

CGP排水の高度処理の研究(II) ——活性炭処理及び凝集処理について——

Advanced Treatment of Waste Water Containing Chemi Groundwood Pulp(Part II) ——Activated Carbon Process and Coagulation Process——

工場排水科 谷口通朗 野尻喜好 山口明男 伊藤誠一郎

要 旨

CGP(ケミグランドパルプ)排水の色・CODの低減化を目的に、活性炭処理および凝集処理による効果とその水質変化の特性を明らかにした。そして、前報のオゾン処理を含めて、これら高度処理プロセスの処理性の相対的評価を行った。その結果、オゾン処理か、COD除去にやや難点をもつものの、その脱色効果、運転コスト、及び維持管理の難易度において、他の2つの処理プロセスに比較して優れているという結論を得た。

1 はじめに

筆者らは、前報において、CGP排水の色・CODの低減化を目的に、オゾン処理による効果とその特性を明らかにした。

一般に、有機性の着色分子は二重結合などの不飽和結合を有している。生物処理では、これらの不飽和結合の開裂は困難であるため、脱色効果はほとんど期待できない。このため、CGP排水の活性汚泥処理水中には、リグニン等の不飽和結合をもつ着色性の難生物分解性の有機物が多く残留している。

一方、オゾンは、不飽和結合をもつ有機物に対して、選択的に反応して、不飽和結合を開裂させ、高分子のものを低分子化させる働きをする。このため、CGP排水の活性汚泥処理水中の着色成分に対し、オゾンはきわめて有効に作用し、その脱色効果は高い。

しかしながら、オゾンは飽和結合に対する反応がきわめて遅いため、有機物の完全酸化は期待し難い。このため、TOC・CODの除去効果は、脱色効果に比較し、低いという問題がある。また、オゾン処理は運転に要する電カコストが高く、実用には供し難いともいわれている。

そこで、筆者らは、オゾン処理と共に脱色処理に有効とされる活性炭処理と凝集処理のそれぞれについて、前報と同様の手法を用い、その処理性の評価を行った。

本報告では、オゾン処理を含め、これらの処理プロセスの処理性を比較検討し、さらに運転コストの検討を加え、それぞれの処理プロセスの相対的評価を行った結果について記す。

2 試料および実験方法

2・1 試料

ダンボール用中芯原紙を製造する工場のCGP排水の活性汚泥処理水を0.45μのメンブランフィルターでろ過し、そのろ液を試料(以下、「実試料」という。)とした。また、前報と同様に、リグニンスルホン酸ソーダ(東京化成製)の200mg/l溶液を同様にろ過し、そのろ液を試料(以下、「モデル試料」という。)とした。

試料の水質を表1に示す。

表1 試料の水質

項目 試料	pH	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	色度 (度)	UV- E260	リグニン (mg/l)
実試料*	6.8	2.0	91.6	49.5	145	1.49	122
モデル試料**	6.0	26.6	145	76.5	77	1.13	200

* CGP排水の活性汚泥処理水

** リグニンスルホン酸ソーダ溶液(200mg/l)

2・2 実験方法

2・2・1 活性炭処理

1 lのビーカーを反応容器として用い、粉末活性炭

(和光純薬製)を0~600mg/ℓの注入率で試料に添加し、ジャーテスターにより、100rpmで5時間接触させた。その後、0.45μのメンブランフィルターによって活性炭をろ別させ、処理水を得た。

2・2・2 凝集処理

凝集剤として、硫酸アルミニウムを用い、まず定pH・変注入率法による凝集試験を行った。すなわち、硫酸アルミニウムを0~600mg/ℓの注入率となるように段階的に加えた後、pHを一定の値(6.7)にし、攪拌する。攪拌条件は急速攪拌100rpm 5分、緩速攪拌30rpm 15分である。静置後、上澄水を0.45μのメンブランフィルターでろ過し、処理水を得た。そして、処理水の残留有機物濃度を測定することにより、その濃度が平衡状態(除去限界値)に達した最少の凝集剤注入率を求めた。次に、上記の方法で求めた凝集剤の注入率を一定にして、pHを4~9程度に変化させる定注入率・変pH法による凝集試験を行い、最も良好な凝集除去を示す最適pH領域を求めた。

