

昭和51年度
下水道関係調査研究
年次報告書集



昭和52年 7 月

建設省土木研究所

序 文

本報告書集は昭和51年度に土木研究所下水道部に所属する下水道研究室、三次処理研究室、水質研究室が実施した調査研究成果の概要と、河川部都市河川研究室および構造橋梁部基礎研究室が実施した下水道事業調査費による調査研究成果の概要を集録したものである。

昭和51年度に下水道部が実施した下水道および水質に関する調査研究課題数は21であり、下水道部所属以外の研究室が下水道事業調査費によって実施した調査研究課題数は2である。これを費目別に分類すると、土木研究所費によるもの3課題、国立機関公害防止等試験研究費によるもの2課題、特別研究促進調整費によるもの1課題、下水道事業調査費によるもの15課題（うち、下水道部で実施したもの13課題）、河川事業調査費によるもの2課題となっている。

昭和51年度をもって終了した調査研究課題は次のとおりである。

- ・ 廃水処理における汚泥の処理・利用に関する総合研究（特別研究促進調整費）
- ・ 河川水質監視手法の確立に関する調査（河川事業調査費）

また、昭和51年度から新たに実施することになった調査研究課題は次のとおりである。

- ・ 下水処理場および公共用水域における有機汚濁物質の分解過程に関する研究（国立機関公害防止等試験研究費）
- ・ 臭気と脱臭方法に関する調査（下水道事業調査費）
- ・ 高度処理汚泥中の有価資源の回収に関する調査（下水道事業調査費）
- ・ 下水道への工場廃水の受入れに伴う処理水の着色への影響と脱色に関する調査（下水道事業調査費）
- ・ 河川水質分析精度の評価に関する調査（河川事業調査費）

わが国における下水道および水質に関する調査研究は、その歴史も比較的新しく、投資額も少なくて欧米諸国に比べて極めて遅れた状態にあった。下水道部では全員一致してその遅れを取り戻すべく努力を続けてきた。また、過去5回にわたって開催された日米下水処理技術委員会における日米両国の下水道に関する技術交流は、この遅れを早急に取り戻す大きな役目を果たしてきた。米国政府は過去長い年月にわたって下水道および水質に関する調査研究のために大きな投資を行なっており、同委員会等を通じて、膨大なる成果と情報入手することができたからである。

現在、日米両国の下水道技術に関する交流は共同研究を実施する時代に入っており、新たなるパートナーシップのもとで調査研究がすすめられている。

下水道部で実施してきた下水道技術に関する調査研究は、下水道事業を実施している地方公共団体に所属する多くの方々の多大なる御協力のもとに進めてきたものであり、これらの方々の努力なしでは、充実した調査研究成果をうることはできなかった。また、水質に関する調査研究は地方建

設局河川部、各工事事務所、技術事務所の御協力を得て実施してきたものである。本報告書をまとめるに当たり、御協力をいただいた方々に厚く感謝の意を表するものである。

昭和52年7月

下水道部長 柏谷 衛

目 次

序 文

I 試験研究費による研究〔一般研究〕

1. 停滞水域の水質汚濁防止に関する研究……………(水質研究室)… 3
2. 重金属等含有汚泥の処理処分に関する研究……………(下水道研究室)… 9
3. 下水の超高度処理に関する研究……………(三次処理研究室)… 15

II 特別研究促進調整費による研究

1. 廃水処理における汚泥の処理利用に関する研究……………(下水道研究室)… 23

III 国立機関公害防止等試験研究員による研究

1. 下水処理施設における窒素除去に関する研究……………(下水道研究室)… 31
2. 下水処理場および公共用水域における
有機汚濁物質の分解過程に関する研究……………(水質研究室)… 59

IV 下水道事業調査費による研究

1. 合流式下水道の改良に関する調査……………(下水道研究室)… 79
2. 薬液注入工法を実施した場合の
地下水に及ぼす影響と監視手法に関する調査……………(下水道研究室)… 85
3. 凝集剤添加による二次処理水質の向上に関する調査……………(三次処理研究室)… 91
4. 公共用水域の水質汚濁予測手法に関する調査……………(水質研究室)… 99
5. 臭気と脱臭方法に関する調査……………(下水道研究室)… 107
6. リン除去に関する調査……………(三次処理研究室)… 117
7. 窒素の除去に関する調査……………(三次処理研究室)… 123
8. 浮遊性有機物の除去に関する調査……………(三次処理研究室)… 137
9. 溶解性有機物の除去に関する調査……………(三次処理研究室)… 143
10. 汚泥消化によるエネルギーの回収に関する調査……………(下水道研究室)… 149
11. 高度処理汚泥中の有価資源回収に関する調査……………(三次処理研究室)… 155
12. 下水道への工場廃水の受入れに伴う
監視手法の確立と生物分解性に関する調査……………(水質研究室)… 163
13. 下水道への工場廃水の受入れに伴う
処理水の着色への影響と脱色に関する調査……………(水質研究室)… 169

V 河川事業調査費による研究

1. 河川の横拡散に関する調査……………(水質研究室)… 177
2. 河川水質分析精度の評価に関する調査……………(水質研究室)… 183

VI 付 録 (下水道事業調査費による他部の研究)

1. 合流式下水道からの汚濁物質流出特性に関する調査……………(都市河川研究室)… 191
2. 大規模な土留に関する調査……………(基礎研究室)… 199

I 試験研究費による研究〔一般研究〕

1. 停滞水域の水質汚防止に関する研究

水質研究室 室長 村上 健

研究員 大島吉雄

工藤宏平

1. まえがき

近年、湖沼・ダム湖・湾・海域・河川等でリン及び窒素の蓄積による富栄養化の傾向が全国各地で増加しつつあり、この結果、藻類が発生し環境基準の達成に支障をきたす事態が起きている。藻類の発生を伴う富栄養化の主たる原因物質は無機塩類であるリンと窒素であることはほぼ認められているが、無機塩類の水界中での質的・量的挙動についてはいまだ明らかになっていない。したがって、富栄養化している水域で環境基準を達成するには、流入栄養塩の発生源を把握、その負荷を減少させることが必要であることは勿論、栄養塩の水中での挙動についても十分把握しておく必要がある。

2. 研究目的

前年度は、ある初期無機塩類濃度を数種類設定し、その栄養塩類負荷の実験水槽（約200ℓ）内での減少を藻類（クロロフィル-a）の増加及び減少との比較で握え、両者の質的あるいは量的関係の究明を目的とした実験を行った。今年度は、より詳細な結果を得るため、またより実際に見合った結果を得るために、実験期間中定期的に無機塩類負荷を投入し、無機塩類の増加・蓄積が藻類の増殖にどの程度の影響を与えるかについて調べることを目的として実験を行った。なお、前年度と同様、藻類と有機汚濁指標（COD、TOC）との関係、雨水水質と雨量との関係、藻類の生物遷移・粒度分布等についても同時に調査を行っている。

3. 実験方法

3.1 実験装置の概要及び分析項目

装置は前年度と同様約200ℓの水槽を用い、採水は水槽の上部と中部にサイフォンを取り付けて行い、サンプルは上部と下部とのコンビジットとした。また水槽の設置場所は土木研究所の屋上とした。分析項目は前年度とはほぼ同様であり、溶解性・非溶解性との区別は0.45μのミリポアフィルターで行った。

3.2 実験期間及び濃度設定

実験期間は昭和51年6月7日（水）より9月9日

表-1 栄養塩設定条件

	窒素 (mg/l)	リン (mg/l)	備 考
A	2.0	0.2	初期濃度のみ
B	2.0	—	窒素をコントロール
C	2.0	0.2	窒素、リンをコントロール
D	2.0	0.2	窒素は初期濃度のみ リンをコントロール
E	—	—	対 照 用

(表28)までで、採水日間隔はほぼ3～4日であった。濃度設定については初期(表1)濃度と、その後の栄養塩類の補給の有無によりA～Bに分類した(表-1参照)。栄養源としては KNO_3 と KH_2PO_4 とを使用し、B・C・Dの各槽における補充量は前回採水したサンプルの分析結果に基づいて不足量を決めて補充を行った。

4. 実験結果

4.1 日射量・PH・DO

日射量は6～9月の期間で各々234.300.268
159cal/cm²/日で平均260cal/cm²/日であった。これは前年の同期における日射量の約70%であった。pHはC槽の最大クロロフィル-a濃度を示した日に最大値pH=11.2を示した。DOはC槽底14で最大20.6mg/lを示し、これは水温が27.2℃であるので約3倍の過飽和状態であった。

4.2 クロロフィル-aと栄養塩の経時変化

A～Eの各槽共に3～4日間隔で採水と水質項目の分析とを行っているが図-1に示したのは全リンと溶解性無機窒素とを表-1に示す濃度でコ

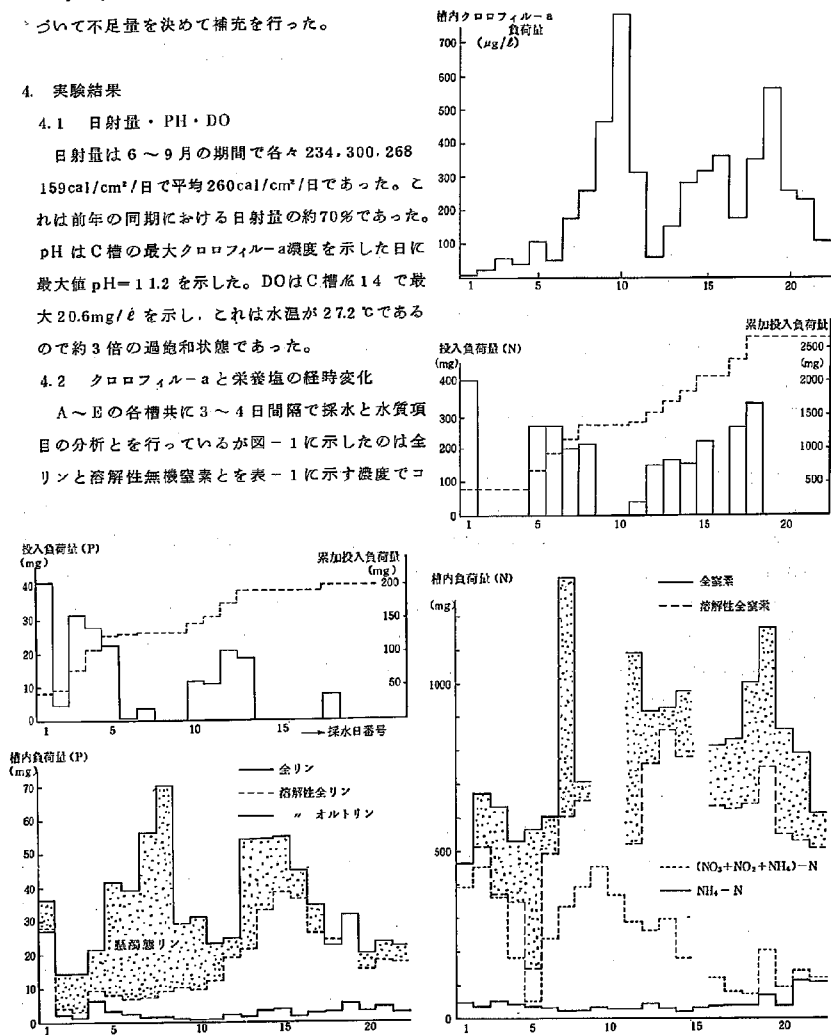


図-1 C槽内のchl-a, N, Pの経時変化

ントロールしているC槽の分析結果であり、図中の横軸の番号は採水日の順番である。

図-1を見て明らかのように、窒素の場合、藻類が発生し始める底4までは投入負荷の減少は見られないが、リンの場合には底2の測定時までかなりの部分が水中から消滅している。リンではその後の負荷の補給によっても PO_4 -Pの回復は見られない。この理由として水中の浮遊物へのリンの吸着が考えられるが明らかではない。懸濁物のリン及び窒素とクロロフィル-aとの関係を見るとリンについては、藻類の大きな増殖の起る前に水中から消滅したはずの負荷が利用され、懸濁物として増加してゆく傾向にあり、窒素は藻類の増殖と共に増加している。このことから藻類中のN/P比の変動はNの変化ではなくPの変化が主体となっていると思われる、また藻類の増殖にとってはリンの過剰摂取が要求される。全リンの変化について見ると実験期間中濃度の高い個所が2回あるが1回目は藻類発生のために取り込んだ分であり、2回目は溶解性全リンの増加で分るようには藻類の分解によりもたらされたものである。この溶解性全リンもすぐに次の藻類増殖のために利用され減少してゆくが、溶解性全リンのまま摂取されるのか PO_4 -Pに変化してから利用されるのかは図から判別できない。溶解性全窒素も溶解性全リンと同時に増加を始めているが、その後の変化はリンほど藻類との対応は良くなく変化も小さい。

4.3 クロロフィル-aと栄養塩濃度

栄養塩類と藻類(chl-a)発生については種々の発表論文があるが、当研究室で前年度行った実験によると溶解性オールドリン 0.02mg/l 以上かつ溶解性無機窒素 0.2mg/l 以上で藻類は発生することが分っている。ここでは、今年のデータに基づき、ある一定の栄養塩類をもつ水は最大でどの程度のchl-aを発生させ得るのかについて求めてみた。

図-2は実験に用いたA~E槽のすべてについてchl-aと全窒素、chl-aと全リンとの関係を両対数にプロットしたものである。図の中の直線は最大増殖を示した時のchl-aと全窒素及び全リンの回帰線である。この図をみて分るように全リン・全窒素共にchl-aに対して同じ勾配を持っており、この回帰線より窒素とリンの比率を計算してみると $N/P=40$ であった。これよりchl-aが最大の増殖を行うに達した水中での比率は $N/P=40$ (重量比)であることが

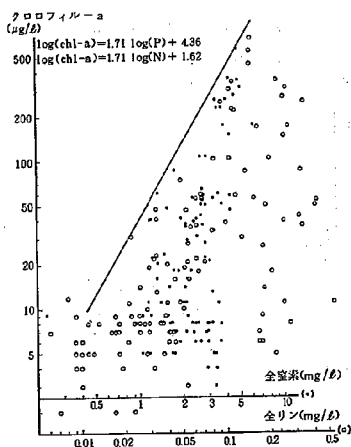


図-2 Chl-aと全リン・全窒素との関係

分る。次に同様の手法で各槽水中の懸濁物(今回の場合藻類が主体)の内部に含まれている栄養塩濃度とその時のchl-aの値を両対数にプロットし最大増殖を示す回帰線を求めてみると、窒素の場合 $\log(\text{chl-a}) = 2.02 \log(P) + 5.80$ でその勾配は図-1の場合と同様に等しくなっている。この時のN/P比で求めてみると $N/P=12$ (重量比)となった。この $N/P=12$ という結果は一般に言われている藻類の組成比 $C_{106}H_{288}O_{115}N_{12}P_1$ における

N/P=7.2（重量比）よりも大きな値を示しているが、この違いが一般組成式と今回の実験で発生した藻類（緑藻類が主体）との違いによるものか、最大増殖に適した組成がN/P=12であるのかは定かでない。またN/P比の40と12との違いについては、水中のリン濃度がある一定値以上あれば窒素との比率が小さくても藻類は有効的に水中のリンを摂取することを示している。

4.4 クロロフィル-a と TOC・COD との関係

全炭素について見ると、図-3に示すようにA～E槽共に初期濃度は無機炭素が8mg/l、全有機炭素2mg/l前後の値であったが、藻類の発生が大きな槽ほどTOCが高い値を示している。また同じ槽の経日変化を見ても藻類が大きいくほどTOCは増加している。これらTOCの増加は藻類への炭素の取り込み、つまり光合成によるものであるが、ここでもまたリン及び窒素と同様に藻類の分解物と思われる溶解性有機炭素の増加の傾向が見られる。クロロフィル-aと全有機炭素とはクロロフィル-a濃度が小さい場合相関はほとんどみられず、増加してもその相関は非常に小さなものである。したがって図-4では懸濁態全有機炭素とchl-aとの関係を書いた。この場合でも相関は決して良いとは言えないし、図-5で示したCODもTOCと同様な傾向であった。このような有機汚濁指標で藻類の発生現象を捉えるこ

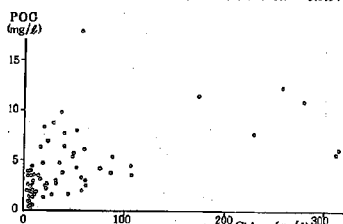


図-4 懸濁態有機炭素とクロロフィル-a

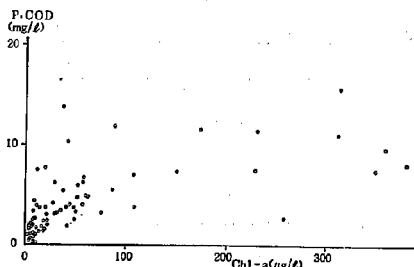


図-5 懸濁態CODとクロロフィル-a

とは次のような問題を持っている。単なるCODでは藻類の分解によって発生する溶解性有機物をも同時に測定するため、藻類の変化のダイナミクスを完全に把握

することは不可能であり溶解性と

の区別を行っても図-

4, 5に示すようにその把握は困難である。無機炭素についてみると、当研究室で前年度行った実験結果で、クロロフィル-aが100~150 µg/l程度ある小槽の晴天時での無機炭素の1日の変動巾は約2mg/lという値が知られており、

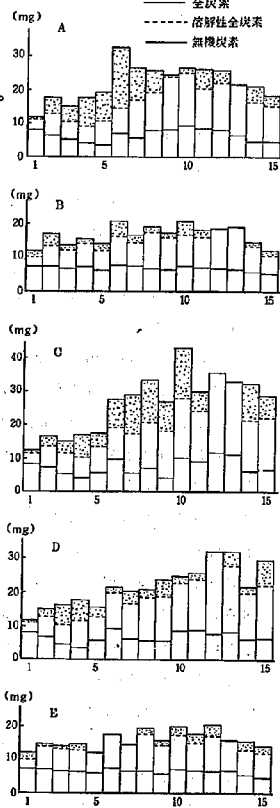


図-3 各槽中の炭素の変化

これを踏まえて図-3を見ると、CとD槽とは2週間前後の無機炭素のsinカーブ周期変動がみられるが、この変動は藻類の増減変動と逆カーブになっており、藻類の増殖・分解が2週間周期で繰り返していることを傍証している。

またA～E槽共に炭素はリンとは異なり、その補給源を大気中にも有しており、大気中よりCO₂を取り込むことができる。したがって今回の実験水槽のように水深の深い場合、炭素は制限因子とはなり得ないと思われる。

次に、有機汚濁指標であるCODとTOCとの関係について調べてみる。前述したようにTOC、COD共に藻類の発生を追跡する指標としては不適であるが他に有効な指標は見あたらない。まず、水中のすべての汚濁を含有したTotalのCOD、TOCの関係を図-6

に懸濁態のものを図-7に溶解性のものを図-8に示した。前年度行った結果によるとTotalの

COD/TOC=1/2～1/5の範囲にあ

ったが今回はCOD/TOC=2～1/2

とCODの割合が高かった。溶解

性のCOD/TOC=1～1/2であり

懸濁態のものはバラッキがあっ

た。このことより溶解性有機炭

素の完全な把握はTOCの方が

CODよりも適確であると言える。

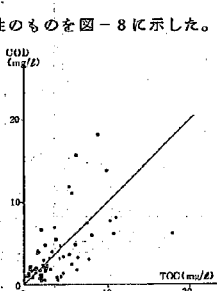


図-7 CODとTOC (Particulate)

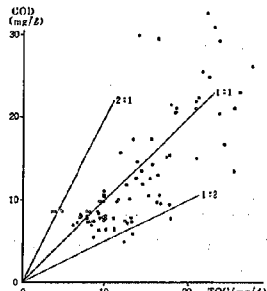


図-6 CODとTOC (Total)

また懸濁態の場合はCODの方がTOCよりも一般に高い値を示している。

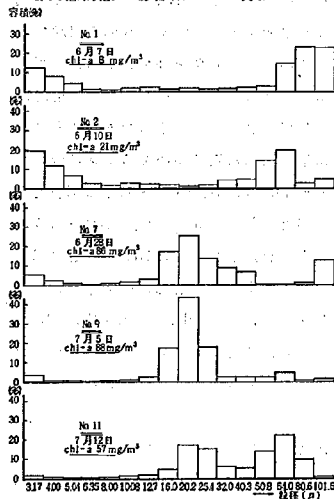


図-9 D槽内の粒度分布の経時変化

4.5 藻類とその粒度分布

実験の分析において藻類をクロロフィル-aとして扱ってきたわけであるが、このクロロフィル-a

がTOC、CODと良い一致を示さないだけでなく次節で述べる検

鏡結果の藻類種の細胞数とも一致していないことを考えると、

クロロフィル-aでの藻類同定も疑問がないとは言えない。今

後は他の方法、たとえばATPの測定などをクロロフィル-aの

測定と一緒に測定する必要があると思われる。ここではそ

の意味でコールターカウンターを用いた藻類の粒度分布を

調べてみた。この方法でも実際水域たとえばダム湖などでは微細粒子や砂分と藻類との区別が困難であることや、藻類が群体を形成した場合粒度分布の意味が薄れる等の問題

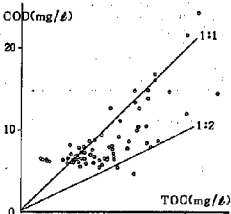


図-8 CODとTOC (Dissolved)

類を効果的に測定していると思う。この方法で測定したD槽内の粒度分布の結果を図-9に示した。この図より、底2から50~60μの藻類が発生し始め、底7、底9では20μ前後の径をもつ藻類に移り、底11においては20μと60μ程度の藻類が増加していることが分る。今後このような測定方法は、ダム湖等の濁水問題としてまた富栄養化問題の対応手法として利用されるであろう。

4.6 藻類及び動物プランクトンの検鏡結果

表-2 C槽における検鏡結果

生物名	(単位:細胞数/ml)					
	5/12(No.2)	5/21(No.5)	5/28(No.7)	5/28(No.9)	5/12(No.11)	5/28(No.26)
藻類						
Dactylococcopsis sp.						
Lyngbya Perlelegans						
Nitzschia spp.						
Nitzschia palea						
Ankistrodesmus falcaulus			6			
Cosmarium spp.	7		23	11	6	239
Glucocystis gigas						
Kirchneriella lunaris	18764	734	16288	914	28	
A. obesa						11
Oocystis spp.						
Palmeriellus sp. ?	26386	7180	426437	287	38	437
Scenedesmus arcuatus			24			46
S. eornis						
S. elliptoides						138
S. quadricauda			6			
S. spinosus						
Sphaerocystis schroeteri	4		42	15	8	10
動物						
原生動物	198	5428	8010	88604	22731	4572
植物	45379	13312	4488516	99846	22856	5513
合計	45577	13312	4488516	99846	22856	5513
T-N (mg/l)	2.63	2.67	6.15			
T-P (mg/l)	0.062	0.198	0.263	0.145	0.107	0.057

表-2にC槽における植物プランクトン及び動物プランクトンとの検鏡結果を示す。

この表より植物プランクトンの優先種が緑藻であることが分る。植物プランクトン細胞数と図-1のクロロフィル-a量との対応は底7と底9の両者を比較対応すれば分るように非常に悪い。ただ表-2で植物・動物プランクトンの対応を見ると、動物プランクトンが植物プランクトンの後から増加を示すという捕食の関係が若干見受けられた。

4.7 雨水水質と雨量との関係

近年、工場の噴煙や車の排気ガス等で大気は非常に汚染されており、それに伴って雨水水質も都市域を中心として悪化の一途をたどっている。今回の実験では水槽内に入る負荷を抑さえる目的で雨水水質と雨量との調査を行った。水槽内に入る負荷としては無視し得るものであることは分ったが、雨量と雨水水質についての結果について述べる。図-10にはNH₄-Nと雨量との関係を示したが、今年と比較して50年の方がNH₄-N濃度が高いが、两年を通じて雨量とNH₄-Nとの間には逆比例の関係があった。逆比例の関係としては図示はしなかったがPO₄-P、T-P、(NO₃+NO₂)-Nについても雨量と逆比例であった。pHは雨量とは無関係でpH=4前後の酸性雨、TOC、COD

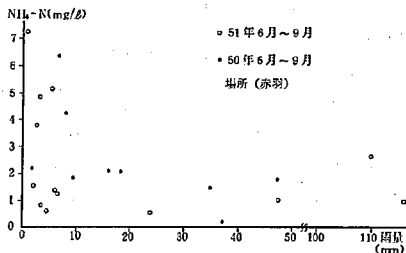


図-10 雨量と雨水中のNH₄-N濃度

と雨量との間には何らの関係も見出せなかった。

また雨量とクロロフィル-aとの関係を見ると、多量の雨が降った場合、その後のクロロフィル-aは減少した値を示す。これは雨が気候上光合成を阻害するという理由だけでなく、雨によって藻類の比重が大きくなり底に沈下し、クロロフィル-aとして検出しにくくなるためと思われる。

2. 重金属等含有汚泥の処理処分に関する研究

下水道研究室 室長 安藤 茂

主 研 小堀 和夫

研究員 竹石 和夫

岡沢 邦明

1. まえがき

下水処理過程で発生する汚泥量は多量で腐敗性に富んだ物質であり、その取扱いには困難をともなうことが多い。とくに重金属類を多量に含有する汚泥は「有害汚泥」として下水道法、廃棄物法、海洋汚染防止法などにより処分方法がきびしく規制されている。一方、下水中の重金属は大部分汚泥に濃縮されることが明らかになっており、これらの重金属を安定化したうえ、適切な方法で処分するための方法を開発することが急務とされている。

自然界における物質循環の立場からすれば、植物に必要な微量元素や腐植を比較的多く含有している下水汚泥は肥料や土壌改良材として緑農地に還元することが合理的である。緑農地還元を前提として汚泥を嫌気性消化した場合の重金属の挙動について、住宅団地の下水処理場の生汚泥と余剰汚泥を混合した汚泥ならびに工場排水を含む都市下水処理場の生汚泥と余剰汚泥とを混合した汚泥を用いて室内実験により調査したので報告する。なおこの調査は昭和50年度より継続しているものである。

2. 研究目的

この研究は、(1) 下水汚泥中に含まれる重金属類の存在形態、およびそれらの挙動を明らかにする。(2) 下水汚泥中の重金属類の安定化と処分方法の開発のための基礎資料を得る。(3) 下水処理場ならびに、除害施設の維持管理の適正化をはかるための指針を得ることなどの成果を目的としている。

3. 研究方法

汚泥中の重金属の形態区分は昭和49年度、および50年度と同様に行なった。抽出試薬は、(A) 1 N-HCl、(B) 0.1 N-HCl、(C) 1 N-CH₃COONH₄、(D) 4% (W/w), EDTA を用いた。重金属は、銅(以下Cuという)、鉛(以下Pbという)、ニッケル(以下Niという)、カドミウム(以下Cdという)、亜鉛(以下Znという)、クロム(以下Crという)の6元素を対象とした。重金属の形態は、農学の分野で作物の吸収量や土壌中の化学作用を測定するときに用いられる方法により、酸可溶態、置換態、キレート剤可溶態、可給態に分けた。各態の抽出試薬との関係は、酸可溶態 = (A-B)、置換態 = C、キレート剤可溶態 = D、可給態 = Cとした。ただし、PbとNiについては可給態としてCで抽出されたものが適用されている。また、総量からAを差引いたものを安定化している金属とした。可給態と

は、農学分野で土壌中の有効成分を評価するための指標であり、植物に吸収された量と(B)の 0.1N-HCl (PbとNiについては(C)の $1\text{N-CH}_3\text{COONH}_4$)で抽出された量との相関が一番良いのでよく採用されている。本研究の対象は、下水処理の過程から発生する汚泥であり、土壌と比較すると有機物が非常に多く、50~80%も含まれているので、従来より用いられている土壌から重金属を抽出する時間(1時間)では不十分であり、安定した測定値を得ることが難しい。昭和50年度の試験で抽出時間と各重金属の抽出量との関係を調べ、抽出量の値が平衡に達するには各抽出試薬とも20時間程度必要であることが明らかとなったので、51年度は、抽出時間をすべて20時間として試験を行った。なお、可給態として区分した(B)又は(C)で抽出した値は、用いた試薬が同じなので同一区分とした。

4. 研究結果

4.1 下水汚泥の処分と利用状況

まず、過去5年間の下水汚泥の発生量の状態をみると、昭和45年の初沈と終沈で発生した汚泥量は稼働処理場数232処理場で、 $3,328\text{万 m}^3$ 、昭和50年では処理場数349、発生汚泥量は $9,908\text{万 m}^3$ であり、処理場数は1.5倍、発生汚泥量は約3倍に増加している。今後も下水道の普及は大きく発展することが予想され、発生汚泥量も当然急増するであろう。従って、汚泥の処理処分に關する問題は今後大きな課題となることは明白である。

汚泥の最終処分方法は、海面埋立、陸地埋立、処理場内処分、海洋投棄、緑地還元等がその主な方法であるが、処分時の汚泥の性状も様々で生汚泥、濃縮汚泥、消化汚泥、脱水ケーキ、乾燥汚泥、焼却灰等の性状で処分されている。消化汚泥の処分量は昭和50年度版「下水道統計」によると、全処分汚泥量のうち10.9%であり、その内容は、陸地埋立が1.9%、海洋投棄89.1%、農村還元3.2%、処理場内処分3.4%、その他2.3%となっている。全処分汚泥量のうち緑地還元されている量は9.5%で、このうち消化汚泥そのままというのは0.35%と非常に少ない。これは消化汚泥を脱水してケーキ状にしたり、さらに乾燥させたりして緑地に利用されているためであろう。嫌気性消化した汚泥は植物に必要な種々の有機物や微量元素、腐植等を多量に含み、土壌改良の面で有利な点がある。消化汚泥は、又安定化が進んでいて衛生学的に安全である。こうしたことが一般に認識されれば汚泥を農地だけでなく林地や園芸等でさらに有効利用されることとなろう。

4.2 実験方法

従来の報文等では嫌気性消化することによりイオウを含む有機物が分解して硫化水素が発生し、これが汚泥中の重金属と反応して安定した硫化物になるという考え方が一般的となっている。本実験では、まずこれを確認するため汚泥の嫌気性消化の進行に伴って重金属がどのように形態変化し、安定化するかを調べた。実験方法は次の通りである。

〔実験に用いた汚泥〕 あらかじめ粗大固形物を5mmの篩いで除去した初沈汚泥と余剰汚泥および種汚泥(消化汚泥)を所定の割合で混合し、試料とした。なお、これらの汚泥は住宅団地の下水を処理しているN処理場と工場排水を含むK都市下水処理場で採取した汚泥である。試料を良く攪拌しながら1Lの硬質ガラスビンに700mlづつ分取して、ガラスビンは密栓し、ガス捕集用のテドラ-

バッグを連結し、恒温槽中にセットした。また、汚泥は朝と夕方攪拌して消化の促進を図った。試料の投入はパッチ式とした。

〔分析項目と試料の採取〕 消化の進行状況を把握するために、pH、ガス発生量、TS、VSを測定し、同時に重金属の各形態変化を把握するために次の様な方法で重金属を分析した。100mlの混合汚泥を3,000回転で20分間遠心分離器にかける。上澄液をすてて残った汚泥を各抽出試薬100mlで振盪フラスコ中に洗い出して20時間振盪抽出を行なう。再び3,000回転で20分間遠心分離器にかける。上澄液を0.45μのメンブレンフィルターで濾過し、濾液を原子吸光光度計で分析する。

〔消化条件〕 恒温水槽の温度はN処理場のものについて30℃、K処理場のものについては37℃とした。汚泥の混合容積比はN処理場のものは、生汚泥：余剰汚泥：消化汚泥＝1：2：1.5で混合し、K処理場のものは、消化槽流入直前の濃縮汚泥3、消化汚泥1の容積比とした。

4.3 実験結果

先ず、混合汚泥の消化の進行状況を図1と図2に示す。図1はN処理場の結果である。図中にはTS、VS、IS、pH、ガス発生量と各抽出試薬の20時間振盪抽出時のpHを示してある。ガス発生量でみると約50日目には消化が完了している。

pHの変化をみると8日まで酸性緩衝でpHが6.0まで下がったが、15日目では7.1で中性にもどり、その後はしだいにアルカリ側へ移行し、90日目では7.9となっている。

TSは、VSの減少と共に低下しており50日目以後は、減少のしかたがゆるやかである。

これは消化が十分に進んだためと考えられる。各抽出試薬の20時間振盪抽出時のpHはA、B、Cはあまり変化していないが、Dについては8日目の5.7から少しずつ上昇して90日目には約6.0になった。

図2はK処理場の結果である。ガス発生量をみると75日で消化が完了しているが、始めの13日間はあまりガスの発生がないことから考えて、約60日で消化が完了したと考えて良からう。それにしても、N処理場より消化完了に日数を要してい

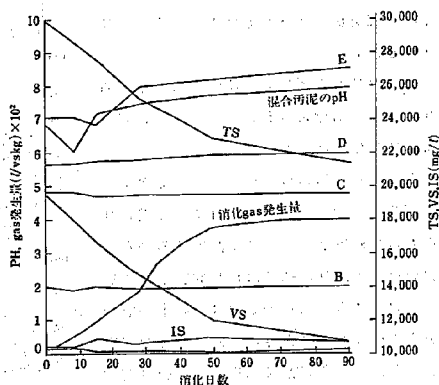


図1. N処理場の消化状況

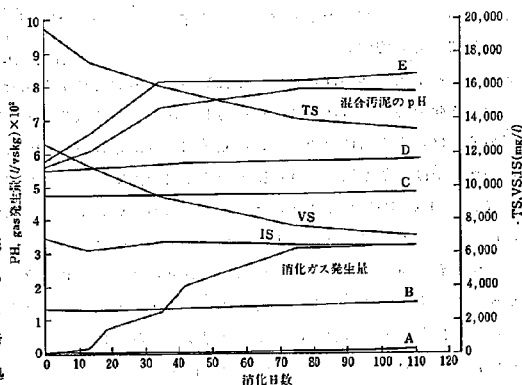


図2. K処理場の消化状況

るのは、種汚泥の割合が少なかったことや、工場排水中に生物の活動を阻害する物質が含まれていたのではないかと考えられる。TSは、VSの減少に応じて減少しており75日目から減少のしかたがゆるやかになっている。混合汚泥のpHは5.6から13日目までゆっくり上昇しているが、13日から34日目までは急に高くなり7.4まで上がっている。その後はゆっくり上昇して110日目には7.8になった。各抽出試薬のpHは、A、B、C、Dともほんのわずかが高くなっている。

つぎに汚泥の消化の進行にともなって、各重金属の形態の変化の様子を図3と図4に示す。図3はN処理場の混合汚泥を用いた実験の結果である。各元素ごとに形態変化を示してあるが、形態の区分は本文の(3)研究方法で区分した方法で5形態に区分した。

図では各々の形態のISK_g当りの総量に対する割合が消化の進行にともなって、どのように変化したかを示している。

なお、各形態の位置づけについて簡単に説明する。① 酸可溶態は強酸性で溶出するものを対象とし、弱酸で溶出する分を差引いた値であり、通常は比較的安定している物質である。② 安定態は汚泥中の総量から①の強酸で抽出された残りの分を安定態とした。即ち強酸で抽出した場合は溶解可能な物はすべて抽出する、との仮定のもとで抽出されずに残ったものは非常に安定した物質とし、安定態とした。

③ キレート剤可溶態は、重金属と強い結合能力を持つ有機化合物(EDTA)と結合して、安定したキレート化合物を作り溶出する物をさし、汚泥中の有機物や無機物と弱い結合で保持されている重金属あるいは、生物面に吸着している重金属が抽出される。④ 置換態は、EDTAより結合力はずっと弱い、やはり③と同じような原理で重金属を抽出する。⑤ 可給態は、植物に吸収された重金属と弱酸性(0.1N-HCl)で抽出した量との相関が良いので農学方面で広く用いられ、汚泥の緑農地利用には不適当な形態である。以上が各形態の位置づけである。

まず、各形態が変化している時点は8日目と15日目に大きな変化を示しているが、この時点はpHが酸性から中性に変わっており、更にアルカリ側へと移行している時期で、消化の初期に起っている。その後しばらく平衡状態を保って消化完了時点の50日目に再び大きく変化する形態のものがみられるが、その挙動は元素によって違った傾向を示している。図4にK処理場の結果を示したが、傾向はN処理場のものと同様であり、各形態の急変時点は消化初期の12日と34日および78日目の消化完

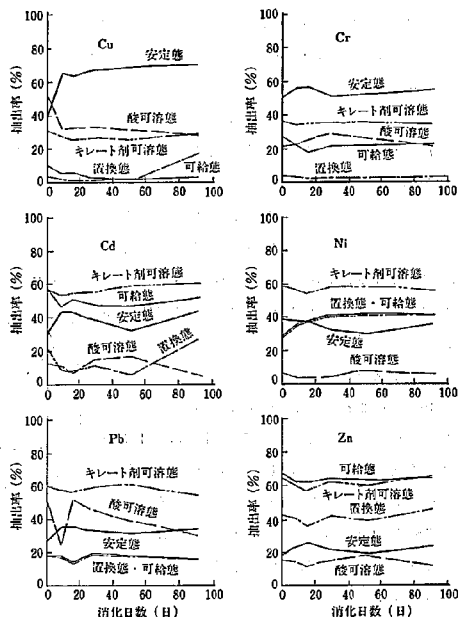


図-3 N処理場の消化に伴う重金属の形態変化

了時点である。ここで再び図3のCuについて各形態の変化をみると一番高い値を示しているのは安定態であり、消化の初期において飛躍的に増加して最終的には70%に達している。これは消化の効果と、消化汚泥の農業利用の面からみて理想的なパターンである。つぎに、酸可溶態とキレート剤可溶態が高い値を示しているが、消化初期に低下したままで溶解性のものが減少することは望ましい傾向である。置換態は汚泥の消化完了時点で増加する傾向を示しているが、これは汚泥中の有機物が分解して減少したために溶出したものと考えられるが、溶解性のものが増加することは好ましい現象ではない。可給態はほとんど変化せず、量も少ないのでこれも望ましい傾向である。以下同様に、各元素について検討することが出来るが、紙数の都合もあるので、ここでは省略しておくことにする。

つぎに、各重金属の各形態量が消化前と消化後でどのように変化するかを表1に示した。表の各形態欄の(a)は、消化前の存在量で、(b)は消化後のものである。b/aの値は消化前の存在量に対する消化後の比率であり、嫌気性消化の効果を示すものである。

まず、酸可溶態についてみるとb/aの値は各元素ともすべて1より小さく、嫌気性消化により酸に対して難溶化したと考えられる。

また、キレート剤可溶態をみると、N処理場のb/aは1前後で大きな変化はないが、Cu、Znを除いて低めて値を示している。K処理場はNiの1.31を最高に、Cr、Cd、Zn、Pbの順で高い値を示しており、N処理場は1より低めであるがK処理場では高めになっており、強いキレート化合物を作るものは消化の影響をあまり受けないようである。置換態では各元素により、変化のし方が違っており、

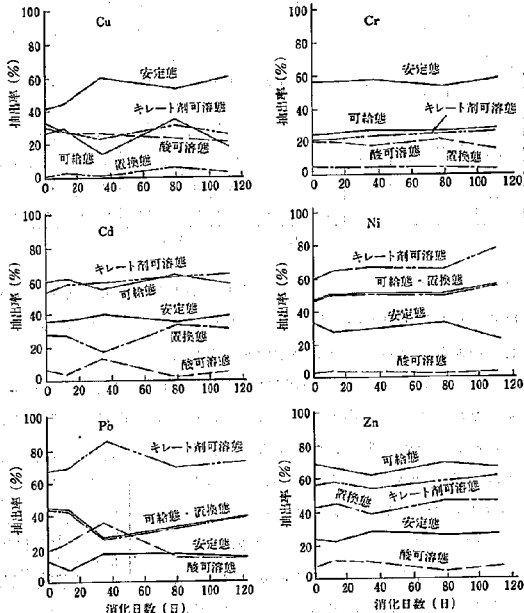


図4 K処理場の消化に伴う金属の形態変化

Cu, Cd, Pbは特にその効果が大きいといえよう。また、Crを除いて工場排水を含めN処理場の方が効果が高い。つぎに、安定態をみるとK処理場のNiを除いてb/aの値はすべて1より大きい。このことは嫌気性消化による安定化が大きいことを示しており、N処理場のCuは特に安定化が進んだことを示している。以下、Cd、Zn、Pbの順であり、いずれもK処理場のものより安定化が進んでいる。K処理場の方はCu、Pb、Zn、Cd、Niの順であるが、Niは1より小さな値で、何らかの形で溶出しやすくなったことを示している(本実験の区分からみると、キレート化しやすくなったといえよう)。つぎに、キレート剤可溶態をみると、N処理場のb/aは1前後で大きな変化はないが、Cu、Znを除いて低めて値を示している。K処理場はNiの1.31を最高に、Cr、Cd、Zn、Pbの順で高い値を示しており、N処理場は1より低めであるがK処理場では高めになっており、強いキレート化合物を作るものは消化の影響をあまり受けないようである。置換態では各元素により、変化のし方が違っており、

表-1. 各重金属の消化前と消化後の形態量の変化量

		単位 mg/15 kg dry															
汚泥中の 総量(T)	元素	形態 割合	酸可溶性(A-B)			安定態(T-A)			キレート可溶性(D)			置換態(C)		可溶性(B or C)			
			a	b	b/a	a	b	b/a	a	b	b/a	a	b/a	a	b	b/a	
10551	Cu	N	527.2	287.1	0.54	419.8	733.3	1.75	315.4	312.5	0.99	37.6	28.2	0.75	107.3	33.9	0.32
18628		K	595.2	377.8	0.67	758.9	1107.7	1.45	453.6	471.2	1.02	55.1	61.2	1.11	512.6	361.1	0.70
1477	Cd	N	1.788	0.847	0.47	4.519	6.307	1.40	8.284	8.849	1.07	3.220	4.043	1.26	8.472	7.625	0.90
2310		K	1.377	0.918	0.67	8.109	8.721	1.08	12.393	14.535	1.17	6.273	7.038	1.12	13.017	13.464	0.99
5286	Pb	N	258.9	161.0	0.62	147.8	180.7	1.22	312.5	295.6	0.94	93.2	76.1	0.84	93.2	76.1	0.84
5629		K	110.2	79.6	0.72	70.4	81.1	1.15	375.4	402.4	1.07	245.8	214.2	0.87	245.9	214.2	0.87
4086	Cr	N	110.1	90.4	0.82	210.9	225.0	1.07	103.2	102.6	0.95	16.9	15.1	0.89	68.5	54.1	1.06
11265		K	229.5	165.2	0.75	624.2	653.3	1.05	241.7	284.6	1.18	64.3	39.8	0.62	273.9	309.1	1.13
1908	Ni	N	14.1	11.3	0.80	57.9	68.6	1.18	112.0	110.1	0.98	73.4	77.2	1.05	73.4	77.2	1.05
4079		K	13.8	12.2	0.89	132.5	92.7	0.70	233.7	312.1	1.31	185.1	220.3	1.19	185.1	220.3	1.19
41320	Zn	N	621.3	508.3	0.82	745.5	990.3	1.33	2635.8	2692.3	1.02	1750.9	1920.4	1.10	2765.5	2635.8	0.96
70034		K	535.5	520.2	0.97	1695.2	1863.5	1.10	3973.0	4284	1.08	3060.0	3243.5	1.06	4776.6	4620.6	0.97

a) 消化前の抽出量, b) 消化後の抽出量

N処理場はCu, Pb, Crの順で1より小さな値を示し, その他はCd, Zn, Niの順で高い値を示している。可給態ではCr, Niを除けば両処理場とも低い値であり, 特にCuの減少が目立ったが, 緑農地利用の面から見ると望ましい傾向を示している。

表1に示した15kg当りの汚泥中の含有重金属量とTS kg当りに直し, P. L. Chaneyが農作物に利用するための消化汚泥中の重金属許容量についての提案があるので, それと比較してみると表2のようになる。この表からもわかるように, N処理場は全部Chaneyの値以下であり, K処理場のNiとZnがわずかに高い値であり, その他は低い値である。この実験でNiとZnの安定態は23%と27%であり, この分が溶出しな

表-2. 農作物利用の消化汚泥含有重金属許容量

	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn
Chaneyの値	800	10	1000	100	2000
N処理場	365.1 (0.46)	5.1 (0.51)	183.4 (0.18)	66.2 (0.66)	1433.8 (0.72)
K処理場	559.4 (0.92)	8.2 (0.82)	199.3 (0.20)	144.4 (1.44)	2474.2 (1.24)

() 内数値はChaneyの値に対する比

単位 mg/TS kg

5. ま と め

- (1) 本実験により消化の進行と重金属の形態変化は消化の初期でpHが酸性側からアルカリ側に移行する時に起り, その他の変化はごくわずかであるが, 消化が完了すると溶出する傾向を示す金属が一部あった。
- (2) 消化により, 安定化の量の目安として安定態の示す値が参考になるが, 植物の吸収量との関係が不明であり, 今後の課題となろう。また, CuとPbは処理場によって可給態, 置換態, 安定態についての傾向が異なっていたので, この点も今後の課題である。
- (3) 消化による安定化の限度はまだ明らかになったとはいえないが, 農業利用出来るまでにするには従来通りの消化の方法では困難であろう。今後は汚泥中から重金属を抽出する方法についても検討する事は意義があると思われる。

3. 下水の超高度処理に関する研究

三次処理研究室 室 長 安中徳二

研究員 酒井憲司

池杉直文

小池幸江

1. まえがき

近い将来に懸念される水資源不足に対応するための手段として、下水処理水の直接的な再利用が不可欠なものであるという認識は、すでに一般化したものであるといっても過言はあるまい。下水処理水の再利用は、これを利用する使用者の拒否意識の問題を別にすれば、自然水に比べて水量の面で極めて安定した水源になり得ること、ダムなどによる水資源開発費のコストアップのため新たに自然水を取得するよりも費用の面で有利となること、下水の処理と再利用水の取得が同時にできるうえ、処理水の売却によって費用が回収できるなど、多くの利点があることが認められているためである。

下水の直接的再利用の用途は、かんがい用水を主体とした農業利用のほか、冷却水等の工場用水としての利用、家庭用各種用水への利用など都市用水としても広範囲にわたっている。これらの用途ごとの要求水質は現在、多くの面からの提案、検討が行なわれている段階であるが、処理技術の面からは、従来の2次処理は勿論、有機物、栄養塩類の除去を目的としたいいわゆる3次処理だけでは不十分で、無機塩をはじめ、ウィルス、細菌類、重金属などの微量有害物質の除去が可能な処理、即ち超高度処理が必要になる場合があると考えられている。

下水の超高度処理法の範中に入るものとしては、逆浸透法、電気透析法、イオン交換法などが提案されているが、本研究では、これらの処理法の下水処理への適用にあたっての問題点や対策など、基礎的項目の確認、究明を目的に実験的検討を行なってきた。前年度は、逆浸透実験装置を用いて主として下水の脱塩処理を行ない、その適用上の問題点を明らかにした。本年度は、電気透析法についての実験結果を中心に報告するものである。

2. 電気透析法による2次処理水の処理実験

電気透析法は、陰陽両電極の間に多数の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列して仕切った多数の小室で構成される装置を用いて両極に直流電圧をかけ、陰極に引かれる陽イオンおよび陽極に引かれる陰イオンをそれぞれ陽イオン交換膜、陰イオン交換膜で阻んで停滞させ、イオンが濃縮する小室と希薄になる小室とを生じさせ、希薄室の水を処理水としてとり出すことによりイオンの分離を行なう方法である。この方法はもともと製塩に始まり、淡水化等の技術に活用されているプロセスであるが、ここでは、2次処理水を対象としたときの前処理法、洗浄法、有機物ならびに窒素やリン等の栄養塩類の除去能力等について実験的検討を行なった。

2. 1 実験方法と装置など

2. 1. 1 実験装置

実験装置の概要を写真-1に、フローシートを図-1に示す。

装置の性能と仕様は次に示すとおりである。

- a) 装置の性能 処理量：333 L/日， NaCl 1200 ppm → 500 ppm
整流器：Max. 55V-2A， 有効膜面積：8 cm × 12.5 cm = 100 cm²
膜対数：20対， 膜間隔：0.075 cm
- b) 機器の仕様 陽極：白金メッキ線， 陰極：ステンレス板， 貯留槽：希釈， 濃縮，
陽極液，陰極液各タンクとも10 L， 希釈ポンプ及び濃縮ポンプ；最大流量50 L/分，最大揚程6 m， 極液ポンプ；最大流量16 L/分，最大揚程2.4 m
- c) 極液 陽極液タンク：0.1 N-Na₂SO₄， 陰極液タンク：0.1 N-HCl
- d) 流量の設定 各流量は定流量とし，ローターメーターで下記のように設定した。
希釈液：7.2 L/分， 濃縮液：2.2 L/分， 陰極液：2.0 L/分， 陽極液：2.0 L/分

このほか，温度の設定は恒温装置を用いて，濃縮槽，希釈槽とも25°C一定となるように制御した。
また，電圧は，10 Vの定電圧方式とし，50分連続運転とした。

2. 1. 2 供給原水の作成

供給水には埼玉県K市のR下水処理場の2次処理水（高速エアレーション沈殿池による生物処理水）を用い，これを20分間接触の急速ろ過池に通して前処理した。

2. 1. 3 サンプリング等

1バッチ50分運転とし，10分間隔で濃縮槽と希釈槽の電導度，スタック間の電流，電圧，総電圧を測定し，電導度測定に供したサンプルは各槽に戻すこととした。各水槽成分の分析のために実験の開始前後で必要量のサンプリングを行なっている。

2. 1. 4 分析項目と方法

分析項目とその方法は前年度報告した逆浸透実験の場合と同様である。なお，塩濃度は次式によって求めている。

$$\text{塩濃度 (epm)} = \text{トータルカチオン} +$$

Mアルカリ度

総カチオンの分析は，H型の強酸性陽イオン交換樹脂カラムに試験水100 mLを通した時に，脱離してくる水素イオン量を，フェノールフタレ

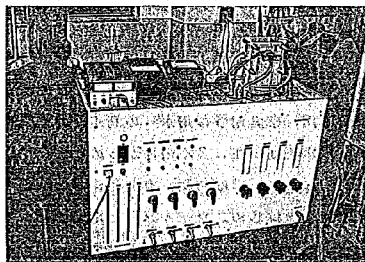


写真-1. 電気透析実験装置

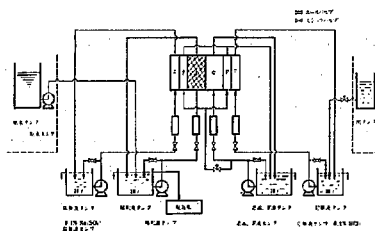
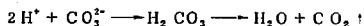


図-1 電気透析実験装置標準フローシート

イン指示薬で0.02N-NaOH によって中和滴定して求める。この方法では、重炭酸イオン量に相当する水素イオンが次式、



の如く、炭酸ガスとなって空気中に放出されるため、総カチオンは過小の値として測定される。これを補正するためにMアルカリ度を加える必要がある。

電流効率の算出は次に示した式によった。なお、塩濃度は[epm]としている。

$$\text{電流効率} = \frac{[\text{原水塩濃度} - \text{処理水塩濃度}] \times 10^{-3} \times \text{処理水量 (L)}}{\text{電流 [A]} \times \frac{3,600}{96,500} \times \text{時間 (hr)} \times \text{膜の対数}}$$

総カチオンの分析精度については表-1に示すように測定回数を4回とれば相対誤差0.1~10.7%, (平均3.5%で)で再現性は良好である。ただし下水のトータルカチオンにはMアルカリ度を加味することは先に述べた通りである。

表-1. 総カチオンの分析精度

分析項目	電導度 μm/cm	Mアルカリ度 epm	トータルカチオン(未補正) epm (信頼度 95%)
1-0	495	1.30	2.52 ± 0.27
C-50	868	3.05	4.38 ± 0.09
D-50	173	0.55	0.91 ± 0.04
2-0	537	1.95	2.68 ± 0.11
C-50	888	3.15	4.34 ± 0.13
D-50	172	0.45	0.91 ± 0.04
3-0	787	0.35	4.53 ± 0.06
C-50	1305	0.45	8.22 ± 0.05
D-50	157	0.15	0.93 ± 0.10
4-0	645	0.40	4.27 ± 0.13
C-50	1230	0.60	8.29 ± 0.07
D-50	131	0.10	0.83 ± 0.08
5-0	8280	0.21	71.1 ± 0.1
C-50	13350	0.08	121.0 ± 0.5
D-50	2115	0.17	17.9 ± 0.4
6-0	8030	0.09	73.9 ± 1.1
C-50	13400	0	122.4 ± 1.6
D-50	2170	0.20	18.4 ± 1.4
実験I 砂透過水	611	2.25	2.67 ± 0.06
実験II 処理水	497	1.28	2.55 ± 0.01

(注) 表中の<2-0>は、2シリーズ実験の供給水(砂透過水)を、<C-50>は電気透析処理において通電後50分経過したときの濃縮側タンクのサンプルを、<D-50>は希釈側タンクのサンプルを指す。

実験I 二次処理水を砂透過 実験II 5.0 g/l 食塩水
実験III 0.29 g/l 食塩水
実験IV 二次処理水を希とう(15分間)させた後5 A 運転で膜

2. 2 実験結果と考察

2. 2. 1 本装置における除去性能

定電圧方式による希釈槽と濃縮槽の電導度とスタック間電流を図-2に、電流効率の変化を図-3に示した。その他の成分についても選択性に差はあるがほぼ同様の挙動を示している。

図-2から読み取れる様に、電気抵抗の増加は大きい有機イオンやコロイド粒子のような、大きく帯電した粒子によるであろう膜の閉塞作用や、気泡の累積、スケールの析出等時間の経過とともに電気抵抗が増加し、スタック間電圧に対して電流が減少し装置の除去能力が時間とともに低下したものとされる。実験のプラント等においては定電流方式が一般的であり、図-2に示したような挙動とは違ってくるであろうが、前述の原因による膜の劣化は本質的には同じであり、処理量とタイムスケールだけの問題となろう。

次に、使用した装置の塩除去能力を調べるため、定電流方式で実験を行ない電導度の変化を把握した。濃度分極をさけるため最大電圧10 Vで実験終了とした。電流は40, 80, 100 mAの3点とした。結果は図-4に示したように、本装置は0.0183(epm/Coulomb)の除去能力を持つ事がわかる。なお、塩濃度は後に述べる換算をもとに電導度から算出したものである。図-4の上側の図にあるグラフが原点を通らず、濃縮側と希釈側の切片が異なっているのは先に述べた膜の劣化が表れたもの

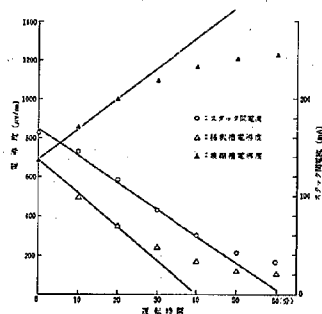


図-2. 電導度とスタック間電流(定電圧)

と思われる。又、発生アルカリ、スケール生成にもとずく膜劣化の原因は次のように考えられる。分極の程度は陰イオン交換膜のほうが陽イオン交換膜よりも高く、希釈液側で H^+ が増加し、濃縮液側で OH^- が増加する結果として $Mg(OH)_2$ 等を生じスケールが生成する。従って、濃縮液側の濃度変化率は希釈液側のそれよりも低いことになり、このことは図-2及び表-2の電流効率の結果と一致している。

2. 2. 2 各種成分の除去

各種成分の除去率等を表-2に示した。同表より注目すべき事は、CODの除去率が29.5%に対しTOCが61.1%、T.D.Sが69.5%と良好に除去されている事である。また、TDSは塩濃度とほぼ等しい除去率を示しており、濃縮液と希釈液との収支も一致している。これは海水の淡水化から出発した電気透析が下水にもそのまま適用できる事を示していると思われる。他の成分の除去率も逆浸透法には及ばないまでも相当高い除去率を示している。pHは原水よりも希釈液のほうが多少低くなっており、濃縮度は高くなっている。これは希釈室からアルカリ性の物質が濃縮室へ透析されている事を示している。これは、Mアルカリ度の変化が大きい事と対応していると考えられる。

2. 2. 3 栄養塩類の除去

窒素、およびリンなどの栄養塩類の電気透析による除去の可能性を調べるために、次の3種類の原水を対象として実験を行なった。

1. リン酸1カリウム (PO_4 , 10 ppm), 塩化アンモニウム (NH_4 , 10 ppm) を添加した2次処理水,
2. 2次処理水のみ
3. リン酸1カリウム (PO_4 , 20 ppm), 塩化アンモニウム (NH_4 , 20 ppm) を添加した2次処理水

これらの実験結果を総括して表-3に示した。T-Pで47~50%の除去率を、T-Nは原水濃度により左右されるが、低濃度で43%、高濃度の場合で89%もの除去率を示している。一般の下水処理場の放流水に多くみられる栄養塩率の濃度を考慮すれば、T-P、T-Nとも約50%の除去率を期待してよいものと思われる。窒素の形態を種々に変化した実験を行なってこれらの確認を行なう必要があろう。

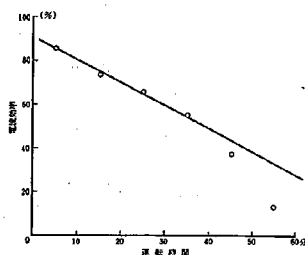


図-3. 10分毎の電流効率の変化(希釈側)

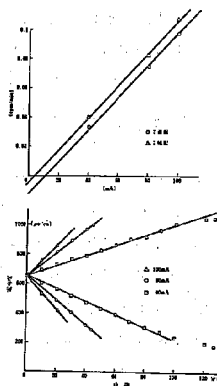


図-4. 定電流方式の比較

2. 2. 4 電導度と塩濃度の関係

前述の実験結果により、塩濃度と電導度の関係を図示したのが図-5である。相関係数を処理対象水全体と、分離水の希釈側のみに分けて求めるといずれも高い相関を示している。特に希釈水側についての相関は極めて高い。このことからすると、塩除去を主目的とする施設においては、処理水制御のメルクマールとして電気伝導度が有効であることを表わしている。電導度は測定法として比較的簡単であり、維持管理の指標として使用し易い項目である。毒物や重金属等の汚染物質が混入してこない限り、塩濃度に代えて電気伝導度を用いることが可能であろう。

2. 2. 5 イオン交換膜の性能劣化

本法では、膜の性能劣化が1つの問題点である。交換膜の劣化状態を調べるため、10ℓ毎5回連続して通水実験を行ない、電流効率の変化を測定した。この結果を図-6に示す。同図に示すように、10ℓの処理後に83.3%であった電流効率が50ℓ処理後には77.5%まで下がっている。これは先にのべたように、膜の閉塞やスケールの析出によるものであろう。電流効率が膜の劣化と直接関係しているとすれば、この値は無視できるものではなく、何らかの対策が必要である。本装置はパッチ式であるため1回ごとに気泡を押し出すことができるが、連続運転を行なう実施後では気泡の蓄積も処理効率低下の因子として無視できないことになろう。

2. 2. 6 交換膜の洗浄効果

劣化した膜の性能回復を目的として次の3方式で洗浄実験を行なった。

a. 水洗浄 水道水で120分洗浄

b. 酸洗浄 A液: HCl 10%,

B液: NaCl 10%を用いて各々

30分間洗浄 (以下の順)

B → A → B → A → B → 水

表-2. 電気透析法による各成分の除去

分析項目		処 理 水			
		原 水	希 釈 水	希 釈 水 除去率	濃 縮 水
電 導 度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Max	669	246		1205
	Min	595	85		1015
	M	650	183	71.1	1085
塩 濃 度 (eqm)	Max	6.71	2.1		10.78
	Min	5.86	1.0		2.76
	M	6.24	1.9	68.6	9.73
メタノール度 (ppm)	Max	138.0	24.0		239.5
	Min	68.0	7.0		112.5
	M	96.9	18.3	80.6	163.2
C O D (ppm)	Max				
	Min				
	M	4.55	3.21	29.5	5.02
T O C (ppm)	Max	47.4	21.4		66.9
	Min	41.0	15.4		50.2
	M	45.0	17.5	61.1	55.3
全 硬 度 (ppm)	Max	104.6	22.6		233.5
	Min	53.8	3.1		129.9
	M	84.0	9.8	88.3	174.1
P O ₄ ³⁻ (ppm)	Max				
	Min				
	M	0.031	0.016	48.4	
N H ₄ ⁺ (ppm)	Max				
	Min				
	M	5.90	0.30	95.7	15.3
Na (ppm)	Max	83.3	19.6		101.1
	Min	41.0	11.00		78.7
	M	61.4	12.10	72.1	91.3
K (ppm)	Max	17.7	8.9		36.5
	Min	7.9	0.7		17.0
	M	11.1	3.0	73.0	21.5
Mg (ppm)	Max	7.41	0.67		13.94
	Min	4.77	0.48		9.91
	M	5.09	0.53	91.3	11.93
Ca (ppm)	Max	34.13	4.11		56.78
	Min	19.12	2.90		35.83
	M	26.63	3.51	86.8	47.81
Zn (ppm)	Max	0.12	0.07		0.23
	Min	0.05	0.04		0.17
	M	0.09	0.05	33.3	0.20
濃 度 (G.T.U.)		1.30	1.25	3.8	1.60
T.D.S (ppm)		377.0	114.8	69.5	642.60
pH	Max	7.35	6.83		7.50
	Min	6.78	5.83		7.14
	M	7.09	6.42		7.26
電 流 効 率	Max		87.5		82.50
	Min		77.5		70.70
	M		81.8		75.80

表-3. 栄養塩類の除去

	添 加 量	T-P (ppm)	PO ₄ -P (ppm)	T-N (ppm)	NO ₃ -N (ppm)	NO ₂ -N (ppm)	K-N (ppm)	NH ₄ -N (ppm)	電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	リン酸 カリウム PO ₄ ³⁻ 10ppm 塩化アンモニウム NH ₄ ⁺ 10ppm	-	4.73 2.04 56.9	-	-	-	-	1.49 68.8	630 168 73.3
	2	なし	0.59 0.31 47.5	0.44 0.27 38.60	2492 1376 43.4	0.062 0.005 50.3	0.41 0.23 43.9	1.95 1.14 41.8	0.35 0.25 28.6
	3	リン酸 カリウム PO ₄ ³⁻ 20ppm 塩化アンモニウム NH ₄ ⁺ 20ppm	6.85 3.41 50.2	7.67 3.93 48.8	20956 2264 82.2	0.056 0.004 93.9	1.32 0.21 84.1	19.61 2.05 82.5	12.98 1.73 86.7

上段: 原水, 中段: 処理水, 下段: 除去率

c. 洗剤洗浄 酵素系洗剤1%, 40°Cで120分間
洗浄後水洗い洗浄15分を3回

a, b, c のいずれも希釈液流量10 L/分, 濃縮液流量7 L/分, 開極液流量3.5 L/分, 陰極液流量3.5 L/分で循環させた。

実験は洗浄の前と後で行ない、それぞれの電流効率の変化を求めた。表-4に結果を示す。表より、電流効率でみる限り、酸洗浄を行なったbのケースが最もよい回復を示しているといえる。一般に、膜が劣化してくるとその膜の持つ個定電荷が低下するが、この低下した個定電荷を回復させると同時に析出したスケールやスライムの除去を行なうのに酸洗浄の効果が最も良かったものと思われる。水洗浄は膜面の付着物の洗い出し効果が若干あり、手軽な方法でもあるのである程度の評価は与えられる。洗剤洗浄とし

て酵素系洗剤を使用した理由は、スライム除去に有効であるという理由による。しかしながらこの実験の結果では逆に劣化が進んだような現象がみられた。これは、膜劣化がこの時点であり進行しておらず、しかもスライムの発生も少なかったためかえてABSなどがスケールとして付着したためではないかと考えられる。

電気透析法では、解体洗浄を行なってスケール等の沈積物を完全に除去すれば装置性能は回復できるものとされている。しかし、解体洗浄は装置の稼働率に大きく影響するため、さらに効率のよい洗浄方法を検討していく必要がある。

3. 実験結果のまとめと今後の方向

1) 電流量と脱塩量とはほぼ比例し、本装置では0.0183 (epm/Coulomb) の能力であった。

2) TOC, CODの除去率はそれぞれ約60%, 30%でありTDSでは約70%の除去率である。

3) 運転制御のメルクマールとして電気伝導度が有効である。

4) 膜の洗浄法としては酸洗浄の効率が最もよい。

5) 栄養塩類の除去に対しても有効であり、T-N, T-Pで50%以上の除去が期待できる。

6) 前処理としては、2次処理水を対象とした場合、急速汚濁のみで特に問題は生じない。

前年度の逆浸透法に引き続き、本年度は電気透析法についての実験結果について報告した。これらの方法は、高度の処理水が期待できるが、費用、維持管理の面で解決すべき問題が数多く残されている。今後は、要求水質の面から超高度処理法の位置づけを行なう必要がある。なお、本報告の作成には、前当研究室若月高晴技官（現飯田長姫高教員）の協力があったことを付記する。

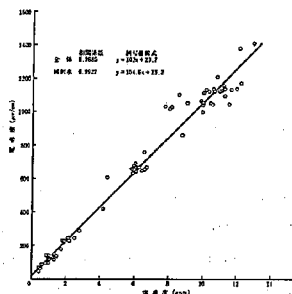


図-5. 電導度と塩濃度の関係

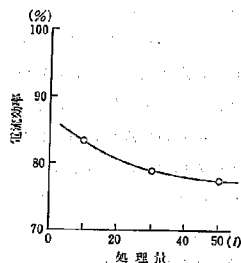


図-6. 処理水量と膜劣化

表-4. 洗浄効果

洗浄法	電流効率	洗浄前処理水	洗浄後処理水
水洗浄		77.5%	88.7%
酸洗浄		81.6%	87.5%
洗剤洗浄		85.3%	86.1%

II 特別研究促進調整費による研究

1. 廃水処理における汚泥の処理利用に関する研究

下水道研究室 室長 安藤 茂

研究員 佐藤和明

館山祐清

1. まえがき

最近の下水道計画は公共用水域の水質汚濁防止の観点から分流式であることが原則とされており、生活程度の向上、生活環境に対する住民の関心の高まりと相まって、下水の有機物濃度は上昇の一途をたどっている。この結果、下水処理場で発生する汚泥量は増加しているが、その量的、質的变化の正確な把握は測定技術の開発の遅れからほとんど行なわれてこなかった。他方、水質汚濁にかかわる環境基準達成の面から、公共用水域に対して従来より高度に浄化された処理水を放流することが要求されており、下水道普及率の向上と相まって汚泥の発生量は急激に増加するものと予測されている。

下水汚泥の処分は現状でも非常に困難な問題に直面しており、将来さらに汚泥量が増加するとなると、その質的把握とあわせて抜本的な対策を講じなければ下水処理水質の高度化も汚泥処分面からの制約をうけて達成し得なくなる恐れがあるとすら考えられている。

一方、エネルギー問題に対する関心の高まりは下水処理の分野でも例外ではなく、省エネルギーおよびエネルギー回収型の処理方法の開発が強く望まれている。下水汚泥の嫌気性消化法は加温槽内で汚泥中の有機物を嫌気性条件下で可燃性成分を主体としたガスへ分解する方法であり、我が国でも多くの下水処理場で採用されてきたが、発生ガスの利用も消化槽の加温までで、処理場全体のエネルギー源としての評価がなされていたとはいえなかった。有機物濃度の増加によってエネルギーポテンシャルが増大していることは明らかであり、設計、管理を改良することによって、エネルギー源面からの再評価を行なう必要があると考えられる。

以上のような観点から、下水道研究室では昭和49年度から下水処理場における汚泥発生量の収支および質的把握を行なうための調査を開始し、50年度から有効ガス回収を主体とした嫌気性消化法の改良に関する研究に着手した。本報告はモデルとして選定した西山下水処理場における汚泥発生量に関する調査および嫌気性消化室内実験の概要である。本年度は調査の最終年度であり、詳細は別途に作成する最終報告書を参照されたい。

2. 研究の目的

1) 実際処理場において長期間連続して汚泥の発生量収支を測定し、最初沈殿池および余剰汚泥の発生メカニズム、量的質的特性の把握を行なって汚泥の処理処分計画の合理化をはかること。

2) 有機物濃度の異なる下水汚泥の嫌気性消化室内実験を行なってエネルギー源としての評価を行なうとともに、ガス発生効率を向上させるための設計上、維持管理上の指針を得ること。

3. 下水処理場における汚泥発生量の収支に関する研究

西山処理場は家庭下水のみを処理する分流式の標準活性汚泥法による小規模処理場であり、その水質特性はわが国の家庭下水の平均的なものである。処理区域は丘陵地に位置しており、面積も小さく場内に揚水ポンプ場がないこと、発生汚泥は別途の専用汚泥処理場へ圧送していることが特徴である。汚泥処理系からの返送水がないための発生量の収支を得るのに好都合となっている。日平均水量は約 $2 \text{ 万 m}^3/\text{日}$ 、昭和51年度における処理人口は51600人である。施設の概要は前報でのべたとおりである。なお、汚泥発生量の測定は電磁流量計および超音波式濃度計を用いて連続して行っている。

3.1 最初沈殿池汚泥発生量

最初沈殿池における汚泥発生の機構は比較的簡単であり、流入水中の沈殿可能物質の沈降によって汚泥が生成する。したがって、汚泥発生収支は、発生量=流入量-放出量として表示でき、発生量の変化は流入負荷量の変化およびこれに伴う沈殿効率の変化によって支配される。表-1に昭和51年4月から52年3月までの各月ごとの汚泥発生量(1日当り)とこのときの流入流出SSの値を概括して示した。これによると、一般に水温の高い夏期に汚泥の発生量が多くなっていることがわかる。流入水のSS濃度に季節的な差はみられず、夏期の水量の増加が、発生量の増加と関係していること、また、冬期にSS除去率が低下することが、

表-1 各月ごとの最初沈殿池汚泥発生量

月	流入水量 ($\text{m}^3/\text{日}$)	流入水 SS(mg/ℓ)	流出水 SS(mg/ℓ)	除去率 (%)	汚泥発生量 ($\text{t}/\text{日}$)
4	13,050	124	34	73	2.83
5	13,720	176	73	59	3.96
6	14,280	197	35	74	2.55
7	13,850	198	23	88	3.63
8	13,600	142	42	71	2.62
9	13,700	99	22	78	2.74
10	12,050	131	60	55	2.22
11	11,150	150	64	57	2.14
12	11,200	150	50	66	2.26
1	10,250	193	79	60	2.27
3	11,050	171	41	76	3.32

3.2 余剰汚泥発生量

活性汚泥法における余剰汚泥の発生は流入時に持ち込まれる固形物および生物作用による有機物の同化および合成による固形物の生成量に支配されこれらの関係について多くの面からの議論が行われてきた。

溶解性BODの除去が汚泥の正味の発生量に関与するが、下水処理場での実測では、みかけ上この除去分が正味の発生量に関与しない場合が多いということを前年度に報告した。図-1に示すように、これはBOD負荷と関係しており、 $0.7 \text{ Kg}/\text{日}/\text{Kg}$ を超えると汚泥発生量は急激に増加するようである。これらの詳細については別途の報告書を参照されたい。

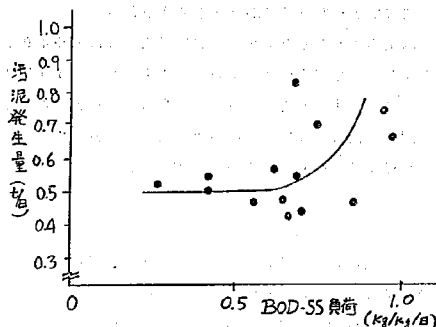


図-1 汚泥発生量とBOD負荷の関係

4. 有効ガス回収を主体とした嫌気性消化に関する実験

50年度に行なった実験は、数箇所の下処理場の発生汚泥を対象として、そのガス化ポテンシャルを計測するものであった。今年度は、以上の実験に消化汚泥による極付けを付加してガス化ポテンシャルを計測する実験を行なった他、酸性発酵を前段に置いた場合のガス化ポテンシャルの増減の検討実験、活性炭を添加して消化効率の上昇を検討する実験、又、消化温度と最適有機物負荷に関する実験等を行ってきた。これらの実験の全様は最終報告書に詳細に報告するものとし、ここには酸性発酵実験の概要と、今年度の各実験の汚泥サンプルに対して行なった揮発性有機酸成分の分析結果を報告する。

4-1 酸性発酵実験

1) 実験の目的

下水汚泥の嫌気性消化のプロセスは一般的に酸性発酵とメタン発酵の2段階により構成されるものと言われている。即ち、下水汚泥中の有機物は基質分解菌の作用により、まず低分子の有機酸などに分解され、続いてメタン菌によりメタンガスと炭酸ガスに分解される。この2種類の菌群の最適環境条件は各々異なっているので、酸性発酵とメタン発酵を分離することにより消化の効率を上げることができるという報文が最近発表されている。¹⁾ 本実験もこの様な観点から、下水汚泥に酸発酵処理を加えた場合のガス化ポテンシャルの増加の有無を検討してみたものである。

2) 実験条件

実験供試汚泥は、名古屋市西山下処理場より発生する最初沈殿池汚泥、余剰汚泥およびこれらを固形物比で1対1に混合した混合汚泥の3種類である。(表-2) 実験装置は、酸性発酵槽、メタン発酵槽共に図-2に示すものを使用しており、酸性発酵槽は5ℓ、メタン発酵槽は10ℓ規模である。今回の実験は酸性発酵、メタン発酵共にバッチ形式で行っており、酸性発酵は実験供試汚泥を35℃の条件で6日間実験タンクに封入しておくことにより行なった。又、メタン発酵は、ガスの十分出切った消化汚泥7ℓに供試汚泥1ℓを混合し実験槽に封入することにより行なった。メタン発酵槽は、各実験供試汚泥に対して3基用意し、各々に生汚泥、酸発酵処理汚泥、酸発酵処理汚泥脱離液を封入し、ガス発生量およびガス成分の比較を行なった。消化温度は35℃であり、ガス発生量計測日数は16日間である。又、酸発酵処理汚泥脱離液は酸発酵処理汚泥1ℓを遠心分離(3000rpm, 10分)した上澄液である。尚、実験は最初沈殿池汚泥と余剰汚泥に対して同時平行して行ない、混合汚泥は3週間後に行なった。

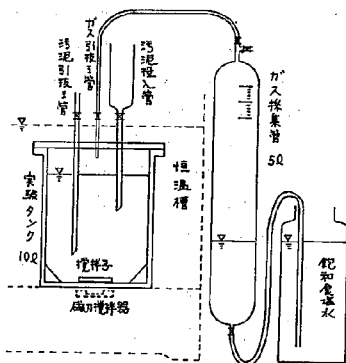


図-2 消化実験装置

表-2 実験供試汚泥成分分析表

	mg/ℓ			
	TS	VTS	T-N	T-P
最初沈殿池汚泥	38588	33979	1111	684
余剰汚泥	16162	13346	1401	1104
混合汚泥	20464	17365	1314	899

3) 実験結果

酸性発酵槽のガス発生状況を図-3に、又、pH、揮発性有機酸などの汚泥成分の変化を表-3に示す。図表よりみると、初沈汚泥、混合汚泥では酸発酵が6日間の実験期間中進行している様であるが、余剰汚泥では、6日目の発生ガス中に占めるメタン成分の割合が高くなっており、メタン発酵への過渡期に達したものと考えられる。又、混合汚泥に関しては、ガス発生量、揮発性有機酸共に初沈、余剰より高くなっている。これは、前述の様に混合汚泥に関する実験が他のものより遅れたため、汚泥の保存期間中に酸性発酵がある程度進み、基質分解菌の菌体数などの初期条件に差が出ていたためと考えられる。

メタン発酵槽におけるガス発生状況を汚泥の種類別に図-4, 5, 6に示す。これらのグラフより、そのまま封入した汚泥も酸処理して封入した汚泥も総ガス発生量、メタン発生量共に大きな差を示していないことがわかる。又、総ガス発生量が酸発酵汚泥で多少低目に出ているが、これらは酸発酵槽で発生した炭酸ガスの量が差し引きされているためと考えられる。又、脱離液からのメタン発生量は、汚泥混合液に比べかなり低く、初沈汚泥で30%, 混合汚泥で70%, 余剰汚泥で63%となっている。

以上の結果、本実験には酸性発酵が十分進行した状態まで刻っていないという不備があるものの、生汚泥を酸発酵処理した場合に汚泥のガス化ポテンシャルが増加する可能性は少ないものと考えられる。又、酸性発酵とメタン発酵の分離を図-7の様に考えた場合には、汚泥中に含まれる

表-3 酸発酵汚泥成分分析表

	測定項目	生汚泥	2日後 酸発酵汚泥	4日後 酸発酵汚泥	6日後 酸発酵汚泥
初沈汚泥	pH	5.25	5.36	5.45	5.44
	酸度	997	1713	1879	1993
	アルカリ度	175	454	559	559
	揮発性有機酸	1126	2672	3206	3662
混合汚泥	pH	5.98	6.11	5.33	4.91
	酸度	716	1329	2019	2812
	アルカリ度	524	1614	489	-
	揮発性有機酸	1471	2378	3559	5412
余剰汚泥	pH	6.58	6.30	6.09	6.23
	酸度	332	1176	1419	1035
	アルカリ度	358	1084	1014	1084
	揮発性有機酸	326	2492	3925	3037

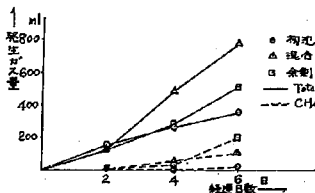


図-3 酸性発酵槽ガス発生グラフ

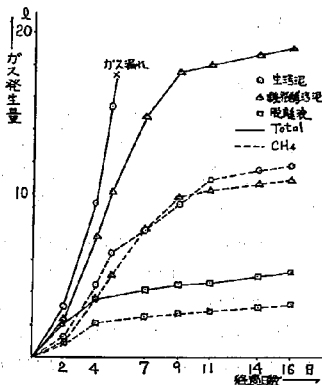


図-4 初沈汚泥ガス発生量

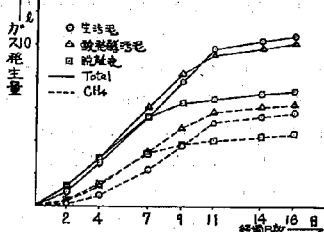


図-5 混合汚泥ガス発生量

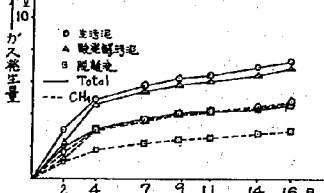
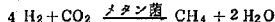


図-6 余剰汚泥ガス発生量

有機物の何割かが可溶化せずに酸発酵槽で引き抜かれる可能性が出てくるので、下水汚泥など有機物が殆ど固形物として存在するものに対しては、多少の問題が残るものと考えられる。又、酸性発酵槽では炭酸ガスと同時に水素が発生すると言われているが、水素はメタン菌の作用によりメタンに変換される。



よってメタン発酵槽から得られるガス中のメタン量はその分少なくなる可能性がある。

以上、下水汚泥のガス化ポテンシャルを上げる手段として、酸性発酵槽とメタン発酵槽を分離する手法があまり得策にならないのではないかと、実験結果より考察してきた。しかしながらこのことは、消化日数を短縮できるという利点をも否定する訳ではなく、この利点の検証に関しては、連続投入実験による検討が必要であるものと考ええる。

4-2 揮発性有機成分の挙動

1) 調査の目的

嫌気性消化における一次生産物を代表するものとして、旧来から揮発性有機酸の存在が知られており、消化タンクの管理指標の重要な項目にもなっている。しかしながら、揮発性有機酸を構成する各有機酸成分にまでさかのぼって議論がなされている例は極めて少なく、未だその情報量は十分とはいえない。²⁾

前年度は、生汚泥をバッチ式で消化した場合の有機酸成分の挙動を報告したが、今年度は、連続投入槽および酸発酵槽における有機酸成分についての分析結果を報告する。

2) 分析方法

分析対象サンプルは、脱離液を下水道試験方法と同様に水蒸気蒸留による前処理をしたものを用い、濃度の低い場合はアルカリで固定した後、蒸留濃縮を行なった。

使用したガスクロマトグラフはFIDであり、分析条件を表-4に示す。以上の分析の対象となる有機酸成分は7成分であり、展開順にそれを示すと、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、イソ吉草酸、吉草酸、カブロン酸であり、濃縮のない場合の検出限界は、5mg/l程度である。以上の分析仕様はAndrew et al. によって発表されたものに準拠している。³⁾

3) 分析結果

図-8に当室で別途実施した連続投入実験より出たサンプルに対する分析結果をグラフとして示す。この半連続投入実験は、消化日数を20日、30日、40日と設定し4週間に渡って同一の生汚泥を投入したものであるが、種汚泥として封入した消化汚泥中のメタン菌

図-7 二相消化法のモデル図

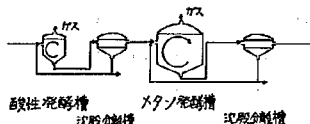


表-4 ガスクロマトグラフ分析条件

カラム	ガラス 3m 3φ
充填剤	Carbowax - 20 M + 2% H ₃ PO ₄ 60/80 ヌッシャ 製造
設定温度	導入部 - 250℃ 検出部 - 250℃ カラム - 130℃
流量	水素 - 70 ml/min 空気 - 2.0 kg/cm ² キャリアガス(H ₂) - 3.5 kg/cm ²
感度	2 × 10 ⁻⁸ A × fs
記録針速度	10 mm/min

量が十分でなく、実験初期の有機酸濃度が高くなっている。この傾向は負荷の高い条件で顕著である。有機酸成分のうち主成分として現れるのは酢酸とプロピオン酸であり、他の成分は比較的濃度が低い。又、酢酸が消費された後にプロピオン酸の消費が起きている。この傾向は、前年度にバッチ実験で確認した傾向と一致している。又、消化が安定した4週目では酢酸濃度がプロピオン酸濃度を上回る状態が30日および40日消化においてみられる。このことは20日消化から10日消化へと負荷を上げた場合、プロピオン酸濃度が酢酸濃度を上回るという現象と共に、有機酸成分比は負荷によって影響されるという関係を示しているものと考えられる。

図-8 消化日数と有機酸成分

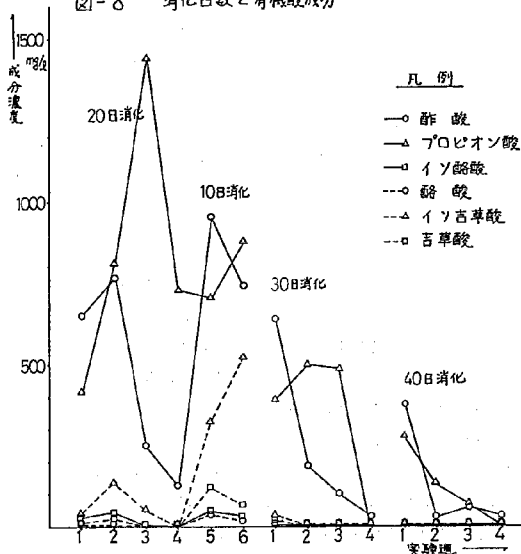
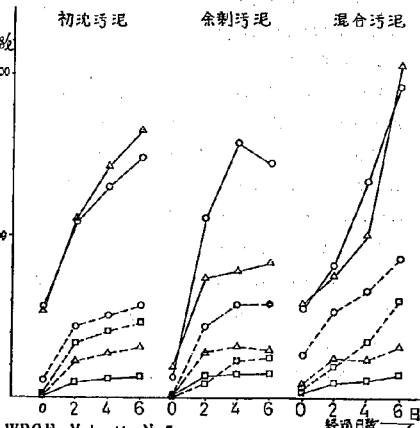


図-9 酸性発酵時の有機酸成分

図-9に前項の酸発酵実験の酸発酵槽の有機酸成分の分析結果を示す。有機酸成分は、カブロン酸を除いて全て一様に検出されており、酢酸、プロピオン酸、酪酸が上位3成分となっている。又、余剰汚泥は他の汚泥に較べて酢酸の比率が高くなっており、酸発酵からメタン発酵へ容易に移行する現象の一因となっているものと考えられる。

以上により有機酸成分の構成は、消化状況の有力な指標となることがわかった。



参考文献； 1). Sanbhunath Ghosh et al, Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge, WPCF.-Vol. 41, No.7

2). Lee E.Mueller et al, Some Characteristics of anaerobic sludge digestion, SIW Vol. 31, No.6

3). J.F.Andrew et al, Determination of Volatile Acids by Gas Chromatography, WSW April 1964

Ⅲ 国立機関公害防止等試験研究費による研究

1. 下水処理施設における窒素除去に関する研究

担当機関及び担当者

建設省土木研究所下水道部下水道研究室

安藤 茂, 小堀和夫, 落 修一, 八木橋一郎

研究期間 昭和50年度～54年度

51年度予算額 16,200千円

Biological Nitrogen Control in the Activated Sludge Plant

(FY 1975 ~ 1979)

Sewage Works Section,
Public Works Research Institute,
Ministry of Construction

S. Ando K. Kobori

S. Ochi I. Yagihashi

The objectives of the study are: 1) to determine physical, chemical and biological operational conditions for effective nitrification in the conventional activated sludge process. 2) to define optimum operational variables to maintain effective nitrification and organic removal at existing sewage treatment plants with the least modification of the facilities. 3) to develop recovery techniques of organic carbon from anaerobic digester supernatant, for carbon source of denitrification process.

