

コークス炉廃水処理への分子生物学的手法の適用その2

Application of Molecular Biological Techniques for the Operation of Coke-Oven Wastewater Treatment Plant No.2



榎本周一*
Shuichi Enomoto



赤司 昭**
Akira Akashi
医学博士

コークス炉廃水は、アンモニアの他に、フェノールやシアン化合物等の活性汚泥に毒性の高い成分を含む。したがって、その処理のための活性汚泥プロセスの運転管理がもっとも困難な廃水の一つである。コークス炉廃水処理においては、硝化反応は硝酸まで進行せず、亜硝酸生成で停止することが知られている。したがって、硝化反応が起こると高濃度の亜硝酸が生成し、処理水質の悪化や活性汚泥の不調等重大な事象を引き起こす。我々は、分子生物学的手法を活用して、亜硝酸の生成を事前に予測する手法を確立した。

Coke-oven wastewater contains ingredients with high toxicity for activated sludge other than ammonia, such as phenol and cyanide. Therefore, the operation management of an activated sludge process is difficult. In coke-oven wastewater treatment, it is known that the nitrification reaction will stop at the stage of nitrite formation, and the next reaction (nitrate formation) does not occur. Therefore, when the nitrification reaction occurs, highly concentrated nitrite is formed and it causes critical events like aggravation of treatment water quality and the malfunction of activated sludge. We have established the prediction method of the formation of nitrite, using the molecular biological technique.

Key Words :

コークス炉廃水
活性汚泥プロセス
分子生物学的手法
PCR

Coke-Oven Wastewater
Activated Sludge Process
Molecular Biological Techniques
Polymerase Chain Reaction

【セールスポイント】

コークス炉廃水処理における重要な課題の一つである「亜硝酸の生成による処理水質の悪化」の運転管理指標を構築した。これにより、亜硝酸の生成を予測し、事前に対策を講じることが可能になった。

まえがき

製鉄において鉄鉱石に含まれる酸化鉄を還元するために使用されるコークスは、石炭をコークス炉で乾留（蒸し焼き）して製造される。石炭乾留時に発生するガス（コークス炉ガス：COG）は、精製設備で不純物の除去を行い、有効成分の回収が行われ

る。COGの冷却工程で発生する凝縮水（安水やコークス炉廃水ともいわれる。以下、コークス炉廃水と称する。）には、アンモニアのほかにフェノール、シアン化合物、硫化水素、油分などが含まれている。

コークス炉廃水は、物理化学処理と活性汚泥プロセスの組み合わせで処理されることが多いが、フェ

ノールやシアン化合物等の活性汚泥にとって有害な成分を含むため、水質浄化細菌の阻害が起こりやすく、運転管理が難しい廃水といわれている。したがって、コークスメーカー各社はその運転管理に苦慮しているのが現状である。コークス廃水処理もほかの廃水と同様に、COD (BOD)-MLSS 負荷を指標にした運転が行われているが、オペレータの五感に頼ることが多く、活性汚泥が好調なときと不調なときの差異が何に起因しているか不明のまま運転されることもあった。このような特殊な成分を含む廃水処理装置の運転は、機能の異なった多種の細菌から構成される活性汚泥をひと塊としてとらえ、それを指標にした MLSS 負荷管理では限界がある。つまり、アンモニア、フェノールやチオシアンなどの個々の物質の処理に関わる個々の細菌に着目し、これらの細菌を指標にした管理を行うことにより精度の高い管理が可能になり、安定した処理につながるものと期待される。

コークス炉廃水処理プロセス（活性汚泥法）の運転には以下の二つの課題があり、それらの解決策が求められている。

- (1) 従来から用いられてきた COD-MLSS 負荷による管理には限界があり、今以上の安定運転を行うことは困難である。したがって、新しい管理指標の設定が課題である。
- (2) 窒素除去が行われていない処理プロセスにおいては、硝化反応が起こると高濃度の亜硝酸が生成し、処理水質の悪化や活性汚泥の不調を引き起こす。したがって、硝化抑制運転が容易に行える、あるいは亜硝酸の生成が予測できる管理指標の設定が課題である。

