

# 高濃度オゾンによる水中難分解性化合物の生分解性向上に関する研究

熊谷知哉\* 田島尚\* 麻生信之\* 栗原英紀\* 長沢末男\*\* 高橋信行\*\*\*

Biodegradability Improvement of Biorefractory Compounds Using Highly Concentrated Ozone

KUMAGAI Tomoya\*, TAJIMA Takashi\*, ASO Nobuyuki\*, KURIHARA Hideki\*

NAGASAWA Sueo\*\*, TAKAHASHI Nobuyuki\*\*\*

## 抄録

県内染色工場に実証プラント設置を予定しているオゾン - 生物処理の比較対照として、生物 - 活性炭処理を検討した。その結果、同等の水質を得るための活性炭量は0.12g / L-廃水以上であった。さらに、吸着速度は活性炭粒子内の拡散速度に支配され、拡散係数  $D_i = 0.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{h}$  であった。動力試算の結果、生物 - 活性炭処理と比較しオゾン - 生物処理は4割程度低エネルギーコストと考えられた。

キーワード：染色廃水，オゾン処理，生物処理，活性炭処理

## 1. はじめに

染色廃水中に含まれる染料は、従来の生物処理だけでは分解されない難分解性物質であり、処理後の廃水の色度を高め、強い汚濁感をもたせる原因となる。また河川に放流された場合トリハロメタン生成の要因物質ともなる<sup>1)</sup>。図1に、県内A染色工場で主に使われている染料の化学構造の一例を示す。染料が難分解性である原因の一つとして、図に示した構造式にも見られるように、構造中にベンゼン環を含むことが挙げられる<sup>2)</sup>。

しかし、染色廃水をオゾン処理することにより、図2に見られるように、染料中のベンゼン環を分解し、生物分解可能な易生物分解性物質に改質することが可能である。

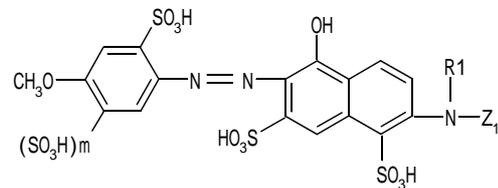


図1 染料の化学構造の一例

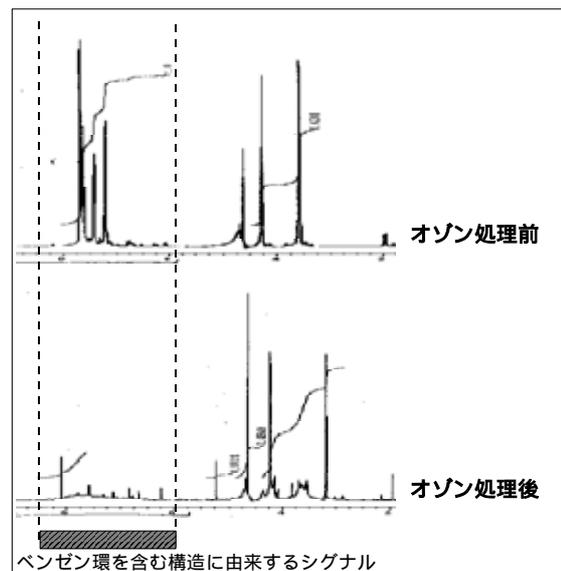


図2  $^1\text{H}$ -NMRチャート

\* 環境技術部

\*\* 財団法人造水促進センター

\*\*\* 独立行政法人産業技術総合研究所

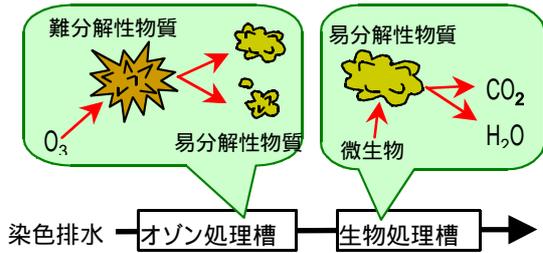


図3 処理フローの概念

そこで、オゾン前処理と生物後処理の最適フローを構築することにより、難分解性物質の効果的な削減が期待できる(図3)。

昨年度までの研究により、染色工場廃水への上記フローの適用性が認められたことから、平成16年度には県内 A 染色工場に実証プラントを設置し、長期稼動試験を行う予定である<sup>3)</sup>。

