

# チオ硫酸、酢酸及びアンモニウムイオンの同時処理のための回分式活性汚泥処理工程へのイオンクロマトグラフィの応用

田中 一彦<sup>®</sup>，黒川 利一，中島 良三\*

(1988年6月20日受理)

回分式活性汚泥法により無機 BOD 成分 (チオ硫酸イオン)，有機 BOD 成分 (酢酸イオン) 及び窒素成分 (アンモニウムイオン) を効率よく同時処理する際に不可欠な好気処理工程におけるばっ気時間の制御と，嫌気処理工程における水素供与体 (メタノール) 添加量の制御技術を各々確立するために，導電率検出イオンクロマトグラフィ (IC) 及び導電率検出イオン排除クロマトグラフィ (IEC) をこれら各成分の生物学的酸化還元過程の解明に各々適用し，その結果と，pH，溶存酸素 (DO) 及び酸化還元電位 (ORP) センサーによって得られた結果との関連性について検討した。IC 及び IEC の適用結果は，DO と pH センサーが BOD 成分とアンモニウムイオンの好気処理工程におけるばっ気時間を制御するための検出端に，ORP センサーがアンモニウムイオンの好気処理によって生成した硝酸及び亜硝酸イオンの嫌気処理工程におけるメタノールの添加量を制御するための検出端になり得ることを各々示した。これらの制御パラメーターを用いることにより回分式活性汚泥処理工程が良好に自動制御できた。

## 1 緒 言

近年，中小規模排水の処理を対象とした回分式活性汚泥法が注目されている。この方法は，従来の連続式活性汚泥法とは異なり，単一の処理水槽を用いて，排水の流入，好気処理 (BOD 酸化及び硝化)，嫌気処理 (脱窒素)，沈降分離，処理水の排出の各工程を，タイマーなどを用いるシーケンス制御により時間的に順次繰り返しながら処理を行うもので，装置が小規模で簡便なうえ，処理効率が高いなど，多くの利点を有する<sup>1)2)</sup>。

しかし，この方法による BOD と窒素成分の同時処理においては，これらの好気処理におけるばっ気時間の制御及び嫌気処理における水素供与体 (メタノール) 添加量の制御技術が各々完全に確立されていないため，通常その処理効率は低く，不安定な処理結果を示すことが多い。従って，この方法の効率的な処理の遂行のためには，各処理工程における生物学的酸化還元反応の終了点を各々自動検知し，これによるフィードバック制御を用いて，ばっ気時間，メタノール添加量を各々適正に自動制御しなければならない。そのためには，各工程の処

理状況が連続的にモニター可能なセンサーを用いることが必要であり，センサーによる計測結果とそれに対応する処理対象成分の分解過程を明らかにし，両者の間の関連性を前もって把握しなければならない。

従来，この目的のために用いられてきた比色法は，測定成分ごとに複雑な前処理や煩雑な操作を必要とする方法であったので，処理対象成分の迅速かつきめ細かな生物学的分解過程の把握は困難であった。従って，この分野における簡便かつ迅速な多成分同時定量法の開発が望まれていた。

そこで著者は，種々なセンサーを用いる回分式活性汚泥法の処理工程自動制御法を確立する目的のために，主成分として無機 BOD 成分 (チオ硫酸イオン)，有機 BOD 成分 (酢酸イオン) 及び窒素成分 (アンモニウムイオン) を含む写真工業からの定着液排水を対象に，多成分の迅速同時定量が可能な導電率検出イオンクロマトグラフィ (IC) 及び導電率検出イオン排除クロマトグラフィ (IEC) を，これら各成分の分解過程の解明に適用し，その結果と，pH，溶存酸素 (DO)，酸化還元電位 (ORP) などの各センサーによって得られた結果との関連性について検討した。その結果，好気及び嫌気処理工程における生物学的反応の進行状態がこれらのセンサ

\* 工業技術院名古屋工業技術試験所：462 愛知県名古屋市中区平手町 1-1

ーによりモニターできることが分り、これらの制御パラメーターを用いて各処理工程が長期間安定に自動制御により運転可能となり、排水処理工程自動計測管理法における IC 及び IEC の有用性が明らかとなったので報告する。

