し尿の化学処理分離液の嫌気性消化

第2報 化学処理分離液の曝気中和後の嫌気性消化

The Anaerobic Digestion on the Separated Fluid of the Night Soils Treated
with Ferrous Sulfate and Calcium Hydroxide

Report II The Anaerobic Digestion on the Separated Fluid of the
Night Solils Neutralized by Aeration

熊本大学医学部衛生学教室（主任 入鹿山且朗教授）

藤木素士・田島静子・佐々弘之・伝 勉

Motoo Fujiki, Shizuko Tajima, Hiroyuki Sassa and Tsutomu Tsutae

Department of Hygiene, Kumamoto University Medical School, Kumamoto

The strong alkaline fluids of the night soils separated from the chemical treatment were nutralized by aeration.

With the aeration of 30 l/1 l sample/hr. for 24hr., pH was reduced from 12.0 to 8.4 and total nitrogen was reduced from 2369 ppm to 879 ppm. With the aeration of 50 l/1 l sample/hr. for 16hr., pH was reduced from 11.8 to 8.2 and total nitrogen was reduced from 1740 ppm to 833 ppm. With the aeration of 450 l/1 l sample/hr. for 2hr., pH was reduced from 11.0 to 8.0 and total nitrogen was reduced from 2135 ppm to 600 ppm.

The above separated fluids was digested anaerobically at 30°C with sludge obtained from a digestion tank. In the separated fluids after 15 days of digestion, BOD was reduced to approximately 200 ppm (reduction rate : ca. 90%), COD was reduced to approximately 250 ppm (reduction rate : ca. 20%), Volatile acid alkalinity was reduced to approximately 250 ppm (reduction rate : ca. 80%).

緒 言

化学処理分離液を硫酸または炭酸ガスで中和したものをさらに嫌気性消化した場合、嫌気性消化の効果は得られなかった¹⁾。これは中和液中に含まれるアンモニウム塩が高濃度であるためと考えた。化学処理分離液をさらに嫌気性消化するためには、分離液を中和するにあたり、pH 値を12.0から7.0～9.0に低下させると同時に塩類濃度、とくにアンモニウム塩の濃度を低下させることが必要である。この目的のために化学処理分離液の曝気中和を行ない、その中和液の嫌気性消化を試み、得られた結果を報告する。

実験材料および実験方法

1 実験材料

i 中和に用いた化学処理分離液

実験に用いたし尿化学処理分離液は熊本県山鹿市の二

重沈澱式し尿化学処理施設より採取したもので、第一次沈澱処理分離液は、汲み取りし尿を硫酸第一鉄、ついでカーバイト残渣および晒粉で処理し、有機物その他の混入物を凝集沈澱させて得られたもので、第二次沈澱処理分離液は、第一次沈澱処理分離液をさらに塩化マグネシウムならびにケイ酸ソーダで処理し、第一次沈澱処理分離液中の溶解性物質および微細粒子を凝集沈澱させて得られたものである。

ii 消化実験に用いた中和液

前述 i の分離液を後述のような曝気法によって pH 8.0 前後にしたものを使用した。

2 実験方法

i 曝気中和

3l の硝子円筒に化学処理分離液 1.5l を入れ、先端に散気装置を付けたパイプを、送気ポンプに接続して曝気した。液温は曝気中 30°C に調節した。中和実験は、(1)化学処理分離液 1l 当たり毎時 30l の空気での曝気、(2)化

学処理分離液 1l 当たり毎時 50l の空気での曝気, (3)化学処理分離液 1l 当たり毎時 450l の空気での曝気の3種の曝気条件について実験した。

曝気中和の経過をみるために一定曝気時間毎に 50ml の試料を曝気槽から採取し, それらの pH, BOD (20℃ 5日間), COD (22℃, 4時間酸素吸収量), 総窒素を測定した。

ii 消化実験法

し尿の嫌気性消化汚泥 (熊本市し尿処理施設から採取したもの) を15%および30%の割合で各試料に接種し, これを 2l 三角フラスコに満たした。この消化瓶に試料採取用サイフォン, 発生ガス計量管およびガス抜きを装着したゴム栓をほどこして外気としゃ断し, 30℃に設定した恒温室に置いて, 嫌気性消化を行なった。

