

# 返流水処理への促進酸化法の適用（その3）

## －溶存有機物の分子量分画結果－

管理部 水質管理課 ○田邊孝二 宮下茂昭

### 1. はじめに

汚泥処理施設返流水処理水は難分解性 COD 成分を高濃度で含むことが広く知られている。そのため、返送先下水処理場の負荷を増加させることから早急な対策が望まれる。そこで、今年度までの3年間にわたり、返流水処理水に促進酸化法（AOP 法）を適用した難分解性 COD 成分の除去を検討してきた。昨年度と同様、その処理前後の試料についてゲルフィルトレーションクロマトグラフィー（GFC）で溶存有機物の分子量分画を行い、有機物組成の変化や量について測定を行った。そこで促進酸化法の種類や処理条件と活性汚泥処理法との組み合わせによる処理の違いについて得られた知見を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験条件および実験装置

表1に実験条件を示す。

表1 実験条件

実験条件		夏期実験				秋期実験				冬期実験		
		原水 COD [mg/L]	オゾン 添加量 [mg/L]	UV 照 射量 [Wh]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 [mg/L]	原水 COD [mg/L]	オゾン 添加量 [mg/L]	UV 照 射量 [Wh]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 [mg/L]	原水 COD [mg/L]	オゾン 添加量 [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 [mg/L]
オゾン 単独	A1	28.0	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A2	—	—	—	—	24.4	50	—	—	—	—	—
	A3	—	—	—	—	24.6	75	—	—	32.2	80	—
オゾン +UV	B1	28.7	100	4.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	B2	—	—	—	—	24.3	50	4.2	—	—	—	—
オゾン +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C1	27.4	100	—	50	—	—	—	—	—	—	—
	C2	27.8	100	—	25	—	—	—	—	—	—	—
	C3	—	—	—	—	24.5	50	—	25	—	—	—
	C4	—	—	—	—	24.9	50	—	12.5	—	—	—
	C5	—	—	—	—	—	—	—	—	32.2	80	8
	C6	—	—	—	—	—	—	—	—	31.9	80	16
	C7	—	—	—	—	—	—	—	—	31.8	80	24
	C8	—	—	—	—	—	—	—	—	32.2	80	32

各処理条件の原水および AOP 法処理水（第1及び第3反応筒）、活性汚泥処理水、粒状活性炭処理水（第3反応筒；冬期実験のみ）について GFC 測定を行った。

#### 2.2 分析方法

表2に分析装置と分析条件を示す。返流水処理水には、構造、分子量ともに不明確な溶存有機物が多く溶存しており、それら全ての同定及び測定は困難である。そこで、返流水処理水に含まれていると考えられる腐食質を測定することにより、溶存有機物の分子量を推定することとした。分離条件としては、カラムメーカーにより腐植質（フルボ酸）の分子条件として最適としたもので測定を行った。この最適条件において、市販試薬を分子量標準物質として、分子量（Mw）と保持時間（R.T）の関係を表3のように定めた。また、検出方法としては、溶存有機物量把握として一般的な紫外線吸光度（260nm）に加え、参考として蛍光強度の測定を行った。GFCでの保持時間は、その分子量に絶対的によるのではなく、物質の構造やゲル溶離液とカラム固層との親和性も影響する。測定対象物質が既知の場合には試

薬により校正が可能であるが、腐植質のように未知である場合、校正することができない。そのため、本調査結果は概ねの分子量分布である。

表2 分析装置及び分析条件

測定試料	孔径 0.45 $\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過処理
カラム	Shodex KW-803 $\phi 8 \times 300\text{mm}$
溶離液	5 mM $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (流速 1.0 mL/min)
試料注入量	200 $\mu\text{L}$
HPLC	Hewlett Packard 製 HP1100 シリーズ
検出器	フォトダイオードアレイ G1315A (UV 検出器) 3D 蛍光検出器 G1321A

表3 分子量 ( $M_w$ ) と保持時間 (R.T) の関係

分画 No.	保持時間区間 [min]	推定分子量	分画 No.	保持時間区間 [min]	推定分子量
1	0.0~7.6	>14,000	7	12.6~13.3	2,000~1,500
2	7.6~10.6	14,000~4,400	8	13.3~14.3	1,500~1,000
3	10.6~11.0	4,400~3,800	9	14.3~15.1	1,000~750
4	11.0~11.4	3,800~3,200	10	15.1~15.4	750~670
5	11.4~11.6	3,200~3,000	11	15.4~16.6	670~420
6	11.6~12.6	3,000~2,000	12	16.6~30.0	<420

推定分子量:  $M_w = 285019e^{-0.3931(R.T)}$

### 3. 実験結果

ここでは、「オゾン+ $\text{H}_2\text{O}_2$ 」条件について各処理工程前後での GFC 分画の挙動について述べる。各分画の GFC 面積値の挙動（「オゾン+ $\text{H}_2\text{O}_2$ 」条件）を図1に示す。

#### 3.1 AOP 処理法単独時における有機物組成変化

##### (1) 「オゾン単独」条件

実消費オゾン累積値の増加に伴う GFC 総面積値の減少の挙動は、平成 13 年度と同様であった。組成変化としては分画 No. 6 以降の低分子成分の増加が見られた。

##### (2) 「オゾン+ $\text{H}_2\text{O}_2$ 」条件

実消費オゾン累積値の増加に伴う GFC 総面積値の減少の挙動は平成 13 年度と同様であった。組成変化としては No. 6 付近の分画の増加および低分子化が見られた。 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加比と組成変化との関係については、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加比が 0.1 及び 0.2 の場合（条件 C5、C6）に低分子化の進行がみられるが、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加比 0.2 以上では差異がみられなかった。

