

— 活性汚泥法による高濃度、高負荷処理 —

石油化学廃水の処理

Treatment of Wastewater from Petrochemical Industry
— Activated Sludge Process under High
Concentration and High Load Condition —

廃水総量規制の実施に伴い、石油化学廃水の高度処理が望まれている。その前処理として活性汚泥法が有効であるが、原廃水の多様性と水質変動のために処理水が安定せず、必要以上に大きな設備となっているのが実情である。

ナイロン原料のカプロラクタム製造プラントは、工程が多く、処理の難しい廃水が排出されるが、処理対象廃水を選択して投入水質、水温、pHなど運転条件を一定に保つ努力により、年間を通して安定した処理水を得ることができた。

従来、余剰汚泥の処分は問題であったが、ベルトプレス形脱水機により自動運転が可能となり、焼却炉で処理を行なっている。

村田稔恵* Toshie Murata
永利莞爾** Kanji Nagatoshi
中嶋一郎*** Ichirô Nakajima
松野正一**** Shôichi Matsuno
加藤洋一**** Yôichi Katô

1 緒 言

石油化学工業より排出される廃水は、大部分が冷却水であり、汚濁廃水はその一部であるが、各種中間生成物が混入し化学的酸素要求量(以下、CODと略す)濃度の高いものが多い。

CODの除去法としては、一般に生物分解法、吸着法、逆浸透法などがあるが、成分の多様性、ランニングコストなどの点から活性汚泥法による場合が多い。

この論文は、ナイロン原料であるε-カプロラクタム製造工程より排出される有機酸を主体とした有機性廃水を対象として、装置の計画、及び実運転の際の問題点について述べ、石油化学廃水処理装置を計画する際の参考に供したい。

2 処理方式の選定

処理装置を計画するときは目標水質に到達するために、最も合理的な方式を選ぶことは論を待たないが、COD濃度数千ppmの廃水を処理するには、活性汚泥法、散水ろ床法などの生物分解によるのがほとんど唯一の方法と考えられる。

この計画では活性汚泥法を前提とし、生物処理可能な廃水を選別して処理対象廃水とすることにした。

その結果として全体の水質が目標水質に達しない場合には、更に高度処理、あるいは別の処理法を検討する予定であったが、現在の規制に対しては活性汚泥法だけで十分達成されることが分かった。

但し、活性汚泥法は処理機構そのものが未知の部分が多く、

装置の計画及び運転管理には多分に経験的なものを要求されるのが実情である。

3 水 質

各工程からの廃水は、一例として表1のような水質であるが、これらの各廃水について簡単な方法により活性汚泥に適用可能な廃水を分類し、処理対象廃水を選別した。その混合したものの水質は表1の末尾に示すとおりである。

この水質は生物にとって次の点が問題であり、各の最適値は処理実験によって解明した。

- (1) COD濃度が高い。
- (2) 水温が高い。
- (3) pH値が低い。

4 処理実験

処理実験はできるだけ実装置に近い規模が望ましいが、日程の都合でベンチスケールのテスト機により行なうことにした。このテスト機は曝気槽4lであり、最終的に決定された実装置の曝気槽と比較すると1/10の大きさであるため、この装置によって完全な運転データを把握することは不可能である。しかし、過去の実績による比較データから、このテストで決定されたCOD-容積負荷によって、ほとんど大差なく実装置を計画できる。

但し、余剰汚泥発生量はこの実験では決められず、この数値が焼却炉など汚泥処分を決定する際の基本データであることを考慮すれば、予備実験でいかにそれを把握するかが今後の研究課題である。

約3ヶ月間現地、及び日立プラント建設株式会社研究所で実験を行なった結果、次の諸点が解明された。

4.1 Cr-COD容積負荷

一般に石油化学廃水のCr-COD(重クロム酸によるCOD)容積負荷は2kg/m³/d程度であるが、この実験では廃水の調整を適切に行なうことにより4kg/m³/dまで処理できることが分かった。

表1 廃水水質 カプロラクタム製造プラントより廃水される水質の一例であるが、活性汚泥に適用可能な処理対象廃水を選別した。

項目 \ 種類	A	B	C	D	混合 廃水
pH	10.45	5.72	2.30	8.80	4 ~ 6
Cr-COD	9,000	36,000	115,000	700	11,000
水 温	—	—	—	—	70 ~ 80℃

注：単位 (ppm)

* 宇部興産株式会社宇部カプロラクタム工場工務部 課長 ** 宇部興産株式会社宇部カプロラクタム工場製造部 係長
*** 日立プラント建設株式会社研究所 **** 日立プラント建設株式会社

