

生物製剤の前培養によるコークス炉廃水処理 活性汚泥不調時の処置

Effect of Biologics Pre-cultivation on Coke-oven Wastewater Treatment



犬飼正法*
Masanori Inukai



谷口昌宏*
Masahiro Taniguchi



吉原 孝*
Takashi Yoshihara



山下哲生**
Tetsuo Yamashita



赤司 昭***
Akira Akashi
医学博士

コークス炉廃水は、化学的、物理的および生物学的プロセスにより処理される。生物学的処理としては、活性汚泥法が一般に用いられる。コークス炉廃水に含まれる難分解性物質の除去が困難であるために、活性汚泥が不調の時処理水のCOD濃度が上昇する場合がある。その対処方法として、しばしば生物製剤が用いられる。本研究では、生物製剤の前培養による活性汚泥への効果について検討し、前培養による活性汚泥不調時の早期回復方法を確立した。

Coke-oven wastewater is treated with the combination of chemical, physiological and biological treatment processes. Activated sludge process is usually used as a biological wastewater treatment. Due to the difficulty in removing refractory organic substances, COD concentration of treated water increase when activated sludge become out of condition. In such a case, we often use biologics. In this study, we describe the effect of pre-cultivation of biologics to activated sludge. And we established the control method of reducing COD concentration at an early stage.

Key Words :

コークス炉廃水
生物製剤
PCR
T-RFLP

Coke-oven wastewater
Biologics
Polymerase Chain Reaction
Terminal-Restriction Fragment
Length Polymorphism

【セールスポイント】

- ・ 活性汚泥法などの生物学的廃水処理の不調時の対応策の一つとして、生物製剤の活用がある。
- ・ 生物製剤を曝気槽への流入水（原水）を用いて前培養することにより、生物製剤に含まれる細菌を活性化されるとともに流入水に馴養した有用細菌が増加する。したがって、実機曝気槽で有用細菌が速やかに増殖し、効果を発現するまでの時間を短縮することができる。
- ・ さらに、前培養により細菌が10倍程度に増殖するため、生物製剤の使用量の削減が期待できる。

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して製造される。関西熱化学株式会社加古川工場（以下、関西熱化学と言う）では、石炭乾留時に発生するガス（COG）をCOG精製設備にて不純物の除去および有効成分の回収を行い、コークス炉等に供給している。図1にCOG精製フローを示す。COG冷却工程で発生する余剰安水は、活性汚泥処理設備へ送られ生物処理を行い、COD成分を分解除去した後排水溝へ排出している。活性汚泥処理設備のフローを図2に示す。

COG冷却工程で発生する余剰安水には、高濃度の安水（アンモニア水）のほかに、フェノールやシアン化合物などの活性汚泥微生物に対して有害な物

質が含まれている。したがって、コークスメーカー各社は、活性汚泥処理設備の運転管理に苦慮している。

近年、工場運営にあたって環境面が重要視されており、環境対策設備の一つである活性汚泥処理設備の安定運転は必要不可欠である。活性汚泥（細菌）の状態が悪化し処理水COD負荷量が規制値を超過すると、コークス炉を含め操業停止となるリスクがある。

活性汚泥の状態が悪化した時の対応策の一つとして、生物製剤を投入する方法がある。今回、遺伝子解析にて最適な生物製剤（細菌）の培養条件を選定し曝気槽に投入することで、汚泥不調時におけるCOD濃度上昇を早期に抑制する方法を確立したので報告する。

