

特殊産業廃水の微生物処理

工業技術院発酵研究所 福岡 誠 一*

(1) まえがき

化学工場の発展にともない工場廃水処理技術の研究が進められて来たが、微生物による処理は運転経費が安いこと、微量成分をよく除去することができるなどの理由でその適応範囲は広がっている。活性スラッジ法は微生物処理法の一つであり、下水処理の方面で発展してきたのであるが、シアン、フェノール、アルデヒドなどの生物にとり毒性化合物を含む工場廃水でも活性スラッジ法により処理されるように技術は進歩してきた。ここでは以上のような毒性化合物を含む工場廃水の活性スラッジ法について述べることにする。

(2) 細菌の適応性

活性スラッジ法は微生物を繁殖させることにより廃水中の可溶性有機物を酸化分解し除去する方法で、その技術の確立は微生物の生育が一つの鍵となることは勿論である。生物にとり猛毒性をもつ例えばシアンの溶液などにも微生物が繁殖するのは、細菌の適応性を巧みに応用したものであり、廃水中のシアンを分解除去することができるのである。

細菌の適応性については1930年フィンランドの Karström¹⁾ が種々の細菌がいろいろな糖を発酵するのに必要な酵素系の生成を支配する条件に関する研究を発表し、酵素適応についての新しい方法論的原理を導入した。彼は菌を培養し、それを集菌、洗浄し増殖の起らないような条件で糖の発酵能力を調べたところ、ある糖を含む培地に生育した菌にかぎってその糖を発酵できる場合のあることがわかり菌の経歴によって決まる酵素系と、菌の経歴には無関係なものに分け、前者を適応酵素、後者を構成酵素と名付けた。このようにして細菌の代謝が環境の変化によって、以前もっていなかった代謝能力を獲得する場合のあることが明らかになってきた。

フェノールを分解する菌ではこれを分解するための酵素系は適応的に生成されることが多くの人の研究によって明らかになっているが、シアン分解酵素についても著

者の実験結果より同様なことがいえる²⁾。

すなわちペプトン、酵母エキス培地にシアン分解菌を接種し培養すると図1のような生育経過をとる。この培養の途中の菌をとり KCN 液に入れこの分解をワーブルグ検圧計により測定すると KCN の分解が起ればそれだけ酸素吸収が増加するはずで、第1表の KCN 添加のときと無添加のときの酸素吸収の差がこれを表している。培養3日目では KCN に接触した瞬間呼吸阻害を受けるが3時間の接触の間にシアン分解酵素の誘導されてきて、シアンの酸化分解が始まり酵素吸収が無添加に比べ多くなってきている。4日目、5日目になるにつれ誘導期間が短くなって直ちにシアンの分解が起ることが示されている。7日目ではもはやシアン分解酵素が誘導されなくなっていることが表よりわかる。

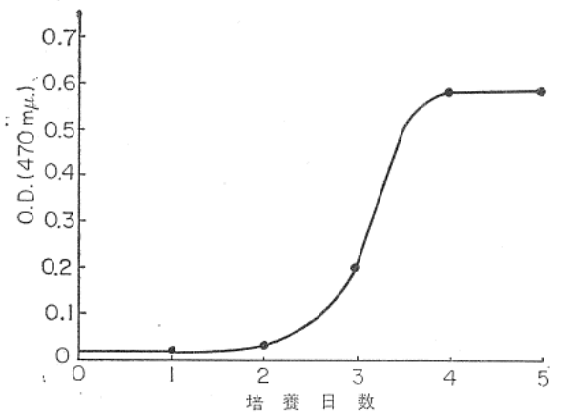


図1 シアン分解菌の生育曲線

このように環境の変化によって微生物が毒性化合物を分解するように、菌の集合体であるスラッジを馴らすのであるが、これを馴養といっている。すなわちシアン、フェノールなどの特殊産業廃水の活性スラッジ法の試験を行なうとき、まず既製の活性スラッジへシアンまたはフェノールの濃度が 20~30ppm になるように工場廃水を添加し、これがなくなればまたつぎに添加し次第に濃度を高めていくとますますシアンあるいはフェノールの分解速度が速くなることを経験しているが、これは先に述べた細菌の適応性を利用したものである。