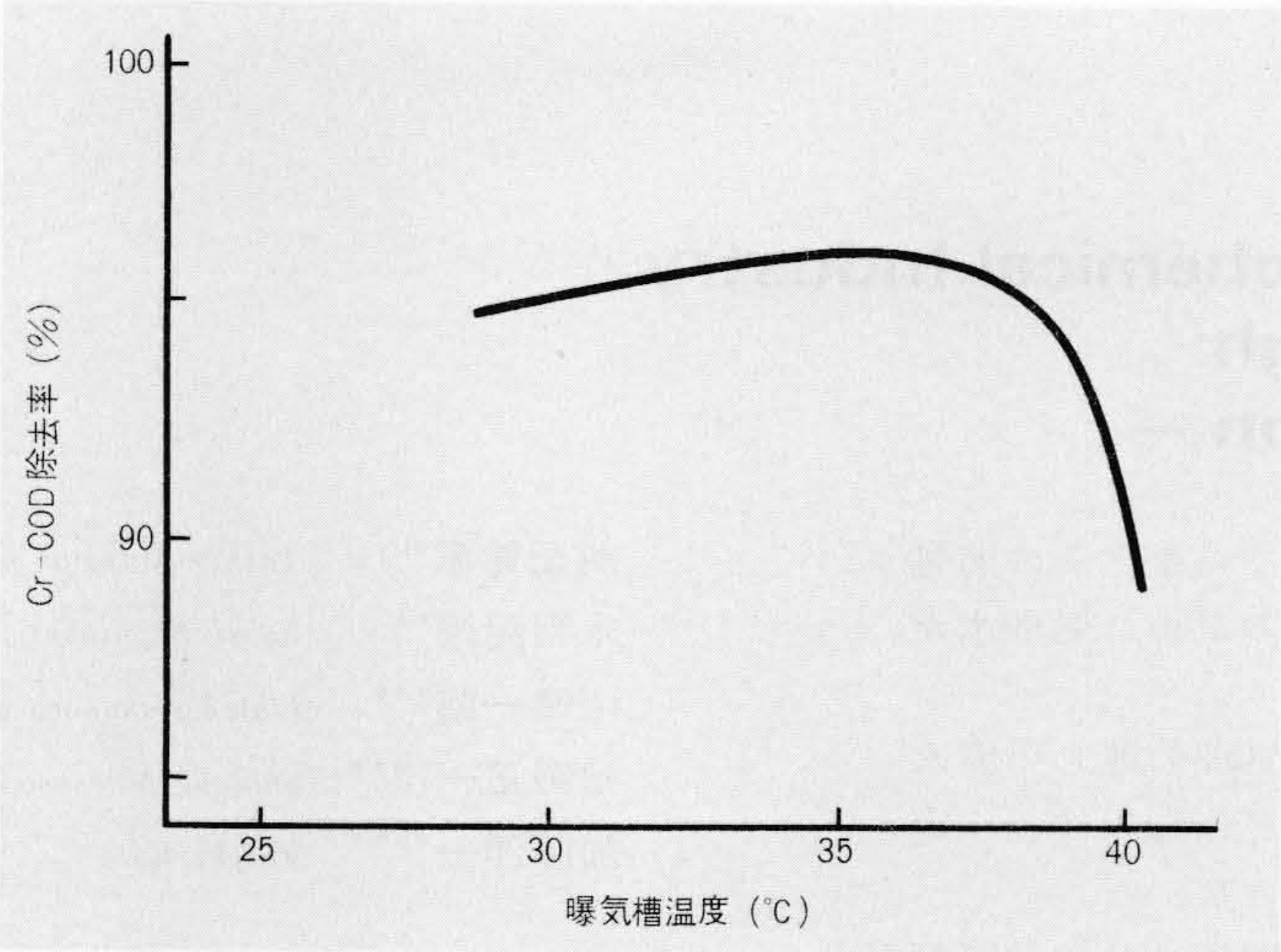


図1 水温と除去率の関係 水温38℃までは除去率はあまり変わらず40℃で約10%低下する。

4.2 最適水温

従来、活性汚泥の最適水温は25℃前後と言われてきたが、図1に示すように除去率は38℃まではほとんど低下せず、40℃で約10%低下する。

従って、実装置は夏季は冷却器を、冬季は他工場の熱水を使用して曝気槽投入水温を35℃にする。

4.3 投入COD濃度

活性汚泥法では容積負荷とともに廃水のCOD濃度が処理効果に大きな影響を与えるが、図2に示すようにCr-COD濃度4,000ppmで除去率が低下する、従って廃水を希釈して投入しなければならない。

しかし、その濃度は汚泥の馴養が進むにつれて、より高くなる可能性があるため、実運転では希釈水量が徐々に減少することが期待される。

4.4 最適pH

一般に活性汚泥の最適pH値は中性付近にあると考えられるが、原廃水のpHが有機酸によってもたらされる場合は、生物分解によってpHが上昇することが期待されるので、酸性のまま投入することが考えられる。

実験結果では、pH3.5～4で投入して処理水pHを7前後に維持することができた。従って、廃水の中和は不要と思われるが、水質が変動することも懸念されたので中和設備を設置した。

5 装置の設計

曝気槽への廃水投入条件を表2に示す。

5.1 廃水調整槽

廃水系統は十数系統あり、各が、あるサイクルで大きく変化している。周知のように生物処理の弱点は条件の急変であ

表2 曝気槽投入水質 pHが低く、CODが高い。

種 別	水 質
p H	3.5～4
Cr-COD	4,000ppm以下
水 温	35℃

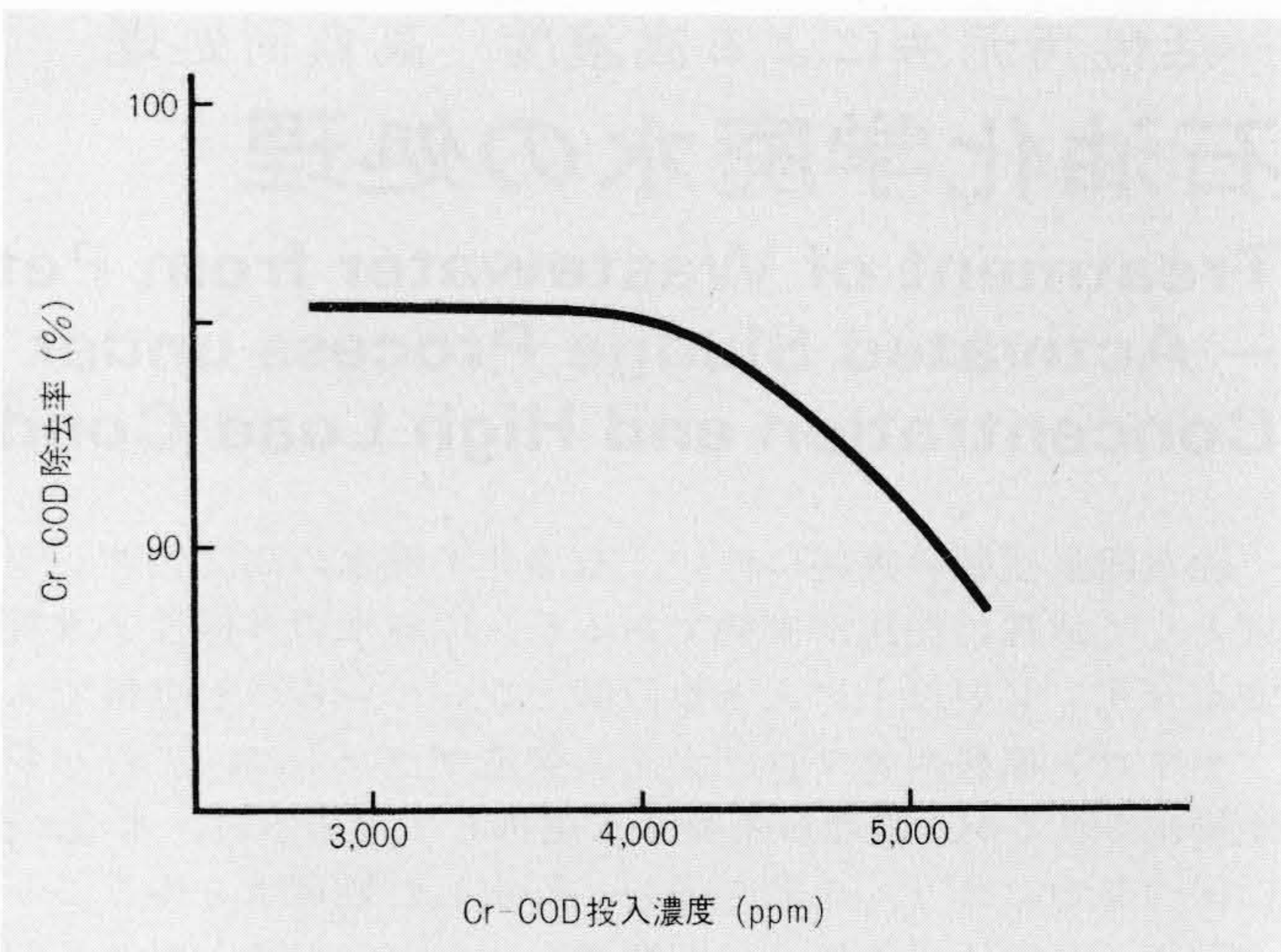


図2 投入濃度と除去率の関係 Cr-COD投入濃度が4,000ppmを超えると、除去率は低下する。

るため、1日滞流の調整槽を設け、できるだけ水質変動の少ない廃水を供給するものとした。

5.2 曝気槽

槽の断面形状を5m×5mとし、ステップエアレーション方式とした。

5.2.1 酸素供給方式及び通気量

酸素供給方式としては散気式、表面曝気式、及び純酸素吹込式があるが、騒音、臭気などの二次公害、製造プラント定期修理時(廃水が停止する時期)の管理上の点から散気式を採用した。