そこで我々は、コークス炉廃水処理に係る管理者と協力しながら、分子生物学的手法という最新の技術を用いて、活性汚泥に生息する各種細菌の状況を明らかにし、それらのデータを用いた新しい運転管理手法を構築した。上記課題(1)については、すでに

神鋼環境ソリューション技報にて報告した¹⁾。

本稿では上記(2)の課題の解決策について紹介する。硝化反応は、図1に示す工程で進行する。すなわち、アンモニアはアンモニア酸化細菌（Ammonia-oxidizing bacteria, 以下 AOB と省略する）により亜硝酸に酸化され、さらに亜硝酸酸化細菌（Nitrite-oxidizing bacteria, 以下 NOB と省略する）により硝酸に酸化される。コークス炉廃水処理においては、硝化反応は亜硝酸で停止し、硝酸は生成しにくいことが知られている²⁾。したがって、脱窒プロセスを持たない処理施設にとって、亜硝酸の生成は、処理水質の悪化（COD 濃度の上昇）だけでなく、活性汚泥の活性低下による処理水質の低下に繋がる恐れがある。従来、亜硝酸生成を予測できる適切な管理指標がなかったため、対策が後手に回ることもあった。亜硝酸の生成は AOB が担っているため、AOB 数を指標にした亜硝酸生成の運転管理が可能になるのではと推察される。そこで、処理水の亜硝酸態窒素（NO₂-N）濃度と活性汚泥の AOB 数の関係を解析した。

1. 方法

1.1 解析の対象とした活性汚泥プロセス

A 社および B 社のコークス工場で稼働中の活性汚泥プロセス、ならびにラボ実験装置を対象に本研究を実施した。コークス炉廃水は、工水と海水で適宜希釈、あるいは無希釈のまま曝気槽に投入されている。また、活性汚泥プロセス処理水は、凝集沈殿後、砂ろ過処理等を行い放流されている（図2）。

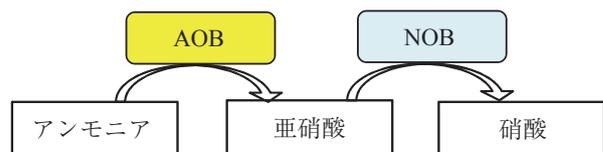


図1 硝化工程とそれに関与する細菌
AOB：アンモニア酸化細菌
NOB：亜硝酸酸化細菌

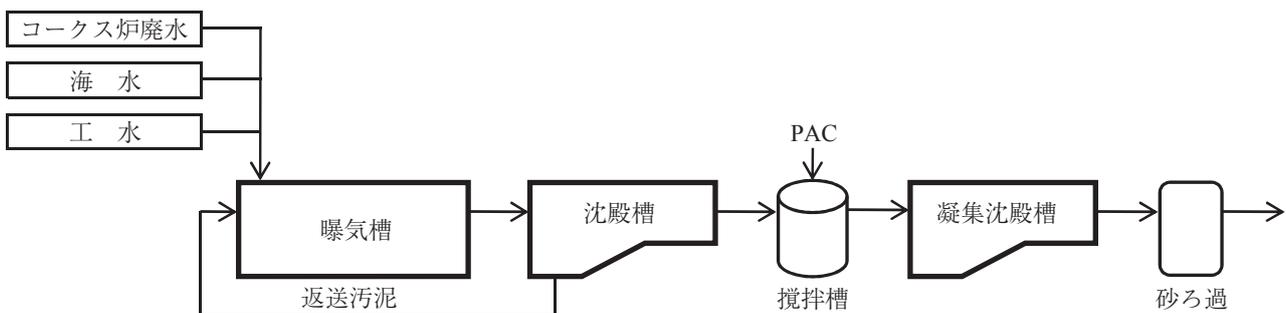


図2 コークス炉廃水処理プロセスの概略フロー

表1 アンモニア酸化細菌の定量に使用したプライマ/プローブセット

標的細菌	ターゲット遺伝子	プライマ/プローブ	プライマ/プローブ配列 (5' → 3')	文献
アンモニア酸化細菌 (AOB)	AOB 16S rDNA	CTO 189fA/B	GGAGRAAAGCAGGGGATCG	3)
		CTO 189fC	GGAGGAAAGTAGGGGATCG	
		RT1r	CGTCCTCTCAGACCARCTACTG	
		TMP1	FAM-CAACTAGCTAATCAGRCATCRGCCGCTC-TAMRA	

