

高炉水碎スラグ系担体を用いた難分解性廃水の生物学的処理

著者	三木 理, 嘉森 裕史, 藤井 正博
著者別表示	Miki Osamu, Kamori Hiroshi, Fujii Masahiro
雑誌名	水環境学会誌
巻	17
号	7
ページ	443-450
発行年	1994-07-10
URL	http://doi.org/10.24517/00064599

doi: 10.2965/jswe.17.443



〈論 文〉

高炉水砕スラグ系担体を用いた難分解性廃水の生物学的処理

三 木 理* 嘉 森 裕 史* 藤 井 正 博**

The Treatment of Waste Water Containing Refractory Organic Compounds by a Biological Process Using a Biomass Carrier of Blast Furnace Slag

Osamu MIKI*, Hiroshi KAMORI* and Masahiro FUJII**

* Energy and Environment Process Technology Laboratories, Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 299-12 Japan

** Kyushu Environmental Control Association, 1-10-1 Shokadai, Higashi-ku, Fukuoka 813 Japan

Abstract

A biological treatment process using a biomass carrier of blast-furnace slag was studied to treat waste water from leather industry, which contains refractory organic compounds. Waste water from leather industry contains $\text{NH}_4\text{-N}$ of $150\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and refractory organic compounds, which makes longer HRT of an aeration tank and easily generates $\text{NO}_2\text{-N}$ to induce COD.

The two step biological treatment process, which consists of an activated sludge process using blast-furnace slag as a biomass carrier and a fixed bed reactor using saddle-type ceramics made from blast-furnace slag, was examined to treat waste water from leather industry efficiently.

Nitrifying bacteria of *Nitrobacter* oxidizing $\text{NO}_2\text{-N}$ to $\text{NO}_3\text{-N}$ could be cultivated on the surface of the ceramics, which protected the accumulation of $\text{NO}_2\text{-N}$ in the effluent and restrained COD originated from $\text{NO}_2\text{-N}$. And this process could promote the biological oxidation of the organic compounds simultaneously. Thus this process could improve the effluent quality and the treatment efficiency of waste water from leather industry.

Key words: leather industry, blast-furnace slag, COD, biomass carrier, nitrifying bacteria

1. はじめに

現在、下水処理場に流入する廃水の中で、皮革廃水、繊維工業廃水、返流水などは、通常の標準活性汚泥法では除去が困難な難分解性有機物を含んでいることが多い^{1)~6)}。しかも、これらの廃水は、都市下水と比較して高濃度のアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) を含んでおり、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) を生成する硝化反応が起りやすく、この結果、処理水に $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成、蓄積するため、有機物起因の COD ばかりでなく、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 起因の COD が上昇する場合がある^{4),5)}。

エアレーションタンクに高濃度の $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積した場合、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が活性汚泥の機能を阻害したり、汚泥沈降槽において脱窒反応により窒素ガスが発生し、活性汚泥の浮上流出の原因となり、処理水質が悪化することも報告されている^{15),16)}。

さらに、このような産業廃水の活性汚泥処理において、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) ではなく、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成、蓄積する要因としては、遊離アンモニア、有機物負荷、負荷変動、DO、pH などが報告されている^{7)~9)}。

したがって、難分解性有機物とともに、都市下水と比較して高濃度の $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む廃水が流入する下

* 新日本製鐵㈱技術開発本部プロセス技術研究所エネルギー・環境プロセス研究部 〒299-12 千葉県富津市新富20-1

** (財)九州環境管理協会分析科学部 〒813 福岡県福岡市東区松香台1-10-1

水の処理は、廃水に含まれる難分解性有機物を除去するばかりでなく、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を防止する必要がある、有機物の除去と $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積抑制をともに達成できる処理プロセスや処理条件を明確にする必要がある。

例えば、佐藤ら⁵⁾は、ポリビニルアルコール (PVA) と $40\sim 80\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の T-N を含む繊維工業廃水を長時間 SRT 活性汚泥法により処理した研究を行っており、SRT を $30\sim 50$ 日とることにより、PVA を安定して除去できたが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が残留する場合があることを報告している。

また、玉木⁴⁾は、皮革廃水を酸素活性汚泥法により処理する場合、皮革廃水が難分解性の有機物とともに $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の $\text{NH}_4\text{-N}$ を含んでいるため、高水温期に、硝化反応により $\text{NO}_2\text{-N}$ が発生しやすいが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ まで酸化が進まず、この結果、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 起因のCODが上昇しやすく、これを防ぐためには、酸素活性汚泥循環法の適用が有効であったことを報告している。