なお、散気式は廃水中に過剰にカルシウムがあると、目づまりを発生する。

5.2.2 返送汚泥率

返送汚泥は曝気槽の浮遊固形物(以下、SSと略す)濃度を維持するために行なわれるが、その濃度はCOD-SS負荷により決定される。

今回の計画ではそれらを考慮して、廃水量の100%とした。

5.3 沈殿池

沈殿池水面積の決定は汚泥の沈降速度から決定されるものであるが、汚泥の性状が水質、気候などにより変化するので、実験的に決定することは困難であるため経験的に決定した。

また、断面形状は図3に示すとおりである。

5.4 汚泥処理

返送汚泥の一部が余剰汚泥として抽出されるが、これは汚泥濃度1%のスラリーのため、濃縮したうえで脱水してケーキ状とする。その後、別に設けるロータリーキルンで焼却処分するものとする。

活性汚泥の余剰汚泥は微生物の集合体であるため、非常にぜい弱であり、従来は無機凝集剤(消石灰、塩化第二鉄など)を多量に加えて真空脱水機によって脱水していたものであるが、この計画では最終的に焼却処分することを考えたので、高分子凝集剤で脱水できる「日立ラインフィルター」を採用した。

この脱水機はベルトプレス形で、ぜい弱な汚泥の脱水には好適である。外形を図4に示す。

主な特長は次のとおりである。

(1) 脱水助剤として高分子凝集剤を使用するため、汚泥の増量がなく、焼却炉を腐食することがない。

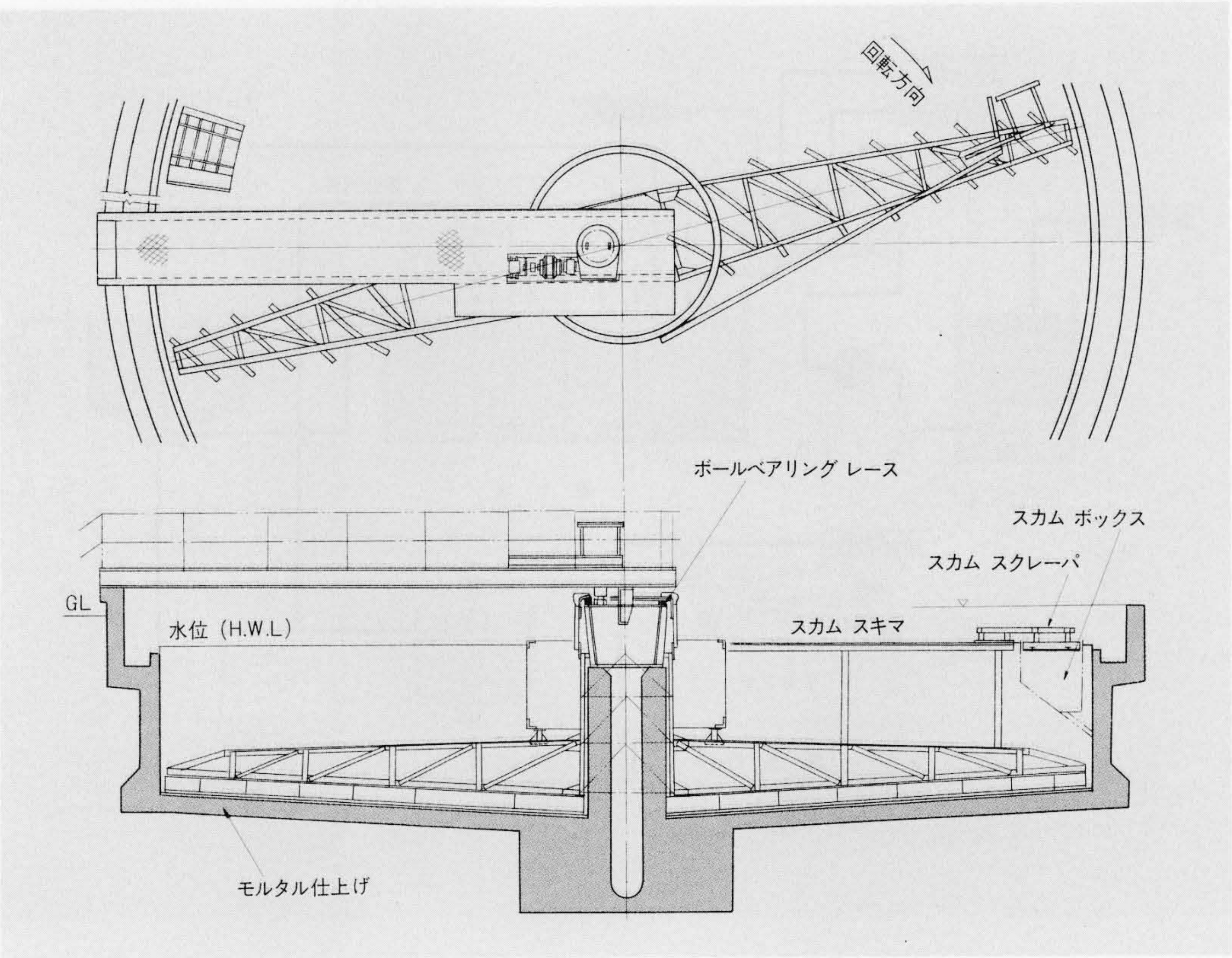


図3 沈殿池 丸形沈殿池の平面図と断面図である。沈殿池水面積の決定は汚泥の沈降速度から決定される。

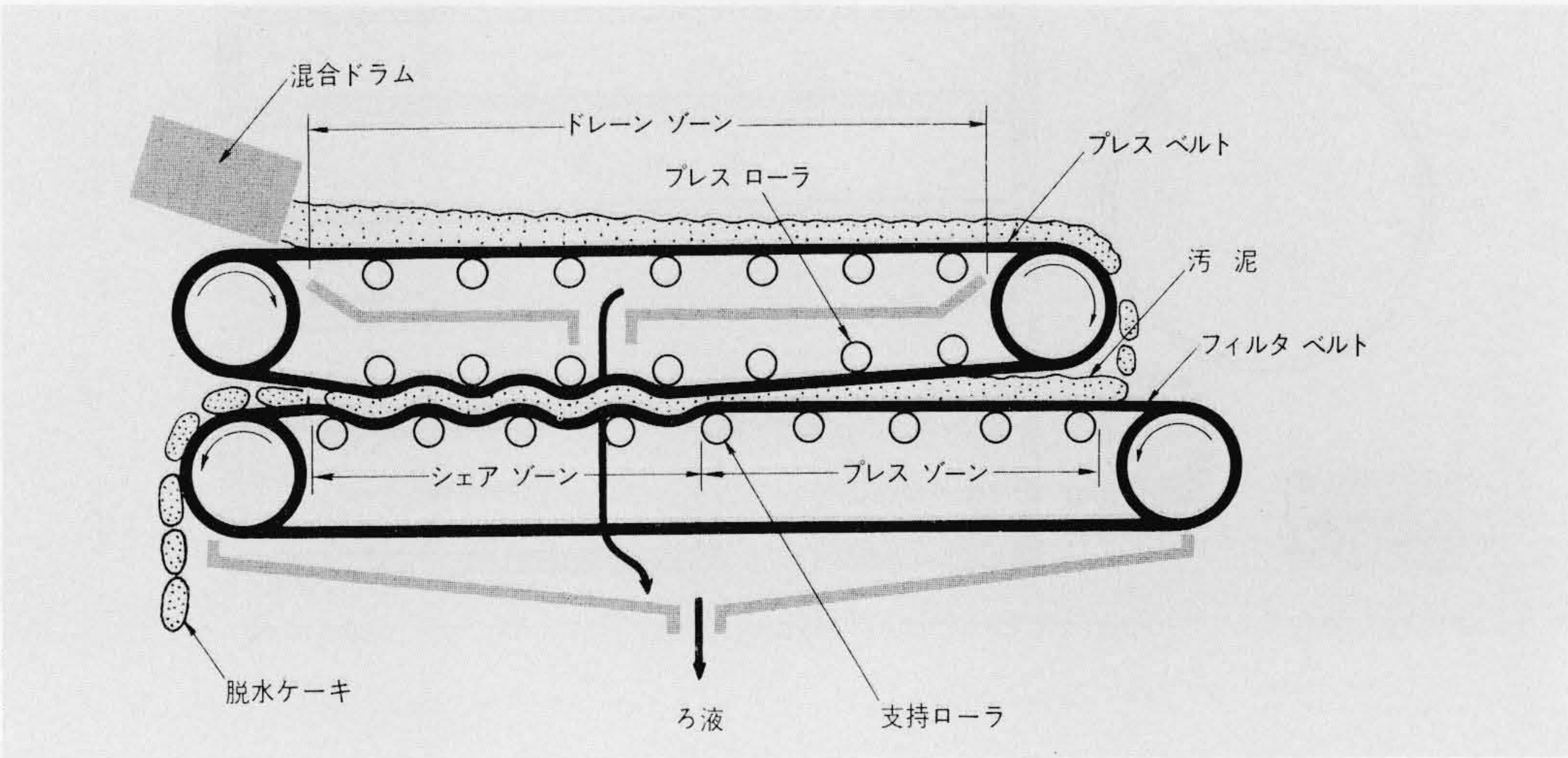


図4 「日立クラインフィルター」原理図 ローラではなく、ろ布全体でしぼる構造のためぜい弱な汚泥でも脱水できる。

- (2) 高速回転部が全くないため故障が少ない。
- (3) 設備動力が非常に小さい。

上記の設計によってこの装置は図5(フローシート)、図6(配置図)に示すとおり決定された。

6 運 転

完成した装置は1年半にわたり運転したが、その外観を図

7に、また運転結果を表3に示す。

6.1 廃水水質の変動による処理水への影響

廃水Cr-CODは3,000～5,000ppmの間で変化しているが、処理水Cr-CODは100～200ppmであり、曝気槽投入濃度に対する除去率は93～96%である。従って、投入濃度よりCOD容積負荷が主導的要因と考えられる。換言すると、投入COD量を一定に保つことができれば、廃水濃度の変動はあまり大

表3 運転結果 投入pHが活性汚泥により改善されている。

種 別	廃 水	処 理 水	種 別	廃 水	処 理 水
p H	4.5	7.6	p H	3.4	7.2
Cr-COD	3,600	150	Cr-COD	3,400	170
希 釈 水 種 別	工 業 用 水		希 釈 水 種 別	工 業 用 水	
			希 釈 水 種 別	海 水	

