クラフトパルプ廃水の活性汚泥処理 (第2報)

接触安定化法と中間工業化試験

四国工業技術試験所 赤松 勲*, 上嶋 洋*

Activated Sludge Process in Sulphate Pulp Waste Liquor
(Part 2) Contact-Stabilization Process and Pilot Plant Experiment

Isao Akamatsu and Hiroshi Kamishima

Government Industrial Research Institute, Shikoku Takamatsu, Kagawa, Japan

Activated sludge process in the alkaline-extraction waste of the sulphate pulp process has been studied. It was previously reported that activated sludge process was able to reduce the BOD components in the waste. In this report, the experiment was carried out at the scale of 500 l/hr-pilot plant, and the conventional process as well as the contact-stabilization process was experimented. The condition was as follows, MLSS 2000 to 3400 ppm, nutrients BOD:N:P=200:5:1 to 300:5:1.

When nutrients was reduced to 300:5:1, the BOD removed was down to 85%. It means the lack of N, P nutrients.

When BOD loading was high as much as 0.8, the BOD removed of conventional process was 86% and that of the contact-stabilization process was 90%. The superiority of the contact-stabilization process in the alkaline-extraction waste was showed. The property of the sludge sedimentation was held well in both processes.

I 緒 言

著者らは前報¹⁾において、クラフトパルプ製造工程における晒アルカリ抽出廃水の実験室における活性汚泥処理について研究し、処理が可能であることを認めた。

本報においてはひきつづき、晒アルカリ抽出廃水を 500 l/hr 規模の中間試験工場において処理したデータを報告する。

一般に行なわれる活性汚泥処理は標準法 (Conventional activated sludge process) と呼ばれ、汚泥の大部分を曝気槽に返送する方法であるが、これとは別に接触安定化法 (Contact-stabilization process) と呼ばれる活性汚泥処理法がある。これは別名バイオソープション法 (Biosorption process) と呼ばれ、曝気汚泥が初期において BOD を高率に除去する能力を利用する一種の高率活性汚泥処理法である。一般には接触安定化法は BOD の大部分が浮遊状態か、あるいはコロイド状態で存在している場合に適用する場合において効率が良く考えられているが、パルプ廃水のように BOD がほとんど可溶性物質である場合にも適用され好結果を得ている例を Weston らが報告している²⁾。この場合においては接触時間を 1.7~2 時

間とし、安定化時間を 2~5 時間とした時、標準法より約 10% 程度 BOD 除去率が高いことを示した。接触時間が 1.7~2 時間という短時間であることは、標準法に比して小さな曝気槽において同量の廃水を処理することができることを示している。

著者らは本報告においては、標準法と接触安定化法の両方を 500 l/hr 規模においておこない、比較検討した結果を主に報告する。またベントナイトが汚泥の沈降を促進する効果を有するという報告³⁾があるので、ベントナイトをパルプ廃水の活性汚泥に適用し、その効果を認めたので合わせて報告する。さらに前報において廃水の有機質指標として COD (Cr), COD (Mn), BOD, リグニンを示したが、今回は全有機質炭素 (TOC) を測定した結果を、また晒アルカリ廃水の リグニン濃度と COD (Mn) との間に一定の関係を認めたので報告する。最後に活性汚泥の元素分析を試みたのでその結果を報告する。

II 実 験

1. 標準法

写真に活性汚泥中間プラントのうち、曝気槽を示す。中和槽で中和された廃水は写真中の第 1 槽に入り第 2、第 3 槽へと送られ、そこから沈殿槽へ送られる。

用いたクラフトパルプ晒アルカリ抽出廃水は前報のものより濃度が低く、COD が 500~600 ppm, BOD

* 高松市花宮町 2-3-3

写 真

が 200 ppm 程度のものであった。これは廃水を提供していただいた某工場の工程改良によるものである。添加する栄養源としては肥料用の硫酸 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と過リン酸石灰を用いた。添加率は $\text{BOD}:\text{N}:\text{P}=200:5:1$ および $300:5:1$ とした。廃水の pH 調整は炭酸ガスによっておこなった。これは煙道ガスによって中和することを目的としたものであるが、手近かに煙道ガスが得られなかったのでポンプ入りの炭酸ガスを代用したものである。曝気槽に供給する空気量は、曝気槽中の溶存酸素 (DO) が 2.5 ppm 以上になるようにした。したがって曝気槽の水深の浅い時は多量の空気を要した。汚泥の返送比は曝気槽における汚泥の濃度に関係するもので、本報において、流入液:返送汚泥 = 3:1 とした。