著者¹³⁾⁻¹⁴⁾は、製鉄所の溶鋸炉からの副産物である高炉水砕スラグ微粉を活性汚泥の付着担体とする高効率プロセスの研究を行ってきた。これは、高炉水砕スラグ添加によって、活性汚泥の沈降性を改善し、エアレーションタンクの活性汚泥を高濃度に維持し、SRT を長く保ち、都市下水を効率的に処理しようとするものである。そこで、難分解性有機物と $100\sim 150\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む廃水についても、高炉水砕スラグのような担体に、難分解性有機物分解細菌や亜硝酸酸化細菌を増殖させることができれば、効率的に有機物の除去率の向上と $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を抑制し、処理水のCODの向上を達成できる可能性があると思われる。

ここでは、下水処理場に流入する廃水として、皮革廃水 ($\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度； $100\sim 150\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度) を選定し、担体を用いた効率的生物処理プロセス (目標のHRT： $20\sim 24$ 時間程度) について検討した結果を報告する。

2. 実験方法と実験条件

皮革廃水の処理方法について、以下の2種類のプロセスについて検討した。

- ①高炉水砕スラグ添加活性汚泥法による1段生物処理プロセス
- ②高炉水砕スラグ添加活性汚泥法とサドル型セラミックス充填固定床型バイオリアクターによる2段生物処理プロセス

2.1 高炉水砕スラグ添加活性汚泥処理実験装置と廃水の処理方法

実験に使用した高炉水砕スラグ添加活性汚泥処理実

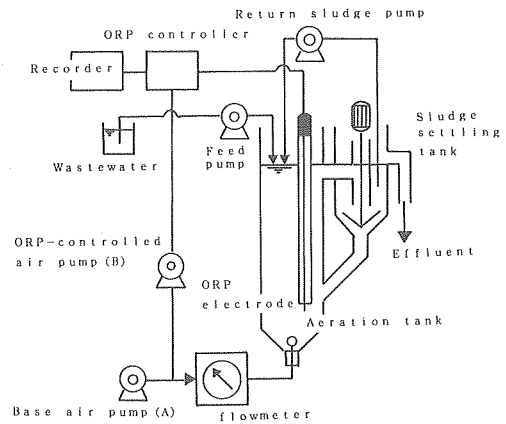


Fig. 1 Experimental apparatus for ORP-controlled activated sludge treatment

Table 1 Chemical compositions and physical characteristics of G.B.F. slag

Specific gravity	2.9
Specific surface area	$0.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Average diameter	$60\ \mu\text{m}$
Chemical compositions	
SiO_2	34 %
Al_2O_3	15 %
Fe_2O_3	0.7 %
CaO	42 %

験装置を Fig. 1 に示す。また、担体として使用した高炉水砕スラグの性状を Table 1 に示す。

まず、エアレーションタンク (透明アクリル製、有効容積 50l 、幅 $300\text{mm}\times 300\text{mm}$ 、有効深さ 560mm) に、下水処理場の酸素活性汚泥処理設備のエアレーションタンクから採取した活性汚泥 (MLSS濃度； $5,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) を投入した後、高炉水砕スラグ (平均粒径 $60\ \mu\text{m}$) をタンク容量あたり1重量%ずつ3日間、計3重量%になるように添加した。さらに、皮革廃水を廃水供給ポンプにより供給して、HRTが24時間の条件で2週間馴養し、その後、HRTが20時間、16時間、12時間、8時間の条件で、処理を行った。返送汚泥は、汚泥沈降槽 (透明アクリル製、有効容積 10l 、直径 200mm 、有効深さ 320mm) での濃縮汚泥を汚泥沈降槽下部の沈降管による自然降下方式によってエアレーションタンクに戻した。余剰汚泥は、汚泥沈降槽での汚泥界面が一定の高さに維持されるように管理し、この高さを越えると汚泥沈降槽から汚泥の一定量を引き抜いた。引き抜かれた余剰汚泥中に含まれる高炉水砕スラグは、余剰汚泥中のMLSSとMLVSSの差から求め、所定

量を補充した。

エアレーションタンクの曝気は、エアレーションタンクのORP (ORP; Oxidation Reduction Potential) を指標にしてベースフロアと制御フロアのON-OFF制御によって行った^{10)~14)}。さらに、空気の代わりに純酸素を用いる場合には、ORP制御装置によって、純酸素ポンペに接続した電磁弁をON-OFFさせることにより、制御を行った。このORP制御に用いたORPセンサーは、金合金-銀/塩化銀よりなる複合電極である。

また、皮革廃水は、リンをほとんど含んでいないため、実験では実設備の添加条件に準じて、 $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となるようエアレーションタンクに添加した。