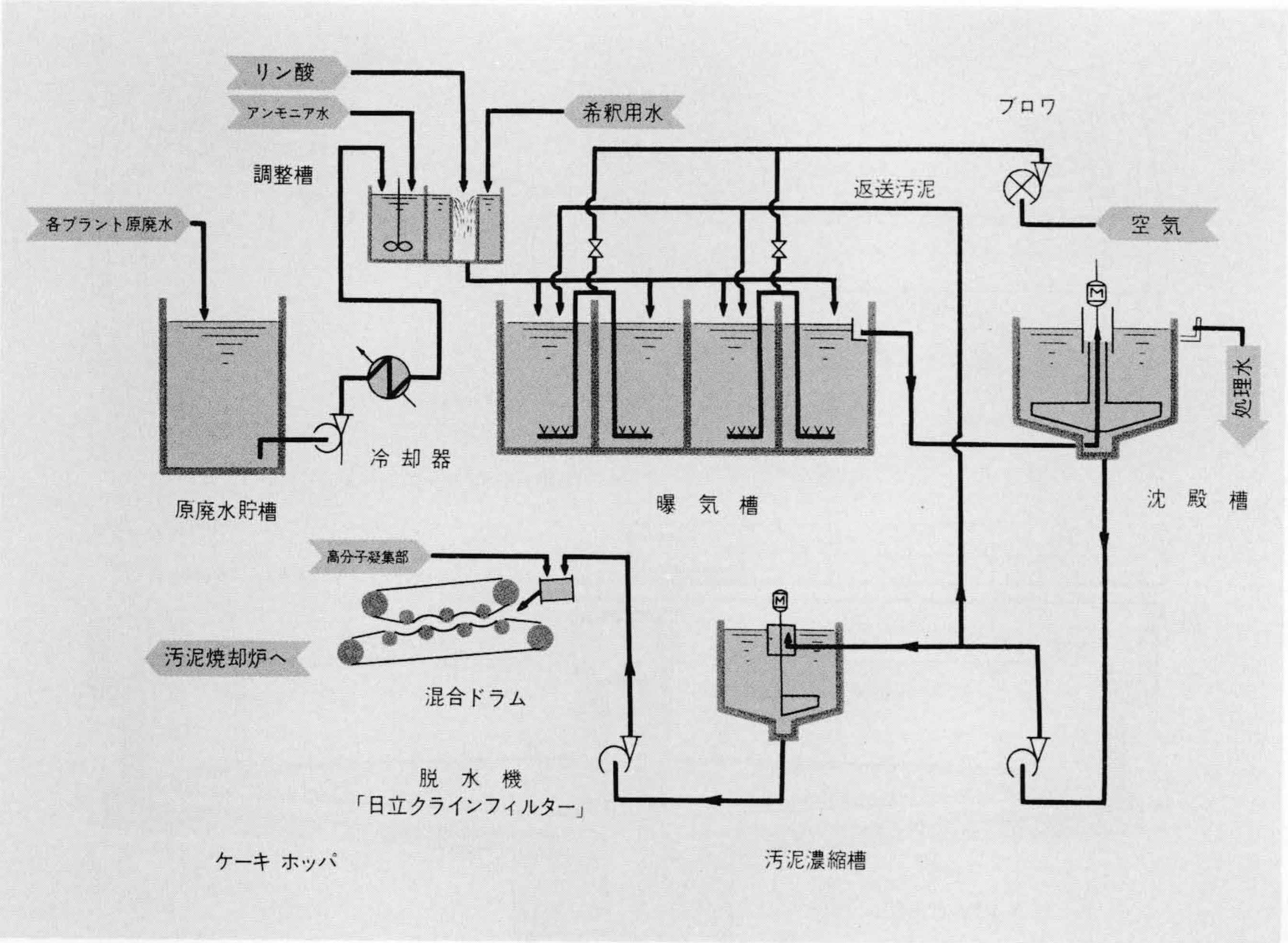


図5 装置フローシート
散気式の曝気で安定した処理を行なっている。また、脱水は「日立クラインフィルター」を使用している。

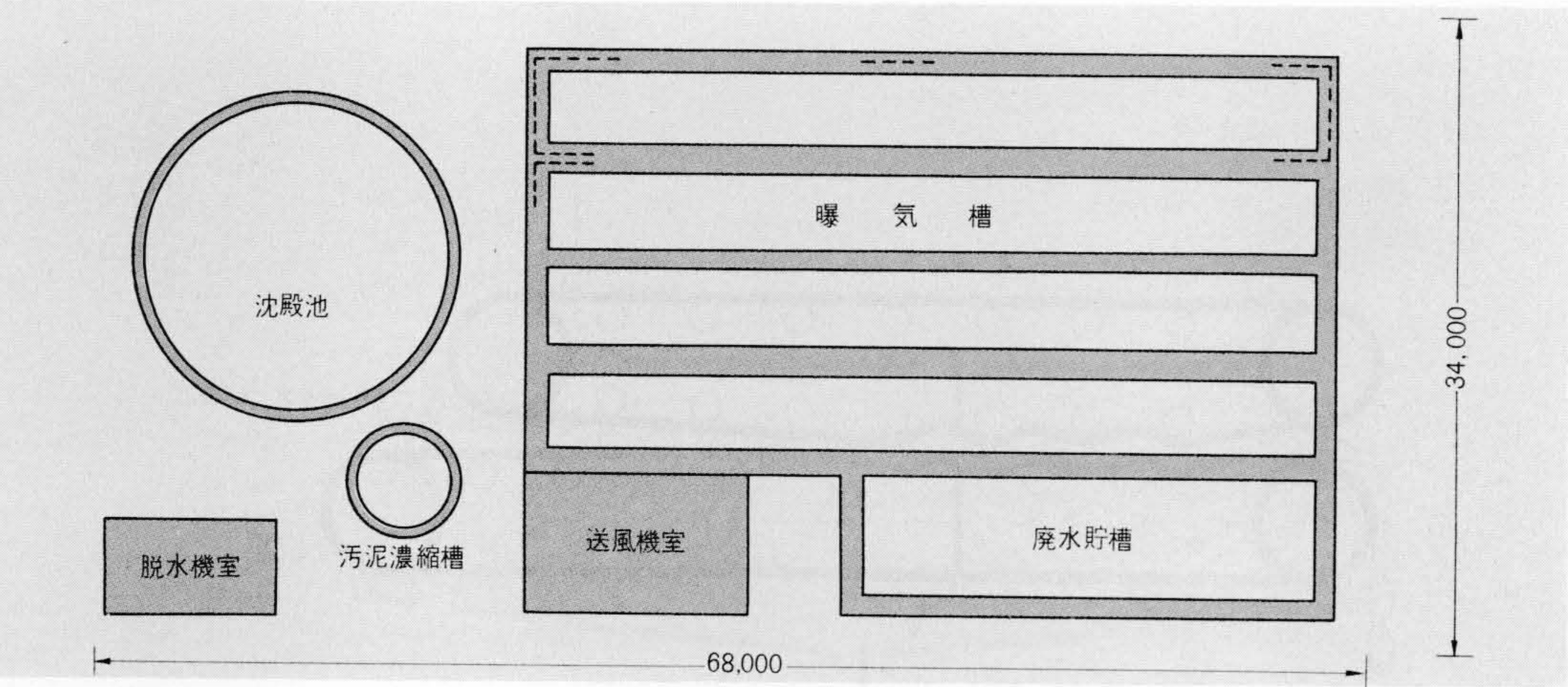


図6 装置配置図 この装置の中心設備は、曝気槽と沈殿池であり、これらをできるだけ、接近させることが必要である。