In FY 1976, effect of pH and sludge retention time (SRT) on nitrification has been studied by the laboratory scale plug flow type aerators under the temperature of 20°C, using synthetic sewage with the substrate of dextrin, meat extract, yeast extract, peptone, ammonium sulfate and other inorganic components.

Effects of seawater, Mg, anions and phosphate buffer on the activities of the nitrifiers in activated sludge have been studied separately by a shaking culture method and an aeration method. Synthetic seawater used here was the developed by Lyman et al. (1949). Determination of the nitrifiers was followed by JPF (1968).

Summary of the Results

Nitrification in activated sludge process: 1) Biological fauna in activated sludge is determined by the length of SRT. Generation time of the each organisms at the temperature of 20°C in mixed culture system was; ammonium oxidizers 7.4 hours, nitrite oxidizers 11.6 hours, activated sludge ciliata 2.5 days, Rotifera 3.5 days and Sarcodina 13.6 days. 2) More than 10^4 N/ml of nitrifiers would be necessary to obtain nitrate in the effluent. 3) Nitrification activity of the biomass was not likely to be interfered with a shock load of 2 hours when pH was kept within 4 to 11. 4) Above nitrification activity is affected by organic loadings. When pH of the system goes down from 8, which, is an optimum pH level of nitrification, to the lower, effect of organic loadings become severe. The long SRT is necessary to obtain the same extent of nitrification.

5) As for the biological fauna, activated sludge ciliata and Rotifera were dominant when pH was within the range of 7 to 8 and Sarcodina was easily to appear when it goes down to 6. This tendency was much

clearer when STR of the system was kept longer. 6) Rotifera and Sarcodina could be used as index organisms to determine whether nitrification could be expected or not in the system. 7) Optimum pH for nitrification was 8. To achieve substantial nitrification, SRT of the system should be kept more than 3,6,11 days when pH is 8,7,6 respectively under the temperature of 20°C. 8) Removal efficiency of soluble organics was more than 97% in all the experimental runs regardless to the pH and SRT. High solid removal efficiency was obtained when SRT was maintained between 5 and 10 days. However, when SRT was less than 3 days, solid removal was deteriorated due to the bulking of the sludge and when SRT was more than 10 days, solid washout was observed due to the deflocculation and floatation of the denitrified sludge.

Effect of trace inorganics: 1) Growth rate on *Nitrosomonas* in 40% mixture of seawater under the existence of Tris-buffer was about 1.34 times as much as that in 20% mixture. This was probably due to the favorable effect of Mg in seawater. However, ammonium oxidation rate per *Nitrosomonas* was more in 20% mixture than that in 40%. 2) In a system in which culture time was less than nitrifiers' generation time, phosphate was effective to accelerate nitrification. Optimum dose was 13 mM for ammonium oxidation and 25 μ M for nitrite oxidation. Nitrification acceleration effect of Mg was not observed when phosphate dose was 2 mM. 3) High dose of anions deteriorates the rate of nitrification under the existence of phosphate. Deterioration effect of anions is summarized as follows: NO_3^- (29mM) > F^- (48mM) > SO_4^{2-} (76mM) > I^- (80mM) > Br^- (140mM) > Cl^- (170mM). Numbers in parenthesis are the critical concentrations which deteriorate the rate of nitrification down to 50%. Br^- and I^- , however, accelerate nitrification 1.1 to 1.2 times when dose concentration is low enough.

Bacteria culture procedure: 1) Dispersion technique of activated sludge for bacteria determination applied here was ultrasonic shredding. Selected power for the apparatus was 25 W and 2.5 minutes for shredding. Those are recommended values. 2) Recommended procedures for bacteria determination for counting are 10 day incubation for heterotrophs in 20°C with Trypton media and for nitrifiers 20–40 day when JPF method is applied.

1. はじめに

河川上流域の都市化現象によって、河川水は有機物とともにアンモニア態窒素が急増している。現在の生物学的処理を主体とする下水処理場では、下水中の有機態窒素の大部分はアンモニアまでは酸化されるが、硝酸への酸化は特別の条件下を除いてほとんど起っていない。このため、下水処理場からの放流水中には平均 10 mg/l、ときには 30 mg/l におよぶアンモニア態窒素が含まれている。アンモニアは排水基準による規制の対象とはなっていないが、飲料水、水産用水に関しては基準が定められている。アンモニアを多量に含む水を農業用水として使用すると青立現象の原因となる。さらに、河川水中のアンモニアは水中の DO を消費し、環境基準の維持にも障害となる。硝酸はアンモニアより毒性は弱い、飲料水として、幼児が連続して摂取した場合には健康に障害のあることが知られている。なお、これらの窒素化合物はリンとともに栄養塩類として水域の富栄養化に関連する主要な要因の 1 つとされている。したがって、下水の処理水中に含まれる窒素化合物はアンモニア態でも硝酸態でも除去す

る必要がある。

生物学的処理により下水中の窒素を除去する方法として、通常土壌中に生息している硝化菌と脱窒菌を用いる方法が開発されてきた。これは好気性状態で硝化菌によりアンモニアを亜硝酸、硝酸に酸化し、次に嫌気性状態で有機性炭素を添加し、脱窒菌の作用により窒素ガスとして放出させる方法である。しかし、現在開発されている方法では建設費、維持管理費ともに高価であり、全国の下水処理場に適用できるものではない。現在の下水処理施設にこの手法を応用することにより、アンモニアを硝酸にまで酸化することができれば、有機物除去と合せ、窒素化合物の安定化を期待することができる。さらに、脱窒菌の生育のための有機炭素源として、下水汚泥処理施設からの消化槽脱離液の利用が可能であれば経済的な窒素除去を行なうことができる。

本研究は下水処理過程において、アンモニアの酸化を促進するための生物化学的な条件を明らかにするとともに、既存下水処理施設において、その施設の改良、増設を最少限度にとどめつつ硝化効率の向上と有

機物除去効率の改善策を究明すること、合せて、下水汚泥消化槽脱離液中の有機性炭素を利用して硝酸を除去する手法を開発するために実施するものである。

本年度は1) 2次処理プロセスでの制御に重点をおいた硝化促進の実験で、活性汚泥の滞留時間(SRT)をパラメータとして硝化活性に関する他の要因との関係を検討した。2) 微量成分の添加が硝化の促進におよぼす影響に関する実験では、活性汚泥の硝化活性が反応槽のpHに左右されやすく、微量成分の効果の判定が困難であることがわかったので、緩衝液を海水、 Mg 、その他の陰イオンなどに添加して微量成分の効果を検査したほか、リン酸濃度だけの影響についても検討した。3) その他、硝化菌、一般細菌等を測定するための基礎的検討として、試料の超音波による前処理、培養日数、培地などについて調査した。

50年度の概要は活性汚泥の硝化に対するpHの影響、硝化菌の活性に対する合成海水の影響、既設処理場の冬期における活性汚泥中の硝化菌の実態、下水道統計から硝化に関連する因子の検討などについて実施したような結果を得た。

1) 反応槽内のpH7~9の範囲では、ほぼ90%以上の硝化率が得られた。実験条件は20℃、SRT 10日以上であった。

2) 有機物負荷は $0.24 \text{ kg} \cdot \text{BOD} / \text{日} / \text{kg} \cdot \text{ss}$ 程度以下では硝化に対する有機物負荷の影響はないものと考えられる。

3) 流入下水中のアルカリ度は一般に低濃度(50~100 mg / ℓ で、下水中のTKNを酸化するには十分であり、硝化率を高く維持するためにはアルカリ度の補給はかかせないものであろう。

4) 淡水性硝化菌を海水40%以上の濃度で培養すると阻害をうける。しかし、海水に対する硝化菌の馴致効果は土壌微生物の分野で確認されており、海水の混合により硝化率が向上する可能性はある。

5) 淡水性と海水性硝化菌が共存している場合の硝化速度は海水100%での培養が最大であった。誘導期の長さは海水40~60%混合が最も短く、採取した活性汚泥がこのような環境にあったことが推察された。なお、供試汚泥は海水の混入があるといわれている下水処理場より採取したものである。

6) 1日1回のpH補正では硝化に対する海水の影響が海水中の微量成分の影響よりもむしろ、海水の緩衝作用による影響が強いような結果が得られた。

7) 既設処理場における硝化菌は $10^3 \sim 10^5 \text{ N/ml}$ (1975. Dec.)であった。

8) 下水道統計から硝化率に対する海水の影響は把握できなかったが、硝化率は18~23℃のとき最もよく、DO飽和率28%から硝化の起る傾向がみられた。

2. 硝化にともなう活性汚泥中の微生物の動態

活性汚泥中の微生物は流入水質、その他有機物負荷、汚泥の返送率、DO濃度等の操作因子によって種類構成が異なることはよく知られたことである。本実験では有機物質負荷、汚泥の増殖などの要因を含んでいる活性汚泥の滞留時間(SRT)を指標にして、混合培養系における有機物除去と硝化率等を調査するとともに、他栄養細菌、硝化菌、原生動物、後生動物等の変化を検討し、二次処理施設において硝化を促進するための操作条件をみい出すことを目的として実施した。活性汚泥中の微生物の種類構成を支配する因子の1つがSRTであり、微生物の世代時間が考慮されている指標である。

活性汚泥の硝化活性に対してpHがショックロードとして作用した場合の影響についても検討した。

2.1 実験方法

実験装置は容量1ℓのインホフコーンを用い、ボールフィルターでエアレーションを行なった(図2-1)。植種に用いた活性汚泥は家庭下水を主として処理している下水処理場の返送汚泥を用い、流入基質は肉エキス、ペプトン等の蛋白質を主とする合成下水を用いた。操作は回分式により、エアレーション23時間、沈殿2時間で行なった。実験条件は20℃の恒温室

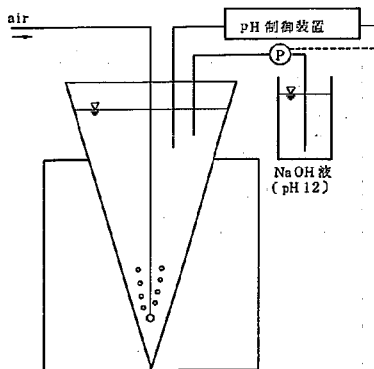


図2-1 回分実験装置

で、pHは自動制御装置により連続的に7～8にコントロールし、SRTの制御はMLSSを5段階に制御することにより行なった。流入有機物負荷を一定とし、MLSSを A 500, B 1,000, C 1,500, D 3,000 E 6,000 mg/ℓ 程度に毎日調整して運転を継続した。汚泥の引抜き量などの運転条件が定率に達したのを確認したのち水質分析等を行なった。

分析は混合液についてMLSS, SV₃₀, 上澄液についてTOC, COD, 各形態のN, SS, 混合液の生物相は他栄養細菌, 硝酸菌, 亜硝酸菌, 原生動物, 後生動物等について実施した。他栄養細菌はトリプトングルコース培地を用い, 20℃, 10日間培養により出現したすべてのコロニーを計数した。硝化菌は淡水生物生産研究法により, その他の項目は下水試験方法(1974)により行なった。

2.2 実験結果および考察

実験の設定条件は表2-1に示したように, 最も短いSRTが約4日となり, ほぼ満足すべきものであった。pHは自動制御により7～8に維持することができた。汚泥の特性は, F/M比の高い場合, SVI 125となり, 糸状菌の増殖がみられ沈降性の悪い状態になった。この傾向はF/M比が小さくなるにつれて, つまりSRTが長くなるにつれて原生動物を主とした汚泥になりSVIは100以下を維持することができた。有機物負荷はTOC-SS負荷が0.06～0.58 g/ss・g/日, BOD-SS負荷はTOCとBODの関係(実測値・BOD=2.78・TOC)から求めると0.2～1.5 g/ss・g/日となり, 標準活性汚泥法の負荷をカバーし

ている範囲であった。

本実験で指標とした活性汚泥の滞留時間(SRT)は

$$SRT(\text{日}) = \frac{V \times S}{ds + ss \cdot q}$$

として表わされる。V: 反応槽容積(ℓ), S: MLSS (mg/ℓ), ds: 余剰汚泥量(mg), ss: 放流水中のss (mg/ℓ), q: 処理水量(ℓ/d)。

したがって, SRTは処理系内の活性汚泥の交換率を表わすもので, 定常状態においては汚泥の増殖量に支配される。汚泥の増殖は除去された有機物が汚泥に転換する量によって決まるものである。汚泥への転換率は下水の質によって異なるが, 都市下水では0.7程度, 酸化されやすい組成のものは小さな値になる。本実験に用いた合成下水は0.21程度のものであった。有機物負荷とSRTの関係は図2-2のようになり, SRTが長くなるにつれて, F/M比は小さくなる。

有機物の除去率は各条件で91～93.5%の範囲であり, 除去効率での差はみられなかった。ss について

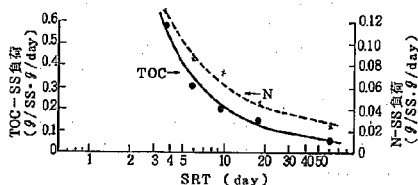


図2-2 SRTと負荷

表2-1 分析結果の平均値

実験番号	A	B	C	D	E
SRT(日)	3.65	5.82	9.60	18.01	59.3
MLSS(mg/ℓ)	670	1,202	1,626	3,083	5,979
MLVSS(mg/ℓ)	647	1,089	1,455	2,585	4,618
MLVSS/MLSS	0.966	0.906	0.901	0.839	0.772
TOC負荷(mg/ss・g/日)	538	308	213	115	58.6
除去TOC(mg/ss・g/日)	489	288	198	107	54.6
除去率(%)	91.0	93.5	92.5	93.0	93.1
SS(mg/ℓ)	49.1	32.4	31.4	39.2	22.2
除 K-N	43.6	50.8	59.4	92.1	93.6
去 Org-N	91.9	95.4	91.3	91.2	91.5
串 T-N	35.1	25.7	20.4	3.8	-0.1
硝化率(%)	11.6	36.5	55.8	97.1	99.0

35

はF/M比の高い場合に約50g/l流出し、F/M比の低い場合、22g/lであった。この傾向はSV1、生物相などからも推察できるものであった。

窒素の除去率はK-NではSRTに比例して除去率が増加し、SRT18日以上では90%以上の除去率を示した。有機性窒素は各条件で91%以上を示し、大部分除去されることが認められた。総窒素はSRT約4日で35%、SRTの増加にともなって除去率は低下する。硝化率はSRTに比例して増加し(図2-3)、SRT18日以上で大部分が硝酸に転換される。したがって、K-Nの除去されたものは硝化され、汚泥に合成される量は少なく、水中に溶存している。SRTが長くなると汚泥の自己酸化によるアンモニアの溶出により水中の全窒素が増加する場合もある。硝酸の濃度はSRT18日程度まで、ほぼ直線的に増加し、それ以上の日数では流入水中のK-Nが制限因子となった。なお、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の存在量は微量であったので、硝化速度が NO_2^- により律速された可能性も考えられる。

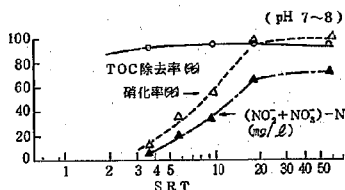


図2-3 TOC除去率、硝化率とSRT

2.2.1 細菌群とSRT

活性汚泥中の細菌群の現存量を支配する要因には、水温、pH、DO、有機物等の基質、阻害物質、食物連鎖等の多くの因子が考えられる。これらの因子はその系における細菌の増殖速度をも支配するものである。

細菌の増殖速度は、次のように示すことができる。

$$\frac{dN}{dt} = \mu N \quad \dots\dots\dots 1$$

積分すると

$$\ln \frac{N}{N_0} = \mu (t_2 - t_1) \quad \dots\dots\dots 2$$

N_0 : t_1 時間における細菌の個体数

N : t_2 時間 " "

μ : 比増殖速度 ($1/t$) ; t_g : 平均世代時間(t)

$$t_g = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0.693}{\mu} \quad \dots\dots\dots 3$$

t_g は生物が2倍に増加する時間である。この t_g は生物によって異なるものであり、進化するにつれて遅くなる。また、先に示した物理化学的要因によっても変る。したがって、活性汚泥の滞留時間によっても生物の種類構成は変るであろう。SRTが長くなれば世代時間の遅い生物も出現するようになり、種類構成が豊富になり、食物連鎖も高次のものが出現するようになる。ただし、栄養に対する競争、生物の相互作用等により環境に適応しきれなくなり消滅する種類もある。

一般に硝化菌の増殖速度は10~12時間ともいわれ、また、20時間、40時間等の結果が示され、他栄養細菌に比較して遅い、自栄養細菌はエネルギー効率の関係で一般に遅いといわれている。活性汚泥中の硝化菌もSRTにより現存量が変る。下水処理の場合、硝化の起る条件として、水温15~35℃、DO1mg/l以上、pH7~8.5程度などの環境要因が示されているが、これらの条件は微生物の増殖速度を高い状態に維持することが目的であって、微生物が増殖する状態にあれば、その速度に対応する以上のSRTを維持することによって微生物量を保持することができる。つまり、その環境に応じた増殖速度にみあう、SRTを維持することにより、微生物の活性が保てる。これは小規模プラントにおいて、水温9℃pH5程度でもほぼ100%の硝化が達成できたことから証明できるものである。

細菌群とSRTの関係は図2-4のようになり、増殖速度の早い他栄養細菌については $10^6 \sim 10^5 \text{ N/ml}$ となり、ほぼ一定値を示し、基質が制限因子になっていると考えられる。なお、この値は既存の下水処理場の活性汚泥中の値に近いものであった。亜硝酸菌はSRTに比例して増加し、SRT10日で最大値となり 10^7 程度、硝酸菌は $10^5 \sim 10^6$ で、亜硝酸菌より現存

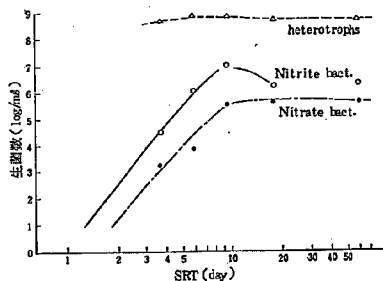


図2-4 SRTと細菌の関係

量が少なかった。これは水質分析の結果からも推察されるが、 NO_2^- の濃度が少なかったことから、硝化菌の増殖に対して NO_2^- 基質が制限因子となったのかもしれない。また、亜硝酸菌に比べて硝化菌の増殖速度が遅いともいわれているが、¹⁾ この結果からは何ともいえない。硝化菌を他栄養細菌と同様に基質を制限因子として最大濃度で維持するとすれば、この系においては10日以上SRTが必要である。実プラントにおいては、物理的な環境要因も関係するが、K-Nの濃度によって、硝化菌の最大収量を予測し、SRTの設定が可能になるであろう。

硝化菌量が設定SRTで最大収量を示していると考えられるので、図2-4の関係から硝化菌の増殖速度(μ , 1/日)および世代時間(t_g , h)を求めると、亜硝酸菌の μ 2.26, t_g 7.4 h、硝化菌の μ 1.44, t_g 11.6 hとなった。ただし、硝化菌については亜硝酸菌の活性に影響されている可能性もあるが、活性汚泥のような混合培養系で、基質を順に使用する系においては、実態にそくした結果であろう。この世代時間をもとに、硝化菌と硝化量の関係(図2-5)から、K-Nが100%硝化すると、硝化菌量を求め、細菌の増殖速度を求める2.3式から、最小限の培養時間、つまりSRTを推定することができる。

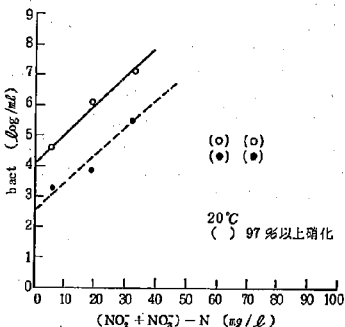


図2-5 硝化菌と硝化量

2.2.2 原生動物および後生動物

検鏡結果を表2-2に示す。活性汚泥中の生物相は処理状況、エアレーションタンクの運転条件などにより、指標生物なるものが指摘されている。この結果からも、ある程度操作状況を推定することができる。有機物負荷が高いとき、遊泳性生物が多く、低くなるに

つれて減少している。この場合Pleuromonasが指標となっている。活性汚泥の沈降性が良好なとき、固着性、ほふく性が多くなるといわれているが、この場合もそのような傾向がみられる。また、好気性消化に近い状況、長時間エアレーション、汚泥の発生量の少ない場合等にみられる輪虫類、Arcella, Euglypha等も、低負荷の場合に出現している。活性汚泥のバクテリキングの原因微生物の1つである糸状菌も同様に負荷に比例した傾向を示した。ここで出現した糸状菌には分岐したもの、糸くずのようなもの等がみられた。ZoogloeaはZ. ramigeraとZ. filipendulaの2種類が共存していた。

このように有機物負荷と生物相に相関がみられたことは、有機物負荷とSRTが負の相関を示し、増殖速度のはやいものがSRTの短いときに優占種となり、SRTが長くなるにつれて、増殖速度の遅いものも出現するようになり、種類構成は多くなる。SRTと生物相の関係を図2-6に示した。生物相は、活性汚泥の良好なときに出現する生物で整理したものである。固着性、ほふく性の原生動物はSRT 3日以上、輪虫類は6日以上、Sarcodinaは更に遅れて出現した。細菌の場合と同様に図2-6から増殖速度および世代時間を求めると、原生動物 μ 0.28 1/日 t_g 2.5 日、Rotifera 0.20 1/日、3.5 日、Sarcodina 0.05 1/日、13.6 日となった。原生動物の純粋培養したものについて求めた須藤²⁾の結果と比較するとかなり近い。これは数種類の生物の平均値であること、また、原生動物の種類によって食物に選択性があることなどから食物が制限因子になる可能性も考えられ、活性汚泥中では比較的遅い結果であったものと考えられる。輪虫類は食物連鎖の最上位を占めており、雑食性であることから、通常の程度の t_g を示すものといえる。有機アモebaについては長時間エアレーションとか好気性消化の場合など有機物負荷が小さい場合によく経

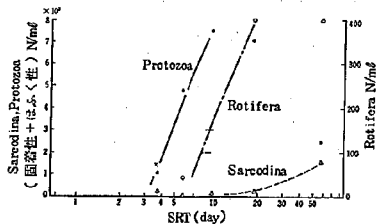


図2-6 SRTと原生動物の関係

表2-2 生物調査結果

実験区分	A	B	C	D	E
Sarcodina	243	29	29	200	1,622
Amoeba	243	29			
Arcella			29	171	371
Euglypha				29	1,257
Flagellate					
Pleuromonas	30,800	1,409	428	200	171
Ciliata					
Swim. type	1,267	0	324	1,200	1,000
Litonotus	1,170	0	324	1,200	1,000
Unknown g.	97				
Worm. type	0	340	1,228	1,114	486
Aspidisca		291	1,142	1,000	457
Euplates		49	96	114	29
Fix. type	1,215	4,672	6,285	5,877	1,771
Vorticella	389	1,321	571	620	257
Epistylis	729	1,268	1,714	571	200
Cypercuraria	97	437	829	143	200
Unknown g.		1,651	3,171	4,543	1,114
Rotifera	0	49	0	400	400
Filamentous bact. (%)	50	30	5	2	
SRT (day)	3.63	5.82	9.60	18.01	59.3

除されることである。有益であるために捕食される率が少なく、世代時間もこの値ほどではないにしてもかなり遅い種類に入るものであろう。

原生動物、後生動物など検鏡により同定可能な生物も活性汚泥中ではSRTと密接な関係のあることがわかった。なお、有機物負荷の高い場合にみられた鞭毛虫類は溶解性成分を利用するので有機基質が低濃度になったとき、基質が制限因子になること、また、エネルギーの消耗の点で他の微生物との競争で不利になる。遊泳性の鞭毛虫類はTOC-SS負荷で0.2~0.3mg/ss・g/日で少なく、負荷がこの範囲より高い場合と低い場合に検出された。

2.2.3 硝化活性を予測するための生物指標

検鏡結果から活性汚泥の状態を把握しようとする試みは生物処理での維持管理において重要な問題の一つである。活性汚泥処理の指標生物については洞沢³⁾、須藤²⁾、盛下⁴⁾らにより提案されている。これらは有機物除去を中心とし、汚泥の妙気状態、毒物の混入

などについて示されたものである。

硝化の状態を検鏡結果から推定するために、図2-4、と図2-6、および表2-2から、硝化菌濃度と原生動物（固着性+ふく性）の関係をみると、図2-7のようになり、相関性がみられた。lgの比較的

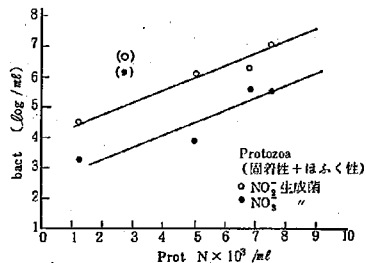


図2-7 硝化菌と原生動物の関係

長い固着性、はふく性の原生動物が多く存在する場合
には硝化を期待することができるであろう。この図は
一例であり、実プラントにおいてデータの蓄積が必要
である。輪虫類 および Arcella, Euglypha に
ついては小規模処理場においても確認されており、硝
化活性を予測するための有効な指標となりうるものと
考えられる。

2.2.4 硝化活性におよぼすpHの影響

活性汚泥があるpHの環境条件におかれた場合、硝化
活性がどのように変るかを調査するために行なったも
のである。設定条件はpH4～14とし、反応時間4時間
の場合と、設定pHで2時間反応させた後、pHを7に調
整して4時間反応させた場合について、ジャチスター
により行なった。

硝化菌の活性におよぼす最適pHについては、研究者
によりその範囲に相違があるけれども一般に7～8.5
とされている。著者らの連続培養の結果でも同程度の
値が得られた。この実験は硝化菌の増殖を無視できる
程度の時間であり、酵素反応に対する影響の比較であ
るといえる。pHと硝化速度の関係を図2-8に示した。

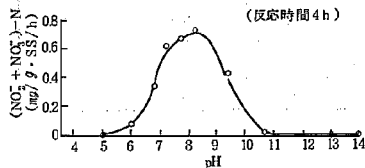


図2-8 pHと硝化速度の関係

最大活性はpH8附近で得られ、約0.7mg・(NO₂⁻ +
NO₃⁻) - N / g・ss / dであり、最適pH範囲は8±0.5
程度であった。NO₂⁻の蓄積量が少なかったことから
硝化量はNO₂⁻とNO₃⁻の合計として示した。短時間
の反応ではpHによる硝化型式の差はみられなかった。
pHと窒素の形態は図2-9のようになり、酸性側では
アンモニアの量が多く残留し、アルカリ側では、蛋白
質を主とする有機性窒素の占める割合が高くなる。ま
た総窒素でみてもアルカリ側で増加しており、pH11以
上では細胞、不活性有機物の分解による溶出が起った
ものと思われる。pH5～9では総窒素の変化はほとん
どみられなかった。したがって、下水処理場で経験さ
れるpHの範囲では、pHによる総窒素の変化は少なく、
窒素の各形態のバランスは硝化率により支配されるよ
うである。硝化が起っていない場合は大部分アンモニ

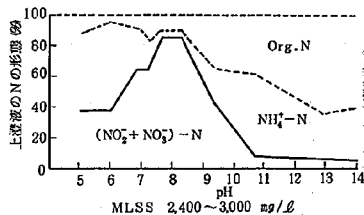


図2-9 pHと窒素の形態

アとして存在することが、この結果からも推察される。
設定pHに単時間接触させ、通常の操作条件、pH7に
もどした場合の阻害についての結果を図2-9に示し
た。pH4～11の範囲では2時間それぞれのpHに接触さ
せても、その後、中性にもどすことにより硝化活性に
対する阻害はほとんどみられなかった。工場排水等の
流入によるpHのショックロードに対してかなり耐性
のあることがわかった。

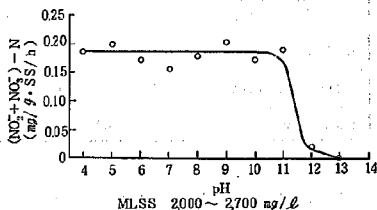


図2-10 設定pHに2時間接触したのちpH7
に調整した場合の硝化速度に与える影
響

2.3 結 論

活性汚泥中の生物相はSRTにより支配されること
がわかった。硝化を検出するのに必要な硝化菌量は
10⁴ N / ml以上である。混合培養系における生物相の
世代時間は、亜硝酸菌7.4h、硝酸菌11.6h、固着性
およびはふく性繊毛虫類2.5日、輪虫類3.5日、有殻
アメーバ13.6日であった。硝化に必要な硝化菌の現存
数を推定し、硝化菌の世代時間から硝化菌の現存量を
維持するためのSRTを求め、そのSRT以上に処理
施設を管理することにより硝化を期待することができ
るものと考えられる。検鏡結果より輪虫類、有殻アメ
ーバ類を指標としてプラントの硝化状況を把握するこ

とが可能であろう。生物処理にSRTの考え方を導入することの必要性が明らかになった。

短時間反応での硝化速度はpH8付近で最大値が得られた。総窒素はpH5～9では、ほとんど変化がなく、窒素の形態のバランスは硝化活性に影響される。アルカリ側では有機性窒素が増加したため、総窒素が増加した。pH4～11の範囲では、それぞれのpHに2時間程度接触しても、その後中和することにより硝化活性を維持することができた。

3. 一次、二次処理プロセスでの制御に重点をおいた硝化促進の実験

生物処理における硝化促進に関連した因子としては、水温、pH、有機物負荷、SRT、エアレーションタンク内のDOなど多くの要因があるが、本実験では、押し出し流れに近い連続処理実験装置を用い、SRTとpHを制御することにより、硝化に対するそれらの影響、実処理場への適用性について検討した。

3.1 実験方法

実験は、図3-1に示すエアレーションタンク容量60ℓ、沈殿池容量30ℓからなる押し出し流れ方式の連続実験装置4台(A, B, C, D)を用い、表3-1に示す人工下水を連続添加しながら20℃の恒温室で実施した。実験は3段階より構成され、Ⅰ)エアレーションタンク内をpH8にコントロールし、各装置でSRTを変え、約2ヶ月連続運転しながら水質や活性汚泥の性状等を経日的に採水分析した。Ⅱ) pH7 Ⅲ) pH6について同様の手法で実験した。尚、本実験ではDOが制限因子とならないよう、エアは充分供給した。

エアレーションタンク内のpHコントロールは、pH自動制御装置(二点補正可能)を用い、必要に応じて台数を変え、又、pHコントロール用の溶液は、NaOHとHClで、水道水をpH約13と3に調整したものを用いた。SRTは、次の手法を応用して、間接的にコントロールした。流入下水の濃度、流量を全装置とも同

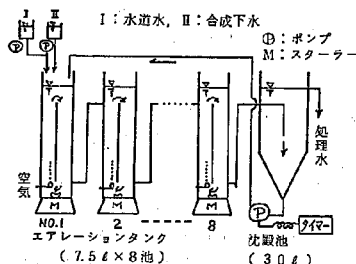


図3-1 実験装置の概要

一量に設定し、エアレーションタンク内のMLSSを各装置で変え、それぞれの装置でコンスタントに保った。したがって単位汚泥当たりの有機物負荷量は各装置で異なったものに設定される。活性汚泥の増殖量は有機物負荷により変るので、それに応じた汚泥量を引き抜くことによりSRTはコントロールされる。エアレーションタンク内のMLSSは装置A 500mg/ℓ, B 1,000mg/ℓ, C 1,500mg/ℓ, D 3,000mg/ℓを目標とした。

実験装置の運転は、単位汚泥当たりの有機物負荷をできるだけコンスタントに保つ必要があるが、エアレーションタンク内MLSSのコントロールに重点を置き、可能な限り、沈殿池には汚泥が残らないようにした。又、各装置に附属するポンプ類の流量は定期的にチェックした。経日的な水質の変化は、24時間のコンポジットサンプルとし、Tr, pH, SV₃₀, MLSS, MLVSS, SS, BOD, COD, K-N, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N等について予ない、別に、週一回の割り合いで、他栄養細菌、硝化菌、原生、後生動物等も把握した。水質分析は、下水試験法(1974)、或いはEPAの手法により、他栄養細菌は平板培養による計数法、硝化菌は、MPN法を用い100日以上培養で計数した。原生、後生動物は後鏡により計数した。尚、細菌計数に用いた培地は次の通りである。

他栄養細菌 — トリプトン・グルコース培地 (pH7)
トリプトン: 2.0g, グルコース 1.0g,
寒天 9g を水 1ℓにとかす。滅菌:
115℃, 30分

硝化菌定量用培地

A液: KH₂PO₄ 100mg, MgSO₄ 50mg,
CaCl₂ 20mg, NaHCO₃ 200mg, EDTA -
Fe 6μg, CaCO₃, SiO₂ trace を 1ℓ
のイオン交換蒸留水にとかす。

表3-1 Synthetic Sewage (BOD=150mg/l)

Substrate	mg/l	Substrate	mg/l
Dextrin	23	NaCl	5
Meat extract	49	MgSO ₄	3
Yeast extract	56	KH ₂ PO ₄	14
Peptone	49	KCl	10

亜硝酸菌 — A液 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 mg
 硝酸菌 — A液 + KNO_3 30 mg
 (0.2 μ のメンブレン
 フィルターで濾過)

3.2 実験結果および考察

各実験条件での平均水質を表3-2に示した。この値は、処理水質の経目的変化、活性汚泥の性状、汚泥の増殖速度等から、定常状態と考えられる期間の平均値を求めたもので、各実験条件での代表値である。

有機物負荷は、BOD-SS負荷 0.17 ~ 0.54 g/ss・g/日、COD-SS負荷 0.07 ~ 0.51 g/ss・g/日の範囲になり、SRTは2.7 ~ 22.4日の範囲に設定された。各実験でのエアレーションタンク内のpHは、設定値に近い範囲に制御された。SVIは、一般に言われているように、有機物負荷に比例した傾向を示し、高負荷では最高2,350になった。その原因は、2,3種類の糸状性微生物によるものであった。

3.2.1 負荷と除去率、SRTの関係

溶解性(S)のBOD、COD、T-Nについて、それぞれの単位汚泥当たりの負荷量と除去率の関係を示したのが図3-2である。これらの負荷の範囲での除去率は、BODで約80%と、ほとんど負荷の違いによる影響はみられず、CODでは、0.15 CODg/ss・g/日付近より、負荷が高くなるほど減少する傾向がみられたが、それでも85%以上の除去率であった。一方、T-Nの除去率は、CODとは逆に負荷が高くなるほど増す傾向がみられた。除去率に対するpHの影響はほとんどみられなかった。同様に、これらの項目について、単位汚泥当たりの負荷と除去量との関係を示したのが図3-3である。各項目とも負荷に比例して単位汚泥当たりの除去量も増す傾向が現われ、それぞれの

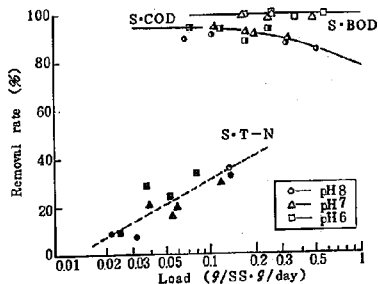


図3-2 負荷と除去率

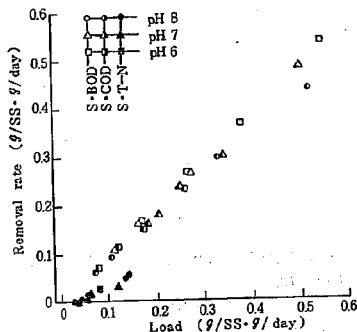


図3-3 単位汚泥当たりの負荷と除去量

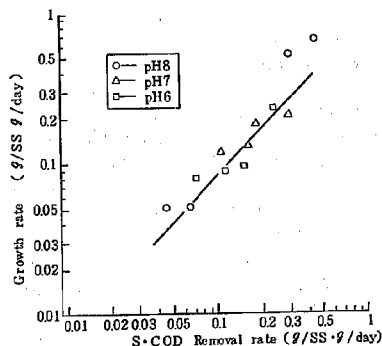


図3-4 単位汚泥当たりの除去量と増殖率

勾配は、BOD : 0.984, COD : 0.853, T-N : 0.447であった。なお、これらの数値は、単位汚泥当たりの除去率を表わしている。

次に、単位汚泥当たりの溶解性COD除去量と、単位汚泥当たりの汚泥増殖量(増殖率)との関係を見ると、図3-4のように正の一次相関関係が得られる。合算らは、これをBOD-SS負荷で表わし、各種の排水で同様の関係を得ている。したがって、負荷と増殖量の関係が把握できると、SRTは、ある程度予測できる。ここで、SRTは次式で表わされる。

$$\text{SRT} = \frac{\sum \text{SS}}{\Delta \text{S}} \quad \text{.....(1)}$$

41

$$= \frac{(1+\alpha)MLSS \cdot V_0}{\Delta S} \dots\dots\dots ②$$

$$= (1+\alpha) \cdot F(R)^{-1} \dots\dots\dots ③$$

$$= (1+\alpha) \cdot F(L)^{-1} \dots\dots\dots ④$$

SRT : 汚泥交換率 (T)

SSS : 系内の総汚泥量 (M)

ΔS : 活性汚泥の増殖速度 ($M \cdot T^{-1}$)

MLSS : エアレーションタンク内活性汚泥濃度 (ML^{-3})

V_0 : エアレーションタンク容量 (L^3)

α : 系内の総汚泥量をMLSSで表わしたときの係数

$F(R)$, $F(L)$: 増殖率 (単位汚泥当たりの除去量 (R) 負荷量 (L)) の関数 (T^{-1})

①式は、SRTの基本式であり、それは②式で表わされる。又、②式は、増殖率の逆数による関数として表わされ、増殖率と単位汚泥当たりの除去量、負荷量との関係が把握できると、SRTは、最終的に③、④式で予測できる。

ここに、本実験での結果に、溶解性CODを用いて応用すると、

$$F(R) = K_0 \cdot R \cdot COD + C_0 \quad (K_0 = 0.864, C_0 = -0.002)$$

$$F(L) = K_0 \cdot K_1 \cdot L \cdot COD + K_0 \cdot C_1 + C_0 \quad (K_1 = 0.853, C_1 = 0.009)$$

の関係式が図3-3、4より得られ、SRTとの関係式が次のようになった。

$$SRT = (1+\alpha) \cdot (0.737 \cdot L \cdot COD + 0.006)^{-1} \dots\dots\dots ⑤$$

α を本実験装置の沈殿池容量で近似させると、 $\alpha = 0.5$ となる。ここで得られた⑤式よりSRTを予測した結果と、実験装置の運転結果より算出した値を比較したのが図3-5である。これより、実測値とは若干ずれた値を示したが、 $\alpha = 0.368$ を用いると、実測値とはほぼ一致する。ここでの α のずれは、本実験の場合、可能な限り沈殿池の汚泥量を0に近づけるような運転をしたため、その影響が大きいと思われる。なお、本実験での負荷とSRTの関係におけるpHの影響は、顕著に現れなかった。以後、この項の結果を踏まえ、本実験の目的であるSRTと諸事項との関係について検討を進める。

3.2.2 SRTと処理水質

設定されたSRTによる処理水質の状態をBOD, COD, SS, Trで表わしたのが図3-6・1・2・

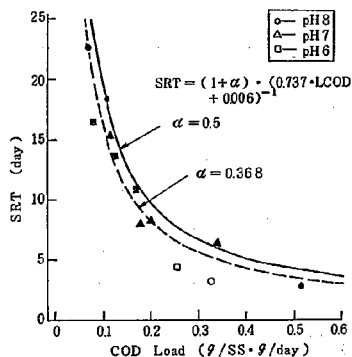


図3-5 COD-SS負荷とSRT

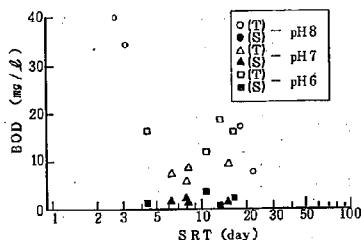


図3-6.1 SRTと処理水のBOD

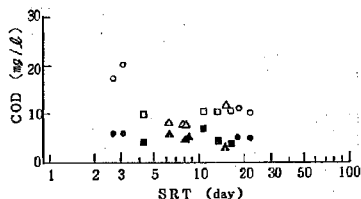


図3-6.2 SRTと処理水のCOD

3・4である。SRTを高く取っても低く取っても処理水質は悪化する傾向にある。図3-6・1・2より溶解性のBOD, CODがSRTに関係なく、ほぼコンスタントであることから、これらの傾向には、処理水中のSSが影響している。この現象は、短いSRT

42

表 3-2 平 均 水 質

		I pH 8				II pH 7				III pH 6				
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	
SRT (day)		2.68	3.06	18.27	22.4	6.31	8.18	7.95	15.25	4.33	10.66	13.47	16.43	
JS (g/day)		14.04	17.13	7.74	8.95	8.42	11.13	9.32	13.09	12.81	7.41	16.35	12.91	
Aeration tank	pH	7.81 7.65 ~ 8.15	7.87 7.44 ~ 7.93	7.91 7.80 ~ 8.02	8.19 7.94 ~ 8.31	7.33 7.10 ~ 7.52	7.20 6.95 ~ 7.34	7.05 6.95 ~ 7.30	7.00 6.81 ~ 7.12	6.10 5.63 ~ 6.99	6.38 5.97 ~ 6.84	6.13 5.84 ~ 6.47	6.11 5.72 ~ 6.57	
	SV ₃₀ (%)	85.4	85.0	70.7	45.0	72.0	73.3	91.8	93.5	19.6	28.3	20.5	41.8	
	MLSS (mg/L)	366	565	1.967	2.920	668	1.031	1.235	1.831	939	1.307	1.954	2.730	
	MLVSS (mg/L)	324	503	1.751	2.540	635	926	1.079	1.632	831	1.194	1.790	2.540	
	MLVSS/MLSS (%)	88.5	86.7	83.0	87.2	91.6	88.8	86.6	91.1	87.6	91.7	91.7	92.1	
	SVI	2.350	1.779	345	146	1.123	791	791	542	209	217	105	146	
Inflow water	BOD (mg/L)					70.7	67.8	71.3	71.0	115.4	117.8	125.3	111.7	
	COD (mg/L)	48.4	48.9	51.2	49.9	42.1	47.4	49.3	49.4	54.5	53.5	56.6	51.3	
	K-N (mg/L)	15.42	15.57	16.29	15.90	15.80	14.90	15.10	15.54	17.33	18.79	17.80	18.40	
	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	9.41	9.41	9.97	8.81	10.20	9.84	10.27	10.24	4.36	4.52	5.09	4.00	
Outflow water	T _r (cm)	(8.30) ~ 30 < 1/2	(8.81) ~ 30 < 1/2	(26.0) ~ 30 < 1/2	20.5 ~ 30 < 1/2	30 <	30 <	30 <	(17.6) ~ 30 < 1/2	24.5 ~ 30 < 1/2	30 <	20.8	124 ~ 30 < 1/2	
	SS (mg/L)	35.7	45.2	18.7	25.1	8.3	16.8	16.0	33.5	14.7	7.1	24.9	13.6	
	BOD (mg/L)	Total 39.9	34.2	17.13	7.70	7.18	6.42	5.68	9.17	16.13	11.78	18.43	15.87	
		Soluble				1.62	1.00	2.03	1.34	1.21	3.56	0.52	2.01	
	COD (mg/L)	Total 17.19	23.0	10.83	9.35	7.87	7.43	7.41	11.10	9.81	10.33	10.03	10.36	
		Soluble	5.81	5.81	4.98	4.58	5.69	4.39	4.22	2.86	3.93	6.71	4.02	3.63
	K-N (mg/L)	Total 7.97	10.46	3.10	3.17	9.36	6.75	8.49	3.45	12.58	10.04	6.27	3.87	
		Soluble	6.55	5.30	1.10	1.10	8.07	6.10	7.11	7.60	10.74	8.96	3.92	2.18
	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	6.25	5.56	0.31	0.51	7.77	5.47	6.38	1.61	10.73	8.96	3.88	0.53	
	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	1.65	1.02	0.06	0.16	2.58	2.77	3.13	0.30	0.30	0.54	0.29	0.75	
	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	2.82	4.04	12.73	12.75	0.01	3.32	2.45	8.94	0.32	3.17	8.47	11.79	
	Removal rate (%)	BOD					0.456	0.270	0.247	0.1668	0.540	0.378	0.267	0.1635
COD		0.513	0.327	0.1065	0.0705	0.338	0.1996	0.1775	0.1147	0.252	0.1720	0.1214	0.0776	
T-N		0.1376	0.1343	0.0320	0.0218	0.1180	0.0557	0.0597	0.0386	0.0801	0.0538	0.0375	0.0249	
BOD		Total				89.8	87.0	96.6	87.1	85.9	90.3	85.6	85.6	
		Soluble				97.6	98.5	97.1	98.1	98.9	97.1	99.6	98.1	
COD		Total	52.3	40.5	76.0	78.8	83.8	83.4	84.7	76.2	81.8	80.5	82.2	79.4
		Soluble	84.9	86.5	90.7	89.0	88.5	90.5	91.0	93.9	92.7	87.4	92.9	92.8
T-N		Total	27.6	4.92	9.95	5.57	17.60	11.01	10.68	1.13	22.4	17.36	13.16	-0.92
		Soluble	32.4	34.7	6.99	7.43	29.2	16.01	19.69	20.7	33.3	23.9	28.6	3.49
BOD		Total					0.445	0.235	0.225	0.1451	0.466	0.340	0.228	0.1380
		Soluble					0.484	0.258	0.239	0.1633	0.535	0.367	0.266	0.1664
Removal rate (%)		COD	Total 0.293	0.1856	0.0843	0.0555	0.284	0.1680	0.1518	0.0855	0.207	0.1256	0.0997	0.0614
		Soluble 0.436	0.297	0.0963	0.0541	0.300	0.1815	0.1537	0.1076	0.234	0.1508	0.1127	0.0720	
	T-N	Total 0.0501	-2.61 × 10 ⁻³	4.46 × 10 ⁻³	-0.383 × 10 ⁻³	27.4 × 10 ⁻³	6.25 × 10 ⁻³	10.93 × 10 ⁻³	-0.919 × 10 ⁻³	19.88 × 10 ⁻³	9.59 × 10 ⁻³	4.92 × 10 ⁻³	-0.633 × 10 ⁻³	
		Soluble 0.0574	0.0508	230 × 10 ⁻³	201 × 10 ⁻³	35.7 × 10 ⁻³	8.79 × 10 ⁻³	17.57 × 10 ⁻³	8.23 × 10 ⁻³	28.2 × 10 ⁻³	12.89 × 10 ⁻³	10.88 × 10 ⁻³	214 × 10 ⁻³	

表3-2 平均水質

		I pH 8				II pH 7				III pH 6			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Nitrification rate (%)	$\frac{NO_3^- - N}{(NO_3^- + NO_2^- + NH_4^+) - N}$	997	1825	0.75	0.99	20.1	24.3	25.5	280	273	520	240	580
	$\frac{NO_3^- - N}{(NO_3^- + NO_2^- + NH_4^+) - N}$	282	37.1	95.6	95.3	5.04	27.2	22.1	822	288	247	67.2	90.3
	$\frac{(NO_3^- + NO_2^-) - N}{(NO_3^- + NO_2^- + NH_4^+) - N}$	382	55.4	96.3	96.3	25.1	51.5	47.6	85.0	5.61	28.9	63.6	95.1
	$\frac{NO_3^- - N}{(NO_3^- + NO_2^-) - N}$	78.6	75.4	99.2	98.7	0.31	51.2	42.6	96.7	50.3	82.6	95.6	94.0
Inflow and Outflow (%)	$NO_3^- - N$	7.87	624	0.38	1.01	16.19	15.19	15.88	176	1.83	3.92	1.72	458
	$NO_2^- - N$	17.49	267	74.2	824	0.08	21.9	18.93	62.9	1.88	18.83	47.7	72.5
	$NH_4^+ - N$	38.9	31.8	1.79	3.16	48.5	41.1	38.7	7.61	62.9	53.4	21.7	32.9
	Soluble Org - N	3.13	0.40	6.61	3.79	7.55	5.80	6.87	7.08	0.08	0.00	0.29	10.15
	Total Org - N	7.88	24.5	15.19	16.72	19.09	10.80	15.67	26.6	10.98	6.51	14.42	20.6
Nitrite Bacteria (/mL)		4.9×10^4	2.8×10^5	2.4×10^5	4.9×10^5	3.3×10^5	1.7×10^7	1.7×10^7	7.0×10^5				
Nitrite Bacteria (/mL)		2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	3.3×10^5	7.9×10^7	7.2×10^7					
Heterotrophic Bacteria (/mL)						7.6×10^7	2.4×10^8	3.2×10^8	5.3×10^8	1.0×10^8	4.3×10^8	6.4×10^8	2.6×10^8

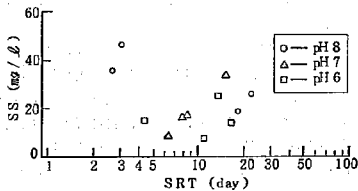


図3-6.3 SRTと処理水中のSS

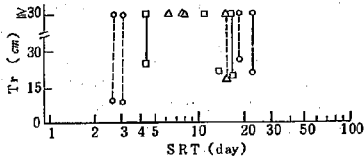


図3-6.4 SRTと処理水のTr

では糸状性細菌によるバルキングにより、長いSRT側では活性汚泥の微細化、脱窒等により沈殿池からの汚泥の流出に起因しているものと考えられる。この結果より処理水質からSRTを評価すると、SRTで5～10日の範囲が最も良い条件といえる。又、この範囲のpHでは、処理水質に対する顕著な影響はみられなかった。

3.2.3 SRTと硝化

エアレーションタンク内のpHの違いによるSRTと硝化の関係を表わしたのが図3-7と8である。図3-7より、SRTと硝化量の関係をみると、硝化は、SRTを高く取るほど起こりやすい傾向にあり、又、エアレーションタンク内のpHにより大きな影響を受けている。これは、各pHで硝化が起こり始めるSRTがpH8で3日、pH7で6日、pH6で11日附近であることからすると、このpHの範囲では、SRTが短い場合、つまり、有機物負荷が高い場合にはpHを8程度に制御することによって活性汚泥中の硝化活性を維持することができる。SRTを15日以上に保てる場合にはpHの影響は受けず、十分な硝化を期待することができる。

SRTと硝化率の関係を図3-8に示した。硝化し

44

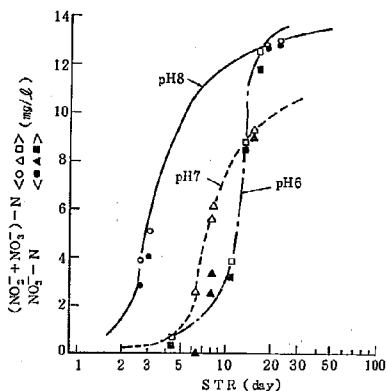


図3-7 SRTと硝化量

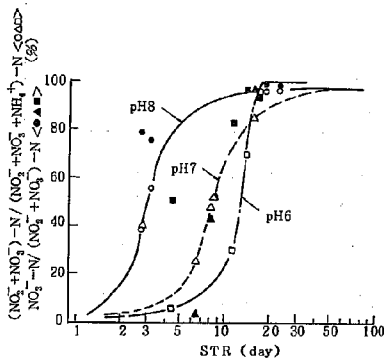


図3-8 SRTと硝化率

た窒素のうち、 NO_3^- と NO_2^- の存在する割合は反応槽のpHによって変るといわれている。 NO_3^- が大部分を占めるような条件はpH6～7、 NO_2^- の存在比が高くなる条件としては、pH8.0～8.6とされ、亜硝酸菌の活性と硝酸菌の活性がpHによって異なることから説明されている。この関係を本実験でみると、pH7で、SRT7～8日のとき、 NO_2^- の存在比が最も高く、pH8でも上記の硝化型はみられなかった。 NO_3^- の存在比をSRTと比較すると、いずれの場合でも、SRTの短いとき、つまり硝化率の低いときに存在比が若干高く、SRTが長く、硝化率の高い場合は大部分が NO_3^- として存在

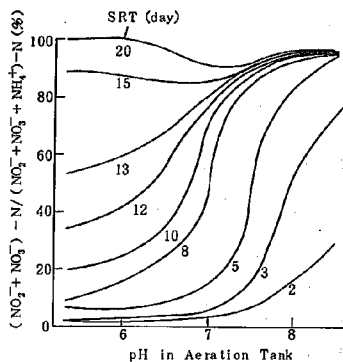


図3-9 pHと硝化率とSRT

していた。この傾向は2の実験でもみられた。亜硝酸菌と硝酸菌の増殖速度は、2の実験から、それぞれ7時間と12時間であった。したがって、硝化率が低い状態、つまりSRTが短い場合は亜硝酸菌の存在量に硝酸菌の存在量が追従できないので NO_2^- の存在がえられ、硝化率を高く維持できるSRTでは両細菌の活性が同程度になり、大部分 NO_3^- として存在したものと考えられる。

SRTと硝化率の関係からエアレーションタンク内pHと硝化率の関係を、SRTを加味して表わしたものが図3-9である。これより、60%以上の硝化率を期待するとしたら、pH6～7付近では15日以上SRTが必要であり、pH8付近になると、6～7日程度のSRTで充分それに見合った硝化率が期待できることを表わしている。

3.2.4 SRTと生物構成

SRTと細菌数の関係を他栄養細菌と硝化菌について表わしたのが図3-10である。他栄養細菌は、 10^8 個/ml程度であり、SRTによる顕著な差はみられなかった。この値は、下水処理場の活性汚泥中に存在する個体数に近いものであった。硝化菌は $10^5 \sim 10^8$ 個/mlと、その存在量がSRTにより変化しており、この傾向には、エアレーションタンク内のpHによるSRTとのずれが現われている。硝化菌の世代時間が10～12時間といわれていることからすると、本実験では、その存在は可能なSRTの範囲であり、SRTの違いにより、存在量に差が現われたことは、SRTの設定に

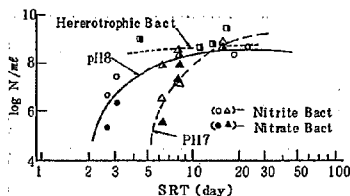


図 3-10 SRT と細菌量

よる単位汚泥当たりへの有機物負荷とpHに対する硝化菌の活性の違いが影響しているものと考えられる。一方、硝化菌の最適pHが8付近にあるということからすると、pHが高い場合、有機物負荷の阻害をうけにくく他のpHに比較して硝化活性、増殖速度を高く維持できるものと考えられる。図で亜硝酸菌と硝酸菌を比較すると、低SRT側で双方の存在パターンが類似している。これは本実験の場合流入下水は、亜硝酸性窒素を含まないで亜硝酸菌の存在量により、硝酸菌が影響されるためであると思われる。

鏡鏡による各SRTでの生物相は、後生動物、アメーバ類、活性汚泥性繊毛虫類（固着性、匍匐性）に分類し、それぞれの群集とSRTの関係を図3-11・1・2・3に示した。出現した主要生物の個体数を表3-3・1・2・3に示した。生物相はいずれも高SRT側で個体数が増加する傾向がみられ、この傾向は2の実験と一致する。又、この傾向をpHで比較すると、pH

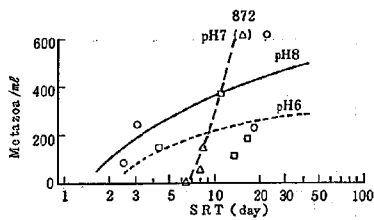


図 3-11-1 SRT と Metazoa

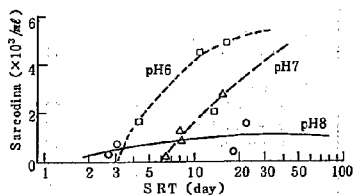


図 3-11-2 SRT とアメーバ類

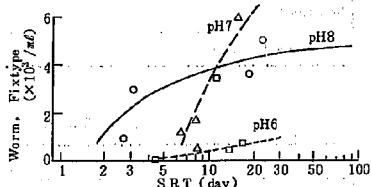


図 3-11-3 SRT と活性汚泥性繊毛虫類

表 3-3.1 鏡鏡結果

pH 8 N/m²

実験区分	A	B	C	D
Sarcodina	240	657	400	1,510
Flagellata	4,305	3,430	147	783
Ciliata	1,146	3,199	3,906	6,270
Swim. type	200	226	305	1,265
Worm. t.	360	1,143	2,680	3,744
Fix. t.	586	1,830	920	1,260
Rotifera	67	244	227	444
Nematoda	27	0	0	167
	Pleuromonas	Arcella Buglypha Aspidisca Vorticella	Arcella Aspidisca	Buglypha Aspidisca
SRT (日)	2.7	3.1	18.3	22.4

表 3-3.2 檢 鏡 結 果

pH 7 N/m²

突 發 區 分	A	B	C	D
Sarcodina				
Euglypha	50	286	457	1,357
Arcella	86	407	422	793
Amoeba	43	157	343	607
Flagellata (Pleuromonas)	50,840	22,293	2,382	893
Ciliata				
Swim. type	436	3,607	3,979	750
Litonotus	129	2,400	514	43
	307	1,207	3,465	707
Worm. type	222	244	1,365	5,579
Aspidisca	214	222	1,179	4,300
	8	22	186	1,279
Fix. type	916	257	300	386
Vorticella	522	50	43	86
Zoothamnium	300			
Carchesium	72	107	43	
Tokophrya		14	50	
	22	86	164	300
Rotifera	0	108	43	872
Nematoda	0	36	8	0
SRT (日)	6.3	8.2	8.0	15.3

表 3-3.3 檢 鏡 結 果

pH 6 N/m²

突 發 區 分	A	B	C	D
Sarcodina				
Euglypha	930	3,180	1,100	2,960
Arcella	0	30	190	240
Amoeba	550	900	720	1,570
	150	380	30	120
Flagellata (Pleuromonas)	21,780	3,060	10,870	3,050
Ciliata				
Swim. type	10	0	300	200
Litonotus	10	0	100	50
			200	50
Worm. type	40	0	340	100
Aspidisca	40	0	340	100
Fix. type	20	3,460	130	630
Vorticella	20	1,960	70	200
Epistylis	0	1,350	0	100
Tokophrya		50	20	10
		100	40	320
Rotifera	150	370	110	180
Nematoda				
SRT (日)	4.3	10.9	13.5	16.4

7における生物相でいずれも著しかった。一方、アメーバ類は特徴的であり、この範囲のpHでは低pH域における存在量が著しく、高pHに成るなどその存在量は減少するような傾向を示した。本実験でのアメーバ類は、長時間エアレーション法などSRTの長い場合にみられるEuglypha, Arcella などがアメーバが多くみられた。これらは輪虫類等に捕食されにくい原生動物であると考えられることから、これらのアメーバ類のpHに対する適応性はpH6程度にあるものと思われる。一方、活性汚泥性繊毛虫類は、アメーバ類と異なり、低pH域では存在量が少なかった。

3.3 結 論

(1) 負荷とSRTに関しては、汚泥の発生量が有機物等の負荷により左右されることから、これらの関係を単位汚泥当たりの現象とらえ、又、系内の汚泥量は、エアレーションタンク内のMLSSで表わし、系数 α を用いることにより、負荷とSRTの関係式を求めた。ここでは維持管理上、最も簡単な分析であるCODを用いた。一方、 α の推定では、最終沈殿池の容量と近似させることを提案する。この α は実際上少なめに予測する可能性が大であり、そこで求めたSRTは、実際より多少低めの値を表すだろう。しかし、それは正常な運転で、系内の汚泥量をコンスタントに保つほど真値に近づく。

(2) SRTと硝化の関係では、一般に言われている通りSRTを高く維持するほど硝化は促進する傾向が得られた。又、この傾向はpHにより大きく影響され、pH8ではおよそpH7の1/2のSRTで硝化が期待できる結果が得られた。既設の処理場に適應する場合、SRTを長く保つために負荷を可能な限り低く押さえるか、あるいは、エアレーションタンク内のpHを高く維持するようにしなければならない。汚水、排水量が増加してきている現状からみると、現在の処理法では前者は困難であり、又、後者を採用するには、pH調整用設備、多量の薬品が必要となる。

(3) SRTと生物構成の関係では、他栄養細菌は約 10^5 個/mlでSRTによる差は認められず、通常、活性汚泥中で検出される程度の値であった。一方、硝化菌は $10^5 \sim 10^8$ 個/mlとSRTによる差が認められ、その傾向はpHよりSRTとのずれを確認した。しかし、ここでの硝化菌数に、MPN法による100日間以上培養の結果であり、これらの菌数のうち、エアレーションタンク内で硝化に関係している細菌がどの程度であるか疑問である。Nitrosomonas, Nitrobacter等の同定は行っていない。又、活性汚泥中の生物構

成は、pHのような物理化学的環境因子と、食物連鎖の関係が複雑に影響しあって保たれている系であり、単純にpHによる棲分けとすることは危険であるが、この実験からは、pHが若干アルカリ側で後生動物、活性汚泥性繊毛虫類が多くみられ、酸性側ではアメーバ類が比較的多くみられた。一方、SRTの長い条件で、いずれも増加する傾向を示した。これらの生物は硝化状況を定性的に把握するための指標となりうるものと考えられる。

(4) SRTと処理水質の関係は、SRT5~10日が最適となった。一方、SRTを低く保つとバクテリウムを起したが、既設処理場の場合もっと適応能力があると思われる。又、高SRTでの沈殿池における汚泥浮上は、脱室現象によるもので、既設処理場でも問題となっている現象である。

4. 微量成分の添加が硝化の促進におよぼす影響に関する室内実験

硝化を促進する物質は、大きく分けると2つに分類できる。第1は、硝化菌中の酵素と物質とアンモニウムイオンが、弱い結合(精体)を形成することにより、活性化エネルギーを低下させ、反応速度を高めるものである。第2は、生体分子内に取り込まれ、金属酵素を形成しうる硝化菌が生存している場合において、その金属が、下水処理場の流入下水中に不足しているとの不足している金属を添加することにより、Nitrite bact. 又は、Nitrate bact. の増殖が高まり、硝化速度も高まる。又、金属により、増殖が刺激されるものもあるだろう。前者の物質を見つけた方法、酵素量を一定にして、実験を行なう必要がある。

Nitrite bact. または Nitrate bact. の増殖を含めて実験を行なうと、最初に生存していた菌と増殖によって増えた菌とが、同一のものであるか、又、同一の活性を示すものかどうか分からないからである。したがって、実験は、1)硝化菌から、酵素を抽出して、添加物質の効果を判定する。2)硝化菌の世代時間以内で効果を判定するかのどちらかの方法により、判定する必要がある。この実験は、後者の方法により行ない、硝化菌の世代時間(gt)は、実験条件によって異なるが、Handbook of Microbiology によると10~12時間とされている。著者の混合培養系での結果では、Nitrite bact. ; 約7時間、Nitrate bact. ; 約12時間(at 20°C)であった。海洋性硝化菌について、Yoshida (1967)は、約40時間(at 25°C)、Watson (1965)によれば、20時間とされている。これらの結

48

果から、反応時間を4～6時間以内に行なえば、酵素、アンモニウム、物質の複合体の形成が、硝化に対して、有効であるかを判定できる。しかし、この場合、金属の毒性により硝化菌がショックをうけ、一時期活性を高める場合もあるので注意する必要がある。後者は、長時間培養することにより、硝化菌の増殖速度を比較し、効果を検討する方法である。つまり、硝化を促進する物質を検討するには、短時間培養ならびに長時間培養を行なって、始めて、その物質が有効であるかを判定できるのである。又、場合によっては、植栽を行なう必要もあろう。

前年度は、後者の長時間振とう培養法により、淡水性の硝化菌及び海水性の硝化菌が生息していると思われる活性汚泥を用いて、海水濃度に対する影響を検討した。その結果を、図4-1、4-2、4-3に示した。これらの実験は1日1回のpH補正を行なっただけであったため、図からもわかるように、海水濃度が低いほど、つまり緩衝能が低いほどpHが降下し、最適pHに維持できなかった。ここで、最適pHとは、一般にNitrite bact.の場合pH 7.0～8.6, Nitrate bact.の場合、pH 7.0～8.2前後とされている。pHが最適pHより低いほど、見かけ上の硝化速度は、減少する。つまり、図4-1、4-2中の海水低濃度ほど、実際の硝化速度は増加する。このように硝化速度を比較するの

には、最適pHに維持しなければならないことがわかる。

そこで、今年度は、最適pHに維持できるように、緩衝液を添加し、実験を行なった。

4.1 実験方法

硝化菌は、硝化のおきているA、B、C下水処理場の活性汚泥（共に、塩素イオン濃度は40～50（mg/ℓ as Cl₂））を用いた。これらの活性汚泥中には、原生動物が生息しており、このまま、硝化菌増殖実験を行なうと、原生動物が硝化菌を摂食し、減少するおそれがあるので、超音波処理（1ℓ当たり50 Hz, 25 wで5～10分）を行った。又、この中には、溶解性の金属が溶存していることから、イオン交換蒸留水を用いて、2～3回活性汚泥を洗浄した。実験は、水温20℃で行った。

分析は、海水及び緩衝液の影響を軽減させる為に、換水を10倍又は、20倍希釈してから行った。NH₄⁺は、インドフェノール法で、NO₂⁻は、ジアゾカップリング法、NO₃⁻はCuでコーティングしたCdで還元した後、ジアゾカップリング法を用いて、分析した。硝化菌は、MPN法で定置した。

実験1) Tris-buffer存在下における海水濃度の影響。

緩衝液として、生理学的に比較的影響の少ないとされているTris-buffer tris (hydroxymethye)

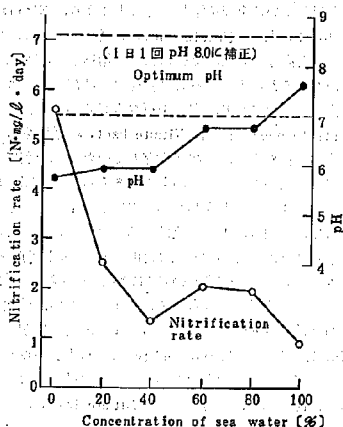


図4-1 硝化速度に対する海水の影響
(淡水性の硝化菌)

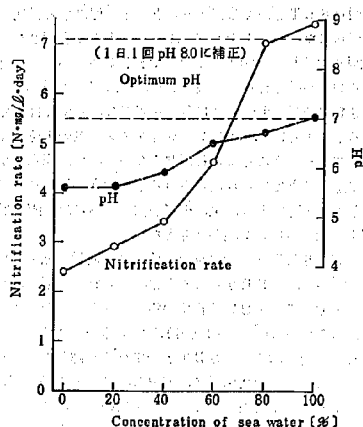


図4-2 硝化速度に対する海水の影響
{ 海水 (4000～7000 mg/ℓ as Cl₂) が混入している活性汚泥 }

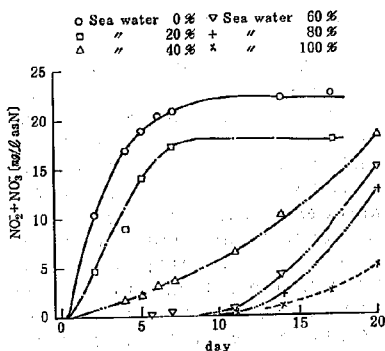


図4-3(a) 経過日数に対する各海水濃度中の硝化量(淡水性硝化菌)

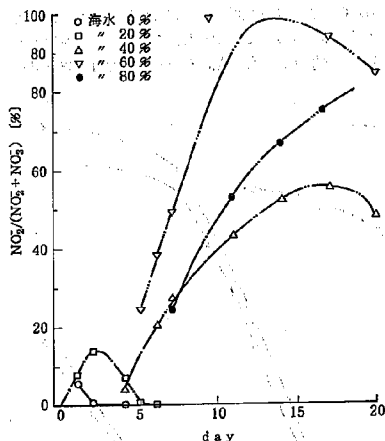


図4-3(b) 経過日数に対するNO₂⁻の存在率

aminomethane 50mMを用いて、海水0, 20, 40, 60, 80, 100%溶液中の硝化に対する影響を検討した。基質は、NH₄⁺源として、硫酸アンモニウム((NH₄)₂SO₄)を、又、NO₂⁻源として、亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)をそれぞれ、30(mg/L as N)になるように添加し、Nitrite bact 及び Nitrate bactの増殖ならびに硝化量

を調べた。活性汚泥はB下水処理場のものを、1週間、50mM Trisbuffer 存在下で、空曝しておいたものを使用した。海水は、Lyman Fleming の人工海水成分表より、調整した。

3ℓのビーカーに、各設定濃度になるよう海水、Tris-buffer、洗浄した活性汚泥(最終溶液のMLSS=520mg/ℓ)、基質の順に加えていき、総量を3ℓにした。これより、100mlのホールピペットにより、容量500mlの坂口フラスコに分注し、これを、振とう培養器にとりつけ、振幅50mm、振とう数100回/分で、振とう培養を行った。Nitrite bact. と Nitrate bact. の個体数をNH₄⁺およびNO₂⁻基質の海水0, 20, 40%溶液について、測定した。

実験2) リン酸濃度に対する影響。
実験1)の結果、Tris-bufferが硝化菌に対して、阻害し、硝化実験に不適当である可能性がわかった為、次に、無機物の緩衝液であるリン酸(Na₂HPO₄+NaH₂PO₄)が硝化に対し、どのような影響を与えるかを、pH調整が比較的容易なメスシリンダーとボールフィルターを用いた短時間培養法により、NH₄⁺とNO₂⁻基質を用いて、Nitrite bact. 及び Nitrate bact. に対する影響を検討した。

1ℓのメスシリンダーに設定濃度になるようリン酸(NH₄⁺基質の場合、10⁻⁴, 5×10⁻⁴, 10⁻³, 5×10⁻³, 10⁻², 2.5×10⁻², 5×10⁻², 10⁻¹M, NO₂⁻基質の場合、10⁻⁶, 10⁻⁵, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹M), 2000(mg/ℓ as N)(NH₄)₂SO₄又はNaNO₂を25ml、洗浄したC下水処理場の活性汚泥(NH₄⁺基質の場合)21800mg/ℓを100ml、又は、A下水処理場の活性汚泥(NO₂⁻基質の場合)24800mg/ℓを150mlの順に加えていき、総量を1ℓにした後、ボールフィルターでバク気し、pHは、NaOHでpH7.5~8.0に調整した。NH₄⁺基質の24時間後の0, 0.5, 5, 10, 20mM溶液中のNitrite bact. 量を測定した。

実験3) リン酸存在下におけるMg²⁺が硝化におよぼす影響。

MgSO₄ (0.02, 0.2, 2, 50mM), MgCl₂ 50mM, (MgCO₃)₄Mg(OH)₂ 0.04mM (Mg=0.2mM) 溶液にリン酸2mMを添加し、Mg²⁺の短時間培養における影響を検討した。

1ℓのメスシリンダーに0.5Mリン酸を40ml加え次に、設定濃度になるようMg化合物を添加し、これに、洗浄したC下水処理場の活性汚泥(MLSS 19400mg/ℓ)を100ml, (NH₄)₂SO₄ 2000(mg/ℓ as N)を25ml添加させ、ボールフィルターで、バク気し

た。又、5分後のすべての一般細菌量を測定した。

実験4) リン酸存在下におけるアニオンの影響。

11mMリン酸存在下で、NaF, NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4 , NaNO_2 をそれぞれ 10^{-4}M , 10^{-3}M , 10^{-2}M , 10^{-1}M を添加させ、硝化に対するAnionの影響を検討した。

4.2 実験結果

実験1) Tris-buffer 存在下における海水の影響。

経過日数に対する硝化の形態を図4-4に示した。この実験の NH_4^+ 基質のControl(海水無添加)は、初歩的ミスで、データを得ることができず。又、海水80%および100%多溶液中の硝化は、42日間培養後のNitrite bact.量がそれぞれ、 4×10^4 (N/ml)および、 1×10^2 (N/ml以下)であり、亜硝酸化も起きていないことから、42日培養では、不充分であり硝化の形態を調べる事ができなかった。又、基質として、 NO_2^- を添加させた実験は、図4-4の亜硝酸の存在量を見てもわかるように、42日間培養での、硝酸化反応は、ほとんど起こらず、これも又、形態を調べることはできなかった。そこで、ここでは、おもに海水