## 2 実 験

### 2.1 測定装置

**2.1.1 陰イオン** 液体クロマトグラフ：東ソー製の送液ポンプ (CCPM 型)、カラム恒温槽 (CO-8000 型)、導電率検出器 (GM-8000 型、以下、COND)、大塚電子製の瞬間マルチ測光検出器 (MCPD-3000 型、以下、UVD) より構成される液体クロマトグラフを用い、各検出器からの出力を SIG 製のデジタルインテグレーター (クロマトコーダー 12 型) により記録した。

分離カラム：東ソー製の IC 用陰イオン交換分離カラム (TSK-IC-Anion-PW) を用い、又、サブレッサーは、Dionex 製のホローファイバーサブレッサーを用いた (再生液：20 mM 硫酸)。

溶離液：1.2 mM 炭酸ナトリウム/1.5 mM 炭酸水素ナトリウム溶液を用いた (流量：1 ml/min)。

**2.1.2 アンモニウムイオン** 既報<sup>3)</sup>で述べた導電率増大効果を利用した IEC と同様な装置、分離カラム及び溶離液を用いた。

### 2.2 回分式活性汚泥処理装置

既報<sup>2)</sup>で述べた処理装置を用いた。すなわち、この処理装置は、原水槽、処理水槽 (500 l)、放流水槽より構成されている。処理水槽については pH, DO, ORP, 温度、活性汚泥濃度などの各種計測機器が付設され、これらからの出力は、6 打点式記録計に入力されると共に、フィードバック機構を備えたコントローラーを經由してこれらが一定値となるように制御された。すなわち、pH 信号により水酸化ナトリウム送液ポンプを、DO 信号により空気流量制御用電磁弁を、ORP 信号によりメタノール送液ポンプを各々作動させた。

**2.2.1 運転操作** 水位レベル計、コントローラー (DO, pH 及び ORP) 及びタイマーからの出力信号に従って順次センサーを作動させて各処理工程を連続運転させた。すなわち、原水槽からの流入排水量 (200 l) の制御は水位レベル計、好気処理工程におけるばつ気時間のそれは DO あるいは pH、嫌気処理工程におけるメタノール添加量のそれは ORP、沈降分離工程 (3 時間) のそれはタイマー、放流水槽への処理水の排出量 (200 l) のそれは水位レベル計によりそれぞれ行った。なお、平均的な回分処理時間は約 20 時間である。

**2.2.2 写真定着液人工排水** 処理水槽中に流入後の濃度が、酢酸イオン約 100 ppm, チオ硫酸イオン約

80 ppm, アンモニウムイオン (窒素として) 約 20 ppm, リン酸イオン (リンとして) 約 2 ppm となるように水道水を用いて調製した。

### 2.3 測定操作

一定時間ごとに原水槽、処理水槽、放流水槽から採取した試料を 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターにより除菌ろ過し、適当に希釈後、分離カラム内に注入した。定量は得られたクロマトグラムのピーク面積によった。

## 3 結果及び考察

### 3.1 IC による陰イオンの分離定量

**3.1.1 陰イオンの分離条件の検討** 定着液排水の主成分であるチオ硫酸、酢酸イオン及びチオ硫酸、アンモニウムイオンの生物学的酸化反応生成物である硫酸、硝酸及び亜硝酸イオン、更にはこれらの生物学的反応において必須なリン酸イオンのすべてを 1 回のクロマトグラフ操作で分離する方法について検討した。すなわち、疎水性を有するチオ硫酸イオンはポリスチレン系のイオン交換樹脂を用いる IC 分離においては大きな保持容量を有するので<sup>4)</sup>、親水性のイオン交換樹脂 (ポリアクリレート樹脂系) の分離カラムを使用する方法について検討した。又、上記の 6 種類の陰イオンのうち、硫酸、リン酸イオン以外は UV 吸収を有するので、その定性手段として UVD を使用するために、溶離液としては UV 吸収を持たない炭酸塩系のもを使用した。従って、バックグラウンド導電率の増大の抑制のために、ファイバーサブレッサーを使用した。COND を用いる 1.2 mM 炭酸ナトリウム/1.5 mM 炭酸水素ナトリウム溶離液によるクロマトグラム (Fig. 1A) は、6 成分すべて良好な分離を示し、その保持容量と UVD による吸収スペクトルの検討結果から、各ピーク成分の特定が可能であった。なお、UV 吸収を有する陰イオンの吸収極大波長は、チオ硫酸イオン：214 nm, 硝酸イオン：202 nm, 亜硝酸イオン：208 nm 及び酢酸イオン：190 nm であった。

