

## 高濃度オゾン処理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\*<sup>1</sup> 船寄孝幸\*<sup>2</sup> 山川徹郎\*<sup>3</sup> 麻生信之\*<sup>3</sup> 栗原英紀\*<sup>3</sup> 長沢末男\*\* 高橋信行\*\*\*

### Biodegradability Improvement of Biorefractory Compounds Using Highly Concentrated Ozone

KUMAGAI Tomoya\*<sup>1</sup>, FUNAZAKI Takayuki\*<sup>2</sup>, YAMAKAWA Tetsuro\*<sup>3</sup>, ASOU Nobuyuki\*<sup>3</sup>,  
KURIHARA Hideki\*<sup>3</sup>, NAGASAWA Sueo\*\*, TAKAHASHI Nobuyuki\*\*\*

#### 抄録

平成 16 年 11 月より平成 17 年 11 月までの 1 年間に渡り、前オゾン処理+生物処理のフローによる処理量 5m<sup>3</sup>/day 規模での染色廃水処理実証試験を行い、その中で当該処理水に係る安全性を有機ハロゲン化合物生成能の観点から評価した。その結果、処理工程の進行に伴いトリハロメタン類生成能が削減され、またオゾン処理時に増加したトリクロロエトキシメタン生成能も後の生物処理により原水以下まで削減され、廃水としての安全性の向上が確認された。

(1行スペース)

キーワード：染色廃水，オゾン処理，生物処理，トリハロメタン生成能 (THMFP)

(1行スペース)

#### 1 はじめに

難分解性有機物をオゾンにより生物分解し易く転化した後に生物処理するオゾン-生物処理法について、これまで染色廃水中有機物の高度除去を目的に検討を進めてきた。オゾン-生物処理の概念を図 1 に示す。

反応性染料による綿糸染めを行う染色工場において、廃水の性状やオゾン処理特性を調査し、オゾン-生物処理法の染色廃水への適用性を示唆した<sup>1)</sup>。

次に、オゾン処理特性の時間変動を把握するとともに、各工程より排出される廃液の中で、染色

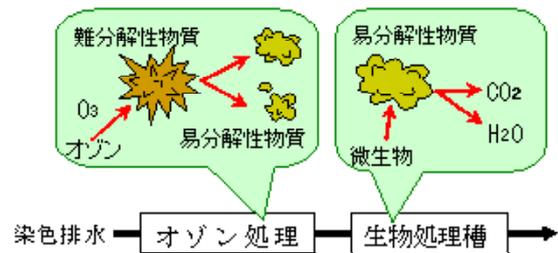


図 1 オゾン-生物処理の概念図

工程及びオイリング工程の廃液の生物分解性は低い、オゾン処理により生物分解性向上効果が顕著に得られることを明らかにした<sup>2)</sup>。

オゾン-生物処理法の比較対照として生物-活性炭処理を検討し、オゾン-生物処理において稼働コストが概ね 4 割程度低いとする試算を得た<sup>3)</sup>。上記染色工場において実証試験を開始する一方、オゾン-生物処理法の染色廃水以外への汎用性を検討し、食用色素水溶液のオゾン処理による生物分解性向上効果や食品工場実廃水における有機汚濁削減効果を確認した<sup>4)</sup>。

本研究では、引き続き実証試験を行い、NEDO

\*<sup>1</sup> 環境技術部 (現 東部環境管理事務所越谷支所)

\*<sup>2</sup> 環境技術部 (現 大久保浄水場)

\*<sup>3</sup> 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

「省エネルギー型廃水処理技術開発」の全体目標である難分解性物質9割削減と省エネルギー率4割を実証する一方、実証プラント処理水の安全性について有機ハロゲン化合物生成能の観点から評価を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 実証試験機の概要

図2に実証試験機の概観写真を、表1に運転条件を示す。なお、実証試験機の設置および運転操作は本プロジェクト共同参加企業である石川島播磨重工業(株)が行った。日常の運転管理および性状把握は石川島播磨重工業(株)、(独)産業技術総合研究所、埼玉県産業技術総合センターの役割当番制で行った。