スラッジの中にはシアンあるいはフェノールを分解す

* 千葉市稲毛東4丁目
微生物応用第一部探索研究室長

第1表 シアン分解酵素の誘導

経過時間 (分)	3 日 目			4 日 目			5 日 目			7 日 目		
	KCN 添 加	KCN 無添加	差	KCN 添 加	KCN 無添加	差	KCN 添 加	KCN 無添加	差	KCN 添 加	KCN 無添加	差
30	35	48	-13	78	76	2	44	42	4	53	52	1
60	62	83	-21	143	139	4	64	57	7	68	66	2
90	87	110	-23	208	200	8	85	74	11	81	82	-1
120	117	138	-21	263	253	10	106	92	14	96	96	0
150	147	152	-5	322	311	11	122	105	17	112	111	1
180	179	181	-2				140	120	20	126	127	-1
210	202	193	9				156	133	23	141	140	1
240	218	202	16				165	142	23	154	154	0
270	237	216	21									

(数字は酸素吸収 μl を示す)

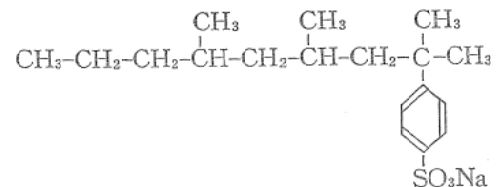
る菌とこれらの化合物を分解する能力のない菌が雑居しているが、その間にはやはり一定の自然法則があって各菌の生活圏の限界、相互作用があるように思える。例えば著者³⁾の行なった石炭乾留の際排出されるフェノール性のガス工場の製鉄工場廃水の活性スラッジ法の試験の際スラッジ中の細菌群を分離した結果、*Corynebacterium*, *Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes* などのフェノール分解菌と *Zoogloea* 様のフロクを形成する非フェノール分解菌を分離し、そのうちフェノール分解菌の菌数は全菌数の約 $\frac{1}{3}$ になっている。そして分解菌は1次的にフェノールの分解に関与し、毒性の少なくなった分解中間体に非分解菌が作用しあるいは菌体に吸着し凝集力のある *Zoogloea* 様の菌が作用して凝集沈澱されることが推察される。

また Mckinney⁴⁾ は活性スラッジ中のマイクロローラーの研究で *Aerobacter aerogenes*, *E. intermedium*, *Nocardia actinomorpha*, *Paracolobacterium genoides*, *Flavobacterium* などを分離し、それぞれの菌単独で BOD の酸化分解能の試験を行ない、単独では66~88%しか BOD 除去能がないものが、これら菌を混合した活性スラッジでは94~99%の除去能があることを発表しているが、これらはスラッジ中の微生物間の相互作用のためと考えられる。

(3) 化合物分解の難易性

化合物が微生物によって分解される場合も化合物の種類によって分解の難易があることは勿論である。例えば中性洗剤に使用される Alkyl benzene sulfonate (ABS) は使用後下水や河川に流れこんで発泡の原因となって下水処理を妨害している。この ABS は多くの異性体があって、一般に微生物に難分解なものをハード型といい代

表的な構造は次のようなものである。



この ABS が微生物に難分解であるのはアルキル基に第4級炭素原子を含むためであるといわれている⁵⁾。これに比べて直鎖の飽和炭化水素からなるものはソフト型といい、微生物により容易に分解される。然しハード型のもでも長期の活性スラッジの馴養により分解が可能になってきた。炭化水素の微生物による資化性については一概に論ずることは困難であるが、傾向的なこととしては次のようなことが述べられている⁶⁾。