**3.1.2 検量線** COND による 5 から 100  $\mu\text{M}$  の各陰イオンの検量線は、約 75  $\mu\text{M}$  以上における亜硝酸イオンの傾斜を除き、共に良好な直線性を示した。

**3.1.3 検出限界** COND による各陰イオンの検出限界 ( $S/N=2$ ) は、酢酸イオン：1.3  $\mu\text{M}$ , チオ硫酸イオン：0.03  $\mu\text{M}$ , 硝酸イオン：0.04  $\mu\text{M}$ , 亜硝酸イオン：0.03  $\mu\text{M}$ , 硫酸イオン：0.03  $\mu\text{M}$  及びリン酸イオン：0.08  $\mu\text{M}$  であり、本法が極めて高感度な方法であることを認めた。

### 3.2 IEC によるアンモニウムイオンの分離定量

導電率増大効果を利用した IEC における最適分離条件, 検量線, 検出限界などの結果については, 既報<sup>3)</sup>で詳細に述べられている。Fig. 1B に水溶性液によるアンモニウムイオンのクロマトグラムを示す。なお, ナトリウム, マグネシウム及びカルシウムイオンの保持容量は, カリウムイオンのそれとほとんど同じであり, これらは, アンモニウムイオンから良好に分離できる。

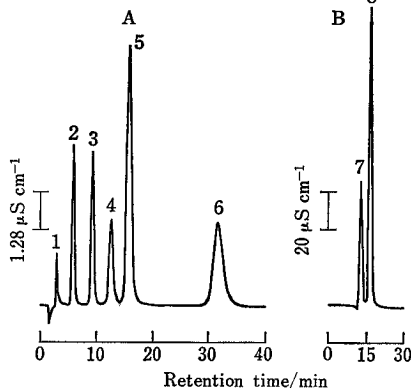


Fig. 1 Ion chromatography (IC) and ion-exclusion chromatography (IEC) chromatograms of standard samples

(A) IC—Column: TSK IC-anion-PW (4.6 mm i.d.×50 mm); Eluent: 1.2 mM sodium carbonate/1.5 mM sodium bicarbonate (1 ml/min); Injection volume: 0.1 ml; Concentration: 0.1 mM each; Column temp.: 40°C. (B) IEC<sup>3)</sup>—Separating column: TSK SAX anion-exchange resin (OH<sup>-</sup>-form), 10 mm i.d.×300 mm; 1st conductivity enhancement column: TSK SAX anion-exchange resin (Cl<sup>-</sup>-form), 4.6 mm i.d.×50 mm; 2nd conductivity enhancement column (H<sup>+</sup>-form), 4.6 mm i.d.×50 mm; Eluent: water (1 ml/min); Injection volume: 0.1 ml; Concentration: 1 mM for potassium ion, 3 mM for ammonium ion; Column temp: 25°C room temp. Peaks: 1=Acetate ion, 2=Nitrite ion, 3=Nitrate ion, 4=Phosphate ion, 5=Sulfate ion, 6=Thiosulfate ion, 7=Potassium ion, 8=Ammonium ion

### 3.3 実際試料への適用

陰イオンの IC 及びアンモニウムイオンの IEC を, 各処理工程水に対して各々応用した。得られたクロマトグラムは Fig. 2 に示すように良好な結果を各々示し, 本法が実際試料に適用可能なことを認めた。