2. 接触安定化法

曝気槽への流入液は標準法と全く同質のものである。返送汚泥はまず安定化槽に返送し、DO 2.0 ppm 以上のもので 5 時間曝気し、つぎに曝気槽に送った。返送比は流入液:返送汚泥 = 3:1 とした。

III 実験結果

標準法による結果を表 1 に、接触安定化法による結果を表 2 に示す。また表中の BOD 汚泥負荷と除去率との関係を図 1 に示す。

IV 考 察

標準法による晒アルカリ抽出廃水の活性汚泥処理においては、栄養源添加比率を $\text{BOD}:\text{N}:\text{P}=200:5:1$ とした場合には、BOD 汚泥負荷を 0.5 以下とした時は BOD 除去率は 92% 以上になり、高率において BOD が除去されることが判明した。BOD 汚泥負荷が 0.77 の場合にも BOD 除去率は 86% を示し良好であった。BOD:N:P = 300:5:1 の時は明らかに N、および P が不足していることを示し、BOD 除去率が 70~85% であり不十分である。

これらの実験においては、汚泥濃度を中程度の 2000~3400 ppm においたので、原液返送汚泥の比

すなわち返送比を 3:1~5:2 に設定することが可能であった。これ以上に汚泥濃度を上げると返送比を 2:1 にしなければならない。それほど有利性があるわけではないので、これ以上の汚泥濃度の実験は省略した。

接触安定化法は緒言にも述べたように、曝気汚泥が初期において BOD を高率に除去する能力を利用する一種の高率活性汚泥処理法である。パルプ廃水にこれを適用する場合を考えてみたい。バッチ法において、BOD:N:P = 200:5:1 栄養源添加の晒アルカリ抽出廃水に、汚泥濃度が 1880 ppm になるように活性汚泥を加え、29°C、DO 3.9 ppm の条件で曝気を継続し残存する BOD の時間的変化を測定した。結果を図 2 に示す。図 2 より残存 BOD は曝気の初期において急に下がり、後はだだらと低下していく傾向がみられる。

表1 標準法による晒アルカリ抽出廃水の活性汚泥

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
栄養源添加率	BOD:N:P =300:5:1			BOD:N:P=200:5:1							
調整原液 pH	8.4	8.5	8.6	9.0	8.5	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0
曝気槽容積 m ³	2.0	1.6	2.1	2.1	2.1	1.6	2.1	2.1	2.1	1.7	2.2
原液流入量 l/hr	250	400	400	250	330	330	500	500	500	500	750
返送汚泥量 l/hr	250	133	125	130	110	110	150	150	150	200	250
曝気時間 hr	4	3	4	5.5	4.8	4.9	3.2	3.2	3.2	2.4	2.2
汚泥濃度 ppm	1270	2520	2560	2050	2130	2570	2940	2740	2810	3370	2300
SVI ml/g	79	63.5	58.4	63	61	60	65	67.5	78.3	97.9	83
沈殿滞留時間 hr	6.5	4.25	4.25	6.5	5.1	5.1	3.4	3.4	3.4	3.4	2.3
表面積負荷 cm/hr	24	38	38	24	32	32	48	48	48	48	71
空気量 Nm ³ /hr	9.5	15	15	9	10.5	13.5	15	15	15	20	20
DO (曝気槽) ppm	5.4	3.0	5.0	2.5	4.5	2.5	3.8	3.5	3.2	4.8	3.7
曝気槽 pH	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.0	8.2	8.05	8.1	8.1	8.3
処理液 pH	8.2	8.1	8.1	8.1	8.1	7.9	8.1	8.05	8.1	8.1	8.3
曝気槽温度 °C	20	25	23	25	22	27	26.5	25	30	27	30
BOD汚泥負荷 kg-BOD/kg-M・d*	0.80	0.54	0.40	0.24	0.37	0.50	0.40	0.40	0.39	0.40	0.77
BOD空間負荷 kg-BOD/m ³ ・d	1.07	1.35	1.03	0.49	0.69	1.32	1.17	1.09	1.1	1.35	1.76
BOD (原液) ppm	357	225	225	170	210	250	205	190	192	185	215
BOD (処理液) ppm	104	40	33	10	13	20	15	15	13	10	30
*ΔBOD ppm	253	185	192	160	197	230	190	175	179	175	185
BOD除去率 %	71	82.2	85.2	94.1	93.7	92.0	9.27	92.1	93.2	94.6	86.0
COD (Mn) (原液) ppm	896	618	618	517	453	540	502	491	452	452	520
COD (処理液) ppm	705	452	440	347	313	354	365	348	324	314	392
*ΔCOD ppm	191	166	178	170	140	186	137	143	128	148	128
COD除去率 %	21.3	26.9	28.8	33	31	34.4	27.3	29	28.3	32.7	24.6
処理液リグニン濃度 ppm	700	438	438	319	—	344	369	369	356	350	387

