

促進酸化法による返流水処理(その2) —溶存有機物の分子量分画結果—

水質管理課 ○ 田 邊 孝 二 宮 下 茂 昭

1. 目的

汚泥返流水処理施設処理水は、難分解性COD成分を高濃度で含有している。今回その処理水をろ過(No.5Aろ紙)し、促進酸化法(以下「AOP法」と略す)で処理し、その後活性汚泥処理を加えた。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(以下「GFC」と略す)で溶存有機物の分子量分画を行い、有機物組成の変化を測定することにより、AOP法の種類や処理条件と活性汚泥法の組み合わせによる処理の違いについて評価を行った。その結果、一定の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験条件と分析試料

表-1に実験条件を示す。表-1の各処理条件試料の原水、AOP法処理水(第1及び第3反応筒)及び活性汚泥処理水(第1及び第3反応筒)についてGFCを測定した。

表-1 実験条件

処理条件表	夏季実験			冬季実験		
	オゾン添加量(mg/L)	UV照射出力(W/h)	H ₂ O ₂ 添加量(mg/L)	オゾン添加量(mg/L)	UV照射出力(W/h)	H ₂ O ₂ 添加量(mg/L)
条件A: オゾン単独	1	200	—	200	—	—
	2	—	—	50	—	—
	3	—	—	25	—	—
条件B: オゾン+UV	1	200	40.5	200	40.5	—
	2	—	—	50	10.1	—
条件C: オゾン+H ₂ O ₂	1	200	—	200	—	50.0
	2	—	—	50	—	50.0
条件D,E: オゾン+UV+H ₂ O ₂	D	200	40.5	—	—	—
	E	100	20.2	50.0	—	—

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、構造も分子量も不明確な溶存有機物が多く溶存しており、その全てを測定することは困難である。そのため返流水処理水に含まれていると考えられる腐植質を測定することにより、溶存有機物を推定することとした。腐植質の分子分離条件として適しているカラム、溶離液組成及び条件等はカラムメーカーが腐植質(フルボ酸)の分子分離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既知の物質(市販試薬)を分子量標準物質とし、分子量(Mw)と保持時間(R.T)の関係を表-3のように定めた。

表-2 分析装置と分析条件

測定試料: 孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過したもの
カラム: Shodex KW-803 φ8×300mm
溶離液: 5mM Na ₂ SO ₄ (流速 1.0mL/min)
試料注入量: 200 μL
HPLC: ヒューレットパッカード製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(Mw)と保持時間(R.T)の関係

分画No.	保持時間区間 (min)	推定分子量フルボ酸	分画No.	保持時間区間 (min)	推定分子量フルボ酸
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Mw=285019e^{-0.3991(R.Tmin)}

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)及び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因るのではなく、物質の構造、ゲル溶離液とカラム固相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を用いて校正することができるが、腐植質のように未知の場合には校正することができないため、本調査結果は概ねの分子量分布である。

3. 実験結果

3.1 AOP法による有機物量の減少と有機物組成変化

AOP法処理結果は図-1に示す。

3.1.1 夏季実験結果

① 「オゾン単独」条件では、AOP処理の反応筒1の段階で全体面積は半減していたものの、有機物組成は原水とあまり変わっていなかった。しかし、反応筒3になると面積の減少自体は小さいものの、有機物組成は分画N