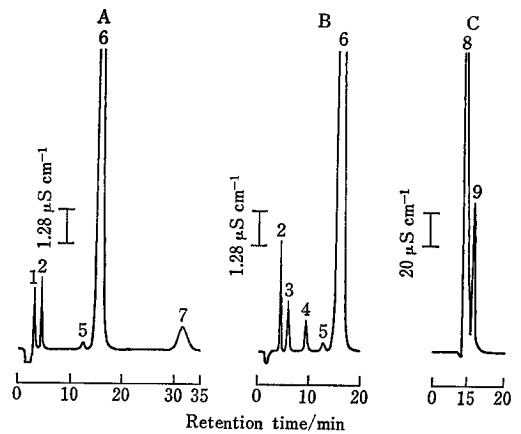


Fig. 2 IC and IEC chromatograms of batchwise activated sludge process waters

(A) IC chromatogram of anions in aerobic treatment process (BOD-oxidation process) water (50-fold dilution); (B) IC chromatogram of anions in aerobic treatment process (nitrification process) water (10-fold dilution); (C) IEC chromatogram of ammonium ion in aerobic treatment process (nitrification process) water. Peaks: (1) acetate ion, (2) chloride ion, (3) nitrite ion, (4) nitrate ion, (5) phosphate ion, (6) sulfate ion, (7) thiosulfate ion, (8) alkali and alkaline earth metal cations, (9) ammonium ion. The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 1.

### 3.4 好気処理工程における BOD 及び窒素成分の分解過程と DO の間の関係

Fig. 3 に無機 BOD 成分としてのチオ硫酸イオン, 有機 BOD 成分としての酢酸イオン及び窒素成分としてのアンモニウムイオンを好気処理した際のこれらの分解過程の結果と DO の間の関係を示す。

A 点で開始された BOD 成分の好気処理工程において, 処理水槽内の DO は, 生物学的酸化反応の進行により急激に低下して好気処理工程の間ほとんど 0 ppm の値を示し, DO によるチオ硫酸及び酢酸イオンの生物学的酸化反応が同時進行していることを示した。この反応の進行過程においてチオ硫酸イオンは, 反応開始から約 1 時間 30 分後の B 点で硫酸イオンに酸化され<sup>9)</sup>, 約 3 時間 30 分後の C 点では酢酸イオンが酸化されたことを IC の適用結果は示した。従って, C 点が BOD 酸化反応の終了点と考えられた。

BOD 成分の好気処理工程においてアンモニウムイオンは, ほぼ直線的に減少した。この減少は, この工程水中には硝酸及び亜硝酸イオンの生成が認められないの

で、後述する硝化反応によるものではなく、アンモニウムイオンが活性汚泥の増殖のために摂取されたことによるものであることを IC 及び IEC の適用結果は示した。

前段の BOD 成分の好気処理工程で残留したアンモニウムイオンは、C点以降における硝化反応により、その濃度は BOD 成分の好気処理工程における減少とは異なった速度でほぼ直線的に減少し、それに対応して亜硝酸イオンはほぼ直線的に増大した。硝酸イオンの生成は、硝化反応の初期の段階ではほとんど認められず、アンモニウムイオンがほぼ完全に酸化されて DO が急激に増大したD点以降、亜硝酸イオンの減少に伴って増大した。すなわち、アンモニウムイオンの硝化は、亜硝酸イオンを経由して硝酸イオンに酸化され、2段階で進行することを IC 及び IEC の適用結果は示した。

以上の結果は、D点がアンモニウムイオンの生物酸化

反応の終了点（好気処理工程における硝化反応の終了点）であることを示すものであり、DO の増大信号を検出することにより好気処理工程全体の自動制御（ばっ気時間の自動制御）が可能であることを示した。

