

北海道大学 正会員 寺嶋重雄
〃 〃 寺嶋和宏

1. はじめに

生物学的接触酸化法としてハニーカムを利用する方法が小島により紹介されて、その有効性如何が問題となっている。筆者は近年の水質汚濁問題としての活性汚泥による下水処理の大きな問題点は固液分離の不完全さと高負荷による処理水質の悪化にあると考える。特に後者の問題には、高濃度負荷及び高水量負荷による下水の不完全浄化と生物処理の属性として平衡水質レベルの上昇の2点が含まれていると考える。下水の生物処理施設が過負荷な故に水質レベルが上昇する問題はさておき、活性汚泥二次処理水の水質特性及び処理特性を知ることは、下水処理の高度化が叫ばれている現在重要であろう。一体下水は高級処理としての標準活性汚泥法でどこまで処理し得るのであろうか。バッチ法で基質除去実験を行なった場合について、基質除去が終了後の空エアレーション時間とともに残存に溶解性物質が増大してくることはしばしば観測されている。一つのモデルとして混合液微生物濃度を一定かつ負荷によって基質除去速度一定とし、初期基質濃度を変えてバッチ実験を行なった場合について考えてみる。図-1 次の四つの機構が考えられる。

①、いずれの場合も負荷に関係なく一定の平衡水質レベルまで下がって後変わらない。②、いずれも一定レベルまで下がるが後でそれぞれ増加してくる。③、①の場合と逆に負荷が高い程平衡レベルが高く、その後変わらない。④平衡レベルが高く、その後徐々に増加してゆく。活性汚泥の環境条件によって種々な場合が考えられる訳であるが、それについては別に研究の必要があると考え、ここではこれ等の水質レベルの上昇とその水質特性についてゲルクロマトグラフィーによって中味を把握し更にこれをハニーカム接触酸化法による高度処理としての処理性についての実験的検討を行なったものである。

II. 実験装置と実験方法

用いたハニーカムは内径4mmで $975\text{ m}^2/\text{m}^3$ の表面積を有するもので12Lの塩ビ製槽に、 $14\text{ cm} \times 14\text{ cm} \times 45\text{ cm} \approx$ 約 60 m^2 有するハニーカムを充填したものである。水の循環はエアリフトで、 3 L air/min で約 2 m/min の流速が得られる。二次処理水；厨房廃水（残飯を利用して人為的に濃いものを用いた）を24時間サイクルのバッチ処理をした1時間沈殿上澄水を同じくバッチ式でハニーカム接触酸化槽に供した。

厨房廃水バッチ負荷 $0.5\text{ Kg COD/Kg MLSS} \cdot \text{日}$ 、 $\text{MLSS}; 2000\text{ PPM}$ ；ここで用いられた二次処理水は充分空エアレーションを受け生物的に不活性な物質（ BOD 不活性）と考えられ、そういう二次処理水がいわば河川の自浄作用をコンパクトにした処理装置で更にどこまで処理され得るかを検討するものである。

分析方法： TOC ：全有機炭素自動分析計 TOD ： $1.67 \times \text{TOC}$

炭水化物：フェーレル硫酸法, as glucose 濃度単位：PPM

蛋白質：フォーリン法, as *Bovine albumin* 濃度： $0.45 \times \text{mg}$ プラズマフィラグー

アミノ-N：ニンヒドリン反応

濃縮：減圧濃縮 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ { 固地処理水関係は20倍
その他は全て10倍濃縮した }

