(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5280602号
(P5280602)
(45)発行日　平成25年9月4日(2013.9.4)　(24)登録日　平成25年5月31日(2013.5.31)

(51)Int.Cl.　　F I
C02F 11/00 (2006.01)　　C02F 11/00 F
C02F 11/14 (2006.01)　　C02F 11/14 D

請求項の数 3　(全 33 頁)

(21)出願番号　特願2003-22141(P2003-22141)
(22)出願日　平成15年1月30日(2003.1.30)
(65)公開番号　特開2004-230292(P2004-230292A)
(43)公開日　平成16年8月19日(2004.8.19)
審査請求日　平成18年1月27日(2006.1.27)
審判番号　不服2012-6006(P2012-6006/J1)
審判請求日　平成24年4月4日(2012.4.4)

(73)特許権者　591030651
水ｉｎｇ株式会社
東京都港区港南一丁目７番１８号
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100112634
弁理士　松山　美奈子
(74)代理人　100114904
弁理士　小磯　貴子
(72)発明者　安永　利幸
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】臭気発生防止方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
汚泥スラリーに亜硝酸塩を添加後、脱水までの経過時間が１時間以上である、臭気の発生を防止する方法であって、亜硝酸塩の添加量を下記式（１）：
【数１】

$$3 \leqq \{\text{亜硝酸イオン添加量(mg/L)}／\text{汚泥スラリー中の硫化物量(mg-S/L)}\} \leqq 10 \quad (1)$$

の範囲内とすることを特徴とする臭気発生防止方法。
【請求項２】
前記亜硝酸塩が亜硝酸ナトリウムであることを特徴とする請求項１記載の臭気発生防止方法。
【請求項３】
前記汚泥スラリーのｐＨを５．５以下に調整することを特徴とする請求項１又は２記載の臭気発生防止方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、下水、し尿、排水などの有機性汚水、又はこれらから生じる汚泥の処理場における臭気除去を目的とした汚水（汚泥スラリーを含む）や脱水ケーキの臭気発生防止方

法及び装置に関する。本発明は、特に、汚泥スラリーの微生物に基づく硫化水素の発生を防止し、臭気の発生を防止する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

微量の硫化物を含有する汚泥スラリー中などでは、微生物、特に硫酸還元菌は、嫌気性条件下で硫黄化合物を還元して硫化水素を発生する。硫化水素は毒性が強く、臭気を放ち環境汚染をもたらすばかりでなく金属を腐食する作用がある。従来、硫酸還元菌による硫化水素の発生を防止する方法としては、殺菌剤や酸化剤を添加したり、加熱殺菌したり、ｐＨ調整を行う方法などが知られている。しかし、殺菌剤は高価であり、安価な塩素は毒性及び腐食作用を有するため好ましくない。

【０００３】

このような事情に鑑み、微生物の生息環境に亜硝酸イオンを添加することにより硫化水素の発生を防止する方法が提案されている。これは被処理水中の脱窒菌が活動できる環境として、硫酸還元菌の活動を抑制するものであるが、被処理水の環境要因が脱窒菌の脱窒活動の発現に適していれば、亜硝酸イオンの消費が速く、硫化水素の発生を防止する効果が持続せず、亜硝酸塩の添加量を多くする必要があった。上記のような問題を解決するために、脱窒菌の最適ｐＨ範囲外である６．５以下に調整することにより、硫酸還元菌と共生する脱窒菌の活動を抑制し、亜硝酸イオンの消費を抑え、硫化水素の発生を長期間にわたって抑制する方法が提案されている。

【０００４】

また、下水、し尿、排水などの汚水及びこれらから生じる汚泥には、硫化水素やメチルメルカプタンなどに起因する臭気が発生する。これら汚水や汚泥の処理工程の近くでは、臭気により労働環境が悪化し、ひどい場合には中毒になることがある。また、汚泥やその脱水ケーキを運送する場合には、一般道路で臭気が問題となり、一般市民に迷惑がかかるという問題がある。

【０００５】

これら汚水や汚泥及びその脱水ケーキの臭気発生を防止する目的で、様々な消臭剤や臭気除去方法が工夫されている。代表的な例としては、塩化第二鉄や塩化亜鉛の溶液を汚水や汚泥に添加する方法がある。しかしながら、これら汚泥から得られる脱水ケーキには、鉄や亜鉛などの金属が残留しているため、コンポスト原料としての再利用には適さない場合が多い。

【０００６】

また、次亜塩素酸塩等の酸化剤を単独で汚水や汚泥に添加して、臭気物質を酸化分解する方法も知られている。この場合は、汚泥から得られた脱水ケーキには、消臭剤に由来する重金属類は含まれていないので、コンポスト等への再利用が可能である。しかしながら、次亜塩素酸塩を用いた場合には、脱臭効果が持続せず、抑臭のためには添加量を多くする必要があり、汚泥性状の性状変化により脱水が困難になる場合がある。

【０００７】

さらに、汚水や汚泥に亜硝酸塩を添加して硫化水素やメチルメルカプタンなどの悪臭物質に由来する臭気を防止する方法（特許文献１）が提案されている。

【０００８】

【特許文献１】　特開２００１－３４０８９５号公報

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

しかしながら、亜硝酸塩を用いた臭気発生防止方法では、効果が発現するまでに長時間要するため、臭気の発生防止の効果を早く生じさせたい関係から、予め亜硝酸塩を必要量以上添加する場合があり、その場合無駄に使用される亜硝酸塩が残り、コスト面では満足できるものではない。

そしてまた、上記（特許文献１）に記載の方法では、亜硝酸塩を添加してから消臭効果が発現するまでに数時間要し、汚泥を即時脱水処理する様な場合には適用が困難であった

。また、汚泥によっては多量の添加が必要になる場合もあった。
本発明は、臭気の発生防止のために亜硝酸塩を添加する際に、目的を達成するのに適正な量が添加するようにして、必要量以上の亜硝酸塩が添加されることのない方法を提供することを目的とするものである。
また、本発明は、有機性廃水や汚泥スラリーなどの臭気を除去して消臭するために、亜硝酸塩と酸化剤などを添加する際に、最も適正な量の薬剤を添加し、かつ最も効率的な時期に添加できる方法を提供することを目的とするものである。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
【課題を解決するための手段】
そこで、本発明者等は、上記の亜硝酸塩を用いた臭気発生防止方法の問題点を解決するべく鋭意検討した結果、亜硝酸塩の添加量を汚泥スラリー中の硫化物量（ｍｇ／リットル）と特定の関係にあるようにすることにより、硫化水素の発生を長期間防止することができることを見出した。
【００１４】
即ち、本発明は、汚泥スラリーに亜硝酸塩を添加して臭気の発生を防止する方法であって、亜硝酸塩の添加量を下記式（１）の範囲内とすることを特徴とする臭気発生防止方法を要旨とするものである。
０．１＜｛亜硝酸イオン添加量（ｍｇ／リットル）／汚泥スラリー中の硫化物　量（ｍｇ／リットル）｝＜１０　・・・（１）
【００１５】
また、本発明者等は、上記の亜硝酸塩を用いた消臭方法の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、亜硝酸塩と特定の化合物、すなわち酸化剤及び／又は有機系殺菌剤を併用することで問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１６】
即ち、本発明は、汚泥スラリーに亜硝酸塩（Ａ）を添加し、次いで酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）を添加する臭気発生防止方法において、酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）の添加時期を、亜硝酸塩（Ａ）添加後の汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン濃度が１～５０ｍｇ／リットルである時点とし、かつ
添加量を下記式（２）の範囲内とすることを特徴とする臭気発生防止方法、及び汚泥スラリーに亜硝酸塩（Ａ）を添加し、次いで酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）を添加した後、汚泥スラリーを脱水する方法において、酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）の添加時期を、亜硝酸塩（Ａ）添加後の汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン濃度が１～５０ｍｇ／リットルである時点とし、かつ添加量を下記式（２）の範囲内とすることを特徴とする脱水ケーキの臭気発生防止方法として行うことができる。
１＜｛酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）の添加量（ｍｇ／リットル）｝／汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン（ｍｇ／リットル）＜１００　…（２）
【発明を実施するための形態】
【００１７】
以下、本発明の実施の形態について説明する。
先ず、本発明の実施例において使用する下水処理場のフローを図１及び図２について説明する。
図１は、脱水機としてベルトプレス脱水機を使用する一実施態様を説明する概略構成図であり、図２は、ろ過部を有する造粒濃縮槽を備えたベルトプレス型脱水機を使用する一実施態様を説明する概略構成図である。
なお、図１及び図２において、同一機能を有する構成要素は同一符号を用いて示す。
【００１８】
図１において、汚泥スラリー１は汚泥濃縮槽２で濃縮されて濃縮汚泥３として汚泥貯留槽４を経て、凝集槽５で凝集剤溶解槽６からの高分子凝集剤７により凝集され、凝集された汚泥は脱水機流入部９と脱水ケーキ排出部１０を有するベルトプレス脱水機８で十分脱