### 3.5 好気処理工程における BOD 及び窒素成分の分解過程と pH の間の関係

Fig. 3 に示すように、好気処理工程の pH は、チオ硫酸及び酢酸イオンの BOD 酸化による硫酸<sup>6)</sup>及び炭酸の生成に起因する中和剤としての水酸化ナトリウムの自動添加による変動と、C点以降のアンモニウムイオンの硝化処理工程におけるアンモニウムイオンからの亜硝酸の生成<sup>6)</sup>に起因する水酸化ナトリウムの自動添加による変動が各々連続して認められた。しかし、前述したように、D点でアンモニウムイオンが完全に硝化されると、もはや酸は生成されないの、水酸化ナトリウムはほと

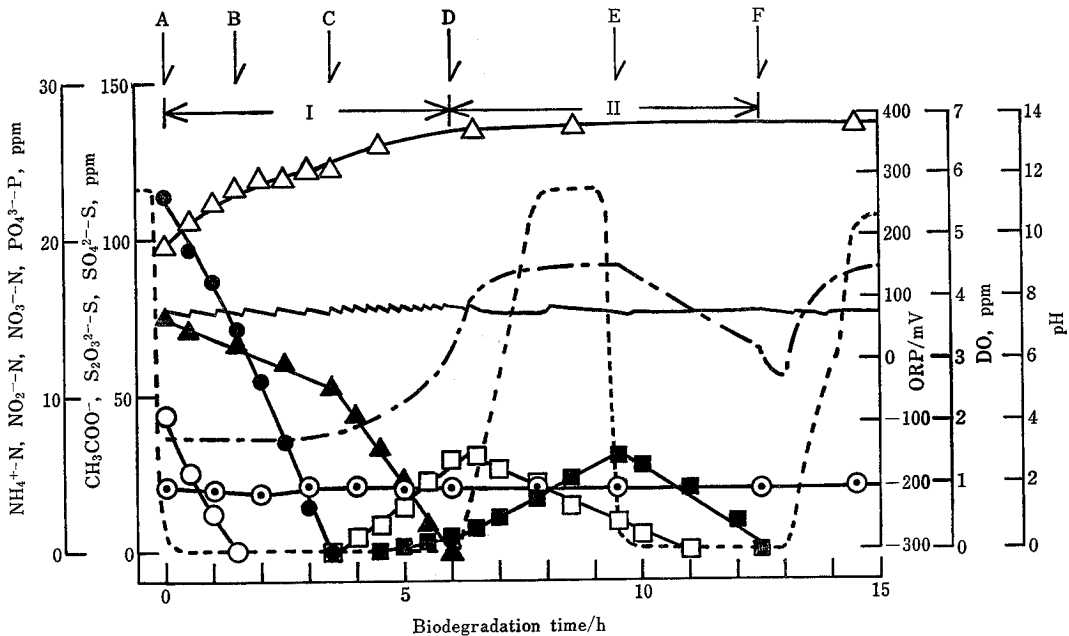


Fig. 3 Biodegradation process of BOD and nitrogen components in batchwise activated sludge process by automatic control with DO, pH and ORP sensors obtained by application of IC and IEC

(A) starting point of aerobic treatment process; (B) end point of BOD-oxidation of thiosulfate ion; (C) end point of BOD-oxidation of acetate ion; (D) end point of nitrification of ammonium ion (note the variation of DO and pH); (E) starting point of anaerobic treatment process; (F) end point of denitrification of nitrate and nitrite ions in the presence of methanol (note the variation of ORP). (I) aerobic treatment process for removal of acetate, thiosulfate, and ammonium ions; (II) anaerobic treatment process for removal of nitrate ions. ● acetate ion, △ sulfate-S, ○ thiosulfate-S, ⊙ phosphate-P, □ nitrite-N, ■ nitrate-N, ▲ ammonium-N; ... DO, - pH, --- ORP

んど自動制御によって添加されず, pH の変動は極めて緩慢となった。

以上の結果は, pH の変動(単位時間当たりの水酸化ナトリウム溶液の送液ポンプの作動回数)を検出することにより, 前述の DO による結果と同様に, 好気処理工程におけるばっ気時間が自動制御可能なことを示した。