2・2・3 有機物濃度の測定とゲルクロマトグラフィーによる有機物の分画

原水および処理水の有機物濃度の指標として、TOC, COD, 色度, リグニン, および紫外部の波長260nm吸光度(10mm石英セルを用いて測定, 以下E260と略記する)を用いた。E260は無機成分の妨害をほとんど受けることなく、不飽和結合を有する有機物の指標として用い得る。

分析は、TOC・CODについてはJIS KO102により、リグニンについてはニトロソ法、色度については上水試験方法(波長370nmによる光電光度法)に準拠して行った。

また、処理に伴う溶解性有機成分の内容(成分分子の寸法別有機物量とその水質)の変化を明らかにするため、原水および処理水中の有機物をゲルクロマトグラフィーにより分画し、その分子量分布を調べた。この有機物の寸法別に分画した各成分について、TOC, E260等の測定を行うことにより、溶存有機成分は2次元の水質マトリックス的に表現できる。この手法を用いることにより、それぞれの処理プロセスにおける水質変化の特性を明らかにした。

分画条件

ゲル:セファデックスG-25(分画範囲, 分子量5,000以下)

カラム:5×90cm 溶出液:蒸留水

溶出温度:20℃ 試料添加量:10ml

分画液の分取:20mlずつフラクションコレクターで採取

分画成分の検出:TOC, E260, 色度

3 結果と考察

3・1 活性炭処理

3・1・1 モデル試料

一般に、吸着反応はフロイントリヒ(Freundlich)の等温吸着式によって表現できる。すなわち

$$Q_e = K \cdot C_e^n$$

Q_e : 活性炭重量当たりの吸着量 (mg/g-AC)

C_e : 溶液中の残留有機物濃度 (mg/ℓ)

K, n : 定数

そこで、結果を上記の方法により整理し、それを図1に示す。吸着等温線は各項目ともほとんど同じ傾きを示し、かつそれは極めて急である。これは、各項目の残留濃度のわずかの減少に伴う、活性炭重量当たりの吸着量の低下がきわめて大きいことを示している。すなわち、活性炭添加量の増加による各項目の濃度の低下が極めて小さく、各項目とも吸着されにくいことを意味している。活性炭の注入率300mg/ℓで、色度で25%, CODで15%程度の除去率しか得られていない。

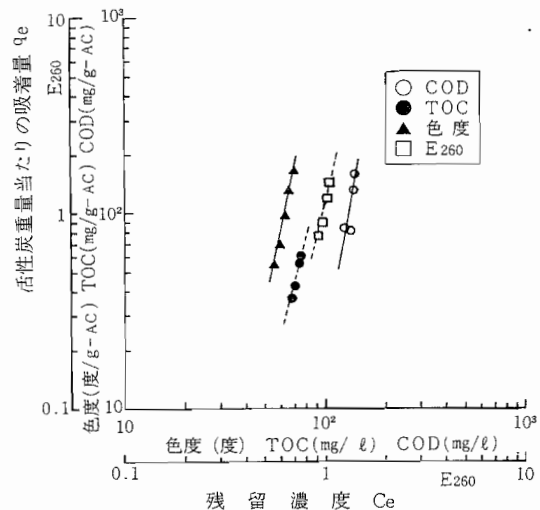


図1 吸着等温線 (モデル試料)

この活性炭処理による水質変化の特性をゲルクロマトグラフィーにより考察してみる。

図2は原水, 図3は処理水のゲルクロマトグラムである。処理前後において、そのパターンはほとんど変わっていない。わずかに、画群IIの減少がみられるだ

けであり、原水中の有機成分の大部分を占める画群 I はほとんど除去されていない。この画群 I の成分は、分子量 5,000 以上の有機物である。一般に、活性炭による吸着には、除去対象有機物の分子量、極性、溶解度、分岐度等が影響を及ぼすとされている。ここで画群 I の成分がほとんど除去されなかった主な原因は、その分子量によるものと考えられよう。すなわち、粒子径が大きいと、活性炭細孔内に拡散することができず、わずかにマクロ孔を中心とする活性炭表面に吸着しているに過ぎないためと考えられる。

