



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610111558.2

[45] 授权公告日 2010年3月24日

[11] 授权公告号 CN 100595166C

[22] 申请日 2006.8.23
 [21] 申请号 200610111558.2
 [30] 优先权
 [32] 2006.4.21 [33] KR [31] 10-2006-0036267
 [73] 专利权人 韩国科学技术研究院
 地址 韩国首尔
 [72] 发明人 崔龙洙 洪锡垣 李相协 朴钟勋
 [56] 参考文献
 CN1496962A 2004.5.19
 KR20010036795A 2001.5.7
 CN2341983Y 1999.10.6
 审查员 施晶俊

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司
 代理人 苗 堃 刘继富

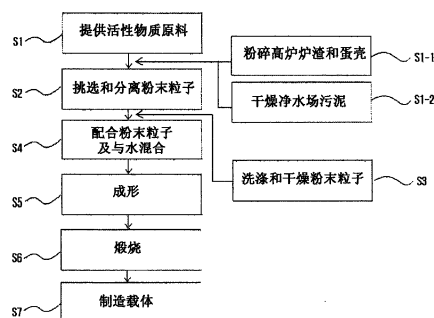
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于下水和废水处理的物质、内含该物质的载体及其制法

[57] 摘要

本发明提供用于生物学的下水和废水处理的活性物质，内含有该活性物质的微生物载体及其制造方法。所述载体，从活性物质中涌出的铁、钾、镁、钙、钠、锰、硅、铝等必须营养素传到形成于载体表面的微生物膜中，对于提高微生物群落的活性度是非常有效的。因此，可以用生物学的方法高效地处理下水和废水。进而，从本发明的活性物质中涌出的铝、钙、铁、镁等阳离子，通过与处理水中的磷酸盐结合而有效地降低最终处理水的总磷的浓度。此外，本发明的活性物质没有 2 次污染问题，除了天然材料的黄土之外，由于活用如高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳、贝或牡蛎等贝壳这样的废弃物，原材料自身低廉且即使在再循环方面也是非常经济的，特别是发挥环境亲和的效果。



1、用于生物学的下水和废水处理的活性物质，其特征在于，含有高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳或贝壳中的任意一种或二种或更多种以及黄土。

2、用于生物学的下水和废水处理的微生物载体，其特征在于，含有高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳或贝壳中的任意一种或二种或更多种以及黄土的活性物质内含于载体中。

3、用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，包括如下步骤：提供作为活性物质原料的高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳或贝壳中的任意一种或二种或更多种以及黄土的步骤 S1；将所述高炉炉渣和蛋壳粉碎的步骤 S1-1；将所述净水场污泥干燥的步骤 S1-2；从所述活性物质原料中挑选和分离粉末粒子的步骤 S2；配合所述粉末粒子，与水混合而制造混合物的步骤 S4；把所述混合物成形为所希望的形状而制造成形体的步骤 S5；煅烧所述成形体而制造烧结体的步骤 S6；以及使所述烧结体内含于载体中来制造微生物载体的步骤 S7。

4、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述 S2 步骤中，挑选 425 μm 的粉末粒子。

5、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，所述方法进一步包括将除了所述净水场污泥之外的所述粉末粒子洗涤后进行干燥的步骤 S3。

6、根据权利要求 5 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述干燥步骤中，在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥 12 小时或更长时间。

7、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述 S4 步骤中，含有所述黄土、高炉炉渣、净水场污泥及蛋壳时，以其重量比分别达到 40~60%、15~25%、15~25%及 5~15%的方式配合。

8、根据权利要求 7 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载

体的制作方法，其特征在于，所述蛋壳以达到 10%的方式配合。

9、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述 S4 步骤中，相对于所述配合的粉末粒子，按重量比混合 5~20%的水。

10、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述 S5 步骤中，在所述成形时成形为具有 10~20mm 粒径的球状。

11、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述 S6 步骤中，在 900~1100℃下进行煅烧。

12、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述 S7 步骤中，在规定的有形物体内装入多个所述烧结体，将装入了烧结体的有形物体的外部用纤维材料覆盖来制造微生物载体。

13、根据权利要求 12 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，所述纤维材料是无纺布。

14、根据权利要求 3 所述的用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制作方法，其特征在于，在所述 S7 步骤中，在海绵内装入多个所述烧结体来制造使所述烧结体内含的微生物载体。

用于下水和废水处理的物质、内含该物质的载体及其制法

技术领域

本发明涉及用于生物学的下水和废水处理的活性物质、内含有该活性物质的微生物载体及其制造方法。更详细而言，本发明涉及在用于生物学的下水和废水处理的微生物载体中内含以能够供给黄土和各种无机物质的废弃物作为原料的活性物质，能够实现载体内的微生物成长和提高活性度，由此能够提供易于微生物成长的空间和条件的用于生物学的下水和废水处理的活性物质，内含有该活性物质的微生物载体及其制造方法。

背景技术

现在，在生活下水和废水处理中广泛利用活性污泥法(activated sludge)。活性污泥是指，在下水和废水处理场的生物学处理中所用的微生物的总称，作为上述活性污泥法的普通技术方法，有以除去生化需氧量(BOD)为主的标准活性污泥技术方法，有将其改变而同时除去氮(N)和磷(P)的生物学的高度处理技术方法。

上述生物学的高度处理技术方法被大致区分为浮游成长式技术方法和附着成长式技术方法。上述浮游成长式技术方法是进行搅拌和曝气而使微生物与下水接触来进行处理的技术方法，上述附着成长式技术方法是使用微生物能够附着的载体的技术方法。

近年来，人们大举开发为了用于上述浮游成长式技术方法的上述附着成长式技术方法，装入在曝气槽的微生物载体，通过增大与微生物的接触表面积使微生物附着量增大，其结果具有能够缩短水力学的滞留时间的优点。进而，上述微生物载体由于不进行已有处理设施的大规模改造就能够装入，因此还具有能够以最低成本提高处理效率的优点。