水され、ベルトコンベア１３でケーキホッパー１４中に運ばれる。なお、１２は脱水機８から出るろ液であり、１１は脱水ケーキである。

図２においては、汚泥貯留槽４からの濃縮汚泥３は、助剤貯留槽１６からの助剤１７と反応槽１５中で混合撹拌され、次いでろ過部１９を有する造粒濃縮槽１８中で高分子凝集剤７と混合撹拌され、余剰の水分をろ液２０として除去されてから造粒濃縮物２１がベルトプレス脱水機８へ供給される。

【００１９】

本発明において使用される亜硝酸塩（Ａ）（ただし、亜硝酸塩を（Ｂ）や（Ｃ）と併用しないときには（Ａ）を付記しない）は、特に制限はなく、亜硝酸アンモニウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸セシウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硝酸マグネシウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸ニッケル、亜硝酸銅、亜硝酸銀、亜硝酸亜鉛、亜硝酸タリウムなどを挙げることができる。これらの亜硝酸塩は１種を単独で用いることができ、また２種以上を混合して用いることもできる。これらの亜硝酸塩の中では、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムが効果やコストの面で好ましい。

【００２０】

亜硝酸塩の汚泥スラリーに対する添加量は、汚泥スラリー中の硫化物量に対して亜硝酸イオンとして

【数２】

$$3 \leqq \{\text{亜硝酸イオン添加量（mg/L）／汚泥スラリー中の硫化物量（mg-S/L）}\} \leqq 10$$

の範囲とすることが重要である。

亜硝酸塩の添加量が、硫化物量に対する亜硝酸イオンの比が３未満では消臭効果が十分発揮できず、一方、１０を超える場合は経済的でないばかりでなく、汚泥スラリーを濃縮した際の処理水や脱水後のろ液中の亜硝酸イオンが増加し、水処理工程に返送されたろ液中の亜硝酸イオンの殺菌効果により生物処理工程に影響を与える可能性があり好ましくない。

【００２１】

本発明において使用されるチアゾール系化合物またはイソチアゾール系化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｄ）は、下記式（Ｉ）又は（II）の基本構造を有するものである。具体的には化合物１～１３であるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は１種を単独で用いることができ、また２種以上を混合して用いることもできる。

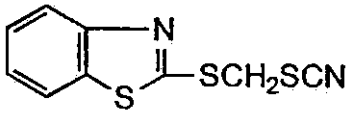
【００２２】

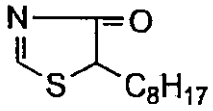
【化１】

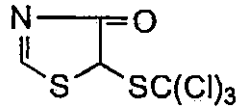


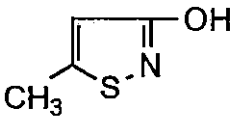
【００２３】

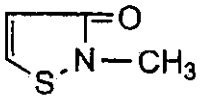
【化２】

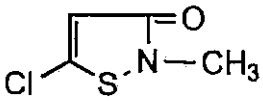
化合物1 

化合物2 

化合物3 

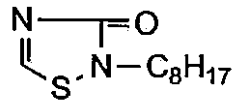
化合物4 

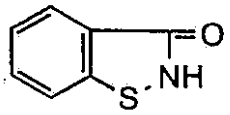
化合物5 

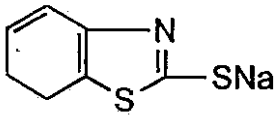
化合物6 

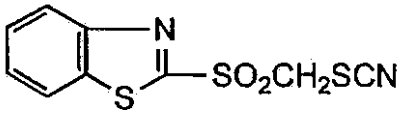
【００２４】

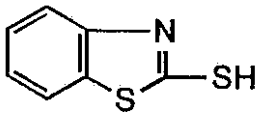
【化３】

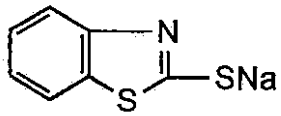
化合物7 

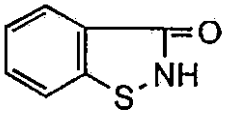
化合物8 

化合物9 

化合物10 

化合物11 

化合物12 

化合物13 

【００２５】

また、酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）を添加する場合は、亜硝酸塩（Ａ）の汚泥スラリーに対する添加量は、処理する汚泥の性状にもより異なるので一概には言えないが、亜硝酸イオンとして１～１０００ｍｇ／リットル、好ましくは１０～５００ｍｇ／リットルである。亜硝酸塩の添加量が１ｍｇ／リットル未満では消臭効果が十分発揮できず、一方、１０００ｍｇ／リットルを超える場合は経済的でないばかりでなく、脱水後のろ液中の亜硝酸イオンが増加し、水処理工程に返送されたろ液中の亜硝酸イオンの殺菌効果により、生物処理工程に悪影響を与える可能性があり好ましくない。

【００２６】

さらに、チアゾール系またはイソチアゾール系化合物（Ｄ）を添加する場合は、亜硝酸塩（Ａ）の汚泥スラリーに対する添加量は、処理する汚泥の性状にもより異なるので一概に言えないが、１～１０００ｍｇ／リットル、好ましくは１０～５００ｍｇ／リットルである。亜硝酸塩（Ａ）の添加量が１ｍｇ／リットル未満では消臭効果が十分発揮できず、一方、１０００ｍｇ／リットルを超える場合はそれ以上の効果が得られず経済的でない。

【００２７】

上記薬剤（Ａ）及び（Ｄ）の汚泥スラリーへの添加は、汚泥スラリーが機械脱水される以前の工程、脱水工程或いは脱水後いずれでも良いが、亜硝酸塩（Ａ）は機械脱水されるまでに１時間以上経過させることで、より効果的かつ持続的に臭気発生を防止することができる。従って、亜硝酸塩（Ａ）は汚泥濃縮槽２または汚泥貯留槽４に添加し、汚泥スラリーが脱水機８において脱水されるまでに１時間以上経過させることが好ましい。

【００２８】

脱水ケーキの臭気発生防止方法においては、亜硝酸塩の汚泥スラリーに対する添加量は

、脱水ろ液中の残留亜硝酸イオン濃度を１～２０ｍｇ／リットルの範囲とすることが重要である。

本発明における脱水ろ液とは、汚泥スラリーに高分子凝集剤を添加混合して機械脱水した際に発生するろ液を意味する。汚泥スラリーの脱水方法は特に制限はなく、遠心脱水機、ベルトプレス脱水機、スクリュープレス脱水機、フィルタープレス脱水機、真空脱水機などを用いることができる。また、ろ過部を有する造粒濃縮槽を備えたベルトプレス型脱水機を使用する場合には、造粒濃縮槽で生じた液もその対象とする。

脱水ケーキの臭気発生防止方法においては、脱水ろ液中の残留亜硝酸イオン量が１ｍｇ／リットル未満では消臭効果が十分発揮できず、一方、２０ｍｇ／リットルを超える場合は経済的でないばかりでなく、水処理工程に返送されたろ液中の亜硝酸イオンの殺菌効果により、生物処理工程に悪影響を与える可能性があり好ましくない。