一方、画群 II の色度と E260 の減少は大きいものの、TOC の減少割合は小さい。また、画群 III の TOC の減少もわずかである。このことは、不飽和結合を有する有

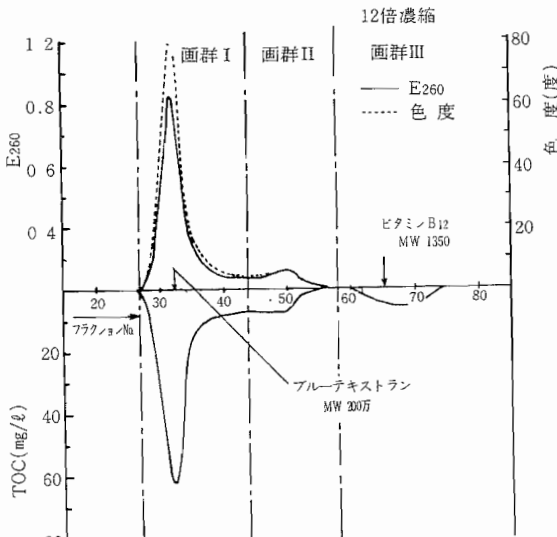


図2 原水のゲルクロマトグラム(モデル試料)

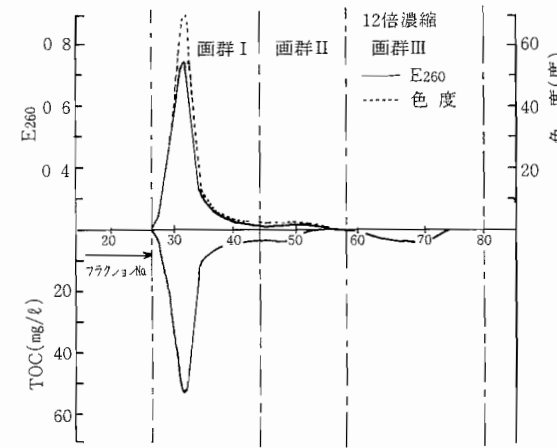


図3 活性炭処理水のゲルクロマトグラム(モデル試料)
(活性炭注入率: 300mg/l)

機成分の吸着が飽和結合をもつ有機成分に比較して吸着されやすいことを示している。

3・1・2 実試料

モデル試料の場合と同様に、その吸着等温線を図4に示す。

モデル試料に対し、その吸着等温線の傾きはゆるやかである。すなわち、活性炭添加量の増加に伴う各項目の濃度の低下は大きく、活性炭に吸着されやすいことを示している。モデル試料と同様の活性炭注入率 300 mg/l で、色度 58%、COD で 53% の除去率が得られている。

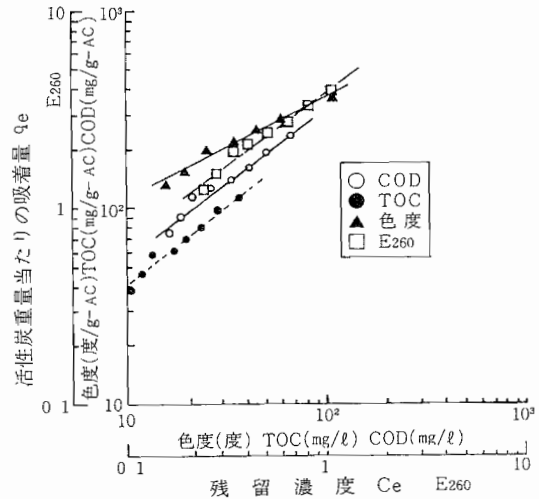


図4 吸着等温線(実試料)

