技術論文

鉄鋼排水処理における生物処理技術

Biological Treatment Process of Steel-making Wastewater Treatment

伸 幸* 加藤 兼 森 加 藤 敏 朗 文 隆 紀 Nobuyuki KANEMORI Toshiaki KATO Fumitaka KATO Noriyuki MORI 新井俊介 木 村 哲 朗 貫 優 木 勇 摩 悤 Shunsuke ARAI Tetsuroh KIMURA Suguru OKUNUKI Yuma SUZUKI

抄

録

各種工場排水および下水の処理には微生物が幅広く使われており,高炉を持つ製鉄所においても,コークス炉安水を活性汚泥法により処理している。生物学的排水処理技術は,微生物の代謝機能を活用して 排水を浄化する処理方法であり,微生物を用いて排水中の COD (Chemical Oxygen Demand:化学的酸 素要求量)成分や還元性無機化合物を効率的に酸化できれば,低エネルギー・低コスト化が可能となる。 そこで新日鐵住金(株)では,これまで鉄鋼排水を対象とした生物処理技術の開発とその高度化に取り組 んできた。鉄鋼排水を対象に取り組んできた生物処理の代表例について,その処理特性と開発状況を述 べた。

Abstract

The biological treatment methods have been widely applied to the treatment of various industrial wastewater and sewage. The coke oven wastewater generated from blast furnace coke plant has been purified by using the activated sludge treatment method. Biological wastewater treatment process utilizes the metabolic function of microorganism to purify wastewater. If COD components and reductive inorganic compounds could be oxidized by bacteria efficiently, the energy and the cost for wastewater treatment would become lower. Therefore, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation has been working on the development and the upgrade of biological steel-making wastewater treatment methods. The typical trials in Nippon Steel & Sumitomo Metal are reported in this paper.

1. はじめに

鉄鋼業は用水消費型の産業であり,新日鐵住金(株)においては鉄1トン当たり186m³の用水を使用しているが,その約90%を回収し,循環利用している¹⁾。鉄鋼排水は,その製造工程により様々な種類があり,例えばコークス製造 工程では原料炭から留出した成分を含むコークス炉ガス液 (安水),高炉や転炉工程では高炉ガスや転炉ガスの洗浄に より発生する集塵排水,圧延工程では鉄粉を含む圧延排水, 冷間圧延・めっき工程では含油排水,酸排水,アルカリ排水, めっき排水が発生する。このような多様な排水を処理する ために,様々な水処理技術を導入し,製鉄所内で活用して きた。

本報告では,鉄鋼製造工程で発生する排水を処理する 様々な排水処理技術のうち,鉄鋼排水処理分野に特徴的な 生物処理プロセスに焦点をあて,その処理特性と開発状況

について報告する。

2. 鉄鋼排水処理における生物処理の導入

排水処理には凝集沈殿,浮上分離,ろ過,吸着,膜分離, 中和,酸化還元等の様々なプロセスがあるが,鉄鋼排水の 処理においては、コークス粉や鉱石粉,酸化鉄等のSS(浮 遊粒子状物質:Suspended Solids)除去には凝集沈殿やろ 過を用い,油分の除去には凝集加圧浮上分離,酸性もしく はアルカリ性の排水は中和,溶解性の鉄や金属類は化学的 酸化還元等の一般的な排水処理技術を数多く用いてきた。

微生物による生物処理技術は、環境負荷が少なく、低エ ネルギー、低コストの高効率な水処理技術であり、下水道 分野や産業排水処理分野において、活性汚泥法や生物学 的窒素・りん除去法として BOD(生物化学的酸素要求量: Biochemical Oxygen Demand)および COD(化学的酸素要 求量:Chemical Oxygen Demand)負荷の低減や窒素・りん 除去に利用されている。下水処理で用いられる生物処理は, 主に水中の溶解性有機物の分解除去や窒素・りんといった 富栄養化物質を除去する技術であるが,高炉法を用いる鉄 鋼業において,コークス炉安水はフェノール等の溶解性有 機物を含むことから,以前よりその処理に活性汚泥法を用 いてきた。そして,微生物の代謝による酸化還元反応を上 手く活用すれば,既存の化学的酸化還元処理をより低エネ ルギー,低コストにできると考え,鉄鋼排水中にある還元 性の無機化合物を対象に,生物処理技術の開発を行ってき た。

