

ISSN 0386-5874
土木研究所資料第1809号

工場排水等に起因する着色の
脱色に関する調査報告書
(その5)

昭和57年3月

建設省土木研究所
下水道部 水質研究室

序

水の清浄さ、または汚なさの程度は、本質的には水に含まれている個々の汚濁物質の量によって規定すべきであるが、一方、人が水の清浄さを判断する場合には、水の色、濁り、泡立ち、臭気などの感覚的な要因が大きな意味を持つので、これらについても十分な考慮を払う必要がある。特に、水の着色に関しては、現在は環境基準、排出基準、あるいは除害施設基準のいずれにも直接的な規制はなく、また間接的にも殆んど規制されてはいないが、下水処理の分野においても、染色工場廃水その他の着色工場廃水を多量に受入れている下水処理場では、放流水に色が残存し、放流先水域に不快な外観を与えている事例もいくつかみられ、当面している大きな研究課題の1つといえよう。

現在の段階では、着色の程度を表示する方法も十分満足なものとはいえず、また、色の除去方法についても技術的、経済的な観点から解明すべき事項が多く残っている。このため、昭和51年度から下水道事業調査費により、下水道への工場廃水等の受入れに伴う処理水の着色への影響と、脱色処理法に関する調査を開始し、以来5年間実施してきた。本調査の目的は、染色工場廃水などの着色廃水を対象として、都市下水と合併処理する場合の生物処理による脱色効果を調べると共に、3次処理としての脱色処理、着色廃水を単独で処理する場合の脱色処理などについて技術的、経済的な観点から検討し、着色工場廃水を公共下水道に受入れる際の基本的方針の策定に資することにある。

本調査は大部分浜松市下水道部への委託調査によって実施しており、本報告書にとりまとめた成果も浜松市下水道部の調査によって得られたものである。浜松市においては、下水道区域内に多くの染色工場が存在しているため、下水処理場からの放流水がかなり着色しているという問題点を持っている。このため、従来から独自に脱色に関する調査を行なっているが、より一般的な観点からの調査を行って頂くために下水道事業調査費により調査委託したものである。浜松市および担当の職員の方々に深く感謝する次第である。

本報告書はこの調査の最終報告書であり、第5報として当該年度の調査結果を取りまとめるとともに、過去5ヶ年間の調査全体の総括を加えて報告書とした。

なお、本報告書においては実験に使用した機器、材料等の商品名を一部記載しているが、これは実験条件を明確にするために記載したものであり、それら特定の商品の使用を推薦したり、優劣を認定したりするためではない。

目 次

1. ま え が き	1
2. 着色排水を含む下水の2次処理水のオゾン酸化パイロットプラントによる 脱色処理実験.....	2
2-1 はじめに.....	2
2-2 実験に供した試料と実験方法	2
2-3 実験結果と考察	7
2-3-1 脱色効果を知るための実験	7
2-3-2 反応効率向上実験.....	13
2-4 ま と め.....	17
3. 着色排水を含む下水の2次処理水の活性炭吸着パイロットプラントによる 脱色処理実験	19
3-1 はじめに.....	19
3-2 実験に供した試料と実験方法	19
3-3 実験結果と考察	23
3-3-1 破過曲線を求める連続通水実験	23
3-3-2 活性炭の再生評価実験	25
3-4 ま と め	32
4. 着色物質を排出する工場排水の活性汚泥処理の実態調査	35
4-1 はじめに.....	35
4-2 調査方法.....	35
4-3 調査結果と考察.....	38
4-4 ま と め.....	45
5. ゲル汙過による活性汚泥処理，並びに3次処理の脱色に関する機能評価実 験	46

5-1	はじめに	46
5-2	実験に供した試料と実験方法	46
5-3	実験結果と考察	50
5-3-1	分画条件等の変化による溶出パターンの相違	50
5-3-2	活性汚泥処理	53
5-3-3	3次処理	58
5-4	まとめ	73
6.	本年度総括	76
7.	全体総括	79
7-1	小括	79
7-1-1	着色排水の着色度の評価方法を確立するための調査・試験	79
7-1-2	着色物質を排出する工場の実態調査	79
7-1-3	着色排水を含む下水の活性汚泥処理による脱色効果を知るための実験	79
7-1-4	着色物質を排出する工場排水の脱色に関する生物、並びに物理化学的処理実験	80
7-1-5	着色排水を含む下水の2次処理水の脱色に関する物理化学的処理実験	81
7-2	総括	82

1 ま え が き

昭和51年度からの工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査研究は、着色排水として代表的な染色工場からの染料による着色排水を対象に、都市下水と合併処理する場合の生物処理による脱色効果を調べるとともに、3次処理による脱色処理、工場排水単独の生物、物理化学的脱色処理などについて調査してきた。

本年度は、前年度に引続いて本市中部浄化センター内に設置した処理能力 $48\text{ m}^3/\text{d}$ のオゾン酸化パイロットプラントによる中部浄化センター2次処理水を対象として、脱色効果を知る実験とオゾン反応効率向上実験を行った。また昭和51年度調査結果からオゾン酸化処理と同様脱色効果が認められた活性炭吸着処理についても、パイロットプラントによる破過曲線を求める連続通水実験と活性炭の再生評価実験を行った。染色工場排水を直接脱色する場合、脱色効果とは別にCOD、BODの除去も必要な時は、物理化学的処理より生物処理の方が昨年度の調査で効果的であったので、浜松市内の染色工場で活性汚泥処理している工場を対象に実態調査を行い、昨年度の室内実験結果と比較した。都市下水中のし尿等による一般的着色と染色工場排水による着色が活性汚泥処理、並びに3次処理によりどの様に脱色されるかをみるためにゲル透過を用い処理の機能評価実験も行った。以上、各調査・実験を行い一応の成果を得たのでここに報告する。

また本年度が「工場排水等に起因する着色の脱色に関する調査」の最終年度であるため、昭和51年度からの調査結果を総括した。

2 着色排水を含む下水の2次処理水のオゾン酸化パイロットプラントによる脱色処理実験

2-1 はじめに

下水の2次処理水のオゾン酸化パイロットプラントによる脱色処理実験は、2次処理水質の季節的変動が、オゾン酸化の脱色効果にどのような相違があるのか確かめるため、昨年度には、秋、冬期について脱色処理実験を行った。¹⁾ 本年度は秋、冬期とは別な季節について脱色処理実験を行うとともに、オゾンの反応効率を向上させる条件を見出すために、ガス液比、水深等の操作因子を変え実験を行ってみた。

2-2 実験に供した試料と実験方法

実験に供した試料は本市中部浄化センター2次処理水である。中部浄化センターは処理区域内に大小合わせて約30の染色工場から排出される染色工場排水約20,000m³/日を含めて125,000m³/日処理している終末処理場である。捺染に用いられる顔料を除いて染色工場で使用する染料の中で反応染料の比率が約60%を占めているため、2次処理水には活性汚泥処理では除去出来ない反応染料等の親水性染料が残留している。それら染料等による2次処理水の着色の変化を図2-2-1~2に示す。時、日、曜日、季節により着色度(S)₁₀₀は大きく変動し、また色相も着色度(S)₁₀₀が低いと黄色、高いと赤、紫色の色相へと変化している。

オゾン酸化パイロットプラントは最終沈殿池と塩素混和池との間に設置し、滅菌処理する前の2次処理水について実験を行った。パイロットプラントのフローシートは図2-2-3、全景を写真2-2-1に、仕様を表2-2-1に示す。

最終沈殿池と塩素混和池とを結ぶ水路内に設置した水中揚水ポンプで汲み上げられた2次処理水は急速汙過水をオゾン酸化する場合はLV300m/日で急速汙過塔を流下し原水槽に、また、2次処理水を直接オゾン酸化する場合は直接原水槽に一旦貯えられる。原水ポンプによりオゾン反応塔に導入され下向流の気液対向流方式でオゾンと接触し酸化反応をうけ処理水槽へ導かれる。排気オゾン(余剰オゾン)は水洗消泡した後、活性炭でほとんど吸着除去する。オゾン濃度はオゾン濃度計に指示、記録され反応オゾン量は発生オゾン量から排オゾン量を差し引くことにより求めることができる。

図2-2-1 2次処理水の着色度変動^{1) 2)}

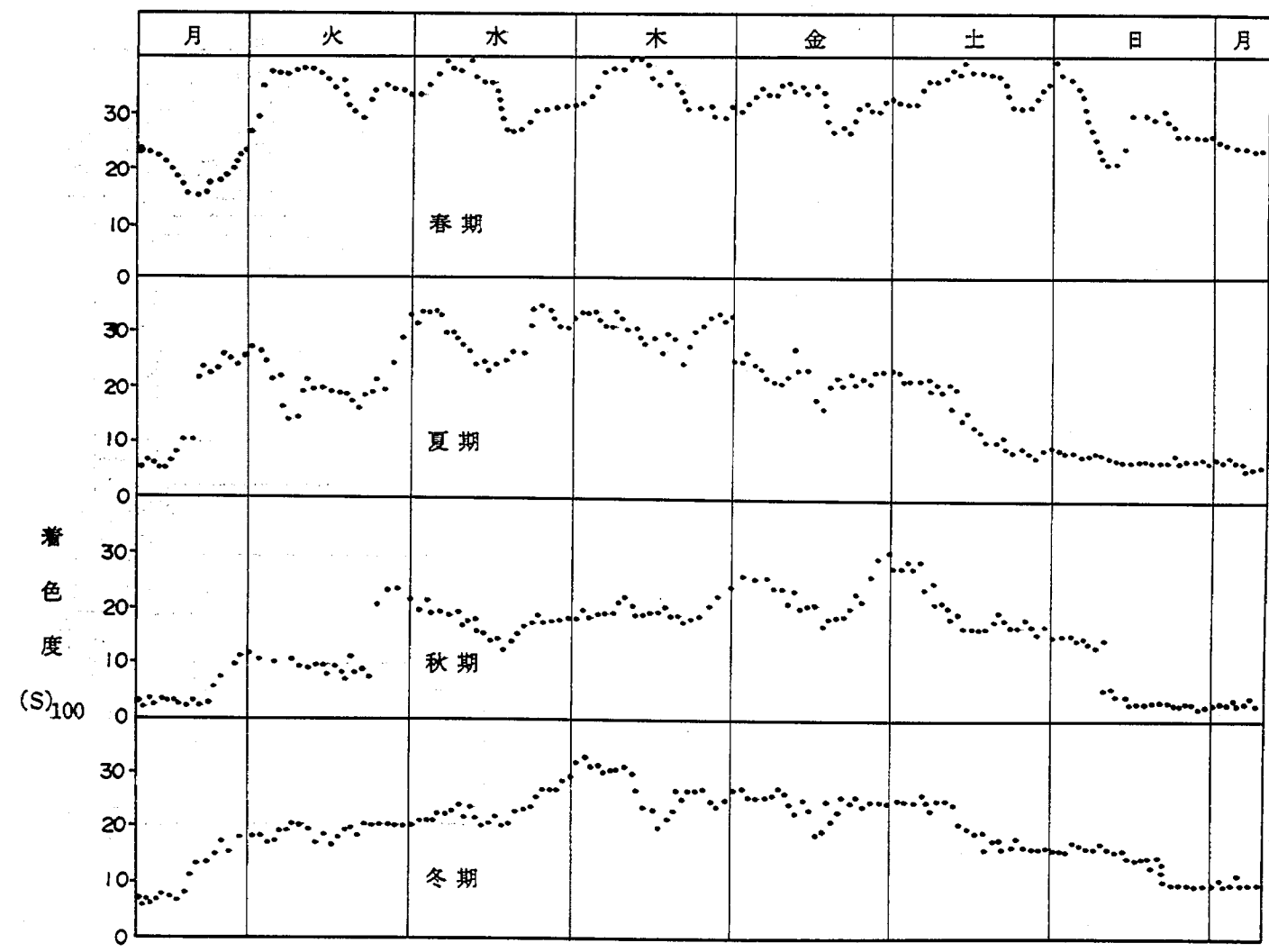


図 2 - 2 - 2 2 次処理水の色度図 (溶解性着色分)

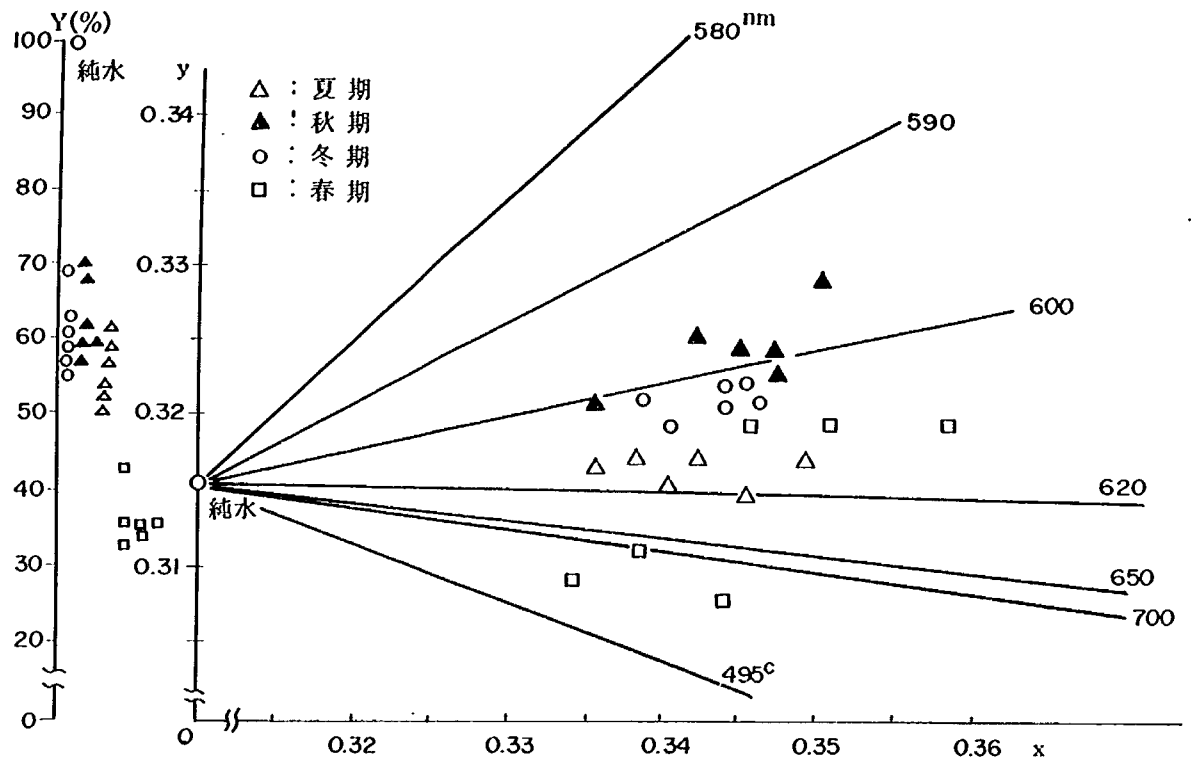


図 2 - 2 - 3 フ ロ ー シ ー ト

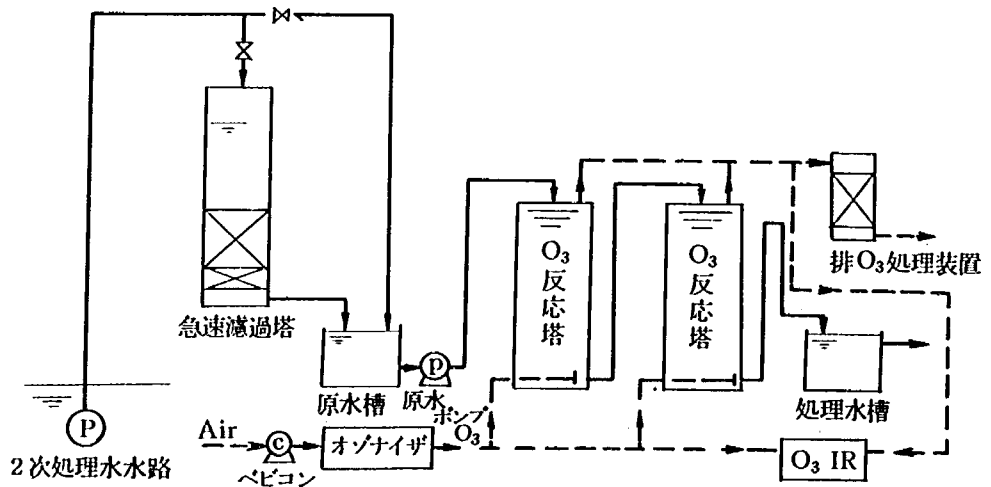


写真 2-2-1 パイロットプラント (改造後)

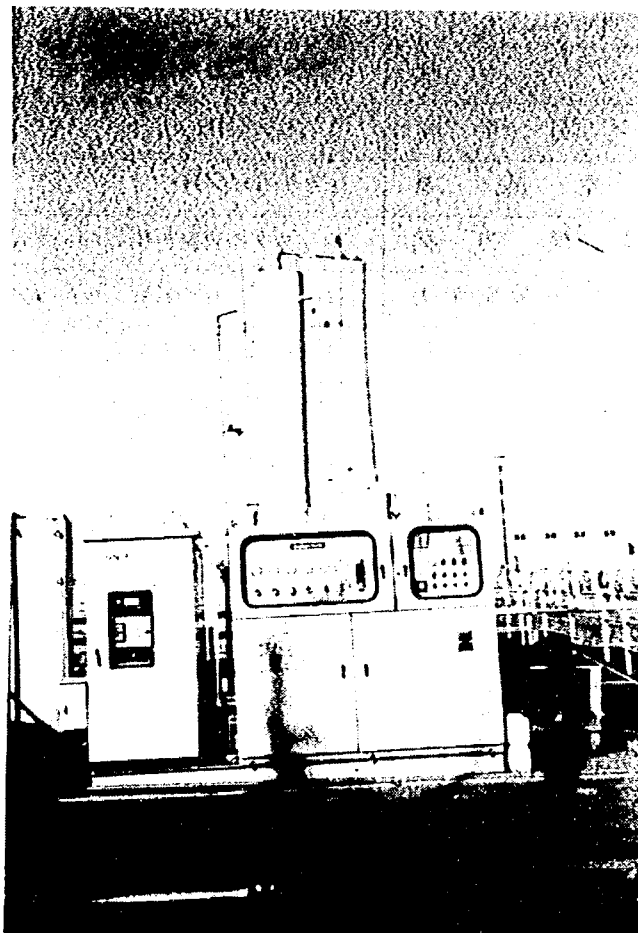


表 2-2-1 パイロットプラントの仕様

		内 容
オゾンナイザ	形 式	円筒多管式無声放電方式
	オゾン発生量	37.5g/Hr
	原料空気量	1.875m ³ /Hr
	空気乾燥方式	シリカゲル自動再生ヒートレス方式
	最大印加電圧・放電電力	17KV 0.6KW(37.5g/Hr時)
排気オゾン装置	処 理 方 法	水洗後活性炭分解方式
	形 式	充填塔式気液対向流式
	処 理 風 量	6.0Nm ³ /Hr
	出 口 オゾン濃度	0.1ppm(VOL)以下
オゾン反応塔	形 式	気液対向流方式
	外形寸法・容量	φ475×2100Hmm, 0.315m ³
	有効水深	2m
	数 量	2塔
オゾンアナライザ測定方法		紫外線吸収法
急速戸過塔	塔 内 寸 法	300B×300W×3,000Hmm
	戸過方式・最大損失水頭	下向流重力戸過方式, 2.0m
	珪砂充填高さ	30cm
	アンスラサイト充填高さ	70cm
	珪砂均等係数・有効径	1.35~1.4, 0.6mm
	アンスラサイト均等係数・有効径	1.35~1.4, 1.8mm

オゾン酸化による脱色効果を求める実験では表 2-2-2 に示す実験条件で反応オゾン量が約 2, 4, 8, 12, 18mg/L になる様に供給オゾン量を調整して、各反応オゾン量に対して 1 週間の連続実験を行った。2 次処理水とともに急速戸過水についても同様の実験をした。反応効率向上実験では表 2-2-1 のプラント仕様のうち、オゾン反応塔の 1 塔を有効水深が約 4 m になる様に改造し 1 塔だけによる実験を行った。実験試料は 2 次処理水とし実験条件は表 2-2-3 に示す様に、水深、供給オゾン濃度、G/L、接触時間を操作因子とし各々変化させ、同一条件で 1 週間の連続

表 2-2-2 実験条件 (その1)

	条 件
供給オゾン濃度	1.5 ~ 2.3 mg/l
G/L	1.0 ($G \cdot L = 2.0 m^3/Hr$)
水 深	2 m
接 触 時 間	18.9 分

実験をして反応効率を求めてみた。オゾン濃度の測定、2次処理水とオゾン処理水の水質測定は毎日1~2回行った。

表 2-2-3 実験条件 (その2)

	条 件
供給オゾン濃度	2, 4, 8, 15 mg/l
G/L	0.5, 0.75, 1.0, 1.25
水 深	1.2, 1.9, 2.9, 3.9 m
接 触 時 間	7.8, 10.9, 23.0, 30.3 分

2-3 実験結果と考察

2-3-1 脱色効果を知るための実験

実験結果を表2-3-1~2に示す。表の値は11~12採取検体の平均値を示すが、BODは4、大腸菌群数は2検体の平均値である。反応オゾン量と着色度除去率の関係を図2-3-1、反応オゾン量/除去着色度(S_{100})と反応オゾン量の関係を図2-3-2に、また昨年度の結果を図2-3-3~4に示す。図2-3-1~2より2次処理水と濁質分を除去した急速濾過水の脱色効果を比較するとほとんど差は認められない。これは昨年度の実験でも同じ結果を得ており、溶解度の高い反応染料等の着色物質で着色している下水2次処理水のオゾン酸化による脱色は、急速濾過等の前処理をする必要がなく、直接処理してさしつかえないことが明らかとなった。図2-3-1と図2-3-3を比較すると今回の実験結果の方が反応オゾン量に対する除去率が約15%程度低下している。しかし、図2-3-2、2-3-4の反応オゾン量と反応オゾン量/除去着色度(S_{100})の関係からみるとほぼ同じ様な結果となっている。これは昨年度の実験試料の2次処理水の着色度(S_{100})が8.5前後であるのに対し、今回は表2-3-1~2から26.0前後と着色度(S_{100})が高く、単位除去着色度(S_{100})に対するオゾン量は2次処理水の着色度(S_{100})に関係なく同じであるか

表2-3-1 実験結果 (その1)

	反応O ₃ 量2.0 (1.5~2.5)		反応O ₃ 量4.9 (3.9~6.8)		反応O ₃ 量9.8 (6.4~11.3)		反応O ₃ 量13.1 (9.7~14.4)		反応O ₃ 量18.2 (16.6~19.5)	
	2次処理水	O ₃ 処理水	2次処理水	O ₃ 処理水	2次処理水	O ₃ 処理水	2次処理水	O ₃ 処理水	2次処理水	O ₃ 処理水
水 温 (℃)	17.5 (16.5~19.0)	17.0 (14.5~19.0)	17.5 (16.5~19.0)	17.0 (13.5~19.0)	22.0 (16.5~23.0)	20.0 (16.5~23.5)	20.5 (17.0~22.5)	20.5 (17.5~24.0)	22.0 (21.0~23.0)	22.0 (21.0~23.0)
P H	7.1 (6.8~7.1)	7.3 (7.1~7.4)	7.0 (6.8~7.1)	7.3 (7.0~7.4)	7.0 (6.8~7.2)	7.2 (6.9~7.5)	7.0 (6.7~7.1)	7.2 (6.8~7.4)	7.0 (6.8~7.1)	7.2 (6.9~7.4)
濁 度 (度)	10.3 (6.5~15.4)	8.7 (4.2~12.9)	10.9 (6.2~15.3)	9.0 (5.3~14.1)	6.4 (3.0~9.6)	5.0 (1.7~7.6)	6.3 (2.8~10.7)	4.6 (2.6~6.7)	5.3 (2.3~14.0)	3.4 (2.1~5.6)
C O D (mg/L)	193 (123~238)	19.0 (11.5~23.8)	19.0 (10.7~24.2)	18.4 (10.7~23.8)	14.7 (8.7~20.8)	14.3 (9.1~19.8)	14.6 (9.1~21.5)	13.4 (7.5~19.8)	14.8 (8.5~19.0)	13.0 (7.7~15.7)
B O D (mg/L)	7.8 (4.3~11.5)	10.6 (7.7~13.6)	8.6 (5.1~12.7)	10.5 (9.3~11.5)	9.2 (7.2~11.9)	11.4 (9.2~13.4)	8.2 (6.3~9.6)	10.3 (8.8~11.9)	9.3 (9.1~9.4)	9.9 (9.8~10.0)
S S (mg/L)	8.9 (6.3~15.2)	7.6 (3.0~11.3)	9.4 (6.8~14.4)	8.7 (5.4~13.2)	11.0 (5.8~19.0)	9.7 (6.0~16.6)	8.9 (4.6~14.5)	7.7 (3.0~10.0)	8.3 (5.4~16.0)	6.8 (2.8~16.0)
大腸菌群数 (コ/ℓ)	2300 (1400~3200)	1750 (700~2800)	2200 (1500~2900)	1700 (700~2700)	3500 (2000~5000)	950 (400~1500)	3000 (2500~3500)	650 (400~900)	2500 (1500~3500)	190 (175~200)
着色度(S _p)	3.9 (0.7~5.6)	2.8 (0.4~4.0)	3.9 (0.5~5.5)	1.9 (0.2~3.0)	2.2 (0.8~3.4)	0.8 (0.3~1.6)	2.1 (0.6~3.3)	0.8 (0.3~1.4)	2.4 (0.9~3.2)	0.8 (0.5~1.2)
着色度(S ₁₀₀)	34.5 (11.0~47.1)	26.0 (8.0~34.5)	34.1 (8.1~45.4)	19.2 (3.4~29.3)	20.1 (6.5~30.0)	7.9 (2.2~16.5)	19.5 (5.7~29.5)	7.1 (1.4~15.3)	21.7 (6.5~28.7)	7.1 (2.3~11.9)
着色度(Π)	4.7 (1.4~6.2)	3.1 (1.0~5.3)	4.7 (1.3~6.5)	2.0 (0.5~3.4)	2.7 (1.1~4.0)	1.0 (0.4~1.8)	2.6 (0.9~3.9)	0.9 (0.4~1.6)	2.9 (1.1~3.9)	0.8 (0.6~1.2)

反応O₃量の単位 (mg/L)

()内は最大・最小値を示す。

表2-3-2 実験結果 (その2)

	反応O ₃ 量3.4(1.6~5.0)mg/L			反応O ₃ 量7.5(3.8~14.3)mg/L			反応O ₃ 量9.4(7.8~10.4)mg/L			反応O ₃ 量13.1(12.5~13.9)mg/L		
	2次処理水	ろ過水	O ₃ 処理水	2次処理水	ろ過水	O ₃ 処理水	2次処理水	ろ過水	O ₃ 処理水	2次処理水	ろ過水	O ₃ 処理水
水温 (℃)	18.0 (17.0~20.0)	17.5 (14.5~19.0)	18.0 (15.0~19.5)	18.5 (16.5~19.0)	18.5 (17.0~19.0)	18.0 (15.5~19.0)	17.5 (16.5~18.5)	17.5 (16.0~19.0)	17.5 (15.5~19.0)	17.0 (16.5~18.5)	17.5 (15.5~18.5)	17.5 (13.5~19.0)
PH	7.1 (6.8~7.2)	7.1 (6.8~7.2)	7.4 (7.2~7.5)	7.0 (6.8~7.2)	7.1 (6.8~7.2)	7.4 (7.1~7.6)	7.1 (6.7~7.3)	7.1 (6.7~7.4)	7.3 (6.9~7.5)	7.1 (6.7~7.3)	7.1 (6.7~7.4)	7.2 (6.9~7.5)
濁度 (度)	11.5 (6.9~15.3)	8.0 (4.4~10.4)	7.9 (3.8~10.4)	12.3 (7.3~20.5)	8.4 (4.0~12.2)	7.5 (2.6~9.7)	7.9 (4.4~12.7)	4.5 (2.6~8.2)	3.9 (2.4~6.2)	7.4 (4.2~14.9)	4.5 (2.6~8.7)	3.0 (1.7~5.6)
COD (mg/L)	18.9 (9.5~23.4)	18.0 (8.1~23.5)	17.4 (7.6~21.6)	19.4 (8.7~23.5)	17.9 (8.1~23.2)	17.3 (7.6~21.7)	17.2 (12.7~22.6)	16.0 (10.6~20.0)	15.8 (11.5~19.0)	15.9 (12.9~20.2)	14.9 (10.6~19.4)	14.3 (11.8~19.0)
BOD (mg/L)	7.3 (3.3~10.0)	6.0 (4.1~7.6)	11.2 (8.7~12.5)	9.2 (6.7~12.3)	6.2 (4.3~8.9)	11.4 (10.2~14.6)	6.5 (5.6~7.7)	4.6 (3.9~5.2)	9.3 (6.1~12.6)	6.2 (5.2~6.6)	4.7 (4.5~4.9)	8.9 (7.5~10.2)
SS (mg/L)	11.0 (5.9~23.8)	4.4 (1.2~9.9)	4.2 (2.4~6.4)	10.7 (3.6~22.3)	4.7 (1.8~10.4)	4.4 (1.0~9.2)	8.3 (4.4~14.0)	3.4 (1.4~7.0)	3.6 (1.0~5.6)	8.7 (5.8~17.5)	3.7 (2.0~6.8)	3.5 (1.8~6.6)
大腸菌数 (コ/cc)	1900 (1800~2000)	1550 (1200~1900)	1250 (1200~1300)	1450 (1300~1600)	1350 (1200~1500)	700 (500~900)	1100 (-)	650 (600~700)	55 (40~70)	1000 (900~1100)	800 (-)	35 (30~40)
着色度(S) ₁₀	3.4 (0.5~4.5)	3.6 (0.5~4.8)	2.4 (0.2~3.4)	3.4 (0.5~4.8)	3.7 (0.5~4.9)	1.5 (0.1~2.6)	2.4 (0.4~3.8)	2.8 (0.5~4.9)	0.9 (0.2~2.2)	2.5 (0.5~3.9)	2.9 (0.6~5.2)	0.7 (0.3~1.0)
着色度(S) ₁₀₀	29.1 (5.1~37.8)	30.7 (5.3~39.6)	22.2 (2.1~30.4)	29.1 (4.8~39.0)	30.6 (5.5~40.9)	14.9 (1.2~25.2)	24.4 (6.8~34.1)	26.8 (6.3~37.8)	9.9 (1.5~19.8)	23.4 (6.7~34.4)	25.5 (0.7~37.7)	6.7 (1.4~11.6)
着色度(I)	4.1 (0.8~5.4)	4.0 (0.7~5.3)	2.6 (0.3~3.8)	4.2 (0.9~5.6)	4.0 (1.0~5.4)	1.5 (0.2~2.9)	3.4 (1.1~5.0)	3.2 (0.9~4.8)	0.8 (0.2~1.9)	3.2 (1.1~4.9)	3.1 (0.8~4.8)	0.6 (1.0~1.0)