図5は原水、図6は処理水のゲルクロマトグラムである。また、図7と図8は、それぞれ原水と処理水について、画群別に各項目の存在比を示したものである。また、この図7と図8を対比させることにより、画群における各項目の減少割合がわかるようになっている。

図5から明らかなように、実試料の有機成分は、モデル試料の場合と異なり、画群 I ばかりでなく、分子量の小さい画群 III にも多く存在している。図7と図8の対比から、各項目とも画群 III の成分の除去効果が高いことがわかる。このことから、実試料に対する有機物除去効果が高い結果を示したのは、実試料中に低分子の成分が多く含まれていることによる。

しかしながら、モデル試料ではほとんど除去できなかった画群 I の成分も除去されている。この原因を考察するため、それぞれの原水の画群 I の成分内容を比較検討してみる。一般に、活性炭は芳香族化合物の吸着が大きいとされている。そこで、モデル試料と実試料の画群 I について、TOC/E260 をとってみると、それ

それ70.4と33.7である。この結果は、実試料の有機成分の方が単位TOC当たりのE260が大きいことを示している。すなわち、これは不飽和結合を有する成分の割合が高いことを意味している。このことから、実試料において、分子量の大きい画群Iの成分の除去が認められたのは、その成分の分子の構造（不飽和度）によるものと考えられる。

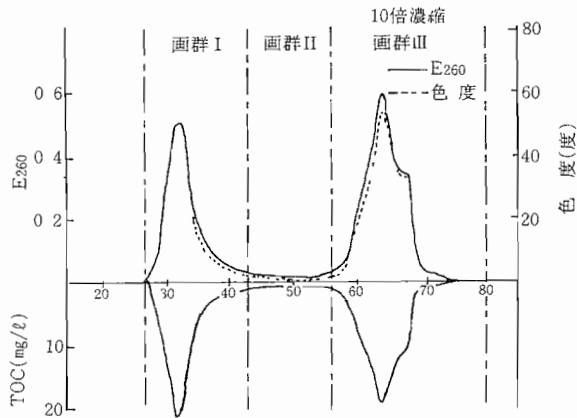


図5 原水のゲルクロマトグラム(実試料)

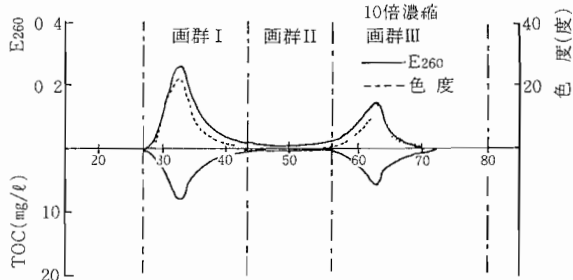


図6 活性炭処理水のゲルクロマトグラム(実試料)
(活性炭注入率: 400mg/l)

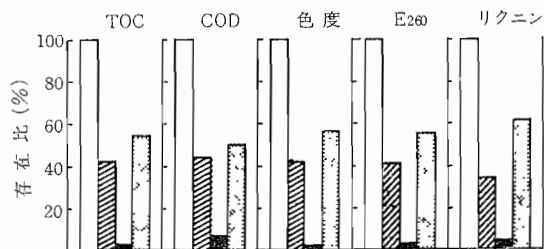


図7 実試料の各有機物指標の各画群における存在比

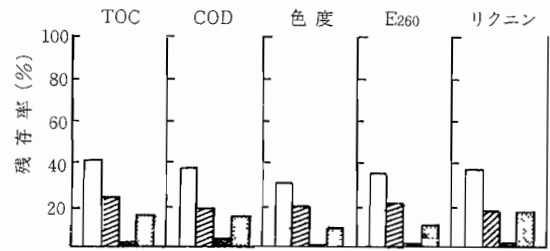


図8 実試料の活性炭処理における各画群の除去特性
(原水の各項目の合計量をそれぞれ100%とする。)

