

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第29号

昭和58年3月

目 次

アブストラクト・序

第1編 寒冷地向高度処理プロセスの研究

- 第1章 媒体流動法による油分処理…………… (9)
- 第2章 多段ばっ気法による微生物処理…………… (16)
- 第3章 吸着剤を用いた微生物脱窒処理…………… (24)
- 第4章 脱リンを目的とした吸着ろ過処理…………… (30)
- 第5章 媒体流動層による余剰汚泥の熱処理…………… (44)
- 第6章 連続処理試験による高度処理プロセスの評価および本研究の結論…………… (49)

第2編 寒冷地向高度処理に関する基礎研究

- 第1章 低温における活性スラッジの2, 3の特性…………… (57)
- 第2章 低温下で活性の高い脱窒菌の分離と特性…………… (68)
- 第3章 アゾ染料のオゾン分解による含窒素生成物…………… (77)
- 第4章 水溶液中における有害有機化合物のオゾン処理…………… (82)
- 第5章 オゾンによるウイルスの不活性化…………… (92)

工業技術院

北海道工業開発試験所

寒冷地における工場排水の高度処理に関する研究

研究期間

昭和52年度 ～ 昭和56年度

研究担当者

池畑 昭・熊谷裕男・藤垣省吾・田中重信
横田祐司・先崎哲夫・石橋一二・野田良男
神力就子・石崎紘三・松山英俊

本研究は環境庁特別研究費によって、行われたものである。

寒冷地における工場排水の高度処理に関する研究

序

北海道のような降雪寒冷地においては、冬期の凍結や積雪のため温暖地のように、下水や産業排水などの処理施設を屋外に設置することが出来ず適当な上屋を必要とし、更に、水温を処理適温に維持するために、加温を必要とする場合もある。本道の産業は農林、畜産および水産などの加工業が多く、これらの産業排水の処理には、活性汚泥法などの微生物処理が最も効果的であることが知られている。しかしながらこれら微生物処理は、水温の低下とともに活性も低下し、5～6℃以下では見掛け上活動が停止したかのようなになる。従って、微生物処理を行う場合には水温を少なくとも10℃以上に保つ必要があり、寒冷地ではこのため多額の燃料費が要求される。以上のことを総合すると、従来温暖地方で普及している水処理技術を適用すると上に述べた防寒施設費および燃料費を含めて温暖地方の約3倍の経費がかさむと言われ、これが本道における産業排水処理普及の大きな隘路になっている。かつて、排水の排出基準を規制する目的で一般排水基準(BOD, COD共に120 ppm等)が制定され、これに基づく規制を全国一律に業種を問わず昭和52年6月を目途に実施することになった時、道内の水産業界が猛烈な反対をして遂に本道のみが実施を延期せざるを得なくなった経緯がある。業界側の言い分は、寒冷地の厳しい環境下で既存の技術によって一般基準を維持するためには冒頭のような防寒対策費を含めて公害対策費が売上額の20%を越え、経営が成り立たない。しかるに、関係官庁は寒冷地向けの指導技術を明示していない、従って業界に規制を強いる前に実施可能な対策技術を明示指導すべきであるというのである。

当時、業界の直接指導の立場にあった道水産部では、業界の言い分を聞き入れ、早急に対策技術を開発するため各界の専門家による委員会を設け、8,000万円の貸付金を用意して委託研究を行った。そして2ヶ年の中間規模試験を行って種々評価を試みた結果、どうやら目的にかなう3種類の処理技術を選択し、これらを道の指導技術にすることとし、普及に務め現在に至っている。一方、本道における一般基準による規制は全国に2年遅れて昭和54年度から施行されている。以上は水産加工業の例であるが、もちろん道内には他の業種が数多くあり、ともに寒冷地という共通のハンディキャップを背負いながら排水規制に対する苦しい対応を余儀なくされている。しかも、環境規制は今後ますます厳しさを増して行くものと予想され、排水に関しては近い将来総量規制が必至の情勢にある。もし、これが実施されると現在の一般基準による規制では、対象外になっている小規模工場(水産加工の場合は排水量50 m³/日未満)も規制対象となる。

以上のような現状から、寒冷地における水処理に対して抜本的研究と技術開発を早急に行う必要があるとの判断から本研究の立案となった。研究立案に際しては、(1)対象排水の選定および目標水質の選定、(2)開発対象とする水処理技術の選択、(3)(1)(2)に対する寒冷地向技術開発、等を中心に検討を重ねた結果、成果に普遍性を持たせるため特定の排水を対象とせず、種々の排水や下水で汚染された河川水を上質な産

業用水として利用するための高度処理技術の開発を行うこととした。研究開発の具体的目標は、(イ)処理水の水質を BOD 10 mg/l, NH₃-N 2 mg/l および PO₄-P 0.2 mg/l, それぞれ以下とする。(ロ)処理方式は微生物処理を主体とし、水処理施設は屋外に設置し得るものとする。そのために装置の占有空間を出来得る限り小さくするよう立体かつコンパクト化し、また熱損失を防止するため可能な限り密閉構造とするなど、従来の開放池型平面構造に代わるいわば塔構造の装置構成からなるプロセス開発を主眼とする。更に、低水温でも活性を失わない微生物の探索および余剰汚泥の省エネルギー的熱処理技術開発を併せて行うことにした。また、処理水の公衆衛生的安全性を保障するため、微量の毒性、害性有機物の分解およびウイルスの不活性化に関する基礎的研究も行うことにした。

上記の目標に沿う高度処理プロセスとして、次の単位処理による構成が提案された。

原水→(1)疎水性媒体接触式油分分離処理→(2)多段曝気式活性汚泥処理→(3)吸着剤を併用する微生物脱窒処理→(4)脱リンろ過処理

(1)は、エマルジョン状に分散した油分を含む排水を疎水性媒体(ポリエチレンや人造ゴム等を粒状にしたもの)に接触させることにより、媒体表面に微細油分粒子を附着合一させ、大きな油滴に成長させて浮上分離する原理に基づいている。(2)は、従来主として開放面の大きい池型曝気槽を用いて行っている活性汚泥処理を、多数の目皿で仕切りをつけて多段化したカラム型曝気槽中で行わせるもので、これにより反応効率の増大、装置のコンパクト化および熱損失の防止等を計る。(3)は、被処理水を天然ゼオライト充填槽を通して NH₄⁺を吸着除去し、次いで使用済ゼオライトを硝化槽に移し硝化菌の作用により吸着した NH₄⁺を硝化脱離させて再生、循環使用する。硝化液はゼオライト通過液と合体して、脱窒菌を附着させた活性炭槽で N₂に還元して NH₃-N を除去する方式である。(4)は、仕上げ工程で複層ろ槽、リン吸着剤充填槽および粒状活性炭槽を直列に連結し、PO₄-P、濁度および微量有機物などを除去するのが目的である。複層ろ槽へ通ずる導水パイプの注水口附近で凝集剤および pH 調整剤を添加するようになっており、槽内における接触凝集作用により脱リンや除濁効果を向上させるようになっている。又、各微生物処理工程から排出する余剰汚泥の処理には媒体流動炉による乾燥、熱分解を検討することにした。

以上の高度処理プロセスの研究には各単位処理別に研究グループを組織し、特研期間の前半で単位処理に対する基盤研究を行って、それぞれの試験装置を試作し、後半でこれらを直結した一連の高度処理プロセスに対する連続処理試験を行って評価を試みた。

また、低温で活性を維持する微生物の研究に関して、水田底泥中より好冷脱窒菌を分離し、これに対する脱窒性能に関する諸試験を別途行った。更に、処理水の安全性に関する基礎的研究には別のグループを組織し、主として含窒素有機化合物のオゾン分解およびオゾンによるウイルスの不活性化について、抜本的な検討を行った。

本報告は、上記の研究結果の詳細を記述したもので、第1編では高度処理プロセス開発に関する研究結果について述べ、第2編では本研究に関連する基礎的研究結果について述べた。

寒冷地における工場排水の高度処理に関する研究

目 次

アブストラクト・序

池畑 昭

第1編 寒冷地向高度処理プロセスの研究

- 第1章 媒体流動法による油分処理..... 9
熊谷裕男
- 第2章 多段ばっ気法による微生物処理..... 16
田中重信, 横田祐司
- 第3章 吸着剤を用いた微生物脱窒処理..... 24
先崎哲夫
- 第4章 脱リンを目的とした吸着ろ過処理..... 30
藤垣省吾
- 第5章 媒体流動層による余剰汚泥の熱処理..... 44
野田良男
- 第6章 連続処理試験による高度処理プロセスの評価および本研究の結論..... 49
池畑 昭, 熊谷裕男, 藤垣省吾, 田中重信
横田祐司, 先崎哲夫, 石橋一二, 野田良男
神力就子, 石崎紘三, 松山英俊

第2編 寒冷地向高度処理に関する基礎研究

- 第1章 低温における活性スラッジの2, 3の特性..... 57
横田祐司, 田中重信
- 第2章 低温下で活性の高い脱窒菌の分離と特性..... 68
松山英俊, 石崎紘三
- 第3章 アゾ染料のオゾン分解による含窒素生成物..... 77
石崎紘三, 神力就子, 池畑 昭, 坂田勝彦
- 第4章 水溶液中における有害有機化合物のオゾン処理..... 82
石崎紘三, R.A. DOBBS, J.M. COHEN
- 第5章 オゾンによるウイルスの不活性化..... 92
神力就子, 石崎紘三, 池畑 昭

第 1 編

寒冷地向高度処理プロセスの研究

第1章 媒体流動法による油分処理

熊谷 裕男

1. 緒言

工場から排出される油性汚水の種類は極めて多く、濃度もまちまちであり、油滴の粒度も多種多様である。従来から、油分の処理は殆んどが化学的方法で行われてきた。しかし、例えば加圧浮上法や電解浮上法は有効な処理法ではあるが、装置が複雑であり、高価になるばかりでなく、人手がかかる上、多量のスカムを生じる欠点がある。すなわち、スカムは多量の水分を含んでいるため、脱水し移動、運搬を容易にして廃却しなければならないため、多くの装置と人手を要するわけである。これに反し、物理的処理のみによって油水分離を行えばスラッジの生成はなく、分離した油は燃料としても使用できる。しかも自動化することも容易であり、ランニニグニストは著しく安価になる。

当所では、媒体流動方式による油分の分離法の基礎研究を行ってきたが、これは比重が水より小さいか、または大きい媒体をそれぞれ排水の下向き流または上向き流の中に置くことにより、媒体が活発に動き回り、器壁や粒子相互と衝突することを利用したもので、流動層の特徴として知られているように、反応容器内の各部分は均一な状態になる。

媒体流動方式による油水分離法は上記流動層の特性を利用するものであり、親油性と撥水性を兼ねそなえた媒体(ゴム類、特殊プラスチック類等)を油分の凝集核として排水中に浮遊流動させることにより、油滴への生長を行わせると同時に混在する懸濁物質の凝集効果をもあげるものである。また、媒体粒子の相互洗浄作用があるため、媒体再生が不用になると考えられる。

2. 油水分離の方法

現在、利用されている油水分離の方法としては、静置分離から遠心力、フィルター、化学薬品、気泡、電流、超音波、バクテリアを利用するものなど、いろいろな方法がある。これらについて簡単

に述べることにする。

2.1 油水分離方法の種類

2.1.1 比重差による浮上分離

1) 平行板および管を用いる方法

現在、もっとも広く応用されているのは、この方式である。平行板の間を静かに流すと油滴の一部は浮上速度の差異によって衝突して成長しながら上昇し、上部の流速の遅い部分にたまり、徐々に流出する。すなわち、間隔の狭い平行板を徐々に流すようにすれば著しく浮上速度の小さい微小油滴の分離も可能になるが、装置が巨大になり複雑になるので実用的でない。また、滞留時間を長くすることは装置が大きくなることにもなるので、種々の工夫が行われ、高能率化が図られている。その主な方法は①傾斜をつけて油を分離し易くする。②流速の均一化を図る。これは極めて重要であり、簡単なようで難しい。③回路を多くして小型化を図る。④管状のものを使用して工作を容易にするとともに油滴の合一を良好にする。

平行板方式は使用条件に応じてどの程度の油滴が除去できるのか、大体の計算ができるから計画に便利である。性能を良好にするためには間隔を小さくする必要があるが、間隔を小さくすると油分含有量が多い時とか、粘度の高い油の場合などでは、局部的に抵抗が増加し、流速の不均一化をきたすから、少なくとも粗分離装置を前置することが望ましい。また、通過面積は広くする必要があるが、そのため逆洗が難しくなるから、流速、間隔の選択など慎重にするとともに長時間の運転による性能低下に対する考慮が必要である。

2) 機械分離

油性汚水に渦流、屈折、衝撃などを与えたり、斜板、細管、フィルターなどを通したりすることによって、微粒分を捕促し生長させて分離し易くし、油分を比重差で分離上昇させる方法である。

3) 遠心分離

遠心分離も比重差を利用したもので有効な方法

であるが、一部に補助的に使用されている外は、一般的な油水分離には殆んど使用されていない。その理由は、①かなり高速度で回転しなければ効果がないこと、②大量の油水を巡回させるためにかなりの動力が必要であること、③装置が高価になること、などによるものであるが、もっとも重要な理由は遠心分離などを行わなくても他の方法で充分容易に分離できるからである。しかし、油水分離装置はいずれもポンプで送水するものであるから、この場合切線方向から流入させて遠心力を粗分離に使用しているものもあり、この程度でも多少の効果はある。

2.1.2 気泡による分離

1) 空気噴出分離

空気を送り込んで水中に生じる気泡に油滴を付着させて、分離上昇させる方法である。この方法は、気泡と油滴の付着が水中に溶けている物質の種類や濃度、pH、水温などに左右されるので、一般的でない。

2) 加圧浮上分離

油性汚水に圧力を加えて空気を溶け込ませた後、大気圧に開放して、溶け込ませた空気を微気泡化させ、これに油滴を付着させて分離上昇させる方法である。この場合、浮上効果を良好にするため化学的方法を併用している。

2.1.3 加熱法

油水混合物を加熱すると、水と油では温度に対する容積が異なること、粘度が低下することにより、油滴の浮上が良好になる。

2.1.4 超音波分離

油性汚水に超音波を照射して、油滴に振動を起こさせることにより、微小油分を互いに衝突、合一させ、油滴を生成させて分離上昇させる方法である。この方法は、通常の方法では分離が困難な完全に乳濁化した油性汚水でも分離できる特長があるが、装置が高価であり、容積の大きいものには利用しにくい欠点がある。

2.1.5 フィルター分離

油性汚水をフィルターに通すことによって、油滴を合一させて油水分離する方法である。一般のフィルターのように粒度によってろ過する種類のもの、目詰まりを起こすので実用的でない。

2.1.6 化学的分離

乳濁化した油性汚水を油水分離するため、硫酸鉄、硫酸アルミなどに石灰を加えて水酸化物のフ

ロックを作り、凝集助剤によりフロックを大粒にし分離する。これが生成または沈降する際に油分を含ませて分離する方法である。この場合、殆んど加圧浮上法を併用する。

2.1.7 電気的分離

電極を装置したタンクに乳濁化した油性汚水を通して、油滴の電荷を除去することにより、また往復運動を与えることにより、微小油粒子を集合、合一しやすくして分離上昇させる電気的除去である。

また、電極にアルミを使用して水酸化アルミのフロックを作り、これに油分を含ませて分離する電解凝集沈でん法がある。

2.1.8 ろ過法

フィルターによるろ過もあるが、その他活性炭や油吸着材または砂などを使用して、ろ過および吸着作用によって油を分離する。

2.1.9 生物酸化処理

好気性菌の働きによって処理する方法であり、この方法は数 ppm まで油水分離できる。処理する油分の量に限度があるので、油水分離の仕上げ工程で使用されている。

2.2 比重差分離法

油滴はその粒度と比重によって浮上速度が決まってくる。油滴の浮上速度は油滴に働く外力、すなわち油滴と同体積の水滴との重量差、油滴の受ける抵抗、流水の状態および液体の粘性によって支配される。

層流での微粒の運動はストークスの法則が適用

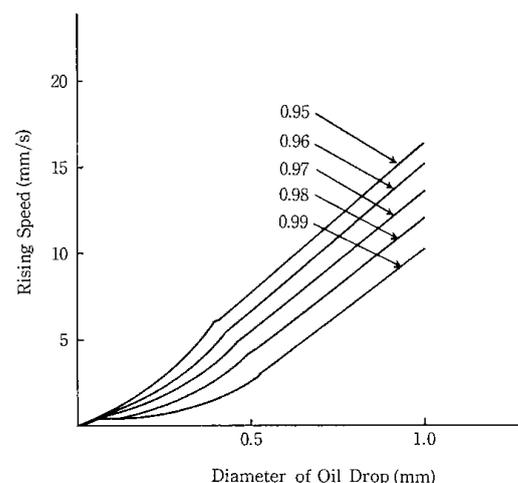


Fig. 1 Rising Speed of Oil drop ; Specific Gravity 0.95~0.99 (at 15°C in sea)

され、乱流状態で運動する大粒はニュートンの法則に従う。ストークスの法則からニュートンの法則への変化は、正確には規定できず、中間法則によって取り扱われている。

これらの各法則の適用限界は、レイノルズ数によって表される。Fig. 1 に比重が0.95~0.99の粒度の浮上速度を示している。しかし、実際の油水分離装置で問題になるのは、このように比較的浮上の速い油ではなく、エマルジョンに近い微粒のものである。

3. 媒体流動方式による油水分離法の開発

媒体流動方式による油水分離法の考え方については、すでに述べたが、媒体流動処理装置の実用化のためには、実験用処理装置の性能にかかわる因子(処理水量、液流速、攪拌速度、原水油分濃度、媒体充填量、流動処理装置の高さ等)について、定量的に把握することが重要である。

3.1 実験方法

3.1.1 実験装置

塔の内径100 mm、高さ1,000 mmのパイロット装置を試作し、これを実験用処理装置として使用した。装置のフローシートをFig. 2に示す。本

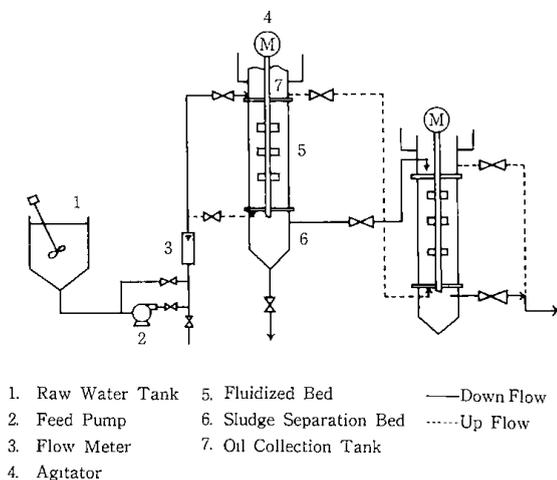


Fig. 2 Schematic Diagram of the Oil Separator

装置は流動槽、沈降分離槽、油分回収槽の三槽で形成されている。最上部の油分回収槽は分離された油層の滞留部であり、原水は流入口から流入する。流動槽には親油性、撥水性の粒子による凝集核(媒体)を収納する。処理水が下向流の場合には、凝集核の比重は水よりも小さいものを使用する。最下部の沈降分離槽は水よりも重い不純物の沈降

を行うもので、凝集核表面より脱落した附着物、重質油などは、ここで水と分離され、沈降分離槽排出口より排出される。油分と分離された水は流出口より取り出される。上下の多孔板は凝集核の浮上または沈降による流出を防止する。また、流入口、油分排出口の高さは、処理されるべき物質の状態、比重などにより計算して決定すれば、自動的に油水分離状態を保ったまま水と油は排出される。ただ本装置はピストンフローではないため、反応率が低下する(反応速度によるか)と考えられるので、対策として多塔化が考えられる。

3.1.2 連続処理用媒体

媒体は、旭化成工業(株)製の商品名サンメディア SM-110, SM-111(粒径3~6 mm, 比重1.0~1.1)およびポリプロレピン(粒径3~4 mm, 比重0.91~0.93)を用いた。

3.1.3 連続処理用モデル排水

モデル排水としては、灯油をディスペンジャーで、10分間、油:水=1:9で攪拌したものを、さらに家庭用ミキサーで10倍に希釈し、油分10,000 ppmのエマルジョン液としたものを原水貯槽の攪拌機によって、所要油分濃度まで希釈して原水とした。

3.1.4 油分測定

水中の油分測定は、油分測定用四塩化炭素で抽出し、その抽出液の赤外線吸光度(波長、3.4~3.5 μ付近のCH伸縮振動による吸収)を測定し、油分濃度を求めた。

4. 実験結果と考察

4.1 特殊プラスチック媒体による油分除去の基礎試験

4.1.1 供試媒体

媒体は、旭化成工業(株)製の商品名サンメディア SM-110, SM-111を用いた。粒径は3~6 mm、比重1.0~1.1である。

4.1.2 振とう接触吸着試験

分散油との振とう接触による油分除去におよぼす振とう速度、振とう時間、油滴の粒径などの影響について調べ媒体の油分除去能について検討した。

試験は、媒体100 gと供試水200 mlを容量500 ml三角フラスコにとり、室温で所定時間水平振とう(振幅4 cm)したのち、ただちにステンレス網でろ過し、ろ液中の油分を測定した。振とう

後容器から取り出した供試水には浮上油は認められなかった。また、フラスコ器壁への油の付着もなく、除去油分は全量媒体へ吸着されたものと考えられる。

分散油として A 重油を用い、これの一定量を蒸留水に加えて家庭用ミキサーで 10 分間、激しく攪拌して油分を水中に分散させたもの(供試水 A-)あるいはこの後、さらに約 1 時間超音波照射したもの(供試水 B)を供試水とし、これをただちに試験に供した。このようにして調整した分散油の油滴の分布範囲は、顕微鏡観察の結果、供試水 A では 1~13 μm 、供試水 B では 1~18 μm であった。

(1) 振とう速度の影響

供試水の初期油分を、約 100 mg/l、振とう時間を 20 分として振とう速度毎分 0 回から 300 回までの油分除去率を調べた。結果を Fig. 3 に示す。

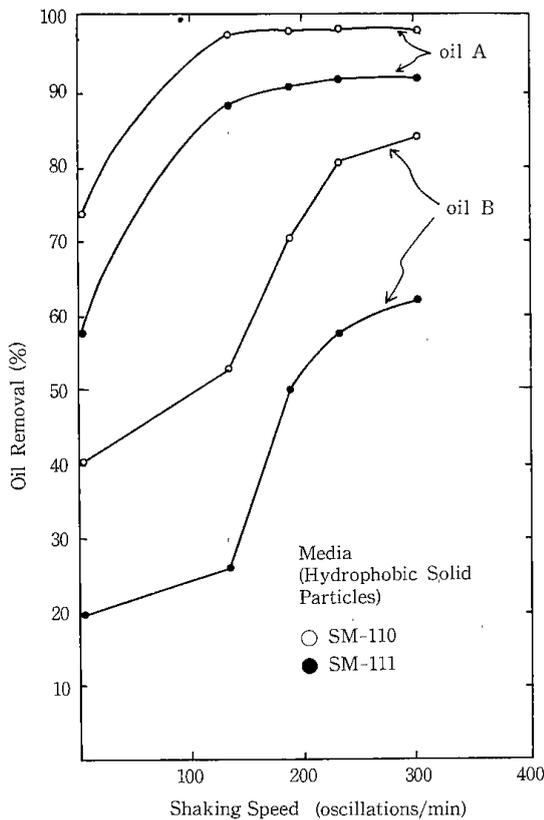


Fig. 3 Relations between the Shaking Speed and the Oil Removal

供試水 A の場合は、振とうしない場合においても 50~70%除去された。毎分 130 回の振とうでは媒体が振動する程度であるが、除去率は急激に上昇して SM-110 では平衡に達した(初期濃度 104 mg/l、平衡濃度 4 mg/l)。また、毎分 170 回

では緩やかな混合が起き、SM-111 も平衡に達した(初期濃度 104 mg/l、平衡濃度 8 mg/l)。

供試水 B の場合は、A に比較し明らかに除去率が低下しており、振とう速度は毎分 300 回として激しく混合した場合においても平衡に達しなかった。

(2) 振とう時間の影響

供試水の初期油分を約 50 mg/l、振とう速度を毎分 220 回として、振とう時間 2 分から 30 分までの油分除去率を調べた。結果を Fig. 4 に示す。

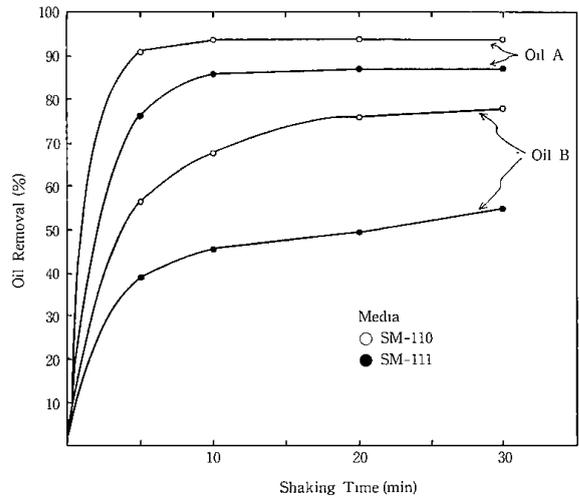


Fig. 4 Relations between the Shaking Time and the Oil Removal

供試水 A の場合は、振とう時間 2 分で 75~90%除去されており、5 分から 10 分で平衡に達した。

供試水 B の場合は、A に比べ著しく除去速度が低下し、30 分においても平衡に達しなかった。

(3) 分散油滴の粒径分布の影響

Fig. 3 と Fig. 4 の試験結果から明らかなように、比較的粗大な油滴を多く含む供試水 A の方が高い油分除去率が得られた。供試水 B の振とう試験後の残存分散油滴の粒径は、およそ 3~5 μm 以下であり、これよりも粒径の大きな油滴が吸着除去されやすいことがわかった。

4.2 連続処理実験

4.2.1 処理水量と油分の除去率

Fig. 2 に示した装置を用いて処理実験を行った結果を Fig. 5 に示す。処理水量の増加により油分の除去率は低下するが、これは、滞留時間と流速の両方が影響しており、Fig. 6~7 に示す通り、滞留時間が大きい程、また流速を小さくする程、

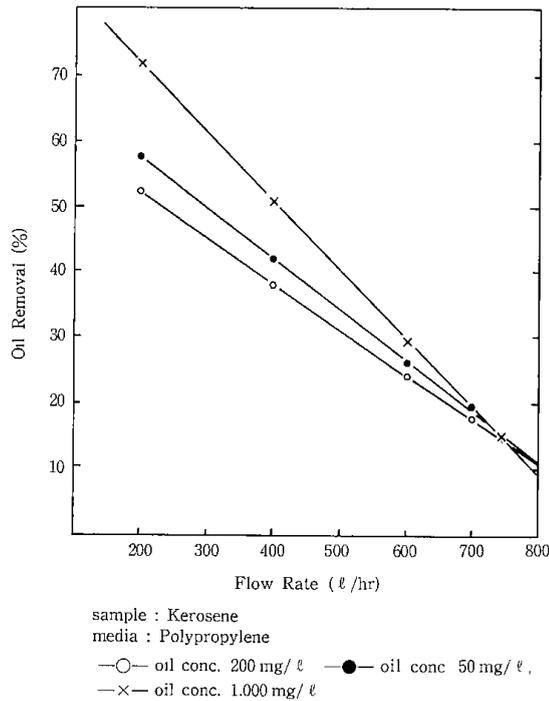


Fig. 5 Relations between the Flow Rate and the Oil Removal

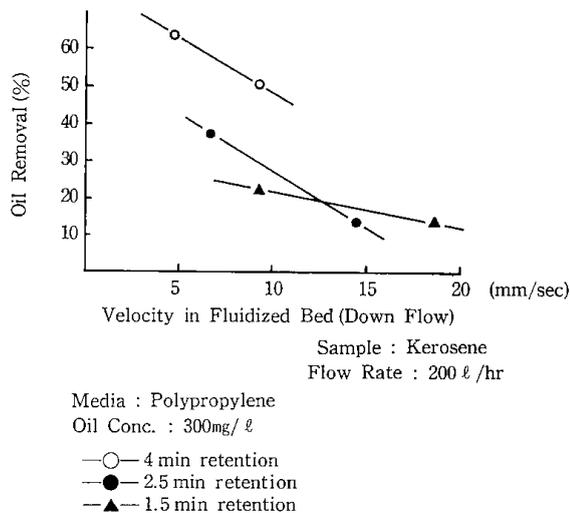


Fig. 6 Relations between the Velocity in Fluidized Bed and the Oil Removal

除去率が良くなることが明らかになった。

4.2.2 攪拌速度と除去率

処理実験結果を Fig. 8~11 に示すが、攪拌速度を大きくする程、油分の除去率は良くなるが、媒体表面の破損が著しくなるため、50~100 rpm の範囲での攪拌で媒体の破損に対する影響が少ないことがわかった。

4.2.3 塔長と媒体の充填率

塔長と媒体充填率による油分除去率の変化につ

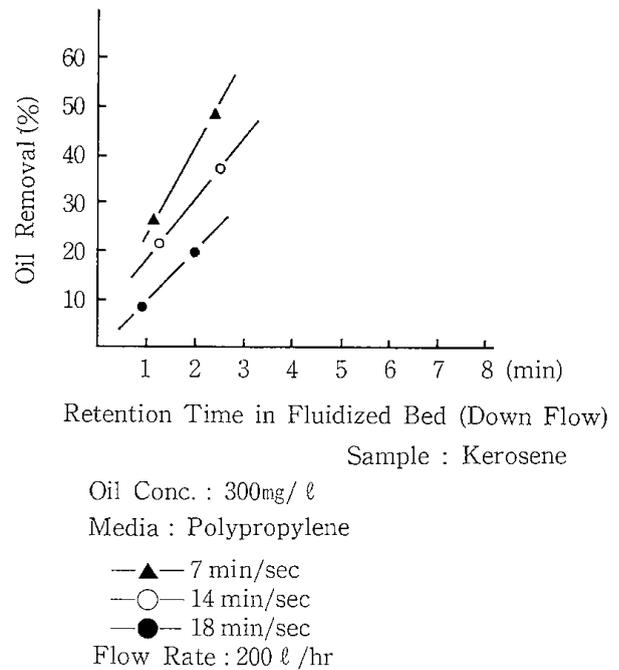


Fig. 7 Relations between the Retention Time in Fluidized Bed and the Oil Removal

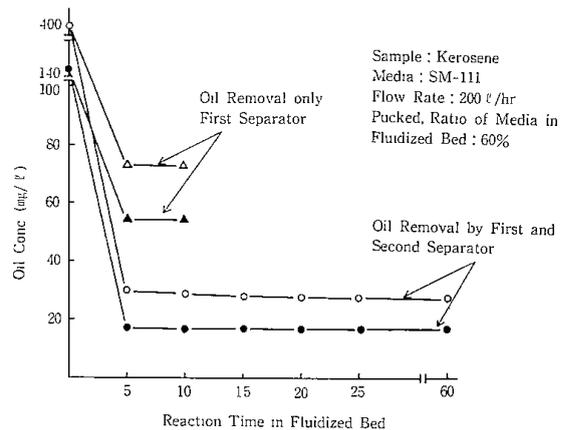


Fig. 8 Relations between the Reaction Time and Oil Removal (agitator speed=0 rpm)

いて、検討を行った。Fig. 12 と Fig. 13 から流動槽の長さは、1,400 mm までは塔長の増加とともに除去率は良くなるが、1,400 mm 以上になると除去率が低下することがわかる。したがって、流動槽の L/D は 1,400/100 以下にとるべきである。また、媒体の充填率を増すと油分の除去率は若干良くなるが、その影響が小さいことが明らかになった。

4.2.4 塔数と除去率

Fig. 14 に示す通り、第一塔から第二塔までは除去率は良いが下流側の塔ほど除去率は悪くなる。

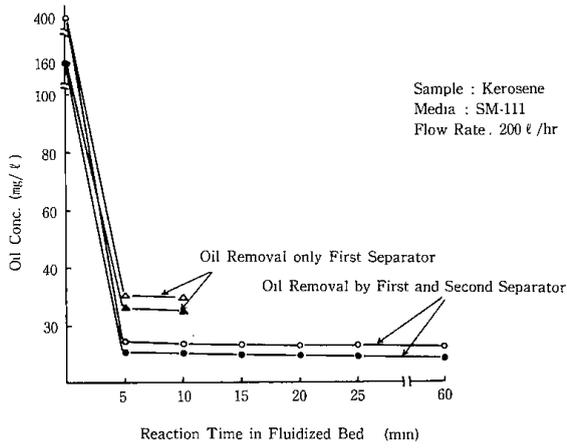


Fig. 9 Relations between the Reaction Time and Oil Removal (agitator speed=50rpm)

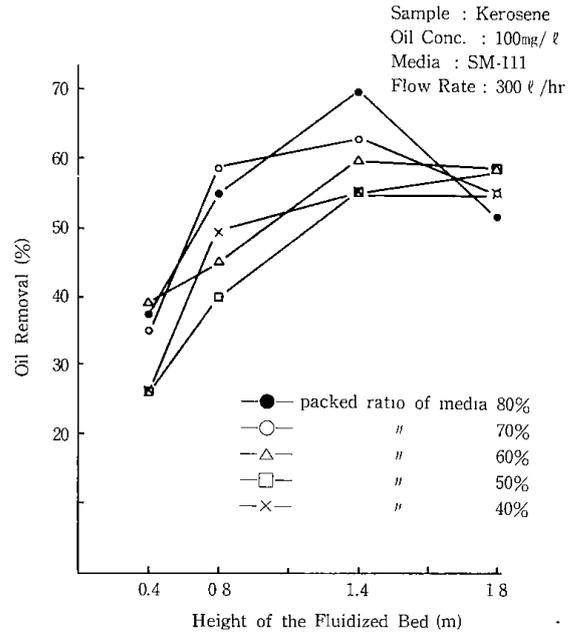


Fig. 12 Oil Removal by Height of the Fluidized Bed

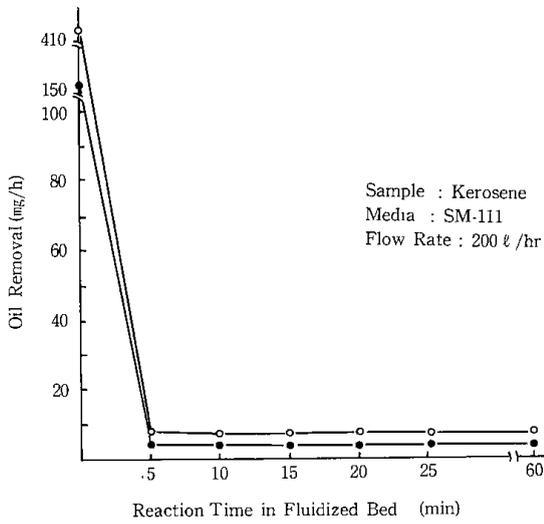


Fig. 10 Relations between the Reaction Time and Oil Removal (agitator speed=100 rpm)

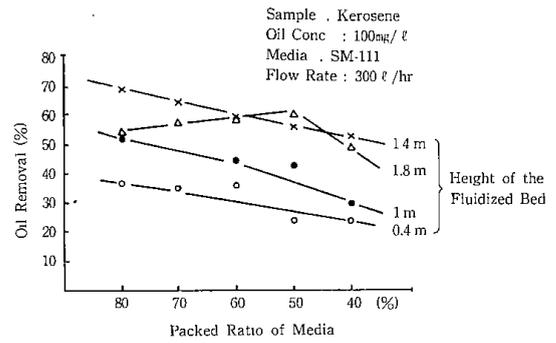


Fig. 13 Relations between Packed Ratio of Media and Oil Removal

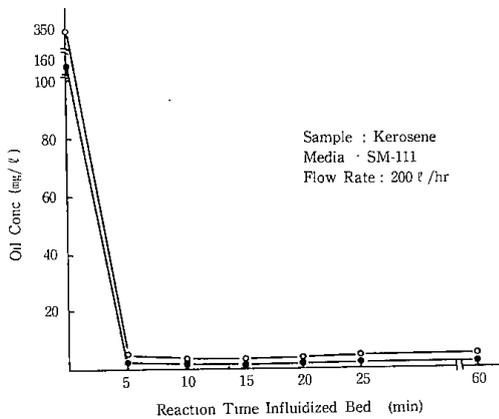


Fig. 11 Relations between the Reaction Time and Oil Removal (agitator speed=200 rpm)

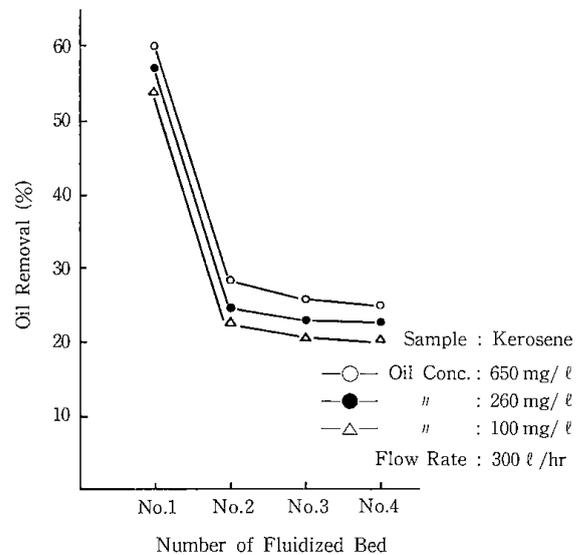


Fig. 14 Relations between Number of Fluidized Bed and Oil Removal

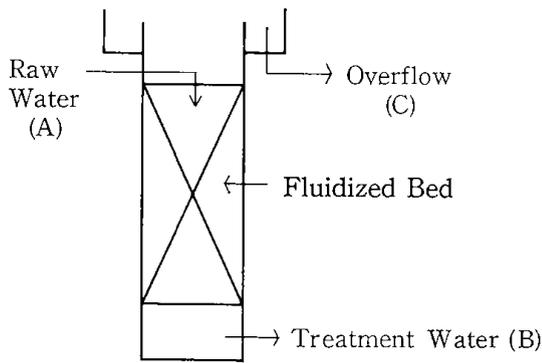
したがって、油分除去の良否は第一塔目の性能の良否にかかるものであることがわかった。

4・2・5 油分の収支

除去された油分の行方について検討した結果、Table 1 系内にとどまっていることがわかった。

Table 1 Balance of Oil (Down Flow)

	Oil in Raw Water (A)	Oil after Treatment (B)	Oil Overflow (C)	Oil Absorbed on Media $D=A-(B+C)$
(1)	290g/hr	120g/hr	8g/hr	162g/hr
(2)	120g/hr	44g/hr	3g/hr	73g/hr



5. 結 論

排水中の油分除去を目的として、プラスチック媒体の吸着法による基礎試験および連続試験を行った。

(1) 媒体(SM-110, SM-111)の油分除去は、粒径 5 μm 程度以上の分散油滴に対して優れていた。

(2) 油分の除去率に最も大きく影響する処理条件は、流速と滞留時間の関係である。すなわち、試験結果では流速が小さい程、つまり滞留時間が大きい程、除去率が良くなる。流速を 7 mm/sec ~ 20 mm/sec で運転した場合、除去率 60~15%の

結果であったが、流速を遅くすれば、さらに良い除去率が期待できる。

(3) 媒体の充填量については、その影響が小さいことが明らかになった。

(4) 本試験における油分の分離性能に影響する因子とその度合いについて、ある程度、量的に把握し得たが、今後に残る問題として、長期連続運転の場合に、媒体が油によってどの程度劣化するのか、検討しなければならない。

(5) 油の種類、油分の濃度による除去性能の傾向は、本試験では明確につかめていないが、本処理装置の機能は吸着によるところが大であるので、あまり高濃度の油分を直接、本装置で処理することは、媒体の寿命を短くすることになるので、前処理として比重差分離装置を設け、浮上油分を出来るだけ除去し、本処理装置の負荷を軽減する措置を講ずるべきである。

(6) プラスチック媒体による油分除去法は、装置として比較的簡易であり、薬注も不要であることから、有望な油分排水処理技術と考えられる。

この研究にあたり、種々のご指導、ご協力をいただいた北海道立工業試験場工業装置部種村部長、佐々木科長、浅野研究員に深く謝意を表します。

引 用 文 献

- 1) 近藤五郎；PPM 3 (10) 46 (1972)
- 2) 齊藤俊英ほか；水処理技術 14 (8) 823 (1973)
- 3) 瀬尾正雄；PPM 9 (4) 46 (1978)
- 4) W.R.Samples；Journal of Water Pollution Control Federation 34 (10) 1070 (1962)
- 5) 北海道立工業試験場報告, No.281, p. 185~196(1982)

第2章 多段ばっ気法による微生物処理

田中重信・横田祐司

序 言

有機性廃水を処理するために、生物学的方法の一つである活性スラッジ法が広く使われている。寒冷地においては、特に熱の逸散を抑え水温の低下をなるべく少なくして微生物の活性を維持することが必要である。活性スラッジ法において高負荷処理の障害になるのは、微生物の有機物との反応速度の問題よりは、むしろ微生物相が変化することにより処理水と微生物スラッジの分離が困難になる場合であることが多い。このうち、糸状性微生物が優占種になってスラッジが膨化し、沈降分離がうまく行かず処理水にスラッジが流出する状態が糸状性バルキングと呼ばれる現象である。

高負荷微生物処理を目指すためには、微生物の浄化能力を最大限に利用しながら沈降性の良い微生物相を維持することが必要になる。ばっ気槽内を押し出し流れにすることによって、糸状菌の増殖が抑制されることが知られており^{1,2)}、寒冷地における高負荷の生物学的処理を行うためにはこの知見を応用する。すなわち、装置内に流れ方向の逆流を防止するための仕切板を入れることにより多段化すると、押し出し流れに近づいた流れ特性をもたせることができる。寒冷地における熱の逸散を少なくするためには、開水面をなるべく少なくし、かつ装置の表面積も小さくすることが必要である。これらの点を考慮に入れ、本システムでは有機性汚濁物の微生物処理において、たて型多段ばっ気槽を採用することにした。

本研究では、たて型多段ばっ気槽の装置特性としての物質移動容量係数 $K_L a$ を測定し、さらにこの結果を使って活性スラッジ混合液の酸素消費速度を求め、また基質の除去および処理水質について調べた。

第1節 たて型多段ばっ気槽の仕様

本システムに採用したたて型多段ばっ気方式活性スラッジ法の装置図を Fig. 1 に示す。①は6段からなる円筒たて型ばっ気槽で、内径 0.31 m、

高さ 3 m (1段の高さ 0.5 m) で、穴あき仕切板によって各段を分けている。各段の内容積は 37.7 l、槽全体で 226 l である。仕切板は厚さ 3 mm のアクリル樹脂製で、直径 4 mm の穴がピッチ 8 cm の三角形配置で 19 個あけてあり、この開口比は 0.32% である。1 段目の底面には、ピッチ 4 mm の三角形配置で 55 個の空気吹込み口があり、コンプレッサーからの空気が計量された後、分配されて各吹込み口から槽内に送り込まれる。各段のうち半分、すなわち高さにして 0.25 m はステンレス鋼製のウォータージャケットになっており、恒温槽からの一定温度液が循環している。他の半分はアクリル樹脂製で、サンプリング口と溶存酸素電極取付口が設けてある。槽全体を発泡スチロールで断熱してある。②は沈降槽で、溢流部の外径 0.4 m、円筒部深さ 0.4 m 逆円すい部深さ 0.4 m で槽内容積は 65.3 l である。ばっ気槽からの活性スラッジ混合液は、沈降槽の中心部にはいり、スラッジが沈降し、上澄水が溢流して処理水となりスラッジはばっ気槽に返送される。壁面に付着したスラッジは、低速で回転するスラッジかき落し用のくさりで落とされる。③は記録式多点溶存酸素計で、ばっ気槽各段に取りつけた溶存酸素電極からの信号を記録し、アナログ信号を出力する。温度補償付ガルバニ電池式隔膜電極を 12 本接続できる。測定範囲は 0~25 または 0~5 mg $O_2 \cdot l^{-1}$ で記録計と関係なく切換スイッチにより任意の点についてデジタル表示できる。④は酸素消費量演算装置で、ソード社製マイクロコンピュータ M 223 Mark II を使い、③からの溶存酸素濃度信号と、別途求めておいた総括物質移動容量係数 $K_L a$ および温度と水圧の補正をした飽和溶存酸素濃度とから各段における酸素消費速度を求め、所定時間間隔(通常は 1 分間)毎に取り込んだ測定値は、フロッピーディスク記憶装置(6 段の各点について 1 分間毎の値を 1 週間分の容量)に記憶する。この結果は所定の時間あるいは必要な時に、各段の酸素消費速度分布または各段毎の時

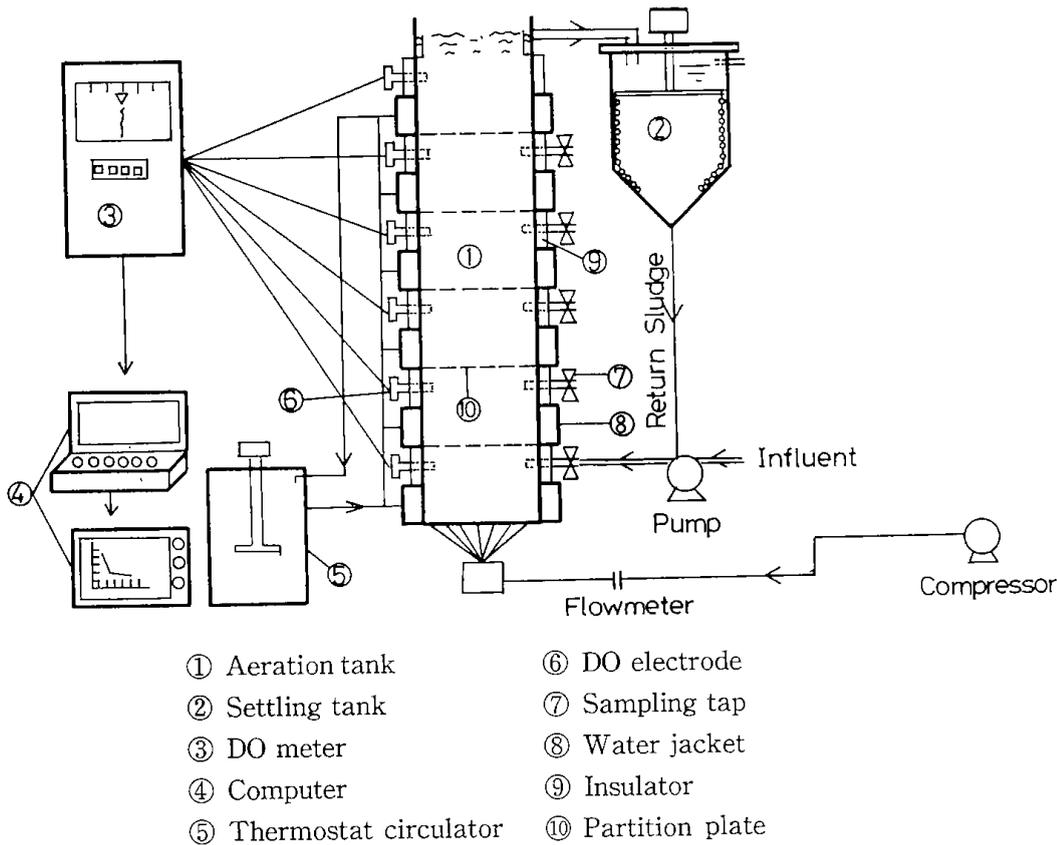


Fig. 1 Experimental Apparatus

間経過としてCRTディスプレイに表示させ、またXYプロッターに書き出させることができる。⑤は循環式恒温槽で、空冷式0.75 KW冷凍機と2 KWヒーターによって容量200 lの水槽中の水を温度調節し、この水がばっ気槽のウォータージャケットとの間を循環する。

第2節 たて型多段ばっ気槽の物質移動容量係数

はじめに

ばっ気槽の能力を表わすには、物質移動容量係数 K_La が使われる。活性スラッジ混合液の K_La については、小型装置による実験³⁾によってスラッジ濃度 $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度においては、水-空気系の値が使えることがわかっており、本研究では水道水からの酸素の放散を行い、非定常法によって K_La を求めた。また、本研究では低温領域における処理実験を行なうことが目的であるので、ばっ気槽の水温を20, 15, 10および5℃に設定して、各温度における空気流量と K_La の関係を求めた。

2.1 実験方法

多段ばっ気槽に水道水を入れ、酸素を吹き込ん

で溶存酸素濃度を過飽和にする。この後、一定流速の空気ではっ気し、空気に平衡な溶存酸素濃度に近づいて行く経過を記録する。この結果から次式により K_La が求まる。すなわち、ばっ気槽内の酸素についての物質収支は

$$\frac{dC}{dt} = K_La(C - C^*) \dots \dots \dots (1)$$

となり、これを積分して変形すると

$$K_La = \ln \left\{ \frac{(C_1 - C^*)}{(C_2 - C^*)} \right\} / (t_2 - t_1) \dots \dots \dots (2)$$

が得られ、測定値を使って K_La が算出できる。

ここに C : 溶存酸素濃度 [$\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$]

C^* : 飽和溶存酸素濃度 [$\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$]

C_1, C_2 : 時間 t_1, t_2 における溶存酸素濃度 [$\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$]

t, t_1, t_2 : 時間 [hr]

各段毎に溶存酸素電極が設置してあるので、一度の測定により6段全部についての値が得られる。

2.2 結果と考察

K_La の測定結果のうち1段目と2段目につい

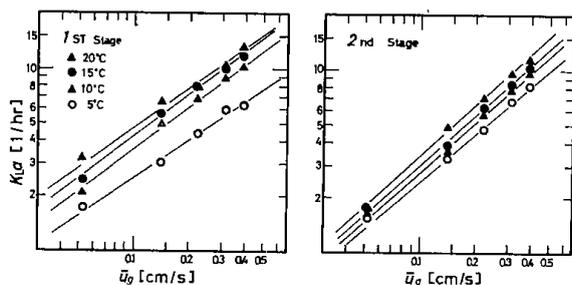


Fig. 2 Relation Between K_{La} and Gas Velocity in the First and Second Stages of Aerator under Various Temperature.