生物処理の鉄鋼排水処理への導入にあたっては,鉄鋼排 水中でも増殖が可能で高い活性を維持できる微生物を見出 し,高効率な生物処理プロセスを確立するとともに,製造 工程の稼動状況により排水量や水質が変化しても,安定的 に性能を発揮できる処理条件を確立することが重要であ り,還元性無機化合物を含む排水への生物処理技術の導入 や既存の生物処理プロセスの処理安定化に取り組んでい る。そこでこれまで取り組んできた代表事例として,めっ き排水中の金属成分の鉄酸化細菌による分離回収技術と還 元性硫黄化合物を含むアルカリ排水の硫黄酸化細菌を用い た排水処理技術,コークス炉安水の活性汚泥法の高度化検 討の各々について以下に詳述する。

3. 本 論

3.1 鉄酸化細菌を用いた鉄鋼排水処理

3.1.1 処理の考え方

製鉄所の電気めっき工場から発生する洗浄排水は,鉄(主 として Fe²⁺), 亜鉛, ニッケル, クロム等を含有している。 このような金属含有排水は, 通常, 高 pH で Fe²⁺ を空気酸 化するとともに金属水酸化物とし, 凝集沈殿により処理さ れている(図1, 中和凝集沈殿法)²⁾。これは図2³⁾に示す ように多くの金属イオンの溶解度が高 pH で低下する原理 を利用した処理方法である。この中和凝集沈殿法は,処理 コストが安価で処理水質が安定している利点があり,広く 用いられてきた。しかし,排水中の鉄,亜鉛,ニッケル等 の複数の金属は混在した状態でスラッジとなってしまうた め,スラッジの再利用に課題があった。

鉄と他の金属を分離回収することができれば,再利用への道が拓ける。そこで,図2に示したようにFe²⁺とFe³⁺は 溶解度の特性が大きく異なるため,Fe²⁺をFe³⁺へ酸化する ことができれば,ニッケルや亜鉛等の金属イオンと分離回 収が原理的に可能であることに着眼し,図3に示したよう な前段の鉄酸化・分離工程と後段の有価金属回収工程から







図2 金属イオンの溶解度と pH の関係 Relationship between pH and solubility of metallic ions



図3 鉄酸化細菌法のプロセスフロー例

Process flow of metal recovery from electroplating wastewater using iron-oxidizing bacteria

なるプロセスの開発を行ってきた。

 Fe^{2+} は酸性条件下では空気酸化することが困難であり, 電解酸化法や過酸化水素,オゾン等を用いた化学酸化法を 用いることによって容易に酸化することは可能であるが, 経済性の点から実際の排水処理に用いられた事例はほとん ど見られない⁴⁾。これに対して,pH2~3程度の酸性条件 下で Fe^{2+} を酸化する活性を有している鉄酸化細菌を用いる 方法が,鉱山排水処理やバイオリーチングの分野で適用例 が報告されている⁵⁾。*Acidthiobacillus ferrooxidans*を代表と する鉄酸化細菌は,鉄酸化反応の過程で生じるエネルギー を使って炭酸同化をする独立栄養性細菌で,酸素さえ供給 すれば酸性条件下で容易に Fe^{2+} を酸化することができるた め,電解酸化法や化学酸化法に比べてランニングコストが 小さくなるという利点が期待できた。

3.1.2 模擬排水を用いた基礎検討

これまで、都市下水処理場の活性汚泥から鉄酸化細菌の 馴養を行い、めっき排水処理への実用性を明らかにしてき た⁶⁻⁸⁾。実験装置の一例を**写真1**に示す。

予め回分反応槽で鉄酸化細菌を馴養した後、模擬排水 (Fe²⁺: 350~450 mg/L, NH₄-N:5 mg/L, PO₄-P:1 mg/L) を反応槽のHRT(水理学的滞留時間:Hydraulic Retention Time)が24時間となるように通水した。この時、槽内の pHを2~3となるように調整し、空気曝気により酸素供給 と撹拌を行った。実験開始から3か月間(HRTを24時間 から6時間へ段階的に短縮)のFe²⁺濃度の経時変化を図4 に示す。当初10%程度と低かったFe²⁺ 酸化率は、連続通 水開始後およそ2週間程度で処理水中のFe²⁺ 濃度の低下 が確認され、通水量を高めてHRTを減じてもほぼ90%程 度以上のFe²⁺ 酸化率を示した。