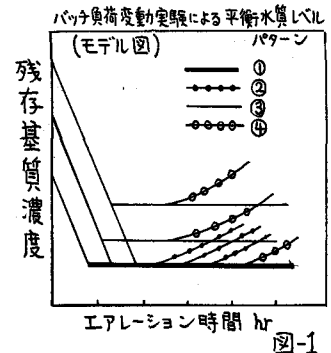


図-1

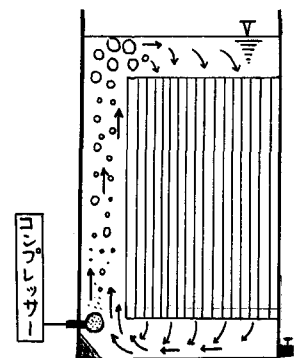


図-2

Ⅲ. 実験結果と考察

i) 汚泥濃度を一定にして初期基質濃度を4段階に変え負荷変動のバッチ実験を行なった結果を図-3に示す。MLSS₂₀ 1820ppm 直線Aはそれぞれの最低平衡レベルとその時間を示し、B, Cは空エアレーションを36時間、65時間続けた時の平衡濃度である。この例は丁度図-1における④にあたるものである。最も負荷の高いものについて24時間後の汚泥と65時間後の汚泥についてその水質特性がどう変わったかをゲルクロマトグラフィーにより検討した。図-4 用いたゲルはSephadex G-25(展開液: 蒸留水, 溶出速度35ml/hr, フラクション5ml, charge 5ml カラム, d=2.5cm, l=60cm) 分画後各フラクションの紫外部吸光度, TOC, 炭水化物, Protein 等のスペクトルをとった。図-4, その結果増加したTOC分はほとんどPeak I(分画位置より分子量5000以上と5000前後のもの)によって占められ、UV TOC, 炭水化物, 蛋白質が増大している。Peak Iの物質は多糖類(polysaccharide)で細胞壁物質である。又Peak I部分のより低分子量側に蛋白質のPeakが炭水化物のPeakとずれて出現しているがこれは細胞膜に含まれている糖たんぱく質(glycoprotein)と考えられる。それ等の構造は次のようなものである。

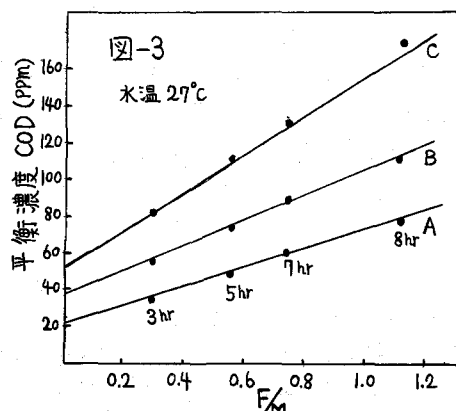
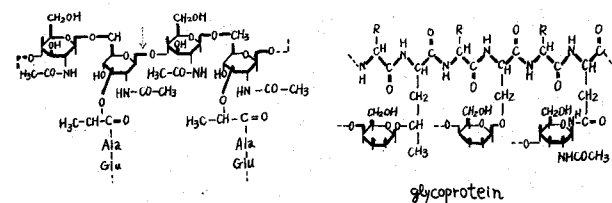
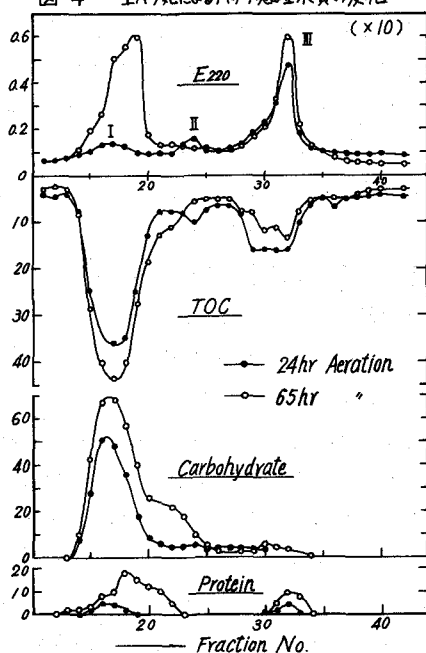


図-4 空バツ気によるバツチ処理水質の変化



ii) 実際下水処理場の活性汚泥を空エアレーション続けた場合について曝気槽最後部の混合液を2ℓメスリンダーにとり空エアレーションを続け溶解性成分の動向をみた。図-5 この処理場は合流式で比較的負荷で運転されておりPeak I部分がほとんど存在しないことは係述する団地の処理場の処理水とは異なっている。空エアレーションの結果TODが4.35 ppm/ℓ.gssの割合で増加した。増加した部分は先のバツチ汚泥と同じくPeak Iの部分であった。

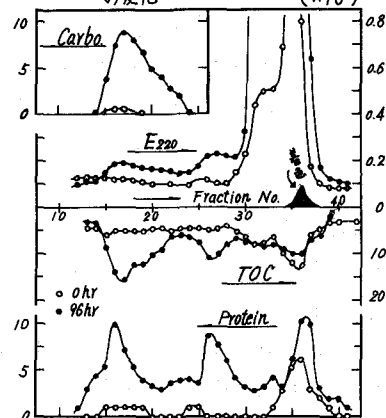
Peak IIIの部分について、フラクションNo. 31~34におけるE₂₂₀の著しい増加分はNH₃-Nの硝化作用による着色成分(黄色)No. 36前後は、NO₃をほとんど含まれなく、E₂₂₀, E₂₆₀