1.2 水質等の測定

本活性汚泥プロセスの処理水質の亜硝酸態窒素 (NO₂-N) 濃度の測定は、下記1.3項の活性汚泥中の AOB 数の定量実験と同じ日に実施した。

1.3 活性汚泥中のアンモニア酸化細菌 (AOB) 数の定量

コークス工場の活性汚泥プロセスおよびラボ実験装置から採取した活性汚泥0.7~0.8 mg (乾燥重量) から FastDNA SPIN Kit for SOIL (Qbiogene 社製) を用いて DNA を精製し、定量 PCR の鋳型とした。AOB の存在数量を測定するための定量 PCR は、表 1 に示す PCR プライマ/プローブセット³⁾ を用いて実施した。

2. 結果と考察

2.1 各コークス工場廃水処理設備における処理水 NO₂-N 濃度と AOB 数の関係

コークス炉廃水は、高濃度のアンモニアを含むこと、また、コークス廃水に含まれるチオ硫酸により硝化反応が亜硝酸で停止することが知られている²⁾。したがって、脱窒プロセスを持たない処理施設にとって、亜硝酸の生成は、処理水質の悪化 (COD 濃度の上昇) だけでなく、活性汚泥の活性低下による重大な処理水質の低下に繋がる恐れがある。

図 1 に示したように、亜硝酸は AOB によって生成される。そこで、AOB 数を指標にした処理水 NO₂-N 濃度の予測が可能になるとの仮定のもと、AOB 数と処理水の亜硝酸濃度の関係を解析した。解析は、A 社コークス炉廃水と廃水処理設備の活性汚泥を利用して立ち上げたラボ実験装置、A 社および B 社のコークス炉廃水処理実設備を対象に実施した。

2.1.1 ラボ実験装置

図 3 に A 社コークス炉廃水と活性汚泥を用いて立ち上げたラボ実験装置の AOB 数と処理水 NO₂-N 濃度の関係を示す。ラボ実験装置においては、活性汚泥 1 mL あたりの AOB 数がおおむね 10⁷ を超えたあたりから処理水の NO₂-N が検出され始めた。ま