嫌気性消化の効果をしらべるために, 消化開始時および5日経過毎に試料の 60ml を採取し, pH は pH メーターにより, BOD, COD, アルブミノイド窒素, アンモニア性窒素, 総窒素, ヨウ素消費量および V.A. アルカリ度 (Dilallo-Albertson の変法) は第1報¹⁾でのべたと同じ方法で測定した。

実 験 結 果

1 中和実験

i 実験1

第一次沈澱処理分離液 1l 当たり毎時 30l の空気で曝

表1 第一次沈澱処理分離液 1l 当たり
毎時 30l 曝気 (30℃)

曝気時間 (時)	pH	COD (ppm)	総窒素 (ppm)	果 積 曝気量 (l)	除 去 された 総窒素 (ppm)	曝気1l当 りの総窒素 の除去量 (ppm)
0	12.0	560	2369	—	—	—
24	8.4	328	879	720	1490	2.07
48	7.0	320	337	1440	2032	1.41
72	6.6	312	212	2160	2157	1.00
96	6.0	272	193	2880	2176	0.76

気した結果を表1に示した。pH は開始時の12.0から24時間で8.4, 48時間で7.0, 72時間で6.6, 96時間で6.0に低下した。COD は24時間で560ppm から328ppm, 48時間で320ppm, 96時間で272ppm に減じた。総窒素は24時間で2,369ppm から879ppm, 48時間で337ppm, 96時間で193ppm に減少した。第二次沈澱処理分離液を用いての同様の曝気実験では第一次沈澱処理分離液の場合と同様な結果を得た。

ii 実験2

第一次沈澱処理液 1l 当たり毎時 50l の空気で曝気した結果を表2に示した。pH は11.8から12時間で9.0に, 24時間で7.0に低下した。COD は24時間で388ppm から283ppm に減じた。総窒素は急激な減少を示し, 1,740ppm から24時間で472ppm に減少した。アンモニア性窒素は1,583ppm から24時間で326ppm に減じた。第二次沈澱処理分離液を用いての同様の曝気実験では第一次沈澱処理分離液の場合と同様な結果を得た。

表2 第一次沈澱処理分離液 1l 当たり
毎時 50l 曝気 (30℃)

曝気時間 (時)	pH	COD (ppm)	総窒素 (ppm)	アンモ ニア性 窒素 (ppm)	果 積 曝気量 (l)	除 去 された 総窒素 (ppm)	曝気1l当 りの総窒素 の除去量 (ppm)
0	11.8	388	1740	1583	—	—	—
2	11.2	360	1611		100	129	1.29
4	10.6	347	1520	1293	200	220	1.10
6	10.2	323	1407		300	333	1.10
8	9.7	315	1274		400	466	1.11
12	9.0	307	1021	908	600	719	1.13
16	8.2	299	833	720	800	907	1.12
20	7.2	291	650		1000	1090	1.09
24	7.0	283	472	326	1200	1268	1.06

iii 実験3

第一次沈澱処理分離液 1l 当たり毎時 450l の空気で曝気した結果を表3に示した。pH は11.5から4時間で

表3 第一次沈澱処理分離液 1l 当たり毎時 450l 曝気 (30℃)

曝気時間 (時)	pH	BOD (ppm)	COD (ppm)	総 窒 素 (ppm)	アンモ ニア性 窒素 (ppm)	果積曝気量 (l)	除去され た総窒素 (ppm)	曝気1l当 りの総窒素除 去量 (ppm)
0	11.0	2665	416	2135	1750	—	—	—
1	9.8		408	1053		450	1082	2.40
2	8.0		412	600	508	900	1536	1.71
4	7.4	2332	432	409	282	1800	1726	0.96
6	7.0		444	380	268	2700	1755	0.65
8	6.6	3165	452	366	282	3600	1770	0.49

7.4, 6時間で7.0, 8時間で, 6.6に減じた。CODは416ppmから1時間で408ppmに減じたが, 以後増加し, 8時間で453ppmにたった。アンモニア性窒素は1,715ppmから2時間で508ppm, 8時間で282ppmに減じた。総窒素は2,135ppmから8時間で366ppmに減じた。BODは2,665ppmから4時間で2,332ppmに減じたが, 8時間では3,165ppmに増加した。第二次沈澱処理分離液を用いての同様の曝気実験では第一次沈澱処理分離液の場合と同様な結果を得た。