()内は最小・最大値を示す。

図 2 - 3 - 1 着色度(S)₁₀₀ 除去率

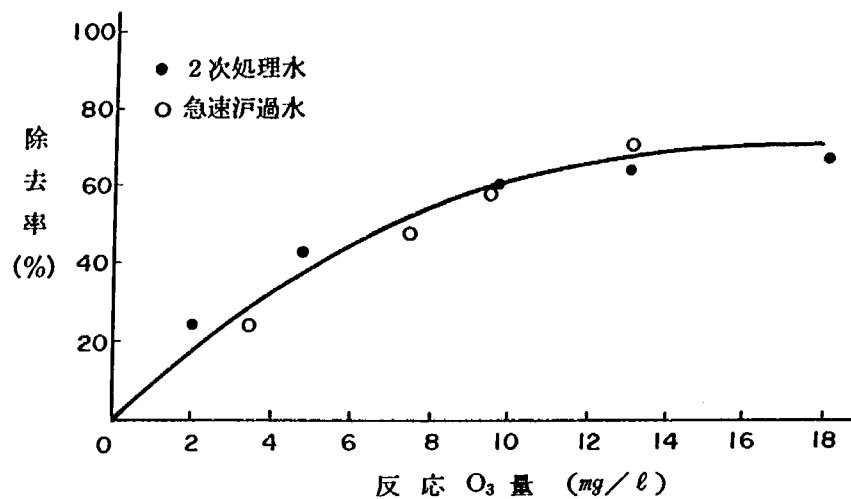


図 2 - 3 - 2 反応 O₃ 量と反応 O₃ 量 / 除去着色度(S)₁₀₀ との関係

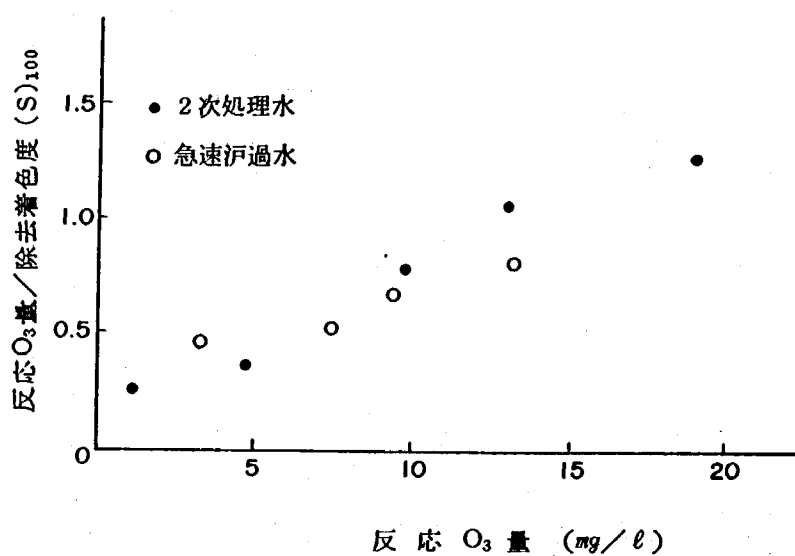


図 2 - 3 - 3 着色度 (S)₁₀₀ 除去率 1)

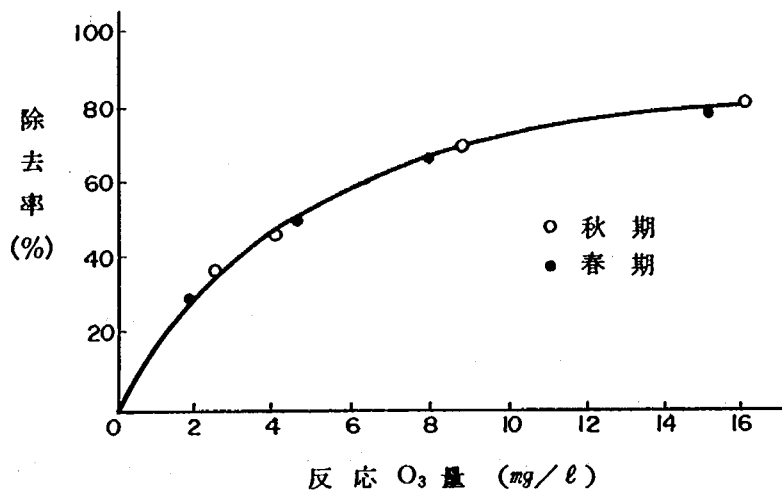
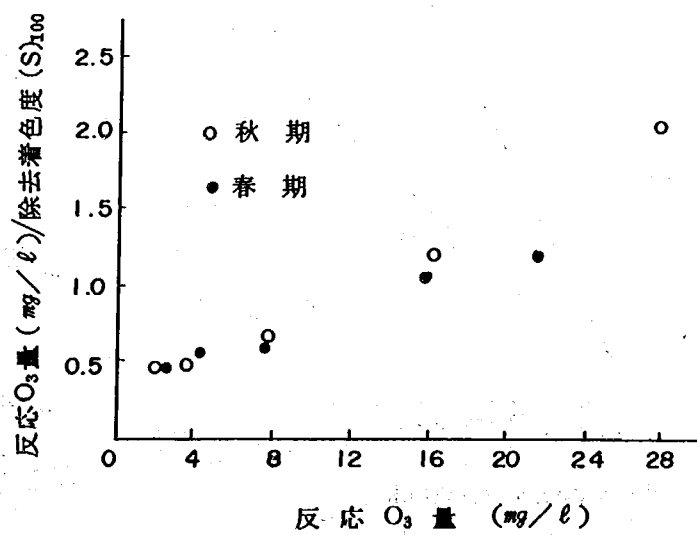
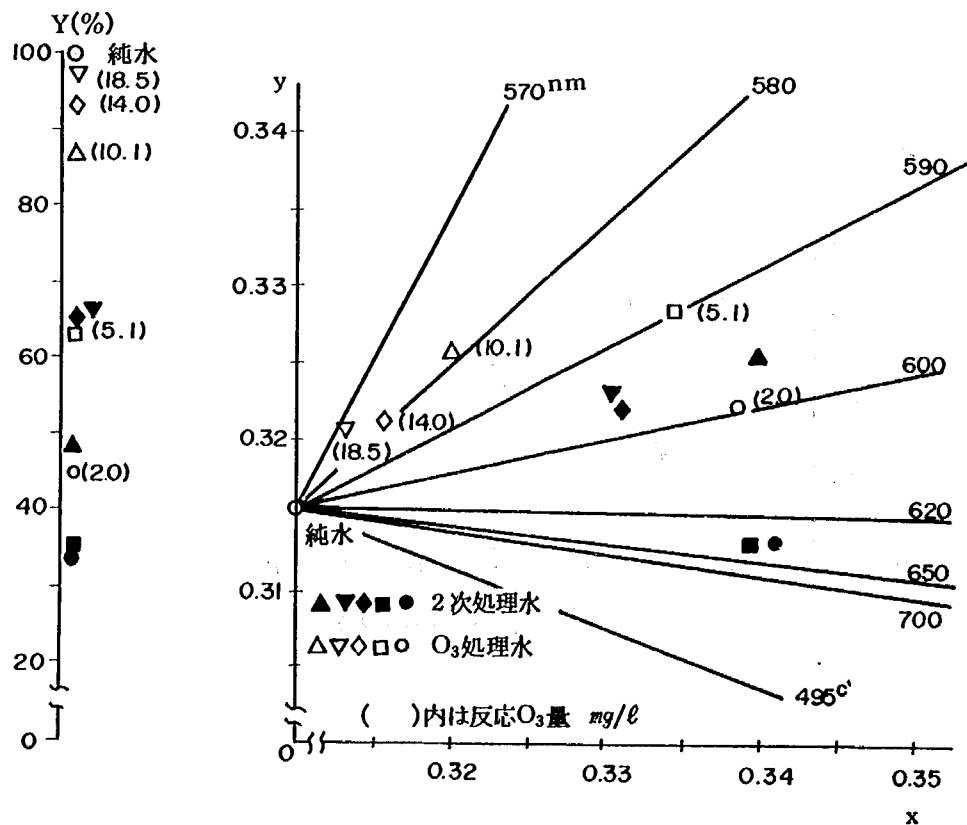


図 2 - 3 - 4 反応 O₃ 量と反応 O₃ 量 / 除去着色度 (S)₁₀₀ との関係 1)



ら、これが除去率の低下として現われた。従ってオゾン酸化による脱色処理はある程度除去すべき着色度で必要オゾン量が決まる。図2-3-2, 4から2次処理水に残留している着色物質の除去は着色物質が染料とか同一物質であれば2次処理水の着色度の季節変動等に関係なくオゾン酸化処理では安定して除去出来て、水深2m, 接触時間18.9分, $G/L=1$ で処理した場合、反応オゾン量として8~10mg/ℓまでは1次反応で反応オゾン量とともに除去率が増加し、除去着色度(S)₁₀₀あたりの必要オゾン量としては約0.5mg/ℓ前後である。反応オゾン量として10mg/ℓ以上で脱色処理する場合は0.5mg/ℓ以上必要となり、それは反応オゾン量が増加すればより必要オゾン量も増加し、言い換えれば反応効率が低下するわけである。図2-3-5にオゾン酸化処理の色度図を示したが、反応オゾン量の増加とともに色相が黄色の方向に変化し、刺激純度が減少、明度が上昇し、脱色されていくことがわかる。表2-3-1~2より着色度以外の他の水質項目の除去率をみてみると、濁度, SS, CODは5~20%程度で着色度除去と比べはるかに悪い。BODはオゾン処理水の方が逆に高くなったが、これは今までの実験でも認められた現象である。大腸菌群数は逆に着色度と同様反応オゾン量の増加とともに減少し、オゾンで滅菌されていることがわかる。

図2-3-5 オゾン酸化処理の色度図(溶解性着色分)



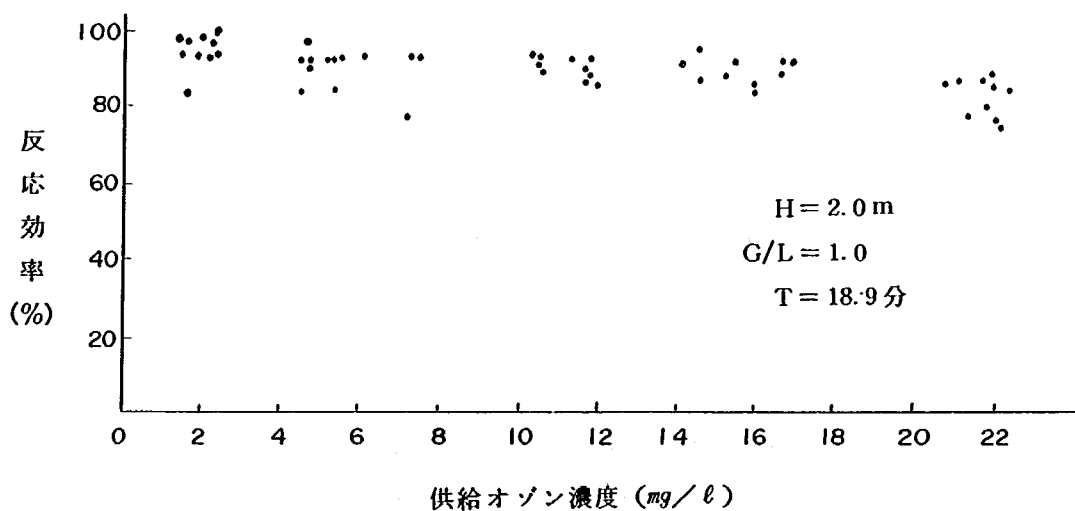
2-3-2 反応効率向上実験

前述したオゾン処理実験は水深 2.0 m, $G/L=1.0$, 接触時間 18.9 分とこれらの操作因子を一定にし供給オゾン濃度を变化させたものであるが, この実験において供給オゾン濃度と反応効率との関係をプロットすると図 2-3-6 の様になる。なお反応効率は次式とした。

$$\eta(\%) = \frac{a-b}{a} \times 100$$

a : 供給オゾン濃度 (mg/ℓ -air)
b : 排オゾン濃度 (mg/ℓ -air)

図 2-3-6 供給オゾン濃度と反応効率

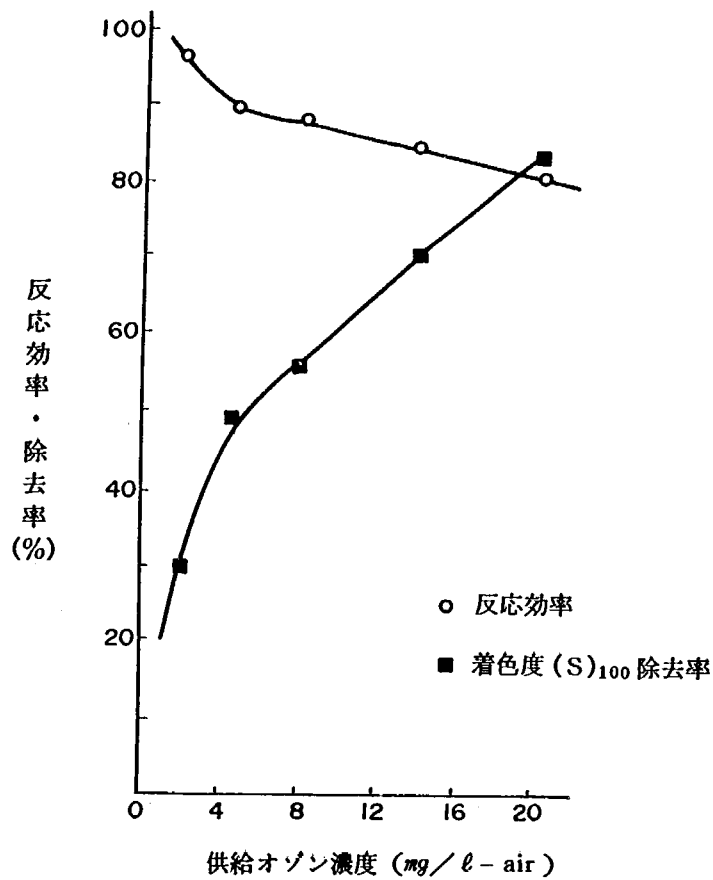


反応効率としては供給オゾン濃度が低いほど反応効率がよく, 濃度が増すに従って効率が低下する。2次処理水の脱色処理を行う場合は, この条件では反応効率として90%前後となることがわかる。オゾンのコストは, 設備費と電力費が主要な要素となっており, 空気を原料とした場合 0.05 kg/KWH³⁾でオゾンが生成し, しかも使用電力の85~95%が熱として失われることで, 石油価格上昇とともに電力料金も上昇することから, 発生装置の効率アップと処理反応効率をいかに向上させるかがオゾン処理の場合問題となる。

(1) 供給オゾン濃度

$G/L=1.0$ ($G=2.0 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$, $L=2.0 \text{ m}^3/\text{Hr}$), 水深 3.9 m, 接触時間 23 分を一定として供給オゾン濃度を变化させた場合の結果を図 2-3-7 に示す。供給オゾン濃度の増加とともに反応効率は低下しているが, 脱色効果は増大している。図 2-3-6 と比較し, 水深が 3.9 m と増しているにも拘らず反応効率としては多少低下している。水深が反応効率に与える影響は後述するが, 低下した原因としては必ずしも同一時期の実験結果ではなく, 亜硝酸性窒素の有無等による2次処理水の水質の違いが微妙に影響したものと思われる。

図 2-3-7 供給オゾン濃度



(2) G/L

水深 3.9 m, 接触時間 2 3.0 分, 供給オゾン濃度 8.0 mg/ℓ-air を一定とし, G/L を変化 (ここでは $L = 2.0 \text{ m}^3/\text{Hr}$ を一定とし, G を変化させた) させた場合の結果を図 2-3-8 に示す。 G/L が大きいほど反応効率が低下することがわかるが, G/L を大きくするということは処理する物質質量に対し供給オゾン量を増加させることであるから, 反応するオゾンに一定の限度があれば当然の結果と言える。

(3) 水 深

供給オゾン濃度 8.0 mg/ℓ-air, 接触時間 2 3.0 分, $G/L = 1.0$ (一定の接触時間を保つために水深に応じて G, L を変化) を一定とし, 水深を変化させた場合の結果を図 2-3-9 に示す。水深の増加に従って反応効率も向上するが, 1 m と 4 m とでは効率として 5 % 程度の差しかなく, 水深により思ったほど反応効率は向上しないが, 着色度除去効果は大きい。2 次処理水中の染料による着色成分はオゾンによってすばやく分解されるので水深による除去効果への影響はないものと考えられるが, 逆の結果となり, その原因は明らかでない。

図 2-3-8 G/L

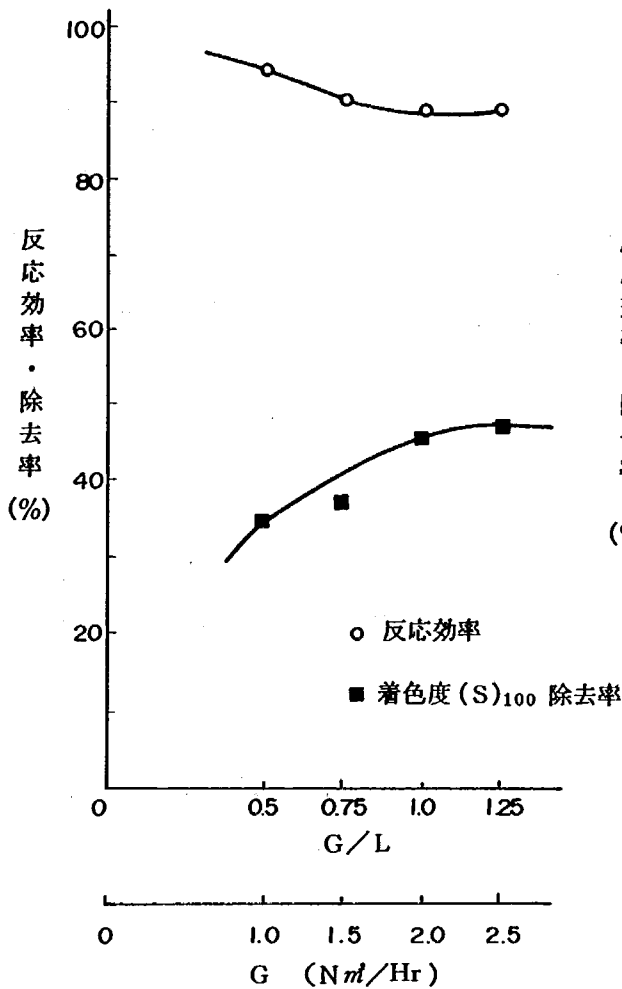
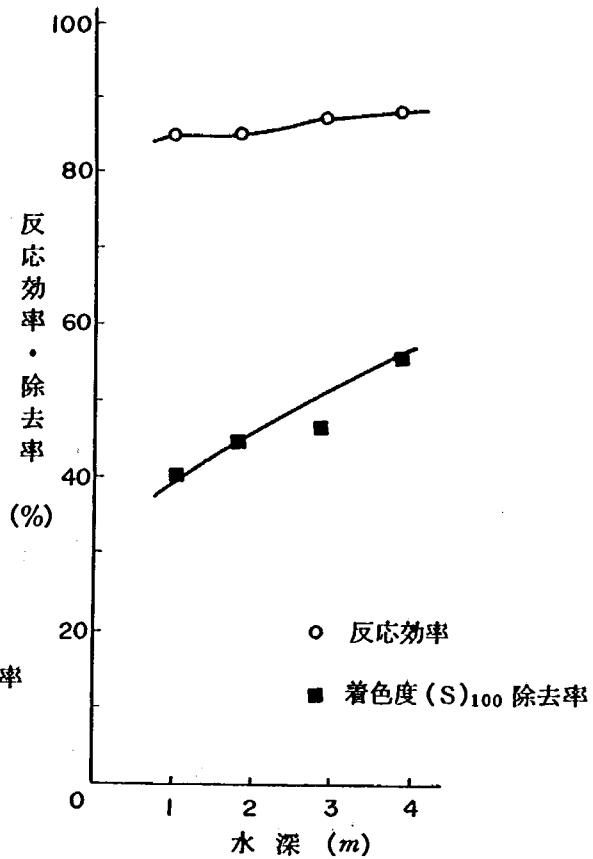


図 2-3-9 水深



(4) 接 触 時 間

供給オゾン濃度 8.0 mg/l-air, 水深 1.9 m, G/L 1.0 (接触時間に応じて L を変化させるため G, L を変化) を一定とし, 接触時間を変化させた場合は図 2-3-10 に示す結果となった。接触時間を増加させれば反応効率は 10 分と 20 分間では約 10% 向上するが, 逆に着色度除去効果は 30 分を除いて変化がなかった。接触時間 30 分で着色度除去率が低下した原因として考えられることは, 長時間オゾンと接触してオゾン処理特有の黄色の着色を呈し, これが着色度除去率を低下させたのではないかと考えられるが, その様なことは色度図上でも認められず, 2 次処理水の呈している着色そのものの脱色効果が劣っていた。従ってこの原因は前述した水深の増加に伴う着色度除去率の向上の原因と同様明らかでない。脱色処理だけを考えるならば接触時間は 10 分前後で十分で, それ以上オゾン処理してもオゾンの反応は脱色処理には消費されず, 他の物質の酸化に消費され, それが反応効率を向上させていると考えられる。

図 2-3-10 接触時間

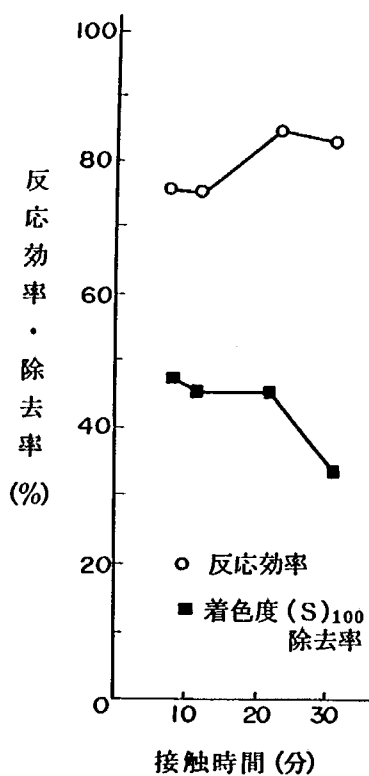
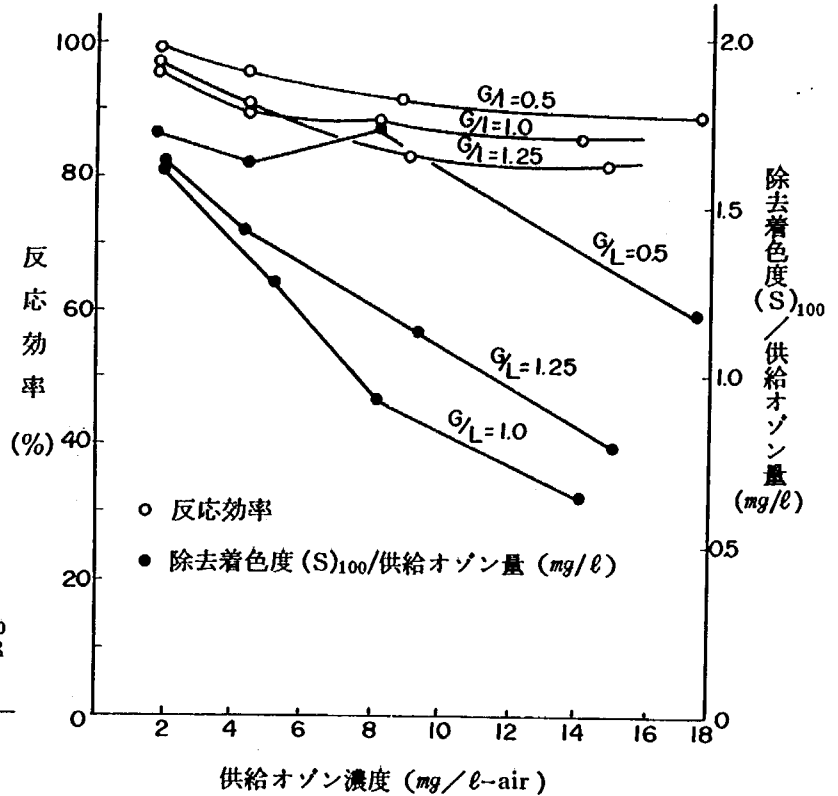


図 2-3-11 G/Lと供給オゾン濃度



(5) G/Lと供給オゾン濃度

接触時間 2 3.0 分、水深 3.9 m を一定とし、G/L、供給オゾン濃度を变化させた場合は図 2-3-11 に示す結果となった。G/L、供給オゾン濃度の増加とともに反応効率が低下することは図 2-3-7~8 から明らかであるが、オゾンが着色度除去、すなわち染料の発色機構の分解に消費されるものか、他の有機物質等の酸化に消費されるものかを区別するため、供給オゾン量 ($G/L \times$ 供給オゾン濃度、すなわち単位処理水量あたりの供給オゾン量) に対する除去着色度 $(S)_{100}$ を求めてみた。供給オゾン濃度、G/L が増加すると供給オゾン量あたりの除去着色度 $(S)_{100}$ は低下し、全体の反応効率の低下に比べ、その低下の度合いが大きいことから、染料の分解以外に消費されることを意味している。G/L=1.0 が G/L=1.25 より除去着色度 $(S)_{100}$ / 供給オゾン量の値が小さいのは、2 次処理水の着色度 $(S)_{100}$ が G/L=1.0 の実験中は平均 1 2.3 で G/L=1.25 の実験中は平均 2 1.6 と大きく異なっており、G/L=1.25 の実験中は供給オゾン量に対し十分に脱色し得る染料が残存していたことが原因であろう。同程度の着色度であれば

$G/L=1.0$ の方が除去着色度 $(S)_{100}$ /供給オゾン量は大きい値となるであろう。本市中部浄化センター2次処理水の平均着色度を25.0とし、一般家庭下水の2次処理水並みの着色度 $(S)_{100}$ 10.0以下にするには反応オゾン量としては図2-3-1より $10\text{mg}/\ell$ 、反応効率100%と仮定すると供給オゾン量も $10\text{mg}/\ell$ となる。 $G/L=0.5$ と $G/L=1.25$ で処理する場合の除去着色度 $(S)_{100}$ /供給オゾン量(mg/ℓ)を求めてみる。 $G/L=0.5$ の場合は供給オゾン濃度は $20\text{mg}/\ell\text{-air}$ 必要であるから図2-3-1より推定して除去着色度 $(S)_{100}$ /供給オゾン量(mg/ℓ)は1.06、 $G/L=1.25$ の場合は供給オゾン濃度は $8\text{mg}/\ell\text{-air}$ でよいから、1.16となり、 $G/L=1.25$ の方が少し脱色効率がよいが、ほとんど差はないと考えてよい。

2-4 ま と め

反応染料を主とした親水性染料が2次処理水中に残留着色している本市中部浄化センターの2次処理水を実験試料として、パイロットプラントによる脱色処理実験を行った。中部浄化センター2次処理水の着色度 $(S)_{100}$ は4.0～40.0と変動が大きく、今回は非常に着色度 $(S)_{100}$ が高い時期に実験を行ったが、オゾン酸化による脱色効果は十分認められた。反応オゾン量に対する着色度除去率は、 $8\sim 10\text{mg}/\ell$ までは1次反応で除去率が増加し、除去着色度 $(S)_{100}$ あたり必要オゾン量は約 $0.5\text{mg}/\ell$ 前後で、これは昨年度の実験結果とほぼ一致した。反応オゾン量として $10\text{mg}/\ell$ 以上の脱色処理を必要とする場合は、2次処理水の脱色効果は向上するが、反応オゾン量(mg/ℓ)/除去着色度 $(S)_{100}$ は増加する。オゾン酸化による脱色は2次処理水の年間を通しての水質変動に関係なく十分安定した効果が認められ、また、2次処理水中のSSの有無に影響されず、前処理として急速汚濁の必要性もないことが明らかとなった。2次処理水の水質の中では亜硝酸性窒素が影響を与えるであろう。反応効率向上実験では供給オゾン濃度、 G/L が増加すれば反応効率は低下し、逆に水深、接触時間が増加すれば、反応効率も向上した。着色度除去率は供給オゾン量の増加(供給オゾン濃度、 G/L を大きくする)とともに向上したが、これは当然の結果であり、また、水深が増加すれば向上し、接触時間が増加すれば逆に低下する結果となったが、この原因は明らかでない。供給するオゾンは脱色に消費するものと脱色以外に消費するものとに区分出来るが、オゾン酸化によりCOD、BOD、SS等の除去はあまり期待出来ないことから、反応効率を考える場合は脱色処理にオゾンがいかに効率的に利用されているかを考えると、 G/L はあまり関係なく、水深を深くして、接触時間は10分程度で、除去する着色度に必要なだけオゾンを供給してやればよいことが明らかとなった。本市中部浄化センター2次処理水の着色度 $(S)_{100}$ を10.0以下にするには除去着色度 $(S)_{100}$ /供給オゾン量(mg/ℓ)は1.0程度であった。

〔参考文献〕

- 1) 浜松市下水道部：「工場排水等に起因する着色の脱色に関する調査報告書」 昭和55年3月

- 2) 浜松市下水道部：「水質管理業務報告」 1980. 3.
- 3) 合田健，山田春美，河原長美，枝雅克，徳田正：「オゾン処理（I）」水処理技術 VOL 16,
No. 1. (1975)

3 着色排水を含む下水の2次処理水の活性炭吸着パイロットプラントによる脱色処理実験

3-1 はじめに

活性汚泥処理では除去できずに染料が残留し、それにより着色している2次処理水の脱色は前述したオゾン酸化処理によるほか、活性炭吸着による脱色は2次処理水中に残留している染料の種類によりその効果が異なっていたが、^{1) 2) 3) 4)}親水性染料である反応染料の残留により着色している本市中部浄化センター2次処理水の脱色処理を本市が設置したパイロットプラントを用い、再生評価実験と破過曲線を求める連続通水実験を行ってみた。