【００２９】

本発明においては、亜硝酸塩以外の酸化剤や金属塩或いは殺菌剤を使用することができる。

酸化剤（Ｂ）としては、公知の酸化剤を使用することができ、例えば過酸化水素、過酢酸、過硫酸塩、過炭酸塩、過ホウ酸塩、過酸化カルシウムなどの過酸化物、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン系酸化剤、或いは過マンガン酸塩などが挙げられる。これらの中でも、ハロゲン系酸化剤が好ましく、特に亜塩素酸ナトリウムが本発明の目的を達成するために好ましい。

【００３０】

本発明においては、必要に応じて、亜硝酸塩以外の金属塩としても公知のものを使用することができ、例えば硝酸塩、リン酸塩、塩化物、硫酸塩、硫化物、酸化物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、酢酸塩、水酸化物、炭酸塩、クエン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、ヨウ化物などを挙げることができる。

有機系殺菌剤あるいは有機系殺菌剤（Ｃ）としては、ピリチオン塩、サリチル酸、キノリン、チウラム、イソチアン酸塩などが使用できる。

【００３１】

また、本発明においては、亜硝酸塩（Ａ）以外の酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）を使用する。

酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）の添加は、亜硝酸塩（Ａ）添加後の汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン濃度が１～５０ｍｇ／リットルである時点であり、かつ添加量を下記式（２）の範囲内とすることが必要である。

１＜｛酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）の添加量（ｍｇ／リットル）｝／汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン（ｍｇ／リットル）＜１００　…（２）

酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）の添加時点が、残留亜硝酸イオン濃度が１ｍｇ／リットル未満の場合では長期的な消臭効果が望めず、また５０ｍｇ／リットルを超える場合は窒素分が増加するので好ましくない。

酸化剤（Ｂ）及び／又は有機系殺菌剤（Ｃ）添加量は、式（２）においてその比が１以下では消臭効果が不十分で、一方、１００を超えると消臭効果はそれ以上向上せず、経済上好ましくない。

【００３２】

さらに、本発明においては、亜硝酸塩（Ａ）や化合物（Ｄ）以外に前記の酸化剤や金属塩或いは殺菌剤を使用することができる。

本発明の方法では、上記薬剤（Ａ）及び（Ｄ）を高分子凝集剤添加後の脱水機８への流入部９、脱水機８中、或いはケーキ排出部１０のいずれかに添加することができる。具体的にはベルトプレス脱水機８の場合にはベルトプレスのろ布上、ケーキスクレバー部、ケーキ排出部（ケーキを排出するベルトコンベア上やスクリュウーコンベア内或いはケーキホッパー１４を含む）である。

【００３３】

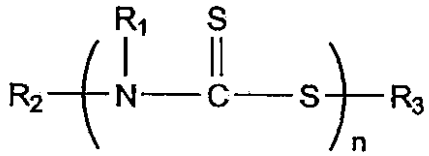
また、防菌剤として公知のＮ－（２－ヒドロキシプロピル）－アミノメタノール、２－（ヒドロキシメチルアミノ）－エタノール、２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール、ジブロモ－ニトロ－エタノール等のアルコール類、クレゾール、4－クロロ－３，５－ジメチルフェノール等のフェノール類、グルタルアルデヒド、α－ブロモシンナムアルデヒド等のアルデヒド類、１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）－Ｓ－ヘキサヒドロトリアジン、２－メトキシカルボニルアミノベンツイミダゾール、チアベンダゾール、グルコン酸クロルヘキシジン、塩酸クロルヘキシジン、塩酸ポリヘキサメチレンビグアニジン、塩化ベンサルコニウム、塩化セタルコニウム、２，２－ジブロモ－３－ニトロプロピオアミド、ビス（１－オキシ－２ピリジル）ジスルフィド、ヒノキチオールなども使用できる。

さらに、特開平５－２３６９８号公報に記載の下記の一般式（１）～（９）に示す有機化合物も使用できる。

【００３４】

【化４】

一般式(1)



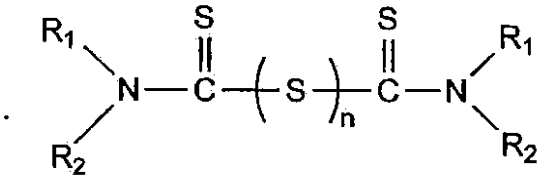
【００３５】

（式中、R_1、R_2は、Ｈ、アルキル、ジチオカルバミン酸Ｎ－アルキレン、R_3はＨ、第４級アンモニウム、ヒドラジン、アルキルアミノ、金属、ｎは１～３を表す。）

【００３６】

【化５】

一般式(2)



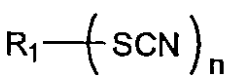
【００３７】

（式中、R_1、R_2は、Ｈ、アルキル、アルキレン、ｎは１又は２を表す。）

【００３８】

【化６】

一般式(3)



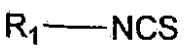
【００３９】

（式中、R_1は、アルキル、アルケニル、ハロゲンアルキル、フェニル、メチルチオベンゾチアゾール、ｎは１又は２を表す。）

【００４０】

【化７】

一般式(4)

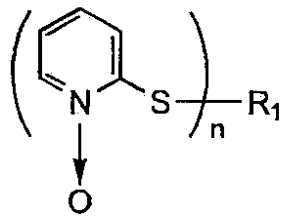


（式中、R_1は、アルキル、アルケニルを表す。）

【００４１】

【化８】

一般式(5)



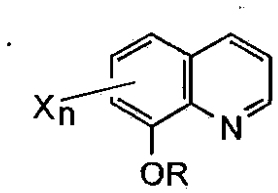
【００４２】

（式中、R_1はH、Ｎａ、Ｚｎ、Ｃｕ、ｎは１又は２を表す。）

【００４３】

【化９】

一般式(6)



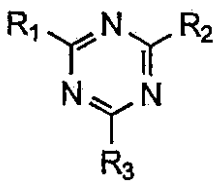
【００４４】

（式中、ＲはH、Ｃｕ、ＸはH、ハロゲンを表わす。）

【００４５】

【化１０】

一般式(7)



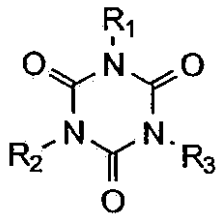
【００４６】

（式中、R_1、R_2、R_3はアルキル、ハロゲン、アミノ基、水酸基、アルコキシを表わす。）

【００４７】

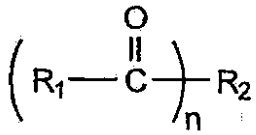
【化１１】

一般式(8)



【００４８】
（式中、R_1、R_2、R_3はH、Ｎａ、Ｋ、ハロゲン、ハロゲンアルキルを表わす。）
【００４９】
【化１２】

一般式(9)



【００５０】
（式中、R_1はハロゲンアルキル、R_2は水酸基、ハロゲン、アルコキシ、フェニル、ｎは１又は３を表わす。）
【００５１】
まず一般式（１）のジチオ炭酸アミドの誘導体としては、Ｎ－メチルジチオカルバミン酸塩（NH_4、Ｎａ、Ｋ、Ｚｎ等）、ジチオカルバミン酸ヒドラジン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルジチオカルバミン酸塩（NH_4、Ｎａ、Ｋ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｐｂ等）、Ｎ，Ｎ’－ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、Ｎ，Ｎ’－ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチレンビスチオカルバミン酸塩（NH_4、Ｎａ，Ｚｎ、Ｍｎ等）、ビス（ジメチルジチオカルバモイル）、エチレンビス（ジチオカルバミン酸）亜鉛等を例示できる。一般式（２）のチウラムスルフィドの誘導体としては、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、エチレンチウラムモノサルファイド等を例示できる。
【００５２】
一般式（３）のチオシアン誘導体としては、メチレンビスチオシアネート、クロロメチルチオシアネート、エチレンビスチオシアネート、クロロエチレンビスチオシアネート、ビニレンビスチオシアネート、フェニルチオシアネート、２－チオシアノメチルチオベンゾチアゾール等があり、また一般式（４）のイソチオシアンの誘導体としては、メチルイソチオシアネート、アリルイソチオシアネート等を挙げることができる。一般式（５）のピリジンの誘導体としては、２－メルカプトピリジン－Ｎ－オキサイド、（２－ピリジルチオ－１－オキシド）ナトリウム、ビス（２－ピリジルチオ－１－オキシド）亜鉛等があり、また、一般式（６）のキノリンの誘導体としては、８－ハイドロオキシキノリン、８－ハイドロオキシキノリン硫酸塩、８－ハイドロオキシキノリン銅、５－クロロキノリノール等を挙げることができる。
【００５３】
一般式（７）のトリアジンの誘導体としては、２，４－ジクロロ－６－イソシアノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－１，３，５－トリアジンＮａ塩、２，４－ジクロロ－６－メトキシ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジクロロ－６－（ｏ－クロロアニリン）－１，３，５－トリアジン、モノクロロメラミン、ジクロロ