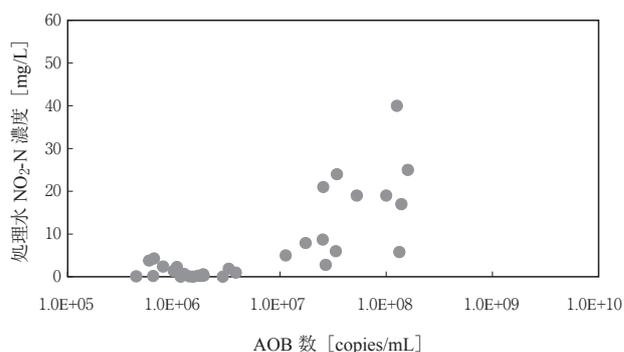


図3 ラボ実験装置における AOB 数と処理水 NO₂-N 濃度の関係

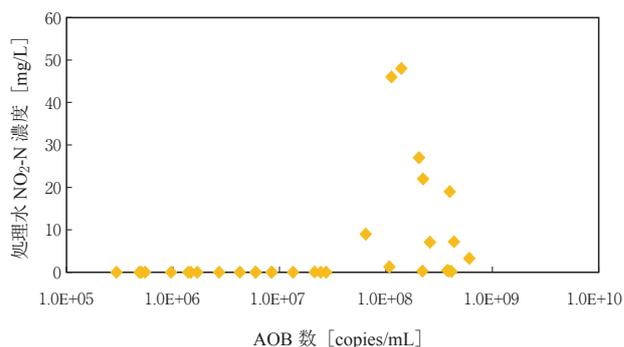


図4 A 社コークス炉廃水処理活性汚泥プロセスにおける AOB 数と処理水 NO₂-N 濃度の関係

た、AOB 数の増加に伴い処理水 NO₂-N 濃度も増加する傾向が見られた。

2.1.2 A 社コークス炉廃水処理活性汚泥プロセス

図 4 に A 社コークス炉廃水処理実設備の AOB 数と処理水 NO₂-N 濃度の関係を示す。ラボ実験装置と同様に、A 社の実装置においても活性汚泥 1 mL あたりの AOB 数が 5 × 10⁷ を超えたあたりから処理水の NO₂-N が検出される割合が高くなった。

2.1.3 B 社コークス炉廃水処理活性汚泥プロセス

図 5 に B 社コークス炉廃水処理実設備の AOB 数と処理水 NO₂-N 濃度の関係を示す。B 社のコークス炉廃水処理設備は複数の曝気槽 (AT) から構成されているため、それぞれの曝気槽ごとに両者の関

係を解析した。図5に示すように、B社の実装置においては、処理水に亜硝酸が生成し始めるAOB数は上記二つの例より低く、活性汚泥1mLあたりのAOB数が 10^6 を超えたあたりから処理水の $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出される割合が高くなった。

ラボ実験装置、A社実装置およびB社実装置におけるAOB数と処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の関係を一つにまとめた結果を図6に示す。ラボ実験装置と実機の違い、同じ工場内での曝気槽の違い、あるいはコークス工場の違いに関係なく、活性汚泥中のAOB数と処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度には相関がみられ、活性汚泥1mLあたりのAOB数が $10^6 \sim 10^7$ を超えると、処理水の $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出された。

以上の結果から、曝気槽のAOB数は亜硝酸生成の指標として有効であること、また、AOB数を活性汚泥1mLあたり 10^7 以下、より好ましくは 10^6 以下にすることにより、亜硝酸の生成は大幅に抑制されることが分かった。従来は、処理水に亜硝酸が検出されて初めて対策を講じていたため、後手に回る

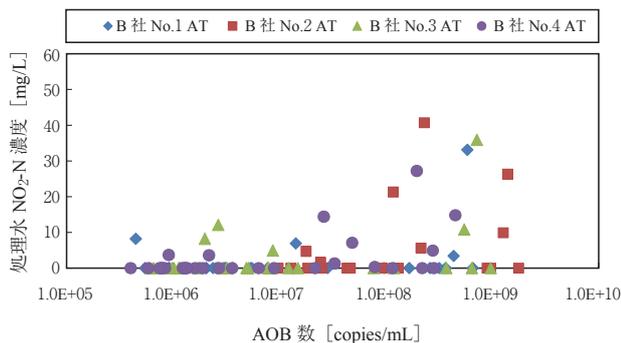


図5 B社コークス炉廃水処理活性汚泥プロセスにおけるAOB数と処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の関係

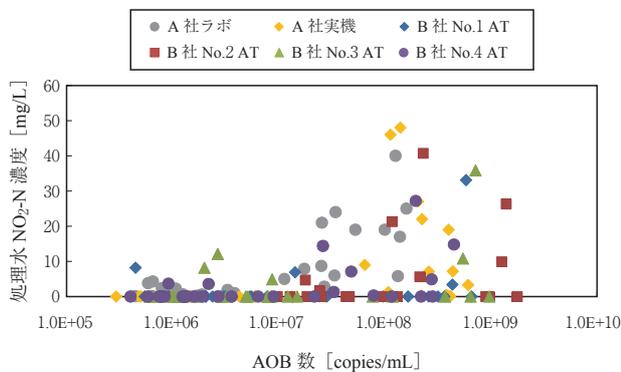


図6 ラボ実験装置、A社活性汚泥プロセス、およびB社活性汚泥プロセスにおけるAOB数と処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の関係

