〈技術報告〉

2 段生物処理法およびオゾン処理による 皮革工場廃水混入下水からの COD と色度の削減

三 木 理* 嘉 森 裕 史** 坂 田 守 生***

COD and Color Reduction from Sewage Including Leather Industry Wastewater by a Two-stage Biological Process and an Ozonation Process

Osamu MIKI*, Hiroshi KAMORI** and Morio SAKATA***

* Technical Development Bureau, Nippon Steel Co., 20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba, 293 Japan

** Technical Development Bureau, Nippon Steel Co., ditto

*** Water Works & Sewage Facility Div., Nippon Steel Co., 2-6-3, Ootemachi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-71 Japan

Abstract

Industrial wastewaters containing high concentrations of organic substances and ammonia nitrogen, such as leather industry wastewater, are sometimes treated by an activated sludge process in a sewage treatment plant. Such wastewaters tend to raise COD and color in the effluent of an activated sludge process. Refractory organic substance and nitrite build-up are the main causes of COD. It is difficult to reduce COD and color efficiently by the conventional activated sludge process.

We studied a two-stage biological process combined an activated sludge process and a fixed-bed reactor to treat leather industry wastewater efficiently. And the use of ozone was studied to reduce COD and color.

A two-stage biological process could promote nitrification reaction producing nitrate. COD originated from nitrite build-up was not observed. However, the two-stage biological process could not remove color.

Ozone could reduce both COD and color in the effluent of an activated sludge process. However, nitrite build-up worsened the efficiency of ozone oxidation. In view of the economical point, it is important to prevent nitrite build-up in a biological process.

Key words: COD, color, nitrite build-up, fixed-bed reactor, ozone

1. はじめに

繊維工業、化学工業、皮革工業などの工場廃水や污泥処理工程からの返流水が流入する下水処理場の活性汚泥処理水は、活性汚泥により除去が困難な有機物起因の COD_{Mn} や色度が上昇しやすい¹⁻⁴⁾。さらに、廃水中に、アンモニア性窒素 (NH₄-N) が高濃度に含まれている場合には、硝酸性窒素 (NO₃-N) まで硝化反応が進まず、活性汚泥処理水に亜硝酸性窒素 (NO₂-N) が蓄積して、NO₂-N 起因の COD_{Mn} が上昇しやすい課題がある³⁻⁵⁾。

したがって、このような廃水が大量に流入する下水処理場の活性汚泥処理水の水質を向上するためには、難分解性有機物起因の COD_{Mn} の削減、NO₂-N 起因の COD_{Mn} 発生防止、および色度の削減を検討する必要がある。

ある。

難分解性有機物起因の COD_{Mn} を生物処理によって削減する方法については、長時間 SRT 法や固定化担体を用いた方法の検討が進められている³⁾。しかし、長時間 SRT 法の場合、施設の大型化やバルキングが発生しやすくなる課題がある。また、微生物による有機物起因の COD_{Mn} 削減には限界があると思われる。

NO₂-N 起因の COD_{Mn} の生成を生物処理によって抑制する方法については、DO や ORP を低めに保ち NO₂-N の生成を防止する方法、NO₃-N の生成を促進する方法、あるいは、活性汚泥循環変法などの適用によって脱窒する方法などが考えられる。しかし、いずれの方法を適用するにしても、廃水の性状によっては硝化阻害の発生などが予想される。このため、都市下水処理の知

* 新日本製鐵(株)技術開発本部設備技術センター 〒293 千葉県富津市新富20-1

** 新日本製鐵(株)技術開発本部プロセス技術研究所 同上

*** 新日本製鐵(株)鉄鋼海洋事業部水道・土木エンジニアリング部 〒100-71 東京都千代田区大手町2-6-3

見をそのまま適用できない。

一方、オゾンやフェントン法などによる化学酸化法は、難分解性有機物に起因する COD_{Mn} や色度の削減に有効であり、し尿処理や染色工場排水の分野で多くの報告例がある⁶⁻¹¹⁾。しかし、化学酸化法は、廃水量が増大するとランニングコストがかなり上昇する。このため、効率的な適用を検討する必要がある。

