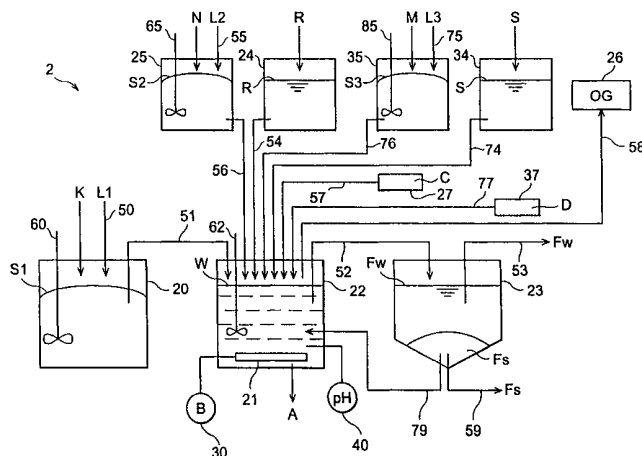




<p>(51) 国際特許分類7 B09B 3/00, B09C 1/10, A62D 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/58038</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01830</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月24日(24.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/83897 1999年3月26日(26.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友重機械工業株式会社 (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒141-8686 東京都品川区北品川五丁目9番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大方政信(OHKATA, Masanobu)[JP/JP] 〒271-0082 千葉県松戸市二十世紀が丘戸山町66-15 Chiba, (JP) 西川英一(NISHIKAWA, Eiichi)[JP/JP] 〒290-3234 千葉県山武郡大網白里町みずほ台三丁目28-29 Chiba, (JP) 三木康平(MIKI, Kohei)[JP/JP] 〒259-1123 神奈川県伊勢原市下谷1236-9 Kanagawa, (JP) 佐藤二郎(SATOU, Jirou)[JP/JP] 〒247-0051 神奈川県鎌倉市岩瀬一丁目25番5-405号 Kanagawa, (JP)</p>	<p>井上 勇(INOUE, Isamu)[JP/JP] 〒254-0905 神奈川県平塚市日向岡一丁目6番6号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 長谷川芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: **METHOD APPARATUS FOR DISPOSAL OF CHLORINE-CONTAINING ORGANIC COMPOUND**

(54)発明の名称 有機塩素化合物の処理方法及び装置



(57) Abstract

A method for the disposal of a chlorine-containing organic compound comprising decomposing a chlorine-containing organic compound contained in a material to be treated and removing it from the material, wherein a fly ash (K) containing a chlorine-containing organic compound such as a dioxin is fed in the form of a slurry (S1) from a pretreating vessel (20) to a biological treating vessel (22) of a treating apparatus (2), and the slurry (S1) is mixed with nitrification bacteria (N), denitrifying bacteria (M), an aqueous ammonia (R) and methanol (S) supplied from a nitrification bacteria storing vessel (25), a nitrification bacteria storing vessel (35), an aqueous ammonia storing vessel (24) and a methanol storing vessel (34), respectively, to thereby effect a nitrification reaction by the nitrification bacteria (N) in an aerobic atmosphere and decompose the dioxin in association with the nitrification.

(57)要約

本発明による被処理物中の有機塩素化合物を分解して除去する有機塩素化合物の処理方法は、処理装置(2)の生物処理槽(22)に、前処理槽(20)からダイオキシン類等の有機塩素化合物を含む飛灰(K)をスラリー(S1)にして供給し、このスラリー(S1)に、硝化菌貯留槽(25)、脱窒菌貯留槽(35)、アンモニア貯留槽(24)及びメタノール貯留槽(34)から、それぞれ、硝化菌(N)、脱窒菌(M)、アンモニア水(R)及びメタノール(S)を供給し、好気性雰囲気中で硝化菌(N)により硝化反応を行わせ、この硝化反応に伴ってダイオキシン類を分解させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TR	トルコ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	YU	ユーゴスラヴィア
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー		
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

有機塩素化合物の処理方法及び装置

技術分野

- 5 本発明は、有機塩素化合物の処理方法及び装置に関する。

背景技術

10 廃棄物焼却炉から発生する飛灰又は主灰、廃棄物処分場からの浸出水、その浸出水に含まれる懸濁物質、不適性に処分された廃棄物により汚染された土壌、浸出水処理に供された生物汚泥といった被処理物には、ダイオキシン類に代表される難分解性の有機塩素化合物が高濃度で含まれる場合がある。この難分解性の有機塩素化合物の除去又は無害化処理は、社会的急務となっている。昨今、このような有機塩素化合物を含有する物質を分解して処理する方法が種々提案されている。

15 これらの方法のうち、物理化学的な方法としては、例えば、高温焼却法、熔融塩焼却法、活性炭吸着法、ガンマ線分解法、オゾン分解法、湿式空気酸化法、触媒燃焼法、超臨界水酸化法、アルカリ性化学分解法、アルカリ触媒分解法、熱脱着法等が挙げられる。一方、生物学的な方法として、特開平10-323646号公報、特開平10-257895号公報には、リグニン分解能を有する微生物を用いた方法が開示されている。

20 また、文献「“芳香族化合物汚染環境のバイオレメディエーション”，中川博之ら，水処理技術，39，535-544（1998）」の第539～540頁、「“ダイオキシン類の白色腐朽菌による分解の可能性”，高田智，第23回日本環境化学会講演会予稿集，35-40（1998）」、「“微生物によるダイオキシン等有害化学物質の分解除去”，石黒智彦，用水と廃水，33，645-651（1991）」等には、ポリ塩化ビフェニル（PCB）分解菌や白色腐朽菌等を用いた方法が総括的に記載されている。さらに、文献「C. Klimm

et al., Chemosphere, 37,2003-2011(1998)」には、被処理物を嫌気性条件下に維持した場合のダイオキシン類の処理例が報告されている。

発明の開示

5 本発明者らは、上記従来の方法について検討した結果、以下の問題点を見出した。すなわち；

(1) 従来 of 物理化学的な方法では、被処理物に含まれるダイオキシン類等の有機塩素化合物を十分に分解するために、複雑且つ大規模な装置を必要とする場合が多い。なかには高温高压等を必須条件とする方法もある。したがって、このよ
10 うな方法を用いると、処理に手間が掛かり処理コストが増大してしまう傾向にある。

(2) 従来 of 生物学的な方法で用いられる微生物は、取り扱いや集積が困難な傾向にある。また、十分に分解できるダイオキシン類の種類が限られていたり、安定且つ再現性の良い処理を行ない難い傾向にある。その結果、ダイオキシン類の
15 分解効率が必ずしも十分ではないことがある。

(3) 被処理物を嫌気性条件下に維持する方法では、ダイオキシン類の経時的な低減効果が十分に得られない。

そこで、本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、従来に比して、より簡易な処理によってダイオキシン類等の難分解性の有機塩素化合物を分
20 解でき、その分解効率を格段に向上できるとともに、処理コストを低減することが可能な有機塩素化合物の処理方法及び装置を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を重ね、ダイオキシン類等の有機塩素化合物を含有する被処理物に、特定の微生物菌体を所定条件下で作用させることにより、有機塩素化合物を分解できることを見出した。また、所定の
25 処理条件において、微生物菌体による有機塩素化合物の分解を阻害する成分を除去することにより有機塩素化合物の分解率が高められることを見出した。本発明

者らは、これらの知見に基づいて更に研究を重ね、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明による有機塩素化合物の処理方法は、被処理物中の有機塩素化合物を分解して除去する方法であって、還元態窒素を酸化することが可能な第1の微生物菌体と被処理物とを接触させ、第1の微生物菌体を含有した状態の被
5 処理物を生物処理することにより有機塩素化合物を分解せしめる生物処理工程を備えることを特徴とする。

このような有機塩素化合物の処理方法においては、生物処理として好気性処理を行うと、還元態窒素が第1の微生物菌体によって酸化される硝化反応が行われる。このとき、硝化反応に随伴して被処理物に含まれる有機塩素化合物の分解反
10 応が進行し、有機塩素化合物が分解されて低級炭化水素、二酸化炭素、水等に変化する。

この有機塩素化合物の分解機構は十分に解明されていないが、微生物菌体が産生する酸化酵素が関与する酵素反応系において、例えば、共酸化（co-
15 oxydation）等の共役反応が進行し、還元態窒素の酸化（硝化）と共に有機塩素化合物が酸化されて分解されるものと考えられる。ただし、作用はこれに限定されるものではない。このような酵素反応は、高温高圧といった過酷な反応条件を特に必要としないので、極めて簡易な処理により難分解性の有機塩素化合物を分解せしめることができる。

また、被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加工程を備えると好まし
20 い。こうすれば、生物処理として好気性処理を行うのに十分な量の還元態窒素を供給できる。これにより、第1の微生物菌体による還元態窒素の酸化反応ひいては有機塩素化合物の分解反応を確実に且つ十分に進行させ得る。

このように、生物処理工程が、好気性雰囲気下で、前記被処理物中に含まれる還元態窒素を前記第1の微生物菌体によって酸化すると共に前記有機塩素化合物
25 を分解せしめる好気性処理工程を備えると好適である。ここで、第1の微生物菌体としては、入手及び培養が容易な亜硝酸化菌、硝酸化菌等を用いると好ましい。

また、還元態窒素としては、このような第1の微生物菌体により酸化されるもの、例えば、アンモニウムイオン、尿素等が挙げられ、被処理物に元来含まれていてもよく、被処理物に添加してもよい。

5 また、生物処理として嫌気性処理を行うと、第1の微生物菌体による還元態窒素の酸化活性は低下する傾向にある。ところが、第1の微生物菌体が好気性雰囲気における生物処理（上記の好気性処理工程でもよい）を経て生物活性が維持された状態では、嫌気性雰囲気下でも被処理物中の有機塩素化合物が良好に分解されることが確認された。

10 この有機塩素化合物の分解機構の詳細は明らかではないが、例えば、嫌気性条件下で第1の微生物菌体が解体するのに伴い、好気性処理において第1の微生物菌体が産生した酸化酵素が溶出し、この酸化酵素が関与する酵素反応により有機塩素化合物が酸化分解されと考えられる。ただし、作用はこれに限定されるものではない。上述の如く、このような酵素反応は、高温高圧といった過酷な反応条件を特に必要としないので、極めて簡易な処理により難分解性の有機塩素化合物を分解せしめることができる。

15 このように、生物処理工程が、好気性雰囲気における生物処理を経て生物活性が維持された第1の微生物菌体を含む被処理物を嫌気性雰囲気下に保持する嫌気性処理工程を備えても好ましい。加えて、この嫌気性処理工程では、被処理物への酸素を含む気体の供給を遮断して嫌気性雰囲気を形成し、この嫌気性雰囲気を維持することが望ましい。さらに、この嫌気性処理工程では、被処理物の温度を
20 15℃以上に保持すると、有機塩素化合物の分解反応が顕著に促進されるので、一層好ましい。

さらに、嫌気性雰囲気下で、被処理物中に含まれる酸化態窒素を、酸化態窒素を還元することが可能な第2の微生物菌体によって還元することにより除去する
25 酸化態窒素除去工程を更に備えるとより好ましい。被処理物が、例えば、浸出水の窒素処理に供されたもの、又は、上述の好気性処理工程が実施されたものであ

ると、第1の微生物菌体による還元態窒素の酸化で生成された硝酸イオンや亜硝酸イオンといった酸化態窒素が被処理物中に含まれる。また、被処理物のなかには、元来酸化態窒素が含有されているものもある。このような酸化態窒素は、環境放出基準値が定められており、場合によっては、被処理物の処理により得られた清浄水や清浄物にその基準値を超える窒素濃度の酸化態窒素が含まれる虞がある。

また、本発明者らは、このような酸化態窒素が被処理物中に存在すると、好気性処理工程及び嫌気性処理工程における有機塩素化合物の分解効率が低下することを見出した。特に、嫌気性処理工程において、被処理物が生物処理に供された生物汚泥のように脱窒菌等の酸化態窒素を還元する微生物菌体を含む場合に、有機塩素化合物が十分に除去できない傾向にある。これは、嫌気性条件で酸化態窒素が存在すると、脱窒菌の活性が維持されて、この影響により第1の微生物菌体の解体が抑制され、酸化酵素の溶出が滞るのでないかと推定される。ただし、作用はこれに限定されるものではない。

そこで、このような酸化態窒素を含む被処理物に対して酸化態窒素除去工程を実施すると、第2の微生物菌体が酸化態窒素及び栄養分を用いて酸化態窒素を還元する脱窒反応が行われる。これにより、常温常圧の穏やかな条件下で、酸化態窒素を、窒素、二酸化炭素、水等に変化させて除去できる。これにより、好気性処理工程及び嫌気性処理工程における有機塩素化合物の分解効率の低下を十分に防止できる。ここで、第2の微生物菌体としては、入手及び培養が容易な脱窒菌等を用いると好ましい。また、この酸化態窒素除去工程は、好気性処理工程の前、好気性処理工程の後、又は、嫌気性処理工程の前に実施されると好ましい。

またさらに、好気性処理工程が、被処理物に第1の微生物菌体を添加する第1の菌体添加ステップと、被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加ステップと、被処理物に酸素を含む気体を供給して好気性雰囲気を形成し、第1の微生物菌体によって還元態窒素を酸化すると共に有機塩素化合物を分解せしめる分解

ステップとを有するとより好ましい。

なお、被処理物が例えば他の生物処理で発生した汚泥のように、第1の微生物菌体及び／又は還元態窒素を予め十分量含んでいるものであれば、第1の菌体添加ステップ及び／又は還元態窒素添加ステップを実施しなくともよい。また、第1の菌体添加ステップ及び還元態窒素添加ステップは、同時でもいずれを先に実施してもよく、分解ステップの前或いは分解ステップと同時に実施できる。ここで、還元態窒素添加ステップは、前述の還元態窒素添加工程と実質的に同等である。

このようにすれば、被処理物に酸素が供給されて好気性雰囲気良好に形成され、常温常圧の穏やかな条件下で、第1の微生物菌体が還元態窒素を酸化する硝化反応、及び、これに伴う有機塩素化合物の分解反応が進行する。これにより、高温高圧といった過酷な反応条件を特に必要とせず、常温常圧の穏和な且つ簡易な処理で難分解性の有機塩素化合物を分解できる。また、還元態窒素を積極的に添加することにより、第1の微生物菌体による硝化反応を良好に維持できる。

さらにまた、酸化態窒素除去工程が、被処理物に第2の微生物菌体を添加する第2の菌体添加ステップと、被処理物に第2の微生物菌体の栄養分となる有機炭素源を添加する炭素源添加ステップと、被処理物への酸素を含む気体の供給を遮断して嫌気性雰囲気を形成し、前記第2の微生物菌体によって酸化態窒素を還元して除去する除去ステップとを有するとより好ましい。

なお、被処理物が他の生物処理で発生した余剰汚泥のように、第2の微生物菌体及び／又は有機炭素源を予め十分量含んでいるものであれば、第2の菌体添加ステップ及び／又は炭素源添加ステップを実施しなくともよい。また、第2の菌体添加ステップ及び炭素源添加ステップは、同時でもいずれを先に実施してもよく、除去ステップの前或いは除去ステップと同時に実施できる。そして、このような酸化態窒素除去工程を実施すると、第2の微生物菌体が有機炭素源（炭素源又は水素供与体とも呼ばれる）を栄養分として増殖し、この際に酸化態窒素を還

元する脱窒反応が良好に行われる。

5 また、好気性処理工程、酸化態窒素除去工程、及び、嫌気性処理工程のうち少なくともいずれか一つの工程における被処理物に、その被処理物と異なり且つ有機塩素化合物を含む他の被処理物を添加して混合する被処理物混合工程を備えても好適である。このようにすれば、各工程における使用環境に馴養した第1の微生物菌体を用いて他の被処理物を処理できる。よって、他の被処理物に含まれる有機塩素化合物の分解効率が高められる。

10 さらに、第1の微生物菌体及び／又は第2の微生物菌体として、水分の少なくとも一部が除去された脱水ケーキ状、又は、凍結乾燥された粉末状のものを用いると一層好適である。

15 微生物菌体は、通常、培養液等の液中で培養及び馴養されて生物汚泥の形態で得られる場合が多い。このような生物汚泥の水分を一部除去した脱水ケーキ状のものを微生物菌体として用いると、容積が減少でき、しかも液状ではないので、移送、保管等の取り扱い、及び、被処理物への添加操作が平易となり、且つ、保管や貯蔵のためのスペースを縮小できる。また、微生物菌体の繁殖に必要な水分が少なくなるので、硝化反応を行わない或いは硝化反応を阻害するような無益な微生物菌体の繁殖が抑えられる。

20 一方、微生物菌体が凍結乾燥された粉末状であると、減容率が高く、容積を一層減少でき、移送や保管時の取り扱い、及び被処理物への添加操作が一層平易となり、且つ、保管や貯蔵のためのスペースを一層縮小できる。また、凍結乾燥によって水分が除去されているので、上記のような無益な微生物菌体の繁殖が一層抑えられる。しかも、長期間の保存が容易となる。

