

石油化学系工場廃水の活性汚泥処理

正員 関川 泰弘*
正員 ○立花 一豊*

はじめに

筆者等は、某石油化学系工場廃水の活性汚泥処理装置の設計基準を得るため実験を行なった。

本廃水を活性汚泥処理する場合、BOD₅の値と実際の除去量、塩濃度が高いため希釈の要否、処理水とくにCODの除去限界、毒性あるいは濃度阻害の有無等に問題があった。これらについて重点をおきながら、実験を進めたので、ここに報告する。

1. 原水分析

本廃水は、石油化学系工場コンプレックスより排出されるもので、その分析結果を表-1に示す。

表-1 原水水質分析

pH	5.8	全窒素 ppm	226
BOD ₅ ppm	1,500	NH ₄ -N "	(一)
COD _{Cr} (注1) "	5,900	NO ₂ -N "	(一)
COD _{Mn} (注2) "	3,500	NO ₃ -N "	(一)
全蒸発残留物 "	19,200	全リン "	trace
強熱減量 "	840	Cl ⁻ "	10,600
強熱残留物 "	18,360		

(注1) JISK0102 重クロム酸カリウム法

(注2) JISK0102 過マンガン酸カリウム法

表-1に示すように本廃水は、全蒸発残留物・強熱残留物すなわち、塩濃度が非常に高いことが分る。本廃水に重金属としてどのようなものが、含有されているか見るため、発光分光分析を行なった。結果を表-2に示す。

表-2より本廃水中には、活性汚泥に悪影響をおよぼすよ

うな重金属は、含有されていないことが分る。また、全蒸発残留物・強熱残留物の大部分がNaClによるものであることが分る。しかし、Gaudy¹⁾、佐藤等²⁾の報告からこの程度のNaCl濃度であれば、原廃水を希釈する必要はないことが分る。

本廃水のBOD₅は、重クロム酸カリウム法COD(COD_{Cr})に比して低い値を示しているので、BOD₅がいわゆる生物化学的に分解可能な量を適格に示しているか、疑問であった。

このため、5日間BODの他に、12日間および、20日間の測定を行なった。結果を図-1に示す。

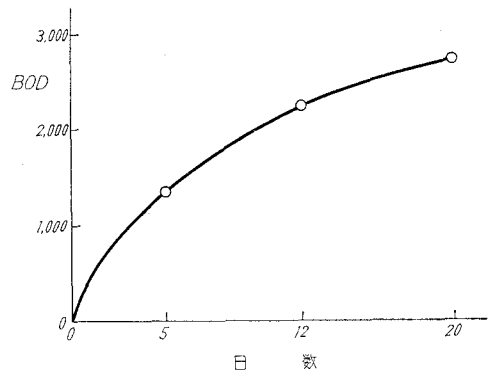


図-1 BOD_{5,12,20}

図-1に示されるごとく、BOD値は、20日後でも上昇する傾向にある。BOD₂₀は、BOD₅のほぼ倍の3,000 ppmとなった。一般にBOD₅として測定されるのは、有機物の酸化に必要な全酸素消費量の70%に近い値であるが、本廃水においては、これが50%以下と推定される。通常曝気槽の負荷は、BOD₅をもって表示されている。しかし、本廃

表-2 原水発光分光分析

Na	Ca	Mg	K	Fe	Al	Si	Sn	As	Pb	Mn	Cd	P	Mo	O	Cu	Ag	Zn	Ni	Co	Cr
SS	F大	W	W	Tr	F小	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(注) 強度順位 SS>S>M>F>W>Tr>—

* 栗田工業(株)総合研究所

水のように BOD₅ の値に問題があるときは、曝気槽負荷を BOD₅ のみから決定するのは、危険であると考える。

2. 処理実験

2-1. 実験装置および実験方法

連続処理実験に用いた装置は、曝気部 5ℓ、沈澱部 0.4ℓ の、完全混合型曝気沈澱槽である。実験のフローシートを図-2 に示す。

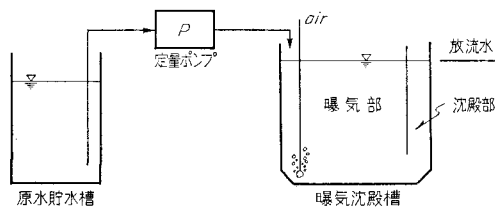


図-2 実験装置フローシート

活性汚泥の生育に必要な無機栄養剤は、本廃水の場合、リンがほとんど検出されていないため、BOD₅・P の比を 100:1 になるように添加して実験を行なった。窒素に関しては、本廃水中では全て有機窒素の形で存在している。こ