著者らは、難分解性有機物と $100 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む皮革工場廃水を対象として、処理水質を効率的に向上できる生物処理法を検討してきた。これまでに、活性汚泥処理とセラミックス担体を充填した固定床型リアクターを組み合わせた2段生物処理プロセスは、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を防止し、有機物の除去率も向上できることから、 COD_{Mn} を効率的に削減できる見通しを得た^{12,13)}。しかし、この2段生物処理法によっても、色度の削減や難分解性有機物起因の COD_{Mn} 削減には限界があることが推定される。したがって、処理水質をさらに向上させるためには、オゾン処理などの化学酸化法が必要となると思われる。

今回の研究では、下水処理場に流入する皮革工場廃水を対象として、活性汚泥処理と固定床型リアクターを組み合わせた2段生物処理の年間連続実験を行い、 COD_{Mn} と色度の削減を評価した。さらに、活性汚泥処理水にオゾン処理を適用し、 COD_{Mn} と色度の削減効果を検討した。

2. 実験装置と実験方法

皮革工場排水の処理プロセスは、基本的には既報¹³⁾で詳細を述べた2段生物処理法であるが、今回はさらにオゾン処理を付加して検討した。

2段生物処理法は、有機物の酸化を目的とした活性汚泥法と残留する有機物の酸化および $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応を促進することを目的とした固定床型リアクターから成り立っている。また、オゾン処理は、活性汚泥処理で除去できない色度や難分解性有機物に起因する COD_{Mn} の削減を目的としている。

2.1 2段生物処理実験装置と実験方法

皮革工場廃水の水質は、既報¹³⁾で述べているように、

COD_{Mn} が $300 \sim 550 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 D-COD_{Mn} が $150 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 T-N が $150 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が $100 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であった。

既報¹³⁾で詳細を述べた Fig. 1 の実験装置に、この排水を通水し、連続実験を実施した。

活性汚泥法の運転方法は以下の通りである。実験装置の反応槽(有効容量: 100 l)の曝気には、皮革工場廃水が流入する既設の下水処理場での活性汚泥処理と同様に、空気ではなく酸素を使用した。反応槽に活性汚泥を投入し、実廃水を通水しながら、HRT を 24, 16, 12 時間と順次短縮し、約3カ月間の馴養運転を行った。この後、高水温期においては、反応槽の HRT が 12 時間、SRT が 7 日程度の条件で運転した。さらに、冬季の低水温期においては、反応槽の HRT が 16~20 時間、SRT が 8~9 日程度の条件で運転した。なお、既報¹³⁾で述べた固定化担体は、今回の実験では添加しなかった。

固定床型リアクターの運転方法は以下の通りである。固定床型リアクターの曝気は、活性汚泥法と同様に、酸素を使用した。反応槽(有効容量: 20 l)には、担体としてサドル型セラミックス(サイズ: $3/4$ インチ; 比表面積: $335 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)を70%充填した。反応槽に活性汚泥を投入し、セラミックスに活性汚泥を付着させた後、実排水を通水し、HRT が 12 時間の条件で約3カ月間馴養した。固定床型リアクターは、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応が進行したことを確認後、高水温期においては反応槽の HRT が 3~4 時間、低水温期においては、反応槽の HRT が 8~12 時間の条件で運転した。

皮革工場廃水は、リンをほとんど含んでいないため、両装置に、リンを $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 連続添加した。また、廃水の pH は、冬期には 8~9 程度まで上昇したが、両装置とも pH 制御は行わなかった。水温は冬季に $7 \sim 10^\circ\text{C}$ まで低下したが、両装置とも温度制御は行わなかった。

2.2 オゾン処理の実験装置と実験方法

Fig. 2 にオゾン処理実験装置の概略図を示す。

オゾン発生機(宮本製作所製, OR15型)は、発生オゾン濃度が $5 \sim 6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、オゾンガス流量が $50 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ 、オゾン発生量が $0.25 \sim 0.30 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ である。ガラス製オゾン接触槽(1 l)は、オゾン濃度計(紫外線吸収式, 荏原実業製)、

Fig. 1 Experimental apparatus consisting of an activated sludge process and a fixed-bed reactor filled with slag ceramics

Fig. 2 Experimental apparatus for ozone batch test

pH センサー (ガラス電極, 電気化学計器6075型), ORP センサー (金-銀/塩化銀複合電極, 電気化学計器6026型) が接続しており, オゾン濃度, pH, ORP を連続測定できる。