### 3.6 嫌気処理工程における 硝酸及び亜硝酸イオンの分解過程と ORP の間の関係

アンモニウムイオンの好気処理によって生成した硝酸及び亜硝酸イオンのメタノールによる窒素への生物還元(脱窒素)において, その適正な添加量を決定する制御パラメーターとして, ORP について検討した。脱窒素処理工程に相当する Fig. 3 の E 点以降にメタノールを連続的に添加すると, ORP は, 最初, 硝酸及び亜硝酸イオンの存在により正の値を示したが, その後の生物学的還元反応の進行により, ORP は急激に減少して負の値となり, F 点ではこれらがほとんど還元処理されたことを IC の適用結果は示した。すなわち, F 点における ORP の値 (-40 mV) が, メタノールと硝酸及び亜硝酸イオンの間の生物学的酸化還元反応の当量点(終了点)であり, 連続式活性汚泥法における ORP を用いるメタノール添加の自動制御法と同様に, 回分式活性汚泥法においてもそれが可能なことを示した。

### 3.7 回分式活性汚泥法の自動制御

以上述べた結果を基に, 回分式活性汚泥処理装置の自動制御による連続運転を行った。すなわち, 水位レベル計による排水流入量の制御, DO あるいは pH による好気処理工程の制御, ORP による嫌気処理工程の制御, タイマーによる活性汚泥の沈降分離工程の制御及び水位レベル計による排水量の制御を組み合わせた方法により人工排水中の無機及び有機 BOD 成分とアンモニウムイオンを同時処理した。その結果, Fig. 3 の F 点以降と同様な処理水質が定期的に得られ, 約 20 時間/回の連続回分処理が少なくとも 19 日間可能であった。

以上述べたように, 回分式活性汚泥法の好気及び嫌気処理工程における制御パラメーターとしての DO, pH 及び ORP の最適値の決定は, 連続運転に先立つ IC 及び IEC の適用結果による処理対象成分の生物学的分解

過程の把握によって可能となることが分かり, 回分式活性汚泥処理工程の計測管理法における IC 及び IEC の有用性が明らかとなった。

## 文 献

- 1) 石原 豊: 水処理技術, **19**, 1137 (1978).
- 2) 黒川利一, 田中一彦, 中島良三, 石原 豊, 中嶋邦雄, 古川正道: 水処理技術, 印刷中.
- 3) 田中一彦, 黒川利一, 中島良三, J. S. Fritz: 分析化学, **37**, 99 (1988).
- 4) 古川正道, 黒川利一, 石原 豊, 中嶋邦雄, 田中一彦, 中島良三: 水処理技術, **28**, 805 (1988).
- 5) E. M. Millano, C. A. Sorber: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **58**, 917 (1986).
- 6) 田中一彦, 安江鉦次, 大津正美, 石原 豊, 中嶋邦雄: 水処理技術, **23**, 591 (1982).
- 7) 田中一彦, 安江鉦次, 大津正美, 石原 豊, 中嶋邦雄: 水処理技術, **23**, 689 (1982).

☆

**Application of ion chromatography to batchwise activated sludge process for simultaneous removal of thiosulfate, acetate and ammonium ions.** Kazuhiko TANAKA, Riichi KUROKAWA and Ryoze NAKASHIMA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462)

Ion chromatography (IC) with conductivity detection for determining anions and ion-exclusion chromatography (IEC) with conductivity detection for determining cations were investigated. Both techniques were applied to the establishment of the optimal conditions for the simultaneous removal of thiosulfate, acetate, and ammonium ions by a batchwise activated sludge process. The process consists of the combination of aerobic and anaerobic biological treatment processes by a sequential automatic process control system equipped with pH, DO, and ORP sensors as process control parameters. The optimal conditions for the pH, DO, and ORP levels required to control automatically the entire process were established using the relationship between the biodegradation behavior of the above ions and the DO, pH, or ORP in the respective process water obtained by the application of IC and IEC.

(Received June 20, 1988)

### Keyword phrases

ion chromatography; ion-exclusion chromatography; thiosulfate, acetate and ammonium ions; batchwise activated sludge process; automatic process control by pH, dissolved oxygen and oxidation-reduction potential.