その後, HRT を一定期間毎に短縮し, 運転を継続したが, Fe²⁺酸化性能は維持された。馴養の進行とともに反応槽内



写真1 鉄酸化細菌実験装置例 Experimental reactor for iron-oxidizing bacteria

で生成した水酸化第二鉄の集積によって MLSS(活性汚泥 浮遊物質: Mixed Liquor Suspended Solids)も急速に増加し, 実験開始からおよそ6か月を経過して2時間の HRT で稼動 させた時期には MLSS として 10000mg/Lを超え, Fe²⁺酸化 率は 95%以上で安定推移した。また,増殖した汚泥につい て分子生物学的な解析によって,鉄酸化細菌 Acidthiobacillus ferrooxidans が存在していることを見出した。なお, A. ferrooxidans は塩素イオンにより活性阻害を示すため塩酸 系薬剤を用いためっき工場排水への適用が困難であったこ とから,製鉄所の安水(コークス工場排水)活性汚泥処理 設備から活性汚泥を採取し,高濃度の塩素イオン存在下で あっても,めっき排水中の Fe²⁺を Fe³⁺ に酸化できる鉄酸化 細菌群の馴養を試み,塩素イオン耐性のある鉄酸化細菌と して Acidthiobacillus prosperus の近縁菌を得るに至ってい る⁹。

3.1.3 実排水を用いた実証検討

図5に製鉄所の電気めっき排水を連続処理した場合の排水と処理水のFe²⁺ 濃度の経時変化を示す。HRT は 2h, MLSS 濃度は 12000~31000 mg/L 程度である。処理水の Fe²⁺ は,排水中のFe²⁺ 濃度が極端に上昇する場合を除けば 0.5 mg/L 以下に維持されていた。排水中のFe²⁺ 濃度が 300 mg/L 以上と極端に上昇した場合には,Fe²⁺ 酸化性能が





Time course changes of Fe^{2^+} and oxidation efficiency of artificial wastewater and effluent



図5 実排水処理時の経時変化 Time course changes of Fe²⁺ of actual wastewater and effluent



写真2 鉄酸化細菌法の実証設備 Pilot-scale reactor for iron-oxidizing bacteria

ー時的に悪化し,処理の安定性の観点からはこのような排 水水質の濃度変動は極力小さく,平均化することが望まし いが,負荷変動を受けた場合でも鉄酸化能力は短期間で回 復することを確認しており,十分に実用可能である。

更に,本技術については**写真2**に示した実証プラントを 設置し,実証実験を完了している。

3.1.4 実証プラントでの検証

5700Lの反応槽を持つ実証プラントを用いて実めっき排 水の連続通水テストを実施した。まず、予め実験室で培養 し鉄酸化細菌の存在を確認した活性汚泥 35Lを種汚泥と して馴養液(Fe²⁺:28g/L,NH₄-N:4mg/L,PO₄-P:1mg/L) を用いて馴養したところ、約1か月で約150倍量へ増量し、 MLSS も約 60g/L に維持できた。更に実めっき排水を用い、 pH3.8~4.2、曝気量 900L/min、水温 20~30°C,HRT 2h で連続処理を約5か月間実施したところ、原水 Fe²⁺酸化率 は 95~99%と高い値となり、スラッジの Ni,Zn 混在比率は、 Ni:<0.05%、Zn:<0.05%で中和凝集沈殿法(Ni:0.75%、 Zn:0.97%)と比較して小さく、鉄分の選択分離によりリ サイクル価値の高いスラッジを得ることができた¹⁰。

このように,鉄酸化細菌を用いた生物処理技術の開発に 実験室規模から取り組み,鉄酸化細菌を大量に培養して用 いるパイロットスケールでも十分な Fe²⁺の酸化率と金属回 収率が得られることを実証している。

3.2 硫黄酸化細菌を用いた鉄鋼排水処理3.2.1 硫黄化合物含有高 pH 排水の生物学的処理

硫化物やチオ硫酸化合物を含むアルカリ排水は,還元性 硫黄化合物に起因する COD が高く,そのまま公共用水域 へ排出できないため,一般的には多量の次亜塩素酸ナトリ ウムを注入して酸化処理した後,中和剤で pH 中和する。 しかしこの処理法では薬品コストが多大となるため,より 安価な処理技術の開発が課題となってきた。

水中の硫黄化合物を, 空気曝気だけで酸化することは困

難であるが,硫黄泉中等に生息している硫黄酸化細菌を利用すれば酸化可能である。例えば,Acidithiobacillus thiooxidansは,以下の反応式のように,空気の存在下で無機硫黄化合物を酸化することが知られている。