3-2 実験に供した試料と実験方法

着色排水を含む2次処理水としては本市中部浄化センター2次処理水とした。中部浄化センターの概要、2次処理水の水質は2で述べた通りであるが、本実験の原水である急速汙過水の水質は表3-2-1に示す。実験期間は夏期から冬期にかけて行った関係上、特に染色工場排水の影響の少ない秋期の通水が大部分であるためCOD、着色度の値が比較的小さな値となっている。

表3-2-1 急速汙過水の水質

水 温 (℃)	20.0 (8.5～25.5)
P H	6.9 (6.1～7.4)
濁 度 (度)	2.2 (0～11.9)
S S (mg/L)	2.4 (0～9.6)
COD (mg/L)	11.6 (4.3～24.2)
BOD (mg/L)	5.4 (1.2～21.7)
着色度 (S) ₁₀₀	18.8 (3.1～44.8)
着色度 (S) ₁₀	2.0 (0.3～4.6)
着色度 (T)	2.3 (0.5～6.3)

()内は最大と最小を示す。

活性炭吸着パイロットプラントは最終沈殿池と塩素混和池との間に設置し、塩素処理する前の2次処理水について実験を行った。2基のパイロットプラントにより、再生評価実験、破過曲線を求める実験を行ったが、実験のフローシートを図3-2-1、全景を写真3-2-1～2、仕様を表3-2-2に示す。図3-2-1で吸着塔(A)を再生評価実験用に、吸着塔(B)を破過曲線を求める実験用とした。供試炭は両実験ともクラレGWC(Ⅱ)を用いた。

図 3-2-1 実験フローシート

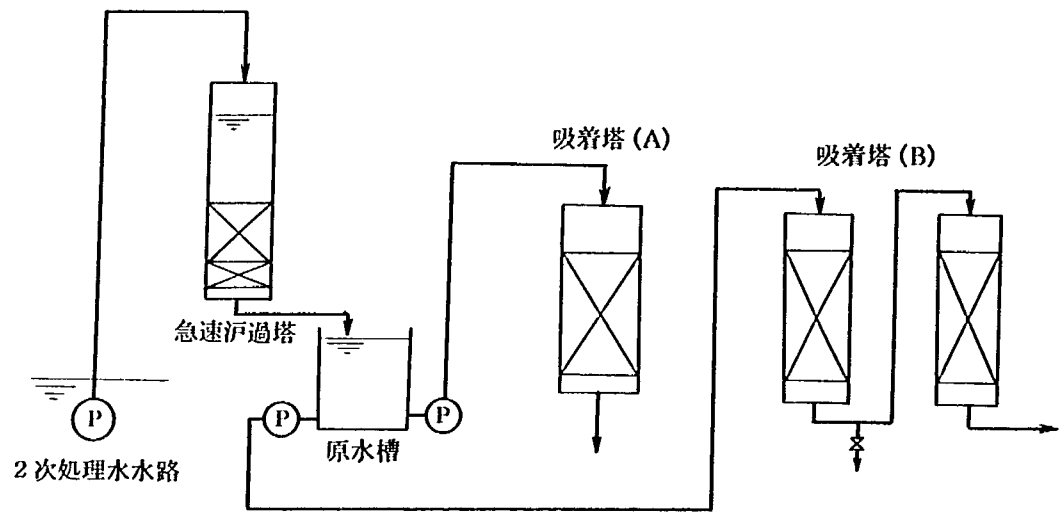


写真 3-2-1 急速濾過塔, 原水槽, 吸着塔

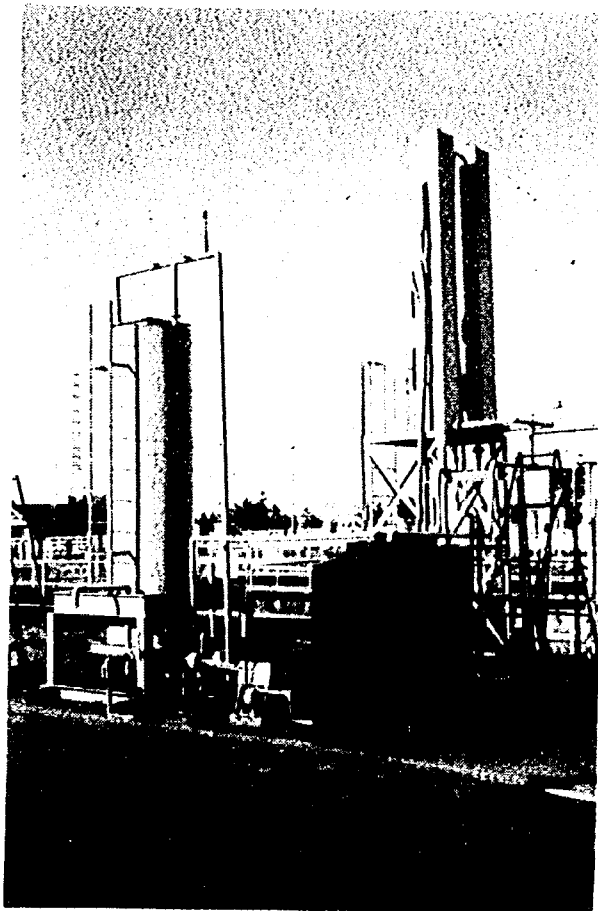


写真 3-2-2 吸着塔 (B)

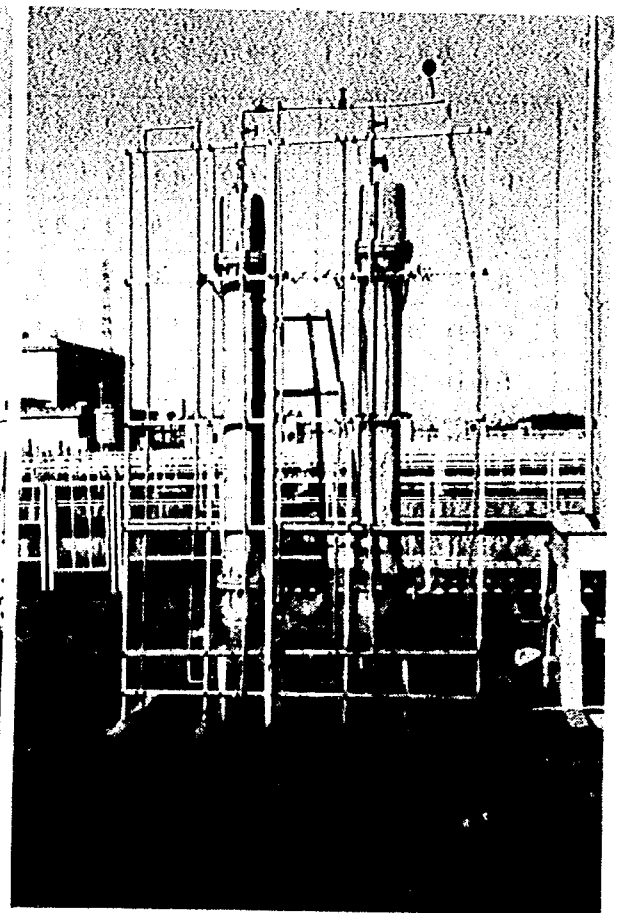


表3-2-2 実験仕様

		内 容
急速 過	急速過塔内寸法	300B×300W×3,000H _{mm} ～2塔
	過方式・最大損失水頭	下向流重過方式 2.0 m
	L V	300 m/d
	珪砂・アンスラサイト充填高さ	珪砂30cm, アンスラサイト70cm
	珪砂均等係数・有効径	1.35～1.4 0.6mm
	アンスラサイト均等係数・有効径	1.35～1.4 1.8mm
再生 評価 実験	吸着塔内寸法	800φ×3,000H _{mm} ～1塔
	活性炭充填量	1.25m ³ 500kg-AC
	通水量	51.0m ³ /d (max 60m ³ /d)
	L V	約100m/d
	S V	1.71/hr
破過 曲線を 求める 実験	吸着塔内寸法	200φ×2,000H _{mm} ～2塔
	活性炭充填量	0.045m ³ /塔
	通水量	3.41m ³ /d
	L V	約110m/d
	S V	3.21/hr ～1塔当り

2次処理中のSSを表3-2-2に示した条件で急速過した過水を原水とし、通水流量は量水器を用いて測定し、実験標準流量の10%以上低下した時は弁調整を行い所定の流量に調整した。吸着塔は塔内圧力が1.0kg/cm以上になったら塔内の逆洗浄を行った。再生は実験の日程上の関係から1回のみ実施したが、再生作業はクラレケミカルKK岡山工場にある回分式流動層式再生炉で実施した。そのフローシートを図3-2-2に示す。下部バーナーからは、良好な流動状態を保ちながら活性炭を加熱するための燃焼ガスを供給し、上部バーナーからは、下部バーナーだけでは不足する熱量を補給する。この再生炉は300kg程度の小容量のものも可能であるが本実験では老廃炭として約500kg-DSを再生した。再生時間は3.5hrで炉内温度は図3-2-3の様に再生過程に従って

変化する。

図 3 - 2 - 2 再生装置フローシート

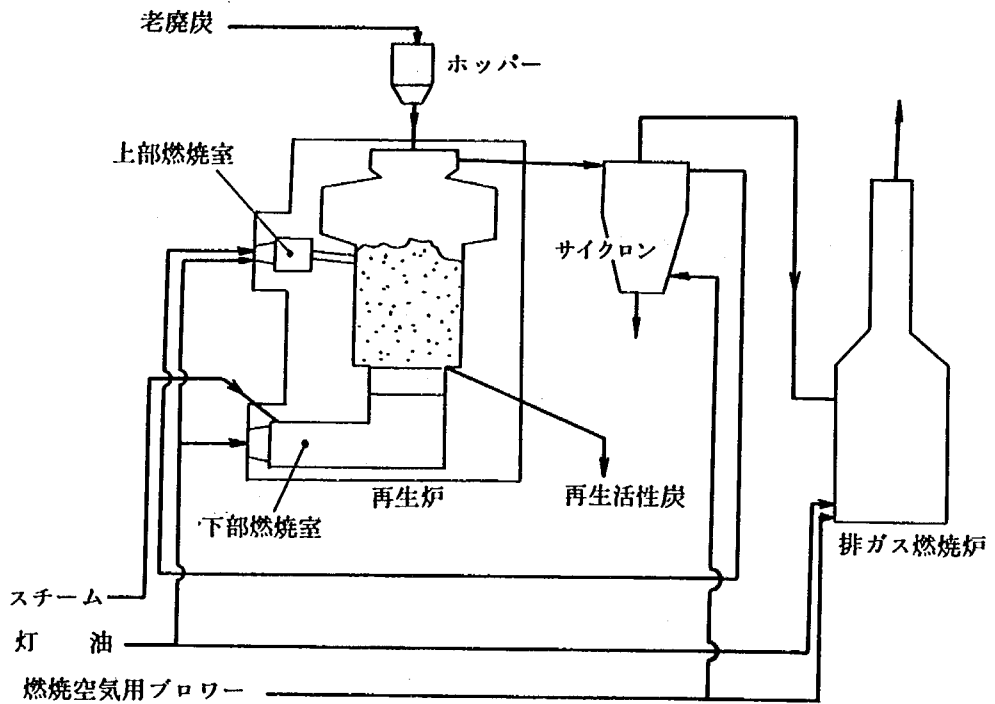
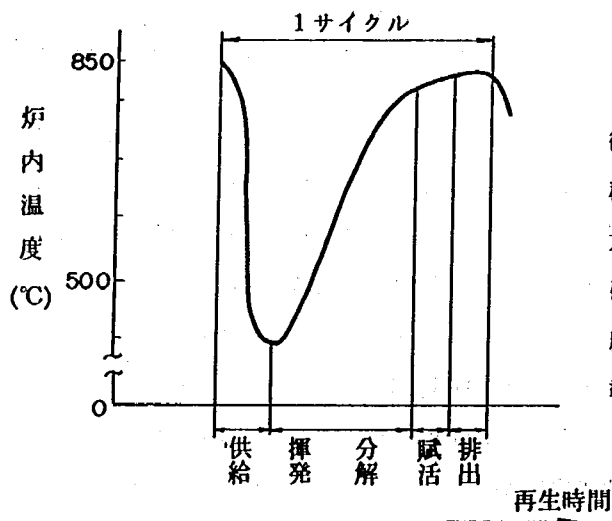


図 3 - 2 - 3 炉内温度



水質測定は2次処理水、急速濾過水、活性炭処理水を3回/週づつ、水温、PH、濁度、S S、COD、BOD、着色度を測定した。

再生炭の評価をする測定項目としては、平均粒径、熱灼残渣、比表面積、平均細孔径、細孔容積、細孔分布、粒子密度、メチレンブルー脱色力、よう素吸着力、フェノール価、ABS価、硬度、着色度とCOD等温吸着線とし、新炭、老廃炭、再生炭についてJISやJWWA規格に準拠して測定した。

3-3 実験結果と考察

3-3-1 破過曲線を求める連続通水実験

昭和51年度の調査において内径34φmmのミニカラムによる連続通水実験を行い、SVの変化により通水量に変化はあるが、1,000~4,000 $\ell/\ell\cdot c$ までの着色度の破過曲線を得た。¹⁾しかし、前述した様にミニカラムの吸着実験のためチャンネルリング等の現象も予想され、必ずしも実規模で同様の結果になるとは断定出来ないため、今回、内径200φmmのカラムによる連続通水実験を行った。水量負荷に対する破過曲線を図3-3-1、着色度(S)₁₀₀、COD負荷に対する破過曲線を図3-3-2~3に示す。

図3-3-1 破過曲線(その1)

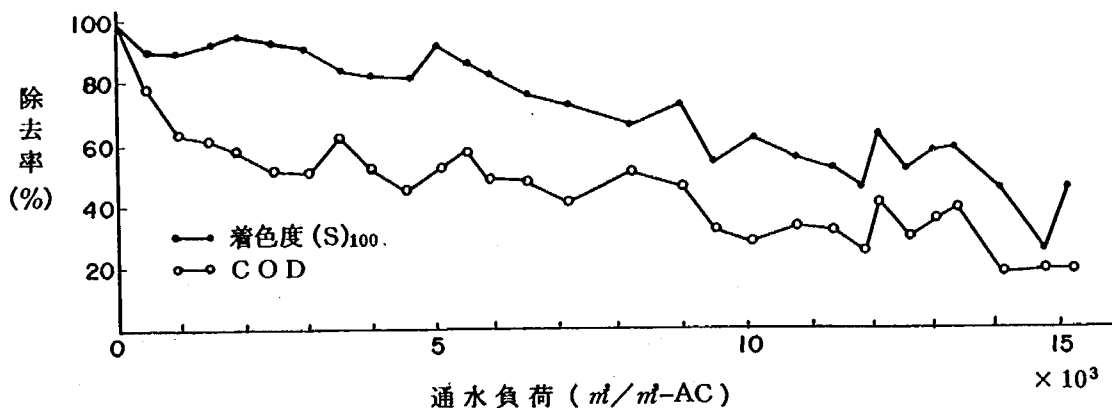


図3-3-2 破過曲線(その2)

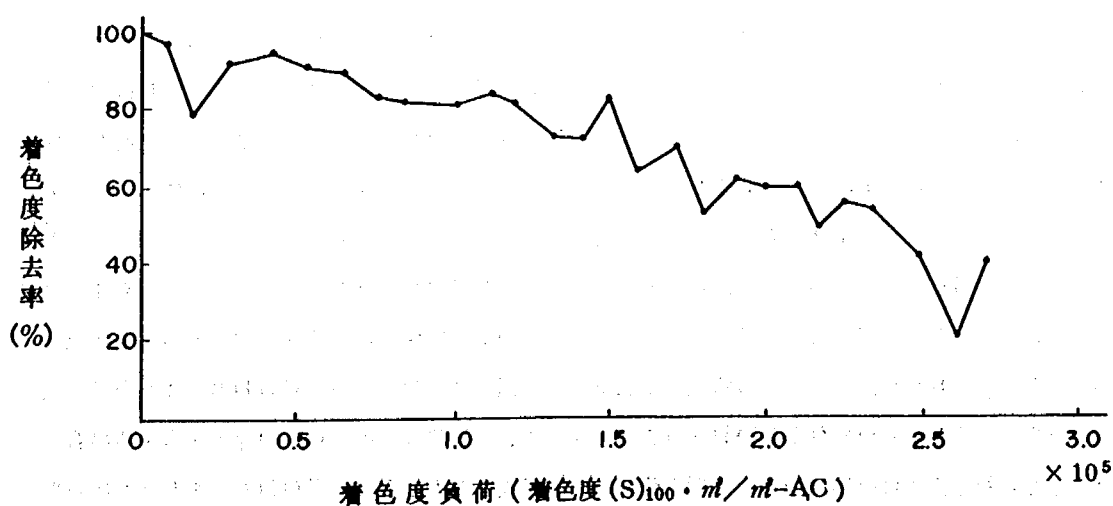
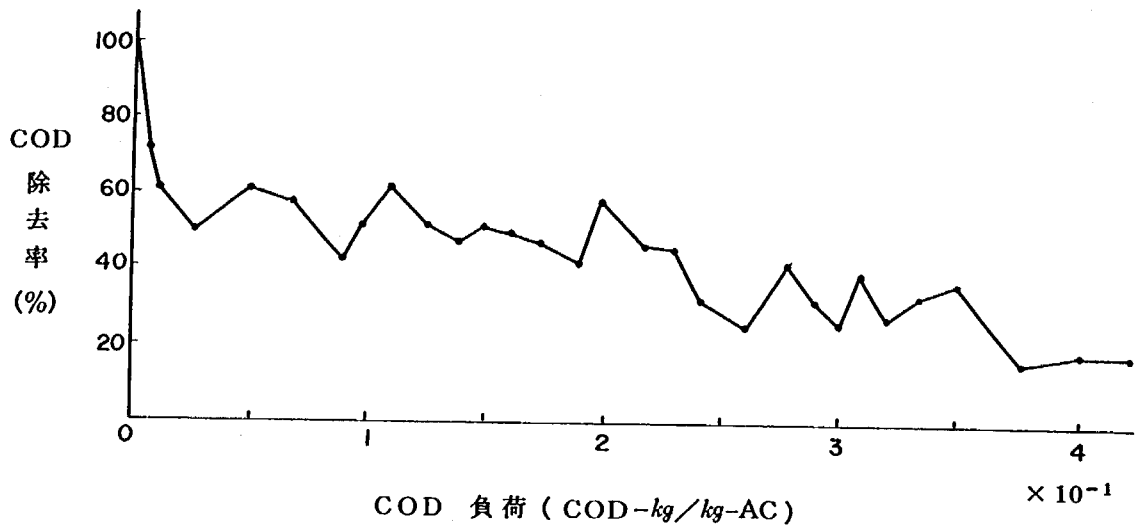


図3-3-3 破過曲線 (その3)



破過とは処理水中の被吸着物質の濃度が原水の被吸着物質に等しくなった状態、図3-3-1~3では除去率が0%近くになることをさすのであるが、今回の実験では日程上の関係から破過まで至らなかった。図3-3-1~3の破過曲線から破過に達するまでの負荷は、水量負荷では着色度が $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-AC}$ 、CODが $2.1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-AC}$ となり、着色度負荷では 4.8×10^5 着色度(S)₁₀₀ $\text{m}^3/\text{m}^3\text{-AC}$ 、COD負荷では 6.2×10^{-1} COD-kg/kg-AC と算出される。都市下水の活性汚泥処理水の破過に達するまでの負荷量については活性汚泥処理水の被吸着物質濃度、活性炭の種類、吸着条件等により相違するものと思われるが、その報告例はあまりなく宮原⁵⁾らはCODで0.75 COD-kg/kg-ACと算出しており、また活性炭の再生する場合の負荷量としては $1.5 \sim 1.7 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-AC}$ 位であること^{6) 7)}から考えると本実験結果で得られた破過曲線はほぼ一般的な結果と言える。図3-3-1より着色度は通水量に比例するように除去率が低下しているのに対し、CODは初期通水時で急激に除去率が低下し、 $1.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-AC}$ で60%程度となり、それ以後は着色度と同様にほぼ通水量に比例して除去率が低下していくことがわかる。これは後述するが2次処理水をゲル濾過してみると図5-3-13から明らかな様に着色物質はフラクション6で34~35にピークがあり、大部分の着色物質がこのゾーンに存在しているのに対しCODはフラクション6から45位まで広範囲に分散して存在していることから高分子CODが活性炭では吸着されずにそのまま溶出すると思われる、これが初期通水時から除去率が低下する原因で2次処理水中のCODの約40%は活性炭では吸着除去しにくい高分子CODと言える。従って、2次処理水中のCOD除去を考える場合、高分子COD除去には凝集沈殿等の処理方法の検討が必要となる。高分子CODを除去した2次処理

水を活性炭吸着処理する場合には当然、前述した破過に達するまでのCODの水量負荷、及びCOD負荷は増大すると思われ、同時に着色度にも同じことが言えるかも知れない。

3-3-2 活性炭の再生評価実験

前述した様に実験期間の関係から1回だけの再生しか出来ず、この結果から再生の評価を行うことは少し無理があるけれども、実験結果を示し考察してみる。再生までの負荷量を表3-3-1、再生までと再生後の破過曲線を図3-3-4~6に示す。

表3-3-1 負 荷 量

水 量 負 荷	$8.93 \times 10^3 \text{ } m^3/m^3\text{-AC}$
着 色 度 負 荷	$1.36 \times 10^5 \text{ 着色度(S)}_{100} \cdot m^3/m^3\text{-AC}$
C O D 負 荷	$2.42 \times 10^{-1} \text{ COD-kg/kg-AC}$

図3-3-4 破 過 曲 線 (その1)

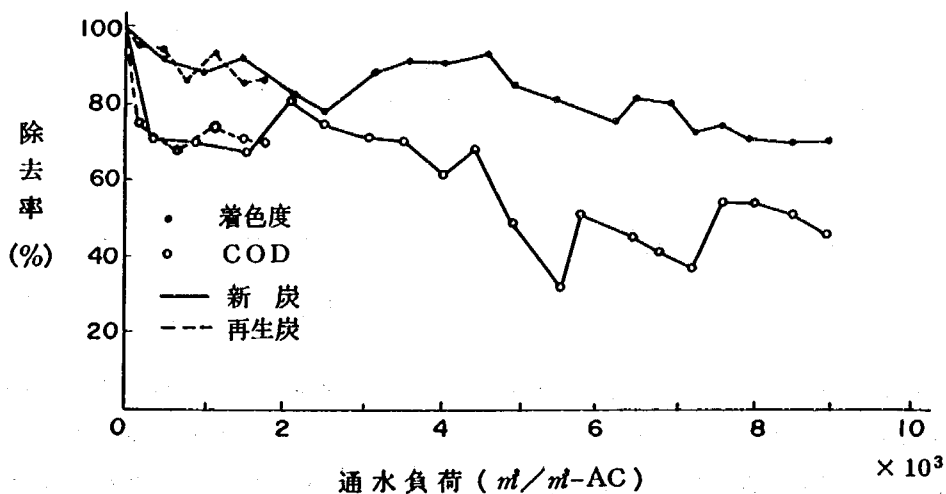


図3-3-5 破過曲線 (その2)

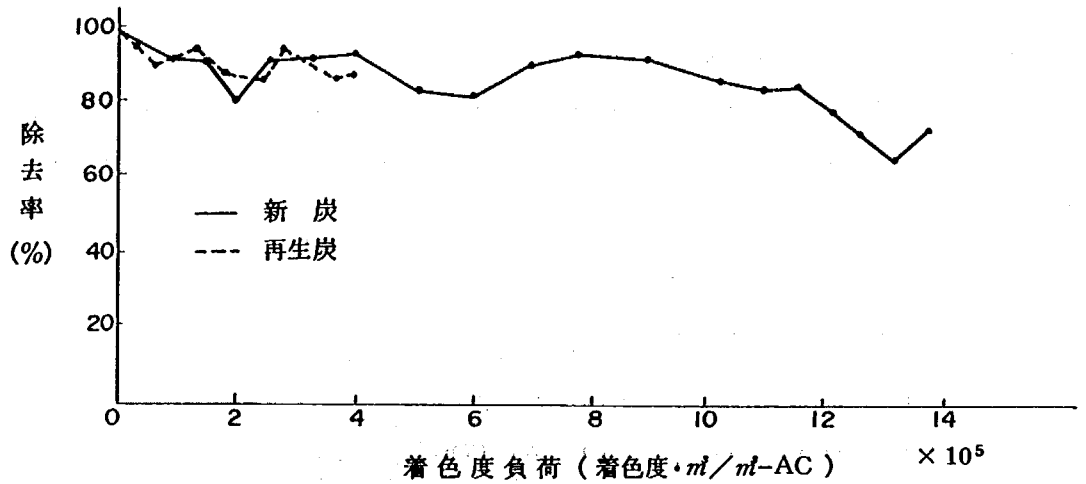
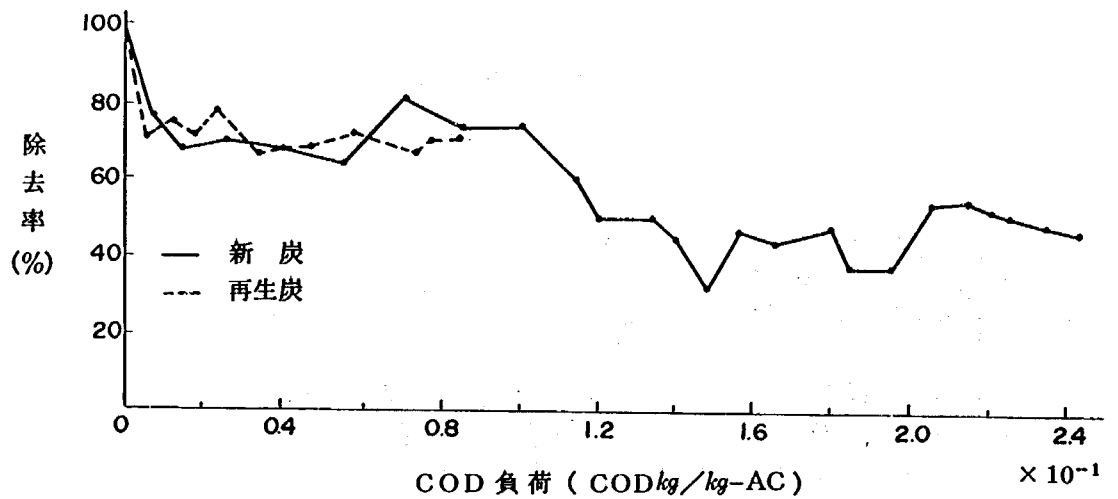
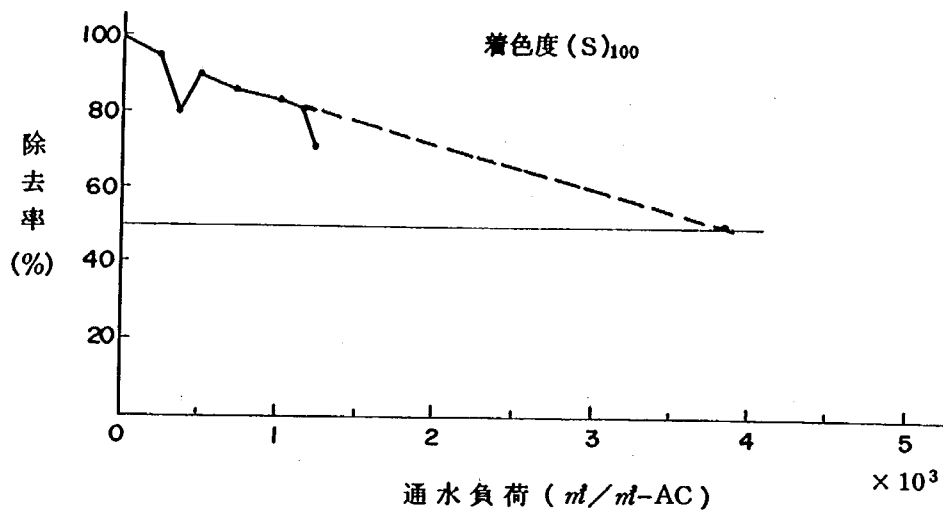


図3-3-6 破過曲線 (その3)



本実験は単槽のパイロットプラントのため、当初においては再生時期として2次処理水の実験中の平均着色度(S)₁₀₀ 20.0と想定し、除去率50%で処理水着色度(S)₁₀₀ が10.0前後、すなわち一般家庭下水単独処理の場合の2次処理水の着色度(S)₁₀₀ とほぼ同じ位の時になった時が再生時期と考えて、図3-3-7に示すミニカラム実験結果より2~3回の再生を実施する予定であった。しかし、予想以上に脱色効果があり、図3-3-4~6に示す様に吸着能力に余裕があっても再生を行った。ただし、老廃炭の評価測定は吸着塔の最上部に充填してあった活性炭を採取し老廃炭の分析を行った。

1)
図3-3-7 ミニカラム実験による破過曲線



(1) 再生収率

再生結果を表3-3-2に示す。再生収率としては重量収率と容量収率とがあり、表3-3-2の収率は単純にメーカーが再生炉前後の重量、容量を計量、あるいは算出して求めた値であるが、容量基準の再生収率は一般的に、洗浄を終えた吸着塔内の活性炭引き抜き直前の老廃炭充填高

表3-3-2 再生結果

老 廃 炭	再生炉受入炭重量	1,248 kg	①
	水分	674 kg	② 含水率54%
	充填密度	0.448 kg/m ³	④
	無水受入炭重量	574 kg	⑤=①-②
	無水受入炭容量	1,281 L	⑥= $\frac{⑤}{④}$
再 生	フイード量	574 kg	⑤
		1,281 L	⑥
	再生ロス	6 kg	
	再生量	453 kg	⑦
		1,150 L	⑧
収 率	重量収率	78.9%	⑦/⑤
	容量収率	89.8%	⑧/⑥

さで再生炭を充填しこれを洗浄した後の活性炭充填高さを割った値を示し、重量基準は次式で求める。⁷⁾

$$Rw = \{ Wr (1 - I_r) (1 + \alpha) / Ws (1 - I_s) \} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

Rw: 重量基準の再生収率 (%)