20%溶液と40%溶液中の硝化について、比較、検討を行った。

硝化速度は、図4-1同様に、海水濃度が高くなるにつれ、低下する傾向がみられ、その値は、海水20%溶液で2.38 (mg/l·day), 海水40%溶液で1.21 (mg/l·day)であり、これから、海水40%溶液は、海水20%溶液に比べ、約1/2の硝化速度であり、硝化に対して、海水の阻害がみられた。しかし、図4-5のNitrite bact.の増殖速度は、逆に海水40%溶液中の方が大きく、その値は、海水20%で、0.094 (世代数/日)、海水40%で、0.126 (世代数/日)であり、海水40%は、海水20%に対して、約1.34倍の速度で増殖した。又、世代時間は、海水20%で、7.4日、海水40%で5.5日であった。又、見出しの硝化を起こすのに最低必要なNitrite bact.は海水20%, 40%溶液共に 4.3×10^5 (N/ml)必要であった。

実験2) リン酸濃度に対する影響。

NH_4^+ および NO_2^- 基質によるControl(リン酸無添加)に対するリン酸濃度の亜硝酸化速度比および硝酸化速度比を図4-6に示した。これより、リン酸イオンは、亜硝酸化を促進し、その最適濃度は、13mM程

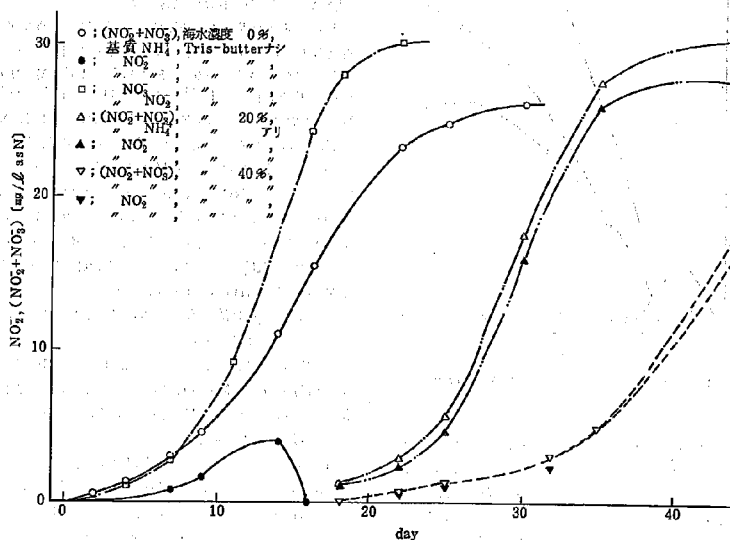


図4-4 経過日数に対する硝化の形態

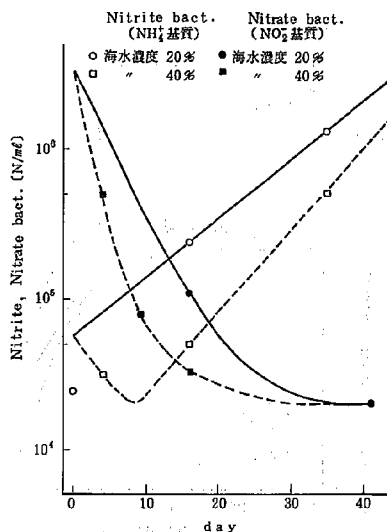


図4-5 経過日数に対する〔Nitrite, Nitrate bact.〕量

度であり、これは、Control に対して、約2倍の速度であった。但し、リン酸 0.1 mM以下では、亜硝酸化への促進作用はほとんどおこらず、又、13mM以上の溶液中では、亜硝酸化速度は、急激に減少し、100 mMではControl に対して、約45%減少した。24時間後の0~10mM中のNitrite bact. は、ほぼ同量 (1.5×10^8 N/al)存在していたが、25mM中では、 4.9×10^7 N/al)と約1/3に減少していた。

又、リン酸イオンは、硝酸化反応をも促進させたが、その促進作用は、亜硝酸化反応に比べ、約1/2程度であった。リン酸濃度の最適濃度は、25 μ M程度であり、これは、亜硝酸化の最適濃度に比べ、約1/500の濃度であった。但し、この実験は、冬期(3月)になった為、硝酸化の活性が弱く、MLSS 3720mg/lで行ったにもかかわらず、5時間培養で15%程度しか、硝酸化が進んでいないことから、断定的な値でない。

実験3) リン酸存在下における Mg^{2+} に対する影響
 Mg^{2+} 無添加に対する各濃度の硝化速度比を図4-7に示した。これより、 $MgSO_4$ 5.0mM(海水96%中の Mg^{2+} 濃度)溶液中でも、硝化速度にほとんど影響を与

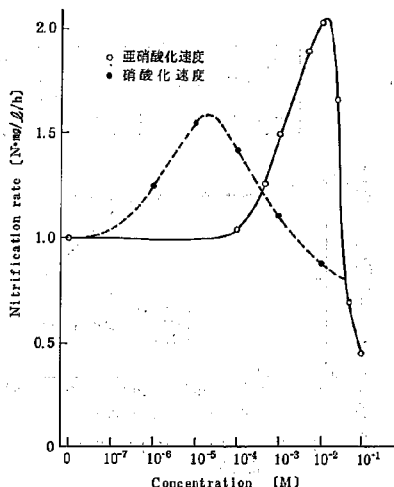


図4-6 リン酸濃度に対する亜硝化速度および硝酸化速度

えず、又、 $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2$ も $MgSO_4$ と同様であったが、pH降下は、亜硝酸化が10mg/l程度まで進行しても、ほとんどおこらず、強い緩衝力をもっていた。しかし、50mM $MgCl_2$ 溶液中では、同濃度の $MgSO_4$ に対して、亜硝酸化速度が1/2に減少し、又、硝酸化速度も、炭酸塩、硫酸塩の硝酸化が、97~98%以上進行しているのにもかかわらず、 $MgCl_2$ の硝酸化は、87%程度であった。5分後の一般細菌量を、表4-1に示した。これより、一般細菌は Mg^{2+} 濃度増加とともに減少した。

実験4) リン酸存在下におけるアニオンの影響。

control に対するハロゲン濃度の亜硝酸化速度比を表わしたものが、図4-8(a)である。これより、 F^- および Cl^- は、0.4 mM程度までは、影響を示さなかったが、それ以上の溶液中では、濃度増加とともに、負の影響が増加し F^- は Cl^- に対して、約2.4倍程度の影響を示した。 I^- は5 mM程度までは、正の影響を与え、その最適濃度は、0.8 mM付近であった。しかし、5 mM以上の溶液では、負の影響を示し、それは Cl^- よりも大きかった。又、 Br^- も20 mM程度までは、正の影響を示し(最適濃度が、20 mM)付近であったが、それ以上の溶液では、負の影響を与えた。つまり、リ

表4-1 培養5分後の一般細菌量

Control	7.4×10^{-7} (N/ml)	2 mM MgSO_4	6.6×10^{-7} (N/ml)
0.02 mM MgSO_4	7.5 × "	50 mM "	4.3 × "
0.2 mM "	6.3 × "	50 mM MgCl_2	3.0 × "
0.04 mM $(\text{Mg}(\text{O}_2)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$	6.1 × "		

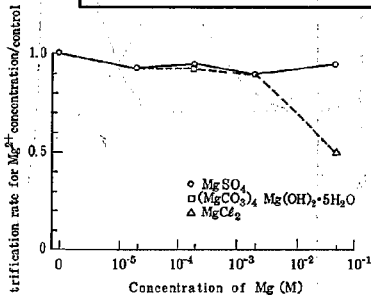


図4-7 コントロールに対する各濃度の硝化速度

ン酸存在下におけるハロゲンの阻害性(負の影響)は、5 mM程度以下の溶液では、 $\text{Br}^- < \text{I}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ の順であり、それ以上の溶液では、 $\text{Br}^- \leq \text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{F}^-$ の順であった。又、硝化速度が50%に減少する濃度(50%硝化阻害濃度)は、 F^- : 48 mM, I^- : 80 mM, Br^- : 140 mM, Cl^- : 170 mMであり、 Cl^- が一番影響が少なかった。

硝化速度に対するアニオンの影響を図4-8(b)に示した。この NO_2^- 基質は、図4-8(a)によって、 NH_4^+ が NO_2^- に変換されたものであり、又、この場合、controlにおいて NO_2^- が硝化試験に対して、10%以上存在していることから、この NO_2^- を用いて、硝化速度を比較しても多少危険ではあるが、使用するのが可能であろう。但し、前記の仮定より、10 mM以下の濃度は、controlに対して、亜硝化速度比が、±15%以内であることから、使用することができるが、100 mMは、80%以上低下しているものもあることから、使用することは、できない。これより、ハロゲンの阻害性は、 $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順であった。

又、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の影響を図4-9に示した。これより、両イオンとも、0.1 mM程度から、負の影響を示し、その影響は、 $\text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^-$ であった。50%硝化阻害濃度は、 SO_4^{2-} : 76 mM, NO_3^- : 29 mMであった。

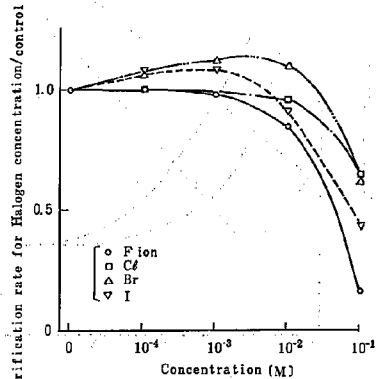


図4-8(a) Controlに対する各ハロゲン濃度の硝化速度比

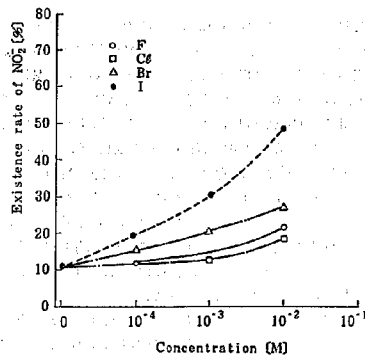


図4-8(b) アニオン濃度に対する NO_2^- の存在率

ゆえに、アニオンの影響を単に50%硝化阻害濃度だけを比較するなら、それらは、 $\text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ の順になる。

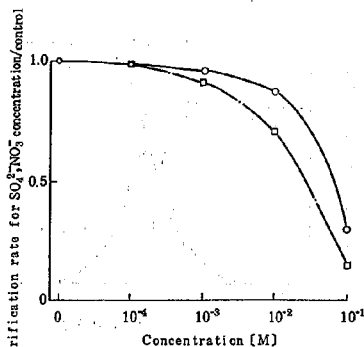


図4-9 Controlに対する各 SO_4^{2-} , NO_3^- 濃度の硝化速度比

4.3 考察および問題点

硝化菌に対する Tris-buffer の影響: 20℃ の純粋培養における Nitrite bact. の世代時間が、10~12 時間とされているのにもかかわらず、海水 20% 溶液では、10.6 日、海水 40% 溶液では、7.9 日とそれぞれ純粋培養値に対し、23, 21 倍と極端に大きくなっており、又、図4-3と図4-4の海水 0% 溶液と 20% 溶液の lag phase を比較してもわかるように、前者の場合、ほとんど差がみられなかったのに対し、後者の場合、海水 0% 溶液 (Tris-buffer 無添加) と海水 20% 溶液 (Tris-buffer 添加) の差が 14 日と極端に差があることから、Tris-buffer は Nitrite bact. の増殖に阻害したものである。

又、硝化反応も、図4-3 (b) の NO_2^- の存在率の海水 0% 溶液と 20% 溶液と図4-4の海水 0% 溶液 (Tris-buffer 無添加) と 20% 溶液 (Tris-buffer 添加) を比較してもわかるように、Tris-buffer を添加することにより、 NO_2^- の存在量が非常に多くなっている。又、図4-5の NO_2^- 基質の Nitrate bact. 量をみてわかるように、経過日数と共に減少している。これらのことから、Tris-buffer は、Nitrate bact. の増殖をも阻害し、見掛け上の硝化をも阻害したものである。

海水濃度が高い方が、Nitrite bact. の増殖が高まる原因は、海水中の成分が、増殖を刺激したものか、菌内に取り込まれ、金属酵素を形成したものかのどちらかである。Loveless らの報告によれば、 MgCl_2 を添加させることにより、Nitrite bact. の増殖が

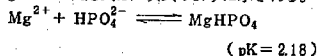
高められた。ということから、これは、海水中の Mg の高であろうと思われる。

海水濃度が高くなるにつれ、lag phase や硝化速度に対する影響が増加する原因は、海水中の Cl^- , SO_4^{2-} などのアニオンが、大部分の影響を示したものである。又、Nitrite bact. 1 個当たりの硝化量が、海水 40% 溶液の方が、低かったことから、植継ぎを行い、馴致させ 1 個当たりの硝化量が増加するかどうかを調べる必要がある。

硝化に対して リン酸イオンは、促進剤としての効力を有したが、リン酸イオンは、不対電子をもつ陰イオンであることから、求核試薬として、酵素および NH_4^+ と錯体を形成することにより、活性化エネルギーを低下させ、酸化反応を高めたものである。つまり、リン酸イオンは、硝化菌に対し、求核触媒作用をもったイオンである。ここで、リン酸の pH 7.5 と pH 8.0 における形態は、次の通りである。pH 8.0: H_2PO_4^- 13.8%, HPO_4^{2-} 86.2%, pH 7.5: H_2PO_4^- 33.9%, HPO_4^{2-} 66.5% (at 25℃) である。これは、リン酸濃度に関係なく、常に一定である。触媒試薬が H_2PO_4^- であれば、pH 7.5 と 8.0 間では 2.5 倍に増加し、 HPO_4^{2-} では、2 割強減少する。本実験は、これを考慮して pH 降下が行っていないリン酸高濃度溶液では、pH を 7.5 付近にさせて行った。

リン酸を 13 mM に添加することにより、 NO_2^- が急激に減少しているが、これは、10 mM までの溶液中には、ほぼ同量の Nitrite bact. が生息していたにもかかわらず、リン酸 25 mM 溶液中では、個体数がそれに対し約 1/3 に減少していたことから、見掛け上の硝化は、急激に減少していたが、個体数当りの硝化阻害は、軽減されると思われる。

リン酸存在下におけるカチオンの特性: リン酸イオンが硝化に対し、有効な促進剤であることが確認できたが、リン酸イオンは、多くのカチオンと錯体や沈殿物を形成する特性を有している。たとえば、リン酸イオンと Mg^{2+} との特性を図4-10, 11に示した。図4-10は、実験 3 (リン酸: 2 mM) の Mg^{2+} とリン酸との存在形態比であり、図4-11は、硝化に対するリン酸の最適濃度より、算出した値である。但し、リン酸と Mg^{2+} との反応式は、次式のように示される。



これより錯体は、リン酸濃度に影響され、又、リン酸が一定であれば、 Mg^{2+} を増加させることにより、錯体量も増加するが、 $\text{MgHPO}_4 / \text{Total Mg}$ の比は、逆に減少する。

54

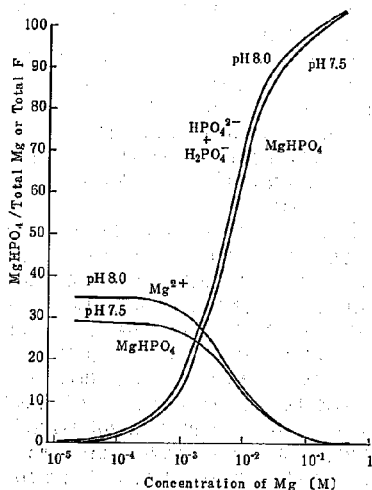


図4-10 Mg^{2+} 濃度に対する $MgHPO_4$ 量
リン酸 2 mM = Constant, at 25°C

Tempestらによれば、過剰の Mg^{2+} を含む培地中で取り込んだばかりの Total Mg の 26% 以上は、細菌の表面に吸着するとされており、系内における Mg^{2+} の挙動は、リン酸との錯体の形成、菌内への取り込み、菌の表面への吸着、などが共存し合っている。リン酸と Mg^{2+} の結合力が強ければ、総体的な Mg^{2+} 濃度に対する影響は、軽減されるであろう。

つまり、金属の影響を検討するのに、系内にリン酸を加えると、錯体形成（金属-リン酸）による影響の軽減、酵素、基質；リン酸の複合体に金属イオンが攻撃し、複合体が解離し、見掛け、金属添加に対する速度が減少するおそれなどがある為、金属の影響を検討するのにリン酸を加えるのは、不適当と思われる。

アニオンの場合、錯体を形成する可能性はないが、複合体へのアニオンの攻撃の可能性が残されており、実験 4) の Br^- 、 I^- が促進作用を示したが、これがリン酸イオンを含む複合体に Br^- 、 I^- が攻撃することにより、リン酸イオンが脱離し、これに Br^- 又は I^- が置換し、まったく新しい複合体を形成し、これが、硝化を促進させたならば、この置換基は、促進剤となり得るが、もしも、活性部位についているリン酸イオンが、複数とし、置換が、全部のリン酸と起ると、一

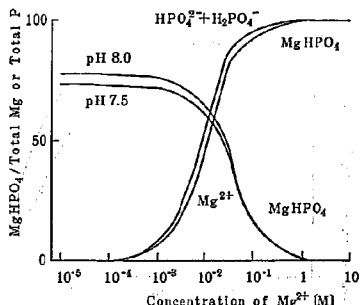


図4-11 Mg^{2+} 濃度に対する $MgHPO_4$ 量
リン酸 13 mM = Constant, at 25°C

部のリン酸との交換反応であったとするならば、この置換基は、リン酸イオン存在下では、有効であるが、単独に存在させた場合では、どのような結果を示すかは、わからない。

つまり、添加物質の影響を検討するのに緩衝液を添加させると、いろいろな危険が共なる。しかし、緩衝液濃度を極力抑えたならば、その影響は、ほとんど見られなくなるだろう。たとえば、リン酸であれば、0.1 μM 程度におさえておく必要がある。又、この場合、基質も極力抑える必要がある。

しかし、活性汚泥を用いて、前記のようなことを行うのは、不可能である。というのは、活性汚泥を用いて、培養すると、活性汚泥から NH_4^+ が遊離し、その NH_4^+ の遊離速度は、培養液の組成および濃度、採取してきた活性汚泥の状態（採取時間、場所）、活性汚泥の保存法、実験時の活性汚泥濃度などに影響されると思われる。著者らの実験 2) では、リン酸濃度に関係なく、5 時間以内での NH_4^+ 遊離による T-N の増加は、みられなかったが、24 時間後の T-N は、初期の T-N に比べ、約 5 (mg / l as N) の増加がみられた。実験 4) では、約 4 時間までは、 NH_4^+ の遊離がみられたが、それ以後 (4 ~ 6 時間) は、ほとんどみられなかった。control における初期遊離速度は、約 1.9 ~ 2.9 (mg · N / l / h) であった。又、アニオン濃度が、増加するとともに、 NH_4^+ 遊離量は、減少する傾向がみられた。しかし 100 mM 溶液では遊離量は、control とほぼ同等か、それより若干したまわる程度であった。このように、初期に NH_4^+ が多量に遊離する原因は、活性汚泥の保存方法が関与していると

55

思われる。つまり、採取してきた活性汚泥 (MLSS: 10000~20000 mg/l) を空バツ気しながら保存したので、遊離 NH_4^+ が硝化され、pH降下をきたしたが1日1~2回のpH調整しか行えなかった為、大部分の時間、硝化菌は、pH5前後の溶液中で生存していた。しかし、実験ではpH7.5~8.0の高いpHで保持して行った為、急激なpH変動による遊離ではないかと思われる。

又、A下水処理場の活性汚泥 (MLSS: 520mg/l) に NH_4^+Cl (mg/l as N) を添加し、(実験3)と同様の影響を検討したところ、約3時間で見掛上の NH_4^+ を消費し、その後19時間、硝化の変化量を追跡調査したところ、control: 0.50 (mg as N/h), 2 mM MgSO_4 : 0.57 (mg/h), 50 mM MgSO_4 : 0.49 (mg/h) の速度で硝化が起きていた。この時の相関係数は、約1であった。

ゆえに、活性汚泥を用いた硝化実験は、基質量を多くしなければならぬことがわかる。

4.4 結 論

1) Tris-buffer 存在下で、海水20%と海水40%溶液の、Nitrite bact. 量を測定したところ、海水40%溶液は、海水20%溶液に比べ、約1.34倍速く増殖していたが、これは、海水中のMgの為であろうと思われる。しかし、Nitrite bact. 1個当りの硝化量は、海水40%溶液の方が大きかった。

2) 短時間培養 (リン酸2 mM存在下) では、Mgの硝化促進作用がみられなかった。

3) 短時間培養におけるリン酸イオンは、亜硝酸化および硝化を促進し、その度合は、亜硝酸化の方が大きく、又、それらの最適濃度は、13 mMおよび25 μM 程度であった。つまりリン酸イオンは、Nitrite bact. および Nitrate bact. に対し、求核触媒作用をもったイオンであることが判明した。

4) リン酸11 mM存在下でのアニオンの影響を硝化が50%に低下する濃度で表わす次の順になった。 NO_3^- (29 mM) > F^- (48 mM) > SO_4^{2-} (76 mM) > I^- (80 mM) > Br^- (140 mM) > Cl^- (170 mM) であった。又、この時、 Br^- および I^- は、1.1~1.2倍の正の影響を与えた。

5. 活性汚泥中の硝化菌および他栄養菌の計数法

活性汚泥を構成する生物は細菌群、原生動物、後生動物などの生物群集であり、細菌群は亜硝酸菌、硝酸菌などの自栄養菌と他栄養菌が混在している。原生動物、後生動物などは検鏡により同定、計数が可能

である。全生菌数の測定法はまだ確定されていないけれども、他栄養菌については桜井¹⁾、地田他²⁾、などにより各種の培地が検討されている。自栄養菌、特に硝酸菌、亜硝酸菌については、平板培養法、液体培養法など提案されているが、シリカゲルを用いる平板培養は培地の調整に時間がかかること、コロニーが小さいことなどから一般に使用されていない。硝化菌の培養に通常使用されている方法は液体培地によるMPN法である。この方法も培養日数など不明確な点がある。

本研究において、硝化菌、他栄養菌の生物処理系での動態を明らかにするために、生菌数測定の基本的問題である試料の分散法、培養日数、培地などの培養条件について検討した。

5.1 実験方法

供試汚泥は室内実験により生成した活性汚泥で、比較的硝化活性の高いものである。

活性汚泥の分散は超音波破砕装置 (TOMY SEIKO UP200P) を使用し、強度は25wに設定し、破砕時間を最大3分、試料を混合液で5 ml用いた。培養温度は20℃で行い、培養日数は他栄養菌の場合、最大20日、硝化菌の場合、最大130日間とした。

培地の検討は他栄養菌についてのみ行い、硝化菌についてはI B P法を用い培地の検討は行わなかった。他栄養菌に用いた培地はA. 普通寒天培地、B. 10倍希釈普通寒天培地、C. 桜井培地、D. トリプトングルコース培地⁵⁾、E. A S E培地⁴⁾、F. 土研培地の6種を用いた。土研培地は室内実験で合成下水を用いているので、合成下水を流入水濃度にして寒天を15 g添加したものである。細菌数の計数は他栄養菌の場合、形成されたすべてのコロニーをカウントし、硝化菌では、亜硝酸菌の場合、生成した NO_2^- と NO_3^- を測定し、硝酸菌の場合、 NO_3^- の測定を行い+の判定をした。 NO_2^- 、 NO_3^- の測定はデクニコンオートアナライザーによりCd-Cu還元法によった。

5.2 結果および考察

5.2.1 供試汚泥の分散

活性汚泥には各種の微生物が附着している。特に、硝化菌は附着性の微生物であることから、生菌数を測定するには何らかの方法により分散させなければならない。分散方法には各種の方法があるが、生菌数には試料を分散させる場合の強度が問題になり、試料の種類によって分散方法、分散強度等最適条件を確認しておく必要があろう。ここでは超音波破砕法を用い、破砕時間と生菌数の関係を求めた。結果を図5-1、5

—2に示した。他栄養細菌では破砕時間2分程度まで生菌数が増加し、2～3分ではほぼ一定値を示した。硝化菌についてもほぼ類似の傾向がみられ、本装置を用いた場合は、2.5分が適当であると考えられる。地田らの結果によると、ホモジナイザーで10分間が適当とされているが、多くの試料を処理する場合には短時間すむ超音波破砕が良いといえる。超音波破砕した試

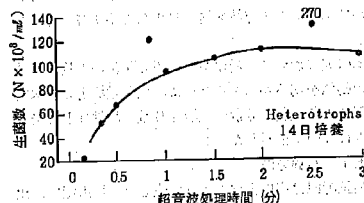


図5-1 生菌数と超音波処理時間

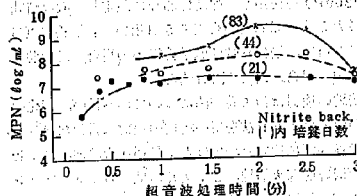


図5-2 硝化菌と超音波処理時間

料を検鏡すると1.5分～2分程度で原生動物は破砕され、ほとんど原形をとどめていない。また、輪虫類で殻が若干みられる程度であったことから、細菌の破砕による死亡率を増加することが予想される。したがって、他の分散方法との比較も必要であるが、ここでは活性汚泥の破砕時間を2.5分とした。

5.2.2 培養日数

細菌の増殖速度は温度、pH、栄養源、阻害物質など物理化学的条件に影響され、さらに混合培養系においては他の微生物の影響も受けるであろう。培養温度は20℃とした。この程度の温度で培養するとき一般に培養日数が長くなる。活性汚泥や河川水中の他栄養菌についてGillsは25℃、6日間、手塚⁶⁾30℃6～7日、地田ら²⁰⁾20℃、10日、I.B.P.法³⁾は30℃、7～10日間培養とされている。本実験での培養日数と生菌数の関係は図5-3、5-4、に示した。他栄養細菌では8日以

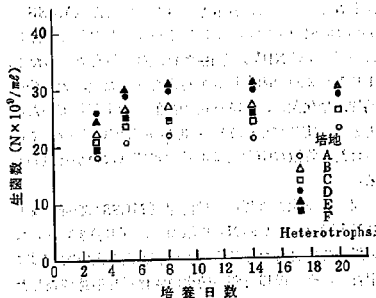


図5-3 生菌数と培養日数

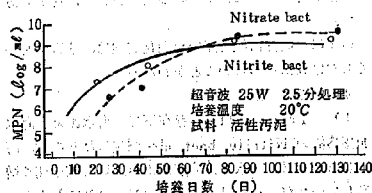


図5-4 培養日数と生菌数

後はほぼ一定値を示した。この傾向は他の試料でも同様の結果であった。したがって、他栄養細菌の培養は20℃、10日間培養とした。硝化菌についてはMeiklejohn²⁵⁾25℃、12週間、I.B.P.20～22℃、60日以上Matulewisch²⁶⁾は28℃、Nitrite bact. 20～55日、Nitrate bact. 103～113日といわれている。他栄養細菌に比較して長時間の培養日数が必要である。結果は図5-4に示したように、20℃では60日以上ではほぼ平衡状態になる。しかし、硝化菌では更に日数が経過するにつれて徐々に増加の傾向を示す。この傾向は試料によって異なり、培養日数の決定は困難であった。100日近い培養日数で陽性になるような細菌、つまり増殖速度の非常に遅い細菌の生物処理系での増殖は特別な場合を除いてはほとんど不可能であろう。硝化菌の世代時間(1g)は最適環境条件下で10～12時間²⁷⁾といわれ、著者らの混合培養でも7～12時間であった。一方、硝化菌の増殖速度と硝化により生成された硝酸と亜硝酸が検出されるときの硝化菌の量とから、その硝化菌量になるまでの日数を求めて培養日数を推定すると次のようになる。著者らの実験から硝化菌量が約 $10^3 \sim 10^4$ N/ ml 以上で

硝化が検出されることがわかったので、培養後の菌数を 10^4 N/ml とし、MPN法で培養する場合、ある希釈段階での硝化菌量は 1 N/試験管 (5 ml) となり、世代時間を12時間として培養日数を求めると、約8日となる。海洋性硝化菌の場合Yoshida⁸⁾は25℃で世代時間40時間、木保ら⁹⁾は約2カ月の培養が必要だとされている。世代時間40時間で培養日数を求めると22日となる。この値とMPN法の試験管内での環境の変化によるlogを考慮して40日程度の培養日数で陽性となるものを硝化菌とするのが適当なのかもしれない。また、培養温度は硝化菌の適温から25~27℃がよいと考えられる。

5.2.3 他栄養細菌計数のための培地の検討

活性汚泥や河川湖沼中の細菌測定用培地として各種の培地が開発されているが、ここでは6種の培地について比較した。図5-5に14日培養の結果を示した。試料4を除いて培地による顕著な差はみられなかった。コロニーの大きさは写真1にみられるように、E、F培地ではコロニーが小さく他の培地に比較して計数しにくい。ここでは4試料のうち2試料についてD培地で多く計数できたことから、他栄養細菌をD培地 (トリプトングルコース培地) で計数することとした。

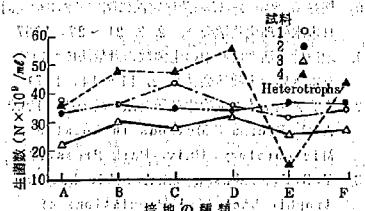


図5-5 生菌数と培地

5.3 結論

活性汚泥中の硝化菌、および他栄養細菌の計数にあたり、汚泥の分散法、培養日数、他栄養細菌についてのみ培地の比較、などの検討を行った。汚泥の分散法は超音波破砕装置を用い、出力25wで2.5分、培養日数は20℃で他栄養細菌10日、硝化菌は培養日数の決定が困難であったが、硝化菌のlg等から20~40日程度が適当であると考えられる。他栄養細菌の培地は6種類で顕著な差はみられなかったが、コロニーが比較的大きいこと、他の培地にくらべて多く検出されることが多かったことなどから、トリプトングルコース培地を使用することとした。

6. 概要

本年度は、生物処理実験では活性汚泥の硝化活性に対するSRT、pHの影響、硝化菌の活性に対する微量成分の効果では海水、Mg、陰イオン、リン酸溶液等の影響、硝化菌、一般細菌については、その生菌数を測定するための培養条件の検討、などについて実施した。なお現地調査については現在整理中である。

結果は、硝化実験の場合、1) 活性汚泥中の生物構成はSRTに支配されることがわかった。混合培養系における各生物の世代時間は20℃で、亜硝化菌7.4時間、硝化菌11.6時間、活性汚泥性線毛虫類2.5日、輪虫類3.5日、有袋アメーバ13.6日であった。2) 硝化を検出に必要な硝化菌量は 10^4 N/ml 以上であろう。3) 活性汚泥の硝化活性はpH4~11の範囲で、2時間程度のショックロードに対してはほとんど阻害をうけなかった。4) 硝化活性は有機物質負荷の影響を受ける。その傾向は、硝化菌の最適pHに近い8程度から、7、6と低下するにつれて影響が大きくなり、同程度の硝化量を得るためには、順にSRTを長くする必要がある。5) 生物構成はpH7~8で活性汚泥性線毛虫類、輪虫類が出現しやすく、pH6では有袋アメー

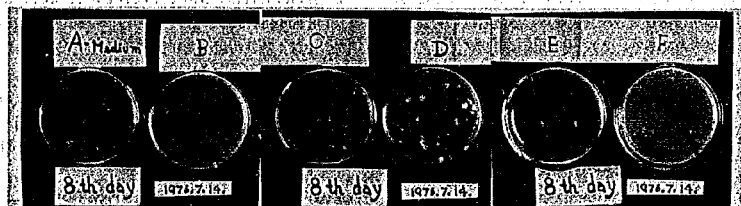


写真1 各培地でのコロニーの大きさの比較

58

バ類が出現しやすい。この傾向はSRTが長い場合に著しい。6) 輪虫類、有袋アメーバ類を指標として、活性汚泥が硝化の起りうる状態にあることを定性的に把握することができると考えられる。7) 有機物質負荷とSRTの関係は次の式で近似することができた。

$$SRT = (1 + \alpha)(0.737 \cdot LCOD + 0.006)^{-1}$$

$$\alpha = 0.368$$

8) 硝化活性とpH・SRTの関係は、同じSRTであれば、pHを8程度に維持する方が有利である。20℃で硝化が起りはじめるSRTはpH8で3日、pH7で6日、pH6で11日程度であった。9) 処理水質は、溶解性有機物で97%以上の除去率が得られ、pH、SRTによる有意差はみられなかった。処理水中のSSはSRT5～10日が最も良好で、SRTが3日以下では糸状性細菌による汚泥のバルキングのため汚泥が流出し、SRTが長い場合には汚泥の微細化、脱窒による汚泥の浮上等により流出した。

微量成分の効果については、1) Tris-buffer存在下での Nitrite bact. の増殖速度は、海水40%溶液の場合、海水20%溶液に比べ、約1.34倍大きく増殖したが、これは、海水水中のMgの為であろうと思われる。短時間培養（リン酸2 mM存在下）で、Mgの硝化促進作用は見られなかった。Nitrite bact. 1個体当りの硝化量は海水20%溶液の方が大きかった。2) 短時間培養におけるリン酸イオンは硝化を促進し、最適濃度は13 mM（亜硝酸化）および25 μM（硝酸化）程度であった。（なお、リン酸イオン2 mMの存在下ではMgの硝化促進作用はみられなかった。）3) リン酸イオン11 mM存在下でのアニオンの影響を硝化が50%低下する濃度で表わすと次の順になった。 NO_3^- (29 mM) > F^- (48 mM) > SO_4^{2-} (76 mM) > I^- (80 mM) > Br^- (140 mM) > Cl^- (170 mM) であった。なお、 Br^- および I^- は1.1～1.2倍の正の影響を示した。

細菌の培養条件については1) 細菌試験のための汚泥の分散法は超音波破砕装置を用いる場合、出力25 w、2.5分が適当である。2) 一般細菌はトリプトングルコース培地で20℃、10日間培養、硝化菌はJFP法を用いたとき、20℃培養では20～40日が良いと考えられる。

最後に、本実験を行なうにあたり、御指導いただいた土木研究所下水道部の柏谷部長、安中室長に感謝の意を表します。

参考文献

1. V.A. Matulewicz 他: Length of Incuba-

- tion for Enumerating Nitrifying Bacteria Present in Various Environments, Applied Microb. 29, 2, 1975
2. 須藤; 活性汚泥処理における原生動物の役割に関する研究, 昭和48年.
3. 洞沢; 下水浄化における活性汚泥の生物学的研究, 1945.
4. 盛下; 活性汚泥の原生動物, 昭和44年
5. Handbook of Microbiology I CRC press
6. 多賀編; 海洋微生物, 東大出版会
7. Loveless et al.; The Influence of Metal Ion Concentrations and PH value of the Growth of a strains isolated activated sludge J. general Microbiology 52, 1-14, (1968)
8. L.G. Sillen et al.; Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publ., No. 17 (1964)
9. D.W. Tempest et al.; Variation in Content and Distribution of Mg and its Influence on Survival in Aerobacter aerogenes Grown in a Chemostat, 44, 273-279 (1966)
10. 桜井; 水中の一般細菌検定法に関する2,3の検討 日本水処理生物学会誌 2, 2, 21-27, 1967
11. 地田他; 活性汚泥中の細菌数の計数法について, 日本水処理生物学会誌 6, 2, 11-14, 1971
12. I B P 編; 陸水生物生産研究法, 講談社, 1969
13. A.G. Rodina; Methods in Aquatic Microbiology, Univ. Park Press, 1965
14. T.B.S. Prakasam 他; Aerobic heterotrophic bacterial Populations of sewage and Activated Sludge, Applied Microbiology 15, 4, 461-467, 1967
15. H.W. Gills. Bacteriology of activated Sludge, 1964
16. 手塚; 活性汚泥細菌に関する研究, 日本水処理生物学会誌, 4, 1, 1-5, 1968
17. Handbook of Microbiology, CRC Press
18. Yoshida, Studies on the marine nitrifying bacteria, Misaki Marine Biol. Inst. 1967
19. 木俣他; 海洋性硝化菌に関する研究 I, 日本誌, 27, 593-597, 1961

59

2. 下水処理場および公共水域における有機汚濁物質の分解過程に関する研究

建設省土木研究所水質研究室

村上 健・長谷川 清

渡部春樹・小森行也

研究期間 昭和51年度～54年度

51年度予算 9,700千円

Biodegradation of Organic Substances by Biological Treatment and in Natural Waters.

(FY 1976 ~ 1979)

K. Murakami, K. Hasegawa, H. Watanabe and K. Komori

Public Works Research Institute Ministry of Construction

Effluent from a sewage treatment plant contains various kinds of refractory organic matters. These substances, after being discharged into a receiving water, may accumulate in the water body and may cause adverse effects on water use and the environment, although at least a part of these pollutants is decomposed gradually. If this is the case, it will necessitate to provide additional treatment function in a sewage treatment plant for removing these refractory pollutants.

Therefore the study was started from this year to identify the refractory organic substances, to investigate the process of the formation of these substances and to clarify the fate of them in receiving waters.

In this fiscal year, as the initial stage of the study, experiments on the decay of organic pollutants under aerobic and dark conditions at 20°C were performed using secondary effluents as well as river and lake waters taken in summer and winter as samples. Summary of the results is as follows:

- 1) Decay of organic pollutants expressed in terms of BOD_5 , COD_{Mn} and TOC during a short period of decomposition is reasonably approximated by a first-order reaction. However, decay during a longer period is approximated

better by a higher-order reaction, such as a third-order reaction, particularly for COD_{Mn} and TOC.

- 2) Assuming that the decay of BOD_5 , COD_{Mn} and TOC comply with the first-order reaction, the magnitude of the rate coefficient of decay for BOD_5 was much larger than those for TOC and COD_{Mn} . The rate coefficient for TOC was a little larger than that for COD_{Mn} .
- 3) Green and blue-green algae in lake water in summer season were aerobically decomposed almost completely within about ten days.
- 4) For size separation by gel filtration chromatography, low molecular weight compounds are not necessarily eluted in the order of molecular weight. The order of elution is affected by the structure of the molecules and their functional groups.
- 5) Gel-chromatogram of secondary effluent with good water quality is similar to those of polluted lakewater and riverwater.
- 6) The soluble organic matters in polluted lakewater and riverwater can be divided into four characteristic groups on the G-15 gel-chromatogram, which are named Groups 1, 2, 3 and 4 respectively in the order of elution. Group 1 and 2 are composed of relatively biodegradable organic substances. Groups 3 and 4 consist of indecomposable organic substances.
- 7) TOC components which does not exhibit much UV-absorbance at 260 nm can effectively be removed by the activated sludge process.

1. 序

公共用水域の有機性汚濁の程度や有機物濃度を表わす指標としては、従来からBOD、CODが用いられており、生物処理を主体とする2次処理までの下水処理においてはBODを主指標として処理が行われてきた。従って、下水処理において個々の有機物に注目した場合には必ずしも十分な除去が行われていない可能性があり、公共用水域の有機汚濁を防止するという観点からすれば問題がないわけではない。このような問題を解明するためには下水中の有機物の分解過程を明らかにして、有機物総量あるいは有機成分を減少させるという観点から処理プロセスの再評価を行なう必要がある。また、下水処理水中に残存する有機物については、それらの有機物が公共用水域でさらに分解されていく過程を調べ、好ましくない有機物が公共用水域内に蓄積することを防ぐという観点から処理プロセスの改善に結びつけていかなければならない。

今年度は夏季および冬季の河川水、湖沼水、下水処理場の2次処理水などを用いて公共用水域における有機物の分解に関する室内実験を実施した。有機物の分解過程についてはBOD、COD、TOCなどの有機物総量を表わす指標だけでなく、ゲルろ過を行なった分子塩分布

を測定し、公共用水域内で有機物がどのように変化するかを検討した。

2. 実験方法

夏季と冬季における公共用水域内での有機物の分解過程を調べるために昭和51年8月初旬から約2週間と昭和52年1月中旬から約1ヶ月半にわたって室内実験を実施した。

夏季の試料はB湖とI湖の湖沼水、冬季はA下水処理場の2次処理水、C団地下水処理場の2次処理水、B湖の湖沼水、G川の河川水であった。湖沼水と河川水はいずれも東京近郊で採水したものであり、かなり汚濁している試料である。また、A下水処理場は処理能力に比べて流入水量が少ないため、2次処理水の水質はかなり良好である。C団地下水処理場では午前中の最も流入水量の多い時間に採水したため2次処理水はかなり汚濁していた。

実験は20℃恒温室内でおこなった。実験装置の概要を図-1に示す。試料は20mlのガラスビンに入れ、好気性条件と浮遊成分の沈殿をおさえるために毎分2.1 lの割合で曝気をおこなった。実験開始から最初の1週間はほぼ毎日20 mlビンから採水して分析し、2週間目からは週

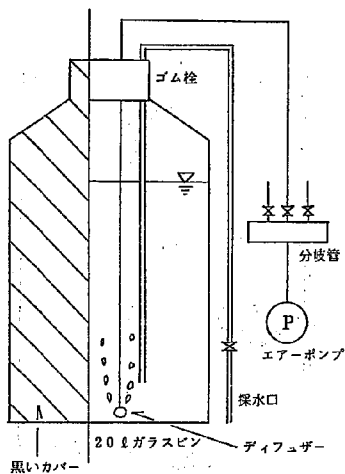


図-1 実験装置

表-1 測定項目と分析方法

BOD ₅	下水試験方法
COD _{Mn}	下水試験方法
TOC	TOC計
K-N	ブロックダイジェスターで分解後 テクニコンオートアナライザー
NO ₃ -N	下水試験方法
NO ₂ -N	EPA試験法
ort-P	混合試薬法
T-P	過硫酸分解後混合試薬法
UV吸収	分光光度計
粒度分布	コールターカウンター

1回あるいはそれ以上の間隔で採水し分析した。
測定項目と分析方法については表-1に示す。

3. 実験結果と考察

3.1 有機物の減少速度

3.1.1 実験結果

夏季に採水した藻類を含む湖沼水中の有機物の測定結

果を、図-2、図-3に、冬季に採水した下水処理場の二次処理水、湖沼水および河川水の結果を図-4、5、6、7に示す。

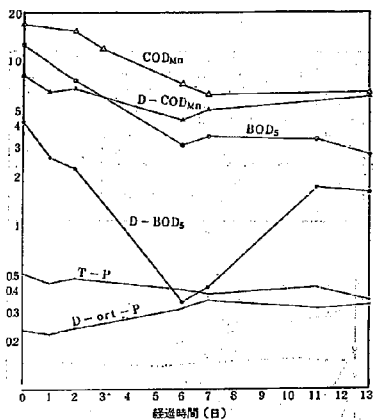


図-2 湖沼水 (E湖) 夏季

3.1.2 BOD₅、COD_{Mn} の測定に及ぼす窒素化合物の影響

ケルダール性窒素の測定により、有機態窒素とアンモニア態窒素の含量が求められる。ケルダール性窒素の減少は、有機態窒素の分解によって生成するアンモニア態窒素が、亜硝酸態窒素あるいは硝酸態窒素にまで酸化されることを意味している。図-8は、ケルダール性窒素と硝酸態窒素についての実験結果から、共通した特長を模式的に表わしたものである。時刻 t_1 までは、有機態窒素の一部が分解してアンモニア態窒素になっているだけである。 $t_1 \sim t_2$ までの間は、アンモニア態窒素の増加と減少、亜硝酸態窒素の増加と減少、硝酸態窒素の増加などの現象が複雑に生じている。 t_2 まで経過すると、ケルダール性窒素 (K-N) の減少量はすべて硝酸態窒素 (NO₃-N) に転換したと考えられる。ケルダール性窒素の減少量と硝酸態窒素の増加量を比較した結果が表-2である。亜硝酸態窒素の初期値を考慮すれば、さらに正確な収支がとれる。K-Nの分解が充分に進行した

と考えられる時点で $\text{NO}_3\text{-N}$ に100%近く転換するのは、A下水処理場の二次処理水と河川水だけで、C団地下水処理場の二次処理水では、 K-N の減少がみられ

表-2 窒素の収支

試料水	ケルダール性窒素			硝化性窒素			④/③
	初期値	最終値	減少量①	初期値	最終値	増加量②	
A処理場	525(7)	653(9)	472	564(7)	1057(9)	473	100
二次処理水							
C団地下水処理場	333(8)	885(8)	2495	258(8)	530(8)	372	149
二次処理水							
湖沼水	675(8)	1395(8)	54	115(8)	155(8)	0.4	74
原田水	1130(8)	587	587	929(8)	814	143	143
C河川水	728(8)	845(8)	6.83	184(8)	1035(8)	6.51	1246

()内は実験経過日数

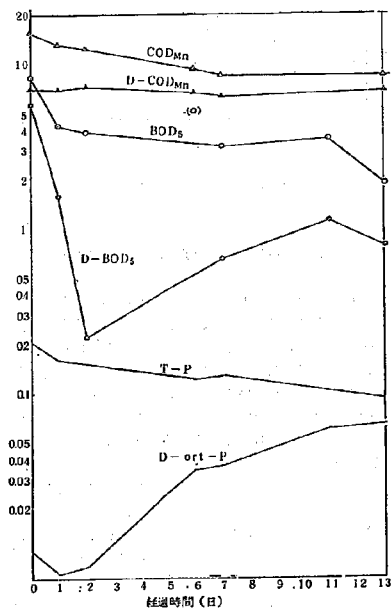


図-3 湖沼水 (I湖) 夏季

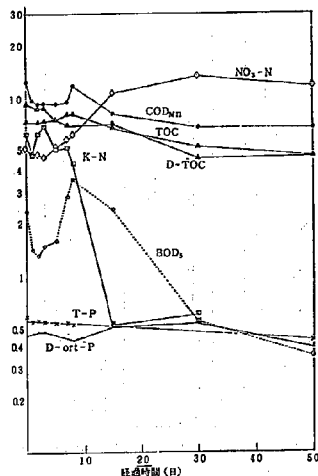


図-4 二次処理水 (A下水処理場) 冬季

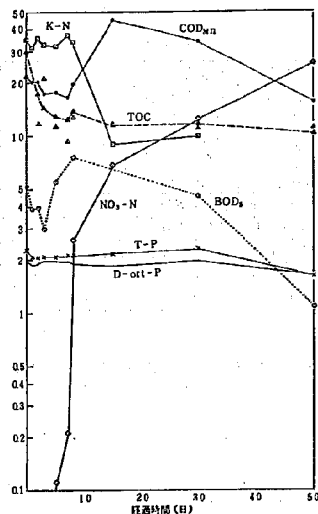


図-5 二次処理水 (C団地下水処理場) 冬季

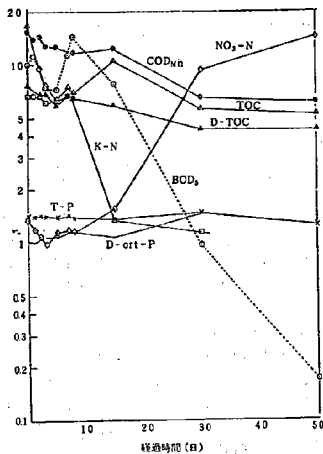


図-6 湖沼水 (E湖) 冬季

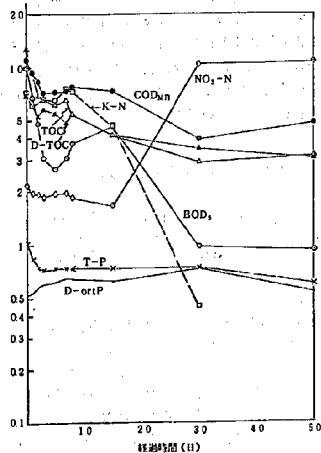


図-7 湖沼水 (G川) 冬季

なくなつてからさらに35日を経過した時点で、K-N減少量の92%が硝酸態窒素に転換した。E湖の湖沼水では、K-N減少が15日目まで95.2%まで進行しているのに対して、NO₃-Nへの転換は、同じ時点で7.4%しか転換していない。さらに15日目を経過して143%にまで達した。この内43%分は、多分当初試料水に含まれていた亜硝酸の量と考えられる。

以上のような窒素化合物の転換が水中で生じると、主として有機物中の炭素源を測定するBOD₅、COD_{Mn}の測定結果にプラスの影響を与えることになる。BOD₅への窒素化合物の影響について考えると、生物が炭素源を酸化するのに要する酸素量に加えて、窒素源(アンモニウム態窒素(NH₄-N) + 亜硝酸(NO₂-N))を酸化するのに要する酸素量に加算されることになる。図-9は、本研究で使用した試料水のK-N、NO₃-NおよびBOD₅の測定結果から得られた特徴を模式的に表わした概念図である。t₀ ~ t₂まではK-Nは一定で

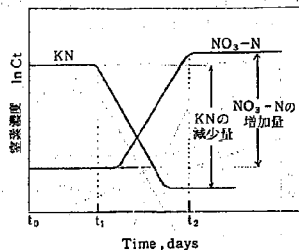


図-8 窒素化合物の変動

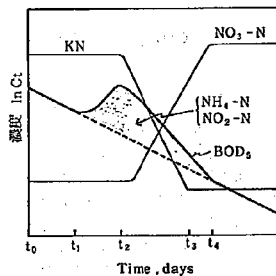


図-9 BOD₅への窒素の影響

あることから、有機態窒素の分解過程は、アンモニア態窒素までしか進んでおらず $t_2 \sim t_3$ での減少期間で $\text{NH}_4\text{-N}$ が $\text{NO}_2\text{-N}$ あるいは $\text{NO}_3\text{-N}$ に転換しはじめてい
ると考えられる。 BOD_5 値を高くする硝化作用は t_1
で始まり、本実験の場合6~7日目であり、 K-N が減少し始める t_2 の時点で窒素化合物の影響が最も大きい。
 t_2 以降は窒素化合物の影響も徐々に小さくなり、100%近く $\text{NO}_3\text{-N}$ へ転換する t_4 以降は、その影響もなくなり、本来の炭素源による消費曲線にもどると考えら
れる。減少係数を算出するためのデータには、 $t_1 \sim t_4$ の間で得られるデータを除いた。 COD_{Mn} の測定結果に
影響を与える窒素化合物に亜硝酸態窒素がある。図-10は、図-9と同様、本実験結果から得られる特徴を模式的に表わした概念図である。 COD_{Mn} 値への硝化の影響
は、 BOD_5 の場合とはほぼ同じで t_1 から現われ、 t_4 で本来の減少曲線にもどる。 BOD_5 の場合と異なるのは、 COD_{Mn} に影響する窒素形態が $\text{NO}_2\text{-N}$ だけという点
である。 COD_{Mn} の減少を炭素源によるものとして見る場合には、 $t_1 \sim t_4$ の間のデータは除く必要があり、本
研究の減少係数の算出では使用しなかった。

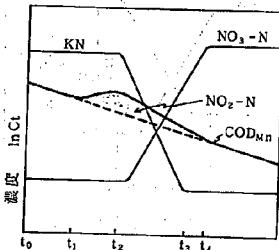


図-10 COD_{Mn} への窒素の影響

3.1.3 各種指標で表わした有機物の減少速度

(1) 沈殿による減少

浮遊性有機物が減少する要因としては分解によるもの以外に沈殿によるものがある。沈殿性の浮遊性物質が多く含まれているB湖とI湖について沈殿による減少量を推定してみたのが表-3である。この推定方法は浮遊性リンの減少量と分解後に生成する溶解性オルトリン(D-ortP)の増加量との差額分を沈殿量とみなすわけである。

表-3 リンの収支

項目	単位	初期値に対する増減									
		1	2	6	7	11	13	平均			
B湖	TP減少量	0.515mg/l	0.073	0.048	0.114	0.135	0.113	0.166			
	ortP増加量	0.230mg/l	-0.015	0.055	0.080	0.096	0.081	0.095			
I湖	TP減少量	0.210mg/l	0.086	0.053	0.105	0.039	0.032	0.071	0.005	(2.6%)	
	ortP増加量	0.011mg/l	-0.003	-0.002	0.023	0.025	0.049	0.042	0.064	(30.5%)	
沈殿量			0.055	0.062	0.067	0.060	0.062	0.080	0.064	(30.5%)	

$$\text{沈殿量} = [\text{TPの減少量}] - [\text{D-ortPの増加量}] \quad (1)$$

表-3によれば沈殿現象による減少はB湖で初期濃度の約13%、I湖で同じく30%が一日以内で起きており、二日目以降での沈殿量はほとんど無視できる結果となっている。

(2) 減少速度係数の算出

有機物の減少が主として生物活動によって進行する場合一次反応式で近似されると言われており、一般に分解の容易な有機物成分では(2)式で近似することができる。

$$\frac{dc}{dt} = -K_1 C, \quad K_1 = \frac{\ln \frac{C_0}{C_1}}{t} \quad (2)$$

しかしながら、有機物の中には分解後に新たに形成される物質が難分解性であったり、分解速度が異なるいくつかの成分を同時に含むような場合には一次反応式で近似することができず、高次反応式で近似されることになる。島田¹¹⁾によれば難分解性有機物を含んだような水質での有機物減少は三次反応式で比較的良く近似することができるとしている。三次反応式における減少係数は(3)式から求めることができる。

$$\frac{dc}{dt} = -K_2 C^n \quad (n=3)$$

$$K_2 = \frac{e^{(n-1)\ln C_0/C_1} - 1}{(n-1)tC_0^{n-1}} = \frac{e^{2\ln C_0/C_1} - 1}{2tC_0^2} \quad (3)$$

図-11は一次反応式と三次反応式を比較したもので、有機物の初期濃度 C_0 を 1.0mg/l 、 $K_1 = K_2 = 0.1$ と仮定した場合の例である。一次反応式では直線となり、三次反応式では最初急激な減少を示し、徐々に一定値に近づくパターンとなる。このため、難分解性有機物が残留するような水質に適合することになる。硝化過程で作られるアンモニア、亜硝酸の影響を考慮して各試料水の K_1 および K_2 を求め表-4にまとめた。これらの減少係数を分析方法の違いで比較すると若干の例外はあるが

65

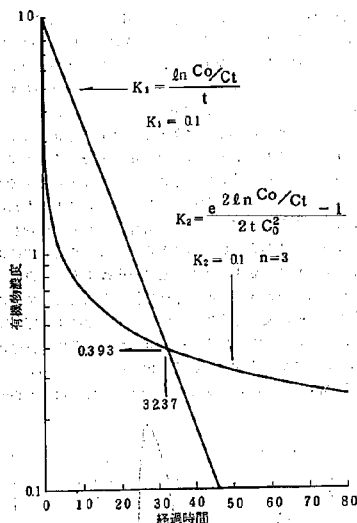


図-1-1 有機物の減少曲線

$K^{BOD_5} > K^{TOC} > K^{COD_{Mn}}$ の順になっている。なお、 BOD_5 試験の場合には硝化抑制剤としてアリルチオ尿素 (Allylthiourea; $CH_2=CHCH_2NHCSNH_2$) を添加する方法などが検討されている。

表-4 減少係数の結果

	BOD_5			COD_{Mn}			TOC		
	K_1	K_2	K_2^*	K_1	K_2	K_2^*	K_1	K_2	K_2^*
A処理場 二次処理水	0.034	0.027	0.091	0.012	0.018	0.021	0.055	0.033	-
C団地 二次処理水	0.152	0.337	0.353	0.026	0.031	0.121	0.166	0.160	0.105
	0.087			0.039	0.063		0.039	0.063	
E湖 湖沼水(冬季)	0.090	0.125	-	0.022	0.026	-	0.227	0.313	-
E湖 (夏季)	0.235			0.154					
	(溶解成分=0.423)			(溶解成分=0.099)					
I湖 (夏季)	0.699			0.082					
	(溶解成分=1.455)			(溶解成分=0.017)					
G河川 河川水	0.219	0.165	0.231	0.131	0.043	0.125	0.143	0.069	0.114

- * K_2^* は島田氏の分析結果1)
- ** 生下水(一次処理水)の結果

夏季の湖沼水の結果から溶解性成分と浮遊性成分のそれぞれの減少係数 K_1 を比較すると BOD_5 では $K_1^{溶解性} > K_1^{浮遊性}$, COD_{Mn} では $K_1^{溶解性} < K_1^{浮遊性}$ と逆の結果となった。このように同一試料水であっても BOD_5 と COD_{Mn} の測定値から得られる K_1 が異なる原因としては測定原理の違いによるものと考えられる。 BOD 法は生物活動を利用したもので比較的分解しやすい成分のみを測定していることになる。一方、 COD 法の方は化学的に強制酸化するため、 BOD_5 値より高い値を与える。 TOC 法も COD 法と同様有機物を強制的に酸化させ、生成する CO_2 ガスを測定するために BOD_5 値よりも高く、かつ難分解性有機物を含めた測定方法のために K_1 が小さくなるか、一次反応式より三次反応式の方が、より良く近似されるようになる。

以上は有機物の減少過程を炭素源について検討してきたものであるが、有機物の分解によって浮遊性リンは減少すると考えられるので、この浮遊性リンの減少から有機物の減少係数を推定してみる。図-12は各試料水中の浮遊性リンの割合 $(TP-D \cdot \text{ort} P_0)/TP$ をみたもので、全リン中に占める浮遊性リンの割合が時間と共に減少していく様子が現われている。浮遊性リンの減少傾向はほぼ一次反応式で近似できるので図式を變形して(2)'式から算定した K_1 値を表-5にまとめた。

表-5 浮遊性リンの減少係数

	K_1 (1/日)
二次処理水(冬季)	-
A下水処理場	-
C団地下水処理場	0.281
湖沼水	
E湖(夏季)	0.148~0.198
"(冬季)	0.064
I湖(夏季)	0.078~0.117
河川水	
G川	0.341

$$K_1 = \frac{\frac{d_n}{dt} \frac{C_0}{C_t}}{t} = \frac{\frac{d_n}{dt} \frac{(TP-D \cdot \text{ort} P_0)}{(TP-D \cdot \text{ort} P_t)}}{t}$$

$$= \frac{\frac{d_n}{dt} \frac{(TP-D \cdot \text{ort} P_0)}{(TP-D \cdot \text{ort} P_0) - TP}}{t} \quad (2)'$$

ここで $D \cdot \text{ort} P_0$ は $t=0$ の時の溶解性オルトリンの濃度。

$D \cdot \text{ort} P_t$ は時刻 t の溶解性オルトリンの濃度

66

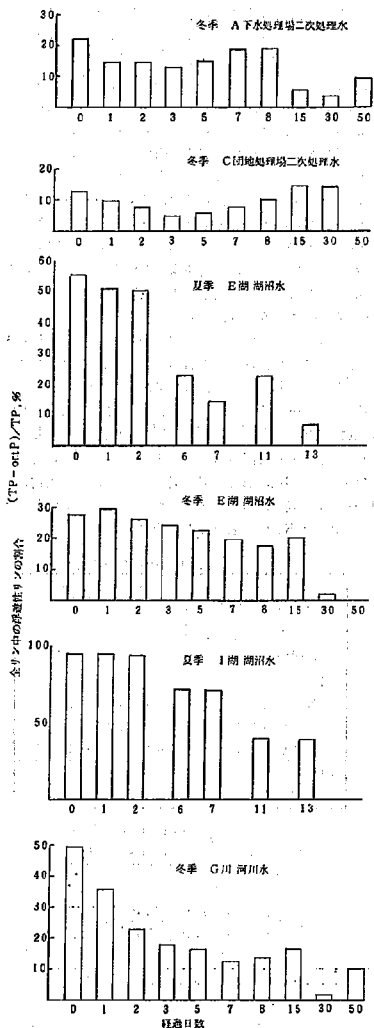


図-12 浮遊性リンの分解

浮遊性リンの減少係数 K_1 は BOD_5 による減少係数とはほぼ同程度となった。このことは BOD_5 と同様、浮遊性リンの分解が生物化学的作用に基づくためと考えられる。(A下水処理場のデータからはパラツキが大きいと考えられなかった) 図-12の中で二次処理水では5~7日目頃、湖沼水、河川水では7~8日目頃に浮遊性リンの若干の増加が見られる。この増加量は多分バクテリアの増殖によってもたらされる生体中のリンによるものであると推定される。すなわち、光を遮断してあるため藻類による光合成は考えられず、溶解性ポリリンの存在も加水分解速度が大きいために考えられないことなどによる。又、E湖の夏季と冬季の結果を比較すると、夏季での減少傾向が大きく、浮遊性有機物の主体となっている藻類の分解が大きく影響している。図-13に実験開始時と10日目の浮遊物の粒度分布を示した。E湖では粒径が20と30 μ にピークが見られるが10日目ではこれらのピークが消滅している。I湖での粒度分布は10~13 μ と30~

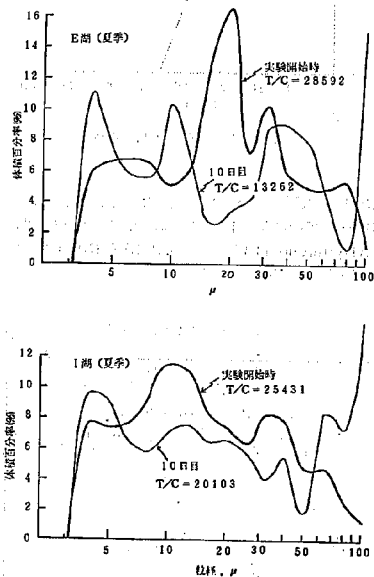


図-13 湖沼水中の浮遊物の粒度分布
(T/C は全粒子のカウンツ数)

40μmの中のあるピークを示し、10日目にはほとんど消滅している。なお藻類の観察ではE湖は緑藻類、I湖は藍藻類などが主体であった。

(3) まとめ

4) 夏季の湖沼水には藻類の形で有機物が存在する場合があり、藻類の分解速度はその種類によって異なるが一般の有機物の減少係数に比べ大きく、約10日間で消滅する。

5) 河川水は水の流れによる乱れがあるため沈降性の有機物が含まれやすく、本実験でのT-Pの収支から浮遊性リンの18.4%が1日で沈降した。

6) 生物化学的作用を利用したBOD₅、COD_{mn}試験方法では有機性窒素の分解によって生成するアンモニア、亜硝酸の影響を受け、炭素の収支を求める方法としては適当な方法ではない。

7) 有機物の減少が一次反応式と三次反応式のどちらに近似できるかは水質の成分構成によって決まる。減少速度の異なる複雑な組成を含む水質など、一次反応式から高次反応式に従うようになり、BOD₅では湖沼水、河川水が一次反応式、下水処理場の二次処理水では三次反応式で近似される。又、COD_{mn}、TOCのように難分解性有機物まで測定できる分析法では、それらから与えられる減少曲線は一次反応式で近似できなくなる。

8) リンの分解は生物化学的作用で進み、BOD₅による減少係数と同じ程度である。リンの正確な収支を得るためには溶解性全リンなどの測定も必要である。

3.2 ゲル透過からみた有機物の分解過程

3.2.1 ゲル透過の原理

ゲル透過法²⁾とは、三次元の網目構造を持つゲル(Sephadex Gel等)を用い、分子ふるい効果により物質を分離する方法である。分子の大きさ(分子量)の違いにより、ゲル粒子内に入る物質と入らない物質では、カラムを通過する速度が異なる為、流出液を一定量づつ集めれば分子量別に分離することができる。ここでカラムの全容積 V_t は次式で表わされる。

$$V_t = V_o + V_i + V_g \quad (1)$$

V_o : void volume

V_i : internal volume

V_g : gel volume

V_o はゲルの間隙をみたす溶媒の体積に等しく、ゲル内に入ることでないような、高分子量物質の溶出体積から実測することができる。 V_i はカラム内のゲルの保有している溶媒の体積であるから次式で計算することができる。

$$V_i = a \times W_r \quad (2) \quad a: \text{乾燥ゲルのg数}$$

W_r : 吸水量

カラム内の全物質を溶出するのに必要な溶媒の体積を V_e とすれば、ゲル内とゲル外の溶媒に対する分配係数を K_d として次式から求められる。

$$V_e = V_o + K_d \cdot V_i \quad (3)$$

式(2)、(3)より

$$K_d = (V_e - V_o) / V_i = (V_e - V_o) / a \cdot W_r \quad (4)$$

となり、ここで V_o 、 V_i 、 V_e は実測可能な値であるが、 K_d は計算で求められる。また K_d が既知の物質であるなら、 V_e (溶出量) をあらかじめ予測することができるが、溶出位置は pH、イオン強度などの影響をうける。Sephadex G-25での K_d の値の1例を表-6に示す。

3.2.2 ゲル透過装置

装置の概要を図-14に示す。操作圧は圧過中一定圧を維持する為、ヘッドタンクにマリヨット瓶を用いた。洗

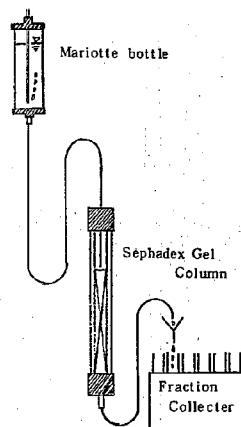


図-14 ゲル透過装置

量はカラム流出口に取付けた流量調節コックで調節し、約37ml/hrで圧過を行なった。カラムは内径260mm、長さ1000mmのものを使用した。今回使用したゲルは、Sephadex G-15、G-25であり、ゲル内に拡散できる分子量限界はそれぞれ1500、5000である。使用したG

-15, G-25カラムのVoは, Blue Dextran 2000の0.1%溶液を用いて測定した結果, それぞれ185ml, 205mlであった。流出液は, フラクシオンコレクターを用い10mlづつ採水した。

3.2.3 合成試料のゲルクロマトグラム

標準物質として表-6中の4種の物質(レーアスコルビン酸, レーグルタミン酸, アニリン, サリチル酸)を蒸留水に溶解し, G-25カラムを用い分画した結果を図-15に示した。各フラクションについて分析した項目はUVの230nmと260nm, K-N, TOCである。UV吸収は溶出容積で440ml, 540ml, 630ml付近にみられるK-Nのピークは360ml, 630ml付近, TOCのピークは440ml, 630ml付近にみられる。360ml, 440ml, 540ml, 630ml付近にみられるピークをそれぞれピーク1, ピーク2, ピーク3, ピーク4とすると, 各ピークと物質は次のように符合させることができる。ピーク1は, UV吸収がなく, 窒素を含む化合物であることからレーグルタミン酸である。ピーク2はかなり大きなUV

吸収をもち, 窒素を含まない化合物であることからサリチル酸である。ピーク3は, 小さなUV吸収をもつがK-NおよびTOCは非常に小さいことから, 分解されやすいレーアスコルビン酸である。ピーク4は, UV吸収, K-N, TOCのいずれにも大きな値を示すことから, アニリンである。レーグルタミン酸, サリチル酸, レー

表-6 Sephadex G-25でのKd値

物質	分子式	分子量	量 mg	溶出液	Kd	回収率(%)
レーアスコルビン酸	C ₁₂ H ₁₆ O ₆	176.1	14	水	0.9	103
リボフラビン	C ₁₇ H ₁₆ O ₆ N ₄	376.4	06	"	1.6	93
レーグルタミン酸	C ₈ H ₁₀ O ₄ N ₂	147.1	23	"	0.2	91
ロイシン	C ₆ H ₁₂ O ₂ N ₂	115.1	24	"	0.8	94
アニリン	C ₆ H ₇ N	93.1	40	"	1.5	98
サリチル酸	C ₇ H ₆ O ₃	138.1	13	"	0.3	103
フルタ酸	C ₈ H ₈ O ₄	166.1	60	"	1.1	98
ギ酸	CH ₂ O ₂	46.0	23	"	0.9	88
酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	30	"	0.9	98
クエン酸	C ₆ H ₈ O ₇	192.1	118	"	0.9	96

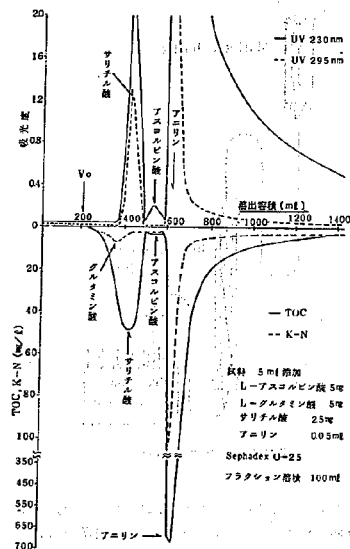


図-15 合成試料のゲルクロマトグラム

アスコルビン酸, アニリンのSephadex G-25でのKdは, それぞれ0.2, 0.3, 0.9, 1.5であり, Kd値から予想される溶出順序と実験結果は一致した。しかし, ゲルろ過による分子量分画はこのような低分子化合物では, 必ずしも分子量の大きい物質から溶出するのではなく, 分子構造や官能基によって溶出位置が異なってくると考えられる。例えば, レーグルタミン酸, サリチル酸, レーアスコルビン酸, アニリンの分子量はそれぞれ147.1, 138.1, 176.1, 93.1であり, 分子量の大きさと溶出順序は一致していない。

3.2.4 実試料のゲルクロマトグラム

冬季実験の試料であるA下水処理場二次処理水(試料A), C団地下水処理場の二次処理水(試料C), E湖の湖沼水(試料E), G川の河川水(試料G)についてゲルろ過を行なった。ゲルろ過の前処理として試料を0.45μmのミリポアフィルターでろ過した後, ロータリーエバポレーターで40~60倍に濃縮した。濃縮液は1N HCl 25mlで洗い出した後, 再び0.45μmのミリポアフィルターでろ過した。洗い出しに1N HClを使用したのはガラス壁面に付着した物質を溶解するためであるが, 逆に溶解性タンパクやフミン酸などは凝固した可能性がある。以上のように調整した濃縮液はその一定量をSephadex G-15を充填したカラムに注入して分画をおこなった。溶出剤には水を用いた。

1) 試料A, C, E, Gのゲルクロマトグラム

図-16は試料A, C, E, Gのゲルクロマトグラムを

示したものである。TOC、UV吸収をもとにしてゲルクロマトグラムを4群に分けた。第1群はV₀付近に溶出していることから分子量1500以上のUV吸収をもたない化合物である。第2群はUV吸収のほとんどない有機物である。第3群はTOC成分の量に比べて220nmでは大きな吸収をもつが、260nmではそれほど大きな吸収を示さないことから、芳香族系化合物のように非常に強いUV吸収をもつ成分か、あるいはUV吸収をもつ無機イオンと考えられるが明らかでない。試料中にNH₄⁺が存在する場合にはこの群に溶出する。第4群はTOC成分の溶出が最も大きく、UV 220nmあるいは260nmでかなり大きな吸収をもつ。この群にはNO₂⁻、NO₃⁻が溶出してくるため、試料中にこれらのイオンがある場合にはゲルクロマトグラム上の220nm UV吸収は非常に

大きな値を示すことになる。また、この群には400nm付近に吸収をもつ、褐色に着色した成分が溶出してくることから、フルボ酸が含まれていると考えられる。

試料A、G、Eのゲルクロマトグラムはほぼ同一のパターンを示している。その特長はTOC成分に4つの大きなピークがみられることと第3群から第4群にかけてUV 220nmに非常に大きな吸収をもつが、260nmでのピークとずれることである。第3群後半の大きな吸収は有機物によるものか無機イオンによるものか不明であるが、そのピークと第4群のNO₃⁻によるピークが重なりあっていると考えられる。以上のことから、処理水質の良好な二次処理水はかなり汚濁した湖沼水や河川水とはほぼ同一成分から構成されていると考えられる。

試料Cにおいて第4群にUV 220nmでそれほど大

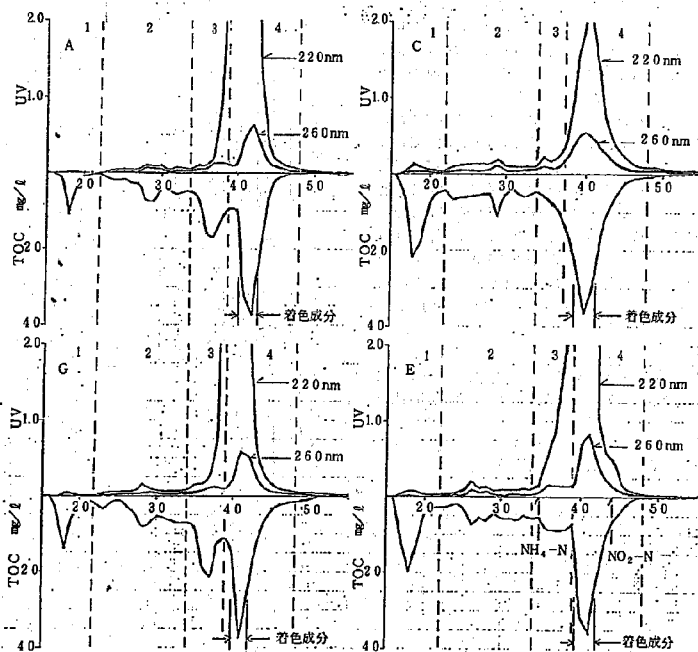


図-16 実試料のゲルクロマトグラム

な吸収を示さなかったのは試料中に硝酸イオンがほとんど存在しなかったため、有機物だけによる吸収となったためである。

試料A, E, Gの第1群, 第2群, 第3群, 第4群に存在するTOC成分の割合は平均でそれぞれ13.4, 22.5, 22.8, 41.2%であり, 試料Cの各群のTOCの割合はそれぞれ21.1, 23.5, 13.9, 41.5%であった。

図-17は試料Eを30日間空気曝気したもののゲルクロマトグラムである。図-16Eと比較すると特に第1群と第2群のTOCの減少が著しい。また, 第4群のUV 220nmでの吸収が図-16Eの17.1から図-17の51.1に増大しているのは NO_3^- の増加によるものである。

2) 溶解性TOC成分の分解

図-18は試料A, C, E, Gを空気曝気した時, 溶解性TOCの減少とゲルろ過で分離した4群の割合を示したものである。図中のI, II, III, IVは空気曝気開始後の経過日数を示したもので, それぞれ0日目, 7日目, 30日目, 50日目を表わしている。Aシリーズに第5群が現れたのは前処理段階で酸濃度などの条件が変わったために, 分画が異なったためと思われる。

試料A, E, Gの溶解性TOCの分解速度は30日目までは1次反応式で近似できそうであるが, 試料Cについては高次反応式に従って減少すると考えられる。試料A, E, Gの溶解性TOCが1次反応式で減少すると仮定して30日目までの減少係数は平均で0.020であった。また, 溶解性TOCを第1群, 第2群, 第3群, 第4群に分けて, 先と同様に減少係数を求めるとその平均はそれぞれ0.036, 0.027, 0.015, 0.017であった。従って, 第1群と第2群は比較的分解されやすい物質, 第3群と第4群は難分解性物質である。

以上のことから, 処理水質の良好な二次処理水, 湖沼水, 河川水の溶解性TOCには比較的分解されやすい成分と難分解性成分が混在しており, 特に, 難分解性成分は溶解性TOCの内の65%前後を占めていることから, 長期的な溶解性TOCの分解は高次反応式で近似できる。

3) A下水処理場流入水のゲルクロマトグラム

図-19はA下水処理場流入水のゲルクロマトグラムを示したものである。図-16Aのゲルクロマトグラムと比較すると生物処理によって各群ともかなり除去されているが, 特に第4群の除去が良好である。丹保³⁾によれば活性汚泥処理は各画群の紫外線吸収度を示さないTOC成分を良く除去するとしているが, 本実験でも第4群においてTOCの減少に比較して260nmでの吸光度がほとんど変化していない。しかしながら, 溶出位置が丹保等と異なるのはPH, イオン強度などの差によるもので

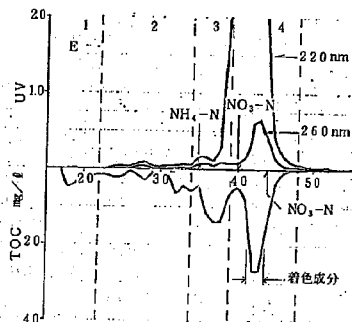


図-17 30日後のE湖沼水のゲルクロマトグラム

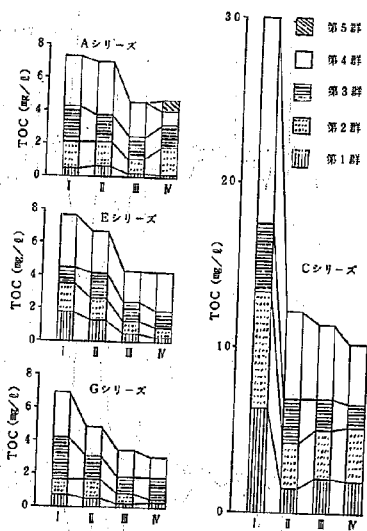


図-18 ゲルろ過による各成分の減少

あろう。

流入水には NO_2^- , NO_3^- などのUV吸収をもつ無機イオンは少ないと考えられることから, 第3群と第4群にUV吸収を示す有機物は芳香族系あるいは不飽和結合

をもつ化合物と思われる。従って、第4群には非常に分解されやすい成分と難分解性成分が混在していることがわかる。

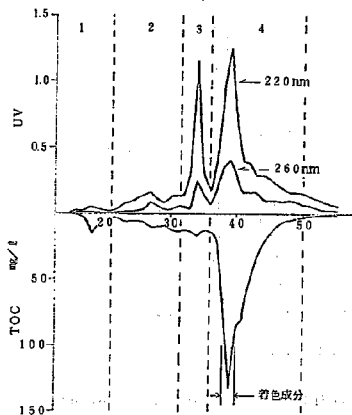


図-19 A下水処理場流入水のゲルクロマトグラム

3.3 高速液体クロマトグラフィーによる有機物の定量

液体クロマトグラフィーの歴史は古く、ソビエットの学者 Tswett が植物色素の分離に始めて用いてから既に70年以上を経過しているが、この方法は分離に長時間を要するという欠点を持っていた。しかし、近年になって高速化が計られるようになってからは①複雑な前処理操作が不要である、②気体に変え得ない試料の分離、特に生体試料などがガスクロマトグラフィーでは不適当な試料に対して優れた面を有するので見直されるようになってきた。さらに分離能や分析時間はほとんどガスクロマトグラフィーに匹敵し、検出器の性能の劣る程度にまで、進展した。

3.3.1 高速液体クロマトグラフィーの原理と装置
クロマトグラフィーとは固定相と移動相との二相から成る系に数種の物質が導かれた場合、それらの物質と上記二相との相互作用の差によってそれぞれの物質を分離する方法である。この時移動相にガスを用いたものがガスクロマトグラフィーであり、液体を用いたものが液体クロマトグラフィーである。高速液体クロマトグラフィーは高压ポンプ、充填剤の開発によって、移動相を短時

間でカラム内を通過させ分析時間の短縮、分離能を高めたものである。

このような液体クロマトグラフィーには固定相の形状物質移動の形式、固定相と移動相との間の平衡の形式などにより分類される。固定相と移動相との間での相互作用で分類すると吸着クロマトグラフィー、分配クロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィー、ゲルクロマトグラフィー (GPC) などがある。又、検出の面についてみると、一般に紫外線吸収検出器 (UV) と示差屈折計 (RI) が最も広く用いられている。RI 検出器は溶媒と試料との間にわずかも屈折率の差があれば検出が可能である。このため、UV 吸収を示さない物質の検出器としてほとんどの物質に適用できるという利点はあるが、検出感度は低いという欠点がある。UV 検出器は RI 検出器に比べて検出感度は優れているが UV 吸収を持たない物質には適用できない。高速液体クロマトグラフィーの構成は図-20のような装置の組合せでできている。

