

硝酸塩を酸素源とした生物処理法

－石油化学工業廃水について－

栗田工業 ○宮 地 有 正

杉 本 和 雄

1. はじめに

我が国においては、工場の製造技術の進展により、工場廃水の濃度が次第に高くなる傾向にあり、また工場規模の拡大、集合により廃水量の減少も期待できない現状である。

従来より広く用いられている活性汚泥処理法では、沈殿槽における活性汚泥の分離を自然沈降にたよるため、おのずと活性汚泥の性状維持が中心となり、このような高濃度、多水量の廃水に対しては広い敷地面積を必要とし、さらに廃水の濃度を適当に希釈する必要から多量の希釈水の確保が要求されている。

一方活性汚泥に必要な酸素の供給はブロー、機械攪拌等によるが、その供給能力は経済的に制約があり、活性汚泥処理の今一つの発展をさまたげているように思われる。

著者等がこれまでに検討してきた「硝酸塩を酸素源とした生物処理」はエアレーションを必要とせず、酸素源としては空気のかわりに硝酸塩を用いるため、酸素の供給に限界がなく、また汚泥が粒状であるため濃度を従来法より高くでき、廃水の処理負荷を大きくできる等の利点がある。

本報では実際例として、硝酸塩を含む石油化学工業廃水につき、実験室的に本処理法の適用を検討した。

2 実験方法

実験は連続運転と、大型ワールブルグ検圧計（セル容量600 ml）による廃水濃度の汚泥におよぼす影響について検討した。

1) 廃水の組成

実験に用いた廃水は、石油化学工場から流出するもので、廃水中には $\text{NO}_3 - \text{N}$ が 7,550 ppm、 BOD_5 が 1,660 ppm 存在している。廃水の組成を表-1に示す。

2) 廃水の調整

表-1 廃水の組成

連続処理を行	pH	9.5	全窒素	7,646 ppm
なうため、廃水の	COD_{Cr}	29,000 ppm	$\text{NH}_4 - \text{N}$	4 / "
pH調整と、燐の補	BOD_5	1,6600 "	$\text{NO}_2 - \text{N}$	0.2 "
給をおこなつた。	BOD_{20}	2,6800 "	$\text{NO}_3 - \text{N}$	7,550 "
調整は原水1.0	蒸発残渣	6,6050 "	有機窒素	55 "
ℓに2N-H ₂ SO ₄	無機物	3,6290 "	P-アルカリ度	14,300 ppm as CaCO ₃
40 ml、10.7%	有機物	29,760 "	M-アルカリ度	3,350 ppm as CaCO ₃
NaH ₂ PO ₄ ・2H ₂ O	浮遊物	438 "	P O ₄	< / ppm
10 ml (=220	無機物	337 "	n-ヘキサン可溶物	1,656 "
mg P)を加え、水	有機物	101 "		

道水で全量を5.0ℓまたは10.0ℓにした。

3) 連続処理

実験に用いた装置を図-1に示す。

処理槽は断面積44cm²、高さ120cmのガラス管である。処理槽の上下端にはナイロン製ネットをたばねたものを置き、ゴム栓で固定した。実験に用いた汚泥は、前報において同様な処理実験をおこなったスキムミルク廃水の汚泥を転用した。廃水は図-1に示すように、定量ポンプで処理槽の下部より流入し、汚泥と接触して上向する。硝酸イオン(NO₃⁻)の還元により発生するガスは、処理槽の頂部に設けた気泡分離器で処理水と分離される。

