

CGP排水の高度処理の研究(Ⅰ) ——オゾン処理——

Advanced Treatment of Waste Water Containing Chemi Groundwood Pulp(Part Ⅰ) —Ozone Process—

工場排水科 山口明男 野尻喜好 谷口通朗 伊藤誠一郎

要 旨

CGP(ケミグランドパルプ)排水中の色、CODの低減化を目的に、オゾン処理による効果の検討を行った。また、ゲルクロマトグラフィーにより、この排水中の有機物の分子量分画を行い、オゾン処理による水質変化の特性を調べた。その結果、CGP排水の活性汚泥処理水に対するオゾンの効果は、COD除去にやや難点があるものの、高い脱色効果があることが明らかになった。

1 はじめに

紙、パルプ産業は、典型的な用水多消費型であることから、排水の放流先河川に与える汚濁負荷は、極めて大きいものがある。

本県に立地されている紙、パルプ産業の種類は多岐にわたっており、その排水中の汚濁物質組成は、その生産内容により著しく異なっている。

その排水処理の一般的な方法をみると、凝集処理を中心として懸濁物質の除去を行っているものが多い。しかしながら、生産内容によっては、排水中に溶解性有機物を多量に含むものもある。このため、当該業種では活性汚泥処理を中心とした生物処理もしだいに普及してきている。しかし、この生物処理は、COD除去にはそれほど効果的には働かず、特に着色水の脱色効果に関しては、ほとんど無効果である。なかでも、ダンボール用中芯原紙を製造する際に排出されるCGP排水の処理においては、この現象が顕著である。

このCGP排水の組成は原料木材によって異なるが、その主成分はリグニン、糖類、有機酸等の有機物と、ナトリウム塩、カルシウム塩、その他硫化物等の無機物である。

他に副成分として、樹脂類、タンニン、色素等が含まれている。リグニンは、色、CODの因子であり、糖類や有機酸はBODの因子となる。

筆者らは、このCGP排水の色、CODの低減化を目的に、オゾン酸化処理の検討を行った。また、この処理プロセスの特性を明らかにするため、一連の実験を行ったが、その結果についても報告する。

2 試料及び実験方法

2・1 試料

ダンボール用中芯原紙を製造する工場の、CGP排水の大部分は黒液として薬品回収され、抄紙工程から着色水が排水される。この排水は最終的に活性汚泥処理を経て排水されている。この活性汚泥処理水を、0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、これをオゾン処理の試料(以下、「実試料A」という。)とした。

一方、オゾン処理による水質変化の特性を明らかにするため、モデル試料を調製した。これは、リグニンスルホン酸ソーダ(東京化成製)の200mg/l溶液を上記と同様にろ過し、試料(以下、「モデル試料」という。)とした。

CGP排水に対する活性汚泥処理の水質変化の特性を明らかにするため、活性汚泥処理前(初沈流出水)の排水についても、上記と同様にろ過し、ゲルクロマトグラフィーによる分子量分画の対象試料(以下、「実試料B」という。)とした。

試料の水質を表1に示す。

表1 試料の水質

試料	項目	pH	BOD (mg/l)		COD (mg/l)		TOC (mg/l)		色度 (度)		UV-E260		リグニン (mg/l)
			未ろ液	ろ液	未ろ液	ろ液	未ろ液	ろ液	未ろ液	ろ液	未ろ液	ろ液	
実試料B (活性汚泥 処理前)	未ろ液	6.8	436	698									325
	ろ液		245	362	222	152	2	19					
実試料A (活性汚泥 処理後)	未ろ液	6.8	3.9	100									122
	ろ液		2.0	91.6	49.5	145	1	49					
モデル試料		6.0	26.6	145	76.5	77	1	13				200	

※リグニンスルホン酸ソーダ

2・2 オゾン酸化処理

オゾン酸化処理は、図1に示す回分式オゾン通気実験装置を用いて行った。

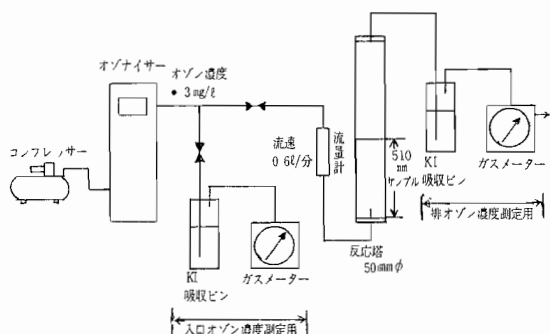


図1 オゾン通気実験装置

図中のオゾンナイザーは富士電機製造(株)の、富士オゾンナイザー・FO-5型である。反応に利用されたオゾン量は、流入及び流出オゾン濃度の差と通気量から求めた。なお、通気したオゾン濃度は3mg/l、通気量は0.6 l/minである。