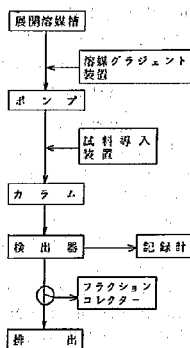


図-20 高速液体クロマトグラフィーの構成図

3.3.2 分離条件の検討

公共水域等に含まれる有機物の種類は極めて多く、動物の排泄物 (家庭下水) や植物性、動物性の生ゴミから由来するものが多い。そして、これらの成分は多糖類 (炭水化物) やポリペプチド (タンパク質)、脂肪あるいはこれらの分解生成物などから構成されている。さらに自然界が供給するであろうフミン酸やフルボ酸、工場

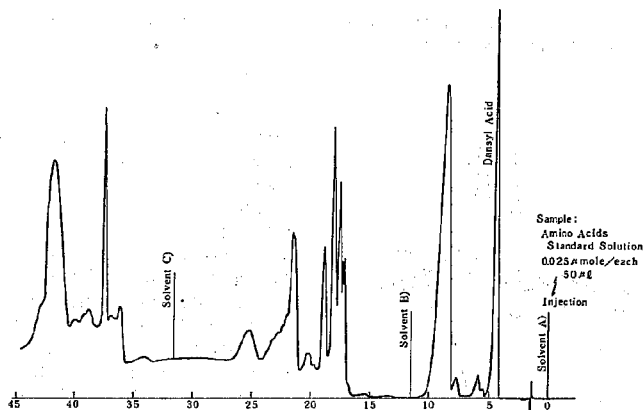


図-21 アミノ酸のクロマトグラム

Column, μ Bondapak C_{18} , 4mm I.D. $\times$ 30cm,

Mobile Phase : Solvent A) 10% CH_3CN /90% 0.02N $NaOAc$ pH 4.0

Solvent B) 50% CH_3CN /50% 0.02N $NaOAc$ pH 4.0

Solvent C) 80% CH_3CN /20% 0.02N $NaOAc$ pH 4.0

Flow rate : 2ml/min

Detector : UV at 254nm

排水に起因する合成有機物などが加わる場合もある。

今回はそのうち、比較的多く存在すると考えられるアミノ酸、有機酸、糖類、芳香族化合物の分離条件について検討した結果を述べる。

アミノ酸はタンパク質から加水分解酵素の働きによって作られるが、UV吸収特性を有するのはL-TyrosineやL-Phenylalanine など若干の芳香族アミノ酸類だけである。そこでアミノ酸類をダンシルクロライド (1-Dimethylamino-naphthalene-5-Sulfonyl chloride) と反応させ (60°C, 1hr) UV吸収体としたのちに分離検出する方法を試みた。図-21は溶媒組成比を三段階で展開した場合の逆相分配クロマトグラフィーによる分析例で、用いたアミノ酸標準物質は18種の成分を含んだ市販品で表-7にその組成を示す。完全には分離されていないが、グラジエント法を用いることでさらに良好なクロマトグラムを得ることができよう。

有機酸は糖類の加水分解、脂肪酸の α または β 酸化、アミノ酸の脱アミノ化などにより生成される。分離モードはイオン抑制分配クロマトグラフィーを採用し、1%リン酸で展開した結果を図-22に示した。なお、試料水は表-8に示すような有機酸を多量に含む消化脱離液で

表-7 アミノ酸混合標準液
(組成)

アミノ酸	μ mol/ml
L-Lysine	2.50
L-Histidine	2.50
Ammonia (as NH_4Cl)	2.50
L-Arginine	2.50
L-Aspartic Acid	2.50
L-Threonine	2.50
L-Serine	2.50
L-Glutamic Acid	2.50
L-Proline	2.50
Glycine	2.50
L-Alanine	2.50
L-Cystine	2.50
L-Valine	2.50
L-Methionine	2.50
L-Isovaline	2.50
L-Leucine	2.50
L-Tyrosine	2.50
L-Phenylalanine	2.50

(注) 約 0.1N HCl 溶液

50 μ L を注入した。有機酸の場合には酢酸、プロピオン酸、酪酸を検出することができ、辛酸については Recycle による分離が必要である。そして図からも明らかにように RI 計による検出は検出感度が低いため、200nm 前後の UV 吸収を利用した方が良いと考えている。

糖類は有機性汚濁物の主成分の一つで、図-23には糖

表-8 有機酸の分析試料
(消化脱離液)

酢酸	1500 ppm	イソ吉草酸	300 ppm
プロピオン酸	1500 ppm	吉草酸	500 ppm
イソ酪酸	150 ppm	辛酸その他の有機酸を含む	
酪酸	500 ppm		

専用カラムを用いた分析例を示した。分離モードは水とアセトニトリルを移動相とした逆相分配クロマトグラフィーである。なお、水の割合を変化させることによって単糖類からオリゴ糖の分離を行なうことが可能である。糖類については非常に検出感度が低いため、かなり試料を濃縮して測定する必要がある。

図-24は芳香族化合物の分析例で、分離モードは逆相分配クロマトグラフィーである。試料はI湖沼水にサリチル酸とアニリンを添加したもので、pH によって溶出位置が変わるため pH を7に調整して分析した結果である。イオン交換クロマトグラフィーに比べ移動相の安定、交換が早く、再現性の良い事がわかった。芳香族化合物については UV 吸収を測定することでかなりの検出感度が得られる。

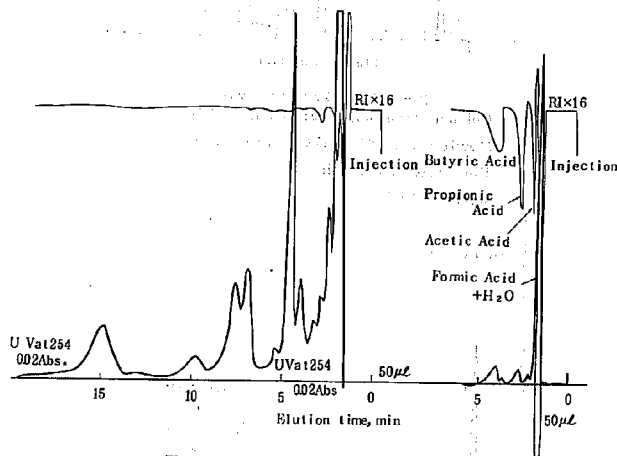


図-22 有機酸のクロマトグラム

Column, μ Bondapak C₁₈, 4mm i.d. $\times$ 30cm
Mobile phase: 1% H₃PO₄ (PH4) T=20°C
Flow rate: 2.0 ml/min
Detector: RI & UV

74

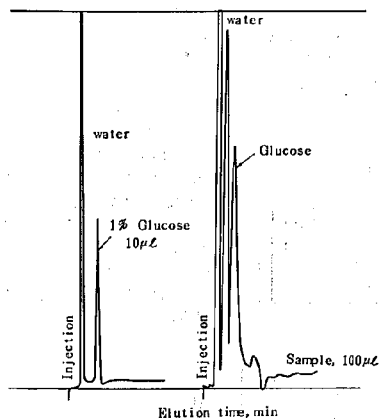


図-23 糖のクロマトグラム
Column: μ Bondapak CH, 4mm i.d. $\times$ 30cm
Mobile phase: 85% CH_3CN / 15% water
Flow rate: 2 ml/min
Detector: RI

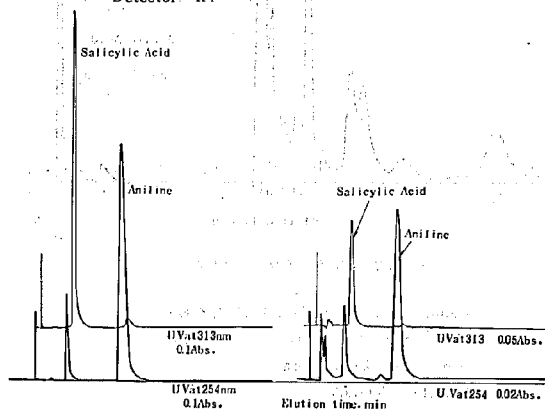


図-24 芳香族化合物のクロマトグラフ
Column: μ Bondapak C_{18} , 4mm i.d. $\times$ 30cm
Mobile phase: 0.1% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, pH7
Flow rate: 2.0 ml/min
Detector: UV

48

4. 今後の課題

夏季と冬季の2回にわたって、下水処理場の二次処理水、湖沼水、河川水について常時空気による曝気を行ないながら有機物の分解過程に関する実験を実施したが、実験初期における減衰には浮遊性有機物の沈澱効果の影響を受けている。また、すべて20℃恒温槽で実験したが、温度条件を変化させることで減少速度係数、中間生成物の違いなどについて検討する予定である。

ゲルろ過装置は水中の有機物の分離法として非常に有効な手段であるが、分離条件を変化させるとゲルクロマトグラムのパターンは異なってくる。従って、試料の濃縮方法、溶出剤のpHやイオン強度などの条件をさらに検討することによって、分離状態をさらに改善し得る可

能性があり、難分解性有機物について液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、あるいはガスクロマトグラフ-マススペクトル装置で個々の有機物の同定や定量をおこなう前の粗分離法として利用できると考えている。

参考文献

- 1) 島田；“有機性汚濁の減少と指標について”，修士論文（昭和50年）
- 2) 日本化学編，“実験化学講座（続2），分離と精製，8，分子ふるいクロマトグラフィー” 丸善
- 3) 丹保；“ゲルクロマトグラフィーを応用した処理プロセスの機能評価”，廃水の高度処理国際招待セミナー講演論文集，1976.11

IV 下水道事業調査費による研究

1. 合流式下水道の改良に関する調査

下水道研究室 室長 安藤 茂

研究員 竹石和夫

岡沢邦明

1. まえがき

わが国において古くより下水道事業を実施してきた都市においては、そのほとんどが合流式を採用して下水道整備を行ってきた。下水道は本来、都市域における雨水と生活污水の排除をその役割としたものであり、その限りにおいては雨水と汚水を同一管きゝで排除する合流式下水道は合理的であったと考えられる。しかし、生活様式の変化や水洗便所の普及などに伴う汚水性状の悪化は、雨天時における合流式下水道越流水による水質汚濁問題をより増幅させるものとなった。また、このような都市の多くが人口の増大や使用水量の増加に伴う下水管きゝの容量不足を招いており、雨天時越流水に所定の希釈倍率を維持できない場合が増加している。

このような合流式下水道のもつ欠点を克服するため新しく下水道事業を開始した地域においては近年分流式を採用する場合が増加している。しかし、分流式下水道についても水域の水質保全という立場から2つの問題が指摘されている。1つは分流式雨水管の流出水がかなり汚染されている場合があること、他は汚水管に雨水が浸入するため結果的に合流式と同様な問題を引き起こす場合があることである。

以上のように、水質保全の面から見た場合にも合流・分流のいずれの方式にもそれぞれ得失があり、画一的な評価はできないという認識が生まれているように考えられる。本調査の課題である合流式下水道の改良問題も、全体の考え方の変化に伴ってより総合的な把握を必要とする時期にきていると言えるであろう。

2. 調査の目的

本調査は合流式下水道の改良計画策定に必要な資料を収集することを目的として昭和48年度より実施している。前述のように合流式下水道の改良問題は、分流式をも含めた下水道施設全体に対する考え方もしくは改良の方向と不可分の関係にあり、本調査においてもこれらの問題を含めて検討することを目的としている。

3. 調査の方法

本年度は下記の事項について調査を実施した。

3.1 全国11都市における合流および分流式下水水質の現地観測

昭和50年度にひきつづき全国の合流式下水道実施都市10都市において晴天時24時間調査1回、雨天時調査3回を実施した。また、分流式下水道実施都市1都市において雨天時調査3回を実施した。

3.2 50年度調査結果の整理および解析

昭和50年度に全国11都市に委託して実施した合流式および分流式下水道の水質調査結果を整理し、後に述べるような若干の解析を行った。

3.3 簡易処理水質の調査

合流式によって整備されている地域の下水処理場で雨天時に実施されている簡易処理の実態を把握するため、1処理場をモデルとして2回の水質実態調査を実施した。

3.4 渦巻型固液分離装置の製作

雨天時越流水を処理する1つの試みとして、米国で使用され好結果を得ている渦巻型固液分離装置を製作した。

4. 合流式下水道の水質特性 (50年度調査結果のまとめ)

ここでは、50年度に全国10都市に委託して実施した合流式下水道の水質調査から得られた若干の知見について述べる。調査の具体的な方法、調査対象地域の概要等については前年度報告を参照されたい。なお、ここで示す解析の結果には上記10都市の外、合流式下水道問題研究会に参加している他の都市のデータが含まれていることを最初にお断りしておく。図表中に用いた各調査排水区の記号は以下の通りである。A(札幌・美香保)、B(東京・谷蠟)、C(東京・尾久)、D(川崎・観音川)、E(横浜・堀の内)、F(豊橋・八町)、G(名古屋・白川)、H(京都・千本)、I(大阪・中の島)、J(広島・吉島)、K(北九州・王子)、L(福岡・東中州)。

4.1 晴天時下水水質の特性

晴天時24時間調査によって得られた各排水区の特徴は以下の通りである。

C: 地域の75%を工業地域が占めているため重金属濃度が高い。E: 住宅地域であるが、BOD・SS・CODなどが高い。H: 地域内に多数の繊維染色工場が存在するため、BOD・COD・SSなどが高い。I: 典型的なビジネス街で

表-1 晴天時1人当りの流出負荷量

あり、全BODに対する溶解性BODの割合が低い。K: BOD・SSなど水質が低い。L: 密集した歓楽街であり、面積当りの発生下水流量が大きくBODも高い。

以上のような各排水区のもつ特性に対して、各排水区が共通にもつ水質上の特徴は次のような点である。

(a) VSS/SSの比は1排水区を除いて0.63~0.84の範囲に含まれる。(b) 3排水区における調査結果によれば、冬期は夏期に比して流量では10~30%減、

District	Population*	Flow (t)	BOD (g)	SS (g)	(Per capita per day)	
					K-N (g)	T-P (g)
A	5,335	738	100	40.7	11.7	3.05
B	160,055	661	68.1	55.0	—	—
C	59,929	1,583	202	140	23.3	6.82
D	10,650	526	59.9	46.6	11.8	1.13
E	3,924	702	93.6	140	—	3.78
F	23,313	711	60.4	55.3	9.09	3.05
G	7,240	510	67.3	40.5	7.21	2.15
H	7,240	882	82.2	56.2	10.2	1.29
I	31,330	1,155	367	140	18.1	5.88
J	22,002	429	43.4	41.1	7.68	1.10
K	29,363	487	56.6	38.6	10.5	5.35
L	3,918	356	18.3	19.7	3.94	1.09
L	9,266	1,352	192	145	20.5	3.06
		1,358	226	126	—	3.93

(Sep. 2~3)
(Nov. 11~12)

(Aug. 4~5)
(Feb. 2)

* Average of Daytime and Resident Population

BODでは平均濃度で30~40%の増加が見られる。(c) 用途地域区分による水質の違いは明確でない。

表-1に流量と各水質項目の1日1人当りの流出負荷量を示した。わが国の現在の下水道計画においては1人1日負荷量は最大限に見ても汚水量500ℓ、BOD負荷量60g程度と考えられているが、A・Eのような典型的な住宅地域においても、これを大きく越える負荷量が見られることは注目される。

4.2 雨天時下水水質の特性

雨天時調査は各排水区において2~4回計34回実施された。図-1は総降雨量と流出水量の関係を示している。流出率は排水区の不浸透面積率によって大きな影響をうけるが、調査排水区の中には90%以上の不浸透面積率を有するものもあり、このような地域では流出率も大きくなっている。全体的に見ると流出率は40~80%の範囲に含まれている。

図-2はBOD、SSについて晴天時の水量・水質に対する雨天時の水量・水質の比を各降雨について示している。もし、管内堆積物や地上からの負荷の供給が全くなければ、雨天時水質は晴天時水質に対して水量の増加に逆比例して減少するはずである。実際、BODについては小さな降雨の場合には晴天時平均水質よりもかなり高い濃度を示すことがあるが、降雨の規模が大きくなった場合には希釈の効果が認められ、濃度は低下し、負荷量は晴天時の数倍の範囲におさまっている。この傾向は全リン、ケルダール性窒素についても同様であった。しかし、SSについては降雨規模が大きくなった場合も濃度の減少は小さく、せいぜい晴天時水質と同程度までの減少しか見られない。これはSSの負荷量の大部分が地上から流入するものであり、無限に近い供給源をもつことを裏付けている。

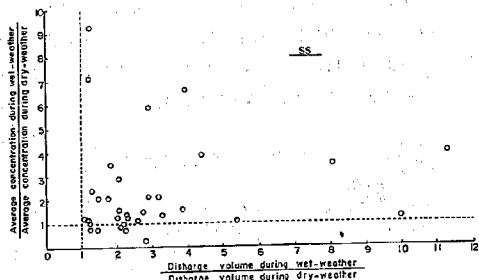
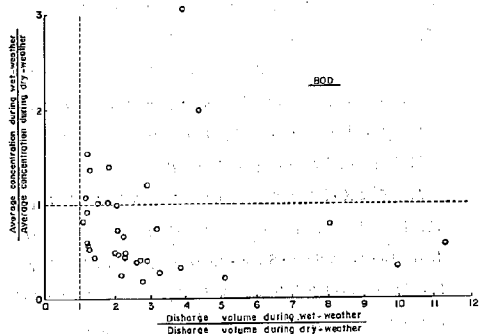
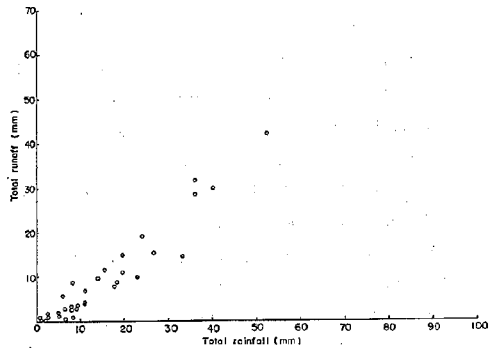


図-2 流出水量と平均濃度

80

図-3はA排水区で観測した降雨について、累積流量と累積負荷流出量をそれぞれ百分率の形で示したものである。比較のために晴天時についても雨天時と同時刻間の負荷流出曲線を示した。晴天時と雨天時とは負荷流出の状況は大きく異なる。晴天時には深夜の流量減少時を除いて、各項目とも流量に比例した同様な傾向で流出するのに対し、雨天時にはBODはファーストフラッシュ現象の影響によって初期の汚濁流出が大きいことが示されている。

各排水区について図-3と同様な負荷流出曲線を求めると、排水区によって違いはあるが全般的に、全リンやケルダール性窒素についてはBOD・SSに比較して、ファーストフラッシュの傾向が小さいと言えるようである。したがって、雨水貯留池等の施設によって越流水を貯留し、水域への汚濁負荷を削減することを考えた場合には、BOD・SSに比してリン、窒素の汚濁負荷削減効果が低くなることが予想される。

図-5はK排水区の晴天時および雨天時における各水質指標の変動を示している。まず晴天時について見ると、BOD/COD、VSS/SS、S-BOD/BODのいずれも昼間にはほぼ一定の値をとるが、夜間の流量減少時にはVSS/SSは減少し、S-BOD/BODは増加する。これに対しBOD/CODは大きな変動を示さない。次に雨天時について見

ると、いずれの指標も大きな変動を示しており、流量の増加期においてS-BOD/BODが減少すると、SSの流出の最初のピークではVSS/SSの値は変化しないが、流量がピークになった時に起ったSSの第2のピークではVSS/SSが大きく減少していることなどの特徴的な現象が見られる。この

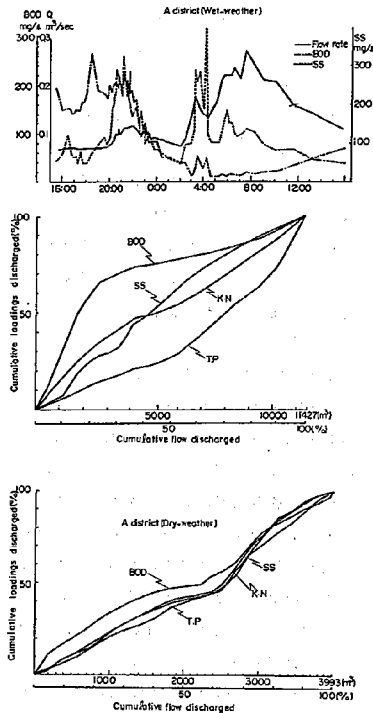
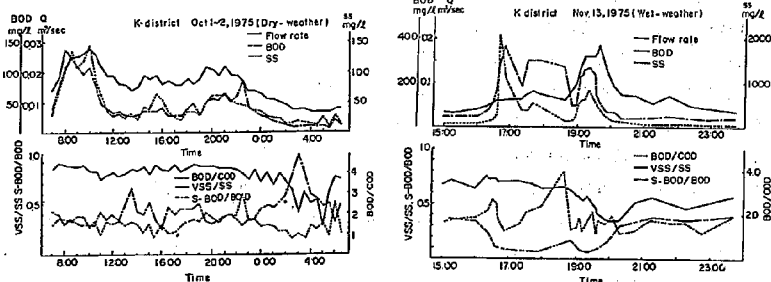


図-3 累積流量と累積負荷流出量



(晴天時)

(雨天時)

図-4 合流下水の水質の変化

81

VSS/SS の比の減少は地上からの SS の供給に原因するものと考えられる。そこで、晴天時に VSS/SS がほぼ一定であることと、雨天時に VSS/SS の値が変動するという事を利用して、SS の流出負荷量を地上からの流入分と雨天時における管内堆積分に区分した。地上から流入する SS については後に示す都市雨水流出水の調査結果から、VSS/SS

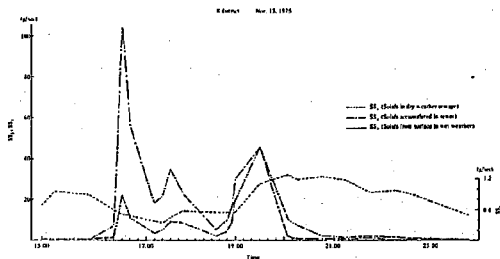


図-5 SS流出量の発生源別の区分

= 0.2 と仮定している。算定の結果を図-5に示す。ファーストフラッシュを示す第1のピークでは管内堆積分がSS流出の大部分を占めているが、第2のピークでは管内堆積分と地上からの流入分が同程度を占めていることがわかる。図-5に示した観測結果について最終的な総SS流出量674kgを区分すると、管内堆積物に起因するもの408kg(61%)、地上から供給されたもの240kg(36%)、下水の排水によるもの26kg(3%)となり、管内堆積物に原因するものが大部分を占めていることが知られた。

4.3 雨天時負荷流出の地域特性

雨天時負荷流出の地域特性を見ると、晴天時と比較して最も変化の大きいのはK排水区であり、例えばK排水区で観測した第2の降雨では平均濃度は晴天時同時刻のBOD 2.7倍、SS 5.6倍、流出負荷量はそれぞれ1.05倍、21.8倍に増大した。最大濃度はBOD 840mg/l、SS 2,129mg/lであった。以上のように、K排水区においては晴天時かなりの汚濁負荷量が管内に堆積し、これが雨天時にフラッシュアップされて高負荷をもたらしていることが予想される。しかし、K排水区は地形的にはかなりの急傾斜地に位置しており、地表面勾配は24.5%を有している。したがって、このような管内堆積が生ずる原因については明らかでなく今後の説明を待たねばならない。

以上のように、K排水区ではかなりの管内堆積が予想されるのに対し、同じように住宅地区に位置し地表面勾配2.0%を有するE排水区では、雨天時の流出負荷量の増加は小さいものであった。例えばE排水区で観測した1回目の降雨では、晴天時同時刻に対し平均水質はBOD 0.78倍、SS 1.02倍であり、流出負荷量についても大きな増加

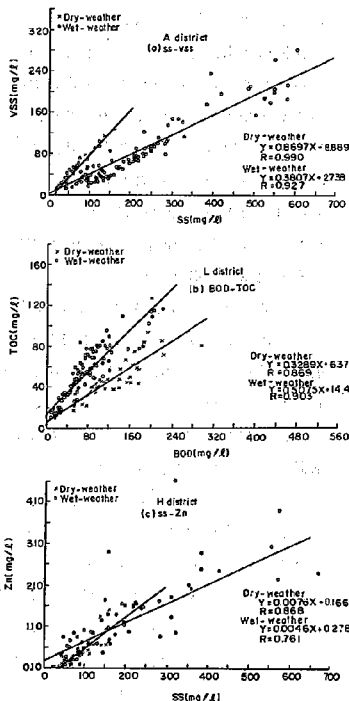


図-6 水質項目間の相関

は見られなかった。

以上述べたように、土地利用・地形的条件などがよく類似しているにも拘らず、K排水区とE排水区では雨天時の汚濁流出の状況は非常に異なった様相を示しており、K排水区では何らかの原因によって管内堆積が発生しやすい条件にあるものと考えられる。これらの原因を今後の調査によって明らかにし、将来の下水管きょの計画に反映させていかなければならない。

4.4 水質項目間の相関

図-6 (a), (b), (c) は晴天時および雨天時の調査によって得られた各水質項目間の相関を示したものである。VSS/SS の比は多くの排水区で、雨天時は晴天時より値が小さくなる傾向が見られ、雨天時には無機性の浮遊物が増加することが示された。また、BODとTOCの相関から、雨天時には難生物分解性の有機物の割合が増加することがわかる。このことは雨天時合流下水の処理を考える場合重要である。重金属類の中でZn はいずれの排水区でも見出されており、多くの排水区でSSとの相関が見出された。しかし、雨天時と晴天時では大きな違いは認められない。

5. 都市雨水流出水の水質特性

合流式下水道越流水による水質汚濁に対応して、近年都市雨水流出水についてもその水域に対する汚濁の影響が無視できないものであることが認識されるに至っている。そこで分流式下水道設置都市である神戸市において調査

表-2 都市雨水流出水の水質

No.	Ppt	pH	Rain Water Average Concentration (1950-1951) mg/l													Total Suspended Solids
			BOD	SS	CO	SO	VSS	Ca	Fe	Si	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr	
1	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
2	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
3	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
4	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
5	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
6	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
7	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
8	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
9	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24
10	4.8	8.0	26.3	11.1	4.9	4.9	4.9	1.2	0.2	0.09	0.009	0.002	0.001	0.001	0.001	0.24

を実施している。50年度は市の中心部にある花隈(M)地区において、51年度は郊外の新興住宅地区である北須磨(O)地区において分流雨水管の雨天時水質調査を実施した。

表-2は2つの排水区の都市雨水流出水の水質を比較したものである。M排水区は繁華街を含んでいるため水質はかなり悪く、4回の降雨の平均水質はBOD 39mg/l、SS 288mg/lであった。また最大値はそれぞれ309mg/l、1,180mg/lであり都市雨水流出水自体がかなり汚染されていることが知られた。これに対して、住宅地のO排水区の水質はM排水区に比較すればかなり良いものであり2回の降雨の平均水質はBOD 7mg/l、SS 113mg/lであった。以上のように、M排水区のような社会的活動の極めて活発な地域においては、雨水流出水の水域の汚濁への影響は無視できず、このような地域においては将来分流式下水道の雨水管についても何らかの改善が必要になると考えられる。

現在、下水道を実施している地域の多くが分流式になっているが、他方に合流式を採用したいという要求があることも事実である。都市部においては雨水流出水自体が汚染されており、これに対して改良を行なうとすれば莫大な費用を要することになる。したがって、そのような地域においては合流式を採用し十分な越流水対策を構ずる方がより優れていると思われる。雨天時合流下水・雨水流出水のいずれもその水質は地域の特性によって大きく影響されるものであり、合・分流のいずれを採用するか、あるいは合流式下水道の改善方式を決定する場合においても、十分な調査によって地域の特性を把握し、それぞれの地域特性に応じた方式を選択していくことが重要であると考えられる。

83

2. 薬液注入工法を実施した場合の地下水に及ぼす影響と監視手法に関する調査

下水道研究室 室長 安藤 茂
石田 淳子

1. まえがき

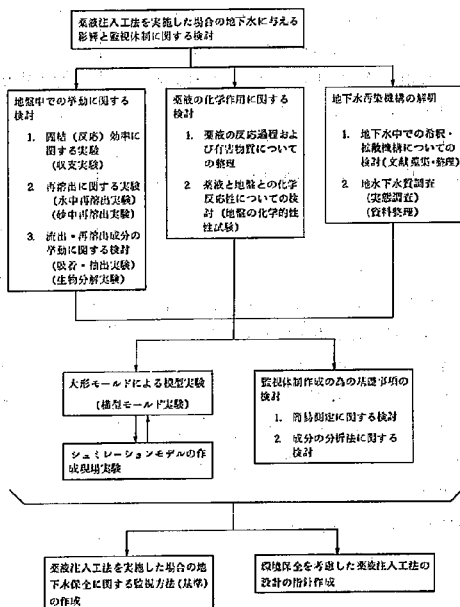
薬液注入工法は過去十数年に亘り、建設工事とくに地下埋設物工事やダム工事、トンネル工事などにおいて頻繁に使用され、建設工事に貢献して来たが数年前、薬液の注入に起因するとみられる地下水汚染が発生し、社会問題となった。このため、建設省はとりあえず「暫定指針（昭和49年7月）」を定めて、薬液注入工事の使用を制限し、十分な検討を重ねた上で「本指針」策定を図ることとした。本指針策定に際しては多くの調査研究が必要といわれるが、本調査はそれらの一環をなすものである。

表-1 調査・実験のフレーム

2. 調査の概要と各実験の位置づけ

本調査は薬液注入工法を実施した時の地盤中での薬液の挙動を総合的に解明するとともに環境保全（地下水汚染防止）の観点から薬液注入工法の問題点を整理して、その設計段階で考慮すべき事項の体系化と周辺地下水や工事排水の監視方法の確立を図ることを目的としている。このために実施すべき調査実験の全体的なフレームはおよそ表-1のようになるものと考えられる。

本年度はこれらのうち、地盤中での挙動に関する実験として、水中再溶出、砂層中再溶出、吸着・抽出、生物分解に関する実験を行なった。また、監視体制に関する基礎調査として、薬液成分が流出したり再溶出したとき現場で容易にかつ迅速にキャッチするための簡易測定に関



84

表-2 地盤中での挙動に関する実験ケースとパラメーター

実験種類	実験ケース数	実験パラメーター
砂層中再溶出実験	(W) 11 ケース (U) 7 ケース (A) 9 ケース	・ゲル化時間 ・浸透地 ・テストピースの大きさ ・溶媒水
水中再溶出実験	(W) 1 ケース (U) 1 ケース (A) 1 ケース	
吸着・抽出実験	(W) 9 ケース (U) 9 ケース (A) 9 ケース	・土質料 ・浸透/土質比
生物分解実験	(W) 5 ケース (U) 5 ケース (A) 5 ケース	・温度/細菌数比 ・栄養濃度

(凡例) W:水ガラス系
U:炭素系
A:アクリルアミド系

表-3 薬液配合表

薬液の種類	内装の 成分名	配合 割合	濃度 (g/l)	貯留時間 (min)
水ガラス系	A 水ガラス3号*	9.5%	351.5	
	B K ₂ CO ₃	38.0	1.130	3.10
	C エチレンカーボネート	38.0		
炭素系	A 炭素・ホルムアルデヒド 重合体**	200.0		
	B 炭素(黒炭)	47.5	1.070	2.93
アクリルアミド系	A 生剤***	100.0		
	B DMAPN	0.73		
	C K ₂ [Fe(CN) ₆]	0.01	1.013	2.95
	D 過硫酸ソーダー	5.0		

* アロンSR (東亜合成K・K)
** エヌエフ7U-1 (炭水化合物K・K)
*** SS-30R (日薬化学K・K)

注) 配合はゲル化時間2分の配合で、1分、6分の場合は多少異なる。
(凡例) ● 水道水 (NaCl)
■ イオン交換水 (Na₂O)
□ イオン交換水 (SiO₂)

する検討とホルムアルデヒドの分析方法に関する検討を行なった。この他、大型モードによる模型実験、地盤の化学的性質に関する実験および浅層地下水脈に関する実験調査を行なった。表-2に地盤中での挙動に関する実験の数とパラメーターを、表-3に実験で使用した3種類・薬液の配合を示す。実験には主として垂流標準砂と汚濁池用珪砂を地盤材料として使用した。

3. 実験の方法

本年度実施した実験のうち、水中再溶出実験、砂中再溶出実験、生物分解実験は昨年度と同一の方法によって実験を行った。また吸着・抽出実験はジャーテスト法により、大型モード実験は測定点数を増やすなど若干の修正を加えた方法で実験した。従ってここでは吸着・抽出実験と大型モード実験の修正部分のみについて触れるに留める。

3.1 吸着・抽出実験

【実験器材】 6連型ジータスター、2

εトルビーカー、

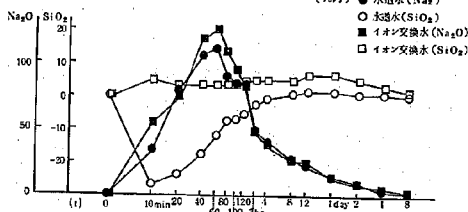


図-1 溶媒水の違による再溶出現象の違い(水ガラス系)

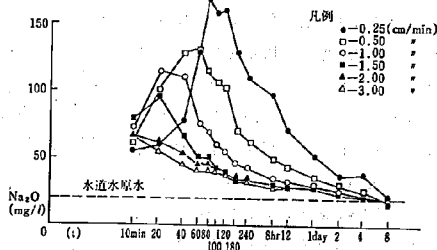


図-2 流速の違いによる再溶出現象の違い(水ガラス系)

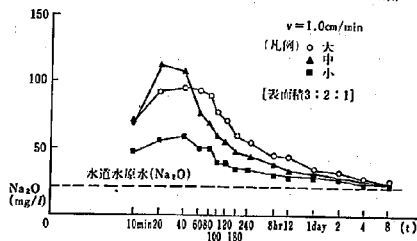


図-3 テストピースの大きさによる再溶出現象の違い(水ガラス系)

〔実験材料〕 薬液3種（水ガラス系、尿素系、アクリルアミド系）、豊浦標準砂、河過砂、現場採取土（砂質土2種、腐植土、粘土、シルト4種）

〔実験方法〕 薬液を所定の倍数（10倍、100倍、1000倍）に希釈した溶液を作成し、1ℓをビーカーにとる。あらかじめ風乾した各種地盤土壌30gを投入し、2時間連続撹拌したあと、1.5時間放置し、上澄液をφ5Bの汙紙で汙過し、汙液中の薬液成分を測定した。

3.2 大型モールド実験

〔実験装置〕 前年度使用のモールドと同じ

〔実験材料〕 薬液2種（尿素系、アクリルアミド系）、汙過池用硅砂のふるい残粒

〔実験方法〕 モールドに砂を充填したあと良く突き固め 0.88×10^{-4} cm/s程度の間隙流速で水道水（井戸水）を流して人工地盤を作成した。これに12ℓの薬液を注入し、注入点より下流側0.7m、1.7m、2.7m、3.7m、4.2mの断面で電導度（9点/面）や薬液成分の濃度変化を測定した。

4. 実験の結果と考察

前述のように、本年度に実施した実験や調査の種類は多い。しかし、それらの中には前年度の追試的なものもあり、また紙数にも制限があるので、代表的なものについて概略を述べるにとどめる。

4.1 砂層中再溶出実験

本年度の砂層中再溶出実験の溶媒水は、水の影響を比較するため1ケースを除いてすべて水道水を用いた。この結果、図-1に示すように、水ガラス系の場合は溶媒水の違いによって SiO_2 の溶出量はかなり異なり、イオン交換水の場合には多少の SiO_2 の溶出がみられるが水道水ではほとんど溶出しなことがわかった。これは溶媒水の塩類濃度の影響を受けたものであり、塩類の共存する地下水は薬液成分の溶出を抑制することを示している。

図-2は水ガラス系薬液について、固結部（テストピース）周辺部の地下水流速の違いによる溶出現象を経時的に示したものであるが、流速の違いにより、溶出パターンの異なることがわかる。

図-3はテストピースの大きさの違いによる影響を示したもの

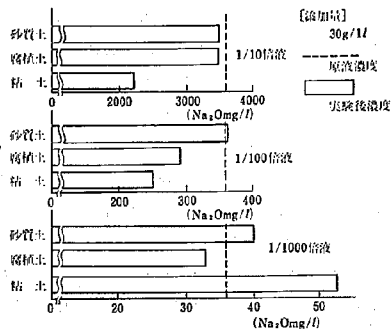


図-4 水ガラス系薬液 Na_2O の吸着能

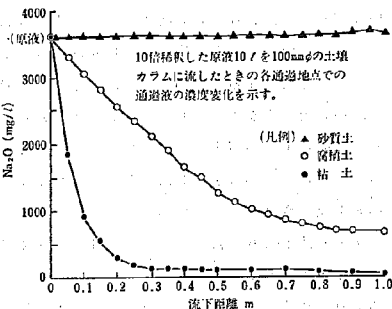


図-5 吸着による Na_2O の減少(水ガラス系)
—各土壌の吸着能より計算したもの—

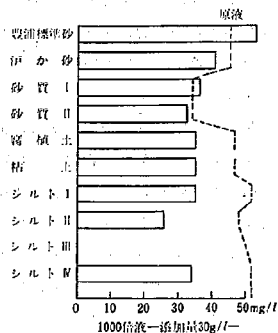


図-6 ホルムアルデヒドの吸着

であるが、初期の溶出は大きなテストピースより中位のテストピースの方が大きな値を示している。これはテストピースの作り方の僅かな違いが流出のパターンに影響を与えることを示すものであり、実際の地盤での注入において施工管理を確実にし、固結効率の向上を図ることが如何に重要かということを示すものである。通水1時間後以降はほぼ表面積の大きさに比例した溶出量となっている。このことも施工管理を確実にして設計通りの固結を行なわせ表面積をできるだけ小さくすることが重要であることを示す。

尿素系の場合のホルムアルデヒド、アクリルアミド系の場合のアクリルアミドモノマーの溶出については、初期に若干の未固結液の流出がみられたがあとはほとんど溶出しなかった。

4.2 吸着・抽出実験

各種土壌の薬液成分吸着能力を数値的に把握するため、本年度はジャーテストによって実験を行なってみた。図-4は、水ガラス系の Na_2O について各種土壌の吸着能を示したものであるが、土壌の違い、原液の濃度の違いによって吸着能が異なることが判る。一般に吸着能は吸着平衡の関係から濃度が高い程、その能力は高くなるが、この図からもそれが明白となっている。ところで、図-4に示す様なデータがあれば、各濃度レベルでの成分吸着能を内挿することができるので、それを基本にして、所定濃度の薬液が所定の量、所定断面の土壌カラムを流下したとき、薬液成分の濃度が減少してゆく様子を計算することができる。図-5はその一例で10倍に希釈した水ガラス系薬液10ℓを100ml/m中断面の土壌カラムに通したとき、流入点からの距離に応じて Na_2O の濃度がどのように減少してゆくかを砂質土、腐植土、粘土について示したものである。この図から、たとえ Na_2O が固結せずに流出したり、あるいは溶出したにしても、粘土や腐植土が含まれた地盤であれば、それほど遠方にまで影響を及ぼさないことが伺える。

図-6は1000倍に希釈した尿素系薬液1ℓに30gの各種地盤土壌を添加したとき、原液中に残存するホルムアルデヒドの濃度を示したものである。豊浦原準砂と砂質土Ⅱについては原液を越えたものもみられるが、腐植土と粘土およびシルトについては、たとえホルムアルデヒド濃度が低くても相当吸着する能力のあることがわかる。

このように地盤土壌の薬液成分吸着能は、土壌の違い、薬液濃度の違い、薬液成分の違いによって異なるが、一般的に Na_2O 、ホルムアルデヒド、TOC成分は吸着されやすく、 SO_4 やアクリルアミドモノマーは吸着されにくい性質をもつようである。なお腐植土は成分を問わず高い吸着能を示した。

4.3 生物分解実験

生物分解実験は、浅層地下水の実態調査より、平均的水質（特に細菌数や栄養塩類）を示す地下水を選び、これで薬液を希釈し、18℃暗所に放置し、分解減少の過程を調べたものである。

図-7は表-3の配合薬液を3000倍に希釈したものについて実験した結果であるが、溶存酸素がほとんどないのにもかかわらず、CODやTOCで示される有機物濃度、ホルムアルデヒド、およびアクリルアミドモノマーは分解してゆけることがわかる。なお、一般的傾向として、薬液成分の濃度が高くなると、その毒性が働いて来て、生物学的な分解が抑制されるといわれる。今回の実験でも、希釈倍数を変えて生物分解の程度を調べたところ、この程度の水質をもつ地下水で希釈する場合、300倍までの倍率では濃度が高すぎて生物分解が始まりにくいことがわかった。

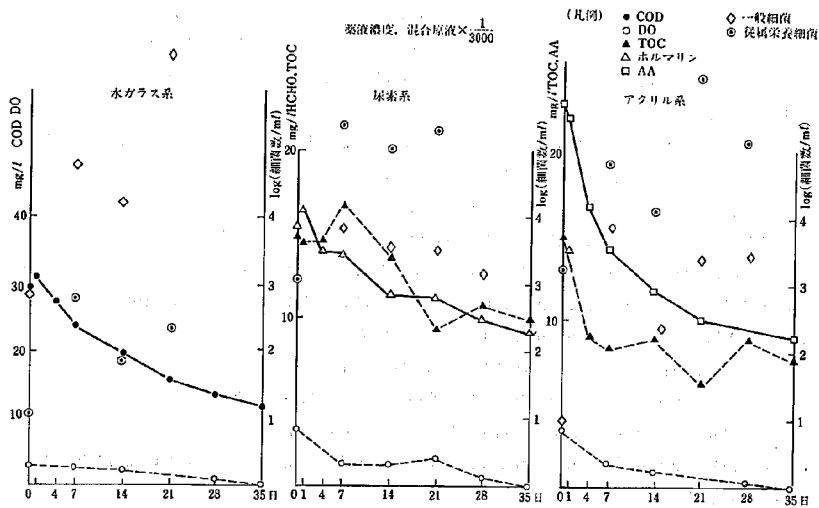


図-7 生物分解実験 日変化図

4.4 大型モールド実験

長さ5m、巾0.7m、高さ1.5mの実験水槽に、河過砂を充填して、最大限の水位差をつけて水を流し、尿素系とアクリルアミド系の薬液を注入した。

図-8はアクリルアミド系の薬液を注入した時の各断面の代表点におけるアクリルアミドモノマー濃度の経時変化を示したものである。図をみると注入時に一部の初期流出があるが、0.7m巾の水槽

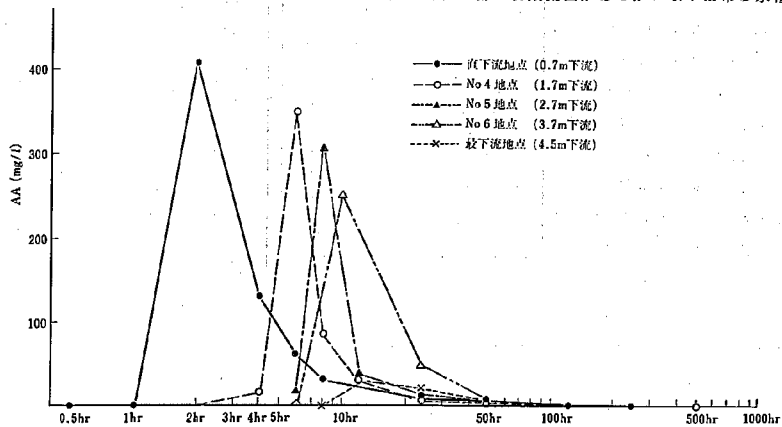


図-8 大型モールド実験水質経時変化図(アクリルアミド系)

に12ℓの薬液を注入したことから考えると、相対的に流出量は僅かであるといえよう。また下流側にくに従って、希釈や拡散あるいは吸着等の作用をうけてピーク値の濃度も低くなり、注入地点よりある程度の距離になれば、薬液注入の影響はほとんどなくなることを示している。

4.5 監視体制に関する基礎調査

薬液注入工事に伴う周辺地下水の監視に関しては、暫定指針で一応の規定が設けられているが、実際現場での実施状況などからみて、測定方法等を簡素化する方法が監視の実効があがるのではないかとと思われるものはいくつか考えられる。たとえば、測定精度を高めるという意味では、監視井より定期的に採水して分析に供する方法が完全であるが、機動性という面からみるともっと簡単な測定装置で頻繁にあるいは常時監視できるものが望ましく、薬液の固結が完全に行なわれたかどうかを施工管理面から確認できるものであることが望ましい。また、測定項目によっては、高度の技術と器械を要するため、現場では対応できず煩雑な監視体制がとれないものもある。

こうした点を考慮して、今後の薬液注入工法における地下水監視には

① 薬液注入工事の施工管理と有機的な連係がとれる監視手法 と

② 薬液成分の流出を適確にかつ迅速容易に把握できる測定手法

の確立を図る必要がある。このため今年度は、①については電導度を、②については簡易測定法を基底的に検討してみた。

表-4は各薬液を蒸留水で希釈して濃度を薄めていったとき、その電導度がどのように変化するかを調べた結果である。表からも判るように、薬液の濃度と電導度との間には一定の相関があり、電導度を知ることによって希釈率との濃度を推定することが可能である。一般に非感測の内腔部にあつては、地下水の電導率は100～500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であることを考慮

ると、水ガラス系や尿素系の薬液では希釈倍数200倍程度まではバックグラウンドと汚染水との差が明白であり、少くともこれらの薬液については電導度による監視が可能であろう。

また表-5は薬液毎に測定が必要な項目とそれらを測定できる場所を示したものであるが、簡易分析計を持ちこむことによ

ってかなり多量の項目が現場でカバーできる可能性のあることがわかる。これらの測定では精度的には多少の問題はあるが監視における第1段階のバリアとして検討してみる価値はありう。

なお、電導度を用いた監視方法については来年度以降、実際の工事現場で検討してみたいと考えている。

(以上)

表-4 標準配合の各薬液の電導度 (B・C)

(単位: $\mu\text{S}/\text{cm}$ 25℃)

電解質名	B・C	水ガラス系	尿 素 系	アクリルアミド系
1 (0.5%)	(11.2, 120)	(130, 340)	4, 380	
2	—	—	2, 140	
4	—	—	1, 130	
5	14, 500	14, 100	—	
10	9, 420	9, 010	578	
20	5, 260	5, 060	—	
40	2, 790	2, 000	141	
100	761	861	39	
600	203	223	11	
2, 500	55	57	—	
10, 000	14	15	—	

(注) 1. 原液とは表一の標準配合率のゲル(2%)
 2. 40分の割合で希釈である。
 3. 希釈は蒸留水を用いた。
 (注) 2. () の数値は濃度は40, 160, 640,
 2500倍希釈の値より算出した。

表-5 測定が必要な項目と場所

測定項目	測定場所	検 査 可 能	計 測 可 能	簡易分析計で分析可	分析電 での分 析
水	pH	○	○	○	○
ガ	EC	○	○	○	○
ラ	酸消費量			○	○
ス	NH_4O				○
	SO_4O_2			○	○
	KMnO_4 消費量		○	○	○
	TOC				○
検	pH	○	○	○	○
	EC	○	○	○	○
	アルカリ消費量			○	○
ホ	SO_4^{2-}				○
	カルシウムアルブヒド				○
系	KMnO_4 消費量		○	○	○
	TOC				○
	EC	○	○	○	○
	$\text{NH}_4\text{O} - \text{N}$		○	○	○
	アクリルアミドモノマー				○
	KMnO_4 消費量		○	○	○
	TOC				○

89

3. 凝集剤添加による二次処理水質の向上に関する調査

三次処理研究室 室長 安中徳二

研究員 酒井憲司

初山孝一

1. まえがき

水質汚濁にかかわる環境基準の設定、湖沼、海域等の閉鎖水域における富栄養化の進行に伴ない、放流水基準の強化が推しすすめられている。このため、従来の下水処理施設が有するBODなどの有機物、窒素、リンなどの栄養塩類に対する除去機能では不十分で、放流先によっては現在の処理機能の向上をはからなければならない場合が増加するものと考えられている。新しく計画する場合は別にして、大都市内あるいは既設の市街地を処理区域にする既設の下水処理場では用地の拡張が極めて困難な場合が多く、既設の処理施設の大巾な改造、拡張なしに2次処理水質の向上をはかる手法の開発が望まれている。

このように背景のもとに、当研究室では昭和49年度より凝集剤等を既設の処理施設に添加して、2次処理水質の全体的な向上をはかる手法の実用性に関する調査を行なってきた。薬品貯留タンク、注入ポンプ等の設置のほか、薬注の結果増加する汚泥量に見合った汚泥処理能力の増加をはかることによって従来の施設をそのまま生かすことができるため欧米の一部でもすでに用いられていて既設処理場の有力な改善策とみなされている方法であるか、我が国の下水を対象とした場合の設計および維持管理上の指針を得ることが本調査の目的である。調査の内容はリン除去、硝化の促進、有機物の除去、発生汚泥量および濃縮脱水特性、プロセスの制御法、凝集剤の添加が活性汚泥生物に与える影響をはじめとして既設の処理機能に及ぼすインパクトなど広い範囲にわたっている。

本調査はその特性上、既設の下水処理施設を使用する必要があるため、名古屋下水道局の協力のもとに同市の西山水処理場を調査施設として用いて調査を行なっている。本年度は前年度に引き続き、硫酸はん土を凝集剤として注入した場合、およびPH調整のためアルカリ剤として苛性ソーダを添加した場合の初期運転の結果について報告するものである。

2. 調査施設および調査方法など

西山水処理場は処理水量2万 $\text{m}^3/\text{日}$ の比較的小規模な分流式の下水処理場である。標準活性汚泥法による2系列の施設を有しており、一方を凝集剤添加系（以下薬注系と略記）、他方をコントロール系として使用している。全体のフローを図-1に示した。調査にあたって設置した装置類、処理場の改造の要点、処理施設の概要等は前年度までに報告したとおりである。本年度は、リン（溶解性加水分解可能リン）およびアンモニア性窒素の連続自動分析装置、UV吸光度計を設置して流入流出水質の連続測定を行なうとともに、PH調整装置および苛性ソーダ貯留タンクを設置して、エアレーション。

ンタンク内のPH調整を行なっている。

凝集剤は前年度に引きつづき液体硫酸アルミニウム (Al_2O_3 換算で約8%液) (以下ばん土と略記) を用いている。ばん土の添加は、注入濃度が一定となるように行ない、注入位置はエアレーションタンクの端部および端より1/4の地点とし、施設の工事中の一定期間最初沈殿池の流入部にも注入を行なった。

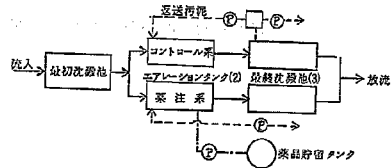


図-1 施設のフローシート

取水は日常的には自動取水器を用いて2時間ごとのグラフ試料を採取し、流量に合わせて24時間の混合試料を作成したほか、適宜マニュアルの採取を繰り返した。混合液、返送汚泥はグラフサンプルによる。分析はリンについては混合試料法、その他については下水試験法によった。汚泥引き抜き量、濃度はそれぞれ電磁流計、超音波式汚泥濃度計により連続的に測定したほか、連続式濁度計により固形物の流出を測定した。

3. 調査結果

調査は前年度から連続して行なっているが、この間凝集剤の注入率、注入方法の違いで本年度の分は10の実験ケースに分類される。この間の運転条件を概括して表-1に示す。これらの実験のうち後半の部分は、硝化の促進のためタンク内に苛性ソーダを添加してPH調整を行なったものである。各実験とも薬注系とコントロール系のMLVSSをできるだけ近い値に維持するようにしたが、これは必ずしも達成されていない。特にコントロール系では水温の低下した実験13の途中から活性汚泥がバルキングの様相を呈しはじめ、処理水中のSSが増加するとともに、MLSSの維持が困難となっている。また、全体としてMLSSが低目で運転されているのは、流入下水の強度が弱いこと、終沈の容量が小さいことと関係している。前年と同様、終沈は薬注系に2池、コントロール系に1池使用している。

表-1 運転条件の総括

項目	5		7		8		9		10		(11)12		13		14		15		16	
	5.1.1-5.1.3	5.13-6.22	6.22-7.27	7.27-8.23	8.23-9.2	9.2-12.8	12.8-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	1.28-1.28	
処理水量	13050	13720	14280	13250	13600	12050	11150	11200	10250	10250	10250	10250	10250	10250	10250	10250	10250	10250	10250	
停留時間	3.68	3.68	3.51	3.51	3.36	3.36	3.47	3.47	3.53	3.52	2.36	2.33	3.17	2.45	1.15	2.44	3.39	2.37	3.19	
返送汚泥率	27.7	27.7	26.2	26.2	25.2	25.2	26.0	26.0	26.5	26.5	24.9	24.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	
気浮き係数	2.9	2.9	2.8	2.8	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8	3.2	3.2	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	
MLSS	770	1302	877	2510	475	1324	104	1450	651	1231	792	2450	892	2658	866	2518	731	2382	814	
MLVSS	478	800	175	1630	336	833	436	840	432	737	515	1592	700	1782	715	1406	604	1781	—	
VSS	821	533	702	619	707	629	613	579	655	595	717	650	518	668	625	658	258	748	—	
SVI	90	64	97	61	124	19	91	48	96	61	120	55	148	56	202	25	201	56	104	
HOD凡例	0.57	0.29	0.67	0.18	0.85	0.31	0.23	0.11	0.42	0.22	0.65	0.21	0.70	0.24	0.61	0.21	0.95	0.29	0.90	
汚泥日量	348	679	135	301	155	515	444	914	231	431	210	650	234	629	289	861	169	550	215	
SS/T	337	351	162	127	203	224	267	457	249	307	355	485	378	504	288	463	182	509	165	
発生活性泥	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
終沈沈殿時間	1.82	324	153	306	148	296	153	306	155	310	177	353	191	352	190	380	208	415	193	
汚水滞留時間	5.22	261	54.8	274	371	286	554	277	544	272	452	241	446	223	445	224	410	205	442	
ALC低加	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
薬注系	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
コントロール系	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
薬注系	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
コントロール系	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

911

3-1 リンの除去

リン除去と注入モル比

率はばん士の添加によって大きく向上した。表-2は各実験ごとの除去を総括して示したものである。流入水中のT-Pは日平均値で約3 mg/l (溶解性T-Pで1.3~2.4 mg/l) であるが、処理水中の残留リンはほとんどの場合、

T-Pで0.5 mg/l、溶解性T-Pで0.2 mg/l以下となった。流入水の溶解性Pに対するAlの注入モル比と処理水中の残留リン濃度の関係を図-2に示した。同図によれば、モル比が2(この場合、Alとして4、ばん士として約50 mg/l)以上であれば、処理水中の溶解性リンを0.2 mg/l以下にできることがわかる。処理水のPHはばん士の注入率によって異なっているが、6.6~7付近であり、AlPO₄の溶解度がPH6で0.01、PH7で0.3 mg/lであることを考慮すると、このモル比を4以上で注入することはあまり得策であるとはいえない。しかしながら、T-Pとしての除去に関しては、フロックの凝集性を向上させるためにやや高目のモル比で注入するのがよいようである。事実Alの注入濃度が4 mg/l以下では処理水の濁度がやや高くなる。わが国の家庭下水のように日平均値が3~4 mgP/l付近のときにはばん士の注入率は50~70 mg/lとしてやればT-Pを0.5、溶解性Pを0.2 mg/l以下にできるであろう。

返送汚泥のリン除去特性

薬注系の場合、循環する返送汚泥により流入水のリンが相当量除去(吸着)されることが明らかとなった。図-3はエアレーションタンク流入部で両者の混合直後に採取した混合液の上澄液中のリン濃度を両系列について比較したものである。この例の場合、返送汚泥と接触することによって薬注系では約80%のリン除去が行なわれている。これは返送汚泥に含まれる水酸化アルミニウムの吸着力によるものであると思われるが、これを確認するために返送汚泥と流入下水の混合比率を変化させて行なったジャーテストの結果を図-4に示す。返送汚泥の混合比率をあげていくと上澄水の溶解性リンの除去率が増加していき、MLSSが3000 mg/l以上では90%の除去率が得られることがわかる。(このときの汚泥中のAl含有量は1.0% Al/TS) 同様の現象は2次処理水を対象としてばん士処理を行なって

表-2 リン除去の総括

項目	I	II	III	IV	V	VI	VII
流入水 T-P (mg/L)	3.05	2.15	3.00	3.04	3.44	3.01	2.29
流入水 Sol. T-P (mg/L)	2.16	1.28	1.71	1.95	2.35	1.99	1.52
Al 添加濃度 (mg/L)	8	8	6	4	4	3	6
Al/Tモル比 (対T-P)	29.8	12.5	22.9	14.9	13.8	11.6	20.1
Al/Tモル比 (対Sol-T-P)	4.25	21.8	1.03	2.35	1.95	1.74	4.53
処理水 T-P (mg/L)	0.355	0.27	0.168	0.53	0.52	1.09	0.42
処理水 Sol. T-P (mg/L)	0.067	0.09	0.045	0.17	0.19	0.10	0.03

注) 数字はいずれも実験時間中の平均値

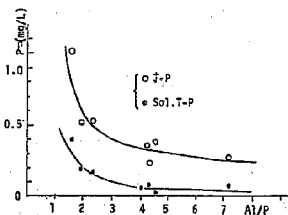


図-2 残留リンとAl/Pモル比の関係

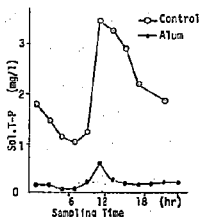


図-3 上澄液Pの時間変化

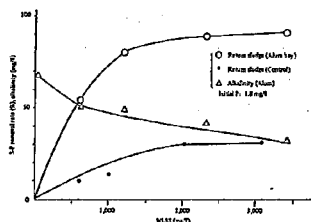


図-4 返送汚泥のリン除去能力

いる横須賀プラントでも、浄水場で形成されるばん土汚泥を用いたジャーテストでも観察されておりこの詳しい反応メカニズムについての検討を行なっている。このようなことからすると、エアレーションタンクへばん土を添加する場合、薬注系列からの余剰汚泥を薬注していない系列の返送汚泥を薬注していない系列の返送汚泥として利用することが、リンの除去の上で効果的であり、費用の節減にも有効になると考えられる。次年度はリンの連続自動分析装置からの信号を用いたばん土のモル比注入制御の運転を行なう予定であるが、リンの除去率が、ばん土添加位置における混合液上澄液中のリンとのモル比で決定されるものとすれば、このような返送汚泥の除去特性の有する意味は大きく、モル比制御自体の有効性にまで関与してくるものと思われる。

実験 9 では最初沈殿池にばん土を注入したが、A ℓ として 6 mg/l の添加で T-P の除去率は 75% (無添加では 10~20%) であった。これについてはさらに検討を行なう予定である。

3-2 硝化と窒素の除去

リンの除去と同時に硝化によるアンモニア性窒素の除去の達成も本調査の重要な目的である。両系列の処理水中のアンモニア性窒素および(硝酸性+亜硝酸性)窒素の 51 年夏までの変化を図-5 に示した。この間システムの SRT は 2~5 日の範囲に維持されている。SRT がやゝ低いと、水温の低い冬期には両系列とも硝化は生じていないが、水温が 20℃ 以上となるとコントロール系の硝化が生じるようになり、この間薬注系ではわずかに硝酸性窒素が得られるのみである。

薬注系で硝化が生じない理由について種々の面から検討を行なった。1つは硝化菌の活動に対する阻害の問題、第2は A ℓ の硝化菌の活動に対する阻害の問題、第3はばん土注入によって消費されるアルカリ度不足の問題である。A ℓ の硝化に対する影響については、パッチ式の室内実験では 10 mg A ℓ /l の添加でも特に阻害が表われないことが確認された。SRT がやゝ高めにどられている 51 年 4~6 月の区間で薬注系でも硝化が生じるようになったことからすると、水温の影響を別にすると SRT の影響が最も大きいようである。しかしながら、この期間はばん土の注入率が低く、ばん土の添加によるアルカリ度の消費が少ないことも関係していると考えられる。N1 の硝化に伴ってアルカリ度 7.1 が消費される。この処理場の流入水は日平均値として T-N は 25 mg/l 以上でありアルカリ度が高々 80 mg/l であることからすれば、アルカリ剤の添加を行なわなければその他の条件が伴っていても完全な硝化は行ない得ないことになる。すなわち、薬注系の場合硝化された処理水を得るためには、コントロール系の場合と同様、水温の低下がまず問題となり、このため SRT をどこまで上げられるかが終沈の容量、構造の改善と関連して大きな課題となる。

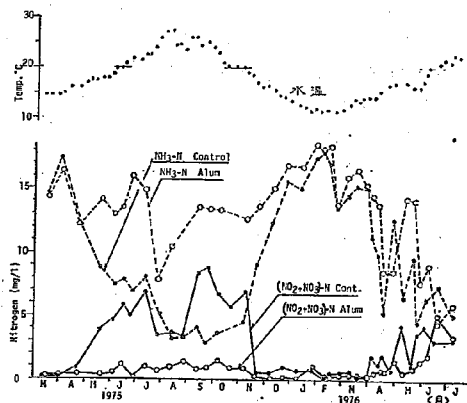


図-5 処理水中の窒素の変化

93

また、わが国の下水のようにアルカリ度が低い場合には、完全な硝化を行なうためにはアルカリ剤の添加が必要となる。

硝化した処理水が得られる場合、最終沈殿池では底部の汚泥内での脱窒現象による窒素ガスの発生により表面に細かいスカムが浮上することが知られている。この期間中、コントロール系ではこの浮上現象が硝化の生じている期間中常時みられ、大きな問題点であることが痛感された。現在、処理水を用いたスプレーによる再沈降を試みているが、処理水とともに流出する部分が多く、スカムコレクターを設置すべくその形式を検討中である。一方、薬注系で硝化の生じた期間中処理水中の酸化窒素のレベルがコントロール系と同一の場合でもこのようなスカムの浮上は全くみられず、終沈の表面は常に清澄であった。その理由は現在のところ不明であるが、ばん土の添加系には脱窒の速度を阻害する要因があるのではないかと考えられる。

P H調整による硝化の促進

前述したように、ばん土を注入した場合、アルカリ度が消費されて硝化が完全には行ない得なくなる。既設の施設でこのような方式でリン除去と同時に硝化まで行なわせようとする場合、石灰、苛性ソーダ等のアルカリ剤の添加が必要となる。與施設への苛性ソーダの添加に先立って、最初沈殿池流出水を原水とするベンチスケールの実験を行なった。約2ヶ月の運転の結果、ばん土の注入をタンク末端で行ない、流入部で苛性ソーダを注入することによって、ほぼ完全に硝化された処理水を得ることが可能であることが示された。このベンチスケールプラントの運転条件と処理が安定したときの流入流出水質の値

表-3 小プラント運転条件

流入水量 (m ³ /日)	AL ₂ (OH) ₃ (g/L)	調整PH	MLSS (g/L)	BOD/B ₅ (%)	SRT (日)
25	約4	8.2	3.030	0.17	8.2

を表-3、4に示す。SRTを約8日に維持し、流入部のPHを8付近にすることにより、ほぼ完全な硝化とT-Nとしての約70%の除去率が得られている。処理水のPHが上昇するためリンの除去率がやや低下することがこのプロセスの問題点となろう。

表-4 小プラント流入流出水質

	PH	アルカリ度 (%/(CO ₂))	SS (%)	COD (%)	TKN (%)	NH ₃ -N (%)	(NO ₂ +NO ₃)-N (%)	T-P (%)
流入水	7.2	56	38	39	1.67	83	0.05	2.66
処理水	8.6~7.2	57~10.4	13~1.7	25~73	12~30	6~11	0~0.9	13.9~5.15
処理水	平均	93	1.4	8	1.45	0.26	2.06	0.78
処理水	7.2~7.5	88~102	9~20	9~15	11~17	0.14~0.40	2.8~4.2	0.5~1.2

実施施設への苛性ソーダの注入は51年12月中旬から行なっている。このエアレーションタンクは押し出し流れに近いため、注入量の制御は2点で行なうものとし、第1点は流入下水と返送汚泥の混合直後、第2点はタンクの中間地点がとられている。注入から約2ヶ月の連続運転を行なったが、期待したほどの硝化を得ることはできていない。水温が低い(10~12℃)こと、PHの変化に対する馴致が十分でないことがその原因であると考えている。この間の運転条件は表-1に示したとおりである。

実施施設でのPH調整法に関して2つの問題が生じた。1つは局部的に流入部付近のPHが12付近まで上昇する瞬間があること、第2はこのためエアレーションタンクの表面に泡状の粘性物質が発生し、終沈付近にスカムが浮上しはじめたことである。

苛性ソーダの注入制御はPHメーターを用いて設定値の上限(PH8.0)で注入ポンプON、下限(PH7.8)でOFFという方式で、ポンプの吐出量はここのときの流入水量に比例させるという形をとっている。苛性ソーダの注入とPHメーターの応答までの間に約15分という時間差があるため、

94

この間に苛性ソーダが多目に入りすぎることが流入部付近のPHを12付近まで上げてしまう原因であることが明らかになった。

別に行なった室内実験ではPHが11以上になると活性汚泥中の窒素が溶出すること、発泡現象が生ずることが示されている。この他、この処理場の返送汚泥のPHを上昇させて上澄液に溶出する有機物を測定したところ、PHが12になるとTOCが1000mg/l以上、多糖類が600mg/l近く溶出するという結果が得られており、プロセス全体に悪影響を与えているものと判断された。このため苛性ソーダの注入点を流入水路(約40m)の最上流部に移し、タンクへの流入地点でPH調整を行なう方法に変更するとともに注入ポンプの吐出量を定率に変えることによってこの問題を解決している。これらの問題は次年度にさらに調査を継続する予定である。

3-3 有機物の除去

BOD, TOC, CODともばん士の添加によって除去率が向上した。コントロール系に比較してBODで30~80%, CODで20%, TOCで30~40%向上した。溶解性有機物の除去についてもほぼ同様の結果が得られている。

3-4 浮遊物質の除去

ばん士を添加する場合、終沈に対する固形物負荷が高くなることに加えて水酸化アルミニウムのフロックの破片が流出し易くなるため、水面積負荷率は通常の設計値よりも余裕を持たせておく必要がある

ようである。ばん士の注入率を下げるとSSの流出濃度が増加する傾向がみられたが、SSと濁度の相関が高いことからみて、注入率を下げることによって凝集性が悪化していくものと考えられる。

ばん士の注入位置を端末より $\frac{1}{4}$ (20m)の地点に移動させた実験10ではSSの値が他の場合と比べて大きな差はみられないにもかかわらず、時間の経過とともに処理水が乳白色に濁るという現象が生じた。処理水のばん士添加による白濁現象についてはすでにいくつかの研究によって報告されているが、それらのいくつかが指摘しているようにこの現象はばん士の注入位置に関係していると考えてよさそうである。端末に注入した他の実験で全く白濁現象がみられなかったことからすると、添加後の過かはんによるフロック形成の不十分さがその原因であると考えられる。表-5はこの白濁物質を濃縮してその組成をコントロール系の流出固形物のそれと比較したものである。コントロール系では明らかに活性汚泥とは質的に異なったものが流出しているのに対して薬注系ではAlを含む活性汚泥そのものが分散して流出していることを示している。

3-5 生物に対する影響

前年度にAl ℓ としての注入濃度が8mg/lのと活性汚泥生物はその種類、固体数ともコントロール系に比較して減少すること、脱水素酵素活性は若干異なったものとなることを報告した。図-6に両系列の全機毛虫および活性汚泥性機毛虫の単位MLSS当りの固体数の変化を示した。ばん士の添加によってともにその固体数は減少するが、その程度はAl ℓ の濃度によって影響され、Al ℓ が4mg/l(ばん士として50mg/l)以下の添加では両者の間にあまり差がみられなくなる。(Al ℓ 8のとき両者に差が少ないのは一時期両系列の間に交換があったためである)したがって、ばん士として50

表-5 流出固形物の成分比較

項目	後期	コントロール系		薬注系	
		処理水中固形物	返送汚泥固形物	処理水中固形物	返送汚泥固形物
VSS/TS(%)		49.2	70.0	40.8	63.0
TKN/TS(%)		3.79	7.28	6.78	5.85
T-P/TS(%)		0.61	2.95	2.96	3.14
Al/TS		0	1.74	7.65	8.10

95

mg/l以下の添加では生物相に対する影響はほとんどなくなるものと思われる。前述の如くこの値はリン除去にも有効である。

3-6 汚泥発生量の増加

凝集剤を添加することによるこのプロセスの問題点は汚泥の発生量が増加することである。ばん士の添加による汚泥発生量の増加は理論上、ばん士とリンの凝集反応による $AlPO_4$ および加水分解による $Al(OH)_3$ の生成量で決定される。この他有機物の汚泥への転換があることはコントロール系の場合と同様である。したがって、増加の絶対量は Al の添加量で決定され、コントロール系に対する増加率は流入する固形物と有機物の転換量とで決定される。

毎日の流入負荷量および汚泥引き抜き量をもとにして Al 添加率8, 6, 4, 3 mg/lの各ケースの汚泥発生量収支をコントロール系と比較して示したのが表-6である。

表中には余剰汚泥量と処理水固形物量の合計値である総発生汚泥量とこれから流入下水中に含まれる固形物を差し引いた正味の汚泥発生量の値が、流入水量をベースとした濃度換算値とともに示される。薬注系の発生量はばん士注入率の増加とともに増加し、コントロール系と比較すると、総発生量の増加率は Al が6, 4, 3 mg/lでそれぞれ1.57, 1.37, 1.19である。正味の発生量の増加率にみるとこの比率は著しく大きくなるが、これは標準活性汚泥法の場合、正味の汚泥発生量は一般にみかけ上非常に少なく、発生量と流入下水から持ち込まれる固形物量とがほぼ等しくなることが多いことに起因している。両系列の発生濃度の差がばん士添加による無機汚泥の増加分であると仮定すると増加濃度は9~27 mg/lの範囲にある。理論上、増加濃度は Al 添加濃度の約4倍となるが、ここでの実測値は3~5倍となっており、 Al の注入濃度で予測してもほぼ問題はないと考えられる。このことからすると、我が国の下水のように低濃度である場合、固形物の増加率で20~80%、濃縮性は通常の余剰汚泥と交らないので量的にも同程度の増加率を考慮すればよいのではなかろうか。

4. 今後の方向

リン除去と同時に硝化を進行させる可能性の確認、モル比制御の妥当性の検討、固形物収支の測定、汚泥の脱水、濃縮性の把握等に関する調査の継続、最初沈殿池へ凝集剤を添加した場合の処理に与える影響の把握、凝集剤として第1鉄塩、第2鉄塩等の鉄塩を用いた場合の問題点の把握等が今後の課題である。

図-6 纖毛虫の固体数の変化

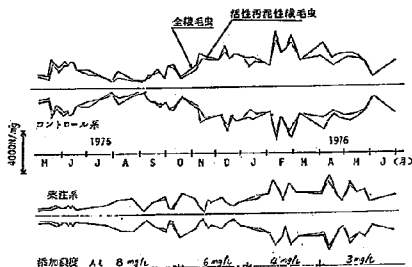


表-6 汚泥発生量収支の比較

項目	薬注系		コントロール系		薬注系		コントロール系	
	コントロール	薬注	コントロール	薬注	コントロール	薬注	コントロール	薬注
①流入下水中の固形物量 (kg/日)	54.2	49.1	54.2	49.1	54.2	49.1	54.2	49.1
②余剰汚泥量 (kg/日)	5.56	6.16	3.74	7.52	4.41	6.95	4.70	6.14
③処理水固形物量 (kg/日)	7.7	3.56	1.40	5.5	1.77	1.52	1.69	1.43
④汚泥発生量 (kg/日) **)	6.33	9.52	5.14	8.07	6.18	8.47	6.39	7.57
⑤日 濃縮濃度 (mg/L/下水)	5.31	8.40	4.25	6.85	5.57	7.77	4.88	5.79
⑥正味汚泥発生量 (kg/日) ④-③	7.1	3.90	2.3	3.16	1.27	3.56	5.1	1.69
⑦日 濃縮濃度 (mg/L/下水)	5.9	3.20	2.0	2.70	1.17	3.26	3.9	1.29
⑧増加濃度 ()	2.69	2.50	2.30	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
⑨増加率	1.51	1.57	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
⑩ばん士添加率 mg/L	—	8	—	6	—	4	—	3

*) 実験期間中一時断水系列に若干の交換あり

**) 汚泥発生量を流入下水濃度で換算した値

4. 公共用水域の水質汚濁予測手法に関する調査

水質研究室 室長 村上 健

研究員 大島吉雄

工藤宏平

1. まえがき

下水道事業の最も大きな役割の1つは公共用水域に排出される汚濁負荷量を削減し、環境基準その他によって定まる水域の望ましい水質を達成・保持することにある。したがって、下水道計画の策定に際しては、水域の望ましい水質を達成することを目標とすべきであり、現在主要な水域について策定されつつある流域別下水道整備総合計画においても、この観点からの検討が主体となっている。このような検討においては水域の水質予測を行う必要があるが、特に海域・湖沼などの水域については現在の所、必ずしも予測手法が確立されているとは言えない。これら水域における予測手法上の問題点としては、(1)流れや拡散などの水理的な計算手法が完成されていないこと、(2)富栄養化による生物生産などの汚濁の機構が十分明らかになっていないことなどが挙げられる。この調査においては、先年度までは、上記(1)に関しては拡散方程式の差分法による数値計算手法について、(2)に関しては霞が浦をモデルとしたリンのシミュレーション計算について調査を行ってきた。今年度は、有限要素法による拡散方程式の数値計算について調査を行うとともに、昨年度の継続として霞が浦をモデルとした窒素及びリンのシミュレーション計算についての検討を加えた。

2. 調査目的

湖沼・海域などの水域について、下水処理場などから流入する汚濁負荷と水域の水質との応答関係を明らかにするための水質予測手法を確立し、下水道整備計画の合理的な策定及び実施に資する。

3. 調査方法及び結果

3.1 霞が浦のリン及び窒素のシミュレーション

3.1.1 シミュレーションモデル及び流入負荷量算定

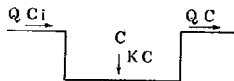
シミュレーションモデルとして霞が浦を採用しているがその概要を表-1に示す。霞が浦は平均水深4m、最大でも7mと水深の浅い老年期に相当する富栄養湖である。

計算モデルとしては完全混合モデルを用い、対象水域は霞が浦の西浦とした。完全混合モデルとは、外部から流入した汚水が全湖水と完全に混合した後、流出すると

表-1 霞が浦の概要

	流域面積 Km ²	表面積 Km ²	貯水量 10 ⁶ m ³
西 浦	1425.966	171.012	663.2
北 浦	360.268	34.432	141.2
外環道路	149.304	14.788	—

いう仮定のもとでの計算式であり、以下その概要について述べる。



左図より次式が成立する。

$$V \frac{dC}{dt} = Q C_i - Q C - K C V \quad \dots\dots\dots (1)$$

図-1 湖の模式図

この式をCについて解くと

$$C = \frac{Q C_i}{Q + K V} (1 - e^{-\frac{Q + K V}{V} t}) + C_0 e^{-\frac{Q + K V}{V} t} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで

Q ; 流量 (m³/日)

C ; 湖内栄養塩濃度 (mg/ℓ)

V ; 湖容積 (m³)

C_i ; 流入栄養塩濃度 (mg/ℓ)

K ; 減少係数 (1/日)

C₀ ; t = 0の時の湖内栄養塩濃度 (mg/ℓ)

t ; 時間 (日)

である。この式中の減少係数Kは沈澱などによる栄養塩の減少と底泥からの溶出との差として表わされている。

流入負荷量算定については、47年度に霞が浦工事々務所で調査を行った。主要流入河川の流量及び水質濃度の資料に基づいて、昨年と同様にして全窒素及び全リンの四季別負荷を求め、48・49・50年度の流入負荷量を算定した。

また、霞が浦の水質データをを用いて湖特有の全リン及び全窒素とクロロフィル-aとの関係についても言及し、湖シミュレーションのための一助としている。

3.1.2 調査結果

上記の流入負荷量計算によると、河川より西浦に流入するリン及び窒素負荷量の日平均値は各年度ともに各々およそ0.55 t/日、8.11 t/日であり、これに水生質での餌としての投入負荷を加味すると各々約0.87 t/日(5.1 mg/m³・日)、9.31 t/日(54.4 mg/m³・日)となる。

流入負荷と各月の実測値とを用いて、(2)式より減少係数(K)を trial and error で求めた。この値は溶出速度等との関連を知るため、その単位をmg/m³・日に変換し減少速度と呼んでいる。全リン及び全窒素の年度ごとの減少速度の値を図-2に示し、同時に西浦各測定地点の月別平均値のクロロフィル-a、全リン、溶解性全リン、全窒素、水温、溶存酸素についても、図-3～6に示した。

図-2～6の中で、まず全リンについてみると減少速度は各年度毎月ごとに変動しているが藻類発生が少ない冬期においては、ほぼ一定の値を示していると思われる。このことをより詳しく調べるためにクロロフィル-a濃度と全リン減少速度との関係を図-7に示した。この図よりクロロフィル-a(藻類)が減少するにつれ全リン減少速度が4 mg/m³・日程度の値に近づいていくのがみられる。藻類発生が少ない冬期の減少速度は、藻類の死骸沈澱によるものとは考えられず、また冬期における底泥からのリンの溶出が顕著であるとも考えられないので、この減少速度は年間を通じて存在する霞が浦固有の浄化能力によるものと思われる。こう考えると、4 mg/m³・日という減少速度よりも大きな値は、藻類の死骸沈澱が卓越した現象であり、この値以下を示すのは底泥からの溶出の影響が卓越したものと考えることができる。このことは図-3のクロロフィル-aや図-4の溶解性リ

ンの経月図との対比からもうなずける。

上記仮定より求めた沈降及び溶出速度を表-2に示した。ただし、この表は沈降と溶出とが同時に起きている場合には正確な値を示してはいない。

リンの溶出は表-2及び図-3を見て分るように4~11月の期間に起きている。この期間の溶存酸素の状態を図-6よりみるとその値は好気性状態を示しており、リンの溶出は嫌気性条件下で起こるといふことと矛盾するようであるが、この値の測定時間が昼間であることと、採水地点が上層であることを考えると矛盾しない。したがってシミュレーションを行う際、溶存酸素濃度でリン溶出を規定する場合にはそのデータの取り扱いには注意が必要である。