2 消化実験

さきにのべた曝気中和の実験結果から, し尿の嫌気性消化においてアルカリ発酵を進行させるに必要な pH7.5~9.0の領域にまで pH 値を低下させる曝気条件としては, 後述(考察の項)のように, 化学処理分離液 1l 当たり毎時 450l 曝気の場合がもっとも効率が良い。故に以下の消化実験には化学処理分離液 1l 当たり毎時450l 曝気の条件で中和したものを使用した。

(i) 希釈水を加えた消化実験

i 第一次沈澱処理分離液の場合

a) 消化汚泥を15%加えた場合

第一次沈澱処理分離液を曝気中和後, 水で2倍に希釈したものに汚泥を15%接種して消化して得られた結果を表4に示した。BODは1,735ppmから10日で541ppm, 15日で240ppmに減少した。CODは244ppmから10日で226ppm, 15日で209ppmに減少した。アルブミノイ

ド窒素は31ppmから10日で38ppm, 15日で31ppmに変動した。アンモニア性窒素は484ppmから10日で749ppm, 15日で749ppmに変動した。総窒素は558ppmから10日で823ppm, 15日で818ppmに変動した。ヨウ素消費量は283ppmから10日で627ppm, 15日で471ppmに変動した。V.A. アルカリ度は916ppmから10日で521ppm, 15日で326ppmに減少した。

b) 消化汚泥を30%加えた場合

第一次沈澱処理分離液を曝気中和後, 水で2倍に希釈したものに汚泥を30%接種し, 消化して得られた結果を表5に示した。BODは1,885ppmから10日で749ppm, 15日で464ppmに減少した。CODは252ppmから10日で217ppm, 15日で221ppmとなった。アルブミノイド窒素は31ppmから10日で44ppm, 15日で33ppmに変動した。アンモニア性窒素は521ppmから10日で921ppm, 15日で921ppmに変動した。総窒素は596ppmから10日で938ppm, 15日で992ppmに変動した。ヨウ素消費量は260ppmから10日で477ppm, 15日で464ppmに変動した。V.A. アルカリ度は1,019ppmから10日で830ppm, 15日で263ppmに減少した。

ii 第二次沈澱処理分離液の場合

第一次沈澱処理分離液の消化実験の結果から, 加えた汚泥量は15%の場合よりも30%の場合の方がわずかながらすぐれていたので, 以下の消化実験は30%の汚泥量で消化を行なった。

表4 第一次沈澱処理分離液を曝気中和し, 2倍に希釈したものの消化
(消化汚泥を15%接種し, 30℃で消化)

消化日数 (日)	pH	BOD (ppm)	COD (ppm)	窒 素 (ppm)			ヨウ素 消費量 (ppm)	V. A. アルカリ度 (CaCO ₃ として ppm)	累積ガス 発生量 (ml)
				アルブミ ノイド窒素	アンモニ ア性窒素	総 窒 素			
開始時	8.0	1735	244	31	484	558	283	916	—
5	8.0	1441	235	101	577	726	430	916	935
10	8.1	541	226	38	749	823	627	521	1790
15	8.1	240(86.2)	209(14.4)	31	749	818	471	326(64.4)	2027

注 () は除去率 %

表5 第一次沈澱処理分離液を曝気中和し, 2倍に希釈したものの消化
(消化汚泥を30%接種し, 30℃で消化)

消化日数 (日)	pH	BOD (ppm)	COD (ppm)	窒 素 (ppm)			ヨウ素 消費量 (ppm)	V. A. アルカリ度 (CaCO ₃ として ppm)	累積ガス 発生量 (ml)
				アルブミ ノイド窒素	アンモニ ア性窒素	総 窒 素			
開始時	8.0	1885	252	31	521	596	260	1019	—
5	7.9	1375	233	31	749	838	477	830	1391
10	8.2	409	217	44	858	938	781	435	2336
15	8.2	198(89.5)	221(12.3)	33	921	992	464	263(74.2)	2451