2・3 有機物濃度の測定及びゲルクロマトグラフィーによる有機物の分画

有機物濃度の指標として、TOC、COD、BOD、リグニン、色度及び紫外部(260nm)の吸光度(以下、E260という。セル長10mm)を用い、これらの指標によって処理特性を把握した。ここで、E260は不飽和結合を有する有機物の指標として用いる。

分析は、TOC、COD、BODについてはJIS・K0102により、リグニンについてはニトロソ法¹⁾、色度については上水試験法(波長370nmによる光電光度法)に準拠して行った。

原水及び処理水中に存在する有機物の特性を明らかにするために、ゲルクロマトグラフィーにより有機物の分画を行った。ゲルクロマトグラフィーに供した試

料は、最適条件下において得られた処理水である。

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 活性汚泥処理

当工場のCGP排水は、活性汚泥処理をされている。そこで、この生物処理でどの程度処理されているか、表1で処理前後の水質を比較してみた。

この表をみると、BODがきわめて良く処理され、これ以上の処理は、生物処理では無理なところまで浄化されている。しかし、CODやTOCはBODほど除去されていない。これは、生物では分解できない有機物等が、多量にCGP排水に含まれていることを示している。色度にいたっては、ほとんど低下してない。これは、有機性の着色分子に、二重結合などの不飽和結合があり、生物処理では、これらの不飽和結合の分解は容易ではないためであると思われる。

実試料Bと実試料Aのゲルクロマトグラムを、図2、図3に示した。この両者を比較してみると、活性汚泥

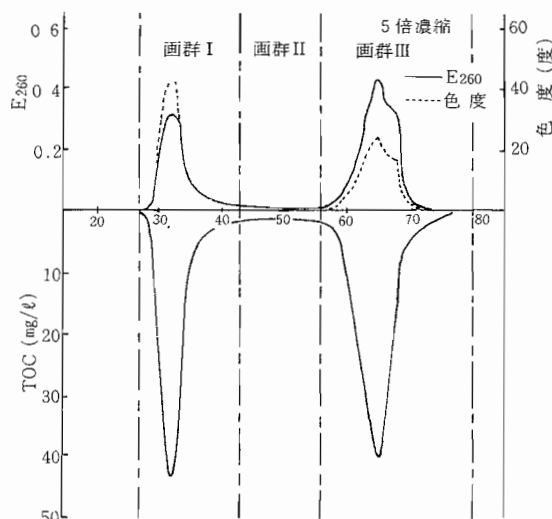


図2 試料Bのゲルクロマトグラム

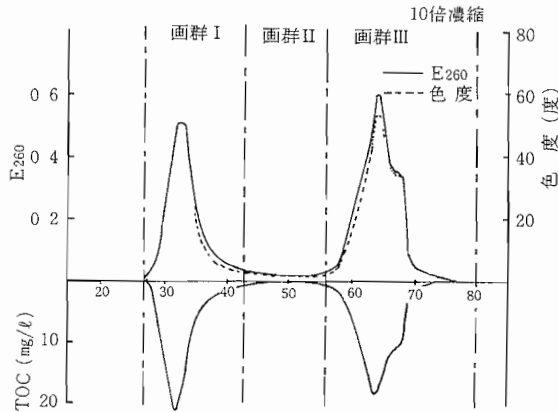


図3 実試料Aのゲルクロマトグラム

処理により、TOCがE 260にくらべ低下している。このE 260は二重結合等の不飽和結合を持つ有機物による吸収であるから、生物処理による低下は少ない。このため、TOCは、不飽和結合の少ない有機物の分解に伴い低下していると考えられる。