曝気時間	TOD	Protein	E ₂₂₀	E ₂₆₀
0	14.7	3.5	0.535	0.133
24	30.7	4.0		
48	42.7	5.6	2.80	0.174
72	49.4	6.4		0.197
96	55.0	7.7	3.50	0.216

表-1

が大きく蛋白質との相関が明りょうな物質である。亜鉛イオンはニンヒドリン反応物質と相関があり興味深い。(図は最終ページ)

図-5 空バツ気によるS処理場の処理水質の変化



iii) バッチ処理水のハニークラム処理

厨房廃水のバッチ処理による上澄水をハニークラム接触酸化(淨過)実験を行ない、BOD不活性な物質としての二次処理水に対するハニークラム処理の効果について検討した。実験結果は約2ヶ月バッチ処理水で馴養したハニークラム接触酸化槽によるものである。一方二次処理水の活性炭吸着バッチ実験によりハニークラム処理の効果を比較検討した。図-7 ハニークラムによるSS成分の除去速度は遅いが95~100%の除去率であった。図-6

SS除去機構は確かではないが接触的循環による凝集沈殿、吸着が考えられる。連続装置になった場合の問題は残っているが滞留時間を充分にすることにより固液分離はほぼ完全に出来るであろう。

溶解性成分に関しては、ハニークラム処理によりPeak Iの物質が約40%、Peak II, III, IVで10%程度除去されていることがわかる。

活性炭吸着実験は、ヒツバーグ活性炭を粒径0.5mm~1mmにそろえたものを蒸留水でよく洗浄し100℃で10時間乾燥したものを用い活性炭濃度500ppm 150~200RPMで24時間接触させた。(以下の実験は全てこの条件で行なった) ハニークラム処理水と活性炭処理水を比較すると活性炭ではPeak Iの部分がほとんど吸着されずPeak II, IIIの部分がよく吸着されている。ハニークラム処理ではPeak Iの部分(polysaccharide, glycoprotein)がよく処理され、少ないながらもPeak II, IIIの物質も除去されていることを考えると二次処理水の高度化(目的によってその処理法、処理法の組合せが異なってくるであろう)の為には活性炭はそれほど有効性を持たないのではないと思われる。現存の下水処理法では種々の原因により処理水を安定な低水質レベルに維持することは困難と思われる為、二次処理水に対しハニークラム処理を結合させることにより解決することが期待されるであろう。約2週間の定常実験の結果二次処理水のハニークラム接触酸化法により30~50%のTOC除去率が得られた。

又ハニークラム処理において、ハニークラム槽内のMLSSレベルが低下したことにより更に浄化されたということも考えられるのでマイクロフロックとして約50ppm含む実験に用いたものと同じ二次処理水を2.2メスシリンダーにて空エアレーションを続け40時間後に溶解成分のTOCを測定したところわずかに6%減少しただけであった。他の実験で二次処理水に対しそのMLSSレベルを5段階に変えてエアレーションを続けたが、溶解成分は徐々に増加し減少することはなかった。これらのことからハニークラムで除去される理由がハニークラム槽内の生物系(生態系)が二次処理水の代謝に働いたものと考えられる。ハニークラム固定微生物膜にはバッチの活性汚泥微生物とは異なった二次処理水を浄化し得る微生物系が存在していると考えられる。又ハニークラムで一度処理された処理水に対して活性炭はほとんど効果がなかったことは興味ある事実でハニークラム槽の浄化能とそのメカニズムについて参考になるとと思われる。