- $4S_2O_3^{2-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2S_4O_6^{2-} + 4OH^-$ (1)
- +) $2S_4O_6^{2-} + 7O_2 + 6H_2O \rightarrow 8SO_4^{2-} + 12H^+$ (2)
 - $4S_2O_2^{2-} + 8O_2 + 4H_2O \rightarrow 8SO_4^{2-} + 8H^+$ (3)

この細菌は,硫黄化合物を酸化する際に生じるエネルギー を利用して二酸化炭素を同化する能力を持っている。した がって,排水中に有機物が存在しない状態でも増殖するの で,本排水の処理に適用可能と考えた。ところがこの細菌は, pHが2~35程度の酸性領域で活性であり,pH4以上にな ると活性が極端に低下する。そこで中性またはアルカリ性 で活性の高い硫黄酸化細菌の利用が不可欠であった。

そこで pH 中性の下水活性汚泥中に生息する硫黄酸化細菌の活用を考え、図6に示すベンチレベル実験装置に MLSS \approx 1500 mg/L の下水汚泥を添加し、表1に示す模擬排水の pH を 12 程度に調整した後、曝気槽滞留時間が 8h となるように模擬排水を添加した。曝気槽 pH は 5~7、曝気量は 5.4 L/min,水温は 20℃とした。その結果、図7に示すように 12 日後にはチオ硫酸イオンはほぼ完全に酸化されており、下水活性汚泥より中性 pH 付近で高活性をもつ硫黄酸化細菌が馴養できることを確認した。更にベンチレベル実験にてチオ硫酸イオン 400~500 mg/L の模擬排水を連続通水し、HRT を 8、6、4、3、2h と徐々に短縮したところ、HRT 3h まで処理水 COD 20 mg/L 以下に処理できることを確認した。

ベンチレベル実験結果より,実用化の可能性が高いこと が確認できたので,パイロットプラント実験を実施した。



図6 ベンチレベル実験装置 Bench-scale experimental reactor

表1 模擬排水組成 Compositions of artificial wastewater

Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	1g *	NH₄Cl	0.02 g
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0.6 g	CaCl ₂	0.05 g
MgCl ₂	0.02 g	Distilled water	1 L
$* S O^{2-} = 452 ma/I$			

 $S_2O_3^{2-} = 452 \text{ mg/L}$

実験装置の概要を図8,試験条件を表2に示す。

約1年間のパイロット試験の結果,処理水 COD は安定 して 20mg/L 以下となることを確認した。更にその試験結 果を基に,処理能力 720m³/日の設備を建設している¹¹⁾。

このように,我々は下水汚泥から馴養した硫黄酸化細菌 を用いた活性汚泥法により,硫化物やチオ硫酸化合物を含 むアルカリ排水を安価に処理することができることを見出 し,処理設備を建設してきたが,更なる高効率化にも取り 組んでいる。

3.2.2 硫黄酸化細菌を用いた接触酸化法の開発

活性汚泥法には沈殿槽が必要であり,その設置には広い 敷地が必要となることから,排水処理設備の省スペース化 にも取り組んできた。排水処理設備の省スペース化を図る



図7 ベンチレベル実験馴養期間中の $S_2O_3^{2-}$ Time course changes of $S_2O_3^{2-}$ during acclimation in bench-scale reactor



図8 パイロットプラントフローシート Flow sheet of pilot-scale experimental plant (1. Wastewater tank, 2. Pump, 3. Reactor (1m×1m×2mh), 4. Sedimentation tank (1.2m ϕ ×1.6mh), 5. Efflunet tank, 6. pH sensor/controller, 7. H₂SO₄ dosing, 8. ORP controller, 9. Blower, 10. Sludge return pump) 方法として, 生物処理槽内に接触ろ材を浸漬し, 曝気を行 うことで, 接触ろ材表面に定着した硫黄酸化細菌により処 理を行う接触酸化法を選定し, 実排水を用いた実証試験を 行った。図9に実験装置フロー, 表3に試験条件を示す。 なお, 接触ろ材としてプラスチック製のハニカム型接触ろ 材を用い, また立ち上げの際には, 活性汚泥法で運転中の 曝気槽汚泥を種汚泥として用い, 反応槽内の MLSS が 500mg/L 程度となるように添加した。図10に処理水の COD, 図11に処理水のSSを示す。HRT を 6, 4, 3, 2, 1.5h と短縮したところ, HRT 2h までは処理水 COD<15mg/L と