のため予備実験を行ない、流入水の全窒素約 220 ppm のものが、処理放流水では、120~130 ppm に減少していること、しかも、放流水中の窒素がほとんどアンモニア性窒素の形に変化していることから、本廃水中の窒素は、活性汚泥に分解利用されると判定した。またこの他に、当研究所内の家庭下水処理場の活性汚泥を、種汚泥として本廃水で馴養した場合、乾燥汚泥中の窒素含有率が 5.8% から馴養開始 10 日後で 9%、2 週間後 9.5% となり、以後一定の値となった。この窒素の含有率は、一般に用いられている活性汚泥の分子式 C₅H₇・NO₂ より計算された値と一致する。以上、流入・流出水中の窒素の含有量および、汚泥中の窒素の含有率から本廃水の場合には、無機栄養剤としての窒素の添加は、必要ないと判断した。

2-2. 実験結果

無希釈処理実験は、曝気部滞留時間、16、24、40 時間の 3 条件で行ない、希釈実験は、原廃水を 4 倍に希釈して滞留時間約 8 時間で行なった。この結果を表-3 に示す。なお、通常曝気槽負荷を表示するのに、BOD₅ が取られているので、本報告においても BOD₅ で曝気槽負荷を示した。

表-3 各負荷における平均処理水質

処理方式	滞留時間 hr	BOD ₅ 負荷 kg/m ³ ·day	pH	BOD ₅ ppm	COD _{Cr} ppm	COD _{Mn} ppm	T-N ppm	NH ₄ -N ppm	NO ₂ -N ppm	NO ₃ -N ppm	SVI
無希釈	16	2.3	7.0	500	2,500	1,500	143	108	(-)	(-)	90
	24	1.5	6.8	200	1,500	800	134	105	trace	trace	45
	40	1.0	7.0	40	1,400	750	117	71	5.3	29	50
希 釈	8	1.2		19	465	180					
原 水 水 質			5.8	1,500	5,900	3,500	226	(-)	(-)	(-)	

試験中の活性汚泥濃度は、5,000~7,000 ppm (ML VSS 4,200~6,000 ppm) であった。Gaudy¹⁾ 等は、塩濃度が増すと汚泥の沈降性がよくなると述べているが、本実験でも非常に沈降性がよく、SVI は低かった。しかし、塩濃度が高いために、SVI が低い値を示したことについては、さらに検討しなければ、ならないであろう。

滞留時間 16 および 24 時間の処理の場合、処理水に濁りが認められた。この濁りは、3,000 r.p.m. の遠心分離によって除去できなかった。しかしながら、40 時間滞留のとき、放流水は、一般に清浄であった。Gaudy らは塩濃度が増大すると、放流水中に濁りが出てくると述べている。本実験において処理水が濁ったのは、塩濃度の影響というよりむしろ、過負荷による活性汚泥の凝集性の悪化と考えた方がよいであろう。

次に窒素であるが、これも表に見るごとく、流入水に比して放流水では減少しており、ケルダール分解窒素のほと

んどがアンモニア性窒素であることが分る。しかもこのアンモニア性窒素は、負荷が低い場合には、硝化が起り、硝酸性窒素が検出されるに至っている。なお滞留時間 40 時間の運転では、沈澱槽における活性汚泥が気泡と共に、水面上に浮上するのが見られたが、これは脱窒が起っていたものであろう。

表-3 より、曝気槽滞留時間が長くなるにつれ、つまり曝気槽負荷が小さくなるにしたがい、放流水中の BOD₅ は減少する傾向にあるが、無希釈処理の場合、COD_{Cr} は 1,300 ppm、COD_{Mn} は 700 ppm のところに、また希釈処理の場合、COD_{Cr} は、400 ppm、COD_{Mn} は、150 ppm のところに除去限界があるように判定される。

無希釈処理について、BOD₅ と COD_{Cr,Mn} の除去限界を見るため回分実験を行なった。実験は、連続処理を行なっているもののうち、滞留時間 24 および 40 時間の曝気槽混合液を 1ℓ ずつ引出し、これに原廃水 (リンのみ添加し