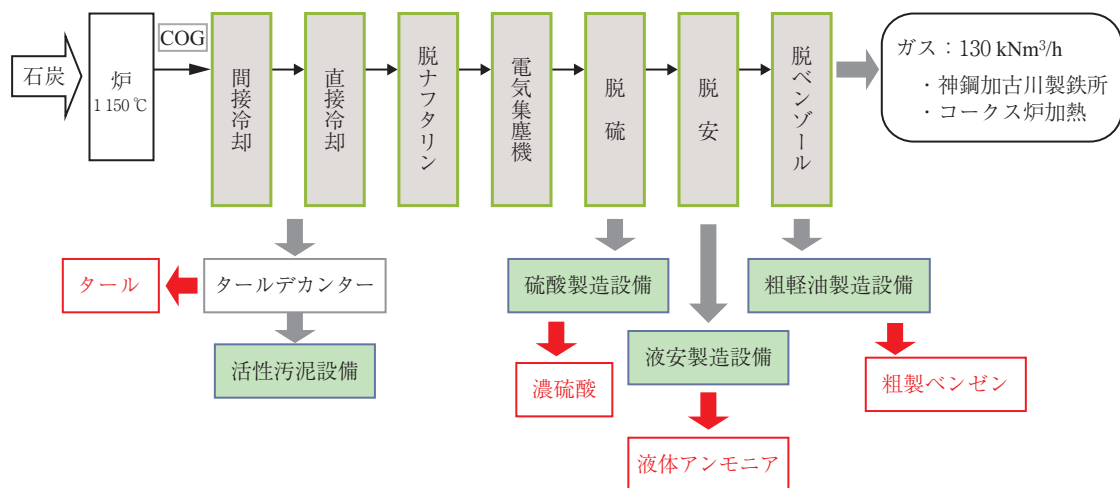


図1 石炭乾留時に発生するガス（COG）の精製フロー

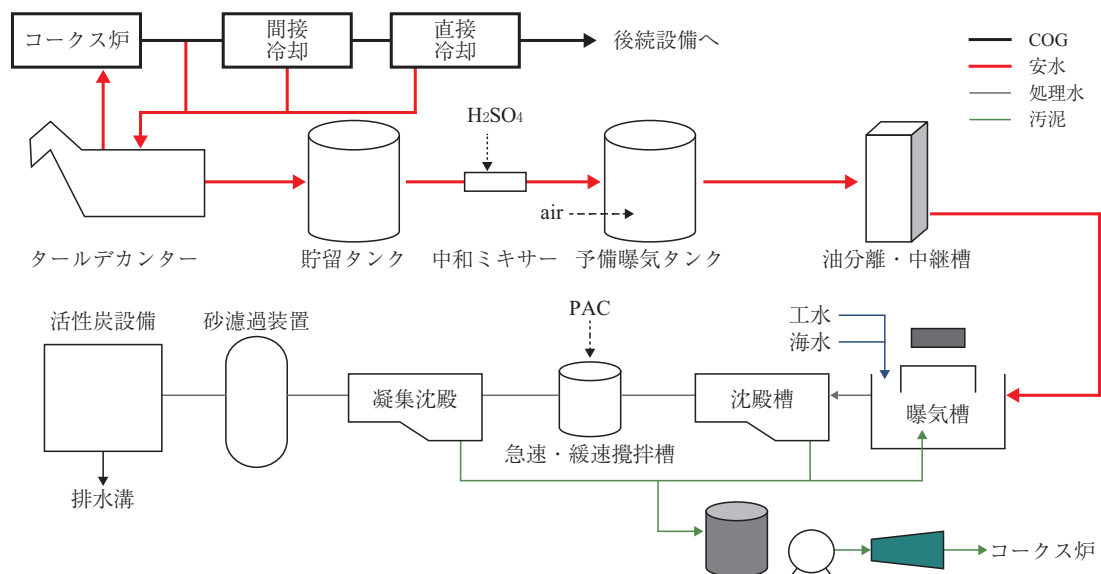


図2 活性汚泥処理設備フロー

1. 関西熱化学における活性汚泥設備の問題点

1.1 活性汚泥処理設備運転管理方法

活性汚泥処理設備の主な運転管理方法は以下のとおりである。

- ① 余剰安水の COD 等を分析し、汚泥に対する負荷（COD－MLSS 負荷）変動を確認する。負荷に応じて曝気槽の処理水量もしくは希釈倍率を変更する。
- ② 曝気槽 ORP を計器で連続監視し、酸素が汚泥に供給されているか確認する。酸素の過不足に応じてエア供給量を増減させる。
- ③ 曝気槽の MLSS 濃度や処理水の COD・SCN（チオシアン）・フェノール濃度等を定期的に分析し、分析値の変化を確認する。活性汚泥に対して悪化要因が発生していないか確認する。
- ④ 沈殿槽出処理水の色やにおい、汚泥の浮上状況等運転員の五感を使って汚泥の状態を確認する。
- ⑤ さらに、最新の分析手法である遺伝子解析で得られた細菌数と COD 負荷から 1 細菌当たりの COD 負荷（COD－Bact 負荷）を算出し、運転管理する。