て Fig. 2 に示す。温度が下がると K_{La} の値は小さくなる。 K_{La} の温度変化に対して大きく影響するのは水中における酸素の拡散係数であると思われるが、拡散係数の文献値⁴⁾と K_{La} の測定値について、20℃における値を1として15, 10および5℃の値を計算して比較すると Table 1 のようになる。1段目については K_{La} の測定値がばらついているので拡散係数の傾向との関係もばらついているが、2段目については拡散係数とほぼ同じ傾向を示し、 K_{La} の温度依存性が大部分水中の酸素の拡散係数の温度依存性によるものであることがわかる。

Table. 1 Temperature Effect on Diffusivity of Oxygen in Water and on K_{La}

θ [°C]	$D^{(4)}$ [$10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	D/D_{20} [-]	K_{La1} [hr^{-1}]	K_{La}/K_{La20} [-]	K_{La2} [hr^{-1}]	K_{La}/K_{La20} [-]
5	1.37	0.68	1.73	0.54	3.2	0.71
10	1.56	0.78	2.08	0.65	3.7	0.80
15	1.78	0.89	2.42	0.75	4.1	0.89
20	2.01	1	3.22	1	4.6	1

なお、3段目以降の K_{La} の値は、2段目についてほぼ同様な値が得られている。また、2段目以降の値が1段目の値より全体的に小さくなっているのは、1段目が空気の吹込み口から均一に気泡が発生するようにしてあるのに対して、2段目以降はそうになっておらず、仕切板の下部に空気がたまり、仕切板を通して大きな気泡になって上段に送り込まれるため、同じ通気量でもばつ気槽単位体積当りの気液界面積が小さくなることによるものである。

第3節 多段ばつ気槽における基質添加量と酸素消費量

はじめに

多段ばつ気槽で廃水を処理する場合、添加基質量と酸素消費量の関係、さらにこれが塔内各段においてどのように変化して行くかを知ることは、ばつ気槽の設計およびばつ気量等操作条件の設定の上から重要な要素である。

活性スラッジ混合液の酸素消費量を測定するにあたり、空気-水系に対する物質移動容量係数 K_{La} および水に対する飽和溶存酸素濃度が使えることを前提にしたが、これは小型ばつ気槽による実験で確認してある³⁾。

3.1 実験方法

基質として濃厚コーンスチープリカーを添加し、各段における溶存酸素濃度の測定値から次式によって酸素消費速度 N_{O_2} [$\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$] を計算する。

$$N_{O_2} = K_{La} a_i (C^* - C_i) - \frac{dC_i}{dt} \dots\dots\dots(3)$$

ここに i は段を表わす。Eq.(3)の右辺第2項は溶存酸素濃度に変化がある場合に有効な項で、定常状態では0になる。この値を、時間について積分すると酸素消費量が得られる。

基質負荷は $0.01 \sim 0.2 \text{ g COD} \cdot (\text{g SS})^{-1} \cdot (\text{day})^{-1}$ であるがこれを瞬間パルス状、所定の時間をかけて送り込む方形波パルス状および方形波パルスの時間巾を24時間にしたことに相当する連続方式で槽内に供給した。なお、基質が供給されていない期間は水道水が送られ、スラッジの塔内滞留時間は変わらない。

3.2 結果と考察

Fig. 3 は、コーンスチープリカー液を瞬間的に供給した場合の酸素消費量の結果を示す。基質添加により溶存酸素濃度が増加するが、これがほぼ添加前の値に戻った時点までの酸素消費速度を積分したものである。添加基質量にはほぼ比例して酸素消費量が増加していることがわかる。基質量を COD_{Mn} で表わした場合に添加基質量当りの酸素消費量は $0.67 \sim 0.83 \text{ g O}_2 \cdot (\text{g COD})^{-1}$ である。

次に、同じ量の基質を方形波パルス状に添加する時にパルスの時間巾を変えた場合の酸素消費量の結果を Fig. 4 に示す。 COD_{Mn} として約 22 g 添

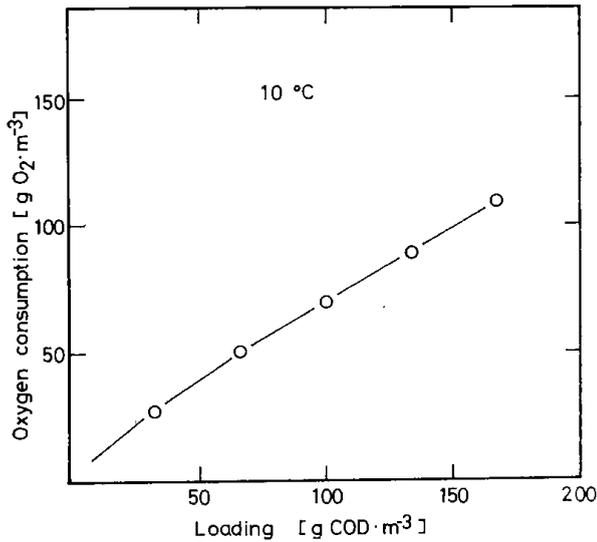


Fig. 3 Oxygen Consumption for Instantaneous Addition of Concentrated corn Steep Liquor.

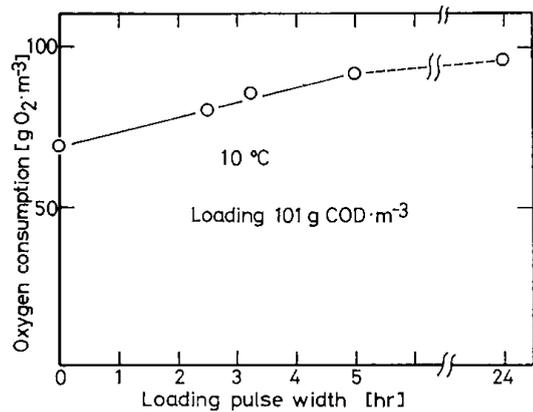


Fig. 4 Effect of Pulse Width on Oxygen Consumption for Pulse-wise Addition of Concentrated Corn steep Liquor.

加しているが、長い時間をかけて添加すると添加基質量当りの酸素消費量が漸増することがわかる。両極端のパルス巾すなわち瞬間パルス状添加(パルス巾0時間)および連続添加(パルス巾24時間)の場合の酸素消費量は0.68および0.95 $\text{g O}_2 \cdot (\text{g COD}_{\text{Mn}})^{-1}$ であり、実際の方形波パルス状添加の場合にはこれらの中間の値である。

5°Cおよび10°Cにおいて、連続的に基質を添加した場合の結果を以下に示す。Fig. 5は添加基質量と各段における酸素消費量の関係を示しており、これらを塔全体について合計した結果をFig. 6に示す。また、各段における基質除去の様子を残存 COD_{Mn} として測定して調べた結果をFig. 7

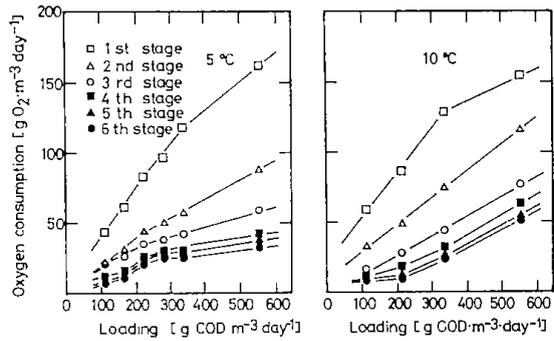


Fig. 5 Oxygen Consumption in Each Stage of the Aerator for Continuous Addition of Concentrated Corn Steep Liquor.

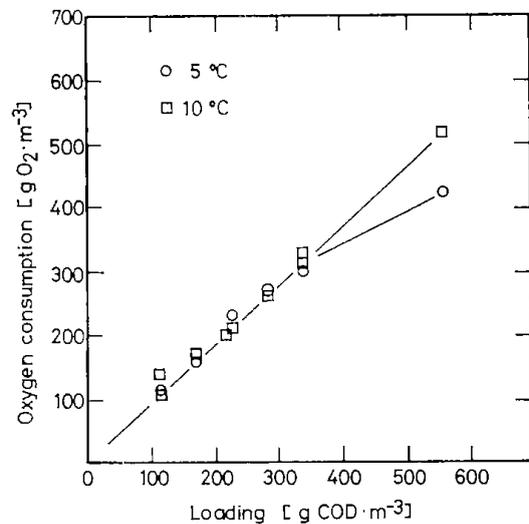


Fig. 6 Total Oxygen Consumption in the Aerator.

に示す。酸素消費量は5°Cおよび10°Cのいずれの場合についても1段目において大きくなっているが、10°Cの場合には負荷の大きな範囲で酸素消費が活発になるため1段目の酸素消費速度が頭打ちになる。しかし、2段目以降における比率が高くなるため、塔全体としてはFig. 6に示したように添加基質量にほぼ比例した関係が得られる。一方、5°Cの場合には負荷が大きくなると除去能力が追いつかず、Fig. 7に示したように残存基質量が多く、したがって除去基質量が少なくなるため、塔全体の酸素消費量は負荷が大きい範囲で頭打ちとなる。Fig. 7において、6段目の状態は沈降槽に送られる液すなわち処理水に近い状態である。5°Cと10°Cの場合を比較すると5°Cの場合の処理水の残存 COD_{Mn} が高く、塔全体としての基質除

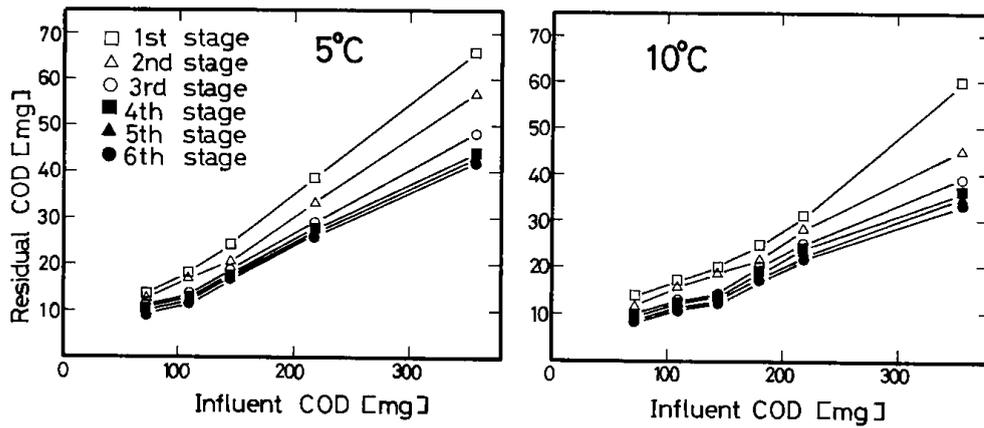


Fig. 7 Residual Susubstrate in Each Stage of the Aerator.

去量が少ないことがわかるが、Fig. 6 によれば、負荷で約 $350 \text{ g COD} \cdot \text{m}^{-3}$ までの範囲では添加基質量当りの酸素消費量がほぼ同じになる結果が得られているので、結局除去基質量当りの酸素消費量は 5°C のほうが大きいことがわかる。低温時における基質除去と酸素消費についてのこのような傾向は小型の回分式ばっ気槽を使った実験⁶⁾においても認められ、装置運転上、酸素供給の面で配慮する必要のあることがわかった。

第4節 多段ばっ気槽における連続処理実験はじめに

これまでに特性を調べてきたたて型多段ばっ気槽を用い、実廃水の要素を考慮に入れて調整した原水を対象として長時間の連続処理実験を行った。

BOD または COD として表わされる有機性汚染物の除去率、窒素化合物およびリン化合物の動向、スラッジの変化等について測定した。

4.1 実験方法

原水の調整にあたっては、実廃水の要素のうち多成分を含む点から都市下水の一次処理水をベースにし、さらに工場廃水を想定した有機物濃度にするためにコーンステープリカー (CSL) 濃厚液または CSL 濃厚液とグルコースを添加した。実験は2度行った (S-1 および S-2) が、これらの場合の実験条件を Table 2 に示す。この中で、原水 BOD、原水 COD および MLSS は測定値の期間平均値で示してある。調整原水は長期保存できないので1日分 500 l を毎日調整した。一次処理水 500 l に対し、S-1 では CSL 濃厚液を 0.9 l 、S-2 では CSL 濃厚液 0.4 l とグルコース 180 g

Table 2 Experimental Conditions for Continuous Operation.

	S-1	S-2
Composition of Synthetic Wastewater	Primary Sewage + CSL	Primary Sewage + CSL + Glucose
Influent BOD [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	864	942
Influent COD [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	362	458
Feed Rate [$\text{l} \cdot \text{hr}^{-1}$]	19	19
Return Sludge [%]	50	50
Mean Residence Time [hr]	8	8
MLSS [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	3.34	3.32
Temperature [$^\circ\text{C}$]	5	5
Aeration Rate [$\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$]	10.8	10.8

を添加した。

低温かつ高負荷における多段ばっ気槽内の窒素およびリンの動向を調べるために、原水および処理水について窒素化合物およびリン化合物を分析した。窒素についてはケルダール法で全窒素を求め、オートアナライザーによって求めたアンモニア態窒素との差を有機性窒素とした。リンについては硫酸分解法によって全リンを求め、別にオルトリン酸態リンを求めて差を有機性リンとした。

4.2 結果と考察

原水と処理水について BOD と COD を測定し

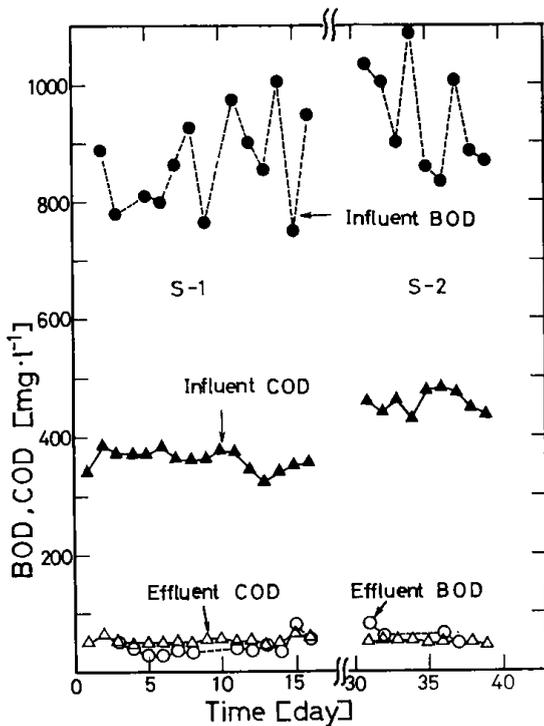


Fig. 8 Time Course of BOD and COD Measured for Influent and Effluent.

た結果を Fig. 8 に示す。原水の調整にあたっては CSL 濃厚液の一定量を添加しているが、原水濃度のばらつきは避けられない。原水については BOD 値が COD 値の 2 倍強であるが、処理水についてはほぼ同程度である。S-1 および S-2 を通して処理水の BOD および COD は大きな変動がなく、除去率は BOD および COD についてそれぞれ 95% 以上および 85% 以上を達成していることがわかる。

Fig. 9 は、原水と処理水について浮遊性懸濁物 SS と pH を測定した結果を示す。原水の SS は、

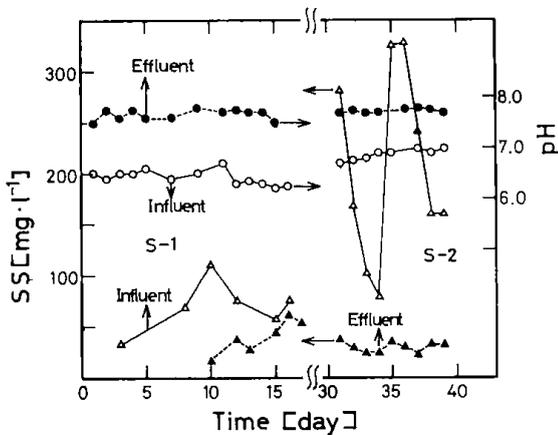


Fig. 9 Time Course of Suspended Solid and pH Measured for Influent and Effluent.

ベースとなった下水一次処理水の状態によって大きくかわり、また原水タンク内で日数とともに一部沈降することの影響を受けるので変動している。いずれの場合も処理水の SS は同程度になっている。pH は、原水で約 6.5、処理水で約 7.8 と比較的一定した値になっている。

ばっ気槽内の各段における COD 除去と pH の経過を Fig. 10 に示す。除去可能な COD の約

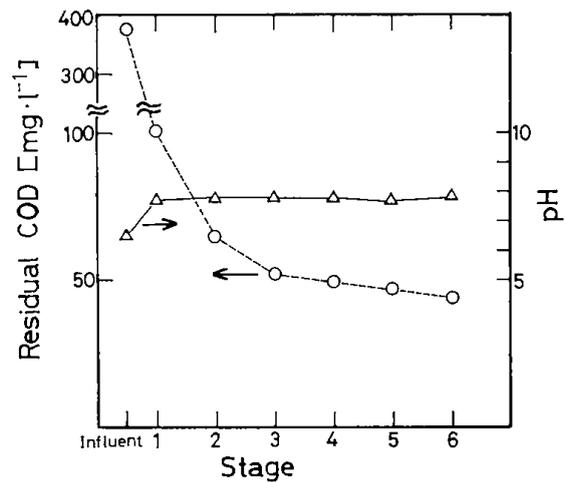


Fig. 10 COD Removal and pH in Each Stage.

85% 以上が 1 段目において除去されていることがわかる。pH は 1 段目にはいった時点で緩衝作用を受け、その後 6 段目まではほぼ一定値で送られている。

各段における溶存酸素濃度と、これをもとに算出した酸素消費速度を Fig. 11 に示す。1 段目の溶存酸素濃度はほとんど 0 になっており、酸素消費速度は $K_L a$ の値によって決まる値になる。COD の除去が 1 段目において著しいのに比べて酸素消費速度はそれほど著しくはなく 1 段目にお

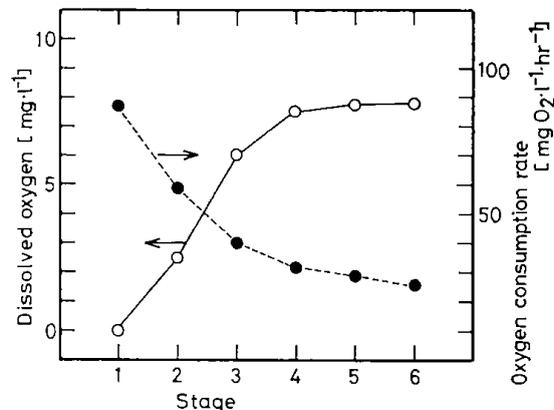


Fig. 11 Dissolved Oxygen and Oxygen Consumption Rate in Each Stage.

いては、十分な酸素がなくとも基質の除去が進行しているのがわかる。

6段目から抜き出した液について、30分間のスラッジ沈降容積 SV_{30} および混合液浮遊物濃度 MLSS を測定しスラッジ容量指標 SVI を求めてスラッジの沈降性をみた経過を Fig. 12 に示す。

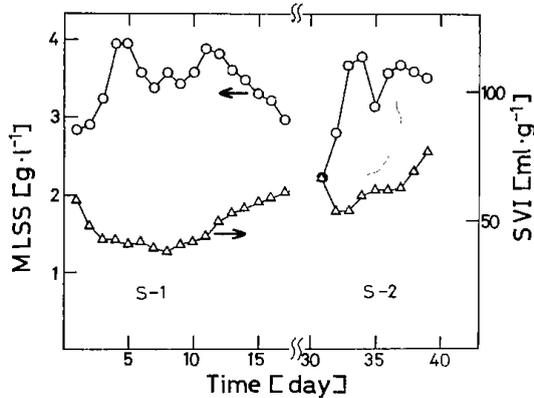


Fig. 12 Time Course of MLSS and SVI.

SVIは $70 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 程度であり、沈降槽における分離に支障はなかった。MLSS を一定に保つために返送スラッジの一部を引き抜き、引き抜き液の MLSS と液量を測定して引き抜き余剰スラッジの乾燥重量を求めた。この経過を Fig. 13 に示す。

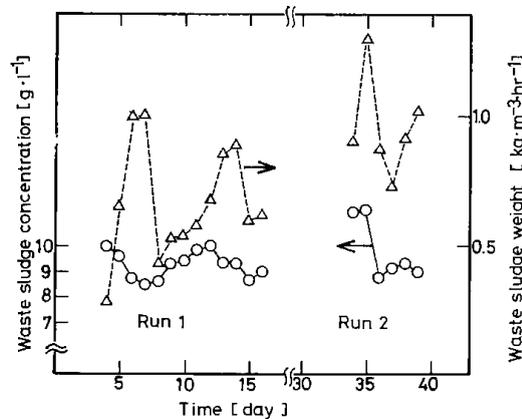


Fig. 13 Volume and Dry Weight of Excess Sludge.

原水濃度、原水流量およびばっ気槽内 MLSS の期間平均値からスラッジ当り負荷を計算すると S-1 および S-2 についてそれぞれ 0.50 および $0.57 \text{ g BOD} \cdot (\text{g SS})^{-1} \cdot (\text{day})^{-1}$ となり、温度が 5°C であることを考えるとかなりの高負荷であると言える。高負荷においては余剰スラッジの生成が問題になるが、期間中の BOD 総量と抜き出しスラッジ総量からスラッジ生成率を求めると、S

-1 および S-2 についてそれぞれ 0.38 および $0.51 \text{ g SS} \cdot (\text{g BOD})^{-1}$ となった。S-2 においては Fig. 7 に示されているように原水中の SS 分が多く、これが取り込まれてスラッジ生成量が増加したと思われる。

Nitrogen Balance

Influent		Effluent	
$\text{NH}_3\text{-N}$	11.8 g (25.88 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$\text{NH}_3\text{-N}$	16.9 g (3706 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
Org-N	26.4 g (57.89 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Org-N	2.7g (592 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
		Waste Sludge	18.6 g
	38.2 g		38.2 g

Fig. 14 Nitrogen Balance between Influent and Effluent.

Phosphorus Balance

Influent		Effluent	
$\text{PO}_4\text{-P}$	2.16 g (4.74 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$\text{PO}_4\text{-P}$	0.69 g (152 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
Org-P	0.80 g (1.76 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Org-P	0.11 g (0.24 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
	2.96 g	Waste Sludge	2.46 g
			3.26 g

Fig. 15 Phosphorus Balance between Influent and Effluent.

窒素化合物およびリン化合物の分析結果に基づき、各々について、物質収支を見た結果を、それぞれ Fig. 14 および Fig. 15 に示す。亜硝酸態および硝酸態の窒素は検出されず、本実験範囲の温度と負荷条件では硝化が起きていないこと、また有機態窒素は菌体として固定され、余剰スラッジとして抜き出される部分の多いことがわかる。リンについてもオルトリン酸態リンが大部分余剰スラッジ中に固定されて除去されていることがわかる。

結 言

寒冷地において高濃度の工場廃水を処理するプロセスを確立するための研究の一環として、生物学的処理法の一つである活性スラッジ法を用い、塔型多段ばっ気槽を応用した処理装置について検討した。

多段ばっ気槽の各段について、総括物質移動容量係数 $K_L a$ を測定し、空気流量および温度との関係を求めた。

コーンスチープリカーを主な基質とする人工下水を添加して、溶存酸素濃度変化および基質の除去特性を調べた。溶存酸素濃度と $K_L a$ から酸素消費量を計算し、基質の添加方法による影響を検討した。

寒冷地における工場排水の高度処理システムの連続試験の一環として、下水一次処理水をベースとしてコーンスチープリカーおよびグルコースにより有機物濃度を調整した人工下水を対象に、多段ばっ気槽による連続処理試験を行った。

その結果、次のことがわかった。

- 1) $K_L a$ の温度依存性は、水中における酸素の分子拡散係数の温度依存性によるところが大きい。
- 2) 酸素消費量は基質添加量にほぼ比例するが、同量の基質を時間をかけて添加すると酸素消費量は増加する。
- 3) 5℃において基質負荷が約 $0.5 \text{ g BOD}_5 \cdot (\text{gSS})^{-1} \cdot (\text{day})^{-1}$ のとき、 BOD_5 除去率 95% 以

上、 COD_{Mn} 除去率 85% 以上が達成された。

- 4) 多段ばっ気槽内における窒素化合物およびリン化合物の除去は、余剰スラッジ中への取り込みによって起こっている。

参 考 文 献

- 1) 園田, 田中, 石田(1973) 気泡塔による活性スラッジ処理, 醸酵工学 51, 813—818
- 2) Chudoba, J., V. Ottová and V. Maděra (1973) Control of activated sludge filamentous bulking—I. Effect of the hydraulic regime or degree of mixing in an aeration tank. *Water Res.*, 7, 1163—1182
- 3) 田中, 横田, 栗木(1976) 活性スラッジ混合液の酸素移動容量係数, 化学工学協会第 10 回秋季大会, G 210
- 4) 化学工学協会編(1978) 化学工学便覧, 69 pp., 丸善, 東京.
- 5) 横田, 田中(1983) 低温における活性スラッジの 2, 3 の特性, 北海道工業開発試験所報告第 29 号, 57—67.

第3章 吸着剤を用いた微生物脱窒処理

先崎 哲夫

3.1 まえがき

近年、工場排水処理水などの河川への放流量がいちじるしく増大し、従来地下水、排水処理のように、放流先での「希釈効果」を期待することは、公共水域、特に、閉鎖性水域の汚濁防止と富栄養化防止の観点から困難になってきた。

一方、水資源の有効利用法の一つとして、下水、排水の再利用が注目されている。しかし、未解決の問題が数多く残されており、現在のところ特定の用途以外には利用されていない。下水、排水の再利用における障害の一つは、窒素化合物の存在であり、その除去法の確立が重要な課題として残されている。

下水、排水中の窒素化合物は、有機態窒素、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の形で存在する。このうち、有機態窒素は、処理の対象となる下水、排水が、処理の前段で微生物処理（活性汚泥処理）を経ている場合には、BOD成分の除去の際に、微生物の作用により除去され、一部はアンモニア態窒素に転換されているものと見られる^{19,20}。本章においては、活性汚泥処理後の流出水を対象として、窒素化合物の除去の検討を行うが、除去の対象は、上述の理由により無機態窒素、すなわちアンモニア性窒素とする。

アンモニア除去法として広く知られている方法には、(1)アンモニアストリッピング法、(2)イオン交換法、(3)塩素処理法、(4)生物学的処理などがある。このうちで、生物学的処理法は、コストの面から考えると比較的安価で、また窒素の形態の如何にかかわらず処理が可能であるため、現在、最も盛んに研究され都市下水やし尿の処理などに適用されている。しかし、微生物処理は、維持、管理が難かしく、殊に、硝化菌は共存物質や窒素化合物の濃度、温度の変動、pHなど種々の要因に鋭敏に反応する。イオン交換法によるアンモニア除去法は、微生物による方法と同等の効果をもつことが明らかにされている。しかし、イオン交換体の再生に化学的な方法を用いるかぎり、再生コス

トの占める割合は、処理コスト全体の50~60%に昇るものと試算されている。このため、安価な再生法の開発されることが、イオン交換法を実用する上では最も大きな課題である。Semmensらは、クリノプロチロライトを用いて脱アンモニア処理の研究を行った。彼らは、そこでアンモニアを吸着したクリノプロチロライトの再生に、硝化菌を利用する方法を提唱し、パイロットプラント規模のテストを行い、実排水処理への適用が可能なことを示唆した^{13,14,15,16}。

本研究においては、脱窒素処理法として、微生物処理とゼオライトによるアンモニアの吸着除去法とを組み合わせ、低温度の下に操作可能な窒素除去法の開発を試みた。

3.2 実験方法および装置

実験は、充填カラムによる(半)回分式流通試験および攪拌槽型試験装置による連続試験を行った。カラム試験には直経約60 mm、高さ1000 mm、の透明アクリル樹脂製円筒を用い、内部にはビーズ状活性炭(呉羽化学工業製)を充填した。試料水は上部より流下する下向流とし、好気性試験(硝化)のときは微加圧として、若干量の空気を試料水と共に供給した。実験に用いた試料水は合成試水であり、硝化試験に供した試料水の組成は $K_2HPO_4 \cdot 3 H_2O$ 49.8 mg, KH_2PO_4 28.0 mg, $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ 55.5 mg, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ 50.0 mg, $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ 3.0 mg, $MnSO_4 \cdot nH_2O$ 5.0 mg, $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ 37.0 mg, Glucose 0~250 mg, $(NH_4)_2SO_4$ 27.3~163 mg を脱イオン水1 ℓに溶解したものである。また、脱窒素試験に供した試料水の組成はRequaらの報告を参照し、 $NaNO_3$ 121 mg, $K_2HPO_4 \cdot 3 H_2O$ 40 mg, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ 180 mg, $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ 0.75 mg, KCl 0.5 g, CH_3OH 55 mg を脱イオン水1 ℓに溶解して調製した¹⁷。ただし、硫酸ナトリウムおよびメタノールまたはグルコースの量は実験計画により適宜変更することにした。

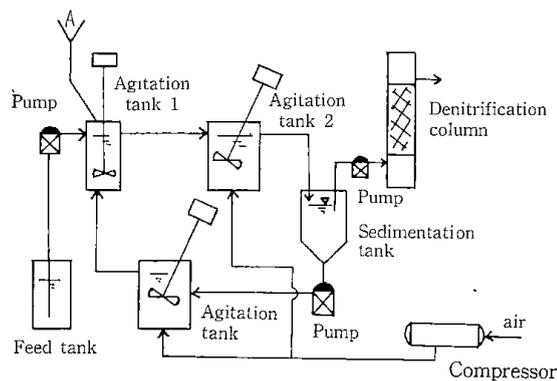


Fig. 1 Scheme of the Experimental Set-up for Biological Nitrification-Denitrification Contactor

攪拌槽型試験装置の概要を Fig. 1 に示す。供試水は定量ポンプにより攪拌槽に導かれ、ここでゼオライトと接触し、大部分のアンモニアは吸着される。次いで、攪拌槽 2 に溢流し、ここで硝化菌の働きにより硝化作用を受け、アンモニアの一部は硝酸イオンに変えられる。攪拌槽 2 を出たゼオライトと試水は、次に、沈降槽に入り、ここで上澄液と固体に分かれ、上澄液は脱窒処理を受ける。固体は攪拌槽 3 に入り、ここで硝化菌により十分な硝化作用を受け、アンモニアの吸着力を回復し、処理水の一部と共にスラリー状で攪拌槽 1 へ返送される。また、ゼオライトは試験中に磨滅し、除々に流失していくので、注入口 A より時々補給する。使用したゼオライトは、秋田県二ツ井産の天然ゼオライトで、使用に際して、ボールミルで破碎し篩分けし、粒度を 100~150 メツシユに揃えた。攪拌槽 2, 3 は内容約 1.5 l の円筒形である。一方、沈降槽で分離された上澄液はポンプで活性炭を充填した脱窒素筒に送り、メタノールを添加したのち脱窒素処理を行う。充填した活性炭は基礎試験と同じビーズ状活性炭である。

使用した硝化菌および脱窒素菌は、当試験所の近傍に散在する野菜畑のごく表層より採取し、集積培養を行ったものである。硝化菌の培養用の基本培地は Norris の方法に従った²⁾。その組成は Table. 1 に示す。脱窒素菌培養の基本培地は Sharman らの方法に従った。その組成は Table. 2 に示す¹²⁾。

アンモニアイオンの分析はインドフェノール靑法により、硝酸イオンの分析はクロモトローブ酸

Table. 1 Medium Used for Growth of Nitrifying Bacteria

Constituent	Concentration [mg/l]	Constituent	Concentration [mg/l]
MgSO ₄ ·7H ₂ O	140	NaHCO ₃	500
NaCl ₂ ·2H ₂ O	10	Na ₂ CO ₃	1000
NaCl	300	MnSO ₄ ·nH ₂ O	0.065
KH ₂ PO ₄	50	CuSO ₄	0.00425
FeSO ₄	7.5	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.00242
(NH ₄) ₂ CO ₃	660	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.070

Table. 2 Medium Used for Growth of De-Nitrifying Bacteria

Constituent	Concentration [mg/l]
K ₂ HPO ₄	4500
KH ₂ PO ₄	2500
Na ₂ HPO ₄	9000
MgSO ₄	4500
FeCl ₃	10
NaNO ₃	5000
Glucose	6000

法により、また、メタノールの分析は島津製作所製 GC-7 A 型ガスクロマトグラフより、充填剤として Tenax GC を用いて、それぞれ分析した。

3.3 実験結果および考察

活性汚泥処理などの微生物処理は、一般に、水温 7°C 附近が処理の下限とされている。しかし、最近 5°C においても微生物による処理が満足しうる程度にまで、進行したとする報告も見受けられるようになり、低温下でも微生物による硝化、脱窒素処理が可能と思われる^{3,11,18)}。

硝化菌の十分に付着したカラム試験によると、硝化反応は 20~25°C 附近に最適な温度範囲が存在し、これより温度が低下すると共に硝化能力はいちじるしく低下する。しかし、5°C においてもまったく硝化能力が停止するわけではなく、25°C のときの 30% 以上の処理能力をもっている。ここで問題となることは、硝化菌をあらかじめ少量添加したのみで硝化試験を行うとき、反応温度を 5°C に設定すると、アンモニアの硝化がほとんど進行しないことである。すなわち、活性汚泥処理のように BOD 酸化菌が共存する条件のもとでは、硝化菌は世代時間が長いことからみて、5°C

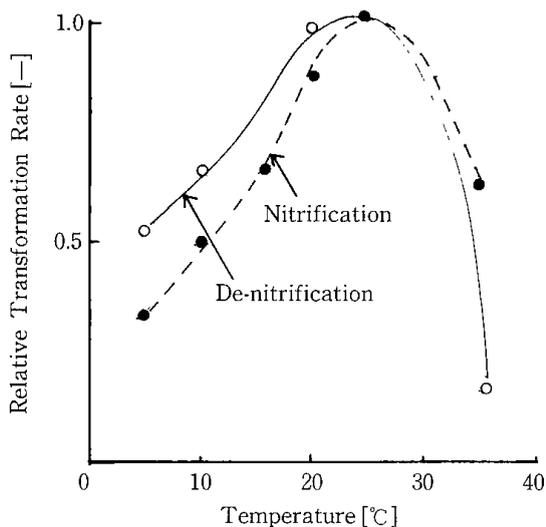


Fig. 2 Temperature Dependency of Nitrogen Transformation

では“Wash out”現象により菌が流出し減少するので、硝化処理を行うこと不可能になるものと推定される。他方、脱窒素菌は低温度においては、最適温度領域にくらべて、脱窒素能力は低下するものの、5°Cにおいても菌体の合成(増殖)は十分に行われる。5°C、菌体未飽和の条件のもとで始めた脱窒素試験においても、時間が経過するにつれ脱窒素菌で飽和したカラム試験と同程度の脱窒素能力を示す。すなわち、脱窒素に関しては低温下において、最適温度におけるよりも脱窒素能力は低下するものの、脱窒素処理は可能である。しかし、硝化処理は硝化菌が低温度では増殖がほとんど停止することから、菌体能度を維持する工夫

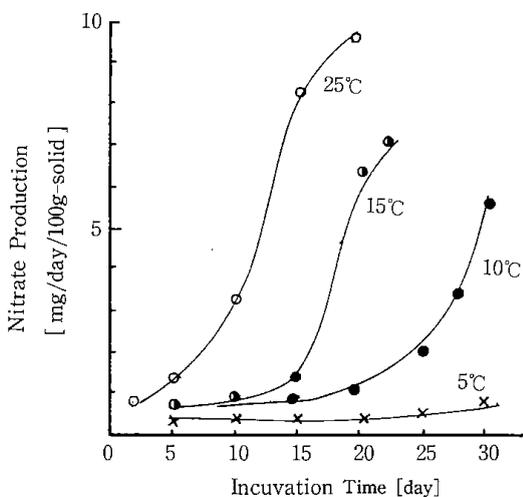
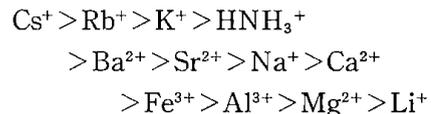


Fig. 3 Nitrate Production in Nitrifier Unsaturated Carbon Column

が必要である。

ゼオライトは、イオン交換樹脂にくらべるとそのイオン交換容量は小さいが、他の陽イオン共存下においてアンモニアを選択的に吸着すると言われており、他のイオン交換体にはない特徴を有している^{6,7,8)}。これは、ゼオライトの分子篩作用によるとされている。Amesによるとこの分子篩効果による撰択性は次のような順序になると言う¹⁾。



すなわち、通常の排水の中に含まれているイオンの中では、カリウムについて高い選択性をもつとされている。

モデル試水によるアンモニアの吸着試験では、飽和吸着量はおよそ1.6~2.0 meq NH₄-N/gを示すが、試料水の組成が複雑になり、共存する陽イオン量が増すにつれ飽和吸着量はしだいに減少していき、ついには0.2 meq/g程度にまで低下する。このことは、ゼオライトによるアンモニア(イオン)の吸着は、本質的にはイオン交換反応であることを示している。イオン交換反応における吸着平衡はイオン強度の影響を受ける。イオン強度I₊は(1)式で表わされる。

$$I_+ = \frac{1}{2} \sum (m_i Z_i^2) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、m_iはカチオンiの濃度、Z_iはカチオンiのイオン価である。

Koonらによると、ゼオライトによるアンモニア吸着試験ではFig. 4に示すように、イオン強度の小さいときには、特にその効果のいちじるしいことがわかる¹⁰⁾。

微生物を用いるアンモニアの硝化操作において、留意しなければならない点は、硝化菌は世代時間が長く(10~30時間)、また、従属栄養菌にくらべて菌体収率がきわめて小さいことである。このため、硝化には長い汚泥令を必要とする。またBOD酸化菌にくらべて、外界のさまざまな因子による影響を受けやすく、環境の変化にきわめて敏感に反応する点である^{4,5,10)}。その影響は硝化作用よりも、これを土台にして進行する二酸化炭酸から生体成分を合成する作用の方が、はるかに影響を受けやすい。このため、低温下で微生物による

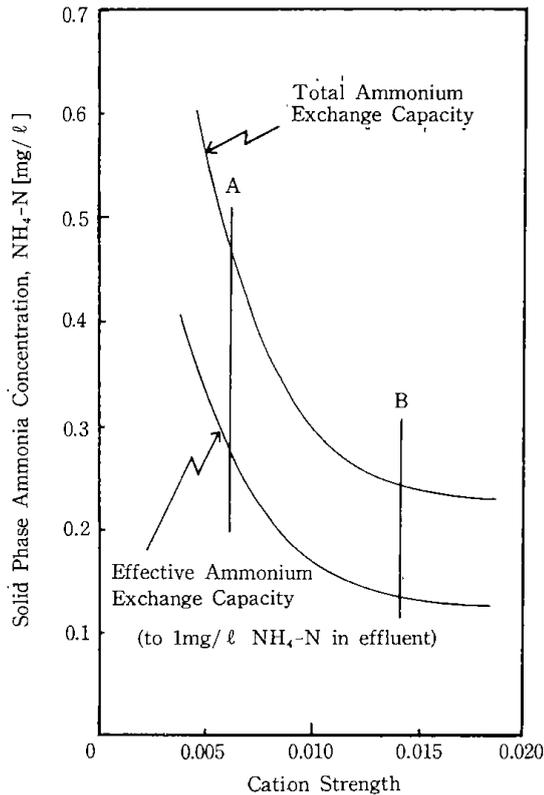


Fig. 4 Variation of Ammonium Exchange Capacity with Competing Cation Concentration⁹⁾

硝化を安定に行うためには、硝化菌の流失を極力防止し、かつ菌体の増殖をはかる必要がある。そのためには処理の対象となる原水に最適な処理方法を選ばなければならない。本試験に想定した流入水は、前段処理として、微生物処理(活性汚泥処理)を受けており、有機態窒素はほとんど存在せず、BOD 50 mg/l 以下、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 20 mg/l 以下とする。そこでゼオライトの選択的なアンモニアイオンの吸着能力と、Semmensらの成果に着目し、基本的に、硝化工程を処理水の主流から切り離し、硝化菌の流失をはかることとした。ここで、所要ゼオライト量は硝化処理工程から流出していく処理水中のアンモニア濃度を規定することにより Fig. 4 から容易に求めることができる。本方式によるアンモニア除去は高濃度のアンモニア含有水を対象とするときは、ゼオライトの添加量が大きくなり、適用は難しいものと考えられる。しかし、アンモニア濃度が数十 mg/l 程度の低濃度のときには他の微生物処理方法にくらべて循環水量、または、滞留時間が小さく利点がある。Fig. 5 には循環水量と未処理アンモニア濃度との関係

を示した。COD 共存下での循環水量との関係は明確ではないが、COD 70~210 mg/l の範囲では、およそ 90% 以上の除去率が得られた。また、アンモニアの除去率は循環率が増すにつれて向上した。原水の COD 成分としてグルコースを 70~210

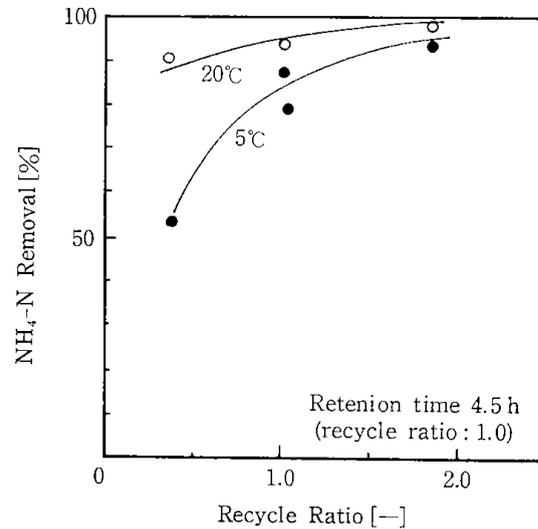


Fig. 5 Effect of Recycle Ratio

mg/l 添加したとき、攪拌槽 1 で全窒素の低下が見られる。グルコース未添加のときは全窒素の低下はほとんど見られない。したがって、前段で微生物処理を受けているときには、攪拌槽 1 を省き、攪拌槽 2 の硝化槽へ原水を直接通水しても良いと考えられる。

ゼオライトを硝化槽に投入して、硝化、吸着を同一槽内で行う方式、すなわち、ゼオライトをアンモニア処理における緩衝剤として用いようとする試みがある。この場合槽内のゼオライトがつねに処理水中のアンモニア濃度と吸着平衡の状態で存在するため、硝化槽における微生物による硝化速度、流入水中のアンモニア濃度の変動などの要因で、アンモニアの除去率が不安定となり、処理水中のアンモニア濃度は変動することになる。処理槽中のゼオライトの一部を抜き出してアンモニアの十分な脱着をはかることにより、ゼオライトは吸着能力を回復し、より安定な操作が期待できることになる。このような考えに立ち、攪拌槽 3 を設け、再曝気を行うことにより、ゼオライトのアンモニア吸着能力の回復をはかることができる。

処理装置内のゼオライト濃度は、重要な操作因子の一つである。実排水のイオン強度は Fig. 4

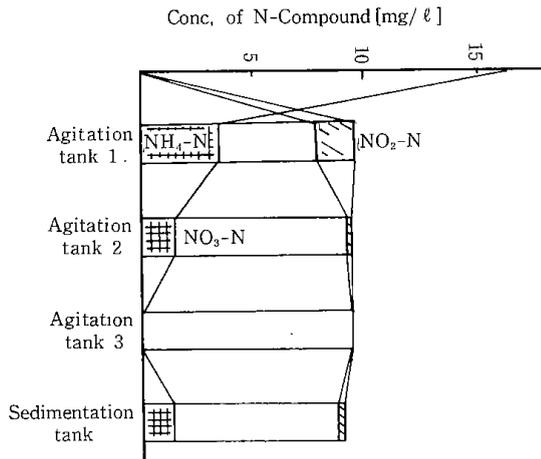


Fig. 6 Typical Nitrogen Balance in Nitrification Process

Glucose 70mg/ℓ
 NH₄-N 17mg/ℓ

のおよそ A—B の範囲にあると考えられるところから、本試験の当初の処理目標であるアンモニア濃度 2 mg/l 以下を流出濃度と規定すると、ゼオライトの交換容量は純水を用いた場合のアンモニア交換容量のおよそ 1/3 ~ 1/4 に低下し、ゼオライト 1 グラム当りのアンモニア吸着量は数ミリグラムになるものと推定される。

直列に連結した多数の槽内を、固体が流動しながら移動するときは、槽内の固体濃度はそれぞれの槽ごとに異なっていることが知られている。本試験装置の未処理アンモニア濃度は、攪拌槽 2 内の値を採用した。

高濃度の含アンモニア水の処理を目的とする場合、本方式を用いると、大量のゼオライトを使用する必要がある。大量の固体を循環させたり、大

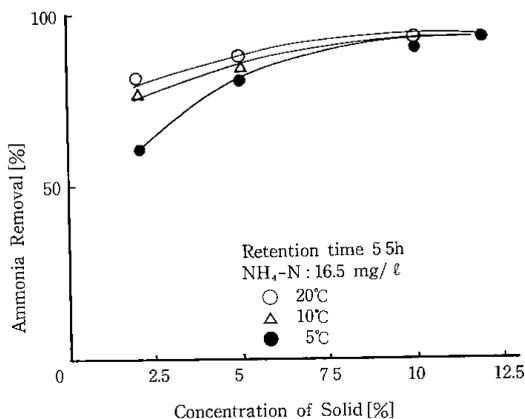


Fig. 7 Effect of Zeolite Concentration

量に固体が存在する条件の下に機械的攪拌を行うことは、コスト的にも、装置の耐久性その他種々の面からも問題を生ずることになり、自ずから装置内の固体濃度は制限を受けることになる。したがって、本方式による処理対象はアンモニア含有量として数十 ppm 以下の排水となる。

