4-(1)-8　溶存硫化物の処理に与える影響

中部下水道事務所　芝浦水再生センター　水質管理係
島田祐介　田中英記　富田忍　吉野喜春　太田裕誌　大江修平　石井英俊

1　はじめに

芝浦水再生センター(以下、芝セ)では、本系反応槽流入部の Rr が異常に高いことがあり、単位流入水量当たりの空気量が多いという問題がある。この要因としては、センター流入水の有機物負荷が高いことが挙げられているが、他に本系反応槽流入水は溶存硫化物(以下、硫化物)濃度が高いことがあり、硫化物の影響も考えられる。高濃度の硫化物が流入すると、反応槽中の酸素供給や活性汚泥処理など、特に酸素を多く消費する硝化に対して大きな影響を及ぼす可能性がある。そこで今回、硫化物による硝化、脱窒の影響を調査したので報告する。

2　各系統の反応槽流入水の硫化物

芝セには、本系水処理施設(浅槽系、深槽東系、深槽西系、西系)と東系水処理施設(東系)の計 5 系統の反応槽がある。それらの反応槽試験で測定した各反応槽流入水の硫化物を表 1 に示す。表 1 によると本系反応槽流入水では、2.3mg/L から 3.2mg/L あり、東系の 1.3mg/L に比べて本系反応槽流入水の方が高い。これは、本系流入水は沈砂池と第一沈殿池を通るものの他に、高速ろ過施設のみを通るものがあるためと考えられる。本系一沈流出水と高速ろ過施設流出水の硫化物濃度を比較する(図 1)と、後者の高速ろ過施設流出水の方が高い。

当調査では、本系反応槽流入水と違い、余剰汚泥を含まないことと、流入水の硫化物濃度が低いという理由により使用する沈殿下水は東系反応槽流入水とした。

表 1　芝セの系統別反応槽流入水の硫化物
(平成 20 年反応槽試験結果の平均値)

系統		溶存硫化物 [mg/L]
本系水処理施設	浅槽系	3.2
	深槽東系	2.7
	深槽西系	2.4
	西系	2.3
東系水処理施設	東系	1.3

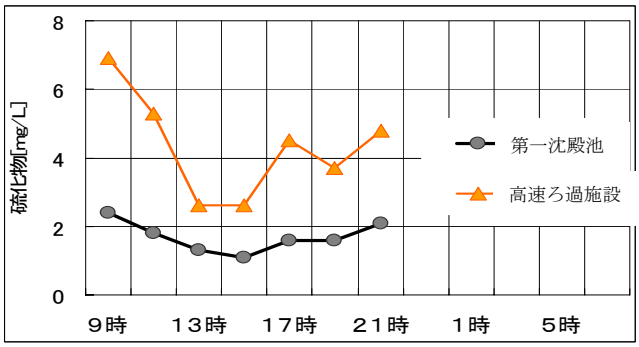

図 1　本系第一沈殿池と高速ろ過施設流出水の硫化物の経時変化

3　酸素消費速度と硫化物の関係

図 2 に硫化ナトリウムを添加し、硫化物濃度を調整した東系反応槽流入水の酸素消費速度と硫化物濃度の関係を示す。これによると、硫化物濃度と酸素消費速度は対数関係にあり、低濃度域(1.0～3.0mg/L)では、硫化物濃度の増加に対する酸素消費速度の増加量(3.1～15.7mg/L・hr)は大きい。