25 またさらに、被処理物、第1の微生物菌体、及び、第2の微生物菌体のうち少なくともいずれか一つをスラリー化するスラリー化工程を備えると有用である。このようにすれば、被処理物が、例えば、飛灰や土壌のように含水率の低い固形物であっても、被処理物を流動し易くできる。これにより、被処理物への酸素を含

む気体の供給が容易になり、好気性雰囲気は更に良好に形成される。

その結果、微生物菌体による硝化反応が活発となり、この硝化反応に伴う有機塩素化合物の分解反応が促進される。また、第1の微生物菌体及び第1の微生物菌体から産生された酸化酵素と有機塩素化合物とが接触し易くなる。よって、第1の微生物菌体による硝化反応及びそれに随伴する有機塩素化合物の酸化分解反応が一層促進される。さらに、第2の微生物菌体と酸化態窒素とが接触し易くなり、酸化態窒素の分解反応が促進される。また、第1の微生物菌体及び/又は第2の微生物菌体を脱水ケーキ状又は粉末状で用いたときに、これら微生物菌体の流動性が高められ、被処理物との混合性が向上される。その結果、有機塩素化合物の分解効率を一層向上できる。

さらにまた、好気性処理工程が、第1の微生物菌体及び還元態窒素を含む被処理物のpHを5～9の範囲に調整するpH調整ステップ、及び/又は、被処理物の塩濃度が4%以下となるように被処理物の塩濃度を調整する脱塩ステップを有すると更に好ましい。このようなpH条件にすると、第1の微生物菌体の増殖が活発となって、その活性を高く維持できる。よって、第1の微生物菌体による硝化反応及びそれに伴う有機塩素化合物の分解反応の効率を向上できる。

また、被処理物の塩濃度が4%を超えると、第1の微生物菌体が産生する酸化酵素の活性が抑えられて硝化反応を良好に維持し難くなる傾向にある。その結果、硝化反応が停滞すると共に、この酸化酵素が関与すると考えられる有機塩素化合物の分解反応が抑制される傾向にある。このとき、第1の微生物菌体及び還元態窒素が添加される前の被処理物の塩濃度を4%以下とすれば、後段の処理において被処理物中の塩濃度を確実に4%以下にできる。

加えて、還元態窒素添加工程及び/又は還元態窒素添加ステップでは、有機塩素化合物1ngに対する還元態窒素の含有量が0.01～10.0g-Nとなるように、被処理物に還元態窒素を添加することが望ましい。この添加割合が0.01g-N未満であると、硝化反応量が不十分となり、有機塩素化合物の分解反

5 応も十分に進まない。一方、この添加割合が10.0 g-Nを超えると、硝化反応によって被処理物中のpHの低下が顕著となる。その結果、pHを調整するためのアルカリ剤の注入量が増大してしまい不経済である。また、このpH調整によって塩濃度が上昇し、硝化反応が阻害される虞がある。なお、ここでの単位「g-N」は、窒素の重量であることを示す。

10 また、本発明による有機塩素化合物の処理装置は、本発明の有機塩素化合物の処理方法を有効に実施するためのものであり、被処理物中の有機塩素化合物を分解して除去する装置であって、還元態窒素を酸化することが可能な第1の微生物菌体と被処理物とが接触し、第1の微生物菌体を含有した状態の被処理物が生物処理されることにより、有機塩素化合物が分解される生物処理部を備えることを特徴とする。ここで、被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加部を更に備えると好ましい。

15 さらに、生物処理部は、好気性雰囲気形成され、被処理物中に含まれる還元態窒素が第1の微生物菌体によって酸化されると共に有機塩素化合物が分解される好気性処理部、及び／又は、嫌気性雰囲気が形成され、好気性雰囲気下における生物処理を経て生物活性が維持された第1の微生物菌体を含む被処理物を嫌気性雰囲気下に保持する嫌気性処理部を備えると好適である。

20 より好ましくは、この嫌気性処理部は、被処理物が供給され、被処理物への酸素を含む気体の供給が遮断されて嫌気性雰囲気が形成され、この嫌気性雰囲気を維持するものである。さらに、この嫌気性処理部が、被処理物の温度を調整可能な温度調整部を有すると有用である。

またさらに、被処理物中に含まれる酸化態窒素が、この酸化態窒素を還元することが可能な第2の微生物菌体によって還元されて除去される酸化態窒素除去部を更に備えることが望ましい。

25 具体的には、好気性処理部が、被処理物に第1の微生物菌体を添加する第1の菌体添加部と、被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加部と、被処理物

に酸素を含む気体を送り込む散気部と、被処理物が供給され、第1の微生物菌体によって還元態窒素が酸化されると共に有機塩素化合物が分解される第1の反応処理部とを備えるとより好ましい。

5 また、酸化態窒素除去部が、被処理物に第2の微生物菌体を添加する第2の菌体添加部と、被処理物に第2の微生物菌体の栄養分となる有機炭素源を添加する炭素源添加部と、被処理物が供給され、被処理物への酸素を含む気体の供給が遮断され、第2の微生物菌体によって酸化態窒素が還元されて除去される除去部とを有しても好ましい。

10 さらに、好気性処理部、酸化態窒素除去部、及び、嫌気性処理部のうち少なくともいずれか一つにおける被処理物に、この被処理物と異なり且つ有機塩素化合物を含む他の被処理物を添加して混合する被処理物混合部を備えると好適である。

15 またさらに、被処理物、第1の微生物菌体、及び、第2の微生物菌体のうち少なくともいずれか一つに液体を加えて混合することにより、被処理物、第1の微生物菌体、及び、第2の微生物菌体のうち少なくともいずれか一つをスラリー化するスラリー化部を備えるとより好ましい。加えて、好気性処理部が、第1の微生物菌体及び還元態窒素を含む被処理物のpHを調整するpH調整部、及び/又は、被処理物の塩濃度を調整する脱塩部を有すると更によい。

20 なお、本発明において、ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)及びコプラナーポリ塩化ビフェニル(コプラナーPCBs)のうち少なくとも一種又は二種以上(同族体を含む)から成る混合物を示す。

図面の簡単な説明

25 図1は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第1実施形態を示す構成図である。

図2は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第2実施形態を示す構

成図である。

図 3 は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第 3 実施形態を示す構成図である。

5 図 4 は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第 4 実施形態を示す構成図である。

図 5 は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第 5 実施形態を示す構成図である。

図 6 は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第 6 実施形態を示す構成図である。

10 図 7 は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第 7 実施形態を示す構成図である。

図 8 は、実施例 4 における酸化態窒素除去後の混合物中に含まれるダイオキシン類の同族体濃度分布を示すグラフである。

15 図 9 は、実施例 4 における嫌気性雰囲気を維持して 30 日後に採取した分析用サンプル中のダイオキシン類の同族体濃度分布を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図を参照して本発明の実施形態について説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

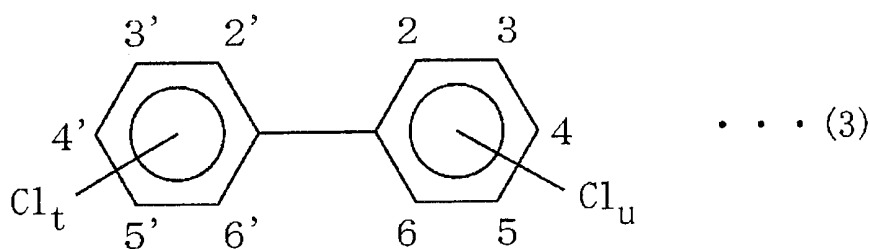
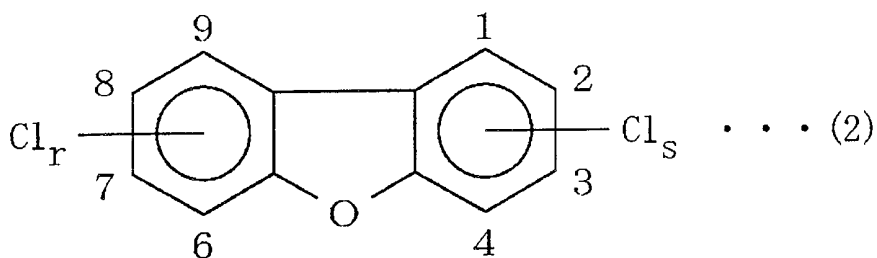
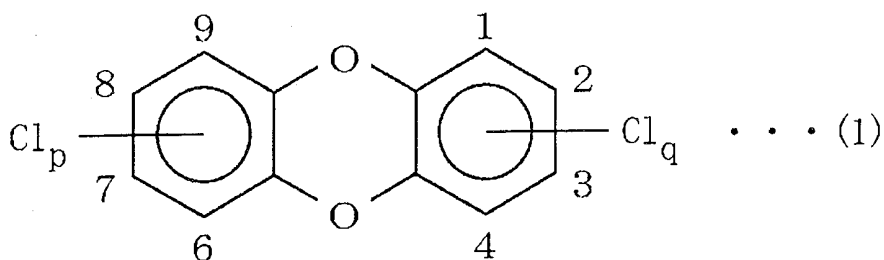
20 図 1 は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第 1 実施形態を示す構成図である。処理装置 1（有機塩素化合物の処理装置）は、反応処理槽 22（第 1 の生物処理部）に、前処理槽 20、固液分離槽 23、アンモニア貯留槽 24、硝化菌貯留槽 25、オフガス系 26 及びアルカリ貯留槽 27 が接続されたものである。

25 前処理槽 20 では、ダイオキシン類等の有機塩素化合物が含まれる飛灰 K（被処理物）の前処理が行われる。この飛灰 K は、例えば、可燃性の廃棄物が廃棄物

焼却設備で焼却されて得られる粉末状の灰である。また、前処理槽 20 には、水 L 1 が移送される給水ライン 50 が接続されており、更に飛灰 K と水 L 1 とを攪拌混合し、飛灰 K の脱塩洗浄を行うための攪拌機 60 が設けられている。

5 さらに、前処理槽 20 には、飛灰 K と水 L 1 との混合により塩が溶解された水 L 1 の一部を外部へ排出するための排水ライン（図示せず）が接続されている。ここで脱塩洗浄された飛灰 K はスラリー S 1 となる。このように、前処理槽 20、水 L 1、給水ライン 50、攪拌機 60 及び排水ラインによって、脱塩部及びスラリー化部が構成されている。

10 飛灰 K に含まれるダイオキシン類としては、下記式 (1)、式 (2) 及び式 (3) でそれぞれ表されるポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) 及びコプラナーポリ塩化ビフェニル (コプラナー PCBs) が例示される。これらは、有機塩素化合物のなかでも、極めて難溶性且つ難分解性であって、従来の方法では処理が極めて困難な化合物であり、それ故に、環境保全、生体への影響低減等の観点から問題とされている物質である。



5 [但し、式 (1) 中の p 及び q 並びに式 (2) 中の r 及び s は、それぞれ 0~4 の整数を示し、 $1 \leq p + q \leq 8$ であり、 $1 \leq r + s \leq 8$ である。また、式 (3) 中の t 及び u は、それぞれ 0~5 の整数を示し、 $1 \leq t + u \leq 10$ である。]

また、アンモニア貯留槽 24 は、生物利用可能な還元態窒素としてのアンモニア水 R を貯留するものであり、このアンモニア水 R を生物処理槽 22 へ供給する

ための移送ライン54が設けられている。このように、アンモニア貯留槽24及び移送ライン54によって、還元態窒素添加部が構成されている。なお、厳密には、還元態窒素はアンモニア水Rに含まれるアンモニア分子中又はアンモニウムイオン中の窒素であり、アンモニア水Rは還元態窒素の供給源となっている。

5 さらに、硝化菌貯留槽25は、還元態窒素を酸化する能力を有する硝化菌N(第1の微生物菌体)を貯留するためのものである。この硝化菌貯留槽25には、硝化菌Nを培養可能な培養水L2を供給する給水ライン55が接続されており、硝化菌Nと培養水L2とを攪拌混合してスラリー化するための攪拌機65が設けら
10 れている。このように、硝化菌貯留槽25、培養水L2、給水ライン55及び攪拌機65によってスラリー化部が構成されている。

また、硝化菌貯留槽25には、硝化菌N及び培養水L2が混合されて得られる流動性に富むスラリーS2を生物処理槽22へ移送するための移送ライン56が接続されている。このように、硝化菌貯留槽25及び移送ライン56によって第1の菌体添加部が構成されている。

15 生物処理槽22には、上述した前処理槽20及び硝化菌貯留槽25からそれぞれスラリーS1, S2が供給されると共に、アンモニア貯留槽24からアンモニア水Rが供給される。生物処理槽22は、これらの供給物を攪拌混合するための攪拌機62を有しており、スラリーS1, S2及びアンモニア水Rが攪拌混合されて混合物W(被処理物)となる。また、生物処理槽22内には、ブローア30に
20 接続され、混合物Wに酸素を含む気体としての空気を送り込む散気管21(散気部)が設置されている。そして、後述するように、この生物処理槽22内で被処理物中の有機塩素化合物が分解される硝化処理が行われる。

また、アルカリ貯留槽27は、混合物WのpHを生物処理に適した値とするために添加されるアルカリCを貯留するためのものであり、このアルカリCを生物
25 処理槽22へ供給するための移送ライン57を有している。このように、アルカリ貯留槽27及び移送ライン57によってpH調整部が構成されている。

さらに、オフガス系26は、排気ライン58を通して生物処理槽22内で発生するガス又はガス状成分を処理装置1の外部へ排出し、必要に応じてそのガスを処理するためのものである。このような、ガス成分としては、例えば、反応処理槽22に供給された空気の余剰分、アンモニア水Rから揮発するアンモニアガス、
5 反応生成物である炭酸ガス、微量ではあるがNO_xガスや窒素ガスが挙げられる。

またさらに、生物処理槽22は、混合物WのpH及びそのpHの変化をモニターするpH計40、及び、生物処理槽22内の混合物Wの一部をサンプリングして分析用試料Aを得るためのサンプリングラインを備えている。

また、固液分離槽23は、処理された混合物Wを重力沈降分離によって上澄み
10 である処理済液Fwと処理済固形物Fsとに分離するものである。この固液分離槽23には、処理済液Fwを排出するための移送ライン53、処理済固形物Fsの一部を余剰汚泥として排出するための移送ライン59、及び、処理済固形物Fsの残部を濃縮汚泥として生物処理槽22へ返送するための移送ライン79が接続されている。

15 次に、以上のように構成された処理装置1を用いて実施する本発明による有機塩素化合物の処理方法に係る第1実施形態について説明する。

まず、前処理槽20にダイオキシン類が含まれる飛灰Kを供給し、給水ライン50を通して水L1を注入しながら、攪拌機60によって飛灰Kと水L1とを十分に混合する。これにより飛灰Kの脱塩洗浄を行う（脱塩ステップ）。次に、塩
20 が溶解された水L1を沈降分離や濾過等により飛灰Kから分離する。この水L1の一部を前処理槽20から排水ライン（図示せず）を通して排出し、脱塩洗浄された飛灰KをスラリーS1とする（スラリー化工程）。

ここで、前処理槽20に注入する水L1の量としては、生物処理槽22内で混合物Wとなった被処理物に含まれる塩分濃度、又は、スラリーS1に含まれる塩
25 分濃度が4%以下となるように、飛灰Kを脱塩洗浄することが可能な量を使用すると好ましい。これらの塩濃度を4%以下とすることにより、後述する硝化菌N

が関与する硝化反応を良好に行わせることができる。

また、飛灰Kに異物や夾雑物が含まれている場合には、前処理槽20に供給する前に、これらの異物や夾雑物をふるい分け（分粒）等の手段によって除去しておくことが望ましく、前処理槽20において沈降分離等によって除去してもよい。

5 また、スラリーS1中の固形物濃度、すなわち飛灰Kの濃度は、攪拌が可能であり、且つ、気体の供給が容易に行えるような濃度範囲、例えば、スラリーS1の混合媒として水L1を用いるときには、好ましくは0.5～10質量%程度に調整するとよい。

10 この固形物濃度を0.5質量%未満とすると、スラリーS1の流動性が高められて気体供給を良好に行える反面、前処理槽20や生物処理槽22の容量が増大し、装置が大型化するので不経済である。一方、固形物濃度が10質量%を超えると、前処理槽20及び生物処理槽22を小型化できるものの、スラリーS1の流動性が悪化して均一な攪拌や気体供給が次第に困難となる傾向にある。

15 一方、硝化菌貯留槽25に硝化菌Nを導入すると共に、給水ライン55を通して硝化菌Nの培養水L2を供給する。そして、両者を攪拌機65で攪拌混合し、硝化菌Nを流動性に富むスラリーS2とする（スラリー化工程）。