オゾン処理実験は, 以下の方法で行った。

オゾン接触槽は20℃一定に制御した恒温槽内に設置した。オゾン接触槽に活性汚泥処理水を500ml 投入した後, オゾン発生機を稼働させ, 所定時間 (0~20分) 稼働させた後, オゾン処理水を採取し, 処理水質を分析した。オゾン消費量は, 発生オゾン濃度および排気オゾン濃度の記録から以下の式で求めた。

オゾン消費量 (mg) = オゾンガス供給量 × (発生ガスオゾン濃度 - 排気ガスオゾン濃度) × 稼働時間

2.3 分析方法

皮革工場廃水, 活性汚泥処理水, 固定床型リアクター処理水の水質および反応槽内の MLSS, MLVSS 濃度は, 週に3回測定した。BOD は BOD 自動測定装置 (大倉電気製クローメーター) を用いて分析した。pH, SS, COD_{Mn}, 溶存態 COD_{Mn} (以下, D-COD_{Mn} と表示), M アルカリ度は, JIS 工場排水試験方法 (JIS-K0102) に準拠して分析した。溶存態有機炭素 (以下, TOC と表示) は, 東洋汙紙 5 C で汙過後, 全自動 TOC 分析装置 (島津製作所製, TOC-5000型) を用いて分析した。色度は, 東洋汙紙 5 C で汙過後, JIS 工業用水試験方法 (JIS-K0101) に準拠して分析した。NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N は, オートアナライザー (ブランルーベ社製) を用いて, 紫外吸光度は, 東洋汙紙 5 C で汙過後, 自動走査型分光光度計 (日立製作所, U-3200) を用いて分析した。オゾン発生器の発生オゾン濃度と排気オゾン濃度は, 紫外線吸収式オゾン濃度計 (荏原実業製) を用いて測定した。

Fig. 3 Daily changes of effluent quality by an activated sludge process

3. 実験結果と考察

3.1 生物処理による COD_{Mn} の削減

3.1.1 活性汚泥処理による COD_{Mn} の削減

Fig. 3 に高水温期 (水温: 20~26℃) と低水温期 (水温: 8~12℃) の活性汚泥処理水の D-COD_{Mn}, TOC, NO₂-N の水質の経日変化を示す。さらに, Table 1, Table 2 に, 高水温期および低水温期の皮革工場廃水, 活性汚泥処理水の平均水質を示す。

高水温期においては, 活性汚泥処理水の BOD は, 平均 5 mg/l, また, TOC は平均 24 mg/l と良好な結果が得られた。しかし, NO₂-N が平均 16 mg/l 蓄積した。この結果, 高水温期における活性汚泥処理水の D-COD_{Mn} は, NO₂-N 起因の COD_{Mn} が含まれるため, 平均 67 mg/l となった。

一方, 低水温期においては, 活性汚泥処理水の BOD は, 平均 25 mg/l, TOC は平均 43 mg/l となり, 高水温期よりも悪化した。また, 水温の低下に伴い, 硝化反応は進行せず, NH₄-N として残留した。NO₂-N も平

Table 1 Summary of wastewater and effluent quality during high water temperature period.
HRT of activated sludge process: 12 hours;
HRT of fixed-bed reactor: 4 hours; Average water temperature: 21°C (19–23°C); Experimental period: Oct. 1993

		Wastewater	Effluent of 1 st stage	Final effluent
pH	(-)	7.8	7.0	6.0
BOD	(mg · l ⁻¹)	580	4.9	3.7
COD _{Mn}	(mg · l ⁻¹)	323	82.5	53.0
D-COD _{Mn}	(mg · l ⁻¹)	160	67.3	44.9
TOC	(mg · l ⁻¹)	200	23.8	22.9
T-N	(mg · l ⁻¹)	147	97.3	89.8
NH ₄ -N	(mg · l ⁻¹)	105	61.7	22.6
NO ₂ -N	(mg · l ⁻¹)	0.06	16.1	1.98
NO ₃ -N	(mg · l ⁻¹)	0.25	19.5	65.2
M-alkalinity	(mg · l ⁻¹)	419	220	19.9

^a Values are average data of 11 samples.