実証プラント施工に先立ち、比較対照として生物-活性炭処理を検討するため、生物処理水の活性炭吸着特性を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 平衡吸着量の検討

実験試料として A 染色工場の生物処理後廃水を採取した。平成15年10月から12月にかけて5回にわたり、実廃水を対象とし実験を行った。その他、A 染色工場で使用頻度の高い黒色染料、染料の中では比較的分子量である赤色染料 Drimarene B Red の各水溶液を対象とし試験を行った。

採取した廃水は孔径6 $\mu$ m のろ紙によりろ過を行った後実験に用いた。活性炭(CALGON社製、石炭系、公称表面積: 1050~1200 $m^2/g$ 、細孔容積: 0.94 $mL/g$ )を乳鉢で粉碎し、粒径74 $\mu$ m 以下に篩い分けしたものを使用した。

共栓付き三角フラスコに、廃水200 $mL$ 及び0.2g以下の範囲で所定量の活性炭を添加し、回転速度125rpm、温度30 $^{\circ}C$ で4日間振とうを行った。振とう終了後、孔径0.3 $\mu$ m のガラス繊維ろ紙により吸引ろ過して活性炭をろ別し、色度による評価を行った。色度は、分光光度測定で得たスペクトルより、波長350、400、450、500、550、600、650、700 $nm$ における各吸光度の値の総和として定義した。

### 2.2 吸着速度の検討

色度1.15の実放流水1L中に、それぞれ粉末活性炭(粒径<47 $\mu$ m)と顆粒状活性炭(粒径=1~2 $mm$ )0.05g加え、室温下で攪拌しながら色度の経時変化を測定した。得られた結果より Drydenらの式を用い粒内拡散係数  $D_i$  を算出した<sup>4)</sup>。次に、同方法で得られた粒内拡散係数  $D_i$  を Vermeulen の式に代入し、時間と平衡到達率の関係曲線を描き、実験値と比較し妥当性を検討した。

### 2.3 通水実験による破過時間の検討

通水実験は、粒径1~2 $mm$ 、充填径27 $mm$ 、充填量50g、充填容積0.125L、温度23~25 $^{\circ}C$ 、原水色度平均1.15、空塔速度3.76SV/h(流量0.47L/h)により行い、空塔速度による破過時間の違いも検討した。さらに、オゾン-生物処理および生物-活性炭処理について、室内連続試験による比較を行った。なお、本事業の開発目標が難分解性物質削減率9割程度であることから、色度の平衡到達率0.1をもって破過時間とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 平衡吸着量