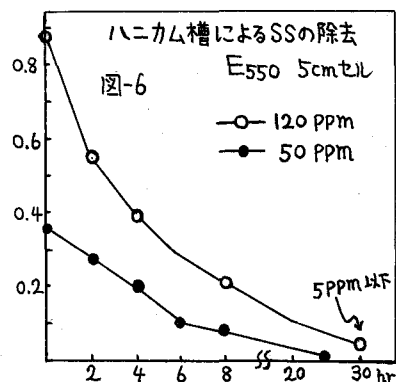


図-6 ハニークラム槽によるSSの除去

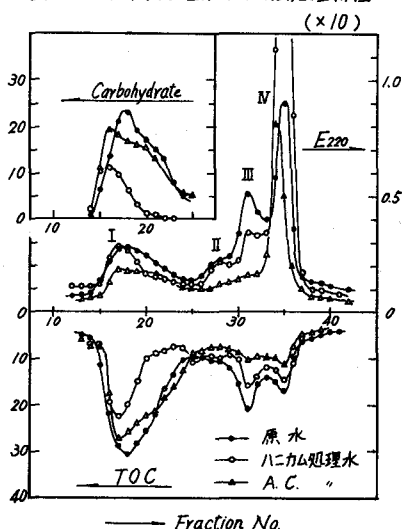


図-7 バッチ処理水のハニークラム処理特性
(ハニークラム処理水は24時間後のものを10倍に濃縮したものである)

各処理法による処理水質の比較

	TOC ppm	炭水化物
バッチ処理水	35	21
ハニークラム処理 24hr	20	
48hr	18	10
処理水の空エアレーション 40hr	33	
活性炭処理	22	19
ハニークラム処理水の活性炭処理	17	

表-2

iv) 団地下水処理場二次処理水のハニカム処理実験

実際の二次処理水に対する効果を確かめる為にエアロアクセレータ方式による団地処理場の放流水(TOC 15.2 PPM)を同じハニカム槽でバッチ実験を行なった。図-8

この処理場の流入濃度はCOD_{cr} 500 PPM程度あり処理水の汚濁は比較的高い。混合液と放流水を午後9時半に採取し、30分後に実験を開始した。混合液はそのまま空アレーションを続け溶解性成分のTOCを測定し、一方SS約50 PPMを含む放流水のハニカム槽での浄化効果を検討した。その結果混合液の溶解性成分のTOCは0~2 PPM程度低下したがハニカムでは約6 PPM低下した。一方活性炭吸着実験の結果TOC5.7 PPMまで減少しほぼハニカムによる除去率と同じであった。ここでもハニカムで除去されるPeak-1の部分は活性炭ではほとんど除去されず、吸着除去された部分は低分子量側のものでは先の例と同じである。図-7

重金属に関してはZnがハニカム処理によって約50%減少した。吸着汚濁によるものと思われる。

v) オゾン処理による二次処理水の動向

従来オゾン処理の主たる目的は脱色であった。当節オゾン処理により脱色だけでなく一部の有機物が分解されたり高分子物質が低分子物質に分解されると言われているがCOD_{Mn} BOD等で議論されていることが多く真の物質の動向に関しては疑問い面がある。筆者は厨房廃水のバッチによる48時間エアレーション後の二次処理水を用いオゾン処理前後のゲル分画による各スペクトル変化を検討した。図-9

バッチ放流水を5A濾紙で濾過したものを小型オゾン発生装置(O₂ガスを使用)で60分間曝気した。各処理法による分析結果を表-3に示す。

オゾン処理によりTOCがほとんど減少しなかったことから実験に用いられていた二次処理水はオゾンの酸化力では系から減少して無くなるような物質は含まれていないことがわかった。確認の為別にオゾン処理前のものを45μmで濾過したもへについて同様の処理を行ない、5Aで濾過したもののオゾン処理水とTOC, U.V.について全く変わりがなかったことを確かめた。(オゾン処理水のハニカム処理についてはようぶルの為24h後の試料をゲル分画することが出来なかった。)

脱色に関してはオゾン処理後E₄₀₀がゼロになること及びゲル汚濁用に10倍に濃縮した時全く着色が見られなかったことから脱色は完全に行なわれたと思われる。各処理法による紫外部吸収の変化を図-10に示す。脱色は不飽和結合がオゾン酸化さ

図-8 0団地下水処理場放流水に対するハニカム処理及び活性炭処理の効果(×20)