1. 鎖状の炭化水素は環状のものより資化されやすい。
2. 直鎖の炭化水素は側鎖のあるものより資化されやすい。
3. 直鎖の飽和炭化水素の中で炭素数4~8のものよりも2~3の方が資化されやすい。また2~3のものより9~20の方が資化されやすい。

またフェノール性化合物の微生物による代謝経路については多くの研究が発表されているが、Towers⁷⁾の述べるところではフェノールは酸化されカテコールとなり、カテコールのベンゼン核が開裂してゆくが、このとき図2のように2つの経路が知られていてカテコールが重要な中間体である。Stanier⁸⁾は種々の芳香族炭化水素の代謝経路につき図3のように示している。

活性スラッジによる試験より、1価および2価のフェノールは分解されやすいが3価のフェノールは分解が困難になり、このほかニトロフェノールに関しては、

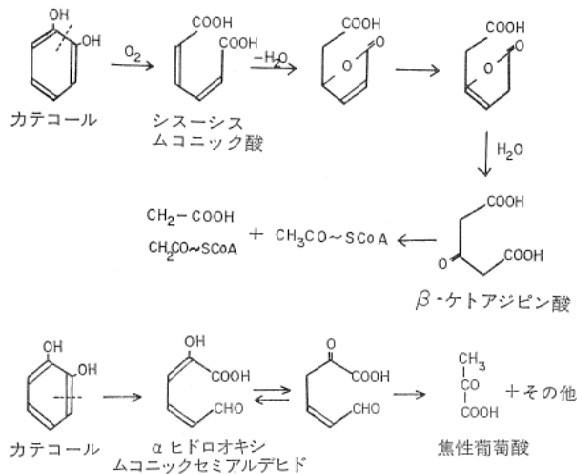


図2 フェノール核開裂の機構

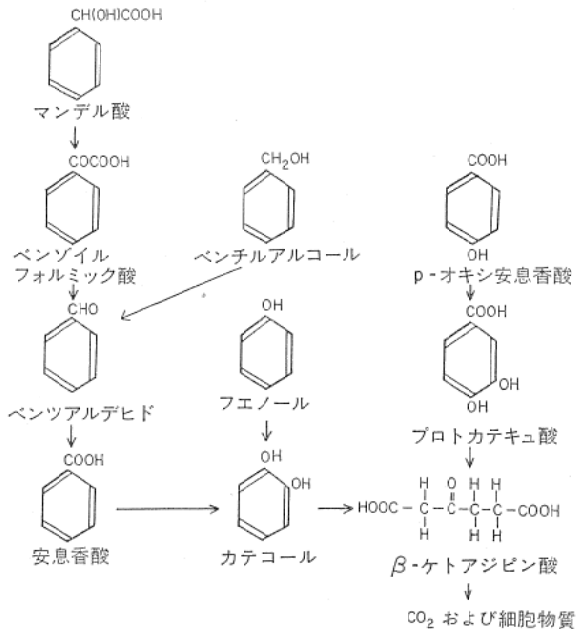
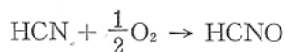


図3 芳首属炭化水素化合物の分解機構

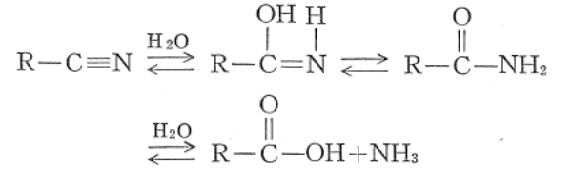
m-ニトロフェノールおよび2,4ジニトロフェノール以外はニトロ基が導入されると難分解となる。またクロール化合物は難分解性でモノクロールフェノールよりジクロールフェノールの方が難分解である。メチル基の導入はクレゾールやジメチルフェノールの例で示されるように分解度はよくなりメチル基が p-位のものは、o-, m-位のものよりも分解が早く、また2,4-, 3,4-ジメチルフェノールは他のジメチルフェノールより酸素吸収が多いことをワーブルグ検圧計による試験で認めている。⁹⁾