アンモニアの除去率は、十分な運転時間が経過したときには攪拌槽 2 および攪拌槽 3 における硝化菌によるアンモニア全硝化量とゼオライトの吸着平衡により規定される。間欠的なアンモニア濃度の変動に対してはゼオライトは緩衝剤として働き、アンモニア流出濃度の変動は小さい。また、攪拌槽 3 における硝化能力に十分な余裕のあるときは、循環水量を増すことにより、ゼオライトの再生を主目的とした槽 3 を第 2 の硝化槽とみなして、除去効率の向上をはかることも可能である。

3.4 おわりに

低温度下における微生物を用いる脱窒素処理法として、ゼオライトを用いてアンモニアイオンを吸着し、ゼオライトを硝化菌により再生し、循環使用する方法について検討した。

低温度では、脱窒素処理能力は至適温度のときより低下するが、処理は可能である。しかし、硝化処理では、低温度において硝化菌の増殖速度が極めて小さいため、硝化菌の濃度を維持するための工夫が必要である。

土壌中における微生物の役割について、窒素肥料の施肥あるいは肥効に関連して、古くから検討されている。水処理においても、ライン川やエルペ川流域における“Ufer Filtration”，あるいは土壌処理などのように、自然界と調和のとれた処理法の確立をはかることも必要と思われる。

引用文献

- 1) Ames, L.L. (1964) Some zeolite equilibria with alkali metal cations, *Amer. Mineralogist*, **49**, 127-145
- 2) Norris, J.R. and Ribbons, D.W. (1969) *Method in Microbiology*, 1st Ed. vol. 3B, 30pp Academic press, New York, N.Y.
- 3) Hang, R.T. and McCarty, P.L. (1972) Nitritification with submerged filters, *J.W.P.C.F.*, **44**, 2086-2102

- 4) Bazin, M.T. and Saunders, R.T. (1973) DYNAMICS OF NITRIFICATION IN A CONTINUOUS FLOW SYSTEM, *Soil Biol. Biochem.*, 5, 531-543
- 5) Ardakani, M.S., Rehebock, J.T. and McLaren, A.D. (1974) Oxidation of Ammonium to Nitrate in a Soil Column, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38, 96-99
- 6) 佐藤敦久, 八木美雄 (1974) ゼオライトによるアンモニアの除去 (I)
——ゼオライトのアンモニア除去を阻害する物質について——
水道協会雑誌, 477, 27-33
- 7) 佐藤敦久, 八木美雄 (1974) ゼオライトによるアンモニアの除去 (II)
——ゼオライトのアンモニア除去の定量化について——
水道協会雑誌, 478, 2-13
- 8) 佐藤敦久, 八木美雄 (1974) ゼオライトによるアンモニアの除去 (III)
——ゼオライトの再生について——
水道協会雑誌, 478, 2-5
- 9) Koon, J.H. and Kaufman, W.J. (1975) Ammonia removal from municipal waste water by ion exchange, *J.W.P.C.F.*, 47, 448-465
- 10) Stanford, G., Frere, M.H. and Vander Pol, R.A. (1975) EFFECT OF FLUCTUATING TEMPERATURE ON SOIL NITROGEN MINERALIZATION, *Soil Science*, 119, No.3, 222-226
- 11) Maqsood, R. and Benedeck, A. (1977) Low temperature organic removal and denitrification in a activated carbon column, *J.W.P.C.F.*, 49, 2107-2117
- 12) Sharman, B. and Ahlert, R.C. (1977) NITRIFICATION AND NITROGEN REMOVAL, *Water Research*, 11, 897-925
- 13) Semmens, M.J. and Goodrich, R.R. Jr. (1977) Biological Regeneration of Ammonium-Saturated Clinoptilolite,
1. Initial Observation, *Env. Sci. & Tech.*, 11, No.3, 255-259
- 14) Semmens, M.J. and Porter, P.S. (1979) Ammonium Removal by Ion Exchange Using Biologically Restored Regenerant, *J.W.P.C.F.*, 51, 2928-2940
- 15) Semmens, M.J., Wang, J.T. and Booth, A.C. (1977) Biological Regeneration of Ammonium-Saturated Clinoptilolite,
2. Mechanizm of Regeneration and Influence of Salt Concentration, *Env. Sci. & Tech.*, 11, No.3, 260-265
- 16) Klieve, J.R. and Semmens, M.J. (1980) AN EVALUATION OF NATURAL ZEOLITES FOR AMMONIUM REMOVAL, *Water Research*, 14, 161-168
- 17) Requa, D.A. and Schroeder, E.D. (1973) Kinetics of packed-bed denitrification, *J.W.P.C.F.*, 45, 1696-1707
- 18) Dawson, R.N. and Murphy, K.L. (1972) TEMPERATURE DEPENDENCY OF BIOLOGICAL DENITRIFICATION, *Water Research*, 6, 71-83
- 19) Stanford, G., Legg, J.O., Slanislav Dzien and Simpson, E.C. Jr. (1975) DENITRIFICATION AND ASSOCIATED NITROGEN TRANSFORMATION IN SOILS, *Soil Science*, 120, No.2, 147-152
- 20) 松本順一郎, 江成敬次郎 (1981) 活性汚泥による窒素化合物の代謝について
工業用水, No.269, 20-29

第4章 脱リンを目的とした吸着ろ過処理

藤 垣 省 吾

緒 言

近年、閉鎖系水域における富栄養化が進行し、赤潮の発生や藻類の異状繁殖が起っており、以前から社会的な問題となっている。富栄養化に対する法的な規制は、水質環境基準等の一律基準にも含まれていないが、環境庁では総量規制とのからみにおいて、水質項目として取り上げるべく、現在種々の観点から検討中ということである。しかし、新瀬戸内海環境保全特別措置法に基づくリンの総量削減指導が公示され、昭和59年度を目標とした被害発生の防止に当る地域もある¹⁾。富栄養化防止の不可欠の条件として、一般にリンおよび窒素の規制が必要なが認識されているが、先ずリン規制の指導方針をつくり、その総量の規制も実施するように思われる²⁾。環境庁が窒素よりもリンの方を先に取り上げた理由は、リンが栄養レベルをあらわす最も重要な指標としての意義が認識されたこと、またリンの排出規制の施策、たとえば排水中のリン除去技術のやりやすさ、実用性から考えて普遍的に実施可能ということである。一方窒素量は、水処理によるそのコントロールのしやすさ、普遍応用性にまだ問題があるものと考えられる³⁾。当所では、この社会的な要求に貢献するため、昭和52年度より寒冷地における工場排水の高度処理の研究に着手した。この研究の目的は、多年研究を続けてきた水処理技術およびこれらの業績を基にして、寒冷地に適した高度処理技術を確保し、下水や排水で汚染された河川、湖沼などの用水源より上質な用水および排水の循環利用等、水資源の確保を主眼としている。その理由は、一律基準値の水質では用水として不十分であり、また予測される総量規制、富栄養化防止等に対処するためには、更に高度な処理技術の開発が必要であると考えられるからである。

目標水質はBOD 10 mg/l以下、NH₃-N 2 mg/l以下、PO₄-P 0.2 mg/l以下である。寒冷地対策の技術開発要素は、1)密閉式塔型装置群の構成よりなるプロセスの開発、2)低温活性微生物

物の探索である。プロセスは油分処理→活性汚泥処理→脱窒処理→脱リン処理の各工程より構成されている。これらは各工程別に基礎的な研究を経て、最終年度(56年度)に連続処理試験を行った。その結果、目標水質および技術的な要素について、一応の成果が得られた。本報告では、プロセスの一環である脱リンを目的とした吸着ろ過処理について、1)複層ろ過池による接触凝集法、2)多段ろ過池による吸着ろ過法、をまとめたものである。

第1節 複層ろ過池による接触凝集法

4.1 はじめに

従来の急速ろ過法では、細砂を砂利層の上におく単層ろ材構成のろ過池が通常とされている。ろ過操作を継続すれば最終的にろ層の閉塞が起り、ろ層を再生するために、逆流洗浄の操作が不可欠となる。一般に、ろ過砂には必ず粒度幅があり、逆流洗浄による粒度分級が行われる。この結果、比較的細かい砂が集積する表層部では、ろ材の空隙率が小さくなり濁質捕捉の機能は主として表層部で行われる。従って下層部の機能は有効に利用されず、損失水頭の増加およびろ過持続時間の短縮をきたし、ろ過効率が低下することは良く知られている⁴⁾。これらの欠点を補うため、いわゆる比重と粒径の異った2種類のろ材を用い、水の流れに対して逆粒度とした複層ろ材構成のろ過池が、急速ろ過の一手法としてクローズアップされている。

複層ろ過池のろ材は、表層に交換容量の大きなアンスラサイトと下層に細かい珪砂を用いるのが一般的である。これらにより濁質の除去と抑止をはかり、ろ過効率の向上とろ過水水質の高度な安定性を目指している。アンスラサイトは、1896年J.E.Fueresが珪砂の代りに微粒石炭をろ材として利用したのが始まりである。その後1935年Baylisがアンスラサイトと珪砂を組合わせた研究成果を発表して以来、高速ろ過の気運と共に米国で急速に普及した⁵⁾。我が国では、篠原⁶⁾、選⁷⁾、

北村⁹⁾等により優れた基礎的な研究が発表されているが、実際池での実験報告例は少ない。しかしながら都市部での水需要増、用地取得の困難性等の事情から、水質を損うことなく処理量の増大を狙った複層構成の実用化のために、既設のプロセスを見直す傾向にある。

当所では、単層ろ過池の欠点を改善した接触凝集ろ過処理(急速ろ過の変法)を用いている。この方法の特徴は、ろ層全体を有効に活用させるためろ層上部側面よりマイクロブロックを注入し、ろ過効率の向上と処理方式の簡略化による経済性および薬品処理費の低減化をはかることである^{9,10)}。しかし適用範囲として、スラッジの発生が少ない低濁質のものに限られるという難点がある。

リン除去の一般的な方法は、薬品を添加し難溶性のリン化合物をつくり、これを沈殿除去するものであり、このための薬品として石灰およびアルミニウム塩、鉄塩などの金属塩が用いられる。固液分離法としては、凝集沈殿あるいはマイクロブロックによる急速ろ過が考えられるが、凝集沈殿が一般的である。凝集沈殿では、リンを完全に除去するために多量の薬品が使用され、大量のスラッジが発生するので、これらの後処理に問題があることは良く知られている事実である¹¹⁾。

脱リンを目的とした吸着ろ過処理を実施するにあたり、対象水および処理工程等からかなりの浮遊物が予想されたので、複層ろ過池による接触凝集法としては、1)高濁質の原水でも高速ろ過が可能である、2)最小のコストで最高の水質が得られ、処理能力が増大する、3)洗浄水量が少ないという特徴をもつ逆粒度組成の複層ろ過池を用いた⁴⁾。また、リン除去については、多量のスラッジを排出する従来の凝集沈殿法に代る新しい処理技術の開発が必要であったが、1)特異な吸着を行う天然物質等の検索が別途に行われていた、2)低濁質の除去を目的とする接触凝集法では、凝集剤による同時除去としての脱リン効果が期待されたことなどから、吸着材を主体とする後段処理装置へのリン濃度負荷の低減化を考慮した接触凝集法を用いた。これらの脱リン処理は、前段処理として脱リン率を60%とする目標値を設定して行われた。本稿は複層による接触凝集のろ過特性および脱リンろ過特性等についてまとめたものである。

4.1.1 複層による接触凝集のろ過特性

複層における接触凝集の最適な条件を求めると

め、複層ろ材としてアンスラサイト、珪砂を用い、ろ過特性に必要な物理化学的な要素(ろ層比、ろ過速度、凝集剤注入量等)についての基礎実験を行い、オペレーションパラメーターから生産水量を求め、ろ過能力を検討した。

(1) 実験方法

(a) 実験装置

フィルターカラムは開放型急速ろ過方式で、内径155 mm、高さ3,400 mmの塩ビとアクリル製で、処理水量は最大0.2 m³/hrである。差圧測定用タップは200 mm間隔に6ヶ所、原水流入口は上部側面(マイクロブロック法用)と下部側面(接触凝集法用)に設けた。この装置は定水頭の定速で運転されるので上部に溢流口がある。測定用機器は差圧計測、濁度計測、流量自動制御、pH計測制御等であり、すべて連動されている。

(b) 実験条件

実験用原水に用いたモデル水は、水道水に人工濁質としてカオリンを混入し、濁質濃度を20 mg/lに調整したものである。凝集条件は、凝集剤として硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度は各々Alとして5 mg/l、10 mg/l、20 mg/lである。また、pH調整は水酸化ナトリウムを用い、設定値7.0に自動制御した。実験に用いた構成ろ層は、上部にアンスラサイトろ材(有効径0.9 mm、均等係数1.40)、下部に珪砂ろ材(有効径0.55 mm、均等係数1.60)、最底部に敷いたろ床支持用砂利層200 mmからなる。ろ層全厚は650 mmであり、ろ層比(アンスラサイト:珪砂)を各々1:2、1:1、2:1とした。

オペレーションパラメーターとして、ろ過速度、差圧および濁度を用いた。ろ過速度は5 m/hr、10 m/hrで行い、電磁流量計を用いて連続記録した。差圧は使用装置の水頭から、最大許容損失水頭を3 mとし、測点6ヶ所について連続記録した。濁度はろ過水基準濁度を5 mg/lとして、連続記録した。ろ層の洗浄操作は、オペレーションパラメーターのいずれか一つが設定基準値(差圧3 m以上、ろ過水濁度5 mg/l以上、ろ過速度5 m/hr 10 m/hr以下)に到達した時、実験を停止して逆流洗浄を行った。洗浄は、水道水を用いて逆洗速度0.44 m/min、洗浄時間を5分とした。またろ層の膨張率を130%とした⁵⁾。

(2) 実験結果

この実験におけるろ過処理の結果をTable 1

に示した。これらの結果から複層による接触凝集のろ過特性(除濁の場合)として、以下のことが判明した。

(a) ろ層比(アンスラサイト：珪砂) 2 : 1, 凝集剤添加量 Al—5 mg/l, ろ過速度 5 m/hr の場合, 生産水量は最大値 395 m³/m²を示した。

(b) 同一ろ層比では, ろ過速度および凝集剤添加量の増加と共に, 生産水量は減少した。速度による減少率は 5 ~ 10% の範囲であるが, 凝集剤添加量による減少率は 50 ~ 80% の範囲を示した。

(c) ろ層比 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 と変化させた場合, 上部アンスラサイト層が厚くなるほど生産水量が増加しているが, その増大率は 20 ~ 23% である。

(d) 除濁を目的としたときの最適な条件は, ろ層比 2 : 1, 凝集剤添加量 Al—5 mg/l, ろ過速度 5 m/hr の場合が妥当であると考えられる。

過水濁度の影響をうける。複層ろ過池は, 従来の単層ろ過池に比べて, ろ過持続時間を 2 ~ 3 倍に延長することができ, しかも安定した水質が得られると言われている。下水 2 次処理水のろ過処理では, 単層の場合, 流入水濁度 25 mg/l, ろ過速度 5 m/hr の条件で, ろ過持続時間は 6 ~ 18 時間である¹³⁾。この条件を複層に適用して推定すると, ろ過持続時間は 2 倍として 12 ~ 36 時間, 3 倍として 18 ~ 54 時間となり, 生産水量は, 60 ~ 180 m³/m², 90 ~ 270 m³/m²となる。

本実験では, 複層による接触凝集法の相異はあるが, 最適な条件として, 凝集剤添加量 Al—5 mg/l, ろ過速度 5 m/hr におけるろ層比(アンスラサイト：珪砂) 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 の場合の生産水量はそれぞれ, 310, 365, 395 m³/m²であった。流入水濁度が 20 mg/l で比較値(25 mg/l)より少し低い, 満足すべき結果が得られた。

Table 1 Results of Dual Media Filtration for Contact Flocculation

Layer Ratio	Filtration Rate m/hr	Al Dose mg/l	Filtration Time hr	Water Product m ³ /m ²	Effl. Turbidity mg/l	Turbidity Removal %
1 : 2	5	5	6.2	310	1.0	95.0
		10	22.5	127.5	1.2	94.0
		20	1.5	7.5	2.3	88.5
	10	5	2.9	290	2.4	88.0
		10	1.4	140	2.8	86.0
		20	8	80	2.1	89.5
1 : 1	5	5	7.3	365	1.2	94.0
		10	3.1	155	1.9	90.5
		20	2.2	110	0.8	96.0
	10	5	3.5	350	2.0	90.0
		10	1.8	180	2.6	87.0
		20	7	70	1.1	94.5
2 : 1	5	5	7.9	395	0	100.0
		10	3.7	185	1.0	95.0
		20	16.5	82.7	0.7	96.5
	10	5	34.5	345	1.9	90.5
		10	17.5	175	2.0	90.0
		20	7.5	75	1.8	91.0

(3) 考察

一般にろ過処理における効果の判定は, 濁質の除去率と有効水量(生産水量—洗浄水量)で行われる¹²⁾。しかし, 簡便法として, 先ず生産水量から推定することが可能である。生産水量は, ろ過速度が一定であればろ過持続時間の関数となる。またろ過持続時間は, ろ材の構成および粒度が一定であれば, 流入水濁質による差圧の増加およびろ

4.1.2 複層による接触凝集の脱リンろ過特性

除濁脱リン工程におけるリン化合物の除去は, 吸着材を主体とする吸着装置により行われるが, 前段処理の複層による接触凝集のろ過装置は除濁を主目的としている。しかし, 凝集剤を添加するこの処理法は, 脱リン効果も併せて期待できる。これらの観点から, 後段の吸着ろ過装置において脱リン負荷を軽減させて, より完全な除去をさせ

るため、前段処理に用いる接触凝集ろ過装置でのリン除去率を60%とした。この設定条件における脱リン効果を求めるため、複層ろ材としてアンスラサイト、珪砂を用い、脱リンろ過特性に必要な物理化学的な要素(ろ層比、ろ過速度、凝集剤注入量等)についての基礎実験を行い、リンの除去率60%におけるオペレーションパラメーターから生産水量を求め、脱リン効果およびろ過能力を検討した。

(1) 実験方法

(2) ろ過装置

4・1・1の(1)―(a)に記載されたものと同一である。

(b) 計測・制御装置

この装置は、流量計測制御、差圧計測、濁度計測、pH計測制御装置より構成されている。凝集条件をコントロールし、オペレーションファクターを自動連続記録する。

(c) 分析方法^{20,22)}

リン化合物(PO_4-P)の分析は、工場排水試験法(JIS-K0102)による比色法を用い、日立101型分光光度計で測定した。凝集剤のAl量については、同様にJIS-K0102による原子吸光法を用い、バリアンテクトロンAA-1100型原子吸光装置で測定した。

(d) 実験条件

実験用原水に用いたモデル水は、水道水にリン成分としてリン酸1カリウムを添加し、 PO_4-P 濃度を $4.5 \pm 0.5 \text{ mg/l}$ に調整したものである。凝集剤として硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度は、Jar Testおよび凝集剤添加量によるろ過特性の予備実験結果から考慮してAl 5 mg/l とした。また、pHの調整は水酸化ナトリウムを用い、設定値7.0に自動制御した。実験に用いたろ層は、上部にアンスラサイト、下部に珪砂をろ床支持用砂利層上に敷いて構成した。これらのろ材の性状は、4・1・1に記載されたものと同一である。ろ層全厚は、900 mmとし、ろ層比(アンスラ：珪砂)を各々1：1，2：1，3：1とした。オペレーションパラメーターとしては、ろ過速度、差圧、濁度を用いた。ろ過速度は5 m/hr, 7.5 m/hr, 10 m/hr, 差圧は最大許容損失水頭を3 m, 濁度はろ過水濁度を5 mg/lとして連続記録した。洗浄操作は、差圧および濁度の設定基準値またはリン除去率60%以下の値のいずれかが示された

場合、実験を停止して逆流洗浄を行った。洗浄は4・1・1に記載されたものと同様である。

(2) 実験結果

Jar Testによる脱リン結果をFig. 1に示した。この実験は、脱リン凝集における適正なpHおよび凝集剤添加量とリン除去率の関係を表わしたものである。この結果、凝集剤の添加量Al-10 mg/l以上におけるpH領域6.0-7.0の範囲では、リン除去率90%以上の値を示した。

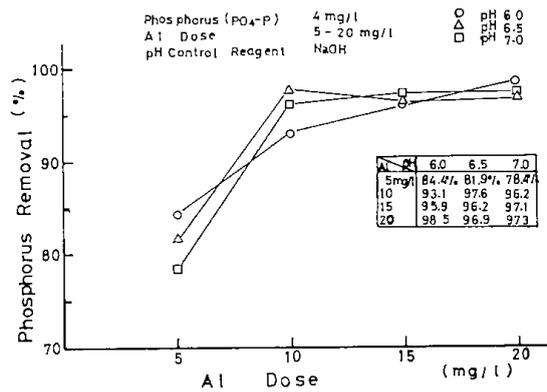


Fig. 1 Jar-Test of Phosphorus Removal

凝集剤添加量によるろ過特性をFig. 2に示した。この実験は、Jar Testの結果から通水状態における適正な凝集剤添加量を決めるために行った。条件として、単層(珪砂)、ろ過速度5 m/hr, 凝集させるpH 7.0を用いた。この結果、凝集剤添加量(Al-5 mg/l)が少ないほど、ろ過持続時間は長くなることがわかった。

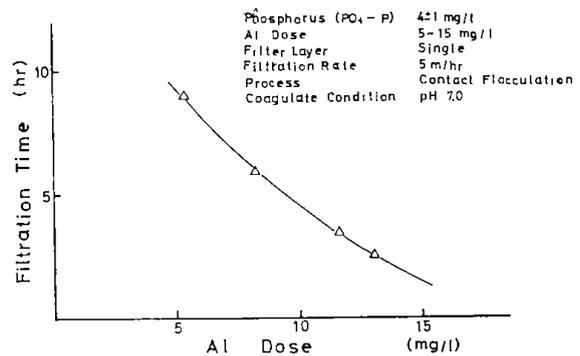


Fig. 2 Effect of Al Dose on Filtration performance

これらの予備実験の結果から、凝集剤添加量および凝集条件を一定とし、ろ過に影響を与える因子についての実験を行った。

複層による接触凝集の脱リンろ過実験結果をTable 2に、またろ層比およびろ過速度による脱

リンろ過特性をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示した。この結果から、リン除去率 60% における複層接触凝集のろ過特性として、以下のことが判明した。

(a) ろ層比(アンスラ:珪砂) 1:1, ろ過速度 5 m/hr の場合, 生産水量は 40 m³/m²の最大値を示した。

(b) 同一ろ層比では, ろ過速度の増加とともに生産水量は減少し, 減少率は 37.5~70.6%を示した。

(c) ろ層比を 1:1, 2:1 および 3:1 と変えた場合, 上部アンスラ層が厚くなるほど同一ろ過速度の生産水量は低下する傾向にあるが, 2:1 から 3:1 の過程では, 同一か, または増加を示した。

(d) Al/P モル比は 1.03~1.18 の範囲で行われたが, 初期には 70~90%のリン除去率を示した。またリン除去率 60% に近づくと凝集剤 Al の漏出が見られた。

(e) 差圧については, ろ過速度の増加およびろ層比におけるアンスラ層の増加とともに上昇する勾配が大きくなる傾向を示した。

(3) 考察

一般にろ過効率, ろ過される濁質とろ材粒径, ろ過速度, ろ層厚等のろ過パラメーターとの間の

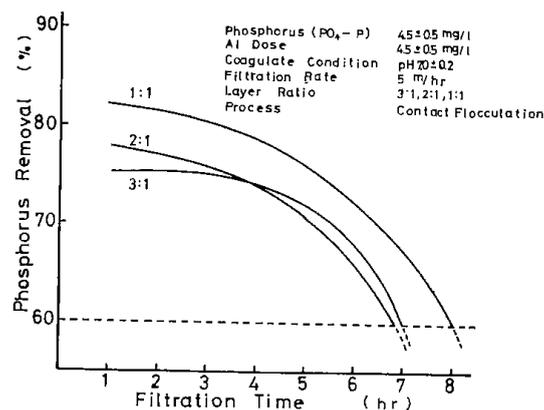


Fig. 3 Influence of Layer Ratio on Phosphorus Removal

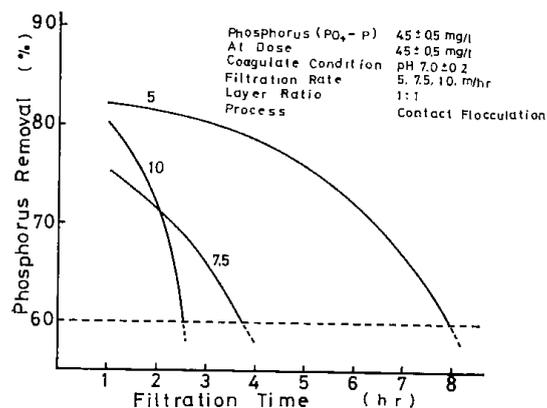


Fig. 4 Influence of Filtration Rate on Phosphorus Removal

Table 2 Results of Dual Media Filtration for Phosphorus Removal

Filt. Rate m/hr	Layer Ratio	(PO ₄ -P) Concent.		Removal %	Filt. Time hr	Water Product m ³ /m ²	Al Dose mg/l	Al / p	Break (Al) mg/l	Break Time hr	Head Loss cm
		Infl. mg/l	Effl. mg/l								
5	1:1	4.48	1.12	75.0	8	40	5.0	1.12	0.11	7	131.2
	2:1	4.06	1.21	70.2	6.8	34	4.2	1.03	0.23	6	271.0
	3:1	4.58	1.32	71.2	7	35	5.0	1.09	0	-	251.0
7.5	1:1	4.46	1.38	69.1	4	30	4.7	1.05	0.16	4	138.4
	2:1	4.48	1.43	68.1	3	22.5	4.9	1.09	0.40	3	137.0
	3:1	4.53	1.77	61.8	3	22.5	5.0	1.10	0	-	146.0
10	1:1	4.22	1.11	73.7	2.5	25	5.0	1.18	0.40	2	146.0
	2:1	4.41	1.44	67.3	1	10	4.8	1.09	0	-	106.0
	3:1	4.63	1.72	62.9	2	20	5.0	1.08	0	-	147.0

相互作用によって決まる。複層の場合にはろ層比、接触凝集の場合には、さらに凝集剤の添加量、pHのようなパラメーターが付加される⁶⁾。しかし、リン化合物の除去も併用する場合には、リン除去効率におよぼす諸因子も考慮に加える必要がある。これらの因子としては、リンと金属塩との難溶性塩の溶解度がpHに依存すること(Al^{3+} の場合、pH 5~6)、リンと反応する金属塩は、他のアルカリ成分とも水酸化物を生成するため、リンと反応する必要量以上に添加しなければならないこと(Al^{3+} の場合、Al/Pモル比2~4)等がある。

これらの要素を基にして、複層による接触凝集の実験結果について検討する。先ずモデル水のリン濃度(PO_4-P)は、我が国の除去対象となるリン濃度が3~4 mg/lと言われているが、通水状態の場合における実験上の技術的な面から4.5±0.5 mg/lとした。Jar Testでは、Al/Pモル比、1.25~4.00で行われたが、脱リン効果はAl/Pモル比2.5以上が有効であった。通水状態における適正な凝集剤添加量は、Al/Pモル比1.25の場合が、ろ過特性として良好であった。

通水状態における接触凝集の場合には、Al/Pモル比の増加によりろ過特性が低下した。これらから複層による接触凝集では、Al/Pモル比1.0以上、pH 7.0とし、ろ層比およびろ過速度について実験した。ろ層比はアンスラ層がうすく、珪砂層が厚い場合でかつろ過速度は低速(5 m/hr)の場合に良好な値を示している。複層のメリットは高速化による安定した水質の供給ということであるが、接触凝集とリン除去という条件が付加されると、例えばリンの凝集フロックは軽いので高速(10 m/hr)の場合には、珪砂層がうすくなるとブレイクスルーも考えられる¹⁴⁾。凝集剤Alのブレイクスルーについては、ろ層内におけるpHの低下に伴って難溶性の $AlPO_4$ が再溶解しているためと思われる¹⁴⁾。総合的な結果からリン化合物60%除去における複層による接触凝集の最適な条件としては、ろ層比(アンスラ:珪砂)1:1、ろ過速度5 m/hr、Al/Pモル比の1.0~1.2、pH 7.0が妥当であると考えられる。

第2節 多段ろ過池による吸着ろ過法

4・2 はじめに

一般に脱リンを目的とするろ過処理法は、排水

の高度処理の面(凝集沈殿処理の欠陥、処理費の低減化、装置の簡易化等)から凝集ろ過システムを適用する傾向にある^{15,16)}。これらは、ろ層の構成を単層とする深層ろ過(粗粒度組成)、または、構成を多層とする複層ろ過、三層ろ過(いずれも逆粒度組成)などを使用している。

しかし、リン濃度の規制値を満足させる除去のためには、ろ過の特性(ろ過効率におよぼす原水とろ過のパラメーターとの相互作用等)およびリン除去に影響を与える諸因子(リンの形態、リン量に対する金属塩のモル比、pH等)の面から困難が予想される。

これらの打開策として、第一段ろ過から第二段ろ過へと多段化する方法が考えられる。すなわち第二段以降を吸着材による吸着操作とする方法である。水処理では、通常、最終仕上げ工程として、粒状活性炭が使用されている。活性炭処理の主目的は、脱色、脱臭、脱塩素および有機物の除去(COD, BOD)等である。しかし、特定の成分の除去には、他の吸着材による方法が用いられる。

第一段ろ過に用いた複層による接触凝集ろ過では、リン除去60%の設定条件を満たす最適なるろ過操作の条件が決められた。次に第二段以降について、リン化合物の除去に有効な吸着材の選択およびこれらに関する基本的な事項と通水時における操作ファクター等の調査検討が要求される。これらの結果を実用化に結びつけるためには、最適な条件による複層の接触凝集ろ過を含めた多段ろ過池の連続試験および脱リンを目的としたろ過処理における実排水での総合的な成果が必要である。本稿は、ベンチスケールによるモデル水および実排水を対象とした連続試験についてまとめたものである。

4・2・1 モデル水による連続試験

実用性を評価するためには、実排水によるベンチスケールの連続試験が必要にして不可欠である。これらの予備実験として、モデル水による脱リン効果の知見を得る目的で、第一段ろ過工程(アンスラ、珪砂を用いた複層による接触凝集法)、第二段ろ過工程(粒状活性アルミナを用いた吸着ろ過法)および第三段ろ過工程(粒状活性炭を用いた吸着ろ過法)から構成される多段装置により連続実験を行い、各段におけるリンの除去率および全除去率を合わせて総合的な検討を行った。

(1) 実験方法

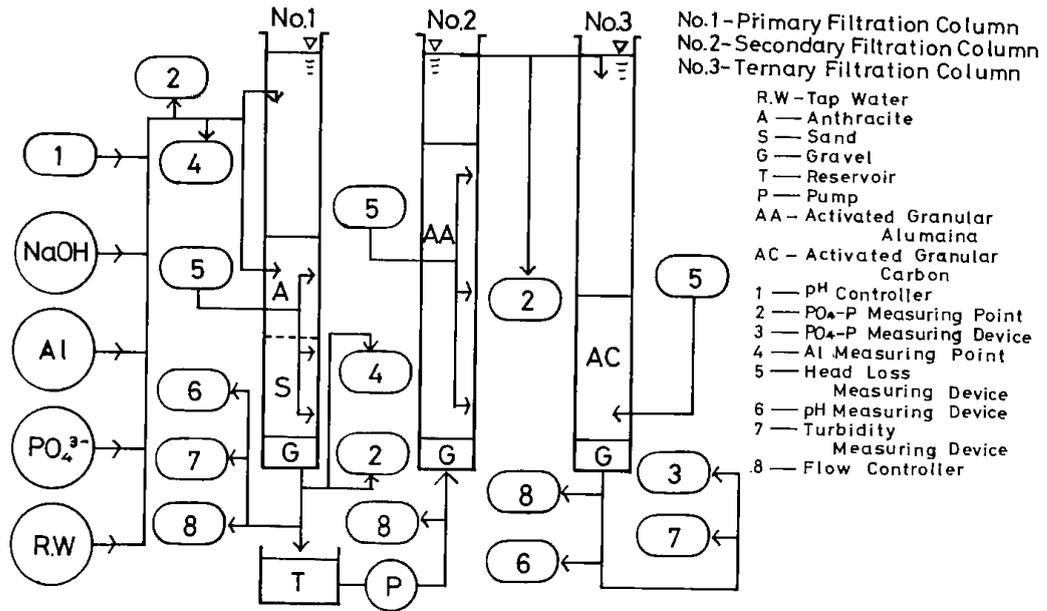


Fig. 5 Schematic Diagram of Bench Scale Filtration System

(a) 連続装置

実験に用いた連続装置を Fig. 5 に示した。これは 3 基の堅型塔を連結させたもので構成される。第一段ろ過装置は重力式の急速ろ過装置(アンスラ,珪砂の複層)で,凝集ろ過システムによる除濁および脱リン処理を目的とする。諸元は層高 1,000 mm,層比(アンスラ:珪砂) 1 : 1,ろ過速度(LV) 5 m/hr,処理量 94.5 l/hr,凝集剤添加量 Al-5 mg/l である。その他,フィルターカラム等については 4・1・1 の(1)―(a)に記載されたものと同じである。第二段ろ過装置は上向流の吸着ろ過装置(粒状活性アルミの吸着材を用いたもの)で,吸着材による低濃度領域の脱リン処理を目的とする。諸元は層高 1,800 mm,空間速度(SV)1.9,処理量 54 l/hr である。フィルターカラムは内径 140 mm,全長 3,500 mm のアクリル樹脂および塩ビ製である。吸着材としては住友活性アルミナ(住友製煉製)で,粒径が 2 ~ 4 mm のものを用いた。第三段ろ過装置は下向流の吸着ろ過装置(粒状活性炭の吸着材を用いたもの)で,吸着材による残存成分の除去を行う最終の仕上げを目的とする。諸元は層高 750 mm,ろ過速度(LV)2.5 m/hr,処理量 38.5 l/hr である。フィルターカラムは内径 140 mm,全長 3,500 mm の塩ビ製のものである。吸着材としてはピッツバーグの粒状活性炭で,粒径が 0.42~1.68 mm のものを用いた。

(b) 計測・制御装置

この装置は,流量計測制御,差圧計測,濁度計測および pH 計測制御より構成されている。第一段ろ過装置では,凝集条件をコントロールし,オペレーションファクターを連続記録する。第二段ろ過装置では,流量計測,差圧計測,第三段ろ過装置では,流量計測制御,差圧計測,濁度計測, pH 計測などを行い連続記録する。

(c) 自動リン分析装置²³⁾

目標とするリン除去濃度を連続測定する目的で,第三段ろ過装置の後段に設置した。試水は最終の放流水を分岐して貯水した。分析法は, JIS-K 0102 工場排水試験法に規定されている比色分析に準拠しており,連続測定の性質から試薬の安定性と調整の容易性を考慮して,アスコルビン酸還元モリブデン酸ブルー法である。検水量約 60 ml/hr,添加試薬量各約 6 ml/hr,測定範囲 0 ~ 1, 0 ~ 2.5, 0 ~ 5 mg/l の 3 レンジ手動切替,再現性は標準液で ± 5 %F.S.,測定対象は水溶液中の加水分解リン,応答性は連続瞬時指示で指示時間おくれ約 40 分である。測定値は連続試験中は自動記録された。

(d) 分析方法

4・1・2 の(1)―(C)に記載されたものと同じである。

(e) 実験条件

モデル水としては,水道水にリン成分としてリン酸1カリウムを添加し, PO₄-P 濃度を 4.5 ±

0.5 mg/lとしたものを用いた。凝集剤として硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度はAlとして 5.0 ± 0.2 mg/lとした。凝集条件はpH 7.0とし、水酸化ナトリウムにより調整を行った。連続装置のオペレーションパラメーターとしては、ろ過速度、空間速度、差圧、濁度、リン除去濃度を用いた。操業は、第一段ろ過装置において設定基準値(ろ過速度 5 m/hr 以下、最大許容損失水頭 3 m、ろ過水濁度 5 mg/l、リン除去濃度 60%)に達すると、各段装置の運転を同時に停止して1サイクルの実験とした。洗浄操作は第一段ろ過装置のみを行い、次のサイクルに備えた。洗浄は、4・1・1に記載されたものと同様である。また活性アルミナおよび粒状活性炭は、吸着能力の低下が見られた場合、例えば操業中におけるリン化合物除去濃度が0.2 mg/lを大幅に超える傾向が見られたとき新品と取り替えた。

PO₄-Pの測定法では、自動リン分析装置の使用に伴って派生する分析値の相違について、本実験に適應させる目的であらかじめ検討を行った。この結果、JIS法(塩化第一錫還元)の場合、試水のpHを2とすることにより自動分析(アスコルビン酸還元)値との誤差は2~3%の範囲であり、実験上に支障のないことが判明したので、従来の測定値に影響を与えることなく実験能率を向上させることができた。

(2) 実験結果

活性アルミナによるリン化合物の除去および経時変化を Fig. 6 に示した。この実験は、除去平衡についておおよその見当をつける目的で行った。溶液の初期濃度は第一段ろ過装置におけるリン化合物除去を60%附近の濃度(PO₄-P)1.63 mg/l

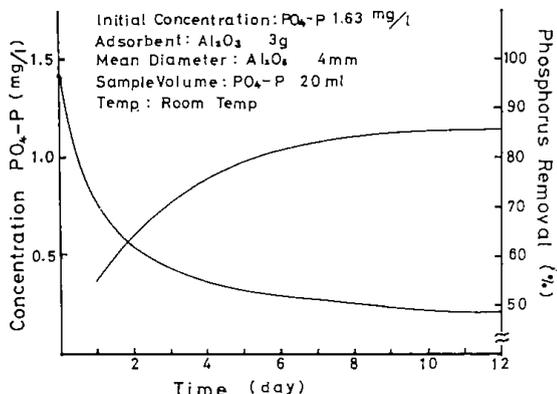


Fig. 6 Time Course of Phosphorus Removal by Activated Alumina

とし、溶液量 20 ml、pH 6.0、室温での経時変化を調べた。用いた活性アルミナの量は 3 g、粒径 4 mm 均一のものである。この結果、低濃度領域における除去速度がおそく、用いた条件での除去平衡は除去率 85%、溶液の残存濃度は 0.24 mg/l であった。同様に pH の相違による除去特性を Fig. 7 に示した。この実験では、適正な pH 領域

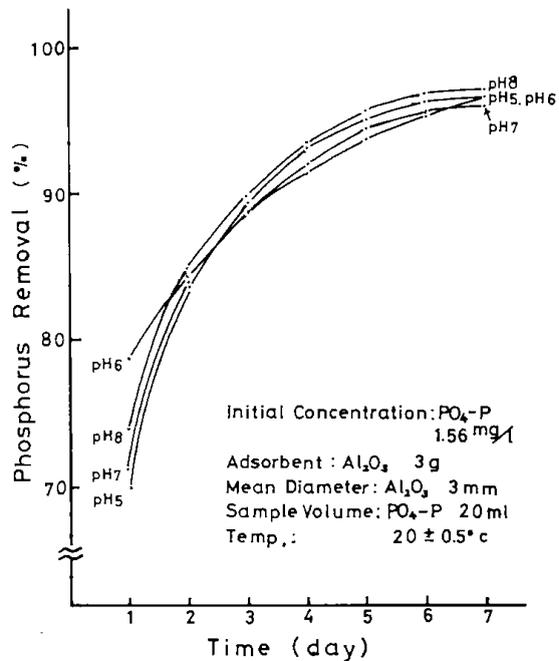


Fig. 7 Effect of pH on Phosphorus Removal by Activated Alumina

を検索するため、pH 5~8における除去特性を調べた。溶液の初期濃度(PO₄-P)1.56 mg/l、粒径 2.5~3.5 mm、温度 20±0.5°C、他は前と同じ条件である。この結果、初期では pH による相違が見られるが、逐次同一の傾向を示し、いずれも、除去平衡は除去率 95%前後、溶液濃度 0.08 mg/l 前後であった。通水時における活性アルミナによるリン化合物(PO₄-P)の吸着ろ過特性を Table 3, 4 に示した。この実験は、通水状態における吸着ろ過の最適な諸条件を検索する目的で行った。第一段ろ過装置からのろ過水を原水として用い、空間速度(SV)の相違によるリン化合物の除去率について、活性アルミナの粒径 4 mm と 3 mm のものを各々調べ比較したものである。また脱着剤の相違による除去率についても同一空間速度で比較した。この結果、各粒径では空間速度が小さくなるほど除去効果は大であること、同一空間速度における粒径の効果はほとんど変らな

Table 3 Characteristics of Adsorption and Filtration by Activated Alumina

(1) Effect of Layer Depth on Removal

Mean Diameter	4 m/m	4 m/m
Layer Depth	1 7 0 cm	1 6 0 cm
Space Velocity	2.1	2.2
Influent PO ₄ -P Concentration	1.4 4 mg/l	1.4 4 mg/l
Effluent PO ₄ -P Concentration	0.1 9 mg/l	0.3 2 mg/l
Removal	8 6.8 %	7 7.7 %
Run Time	7 8 hr	7 8 hr

(2) Effect of Deadsorption Method on Removal

Deadsorption Reagent	NaOH (0.1N)	HNO ₃ (0.1N)
Mean Diameter	4 m/m	4 m/m
Layer Depth	1 6 0 cm	1 6 0 cm
Space Velocity	2.2	2.2
Influent PO ₄ -P Concentration	1.7 5 mg/l	1.9 2 mg/l
Effluent PO ₄ -P Concentration	0.8 9 mg/l	0.2 7 mg/l
Removal	4 9.1 %	8 8.5 %
Run Time	2 6 hr	6 3 hr

いこと、吸着ろ過特性として、空間速度が除去効果に大きく寄与することが判明した。活性アルミナの再生法として、0.1規定硝酸で脱着すると再活性化され、0.1規定水酸化ナトリウムによるも

Table 4 Characteristics of Adsorption and Filtration by Activated Alumina

(3) Effect of Space Velocity on Removal

Mean Diameter	3 m/m	3 m/m	3 m/m	3 m/m
Layer Depth	1 6 0 cm	1 7 0	1 8 0	1 9 0
Space Velocity	2.2	2.1	1.9	1.8
Influent PO ₄ -P Concentration	0.8 1 mg/l	0.9 4	0.9 5	0.9 2
Effluent PO ₄ -P Concentration	0.2 0 mg/l	0.1 4	0.1 1	0.0 5
Removal	7 5.3 %	8 5.1	8 8.3	9 4.6
Run Time	6 0 hr	6 3	6 0	6 4

(4) Effect of Mean Diameter on Removal

Mean Diameter	4 m/m	3 m/m	4 m/m	3 m/m
Layer Depth	1 7 0 cm	1 7 0	1 6 0	1 6 0
Space Velocity	2.1	2.1	2.2	2.2
Influent PO ₄ -P Concentration	1.4 4 mg/l	0.9 4	1.4 4	0.8 1
Effluent PO ₄ -P Concentration	0.1 9 mg/l	0.1 4	0.3 2	0.2 0
Removal	8 6.8 %	8 5.1	7 7.7	7 5.3
Run Time	7 8 hr	6 3	7 8	6 0

のより大幅な除去効果を示した。脱リンを目的としたろ過処理における多段ろ過池による吸着ろ過法について、ベンチスケール連続装置を用いたモデル水による連続試験の除去効果を Table 5 に示した。その目的は、装置各段について最適な条件で操業した場合、設定された目標とするリン除

Table 5 Phosphorus Removal at the Flocculation Filtration Step in the Continuous Flow Tests using Model Water

Influent PO₄-P Concentration : 4.43 mg/l(Av)
 Cycle Time : about 8.5 hr
 Run Number : 45
 Total Time : 381 hr

	Primary Filtration Column	Secondary Filtration Column	Tertiary Filtration Column
Effluent PO ₄ -P Concentration (mg/l)	1.57	0.28	0.26
Removal Concentration at each Column (mg/l)	2.86	2.58	0.02
Removal (%)	64.3	93.7	94.1
Objective Effluent Concentration (%)	1.17	0.20	0.18
Objective Total Removal (%)	60.0	95.0	95.9

去率を如何に満足させる処理効果が得られたかを調べたものである。操業は45回行われ、1サイクルの平均時間は約8.5hrで合計381hrであった。用いた原水濃度(PO₄-P)は平均4.43mg/lである。吸着処理における脱リン目標値は、処理水濃度0.2~0.18mg/l、全除去率95.0~95.9%を設定した。この結果、第一段では満足すべき値が得られたが、第二段および第三段では目標値に近接した値であった。最終処理水の濃度(PO₄-P)および除去率は、0.26mg/l、94.1%である。

(3) 考察

広大な占有空間を必要とし、多量のスラッジを排出する従来の凝集沈殿法に代わる新しい吸着脱リン技術の開発を目指し、PO₄-Pを特有吸着する天然物質を主体として検索を行った。選択された天然アロフエン(鹿沼土)について基礎的な脱リン試験を行った結果、アロフエンにカルシウム塩を添加した場合の脱リン効果がより大きなことが判明した。しかし、実用化についてはその使用法(粉末か、ペレットか)に問題があるので、第二段ろ過装置に用いる吸着材については、排水の高度処理で用いられている活性アルミナを選択した。L.L.Ames¹⁷⁾によると二次処理水に含まれる8~12mg/lのPO₄-Pがベッド容積の600倍の処理量で98%以上の除去率を示している。また、Yee, W.E.¹⁸⁾によると活性アルミナを用いるメリットは硫酸イオンの増加を伴わずに、種々の形のリン酸を除去することができることである。

室温における活性アルミナの除去特性を用いて、通水状態における吸着材の破過時間が予想される。また室温の場合、溶液のpHは初期値5.0から最終値8.0まで変動した。第一段ろ過の凝集条件をpH7.0としているので、5.0~8.0までについて各pH一定における挙動を見たが、操業には影響のないものと思われた。通水状態における空間速度(SV)については、水処理に使用する活性炭処理のSVを参考とした。これによると1~3の範囲で用いられているので2.2~1.9は妥当なものと考えられる¹⁹⁾。活性アルミナの再生は、文献によると水酸化ナトリウムおよび少量の塩基と硝酸が用いられている¹⁸⁾。その濃度については種々である。0.1規定では水酸化ナトリウムの再生効果が低下したが、これは濃度が適正化を欠いたためと思われる。

連続試験の結果から、第三段ろ過処理の活性炭

について、通常のろ過処理(下向流)と同一の考え方で、層高を750mmとしたが、処理効果を上げるためには活性炭を増量するか、第二段ろ過処理における活性アルミナの粒度を細かくするなど、一考を要するものと思われる。

4・2・2 実排水による連続試験

脱リンを目的としたろ過処理における実用性を評価するため、実排水(硝化脱窒工程処理水)による多段ろ過池の連続試験を行った。用いた装置はモデル水によるものと同一である。連続試験の成果から、各システムの機能別評価および多段ろ過池の吸着ろ過法の評価を行い、本装置の実用化への検討を試みた。

(1) 実験方法

(a) 連続装置

実験に用いた連続装置はFig. 5に示したものと同一であり、3基の堅型塔を連結させたもので構成される。しかし、実排水による全工程(油分処理、活性汚泥処理、硝化脱窒処理、脱リン処理)の連続運転では、各工程に用いる装置の処理量が均一でなく、アンバラ是正のために最小容量の装置に合せた。最終工程における装置操作の諸元および目標値についても部分的に変更した。第一段ろ過装置ではろ過速度(LV)3.5m/hr、処理量66.2l/hrとし、目標は除濁率90%以上、脱リン率60%以上である。第二段ろ過装置では層高1,900mm、空間速度(SV)1.8とし目標は脱リン率(第一段、第二段を含めて)80%以上である。第三段ろ過装置では層高900mmとし、目標は脱リン(第一段から第三段まで含めて)90%以上である。水質については排水基準値以下を目標とした。