表2 パイロットプラント試験条件 Test conditions of pilot-scale plant

Wastewater quality (average)						
	рН	12.4	S ₂ O ₃ ²⁻	197 mg/L		
	COD	158 mg/L	S ²⁻	29 mg/L		
Seed sludge	Sewage slu	ldge				
Reactor conditions	HRT		3–30 h			
	ORP*		$+100\mathrm{mV}$			
	рН		6–7			
	Return slue	lge ratio	Around 25% of			
			wastewate	wastewater flow rate		
	Temperatur	re	3–15°C			
Nutrients dosing	Ammonium sulfate		5 mg-N/L			
	Phosphoric	acid	1 mg-P/L			
Coagulant dosing	FeCl ₃					
		0.5 mg/L				

* ORP: Oxidation-reduction potential



図9 実験装置フロー Flow of experimental reactor

Test conditions									
		Condition-1 Condition-2 Condition-3 Condition-4 Condition-5							
Wastewater	Flow rate	1.4 L/min	2.2 L/min	2.9 L/min	4.3 L/min	5.3 L/min			
nH control tank	Capacity	24 L							
pri control talik	pH condition	pH 11							
	Capacity	520 L							
Depater	Media	60% volume of reactor							
Reactor	HRT	6 h	4 h	3 h	2 h	1.5 h			
	COD loading rate	0.2 kg/m³/day	0.3 kg/m³/day	0.4 kg/m ³ /day	0.6 kg/m ³ /day	0.8 kg/m ³ /day			

試験条件

表3

良好な処理結果を得た。またその時の処理水 SS も,立ち 上げ当初は高い値を示したが,通水4日目以降には 20 mg/ L 以下で推移することを確認し,沈殿槽無しでも良好な処 理性能を得ることができた。

この実験で用いたハニカム型接触ろ材に付着している汚 泥を採取し微生物叢解析を行ったところ,硫黄酸化細菌と して Halothiobacillus 属に属する SAB-1株(受託番号: NITE P-1543)が生息することを確認した。

3.2.3 硫黄酸化細菌を用いた流動担体添加活性汚泥法 の開発

近年,活性汚泥法の曝気槽に流動担体を添加し,担体表 面に生物膜を形成し流動させることにより曝気槽内の微生 物濃度を高め,反応効率を向上する流動担体添加活性汚泥 法(Moving Bed Bio-film Reactor,以下 MBBR と略す)が



図 10 実排水処理時の COD_{Mn} の経時変化 Time course change of COD_{Mn} of actual wastewater and effluent





広く検討されている。曝気槽に流動担体を添加するだけで 処理能力の向上が図れることから,既設の硫黄酸化細菌リ アクターの高効率化を狙って MBBR 法の導入を検討した。

MBBR 法の検討にあたっては、図 12 に示す実験装置の 曝気槽に Halothiobacillus 属に属する SAB-1 株を含む汚泥 と流動担体とを添加し、実排水の通水試験を行った。実排 水はカルシウムを含むため、析出したカルシウムが流動担 体表面に沈着し担体の流動性を阻害する懸念があったが、 ポリウレタン樹脂製の流動担体を曝気槽容積の 20%相当 添加して連続通水したところ、担体の流動性に問題は無く、 COD 88 mg/L (平均)、Ca²⁺ 436 mg/L (平均)を含む実排水 を HRT 2h で COD 20 mg/L 以下に処理できた。なお、実排 水を用いて担体の種類による処理性を比較したところ、表 4に示すようにポリウレタン樹脂製の流動担体に微生物が 最も付着しやすいことも確認した。

このように,硫黄酸化細菌を用いた生物処理技術について接触酸化法や MBBR 法の導入検討を行い,より高効率な処理が可能となることを確認している。

3.3 安水活性汚泥処理への活性汚泥モデルの適用3.3.1 安水活性汚泥モデル構築の背景

コークス製造プロセスから発生する安水は,アンモニア ストリッピングによりアンモニア成分を処理した後,残存 する COD 成分(フェノール,チオ硫酸,チオシアン酸) を標準活性汚泥法により分解処理している。これまでの安 水処理は管理指標を基に経験的に管理されてきた。しかし



図 12 実験装置フロー Flow of experimental reactor

表4	担体種類による SS 付着量
SS	attached on various media

Materials of media	Polyurethane	Polyester	Polypropylene	Polyethylene	
Size of media	$10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$				
Average COD of effluent (mg/L)	9	13	13	11	
SS attached on media (kg-SS/m ³)	6.3	6.7	6.8	6.3	
Inorganic component in attached SS (kg-SS/m ³)	1.2	2.3	3.1	1.8	
Organic component in attached SS (kg-SS/m ³)	5.1	4.4	3.7	4.5	