Table 2 Summary of wastewater and effluent quality during low water temperature period.
HRT of activated sludge process: 16 hours;
HRT of fixed-bed reactor: 4 hours; Average water temperature: 12°C (10–16°C); Experimental period: Dec. 1993

		Wastewater	Effluent of 1 st stage	Final effluent
pH	(-)	8.7	7.4	6.2
BOD	(mg · l ⁻¹)	753	25	15.5
COD _{Mn}	(mg · l ⁻¹)	380	94.9	56.4
D-COD _{Mn}	(mg · l ⁻¹)	278	68.9	43.9
TOC	(mg · l ⁻¹)	323	43.0	29.3
T-N	(mg · l ⁻¹)	155	111	98.7
NH ₄ -N	(mg · l ⁻¹)	119	84.9	39.4
NO ₂ -N	(mg · l ⁻¹)	0.13	6.89	0.67
NO ₃ -N	(mg · l ⁻¹)	0.10	19.1	57.3
M-alkalinity	(mg · l ⁻¹)	422	254	22.6

^a Values are average data of 12 samples.

均6.9mg·l⁻¹以下となった。この結果、低水温期における活性汚泥処理水のD-COD_{Mn}は、平均69mg·l⁻¹となった。このD-COD_{Mn}は、ほぼ有機物起因であると推定される。

これらの結果から、活性汚泥法により、廃水のCOD_{Mn}を削減するためには、高水温期にはNO₂-Nの蓄積を抑制することが、また、低水温期には有機物負荷をかなり下げて有機物の分解を進めることが重要であることがわかった。

したがって、活性汚泥法によって、安定してCOD_{Mn}を削減するためには、高水温期と低水温期でかなり異なる運転方法が必要であると思われる。なお、本廃水の場合、高水温期においてSRTを29日程度とっても、NO₃-Nを生成する硝化反応の促進はかなり困難である¹³⁾。

3.1.2 2段生物処理によるCOD_{Mn}の削減

Fig. 4に高水温期(水温:20~26°C)と低水温期(水温:8~12°C)の固定床型リアクター処理水のD-COD_{Mn}, TOC, NO₂-Nの水質の経日変化を示す。さらに、Table 1, Table 2に、高水温期および低水温期の皮革工場廃水、活性汚泥処理水、固定床型リアクター処理

Fig. 4 Daily changes of effluent quality by an two-stage biological treatment process

水の平均水質を示す。

高水温期においては、固定床型リアクター処理水のBODは平均 $4\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、TOCは平均 $23\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、活性汚泥処理水より改善された。さらに、処理水に $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積せず、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応が促進された。この結果、固定床型リアクター処理水の D-COD_{Mn} は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 起因の COD_{Mn} を含まないため、平均 $45\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となり、活性汚泥処理水より $12\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度削減できた。

低水温期においても、固定床型リアクター処理水のBODは平均 $16\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、TOCは平均 $29\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となり、活性汚泥処理水よりかなり改善された。また、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積が見られず、平均 $0.7\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。また、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が平均 $57\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応がかなり進行した。この結果、低水温期の固定床型リアクターの D-COD_{Mn} は、平均 $44\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となり、活性汚泥処理水より $25\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 削減できた。

これらの結果から、活性汚泥処理の後段に固定床型リアクターを設置する2段生物処理プロセスは、 COD_{Mn} の削減に効果があることが明らかになった。固定床型リアクターにおいては、前段の活性汚泥処理で亜硝酸酸化細菌への阻害成分がかなり削減されていることが推定される。このため、増殖速度の遅い硝化細菌が増殖しやすく、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応が生じやすいと思われる。しかも、SRTの管理が不要という利点があり、安定して COD_{Mn} の削減が可能と考えられる。

しかし、固定床型リアクターを設置しても、 D-COD_{Mn} は $45\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度残留している。 COD_{Mn} をさらに削減するためには、オゾンなどの化学処理の適用が必要であると思われる。

3.2 生物処理による色度の削減

活性汚泥処理水の色度は、40～70度であり、薄い茶褐色を呈していた。また、波長250～280nmに紫外光の吸収ピークがあった。

固定床型リアクター処理水の色度は、35～65度であり、ほとんど活性汚泥処理水と変わらなかった。また、波長250～280nmに紫外光の吸収ピークがあることも変わらなかった。

この結果から、固定床型リアクターによって色度を削減することがかなり困難であることが明らかになった。また、紫外光の吸収ピークは、沅過や凝集沈殿によっても除去できなかった。したがって、色度を削減するためには、オゾンなどの化学処理の適用が必要であると思われる。