(b) 計測制御装置

4・2・1の(1)―(b)と同一である。

(c) 自動リン分析装置

4・2・1の(1)―(c)と同一である。

(d) 分析方法

4・1・2の(1)―(c)と同一である。

(e) 実験条件

実排水は下水1次処理水をベースとして、適宜コーンスチープリカー(CSL)、乳化灯油、グルコース等を添加したものを使用した。実排水については油分100mg/l、COD500~1,000mg/lのものを処理する計画であった。従って、これらの不足する成分および濃度を調整した。S-1シリーズは下水1次処理水(500l)にCSL(0.9l)を

添加して調整された実排水である。S-2 シリーズは下水1次処理水(500 l)に CSL(0.4 l)とグルコース(180 g)を添加して調整された実排水である。脱リン工程では、これらの実排水の硝化脱窒処理水が用いられた。凝集剤としては硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度は Al として 6.0±0.4 mg/lとした。凝集条件は pH 7.0 とし、水酸化ナトリウムにより調整を行った。連続装置のオペレーションパラメーターはモデル水の場合と同一である。第一段ろ過装置において設定基準値(ろ過速度 3.5 m/hr以下、その他は変らない)に達すると装置各段の運転を停止して1サイクルとした。洗浄操作および洗浄は 4・2・1の(1)-(e)と同一である。試水は原水(硝化脱窒処理水)および装置各段の出口で1時間毎に採水し、PO₄-P、Al 等について測定を行った。

(2) 実験結果

S-1 シリーズにおける脱リン処理工程の連続試験結果を Table 6 に示した。硝化脱窒処理水の性状は、濁度 51.5 mg/l(AV)、PO₄-P 21.5

mg/l(AV)である。第一段ろ過処理では、原水濃度(PO₄-P)が高く、Al/P モル比(0.3)が小さいため、処理効果が低下している。第二段ろ過処理では、高濃度領域(PO₄-P)における活性アルミナの処理効果が顕著である。第三段ろ過処理では、低濃度領域(PO₄-P)における活性炭による処理効果が見られる。除濁については第一段ろ過処理における凝集効果が非常に大きい。

S-2 シリーズにおける脱リン処理工程の連続試験結果を Table 7 に示した。硝化脱窒処理水の性状は、濁度 54.9 mg/l(AV)、PO₄-P 2.36 mg/l(AV)である。第一段ろ過処理では、原水濃度(PO₄-P)が低く、Al/P モル比(2.5)が大きいため、処理効果が良好である。第二段ろ過処理では、低濃度領域(PO₄-P)における活性アルミナの処理効果が不良である。第三段ろ過処理については、PO₄-P の値が増加している。原因については不明である。除濁については、原水濁度が S-1 シリーズとほとんど同じなので、傾向も同一であった。

Table 6 Phosphorus and Turbidity Removal at the Flocculation Filtration Step in the Continuous Flow Tests using Model Wastewater

S-1 Series

- Raw Water : Primary Sewage + CSL
- Influent : Effluent from Denitrification Step
(Nitrification-Denitrification Treated Water)
- PO₄-P : 21.5 mg/l(Av)
- Turbidity : 51.5 mg/l(Av)

		Primary Filtration Column	Secondary Filtration Column	Ternary Filtration Column
Phosphorus	Effluent PO ₄ -P Concentration (mg/l)	10.8	1.78	0.81
	Removal concentration at each column (mg/l)	10.7	9.02	0.97
	Removal (%)	49.8	93.7	96.2
	Objective Removal (%)	60.0	80.0	90.0
Turbidity	Effluent Turbidity (mg/l)	3.5	3.3	2.8
	Total Removal (%)	93.2	93.6	94.6

Table 7 Phosphorus and Turbidity Removal at the Flocculation Step in the Continuous Flow Tests using Model Wastewater

S-2 Series

Raw water : Primary Sewage + CSL + Glucose

Influent : Effluent from Denitrification step (Nitrification-Denitrification Treated Water)

PO₄-P : 2.36 mg/l(Av)

Turbidity : 54.9 mg/l(Av)

		Primary Filtration Column	Secondary Filtration column	Ternary Filtration column
Phosphorus	Effluent PO ₄ -P Concentration (mg/l)	0.57	0.35	0.62
	Removal Concentration at each column (mg/l)	1.79	0.22	-
	Removal (%)	75.8	85.2	73.7
	Objective Removal (%)	60.0	80.0	90.0
Turbidity	Effluent Turbidity (mg/l)	2.5	2.1	1.3
	Total Removal (%)	95.4	96.2	97.6

(3) 考察

(a) 各システムの機能別評価

第一段ろ過処理における脱リン効果は、Al/Pモル比による影響が顕著である。また除濁効果については、接触凝集により満足すべき結果が得られた。第二段ろ過処理における脱リン効果は、低濃度領域での除去速度の影響が見られる。第三段ろ過処理における脱リン効果は、高濃度領域では満足すべき結果が得られた。

(b) 多段ろ過池における吸着ろ過の総合評価

吸着処理に問題があり、特に低濃度領域における除去速度の影響について、吸着材の粒度および空間速度等を検討する必要がある。

(c) 実用化について

本装置による脱リンについては、多くの問題点を残しているが、これらの解決法として前段処理における脱リン効果を向上させるために、ろ層構成を複層から三層にして、後段処理の負荷を軽減させることが挙げられる。また一方、吸着処理における問題点については吸着材の選択から逐次見直せば、この方式による脱リン処理も有効になるものと思われる。

結 言

寒冷地対策の技術開発および水資源の確保を目的として、このプロセスの一環である脱リン吸着ろ過処理実験が長期間行われた。この間に、凝集ろ過システムにおける単層から複層化、吸着ろ過システムにおける脱リン材等の検討、さらに実用性を評価するためにモデル水から実排水を用いるベンチスケールの連続試験へと展開された。これらの実験では、各段階ごとに多少の問題点もあったが、最終段階における実排水を用いた連続試験の結果から、脱リン吸着ろ過処理の総合評価が得られた。

その結果、凝集ろ過システムの脱リン効果の改善法(Al/Pモル比の影響)としては複層から多層化への移行、吸着ろ過システムの吸着除去効果の改善法(低濃度領域の効率)としては吸着材の見直し等が考えられた。しかし、これらは対症療法的なものであり、抜本的方法を考える必要がある。最近、排水処理法もリバイバルの傾向があり、生物学的排水処理法の復活、見直しにより、生物学的リン除去法の技術開発も行われている。固着生物膜による処理法として、ろ材、吸着材の表面に

光合成菌を繁殖させる脱リン法も考えられる。これらを脱リンろ過処理に併用すれば処理に有効であると思われる。最後に本試験装置の電気設備工事にあたり御協力を頂いた当所三浦健一技官ならびに原子吸光分析に御指導を頂いた当所主任研究官緒方敏夫技官に厚く謝辞を表します。

引用文献

- 1) 安城 要“リンの総量削減指導方針について”工業用水, No.263, (8), (1980)
- 2) 合田 健“燐規制の必要性について”用水と廃水, Vol.22, No. 3, (1980)
- 3) 合田 健“環境中のリンをめぐって”用水と廃水, Vol.22, No.22, (1980)
- 4) 寺岡, 高木, “多層ろ過”用水と廃水, Vol.11, No. 5, (1969)
- 5) 永田 明“複層ろ過によるろ過池の改善”用水と廃水, Vol.16, No. 8, (1974)
- 6) 篠原, 上田“複層ろ過のろ過機構に関する基礎的研究”水道協会誌, No.489, (6), (1975)
- 7) 巽他“アンソラサイトと砂との複層ろ過の除去特性に関する研究”水処理技術, Vol. 9, No. 4 (1968)
- 8) 北村 隆“無煙炭ろ過に関する研究”水処理技術, Vol. 5, No.12, (1969)
- 9) 藤垣省吾“活性汚泥処理水の砂ろ過”工業用水, No.231, (12), (1977)
- 10) 北海道工業開発試験所“接触凝集ろ過法について”北開試ニュース, Vol. 5, No. 1, (1972)
- 11) 京才俊則“リンの除去”用水廃水ハンドブック(II), (1978)
- 12) 笠倉忠夫“三次処理における急速ろ過について”水処理技術, Vol.16, No.16, (1972)
- 13) 建設省土木研究所“下水の高度処理と再利用に関する調査報告”資料 No.893, (1972)
- 14) 松本利通“三次処理としての脱リン”用水と廃水, Vol.20, No. 1, (1978)
- 15) H. Gros, B. Morgeli “Optimal Advanced Treatment and Phosphorous Removal by Deep Bed Filtration” Iawpr Tenth International Conference, Tronto, (1980)
- 16) Michael Kavanaugls etal “Contact Filtration for Phosphorus Removal” J.WPCF, (10) (1977)
- 17) L. L. Ames, R. B. Dean. J. Water Pollution Control Fed, 42, R-161 (1970)
- 18) William C. Yee “Selective Removal of Mixed Phosphates by Activated Alumina” J.AWWA. Vol. 58, No. 2, (1966)
- 19) 化学工業協会編“排水の高度処理と再利用”培風館, (1979)
- 20) JIS-K 0102 “工場排水試験法” (1981)
- 21) 安中, 京才“リンおよびアンモニア性窒素の連続自動分析”用水と廃水, Vol.20, No. 1, (1978)
- 22) 日本分析化学会編“水の分析”化学同人, (1981)

Abstract

For the purpose of the development of the wastewater treatment process suitable for the cold region to confirm water resources, the filtration tests were carried out aiming to remove phosphate.

At first, filtration using a chemical coagulant, then the filtration with adsorption column were tested. After model wastewater was treated, the real sewage was treated continuously by the bench scale apparatus, and its applicability was tested.

The apparatus used consists of the primary filtration column with anthracite and silica sand, the secondary one with granular activated alumina and the tertiary one with granular activated carbon.

The wastewater used were the primary treated sewage in which CSL was added (S-1 series) or the primary treated sewage in which CSL and glucose were added (S-2 series). Effluent from nitrification-denitrification process was used here and had the following quality ; $\text{PO}_4\text{-P}$ was 21.5 and 2.36 mg/l, and the turbidity was 51.5 and 54.9 mg/l, respectively.

The result of the continuous treatment showed that 96.2% of phosphorous compound and 97.6% of turbidity were removed, and remained phosphorous concentration and the turbidity were 0.81mg/l and 1.3 mg/l, respectively.

It is finally concluded that the value of the phosphorous concentration ruled by the water standard ($\text{PO}_4\text{-P}$ to be below 0.2 mg/l) was not be attained, but approximated value were attained. Al/P ratio affected the filtration using a chemical coagulant, and the filtration with adsorption column was not so effective at the low concentration.

第5章 媒体流動層による余剰汚泥の熱処理

野田 良 男

1. 諸 言

活性汚泥法による下水や排水の処理技術が普及し、それに伴って排出する余剰汚泥の量は全国で3428万 m^3 /年¹⁾と報告されている。下水排水の活性汚泥処理から排出される汚泥は含水率が高く、有機物を多く含んでいるため、嫌気醗酵により悪臭を発生する。国土も狭くこれらの処理方法については環境への影響に十分な配慮が要求されるため、わが国では汚泥の最終処分場所を確保することが困難である。今後下水道の普及が進むにしたがって、余剰汚泥の量は増加することから、その処分は増々深刻な問題になる。

現在余剰汚泥の処理方法は、埋め立てあるいは熱処理が中心になっている^{2,3)8)}。

本報告では、余剰汚泥の水分含有率が70~90wt%と非常に多く⁴⁾、熱処理時には流動層等に供給して処理することが困難であるため、前処理が必要であった。前処理方法として余剰汚泥に鋸屑を混入させ、試料の基礎的な乾燥条件を調べた結果⁴⁾乾燥物の水分含有率を10%まで低下させるに必要な乾燥時間は余剰汚泥に比べ、鋸屑を混合した試料の乾燥時間は1/3に短縮されることが認められた。これらに基づき余剰汚泥の前処理を行い砂を媒体とした流動炉を試作して乾燥と熱処理試験を行った結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

札幌市下水道局豊平川下水処理場の返送余剰汚泥をバキュームカーで搬入した。沈殿した余剰汚泥を冷水で逆洗したのち、沈降させ冷水により冷却し実験用試料とした(以後この試料をAと略記する)。Table 1に試料の水分%、乾燥残渣物%および灰分%を示した*¹⁾。分析法は下水道試験法によった^{4,5)}。

* 1 試料採取は3月に行ったため泥水の混入により、灰分は大きな値を示した。

Table. 1 Properties of Sample

Sample	Moisture (wt %)	Solid (wt %)	Ash* (wt %)
Sludge	62.0	38.0	71.68

Expressed by J. J. W. S. A

*Ash of Dried Sludge

2.2 余剰汚泥の前処理

余剰生汚泥(水分60%)に対して鋸屑(粒径0.1~2.0mm)を10, 20, 30wt%を混入し容量50lの混和機に入れ、攪拌機に入れ、攪拌機の回転数50rpmで60min混和した。この混和試料を本実験で使用した(以後この混和試料をそれぞれB₁, B₂, B₃と略記する)。

2.3 混合試料の乾燥試験

2.2によって得られた各試料100gを1000mlのビーカーに秤量する。乾燥器(田葉井製作所LC-110型)の温度110±2℃で10~60時間乾燥した。試料の水分含有量をwt%で表示した。

2.4 熱重量分析

熱天秤(理学電気(株)製8075D₁型)による熱重量分析(TGA)は、窒素気流中(100ml/min)、試料量100mg、昇温速度5℃/minで行い、TG曲線を求めた。

2.5 灰分の測定

灰分の測定は、下水道試験法によった。すなわち試料1gを磁製皿に秤量し、マッフル炉に入れ室温より灰化温度600±25℃まで1時間で昇温させ、1時間保持したのちデシケーターで放冷して秤量した。ついで灰化した試料に炭酸アンモニウム液(イオン交換水100mlに炭酸アンモニウム25gを入れ溶解する)を数滴入れ、ウォーターバス上で蒸発乾固する。これをマッフル炉で徐々に加熱して白煙がなくなったらデシケーター中で放

冷し、秤量して wt% で表示した。

2.6 発熱量の測定

島津製作所製燃研式自動ポンプ熱量計 CA-3 型によって測定し、cal/g で表示した。

2.7 元素分析

JIS-M 8813 に従った。

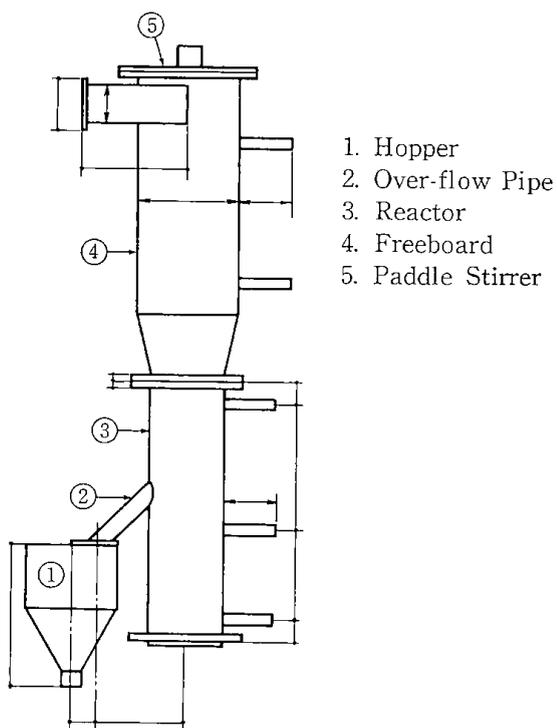


Fig. 1 Apparatus

3. 混合試料の乾燥装置および熱処理装置による連続試験

3.1 試験装置および方法

試験に用いた媒体流動層は、Figs. 1~3 に示すように、乾燥部は内径 150 mm、高さ 1530 mm、目皿板の開孔比 5% (孔径 1 mm、孔数 180 個) である。

熱処理部は内径 90 mm、高さ 1250 mm、目皿板の開孔比 2% (孔径 1 mm、孔数 150 個) である。

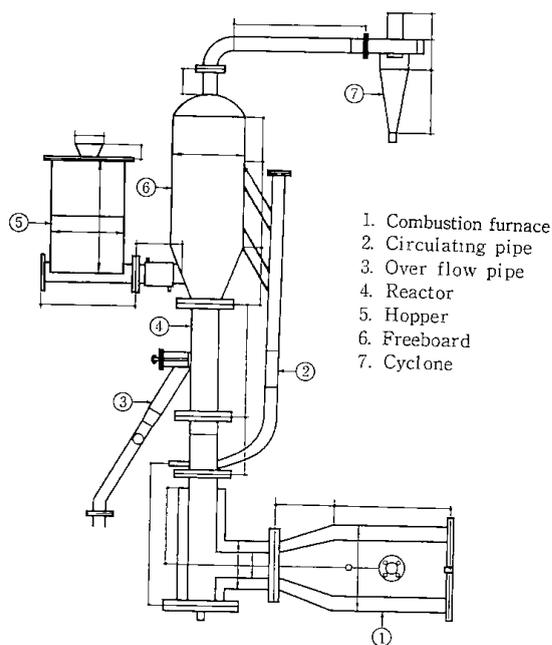


Fig. 2 Apparatus for Pyrolysis

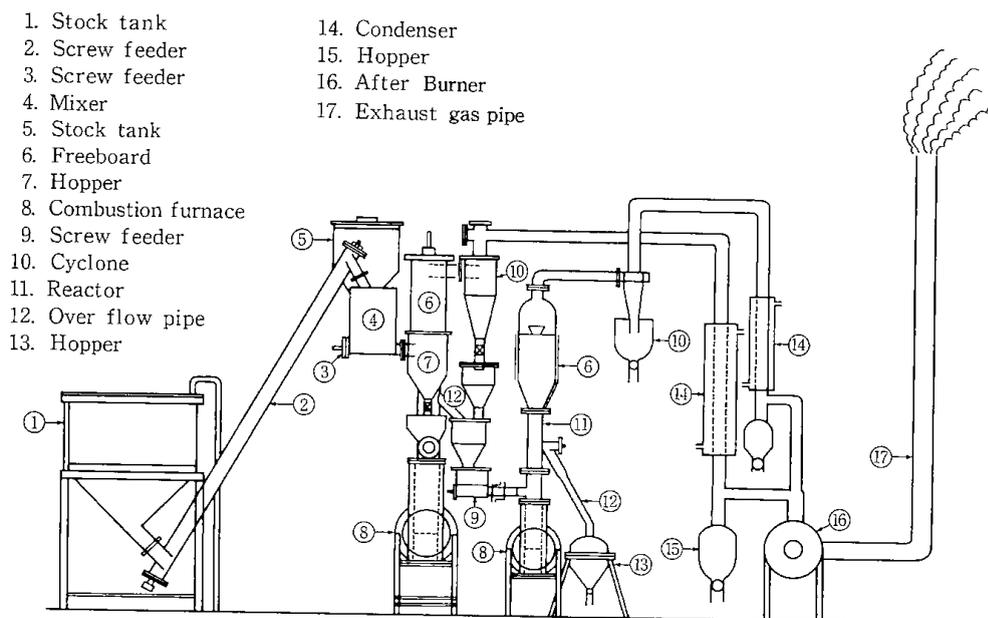


Fig. 3 Schematic Diagram of the Experimental Apparatus for Drying and Pyrolysis of Sewage Sludge

乾燥部には、あらかじめ炉内に媒体砂(0.5~0.7 mm)を 2000 ml 入れ、流動化ガスとしてプロパン 燃焼炉(プロパン 5 l/min, 空気量 110 l/min)より発生した排ガスに 2 次空気 90 l/min を加えたものを使用した。空塔速度(U_0)を 23 cm/sec (N.T.P)とし乾燥部の炉内温度を 180°C に設定した。

試料はスクリーフィーダーにより 1.2 および 1.5 kg/hr の速度で炉内に供給する。

炉内温度はあらかじめプロパン燃焼排ガス(プロパン 5 l/min, 空気量 90 l/min)を空塔速度(U_0)18 cm/sec (N.T.P)で炉内に供給した昇温した。炉内温度は分散板より 150 mm 上に挿入した熱電対によって測定し、空気量を調整して 360°C に制御した。

4. 実験結果および考察

4.1 ビーカーテストによる乾燥試験

A 試料および B₁, B₂, B₃ 試料について乾燥温度 110°C 乾燥時間 10~60 時間での各試料の水分含有率の関係を求め Fig. 4 に示した。乾燥物の水

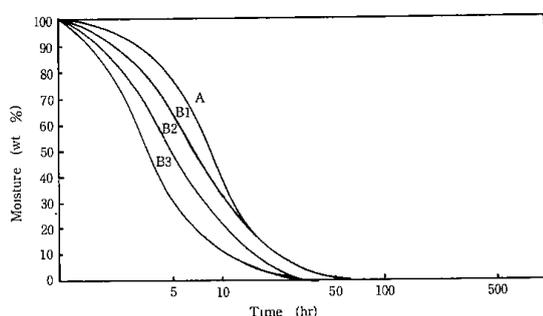


Fig. 4 Drying Curve of Samples

分含有量を、例えば 10% までに減少させるに必要な乾燥時間は、B₃ 試料では A 試料に比べ約 1/2 に短縮される。B₂ 試料では 5/6 となる。B₁ 試料は A 試料に近い曲線上にあり効果が認められなかった。上にのべた結果を考慮して、本実験における連続試験では、乾燥時間がより短縮された B₃ 試料を使用した。

4.2 連続試験

Figs. 1~3 に示した乾燥装置および熱処理装置による連続試験を行った。

各装置における操作条件を Table 2 に示した。この結果、乾燥装置への試料の供給量 1.2 および

Table. 2 Operational Condition

Sample	Run	Drying Temp. °C	U_0 , cm/sec	Sand ml	Feed Rate kg/hr	Out put Rate kg/hr
B3	1	180	23	2000	1.2	0.46
	2	180	23	2000	1.2	0.46
	3	180	23	2000	1.2	0.46
	4	180	23	2000	1.5	0.70
	5	180	23	2000	1.5	0.70
	6	180	23	2000	1.5	0.70

Sample	Run	Pyrolysis Temp. °C	U_0 , cm/sec	Sand	Feed Rate kg/hr	Out put Rate kg/hr
B3	1	360	18	—	1.2	0.52
	2	360	18	—	1.2	0.52
	3	360	18	—	1.2	0.52
	4	360	18	—	1.5	0.63
	5	360	18	—	1.5	0.63
	6	360	18	—	1.5	0.63

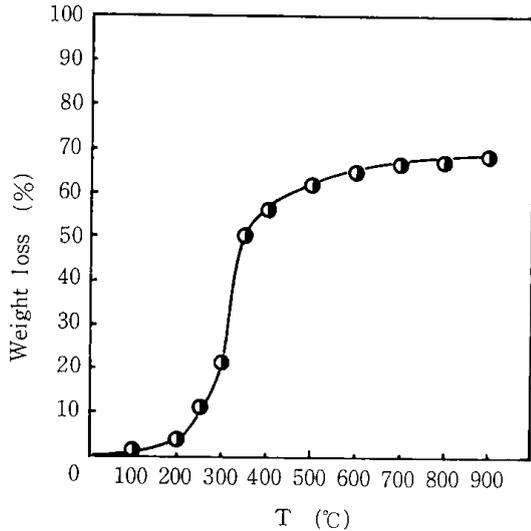
L.P.G 5 l/min. Air 110 l/min. (NTP) for Drying
L.P.G 5 l/min. Air 90 l/min. (NTP) for Pyrolysis

1.5 kg/hr で処理するとそれぞれ 0.46 および 0.70 kg/hr で乾燥物の水分含有率はいずれも 2 wt% であった。次に、乾燥装置によって得られた試料を用い熱処理装置への試料供給量を 1.2 および 1.5 kg/hr とした場合には、反応炉から排出する量はそれぞれ 0.52 および 0.63 kg/hr で従って、収率は 42.0 および 45.1% の値が得られた。炭化物は黒色粉末状であり、Table 3 には参考のためにこれらの元素分析値を示した。次に、Fig. 5 には B₃ 試料を用い 4, 1 に従って乾燥時間 50 時間で得られた乾燥物の窒素気流中(100 ml/min)での TG 曲線を示した。360°C で約 53% の重量減少を示し、熱処理装置から得られた炭化物の収率が約 44% であり約 10% 程度低いが、定性的には Table 4 に示すように熱処理装置に供給される燃焼排ガス中の酸素濃度が 7.5% であり、このた

Table. 3 Elemental Analysis of Samples

Sample	C(%)	H (%)	N (%)
Dried Sludge	15.69	2.33	1.33
Char of B3*	39.90	2.99	1.23
Sawdust	45.79	6.50	—

*B3 was treated at 360°C by Fluidized Bed.



Sample: Dried B3
 Sample weight: 100mg
 Temp. rate: 5°C/min
 Atmosphere: N₂ 100 ml/min

Fig. 5 Thermalgravimetric Curve of B3

Table. 4 Component of Emitted Gases

	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)
Drying Furnace	11.26	50.76	0.45
Pylosis Furnace	7.55	51.75	2.01

めに部分燃焼していることが原因の一つとして考えられる。

4.3 熱処理物の発熱量

本装置によって、約 1/4 に減量された熱処理物は埋め立てなどを含めた最終的な処理が考えられるが、熱処理物の用途を考慮して各試料の発熱量を測定した結果を Table 5 に示した。B₃ 試料を

Table. 5 Calorific Values and Ash of Samples

Samples	Run	Ash (%)	Cal/g
B3	1	49.56	2,972
	2	59.77	2,024
	3	52.93	2,671
	4	52.72	2,727
	5	48.46	2,813
	6	50.89	—
Sawdust	—	0.22	4,326
Dry Sludge	*1	71.68	1,785

*1 Dried sludge at 110°C (50 hr)
 Run 1-6 (B3 samples)

用いた Run 1 ~ 6 の熱処理物の発熱量は 1,785 cal/g であった。近年余剰汚泥を代替助燃料として研究の対象にする等の報告も見られるが^{6,7)}本研究の結果から代替助燃料としての利用が充分可能であることがわかった。

あとがき

本稿終りにあたり御指導下さいました東大生研鈴木基之助教授に感謝致します。

引用文献

- 1) 建設省下水道部編, (1981)日本の下水道 p 140
- 2) 平岡正勝, 成瀬勝, 馬島剛(1978)下水道汚泥の乾燥, 乾留(熱分解)に関する研究第 2 報, 下水道協会誌, 15, (171)p 56~57
- 3) 新井紀男, 林義次, 架谷昌信, 杉山幸男(1980)余剰汚泥の熱分解, 化学工学論文集, 6, (3) p 301~307
- 4) 野田良男, (1982)余剰汚泥の乾燥方法と熱分解性, 北海道工業開発試験所報告 投稿中
- 5) 武田信生, (1982)汚泥試験法, 汚泥研究年報 p 85~105, 環境技術研究会編
- 6) 岡沢健, 奥野敏, 佐藤憲一, 西川進, 本多裕姫, (1982)汚泥用流動層焼却炉における代替助燃料の適応性に関する研究, 三菱重工技報, Vol 9, No 5, p 25~32, (1982), 日刊工業新聞, 57.12.13
- 7) 平岡正勝, 清水治(1981)汚泥処理. 処分の問題のエネルギー的考察, 汚泥研究年報, p 101~120, 環境技術研究会編.
- 8) 下水汚泥広域処理処分調査報告書, (1981) 3 月, 日本下水道協会

Abstract

In order to treat the excess sludge, which was produced by the activated-sludge treatment of sewage, the sludge was mixed with 30 percents of saw dust, dried and treated thermally. The drying time of the sample became one third of that of the raw sludge only.

The prepared mixed samples were dried and treated thermally in the fluidized bed. Inner diameter of drying and thermal-treating furnace were 100 mm and 150 mm, respectively. As the fluidizing medium, sand was used. As the fluidizing gas, burnt gas of propane was used, to which secondary air was added to control the bed temperature.

The temperatures of fluidized beds for drying and for thermal treating were 180 and 360 °C, respectively. The feeding rates for both furnaces were 1.2 or 1.5 kg/hr for both operations. It was possible to operate the apparatus continuously. The yields in drying part were 38.3 and 46.7 wt%, and those in thermal treating part were 43.3 and 45.0 wt%.

The carbonized char from thermal treating furnace was black powder and has a calorific value of 2,641 cal/g, on the average. Recently excess sludge has been considered as the substitute fuel, and char obtained in this experiment was one that has sufficient quality for it.

第6章 連続処理試験による高度処理プロセスの評価 および本研究の結論

池畑 昭, 熊谷裕男, 藤垣省吾
田中重信, 横田祐司, 先崎哲夫
石橋一二, 野田良男, 神力就子
石崎紘三, 松山英俊

前章までに、寒冷地に適した排水の高度処理プロセスを構成する各単位処理の研究開発について述べたので、本章ではこれらの単位処理を連結した高度処理プロセスの性能評価をする目的で行った連続処理試験結果に述べ、更に本研究の結論を述べる。

6.1 連続処理試験

6.1.1 目的

開発された高度処理プロセスに対しては、当然ながら性能評価が要求され、そのためには少なくとも中間規模装置による長期連続試験を必要とするが、本研究では対象試水の採水等の立地条件や予算の制約上、試験装置はすべてベンチスケール程度であり、そのため、厳密な経済評価を行うことは不可能なので、連続処理試験の目的をプロセスの性能評価と装置設計および運転操作条件の設定に必要なデータを得ることとした。性能評価は、低水温での処理水質に基づいて行うこととし、

従って連続処理試験を最終年度の冬期に行うことにした。以下に、このような目的で行われた連続試験の結果について述べる。

6.1.2 試水および装置

試水は、市内の下水処理場(豊平下水処理場)の一次処理水を定期的にタンクローリーで輸送して貯留し、これにコーンステープリカー(Corn Steep Liquor CSL)をCOD源に、エマルジョン化した灯油を油分源として、それぞれ所定の濃度になる様添加して調整した。連続試験は、COD濃度の異なる3種類のシリーズで行った。原水CODの変動幅は500 ppm~1000 ppmである。又、処理水温を5°Cとし、各単位処理に於ける水温調整はそれぞれに附属する冷却装置を用いて行ない全プロセスを通じて一定の水温を維持するようにした。試験装置は、前章迄に記載したものを、油分離装置→多段曝気槽→微生物脱窒装置→吸着ろ過の順に直列に連結して使用した。Fig. 1にそのフローシート、サンプリングポイントおよびサン

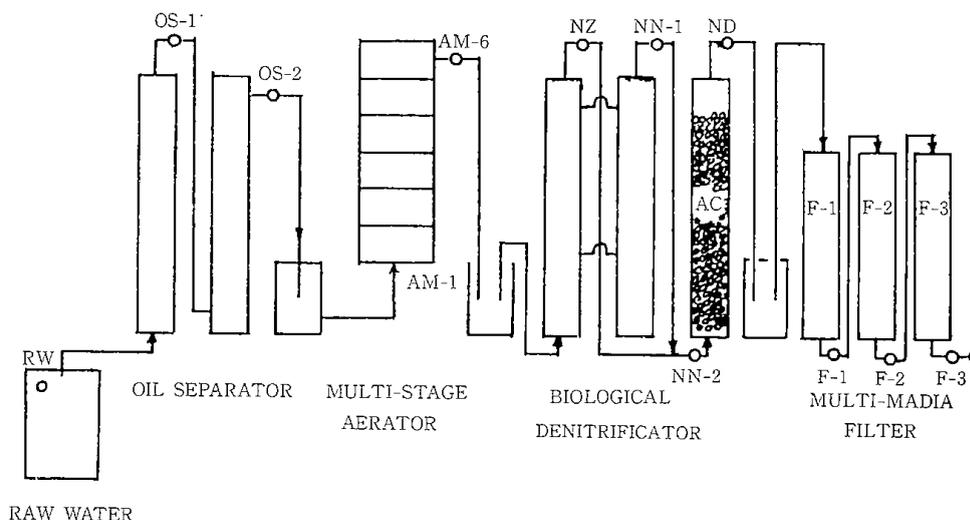


Fig. 1 Schematic Flow Sheet and Sampling Point of AWT Process

プリングポイントの記号を示した。試験装置は、各単位処理の研究目的に合わせて試作したため処理能力が装置によって異なるので、装置間に貯留槽を設けて流量調整を行った。従って、流量の大きな装置(吸着ろ過装置)では、必要な水量を貯留するのに時間を要し、その間に若干の水質変動を生じた。

6・1・3 実験方法および測定項目

連続試験は1日8時間、週5日間のスケジュールで行ない、各装置が定常状態に達した時点で週1回一斉にサンプリングを行ない、所定の水質項目を分析した。又、この間に各単位処理の設計、運転管理に必要なデータを収集した。Table 1に水質データシートを示す。表中○印は、その項目の測

定点を表わし、Dは毎回測定、Oは必要に応じて測定する項目を表わしている。このデータシートに記載してある項目の他に、各シリーズに1回上水基準項目に準じた水質分析(重金属および他の微量成分)を行った。水質分析法は主としてJIS-KO 102に準拠した。又、NH₃-Nはカドミウム還元法¹⁾によりオートアナライザーで測定し、BODは、先に当所で開発したクーロメータで測定した。

6・1・4 連続試験および考察

連続処理試験結果のうち、各工程出口の水質および原水と最終処理水の上水基準項目による分析値の一例をTable 2, Table 3に示した。水温は冷却装置を持たない吸着ろ過装置で若干上昇した

Table. 1 Data Sheet

DATA		DATA SHEET										REMARK
		SERIES										
		D: Daily										O: Occasional
ITEMS	SAMPLENo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
		RW	OS-1	OS-2	AM-6	NZ	NN	ND	F-1	F-2	F-3	
C	D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PH	D	○		○	○	○	○	○	○	○	○	
OIL ppm	D	○	○	○	○						○	
COD(T) ppm	D	○		○	○							
COD(D) ppm	D	○		○	○							
ΣP ppm	D	○			○							
ORG-P ppm	D	○			○							
PO ₄ -P ppm	D	○			○			○			○	
ORG-N ppm	D	○			○	○	○	○				
ORG-N(D) ppm	D	○			○	○	○	○				
NH ₃ -N ppm	D	○			○	○	○	○				
NH ₃ -N(D) ppm	D	○			○	○	○	○				
NO ₂ -N ppm	D	○			○	○	○	○				
NO ₂ -N(D) ppm	D	○			○	○	○	○				
NO ₃ -N ppm	D	○			○	○	○	○				
NO ₃ -N(D) ppm	D	○			○	○	○	○				
TURB ppm	D	○		○					○	○	○	
BOD ppm	D	○		○	○						○	
IC ppm	D	○		○	○						○	
TOC(T) ppm	D	○		○	○						○	
TOC(D) ppm	D	○		○	○						○	
BACTERIA ct/ml	O	○		○	○			○			○	
COLIFORM G. ct/ml	O	○			○			○			○	
MLSS ppm	D				○							
SV(%)	D				○							

が、他の工程では5~6°Cを維持した。油分分離槽における油分除去率は、油分を地下水に分散させた場合に比べて若干低下したが、各処理水で工程中で吸着その他の理由で除去され最終処理水では検出されなかった。多段曝気槽におけるBOD、CODおよびTOCなどで表わされる有機物の除去性能は顕著である。この工程における連続処理試験結果の詳細は第2章で述べたが、5~6°Cの低水温で上記成分の除去率が、それぞれ95%、90%および91%と予想以上の成果が得られたことは、寒冷地における微生物処理に対する新しい方向を示唆するものと思われる。又、この工程では窒素化合物特に有機性窒素および全リンの減少が目立つが、これはこれらの成分の物質収支から見て菌体へ取り込まれたためと思われる。又、一般細菌、大腸菌がこの工程でともに90%除去されている。次の吸着剤併用による脱窒工程では、脱窒菌として下水処理場の余剰汚泥から培養したものを粒状活性炭に附着させ充填塔につめて用いたが、Table 2に示すように、NO₃-Nがかなりリークしている。この原因として、(イ)通常使用されている脱窒菌は低温では活性が低下する、(ロ)処理流量を他の上程に合わせる都合上許容量を越えて運転したため脱窒菌が流出した等が考えられるので、脱窒工程のみを別途に小型試験装置で第2編第2章に記載した好冷脱窒菌を用いて実験を行った。以下にその結果について述べる。

脱窒菌を同章で述べた方法で培養し、この培養液を布状活性炭を等量充填した内径3 cm、長さ60 cmのガラス製カラム3本に定量ポンプで送り込み活性炭槽内に附着繁殖させ、ほぼ飽和に達した後実験に供した。実験は、脱窒菌の低温における脱窒性能を調べることを目的とし、そのために上記のカラムを恒温室内に組立て、室温を常温(15~16°C)、10°Cおよび5°Cに調整し各温度の定常状態におけるNO₃-N除去率を求めた。試水は、下水二次処理水にNO₃-N源としてKNO₃を種々の濃度になるよう添加し調整した。実験結果の例をFig. 2、Fig. 3に示す。Fig. 2は原水中のNO₃-N濃度とNO₃-N除去率の関係を、水温をパラメーターにして表わしたものである。なお、各カラム内における試水滞留時間は3時間である。NO₃-N濃度が低い場合には、除去率は水温にあまり影響を受けず5°Cでも高い値を示すが、NO₃-N濃度の増大につれて低温の除去率が次第

に低下している。これは、供菌株が好冷菌に属するとはいえ脱窒活性の適温は、より高温側(20~30°C)にあることを示している。Fig. 3は、

Table 2 Water quality of effluents from each equipment.

項目	測定点	原水	多段曝気槽出口	脱窒槽出口	吸着濾過槽出口
°C	D	5.0	5.0	6.5	6.0
PH	D	7.8	7.6	7.6	7.8
OIL ppm	D	98.5	8.3	—	—
COD(T) ppm	D	449	51	24	1.38
COD(D) ppm	D	430	43	220	
ΣP ppm	D	6.50	1.76	3.22	0.63
ORG-P ppm	D	1.76	0.24	0.47	0
PO ₄ -P ppm	D	4.74	1.52	2.75	0.65
ORG-N ppm	D	42.5	6.0	3.2	1.1
ORG-N(D) ppm	D	33.3	5.3	2.8	0.8
NH ₃ -N ppm	D	33	37.1	10.3	1.8
NH ₃ -N(D) ppm	D	30.2	22.7	8.0	1.3
NO ₂ -N ppm	D	0	0.02	0.25	0
NO ₃ -N ppm	D	0.02	0.26	5.73	0.86
TURB ppm	D	273	37	65.2	0.7
BOD ppm	O	885	47	43	10ppm
TOC(T) ppm	O	384	36.6	19.3	2.2
TOC(D) ppm	O	336	32.0	17.4	2.2
BACTERIA ct/mℓ	O	49×10 ⁵	68×10 ⁴	27×10 ⁴	15×10 ²
COLIFORM G. ct/mℓ	O	30×10 ³	26×10 ²	50×10 ³	13×10
MLSS ppm	D		33.568		
SV(%)	D		245		

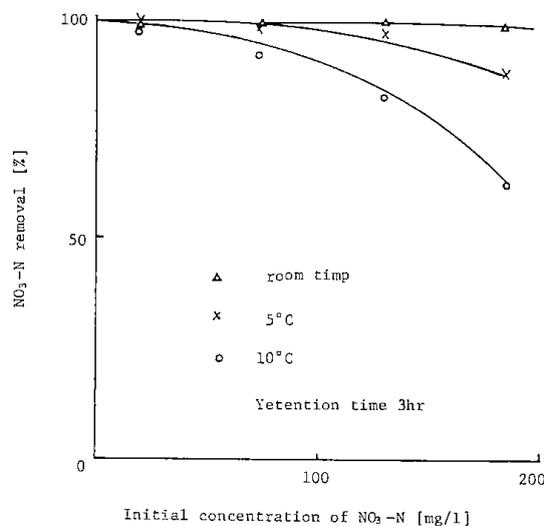


Fig. 2 Effect of Initial NO₃-N Concentration on Denitrification Efficiency

Table. 3 Water Quality of Raw Water and Final Effluent of the AWT Process.

分析項目	試料番号	原 水	処 理 水
PH	D	6.9	7.5
OIL ppm	D	100	Tr
COD(T) ppm	D	449	1.38
COD(D) ppm	D	430	ほぼ同じ
ΣP ppm	D	6.50	0.63
ORG-P ppm	D	1.76	0
PO ₄ -P ppm	D	4.74	0.4
ORG-N ppm	D	42.5	
ORG-N(D) ppm	D	33.3	0.8
NH ₃ -N ppm	D	33.5	
NH ₃ -N(D) ppm	D	30.2	1.5
NO ₂ -N ppm	D	0	0
NO ₂ -N(D) ppm	D	0	0
NO ₃ -N ppm	D	Tr	Tr
NO ₃ -N(D) ppm	D	0.02	0.80
TURB ppm	D	133	0
BOD ppm	O	970	3.2
TOC(T) ppm	O	403	6.0
TOC(D) ppm	O	361	5.8
BACTERIA ct/ml	O	49×10 ⁵	15×10 ²
COLIFORM G. ct/ml	O	30×10 ³	13×10

分析項目	試料番号	原 水	処 理 水	分析方法
F (mg/l)		0.19	0.18	JIS K0102 28
Cd (mg/l)		0.001以下	0.001以下	" 40-2
Zn (mg/l)		0.35	0.23	" 38-2
Cu (mg/l)		0.017	0.004	" 37-2
Fe (mg/l)		2.1	0.04	" 47-2
Mn (mg/l)		0.21	0.01以下	" 46-2
T-Cr (mg/l)		0.01以下	0.01以下	" 51-2
T-Hg (mg/l)		0.0005以下	0.0005以下	環境庁告示 第64号附表2
S-SiO ₂ (mg/l)		34	18	JIS K0101 44-1
Ca (mg/l)		24	7.4	" 49-2
Mg (mg/l)		19	5.7	" 50-2
ABS (mg/l)		1.1	0.03	上水試験法

上の実験から(1)供試菌株は5℃でも脱菌活性を示すことが認められ、処理装置内で菌体を濃縮する方法を検討したり、滞留時間を調整することにより寒地向低温脱窒処理の実用化が充分期待出来る。(2)下水二次処理水は、C/N値が低く脱窒反応に必要な炭素源が不足しているため外部からの添加が必要である(実験にはクエン酸を炭素源として使用)。しかしながらBODの高い排水を対象にする場合は、BOD成分が炭素源として使用出来る。(3)低温脱窒処理は雑菌汚染の影響が少なく、菌体も長期安定化し得る利点がある。すなわち、脱窒処理は嫌気性処理であり、しかも本実験の場合は従来に比し著しく低温で操作されるので、雑菌の混入、繁殖が制限され安定した微生物相による処理が可能である。本実験では、滅菌前の下水二次処理水を試水に用いたが、3ヶ月にわたる実験期間中カラム内に雑菌の繁殖は見られなかった。以上の結果から、今回新たに分離された好冷脱窒菌は下水、排水の微生物脱窒処理に適用し得る性能を有し、今後菌体の濃縮、保持等に関する生物工学的研究を進展させることにより寒冷地に適した低温脱窒処理の実用化が図られるものと思われる。なお、天然ゼオライト吸着を併用した硝化工程では、ほぼ予想通りの成果が得られた。すなわち、ゼオライトのイオン交換作用により、NH₄⁺-Nの他にCa⁺⁺、Mg⁺⁺等の硬度や重金属の一部が除去されており、又使用済ゼオライトの再

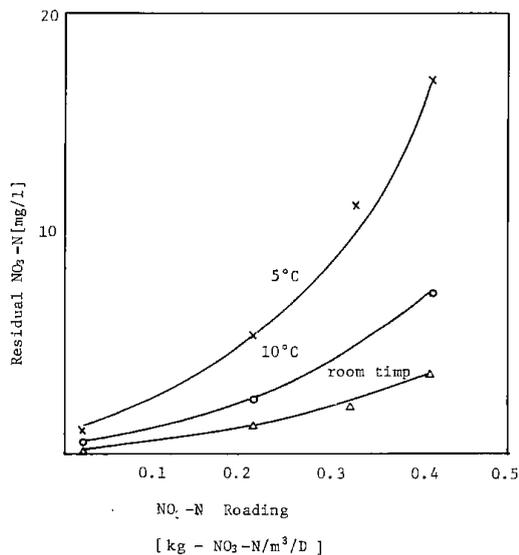


Fig. 3 Correlation between NO₃-N Loading and Residual NO₃-N

脱窒装置にかかるNO₃-N負荷量と処理水に残存する末処理NO₃-N濃度との関係を示したものであるが、Fig. 2と同様の結果が得られている。以

生に微生物硝化法が利用し得ることが判った。今後この分野の技術的改善を計ることにより、実用性の高い処理法に発展するものと期待される。最終工程の吸着ろ過処理では、既述したように第1塔にろ過砂とアンスラサイトの複層ろ槽、第2塔に粒状活性アルミナ充填槽、そして第3塔に粒状活性炭槽をそれぞれ直列に連結して用いたが、第1塔に用いられている接触凝集法(Contact flocculation filtration)は、多年当所で研究が続けられて来たもので、少量の凝集剤の添加によりろ層内に安定したフロックを形成させ、これによる汚濁物除去効果を利用してろ過性能の向上を画するものである。連続試験では、主に脱リン、除濁効果が検討されたが、試験結果は本編第4章に述べたように、ここでの $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率76%、除濁率95%と、それぞれ所定の目標を上回る好結果を得た。最終処理水の水質を原水と対比してTable 3に示した。本実験に使用した試水は、かなり汚濁度の高い部類に属するが、最終処理水は無色透明で、当初の目標である $\text{BOD } 10 \text{ mg/l}$ 以下、 $\text{NH}_3\text{-N } 2 \text{ mg/l}$ 以下および $\text{PO}_4\text{-P } 0.2 \text{ ppm}$ 以下の基準値を $\text{PO}_4\text{-P}$ を除いてそれぞれ下廻っており、また他の上水試験項目となっている成分も高度に除去されている。連続試験には、殺菌工程を含まなかったが、一般細菌、大腸菌は共に各単位処理工程で大部分除去されているので、少量の殺菌剤の添加により無菌且つ上質な用水となり得ることが認められた。また、原水の性状や用水の使用目的に応じて単位処理の選択、組合せが自由に出来る応用性の広いプロセスであることが示された。

6.2 本研究の結論

近年、下水の3次処理の必要性が各国で論議されその実施要望が年毎に高まっている。道内に於いても大都市では、環境保全上の問題のみならず産業用水源となっている河川や湖沼の汚濁防止という水資源保持の立場から市議会などで、しばしば取り上げられており近い将来実施が必至趨勢にある。本研究で、高度処理を選択したのは、このような状況判断に基づいている。一般に、3次処理は既設の2次処理に付加する処理をいう下水用語で、高度処理と若干定義が異っている。高度処理は、既設の処理(処理方式、処理施設)にこだわらず1次処理から3次処理迄のプロセスを新たな

構想に基づいて構成するもので、合理的かつ効率の高い方式である。従って、将来新しく建設される下水処理場は高度処理方式の採用が予想されるが、現在わが国の公設下水処理場での実施例はない。本研究は本報告書の序文にも述べられたように、単に下水のみならず道内産業に多く見られる微生物処理可能の排水を対象にした汎用型の高度処理技術開発を目的にしており、その具体的目標は、(1)処理水が上質な用水として、再利用出来る水質を有すること($\text{BOD} < 10 \text{ mg/l}$, $\text{NH}_3\text{-N} < 2 \text{ mg/l}$, $\text{PO}_4\text{-P} < 0.2 \text{ mg/l}$)、(2)高度処理プロセスを構成する処理装置群は、寒冷降雪地でも屋外設置が可能な密閉式かつ立体的な塔型構造であること、等が主眼になっている。そのためには、従来用いられている曝気槽、沈殿槽や凝集槽などのような装置容積に比して液表面の大きい装置は、蒸発潜熱による熱損失が大きく寒冷地には不向きなので、出来得る限り液表面積の小さな密閉式の装置が要求される。このような塔型の装置が出来ると半地下埋設することが出来、地上部分を断熱材で複覆することにより屋外設置が可能になる。本研究は、以上の目標に沿う高度処理プロセスの開発を主眼として進められたが、連続処理試験の結果開発されたプロセスが目標を上回る上質な用水を生産する性能を持ちかつ野外設置可能な装置構成であることが証明された。Fig. 4に、実用規模の高度処理プラント予想図を示した。本研究では、開発されたプロセスに対する定量的な評価を行うことが出来なかったが、同図に見るように従来寒冷地で不可欠とされていた装置を収納する建屋が不要となり、管理棟以外の暖房費も不要となるので、その経済効果は大なるものがある。又、本研究で初めて水田底土より好冷脱窒菌の分離に成功したが、このことは微生物処理の改善策に従来支配的であった微生物の環境馴養法にかわる発想であり、この知見に基づいて、現在低温メタン菌の分離を行っており寒冷地バイオテクノロジーの新しい方向を示すものとして、今後の研究進展に期待が寄せられている。更に処理水の安全性に関する基礎研究で害毒性有機物の分解やウィルスの不活性化にオゾン酸化法が検討された。その詳細は、本報第2編に記載したが、これらに対するオゾン酸化の効果は顕著なものが有り、特にウィルスに対する不活性化能力が塩素の数百倍に達することが認められ、この分野におけるオゾン

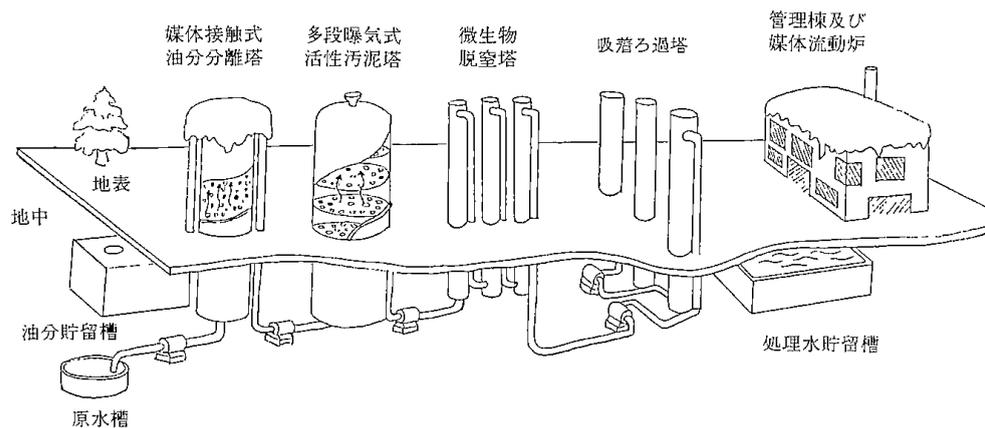


Fig. 4 Conceptual Picture of Future AWT Plant for Cold Northern District

処理の有効性が指摘された。なお、高度処理プロセス開発研究で得られた知見や諸技術は昭和57年度発足した地域技術開発制度による指定研究

「寒冷地型水産加工廃棄物の総合処理技術」の中で更に発展させて行く予定である。

第 2 編

寒冷地向高度処理に関する基礎研究

第1章 低温における活性スラッジの2,3の特性

横田祐司・田中重信

ABSTRACT

Overall volumetric mass transfer coefficient $K_L a$ was obtained by direct measurement of oxygen absorbing rate of activated sludge mixed liquor in a completely closed circulating aerator.