这种微生物载体一般根据其材质不同被分成如聚氯乙烯、聚乙烯、聚氨

酯等的有机系和如多孔性沸石、粒状活性炭、陶瓷等的无机系。以往的载体开发，为了使微生物大量地附着在表面上而不断向主要是增大气孔率、比表面积及表面粗糙度的方向发展。作为与此相关的技术，已知有如下技术：利用活性炭粉末一起形成细孔，从而使海绵的比表面积增大的技术（参照专利文献 1）；在颗粒载体的表面覆盖微粉体而使比表面积增大的技术（参照专利文献 2）；通过调节煅烧时间和发泡量来具有大的比表面积且均匀地使微细的气孔形成，从而制造微生物附着性能优异的陶瓷多孔性载体的技术（参照专利文献 3）等。

然而，利用以往技术使微生物附着量增大时，如果该附着量超过规定的临界值，则从微生物载体解脱的微生物的量也增大，因此存在处理水的水质管理困难的问题。进而，还存在由于微生物过多附着而导致载体堵塞的问题，而且还存在为了适当地维持溶解氧，在曝气方面花费大量动力的问题。

另一方面，为了微生物的成长和增殖，能量和细胞的构成成分是必需的。即，微生物的约 80% 是含有水和其他各种高分子的，这些高分子由多个单分子形成。因此，为了生成微生物的细胞，必须制造单分子，此时，要求必须的各种营养物质，无论其他营养素的浓度如何，必须营养素的缺乏或不均衡都会限制微生物的成长。

上述微生物所必需的营养物质各自不同，其量也不同，但是作为细胞所必需的营养素，有必须为较多量（ 10^{-4}M 或更多）的定量营养素（macro-nutrient）和必须为少量的微量营养素（micro-nutrient）。

上述定量营养素有碳（C）、氮（N）、氧（O）、氢（H）、磷（P）、硫（S）、钾（K）、镁（Mg），其中，微生物的细胞构成所要求的碳、氮及磷等在下水、废水中大量地含有。氢从碳化合物中被一次供给；硫作为蛋白质（PROTEIN）或一部分酶的生成所必需的物质，以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的硫酸盐形态或含有硫的氨基酸形态被供给。氧通过从大气中或人为地注入空气来供给。

作为上述微量营养素最普遍需要的微量元素，有铁（Fe）、锰（Mn）、锌（Zn）等；作为在特定的成长条件下必需的微量元素，有钙（Ca）、钠（Na）、

铜 (Cu)、钴 (Co)、钼 (Mo)、氯 (Cl)、镍 (Ni)、硒 (Se) 等。此外, 作为必须为少量的微量元素有铝 (Al)、硅 (Si)、硼 (B)、铬 (Cr) 等, 这些元素需要极少量地供给 (10^{-6}M 或更少), 达到 10^{-4}M 或更多时显示毒性。

如果对上述营养素进行更详细的说明, 则上述钾是所有微生物所必需的营养素, 微生物在各种酶的代谢 (特别是蛋白质代谢) 中必需有钾, 镁由于具有使核糖体、细胞膜及核酸稳定化的功能而被用于各种酶的活动。另一方面, 上述铁是存在于铁氧化还原蛋白 (ferredoxin) 和细胞色素 (cytochrome) 中的重要辅助因子而主要被用于细胞呼吸中, 锰作为辅酶使酶反应活化。上述钙主要具有使微生物细胞壁稳定化、使内生孢子稳定化的作用。上述钠在细胞内少而主要存在于细胞外的液体中, 是正确地保持渗透压、对于几种特定微生物的成长是必需的。上述硅对于合成脱氧核糖核酸 (Dexyribo Nucleic Acid、DNA) 及其聚合酶 (polymerase) 发挥重要的作用。

大部分这样的营养素在下水和废水中含有, 但根据下水和废水的特性不同, 存在的浓度也不同, 有时出现一部分必须营养素的缺乏现象, 营养素不足时, 会发生延迟期 (lag phase; 直到活跃的细胞增殖发生为止的时间) 变长、收率降低的不良情况。

[专利文献 1] 大韩民国特许公开第 2004-0100224 号公报

[专利文献 2] 大韩民国特许公开第 2005-0121494 号公报

[专利文献 3] 大韩民国特许公开第 2004-0068824 号公报

发明内容

本发明是鉴于上述情况完成的, 其目的在于提供如下的用于生物学的下水和废水处理的活性物质、内含有该活性物质的微生物载体及其制造方法: 不仅实现微生物载体中微生物附着量的增加, 而且可以直接供给微生物所必需的必须营养素, 由此促进对污染物质的除去发挥直接作用的有用附着微生物的活性度, 从而能够大为提高处理效率。

本发明的其他目的在于提供如下的用于生物学的下水和废水处理的活

性物质、内含有该活性物质的微生物载体及其制造方法：从上述活性物质中可以涌出能够与水中的磷酸盐结合的离子而降低处理水中的磷的浓度，能够进一步提高下水和废水的处理功能。

本发明的其他目的在于提供如下的用于生物学的下水和废水处理的活性物质、内含有该活性物质的微生物载体及其制造方法：在制造上述活性物质时，通过主要再循环天然材料和废弃物而在环境亲和性方面优异、且经济方面也优异。

上述目的是利用用于生物学的下水和废水处理的活性物质而完成的，其特征在于，含有高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳或贝壳中的任意一种或二种或更多种以及黄土。