注 () は除去 %

表 6 第二次沈澱処理分離液を曝気中和し、2 倍に希釈したものの消化
(消化汚泥を30%接種し、30°C で消化)

消化日数 (日)	pH	BOD (ppm)	COD (ppm)	窒 素 (ppm)			ヨウ素 消費量 (ppm)	V. A. アルカリ度 (CaCO_3 として ppm)	累積ガス 発生量 (ml)
				アルブミ ノイド窒素	アンモニ ア性窒素	総窒素			
開始時	7.9	1854	355	23	145	247	157	1102	—
5	7.0	788	315	5	180	247	317	499	1743
10	7.0	427	267	15	154	247	198	246	2538
15	7.0	222(88.0)	202(43.1)	14	185	247	191	245(87.8)	2637

注 () は除去率 %

表 7 第二次沈澱処理分離液を曝気中和したものの消化 (消化汚泥を30%接種し、30°C で消化)

消化日数 (日)	pH	BOD (ppm)	COD (ppm)	窒 素 (ppm)			ヨウ素 消費量 (ppm)	V. A. アルカリ度 (CaCO_3 として ppm)	累積ガス 発生量 (ml)
				アルブミ ノイド窒素	アンモニ ア性窒素	総窒素			
開始時	7.4	3242	462	43	289	375	300	1774	—
5	7.0	3453	447	29	433	491	227	1906	389
10	7.2	2115	453	23	433	548	315	1287	2291
15	7.2	1225	372	29	404	382	399	962	2993
20	7.2	629	339	23	433	505	359	670	3386
25	7.2	402(62.2)	299(19.5)	13	450	519	345	732(45.9)	3737

注 () は除去率 %

表 8 対照実験 (水に消化汚泥を30%の割合で加え、30°C に設置)

消化日数 (日)	pH	BOD (ppm)	COD (ppm)	窒 素 (ppm)			ヨウ素 消費量 (ppm)	V. A. アルカリ度 (CaCO_3 として ppm)	累積ガス 発生量 (ml)
				アルブミ ノイド窒素	アンモニ ア性窒素	総窒素			
開始時	8.3	200	182	43	343	536	206	100	—
5	8.1	165	280	27	414	487	271	104	3.5
10	8.5	171	252	18	404	487	206	127	6.6
15	8.5	294	299	28	445	598	167	171	6.6
25	8.0	42	173	28	390	501	190	227	78.4

第二次沈澱処理分離液を曝気中和後、水で2倍に希釈したものに、汚泥を30%接種して消化し、得られた結果を表6に示した。BODは1,854ppmから10日で427ppm、15日で222ppmに減少した。CODは355ppmから10日で267ppm、15日で202ppmに減少した。アルブミノイド窒素は23ppmから10日で15ppm、15日で14ppmに減少した。アンモニア性窒素は145ppmから10日で154ppm、15日で185ppmに変動した。総窒素は開始時247ppm、10日で247ppm、15日で247ppmであった。ヨウ素消費量は、157ppmから10日で198ppm、15日で191ppmに変動した。V.A. アルカリ度は1,102ppmから10日で246ppm、15日で245ppmに減少した。

(2) 希釈水を加えない消化

第1報¹⁾でのべたように硫酸中和および炭酸ガス中和

後の消化実験では、それらの2倍希釈液についての消化はほとんど進行しなかった。一方曝気中和の場合は上述のように2倍希釈液についての消化実験で好結果をみたので、希釈水を加えない消化実験を試みた。

第二次沈澱処理分離液を曝気中和後、水で希釈することなく消化汚泥を30%接種して消化瓶に入れ、25日間消化を行なって得られた結果を表7に示した。BODは3,242ppmから15日で1,225ppm、25日で402ppmに減少した。CODは開始時の462ppm、から15日で372ppm、25日で299ppmに減少した。アルブミノイド窒素は43ppmから15日で29ppm、25日で13ppmに減少した。アンモニア性窒素は289ppmから15日で404ppm、25日で450ppmに変動した。総窒素は375ppmから15日で519ppmを示した。ヨウ素消費量

は 300ppm から15日で 399ppm, 25日で 345ppm を示した。V.A. アルカリ度は 1,774ppm から15日で 962ppm, 25日で 732ppm に減少した。