Oxygen consumption rate and substrate removal was measured after the addition of substrate to the activated sludge acclimated by batch and continuous cultivation for a long period.

Acclimation method of activated sludge in low temperature region and the behavior of activated sludge against a sudden temperature change are investigated.

The results are as follows

- 1) The value of $K_L a$ is almost same as that obtained by the absorption or desorption of oxygen in air-water system.
- 2) The value of $K_L a$ decreases with the decrease in temperature. The decrease is explained by the temperature effect on molecular diffusivity of oxygen in water.
- 3) For equivalent substrate loading represented by BOD_5 , different oxygen consumption rate pattern and total oxygen consumption are obtained depending on the kind of substrate.
- 4) The activated sludge by batch feed cultivation consumes less oxygen per unit mass of removed substrate than that by continuous feed cultivation.
- 5) For different values of $K_L a$ or MLSS, almost identical oxygen consumption rate pattern and total oxygen consumption are obtained.
- 6) In the case of wastewater treatment at low temperature, the activated sludge acclimated at low temperature after quick lowering shows better ability to remove substrate than that acclimated for the same period by successive lowering of temperature.

緒言

活性スラッジ法廃水処理装置の曝気槽は、その規模および設置数からみて、気液接触装置としては最大のものである。しかし、その設計や操作には経験的な要素が多く、工学的な検討が加えられはじめたのは最近になってからにすぎない。活性スラッジ法の重大な異状障害であるバルキングの防止については、現在の研究段階で完全な解決策は得られていないが、曝気槽内の混合特性を押し出し流れに近づけることによって、バルキングを大きく抑制できることが経験的に明らかになっ

ている^{1,2)}。

押し出し流れ型曝気槽の各地点において適正な溶存酸素濃度を保つことは、運転管理上重要であり、そのためには呼吸速度の分布が基礎データとして必要になる。

本研究では、曝気槽の気液接触能力を示す総括物質移動容量係数を、活性スラッジ混合液の酸素吸収速度を、直接測定することが可能な実験装置を用いて測定し、従来法と比較した。また、低温域においても総括物質移動容量係数を測定した。これらの値を用いて、実装置の運転管理上の基礎

データを得るために、活性スラッジ混合液の基質除去に伴う酸素消費速度を測定した。

また、研究の目的である寒冷地における廃水処理の基礎データを得るために、低温における活性スラッジの馴養方法および急激な温度変化に対する挙動を検討した。

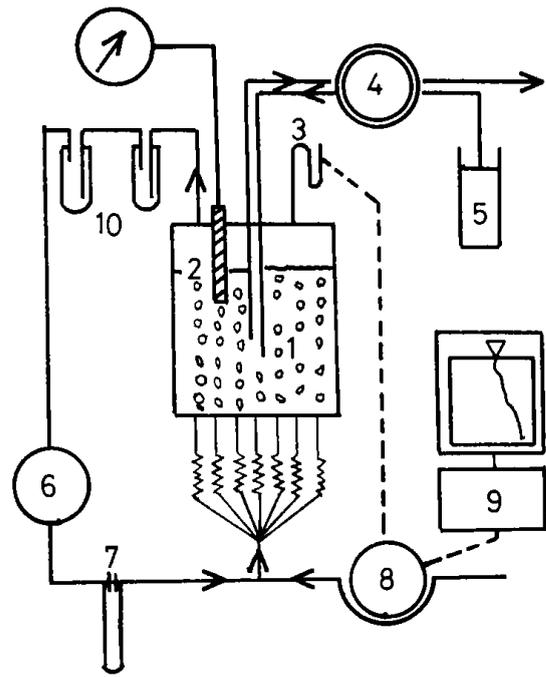
1.1 活性スラッジ混合液の酸素移動容量係数

1.1.1 はじめに

活性スラッジ法廃水処理装置の中で重要な役割を果たす曝気槽について、その気液接触能力を表わす物質移動容量係数は、曝気槽を合理的に設計しようとする際に欠くことのできない因子である。総括物質移動容量係数を求める方法としては、従来から亜硫酸ソーダの酸化速度、亜硫酸ソーダによる脱酸素後の溶存酸素濃度変化速度、酸素吸収あるいは放散速度などを測定することによって求められてきた。しかし、これらの方法によって求めた値はあくまでその実験方法によって得られた値であり、実際に活性スラッジ混合液が、曝気槽の中で曝気されている状態における酸素移動に関わる移動容量係数との関係を求めておくことが望ましい。本節では、曝気槽を密閉にして、酸素消費速度すなわち酸素吸収速度を直接測定することが可能な実験装置により溶存酸素濃度との関係から総括物質移動容量係数 $K_L a$ を測定し、従来法によって求めた $K_L a$ と比較した。また、低温領域における $K_L a$ を開放系で測定し常温の値と比較した。

1.1.2 実験装置と方法

実験装置を Fig. 1 に示す。曝気槽本体は内径 12.2 cm のアクリル樹脂製で液を 1 l 入れて使用した。空気の供給は底面にあけた 19 個の直径 1 mm の孔を通じて行うが、個々の孔に独立して供給する方法を採用し、途中に絞り抵抗を入れて気泡が偏って発生しないようにした。装置は気密になっており、ガスはエアープンプにより循環するがその途中でソーダライムおよび硫酸を入れた吸収管を経て、活性スラッジの呼吸で発生する炭酸ガスおよびアンモニアを除くようになっている。マンオメータの圧力変化により酸素消費を検知して酸素供給ポンプを作動させ、ポンプに連動させたポテンシオメータの読みを連続的に記録して、酸素供給速度を求めた。槽内に入れた溶存酸素電極により溶存酸素濃度を監視し、一定値を示すよう



- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1 Aeration tank | 6 Air pump |
| 2 DO meter | 7 Flowmeter |
| 3 Manometer | 8 Tube pump |
| 4 Tube pump | 9 Potentiometer |
| 5 Conc. substrate | 10 Absorber |

Fig. 1 Experimental apparatus

に人工下水濃厚液の供給量を調節した。濃厚液の供給が槽内の液量に与える変化を除くために、等量を槽内から引き抜いた。温度は 20°C に保ち、温度変化による気相の体積変化を避けた。

この場合の総括物質移動容量係数は次式により求めることができる。

$$Q_{O_2} = K_L a (C^* - C)$$

$$\text{よって } K_L a = Q_{O_2} / (C^* - C) \dots \dots (1)$$

ここに

Q_{O_2} ; 比酸素消費速度 [mg O₂ · l⁻¹ · hr⁻¹]

$K_L a$; 総括物質移動容量係数 [hr⁻¹]

C^* ; 飽和溶存酸素濃度 [mg · l⁻¹]

C ; 溶存酸素濃度 [mg · l⁻¹]

なお、用いた活性スラッジはグルコース、ペプトンおよびリン酸 2 水素 1 カリウムそれぞれ等量からなる人工下水によって、長期間馴養したもので MLSS は 1.2, 3.0, 5.0 および 7.0 g · l⁻¹ で使用した。

比較用に、従来法による空気-水系の値を求めるために、開放系で以下の方法によって $K_L a$ を求めた。

- 1) 酸素曝気により溶存酸素濃度を上げた後、空气中で曝気し、溶存酸素の減少経過をみる。
- 2) 窒素曝気により溶存酸素濃度を下げた後、空气中で曝気し、溶存酸素の増加経過をみる。
- 3) 亜硫酸ソーダで脱酸素をした後、空气中で曝気し、溶存酸素の増加経過をみる。

これらの場合には、 $dC/dt = K_L a (C^* - C)$ または $dC/dt = K_L a (C - C^*)$ であるから次式により $K_L a$ が求まる。

$$K_L a = \ln \left\{ \frac{(C^* - C_1)}{(C^* - C_2)} \right\} / (t_2 - t_1) \quad \dots\dots(2)$$

ここに、 C_1 および C_2 はそれぞれ時間 t_1 および t_2 における溶存酸素濃度。

また、低温領域における $K_L a$ の測定は、空気-水系および空気-活性スラッジ系の両方について、1), 2) の方法で行った。

1.1.3 実験結果と考察

1.1.3.1 物理的操作による $K_L a$ の測定

得られた $K_L a$ の値を、ガス流速 \bar{U}_G についてプロットしたのが Fig. 2 である。物理的操作を行った場合の $K_L a$ すなわち窒素曝気による脱酸素後に、空気曝気をした場合の酸素吸収経過と、酸素曝気による過飽和後に、空気曝気をした場合の酸素放散経過から求めた $K_L a$ は、ほぼ一致した。従来、同じく物理吸収と考えられてきた亜硫酸ソーダによる脱酸素後の酸素吸収から求めた $K_L a$ は、今回の実験条件では前述の $K_L a$ とは違う値を示した。これは、亜硫酸ソーダの酸化によって生ずる硫酸ソーダの影響で、気液界面が汚染されるからだと思われる。また、活性スラッジ

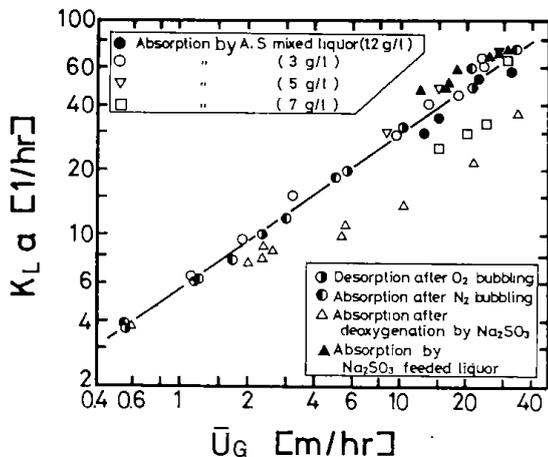


Fig. 2 Relation between $K_L a$ and gas velocity by several methods of measurement.

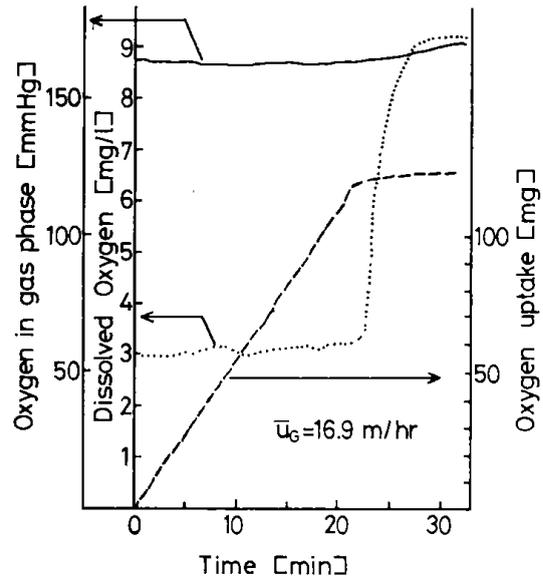


Fig. 3 Measurement of oxygen uptake for continuous addition of sodium sulfite solution in a closed aerator.

の場合と同じように密閉系において、亜硫酸ソーダ溶液を少量ずつ連続添加して、溶存酸素濃度を一定に保った場合の $K_L a$ も求めた。この場合の一例を Fig. 3 に示す。亜硫酸ソーダの添加を止めたあとは、溶存酸素が上昇し酸素消費もなくなる事がわかる。亜硫酸ソーダの連続添加の場合には、化学吸収と考えられるわけであるが、Fig. 2 から $K_L a$ の値は物理吸収の値に比べて、少し高い値になることがわかる。

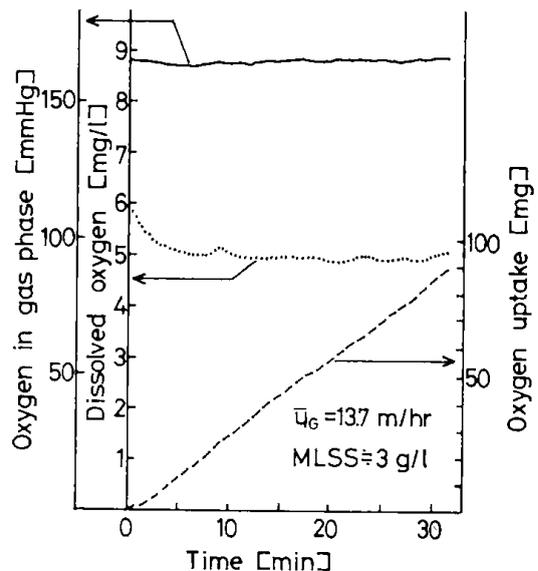


Fig. 4 Measurement of oxygen uptake for continuous addition of concentrated synthetic sewage in a closed aerator.

1.1.3.2 活性スラッジ混合液による K_{La} の測定

活性スラッジ系については、溶存酸素濃度をいくつか変えて測定しているが、濃厚人工下水を連続的に供給した場合の一例を Fig. 4 に示す。活性スラッジ混合液による酸素吸収から求めた K_{La} は、主に MLSS が $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合についてみると物理吸収の場合と、ほぼ同じ値である。MLSS が $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 以外については、 \bar{U}_G が小さい方でのデータは少ないが、MLSS が $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ までは物理吸収の値とほぼ同じで、 $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上になると K_{La} は小さくなるようである。

1.1.3.3 低温領域における活性スラッジ混合液の K_{La} の測定

5°C , 10°C , 15°C および 20°C における K_{La} を空気-水系および空気-活性スラッジ系の開放系で、酸素吸収および酸素放散の方法で測定した結果を Figs. 5, 6 に示す。温度低下に伴い K_{La} は、小さい値になる事がわかる。また、各温度における空気-水系、空気-活性スラッジ系の K_{La} はほぼ同じ値を示している。 K_{La} の変化に対して大きく影響するのは、水中における酸素の拡散係数であると思われるが、拡散係数の文献値³⁾と K_{La} の測定値について、 20°C における値を 1 として 15°C , 10°C および 5°C の値を比較すると拡散係数とほぼ同じ傾向を示した。

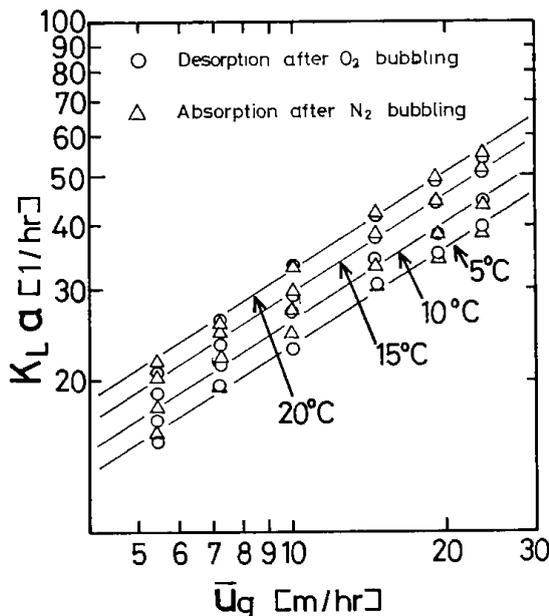


Fig. 5 Relation between K_{La} and gas velocity of air-water system at various temperature.

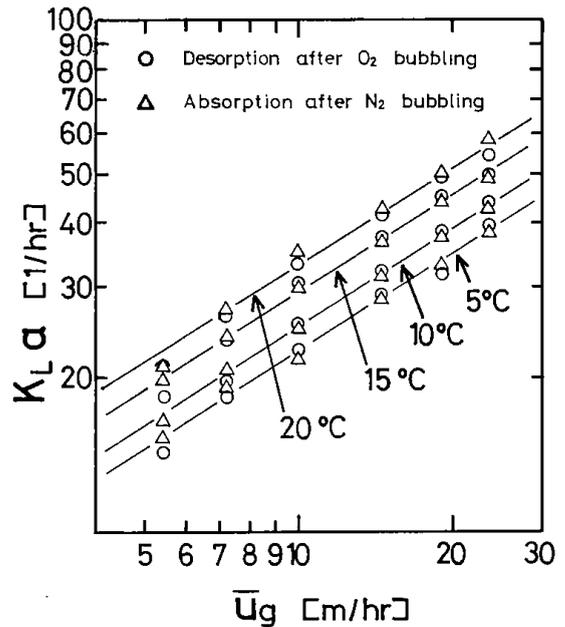


Fig. 6 Relation between K_{La} and gas velocity of air-activated sludge system at various temperature.

K_{La} の温度依存性が大部分水中の酸素の拡散係数に依存することがわかった。

1.1.4 まとめ

本節では、活性スラッジ混合液の総括物質移動容量係数 K_{La} を求めるために、酸素消費速度を直接測定することが可能な実験装置を用いて、 K_{La} を測定して従来法による値と比較し、また、低温領域における K_{La} も測定した。

その結果、以下の知見が得られた。

1) 実際の活性スラッジ混合液を曝気する際の気液酸素移動容量係数 K_{La} は、同じ空気流速で水を曝気した場合の酸素吸収あるいは酸素放散に関わる K_{La} と同じ程度であることがわかった。

2) 一般に物理吸収の K_{La} を求めるために用いられている亜硫酸ソーダで脱酸素した後に空気で曝気して溶存酸素の変化をみる方法では、空気流速によっては真の物理吸収、放散による値よりも小さい値が得られることがわかった。また、亜硫酸ソーダの連続添加の場合では物理吸収、放散の値に比べて少し高い値になることがわかった。

3) 低温領域における活性スラッジ混合液の K_{La} は、空気-水系の値とほぼ一致した。また、温度低下に伴い K_{La} は小さくなるが、この温度依存性は大部分が水中における酸素の拡散係数の温度依存性によることがわかった。

4) 密閉系と開放系で求めた、空気-活性ス

ラッジ系の K_{La} と亜硫酸ソーダ法を除く開放系で求めた空気-水系の値は、すべてほぼ一致することがわかった。

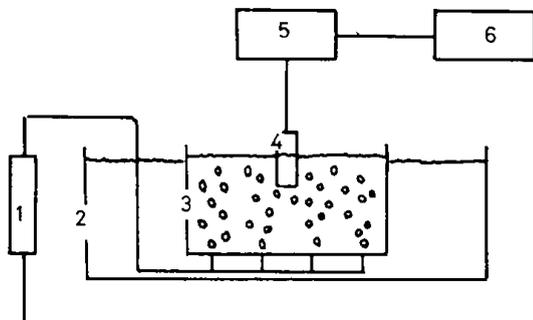
1.2 活性スラッジの酸素消費と基質除去

1.2.1 はじめに

好気性生物学的廃水処理法の一つである活性スラッジ法で、押し出し流れに近づけた曝気槽を採用する場合、曝気槽の各地点において適正な溶存酸素濃度を保つことが、運転管理するうえで重要であり、そのためには酸素消費速度すなわち活性スラッジの呼吸速度が流れに沿ってどのように変化していくかということが、基礎データとして必要になる。本節では、長期間連続式または回分式で馴養した活性スラッジに基質を、回分的に添加した後の酸素消費速度と基質除去量を測定し、各々のパターンについて検討した。また、MLSS および K_{La} が異なる場合の酸素消費速度パターンについても検討した。

1.2.2 実験装置と方法

使用した曝気槽を Fig. 7 に示す。実験に用いた活性スラッジはグルコース、ペプトンおよびリン酸 2 水素 1 カリウムを等量ずつ混ぜた人工下水



1 Flowmeter 4 DO electrode
2 Thermostat 5 DO analyser
3 Aeration tank 6 Recorder

Fig. 7 Experimental apparatus

で馴養したものである。培養方法は 30 分毎に基質添加の連続培養と 1 日 1 回の Fill and Draw 法の二通りで行い、各々の活性スラッジについて実験を行った。なお、いずれの場合も実験に先立ち約 24 時間空曝気をした。酸素消費速度の測定では、活性スラッジに回分的に基質を添加し、添加前および添加後の溶存酸素濃度を連続的に記録した。図微分をして次式により活性スラッジの酸素

消費速度を求めた。

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C^* - C) - Q_{O_2}X$$

$$Q_{O_2} = \left\{ K_{La}(C^* - C) - \frac{dC}{dt} \right\} / X$$

ここに、X；混合液浮遊物濃度 (MLSS) [g・l⁻¹]

同時に、所定時間毎に少量の活性スラッジを採取し、ただちに遠沈して上澄液をろ過した。このろ液中の残存基質を TOC (全有機炭素) として求めた。TOC 分析は、Beckman 915 A 型によって行った。予め曝気槽混合液と同量の水道水で、所定量の基質を希釈した液の TOC を測定して初濃度とし、これと各試料の TOC との差を試料採取時点までの基質除去量とした。試料採取時点までの酸素消費量を求め、これを基質除去量で割って単位基質量が除去されるために消費された酸素量を、時間毎に求めた。また、MLSS が異なる場合の酸素消費パターンの測定に際しては、活性スラッジ当りの負荷が一定になるように行った。 K_{La} が異なる場合の酸素消費パターンの測定に際しては、 K_{La} が 19 hr⁻¹ から 50 hr⁻¹ の範囲で

Table 1

Experimental condition

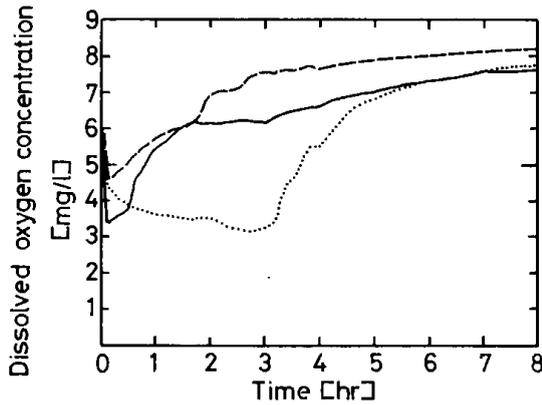
Temperature	[°C] : 20
MLSS	[g SS・l ⁻¹] : 1,3
K_{La}	[hr ⁻¹] : 19,27,40,50
Loading [g substrate・(g SS) ⁻¹] :	
	Glucose 0.1+Peptone 0.1
	Glucose 0.2+Peptone 0.2
	Glucose 0.4
	Peptone 0.4

行った。実験条件は Table 1 に示す。

1.2.3 実験結果と考察

1.2.3.1 溶存酸素濃度と酸素消費速度

得られた結果を、Figs. 8~11 までに示す。Fig. 8 は、Fill and Draw 法で培養した沈降性の良い活性スラッジに、基質を添加した後の溶存酸素曲線であり、Fig. 9 は同じく酸素消費速度曲線である。Fig. 10 は 30 分間隔で基質を与えながら連続培養した沈降性の悪い活性スラッジに、基質を添加した後の溶存酸素曲線であり、Fig. 11 は同じく酸素消費速度曲線である。以下に結果をまとめると



— : Glucose+Peptone
 - - - : Glucose
 ····· : Peptone

Fig. 8 Time course of dissolved oxygen after substrate addition for activated sludge cultivated by Fill and Draw method.

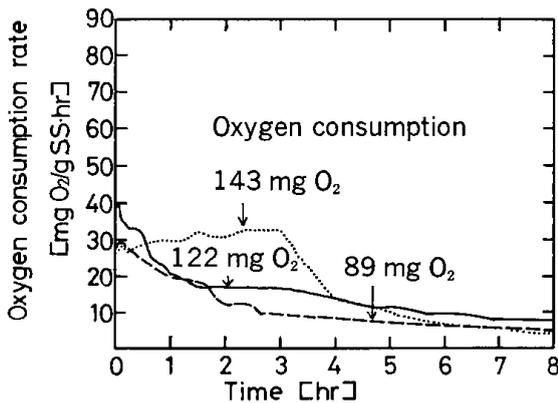


Fig. 9 Time course of oxygen consumption rate after substrate addition for activated sludge cultivated by Fill and Draw method.
 keys : same as those in Fig. 8

1) グルコースとペプトンを半量ずつ同時に添加した場合には、Fig. 9 に示すように基質添加直後に高い酸素消費が起り、その後徐々に低下していく場合と、Fig. 11 に示すように基質添加直後の高い酸素消費から一度低下して再度、酸素消費のピークが現われる場合のあることがわかった。

2) 回分培養および連続培養のいずれの活性スラッジの場合でも、グルコースとペプトンを単独で添加した場合に比べて、両方を半量ずつ合わせて添加した場合には、初期の酸素消費が大きかった。また、添加直後を過ぎた後はペプトン単独添

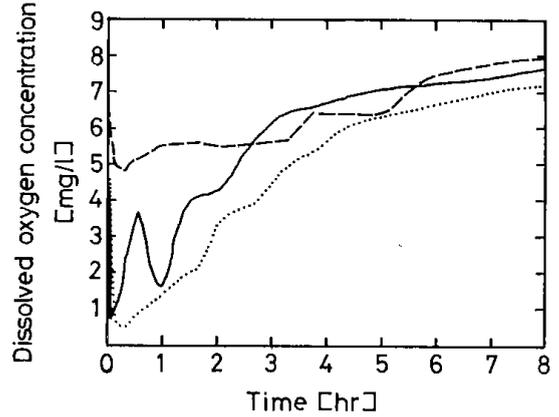


Fig. 10 Time course of dissolved oxygen after substrate addition for activated sludge cultivated by continuous feed.
 Keys : same as those in Fig. 8

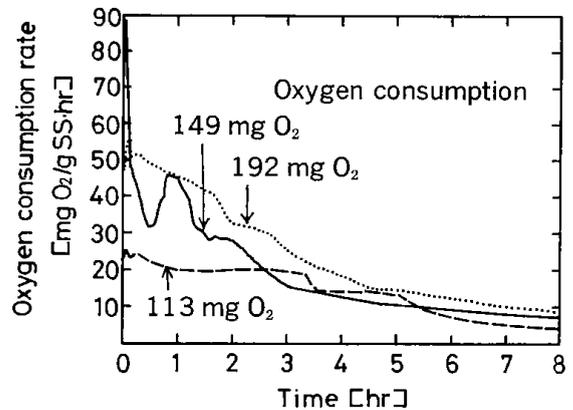


Fig. 11 Time course of oxygen consumption rate after substrate addition for activated sludge cultivated by continuous feed.
 Key : same as those in Fig. 8

加の酸素消費が大きかった。基質添加後8時間の全酸素消費量を求めると図中に示すように、グルコースとペプトンを混ぜ合わせた基質を添加した場合には、グルコースまたはペプトンの単独添加の場合の中間値になった。グルコースおよびペプトンはいずれも1g当り約0.6gのBOD₅を有しており両方添加の場合も含めて、BOD₅としての負荷はすべて同じであるにもかかわらず、数時間程度の曝気によって起こる酸素消費量には、差がでてくることがわかった。また、活性スラッジの培養方法の違いにより、同じ基質負荷に対しての酸素消費量が違うことおよび酸素消費速度の時間的変化パターンに大きな違いの出ることがわかった。

3) 沈降性の悪い連続培養活性スラッジの場合には、基質を添加した直後から粘液状の泡末が出て、放置すると活性スラッジが付着して浮上する状態がしばらく続いた。これは、馴養が不十分な基質を活性スラッジに与えた場合に生じるものと似ており、微生物の分泌物によるものと思われる。回分培養した活性スラッジに基質を添加した場合には、細かい泡ができるだけであり、これはペプトン起因するものであると思われる。いずれの場合でも、グルコース単独を添加した場合には泡立つことはなかった。

1・2・3・2・ 活性スラッジの酸素消費と基質除去

得られた酸素消費量と基質除去量の測定結果およびそれから求めた単位除去基質量当りの酸素消費量を、Figs. 12,13 に示した。すでに述べたよ

うに、連続培養した活性スラッジにグルコースとペプトンを半量ずつ同時に添加した時に酸素消費のピークが2回現われたが、同じ条件に対応する Fig. 13 の C では、酸素消費量は積算値と示してあるのでこの現象は、はっきりとは読みとりにくい。Figs. 12,13 では、いずれの基質も BOD₅としてほぼ同程度添加していることになるが、本実験では BOD₅の測定条件と異なり、MLSSが高い条件でしかも、数時間内の基質除去を問題にしているので各条件毎に明らかな違いが現われている。すなわち、添加した基質で比較してみると以下の事がわかった。

1) ペプトン単独添加の場合には、グルコース単独添加に比べて酸素消費量が多いが、基質の除去量当りで比較しても酸素消費量が多いことがわかった。

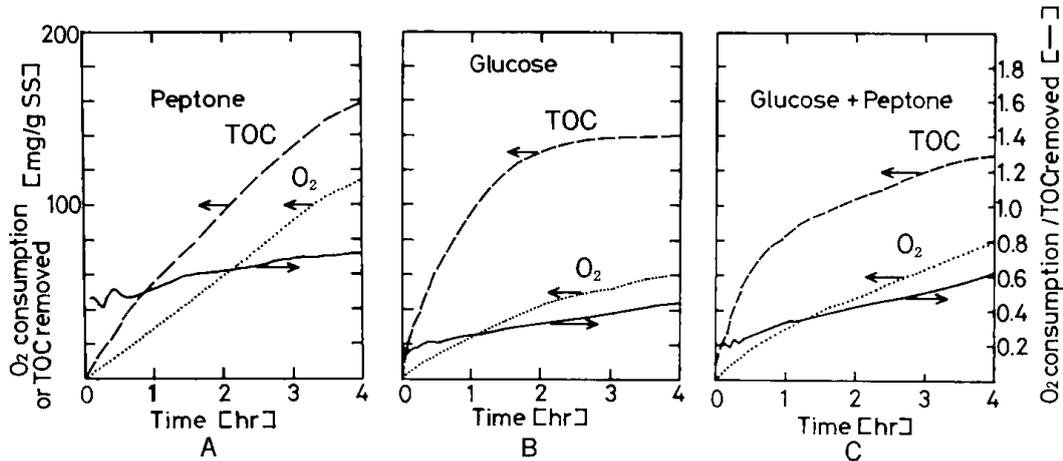


Fig. 12 The oxygen consumption per unit mass of removed substrate for activated sludge cultivated by batch feed.

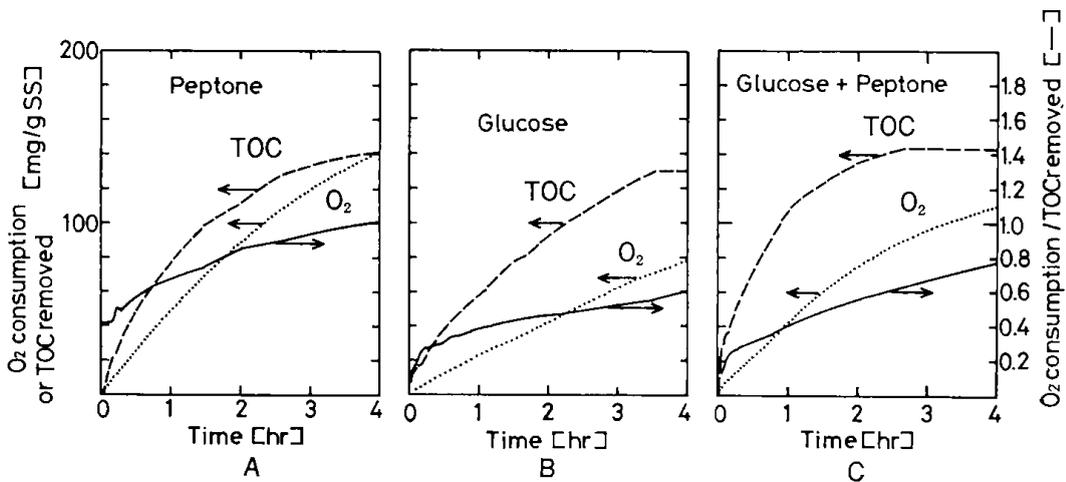


Fig. 13 The oxygen consumption per unit mass of removed substrate for activated sludge cultivated by continuous feed.

2) グルコースとペプトンを半量ずつ同時に添加した場合、基質除去量当りの酸素消費量は両基質単独添加のほぼ中間の値となった。

3) グルコースは、比較的除去されやすいが基質除去量当りの酸素消費量は少なく、細胞によって摂取されやすいが分解されにくいと考えられる。

4) 回分培養した活性スラッジでは、いずれの基質で比較しても連続培養した活性スラッジよりも基質除去量当りの酸素消費量は少なかった。

1.2.3.3 MLSSと K_{La} が異なる場合の酸素消費パターン

連続培養した活性スラッジを用い、MLSSと基質添加量を一定にし、曝気量を変えて槽内の K_{La} が異なる場合について、測定した結果をFig. 14に示す。酸素消費速度パターンは、 K_{La} が19~50

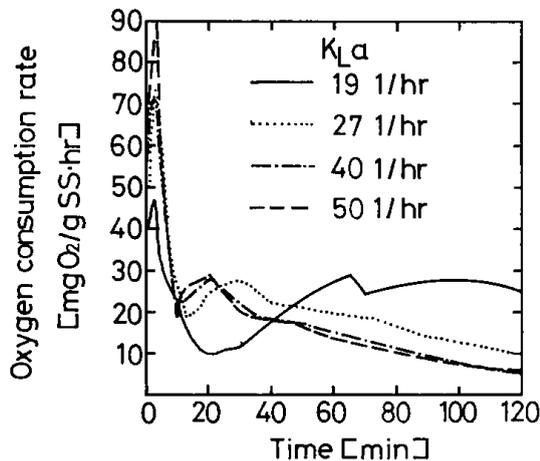


Fig. 14 Time course of oxygen consumption rate for various values of K_{La} .

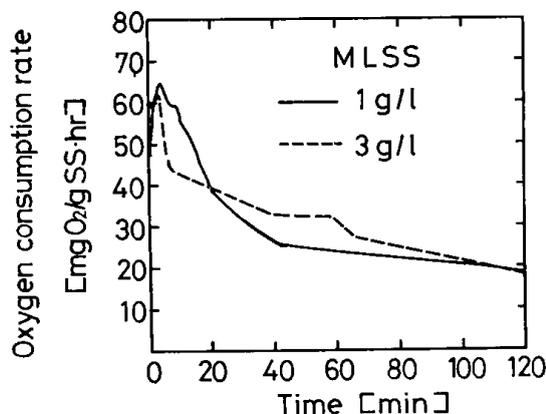


Fig. 15 Time course of oxygen consumption rate for equivalent loading to different MLSS.

hr^{-1} の範囲では、ほぼ同じになった。また、回分培養した活性スラッジを用い、曝気量を一定にし、活性スラッジ当りの基質負荷を同じにしてMLSSを変えた場合の結果を、Fig. 15に示す。MLSSが $1 g \cdot l^{-1}$ と $3 g \cdot l^{-1}$ では、最大酸素消費速度を含め大差ない酸素消費速度パターンになった。

1.2.4 まとめ

本節では、長期間連続式または回分式で馴養した活性スラッジに、基質を回分的に添加した後の酸素消費速度と基質除去量を測定し、各々のパターンについて検討した。また、MLSSおよび K_{La} が異なる場合の酸素消費速度パターンについても検討した。以下に本節で得られた知見をまとめると

1) 長時間、回分式または連続式の二通りで培養した活性スラッジに BOD_5 として同じ負荷を与えた場合、酸素消費速度パターンおよびトータルの酸素消費量に違いのあることがわかった。

2) BOD_5 として同じ負荷を与えた場合、基質除去量当りの酸素消費量に違いがあり、回分培養した活性スラッジの方が連続培養したものよりも基質除去量当りの酸素消費量は少ないことがわかった。

3) 曝気槽内の K_{La} またはMLSSを変えた場合、基質添加後の酸素消費速度パターンおよびトータルの酸素消費量はほぼ一定であることがわかった。

1.3 低温領域における活性スラッジの特性

1.3.1 はじめに

北海道のような積雪寒冷地において、活性スラッジ法を採用する場合、冬期間では水温低下のために、廃水処理能力の低下あるいは微生物相の変化による固液分離の悪化などが生じやすくなる。これらの問題を防ぐには、活性スラッジが低温下で最大能力を発揮できるような充分な管理や馴養が必要になる。本節においては、低温下で活性スラッジが充分な能力を発揮できるような馴養方法を検討し、また急激な温度変化に対する活性スラッジの挙動についても検討した。

1.3.2 実験装置と方法

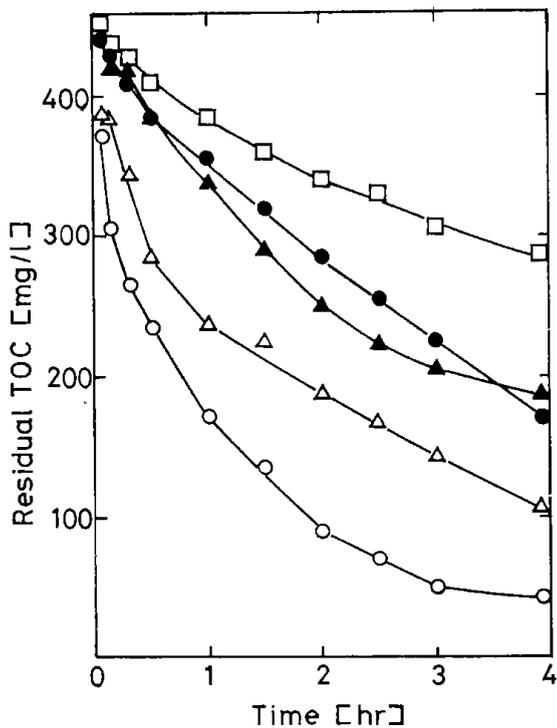
使用した実験装置は、前節と同じものである。水温低下に伴う活性スラッジの基質除去能力と酸素消費量を知るための実験方法を、以下の2通りで行った。

グルコース+ペプトンを有機成分とする人工下水を用い 20°C で長期間回分式で培養した活性スラッジを

- 1) 水温を一度に 5°C まで下げて、その後 30 日間培養した場合
- 2) 毎日少しずつ水温を下げて、30 日間で 5°C まで下げた場合。

急激な温度変化に対する活性スラッジの特性を知るための実験方法は以下の 2 通りで行った。

- 1) 7°C で 1 ヶ月以上グルコース+ペプトンを有機成分とする人工下水を用い、長期間回分式で培養した活性スラッジを 20°C に急激に温度を



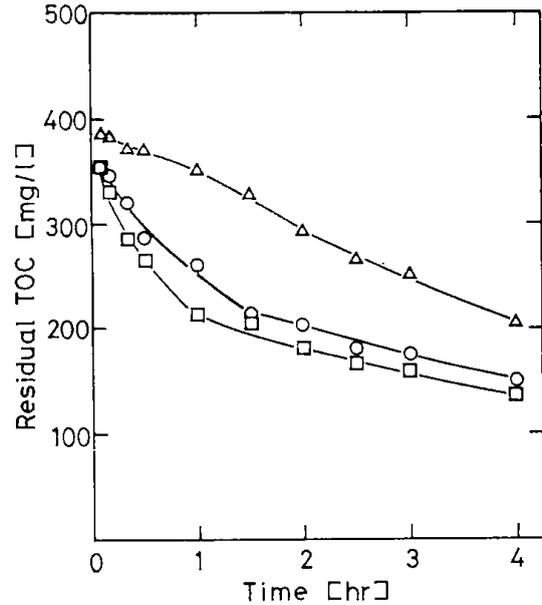
- : original sludge
- △ : sludge at 7th day (15°C) after successive lowering of temperature.
- ▲ : sludge at 15th day (10°C) after successive lowering of temperature.
- : sludge at 30th day (5°C) after successive lowering of temperature.
- : sludge acclimated for 30 days at 5°C.

Fig. 16 Comparison of substrate removing ability of the activated sludge acclimated by different method.

上げて、1 時間および 24 時間後に基質を回分的に添加し、その後の基質除去速度と酸素消費量を測定した。

- 2) 同じ人工下水を用い、20°C で 1 ヶ月以上回分式で培養した活性スラッジを急激に 7°C まで温度を下げて、1 時間および 24 時間後にそれぞれ基質を回分的に添加し、その後の基質除去速度と酸素消費量を測定した。

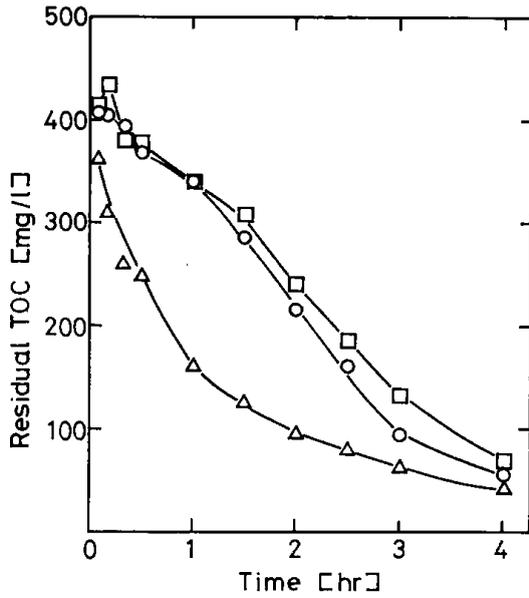
1.3.3 実験結果と考察



- △ : control sludge cultivated at 7°C.
- : sludge at 1 hr after temperature change from 20°C to 7°C.
- : sludge at 24 hr after temperature change from 20°C to 7°C.

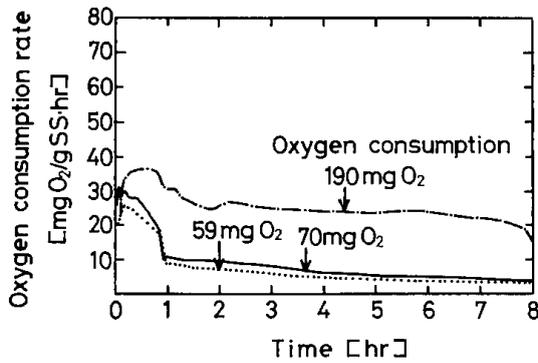
Fig. 17 Comparison of substrate removing ability of the sludge after sudden change of incubating temperature.

Fig. 16 は、水温低下に伴う活性スラッジの基質除去速度と酸素消費量を示したものである。一度に 5°C まで水温を下げて 30 日間馴養した活性スラッジの方が、毎日少しずつ温度を下げて 30 日間で 5°C までに下げた活性スラッジよりも TOC の除去能力が良いことがわかった。Figs. 17,18 は、急激な温度変化に対する活性スラッジの基質除去速度の変化を示し、Figs. 19,20 はその時の酸素消費速度曲線と酸素消費量を示している。Figs. 21,22 は、単位基質除去量当りの酸素消費量を示している。



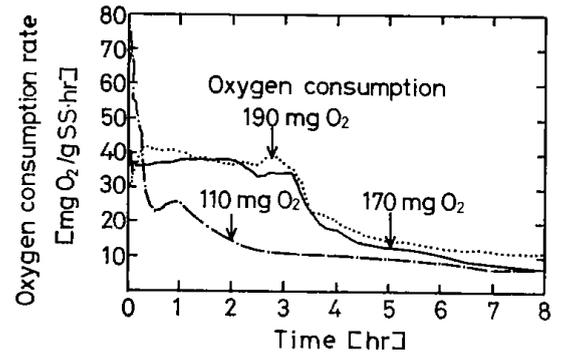
- △ : control sludge cultivated at 20°C.
- : sludge at 1 hr after temperature change from 7°C to 20°C.
- : sludge at 24 hr after temperature change from 7°C to 20°C.

Fig. 18 Comparison of substrate removing ability of the sludge after sudden change of incubating temperature.



- : control sludge cultivated at 7°C.
- : sludge at 1 hr after temperature change from 20°C to 7°C.
- : sludge at 24 hr after temperature change from 20°C to 7°C.

Fig. 19 Comparison of the oxygen consumption rate and oxygen consumption for the sludge after sudden change of incubating temperature.



- : control sludge cultivated at 20°C.
- : sludge at 1 hr after temperature change from 7°C to 20°C for sludge cultivated at 7°C.
- : sludge at 24 hr after temperature change from 7°C to 20°C for sludge cultivated at 7°C.

Fig. 20 Comparison of the oxygen consumption rate and oxygen consumption for the sludge after sudden change of incubating temperature.