窒素の減少速度についてもリンと同様な図を図-8に示した。窒素の場合、リンと異なりクロロフィル-aがゼロに近づいても一定値

に収束するという傾向は得られず、ほとんど0~100mg/m²・日の間で変動している。

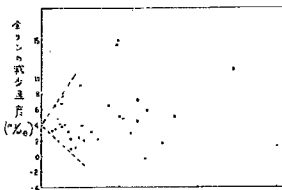
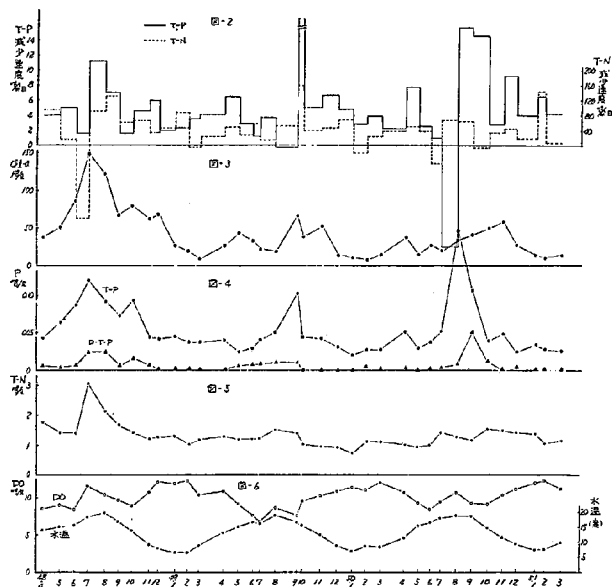


図-7

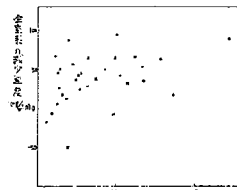


図-8

表-2 減少係数と沈降及び溶出速度

月	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
48年度		0.65	0.66	0.11	0.87	0.60	0.15	0.33	0.59	0.45	0.42	0.52	
		0.2	1.1	(2.5)	7.3	3.1	(2.3)	0.6	1.96	(1.8)	(1.7)	(0.4)	
49年度	1.35	1.40	0.75	0.12	0.70	-0.04	1.20	1.05	1.59	1.50	0.80	1.15	
	0	2.5	(1.2)	(2.8)	(0.3)	(4.5)	20.4	0.9	2.8	0.0	(1.1)	(0.9)	
50年度	0.74	1.20	0.50	0.12	-1.01	0.80	1.81	0.50	1.80	1.40	0.74	1.40	
	(1.8)	3.6	(1.5)	(3.0)	(2.8)	12.8	11.5	(1.0)	5.3	0.1	2.6	0.2	

注：上段：減少係数(1/日)，下段：沈降・溶出速度(mg/m²・日)，()の中は溶出速度

ここで假が浦の全リン及び全窒素とクロロフィル-aとの相関図を図-9～12に示した。ここで挙げているのは1～3月と4～6月の二季節のデータである。この図からは全リン及び全窒素とクロロフィル-aとの相関は良くないし、全リンと全窒素のどちらがクロロフィル-aと密接な関係、つまり制限因子となっているかの判別はできない。

したがって、ここでは藻類がある塩類濃度で最大の増殖を示した時の塩類濃度とクロロフィル-a濃度との回帰線を図中に

示した。この回帰線は全リン・全窒素と同じ傾きを示しているとして引いたものである。これより四季別の $\log(\text{chl.-a})/\log(\text{T-P}) = \log(\text{chl.-a})/\log(\text{T-N})$ を求めると各々 1.26, 1.70, 1.47, 1.46 となり4～6月で最大の傾きをもつことがわかった。この事よりリン及び窒素により藻類発生は春～夏に最も反応が敏感となっていると言える。また冬季節のT-N/T-P比を求めると、ほぼ20～30程度の範囲にあることが分る。これについては季節の異いはそう見られなかった。上記考察と前述のシミュレーションの結果をより有機的に結合させることにより、藻類、クロロフィル-a、CODの予測手法のより精度の高いシミュレーションが可能になると思われる。

また、雨量とクロロフィル-a発生との関係、つまり気候因子が藻類発生にどのような影響を示しているかの定量把握のための手始めとして假が浦の過去3カ年の関係を図-13に示した。これより、夏期における雨量の低下は藻類の大量増殖と強い関係がある事が分る。これは48年、49年の夏期において明瞭である。このことより、シミュレーションに気候因子を入れる際には、気温・水温の項目を入れるのは勿論であるが、降雨量も重視することが必要で、これも季節による考慮も必要と思われる。

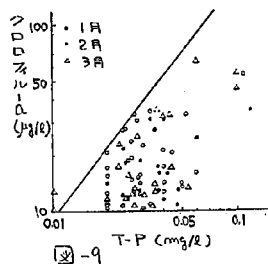


図-9

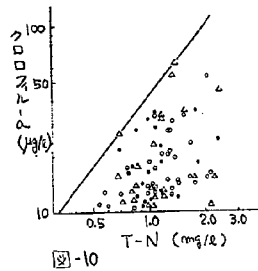


図-10

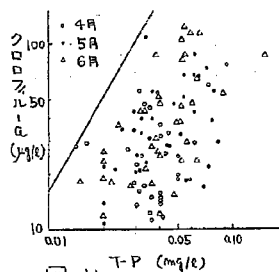


図-11

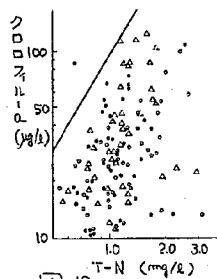


図-12

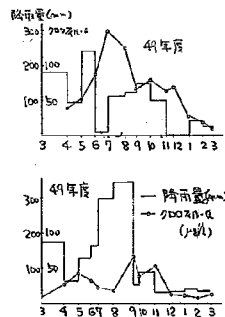


図-13 降雨とクロロフィル-a

3.2 有限要素法による拡散方程式の数値計算についての調査

3.2.1 調査の概要

湖沼や海域のように平面的に大きな拡がりを持っている水域における汚濁物質の拡散は、少くとも水平方向の2次元、場合によっては深さ方向も考慮した3次元の拡散現象としてとらえなければならない。このため、このような水域での汚濁計算には2次元あるいは3次元の拡散方程式を解いて計算することが必要となる。一般に、拡散方程式のような微分方程式の解法には解析的に解く方法と数値的に解く方法とがあり、地形や流れが非常に簡単な場合には2次元の拡散方程式の解析解も利用できる。解析解の代表的な例としては、直線的な海岸線に直角に河川が流入しており、海域内では当該流入河川からの流入水によって生ずる流れ以外の流れは無視できる程度のものしかない場合を仮定したヨゼフ・センドナーの式や、無限に広い一様な流れの場である幅を持って汚濁物質が流入してくる場合（例えば、海中放流管からの拡散）に適用できるブルックスの式などがある。しかし、このような解析解がそのまま適用できるような条件の水域は実際には殆んど存在せず、解析解は、いわゆるquick and dirtyな答を求めるためにしか利用できず、より精度のよい計算結果を求めるためには数値解が用いられる。

数値解を求める方法、数値計算方法、としては従来から差分法が用いられているが、差分法にも色々な種類の計算方式があり、本調査においては差分法の改良につとめ先年度までの調査によって一応満足な計算方式を開発した。

数値計算法の他の方法として有限要素法がある。有限要素法は元来構造計算の分野で用いられているものであるが、水理関係への応用は最初はポテンシャル流れとして取扱うことのできる地下水の計算に応用され、表流水の流れの計算や拡散計算には応用が難しいとされていたが、最近では2次元の流れの計算や拡散計算にも若干応用され始めてきた。差分法との比較における有限要素法の利点として通常いわれている点は、(1)格子の切り方に柔軟性があり、必要な部分では細かく、粗くて良い部分では大きな格子が用い得ること、(2)境界条件の与え方が容易なこと、などがあげられているが、拡散方程式の数値計算に限る限りは差分法においてもこれらの点は特に困難な問題ではないことが、有限要素法が拡散計算その他にあまり用いられていない主な理由であろう。また、計算精度に関しても形状関数として1次のものを用いる限り、差分法の例えばクランク・ニコルソン法と同じ程度であることが確かめられており、計算量、従って費用も有限要素法の方が多くなる。しかし、差分法では格子点以外の地点の濃度は全く考慮できないのに反し、有限要素法の場合は根本的には要素内の濃度分布を考慮できるので、例えば形状関数として2次のものを用いることによって、差分法よりも計算精度を向上できる可能性を持っている。このため、本調査において有限要素法による拡散方程式の計算方法についても調査することとした。

3.2.2 計算方法

2次元拡散方程式の一般形は次のように表わされる。

$$(H^*C) + (HV_1C)_{,1} = \{D_1HC_{,1}\}_{,1} - KHC \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、Cは濃度、Hは水深、Vは流速、Dは拡散係数、Kは1次反応で表わした減衰の減衰係数であり、記号の上の・印は時間微分を表わし、添字 i は x および y 方向の両方を表わすものとする。

10/1

また C_i のように添字 i の前についているカンマは i 方向への微分を表わす。更に、 $(HV_i C)_i$ のように、同一の項内に同じ添字 i がある場合は、添字 i についての和をとるものと約束する。例えば、

$$(HV_i C)_i = \frac{\partial (HV_x C)}{\partial x} + \frac{\partial (HV_y C)}{\partial y}$$

式(3)の拡散方程式を有限要素法で解く場合、通常はガラキン法が用いられるが、対象領域を有限個の要素に分割した場合、各要素内の任意の点における物理量は形状関数を用いて各節点の値より内挿して与える。図-14のような三角要素を考えた場合、形状関数として1次関数を用いる場合は a, b, c の3節点を持つ三角要素と

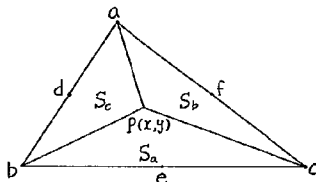


図-14 要素内の記号の説明

考え、2次関数を用いる場合は a, b, c, d, e, f の6節点を持つ三角要素と考える。いま、図-14において点 $P(x, y)$ の面積座標 L_a, L_b, L_c を次のように定める。

$$L_a = S_a/S, \quad L_b = S_b/S, \quad L_c = S_c/S, \quad \text{但し, } S \text{ は全面積}$$

形状関数 ϕ は、1次関数を用いる場合は上記の面積座標によって次のように与えられる。

$$\phi_a = L_a, \quad \phi_b = L_b, \quad \phi_c = L_c$$

また、2次関数とする場合は、

$$\phi_a = (2L_a - 1)L_a, \quad \phi_b = (2L_b - 1)L_b, \quad \phi_c = (2L_c - 1)L_c,$$

$$\phi_d = 4L_a L_b, \quad \phi_e = 4L_b L_c, \quad \phi_f = 4L_c L_a$$

これらの形状関数によって、 $P(x, y)$ 点の任意の物理量 Q を節点での Q の値によって次のように与える

$$Q(x, y) = \sum_{n=a}^f \phi_n Q_n \quad \text{または} \quad Q(x, y) = \sum_{n=a}^f \phi_n Q_n \quad (4)$$

さて、式(3)を有限要素法によって解くために、領域 A で任意の値をとる重み関数 C^* をかけて、 A 上で面積分し、式(3)の左辺第2項と右辺第1項の積分を部分積分によって分解すれば、

$$\begin{aligned} \int_A (H \dot{C}) C^* dA - \int_A HV_i C C^*_{,i} dA + \int_A HD_i HC_{,i} C^*_{,i} dV + \int_A KH C C^* dA \\ = \int_S H (D_i C_{,i} - V_i C) n_i C^* dS \end{aligned} \quad (5)$$

ただし、 n_i は A の上の境界上にたてた外向き単位方線ベクトルであり、右辺の項は周辺積分である。また、 $(HV_i)_i = 0$ と近似的に仮定してある。

次に各々の物理量を次のように展開する。

$$C^* = \phi_\alpha C_\alpha^*, \quad C = \phi_\beta C_\beta, \quad D_i = \phi_\delta D_{\delta i}, \quad H = \phi_\gamma H_\gamma,$$

$$HV_i = \phi_r (HV_i)_r$$

上式で、 C_β は β 節点の濃度、 $D_{\delta i}$ は δ 節点における i 方向拡散係数等々であるが、 C_α^* は任意の値をとる。上の展開式(5)のそれぞれ対応する項に入れると、

$$M_{\alpha\beta\gamma} H_\gamma \dot{C}_\beta - N_{\alpha\beta r i} (HV_i)_r C_\beta + R_{\alpha\beta r} H_r C_\beta + K M_{\alpha\beta\gamma} H_\gamma C_\beta$$

102

$$= \int_S H (D_i C_{,i} - V_i C) n_i \phi_\alpha dS$$

上式の名マトリックスは以下の通りである。

$$M_{\alpha\beta r} = \int_A \phi_\alpha \phi_\beta \phi_r dA, \quad N_{\alpha\beta r i} = \int_A \phi_{\alpha,i} \phi_\beta \phi_r dA$$

$$R_{\alpha\beta r} = \int_A \phi_{\alpha,i} \phi_{\beta,i} \phi_r \phi_\delta dA D_{\delta i}$$

以上ではKは要素内では一定とわいてある。

形状関数が1次式の場合は上記のような取扱いでよいが、2次の形状関数を用いる場合には計算量が膨大になりすぎる。そこで、水深Hと拡散係数Dについては各要素の節点の平均値を用いることとし、要素内では一定とすると次式のようになる。

$$M_{\alpha\beta} \bar{H} \bar{C}_\beta - N_{\alpha\beta r i} (H V_i)_r C_\beta + R_{\alpha\beta i} \bar{D}_i \bar{H} C_\beta + K M_{\alpha\beta} \bar{H} C_\beta \\ = \int_S \phi_\alpha H (D_i C_{,i} - V_i C) n_i dS$$

ここで、 $N_{\alpha\beta r i}$ は前と同じであるが、そのほかは次のようである。

$$M_{\alpha\beta} = \int_A \phi_\alpha \phi_\beta dA, \quad R_{\alpha\beta r} = \int_A \phi_{\alpha,i} \phi_{\beta,i} dA$$

時間方向の差分スキームに関しては、時間微分の項に関しては $(C^{t+\Delta t} - C^t) / \Delta t$ で表わし、時間微分以外の項については t 時刻と $(t+\Delta t)$ 時刻の平均値を用いることとする。

有限要素法による数値解と解析解

との比較の一例を図-15に示す。

この図は、式(3)において V_x と D_y は一定値、 V_y と D_x とは0とわいた場合の、無限に広い一様な流れの場合における線源からの拡散におけるグリームの中心線の濃度分布である。

今後、2次の形状関数として別の形の関数を用いた場合についても検討を加えると共に、計算量の短縮を計り、更に、実際水域に適用して適用性の最終的検討をする予定である。

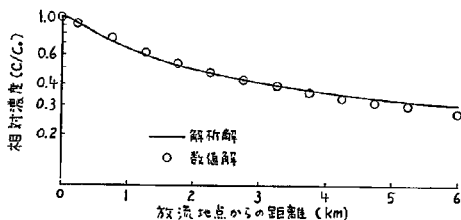


図-15 解析解とFEMによる数値解との比較

5. 臭気と脱臭方法に関する調査

下水道研究室 室長 安藤 茂

研究員 佐藤和明

石田淳子

1. まえがき

下水道施設、とりわけ終末処理場やポンプ場で発生する臭気問題については、下水道施設の本来機能の能力向上に迫られたため、施設の計画や建設の段階で下水道関係者にとって問題なしとはしないまでもどちらかという第2義的な問題として取扱われて来た。これは、我国の下水道の整備水準が低く一刻でも早くその水準を引き上げようとする指向の結果とも云えよう。現在も総額7兆5千億円という第4次下水道整備5箇年計画のもとに各地で下水道整備水準向上のため、管渠、ポンプ場、終末処理場の建設が進められている。

しかし、最近、全国的に終末処理場等の建設に際して、処理場建設予定地周辺住民による処理場建設反対運動が起り、施設用地の取得、工事の着手が非常に遅れる例が多くなって来ている。住民が処理場建設に反対する理由は地域によって多少の差はあるが、大部分は終末処理場のもののイメージに対する抵抗感と悪臭等の2次公害への危機感の2つが基本となっている。

このため、事業の担当者は処理場を地下式にするとか覆蓋を架けて、上部を公園や厚生施設とし、住民の余暇活動の場所に提供したり、あるいは悪臭ガスの換気捕集設備、脱臭設備を設け、2次公害に対する不安の解消を図ることを余儀なくされている。しかしこれらの対策を取扱う技術はいずれも試行錯誤的であり、特に臭気の捕集と脱臭の設備については、その設備の採用者、製作者によって全くまちまちな見解を持っているのが現状である。

下水道の整備が進むのに伴って、終末処理場等の数が増え、しかもそれらの大半は人家の密集する市街地に建設されることとなるので、覆蓋化と換気、脱臭設備を設置する機会は今後ますます増えてくるものと思われる。このようなとき、科学的、技術的論拠があいまいなまま設備を投資することは、経済的にも、資源エネルギー的にも将来に禍根を残すことになる。

2. 調査の目的と全体の概要

この調査は以上のような観点から、単に終末処理場のみでなく管渠施設、ポンプ場施設を含めた下水道施設から発生する臭気について、その原因となる発臭物質の挙動を明らかにするとともに、それらを効率的に捕集し、除去するための集気・脱臭方法の検討を行ない、設備の設計と管理に関する指針策定に必要な基礎的資料を得ることにその目的をおいている。

この目的を達成するために必要な調査項目及びそれらの相互関係はおよそ図-1のようなものにな

このように多岐に亘る調査項目を一度に実施することは困難なので、初年度である本年度は、臭気と脱臭方法をめぐる問題点の整理を中心に調査を行なった。このため既往の文献、調査資料により、下水道施設から発生する臭気の原因および強度の実態を調べ、若干の実験により、来年度予定している実態調査に必要な試料の採取方法や分析方法に関する検討を行なった。また聞きとり調査により、現に各都市の処理場で実施している臭気対策の状況を調べた。

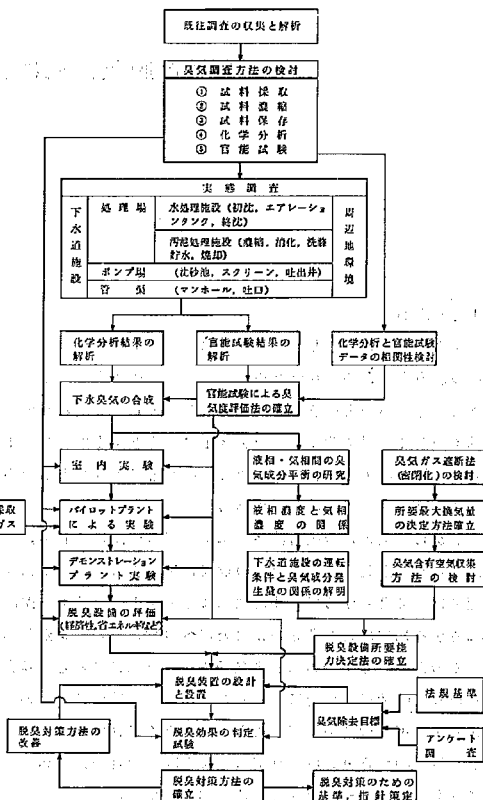


表 1. し尿臭構成物質の例¹⁾

には、一応関連性があるものと考えられているが、その内容は完全に把握されているわけではない。一般的には分子量で26~300程度が芳香物質であり、不飽和化合物はそれに対応する飽和化合物より匂いが強いとされている。またカルビノール基($-\text{CH}_2\text{OH}$)、カルボニル基($=\text{CO}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、水酸基($-\text{OH}$)、サルフィドル基($-\text{SH}$)を持つものは匂いのあるものが多いが、硫黄を含む場合には悪臭物質であることが多いといわれる。表1に悪臭の代表例であるし尿臭についてその構成物質を示す。

（匂いの測定） 現在行なわれている臭気の測定方法を示すと図2のようになる。図のように臭気の測定には化学分析によるものと、人間の嗅覚を用いた官能試験がある。悪臭防止法では化学分析によって悪臭物質の濃度を測定する方法が中心であるが、地域によっては官能試験法を重要視して規制を行なっている。官能試験法としては三点比較式におい袋法が良く用いられている。

〔三点比較式におい袋法〕 嗅

異常異状者を除くためのスクリーニングテストに合格したパネル（被験者）6名をあらかじめ選定しておく。つぎに、におい袋（3.2ℓテドラパック）を活性炭で処理した室内空気で2、3回出し入れした後満パイにし、所定の希釈倍数となるように注射器で試料ガスを注入する。同様にして他のにおい袋2袋に活性炭処理した室内空気を満たし、この2袋と先の試料を入れた1袋にランダムに1～3の番号を

分 類	化 学 式	名 称	臭 気
	H_2S	(硫化水素)	腐敗臭
	NH_3	(アンモニア)	強い刺激臭
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	(硫化アンモニウム)	強り取りし尿臭
メルカプタン類	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{SH}$	(エチルメルカプタン)	ニツニツ、ニラの ような悪臭
$\text{CaH}_2\text{ n+1} \cdot \text{SH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{SH}$	(ジエチルメルカプタン)	
チオエーテル類	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	(ジメチルチオエーテル)	
$\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{R}'$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$	(トリメチルチオエーテル)	ような悪臭
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}$	(テトラメチルチオエーテル)	
アルデヒド類	$\text{H} \cdot \text{CHO}$	(ホルマリン)	不快な刺激臭
	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$	(メチルアルデヒド)	
	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$	(プロピオンアルデヒド)	
	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHO}$	(ブチルアルデヒド)	
インドール類	 CH_3 NH	(スカトール)	ふん便のような悪臭
脂肪族酸	$\text{H} \cdot \text{COOH}$	(酢酸)	低級脂肪族は刺激臭 腐敗したバター、汗 のようなにおい
	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	(酪酸)	
	$\text{R} \cdot \text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{COOH}$ (プロピオン酸)	
ケトン類	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	(酪酸)	ネズミの小便臭
	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	(アセトアニド)	
	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	(エチルアミン)	
アミン類	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	(メチルアミン)	魚のくさったような におい
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{H}$	(ジエチルアミン)	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{N}$	(トリエチルアミン)	
フェノール類	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	(フェノール)	不快臭
	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$	(チオフェノール)	
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	(ジチオフェノール)	
アルコール類	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	(ブチルアルコール)	不快な刺激臭
	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	(アミルアルコール)	

臭気測定法	臭気防止法指示の方法	告示 9 号	アンモニア
			メチルメルカプタン
		告示 47 号	硫化水素
			硫化メチル
	化学測定方法 (機器分析)	ガスクロマトグラフ法	硫黄化合物
			硫黄アミン類
		吸光光度法	塩化水素酸
			アルデヒド類
		ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS)	フェニール・クレゾール類
			炭化水素類
臭気連続自動測定法	電気法	アンモニア	
		アルデヒド類	
	電気・薬法	二硫化メチル	
		電気法	
官能試験法	臭気強法	標準臭気室	
	臭気感知法	臭気感知無臭室	
		三点比較におい別法	
		ASTM注射薬法	
	血嚙平衡法	セトメーター	
臭味水式臭気測定法			

図2. 臭気測定法分類

106

を付しておく。パネルは、袋からノーズコーンを通して匂いを嗅ぎ、匂いがあると判定した袋の番号を記録する。パネルの解答が正答の場合には順次希釈倍数を上げていき、パネル個人の解答が不正解か不明になった希釈倍数でそのパネルのテストを終了する。このようにして、試料臭気が閾濃度（嗅覚を刺激する最低濃度）になるまでに要した無臭空気の希釈倍数をもって、そのパネルの臭気濃度とし、パネル全体の臭気濃度の平均値をその匂いの臭気濃度とする。

〔匂いの強さの表示法〕 官能試験では上

に述べた臭気濃度のほかにも、匂いの強さを表示する方法が提案されている。6段階臭気強度表示法、快・不快表示法（9段階法、5段階法）、生活環境不快感（長時間表示）などがそれである。それぞれの表示は表3～表6に示す通りであるが、生活環境不快感というのは、悪臭に対する認知性が短時間嗅ぐ場合と附近住民のように長時間嗅ぐ場合とは異なるという発想から考案されたものである。

又臭気濃度（S）から次式

$$N = 10 \times \log_{10} S \quad \text{又は} \quad S = 10^{\frac{N}{10}}$$

でNを求め、これをオーダ値と称して使用する場合や、負荷量的な考え方から

臭気濃度×排出量（単位 $\text{Nm}^3/\text{分}$ ）

を計算し、臭気排出速度（O.E.R.）で表示する場合もある。

因みに臭気濃度について東京都では、排気量 $50\text{m}^3/\text{分}$ 以下の排出口に対して臭気濃度500、 $50\text{m}^3/\text{分}$ 以上の排出口に対して臭気濃度300、苦情申立者数地内で臭気濃度20という指導目標を策定している。またO.E.R.については悪臭公害発生状況と表7のような関係のあることが把握されている。

4.2 下水道施設の臭気測定データ

下水道施設の臭気に関し数量的にその実態を把握した調査資料は極めて少ない。表8～11はその数少ない実態調査の結果をまとめたもので

表3. 6段階強度表示法

においの強度	におい感の強さ
0	無臭
1	やっとかすかに感ずるにおい（検知閾値）
2	案に感ずる弱いにおい（においの性質が想像しうる認知閾値）
3	明らかに感ずるにおい
4	強いにおい
5	耐えられないほど強く感ずるにおい

表4. 快・不快表示法（9段階法）

-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
極端に不快	非常に不快	不快	やや不快	不快でも不快でもなし	やや快	快	非常に快	極端に快

表5. 快・不快表示法（都公害研）

+1	やや快
0	快でも不快でもない
-1	やや不快
-2	不快
-3	非常に不快

表6. 長時間表示

1	においは気にならない
2	まあ仕んでもよい
3	できれば住みたくない
4	住みたくない
5	すぐ逃げだしたい

表7. O.E.R.値と悪臭公害発生状況の関係

臭気排出速度 ($\text{Nm}^3/\text{分}$) (Total O.E.R.)	悪臭公害の 起り具合	発生業種 の代表例	備 考
10^0 以下	特殊な場合を除いて 起らない。	パン工場、醸造工場	
$10^1 \sim 10^2$	現在小規模の公害が 起っているかその 可能性を内在してい る。	塗料、塗料工場、印刷、 インク工場、皮革工場、 F.R.P.工場、 飼料工場	
$10^3 \sim 10^4$	小～中規模の公害が 起っている。	鋳造工場、し尿処理場、 糞尿処理場、石油化学工場	
$10^5 \sim 10^6$	大規模の公害が起っ ている。	K.P.工場、セロファン 工場、へん紙処理場、 レイヨン工場	
$10^{11} \sim 10^{12}$	最大の発生源でその 例は少ない	公害対策をしていない 大規模のK.P.工場	悪臭の最大到達距離 は数10kmに及び被害 も4～5kmの範囲に 及ぶ。

いずれも、(財)日本環境衛生センター手持ちのデータを整理したものである。表8に下水処理場各施設の官能データ、表9にポンプ場の官能データ、表10に下水処理場とポンプ場の敷地境界の官能データ、表11に化学測定データをまとめてある。なお表11には岡田¹⁾が既往文献をもとに整理した関値の上限、下限値、および敷地境界における規制基準を参考のために併わせて示した。

4.3 既往資料による調査の要約

表8～表11のデータから、下水処理場で発生する臭気量は、処理方式、処理規模、運転条件、施設の密閉度、脱臭対策、工場排水の受入れ状況などによって大巾に異なることがわかる。

また現在悪臭公害をひき起している他の多くの事業所と下水処理場とのO.E.R.との比較によって下水処理場はし尿処理場よりもO.E.R.が1桁小さく、 $10^6 \text{ m}^3/\text{分}$ のオーダーであることもわかる。 $1.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{分}$ というのは、たとえば霞ヶ関ビルの体積が約 $1.0 \times 10^5 \text{ m}^3$ といわれているので、下水処理場は毎分霞ヶ関ビル10杯分の清浄な大気に微かに匂いをつける臭気排出量をもっているということになる。

O.E.R.が $10^6 \text{ m}^3/\text{分}$ オーダーの事業場としては大規模の塗装・塗料工場、印刷工場、インク工場、皮革工場などである。

下水処理場の臭気発生源を、O.E.R.の高い順に列記してみると、污泥処理施設（特に污泥焼却炉や乾燥炉がある場合）が第1で、次に曝気槽（前曝気槽を含む）が続き、以下流入受け入れ施設（スクリーン、ホッパー、沈砂池等）、最初沈殿池となっており、最終沈殿池や液面施設はまず問題とならない。

臭気の原因物質としては、極めて多種類の成分を含み、硫化水素、メチルメルカプタンなどの還元型硫黄化合物、アンモニア、トリメチルアミン等の低級アミン類、酢酸、プロパオン酸等の低級脂肪酸類で、これらはし尿等の生活排水が腐敗したときに発生する代表的臭気成分である。下水臭の特徴はこれらの腐敗臭に加えて、曝気槽ではベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン等の炭化水素類及びクロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の芳香族系塩素化合物を含んでいるし、污泥焼却炉排ガスではホルムアルデヒドやアセトアルデヒド等のアルデヒド類、硫化カルボニル、二硫化炭素など極めて多成分の臭気から構成されている。

これらの臭気を取除くためには、まず適当な方法で臭気を収集する必要がある、曝気槽、污泥調整槽、污泥洗浄槽、污泥脱水機室、沈砂・篩渣置場などはいずれも覆蓋を施して密閉構造とした後、できるだけ少量で濃度の高い臭気を取り出すようにする必要がある。

脱臭方法について、現在多くの方法があるが、ここ2、3年でやっと稼働し始めた程度の実績しかなく、方式の選択や装置の設計基準についてもまだ適切な方針が定まっていない状況である。しかし徐々にではあるが下水処理場の施設毎に発生する臭気の濃度、臭気組成、処理臭気量などが明確になってきつつあるので、これらのデータが多くなれば、いずれの脱臭方法が最も有効であるかの評価も近い将来可能となる。

現在用いられている施設別の脱臭装置は次の様なものが多い。

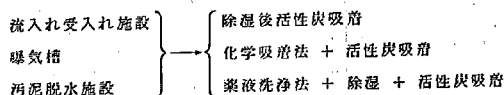


表8 官能測定データ(処理場施設)

場名	施設名	オーダー値	臭気濃度	臭気強度	においの質	O.E.R.
S 処理場	消化汚泥貯槽周回汚泥検査口①	10>	10>	2.5~3.5		1.6×10 ⁶
	" ②	38.8	7,500			1.4×10 ⁶
	汚泥処理工場	33.3	2,400			
	真空ポンプ排気口	13.5	22			
	"	27.5	550		アンモニア臭	1.9×10 ⁵
	汚泥脱水機排気	10>	10>			9.4×10 ⁴ >
	"	15.5	35			2.0×10 ⁴
	曝気槽	10>				
	原水脱汚浄水口	38.8	7,600		し尿臭	3.6×10 ⁷
	脱臭塔出口	51.5	14,000			3.1×10 ³
	消化汚泥貯槽	58.8	760,000	5.0	し尿臭	
	スクリーン槽	51.5	140,000			
	脱臭塔入口					
	同 出口	27.5	550	3.5~4.0		
	消化汚泥天日乾燥床	10>	10>	2.5	化成臭	
O 処理場	消化汚泥貯槽周回汚泥検査口	26.4	440	4.0		1.4×10 ⁵
	消化汚泥貯槽周回スクリーン槽	21.9	150	4.0		
	脱臭塔入口	65.8	3,800,000	5.0	(し尿臭)	1.8×10 ⁴
	同 出口	55.0	320,000	3.0		
	曝気槽引内	19.5	89	2.0~2.5	曝気槽臭	
S U 処理場	"	22.5	180	2.5~3.0		
	沈砂池排風機	10>	10>	2.0		
	曝気槽排気口	21.5	140	3.0	曝気槽臭	
	"	10>	10>	2.0		
	"	22.5	180	3.0		
M 処理場	曝気槽	15.5	45	3.5		
	沈砂池室排風機①	10>	10>			
	" ②	13.5	22	2.0~2.5		
	" ③	23.5	650	3.5		
	貯留槽	21.5	140	4.0		
S M 処理場	汚泥処理引排風機	18.5	71	4.0		
	汚泥調整槽	23.8	240	4.0		
	曝気槽付場	12.5	18	3.0		
	沈砂池内	26.5	450	4.0	ど臭	
	最初沈砂池	17.5	56	3.5~4.0		
O 処理場	曝気槽	10>	10>			
	汚泥検査口	33.5	2,300	3.5~4.0		
	曝気槽	13.8	24	3.5		
	汚泥脱水機室排気	10>	10>	2.0~2.5		
	"	35.5	3,600	3.0~4.0	新築臭	
M 処理場	汚泥脱水機室排気	11.3	14	2.5		
	曝気槽	20.5	110	3~3.5		
	汚泥調整槽					
	脱臭塔入口	37.5	5,600	0.5		
	沈砂池	17.5	56	2.0	ど臭	
M 処理場	汚泥池	22.5	160	2.5~3.0		
	曝気槽排出口①	25.5	350			
	" ②	14.5	28	3.0		
	曝気槽排出口③	32.5	1,800	3.5~4.0	ど臭	
	" ④	13.5	222			

表9 官能測定データ(ポンプ場)

場名	施設名	オーダー値	臭気濃度	臭気強度	においの質	O.E.R.
Aボ	沈砂池	19.5	71	3.5	悪化臭素臭	
Hボ	汚水沈砂池排風機	18.8	76	2.0~2.5	下水臭	
	沈砂池ホッパー	26.5	450	4.0~4.5	アンモニア臭	
	汚水沈砂池室内	19.5	89	4.0		
Uボ	沈砂池室排出口	15.5	85	2.5~3.0	ど臭	
Sボ	脱臭塔入口	24.5	280	3.5~4.0	曝気槽臭	
	同 出口	23.5	220	3.0	下水臭	
Aボ	汚水沈砂池排風機	18.8	76	2.0~2.5		
	沈砂ホッパー	26.5	450	4.0~4.5	アンモニア臭	
	汚水沈砂池室内	19.5	89	4.0		
Oボ	沈砂池	18.5	71	3.5	悪化臭素臭	
Eボ	曝気槽	31.5	1,400	3.5	下水臭	
Dボ	吐出口(溝敷)	23.5	220		ど臭	
Gボ	沈砂池排気口	13.8	76	2.0~2.5		
	沈砂ホッパー室内	11,000	11,000	4.0~5.0	ど臭	
Fボ	沈砂池室内	28.8	760	2.5~3	ベンゼン下水臭	
Bボ	沈砂池室排出口	15.5	35	2.5~3.0	ど臭	5.1×10 ⁴
Fボ	脱臭塔入口	24.5	280	3.5~4.0	ど臭	4.1×10 ⁴
	同 出口	23.5	220	3.0	下水臭	

表10 官能測定データ(敷地境界)

場名	近くにある施設	オーダー値	臭気濃度	臭気強度	においの質	O.E.R.
S 処理場	正門	12.5	18	2.0~2.5	曝気槽臭	
	能弁槽	10>	10>	2.0~2.5		
	汚泥検査口	12.5	18	2.0~3.0		
	スクリーン室	10	10	2.5~3.0	し尿臭	
	汚泥調整槽	10>	10>	2.5~3.0	消化槽臭	
S O 処理場	放出口	17.5	56	3.5		
	貯留槽付場	11.3	13	3.0		
	同上	10>	10>	2.0		
M 処理場	沈砂池室	12.5	18	2.0~2.5	運河の臭	
	最初沈砂池	14.5	28	2.0~2.5	沈砂池臭	
	最初沈砂池	11.5	14	2.0~2.5		
O 処理場	曝気槽	10>	10>	0		
	曝気槽	10>	10>	1.0~1.5		
	洗浄汚泥貯槽	20	100	2~2.5	沈砂池臭	
	曝気槽	14.5	28	2.5~3.0	汚泥検査口	
	汚泥調整槽	34.5	2,800	4.0		
M地	最初沈砂池	11.5	55	2.0~4.0	曝気槽臭	
A ポンプ場	"	13.5	22	3.0		
	"	18.5	89			
	"	17.5	56	2.5		
U ポンプ場		12>	15>	1.0		
S ポンプ場		21.3	130	0	なし	
Eボ	し尿ホッパー	47.5	56,000	4.0~4.5	ど臭	
	し尿ペルコン	21.5	140	3.0(弱臭)		
Dボ	脱臭塔	18.5	89	2.0~2.5		
Gボ	雨水貯	15	30	1.0	沈砂池臭	

表 11. 下水道施設における臭気成分濃度

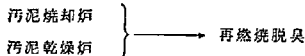
施設名			場所										S 点		
分類	物質名	化学式	A 点 埋込機室 平均	B 点埋込機 室 (水素)	C 点埋込機 室 (水素)	D 点埋込機 室内	E 点埋込機 室内 ①	F 点埋込機 室内 ②	G 点埋込機 室内 ③	H 点埋込機 室内 ④	I 点埋込機 室内 ⑤	J 点埋込機 室内 ⑥	K 点埋込機 室内 ⑦	L 点埋込機 室内 ⑧	その他 埋込機 室内 ⑨
炭化水素	総炭化水素	C_nH_m	1												220,000
	メタン	CH_4	2					7,800	9,100	17,000	21,000				
	非メタン		3	0	T	T	6.4	8,700	8,300	1,200	7,000				
	アンモニア	NH_3	4												370
	酸化水素	OOS	5												
	二酸化炭素	CO_2	6					1	1	1	1	1	T	0	54
	一酸化炭素	SO_2	7											0	0
	硫化水素	H_2S	8	3.7	11.4	12.3	3.24	0	0	0	14	0	0	0	0
	メチルメルカプタン	CH_3SH	9	1.55	0	0	0	3	2	0	7	2	3	T	0
	ジメチルメルカプタン	$(CH_3)_2S$	10	0	0	0	0	1	2	0	2	1	1	1	0
アミン	ジメチルジサルファイド	CH_3SSCH_3	11					T	0	0	0	0	0	T	0
	トリメチルアミン	$(CH_3)_3N$	12												
	トリエチルアミン	$(CH_3CH_2)_3N$	13												
	ジメチルアミン	$(CH_3)_2NH$	14												
	イソブチルアミン	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	15												
	n-ブチルアミン	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	16												
	ホルムアルデヒド	H_2CO	17												130
	アセトアルデヒド	CH_3CHO	18	0	T	T	T								220
	プロピオンアルデヒド	CH_3CH_2CHO	19												40
	n-ブチルアルデヒド	$CH_3CH_2CH_2CHO$	20												
酸	酢酸	CH_3COOH	21												
	プロピオン酸	CH_3CH_2COOH	22												
	イソブタン	$(CH_3)_3CH$	23												
	n-ブタン	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	24												
	イソペンタン	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	25	638	638	5.41	T	17							895
	ペンタン	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	26	589	4.16	2.98	T	12	1	2					943
	2-メチルペンタン	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$	27	537	2.35	1.11	T	13	1	1					35
	3-メチルペンタン	$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	28	190	1.38	1.04	T	3	2	1					46
	2,2-ジメチルペンタン	$(CH_3)_4CCH_2CH_3$	29												
	メチルシクロペンタン	C_5H_9	30												
ヘキサン	1,3-ジメチルシクロペンタン	C_7H_{14}	31												
	n-ヘキサン	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	32	4.04	3.58	1.67	T	12	2	2					33
	2-メチルヘキサン	$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$	33	T	0.99	0.39	T	4							
	3-メチルヘキサン	$(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_3$	34	19.17											
	ベンゼン	C_6H_6	35	8.24	6.67	11.5	3.88	47	2		539				2,992
	エチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	36												
	イソプロピルベンゼン	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	37	11.9	22.9	12.7	2.82	4							282
	2,4-トリメチルベンゼン	$C_6H_4(CH_3)_3$	38												224
	トルエン	$C_6H_5CH_3$	39	71.1	15.7	33.6	26.4	11	7	20	72				404
	m,p-エチルトルエン	$C_6H_4CH_2CH_2CH_3$	40												
トルエン	o-エチルトルエン	$C_6H_4CH_2CH_2CH_3$	41												
	m,p-キシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	42	133	37.4	30.3	6.51	33	23						109
	o-キシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	43	52.4	9.94	10.3	2.51								
	メチルイソブチルケトン	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$	44							14					
	メチルエチルケトン	$CH_3COCH_2CH_3$	45								10				
	トリクロロエチレン	$CH_2ClCHCl_2$	46	18.7	10.4	8.80	0								
	テトラクロロエチレン	CH_2Cl_2	47	6.0	18.3	4.88	0								
	1,3,5-トリクロロエタン	$CH_2ClCHCl_2$	48	34.5	1.92	3.38	0								
	アクロレイン	$CH_2=CHCHO$	49	0	15.5	2.17	0								
	アセトン	CH_3CO	50					54				113			997
他の	ノクタン	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	51	39.6	132	5.9	25.6								
	1-ヘプタン	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	52	5.46	23.2	5.21									
	2-メチルヘプタン	$(CH_3)_2CH(CH_2)_4CH_3$	53					4							3,922
	プロパン、プロピレン	$CH_3CH_2CH_3$ $CH_3CH=CH_2$	54												

119

単位 P/L TはTraceを示す

	S 処 理 場				A ポンプ場		B ポンプ場		E ポンプ場		F ポ	G ポ	参 考			
	汚泥 処理場 ①	汚泥 処理場 ②	汚泥 処理場 ③	脱臭 塔出口	スクリ ン入口	スクリ ン出口	脱臭 塔出口	雨水 沈砂池 出口	沈砂池 出口	沈砂池 出口	沈砂池 出口	脱臭 塔入口	沈砂池 出口	値		数 値 範 囲
														下 限	上 限	
1	29,500			260,000	1,500,000											
2																
3		85,700			84,600	25,700										
4		~77,900														
5	260	3													37	55,000
6	80	1														
7																
8		0	37,550	63,240	5	0	T								5	1,000
9		7	1,630	3,730	2	2									0.99	20-10,000
10		0	1,620	1,010	1	1									1.0	2~10
11		30														
12		5													4.5	400
13															0.21	0.21
14		24													47	11,777,200
15	T															600
16															0.83	2,400
17	120				10										50	6,600
18	550				20										6.7	2,030
19	150				180										1,000	1,800
20	0				C										0	
21		T			704										1,000	2,800
22		T													15	15
23																
24															2,800,000	5,000,000
25	272															
26																
27																
28																
29																
30																
31		16														
32																
33																
34																
35	202	27	32	2,331												
36		30	4,347	4,715												
37		80														
38																
39	355	526	803	1,245												
40		15	319													
41		18		743												
42		42	3,535	5,377												
43		30	1,053	1,517												
44				464												
45	95	8		24												
46																
47																
48																
49																
50	444	1,047	199	3,252												
51																
52																
53																
54	631															

116



4.4 我国主要都市における臭気対策

前述のように、我国では下水処理場やポンプ場の建設に対し、臭気問題を根拠にした地元住民の反対運動に遭遇する例がみえている。このため下水道後発都市は勿論、先進都市にあっては臭気対策に真剣に取り組まざるを得なくなっている。以下それらの例をいくつか簡単に紹介しておく。

〔札幌市〕 いくつかの下水処理場で汚泥の熱処理を行なっているが、熱処理に伴って発生する脱離液処理施設からの臭気を除去するため、隔離室から吸引した含臭空気をエアレーション用の空気に用い活性汚泥によって脱臭を図り成功している。（豊平川処理場）

〔茨城県〕 石油精製化学、食品、金属その他のコンビナート廃水を共同処理する処理場において、最初沈殿池から発生する臭気を覆蓋をして捕集しブロワでソイルフィルタに送り込み脱臭を行なっている。（深芝処理場）

〔大阪府〕 流域下水道の終末処理場を建設するにあたって周辺住民の反対運動に遭遇したため、臭気対策を行なうことを前提として処理場建設予定近傍にある既設公共下水道の終末処理場からの臭気を吸引して各種物理化学処理法によるパイロットプラント実験を実施している。この実験の特徴は反対派住民をパネルとして参加させ官能試験で評価している点である。（淀川右岸流域高槻処理場）

〔大阪市〕 直接的な脱臭ではないが、汚泥の脱水工程で硫酸鉄と過酸化水素を添加し、ほぼ臭気無の状況を作り出している。（中浜処理場）

〔神戸市〕 海浜住宅に囲まれた敷地に処理場を建設したため、完全に覆蓋化したうえ、上部に厚生福祉施設を作り、地元民に解放している。集会場等であるため防臭対策も完全なものが要求され、物理化学的な脱臭処理（酸・アルカリ洗浄、イオン交換、オゾン処理）を行なっている。覆蓋は二重構造となっている。（垂水処理場）

〔広島市〕 神戸市と同様、住宅地内に建設したため、覆蓋をして周囲の目に触れないようにし、屋上は公園として地元民に解放している。覆蓋内の空気を捕集して、酸・アルカリ洗浄を行なった上排気している。（江波処理場）

〔福岡市〕 近年新設した処理場建設に当って放流先河川の対岸住民から反対運動があり、初沈、エアレーションタンクは覆蓋化した上、脱臭設備を施し、かつ、月1回は周辺住宅地内で臭気濃度の測定をしている。脱臭設備は施設毎に異なった実装置を設け、経済性などの面からの装置の比較を行なっている。脱臭設備は酸・アルカリ洗浄、イオン交換、活性炭処理、オゾン反応塔等の単位プロセスを色々な組合せたものである。（東部処理場、和白処理場、中部処理場）

〔東京都〕 各種タイプの脱臭装置を評価するためのパイロットプラント実験を実施中である。（小台処理場、森ヶ崎処理場）

このほかにも、汚泥焼却設備に附随した、排ガス脱臭設備は各地の処理場において現に採用されている。しかしながら、それらの設備が技術的、経済的に当を得たものであるか否かについてはなお検討を要するものが多い。

112

5. 今後早急に検討すべき課題

5.1 処理場等における実態調査の必要性

下水処理場、ポンプ場等について今年度は若干の調査データを収録したが、これらはいずれも大都市における施設の調査例であり、下水処理方式、規模、運転条件あるいは処理場等の設置位置等によって臭気の濃度や種類も大巾に異なるものと考えられるので、今後は各地の処理場において臭気に関する調査データの収集を図ることが必要である。

5.2 臭気測定方法の確立

悪臭防止法に基づく環境庁告示第9号、第47号の施行に伴ない硫黄化合物、アミン類、アンモニア、アルデヒド類等の測定方法は確立されたが、下水道施設からの臭気成分としてはこの他にも炭火水素類を始めとして、低級脂肪酸類、ケトン類、塩素系炭化水素類、高分子硫黄化合物、アルコール類、フェノール、クレゾール類等があり、これら物質については臭気閾値レベルの超低濃度での測定がまだできない状況にある。これらの測定方法を確立すると共に、ガスクロマト・質量分析法による多成分系中の物質同定の方法も併せて確立する必要がある。

5.3 臭気ガスの密閉・捕集方法の検討

臭気ガスの密閉および捕集方法に関してはまだ系統だった検討が行なわれておらず、現に実施されている密閉、捕集の方法も、多分にメーカーの経験にもとづくものが多い。下水処理場等の場合、臭気の発生はオーブンスペースからの発生源が多く、捕集量も大きくなり、脱臭設備容量を大きくすることとなるので、経済的な面からも適正な手法の確立が必要である。

5.4 脱臭装置の適正な評価

脱臭装置の評価については、これまでなおざりにされて来た分野である。最近やっと一部のユーザーの間で三点比較式におい袋法等の官能試験法や、ガスクロマトグラフィーによる臭気物質別の分析で脱臭装置の効果を科学的に判定するようになって来たが、これまではそうしたことがなく、メーカーとユーザー、あるいはユーザーと住民との間での公害紛争の基となって来た。こうした意味で装置を適正に評価する機関又は評価の方法を確立することが必要である。

5.5 臭気捕集、脱臭装置等の構造基準及び管理指針の策定

下水処理場やポンプ場には構造上、機能上、他の事業場にはみられない特徴がある。この特徴を巧く生かして臭気の捕集装置や脱臭装置を設計し、維持管理する必要がある。このためには初心者にも容易に利用できるような共通的基本的構造基準、管理指針の是非とも必要であり、本調査の究局的な目標も基準ならびに指針策定のための資料を得ることにある。

6. あとがき

昭和51年度はこの調査の初年度であり、主として既往調査資料の収集と整理に重点をおいた。収集の結果得られた資料は膨大であり、整理項目だけでもこの報文には収載しきれない量である。従ってこれらの資料の全ぼうは近く別途に刊行して、参考に供する予定である。

1) 下水道研究資料「下水道施設と臭気」：大阪市下水道局建設部編(848・4)

6. リン除去に関する調査

三次処理研究室 室長 安中徳二

研究員 京才俊則

太田久昭

1. まえがき

琵琶湖、諏訪湖、瀬戸内海など、湖沼、海域等停滞水域の富栄養化が社会的な問題になっているがその主要な原因物質は水中に含まれる窒素、リンなどの栄養塩類であるとされている。

下水道研究室の調査によると、わが国の家庭下水中の窒素は約 27 mg/L 、リンは約 4 mg/L であるが現行の活性汚泥を中心とする2次処理ではこれらを十分に除去することはできない。一方、富栄養化する栄養塩類の限界濃度はきわめて微量で、2次処理水が大量に滞留するような水域では、2次処理水のため富栄養化する可能性がある。したがって水域によっては流入する下水中の窒素、リンを除去するために、下水の3次処理、あるいは高度処理を実施する必要があると考えられる。

本調査は、栄養塩類のうちリンを凝集沈殿によって除去する手法の確立と、設計条件、建設費、維持管理費、および維持管理上の問題点等を解明することを目的としている。

2. 調査方法

本年度は、横須賀パイロットプラントを用いた実験と、いくつかの室内実験を行った。以下に実験項目を示す。

- 1) 50年度に石灰沈殿池、及び硫酸アルミニウム沈殿池の浮遊物向上を目的として、単独にその効果を実験した、返送汚泥、傾斜管、およびポリマーを同時に用いて、相乗効果の浮遊物除去に対する影響の検討。
 - 2) ポリマー添加位置の浮遊物除去に対する影響の検討。
 - 3) 硫酸アルミニウム添加量の検討。
 - 4) 凝集剤としての生石灰と消石灰の比較。
 - 5) 金属塩凝集剤である硫酸アルミニウム、PAC、MICS、 NaAlO_2 、および FeCl_3 の比較。
 - 6) 上記凝集剤により発生した汚泥の遠心分離機による脱水性の検討。
 - 7) 石灰沈殿池越流水の直接戸過の可能性の検討。
- 以上は横須賀パイロットプラントによる実験である。
- 8) 硫酸アルミニウム汚泥に存在するリン除去能力に関する室内実験。

3. 調査結果

上記調査項目のうち1)～5)までの結果を表-1に示す。流入水はすべて2次処理水とした。上段

表-1 昭和51年度 横須賀パイロットプラント凝集沈殿結果

実験条件		実験番号		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
		凝集剤、及び添加量*	A 系列 B 系列	CaO-300	CaO-300	CaO-300	CaO-300	CaO-300	Ca(OH) ₂ -300	CaO-300	CaO-300	PAC-3	NaAlO ₂ -3
				Al ₂ (SO ₄) ₃ ・5	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・5	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・5	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・5	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・5	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・R3	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・3	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・3	MIGS-3	FeC ₂ ・3
沈殿池水面積(㎡)	傾斜管	(㎡/㎡・日)		50	50	70	50	70	50	50	50	50	50
		有		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
ポリマー	添加位置		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—
	2次処理池		急速攪拌池	急速攪拌池	急速攪拌池	急速攪拌池	急速攪拌池	急速攪拌池	急速攪拌池	急速攪拌池	—	—	—
PH	2次処理水		7.0	7.4	7.6	7.3	7.4	7.4	7.1	7.1	—	—	—
	沈殿水		A 10.0	10.0	10.0	9.6	10.0	10.3	10.5	10.3	6.9	7.5	—
浮遊物 (mg/ℓ)	2次処理水		27.7	5.7	3.1	3.7	16.4	5.4	13.2	78.8	42.9	32.4	—
	沈殿水		A 30.4	11.1	18.0	15.5	33.2	34.6	60.2	30.2	23.9	26.4	—
全リン (mg-P/ℓ)	2次処理水		1.774	0.900	0.853	0.228	1.212	1.090	1.363	1.572	2.320	1.680	—
	沈殿水		A 0.452	0.112	0.089	0.047	0.281	0.139	0.237	0.259	1.065	1.395	—
溶解性リン (mg-P/ℓ)	2次処理水		0.416	0.180	0.397	0.088	0.138	0.112	0.263	0.453	1.372	1.365	—
	急速攪拌池**		0.989	0.808	0.757	0.182	0.851	0.857	1.132	0.629	1.447	1.486	—
CODマンガン (mg/ℓ)	2次処理水		0.195	0.051	0.053	0.028	0.119	0.094	0.138	0.182	0.370	0.498	—
	沈殿水		0.049	0.050	0.051	0.030	0.045	0.066	0.144	0.081	0.330	0.393	—
BOD (mg/ℓ)	2次処理水		7.8	10.6	7.9	6.6	12.0	8.2	12.2	37.2	29.1	20.1	—
	沈殿水		A 5.0	5.7	6.5	5.4	8.5	6.5	7.1	12.4	14.8	16.0	—
全炭素素 (ATU)	2次処理水		5.2	7.0	6.4	6.5	7.7	6.5	7.8	10.8	15.5	16.2	—
	沈殿水		A 12.4	15.9	10.4	9.7	24.5	18.5	29.0	63.8	39.1	41.4	—
TOO (mg/ℓ)	2次処理水		5.9	4.8	4.8	6.0	5.9	8.3	8.9	9.9	27.0	25.8	—
	沈殿水		A 8.5	7.8	6.2	8.7	10.7	12.3	14.7	16.6	26.2	26.3	—
溶解性	2次処理水		7.2	10.8	7.6	5.5	15.2	10.7	17.7	48.4	33.6	30.8	—
	沈殿水		A 4.6	4.6	3.4	4.4	4.3	6.2	7.9	8.9	22.5	21.2	—
MLSS (mg/ℓ)	2次処理水		4.5	5.1	3.8	3.5	5.0	8.9	9.8	6.7	27.1	20.5	—
	沈殿水		A 10.8	14.1	10.6	8.5	15.0	11.4	24.5	45.6	22.7	23.7	—
SV (%)	2次処理水		7.2	5.5	6.4	5.7	9.5	7.7	8.7	14.7	16.2	18.5	—
	沈殿水		A 7.9	7.8	8.1	6.6	9.0	8.2	8.4	15.6	15.1	13.2	—
引抜汚泥	2次処理水		6.9	6.1	5.7	5.3	6.9	5.7	7.5	11.4	10.1	12.5	—
	沈殿水		A 6.9	7.0	7.0	5.7	6.6	6.5	7.9	13.4	10.8	10.0	—
引抜汚泥	急速攪拌池		A 3.660	1.850	2.050	3.350	2.010	1.280	1.630	550	1.230	57	—
	B		2.120	750	800	1.150	1.490	1.100	450	269	1.190	76	—
引抜汚泥	急速攪拌池		A 35.020	16.250	6.100	33.330	4.470	7.800	5.200	4.480	7.800	130	—
	B		14.030	5.210	2.290	4.660	4.590	5.340	2.590	890	5.340	390	—
引抜汚泥	急速攪拌池		A 3.9	2.1	2.3	3.7	1.3	3.9	2.6	3.1	0.5	0.5	—
	B		18.3	12.4	16.4	11.5	16.3	12.6	4.8	10.1	0.02	0.02	—
引抜汚泥	急速攪拌池		A 21.5	10.3	15.1	20.4	8.5	44.8	8.9	21.4	83.7	83.7	—
	B		91.6	83.3	62.3	71.6	76.3	62.3	22.4	65.2	21.3	21.3	—

*石灰については、Ca(OH)₂-mg/ℓ、全炭素は流入水のリンに対するモル比で表示。

**凝集剤添加前汚泥処理率。

に実験条件を示す。また、昨年度の調査で、返送汚泥にかなりのリン除去能力が認められたので、本年度の実験はすべて、流入水量に対し20%の汚泥返送を行っている。表-1の分析結果は、各条件で5~10回、2時間ごとに採取した1日の混合試料の分析値を平均したものである。

3・1 汚泥返送、傾斜管の挿入、およびポリマー添加の相乗効果(表-1、実験番号①~③)

凝集剤添加量はA系列に石灰で500mg、 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{L}$ 、B系列に硫酸アルミニウムで6.5mg、 Al/L とした。傾斜管は水平断面が峰巣状の6角形で、傾斜角度60°、深さ44.4mmである。ポリマーはアクリルアミド、アニオン系のもので、0.2mg/L添加した。

昨年度の結果と比較すると、汚泥返送、傾斜管の挿入、およびポリマー添加の相乗効果によって、沈殿池越流水の浮遊物が著しく低下するとはいえないが、明確な傾向は見い出されない。

3・2 ポリマー添加位置の検討(表-1、実験番号①~③と④、⑤の比較)

傾斜管を挿入しポリマーを急速攪拌池に添加した①~③と傾斜管をはずしてポリマーを緩速攪拌池に添加した④、⑤を比較すると、石灰系列には顕著な差は認められないが、硫酸アルミニウム系列の沈殿池越流水の浮遊物は、ポリマー緩速攪拌添加によって、急速攪拌添加時の、水面積負荷50m²/m²で5.5%、70m²/m²で3.0%となっている。昨年度の調査で浮遊物除去に効果があると認められた傾斜管をはずしても、ポリマーは緩速攪拌池に添加した方がよいことが見い出されたので、ポリマーは緩速攪拌時に添加した方がよいと考えられる。

3・3 硫酸アルミニウム添加量の比較(表-1、実験番号④、⑤、⑦のB系列の比較)

硫酸アルミニウム添加量を3.9mg、 Al/L とした⑦、6.5mg、 Al/L とした④、10.8mg、 Al/L とした⑤の沈殿池越流水の浮遊物はそれぞれ5.9%、8.4%、6.3%と顕著な差はない。また沈殿池越流水の溶解性リン(P-D)はそれぞれ、0.144($\text{Al}/\text{P-D}$ のモル比4.0)、0.030(41:2)0.045(14.5)mg、 P/L と、それぞれの実験ケースの流入水の溶解性リンが大きく変動しているためアルミニウム添加量より、 $\text{Al}/\text{P-D}$ のモル比の影響が大きく出ている。

3・4 凝集剤としての生石灰と消石灰の比較(表-1、実験番号④、および⑦と⑧のA系列の比較)

リン除去用の凝集剤として用いられる石灰には消石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ と生石灰 $[\text{CaO}]$ がある。生石灰は粉状のままを用いるよりスレーキングして用いた方が効果的である。横須賀パイロットプラントでは標準としては生石灰をスレーキングし10%の消石灰としを注入している。生石灰を用いているのは、a)石灰汚泥中の炭酸カルシウムを遠心分離機で選択的に回収し、これを焼くことによって生石灰が得られる。得られた生石灰は再び凝集剤として利用するシステムを考慮し、生石灰の利用技術を確立する。b)消石灰は生石灰をスレーキングして製品化しているので、その費用、およびH₂Oが含まれる分だけ運搬費用がかかり生石灰より高価につく。

他の実験条件は同一で、実験④、⑦は生石灰を、⑧は消石灰をそれぞれ300mg、 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{L}$ 添加している。両者を比較すると、沈殿池越流水の浮遊物、全リン、および溶解性リンとも顕著な差はなく水処理結果からみると、どちらの石灰を用いてもよいといえる。しかし、汚泥処理からみると、消石灰汚泥の濃縮性は生石灰汚泥より悪いので、SV(30分沈殿率)は消石灰汚泥の4.5%に対し、生石灰汚泥は平均1.5%、SVIはそれぞれ5.8、1.2と消石灰汚泥は生石灰汚泥の約5倍になって

いる。この面からも凝集剤としては生石灰を用いた方がよいと考えられる。

3・5 各種金属塩凝集剤の比較 (表-1、実験番号⑤のB系列、⑥、⑦の比較)

金属塩凝集剤として硫酸アルミニウム [$Al_2(SO_4)_3$]、ポリ塩化アルミニウム [PAC]、硫酸アルミニウムと硫酸第2鉄の混合物であるMICS、及び塩化第2鉄 ($FeCl_2$) の比較を行った。それぞれの凝集剤添加量は、流入水の溶解性リン 1.5 mg/L に対する Al 、 Fe 、又は $Al+Fe$ が3倍モルになるようにした。ポリマー、傾斜管は用いていない。

硫酸アルミニウムを用いた実験期間の流入水の浮遊物、リンは、他の凝集剤の実験期間のものとなり異なっているので、ここでの検討の対象から除く。このため、⑥の同一条件で現在、追加実験中である。残りの4種の凝集剤でリン除去に関して、全リン、溶解性リンとも $NaAlO_2$ が最も悪い。同様の結果はジャーテストでも確認されているが、この原因は処理水の pHの上昇であると考ええる。アルミニウム塩によるリン除去の最適 pHは6といわれているが、 $NaAlO_2$ の処理水 pHが6から最もはずれている。また引抜汚泥濃度も $NaAlO_2$ が最も低く、返送汚泥によるリン除去効果も少なかったものと推察される。残りの3種の凝集剤で溶解性リン除去を比較すると、MICS、PAC、 $FeCl_2$ の順に優れている。 $FeCl_2$ が悪い原因も pHと、引抜汚泥濃度が低いことによると考える。第2鉄塩の最適リン除去 pHは4といわれている。PACとMICSを比較すると、処理水の浮遊物、全リン除去ではPACが優れて、溶解性リン、有機物除去ではMICSが優れているという結果になっている。このことから浮遊物除去ではPACが、溶解性物質の凝集ではMICSが優れていると推察される。

3・6 金属塩汚泥の遠心分離機による脱水

硫酸アルミニウム、PAC、MICS、および $FeCl_2$ で凝集沈殿し、発生した汚泥を濃縮後、標準処理量 $1 \text{ m}^3/\text{H}$ の遠心分離機で脱水した。昨年度の硫酸アルミニウム汚泥の遠心脱水結果から、脱水助剤としてのアニオン系ポリマー添加の効果が見い出されているので、今年度もポリマーを乾泥当り 0.4 倍添加する実験、及びその対照としてポリマー無添加の実験を行った。実験結果を表-2に示す。ポリマー添加効果は固形物回収率、脱水汚泥含水率に表われている。ポリマー添加条件で各汚泥の脱水性をみると、固形物回収率は硫酸アルミニウム汚泥が92%と高く、他の汚泥はこれより26~38%も低い。脱水汚泥含水率は $FeCl_2$ が83.5%と最も低いが、硫酸アルミニウム汚泥はこれより1%高いだけである。以上より、遠心分離機による汚泥の脱水性の面からは、実験を行った金属塩凝集

表-2 遠心分離機による各種金属塩汚泥の脱水結果

凝 集 剤		硫酸アルミニウム		P A C		M I C S		$FeCl_2$	
乾泥に対するポリマー添加量(%)		0	0.45	0	0.37	0	0.37	0	0.44
浮遊物 (mg/L)	原 汚 泥	7260		8330		11790		2470	
	分 離 液	5310	570	7130	2930	10080	5080	1790	850
含 水 率 (%)	原 汚 泥	98.6		98.5		97.8		98.8	
	分 離 液	98.8	92.1	98.4	98.8	97.9	98.3	98.9	98.9
	脱 水 汚 泥	85.9	84.5	87.9	88.1	86.4	84.8	85.1	83.5
脱水汚泥として回収した固形物(%)		27.8	92.4	15.3	66.3	7.7	54.3	26.0	64.0

実験条件 遠 心 力: 4000 G

ポリマー: アニオン系 PA528

汚泥供給量: $1 \text{ m}^3/\text{H}$

ブレード長さ: 1.5~2.4 mm

回 転 速: 10~11 rpm

水処理における凝集剤添加量: $P-D=1.5 \text{ mg/L}$ に対し3倍モル

117

剤の中では硫酸アルミニウムが優れている。

4・7 石灰沈殿池越流水の直接汚過

石灰沈殿池をキャリオーバーした浮遊性のリン酸カルシウムは、通常の石灰処理プロセスであるアンモニアストリッピング、再炭酸塩化と流下しpHが低下するにしたがい再溶解する。このため、この後に続く汚過池の処理水のリンはほとんど溶解性リンで、しかも沈殿池越流水の全リン（浮遊性+溶解性のリン）にほぼ等しくなる。このため石灰沈殿池越流水の浮遊性リンを除去できれば、最終処理水の全リンは大巾に低下する。例えば、沈殿池越流水の全リン、溶解性リンの本年度の平均値はそれぞれ0.241、0.135 $\text{mg} \cdot \text{P} / \text{L}$ で沈殿池越流水の浮遊物を除去できれば、全リンは約60%に低下すると予測される。そこで石灰沈殿水の直接汚過を試みた。この方法で考えられる問題点は、汚過池に発生する炭酸カルシウムのスケールである。このスケールは大気と接触するところで多く発生するということから、汚過池流入水は石灰沈殿池からもぐりて取水し、汚過池への流入も汚材上部水位の中間地点とした。汚過池は2層汚過池とした。この直接汚過実験の結果、浮遊性リン除去率は約70%となり、全リンは流入水の0.069 $\text{mg} \cdot \text{P} / \text{L}$ から、処理水は流入水の52%になる0.036 $\text{mg} \cdot \text{P} / \text{L}$ に低下した。しかし、汚材内部のスケール発生が著しかった。特にアンスラサイト上部と、アンスラサイト・砂の境界部で多く発生し、時にはウズラの玉子大になった。これらのスケールは1日1回の洗浄、及び逆洗膨張比を50%にあけても完全に除去できず、実験続行のため、たびたび塩酸によるスケール溶解を必要とした。以上のことから、石灰処理水の直接汚過は汚材内部の炭酸カルシウムのスケール発生のため、非常に困難で、石灰処理水中の浮遊性リンの再溶解防止のためには、石灰沈殿池における浮遊物除去を改善することが必要と考えられる。

4・8 硫酸アルミニウム汚泥のリン除去能力

昨年度の調査で硫酸アルミニウム汚泥、石灰汚泥にリン除去能力が存在し、硫酸アルミニウム系列石灰系列とも沈殿汚泥の返送で処理水の溶解性リン、全リンが著しく低下することが見い出された。昨年度は、この余剰汚泥のリン除去に関し、石灰汚泥について室内実験を行ったが、本年度は硫酸アルミニウム汚泥について実施した。図-1は京都パイロットプラント緩集沈殿池の汚泥返送を行っていない時期の硫酸アルミニウム汚泥と、硫酸アルミニウムを一定量づつ2次処理水に添加し、10分間の急速攪拌後、溶解性リン（1.2 μ のミリポア汚過）を分析した結果である。硫酸アルミニウムを添加しなくても、約300 mg / L の汚泥で80%の溶解性リンが除去されている。硫酸アルミニウム汚泥にはリン酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、その他が含まれているが、このうち水酸化アルミニウムにリン除去能力があると考え、水酸化アルミニウムを多量に含む浄水場汚泥を用い、先に述べた手法でジャーテストを行った。この結果、汚泥添加量の増加とともに溶解性リン除去率

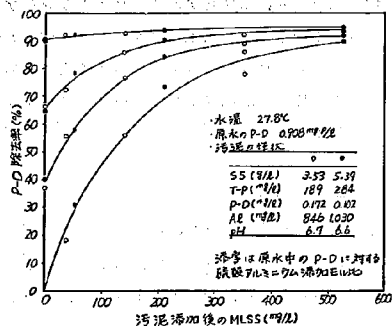


図-1 硫酸アルミニウム汚泥によるリン除去

118

表-3 硫酸アルミニウム添加・連続攪拌実験
原水：pH=7.54、P-D=2.170mg/L 水温：20℃

モル比 攪拌時間	1		2		3	
	pH	P-D (mg/L)	pH	P-D (mg/L)	pH	P-D (mg/L)
10分	7.59	1.455	7.50	0.850	7.19	0.511
1時間	7.58	1.428	7.29	0.759	7.18	0.406
2時間	7.58	1.423	7.28	0.731	7.18	0.528
5時間	7.57	1.384	7.27	0.666	7.17	0.323
10時間	7.51	1.378	7.24	0.671	7.13	0.313
1日	7.56	1.505	7.25	0.668	7.22	0.289
2日	7.57	1.259	7.29	0.664	7.16	0.500
3日	7.52	1.500	7.25	0.683	7.18	0.509
5日	7.29	1.330	7.23	0.680	7.14	0.511

表-4 硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム
添加連続攪拌実験
原水：pH=7.84、P-D=6.955mg/L 水温：20℃

攪拌時間	硫酸アルミニウム		水酸化アルミニウム	
	pH	P-D (mg/L)	pH	P-D (mg/L)
10分	7.70	0.159	7.80	4.991
1時間	6.91	0.118	7.68	4.928
2時間	6.80	0.151	7.50	4.694
5時間	6.82	0.114	7.54	4.684
10時間	6.65	0.101	7.35	4.616
1日	6.77	0.092	7.45	4.416
3日	6.60	0.104	7.10	4.372
4日	6.71	0.110	7.20	4.840
6日	6.55	0.095	6.85	3.940
10日	5.55	0.047	6.12	3.892

が増加した。約250mg/Lの添加で除去率は80%に、また約400mg/Lで90%になっている。

表-3は硫酸アルミニウム添加量を原水の溶解性リンに対し1、2、3倍モルとし、攪拌を続け、攪拌時間10分から5日までに9試料を採取し、溶解性リンを分析したものである。どのモル比でも攪拌時間が長くなるにしたがって2日目までは溶解性リンは減少し、反対に3日、5日では増加している。2日目の値は10分の、モル比1、2、3でそれぞれ85、80、59%になっている。表-4は同様の実験を硫酸アルミニウムと水酸化アルミニウムについて、モル比を3として行ったものである。3倍モルの水酸化アルミニウムの添加では、攪拌時間が長くなるにしたがって溶解性リン除去率が増加し、3倍モル添加で、10分攪拌の28%から10日目の50.2%まで向上している。以上の結果から、硫酸アルミニウム汚泥のリン除去能力に関し、次のように知見が導かれる。

- 1) 硫酸アルミニウム添加後、攪拌を続けると2～3日目まではリン除去率が向上する。
- 2) 水酸化アルミニウム添加後、攪拌を続けるとリン除去率は攪拌時間の経過とともに向上する。
- 3) 水酸化アルミニウムを多量に含む浄水場汚泥にもリン除去能力が存在する。
- 4) 以上より、水酸化アルミニウムとリン酸アルミニウムを含む硫酸アルミニウム汚泥の返送によって少なくとも、水酸化アルミニウムがリン除去率向上に作用する。この原因は、下水と水酸化アルミニウムの接触チャンスが増えるためと考えられる。しかし、汚泥返送率、あるいは汚泥のSRTには限界があり、ある程度以上に大きくなるとかえってリン除去にマイナス効果が予想される。

4. 今後の問題点

今年度の調査結果のうち、汚泥返送、傾斜管の挿入、ポリマー添加の相乗効果の検討について明確な傾向を見い出せなかったため、来年度は2系列の縦集沈殿装置の1系列を対照として追実験を行う必要がある。さらに、硫酸アルミニウム汚泥の最適汚泥返送方法をリン除去率向上のみでなく、浮遊物除去の面からも検討する予定である。

119

7. 窒素の除去に関する調査

三次処理研究室 室 長 安中徳二

研究員 福井憲司

初山孝一

水質研究室 室 長 村上 健

研究員 波部春樹

小森行也

1. まえがき

下水処理場からの放流水にはかなり高濃度の窒素化合物が含有されており、その成分はアンモニア性窒素、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、有機性窒素に大別されるが、その形態は季節によって変化し、夏季においては硝酸性窒素、その他の季節ではアンモニア性窒素が主成分となる。窒素化合物が放流先で問題となるのは富栄養化をもたらす栄養塩の1つと考えられているためなどであるが、中でもアンモニア性窒素が問題となるのは放流先で水中の溶存酸素を消費すること、魚類にとって有害であること、下流側の浄水場での塩素要求量を増加させることが上げられる。

下水の一次処理および二次処理によって流入水中の窒素の20~40%は除去されるが、通常の生物処理を主体とする処理ではそれ以上の窒素を除去することは困難である。このため三次処理によって窒素を除去することが検討されている。

2. 研究目的

本調査は三次処理の実施に備え、室内実験およびパイロット実験によって各種三次処理プロセスによる最適処理条件の確立、付随して生ずる問題点の解明を行ない、施設設計に必要な資料を得るために行なっているものである。

3. 調査方法

三次処理による窒素の除去プロセスとしては生物学的硝化-脱窒素、不連続点塩素処理、選択的イオン交換、アンモニアストリッピングなどが知られている。本調査では不連続点塩素処理と選択的イオン交換について室内実験あるいはパイロット実験を実施した。

4. 不連続点塩素処理

不連続点塩素処理はアンモニア性窒素（以下、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と略）の除去方法の1つであるが、京都市烏羽下水処理場内にパイロットプラントを設置して実験を行なっている。このプラントは流入水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ を連続的に測定しながら、その濃度に対して一定割合の次亜塩素酸ソーダを注入する方法（フィードフォワード制御）で自動運転を行なっている。また、下水中の有機物と塩素が反応してクロ

ロホルム等の生成が考えられるため、今年度から有機塩素化合物の生成状況と生成物質の活性炭による除去効果についての検討を開始した。

4.1 アンモニア性窒素の経時変化

パイロットプラントでは塩素処理施設への流入水の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度を比色式自動分析計で連続的に測定している。図-4.1~4.3はその結果をまとめたものである。

鳥羽下水処理場は我国の代表的な大規模下水処理場であり、標準活性汚泥法によって処理を行なっている。不連続点塩素処理施設への流入水は二次処理水を急速通過した水、あるいはさらに活性炭処理した水であり、これらの処理過程で1度ないし2度地下水槽を通過するため、二次処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ の濃度変動に比べて変動巾が小さくなり、時間的な遅れも生ずる。また、分析計の測定時間が約40分必要なため、さらに時間的なずれがでる。

図-4.1は昭和50年10月から52年3月までの $\text{NH}_3\text{-N}$ の月変動を示したものであり、月平均濃度は 10.85 mg/L であった。8月、9月の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が他の月に比べて低いのは二次処理までの過程で硝化のおこっているためである。また、昭和50年と51年の冬季における $\text{NH}_3\text{-N}$ の値がかなり異なることは冬季であっても生物処理の運転条件によって $\text{NH}_3\text{-N}$ の濃度をある程度おさえることができるといえよう。

図-4.2はアンモニア性窒素の日変動を示したものである。同図より $\text{NH}_3\text{-N}$ はかなり規則的な週変動をすることがわかり、その濃度は月曜日に最も低く、土曜日に最高となった。その変動巾は平均値に対して $-57.3 \sim 31.9 \%$ であった。月曜日に $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が最低となるのは日曜日に処理場への流入水量が減少するためエプレーション時間が増大して処理効率上がるか、あるいは硝化がおこるためではないかと考えられる。

図-4.3は $\text{NH}_3\text{-N}$ の時間変動を示したものである。1日の変動巾は最小で $-7.4 \sim 11.8 \%$ 、最大で11月29日曜日の $-34.2 \sim 50.7 \%$ であった。1日の内で $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が最大となるのは15~17時にかけてであるが、実際の二次処理水の場合には2~3時間前になるものと考えられる。

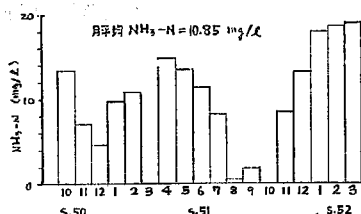


図-4.1 $\text{NH}_3\text{-N}$ の月変動

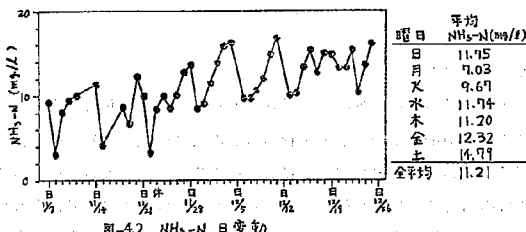


図-4.2 $\text{NH}_3\text{-N}$ の日変動

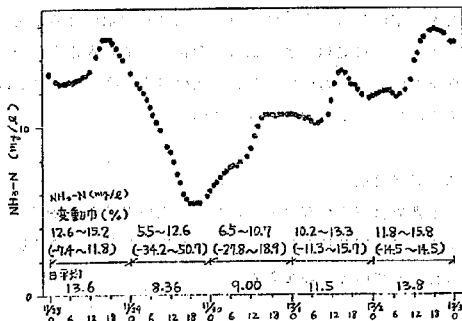
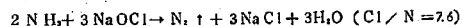


図-4.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ の時間変動

4.2 自動制御

前述のように、下水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ はかなり大きな経時変化があるので、不連続点塩素処理のような化学反応で $\text{NH}_3\text{-N}$



-N を除去する場合には、水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ の量に対して注入する塩素量を制御した方が有利である。例えば、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が日平均に対して ± 10 、 ± 30 、 ± 50 多の Sinカーブで変動すると仮定すれば、 Cl/N を重量比で 7.6 に制御すれば $\text{NH}_3\text{-N}$ の除去率は常に 100 多であるが、同量の塩素を定量注入した場合には過不足が生ずるため、原水の $\text{NH}_3\text{-N}$ の変動が大きいくほど除去率は低下する。その関係を模式的に示したのが図-44である。

実際に不連続点塩素処理の自動制御を行なうには Cl/N 比だけでなく、さらに次の点を考慮しなければならない。

1) 下水に塩素を注入した場合にはトリクロロアミン、硝酸の生成、水中の還元性物質や有機物に消費される塩素があるため、塩素の注入量は $\text{Cl}/\text{N} = 7.6$ より多くする必要がある。二次処理水、急速濾過水の不連続点は Cl/N でそれぞれ 10 および 9 付近であるが、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が高くなった場合には Cl/N が小さくなり、亜硝酸性窒素が高濃度で存在する時には Cl/N が大きくなる。

2) $\text{NH}_3\text{-N}$ の高除去率を短時間で達成するには塩素処理水の PH を中性付近に保つ必要がある。塩素源として塩素水を用いると PH が低下するため、アルカリの添加が必要になる。PH 調整用のアルカリとして苛性ソーダを用いるとその使用量は注入塩素量の 1~1.5 倍 (重量比) である。次亜塩素酸ソーダで塩素処理を行なう場合には PH 調整の必要がない。

塩素ガスは次亜塩素酸ソーダに比べて安価ではあるが、塩素ガスから塩素水をつくる場合にその濃度は 500ppm Cl_2/L 前後である。仮りに $\text{NH}_3\text{-N}$ 10mg/L、 $\text{Cl}/\text{N} = 10$ で処理すると処理水量に対して 20 多の塩素水を注入しなければならないため実用的とはいえない。これに対して次亜塩素酸ソーダを用いれば市販品の濃度が 12% (W/V) 以上であるため 処理水量の 0.1 多以下で済むことになり、苛性ソー