ことも少なくなかった。定期的にAOB数を測定することにより、事前に亜硝酸の生成を予測することが可能になった。

2.2 硝化抑制剤の添加による処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度とAOB数の推移

即効性が期待できる亜硝酸生成の抑制方法として、硝化抑制剤の使用が考えられる。今までは、硝化抑制剤の効果の判定は、処理水の亜硝酸や硝酸濃度を指標に行われるのが一般的であり、硝化に参与するAOB数を指標にした判定例はないようである。そこで、上記ラボスケールの活性汚泥プロセスを活用し、散気風量を増大することにより亜硝酸を生成させ、そこに硝化抑制剤を添加することによりその効果を検証した。

図7に硝化抑制剤添加前後の処理水の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度(図7a)と曝気槽の活性汚泥中のAOB数(図7b)の推移を示す。本実験装置は、散気量を増やし、過曝気状態で運転することにより亜硝酸の生成を促した。そのため、2月7日以降 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度は徐々に上昇し、2月22日に約75 mg/Lまで上昇したため、硝化抑制剤の添加を開始した。硝化抑制剤の投入に伴い処理水の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度は低下し、投入開始10日後には2.9 mg/Lに、そして15日後には0.1 mg/L未満まで低下した。一方、活性汚泥1mLあたりのAOB数は、硝化抑制剤を添加する前はおおむね $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^8$ で推移していたが、硝化抑制剤を投入した2月22日以降は減少に転じ、3月8日には、安全領域の 10^6 台まで減少した。

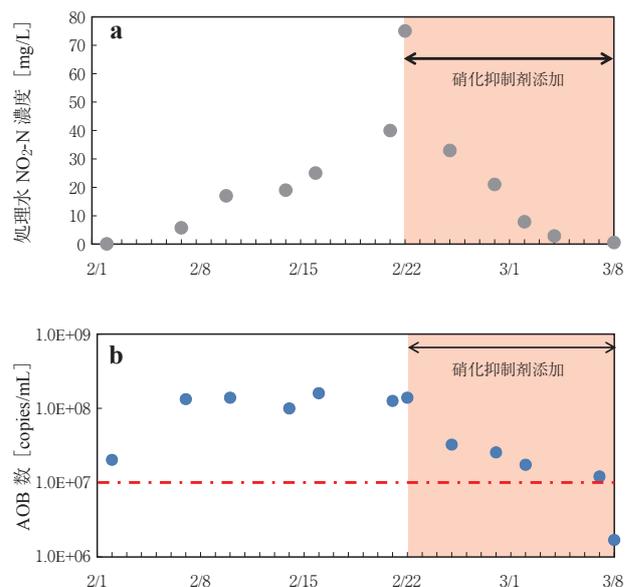


図7 硝化抑制剤の添加による処理水 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度 (a) とAOB数 (b) の推移

以上より、コークス炉廃水処理における亜硝酸生成の抑制方法として硝化抑制剤の添加が有効であることを見出した。また、硝化抑制剤の効果を AOB 数の増減、すなわち分子生物学的観点からも確認することができた。

む す び

コークス炉廃水処理における重要な課題の一つである「亜硝酸の生成による処理水質の悪化」に対する対応策を検討し、AOB 数と処理水の NO₂-N 濃度の関係解析から、活性汚泥 1 mL あたりの AOB 数が 10⁶~10⁷以上になると亜硝酸が生成されやすくなることを見出した。AOB 数を管理指標とすることで亜硝酸の生成による処理性能の悪化の予測と回避

が可能になった。さらに緊急対応策として、硝化抑制剤の投入により AOB 数と亜硝酸が速やかに減少することを確認した。

今後もコークス炉廃水処理に係る現場の方々との連携をより一層強めながら、「現場で役立つ技術開発」を推進していく所存である。

[参考文献]

- 1) 赤司 昭ほか：神鋼環境ソリューション技報 Vol.8, No.2 (2012), pp.2-7.
- 2) 田中秀治：東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻社会文化環境コース 平成17年度修士論文
- 3) Hermansson, A, Lindgren, P-E. : Appl. Environ. Microbiol. 2001, 67, 972-976.