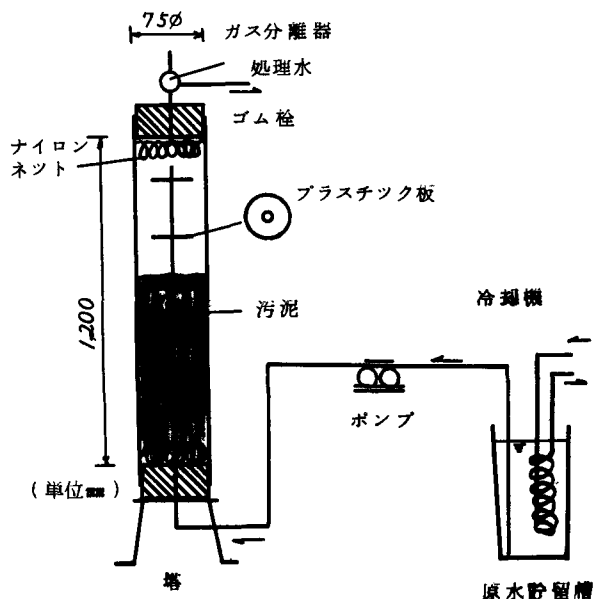


図-1 装置全体図

処理槽に充填した汚泥の容量は、1.2ℓ、濃度は約38,000ppmで槽内の汚泥の高さは27cmであった。

実験は、廃水を10倍および5倍に希釈したものについて、それぞれ流量または硝酸イオン濃度を変えておこなった。実験条件を表-2に示す。

表-2 実験条件 [流入水]

実験 No.	希釈倍率	流入量 ml/hr	BODs ppm	CODcr ppm	NO ₃ -N ppm	負荷量 COD _{Cr} /g·d	摘 要
1	×10	177	2010	3014	755	10.1	—
2	×10	177	2010	3014	1257	9.7	KN ₃ 500ppm as N
3	×10	374	2010	3014	1257	19.2	"
4	×10	580	2010	3014	1004	25.5	KN ₃ 250ppm as N
5	×5	181	3720	3650	2060	14.7	KN ₃ 500ppm as N

表-2中、BODs、CODcr、NO₃-Nなどの値は、実験期間を通して測定したそれぞれの値を用いた。また負荷量については、汚泥が占める見かけ容積当りの処理したCOD量で表わした。

連続処理においては、廃水に含まれている硝酸イオンだけでは、酸素源として多少すくないため別にKN₃ 250~500ppm (as N) を添加し、過剰の硝酸イオンが処理水中に流出する条件で一部運転し、硝酸イオンの必要量を検討した。

4) ワールブルグ検圧計による濃度阻害の検討

生物処理を円滑におこなうために、廃水濃度の汚泥におよぼす影響を検討し、廃水の適正な希釈

率を求めた。実験には大型ワールブルグ検圧計を用い、セル内の空気は N_2 ガスと置換し、 $30^\circ C$ で振とうした。実験条件を表-3に示す。

表-3 廃水濃度の汚泥におよぼす影響

実験 №	試料		緩衝液	汚泥 ²⁾	摘 要
	希釈率	容 量			
1	原 水 ¹⁾	40	20	10	○ 副室 20% KOH 3.0 ml ○ 実験 №5~7のセルには 0.2% KNO_3 5.0 ml を添加 ○ №9は気圧、温度に対する バランス
2	×1.7	40	20	10	
3	×2.5	40	20	10	
4	×5.0	40	20	10	
5	×170	40	20	10	
6	×340	40	20	10	
7	純 水	40	20	10	
8	原 水 ¹⁾	40	20	—	
9	純 水	70	—	—	

1) pH (8.0) 調整後の原水 (スターラーで 12 hrs 攪拌)

CODcr 21,000 ppm BOD₅ 12420 ppm NO_3-N 7,860 ppm

2) ホモジナイズ 5分 / ml 中 24.5 mg SS

(セル内の MLSS 3,500 ppm)

実験に用いた原水の pH 中和には、濃度を低下させないために濃硫酸を使用した。炭酸ガスの発生があり、実験に誤差を生ずるため約 12 時間中和した廃水をスターラーで攪拌したものを使用した。汚泥は連続処理と同一のものを 5 分間ホモジナイズしたものをを用いた。また緩衝液には、 $M/5 Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4$ (pH 8.0) を用いた。