表-4 回分実験結果

時間 hr	pH	COD _{Mn} ppm	COD _{Cr} ppm	BOD ₅ ppm	MLSS ppm
0	7.4	2,260	2,880	840	5,780
2	7.2	1,470	2,300	487	
4	7.5	933	1,850	306	
6		683	1,290	165	
24		607	1,260	32.9	6,040

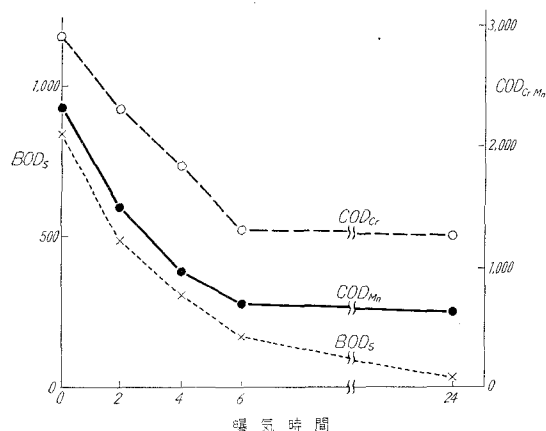


図-3 回分実験結果

て) 1ℓ 加入, 温度 20℃ で行なった。この回分実験結果を表-4 および 図-3 に示す。

表-4 および 図-3 に示した回分実験結果より, BOD₅ の方は, 30 ppm 以下にも除去されることが分るが, COD_{Cr} は約 1,200 ppm, COD_{Mn} は約 600 ppm が除去限界と判定される。なお参考までに BOD₅, COD_{Cr}, COD_{Mn} の除去恒数 K_2 の値は, それぞれ 0.0428, 0.0236, 0.0374 [1/gr·ss·hr] となった。

同様に 4 倍希釈したものについても回分実験を行なったところ, BOD₅ の除去限界は 20 ppm, COD_{Cr} は 280 ppm, COD_{Mn} は 150 ppm となり, いずれも無希釈における除去限界値の四分の一になっている。

以上, 連続運転, 回分実験の結果から, COD はクロム酸法, マンガン法いずれも除去限界があり, 無希釈あるいは希釈処理のどちらでも除去限界率は変わらないことが分る。

連続処理実験および回分実験でも示されているが, 無希釈の場合 COD_{Cr} の除去量は, 約 4,500 ppm あるのに対し, BOD₅ の除去は原廃水の濃度 1,500 ppm までである。これは先にも述べたように, BOD₅ が BOD₂₀ に比して著しく低い値を示していることがまず第一の原因と考えられ, 実際には, 原廃水中の BOD₅ で示された以上の BOD が曝気槽で除去されているのであろう。COD_{Cr} の除去量が,

BOD₅ に比して 3 倍近くもある理由として, 曝気槽が曝気されることにより, 生物酸化を受けない廃水中の基質が揮散することが考えられる。このため, 原廃水を定性的ではあるが, 単純曝気して COD_{Cr} および COD_{Mn} の除去がされるか判定することにした。この結果を表-5 に示す。

表-5 空曝気による COD の変化

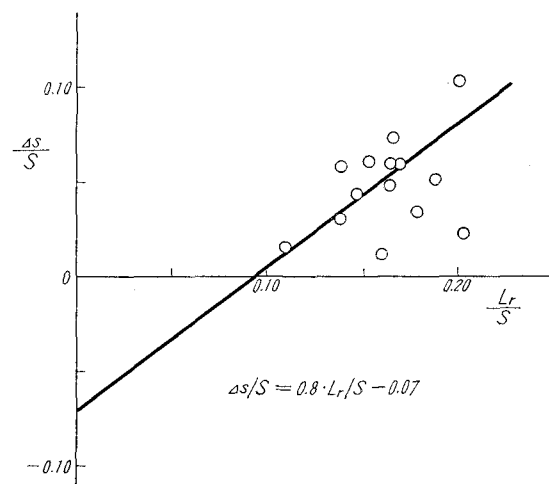
曝気時間 hr	0	6
COD _{Cr} ppm	5,900	5,820
COD _{Mn} ppm	1,210	1,160