20 ここで、硝化菌Nは、硝化菌貯留槽25において、MLVSS (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids) が好ましくは100mg/l以上、より好ましくは1000mg/l以上、また、硝化能として好ましくは0.01kg-N/kg-SS/日以上、より好ましくは0.05kg-N/kg-SS/日以上 of 活性状態となるように培養及び馴養されると好適である。なお、ここでの単位「kg-N」及び「kg-SS」は、それぞれ窒素及び懸濁物質（SS: Suspended Solids）の質量であることを示す（以下同様）。

25 また、硝化菌Nの形態としては、予め自然環境下又は人工環境下の培養液中で培養及び馴養されて塊（フロック）状となった汚泥の水分を可能な限り除去した状態、或いは、一部の水分を除去した状態のものを好ましく使用できる。前者の

例としては、汚泥を凍結乾燥して粉末としたものが挙げられる。一方、後者としては、汚泥に含まれる約30質量%以下の水分を脱水して得られる含水率が好ましくは約70質量%以上の脱水ケーキを例示できる。この脱水ケーキにおける含水率が約70重量%未満となると、硝化菌Nの細胞水までもが除去されてしまう傾向にある。

このように含水率を低下させた形態の硝化菌Nは、当初の培養液中に塊として存在する状態に比して容積を小さくでき、固形物として取り扱うことができる。よって、硝化菌Nの移送時や保管又は貯蔵時の取り扱いが平易である。また、保管や貯蔵時のスペースを縮小できる。さらに、微生物菌体の繁殖に必要な水分の含有量が少ないので、被処理物に添加される前に生物反応が行われることを防止でき、或いは、所望の生物反応を行わない又は阻害するような無益な微生物菌体の繁殖を抑えることができる。しかも、凍結乾燥して得られた粉末であれば、長期間の保存が容易に可能である。

また、アンモニア貯留槽24にアンモニア水Rを供給して貯留する。このアンモニア水Rとしては、予め濃度が調整されたものがアンモニア貯留槽24供給されても良いし、アンモニア貯留槽24に供給されてから濃度調整を行ってもよい。

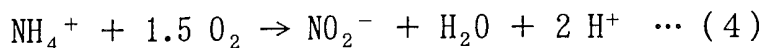
次いで、前処理槽20から移送ライン51を通してスラリーS1の所定量を生物処理槽22へ移送する。また、生物処理槽22内のスラリーS1に、硝化菌貯留槽25から移送ライン56を通して硝化菌Nの所定量を添加する（第1の菌体添加ステップ）。さらに、スラリーS1に、アンモニア貯留槽24から移送ライン54を通してアンモニア水Rの所定量を添加する（還元態窒素添加工程又は還元態窒素添加ステップ）。

そして、これらを攪拌機62で攪拌混合して混合物Wとする。次に、攪拌を行いながら、ブローア30を運転して散気管21に空気を送出し、散気管21から混合物Wに空気の微細気泡を噴出させる。

この微細気泡は、気液混相流となって混合物W全体に空気を送り込み、混合物

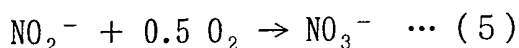
W全体に万遍なく酸素が行き渡って良好な好気性雰囲気形成される。このとき、ブローア30から供給する空気量を、混合物W中の溶存酸素濃度が好ましくは0.5 mg/L以上となるような量にすると好適である。また、生物処理槽22に一つ又は二つ以上の溶存酸素濃度計を設置し、混合物W中の溶存酸素濃度をモニターしてもよい。

好気性雰囲気が形成されると、硝化菌Nによりアンモニウムイオンの酸化、すなわち硝化反応が行われる。ここで、硝化菌Nとしては、亜硝酸化菌 (Nitrite Bacteria) 及び/又は硝酸化菌 (Nitrate Bacteria) を含むものを用いることができる。亜硝酸化菌は、アンモニウムイオン (NH_4^+) を亜硝酸イオン (NO_2^-) に酸化する能力を有しており、アンモニア酸化細菌 (Ammonium Oxydizing Bacteria) とも呼ばれ、下記式 (4) ;



で表される反応を行うものである。このような硝化菌Nとしては、Nitrosomonas、Nitrosococcus、Nitrosospira、Nitrosocystis 属等が挙げられ、これらは土壤中に含まれているものであり、入手及び培養が容易である。

また、硝酸化菌は、亜硝酸イオン (NO_2^-) を硝酸イオン (NO_3^-) に酸化させる能力を有しており、亜硝酸酸化細菌 (Nitrite Oxydizing Bacteria) とも呼ばれ、下記式 (5) ;



で表される反応を行うものである。このような硝化菌Nとしては、Nitrobacter、Nitrocystis 属等が挙げられ、これらは土壤中に含まれているものであり、入手及び培養が容易である。

上記式 (4) 及び (5) に示す反応により、好気性雰囲気において混合物Wに含まれるアンモニア水R由来のアンモニウムイオンが亜硝酸化を経て硝酸化される。このとき、混合物W中の飛灰Kに含まれるダイオキシン類の酸化分解反応が同時に進行し、ダイオキシン類が低級炭化水素、二酸化炭素、水等に分解される

(分解ステップ)。

このようなダイオキシン類の分解機構は十分に解明されてはいないが、硝化菌 N によって産生されるアンモニアモノオキシゲナーゼ等の酸化酵素が関与する酵素反応系において、ダイオキシン類が酸化分解されると考えられる。おそらく、
5 アンモニアモノオキシゲナーゼがダイオキシン類に作用し、式 (4) 及び (5) に示す硝化反応と並行してダイオキシン類が酸化される共酸化 (co-oxydation) 反応のような一種の共役反応が起こると推定される。ただし、作用はこれに限定されるものではない。

また、このとき、生物処理槽 2 2 内の混合物 W の pH 及び pH 変化を、生物処
10 理槽 2 2 に設置された pH 計 4 0 によってモニターする。散気管 2 1 から混合物 W へ散気を行って上記の硝化反応を行なうと、反応の進行に伴って混合物 W の pH は酸性側に傾いてくる。

そこで、pH の実測値に基づいて、硝化菌 N の増殖を活発化するのに最適な pH、すなわち、pH が好ましくは 5 ~ 9、更に好ましくは 7 ~ 8 となるように、
15 アルカリ C をアルカリ貯留槽 2 7 から移送ライン 5 7 を通して生物処理槽 2 2 に添加する。さらに、硝化反応における混合物 W の温度を 1 0 ~ 4 0 °C とすると好適である。

アルカリ C としては、水酸化ナトリウム溶液等の塩基性溶液を用いることができる。また、pH 7 前後では各種緩衝液を用いてもよく、アンモニア水 R をアル
20 カリ C として兼用してもよい。こうして混合物 W の pH 値が上記の好適範囲に調整されると、硝化菌 N の増殖が活発に行われ、硝化菌 N の活性が高められた状態が維持される。その結果、ダイオキシン類の分解効率を高く保持することが可能となる。

ここで、還元態窒素の供給源であるアンモニア水 R の添加量としては、スラリー S 1 中の飛灰 K に含まれるダイオキシン類 1 n g に対してアンモニア水 R 中の窒素 (還元態窒素) が 0 . 0 1 ~ 1 0 . 0 g - N となる割合の量が好ましい。
25

この添加割合が $0.01 \text{ g-N} / \text{ダイオキシン類 } 1 \text{ ng}$ 未満であると、硝化菌 N による硝化反応量が不十分となってダイオキシン類の分解反応が十分に進まない傾向にある。一方、この添加割合が $10.0 \text{ g-N} / \text{ダイオキシン類 } 1 \text{ ng}$ を超えると、硝化反応に伴って混合物 W の pH の低下が顕著となるため、pH を調整するためのアルカリ C の注入量が増大してしまい不経済である。この場合、pH 調整によって混合物 W の塩濃度が上昇し、硝化菌 N による硝化反応が阻害される虞もある。

したがって、アンモニア水 R を、アンモニア水 R 中の窒素の量が $0.01 \sim 10.0 \text{ g-N} / \text{ダイオキシン類 } 1 \text{ ng}$ となるように添加することにより、硝化菌 N による硝化反応が最適な状態で行われ、ダイオキシン類を効果的且つ経済的に分解処理することができる。また、アンモニア水 R がそのような好適な添加割合となるように、飛灰 K 中のダイオキシン類の濃度又は総量を予め分析しておくことが望ましく、或いは、スラリー S 1 の一部を採取して分析してもよい。なお、アンモニア水 R の添加方法としては、連続的に添加してもよいし断続的に添加してもよい。

そして、混合物 W の硝化反応を行いながら、混合物 W の一部を定期的にサンプリングし、得られた分析用試料 A を分析することにより、混合物 W 中のダイオキシン類の濃度を定量する。ダイオキシン類の濃度が目標値以下となったことを確認した後、散気管 21 からの空気供給を停止して硝化反応に伴うダイオキシン類の分解処理を終了する。

それから、移送ライン 52 を通してこの混合物 W を固液分離槽 23 へ移送する。また、生物処理槽 22 内における混合物 W の処理中に発生した気体は、排気ライン 58 を通してオフガス系 26 へ導入し、排ガス処理を行う。

固液分離槽 23 では、沈降分離により、混合物 W を上澄みである処理済液 Fw と処理済固形物 Fs とに分離する。処理済液 Fw は、移送ライン 53 を通して図示しない排水系へ送出する。一方、処理済固形物 Fs の一部を余剰汚泥として移

送ライン59を通して固液分離槽23から排出する。この余剰汚泥は、最終的に埋め立て用に廃棄処分されたり、資源として再利用され得る。他方、処理済固形物Fsの残部を濃縮汚泥として移送ライン79を通して生物処理槽22へ返送する。

- 5 以上説明したような処理装置1を用いた有機塩素化合物の処理方法によれば、飛灰KのスラリーS1にアンモニア水R及び硝化菌Nを添加混合し、常温常圧下で空気を送り込んで好気性雰囲気を形成させるといった簡易な処理で、ダイオキシン類を十分に分解することができる。このように、特に高温高圧といった過酷な反応条件を必要とせず、従来に比して格別に簡易な処理でダイオキシン類が十分に分解されるので、処理コストを飛躍的に低減することが可能である。

- 10 また、本実施形態の処理方法が湿式処理なので、従来の高温焼却法に代表される焼却処理を用いる方法に比して、ダイオキシン類が外部に拡散して二次汚染を引き起こす虞を十分に防止できる。しかも、使用する硝化菌N、アンモニア水R及びアルカリCは入手が容易で安価な汎用品であり、且つ、従来の複雑且つ大型の処理装置が不要なので、設備費等を低減してコストを一層低減できる。

- 15 さらに、飛灰K及び硝化菌Nをスラリーの形態で用いるので、これらの混合物Wへ空気を均一に供給し易くなると共に、硝化菌N及び硝化菌Nにより産生されたアンモニアモノオキシゲナーゼ等の酸化酵素がダイオキシン類と接触し易くなる。よって、硝化菌Nによる硝化反応が一層活発となり、ダイオキシン類の分解を促進できる。

- 20 図2は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第2実施形態を示す構成図である。処理装置2（有機塩素化合物の処理装置）は、図1に示す処理装置1に、生物処理槽22とそれぞれ接続された脱窒菌貯留槽35、メタノール貯留槽34、及び、酸貯留槽37が追設されたものである。本実施形態では、生物処理槽22が好気性処理部、嫌気性処理部、第1の反応処理部、酸化態窒素除去部及び第2の反応処理部を兼ねる。

25

脱窒菌貯留槽 3 5 は、生物処理槽 2 2 内での硝化菌 N による硝化反応で生成される硝酸イオン (NO_3^-) や亜硝酸イオン (NO_2^-) といった酸化態窒素 (厳密には、それらイオン中の窒素) を還元する能力を有する脱窒菌 (脱窒素菌) M (第 2 の微生物菌体) を貯留するためのものである。

5 この脱窒菌貯留槽 3 5 には、脱窒菌 M を培養可能な培養水 L 3 を供給する給水ライン 7 5 が接続されており、脱窒菌 M と培養水 L 3 とを攪拌混合してスラリー化するための攪拌機 8 5 が設けられている。このように、脱窒菌貯留槽 3 5、培養水 L 3、給水ライン 7 5 及び攪拌機 8 5 によってスラリー化部が構成されている。

10 また、脱窒菌貯留槽 3 5 には、脱窒菌 M 及び培養水 L 3 が混合されて得られる流動性に富むスラリー S 3 を生物処理槽 2 2 へ移送するための移送ライン 7 6 が接続されている。このように、脱窒菌貯留槽 3 5 及び移送ライン 7 6 によって、第 2 の菌体添加部が構成されている。

15 また、メタノール貯留槽 3 4 は、脱窒菌 M の栄養分となるメタノール S (有機炭素源) を貯留するためのものであり、このメタノール S を生物処理槽 2 2 へ供給するための移送ライン 7 4 が設けられている。このように、メタノール貯留槽 3 4 及び移送ライン 7 4 によって、炭素源添加部が構成されている。

20 そして、生物処理槽 2 2 には、前処理槽 2 0、硝化菌貯留槽 2 5 及び脱窒菌貯留槽 3 5 から、それぞれスラリー S 1、S 2、S 3 が供給されるとともに、アンモニア貯留槽 2 4 及びメタノール貯留槽 3 4 から、それぞれアンモニア水 R 及びメタノール S が供給される。生物処理槽 2 2 では、これらの供給物が攪拌混合されて混合物 W (被処理物) となる。

25 また、酸貯留槽 3 7 は、混合物 W の pH を生物処理に適した値とするために添加される酸 D を貯留するためのものであり、この酸 D を生物処理槽 2 2 へ供給するための移送ライン 7 7 を有している。すなわち、この酸貯留槽 3 7、アルカリ貯留槽 2 7、及び、移送ライン 5 7、7 7 によって pH 調整部が構成されている。

次に、このように構成された処理装置 2 を用いて実施する本発明による有機塩素化合物の処理方法に係る第 2 実施形態について説明する。

まず、前処理槽 20 にダイオキシン類が含まれる飛灰 K を供給し、給水ライン 50 を通して水 L1 を注入しながら、攪拌機 60 によって飛灰 K と水 L1 とを十分に混合する。これにより飛灰 K の脱塩洗浄を行う（脱塩ステップ）。次に、塩が溶解された水 L1 を沈降分離や濾過等により飛灰 K から分離する。この水 L1 の一部を前処理槽 20 から排水ライン（図示せず）を通して排出し、脱塩洗浄された飛灰 K をスラリー S1 とする（スラリー化工程）。

ここで、前処理槽 20 に注入する水 L1 の量としては、生物処理槽 22 内で混合物 W となった被処理物に含まれる塩分濃度、又は、スラリー S1 に含まれる塩分濃度が 4% 以下となるように、飛灰 K を脱塩洗浄することが可能な量を使用すると好ましい。

また、スラリー S1 中の固形物濃度、すなわち飛灰 K の濃度は、攪拌が可能であり、且つ、気体の供給が容易に行えるような濃度範囲、例えば、スラリー S1 の混合媒として水 L1 を用いるときには、好ましくは 0.5~10 質量%程度に調整するとよい。

一方、硝化菌貯留槽 25 に硝化菌 N を導入すると共に、給水ライン 55 を通して硝化菌 N の培養水 L2 を供給する。そして、両者を攪拌機 65 で攪拌混合し、硝化菌 N を流動性に富むスラリー S2 とする（スラリー化工程）。硝化菌 N は、硝化菌貯留槽 25 において、MLVSS が好ましくは 100 mg/l 以上、より好ましくは 1000 mg/l 以上、また、硝化能として好ましくは 0.01 kg-N/kg-SS/日以上、より好ましくは 0.05 kg-N/kg-SS/日以上の活性状態となるように培養及び馴養されると好適である。

他方、脱窒菌貯留槽 35 に脱窒菌 M を導入するとともに、給水ライン 75 を通して脱窒菌 M の培養水 L3 を供給する。そして、両者を攪拌機 85 で攪拌混合し、脱窒菌 M を流動性に富むスラリー S3 とする。脱窒菌 M は、脱窒菌貯留槽 35 に

において、MLVSSが好ましくは100mg/l以上、より好ましくは1000mg/l以上、脱窒能として好ましくは0.01kg-N/kg-SS/日以上、より好ましくは0.05kg-N/kg-SS/日以上活性状態となるように培養及び馴養されると好適である。

5 ここで、硝化菌N及び脱窒菌Mの形態としては、予め自然環境下又は人工環境下の培養液中で培養及び馴養されて塊（フロック）状となった汚泥の水分を可能な限り除去した状態、或いは、一部の水分を除去した状態のものを好ましく使用できる。

10 前者の例としては、汚泥を凍結乾燥して粉末としたものが挙げられる。一方、後者としては、汚泥に含まれる約30質量%以下の水分を脱水して得られる含水率が好ましくは約70質量%以上の脱水ケーキを例示できる。この脱水ケーキにおける含水率が約70重量%未満となると、硝化菌Nの細胞水までもが除去されてしまう傾向にある。