メラミン、トリクロロメラミン、ヘキサクロロメラミン、トリクロロシアヌール酸等を挙げることができ、また、一般式（８）のイソシアヌール酸の誘導体としては、イソシアヌール酸、トリクロロイソシアヌール酸、ジクロロイソシアヌール酸、ジクロロイソシアヌール酸Ｎａ等を挙げることができる。一般式（９）のハロゲンカルボニル化合物の誘導体としては、ブロム酢酸ブロマイド、トリクロロ酢酸、ビスブロモアセトキシエタン、ビス（１，４－ブロモアセトキシ）－２－ブテン、１，２，３－トリス（ブロモアセトキシ）プロパン、２－ブロモ－４’－ハイドロオキシアセトフェノン等を挙げることができる。

【００５４】

汚泥のｐＨを５．５以下に調整することにより、硫酸還元菌と共生する脱窒菌の活動を抑制し、亜硝酸イオンの消費を抑え、硫化水素の発生を長期間にわたって抑制することができる。汚泥のｐＨ調整は塩化第二鉄、硫酸第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、硝酸第二鉄などの第二鉄塩を好適に用いることができる。また、酸を併用することもできる。

【００５５】

前述のｐＨ調整剤により汚泥のｐＨを低下させた場合、一般に高分子凝集剤として使用されるカチオン系高分子凝集剤では凝集不良を生じる。これは、カチオン基の反応相手であるカルボキシル基のような汚泥のアニオンが、ｐＨ低下に応じて非解離となるためであると考えられる。このような条件下では、分子内に架橋構造が一定以上導入されたエマルジョン系の高分子凝集剤が特異的に有効である。このような高分子凝集剤は、具体的にはカチオン高分子凝集剤が特開平１０－１３７７９８号公報等に、両性高分子凝集剤が特開２０００－２１８２９７号公報や特開２０００－２１８２９９号公報に記載されている。このようなエマルジョン系高分子凝集剤を使用した場合には、ｐＨ調整剤の有無に関わらず汚泥の脱水性が向上するという効果も得られる。

【００５６】

また、特にｐＨ調整剤として塩化第二鉄を用いた場合には、分子内にカチオン基及びアニオン基が導入された両性高分子凝集剤が、良好な凝集性を示すので好ましい。両性高分子凝集剤は前記エマルジョン系高分子凝集剤の他、粉末状の高分子凝集剤も使用可能である。

【００５７】

亜硝酸塩（Ａ）の汚泥スラリーへの添加は、機械脱水されるまでに１時間以上経過させることで、より効果的かつ持続的に消臭することができる。

亜硝酸塩（Ａ）の添加場所は、下水をポンプ場から下水圧送管路を経て着水井に圧送する場合には下水圧送管路に、また、下水処理汚泥をポンプ場から下水圧送管路を経て汚泥集中処理施設に圧送する際には、ポンプ場或いは下水圧送管路の途中にすることが好ましい。また、脱水ケーキの臭気発生防止を対象とする場合には、汚泥濃縮槽２又は汚泥貯留槽４とすることが好ましい。

また、脱水ケーキの臭気発生防止方法においては、前述の酸化剤、金属塩或いは有機系殺菌剤は、汚泥スラリーへの添加から機械脱水されるまで１時間以内とさせることで、より効果的かつ持続的に消臭することができる。

【００５８】

本発明の全ての臭気発生防止方法において、汚泥スラリーの脱水方法は特に制限はなく、遠心脱水機、ベルトプレス脱水機、スクリュープレス脱水機、フィルタープレス脱水機、真空脱水機などを用いることができる。

【実施例】

【００５９】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例において、「ＶＳＳ（％）」はＳＳ中の有機物の含有率であり「ＶＳＳ／ＳＳ（％）」の意味であり、「繊維（％）」はＳＳ中の繊維分含有率であり「Ｆｂ／ＳＳ（％）」の意味である。

なお、実施例中の汚泥スラリーの臭気測定は、以下の方法に従って行った。
（１）汚泥スラリー１００ｍｌを用意し、消臭剤を添加後ミキサーで撹拌する（５００ｒｐｍ×１０ｓｅｃ）。
（２）臭気測定用袋（容量：７００ｍｌ）に上記汚泥スラリーを入れ、ゴム栓で密栓する。
（３）シリンジで６００ｍｌの無臭空気を注入する。
（４）３０℃の恒温槽に保管し、消臭剤添加後から所定時間毎に北川式検知管で硫化水素、メチルメルカプタンを測定する。

【００６０】

また、亜硝酸塩のみを添加する場合には、脱水ケーキの臭気測定は以下の方法に従って行った。
（１）汚泥スラリー１００ｍｌを用意し、消臭剤を添加後ミキサーで撹拌する（５００ｒｐｍ×１０ｓｅｃ）。
（２）高分子凝集剤：エバグロースＣ－１０４Ｇ（商品名：（株）荏原製作所製品）を添加し、撹拌凝集させろ過し、脱水ケーキを得る。
（３）臭気測定用袋（容量：７００ｍｌ）に上記脱水ケーキを入れ、ゴム栓で密栓する。
（４）シリンジで６００ｍｌの無臭空気を注入する。
（５）３０℃の恒温槽に保管し、消臭剤添加後から所定時間毎に北川式検知管で硫化水素、メチルメルカプタンを測定する。

【００６１】

さらに、薬剤（Ａ）、（Ｂ）及び／又は（Ｃ）を添加する場合、薬剤（Ａ）及び（Ｄ）を添加する場合、及び脱水ろ液の残留亜硝酸イオン濃度を調整する場合は、脱水ケーキの臭気測定は以下の方法に従って行った。
（１）脱水ケーキを一定量採取し、臭気測定用袋（容量：７００ｍｌ）に上記脱水ケーキを入れ、ゴム栓で密栓する。
（２）シリンジで６００ｍｌの無臭空気を注入する。
（３）３０℃の恒温槽に保管し、消臭剤添加後から所定時間毎に北川式検知管で硫化水素、メチルメルカプタンを測定する。

【００６２】

実施例１

下水処理場から発生する混合生汚泥スラリー（ｐＨ５．４８、ＳＳ：２１６００ｍｇ／リットル、ＶＳＳ：８０．７％）に、亜硝酸塩（Ａ）として亜硝酸ナトリウムを２００ｍｇ／リットル添加・混合し、引き続き化合物（Ｄ）として１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オンを５０ｍｇ／リットル添加し、臭気測定試験を行った。結果を第１表に示す。

【００６３】

実施例２～５

亜硝酸塩（Ａ）の添加量、化合物（Ｄ）の種類及び添加量を第１表に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様に試験を行った。結果を第１表に併記する。

【００６４】

比較例１～３

亜硝酸塩（Ａ）または／及び化合物（Ｄ）を添加しなかったこと以外は、実施例１と同様に実験を行った。結果を第１表に示す。

【００６５】

【表１】

第１表

実験 No.	亜硝酸塩(A)		化合物(D)	
	種類	添加量 mg/L	種類	添加量 mg/L
実施例１	$NaNO_2$	200	1,2-ﾍﾞﾝｿﾞｲｿﾁｱｿﾞﾘﾝ-3-ｵﾝ	50
実施例２	$NaNO_2$	200	1,2-ﾍﾞﾝｿﾞｲｿﾁｱｿﾞﾘﾝ-3-ｵﾝ	100
実施例３	$NaNO_2$	100	1,2-ﾍﾞﾝｿﾞｲｿﾁｱｿﾞﾘﾝ-3-ｵﾝ	100
実施例４	$NaNO_2$	200	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	50
実施例５	$NaNO_2$	200	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100
比較例１	$NaNO_2$	100	－	－
比較例２	－	－	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100
比較例３	－	－	－	－