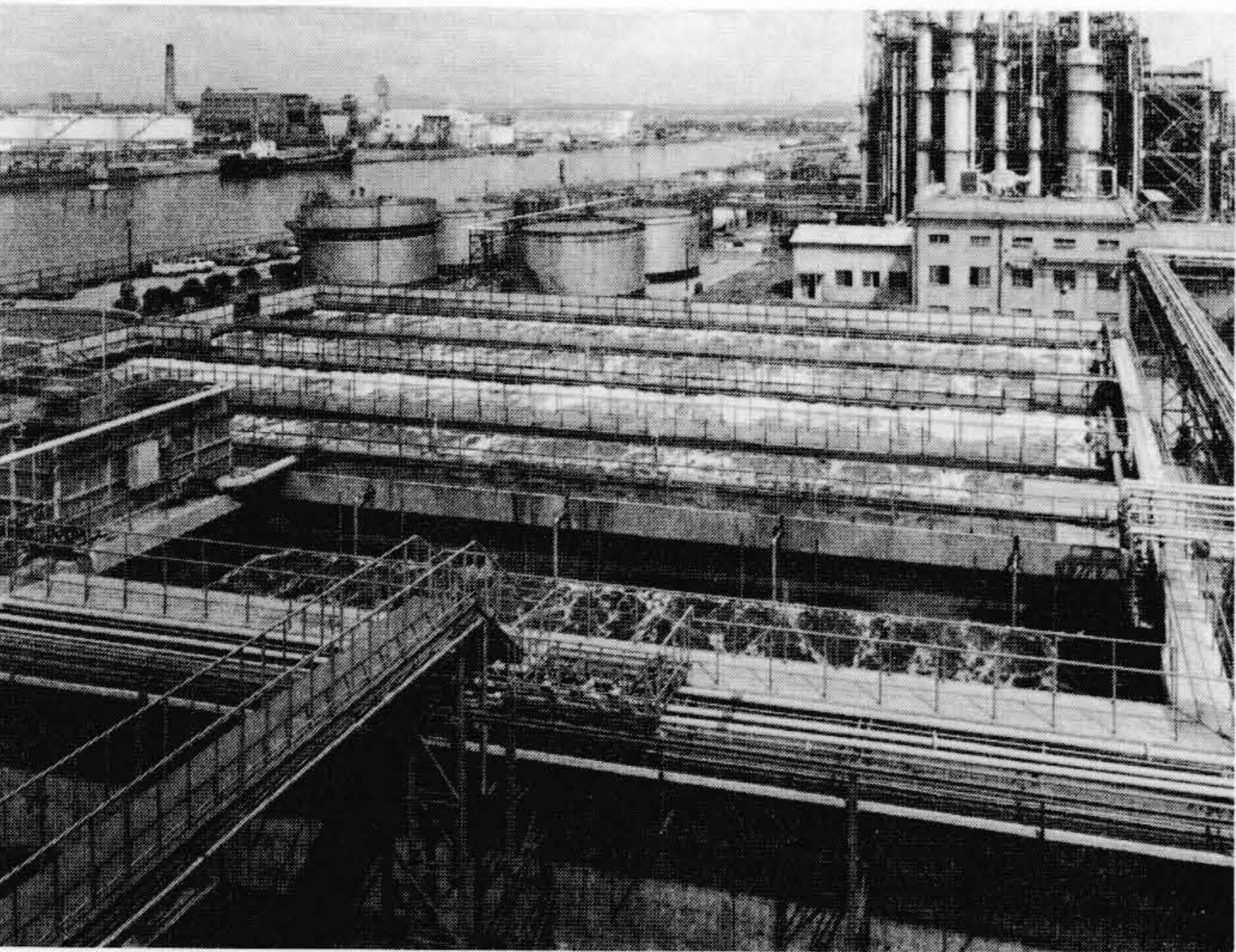


図7 装置全景 稼動中の調整槽(手前)と曝気槽を示す。

きな影響を及ぼさないといえる。

6.2 発 泡

原廃水に有機酸ナトリウム塩が流入すると泡が発生する。常時は処理水を散水して消泡しているが、発泡の激しいときはシリコン消泡剤を投入している。その頻度は月1回程度である。