2.2 サドル型セラミックス充填固定床型リアクター実験装置と廃水の処理方法

実験に使用した高炉水砕スラグを主原料とするサドル型セラミックス (サイズ: 3/8インチ) を微生物の付着担体とする固定床型リアクター実験装置を Fig. 2 に示す。また、使用したサドル型セラミックスの性状を Table 2 に示す。

まず、固定床型リアクター (透明アクリル製、有効

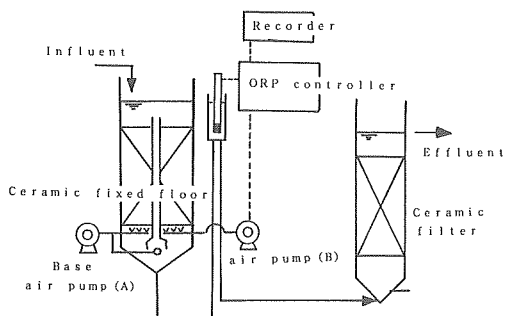


Fig. 2 Experimental apparatus for ORP-controlled fixed bed reactor

Table 2 Chemical compositions and physical characteristics of ceramic made from G.B.F. slag

Size	3/8 inch
Space ratio	77 %
Weight per m ³	320 kg·m ⁻³
Specific surface area	787 m ² ·m ⁻³
Apparent porosity	49.3 %
Average pore diameter	6 μm
Chemical compositions	
SiO ₂	44 %
Al ₂ O ₃	15 %
Fe ₂ O ₃	1.0 %
CaO	30 %

容積20l, 直径150mm, 有効深さ約1,000mm)に下水処理の酸素活性汚泥処理設備のエアレーションタンクから採取した活性汚泥混合液 (MLSS濃度; $5,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) を投入した後、曝気を行いながら、循環ポンプによって24時間、活性汚泥をリアクター内で循環させ、活性汚泥をセラミックスに付着させた。その後、前段の活性汚泥処理水をHRTが8~12時間の条件でポンプにより供給して処理を行った。固定床型リアクターの曝気は、活性汚泥処理装置と同様に、固定床型リアクターのORPを指標にして、ベースフロアと制御フロアのON-OFF制御によって行った。また、リンは、 $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となるよう、リアクター内に添加した。

さらに、固定床型リアクターから剝離してくる活性汚泥やSSなどを効率的に除去する目的で、固定床型リアクターの後段に、サドル型セラミックスを充填した沝過装置 (透明アクリル製、有効容量20l, 直径150mm, 有効深さ約1,100mm) を設置し、上向流方式で固定床型リアクター処理水を通水し最終処理水とした。

2.3 分析項目と分析方法

皮革廃水および処理水のBOD, COD, SSなどの性状、エアレーションタンクの汚泥 (MLSS) および有機性汚泥 (MLVSS) の濃度、沈降性などの性状は、週に3回 (月, 水, 金) 測定した。

皮革廃水および処理水のBODは、BOD自動測定装置 (大倉電気製クーロメーター) を用いて、BOD曲線の5日目の酸素消費量を測定した。また、COD, SSはJISの工場排水分析法 (JISK0102) に従い分析した。皮革廃水および処理水のTOCは、全自動TOC分析装置 (島津製作所製 TOC-500型) を用いて、また、窒素、リンは、オートアナライザー (プランルーベ社製) を用いて測定した。皮革廃水および処理水のゲルクロマトグラフは、直径32mmのカラムにセファデックスG-25 (中粒) を93cmの高さにつめ、廃水、処理水を0.45 μmマイクロフィルターで沝過した後、10倍に減圧濃縮し、蒸留水で $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で溶出させ、溶出液量として10mlを採取し、TOCを分析した。

3. 実験結果と考察

3.1 皮革廃水の性状について

3.1.1 皮革廃水性状

実験に用いた皮革廃水の性状の月別変化を Table 3 に示す。

BODは、夏季には平均 $680 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であるが、冬季には平均 $740 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に、CODは、夏季には平均 $330 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であるが、冬季には平均 $530 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に達した。さらに、窒素は、夏季に T-N が平均 $160 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であるが、冬季

Table 3 Quality of waste water from leather industry

	Aug.	Oct.	Jan.	Mar.
pH	7.9	8.0	9.1	8.6
BOD (mg·l ⁻¹)	676	639	736	763
COD (mg·l ⁻¹)	333	314	527	531
SS (mg·l ⁻¹)	521	258	416	640
TOC (mg·l ⁻¹)	381	301	446	402
T-N (mg·l ⁻¹)	158	148	174	178
NH ₄ -N (mg·l ⁻¹)	130	129	116	121
T-P (mg·l ⁻¹)	1.4	1.7	1.4	2.7
PO ₄ -P (mg·l ⁻¹)	0.6	0.2	0.9	0.4