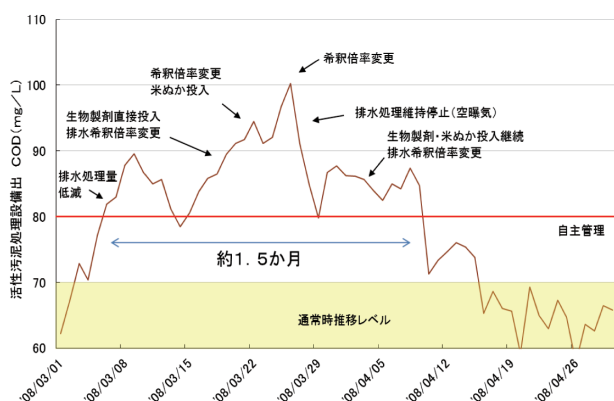


図3 COD 濃度上昇時の対応と推移

関西熱化学では以上の管理方法により、余剰安水の COD が変動した時でも、処理水 COD が安定するように活性汚泥処理設備を運転している。

1.2 現状の問題点

これまで汚泥不調時の COD 濃度上昇対策として、各種運転対応や米ぬか・生物製剤の曝気槽への直接投入を行い、汚泥の状態回復を図ってきた。しかし、処理水 COD 分析値が上昇した時は、すでに汚泥の状態は悪化しており、元の状態まで回復させるには時間を要する。ちなみに、図 3 に 2008 年 3 月に COD 濃度が上昇した時の各種運転対応と推移を示す。2008 年の時点では、活性汚泥の状態が回復し COD 濃度が管理値以下になるまで約 1.5 カ月と長期間を要した。

2. 生物製剤の活用

生物製剤は、石油・原油・コールタールなどに含まれる石油系炭化水素類である軽質油および重質油を分解する細菌を数種類ブレンドしたものである。関西熱化学では、これらの細菌を麦ぬかに担持させた粉体状のものを(株)神鋼環境ソリューションより購入し、使用している。

以前は、生物製剤を前培養することなく、粉体状のものを直接活性汚泥処理設備に投入していたが、早期に活性汚泥の状態を回復させるためには、事前に生物製剤に含まれる細菌を活性汚泥流入水（適宜希釈した余剰安水）で馴養・増殖させ投入した方がより効果的であると考え、ベンチテストを実施した。

2.1 生物製剤培養ベンチテスト

表 1 に生物製剤培養ベンチテスト条件を示す。生物製剤に含まれる細菌が効率よく増殖できる条件を求めるため、4 倍、10 倍および 40 倍希釈した余剰安水に生物製剤を投入し、好気条件で培養した。そして、時間経過にともなう細菌数を遺伝子解析手法である定量 PCR により計測した。4 倍に希釈した余剰安水に生物製剤を添加した A 系では、培養開始

表 1 生物製剤前培養ベンチテスト条件

項 目	条 件
余剰安水希釈濃度	A 系*：4 倍希釈 B 系：10 倍希釈 C 系：40 倍希釈
生物製剤添加濃度	100 mg/L
培養温度	30 ℃
散気風量	1 L/min (約 0.4 vvm)
サンプリング時間	培養開始後 0, 4, 12, 24, 48 時間

* 関西熱化学での運転値

後24時間後までは細菌数の減少が観察されたが、それ以降急速な細菌数の増加が見られ、72時間後には他の2系列より細菌数が多くなった（図4）。

さらに、72時間後の各系培養液を用いて T-RFLP (Terminal-Restriction Fragment Length Polymorphism) 法により菌相解析を行った（図5）。余剰安水4倍希釈（A）または10倍希釈（B）の条件下で生物製剤を培養することで、通常曝気槽内からは検出されない高濃度の COD 負荷にも耐性を示す末端断片長 218 bp の細菌が選択的に培養されていることが確認された。

2.2 生物製剤培養装置における実機検証

生物製剤培養の実機検証を行うため、図6に示す生物製剤培養装置を設置した。培養条件はベンチテ

ストの結果より、4倍希釈の余剰安水600 Lに生物製剤を60 g 投入とした。その時の培養液 1 ml あたりに存在する全細菌数、フェノール分解細菌数およびアンモニア酸化細菌数の経時変化を図7に示す。

