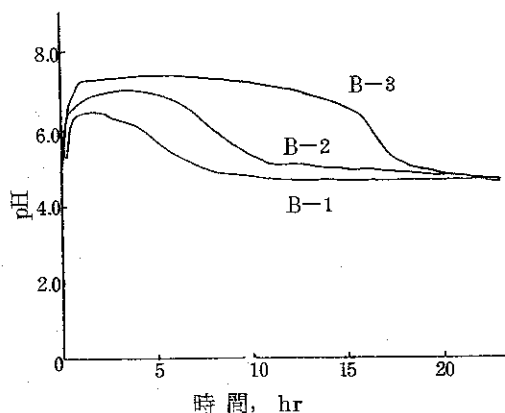


図6. pHの経時変化

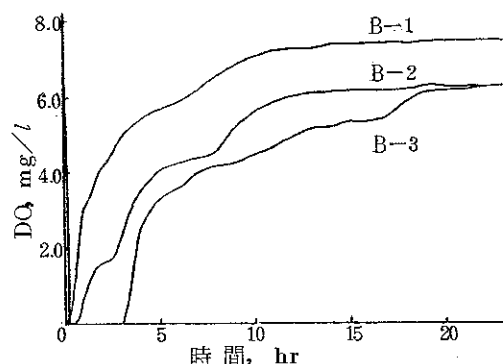


図7. DOの経時変化

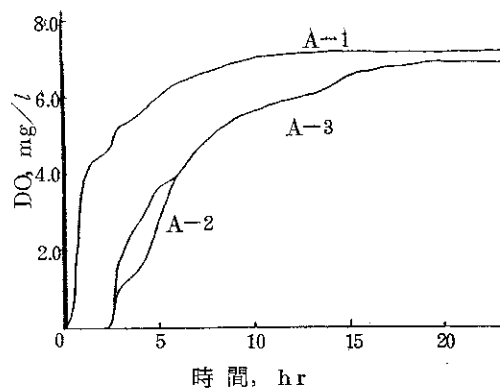


図8. DOの経時変化

てpHが低下することが予想される。

DOは基質を加えるとすぐ0.1 mg/l以下に低下し、TOC成分が除去された後増加しはじめ、6 mg/l以上になった。また、その上昇カーブから

後述の硝化反応がおこっていることを示した。

ORPは、23時間の曝気中-100~350 mVの変化を示した。これもpHと同様、初め低下した後、上昇を始め、A-3を除いてはすべて二段波の上昇カーブを示した。しかも、この二段波の位置は、pHの低下がみられる曝気時間に一致し、さらに、DOの二段波ともほぼ一致している。

また、pH低下が急激に始まる6.2~6.4のORPは、200 mV付近であった。pH低下のみられなかったA-3のORPは、約190 mVで一定値を示し、硝化がおこっているにもかかわらず、二段波を示さなかった。以上のことより、pHの低下には、BOD負荷や曝気槽中の残存IC、ORPが関与

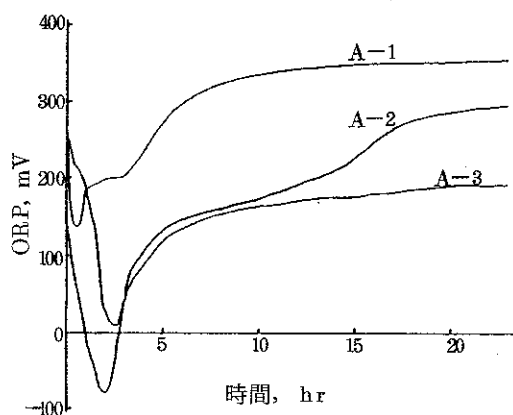


図9. ORPの経時変化

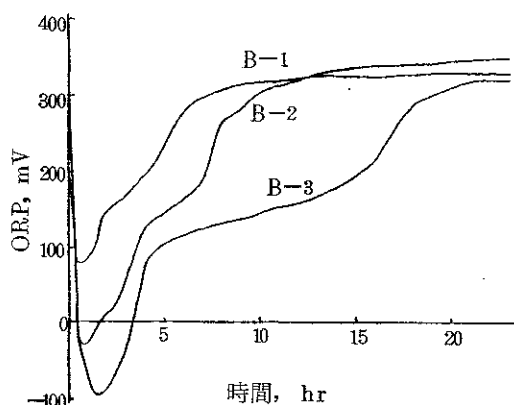


図10. ORPの経時変化

しており、これらの制御が重要であることがわかった。

3.3 NH_4^+-N の経時変化

NH_4^+-N の経時変化を図11に示した。 NH_4^+-N は、処理の進行とともに増加しはじめ、基質の除去がかなり進んだ時点より減少しはじめた。

最終濃度を比較すると、AシリーズではBOD負荷の増加に伴って残存 NH_4^+-N は増加するが、Bシリーズにおいては、BOD負荷に関係なく残存 NH_4^+-N は一定値となり、約19 mg/lであった。

