活性汚泥法にて処理した染色廃水の 活性炭生物膜法による高度処理に関する研究

李 雷 *・省 善 臣 **・姜 振 泉 *

ABSTRACT

In the treatment of textile dyeing wastewater, the biochemical process is commonly used. However, as the increase of water-soluble dyes, surfactants and chemical pulp, and higher demand for decolorizing, the conventional biochemical processes have been found not so efficient. In this study, the biofilm immobilized onto activated carbon was used to take a further treatment of the textile dyeing wastewater treated previously by the activated sludge process. The COD_{Cr} of treated wastewater was less than 50mg/ℓ and the colority was less than 4.5. Thus the treated water can be recovered and reused.

概 要

染色廃水の処理は生物化学的方法が多く採用されてきたが、近年、新たな染色技術の導入によって、染色廃水の化学成分が量も種類も増加になっている。一方、環境保全の規制基準も強化されている。この背景には、従来の生化学処理法が効率的な処理効果を発揮することが難しくなったことがある。本研究では、実験より染色廃水の高度処理に対する活性炭生物膜法の効率性を考察し、それぞれの因子の処理効果に及ぼす影響を実験的に究明し、その処理機構を検討したものである。

1. は じ め に

産業廃水の中で、染色廃水がかなり高い割合を占めている。中国の場合は、中型染物工場1ヶ所に当り、廃水排出量が約千トンまで広範囲にわたっている現状である。

染色廃水の特徴としては、

①COD高、色度高、水質成分が複雑である。②水量、水質の経時的変動が高い。③廃水に微量の染料が含まれていても、廃水の色度がかなり高くなる。などである。その有効的な処理は、地球環境を保全し、当産業の発展を支える上で極めて重要なものである。

染色廃水の処理は、一般的に生物酸化法、化学酸化法、吸着法、凝集沈澱法、逆浸透法などが多く採用されてきたが、中国の紡織業産業廃水の処理は生物化学法が多く採用されている。近年、技術革新などに伴い、製品の品質を高度化し、品種を多くさせると同時に、廃水中

の水溶性染料、活性染料および化学染料などの含有量と種類も増加になってきた。このため、染色廃水の可生化性が降下し、従来の処理法の処理効果が低下している。

そこで、染色廃水の処理効果をあげ、長期安定運転を可能にさせるため、効率的な処理方法を探索することが緊急な課題となっている。

固定化細胞技術が1960年代に開発されて以来、食品、医学、化学などの部門にわたる広分野に応用されるようになった。それに基づいて、1970年代に産業廃水処理に対して活性炭生物膜法が開発されていた¹⁾。

活性炭生物膜が物理吸着作用と生物分解作用よりも廃水中の有機物を効率的に除去することができるため、有機物を含む産業廃水処理は多く適用されている。Ehrhardtらは活性炭でCandida SPとPseudomonas SPを固定してフェノール分解研究を行って、フェノール濃度15g/ℓの場合、分解率が90%に達したと報告している²⁾。

活性炭生物膜法の適用条件および産業廃水処理に対する実用効果を探求するために、筆者らは活性炭微生物

* 中国鉱業大学 Li LEI, Jiang ZHENQUAN

** 中国徐州色織総工場 Cui SHANCHEN

物法により徐州市某染物工場の染色廃水を高度処理するシミュレーション実験、および中型実験を行った。本文では、この研究結果について報告する。

2. 廃水水質

2. 1 廃水の排出量

同工場は中規模の染色工場で、廃水処理量700m³/d、染色廃水排水量が間歇・不安定で、製品の種類と生産工程によって変動する代表的な工場である。

2. 2 染色廃水の水質

同工場において、生産には主として硫化類分散類、士林類、活性類、ナフトール類などの染料が用いられている。廃水水質が製品の種類と生産工程の相違によって変動しているもので、今回の研究において、原水は総合染物廃水でその水質を表1に示している。

3. 廃水処理工程

同工場では、従来用いられる染色廃水処理装置が活性汚泥法完全混合曝気槽である。今回中型実験に採用された生物活性炭塔がそれと連接されて、そのフローシートが図-1である。

4. 廃水処理シミュレーション実験

4. 1 実験材料と方法

4. 1. 1 細菌の分離と鑑定

実験に用いた菌泥は同工場の染色廃水中の活性汚泥から採集したものである。その菌泥を富集培養基に培養してから、希釈塗布および画線より単一菌群に分離し

た後、それぞれの菌株の脱色能力を測定し、細菌鑑定の常用法より、別に脱色能力の強い菌株を鑑定していた³⁾。

4. 1. 2 脱色細菌の培養

(1) 培養基 (g/ℓ) Na₂HPO₄・12H₂O (3.5); KH₂PO₄ (1.8); 蛋白源 (2.0); 牛肉寒天 (3.0); 葡萄糖 (5.0); 染料 (0.05); 蒸溜水1,000ml; PH7.0; 8 ポント滅菌30min.