3. 実験結果

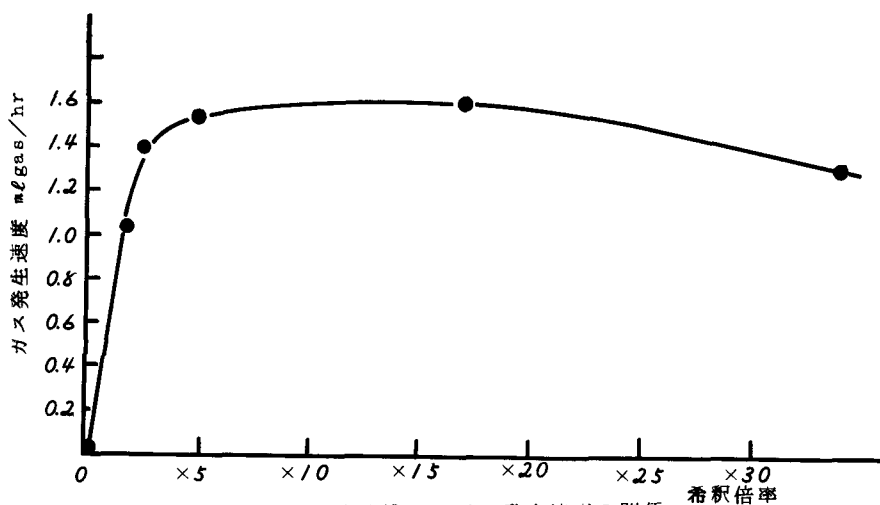
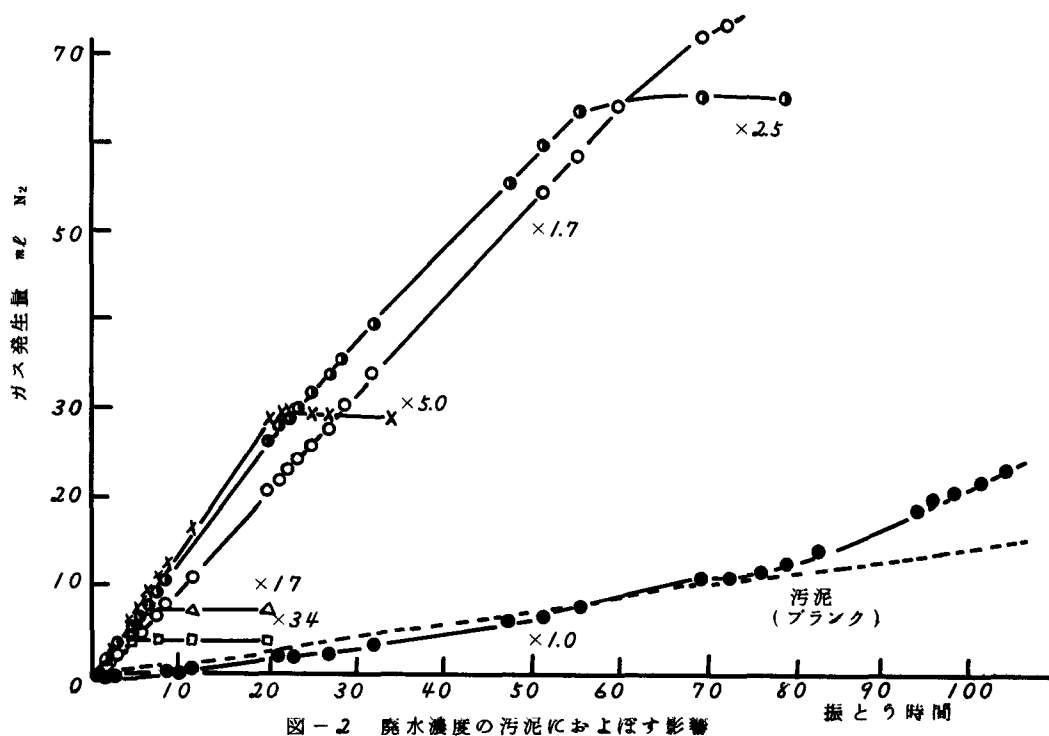
1) ワールブルグ検圧計による濃度阻害の検討

実験結果を図-2に示す。縦軸にガスの発生量、横軸に振とう時間をプロットした。希釈率 1.7 倍以上では、いずれも 100 時間以内にガスの発生が止まり、硝酸イオンがすべて利用されているが、原水の場合、振とう初期において、発生ガス量が汚泥の自己呼吸によるガス発生量より低下しており、汚泥の活性を阻害しているように思われる。しかし振とう 70 時間頃からガスの発生が増加し、240 時間には 7 / ml のガス量となり、さらに増加は続いた。

図-2 より、単位時間当りのガスの発生量と廃水の希釈倍率との関係を求め図-3に示す。図-3 から明らかなように希釈倍率が少くとも 2.5 倍以下では汚泥の活性が低下する結果を得た。