Wr, Ws: 再生炭, 老廃炭の乾燥重量

I_r, I_s: 再生炭, 老廃炭の熱灼残渣

α: 加熱減少率

本実験では吸着塔内の実際の高さの測定を行わなかったが、当初において充填密度 0.393 g/ml の活性炭を 500 kg 充填したから新炭充填容量は 1,272 ℓ となり、再生してから吸着塔投入までのハンデリングロスを見放すと容量収率は 90.4% となる。(1) 式による重量収率は 79.9% となり、京才らの再生収率と比較して容量収率はほぼ同じであるが、重量収率は 15% 程度低く、この原因は明らかでないが、最初の充填重量からの収率は 90.6% となる。再生収率はハンデリングロスが発生することからオンサイトか否か、あるいは再生炉の種類によって大きく影響されるようである。

(2) 物理特性の変化

再生による物理特性の変化は表 3-3-3、図 3-3-8~9 に示す通りである。新炭と老廃炭を比較すると充填密度、粒子密度は大きくなり、比表面積、全細孔容積、平均細孔半径は逆に小さくなっていることから 2 次処理水中の物質を吸着していることがわかる。老廃炭を再生した再生炭と新炭とを比較すると充填密度が変わらないのに粒子密度は小さくなっており、これは全細孔容積が大きくなっていることから生じたものと考えられ、図 3-3-8 の細孔分布曲線から細孔径 15 Å 以下のミクロポアが再生することにより少し細孔の大きさが大きくなっていることが原因で、さらにそれが平均細孔半径を新炭より大きくしている。100 Å 以上のマクロポアは図 3-3-9 より吸着にあまり関与していないためか、新炭、老廃炭、再生炭の区別があまりはっきりしないが、マクロポア細孔容積の積分値は新炭 0.7568 cc/g、再生炭 0.7012 cc/g、老廃炭 0.5678 cc/g となっており、新炭に比べ再生炭、老廃炭とも減少している。全細孔容積は新炭より再生炭の方が大きくなっているにも拘らず、マクロポアの細孔容積が減少した分析結果となったが、この原因については明らかでない。

(3) 一般性能の変化

活性炭の吸着性能の変化を表 3-3-4、図 3-3-10、11 に示す。各種の吸着力について老廃炭はいずれも低下しているが再生炭はこれらの吸着力が新炭と同程度に回復している。⁷⁾ 京才は再生炭の細孔の変化と一般性能の変化を比較すると、ABS 価、メチレンブルー脱色力、よう素吸着力は 12~30 Å、フェノール価は 30~60 Å の細孔容積に対応すると述べているが今回

表3-3-3 物理特性

		新 炭	再 生 炭	老 廃 炭
充 填 密 度 (g/ml)		0.393	0.394	0.448
粒 子 密 度 (g/cc)		0.605	0.553	0.746
水 分 (%)		2.5	0.9	53.9
灰 分 (%)		2.43	5.3	5.32
比 表 面 積 (m^2/g)		1,348	1,348	1,004
全 細 孔 容 積 (cc/g)		1.1764	1.3318	0.8041
平 均 細 孔 半 徑 ($\text{\AA}$)		17.5	19.8	16.0
硬 度 (%)		96.7	96.0	95.8
平 均 粒 径 (mm)		1,042	1,074	1,060
粒 度 分 布 (タイ ラー メッ シュ)	~9M (%)	0.6	1.1	0.6
	~10 (%)	0.7	1.1	1.3
	~12 (%)	7.5	6.8	8.2
	~14 (%)	21.2	23.0	22.1
	~16 (%)	21.9	25.8	23.6
	~20 (%)	20.4	21.2	19.6
	~24 (%)	17.0	12.4	14.5
	~28 (%)	7.8	5.9	6.4
	~32 (%)	1.8	1.6	1.6
	~35 (%)	0.7	0.6	0.6
	~42 (%)	0.3	0.3	0.4
	42~ (%)	0.1	0.2	1.1

図 3 - 3 - 8 細孔分布曲線 (マイクロポア)

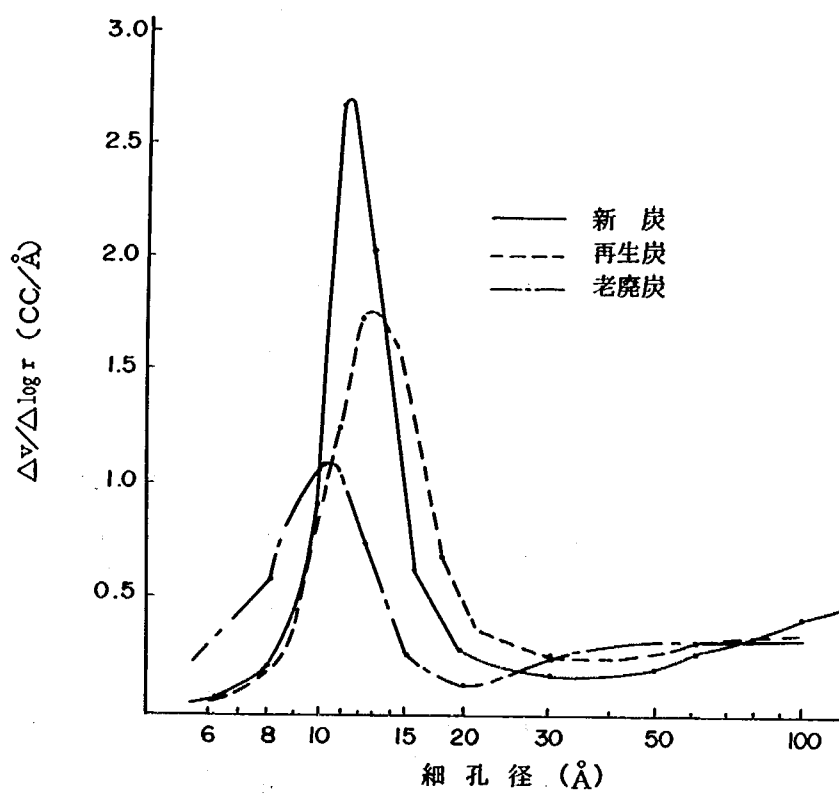
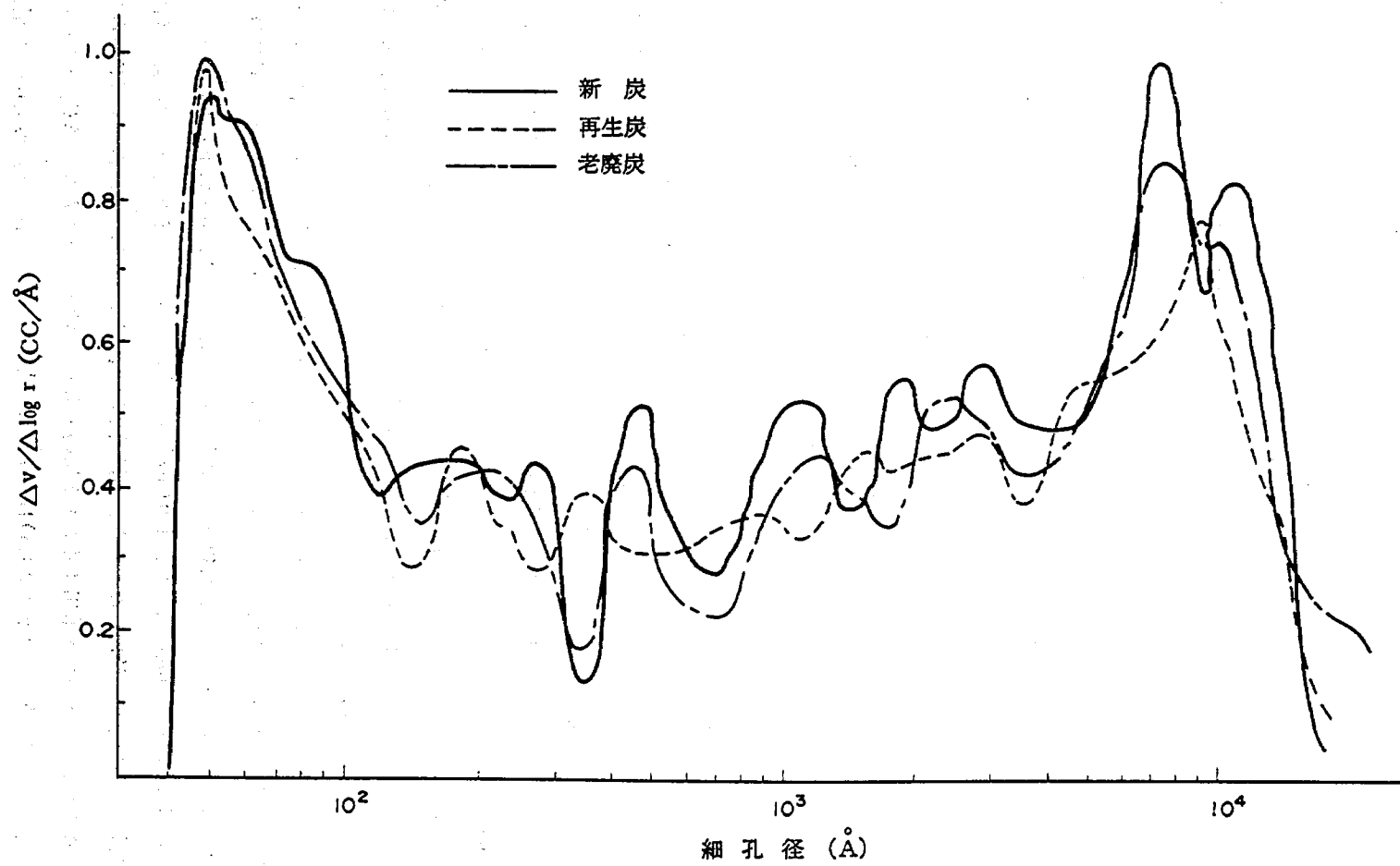


図3-3-9 細孔分布曲線 (マクロポア)



の1回の再生だけではそれらの関連性は明白でない。

新炭と再生炭の着色度とCODの破過曲線は図3-3-4~6に示したが、再生炭の通水量が少ないために、これらの吸着能力を比較することは困難である。着色度、CODの新炭、再生炭の吸着能力を図3-3-10~11の等温吸着線で見ると、 $\frac{1}{n}$ が全く変わらないのに対しK値が再生炭の方が小さい。これは再生しても新炭の吸着性能まで回復しなかったのか、あるいは実験試料としての2次処理水が着色度、CODがほぼ同程度でも新炭と再生炭、老廃炭と異なっていたのが原因なのかわからないが、再生を繰り返すことで吸着性能は劣化する傾向は明らかにされているのでK値の減少は前者が原因と考えるのが妥当かも知れない。また、図3-3-8~9に示す細孔分布曲線にみられる再生による細孔径の変化が着色度、COD除去に今後どの様に影響してくるかは図3-3-4~6、図3-3-10~11の結果からは判断出来ないが、通水負荷の増加、繰り返し再生等の実験を行えば明らかにすることが出来るのではないか。

表3-3-4 一般性能

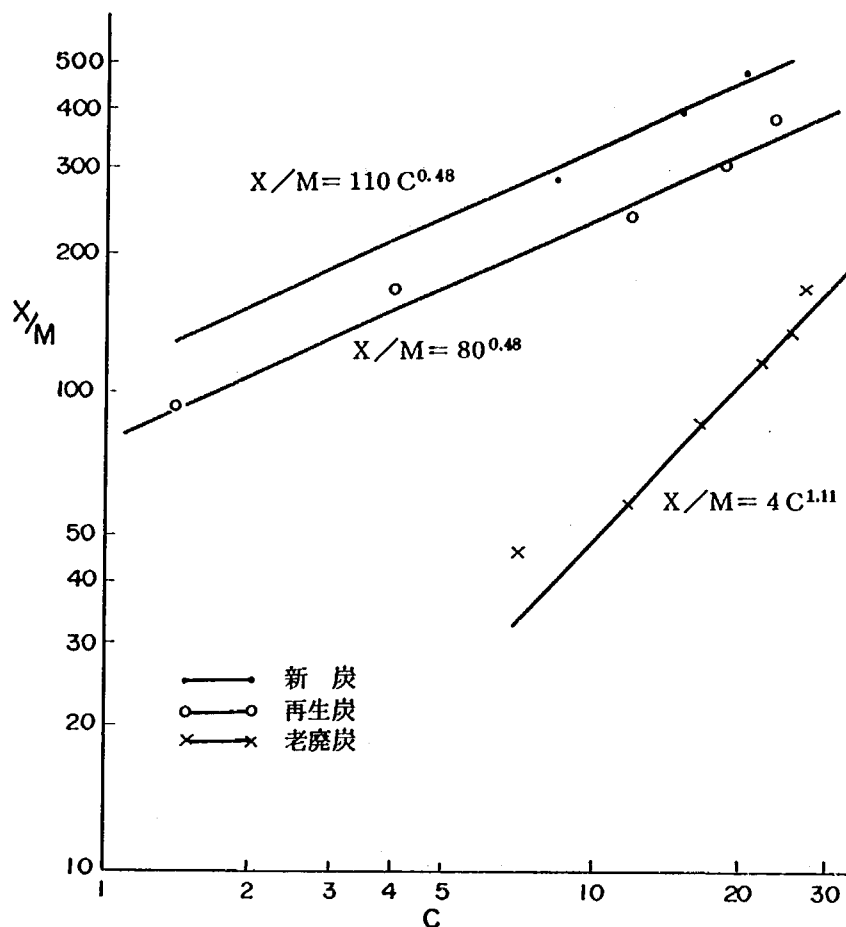
	新炭	再生炭	老廃炭
よう素吸着力(mg/g)	1,173	1,159	812
メチレンブルー脱色力(ml/g)	240	230	120
A B S 価	22	27	94
フェノール価	15	16	200

3-4 まとめ

活性汚泥処理では除去出来ず2次処理水中に残留している着色物質(主として親水性染料)の除去を目的としたパイロットプラントによる活性炭吸着処理実験を行った。実験は着色度とCODの破過曲線を求める実験と活性炭の再生評価実験を実施し、破過曲線を求める実験は $3.41\text{ m}^3/\text{d}$ 、再生評価実験は $51\text{ m}^3/\text{d}$ の規模で通水し、再生は実験期間の関係上1回再生しただけで、再生作業はクレケミカル岡山工場の回分式流動層型再生炉で行った。

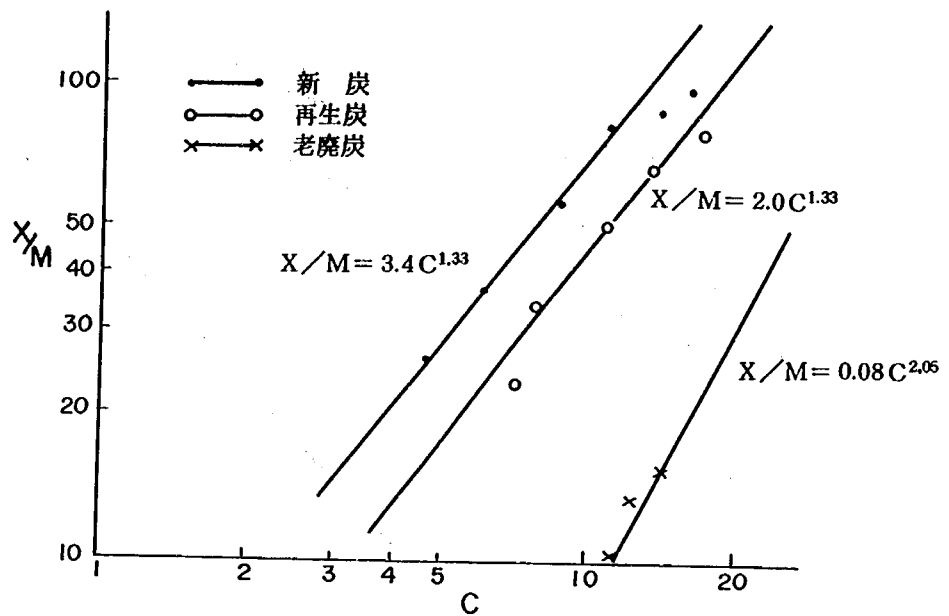
破過曲線を求める実験では、いわゆる破過までは実験出来なかったが、実験で得られた破過曲線で破過を推定してみると、着色度 $(S)_{100}$ で 4.8×10^5 着色度 $(S)_{100} \cdot \text{m}^3/\text{m}^3 - \text{AC}$ 、CODで $0.62\text{ COD} - \text{kg}/\text{kg} - \text{AC}$ となった。着色度は通水量にほぼ比例して除去率が低下していくのに対し、CODは初期通水時から急激に低下し、 $1,000\text{ m}^3/\text{m}^3 - \text{AC}$ 以後からは着色度と同様に通水量に比例する様に除去率が低下する傾向になったが、初期通水時の低下は2次処理水の高分子域CODが活性炭には吸着されずに、そのまま溶出することが原因である。再生は $8.93\text{ m}^3/\text{m}^3 - \text{AC}$ 、 1.36×10^5 着色度 $(S)_{100} \cdot \text{m}^3/\text{m}^3 - \text{AC}$ 、 $0.242\text{ COD} - \text{kg}/\text{kg} - \text{AC}$ 、の負荷後行った。再生収率は活性炭吸着塔

図3-3-10 着色度・等温吸着線



に当初充填した重量500kg, 新炭充填密度から求めた充填容量1,272ℓに対しての再生後の吸着塔投入重量, 再生炭充填密度から求めた充填容量から算出すると重量収率90.6%, 容量収率90.4%となった。再生による物理特性の変化は15Å以下のミクロポアが再生することにより細孔径が大きくなることで新炭に比べ再生炭の全細孔容積が大きくなり粒子密度が小さくなるという結果が得られたが, 充填密度, 硬度, 粒径はあまり変らなかった。一般的な吸着性能を示すよう素吸着力等はほとんど新炭と再生炭とでは変化が認められなかったが, 着色度, CODの等温吸着線では $1/K$ は同じでもK値は再生炭の方が小さかったが, これも実験試料の違いが原因かも知れない。再生評価実験は1回だけの再生なので, その結果から評価することは無理があるので繰り返しの再生が必要であろう。

図3-3-11 COD等温吸着線



〔参考文献〕

- 1) 浜松市下水道部：「着色排水の評価方法と脱色に関する調査報告書」（昭和52年）
- 2) 浜松市下水道部：「着色排水の脱色に関する調査報告書」（昭和53年）
- 3) "：「"」（昭和54年）
- 4) "：「"」（昭和55年）
- 5) 宮原昭三，安藤時也：「吸着法による下水の3次処理」用水と廃水 Vol 13, №1 (1971)
- 6) 安藤茂，京才俊則：「下水三次処理用活性炭の再生実験」第13回衛生工学研究討論会講演論文集 (1977)
- 7) 京才俊則：「都市下水処理に用いた活性炭の再生」水質汚濁研究 Vol 2, №2 (1979)

4 着色物質を排出する工場排水の活性汚泥処理の実態調査

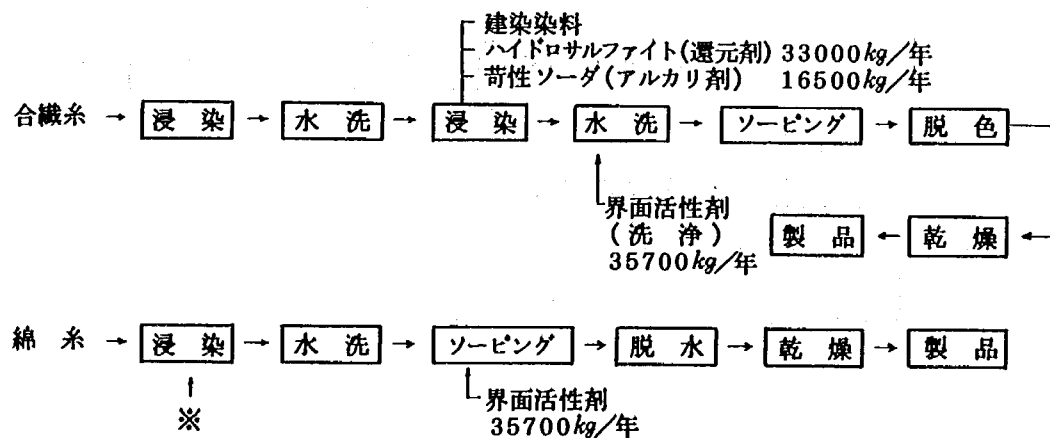
4-1 はじめに

染色工場の多くは単一染料だけを使用して染色加工しているのではなく、多種類の染料を使用して染色加工しており、除害施設方式で脱色を行なうにしろ、あるいは共同除害施設方式、特定公共下水道方式で脱色を行なう場合にも、やはり多種類の染料による着色排水の脱色処理について実験する必要がある。そこで、昭和54年度の実験で反応・分散・建染・酸性染料の4染料による混合染料排水を対象として脱色実験を行なった結果、生物処理（活性汚泥処理）が脱色には効果的でないが、COD、BOD除去率が他の処理法と比較してよく、脱色以外にCOD等の除去を考えた場合、生物処理の必要性を感じた。実際に活性汚泥処理にて排水を処理している工場の実態調査を行ない、その点を明らかにするとともに、ランニングコストを含めて総合的に検討することとした。

4-2 調査方法

調査対象工場は、糸染を主な業務内容としている大同染化（協）とした。同工場は中規模程度の工場であり、その染色加工品は綿糸と合繊糸である。その加工量は、昭和53年度調査結果で綿糸5,495t/年、合繊糸3,663t/年であり、それに伴って着色排水を360万 m^3 /年排出していたが、その後の染色業界の不況や省資源の観点より排水量を抑えることに努力した結果、現在では80万 m^3 /年ぐらいの排水量となっている。染色加工方法は浸染法で、その作業工程と使用薬剂量及びその目的は図4-2-1に示した通りである。ただし、使用薬剂量は同じく昭和53年度調査結果である。

図4-2-1 調査対象工場の作業工程、使用薬品量及びその目的¹⁾



※	建染染料	8,960kg/年	{	ナフトール染料(下漬剤)	9,000kg/年
	ハイドロサルファイト(還元剤)	15,400kg/年		苛性ソーダ(溶解剤)	7,200kg/年
	苛性ソーダ(アルカリ剤)	20,500kg/年		メタノール(")	800kg/年
{	反応染料	5,000kg/年	{	顕色剤	900kg/年
	硫酸ナトリウム(固着剤)	127,000kg/年		塩酸(ジアゾ化剤)	500kg/年
	炭酸ナトリウム(")	10,000kg/年		亜硝酸ソーダ(")	500kg/年
{	硫化染料	56,000kg/年	{	硫化ソーダ(還元剤)	94,000kg/年
	炭酸ナトリウム(溶解剤)	15,600kg/年			

排水処理装置は昭和47～49年に約2.8億の費用をかけて建設した設備である。同装置は大きく分けて凝集加圧浮上、活性汚泥、汚泥脱水設備に分類され、当初は染色加工排水は凝集処理した後、活性汚泥処理し、また精練・漂白排水は直接活性汚泥処理するという工程別に分割する処理方法を行っていた。しかし、その後の不況のうえ処理費用の増大及び発生汚泥処分などの困難に遭遇し、現在では、活性汚泥処理だけで処理している。その処理方法のフローシートを図4-2-2、同装置の仕様を表4-2-1に示す。

図4-2-2 処理方法のフローシート

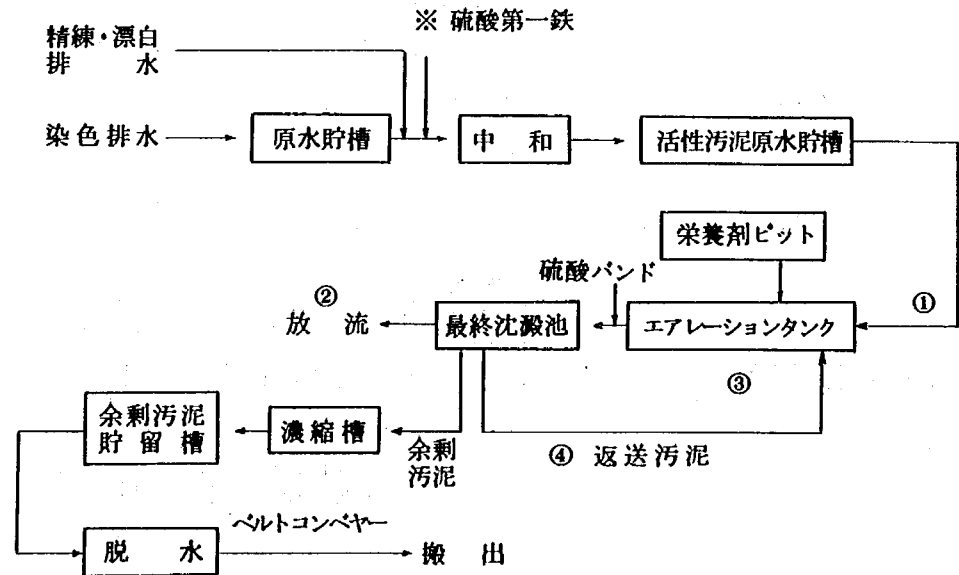


表 4-2-1 処理装置の仕様

原 水 貯 槽	800 m^3
中 和 槽	96 m^3
活性汚用原水貯槽	3,350 m^3
エアレーションタンク	1,250 m^3
沈 澱 槽	720 m^3
汚 泥 濃 縮 槽	10 m^3
余 剰 汚 泥 貯 槽	3.7 m^3
栄 養 剤 ピ ッ ト	2 m^3
脱 水 装 置	高分子凝集剤添加遠心脱水機 2.5 m^3/Hr

調査試料としては図4-2-2に示した①エアレーションタンク流入水、②放流水、③エアレーションタンクの混合液、④返送汚泥とし、その各試料の分析項目が調査時間間隔は表4-2-2に示した通りである。このほかに流入量、エアレーション時間、最終沈澱池の沈澱時間及び水面積負荷、返送汚泥量、送気量及び送気倍率、栄養剤及び凝集剤の添加量、工場の操業内容（生産量、使

表 4-2-2 分析項目及び調査時間間隔

	分 析 項 目	調 査 時 間
エアレーションタンク 流 入 水	PH, 濁度, SS, COD, BOD ヨウ素消費量, 着色度(S) ₁₀ , 着色度 (I) ₁₀ , T-N, T-P, 蒸発残留物, 強熱減量	1時間間隔。ただし、T-N, T-P は6~8時間、蒸発残留物、強熱 減量は4時間の混合試料とした。
放 流 水	PH, 濁度, SS, COD, BOD 着色度(S) ₁₀ , 着色度(I) ₁₀	2 時 間 間 隔
エアレーションタンク 混 合 液	PH, MLDO, SV, SVI MLSS, MLVSS, BOD-SS 負荷, BOD-容積負荷, 汚泥日令	9~16時までの1時間間隔
返 送 汚 泥	MLSS, MLVSS	9~16時までの1時間間隔

用薬剤量)等についても調査するとともにランニングコストについても試算してみた。以上の様な調査を3回行ない、総合的に染色工場排水の活性汚泥処理の実態調査を行ない、その内容を把握することとした。

4-3 調査結果と考察

この染色工場の処理の特徴として図4-2-2に示すように、活性汚泥処理する前に硫酸第一鉄を添加し、さらに、エアレーション流出混合液に硫酸バンドを添加していることであるが、工場側の説明によると添加目的は硫酸第一鉄は脱色、硫酸バンドは沈澱池からの活性汚泥の流出防止ということである。エアレーションタンク流入水と放流水の調査結果を表4-3-1、エアレーションタンク及び返送汚泥の性状の調査結果を表4-3-2に示す。ただし、昭和54年度に行なった混合染料の活性汚泥室内実験の原水、処理水、及びエアレーションタンク内の性状も示し、比較検討

表4-3-1 流入水と放流水の水質

調査年月日	昭和55年8月 ²⁴ / ₂₅ 日		昭和55年12月 ⁸ / ₉ 日		昭和56年1月 ²⁷ / ₂₈ 日		室内実験 ²⁾	
排水の種類	流入水	放流水	流入水	放流水	流入水	放流水	原水	処理水
P H	6.6 (6.4~6.7)	6.5 (6.4~6.6)	7.0 (6.8~7.1)	6.6 (6.4~6.7)	7.4 (7.2~7.5)	6.7 (6.2~6.9)	—	—
濁 度 (度)	21.5 (14.9~41.4)	17.3 (8.0~29.9)	49.6 (33.0~56.9)	94.0 (7.6~300)	52.2 (41.6~60.2)	33.6 (4.0~67.5)	67.9	16.7
S S (mg/L)	61.7 (42.0~94.0)	48.3 (33.3~71.0)	94.2 (66.0~183)	26.6 (27.5~1000)	76.3 (46.7~107)	79.1 (9.3~180)	32.6	22.2
COD (mg/L)	54.7 (34.3~72.4)	45.1 (39.6~56.4)	57.6 (38.9~67.3)	40.7 (10.3~135)	57.1 (45.6~68.0)	27.1 (11.8~44.4)	99.6	47.8
BOD (mg/L)	55.5 (41.2~69.3)	3.2 (1.0~6.2)	90.4 (72.9~118)	28.5 (5.9~106)	11.6 (9.5~13.9)	28.9 (11.3~48.8)	12.6	55.5
ヨウ素消費量 (mg/L)	22.8 (1.0~15.7)	—	10.0 (0~16.5)	—	42.6 (33.0~58.4)	—	—	—
着色度(S) ₁₀	8.9 (7.0~15.7)	0.5 (0.3~1.5)	14.6 (7.1~17.5)	1.9 (1.1~2.5)	4.7 (3.0~5.5)	2.0 (1.2~3.4)	19.2	14.4
着色度(Π) ₁₀₀	11.5 (9.5~19.1)	2.7 (1.3~4.5)	17.3 (11.8~19.8)	19.2 (3.2~60.9)	11.1 (9.2~13.2)	5.9 (1.2~10.9)	25.6	21.1
T-N (mg/L)	2.6 (2.4~2.8)	—	7.7 (7.0~8.2)	—	6.5 (4.4~8.6)	—	—	—
T-P (mg/L)	4.4 (2.4~5.6)	—	1.4 (1.2~1.7)	—	1.4 (1.3~1.6)	—	—	—
蒸発残留物 (mg/L)	947 (922~960)	—	771 (730~1004)	—	1,001 (969~1059)	—	—	—
強熱減量 (mg/L)	347 (318~382)	—	179 (142~198)	—	222 (195~244)	—	—	—
VSS (mg/L)	36.0 (26.0~42.0)	—	61.9 (53.4~70.5)	—	49.2 (42.5~53.2)	—	—	—