これをさらに詳細に検討するため、活性汚泥処理前後について、TOC/E 260をとってみる。この指標は、単位TOC当たりのE 260の割合の逆数を表わし、その有機物の生物分解の容易さを表わす指標として用いられる。その値は、処理前101,処理後33.2である。一般に生物分解のほぼ終了したTOC/E 260比は、30~50であるとされている²⁾。したがって、このC G P排水の活性汚泥処理水は、生物分解の終了した状態で残留している有機物は、難生物分解性の有機物で、ほとんど占められていると考えられる。

図4、図5は、各有機物指標の各群における存在比である。これをみると、生物処理したC G P排水は、分子量の大小にかかわらず、どの画群も同等に有機物が残存している。

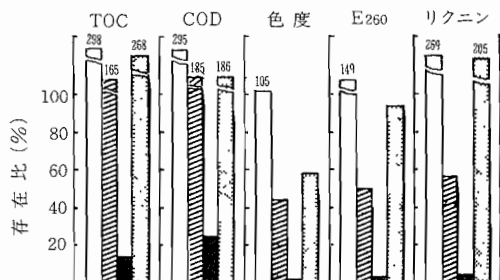


図4 実試料Bの各有機物指標の各画群における存在比 (二次処理水の各項目のTotal量をそれぞれ100%とする。)

□ Total量 ▨ 画群 I ■ 画群 II ▤ 画群 III

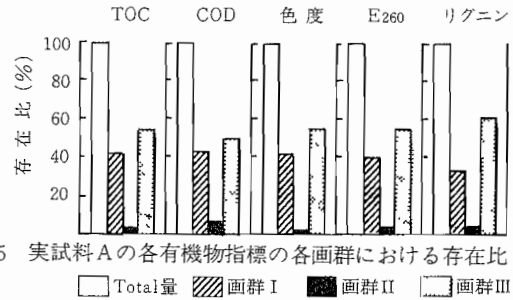


図5 実試料Aの各有機物指標の各画群における存在比

□ Total量 ▨ 画群 I ■ 画群 II ▤ 画群 III

3・2・1 モデル試料のオゾン酸化

C G P排水の着色物質の主成分である、リグニンスルホン酸ソーダの試薬を用い、調製したモデル試料について、オゾン酸化したところ、図6、図7のとおり結果であった。

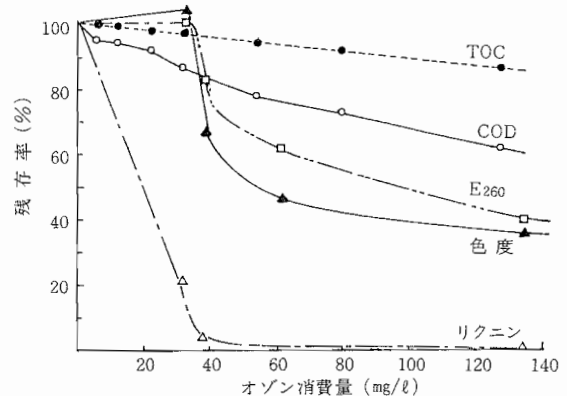


図6 モデル試料の除去効果

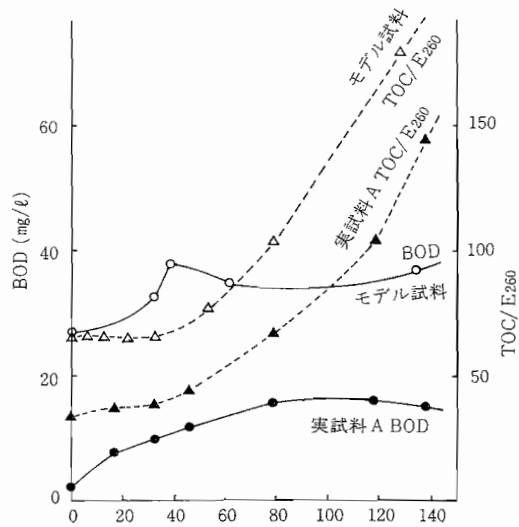


図7 オゾン消費量とBOD・TOC/E260の関係

オゾンによる脱色効果は高く、オゾン消費量40mg/l付近から急激な色度低下がみられ、オゾン消費量約130mg/lにおいて、64%の除去率が得られる。また、リグニンスルホン酸ソーダは二重結合を持っているため、E260は色度と極めて近い処理性を示している。しかしながら、COD、TOCのオゾンによる処理効果は小さく、オゾン消費量130mg/lにおいて、CODで38%、TOCで15%程度の除去率しか得られない。BODは、オゾンによりわずかながら増加する傾向があった。これは、微生物的に難分解性であった、リグニンスルホン酸ソーダが、オゾン酸化により低分子化し、分解しやすい物質に変化したためと考えられる。また、オゾン消費量の増加に従い処理水のPHが低下する傾向があった。これは、オゾン酸化によって、カルボン酸のような有機酸ができたためと考えられる。