A 染色工場生物処理後廃水の色度の時間変化を図4に示す。同日の調査では、夕刻に向けて色度

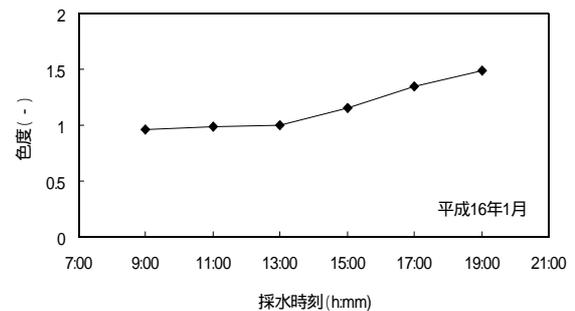


図4 放流水色度の時間変化

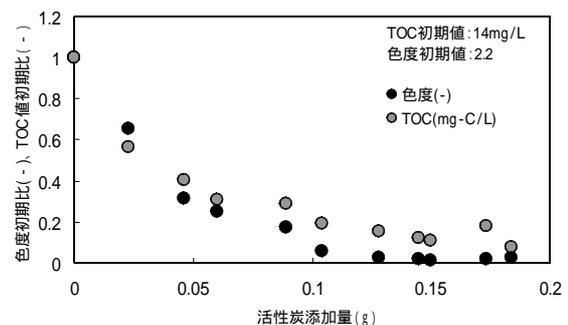


図5 活性炭添加量と色度、TOC値の関係

が1から1.5へと緩やかに上昇する傾向が見られたが、生物処理前水と比較して色度の時間変動は緩やかであった。

放流水中色度成分の活性炭吸着特性の評価については、図5に見られるように色度とTOCが活性炭添加量に対し同様の割合で減衰したことから、色度のみについて行った。

[吸着処理前後における色度の差×液量(L) / 活性炭量(g)]の値:Qと、吸着処理後の色度の値:Cにより描いた吸着等温線を図6に示す。

Freundlich式で近似した結果、  
 黒色染料水溶液について

$$\log Q = 0.25 \log C + 1.06$$

実放流水のすべての結果について

$$\log Q = 0.30 \log C + 0.97$$

が得られ、また Drimarene B Red 水溶液については、吸着量が水溶液濃度に依存せず、吸着性の低い結果となった ( $\log Q = 0.43$ )。

黒色染料水溶液と実放流水とは、概ね同様の傾向を示しながらも実放流水の吸着性がやや低い結果となったが、これは染料以外の吸着成分や黒色染料以外の染料が共存するためと考えられた。

実放流水について平均的な色度を1.15とした場合、上記吸着等温線より、活性炭1gあたり水溶液200mL中の色度47.6に相当する染料を吸着する計算となり、放流水1Lを処理するに要する活性炭は最低0.12g以上と考えられた。

### 3.2 吸着速度の検討

#### 3.2.1 活性炭内拡散速度

上記平衡吸着量の検討は粒子径74 $\mu\text{m}$ 以下の粉末状の活性炭について行ったものであるが、実際の廃水処理現場においては、塔内に通水する際の圧力損失を下げるため、顆粒状の活性炭が用いられる。しかし、染料など分子量の高い吸着質では、活性炭内部の細孔を拡散する速度が吸着速度を律速することから、活性炭の粒子径によって吸着速度が変わると考えられる。

そこで、粒径47 $\mu\text{m}$ 以下の粉末活性炭および粒径1~2mmの顆粒状活性炭について、回分実験による比較を行った。図7に結果を示す。粉末活性

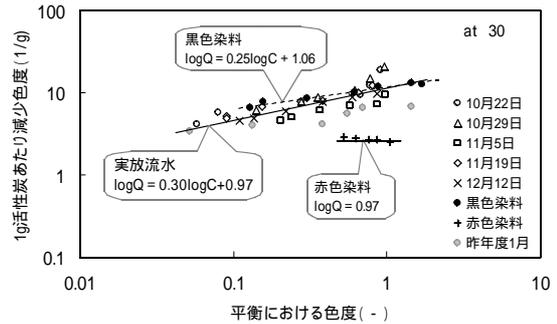


図6 Freundlich型吸着等温線

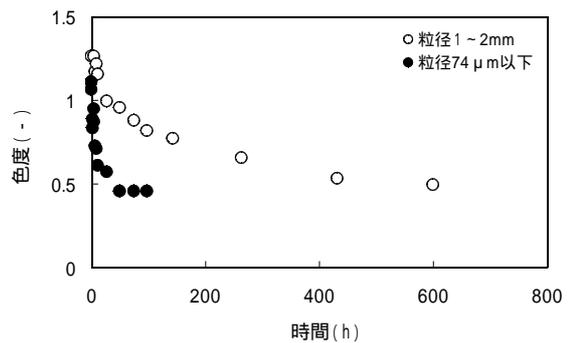


図7 時間と色度の関係

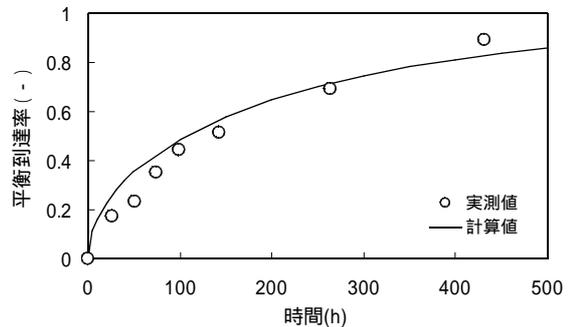


図8 時間と平衡到達率の関係

炭と顆粒状活性炭とで、いずれも平衡時における色度は0.45であり、平衡吸着量は同程度と考えられた。一方、吸着速度には違いが認められ、活性炭粒子内における染料分子の拡散速度が吸着速度を律速していると考えられた。