表4 脱水機運転結果 「日立クラインフィルター」による成績、含水率は高いが、脱水ケーキからの漏水、及びベルトへのべた付きはない。

項 目	試 験 値
汚 泥 投 入 量	4.5～5.0 m ³ /h
ス ラ ッ ジ 濃 度	2.0～3.1%
薬品注入率(高分子凝集剤)	7,000ppm
脱水ケーキ含水率	86～88%
脱 水 速 度	10kg/m ² /h

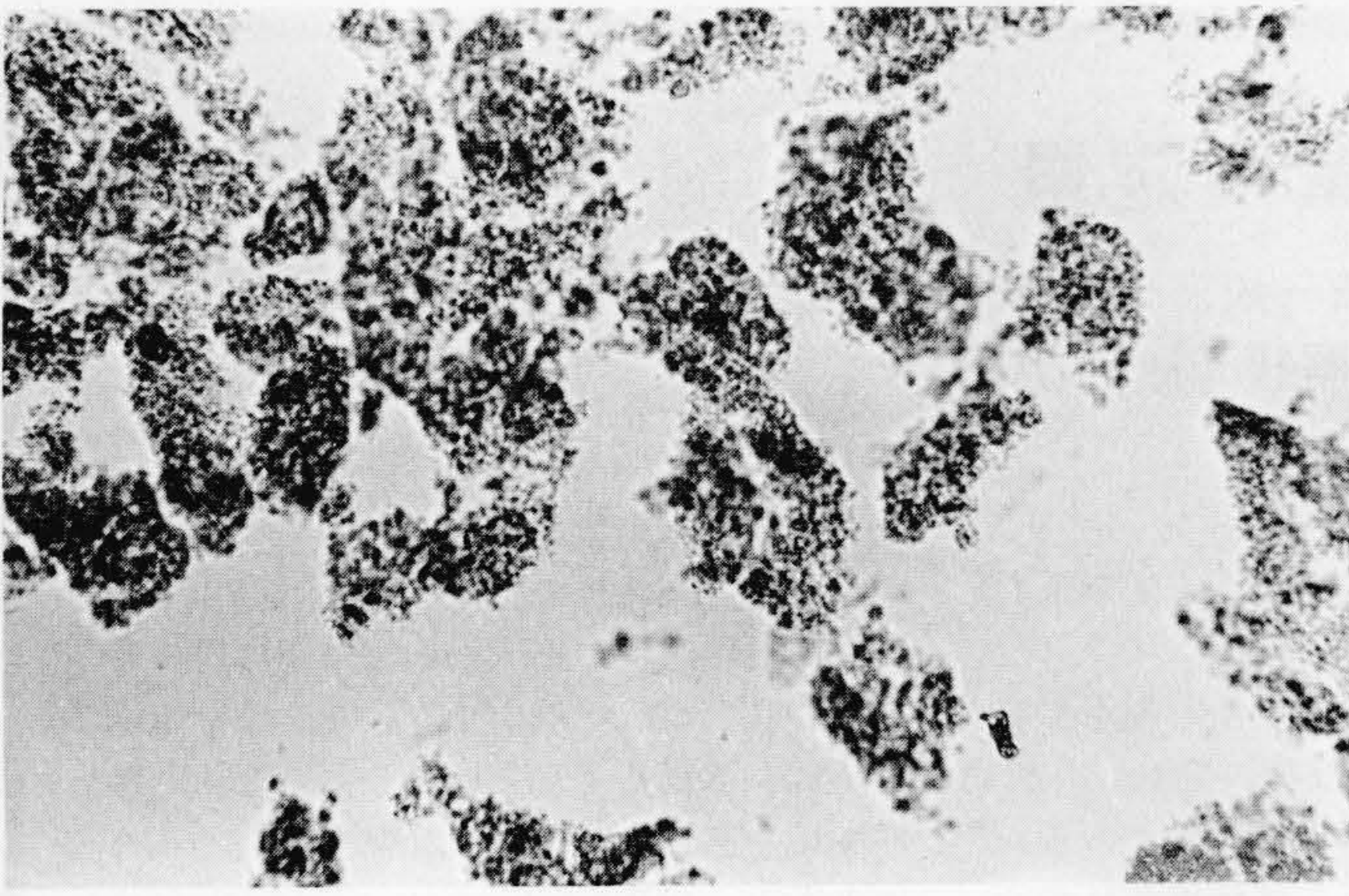


図8 正常時の活性汚泥(×300) 明確にすっきりと大きく固まっている。

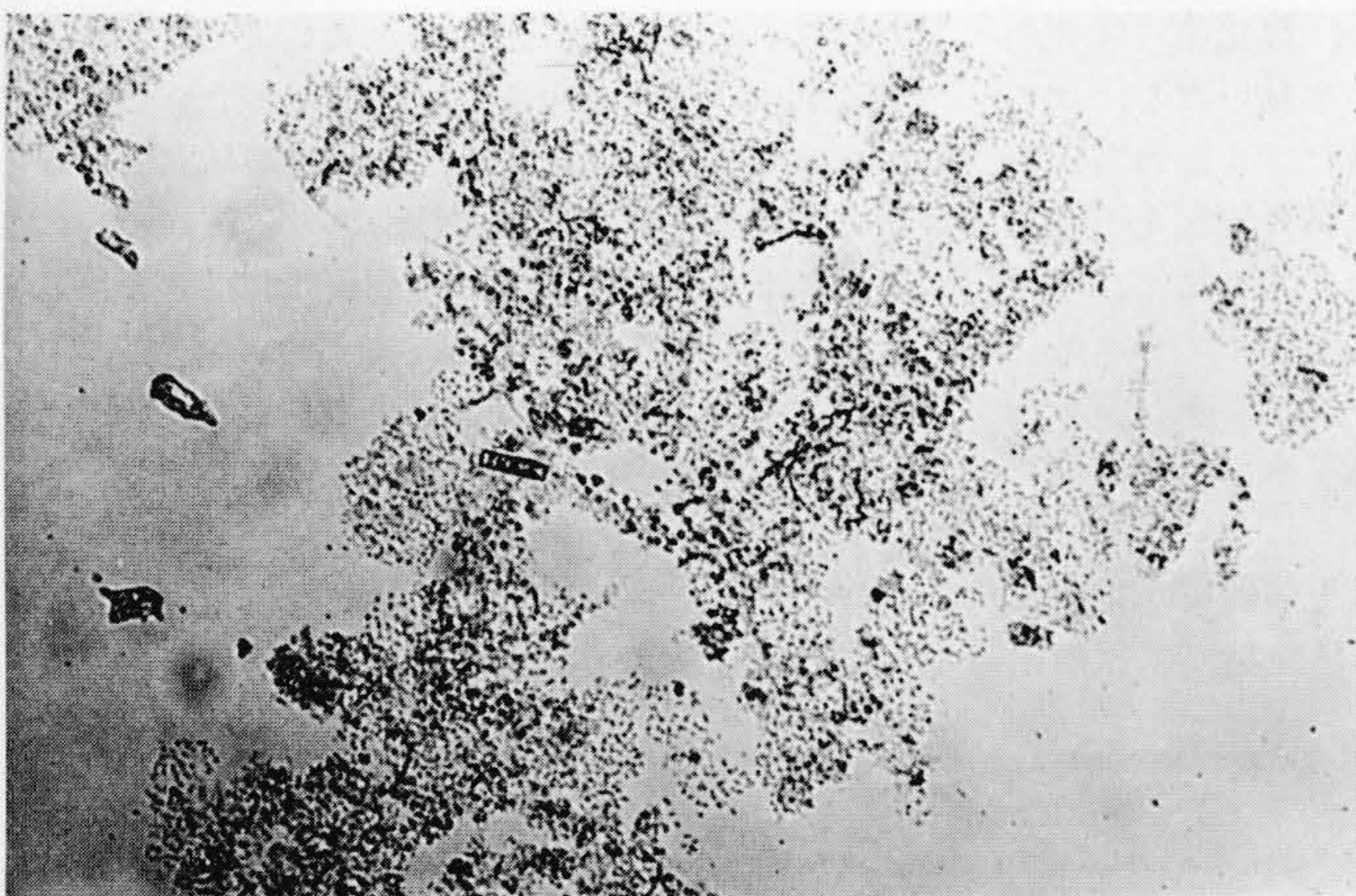


図9 不調時の活性汚泥(×400) 全体にぼけて不明確である。

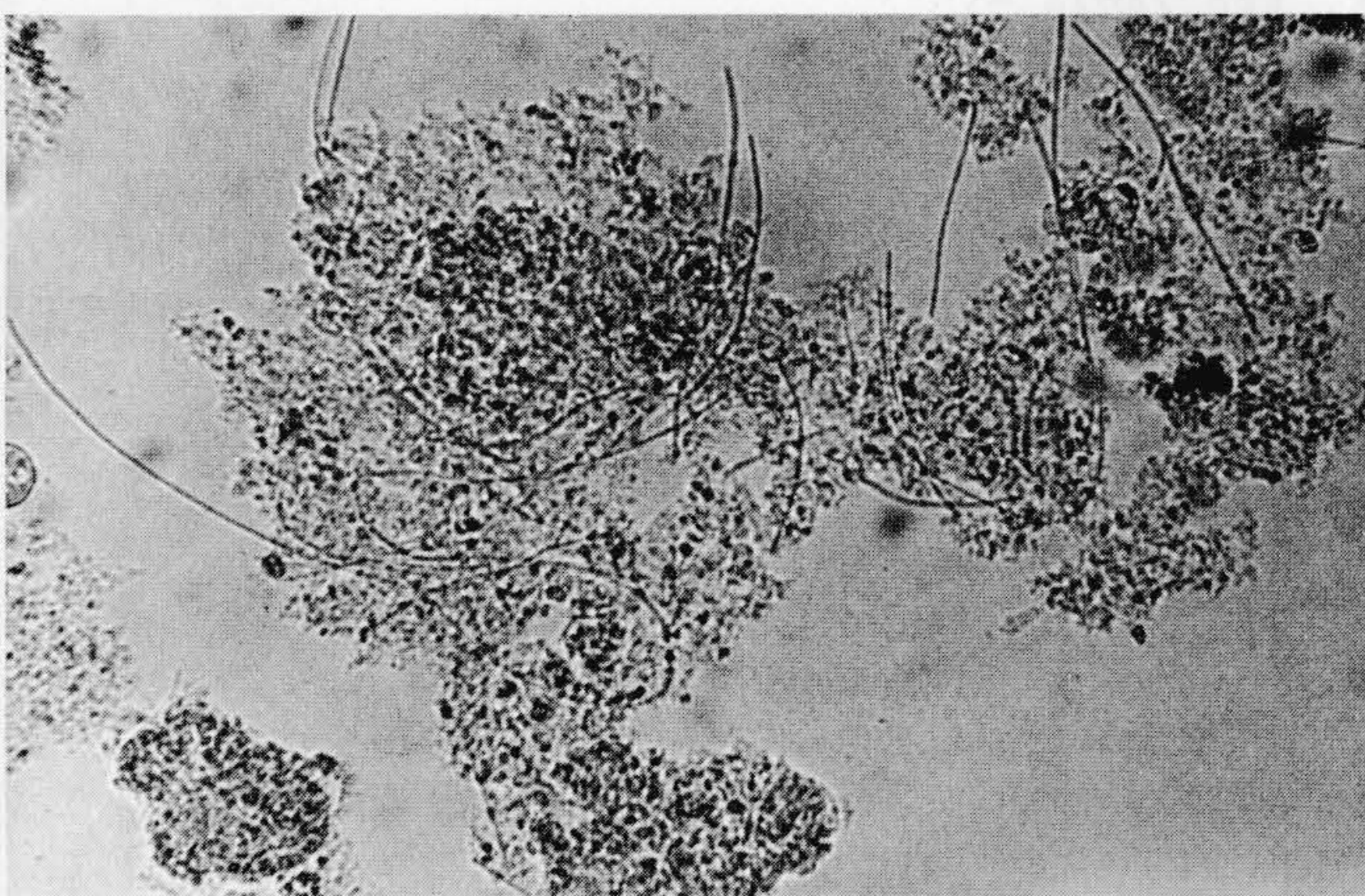


図10 糸状菌(×300) 糸状菌の発生が少ない状態のものを示す。

6.3 脱水機運転結果

脱水機の運転は順調に行なわれており、汚泥性状、運転結果を表4に示す。

この廃水は無機質のSSをほとんど含有しておらず、余剰汚泥の有機物比は80～90%と高率であるため、脱水ケーキ含水率は高率である。しかし、外観は取扱い容易な固形物であ

るため、直接ベルトコンベヤに受け焼却炉に投入することになんら支障がない。

6.4 保守管理