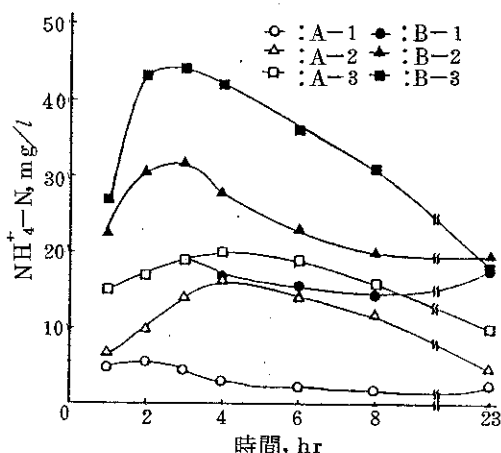


図11. NH_4^+-N の経時変化

3.4 NO_2^--N , NO_3^--N の経時変化

今回の実験条件のもとでは、 NO_2^--N はB-2の1時間で4.3 mg/l, 2時間で2.5 mg/l, 3時間で0.64 mg/l検出されただけで、その他の条件では検出されなかった。

また、 NO_3^--N の経時変化を図12に示した。A-1, B-1は曝気開始後1時間で NO_3^--N が増加することを示したが、A-2, A-3, B-2, B-3はやや遅れて3時間位から NO_3^--N の増加が始まった。しかしながら最終的には、BOD負荷による硝化量の著しい差は認められず、Aシリーズでは約14 mg/l, Bシリーズでは約33 mg/lであった。また、本実験では、1/2量のFill and draw方式で行ったが、A-2, A-3, B-2, B-3の1時間の NO_3^--N 濃度

は、23時間の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の1/2よりも極端に低下している。これは、曝気停止後の30分静置、基質添加後のDOが低下している間に脱窒しているものと考えられる。

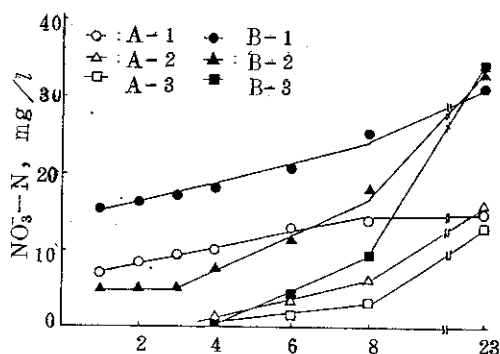


図12. $\text{NO}_3\text{-N}$ の経時変化

図12より、硝化反応の初期段階では、非常に良く0次反応に近似できることが認められ、⁶⁾その反応速度定数を算定したところ、A-1, A-2, A-3, B-1, B-2, B-3はそれぞれ、1.03, 1.28, 0.58, 1.35, 2.29, 2.13となった。Bシリーズの方が一般に硝化速度の大きいことを示しており、また、pH低下のなかった

A-3の初期反応速度は他に比べて非常に小さかった。図13に $\text{NO}_3\text{-N}$ とORPの関係を示した。

これは、曝気初期を除き、硝化反応が始まると言われる100mV以上の条件でプロットしたものである。最小自乗法により回帰直線を求めると、Aシリーズでは、 $y = 0.063x - 5.02$ ($r = 0.964$)、Bシリーズでは、 $y = 0.11x - 6.66$ ($r = 0.954$)という結果が得られた。さらにこれらを外挿すると、硝化反応の始まるORPは60~80mV付近であることが推定された。⁷⁾また、活性汚泥処理の硝化反応は、BOD成分の除去が完了するまで起らないことが奥山⁶⁾によって明らかにされているが、本実験においても、BOD負荷の増大と共に硝化反応の始まりが遅れ、活性汚泥によって分解されるBOD成分が、ある濃度以下にならないと硝化反応は進まないことを示している。