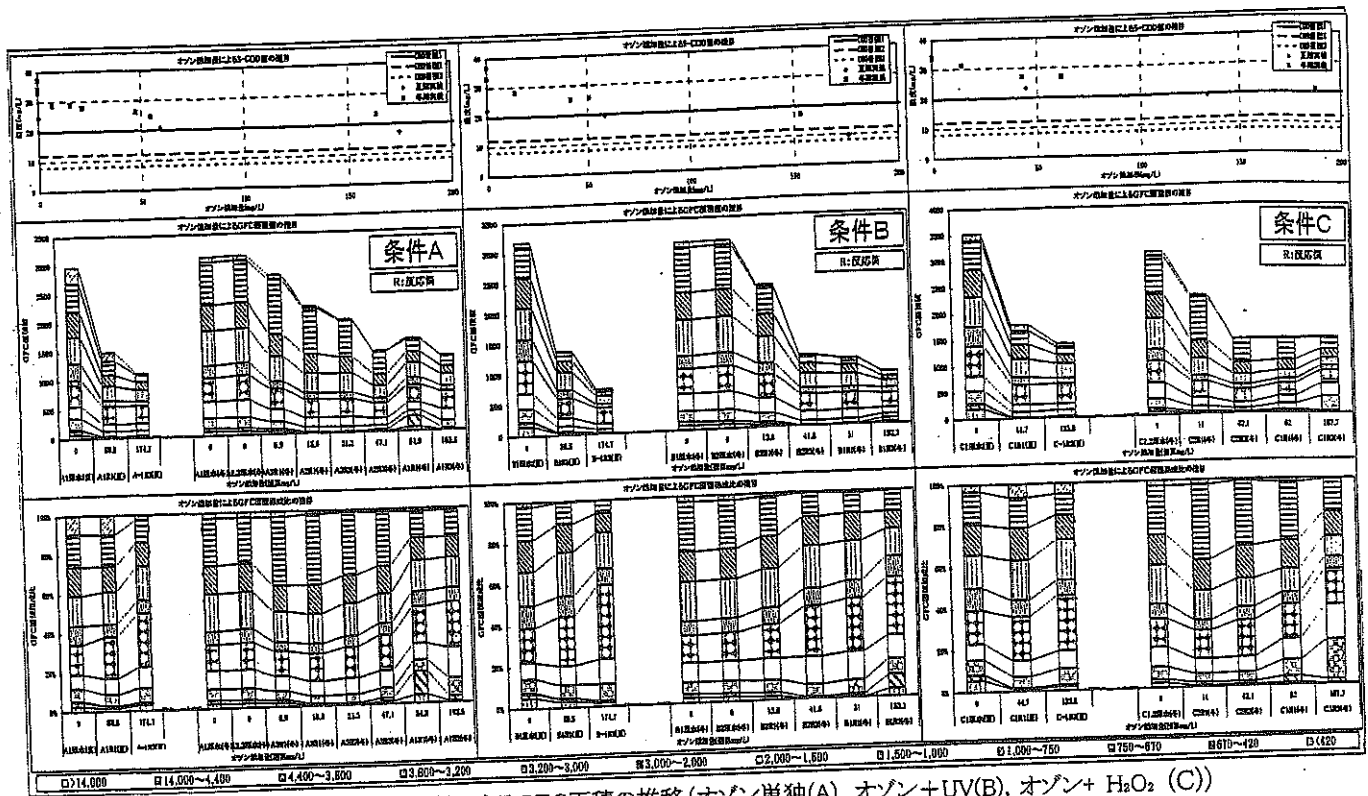


図-1 消費オゾン添加量によるGFC面積の推移(オゾン単独(A), オゾン+UV(B), オゾン+ H₂O₂ (C))

- oが大きい分画の割合が大きくなり,全体的に低分子化が進んでいた。
- ② 「オゾン+UV」条件は,「オゾン単独」条件よりも,有機物組成の変化は大きく,早い段階(反応筒1)から起こっていた。有機物組成成分Noごとの違いを見ると,分画No6は組成比が徐々に大きくなっており,この分画に対するAOP処理の非効率性が認められる。
 - ③ 「オゾン+H₂O₂」条件では,全体面積は減少していたものの,有機物組成は原水とあまり変わっておらず,まんべんなく有機物除去が行われていた。
 - ④ 「オゾン+UV+H₂O₂」条件は,「オゾン+UV」条件と同様な挙動を示しており,有機物組成の変化は大きく,早い段階(反応筒1)から起こっていた。有機物組成成分No6の組成比も同様に徐々に大きくなっていった。

3.1.2 冬季実験結果

- ① 「オゾン単独」条件では,夏季実験と同様に,AOP処理があまり進んでいない段階(消費オゾン添加量が少ない状態)では全体面積やS-COD濃度は減少していたものの,有機物組成は原水とあまり変わっていなかった。しかし,消費オゾン添加量が50mg/lを超える頃からは分画面積の減少自体は小さくなりS-COD濃度の低下も停滞する反面,有機物組成の変化(低分子化)が進んでいた。
- ② 「オゾン+UV」条件は,夏季実験と同様に,「オゾン単独」条件よりも有機物組成の変化は大きく,早い段階(消費オゾン添加量で41.6mg/l程度)から起こっていた。有機物組成成分No6の組成比も同様に徐々に大きくなっていった。
- ③ 「オゾン+H₂O₂」条件では,オゾン添加率が多い条件(消費オゾン添加量で187.8mg/l)を除き,夏季実験結果と同様に全体面積は減少していたものの,有機物組成は原水と変わらず,まんべんなく有機物除去が行われていた。消費オゾン添加量で187.8mg/lの時点(条件C1の反応筒3)では有機物組成成分No.7と8が増加していた。