3・2 凝集処理

3・2・1 モデル試料

硫酸アルミニウムの注入率と残存有機物濃度の関係を、図9に示す。硫酸アルミニウム200mg/lの注入率で、残存有機物濃度はほぼ平衡状態に達している。また、この硫酸アルミニウムの注入率を200mg/l一定とした時のpHと残存有機物濃度の関係を、図10に示す。

凝集pH 5～6付近で、TOC、E260、色度とも最大の除去率を得ている。その除去効果は活性炭処理に比べて高く、その限界除去率は色度で80%、CODで50%程度である。

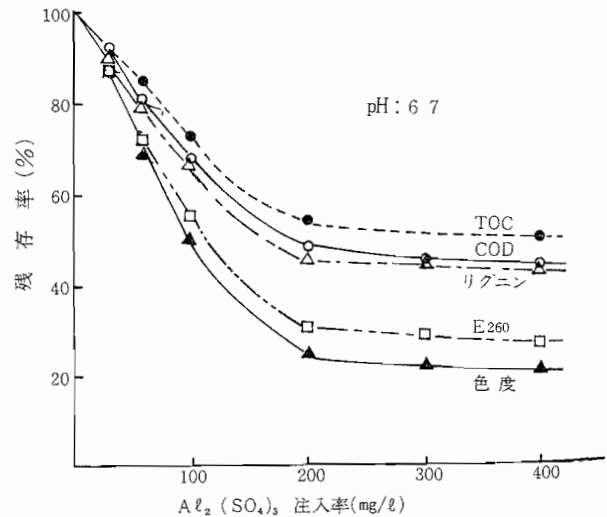


図9 凝集処理による有機物除去効果(モデル試料)
(定pH・変注入率法)

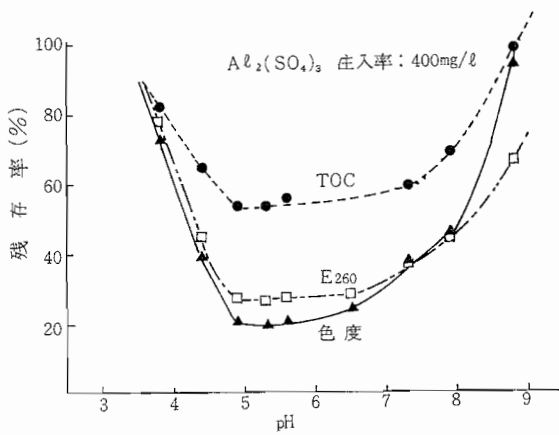


図10 凝集処理による有機物除去効果(モデル試料)
(定注入率・変pH法)

図12は、凝集処理における処理水のゲルクロマトグラムである。なお、ここで、ゲルクロマトグラフィーの特性として、試料中の無機塩濃度が増加するに従い、分画される有機成分の流出に遅れを生じる¹⁾。すなわち、イオン強度が増加すると、見かけ上、低分子側に有機成分のピークのスレの現象が生じる。凝集処理では、凝集剤を添加するため、この現象を生じる。したがって、処理水と原水のゲルクロマトグラムを対比させるためには、原水に無機塩類を添加することにより、イオン強度を処理水とほぼ同じにする必要がある。図11のゲルクロマトグラムは、この操作を行った原水のものである。

図11と図12を対比させてみると、分子量の大きい画

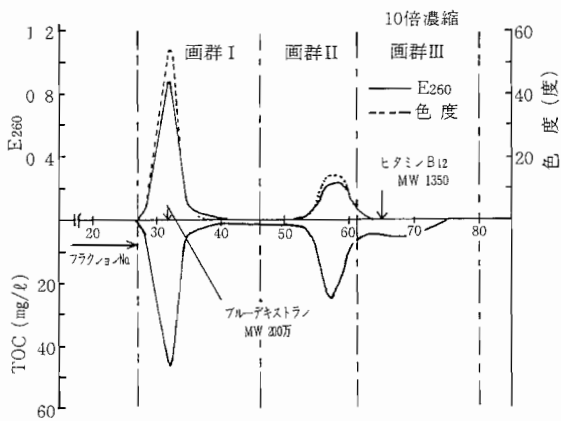


図11 イオン強度調整後の原水のゲルクロマトグラム
(モデル試料)