3.3 オゾン処理による色度の削減

3.3.1 オゾンによる色度と紫外吸収スペクトルの変化

活性汚泥処理水の色度および E_{260} とオゾン接触時間との関係をFig. 5に示す。

活性汚泥処理水の色度は、オゾン接触時間15分までオゾン接触時間に比例してほぼ直線的に減少し、65度から15度まで低下し脱色が進行した。

また、活性汚泥処理水は、波長250～280nmに紫外光の吸収ピークを持っている。この E_{260} も15分で0.35から0.24まで低下した。波長250～280nmの光の吸収ピークは、芳香族系化合物の不飽和結合に由来していると思わ

Fig. 5 Time course changes of color and E_{260} by ozonation

Fig. 6 Time course changes of nitrogen by ozonation

れる⁹⁾。

これらの結果から、オゾン処理は、皮革工場廃水に起因し、生物処理で除去が困難な色度の削減に対して効果があることがわかった。また、波長250～280nmに光の吸収ピークを持つ芳香族系化合物と推定される物質は、CODや色度と関連があることが推定される。

3.3.2 色度除去のためのオゾン消費量の推定

オゾン処理は皮革工場廃水に由来する色度の除去に対して効果があることが明らかになったので、色度除去のためのオゾン消費量を検討した。

オゾンは色度ばかりでなく、色度に関係ない還元性化

化合物を酸化する。Fig. 6 に活性汚泥処理水の窒素とオゾン接触時間との関係を示す。これから、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の $\text{NO}_3\text{-N}$ までの酸化反応は、Fig. 5 の色度除去反応とほぼ同時期に進行していることがわかった。したがって、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を酸化するための必要オゾン量が $3.3\text{mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1}\text{NO}_2\text{-N}$ であることから、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が残留していると、色度除去のためのみかけのオゾン消費量が増加することが容易に予想される。

そこで、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が活性汚泥処理水に高濃度に残留している場合とほとんど残留していない場合の、色度除去量とオゾン消費量の関係を検討した。この結果を Fig. 7 に示す。この結果、オゾン消費量は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が活性汚泥処理水に $24\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 残留している場合、2 倍以上の値となった。これから $\text{NO}_2\text{-N}$ が活性汚泥処理水に高濃度に残留していると、色度の除去効率が悪化することがわかった。

さらに、Fig. 8 に活性汚泥処理水の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度と色度除去単位あたりのオゾン消費量との関係を示す。 $\text{NO}_2\text{-N}$ が $5 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の場合、色度除去単位あたり

Fig. 7 Relationship between ozone consumption amount and color removal

Fig. 10 Time course changes of effluent quality

示す。

活性汚泥処理水に $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積している場合、当初、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化によって、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 起因の D-COD_{Mn} が大きく減少した。 $\text{NO}_2\text{-N}$ の消失には15分を要した。この期間の D-COD_{Mn} の削減は、主として $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化によるものと思われる。また、活性汚泥処理水中の TOC は、オゾン処理によってほとんど減少しなかった。約20分で、 D-COD_{Mn} は $25\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで減少した。

$\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積していない活性汚泥処理水の場合においても、処理水の D-COD_{Mn} は、オゾン接触時間を増加させるにつれ減少した。この場合の D-COD_{Mn} の減少は、主として有機物の酸化によるものと思われる。この場合も TOC はほとんど減少しなかった。約20分で、 D-COD_{Mn} は $27\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで減少した。

これらの結果から、オゾン処理によって、活性汚泥処理水の COD_{Mn} を削減できることが明らかになった。しかし、生物処理水に $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積している場合 $\text{NO}_2\text{-N}$ によるオゾンの消費が優先的に起こり、オゾン消費量が增大してしまう。したがって、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を防止することが重要である。

3.4.2 COD_{Mn} 除去のためのオゾン消費量

オゾン処理は、皮革工場廃水の活性汚泥処理水の

COD_{Mn} の削減に効果があることが明らかになった。このため、有機物起因の D-COD_{Mn} 除去のためのオゾン消費量を検討した。

この結果、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の影響を無視できるデータから算出した有機物起因の D-COD_{Mn} 除去量あたりのオゾン消費量は、 $2 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{COD}_{\text{Mn}}$ 程度であると推定された。この値は、既存の報告にある COD_{Mn} 除去量あたりのオゾン消費量とほぼ一致した¹⁰⁾。なお、このオゾン消費量は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の影響を考えていないため、処理水に $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積している場合には、 $\text{NO}_2\text{-N}$ によるオゾンの消費量を付加する必要がある。