図9は、オゾン処理水のゲルクロマトグラムである。これと、図8の処理前のものと対比させてみると、色度、E260、TOCすべてについて、画群Iの高分子域のピークが著しく低下している。画群IIにおいては、TOCが増加している。これらの結果から、オゾン酸化は不飽和結合に選択的に反応して、高分子のものを低分子化させる働きをするものと考えられる。

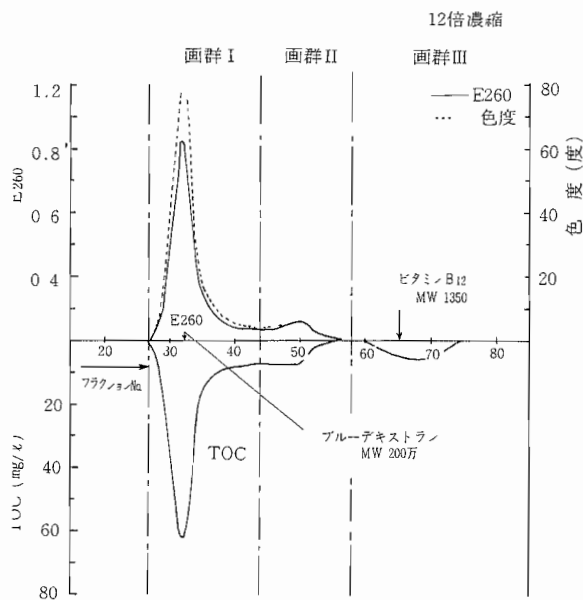


図8 モデル試料のゲルクロマトグラム

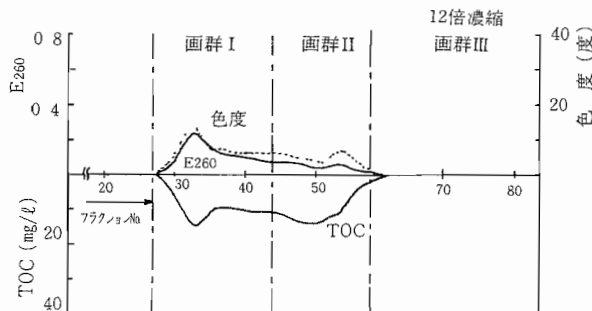


図9 モデル試料のオゾン酸化ゲルクロマトグラム

3・2・2 実試料のオゾン酸化

オゾン消費量と残存有機物濃度の関係を、図10に示す。オゾン消費量が増大するに従って色度が低下し、消費量130mg/lにおいて、91%の除去率が得られている。これは、モデル試料に比較してもきわめて良い結果である。また、モデル試料ではあまり除去されなかったCODも、実試料Aでは60%も除去されている。

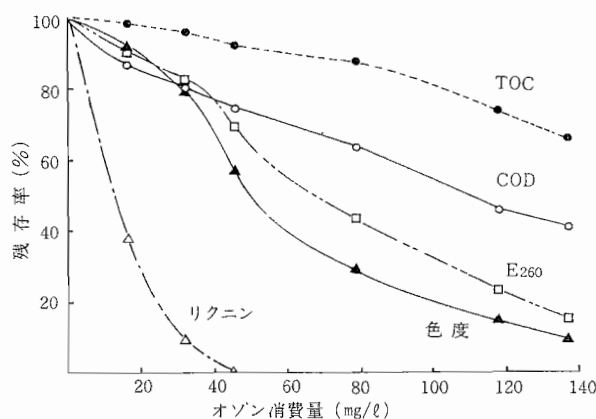


図10 実試料Aの除去効果

図7をみると、BODがオゾン消費量の増大とともに高くなってきている。モデル試料に比較して率から言うときわめて高い、これは生物処理により、分解できないで残存していた有機物を、オゾン酸化により、生物酸化可能なものに、変化したためと考えられる。また、TOC/E260のグラフをみると、オゾン消費量に従って、モデル試料、実試料A両者ともに高くなっていく。これは、オゾン酸化が二重結合を切断する働きをするが、有機物を最後まで酸化してないためであるとされる。