群Iの除去が極めて顕著である。しかし、画群IIの減少はわずかであり、画群IIIではほとんど除去されていない。

このように、凝集処理では高分子の有機物の除去効果は高いが、低分子のものはほとんど除去されていない。凝集処理のこの特性は、活性炭処理と極めて対称的なものである。

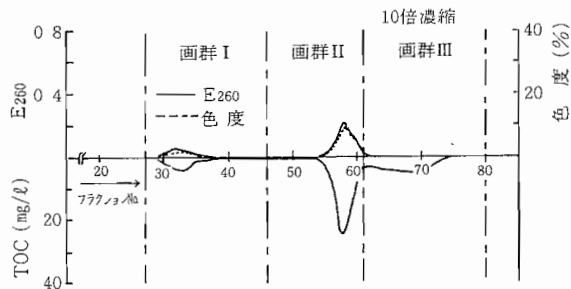


図12 凝集処理水のゲルクロマトグラム(モデル試料)
($Al_2(SO_4)_3$ 注入率: 200mg/l, pH 5.3)

3・2・2 実試料

硫酸アルミニウム注入率と残存有機物濃度の関係を図13に、また、pHと残存有機物濃度の関係を図14に示す。残存有機物濃度は、硫酸アルミニウム 300 mg/l 付近でほぼ平衡状態に達し、その最適pH領域は、モデル試料の場合と同様に、pH 5～6 付近である。その限界除去率は色度で70%、CODで45%程度であり、モデル試料の場合と比較し、劣っている。

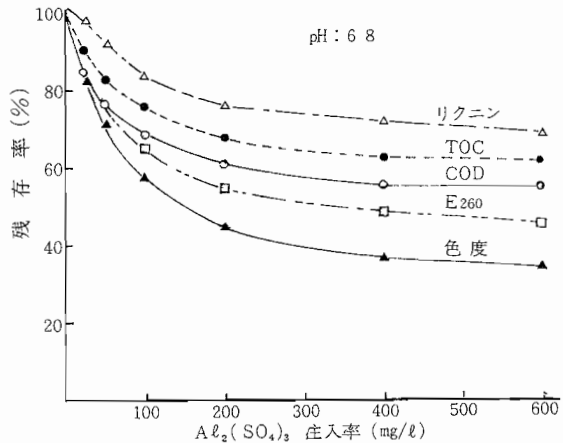


図13 凝集処理による有機物除去効果(実試料)
(定pH・変注入率法)

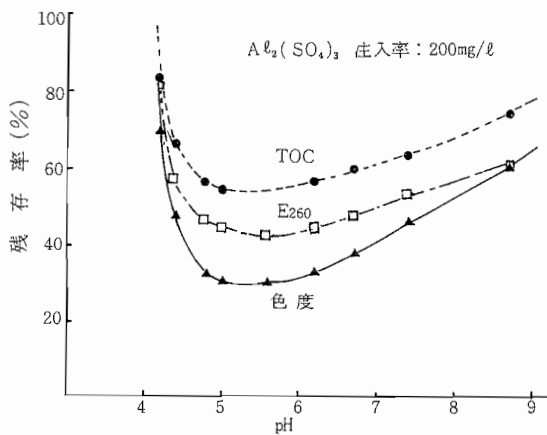


図14 凝集処理による有機物除去効果(実試料)
(定庄入率・変pH法)

図15は、その処理水のゲルクロマトグラムであり、図5の原水のものに対比させると、高分子の画群Iの成分が良く除去されていることがわかる。しかし、低分子の画群IIIの成分はあまり除去されず残留している。このことから、実試料の有機物除去がモデル試料に比較して低い結果となったのは、実試料中に低分子の成分が多く含まれていることによる。