ながら,近年の原燃料の多様化,稼働率の変動等の環境変 化にともない,原水性状・水量の変動が従来よりも大きく なり,より緻密な管理,操業が必要となる。

一方,下水道の分野では活性汚泥モデル¹²⁾が提唱され ており,様々な適用例が報告されている。活性汚泥モデル は,大きく次の手順から構成されている:

- (1) 流入排水の COD 濃度を,溶解性不活性有機物,易分 解性有機物,浮遊不活性有機物,遅分解性有機物等の 性質によって分画し,それぞれ COD 濃度ベースの変 数と設定する。
- (2)従属栄養生物の増殖や自己分解等のプロセスごとに、 変数間の化学量論およびプロセスの反応速度式を設定 する。
- (3) 化学量論係数および反応速度定数のパラメータを,酸素消費速度試験又は水質の実測データからのキャリブレーションにより決定する。
- (4) シミュレーションを実行し、生物処理槽、処理水の COD 濃度等が算出される。

この活性汚泥モデルは管理ツールとして有効であり,活 性汚泥モデルを用いた下水処理管理システムが提案されて いる。一方で,下水と異なる成分をもつ産業排水や工場排 水等についても,生物学的処理プロセスによる処理が行わ れているが,これらの排水に対して,水質シミュレーショ ンの方法に活性汚泥モデルが適用された事例はない。特に, コークス炉安水はフェノール,チオ硫酸,チオシアン酸を 主成分とするが,これらは下水には含まれない成分であり, 活性汚泥モデルの適用性について検討した事例は見られな い。

そこで,この活性汚泥モデルを安水活性汚泥へ適用し, 安水中成分分解をシミュレーションすることで,原水性状 から処理水質予測が可能となれば,より緻密な安水処理・ 管理を行うことができると考え,安水活性汚泥モデルの開 発を行った。

3.3.2 安水活性汚泥モデルの概要

活性汚泥モデルを安水活性汚泥へ適用するには,以下の 課題が考えられる。

(1)活性汚泥モデルでは、下水のような複数成分が混合した排水を生物学的好気処理する際の流入排水と処理水のCOD濃度のみ予測するが、生物分解性を有する化合物成分の濃度は予測できないことが挙げられる。例えば、コークス炉安水では、安水中に含まれるフェノールが排水基準の一項目であり、フェノール濃度をシミュレーションにより予測する必要があるが、活性汚泥モデルでは特に安水のような複数成分が混合した排水を生物学的好気処理した後の処理水中フェノール濃度を予測することが困難であるため、これまで産業排水や工場排水に活性汚泥モデルを適用する意義は小さかっ

た。

(2) 産業排水や工場排水には、溶解性遅分解性の有機物(界面活性剤,例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸等),または、無機物(例えば、チオ硫酸、チオシアン酸)が含まれる。しかしながら、活性汚泥モデルで対象としている都市下水中には分解速度の非常に遅い溶解性遅分解性成分はそれほど含まれておらず、モデルの酸素収支に与える影響を考慮していなかった。すなわち、そもそも溶解性遅分解性成分の概念が活性汚泥モデルには含まれていなかったため、産業排水や工場排水に活性汚泥モデルを適用することは困難であった。

そこで安水活性汚泥モデルでは、生物分解性を有する化 合物成分を含む産業排水や工場排水等の排水を生物反応 槽内で生物学的好気処理するプロセスにおいて、新たな活 性汚泥モデルを構築し、排水中の当該化合物の濃度が生物 学的好気処理後に、どのように変化するかを推定すること を目的とした。具体的には、排水中の成分ごとに分画し、 成分ごとに分解細菌の種類および変数および反応プロセス を設定することで、活性汚泥モデルを利用した生物学的好 気処理プロセスのシミュレーションを可能とし、処理水中 の成分濃度を求められるようにした。更に、溶解性遅分解 性成分を含む排水であっても、排水中の成分ごとに分画す るため、溶解性遅分解性成分という概念を用いること無し に、活性汚泥モデルを利用した生物学的好気処理プロセス のシミュレーションを可能とした。

安水活性汚泥モデルは,活性汚泥モデルを基に,式(4) のように定義した。

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum P_{ij} \cdot \rho_j \tag{4}$$

但し, C: 各成分濃度

i:各成分を表す通し番号

P": 化学量論パラメータ

j:各プロセスを表す通し番号

 ρ_i :反応速度式

各成分濃度は COD 当量として扱うため,フェノール, チオ硫酸,チオシアン酸の COD 換算を行った。COD 換算 には以下の化学反応式(5)~(7)から理論的酸素消費量を 求めた。

$$C_6H_5OH + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$
(5)

$$S_2O_3^{2-} + 2O_2 + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+$$
 (6)