第１表　（続き）

実験 No.	消臭結果							
	30 分後		1 時間後		12 時間後		24 時間後	
	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例１	3	1	ｔｒ	ｔｒ	ND	ND	ND	ND
実施例２	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例３	5	2	1	ｔｒ	ND	ND	ND	ND
実施例４	1	ｔｒ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例５	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
比較例１	60	5	3	1	ND	ND	ND	ND
比較例２	75	6	80	6	80	5	60	3
比較例３	80	6	85	7	100	10	110	12

臭気物質濃度の単位は ppm。Ｍ．Ｍはメチルチルカプタンの略号。

【００６６】

実施例６～９

実施例１において、亜硝酸ナトリウム添加後、第２表に示す時間経過後に化合物（Ｄ）を添加したこと以外は、実施例１と同様に試験を行った。結果を第２表に併記する。

【００６７】

【表２】

第２表

実験 No.	亜硝酸ナトリウム添加からの経過時間	化合物（D）	
		種類	添加量 mg/L
実施例６	30分	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100
実施例７	１時間	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100
実施例８	３時間	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100
実施例９	５時間	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100

第２表　（続き）

実験 No.	臭気測定結果							
	30分後		１時間後		12時間後		24時間後	
	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例６	4	1	ｔｒ	ND	ND	Ｔｒ	Ｔｒ	3
実施例７	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例８	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例９	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

臭気物質濃度の単位はppm。Ｍ．Ｍはメチルチルカプタンの略号。

【００６８】
実施例１０
下水処理場から発生する混合生汚泥スラリー（ｐＨ５．３２、ＳＳ：２４３００ｍｇ／リットル、ＶＳＳ：８２．０％）に、亜硝酸塩（Ａ）として亜硝酸ナトリウムを１００ｍｇ／リットル添加した。亜硝酸ナトリウムの添加後１時間経過した後、汚泥スラリーを図１に示すベルトプレス脱水機を設置した脱水施設に供給した。この際、汚泥貯留槽から脱水機に至る送泥管に、化合物（Ｄ）として２－メルカプトベンゾチアゾールナトリウムを１００ｍｇ／リットル添加した。得られた脱水ケーキの臭気発生防止試験結果を第３表に示す。

【００６９】
実施例１１～１６
化合物（Ｄ）の添加場所、種類、或いは添加量を第３表に示すように変更したこと以外は、実施例１０と同様に実験を行った。結果を第３表に示す。
【００７０】
比較例４～６
化合物（Ａ）または化合物（Ｄ）を使用しなかったこと以外は、実施例１０と同様に実験を行った。結果を第３表に示す。
【００７１】

【表３】

第３表

実験 No.	亜硝酸塩（A）		化合物（D）		
	種類	添加量 mgL	種類	添加量 mg/L	添加場所
実施例 10	$NaNO_2$	100	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100	送泥管
実施例 11	$NaNO_2$	100	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100	凝集槽
実施例 12	$NaNO_2$	100	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100	ろ布上
実施例 13	$NaNO_2$	100	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100	ｹｰｷ排出部
実施例 14	$NaNO_2$	100	1,2-ﾍﾞﾝｿﾞｲｿﾁｱｿﾞﾘﾝ-3-ｵﾝ	100	送泥管
実施例 15	$NaNO_2$	100	1,2-ﾍﾞﾝｿﾞｲｿﾁｱｿﾞﾘﾝ-3-ｵﾝ	200	送泥管
実施例 16	$NaNO_2$	100	1,2-ﾍﾞﾝｿﾞｲｿﾁｱｿﾞﾘﾝ-3-ｵﾝ	100	ｹｰｷ排出部
比較例 4	−	0	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙﾅﾄﾘｳﾑ	100	送泥管
比較例 5	$NaNO_2$	100	−	−	−
比較例 6	−	0	−	−	−

【００７２】

【表４】

第３表　（続き）

実験 No.	臭気測定結果					
	12 時間後		24 時間後		72 時間後	
	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例 10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 11	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 12	ND	ND	ND	ND	ND	ｔｒ
実施例 13	ND	ND	ND	ND	ｔｒ	3
実施例 14	ND	ND	ND	ND	ND	ｔｒ
実施例 15	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 16	ND	ND	ND	ND	ｔｒ	2
比較例 4	10	2	15	3	20	5
比較例 5	ND	ND	ｔｒ	1	1	120
比較例 6	10	2	4	15	ｔｒ	200

臭気物質濃度の単位は ppm。M．Mはメチルチルカプタンの略号。

【００７３】
実施例１７
下水処理場から発生する第４表に示す性状の汚泥スラリーに、亜硝酸塩として亜硝酸ナトリウムを、亜硝酸イオン換算で１００ｍｇ／リットル（汚泥スラリー中の硫化物量との比で３．０）添加し、汚泥スラリーの臭気測定試験を行った。試験結果を第５表に示す。

【００７４】
【表５】

第４表

ｐＨ	導電率 (mS/m)	TS(g/L)	SS(g/l)	VSS(%)	繊維分(%)	硫化物量 (mg-S/L)
５．８６	２０８	２２．３	２０．８	７９．４	１０．５	３３．０

【００７５】
実施例１８～２０
亜硝酸ナトリウムの添加量を第５表に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様に試験を行った。結果を第５表に併記する。
実施例２１～２３
汚泥スラリーに亜硝酸ナトリウムを添加するに先立って、第５表に示すｐＨ調整剤を用いてｐＨ調整を行ったこと以外は、実施例１７と同様に試験を行った。結果を第５表に併記する。
【００７６】
比較例７
亜硝酸ナトリウムの添加量を、亜硝酸イオン換算で２ｍｇ／リットル（汚泥スラリー中の硫化物量との比で０．０６）としたこと以外は、実施例１７と同様に実験を行った。結果を第５表に示す。
比較例８
亜硝酸ナトリウムを添加しなかったこと以外は、実施例１７と同様に実験を行った。結果を第５表に示す。
比較例９
亜硝酸ナトリウムを添加しなかったこと以外は、実施例２２と同様に実験を行った。結果を第５表に示す。
【００７７】

【表６】

第５表

実験 No.	亜硝酸塩			ｐＨ調整	
	種類	NO_2 添加量（mg/L）	亜硝酸ｲｵﾝ／硫化物量	ｐＨ調整剤	調整後ｐＨ
実施例 17	$NaNO_2$	100	3.0	－	－
実施例 18	$NaNO_2$	30	0.9	－	－
実施例 19	$NaNO_2$	60	1.8	－	－
実施例 20	$NaNO_2$	300	9.1	－	－
実施例 21	$NaNO_2$	100	3.0	$FeCl_3$	5.2
実施例 22	$NaNO_2$	100	3.0	ポリ鉄	4.9
実施例 23	$NaNO_2$	100	3.0	硫酸	4.8
比較例 7	$NaNO_2$	2	0.06	－	－
比較例 8	－	－	－	－	－
比較例 9	－	－	－	ポリ鉄	4.9

第５表　（続き）

実験 No.	臭気測定結果							
	30 分後		1 時間後		12 時間後		24 時間後	
	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例 17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 18	3	ｔｒ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 19	1	ｔｒ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
比較例 7	50	3	70	5	80	8	80	15
比較例 8	60	5	80	8	95	18	120	24
比較例 9	5	ｔｒ	10	2	80	10	100	15

臭気物質濃度の単位はppm。M．Mはメチルメルカプタンの略号。

【００７８】

実施例２４及び比較例１０

下水処理場から発生する第６表に示す性状の汚泥スラリーに、亜硝酸塩として亜硝酸ナトリウムを、亜硝酸イオン換算で１００ｍｇ／リットル（汚泥スラリー中の硫化物量との比で７．０）添加し、亜硝酸ナトリウムの添加後１時間経過した後汚泥スラリーを脱水し