上述本发明的目的是利用用于生物学的下水和废水处理的微生物载体而完成的，其特征在于，上述活性物质内含于载体中。

上述本发明的目的是利用用于生物学的下水和废水处理的微生物载体的制造方法而完成的，其特征在于，包括如下步骤：提供作为活性物质原料的高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳或贝壳的任意一种或二种或更多种以及黄土的步骤（S1）；从上述活性物质原料中挑选和分离粉末粒子的步骤（S2）；配合上述粉末粒子，与水混合的步骤（S4）；把上述混合物成形为所希望的形状的步骤（S5）；煅烧上述成形体的步骤（S6）；以及使上述烧结体内含于载体中来制造微生物载体的步骤（S7）。

在上述 S1 步骤中，优选进一步包括将上述高炉炉渣和蛋壳粉碎的步骤（S1-1）。

在上述 S1 步骤中，优选进一步包括将上述净水场污泥干燥的步骤（S1-2）。

在上述 S2 步骤中，优选使上述原料分别通过 200~250 目的筛子来挑选和分离粉末粒子，特别是更优选挑选 425 μm 的粉末粒子。

上述方法优选进一步包括将除了上述净水场污泥之外的上述粉末粒子洗涤后进行干燥的步骤（S3），在上述干燥步骤中，更优选在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下进行

干燥 12 小时或更长时间。

在上述 S4 步骤中, 含有上述黄土、高炉炉渣、净水场污泥及蛋壳时, 优选以其重量比分别达到 40~60%、15~25%、15~25%及 5~15%的方式配合, 特别是上述蛋壳, 更优选以达到 10%的方式配合。

在上述 S4 步骤中, 相对于上述配合的粉末粒子, 优选按重量比混合 5~20%的水。

在上述 S5 步骤中, 优选在上述成形时成形为具有 10~20mm 粒径的球状。

在上述 S6 步骤中, 优选在 900~1100℃下进行煅烧。

在上述 S7 步骤中, 优选在四角形或圆形等规定的有形物体内装入多个上述烧结体, 将其外部用纤维材料覆盖来制造载体, 此时, 上述纤维材料优选是无纺布。

在上述 S7 步骤中, 优选在海绵内装入多个上述烧结体来制造载体。

附图说明

[图 1] 是表示本发明的内含活性物质的微生物载体的制造方法的流程图。

[图 2] 是通过本发明一种实施方式的活性物质烧结体的照片。

[图 3] 是表示通过本发明一种实施方式的使用聚氨酯材料的空气过滤器用海绵而制成的内含活性物质的微生物载体的照片。

[图 4] 是表示对本发明实验例 1 中的实施例和比较例的各物质各 3 次测定得到的有机物质的涌出浓度的平均值的图。

[图 5] 是表示本实验例 2 中的经时的磷酸盐浓度变化的图。

具体实施方式

下面, 举出实施方式对本发明的用于生物学的下水和废水处理的活性物质、内含有该活性物质的微生物载体及其制造方法进行详细的说明, 但本发明并不限定于这些方式。

在本发明中, 作为微生物成长所必需的元素、除了在下水和废水中充分

含有的氮和磷之外，因由于废水的特性而含量偏差剧烈，更有甚者，几乎不含有，所以为了能够补足容易不足的营养素，通过使能够溶出上述营养素的活性物质内含于微生物载体中，使附着于载体表面的微生物，能够直接摄取从该载体表面涌出的营养素，通过诱导补足必须的营养素而能够促进微生物的成长和活性度。由此，载体在承担了微生物的大量附着、成长的作用的基础上，通过提高了各种需氧的和兼性厌氧性微生物（facultative anaerobes）的成长和活性度，可以大幅度提高处理效率。进而，由于涌出的铝、钙、铁、镁等离子与水中的磷酸盐结合而能够进一步提高下水和废水的高度处理性能。

本发明所用的上述活性物质是混合下述物质和天然材料的黄土而成的，所述物质是选自作为废弃物的高炉炉渣、净水场污泥和蛋壳、贝或牡蛎等贝壳以及其他均等的材料中的一种或更多种。这样，由于使用高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳、被称为贝（shell fish）或牡蛎（oyster）的贝壳等废弃物作为活性物质，使用天然材料的黄土，因此能够提高环境亲和性，而且还能够降低生产成本而满足经济要求。

如果分别详细说明上述活性物质，则上述天然材料的黄土覆盖地表约10%，作为主要含有具有粉砂（silt）大小的粒径0.002~0.005mm的粒子的堆积物，其含有大量的碳酸钙（ CaCO_3 ），此外，还含有二氧化硅（ SiO_2 ）、氧化铝（ Al_2O_3 ）、铁、镁、钠、钾等（例如，韩国的黄土的构成成分多少会因地域而异，一般含有硅最多，为48%，铝35%、铁11%、镁6%等）。

经上述碳酸钙的作用，黄土具有难以破坏的粘力，具有只要加入水就会变成粘土的性质，但是在本发明中，如上所述，利用加入水则会变成粘土的黄土的性质，使得能够将含有作为微生物的必须营养素而使用的多种大量的无机物质的废弃物的高炉炉渣、净水场污泥及卵壳、贝、牡蛎等贝壳高效地结合。

上述高炉炉渣，是作为水泥原料、混凝土用骨材、土木用、硅酸质肥料等被进行再循环的废弃物材料，在熔炉内由铁矿石制造生铁时产生的（每1

吨生铁产生 500~1000kg)。这是铁以外的杂质聚集的物质,通常具有如下组成:二氧化硅 30~36%、氧化铝 12~18%、氧化铁 (Fe_2O_3) 0.25~0.35%、氧化钙 (CaO) 38~45%、氧化镁 (MgO) 10.0%或更少、硫氧化物 (SO_3) 4.0%或更少。