 $SCN^{-} + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + NH_4^{+} + CO_2$ (7)

これによれば、フェノール、チオ硫酸、チオシアン酸の COD 換算係数はそれぞれ 2.38、0.57、1.1 となる。

また,表5に化学量論,反応速度論パラメータ,表6に 各プロセスの化学量論,反応速度論マトリクスを示す。

3.3.3 安水中成分分解のシミュレーション

安水活性汚泥モデルを用い、フェノール、チオ硫酸、チ

表5 化学量論, 反応速度パラメータ Stoichiometric and kinetic parameters

Items		Definition	Unit
	S _{Phe}	Phenol concentration	mgCOD/L
	S ₅₂₀₃	Thiosulphate concentration	mgCOD/L
	S _{SCN}	Thiocyanate concentration	mgCOD/L
Component concentration	S ₀₂	Dissolved oxygen concentration	mgCOD/L
	X _{phe}	Phenol degrading biomass concentration	mgCOD/L
	X _{\$203}	Thiosulphate degrading biomass concentration	mgCOD/L
e.	X _{SCN}	Thiocyanate degrading biomass concentration	mgCOD/L
Stoichiometric parameter	Y _{Phe}	Yield of phenol degrading biomass	mgCOD/mgCOD
	Y _{\$203}	Yield of thiosulphate degrading biomass	mgCOD/mgCOD
	Y _{SCN}	Yield of thiocyanate degrading biomass	mgCOD/mgCOD
	$\mu_{\rm Phe}$	Growth rate of phenol degrading biomass	1/day
Reaction rate parameter	μ_{s2O3}	Growth rate of thiosulphate degrading biomass	1/day
	μ_{scn}	Growth rate of thiocyanate degrading biomass	1/day
	K _{Phe}	Saturation constant for S _{Phe}	mgCOD/L
	K _{\$203}	Saturation constant for S _{S203}	mgCOD/L
	K _{SCN}	Saturation constant for S_{SCN}	mgCOD/L
	K ₀₂	Saturation constant for S ₀₂	mgCOD/L

表6 各プロセスの化学量論,反応速度論マトリクス Stoichiometric matrix and kinetic rate expressions ρ_i

Process ρ_i	Component <i>i</i>	S _{Phe}	S _{S2O3}	S _{SCN}	S ₀₂	X _{Phe}	X _{s203}	X	Process rate equation ρ_i
ρ_1	Growth of phenol degrading	$-1/Y_{phe}$	_	_	$-(1-Y_{phe})/Y_{phe}$	1	_	_	$\mu_{Phe} \cdot \frac{S_{O2}}{K + S} \cdot \frac{S_{Phe}}{K + S} \cdot X_{Phe}$
-	biomass	The			The The				$\mathbf{\Lambda}_{02}^{+}\mathbf{S}_{02}^{-}\mathbf{\Lambda}_{Phe}^{+}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{+}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{+}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{+}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{+}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{+}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{+}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}\mathbf{S}_{Phe}^{-}\mathbf{M}_{Phe}^{-}$
0	Growth of thiosulphate		_1/V		$-(1-\mathbf{V})/\mathbf{V}$		1		S_{O2} S_{S2O3} V
ρ_2	degrading biomass	_	-1/ 1 _{S2O3}	-	$-(1-1_{S203})/1_{S203}$	-	1	_	$\mu_{s203} \cdot \frac{1}{K_{02} + S_{02}} \cdot \frac{1}{K_{s203} + S_{s203}} \cdot \frac{1}{K_{s203}}$
0	Growth of thiocyanate			_1/V	_(1_V)/V			1	S_{O2} S_{SCN} Y
ρ_3	degrading biomass	_	_	1/ I SCN	(1 I SCN)/I SCN	_	_	1	$\mu_{SCN} \cdot \frac{1}{K_{O2} + S_{O2}} \cdot \frac{1}{K_{SCN} + S_{SCN}} \cdot \Lambda_{SCN}$

オシアン酸の分解シミュレーションを行った。安水中成分 の分解に関するデータは図 13 に示す OUR (Oxygen Uptake Rate:酸素消費速度)装置を用いた試験から得た。試験は、 1Lの反応容器に、フェノール濃度 100 mg/L,チオ硫酸濃 度 100 mg/L,チオシアン酸濃度 10 mg/L となるよう対象成 分を添加し、MLSS 濃度は 5000 mg/L で行った。試験中は、 溶存酸素濃度計により溶存酸素濃度を測定し、pH 計によ り pH を測定した。また、溶存酸素濃度を 3.25 mg/L、 pH7.5 に制御した。