活性汚泥の運転は流入廃水の厳密な管理が必須の条件であるが、この設備が正常に運転されている場合は、各種機器の保守に1日3交替1名、また水質分析に1名(廃水、処理水のCOD、曝気槽の混合浮遊物質(以下、MLSSと略す)、及びSV₃₀(30分後のスラッジボリューム)、脱水ケーキの含水率)を要している。

しかし、定常状態を維持するためには、製造プロセスに熟知した管理者が諸データに対し常に留意していなければならない。

6.5 水質管理

日常の管理は上記水質分析のほか、活性汚泥の状況を観察することによって行なっている。

その一例を図8～10に示す。

糸状菌の発生は月1回程度であるが、適正な管理を行なうことによって、装置を止めるようなトラブルは発生していない。

7 運転結果の総括

以上述べたことを要約すると次のとおりである。

- (1) 安定した運転を維持するには、負荷の安定化が第一であり、曝気槽に投入される負荷を調節する必要がある。
- 水質測定器をオンライン化し、それにより流量調整を行ないCOD量の一定化を図る。
- (2) 高負荷処理には水温の影響も大きく、廃水や希釈水の冷却、加温などを行ない、一定温度にすることが重要である。
- (3) 負荷変動を少なくするには発生源対策が早道であり、製造プラントを熟知した管理者によるコントロールが必要である。
- (4) 廃水水質、水温、及び曝気槽のDO(溶存酸素)などの計器管理によって、現在以上の安定した高負荷処理が期待できる。
- (5) ベルトプレス形脱水機の採用により、脱水-焼却システムの自動化が可能である。

