



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	活性汚泥と凝集材による中性亜硫酸ソーダパルプ廃液の浄化
Author(s)	海老沼, 修; 里中, 聖一; 半沢, 道郎
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 30(1), 183-203
Issue Date	1973-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20922
Type	departmental bulletin paper
File Information	30(1)_P183-203.pdf



活性汚泥と凝集剤による中性亜硫酸 ソーダパルプ廃液の浄化

海老沼 修* 里中 聖一** 半沢 道郎**

Clarification of NSSC Spent Liquor with
Activated Sludge and Coagulants

By

Osamu EBINUMA, Seiichi SATONAKA
and Michio HANZAWA

目 次

1. 序 論	184
2. NSSC 廃液の製造およびその分析	185
3. 活性汚泥の順養	185
3-1 順養の概略とその方法	185
3-2 順養の程度の判定方法	186
3-3 結果と考察	188
4. 活性汚泥処理効果に影響をおよぼす因子について	189
4-1 流入廃水濃度	189
4-2 栄養塩類の添加量	191
5. 処理中廃液の糖, リグニン, pH および溶存酸素の挙動	194
5-1 実験方法	194
5-2 結果と考察	195
6. 薬品凝集沈殿による効果	197
6-1 実験方法	198
6-2 結果と考察	198
6-3 結 論	201
7. 要 結	201
文 献	202
Summary	203

* 北海道大学農学部林産学科林産製造学教室, 現勤務先 王子製紙株式会社開発本部総合研究所
Laboratory of Chemical Utilization of Forest Products, Department of Forest Products, Faculty
of Agriculture, Hokkaido University. Present Address: Oji Paper Co. Ltd.

** 北海道大学農学部林産学科林産製造学教室
Laboratory of Chemical Utilization of Forest Products, Department of Forest Products, Faculty
of Agriculture, Hokkaido University.

1. 序 論

近年パルプ産業の急速な発展と、産業規模の大型化に伴って、わが国はアメリカ、カナダについて世界第3位⁸⁾のパルプ生産国になっている。しかし一方では環境汚染の問題が原木の問題とともに紙パルプ産業の存立さえも脅かす大問題となっている。

この産業ではパルプ1トンを製造するのに200~300 m³の水を使用する¹²⁾ 典型的な用水型産業であるために、上記の環境汚染問題の中でも、とくに製造工程から生ずる廃液の問題が主要な部分を占めているのが現状である。

パルプ廃液といっても一義的なものでなく、種々のパルプ化工程から生ずるので、その性状は一様ではない。蒸解液に使用した無機物質のほか、リグニン、糖を主体とした木材成分や微細繊維などを含み、汚染度の指標であるBOD、CODが高く、浮遊物質も多く、それらの種類も多岐にわたっているために廃液処理の観点から非常に難しく、完全な処理方法が確立されていないのが現状である。

最近広く行なわれている中性亜硫酸ソーダーセミケミカルパルプ法(NSSC法)の廃液の成分は、木材成分であるヘミセルロースの加水分解によって生じた糖類と比較的少量のリグニンが主体であって、糖類に起因するBOD値が全有機物によるものに比して高い割合を示すことが特色である。またこの廃液中には蒸解薬品量も少なく、溶出された木材成分量も少ないために、最近までKP法のような濃縮燃焼して薬品を回収する方法¹⁰⁾ もとられずに、河川や海に放流され、カルシウムベースのSP廃液とともにパルプ廃液としては処理しにくい廃液の一つであって³⁾、合理的な処理が望まれている。

以上のような廃液の特異性を考慮して種々の処理法が研究されているが、本研究では生物処理の一つである活性汚泥法を採用して実験をおこなった。

有機性廃液に適度の栄養物質を添加し、空気を吹き込みながら連続攪拌することにより、既存または植種した好気性微生物を急速に繁殖させ、その微生物によって有機物の分解が進むと微生物は次第に集団化し、凝集沈降性のある褐色のフロックを作るようになる。これを活性汚泥といい、この汚泥に新しい廃水を繰り返し接触させて、その中の有機性物質を分解させる方法を活性汚泥法といっている^{1,3,14)}。

活性汚泥法によるパルプ廃液処理に関する文献は比較的少い^{4,7,11)} が、H. SCHMIDT らはSP廃液からSCPおよびCGP廃液にいたる一連の研究を行ない、廃液処理プラント設計に重要であるBOD、汚泥負荷(kgBOD/kgMLSS・day)の負荷限界の測定ならびに廃液中の木材成分である糖、リグニンの挙動等について、PPCやUV吸収などの知見から糖の除去は容易におこなわれるが、リグニンの除去は難しいと報告している^{16~19)}。

本研究では札幌市下水道処理場より活性汚泥の供与を受け、まずNSSC廃液を十分に分解する能力を示すまで順養をおこない、種々の測定法により、順養の程度を測定した。ついで順

養終了後、活性汚泥の浄化率は流入する廃水濃度および栄養塩類の添加量に大きく影響されるために、この2点について実験をおこなった。

他方 NSSC 廃液の浄化の挙動を BOD, COD, 糖, リグニン, 曝気槽中の溶存酸素量, pH 等の要因により、時間的経過につれて測定をおこない、浄化のメカニズムを追求した。

さらに本研究では活性汚泥法により処理した NSSC 廃液と無処理の NSSC 廃液について、凝集薬品を用いてその凝集効果を測定し、検討した。

本研究をおこなうにあたり、ご援助をいただいた北海道大学農学部附属演習林研究部川瀬清教授、また生物の同定をして下さった同農学部応用動物学教室助手井上 聡博士に感謝する。

2. NSSC 廃液の製造およびその分析

廃液製造用チップは北海道大学農学部付属雨竜演習林産のミズナラ材を用い、10 ℓ 容オートクレーブに絶乾換算 1.25 kg を充填し、蒸解条件は蒸煮液濃度 40 g/ℓ (Na_2CO_3 として), $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 7:1$, 液比 4, 最高温度 170°C, 最高温度到達時間 1 時間, 同保持時間 2.5 時間で蒸解²⁰⁾した。上記の条件で製造した廃液の分析結果を表-1 に示す。

表-1 NSSC 廃液の分析結果
Table 1. Analytical data on NSSC spent liquor

全 国 形 分 Total solids (g/ℓ)	灰 分 Ash (g/ℓ)	リグニン Lignin (g/ℓ)	COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	pH
109.5~115.3	30.5~32.3	28.8~32.1	43500~51400	36300~42600	6.60~7.25

リグニン量は原料チップならびに生成パルプのクラフトリグニンを定量し、その差から算出した。BOD および COD は工場廃水試験方法 JIS K 0102¹³⁾ の項に準じて測定をおこなった。

3. 活性汚泥の順養

3-1 順養の概略とその方法

本来 NSSC 廃液を処理している曝気槽中の活性汚泥は NSSC 廃液を生物化学的に酸化する能力のある微生物によって構成されているが、本実験ではそのような活性汚泥を得ることができなかったために、札幌市下水道処理場から活性汚泥の供与を受け、これを種汚泥として NSSC 廃液を生物化学的に酸化する能力のある活性汚泥を得る目的で順養をおこなった。種汚泥として下水道処理場からの汚泥を使用した理由は、下水道処理場に集まる廃水は比較的基質が多岐にわたっているために、活性汚泥を構成する生物の種類も豊富であり、その中から NSSC 廃液処理にたいしても能力を持つ生物相を比較的容易に順養できると思われたためである。まず、下水道処理場よりの汚泥を 6 ℓ 容のガラス製水槽に汚泥濃度、2500 mg/ℓ となるように 5 ℓ 入れ、ビニール管を通してエアポンプより空気を 132 ℓ/hr の速さで送るようにし、空気が廃

液と接触する部分はビニール管にエアーストーンを接続し、液中に散気する方式として曝気を開始した。一方、NSSC 廃液 100 ml と、あらかじめ調製した栄養塩類溶液（尿素とリン酸二カリウム）を、おおむね BOD:N:P=100:5:1 となるように添加し、水を加えて 500 ml とし、その溶液を 1 l 容の分液漏斗に入れ、30 分間で曝気槽中に滴下し終るように調節しながら加え、全量を 5.5 l とした。

この曝気槽は 20°C の恒温水槽中に入れ、順養中ならびにそれ以後の実験もすべて温度を 20°C に規定して、活性汚泥処理をおこなった。その理由は活性汚泥中の生物相はバクテリア類から原生動物類や線虫類および輪虫類等の多岐にわたる生物共棲体であり、これらの生物相による生物化学的酸化作用が活発におこなわれると考えられたからであり、このことは BOD 測定の際、温度が 20°C に規定されていることから支持される。

以上のような方法で 22 時間曝気をおこない、その後曝気をやめ、汚泥が沈殿した後、上澄み廃液を 3.5 l ほどくみとり、20°C の水 3 l を入れ、全量を 5 l とした後、新たに調製した NSSC 蒸着廃液 100 ml と前記の栄養塩類溶液と水を加え 500 ml とした廃液を分液漏斗により 30 分間で滴下するように調節して加え、曝気を前記の速度で開始し、バッチ方式により、上述の操作を繰り返して 2 週間順養を続けた。

3-2 順養の程度の判定方法

3-2-1 BOD 曲線による判定方法

この方法は、順養が進むにつれて、徐々に NSSC 廃液を分解する能力を持った生物相の増殖を、その生物相の廃水中の有機物にたいする生物化学的酸化能力を測定することによって判定する方法である。すなわち、順養の時間的経過ごとに処理廃液を植種廃液として、常にその一定量について BOD を測定し、同一量の無処理 NSSC 廃液の BOD と比較することにより判定するものである。

22 時間曝気処理した後、活性汚泥が沈殿してからその上澄み廃液 100 ml をとり、3000 rpm で 15 分間遠心分離し、なお存在している汚泥を除き、その上澄み廃液を T 社製ろ紙 No. 5c でろ過したものを植種廃液とした。一方緩衝溶液、微量塩類等の試薬 A, B, C, D 各液¹³⁾を各々水 1 l につき 1 ml 加え、十分に溶存酸素を含んだ 20°C の希釈水を調製しておいた。無処理 NSSC 蒸着廃液を、この希釈水で 8000 倍に希釈し、この希釈検水を 2 l 容のメスシリンダーに 1990 ml とり、上記の植種廃液 10 ml を加え、全量を 2 l として植種希釈検水を調製した。この植種希釈検水中では植種廃液の BOD も含まれて測定されてしまうために真の BOD を示さないことから、植種廃液の BOD 値を測定するために植種廃液について同様の操作をおこない植種希釈廃水を調製した。各々 2 l に調製したメスシリンダー中の試水を、気泡が入らないように注意しながら、それぞれ 200 ml 容の共栓付三角フラスコにとり、T 社製の溶存酸素計により酸素分圧を測定し、校正表より酸素濃度 (ppm) を算出した。

つぎに前記した 2 種の試水を、それぞれ 8 個の 200 ml 容の共栓付三角フラスコにとり、栓

をして、20°C の恒温槽中に入れて培養し、1 日、2 日、3 日、5 日目の溶存酸素を、各々測定し、計算により NSSC 蒸煮廃液の BOD 値を算出した¹³⁾。

計算方法：

$$\text{BOD (ppm)} = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{P}$$

D_1 ： 植種希釈検水を調製して 15 分後の溶存酸素量 (ppm)

D_2 ： 培養後の植種希釈検水の溶存酸素量 (ppm)

B_1 ： 植種希釈水の培養前の溶存酸素量 (ppm)

B_2 ： 植種希釈水の培養後の溶存酸素量 (ppm)

P ： 植種希釈検水中の検水の占める割合 (検水/植種希釈検水)

f ： D_1 中の植種物質の割合/ B_1 中の植種物質の割合

3-2-2 酸素消費速度による判定方法

活性汚泥が NSSC 廃液にたいする酸化機能を十分に発揮している場合は酸素の消費量も大きくなるので、活性汚泥による酸素消費速度を測定することにより、NSSC 廃液にたいする生物化学的酸化能力の大小を判定することができる。この方法では先の BOD 曲線による判定方法よりも、きわめて短時間に判定できる優位性がある。

22 時間処理後の溶存酸素を十分に含んだ曝気槽液（汚泥を分離しないもの）を 200 ml 容の三角フラスコにとり、T 社製の溶存酸素計のセンサーの部分にゴム栓をはめ、三角フラスコにさしこみ、マグネチックスターラーで攪拌しながら酸素分圧の減少速度を溶存酸素計ならびにストップウォッチを使用して測定した。

つぎに、再び曝気槽液を三角フラスコにとり、あらかじめ調製した NSSC 廃液 5 ml (NSSC 蒸煮廃液を 50 倍に希釈した廃液) をすばやく添加し、上記と同様の操作で酸素消費速度を測定した。

3-2-3 活性汚泥の形態の変化ならびに棲息する生物相の変化による判定法

活性汚泥の生物相は、ゼラチン様の粘質物に包まれて細菌が形成する集塊 (*Zoogloea*) が主体であり、これに種々雑多な微生物、自遊泳性の繊毛虫^{9,22)} (*Aspidisca*, *Stylonychia*) や *Zoogloea* に付着している柄付きの繊毛虫⁹⁾ (*Vorticella*, *Carchesium*) や、線虫である *Nematoda*、輪虫である *Rotaria*²³⁾ などが共存する。順養が進むにつれて、形態的によくまとまりのある *Zoogloea* が形成された場合、その基質に適したバクテリア相が固定化し、順養が完成したとみてよい²¹⁾。また繊毛虫類、線虫類、輪虫類等の比較的形態の大きな生物は食物連鎖関係から、バクテリア類を常食としており、汚泥中のこのような形の大きな生物の増減について観察すれば、形の小さなバクテリア類の増減が推定されるので、これらの点を考慮しながら顕微鏡下で観察をおこなった。

3-3 結果と考察

3-3-1 BOD 曲線について

順養5日目と14日目について BOD 曲線を作製し、その結果を図-1に示す。

培養日数を横軸にとり、それらの培養の日数により測定された BOD (ppm) を縦軸とした。順養日数14日目は5日目に比べて、いずれの培養日数においても高い値を示していることから、順養14日目の活性汚泥中に存在している生物相の生化学的酸化作用がより高度におこなわれていることを示している。

また順養日数14日目は培養日数2日目で、5日目の BOD 値の80%程度に達しており、これは生物化学的酸化作用が急速におこなわれていることを示している。

3-3-2 酸素消費速度について

溶存酸素の減少を時間(分)とともにプロットしたのが図-2である。

溶存酸素の減少は時間とともに直線的に進行する。これらの直線の勾配から、活性汚泥による酸素消費速度 (O_2 ppm/hr) を算出した。以

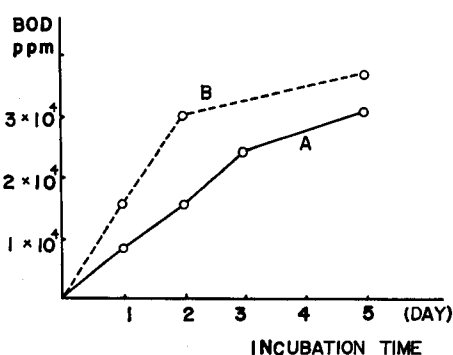


図-1 順養期における BOD 曲線

Fig. 1. BOD curve during taming.

A: 順養5日目 (on the fifth day).

B: 順養14日目 (on the fourteenth day).

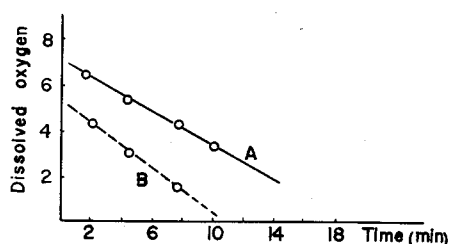


図-2 酸素消費速度 (順養5日目)

Fig. 2. Velocity consuming oxygen.

A: NSSC 廃液 5 cc 添加前, Before the addition of 5 ml of NSSC waste liquor.

B: NSSC 廃液 5 cc 添加後, After the addition of 5 ml of NSSC waste liquor.

表-2 NSSC 廃液の酸素消費速度

Table 2. Velocity consuming oxygen by NSSC spent liquor

順 養 日 数 Days for taming	酸素消費速度 Velocity consuming oxygen (O_2 ppm/hr)		
	NSSC 廃液添加前 Before addition of NSSC spent liquor (A)	NSSC 廃液添加後 After addition of NSSC spent liquor (B)	比 Ratio (B/A)
5 日目	17.0	27.5	1.61
6 日目	19.1	29.3	1.53
7 日目	15.0	41.0	2.73
8 日目	15.0	50.4	3.36
9 日目	16.5	50.0	3.03
10 日目	18.7	51.6	2.75
11 日目	17.4	53.0	3.04
12 日目	17.0	55.0	3.23
14 日目	18.5	58.0	3.13

上のような計算方法により、順養日数ごとに酸素消費速度を NSSC 廃液添加前と添加後とをそれぞれ測定した。その結果を表-2 に示す。

順養 7 日目から急激に NSSC 廃液添加後の酸素消費速度の上昇が見られ、8 日目ではその比が最高値に達しており、以後若干の変動があるにせよ 3.0~3.4 の値となっており、8 日目で順養がほぼ完了したと見てよい。

3-3-3 活性汚泥の形態ならびに棲息する生物相の変化

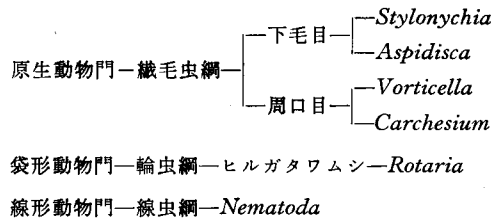
活性汚泥の形態的变化は、まとまりのある *Zoogloea* が形成されることを考慮しながら、顕微鏡下で観察した。順養が進むにつれて、既存の汚泥表面に細菌類が薄い層をなして集まり、新しい汚泥が形成される状態が観察された。それ以外は特徴ある汚泥の形態の変化は観察されなかった。

生物相の変化については、下水道処理場からの順養開始前の汚泥中には、繊毛虫類の *Aspidisca*, *Stylonychia*, *Vorticella*, *Carchesium* が主体であったが、順養日数が経過するにつれて、*Aspidisca* や *Stylonychia* が減少し、かわりに輪虫類の *Rotaria* や線虫類の *Nematoda* が多く見られるようになった。順養完了時の汚泥中には *Vorticella*, *Carchesium*, *Rotaria* が優占的に出現しており、*Nematoda* も見うけられた。

これらの生物をまとめて表-3 に示す。

表—3 活性汚泥中の生物

Table 3. Microscopic organisms in activated sludge



4. 活性汚泥処理効果に影響をおよぼす因子について

4-1 流入廃液濃度

活性汚泥の浄化率を大きく左右する因子は、曝気槽中の廃液濃度と汚泥濃度ならびに栄養塩類の添加量である。

一般に下水処理および各種産業廃水処理では、汚泥濃度は 2000~3000 mg/l でおこなっている。これ以上濃度を増すと処理後の廃水と汚泥との分離がうまく行かない等の問題があり、汚泥濃度はかなり規正した範囲内で処理されているのが通常である。

今回の実験では、汚泥濃度をおおむね一定にして流入度液濃度を変えて活性汚泥処理をおこない、その浄化効果を BOD 除去率より求めた。なお負荷の条件として BOD・MLSS 負荷 (kg・BOD/kg MLSS・day) と BOD・槽負荷 (kg・BOD/m³・day) という表現方法をとった。BOD・

MLSS 負荷は1 kg の汚泥1日当り何 kg の BOD が負荷されたかを表わし、BOD・槽負荷は1 m³ の曝気槽1日当り何 kg の BOD が負荷されたかを示す表現方法である。

4-1-1 実験方法

順養完了後の上澄み液を植種して、まず、新しく製造した NSSC 蒸煮廃液の BOD を測定した。

一方、MLSS (Mixed Liquor Suspended Solid) の測定はつぎのようにした。まず曝気槽中の汚泥と度液の混合溶液を、急速に攪拌しながら、25 ml 容のピペットで MLSS をとり、遠沈管に入れ、3000 rpm で15分間遠心分離し、上澄み廃液は棄て、管底に沈殿した汚泥は20 ml 容の磁製ルツボに移し、秤量管に入れ一夜105°C の乾燥器中で乾燥後秤量した。2~3日間 MLSS の測定をおこない、実験開始時には MLSS 量がおおむね2700 mg/l となるようにした。

処理方法がバッチ式であるために、汚泥と処理度液とを分離することができず、無処理廃液添加前に槽中に存在する BOD 量の測定はつぎのような方法によった。

すなわち、処理後曝気をやめ、汚泥を沈殿させる。つぎに、できるだけ処理後の上澄み廃液を除き、この廃液の BOD を測定する。このような操作で汚泥と廃液の混合溶液が2 l 程度得られる。つぎにこの汚泥と廃液混合溶液の量をメスシリンダーで測定し、上記の BOD の測定の結果から、無処理廃液添加前に槽中に存在する全 BOD 量を算出した。

つぎに20°C の水を加えて、5 l の汚泥混合廃液を調製し、攪拌しながら MLSS 測定用に50 ml をとり、ついで曝気を開始し、分液漏斗に無処理蒸煮廃液と栄養塩類溶液および水を加え、550 ml にした廃液を曝気槽中に30分間で滴下するように加え、全量を5.5 l として処理を開始し、22時間後に処理液の BOD を測定し、BOD 除去率を算出した。以後、NSSC 蒸煮廃液の添加量は、100, 130, 160, 190, 220, 250, 280 ml と変えて、同様の操作をおこない比較した。

栄養塩類溶液の添加量は、処理後の BOD 除去率を70% とし、30% が除去されないで槽中に存在しているとして、NSSC 蒸煮廃液の BOD 量と合計した上で BOD:N:P=100:5:1 となるように添加した。

4-1-2 結果と考察

新しく製造した NSSC 蒸煮廃液の BOD 値は42600 mg/l であった。実験結果を表-4に示す。

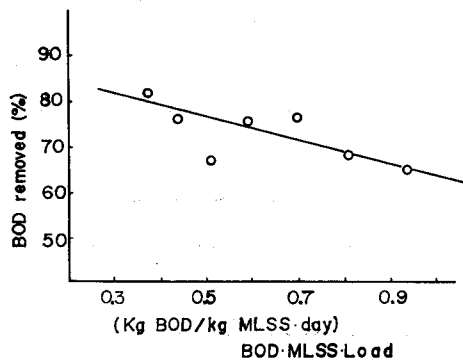
BOD 除去率は、かなりバラツキがあるが、BOD 濃度が大となるにつれて、徐々に減少する。濃度がおおむね2倍となっても除去率は12~13% の減少にとどまった。また図-3, 4に BOD, MLSS 負荷ならびに BOD・槽負荷と BOD 除去率との関係について示した。

両負荷図とも負荷の増加にともなって、BOD の除去率は減少している。BOD 除去率70% 以上を期待できる負荷条件は、BOD, MLSS 負荷では0.8以下、BOD・槽負荷では2.0以下の値を得た。すなわち1 kg の汚泥1日当り0.8 kg 以下の BOD, および1 m³ の容積中に1日当り2 kg 以下の BOD がそれぞれ負荷された場合、BOD 除去率70% 以上を期待できる結果とな

表—4 廃液濃度と BOD・除去率

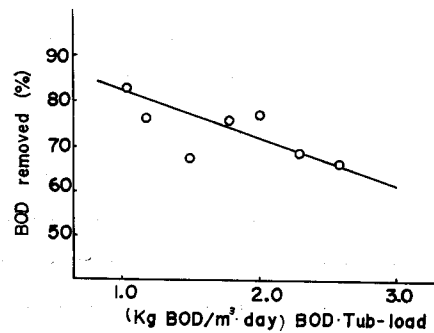
Table 4. Consistency of spent liquor and removal of BOD

実験番号 Exp. Run. No.	処理前 Before treatment (mg/ℓ)	処理後 After treatment (mg/ℓ)	BOD 除去率 Removed (%)	MLSS 量 Amount (mg/ℓ)	BOD・MLSS 負荷 Load (kg・BOD/kg MLSS・day)	BOD・槽負荷 Tub-load (kg・BOD/ m ³ ・day)
1	980	170	82.6	2720	0.39	1.06
2	1070	250	76.6	2700	0.43	1.16
3	1330	440	66.9	2790	0.52	1.45
4	1630	390	76.0	2920	0.61	1.78
5	1850	420	77.2	2790	0.72	2.01
6	2090	640	69.5	2740	0.83	2.28
7	2400	810	66.3	2730	0.96	2.61



図—3 BOD・MLSS 負荷と BOD 除去率との関係

Fig. 3. BOD. MLSS Load and removal of BOD.



図—4 BOD・槽負荷と BOD 除去率の関係

Fig. 4. BOD Tub-load and removal of BOD.

る。両負荷ともに負荷が2倍となっても BOD 除去率が12~13%の減少にとどまっていることから、NSSC 廃液の活性汚泥処理では、負荷の影響はそれほど大きくはなく、廃液中の BOD を除去する有効な処理法であり、BOD 除去量から考えると、これらの負荷範囲内では高負荷の方が一そう多く除去される結果となった。神山、松並⁷⁾は北海道内某工場の NSSC 廃液の活性汚泥法による処理プラントの運転実績を調査し、MLSS 濃度 4000~5000 mg/ℓ, BOD : N : P = 100 : 4 : 1, BOD/MLSS 負荷は 0.8 kg・BOD/kg・MLSS・day で BOD 除去率 80% と報告している。筆者らの結果より若干良好なのは曝気、攪拌が充分であったためと思われる。

4-2 栄養塩類の添加量

活性汚泥が廃液中の有機物を同化し、新しい細胞を合成するためには、必要最低量の窒素とリンのほかに、カルシウム、カリウム、鉄などの微量元素を必要とする。これらの栄養塩類の作用は活性汚泥にたいして最少支配の法則、すなわち活性汚泥の増加は必要諸要素のうち供給割合の最少のものに支配されるという法則が当てはまると考えられる。

活性汚泥中の生物の生育に必要な程度の量の微量元素は、通常天然水中にも含まれているが、大量に必要とされる窒素とリンはNSSC 廃液にはわずかしかな存在しないため補給する必要がある。通常廃液中のBOD, 100に対して窒素5, リン1の割合で必要とされているが³⁾この値は有機性廃水全般についての値であり、とくにNSSC 廃液についての報告がすくないので、必要量を知るために実験をおこなった。窒素源としては、アンモニア、硝酸、亜硝酸、および有機性窒素である尿素、アミノ酸等があり、リン源としては、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等があるが、今回の実験では窒素源として尿素を、リン源としてリン酸カリウムを使用した。またN:P=5:1は活性汚泥が有機物の同化および細胞の合成に必要な比率であるので、この値は変えず、BODとの比率を変えて、BOD, CODの除去率とMLSSの増加量を要因として、その浄化挙動から栄養塩類の添加量の検討をおこなった。

なお、活性汚泥処理条件はNSSC 蒸着廃液100 mlを添加し、曝気槽中に存在する既存のBOD, CODの濃度とを合せた濃度がほぼ同じ条件となるようにし、またMLSSもほぼ同じ濃度となるよう調製し、栄養塩類添加量を唯一の変動ファクターとして、活性汚泥処理をした。

4-2-1 実験方法

栄養塩類溶液の調製は $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ と K_2HPO_4 をN分、P分としてそれぞれ、46.59 g, 9.32 gを含む水溶液を1ℓずつ調製し、試薬ビン中に保存した。実験操作は、順養および流入廃水濃度の項と同様の操作によりおこなった。

処理条件としては、下記に示すようなほぼ同一条件になるよう調製した。

BOD 濃度 780~800 mg/ℓ

COD 濃度 1100~1300 mg/ℓ

MLSS 濃度 2440~2520 mg/ℓ

栄養塩類の添加量は

BOD:N:P=105:5:1

BOD:N:P=80:5:1

BOD:N:P=60:5:1

の比率とした。

4-2-2 結果と考察

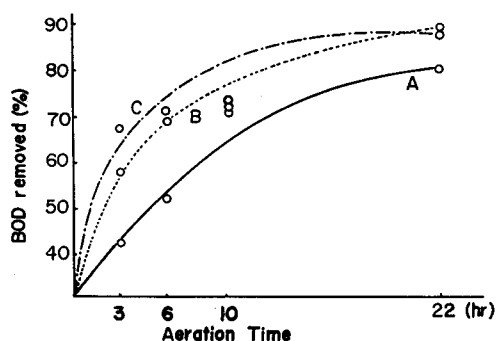
表-5に実験結果を示し、図-5, 6, 7にそれぞれの測定項目についての結果を示す。

図-5からは、BOD除去率にかなりの変動があることがわかる。とくに処理の初期である3時間後では、BODの急速な除去が見られ、またBOD:N:P=60:5:1と105:5:1とではその除去率が25%程度の差となっており、栄養塩類添加量の差が判然としている。時間の経過とともに、60:5:1と80:5:1とはほぼ同様の除去率でもって進行し、22時間後では除去率が86~88%に達しており、105:5:1ではそれらの値よりも7~8%程度少なく、ほぼ平行的に進行している結果となっている。

表—5 栄養塩類添加量の相違による測定結果

Table 5. Effect of the addition of nutrient salts on clarification of NSSC spent liquor

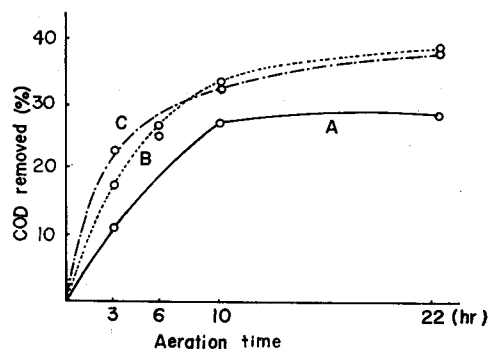
処理時間 Time in hour	BOD:N:P=105:5:1			BOD:N:P=80:5:1			BOD:N:P=60:5:1		
	BOD	COD	MLSS	BOD	COD	MLSS	BOD	COD	MLSS
0	800	1320	2480	785	1100	2520	790	1080	2440
3	450	1150	2750	330	890	2860	260	840	2800
6	370	—	2780	240	830	2840	240	790	2800
10	220	950	2790	210	730	2900	230	730	2850
22	150	950	2700	90	680	2740	110	680	2790
	BOD 除去率 Removed (%)	COD 除去率 Removed (%)	MLSS 増加率 Increased (%)	BOD 除去率 Removed (%)	COD 除去率 Removed (%)	MLSS 増加率 Increased (%)	BOD 除去率 Removed (%)	COD 除去率 Removed (%)	MLSS 増加率 Increased (%)
3	43.8	13.0	9.8	58.0	18.9	13.5	67.1	22.5	12.8
6	53.4	—	10.8	70.0	24.8	12.7	70.1	26.5	12.8
10	72.6	28.4	11.1	73.2	33.4	14.9	71.2	32.0	14.3
22	80.8	28.4	8.0	88.2	38.3	8.4	86.3	37.2	12.5



図—5 栄養塩類添加量の相違による曝気時間と BOD 除去率との関係

Fig. 5. Removal of BOD during aeration under various addition of nutrients.

- A) BOD:N:P=105:5:1
B) BOD:N:P=80:5:1
C) BOD:N:P=60:5:1



図—6 栄養塩類添加量の相違による曝気時間と COD 除去率との関係

Fig. 6. Removal of COD during aeration under various addition of nutrients.

- A) BOD:N:P=105:5:1
B) BOD:N:P=80:5:1
C) BOD:N:P=60:5:1

図-6 の COD 値の除去率からみても、3 時間処理後では、かなりの差違が認められるが、6 時間以上では、80:5:1 と 60:5:1 とではほとんど変わらず、COD の除去曲線は BOD のそれと同様の挙動を示している。しかしその除去率は、BOD と比較して 1/2 以下であり、リグニンの除去が良好でないことが推定される。MLSS の増加率はそれほど差がなく、値はバラツキがあるが、処理後 3 時間で急速に増大しており、以後それほどの増加はなく、22 時間後では 8~12% の増加にとどまっている。

活性汚泥のこれらの浄化プロセスは、汚泥を形成している *Zoogloea* や浮遊性の細菌等により、流入する有機物はまず、生物学的吸着 (biosorption) がおこなわれ、つぎに吸着した有機物を同化し、細胞を合成する生物的酸化 (biooxidation) 反応が進行し、最終的に内呼吸作用 (endogenous respiration) による汚泥自体の酸化が起るプロセスであると云われている¹⁾ が、今回の実験では、曝気時間内のどの部分で、前記した biosorption や biooxidation および endogenous respiration が、おこなわれているのかは判然としないところもあるが、汚泥の急速な増加や、BOD の急速な減少から、これらの反応が速やかにおこなわれていることを示している。

結論として、栄養塩類の添加量の相違によって、その浄化率は非常に左右されるという結果をえた。

とくに BOD の除去では、曝気時間の初期において、その差が大きく、栄養塩類添加量の増大とともに除去率が向上する結果となり、この実験の条件では、最適な栄養塩類の添加量は BOD:N:P=80:5:1 の場合であった。

5. 処理中廃液の糖、リグニン、pH および溶存酸素の挙動

今までの実験では、BOD、COD、MLSS 等が種々の条件下でどのように挙動するかについて測定した。ここでは、それらの因子と思われる、糖、リグニンの時間的挙動について直接的な知見を得る目的で実験をおこなった。図-5より処理後3時間でBODの急速な減少が見られたために、活性汚泥処理3時間後、22時間後および無処理廃液について、PPC、UV 吸収等を測定した結果により、糖、リグニンの挙動を推定した。一方、処理中の廃液の溶存酸素、pH の時間的変動を測定した。処理条件は栄養塩類添加量の項目と同様な BOD、COD、MLSS 濃度でおこない、栄養塩類添加量は BOD:N:P=80:5:1 となるようにして、活性汚泥処理をおこなった。

5-1 実験方法

5-1-1 PPC 用の糖液の調製

無処理廃液からの試料調製は3-1と同様の方法でおこなった。すなわち NSSC 蒸着廃液と曝気槽中の活性汚泥処理後の廃液を混ぜ、100 ml 調製した。なお、曝気槽中の活性汚泥処理後の廃液は 3000 rpm で15分間遠心分離し、その上澄み液をT社製ろ紙 No. 5c でろ過したものである。3時間、22時間処理の廃液は遠沈にかけ、ろ過し、それぞれ 100 ml 調製した。

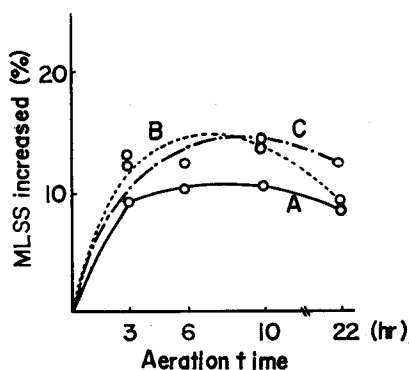


図-7 栄養塩類添加量の相違による曝気時間と MLSS 増加率の関係

Fig. 7. Increase of MLSS during aeration under various addition of nutrients.

- A) BOD:N:P=105:5:1
- B) BOD:N:P= 80:5:1
- C) BOD:N:P= 60:5:1

これら調製した廃液に 72% H_2SO_4 を 3% 濃度となるように添加し、2 時間加水分解をおこない、3 G 4 のガラスフィルターでろ過し、ろ液をイオン交換樹脂 Amberlite-IR-45 で処理し、pH を 4 にし、ろ紙でイオン交換樹脂を除き、このろ液を濃縮してシラップ状にし、80% のアルコール 100 ml で抽出し、抽出液を濃縮し、おおむね 1 ml となるように糖液を調製した。これらの糖液の 0.03 ml ずつを T 社製ろ紙 No. 51 にそれぞれスポットした。展開溶媒はブタノール：ベンゼン：ピリジン：水=10:2:5:5 を用い、下降法で 2 回展開をおこなった。展開後、溶媒を蒸散させ、アニリンハイドロジェン・フタレートで発色させた。

5-1-2 PPC 用のフェノール性成分の調製

糖の試験をした廃液試料液の調製と同様の方法で、それぞれ 100 ml を調製した。この試料液を濃縮し、シラップ状にして 100 ml のメタノールで抽出し、濃縮しておおむね 1 ml の溶液をおおのこの試験液について調製し、その 0.03 ml ずつを T 社製ろ紙 No. 51 にスポットした。展開溶媒は糖の分析と同様の溶媒を用い、下降法で 2 回展開をおこない、展開後、溶媒を蒸散させ、ジアゾスルファニール酸で発色させた。

5-1-3 UV 吸収の測定

糖の調製の項で、72% H_2SO_4 添加前までに調製した溶液を 25 倍に蒸留水で希釈して試廃液とし、H 社製自記可視紫外分光光度計により測定した。

5-1-4 溶存酸素および pH の測定

溶存酸素は T 社製の溶存酸素メーターを用い、センサーの部分を曝気槽中に入れ、攪拌しながら測定した。pH の測定は、H-H 社製 M7 型 pH メーターにより測定した。

5-2 結果と考察

5-2-1 糖類の挙動

無処理 NSSC 廃液中の糖類は、標品であるガラクトースの R_f 値以下に発色する部分があり、この加水分解条件では完全に加水分解されなかったものと思われる。また分離も良好ではなかったが、標品のキシロースと同じ R_f 値にキシロースと思われるピンク色の発色があり、量的にも、かなり多くあることが確認された。

3 時間処理では、わずかにキシロースと思われる部分が確認された以外は、他に発色する部分はなかった。22 時間処理では発色する部分はなかった。以上の結果から、活性汚泥処理では、糖類の除去は急速におこなわれていることが確認される。また、3 時間処理廃液中には、BOD として表現される物質が処理前と比較して、なお 40% 程度存在する（図-5 の BOD:N:P=80:5:1 の例）ことを示しているが、廃液中の糖類は、生物化学的酸化作用の過程で、ほかの物質に変化し、その物質が BOD として表現されているものと思われる。

5-2-2 フェノール性成分の挙動

図-9 にみられるように、無処理 NSSC 廃液のメタノール抽出物からは、つぎの 7 個の発色する成分（原点部分の発色、 $R_f=0.14, 0.27, 0.38, 0.50, 0.88, 0.93$ ）が確認された。とくに $R_f=$

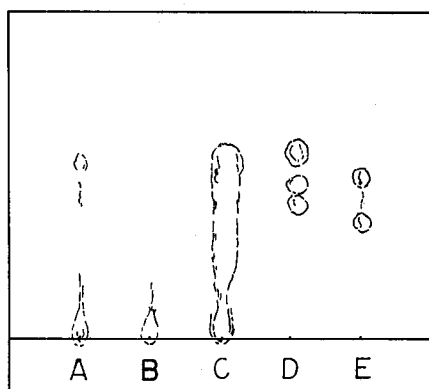


図-8 PPC による廃液中の糖類の挙動

Fig. 8. Behavior of sugars in spent liquor by PPC.

- A) 3時間処理 Treated for 3 hours.
- B) 22時間処理 Treated for 22 hours.
- C) 無処理 Untreated.
- D) Rf の高い方からキシロース, グルコース, マンノース, From the upper in Rf, xylose, glucose and mannose.
- E) アラビノース, ガラクトース arabinose, galactose.

0.38 の成分は発色の状態から、量的に多いと思われる。また蛍光を発する成分は原点部分と Rf=0.14 に発色があり、Rf=0.50 近くまでテイリングしている発色が認められた。

3時間処理廃液中では、原点部分の発色とつぎの3個の発色する成分 (Rf=0.26, 0.42, 0.90) が認められ、蛍光を発する成分は原点部分と Rf=0.34 近くまでテイリングしている発色があり、Rf=0.92 に新たに発色する成分が認められた。

22時間処理液中では、原点部分の発色だけであり、蛍光を発する部分は原点部分と Rf=0.11 の部分だけであった。

また UV 吸光度の変化では、無処理 NSSC 廃液は 260 m μ に吸光度の最小値があり、276~277 m μ に最大値を有しており、吸光度の最大値と最小値とで、かなりの差のある吸収特性がある。3時間処理では、無処理と同様の特性であったが、22時間処理では、吸収の差がなく、276~277 m μ の最大吸収は認められなかった。

以上の結果から、廃液中のフェノール性成分の中で、PPCにより展開されうる成分は、3時間処理液中では Rf=0.14, 0.50 と思われる成分が消失しているが、UV 吸収の測定結果からは、無処理廃液とほとんどその特性に変化がないことを考慮すると、廃液中のフェノール性成分は、

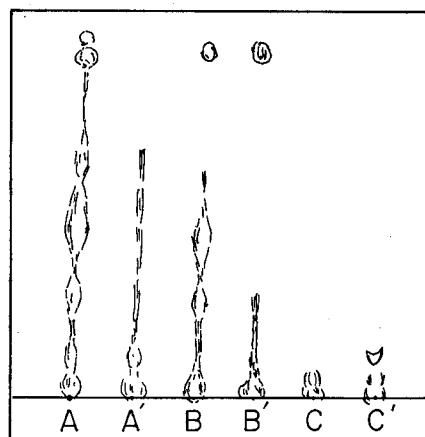


図-9 PPC による廃液中のフェノール性成分の挙動

Fig. 9. Behavior of phenolic compounds in spent liquor during biological treatment.

- A) 無処理 (ジアゾ発色部分) Untreated (by diazotized sulfanilic acid)
- A') 無処理 (蛍光部分) Untreated (by UV lamp)
- B) 3時間処理 (ジアゾ発色部分) Treated for 3 hours (by d.s.a.)
- B') 3時間処理 (蛍光部分) Treated for 3 hours (by UV lamp)
- C) 22時間処理 (ジアゾ発色部分) Treated for 22 hours (by d.s.a.)
- C') 22時間処理 (蛍光部分) Treated for 22 hours (by UV lamp)

あまり除去されていないと思われる。22時間処理後の廃液中では、PPC および UV 吸収の測定結果から、廃液中のフェノール性成分の中で、PPC により展開されうる成分は、ほとんど除去されていることがわかる。しかし検量線により計算すると、全フェノール性成分量のうちで除去された割合は11.8%程度であり、大部分のリグニンは処理廃液中に存在している。除去されたフェノール類は汚泥に吸着されたのか、あるいは生物学的酸化により分解されたのかは、判然としないが、3時間処理後の廃液中の成分で、蛍光を発する物質が $R_f=0.92$ に新たに出現したことから考えて、フェノール類の一部は生物学的に酸化され、低分子化したものと考えられる。また、時間的経過により、PPC 上の R_f の大きな値の成分から除去されていく傾向がみられるため、活性汚泥法によるフェノール性成分の除去は低分子量の物質から徐々に進行するものと思われる。

5-2-3 pH の挙動

処理前の pH は 7.25 であったが、時間の経過とともに上昇がみられ、2時間で最高値の 8.10 に達し、以後、徐々に低下し、22時間後では 7.60 となった (図-10)。

Eckenfelder ら¹⁾によれば、有機酸を含む廃水では、酸の生物化学的酸化により炭酸ガスが生じ、その炭酸ガスが曝気により放出され、そのために pH が上昇するとしている。また活性汚泥中の好気性細菌を分離し、それらの菌による処理能力を測定した結果、浄化能力の高い細菌による処理後の pH は上昇するという最近の当教室の研究結果などを考慮すると、処理の初期段階で NSSC 廃液の有機酸が生物学的な酸化作用により除去される結果、急激に pH が上昇するものと思われる。

5-2-4 溶存酸素の挙動

処理前の曝気槽中で溶存酸素は 7.60 ppm であったが、1時間後では 1.60 ppm まで急激に低下し、以後徐々に上昇し、22時間後では 6.85 ppm となった (図-11)。この結果から、初期の段階で急速な生物化学的酸化作用がおこなわれていることがわかる。

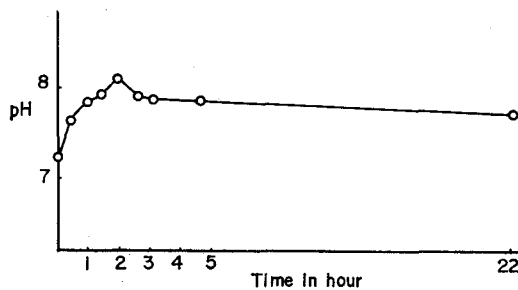


図-10 活性汚泥処理中における pH の挙動

Fig. 10. Variation of pH during activated sludge treatment.

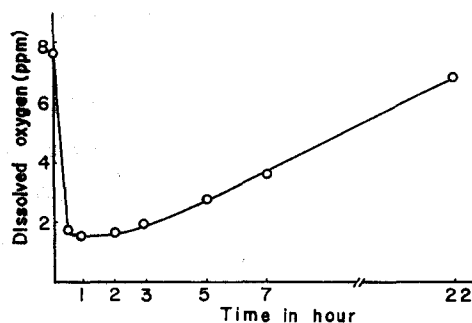


図-11 活性汚泥処理中における溶存酸素の挙動

Fig. 11. Variation of dissolved oxygen during activated sludge treatment.

6. 薬品凝集沈殿による効果

活性汚泥処理では、廃液中の BOD として主に表現されている糖類は急速に除去されるが、

処理廃液中にはリグニンがほとんど除去されないで存在し、CODの除去率を低下させる主要因となっている。

パルプ廃液中のリグニンを除去する方法としては、薬品凝集沈殿法や活性炭吸着法などがあるが、今回の実験では、薬品凝集沈殿法によるリグニンの除去を目的とした。凝集効果を支配する種々の因子の中で、もっとも重要と考えられるのは、凝集時のpHと凝集薬品の添加量である。SP廃液のリグニンスルホン酸に関する報告はある⁹⁾が、NSSC廃液のこれら因子による凝集効果についての報告は見あたらないように思われるので、下記のように実験をおこなった。

まず、無処理廃液と活性汚泥廃液に一定薬品量添加のさいのpHとリグニン除去率との関係から最適pHの決定をおこない、つぎにそのpHにおいて、薬品の増減による除去効果を比較し、検討した。なお、凝集薬品としては、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 を使用することとした。

6-1 実験方法

おのおの凝集薬品の $1 \times 10^{-4} \text{ Mol/ml}$ の溶液を500 mlずつ調製した。また試廃液濃度は、無処理NSSC蒸煮廃液の50倍希釈濃度を想定し、UV吸収法によりリグニン量を定量した結果、 574 mg/l の値をえたので、活性汚泥処理液も、リグニン量が同一濃度となるように調製した。なお、活性汚泥処理廃液は、処理後、汚泥を沈殿させ、上澄み処理液を3000 rpmで15分間遠心分離し、その上澄み液をT社製ろ紙No. 5cでろ過した廃液を試廃液とした。

調製した試廃液100 mlを200 ml容のビーカーにとり、凝集薬品溶液を添加して、pHメーターを使用し、スターラーで攪拌しながら、それぞれ所定のpHとなるように、あらかじめ調製した1N NaOHと1N H_2SO_4 溶液を添加した。その後、スターラーで1分間急速攪拌をおこない、つぎに3分間緩速攪拌により凝集処理をおこなった。処理後、一夜放置し、上澄み液をT社製ろ紙No. 5cでろ過し、そのろ液の280 m μ における吸光度を測定し、検量線によりリグニン量を定量した。凝集薬品として使用した鉄化合物は、アルミニウム化合物にくらべて、かなり添加量をふやしても、沈殿の生成はおきず、廃液が黒変する結果となったので、アルミニウム化合物についてのみ実験をすすめることにした。

6-2 結果と考察

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ および AlCl_3 による凝集結果を表-6, 7に示す。また、凝集時のpHおよび薬品添加量の変動下でのリグニン除去率との関係を図-12, 13, 14, 15にそれぞれ示した。

6-2-1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を一定量添加のさいのpHとリグニン除去率との関係

最適pHは、無処理NSSC廃液では4.50、生物処理廃液では5.50~6.00であり、これらpHのさいのリグニン除去率は前者が45.8% 後者は43.3%と、ほぼ同様の値となった。最高のリグニン除去率を期待できる凝集時pHが、無処理廃液と生物処理廃液とでは変化して、中性側に寄っているという一つの特徴ある結果を与えている。このことは、生物処理廃液では無処理廃

表-6 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ による凝集処理結果

Table 6. Coagulation with aluminium sulphate

薬品添加量 Coagulant added Mol/g·Lignin	無処理 NSSC 廃液 Untreated NSSC spent liquor			生物処理 NSSC 廃液 Biologically treated NSSC spent liquor		
	凝集時 pH	除 リグニン量 Lignin removed (mg/ℓ)	リグニン 除去率 Lignin removed (%)	凝集時 pH	除 リグニン量 Lignin removed (mg/ℓ)	リグニン 除去率 Lignin removed (%)
5.22×10^{-3}	3.00	62	10.8	3.00	0	0
5.22×10^{-3}	4.00	221	38.5	4.50	162	28.2
5.22×10^{-3}	4.50	263	45.8	5.50	249	43.3
5.22×10^{-3}	6.00	221	38.5	6.00	249	43.3
5.22×10^{-3}	7.60	202	35.1	6.50	214	37.2
5.22×10^{-3}	9.00	179	31.1	7.50	193	33.6
5.22×10^{-3}	10.50	62	10.8	9.00	17	2.9
1.74×10^{-3}	4.50	0	0	6.00	0	0
3.48×10^{-3}	4.50	214	37.2	6.00	131	22.8
5.22×10^{-3}	4.50	263	45.8	6.00	249	43.3
7.83×10^{-3}	4.50	273	47.5	6.00	266	46.5
10.44×10^{-3}	4.50	290	50.5	6.00	273	47.5

 表-7 AlCl_3 による凝集沈殿処理結果

Table 7. Coagulation with aluminium chloride

薬品添加量 Coagulant added Mol/g·Lignin	無処理 NSSC 廃液 Untreated NSSC spent liquor			生物処理 NSSC 廃液 Biologically treated NSSC spent liquor		
	凝集時 pH	除 リグニン量 Lignin removed (mg/ℓ)	リグニン 除去率 Lignin removed (%)	凝集時 pH	除 リグニン量 Lignin removed (mg/ℓ)	リグニン 除去率 Lignin removed (%)
5.22×10^{-3}	3.00	54	9.4	3.00	0	0
5.22×10^{-3}	4.00	166	28.9	4.50	0	0
5.22×10^{-3}	4.50	245	42.6	5.50	193	33.6
5.22×10^{-3}	5.00	245	42.6	6.00	193	33.6
5.22×10^{-3}	6.10	170	29.6	7.40	107	18.6
5.22×10^{-3}	7.50	107	18.6	9.00	72	12.5
5.22×10^{-3}	9.00	46	8.0	—	—	—
5.22×10^{-3}	10.50	65	11.3	—	—	—
1.74×10^{-3}	5.00	0	0	6.00	0	0
3.48×10^{-3}	5.00	0	0	6.00	48	8.3
5.22×10^{-3}	5.00	245	42.6	6.00	193	33.6
7.83×10^{-3}	5.00	250	43.5	6.00	162	28.2
10.44×10^{-3}	5.00	283	49.3	6.00	238	41.4

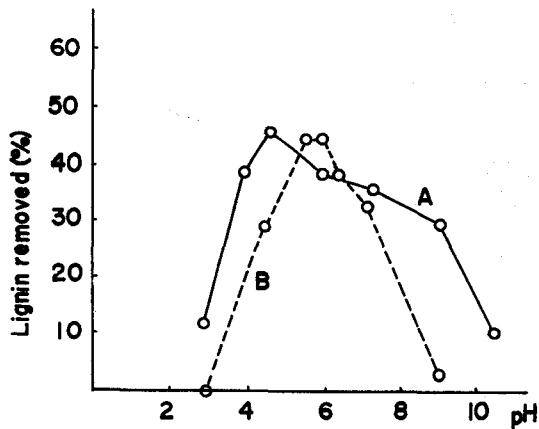


図-12 硫酸アルミニウムによる凝集時の pH がリグニン除去に及ぼす影響

Fig. 12. Effect of pH on removal of lignin. (Coagulant-Aluminium sulphate)

- A) 無処理 NSSC 廃液 Untreated NSSC spent liquor.
 B) 生物処理 NSSC 廃液 Biologically treated NSSC spent liquor.

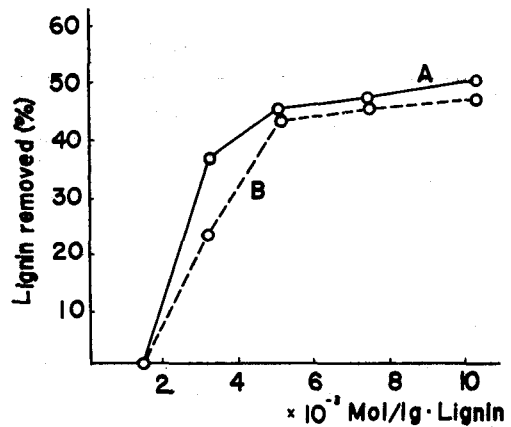


図-13 硫酸アルミニウム添加量とリグニン除去率との関係

Fig. 13. Effect of dosage of aluminium sulphate on removal of lignin.

- A) 無処理 NSSC 廃液 Untreated NSSC spent liquor.
 B) 生理処理 NSSC 廃液 Biologically treated NSSC spent liquor.

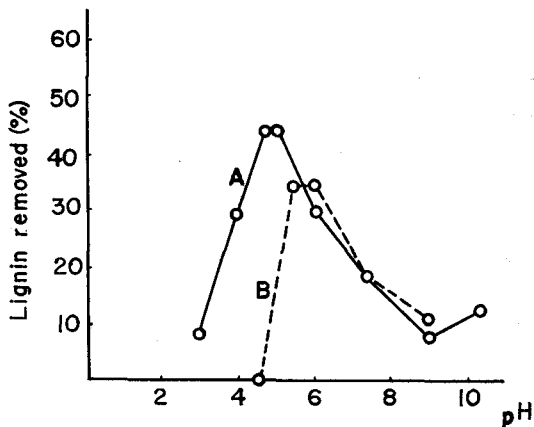


図-14 塩化アルミニウムによる凝集時の pH がリグニン除去に及ぼす影響

Fig. 14. Effect of pH on removal of lignin. (Coagulant-Aluminium chloride)

- A) 無処理 NSSC 廃液 Untreated NSSC spent liquor.
 B) 生物処理 NSSC 廃液 Biologically treated NSSC spent liquor.

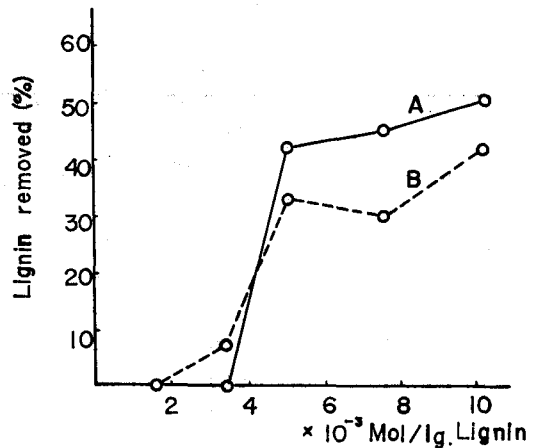


図-15 塩化アルミニウム添加量とリグニン除去率との関係

Fig. 15. Effect of dosage of aluminium chloride on removal of lignin.

- A) 無処理 NSSC 廃液 Untreated NSSC spent liquor.
 B) 生物処理 NSSC 廃液 Biologically treated NSSC spent liquor.

液にくらべて、処理後の二次的処理である中和を必要としない利点になりうる。

生物処理廃液では無処理廃液にくらべて、有効な pH 領域が、硫酸アルミニウムの場合、非常にせばまっていることも特徴ある結果である。

6-2-2 最適 pH における $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加量とリグニン除去率との関係

添加量が $5.22 \times 10^{-3} \text{ Mol/g} \cdot \text{Lignin}$ までは急激なリグニンの除去率が見られ、以後、添加量の増加による除去率は、それほど増加しない結果となった。無処理廃液と生物処理廃液との添加量による相違は、 $3.48 \times 10^{-3} \text{ Mol/g} \cdot \text{Lignin}$ では、無処理廃水の方が 14.4% ほど高い除去率を示したが、それ以外では、ほとんど同様の結果となっている。

6-2-3 AlCl_3 を一定量添加のさいの pH とリグニン除去率との関係

最適 pH は無処理廃液では 4.50~5.00、生物処理廃液では 5.50~6.00 となっており、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 処理と同様に最適 pH の移動が見られるが、全体的に生物処理廃液では、この添加量におけるリグニンの除去率は無処理廃液にくらべて、若干下まわる結果であった。

6-2-4 最適 pH における AlCl_3 添加量とリグニン除去率との関係

添加量が $5.22 \times 10^{-3} \text{ Mol/g} \cdot \text{Lignin}$ までは、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 処理と同様に急激なリグニンの除去率が見られ、以後、添加量の増加による除去率の増大はさほどではない結果となった。しかし、無処理廃液と生物処理廃液における添加量の相違は判然としており、 $5.22 \times 10^{-3} \text{ Mol/g} \cdot \text{Lignin}$ 以上では、リグニンの除去率が 9~15% 程度、生物処理廃液の方が低い結果となった。

6-3 結 論

生物処理廃液と無処理廃液にたいする $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の凝集効果は、生物処理廃液では、最適 pH が中性領域に移行し、無処理廃液とくらべても、添加量による相違はほとんどなく、処理後、中和等の二次的処理を必要としない点から考えれば、生物処理 NSSC 廃液の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ による凝集処理は有効な方法であると思われる。 AlCl_3 による凝集処理は、生物処理 NSSC 廃液では、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 処理にくらべて良好でなかった。なお、飯塚・徐・中野ら⁵⁾の LSA にたいする AlCl_3 の効果は、本実験にくらべると最適 pH 範囲も広く、沈殿率も若干上廻っているが、リグニンの種類、濃度などの影響と思われる。

7. 要 結

NSSC 廃液の浄化方法として、活性汚泥法により実験をおこなった。まず下水処理場からの活性汚泥を種汚泥として順養をおこなった。その判定方法として、BOD 曲線、酸素消費速度、汚泥形態と棲息する生物相の変化を測定、観察し、順養の完了時を決定した。つぎに活性汚泥処理効果に影響する因子のうちで、本研究では、流入廃液濃度と栄養塩類添加量の二点について検討した。

一方、活性汚泥処理による、廃液中の主成分である糖、リグニンの挙動を PPC および UV 吸収から推定した。また曝気槽中の溶存酸素および pH を測定した結果と BOD の挙動を考慮

して、生物学的酸化作用の考察をおこなった。また COD の除去が良好でないため、薬品凝集沈殿法により、リグニンの除去率を指標として、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 による凝集効果を、生物処理廃液と無処理廃液を試廃水として検討した。

1) 活性汚泥の順養

順養8日目で酸素消費速度の比が3以上となり、以後14日目まで、ほとんどその値に変化がなく、BOD 曲線(14日目)の特性から考察して、8日目ではほぼ順養は完了し、NSSC 廃液を生物化学的に分解する能力のある細菌類の増殖が活発におこなわれていることを示した。順養完了時の汚泥中の生物相の優占種は *Vorticella*, *Carchesium*, *Rotaria* であった。

2) 流入廃液濃度と栄養塩類添加量

BOD 濃度は 1000~2400 mg/l の範囲でおこなったが、BOD 除去率は BOD 濃度が大となるにつれて徐々に減少した。しかし、濃度が倍となっても、BOD 除去率は 12~13% の減少にとどまっており、この範囲内では、高濃度の方が、BOD の除去量は大きであった。栄養塩類の添加量は、その増加とともに、処理の初期段階で、BOD の除去率が向上し、最適の添加量は BOD : N : P = 80 : 5 : 1 であった。

3) 糖は3時間程度の生物処理で、ほとんど除去されたが、リグニン部分については22時間処理で、12% 程度が除去されるにとどまった。

4) pH は処理前の 7.25 から、生物処理2時間後には最高の 8.10 に昇り、22時間後には次第に低下して 7.60 となった。

5) 溶存酸素は、処理前の 7.60 ppm から、1時間後では 1.60 ppm まで急速に低下し、22時間後には 6.85 ppm に回復し、初期に急速な生物学的酸化作用のあったことを示した。

6) 硫酸アルミニウムによるリグニンの凝集作用の場合、最適 pH は無処理廃液では 4.5、生物処理廃液では 5.5~6.0 であった。また添加量は 5.22×10^{-3} Mol/g・Lignin までは急速に上昇して、リグニン除去率は、無処理廃液で 46%、生物処理廃液で 43% であった。

7) 塩化アルミニウムによるリグニンの凝集作用の場合、最適 pH は無処理廃液では 4.5~5.0、生物処理廃液では 5.5~6.0 であった。また添加量は 5.22×10^{-3} Mol/g・Lignin までは急速に上昇して、リグニン除去率は、無処理廃液で 43% となったが、生物処理廃液では 34% にとどまり、硫酸アルミニウムより良好でなかった。

文 献

- 1) ECKENFELDER, W. W.: Biological Waste Treatment 27, 70 (1961).
- 2) 半沢道郎・里中聖一・三浦 清・安田征市・石田茂雄・大谷 諄・海老沼修: 北大演習林研究報告, 29 (2) 361 (1972).
- 3) 広瀬孝六郎: 工場廃水とその処理, 175, 213 (1966).
- 4) 井出哲夫・遠矢泰典: 水処理技術, 3, (12) 45 (1962).
- 5) 飯塚亮介・徐道太郎・中野準三: 第15回リグニン化学討論会講演要旨集, 31 (1970).
- 6) 飯塚亮介・飯塚亮介・中野準三: 第16回リグニン化学討論会講演要旨集, 127 (1971).
- 7) 山崎一・松並 壮: 下水道協会誌, 5, (52) 2 (1968).

- 8) 国中洋治: PPM, (9) 33 (1972).
- 9) LIEBMANN, H.: Handbuch der Frischwasser- und Abwasser Biologie, Band 1 (1962).
- 10) 村井 操・中西 篤: 製紙工学, 48 (1964).
- 11) 永並 明: 用水と廃水, 9, 674 (1967).
- 12) 中野準三: 木材工業, 26, (10) 51 (1971).
- 13) 日本規格協会: 工場排水試験方法, JIS K 0102 (1970).
- 14) 桜井善雄: 木材工業, 26, 453 (1971).
- 15) 里中聖一・海老沼修・祐川仁司・井上 聡・半沢道郎: 日本林学会北海道支部講演集, (17) 6 (1968).
- 16) SCHMIDT, H., and WEIGT, G.: Zellstoff und Papier, 11, 400 (1962).
- 17) SCHMIDT, H., HERMEL, G., and WEIGT, G.: Zellstoff und Papier, 18, 168 (1969).
- 18) SCHMIDT, H., and WEIGT, G.: Zellstoff und Papier, 17, 337 (1968).
- 19) SCHMIDT, H., HERMEL, G. and WEIGT, G.: Zellstoff und Papier 18, 201 (1969).
- 20) 東大農学部林産化学教室編: 林産化学実験書, 129 (1965).
- 21) 津田松苗: 汚水生物学 (1970).
- 22) 内田 享: 動物系統分類学, 第1巻, 原生動物, 320 (1962).
- 23) 内田 享: 動物系統分類学, 第4巻, 袋形動物, 280 (1962).
- 24) 用水廃水便覧編集委員会, 用水廃水便覧, 240, 615 (1971).

Summary

Several experiments on the clarification of neutral sulfite semichemical spent liquor were made with activated sludge and coagulants.

1) Taming of activated sludge: After eight days of taming, the ratio of velocity consuming oxygen reached above 3, which was constant till the fourteenth day. And, also from the curve of BOD, the finish of taming is considered at the eighth day. Biological dominants at the finish were *Vorticella*, *Carchesium* and *Rotaria*.

2) Consistency of BOD in spent liquor and dosage of nutrients: Consistency of BOD in spent liquor tested ranged from 1000 to 2400 mg/l. Removal percent decreased from 83% to 66% gradually with the increase of the consistency of BOD, however, the duplicate consistency showed only the decrease of 12 to 13% of BOD removal. Suitable dosage of nutrients was BOD:N:P=80:5:1.

3) Sugars in spent liquor were nearly removed by the biological treatment for 3 hours. But lignin was removed only in 12% by the treatment for 22 hours.

4) Hydrogen ion concentration (pH) increased from 7.25 to 8.10 (maximum) by the biological treatment for 2 hours, then decreased to 7.60 gradually.

5) Dissolved oxygen decreased rapidly from 7.60 ppm to 1.60 ppm (minimum) by the biological treatment for one hour, then increased to 6.85 ppm after 22 hours. This shows that the rapid biochemical oxidation was carried out at initial stage.

6) As for the coagulation test by aluminium sulphate, suitable pH for untreated spent liquor and biologically treated spent liquor were 4.5, and 5.5 to 6.0 respectively. Removal of lignin increased to 46% rapidly with the dosage of 5.22×10^{-3} Mol/g. Lignin.

7) As for the coagulation test by aluminium chloride, suitable pH for untreated spent liquor and biologically treated spent liquor were 4.5 to 5.0, and 5.5 to 6.0 respectively. Removal of lignin increased to 43% rapidly with the dosage of 5.22×10^{-3} Mol/g. Lignin, but the value for the biologically treated liquor was only 34%. Aluminium chloride as coagulant was not superior than aluminium sulphate.