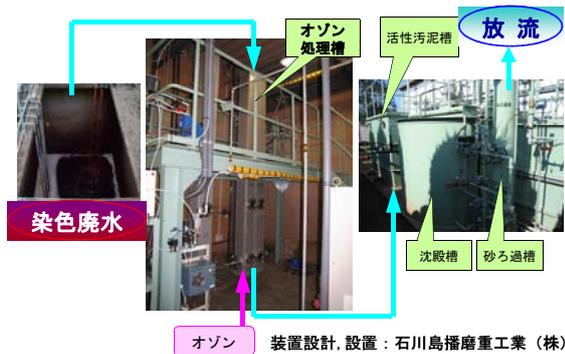


図2 オゾン-生物廃水処理実証試験機概観

表1 実証試験機運転条件

処理量 (m <sup>3</sup> /day)	5
オゾン注入率 (mg/L)	期間中平均 74
オゾン反応槽滞留時間 (h)	0.5
生物処理槽滞留時間 (h)	12
生物処理槽 MLSS (mg/L)	期間中平均 1000

### 2.2 採水および試料調整

実証試験期間一年間のうち、染色工場の稼働停止日を除き毎週1回採水分析を行った。ただし有機塩素化合物類生成能の測定は月2回とした。

採水は実証試験機の流量調整槽、オゾン処理槽、生物処理槽、砂ろ過槽の各出口で行った。生物処理槽における滞留時間を考慮し、流量調整槽及びオゾン処理槽での採水の翌日に生物処理槽および砂ろ過槽での採水を行った。

### 2.3 各水質項目の測定

#### 2.3.1 COD<sub>m</sub>

JISK0102 工場排水試験法に基づき行った。

#### 2.3.2 トリハロメタン類生成能 (THMFP)

環境庁告示第30号に定める方法に準じ、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法(島津製作所製GC-2010)により表2の条件で行った。

表2 ガスクロマトグラフ測定条件

キャリアガス	He
気化室	200℃、スプリット比:50、注入量2.0μL
カラム	Rtx-624、長さ60m、φ:0.32mm、膜厚1.8μm
検出器	ECD、240℃、電流:1nA
メイクアップ	N <sub>2</sub> 、30mL/min

#### 2.3.3 トリクロロニトロメタン生成能

2.3.2の方法で濃度測定した。なお、ガスクロマトグラフィーにおけるピークの同定についてはヘッドスペース-GC/MS法により行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 実証試験処理水における有機ハロゲン化合物類生成能

廃水処理においては、水質汚濁防止法に基づく規制基準を満たすことは勿論のこと、放流先河川水が取水利用された場合の安全性についても考慮することが望ましい。現在、当該工場の放流先において浄水場への取水利用は無いが、一般に水道水の塩素消毒ではトリハロメタン類等発がん性の大きい物質が生成することが知られている。そこで、実証試験における各処理工程毎の廃水の安全性を塩素消毒に伴うTHMFPの観点から評価した。

図3にTHMFPの月毎の平均値の変化を示す。

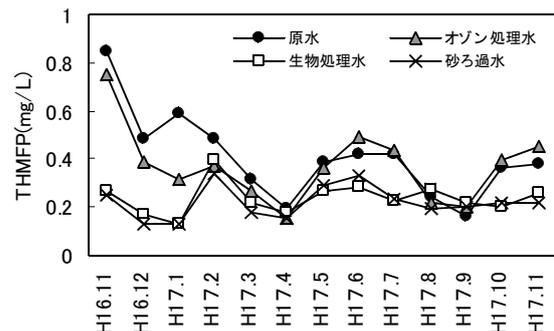


図3 実証期間中トリハロメタン類生成能変化

原水、オゾン処理水のTHMFP値について類似した変動が見られる一方、生物処理水、砂ろ過水のTHMFP値については原水水質によらず概ね0.2mg/Lで横ばいであった。実証期間中において最も削減率が大きかったのは16年11月であり、原水0.85mg/Lに対し生物処理後0.27mg/Lで68%の削減率であった。