上述净水场污泥,粘土类的无机物质是其主要成分,不是像下水的污泥那样的具有腐败性的性质差的物质,而是利用高速过滤法得到的净水场的污泥。其中大量含有在水源中最初含有的粘土粒子和主要用作凝聚剂的铝。上述净水场污泥的化学组成含有有机物含量约 6~30%、二氧化硅 30~50%、氧化铝 20~35%、氧化铁 4~6%、作为残留部的微量金属。其中,有机物有助于在 800℃或更高温度的煅烧过程中形成空隙。

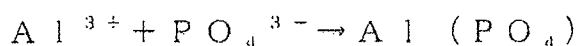
与下水处理相比,因为在净水处理过程中非常少量地产生污泥,所以过去将在净水场产生的大部分副产物直接排出到附近的江河中,但是由于净水设施的大型化和江河流量的减少,像这样的排流处理已经很难,另外对于环境的规定被强化,已经禁止将污泥直接排出到地表水中、或者抛弃到土地上。因此,通过本发明,可以大量而高效地处理净水场污泥。

上述蛋壳,其组成约 93%是碳酸钙、5%是有机物、1%是碳酸镁 (MgCO_3)、作为残留部的 1%是磷酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)。上述蛋壳在 650℃下开始发生煅烧反应,通过在 780℃左右的下述反应完成煅烧反应。

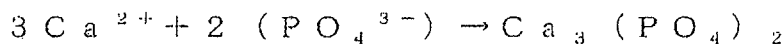
对于上述牡蛎、贝等贝壳而言,特别是含有高浓度的钙离子,上述钙离子由于发生磷酸离子的沉淀反应是非常高效的化学沉淀剂,因此优选将上述牡蛎、贝等贝壳一起使用。

如上所述的活性物质,提供在微生物的成长和增殖过程中所要求的铁、锰、钙、钠、钾、镁、铝、硅等必须营养素,不仅如此,涌出的铝、钙、铁、镁等离子与磷酸盐结合,由此发挥降低下水和废水中的磷浓度的作用。下面的通式表示该涌出离子与磷酸盐结合而降低磷浓度的情况。

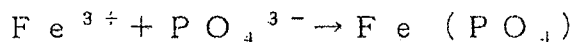
[化学式 1]



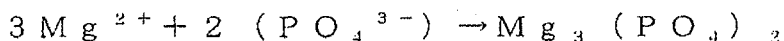
[化学式 2]



[化学式 3]



[化学式 4]



下面，详细说明内含本发明的活性物质的微生物载体的制造过程。

图 1 是表示本发明一种实施方式的微生物载体的制造方法的流程图，图 2 是本发明一种实施方式的活性物质的烧结体的照片。

如图 1 所示，为了制造如图 2 所示的活性物质，首先，提供黄土、高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳、贝壳的活性物质原料 (S1)。

其中，为了挑选具有规定粒度的高炉炉渣和蛋壳，进行粉碎 (S1-1)。另一方面，净水场污泥含有水气，必需进行将其去除的干燥步骤 (S1-2)。

将经上述过程准备的原料分别通过 200~250 目的筛子，由此挑选、分离各材料的粉末粒子 (S2)。

在上述过程中，在确保微生物活性物质的均匀化和成形的容易性的基础上，优选挑选 425 μm 左右的粉末粒子。

详细而言，如果原样使用高炉炉渣和蛋壳或贝壳，则不仅在活性物质的制造过程中不易于成形，而且使得涌出的营养素的量也不规则、或者减少。因此，将各预备好的物质用目筛进行筛分，挑选具有上述规定粒径的粒子。

上述粉末粒子 (除了净水场污泥)，在洗涤后于 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 小时或更长时间 (S3)。为了除去杂质和高精度地测定重量，优选在洗涤后将上述粉末粒子于 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 小时或更长时间。

另一方面，含有上述黄土、高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳时，这些物质以其重量比分别达到 40~60%、15~25%、15~25% 以及 5~15% (优选 10%) 的方式配合，相对于配合的物质，水优选按重量比达到 5~20% (优选 15%) 的方式添加来制造粘性混合物 (S4)。此时，水的添加比例不足 5% 时，则所

希望的形状、例如球状或所希望的大小的活性物质的成形都进行得不顺利；水的添加比例超过 20%时，则煅烧前或在其过程中难以保持成形物的形状。

接着，成形为规定的大小即粒径 10~20mm 左右的球状 (S5)，最后在 900~1100℃ 下进行煅烧 (S6)。本发明的活性物质的煅烧过程比什么都重要，在该过程中，碳化合物完全燃烧，这是为了去除焦油及挥发成分等非碳成分，而只残留必需的无机物质的营养素的缘故。煅烧温度低于上述范围时，由于表现出强度降低，在水中易分解的现象，因而是没有效率的。另一方面，煅烧温度高于上述范围时，因熔融现象而导致涌出的营养素的量剧减。

接着，为了制造载体，在四角形或圆形等规定的有形物体内部装入多个活性物质的烧结体，并将其外部用如无纺布那样的具有较高气孔率的纤维材料覆盖。

另一方面，图 3 是内含通过本发明一种实施方式使用聚氨酯材料的空气过滤器用海绵来制成的活性物质的载体的照片。在此，图 3a 是表示用海绵覆盖活性物质的烧结体之前的状态的照片，图 3b 是用海绵覆盖活性物质的烧结体之后的状态的照片。

如图 3 所示，可以从表面到内部打开空隙，在具有各空隙相互连接的四角形或圆形等规定形态的海绵的内部装入多个活性物质的烧结体来制造载体 (S7)。在此，所使用的空气过滤器用海绵，由于内外部的空隙相互连接，因此不会对流体或气流的流动带来妨碍，从本发明的活性物质涌出的铁、钾、镁、钙、钠、锰、硅、铝等的必须营养素传到形成于载体表面的微生物膜上，对于提高微生物群落的活性度非常适合。