#### 3.2 AOP 処理法に生物処理法を加えた場合の有機物組成変化

##### (1) 「オゾン単独」条件

実消費オゾン累積値の増加に伴う GFC 総面積値の減少の挙動は、平成 13 年度と同様であった。組成変化は、No.6 付近の分画の増加および低分子化が見られた。これは AOP 法単独処理時における有機物組成の傾向を反映していることがわかった。

##### (2) 「オゾン+ $\text{H}_2\text{O}_2$ 」条件

GFC 総面積値は、実消費オゾン累積値および  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加比の増加に従い減少がみられた。組成変化については、実消費オゾン累積値の増加に伴い低分子化が進んでいるものの、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加比でみると低分子化が最も進行しているのは 0.2 及び 0.3 の場合（条件 C6、C7）であった。

### 3.3 AOP 処理に生物処理法、活性汚泥処理を加えた場合の有機物組成変化

- (1) 各条件とも、活性炭処理による除去率は 75~79%であり、いずれの条件においても同様な除去が得られた (図 2)。
- (2) 各分画についてみると、No.6 及び No.7 は他の分画に比べて除去されにくく、これらの分画は活性炭処理によっても効果的な除去が得られなかった (図 3)。

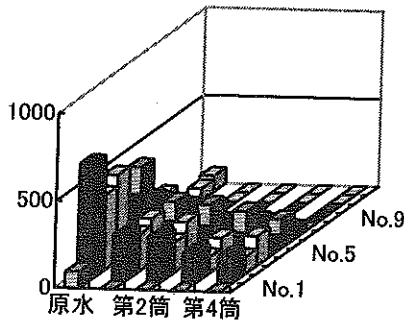


図1-1 夏期 条件C2(生物処理後)

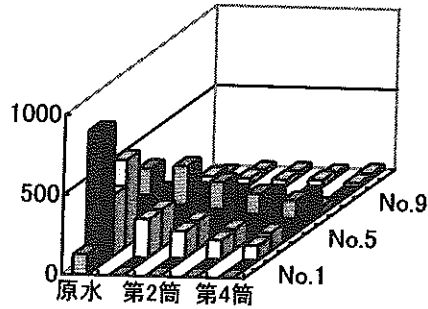


図1-2 秋期 条件C4(生物処理後)

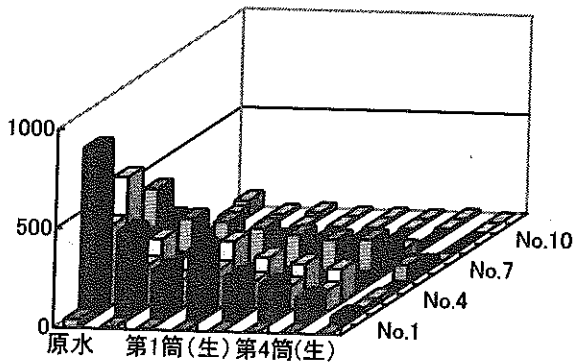


図1-3 冬期 条件C6  
(AOP処理、生物処理、活性炭処理)

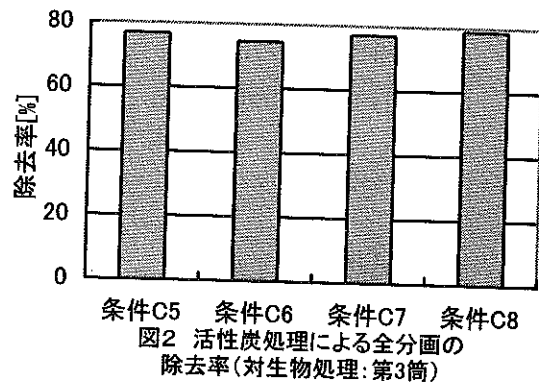


図2 活性炭処理による全分画の除去率(対生物処理:第3筒)

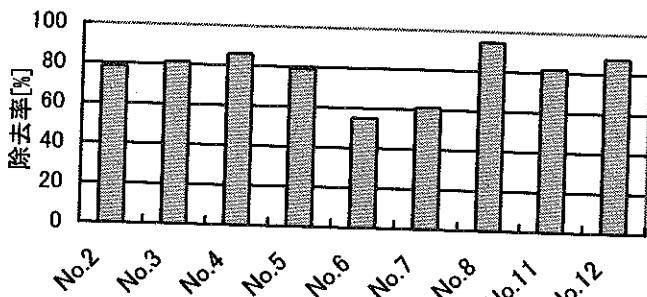


図3 活性炭処理による各分画の除去率の差  
(対生物処理):条件C6(第3筒)

#### 4. まとめ

- (1) AOP 単独処理時、および AOP 処理法に加え生物処理法を加えた場合では、累積オゾン消費量の増加に伴って GFC 総面積値が減少する傾向がみられた。
- (2) 溶存有機物の組成比でみると、生物処理後では条件 C6 において低分子化が最も進行しており、最終的な達成 COD 除去量の結果と一致した。また、平成 13 年度と同様に、生物処理後において分画 No.6、No.7 の残存が顕著であった。
- (3) 粒状活性炭処理により生物処理時と比較して GFC 総面積値で約 80%の除去が可能であったが、分画 No.6、No.7 の効果的な除去はできなかった。