表4-3-2 エアレーションタンク等の水質性状

調査年月日	昭和55年8月 ²⁴ / ₂₅ 日		昭和55年12月 ⁸ / ₉ 日		昭和56年1月 ²⁷ / ₂₈ 日		室内実験 ^{D)}
	活性汚泥	返送汚泥	活性汚泥	返送汚泥	活性汚泥	返送汚泥	活性汚泥
P H	6.3 (6.2~6.4)	—	6.4 (6.3~6.4)	—	6.7 (—)	—	7.1 (5.9~7.6)
D O (mg/L)	0.3 (0.1~0.3)	—	0.1 (—)	—	1.2 (0.8~1.3)	—	1.1 (0.2~2.1)
S V (%)	52 (47~58)	—	44 (38~49)	—	64 (39~93)	—	19.0 (14~25)
MLSS (mg/L)	8,400 (5100~13500)	8,300 (7300~9900)	5,100 (4500~5300)	15,700 (14300~17600)	5,900 (4400~7200)	12,900 (8000~17100)	—
MLVSS (mg/L)	5,800 (3600~9400)	5,800 (5100~6900)	2,900 (2600~3100)	9,200 (8300~10500)	3,500 (2500~4200)	7,500 (4800~10500)	—
S V I	66 (35~102)	—	99 (83~176)	—	113 (63~207)	—	—
BOD-SS負荷 (kg/kg-SS-日)	0.014	—	0.056	—	0.053	—	—
BOD容積負荷 (kg/m ³ ・日)	0.11	—	0.28	—	0.31	—	—
S R T (日)	77	—	19	—	29	—	—

することとした。各水質の平均除去率を図4-3-1に示し、流入水と放流水との時間変動の1例として昭和55年8月24~25日の結果を図4-3-2に示す。ただし平均除去率は昭和55年12月8~9日の調査において表4-3-1より明らかな様に夜間に活性汚泥の流出があり放流水の水質が異常に悪化したため、第1, 3回の結果から求めたものである。また各調査日における工場の操業状況を表4-3-3、活性汚泥処理装置の運転状況を表4-3-4に示す。表4-3-1、図4-3-2から流入水の水質変動は染色工場排水としては小さいと言える。これは表4-2-1からエアレーションタンクの前に約1日分の排水を貯留できる原水槽があるからである。放流水も図4-3-2からみればSS、濁度を除き安定しているが、第2, 3回目の調査では前述したように活性汚泥の流出により、放流水の水質が大きく変動している。

図4-3-1 活性汚泥処理の除去率

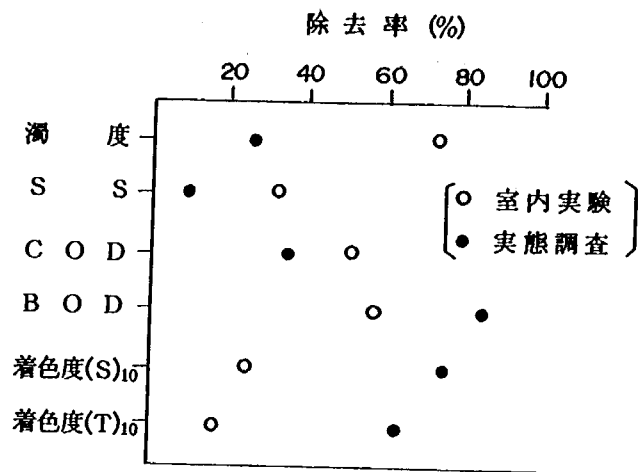
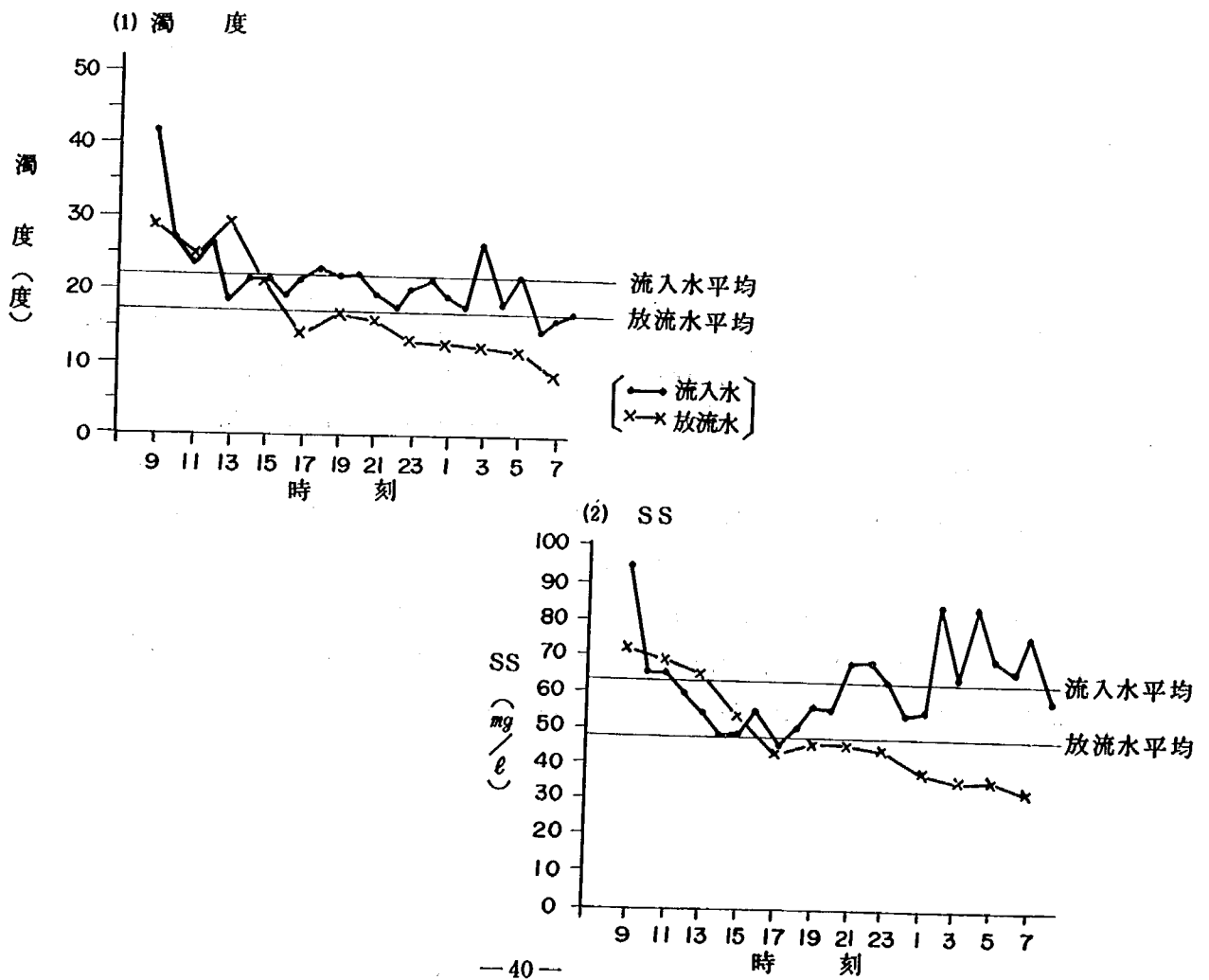
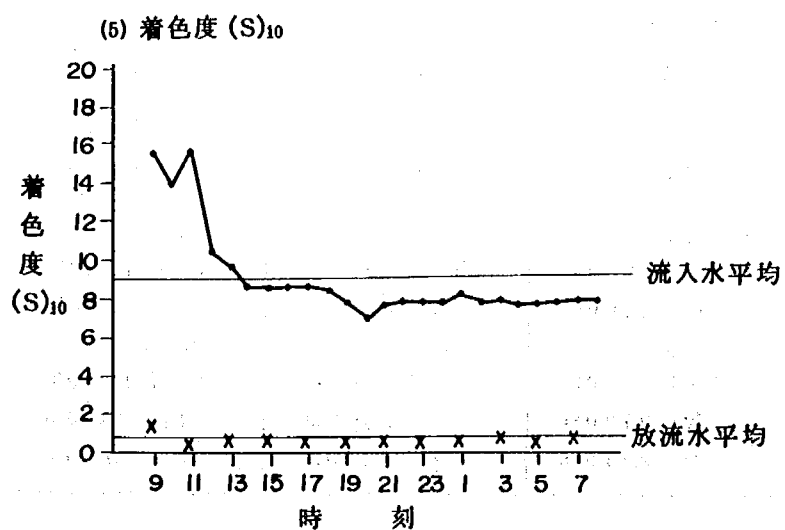
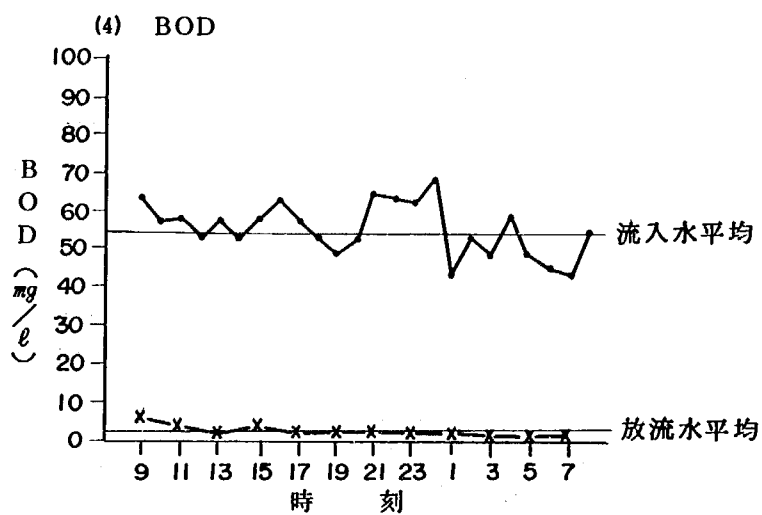
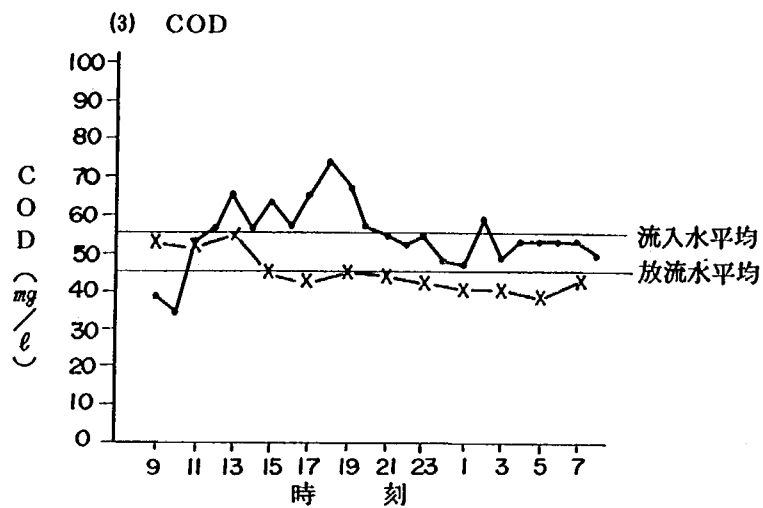


図4-3-2 流入水、放流水の時間変動





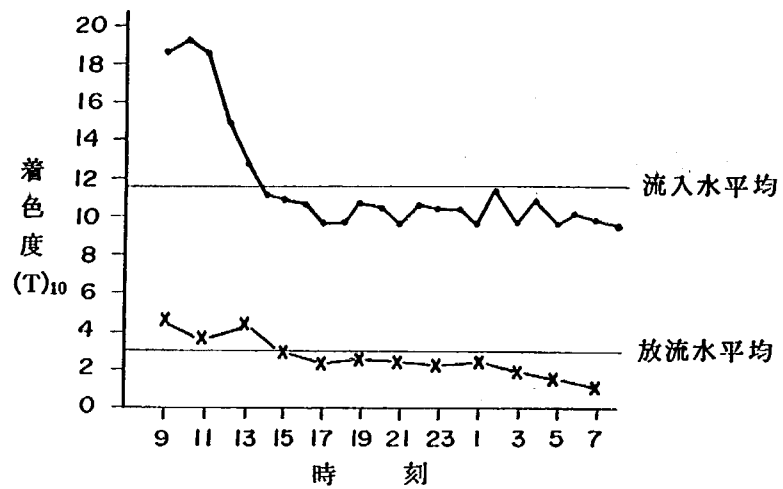
(6) 着色度 (T)₁₀

表4-3-3 操 業 状 況

	昭和55年8月29日	昭和55年12月18日	昭和56年1月27日
スレン染料	34kg/日	26kg/日	15kg/日
ナフトール	9	3	6
反 応	1	2	9
硫 化	14	7	17
分 散	18	2	18
苛性ソーダ	558ℓ/日	377ℓ/日	341ℓ/日
ハイドロ	216kg/日	70kg/日	64kg/日
硫化ソーダ	145	62	71
芒 硝	293	138	185
ソーダ灰	104	48	52
界面活性剤	223ℓ/日	192ℓ/日	174ℓ/日
加 工 量	(染色) T/C 1,640kg 綿 2,160kg (晒) T/C 980kg 綿 2,770kg アクリル 2,210kg	(染色) T/C 900kg 綿 2,730kg (晒) T/C 360kg 綿 2,390kg アクリル 3,230kg	(染色) T/C 1,220kg 綿 1,800kg (晒) T/C 1,770kg 綿 550kg アクリル 3,120kg

表4-3-4 活性汚泥処理の運転状況

	昭和55年8月24日	昭和55年12月18日	昭和56年1月27日
流入量(m^3 /日)	2,400	3,490	3,310
曝気時間(hr)	12.5	8.6	9.1
沈澱時間(hr)	7.2	5.0	5.2
水面積負荷($m^3/m^2 \cdot$ 日)	9.4	13.7	13.0
返送汚泥量(m^3 /日)	1,920	1,920	1,920
送気量(m^3 /日)	33,100	33,100	33,100
送気倍率(倍)	13.8	9.5	10.0
薬品添加	硫酸第一鉄 130mg/ℓ 硫酸バンド 150mg/ℓ	硫酸バンド 180mg/ℓ	硫酸バンド 180mg/ℓ

除去率は室内実験結果と比較して濁度、SS、CODの除去率が悪く、BOD、着色度が良い。濁度、SSの除去率が悪いのはエアレーションタンク内のMLSSが高いのが原因であろう。BODはBOD負荷が非常に小さいために除去率の向上となってあらわれている。着色度の除去率が高いのは硫酸第一鉄、硫酸バンドを添加していること、この工場の使用染料が疎水性染料が大部分で凝集剤添加でフロックが形成され活性汚泥に吸着除去されやすくなることがあげられる。硫酸第一鉄の添加は第1回調査の時だけで、2、3回は硫酸バンドだけであった。しかし、活性汚泥の流出時は着色度(I)は非常に高くなっている。

流入水と放流水の色度図を図4-3-3～4に示す。流入水は主波長500～570nmの範囲にあることから色相は単一色相で緑～黄緑色を呈している。単一色相であるのは前述したように原水貯槽で平均化されること、硫酸第一鉄を130mg/ℓ添加していることが考えられるが、第2回調査では黄色、第3回調査では黄緑色とやはり単一色相であったことから、原水貯槽で平均化されるのが流入水の色相に変化がない理由である。放流水は流入水と同じ色相を呈することから染料が一部残留するが、明度の増加が著しく、刺激純度は減少し、流入水と異なりほぼ同じ座標になる。

染色工場排水を活性汚泥処理している工場の実態調査を行ったが、COD、BODは室内実験と同じように生物処理の除去の有効性を見い出したが、この様に中規模の染色工場において非常に大きな調整槽がありながら、放流水の水質が非常に悪化する場合もあり、これは活性汚泥処理の運転操作が

図4-3-3 全着色分の色度図

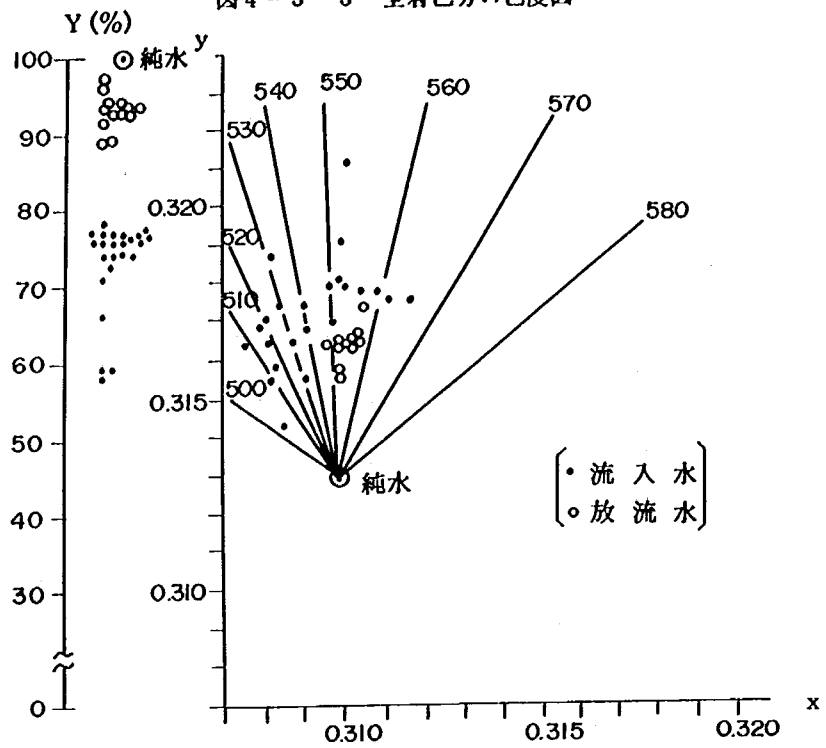
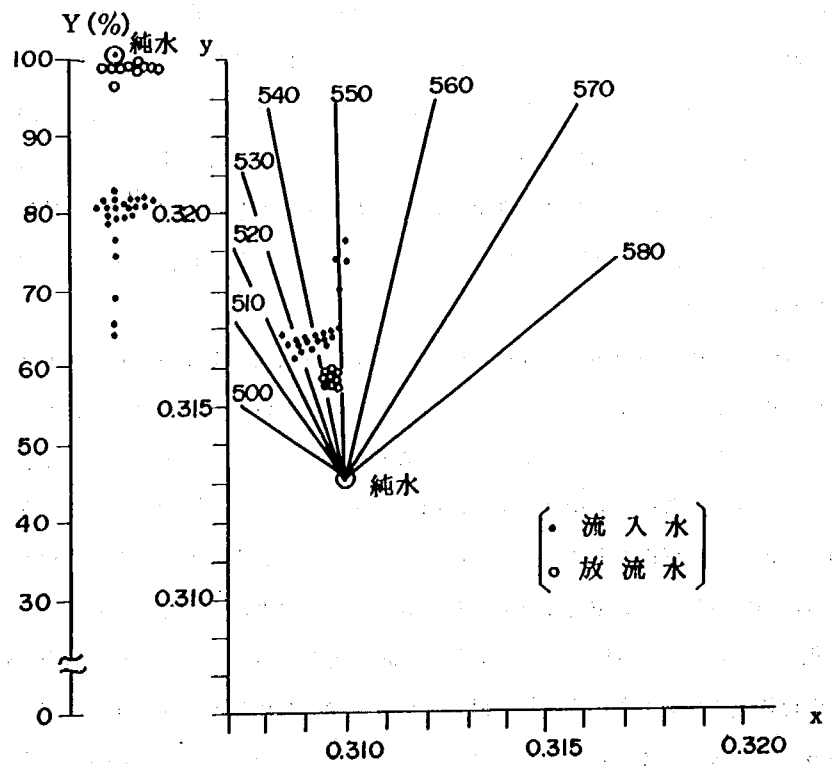


図4-3-4 溶解性着色分の色度図



次に、ランニングコストを調査工場で算出したものを表4-3-5に示す。ただし、汚泥の最終処分費用は含まれていない。なお、薬品費は硫酸バンドと脱水に使用する高分子凝集剤の費用である。減価償却は鉄筋コンクリート構造物30年、機械設備等10年で算出してある。

薬品費	12.6 円/m ²
電力費	13.9
減価償却費	16.0
人件費	5.2
修繕費	2.7
計	50.4

室内実験で染色工場排水のCOD、BOD除去に効果が認められた活性汚泥処理について、浜松市内の染色工場で実際に活性汚泥処理で排水処理を行っている工場において処理の実態調査を行い、その有効性を検討してみた。調査対象工場はエアレーションタンクに流入する前に約1日分の原水貯槽があり流入水は比較的平均化されている。BOD、COD除去率は85%、35%と室内実験結果と比較してCODの除去率が悪かった反面、BOD除去率は良かったがBOD除去率が良い原因としてはBOD負荷が非常に低負荷であったことが原因であろう。着色度除去は室内実験結果と比較してはるかに良かったが、これは硫酸第一鉄、硫酸バンドを添加しており、しかも当工場の使用染料はほとんど疎水性染料であることが原因である。SS、濁度の除去はMLSSが高いことから夜間に活性汚泥が大量に流出する現象が認められ、あまり良くなかった。ランニングコストを調査工場で算出してもらったところ、脱水汚泥の処分費用は除き、減価償却を加味すると50.4円/m³と算出された。

〔参考文献〕

- 45 —

5 ゲル濾過による活性汚泥処理、並びに3次処理に関する機能評価実験

5-1 はじめに

今までの脱色実験において、実験した各処理方法の有効性を評価する場合、除去率（脱色率）等にて行なって来た。しかし、この手段は単一的であり、決して十分なものでない。

そこで、溶解性有機物をその粒子径・分子量に従って溶出分離する機能を持つゲルクロマトグラフィーを用い、染色工場排水を含む下水、それを活性汚泥処理した2次処理水及び2次処理水をさらにオゾン酸化・凝集沈澱・活性炭吸着処理等を行なった3次処理水等の粒子径（分子量）分布を調べ、各処理方法の機能評価を脱色に主眼をおいて考えることとした。なお、一般家庭下水及びその2次処理水についても同様に行ない、比較検討した。

5-2 実験に供した試料と実験方法

染色工場排水を含む下水及びその活性汚泥処理水は本市中部浄化センター1次処理水と2次処理水とした。中部浄化センターは、昭和55年度で平均125,000 m^3 /日の流入水量がある処理場で、染色着色排水の全流入水量に占める割合は、約15%前後である。採取方法としては、染色工場の操業状態の影響により着色変動が激しいため、その流入水量パターンに応じて定量ポンプにて24時間採取した混合試料とした。オゾン酸化処理水は、図5-2-1、表5-2-1に示した回分実験装置にて、反応オゾン量2, 4, 8 mg/l とし各試料を作成した。凝集沈澱処理水は硫酸バンドと消石灰の2種類について、添加量600 mg/l （硫酸バンドは $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ として）にてジャーテスターにて作成した。また、活性炭吸着処理水は、前述した3-3-1の破過曲線を求める連続通水実験のパイロットプラントの第2カラム処理水とし、通液倍数の違う3つの試料について行なった。

図5-2-1 オゾン酸化処理回分実験装置

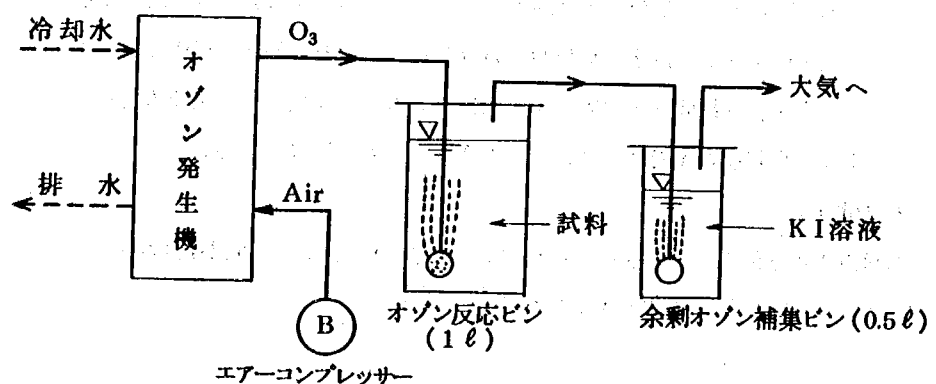


表5-2-1 オゾン発生機の仕様

電源及び容量	単 相 100V 50/60HZ 50VA	
オゾン発生量	方 式	無 声 電 圧
	原料ガスの種類	乾 燥 空 気
	原料ガスの量	1.5 ℓ/min
	生 成 量	0.9g/Hr (50Hzの場合は5/6倍)
	生成量可変範囲	0~100% (電圧調整器による電圧調整)
	オゾナイザ印加電圧及び消費電力	12K 25W/Hr (50Hzの場合は5/6倍)
冷 却 条 件	方 式	水 冷
	必 要 水 量	0.1 ℓ/min 以上
原料ガスの乾燥	乾燥剤 (シリカゲル) による	

一般家庭下水及びその活性汚泥処理水は、本市弥生浄化センターの流入水と2次処理水とした。同センターは、処理面積18.7ha、処理人口1,800人、処理水量約700m³/日の小規模団地処理場である。また、分子量評定物質のブルーデキストラン(2,000mg/ℓ)、B₂(500mg/ℓ) KNO₃(500mg/ℓ)についても行ない比較することとした。

ゲル透過の実験方法は、図5-2-2に示したフローシートに従って行なった。また、実験条件は表5-2-2、実験装置は図5-2-3に示した通りである。実験条件のうちゲル剤の種類は、表5-2-3に示した様に、分画分子量範囲によって各種のタイプがあるが、本実験の対象着色分子が染料で、殆んどの染料の分子量が1,500以下であることからG-15タイプとした。セフデ

表5-2-2 実験条件

ゲル剤の種類	G-15
溶 出 液	蒸 留 水
溶 出 液 流 速	30 ml/hr
試 料 添 加 量	15 ml
濃 縮 倍 率	20 倍
1 Fraction 量	5 ml
カ ラ ム 内 径	26 φ
ゲル剤充填高さ	40 cm

図5-2-2 実験フローシート

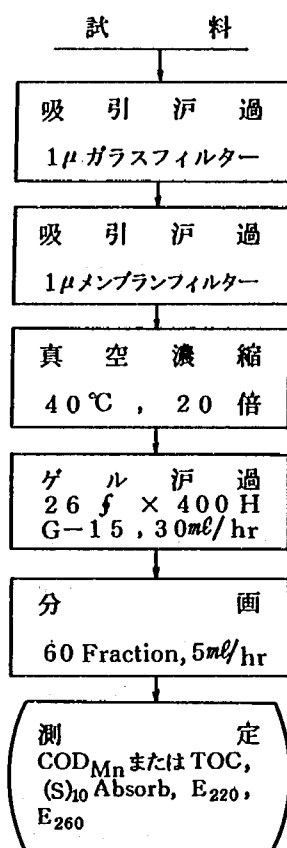
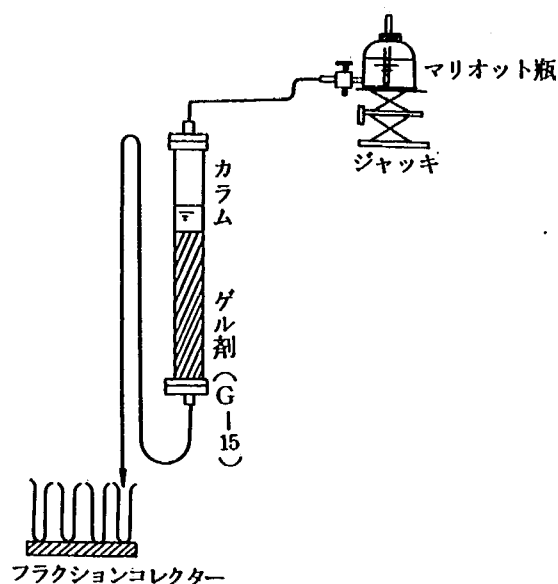


図5-2-3 実験装置



ックスゲル（デキストランゲル）が、その構造中にカルボキシル基を持っているため、それと親和性がある物質は溶出が遅れてくるが、排水中の一般溶解性有機物の分離にセファデックスゲルを用いた研究において、使用されている溶出液を検討すると表5-2-4のようである。後述するが、我々も予備実験で蒸留水、 K_2SO_4 、 $NaCl$ 、 NH_4Cl 等で検討したが、無機塩を添加した場合、染料による着色成分の吸着が目視されるほどあったため、蒸留水を溶出液として用いることとした。濃縮倍率も同様に、予備実験により20倍にすれば、ゲル過により分画した各フラクションの着色度 $(S)_{10}$ 、TOC等が測定可能であると判断されたため、その倍率で濃縮することとした。また、測定項目は、 COD_{Mn} 、TOC、着色度 $(S)_{10}$ 、紫外部吸光度 E_{220} ・ E_{260} 、可視部における最大吸収波長での吸光度とし、各試料について3回分画を行なった。

表5-2-3 セファデックスゲルの特性値¹⁾

タ イ プ	粒 度 μ	Water regain (ml H ₂ O/g 乾燥) Sephadex	ベッド容積 (ml/g 乾燥) Sephadex	分 画 範 囲	
				ペプチドおよび 球状たん白質	デキストラン
Sephadex G-10	40~120	1.0 ± 0.1	2 ~ 3	~ 700	~ 700
Sephadex G-15	40~120	1.5 ± 0.2	2.5 ~ 3.5	~ 1,500	~ 1,500
Sephadex G-25 Coarse	100~300	2.5 ± 0.2	4 ~ 6	1,000 ~ 5,000	100 ~ 5,000
Sephadex G-25 Medium	50~150	2.6 ± 0.2	4 ~ 6	1,000 ~ 5,000	100 ~ 5,000
Sephadex G-25 Fine	20~ 80	2.5 ± 0.2	4 ~ 6	1,000 ~ 5,000	100 ~ 5,000
Sephadex G-25 Superfine	10~ 40	2.5 ± 0.2	4 ~ 6	1,000 ~ 5,000	100 ~ 5,000
Sephadex G-50 Coarse	100~300	5.0 ± 0.3	9 ~ 11	1,500 ~ 30,000	500 ~ 10,000
Sephadex G-50 Medium	50~150	5.0 ± 0.3	9 ~ 11	1,500 ~ 30,000	500 ~ 10,000
Sephadex G-50 Fine	20~ 80	5.0 ± 0.3	9 ~ 11	1,500 ~ 30,000	500 ~ 10,000
Sephadex G-50 Superfine	10~ 40	5.0 ± 0.3	9 ~ 11	1,500 ~ 30,000	500 ~ 10,000
Sephadex G-75	40~120	7.5 ± 0.5	12 ~ 15	3,000 ~ 70,000	1,000 ~ 50,000
Sephadex G-75 Superfine	10~ 40	7.5 ± 0.5	12 ~ 15	3,000 ~ 70,000	1,000 ~ 50,000
Sephadex G-100	40~120	10.0 ± 1.0	15 ~ 20	4,000 ~ 150,000	1,000 ~ 100,000
Sephadex G-100 Superfine	10~ 40	10.0 ± 1.0	15 ~ 20	4,000 ~ 150,000	1,000 ~ 100,000
Sephadex G-150	40~120	15.0 ± 1.5	20 ~ 30	5,000 ~ 400,000	1,000 ~ 150,000
Sephadex G-150 Superfine	10~ 40	15.0 ± 1.5	20 ~ 30	5,000 ~ 400,000	1,000 ~ 150,000
Sephadex G-200	40~120	20.0 ± 2.0	30 ~ 40	5,000 ~ 800,000	1,000 ~ 200,000
Sephadex G-200 Superfine	10~ 40	20.0 ± 2.0	30 ~ 40	5,000 ~ 800,000	1,000 ~ 200,000