(2) 細菌培養

牛肉汁斜面上の細菌培養物を液体培養基に移入し、静置して、28～30℃程度の温度で、染料の色が消されるまで培養を行った。その後、24時間振湯培養を続けた。このようにして実験に用いる菌種液を得た。

4. 1. 3 実験装置

実験装置はプレクシグラス製の反応槽で、高さ32cm、直径5.4cm、容積0.731である。反応槽には活性炭を充填し、充填後の有効容量が0.421になった。活性炭が(徐州製興華炭で)円筒型式で、直径3～3.5mm、高さ3～8mm、比表面積850m²/gである。充填密度が500g/ℓ程度である。

4. 1. 4 脱色菌生物の付着・固定

増殖培養した各脱色菌の菌液を混合して、反応槽中の染色廃水に投入し、静態培養をして、膜の付着・固定を行った。廃水の色が除去された直後、通気して、培養を継続した。同時に、活性炭に付着している脱色菌を増殖させるために、少量の増殖培養基を添加した。その後、24時間毎に上澄液の1/5を分離させ同時に同量の原水を加えた。活性炭上に淡灰色の生物膜が生成になれば、通気を停止し、0.05ℓ/hの流量で廃水を流させ、5～7日間の動態培養を行い、生物膜が成熟になれば、廃水処理に用いられる。

4. 1. 5 実験用廃水の水質

(1) 実験廃水の作成

実験用処理対象水は、水道水に硫化類、青色着色類、活性類およびチクトール4種類の染料を添加することにより配製されたものである。細菌の栄養分としては、

表1 原水水質

項目	範囲値	平均値
pH	7～11	9.5
COD _r (mg/ℓ)	250～900	480
BOD ₅ (mg/ℓ)	100～380	200
SS (mg/ℓ)	30～300	180
S ²⁻ (mg/ℓ)	0.8～35	5.5
色度(希釈倍数法)	32～300	125

図-1 染色廃水処理フロー

適量の蛋白寒天も添加した。作成した廃水は COD_{Cr} 150mg/ℓ，色度64倍，pH8.02で，大体活性汚泥曝気処理水の水質に相当している。

(2) 生産廃水

原水が活性汚泥曝気で処理された後，水質は COD_{Cr} 100～200mg/ℓ，色度30～70倍，pH7.0～8.5程度である。

4. 1. 6 シミュレーション

(1) 活性炭生物膜処理シミュレーション実験

実験方法としては，0.2ℓ/hの通水速度で，作成した廃水を反応槽の底部にある入水口を経て，反応室に流入させ，上部にある出水口から流出させ，滞留時間は2時間程度で，反応温度28～30℃で，2日間毎に一回逆洗して，12日間連続運転したものである。処理水量が4.8ℓ/d程度である。

(2) 無菌活性炭処理実験

細菌の接種，増殖が不要，膜の付着，固定しなく，無菌状態で活性炭処理実験を行った。処理対象水としては，HgSO₄より活性汚泥曝気法の処理水を滅菌して実験に用いた。実験条件とは，上述の(1)と同様である。

4. 1. 7 分析方法

K₂C₂O₇を用いて COD_{Cr}を測定した。希釈倍数より色度を測定した。他の項目の分析については，通常の分析法を採用した⁵⁾。

4. 2 実験結果および考察

4. 2. 1 活性汚泥に含まれた脱色菌について

分析の結果によって，染色廃水中の活性汚泥から分離出した脱色能がある主要な菌群は Pseudomonas, Bacillus, Flavobacterium Alcaligenes Aeromonas および Achromobacter などである。

4. 2. 2 実験の結果

染色廃水の処理効果に対して，CODと色度の除去率が二つ重要な指標である。表2に示されるように，無菌活性炭の場合より，活性炭生物膜のほうが良好な処理効果を示している。

2時間程度の滞留時間では，後者においては，COD，色度がいずれにも効果的に除去され，運転も安定状態を維持していることに対して，前者の場合には，

表2 シミュレーション実験効果

実験項目	pH		COD _{Cr} (mg/ℓ)			色 度 (倍)		
	入水	出水	入水	出水	除去率	入水	出水	脱色率(%)
活性炭生物膜 混合染料で配製廃水 生産廃水	8.0	7.6	150.0	48.2	67.9	64.0	7.0	89.1
	7.8	7.3	143.8	43.5	69.7	48.0	4.2	91.3
無菌活性炭 生産廃水	7.8	7.8	143.8	87.5	39.2	48.0	30.7	36.0