4. 結 論

下水処理場に流入する高濃度の有機物と $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む廃水として皮革工場廃水を選定し、 COD_{Mn} や色度を効率的に削減するため、活性汚泥法と固定床型リアクターによる2段生物処理法およびオゾン処理を検討した。この結果、以下のことを明らかにした。

1) 活性汚泥法単独の場合、高水温期には $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積が生じやすく、低水温期には TOC の分解性が悪化しやすかった。この結果、活性汚泥処理水の COD_{Mn} は、年間を通じ不安定であった。

2) 活性汚泥法と固定床型リアクターを組み合わせた2段生物処理法は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を生成する硝化反応を促進でき、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を防止できた。また、有機物の分解性も向上した。この結果、2段生物処理法は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ や有機物に起因する COD_{Mn} をかなり削減できた。

3) 2段生物処理法によって、皮革工場廃水に起因する色度を除去することは困難であった。

4) オゾン処理は、活性汚泥処理水に残留している色度の除去に効果があった。また、色度除去単位あたりのオゾン消費量は、 $0.3 \sim 0.6 \text{ mgO}_3$ であった。しかし、オゾン消費量は、色度除去反応と $\text{NO}_2\text{-N}$ の酸化反応が同時に進行するので、活性汚泥処理水に $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積していた場合かなり増加した。

5) オゾン処理は、活性汚泥処理水の COD_{Mn} 削減に効果があった。有機物起因の D-COD_{Mn} 1 mg 除去のためのオゾン消費量は、 2 mg 程度と推定された。また、オゾン消費量は、活性汚泥処理水に $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積した場合かなり増加することが推定された。

以上、皮革工場廃水に対し、2段生物処理法は、 COD_{Mn} 削減に効果があることが、また、オゾン処理は色度および COD_{Mn} 削減に効果があることがわかった。また、オゾン処理により色度や COD_{Mn} 削減を効率的に行うためには、生物処理において $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を防止することが重要であることがわかった。2段生物処理法は $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を防止でき、オゾン消費量を抑制できると推定されるので、今後、この検証を行っていく予定である。

(原稿受付 1996年5月1日)

(原稿受理 1996年9月4日)

参 考 文 献

- 1) 白庄司宏(1990)難分解性 COD 対策, 下水道協会誌, 27(319), 15-21.
- 2) 玉木勉(1991)酸素活性汚泥循環変法による難分解性有機物の除去, 環境技術, 20, 432-436.
- 3) 建設省土木研究所(1991)難分解性 COD 成分の除去に関する

- 共同研究報告書，建設省土木研究所共同研究報告書，51.
- 4) 栗林宗人，村上忠弘，篠部かおる(1985) 実プラントによる返流水個別処理導入の効果，京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム講演論文集，7，284-288.
- 5) Turk, O. (1989) Stability of nitrite build-up in an activated sludge system, *J. Water Pollution Control Fed.*, **61**, 1440-1448.
- 6) 二本鋭雄(1988) 有機化合物のオゾン酸化造水技術，14(4)，13-19.
- 7) 宗宮功(1989) オゾン利用水処理技術，公害対策同友会.
- 8) 海賀信好(1990) オゾンによる水処理の特性，水質汚濁研究，13(2)，8-12.
- 9) 丹保憲仁(1982) 水中有機成分のオゾン酸化とその生物分解性，下水道協会誌，19(216)，45-50.
- 10) 村田恒夫(1992) 下水の高度処理技術，pp.88-91，理工図書.
- 11) 福島賢一，青木実(1993) 染色排水に起因する着色処理水のオゾン処理，第31回下水道研究発表会講演集，530-532.
- 12) 三木理，嘉森裕史，藤井正博(1993) 下水の高効率処理技術の開発—その12—，第30回下水道研究発表会講演集，362-364.
- 13) 三木理，嘉森裕史，藤井正博(1994) 高炉水砕スラグ系担体を用いた難分解性廃水の生物学的処理，水環境学会誌，17，443-450.
- 14) 三木理，嘉森裕史，矢部英昭(1995) 工場廃水流入下水の活性汚泥処理水のオゾン処理第32回下水道研究発表会講演集，607-609.