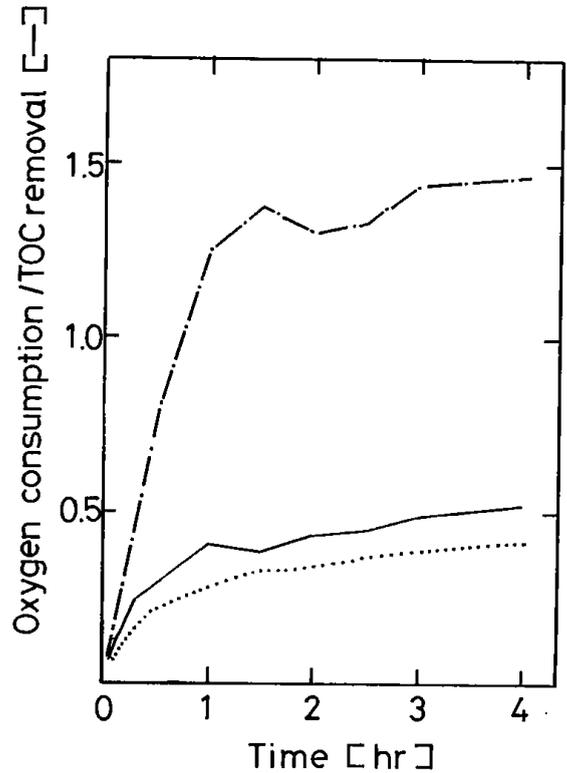


Fig. 21 Comparison of the ratio of oxygen consumption to substrate removal for the sludge after sudden change of incubating temperature.
Keys : same as those in Fig. 19

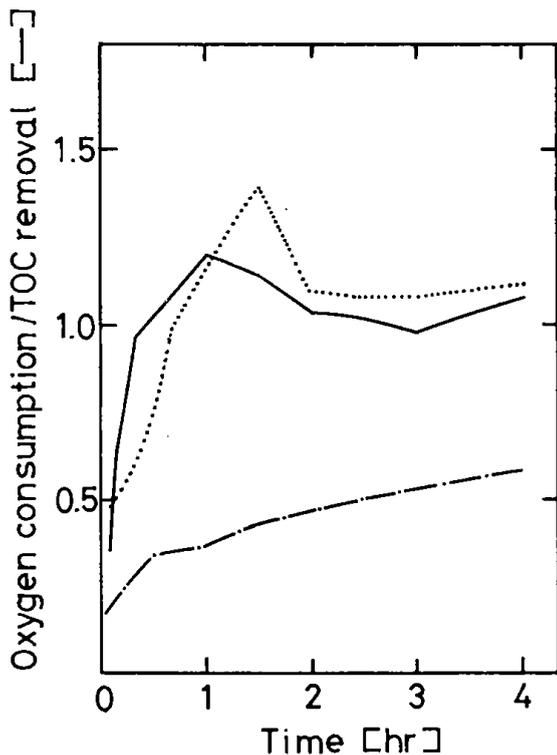


Fig. 22 Comparison of the ratio of oxygen consumption to substrate removal for the sludge after sudden change of incubating temperature.

Keys: same as those in Fig. 20

以下に結果をまとめると

1) 20°Cで長期間馴養した活性スラッジを、急激に温度を下げて7°Cに環境を変化させた場合、7°Cで長期間馴養した活性スラッジに比べて、基質は速く除去されるが、TOC除去量当りの酸素消費量は少なく、7°Cで馴養した活性スラッジの約1/3程度であった。

2) 7°Cで長期間馴養した活性スラッジは、急激に温度を上昇させて20°Cに環境を変化させても、20°Cで長期間馴養していた活性スラッジに比べて基質除去能力は低く、また、TOC除去量

当りの酸素消費量は大きく、20°Cで馴養した活性スラッジの約2倍程度になった。

1・3・4 まとめ

本節では、低温下で十分な処理能力を発揮できるような活性スラッジの馴養方法を検討し、また、急激な温度変化に対する活性スラッジの挙動についても検討した結果、以下の知見が得られた。

1) 低温下で廃水処理を行う場合、同じ馴養期間をかけるとすれば、常温で培養していた活性スラッジを徐々に温度を下げていく方法よりも一度に低温にして培養した方が、低温下での処理能力が良かった。

2) 活性スラッジに対する急激な温度変化の影響は、今回の実験に限る範囲では、7°Cで長期間馴養した活性スラッジは、20°Cで長期間馴養した活性スラッジに比べ、基質除去能力は低く、単位基質除去量当りの酸素消費量は大きかった。一般的には、基質除去量が少なければ酸素消費量も少なくなると思われるが、今回の場合は違う結果になった。これらの事から、実装置を運転管理する場合、常に活性スラッジの基質除去能力および酸素消費量を監視し、適切な酸素供給をしなければならぬ事がわかった。

引用文献

- 1) 園田, 田中, 石田(1973)気泡塔による活性スラッジ処理, 醸酵工学 51, 813-818
- 2) Chudoba, J., V. Ottova, and V. Maděra (1973) Control of activated sludge filamentous bulking— I. Effect of the hydraulic regime or degree of mixing in an aeration tank. *Water Res.*, 7, 1163-1182
- 3) 化学工学協会編(1978)化学工学便覧, 69 pp., 丸善, 東京

第2章 低温下で活性の高い脱窒菌の分離と特性

松山英俊・石崎紘三

A bacterium which gives the high denitrifying activity at low temperature was isolated from rice field soil. Almost all the properties of the new isolate (N-1 strain) were in good agreement with those of *Pseudomonas fluorescens*.

The specific removal rate of NO_3^- -N in the batch experiments at 5°C varied from 0.0140 to 0.0210 mg NO_3^- -N/mg Cell/hr.

The effect of NO_2^- -N on the denitrification by N-1 strain at different temperature was investigated.

The additional dosage of NO_2^- -N in the course of denitrification gave no effect on the removal rate of NO_3^- -N. When NO_2^- -N was contained in medium, the denitrification was greatly inhibited at 5°C, while 7mM NO_2^- -N gave no effect at 10°C. The results of the denitrification using the resting cells indicated that N-1 strain produced unknown factors which stimulated the denitrification in the filtrate of anaerobic culture solution.

1. 緒 論

廃水の窒素除去技術としての生物学的脱窒法は、従属栄養菌(BOD酸化菌)により有機態窒素から生産されたアンモニアを、硝化菌が好氣的に亜硝酸さらに硝酸まで酸化する硝化過程と、脱窒菌が嫌氣的に硝酸または亜硝酸から窒素ガスまで還元する脱窒過程から成っている。脱窒菌に関しては、Payne¹⁾の総説に詳述されている。また、Knowles²⁾の脱窒に関する総説もある。

脱窒菌が環境因子によって大きな影響を受けることは、従来良く知られており、関与する環境因子としてpH、C/N比、炭素源の種類、溶存酸素、温度等があげられている。Delwicheら³⁾によると、*Pseudomonas aeruginosa*の脱窒の最適pHは7.0から8.0の範囲にあり、pH 7.3よりアルカリ側では生成ガスとして N_2 ガスを発生するが、pH 7.3から酸性側になるにつれて N_2O ガス発生量が増加するとされている。

脱窒菌の多くは従属栄養細菌で、水素供与体として有機物を必要とするが、有機物の種類および NO_3^- -Nに対する有機物の量比(C/N比)によって、脱窒速度が影響を受けることが知られている。また、脱窒に対する溶存酸素の影響に関して

も多くの報告がある^{4,5,6)}。

脱窒に影響を及ぼす環境因子のなかでは、水温の低下が実用上特に重要な問題である。Alexander⁷⁾は、脱窒菌の最適温度は25~30°Cであると報告している。また、遠矢ら⁸⁾は、アレーニウスプロットから脱窒の活性化エネルギーを求め、脱窒菌の温度依存性が高いことを報告している。Dawsonら⁹⁾は、*Pseudomonas denitrificans*を優占種とする活性汚泥を用いて脱窒の温度依存性を検討しているが、5°Cで0.0135~0.0175 mg NO_3^- -N/mg Cell/hrの脱窒活性を得ている。その結果、低温での生物学的脱窒法の困難さも、脱窒菌の濃度を増すことなどによって解決しうることを示唆している。しかし、寒冷地の冬期における生物学的脱窒法は、脱窒菌の活性低下によりその実施は困難であるばかりか、低温下での脱窒菌に関する基礎的なデータも少ないのが現状である。

著者らは、寒冷地における冬期の生物学的脱窒法を、より効率よく行うことを目的として研究を開始した。低温で効率よく脱窒を行うためには、装置の改良、菌体濃度の増加など工学的見地からの工夫も考えられるが、また、生物学的見地から、低温下でも活性の高い脱窒菌を探索して、その菌

を用いた脱窒を工夫することも有望な方法と考えられる。

我々は、5°Cで活性を示す脱窒菌の分離、同定を行い、その菌を用いて、低温下における脱窒菌の基礎的なデータを得るために環境因子の影響、亜硝酸態窒素の影響と温度との関係等について検討した。

2. 実験材料と実験方法

2.1 脱窒菌の分離

農水省北海道農業試験場の水田の土壌を採取し、5°Cで集積培養を行った。脱窒菌の集積培養用の基本培地として、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 7.5 g, KH_2PO_4 4.5 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.005 g, KCl 2.8 g, グルコース 4 g, KNO_3 3.5 g, 脱イオン水 1 liter, pH 6.8の培地を用いた。脱窒菌の純粋分離は、微生物研究法懇談会編「微生物学実験法」¹⁰⁾に記述されている方法によって行った。

2.2 分離菌株の同定

同定実験のほとんどは、長谷川武治編著「微生物の分類と同定」¹¹⁾に記述されている方法によって行った。

脱窒菌の形態観察は、電子顕微鏡(日本電子, JEM-6 A)を用いて行った。ペン毛染色後、銀でシャドーイングして観察した。脱窒菌の生育温度範囲は、温度勾配バイオフィトレコーダ(東洋科学産業製)を用いて検討した。

2.3 脱窒試験

脱窒試験は回分系で、2つの方法によって行った。一つは、BODテスター(太洋科学工業製)により、 N_2 ガス発生量を測定する方法、他の一つは、培養液を経時的にサンプリングして NO_3^- -Nと NO_2^- -Nを測定する方法である。実験に用いた装置はFig. 1に示した。反応液を嫌気条件にするため、減菌流動パラフィンを重ねた。反応槽は恒温水槽に入れて温度を一定にした。 N_2 ガス発生量の測定はFig. 1に示すように、発生ガス中の CO_2 をソーダライムで除去した発生ガス容量をマンメータによって測定した。この CO_2 を除去した発生ガスをサンプリングして、Molecular Sieve 5 A カラムを用いたガスクロマトグラフを行うと、事実上、 N_2 ガスが100%であることを確

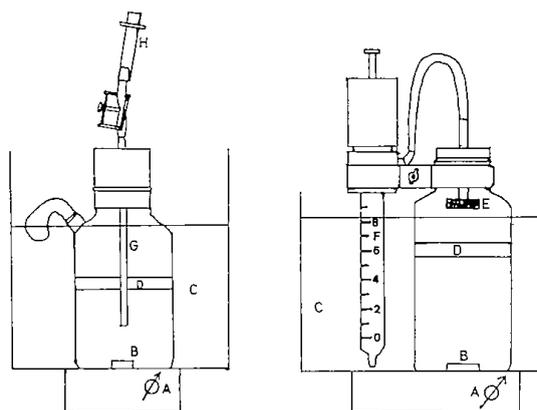


Fig. 1 Diagram of laboratory batch reactor
A: Adjustable Magnetic Stirrer
B: Stirring Bar C: Water Bath
D: Liquid Paraffin E: Soda Lime
F: Manometer G: Sampling Tube
H: Syringe

認した。サンプリングした液の菌体濃度は、O.D. 660によって測定し、 NO_3^- -Nと NO_2^- -Nはカドミウム還元法を用いたオートアナライザーIIシステム¹²⁾により測定した。

2.4 静止菌体を用いた脱窒試験

N-1株を5°Cで静置培養し、対数増殖期後期に冷却遠心分離(10,000×g, 10分間)によって集菌した。その菌体を、pH 7.5の0.05 M Tris-HClバッファーで2回洗浄し、洗浄菌体をpH 7.7の1/30 M リン酸緩衝液に懸濁して静止菌体として用いた。反応は、pH 7.7の1/30 M リン酸緩衝液に、静止菌体、水素供与体としての酢酸ナトリウムまたはクエン酸ナトリウム(最終濃度0.5 mM)および NO_3^- -Nまたは NO_2^- -N(最終濃度0.5 mM)を加えて行わせた。反応は NO_3^- -Nまたは NO_2^- -Nの添加によって開始し、経時的にサンプリングをした。サンプリング液2 mlに、ただちに反応停止液(1M 酢酸アエン+conc. HCl, 10:1)を0.1 ml添加して反応を停止させ、遠心分離(3,000×g, 10分間)により上澄液をとり、その上澄液中の NO_3^- -Nと NO_2^- -Nを測定した。反応中は N_2 ガスまたは H_2 ガスを通気して嫌気状態を保った。

脱窒の基質は、 NO_3^- -Nまたは NO_2^- -Nであるが、この反応には常に水素供与体としての有機物を必要とする。したがって、静止菌体を用いた脱窒試験においても、N-1株が反応中に増殖しないという保障は無かった。この障害を除くため反

応時間はできるだけ短縮するとともに、反応終了時には菌体濃度を測定して増殖の有無を確かめることとした。

2.5 培養濾液の調製

N-1株を基本培地で嫌氣的に培養し、対数増殖期後期に冷却遠心分離(16,000×g, 10分間)によって培養液から菌体を陰き、さらにメンブランフィルターを用いて0.45 μm以上の粒子を除去した。この除菌液をそのまま、あるいは一晩透析したものを培養濾液として用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 分離菌株の同定¹³⁾

5°Cで脱窒活性を示す分離菌株のうち、N-1株が最も高い脱窒能を示したので、この菌株を用いて次の実験を行った。Fig. 2にN-1株の電子

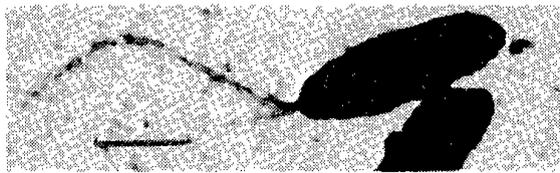


Fig. 2 Electron micrograph of denitrifying bacteria N-1 strain (Bar represents 1 μm)

顕微鏡写真を示したが、桿菌で極毛を持つことがわかった。N-1株の性質はTable 1に示した通りで、Bergeyの細菌分類第8版¹⁴⁾に記述されている*Pseudomonas fluorescens*の性質によく一致していた。従って、N-1株は*P. fluorescens*と思われるが、未調査の性質もあり同定までには、さらに詳細な検討が必要と思われる。N-1株の最適生育温度は25°C付近にあり、Morita¹⁵⁾の定義によると、この菌株は“psychrotroph”に属すると言える。また生育pH範囲は5~10で、最適pHは8付近であった。

3.2 N-1株の脱窒能に対する環境因子の影響¹³⁾

3.2.1 C/N比の影響

グルコースを炭素源とした基本培地を用いて、C/N比の影響を検討した。脱窒能はN₂ガス発生量を測定して求めた。15°CにおけるC/N比とN₂ガス発生量の関係は、Fig. 3に示した。この結果は、従来言われているように、C/N比2以下で

Table. 1 Biochemical and morphological characteristics of N-1 strain

Shape	rod
Gram-stain	negative
Motility	+
Flagellation	Polar multitrichous
Oxidase	+
O-F test	oxidative
Pigments	
Ps. F agar	+
Ps. P agar	-
Carbon sources for growth	
L-Arabinose	+
Sucrose	+
Propionate	+
Butyrate	+
Sorbitol	+
Adonitol	-
Propylene glycol	+
Ethanol	+
Glucose	+
Trehalose	+
meso-Inositol	+
Geraniol	-
L-Valine	+
β-Alanine	+
DL-Arginine	+

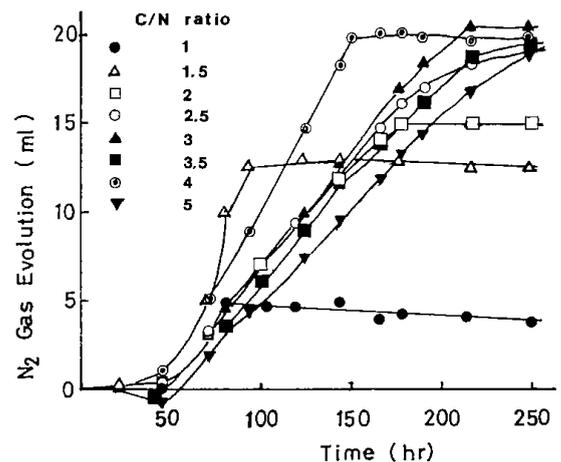


Fig. 3 The effect of C/N ratio on the denitrification by N-1 strain

Medium: Basal Medium 200ml

KNO₃ (NO₃⁻-N: 194mg/200ml)

glucose (84~420mg/200ml)

Temperature: 15°C

Inoculum size: 0.358mg dry cell weight

は N_2 ガス発生量が少ないことを示している。

3.2.2 炭素源の影響¹³⁾

C/N 比 3.5, pH 7.7 の条件で, Table 2 に示した改変培地に 8 種の炭素源を加えて脱窒能を比較した。15°C における N_2 ガス発生量を測定した結果を Fig. 4 に示した。酢酸, クエン酸, グリセリンなどが炭素源の時には N_2 ガス発生量は多かった。

Table. 2 Modified Medium

$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	22g
KH_2PO_4	1g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05g
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.005g
KCl	2.8g
KNO_3	1.4g
Carbon Source (C/N ratio 3.5)	
Deionized Water	1 liter
PH	7.7

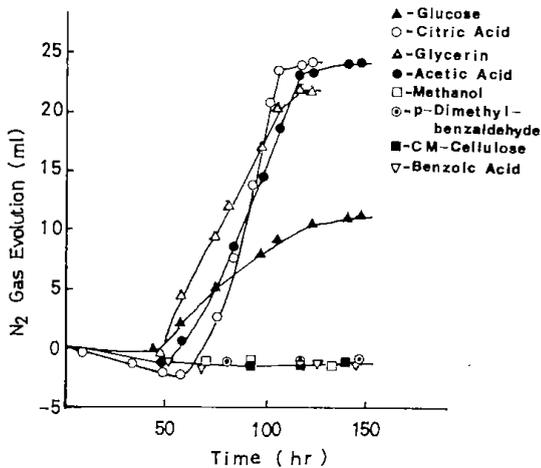


Fig. 4 The effect of carbon sources on the denitrification by N-1 strain at 15°C
Medium: Modified Medium 200ml,
C/N ratio 3.5
Inoculum size: 4ml (O.D. 660 0.285)

3.2.3 温度の影響¹³⁾

酢酸を唯一炭素源とした改変培地 350 ml を用いて, 温度を 5, 10, 15, 20 および 25°C の 5 段階に設定して, 各温度における脱窒試験を行った。反応過程において経時的に, 注射器でそれぞれの試料をサンプリングし, 液中の NO_3^- -N, NO_2^- -N および O.D. 値を測定した。Fig. 5 に得られた結果

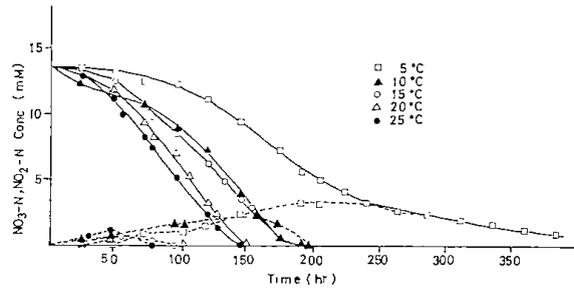


Fig. 5 The temperature dependency of the denitrification by N-1 strain
Modified Medium contained acetic acid as a sole carbon source was used.
At appropriate intervals, samples were taken for the determination of NO_3^- -N, NO_2^- -N, and O.D. 600nm
— concentration of NO_3^- -N
----- concentration of NO_2^- -N

を示した。5°C では脱窒の過程で, 液中に中間体の NO_2^- -N が著量に蓄積したが, 水温が高くなるにつれて, NO_2^- -N の蓄積はみられなくなった。

乾燥菌体重量当たりの脱窒活性を求めるために, 乾燥重量と O.D. との関係を求めた。温度によって両者の関係は異なると考えられるが, 5°C の場合には $y = 932.2x$ の式が得られた。O.D. 値から乾燥菌体重量 (mg/l) の値を求め, 5°C における脱窒活性を計算すると, 約 0.0140~0.0210 mg NO_2^- -N/mg Cell/hr となった。一般に知られている脱窒菌の 5°C での脱窒活性は 0.0080 mg NO_2^- -N mg Cell/hr より小さく^{6,16)}, 本菌の脱窒活性は一般の脱窒菌に比べてかなり高く Dawson ら⁹⁾の報告している脱窒活性とほぼ同じか, やや高い値であった。しかし, 本実験は回分系で行ったもので, さらに正確な脱窒活性を求めるためには, 連続系での成績を求めることが必要であろう。

3.3 亜硝酸態窒素の影響¹⁷⁾

5°C および 10°C における脱窒反応の過程で, 代謝中間体である NO_2^- -N が多量に存在すると, NO_3^- -N の減少速度に影響を及ぼすか否かを検討するために, 脱窒反応過程での NO_2^- -N 添加の影響を調べた。その結果を, Fig. 6, Fig. 7 に示した。図から明らかなように, 5°C においても, 10°C においても, 脱窒反応過程での NO_2^- -N の添加は, その後の NO_3^- -N の減少速度に影響をおよぼさなかった。しかし, 硝酸塩培地と, 亜硝酸塩培地において, 5°C, 10°C および 25°C での脱窒試験を行うと Fig. 8 に示すように, 5°C においては反応

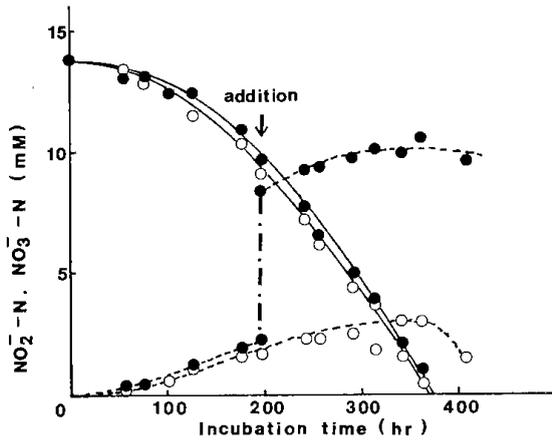


Fig. 6 The effect of NO_2^- -N addition on the rate of NO_3^- -N reduction at 5°C
 Medium: Modified Medium (Acetic acid was used as a sole carbon source) 350ml
 Inoculum size: 11ml (O.D. 660 0.069)
 (●) NaNO_2 addition
 (○) No addition
 — concentration of NO_3^- -N,
 - - - concentration of NO_2^- -N

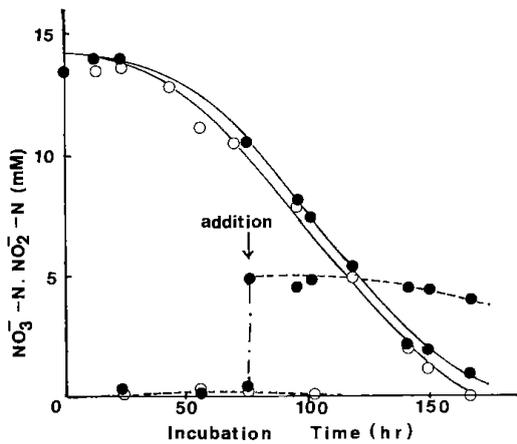


Fig. 7 The effect of NO_2^- -N addition on the rate of NO_3^- -N reduction at 10°C
 Medium: Modified Medium (Acetic acid was used as a sole carbon source) 350ml
 Inoculum size: 11ml (O.D. 660 0.069)
 (●) NaNO_2 addition
 (○) No addition
 — concentration of NO_3^- -N
 - - - concentration of NO_2^- -N

開始時から NO_2^- -N が存在すると、顕著な阻害を与えることが示唆された。

5°C と 10°C における N-1 株の好気的な生育に及ぼす NO_2^- -N の影響について調べた結果を Fig. 9 と Fig. 10 に示した。図から明らかなよう

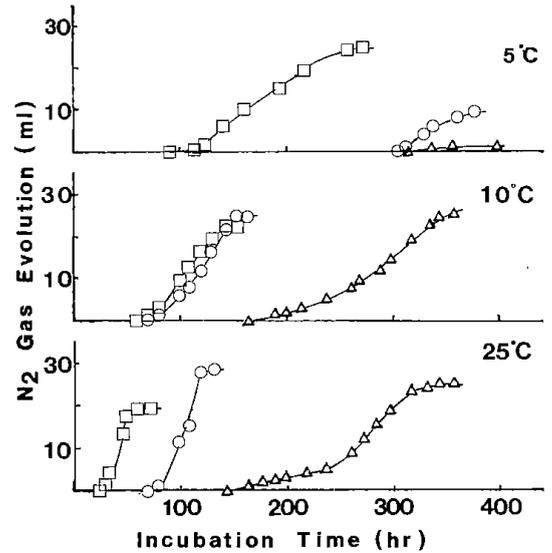


Fig. 8 N_2 gas evolution vs. time
 Medium: Modified Medium 200ml
 Inoculum size: 7ml (O.D. 660 0.12)
 □ NO_3^- -N only
 ○ NO_3^- -N + NO_2^- -N (1:1)
 △ NO_2^- -N only

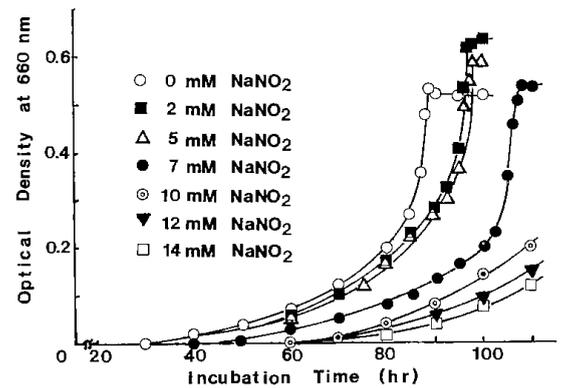


Fig. 9 NaNO_2 effect on aerobic growth at 5°C
 Medium: Modified Medium 10ml (citric acid was used as a sole carbon source)
 Inoculum size: 2.0ml (O.D. 660 0.045)
 The growth was measured with Toyo Bio-Photorecorder TN-112D

に、10°C における N-1 株は 7 mM 以下の NO_2^- -N の添加では生育抑制を受けず、10 および 12 mM の添加でも顕著な生育阻害は現れなかった。しかし、5°C では、2 および 5 mM の添加で生育の遅延が始まり、10 mM 以上の添加では大きな生育阻害を示した。この実験により、N-1 株に対する NO_2^- -N の生育阻害は、低温において顕著に現われることがわかった。嫌気的な生育に対す

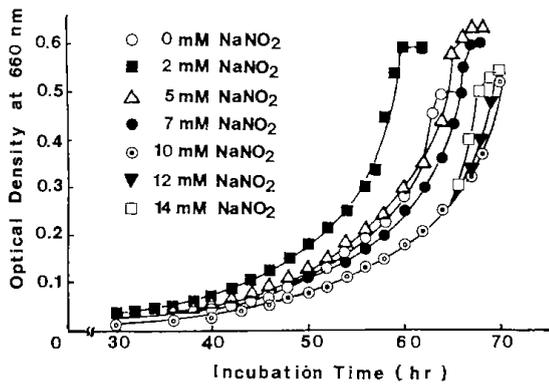


Fig. 10 NaNO_2 effect on aerobic growth at 10°C
 Medium: Modified Medium 10ml
 Inoculum size: 0.8ml (O.D. 660 0.9)
 The growth was measured with Toyo Bio-Photorecorder TN-112D

る同様な実験も必要と考えられた。しかし、完全に嫌気的な条件に保って同様な実験を行うのが困難であったので、行わなかった。

NO_2^- -Nの微生物への阻害効果の研究は、内製品の保存等に関連して古くから行われており、Yarboroughら¹⁸⁾による *Escherichia coli* のプロリンの能動輸送に対する亜硝酸塩の阻害効果の報告、および Roweら¹⁹⁾による *Pseudomonas aeruginosa* の酸素吸収、酸化リン酸化に対する亜硝酸塩の阻害効果の報告等がある。しかし、温度によって生育阻害効果が大きく異なるという報告はみあたらない。

3・4 静止菌体を用いた脱窒試験¹⁷⁾

3・4・1 脱窒の最適温度

静止菌体を用いて、各温度で NO_3^- -N の脱窒試験を行った結果を、Fig. 11 に示した。反応液は窒素ガスでバブリングして嫌気的な条件を保った。20~25°C の時に NO_3^- -N の減少は最も速く、脱窒の適温はこの範囲にあると考えられた。 NO_2^- -N の脱窒試験の結果は、Fig. 12 に示した。図から明らかなように NO_2^- -N の減少は、高温になるほど速くなった。回分系で脱窒を行わせた場合に、5°C では液中に NO_2^- -N が蓄積する現象がみられたが、これは硝酸還元酵素系よりも亜硝酸還元酵素系の方が、低温に感受性が高いためであると推測した。また、 NO_2^- -N の減少は 13°C でも反応開始後 4 時間みられないのに対し、 NO_3^- -N の減少は 10°C でも反応開始時からみられることから、硝酸還元酵素系の誘導よりも亜硝酸還元酵素系の誘

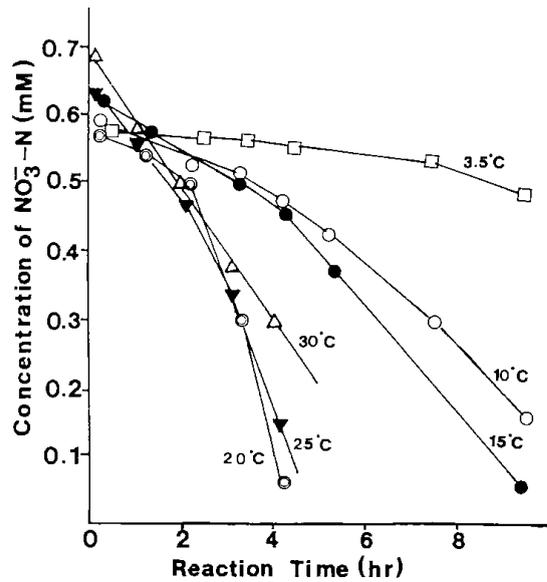


Fig. 11 Temperature dependency of the denitrification by the resting cells
 Reaction Mixture
 { Resting cells 4ml (O.D. 660 5.4)
 5mM Sodium Acetate 4ml
 5mM KNO_3 4ml
 1/30M Phosphate buffer (pH 7.7) 28ml

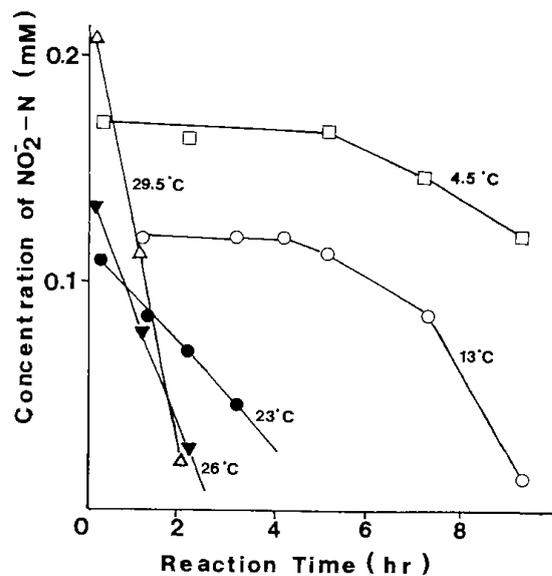


Fig. 12 Temperature dependency of the nitrite reduction by the resting cells
 Reaction Mixture
 { Resting cells 4ml (O.D. 660 3.2)
 5mM Sodium Acetate 4ml
 5mM NaNO_2 4ml
 1/30M P-buffer (pH 7.7) 28ml

導の方が、低温に感受性が高いためであるとも考えられた。また、回分系で菌を増殖させながら脱窒試験を行った時に比して、静止菌体を用いた脱窒試験では、 NO_3^- -N の減少速度 (mg NO_3^- -N/ mg

Cell/hr)は約1/10になった。

3.4.2 静止菌体による脱窒における添加物の効果

静止菌体を用いて脱窒を行わせた時には、回分系で菌を増殖させながら脱窒を行わせた時に比べ、 NO_3^- -Nの減少速度はかなり小さかった。この速度の遅れは、増殖に費やされる窒素量を考慮してもなお顕著で、反応液の組成の差異や、N-1株の生産する未知物質の脱窒への関与が考えられた。これらの問題を解決するため、ここでは基本培地に含まれている金属イオン、培地組成、培養濾液等の影響について述べる。Table 3は、静止菌体による脱窒に及ぼす金属イオンの影響を示したもので、金属イオンの添加が脱窒速度を若干はやめる事を示している。Table 4は、静止菌体による脱窒反応液に、回分系で菌を増殖させながら脱窒を行わせている反応液の培養濾液、あるいは培養濾液を透析したものを添加して、22°Cで脱窒を行わせたものである。表から明らかのように、反応開始3時間後の NO_3^- -Nの減少量は透析培養濾液添加で無添加の約2.3倍、培養濾液添加のものでは約3.8倍を示した。このような NO_3^- -N減少速度の増大は培養濾液添加の効果によること

Table 3 The effect of metals upon the demitrication by the resting cells of N-1 strain at 20°C

Metal added	NO_3^- -N Reduced(mM)	O. D. 660nm
CaCl ₂ 10 μ M	0.099	0.552
100 μ M	0.016	0.472
MgSO ₄ 100 μ M	0.091	0.452
200 μ M	0.082	0.420
FeSO ₄ 10 μ M	0.068	0.432
FeSO ₄ 20 μ M + MgSO ₄ 200 μ M	0.084	0.448
No addition	0.061	0.488

Reaction Mixture : Total Volume	10 ml
Resting cell	1 ml
5 mM Sodium Acetate	1 ml
5 mM KNO ₃	1 ml
Metal Solution	0.1 ml
1/30M P-buffer (pH 7.7)	6.9 ml

After 3 hours, the reaction was stopped with 0.1 ml of the stopper solution (1M Zn (CH₃COO)₂ + HCl 10 : 1)

Table 4 The effect of the cell-free culture solution upon the denitrification by the resting cells^{a)} of N-1 strain at 22°C

Added Solution	Initial NO_3^- -N(mM)	Final NO_3^- -N(mM)	NO_3^- -N Reduced	O. D. 660nm
MF ^{b)}	0.51	0.13	0.38	0.188
MF→D ^{c)}	0.51	0.28	0.23	0.205
No addition	0.51	0.41	0.10	0.194

a) Cells were grown anaerobically at 5°C for about one week in a basal medium. Cells were harvested by centrifugation and washed twice with 0.05M Tris-HCl buffer (pH 7.5), then resuspended in 1/30M Phosphate buffer (pH. 7.7)

b) The cell-free culture solution treated with membrane filter.

c) The cell-free culture solution treated with dialysis after the treatment of membrane filter.

One half milimoles of Sodium Acetate, 0.5mM KNO₃, 1/30M Phosphate buffer, 1 ml of additional solution, and 1 ml of washed cell suspension were incubated at 22°C in a volume of 10.0 ml in the test tube for 3 hours. Nitrogen was gassed to the test tube through the reaction.

Table 5 The effect of the cell-free culture solution upon the denitrification by the resting cells^{a)} of N-1 strain at 5°C

Added Solution	Initial NO_3^- -N(mM)	Final NO_3^- -N(mM)	NO_3^- -N Reduced	O. D. 660nm
MF ^{b)}	0.548	0.429	0.119	0.176
MF→D ^{c)}	0.543	0.447	0.096	0.177
Medium	0.529	0.487	0.042	0.172
No addition	0.521	0.492	0.029	0.158

a) Cells were grown anaerobically at 5°C for about one week in a basal medium. Cells were harvested by centrifugation and washed twice with 0.05 M Tris-HCl buffer (pH 7.5), then resuspended in 1/30 M phosphate buffer (pH 7.7).

b) The cell-free culture solution treated with membrane filter.

c) The cell-free culture solution treated with dialysis after the treatment of membrane filter.

One half milimoles of Sodium Acetate, 0.5 mM KNO₃, 1/30 M P-buffer, 1 ml of additional solution, and 1 ml of washed cell suspension were incubated at 5°C in a volume of 10.0 ml in the test tube for 6 hours. Nitrogen was gassed to the test tube through the reaction.

は明らかと考えられた。また、培養濾液と透析培養濾液の添加効果の差異は、金属イオンあるいは低分子の物質によるものと考えられた。これらの関係をさらに明らかにするために、静止菌による脱窒反応液に、回分系で使用した培地(炭素源および窒素源を除いたもの)、増殖させながら脱窒を行わせている反応液の透析培養濾液あるいは培養濾液を添加して、5°Cで脱窒を行わせ Table 5 の結果を得た。静止菌体による NO_3^- -N の減少は、培地の添加でも若干促進されたが培養濾液や透析培養液添加の場合には到底及ばず、N-1 株の生産する何らかの物質が NO_3^- -N の減少を促進しているものと考えられた。また、 NO_2^- -N の存在も透析培養濾液あるいは培養濾液添加の場合のみ、反応開始 6 時間後に観測された。

培養濾液の添加によって、 NO_3^- -N の減少速度が速くなり、また、 NO_2^- -N が反応液中に観察されるようになることから、N-1 株は NO_3^- -N の菌体への取り込みあるいは還元に関与する物質を生成するものと推測した。

(本文は水質汚濁研究 5, 35-39 (1982), 水質汚濁研究 5, 45-49 (1982) をまとめたものである。)

引用文献

- 1) Payne, W.J. (1973) Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms. *Bacteriol. Rev.*, 37, 409-452
- 2) Knowles, R. (1982) Denitrification. *Microbiol. Rev.*, 46, 43-70
- 3) Delwiche, C.C. (1956) Denitrification, A Symposium of Inorganic Nitrogen Metabolisms (edited by McElroy and Grass) 233, Johns Hopkins Press, Baltimore.
- 4) Skerman, V.B.D. and MacRae, I.C. (1957) The influence of oxygen in the reduction of nitrate by adapted cells of *Pseudomonas denitrificans*. *Can. J. Microbiol.*, 3, 215-230
- 5) Smith, J.M., Masse, A.N., Feije, W.A. and Kamphate, L.J. (1970) Nitrogen removal from municipal wastewater by columnar denitrification. Presented at A.C.S. Meeting, Chicago.
- 6) Mulbarger, M.C. (1970) Modifications of the activated sludge process for nitrification and denitrification. Presented at 43rd Annual Conference of the Water Pollution Control Federation, Boston Massachusetts.
- 7) Alexander, M. (1961) "Introduction to soil Microbiology" John Wiley & Sons, Inc. New York and London.
- 8) 遠矢泰典, 松尾吉高, 鈴木隆幸 (1973) 窒素除去を目的とした新しい下水道処理技術 (I), 用水と廃水 15, 1058-1074
- 9) Dawson, R.N. and Murphy, K.L. (1972) The Temperature dependency of biological denitrification. *Water Reserch*, 6, 71-83
- 10) 微生物研究法懇談会編 (1979) 微生物学実験法 67-69 講談社, 東京
- 11) 長谷川武治 編著 (1979) 微生物の分類と同定 203-245 学会出版センター, 東京
- 12) American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation (1976) "Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater" Fourteenth Edition, 620-624
- 13) 松山英俊, 石崎紘三 (1982) 低温下で活性の高い脱窒菌の基礎的研究(第一報) 水質汚濁研究 5, 35-39
- 14) Buchanan, R.E. and Gibbons, N.E. (1974) *Bergey's manual of Determinative Bacteriology*. 8th Edition, 219-221 The Williams & Wilkins Company, Baltimore.
- 15) Morita, R.Y. (1975) Psychrophilic Bacteria. *Bacteriol. Rev.*, 39, 144-167
- 16) Focht, D.D. and Chang, A.C. (1975) Nitrification and Denitification Processes Related to Waste Water Treatment. *Adv. Appl. Microbiol.*, 19, 153-186
- 17) 松山英俊, 石崎紘三 (1982) 低温下で活性の高い脱窒菌の基礎的研究(第二報) 水質汚濁研究 5, 45-49
- 18) Yarbrough, J.M., Rake, J.B. and Eagon, R. G. (1980) Bacterial inhibitory effects of nitrite: Inhibition of active transport, but not of group traslocation, and of intracellular enzymes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 39, 831-834
- 19) Rowe, J.J., Yarbrough, J.M., Rake, J.B. and

Eagon, R.G. (1979) Nitrite inhibition of aerobic bacteria. *Curr. Microbiol.*, 2, 51-54

第3章 アゾ染料のオゾン分解による含窒素生成物

石崎紘三・神力就子・池畑 昭・坂田勝彦*

Abstract

Nitrogenous substances produced by the ozonation of azo dyes [1]-[5] in aqueous solution were investigated. Nitrogen gas was found to be the main product. The yields of nitrogen gas, differing from one another due to the variety of dyes, were 65-92% based on the total nitrogen of azo group and pyrazole ring. Only minor amount of nitrate was produced. In the case of [2], in addition to nitrate, a small amount of ammonium ion was produced. The qualitative analyses of nitrogenous residue after the ozonation by means of spot tests showed the absence of nitrosamine, C-nitroso, and amine compounds.

1. 緒 言

染色工場排水は、含有成分が非常に多様でかつ高濃度であるため、処理の最も困難な排水の一つである^{1,2)}。特に、染料に基づく強い着色が微生物処理では除去できない場合が多いため、物理化学処理を併用せざるを得ない。その有効な脱色法の一つとしてオゾン処理がある。オゾンは、特に親水性染料の脱色を速やかに行うために、疎水性染料に効果的な凝集処理と組合せることによって効率のよい脱色法となり、これは実用プロセスとして利用されている^{3,4)}。ところで、染料にはアゾ基をはじめ各種の含窒素官能基をもつ化合物が多いため、これがオゾンとの反応によりニトロアミンなどの有害物質を生ずる可能性があり、分解生成物による二次的な汚染が懸念される。染料のオゾン分解生成物については、有機溶媒中におけるジアゾ化合物⁵⁾、ピラゾロンアゾメチン染料⁶⁾などについて報告されているが、水溶液中では男成の報告⁷⁾以外には見あたらない。しかし、これもアゾ染料について二三の中間生成物を確認したものであり、有害物質生成の有無を検討したものではない。

そこで著者らは、染料の主要な部分を占めるアゾ染料の中から代表的な[1]~[5](Fig. 1)を選んで水溶液中でオゾン処理し、生成物の中でも有

害性の点において特に問題が多い含窒素化合物について検討を行ったので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 染料およびオゾン処理方法

染料は市販品を再結晶法により精製し、n-ブタノール-酢酸-水(5:1:4)を展開溶媒としたペーパークロマトグラフにおいて、単独のスポットであることを確認したうえで実験に供した。また元素分析により窒素含有量を測定した。

オゾン処理は、Fig. 2 に示した装置で行った。染料水溶液 100 ml にオゾン化酸素ガスをオゾン濃度 30 mg/l、流速 250 ml/min で球状のガラスフィルターを通して導入した。オゾンの原料には高純度酸素(N₂<20 ppm)を用いた。染料の初濃度は、各染料のアゾ基窒素濃度がおおよそ等しく(63~66 mg/l)なるように調整した。実験はすべて室温で行った。

2.2 分析方法

水溶液中の各形態の窒素の分析は、Standard Methods⁸⁾に準拠した。すなわち、アンモニウム態窒素は水蒸気蒸留で分離後フェネート法による比色法で、また硝酸態窒素はブルシン法による比色法で定量した。有機態窒素はケルダール窒素からアンモニウム態窒素を差し引いて求めた。染料溶液をケルダール分解するとき、通常の酸分解のみではアゾ基窒素の回収率がきわめて低いため、

* 株式会社 ほくさん

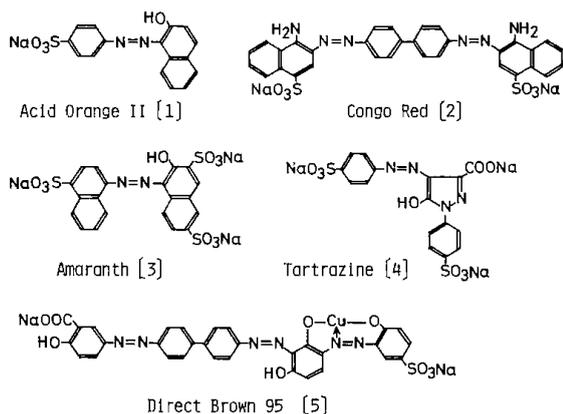


Fig. 1 Azo dyes used for the experiment

塩化第一スズを加えてあらかじめアゾ基を還元したのちにケルダール分解した⁹⁾。この結果、例えば〔3〕では、塩化第一スズで前処理をしないときの窒素回収率が約10%であったのに対し、前処理したときには90%近くまで上がった。しかし、この方法を用いても〔4〕では約50%の回収率にとどまった。

ガス状生成物のうち N_2 ガスの分析は、Molecular Sieve 5A カラムを用いたガスクロマトグラ

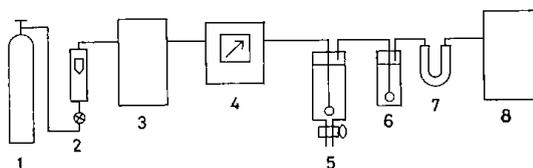


Fig. 2 Experimental ozonation system.