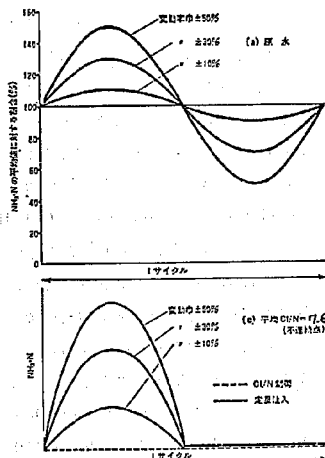


図-44 原水および処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ の変動パターン

表-1 塩素処理および塩素-活性炭処理による $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率

	塩素処理による $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率 (%)	塩素-活性炭処理による $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率 (%)
5	12.0	53.2
6	39.3	69.2
7	64.2	79.6
8	88.3	91.5
回帰直線	$\ln R = 0.6490 \cdot \ln \text{Cl}/\text{N}$ -0.5210	$R = 12.519 \cdot \ln \text{Cl}/\text{N}$ -7.996
相関係数	0.9549	0.9955

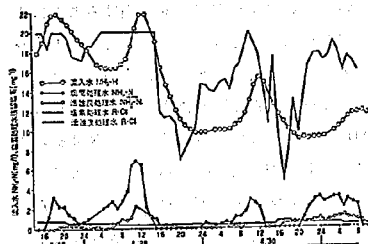
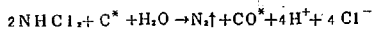
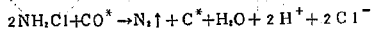


図-45 Cl/N 自動制御の運転結果 ($\text{Cl}/\text{N} \approx 9.5$)

ダの溶解槽なども不要である。

3) 制御系が完全でない場合にはかなり高濃度の塩素が残留するので、この残留塩素を除去するために活性炭を使用する。活性炭は使用している間に触媒的な効果を示すようになり、残留塩素の除去だけでなく脱窒反応にも関与する。



C*: 活性炭、CO*: 触媒の効果をもつ活性炭

表-41は本パイロットプラントで使用していた活性炭を用いてその効果を室内実験で確認した結果を示したものである。同表から、制御系が不完全なために、注入塩素量の不足したような場合でも活性炭の働きによってかなりのNH₃-Nを除去できることがわかる。また、塩素処理水を空筒ベースで5分、10分、15分、20分と変えて活性炭に接触させた結果、接触時間の差によるNH₃-N除去率の差は認められなかった。従って、活性炭との接触時間は残留塩素あるいは有機塩素化合物の除去効果により決定される。残留塩素除去に必要な接触時間は空筒ベースで10分以上であった。

本パイロットプラントではフィードフワード方式で自動運転を行なっているが、さらに厳密な制御をするためにフィードバックをかけなかったのは遊離残留塩素を精度よく測定できる計器のないこと、フィードバックをかけることにより制御系が振動する可能性のあることなどの理由である。図-45はCl/N=2.5に保つよう自動運転を行なった一例を示したものである。流入水のNH₃-Nが増大する時にはNH₃-N分析計の測定に要する時間遅れのため塩素の注入量が不足し、塩素処理水中にNH₃-Nが残る。しかし、活性炭を通過した後はNH₃-Nがさらに減少しており、現在のフィードフワード制御のみによってもNH₃-Nの除去率は90%以上が得られている。

4.3 有機塩素化合物の検索

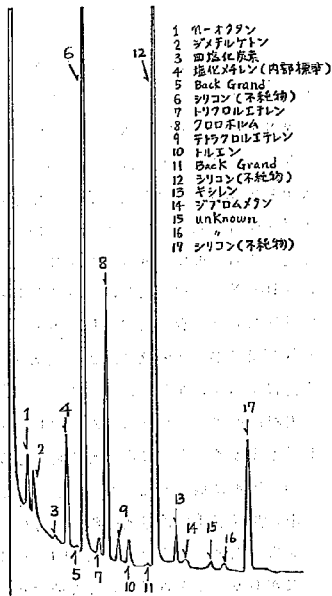


図-46 低級ハロゲン化物の同定

1	unknown	13	メチルエチルベンゼン
2	トルエン	14	メチルプロピルベンゼン
3	シクロヘキサン	15	ジクロロベンゼン
4	シクロヘキサン	16	unknown
5	テトラフルオロエチレン	17	"
6	クロロホルム	18	"
7	エチルベンゼン	19	"
8	クロロホルム	20	1,2,4-トリクロロベンゼン
9	トリフルオロエチレン	21	1,2,3-トリクロロベンゼン
10	unknown	22	unknown
11	"	23	"
12	"	24	"

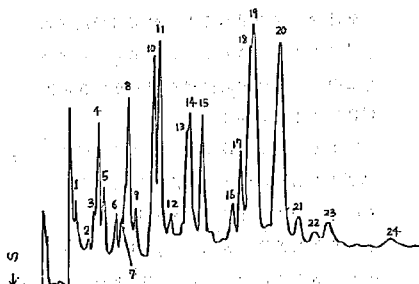


図-47 芳香族ハロゲン化物の同定

127

1974年、米国のニューオリンズで塩素処理された水道水が発ガン率と関係があるのではないかとハリス博士の論文が発表されて以来、米国内では水道水中の有機塩素化合物について大規模

な調査が実施され、クロロホルム等が各地の水道水中にかなりの濃度(ppbオーダー)で存在することが明らかにされた。

下水の塩素処理では消毒を目的として数ppmあるいはそれ以下の塩素を入れる処理が一般的であるが、本文で述べている $\text{NH}_3\text{-N}$ の除去を目的とした不連続点塩素処理ではさらに厳しい条件下にあるため、その処理水を用いて有機塩素化合物の検索を実施した。

図-4.6は不連続点塩素処理水中の低級ハロゲン化物をガスクロマトグラフ-マススペクトル装置(以下、GC-MSと略)により同定した結果を示したものである。この中でハロゲン化物としては四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、ジブロムメタンの5成分である。図-4.7は芳香族ハロゲン化物についてGC-MSで同定した結果を示したものである。芳香族ハロゲン化物としてはモノクロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、1,2,4-トリクロルベンゼン、1,2,3-トリクロルベンゼンの5成分であったが、さらにジブロムクロルメタン、ブロモホルムも検出された。以上のようにハロゲン化物として12成分がGC-MS的に確認されたが、この中に臭素化合物が3成分含まれている。臭素化合物が塩素処理によって生成するのは水中に溶解している微量の臭素イオンが塩素により活性化されて有機物と反応するためであるといわれているが詳細は明らかにされていない。

図-4.8は低級ハロゲン化物として同定された5成分についての定量法を示したものである。ジプロ

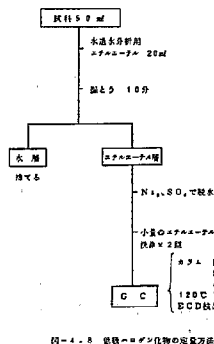


図-4.8 低級ハロゲン化合物の定量方法

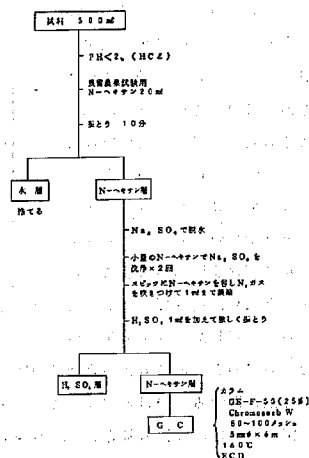


図-4.9 芳香族ハロゲン化合物の定量法

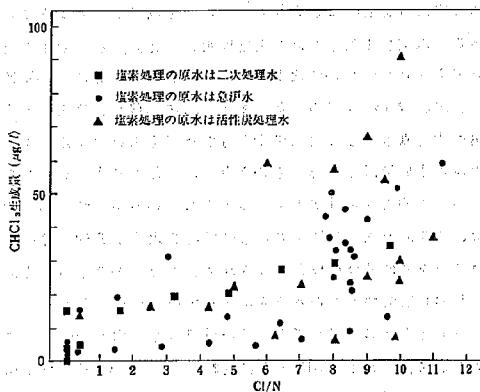
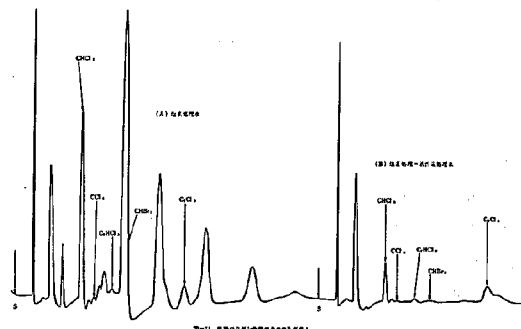


図-4.10 塩素注入量とクロロホルム生成量の関係

ムメタン以外の4成分はこの定量条件下で定量可能であったが、ジブロムメタンは分離不十分のため定量できなかった。図-4.9は芳香族ハロゲン化合物の定量条件について示したものである。この中でモノクロルベンゼンは分離不十分のため、ジブロムクロルメタンは純品が入手できなかったために定量できなかった。



同、上述したハロゲン化有機物の同定および定量方法の詳細については「下水中の塩素化合物の分析方法に関する調査報告書」にまとめてある。

図-4.10は塩素の注入量とクロロホルム生成量の関係について示したものである。同図よりCl/N=8付近まではクロロホルムの量がほぼ一定であるが、それ以後は増加傾向を示すことから不連続点付近まで塩素の注入量を上げるとクロロホルムの生成量が多くなることを示している。塩素を注入しない二次処理水、急速汚過水、活性炭処理水においてもクロロホルムの検出された試料があり、その平均値はそれぞれ5.1、3.2、5.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ であった。また、二次処理水、急速汚過水、活性炭処理水を原水として塩素処理を行なっても水質的な差によってクロロホルム生成量に差は認められなかった。原水の水質が良好なほどクロロホルムの生成量は少なくなるとされているが、図-4.12にその傾向が認められなかったのは二次処理

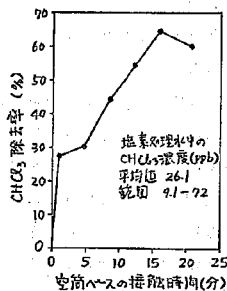


図-4.12 活性炭接触時間とクロロホルム除去率の関係

水、急速汚過水、活性炭処理水の平均的水質がTOCでそれぞれ12.2、18.8、10.3 mg/L であり、水中にかなりのTOC成分が残されていたためと考えられる。

図-4.11は活性炭処理水を原水として塩素処理した水を低級ハロゲン化合物について定量したクロマトグラムと塩素処理水をさらに活性炭処理した水についてのクロマトグラムを示したものである。塩素処理の条件は原水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度20.0 mg/L 、Cl/N=2.5で処理し、処理水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は0.08 mg/L であった。活性炭処理の条件はタケダX-7000を360 L 充填して空筒ベースで207分の接触時間である。塩素処理水および活性炭処理水のクロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレンの定量値はそれぞれ47、<0.02、<0.2、1.9 $\mu\text{g}/\text{L}$ および10、<0.02、<0.2、1.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ であった。塩素処理水のクロマトグラムには同定された成分以外のピークがかなり多数あらわれているため今後さらに検討する必要がある。活性炭処理水にはクロロホルムとテトラクロルエチレン以外の成分がほとんど検出されていないのはこのクロマトグラムが新活性炭に塩素処理水の通水を開始して3日目のものであるためである。しかし、他の成分についても通水量が多くなるに従ってしだいに検出してくる。

125

クロロホルムは最も破壊しやすい物質であるが、活性炭への接触時間20.7分で処理した場合に1週間から4週間目までのそれぞれの週の平均除去率はそれぞれ80.0、55.9、53.5、40.4%であった。従って、クロロ

表-4.2 有機塩素化合物の定量値

	O Cl ₄ (μg/l)	C ₂ HCl ₃ (μg/l)	O ₂ Cl ₂ (μg/l)	m,p-DCB (μg/l)	O-DCB (μg/l)	2,4-TCB (μg/l)	2,5-TCB (μg/l)	CH B ₂ (μg/l)
原水	測定回数	8	8	8	2	2	2	0
	定量回数	2	0	4	0	2	1	0
	平均値	0.16	<0.2	1.65	<0.1	1.07	0.17	-
塩素処理水	測定回数	26	26	20	11	2	10	9
	定量回数	8	2	19	5	2	9	2
	平均値	0.21	2.6	3.28	0.2	0.75	0.60	1.5
活性炭処理水	測定回数	22	22	21	5	3	6	2
	定量回数	2	5	19	1	3	1	0
	平均値	0.29	5.7	1.63	0.55	0.70	0.11	<0.1

注) 定量回数とは定量限界以上の定量値の得られた回数

ホルムは1週間後にはその50%近くが破壊することがわかった。また、この4週間の運転中に活性炭で除去されたクロロホルムの量は54.8μg・CHCl₃/g活性炭であった。

図-4.12は活性炭接触時間とクロロホルム除去率の関係を示したものである。塩素処理水中のクロロホルムを除去するには15分以上の接触時間が必要である。

クロロホルムは水中に残留塩素が存在すると時間を経るにつれて濃度が高くなるといわれている。このため、不連続点前、不連続点付近、不連続点後の塩素処理水について塩素注入直後と24時間後のクロロホルム濃度を測定した結果、それぞれ12.0から14.0、39.0から43.0、88.0から260μg/lであった。不連続点後の条件で処理された水が時間の経過によって最も大きな濃度変化を示した。

表-4.2はクロロホルム以外の成分について定量した結果をまとめたものである。塩素処理以前の水についても若干の化合物が検出されたが、中でもテトラクロロエチレンと1,2,4-トリクロロベンゼンが高い頻度であった。塩素処理後ではすべての成分について検出頻度が高くなった。活性炭処理後ではテトラクロロエチレン、0-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンの検出頻度が高く、これらの成分は活性炭からの破壊が早いことを示すものであろう。

下水処理場で消毒のために実施している塩素処理では塩素処理前の水に比べてハロゲン化有機物の濃度が高くなる傾向は認められなかった。

4.4 今後の問題点

不連続点塩素処理施設の自動運転によって下水中のNH₄-Nの90%以上を除去することは可能であるが、過剰に塩素を注入するとクロロホルム等の生成量が増加し、塩素の無駄でもあるためさらに制御系の改良をする必要がある。今回、ハロゲン化有機物除去に使用した活性炭はカルゴン炭などに比べてミクロポアの割合が小さいため、クロロホルム等の破壊が早かったとも考えられるため、他の活性炭を用いて吸着能の試験を行なう予定である。

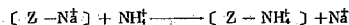
また、水質的な差あるいは消毒レベルでの有機塩素化合物の生成状況、今回同定されなかった成分についてさらに検討していく予定である。

5. 選択的イオン交換による窒素除去

天然に存在する鉱物性のゼオライトは瀬戸内海沿岸を除いて広く分布し、比較的埋蔵量も多く価格も低廉である。鉱物学的には沸石群に属し、国内で産出するのは主にクリノプチロライトとモルデナイトである。ゼオライトは高い陽イオン交換容量と液中のアンモニウムイオン（以下 NH_4^+ ）に対する高い選択吸着能を持ち、汚水処理への利用に期待される点が多い。そこで粒状ゼオライトの選択的イオン交換による下水中のアンモニア性窒素（以下 $\text{NH}_3\text{-N}$ ）除去を実用化するに当たって考慮すべき問題点や運転条件の検討を行った。

予想される実用プラントを図-5-1、2で示す。同図は再生（処理）

に NaCl を使用した場合のプロセスである。2次処理水はゼオライトの目づまりを防ぐため浮過処理を先行させる。浮過水は並列もしくは直列に設置されたゼオライトの充填塔を通過する。このとき液中の NH_4^+ はゼオライトに吸着され、代りに Na^+ が放出される

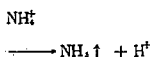


アンモニアで飽和されたゼオライトは処理系列から切り離されて再生系列に送られる。

再生は高濃度の Na^+ を含む再生液をゼオライト層に通過させると NH_4^+ は Na^+ と置換される。



NH_4^+ を高濃度を含んだ再生廃液は再生能力を回復させるためアンモニア・ストリッピングでアンモニアガスとして分離放出させる。



アンモニアガスは硫酸に接触させ、硫酸アンモニウムとして回収する。

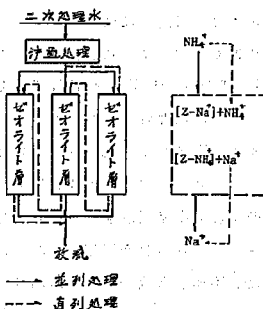


図-5-1 ゼオライトによる窒素除去フロー(1)

(再生)

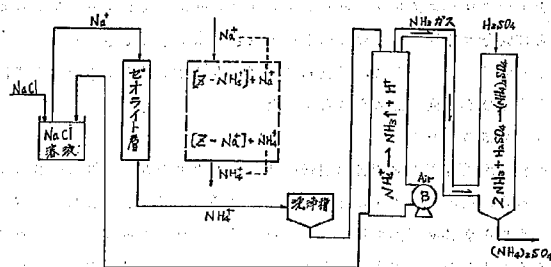


図-5-2 ゼオライトによる窒素除去フロー(2)

NH_4^+ が除かれた再生液は再生液タンクに戻し、 NaCl を添加して Na^+ の不足分を補う。再生が終了したゼオライト塔は再び処理系列に戻され吸着を開始する。

吸着時に $\text{SV} = 20$ （ゼオライト充填量の20倍の液量を1時間に流すこと）の時、通水量が $\text{CV} = 600$ （充填量の600倍の液量）で破過し、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は原水濃度が 10 mg/L で約80%、 20 mg/L で約60%得られ、また1g当りの吸着量は 10 mg/L のとき約5mg、 20 mg/L のとき約7mg/Lであることは前年

128

表-5-1 一般性状確認試験結果

陽イオン交換容量(C.E.C.)測定結果

測定項目	産地・種類	蔵王	白河	板谷	ニッ井	大田	白石	梨部	大森	ニッ井
		Morde.	Morde.	Clino.	Clino.	Clino.	Morde.	Morde.	Morde. Clino.	Morde. Clino.
C.E.C.	Schöllenberger法	176	160	156	140	125	162	97.6	57.1	123
	(m.e./100g)	166	167	150	134	114	160	95.1	46.7	151
	Schofield法	155	158	151	151	120				
	(m.e./100g)	153	169	148	142	124				

動水耐腐蝕試験結果

体積に対する腐蝕度 (%)	4.4	4.0	7.7	1.5	11.5	—	—	—	—
重量に対する腐蝕度 (%)	—	9.3	31.0	6.6	28.5	—	—	—	—

耐薬品(アルカリ)性試験結果

損率 (%)	B.L. 蒸留水	97.1	87.6	97.2	39.2	88.2			
	NaOH 0.01N	89.0	88.7	97.9	42.5	89.1			
	NaOH 0.1N	79.6	78.5	95.3	32.7	81.8			
	NaOH 1N	80.4	75.0	97.8	36.7	87.1			
	NaOH 5N	88.5	84.0	98.8	63.9	90.0			
	Ca(OH) ₂ 0.01N	87.1	84.9	96.3	37.7	86.2			

(注) (1) Morde.: Mordenite

Clino.: Clinoptilolite

(2) 腐蝕度 (%) = $[1 - \{ \text{初期体積(重)} - \text{通水後体積(重)} / \text{初期体積(重)} \}] \times 100$ (3) 損率 (%) = $[1 - \{ \text{全重量} - 20 \text{ mesh のふるいを通りし重量} / \text{全重量} \}] \times 100$

(4) C.E.C. の測定法は図-5-3に示す

にアルカリ溶液 200 cc を加え 24 時間振とうさせ水洗乾燥後 20 mesh のふるいにとどまる重量を測定してこれによる減少度を調べた。

この条件では振とうによる損率が大きくアルカリによる粒子の破壊はよく表われていないが、ニッ井クリノプロライトが 5 N で損率がその他の条件に較べて倍になっている点に代表されるようにアルカリの添加量が極端に多くなると構造の破壊が進むようであるが、添加量が少ない限りにはその影響はほとんど見られない。この条件では振とうによる物理的損失が大きいがそれでも薬液中における強度はニッ井クリノプロライトが優れていると思われる。

このプロセスに適したゼオライトの条件は、1) 陽イオン交換容量が高いこと、2) 物理的強度に富んでいること、3) アルカリに強いこと、等があげられるが以上の結果から三つの条件を満足しているのはニッ井クリノプロライトであると思われる。

5.1.4. ゼオライトのアンモニウムイオンの選択性

ゼオライトの 2 種のイオンの親和性の相違 (選択性) を表わすものとして平衡図がある。NH₄⁺ と他陽イオン (Me) の平衡図は横軸に通水前の溶液中の 2 つのイオンの割合 (NH₄⁺/NH₄⁺+Me) を、縦軸に通水後平衡状態になったときのゼオライト中の 2 つのイオンの割合 (Z-NH₄⁺/Z-NH₄⁺+Z-Me) の割合をとったもので NH₄⁺ の選択性が高ければ曲線は上に凸となり、低ければ凹となる。

選択性のもつ意味は NH₄⁺ を他の陽イオンに変えようとする時 NH₄⁺ の選択性が高いほど NH₄⁺ の流出が少なくなり、かつゼオライト中の吸着能力が増大するということである。選択性が高いということは吸着という点からみると大変都合が良いが、逆に再生という点からみると不利であり大変都合が悪く、再生の際には Me 濃度を高くすると pH を上げてやるとかして選択性が小さくなるような条件で行な

ければならない。

選択性の測定には前述の5種のゼオライトを対象に行い、ニツ井クリノブチロライトについては NH_4^+ と Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ との選択性を調べ、他の4種類については NH_4^+ と Na^+ との選択性のみについて調べた。測定には粒度20~28meshのものを、Na型〔Ca型、Mg型、K型〕にしたゼオライト5gをカラムにつめ NH_4^+ と Na^+ 〔 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 〕=0.1Nに調整した溶液1Lを $\text{S/V}=10$ で流し、 NH_4^+ と Na^+ との割合が1:8、2:8、4:6、6:4、8:2、9:1、10:0に調整した7種の溶液を用いた。

図-5・4はニツ井クリノブチロライトの NH_4^+ の選択性を表わした平衡図である。この結果から選択性の高いのは $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の順となり、これはAmesによっていわれた選択性

と一致する。またゼオライト中の陽イオンの最大容量 q_0 はゼオライトの型によって異なっていることもわかる。他の4種類のゼオライトの NH_4^+ — Na^+ の選択性や q_0 もニツ井のものと同様な値を示すので、選択性の傾向は他のものも同じと思われる。

NH_4^+ は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} に較べて選択性が非常に良いので良好な再生効果を得るためには Mg 、 Ca の濃度を上げなければならない不都合が生じ、溶解度の問題もからみ実用的でないと思われる。 K^+ は NH_4^+ より選択性が良く再生には低濃度でも良好な結果が得られるが、吸着では大きな欠点となる。

q_0 は理論的にはC.E.C.〔測定には天然型ゼオライトを使用〕の値と一致するはずであるが、実際は前述したようにそれぞれ異なった値を示し、最も高いNa型ではCa型、Mg型の約2倍、K型の5割増、天然型の2割増〔C.E.C.と比較〕の交換容量を持っている。このことは選択性を考慮しても実際に NH_4^+ を最も吸着するのはNa型ゼオライトであることを示す。

以上から吸着前にゼオライトをNa型にしておき、Na塩で再生することは、吸着には最も有利であり再生もK塩ほどではないにしろ比較的低濃度で行うことが可能でありMg塩、Ca塩、K塩等を用いるより問題の少ない方法と言える。

5.2 再生実験

再生実験は再生液の最適Na濃度と最適pHの組み合わせと最適通水速度を求めることを目的とした一過式再生実験と、再生液量の減少と液中のアンモニア濃度を高めることを目的とした循環式再生実験を行った。図-5・5に一過式再生と循環式再生のフローを示す。

5.2.1 一過式再生実験

再生実験はアンモニアを吸着させたゼオライト（ニツ井クリノブチロライト）をφ25.2mmのカラムに高さ60mm（300cc）に充填し再生液を通水した。

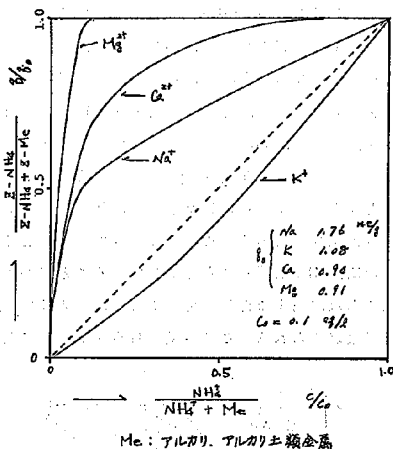


図-5・4 イオン交換平衡図 (NH_4^+ 置換性)

最適Na濃度と最適pHの組み合わせを求める実験はNa濃度を0.05、0.1、0.5、1、5 Nの5段階、pHを9、10、11、11.5、12の5段階の組み合わせの25種類の再生液をSV=12で5時間通水した。また最適通水速度を求める実験では前述の実験より求めた最適条件で液量18 LをSV=5、10、20、50、100の5段階で通水した。

図-5・6は各Na濃度とpHの組み合わせによる再生液を5時間通水したときの再生率を調べたもので、Na濃度およびpHが高くなるほど再生率は上昇している。これにより再生効果の上昇はNa濃度を上げることのほかpHを上げることも重要であることがわかる。Na濃度が1 N以上ならばほぼ完全な再生が可能であり、0.5 NでもpHが11以上なら同様な効果が得られる。この結果から再生液の最適条件はNa濃度が0.5 N

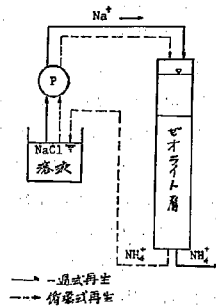
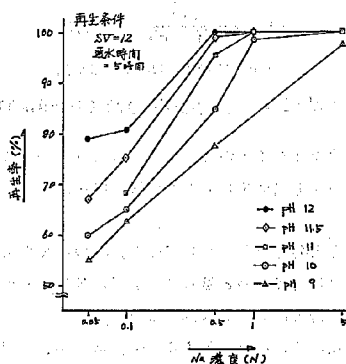


図-5-5 再生方式フロー



(注) 再生率(%) = 再生液への溶入Na-N量 / ゼオライトへの吸着Na-N量 × 100

図-5-6 一過式再生実験結果(Na濃度とpHの影響)

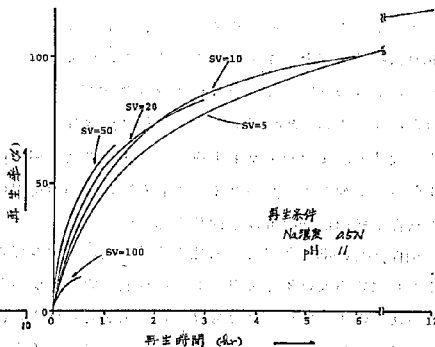


図-5-7 一過式再生実験結果(通水速度の影響)

pH11が適当であると判断できる。

通水速度は遅ければ単位通水量当りの接触時間は長くなって再生率は高くなり、少ない液量で高い再生効果が得られる。しかし通水速度を遅くすることは同一流量を流すのに長時間を要し、必ずしも再生時間の短縮とはなり得ない。図-5・7は各通水速度における再生率を再生時間によって比較したものである。同時間における再生率はSVが5～50の範囲で良好であり、この範囲ではSVが高くなるほど良くなる傾向があるがその差はそれほど大きくない。

一過式再生ではSVを上げることによって得られる多少の再生効果の上昇あるいは再生時間の短縮によるメリットは再生液量の増大によるデメリットと比較して明らかに小さい。これにより一過式再生では最適通水速度としては低く抑えた方が有利であると思われる。

5.2.2 循環式再生

実験には一過式再生実験で求めた条件(Na濃度0.5N、pH11)を用いBV(充填ゼオライトの体積)

の3、6、9、12、15倍の再生液を用いてSV=20で通水した。

図-5.8は循環式再生の時のNH₄-N、pHの動向を表わしたものである。循環再生では原液、処理液とも1時間程度で平衡状態となり以後再生はほとんど進行しない。

表-5.2は各再生液量の再生終了時の再生率とNH₄-N濃度を表わしたものである。再生液量は6BV以上なら液量が増しても再生率はあまり上昇せず、逆にその分だけNH₄-N濃度は低下する。また循環再生では原液のpHが再生開始後、急激に低下し再生能力の減少を招いていると思われ、原液のpHを常に設定値(pH11)となる様に保障すると再生率、NH₄-N濃度も増加する。

以上から循環式再生では液量を増しても再生能力はほとんど増加せず、その能力は一時間程度で飽和に達する。また原液のpHを常に高い値になるよう保障してやることは再生率、NH₄-N濃度を高めることができる有効な方法であることがわかる。しかしながらいずれの方法をとっても循環式再生のみでは充分な再生効果を上げることができずさらに効果的な方法を考える必要がある。

5.3 まとめと今後の問題点

以上の実験結果をまとめると次のような知見が得られる。

(1) このプロセスに適したゼオライトは物理的強度、C.E.

C、耐薬品性などを考慮するとニツ井クリノブテロライトであると思われる。

(2) 再生は選択性や吸着量等を考慮するとNa塩で行うのが最良である。

(3) 再生はNa濃度を上げることが必要だが、同時にpHを上げてやることも重要である。

(4) 循環式再生のみは充分な再生効果は期待できない。

今後の問題点としては不充分的な循環再生を補うため多段式の循環再生が考えられるがその検討が必要と思われる。また再生液中の高濃度のアンモニウム除去は再生液を回復させるのに必要不可欠であり検討を要し、特に回復をアンモニア・ストリッピングで行う場合には単にアンモニアガスを空気中に放出するのでは二次公害を招くおそれがあり、アンモニアガスの回収も含めて総合的に検討する必要があると思われる。

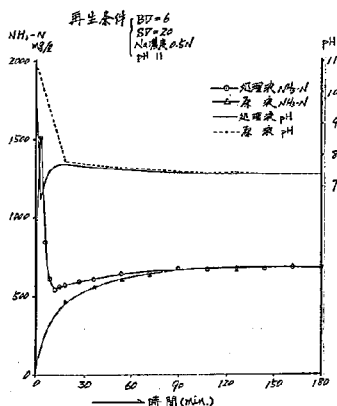


図-5.8 循環式再生実験結果 (NH₄-N、pHを対比)

表-5.2 循環式再生実験結果

再生液量	再生率 (%)	再生終了時の液中のNH ₄ -N (mg/L)
3 BV	18.02	797
6 BV	27.19	690
9 BV	24.84	405
12 BV	28.42	350
15 BV	31.41	320
6 BV pHを保障	39.40	1000

再生条件 : SV=20
Na濃度 0.5N
pH 11

8. 浮遊性有機物の除去に関する調査

三次処理研究室 室長 安中徳二

研究員 京才俊則

研究員 酒井憲司

池杉直文

1. まえがき

生活環境の保全に係る水質環境基準は、現在、主として水域の溶存酸素不足をまわくBOD、CODなどの有機物を代表する項目で値が定められている。環境基準はすでに全国主要水域の大部分で設定が終了しているが、これを維持達成するために下水処理場からの放流水中の有機物も極めて微量にする必要が生じている。しかし従来の生物処理を中心とする二次処理ではその有機物除去能力に限界があり、放流水域によっては付加的な三次処理、ないしは高度処理が必要とされる。生下水、二次処理水等に含まれる有機物は、大きく浮遊性のものと溶解性のものに分けられるが、本調査はこのうち浮遊性有機物の除去技術を開発することを目的としており、当面は汚過池による二次処理水中の浮遊物除去技術の開発を、京都パイロットブランドの汚過池を用いて行っている。

2. 調査項目、および方法

本年度は、汚過池流入水量に変動がある場合の汚過（変動汚過）について、定量汚過と比較した。我が国では、下水処理場への流入下水量の時間変動を平均化する施設を有する下水処理場はほとんどない。この流量変動に対し改めて貯留池を設けて定量汚過を行う方法と、流量変動をそのまま受け入れ、変動汚過を行う方法が考えられるが、変動汚過が定量汚過と比較して、汚過水の水质、および浮遊物捕撈量ともそれ程劣らなければ、貯留池が省略できるだけ変動汚過の方が優れている。そこで、変動汚過の可能性を定量汚過との比較で検討したものである。

表-1 汚過池の仕様

汚過池

汚過池断面寸法 (m)	1.0 × 1.2
汚材表面水深 (m)	1.8

実験に用いた重力式下向流汚過池の仕様を表-1に示す。同表に示した仕様の汚過池は2池あり、それぞれの汚過池への流入水は2次処理水、および2次処理水の硫酸アルミニウムによる凝集沈降水（以降、凝沈水という）とした。これらの汚過池には処理水量に時間変動を与えるフローパターン発生器が設けられている。本実験に用いたフローパターンを図-3に示す。このパターンはパイロットブランドを設置した京都市島羽下水処理場の流入下水の実測結果から作成したもので、最低流量と最大流量の比は2.8である。我が国の二次処理水量の時間変動の全国調査結果によると、日処理量3万t以上の下水処理場の最低流量と最大流量の比はほとんど3以下となっ

汚材の仕様

材	アンスラサイト	有効径 (mm)	1.62
		均等係数	1.33
注	砂	有効径 (mm)	0.61
		均等係数	1.26
充	アンスラサイト		625
	砂		375
	合 計		1,000

ている。

戸過の停止は全損失水頭が3 mに達した時点とした。流入水と戸過水の浮遊物は表面散乱式濁度計で連続的に濁度を測定し、別に求めた浮遊物と濁度の関係式から求めている。戸過停止後の戸過池の洗浄は表面洗浄0.2 m/分で9分、逆流洗浄1.04 m/分で9分、表面洗浄と逆流洗浄との重複時間は7分とした。逆流洗浄による戸材の膨張比は2.0倍で、1回の洗浄に必要な水量は11.2 m³である。

実験結果の整理に用いた浮遊物はすべて1回の戸過開始から終了までの1時間ごとの濁度の平均値(変動戸過の場合は戸過速度との重加平均値)である。また浮遊物捕捉量は〔g・捕捉浮遊物/m²・戸過池面積〕で表わし、流入水と戸過水の平均浮遊物、戸過持続時間、および戸過速度から求めた。

この他、硝化抑制BOD₅について室内実験を行って検討した。従来、BOD₅測定には水中の炭素系汚濁物質のみが酸化されるとされていたが、近年硝化が進行している水では、炭素系汚濁物質の酸化の他に、硝化作用による酸素消費が大きな割合で含まれることが指摘されてきた。このため、場合によっては、炭素系BOD₅と従来の全BOD₅とを分別して測定する必要がある。炭素系BOD₅の測定方法は、種々あるが、このうち実用性がある方法としてATU法について検討したものである。

3. 戸過池の結果

3.1 2次処理水中の浮遊物の除去

図-1に流入水浮遊物と戸過水浮遊物の関係を示す。同図より戸過水浮遊物は流入水浮遊物の増加とともに増えることおよび、定量戸過で戸過速度180, 300, 420 m/日のグループ(A)と、定量戸過で戸過速度500 m/日、および変動戸過で平均戸過速度300(戸過速度の範囲138~390 m/日)、420(同193~546 m/日) m/日のグループ(B)の2グループに分かれることがわかる。図中の回帰式より、(A)グループの浮遊物除去率は、流入水浮遊物にかかわらず約61%となる。(B)グループの戸過水浮遊物は、流入水浮遊物にかかわらず(A)グループより約1 mg/ℓ多く、浮遊物除去率は流入水浮遊物5, 8, 12 mg/ℓに対しそれぞれ42, 49, 54%と流入水浮遊物の増加とともに増している。

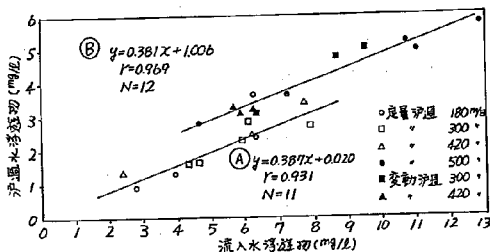


図-1 流入水浮遊物と処理水浮遊物(2次処理水)

定量戸過と変動戸過を、両戸過方式で共通している戸過速度300, 420 m/日で比較すると、定量戸過は(A)グループ、変動戸過は(B)グループに入っているため、流入水浮遊物が等しいときは、変動戸過の戸過水浮遊物は定量戸過のそれより1 mg/ℓ多いと推察される。しかし、戸過速度300 m/日の変動戸過の最大戸過速度は391 m/日で、戸過速度から考えると、変動戸過の戸過水質が定量戸過より劣るとは考えられない。定量戸過と変動戸過をそれぞれ異った期間に実施しているため、流入水浮遊物の性状が変化したか、あるいは戸過速度が変動すること自体に問題があるのか、今後の検討事項である。

図-2は全損失水頭を3 mとしたときの浮遊物捕捉量である。戸過速度500 m/日で流入水浮遊物10

mg/l 以上の結果を除くと、浮遊物捕捉量は、流入水浮遊物の増加とともに増加している。また、定量汚過では汚過速度によって浮遊物捕捉量が異なっている。汚過速度 300, 420 m/日で定量汚過と変動汚過を比較すると、流入水浮遊物 6mg/l で、それぞれ 3,300 g/m², 2,500 g/m² となり、変動汚過は定量汚過の約 76% である。

図-3 は変動汚過の汚過停止時刻とその累積度数を示したものである。ここには本実験期間以外のデータも含まれている。また汚過開始時刻は 9:00~16:00 である。同図によれば、全損失水頭が 3 m に達した時刻は汚過水量増加終期、および高水量時に限られている。特に汚過水量増加終期の 9 時台に全体の約半分が終了している。これは、汚過速度と全損失水頭が比例することと同義であるが、実際の処理場で変動汚過を行う場合、複数の汚過池が汚過水量増加終期に設定全損失水頭に達し、場合によっては汚過池の処理能力の不足が生じる。このため、変動汚過を実施する際には、低水量時（多くの場合は夜間）に汚過池の洗浄を行う。すなわち、汚過停止は全損失水頭よりも時間設定による必要があると考える。このことは、下水処理場への流入負荷量の少いときに洗浄し、同時に浮遊物、有機物等多量の汚濁負荷をもつ洗浄排水を二次処理系統に戻すという考えとも合致する。

3.2 凝集沈殿水中の浮遊物の除去

図-4 に流入水浮遊物と汚過水浮遊物の関係を示す。ここでも 2 次処理水の結果と同様に流入水浮遊物の増加とともに汚過水浮遊物は直線的に増加している。また、汚過速度 120~300 m/日の定量汚過、及び汚過速度 180 m/日の変動汚過では汚過水浮遊物に大きな差はない。図中の回帰式より浮遊物除去率を求めると、流入水浮遊物が、2, 3, 5, 10, 20, 30 mg/l のときそれぞれ 66, 60, 55, 52, 50, 49% となり流入

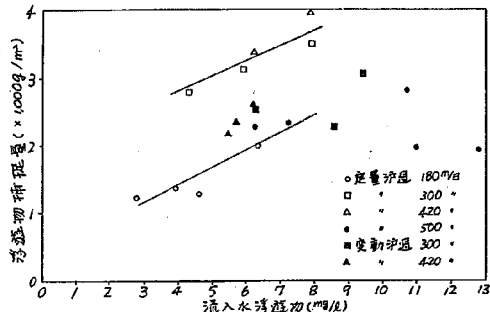


図-2 流入水浮遊物と浮遊物捕捉量（2次処理水）

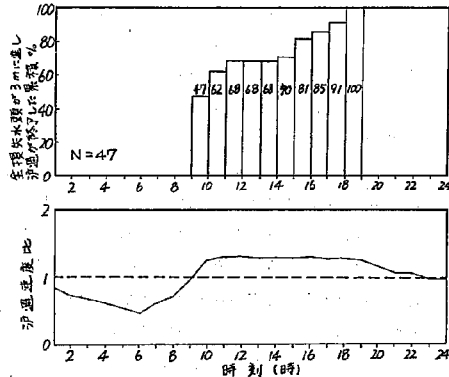


図-3 変動汚過における汚過終了時刻

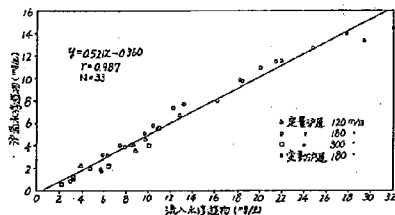


図-4 流入水浮遊物と汚過水浮遊物（凝沈水）

水浮遊物濃度が低い程、浮遊物除去率が増加している。

図-5は全損失水頭を3mとしたときの浮遊物捕撈量で、浮遊物捕撈量は流入水浮遊物とともに増すこと、および浮過速度120~300m/日の定量浮過、および浮過速度180m/日の変動浮過では浮遊物捕撈量にも差はないことが分かる。図中に示す回帰式より浮遊物捕撈量を求めると、流入水浮遊物が5, 10, 20 mg/ℓでそれぞれ650, 980, 1,600 g/m²となる。

以上より2次処理水、および凝沈水の浮過結果をまとめると次のような知見が導かれる。

- 1) 2次処理水を浮過速度300, 420m/日で変動浮過と定量浮過を比較すると、変動浮過の浮過水浮遊物は約1mg/ℓ定量浮過のそれより多い。又、全損失水頭を3mとしたときの浮遊物捕撈量は20~30%低下した。
- 2) 凝沈水浮過では、変動浮過と定量浮過に浮遊物除去率、浮遊物除去率に差はなかった。
- 3) 以上から、2次処理水では定量浮過に比較して、多少変動浮過の浮過成績は劣るが、2次処理水、凝沈水とも変動浮過を実施することは可能と考えられる。
- 4) 変動浮過を実施する際には、低水量時に浮過池を洗浄する必要がある。

3.3 浮過流入水と浮過水中の浮遊物粒度分布

浮過池で除去できる浮遊物の粒度が分かると、浮過池流入水の粒度分布を測定することによって浮過水浮遊物の推定ができる。図-6は二次処理水を室内実験用2層浮過池（アンセラサイト：有効径1.01mm, 400mm, 珪砂：有効径0.56, 200mm）で浮過（浮過速度250m/日）した際の流入水と浮過水の体積分布を示している。

体積分布はコーンカウンター-TAⅡ型で粒度分布を求め、別にGF法で浮遊物を測定し求めた。この結果によると20μ程度の2次処理水中の浮遊物が除去されることになる。しかし、コーンカウンターによる粒度分布の測定には1) 粒子の分散剤を入れる、2) 分散剤添加後、攪拌する、必要があり、これらの作用によって粒度分布が変化する可能性がある。このため、今後はコーンカウンター使用の是非を含め、粒度分布測定の検討を行った後、京都パイロットプラントにおいて流入水と浮過水の粒度分布を測定する予定である。

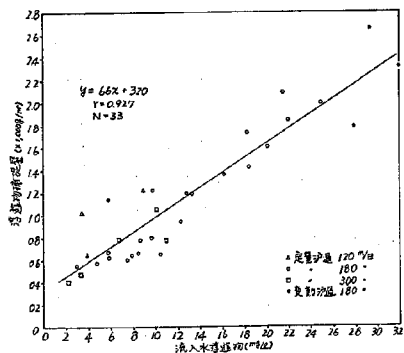


図-5 流入水浮遊物と浮遊物捕撈量(凝沈水) ←角型流入

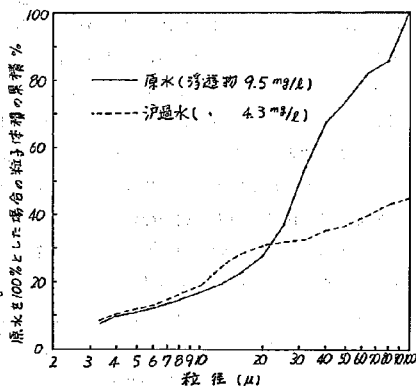


図-6 浮過原水と浮過水の粒度分布

176

4. 硝化抑制BOD

BOD測定の際、水中の窒素分の酸化によりBODが大きくなることがある。硝化によるBODの増加分(N-BODと略す)は有機物の分解によらないものであり、有機汚濁を考える時に硝化の影響を除いて測定しないと有効な指標として使えなくなる。そこで硝化を抑制したBODの測定が必要となる。BOD試験における硝化抑制法の主なものとしては次の方法がある。

- 硝化菌の菌体を殺す方法——酸処理、低温殺菌
- 硝化菌の活性を阻害する薬剤を添加する方法——メチレンブルー、高濃度アンモニウム塩、アリルチオ尿素(ATUと略す)、チオ尿素

これらのうちで、操作が簡便、pH調整が不要、ウィングラー法で測定できる等の点からATUを添加する方法を使用することにした。添加量は0.5mg/ℓで一定とした。^{1), 2)}

4.1 実験方法

実験は通常のBOD試験の操作で行ない、フランビン中の硝化量がATUの添加でどう変化するかを調査した。実験は4回行った。各回の実験条件を表-2に示す。分析項目はpH、DO(ウィングラー法)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (α -ナフチルアミン法)、 $\text{NO}_3\text{-N}$ (Cd還元による α -ナフチルアミン法)である。

表-2 実験条件

実験番号	C 源	N 源	培 植 液
No 1	glucose 5ppm	$\text{NH}_4\text{-N}$ 0.5ppm	流入下水(10cc/ℓ) 二次処理水(90cc/ℓ) 培養硝化菌
No 2	glucose 4ppm	$\text{NH}_4\text{-N}$ 2ppm	二次処理水 (0.4ℓ/ℓ)
No 3	添加せず	$\text{NH}_4\text{-N}$ 2ppm	返送汚泥 (0.1-0.5cc/ℓ)
No 4	glucose 25ppm	$\text{NH}_4\text{-N}$ 2ppm or $\text{NO}_3\text{-N}$ 0.5ppm	返送汚泥 (0.1-5.0cc/ℓ)

4.2 実験結果

実験No 1, No 2のDO pHを図-7, 8に示す。両者とも硝化は殆んど起こらなかった。BOD₅の値は添加したグルコースのBOD₅とよく一致している。またATU添加による差異は殆んどない。

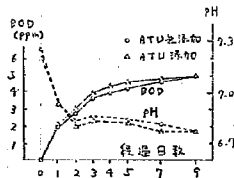


図-7 BODとpHの変化 (実験No 1)

このことから実験No 1, No 2のBODは炭素系物質によるもの(C-BODと略す)であること、及びATU添加がC-BODに悪影響を与えないことが分かった。

実験No 3, No 4では某処理場の返送汚泥を植種した所、硝化がおきた。フランビン中の硝化に関係する要因としては、植種汚泥の添加量、N源の添加及びその種類、ATUの添加等が考えられる。以下各要因についての調査結果をまとめた。

a) 植種汚泥の添加量

図-9にATU無添加の場合、図-10にATU添加の場合の結果を示す。どちらの場合も添加量が多い程硝化量が増加した。

b) N源及びATU添加の有無

N源を添加しない時は植種汚泥と希釈水の中の $\text{NH}_4\text{-N}$ しか硝化できず、BOD曲線は図-11の

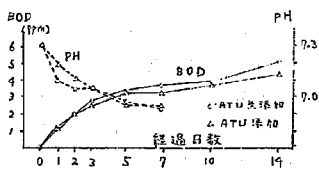


図-8 BODとpHの変化 (実験No 2)

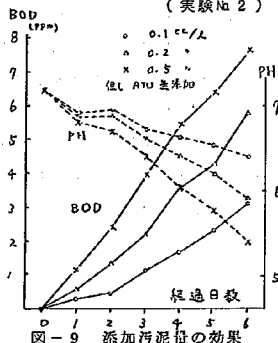
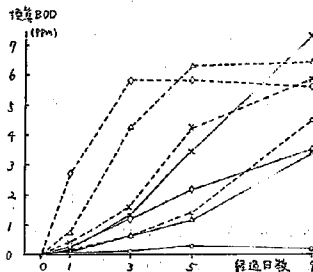


図-9 添加汚泥量の効果 (実験No 3より)

如く頭打ちとなる。ATUの添加は硝化量を減らす効果があるが、その効果は100%ではない。

C) N源の種類

ATUは $\text{NH}_4\text{-N}$ から $\text{NO}_2\text{-N}$ への硝化を抑制するのにも有効であり、 $\text{NO}_2\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ への硝化には無効であると言われる。これを確認するためN源に $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の2種類を用いてATUの効果を調査した。生成 $\text{NO}_3\text{-N}$ が各々



BODへの換算式

N源 $\text{NH}_4\text{-N}$ 4.57 × 生成 $\text{NO}_2\text{-N}$

N源 $\text{NO}_2\text{-N}$ 4.57 × 生成 $\text{NO}_2\text{-N}$

1.14 × 生成 $\text{NO}_3\text{-N}$

ATU 〇 2.00 SS 0.5 mg/l

添加 〇 〇 17.3 〇

ATU 〇 〇 〇 43.3 〇

添加 〇 〇 〇 4.3 〇

ATU 〇 〇 〇 〇 〇

添加 〇 〇 〇 〇 〇

ATU 〇 〇 〇 〇 〇

添加 〇 〇 〇 〇 〇

図-10 N源の違いによる影響 (実験№4より)

$\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ から生じたものとしてそれをBODに換算して作成したのが図-10である。また0~5日の間で直線的に変化する区間のBOD曲線の傾きから求めた硝化速度を表-3に示す。これらの結果から、ATUが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ への硝化の抑制に有効でないことが確認された。

d) 硝化によるBOD

実験№3で添加汚泥量が一定の3つのケースにつき、C-BODが同一として、N-BODと生成 $\text{NO}_3\text{-N}$ との相関を求めたのが図-12である。 $\text{NO}_3\text{-N}$ の1生成はBOD 4.38に相当した。

図-11 ATUとN源添加の効果 (実験№3より)

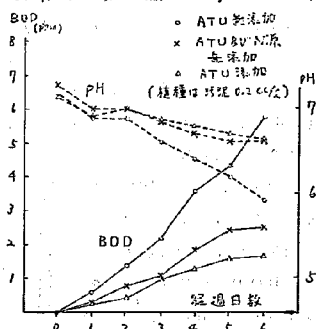


表-3 硝化速度

N 源	ATU無添加	ATU添加
$\text{NH}_4\text{-N}$	1.6×10^{-4} (4)	3.1×10^{-4} (11) 1.3×10^{-4} (17) 1.0×10^{-4} (43)
$\text{NO}_2\text{-N}$	1.7×10^{-4} (4)	1.8×10^{-4} (11) 7.4×10^{-4} (17) 5.3×10^{-4} (43)

() 内は添加SSの量

4.3 まとめ

硝化抑制法としてのATUの効果を調査して見出された事をまとめる。

- ATUの添加は硝化量を減少させる。
- 横須賀市、つまり硝化菌存在量が多いとATUを加えても硝化量は多くなる。
- $\text{NO}_2\text{-N}$ からの硝化には効果がない。

以上のことから、フランビン中の硝化を抑えるのにATUは有効であるが、硝化量をゼロにすることは難しい、特に硝化菌存在量の多い時はかなり困難といえる。よってC-BODとしてATU添加のBODを測ることは少し大きな値を与えることになる。これはフランビン中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の変化を平行して測ることで補正できる。

(参考文献)

1. 横須賀市における下水の三次処理報告 (第2報) p 130~137
2. The Inhibition of Nitrification in the BOD Test JISP 1966 p 357~368

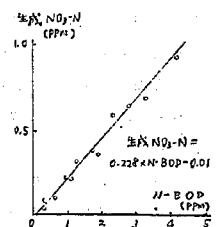


図-12 生成 $\text{NO}_3\text{-N}$ とN-BODの相関

138

9. 溶解性有機物の除去に関する調査

三次処理研究室 室長 安中徳二

研究員 京才俊則

池杉直文

1. まえがき

生活環境の保全に係る水質環境基準は、現在、主として水域の溶存酸素不足をまねくBOD、CODなどの有機物を代表する項目で値が定められている。環境基準はすでに全国主要水域の大部分で設定が終了しているが、これを維持達成するために下水処理場からの放流水中の有機物も極めて微量にする必要が生じている。しかし、従来の生物処理を中心とする二次処理ではその有機物除去能力に限界があり、放流水域によっては付加的な三次処理、ないしは高度処理が必要とされる。生下水、二次処理水等の中に含まれる有機物は、大きく浮遊性のものと溶解性のものに分けられるが、本調査はこのうち、溶解性有機物の除去技術を開発することを目的としており、当面は我国屈指の代表的下水処理場である京都市島羽下水処理場内に設置した下水高度処理施設のうち活性炭吸着塔によるパイロット実験を行ってきている。

本年度は、前期に昨年度からの実験を継続し、後期には、粒状活性炭による溶解性有機物の除去と同時に浮遊性有機物も除去する手法、すなわち、活性炭処理の前処理としての戸過を省略する手法の適用性の検討を行った。この手法には次に示すような問題点が考えられる。

- a. 活性炭のみによる単層の戸過で必要十分な処理水の浮遊物濃度、および戸過持続時間が得られるか。
- b. 浮遊物が活性炭表面、あるいはマクロポアに蓄積して、活性炭の有機物除去能力、および再生活性炭の性能が低下しないか。

ここでは、活性炭吸着塔による浮遊物と有機物の同時除去について述べる。

2. 調査方法

実験に用いている重力式下向流の活性炭吸着塔の断面積は $0.7\text{ m} \times 1\text{ m} = 0.7\text{ m}^2$ 、活性炭充填高さは3 m、活性炭上部の水位は2 m、また下部集水装置はレオボルドブロックである。吸着塔は6塔あり、2塔直列で3系列になっている。それぞれの流入水は2次処理水の戸過池処理水（以降、戸過2次処理水、第1塔）、2次処理水（第3塔）、2次処理水の硫酸アルミニウムによる凝集沈殿水（以降、凝沈水、第5塔）とした。先行塔（第1、3、5塔）にはれき青炭ベースの球状炭であるX-7000を、後行塔には第2塔にカルゴンSGLを、第4塔にカルゴンCALを、第6塔にシラサギを充填した。浮遊物除去検討の対象となる先行塔にX-7000を充填したのは、市販の活性炭のうち比較的有効係が大きく（1.21 mm）、しかも均等係数が小さい（1.32）ためである（表-1参照）。

後行塔の活性炭の銘柄が異なるのは、本年度末で5回終了した活性炭再生実験を継続するためである。

伊過方式は定置伊過、および変動伊過を行った。伊過速度は定置伊過、変動伊過（平均）とも240 m/日（LV=10）とした。変動伊過のパターンを図-1に示す。伊過の終了は、24時間、ないしは全損失水頭が5 mに達した時点とした（先行槽のみ）。

流入水と処理水の浮遊物濃度は、表面散乱式の濁度計で連続的に濁度を測定し、別に求めた浮遊物と濁度の関係式から求めた。結果の整理に用いた浮遊物濃度は、1回ごとの伊過の平均値である。

有機物濃度はBOD、炭素系BOD（ATU 0.5 mg/l 添加）、酸性・過マンガン酸カリウムCOD、TOCについて分析した。分析試料は、1時間ごとの24時間混合試料とした。

3. 調査結果

伊過一吸着の実験は昭和51年11月に開始し、昭和52年2月下旬に先行塔のX-7000に関しては第1回の、後行塔の活性炭については第5回の再生を行った。以下に述べる結果はこの間に得られたものである。

3.1 浮遊物除去の結果

表-2に第1塔、および第3塔吸着塔の流入水と処理水の浮遊物の平均値を示す。すでに述べたように、第1塔の流入水は伊過2次処理水で、第3塔は2次処理水である。ここで用いた伊過池の伊材は、アンスラサイト（有効径1.62 mm、均等係数1.33、充填厚675 mm）、と珪砂（有効径0.61、均等係数1.26、充填厚375 mm）で、2層伊過池である。第3吸着塔と伊過池処理水の浮遊物、および

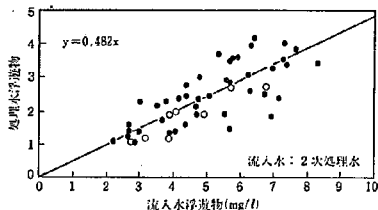
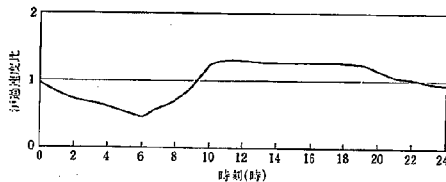


図-2. 流入水と処理水の浮遊物（No.3吸着塔）

表-1. 実験に用いた活性炭

	タケダ X-7000	タケダ シラサギ	カルボン SGL	カルボン CAL
メッシュ	8×32	8×30	8×30	12×40
有効径(mm)	1.21	0.82	0.72	0.52
均等係数	1.32	2.02	2.05	2.00
全表面積 (m ² /g)	900~ 1,200	970	980	1,065
よっ素吸着力 (mg/g)	950~ 1,150	950	950	1,060
メチレンブルー 吸着力(g/g)	180~ 200	180	170	200
原料	石炭	石炭	石炭	石炭
形状	球状炭	破砕炭	破砕炭	破砕炭



時刻	流速速度比	時刻	流速速度比	時刻	流速速度比	時刻	流速速度比
1	0.632	7	0.615	13	1.281	19	1.248
2	0.731	8	0.721	14	1.278	20	1.147
3	0.668	9	0.904	15	1.275	21	1.058
4	0.606	10	1.242	16	1.294	22	1.058
5	0.534	11	1.301	17	1.265	23	0.983
6	0.459	12	1.301	18	1.268	24	0.960

図-1. 変動伊過パターン

表-2. 浮遊物の除去結果

処理水	浮遊物 (mg/l)
① 2次処理水 (No.3塔流入水)	476
② 珪砂池処理水 (No.1塔流入水)	282
③ No.1吸着塔処理水	211
④ No.3吸着塔処理水	239

③/② = 0.85, ④/② = 0.88

140

除去率はそれぞれ、2.39、2.82 mg/L、および50、41%とNo.3 吸着塔の方が優れている。このことから、本実験条件では2次処理水を汚過池で処理するよりも、活性炭吸着塔で処理した方が処理水の浮遊物濃度は低くなることが見出される。汚材の充填厚をLとし、汚材の平均調径をDとしたとき、L/D値の大きい汚材構成をもつ汚過池は濁度除去能が高いことが指摘されているが¹⁾、汚過池、および活性炭吸着塔のL/Dを求めると、それぞれ830、および2,000と活性炭吸着塔の方が大きい。このため、活性炭吸着塔の処理水浮遊物の方が汚過池処理水より低くなったものと考えられる。

汚過2次処理水を流入水とした底1塔処理水の浮遊物は2.11 mg/Lで、底3塔処理水の88%となっており、汚過2次処理水を流入とした方が処理水の浮遊物は少ないが、その程度は余り大きくないといえる。

図-2に底3塔の流入水と処理水の浮遊物の関係を示す。定食汚過、変動汚過に差異は認められない。また、流入水浮遊物と処理水浮遊物は比例しており、浮遊物除去率一定という傾向がある。しかし、図-2にはかなりのばらつきがある

図-3は、浮遊物除去率の経時変化を示したものであるが、1月ごろに高い除去率を、また2月に低い除去率を示している。この変動の原因は今後の検討課題である。

第5塔流入水（凝沈水）と処理水の浮遊物の関係を図-4に示す。ここでも、定量汚過と変動汚過に差異は認められない。しかし、凝集沈殿で、沈殿助剤としてポリマーを0.2 mg/L添加した場合と、ポリマー無添加の場合とは明らかな差

があり、前者の除去率が84%であるのに対し、後者は65%と約20%ポリマー添加時の方が優れている。また、第3塔と比較すると、浮遊物除去率は底5塔の方が大きいので、本実験に用いた吸着塔では凝沈水の浮遊物の方が除去し易いといえる。同時期に行った実験ではないが、先に述べた汚過池でポリマー無添加時の凝沈水の浮遊物除去率は、流入水浮遊物5、10、20、30 mg/Lのときそれぞれ55、52、50、49%となっていることから²⁾、流入水を凝沈水としても、本実験条件では、活性炭吸着塔の浮遊物除去の方が優れているといえる。

第3塔は、全損失水頭が5 mに達する前に洗浄工程に入った実験がほとんどで、損失水頭を5 mにした場合の浮遊物捕捉量は1度しか実測できなかったが、損失水頭と浮遊物捕捉量の割合から推定した、全損失水頭を5 mにした場合の定量汚過時の浮遊物捕捉量は、流入水の平均浮遊物4.8 mg/Lに對

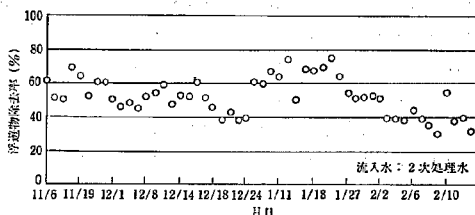


図-3 底3塔の浮遊物除去率の変化

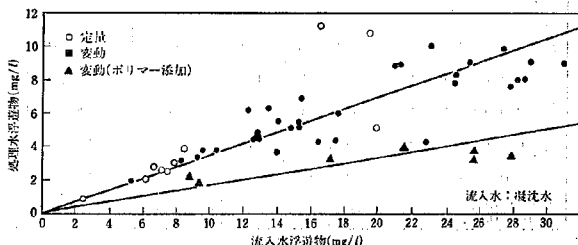


図-4 流入水と処理水の浮遊物（底5吸着塔）

141

し平均で3,700 g/m³(2,000~4,600 g/m³)であった。第5塔の全損失水量を5 mにした場合の浮遊物捕捉量と流入水浮遊物の関係を図-5に示す。全体としては、流入水浮遊物の増加とともに浮遊物捕捉量は増加しており、流入水浮遊物20 mg/Lのとき約3,300 g/m³である。先に述べた2次処理水の値と比較するため流入水浮遊物を4.8 mg/Lとすると800 g/m³で、炭沈水の浮遊物捕捉量は2次処理水の20多程度となっている。これらの浮遊物捕捉量は、先に述べた汚過池で得られた値²⁾と比較して劣っていない。

以上のことから、本実験条件下では、活性炭単層の汚過でも、汚過池と比較して処理水の浮遊物、浮遊物捕捉量とも劣らないといえる。

3. 2 有機物除去の結果

表-3. 有機物除去の結果および老廃炭のCOD負荷

処 理 水	流入水	No.1塔		No.2塔		流入水	No.3塔		No.4塔		流入水	No.5塔		No.6塔		先行塔処理水の比較		
	濾過2次処理水	2次処理水		凝 比		水		水		水		水		水		①/②	③/②	④/②
運転条件	充填活性炭	-	X-7000	カルボン	SGL	-	X-7000	カルボン	CAL	-	X-7000	シラサギ	-	-	-			
有機物除去	BOD (mg/l)	146	① 4.5	3.5	14.7	② 5.6	3.8	10.8	③ 5.5	3.0	1.24	1.22	0.98					
	C-BOD (mg/l)	54	3.6	3.0	7.1	4.2	3.0	4.5	3.1	2.4	1.17	0.86	0.74					
	COD (mg/l)	224	19.8	15.3	24.9	19.7	15.0	21.1	17.1	13.0	0.99	0.86	0.87					
	TOC (mg/l)	188	15.5	10.5	19.2	17.3	11.9	16.6	13.5	8.6	1.12	0.87	0.78					
老廃炭 COD負荷 (g・COD/g・AC)		-	0.046	0.062	-	0.084	0.070	-	0.051	0.058								

有機物除去結果を表-3に示す。底3塔処理水のBOD、C-BOD、およびCODは底1塔処理水よりそれぞれ24%、17%、12%大きく、CODは両者にほとんど差はない。このことから、流入水に浮遊物が存在することにより多少、処理水の有機物濃度は高くなるといえる。また凝集沈殿を行うことによって、活性炭処理水の有機物濃度が低下することが見出される。例えば、底5塔処理水のBOD、C-BOD、COD、TOCは第3塔処理水よりそれぞれ2、26、13、12%低下している。これは凝集沈殿では高分子の有機物に、活性炭吸着では低分子の有機物に対する除去能が優れているためと思われる³⁾。

流入水を2次処理汚過水とした昨年度の結果⁴⁾と、今年度の底1塔処理水の結果を比較すると、昨年度のCOD、TOCの除去率が約30%であるのに対し、今年度の底1塔のそれは、それぞれ12%、18%と昨年度より低い。しかも昨年度の方が再生までに処理した水量は多い。表-3に再生直前までの活性炭に吸着されたCOD量を示すが、汚過2次処理水を処理した底1塔の値は、後行塔の底2

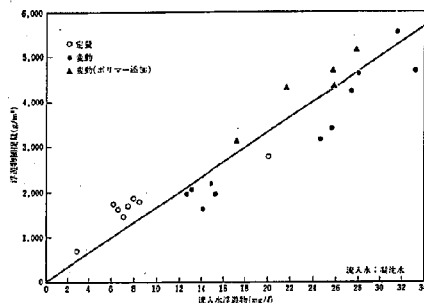


図-5. 第5塔の流入水浮遊物と全損失水量5 mのときの浮遊物捕捉量

塔の74多になっている。

一方、先行塔、後行塔ともSGLを充填し、通過2次処理水を処理して4回再生した結果によると、4回再生のCOD吸着負荷量の平均値⁵⁾は、先行塔は0.141 Kg·COD/Kg·ACで、後行塔の0.064 Kg·COD/Kg·ACの220多になっている。フレンドリッヒ式からもわかるように、同じ活性炭を用いると、単位活性炭への吸着有機物量は、水中の有機物濃度が高い方が大きい。以上のことから、X-7000の有機物除去能力が、本実験に用いた2次処理水に対しては低いことを示すものと考えられる。このため、流入水に浮遊物が存在することによる処理水の有機物濃度の増加は、本実験ではそれ程大きくないといえるが、実験に用いた活性炭の有機物除去能力に問題があるため、さらに検討を必要とする。

3.3 老廃炭再生の結果

6塔の充填した活性炭で第1、2塔でBV 6,100、第3、4塔でBV 5,900、第5、6塔でBV 5,200の水を処理した後、これらの活性炭を整型多段で再生した。整型多段で、およびその運転条件は別の報告を参照されたい⁵⁾。ここでは活性炭で通過、及び吸着を行った場合に、再生活性炭の性能は低下するかを見るため、先行塔に充填したX-7000の結果について述べ、後行塔の結果(5回目の再生実験)は別の機会に述べる。

表-4にX-7000の一般性能に関する再生結果を示す。老廃炭容積と再生炭容積から求めた活性炭再生率は、平均92.3多であった。活性炭の減少には、運搬による損失も含まれている。メチレンブルー脱色力等の純物質の吸着性能の回復率は91~121多になっている。第3塔再生炭の純物質吸着性能は、第1塔再生炭の95~100多で、平均98多であった。再生炭の細孔容積は12Å以上で増加しているが、反対に12Å以下では減少している。第3塔再生炭の全細孔容積は第1塔再生炭の96

表-4. 老廃炭再生結果 (X-7000)

	新炭 X-7000	老廃炭及び再生炭*			回復率**			再生炭の比較**		
		第1塔	第3塔	第5塔	第1塔	第3塔	第5塔	③/①	⑤/①	⑤/③
再生炭率:容積基準(%)					90.8	91.5	94.6	-	-	-
充填密度(g/l)	461	495	448	495	449	446	-	-	-	-
平均粒径(mm)	1.44	1.44	1.47	1.46	1.47	1.50	-	-	-	-
硬 度(%)	92	91	89	92	88	87	-	-	-	-
熱灼残炭(%)	10.4	6.0	7.2	6.7	6.8	7.3	-	-	-	-
メチレンブルー脱色力(%)	170	110	160	120	130	170	94	94	100	106
ヨウ素吸着力(%)	980	800	930	800	920	810	95	94	98	99
塩素脱色力(%)	39.5	26.7	47.7	27.6	45.1	30.6	121	114	123	99.5
フェノール値	23	43	21	40	21	39	109	109	105	100
A B S 値	61	150	63	160	65	135	97	94	91	97
比表面積(m ² /g)	851	745	906	712	756	947	107	105	112	99.9
0~300 Å 平均細孔直径(Å)	20.0	20.3	20.4	19.9	19.6	20.0	-	-	-	-
細孔容積(%)	0~15 Å	0.855	0.759	0.966	0.754	0.923	0.756	113	108	113
	300 Å~15 Å	0.430	0.381	0.503	0.399	0.481	0.380	117	112	114
	0~300 Å	0.425	0.378	0.463	0.355	0.442	0.376	109	104	111
	30~60 Å	0.028	0.034	0.035	0.028	0.034	0.033	125	121	143
	12~30 Å	0.097	0.148	0.123	0.113	0.134	0.112	132	138	139
⑤	~12 Å	0.233	0.128	0.220	0.153	0.205	0.177	94	88	95

流入水 第1塔 通過2次処理水
第3塔 2次処理水
第5塔 脱色水

* 上段:老廃炭,下段:再生炭
** 新炭に対し
*** 回復率の比率

143

多であった。

図-6にパイロットプラントの2次処理汚過水を用いて、X-7000の新炭、老廃炭、および再生炭のTOC等温吸着線を求めた結果を示す。第5塔再生炭を除いて、TOC残存濃度4~5mg/l付近で等温吸着線は立っている。これは、活性炭をいくら添加しても、この試験に用いた水中のTOCは4~5mg/l以下にならないことを意味する。第1塔および第3塔再生炭の等温吸着線は、新炭のそれより下にあることから、これらの再生炭のTOC除去能力は新炭ほどには回復していない。また、第3塔の等温吸着線は第1塔より多少下にある。

以上のことから、流入水に浮遊物が存在する水を処理することによって、再生炭の性能は、純物質の吸着性能、細孔容積、およびTOC等温吸着の点からみて多少低下するといえるが、その程度は余り大きくないと考えられる。

また、第5塔再生炭の性能は純物質の吸着性能、細孔容積、およびTOC等温吸着について第3塔再生炭より優れているので、2次処理水汚過一吸着より凝沈水汚過一吸着した老廃炭の方が再生し易い傾向がある、と推察される。

4. まとめ、および今後の問題点

本実験より、粒状活性炭吸着塔で、前処理としての汚過池を省略して、汚過一吸着を行った場合、浮遊物除去、および再生炭の性能はほぼ満足できることが見いだされた。有機物除去に関しても問題は少ないと考えられるが、本実験に用いた活性炭の有機物除去能力に問題があるため、さらに検討する必要がある。

参 考 文 献

- (1) 藤田, 急速汚過池の汚材層厚と粒径に関する考察, 水道協会雑誌, 昭50, 2, P2~14
- (2) 京才, 京都パイロットプラントにおける汚過実験の結果, 第5回日米下水処理技術委員会議事録, 印刷中
- (3) 丹保, ゲルクロマトグラフィーを応用した処理プロセスの機能評価, 廃水の高度処理国際招待セミナー論文集, 1976.
- (4) 安藤他, 昭和50年度下水道事業調査費報告, P57~72.
- (5) 安藤, 粒状活性炭の再生, 第5回日米下水処理技術委員会議事録, 印刷中

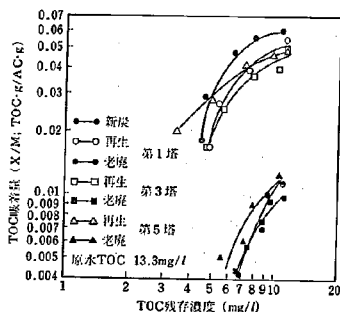


図-6. TOC等温吸着線 (X-7000)

10. 汚泥消化によるエネルギーの回収に関する調査

下水道研究室 室 長 安 藤 茂

研究員 佐 藤 和 明

館 山 祐 清

1. まえがき

下水処理場の消化タンクより発生する消化ガスの主成分はメタンガスであり、 $5000\sim6000\text{Kcal/m}^3$ の熱量値を有する。わが国では消化ガスの利用はタンクの加温のみに限られているが、欧米ではこれを用いてガスタービンをまわし、処理場内の電力を補添している例も多々見られる。消化ガスからの電力エネルギーの回収に関しては、一時あまり得策にならないと評価された時期もあったが、最近のエネルギーコストの増高により、再び経済的な妥当性が認識されるようになって来た。

本調査は50年度より開始されたが、50年度の調査結果では、既存の消化タンクにおける下水汚泥中の有機物のガス化率は $20\sim40\%$ 程度のものであり、ポテンシャルとしてはさらに高い $35\sim55\%$ の範囲にあるという概要をつかむことができた。ガス化ポテンシャル率は、汚泥の有機物含有率および有機物の内容に影響されるものと考えられるが、わが国の下水道が合流式から分流式に移行しつつある現在、合・分流間の発生汚泥の差異を明らかにするとともに、分流式下水道の汚泥から発するガスの量を正確に予測をすることが、きわめて大切なことと思われる。又、下水処理場で発生する汚泥は最初沈殿池汚泥と余剰汚泥により構成されるが、これらの分別処理の可能性も考えて、それぞれのガス化ポテンシャルの相異を検討しておくことも重要である。更に、本調査では、消化効率に影響を与える消化日数、消化温度等の諸因子に関し検討を加え、可能な限り余剰エネルギーを得る条件を見出し、これを有効回収する手法を確立することにも目的をおいている。

2. 51年度の調査内容

以上の観点より本年度は、まず下水道統計により、わが国の下水処理場の発生汚泥の固形物濃度と有機物含有率を整理した。この調査の目的は、合流式下水道と分流式下水道の発生汚泥の差異を現時点で整理しておくことにある。

室内実験については、最初沈殿池汚泥と余剰汚泥を対象とし、パッチ実験で各々のガス化ポテンシャルの計測を行なった。同時に種付け条件などの実験手法の検討も行なった。

また、同一処理場の最初沈殿池汚泥、余剰汚泥、混合汚泥を対象として、消化温度 30°C 、 40°C の2段階で、半連続投入方式の実験を行ない、10日、20日、30日、40日の消化日数におけるガス発生量およびその成分の差異の検討を行なった。

3. 下水処理場発生汚泥の統計調査

3-1. 調査方法

昭和47年度、48年度の下水道統計（水質編・汚泥試験）を使用して、全国の処理場のうち消化タンク流入汚泥として、濃縮汚泥の分析データが掲載されている処理場の濃縮汚泥（TS）と強熱減量（VTS）の値を集計し、下水道の排除方式別に整理した。合流式、分流式を分けるに当たっては、合流一部分流と表記してある箇所は合流に、分流一部分流とあるものは分流として分類した。又、合流・分流としてある箇所は、便宜上合流として扱った。

TSは統計にはppm単位で表示してあるが、固形物濃度の慣用単位である多になおして、1多から8多まで1多きざみの範囲で整理した。又、VTSの方は、有機物含有率としてVTS/TSの値が一般的に使用されているので、これを多単位で計算した数値を30多から80多まで5多おきに数を拾い上げた。下水道統計には春夏秋冬の値が出ているが、これを平均したものをその処理場発生汚泥の値とした。又、明きらかに記載された数値に間違いがあると判断されたものは、適宜除外するか、含水率などの数値より再び計算し直した値を採用している。

3-2. 調査結果

TSの数値を拾い上げることができた処理場数は、47、48年度共に約100箇所、有機物含有率については、それより若干少ない数となっている。現在の下水処理場の数は300箇所以上にものぼるので、集計されたデータは全処理場数の1/3程度ということになる。

表-1からわかる様に、消化タンク流入汚泥の固形物濃度と有機物含有率は、かなり幅広い分布を示すが、その頻度の高い範囲は、固形物濃度で合流式が3～5多、分流式が2～4多、又、有機物含有率で合流式が45～65多、分流式が55～75多となっている。これらの値は、分流式の発生汚泥の方が一般的に合流式のものよりも有機物含有率が高く、重力濃縮しにくいといった状況を裏付けており、合・分流式間の発生汚泥の性状の差をかなり明確に表わしているものと考えられる。

図-1は発生汚泥の有機物含有率を処理規模別に表わしたものである。処理規模として日平均処理水量をとり横軸に示した。グラフから分かる様に分流式の処理場数は少なく、且つ中規模以下のものに限られている。

処理面積の大小は、管路内の有機物の分解の多寡に関係し、発生汚泥の有機物含有率に影響しているものとも考えられたが、図から見た限りでは、その様な傾向はない様である。従って、現在建設中の大規模な分流式の流域下水道においても、かなり高い有機物含有

表-1. 消化タンク流入汚泥のTSおよびVTS/TS

T8		排水方式別										
調査年度	排水方式	除別	1～ 2	1～ 2	2～ 3	3～ 4	4～ 5	5～ 6	6～ 7	7～ 8	8 以上	合計
47	合流	3	4	14	15	10	10	5	1	2	64	
	分流	4	5	6	9	8	0	3	2	2	39	
48	合流	2	6	8	20	24	11	5	1	2	79	
	分流	2	3	10	13	3	3	1	1	0	36	

VTS/TS

調査年度	方式別	除去 回数	30未満	30～ 35	35～ 40	40～ 45	45～ 50	50～ 55	55～ 60	60～ 65	65～ 70	70～ 75	75～ 80	80以上	合計
47	合流	1	2	2	7	10	11	9	11	2	1	1	0	57	
	分流	0	0	0	1	15	3	6	4	9	5	0	2	35	
48	合流	1	1	3	8	15	6	13	10	10	1	0	0	70	
	分流	1	0	1	2	0	1	3	3	8	5	2	2	28	

率を有する汚泥が発生するものと予想される。

以上の様な統計調査は分
流式下水道が普及してきた
現時点で再度行なう必要が
あるものと思われるが、49
年度以降の下水道統計には
汚泥試験の項目が省略され
ているためアンケート調査
などの手法が必要である。
その際には、発生汚泥量の
正確な把握や、発生汚泥の
有機物含有率に影響する汚
泥処理系統からの返送水の
問題、又、発生汚泥の質量

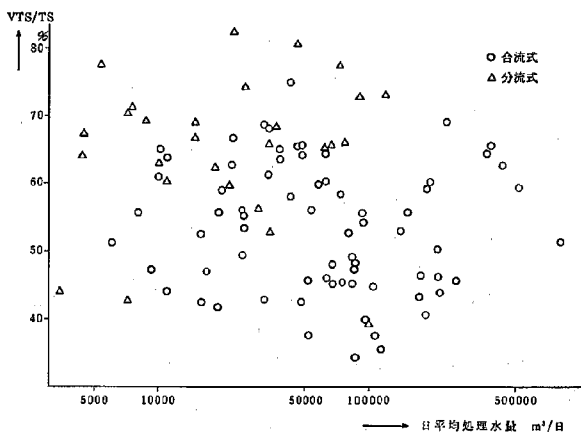


図-1. 処理規模と汚泥の有機物含有率(48年度下水道統計より)

に対する季節変動なども調査範囲に加える必要があるものと考えられる。

3. ガス化ポテンシャル検討実験

3-1. 実験内容

本実験の目的は、最初沈殿池汚泥と余剰汚泥のガス化ポテンシャルの差異を検討することにある。実験に供した汚泥は、名古屋市西山水処理場の最初沈殿池汚泥、余剰汚泥およびこれらを固形物比で1対1で混合した混合汚泥である。