顆粒状活性炭についての図7の実験結果より、Drydenらの式を用い、染料の粒内拡散係数  $D_i = 0.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{h}$  を得た。 $D_i$ の値とVermeulenの式より描いた平衡到達率の経時変化と、実測値との比較について図8に示す。

実測値と計算値の一致度は良好であり、粒内拡散係数  $D_i = 0.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{h}$  は妥当な数値であることが確認された。また上記値は、染料より低分

子量の物質に関する文献値、例えばクロロフェノールについての  $Di=7.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{h}$ 、ナフタレンについての  $Di=1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{h}$  等と比較小さい値であり、分子量が高いため拡散速度が小さいと考えられた<sup>5)</sup>。

### 3.3 破過時間

図9に空塔速度3.76SV/hによる通水実験の結果を示す。なお空塔速度3.76SV/hは、A染色工場における廃水量180m<sup>3</sup>/dayを、一日中均等な流量で容積2m<sup>3</sup>の活性炭充填塔により処理する際の空塔速度に相当する。

吸着速度が無限に速く充填塔入口から出口に向け順次飽和に達すると仮定した場合、3.1で求めた平衡吸着量より、SV3416で破過し図中の点線のようにになると考えられる。一方、今回の実験結果では、活性炭粒子内での染料の拡散速度に支配されるため吸着速度が遅くSV276で破過する結果となった。

図10に、空塔速度を変えた通水実験の結果を示す。同じ採水日の廃水について、空塔速度と破過時間の関係は、4.00SV/hに対しSV225、6.32SV/hに対しSV96、8.64SV/hに対しSV43となり、空塔速度が速いほど破過時間の速い結果となった。

以上のことから、活性炭充填塔に放流水を通水して処理を行う場合、平衡吸着量より求めた活性炭の必要量0.12g/L-廃水よりも、さらに多量の活性炭を要すると考えられた。

現在、(独)産業技術総合研究所において、実証プラント設置に関する室内規模での連続試験を行っている。同一廃水に対し行ったオゾン-生物処理および生物-活性炭処理について、原水、オゾン処理後、オゾン-生物処理後、生物処理後、生物-活性炭処理後における色度を図11に示す。

今回の実験では、処理時間5日目以降において、生物-活性炭処理を行った場合の色度がオゾン-生物処理を行った場合の色度を上回り、その後色度が大きく上昇する傾向が認められた。

これまで、当センターおよび(独)産業技術総合研究所で得られたデータを基に、省エネルギー

型廃水処理技術開発事業への共同参加者である石川島播磨重工業(株)により、オゾン-生物処理フローおよび生物-活性炭処理フローの動力試算がなされている。A染色工場廃水を180m<sup>3</sup>/dで処理することを想定すると、生物-活性炭処理フローの場合のランニングコストは、オゾン-生物処理フローの場合と比較し4割程度増加の見込みである。今後のデータ蓄積により上記値にも修正が生じる可能性があるが、オゾン-生物処理フローは生物-活性炭処理フローと比較し、明らかにランニングコスト優位であると考えられた。