- 1: O_2 cylinder, 2: gas flow controller
- 3: ozonizer, 4: ozone meter
- 5: reactor, 6: 5% KI
- 7: P_2O_5 column, 8: gas chromatograph

フィー(GC)で行った。Fig. 2 に示すように反応器出口のガスをヨウ化カリ溶液と五酸化リン充てん管を通してオゾンと水分を除き、8~15分ごとにガスサンプラーで一定量を採取してGCカラムに導入し、熱伝導度検出器により N_2 を検出した。 N_2 濃度は標準ガスを基準としてとしてピーク面積から計算した。同じ条件の実験を5~8回くり返すことにより N_2 濃度-時間曲線を描き、面積積分により N_2 生成量を求めた。

N_2O の分析は、Porapak QS カラムを用いたGC法で、NOと NO_2 はフェノールジスルホン酸法¹⁰⁾で行った。

3. 結果と考察

3.1 吸収スペクトル変化

Fig. 3 に、オゾン処理による〔1〕の吸収スペクトルの変化を示す。染料が迅速に分解されていることがわかる。〔1〕は、5つの染料の中では分解速度が最も大きいものであるが、他の染料においても遅くとも25分以内には98%以上の脱色率を示した。

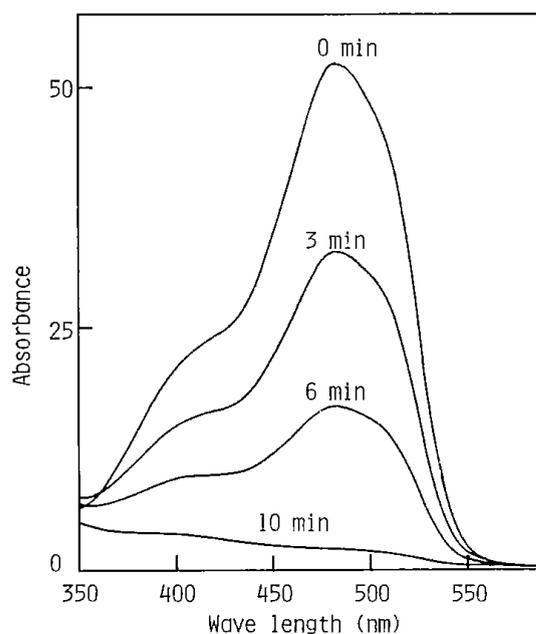


Fig. 3 UV-spectral change by ozonation of〔1〕

3.2 硝酸イオンとアンモニウムイオン

オゾン処理による各態窒素の経時変化を Fig. 4 に示す。各態窒素量は染料の元素分析値から得られた初期全窒素量に対する百分率で表わしている。有機態窒素の初期値が100%を示していないのは、2・2に述べたようにケルダール法による窒素の回収率が低いことに因る。各染料ともに有機態窒素が急激に減少したが、溶液中には〔2〕を除いては少量の硝酸イオンが生成したにすぎない。〔2〕では、硝酸イオンのほかにアンモニウムイオンも生じたが、これは〔2〕のアミノ基に起因すると考えられる¹¹⁾。しかし、〔2〕のアミノ基窒素は全窒素の33.3%であるのに対し、生成したアンモニウム態窒素は、たかだか11%である。なお、亜硝酸イオンの分析も行ったが、いずれの染料においても検出されなかった。亜硝酸イオンは、たとえ生成したとしてもオゾンによってきわめて速やかに硝酸イオンに酸化される¹²⁾ためと考

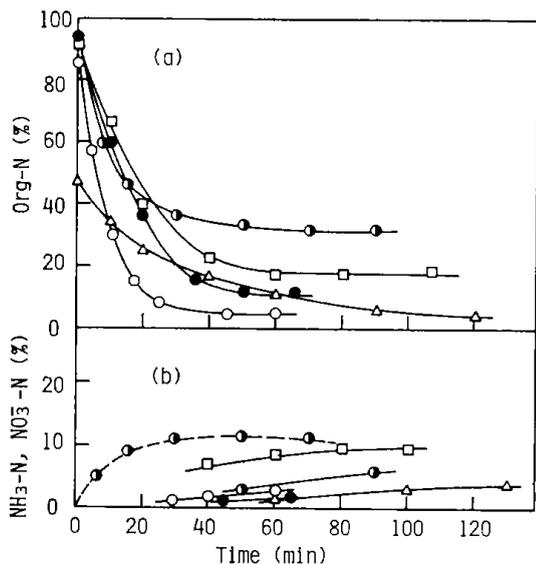


Fig. 4 (a) Reduction of organic nitrogen
(b) Production of nitrate(—) and ammonium (---)

○ : [1] 800 mg/l, ● : [2] 800 mg/l
● : [3] 1400 mg/l, △ : [4] 1200 mg/l
□ : [5] 600 mg/l

N(%): Based on the total nitrogen of dye

えられる。

3.3 窒素ガスおよび他のガス生成物

ガス分析の結果、 N_2O 、 NO 、 NO_2 は検出されず、 N_2 のみが多量に生成していることがわかった。Fig. 5に、各染料溶液から発生する N_2 量の変化を示す。最終測定点以後もわずかながら N_2 発生は続くが、その量は非常に小さい。[1]と[3]では全窒素の80%以上、[4]では90%以上の N_2 が生じた。[2]では、 N_2 生成率45%と小さい

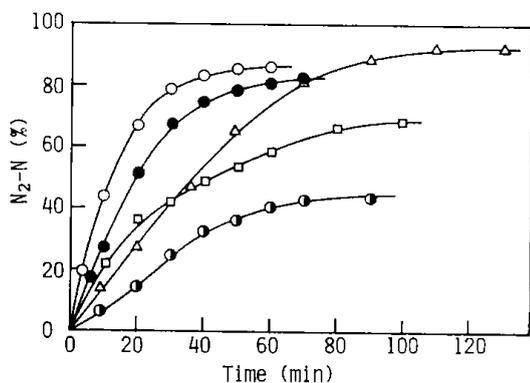


Fig. 5 Production of nitrogen gas
○ : [1], ● : [2], ● : [3], △ : [4],
□ : [5]

N(%): Based on the total nitrogen of dye

が、アミノ基窒素が N_2 に変化することはないとみなされるので¹¹⁾、アゾ基窒素の約65%が N_2 に変化したと解釈される。一方、[4]では、アゾ基窒素のほかに同量のピラゾール環窒素を有する。90%以上の N_2 生成率は、ピラゾール環窒素も N_2 に変化したことを示す。事実このことは、ピラゾール環のみを有する化合物のオゾン処理によって裏付けられた。たとえば、ピラゾールの水溶液では全窒素の90%以上の N_2 が発生した。Fig. 5の結果からは、[1]や[3]のモノアゾ化合物に比べ、[2]や[5]などのジスアゾ、トリスアゾ化合物ではアゾ基窒素の N_2 への変換率が小さいことがうかがわれる。このことは、Fig. 4に示される残留有機窒素量が[2]と[5]とでは大きい結果と一致している。

3.4 pHの影響

これまで述べた実験では、溶液のpH調整を行っていない。そのため、初期には中性であった染料のpHがオゾン処理とともに急速に低下し、最終的にはいずれの染料でも2.5前後のpHを示した。生成物におよぼすpHの影響を調べるために、緩衝溶液により溶液pHを3、7および11に保ってオゾン処理を行った。代表的な例として[3]の結果をFig. 6に示す。 N_2 生成速度が、pHの上昇とともにいちじるしく増加した。また、 N_2 生成率も酸性溶液にくらべ中性、アルカリ性では高くなっている。一方、硝酸イオンの生成はpH 11においてわずかな増加がみられたにすぎない

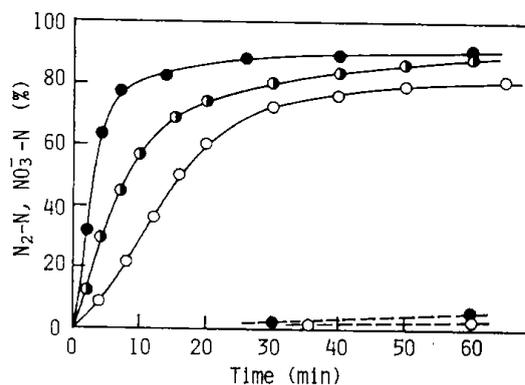


Fig. 6 pH effect on the production of nitrogen gas and nitrate obtained by the ozonation of [3]

— : N_2-N , --- : NO_3^-N

○ : pH 3, ● : pH 7, ● : pH 11

N(%): Based on the total nitrogen of dye.

い。他の染料についても類似の結果が得られた。この結果、染料のオゾン分解における主生成物は、いずれのpHにおいても N_2 であることがわかった。

pHの上昇にともないオゾン反応性が高まることは、一般的にみられる現象であるが、Hoignéら¹³⁾はこれをオゾンの自己分解により生ずるヒドロキシラジカルの寄与の度合が、アルカリ側では急激に増加するためと解釈している。しかし、アゾ染料の場合にはヒドロキシラジカルの寄与は多少あるにせよ、男成⁷⁾が考察しているように染料分子の水酸基、アミノ基などのプロトン解離がより大きな効果をもっていると考えられる。

3.5 残留有機態窒素

Fig. 4 からわかるように染料分子の有機態窒素をすべて無機化することはむずかしい。そこで、溶液中に残存する有機態窒素の存在状態を調べるために官能基の定性試験¹⁴⁾を試みた。試験の一つは各染料について Fig. 4 (a) の最終測定点の溶液について、他の一つはその溶液を10~15倍に低温減圧濃縮したものについて行った。

まず、Griess 試薬によるニトロソアミンの検出反応を試みた。この反応は、脂肪族、芳香族を問わずニトロソアミンに特異的かつ高感度であるが、本試験ではいずれの試料も陰性であった。また、C-ニトロソ基の検出には Liebermann 反応およびナトリウムペンタシアノアンミン鉄法を用いたが、これもすべて陰性であった。ニトロ基は、塩化鉄(III)反応および fast blue salt B による検出を行った。前者は、脂肪族第一および第二ニトロ化合物、後者は脂肪族第一ニトロ化合物と反応する。この試験では、塩化鉄(III)反応により〔2〕と〔5〕の濃縮液に疑陽性反応がみられたが、他はすべて陰性であった。さらに、ペンタシアノニトロシル鉄(III)酸ナトリウムによる第一および第二級アミンの検出反応もすべての試料が陰性であった。

以上の定性試験の結果からは、残留有機態窒素の存在状態を推定することができなかった。しかし、生成物の有害性という観点からみた場合、毒性が強いといわれるニトロソアミン、C-ニトロソ化合物などは検出されず、たとえ存在したとしても非常に低濃度であると結論された。

4. 結 言

アゾ染料のオゾン分解による主要な含窒素生成物は、 N_2 ガスであった。ほかに、少量の硝酸イオン、またアミノ基を有する〔2〕ではアンモニウムイオンが生じた。これらの無機態窒素の総計は、染料によって異なるが60~95%に達した。残留する有機態窒素の定性試験では、毒性の強いといわれるニトロソアミンは検出されなかった。これらの結果のみから染色排水のオゾン処理水の安全性を結論することはできないが、主たる生成物が N_2 ガスであることが明らかになった意義は大きいと考えられる。

(本報は、日本化学会誌、1979、1124~1126、に加筆したものである。)

引 用 文 献

- 1) 中野重和, 林 勝己, 北川陸男(1975) 染色排水中の有機物の生分解性と活性炭被吸着性, 水処理技術, 16, 871-880
- 2) 橋本 茂, 井上 充ほか(1981) 染色排水の処理技術に関する研究(第1報), 水処理技術, 22, 1061-1070
- 3) 池畑 昭(1971) 染色工場排水のオゾン処理について, 水処理技術, 12(No.10), 25-31
- 4) 鈴木 滋(1975) わが国におけるオゾン利用技術について, 化学装置 17(No.11), 34-41
- 5) Reader, A.M., Bailey, P.S. & White, H.M. (1965) Ozonation of substituted diazomethanes, J. Org. Chem., 30, 784-788
- 6) Harnish, D.P., Osborn, H.J. & Rossiter, B. W. (1969) The reaction of ozone with a pyrazolone azomethine dye, *ibid.*, 34, 1687-1690
- 7) 男成妥夫(1978) 水溶液におけるアゾ染料のオゾン酸化反応, 日化誌, 1978, 1570-1576
- 8) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 14th ed. (1976), 406-440pp, Am. Public Health Assoc., Washington, DC.
- 9) 日本化学会編(1958) 実験化学講座, 15(下), 335 pp., 丸善, 東京
- 10) JIS-KO104 (1974) 排ガス中の窒素酸化物の分析方法, 8 pp.
- 11) Bailey, P.S., Carter, T.P. & Southwick, L. M. (1972) Ozonation of amines, IV. Primary

- amines, *J. Org. Chem.*, 37, 2997-3004
- 12) Penkett, S.A. (1972) Oxidation of SO₂ and other atmospheric gases by ozone in aqueous solution, *Nature Physical Science*, 240, 105-106
- 13) Hoigné, J. & Barder, H. (1975) Ozonation of water: Role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates, *Science*, 190, 782-784
- 14) Feigl, F. (1966) *Spot Tests in Organic Analysis*, 7th ed. 289-298pp., Elsevier, Amsterdam; 日本化学会編(1966)実験化学講座, 続5, 990 pp., 1043 pp.丸善, 東京, を参照して行った。

第4章 水溶液中における有害有機化合物のオゾン処理

石崎紘三・R. A. DOBBS*・J. M. COHEN*

Abstract

Eleven organic compounds, most of which are toxic substances (acetone cyanohydrin, benzothiazole, benzidine, diethylene glycol, dimethylphthalate, γ -BHC, nitrobenzene, N-nitrosodiphenylamine, α -naphthol, phenol and triethanolamine) were ozonated in aqueous solutions at pH's of 4, 7, 9, and 11. Analytical parameters used to evaluate the ozone treatability were COD, TOC, Org-N, ammonium-N, nitrate-N, nitrite-N, and UV absorption. In addition, a mass balance of ozone was determined. All the compounds were oxidized by ozone in neutral and basic solutions, however, at pH 4, little or no oxidation was obtained with acetone cyanohydrin, diethylene glycol and γ -BHC. COD values were reduced to 50-95%. TOC values were also reduced, but more slowly than COD. Organic nitrogen was oxidized ultimately to nitrate. Oxidation rates were higher in basic solutions than in acidic and neutral solutions. For most of the compounds, little difference in oxidation rates was observed at pH 9 and pH11.

1. 緒言

メチル水銀やPCBによる大きな公害問題を契機として、有害物質を含む産業排水に対して厳しい規制が行われるようになった。有機性産業排水の処理には、微生物処理では容易に分解除去できない合成有機化合物が含まれていることがあり、このような排水については、各種の物理化学処理を併用しなければならない。難分解性有機化合物は、たとえかなり低濃度レベルで放流されたとしても、しばしば水中生物の食物連鎖により毒性レベルまで濃縮されることがよく知られている。そのため、微生物処理である程度除去されるような場合でも、後段に酸化、吸着、凝集・浮遊などの高度処理プロセスを付け加えて、より安全性の高い処理水にすることが、今後、ますます要求されてくると思われる。

このような有害物質処理の一つの方法として、

オゾン処理が考えられている。オゾンは強い酸化力を有し、広い範囲の有機化合物を酸化分解する。都市下水の高度処理にオゾンを適用した多くの研究例¹⁻⁴⁾があるが、排水中のBOD、CODのかなりの部分がオゾン処理によって除去できることが示されている。さらに最近、水の殺菌に汎用されている塩素処理がクロロホルムなどの有害塩素化合物を生成していることが判明したため⁵⁾、塩素に代わる殺菌剤としてのオゾンへの関心が非常に高まってきた⁶⁾。しかし、オゾン処理法が産業排水や都市下水処理へ広く使用されるようになるためには、オゾンの水中における化学反応についてより広汎な知見を得る必要がある。オゾンに対する高い関心にもかかわらず、水中におけるオゾンと有機化合物の反応性に関するデータは、いまだ非常に乏しいといえる。これまでに研究されている有機物質は、フェノール⁷⁻¹⁰⁾、ABS^{1,11)}、アミノ酸とタンパク質¹²⁾、乳酸¹³⁾、アルコール¹⁴⁾、ポリエチレングリコール¹⁵⁾、農薬¹⁶⁾、写真現像排水中の有機化合物¹⁷⁾などである。

本研究においては、Fig. 1に化学式を示した

* U.S. Environmental Protection Agency,
National Environmental Research Center,
Cincinnati, Ohio 45268

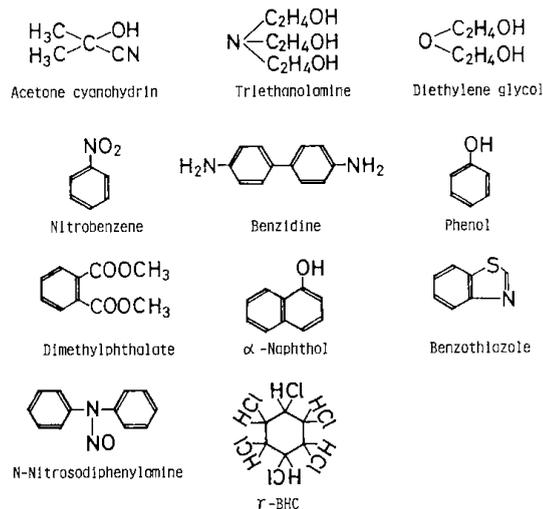


Fig. 1 Organic compounds used for the experiment

11種類の有機化合物を選んで、そのオゾン反応性を検討した。これらの化合物の多くは、EPA (アメリカ環境保護庁)のList of Priority Pollutants¹⁸⁾に入っているものであり、有害性が強く、また発がん性物質とされているものもある。また、できるだけ化学構造的に多岐にわたるようを選択した。本研究は、水中の有害物質のオゾン処理といった観点から、上記の化合物を代表例としてそのオゾン処理特性を把握し、またその化学反応についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

オゾン処理に使用した実験装置を Fig. 2 に示す。反応容器は、ガラス製で円筒形(内径 11.4 cm, 高さ 21.6 cm)をしており、ガス散気板、溶液採取管、pH 電極、pH 調整用酸およびアルカリ注入管などが組込まれている。また、オゾンガスの分散をよくするために溶液は電磁攪拌器で激しく攪拌した。溶液の pH は、自動 pH 調節器(ラジオメータ社製 SBR-2 C型)を用いて ± 0.2 pH 以内の変動で一定に保った。pH 調節に用いた溶液は、硫酸と水酸化ナトリウムである。

使用したオゾン発生器は、Welsbach T-408 型である。原料ガスには、高純度の酸素を用いた。Fig. 2 でわかるように、入口ガスの一部は 5%ヨウ化カリウム溶液に吸収させ、遊離したヨウ素をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定することによって入口ガス中のオゾン濃度を測定した。また、反応

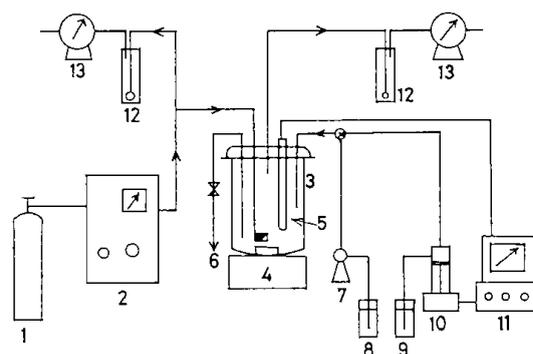


Fig. 2 Experimental ozonation system
1: O₂ cylinder, 2: ozonizer, 3: reactor, 4: magnetic stirrer, 5: pH electrode, 6: sampling, 7: acid pump, 11: pH controller, 12: 5% KI, 13: wet test meter

溶液に吸収されずに出てきたオゾンもヨウ化カリ溶液に吸収し、未反応オゾンとして測定した。

2.2 実験操作

オゾン処理は、それぞれの化合物について pH 4, 7, 9, 11 で行った。始めの溶液量は 1.5 l, 各化合物の初濃度は 50 mg/l であった。ただし、N-ニトロソジフェニルアミンと γ -BHC については、水への溶解度が小さいため、初濃度はそれぞれ 35 mg/l と約 2.7 mg/l で行った。次に、反応溶液へのオゾン-酸素混合ガスの注入流速は 745 ± 20 ml/min, このガス中のオゾン濃度は 30 ± 2 mg/l, すなわちオゾン注入速度 22.4 ± 1.5 mg/min という条件で行った。オゾン処理時間は、化合物によって異なるが、30~60 分であった。

分析用試料は、オゾン処理の途中で 6~12 回適時採取した。1 回の採取量は約 50 ml である。物質収支の計算にあたっては、これら試料溶液の抜き出し分を補正した。なお、採取した溶液は直ちにヘリウムガスで約 2 分間ばっ気して残存オゾン除去し、分析に供した。

2.3 分析方法

溶液分析は、COD_{cr}, TOC, 全ケルゲール窒素, NH₃-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N について行った。これらは、すべて Standard Methods¹⁹⁾に準拠して分析した。TOC は、Beckman 915 型 TOC 分析計を用いて測定した。 γ -BHC は、ガスクロマト

グラフィー(GC)で分析した。水溶液中の γ -BHCをn-ヘキサンで抽出し、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水したのちGCに導入した。GCカラムは3%Silicone OV-1/80~90 mesh Chromosorb W(0.32 cm ϕ ×183 cm)を用いた。キャリアーガスは窒素、カラム温度170°Cで、FIDで検出した。使用したGCは、Perkin-Elmer 3920型である。紫外外部吸収を持った化合物については、吸収スペクトル変化を測定した(Beckman 25型分光光度計使用)。

2.4 試薬

γ -BHCは、Water & Hazardous Material Laboratory of EPA Research Center(Cincinnati, Ohio)から提供された。他のすべての有機化合物および分析試薬は、市販特級品またはそれに準ずるものをそのまま使用した。

3. 結果と考察

3.1 酸素ばっ気の影響

試料溶液にオゾン-酸素混合ガスを吹き込んでオゾン処理を行ったが、この際、オゾンとの反応のほかにもばっ気による有機化合物のストリッピングや酸素との反応による濃度変化が考えられる。これらの影響を調べるために、オゾン処理と全く同条件で酸素のみでばっ気する実験を各化合物について行った。90分間のばっ気でアセトンシアンヒドリン、 γ -BHCおよびニトロベンゼンはそれぞれ20、18、8%の濃度減少があった。その他の化合物は、いずれも濃度減少が3%以下であった。酸素ばっ気した溶液の紫外吸収スペクトルを測ったところ、ピーク高さは減少したがそのピーク形状に変化はなかった。またアセトンシアンヒドリンなど含窒素化合物の場合、酸素ばっ気によって有機態窒素が無機化されることはなかった。それ故に、酸素ばっ気による濃度減少はストリッピングによるものであり、酸素との化学反応によるものではないと考えられる。なお、物質収支などの計算において、このばっ気による濃度減少の補正は行わなかった。

3.2 CODの減少

オゾン処理にともなうCOD(この報文ではCODはすべてCOD_{cr}をさす)の減少曲線を3つの化合物を例にとってFig. 3~5に示す。時間に

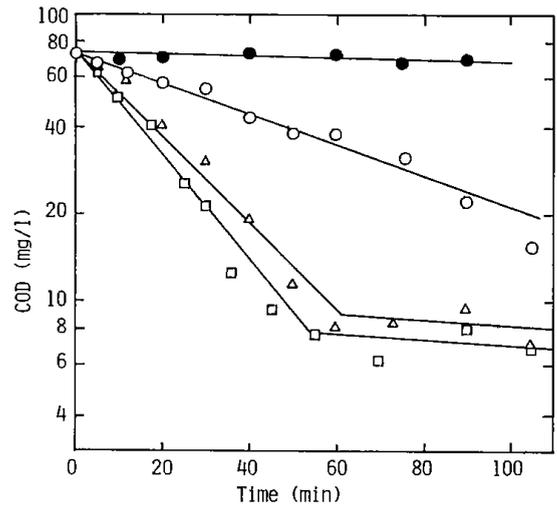


Fig. 3 COD reduction by ozonation of diethylene glycol

● : pH 4, ○ : pH 7, △ : pH 9, □ : pH 11

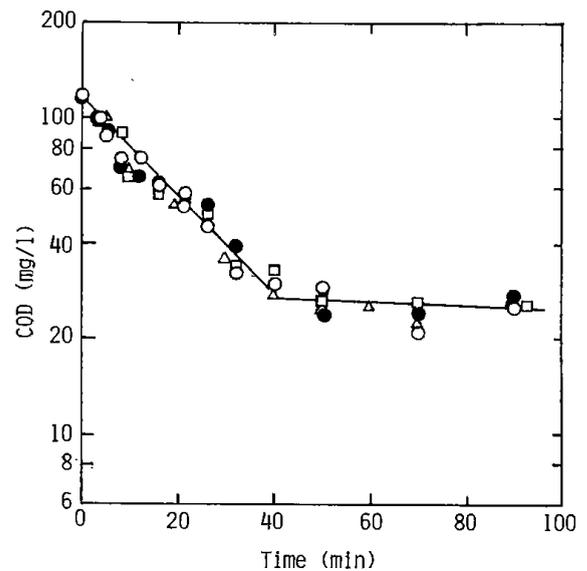


Fig. 4 COD reduction by ozonation of benzidine

● : pH 4, ○ : pH 7, △ : pH 9, □ : pH 11

対してCODを対数プロットしてある。このなかで、ジエチレングリコールは大きなpH依存性を持っている。pH 4では、オゾンとほとんど反応せず、pHが上るにつれて減少速度も上っている。アセトンシアンヒドリンも同じようなpH依存性を示した。これに対して、ベンジジンではCOD減少速度がpHにほとんど無関係であった。これは、オゾンとの反応速度が非常に大きい

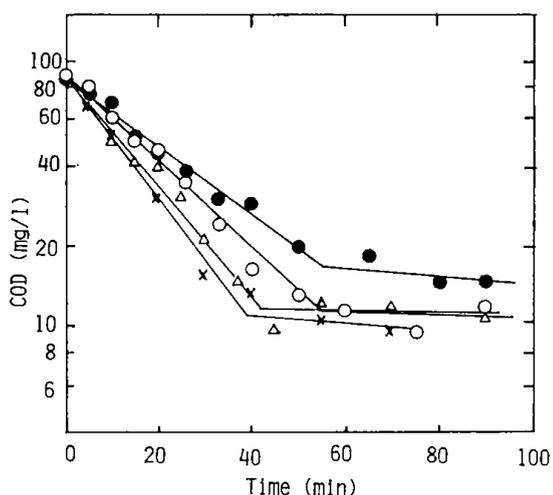


Fig. 5 COD reduction by ozonation of nitrobenzene

● : pH 4, ○ : pH 7, △ : pH 9,
× : pH 11

め、酸性溶液中でもすでに、オゾンの気相から液相への拡散速度が見かけの反応速度を律速しているためと考えられる。ニトロベンゼンは、これら2つの化合物の中間の例で、ある程度のpH依存性がみられた。他の多くの化合物がこれに類似したCOD減少曲線を示した。

Fig. 3~5に示すように、CODは見かけ一次反応式に従って減少した。しかし、CODがある値まで下るとそれから以後は減少速度が急減し、しばしばそれ以上減少しなくなった。この現象は、図示してない他の化合物でも同様に生じた。COD減少速度が急変する点をCOD減少速度の“変化点”(rate-change)と定義し、その点までのCOD除去率で表わすことにする。

各化合物の変化点までのCOD減少速度を、見かけの一次反応速度定数としてTable 1にまとめて示した。また、変化点におけるCOD除去率もあわせて示した。なお、 γ -BHCの場合は濃度が小さくCOD測定が不可能であったため、この表には載っていない。一次反応速度定数は $0 \sim 6.0 \times 10^{-2}/\text{min}$ の範囲にあり、pHが高くなるほど大きくなる傾向にあった。しかし、大部分の化合物においてpH 9とpH 11の差はほとんど無かった。アルカリ性溶液においてオゾン反応速度が高まることは、これまでの研究結果^{3,4,11)}と一致する。Hoignéら²⁰⁾は、オゾンは水酸イオンの触媒作用で分解してヒドロキシルラジカル(OH)を生

じ、このラジカルが特にアルカリ性水溶液中におけるオゾン反応に重要な役割を果たしていることを示した。すなわち、多くの有機化合物との反応において、pHが上昇するにつれてオゾンが直接反応するよりも、その分解生成物たるOHラジカルが反応する割合が多くなり、見かけの反応速度が高まると考えた。本報の結果もHoignéらの考察を支持するものである。しかし、OHラジカルの生成に加え有機化合物の酸塩基解離もまた重要な因子と思われる。化合物の水素イオンの解離形がよりオゾン反応性に富むことが報告されている^{10,21)}。本報で取扱った化合物のなかでは、トリエタノールアミンとフェノールの酸解離定数が実験pH領域内にあるため、オゾン反応におよぼす水素イオン解離の影響が大きいと考えられる。

COD減少の変化点の値は、或る化合物のオゾン処理効率を評価するうえで有益な指標となり得る。変化点はCOD除去率50~90%の範囲にあった。もし変化点以上のCOD除去率を得ようとするならば、多大なオゾン量と反応時間を要することになる。COD減少速度の急激な低下についてはこれまでもいくつか報告されている^{3,4,10,13)}。この現象は、初期化合物がオゾン分解を受け、より酸素含有量の高い、よりオゾンの攻撃を受けにくい化合物に変化するためと解釈される。

次に、Table 2にはpH 9における変化点と変化点までの単位除去COD当りのオゾン消費量($\text{mg O}_3/\text{mg COD}$)を示した。これは、或る化合物に基づくCODを除去するためにはどの程度のオゾンを要するかを示す実用的な値である。この値が小さい化合物ほどより効率的にCOD除去ができる。

3.3 酸化効率

Roanら⁴⁾は、有機物質をオゾン酸化するとき、オゾン分子がどの程度有効に反応に預かっているかを表すため酸化効率(O.O.E.: The Organic Oxidation Efficiency)を次のように定義した。

$$\text{O.O.E.} = \frac{\text{COD removed (mg)}}{\text{O}_3 \text{ reacted (mg)} \times 1/3} \times 100$$

この式は、オゾン分子のなかの1個の酸素原子のみが反応に預かることを前提としている。一方、含窒素化合物のなかの窒素は重クロム酸カリウムによる酸化を受けにくく、COD分析ではごく一部分の窒素しか測定値に入っていないのに対し、

Table. 1 COD reduction rates and oxidatation efficiencies for ozonation of organic compounds

Compound	pH	Apparent first-order rate constant ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)	COD reduction at the rate change (%)	O.O.E. at 70% COD reduction (%)	T.O.E. at 70% COD reduction (%)
Acetone	4	—	—	—	—
cyano-hydrin	7	0.9	50	142*	195*
	9	1.0	50	80*	120*
	11	1.6	60	73*	95*
Diethylene glycol	4	—	—	—	—
	7	1.2	>85**	162	
	9	3.5	88	115	
	11	4.2	89	140	
Trietha-nolamine	4	1.9	>70**	56	80
	7	2.2	>80**	60	90
	9	4.2	90	70	95
	11	4.0	90	78	105
Phenol	4	3.8	87	140	
	7	5.7	91	178	
	9	6.7	92	232	
	11	6.9	93	210	
Nitro-benzene	4	2.9	80	155	195
	7	4.1	87	164	200
	9	5.2	87	176	220
	11	5.0	88	148	185
Dimethyl-phthalate	4	2.0	50	142	
	7	5.0	75	180	
	9	4.8	78	155	
	11	6.0	83	160	
α -Naphthol	4	3.3	86	210	
	7	3.7	85	205	
	9	4.5	89	220	
	11	4.5	89	153	
Benzidine	4	3.3	77	126	130
	7	3.5	77	129	140
	9	3.3	77	120	125
	11	3.7	78	120	125
N-Nitroso-diphenyl-amine	4	3.7	77	140	170
	7	4.5	76	162	195
	9	5.0	87	150	180
	11	5.5	85	137	170
Benzo-thiazole	4	3.0	70	188	195
	7	4.3	90	230	230
	9	4.8	90	245	245
	11	4.5	95	173	173

* O.O.E. and T.O.E. are calculated at 50% COD reduction.

** No clear rate-change was obtained within the experimental period.

Table. 2 Ozone utilization to rate change at pH 9

Compound	COD reduction at the rate change (%)	O ₃ utilized to rate change (mg O ₃ /mg COD)
Acetone cyanohydrin	50	3.8
Diethylene glycol	88	3.1
Triethanolamine	90	5.3
Phenol	92	1.6
Nitrobenzene	87	2.2
Dimethylphthalate	78	2.7
α-Naphthol	89	1.7
Benzidine	77	2.6
N-Nitroso-diphenylamine	87	2.2
Benzothiazole	95	1.8

オゾン酸化では後述のごとくかなりの部分の窒素が硝酸イオンまで酸化される。それ故に、含窒素化合物の場合には、N.O.D.(The Nitrogen Oxidation Demand)の項を加えて全酸化効率(T.O.E.: The Total Oxidation Efficiency)を次のように定義した。

$$T.O.E. = \frac{COD \text{ removed (mg)} + N.O.D. \text{ removed (mg)}}{O_3 \text{ reacted (mg)} \times 1/3}$$

しかし、COD分析においてもアミノ酸の窒素などは100%近い酸化を受けるという報告²²⁾もあり、そのような場合には、含窒素化合物といえどもT.O.E.よりもO.O.E.の方がより合理的な定義になる。いずれにせよ、T.O.E.はややあいまいな定義にならざるを得ず、その値も大まかな目安を与えるにすぎない。有機態窒素は、オゾン酸化によって一般的には硝酸イオンまで酸化される。

Table. 3 Oxidation of nitrogen of organic compounds

Compound	pH	Org-N (mg/ℓ)				NH ₃ -N (mg/ℓ)				NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)			
		Ozonation time (min)				Ozonation time (min)				Ozonation time (min)			
		0	30	60	90	0	30	60	90	0	30	60	90
Acetone cyano-hydrin	4	6.9	6.5	5.6	5.3	0	0.1	0.1	0.2	0	<0.1	<0.1	<0.1
	7		0.5	0.2	<0.1		3.6	3.7	3.4		1.9	2.9	3.0
	9		<0.1	<0.1	<0.1		4.3	3.1	1.4		3.0	4.5	6.2
	11		<0.1	0.5	0.4		5.9	4.7	3.1		1.5	3.3	3.4
Trietha-nolamine	4	4.7	1.2	0.2	<0.1	0	0.6	0.7	1.2	0	2.0	3.0	3.5
	7		2.0	0.9	<0.1		0.5	1.2	0.1		2.2	3.6	4.4
	9		1.4	0.2	0.2		0.3	0.4	0.1		3.2	4.2	4.4
	11		1.5	0.1	<0.1		0.3	0.2	0.3		3.7	4.0	4.3
Nitro-benzene	4	5.5	<0.1	0.3	0.2	0	0.2	0.1	0.1	0	5.1	5.6	5.6
	7		0.1	<0.1	<0.1		0.2	0.2	0.1		4.7	5.2	5.3
	9		0.1	0.3	0.3		0.1	0.1	0.1		4.9	5.5	5.5
	11		0.4	<0.1	<0.1		0.1	0.2	0.1		4.6	5.4	5.3
Benzidine	4	7.1	3.2	3.0	3.1	0	3.1	3.2	3.2	0	0.6	0.7	0.8
	7		3.7	3.7	4.1		2.6	2.5	2.0		0.9	1.6	2.0
	9		3.8	3.5	3.0		2.2	1.5	0.9		1.1	2.3	3.2
	11		2.8	2.5	2.8		2.4	2.0	1.4		1.7	2.5	3.2
N-Nitroso-diphenyl-amine	4	4.7	0.9	0.7	0.8	0	1.1	1.2	1.1	0	2.5	2.8	2.9
	7		1.1	1.1	1.5		0.6	0.6	0.4		2.9	2.9	2.9
	9		0.7	0.9	0.9		0.7	0.3	0.1		3.2	3.6	3.7
	11		1.2	1.2	1.1		0.9	0.6	0.6		2.6	2.9	3.0
Benzo-thiazole	4	5.1	4.0	3.6	3.2	0	0.9	1.2	1.2	0	0.1	0.3	0.6
	7		3.4	3.4	3.1		1.1	1.3	1.1		<0.1	0.6	0.9
	9		3.3	2.7	3.6		1.8	1.6	0.8		<0.1	0.8	1.6
	11		2.3	1.1	2.3		2.3	2.1	1.6		0.3	0.6	1.1

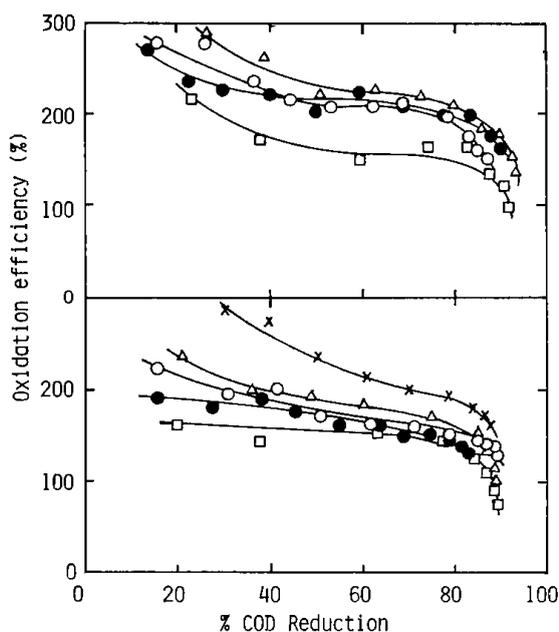


Fig. 6 Oxidation efficiency of ozonation of α -naphthol and nitrobenzene

● : pH 4, ○ : pH 7, △ : pH 9,
□ : pH 11, × : T.O.E. at pH 7

それ故に、N.O.D.は生成した窒素1原子当り4原子の酸素を要するとして計算した。

Fig. 6には、代表的な例として α -ナフトールとニトロベンゼンのO.O.E.およびT.O.E.変化を示した。横軸はCOD除去率である。酸化効率もCOD除去が進むにつれて減少しているが、前述のごとく初期化合物が酸化分解して、より酸化されにくい生成物が生じてくるためと考えられる。 γ -BHCを除く10個の化合物のO.O.E.とT.O.E.をTable 1に示す。酸化効率はCOD除去とともに変化するが、Table 1は便宜的にCOD除去率70%のときの値である。ただし、アセトンシアンヒドリンではCODの70%除去が実験時間範囲では得られなかったため、50%除去率のときの値を示した。

O.O.E.の値は、ほとんど100~200%の範囲にある。O.O.E.が100%を超えることは、オゾン分子の1個以上の酸素が反応に関与していることを示唆する。オゾンが炭素-炭素の二重結合を攻撃する一般的な反応機構と認められているCriegee機構²³⁾では、オゾンの3つの酸素原子がすべて反応に関与し、生成物にも取り入れられる。芳香族化合物とオゾンの反応でもオレフィンの反応と類似の機構が考えられる。フェノールとオゾンの反

応においてもオゾンの3酸素原子が関与する反応機構が提案されている^{8,9,10)}。本報においても芳香環を含む8つの化合物のO.O.E.は、すべて100%を越えている。これに対して芳香環や炭素-炭素二重結合をもたないアセトンシアンヒドリンとジエチレングリコールではO.O.E.は低い値を示しており、オゾンの1個の酸素原子またはラジカルによる攻撃が考えられる。

pHによる酸化効率の違いをみると、pH 7および9で高く、pH 4と11では低い傾向にある。酸性で低いのは反応速度が小さいためと考えられるが、pH 11で低いのは反応は速いがオゾンの自己分解速度も非常に大きいため²⁴⁾、無効に消費されるオゾン量も大きいためと解釈される。次に、O.O.E.とT.O.E.の差はニトロベンゼンのように窒素が容易に硝酸イオンまで酸化される化合物の場合には大きく、ベンジジンやベンゾチアゾールのように窒素の酸化が遅い場合には当然であるが差はほとんど無くなる。酸化効率は実用的にはオゾン処理効率の評価のための一指標となり得るし、また化学的には反応機構を推定するうえで参考になる。

3.4 TOCの減少

TOC測定を行うための前処理として、試料溶液に少量の濃塩酸を加えて酸性にし、ヘリウムでばっ気して無機炭素を除去した。このばっ気の間、有機物質自体のストリッピングも起った。特にアセトンシアンヒドリンやニトロベンゼンのような揮発性物質ではその程度は大きく、残存TOCの分析がほとんど無意味であった。フェノールや α -ナフトールでもストリッピングによる25~50%のTOC損失があった。また、他の化合物においても多少のTOC損失が生じた。それ故にTOCの分析値は精度の悪いものであり、オゾン処理によるTOC減少の値も処理特性の定性的な評価にのみ用い得るものであることを断っておく。

6つの化合物のTOC減少曲線をFig. 7(a)および(b)に示す。多くの場合50%以上のTOC除去率が得られたが、COD減少速度に比べTOC減少速度はかなり小さい。有機化合物がオゾンによって容易に分解して、酸素含量の大きい生成物を生じてCODは減少するが、さらにCO₂まで酸化されてTOCを減少させる反応は容易に進行しな

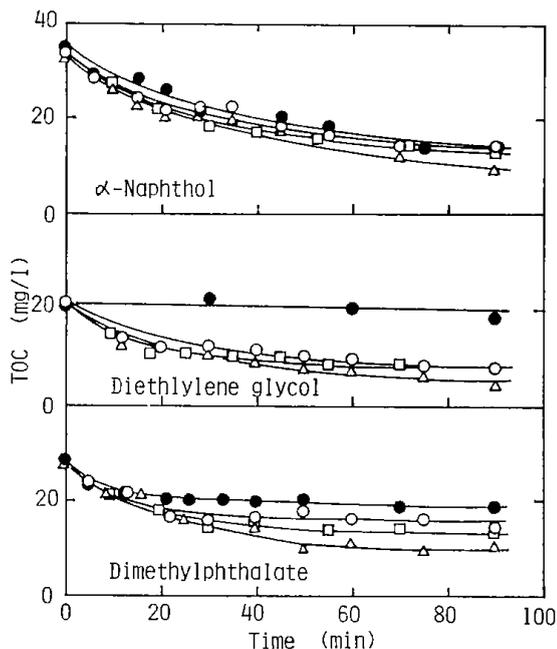


Fig. 7 (a) TOC reduction by ozonation

● : pH 4, ○ : pH 7, △ : pH 9,
□ : pH 11

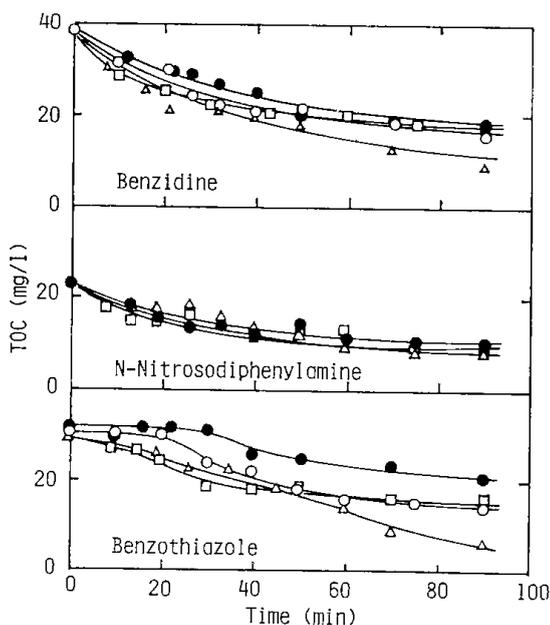


Fig. 7 (b) TOC reduction by ozonation

● : pH 4, ○ : pH 7, △ : pH 9,
□ : pH 11

いことを示している。

3.5 紫外吸収スペクトル

芳香族化合物は 250~300 nm に吸収ピークを持っているが、オゾン処理によってこのピークは

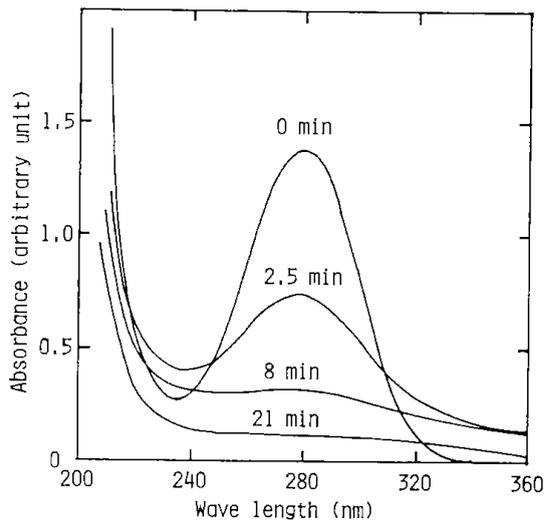


Fig. 8 UV-Spectral change by ozonation of benzidine at pH 9

速やかに消失した。一例として、ベンジジンの吸収スペクトル変化を Fig. 8 に示す。芳香族化合物のオゾン処理において、初期には透明だった溶液が黄色または褐色に着色することが多かった。これは、Fig. 8 にも見られるように長波長側の吸光度の増加となって現われた。この着色もオゾン処理を継続してゆくとしだいに消失していった。

ピーク波長における吸光度の減少は、一次反応式には従わず、見かけ零次と一次の間にあった。紫外吸収ピークの速やかな消失はオゾンによるベンゼン環の速やかな開裂を示すものである。

3.6 有機態窒素の無機化

本研究で扱った 11 の化合物のうち 6 つは含窒素化合物である。この 6 つの化合物についてオゾン処理による窒素の形態変化を調べた。その結果を Table 3 にまとめた。この表で有機態窒素 (Org-N) は全ケルダール窒素から $\text{NH}_3\text{-N}$ を差し引いた窒素量である¹⁶⁾。 $\text{NO}_2\text{-N}$ の分析も行ったが、すべての試料において 0.1 mg/l 以下の濃度であったので表には載せていない。 $\text{NO}_2\text{-N}$ が中間物質として生成している可能性は大きいですが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ はオゾンによって迅速に $\text{NO}_3\text{-N}$ に酸化されるため^{21,25)}、溶液中にはごく低濃度でしか存在し得ないものと考えられる。

各化合物の窒素の変化をみると、まずアセトンシアンヒドリンは pH 4 ではオゾンとほとんど反応しないが、他の pH では速やかに分解し有機態窒素は 100% 近く無機化して $\text{NH}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$

が生成した。トリエタノールアミンではすべての pH で有機態窒素は 100% 近く分解し、おもに NO_3^- -N を生じた。ニトロベンゼンからは、ほとんど化学量論的に、また非常に速やかに NO_3^- -N が生成した。ニトロ基がベンゼン環からはずれて容易に NO_3^- -N に酸化されるものと推定される。

ベンジジンの場合には、約 50% の有機態窒素が比較的速く無機化されたが、残りの 50% は容易に分解されなかった。ニトロソジフェニルアミンでは有機態窒素の 70~80% が分解した。主生成物は NO_3^- -N であった。ベンゾチアゾールの窒素の酸化は、pH 4 と 7 では非常に遅く、アルカリ性でやや速くなった。この化合物の窒素のような複素環窒素は化学的に安定性が高く、オゾン酸化も受けにくいと考えられる。

上に述べた 6 つの含窒素化合物でみる限りでは、ニトロ基、第三級アミン、シアノ基などの窒素の無機化は比較的容易に起こるが、アミノ基や複素環窒素の無機化は 50% 程度にとどまり、それ以上は容易に進まないことがわかった。有機態窒素分解の pH 依存性はアセトンシアニドリンでは大きく、他の化合物では小さかった。生成物の NH_3 -N と NO_3^- -N の濃度の割合は化合物や pH によって大きく異なった。 NH_3 -N は最終生成物ではなく、オゾンによってしだいに酸化されて NO_3^- -N になる。この反応は、酸性や中性で非常に遅く、アルカリ性になるに従い速くなる^{26,27)}。アセトンシアニドリンやベンジジンの実験結果はアルカリ性溶液における NH_3 -N から NO_3^- -N への酸化を顕著に示している。

3.7 γ -BHC のオゾン分解

γ -BHC の実験条件や方法は、他の化合物とは大幅に異なっているので独立してこの項で述べる。

γ -BHC の水に対する溶解度は非常に小さいので、 γ -BHC を水に長時間混合して飽和溶液をつくりオゾン処理溶液とした。この溶液の濃度は GC で測定したところ 2.5~3.0 mg/l であった。なお濃度標準溶液は既知量の γ -BHC をアセトンに溶解してつくった。 γ -BHC の濃度が低いのでオゾン注入速度も小さくして、3.7 mg/min とした。

オゾン処理の結果を Fig. 9 に示す。pH 4 においてもわずかな濃度減少がみられるが、これは酸

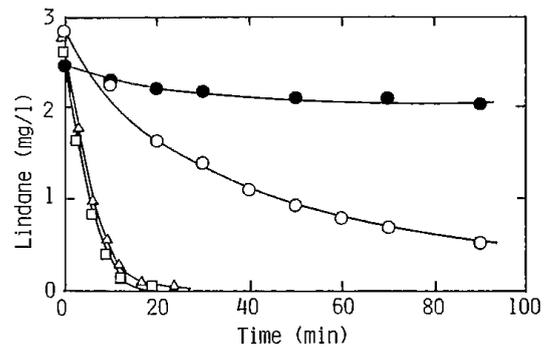


Fig. 9 Decomposition of γ -BHC by ozonation

● : pH 4, ○ : pH 7, △ : pH 9, □ : pH 11

素だけを通気した空試験の結果とほとんど同じであった。それ故に、この濃度減少はストリッピングに因るものであり、この pH ではオゾン酸化はおきないものと判断された。一方、中性とアルカリ性では γ -BHC はオゾンにより分解した。水溶液中の γ -BHC がオゾン分解されることは、既報^{1,16)}でも報告されているが pH 効果等については論ぜられていない。

4. 結 言

有害性有機化合物のオゾン処理特性を調べるために 11 の有機化合物水溶液を pH 4, 7, 9, 11 においてオゾン処理した。pH 4 でアセトンシアニドリン、ジエチレングリコール、 γ -BHC がオゾンとほとんど反応しなかったが、他の pH ではすべての化合物がオゾン分解し、COD, TOC が大幅に減少し、有機態窒素が無機化した。COD 減少, TOC 減少, 窒素の変化などの測定結果および酸化効率の値は有害有機物質を含む排水のオゾン処理プロセスを設計し、また処理効果を予測するうえで有効な指標となり得る。また、これらのデータはオゾンと有機化合物の反応機構を考察するうえでも役立つと考える。

(1976 年 11 月, International Ozone Institute 主催, Workshop on Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials, 於 Cincinnati, Ohio, 発表)

引用文献

- 1) Gardner, D.K. & Montgomery, H.A.C. (1968) The treatment of sewage effluents with ozone, Water & Waste Treatment,

- 12, 92—102
- 2) Hewes, C.G. & Davison, R.R. (1972) Renovation of waste water by ozone, *AIChE Symposium Series*, 69, No. 129, 71—80
 - 3) Wynn, C.S., Kirk, B.S. & McNabney, R. (1972) Pilot plant for tertiary treatment of wastewater with ozone, *ibid.*, 69, No. 129, 42—60.
 - 4) Roan, S.G., Bishop, D.F. & Pressley, T.A. (1973) Laboratory ozonation of municipal wastewater, EPA—670/2—73—075, U.S. EPA, Washington, D.C.
 - 5) 岡沢和好 (1975) 水道水中の有機物と塩素処理, *用水と廃水*, 17, 1259—1267
 - 6) Anonymous (1975) Ozone can help clean water and air, *Environ. Sci. & Tech.* 9, 618—619
 - 7) Niegowski, S.J. (1953) Destruction of phenols by oxidation with ozone, *Ind. & Eng. Chem.*, 45, 632—634
 - 8) Eisenhauer, H.R. (1968) The ozonation of phenolic wastes, *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 40, 1887—1899
 - 9) Sharlatos, Y., Barker, R.C., Haller, G.L. & Yelon, A. (1975) Ozonation of phenol in water studied by electron tunneling, *J. Phys. Chem.*, 79, 2587—2592
 - 10) Gould, J.P. & Weber, W.J.Jr. (1976) Oxidation of phenols by ozone, *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 48, 47—60
 - 11) Evans, F.L. & Ryckman, D.W. (1963) Ozonated treatment of wastes containing ABS, *Proceedings of the 18th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 141—157
 - 12) Mudd, J.B., Leavitt, R., Ongun, A. & McManus, T.T. (1969) Reaction of ozone with amino acids and proteins, *Atmospheric Environment*, 3, 669
 - 13) Walter, R.H. & Sherman, R.M. (1976) Kinetics of the lactate-ozone reaction in an open-loop system, *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 48, 748—752
 - 14) Krasnov, B.P., Pakul, D.L. & Kirillova, T. V. (1974) Use of ozone for the treatment of industrial waste waters, *International Chem. Eng.*, 14, 747—750
 - 15) Suzuki, J. (1976) Study on Ozone treatment of water-soluble polymers. 1. Ozone degradation of polyethylene glycol in water, *J. Applied Polymer Sci.*, 20, 93—103
 - 16) Robeck, G.G., Dostal, K.A., Cohen, J.M. & Kreissl, J.F. (1965) Effectiveness of water treatment processes in pesticide removal, *J. Am. Water Works Assoc.*, 57, 181—199
 - 17) Bober, T.W. & Dagon, T.J. (1975) Ozonation of photographic processing wastes. *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 47, 2114—2129
 - 18) Keith, L.H. & Telliard, W.A. (1979) Priority pollutants, 1. a perspective view, *Environ. Sci. & Tech.*, 13, 416—423
 - 19) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 14th ed. (1976), pp406—440, pp550—554, Am. Public Health Assoc., Washington, DC.
 - 20) Hoigné, J. & Barder, H. (1976) The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Res.*, 10, 377—386
 - 21) 石崎紘三, 緒方敏夫, 池畑 昭 (1973) 亜硝酸イオンなどいくつかのオキシ酸イオンの水溶液中でのオゾン酸化反応, *日本化学会第29秋季年会講演予稿集 I*, pp 744
 - 22) 山田春美, 河村清史, 河野哲郎 (1973) 重クロム酸カリウムによる COD について, *水処理技術*, 14, 1229—1251
 - 24) Kilpatrick, M.L., Herrick, C.C. & Kilpatrick, M. (1956) The decomposition of ozone in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1784—1789
 - 25) Penkett, S.A. (1972) Oxidation of SO₂ and other atmospheric gases by ozone in aqueous solution, *Nature Physical Science*, 240, 105—106
 - 26) 池畑 昭, 清水珠子 (1972) 上水処理を目的としたアンモニア態窒素のオゾン分解, *工業用水*, 164, 13—15
 - 27) Singer, P.C. & Zilli, W.B. (1975) Ozonation of ammonia in wastewater, *Water Res.*, 9, 127—134

第5章 オゾンによるウィルスの不活性化

神力就子・石崎紘三・池畑昭

Abstract

In order to clarify the inactivation mechanism of tobacco mosaic virus (TMV), the degradation of a mixture of four 5'-ribonucleotides (AMP, GMP, CMP, and UMP), yeast RNA and TMV-RNA with ozone (concentration in inlet gas, 0.1-0.5 mg/l) was examined in a phosphate buffer (pH 6.9). In the case of the mixture, GMP alone was degraded in the initial stage. In the ozonation of yeast RNA, the guanine moiety was less vulnerable to attack by ozone than in the case of free GMP, but it again degraded most rapidly among the four nucleotides. In the case of TMV-RNA, the loss of the infectivity by ozone proceeded rapidly within 30 min and was followed by preferential degradation of the guanine moiety. The inactivation of TMV was also discussed with respect to the degradation of its RNA and of its coat protein, and it could be assumed that the degradation of the guanine moiety of TMV-RNA is responsible for the inactivation of TMV because the degradation of coat protein was limited only on the outside of protein coat of TMV.