上述海绵具有适宜的强度，使得不产生因下水和废水的曝气强度导致的腐蚀或变形，由于空隙相互连接，因此能够提供微生物固定、成长所需要的足够的表面积。进而，特别是其厚度为 3~5cm 左右时，由于在载体外部和内部产生溶解氧的浓度差，因此在空间上形成外部为需氧的、而内部为无氧条件，由于区间不同占优势的微生物种类也不同，因此在载体的外部诱导氨性氮的氧化，在内部诱导氮氧性氮的脱氮化，得到在一个反应槽中除去氮的

效果。

[实施例]

〈无机物质的涌出量测定实验-实验例 1〉

在本实验中，测定从活性物质涌出的无机物质的量。首先，选择黄土、高炉炉渣、净水污泥以及蛋壳作为实施例的活性物质。按重量比，将其配合比分别设为 50%、20%、20%、10%，相对于配合的物质，按重量比混合 15% 的水来制造粒径 10mm 左右的成形体，最后在 950℃ 下进行煅烧。另一方面，作为比较例，仅使用黄土，用与实施例相同的方法进行制造和煅烧，使大小和形状也相同。

为了测定从上述实施例和比较例的各种物质涌出的代表性的必须营养素的浓度，即铁、钾、镁、钙、钠、锰、硅、铝等的浓度，将上述实施例和比较例的各物质各一种投入到三角烧瓶之后，注入 200mL 的蒸馏水。上述三角烧瓶分别准备 3 个、共计 6 个。将这些物质在 25℃ 下搅拌 24 小时，过滤上清液之后，对涌出的铁、钾、镁、钙、钠、锰、硅、铝等浓度进行感应耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma; ICP) 分析测定。所用的机器是珀金-埃尔默仪器 (Perkin Elmer Instruments) 公司制的 Optima 2000DV。

图 4 是表示对本发明的实施例 1 中实施例和比较例的物质分别测定 3 次无机物质的涌出浓度的平均值的图。

由图 4 可知，可以确认与仅含有黄土的物质相比，从含有由黄土、高炉炉渣、净水污泥和蛋壳构成的活性物质的物质中涌出少则 2 倍、多则 4 倍或更多的各元素。

这些各元素在下水和废水的生物学的处理过程时发挥主要作用，不仅由于易于供给微生物的成长而提高活性度，而且由于在载体的外部微生物高效地附着而提高生物膜的形成。

〈磷除去效率实验-实验例 2〉

在本实验中比较评价磷除去效率。

实验方法为：制造磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 浓度为 25mg/L 的溶液，在三角烧

瓶中添加与在上述实验例 1 中所使用物质相同的实施例和比较例的物质，一边以 200rpm 的速度搅拌 72 小时，一边在经过规定时间后取出上清液进行过滤，用离子色谱法（Ion chromatography）分析磷酸盐的残留浓度。

图 5 是表示本实验例 2 中的经时的磷酸盐浓度变化的图。

如图 5 所示，实施例的物质显示出实验开始后磷酸盐浓度持续地减小的趋势。72 小时后分析的磷酸盐的浓度示为 3.28mg/L，测定其除去效率为 86.9%。这是因为从实施例的物质的活性物质中涌出的铝、钙、铁、镁等 2 价或 3 价阳离子物质与水中的磷酸盐结合而降低浓度的缘故。

另一方面，仅含黄土的比较例也显示出磷酸盐浓度减小的趋势，但与实施例相比，其程度微弱。即，为比较例的单纯的黄土时，72 小时后分析的磷酸盐浓度示为 15.6mg/L，测定其除去效率为 37.6%，这是与实施例的活性物质相比降低约 50%左右的数值。

总之，可以得到如下结论：虽然黄土中也含有像铝、钙、铁、镁等这样能够与磷酸盐结合的阳离子，但是与本发明的活性物质相比，涌出的量少，其除去效率不高。因此，可以确认本发明的活性物质和内含其的载体对于除去处理水中的磷酸盐是非常有效的。

〈处理效率测定实验-实施例 3〉

在本实验中，测定内含有本发明的活性物质的载体的处理效率。

为此，制成在内外部的空隙相互连接的空气过滤器用海绵中内含有与上述这些实验例中所用物质相同的活性物质的载体。使装入有内含上述活性物质的载体的反应器（“R-2”）和仅装有海绵载体的反应器（“R-1”）在相同条件下工作。上述反应器具有直径为 250mm、高为 550mm 的圆筒状，由丙烯酸材料制造，总有效容积为约 13L。另一方面，本实验中水力学的滞留时间（HRT）和固体物质滞留时间（SRT）分别设为 6 小时和 25 天，这样的工作条件对于各反应槽全部一样适用。反应器的下部设为厌氧/无氧气氛条件，该部分的有效容积达到反应槽总有效容积的约 35%，上部一边利用空气泵注入空气一边保持需氧的条件，该部分占反应槽总有效容积的 65%。另一方面，

除了生物反应槽之外，设置沉淀槽来诱导污泥的固液分离之后，将处理水排出。此时，利用搬运泵使进行了固液分离的污泥从沉淀槽的下部流入到生物反应槽下端的厌氧/无氧部分中，搬运率与流入水相比，达到 100%。

表 1~3 分别表示：在将上述实施例的活性物质内含型载体和比较例的海绵载体分别装入反应槽中工作约 150 天之后的实施例 3 中，分析其中的流入水和各反应器的处理水的水质所得的结果。

[表 1]

项目	流入水	
	范围 (mg/L)	平均 (mg/L)
SS	9~131	80
TCOD _{Cr}	95.9~614	297
SCOD _{Cr}	17.9~491	200
TKN	34.3~56.6	45.5
NH ₃ -N	16.9~32.5	24.1
TN	34.3~72.3	47.6
TP	1.1~17.6	5.48

[表 2]