表中のデータは連続運転12日間の測定値の平均値である。

その除去率が急激に低下になった。これは活性炭生物膜が処理効果に対して，主な役割を果たしていることを明らかに表明している。その原因は，無菌活性炭の場合，有機物に対する微生物の酸化機能がなく，活性炭の吸着作用だけ処理機能を発揮しているものであると考えている。

4. 2. 3 細菌の脱色能力に及ぼす環境因子の影響

染色廃水の脱色は多く因子に影響されている。細菌の種類のほか，pH，反応温度，酸素などはいずれも重要な影響因子である。それらの最適条件を把握することが染色廃水を効率的に処理することに重要である。

(1) pHの影響

温度35℃の条件で，pHを調整して，色度64倍の染色廃水の脱色実験の結果が図-2に示されている。同図より明らかのように，廃水脱色における最適 pH 領域は7.0～9.0。pH>9.0でまた pH<7.0の場合，脱色率がいずれも急激に低下している。中性，また弱アルカリ性の条件で廃水の脱色に対して最も有利であることが確認できた。

(2) 温度の影響

図-3に示しているのは，pH7.5の条件で，反応温度を変化させ，染色廃水の脱色実験の結果である。この結果によって，脱色における最適反応温度は25～40℃範囲で，特に35℃程度では，最も効率的であることを示している。温度が20℃以下，または50℃以上になれ

図-2 脱色に及ぼす pH の影響

図-3 脱色に及ぼす温度の影響

表3 脱色に及ぼす酸化の影響

培養条件	色 度		脱色率(%)
	流入水	流出水	
静 置	64	6	90.6
通 気	64	28	56.3

ば、脱色効果が低下になる。主な原因は、温度が20℃以下の場合、脱色菌の活性炭を低下させ、50℃以上になれば、脱色菌を変性失活させやすいためであると考えている。

(3) 酸素の影響

静置および通気の場合での染色廃水の脱色実験の結果が表3に示されている。この結果が通気より静置のほうが脱色効果がかなり高く、廃水の脱色処理はある程度の嫌気条件が必要であることを明示している。

以上述べたように、活性炭生物膜による染色廃水の処理において、最適 pH 領域は7.0～9.0で、最適温度範囲は25℃～40℃である。一方、酸素が多すぎれば廃水の脱色に障害になり、少なすぎれば細菌の増殖に不利であるため、通気量の制御には注意が必要である。

5. 廃水処理中型実験

5. 1 実験装置および方法

5. 1. 1 実験装置

実験に用いた主要装置は図-4に示すように寸法、構造など全く同じの二つの生物活性炭塔を直列して、連続式生物活性炭塔処理装置になるものである。塔は高さ3.28m、直径1.70mで、塔中央部にパンチ鋼管が設置されている。反応室は高さ1.92mで、散水用パンチ鋼板より四つの分室に分割され、その上には順に

図-4 中型実験装置

1. パンチ鋼板
2. 5×1 (mm) ステンレスメッシュ
3. プラスチックメッシュ
4. 活 性 炭
5. 鋼製パンチカバープレート ※各分室の構造が同様

5×1 (mm) のステンレスメッシュ、プラスチックメッシュを敷いており、プラスチックメッシュ上に徐州製興華活性炭360mmの厚さで充填し、各炭層の上に、鋼製パンチカバープレートを設置し、カバーと上部のパンチ鋼板との間隔を100mm～120mm程度にした。このようにして、活性炭層総厚さが1.44 m 塔の有効容量が4.3m³/d になった。

さらに、中型実験が現場で実施されたので現場条件の制約にしばられ、貯水槽の静水圧が不足のため、前段生物活性炭塔においては下部から上向流で通水することに対して、後段生物活性炭塔においては上部から下向流で通水することにした。

5. 1. 2 実験方法

(1) 菌種の培養および膜の付着

脱色菌の増殖培養を行った後、増殖した菌液を水槽中の曝気より処理された染色廃水に移入して、拡大培養を継続した。窒素源と炭素源の補給として、培養液に適量の蛋白寒天と厨房下水を加えた。3日間静態培養を行った後、24時間毎に一回攪拌し、同時に適量の厨房下水を添加した。このように繰り返して一週間の継続培養を行った。

培養した菌液4 m³を生物活性炭塔に送り、塔を一杯にさせるまで曝気で処理された染色廃水を加えてから、静態の条件で、細菌の固定化、増殖および膜の付着を目的として、五日間の培養を行った。その後、一日間毎に塔中の廃水を1/3放流して、その代わりに、一週間の増殖培養を続けた後、実験に用いた。

(2) 実験フロー

運転前、処理効果を安定させるために、3日間の連続通水を行った。運転中、別に通気を行わず、溶存酸素が通水に伴い補給されたものである。実験条件として、反応温度は、30～34℃程度で、通水速度は4.4 m³/hで、滞留時間は40min (単塔に当り20min) である。連続運転の12日間には、一回逆洗し、逆洗速度8 l/(m²・s)、逆洗時間15minである。