8 結 言

この装置の計画は他に例を見ない高負荷処理であり、結果が懸念されたが、装置、管理方式の追及により活性汚泥法としては高水準にある安定した装置となった。

また、廃水を十分管理することで、活性汚泥を現在考えられている以上に安定した、コンパクトな装置とする可能性が見いだされた。

今後の課題として、余剰汚泥の処分があるが、その前提として汚泥発生量の安定化が必須であり、その点をも含めて今後の研究目標としたい。

参考文献

- (1) 中国公害防止熱管理協会誌 p.72～74 (1973)
- (2) Ir.H.W.van Gils 著、須藤隆一訳「活性汚泥の細菌学」(産業用水調査会)
- (3) "Modeling and Optimization of Step Aeration Waste Treatment Systems Larry E.Erickson." Journal WPCF (May.1968)

腐食銅板上の硫黄の定量

日立製作所 菅原 寧・中田一成, 他3名
石油学会誌 17-7, 576 (昭49-7)

絶縁油中に含まれる微量の硫黄や硫黄化合物によって銅板が腐食され、生成する黒色はく離物による変圧器などの短絡事故が予想されるため、その防止対策が研究されている。この黒色の腐食生成物の主成分は硫化銅であり、腐食の状況を把握して対策を進めるためには、その中に含まれる硫黄量を知ることが重要である。これまで銅板の腐食程度はASTMで規定されている変色度によって判定されていたが、個人差があることや量的な関係が明確でないなどの問題点があり、これに代わる分析方法が必要とされていた。

金属や、その腐食生成物中の硫黄の分析方法はいろいろあるが、大別して燃焼法と発生法に分けることができる。燃焼法は試料を高温の酸素気流中で酸化し、発生する二酸化硫黄を過酸化水素水に吸収させて硫酸に変え、クーロメトリーなどによって含有硫黄量を定量する方法で、専用の測定機器が必要である。一方、発生法は試料を酸で分解し、硫黄を硫化水素として発生させ

これを捕集し測定する方法であり、比較的簡単な設備で微量の硫黄を精度よく定量できる長所がある。

腐食銅板の硫黄定量に発生法を利用する場合の問題点は、腐食生成物の分解方法と、硫黄の硫化水素としての完全回収である。これまで試料の分解剤として使用されていた塩酸は銅板の腐食により生成する硫化銅には不十分で、定量される硫黄量は含有量の25%前後であった。このため、硫化水素の発生に適当な還元状態における硫化銅の分解方法について検討し、塩化第一スズの添加が効果的であることを見だし、次のような分析方法を確立した。すなわち、ガラス製の硫黄分析装置に腐食銅板をとり、希塩酸と少量の塩化第一スズを加え、窒素を通じながら加熱して、発生ガスを水酸化ナトリウム溶液に吸収させ、ジチゾンを示色薬としてうすい酢酸第二水銀標準溶液で滴定して硫黄量を求める。この方法によれば、腐食銅板上の1 μ g以上の硫黄を定量することができ、滴定には酢酸第二水銀の代

わりに硝酸銀を使用することもできる。このように、硫化銅の分解に塩化第一スズの効果的な理由は、第二銅が第一銅に還元され、これが塩酸溶液中で安定なクロロ錯体を生成して銅イオンを放出しなくなり、溶解度積の小さい硫化銅の分解を促進するためと考えられる。

この方法によって硫黄含有量の明らかな化学用純硫化第二銅を分析した結果、1mg前後の硫黄を相対誤差1~2%で定量できた。また、数十マイクログラムの硫黄を含む実試料の他の分析方法との比較結果でも、定量値はほぼ一致することが分かった。これらの結果から、この方法は微量の硫黄分析方法として十分な信頼性があり、従来の変色による判定法に代わり銅板腐食度の測定に利用できる。現在、石油学会銅黒化防止対策委員会では、この方法を利用して銅の腐食に及ぼす種々の原因について検討が進められている。

電子部品技術

日立製作所 小泉喜八郎・芦川幹雄
テレビジョン学会誌 28-7, 556 (昭49-7)

昭和47年~同48年の2年間にわたる電子部品技術の動向について記述する。

(1) 電子管

(a) 受像管 カラーテレビの急速な普及につれて、カラー受像管の生産は60万/月から80万/月と増大している。サイズ別には13~18形が増加傾向にある。明るさに関してはけい光体ドット径拡大と、高電圧化により約30%向上した。110度偏向化が進められたが、Rectangular Cone, In-Line Gun, Shadow Mask(RIS)方式ではコーン部を長方形化している。トリニオン管では114度偏向を発表した。

RCA社で開発したIntegrated Tube Components System(ITC方式)では、受像管製作側で偏向ヨーク類を取り付け固定するが、「スリット形シャドウマスク」、「インライン一体電子銃」など多くの改良がなされている。オランダ、Philips社では速動カソードを発表した。また寿命を支配する残留ガスの研究ではフッ化物が注目されている。その他、解像力の問題や電子銃の

クロスオーバーの測定が報告されている。

(b) 特殊ブラウン管 4極レンズを偏向拡大に使った350MHz帯観測管や、輝線幅0.4mmのディスプレイ管が出ている。マルチカラー管ではバリヤ塗布けい光体を用いた方式も報告されている。

(c) 放送用送信管 クライストロン管では、60%に近い能率まで改良された。

(2) 半導体

(a) 単体トランジスタ テレビカメラの初段増幅用素子として、音響用(FET)を用いNF0.58を得ている。MOS FETの高耐圧化として、チャネルのドレン側にイオン打込みを行なったものや、裏面にガードリングを設けたものも出現している。

(b) MOS IC/LSI テレビへの応用例として、14.3MHzの高速回路において、約950素子から成る同期信号発生器の1チップ化が報告されている。汎用LSIではPチャネルSiゲート技術が主流となっている。チップサイズ5~6mm平方、素子数約10,000個が出現した。メモリセルではAl,またはSi

ゲートのNチャネルが開発されている。また、消費電力が少なく、且つ高速化が可能なタイプとして、P、Nチャネルの組合せとしてC-MOSの進展が目立ってきた。

(c) バイポーラIC/LSI この分野では論理用ICとして、サブナノ秒をカバーする動きがあるが、技術的主流はEmitter Coupled Logic(ECL)である。企業的にはTransistor Transistor Logic(TTL)の生産が多い。高速メモリ用として、Integrated Injection Logic(IIL)が発表されているが、これはコレクタの負荷抵抗をなくし、ベースに直接電流を注入する方式である。

(d) 高周波素子 GaAs FET, Siマイクロ波トランジスタ, GaAsのガンダイオードなどの特性向上、大電力化が目立っている。また応用面ではUHF帯の30W級電力増幅器や、13GHz帯でアンプコンバータ方式SHFのとおりに中継装置の開発などが注目される。