(values: average of 12 data)

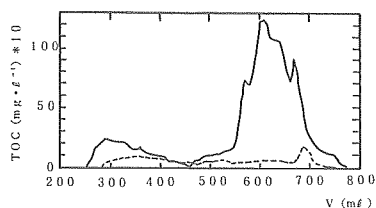


Fig. 3 Gelchromatography of waste water and effluent (ORP setpoint: -40mV)

—: Waste water, ---: Effluent

には平均175mg·l⁻¹であり、冬季に上昇する傾向があった。また、NH₄-Nは、夏季が平均130mg·l⁻¹であるが、冬季には平均120mg·l⁻¹であり、低下する傾向があった。リンは、T-Pが、平均1.4~2.7mg·l⁻¹で推移した。

3.1.2 皮革廃水のゲルクロマトグラフ

皮革廃水のゲルクロマトグラフの1例をFig. 3に示す。セファデックスG-25ゲルは、分子量が100~5,000程度までの分画が可能であるが、分子量が5,000以上の物質は、ゲル粒子以外の排除容量の地点にピークが現れる。皮革廃水は、この排除容量の地点にピークが現れる高分子量系有機物とV=610mlの地点にピークが現れる低分子量系有機物の2つのグループ群から構成されており、全有機物に対する高分子量系有機物の割合は、5~30%とかなり変動することが明らかになった。なお、廃水中の高分子量系有機物は、低分子量系有機物と比較して生物学的処理の分解率が低いことが推定される。

3.2 高炉水砕スラグ添加活性汚泥法による1段生物処理実験結果

3.2.1 エアレーションタンクの管理方法と処理水質の関係

藤井ら^{10)~12)}は、エアレーションタンクのORPがコークス工場廃水や都市下水に含まれる汚濁物の分解

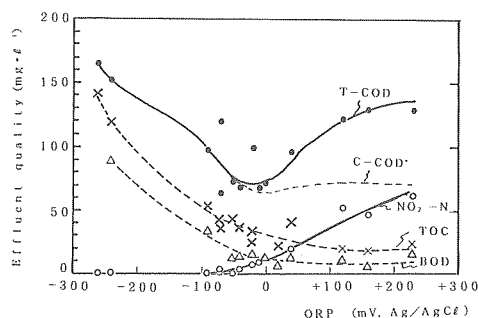


Fig. 4 Relationship between ORP and effluent quality.

(*C-COD; T-COD-1.14×NO₂-N)

性や硝化反応と関係があり、それぞれの廃水処理におけるORP制御について検討し、ORPと活性汚泥処理性能に高い相関があることを報告している。そこで、皮革廃水処理にも、ORP管理が有効であると考え、当初、適正なORP管理値を求めめるため、空気量一定の条件下で運転を行い、エアレーションタンクのORPと処理水質の関係について検討した。(実験期間;平成3年8月、水温24~30°C)なお、エアレーションタンクのHRTは、8~16時間(SRT;8~29日)で運転した。Fig. 4にエアレーションタンクのORPと処理水質の関係を示す。

処理水のBODは、エアレーションタンクのORPが高い程、低くなる傾向が認められ、ORPが+0mV以上であれば、20mg·l⁻¹以下となった。処理水のTOCも、BODと同様、ORPが高い程、低くなる傾向が認められ、ORPが+0mVの場合、30mg·l⁻¹程度まで、さらに、ORPが+100mVの場合、20mg·l⁻¹程度まで除去できた。これらの結果から、BOD、TOCは、ORPが高くなる程、分解が進行する傾向があり、ORP制御値が高い程、廃水の有機物の除去率を進めることができると考えられる。

一方、処理水のCODは、BODやTOCと異なり、ORPが+0mV付近で最も低くなった。これは、CODは、ORPが-50mV以下の場合、廃水中の有機物の分解不良により高くなり、ORPが+0mV以上の場合、蓄積するNO₂-Nによって上昇するためである。

また、NO₂-Nが62mg·l⁻¹蓄積した場合、NO₃-Nは6.5mg·l⁻¹とほとんど生成しておらず、NO₃-Nを生成する硝化反応の進行が、上記のHRT、SRTの範囲では、かなり困難であることが明らかになった。

亜硝酸酸化細菌への阻害要因は、廃水のpH(平均;7.9)、特定の有機物などの影響が考えられるが、明確ではなく、今後の検討課題である。なお、本実験中の

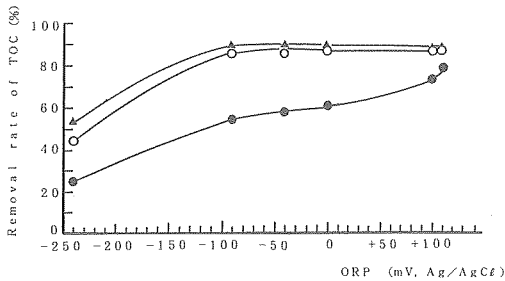


Fig. 5 Relationship between ORP and removal rate of TOC.