表5-2-4 溶 出 液

研 究 者	溶 出 液
2) Zuckerman	蒸 留 水
3) Molof	蒸 留 水
4) 渡 辺	0.025 M NaCl 水溶液
5) 渡 辺	0.25 M NaCl 水溶液
6) 丹 保	蒸 留 水
7) Dewalle	蒸 留 水
8) Lee	蒸 留 水
9) Ganczarczyk	蒸 留 水
10) 宗 宮	K ₂ SO ₄ 水溶液 イオン強度 0.025
11) 合 田 ら	K ₂ SO ₄ 水溶液 イオン強度 0.02
12) 河 原 ら	K ₂ SO ₄ 水溶液
13) 丹 保 ら	蒸 留 水 0.1 N NH ₄ Cl
14) McDonald	蒸 留 水
15) 南 部 ら	蒸 留 水
16) 丹 保 ら	蒸 留 水 0.1 N NH ₄ OH 0.1 N NH ₄ Cl

5-3 実験結果と考察

5-3-1 分画条件等の変化による溶出パターンの相違

ゲル濾過法による溶出パターンは、ゲル剤の種類、溶出液等の実験条件により異なり、標準化した手法がない。ゲルクロマトグラムの再現性の維持、他者の結果との比較検討を考えると標準化が望まれるが、ここではこの実験条件の変化による溶出パターンの相違について検討してみた。

ゲル濾過法の溶質分子の分離機構は、ゲルのもつ網目より大きな分子はゲル粒子内に入ることができず、ゲル粒子の外側の液層を通過してまず最初に溶出され、小さい分子はゲル粒子内に入るが、その程度は分子の大きさと形によって変わる。その結果、分子の大きさ順に溶出される速度が変わり混合物は分離されるのである。しかし、前述した様に現実にはセファデックスゲル剤には極く微量のカルボキシル基を含むために、ゲル実質と解離基との間の相互作用（排除効果）やゲル実質と溶質分子との親和性（吸着効果）などにより現実にはこの溶出理論からはずれる物質がある。従って、これらの効果を低減させるには溶出液のイオン強度を0.02以上にすると言われている¹⁾。そこで、蒸留水、0.025N NaCl 溶液、 K_2SO_4 （イオン強度0.025）、 $0.1N NH_4Cl$ のそれぞれの溶出液中で中部浄化センター2次処理水を試料としてゲル濾過してみた。

その結果の一部を図5-3-1に示す。無機塩を添加した展開液を用いるとかえってゲルへの吸着が起り着色度(S)として発現するピークが殆んどない。その吸着現象は目視されるほどであった。

中部浄化センター2次処理水中の着色成分は、その殆んどが反応染料であり、同染料は綿繊維を染色する染料で、同繊維中の-OH基と反応

して染着し、中性塩（無水芒硝等）を添加するとその反応は促進されと言われている。セファデックスゲルも図5-3-2よりその構造中に多量の-OH基を保有していることを考えると、同様に、塩を添加した展開液を用いると、ゲルとの反応が起り、この様な現象が生じるものとも考えられるが明らかでない。今後、この点を解明する必要があると思われる。

下水中には多種の成分が混在しており、前述したゲルへの親和性がある物質がその量的な差はあるが、存在すると思われる。セファデックスゲルと分子の間に特異な親和性が無ければ、ゲルカラムの全容量に相当する押し出し液量に全不純物成分（溶質）の流出がすべて終るはずである。この時をKd値が1であるとしフラクションの位置をKd値で表わし、 $Kd > 1$ は溶質とゲルの親和性

図5-3-1 展開液によるゲルクロマトグフィーの相違(×10倍)

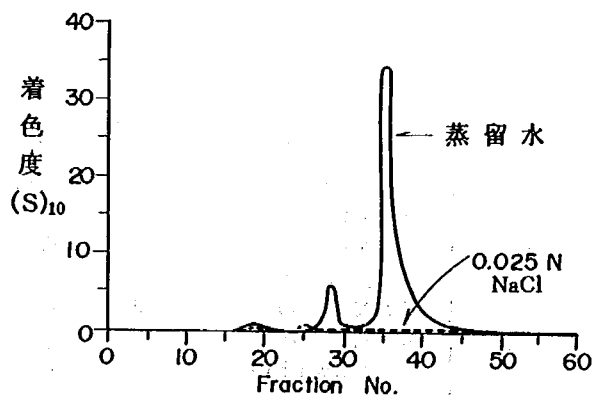
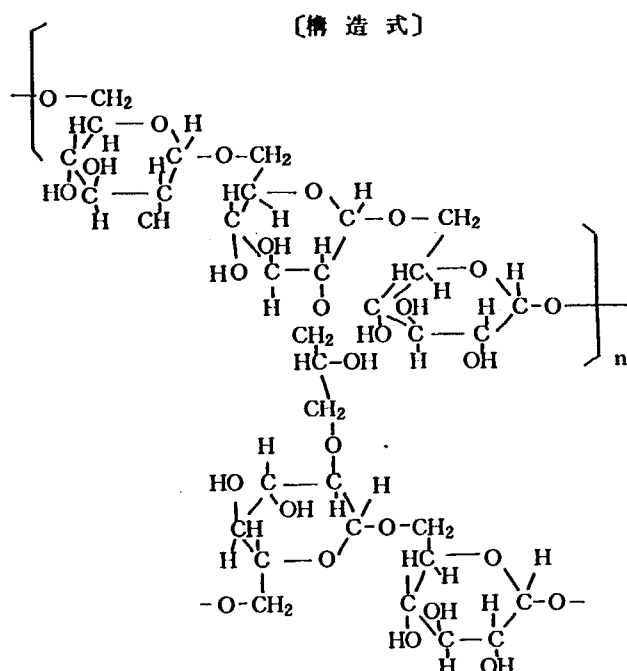


図5-3-2 セファデックスゲル剤の構造



が高いものとして表現することが多くある。実際には $K_d > 1$ の成分の流出がある範囲まで続くのが普通である。水による押し出しを続けても未だ押し出されぬゲルに吸着していると考えられる成分があるので、押し出し液の種類を変えて、多段の押し出しを行い物質収支をあわせかつ溶質の物性を推定することが行な^{16) 17)} われる。丹保らは $K_d = 2$ に達しても流出しない成分に対して $0.1\text{ N NH}_4\text{OH}$ を押し出し液として第2段のクロマトグラムを求め、物質収支を

充分合わせることができたとし、同法の有効性提唱している。

我々も中部浄化センター1次処理水について行なってみた。その結果を図5-3-3に示す。蒸留水で溶出しなく、ゲルに吸着されていたが、 $0.1\text{ N NH}_4\text{OH}$ で押し出される成分が存在していることがわかる。その成分は E_{260} 、 E_{220} 、TOC等で発現しているが、着色度 $(S)_{10}$ では発現していないことから、1次処理水中の着色成分でないことがわかる。また、物質収支でみると、蒸留水押し出しでのTOC収率で93%であり、それに $0.1\text{ N NH}_4\text{OH}$ 押し出しまで加算すると117%となり、100%を超えてしまい問題がある。この原因としては、ゲル中の不純物の溶出、前回試料吸着成分の溶出、測定誤差等が考えられる。

次に充填カラムの長さを変えた場合の溶出パターン変化について検討した結果について述べる。充填高さを40cmと80cmとして、後者は前者より試料添加量、1 Fraction 当りの分取量等を倍量とした。その結果を図5-3-4に示す。試料は中部浄化センター2次処理水である。 E_{220} 、 E_{260} 、着色度 $(S)_{10}$ 、TOCともフラクシヨンの数で1~2の位置のずれはあるが、ピークの数・濃度は殆んど差がないと言える。位置の多少のずれは、図5-2-3の実験装置に示した様に、溶出液流速を自然落差にて調節しているためと思われる。

中部浄化センター2次処理水を試料として、ゲル剤のタイプをかえた場合のゲルクロマトグラムを図5-3-5に示す。

図5-3-3 2段溶出法によるゲルクロマトグラム(×20倍)

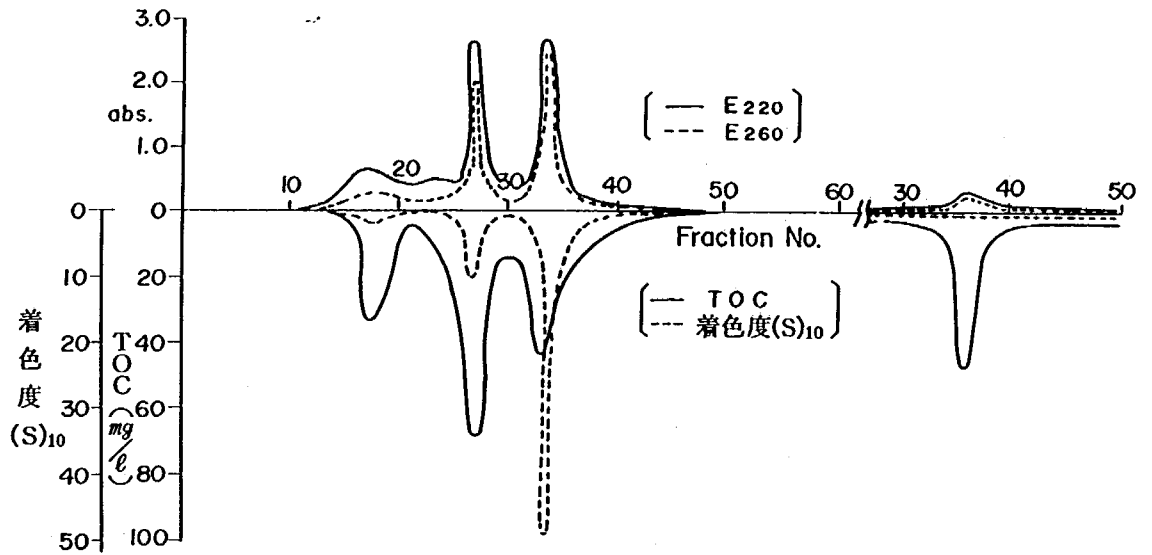


図5-3-4 充填カラム長さの相違によるゲルクロマトグラムの変化(×20倍)

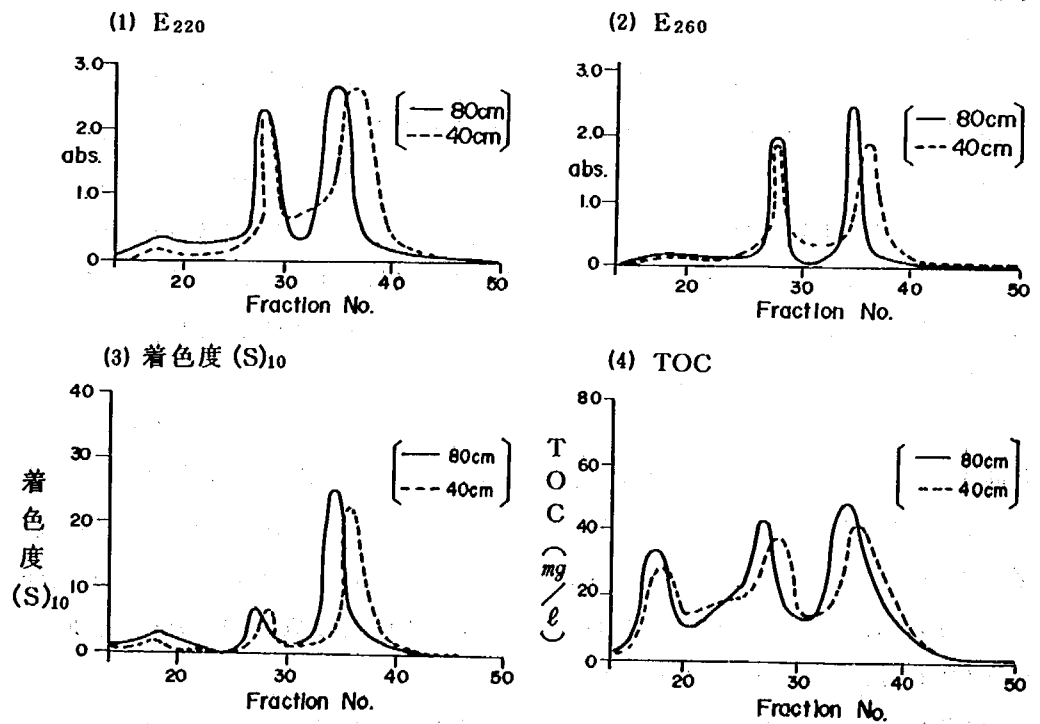
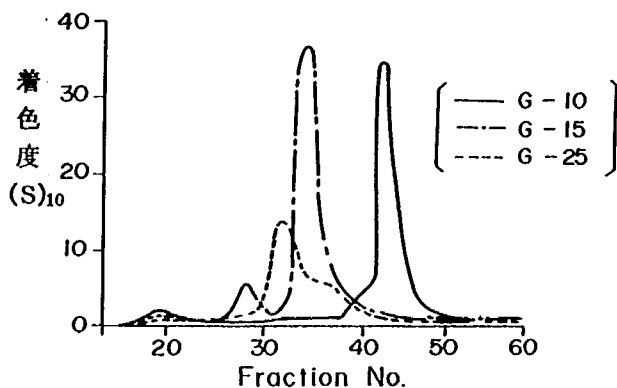


図5-3-5 ゲル剤の種類によるゲルクロマトグラムの相違 (×10倍)



各ゲル剤の分画範囲は前述した表5-2-3に示した通りである。G-15では着色度(S)₁₀としてフラクションNo. 18, 28, 36番前後に計3つのピークが発現するが、G-10, 25では、中間のピークがなくなり、2つしか発現していない。また、G-25では第3のピークの高さが低く、幅が広がっていることからG-25, 10はG-15に比べて分離性が悪いことがわかる。G-10は0~700の分画範囲であることから考えて第2ピークに発現する成分の分子量が700以上であるため第1ピークに含まれてしまい、

逆に、G-25は分画範囲が100~5,000であることから、第2ピークに相当する成分が第3ピークの中に含まれ、かつ、分画範囲が大きいので、ピークの高さが低く、幅が広がったと考えられる。

以上の結果より、溶出液は蒸留水とし、0.1N NH₄OHによる2段押し出し成分には着色度(S)₁₀としては発現していないため、この方法は行わないこととした。また、充填カラムの長さはさして影響がないことが判明したため40cmとし、ゲルタイプは我々の対象としている成分に対しての分離性が良かったのでG-15を用いて以後の実験を行なった。

5-3-2 活性汚泥処理

図5-3-6に染色工場(着色)排水を含む下水を活性汚泥処理した場合のゲルクロマトグラム図5-3-7に一般家庭下水を同様に活性汚泥処理したゲルクロマトグラムを示す。なお、TOC収率で84~109%であった。同図上にブルーデキストラン、B₁₂、KNO₃等の評定物質の溶出位置を示しておいた。また、同実験に供した試料の水質結果は表5-3-1の通りである。なお、排水中に存在する汚濁物質は、粒子径で分類すると懸濁性・コロイド・溶解性物質に大別されるが、ゲル透過は溶解性物質を対象としているので、各排水中にそれがどの程度の割合を占めているか検討する必要がある。

表5-3-1より各排水のD-TOC/TOCは、着色排水を含む下水の1次処理水で56%、2次処理水で87%であり、一般家庭下水の流入水で24%、2次処理水で75%となっている。この結果は一般家庭下水以外は岡部、合田、宗宮らの報告と合致する。同排水だけがなぜ溶解性物質の割合が低かったのか、その原因は明らかでない。

濃縮過程での溶解性有機物が量的に保存されているか、逕過水に対する濃縮逕過水の割合をTOC

表 5-3-1 ゲル濾過に供した試料

			着色度 (S) ¹⁰	着色度 (I) ¹⁰	T O C (mg/L)	原水の T O C に対する割合(%)
着色排水を含む下水	1次処理水	原水	—	8.5	7.1	—
		濾過水 (0.45 μ)	2.8	—	4.0	5.6%
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	32.0	—	58.5	4.1% (7.3)
	2次処理水	原水	—	3.1	2.3	—
		濾過水 (0.45 μ)	2.4	—	2.0	8.7%
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	28.0	—	28.7	6.2% (7.2)
一般家庭下水	流入水	原水	—	6.8	4.0	—
		濾過水 (0.45 μ)	1.9	—	9.6	2.4%
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	18.5	—	16.2	2.0% (8.4)
	2次処理水	原水	—	0.9	6.4	—
		濾過水 (0.45 μ)	0.7	—	4.8	7.5%
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	11.0	—	73.2	5.7% (7.6)

※ () 内の数値は、濃縮濾過水 / (濾過水 $\times 20$) $\times 100$ 値を示す。

でみると 7.2~8.4% となっている。¹⁸⁾ 岡部らは最初沈殿池越流水で 9.1%，生物処理水で 6.0% で処理が進む程（有機物量が少ない程）保有率が低くなると報告しているが、我々の結果ではほぼ同じ程度の保有率であった。また、この濃縮過程で生成する沈殿物について、⁴⁾ 渡辺は無機塩類の濃縮に由来した Ca 塩などであるとし、その際に有機物が共沈し、一部沈殿物として除去され、さらにこの有機物は高分子量の有機物であるとし、¹⁸⁾ 岡部らは Na、Cl 元素が多いことから、沈殿物は塩化ナトリウムとして存在していると報告している。

いずれにしてもこれら沈殿物は無機塩類が主体で、これに一部有機物が共沈して、この様なロスが生じるのであろう。

¹⁷⁾ 丹保らは、一般に極めて複雑な組成を有していると考えられる生下水もセファデックスゲル G-15 を用いて、充填高さ 90 cm、カラム内径 2.5 ϕ 、試料添加量 1.0 ml、1 Fraction 量 10 ml、溶出液流速 7.0 ml/hr の実験条件でゲル濾過すると水押し出しのフラクション番号 19~20、26~27、30~31、35~36、40~41、0.1N NH₄OH 押し出しフラクション番号 39 付近にピー

図5-3-6 着色排水を含む下水処理場の1次処理水及び2次処理水のゲルクロマトグラム

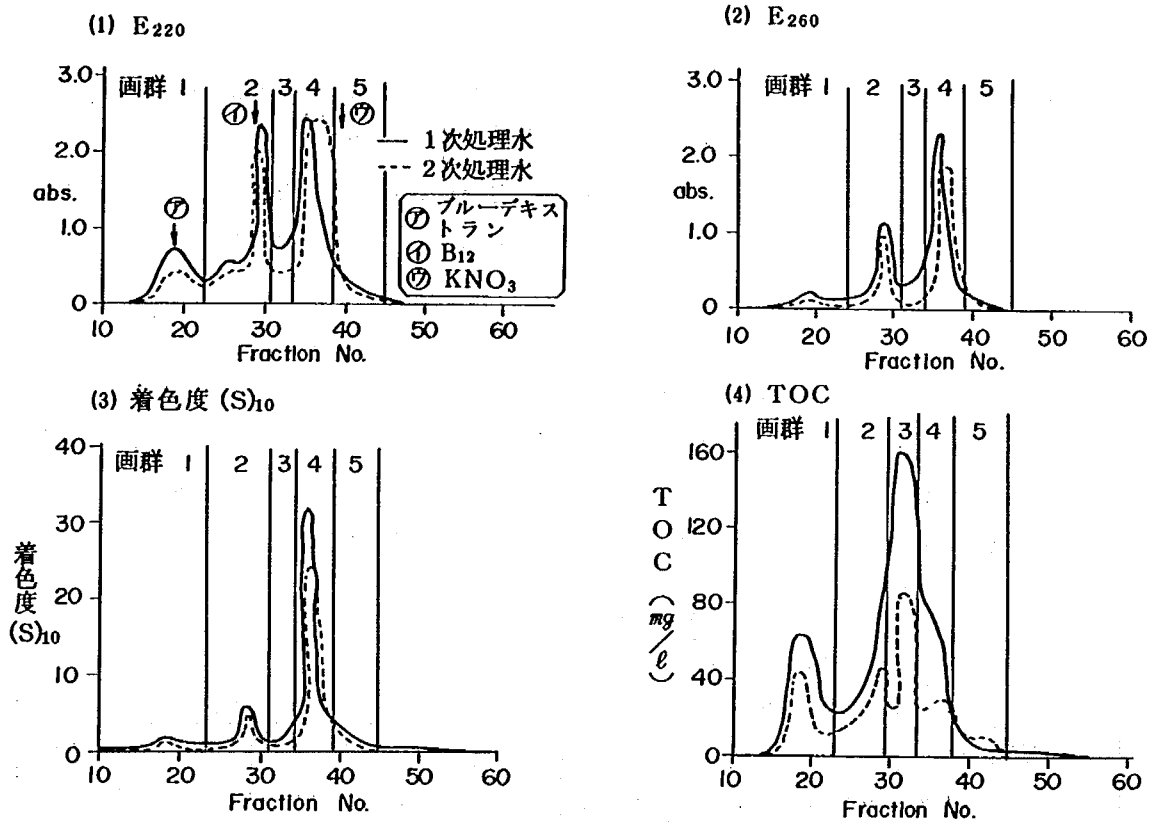
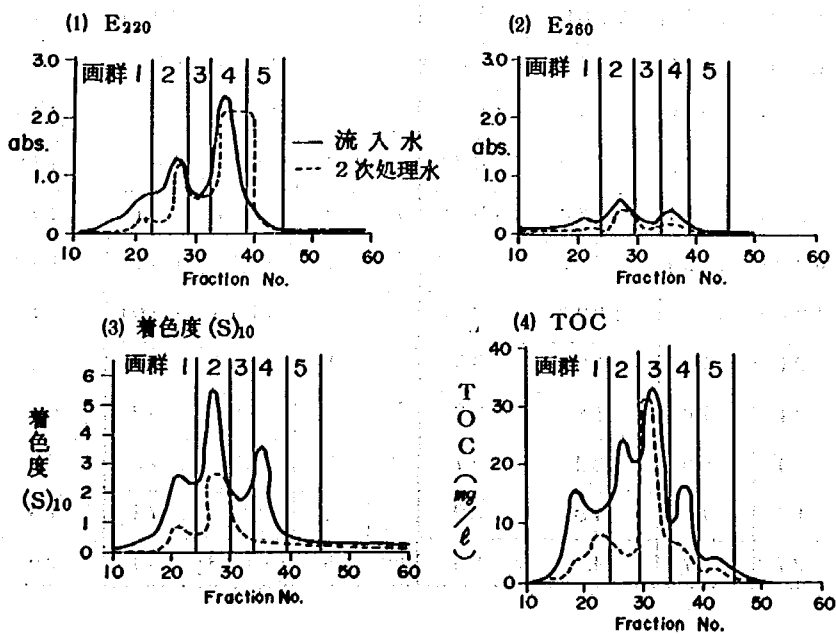


図5-3-7 一般家庭下水単独処理場の流入水及び2次処理水のゲルクロマトグラム



クを持つ6つの画群に分割して表示でき、この分画が水質の変換性をよく示すと報告している。図5-3-6~7より明らかな様に、我々の結果もこの溶出パターンに類似している。しかし、渡辺⁴⁾、宮宗¹⁹⁾、河原¹²⁾らの下水2次処理水のゲルクロマトグラムと比較するとその溶出パターンの差異が大きい。使用されたゲルが同一であるにもかかわらず違いが生じるのは溶出液の違いによると思われる。前述した様に、真柄²⁰⁾により指摘された手法の統一ということの重要性が改めて認識される。従って、我々は丹保¹⁶⁾らと同様に水押し出しの5画群に分画して考察することとした。しかし、前述した予備実験の結果より0.1N NH₄OH押し出しは着色度(S)₁₀としては発現しなかったので行なわなかった。

表5-3-2に各群の積分値を示す。前述した図5-3-6~7より着色排水を含有する場合も家庭下水単独の場合もE₂₂₀、E₂₆₀、着色度(S)₁₀、TOCとも画群1、2、4にピークを示すほぼ同じ溶出パターンを示している。しかし、着色排水を含有する下水のTOCに関しては、その発現量が多いため画群2~4がつながっている特異的な溶出パターンとなっている。着色排水を含有する下水の1次処理水と一般家庭下水単独下水の流入水と対比してみると、着色度(S)₁₀としては前者は

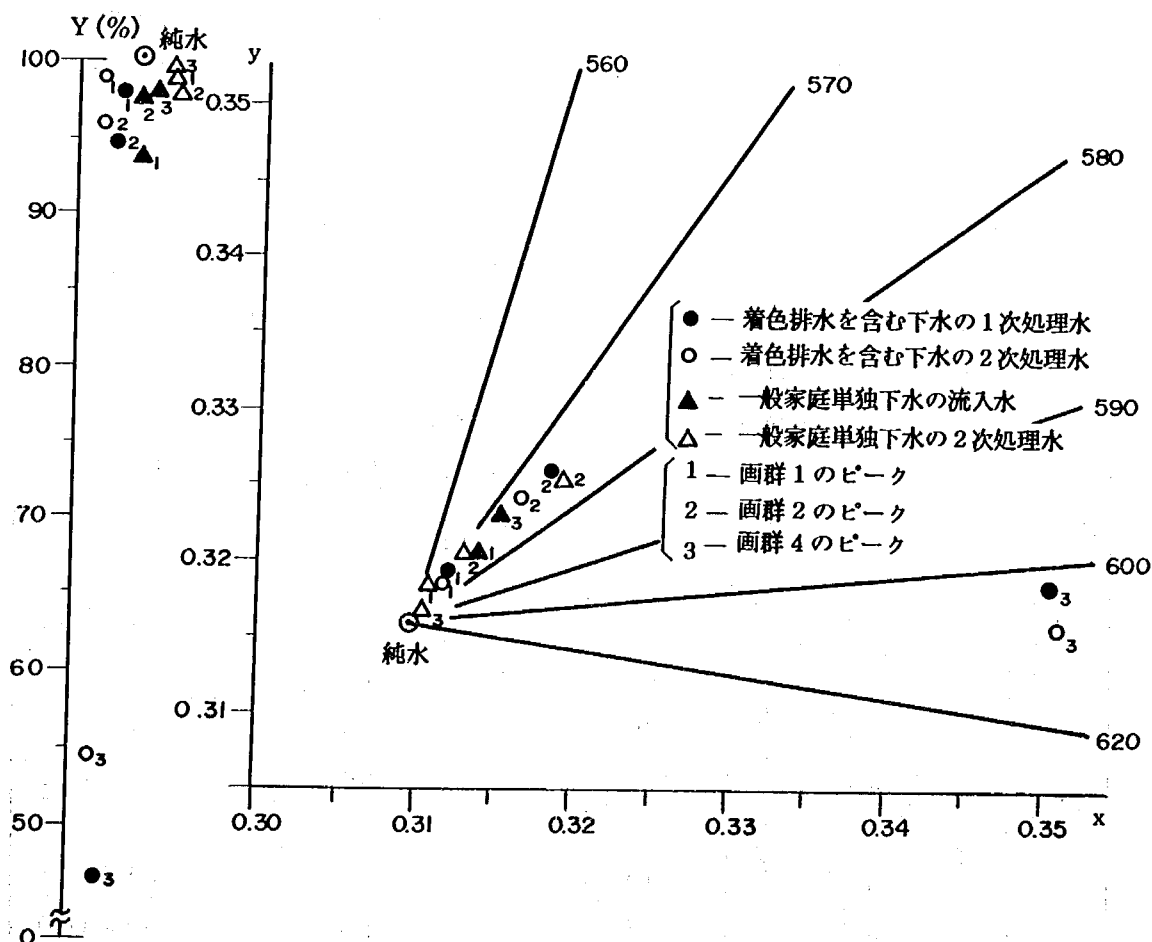
表5-3-2 各画群の積分値

着色排水を含有する下水の場合						一般家庭下水の場合					
	画群	E ₂₂₀	E ₂₆₀	着色度(S) ₁₀	TOC		画群	E ₂₂₀	E ₂₆₀	着色度(S) ₁₀	TOC
1次処理水	1	4.075	1.480	10.43	166	流入水	1	4.567	1.696	18.58	62.8
	2	6.999	2.939	13.34	218.5		2	5.612	2.391	22.14	71.2
	3	4.127	2.172	4.90	244.0		3	4.996	1.218	9.58	42.4
	4	7.060	5.404	72.80	82.5		4	7.137	2.091	7.27	24.8
	5	1.660	0.677	12.64	165.0		5	1.822	0.570	2.05	9.2
2次処理水	1	3.239	1.258	9.20	105.5	2次処理水	1	1.517	0.646	8.85	25.2
	2	5.511	2.732	10.99	82.5		2	3.972	1.614	8.88	51.6
	3	2.718	0.771	3.33	105.0		3	3.387	0.672	2.53	28.0
	4	8.224	4.554	59.38	50.0		4	8.64	0.613	1.93	8.80
	5	1.209	0.652	12.02	30.5		5	4.155	0.300	1.45	5.20
除去率	1	21	15	12	36	除去率	1	67	62	52	60
	2	21	70	18	62		2	29	32	60	28
	3	34	65	32	57		3	32	45	74	34
	4	-16	16	18	39		4	-21	71	73	65
	5	27	3.7	4.9	-8.5		5	-12.8	4.7	2.9	4.3

後者より画群1, 2, 3の発現量は少なく, 画群4, 5の発現量ははるかに多くなっている。これは, 図5-3-8の色度図から色相が赤色であることから工場排水中の染料(主として反応染料)によるものと考えられる。また, TOCは前者の方が全画群とも多い発現量を示しているが, これも同様な理由によると推測される。従って, 工場排水(染色排水)が混入することにより, 着色度(S_{10})としては画群4, 5, TOCとしては全画群の発現量が多くなることがわかる。