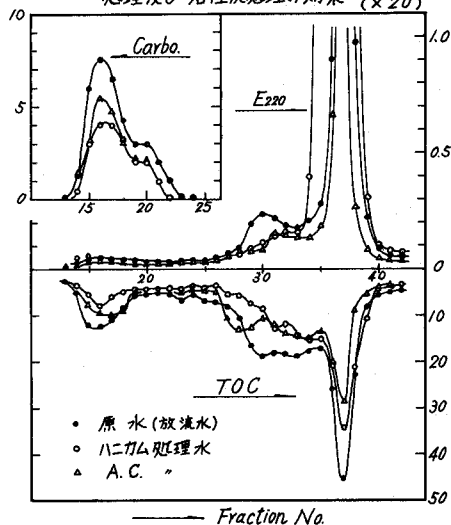
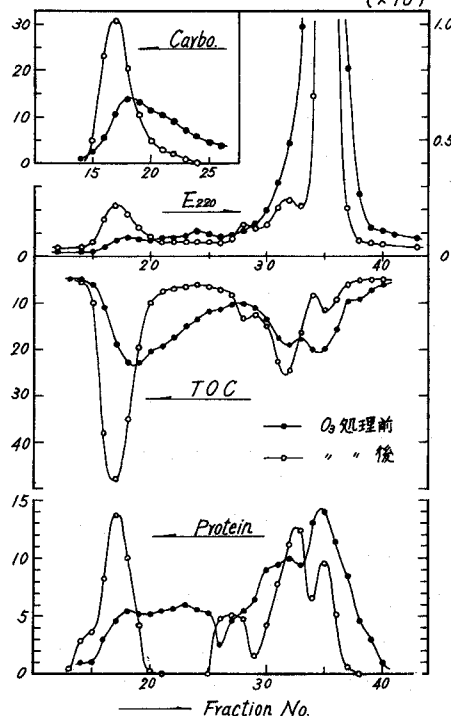


図-9 オゾン酸化による水質の特性変化(×10)



オゾン処理効果の比較

	TOC	蛋白質	炭水化物	E ₂₂₀	E ₂₆₀	E ₄₀₀
オゾン処理前	25	13.0	13	1.58	0.224	0.03
オゾン処理後	24.3	11.3	13	1.48	0.076	0
活性炭	20.7	9.8	12	1.51	0.122	0.03
O ₃ +A.C	17.5	5.8	11	0.95	0.048	0
O ₃ +ハニカム	20.5	10.5				

表-3

れることによるもので、一般に着色有機物質は $E_{260\sim280}$ 付近に特異な大きな吸収を有すると考えられるので、その関係を E_{260} とそれのTOCの比を検討してみたのが図-11で、オゾンによる不飽和結合の酸化された部分が低分子側で2箇所存在した。これらの画分位置がTOC、UVスペクトル変化と対応しているのではないかと考えることが出来る。それは酸化により分子量が大きくなるとともにゲル内におけるInteractionが減少した為に画分位置が前にずれ、結局 E_{260}/TOC の減少した部分A及びBがそれぞれオゾン処理によるTOC PeakのⅢ、Ⅱ部分に移行したものと考えられる。

紫外部吸収が著しく減少しているにもかかわらずTOCがほとんど減少していないということは明らかに物質の構造が変化しただけと考えられる。オゾン処理したものが、しないものの画分18~25付近の部分が合成して鋭いPeakになったと見る事が出来そうである。画分18~25は炭水化物と蛋白質が同時に存在している部分でそれがオゾン処理によって重縮合したものか或は末端基部分の構造的変化によりゲル内のInteractionが減少した為かまだ明らかではない。いずれにしても高分子側物質も低分子側物質も分解されて低分子化するような変化は全く見られなかった。図-9

有機物がオゾンと反応して分解した場合 $-CO$ 、 $-COH$ 、 $-COO^-$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 等の極性を有する化合物を生ずると考えられそうした場合活性炭吸着量が増加することは期待される。オゾン処理を行なったものと、行なわなないものの二次処理水を活性炭吸着実験を行ないオゾン処理の効果を検討したのが図-12である。

TOCで3ppm減少した(表-3)だけでオゾン処理によって吸着がそれほど改善されてはいない。たん白質については4ppm減少し他の方法に比べると最も除去されており(除去率55%)減少したTOCのほとんどが蛋白質であると考えられる。(Bovine AlbuminのC当量は約1.0である)

結局二次処理水に対しオゾン処理はそれほど効果のあるものではなく、流入下水や不完全な二次処理水に対しては有効性があるものと思われる。ハニークラム処理に対するオゾン処理の効果については検討中である。