、脱水ケーキの臭気測定試験を行った。結果を第７表に示す。また、汚泥スラリーに亜硝酸ナトリウムを添加せずに脱水を行った結果（比較例１０）も併記する。

【００７９】

【表７】

第６表

ｐＨ	導電率 (mS/m)	TS(g/L)	SS(g/l)	VSS(%)	繊維分(%)	硫化物量 (mg-S/L)
６．１３	３１１	１５．７	１４．２	７６．９	６．６	１４．３

【００８０】

実施例２５～２６

亜硝酸ナトリウムの添加から脱水までの時間を第７表のように変更したこと以外は、実施例２４と同様に実験を行った。結果を第７表に併記する。

実施例２７

汚泥スラリーに亜硝酸ナトリウムを添加するに先立って、ポリ鉄をｐＨ調整剤として用いてｐＨを５．１に調整し、実施例２４と同様に試験を行った。結果を第７表に併記する。

実施例２８～２９

亜硝酸ナトリウムの添加から脱水までの時間を、第７表のように変更したこと以外は、実施例２７と同様に実験を行った。結果を第７表に併記する。

【００８１】

【表８】

第７表

実験 No.	亜硝酸塩			亜硝酸塩添加から脱水までの時間
	種類	NO_2 添加量 mg/L	亜硝酸ｲｵﾝ／硫化物量	
実施例 24	$NaNO_2$	100	7.0	1時間
実施例 25	$NaNO_2$	100	7.0	3時間
実施例 26	$NaNO_2$	100	7.0	30分
実施例 27	$NaNO_2$	100	7.0	1時間
実施例 28	$NaNO_2$	100	7.0	3時間
実施例 29	$NaNO_2$	100	7.0	30分
比較例 10	－	－	－	－

第７表　（続き）

実験 No.	臭気測定結果					
	12時間後		24時間後		72時間後	
	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例 24	ｔｒ	ｔｒ	ND	ND	ND	ND
実施例 25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 26	2	ｔｒ	ND	ND	ND	ND
実施例 27	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 28	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 29	ND	ND	ND	ND	ND	ND
比較例 10	20	3	60	10	85	15

臭気物質濃度の単位は ppm。M．Mはメチルメルカプタンの略号。

【００８２】

実施例３０～３６

第６表に示す性状の汚泥スラリーに、亜硝酸塩として汚泥スラリーを、亜硝酸イオン換算で５０ｍｇ／リットル（汚泥スラリー中の硫化物量との比で３．５）添加した。亜硝酸ナトリウムの添加後１時間経過した後に、第８表に示す酸化剤、金属塩或いは有機系殺菌剤を添加・混合した後、汚泥スラリーを脱水し、脱水ケーキの臭気測定試験を行った。結果を第８表に併記する。

【００８３】

【表９】

第８表

実験 No.	亜硝酸塩			併用剤	
	種類	NO_2添加量 mg/L	亜硝酸ｲｵﾝ／硫化物量	種類	添加量 mg/L
実施例 30	$NaNO_2$	50	3.5	亜塩素酸 Na	100
実施例 31	$NaNO_2$	50	3.5	亜塩素酸 Na	50
実施例 32	$NaNO_2$	50	3.5	次亜塩素酸 Na	100
実施例 33	$NaNO_2$	50	3.5	硝酸 Na	100
実施例 34	$NaNO_2$	50	3.5	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ	100
実施例 35	$NaNO_2$	50	3.5	過ﾏﾝｶﾞﾝ酸ｶﾘｳﾑ	100
実施例 36	$NaNO_2$	50	3.5	過酸化水素	100

第８表　（続き）

実験 No.	臭気測定結果					
	12時間後		24時間後		72時間後	
	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例 30	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 31	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 32	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 33	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 34	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 35	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 36	ND	ND	ND	ND	ND	ND

臭気物質濃度の単位はppm。Ｍ．Ｍはメチルメルカプタンの略号。

【００８４】

実施例３７

下水処理場から発生する混合生汚泥の汚泥スラリー（ｐＨ５．５０、ＳＳ：２０２００ｍｇ／リットル、ＶＳＳ：８２．２％）に、亜硝酸塩（Ａ）として亜硝酸ナトリウムを２００ｍｇ／リットル添加した。亜硝酸ナトリウムの添加から１時間後、汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオンが３２ｍｇ／リットルになった時点で、酸化剤（Ｂ）として亜塩素酸ナトリウム１００ｍｇ／リットルを添加し、汚泥スラリーの臭気測定試験を行った。結果を第９表に示す。

【００８５】

【表１０】

第９表

実験 No.	亜硝酸塩（A）		亜硝酸塩添加からの時間	残留亜硝酸イオン濃度 mg/L	酸化剤（B）		有機系殺菌剤（C）	
	種類	添加量 mg/L			種類	添加量 mg/L	種類	添加量 mg/L
実施例 37	$NaNO_2$	200	1時間	32	亜塩素酸 Na	100	—	—
実施例 38	$NaNO_2$	200	30分	63	亜塩素酸 Na	100	—	—
実施例 39	$NaNO_2$	200	1時間	32	亜塩素酸 Na	100	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ	100
実施例 40	$NaNO_2$	200	3時間	16	亜塩素酸 Na	100	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ	100
実施例 41	$NaNO_2$	200	1時間	32	過酸化水素	200	—	—
実施例 42	$NaNO_2$	200	1時間	32	—	—	ｻﾘﾁﾙ酸	200
実施例 43	$NaNO_2$	200	3時間	16	臭素酸 Na	200	ｲｿﾁｱﾝ酸 Na	100
実施例 44	$NaNO_2$	200	5時間	11	次亜塩素酸 Na	600	—	—
実施例 45	$NaNO_2$	200	5時間	11	次亜塩素酸 Na	600	ｻﾘﾁﾙ酸	200
比較例 11	$NaNO_2$	200	10分	130	亜塩素酸 Na	100	—	—
比較例 12	$NaNO_2$	200	1時間	32	亜塩素酸 Na	20	—	—
比較例 13	$NaNO_2$	10	5時間	0.4	亜塩素酸 Na	100	—	—
比較例 14	$NaNO_2$	10	5時間	0.4	—	—	ｻﾘﾁﾙ酸	20
比較例 15	—	—	—	—	亜塩素酸 Na	100	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ	100
比較例 16	$NaNO_2$	200	1時間	32	—	—	—	—

【００８６】

【表１１】

第９表　（続き）

実験 No.	(B)+(C) NO_2^-	臭気測定結果							
		30 分後		1 時間後		12 時間後		24 時間後	
		H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例 37	3.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 38	1.6	ｔｒ	ｔｒ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 39	6.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 40	12.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 41	6.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 42	6.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 43	18.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 44	54.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例 45	72.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
比較例 11	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20	10
比較例 12	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	2
比較例 13	250	ND	ND	ND	ND	2	ｔｒ	30	15
比較例 14	50	1	ｔｒ	ND	ND	ND	ｔｒ	10	3
比較例 15	－	ND	ND	ND	ND	ｔｒ	ｔｒ	20	10
比較例 16	－	3	2	1	ｔｒ	ND	ND	ND	ND

臭気物質濃度の単位は ppm。M．Mはメチルチルカプタンの略号。

【００８７】

実施例３８～４５、比較例１１～１６

汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン濃度を第９表に示すように調整し、また、酸化剤（Ｂ）や有機系殺菌剤（Ｃ）の種類や添加量を変更したこと以外は、実施例３７と同様に試験を行った。結果を第９表に併記する。残留亜硝酸イオン濃度の調整は、亜硝酸塩添加から酸化剤（Ｂ）や有機系殺菌剤（Ｃ）の添加までの時間を変えることで実施した。

【００８８】

実施例４６

下水処理場から発生する余剰汚泥（ｐＨ６．６６、ＳＳ：１０５００ｍｇ／リットル、ＶＳＳ：７８．５％）を入れた汚泥貯留槽に、亜硝酸塩（Ａ）として亜硝酸ナトリウムを２００ｍｇ／リットル添加した。亜硝酸ナトリウムの添加から１時間後、汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン濃度が４２ｍｇ／リットルになった時点で、汚泥スラリーを図１に示すベルトプレス脱水機を設置した脱水施設に供給した。この際、汚泥貯留槽から脱水機に到る送泥管途中に、酸化剤（Ｂ）として亜塩素酸ナトリウム１００ｍｇ／リットルを添加した。得られた脱水ケーキの臭気測定試験結果を第１０表に記載する。

