

岐阜大学工学部 正会員 湯浅 晶
 岐阜大学大学院 学生員 ○石田 宏
 日本碍子(株) 正会員 片岡 哲夫

1. はじめに

水中有機物の中で紫外部に吸収を示す(例えば260nmでの吸光度 E_{260} で表す)成分は一般に難生物分解性であり、 E_{260} 非発現性成分は生物分解性が非常に良好であると報告されている¹⁾。下水や各種廃水のオゾン処理によって有機物の無機化が生じるだけでなく、処理後の生物分解性が著しく向上する理由は、 E_{260} 発現性成分がオゾン酸化により E_{260} 非発現性成分へと変質することによると考えられている²⁾。しかしまた、オゾン酸化により E_{260} 非発現性へと移行した有機成分の一部には、生物分解性の悪い成分も存在する可能性も示唆されている²⁾。本研究は、オゾン酸化処理におけるこのような E_{260} 非発現性かつ難生物分解性の有機物の存在を確認するとともに、その消長について調査検討したものである。

2. 実験概略

実験対象試料はパルプ廃水(KP希黒液を0.45μmメンブランろ過後、ろ液を水道水(活性炭吸着処理後)で1/1000に希釈したもの)と染色排水(No.5Aろ紙ろ過ろ液)である。反応容器(試料水量400ml or 1000ml)中にオゾン化空気(濃度5~20mg- O_3 /l-air)を流量1l/minで通気した。所定の時間毎に全量採取あるいは部分採取した処理水の残留オゾンを空気曝気により除去した後、COD(Cr)とBOD₅(いずれも下水試験方法に従った)および紫外部吸光度 E_{260} (1cmセル)を測定した。

3. 実験結果と考察

図1にKP廃水のオゾン酸化処理における水質の経時変化の例を示す。COD(Cr)と E_{260} はともに酸化時間の経過とともに大きく減少するが、特に酸化初期における E_{260} の減少が著しい。BOD₅は一旦低下した後増加し、再びゆるやかに低下する。 E_{260} /COD(Cr)とBOD₅/COD(Cr)の経時変化を図2と図3に示す。水中の全有機成分量と難生物分解性有機成分量がそれぞれCOD(Cr)とBOD₅で表しうるものとする、残存する全有機成分の中での E_{260} 発現性成分の消失パターン(図2)と全有機成分中の生物分解性成分の存在比率の増加パターン(図3)は必ずしも一致しないことが示される。難生物分解性有機成分量を[COD(Cr)-BOD₅]で表しうるものとし、もう一つの難生物分解性有機成分の指標と考えられている E_{260} との関係を図4に示す。 E_{260} /[COD(Cr)-BOD₅]がオゾン酸化時間の経過につれて変動することは、難生物分解性有機物の中には E_{260} 非発現性成分が混在することと、その存在比率がオゾン酸化時間とともに

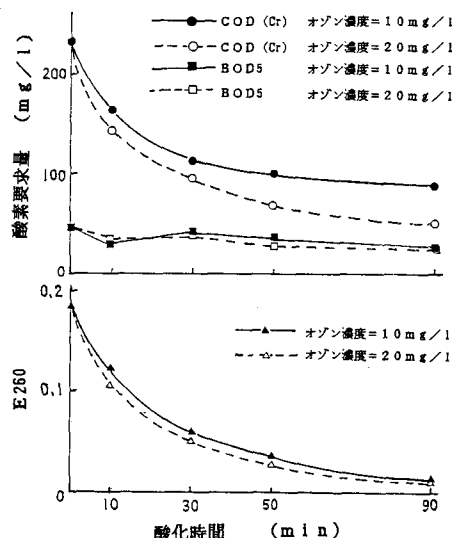


図1 KP廃水の各水質の経時変化

図2にKP廃水の E_{260} /COD(Cr)の経時変化を示す。オゾン濃度10mg/lと20mg/lの両方で、 E_{260} /COD(Cr)は酸化時間の経過とともに減少する。オゾン濃度20mg/lの方が減少の割合が大きい。図3にKP廃水のBOD₅/COD(Cr)の経時変化を示す。オゾン濃度10mg/lと20mg/lの両方で、BOD₅/COD(Cr)は酸化時間の経過とともに増加する。オゾン濃度20mg/lの方が増加の割合が大きい。