シアンの分解に関しては Iwanoff¹⁰⁾ は



となり、シアン酸が分解されてゆくことを *Aspergillus niger* のカビを用いて実験しているが、最近 Ludzack¹¹⁾

が活性スラッジで試験した結果ではシアン酸はシアンより分解が困難なことよりシアン酸を終ることは否定的である。Mckinney¹²⁾ はニトリルの分解をつぎのように説明している。



もし無機シアンも同様な経路をとるならシアンはホルムアミドを経て蟻酸となり分解することが考えられる。なおシアン中のCはCO₂として97.9%、またNはアンモニアとして90%が回収されていることを Nesbitt¹³⁾ らの試験結果は示している。

(4) 活性スラッジ法の設計

工場廃水の処理の設計にあたってはまず工場廃水の質、量の実態を把握しなければならない。廃水の試料採取は工場の排出する廃水の時間的変化を十分に考慮した上で採取しなければならないことは勿論であって、工場の製品、原料、用水量などより推定して分析に供した試料が代表的なものであるか再確認することが必要である。分析は一般にBOD、COD、浮遊物、その他特殊成分の化学組成を各工場の状況に応じて行なうが、毒性化合物を含む廃水のBODは正確に測定し難いのでそのときはCODを測定するか、また毒性化合物の化学分析値より第2表¹⁴⁾のような表よりBODを推定しておくことと以後の試験、特に曝気槽の負荷の決定に降し便利ことが多い。

曝気槽の負荷を実験的に決定するには、毒性化合物を含む特殊産業廃水の場合スラッジの馴養の重要なことは既に述べたところであるが、元になる種としては下水処理場の活性スラッジを種とすることもよいが、スラッジを最初からつくるには工場廃水の流れている附近の土砂、水を種として馴養するとよい。馴養は2~3週間要するがその間特殊成分の消長を測定し低濃度より徐々に高濃度へと馴養しなくてはならない。BODと窒素、燐との比は特に注意する必要がある。窒素、燐が不足している廃水ではアンモニウム塩または硝酸塩、燐酸塩を助成剤として補ってやるのが大切である。その量は工場廃水によって多少異なるが、大体の目標としてはBOD:N:P=100:20:1になるようにするとよい。BODあるいはCODの高いものは稀釈する必要がある。3~6時間でBODが90%以上除去される範囲にBOD 200~500ppmで試験し、その減少曲線より連続処理のときの滞留時間を推定する。難分解物の蓄積、あるいは毒性化合物が分解されず蓄積によるスラッジの活性の低下が

第2表 各種化合物の COD および BOD の理論値に対する比較

化合物名	完全酸化酸素量（理論値）に対する比較			
	クローム酸化法	過マンガン酸々化法	ブローム酸化法	BOD（5日間）
Phthalic acid	96.6	0	0	59.5
Maleic acid	97.3	83.8	8.0	65.3
Salicylic acid	97.6	81.4	99.0	59.9
p-Hydroxy-benzoic acid	97.7	80.4	99.0	66.0
2-Hydroxyisophthalic acid	95.1	86.8	86.0	16.3
4- " "	95.1	85.6	99.0	64.2
Benzoic acid	95.6	0	0	69.0
Benzene sulpholic acid	91.6	0	0	63.6
o-Cresotimic acid	95.8	63.1	65.0	55.3
Acetic acid	93.5	0	0	58.0
Phenol	96.0	80.1	100.0	69.7
o-Cresol	95.0	60.0	79.0	68.9
m- " "	95.4	59.8	83.0	74.5
p- " "	95.4	59.8	64.0	69.7
Methyl salicylate	93.3	63.7	51.0	83.2
Diphenyl guanidine	101.5	59.6	77.0	2.3
Cyclohexylamine	95.2	0	0	
Benzthazole	93.4	52.1	32.3	3.7
Mercaptobenzthiazole	94.1	30.5	80.0	3.0
Methyl alcohol	94.7	0.5	0	
Ethyl alcohol	95.9	4.7	0	69.9
Acetone	92.2	0	0	67.5
Toluene	60.0	0	0	39.2