処理対象水は活性汚泥曝気処理水で、逆洗用水は水道水である。

5. 2 実験結果および考察

5. 2. 1 活性汚泥曝気処理効果

表4は活性汚泥曝気より源染色廃水の処理結果を示している。これは任意抽出試料の分析結果で大体政府の放流規制基準を満足しているが、循環利用水とすれば、そのCOD、色度値はまだやや高い生産再利用に適用しにくいものである。このため、高度処理するこ

表 4 活性汚泥曝気の処理効果

項 目	流入水	流出水	除去率 (%)	放流規制基準
pH	9.0	7.4		6 ~ 9
COD _{Cr} (mg/ℓ)	475.8	133.8	71.9	180
BOD ₅ (mg/ℓ)	181.2	26.8	85.2	60
SS (mg/ℓ)	150.0	42.5	71.7	100
S ²⁻ (mg/ℓ)	7.4	1.3	82.4	1.0
色度 (倍)	137.3	31.3	77.4	80

表中のデータは12日間の任意抽出試料の分析結果の平均値である。

とが必要である。

5. 2. 2 活性炭生物膜の処理効果

活性炭生物膜よりの高度処理結果が表 5 に示されている。同表より明らかなように、COD、色度の除去率で良好な処理効果を得ている。この結果は、活性汚泥曝気処理で

処理効率の低い有機物、染料などが活性炭生物膜に効率的に吸着され、さらに細菌および活性炭の細孔中の胞外エンザイムより分解され、あるいは新しい細胞に合成されることにより除去されたものを機構とすることにより説明できる。また、その過程において、活性炭生物膜が染色廃水の可生物化学性を大幅に高めることだけでなく、有機物の連続分解に良好な場所も提供している。この機能に対して、好気菌よりの好気分解の上に、通性嫌気性菌および嫌気菌の嫌気分解も大きく役割を果たしていることと推察している。

6. 結 語

本研究では、染物工場の染色廃水の COD、色度の除去に対する活性炭生物膜法の有効性を実験的に究明し、その最適の条件を明らかにした。また、生物膜の作用機能についての検討を行った。今回実験の結果として、活性炭生物膜法を活性汚泥法の次に併用する場

表 5 活性炭生物膜法の処理結果

年 月 日	COD _{Cr} (mg/ℓ)				色 度 (倍)			
	流入水	曝気槽から流出水	生物活性炭塔から流出水	総除去率 (%)	流入水	曝気槽から流出水	生物活性炭塔から流出水	総脱色率 (%)
91. 6. 3	557	166	47.2	91.5	256	32	4	98.4
6. 4	396	124	44.3	88.8	128	32	4	96.9
6. 5	336	99	29.5	91.2	128	16	2	98.4
6. 6	312	84	25.3	91.9	64	16	2	96.9
6. 7	498	118	43.5	91.3	128	32	4	96.9
6. 8	550	115	39.7	92.8	128	32	4	96.9
6. 9	158	78	18.2	88.5	16	8	1	93.8
6. 10	288	88	26.4	90.8	32	16	2	93.8
6. 11	776	239	79.2	89.8	256	64	8	96.9
6. 12	470	118	41.4	91.2	128	32	2	98.4
6. 13	469	114	42.6	90.9	128	32	4	96.9
6. 14	899	262	88.7	90.1	256	64	16	93.8
平均 値	475.8	133.8	43.8	90.8	137.3	31.3	4.4	96.8

合、処理水は COD_{Cr} < 50mg、平均除去率 90.8%、色度 < 4.5 倍、平均脱色率 96.8% になり、良好な処理効果を達成し、再利用を可能にしている。

謝 辞

本研究の遂行ならびに、とりまとめにあたって、日本国宮崎大学石黒政儀教授から終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を戴きました。また同研究室に対し、ここに厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 北京市環境保全化学研究所編：水污染防治ハンドブック，pp388，上海科学技术出版社，1989。
- 2) 王孔星他：環境科学と技術，通巻 NO49，pp2 - 4，1990。
- 3) 中国科学院微生物研究所細菌分類研究室編：細菌常用鑑定法，科学出版社，北京，1978。
- 4) 鮮海軍他：環境汚染と防治，VOL. 10，No. 2 pp9 - 13，1988。
- 5) 中国医学科学院衛生研究所編：水質分析法人民衛生出版社，北京，1973。

(増補改訂版)

超低周波音と低周波音

山田伸志 (山梨大学教授)・渡辺敏文 (福島高専助教授)・小坂敏文 (東京高専助教授) 著

A 5 判 120 頁 定価 ¥2,000 (本体価格 ¥1,942)

発行 環境技術研究協会／〒530 大阪市北区天満 2 - 1 - 20 TEL 06-357-7611