図16は、処理水について、画群別に各項目の残存率を示したものである。これを図7の原水のものに対比させることにより、画群における各項目の除去程度が明らかとなる。

これによれば、色度、E260の除去の割合はTOC、COD、リグニンに比較して大きい。

画群別にみると、画群Iの除去の割合が高いことはもちろんであるが、分子量の小さい画群IIIもまた除去されている。この原因を考察するため、実試料の画群IIIの成分の内容を検討してみる。一般に、凝集処理の有効性は、除去対象有機物の分子量ばかりでなく、その不飽和度にも影響される。丹保ら²⁾は、凝集処理では、分子量が1,500付近になると急激にその有効性を減してくるとし、また、その有効性はTOC/E260の関数であるとしている。そこで、実試料の原水について、画群IIIの成分のTOC/E260をとってみると、それは31.9である。ちなみに、リグニンスルホン酸ソーダの200 mg/l溶液のTOC/E260は67.7であり、また生物分解のほぼ終了した諸有機廃水のTOC/E260はほぼ30~50である。このことから、この画群IIIの成分が、いかに不飽和結合を有する割合が高いか理解できよう。したが

って、実試料の画群IIIの成分が分子量が小さいにもかかわらず、多少なりとも処理効果があったのは、その成分のTOC/E260が小さいこと、すなわちその成分が不飽和結合を多く有することに起因しているものと推察できる。

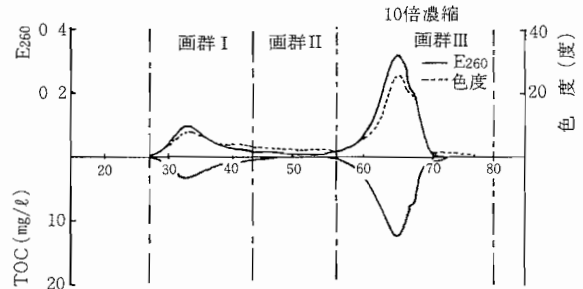


図15 凝集処理水のゲルクロマトグラム(実試料)
($Al_2(SO_4)_3$ 庄入率: 400mg/l, pH5.6)

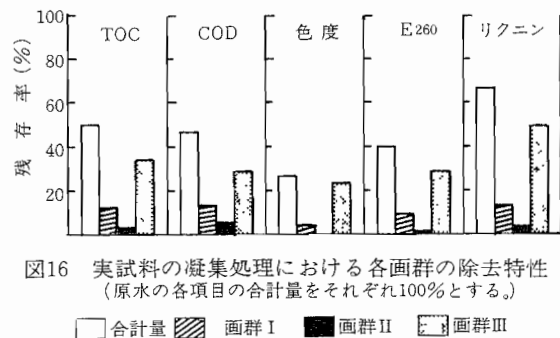


図16 実試料の凝集処理における各画群の除去特性
(原水の各項目の合計量をそれぞれ100%とする。)

4 各種高度処理プロセスの相対的評価

ここでは、実試料の脱色を目的に、各処理プロセスの評価を行う。

表2に、処理目標脱色率を60%と80%とした場合の各処理プロセスで得られる処理水のCOD値と、その処理に要する運転コストを示す。運転コストの算出には、この実験で得られたデータを用い、その処理に要する電力費、活性炭再生費および薬品費を算出し、その他の消耗器材、維持管理に要する人件費および凝集処理に伴う汚泥処理費は算出していない。