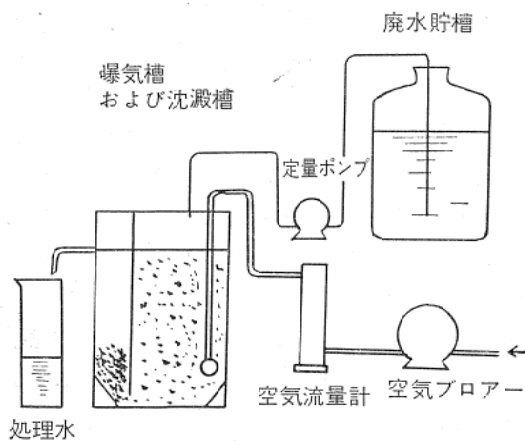


図4 活性スラッジ連続処理装置

心配されるので図4のような連続処理試験を行なって負荷を決定すべきである。

以上のような試験結果にもとづいてプラントが設計されるのであるが、活性スラッジ法の設備の概略を説明すると次のようなものである。

原廃水調整槽 工場から排出する廃水をなるべく均一にして一定の状態に曝気に導くようにするため必要で、

容量は工場の操業の状態で決定する。

曝気槽 曝気の方法によつて撒気式、機械攪拌式および併用式の3方式がある。撒気式は一般に深さ、巾ともに約5mで長さは曝気槽の大きさによって決定する、槽の底部の片側に撒気管を設け液の旋回流を起させるため槽の隅は傾斜がついている。曝気槽に吹き込まれる空気量は通気効率10%とし、BOD kg 当り 40m³ として計算されているが、動力消費量は曝気の方法に関係なく BOD kg 当り 0.6~0.8Kwh と云うことである¹⁵⁾。機械攪拌は単に水面を激しく攪拌する方式でシンプレックス式とかケスナー式がある。前者は回転錐を中央に設置し、後者は羽根をつけた円筒を横にして回転攪拌するもので回転数は 80~120r.p.m. で槽の深さは3m位が限度である。

曝気槽の大きさを決定するの BOD は負荷量または COD 負荷量であるが、著者がこれまで行なった実験結果をまとめてみると第3表^{16~21)}のようになる。これらは一例にすぎずこれを直ちに同種の工場廃水の処理に適用することはできないが、大体の傾向を知ることができる。これらの負荷を炭水化物、蛋白質を含む醸造食品関係の産業廃水の平均的 BOD 負荷 2~4 kg/m³/日に比

第3表 特殊産業廃水の活性スラッジ法の BOD, COD 負荷

廃水の種類	B O D			C O D			滞留時間 (hr)	備 考
	負 荷 (kg/m ³ ・日)	曝気槽 流入 (ppm)	処理水 (ppm)	負 荷 (kg/m ³ ・日)	曝気槽 流入 (ppm)	処理水 (ppm)		
フェノール性 ガス廃水(石炭乾溜)	—	—	—	9.60	1,598	1,169	4	フェノール除去 96%
ニトリル廃水	—	—	—	1.69	1,690	200	24	CN 除去 98%
ガス洗滌水	1.68	280	1	1.9	320	150	4	CN 除去 98%
石油精製工場廃水	0.31	70	1	0.24	55	150	5.4	処理水油分 2ppm
同上(潤滑油)	0.50	148	1	0.55	155	48	6.8	処理水油分 2ppm
石油化学工場廃水 (ラテックス)	0.41	95	7.7	1.57	320	120	5.5	BOD 除去率 95%以上
同上(クロトンアルデヒド およびアセトアルデ ヒドを含む)	1.03	430	6	1.18	490	330	10	処理水油分 2.6ppm 以下
同上(アセトアルデヒド を含む)	1.98	660	11.8	0.36	120	30	8	BOD 除去率 98%
同上(クロトンアルデヒ ドを含む)	1.25	520	5.9	1.90	800	450	10	処理水油分 4ppm 以下
同上(エチレンを含む)	1.47	245	5.1	0.42	70	37	4	処理水油分 0.3ppm
フェノール樹脂製造工場	3.20	1,300	6.5	3.20	1,040	229	9.8	フェノール除去率 99% ホルムアルデヒド除去率 75%
石油コンビナート 総合廃水 (メタン発酵せず)	1.50	250	11	1.85	308	88	4	処理水油分 2ppm
同上(メタン発酵併用)	1.26	210	11	1.92	320	88	4	処理水油分 1.2ppm