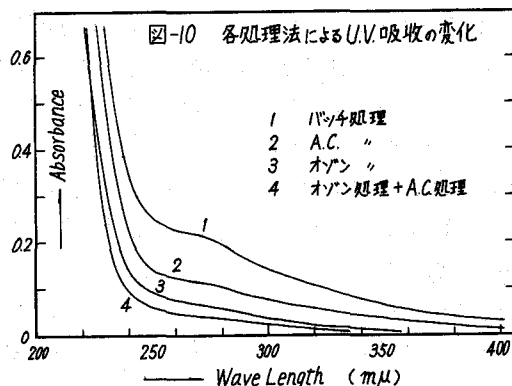


図-11 オゾン酸化によるUV吸収率の変化

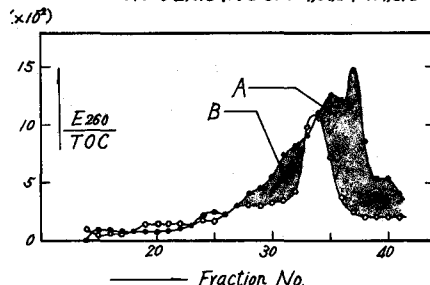
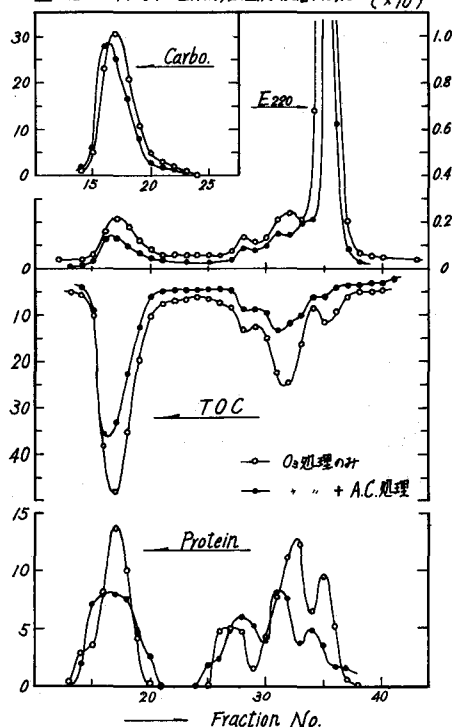


図-12 オゾン処理水の活性炭吸着効果 (x10)



IV) まとめ

活性汚泥による下水処理法は負荷変動等により処理水質の悪化をきたすだけではなく、与えられた負荷そのものにより一定の水質レベル以下にはならないという限界性を有しており、将来放流水域の環境保全の為に厳しい

水質規制を考える時、安定なしかも低レベルの水質を維持しなければならない。筆者らのこれまでの実験結果からハニーカム接触酸化(浮過)装置がそういった目的にかなうことが充分期待される。硝化作用については余り論ずることが出来なかったが従来の結果と同様に充分硝化は行なわれた。又脱窒も一部行なわれたことがあることを付け加え生物的脱窒素の可能性も検討中である。

実験結果を要約すると

- ① 固液分離が完全でしかも真の二次処理水でTOCが30~50%除去された。
- ② 活性炭で除去される物質はハニーカムでも除去される。又活性炭では除去されない polysaccharide 及び glycoprotein の部分もハニーカムにより除去される。
- ③ 二次処理水の前処理としてのオゾン処理は、脱色効果は充分あるが、有機物質(TOC)は全く除去されない。
- ④ 二次処理水のオゾン処理は活性炭吸着量を増加させ ハニーカム処理効率も上がる可能性があるがその程度については検討する必要がある。

本研究により筆者らが考えた一貫した微生物処理システムとして理想的に組合せた処理法は以下のものである。高濃度下水→回転円板法→標準活性汚泥法→ハニーカム接触酸化法→生物学的脱窒素
最後に終始有益な御助言をいただいた神山桂一先生に感謝の意を表す。又院生 関沢一夫君には実験上多大な協力をいただいた。

参考文献

- 小島貞男, (1971) 新しい生物酸化法, 水 Vol. 13, NO. 11, 12, 13, 14.
 R.E. McKinney (1952) Sewage and Industrial wastes Vol. 24, 3. (280-289) A Proposed theory of Floc Formation.
 カールソン 生化学教程, 朝倉書店 細菌の細胞壁の構造 P376
 寺島重雄, 神山桂一, 寺町和宏 (1973) 土木学会第28回学術講演会概要集 熱処理分離液の処理特性
 神山桂一, 寺町和宏, 関沢一夫 (1973) 同上, 熱処理分離液と重金属