3.2 活性汚泥処理法(AOP処理+活性汚泥処理)による有機物量の減少と有機物組成変化(図-2)

3.2.1 夏季実験結果

- ① 「オゾン単独+活性汚泥」条件では,AOP処理よりも面積が減少していることに加え,AOP処理で増加していた有機物組成成分No.6が活性汚泥処理で減少していることが認められた。
- ② 「オゾン+UV」条件は,「オゾン単独」条件と同様に,分画面積の減少とともにAOP処理で増加していた有機物組成成分No.6が活性汚泥処理で減少していることが認められた。このことから,生物処理法はこの分画に対するAOP処理の非効率性をカバーすることで有機物除去の効率を高めることができると考えられる。
- ③ 「オゾン+H₂O₂」条件では,反応初期段階(反応筒1)での有機物分画No.6の蓄積が比較的小さかったが,活性汚泥処理を行うことにより全体面積の減少とともに,有機物組成成分No.6の除去を進めることができていた。
- ④ 「オゾン+UV+H₂O₂」条件についても上記の「オゾン+H₂O₂」条件と同様な挙動を示していた。
- ⑤ 各条件ともに反応筒3までAOP処理を行った後で活性汚泥処理を行うと,有機物組成成分No.7が増加する傾向が見られ,その時点では分画No.1は消滅している事から,全体的な低分子化が進んでいるものと判断される。

3.2.2 冬季実験結果

- ① 「オゾン単独」条件では,AOP処理があまり進んでいない段階(A2とA3,消費オゾン添加量で50mg/l程度まで)ではAOP処理で有機物組成が原水とあまり変わっていなかったことから,活性汚泥処理を受けても顕著な変化は

認められなかった。しかし、オゾン添加率が多いA1条件の反応筒3(消費オゾン添加量で163.5mg/l)になると有機物組成の変化(分画No.6の増加)が進んでいたため、生物処理によって分画No.6の減少が認められ、面積組成比で見ても明らかに低分子化が進んでいた。

② 「オゾン+UV」条件では、AOP処理があまり進んでいない段階(条件B2の反応筒1)ではAOP処理で有機物組成が原水とあまり変わっていなかったところから、活性汚泥処理を受けても顕著な変化は認められなかった。

しかし、オゾン添加率が多い条件(B2の反応筒1以外)では、AOP処理において蓄積していた有機物分画No.6が生物処理によって減少し、面積組成比でも更なる低分子化が進んでいた。

③ 「オゾン+H₂O₂」条件では、オゾン添加率が多い条件(C1の反応筒3,消費オゾン添加量で187.8mg/l)を除き、AOP処理段階で有機物組成は原水とあまり変化していなかった。しかし、生物処理を受けると全体的な低分子化が進み、分画No.7と8の組成比が増加していた。