表-5 の結果より単なる曝気では, 廃水中の COD は除去されないことが分る。

以上の結果より, 本廃水の場合, BOD₅ で示された以上の基質すなわち COD_{Cr} の除去量に相当するものが生物学的に分解されていると言える。

汚泥の増殖量を 図-4 に示す。

図より BOD₅ 汚泥転換率は 0.8, 自己酸化率は 0.07 となる。この 0.8 という, 汚泥転換率は, 非常に高い値であるが, これは, BOD₅ で示された 2 倍以上の基質が曝気槽内で, 除去されたためと判断される。

図-4 BOD₅ 除去量と汚泥増加量

3. 汚泥の酸素吸収速度測定

石油化学系工場廃水を処理する場合, 廃水中に活性汚泥に対し, 有害な物質が存在していることが多く, ショックロードが重要な問題となる。そこでショックロードに関して実験を行なった。

実験方法は, 曝気した原廃水および処理水 (滞留時間 24 時間運転のもの) を適量とって 400 ml とし, 次いで, 連続処理実験に用いた汚泥 (滞留時間 24 時間運転のもの) 100 ml を加え, 3 分曝気したのち, ただちにこの混合液をビ

ンに注入し、溶存酸素計の電極を挿入し密閉する。その混合液中の溶存酸素の減少速度を測定し、活性汚泥の酸素吸収速度を求める。この活性汚泥の酸素吸収速度は、汚泥の活性度を示すものである。酸素吸収速度が原廃水量の割合を増大させることによって減少する場合は、廃水は、活性汚泥に毒性を有するものと解釈される。このような実験方法によって実装置の曝気槽に大量の廃水が流入して来たときの活性汚泥の変化の有無を見るものである。この実験結果を表-6に示す。

表-6 汚泥の酸素吸収速度

実 験 条 件				酸素吸収速度 mg O ₂ /gr·ss·hr
原 水 ml	処 理 水 ml	汚 泥 ml	MLSS ppm	
500	0	0	0	ナシ
0	500	0	0	ナシ
0	0	500	4,240	9.18
50	350	100	848	41.0
100	300	100	848	48.8
200	200	100	848	43.4
400	0	100	848	39.8

表-6から分るように、原廃水の割合を増加させるにしたがい、汚泥の酸素吸収は、やや低下するが、原廃水の割合が80%においても40 mg O₂/gr·ss·hrの酸素吸収速度があり、正常な酸素吸収速度であると言えよう。

以上の実験より、一時的に流入量が増大しても、酸素の供給さえ充分に行なわれれば、本廃水においてショックロード問題は発生しないと思われる。

4. ま と め

某石油化学系工場廃水の活性汚泥処理実験を行なった結

果、次のような結論を得た。

(1) BOD₅は1,500 ppmであった。しかしながら、BOD₂₀が3,000 ppmでBOD₅と相当の開きがあること、除去BOD₅の活性汚泥転換率が0.8で、通常値(0.5~0.3)と比べかなり高いこと、除去COD_{Cr}量が4,500 ppmで、これが生物化学的に除去されていると考えられること、などの理由から、BOD₅1,500 ppmという値は、一般の廃水に比べ実際に除去されたBODの値よりかなり低い値であることが分った。非常に特異的な例と言えよう。

(2) 本廃水の場合、塩濃度が高く、基質量も比較的高いが、希釈処理・無希釈のいずれにおいても、除去限界率は変わりなく、このために、希釈処理する根拠がない。

(3) 本廃水を活性汚泥処理する場合、BOD₅は問題ないが、COD_{Cr}は、1,200 ppm、COD_{Mn}は600 ppmまでしか除去されない。

(4) 石油化学系工場の廃水では、毒性濃度阻害が、問題となる場合がある。本実験においては、曝気槽BOD₅負荷2.3 kg/m³·dayという高負荷の運転を行なっても除去率はよくないが、安定した処理水を得ている。さらに3項で述べた汚泥の酸素吸収速度におよぼす原水の影響の実験結果より、本廃水の場合、無希釈処理でも毒性・濃度阻害は見られなかった。

参 考 文 献

- 1) D. F. Kicannon Ic A. F. Gaudy, Jr.: "Some Effects of High Salts Concentrations in Actinated Sludge" J. W. P. C. F., 38, 1148 (1966).
- 2) 佐藤孝彦・高木衞弥:「活性汚泥に対する塩化ナトリウムおよび海水の影響について」, 下水道協会誌, 4, 37, 1967/6.