- : Total organic carbon (TOC)
- ▲: Low molecular compound of TOC
- : High molecular compound of TOC

処理水の pH は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が $62\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 蓄積した時点で、6.0まで低下したが、6.0~7.9の間で推移した。

3.2.2 エアレーションタンクの ORP と皮革廃水に含まれる溶解性有機物の分解性

活性汚泥による皮革廃水中に含まれる有機物の分解性とエアレーションタンク ORP の関係について、ゲルクロマトグラフを用いて検討した。皮革廃水および処理水のゲルクロマトグラフの 1 例を Fig. 3 に、さらに ORP と TOC 除去率との関係を Fig. 5 に示す。

皮革廃水の低分子量系有機成分は、ORP 値が -100mV 以上あれば、活性汚泥による除去率が 90% 以上ある。一方、皮革廃水の高分子量系有機成分は、ORP 値が $+100\text{mV}$ のときでも、除去率が 74% 程度であった。ゲルクロマトグラフの結果から、皮革廃水に含まれる有機物の除去のためには、ORP 制御値が高い方が有効であることが明らかになった。

しかし、前述したように、ORP 制御値を高くすると $\text{NO}_2\text{-N}$ を生成する硝化反応が起こり易く、処理水の COD を高める。このため、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成を抑制するには ORP 値を 0mV 付近に制御する必要があり、この場合、皮革廃水の高分子量系有機物の分解率は、60% 程度が限界である。

3.2.3 処理性能に及ぼす HRT の影響

皮革廃水を処理する場合、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を抑制することが重要であることが明らかになったので、さらに、HRT を 8, 12, 16, 20 時間 (SRT = 8~29 日) で各 2 週間運転し、次の 2 方法で 2 台の実験装置を連続運転し、処理性能を比較した。(実験期間; 平成 3 年 9 月~10 月, 水温 $17\sim 29^\circ\text{C}$)

- ① 空気曝気により、エアレーションタンクの ORP を 0mV に制御する低 ORP 制御法
- ② 酸素曝気により、エアレーションタンクの ORP を $+50\sim +100\text{mV}$ に制御する高 ORP 制御法

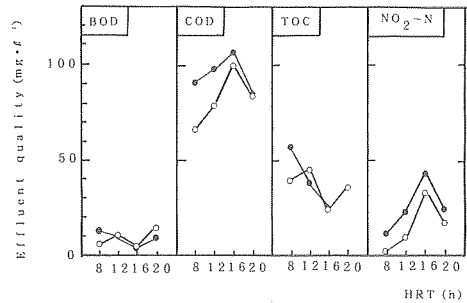


Fig. 6 Relationship between HRT and average effluent quality.

- : 0mV at ORP setpoint
- : $+50\text{mV}$ to $+100\text{mV}$ at ORP setpoint
(Number of data samples; 5 to 6)

Fig. 6 に両方式でのエアレーションタンクの HRT と処理水質 (2 週間の平均値) の関係を示す。

処理水の BOD は、エアレーションタンクの HRT との間に明確な関係は見られず、 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の結果となった。また、低 ORP 制御法と高 ORP 制御法との間には明確な差異は認められなかった。

処理水の TOC は、エアレーションタンクの HRT を短縮するにつれ悪化する傾向が見られた。また、BOD と同様に低 ORP 制御法と高 ORP 制御法との間に明確な差異は認められなかった。これらの結果から、エアレーションタンクの ORP が 0mV 以上に維持されていれば、低 ORP 制御法と高 ORP 制御法によって、廃水の有機物の分解率に大きな差異はないと考えられる。

一方、処理水の COD は、TOC と逆に、エアレーションタンクの HRT を短縮するにつれ、むしろ良好となる結果が得られた。さらに、低 ORP 制御法と高 ORP 制御法との間に明確な差異が認められた。すなわち、COD は、低 ORP 制御法で HRT が 8 時間の条件で最も良好な結果が得られた。これは、HRT を短縮するにつれ、廃水中の TOC の分解率がやや悪化するものの、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成をほぼ抑制でき、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 起因の COD を削減できたためである。しかし、高 ORP 制御法の場合、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成、蓄積し易く、また、TOC の分解性も、低 ORP 制御法とほとんど差がないことから、HRT が 8 時間の条件で、処理水の COD は平均 $90\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となった。

なお、本実験中の処理水の pH は、低 ORP 制御法が $6.5\sim 7.4$ 、高 ORP 制御法が $5.8\sim 7.7$ で推移した。

したがって、HRT が 8~20 時間の範囲では、HRT を長くし高 ORP 制御で運転するよりも、HRT を短縮し低 ORP 制御法で運転する方が $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成を抑

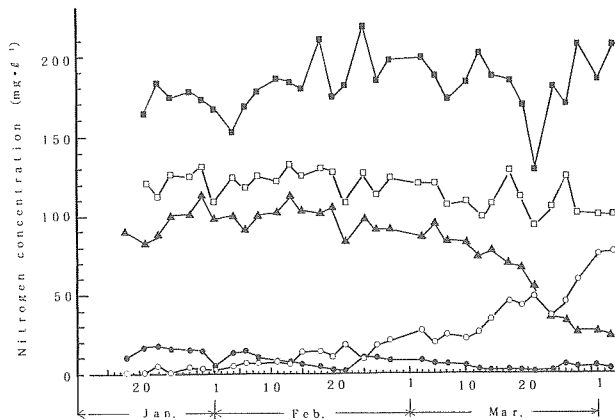


Fig. 7 Nitrogen concentrations of waste water and effluent overtime.

■ : T-N of waste water, □ : T-N of effluent, ▲ : NH₄-N of effluent,
● : NO₂-N of effluent, ○ : NO₃-N of effluent.

制できるため、処理水の COD は良好であることが明らかになった。

1 段生物処理において、NO₃-N を生成する硝化反応を進行させ、NO₂-N の蓄積を防ぐためには、HRT や SRT をさらに長時間とする方策が有効と思われるが、設備がかなり大型化する問題がある。

このような結果から、目標の HRT の条件の範囲では、担体を添加した活性汚泥処理法でも、硝化を抑制し、NO₂-N の蓄積を防止する運転が COD の視点からは有効であると考えられる。

3.3 高炉水砕スラグ添加活性汚泥法とサドル型セラミックス充填固定床型リアクターによる 2 段生物処理実験結果

高炉水砕スラグ添加活性汚泥法の後段に、高炉水砕系サドル型セラミックス充填固定床型リアクターを設置し、高 ORP 制御により、有機物の除去の促進と NO₃-N を生成する硝化反応の進行を検討した。活性汚泥法の後段に固定床型リアクターを設置する 2 段生物処理法は、以下のような利点が考えられる。

まず、前段の活性汚泥法で低分子量系有機物は 90% 程度除去されている。このため、廃水中の有機物などによる NO₃-N を生成する硝化反応の阻害がかなり緩和されていると思われる。この結果、固定床型リアクターで NO₃-N を生成する硝化反応が生じやすいことが予想される。また、固定床型リアクターにおいては、固定床型リアクターに充填したセラミックス担体に硝化細菌が付着し増殖するため、活性汚泥法のように、余剰汚泥の引き抜きによる硝化細菌の減少が生じにくい利点がある。

したがって、1 段生物処理法よりも、2 段生物処理法が、より短時間の HRT で、効率的に NO₃-N を生成する硝化反応の進行させることが期待できる。さらに、固定床型リアクターに充填したセラミックス担体に高分子系有機化合物を分解する細菌が増殖し、有機物の除去率の向上も期待できると思われる。

3.3.1 硝酸性窒素を生成する硝化反応の進行と処理水質

高炉水砕スラグ添加活性汚泥法と固定床型リアクターを組み合わせる皮革廃水を処理する 2 段生物処理実験は、平成 4 年 1 月から平成 4 年 3 月までの低水温期(水温 8~15°C)に実施した。前段の活性汚泥法の運転は、エアレーションタンクの HRT が 12~16 時間の条件で、ORP を 0 mV に制御し酸素曝気方式で運転した。さらに、固定床型リアクターは、前段の高炉水砕スラグ添加活性汚泥処理水をリアクターでの HRT が 8~12 時間で、酸素曝気方式により、リアクターでの ORP が +100~+150mV 制御で運転し、NO₃-N を生成する硝化反応の進行と有機物除去の向上を検討した。Fig. 7 に冬季における窒素の経日変化、Fig. 8、Fig. 9 に最終処理水の BOD、COD の経日変化を示す。

実験開始直後は、NO₂-N を生成する硝化反応が進行し、処理水の NO₂-N が 20mg·l⁻¹ もあり、一方、NO₃-N はほとんど生じず、5 mg·l⁻¹ 以下であった。このため、処理水の BOD は 10mg·l⁻¹ 以下の良好であるにもかかわらず、COD は、NO₂-N 起因の COD のため、80~100mg·l⁻¹ の結果となった。しかし、2 月 10 日以降、NO₃-N を生成する硝化反応が進行し、処理水の NO₃-N 濃度が NO₂-N 濃度を上まわるようになり、

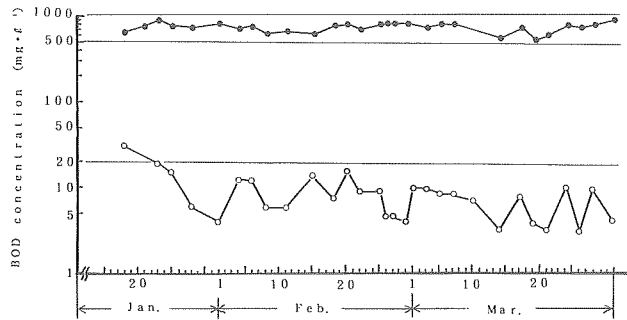


Fig. 8 BOD concentrations of waste water and effluent overtime.
●: BOD of waste water, ○: BOD of effluent

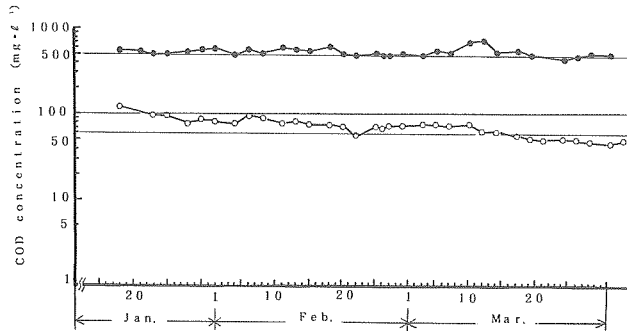


Fig. 9 COD concentrations of waste water and effluent overtime.
●: COD of waste water, ○: COD of effluent

3月末には処理水の $\text{NO}_3\text{-N}$ が $80\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下になった。このように、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応が進行し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が $40\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上になると、処理水のBODは $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下、CODは、 $50\sim 60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度となった。なお、本実験中の処理水のpHは、 $6.0\sim 7.9$ の間で推移した。

これらの結果から以下のことが推定される。

最初、固定床型リアクターに充填したサドル型セラミックス担体に付着させた活性汚泥は、アンモニア酸化細菌が増殖していたが、亜硝酸酸化細菌がほとんど増殖していなかった。このため、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化が $\text{NO}_2\text{-N}$ で止まり、処理水の $\text{NO}_2\text{-N}$ が高くなったと考えられる。固定床型リアクターにおける亜硝酸酸化細菌の増殖は、冬季の低水温期でも可能であるが、増殖には3カ月程度必要である。また、固定床型リアクターにおいて、亜硝酸酸化細菌が十分に増殖すれば、流入水の $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度が $100\sim 130\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度であっても、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応が進行し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下に維持できる。この結果、処理水の

CODは、 $\text{NO}_2\text{-N}$ に起因するCODが低くなるため、処理水質が向上、安定化する。

なお、一般的な都市下水の活性汚泥処理水と比較すると、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が $0\sim 5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度と高めに残留することから、亜硝酸酸化細菌に対する阻害成分の影響がやや残っていることが推定され、残留している亜硝酸酸化細菌に対する阻害成分の検討が今後の課題と思われる。

3.3.2 硝酸性窒素を生成する硝化反応の進行と有機物の除去

Fig. 10に固定床型リアクター処理水のTOCと $\text{NO}_3\text{-N}$ の関係を示す。これから、固定床型リアクター処理水のTOCと $\text{NO}_3\text{-N}$ には関係があり、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応の進行とともに、TOCの水質も向上していることが認められた。

また、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応が比較的進行した平成4年3月のデータ(測定数14)から、TOCの除去性の向上を検討した。この期間の皮革廃水のTOCは、平均 $403\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であるが、活性汚泥処理水のTOC

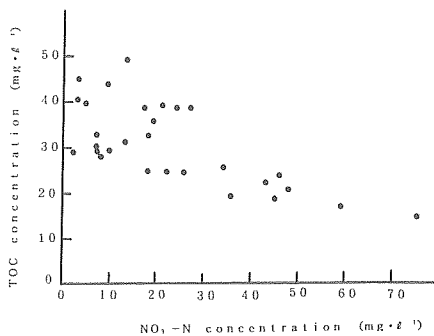


Fig. 10 Relationship between effluent TOC and effluent $\text{NO}_3\text{-N}$

は、平均 $53\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (除去率87%)、固定床型リアクターの TOC は、平均 $25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (除去率94%)であり、固定床型リアクターによって、有機物の分解も進行していることが明らかになった。