【００８９】

実施例４７～５３、比較例１７～２３

汚泥スラリー中の残留亜硝酸イオン濃度を第１０表に示すように調整し、また、酸化剤（

Ｂ）や有機系殺菌剤（Ｃ）の種類や添加量を変更したこと以外は、実施例４６と同様に試験を行った。結果を第１０表に併記する。残留亜硝酸イオン濃度の調整は、亜硝酸塩添加から酸化剤（Ｂ）や有機系殺菌剤（Ｃ）の添加までの時間を変えることで実施した。

【００９０】

【表１２】

第１０表

実験 No.	亜硝酸塩（A）		亜硝酸塩添加からの時間	残留亜硝酸イオン濃度 mg/L	酸化剤（B）		有機系殺菌剤（C）	
	種類	添加量 mg/L			種類	添加量 mg/L	種類	添加量 mg/L
実施例46	$NaNO_2$	200	1時間	42	亜塩素酸Na	100	—	—
実施例47	$NaNO_2$	200	1時間	42	亜塩素酸Na	100	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ	100
実施例48	$NaNO_2$	200	1時間	42	亜塩素酸Na	100	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ	100
実施例49	$NaNO_2$	200	1時間	42	亜塩素酸Na	200		
実施例50	$NaNO_2$	200	1時間	42	—	—	ｻﾘﾁﾙ酸	200
実施例51	$NaNO_2$	200	3時間	23	臭素酸Na	200	ｲｿﾁｱﾝ酸Na	100
実施例52	$NaNO_2$	200	30分	55	次亜塩素酸Na	300	—	
実施例53	$NaNO_2$	200	5時間	9	亜塩素酸Na	500	—	—
比較例17	$NaNO_2$	200	10分	140	亜塩素酸Na	100	—	—
比較例18	$NaNO_2$	200	1時間	42	次亜塩素酸Na	20	—	—
比較例19	$NaNO_2$	10	10時間	0.7	亜塩素酸Na	100	—	—
比較例20	$NaNO_2$	10	10時間	0.7	—	—	ｻﾘﾁﾙ酸	20
比較例21	—	—	—	—	亜塩素酸Na	100	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ	100
比較例22	$NaNO_2$	200	1時間	42	—	—	—	—
比較例23	—	—	—	—	—	—	—	—

【００９１】

【表１３】

第１０表　（続き）

実験 No	(B)+(C) NO_2^-	臭気測定結果					
		12時間後		24時間後		72時間後	
		H_2S	M.M	H_2S	M.M	H_2S	M.M
実施例46	2.4	ND	ND	ND	ND	2	1
実施例47	4.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例48	4.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例49	4.8	ND	ND	ND	ND	ｔｒ	ｔｒ
実施例50	4.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例51	13.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例52	5.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
実施例53	55.6	ND	ND	ND	ND	ND	MD
比較例17	0.7	ND	ND	ND	ND	10	3
比較例18	0.5	ND	ｔｒ	ND	1	5	2
比較例19	142.9	ND	ND	ND	ND	15	10
比較例20	28.6	ND	ND	ND	ｔｒ	10	3
比較例21	－	ND	ｔｒ	ｔｒ	2	30	6
比較例22	－	ND	ND	ND	ND	15	8
比較例23	－	2	ｔｒ	3	5	105	70

臭気物質濃度の単位はppm。Ｍ．Ｍはメチルチルカプタンの略号。

【００９２】

実施例５４

下水処理場から発生する混合生汚泥（ｐＨ５．４６、ＳＳ：１９．１ｇ／リットル、ＶＳＳ：８３．５％）の汚泥貯留槽に、亜硝酸塩として亜硝酸ナトリウムを、亜硝酸イオン換算で１００ｍｇ／リットルとなるように添加した。その後、汚泥スラリーを図１に示すベルトプレス脱水機を設置した脱水施設に供給し、第１１表に示す条件で脱水処理を行い、得られた脱水ケーキについて臭気測定を行った。結果を第１１表に示す。

なお、脱水に供した高分子凝集剤は、（株）荏原製作所製：エバグロースＣ－１０４Ｇである。

【００９３】

実施例５５～５６

実施例５４において、亜硝酸ナトリウムの添加量と、亜硝酸ナトリウムの汚泥スラリーへの添加から脱水までの時間を、第１１表に示すように調整したこと以外は、実施例５４と同様に試験を行った。結果を第１１表に併記する。

【００９４】

実施例５７

汚泥スラリーに亜硝酸ナトリウムを添加するに先立って、ポリ硫酸鉄を用いてｐＨを４

．８に調整を行ったこと以外は、実施例５４と同様に試験を行った。結果を第１１表に併記する。

【００９５】

比較例２４～２５

脱水ろ液中の残留亜硝酸イオン濃度を、０．３ｍｇ／リットルとなるように調整したこと以外は、実施例５４と同様に実験を行った（比較例２４）。また、亜硝酸ナトリウムを添加しないで脱水を行った（比較例２５）。結果を第１１表に示す。

【００９６】

【表１４】

第１１表

			実施例 54	実施例 55	実施例 56
亜硝酸ｲｵﾝ添加量（mg/L）			100	100	200
亜硝酸 Na 添加から脱水までの時間			1 時間	30 分	2 時間
高分子凝集剤添加量（ppm）			200	200	200
ろ布速度（m/分）			1.0	1.0	1.0
ろ液中の残留亜硝酸ｲｵﾝ濃度(mg/L)			4	13	18
脱水ケーキ含水率（%）			76.6	76.8	76.2
臭気測定結果	12 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	24 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	72 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND

第１１表　（続き）

			実施例 57	比較例 24	比較例 25
亜硝酸ｲｵﾝ添加量（mg/L）			100	30	0
亜硝酸 Na 添加から脱水までの時間			1 時間	1 時間	−
高分子凝集剤添加量（ppm）			200	200	200
ろ布速度（m/分）			1.0	1.0	1.0
ろ液中の残留亜硝酸ｲｵﾝ濃度(mg/L)			6	0.3	−
脱水ケーキ含水率（%）			76.6	76.5	76.6
臭気測定結果	12 時間後	硫化水素	ND	2	10
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ｔｒ	5
	24 時間後	硫化水素	ND	50	80
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	15	30
	72 時間後	硫化水素	2	120	230
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	1	40	70

臭気物質濃度の単位は ppm。

【００９７】

実施例５８

図１の脱水施設において、汚泥貯留槽と脱水機との間の送泥管中に、第１２表に示す薬剤を注入して、実施例５４と同様の試験を行った。結果を第１２表に併記する。

【００９８】

実施例５９～６３

送泥管中に注入する薬剤の種類と添加量を、第１２表に示すように変更したこと以外は、実施例５８と同様に試験を行った。結果を第１２表に併記する。

【００９９】

【表１５】

第１２表

			実施例 58	実施例 59	実施例 60
亜硝酸ｲｵﾝ添加量（mg/L）			100	100	100
亜硝酸 Na 添加から脱水までの時間			1 時間	1 時間	1 時間
併用剤種類			次亜塩素酸 Na	亜塩素酸 Na	亜塩素酸 Na
添加量（mg/L）			100	100	50
高分子凝集剤添加量（ppm）			200	200	200
ろ布速度（m/分）			1.0	1.0	1.0
ろ液中の残留亜硝酸ｲｵﾝ濃度(mg/L)			12	13	9
脱水ケーキ含水率（%）			76.3	76.5	76.4
臭気測定結果	12 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	24 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	72 時間後	硫化水素	ND	ND	2
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ｔｒ