初回培養（4倍希釈余剰安水600 Lに生物製剤を60 g 投入）では、培養開始時の細菌数と24時間後の細菌数はほとんど変化がなく誘導期が観察された。その後24時間から48時間にかけて細菌数は大きく上昇した。48時間から72時間にかけては、細菌数がほとんど変化せず静止期に入った（図7左）。

一方、2回目の培養では、初回培養で72時間培養した液を100 L 残し、そこに4倍希釈の余剰安水500 Lと生物製剤60 g を投入して培養を行った。その結果、初回に比べ培養開始時の菌数が約10倍多くなっ

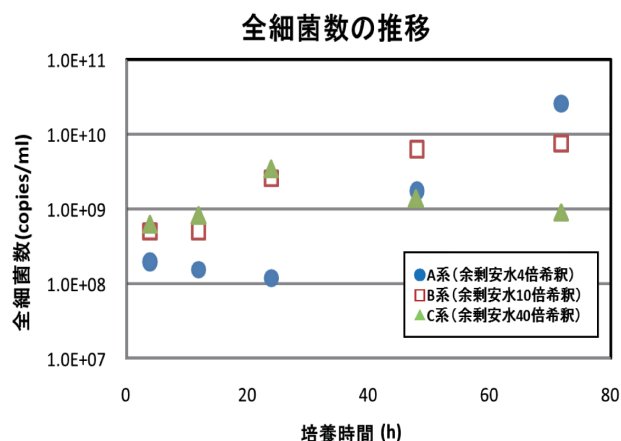


図4 生物製剤前培養ベンチテストにおける全細菌数の推移

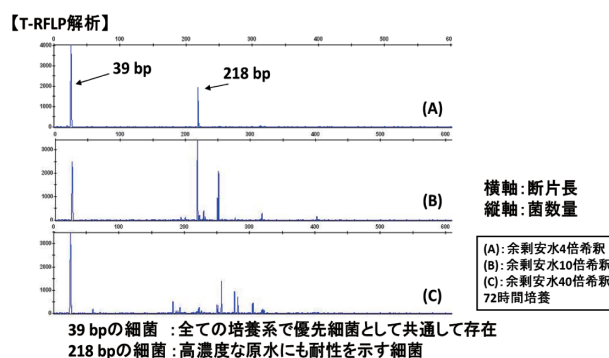


図5 生物製剤前培養ベンチテストにおける細菌相の T-RFLP 法による比較

生物製剤培養装置概要

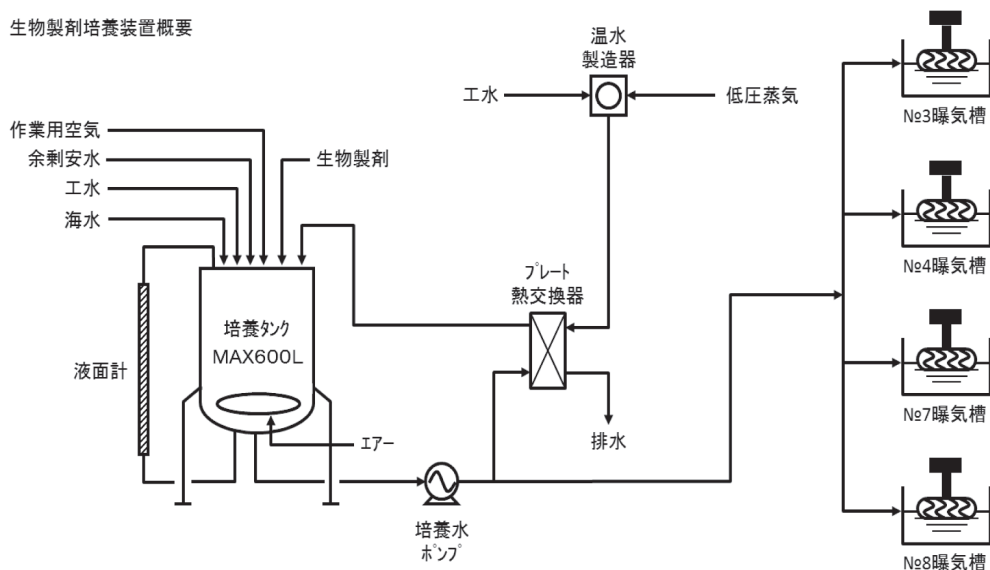


図6 生物製剤培養装置（実機）

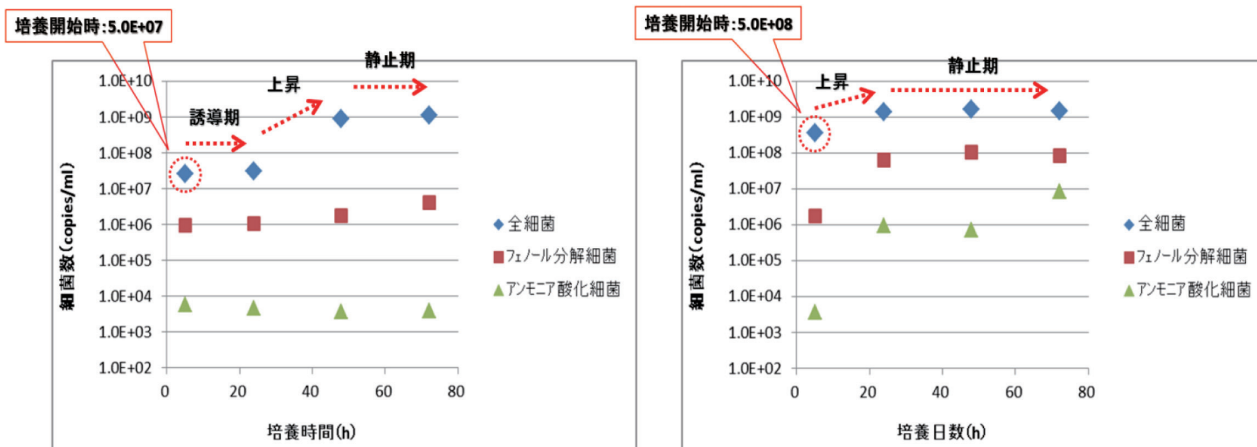