表2 運転コストの比較

処理方法	項 目		脱色率 (%)	
			60	80
オゾン処理	処理水のCOD (mg/l)		63	50
	算出基礎	オゾン消費量(g/m ³)	60	100
		オゾン吸収効率(%)	66	60
		オゾン注入量(g/m ³)	90.9	167
		消費電力 (KWH/m ³)	2.0*	3.7†
運転コスト (電力費)(円/m ³)		30**	55**	
活性炭処理	処理水のCOD (mg/l)		41	23
	算出基礎	吸着量 (度/g-AC)	272	191
		必要活性炭量(g/m ³)	320	607
	運転コスト (活性炭再生費)(円/m ³)		80***	152***
凝集沈殿処理	処理水のCOD (mg/l)		53	処理不可
	算出基礎	硫酸ハント投入量(g/m ³)	300	
		A ₂ O ₃ (S ₂ O ₃) ₂ 苛性ソーダ投入量(g/m ³)	194	
		硫酸ハント (円/m ³)	24****	
	運転コスト (薬品費)	苛性ソーダ (円/m ³)	14****	
		計 (円/m ³)	38	

* 1kgのオゾンを発生させるに要する全電力を22KWHとする³⁾
 ** 電力コスト：15円/KWH³⁾
 *** 活性炭の再生コスト(依頼)：250円/kg³⁾
 **** 硫酸ハント(A₂O₃, 7%)のコスト：19,000円/t
 ***** 苛性ソーダ(45%)のコスト：33,000円/t

脱色率を60%とした場合、CODの除去は活性炭処理が最も優れ、そのCOD値は41mg/lである。オゾン処理におけるそれは63mg/lであり、凝集処理では両者の中間的な値となっている。これに要する運転コストは、オゾン処理が30円/m³と最も低く、活性炭による場合は80円/m³と最も高い。凝集処理では38円/m³であるか、これ以外に汚泥処理に伴う諸経費や高分子凝集剤の費用等を要するため、実際にはもう少し高い値となる。

脱色率を80%とした場合も、COD除去はやはり活性炭処理が優れており、そのCOD値は23mg/lであり、オゾン処理のそれは50mg/lである。運転コストは、60%除去の時と同様、オゾン処理が活性炭処理に比較して低く、その値は55円/m³である。凝集処理では、脱色率80%の処理は不可能である。

以上のことから、CGP排水の活性汚泥処理水の脱色を目的とした高度処理プロセスとしては、オゾン処理が適しているという結論を得た。オゾン処理は、COD除去にやや難点があるものの、その維持管理の容易さにおいても、他の2つの処理プロセスに比べて優れて

いる。

なお、CODの除去をさらに高めるには、オゾン処理と他のプロセスを組み合わせることが、より効果的であることが予想できる。その高度処理システムとしては、凝集沈殿-オゾン、あるいは急速ろ過-オゾン-活性炭といったものが有望である。しかしながら、それに伴う運転コストの増大は避けられない。

5 おわりに

この研究によって得られた成果を要約すると次のようになる。

- (1) 活性炭処理および凝集処理の溶存有機物除去の有効性は、その除去対象有機物の分子の寸法とその構造(不飽和結合の割合)に支配される。
- (2) 活性炭処理によるCGP排水の活性汚泥処理水に対する色・CODの除去効果は高く、色の除去はほぼオゾン処理に匹敵する効果が得られる。COD除去については、オゾン処理に比較し、その効果は高い。しかしながら、その運転コスト(活性炭再生費)は、色度80%除去の場合、152円/m³を要する。
- (3) 凝集処理による色・CODの除去限界値は、色度で70%、CODで45%程度であり、色の除去はオゾンや活性炭処理に比べて劣る。しかしながら、COD除去においては両プロセスの中間的除去効果を示す。運転コストは、オゾン処理に比べて高い。
- (4) オゾン、活性炭および凝集処理を相対的に評価すると、オゾン処理がCOD除去にやや難点をもつものの、その脱色効果、運転コスト、維持管理の難易度において、他の2つの処理プロセスに比較して優れている。

文 献

- 1) 亀井翼, 丹保憲仁: 水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー, 水道協会雑誌, [519], 36 (1977)
- 2) 丹保憲仁ら: 処理性評価のための水質変換マトリックス(III) 活性炭吸着による有機物の除去性評価, 同誌, [532], 41 (1979)
- 3) 中山繁樹, 難波敬典: 過酸化水素添加による促進的オゾン処理, PPM, 10, (5), 36 (1979)