15 また、アンモニア貯留槽24及びメタノール貯留槽34に、それぞれアンモニア水R及びメタノールSを供給して貯留する。これらのアンモニア水R及びメタノールSとしては、予め濃度が調整されたものがアンモニア貯留槽24及びメタノール貯留槽34にそれぞれ供給されても良いし、各槽24、34に供給されてから濃度調整を行ってもよい。

20 次いで、前処理槽20からスラリーS1の所定量を生物処理槽22へ移送する。この生物処理槽22内のスラリーS1に、硝化菌N、脱窒菌M、アンモニア水R及びメタノールSの所定量を添加する（それぞれ、第1の菌体添加ステップ、第2の菌体添加ステップ、還元態窒素添加ステップ、及び、炭素源添加ステップ）。そして、これらを攪拌機62で攪拌混合して混合物Wとする。次に、攪拌を行いながら、ブローア30を運転して散気管21に空気を送出し、散気管21から混合物Wに空気の微細気泡を噴出する。

25 この微細気泡は、気液混相流となって混合物W全体に空気を送り込み、混合物

W全体に万遍なく酸素が行き渡って良好な好気性雰囲気形成される。このとき、ブローア30から供給する空気量を、混合物W中の溶存酸素濃度が好ましくは0.5 mg/L以上となるような量にすると好適である。また、生物処理槽22に一つ又は二つ以上の溶存酸素濃度計を設置し、混合物W中の溶存酸素濃度をモニターしてもよい。

好気性雰囲気が形成されると、硝化菌Nによりアンモニウムイオンの酸化、すなわち式(4)及び(5)で表される硝化反応が行われる。このような硝化反応により、好気性雰囲気において混合物Wに含まれるアンモニア水R由来のアンモニウムイオンが亜硝酸化を経て硝酸化される。このとき、混合物W中の飛灰Kに含まれるダイオキシン類の酸化分解反応が同時に進行し、ダイオキシン類が低級炭化水素、二酸化炭素、水等に分解される(分解工程)。

また、このとき、生物処理槽22内の混合物WのpH及びpH変化を、生物処理槽22に設置されたpH計40によってモニターする。散気管21から混合物Wへ散気を行って上記の硝化反応を行なうと、反応の進行に伴って混合物WのpHは酸性側に傾いてくる。そこで、pHの実測値に基づいて、硝化菌Nの増殖を活発化するのに最適なpH、すなわち、pHが好ましくは5~9、更に好ましくは7~8となるように、アルカリCをアルカリ貯留槽27から移送ライン57を通して生物処理槽22に添加する。さらに、硝化反応における混合物Wの温度を10~40℃とすると好適である。

ここで、還元態窒素の供給源であるアンモニア水Rの添加量としては、スラリーS1中の飛灰Kに含まれるダイオキシン類1ngに対してアンモニア水R中の窒素(還元態窒素)が0.01~10.0g-Nとなる割合の量が好ましい。また、アンモニア水Rの添加方法としては、連続的に添加してもよいし断続的に添加してもよい。

そして、混合物Wの硝化反応を行いながら、混合物Wの一部を定期的にサンプリングし、得られた分析用試料Aを分析することにより、混合物W中のダイオキ

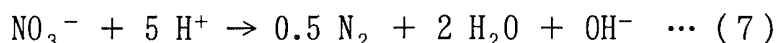
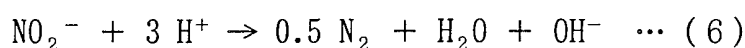
シン類の濃度を定量する。ダイオキシン類の濃度が目標値以下となったことを確認した後、散気管 21 からの空気供給を停止して硝化反応に伴うダイオキシン類の分解処理を終了する。

5 混合物Wへの散気つまり空気の供給を停止すると、混合物W中に残存する溶存酸素は、やがて硝化菌Nによって消費され、混合物W内は溶存酸素濃度がほぼゼロの嫌気性雰囲気となる。こうして嫌気性雰囲気を形成すると、混合物Wに添加された脱窒菌Mによって、メタノールSが消費され、且つ、硝化菌Nによる硝化反応で生成した亜硝酸イオン (NO_2^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) を還元する脱窒反応が行われる。このとき、生物処理槽 22 の気相部に窒素ガス等の不活性ガス

10 を給気して空気を置換すると好ましい。こうすれば、気相部から混合物Wへの酸素の供給が遮断され、嫌気性雰囲気を良好に維持できる。

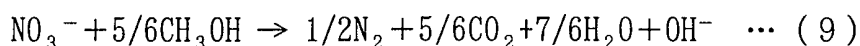
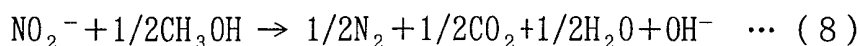
ここで、脱窒菌Mは、亜硝酸イオン (NO_2^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) 等の酸化態窒素を還元する能力を有しており、例えば、*Pseudomonas* *Achromobacter*、*Bacillus*、*Micrococcus*属等が挙げられる。これらの脱窒菌Mは、上述した好気性

15 雰囲気においては、酸素を用いて呼吸を行う。これに対し、嫌気性雰囲気においては、酸化態窒素及び栄養分を用いて増殖し、その際に、下記式 (6) 及び/又は (7)；



20 で表される反応（それぞれ亜硝酸呼吸及び硝酸呼吸と呼ばれる）を行う。

本実施態様では、栄養分としてメタノールSを用いており、この場合には、下記式 (8) 及び/又は (9)；



25 で表される脱窒反応が行われる。これらの反応により、硝化によって生成した亜硝酸イオン (NO_2^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) を還元して窒素、二酸化炭素、

水、水酸イオン等を生成せしめ、亜硝酸イオン (NO_2^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) を除去する (除去ステップ)。

また、この脱窒反応の際にも、生物処理槽 22 内の混合物 W の pH 及び pH 変化を、pH 計 40 によってモニターする。上述の如く、脱窒反応の進行に伴い、
5 混合物 W の pH はアルカリ性側に傾いてくる。そこで、pH の実測値に基づいて、脱窒菌 M の増殖を活発化するのに最適な pH、すなわち、pH が好ましくは 5 ~ 9、更に好ましくは 6 ~ 8 となるように、移送ライン 77 を通して酸貯留槽 37 から酸 D を生物処理槽 22 内に添加する (pH 調整ステップ)。さらに、脱窒反応における混合物 W の温度を 10 ~ 40 °C とすると好適である。

10 酸 D としては、一般に用いられる無機酸又は有機酸等を用いることができる。また、pH 7 前後では各種緩衝液を用いてもよく、栄養分としてメタノール S の代わりに酢酸等の有機酸を用いた場合には、これらの有機酸を酸 D として兼用してもよい。こうして混合物 W の pH 値が上記の好適範囲に調整されると、脱窒菌 M の増殖が活発に行われ、脱窒菌 M の活性が高められた状態が維持される。その結果、硝酸イオン (NO_2^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) 等の酸化態窒素の還元による分解効率を高く保持できる。
15

ここで、脱窒菌 M の栄養分であるメタノール S の添加量としては、混合物 W の 1 L に含まれる 1 mg-N (NO_2^- 、 NO_3^-) に対して 0.5 mg 以上となる割合の量を好ましく使用できる。この添加割合が 0.5 mg 未満であると、脱窒菌 M の亜硝酸呼吸又は硝酸呼吸が十分に行われない傾向にある。
20

また、メタノール S が上記の好適な添加割合となるように、予め当量を決定しておくことが望ましく、或いは、混合物 W の一部を採取して亜硝酸イオン、硝酸イオン及びその他の窒素含有成分を分析してもよい。なお、メタノール S の添加方法としては、連続的に添加してもよいし、断続的に添加してもよい。

25 そして、混合物 W の脱窒反応を所定時間行って混合物 W の生物処理を終了し、移送ライン 52 を通して混合物 W を固液分離槽 23 へ移送する。この場合、混合

物Wの一部を定期的にサンプリングし、得られた分析用試料Aを分析することにより、混合物W中の亜硝酸イオン、硝酸イオン及びその他の窒素含有成分の濃度を定量し、これらの濃度が目標値以下となったことを確認した後、混合物Wを固液分離槽23へ移送してもよい。

5 また、生物処理槽22内における混合物Wの処理中に発生する気体は、排気ライン58を通してオフガス系26へ導き、排ガス処理を行う。このような気体としては、生物処理槽22に供給された空気の余剰分、アンモニア水Rから揮発するアンモニアガス、反応生成物である炭酸ガス、窒素ガス等が挙げられる。

10 さらに、固液分離槽23において、沈降分離により、混合物Wを上澄みである処理済液Fwと処理済固形物Fsとに分離する。処理済液Fwは、移送ライン53を通して図示しない排水系へ送出する。一方、処理済固形物Fsの一部を余剰汚泥として移送ライン59を通して固液分離槽23から排出する。この余剰汚泥は、最終的に埋め立て用に廃棄処分されたり、資源として再利用され得る。他方、処理済固形物Fsの残部を濃縮汚泥として移送ライン79を通して生物処理槽2

15 2へ返送する。

 以上説明したような処理装置2を用いた有機塩素化合物の処理方法によれば、上述した処理装置1を用いた有機塩素化合物の処理方法と同様に、特に高温高圧といった過酷な反応条件を必要とせず、従来に比して格別に簡易な処理でダイオキシン類が十分に分解されるので、処理コストを飛躍的に低減することが可能である。

20

 また、湿式処理であるので、ダイオキシン類が外部に拡散して二次汚染を引き起こす虞を十分に防止できる。しかも、使用する硝化菌N、脱窒菌M、アンモニア水R、メタノールS、酸D及びアルカリCは入手が容易で安価な汎用品であり、且つ、従来の複雑且つ大型の処理装置が不要なので、設備費等を低減してコストを一層低減できる。

25

 さらに、飛灰K、硝化菌N及び脱窒菌Mをスラリーの形態で用いるので、これ

らの混合物Wへ空気を均一に供給し易くなると共に、硝化菌N及び硝化菌Nにより産生されたアンモニアモノオキシゲナーゼ等の酸化酵素がダイオキシン類と接触し易くなる。よって、硝化菌Nによる硝化反応が一層活発となり、ダイオキシン類の分解を促進できる。

5 またさらに、飛灰KにメタノールS及び脱窒菌Mを添加混合し、常温常圧下で空気を遮断して嫌気性雰囲気を作成させるといった簡易な処理で、ダイオキシン類の分解時に硝化反応で副次的に生成される硝酸イオンや亜硝酸イオンを十分に還元でき、無害な窒素ガスとして処理できる。よって、処理済液Fwの窒素濃度を環境へ放出し得る程に低減できる。

10 しかも、返送される濃縮汚泥中の硝酸イオンや亜硝酸イオンの濃度が格段に低減されているので、これらのイオンによる硝化菌Nの活性低下を抑制できる。したがって、硝化菌Nによる硝化反応を良好に維持できる。その結果、硝化反応に伴うダイオキシン類の分解反応がより良好に維持され、ダイオキシン類の分解効率を向上できる。

15 図3は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第3実施形態を示す構成図である。処理装置3（有機塩素化合物の処理装置）は、飛灰KのスラリーS1に硝化菌NのスラリーS2及びアンモニア水Rが混合されて成る混合物Xの硝化処理が行われる硝化槽32と、硝化槽32から移送された混合物Xに脱窒菌MのスラリーS3及びメタノールSが混合されて成る混合物Yの脱窒処理が行われ
20 る脱窒槽33とを備えるものである。このように、硝化槽32と脱窒槽33とから反応処理部が形成されている。

25 硝化槽32には、前処理槽20、硝化菌貯留槽25、アンモニア貯留槽24及びアルカリ貯留槽27が接続されている。一方、脱窒槽33には、脱窒菌貯留槽35、メタノール貯留槽34、酸貯留槽37及び固液分離槽23が接続されている。硝化槽32と脱窒槽33とは移送ライン52を介して接続されており、この移送ライン52を通して混合物Xが硝化槽32から脱窒槽33へ供給される。ま

た、硝化槽 3 2 は散気管 2 1 を有しているのに対し、脱窒槽 3 3 には散気管が設けられていない。

ここで、処理装置 3 を用いた本発明による有機塩素化合物の処理方法に係る第 3 実施形態について説明する。まず、硝化槽 3 2 において、散気管 2 1 から混合物 X へ空気を散気しつつ、且つ、アンモニア水 R の添加及び pH 調整を行い、攪拌機 6 2 により攪拌しながら好気性雰囲気下で上述した式 (4) 及び (5) の硝化反応を行わせる。これにより、硝化処理に伴ってダイオキシン類が十分に分解される。

次に、硝化反応が行われて硝酸イオン及び亜硝酸イオン（酸化態窒素）を含んだ混合物 W を脱窒槽 3 3 へ移送し、脱窒菌 M を添加して混合物 Y とし、空気の供給を遮断しつつ、且つ、メタノール S の添加及び pH 調整を行い、攪拌機 8 3 により攪拌しながら、嫌気性雰囲気において上述の式 (8) 及び (9) の脱窒反応を行わせる。これにより、硝酸イオン及び亜硝酸イオンが還元され、混合物 Y 中の窒素濃度が大幅に低減される。

また、脱窒反応で生成する窒素ガス及び炭酸ガスは排気ライン 7 8 を通してオフガス系 2 6 へ送気される。一方、硝化槽 3 2 には新たな飛灰 K のスラリー S 1 を前処理槽 2 0 から供給し、脱窒槽 3 3 における脱窒処理と並行して硝化槽 3 2 における硝化処理を実施する。

次いで、脱窒処理終了後、混合物 Y を固液分離槽 2 3 へ移送する。このとき、硝化槽 3 2 における硝化処理が終了していれば、混合物 X を硝化槽 3 2 から脱窒槽 3 3 へ移送し、飛灰 K の新たなスラリー S 1 を前処理槽 2 0 から硝化槽 3 2 へ供給する。そして、硝化槽 3 2、脱窒槽 3 3 及び固液分離槽 2 3 において、硝化処理、脱窒処理及び固液分離処理を並行して実施する。固液分離槽 2 3 で分離された処理済固形物 F s の一部は、濃縮汚泥として移送ライン 7 9 を通して硝化槽 3 2 へ返送する。

このような処理装置 3 を用いた有機塩素化合物の処理方法によれば、被処理物

としての飛灰Kの連続処理が可能となり、処理効率を向上させて処理量（スループット）を高めることができる。また、処理装置1を用いた有機塩素化合物の処理方法と同等又はそれ以上に、ダイオキシン類の分解効率を高めることが可能となる。

5 図4は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第4実施形態を示す構成図である。処理装置4（有機塩素化合物の処理装置）は、図3に示す処理装置3における硝化槽32と脱窒槽33との間に固液分離槽43が配置されたものである。

この処理装置3においては、硝化槽32で硝化処理が施された混合物Xが、移送ライン52を通して固液分離槽43へ移送される。固液分離槽43では重力沈降分離等によって、処理済液Fzと処理済固形物Ftとに分離される。このとき、硝化槽32では新たな飛灰KのスラリーS1の硝化処理が並行して行われ得る。次に、処理済液Fzは、移送ライン70を通して脱窒槽33へ供給される。一方、処理済固形物Ftの一部は余剰汚泥として排出され、処理済固形物Ftの残部は濃縮汚泥として硝化槽32へ返送される。

15 処理済液Fzは、硝化反応で生成した硝酸イオン及び亜硝酸イオン（酸化態窒素）を含むものである。脱窒槽33では、処理済液Fzに脱窒菌Mが添加されて混合物Zとされ、メタノールSの添加及びpH調整が行われ、攪拌されながら嫌気性雰囲気中で脱窒処理が施される。このとき、硝化槽32及び固液分離槽43では、新たな飛灰KのスラリーS1の硝化処理、及び、新たな混合物Xの固液分離が、それぞれ並行して行われ得る。

20 次いで、脱窒処理が施された混合物Zは、移送ライン73を通して固液分離槽23へ送られて処理済液Fwと処理済固形物Fsとに分離される。処理済固形物Fsの一部は、濃縮汚泥として脱窒槽33へ返送される。

25 このように構成された処理装置4を用いた有機塩素化合物の処理方法によっても、飛灰Kの連続処理が可能となり、処理効率を向上させて処理量（スループット）

ト) を高めることができる。

図5は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第5実施形態を示す構成図である。処理装置5（有機塩素化合物の処理装置）は、前処理槽20、アンモニア貯留槽24、硝化菌貯留槽25、アルカリ貯留槽27、及び、処理済固形物（返送汚泥）の移送ライン79を有しないこと以外は、図3に示す処理装置3と同様に構成されたものである。また、脱窒槽33（反応処理部）には、浸出水等の窒素を含有する排水の好気性処理に供された硝化菌を含有する生物汚泥P（被処理物）が移送される移送ライン81が接続されており、更に分析用試料Aのサンプリングラインが設けられている。