项目	R-1 处理水		
	范围 (mg/L)	平均 (mg/L)	除去率 (%)
SS	0.5~28	10	87.5
TCOD _{Cr}	13.4~166	39.3	86.8
SCOD _{Cr}	1.9~59.7	25.4	87.3
TKN	3.0~25.3	8.38	81.6
NH ₃ -N	0~8.6	3.27	86.4
TN	4.5~36.2	16.8	64.7
TP	0.1~10.8	2.62	52.2

[表 3]

项目	R-2 处理水		
	范围 (mg/L)	平均 (mg/L)	除去率 (%)
SS	0~10	5	93.8
TCOD _{Cr}	13.4~56.7	27.7	90.7
SCOD _{Cr}	4.7~38.8	17.3	91.4
TKN	2.3~17	6.89	84.9
NH ₃ -N	0~6.3	2.15	91.1
TN	4.1~22.1	13.5	71.6
TP	0~2.7	0.58	89.4

由表 1~3 可知, 装入有内含本发明的活性物质的海绵载体的 R-2 反应器的处理水的水质, 与单独装入有海绵载体的 R-1 反应器的处理水的水质相比, 在所有水质分析项目中显示出提高的除去效率。

即, 如果以处理水中的污染物质的浓度为基准, 则 R-1 处理水的固体物质 (SS) 的浓度为约 100%, 溶解性有机物质 (Soluble COD) 的浓度为约 50%, 氨性氮 (NH₃-N) 的浓度为约 50%, 而且总氮 (TN) 的浓度为约 25% 左右, 分析结果比 R-2 处理水高。

这样的处理效率的提高的起因在于, 由于在海绵载体中内含的活性物质持续地向与除去污染物质相关的微生物供给微量的必须营养素而提高全体微生物群落的活性度。

另一方面, 如果看总磷 (TP) 的情况, 相对于 R-2 处理水显示的除去效率为 89.4%, R-1 处理水显示出 52.2% 的非常低的值。这是与标准活性污泥法所得到的除去效率相类似的数值, 所述标准活性污泥法是利用一般作为磷的生物学的高度处理方法而不适用放出和过量摄取机制。

此外, 可知如果以处理水中的 TP 浓度为基准进行观察, R-2 处理水的分析结果为平均 0.58mg/L, 与 R-1 处理水的 2.62mg/L 相比, 被非常高效地进行了处理。这是因为从活性物质中持续地涌出的铝、钙、铁、镁等阳离子

与磷酸盐结合而发生沉淀，最终与剩余污泥的废除一起被除去的缘故。

这样，可以确实地确认：本发明的活性物质及内含有其的载体，在下水和废水的处理过程中不仅通过直接提高微生物的活性度而提高污染物质的除去效率，而且如上所述，通过阳离子和磷酸盐的化学结合而划时代地增大总磷的除去效率。

内含本发明的活性物质的载体，从活性物质中涌出的铁、钾、镁、钙、钠、锰、硅、铝等必须营养素传到形成于载体表面的微生物膜上，对于提高微生物群落的活性度是非常有效的。因此，用生物学的方法可以高效地处理下水和废水。

进而，从本发明的活性物质中涌出的铝、钙、铁、镁等阳离子，由于与处理水中的磷酸盐结合可以使最终处理水的总磷浓度有效地降低。

此外，本发明的活性物质没有2次污染问题，除了天然材料的黄土之外，通过活用如高炉炉渣、净水场污泥、蛋壳、贝或牡蛎等贝壳这样的废弃物，可以发挥如下效果：原材料自身低廉且在再循环方面也非常经济，特别是与环境亲和。