これら下水を活性汚泥処理すると, 着色度(S_{10})としては家庭下水単独の場合は全画群にわたってある程度除去されているが, 着色排水を含有する場合には全画群とも低い除去率を示している。前述した様に, 画群4に関しては工場排水が混入していることを考えれば理解できる。しかし, 画群1, 2に関しては図5-3-8の色度図より家庭下水単独の場合とほぼ同様であることから, この様に除去が悪くなったことが理解しがたい。TOCに関して, 着色排水が含有する場合の方が両画

図5-3-8 活性汚泥処理の各群ピークの色度図



群の発現量が多いことを考えると、着色排水中にも画群1, 2へ発現する着色成分があるのかもしれないが、その原因は明らかでない。また、 E_{220} としての画群4, 5の発現量が、両ケースとも活性汚泥処理されると増大しているが、これは無機・有機性窒素の硝化作用により代謝産物として $NO_3^- - N$, $NO_2^- - N$ が増大するためである。

17)
丹保らは、 E_{260} を発現しない溶解性TOC成分を良く除去し、 TOC/E_{260} 比が30~50とあったあたりで平衡に達し、一方、 E_{260} を発現する溶解性TOC成分の除去性は僅かである。従って、第3画群を中心に存在する糖類、有機酸などを含む E_{260} 無発現のTOC成分が主として除去の対象となると報告しているが、我々の結果ではTOC除去に関しては着色排水を含有する場合は画群2, 3, 家庭下水単独の場合は画群1, 4の除去率が良く、他画群は両ケースともほぼ同じ除去率の30%前後である。従って、着色排水を含む場合は画群3のほか画群2も有効であり、家庭下水単独の場合は、丹保ら¹⁷⁾の解析結果ほどその有効性を見い出せなかった。

5-3-3 3次処理

着色排水を含む下水の2次処理水中に残存している着色分の除去を目的として、凝集沈澱（硫酸バンドと消石灰）、活性炭吸着、オゾン酸化処理等の3次処理を行なった場合、各プロセスがどのような機能を持っているか、ゲル濾過法により検討してみた。

(1) 凝集沈澱処理

凝集沈澱処理は、硫酸バンドと消石灰について、各々の添加量を600mg/Lで行なった。実験に供した試料の水質を表5-3-3、ゲルクロマトグラムを図5-3-9、同ゲルクロマトグラムの各画群の積分値を表5-3-4に示す。なお、画群数は、前述した活性汚泥処理の場合と同じく5群とし、ゲル濾過のTOC収率は71~88%であった。

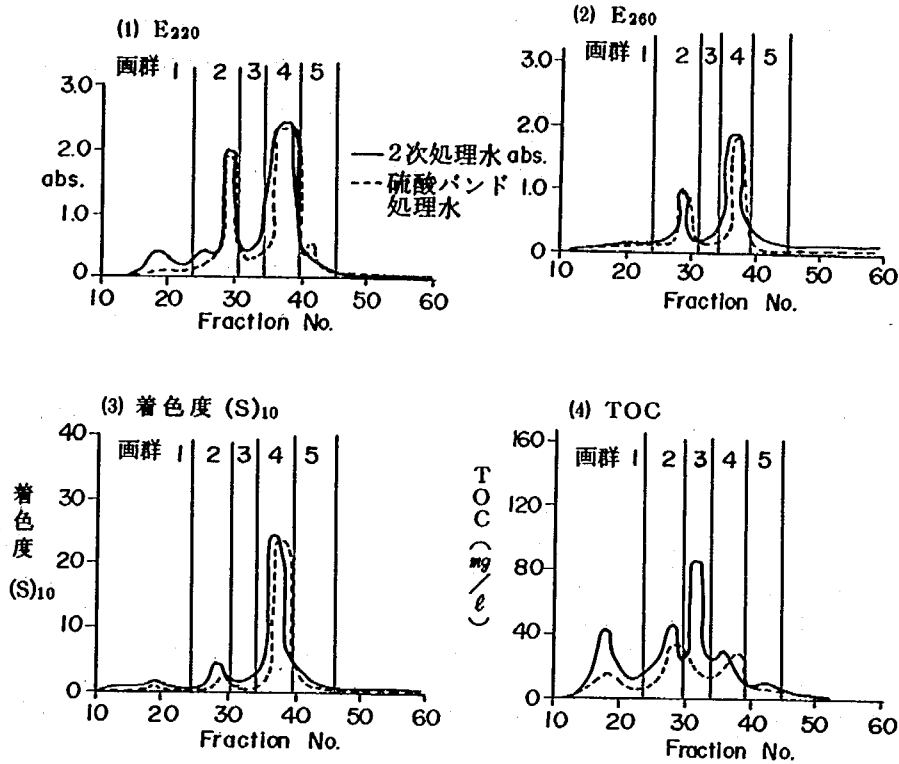
表5-3-3 実験に供した試料の水質

			着色度(S) ₁₀	着色度(T) ₁₀	TOC (mg/L)	原水のTOC に対する割合 (%)
活性汚泥水	2次処理水	原水	—	3.1	23	—
		濾過水 (0.45μ)	2.4	—	20	87%
		濃縮濾過水 (0.45μ)	28.0	—	287	62% [*] (72)
凝集沈澱処理水	硫酸バンド	原水	—	2.1	14	—
		濾過水 (0.45μ)	2.0	—	13	93%
		濃縮濾過水 (0.45μ)	23.8	—	196	70%(75)
	消石灰	原水	—	2.1	17	—
		濾過水 (0.45μ)	1.6	—	14	82%
		濃縮濾過水 (0.45μ)	15.7	—	205	60%(73)

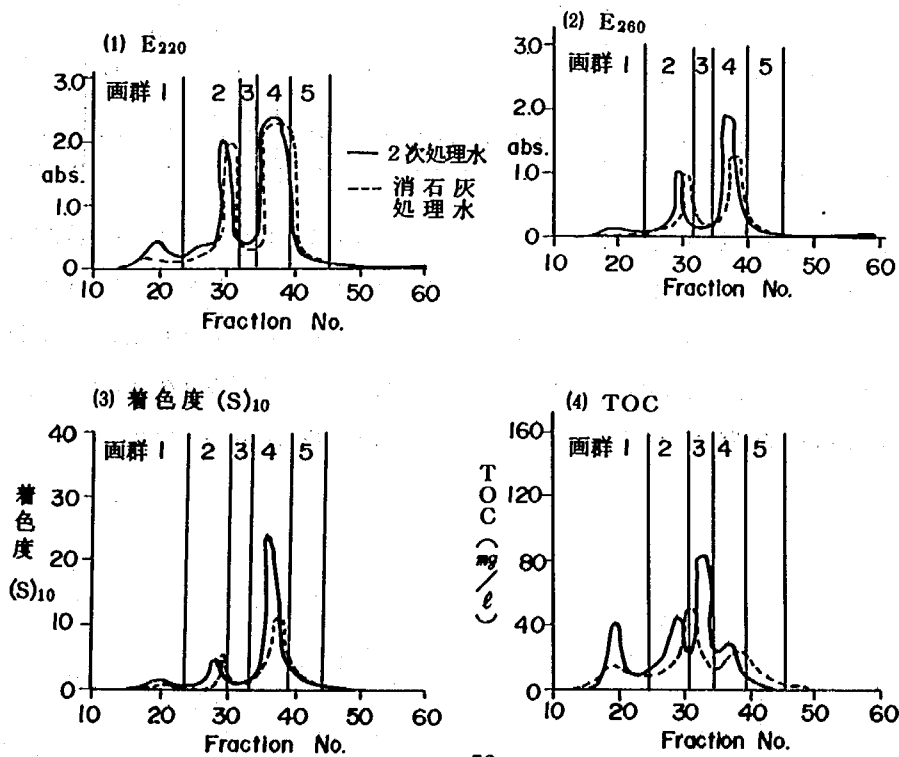
※ ()内の数値は、濃縮濾過水/(濾過水×20)×100値を示す。

図5-3-9 凝集沈殿処理のゲルクロマトグラム

(1) 硫酸バンド処理水



(2) 消石灰処理水



2次処理水を凝集沈殿処理すると、硫酸バンドで着色度(T)₁₀除去率32%、着色度(S)₁₀除去率17%、TOC除去率39%、消石灰で着色度(T)₁₀除去率32%、着色度(S)₁₀除去率33%、TOC除去率26%の値が得られており着色度除去は消石灰の方が良く、TOC除去は硫酸バンド²¹⁾の方が優れている。これは、昭和51年度実験結果と同様な傾向を示している。また、各処理水を²¹⁾ろ過、濃縮等の処理をほどこすことにより、TOCとして60~70%のロスが生じている。

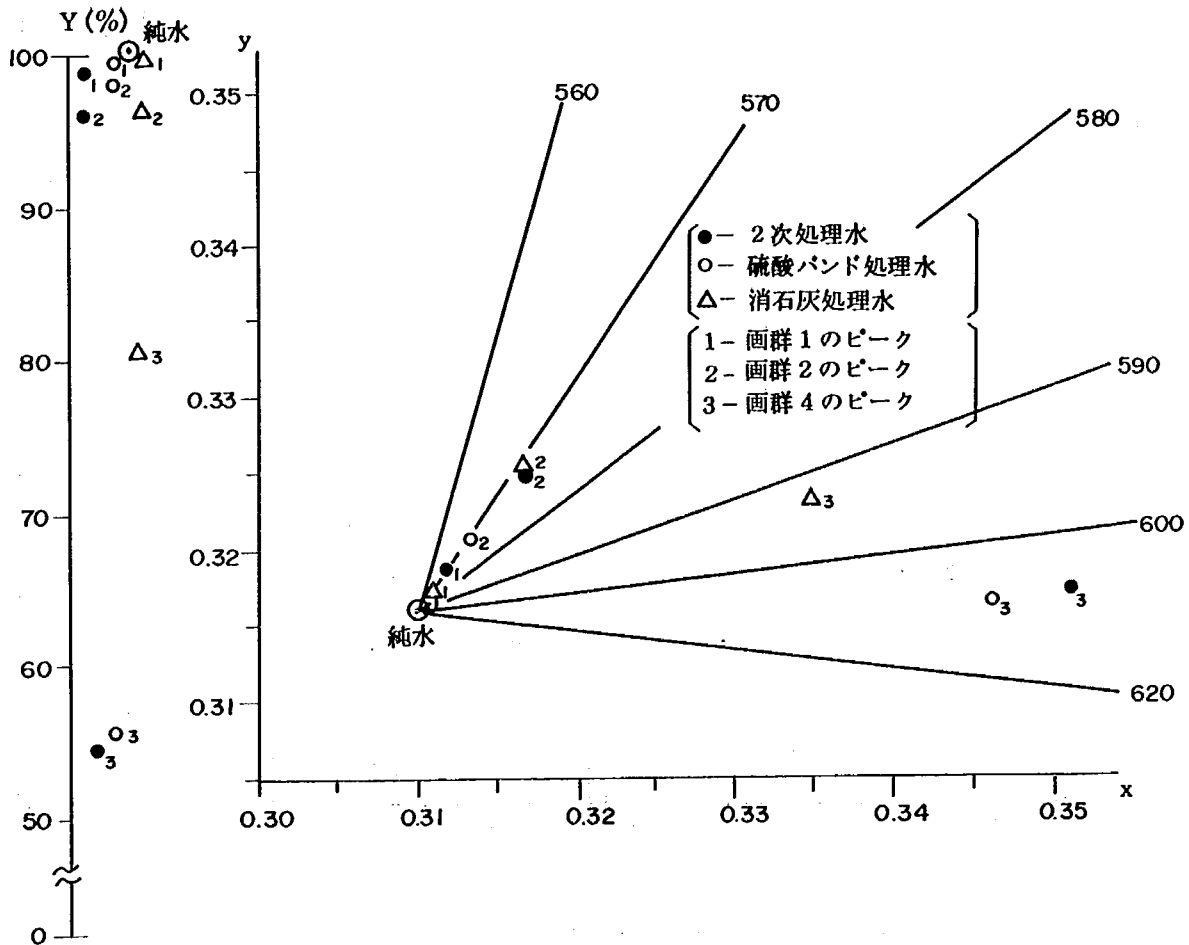
図5-3-9より、E₂₂₀、E₂₆₀、着色度(S)₁₀は画群1、2、4、TOCは1、2、3、4に各ピークを示している2次処理水を硫酸バンド及び消石灰で凝集沈殿処理しても、E₂₂₀、E₂₆₀、着色度(S)₁₀、TOCとも画群1、2、4にピークを示している。表5-3-4の各群の積分値及び除去率より、両処理水の着色度(S)₁₀、TOCとも画群1、3の除去率が良いが、画群1は分子量1500以上の溶解性有機成分が溶出される高分子の画群であるが、凝集沈殿処理がこの画群の

表5-3-4 各画群の積分値及び除去率

	2次処理水					硫酸バンド処理水					除去率(%)				
	画群2	2	3	4	5	画群1	2	3	4	5	画群1	2	3	4	5
着色度(S) ₁₀	9.20	10.99	3.33	59.38	12.02	3.31	5.72	1.45	57.68	8.85	64	48	56	3	26
TOC	105.5	82.5	155.0	550.0	30.5	54.5	80.0	30.0	46.0	23.5	48	3	81	8	23
	2次処理水					消石灰処理水					除去率(%)				
	画群1	2	3	4	5	画群1	2	3	4	5	画群1	2	3	4	5
着色度(S) ₁₀	9.20	10.99	3.33	59.38	12.02	3.53	10.91	1.93	40.70	7.17	64	7	42	31	40
TOC	105.5	82.5	155.0	50.0	30.5	58.0	74.0	48.5	40.0	23.5	45	10	69	20	23

除去に有効であることがわかる。これらの点は丹保らと一致する。しかし、画群3の除去率が良いことについては相反するがその原因については明らかでない。また、硫酸バンド、消石灰とも画群4の除去率は悪いが、悪いながら消石灰の方が良くなっており、同画群が染色工場排水の着色成分が溶出する画群であることを考えれば、凝集沈殿処理では良い脱色率を得られないながらも、凝集剤としては消石灰の方が優れていた昭和51年度実験と一致する結果となっている。

図5-3-10 凝集沈殿処理の各群ピークの色度図



(2) オゾン酸化処理

オゾン酸化処理は反応オゾン量が約2, 4, 8 mg/l となる様に処理し、それらをゲル透過にかけた。各実験に供した試料の水質を表5-3-5, ゲルクロマトグラムを図5-3-11, 各画群の積分値及び除去率を表5-3-6に示す。画群数は5群とし、ゲル透過のTOC収率は72~88%であった。

表5-3-5により2次処理水をオゾン酸化処理することにより、反応オゾン量1.7 mg/l で着色度(T_{10})除去率35%, 着色度(S_{10})除去率25%, 3.6 mg/l で着色度(T_{10})除去率48%, 着色度(S_{10})除去率38%, 7.5 mg/l で着色度(T_{10})除去率71%, 着色度(S_{10})除去率67%の値が得られているが、TOC除去率は反応オゾン量7.5 mg/l でも35%しか得られていなく、オゾン酸化

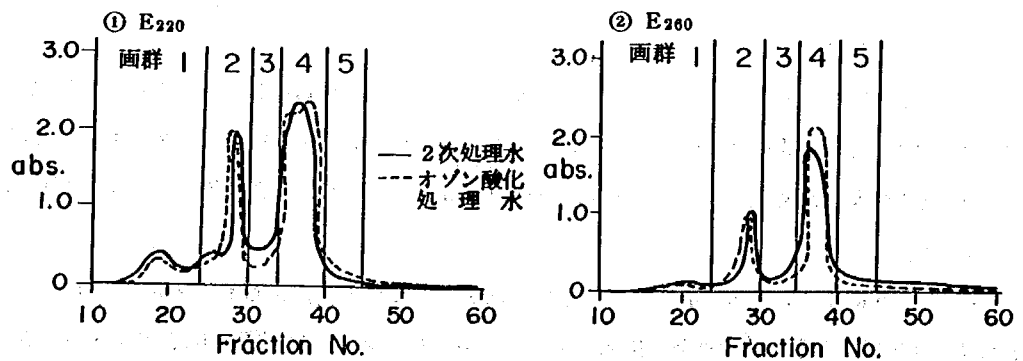
表 5 - 3 - 5 実験に供した試料の水質

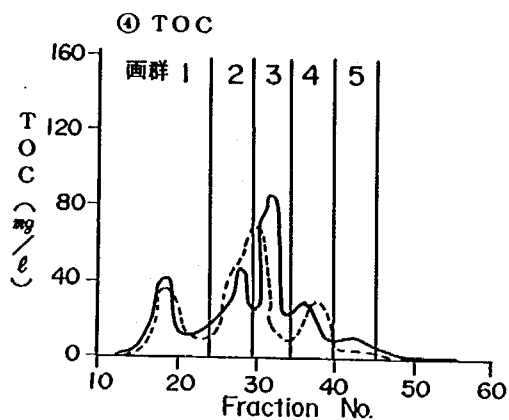
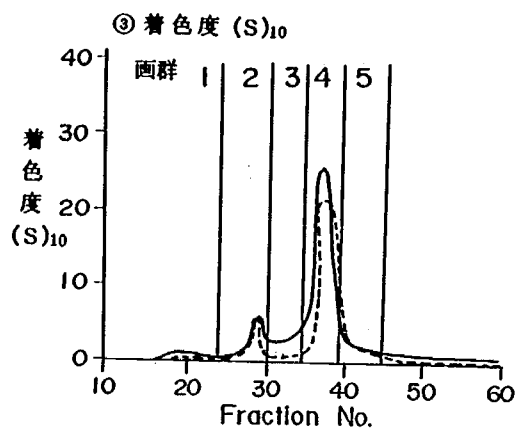
			着色度(S) ₁₀	着色度(T) ₁₀	TOC (mg/L)	原水の TOC に対する割合 (%)
活性汚泥処理水	2 次 処 理 水	原 水	—	3.1	2.3	—
		ろ 過 水 (0.45 μ)	2.4	—	2.0	87%
		濃 縮 ろ 過 水 (0.45 μ)	28.0	—	28.7	62% (72)
オゾン酸化処理水	反応オゾン量 1.7 mg/L	原 水	—	2.0	1.9	—
		ろ 過 水 (0.45 μ)	1.8	—	1.8	95%
		濃 縮 ろ 過 水 (0.45 μ)	25.7	—	25.9	68% (72)
	反応オゾン量 3.6 mg/L	原 水	—	1.6	1.8	—
		ろ 過 水 (0.45 μ)	1.5	—	1.7	94%
		濃 縮 ろ 過 水 (0.45 μ)	19.4	—	24.8	69% (73)
	反応オゾン量 7.5 mg/L	原 水	—	0.9	1.5	—
		ろ 過 水 (0.45 μ)	0.8	—	1.4	93%
		濃 縮 ろ 過 水 (0.45 μ)	11.1	—	22.5	75% (80)

※ () 内の数値は、濃縮ろ過水 / (ろ過水 × 20) × 100 値を示す。

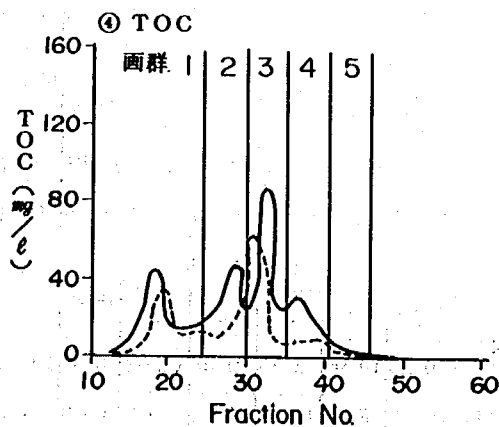
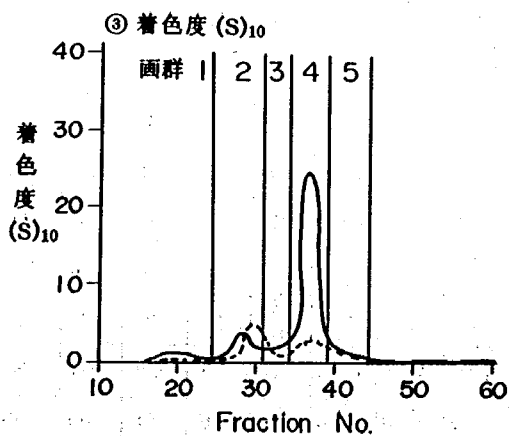
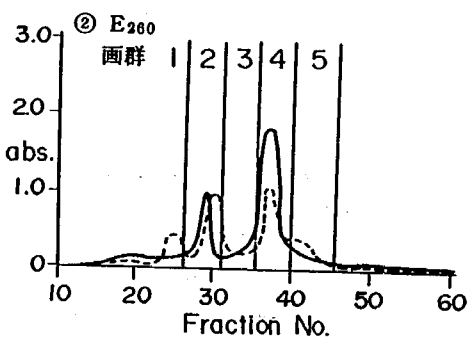
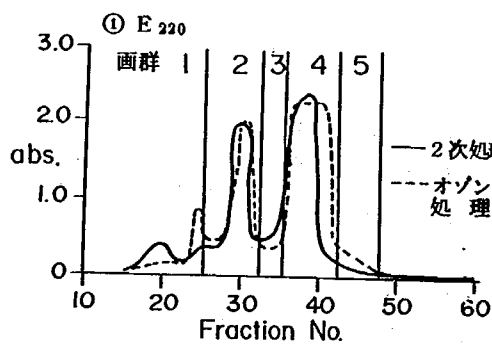
図 5 - 3 - 11 オゾン酸化処理のゲルクロマトグラム

(1) 反応オゾン量 — 1.7 mg/L





(2) 反応オゾン量 — 3.6 mg/l



(3) 反応オゾン量 - 7.5 mg/l

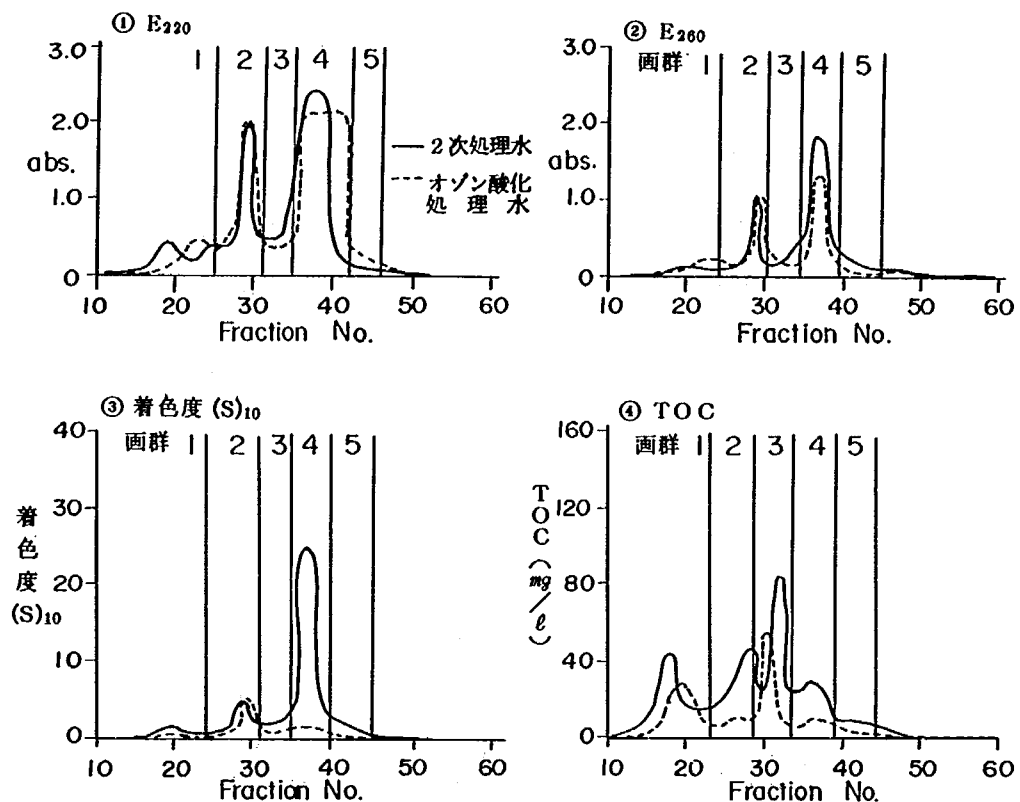


表 5-3-6 各画群の積分値及び除去率

	2 次 処 理 水					オゾン酸化処理水 反応オゾン量 1.7 mg/l					除 去 率 (%)				
	画群 1	2	3	4	5	画群 1	2	3	4	5	画群 1	2	3	4	5
着色度 (S) ₁₀	9.20	10.99	3.33	59.38	12.02	6.94	14.74	3.00	46.60	9.58	25	-34	10	22	20
TOC	105.5	82.5	155.0	50.0	30.5	92.5	73.5	97.0	42.5	15.5	12	11	37	15	49
	2 次 処 理 水					オゾン酸化処理水 反応オゾン量 3.6 mg/l					除 去 率 (%)				
	画群 1	2	3	4	5	画群 1	2	3	4	5	画群 1	2	3	4	5
着色度 (S) ₁₀	9.20	10.99	3.33	59.38	12.02	11.91	12.44	3.78	7.55	4.68	-29	-13	-14	87	61
TOC	105.5	82.5	155.0	50.0	30.5	83.6	90.4	58.8	21.8	10.4	21	-10	62	56	66
	2 次 処 理 水					オゾン酸化処理水 反応オゾン量 7.5 mg/l					除 去 率 (%)				
	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5
着色度 (S) ₁₀	9.20	10.99	3.33	59.38	12.02	5.92	10.16	4.07	3.73	1.55	36	8	-22	94	87
TOC	105.5	82.5	155.0	50.0	30.5	68.8	77.2	55.8	20.0	13.6	35	6	64	60	55

処理法が着色度除去に適した方法であるという、今までの実験結果と同様なことを示している。これらの各試料をゲル透過して得られた図5-3-11のゲルクロマトグラム及び表5-3-6の画群の積分値及び除去率よりオゾン酸化処理をすると、着色度(S)₁₀としては、画群1, 2, 3は殆んど除去されていないが、画群4, 5は反応オゾン量が増加するに従い除去されており、オゾン酸化処理法が同画群の着色成分の除去に有効であることがわかる。前述した様に同画群成分は染色工場排水中の着色成分であることを考えれば、この結果は今まで我々の行なって来た実験結果を裏付けている。また、TOCとしては画群1, 2はあまり除去されなく、画群3, 4, 5は着色度(S)₁₀ほどではないが、反応オゾン量が増加するに従い、除去されている。¹⁸⁾岡部らはし尿を生物処理・凝集沈澱処理を経て残留し低分子領域(画群4)の着色有機物をオゾン酸化処理すると、オゾンの作用は発色基・二重結合の構造変化のみに及ぼされ、その結果無色化するが、有機物としては残存するため、このプロセスは除去プロセスとして位置づけるべきでなく、残留有機物の質変換プロセスとして位置づける必要があると報告している。しかし、我々の結果からは画群3, 4, 5のTOC成分も除去されていることから異なっている。この原因としてはし尿と下水との差、このプロセスの位置づけの相違及び着色成分の違い等などが考えられるが、今後この点を解明する必要がある。また、¹⁹⁾宗宮らはG-25を尺度として、下水生物処理水中の有機物のうち、分子量5000相当以上のものが、オゾンにより酸化分解し、分子量1000相当のものへ低分子化すると報告しているが、図5-3-11の結果より、我々の場合も画群1のピークの位置がオゾン酸化することにより低分子側に移動する傾向が見られることから、同様なことが起ったと推測される。

画群4のE₂₂₀を見るとオゾン酸化処理することにより発現量が増大しているが、これは2次処理水中の窒素分がさらに酸化されてNO₂-N, NO₃-Nになったためと思われる。

図5-3-12に各画群のピークの色度図を示す。赤色を呈している画群4のピークは、オゾン酸化処理されることにより、刺激純度が減少し、明度が増加して脱色され色相が黄色に変化しているが黄色を呈している画群1, 2は刺激純度、明度が殆んど変化なく除去され難いことがわかる。これは前述した様に、画群4が染色工場排水中の着色成分であり、同成分がオゾン酸化処理されやすいことを示している。

(3) 活性炭吸着処理

活性炭吸着処理水は前述した3-3-1の破過曲線を求める連続通水実験プラントより、通液倍数の違う3試料を採取し、ゲル透過にかけた。実験に供した試料の水質を表5-3-7、ゲルクロマトグラムを図5-3-13、各画群の積分値を表5-3-8に示す。TOC収率は74~92%であった。