* ΔBOD=BOD(原液)-BOD(処理液), ΔCOD=COD(原液)-COD(処理液), M: MLSS

はじめの2時間における BOD 除去率は86.5%, 3時間における BOD 除去率は90%となり, ほとんどが初期において除去されることを示している。接触安定化法は, この初期に相当する時間だけを曝気し, つぎに沈殿槽において汚泥と処理液を分離し, 汚泥を安定化槽に送り曝気を継続して汚泥の安定化, 活性化をはかる。曝気槽での BOD の除去は生物体に吸着されたと考え, BOD 成分の実際の酸化は安定化槽においておこなわれると一般に考えられている。図2における初期2時間の平均 BOD 除去速度の残存 BOD の濃度に対する割合 (r) は,

$$r = \frac{L_{ini} - L_e}{L_e \cdot \text{time}} = \frac{125 - 18}{18 \times 2\text{hr}} = 3\text{hr}^{-1}$$

L_{ini} : はじめの BOD 濃度

L_e : 2時間後の BOD 濃度

3 hr⁻¹ となる。この値は汚泥濃度が高いほど大きくなる性質のものであり, 著者らのおこなった汚泥濃度が, 1880 ppm, L_{ini} が 125 の条件における Weston

らの値 1.3 hr⁻¹ よりはるかに大きい。これは著者らの使用している活性汚泥が晒アルカリ抽出廃水向きによく馴養されていることを示している。

つぎに表2の BOD 汚泥負荷と BOD 除去率の関係をみると, かなり BOD 汚泥負荷が高い方であるにもかかわらず BOD 除去率が90%以上達成されていることは, 接触安定化法の有利性を示している。接触安定化法における実験番号1の実験は汚泥負荷が 0.8 kgBOD/kgMLSS・d であり, 通常法における負荷の限界に近い値であるけれども, SVI が 71 ml/g となりスラッジの沈降性が非常に良い。

所要空気量は, 水深と大きく関係し水深が1m以下のときは効率が著しく低下する。したがって本データ中曝気槽容積が 2 m³ 以下の場合の所要空気量は信頼できない。

本データにおいて BOD 空間負荷はほとんどの場合 1~1.5 kg BOD/m³・d になっている。BOD 汚泥負荷を 0.8 kg 以下に保持し, 汚泥濃度を 5000 ppm 程