第一次沈澱処理分離液の場合についてはほとんど同様な結果が得られた。

以上のすべての実験のガス発生量をみると、15日で 2,000~2,500ml/2l sample を示し、15日以後もさらに発生をつづけた。

(3) 対照実験

水 2l に汚泥を30%の割合で加えたものについて、同様の実験を試み、第1報¹⁾の対照実験においても報告したが、消化汚泥の採取時期が異なるため、改めて検討した。その結果を表8に示した。全測定項目とも経日的の変動はないが、BOD, COD その他窒素量は、第1報¹⁾のときより多い値を示している。しかし、ガス発生はほとんどなかった。

考 察

第1報¹⁾にのべたように、化学処理分離液を硫酸あるいは炭酸ガスで中和すれば、それぞれ硫酸アンモニウム炭酸アンモニウムあるいは炭酸水素アンモニウムとなり、これがつぎに行なう嫌気性消化を妨げるのではないかと考え、曝気中和を試みた結果、アンモニア性窒素および総窒素は速やかに減少した。これは化学処理分離液が第一次沈澱処理分離液、第二次沈澱処理分離液ともに強アルカリ性 (pH 12.0 前後) であるために、曝気により液中のアンモニアが大気中に放散されたためと思われる。

pH 値の低下と曝気量との関係は、化学処理分離液 1l 当たり毎時 30l, 50l および 450l の曝気の場合、いずれも pH 8.0 まで低下させるのに必要な総曝気量は 800l 前後であった。さらにこれより pH を下げて pH 7.0 近くにするためには毎時 30l および 50l 曝気では 1,500l および 1,200l の曝気量を要し、毎時 450l 曝気の場合はそれらの2倍近く、2,700l の曝気量を要した。し尿の嫌気性消化には開始当初から酸性発酵の時期がなく、むしろ高いアルカリ発酵を行なう。しかし pH 値があまりに高いことは消化速度を低下させる原因の一つになる²⁾。その故に pH 値を9.0以下、できるならば8.0前後にまで低下させることが望ましい。pH を8.0まで低下させるための曝気ならば、化学処理分離液 1l 当たり毎時 30l 曝気では約24時間、総曝気量約 800l、毎時 50l 曝気の場合では約16時間、総曝気量約 800l、毎時 450l 曝気の場合では約2時間、総曝気量 900l であるから、いずれの

条件の場合でもその総曝気量に大差はない。しかしながら短時間で pH 値を8.0にまで低下させることでは毎時 450l 曝気の場合がすぐれている。その経済効率については、ここに行なったような基礎実験でなくて別にプラントテストを行なった上で論ずるべきであるので、ここでは言及しないことにする。

一方 pH 8.0 に低下させるまでに除去される窒素に対する曝気量の関係を見ると、化学処理分離液 1l 当たり毎時 30l 曝気の場合と毎時450l 曝気の場合は大差なく曝気量 1l 当たり約 2ppm の総窒素を除去し、毎時 50l 曝気の場合は約 1.1ppm の総窒素の除去をみた。

上にのべたことから考えてこの実験では化学処理液1l 当たり毎時 450l 曝気の場合がもっともすぐれていると思われたので、つぎに行なった消化実験のための試料はこの条件で中和した。しかし、ここで化学処理分離液が過曝気の影響を受けることに対しては充分留意しなければならない。すなわち、pH 8.0 以下になると、BOD, COD が増加する傾向がみられたからである。

曝気の効果は単に化学処理分離液中のアンモニアを除去することのみでなく、空気中に含まれる炭酸ガスにより、カーバイド残渣に由来し、アルカリ性の主因となっている水酸化カルシウムをも中和できる。水酸化カルシウムは炭酸ガスにより炭酸カルシウムとなり、その大部分は沈澱する。このようにして液中の塩類濃度が曝気によりいちじるしく低下される。これは、つぎに行なう嫌気性消化を進行させる場合に、いちじるしく有利になると考える。

曝気中和において第一次沈澱処理分離液の場合と第二次沈澱処理分離液の場合との間にほとんど同じ結果が得られたのは、pH 値と総窒素量に関して、第一次沈澱処理分離液と第二次沈澱処理液との間に大差がないことから考えて当然のことであろう。