本試験結果から増殖収率,比増殖速度を求め,式(4)から各成分の分解シミュレーションを行い,実験データとの 比較を行った。図14にその結果を示す。このように,下 水道の分野で用いられている活性汚泥モデルを基に,安水 中の成分ごとに分画し,成分ごとに分解細菌および反応プ ロセスを定義することで,処理水質の予測を可能とするこ とができた。

4. おわりに

近年,自然生態系の保全を図るため,環境浄化に向けた 取り組みの重要性が更に高まっており,環境負荷が低く, 低エネルギー,低コストである生物処理技術の有効性は 益々増大していくものと考える。今後,鉄鋼排水処理分野



図 13 OUR 装置図

(1. データロガ PC, 2. エアポンプ, 3. ヒーター, 4. 酸・アル カリ供給装置, 5. DO 電極, 6. pH 電極, 7. 活性汚泥, 8. BOD 用栄養塩, 9. 硝化阻害剤, 10. 対象成分, 11. ウォーター バス, 12. スターラー)

OUR test apparatus

(1. Data logger, 2. Air pump, 3. Heater, 4. Acid/alkali feeder, 5. DO sensor, 6. pH sensor, 7. Activated sludge, 8. BOD dilution water, 9. Nitrification inhibitor, 10. Component, 11. Water bath, 12. Stirrer)

においても、微生物叢解析技術の導入や様々な高効率生物 反応リアクターの適用を図ることにより、生物処理技術の 更なる高度化が図れることから、引き続き、実用化可能な



図 14 安水中成分分解時の濃度変化と OUR, および, その シミュレーション結果

Time course of components biodegradation in coke oven wastewater and model simulation

生物処理技術の構築に取り組むことで,鉄鋼排水処理技術 の向上に取り組む所存である。

謝 辞

本開発のうち、安水活性汚泥モデルの構築については、

東京大学 味埜教授, 佐藤准教授, 成蹊大学 庄司助教をは じめとする多くの方々にご協力を頂きました。ここに深く 感謝いたします。

参照文献

- 1) 新日鐵住金(株):環境·社会報告書. 2013 年度
- 2) 松岡功:資源と素材. 112 (5), 273 (1996)
- 日本分析化学会編:分析化学便覧.改定5版.東京,丸善, 2001,852p
- 4) Rao, S. R. et al.: Minerals Engineering. 8 (8), 905 (1995)
- 5) 伊藤一郎: バクテリアリーチング. 東京, 講談社サイエンティ フィック, 1976
- 6) 三木理 ほか:水環境学会誌. 29 (3), 151 (2006)
- 7) 加藤敏朗 ほか:排水・汚水処理技術集成. 東京,エヌ・ティー・ エス, 2007, p.550
- 8) 三木理 ほか:表面技術. 62 (11), 549 (2011)
- 9) 三木理 ほか:水環境学会誌. 30(3), 155(2007)
- 10) 木村哲朗 ほか:第45回日本水環境学会年会講演集. p.667
- 11) 嘉森裕史 ほか:新日鉄技報. (360), 5 (1996)
- 12) 味埜俊 ほか:活性汚泥モデル.環境新聞社, 2005



兼森伸幸 Nobuyuki KANEMORI 設備・保全技術センター 土木建築技術部 部長 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



加藤敏朗 Toshiaki KATO 先端技術研究所 環境基盤研究部 上席主幹研究員 博士(学術)



加藤文隆 Fumitaka KATO 設備・保全技術センター 土木建築技術部 水道技術室 主幹 博士(工学)



森 紀之 Noriyuki MORI 君津製鉄所 エネルギー部 エネルギー技術室 主査



新井俊介 Shunsuke ARAI 設備・保全技術センター 設備技術企画室 主査



木村哲朗 Tetsuroh KIMURA 室蘭製鉄所 設備部 エネルギー技術企画室 主香



奥貫 優 Suguru OKUNUKI
 日鉄住金環境(株)
 水ソリューション事業本部 鉄鋼水道事業部
 水道技術部 水道技術室 マネジャー
 博士(農学)



鈴木勇摩 Yuma SUZUKI 日鉄住金環境(株) 水ソリューション事業本部 産業水処理事業部 営業部 鉄鋼水処理薬品室 マネジャー