反応槽中混合液のように生物濃度(密度)が高いものでなく、沈殿下水のような生物濃度(密度)が低い場合でも、硫化物の有無は酸素消費速度に関わるため、硝化に大き

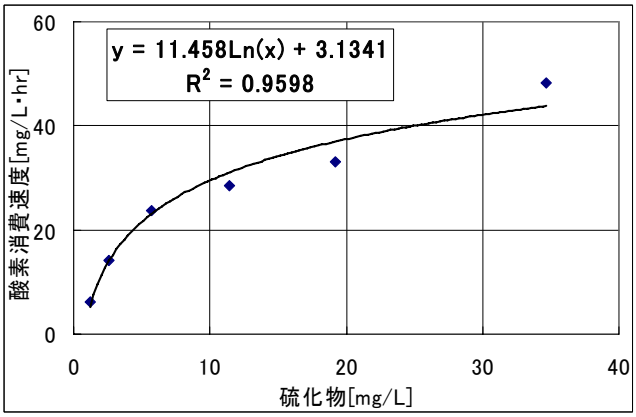

図 2　東系反応槽流入水の酸素消費速度と硫化物濃度の関係

な影響を及ぼすと考えられる。

4　下水処理と硫化物の関係

硫化物が標準法(好気処理)と AO 法(嫌気-好気処理)の二通りの下水処理に及ぼす影響を調べるため、硫化物濃度を調整した東系反応槽流入水と東系返送汚泥を 2：1 の割合で混合した液を用いて机上実験を行った。処理方法は、標準法では「一定空気量で 4 時間曝気」、AO 法では「1 時間嫌気状態にした後、一定空気量で 3 時間曝気」とした。また、硫化物の調整は硫化ナトリウムの添加により行い、添加した試料は 6.5mg/L、添加しない試料が 0.8mg/L であった。今回使用した返送汚泥は東系返送汚泥であり、処理方法は AO 法で、硝化、りんの処理共に良好に進行している系統の汚泥を使用している。

4.1　硝化の状況

アンモニア性窒素(以下、アンモニア)の経時変化を図 3 に、硝酸性窒素(以下、硝酸)の経時変化を図 4 に示す。

4.1.1　標準法(好気処理)の場合

図 3 の①、②より、アンモニアの単位時間当たりの除去量はほとんど変わらなかったが、採水開始時において濃度差が生じており、アンモニアを完全に処理するまで約 30 分の時間差があった。硫化物濃度が低い①では、採水開始時すでにアンモニアの除去が始まっていると考えられる。

図 4 の①、②より、硝酸の単位時間当たりの生成速度はほとんど変わらなかった。ただし、硝酸が上昇し始める時点で濃度差が生じており、硫化物濃度が高い②の方が低かった。そのため硝酸生成では、硫化物濃度が違う①と②は硝酸が最大値に達するまで約 1 時間の時間差があった。

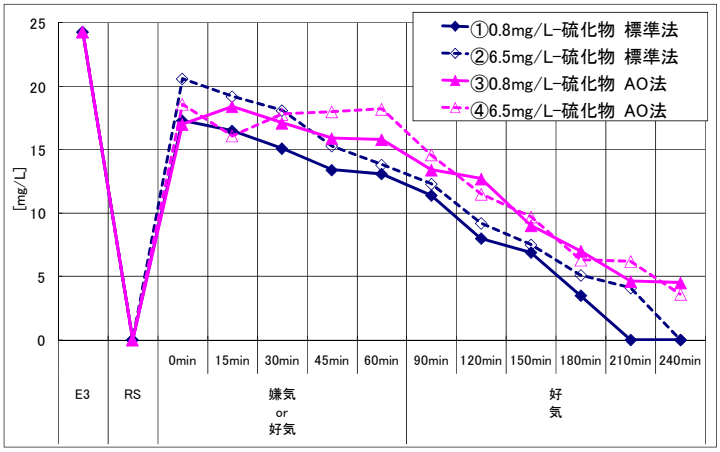

図 3　下水処理におけるアンモニア性窒素と硫化物の関係

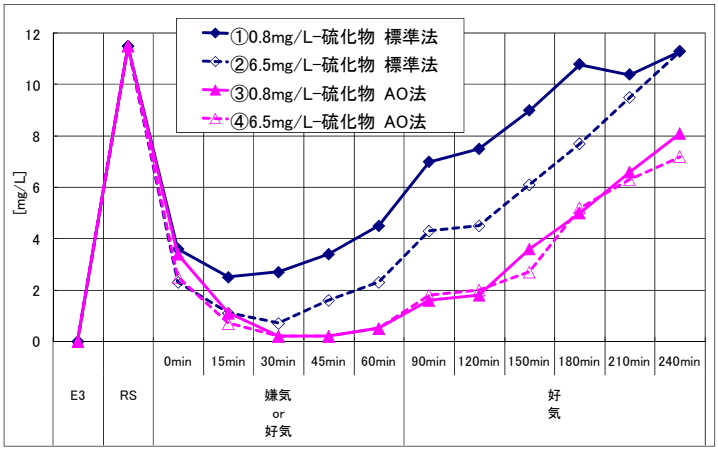

図 4　下水処理における硝酸性窒素と硫化物の関係

従って標準法では、硫化物濃度が高いほどアンモニアの除去と硝酸の生成の開始時点で濃度差が生じてしまい、そのままその差を維持してしまう。よって硫化物が共存する条件での好気処理では、硝化のために A-HRT を長く取る必要がある。

4.1.2　AO 法(嫌気-好気処理)の場合

図 3 の③、④より、アンモニアの除去に関して開始時、終了時共に大きな相違は見られなかった。同じく、図 4 の③、④より、硝酸の生成に関しても大きな相違は見られなかった。