この処理装置5を用いた本発明による有機塩素化合物の処理方法に係る第5実施形態について以下に説明する。まず、生物処理工程からの生物汚泥Pを脱窒槽33内に供給し、これに所定量のメタノールSを加えて（炭素源添加ステップ）、更に必要があれば脱窒菌Mを加えて（第2の菌体添加ステップ）これらを混合する。生物汚泥Pは、元来排水等に含まれていたり、或いは、先の好気性条件による生物処理において硝化菌の活動により生成された硝酸イオンや亜硝酸イオンといった酸化態窒素を含む場合が多い。

次いで、この混合物EのpH調整を行い、攪拌機83で攪拌しながら、嫌気性雰囲気において上述の式（8）及び（9）の脱窒反応を行わせる。これにより、生物汚泥Pに含まれる酸化態窒素を還元して除去する（除去ステップ）。その結果、混合物E中の窒素濃度が大幅に低減される（酸化態窒素除去工程）。このとき、脱窒反応で生成する窒素ガス及び炭酸ガスは排気ライン78を通してオフガス系26へ送気される。

次に、メタノールSの供給を停止し、脱窒槽33内を嫌気性雰囲気に維持する（嫌気性処理工程）。これにより混合物Eの生物汚泥Pに含まれる硝化菌が解体する。ここで、生物汚泥Pは、先の生物処理工程において排水中に含まれていたダイオキシン類等の有機塩素化合物を含有することが多い。そして、本実施形態

においては、硝化菌の解体に伴ってダイオキシン類が分解される。

このダイオキシン類の分解機構の詳細は明らかではないが、例えば、嫌気性条件下で硝化菌が解体するのに伴い、好気性処理において硝化菌が産生したオキシゲナーゼ等の酸化酵素が硝化菌から溶出し、この酸化酵素が関与する酵素反応によりダイオキシン類が酸化分解されると推定される。また、生物汚泥P中に酸化態窒素が残留又は存在すると、生物汚泥Pに含まれる脱窒菌の活性が維持され、この影響により硝化菌の解体が抑制されてしまい、酸化酵素の溶出が滞るのではないかと推定される。ただし、作用はこれに限定されるものではない。

また、この嫌気性処理工程における混合物Eの処理温度を好ましくは15℃以上、より好ましくは18℃以上に保持すると好適である。この処理温度が15℃未満であると、有機塩素化合物の分解が進行し難くなる傾向にある。さらに、脱窒槽33は遮光性材料から形成されていると好適である。

次いで、脱窒槽33内での嫌気性処理によるダイオキシン類の分解を終了し、移送ライン73を通して混合物Eを固液分離槽23へ移送する。このとき、処理の終了は、予め設定した処理時間によって決定してもよいし、混合物Eの分析用試料Aを分析して混合物E中のダイオキシン類の濃度が目標値以下となったことを確認することにより判断してもよい。

次に、固液分離槽23において、混合物Eの固液分離を行い、処理済液Fwと処理済固形物Fsとに分離する。処理済液Fwは、移送ライン53を通して図示しない排水系へ送出する。一方、処理済固形物Fsを余剰汚泥として移送ライン59を通してから排出する。この余剰汚泥は、最終的に埋め立て用に廃棄処分されたり、資源として再利用され得る。

このような処理装置5を用いた有機塩素化合物塩素化合物の処理方法によれば、生物汚泥P中の酸化態窒素を除去し、その嫌気性状態を保つだけで、ダイオキシン類を簡易に分解除去することが可能となる。また、極めて穏和な条件でダイオキシン類の分解除去が可能となるので、装置及び運転に係るコストを格段に低減

できる。さらに、生物汚泥Pをあらためて好気性処理しなくともよいので、工程及び装置構成を一層簡略化でき、コストを一層低減できる。

図6は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第6実施形態を示す構成図である。処理装置6（有機塩素化合物の処理装置）は、図5に示す処理装置5の脱窒槽33に前処理層20が接続されたものである。この処理装置6を使用した本発明による有機塩素化合物の処理方法に係る第6実施形態としては、以下のような手順が挙げられる。

まず、生物処理工程からの生物汚泥Pを脱窒槽33内に供給し、これに所定量のメタノールSを加えて（炭素源添加ステップ）、更に必要があれば脱窒菌Mを加えて（第2の菌体添加ステップ）これらを混合する。次いで、この混合物GのpH調整を行い、攪拌機83で攪拌しながら、嫌気性雰囲気において上述の式（8）及び（9）の脱窒反応を行わせる。これにより、生物汚泥Pに含まれる硝酸イオンや亜硝酸イオンといった酸化態窒素を還元して除去する（除去ステップ）。また、脱窒反応で生成する窒素ガス及び炭酸ガスは排気ライン78を通してオフガス系26へ送気される。

次に、メタノールSの供給を停止し、飛灰Kを含むスラリーS1を前処理20から脱窒槽33へ供給し（被処理物混合工程）、スラリーS1と酸化態窒素が除去された混合物Gとを混合する。そして脱窒槽33内を嫌気性雰囲気に維持する（嫌気性処理工程）。これにより、混合物Gの生物汚泥Pに含まれる硝化菌が解体し、硝化菌から溶出する酸化酵素が関与する酵素反応によると考えられるダイオキシン類の分解を行う。このとき、生物汚泥Pに含まれるダイオキシン類のみではなく、飛灰Kを含むスラリーS1に含有されるダイオキシン類も分解される。

次いで、脱窒槽33内での嫌気性処理によるダイオキシン類の分解を終了し、移送ライン73を通して混合物Xを固液分離槽23へ移送する。それから、固液分離槽23において、混合物Xの固液分離を行い、処理済液Fwと処理済固形物Fsとに分離する。処理済液Fwは、移送ライン53を通して図示しない排水系

へ送出する。一方、処理済固形物 F s を余剰汚泥として移送ライン 5 9 を通してから排出する。

5 このような処理装置 6 を用いた本発明による有機塩素化合物の処理方法においても、生物汚泥 P 中の酸化態窒素を除去し、その嫌気性状態を保つだけで、しかも極めて穏和な条件でダイオキシン類を簡易に分解除去できる。よって、装置及び運

5 び運転に係るコストを十分に低減できる。また、生物汚泥 P に加えて飛灰 K に含まれるダイオキシン類を嫌気性処理工程のみで分解処理できる。このように生物汚泥 P 以外の他の被処理物をも簡易に且つ良好に処理できる利点がある。

10 ここで、生物汚泥 P を脱窒槽 3 3 に供給する際に、飛灰 K を含むスラリー S 1 を脱窒槽 3 3 に供給してもよい。つまり、酸化態窒素除去工程においてスラリー 1 を供給してもよい。このようにすれば、スラリー S 1 に酸化態窒素が含まれている場合に、嫌気性処理工程に先立ってそのスラリー S 1 中の酸化態窒素も除去できる。したがって、嫌気性処理工程におけるダイオキシン類の分解効率を向上できる。

15 図 7 は、本発明による有機塩素化合物の処理装置に係る第 7 実施形態を示す構成図である。処理装置 7 (有機塩素化合物の処理装置) は、窒素等を含む被処理物としての排水 J が供給される生物処理槽 3 4 と、この生物処理槽 3 4 の後段に順次設けられた汚泥分離槽 3 5、硝化槽 3 2、脱窒槽 3 3 及び汚泥分離槽 3 6 を備えるものである。

20 生物処理槽 3 4 では、生物汚泥による排水 J の通常の生物処理が行われる。汚泥分離槽 3 5 は、生物処理層 3 4 から移送される排水 J と生物汚泥との混合物の固液分離を行うものである。また、汚泥分離槽 3 6 は、脱窒槽 3 3 から移送される混合物 W の固液分離を行うものである。

25 次に、このような構成の処理装置 7 を用いた本発明による有機塩素化合物の処理方法に係る第 7 実施形態について説明する。まず、ダイオキシン類の排水 J を生物処理槽 3 4 へ供給する。排水 J 中に十分な活性を有する汚泥が含まれていな

い場合には、この排水Jに凝集汚泥、炭酸カルシウム (CaCO_3) 汚泥等の他の汚泥を添加して混合してもよい。

5 そして、この排水Jの生物処理を行い、処理後の排水Jと汚泥との混合物を汚泥分離槽35へ移送し、固液分離を行う。上澄み液は、処理済水F1として外部へ排出し、一方、処理済固形分Faの一部を返送汚泥として生物処理槽34へ返送する。他方、処理済固形分Faの残部を硝化槽32へ移送する。この処理済固形分Faには、排水J、及び、排水J中のSS等に含まれるダイオキシン類が移行して含まれる傾向にある。

10 次に、硝化槽32内に収容された処理済固形分Faに硝化菌を含むスラリーS2及び還元態窒素としてのアンモニア水Rを添加して混合し混合物Wとする。この混合物Wに散気管21から空気を散気して好気性雰囲気を形成し、先述した式(4)及び(5)の反応を硝化菌に行わせ、還元態窒素を酸化する。このとき、還元態窒素の酸化に伴ってダイオキシン類の分解が行われる(好気性処理工程)。

15 次いで、好気性処理工程が実施されたこの混合物Wを硝化槽32から脱窒槽33へ移送する。さらに、脱窒槽33内に収容された混合物Wに脱窒菌を含むスラリーS3及び有機炭素源としてのメタノールSを添加し、嫌気性雰囲気を形成しつつ攪拌する。これにより、混合物Wに予め含まれていた酸化態窒素及び硝化槽32における好気性処理で生成した酸化態窒素が還元されて除去される(酸化態窒素除去工程)。

20 また、硝化槽32での処理時間等によっては、好気性処理工程で混合物W中のダイオキシン類が分解されずに若干量のダイオキシン類が残存することがある。そこで、次に、脱窒菌の栄養分となるメタノールSの供給を停止し、脱窒槽33内を嫌気性雰囲気に保持する。これにより、硝化菌の解体が進み、酸化酵素が菌体から溶出され、この酸化酵素の働きによりダイオキシン類が酸化分解されると
25 考えられる。

その後、ダイオキシン類が十分に分解された混合物Wを汚泥分離槽36へ移送

する。ここで、混合物Wの固液分離を行い、清澄水である処理済水F 2を生物処理槽3 4へ返送する。また、清澄水から分離された処理済固形物F sの一部を返送汚泥として硝化槽3 2へ移送する。さらに、処理済固形物F sの残部を余剰汚泥として系外へ排出する。

- 5 このような構成の処理装置7によれば、処理装置7の系外へ排出する余剰汚泥(処理済固形分F sの一部)中にダイオキシン類が殆ど残留しないようにできる。また、処理済水F 1, F 2中のダイオキシン類の濃度も格別に低減できる。さらに、硝化槽3 2及び脱窒槽3 3の両方でダイオキシン類を分解させるので、余剰汚泥中及び処理済水F 1, F 2のダオキシン類の濃度を一層低減できると共に、
- 10 処理効率が高められる。

- なお、処理装置1において、生物処理槽2 2を複数配設し、各生物処理槽2 2に他の槽を接続してもよい。こうすれば、被処理物の処理を擬似的に連続処理とすることができる。また、飛灰K以外の被処理物としては、例えば、主灰、土壌、焼却されてはいるが灰化されていないもの等でもよい。そして、このような固形物の形状が3 mm程度より大きい場合には、破碎、ふるい分け(分粒)、沈降分離等の公知の手段を用いて、粒径を3 mm以下、好ましくは0. 1 mm以下としてから、前処理槽2 0に導入することが望ましい。こうすれば、固形物と水L 1とを親和させ易くなり、スラリー化が容易となる。
- 15 さらに、各実施形態で処理する被処理物は、ダイオキシン類等が含有される虞のある懸濁物質を含むような排水、例えば廃棄物処分場からの浸出水、排水等の液状物であってもよい。この場合、ダイオキシン類は難溶性であるため、水に溶出するよりは懸濁物質等の固形分に付着しているか、コロイド状に浮遊していると考えられる。そして、懸濁物質等の固形分が既にスラリー状となっていれば、スラリー化のために水L 1を加える必要はない。

- 20 またさらに、被処理物の当初の塩濃度が4 %以下であれば、必ずしも脱塩する必要はなく、脱塩のための水L 1を供給しなくてもよい。加えて、硝化処理時に
- 25

は、攪拌機 6 2 を運転せず、散気管 2 1 からの散気のみによって攪拌効果を得ることも可能である。

5 また、水 L 1 の代わりに他の液体を用いてもよく、このときのスラリー S 1 中の固形物濃度は、スラリー S 1 の攪拌が可能であり、且つ、気体の供給が良好に行えるような濃度範囲であればよい。さらに、硝化菌 N 及び脱窒菌 M としてそれぞれ純粋培養したものをを用いてもよい。

10 またさらに、充てん材や担体及びフロックに付着した固着性の微生物菌体を利用することもできる。そして、予めダイオキシン類等の有機塩素化合物に馴養させた硝化菌 N を使用すると、硝化菌 N が当該環境に適応するために必要な時間が短縮されるので、被処理物に含まれる有機塩素化合物の分解効率が高められる。また、脱窒菌 M を、同様にして使用環境に馴養させておいてもよい。

15 さらにまた、硝化菌 N は、上述した *Nitrosomonas*、*Nitrosococcus*、*Nitrosospira*、*Nitrosocystis*、*Nitrobacter*、*Nitrocystis* 属に限定されない。これらの硝化菌 N は、自己細胞を合成するために有機物を必要としない独立栄養菌であるが、自己細胞を合成するために有機物を必要とする従属栄養菌であってもよい。この場合には、例えば、メタノール S や他の有機炭素源が硝化菌 N の栄養分となり得る。また、脱窒菌 M は、上述した *Pseudomonas*、*Achromobacter*、*Bacillus*、*Micrococcus* 属に限定されない。

20 またさらに、還元態窒素の供給源として、アンモニア水 R 以外に、例えば、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩、尿素や含窒素アミノ酸等が好ましく用いられる。また、有機炭素源としては、上述したように、メタノール S 以外に、酢酸等の有機酸、又は、他の種々の有機物を用いてもよい。さらに、飛灰 K 等の被処理物中に、元来、還元態窒素及び／又は有機炭素源が十分な量で存在する場合には、それらを被処理物に必ずしも新たに添加する必要はない。

25 加えて、硝化菌 N 及び／又は脱窒菌 M をスラリーとせずに脱水ケーキ状又は粉末状等の形態のまま用いてもよい。この場合には、被処理物への添加操作が比較

的容易となり、且つ、菌体の貯留槽 25, 35 を小型化し得る。また、硝化菌 N、脱窒菌 M、アンモニア水 R、メタノール S、アルカリ C 及び酸 D を、それぞれ手動で飛灰 K のスラリー S 1 に添加しても構わない。

5 さらに、前処理槽 20、生物処理槽 22、硝化槽 32、脱窒槽 33、及び、固液分離槽 23, 36, 43 は必ずしも個別に設ける必要はなく、これらの機能を一つの槽において経時的に実現してもよい。処理装置 2 による飛灰 K の処理を例にとると、異物や夾雑物を除去した飛灰 K を生物処理槽 22 内に供給し、水を加えて混合しスラリー S 1 とした後、硝化菌 N のスラリー S 2、脱窒菌 M のスラリー S 3、アンモニア水 R 及びメタノール S を加えて混合物 W とし、散気しながら
10 反応させ、反応完了後、混合物 W 中の固形物を沈降させて上澄を分離除去してもよい。そして、この生物処理槽 22 に飛灰 K を補充し、同様の処理を繰り返すことも可能である。

このとき、何度か処理を繰り返している間に固形物の濃度が高くなって流動性が悪化した場合には、固形物を除去してから再度処理を開始すればよい。また、
15 固形物である飛灰 K、含水ケーキ状又は粉末状等の硝化菌 N 及び脱窒菌 M、アンモニア水 R 及びメタノール S を生物処理槽 22 内で混合した後に、水 L 1 や培養水 L 2, L 3 を加え、攪拌混合してスラリー化しても構わない。このようなスラリー化方法は、処理装置 3~6 における硝化槽 32 及び脱窒槽 33 に対しても適用できる。さらに、培養水 L 2, L 3 は同一のものでよい。加えて、処理装置
20 7 においては、汚泥を脱窒槽 33 から硝化槽 32 へ直接返送してもよい。

またさらに、固液分離手段としては、混合物 W を膜濾過して処理済液 F w、F 1, F 2 を得ることが可能な膜エレメントを用いてもよい。膜エレメントとしては、逆浸透 (RO) 膜、限外濾過 (UF) 膜、精密濾過 (MF) 膜、中空糸 (HF) 膜等が挙げられ、これら膜エレメントを多層化又は集積させた膜モジュール
25 を好ましく用いることができる。