3.5 全窒素の経時変化

各実験条件下での全窒素濃度の経時変化を図14に示した。

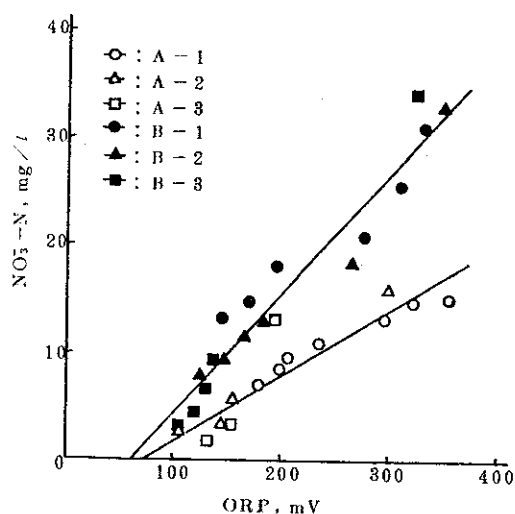


図13. $\text{NO}_3\text{-N}$ とORPの関係

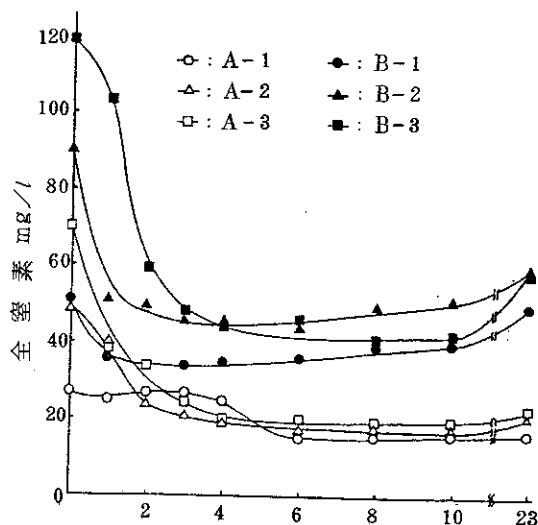


図14. 全窒素の経時変化

全窒素量は、2時間までの初期段階における除去量が大きく、その後は、ほぼ一定値で推移し最終的には、再度増加する傾向がみられ、特にBシリーズで大きかった。これらは、活性汚泥からの溶出あるいは分解によるものと考えられ、さらにN/BOD比の大きいBシリーズの方が増加量も大きかった。表2に最終的な全窒素の除去率を示した。表2より同じN/BOD比では、負荷の高い方が除去率が高かった。また、処理水中の残存全窒素濃度は、Aシリーズでは15～25 mg/l、Bシリーズで50～60 mg/lでありその組成は、大部分が NH_4^+-N と NO_3^--N であった。

表2. 全窒素除去率

シリーズNo.	除去率(%)	シリーズNo.	除去率(%)
A-1	41.2	B-1	10.2
A-2	58.6	B-2	33.7
A-3	67.8	B-3	51.1

4. まとめ

グルコース、ポリペプトンの合成廃水を使い、N/BOD比の高い(10/100, 15/100)条件のもとで回分式活性汚泥法の分解過程について検討した。その結果は次に示すとおりである。

1) 高窒素濃度の条件下でも、TOCは4時間までに90%以上の除去率を示した。また、ICは同じBOD負荷のもとではBシリーズ(N/BOD=15/100)の消失時間が短かった。最終的に残存ICの認められたのはpH低下のなかったA-3だけであった。

2) 本実験では、A-3を除き、すべて4.6～4.8までのpH低下がみられ、その時間はBOD負荷が小さくなるに従って速くなる傾向にあった。

また、急激なpH低下の始まるpH6.2～6.4のORPは200 mV付近であり、さらにpH低下のみられなかったA-3は、最終的に200 mV以下であった。すなわち、pHの低下には、残存IC量やORPの影響が大きいと考えられる。

3) 本実験条件下での硝化反応は、BOD負荷量とORPに関係があり、BOD負荷が大きい程、硝化の始まる時間が遅くなり、ORPが高い程硝化反応の進行が大きいことがわかった。

また、硝化反応の開始は、ORP60～80 mV付近であると考えられ、初期の硝化反応は0次に近似された。

4) また、最終的な NO_3^--N 濃度は、BOD負荷による差はみられず、N/BOD比の違いによってその差がみられ、Aシリーズで約14 mg/l、Bシリーズで約33 mg/lであった。

5) 全窒素の除去率はBOD負荷の増加に伴って増加し、その組成は、ほとんど NH_4^+-N と NO_3^--N であった。

以上の結果より、pHの低下は、BOD負荷を高めにし、残留ICを維持し、さらに、ORPを200 mV以下に保つことによって防止され、また、硝化反応についても、ORPを50 mV以下に保つことによって抑制できることがわかった。したがって、実際の廃水処理においても、BOD負荷、IC、ORPの管理によって、pHの低下や硝化などに起因するトラブルの防止に充分対応できるものと思われる。

参考文献

- 1) 岩井重久訳, W.W.エッケンフェルダー, D.J.オマンナー著, 1976: "廃水の生物学的処理", (コロナ社)
- 2) 江成敬次郎, 松本順一郎, 工業用水, No.269, 20(1981)
- 3) 江成敬次郎, 松本順一郎, 工業用水, No.279, 7(1981)
- 4) 日本下水道協会: "下水試験法", (1974)
- 5) 田所正晴, 桜井敏郎, 小川雄比古, 竹田茂, 用水と廃水, 22, 770(1980)
- 6) 奥山秀樹, 有末二郎, 安藤和夫, 北海道公害防止研究所報, No.4, 60(1977)
- 7) 藤井正博, 水処理技術, 23, 437(1982)