Key words; Nucleic acid degradation; tobacco mosaic virus inactivation; tobacco mosaic virus RNA inactivation; tobacco mosaic coat protein degradation.

1. 緒言

排水の高度処理水の再利用のためには、水質を保証する公衆衛生的研究が必要である。特に、現在使用されている塩素殺菌法はある種のウィルスの不活性化には不十分ともいわれている¹⁾。そこで、塩素より酸化力の強いオゾンによるウィルスの不活性化について検討を行った。

ウィルスは、細菌と違って1個の宿主さえあれば、一気に増殖していくため処理水中の病原性ウィルスは皆無であることが必須である。そのため、種々の不活性化剤の検討が行われているが²⁾、その不活性化の機構を解明することは、対策をたてる上で重要となってくる。すなわち、ウィルスの活性物質である核酸の部分的破壊が酵素によって、修復可能な程度であるならば、いったん活性を失っても必ずしも致命的とはいえないからである。そこで、オゾンが核酸にどのように作用し、不活性化をもたらしているかを知る第一歩として、化学的、物理的変性をおこす要因に抵

抗性の強いタバコモザイクウィルス(TMV)について、そのオゾンの作用を検討した。TMVは、長さ300 nmの棒状のウィルスで、約2,100個の蛋白質サブユニット(サブユニット1個あたりの分子量は約17,500)から成る蛋白質コートと、約6,400ヌクレオチドの1本鎖RNA遺伝子(分子量約200万)から成っている³⁾。Fig. 1にTMVの模式図を、Fig. 2にTMV-RNAの構成成分の構造式を、Table 1にその組成比を示した。

オゾンによるTMV不活性化の検討の手順として、まずRNA構成単位である5'-モノヌクレオチドの混合物のオゾン反応性を3・1で検討し、3・2においてこれらがポリマーとなった時の反応性をイーストRNAを用いて検討した。次に、このイーストRNAを使用してTMV-RNA不活性化の実験条件を確立の上、3・3において、TMV-RNAのオゾンによる不活性化とその化学変化を検討した。3・4では、TMVそのもののオゾンによる不活性化を検討し、蛋白質コートの

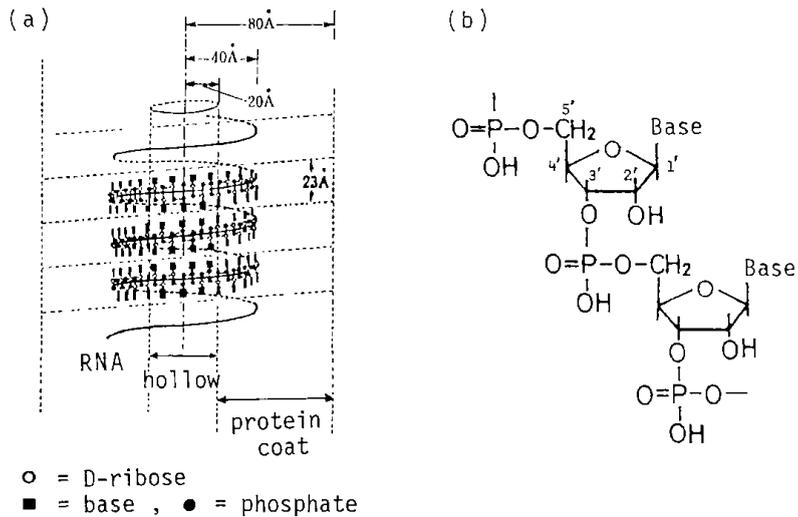


Fig. 1 The structure of tobacco mosaic virus (a) and ribonucleic acid (b)

オゾンによる破壊と不活性化との関連性を考察した。

2. 実験

2.1 試料

5'-モノヌクレオチド(AMP, GMP, CMP, UMP)は、すべてシグマケミカル社製を使用した。

イーストRNA(ベーリンガーマンハイム社製)はゲルクロマトグラフィーにより、分子量およそ15,000にそろえたものである。約80mgのイーストRNAを少量の弱アルカリ性のTris緩衝液にとかし、これをSephadex G-50のカラム(4.6×50cm)に供した。溶出は0.01M Tris-0.05M NaCl緩衝液(pH 7.45)を用い、流速は2 ml/minである。主ピークは、およそ400~600 mlの間に溶出、この溶出液を減圧下濃縮し、冷水で透析した後、凍結乾燥し、乾燥イーストRNA 56 mgを得た。その組成モル比はAMP, GMP, CMP, UMPについて25.0, 26.0, 25.5, 23.5%であった。

TMVは、北海道教育大学生物教室由崎俊道教授より供与された。TMV-RNAは、オゾン処理する直前にTMVからフェノール-ベントナイト法⁴⁾によって調製した。

2.2 オゾネーション

オゾネーションシステムをFig. 3に示した。モノヌクレオチドの混合液組成は、ほぼTMV-RNAの構成比とし、0.04Mリン酸緩衝液(pH

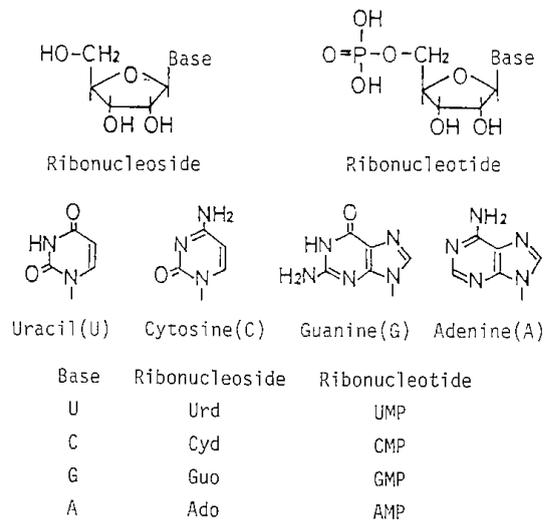


Fig. 2 The chemical structures of ribonucleic acid constituents

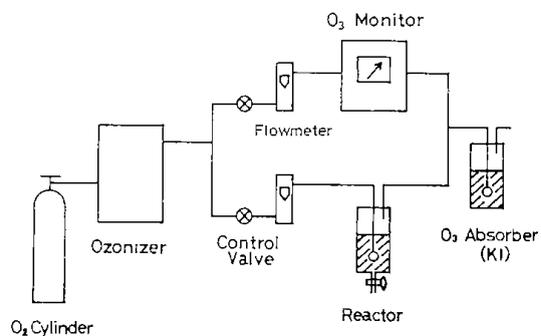


Fig. 3 Experimental ozonation system

6.9)に総量 1 m M となるように溶解した。この溶液 200 ml にオゾン濃度 0.5 mg/l のオゾン化酸素を流速 330 ml/min でガラスボールフィルターを通してバブリングさせた。適当な時間間隔でサンプルをぬきとり、窒素ガスで溶存オゾンを追い出した。

イースト RNA の場合も上記条件でオゾン処理を行った。しかし、TMV-RNA の不活性化の検討ではオゾン濃度を可及的に低くし (0.1 mg/l)、流速も低めた (70 ml/min)。又、氷水で冷却しながら実験を行った。試料は 0.04 M リン酸緩衝液 (pH 6.9) 40 ml に TMV-RNA を濃度 0.25 mg/ml になるように溶解したものである。

TMV のオゾン処理では、その懸濁液は通気によって発泡したため、懸濁液を試験管中ではげしく攪拌しながら、その液面上にオゾン化酸素ガスを接触、吸収させる方法をとった。オゾン反応条件は次の 2 通りである。(1) TMV の懸濁液 6 ml (濃度 10.2 mg/ml) にオゾン濃度 40 mg/l の酸素ガスを流速 330 ml/min で一定時間接触させた後、除蛋白質操作に供した。(2) TMV の懸濁液 7 ml (濃度 2.04 mg/ml) にオゾン濃度 20 mg/l の酸素ガスを流速 670 ml/min で接触させ、適当な時間間隔で 45 分まで 0.5 ml ずつ試料をぬきとり、アミノ酸分析に供した。いずれの場合も 0.04 M リン酸緩衝液 (pH 6.9) を使用し、反応温度を 1 ~ 2 °C に保った。

2.3 高速液体クロマトグラフィー

オゾン処理試料中の残存ヌクレオチドは、日立モデル 635 高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて分離定量した。使用した分離カラムは、アニオン交換樹脂 (Hitachi Custom Ion-Exchange Resin No 2632)、溶離液は 0.1 M NaCl-0.005 N HCl をカラム温度 50 °C 下、流速 1 ml/min で通し、264 nm の吸光度で各ヌクレオチドを定量した。

2.4 RNA の酵素分解

イースト RNA や TMV-RNA のオゾンによる損傷の検討は、これを酵素でモノヌクレオチドに分解したのち、HPLC で分離定量する方法で行われた。酵素分解は、ヌクレアーゼ P₁ を pH 5.0 の酢酸緩衝液に溶かしたものを 1 ml (ヌクレアーゼ P₁ 5 µg を含む) をオゾン反応液 1 ml に加え pH を 5.5 に、温度を 37 °C に一晚保って行った。なお、使用ヌクレアーゼ P₁ 量では存在するリン酸

イオン (20 mM) の酵素阻害作用は回避することが出来た。

2.5 TMV 蛋白質の分析

蛋白質の加水分解は、メタンスルホン酸による方法を用いた。この方法では 5 % 以上の炭水化物が存在した場合、トリプトファンに定量に影響が出るとされているが、あらかじめ TMV 組成 (蛋白質 95%, RNA 5%) に合成したアミノ酸と 5'-モノヌクレオチドの混合液についてこの分解法を適用したところ、大きな影響がないことが分った。そこで、オゾン処理された TMV 懸濁液 0.5 ml を RNA 除去操作をすることなく減圧乾燥し、これを蛋白質分解に供した。分解液のアミノ酸分析には、日立モデル KLA-3B アミノ酸自動分析器を用いた。

2.6 感染力の検定

TMV-RNA のオゾン処理液 0.5 ml に直ちにベントナイト液 0.5 ml (25 mg/ml) を加え⁹⁾、0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7.0) で 3.5 倍に希釈した各試料液をおよそ 20 枚の *Nicotiana glutinosa* L の葉を用いる半葉法に従って、それぞれ接種し⁹⁾、3 日後に生ずる壊疽病斑数で測定した。TMV のオゾン処理液は 0.1 M リン酸緩衝液で濃度 1 ~ 6 µg/ml とし、これを接種した。

3. 結果と考察

3.1 GMP, AMP, UMP, CMP 混合液のオゾン反応性

Fig. 4(b) に示すとおり、反応の初期では GMP のみが分解した。すでに、モノヌクレオチド各々のオゾンによる分解様式について報告したが⁷⁾ 要約すれば、その分解性は GMP > UMP, CMP >> AMP の順であり、GMP の分解性が極めて高いことが特徴的であった。混合物のオゾン分解において、初期に GMP のみが分解されるという選択性の発現は、反応性の高い GMP が溶液中に溶解拡散するオゾンを、極めて早く消費するためと考えられる。このことは、ヌクレオチドが約 6, 400 個連なった分子量およそ 200 万もある高分子の TMV-RNA の場合、どの様に影響されるであろうか。この様なオゾンのグアニンへの優先的攻撃がポリヌクレオチドにおいても生じるであろうか。これらの点についてまず、入手しやすいポリヌクレオチド、すなわちイースト RNA について、そのオゾン反応性を次に検討した。

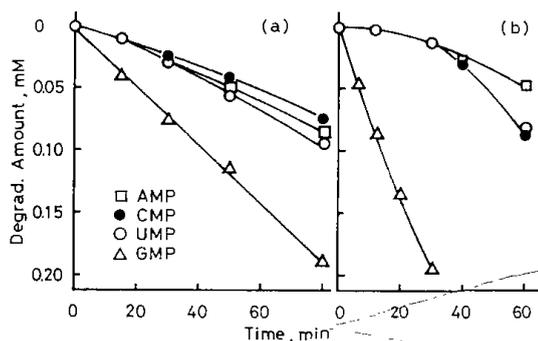


Fig. 4 Degradation of yeast RNA (a) and the mixture of 5'-ribonucleotides (b). Starting concentration of AMP, GMP, CMP, and UMP: (a) 250, 260, 255 and 235 μM ; (b) 310, 230, 180 and 280 μM ; O_3 concentration in inlest gas, 0.5 mg/l; flow rate, 330 ml/min; pH 6.9

3.2 イースト RNA のオゾン反応性

イースト RNA のオゾン分解の結果を Fig. 4(a) に示した。混合液の場合に比べて、全体に分解が遅いことが分る。特に、イースト RNA の GMP 部分はモノヌクレオチドの混合液の場合よりも分解が遅い。一方、UMP, GMP, AMP 部分はモノヌクレオチド混合液の場合よりも早く分解する結果になっている。これは、グアニン部分が高分子鎖に固定され、スタッキングなどの効果によってオゾンの攻撃を受けにくくなっているためと考えられ、その分だけ、オゾンが他のヌクレオチドに作用したと考えられる。しかし、ポリヌクレオチド鎖の中の他のどの核酸塩基よりもグアニン部分が最も早く分解するという事は明らかである。

オゾン反応によって分子鎖が切れるかどうかということは、不活性化の原因として大きな問題である。そこで 10, 15, 30, 50, 80 分間オゾン処理されたイースト RNA のゲルクロマトグラフィーを行った。Fig. 5 で分るように、分子鎖の切断はヌクレオチドの総分解量が 8% (オゾン反応時間で 15 分) に達しても、ピーク位置に変動はなく、分子量分布に変化がないことが判明した。すなわち、イースト RNA のオゾン処理において、まずグアニン部分が分解されはじめると判断される。これまで、オゾンによる不活性化を X 線照射による場合と同様に $\dot{\text{O}}\text{H}$ ラジカル反応とみ

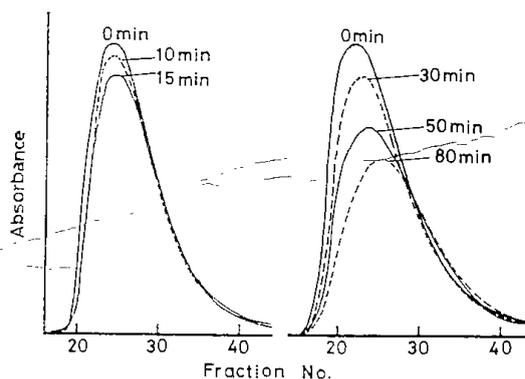


Fig. 5 Gel chromatograms of ozonized yeast RNA. Sample was the same as in Fig. 4a. The same volume of each sample was applied to a column (Sephadex G-50; column size, 2.2×50 cm). The column was eluted with Tris buffer (0.01 M Tris-0.05 M NaCl, pH 7.45; fraction volume, 5 ml; flow rate, 0.5 ml/min)

なし⁸⁾、ヌクレオチド鎖切断が先行するものとするような考えが見うけられたが、今回の結果はこれを否定するものである。グアニンの分解が先行するというこの我々の知見は、さらに詳細に確認する必要があるが、オゾンのグアニンとの反応性の速さ、一方、オゾンによる糖部分の分解の緩慢さ、その結果としてリン酸エステル結合がかなり安定であったこと⁷⁾からみて、ほぼ妥当と考えられる。

3.3 TMV-RNA のオゾンによる不活性化

TMV-RNA のオゾンによる不活性化を検討するにあたって、その実験条件確立のためにイースト RNA を使用した。Fig. 6 に低濃度オゾンによる分解結果を示す。この条件で反応させた TMV-RNA の分解結果を Fig. 7 に示したが、TMV-RNA はイースト RNA に比し、ヌクレオチド減少の開始が遅れている。使用したイースト RNA では、厳密な高次構造は期待できないので、その違いを反映していると思われる。一方、グアニンの分解がもっとも早く始まることについては、これまでの結果と同様であった。感染性は、酸素ガスのみによる対照実験では 140 分にわたって変化しなかったが、オゾン吹きこみによって直ちに減少し始め、30 分には完全に感染性を喪失した。一方、この間にはヌクレオチドの減少

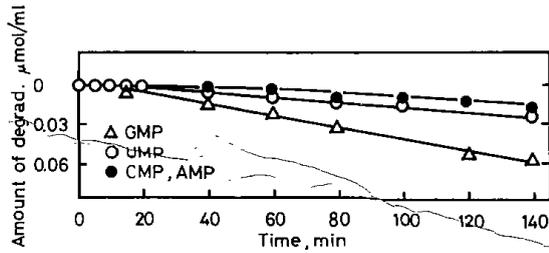


Fig. 6 Degradation of yeast RNA. Starting concentration (sum of four nucleotides), $570 \mu\text{M}$; O_3 concentration in inlet gas, 0.1 mg/l ; flow rate, 70 ml/min ; temperature, 2°C ; pH 6.9

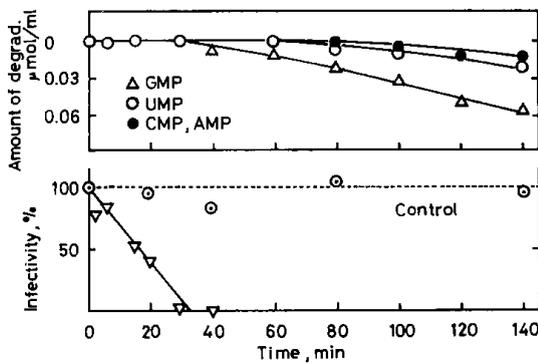


Fig. 7 Inactivation and degradation of TMV-RNA. Starting concentration (sum of four nucleotides), $860 \mu\text{M}$. Conditions of ozonation were the same as in Fig. 6.

は認められなかった。ウィルスの不活性化の原因としては、核酸のヌクレオチド鎖の切断、核酸塩基などの部分変化などが考えられる。前者については、今後確認を要するが、これまでに示唆されたリン酸エステル結合のオゾンに対する相対的安定性及びイースト RNA のゲルクロマトグラフィーの結果からみて、切断される可能性は少ないと思われる。後者の場合、核酸の中の何個のヌクレオチドの変化でウィルスが不活性化するかということであるが、Schusterらは、亜硝酸による脱アミノ化反応を用いる化学的方法によって、TMV-RNA の生物活性単位の定量を行った⁹⁾。これによると TMV-RNA の 6,000 個のヌクレオチドのうち、2 個の塩基が変化すると不活性化されていることが判明した。一方、我々の分析法

(オゾン処理、酵素分解、HPLC にいたる全操作)の精度は Table 1 に示すように GMP について 0.93% であるので、TMV-RNA を構成するおよそ 1.587 個のグアニン塩基のうち最大 15 個が、HPLC 法によって GMP の減少が認められる以前にすでに分解している可能性が十分考えられる。したがって、TMV-RNA のオゾンによる不活性化の可能なメカニズムの 1 つとして、グアニン部分のオゾンによる優先的破壊を考慮することが可能と思われる。

3.4 TMV のオゾンによる不活性化

自然界においては、ウィルスはその核酸を蛋白質コートで包みこんだ形で存在している。したがって、蛋白質コートが破損されない限り中の核酸は損傷を受けない。しかし、TMV の場合棒状の形の真中が中空となっており、それにそって RNA が埋め込まれているため、オゾンによる蛋白質コートの破壊に待たなくとも、RNA はオゾンによって損傷を受けることが考えられる。そこで、本節では蛋白質コートと RNA のオゾンによる損傷を並行して検討した。

3.4.1 TMV-RNA の分析

(1)の条件下、オゾン処理された TMV の各試料 5.5 ml について除蛋白質操作を行い、酵素分解後各 5'-モノヌクレオチドを定量した。除蛋白質操作で得られる TMV-RNA 液の量及び濃度は、それぞれ 1~2.5 ml, $0.1\sim 0.5 \text{ mg/ml}$ というように一定ではなかったため、AMP を基準に CMP, UMP, GMP の相対変化を求めた。AMP を基準にすることについては、AMP の分解速度が他より著しく遅いこと⁷⁾、また、TMV-RNA が感染性を喪失した後もかなり長時間、AMP の減少が観測されないことがすでに判明しているので問題はないと考えられる。結果を Fig. 8 に示す。

オゾン処理時間が 40 分を過ぎると感染性はなくなるが、TMV-RNA の場合と同様にヌクレオチドの組成比の変化は見られなかった。しかし、70 分になると GMP の減少の傾向がわずかだが見られ、GMP が最初に減少傾向を示したという点で、これまでの結果と一致していた。

3.4.2 TMV 蛋白質の分析

蛋白質コートは Fig. 9 に示したように Ala, Arg など 16 種類のアミノ酸、158 個が結合してできた、そら豆様のサブユニット約 2,100 個が集

Table 1 Standard deviation of analysis of TMV-RNA

	CMP	AMP	UMP	GMP	Total
Mean value \bar{X} (mM)	0.149	0.237	0.234	0.204	0.824
$\Sigma (X - \bar{X})^2$	8×10^{-6}	10×10^{-6}	9×10^{-6}	68×10^{-6}	118×10^{-6}
Number N	20	21	26	19	19
Variance σ^2 ($=\Sigma/N$)	0.4000×10^{-6}	0.4761×10^{-6}	0.3462×10^{-6}	3.5789×10^{-6}	6.2105×10^{-6}
Standard deviation σ (mM)	6.32×10^{-4}	6.90×10^{-4}	5.88×10^{-4}	1.89×10^{-3}	2.49×10^{-3}
Standard deviation $100\sigma/\bar{X}$ (%)	0.42	0.29	0.25	0.93	0.30
Number of nucleotide	1152	1843	1818	1587	6400
Standard deviation (number)	4.8	5.3	4.5	14.8	19.2

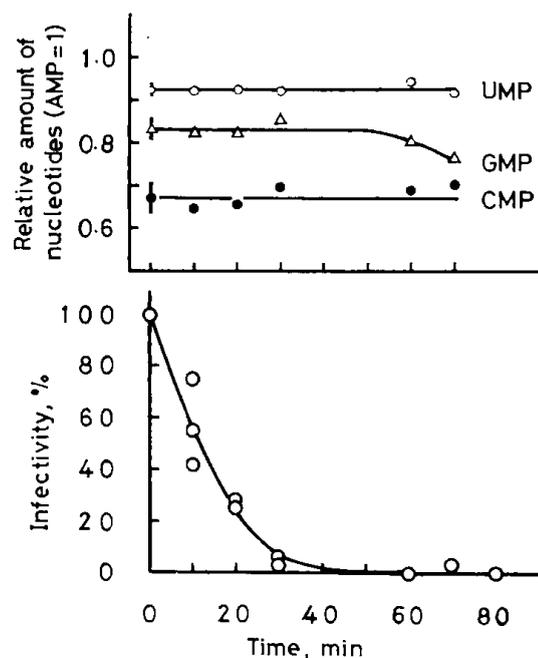


Fig. 8 Inactivation of TMV and degradation of its RNA. Starting concentration of TMV, 10.2 mg/ml; O_3 concentration in oxygen gas, 40 mg/l; flow rate, 330 ml/min; temperature, 2°C; pH 6.9

合してできている。このサブユニットに対するオゾンの作用を検討する前に、サブユニット組成に混合したアミノ酸混合液についてオゾン処理を行った。Fig. 10 から分かるように、Try, Tyr, Cys が急速に分解されるが、Glu, Lys, Thr,

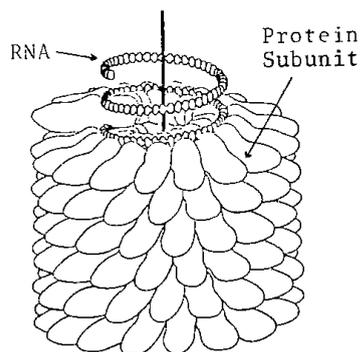
Val などのアミノ酸は、分解されにくいことが分った。

実験に、TMV をオゾン処理し、そのアミノ酸分析を行った結果を Fig. 11 に示したが、Try, Tyr がいち早く分解していた。TMV の活性との関連では、感染性を 100% 喪失する 20 分で、Try はほぼ完全に消失し、続いて Tyr が分解されていたが、その他のアミノ酸にはほぼ変化が見られなかった。

3.4.3 考察

最近、Bloomer らは TMV の蛋白質コートの構造について詳細な報告をした¹⁰⁾。以下にその結論部分を引用する。彼らは蛋白質サブユニットの 20 S 会合体*の、分解能 2.8 Å X 線回析による解析結果を Fig. 12 に示すように模式的にあらわした。これは TMV を輪切りにした時のサブユニットの状態に近いと考えられている。20 Å までが TMV の中空部分の半径に相等する。RNA は 40 Å の位置で 1 つ 1 つのサブユニットと結合し、16 個と 1/3 個のサブユニットで一層の円盤状を形成し、そのくりかえしで筒型の棒状になる。外側の黒い部分は疎水性の相互作用で、ディスクを縁どる連続的な帯の形成を示しており内側の点の部分では親水性の相互作用で左右に連らなっている。さらに彼らは、ディスクの横断面を Fig. 13 のように示した。RNA は約 40 Å 位置で Arg と結合してタンパクの中に埋めこまれており、内側のループは RNA が固定されると、RNA をとおった形になると考えられている。

Ala	14	Lys	2
Arg	11	Phe	8
Asp	18	Pro	8
Cys	1	Ser	16
Glu	16	Thr	16
Gly	6	Tyr	4
Ile	9	Try	3
Leu	12	Val	14
Total 158			



TMV Protein Coat

Fig. 9 Amino acid composition of protein subunit of TMV

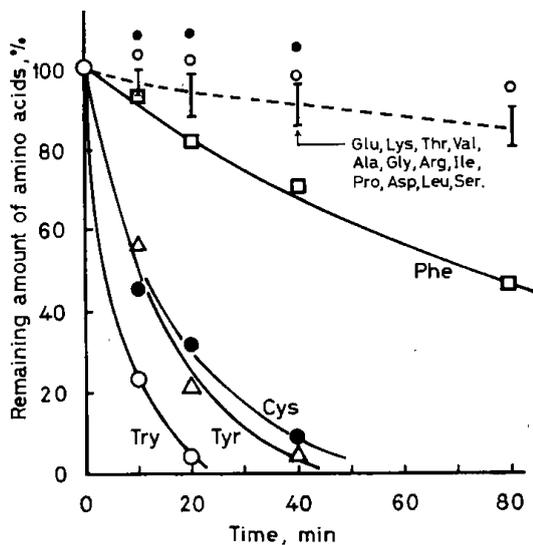


Fig. 10 Degradation of the mixture of amino acids. Total concentration, 36.8 mM (0.2 M phosphate buffer, pH 6.9) is approximately equal to that obtained from coat protein of 5 mg TMV/ml.

Conditions of ozonation were the same as in Fig. 8.

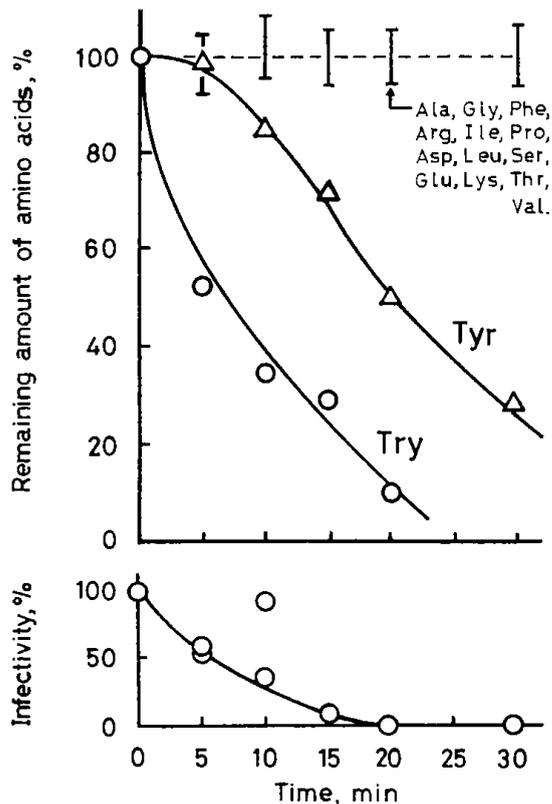


Fig. 11 Inactivation of TMV and degradation of its coat protein. Starting concentration of TMV, 2.04 mg/ml; O_3 concentration in oxygen gas, 20 mg/l; flow rate, 670 ml/min; temperature, 2 °C; pH 6.9

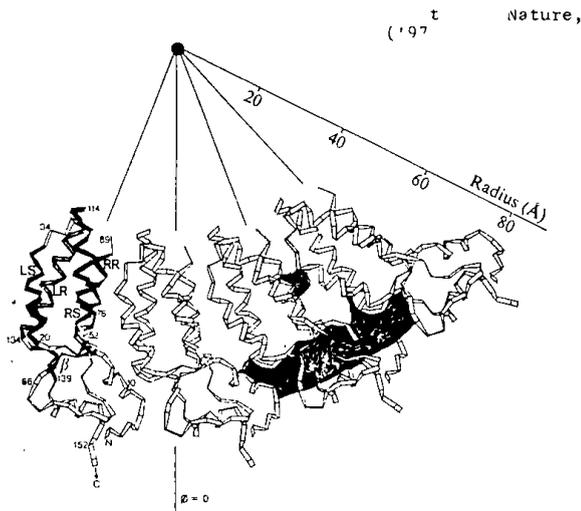


Fig. 12 The folding of the polypeptide chain and lateral interactions between subunits(cited from ref. No10).

このような、TMVの蛋白質コートとRNAの関係を念頭に、実験結果を考察すると、オゾンによって分解された Try, Tyr, Cysは、大体 60 Å から外側の部分にあり、このことからこれらのアミノ酸は蛋白質コートの外側から侵入してきたオゾンにより分解されたと考えられる。Tryの分解機構についてはキヌレニンに変化するとされ、この場合もポリペプチド鎖がすぐに切断されるものではないと考えられる¹¹⁾。又、TMVが不活性化された時点で Tyrの損傷が50%であることから、オゾンが蛋白質層をつきぬけてRNAに達したとは考えられない¹²⁾。一方、TMV-RNAが、もっとも早くオゾンにさらされるのは中空部分の両端であるが、5'末端にはグアニン塩基が繋がっているところから¹³⁾、この部分がオゾンにより損傷を受けやすいことが推定される。一方、

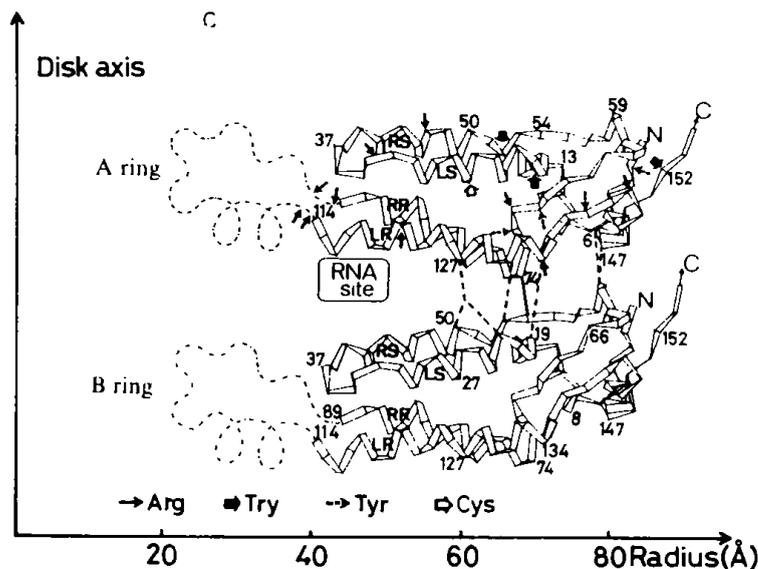


Fig. 13 Side view of a sector through the disk showing the relative disposition of subunits in the two rings (cited from ref. No10).

* ディスクといい、17個のサブユニットが会合して中空円板が二層に重りあったもの。RNAと蛋白質が再構成反応を開始するのに必須の蛋白質会合体である。

TMVが宿主となるタバコ葉細胞に入るには、5'末端から蛋白質コートを開いて入ると考えられる¹⁴⁾。したがって、5'末端のグアニン部分の損傷で、コート蛋白質のアミノ基と新たなクロスリンクが生じていれば蛋白質コートを脱ぐことが出来なくなるので、これも不活性化の一因と考えられる。これらの詳細については今後、検討する予定である。

4. ま と め

本章では、排水の高度処理水の再利用を目的に、最終行程に酸化力の強いオゾンによる殺菌、ウィルスの不活性化を想定し、その作用機序を検討した。基礎実験として、モノヌクレオチドの混合物のオゾン処理及び高分子核酸であるイーストRNAのオゾン処理を行い、グアニン部分が最も早く分解されることを確認した。次にウィルスのモデルとして化学的、物理的変性をおこす要因に抵抗性の強いTMVをとりあげ、そのオゾンに対する反応性を検討した。その結果、TMV-RNAの不活性化はグアニン部分の分解によると判断したが、このようなプリン核が破壊されるという損傷をオゾンが与える⁷⁾ことからみて、オゾンを有力な不活性化剤と考えることが出来るだろう。TMVの不活性化の機序については、少なくとも蛋白質コートの破損が原因とは考えられなかった。しかし、内部のRNAが損傷を受けたとして、これがコート蛋白質とクロスリンクするなら^{12,15)}、これも不活性化の一因と考えることが可能であるので、不活性化の機序についてはさらに検討が必要と考えられる。しかし、これまでTMVのオゾン処理による不活性化の機構は、電子顕微鏡によるTMV粒子の形態変化の観察などによりマクロ的にとらえられていたにすぎなかったが、今回の検討で分子レベルの問題としてとらえ直したことの意義は大きいと考える。

今回の検討を通して、オゾンがグアニンに作用することが判明したが、その損傷はG-Cの水素結合に影響をもたらすため、オゾンは単にウィルスの不活性化のみならず、生体遺伝子にも大きく影響してくる。最近の大気汚染では、窒素酸化物などから二次的に生成されるオゾンが主役の1つと考えられ¹⁶⁾、生体への影響について関心を集めているので、本研究がこの方面でも役立つことを期待するものである。

引 用 文 献

- 1) Engelbrecht, R. S. (1976) Removal and inactivation of enteric viruses by wastewater and water treatment processes. "Advanced Wastewater Treatment", JRGWP Seminar (ed. Japan Research Group of Water Pollution), 109-143, Tokyo
- 2) Augenstein, H. W. (1974) Use of chlorine dioxide to disinfect water supplies. *J. AWWA*, 66, 716-717; Bull, R. J. (1980) Health effect of alternate disinfectants and their reaction products. *J. AWWA*, 72, 299-303
- 3) 岡田吉美(1982)RNA 遺伝子のクローニング, 「遺伝子としてRNA」(岡田吉美, 石浜明編), 132 pp., 講談社, 東京
- 4) Fraenkel-Conrat, H., Singer, B., and Tsugita, A. (1961) Purification of viral RNA by means of bentonite. *Virology*, 14, 54-58
- 5) Singer, B., and Fraenkel-Conrat, H. (1961) Effects of bentonite on infectivity and stability of TMV-RNA. *Virology*, 14, 59-65
- 6) Holmes, F. O. (1929) Local lesions in tobacco mosaic virus. *Bot. Gaz.*, 87, 39-55
- 7) Ishizaki, K., Shinriki, N., Ikehata, A., and Ueda, T. (1981) Degradation of nucleic acids with ozone, I. Degradation of nucleobases, ribonucleosides and ribonucleoside-5'-monophosphates. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 29, 868-872
- 8) Brinkman, R., Lamberts, H. B., and Veniga, T. S. (1964) Radiomimetic toxicity of ozonised air. *Lancet*, 1, 133-136 and references cited therein; Zelac, R. E., Cromroy, H. L., Bolch, W. E., Dunavant, B. G., and Bevis, H. A. (1971) Inhaled ozone as a mutagen, II. Effects on the frequency of chromosome aberrations in irradiated Chinese hamsters. *Environ. Res.*, 4, 325-342 and references cited therein.
- 9) Schuster, V. H., and Schramm, G. (1958) Bestimmung der biologisch wirksamen Einheit in der Ribosenucleinsäure des

- Tabakmosaikvirus auf chemischen Wege. *Z. Naturforsch.*, **13**, 697-704
- 10) Bloomer, A. C., Champness, J. N., Bricogne, G., Staden, R., and Klug, A. (1978) Protein disk of tobacco mosaic virus at 2.8Å resolution showing the interactions within and between subunits. *Nature*, **276**, 362-368
- 11) Sakiyama, F., and Natsuki, R. (1976) Identification of tryptophan 62 as an ozonization-sensitive residue in hen egg-white lysozyme. *J. Biochem.*, **79**, 225-228
- 12) Matus, V. K., Mel'nikova, A. M., Okun, I. M., Solbozhanina, I. M., and Konev, S. V. (1980) Structure-modifying action of ozone on plasmatic membranes. *Vesti Akad. Navuk BSSR, Ser. Biyal. Navuk*, (1) 125-128 (*Ozone Chem. Technol.*, **19**, No. 312(1980); *Chem. Abstr.*, **92**, 141419e).
- 13) 岡田吉美(1977)続タバコモザイクウイルス物語, 現代化学, 12月, 12-20; Zimmern, D. (1975) The 5'end group of tobacco mosaic virus RNA is m⁷G^{5'}ppp^{5'}Gp. *Nucleic Acids Res.*, **2**, 1189-1201
- 14) Ohno, T., and Okada, Y. (1977) Polarity of stripping of tobacco mosaic virus by alkali and sodium dodecyl sulfate. *Virology*, **76**, 429-432
- 15) Verweij, H., and van Steveninck, J. (1979) Effect of ozone on erythrocyte membrane proteins. *Chemosphere*, **8**, 443-448; Chan, P. C., Kindya, R. J., and Kesner, L. (1977) Studies on the mechanism of ozone inactivation of erythrocyte membrane (Na⁺+K⁺)-activated ATPase. *J. Biol. Chem.*, **252**, 8537-8541; Hamelin, C., Sarhan, F., and Chung, Y.S. (1977) Ozone-induced DNA degradation in different DNA polymerase I mutants of *Escherichia coli* K12. *Biochem. Biophys. Res.*, **77**, 220-224
- 16) 馬場義雄(1978)スモッグチャンバー実験と環境大気中の光化学反応との比較, 化学と工業, **31**, 758

Advanced Wastewater Treatment for Low Temperature Environment

(FY 1977-1981)

Akira Ikehata, Yasuo Kumagai, Shogo Fujigaki,
Shigenobu Tanaka, Yuji Yokota, Tetsuo Senzaki,
Katsuji Ishibashi, Yoshio Noda, Nariko Shinriki,
Kozo Ishizaki and Hidetoshi Matsuyama.

In the cold northern district, as Hokkaido, the cost of water treatment has been almost three times higher than that in the warm district, as far as existent treatment systems are concerned, due to following reasons: water treatment facilities need some sheds which protect themselves from freeze, and treating water consumes much heat energy to keep suitable temperature. This has been a serious barrier which prevents the popularization of wastewater treatment in the district. Therefore, acceleration of reasearch and development on the water treatment technique or engineering fit for the low temperature environment are required. To contribute to the local demands, the special research of a five year plan was carried out.

The background of the research are as follows :

- 1) Development of advanced wastewater treatment process composed of compact apparatus —
Advanced wastewater treatment (AWT) is necessary not only for the protection of environment, but for the reuse of wastewater for the preservation of water resources. The wastewater treatment systems for the cold region should be designed to minimize heat loss, to start up rapidly and to handle easily.
- 2) Isolation of microorganisms having high activity even in low temperature —
In order to promote biological treatments such as activated sludge and denitrification, efforts should be done for looking for psychrotrophic microorganisms from native environment.
- 3) Control of hazardous minor components such as organic substances and viruses —

The goal of effluent quality from the advanced treatment process are 10 mg/1 of BOD, 2 mg/1 of $\text{NH}_3\text{-N}$, and 0.2 mg/1 of $\text{PO}_4\text{-P}$.

These levels were decided from the view point of the recycling use of the wastewater, such as primarily treated sewage or food industry effluents, for industrial water.

With the establishment of these levels, development of following treatment process was assigned :

Oil separation by coalescent method (Step 1) → activated sludge treatment with multi-stage column (Step 2) → biological denitrification in combination with solid adsorbents (Step 3) → phosphorous removal by contact flocculation filtration and adsorption (Step 4).

Treatment of excess sludge using fluidized bed furnace was studied in parallel.

In the early stage of the project, researches were mainly conducted on the development

of the detailed design data for the selected unit treatment systems.

In the final year, continuous flow tests of the total system (AWT process), joined with each unit treatment systems in series by the order from Step (1) to Step (4), were carried out using various kinds of model wastewater prepared by mixing of primary sewage effluent, oils, and corn steep liquor for the evaluation of the process, and following results were obtained :

- 1) All equipments of the selected treatment systems can be designed to compact, and enclosed tower type ones.
- 2) The developed AWT process has the capability to produce water of good quality, enough to meet the standards for industrial water.

The details of the results are described from chapter 1 to 6 in the first part of this issue.

In the second part of the issue, results of the fundamental studies related to the project are described on the following subjects: some aspects of activated sludge in low temperature (chapter 1), isolation and characterization of phyco-trophic denitrifying bacterium (chapter 2), nitrogenous products obtained by ozonation of azo-dyes (chapter 3), ozonation of hazardous and toxic organic compounds in aqueous solution (chapter 4), and inactivation of virus by ozonation (chapter 5).

北海道工業開発試験所報告
第 29 号

昭和58年3月15日 印刷
昭和58年3月20日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 正文舎印刷株式会社
札幌市白石区菊水2条1丁目4番27号
電話 011 (811) 7 1 5 1

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 29 Mar. 1983

Contents

Part 1 Development of advanced wastewater treatment process for low temperature environment.	
Chapter 1 Oil separation by coalescent method.	(9)
Chapter 2 Activated sludge treatment with multi-stage columns.	(16)
Chapter 3 Biological denitrification in combination with solid adsorbents.	(24)
Chapter 4 Phosphorous removal by contact flocculation filtration and adsorption.	(30)
Chapter 5 Thermal treatment of excess sludge.	(44)
Chapter 6 Evaluation of the developed AWT process by continuous flow tests and conclusion of the study.	(49)
 Part 2 Fundamental researches based on the advanced wastewater treatment for low temperature environment.	
Chapter 1 Some characteristics of activated sludge in low temperature.	(57)
Chapter 2 Isolation and characterization of psychrotrophic denitrifying bacterium.	(68)
Chapter 3 Nitrogenous products obtained by ozonation of azo-dyes.	(77)
Chapter 4 Ozonation of hazardous and toxic organic compounds in aqueous solution.	(82)
Chapter 5 Inactivation of virus by ozonation.	(92)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-16 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan