報 文

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol.59, No. 4, pp.381~387, 1985]

石灰処理した病院ホルマリン廃液の活性汚泥法による浄化処理†

武末 茂, 渡辺健治, 中原俊輔*,

正本博士*, 山崎惟義**

(福岡大学薬学部, *工学部化学工学科, **工学部土木工学科)

昭和 58 年 5 月 9 日 受 理

Activate Sludge Treatment of Slacked Lime Pretreated
Formalin Containing Hospital Waste

Shigeshi TAKESUE, Kenji WATANABE, Shunsuke NAKAHARA*,

Hiroshi MASAMOTO* and Motoyoshi YAMASAKI**

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, *Department of Chemical Engineering,*

***Department of Civil Engineering, Fukuoka University, Jonan-ku, Fukuoka 814-01*

Laboratory and field tests were conducted using activated sludge process to reduce the amounts of COD in formalin-containing hospital waste. The waste was treated beforehand with slacked lime. In batch tests in vessels with one-third replacement per day, the sludge became acclimated to the lime-pretreated formalin waste, and the reduction rate in COD reached a maximum in a few days. Sludge concentrations (MLSS) from 3000 to 8400 mg/liter had little influence on COD reduction rate. When the lime-pretreated formalin waste (COD 62,000 mg/liter, 201 liter) was injected at a flow rate of 3 liter/min into the approach (influent distributor) of the aeration tank (capacity 173 m³×2, MLSS 3600 mg/liter) of a domestic sewage treatment system, the COD at the outlet of the aeration tank was about 30 mg/liter at 1 hr after injection. After that, however, it decreased gradually to 20 mg/liter, a level usually obtained in normal runs without lime-pretreatment. The final effluent was colorless and transparent. When the same sample (each 108 liter per day) was injected at a flow rate of 0.38 liter/min every other day for several trials, the results were again satisfactory, not only in COD reduction but in other monitored values.

(Received May 9, 1983)

緒 言

病院等より排出されるホルマリン含有廃液は、有毒であるばかりでなく、その排出量が多いので、活性汚泥法による公共の浄化処理場で直接処理することは危険である。一方、試料中のホルムアルデヒドを分解させるため、これまで種々のホルムアルデヒド分解菌が分離され、その分解機構などが検討されているが^(1~4)、いずれの場合もホルムアルデヒド分解活性が低いので、直接こ

れらの分解菌を用いて、ホルマリン含有廃液を処理する方法も必ずしも実用的ではなく、多くの問題を残している。前報⁽⁵⁾において、病院からのホルマリン含有廃液を消石灰で処理すると、各種の微生物に対する毒性が消失するばかりでなく、ある種の細菌に対しては炭素源となることを報告した。しかし、この石灰処理したホルマリン廃液の COD 値は、なお非常に高かった。本報では、活性汚泥法の併用により、その COD 値を環境基準以下に低下させることを目的として、実験室規模の回分処理実験ならびに公共の排水処理場での現場実験を行った。その結果、その有効性が確かめられた。

† 病院ホルマリン廃液の微生物学的処理に関する研究 (第3報)

Table I. Characteristics of Formalin Containing Hospital Waste Water before and after Slacked Lime Treatment

Item	Slacked lime treatment ^a	
	Before	After
Appearance	Faint red	Yellow brown
pH	5.6	11.3
Turbidity	clear	slightly turbid
Precipitate	trace	2,390 mg/liter
Formaldehyde	13,500 mg/liter	4.3 "
Ethanol	73,700 "	68,800 "
BOD		96,000 "
COD	37,600 "	34,050 "
Total organic compounds	37,480 "	37,290 "
Total nitrogen	568 "	220 "
Reducing sugars (as glucose)	173 "	3,150 "
Calcium	0 "	1,750 "

^a 0.5% Ca(OH)₂ at 30°C for 22 hr.

実験材料と方法

1. 石灰処理病院ホルマリン廃液 前報⁽⁵⁾に従って、数年間使用後の死体保存用ホルマリン廃液を石灰処理し、試料とした。その組成を Table I に示す。一般に、残存ホルムアルデヒドは 10 mg/l 以下であったが、COD 値は 30,000~70,000 mg/l と変動した。

2. 活性汚泥および希釈用雑排水 活性汚泥は、大学の雑排水（水洗便所と食堂からの排水および雨水）浄化処理場の活性汚泥を使用した。その性状は、実験期間中、pH 6.9±0.2, SV 50±14%, MLSS 7800±560 mg/l, SVI 66±14 ml/g, 濾液の COD 24±15 mg/l, 透過率 98±1% であった。また、雑排水の性状も日により変動したが、pH 7.6±0.3, COD 46±24 mg/l, アンモニア性窒素 63±38 mg/l であった。

3. 分析方法 1) 活性汚泥濃度 (MLSS) : 試料 10 ml を遠沈 (3000 回転/分×10 分間) して得た沈渣を 105°C で 5 時間乾燥し、その重量を測定し、mg/l で表示した。

2) 活性汚泥容積 (SV) : 試験を 100 ml 容のメスシリンダーにとり、30 分間静置後の沈降汚泥容積 (ml) を測定し、v/v(%) で表示した。

3) 汚泥容積指標 (SVI) : 活性汚泥の乾燥重量 1 g 当りの沈降汚泥容積 (ml) を $SVI(ml/g) = \frac{SV(v/v\%)}{MLSS(mg/l)} \times 10,000$ で表示した。

4) 透過率 : 試料を前項の 2) と同じように 30 分間静置した後の上澄液の透過率を、日立 EPO-B 型分光光度計を用いて、波長 660 nm で水を対照として測定し、T% で表示した。

5) 透視度 : 試料を透視計 (高さ 32 cm, 直径 3.5 cm) にかけて測定し、1 cm を 1 度として表示した。

6) その他 : ホルムアルデヒド, エタノール, COD, 全有機物, 全窒素, 還元糖, カルシウムなどの測定法は前法⁽⁵⁾に示した。アンモニア性窒素はインドフェノール法⁽⁶⁾, BOD は下水試験方法⁽⁶⁾に記載の方法で測定した。

実験結果

1. 未馴致汚泥による浄化に及ぼす初発 COD の影響

まず、試料 (Table I に示す石灰処理後のホルマリン廃液) を未馴致活性汚泥を用いて浄化処理する際の、初発 COD 値と浄化効率 (COD 減少速度と最終 COD 値) との関係を調べた。Fig. 1 に示す実験室的規模の曝気槽中で、種々の COD 値になるように雑排水で希釈し

Fig. 1. Laboratory Aeration Unit for Batch-Wise-Fed Activated Sludge Experiment. Aeration chamber was composed of a glass bottle (2-liter vol.) equipped beneath the bottom with a stopcock, through which the sludge was withdrawn, and an aerator with small air-stone set over the bottom of the glass bottle without baffle. The mixture (1.8 liter) of sample and sludge was aerated at a flow rate of 1.3 liter/min. At the beginning of each feeding cycle, the air-flow was stopped, and the sludge was allowed to settle. Then, 0.6 liter of the supernatant was discarded, the same volume of sample added, and aeration started again.

て調製した試料 0.6 l と活性汚泥の雑排水懸濁液 1.2 l とを混合し、温度 25°C、通気量 1.3 l/分で曝気した。経時的に曝気液の数 ml を採取し、濾紙で濾過した濾液中の COD 値を測定した。その結果を Fig.2 (A) に示す。いずれの初発 COD 値の場合も、COD 値は経時的に減少し、24 時間後に 60 mg/l 以下に低下した。しかし、試料を加えていない対照の場合の値 (20 mg/l) にまで低下しなかった。また、初発 COD 値が高くなるに従って、処理されずに残存する COD 値も高くなる傾向にあった。

2. 活性汚泥の馴致

供試の活性汚泥を試料に馴致するために、Fig.2 (A) に示す 1 日曝気液を 30 分間静置し、その上澄液の 0.6

l を抜き取り、新たに同量の試料を加え、曝気を再開した。この 3 分の 1 回分方式の曝気処理および COD 測定を毎日繰り返した。Fig.2 (B), (C) に曝気 2 日目と 5 日目の COD 減少曲線を示す。COD 減少速度はいずれの初発 COD 値の場合も経時的に速くなり、5 日目にはほぼ最高速度に達した。しかし、最終到着 COD 値の著しい改善はみられなかった。この 3 分の 1 回分方式の曝気処理をさらに 30 日間繰り返したが、COD の減少速度と最終 COD 値は 5 日目の結果とほぼ同じであった。5 日馴致汚泥の場合、処理水の透過率はいずれの場合も 98% 以上であり、水質は良好であった。この場合、初発 COD 値が 400 mg/l 以上の高い場合、MLSS が 3000 から 4470 mg/l に、SVI が 60 か

Fig.2. Effect of COD Concentration on the Laboratory Activated Sludge Treatment. Sludge: (A) un-, (B) 2 days-, (C) 5 days-acclimated sludge. Initial MLSS=3000 mg/liter. SVI=60 ml/g. pH 7.9. ●, lime-pretreated formalin wastes; ○, control.

Fig.3. Effect of Sludge Concentration on the Laboratory Activated Sludge Treatment. Sludge: (A) un-, (B) 2 days-, (C) 5 days-acclimated sludge. Initial COD (100%)=180±10 mg/liter. MLSS: ○, 3000; ●, 4200; ●, 8400 mg/liter. pH 7.8.

ら 103 ml/g に、やや上昇した。一方、COD 負荷が低い (<約 120 mg/l) 場合、曝気液の pH が 5.0 近くまで低下した。このような現象は、一般に、有機物の分解により各種の低級脂肪酸が生成するためと推察されている⁽⁷⁾。次に、試料と活性汚泥の混合液に NaNO_3 および K_2HPO_4 を添加し、COD : N : P の比を 100 : 5.5 ~ 8.0 : 1.5 ~ 2.0⁽¹⁰⁾ に調節して曝気した。そして、未調節の対照 (100 : 0.65 : 0) と比較したが、COD 除去率や処理水質には著しい差異は認められなかった。

3. 活性汚泥濃度の影響

試料の浄化効率に及ぼす汚泥濃度の影響を未馴致および馴致 (2 日および 5 日) 汚泥を用いて調べた。未馴致汚泥の場合、Fig. 3 (A) に示すように、COD 減少速度は汚泥濃度に比例して速くなり、たとえば、曝気 6 時間での COD 除去率は、MLSS (mg/l) が 3000 の場合は 28%、4200 の場合は 39%、8400 の場合は 52% であった。しかし、いずれの場合も、曝気日数の経過とともにしだいに速くなり、たとえば、5 日馴致汚泥の場合、Fig. 3 (C) に示すように、曝気 6 時間での COD 除去率はいずれの場合も 80% に近い高い値を示した。曝気 24 時間での処理水の透過率は、いずれの MLSS 値でもほぼ同じであり、未馴致汚泥の場合は約 95%、5 日馴致汚泥の場合は 99% 以上であった。

これらの実験結果から、石灰処理により無毒化したホ

ルマリン廃液を、さらに活性汚泥で処理することにより、その COD 値を環境基準以下に低下させることの可能性が得られた。

4. 現場処理の場合：COD 負荷の影響

前項までの基礎実験に基づき、活性汚泥法による既設の排水処理施設を使用して現場処理実験を行った。Fig. 4 に使用した処理施設の工程図を示す。この場合、調整槽 (IR)、曝気槽 (AR、容量：173 m³ × 2) および沈殿槽 (CL) は 2 系列に分かれているが、液の流れは汚水分水槽 (ID) および汚泥分水槽 (SR) で再び合流するので、

Fig. 4. Flowsheet of a Domestic Sewage Treatment System Used. Symbols: DT, detritus tank; IR, influent regulation tank; ID, influent distributer; AR, aeration tank (173m³); CL, clarifier (57m³); EF, effluent; SR, recycled sludge distributer; WS, waste sludge storage tank. Flow rate: sewage input = 330 liter/min, sludge recycled = 265 liter/min.

Fig. 5. Variation in the Amounts of COD in the Sewage Treatment System. Volume of sample input : (A)=0, (B)=146, (C)=201 liter. COD input=62,000 mg/liter, input rate=3 liter/min. COD was measured at ID (●), AR-A (●), AR-B (○) and EF (○). Dotted lines are calculated ones.

Table II. Characteristics of the Reaction Mixture in Aeration Tank

Sample (liter)	pH	Transparency (degree)	MLSS(mg/liter)	SV (% v/v)	SVI (ml/g)
0	7±0.3	28±3.0	3,600±680	95±3	260±40
146	7±0.3	27±3.2	3,340±210	95±3	290±16
201	7±0.3	26±3.7	3,600±770	92±6	260±46

Values are the means measured at different time in the aeration tank with their standard deviation ($n=4$ to 10).

両系列は完全に区分されていない。通常の運転時（試料を投入しない雑排水のみの対照実験：Fig.5 (A)), 汚水分水槽中の COD 値は 60~93 mg/l と変動したが、曝気槽の出口および放流水 (EF) 中では環境基準以下の 20 mg/l 程度まで低下した。また、Table II に示すように、処理水の COD 値のみでなく、透視度も 30 度以上となり、良い結果を示した。したがって、本排水処理施設の運転は正常に行われていることが確認された。ただし、曝気槽中の MLSS 値は常時 3600 mg/l 程度に調節されているにもかかわらず、SVI 値は 220~300 ml/g と比較的高い値を示していた。次に、この施設に雑排水が流入速度約 330 l/分で流入し、曝気槽が正常に連続運転されている時間（昼間）中に試料（残存ホルムアルデヒド約 10 mg/l, COD 62,000 mg/l, pH 11.3）を、投入速度 3 l/分で投入し、経時的に汚水分水槽、曝気槽の出口および放流水中の水質分析を行った。Fig.5 (B) および (C) は、試料をそれぞれ 146 l および 201 l 投入した場合の結果である。汚水分水槽中の COD 値は投入後間もなくそれぞれ 500 および 700 mg/l まで急激に上昇したが、試料投入完了後は、再び対照値まで急速に低下した。試料の投入量が 100 l 以下の場合、曝気槽出口での COD 値は対照実験と全く同じであったが（データ省略）、100 l 以上の場合、投入 1 時間後に一時的に上昇し、201 l の場合 (Fig.5 (C)), 33 mg/l に達した。しかし、これらの場合も COD 値は数時間後には対照実験の場合と同じ値にまで低下した。このように曝気槽中の COD 値の極大値が認められる程度に COD 負荷のある場合でも、さらに沈殿槽中でも少量トラップされるため、放流水中の COD 値は、終始、対照と同じ低い値 (20 mg/l) を保った。図中の点線は、現場の曝気槽中においても COD 値が実験室でのモデル実験で認められるような、ほぼミハリス・メンテン型の速度式に従って減少すると仮定して、曝気槽出口の COD 値の変動をシミュレーションした結果である。計算に用いたモデルおよびモデル式を Fig.6 に示す。図中、V は曝気槽、v は

沈殿槽のそれぞれの容積、F は流入水、f は注入試料、q は返送汚泥、Q は F と f の合計についてのそれぞれの流量、C は流入水、C₀ は注入試料、C₁ は注入水と注入試料の合流、C₂ は C₁ と返送汚泥の合流、C₃ は曝気槽出口、C₄ は沈殿槽出口についてのそれぞれの COD 値を表す。また、t は時間、r は活性汚泥による COD 減少速度を表す。この場合、曝気槽は完全混合、沈殿槽は栓流と仮定し、流入水に基因する COD は、この排水処理設備で常時浄化されていることと、注入試料に基因する COD の値に注目するため、ゼロとして取り扱った。計算は運転条件に対応する境界条件の下に電算機を用いて数値計算した。計算値は、実験値とほぼ等しく、試料投入の約 1 時間後に極大値を示し、以後しだいに減少した。実験値は、計算値より低かったが、これは現場実験がいわゆる安定域にあること、つまり実際の処理水の水質は常に計算値のそれより良いことを示す。

5. 現場処理の場合：連続処理の影響

COD 53,000 mg/l の試料 108 l を約 5 時間にわたり投入速度 0.38 l/分で投入する操作を隔日に繰り返して処理した。Fig.7 にこの実験を 3 回繰り返した場合の汚水分水槽と曝気槽出口の COD 値の変化を示す。その結果、試料を投入した日の曝気槽出口の COD 値は、いずれの場合も投入しない日（対照実験）のそれと同様に、20 mg/l 以下であった。したがって、この程度の COD 負荷の試料を隔日に連続処理しても、処理水の水質は環

Fig.6. Simulation Model Used for Calculation. $\tau=v/q$, $t<\tau$: $C_4(t)=0$, $t\geq\tau$: $C_4(t)=(t-\tau)$. The initial condition: $t=0$, $C_3=0$.

Fig. 7. Continual Injection Experiment in the Sewage Treatment System. Sample (each 108 liter) was injected at the time indicated with arrows at a flow rate of 0.38 liter/min. COD (mg/liter) were measured at ID (●) and the outlet of AR (○).

境基準から判断して、全く問題ないことがわかった。また、SVI や処理水の透視度等にも悪い影響は認められなかった。

考 察

病院や医療関係の研究機関ではホルマリンなどの消毒薬を含む各種の有害廃液が多量に排出されるが、これらをそのまま河川などの公共水域に放流するのは危険である。したがって、とくに毒性の強いホルマリン廃液については分別収集し、化学的または生物学的に直接浄化処理する試みがなされてきた^(8,9)。しかし、真に実用的な処理方法は未だ開発されておらず、技術的、経済的にも多くの問題が残されているのが現状である。前報⁽⁵⁾において、このような病院ホルマリン廃液を消石灰で処理して無毒化する方法を報告した。しかし、石灰処理液の COD 値 (30,000~70,000 mg/l) は、なお非常に高かったので、活性汚泥法によってその COD 値を水質汚濁防止法に基づく排水基準値以下に減少させる方法を検討した。

まず、実験室的回分処理実験において、未馴致汚泥を用いて曝気処理した場合、COD 値は経時的に低下したが試料の初発 COD 値に比例して一定量の COD が残存した。この残存 COD は、色素を含む各種の難分解性物質の存在に起因すると考えられ、実験室的な活性汚泥法による生物学的処理の場合に、しばしばみられる現象である⁽¹¹⁾。このような難分解性物質の処理は、活性汚泥の適応性を利用して馴致することにより、ある程度可能で

ある^(10~12)。石灰処理病院ホルマリン廃液の場合も毎日 3 分の 1 回分方式で汚泥を馴致処理すると、日ごとに COD 値の減少速度は速くなり、数日間ではほぼ最高速度に達したが、最終 COD 値の低下は認められなかった。

各種産業廃水の活性汚泥による処理の場合、汚泥量が多いほど処理能力は大きくなるといわれているので⁽¹³⁾、本試料の場合も、MLSS 値を 3000 から 8400 mg/l に変えて浄化処理能力を比較したが、この範囲では著しい差異は認められなかった。

現場処理実験は、大学内の雑排水処理施設を使用し、試料の石灰処理ホルマリン廃液を投入しない場合の運転状況、実験室での基礎データおよび曝気槽出口での COD 値の変動のシミュレーションによる予測を参考にして行った。本排水処理施設の特徴は、MLSS が常に 3600 mg/l 程度に調節され、処理水の COD 値や透視度が常に環境基準を大きく下まわる良い値を示すにもかかわらず、SVI 値が 220~300 ml/g と比較的高いことである。一般に、活性汚泥法では、SVI 値は 100 ml/g 以下が適当であるとされているが⁽¹⁴⁾、本施設の場合、正常運転が行われているので、流入排水の水質によっては必ずしも SVI 値のみが活性汚泥の浄化能を規定する因子ではないと考えられる。本施設を用いて石灰処理ホルマリン廃液を浄化するため、試料の COD 負荷、投入方法一連続投入かあるいは回分式一、投入速度、回数などを検討したが、今回行った一連の実験の中で最も苛酷な条件 (COD 62,000 mg/l の試料 201 l を投入速度 3 l/分で投入) で処理した場合でも、曝気槽の COD 値は一時的に 33 mg/l まで上昇したが、放流水中の COD 値は常に環境基準を大きく下まわる 20 mg/l を保った。また、試料 330 l を隔日的に連続処理した場合も、正常運転に何ら支障を及ぼさなかった。以上のことから、病院ホルマリン廃液の浄化処理法として、化学的方法 (石灰処理) と生物学的的方法 (活性汚泥法) を組み合わせた本報の 2 段階処理法の実用性は非常に高いと考えられる。現在、試料 800 l を 8 回に分けて隔日的に連続処理することも成功しているので、さらに現場での活性汚泥の浄化能に悪い影響を与えずにどの程度まで石灰処理した病院ホルマリン廃液を短時間に大量に処理できるかについて検討中である。

要 約

石灰処理して無毒化した病院ホルマリン廃液の COD

値を活性汚泥法で低下させる実験を行った。

(1) 円筒型ガラスビン (容量 2 l) 中で試料 1 容と活性汚泥 2 容との混合液 (COD 100~400 mg/l, MLSS 3000~8400 mg/l) を曝気すると、混合液の COD 値は 1 夜で 60 mg/l 以下に減少した。

(2) この曝気処理を 1 日, 1 回, 3 分の 1 回分方式で繰り返すと、経目的に活性汚泥は試料に馴致され、COD 値の減少速度はしだいに速くなり、数日ではほぼ最高値に達した。

(3) 活性汚泥法による既設排水処理場 (曝気槽 170 m³×2) に試料 (COD 62,000 mg/l) 20 l を投入速度約 3 l/分で投入した場合、曝気槽出口の COD 値は 1 時間後に最高 33 mg/l に達したが、以後しだいに減少し、通常の運転時 (雑排水のみの対照) と同じ 20 mg/l 以下になった。放流水は無色透明で、その COD 値は常に 20 mg/l 以下であった。

(4) 1 日量 108 l の試料を隔日的に 3 回連続処理した場合も、COD 値, SVI, 透視度等は試料を投入しない対照とほとんど同じ良い値を示した。

以上のことから、病院ホルマリン廃液の石灰処理と活性汚泥法を組み合わせた 2 段階式の浄化処理法の有効性が示された。

終りに、本研究は昭和 56 年度文部省科学研究費一般研究 B (課題番号 56,490,021) の補助によって行ったこ

とを付記し、感謝の意を表する。また、実験に協力された福岡大学薬学部学生の手瀬洋一、小代昌彦の両君に深く感謝します。

- (1) R. N. Patel and D. S. Hare : *J. Bacteriol.*, **107**, 187 (1971).
- (2) 沼沢亮三, 渡部一穂, 富金原 孝 : 醸工, **52**, 799, 805 (1974).
- (3) N. Kato, N. Miyawaki and C. Sakazawa : *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 655 (1982).
- (4) 武末 茂, 石橋和子, 渡辺健治 : 農化, **56**, 1127 (1982).
- (5) 武末 茂, 石橋和子, 渡辺健治, 山下美由紀, 小嶋 操 : 農化, **57**, 659 (1983).
- (6) 日本下水道協会編 : 「下水試験方法」, 日本下水道協会, 東京, 1974.
- (7) 山内大学 : 用水と廃水, **12**, 6 (1970).
- (8) 狭山信矩 : 日衛誌, **34**, 733 (1980).
- (9) N. Sayama and Y. Itokawa : *J. Appl. Bacteriol.*, **49**, 395 (1980).
- (10) 鈴木智雄, 三上栄一 : 「廃水の生物処理」, 高橋義昌編著, 地球社, 東京, 1980, p.216.
- (11) 大塩敏樹 : 用水と廃水, **6**, 768 (1964).
- (12) 福岡誠一, 江藤穂積, 小野英男 : 醸工, **43**, 191 (1965).
- (13) 太宰宙朗, 吉田 農, 小野英男 : 醸工, **42**, 233 (1946).
- (14) 須藤隆一, 松本利通監 : 「活性汚泥のバルキングとその対策」, アイビーシー社, 東京, 1978, p.1.