【実施例】

以下、本発明に係る具体的な実施例について説明するが、本発明はその要旨を
超えない限りこれらに限定されるものではない。

〈実施例 1〉

5 一般廃棄物浸出水の処理施設から採取した沈殿物を予めステンレスの金網でろ
過して夾雑物を除去した後、20 L (リットル) 容量のステンレス容器に入れ、
Nitrosomonas属等の硝化菌を含む生物汚泥を添加して混合し、全量18 Lの液状
の混合物試料とした。この混合物試料に空気を散気しながら攪拌機によって連続
攪拌した。この混合物試料の当初の懸濁物質濃度は8100 mg/L、塩濃度は
1.2%であった。この容器に尿素を7.7 g/日の割合で供給して混合し、水
10 酸化ナトリウムによりpHを略7 (中性) に自動調整しながら11日間の処理を
行った。

この間の平均的な処理条件は、温度18~20℃、窒素容積負荷0.20 kg
-N/m³/日、同汚泥負荷0.025 kg-N/kg-SS/日、尿素由来の
有機性炭素容積負荷0.086 kg-C/m³/日、同汚泥負荷0.011 kg
15 -C/kg-SS/日であった。なお、ここでの「kg-C」は、有機性炭素の
重量であることを示す。

次に、実施例1における処理前後の混合物試料に含まれるダイオキシン類の濃
度を定量した。定量に当っては、PCDDs及びPCDFsの一部の各同族体の
固形物乾量当たりの含有量 (濃度) を、厚生省マニュアル (平成9年2月26日
20 付通知) に準拠し、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) によって定量した。また、得られた固形物乾量当たりの各同族体
の含有量を合計し、合計値 (4~8塩素化PCDDsとPCDFsの合計値; 以
下同様) を求めた。

定量結果を毒性等価換算していない実測値として表1に示す。表中に示す化合
25 物名の接頭語として「T4」、「P5」、「H6」、「H7」及び「O8」とあるのは、
ダイオキシン類の分子骨格に結合している塩素の数が、それぞれ4~8個の同族

体であることを示す。

表 1

実施例 1		処理前の濃度 [pg/g]	処理後の濃度 [pg/g]
ダイオキシン類			
PCDDs	T4CDDs	110	16
	P5CDDs	190	26
	H6CDDs	370	63
	H7CDDs	280	60
	O8CDD	190	60
PCDFs	T4CDFs	270	57
	P5CDFs	290	53
	H6CDFs	330	43
	H7CDFs	240	22
	O8CDF	150	25
合計値		2,420	425

5

表 1 より、処理前の固形物乾量当たりのダイオキシン類含有量合計値は、実測値として 2420 pg/g (毒性等価換算値として 37 pg-TEQ/g) であった。これに対し、処理後の同合計値は、実測値として 425 pg/g (毒性等価換算値として 5 pg-TEQ/g) であった。

10

この結果より、ダイオキシン類の除去率は、実測値として 82.4%、毒性等価換算値として 86.5% と極めて高いことが確認された。また、定量対象とした PCDDs 及び PCDFs の全ての同族体が高い効率で十分に分解されたことも判明した。これらのことより、本発明によれば、被処理物中のダイオキシン類を十分に分解除去できることが確認された。

〈比較例 1〉

実施例 1 で使用した沈殿物を用い、生物汚泥及び尿素を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、同じ日数処理した。処理前後のダイオキシン類含有量は殆ど変化しなかった。

5 〈実施例 2〉

実施例 1 で使用した尿素の代わりに、アンモニア水の当量を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、同じ日数処理した。その結果、実施例 1 と略同様に、ダイオキシン類の十分な分解効果を得られることが確認された。

〈実施例 3〉

- 10 浸出水処理工程より採取したダイオキシン類を含有する汚泥に、Nitrosomonas 属等の硝化菌と Pseudomonas Achromobacter 属等の脱窒菌とを含有する生物汚泥を添加混合して混合物を得た。この混合物を生物処理槽としての容器に収容し、試料に空気を散気しつつ、還元態窒素としての尿素を継続添加した。この状態で
- 15 10日間硝化処理を行った後、空気の散気を停止し、容器の気相部に窒素 (N₂) ガスを給気しつつ、攪拌機で攪拌混合しながら有機炭素源としてのメタノールを継続添加した。そして、この状態で10日間脱窒処理を行った。

このときの処理条件を以下に示す。

- (1) 混合物：18 L (容器容量25 L)、懸濁物質濃度 = 6500 mg/L
- (2) 硝化処理：pH = 7.5 ~ 8.0、尿素添加量 = 6.6 g/d
- 20 (3) 脱窒処理：pH = 6.5 ~ 7.5、メタノール添加量 = 6.1 g/d

次に、実施例 3 における処理前後の混合物中の汚泥に含まれるダイオキシン類の濃度を分析した。分析対象は、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)、コプラナーポリ塩化ビフェニル (コプラナーPCBs) の総量とし、日本工業規格 JIS K 0312 (1999) に準拠し、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS)

25 S) によって各同族体を定量し、これらを積算して全ダイオキシン類濃度の実測

値を求めた。

また、実施例 3 における処理前後の試料中の濾液（0.45 μmメンブレンフ
ィルタによる濾液）に含まれる窒素成分濃度を分析測定した。なお、窒素成分濃
度としては、アンモニウムイオン（NH₄⁺）、亜硝酸イオン（NO₂⁻）、硝酸イ
オン（NO₃⁻）及びその他の窒化物成分を定量し、原子量換算によって各イオ
ン中の窒素量、及びそれらの合計量を求めた。得られた結果を表 2 に示す。

表 2

実施例 3	処理前	硝化処理後	脱窒処理後
全ダイオキシン類濃度*	7.5 ng/L (1.3 ng-TEQ/L)	1.3 ng/L (0.15ng-TEQ/L)	1.3 ng/L (0.15ng-TEQ/L)
NH ₄ ⁺ -N濃度	—	0.1 mg/L	2.1 mg/L
NO ₂ ⁻ -N濃度	—	0.1 mg/L	< 0.1 mg/L
NO ₃ ⁻ -N濃度	—	1800 mg/L	< 0.1 mg/L
全窒素(T-N)濃度	—	1800 mg/L	3.2 mg/L

10 *：上段の数値は毒性等価換算していない値を示し、下段の括弧内の数値は、
毒性等価換算した値を示す。

これらの結果より、硝化及び脱窒処理による試料からのダイオキシン類の除去
率は、毒性等価換算しない値で約 83%、毒性等価換算した値で約 88%であり、
15 ダイオキシン類が十分に高い効率で除去されることが確認された。また、硝化処
理後に 1800 mg/L の濃度で存在した窒素成分は、その殆どは、酸化態窒素
である硝酸イオンに含まれる窒素であり、脱窒処理により 3.2 mg/L まで低
減された。

これらのことより、本発明によれば被処理物中のダイオキシン類を十分に分解除去できるとともに、処理済液中の窒素成分を大幅に低減できることが理解される。

〈実施例 4〉

- 5 浸出水の排水処理に供された生物汚泥（5.5 L）を図 5 に示す脱窒槽 33 としてのステンレス容器に収容し、処理温度を 25℃ に調整し、この生物汚泥にメタノール 2400 mg と若干量の塩酸とを添加した。このステンレス容器を密閉し、すなわち外部との空気の流通を遮断して内部を嫌気性雰囲気とし、混合物をこの状態で 2 時間攪拌して酸化態窒素の除去を行った。
- 10 この混合物から分析用サンプル 0.5 L を採取した後、残りの 5 L を 60 日間継続して嫌気性雰囲気に維持した。途中、3、5、10、20、30 日経過時点で分析用サンプルを採取した。サンプリングに当たっては、分析用試料を速やかに採取後、分析用試料に窒素ガスを 10 分間散気し密栓した。この分析用試料は、採取後直ちに分析に供した。
- 15 次に、実施例 4 における処理前、及び、酸化態窒素除去後の混合物中のダイオキシン類及び窒素成分濃度を実施例 3 と同様にして分析した。これらの分析値を MLSS 濃度及び pH 値と共に表 3 に示す。また、酸化態窒素除去後の混合物に含まれるダイオキシン類の同族体濃度分布を図 8 に示す。

表 3

実施例 4	処理前	酸化態窒素除去後
全ダイオキシン類濃度*	7.2 ng/L (1.1 ng-TEQ/L)	7.1 ng/L (1.1 ng-TEQ/L)
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度	5 mg/L	6 mg/L
$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 濃度	20 mg/L	< 1 mg/L
$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度	150 mg/L	< 1 mg/L
全窒素(T-N)濃度	180 mg/L	8 mg/L
MLSS濃度	7300 mg/L	7300 mg/L
pH	7.8	7.9

*：上段の数値は毒性等価換算していない値を示し、下段の括弧内の数値は、毒性等価換算した値を示す。

5

表 3 に示す結果より、実施例 4 における条件では、混合物にメタノールを添加し、2 時間程度、嫌気性雰囲気中で攪拌することにより酸化態窒素成分が十分に低減されることが確認された。

10 また、各分析用サンプル中のダイオキシン類濃度と、酸化態窒素除去後の混合物中のダイオキシン類濃度に対する除去率を表 4 に示す。さらに、図 9 に、嫌気性雰囲気中で維持して 30 日後に採取した分析用サンプルにおけるダイオキシン類の同族体濃度分布を示す。

表 4

実施例 4	全ダイオキシン類濃度*	除去率
3 日後	5.9 ng/L (0.81 ng-TEQ/L)	1.8 %
5 日後	5.1 ng/L (0.69 ng-TEQ/L)	2.9 %
10 日後	3.4 ng/L (0.29 ng-TEQ/L)	5.3 %
20 日後	2.3 ng/L (0.19 ng-TEQ/L)	6.8 %
30 日後	1.4 ng/L (0.18 ng-TEQ/L)	8.1 %
60 日後	1.5 ng/L (0.19 ng-TEQ/L)	7.9 %

* : 括弧内の数値は、毒性等価換算した値を示す。

- 5 表 4 に示す結果より、実施例 4 における処理条件では、嫌気性を維持して 20 日以上経過すると、ダイオキシン類の約 70% 以上が分解除去されることが確認された。また、図 8 及び 9 との比較より、低塩素化～高塩素化ダイオキシン類全体に亘り万遍なくダイオキシン類の分解除去が可能であることが判明した。先に述べた従来の生物学的な処理方法では、分解し得るダイオキシン類が低塩素化ダイオキシン類に限られる傾向にある。したがって、これらの結果より本発明の優位性が確認された。

〈比較例 2〉

- 15 実施例 4 と同一の生物汚泥 (1.8 L) をステンレス容器に収容し、水温を 25℃ に調整し、この生物汚泥にメタノール 7.900 mg と若干量の塩酸とを添加した。このステンレス容器を密閉して内部を嫌気性雰囲気とし、混合物をこの状態で 2 時間攪拌し、酸化態窒素の除去を行った。その後、この混合物の pH を酸又はアルカリで 7.5 に調整し、1.0 L/min の空気曝気を 20 日間継続した。

そして、この混合物中のダイオキシン類の濃度を実施例 4 と同様にして分析した。その結果、20 日処理後の全ダイオキシン類濃度は、5.7 ng/L (0.85 ng-TEQ/L) であり、除去率は 21% であった。このように、嫌気性雰囲気には維持せず、単に曝気のみ行う方法では、ダイオキシン類が十分に分解されないことが

5 確認された。

〈実施例 5〉

他の浸出水の排水処理に供された生物汚泥を実施例 3 と同様にして酸化態窒素を除去した後、その混合物の 5 L をステンレス容器に採取した。処理温度を 12℃、15℃及び 18℃と三種に設定し、20 時間継続して嫌気性状態に維持した後、

10

各温度設定の混合物中のダイオキシン類濃度を実施例 3 と同様にして分析した。表 5 に酸化態窒素除去後の水質条件を示す。

表 5

実施例 5	酸化態窒素除去後*
全ダイオキシン類濃度*	7.1 ng/L (1.1 ng-TEQ/L)
NH ₄ ⁺ -N 濃度	7 mg/L
NO ₂ ⁻ -N 濃度	< 1 mg/L
NO ₃ ⁻ -N 濃度	< 1 mg/L
全窒素(T-N)濃度	1.1 mg/L
MLSS 濃度	6900 mg/L
pH	7.5

15

* : 括弧内の数値は、毒性等価換算した値を示す。

また、三種の温度設定を行って20日間継続して嫌気性雰囲気維持した混合物中の全ダイオキシン類濃度と、酸化態窒素除去後の混合物中のダイオキシン類濃度に対する除去率を表6に示す。表より、嫌気性反り工程における処理温度を15℃以上にすると有効であることが解る。

表6

実施例5	全ダイオキシン類濃度*	除去率
12℃	7.2 ng/L (1.0 ng-TEQ/L)	8%
15℃	3.5 ng/L (0.57 ng-TEQ/L)	55%
18℃	2.7 ng/L (0.44 ng-TEQ/L)	65%

*：括弧内の数値は、毒性等価換算した値を示す。

10

〈実施例6〉

浸出水の排水処理に供された生物汚泥4Lをステンレス容器に収容し、処理温度を25℃に調整し、この生物汚泥にメタノール2200mgを添加した。これに、浸出水処理工程から採取した塩化第二鉄凝集汚泥1Lを更に添加した。得られた混合物のpHを中性に調整した後、ステンレス容器を密閉し、内部を20日間嫌気性状態に維持した。生物汚泥及び凝集汚泥の個々の水質を表7に示す。

15

表7

実施例6	生物汚泥	凝集汚泥
全ダイオキシン類濃度*	6.2 ng/L (0.87 ng-TEQ/L)	5.0 ng/L (0.67 ng-TEQ/L)
NH ₄ ⁺ -N濃度	5 mg/L	—
NO ₂ ⁻ -N濃度	40 mg/L	—
NO ₃ ⁻ -N濃度	130 mg/L	—
全窒素(T-N)濃度	180 mg/L	—
MLSS濃度	7500 mg/L	3900 mg/L(SS濃度)
pH	7.9	—

*：上段の数値は毒性等価換算していない値を示し、下段の括弧内の数値は、毒性等価換算した値を示す。

5

生物汚泥及び凝集汚泥の混合物の処理前後における全ダイオキシン類濃度は、それぞれ、6.0 ng/L (0.83 ng-TEQ/L) 及び 2.1 ng/L (0.19 ng-TEQ/L) であり、処理後の除去率は65%と高い値であった。なお、生物汚泥及び凝集汚泥を混合した後に、メタノールを添加して嫌気性雰囲気中で酸化態窒素を除去し、その後20日間嫌気性雰囲気に維持した場合も、同等のダイオキシン類除去率が得られた。

10

〈実施例7〉

図7に示す処理装置7を用いて浸出水の処理を行った。まず、排水Jとしての浸出水 (BOD: 20 mg/L) を600 L/dayで生物処理槽34へ供給して生物処理を行った。これを汚泥分離槽35へ移送し、処理済水F1を60 L/day

15

で排出した。一方、生物汚泥 F_a (20000mg-MLSS/L) を 150 L/day で汚泥分離槽 35 から引き抜き、このうち 148 L/day を生物処理槽 34 へ返送し、残りの 2 L/day を硝化槽 32 (容積 30 L) へ移送した。

5 硝化槽 32 における滞留時間を 10 日間として好気性処理を行い、脱窒槽 33 に移送して嫌気性処理を行った。次に、脱窒槽 33 から 1.8 L/day で汚泥を硝化槽 32 へ返送し、残りの 0.2 L/day を汚泥分離槽 36 としての脱水機へ導入した。脱水機で処理済固形分 F_s としての汚泥と、処理済水 F_2 を分離した。汚泥は余剰汚泥として 20 g/day (乾燥重量 4.0 g-dry/day) で排出し、一方、脱水濾液である処理済水 F_2 を 0.18 L/day で生物処理槽 34 へ返送し
10 た。

このような処理を 180 日間行なった。処理済水 F_1 中の BOD は、常時 4 mg/L を下回っており、処理は非常に良好であった。また、90 日及び 180 日経過後の各汚泥中及び水中の全ダイオキシン類濃度を実施例 3 と同様にして分析した。この結果を表 8 に示す。表 8 より、本発明によれば、系外へ排出される余
15 剰汚泥及び処理済水の両方の含有ダイオキシン類濃度を十分に低減できることが確認された。

〈比較例 3〉

硝化槽 32 及び脱窒槽 33 を用いずに、汚泥分離槽 35 からの引き抜き汚泥の一部 (0.2 L/day) を汚泥分離槽 36 としての脱水機に直接導入したこと以外は、実施例 7 と同様にして浸出水の処理を行った。また、実施例 3 と同様にして、90 日及び 180 日経過後の各汚泥中及び水中の全ダイオキシン類濃度を分析した。この結果を表 8 にあわせて示す。表 8 より、硝化槽 32 及び脱窒槽 33
20 における処理を施さないと、余剰汚泥及び処理済水共にダイオキシン類が殆ど低減されないことが確認された。