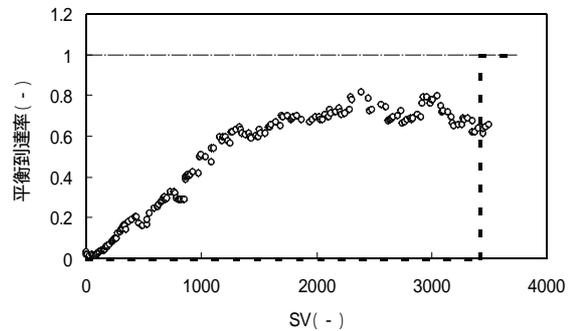


図9 空塔速度 3.76 SV/hにおける通水実験結果

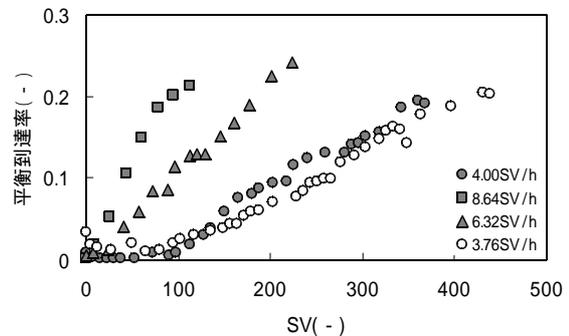


図10 各空塔速度における通水実験結果

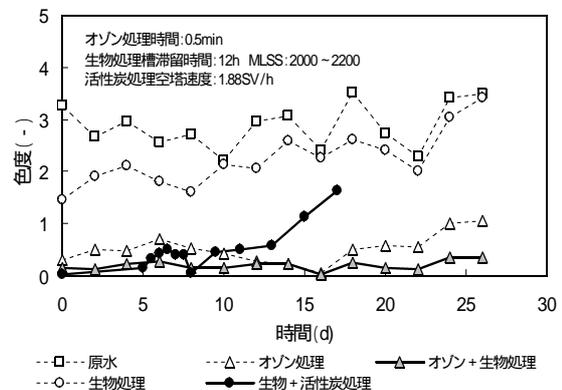


図11 室内連続試験結果

#### 4.まとめ

オゾン - 生物処理フローにより染色廃水中難分解性物質を効果的に削減する方法を検討中である。その比較対照として生物 - 活性炭フローを検討するため、生物処理後廃水の活性炭吸着特性についての実験を行ったところ、次の知見を得た。

(1) 平衡吸着量は、Freundlich 式での近似に

$$\text{より、} \quad \text{Log}Q = 0.30\text{log}C + 0.97$$

ただし、Q:[吸着処理前後における色度の差×液量(L) / 活性炭量(g)]、C:吸着処理後の色度、で表され、廃水1L を処理するに要する活性炭は最低0.12g 以上と考えられた。

(2) 粉末活性炭又は顆粒状活性炭を用いた回分実験において、吸着速度に違いが認められ、活性炭粒子内における染料分子の拡散速度が吸着速度を律速すると考えられた。

(3) 顆粒状活性炭についての実験結果より染料の粒内拡散係数  $D_i = 0.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{h}$  を得、これはより低分子量の物質に関する文献値よりも小さい値であった。

(4) 通水実験により破過時間を検討した結果、平衡吸着量より求めた活性炭の必要量 0.12g/L-廃水よりも、さらに多量の活性炭を要すると考えられた。

(5) 生物 - 活性炭処理フローの場合のランニングコストは、オゾン - 生物処理フローの場合と比較し4割程度増加の見込まれた。

以上のことより、生物 - 活性炭処理と比較しオゾン - 生物処理の優位性が認められた。

#### 謝辞

本研究は、平成15年度 NEDO 省エネルギー型廃水処理技術開発の一環として、(財)造水促進センターより再委託を受け行ったものである。関係諸機関、並びにご協力を戴いた県内染色工場の皆様に心から感謝致します。

また、実証プラントの設置に関し多くの御指導をいただいた、石川島播磨重工業(株)システムエンジニアリング部清水昌己様はじめ関係者に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1)高橋信行、中井敏博、佐藤芳夫、加藤芳重：染料および染料中間体のオゾン酸化による有機塩素化合物生成能の変化,水処理技術,41,7(2000)309
- 2)合田健、宗宮功、河原長美：下水道協会誌,10,112(1973)14
- 3)熊谷知哉、田島尚、麻生信之、小林瑞穂、小笠原尚夫、高橋信行：高濃度オゾンによる水中難分解性化合物の生分解性向上に関する研究,埼玉県産業技術総合センター研究報告,1,(2003)25
- 4)井出哲夫：水処理工学,技法堂出版,(1999)425
- 5)化学工学会：化学工学便覧改訂5版,丸善,(1988)593