

京都水道設計事務所 正員 泉 美子
 京都大学 正員 宗宮 功
 京都大学 正員 山田 春美

1. はじめに

研究(I)において、2次処理水をオゾン処理することにより生成する物質のうち、ホルムアルデヒド、メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸の4物質が定量できたことを報告した。本報告では、オゾン処理条件として接触時間、送入オゾン濃度、初期pH値を変化させて、反応生成物の挙動について検討した。

2. 実験方法

試料は京都市下水道処理場の最終沈殿池沈後水を東洋ろ紙No. 5Cでろ過したもので、その性状はCOD(α)39.7~45.2mg/l、TOC9.0~16.8mg/l、pH7.5~8.1、フミン酸1.3~7.2mg/lであった。オゾン処理条件は、水温20℃、流量24/min、送入オゾン濃度10~60mg/l、接触時間1~80分であった。pH調整には、硫酸、水酸化ナトリウムを用いた。分析方法は、研究(I)と同様である。

3. 実験結果

1) 接触時間——図-1は、送入オゾン濃度35mg/lでの反応生成物の経時変化である。ホルムアルデヒドは初期2分でピークを示し、以後ゆるやかに減少し、10分で初期濃度より低くなる。メチルグリオキザールは、ホルムアルデヒドと類似の傾向を示すが、増加する期間がやや長い。ピルビン酸はゆるやかに増加し、20分でピークを迎え徐々に減少する。酢酸は20分まで増加の傾向を示す。

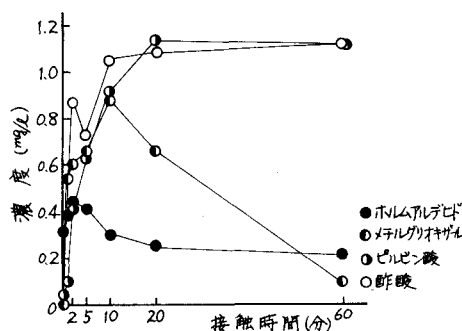


図-1. 反応生成物の経時変化

2) 送入オゾン濃度——図-2~5は、送入オゾン濃度とホルムアルデヒド、メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸各々の濃度との関係を示す。ホルムアルデヒドの見かけ上の生成は送入オゾン濃度の大小にあまり関係なく、0.4~0.5mg/lであった。これはオゾン濃度が高くてホルムアルデヒドの生成が増加しても、分解速度もまた速く、結果として濃度にあまり変化があらわれなかったものと思われる。メチルグリオキザールは、オゾン濃度が10mg/lの場合を除いて、接触時間10分まではオゾン濃度による差があまりなく、この期間に0.6~0.9mg/lのピーク値を示し、その後オゾン濃度が高いと分解速度がはやくなっている。ピルビン酸については、図-4に示すように、接触時間10分まではその濃度が送入オゾン濃度の増加とともに増加し、4かけの生成量は送入オゾン濃度と比例関係にある。接触時間40分ではオゾン濃度が高いとピルビン酸濃度が低くなっており、分解量の方が多くなっている。酢酸についてはピルビン酸と同様、酢酸濃度の増加する接触時間の範囲で、オゾン濃度が高いと酢酸濃度も高い傾向を示して

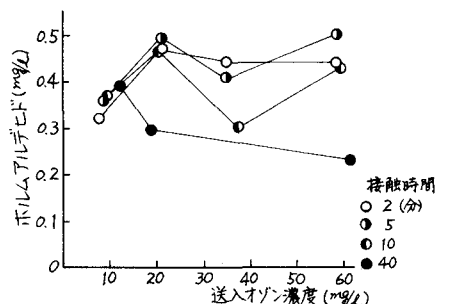


図-2 ホルムアルデヒド濃度と送入オゾン濃度との関係

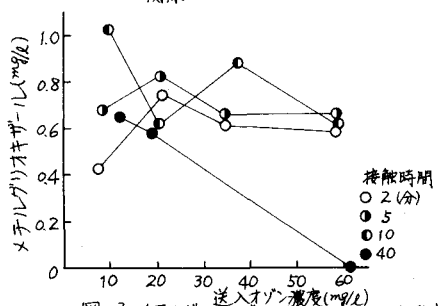


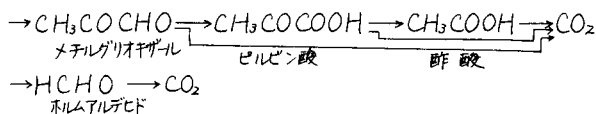
図-3 メチルグリオキザール濃度と送入オゾン濃度との関係

いる。これから、ホルムアルデヒド、メチルグリオキサールは、オゾンによって生成もされるが分解もしやすい物質であり、ピルビン酸、酢酸はオゾンにより生成され、徐々に濃度の高まる、オゾンによる分解の比較的に遅い物質であることがわかった。