50年度の実験では、濃縮生汚泥をそのまま実験タンクに封入しガス発生量を測定したが、汚泥によっては、酸性発酵期に停滞し、メタン発酵に移行するまでにかなりの期間がかかり、ガス発生の終点を確認するまで100日以上の実験期間が必要になった。今回行なった実験は以上の様な不都合を解消するため、適当量の種付けを行なうこととした。実験供試汚泥6Lに2Lの種汚泥を加えた場合と(ケースⅠ) 供試汚泥2Lに6Lの種汚泥を加えた場合(ケースⅡ)の2種類の種付け条件で実験槽に汚泥を封入し、ガス発生量とその成分を測定した。なお、消化温度は30℃であり、汚泥は下部の磁力攪拌子により常時攪拌されている。又、種汚泥としてはガスの十分出切った消化汚泥を使用した。

3-2. 実験結果

ガス発生状況の概要を示すと、ケースⅠでは、初沈汚泥が酸性発酵を起こしガス発生が1ヶ月間停滞した。その後メタン発酵に移行し約1ヶ月は順調なガス発生を見たが、再度緩慢となり4ヶ月を経た後も明確にガス発生の終了点を示さず、実験タンク内の汚泥も未消化であった。混合汚泥は、最初の1週間、発生ガスの主成分は炭酸ガスであったが、その後順調にメタン発酵に移行し、約2ヶ月でガス発生はほぼ終了した。余剰汚泥は当初から順調なメタン発酵を示し、約1ヶ月でガス発生はほぼ終了している(図-2)。ケースⅡでは、3種の汚泥共に順調なメタン発酵が進行し、約1ヶ月でほぼ

ガス発生は終了した(図-3)。

これらのガス発生量を、強熱減量(VTS)を有機物指標とし、有機物当りに整理したものを表-2に示す。ケースⅠの初沈汚泥のデータを除外してみると、ガス発生量は、初沈、混合、余剰の順となっており、又、発生ガス中に占めるメタンガスの割合は、初沈、混合、余剰の順に高くなっている。又、これを有機物当りとして比較すると、総ガス発生量に関しては、やはり初沈、混合、余剰の順となっており、メタンガス発生量はケースⅡの場合にその関係がみられる。

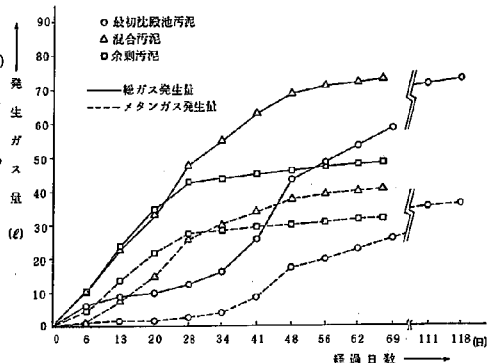


図-2. ケースⅠ ガス発生グラフ

以上の結果より、最初沈殿池汚泥は余剰汚泥に対して、単位有機物量から総ガス量としては2倍弱、メタンガスとしては約1.5倍の消化ガス量が得られるということを結論できそうである。しかしながら、ケースⅠの場合には、混合と余剰汚泥間の有機物当りのメタンガス発生量に明確な差が出ていないという問題点が指摘できる。これは、混合汚泥を対象とした実験の初期に酸性発酵が介入したためとも理解されるが、更に検討を要する問題である。

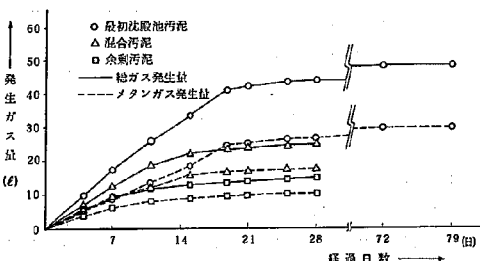


図-3. ケースⅡ ガス発生グラフ

表-2. 有機物当りガス発生量

実験ケース	ケースⅠ			ケースⅡ		
	供試汚泥 6g : 稼行 2g	初沈	混合	供試汚泥 2g : 稼行 6g	初沈	混合
汚泥の種類		初沈	混合	初沈	混合	余剰
汚泥成分 (g/100g TS)		44424	31630	25141	44424	31630
		31940	22430	31940	22430	25141
総ガス発生量 (g)		72.51	72.54	47.96	(42.81)	26.17
					48.91	15.13
メタンガス発生量 (g)		35.93	40.30	31.50	(26.56)	17.90
					22.97	10.55
メタン成分比 (%)		49.5	55.6	65.7	(62.6)	71.1
					62.1	69.8
VTS当り総ガス発生量 (l/g)		0.38	0.54	0.46	(0.93)	0.55
					0.97	0.43
VTS当りメタンガス発生量 (l/g)		0.19	0.30	0.30	(0.42)	0.40
					0.47	0.30

() 内は25日までの数値

又、以上の実験により、最初沈殿池汚泥と余剰汚泥間に明確なガス化ポテンシャルの相異が存在すると結論付けるのは早計で、更に多くの下水処理場の発生汚泥を対象として同様な実験を行ない、検証していく必要がある。更に、同一の処理場の発生汚泥を対象とする場合にも、その発生汚泥の季節的な質的変動に着目する必要があるものと思われる。因みに、今回の実験供試汚泥は夏期のものである。

今回の実験の種付け条件としては、酸性発酵期の出現を抑止する意味で、ケースⅠよりⅡの方が適当と考えられるが、更にⅠとⅡの間の条件も検討してみる予定である。又、実験供試汚泥の有機物濃度を同一にするなど、実験条件を一定にすることも必要であるものと考えられる。

106

4. 消化日数および消化温度に関する実験

(1) 実験内容

この実験は、名古屋市西山水処理場で発生する汚泥を対象として、消化日数を10日、20日、30日、40日の4段階にとり、1週5回の汚泥の投入引抜きを行なう半連続投入実験を行ない、最初沈殿汚泥、混合汚泥、余剰汚泥間のガス発生量、ガス成分および消化状況の差異を検討することを目的として行なったものである。実験は消化温度の違いにより、前半の30℃による消化と後半の40℃による消化に大別される。実験期間は実験初期に封入した種汚泥が投入汚泥により置換され、投入汚泥に対応した消化汚泥が得られるまでとし、消化日数の約2.5倍の期間をとっている。又、実験供試汚泥は、

月1回程度、西山水処理場より採取しており、現地での濃縮に加えて実験室で調整を行ない所定の温度にしている。混合汚泥は西山処理場の実験を元に、初沈汚泥と余剰汚泥を固形物比で1対1に混合したものを用いた。

本実験には6基の実験タンクを使用し、初沈汚泥、混合汚泥、余剰汚泥に対して、それぞれ2条件の実験を平行して進めた。実験タンク内の汚泥量は10tであり、実験開始時には消化汚泥を封入した。実験タンクには攪拌器が取り付けられており、実験期間中は常時攪拌を行なった。又、実験タンクは恒温槽内に設置し、所定の消化温度を保持した。以上の実験条件を表-3にまとめる。

(2) 実験結果

実験初期においては、ガスの捕集をテスラ・バックにより行ない、湿式ガスメーターにより計量を行なった。しかし、材質の強度や空気の透過性などに難点があり満足なデータを得るに到らなかった。その後、ガスの捕集方式を水上置換法に改めたので、この問題は解決できたが、今回の解析では30℃における30日、40日消化日数の実験は、後半のデータのみの対象とすることにした。又、30℃、10日消化の初沈汚泥を対象にした実験では、過負荷のためメタン発酵の停止が起きた。

実験条件別の発生ガス成分の平均値を表-4に示す。この表より初沈、混合、余剰汚泥間に

表-3. 実験諸原

消化日数および 実験期間	30℃消化実験		40℃消化実験	
	10日消化 — 28日間 20日消化 — 55日間 30日消化 — 77日間 40日消化 — 96日間		10日消化 — 28日間 20日消化 — 55日間 30日消化 — 77日間	
実験供試汚泥 および濃度	最初沈殿汚泥 — 4 ~ 5 % 混合汚泥 — 3 ~ 4 % 余剰汚泥 — 2 ~ 3 %			
投入汚泥量	実験タンク 10t			
測定項目	投入汚泥量 $\times \frac{1}{10000} \times \frac{1}{\text{消化日数}} \times \frac{7}{\text{通間投入回数}}$			
消化ガス	ガス発生量 ガス成分 (CH ₄ , CO ₂) " (H ₂ S)	毎週6回 " 1回 2週間に1回		
汚泥成分	PH 酸度、アルカリ度、TS、VTS、 揮発性有機酸 T-N, NH ₄ -N, T-P, BOD, COD CHN成分、発熱量	毎週5回 " 1回 実験各ケースに1回		

表-4. 消化ガス成分表

30℃		有機物負荷 (kg/m ² 日)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (mg/l)
10日消化	余剰汚泥	2.64	68	32	123
	混合汚泥	3.34	61	39	163
	初沈汚泥	4.46	44	56	1049
20日消化	余剰汚泥	1.31	73	27	80
	混合汚泥	1.66	66	34	108
	初沈汚泥	2.24	61	39	91
30日消化	余剰汚泥	0.63	71	29	50
	混合汚泥	0.87	68	32	64
	初沈汚泥	1.33	63	37	95
40日消化	余剰汚泥	0.47	71	29	20
	混合汚泥	0.65	67	33	70
	初沈汚泥	0.99	64	36	44

40℃		有機物負荷 (kg/m ² 日)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (mg/l)
10日消化	余剰汚泥	1.44	71	29	110
	混合汚泥	2.13	65	35	118
	初沈汚泥	4.13	58	42	160
20日消化	余剰汚泥	1.05	70	30	121
	混合汚泥	1.66	64	36	116
	初沈汚泥	2.25	58	42	137
30日消化	余剰汚泥	0.71	71	29	90
	混合汚泥	1.00	65	35	112
	初沈汚泥	1.50	60	40	115

149

明確なガス成分の差が出ていることがわかる。しかし、消化日数、消化温度による差は比較的小さい様である。余剰汚泥のメタン成分比が初沈汚泥のそれより高いということは、前項の実験でも確かめられており、汚泥の有機物組成の差によるものと考えられる。

実験条件別のガス発生量および有機物減少率をまとめたものを表-5に示す。又、投入有機物当りの総ガス発生量とメタンガス発生量の関係を図-4、5にまとめた。これらの図表よりみると、30℃においては、10日消化と20日消化の間には差があるが、20日消化以上では有機物当りのガス発生量が明瞭に上昇するということはなさそうである。又、40℃においては、10日消化の混合汚泥、余剰汚泥のガス発生量が20日消化と同程度になっているが、これは消化温度の上昇により、分解速度が大になり、ガス化されずに消化汚泥中に残留する有機物量が減少したためと考えられる。

初沈、混合、余剰汚泥間のガス発生量の差は30℃の実験では顕著であり、初沈汚泥の方が余剰汚泥より高いガス化ポテンシャルを持つ傾向にあった。しかし、40℃の実験ではこの差が明確に現れなかった。以上の相違点が消化温度によるものか、発生汚泥の性状の季節変動によるものかは、今後の検討課題である。

5. まとめと今後の課題

今年度の調査は、特に最初沈殿池汚泥と余剰汚泥のガス化ポテンシャルの差異を検討することに重点を置いたが、明確な結論を得るまでには到らなかった。今後はこの点に関してより詳細な調査を行なうと共に、余剰汚泥のガス化ポテンシャルを高める方法の検討を行なう予定である。

表-5. ガス発生量および有機物分解率

30℃		有機物負荷 (kg/m ² 日)	VTS減少率 (%)	VTS当りガス 発生量 (l/g)	VTS当りメタン ガス発生量 (l/g)
10日消化	余剰汚泥	2.84	41.3	0.25	0.17
	混合汚泥	3.34	48.6	0.45	0.27
	初沈汚泥	4.46	—	—	—
20日消化	余剰汚泥	1.31	55.5	0.35	0.26
	混合汚泥	1.66	54.3	0.54	0.36
	初沈汚泥	2.24	66.5	0.61	0.37
30日消化	余剰汚泥	0.63	18.1	0.29	0.21
	混合汚泥	0.87	41.1	0.47	0.32
	初沈汚泥	1.33	55.7	0.62	0.39
40日消化	余剰汚泥	0.47	25.1	0.33	0.23
	混合汚泥	0.65	40.7	0.53	0.36
	初沈汚泥	0.99	56.1	0.51	0.39

注: 30日40日消化は後半の5週間の平均を取った。

40℃		有機物負荷 (kg/m ² 日)	VTS減少率 (%)	VTS当りガス 発生量 (l/g)	VTS当りメタン ガス発生量 (l/g)
10日消化	余剰汚泥	1.44	34.4	0.50	0.36
	混合汚泥	2.13	45.8	0.59	0.39
	初沈汚泥	4.13	52.6	0.50	0.29
20日消化	余剰汚泥	1.05	34.2	0.57	0.40
	混合汚泥	1.66	49.6	0.71	0.45
	初沈汚泥	2.25	59.3	0.67	0.39
30日消化	余剰汚泥	0.71	35.1	0.59	0.42
	混合汚泥	1.00	54.8	0.67	0.44
	初沈汚泥	1.50	65.6	0.68	0.41

注: 30日消化は、投入開始から6週間の平均を取った。

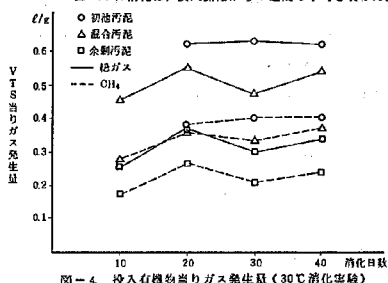


図-4 投入有機物当りガス発生量 (30℃消化実験)

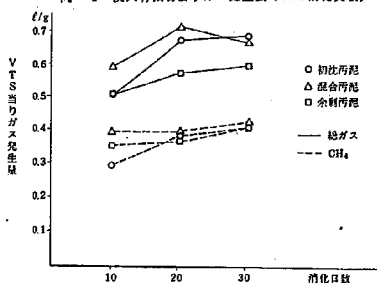


図-5 投入有機物当りガス発生量 (40℃消化実験)

11. 高度処理汚泥中の有価資源回収に関する調査

三次処理研究室 室長 安中徳二

研究員 京才俊則

太田久昭

1. まえがき

下水中に含まれる除去対象物質は水域環境保全からみれば有害であるが、資源としてみれば有用なものが多い。リン除去のため下水に石灰、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄などを添加し凝集沈殿することによって発生する汚泥中には多量のリン、及び添加凝集剤の反応物が含まれている。この汚泥からリン、及び凝集剤が回収できれば、資源の乏しい我が国において、資源の有効利用が図れる。さらに、下水処理で大きな問題となってきた汚泥の処理・処分問題が軽減できる。

石灰汚泥については、遠心分離機を用いて炭酸カルシウムを純度よく、多量に脱水汚泥として回収し、またリン酸カルシウムは分離液として回収する。脱水汚泥として回収された炭酸カルシウムは、900℃前後で焼くことにより凝集剤としての石灰を回収するという方法が確立している。しかし、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄等を用いて発生する汚泥に関してはまだ確立した方法はない。そこで当研究室では本年度より金属塩汚泥から、凝集剤、及びリンの回収方法の調査を開始し、本年度は、硫酸アルミニウムにより発生した汚泥（以下パン土汚泥という）を対象に調査を行った。

2. 調査目的

本調査は高度処理汚泥中の有価資源の回収、利用方法の調査、及び汚泥の処理・処分問題を軽減することを目的としている。

3. 調査方法

リン除去のための凝集剤添加位置には、一次処理、二次処理、三次処理、および汚泥処理段階とある。パン土汚泥中の成分割合はこの添加位置、下水の特性、パン土添加量等によって異ってくるが、成分としてはリン酸アルミニウム ($AlPO_4$)、水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$)、およびアルミニウム、リンの回収からみると不純物である有機物、無機物等がある。これらの成分は、石灰汚泥の場合のように、比重差を利用して遠心分離機での分離は困難である。一方、 $AlPO_4$ 、 $Al(OH)_3$ は、酸性域、およびアルカリ域でともに溶解する性質をもっている。

酸性法は、すでに浄水場汚泥からのアルミニウム回収法として実用化されているが、これをそのまま下水処理における凝集沈殿汚泥に適用すると、リン除去用に回収する凝集剤中に、多量のリンが含まれる。このため、再生凝集剤によるリン負荷量の回帰という矛盾が生じる。この問題はアルカリ法にも共通する。したがって、バンド汚泥からアルミニウム、およびリンを酸性法、あるいはアルカリ法で回収する際に、解決しなくてはならない最も大きな問題は、溶解したアルミニウムとリンをいかに

に分離するかということであり、この点に関するいくつかの方法の基礎的実験を本年度は実施した。
実験項目は以下の通りである。

- (1) バンド汚泥中のアルミニウム、及びリンの酸性域、及びアルカリ域による溶出特性
- (2) PH調整によるアルミニウムとリンの分別回収方法
- (3) 酸性法による溶解後、陽イオン交換樹脂を用いてアルミニウムをイオン交換し、アルミニウムとリンを分別回収する方法
- (4) アルカリ法による溶解後、リンはリン酸カルシウムとして沈殿させ、アルミニウムとリンを分別回収する方法
- (5) 再生アルミニウムの凝集・リン除去効果
- (6) 再生アルミニウム中の有機物
- (7) 酸性法、アルカリ法によるバンド汚泥量の変化

実験には3種類のバン土汚泥を用い、その性状を表-1に示す。横須賀パイロットプラント、及び京都パイロットプラントにおいて、二次処理水にバン土をそれぞれ6.5、5.2 $\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ 添加し、凝集沈殿から発生した汚泥を濃縮したものと、西山処理場でエアレーションタンクにバン土を4.0 $\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ 添加して、発生した余剰汚泥を濃縮したものである。

表-1 バン土汚泥の性状

分析項目 \ プラント名	横須賀	西山	京都
PH	6.94	6.87	7.00
SS (mg/l)	9,909	15,945	8,572
VSS (mg/g)	361	594	482
Al (mg/g)	175.1	90.0	169.5
P (mg/g)	32.3	42.4	55.0
Fe (mg/g)	6.2	27.0	6.7
含水率 (%)	98.2	98.3	99.1

4. 調査結果

4.1 バン土汚泥中のアルミニウム、及びリンの酸性域、及びアルカリ域による溶出特性

バン土汚泥に酸、アルカリを加え、PH値を変えることによって、AlとPがどのように溶出するかを調べた。バン土汚泥を、硫酸と水酸化ナトリウムでPH調整をした結果を、PH0.5ごとにAlとPの溶出量と溶出率、及びP/Alのモル比を求めて表-2に示した。表-2より、バンド汚泥中のAlは酸性側でPH3~4、アルカリ側でPH10付近で溶出し始め、酸性側でPH2、アルカリ側でPH13ではほぼ溶出が終了する。その時の溶出率は、横須賀バン土汚泥は97%と80%、西山バン土汚泥は75%と66%、京都バン土汚泥は87%と92%であった。一方、Pの溶出はAlとほぼ同じ傾向を示すが、Alより多少づれて溶出する。これはAl(OH)₃とAlPO₄の溶解度の差と思われる。すなわち、Al(OH)₃の方が中性に近いPHで、溶出を開始すると考える。

4.2 PH調整によるアルミニウムとリンの分別回収方法

この方法は、バン土汚泥に含まれているAl(OH)₃とAlPO₄の溶解度の差を利用して、Alの溶解度がPの溶解度より大きい領域(PH3~4)にPHを制御することによって、AlとPを分離するものである。PHを3に制御すると、表-2より横須賀バン土汚泥では、P/Alのモル比は原汚泥の1.6:1から1.3:1へと1.2倍純度が増し、Alは原汚泥の1.735 $\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ の83%、1.440 $\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ 溶出している。同様に、西山バン土汚泥と京都バン土汚泥では、P/Alのモル比はそれぞれ原汚泥の1.2倍、2.1倍に純度が増し、Alは940 $\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ 、400 $\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ 溶出している。

このことから、PHによる溶解度を利用して、AlとPを分離すると、Alの溶出量を低くとるか、

152

表-2 PHとアルミニウム及びリンの溶出

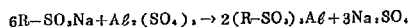
項目	吸 収 質					吸 出 量					吸 出 率				
	Aの抽出量 (mg/L)	Aの抽出率 (%)	Pの抽出量 (mg/L)	Pの抽出率 (%)	P/Aの抽出率 モル比	Aの抽出量 (mg/L)	Aの抽出率 (%)	Pの抽出量 (mg/L)	Pの抽出率 (%)	P/Aの抽出率 モル比	Aの抽出量 (mg/L)	Aの抽出率 (%)	Pの抽出量 (mg/L)	Pの抽出率 (%)	P/Aの抽出率 モル比
0.5	1,720	99.1	258	80.6	0.13	1,170	81.5	175	70.1	0.35	1,300	89.5	395	83.9	0.27
1.0	1,715	98.8	256	80.0	0.13	1,130	78.7	180	67.8	0.36	1,300	89.5	395	83.9	0.27
1.5	1,700	98.6	255	79.7	0.13	1,080	75.3	140	54.9	0.35	1,290	88.9	390	82.8	0.26
2.0	1,680	96.8	253	79.1	0.13	1,020	71.1	115	51.2	0.35	1,260	86.7	380	80.7	0.26
2.5	1,500	92.2	248	71.5	0.11	920	64.1	355	52.4	0.34	1,170	80.5	345	73.2	0.26
3.0	1,440	83.0	218	68.1	0.13	100	27.0	90	13.3	0.20	940	64.7	260	55.2	0.24
3.5	1,150	66.3	193	47.8	0.12	127	8.9	16	2.4	0.11	275	18.9	15	3.2	0.05
4.0	330	19.0	5	1.6	0.02	89	6.2	5	1.2	0.08	64	4.4	0.6	0.1	0.01
5.0	8	0.4	0.1	0.0	0.01	54	3.8	2	0.3	0.03	903	14	1.0	0.1	0.01
6.0	2	0.1	0.1	0.0	0.04	15	1.0	0.1	0.0	0.01	5	0.4	0.1	0.0	0.01
7.0	1	0.1	0.1	0.0	0.04	4	0.3	0.0	0.0	—	1	0.1	0.0	0.0	—
8.0	1	0.1	0.2	0.1	0.17	4	0.3	2	0.3	0.14	2	0.1	0.3	0.1	0.13
9.0	4	0.2	0.6	0.2	0.13	8	0.5	31	4.6	23.8	8	0.5	4	0.8	0.44
10.0	7	0.4	2	0.6	0.25	78	5.4	110	16.2	1.23	75	5.2	58	12.3	0.57
10.5	280	16.1	16	50	0.05	250	17.4	210	31.0	0.73	300	20.6	220	46.7	0.64
11.0	710	40.9	80	25.0	0.10	630	43.9	330	48.7	0.46	910	52.6	295	62.6	0.28
11.5	940	54.2	140	43.8	0.13	760	52.0	390	57.5	0.45	1,110	76.4	345	73.2	0.27
12.0	1,160	63.4	171	53.4	0.14	830	57.9	415	61.2	0.46	1,290	82.6	375	79.6	0.27
12.5	1,240	71.5	192	60.0	0.14	890	62.0	420	61.9	0.41	1,280	88.1	398	83.9	0.27
13.0	1,380	79.5	202	63.1	0.13	950	66.2	440	64.9	0.40	1,330	91.5	405	88.0	0.27
13.5	1,500	86.5	215	67.2	0.13	1,010	70.4	445	65.6	0.38	1,370	94.3	420	89.2	0.27
原 液	1,735	—	320	—	0.16	1,435	—	678	—	0.42	1,453	—	471	—	0.28

Aの純度を低下させるかしなければならないので余り実現性はないと考えられる。

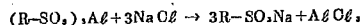
4.3 酸性法による溶解後、陽イオン交換樹脂を用いてアルミニウムをイオン交換し、アルミニウムとリンを分別回収する方法

パン土汚泥に、硫酸を加えPHを2まで下げると、AとPをほぼ100%溶出させた酸処理溶液のAを陽イオン交換樹脂に吸着させ、樹脂が飽和に達したところで食塩水で再生すると、Pを含まず純度が高く、しかも高濃度で一定濃度の再生Aが回収できると考えられる。

強酸性陽イオン交換樹脂に、酸処理溶液を通水すると、下記のイオン交換反応が起る。



上式の反応の結果、樹脂にAが吸着される。食塩水を過液して再生すると、



上式の反応によって、Aは再生Aとして回収される。

実験装置を写真-1に示す。イオン交換筒(内径465%, アクリル製カラム)に市販の強酸性陽イオン交換樹脂IR-124を1ℓ充填した。樹脂の特性は市販時の密度870g/ℓ、有効径0.42~0.52、交換容量110g・CaCO₃/ℓ-R(19.8g・A₂/ℓ-R)で、架橋が大きく、おもに残留塩素を含む原水や温水の

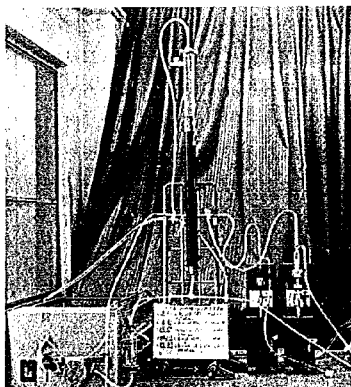


写真-1 実験装置

処理、及び酸性性の強い溶液の処理に使用されている。

実験は、通液・逆洗・再生・押し・洗浄の順で行い、試料採取はフラクションコレクターを用いて一定量づつ行った。実験条件と結果の総括を表-3に示した。再生より樹脂中のA₀はNaと交換され、A₀Cl₀の形で溶出する。一方、Pはリン酸イオンとして存在すれば、陽イオン交換樹脂に吸着しないが、再生A₀中にPの検出されるのは、酸処理溶液のA₀・P₀等の金属で錯体等を形成し、一部は樹脂にイオン交換されてA₀とともに再生A₀液中に溶離してくるためである。酸処理溶液とA₀濃度が4.000mg・A₀/ℓ以上の再生A₀のP/A₀のモル比は0.14~0.26から0.008~0.05となり、純度は4.8~17.5倍になっている。また、A₀も1.021~1.987mg・A₀/ℓから5.300~7.078mg・A₀/ℓで3.0~5.2倍に濃縮できる。以上より、イオン交換樹脂を使用することによって当初の目標である、A₀とPの分別とA₀の濃縮は十分に期待できる。

表-3より、通液によって交換されたA₀をすべて再生によって回収することはできない。再生されずに樹脂中に残存するA₀量、交換A₀量、再生A₀量が、イオン交換樹脂をくり返し利用することによって、どのように変化するかを調査するため、京都パン土汚泥で3回、横須賀パン土汚泥で2回の実験を行った。京都パン土汚泥では、再生されずに吸着しているA₀は1回目0.716当量、2回目0.686当量、3回目0.636当量で、再生できたA₀は1回目1.664当量、2回目1.866当量、3回目1.829当量であることから、くり返し利用すると一定レベルに落ち着くと予想される。平均は1.786当量で、これは、本来の交換容量2.2当量の81%にあたる。一方、横須賀パン土汚泥では、再生されずに吸着しているA₀

は1回目0.570当量、2回目0.763当量であるが、くり返すことによって再生されずに樹脂に吸着しているA₀が増加する。これは、樹脂のA₀に対する交換容量の減少を示すものである。また、再生できたA₀は、1回目1.369当量、2回目1.478当量となり、京都パン土汚泥と同様に一定レベルに落ち着くものと予想されるが、はっきりした傾向を見い出すには、さらにくり返し実験を行わなければならない。

4.4 アルカリ法による溶解後、リンはリン酸カルシウムとして沈殿させ、アルミニウムとリンを分別回収する方法

アルカリ側でもPHを13程度にすると、A₀とPがほぼ100%溶出するが酸性法と同様にA₀とPを分離しなければならない。分離の方法として、下水のリン除去に石灰凝集沈殿によって分離することが可能であるが、この方法はPHを10~11程度にして石灰のCaとオルトリン酸と反応し

表-3 イオン交換による実験結果

項目	プラント名	横須賀		岡山		京都	
		1	2	1	1	2	3
実験	くり返し回数	1	2	1	1	2	3
実験	再生濃縮率(%)	10	20	10	10	10	10
実験	再生レベル(NaOH/L-R)	220	300	330	250	300	300
実験	吸イオン時のSV(L/hr)	10	5	10	10	10	10
酸処理溶液	A ₀ (mg/L)	1.987	1.557	1.021	1.469	1.610	1.470
	P(mg/L)	3.16	3.20	3.05	3.68	4.54	3.90
	P/A ₀ のモル比	0.14	0.15	0.26	0.22	0.25	0.23
再生アルミ	A ₀ (mg/L)	5.875	5.713	5.300	7.078	6.050	6.399
	P(mg/L)	51	186	332	355	352	337
	P/A ₀ のモル比	0.008	0.024	0.050	0.044	0.051	0.046
イオン交換	通液によって交換したA ₀ (eq)	1.939	1.478	1.915	2.380	1.826	1.779
	再生によって得たA ₀ (eq)	1.369	1.285	1.414	1.664	1.866	1.829
	再生できなかったA ₀ (eq)	0.570	0.763	0.501	0.716	0.682	0.632

1) A₀濃度が4.000mg・A₀/ℓ以上の平均したものである

154

てカルシウムヒドロオキシアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) の沈殿が生じ、P を除去するものである。
NaOH を加え PH を 1.3 程度にし、Al と P をほぼ 100% 溶出させ、P を $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ として沈殿除去するために、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaOCl_2 を添加した。この結果、Al はアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) として回収される。

実験は、京都バン土汚泥に NaOH を加えた遠沈後の上澄液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaOCl_2 をそれぞれ 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 g/l 添加した。実験結果を図-1 に示す。図より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び CaOCl_2 を添加は P に対する Ca の重量比が増加すると、汚泥量は増加し、Al と P の溶出率は減少している。Ca の重量比が 2 と 2.0 のとき、P の溶出率は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では 7.7% から 5%, CaOCl_2 は 9.3% から 1% で、

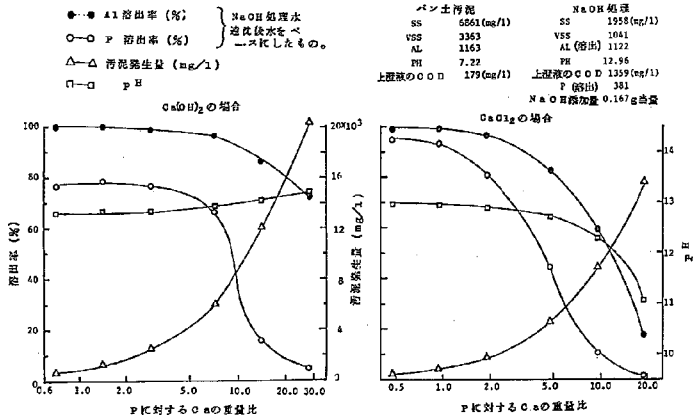


図-1 アルカリ法によるバン土汚泥の再生実験

Al の溶出率は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では 9.8% から 6.8%, CaOCl_2 は 9.5% から 1.5% である。重量比が 2 以上になると CaOCl_2 の Al の溶出率が、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と比較して減少している原因は、PH が下がるためと考えられる。
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaOCl_2 によって、Al を回収する場合、Al の溶出率の高い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が有利である。下水の P と有効に反応する Al 量を計算すると、重量比 1.2.5 の値が最も高くその Al 量は 9.31 mg/l で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量は 1.78 g/l となる。このときの P/Al のモル比は 0.068, COD (酸性法) は 920 mg/l , 汚泥発生量は 10.800 mg/l となる。

バン土汚泥に、石灰を直接添加して PH を上昇させ、実験を行った。その結果を図-2 に示した。図

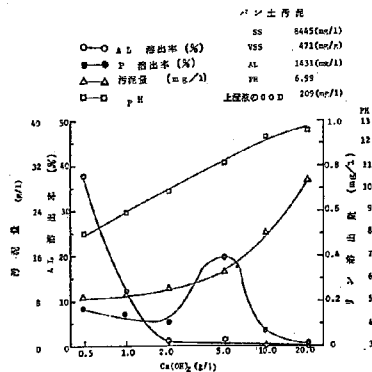


図-2 石灰のみの添加による再生実験

155

より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を5.0mg/l添加したときにA ℓ の溶出率は19.5%でも最も高かった。その時の $P_{A\ell}$ のモル比は0.0で、Pの溶出は押えられるが、A ℓ の回収率が低いので $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみでの回収は難しい。回収が低かった理由として、他のイオンと錯体等を形成しA ℓ も同時に沈殿したものと思われる。

4.5 再生アルミニウムの凝集・リン除去効果

イオン交換によって得た3種類(横須賀・西山・京都)の再生A ℓ 、市販のベン士、市販のA ℓ O_3 、アルカリ法で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加して得られた $\text{NaA}\ell\text{O}_2$ 、市販の $\text{NaA}\ell\text{O}_2$ の7種類を凝集剤として、二次処理水を用いて凝集効果を比較した。

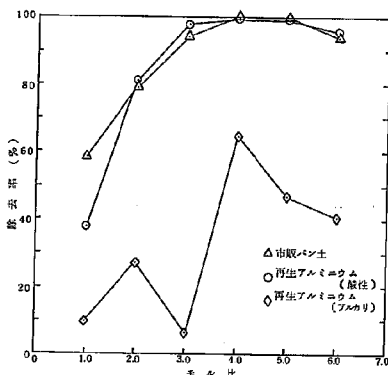


図-3 溶解性全リンの除去率

実験は二次処理水的全リンによりA ℓ とPのモル比を1から6まで変化させて、ジャーテストを行った後、溶解性全リン(1.2μのミリポアフィルターでろ過)を分析した。図-3に、京都の再生A ℓ 、市販ベン士及びアルカリ法で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した $\text{NaA}\ell\text{O}_2$ を用いた、ジャーテストによる溶解性全リンの除去率を示した。3種類の再生A ℓ はほぼ同じ除去率で、市販ベン士との凝集効果は同じである。また、アルカリ法で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した $\text{NaA}\ell\text{O}_2$ は最もよい除去率でも、モル比4で64.6%であることから、凝集効果はあまり期待できないが、西山処理場のように、エアレーションタンクにA ℓ を添加し、さらに硝化まで期待する方法でアルカリ剤の補給が必要な場合に採用できる可能性がある。

4.6 再生アルミニウム中の有機物

バンド汚泥からA ℓ を回収する場合、A ℓ とPの溶出と同時に有機物も溶出する。表-4は、イオン交換によって再生A ℓ として回収した溶液に含まれるCODを示す。京都ベン士汚泥を酸処理することによって、上澄水のCODは214mg/lから1,224mg/lへと約5.7倍になった。しかし、再生A ℓ のCODは75mg/lと少く、リン除去するためにこれを使用しても、処理水量に対し再生アルミニウムの添加量は0.1%程度であるのでCODの付加に関する問題はない。

表-4 CODの溶出

項目	プラント名	
	西山	京都
上澄水のCOD (mg/l)	293.0	214.3
酸処理液のCOD (mg/l)	608.0	1224.0
再生アルミニウムのCOD (mg/l)	59.9	75.0

分析は酸性法

西山ベン士汚泥については、酸処理溶液と再生A ℓ には約2倍溶出する。再生A ℓ 液中のCODが高いのは、液中の鉄の濃度が酸処理溶液の7倍になっているためではないかと考えられる。すなわち、2価の鉄が多量にあると、これが酸素要求量を有しているためCODが大きな値になる。実際の溶出CODは59.9mg/lより低い値と考えられる。

4.7 酸性法・アルカリ法によるベン士汚泥量の変化

ベン士汚泥に酸・アルカリを加え、 $\text{PH}3\sim4$ と $\text{PH}10$ 付近で水酸化アルミニウム及びリン酸アルミニウム等が溶出するため汚泥量は減少するので、汚泥の処理・処分は有利な面がある。そこで、

汚泥量の変化を調査した。京都ベン士汚泥 (SSは8,292 mg/l) をPH 2.1で酸処理溶液のSSは2,937 mg/lで、酸処理することによってSSは36%に減少した。また、PH 1.3.0でアルカリ処理した後のSSは原汚泥の29%に減少している。このことから酸処理及びアルカリ処理とも大幅な汚泥の処理・処分量の減少が図れると言える。

4.8 酸性法によるアルミニウム回収費用

酸性法—イオン交換によるアルミニウム回収費用を、薬品費のみ、京都バンド汚泥の結果から推算する。硫酸添加後のPHは2.1で、この時のA_ℓ溶出量は164 kg/ton・ssである。PHを2.1にするのに必要な硫酸量は857 kg/ton・ssとなる。イオン交換樹脂再生を10%の食塩水で行うと、食塩水に含まれるA_ℓ量は5.674 g/l・食塩水となる。また物価資料1977年4月号による工業用硫酸は15円/kg、硫酸アルミニウムはA_ℓ・O₃・8% (A_ℓとして4.23%) で15円/kg、並塩は大口で30.7円/kgである。以上の数値よりアルミニウム1kgの回収薬品費用を推算すると次のようになる。

$$\frac{857 \times 15}{164} + \frac{100 \times 30.7}{5.674} = 619 \text{円/kg} \cdot A_{\ell}$$

これを購入硫酸アルミニウム費用 (355円/kg・A_ℓ)と比較すると、74%の割高となる。

5. まとめと今後の問題点

以上の結果をまとめると次のようになる。

- 1) ベン士汚泥のA_ℓとPは、PH 2とPH 1.3で、模須賀ベン士汚泥はほぼ90%、西山ベン士汚泥ではほぼ70%、京都ベン士汚泥ではほぼ90%溶出した。
- 2) PH調整によるA_ℓとPの分離は、A_ℓの溶出量を低くとるか、A_ℓの純度を低下しなければならぬので余り実用性に欠けると考えられる。
- 3) 酸処理汚泥をイオン交換することによって、再生A_ℓのA_ℓ濃度は、酸処理汚泥の1,000 mg・A_ℓ/ℓ ~ 2,000 mg・A_ℓ/ℓ から5,300 mg/ℓ ~ 7,100 mg/ℓに濃縮され、 $\frac{P}{A_{\ell}}$ のモル比も5~18倍になる。
- 4) アルカリ法による再生A_ℓは、Ca(OH)₂を17.8 g/ℓ添加することによってA_ℓとPの溶出率はそれぞれ89%、21%である。また、Ca(OH)₂のみの添加では、Pをほぼ100%除去できても、A_ℓの溶出率は20%と低い。
- 5) 凝集剤としては、酸性法による再生A_ℓは市販ベン士と同じ除去効果が期待できる。アルカリ法による再生A_ℓの凝集性は劣るが、アルカリ剤の補給が必要なプロセスに採用できる可能性がある。
- 6) 再生液中へのCODの溶出は凝集剤としての再利用を考えるとそれ程問題にならない。
- 7) ベン士汚泥の固形物量は酸処理することによって36%、アルカリ処理すると29%減少し、大幅な汚泥の処理・処分量の減少が図れる。
- 8) ベン士汚泥を再生A_ℓとするための試薬の費用はA_ℓ1kg当り619円となる。

次年度以降は、酸処理後の汚泥の脱水性の把握、Pの回収と用途等の検討、イオン交換樹脂のくり返し実験、およびベン士汚泥の濃縮度合の検討を行う予定である。

12. 下水道への工場廃水の受入れに伴う監視手法 の確立と生物分解性に関する調査

水質研究室 室 長 村上 健

研究員 大島吉雄

1. まえがき

現在の下水道のシステムにおいては、処理区域内で発生する汚水は工場廃水も含めて、除害施設基準に違反した水質のものでない限り、原則的にはすべて公共下水道に受入れられることとなっている。このようなシステムには、区域内のすべての汚濁負荷に対して均一かつ一貫した処理が行なえること、汚濁負荷は下水道当局の管理下にある放流口から集約して水域に排出されるので制御が容易になること、少なくとも有機物や浮遊物質の除去に関してスケールメリットが得られることなど、公共用水域の汚濁を実質的に軽減・防止するという観点からして多くの利点がある。しかし、一方では工場廃水を受入れることによって、重金属その他の有害物質が流入して処理機能に悪影響を及ぼしたり、処理過程で発生する汚泥にこれら有害物質が蓄積してその処分が困難になったりする恐れがあることや、有害でなくとも通常の下水処理では除去し難いような汚濁物質、例えば難分解性の有機物などの濃度が高くなる可能性があることなど、困難な問題が生じているのも事実である。これらの問題点を解決するために必要な施策の第一は、下水道に廃水を排出している工場に除害施設基準を遵守させることであり、法制的には本年度の下水道法およびその政令の改正によって、違反に対しては水質汚濁防止法と同等の直罰が課せられるようになった。しかし、現実には除害施設基準に違反する水質の廃水が下水道に排出される恐れは常にあり、廃水の水質、特に重金属を主とする毒性物質の監視を適切に行なうことが大きな課題となっている。このため、本調査を49年度より開始し重金属用の自動水質監視装置開発のための基礎的な調査、すなわち検出器としてイオン電極を用いる場合の問題点およびそれらへの対処方法の検討や、下水道当局の職員による巡回監視の際に用いられる簡易分析方法の信頼性の評価などを実施してきた。なお、実際の自動水質監視装置の開発は、本調査の成果を利用して建設本省から建設電気技術協会への委託調査により実施されている。

今年度は、水質自動監視装置の検出部として自動比色、フ列ームレス原子吸光などを用いる場合の問題点の検討を行なうと共に、工場廃水の流入などに起因する負荷の増大に対処するために下水処理場においてかなり用いられ始めている高分子凝集剤の毒性の評価を一部実施した。

2. 調査目的

流域全体の汚濁負荷量を実質的かつ効果的に減少させるためには、公共下水道へ工場廃水を受入れて処理するのが最も有効な方法の一つである。しかし、工場廃水を受入れることによって下水処理あ

るいは汚泥の処理・処分が悪影響を受けてはならず、除害施設基準の完全な遵守を行なわせることが必要である。しかし、現状では受入れている工場廃水の水質監視は必ずしも十分とはいえず、監視体制あるいは監視手法の確立をはかる必要がある。また、工場廃水中に含まれる難分解性有機物の流入が、下水処理場における全有機物量除去率の低下となっている場合も少くない。本調査では工場廃水の受入れに伴うこれら諸問題の解明をはかろうとするものである。

3. 調査結果

3.1 重金属用自動水質監視装置の基礎調査

3.1.1 調査の概要

水質自動監視装置は図-1に概念図を示すような各部に分類できるが、下水中の重金属を対象とする自動監視装置の場合には、検水採取部を始めてとして各部とも問題はあるが、特に前処理部、検出部に問題が多く、実用化されている装置は現状では皆無といってよい程である。このような装置の検出部として利用できる可能性のある装置としては、各種のイオン電極、自動比色法、フレイムレス原子吸光法、ポーラログラフの1種である陽極溶出法などがあり、先年度は各種のイオン電極について調査した。その結果、重金属用イオン電極による測定にはイオン化する殆んどの有機物が大きな妨害を与え、有機物をほぼ完全に除去するという非常に困難な前処理が必要になったことがわかった。今年度は検出部に自動比色を用いる場合、近い将来に自動化が可能になると思われるフレイムレス原子吸光を用いる場合について主として検討し、また、陽極溶出法についても一部調査した。

重金属用の水質自動監視装置の前処理部は、測定項目および検出部の種類によっても異なるが、一般には図-2に示すように、先づ、懸濁物質(SS)中に含まれている対象金属を溶解性にするための処理を行なって、対象金属をすべて溶解性に変える。次いで、残存しているSSが目詰りの原因となったり、測定の妨害になったりするのを、ろ過などによって除去する。その後、検出部で測定する際に妨害となる物質、例えば前述のイオン電極の場合の有機物などを必要に応じて除去し、最後に測定に最も好条件となるようpH調整、イオン強度調整などを必要に応じて行なう。ただし、これらの各工程は必ずしもすべて必要ということではなく、検出部の方式によっては省くことのできる工程もある。

今年度は検出部として前記のような方法を用いる場合を想定し、前処理部の溶解化の工程に酸分解を用いて、必要な酸の添加量や加熱の必要性の有無などの検討を行ない、また、それぞれの検出法で測定した場合に期待し得る精度あるいは問題点を検討した。

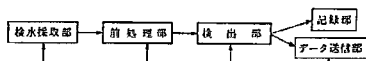


図-1 水質自動監視装置概念図

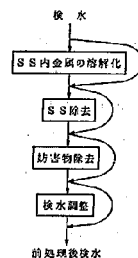
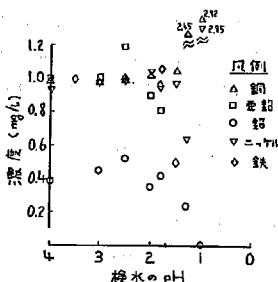


図-2 前処理部概念図

図-3 簡易比色分析における検水のpHの影響



159

3.1.2 結果および考察

都内および近郊の4つの下水処理場の流入下水を検水とし、JIS・K0102に定める強酸加熱分解に従って分解して得られた値をそれぞれの金属については全量とし、この全量と、pHを4、2、0.5にそれぞれ調整して、加熱および攪拌、または攪拌のみ行なって溶解させて得られた値とを比較して、全量に近い値を得るためにはどの程度の酸分解処理が必要かを調べた。調査した酸分解法をまとめて表-1に示す。それぞれの分解方法でどの程度溶解化できたかを調べるための分析方法としては、銅、亜鉛、鉛、ニッケルについては原子吸光の溶媒抽出法および直接噴霧法を用い、鉄についてはJISの比色法および原子吸光直接噴霧法を用いた。

また、このようにして得られた試料をフレイムレス原子吸光法および簡易比色分析法で測定して自動測定する際の問題点を調べた。JISの比色法ではなく簡易比色を用いたのは、自動比色とするためにはJISに定められている複雑な抽出操作などを含む方法は現実的ではないためである。なお、使用した簡易比色法は、先年度の調査により比較的精度が良かったものである。ただし、標準液を用いて再度精度をチェックした所、図-3に示す如く鉛の測定精度は非常に悪く、また、検水のpHが2以下になると他の項目についても精度が悪くなるので、pHが

表-1 酸分解処理法一覧

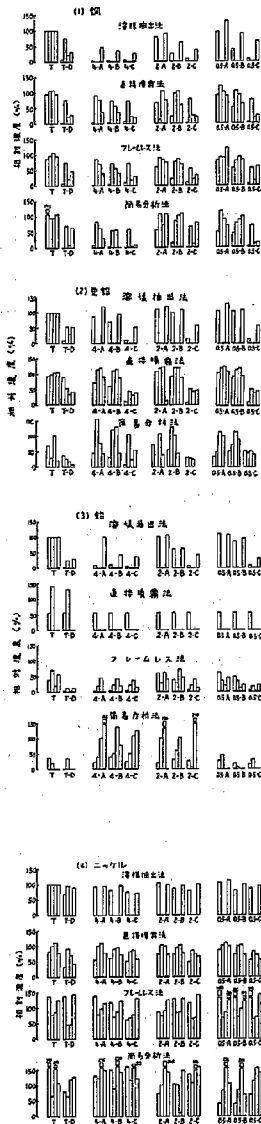
記号	分 析 方 法
T	強酸加熱分解
T-D	ろ過した後、溶媒抽出法
4-A	HClでpH4にした後、加熱攪拌してろ過
4-B	HClでpH4にした後、攪拌してろ過
4-C	ろ過した後、pH4で攪拌
2-A	HClでpH2にした後、加熱攪拌してろ過
2-B	HClでpH2にした後、攪拌してろ過
2-C	ろ過した後、pH2で攪拌
0.5-A	HClでpH0.5にした後、加熱攪拌してろ過
0.5-B	HClでpH0.5にした後、攪拌してろ過
0.5-C	ろ過した後、pH0.5で攪拌

注) 加熱時間は沸騰後5分間
攪拌は約30秒間激しく攪拌

0.5の試料はアンモニア水によってpHに調整して分析した。

結果を図-4に示すが、鉄以外の項目についてはJISの強酸加熱分解した試料を溶媒抽出原子吸光で測定した値を100%とし、鉄については同じ試料を

図-4 各種測定法、検出法による濃度比較



160
151

JIS の比色法で測定した値を100%とした相対濃度でそれぞれ示してある。これらの図(鉄以外の金属については溶媒抽出と直接噴霧の原子吸光法による値、鉄については直接噴霧の原子吸光法とJISの比色法)によれば、亜鉛およびニッケルについてはpH2の加熱攪拌でほぼ完全に溶解化できるようであるが、銅、鉛、鉄についてはpH2では不十分であり、pH0.5程度まで下げた方が安全であることがわかる。

さて、自動測定装置の検出部として用いられる可能性のある簡易比色とフレイムレス原子吸光法による測定値であるが、比色については調査の対象とした金属の中では高々銅と亜鉛の2項目のみが可能性がある程度であり、フレイムレス原子吸光では銅、ニッケル、鉄は比較的精度がよかった。但し、ニッケルの場合は酸濃度が低すぎると問題がある。なお、鉛については試料水中の濃度が検出限界付近の低いものが殆んどであったこと、亜鉛については逆に濃度が高過ぎたことが原因になっていると思われるので、適当な濃度範囲内の試料であれば良い測定結果が得られる可能性はある。

また、陽極溶出法については今年度は基本的な特性を調べる段階の調査しか行なえなかったが、使用した機器の出力表示に多少の難点があることや、測定できる項目がカドミウム、銅、鉛程度に限られるという問題はあるが、測定可能な項目であれば同時に多項目の測定ができるという利点を持っているほか、人工下水を用いた試験では比較的良好な結果が得られたことから、今後更に検討する必要がある。

3.2 高分子凝集剤の毒性に関する調査

3.2.1 調査の概要

高分子凝集剤は単独または無機凝集剤との併用により、水中の懸濁物の凝集沈殿処理や汚泥の脱水のための調整剤として用いられる。下水処理の分野においては、高分子凝集剤が比較的高価であることや高分子凝集剤を用いなくてはならない程高度の浮遊物質除去を必要としていないことなどの理由から、現在では未だ殆んど用いられていないが、下水汚泥の調整のためには既に広く用いられ始めている。これは、高分子凝集剤の添加によって脱水効率が非常に高めることのできる遠心脱水機が普及し始めたことや、汚泥を焼却する場合には石灰や塩化第2鉄のような無機薬品を添加するのに比べて補助燃料が少なく済み、また焼却灰の量も少なくできるなど多くの利点を持っていることによる。昭和50年現在で、下水処理に高分子凝集剤を用いている例は1処理場しかないが、汚泥処理には既に25処理場で合計約290ton/年用いられている。しかし、高分子凝集剤、特にカチオン系のはかなり強い毒性を持っているといわれており、今後使用の基準を作成する必要があるため、今年度より毒性についての調査を開始した。

高分子凝集剤の毒性については従来から注目されているため、経口毒性や魚に対する急性毒性については既にかなりの調査結果がある。しかし、魚以外の水棲生物に対する毒性や、魚についても亜急性あるいは慢性毒性の調査は殆んど行なわれていないため、水棲生物全体を対象とした毒性調査を行う必要がある。今年度は、魚、底棲動物、動・植物プランクトン、大型藻類を対象として急性および亜急性毒性の調査を行なった。

なお、浄水汚泥処理の分野においては「浄水場排水処理施設設計指針解説」、日本水道協会

(昭和50年5月)において、アクリルアミドモノマの経口毒性の観点から、浄水場からの排水中のアクリルアミドモノマ含有率が0.01 ppm 以下でなければならないという基準が示されている。

3.2.2 調査の対象とした高分子凝集剤

前述のように下水道分野において使用されている高分子凝集剤は汚泥調整用のものが殆んどであり、カチオン系のものに限られている。カチオン系の高分子凝集剤には非常に多くの種類があり、ポリアクリルアミドカチオン変性物、ポリアクリル酸アミノエステル系、ポリアミン系、ポリイミン系、天然高分子物質の変性物等に大別できようが、特に後の3者についてはこのような分類ができない程多種多様であり、毒性も異なっていよう。しかし、50年度の使用実態調査によれば前2者が大部分を占めていたので、カチオン系の高分子凝集剤としては、ポリアクリル酸アミノエステル系(ポリアクリル酸アミノエステル共重合体)1種類(以下、カチオン系Aと呼ぶ)、ポリアクリルアミドカチオン変性物(マンニヒト反応)1種類(以下、カチオン系Bと呼ぶ)、ポリアミン系(アルギレンジアミンエビクロルヒドリン重縮合物)1種類(以下、カチオン系Cと呼ぶ)の3種類の製品を対象とした。具体的な製品の選定に当っては使用実績の多いものを選んだ。また、アニオン系およびノニオン系についても一応調査することとしたが、これらは殆んどすべてポリアクリルアミド系であるため、それぞれ適当に1種類づつ選定した。その他、アクリルアミドモノマについても調査を行なった。

3.2.3 水棲動物に対する致死的影響

供試生物として、魚としてはヒメダカ、底棲動物としてはイトミミズ、動物性プランクトンとしてはミジンコをそれぞれ用いて、96時間又は48時間T_Lm試験を行ない、致死の影響を調べた。結果をとりまとめて表-2に示す。表において、例えば0.2~2 ppm などと表示してあるのはこの範囲に50%致死濃度が存在するという意味である。また、例えば>5.0 ppm という表示は、50%致死濃度は今回実施したT_Lm試験における最高濃度(この場合5 ppm)より高いという意味である。なお、T_Lm試験はすべて3回繰返したが、ミジンコの場合は3回の結果とも値がばらついたので、表にはそれらの中間のものを示してある。表から明かなように、カチオン系のものの毒性は他のものに較べてかなり強い。また、ヒメダカに関しては、カチオン系の3種の毒性に大きな差はみられないが、イトミミズおよびミジンコに関しては、ポリアミン系の凝集剤の毒性が最も強い。ただし、今回のT_Lm試験では24時間毎に水を取替える止水式で実験を行なったが、高分子凝集剤は馴致された細菌が存在する場合には、比較的早く分解されるので、流入式で試験を行なえば50%致死濃度は表-2 各種高分子凝集剤の致死的影響濃度

試料名	カチオン系		アニオン系	ノニオン系	アクリルアミドモノマ
	A	B			
ヒメダカ 96時間T _L m値	0.2~2.0 ppm	0.2~2.0 ppm	0.2~2.0 ppm	>5.0 ppm	>2.0 ppm
イトミミズ 96時間T _L m値	>5.0 ppm	>5.0 ppm	0.1~2.0 ppm	>5.0 ppm	>2.0 ppm
ミジンコ (3回)96時間T _L m値	>5.0 ppm	>5.0 ppm	0.2~2.0 ppm	>5.0 ppm	>2.0 ppm

なお、アニオン系凝集剤については、カチオン系程は毒性が強くないとしても48時間T_Lm値が9 ppm という報告もある¹⁾。ノニオン系凝集剤は一般には毒性は低く、ヒメダカに対する48時間T_Lm値は1000 ppm 以上であるといわれている。¹⁾

162

3.2.4 水棲生物に対する亜致死の影響

水棲動物については TLm 試験に用いた供試生物、大型藻類としてはハゴロモモ、植物性プランクトンとしてはクロレラをそれぞれ用い、病理検査および代謝試験によって亜致死の影響を調べた。結果をとりまとめて表-3に示す。表からわかるように、カチオン系の凝集剤は 0.02 ppm という低濃度であっても、ヒメダカの鰓に多少の損傷を与える。このような損傷が長期間の曝露によって致死に結びつくか否かは明らかではないが、影響のない濃度は TLm の 1/100 程度の値と考えるのが、安全であろう。しかし、代謝試験では TLm 値以下であれば殆んど影響がないとみられることや、行動上の異常が起らないことから、負に荷電している魚の鰓に吸着して損傷を与えるのみで、細胞内の呼吸系を直接阻害したり、神経毒のような作用を及ぼすことはないと思われる。イトミミズに対しては、カチオン系のうちポリアミン系の凝集剤が特に強い亜致死の影響を持っているのが特徴であり、また、この種の凝集剤はクロレラに

表-3 各種高分子凝集剤の水生生物に与える亜致死の影響

高分子凝集剤	試験項目	カチオン系			アニオン系	非イオン系	その他
		A	B	C			
ハゴロモモ	生存率	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡
	呼吸量	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少
	代謝率	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少
	鰓の損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷
クロレラ	生存率	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡
	呼吸量	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少
	代謝率	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少
	鰓の損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷
イトミミズ	生存率	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡	0.02 ppm 以下で死亡
	呼吸量	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少
	代謝率	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少	0.02 ppm 以下で減少
	鰓の損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷	0.02 ppm 以下で損傷

ついても毒性が強い傾向がある。ハゴロモモについてはいづれの凝集剤もあまり強い毒性を示していないが、ノリの発芽に対してはアニオン系その他の凝集剤がかなり低い濃度でも影響するという報告もあり、大型藻類については別の観点からの調査も必要となろう。

3.2.5 考 察

高分子凝集剤の毒性は、現在まで行なった試験に関する限りカチオン系のものが最も強く、しかも魚に対して最も強く現われる。魚に対する影響は鰓葉の損傷の有無で判定するのが最も感受性の大きい試験であると考えられ、鰓葉の損傷が起らない濃度は試験した3種類のカチオン系凝集剤に関する限り、いずれも 10 ppb のオーダーと判断される。魚以外の生物に対する毒性はより少ないと考えられるが、試験した凝集剤の中ではポリアミン系のものが最も毒性が強いとみられた。

4. 今後の問題点

重金属用の自動監視装置開発の基礎調査に関しては、データ数が少ないので少くとも統計処理できる程度のデータに基づいて最終的評価を行なう必要がある。また、高分子凝集剤の毒性に関しては、種々の生物が共存している生態系で長期的な影響を調べる必要がある。

参考文献：1) 田端健二外、水処理技術 11号、29-32 (1970)

163

13. 下水道への工場廃水の受入れに伴う処理水の着色 への影響と脱色に関する調査

水質研究室 室 長 村上 健

研究員 渡部春樹

1. まえがき

染色工場廃水その他の非常に着色した廃水を公共下水道に受入れている下水処理場においては、その放流水に色が残り、放流先水域に不快な外観を与えている場合が少なからずある。現在は環境基準、排出基準、あるいは除害施設基準のいずれにも色に関する規制はないが、放流先水域の美観を保持するという観点からすれば、色の除去という問題は非常に重要な課題である。しかしながら、現在の段階では着色の程度を表示する方法も十分には確立されてはならず、また、色の除去方法についても必ずしも十分な技術が確立されているとはいえない。このため、今年度よりこれら問題について調査を開始することとした。今年度の調査は主として浜松市への委託によって実施した。浜松市においては下水道区域内に多くの染色工場が存在しているため、下水処理場からの放流水が着色しているという問題点を持っている。このため従来から独自に脱色に関する調査を行なっているが、より一般的な観点から検討を行なうため、下水道事業調査費により調査を依頼したものである。

2. 調査目的

本調査の目的は、染色工場廃水などの着色廃水について、家庭下水との合併処理を行なう場合の生物処理による脱色効果、3次処理としての脱色処理、および、着色工場廃水を単独で処理する場合の脱色処理などについて技術的および経済的な観点から検討し、着色工場廃水を公共下水道に受入れる際の基本方針、即ち、公共下水道に受入れた後に脱色処理を行なうか、あるいは各工場において除害施設を設けさせて処理させるかという方針、および、それぞれの場合の脱色処理の技術的な指針の策定に資することにある。本年度は、着色の評価方法の検討を行なった後、染色工場廃水と家庭下水との混合下水の2次処理による脱色効果と、3次処理としての各種脱色処理の検討を行なった。

3. 調査方法

3.1 着色の表示方法についての検討

水の色を測定する方法は、大別して視感による感覚的な方法と光学的な測定機器による方法とがあり、前者の例としては湖などの水色の分類にかなり用いられているフォーレル・ウーレの方法や、標準色票との比較によって明度および彩度を求め、これらの値を用いて適当な計算式によって「色汚染度」として表わす川崎市条例に定められている方法などがあり、後者の代表的なものでは水道試験方法などに定められている白金-コバルト標準色による色度で表わす方法や、吸光度スペクトルを測定して、色相、明度および刺激純度で表示する単色表示法などがある。これら

各種の方法について問題点を検討し、より妥当な表示方法を定めるために、種々の褐色廃水、あるいは染料を希釈した水を試料として比較検討した。

3.2 活性汚泥処理による脱色効果

家庭下水のみからなる下水と、流量比で約1/4の染色工場廃水を含む都市下水とを種々の混合比で混合したものを試料とし、小型の連続式活性汚泥処理実験装置を用いて処理実験を行ない、脱色効果を調べた。実験装置および実験条件の概要は次の通りである。

最初沈殿池容量4ℓ、エアレーションタンク容量18ℓ、最終沈殿池容量7.5ℓ

供給下水量3.3ℓ/hr、初沈沈殿時間約1.2時間、エアレーション時間約5.5時間、

終沈沈殿時間約2.3時間、

実験装置は標準活性汚泥方式で運転し、エアレーションタンク内での水温は20℃に概ね保って運転した。MLSSはなるべく一定に保つようにしたが実際には850~2400の範囲で変動した。平均的には1200~1700の範囲であった。また、MLDOについては、1mg/ℓを維持できるよう空気量を保った。

試料として用いた下水は、上記のように家庭下水単独のもの、染色工場廃水が混入している都市下水とを数段階に混合したものを用いたが、前者には団地下水のみを処理している浜松市遠州浜浄化センターの流入下水（以下、家庭下水と呼ぶ）を用い、後者には浜松市南ポンプ場の下水（染色廃水混入下水と呼ぶ）を用いた。南ポンプ場の排水区域は443ha、人口は46,500人であり、区域内には28の染色工場がある。この排水区域の昼間の下水量は約4,000m³/hrであり、別途調査した染色工場廃水調査における昼間時の廃水量は約1,100m³/hrであった。

排水区域内の工場で用いられてゐる染料は平均16,850kg/月で、その内57%が反応染料、15%が建築染料、11%が硫化染料、7%がナフトール染料、酸性染料および直接染料がそれぞれ5%弱という割合であった。

3.3 3次処理としての脱色処理

3.3.1 活性炭吸着処理

活性炭吸着による脱色効果の調査は、市販の12種類の活性炭を用い、等温吸着実験および吸着カラムを用いた連続通水実験によって行なった。等温吸着実験においては、供試炭を乳鉢にて粉碎し、100メッシュのフルイを通過したものを105~110℃で2時間乾燥して試験用の活性炭とした。また、試験に用いた検水は浜松市中部浄化センターの2次処理水を1μのメンブレンフィルタで吸引ろ過したものであり、20℃の恒温室で1昼夜放置して供試活性炭と接触させて、活性炭単位重量当りの色の吸着量を測定した。なお、等温吸着試験はすべての供試炭について4~5回繰返して行ない、測定値を平均して結果を求めた。

また、カラム試験には内径3.4cm、高さ3.5mのカラムに供試炭を充填し、各供試炭につき12日間の連続通水試験を行なった。試験に用いた検水は、中部浄化センターの2次処理水を急速ろ過したものを使用した。試験は、接触時間の影響を調べるため、1種類の活性炭についてのみLV100m/日で、SVを2, 4, 6, 8, 10, 12の6段階に変化させて試験した。他の活性炭についてはすべて、LV100m/日、SV4（接触時間15分）で行なった。

3.3.2 オゾン処理

オゾンによる脱色効果の試験は中部浄化センタの2次処理水を検水とし、回分試験および連続通水試験によって行なった。但し、回分試験においては2次処理水中のSSによるオゾン消費の影響を調べるため、2次処理水を急速ろ過した水についても行なった。連続通水試験は、回分試験結果を参考にして、内径90mm、水深3mの反応塔を用いて接触時間15分で行なった。オゾン発生機は、オゾン最大発生量0.9g/hrのものである。

3.3.3 凝集沈殿処理

中部浄化センタの2次処理水を同様に原水として用い、無機凝集剤としては硫酸バンド、PAC、塩化第2鉄、消石灰の4種、また、高分子凝集剤としてはカチオン系8種、アニオン系4種の凝集剤を用い、ジャーテストによって各凝集剤単独、あるいは組合せて用いた場合の脱色効果を調べた。

4. 調査結果

4.1 着色の表示方法

現在用いられている色の表示方法には3.1で述べたような各種のものがあるが、湖の水色を対象としたフォーレル・ウーレンの方法や、フミン質系統の色を対象とした白金-コバルトによる色度は、多種多様な染色工場廃水などによる着色を表示するのにには適していない。川崎市の条例で定められている方法で代表されるような視覚的方法は、色という特殊な性質を考慮すれば最も適切な方法であろうが、多くの試料について繰返し測定した結果、測定する個人によってかなりの誤差が生じることがわかった。視覚的方法も使用する器具の改良によって個人誤差を少なくすることもできようが、ここでは主として光学的な方式、即ち単色表示について検討した。

水道試験方法などに定められている単色表示の短所としては、溶解性物質に起因する色しか測定できないことのほか、絶対値としての表示であって清浄な水との比較において表示されていないことがあげられるので、これらの点の改良を試みた。先づ前者については、積分球式の受光部を持つ分光光度計を使用して、散乱光も含めた全透過率を測定することによってある程度は解決できた。しかし、この場合には試料セルとして10mmのものしか使用できないことが問題点として残っている。これは、単色表示では100mmセルを用いて測定するのが標準であり、また、通常の感覚で問題となる程度の着色は100mmセルで測定する範囲にあるためである。後者については、純水との色差をとることによって解決できる。²⁾ 色差を表示する方式は現在までいくつか提案されているが、CIE(国際照明委員会)の $L^*a^*b^*$ 系の表示方式を用いるとする。

以上より、測定手順を図-1のように定め、この手順で測定した値を着色度と呼ぶこととする。

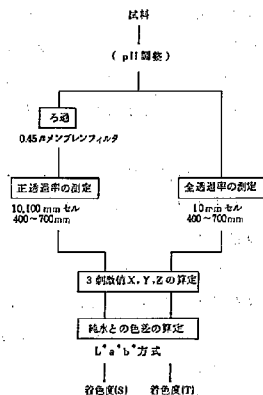


図-1 着色度の測定手順

この場合、溶解性物質による着色度 (S) は 100 mm セルを用いた値を標準とし、以下、特に表示しない限り着色度 (S) は 100 mm セルを用いた場合の値とする。

なお、 $L^*a^*b^*$ 方式による色差 ΔE は次式で表わされる。

$$\Delta E(L^*a^*b^*) = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

$$L^* = 25(100Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \{(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)\}^{1/3}$$

$$b^* = 200 \{(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)\}^{1/3}$$

ここで、 X_0, Y_0, Z_0 は標準光の 3 刺激値であり、検水および純水について L^*, a^*, b^* をそれぞれ測定して色差 ΔE を求める。

いくつかの種類の染料を用いて、染料濃度と着色度 (S) との関係調べたが、代表的なものとして赤色系染料と紫色系染料について測定した結果を図-2 に示す。図によれば、100 mm セルを用いた場合には染料濃度が高くなると直線性が失なわれるので、非常に濃度が高い場合には 10 mm セルによる測定の方が適当である。しかし、実際河川について同様な測定を行なった結果、不快感、嫌悪感を与える境界は 100 mm セルの着色度 (S) で 2.5 程度であった。したがって通常の場合は 100 mm セルを用いた測定値で議論をすれば良い。

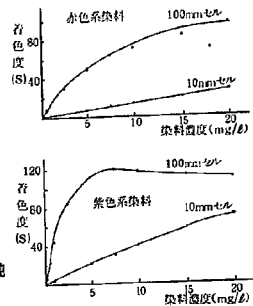


図-2 着色度(S)と染料濃度との関係

4.2 活性汚泥処理による脱色効果

実験に用いた下水については 3.2 節で述べたが、「家庭下水」の溶解性物質による着色度は図-3 に示すように午前 8~9 時頃に最大となり、時間の経過とともに減少する。一方、「染色廃水混入下水」の溶解性物質による着色度は図-4 のように昼間は変化が小さい。コロイド物質その他の懸濁物質による着色度は、活性汚泥処理においては、大部分は汚泥に吸着して除去されるので検討の対象としなかった。

活性汚泥による処理実験は、家庭下水に染色廃水混入下水を加え、染色廃水混入下水の比率がそれぞれ、1, 2, 4, 8, 16 多くなるように調整して行なった。その他にコントロールとして、着色度が最も大きい午前 9 時の家庭下水と着色度が平均的な午前

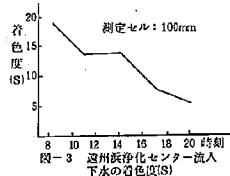


図-3 適川新浄化センター流入下水の着色度(S)

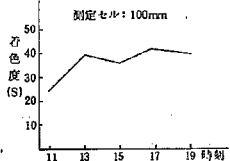


図-4 雨ポンプ場流入下水の着色度(S)

11 時の家庭下水のみの処理実験も

行なった。着色度 (S) の除去率を図-5 に、COD, SS などの除去率を図-6 に示す。図-5 によれば家庭下水単独の場合の着色度 (S) の除去率は 30~40 多あるが、染色廃水混入下水の混合割合が増加す

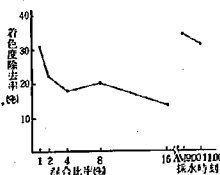


図-5 着色度(S)除去率

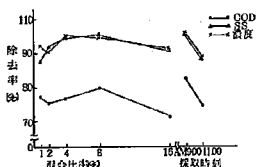


図-6 除去率

ると着色度除去率は低下してくる。混合下水中の家庭下水分の着色度除去率を35%と仮定して計算すると、染色廃水の着色度の除去は殆んど零に近い値になり、活性汚泥処理によっては染色廃水中の溶解性物質による着色は全く除去されないと結論される。ただし、今回の実験対象とした下水中の染料は50%以上が反応染料であり、特に除去され難かった可能性はある。

4.3 3次処理としての脱色処理

4.3.1 活性炭吸着処理

検水として用いた浜松市中部浄化センターの2次処理水の着色度(S)の時間変化を図-7に示す。深夜に最も着色度が高くなっているが、これは管きょおよび処理場内での滞留時間の影響である。検水としては、着色度が最も高くなる午前1時に採水したものを用いた。

A~Lの12種類の活性炭を用いて、着色度(S)に関する等温吸着実験を行なった結果を図-8に示す。吸着能力は活性炭の種類によってかなりの差があり、E, G, H, I, Jの5製品と他の製品では明らかな差がある。

一方、カラムを用いた連続通水実験によって得られた着色度(S)の破過曲線を図-9に示すが、この場合にも活性炭の種類によって大きな差がみられる。充填活性炭量の千倍の水を過水した時点において、H, I, Jの活性炭では未だ90%の除去率があるのに反し、A, B, E, Jの活性炭では70~80%の除去率、他の活性炭では50%程度にさがっている。

このような着色物質の吸着能力の相違は、それぞれの活性炭の細孔分布特性に基づいているものと考えられる。各活性炭の細孔分布を図-10に示すが、連続通水実験で良い結果を示した製品は、いずれも40~200Å附近の細孔の数が多く、この程度の大きさの細孔が染料の吸着に有効であることを示唆している。20Å程度以下の細孔が大部分を占めるような活性炭は、染料による着色の除去には不適当であると考えられる。しかし、

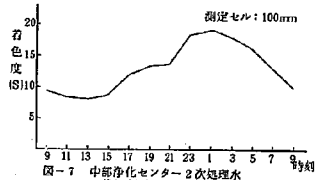


図-7 中部浄化センター2次処理水の着色度(S)

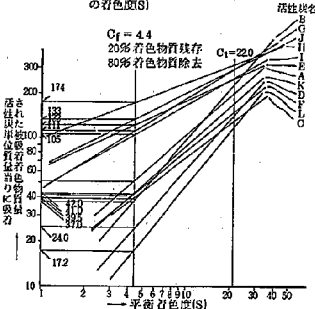


図-8 各供試炭の等温吸着曲線

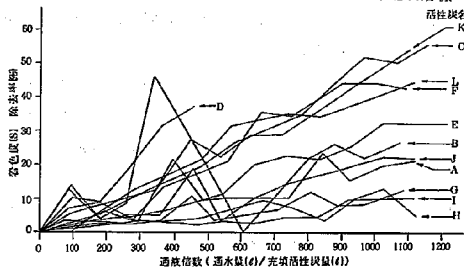


図-9 着色度(S)による破過曲線

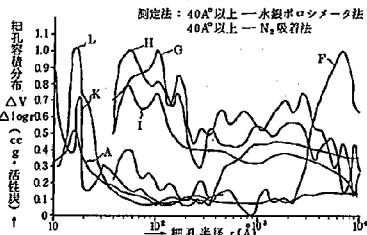


図-10 各供試炭の細孔分布曲線

脱色効率のよいI, Jの活性炭はいずれも亜炭系の活性炭であり、硬度が比較的小さいので再生に多少困難を伴うといわれているのが問題点である。

4.3.2 オゾン処理

オゾン処理は脱色に極めて有効であることはよく知られており、急速ろ過した2次処理水についての回分試験の結果を図-11に示すように、反応オゾン量6~7mg/lで染料による溶解性の着色は殆んど除去できる。ただし、家庭下水中のし尿に基づく色については20mg/l以上添加しないと脱色され難い。ろ過しない2次処理水についての実験についてもほぼ同様な結果が得られており、SS中の有機物による酸化よりも染料の酸化、即ち、染料分子の不飽和結合の分解が優先的に起こると考えられる。図-12は連続通水実験結果であり、オゾン吸取量が5mg/l位までは脱色が殆んど起

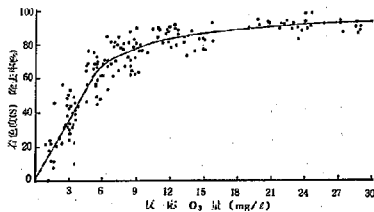


図-11 着色度(色)の脱色一回分試験

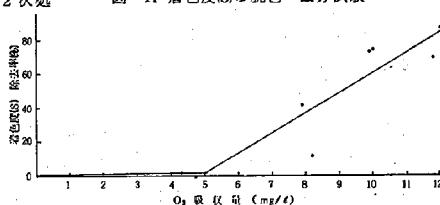


図-12 着色度(色)の脱色一連続試験

らない形になっているが、これは実験に用いたオゾン発生機の不備に起因するもので、オゾン発生量が小さい間は水による背圧によって、発生したオゾンが水に移行しないことによることが判明した。従って、実際には図-11の回分式の試験結果と同様な結果になるものと考えられる。

4.3.3 凝集沈殿処理

ジョーテストにより2次処理水の凝集沈殿処理実験を行なった結果、2次処理水のように溶解性物質による着色が主体の場合は、硫酸バント、PAC、塩化第2鉄のいずれも単独では殆んど効果がないことがわかった。石灰では600ppm以上の添加により50~60%の除去率が得られたが、このような大量添加は実用的ではない。カチオン系高分子凝集剤の大量添加すれば染料をフロックに吸着することができるが、フロックの沈降性をよくするために無機凝集剤およびアニオン系高分子凝集剤の添加が必要であった。結論的には、3次処理として脱色を行なう場合には凝集沈殿処理は有効ではないといえる。

5. 今後の問題点

3次処理として脱色処理を行なう場合の他の方法として塩素による酸化処理が考えられるが、塩素処理についても調査を行ない、染色工場廃水を含む下水の3次処理としての処理方法を経済性その他の検討を含めて総合評価する必要がある。また、除害施設を設置させて処理する場合を想定して、各染料毎の最適処理方法について検討する必要がある。更に、染色工場廃水以外の着色廃水、例えばペルブ工場廃水、し尿脱離液についても同様な調査を行なう必要があろう。

参考文献：1) 平井、工場排水の色規制の動向と脱色技術の総合研究(1974)

169

V 河川事業調査費による研究

1. 河川の横拡散に関する調査

水質研究室 室長 村上 健
 研究員 大島 吉雄
 工藤 宏平
 板倉 公子

1. まえがき

河川に片側から汚濁物質が流入する場合、汚濁物質は沈降、吸着、拡散しながら、ある濃度分布になる。そのため、河川における排出口、取水口の位置の選定、あるいは河川の横断面を代表する水質を得るための採水位置決定等に際し、横断方向の拡散現象の解明が必要とされる。

本年度の調査は前年度に引き続き、不定水路（自然河川）、特に彎曲部における拡散特性を中心に調査し、前年度までの調査結果も含めて検討を加えた。さらに、現在まで検討不十分である支川流入直後の横断方向汚染幅の測定を、水路実験を行ない若干の考察をした。

また今年度より全国の河川、湖沼等に設置されている自動監視装置より打出される水質データの利用方法として水質予測方式を用いた手法の開発を試みた。

2. 河川の横拡散に関する調査

2.1 調査目的

前年度までに自然河川において直線区間、彎曲区間についての調査結果がまとめられている。本年度は前年度までの調査結果に補足するための調査を行ない、(1)解析解による濃度分布の再現性の検証、(2)流況特性における横方向拡散係数の変動、(3)横断方向水質分布推定のための簡易図表の作成についてまとめた。

2.2 調査方法

調査は加古川の非感潮域における彎曲部で行ない、採水は水面下 10~30 cm の位置で採水した。汚濁物質（トレーサー）としてアンモニウム性窒素を採用し、分析は自動比色分析器（テクニコン製）を用いた。また、解析に際して河川の各断面における区分流量が必要となるので採水と同時に流量観測を行ない区分流量を求めた。

表-1 流量と水質

項目	河川	加古川	野間川
流量(m^3/s)		17.0	1.25
平均流速(m/s)		0.58	0.58
平均水深(m)		0.86	0.30
水質			
Cl^-		—	—
T-P		0.13	—
(μm) $\text{NH}_4\text{-N}$		0.05	—

調査区域は、兵庫県西脇市付近（河口から約 36 km）で、汚濁源は野間川とした。両河川の流量水質を表-1 に示した。この区間（図-1 に略図を示す）の前半はほぼ直線であり、 $\text{Rc}2 \sim \text{Rc}3$ にかけて曲率半径 900 m、 $\text{Rc}3 \sim \text{Rc}4$ は 1600 m、 $\text{Rc}4 \sim \text{Rc}5$ は 300 m の曲りを持っている。

調査結果の解析については、前年度までと同時に四倉による解析解を用いて行なった。(詳細は前年度までの報告書、または土木技術資料 vol 8, 系2 参照)ここでは汚濁物質が線源として流入する場合の解を示しておく。

$$C'(\alpha, q') = \frac{1}{2(qs_2 - qs_1)} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erf} \frac{(1(p's_1 - qs_1))}{\sqrt{2}} - \operatorname{erf} \frac{\alpha(qs_1 - 2n - q')}{\sqrt{2}} + \operatorname{erf} \frac{\alpha(qs_2 + 2n + q')}{\sqrt{2}} - \operatorname{erf} \frac{\alpha(qs_1 + 2n + q')}{\sqrt{2}} \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \operatorname{erf} \frac{\alpha(qs_2 - 2n - q')}{\sqrt{2}} - \operatorname{erf} \frac{\alpha(qs_1 - 2n - q')}{\sqrt{2}} + \operatorname{erf} \frac{\alpha(qs_2 - 2n + q')}{\sqrt{2}} - \operatorname{erf} \frac{\alpha(qs_1 - 2n + q')}{\sqrt{2}} \right\} \right] \dots\dots\dots (1)$$