オゾンの吸収率を図11に示す。オゾンは、はじめ分

解する物質が多量に存在すると吸収が良く、徐々に分解が進むに従って吸収率が悪くなっていく。

図12は、オゾン処理後のゲルクロマトグラムである。オゾン酸化前の図3と比較すると、全般的な低下がみられるが、特別な分子量のところだけ作用するということはおきていない。また、図5と図13を比較してみると、リグニンが消失したり、E260の構成比に少し変化があるか、各画群の構成比は、大きな変化をきたしていない。これは、実試料Aに含まれる有機物には、どの分子の大きさのところにも、二重結合等が片寄りなく含まれていることを示している。

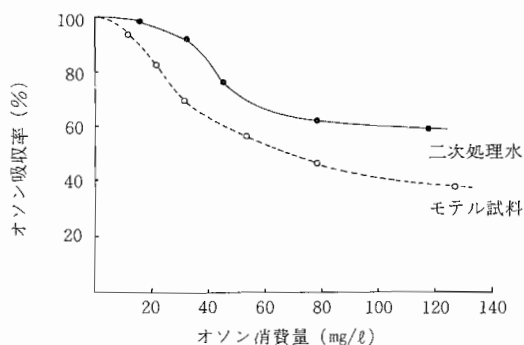


図11 オゾンの吸収率

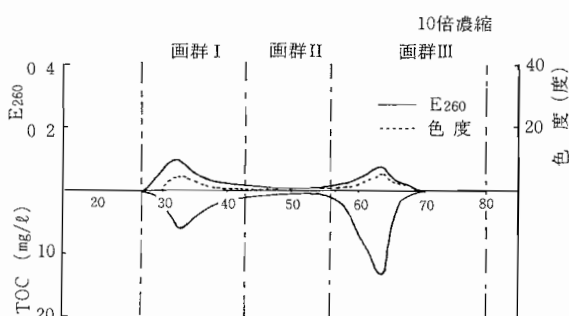


図12 実試料Aのオゾン酸化ゲルクロマトグラム

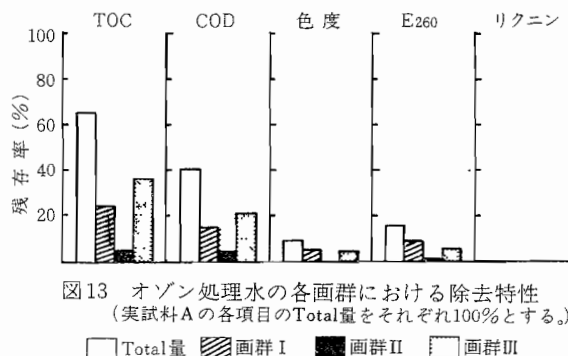


図13 オゾン処理水の各画群における除去特性 (実試料Aの各項目のTotal量をそれぞれ100%とする。)

4 おわりに

リグニンスルホン酸ソーダを含むC G P 排水の脱色に、オゾンは有効である。また、リグニンスルホン酸ソーダのCOD低減には、それほど有効ではないが、C G P 排水には、リグニンスルホン酸ソーダ以外の物質も含まれているので、COD低減には有効であった。BODに関しては、オゾン酸化は逆効果で、BODを増大させる結果となった。

ゲルクロマトグラムにより、オゾンの酸化機構については次のことかわかった。①大きな分子を、二重結合等の所で切断し小さな分子にすること。②TOCに対する除去効果が少ないことや、BODの増加することから、オゾン酸化では有機物を完全に酸化していないことなどである。(以上の研究は、昭和58年4月～5月に実施)

引き続き、活性炭処理と凝集処理について、同様の実験を行い、色度、CODの処理性の評価を行ったものを第II報(この研究は、昭和57年度に実施)として報告する。

文 献

- 1) 日本分析化学会北海道支部：新版 水の分析，P 344，(株)化学同人(1971)
- 2) 丹保憲仁，亀井翼：処理性評価のための水質変換マトリックス〔1〕有機成分の凝集処理による除去の予測と評価，水道協会雑誌，〔530〕，11(1977)