表 8

		90日経過後の 全ダイオキシン類濃度*1	180日経過後の 全ダイオキシン類濃度*1
実施例 7	返送汚泥*2	2.6 pg/g (0.32 pg-TEQ/g)	1.5 pg/g (0.17 pg-TEQ/g)
	余剰汚泥*3	1.8 pg/g (0.011 pg-TEQ/g)	0.6 pg/g (0.0053 pg-TEQ/g)
	排水 J	3.8 pg/L (0.23 pg-TEQ/g)	5.0 pg/L (0.42 pg-TEQ/g)
	処理済水 F1	4.2 pg/L (0.060 pg-TEQ/g)	1.2 pg/L (0.0090 pg-TEQ/g)
比較例 3	返送汚泥*2	15.0 pg/g (1.9 pg-TEQ/g)	24.0 pg/g (2.3 pg-TEQ/g)
	余剰汚泥*3	14.0 pg/g (1.9 pg-TEQ/g)	24.0 pg/g (2.2 pg-TEQ/g)
	排水 J	3.8 pg/L (0.23 pg-TEQ/g)	5.0 pg/L (0.42 pg-TEQ/g)
	処理済水 F1	6.4 pg/L (0.10 pg-TEQ/g)	8.4 pg/L (0.093 pg-TEQ/g)

*1：上段の数値は毒性等価換算していない値を示し、下段の括弧内の数値は、毒性等価換算した値を示す。

5 *2：脱窒槽 33 から硝化槽 32 へ返送される汚泥を示す。

*3：汚泥分離槽 36 としての脱水機から排出される余剰汚泥を示す。

産業上の利用可能性

10 以上説明したように、本発明の有機塩素化合物の処理方法及び装置によれば、ダイオキシン類に代表される難分解性の有機塩素化合物を簡易に且つ十分に分解でき、しかも、処理コストを低減することが可能となる。

請求の範囲

1. 被処理物中の有機塩素化合物を分解して除去する有機塩素化合物の処理方法であって、

5 還元態窒素を酸化することが可能な第1の微生物菌体と前記被処理物とを接触させ、該第1の微生物菌体を含有した状態の該被処理物を生物処理することにより前記有機塩素化合物を分解せしめる生物処理工程を備える、ことを特徴とする有機塩素化合物の処理方法。

10 2. 前記被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加工程を更に備える、ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

3. 前記生物処理工程は、

好気性雰囲気下で、前記被処理物中に含まれる還元態窒素を前記第1の微生物菌体によって酸化すると共に前記有機塩素化合物を分解せしめる好気性処理工程を備える、

15 ことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

4. 前記生物処理工程は、

好気性雰囲気における生物処理を経て生物活性が維持された前記第1の微生物菌体を含む前記被処理物を嫌気性雰囲気下に保持する嫌気性処理工程を備える、

20 ことを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

5. 嫌気性雰囲気下で、前記被処理物中に含まれる酸化態窒素を、該酸化態窒素を還元することが可能な第2の微生物菌体によって還元することにより除去する酸化態窒素除去工程を更に備える、

25 ことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

6. 前記好気性処理工程は、
前記被処理物に前記第1の微生物菌体を添加する第1の菌体添加ステップと、
前記被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加ステップと、
前記被処理物に酸素を含む気体を供給して好気性雰囲気を形成し、前記第1の
5 微生物菌体によって前記還元態窒素を酸化すると共に前記有機塩素化合物を分解
せしめる分解ステップと、
を有することを特徴とする請求の範囲第3項～第5項のいずれか一項に記載の有
機塩素化合物の処理方法。
7. 前記酸化態窒素除去工程は、
10 前記被処理物に前記第2の微生物菌体を添加する第2の菌体添加ステップと、
前記被処理物に前記第2の微生物菌体の栄養分となる有機炭素源を添加する炭
素源添加ステップと、
前記被処理物への酸素を含む気体の供給を遮断して嫌気性雰囲気を形成し、前
記第2の微生物菌体によって前記酸化態窒素を還元して除去する除去ステップと、
15 を有することを特徴とする請求の範囲第5項又は第6項のいずれか一項に記載の
有機塩素化合物の処理方法。
8. 前記嫌気性処理工程では、
前記被処理物への酸素を含む気体の供給を遮断して嫌気性雰囲気を形成し、該
嫌気性雰囲気を維持することを特徴とする請求の範囲第4項～第7項のいずれか
20 一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。
9. 前記好気性処理工程、前記酸化態窒素除去工程、及び、前記嫌気性処理工
程のうち少なくともいずれか一つの工程における前記被処理物に、該被処理物と
異なり且つ有機塩素化合物を含む他の被処理物を添加して混合する被処理物混合
工程を更に備える、
25 ことを特徴とする請求の範囲第3項～第8項のいずれか一項に記載の有機塩素化
合物の処理方法。

10. 前記第1の微生物菌体及び／又は前記第2の微生物菌体として、水分の少なくとも一部が除去された脱水ケーキ状、又は、凍結乾燥された粉末状のものを用いる、ことを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

5 11. 前記被処理物、前記第1の微生物菌体、及び、前記第2の微生物菌体のうち少なくともいずれか一つをスラリー化するスラリー化工程を更に備える、ことを特徴とする請求の範囲第1項～第10項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

12. 前記好気性処理工程が、

10 前記第1の微生物菌体及び前記還元態窒素を含む前記被処理物のpHを5～9の範囲に調整するpH調整ステップ、及び／又は、

前記被処理物の塩濃度が4%以下となるように該被処理物の塩濃度を調整する脱塩ステップ、

15 を有することを特徴とする請求の範囲第3項～第11項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

20 13. 前記還元態窒素添加工程及び／又は前記還元態窒素添加ステップでは、前記有機塩素化合物1ngに対する前記還元態窒素の含有量が0.01～10.0g-Nとなるように、前記被処理物に還元態窒素を添加する、ことを特徴とする請求の範囲第2項～第12項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

14. 前記嫌気性処理工程では、前記被処理物の温度を15℃以上に保持する、ことを特徴とする請求の範囲第4項～第13項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

25 15. 被処理物中の有機塩素化合物を分解して除去する有機塩素化合物の処理装置であって、

還元態窒素を酸化することが可能な第1の微生物菌体と前記被処理物とが接触

し、該第 1 の微生物菌体を含有した状態の該被処理物が生物処理されることにより、前記有機塩素化合物が分解される生物処理部を備える、ことを特徴とする有機塩素化合物の処理装置。

5 16. 前記被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加部を更に備える、ことを特徴とする請求の範囲第 15 項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

17. 前記生物処理部は、

好気性雰囲気形成され、前記被処理物中に含まれる還元態窒素が前記第 1 の微生物菌体によって酸化されると共に前記有機塩素化合物が分解される好気性処理部を備える、

10 ことを特徴とする請求の範囲第 15 項又は第 16 項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

18. 前記生物処理部は、

嫌気性雰囲気が形成され、好気性雰囲気下における生物処理を経て生物活性が維持された前記第 1 の微生物菌体を含む被処理物を該嫌気性雰囲気下に保持する嫌気性処理部を備える、

15 ことを特徴とする請求の範囲第 15 項～第 17 項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

19. 前記被処理物中に含まれる酸化態窒素が、該酸化態窒素を還元することが可能な第 2 の微生物菌体によって還元されて除去される酸化態窒素除去部を更に備える、

20 ことを特徴とする請求の範囲第 15 項～第 18 項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

20. 前記好気性処理部は、

前記被処理物に前記第 1 の微生物菌体を添加する第 1 の菌体添加部と、

25 前記被処理物に還元態窒素を添加する還元態窒素添加部と、

前記被処理物に酸素を含む気体を送り込む散気部と、

前記被処理物が供給され、前記第 1 の微生物菌体によって前記還元態窒素が酸化されると共に前記有機塩素化合物が分解される第 1 の反応処理部と、
を備えることを特徴とする請求の範囲第 17 項～第 19 項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

5 2 1. 前記酸化態窒素除去部は、
前記被処理物に前記第 2 の微生物菌体を添加する第 2 の菌体添加部と、
前記被処理物に前記第 2 の微生物菌体の栄養分となる有機炭素源を添加する炭素源添加部と、

10 前記被処理物が供給され、該被処理物への酸素を含む気体の供給が遮断され、
前記第 2 の微生物菌体によって前記酸化態窒素が還元されて除去される第 2 の反応処理部と、
を有することを特徴とする請求の範囲第 19 項又は第 20 項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

15 2 2. 前記嫌気性処理部は、
前記被処理物が供給され、該被処理物への酸素を含む気体の供給が遮断されて嫌気性雰囲気形成され、該嫌気性雰囲気を維持するものである、ことを特徴とする請求の範囲第 18 項～第 21 項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

20 2 3. 前記好気性処理部、前記酸化態窒素除去部、及び、前記嫌気性処理部のうち少なくともいずれか一つにおける前記被処理物に、該被処理物と異なり且つ有機塩素化合物を含む他の被処理物を添加して混合する被処理物混合部を更に備える、
ことを特徴とする請求の範囲第 17 項～第 22 項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

25 2 4. 前記被処理物、前記第 1 の微生物菌体、及び、前記第 2 の微生物菌体のうち少なくともいずれか一つに液体を加えて混合することにより、該被処理物、該

第 1 の微生物菌体、及び、該第 2 の微生物菌体のうち少なくともいずれか一つをスラリー化するスラリー化部を更に備える、ことを特徴とする請求の範囲第 15 項～第 23 項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

25. 前記好気性処理部が、

- 5 前記第 1 の微生物菌体及び前記還元態窒素を含む前記被処理物の pH を調整する pH 調整部、及び／又は、前記被処理物の塩濃度を調整する脱塩部、を有することを特徴とする請求の範囲第 17 項～第 24 項のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

3

3

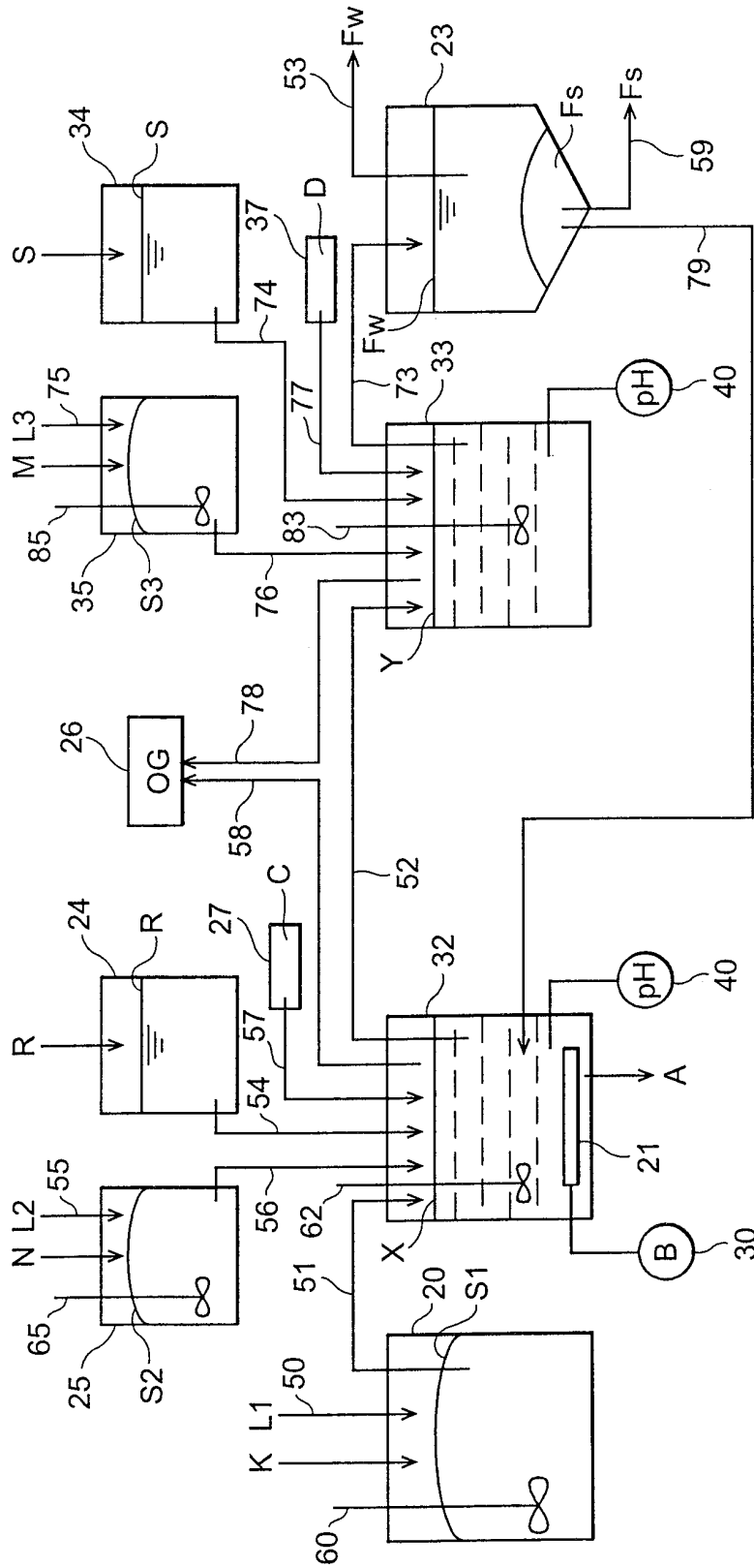
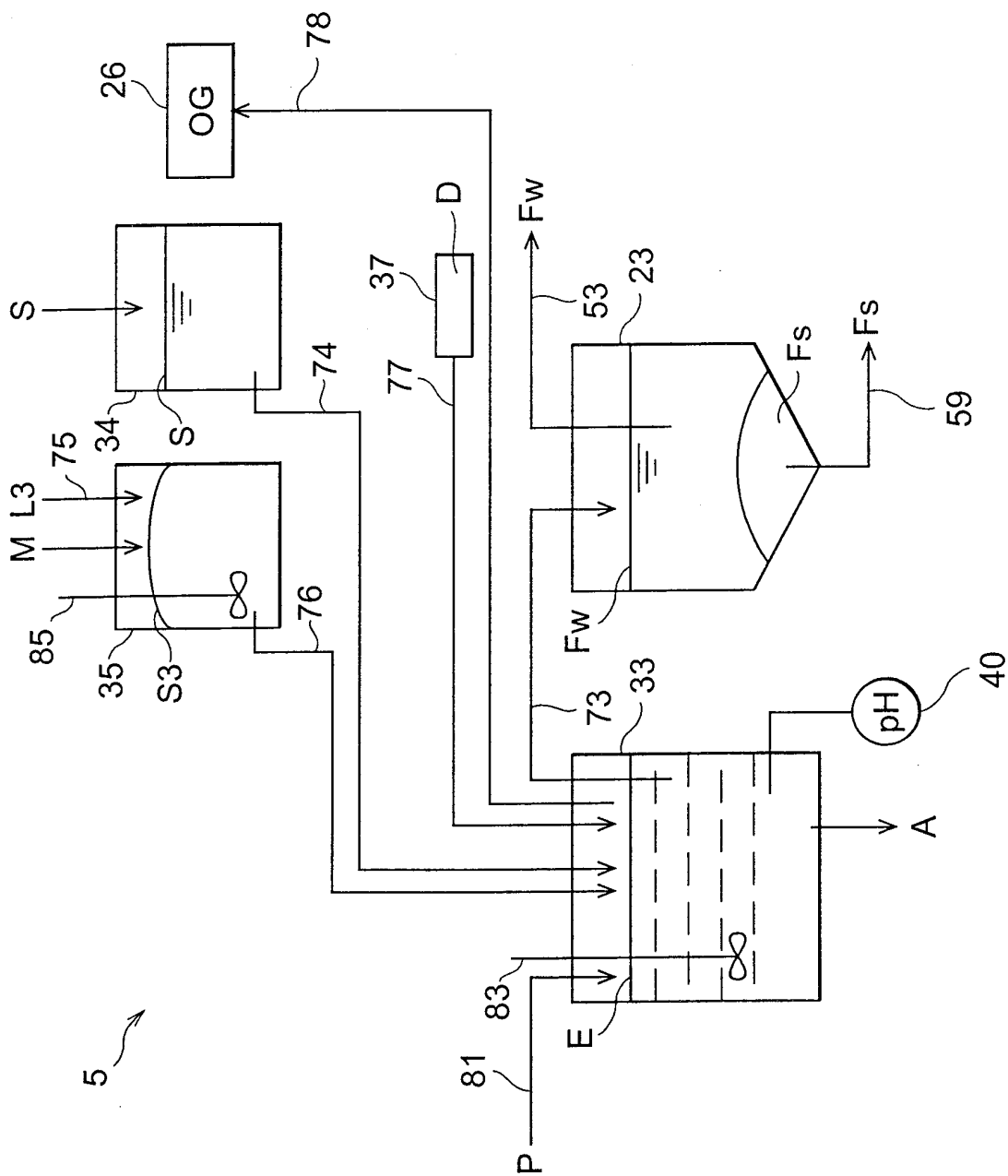