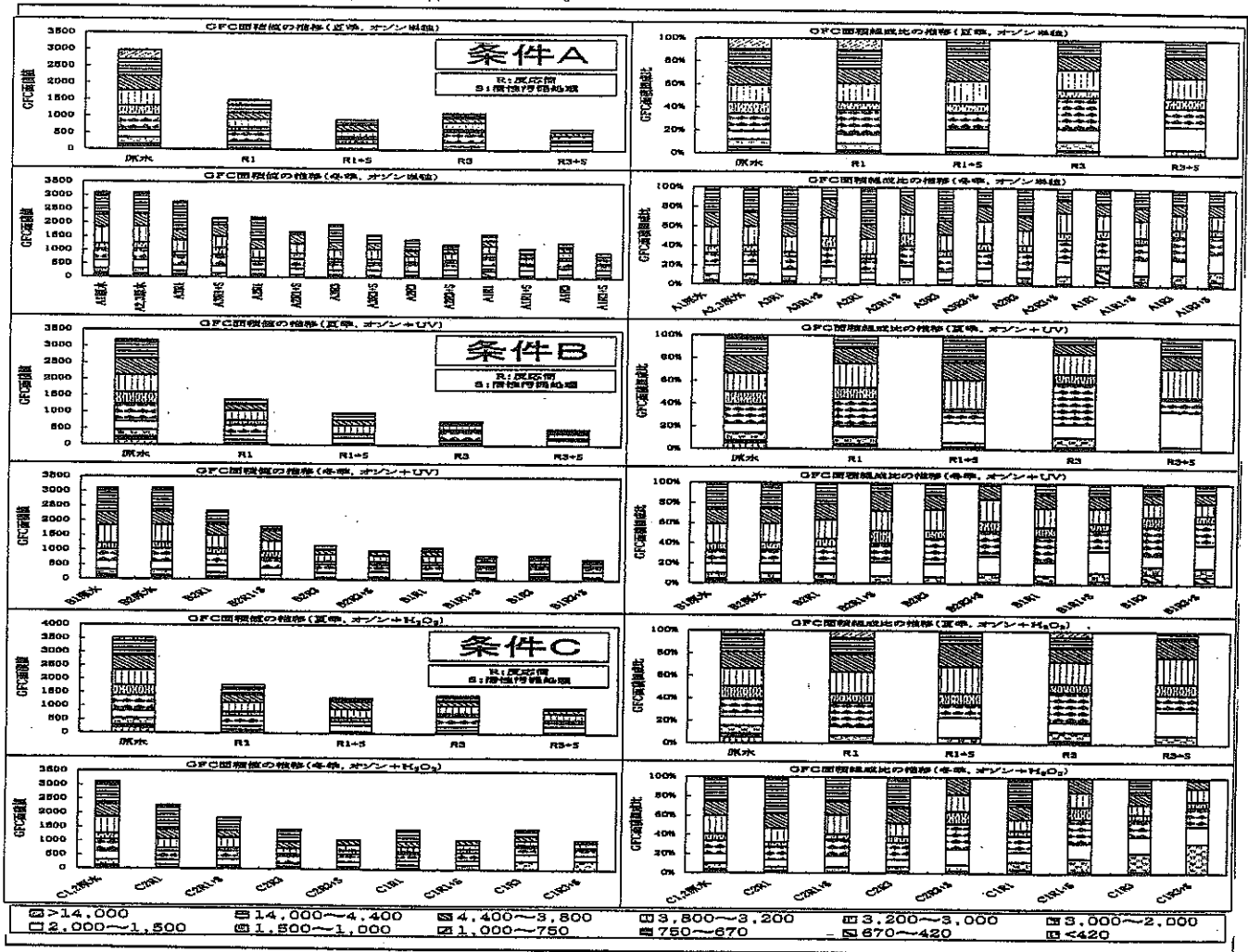


図-2 AOP処理+活性汚泥処理によるGFC面積値の推移(オゾン単独(A), オゾン+UV(B), オゾン+H₂O₂(C))

4. まとめ

- (1) 返流水処理水中には推定分子量420~14,000程度の分子量の大きな物質の存在が認められた。
- (2) AOP処理法における有機物組成変化について
 - ① 「オゾン単独」条件では、有機物組成が変化するのはオゾン添加率が150mg/l程度添加した時であり、その以前の段階では各分画がまんべんなく除去されていた。
 - ② 「オゾン+UV」条件では、「オゾン単独」条件よりも早い段階、オゾン添加率が概ね50mg/l程度で有機物組成変化が見られており、有機物分画No.6の組成比が徐々に大きくなっていった。
 - ③ 「オゾン+H₂O₂」条件では、全体面積は減少していたものの、有機物分画No.6までの組成は原水とあまり変わらず、分画No.7及び8の組成比の増加が認められた。
- (3) AOP処理後の活性汚泥法における有機物組成変化について
 - ① AOP処理法の段階で、有機物分画No.6の蓄積が起こっていても、生物処理を行うことで、この分画を減少させ、更なる低分子化(分画No.7及び8の蓄積)を進めることができた。
 - ② 活性汚泥処理を行うことで、GFC面積値は減少し、GFC面積組成比の分画No.6以降の低分子物質の割合が増加している。しかし、その次の段階といえる分画No.7及び8については、増加こそすれ更なる分解については今回の処理段階では期待できないことが判明した。