図7 生物製剤培養装置（実機）における全細菌（真正細菌）、フェノール分解細菌およびアンモニア酸化細菌数の推移
左：初回培養 右：2回目培養

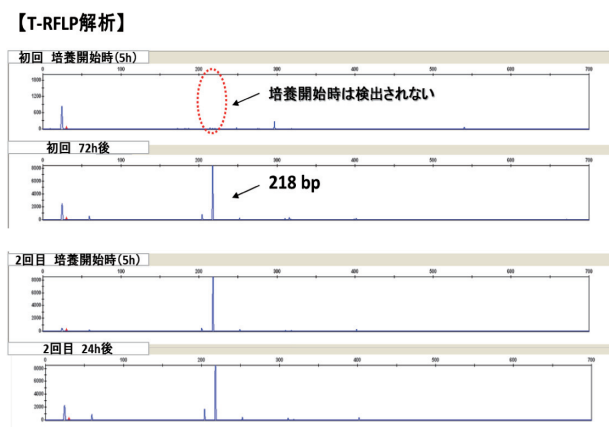


図8 実機生物製剤培養槽における細菌相（T-RFLP 法による）の変化

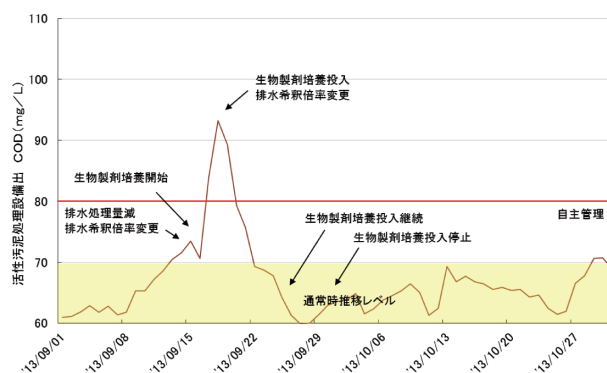


図9 実機における生物製剤培養液投入時のCOD 濃度推移

たこと、誘導期が無く24時間後に菌数が増殖しており培養時間が短縮されたことが確認された。これは、生物製剤に含まれる細菌が初回の培養で馴養・活性化されたためと考えられる（図7右）。

さらに、培養液をT-RFLP法により菌相解析した結果、培養開始時には見られなかった高濃度のCOD負荷に耐性を示す細菌（末端断片長218bp）が培養できていることが確認され、ベンチテストでの結果が再現された（図8）。

以上の結果から実機における最適な培養条件は、以下となる。

- ① 初回の培養期間は、48～72時間（2～3日）とする。
- ② 2回目以降は、1回前の培養液を100 L 残し生物製剤と4倍希釈の余剰安水を再投入し、培養期間は24～48時間（1～2日）とする。