【０１００】

【表１６】

第１２表　（続き）

			実施例 61	実施例 62	実施例 63
亜硝酸ｲｵﾝ添加量（mg/L）			100	100	100
亜硝酸 Na 添加から脱水までの時間			1 時間	1 時間	1 時間
併用剤種類			臭素酸 Na	過酸化水素	ｼﾞﾝｸﾋﾟﾘﾁｵﾝ
添加量（mg/L）			100	100	50
高分子凝集剤添加量（ppm）			200	200	200
ろ布速度（m/分）			1.0	1.0	1.0
ろ液中の残留亜硝酸ｲｵﾝ濃度(mg/L)			12	12	12
脱水ケーキ含水率（%）			76.3	76.1	76.0
臭気測定結果	12 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	24 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	72 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND

臭気物質濃度の単位は ppm。

【０１０１】

実施例６４

下水処理場から発生する余剰汚泥（ｐＨ６．３４、ＳＳ：９．９ｇ／リットル、ＶＳＳ：７８．５％）の汚泥貯留槽に、亜硝酸塩として亜硝酸ナトリウムを、亜硝酸イオン換算で１００ｍｇ／リットルとなるように添加した。その後、汚泥スラリーを図２に示すろ過部を有する造粒濃縮槽を備えたベルトプレス脱水機を設置した脱水施設に供給し、第１３表の条件で脱水処理を行い、得られた脱水ケーキについて臭気測定を行った。脱水に際しては、高分子凝集剤添加前にポリ硫酸鉄を添加しｐＨを４．８に調整した。結果を第１３表に示す。

なお、脱水に供した高分子凝集剤は、（株）荏原製作所製：エバグロースＢ－０９４である。

【０１０２】

実施例６５～６６

実施例６４において、亜硝酸ナトリウムの添加量と、亜硝酸ナトリウムの汚泥スラリーへの添加から脱水までの時間を、第１３表に示すように調整したこと以外は、実施例６４と同様に試験を行った。結果を第１３表に示す。

【０１０３】

実施例６７

汚泥スラリーに亜硝酸ナトリウムを添加するに先立って、ポリ硫酸鉄を用いてｐＨを５．３に調整を行ったこと以外は、実施例６４と同様に試験を行った。結果を第１３表に併記する。

【０１０４】

比較例２６

脱水ろ液の残留亜硝酸イオン濃度を、０．２ｍｇ／リットルとなるように調整したこと以外は、実施例６４と同様に実験を行った。結果を第１３表に示す。

【０１０５】

【表１７】

第１３表

			実施例 64	実施例 65	実施例 66
亜硝酸ｲｵﾝ添加量（mg/L）			100	100	200
亜硝酸 Na 添加から脱水までの時間			1 時間	30 分	2 時間
高分子凝集剤添加量（ppm）			150	150	150
ろ布速度（m/分）			1.0	1.0	1.0
ろ液中の残留亜硝酸ｲｵﾝ濃度(mg/L)			15	19	11
脱水ケーキ含水率（%）			79.9	79.8	79.6
臭気測定結果	12 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	24 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND
	72 時間後	硫化水素	ND	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND	ND

第１３表　（続き）

			実施例 67	比較例 26
亜硝酸ｲｵﾝ添加量（mg/L）			100	30
亜硝酸 Na 添加から脱水までの時間			1 時間	1 時間
高分子凝集剤添加量（ppm）			150	150
ろ布速度（m/分）			1.0	1.0
ろ液中の残留亜硝酸ｲｵﾝ濃度(mg/L)			16	0．2
脱水ケーキ含水率（%）			79.8	80.0
臭気測定結果	12 時間後	硫化水素	ND	ND
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ND
	24 時間後	硫化水素	ND	1
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	ｔｒ
	72 時間後	硫化水素	ND	20
		ﾒﾁﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ	ND	5

臭気物質濃度の単位は ppm。

【発明の効果】

【０１０６】

以上説明したように、本発明によれば、下記の優れた効果が得られる。

汚泥スラリーの中の硫化物量に対して特定割合の亜硝酸塩を添加させることで、硫化水素等の臭気発生を汚泥処理全プロセスにわたって効果的に防止することができる。

汚泥スラリーに亜硝酸塩を添加させ、汚泥スラリーの中の残留亜硝酸イオン濃度が一定量存在する時点に、酸化剤及び／又は有機系殺菌剤を、残留亜硝酸イオン濃度に対し特定量添加することで、硫化水素等の臭気発生を汚泥処理全プロセスにわたって効果的に防止することができる。

汚泥スラリーに亜硝酸塩及びチアゾール系化合物またはイソチアゾール系化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物とを添加させることで、硫化水素等の臭気発生を汚泥処理全プロセスにわたって効果的に防止することができる。

脱水ろ液の残留亜硝酸イオン濃度を特定の範囲にすることで、脱水ケーキの硫化水素等の臭気発生を、汚泥処理全プロセスにわたって効果的に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

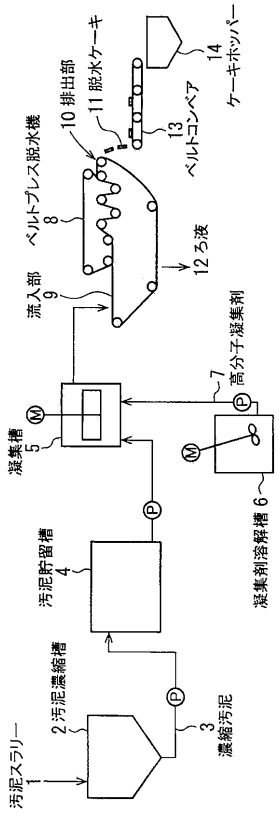
【図１】　本発明を適用するベルトプレス型脱水機を使用する下水処理場のフローを示す概略構成図である。

【図２】　本発明を適用するろ過部を有する造粒濃縮槽を備えたベルトプレス型脱水機を使用する下水処理場のフローを示す概略構成図である。

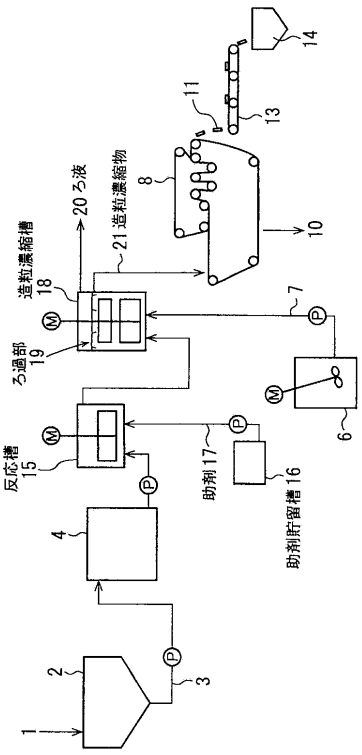
【符号の説明】

１　汚泥スラリー
２　汚泥濃縮槽
３　濃縮汚泥
４　汚泥貯留槽
５　凝集槽
６　凝集剤溶解槽
７　高分子凝集剤
８　ベルトプレス脱水機
９　脱水機流入部
１０　脱水ケーキ排出部
１１　脱水ケーキ
１２　ろ液
１３　ベルトコンベア
１４　ケーキホッパー
１５　反応槽
１６　助剤貯留槽
１７　助剤
１８　造粒濃縮槽
１９　ろ過部
２０　ろ液
２１　造粒濃縮物

【図１】


汚泥スラリー
1
2 汚泥濃縮槽
3 濃縮汚泥
汚泥貯留槽
4
凝集槽
5
流入部
9
ベルトプレス脱水機
8
10 排出部
11 脱水ケーキ
12 ろ液
13 ベルトコンベア
14 ケーキホッパー
7 高分子凝集剤
凝集剤溶解槽 6

【図２】


1
2
3
4
反応槽
15
助剤 17
助剤貯留槽 16
6
7
造粒濃縮槽
18
ろ過部
19
20 ろ液
21 造粒濃縮物
8
11
13
14
10

フロントページの続き

(72)発明者　五十嵐　正克
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内

合議体
審判長　木村　孔一
審判官　中澤　登
審判官　豊永　茂弘

(56)参考文献　特開２０００－２０２４９４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２８８５９２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－９４０９３（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２８６９６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－８５７８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３４０８９５（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２３６９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－５９１２６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C02F11/00-11/20
C02F 3/00
C02F 3/28- 3/34