表 2 接触安定化法による曝アルカリ抽出廃水の
活性汚泥処理

実験番号	1	2	3	4
栄養源添加率	BOD:N:P=200:5:1			
調整原液 pH	9.0	8.0	8.5	8.5
曝気槽容積 m ³	1.6	1.6	1.6	1.6
原液流入量 l/hr	450	450	480	480
返送汚泥量 l/hr	150	150	160	160
曝気時間 hr	2.7	2.7	2.5	2.5
汚泥濃度 ppm	1620	1970	1975	2080
安定化槽滞留時間 hr	5.0	5.0	4.6	4.6
沈殿槽滞留時間 hr	3.8	3.8	3.5	3.5
表面積負荷 cm/hr	43	43	46	46
空 気 量 Nm ³ /hr	20	20	20	20
安定化槽空気量 Nm ³ /hr	5	5	6	7
曝気槽 DO ppm	3.5	4.1	4.0	3.6
曝 気 槽 pH	8.2	8.1	8.3	8.5
処 理 液 pH	8.1	8.0	8.3	8.4
曝気槽温度 °C	33	32	35	35
BOD 汚泥 負荷 kg-BOD/kg-M·d	0.83	0.69	0.75	0.63
BOD 空間 負荷 kg-BOD/m ³ ·d	1.35	1.35	1.47	1.31
BOD (原 液) ppm	200	200	205	182
BOD (処理液) ppm	25	20	20	15
ΔBOD ppm	175	180	185	167
BOD 除去率 %	87.5	90	90	92
COD(Mn) (原液) ppm	493	594	535	504
COD (処理液) ppm	355	409	381	372
ΔCOD ppm	138	185	154	127
COD 除去率 %	28	31	29	25
S V I ml/g	71	64	76	78
処理液リグニン濃度 ppm	388	419	450	406

Fig. 1 Relation between BOD loading and
BOD removed percent Fig. 2 Relation between the aeration time
and the reduction of BOD and COD
(Mn)

度に上げれば、空間負荷を2～3 kg に上げる実験が可能であるが、多量の曝アルカリ抽出廃水を要し運搬が困難であったのでこの実験は省略した。したがって高空間負荷の場合については前報から推論せざるをえない。それによる高空間負荷における BOD 除去率は87～88%程度になることが推定される。

活性汚泥の沈降性におよぼすペントナイトの効果

活性汚泥処理は、高 BOD 負荷の場合、または原因がはっきりしない場合においてもバルキングを起こす場合がある。またバルキングの程度が軽度で、処理液中に微細なスラッジを含む場合がある。この軽度のバルキングを抑制するためにペントナイトを加える。これによってスラッジは重質化し、清澄な処理液を得ることができる。

スラッジを含む活性汚泥処理液 100 ml に、50 mg から 300 mg のペントナイトを加え、静置して、沈降速度を測定した結果を図3に示す。図3から、ペントナイトは初期における沈降速度を早くする効果が認められる。添加率は 1000 ppm (100 mg/100 ml) までは効果が大きい、それ以上加えても余り効果が上がらないことがわかる。また 16 hr 後においては sludge volume は全く等しい。

また栄養源として過リン酸石灰を用いるので、副産物として含む石コウについても同様の実験をおこなった。その結果石コウは、初期における沈降速度について

Fig. 3 Effect of bentonite on sedimentation

ではベントナイトと同様の傾向はあるが、その効果はベントナイトほど大きくないことがわかった。

晒アルカリ抽出廃水および活性汚泥処理液の COD (Mn) とリグニン濃度との関係

活性汚泥実験に用いた晒アルカリ抽出廃水の、活性

汚泥処理前後における COD (Mn) と、280 m μ における吸光度より測定したリグニン濃度を求め図4に示した。両者の間にはほぼ一定の関係がみられ、

原液においては COD(Mn)=1.25 $\times$ リグニン濃度
処理液においては

COD(Mn)=1.00 $\times$ リグニン濃度

Fig. 4 Relation between the lignin conc. and COD (Mn) of the alkaline-extraction waste in KP process

の関係式を得た。廃水中には、炭水化物崩壊物である糖類、糖酸などが含まれ⁴⁾、活性汚泥では主としてそれらが除去されるために、COD (Mn) とリグニン濃度との間の係数が 1.25 から 1.00 に変化すると考えられる。

クラフトパルプ黒液の TOC

前報で、クラフトパルプ黒液希釈液の COD (Cr), COD (Mn), BOD リグニン濃度を測定しその相関関係を示した。今回、それらに加えて、TOC (全有機質炭素) を測定した。ベックマン 915 形全有機炭素分析