このように、固定床型リアクターを HRT が 8~12 時間、ORP 制御値が $+100\sim+150\text{mV}$ の条件で運転すれば、活性汚泥処理水に残存している TOC の分解と $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応を同時に進行させることが可能となった。

これらの結果から、固定床型リアクターの設置により、最終処理水中に、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 起因の COD がほとんど発生せず、また、TOC 起因の COD も減少するため、COD を $50\sim60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで改善できると思われる。

4. ま と め

難分解性有機物と高濃度の $\text{NH}_4\text{-N}$ を含有する廃水として皮革廃水を選び、この廃水の効率的処理プロセスについて検討し、以下の知見を得た。

1) 高炉水砕スラグを活性汚泥の担体に用いた活性汚泥法を検討した。この場合、エアレーションタンクの HRT が 8 時間、ORP 制御値が 0 mV の条件で、硝化反応を制御することにより、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積をほぼ抑制できた。この結果、処理水の COD は $60\sim80\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで低下したが、HRT、SRT が短く、低 ORP 制御であることから、未分解の残留有機物により、COD を $60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下にするのは困難であった。

2) 高炉水砕スラグ添加活性汚泥法と高炉水砕系サドル型セラミックス充填固定床型リアクターを組み合わせた 2 段生物処理プロセスを検討した。この場合、固定床型リアクターの HRT が 8~12 時間の条件で、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を $\text{NO}_3\text{-N}$ まで酸化する硝化反応を促進でき、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を抑制できた。ただし、冬季に亜硝酸酸化細菌を増殖させるためには 3 カ月程度を必要と

した。

3) 2 段生物処理プロセスの処理水は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応が進行した状態で、BOD が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下、COD が $60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の結果が得られた。

以上のことから、2 段生物処理プロセスにより、皮革廃水を処理する場合、総処理時間が 24 時間程度で、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を抑制し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応を進行させるとともに、有機物の除去率を向上でき、この結果、処理水の COD を $50\sim60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度まで低下できるものと思われる。

(原稿受付 1993年 5月 6日)

(原稿受理 1994年 5月 2日)

参 考 文 献

- 1) 芦田明次郎, 黒塚一 (1991) 揖保川浄化センターにおける皮革排水の酸素曝気処理について, 水処理技術, 32, 131-134.
- 2) 久保知義 (1985) 最近10年間の海外の研究動向公害対策と廃棄物処理, 皮革技術, 27, 55-60.
- 3) Cooper, D.R. (1984) The treatment of waste water from the leather industry, *Water Pollution Control*, 83, 450-454.
- 4) 玉木勉 (1991) 酸素活性汚泥循環変法による難分解性有機物の除去, 環境技術, 20, 432-436.
- 5) 建設省土木研究所他 (1991) 難分解性 COD 成分の除去に関する共同研究報告書, 建設省土木研究所共同研究報告書, No. 51.
- 6) 栗林宗人, 村上忠弘, 笹部かおる (1985) 実プラントによる返流水個別処理導入の効果, 京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム講演論文集, 7, 284-288.
- 7) Hanaki, K., Wantawin, C. and Ohgaki, S. (1990) Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended growth reactor, *Water Research* 24, 297-302.
- 8) Turk, O. et al. (1989) Stability of nitrite build-up in an activated sludge system, *J. Water Pollution Control Fed.*, 61, 1440-1448.
- 9) Esfandi, A. et al. (1984) Inhibition of nitrifying activated sludge systems by organic shock loads, *Aiche. Symp. Ser.*, 77(209), 339-344.
- 10) 藤井正博, 八田雅明 (1982) ガス廃液活性汚泥処理の酸化還元電位制御の効果, 下水道協会誌, 19 (216), 53-61.
- 11) 藤井正博 (1982) 都市下水活性汚泥処理の酸化還元電位の研究, 水処理技術, 23 (7), 55-63.
- 12) 藤井正博 (1989) 生物学的廃水処理の酸化還元電位, 産業公害, 25 (8), 5-13.
- 13) 三木理他 (1993) 下水の活性汚泥処理に用いる無機系担体の性能評価, 下水道協会論文集, 30 (364), 72-83.
- 14) 三木理他 (1993) 高炉水砕スラグを用いた下水の高効率活性汚泥処理技術の開発, 下水道協会論文集, 30 (364), 84-95.
- 15) 藤井正博 (1982) ガス廃液活性汚泥処理の異常現象に関する研究(1), 水処理技術, 23 (5), 59-66.
- 16) 佐藤利雄他 (1978) ガス液処理活性汚泥法について, 水処理技術, 19 (7), 65-71.