べると相当低い値になっているのは分解性のためと思われる。

沈澱槽 容量は滞留時間を2~4時間、深さ2~4mとし、集泥機を持ったものがよい。沈澱槽の設計については水負荷面積と溢流堰負荷があり、前者は40~50m³/m²/日、後者は120~180m³/m²/日の範囲にとるべきであると云う。また沈澱槽の底部の勾配は中心部に向かって8/100、集泥機の移動速度は0.3mm/min以下が標準で、所要動力は水面積900m²当り1HPとする。

余剰スラッジの処理 活性スラッジ法で生成する余剰スラッジの量は浮遊物の量によって異なるが、BODに対し乾物量で30~70%の範囲で、これが水分98%で排出されてくる。処理法としては砂ごしして天日乾燥するか、凝集剤を加えオリバーフィルターで滲過脱水するなどの方法がとられる。

(5) 微生物処理の実際

特殊産業廃水の微生物処理の実例を2~3紹介することにする。フェノールについての微生物処理が最初に大規模に行なわれたのはDow Chemical Companyにおいて1930年頃より散布滲床法について行なわれた。同社のSmith²²⁾の報告ではMidland, Michiganのフ

ェノール製造工場の工場廃水の例およびBay City, Michiganの石油化学工場のフェノール性廃水処理および同系統会社のLadner, British Columbiaのフェノール系樹脂工場の廃水処理について紹介している。

これらの処理場は散布滲床と活性スラッジ法とを組合せて処理水の向上につとめている。Bay Cityの工場では散布滲床の滲床にプラスチック製のSurfpacを使用し従来の碎石を滲床に用いたものより効率のよいことを特徴とし、BOD除去50%、フェノール除去95%、COD除去50%で、つぎにさらに活性スラッジの曝気槽に入れ完全に処理されるようになっており、処理能力は平均排水量の2倍量を処理する能力を設けている。この工場はSaginaw河の河口にあたり湖に観光地、上水道源をひかえているので特に油臭の除去が第一に考えられたための設備と思われる。

Sun Oil CompanyのSarnia製油工場ではDow Chemical Companyなどの助力があり活性スラッジ法の設備が1953年に建設され運転されている²³⁾。処理すべき廃水は毎分200ガロン(45m³/時間)でフェノールの平均濃度54ppmで、装置の主なものはいし床10×15×10フィート、曝気槽90×65×10フィート、空気ブローア60HPでその他沈澱槽があって沈澱槽よりの

返送スラッジと廃水と計毎分 500ガロン曝気槽に入る。この装置は1日130ポンドのフェノールを処理しているが、最高200ポンドまで可能である。フェノール負荷は4ポンド/1000立方フィート/日(0.65kg/m³/日)になっている。建設費は40,000ドルかかっており、年間の操業および維持費は