3. 生物製剤培養液の実機活性汚泥への投入効果

2013年9月に処理水COD濃度の上昇が見られた。この時に生物製剤培養液を実機曝気槽へ投入することで、実際にCOD濃度の早期回復が図れるか否かを確認した。この時の各種対応とCOD濃度推移を図9に示す。

培養した生物製剤投入後3～4日でCOD濃度が通常時推移レベルまで急速に低減した。また、培養した生物製剤の投入を継続することにより、COD濃度をさらに低いレベルまで低減し、かつ再悪化することなく通常時推移レベルで保持することができた。

全細菌数とCOD負荷から算出される1細菌あたりのCOD（COD-Bact）負荷量は、処理水COD濃度上昇時は高い状態であった。これは、汚泥の状態が悪化し細菌数が減少したためと考えられた。その

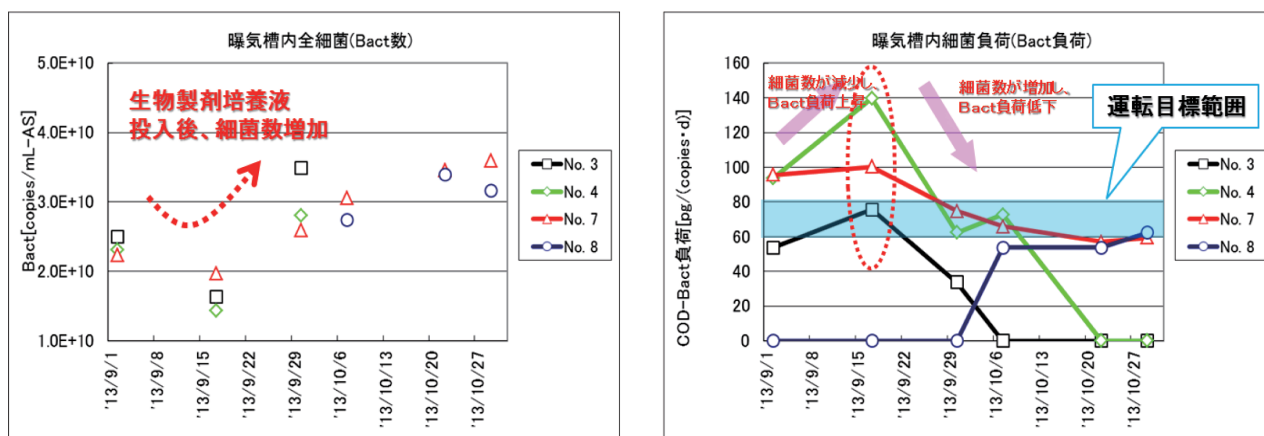


図10 実機における生物製剤投入後の全細菌（真正細菌）数の推移（左）
および1細菌あたりのCOD負荷の推移（右）

後、生物製剤培養液を曝気槽へ投入することで曝気槽内の細菌数が増加しCOD-Bact負荷が適正範囲となり、COD濃度が早期に回復していることが確認された（図10）。

以上の結果より、培養した生物製剤を投入することで、COD濃度上昇を抑制し早期回復が図れることを確認した。前述のように、生物製剤を馴養することなく直接活性汚泥処理設備に投入していた2008年の時点では、約1.5カ月要していたことと比べると、その効果はきわめて大きいといえよう。

むすび

遺伝子解析手法という最新の解析技術と現場の経験とを融合することにより、生物製剤の効果的な活

用方法を生み出した。

生物製剤を活性汚泥処理設備に流入する排水（余剰安水）を用いて生物製剤を前培養することで、その廃水に適応した細菌が増加し、高濃度のCOD負荷に耐性を示す細菌が増殖されていることが確認できた。また、実機培養装置において、もっとも効果的に細菌を増殖させる培養方法を確立することができた。この方法により事前に培養された液を曝気槽に投入することで、汚泥不調時におけるCOD濃度上昇時の早期回復を図ることができた。

今後、前培養した生物製剤の投入判断を明確化し、運転管理基準に反映することで、更なる活性汚泥処理設備の安定運転に寄与していきたい。

*関西熱化学株式会社 **環境プラント事業部 操業技術部 ***技術開発センター 水・汚泥技術開発部