従って AO 法の硝化は、標準法と違い硫化物濃度にほとんど関わらない。これは硫化物が嫌気状態の脱窒反応によって処理されているためだと考えられる。

4.2　りん酸性りんの状況

りん酸性りん(以下、りん)濃度の経時変化を図 5 に示す。

4.2.1　標準法(好気処理)の場合

図 5 の①、②より、硫化物の有無に関わらず、りんの吐き出しのピークは殆ど同時であったが、吐き出し量は硫化物濃度が高い②が多かった。その影響でりんを完全に取り込むまでに差が生じ、硫化物濃度が低い①がより良い処理能力(処理時間に対してのりんの除去濃度)をもっていた。また、図 4 の①、②と図 5 の①、②を比較すると、脱窒反応が終了していない状態ですでにりんの吐き出しが始まっていることがわかった。

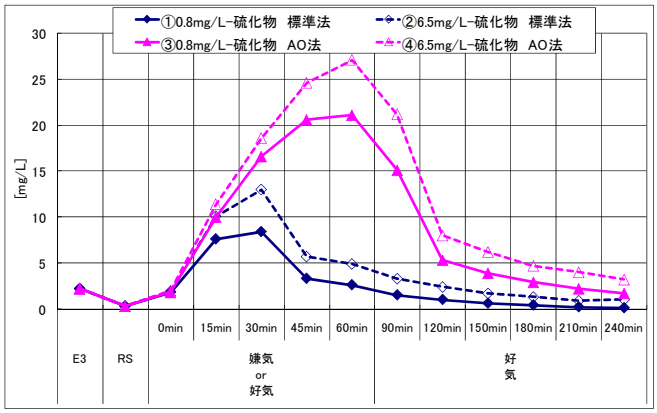

図 5　下水処理におけるりん酸性りんと硫化物の関係

4.2.2　AO 法(嫌気-好気処理)の場合

図 5 の③、④より、硫化物の有無に関わらず、りんの吐き出しのピークは嫌気状態が終わる時点で同時に迎えた。りんの吐き出し量は標準法と同様、硫化物濃度が高い④が多いため、りん濃度に差が生じ、最終的なりん濃度は硫化物が高い④が高かった。そのため、硫化物濃度が低い③がより良い処理能力をもっていた。

従ってりんの吐き出しは処理方法に関わらず硫化物の影響を受け、硫化物濃度が高いほど、りんの吐き出し量が多くなる。これは硫化物により ORP が低下し、より嫌気状態になったため、りんの吐き出し量が増加したと考えられる。そのため硫化物濃度が高い沈殿下水の処理では、りんの除去は通常より A-HRT を長くとる必要がある。

4.3　DO(溶存酸素)と硝化について

図 6 に好気処理における DO と窒素成分の関係を示す。硫化物に関わらず、脱窒による硝酸の減少が下げ止まると同時に DO が上がり始めたが、上昇量は硫化物濃度が低い方が大きかった。アンモニアや硝酸が同じ濃度になった DO を比べると、硫化物濃度が高い方が低い。また、アンモニアが完全に除去された時点で DO が急激に上昇し始めた。

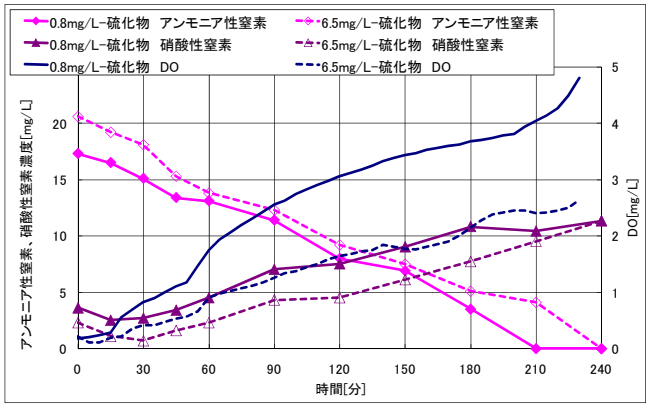

図 6　好気処理における DO と硝化速度の関係

従って一定量の空気を曝気しても、硫化物濃度が高いと硝化が阻害されるだけでなく、DO も上昇しない。硫化物の処理は、硝化反応より優先的に酸素が消費されるためだと考えられる。

5　嫌気状態と硫化物の関係

硫化物が嫌気状態での脱窒、りんの吐き出しに及ぼす影響を調べるため、机上実験を行った。東系反応槽流入水と東系返送汚泥を 6：5 で混合して嫌気状態で攪拌し、ORP の変化及び脱窒、りんの吐き出しとの関係について調査した。硫化物濃度の調整は、沈殿下水中の硫化物濃度として 0.5mg/L、4.5mg/L、8.5mg/L の 3 段階に相当する量を開始 5 分後に添加した。