2) 連続処理

実験結果を表-4に示す。実験 №1 では処理水中に硝酸イオンが検出されず、酸素源としての硝酸イオンが不足している状態にあると考えられる。№2 では、№1 と同じ負荷量で運転されたが、廃水に KNO_3 を添加し、廃水中の硝酸イオンの不足を補った場合で、この結果処理水中には過剰の



硝酸イオンが流出し、処理水の BOD_5 は平均 55 ppm に低下した。 No.3 では、負荷量を No.1 および No.2 の約 2 倍に増加して運転した場合で、この結果、処理水中の硝酸イオンは No.2 におけるよりも増加したが処理水の BOD_5 は平均 70 ppm で大きな差はない。 No.4 ではさらに負荷量を増して運転した場合で、この結果、処理水中の硝酸イオンおよび BOD_5 とも増加した。 No.5 は廃水濃度を 2 倍（5 倍希釈）にして処理をおこなった結果である。

表-4 実験結果〔流出水〕

実験 №	BOD ₅ ppm	除去率 %	BOD _{cr} ppm	除去率 %	NO ₃ -N ppm	消費された NO ₃ -N ppm	槽内の汚泥 の高さ cm
1	345 (340~350)	86.0	1,000 (995~1,005)	67	0	755	29.0
2	55 (42~75)	98	680 (630~685)	78	182 (160~195)	1,075	30.0
3	70 (50~110)	97	654 (620~673)	79	214 (175~340)	1,043	32.0
4	430 (302~460)	79	1,480 (1,470~1,505)	52	380 (350~405)	624	37.5
5	353 (280~370)	91	1,740 (1,620~1,810)	70	0	2,060	38.0

負荷量とOODおよびBOD₅除去率の関係を図-4に示す。図-4中括弧内の値は硝酸イオンが不足した条件で運転された№1および5の結果である。

酸素源として硝酸イオンが過剰にある№2~4については、負荷量とOODおよびBOD₅との間に図-4に示すような関係が得られ、OOD負荷量 $1.9 \text{ kg OOD} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 以下では、BOD除去率97%、OODの除去率78%が得られた。BOD₅とOODの除去率に約20%の差が見られるが、それぞれの除去された量を№2について見ると、OODが2,334 (=3,014-680) ppm、BODが1,955 (=2,010-55) ppmで

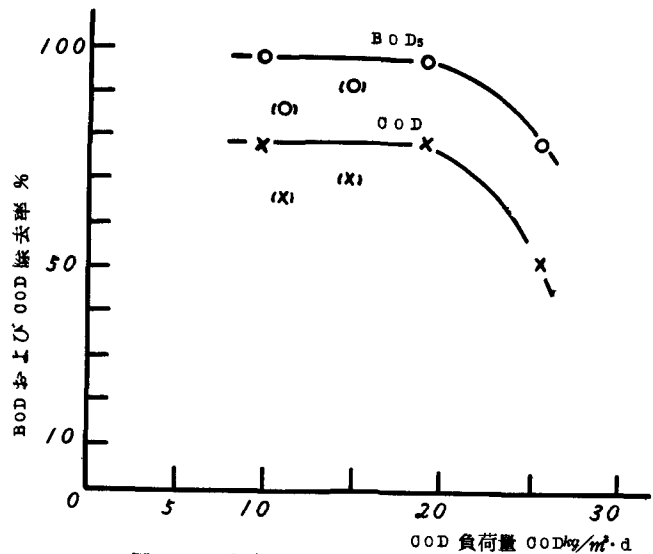


図-4 負荷量とBOD、OOD除去率の関係

約380 ppm OODの除去量の方が多く、この現象は他の実験条件(№1~5)においても同様であった。

表-2および4から除去されたOOD量と消費されたNO₃-Nの関係、およびOOD負荷量と除去されたOOD単位当りの酸素量の関係をそれぞれ求め、図-5、6に示す。

図-5に示すように、除去されたOOD量と消費されるNO₃-N量との間には直線の関係はなく、特に除去されたOOD量が少くなると、NO₃-Nの消費量の変化は鈍くなる傾向にある。また図-6に示すように、除去されたOOD単位当りに消費される酸素量は、負荷量が増すと減少する傾向にあ