計を用いて、サンプル量 20 μ l フルスケール TOC 600 ppm, 低温燃焼管 150 $^{\circ}$ C, 高温燃焼管 950 $^{\circ}$ C, キャリアガスとして炭酸ガスを除去した空気 (3 psi, 130 cc/min), の条件で測定した。COD (Cr), リグニン濃度, BOD と共に TOC の測定結果を表 3, 図 5, 図 6 に示す。

図 5 から、COD (Cr), リグニン濃度, BOD は直線性をもつ。しかし TOC は、低濃度範囲では直線性を保つが、濃度が高くなるにつれ勾配がゆるやかになり全濃度範囲での直線性は得られない。表 3 から、COD (Cr)/TOC は COD (Cr) が高くなるにつれ少

Fig. 5 The index of organic substance of the dilute black liquor

表3 クラフトパルプ黒液希釈液の有機質指標

黒液希釈液濃度*	TOC(ppm)	COD (Cr) (ppm)	$\frac{\text{COD(Cr)}}{\text{TOC}}$	BOD(ppm)	リグニン濃度 280 m μ (ppm)
$\frac{1}{200}$	570	1532	2.69	305	719
$\frac{1}{200}$	290	748	2.58	160	331
$\frac{1}{300}$	200	504	2.52	105	233
$\frac{1}{400}$	160	380	2.37	78	170
$\frac{1}{600}$	105	250	2.38	53	116
$\frac{1}{800}$	85	190	2.24	39	85

* 黒液を $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ に希釈した

しづつ上昇する。即ち COD(Cr) 190 の時の 2.24 から、COD (Cr) 1532 の時の 2.69 となる。

しかし図 6 から明らかに、有機質汚染指標として、TOC から COD (Cr), BOD, リグニン濃度の推定が充分可能である。ただしこれはクラフトパルプ黒液の希釈液についての関係である。

汚泥の元素分析

一般の活性汚泥の統計的な組成は $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ であるといわれている。これは汚泥中の灰分を除いた揮発性浮遊物質 (VSS) の元素分析より求めた組成である。著者らの利用した汚泥を C, H, N, 分析計により分析した値と、 $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ の元素分析値を併記する。(表 4 参照)。

Fig. 6 Relation between TOC and the other index of organic substance

表 4 活性汚泥の元素分析値

	汚 泥	揮発性浮遊物質*	$C_5H_7NO_2$
Ash	42.8%	—	—
C	29.1	50.9%	53.1%
H	4.5	7.7	6.2
N	3.4	5.9	12.4
O	20.2	35.3	28.3
Total	100.0	99.8	100.0

* 灰分を除いた部分の計算値

この分析値中Nが極端に $C_5H_7NO_2$ 元素分析値に比較して低いのは、栄養源の添加においてNを最低におさえているために、汚泥中のNも少なくなったと考えられる。

V む す び

500 l/hr の中間試験工場プラントにおいて、クラフトパルプ晒アルカリ抽出廃水の活性汚泥処理実験をおこなった。

栄養源添加率を $BOD:N:P=200:5:1$ から $300:5:1$ に変えた場合、明らかに N, P の不足の影響があらわれて、BOD 除去率は 85~72% に下がった。

BOD 汚泥負荷が 0.5 (kg-BOD/kg-MLSS·day) 以下の低負荷の場合には、標準法においても 90% 以上の BOD 除去率を示したが、0.8 付近の高負荷の場合には、標準法においては 86% であり、接触安定化法では 90% であった。また同一の除去率を望む場合、接触安定化法の方が高負荷をかけることができる。これは処理の初期において高率に除去されることを示し、晒アルカリ抽出廃水について接触安定化法が有利であることを示すものである。汚泥の沈降性はいずれの場合にも良好であった。

参 考 文 献

- 1) 赤松, 上嶋, 紙パ技協誌 25, 569 (1971)
- 2) R. F. Weston and W. D. Rice; Tappi 45 223 (1962)
- 3) R. E. Richard; Flocculation and Clarification in Activated Sludge System p. 156 (サンケン技術貿易)
- 4) J. W. Collins et al; Tappi 54 105 (1971)
Environmental Science and Technology 3 (4) 371 (1969)

(原稿受付 昭 46. 12. 20)