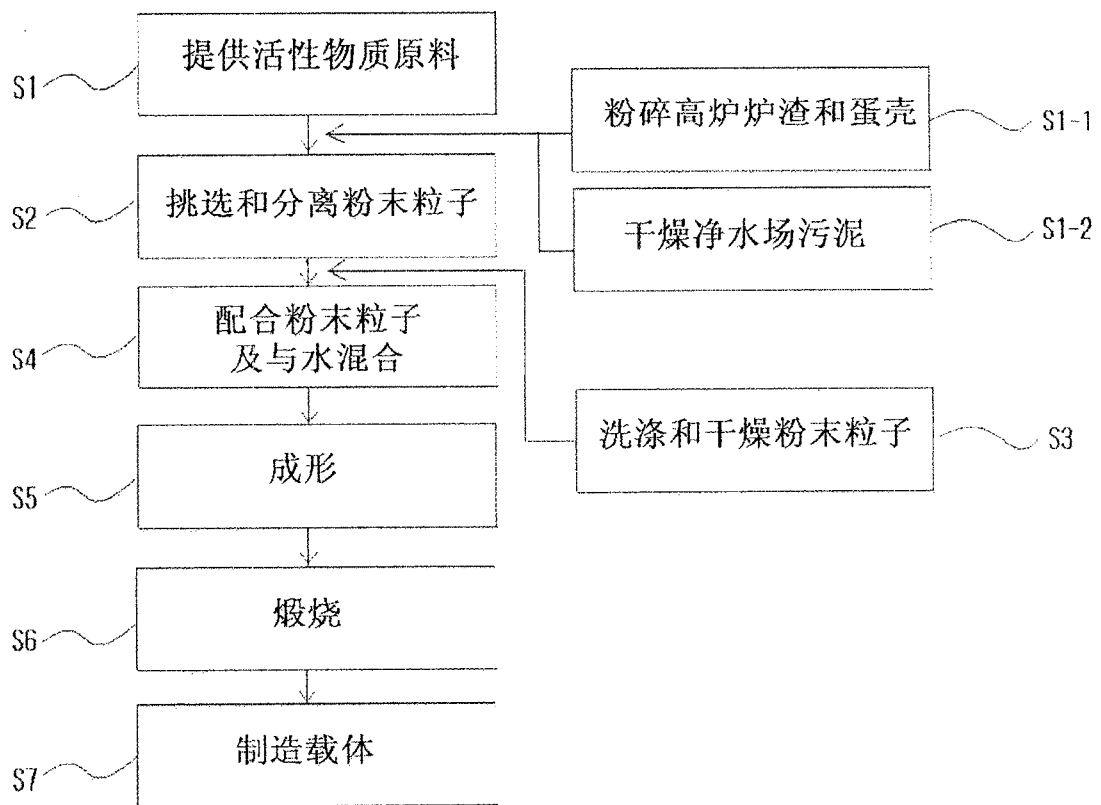


图 1

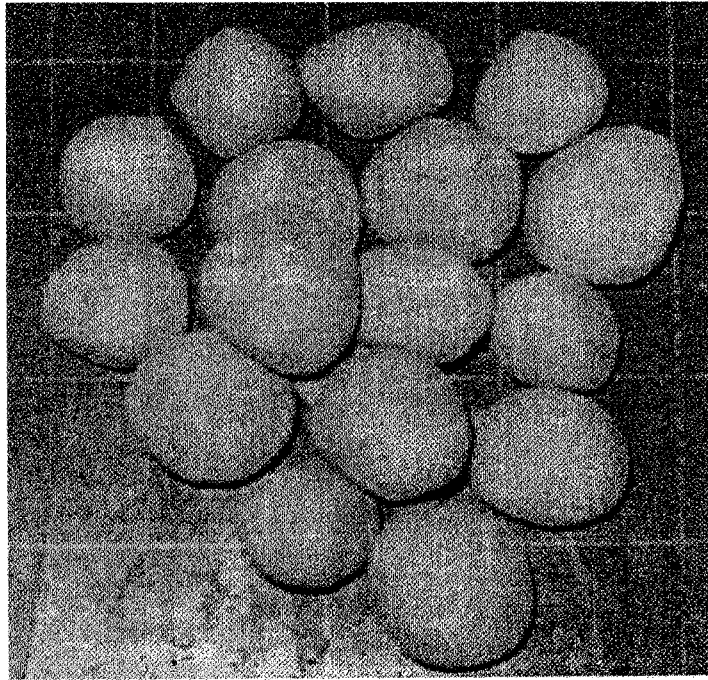


图 2

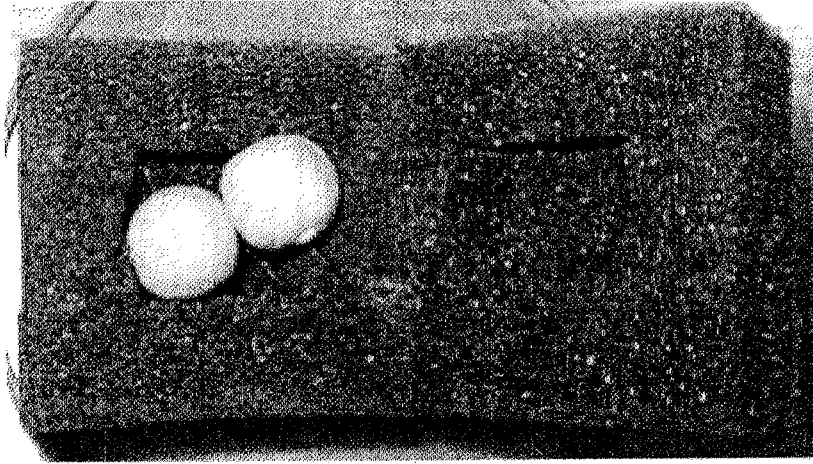


图 3a