塩素処理によって生成するトリハロメタン類以外の主要な有機ハロゲン化合物としては、トリクロロニトロメタンが常時検出された。月毎の平均値の変化を図4に示す。

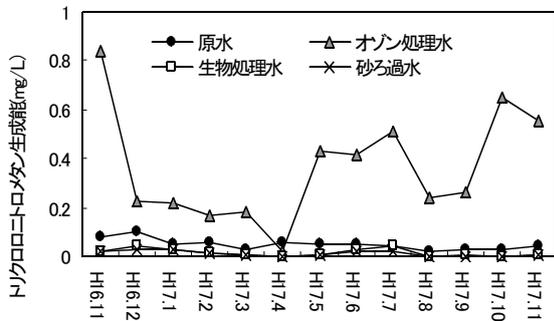


図4 トリクロロニトロメタン生成能変化

オゾン処理後において顕著な増加が見られたが、生物処理後においては原水より低い値まで削減された。実証期間中における値の変動は総トリハロメタン類と同様であった。

3.2 有機ハロゲン化合物生成能変動の要因

実証試験を行った染色工場は主に綿糸の濃色染めを行っており、黒色染料の入荷量は前月の作業量と連動する。廃水中有機ハロゲン化合物生成能

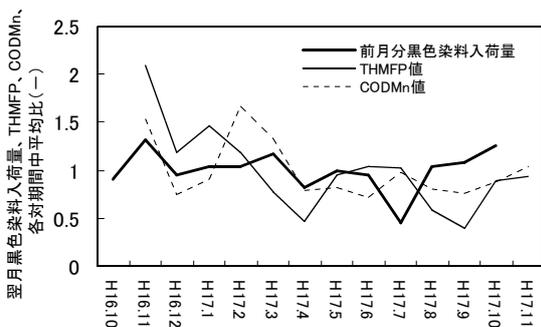


図5 翌月分黒色染料入荷量、原水THMFP値、

原水COD<sub>Mn</sub>値の関係

の変動は、図5に示した染色工場における黒色染料入荷量、THMFP値、COD<sub>Mn</sub>値との関係にも見られるように、工場の稼働状況に伴う有機汚濁負荷の変動と連動すると考えられた。

3.3 有機ハロゲン化合物類生成能要因物質の解明

THMFPやトリクロロニトロメタン生成能の要因物質を探るため、反応性染料による浸染工程で一般に用いられる薬剤毎の総トリハロメタン類生成能、トリクロロニトロメタン生成能と、そのオゾン処理による変化について検討した。

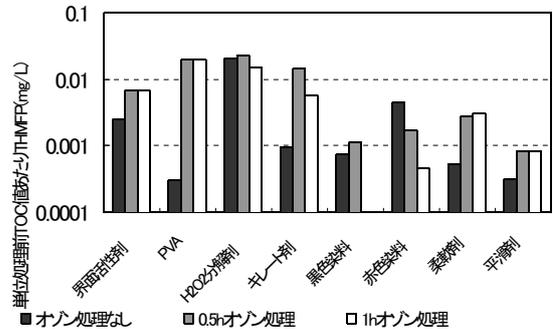


図6 各使用薬剤の総トリハロメタン類生成能 <処理前TOC値1mg/L相当に換算>

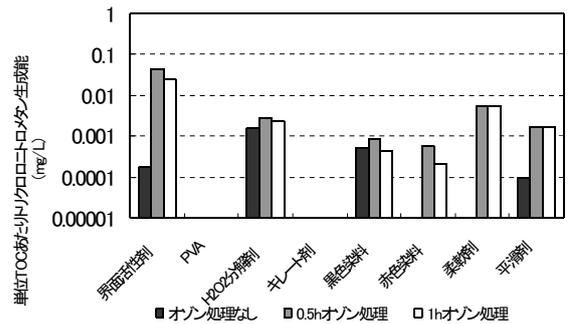


図7 各使用薬剤のトリクロロニトロメタン生成能 <処理前TOC値1mg/L相当に換算>

THMFPに関する結果を図6に、トリクロロニトロメタン生成能に関する結果を図7に示す。図6より、オゾン処理前においてTOC値1mg/Lに相当するTHMFPは過酸化水素分解酵素、界面活性剤、キ

レート剤、黒色染料、柔軟剤、平滑剤、PVAの順に高く、染色廃水には染料以外にも界面活性剤等生物分解性の高い物質がトリハロメタン類生成の要因として含まれることが明らかとなった。また30minのオゾン処理によってPVAのTHMFPが大幅に増加した、他の成分についても増加が認められたことから、反応性染料の浸染用助剤はオゾン処理後における廃水のTHMFPを増やす原因と考えられた。図7より、オゾン処理前におけるトリクロロニトロメタン生成の要因物質として界面活性剤、過酸化水素分解酵素、黒色染料、平滑剤が認められた。オゾン処理後においては、上記薬剤のトリクロロニトロメタン生成能の増加することに加え、柔軟剤においてもトリクロロニトロメタン生成能の増加が認められた。

### 3.4 処理水安全性の評価

実証期間中に測定した THMFP 生成能の各成分ごとの値、およびトリクロロニトロメタン生成能の平均値について表3に示す。また、廃水の法的規制状況について表4に示す。