運転費	3,000	} 計 19,000ドル
維持費	5,800	
電気代	4,200	
蒸気代	6,000	

となっており除去フェノールに対する経費はポンド当り0.45ドルとなっている。

広島ガス会社の海田工場²⁴⁾の例はガス廃水量25~30m³/日で、これを16倍に稀釈して曝気槽に添加し、そのときフェノール濃度は80~130ppmとなっている。曝気槽は230m³2基、空気量1.7~2.0m³/m³/時間入れており滞留時間は14.5時間になり、処理水のフェノールは5~6ppmとなっている。この工場での操業費はガス廃水1トン当り換算してつぎのようになっている。

原材料費	24.4円	} 計 346.1円 (供給ガス1m ³ 当り5円)
電力費	130.5	
蒸気費	36.7	
用水費	57.1	
人件費	91.4	
分析および雑費	6.0	

吾国においても各所に石油コンビナートが設けられそれと同時に公害の問題が起っているが、特に油分を含む工場廃水は近海でとれる魚に油臭をつけるのでその処理が強く望まれている。この問題の解決について活性スラッジ法は有力な手段であることが著者らの研究により判明し、四日市の石油コンビナートでも活性スラッジ法が採用されることになり最近その処理場が完成試運転がされた。この処理場は三菱油化、日本合成ゴム、味の素の

各工場より排出される毎日14,500m³の廃水を処理するもので試運転では油分[32.8ppm]のものが常時3ppm以下に処理されたことが報道されている。いずれ詳細なことが報告されるであろう。

文 献

- 1) Klyver, A. J. and Niel, C. B.: *The Microbe's Contribution Biology* (佐藤, 丹羽訳, 岩波, 1961)
- 2) 福岡: 特殊産業廃水の微生物処理に関する研究論文 (1968)
- 3) 福岡, 三上, 小野: 醗工, 44, 403 (1966)
- 4) McKinney, R. E. and Horwood, M. P.: *Sewage and Ind. Wastes*, 24, 117 (1952)
- 5) McKinney, R. E. and Symons, J. M.: *Sewage and Ind. Wastes*, 31, 549 (1959)
- 6) 田山, 高橋, 工化, 67, 693 (1964)
- 7) Harborne, J. B. (ed.): *Biochemistry of Phenolic Compounds* (Academic Press, London and New York, 1964)
- 8) Stanier, R. Y. et al.: *J. Bact.* 59, 137 (1948)
- 9) Henry, H. T., et al.: Report of Microbiology Section, Basic and Applied Sciences Branch Division of Water Supply and Pollution Control, V. S. Department of Health Education Welfare.
- 10) Iwanoff, N. N., et al.: *Ann. Rev. Biochem.*, 91, 569 (1936)
- 11) Ludzack, F. J., et al.: *J. Water Pollution Control Fed.* 34, 340 (1962)
- 12) McKinney, R. E.: *Microbiology for Sanitary Engineers* (McGraw Hill, New York, 1962)
- 13) Nesbitt, J. B. et al.: *Proc. 14th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. Ext. Ser.*, 104, 518 (1960)
- 14) Wilson, I. S.: *The Treatment of Chem. Wastes*, (Pagamon Preass, p. 218, 1960)
- 15) Kehr, D. et al.: *J. Water Pollution Control Fed.*, 32, 1066 (1960)
- 16) 福岡, 江藤, 小野: 醗工, 43, 191 (1965)
- 17) 福岡, 江藤, 小野: 醗工, 43, 381 (1965)
- 18) 福岡, 三上, 小野: 醗工, 44, 403 (1966)
- 19) 福岡, 江藤, 小野: 醗工, 45, 148 (1967)
- 20) 福岡, 三上, 小野: 醗工, 45, 848 (1967)
- 21) 福岡, 三上, 伊藤, 小野: 醗工, 45, 854 (1967)
- 22) Smith, R. M.: *Biotech. and Bioeng.*, 5, 275 (1963)
- 23) Elkin, H. F.: *Sewage and Ind. Wastes*, 28, 1122 (1956)
- 24) 万末, 能野, 齊藤: 水処理技術, 4, No. 2, 26 (1963)