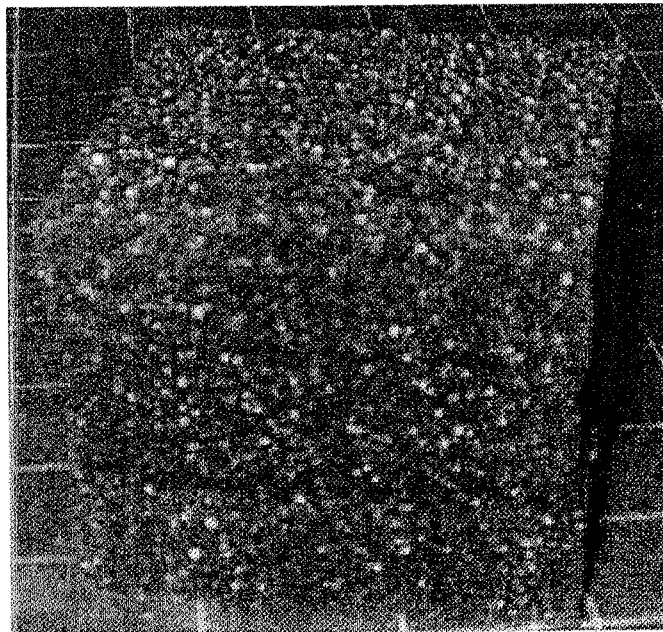


图 3b

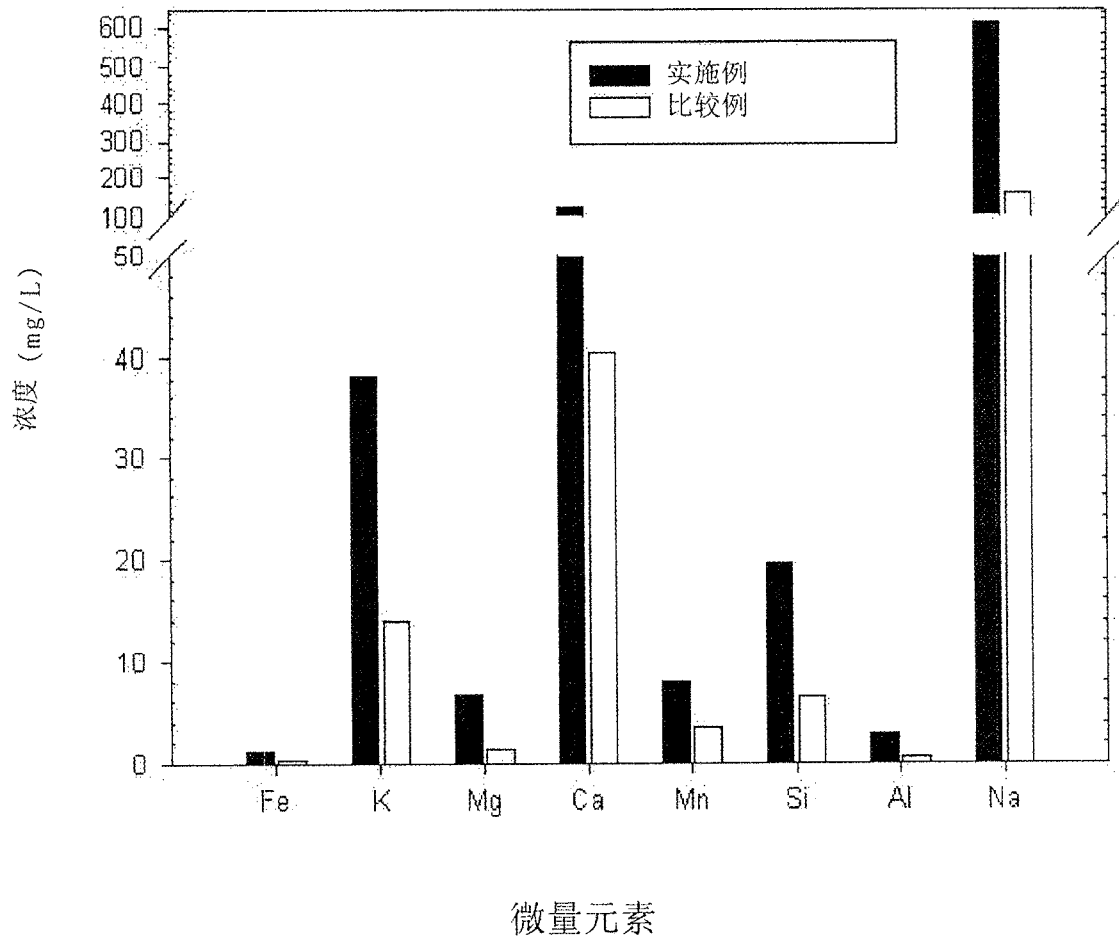


图 4

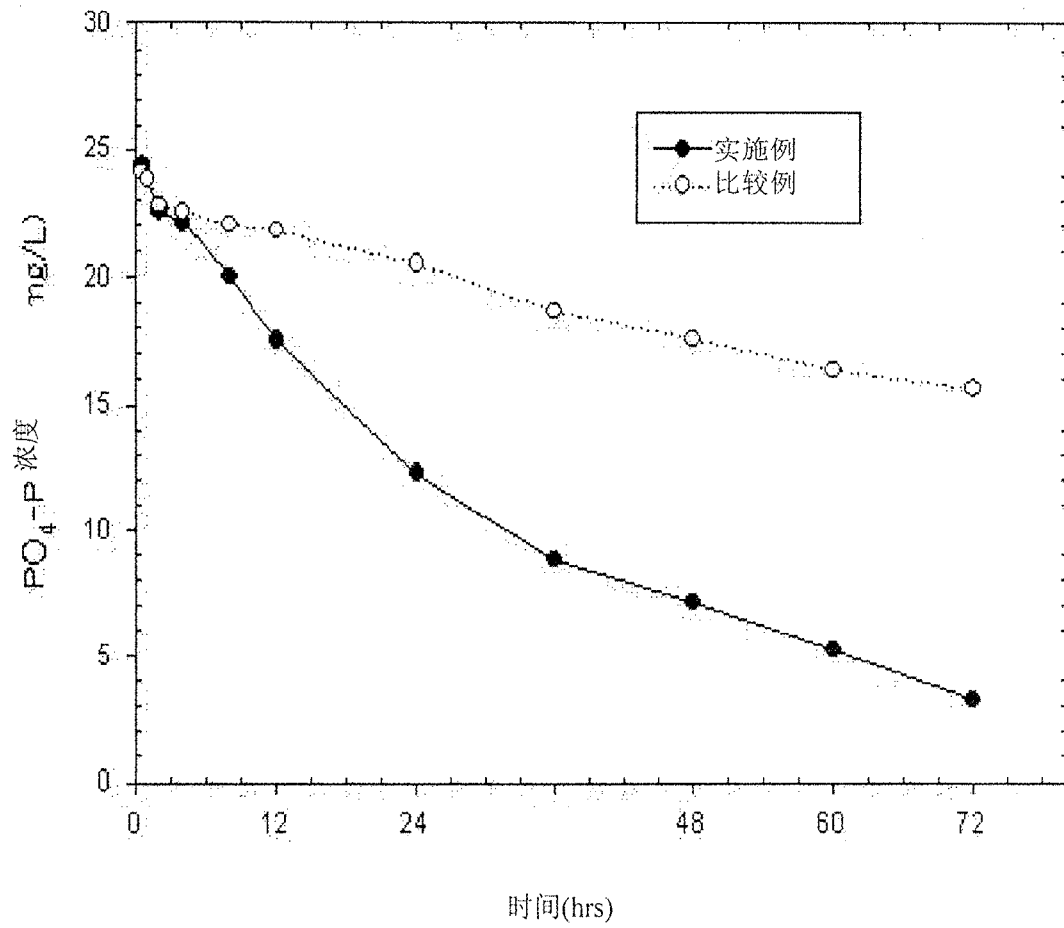


图 5