5.1　脱窒速度について

脱窒と ORP の関係を図 7 に示す。硫化物を加える前の 0～5 分の間では、ほとんど硝酸濃度の減少量は変わらなかった。しかし、5 分後に硫化ナトリウムを添加すると、ORP と共に硝酸も大きく減少し、②では、一時大幅に減少するが、ORP が上昇する際に減少速度が低下し、①と同様に緩やかな曲線になった。③も同様に ORP が上昇する際に緩やかな曲線になった。

従って脱窒速度は、①＜②＜③になり、硫化物濃度が高いほど嫌気状態における脱窒速度が速いことがわかった。

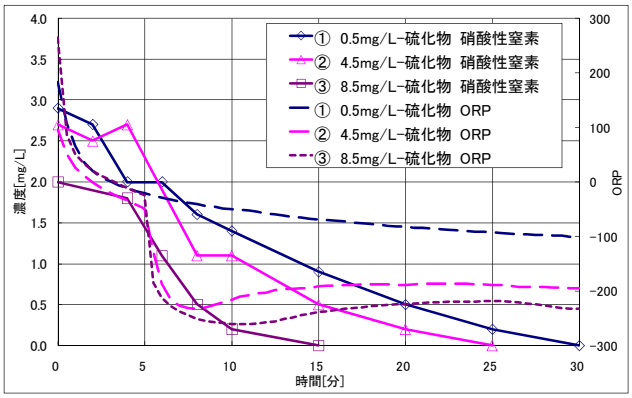

図 7　嫌気状態における脱窒と硫化物の関係

5.2　りんの吐き出しについて

りんと ORP の関係を図 8 に示す。どの濃度の試料においても、ORP が減少している開始 15 分間に一時的にりんの吐き出しがあり、ORP が下げ止まる 15 分から 30 分まで吐き出しが止まった。再び ORP が減少し始める 30 分から 40 分の間にりんの吐き出しも再度始まり、硫化物濃度が高いほど多くのりんの吐き出しが見られた。ただし、図 5 の下水処理におけるりんの吐き出しに比べ、硫化物濃度の違いによるりんの吐き出し量に差があまり見られなかった。これは 4 章と 5 章の混合液では沈殿下水と返送汚泥の混合比が違い、混合した沈殿下水量が少ない 5 章の方が 4 章より嫌気でないため、りんの吐き出し量に明確な差が見られなかったと考えられる。

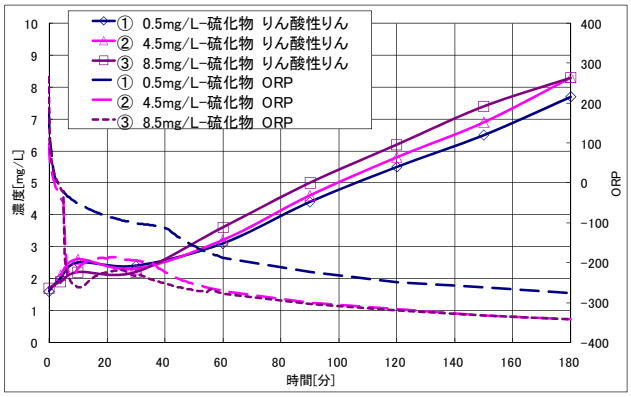

図 8　嫌気状態におけるりんと硫化物の関係

6　まとめ

今回の調査により、溶存硫化物は下水処理における好気状態に大きな影響を及ぼすことが示唆された。特に硫化物濃度が高いと、DO が上がりにくいことや硝化の開始に遅れが生じる。これらのことは硝化の進行を妨げるため、より多くの空気量が必要となる。従って、この結果は現在の芝セの処理水量当たりの空気量が多いという問題に一致する。一方で嫌気状態のみを見ると、硫化物により脱窒の進行、ORP の急激な低下、りんの吐き出し量が多くなるなどのメリットがある。また、今回の調査であげた溶存硫化物による好気処理への悪影響を嫌気部分で排除出来る可能性がある。そのため下水処理全体にとっての溶存硫化物による影響はデメリットだけでは無いと言える。

現状では下水や汚泥の圧送により硫化物が生成され、臭気や腐食の問題を生じているが、今後さらに長距離送泥、下水のネットワーク化で硫化物の発生源が増加することが考えられる。溶存硫化物が下水処理に与える影響についての調査、対応の検討を、全局的に行っていく必要がある。