3) 初期pH—

初期pH値と各物質濃度の関係を示したのが図-6～8である。ホルムアルデヒド濃度は、各接触時間ともpH7では高く、pH10.4では低くなっており、pH値が高いほど分解が速いと思われる。メチルグリオキサールはpHが10.4では、各接触時間とも濃度が低く、pH値が高いと生成よりも分解の影響が大きい。ピルビン酸についてもpH10.4で各接触時間とも濃度が低くなっている。これら3物質ともpHが高いと分解が速いことがわかる。ところでこの場合のCOD_{Cr}の減少はpHの違いによる変化はほとんどなかった。

4) 反応生成物の挙動——各物質の生成と分解について、実験結果より、次のような経路が考えられる。



ホルムアルデヒドは、同炭素数のカルボン酸であるギ酸がほとんど存在しなかったため、直接二酸化炭素と水に分解されるものと思われた。メチルグリオキサール、ピルビン酸、酢酸の順に酸化されることについては、それぞれの物質のピーク位置が順におそくなることにより考えられる(ピルビン酸→酢酸については別の実験で確認した)が、各物質の生成経路は複雑であろうと思われる。

4. おわりに

本報告では、汚水とオゾンとの反応により生成する物質についてその挙動を検討した。この実験では、生物に難分解性のホルムアルデヒドは接触時間10分で初期濃度より低くなり、生物分解性の高いピルビン酸や酢酸濃度が高くなることがわかった。反応生成物の挙動とあわせて、処理水の生物への影響について検討していく必要があると思われる。

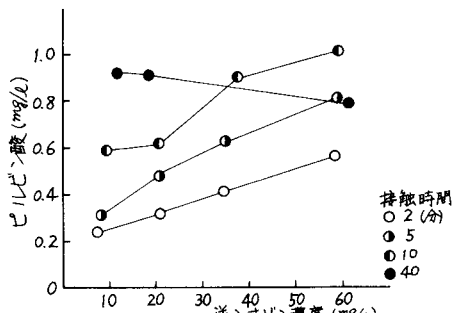


図-4 ピルビン酸と送入オゾン濃度との関係

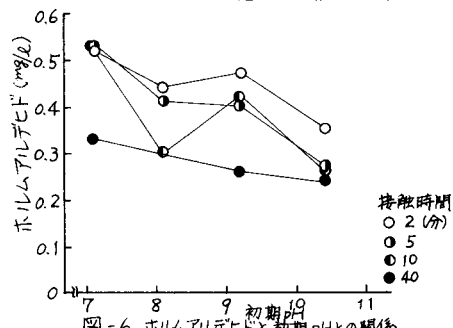


図-6 ホルムアルデヒドと初期pHとの関係

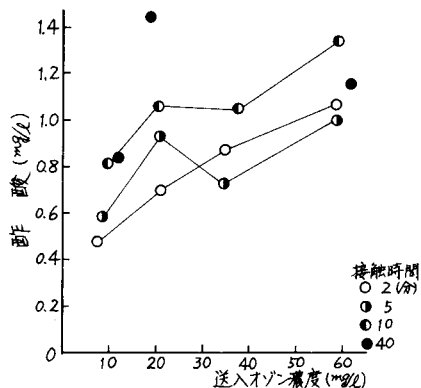


図-5 酢酸濃度と送入オゾン濃度との関係

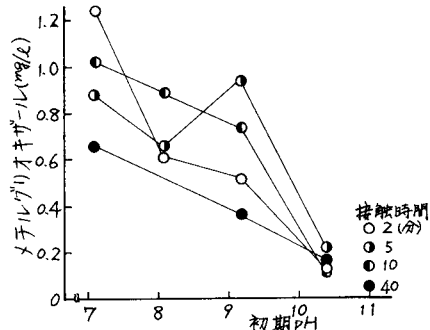


図-7 メチルグリオキサールと初期pHとの関係

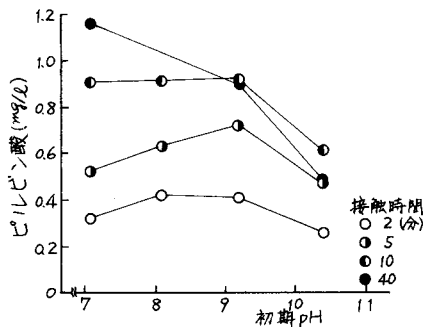


図-8 ピルビン酸と初期pHとの関係