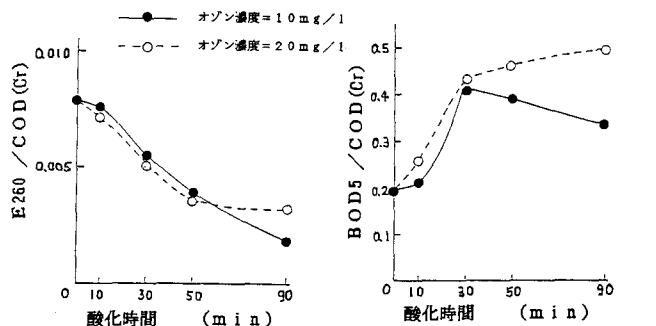


図2 KP廃水の E_{260} /COD(Cr)の経時変化 図3 KP廃水のBOD₅/COD(Cr)の経時変化

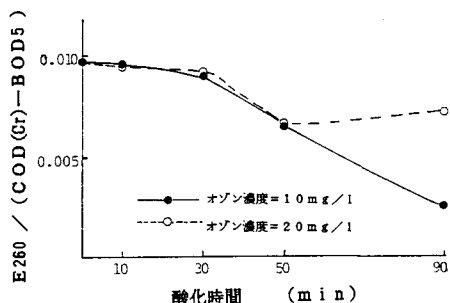


図4 KP廃水の $E_{260} / (\text{COD}(\text{Cr}) - \text{BOD}_5)$ の経時変化

変化することを示している。そこでこのような成分の存在比率を定量的に把握するために、 E_{260} 発現性でかつ難生物分解性の有機成分は $\text{COD } 1 \text{ mg/l}$ につき E_{260} 値が0.01を示す(即ち、 $E_{260} / \text{COD}(\text{Cr}) = 0.01$ or $\text{COD}(\text{Cr}) / E_{260} = 100$)と仮定することとした。この仮定は、本実験中の全ての試料の $E_{260} / [\text{COD}(\text{Cr}) - \text{BOD}_5]$ の最大値がおよそ0.01であることから定めたものである。また、 E_{260} 発現性有機成分のTOCは $\text{TOC}(\text{mg/l}) / E_{260} = 40$ 程度であるという報告^{2), 3)}とほぼ一致する(酸素要求量/炭素量 = $\text{O}_2 / \text{C} = 32/12$ として)。

この仮定を用いてオゾン酸化処理における全有機成分、易生物分解性成分、 E_{260} 非発現性難生物分解性成分、 E_{260} 発現性難生物分解性成分の消長を計算した結果を図5, 6に示す。KP廃水の場合(図5)にはオゾン酸化初期に E_{260} 発現性難生物分解性成分から易生物分解性(E_{260} 非発現性)成分への変質および無機化が急速に進むが、酸化時間20分頃から E_{260} 非発現性難生物分解性成分(図中の斜線部分)が現れ始める。染色排水の場合(図6)には原水中にこのような成分がすでに存在しており、オゾン初期に一旦増加するが、オゾン酸化の進行とともに再び減少していく。

これらの結果からオゾン酸化によって E_{260} 発現性難生物分解性成分から E_{260} 非発現性難生物分解性成分へと移行し、その後さらにオゾンの消費によって最終的に易生物分解性成分へと変化するという経路(図7)が存在すると考えられる。

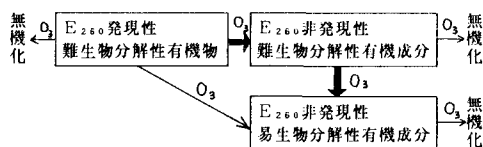


図7 オゾン酸化処理による有機物の変化経路

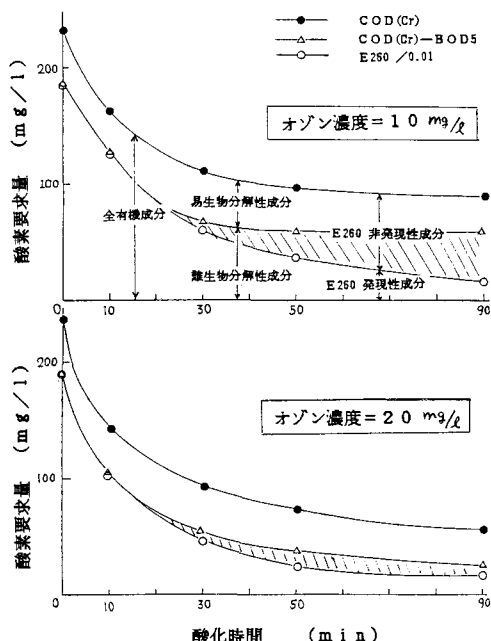


図5 KP廃水の各成分の経時変化

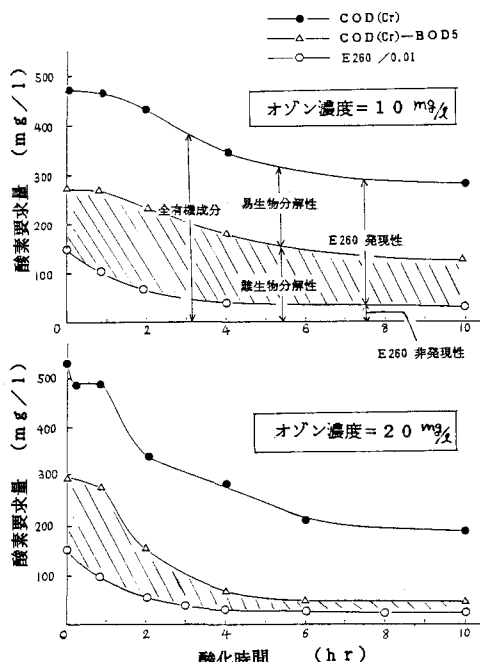


図6 染色排水の各成分の経時変化

[参考文献] 1) 丹保・亀井: 水協誌No.531, 2) 丹保・堤: 下水協誌No.216, 3) 丹保・亀井: 水協誌No.530