図5



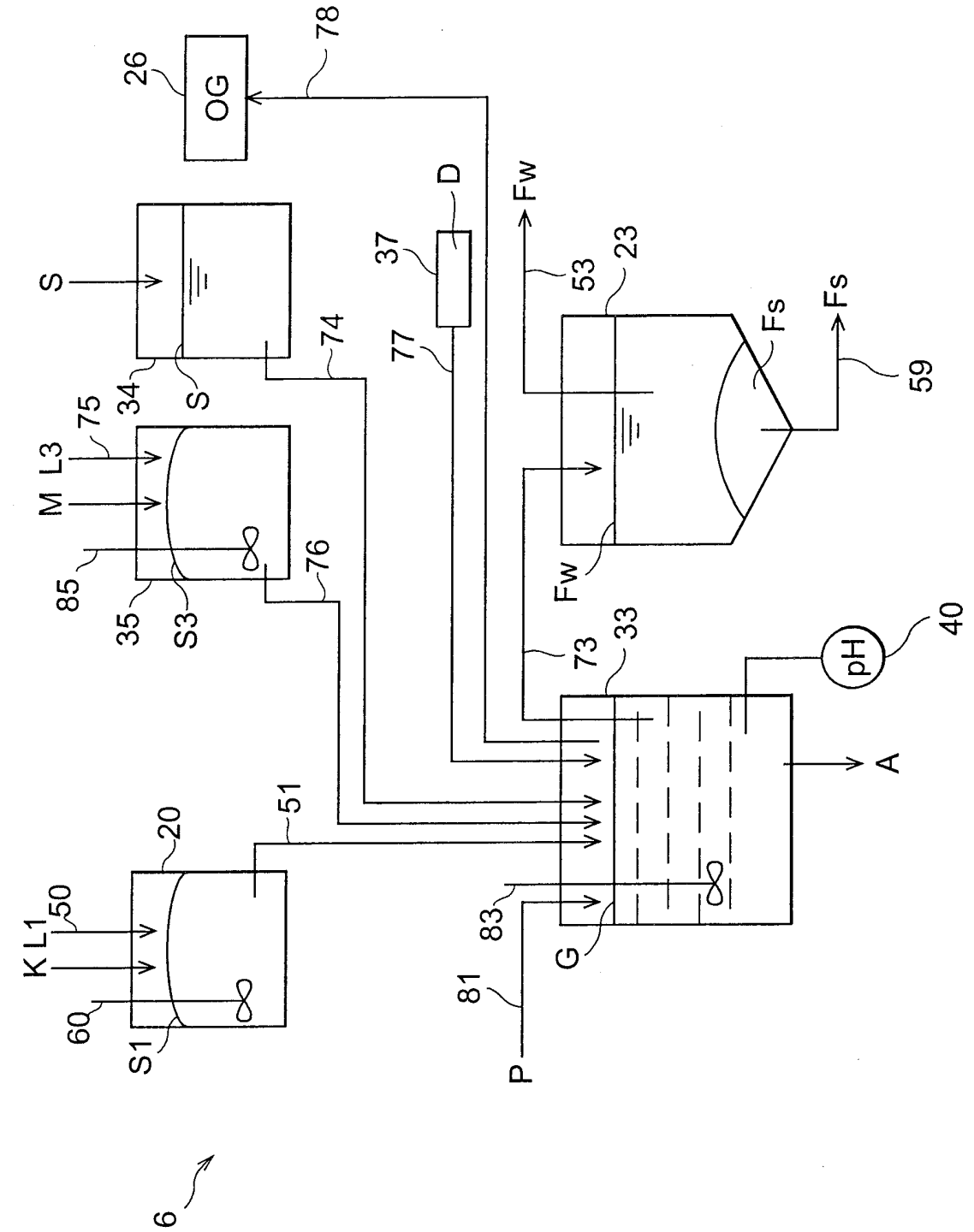


図6

図7

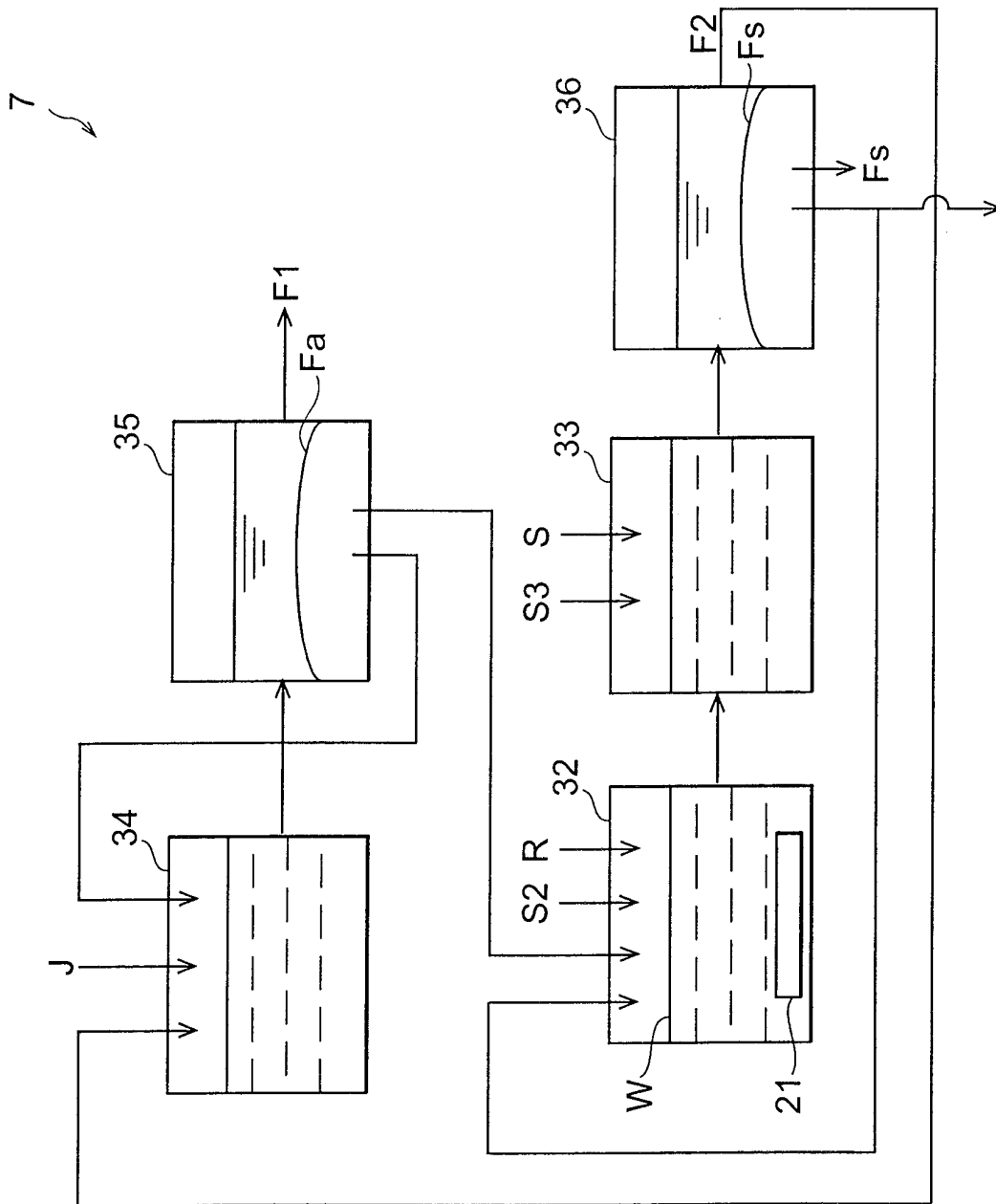


図8

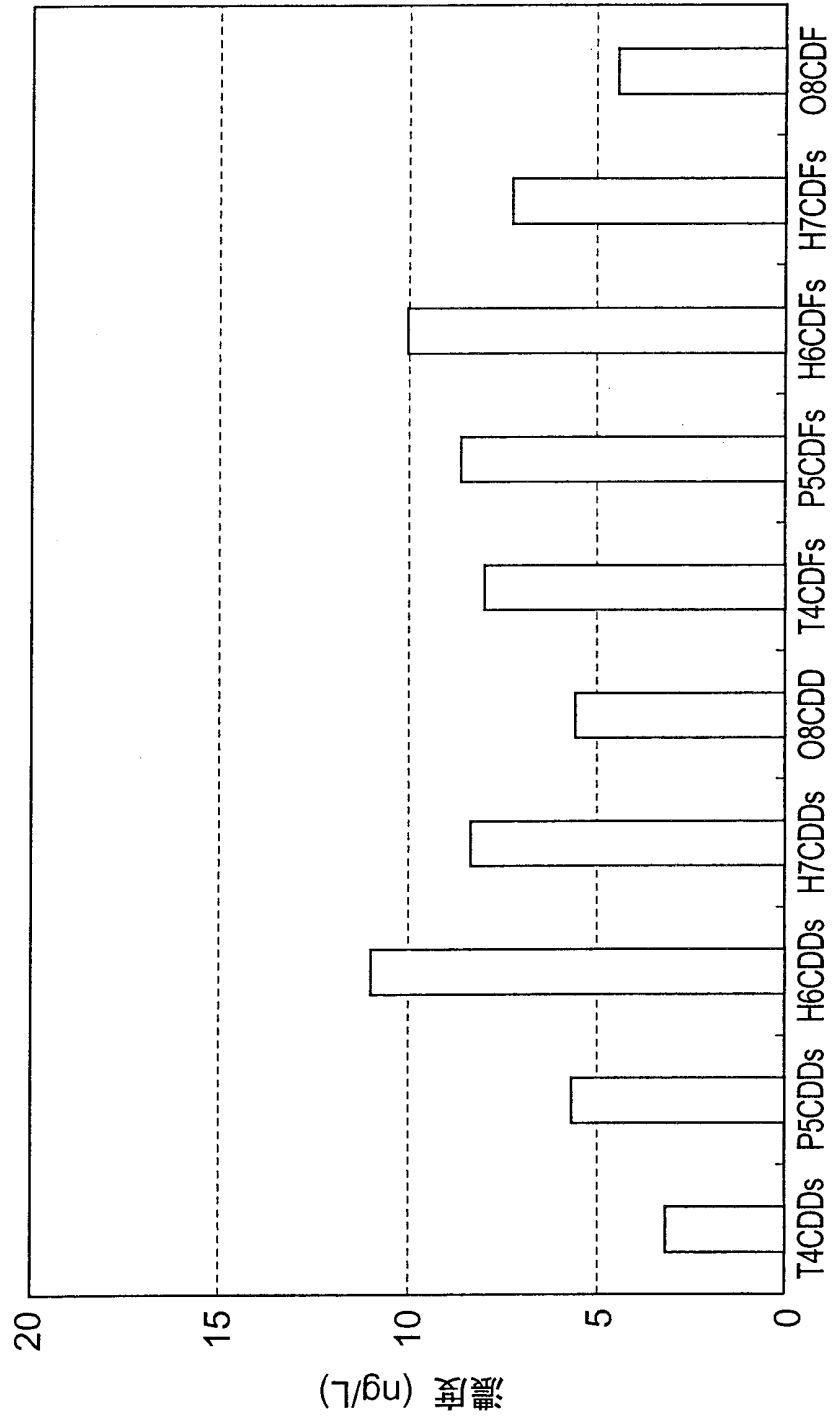
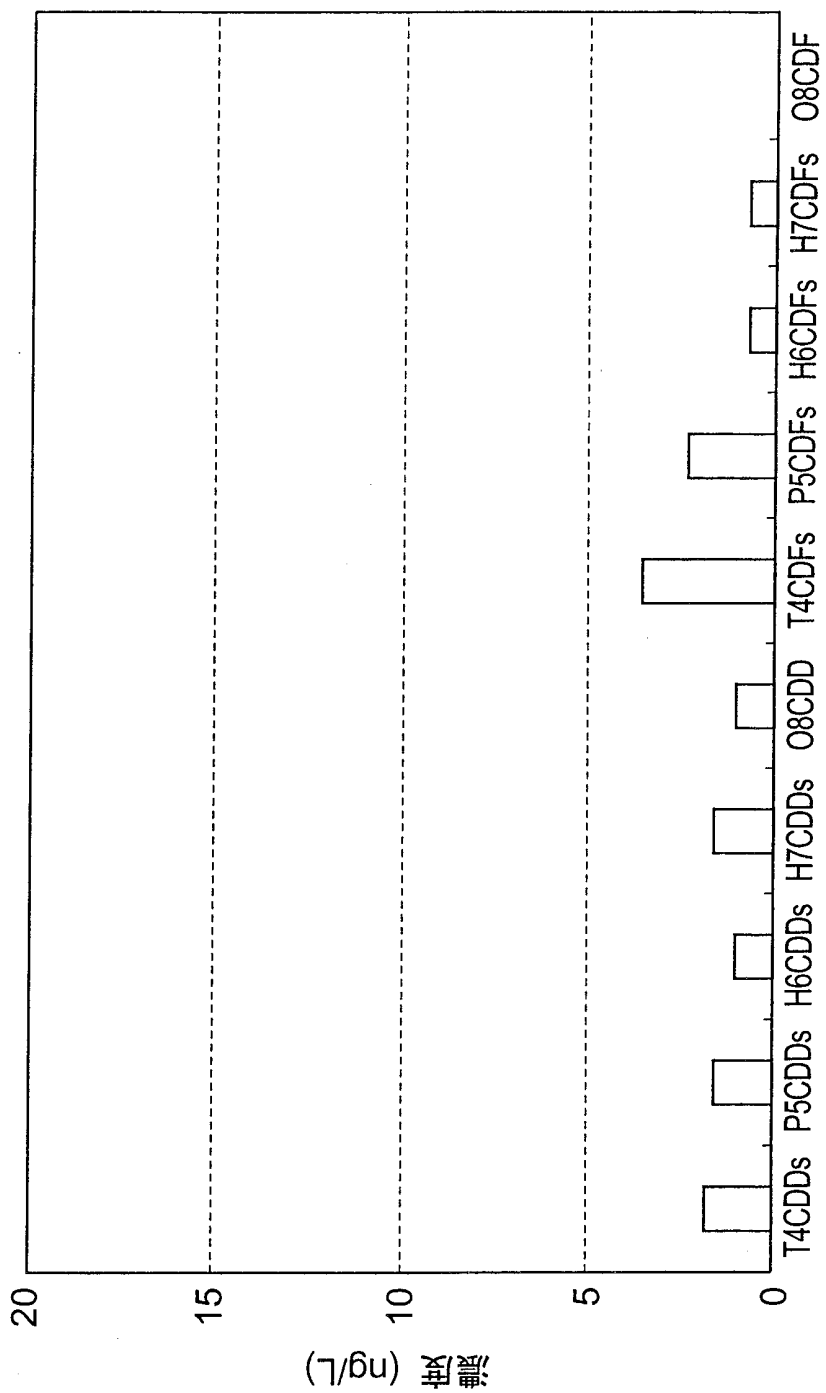


図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ B09B3/00, B09C1/10, A62D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl⁷ B09B3/00, B09C1/10, A62D3/00, C02F3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-180237, A (Hitachi Plant Eng. & Constr. Co., Ltd.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims 1 to 5; page 2, Column 2, line 35 to page 4, Column 6, line 42; Fig. 1 (Family: none)	1-25
X	US, 5055193, A (Regents of the University of Minnesota), 08 October, 1991 (08.10.91), Column 2, line 1 to Column 5, line 48 & WO, 90/10601, A1 & CA, 2011723, A	1-3, 15-17
X	JP, 9-234490, A (ORGANO CORPORATION), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims 1 to 3; page 3, Column 3, line 9 to page 4, Column 5, line 30; Fig. 1 (Family: none)	1-3, 15-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 19 June, 2000 (19.06.00)	Date of mailing of the international search report 27 June, 2000 (27.06.00)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ B09B3/00, B09C1/10, A62D3/00

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ B09B3/00, B09C1/10, A62D3/00, C02F3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2000
 日本国登録実用新案公報 1994-2000
 日本国実用新案掲載公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-180237, A (日立プラント建設株式会社), 7. 7月. 1998 (07. 07. 98), 請求項1-5, 第2頁 第2欄第35行-第4頁第6欄第42行, 図1 (ファミリーなし)	1-25
X	US, 5055193, A (Regents of the University of Min nesota), 8. 10月. 1991 (08. 10. 91) 第2欄第1 行-第5欄第48行 &WO, 90/10601, A1&CA, 2 011723, A	1-3, 15 -17

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 06. 00
 国際調査報告の発送日 27.06.00

国際調査機関の名称及びびあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 斉藤 信人 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 7614
---	--	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-234490, A (オルガノ株式会社), 9. 9月. 1997 (09. 09. 97), 請求項1-3, 第3頁第3欄第9 行-第4頁第5欄第30行, 図1 (ファミリーなし)	1-3, 15 -17