つぎに化学処理分離液 1l 当たり毎時 450l 曝気の場合で pH 8.0 前後に曝気中和した化学処理分離液を嫌気性消化した場合は、硫酸または炭酸ガス中和後消化した場合に比して高い BOD, COD 除去率で消化が進行した。曝気中和の場合は消化阻害物質となるアンモニウム塩がきわめてすくない点異なる。

曝気中和した分離液をさらに嫌気性消化した場合、中和した分離液をそのまま消化するよりも水で2倍に希釈して消化を行なう方が消化効率が高い。このことは化学処理法では薬剤が加えられているので、アンモニアを除去してもなお塩類濃度が消化するためには高すぎることを意味しているかも知れない。

接種に用いた汚泥の量は、15%の場合と30%の場合ではほとんど同じ結果が得られた。このことは汚泥量は30%も必要でなく、15%程度で充分であることを示している。

第一次沈澱処理分離液の曝気中和後消化の場合と第二次沈澱処理分離液の曝気中和後消化の場合との結果を比較してほとんど差がみられなかった。このことは第一次沈澱処理で沈澱除去されずに液中に残り、第二次沈澱処理で沈澱する物質が嫌気性消化によってはそのほとんどが消化を受けるものであることを意味しているかも知れない。

化学処理分離液を曝気中和後、水で2倍に希釈して嫌気性消化した場合、消化日数は15日でBODは約200ppm、CODは約200ppm、アルブミノイド窒素は10～40ppm、アンモニア性窒素は250～900ppm、V.A. アルカリ度は約250ppmを示した。BODがいちじるしく減少し、V.A. アルカリ度も同様な減少を示したことは、化学処理分離液のBOD値は含まれる有機酸類に起因していることを暗示している（本研究第3報⁹⁾参照）。アルブミノイド窒素、アンモニア性窒素、総窒素が開始時よりも増加したものがあつたが、これは対照として行なった水に汚泥を加えて行なったものの実験結果が示すように、汚泥から液中に移行したもののためにその値が高くなったものであろう。このように、わずか15日の嫌気性消化で高い除去率を得たことは興味あることである。

ここに得られた化学処理分離液の曝気中和後嫌気性消化脱離液はそのままあるいは2倍程度に希釈すれば撤布濾床処理などの好気性処理をすることができる。もしこの好気性処理で、放流可能な程度に処理できるとするならば、希釈水は原し尿に対して、わずかに2～4倍でよいことになる。汚水浄化にあたっては、ただ単に希釈することによりそのBOD、COD値などを低下させるの

は本来の浄化ではない。希釈水が少量ですむ浄化法、すなわち原し尿に対して無希釈のものに換算した除去率を高めることが本来の浄化の使命である。この意味ではこの実験で得られた結果は一応満足すべきものである。

要 約

化学処理分離液はアルカリ性であるために、含まれるアンモニアを曝気により除去できた。化学処理分離液1l当たり毎時30l曝気では24時間でpHは12.0から8.4に、総窒素は2,369ppmから879ppmに低下した。毎時50l曝気では16時間でpHは11.8から8.2に、総窒素は1,740ppmから833ppmに低下した。また毎時450l曝気では2時間でpHは11.0から8.0、総窒素は2,135ppmから600ppmに低下した。

化学処理分離液を毎時450l2時間曝気で中和後嫌気性消化を行なった。消化日数15日でBODは約200ppm（除去率約90%）、CODは約200ppm（除去率約20%）、V.A. アルカリ度は約250ppm（除去率約80%）を示した。しかし窒素量の減少はみられなかった。

本実験の実施にあたって終始御指導、御校閲をいただいた入鹿山且朗教授に深謝致します。また実験材料の提供などの御協力をいただいた昭和水道土木株式会社、山鹿市し尿処理場ならびに熊本市蓮台寺汚水処理場に感謝致します。

文 献

- 1) 藤木素士, 田島静子, 佐々弘之, 伝 勉: 本研究第1報
- 2) 産業用水調査会編: し尿処理施設ハンドブック, 48 (1962)
- 3) 藤木素士, 田島静子, 佐々弘之, 伝 勉: 本研究第3報, 本誌発表予定

(受付 1967年10月9日)