る。酸素の消費量を基質の酸化分解に用いられる酸素量と汚泥の自己呼吸に起因するものとに分けると、汚泥の自己呼吸による酸素量は負荷量に関係なく、ほぼ一定とみなせるから、負荷量が増加するに従い、除去されたOOD当りの酸素の消費量は低下する。したがって図-6に得られた結果は一般的傾向と言える。なお消費された酸素量は次式より求めた。

$$\begin{aligned} \text{酸素量} &= \text{NO}_3\text{-N} \times 48/14 \\ &\times 5/6 (2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ &+ 5/2 \text{O}_2) \end{aligned}$$

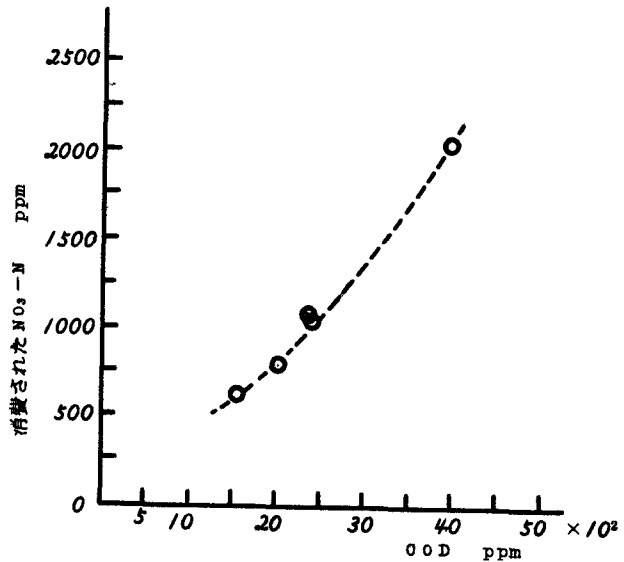


図-5 除去されたOODと消費されたNO₃-Nとの関係

5. むすび

硝酸塩を含む石油化学工場廃水について、硝酸塩を酸素源とする生物処理法の適用を検討した結果、濃度阻害および希釈廃水の連続処理について次のような結論を得た。
1) この廃水は、汚泥の活性阻害の点から見て、5倍以上に希釈して処理することが望ましい。

2) BOD除去率を95%以上にするためには、この廃水中に含まれる硝酸

イオンだけでは不足であり、さらに約300 ppmのNO₃-Nを添加し、OOD負荷量を19kgOOD/m²・d以下にする必要がある。

3) この廃水に含まれる硝酸イオンだけでは処理する場合には、除去率86%前後が得られるが、適切な運転条件についてはなお検討の余地がある。

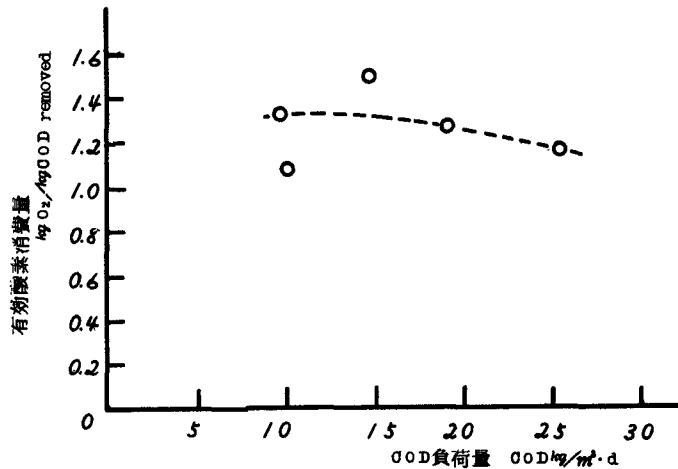


図-6 OOD負荷量と有効酸素消費量の関係

引用文献

- 1) 宮地、杉本 「硝酸塩を酸素源とした生物処理法(第1報)」
第5回 衛生工学研究討論会講演集(1969)
- 2) 宮地、杉本 「硝酸塩を酸素源とした生物処理法(第2報)」
第6回 下水道研究発表会講演集(1969)
- 3) R. E. McKinney and R. A. Conway "chemical oxygen in biological
waste treatment" Sewage and Industrial Wastes 29 1097 (1957)