表3 トリハロメタン類およびトリクロロニトロメタン生成能の実証試験期間中平均値

濃度 (mg/L)	原水	オゾン処理後	生物処理後	砂ろ過後
総トリハロメタン類生成能	0.41	0.36	0.24	0.22
トリクロロメタン生成能	0.34	0.28	0.15	0.13
ジクロロプロモメタン生成能	0.055	0.055	0.058	0.058
クロロジプロモメタン生成能	0.013	0.019	0.030	0.032
トリクロロニトロメタン生成能	0.049	0.363	0.016	0.012

表4 法的規制状況

濃度 (mg/L)	水道法による水道水質基準	水道水源法による河川水管理目標値
総トリハロメタン類生成能	—	0.09 (at15 °C) ~ 0.05 (at30 °C)
総トリハロメタン類濃度	0.100	
トリクロロメタン濃度	0.060	
ジクロロプロモメタン濃度	0.030	—
クロロジプロモメタン濃度	0.100	

表3より、THMFP について、各処理工程を経るに伴い値が減少し廃水としての安全性の向上が示唆された。トリハロメタン類生成能のうちトリクロロメタン、次いでジクロロプロモメタンが大

部分を占めるが、クロロジプロモメタンも定常的に検出された。トリプロモメタンについては、平成16年11月に原水で0.023mg/Lおよびオゾン処理水で0.085mg/L、17年4月に生物処理水で0.017mg/Lおよび砂ろ過水で0.019mg/L、17年5月ならびに17年6月に原水で0.018mg/L各1度ずつ検出された他は全て不検出であった。なお臭素源については定かでないが実証試験開始以前から期間中にかけて0.2mg/L程度の臭化物イオンが検出されている。

砂ろ過後における総トリハロメタン類また各トリハロメタン類の生成能の値は、水道水源法による河川水管理目標値や水道法に基づく水道水質基準値に対し、環境基本法に定めのある環境基準値と水質汚濁防止法に定めのある放流水質規制値との一般的な設定比である 10 倍よりも低い値であり、十分安全性を確保した水質である。

トリクロロニトロメタン生成能値について、オゾン処理後において顕著に増加するものの、生物処理後においては原水より低い値となっており、砂ろ過後における値は原水に対し76%低い値であった。工場廃水や水道水、河川水質等についてトリクロロニトロメタンの規制基準は無いため、法的基準に照らした安全性評価は困難であるが、前オゾン処理と後生物処理の組み合わせにより安全性を向上させ得ると考えられた。

## 4 まとめ

### (1) 廃水処理フローの構築と実証試験

NEDO「省エネルギー型廃水処理技術開発プロジェクト」により、難分解性有機物9割削減、省エネルギー率4割を可能にする染色廃水処理フローを構築し、染色工場において一年間に渡る実証試験を行った。

### (2) 実証試験における安全性評価

実証試験における処理水の安全性を、塩素処理による有機ハロゲン化合物生成能の観点から評価した。その結果、THMFPおよびトリハロメタン以外の主要な塩素処理副生成物であるトリクロロニトロメタンの生成能について、オゾン及び生物処

理による効果的な削減と安全性向上が得られた。

報告, 3(2005)9

### (3) 有機ハロゲン化合物類生成能の変動要因

浸染の工程で一般的に用いられる各種薬剤について、トリハロメタン生成能、トリクロロニトロメタン生成能と、そのオゾン処理による変化を調査した。その結果、代表的な難分解性物質である染料以外にも多くの要因物質が廃水中に含まれることが分かった。また、工場の稼働状況に伴う有機汚濁負荷の変動と連動して、生成する有機ハロゲン化合物類生成能も変動することが明らかとなった。

### 謝 辞

本研究は、平成 17 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す。関係諸機関、並びにご協力を戴いた県内工場の皆様に心から感謝致します。

また、染色工場における実証プラント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の清水昌己様、鈴木孝久様、大月利様、中澤一裕様はじめ関係者に厚くお礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) 熊谷知哉, 麻生信之, 田島尚, 小林瑞穂: 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, 埼玉県工業技術センター研究報告, 4(2002)265
- 2) 熊谷知哉, 麻生信之, 田島尚, 小林瑞穂: 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
- 3) 熊谷知哉, 麻生信之, 田島尚, 栗原英樹: 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, 2(2004)35
- 4) 熊谷知哉, 麻生信之, 田島尚, 栗原英樹: 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