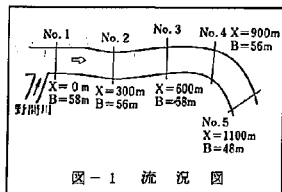


図-1 流況図

$$C' = C / \bar{C}, \quad \bar{C} = 1/Q \int_0^Q C dq, \quad q' = q/Q$$

$$qs = qs/Q, \quad \alpha^2 = Q^2/2 \varepsilon_z u y^2 x.$$

$$\operatorname{erf} q = 2/\pi \int_0^q e^{-t^2} dt$$

C: 汚濁物質濃度, ε_z : 横断方向の拡散係数, u: 流下方向の流速成分, x: 流下距離, y: 水深, Q: 河川的全流量, qは $q = \int_0^y uz dy$ と定義する独立変数, qs_1, qs_2 は無次元化された汚濁線源の両端

2.3 調査結果

2.3.1 実測濃度分布の解析解による再現

解析解として(1)式を用いその初期条件は実測値をもとに決定し、各断面ごとの濃度分布を求めた。図-2は、 NH_4-N 濃度の変化を無次元化した値 $C/\bar{C}$ で示したものである。ここで○印は実測値であり、実線は $\varepsilon_z u y^2$ の値を変化させ trial and error により実測値に近づけるようにして求めた値である。これらの図をみると前年度までの調査結果と同様、良く一致しており(1)式の有効性が検証された。

2.3.2 横方向拡散係数

拡散係数の理論解として(2)式が一般的に知られている。 $Ez = \beta \cdot y \cdot u*$ (2)

β : 係数, y: 水深, $u*$: 摩阻速度

前年度で直線部の場合、 $Ez = 0.4 y u*$ でおよその値が決定できることを示したが、彎曲部の場合では推定しきれなかった。そこで彎

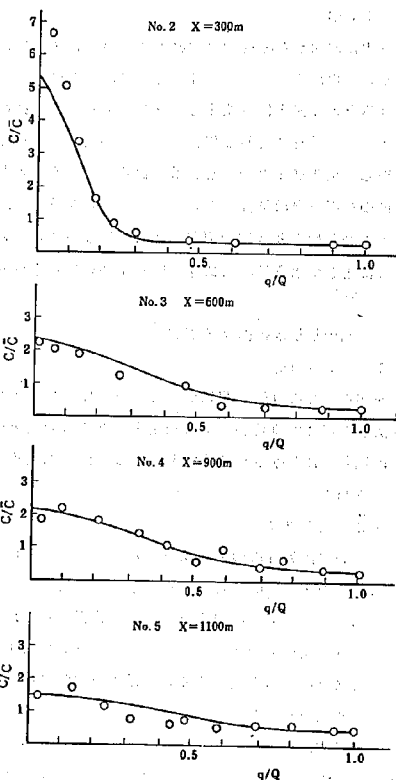


図-2 $C/\bar{C} - q/Q$

曲部における係数 β の推定方法として(3)式を提案した。

$$\beta = 0.30 \left(\frac{B}{rc \theta} \frac{u}{u_*} \right) + 0.61 \quad \text{.....(3)}$$

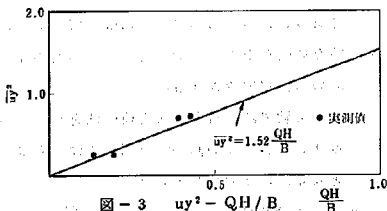
B:河川幅, rc :曲率半径, θ :中心角(radian), u :平均流速

本年度の調査結果を(3)式で計算した値と解析解からの値は良く一致したとは言いがたいが、この種の次元解析的な考え方として興味ある式であり、今後の研究課題ではないかと考えられる。

2.3.3 簡易図表

簡易図表の考え方および使用方法については前年度報告書または土木技術資料を参照されたい。

図-3の実験は前年度までの調査結果から求めた uy^2 と QH/B の関係式で、本年度の結果もほぼ一致しており、この式はある程度一般性を持っているといえる。よってこの式から uy^2 を求め、 α を決定し、簡易図表から水質濃度分布を求めることは可能であるといえる。



2.3.4 まとめ

以上の事を踏まえ、また前年度までの結果を合わせて考えると以下のことがいえる。

- (1) 四倉式を自然河川へ適用した場合、流量に左右されず直線部、彎曲部ともに再現性は良い。
- (2) 横方向拡散係数は直線部の場合 $Ez = 0.4 y u_*$ で決定でき、彎曲部でも(3)式を用いる程度の推定はできると思われる。
- (3) 本川流量、汚水流入後の流下距離を既知として、簡易図表を用いることにより、その地点の水質分布状態を十分把握できる。

3. 汚水流入直後の水質分布測定のための水路実験

3.1 実験目的

河川に片側から流入した場合、流入直後の濃度分布については明確にされておらず、以後の横方向濃度分布の計算では初期条件として柱状もしくは cosine curve を仮定し濃度分布を計算している。

本実験では、流入直後の濃度分布を支流流入角度、支流水路幅、主・支流流量を変化させ、それらが濃度分布および初期汚染幅とどのような関係にあるかを調査するものである。

3.2 実験方法

実験は主水路として当研究室の循環水路(30cm×50cm×150m)の一部を使用し、支水路として30度、45度、60度、90度の流入角度をもつアクリル製水路(10cm×10cm×75cm)を4本製作し、各々容易に連絡できる構造とした。また支水路幅は水路中に仕切板を設け、水路幅を3cm、5cmに変化できるようにした。採水は、支水路からの流入が定常となった後行ない、トレーサーとしてT-Pを用いた。(分析はテクニコン使用)流量測定は採水後プロベラ式流速計を用いて測定した。

尚主水路のこう配は1/500、支水路を主水路に接続した場合、支水路のこう配は90度は1/50、30度、45度、60度は1/200であった。

南部は流入直後の濃度分布式を(4)式のように表わした。

$$C = C_n + C_s \cos \pi y / 2 b_r \quad \dots\dots\dots (4)$$

C：流入先河川の任意地点濃度， C_n ：汚水流入前河川中濃度， C_s ：汚水流入点（ $x=0$ ， $y=0$ ）における濃度の補正值， b_r ：汚水流入点（ $x=0$ ）における仮想幅， y ：横断方向距離

ここで C_s ， b_r は，実際の初期濃度（ $x=0$ ， $y=0$ ） C_0 ，および $x=0$ における汚染幅 b_0 の流入付近の局部的乱れによる影響を含めた補正值である。

また，四倉の解析解では初期条件として濃度分布を柱状で与えている。両者の解析解を比較すると四倉は変数として流量を与えているが，一方南部は水深一定の一様水路を仮定して導いた式であり，自然河川への応用には水深の変動，初期汚染幅の決定，河川幅の変化に対する考慮がないため問題がある。そこで四倉の初期条件として実際の濃度分布に近い状態で与えれば，より精度の向上が期待される。

本実験では，四倉の式と連続性を持たせるため，縦軸に $C/\bar{C}$ （ C ：実測濃度， $\bar{C}$ ：断面平均濃度），横軸に q_c/Q （ q_c ：支川流入側からの累加流量， Q ：支川合流後流量）として，濃度が Zero となる点， q_1/Q を求めた。

3.3 実験結果

実験に当っては，主水路流量と支水路流量の比を 0.05～0.15 まで変化させ実験を行なった。使用した記号は， U ：合流前主水路平均流速， V_0 ：支水路流速， B ：本水路幅， W ：支水路幅， θ ：流入角度， x ：流下方向距離， y ：横断方向距離， q ：支水路流量（図-4 参照）

q_1/Q の求め方は，流入直後の断面での実測値が少なかったため，下流側断面と負荷量が等しくなるよう曲線を仮定し， q_1/Q を決定した。

その結果， q_1/Q が 0.05 付近では柱状できるよ
うに思われ，0.1 以上となると柱状の近似では無理が生じ，また cosine curve でも俾しきれないようである。

図-5 に $q_1/Q \cdot B/W - V_0/U$ の関係図を示す。

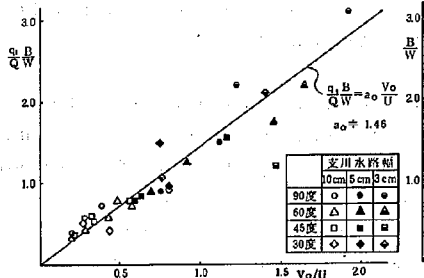


図-5 $q_1/Q \cdot B/W$ と V_0/U の関係図

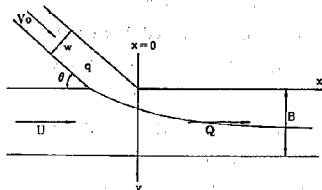


図-4 水路図

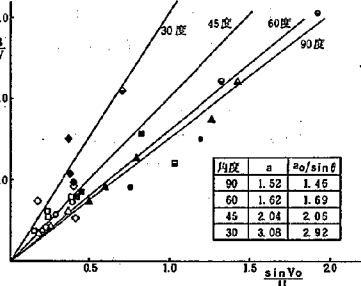


図-6 $q_1/Q \cdot B/W$ と $V_0/U \sin \theta$ の関係図

174

この図から q_1/Q は V_0/U と B/W の関数として表わせることが明らかになった。また、横軸 V_0/U の V_0 は、各角度の水路に沿った流速である。そこで、流入角度を考慮して支水路流速を主水路流速と直角方向となるように補正し横軸を $V_0 \cdot \sin \theta / U$ としたものが図-6である。各角度のこう配は図-5の直線の傾きに $\sin \theta$ を乗じたものとほぼ等しくなり、 $q_1/Q \cdot B/W = V_0/U \cdot \sin \theta$ の関係式は妥当であるといえる。

3.4 まとめ

以上のことから次のようにまとめられる。

- (1) 支川流入直後の濃度分布は、 q/Q の小さい範囲 (0.05 付近) では柱状で近似できるが、 q/Q が大きくなるに従って柱状では無理が生じ、cosine curve でも律しきれない。
- (2) 四倉の式と連続性を持たせるため、流量を変数とした場合、濃度 zero となるまでの累加流量比 q_1/Q の計算式は $q_1/Q \cdot B/W = V_0/U \cdot \sin \theta$ として表わせる。

4. 水質データを用いた水質予測手法に関する調査

4.1 調査目的

建設省は現在全国の河川及び湖沼に約百数十台の自動水質監視装置を設置し、その水質の監視を行っているが現在までの所、自動監視装置を十分節かすことに主眼がふかれ、装置の打出す水質データの有効利用の方法には確立されたものがない。ここでは、自動監視装置の打出すデータを用いて、その水質を予測する手法につき、QMDH法及びARIMA法との比較検討を試み、水質データの有効利用のための手法開発を目的とした調査を行った。

4.2 調査方法

4.2.1 GMDH法の概要とアルゴリズム

A.G. Ivakhenko によって提唱されているGMDH (Group Method of Data Hadling) は、人間の判断プロセスの過程を原理として導入したHeuristic Self-Organization (発見的自己組織化法) のアルゴリズムであり、この予測手法は環境問題、自然の摂理、経済現象等、それぞれに関係する因子が多いというだけでなく動的で相互に関係しあい相互関係を簡単なモデルで表現することが出来ないシステム、すなわち、(I)非常に多くの変数とパラメータの存在(高次元) (II)相互の関係が非線型、(III)原因と結果、入力と出力の関係を見出す事が原理的にも実際のにも不可能のような系を解決するための発展過程をモデル化すると図-7のようになる。

ここでGMDH法のアルゴリズムについて述べる。

$x_i (i=1, 2, \dots, N, \dots)$ を入力変数、 y を出力変数とすると入出力間に以下に示す非線型関係

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_m, \dots) \quad (5)$$

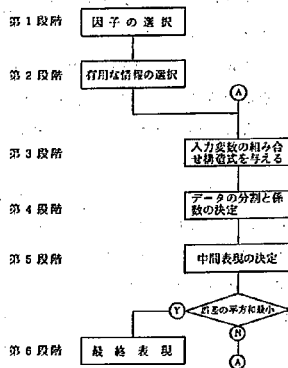


図-7 発見的自己組織化フロー

があるとする。入出力関係 f の同定は次の手続きで行う。

STEP: 1 y に関係する入力関係の Pre history Interval (時定数あるいは y に影響を与える期間) を定めて、おのおの全ての入力変数とする ($x_i (i=1, 2, \dots, T)$)

STEP: 2 出力 y と各入力変数の相関をとり、相関係数の大きなものを残す。この結果、入力変数

をならびかえて $x_i (i=1, 2, \dots, N(T))$ となった。

STEP: 3 原データを Training Data と Checking Data との 2 組に分割する。

STEP: 4 入力変数 $x_k (k=1, 2, \dots, N)$ の 2 個の組合せ x_i, x_j に対して中間変数 $z_k (k=1, 2, \dots, N C_2)$ を基礎関数として用いた。

$$Z_k = a_{k0} + a_{k1}x_i + a_{k2}x_j + a_{k3}x_i^2 + a_{k4}x_j^2 + a_{k5}x_ix_j \dots \dots \dots (6)$$

$$\text{ただし(6)式の係数は Training Data に基づく 2 乗平均誤差, } e_k^2 = (y - Z_k)^2 \dots \dots \dots (7)$$

を最小とするよう決定される。

STEP: 5 STEP: 4 で決定した式を用い Checking Data により式(6), (7)とを計算する。

Checkig Data による 2 乗平均誤差の小さい順に M 個中間変数を採用し、残りは捨てる。

STEP: 6 選ばれた中間変数を次の世代の入力変数とし $x_i = z_i, x_j = z_j$ とし, STEP: 4 へもどる。以下 STEP: 4 から STEP: 6 を繰り返す。

STEP: 7 STEP: 5 において Checking Data に対して計算された 2 乗平均誤差の最小のものが前回のものを越えた場合に計算を停止する。前回までに計算された式(6)の 2 次式を次々に代入することにより完全記述 f が決まる。

4.2.2 ARIMA法の概要

ARIMA過程 (Auto Regressive Integration Moving Average method) は非定常時系列を取扱う予測手法であり、その理論の基本は均質な非定常性という概念で、時系列値そのものは定常でないが時系列の差分は定常性を示すという考えである。

4.3 調査結果

図-8 に示したのは GMDH法を用いて COD の 7 日間の予測を行った結果である。この図の予測では因子として Prehistory 3 日の COD・pH・DO・水温を選択し夏期における 7 月 28 日までの 40 日間のデータでその後の 7 日間の予測を行っているが、この手法を用いる場合上記変数の取り方が非常に重要で、選択を誤った場合は発散してしまう等の予測不可能の事態を生じる。しかし正しい選択 (プログラム中に選択過程を入れることが可能) を行うと過去の傾向を良く捉え各項目をダイナミックに予測する事ができ有望な予測手法となる。ARIMA 過程では 1~2 日後の予測はできるがその後の予測に向いていない。予測精度においても GMDH 法の方が優れていた。

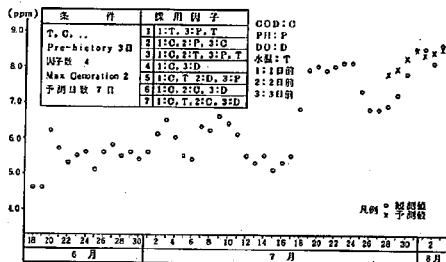


図-8 CODの夏40日の観測値と予測値

176

2. 河川水質分析精度の評価に関する調査

水質研究室 室長 村上 健

研究員 長谷川清

研究員 渡部春樹

1. まえがき

建設省は現在 103 の一級水系の約 800 ヶ所の地点において定期的な水質調査を行ない、河川の水質汚濁状況の監視に努めている。これらの水質観測の結果は水質保全のための諸施策の立案にも利用されており、流量資料とならんで河川管理上の基本的な資料となっている。実際の水質分析は一部は技術事務所など建設省の分析機関によって、一部は委託や外注によって行なっているが、水質分析自体の精度を全体的に把握することは必ずしも充分ではなかった。この為 51 年度より土木研究所、各地域の技術事務所及び北海道開発庁土木試験所が協力して、河川水質分析の精度の調査を開始することにした。

2. 調査目的

この調査の目的は(1)建設省の分析機関における水質分析の精度を把握し、あわせて精度の向上を計ること、(2)外部の分析機関による分析結果のクロスチェックを行なう場合に判断の基準となる標準的な分析誤差を求めることの二点である。尚、この調査は今後四年間にわたり主要な項目のすべてに行なう予定である。又、本文では 50 年度に予備的に行なった水銀とカドミウムの解析結果も含めてある。

3. 水質分析結果の統計学的処理

同一試料の繰り返し分析によって各分析所から得られた測定値を用いて水質分析の正確さ、精度、相対精度の統計学的算出方法は次の通りである。

統計処理する測定値の数は分析所数 i 、測定回数 n となると $i \times n$ 個である。これらの測定値を一覧表にし、各分析所での平均値 $\bar{x}_i$ および範囲 R_i を求める。正確さ、精度の現状を把握するには、これらの全測定値を用いて一元配置又は二元配置による

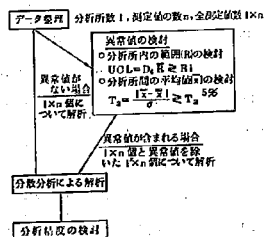


図 1 分析データの解析手順

分散分析を行ない、自由度 (ϕ)、不偏分散 (V) および分散比 (F_0) を算出する。正確さ (PE) は分析試料濃度が既知 (μ) であれば全体の平均値 $\bar{x}$ を用いて $\frac{\bar{x}-\mu}{\mu} \times 100$ によって求められる。精度の評価は標準偏差で表わし、その種類には室内精度 (σ_w)、室間精度 (σ_b)、室間精度 (σ_z) がある。これらの精度は一元配置による分散分析の結果から得られる V_L , V_B によって次のように求められる。
 $\sigma_w = \sqrt{V_L}$, $\sigma_b = \sqrt{\frac{V_B}{n}}$, $\sigma_z = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_w^2/n}$ となる。しかし、標準偏差が同じようなバラツキであっても測定値の大きさが異なる場合、値が大きい程標準偏差も大きくなるので、濃度レベルによる影響をなくした変動係数 (CV) も標準偏差と合せて求めた。二つの分析所間における精度の評価については相対精度 [$D_s(0.95)CV$] で行なう。尚、このような分析方法の精度を調査・実施するには各分析所で誤差管理が良く行なわれている必要があり、異常に高い値や低い値が含まれている場合には異常値として取扱う。今回異常値を含めて解析を行なったのは参加した分析所が分析に関してかなりのレベルにあることと、建設省内の分析精度を把握するためには異常値も含めた方が良いと判断したためである。

4. 調査方法

水質分析精度の調査項目は重金類としてカドミウム、鉛、銅、総水銀、生活環境項目として BOD_5 と COD_{Mn} である。担当機関は実施要領の作成および試料の調整を行ない、分析実施期間は各分析所の業務計画を勘案して表-1のように決定した。表-1には試料の濃度レベルと保存方法等も載せた。濃度レベルについてはJISの測定範囲と排水基準等を参考にして決定した。

5. 重金類の分析精度

5.1. 試料の調整

重金類添加の分析試料については土木研究所で実施要領を作成して試料の調整を行なった。重金類の場合、50年度に予備調査を行ない51年度に本調査を行なった。試料は総水銀を除いてすべてコンボジットとし、所定の希釈操作をすることによって設定した濃度レベルの範囲に入るよう50 μ l プンフル入りとした。保存方法は表-1の通り塩酸で酸性 (pH1.0付近) とし、総水銀のみ硝酸と重クロム酸の溶液とした。河川水については中国地建で表-1のように前処理して各分析所へ発送した。

表-1 分析項目と実施内容

分析項目	試料内容	濃度レベル	試料の保存方法	分析期間	担当機関
Cd T-Hg	蒸留水に金属 イオンを添加	Cd: $6 \sim 130 \mu\text{g/l}$ T-Hg: $0.8 \sim 6 \mu\text{g/l}$	Cd: 塩酸で pH 1 に T-Hg: $\text{N}/10\text{-HNO}_3, 0.01\% \text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	昭和50年 9月16日から	土木研究所
BOD_5 COD_{Mn}	合成試料水 と河川水	未知	アイスノン2個入りの アイスパックで冷却	昭和51年 7月29日から	国東地建 技術事務所
Cd, Pb Cu, T-Hg	蒸留水に金属 イオンを添加	Cd: $6 \sim 50 \mu\text{g/l}$ Pb: $2 \sim 30 \mu\text{g/l}$ Cu: $40 \sim 400 \mu\text{g/l}$ T-Hg: $0.5 \sim 7 \mu\text{g/l}$	Cd: Pb, Cu: 塩酸で pH 1 に T-Hg: $\text{N}/10\text{-HNO}_3, 0.01\% \text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の溶液になるように	昭和51年 9月20日から	土木研究所
Cd, Pb Cu, T-Hg	実際河川水	未知	Cd, Pb, Cu: 2当り conc-HCl 10 μ l 添加 T-Hg: conc-HNO $_3$ 50 μ l } 2当り K $_2$ Cr $_2$ O $_7$ 0.1g } 添加	昭和51年 11月24日から	中国地建 技術事務所

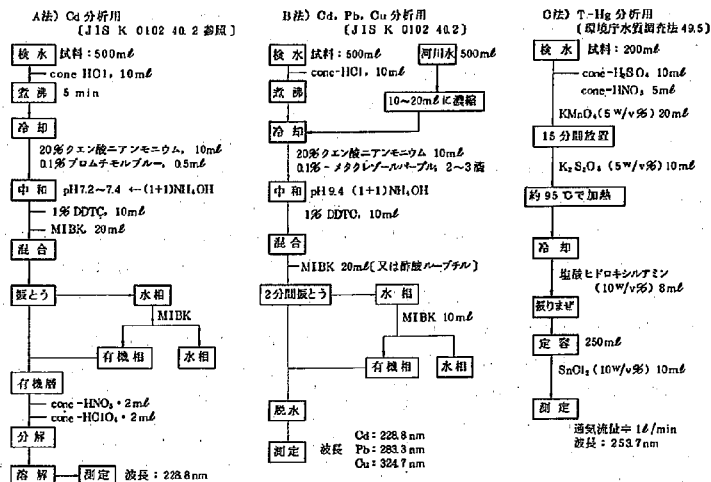


図-2. 重金属分析の操作フローシート

5.2 分析方法

分析方法は図-2に示した。カドミウム、鉛、銅については JIS K 0102 に準じ、中和の誤の指示案、逆抽出などに修正を加えたものを A 法、JIS 通りのものを B 法とし、予備調査では A 法を、本調査では B 法をそれぞれ採用した。総水銀については環境庁水質調査法 (昭和 49 年 5 月) にそれぞれ準拠した。

5.3 分析結果と考察

(1) 合成試料 (金属添加) について

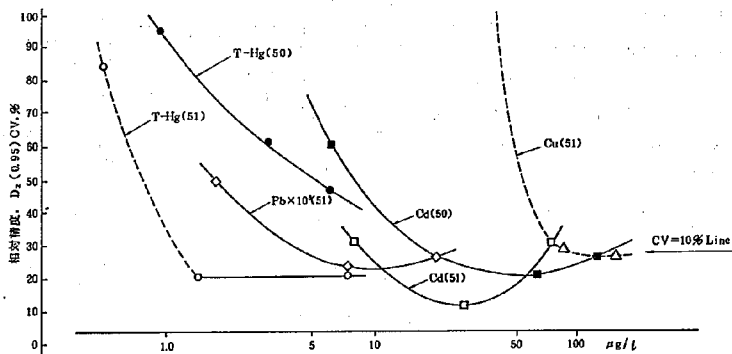


図-3. 各金属濃度と相対精度 (○) 内は分析の実施年度を示す。)

分析結果の解析を図-1の手順に従って行なうと若干の異常値が見い出された。図-3にはこれらの異常値も含めた場合の相対精度を示した。カドミウムと総水銀の精度を比較すると51年度の方が、かなり良くなっている。これは分析操作に対する習熟度の差と、検量線の作成方法による違いであろう。カドミウムの濃度に対する精度の変化は中濃度のものが最も良く、低濃度及び高濃度のものが悪くなる傾向にある。これは検量線を1本しか作成しない場合に顕著に現われ、カドミウムの濃度測定に当っては試料のピーク高さが全スパンの50%付近になるよう検量線の作成を行なえば精度をさらに向上させることができる。いづれにしてもカドミウムの測定は適当な濃度範囲において変動係数CVを10%以下にすることが充分可能である。鉛の場合は実施要領の設定濃度よりもかなり高く調整したものであるが、分析精度は良く室間精度CV_室は低濃度側からそれぞれ17.4, 8.0, 13.1%であった。鉛の測定においても適当な濃度範囲で実施すればCVを10%以下にすることができよう。銅の測定精度は低濃度側からそれぞれ51.2, 10.6, 9.2%であった。このような結果から、銅の低濃度分析においては銅製の蒸留器で作られる蒸留水中の銅、試薬に混入している銅が測定結果に大きく影響するものと考えられるので使用する蒸留水、試薬類の精製も必要な操作となろう。総水銀の精度は低濃度側を除けば充分な結果(7.0, 7.1%)が得られた。総水銀の場合、低濃度程気化及び試料液などへの吸着によって消失する影響が大きく回収率は約90%であった。

表-2. 河川試料の分析料度

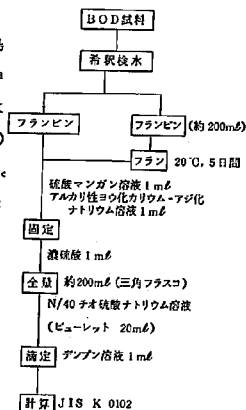
分析項目	試料	推定値		$\sigma_{\bar{x}}$	σ_w	CV _室	相対精度
		$\bar{x}$	$\pm 1 \times \sigma / n$				
Cd	C-a	0.0585	± 0.00135	0.0047	0.0016	8.13	22.5
	C-b	0.0335	± 0.00209	0.0043	0.0006	12.51	35.8
Pb	C-a	2.028	± 0.04288	0.1410	0.0400	7.01	19.4
	C-b	0.727	± 0.01624	0.0554	0.0211	7.73	21.4
Cu	C-a	1.071	± 0.018202	0.0620	0.0131	5.81	16.1
	C-b	0.920	± 0.02106	0.1051	0.0276	11.51	31.9
H-Hg	M-a	3.098	± 0.06297	0.2132	0.0555	7.00	19.4
	M-b	3.084	± 0.08967	0.3057	0.1035	10.03	27.8

(2) 河川試料について

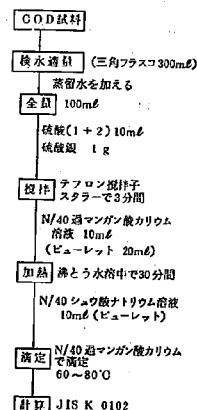
カドミウム、鉛、銅分析用の河川水は鳥根県高津川水系佐ヶ谷の旧精錬所排水(C-a)と旧精錬所近くの湧水(C-b)である。総水銀用の河川水は太田川以村河川水(M-a, b)である。分析精度の結果を表-2に示した。

変動係数及び相対精度は合成試料の結果よりも良いが、F検定によると鉛を除いて各分析所間に大きな差が有ることが認められた。以上の結果は指定法によるもので、各分析所で日常行なっているルーテン法では総水銀を除いていくらか精度が良い結果となった。

BOD₅試験



COD_{Mn}試験



6. 生活環境項目の分析精度

図-4. 生活環境項目の分析操作フローシート

6.1 試料の調整

生活環境項目 (BOD₅, COD_{Mn}) の水質共同分析は関東技術事務所が実施要領の作成および試料の調整を行なった。分析試料は河川水と合成試料水の二種類で、河川試料水は7月27日に綾瀬川堀戸橋付近で採取したものである。BOD₅用合成試料水はL-グルタミン酸とグルコースで調整し、予備試験でのBOD₅値は13mg/lであった。COD_{Mn}用合成試料水はマルトースで調整し、予備試験での結果は14mg/lであった。

試料は25ℓのアイスバックにアイスノン2個を入れて運搬し、翌日の朝の分析開始までは放置したままとした。

6.2 BOD₅の分析精度と考察

分析結果の解析にあたっては異常値の検討を行ない若干の異常値が見い出されたが、異常値を含めて解析を行なった結果を表-3、表-4に示す。表-3は繰り返して測定した二元配置法によって分析所間および希釈倍率間の分散比を示したものである。同表より、5%あるいは1%の有意水準においていずれの間にも有意差がみられた。このことは分析所間で比較しても希釈倍率毎に比較しても測定値は大きく分散することを示している。表-4は一元配置法による分散分析によって得られた結果である。合成試料はBOD₅はDO消費率が40~70%であり、BOD₅の測定条件を満足したが、河川水の場合には実施当初に予測したBOD₅値より低い値であったため設定した希釈倍率が高く、DO消費率は15~25%となった。BOD₅値、室内精度、室内単精度は希釈倍率が高くなるにつれて大きくなる傾向が見られた。このことはDO消費率が40~70%であっても希釈率を必要以上に上げるとは精度を低下させてしまうことを示している。図-5はDO消費率と変動係数の関係を示したものである。

同図より、DO消費率が増加するに伴い変動係数は小さくなったが、合成試料の場合でも室内変動係数は20~30%であり、この時の相対精度も54.8~77.9%とかなり大きな値を示した。以上のようにBOD₅の精度が悪かった原因として運搬中における試料の分解、異常値を含めて解析したこと、希釈水のブランク値が0.2mg/lを超える所があったこと、必ずしも各分析所のルーチン法と一致しないことなどが考えられる。今回得られた結果は必ずしも満足すべきものでなく、さらに検討する必要がある。

表-3. BOD₅ (二元配置法)

	分析所間の分散比	希釈倍率間の分散比
河川水	14.0** (9)	6.78** (2)
合成試料	26.2** (9)	5.15* (2)

*F_{0.05}で有意, **F_{0.01}で有意, () 内は自由度

表-4. BOD₅の分析精度

		$\bar{x}$	$\bar{R}$	σ_w	σ_b	相対精度 D ₅ (%)CV%
河川水	2倍希釈	3.76	0.702	0.3934	1.3394	99.5
	2.5倍希釈	3.79	0.641	0.3470	1.7600	129
	4倍希釈	5.17	0.914	0.4257	3.1733	170.3
合成試料水 n=20	2倍希釈	11.2	0.976	0.4991	2.2032	54.8
	2.5倍希釈	11.7	0.90	0.4864	2.3864	56.7
	4倍希釈	12.4	1.50	0.8761	3.4607	77.9

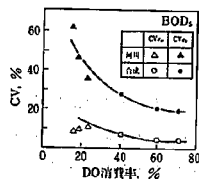


図-5 DO消費率とCVの関係

表-5. COD_{Mn} (二元配置)

	分析所間の分散比	希釈倍率間の分散比
河川水	1.96 (9)	4.31* (2)
合成試料	4.68** (9)	4.40* (2)

*F_{0.05}で有意, **F_{0.01}で有意, () 内は自由度

表-6. COD_{Mn} 分析精度

		$\bar{x}$	$\bar{R}$	σ_w	σ_b	相対精度 D ₅ (%)CV%
河川水	2倍希釈	7.21	0.567	0.2592	0.4646	18.4
	4倍希釈	7.19	0.858	0.4132	1.1237	43.9
	5倍希釈	7.05	1.10	0.5472	0.8646	33.3
合成試料水	2倍希釈	13.0	0.52	0.2987	0.4415	10.0
	4倍希釈	13.8	0.78	0.3442	0.9787	17.9
	5倍希釈	13.8	1.06	0.4650	1.353	27.5

6.3 COD_{Mn}の分析精度と考察

解析結果を表-5, 6に示す。この結果は異常値を除いていない。表-5は二元配置による分析所間および希釈倍率間の分散比を示したものである。分析所間における河川水の測定値の間には有意な差は見られなかったが、合成試料では1%の有意水準で差があった。このように河川水と合成試料水で異なる結果となった原因は明らかでない。また、希釈倍率間の分散比はいずれも有意水準5%で有意な差のあることが認められた。従ってCOD_{Mn}の分析に際しては希釈倍率を考慮して実施する必要がある。図-6は変動係数CV%とKMnO₄の滴定量の関係を示したものである。同図より明らかなようにCOD_{Mn}を測定する場合、試料に対するKMnO₄の滴定量を2~5mlにすればCV%の値を10%以下にすることが可能である。BOD₅の場合と同様、COD_{Mn}の測定においては必要以上に希釈倍率を上げるとは精度の低下につながることを示している。COD_{Mn}の精度はBOD₅に比べ比較的良い結果であったが、水浴中での加熱条件を改善することにより精度はさらに向上するものと思われる。

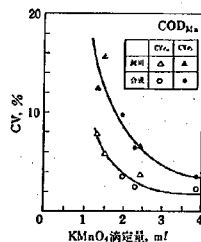


図-6. KMnO₄滴定量とCVの関係

7. まとめ

重金属(カドミウム, 鉛, 銅, 総水銀)と生活環境項目(BOD₅, COD_{Mn})についての水質共同分析は今回が初めての試みであったため、実施時期あるいは実施方法に若干の不備が有り必ずしも満足すべき結果は得られなかった。しかしながら、水質共同分析の実施を通じて現在の建設省における分析精度あるいは分析上の問題点をかなり把握することができた。分析結果の解析から気付いた点をまとめると次の通りである。

- i) 室内変動係数CV%はすべての項目に共通して非常に小さかった。このため測定値が真の値であるのか、又、どの過程で誤差が入るのかなど気付きにくい。
- ii) 一般に高濃度側での分析精度は良くなるが、低濃度側においても試料の濃度に見合った適当な検量線を作成すればさらに精度は向上するものと考えられる。
- iii) 総水銀は低濃度側で気化、吸着等による消失の影響が大きく測定値は調整値より小さくなった。また、分析操作は前処理から濃度測定までの時間を短縮するよう手際良く行なう必要がある。
- iv) BODはDO消費率が40~70%の範囲であっても変動係数CV%は20~30%と大きなバラツキを示したため、各分析所では試験操作の検討が必要である。
- v) COD_{Mn}はKMnO₄滴定量が2~5mlの範囲では比較的良い精度であったが、希釈倍率を必要以上に大きくすることは精度の低下をまねく。
- vi) 今後は各分析所で行なっているルーチン法についても検討する必要がある。

182

VI 付 録

(下水道事業調査費による他部の研究)

1. 合流式下水道からの汚濁物質流出特性に関する調査

都市河川研究室 室長 山口 高 志

研究員 中 村 栄 一 (現下水道研究室)

山 口 和 子

山 守 隆

杉 山 勉

綿 貫 克 彦

1 はじめに

高度経済成長時代において急速な都市化の進展は、公共用水域の汚染という問題を引きし、下水道整備事業の促進を促し、現在に至っている。ところが最近、すでに下水道が整備された地域においてもこの問題が指摘されている。

都市域の雨水排除機構には、分流式下水道システムと合流式下水道システムとの2通りがあることは、広く一般に知られているが、分流式の場合には雨水と汚水とを全く別の経路で排除するため一見水質保全上の問題はないように思われている。しかしながら、雨水流出水そのものが相当に汚染されているという事実、また処理場においては、雨天時の下水量が雨水等の流入により晴天時のそれよりも多いため、増加分を直接バイパス放流しており、一時的ではあるが放流先が汚染されるということが知られてきた。また合流式では、晴天時下水量の3倍量とか4倍量までを処理場へ、それ以上の下水は雨水吐から直接河川等へ放流されるシステムになっているが、従来ではこの雨天時のオーバーフローにより放出される汚濁負荷総量は、二次処理場から排出される量とほぼ同量とまでいわれ、いままでの雨水による希釈という考えを改めなければならなくなってきている。また近年の水使用量の増大に伴う下水量の増大ということもあり、処理システムの物理的、経済的な検討が急がれている。

以上のような背景から、現在の雨水排除機構の欠陥の是正が叫ばれてきたが、合流式の場合その現象が把握されておらず、改善に至ってはいなかった。そこで当研究室では48年度から東京都の谷端川排水区において調査を開始し、昨年度には汚濁流出シミュレーションに成功するに至った。

本年度は、東京都の桃瀬川排水区及び尾久排水区、また全国12大都市についてもシミュレーションを行い、谷端川排水区で対策の検討を行なった。

2 雨天時汚濁流出特性 (ボルトーグラフ特性)

雨天時の汚濁流出特性については、いままでの経過からだいぶ明らかになってきた。それは

- (1) 流出初期には極めて高濃度であり、その後漸減していくということ (First Flush)
- (2) 最初の出水時には、どんなに流量が大きくなろうと、従来言われているような稀釈効果は存在せず、むしろ流量増とともに負荷量も増加する傾向にあること。
- (3) 最初の出水の規模によるものが、二度目、三度目の出水ピークには大きな負荷流出現象は見られないこと。

などがあげられるが、これはBODの場合でSSについては若干特性が異なる。SSはBODの汚濁負荷のほとんどが下水管内によるのに対し、地表面からの供給がほとんど考えられ、図-2のようにBODほどループ特性がない。

図-1と図-2は、両対数紙の横軸に流量 (m^3/s)、縦軸に流出負荷量 (g/s) をとり、採水順にプロットしたもので、BODのループ特性、また最初の出水時に対し次の出水時には大きな負荷流出が見られないことがわかる。

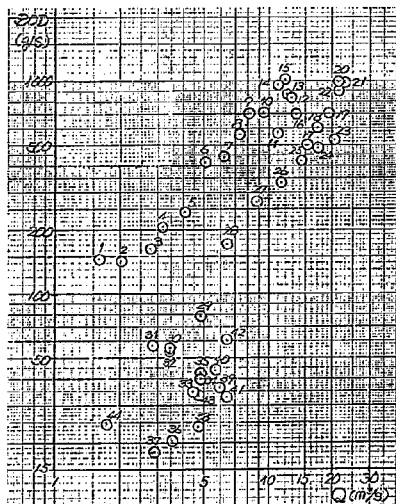


図-1 BOD ~ Q 49.7.7~8 (雨天時)

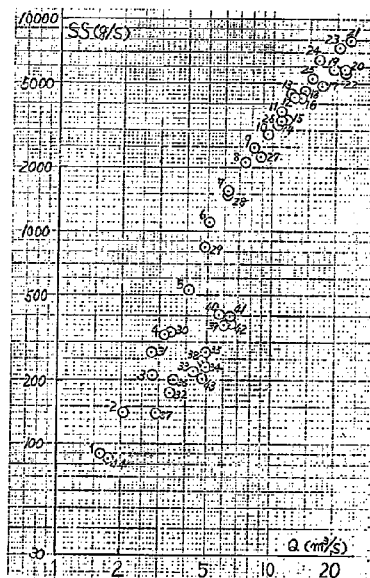


図-2 SS ~ Q 49.7.7~8 (雨天時)

3 雨天時汚濁負荷シミュレーション

流量 Q と流送負荷量 Q_s との間には、BODの場合、

ループを無視して平均すると $Q_s = Q$ 、またSSの場合は $Q_s \propto Q^2$ の関係があると考えられるが、検討を進めていくと晴天時の深夜などの Q_s の微減が目立ち、そこには流砂の限界掃力の概念のようなものを導入したほうがよいことがわかった。式は(1)式のようにかける。

$$Q_s = K' Q^n (Q - Q_c) \quad n: \text{BODの場合} \quad n=0 \quad (1)$$

185

また都市河川研究室で行なった放水実験の結果を考慮して、流域残存負荷量 S という概念を導入し、 Q_s がこれに関係するとする。

$$Q_s = -ds/dt = K^m S^m \quad \dots\dots\dots (2)$$

この S は各時点での流域内の流出しうる全負荷量と定義するわけであるが、汚濁源調査結果等がある場合この値とあまり値を異にしてはいけな。なお K と m はシミュレーションによって求める。(1)と(2)より運動方程式として(3)が得られる。

$$Q_s = K S^m Q^n (Q - Q_c) \quad \dots\dots\dots (3)$$

次いで連続式すなわち流域残存負荷量の時間変化を追う式が必要となるが、流入負荷量として、晴天時の毎時観測負荷流出量 (DWF) を用い、(4)式とした。

$$\Delta S = S_{t+\Delta t} - S_t = (DWF - Q_s) \Delta t \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$= \left(\frac{DWF_{t+\Delta t} + DWF_t}{2} - \frac{Q_{s,t+\Delta t} + Q_{s,t}}{2} \right) \Delta t \quad \dots\dots\dots (4')$$

以上(3)式と(4)式が与えられたので、もし Q が観測値なり、または流出解析等により与えられれば、あとは計算始点における流域負荷残存量 (S_0) を与えて逐次計算ができることになる。

S_0 の与え方は、普通まず雨天時の汚濁流出波形に対して m の指数および K の概略値を求め、これを用いて晴天時資料に適用すれば、初期の S_0 の大きさにかわらず 1~2 日程度で平衡状態に達し、1本の晴天時 S カーブが与えられる。よって雨天時のシミュレーションには、その計算始点の S_0 に晴天時 S カーブの同時刻の S の値を使えばよいわけである。

本年は尾久、谷端川、桃園川排水区と全国 12 大都市について、BOD に関するシミュレーションを行なった。

谷端川以外の排水区については、今回初めての試みであり、本シミュレーションの汎用性ということから興味のあることであった。その点から、先の K と S の与え方は、谷端川以外の所については資料がないため、大きく変化させて試みた。なお谷端川については、昭和 48 年度と昭和 49 年度の常数の組合せを用いてみた。シミュレーション結果を図-3~5に示す。

通算して、晴天時を除くと適合度はあまりよいとはいえないが、採水また分析の精度からしてこんなところかもしれない。欲をいえば、本年はあまり大きな出水を捕えられなかったのが残念である。また、今回の興味ある結果として、これは偶然かもしれないが、東京都の 3 排水区において S の値が面積比とほぼ一致して $1 \text{ t/km}^2 (=S/A)$ という結果を得た。

4 汚濁対策のシミュレーション (東京都谷端川の場合)

BOD の流出シミュレーションモデルが開発されたこともあって、谷端川排水区に対して汚濁対策のシミュレーションを行ってみた。

雨天時合流式下水道の汚濁負荷流出特性に対して、今までに提案された対策案をまとめてみると図-6のようになる。

今回使用した対策案は、滞水池による越流下水の一時貯留、槽液倍率の引上げおよび流域処理による浸透

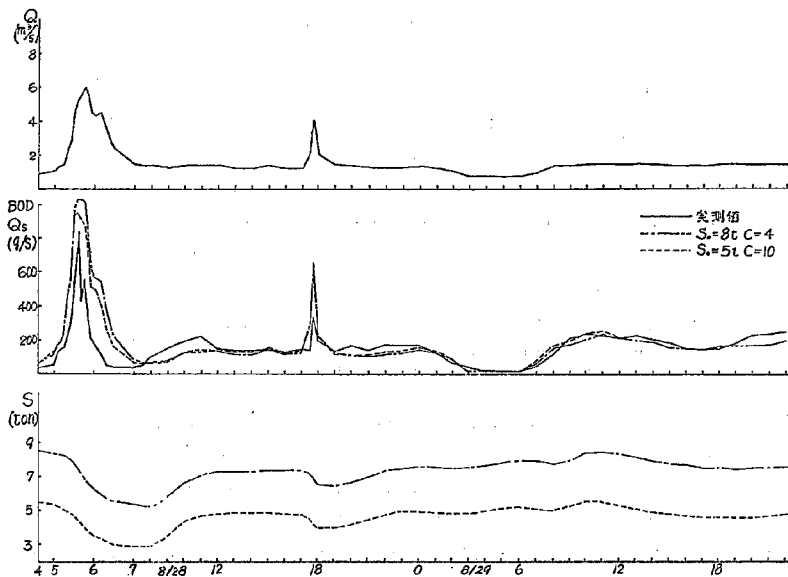


図 - 3 桃 園 川 昭和51年8月28日～8月29日

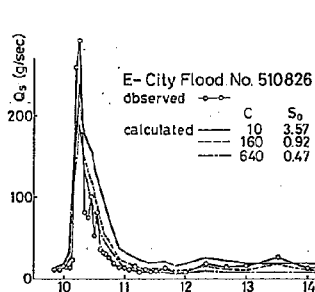


図 - 4

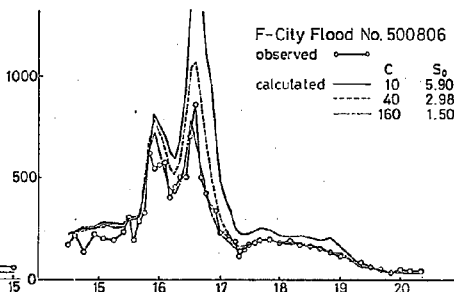


図 - 5

域の拡大の3つである。

4.1 滞水池による一時貯留

米国やカナダで見られる従来の滞水池は、滞水池が満杯になった以降でも越流下水を滞水池に導入し、滞水池末端に設けられた越流堰から自然越流で放流するものが多いが、この場合越流下水が常時滞水池内で混合されるので、汚濁負荷の削減効率はあまりよくない。

187

そこで今回使用した滞水池モデルは、滞水池が満杯になった以後の越流下水は直接放流することとし、滞水池に貯留された下水は雨水吐室への流入下水量が晴天時日最大流量を下回った場合にポンプアップして雨水吐室に戻してやるシステムを採用した(図-7)。

4.2 稀釈倍率の引上げ

稀釈倍率の引上げとは、連集管容量の拡大あるいは越流開始流量を引上げることであり、なるべく直接放流量を減らし、処理場へ送るということがねらいである。しかし現在の処理場では、日最大流量を超えるものについては1次処理だけで放流するというシステムになっているため、越流開始流量を引上げることによって越流下水量、負荷量は確かに減るが、処理場全体の処理効率(汚濁負荷除去効率)は低下する。

4.3 流域処理

流出負荷量が流量と密接な関係にあることは良く知られており、流量を制御することによって流出負荷量が制御できるのではなかろうかという期待がもたれる。そこで流域処理によって流出量を減小させたらどうかという点についてこの方法を対策案の一つに取り上げた。

流域処理には、屋根や駐車場に雨水を貯める方法や、各戸貯留などの方法があるが、ここでは、浸透性舗装によって都市域に不足している浸透域を拡大した場合を想定した。なお、この舗装の浸透能は一部では最大70 inch/hrと報告されているが、通常の浸透域と同じ10mg/hrの値を使用した。

4.4 汚濁対策モデル

図-8の手順で、まず1962年から1971年までの中央気象台の全降雨資料を修正RRL法にかけて流量を計算し、前述した汚濁負荷シミュレーターで流出負荷量を求めた。なおその際の諸条件については表-1に示す。

4.5 汚濁対策の検討

雨天時合流式下水道の汚濁対策案を評価する場合、まずどのような観点からその効果を評価するかが問題となるが、今回は越流回数および処理場も含めての総放流負荷量を効果調定の尺度とした。

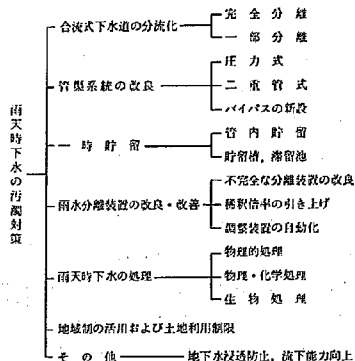


図-6 これまでに提案された雨天時下水の汚濁対策

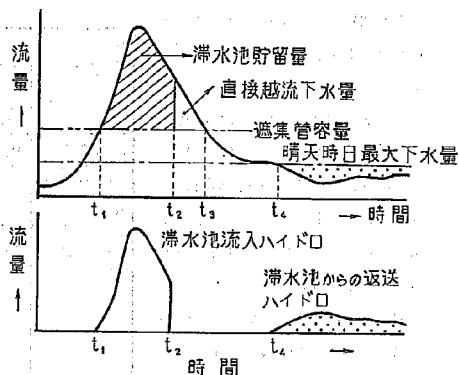


図-7

4.5.1 越流回数の減少効果

先に述べた1962年から1971年の10年間の全降雨数781に対し、選集管容量を引上げた場合と滞水池を設置した場合に、どのくらい越流回数が減少するか検討を行った(図-9)。

現況では549回の越流が生じたが、5mmの滞水池を設けることにより、越流回数を211回までに減らすことができる。また逆に滞水池を設けず、同じ回数までに減らすには、選集管容量を約5 m^3/s に引上げればよいことがわかる。またこの両者の併用案が考えられるが、あまり得策でないようだ。

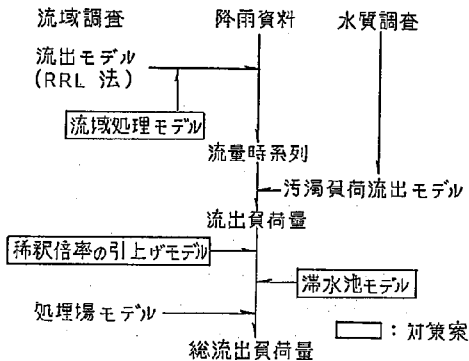


図-9

流域の10%を浸透性舗装とした場合、

その流域処理だけよりも滞水池と併用した方がより効果的であることが伺える。

4.5.2 総放流負荷量の削減効果

総放流負荷量というのは、直接越流負荷量に処理場からの一次処理負荷量と二次処理負荷量を加えたものである。図-10に総放流負荷量の削減量曲線を示すが、ここでも選集管容量の引上げと滞水池の併用案は不利であることがわかる。つまり単に稀釈倍率を上げて、一次処理量が増加するだけで処理場全体の汚濁負荷除去効率を低下させることになり、システム全体からみると効果が上がらないということになる。今回の結果では8.5mm以上の滞水池が設置できる場合には、選集管容量を二次処理能力と同じ1.6 m^3/s に引下げてやるほうがかえって効果があることがわかった。

表-1 汚濁対策モデルの条件

対象流域	東京都谷津川流域 (A=5.42 km^2)		
対象降雨	1962年~1971年 東京中央気象台の全降雨資料 (採取間隔5分)		
流 量	修正RRL法 ($S=0.9Q^{0.7}$, 浸透能10mm/hr, 浸透域地貯留量5mm, 浸透域の地貯留量90%, 不透透域地貯留量2mm, 不透透域の地貯留量80%)		
流出負荷量 (BOD)	$Q_p = K \cdot S^m \cdot Q^n (Q - Q_0)$ ($S_0 = 10 \text{ ton}, K = 3 \times 10^{-6}, m = 2, n = 0, Q_0 = 0.6 \text{ m}^3/\text{s}$)		
晴天時・日昼地下水量	1.60 m^3/s		
晴天時流量・負荷量パターン	S. 4& 7.12, 9:00~7.13, 9:00まで		
処理場の処理効率 (BOD)	流入水質 $\geq 100 (\text{mg}/\ell)$		(2次処理) 除去率85% (1次処理) 除去率30%
	$100 (\text{mg}/\ell) > \text{流入水質} \geq 70 (\text{mg}/\ell)$		処理水質 = 15 mg/ℓ 処理水質 = 70 mg/ℓ
	$70 (\text{mg}/\ell) > \text{流入水質} \geq 15 (\text{mg}/\ell)$		処理水質 = 15 mg/ℓ 処理水質 = 流入水質
	$15 (\text{mg}/\ell) > \text{流入水質}$		処理水質 = 流入水質 処理水質 = 流入水質
滞水池容量	0 m^3 , 13500 m^3 , 27100 m^3 , 54200 m^3 , 81300 m^3 (滞水池での処理効率は見てこない)		
選集管容量	1.6 m^3/s , 2.05 m^3/s , 3.2 m^3/s , 4.8 m^3/s , 8.0 m^3/s , 11.2 m^3/s		
不透透面比率	0.532, 0.507, 0.482, 0.432		

図-11に現況の選集管容量(2.05 m^3/s)に対して流域処理と滞水池を併用した場合の総放流負荷量が

187

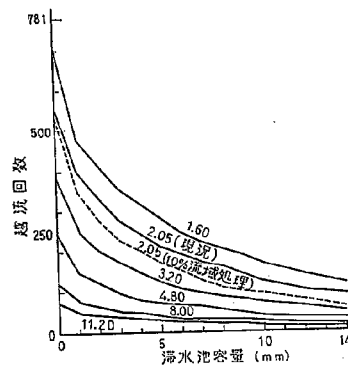


图 - 9

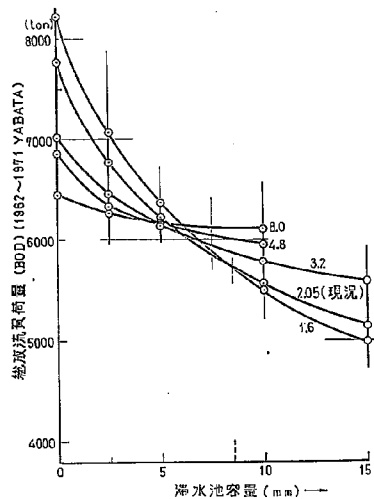


图 - 10

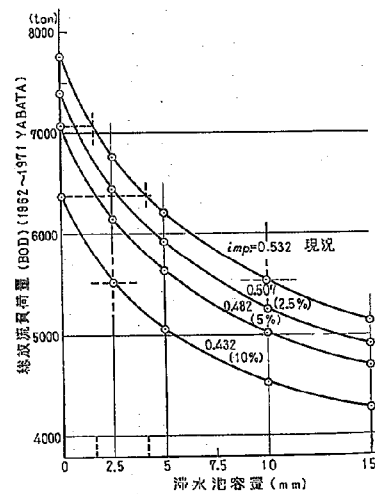


图 - 11

どのように変化するかを示した。この場合も両者の併用の効果は大きく、10%流域処理+2.5mm滯水池と流域処理なしで10mmの滯水池を設置した場合と同等の負荷削減効果が期待できる。

5 おわりに

本テーマは、一応本年度で終了することにしており、その意味で今年度の成果に限定せず、まとめ風にしておいて、下水道部主催の12大都市による合流式下水道問題研究会も今後続けられることであるし、またSSのシミュレーション等は研究の合い間に続けていけるものと考えている。なお今回開発した汚濁流出モデルは、多少の変形によって都市河川等にも利用できる可能性があり、今後発展させていきたいと思っている。

今後、新規のテーマとしては、合流式下水道からの越流物質が河川に出てからの影響について調査を進める予定でいる。

2. 大規模な土留に関する調査

基礎研究室 室 長 矢 作 昭
研究員 大志万 和 也
島 崎 一 男
渡 辺 一 郎

3-1. ま え が き

下水処理施設は、その設置目的上どうしても低地での施工が主とならざるを得ない。このようにして、下水処理施設は低湿地での施工と非常に大面積工事などの理由により、その設計、施工はきわめて難かしく処理施設独特の問題がある。このため、基礎研究室においては昭和50年度に実際の構造物基礎及び締切りの設計例を分析し、問題点の提示を行なった。昭和51年度は、この中で特に問題となる2点を抽出し、それぞれ模型実験及び試算設計を行なった。

抽出した2点は、①処理場施設の耐震設計、②土留め・締切りの土圧、水圧である。

3-2 調査内容と結果

3-2-1. 処理場施設の耐震設計（本体構造物の基礎）

(1) 概 要

下水道構造物基礎の設計に関する調査結果（昭和50年度）によれば、地震の影響を考慮しない設計の方が考慮する設計より多いことが判明している。しかしながら、下水道構造物の公共性や上屋など建築物の設計との合理性を考えると、今後の方向として基礎構造物に対して耐震設計を考慮することが必要であろう。そして、基礎構造物に対して耐震設計を行なうとした場合に問題となるのは大きく次の三点と思われる。

- i), 設計震度をどのように 決定するか。またその大きさはどうか。
- ii), 本体構造物の地上部と地中部の震度を分離するか。
- iii), 設計方法をどのようにするか。

本調査では上記三点の内、ii), iii)の項目に着目し、幾つかの組合せを考えてそれを特定のモデルに当てはめて数値計算を行なった。想定した設計条件は、構造物と地盤の関係は図3-1に、地盤及び土質条件は図3-2-(1), (2)に示す通りであり、基礎構造物としてはくい基礎（鋼管くい、φ609.6mm）を考えた。

(2) 計 算 方 法

計算方法は、以下の三法により行なった。

- i), 地震時に於いては、地上部の水平力（慣性力）のみを考慮する計算方法〔設計方法Ⅰ〕
- ii), 地震時に於いては、構造物全体（地上部及び地中部）の水平力を考慮する計算方法〔設計方法Ⅱ〕

Ⅲ) 地震時に於いては、構造物全体の水平力と構造物に作用する地震時主働土圧及び受働側の抵抗土圧を考慮する計算方法〔設計方法Ⅲ〕

また、上部構造荷重を決めるに際しては、鉄筋コンクリートの単位体積重量を $\gamma_c = 25 \text{ t/m}^3$ とし、構造物 A は、フーチング厚 $t = 2 \text{ m}$ 、水深 $h_w = 3.5 \text{ m}$ を仮定し、構造物 B は、フーチング厚 $t = 3 \text{ m}$ 、水深 $h_w = 5 \text{ m}$ 、各階の重量を 2.5 t/m^2 として地上 3 階を仮定している。これにより算定した荷重は表 3-1 のようである。そして、地下水位はフーチング下面と仮定し、浮力を考慮せず、設計水平震度は、次式を用いて

$$k_h = \nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3 \cdot k_0 \quad (\nu_1 = 1.0, \nu_2 = 1.2, \nu_3 = 1.0, k_0 = 0.2)$$

$k_h = 0.24$ とした。群ぐい効果を考慮した横方向地盤反力係数の低減に関しては、「道路橋下部構造設計指針・同解説ぐい基礎の設計篇」による方法によったが、一部では、「土木研究所報告第 146 号・ぐい基礎の動的水平抵抗に関する実験研究」に示された方法による検討も行なった。

なお、以上の数値計算の結果に対するチェックは、常時に關してはぐいの軸方向押込み許容支持力 R_a 、地震時に關してはぐい頭許容変位量 $\delta_a (= 15 \text{ mm})$ とぐい体の許容応力度 σ_{sa} により行なった。

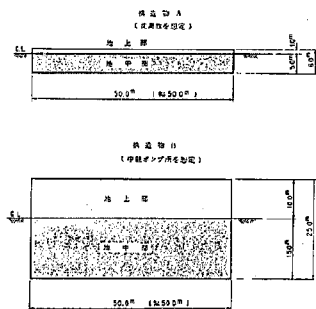


図 3-1 構造物と地盤の関係

(3) 計算結果

構造物を A, B 両タイプにモデル化して数値計算を行なった結果について、以下に総括してみる。

まず、地盤及び土質条件を図 3-2-(1)

によった場合の結果の一覧を表 3-2~表 3-3 に示す。ここで、 σ_{sa} は $1,400 \text{ kg/cm}^2$ とし、継手による許容応力度の低減 ($\sigma_{sa} = 1,400 \times (1 - 0.05 \text{ n})$)、地震時における許容応力度の制増し ($\sigma_{sa} = 1,400 \times 1.5$) を各々行なっている。

表 3-2 より、次の事がいえる。

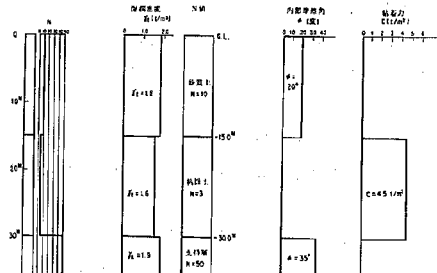


図 3-2-(1) 地盤及び土質条件

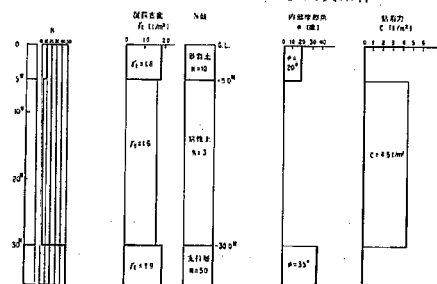


図 3-2-(2) 地盤及び土質条件

193!

i), 設計方法Ⅰ, Ⅱ, Ⅲの計算結果は, そう大きな違いを持てない。構造物Aにおいては, くい本数, 板厚とも常時鉛直方向の安定計算で決定され, それ故三方法とも結果は全く同じである。構造物Bにおいては, くい本数に関しては三方法とも同じであるが, 板厚については設計方法Ⅱ及びⅢの場合には地震時水平方向で決まるため厚いものが必要となり, ここでは鋼重が約3割増えている。

ii), 設計方法ⅡとⅢを比較してみると, Ⅲの方が発生水平力が多少小さくなるが, 値としては大差がない。以上は, 群ぐい効果による低減を「道路橋下部構造設計指針・くい基礎の設計篇」に従い, くい間隔が2.5D(D: くり径)より小さい場合に横方向地盤反力係数の低減を行なうという計算法による結果であり, 表中の例では低減をしたものではない。

次に, 土木研究所報告第146号に示されている群ぐいによる影響の評価法による計算結果を示したのが表3-3である。これは, くい間隔が5D以上にならなければ同一の横方向地盤反力係数を有しているとはいえないという

表3-2 計算結果一覧(群ぐいの影響を道路協会・基準立場をとっている)

表3-2の結果も踏まえて表3-3の結果について考察すると以下のようである。

iii), 構造物Aにおいては, 各設計方法相互に水平力としては大きな差異が有るにも関わらず, その結果がくい本数, 板厚においてほぼ同一となったのは, 横方向地盤反力係数がその絶対値として大きな数値をもったためである。従って, くい頭変位よりもくい頭応力度又は軸方向押込力で決まる。

iv), 構造物Bの場合には, 単位面積当りの重量が大きいため, 常時鉛直方向安定

のために必要とされるくい配置は狭いくい間隔となり, そのため群ぐいによる低減は表3-3の場合

表3-1 上部構造荷重

荷 重	構造物 A	構造物 B
フーチング部	5 t/m ²	7.5 t/m ²
湧 水	3.5	5
側壁部, その他	3.5	—
地上部(3階)	—	7.5
掘 削 部	—	1
地下1階部	—	2.5
地下部側壁部	—	5
その他	—	1.5
上部構造荷重	12 t/m ² (=30000t)	30 t/m ² (=75000t)
フーチング部	0 t/m ²	—
湧 水	0.5	—
側壁部, その他	0.88(=3.5× $\frac{1}{4}$)	—
地上部(3階)	—	7.5 t/m ²
掘 削 部	—	1
その他	—	1.5
上部構造荷重	1.38 t/m ² (=3450t)	10 t/m ² (=25000t)

表3-2 計算結果一覧(群ぐいの影響を道路協会・基準立場をとっている)

設計方法	くい基礎				本数	水平力 (t)	くい頭変位 (mm)		地盤反力係数 (kg/cm ²)		断面決定	摘 要	
	くい径 (mm)	くい長 (mm)	くい間隔 (mm)	板厚 (mm)			許容値	計算値	許容値	計算値			
構造物 A	I	609.6	270	45D	90	324	831	150	0.014	2,100	796	723	鉛直方向 (常時)
	II	〃	〃	〃	〃	〃	7341	〃	0.471	〃	1,972	968	〃
	III	〃	〃	〃	〃	〃	6,956	〃	0.418	〃	1,880	948	〃
構造物 B	I	609.6	170	28D	90	900	6,000	150	0.283	2,100	1,165	732	鉛直方向 (常時)
	II	〃	〃	〃	120	〃	18,290	〃	1.45	1,995	1,814	1,034	水平方向 (地震時)
	III	〃	〃	〃	〃	〃	17,880	〃	1.36	〃	1,748	1,014	〃

表3-3 計算結果一覧(群ぐいの影響を土研報告による場合)

設計 方法	くい 基 礎				本数	水平力 (t)	くい頭変位(mm)		地盤反力係数(kg/cm ²)		断面決定	摘 要	
	φ(径) (mm)	φ(径) (mm)	φ(間隔) (mm)	板厚 (mm)			許容値	計算値	許容値	計算値			
構造物 A	I'	609.6	270	45D	90	324	831	150	0.019	2100	814	727	鉛直方向 (常時)
	II'	"	"	"	120	"	7241	"	0.498	"	1624	1034	水平方向 (地震時)
	III'	"	"	"	90	"	6731	"	0.498	"	2042	982	鉛直方向 (常時)
構造物 B	I'	609.6	170	28D	120	900	6000	150	0.277	1995	1465	931	水平方向 (地震時)
	II'	"	"	28D	160	1681	18290	"	3.31	"	2359	1217	"
	III'	"	"	"	"	"	13700	"	2.10	"	1726	963	"

174

大きな影響を受けている。

以上、述べてきたが、特に構造物Aに対しては上部砂層の影響が支配的であったことから、下部粘土層(N値=3)をフーチング下面まで上げた地盤モデル(図3-2-(2))を別に想定して計算した結果についての検討を以下に述べる。この場合に大きく影響を受けるのは、設計方法Ⅱ、Ⅲであり、群ぐい効果を道路協会・基準によった場合の計算例では、構造物Aにおけるくい本数は設計方法Ⅱ、Ⅲで増えている(板厚も一緒に増す)。もちろん、断面決定は水平方向で決まっている。

なお、くいの支持力恒定に関しても、今までは道路協会・基準によってきたが、次にMeyerhof 公式を用いて支持力を計算した場合の結果について結論のみ述べると、極限支持力は今までの計算結果に比べ約3.3倍の大きさとなり、設計方法Ⅱ及びⅢと常時及び設計方法Ⅰの差異が明確に現われている。

(4) ま と め

i), 下水道構造物基礎の設計に地震時の影響を考慮する場合には、くいの極限支持力を算定する方法に何を使用しているかで、常時の結果と比較する際に大きな違いの出ることが示された。

例えば、道路協会・基準に従えば常時も設計方法Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの結果も大差なくどれも同様な結果が得られた。これに対して、Meyerhof 公式を用いて得られた結果は常時及び設計方法Ⅰと設計方法Ⅱ及びⅢとは明らかに大きな違いをもつ。従って、Meyerhof 公式を用いる場合は常時の検討にとどまらず地震時の検討をも行なう必要があると判断される。

ii), 耐震設計方法として、設計方法Ⅱ、Ⅲの何れが適当であるかについては所定が難しいけれども、地盤が流動化する場合を除いては設計方法Ⅱの方が实际的であると推定される。特に深い基礎の場合にはそれが言える。

iii), くいの頭の許容変位も、今回の計算($\delta_a = 1.5 \text{ cm}$)のように一律に規定する必要があるかどうか議論のあるところである。深い基礎の場合には、そのくい頭付近の極限受働土圧はかなり大きなものとなっており、くい頭変位が1.5 cm以上であっても地盤が破壊することはない場合が多い。但し、構造物と管渠の接合部等、別の要因で変位を規定されることもある。

iv), 下水道構造物基礎のようにくい本数の多い場合には、群ぐい効果についても考慮することが必要大と思われるが、この際、この効果による横方向地盤反力係数の低減をどの程度まで考えるか、重要な問題である。今回、検討した二方法の結果においても地震時計算では、例えばくいの鋼重と比較した場合、構造物Aでは最大40%程度、構造物Bでも250%程度の増加割合を示した。

3-2-2 土留め壁模型実験

(1) 土留め壁土圧に関する過去の経緯と本実験の目的

土留め壁を設計するに際して従来、参考とされてきた土圧の多くはRankine, Coulombなどの土圧算定式やTerzaghi-Peckによって提案された切梁荷重を見かけの圧力図により経験的に求めたものである。一方、我国においても仮設工事の実績が増大し、その実測結果を用いて独自に技術基準を設定できるようになり、首都高速道路公園(それを受け入れた形での日本道路協会)及び建築学会に於いては、土圧測定記録を整理検討して断面決定用土圧分布を独自に設定し設計に用いている。

しかしながら、たくさんの実測結果を集積しそれを統計処理することにより、その結果を用いて設計に使用する適当な範囲を決定しており、そのため各現場の特性及び諸条件が消去されてしまうことになる。下水道処理施設での仮設構造物においても様々な土質定数及び規模があるため、土留め壁の挙動について検討する場合に、設計の用に供するという目的だけでなくその基本的機構をも把握するという点を主眼としての、単純な条件のもとでの実測結果を必要とすると考えられる。

本実験は以上のことから、たわみ性土留め壁の基本的支持機構を単純な条件のもとで実験的に解明することを目的として計画、実施した。この際、実験結果と従来提案されている土圧分布を比較検討し、その確認を行なうとともに、土留め壁の挙動の傾向性を分析することに主力を配いた。具体的な着眼点は以下のようなものである。

- i), 背面土の土圧分布性状及び水圧分布性状の確認(土圧、間隙水圧)
- ii), 掘削側の土圧分布性状及び水圧分布性状の確認(土圧、間隙水圧)
- iii), 土留め壁の応力性状及び変形性状の確認(壁体・腹起し・切梁のひずみ、壁体の頂点変位)

(2) 実験方法

本実験において使用した地盤材料は表3-4に示す通りであり、模型土留めの概要図は図3-3に示すようである。実験は、アクリル樹脂板で製作した模型矢板を実験槽に建て込み、

その前面及び背面を実験に用いる地盤材料で埋戻した後に、実際の仮設工事と同じ様にその片側を掘削し、順次に支保工を架けていった。その各段階での土圧、間隙水圧、ひずみ、変位の測定を行なった。本実験のフローチャートを図3-4に示す。

なお、矢板及び支保工(腹起し、切梁、中間杭)は、締込み深さ、掘削深さ、土留め壁の曲げ剛性EIを近似させることに着目し、アクリル樹脂材(商品名:ペラグラス、 $E: 3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)で製作した。

実験に使用した土槽は、幅1.2m、長さ2.5m、深さ1.2mの強化ガラス製であり、短辺の二辺が鋼製である。

測定計器類(検出器)の配置については、ひずみゲージを各切梁の一点の周囲(上下左右)に4枚ずつ、同じくひずみゲージを矢板背面に3列(中央部、左側端部、左半部の中央部)、掘削面側に1列(中央部)貼付した。そして、土圧計、間隙水圧計を、背面側に深度:25cm, 45cm, 70cm, 100cm, 掘削面側に深度:70cm, 100cmの各位置にセットし、また壁頂変位測定用のダイヤルゲージを中央部、左右両端部の計3ヶ所に配置した。

表3-4 実験地盤

土質	建築学会基準による判別	備考
砂質土	自然状態の砂	地下水位の深い場合の砂地盤
	飽和状態の砂	地下水位の浅い場合の砂地盤
粘性土	粘土	軟らかい粘土地盤

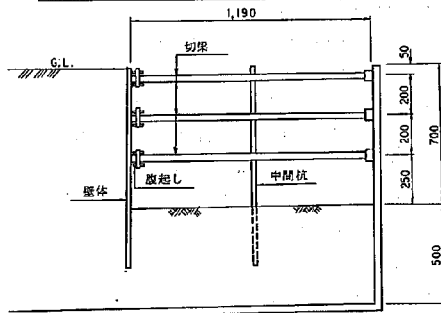


図3-3 模型土留め概要

196

(3) 実験結果

三種類の実験地盤（自然状態の砂、飽和状態の砂、粘性土）での測定結果については、i), 土圧計土圧及び水圧、ii), 切梁土圧、iii), 矢板壁の壁体断面力、iv), 壁体の変形状と便宜的に区分して整理した後、相互に検討を加えた。

i), 土圧計土圧及び水圧

土圧計の測定により得られた土圧分布は、当初、砂地盤その1・その2、粘土地盤の3つともほぼ、深さに比例した三角形分布に近似しているが、掘削の進行するにつれて土圧は減少していき（静止土圧状態→主動土圧状態へ移行）、最終掘削段階に到達すると土圧分布は台形形状に似てくる。この分布形の台形への移行は、特に砂地盤において言えることで、粘土地盤においては一概に言えない点もある。但し、この場合、土圧の減少は全体的にスムーズに変化していくのではなく、部分的（切梁設置部位）には逆に掘削の増大と共に土圧が大きくなる場合もみられる。これは、切梁による壁体の変形に対する拘束に主たる原因があるものと推定される。

実験値からの最大値包絡土圧分布図と建築学会基準の分布土圧を比較した図を図3-5～3-6に示す。

そして、壁体の根入れ部についてみると、砂地盤その1では、背面側、掘削側ともに、掘削の進行に伴う土圧の減少は壁体下端では現われず、ただ、背面側土圧は掘削側土圧より多少、小さめに現われている。最終掘削面では、最終掘削時を除いて背面側、掘削側とも同じ値に近似している。

砂地盤・その2における背面側、掘削側の土圧比は、壁体下端、最終掘削面とも2次掘削まで土圧比の変化はない。その後、最終掘削面では掘削側が背面側に比し小さくなっていき、壁体下端では逆に

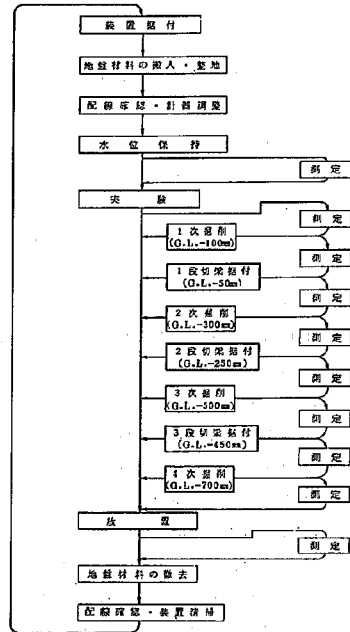


図3-4 実験のフローチャート

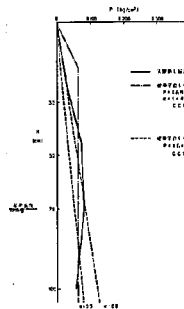


図3-5 土圧分布図比較
(砂地盤・その1)

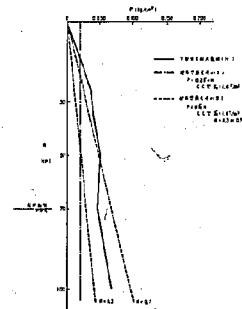


図3-6 土圧分布図比較
(粘土地盤)

掘削側が大きくなっていく。

粘土地盤においても、砂地盤・その2と同様な傾向を示している。

なお、根入れ部における土圧分布面積で比較した場合の結果について以下に述べる。砂地盤・その1では、三段切梁設置時までは背面側、掘削側の分布比(=背面側/掘削側)はほぼ一定値(=0.9)を示しており、最終掘削時で掘削側が小さくなるのは、この時、掘削側の掘削面土圧が0となる結果である。この傾向は、砂地盤・その2、粘土地盤においても同様であり、ただ一定値が若干変わるだけである(砂地盤・その2=1.05、粘土=1.1)。

次に、砂地盤・その1を除いた他の2つの地盤では水圧も作用していたので、水圧及び有効土圧について以下に述べる。

水圧分布図をみると、砂地盤では背面側の壁体下端を除いて静水圧分布に近い値を示しているが、粘土地盤においては静水圧分布はしていないということが言えそうである。なお、砂地盤においては、矢板壁先端で掘削側の水圧と背面側の水圧が等しいという考え方がほぼ正しいと確認せられ、この考え方に求づくところの鋼矢板に作用する水圧分布(三角形分布)は、少なくとも砂地盤の場合には妥当であると言える。

有効土圧(=土圧-水圧)については、その分布に明瞭な規則性を見出すことはできないが、ただ、掘削の初期段階(2次掘削程度まで)では有効土圧の変化はあまり目立たない。土圧中に占める有効土圧と水圧の割合は、砂、粘土とも水圧が大きい。

ii), 切梁土圧

切梁土圧として整理した結果の一例を図3-7に示す。この中で、掘削深さの浅い部分の土圧分布が $1/2$ 分割法の方が大きくなるのは、分析方法の関係でそうなるのである。建築学会基準(その1)と比較してみると、他の地盤の結果も含めて下方分担法の方が似ている。各測定点での土圧計の値と切梁軸力総和を比較すると、ほぼ等しい程度の対応を示している。

iii), 矢板壁の壁体断面力

ひずみ分布図について言えることは、砂地盤・その2と粘土地盤においてはほぼ同様な分布性状を示しており、ただ、粘土地盤においては最終掘削面付近のひずみが特に大きく現われるのが目につく。曲げモーメント図の一例を図3-8に示す。これも砂地盤・その2と粘土地盤の分布形状は、現場計測の結果とよく一致するようであり、切梁位置で曲げモーメントは大きくなっているものの、掘削面以深では掘削面近傍に最大曲げモーメントが発生している。砂地盤・その1においては、最大曲げモーメントは掘削面より上で現われている。

iv), 壁体の変形状

ひずみ分布から求めた壁体の変形量とダイヤルゲージによる頂点変位との比較では、定量的にふれることは無理であるので、変形の傾向をつかむにとどまった。砂地盤における結果としては、当初、

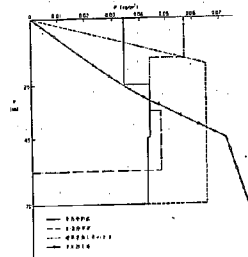


図3-7 切梁土圧分布
(粘土地盤)

198

掘削側に変位した後、掘削の進行と共に頭部の変位が背面側方向へ戻るといふ傾向であり、粘土地盤においては、終始、掘削側へ変位していく傾向であった。

(4) ま と め

今まで述べてきたことについて、まとめると大略以下の様である。

i), 測定された土圧の分布は、深さにほぼ比例した三角形分布に近似している。この土圧分布形状は、掘削の進行に伴って図3-9に模式化されるように変形していく。

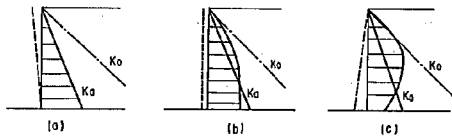


図 3-9 土圧分布形状

ii), 測定された土圧は、最終掘削底面までの土圧係数として求めると

砂地盤・その1…… $K_1 = 0.44 \rightarrow K_2 = 0.27$

砂地盤・その2…… $K_1 = 1.01 \rightarrow K_2 = 0.63$

粘土地盤…… $K_1 = 0.97 \rightarrow K_2 = 0.87$ となる。

iii), 最終掘削面までの背面側土圧を最大値包絡土圧分布線で示してみると、ほぼ台形分布と見ることができそうである。

iv), 掘削側の土圧は掘削が進行してもある段階まで、ほぼ一定の値を示している。これは、静止土圧より受働土圧への移行を示していると考え得る。

v), 砂地盤における水圧の取扱いについては、壁体下端両面において水圧が等しくなることが確認された。

vi), 腹起しの実測曲げモーメントを検討するために、切梁を支点とした単純梁及び3径間連続梁を考へて計算を行ない、比較した結果、実測曲げモーメントはその両者の範囲内に納まるといふことが得られた。いずれの場合も単純梁の値を越えていない。

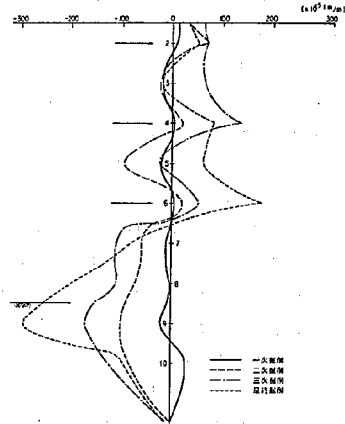


図 3-8 壁体の曲げモーメント図
(粘土地盤)

199