図5-3-12 オゾン酸化処理の各群ピークの色度図

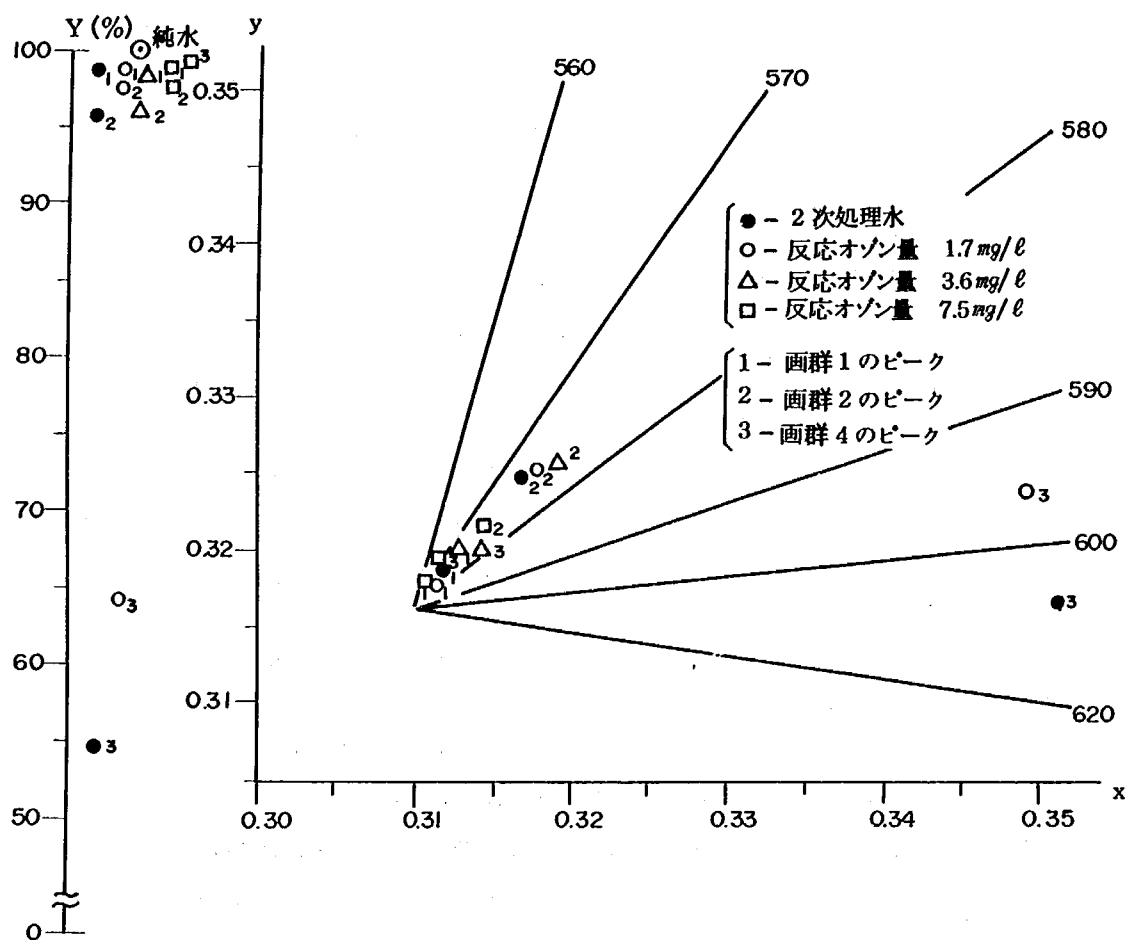


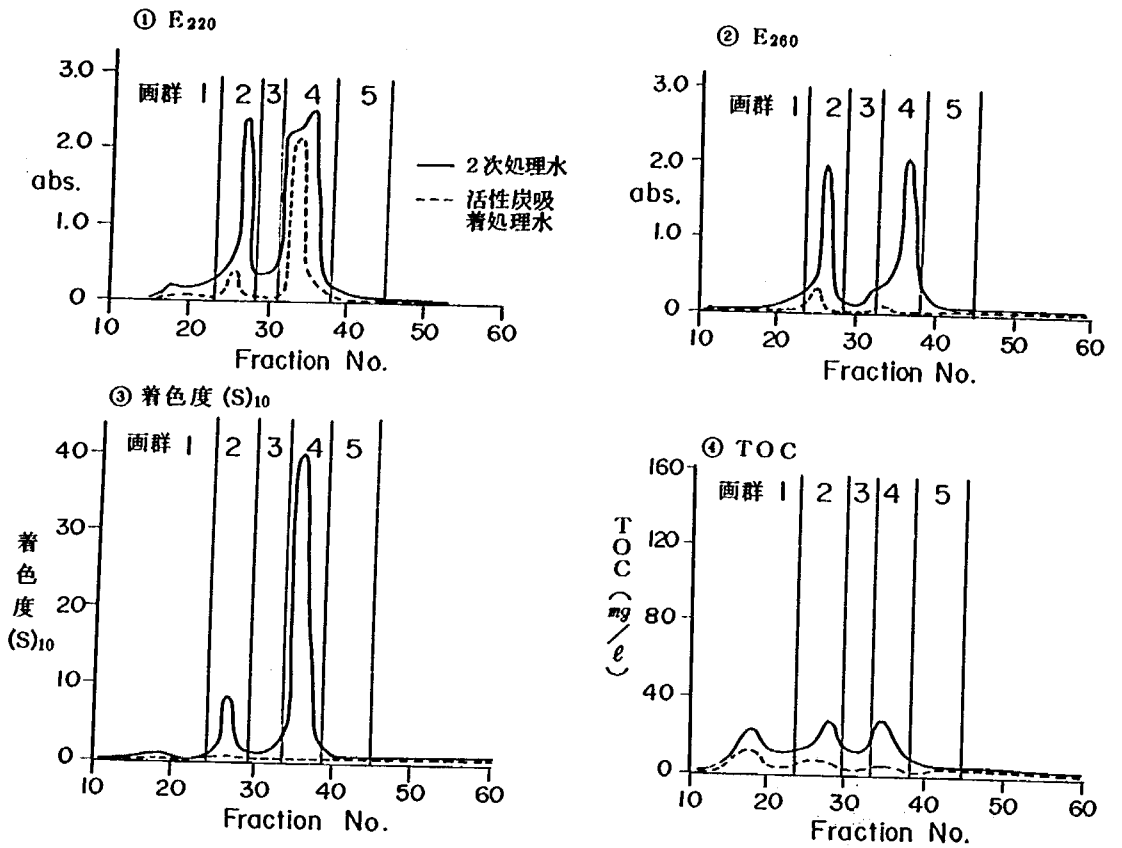
表 5 - 3 - 7 実験に供した試料の水質

			着色度 (S) 10	着色度 (I) 10	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	原水のTOC に対する割合
活性汚泥	2次処理水	原水	—	2.8	—	—	—
		濾過水 (0.45 μ)	1.5	—	10.5	—	—
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	28.0	—	141	—	— (67)
活性炭吸着	通液 4000 L/t-c	原水	—	0.8	—	—	—
		濾過水 (0.45 μ)	0.2	—	1.9	—	—
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	0.9	—	34	—	— (89)
活性汚泥	2次処理水	原水	—	3.0	37.0	25.4	—
		濾過水 (0.45 μ)	2.4	—	28.0	23.0	76%
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	30.1	—	390	354	53% (70)
活性炭吸着	通液 6840 L/t-c	原水	—	—	—	—	—
		濾過水 (0.45 μ)	1.1	—	16.0	9.7	—
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	18.1	—	250	166	— (78)
活性汚泥	2次処理水	原水	—	2.8	20.0	21.0	—
		濾過水 (0.45 μ)	2.7	—	18.0	19.0	90%
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	32.0	—	265	24	66% (74)
活性炭吸着	通液 10284 L/t-c	原水	—	2.5	14.0	17.0	—
		濾過水 (0.45 μ)	2.4	—	13.0	16.6	93%
		濃縮濾過水 (0.45 μ)	22.6	—	206	214	74% (79)

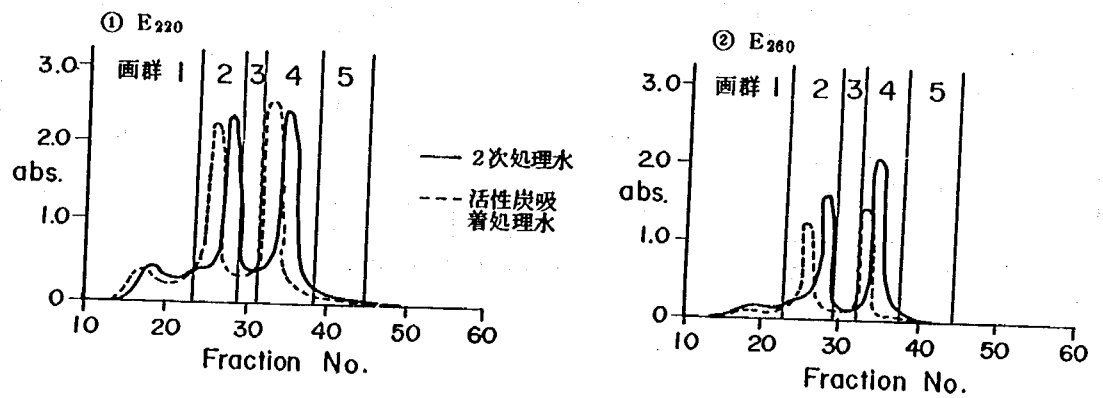
※ () 内の数値は、濃縮濾過水 / (濾過水 $\times 20$) $\times 100$ 値を示す。

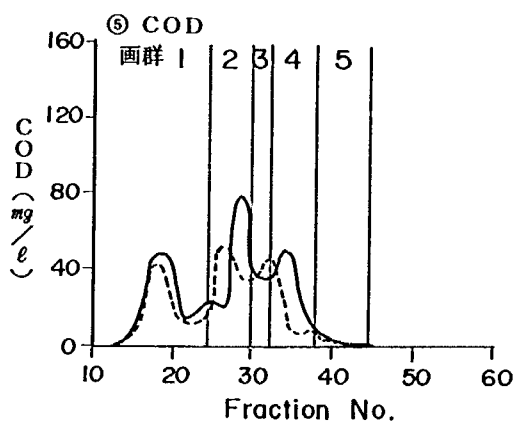
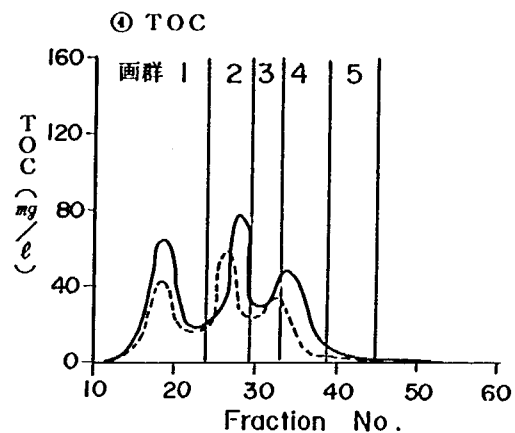
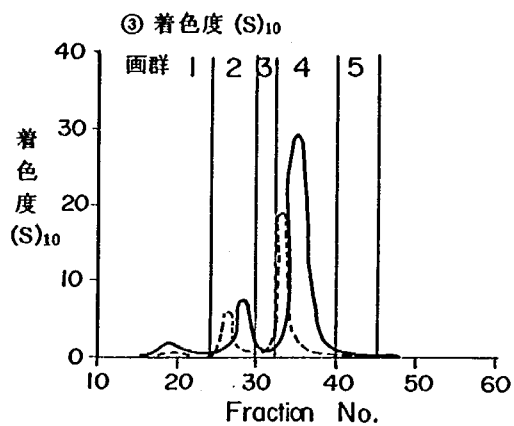
図5-3-13 活性炭吸着処理のゲルクロマトグラム

(1) 通液倍数 4,000 ℓ/ℓ -c

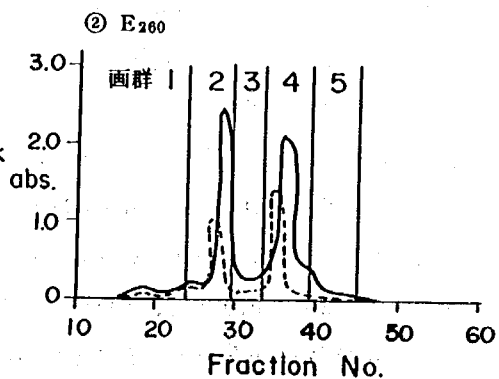
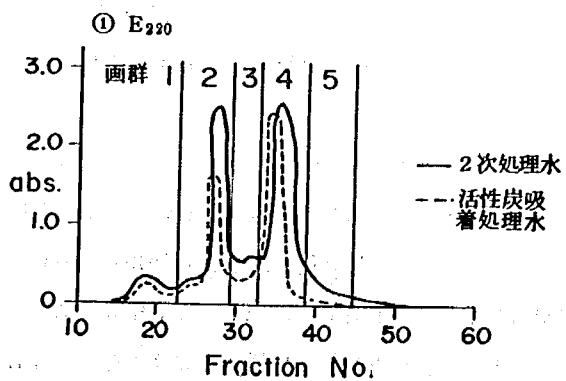


(2) 通液倍数 6,840 ℓ/ℓ -c





(3) 通液倍数 10,284 l/l-c



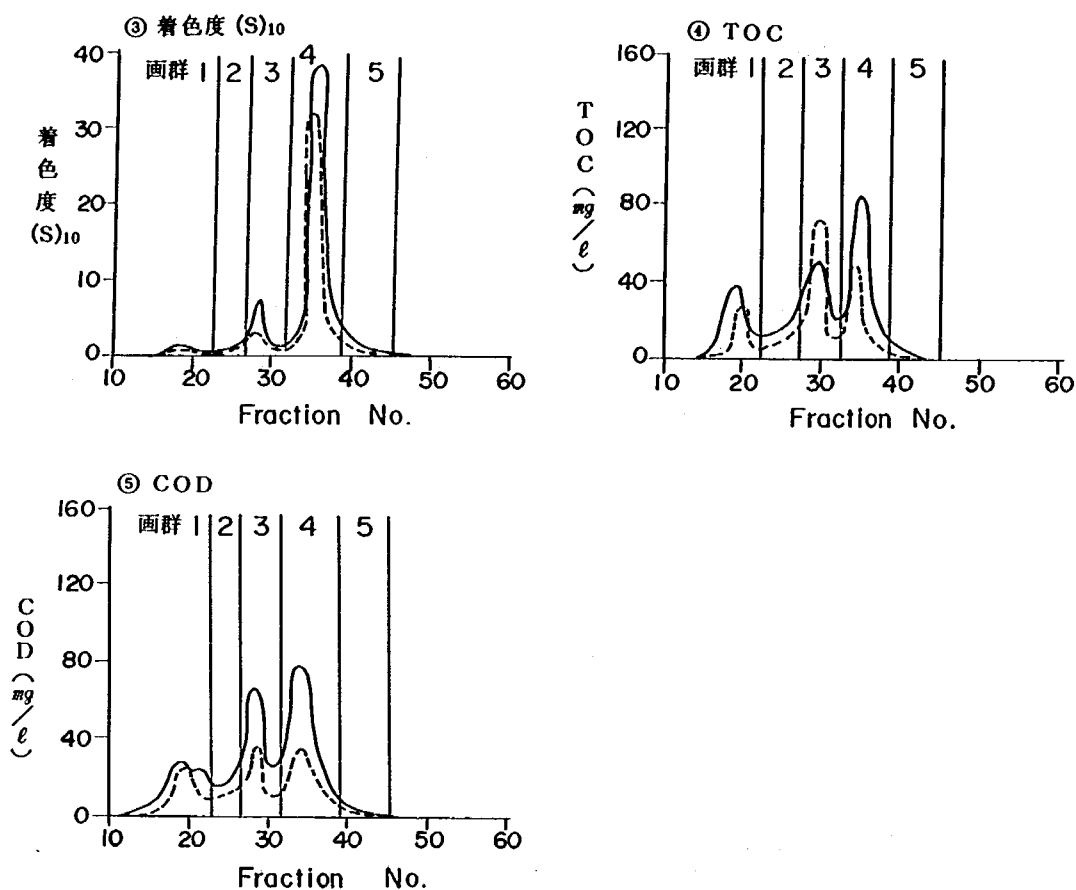


表5-3-7より通液倍数4000 $\ell/\ell\text{-c}$ の活性炭吸着処理水で着色度(T)₁₀除去率71%, 着色度(S)₁₀除去率87%, 溶解性TOC除去率82%, 6,840 $\ell/\ell\text{-c}$ で着色度(S)₁₀除去率54%, 溶解性TOC除去率43%, 溶解性COD除去率58%, 10,284 $\ell/\ell\text{-c}$ で着色度(T)₁₀除去率11%, 着色度(S)₁₀除去率11%, 溶解性TOC除去率28%, 溶解性COD除去率13%が得られている。これらの試料をゲル透過して得られた図5-3-13のゲルクロマトグラム及び表5-3-8の各画群の積分値及び除去率より, 通液倍数がもっとも小さい4000 $\ell/\ell\text{-c}$ の場合についてみると, 着色度(S)₁₀ CODとも全画群にわたって高い除去率が得られているが, しいて言えば画群1の除去率が悪く, 画群4の除去率が良くなっている。そして, 通液倍数が増加(6,840 $\ell/\ell\text{-c}$)すると画群1, 2の着色度(S)₁₀, TOC, COD成分が吸着されないで流出してくる傾向がある。

13) 岡部らは活性炭吸着法は低分子物質が良好に除去され, 画群2, 4に属する成分に対しては有効な処理方法であると報告しているが, この点は我々の結果とも一致する。しかし, 画群4, 5のグループは活性炭細孔内に拡散し得る物質群であるが, 画群2の吸着が優先し画群4の吸着が疎外

表 5 - 3 - 8 各画群の積分値及び除去率

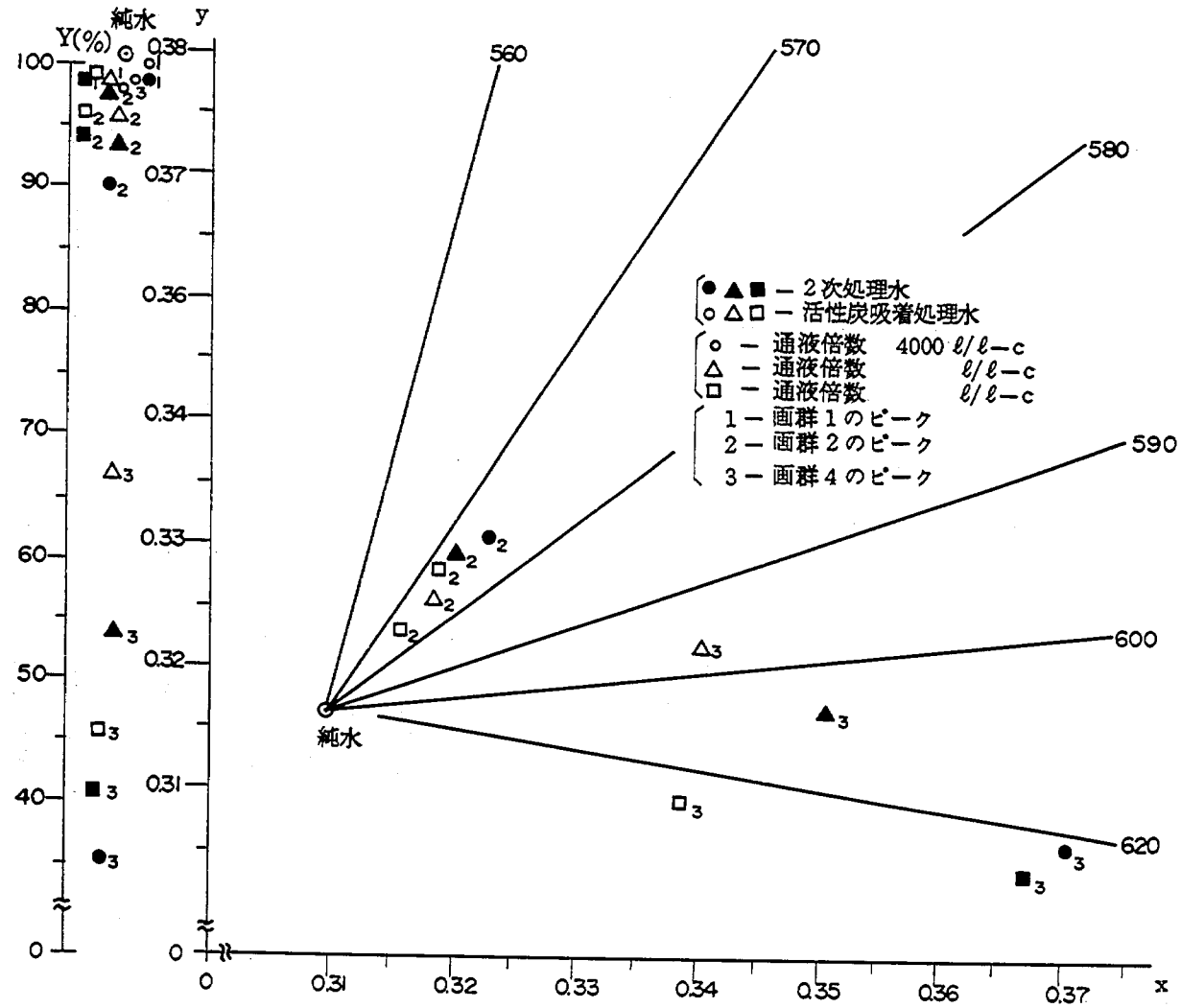
	2 次 処 理 水					活 性 炭 吸 着 処 理 水					除 去 率 (%)				
	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5
着色度 (S) 10	6.82	14.04	7.20	62.88	4.40	3.11	1.74	1.23	1.83	0.93	54	88	83	99	79
TOC	64.5	55.5	36.0	30.5	6.0	24.1	12.0	6.0	2.0	0.9	63	78	83	93	85
	2 次 処 理 水					活 性 炭 吸 着 処 理 水					除 去 率 (%)				
	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5
着色度 (S) 10	7.74	14.46	5.01	69.12	6.14	7.09	10.46	1.62	37.48	2.29	8.4	28	68	46	64
TOC	160.0	112.0	58.0	84.0	11.0	124.0	112	56	38	7.0	23	38	3.4	55	36
COD	110.8	117.9	75.4	74.9	15.1	107.5	115.9	72.4	47.9	18.2	36	42	4.0	36	-21
	2 次 処 理 水					活 性 炭 吸 着 処 理 水					除 去 率 (%)				
	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5	画数 1	2	3	4	5
着色度 (S) 10	9.41	10.62	5.01	74.03	11.04	6.35	7.60	1.37	59.56	5.63	33	28	71	20	4.9
TOC	82.5	66.5	58.0	141.0	12.0	42.0	69.0	89.8	67.5	6.5	49	-3.8	-39	52	46
COD	101.8	109.3	75.4	66.5	17.4	70.7	67.9	21.9	56.4	10.3	31	38	59	15	41

されるため、吸着飽和に達すると画群4がまず流出してくるとも報告しているが、我々の結果にはまだその様な徴候が見られなく、画群1がまず流出している。この原因としては、岡部らは活性炭吸着法の前段階で凝集沈澱プロセスにて処理しており、前述した様に同処理法が画群1の除去性能が優れたプロセスであることを考えれば、活性炭吸着処理をする段階で画群1成分がすでに除去されているため、この様な差となって現われたと思われる。そして、さらに通液倍数が増加(10284 L/L-c)すると画群4が流出してきている。

以上、我々は活性炭として、クラレケミカル社のGWC(Ⅱ)を用いたが、活性炭の種類は多種多様であることを考慮すれば、活性炭の種類を明記しないで論述することは危険なことであると考えられる。

次に各画群ピークの色度図を図5-3-14に示す。これらは通液倍数4000 L/L-c の場合には全画群とも刺激純度が減少し、明度が増加して除去されているが、特に画群4がその度合いが大きく、通液倍数が増加するとその度合いが低下してくることがわかる。

図 5-3-14 活性炭吸着処理の各群ピークの色度図



5-4 ま と め

着色排水（染色工場排水）を含む下水及び一般家庭単独下水を対象とした活性汚泥処理、前者下水の2次処理水を対象とした凝集沈澱、オゾン酸化及び活性炭吸着処理等の3次処理プロセスを着色度除去に主眼をおいて、その除去評価をゲル濾過法にて検討してみた。

まず、ゲル濾過法の分画条件の検討を行なったが、ゲルの種類と溶出液の種類による溶出パターンの差が顕著であった。特に、後者については無機質（ NaCl 、 KSO_4 、 NH_4Cl 等）を添加して、イオン強度0.02以上にするとゲルへの吸着が緩和されると言われているが、我々の場合は逆に無機塩を添加した方が目視されるほどの吸着があった。これは着色物質が染料（特に反応染料）という特殊性もあると思われる。また、丹保ら¹⁷⁾が提起している蒸留水と0.1N、 NH_4OH による2段溶出法も検討してみたが、0.1N NH_4OH による溶出パターンには着色度 $(S)_{10}$ の発現が見られなかったため、省略することとした。ゲル濾過法の実験条件はまだ標準化した手法がなく、ゲルクロマトグラムの再現性及び他者研究結果との比較検討を考えると統一した手法の提起が望まれる。

着色排水を含む下水の活性汚泥処理及び家庭下水単独の活性汚泥処理では、着色度 (S) としては前者の場合は全画群にわたって除去されなく、後者の場合は全画群にわたってある程度の除去率を示した。

この様に前者の除去が悪かった理由を考えると、画群4に関しては染色工場排水中の着色成分（主に反応染料^{21) 22)}）の溶出画群であり、前年度までの脱色実験より当然のことと思われる。しかし、画群1、2については一般家庭下水の場合と同様な黄色を呈するピークであり、この様に除去が悪かったのが理解しがたい。TOC¹⁷⁾に関しては丹保らは画群3が有効的に除去されると報告しているが、我々の結果からは両ケースともその様な有効性が見い出されなく、前者の場合は画群2、後者の場合は画群1、4の除去率が良く、他画群は両ケースともほぼ同じ除去率の30%前後であった。今後、その点を解明する必要があると思われる。

着色排水を含む下水の2次処理水の硫酸バンド及び消石灰による凝集沈澱処理では着色度 $(S)_{10}$ 、TOCとも画群1、3の除去率が良く、画群4の除去率が悪かった。前述した様に4群の成分は染色工場排水中の着色成分であるが、凝集沈澱処理では同成分の除去が困難であることがわかる。画群3の除去率が良かったが、これは我々の結果では同画群が活性汚泥処理で除去されなかったため、その残留成分が凝集沈澱で初めて除去されたため、この様な結果になったと思われる。従って、凝集沈澱処理法は画群1に属する比較的大きな分子量の溶解性成分除去に有効なプロセスであると位置付けるのが妥当と思われる。

オゾン酸化処理法は画群4の着色度 $(S)_{10}$ 成分除去に有効なプロセスと言う結果が得られた。オゾンの作用は発色基、二重結合の構造変化のみに及ぼされ、その結果無色化するが、有機物としては存在するとされているが、我々の結果では、同画群のTOC成分の除去も得られた。その原因は明らかでなく、今後解明する必要があると思われる。また、オゾン酸化すると分子量5000相当以上のものが

酸化分解し、分子量1000相当のものへ低分子化するという報告があるが、我々の場合も画群1のピークの位置がオゾン酸化されることにより低分子側へ移動する傾向が見られた。

活性炭吸着法は、着色度(S)₁₀、TOCとも全画群にわたって良い除去率が得られているが、しいて言えば画群1の除去率が悪く、画群4の除去率が特に良かった。また、通液倍数が増す程、画群1、2の着色度(S)₁₀、TOC、COD成分がまず最初に吸着され難く流出していく傾向があった。

<参考文献>

- 1) フェルマシヤ社技術カタログより引用
- 2) MM Zuckerman et al. J.W.F, 42-3, 437 (1970)
- 3) Molof et al
- 4) 渡辺：「下水処理水中の有機物の研究」第7回下水道研究発表会講演集, pp 178~180
(1970)
- 5) 渡辺：「流入下水中の有機物に関する研究」第8回下水道研究発表会講演集, pp 223~225,
(1971)
- 6) 丹保, 亀井, 川村：「河川水中有機物質の分級と対応する処理方法について」, 第26回土木学会
年次講演会要旨集, 515~516, (1971)
- 7) F. B. Dewaalle et al., J. EED, EE5, 1089 (1974)
- 8) G. F. Lee et al., Water Research, 8, 239 (1974)
- 9) J. Gahczarczyk et al., Water Research, 8, 857 (1974)
- 10) 宗宮：「3次処理におけるオゾン処理」下水道協会誌, Vol 10, No. 109, PP39~51,
(1973)
- 11) 合田, 宗宮, 河原：「2次処理水のオゾン処理」下水道協会誌, Vol 10, No. 112,
PP14~27, (1973)
- 12) 河原ら：第12回衛生工学討論会講演集 (1976)
- 13) 丹保, 亀井, 西村, 福土：「下水性一般有機分の吸着特性」第12回衛生工学討論会講演論文集,
PP1~6 (1976)
- 14) G. C. McDonald: "The effect of Waster Organic Fractions on
the Growth of selected Algae" (1971)
- 15) 南部ら：「千葉県水道局水質問題研究会報告書」 (1974)
- 16) 丹保, 亀井：「グルクロマトグラフィーによる水質転換特性の評価1」, 丹保研究室よりの報告書,
PP229~236, (1975)
- 17) 丹保, 亀井：「マトリックスによる都市水代謝の水質評価(都市用・排水系の再評価のための研

究(Ⅱ)」水道協会誌, 第502号, PP2~24, (1976)

18) 岡部, 尼木, 河杉, 山田: 「ゲルクロマトグラフィによる処理プロセスの機能評価に関する研究」

クボタ技報, 第1巻, 第2号, PP200~224, (1976)

19) 宗宮, 河原: 「2次処理水の水質とオゾン処理の効果」水処理技術, Vol 16, No 12,

PP1~7, (1975)

20) 真柄: 第12回衛生工学討論会講演集 (1976)

21) 浜松市下水道部: 工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書 (1977)

22) 浜松市下水道部: 工場排水等に起因する着色の脱色に関する調査報告書(1978~1980)

6 本年度総括

(1) 2次処理水中に主として反応染料が残留し着色している本市中部浄化センター2次処理水を対象として、本年度は比較的着色度が高い時期にオゾン酸化パイロットプラントによる脱色処理実験を行った。反応オゾン量に対する着色度(S)₁₀₀ 除去率は昨年度の実験結果と比較して15%程低下したが、除去着色度(S)₁₀₀あたりの必要オゾン量は約0.5 mg/ℓで変らなかった。オゾン酸化による2次処理水の脱色は亜硝酸性窒素を除く水質変動に関係なく安定した脱色効果が得られることが明らかとなり、除去すべき着色度(S)₁₀₀ に対し必要量だけオゾンと反応させればよく、反応オゾン量として10 mg/ℓまでは反応オゾン量/除去着色度(S)₁₀₀ は0.5で、10 mg/ℓ以上の脱色が必要な場合はその値が増加し、脱色効率がおちる。また、2次処理水の脱色にはSSの有無は関係なく、前処理として急速戸過等のSS除去の必要性は認められなかった。供給するオゾンがいかに有効的に利用されるかは、オゾンが脱色に利用される場合と、脱色以外の物質酸化に利用される場合が考えられるが、前者だけについて反応効率を向上させるには、G/Lは関係なく、水深を深くして接触時間は10分程度でよく、除去する着色度(S)₁₀₀ に必要なだけオゾンを供給すればよく、本市中部浄化センター2次処理水を着色度(S)₁₀₀ 10.0以下にするには、水深3.9 mで反応効率が90%程度、除去着色度(S)₁₀₀/供給オゾン量(mg/ℓ)は1.0程度である。

(2) 同じ2次処理水の急速戸過水を実験試料として活性炭吸着パイロットプラントによる着色度(S)とCODの破過曲線を求める実験と活性炭再生評価実験を行った。着色度は通水にほぼ比例して吸着能力が低下していくのに対し、CODは初期通水時から高分子CODが溶出することから急激に除去率が低下するが、それ以後は着色度と同様なパターンの破過曲線が得られた。破過に達するまでは実験出来なかったが、クラレGWC(Ⅱ)を供試炭とすれば着色度(S)₁₀₀ は 4.8×10^5 着色度(S)₁₀₀・m³/m³-AC、CODは0.62 COD-kg/kg-ACで破過に達するものと推定された。再生評価実験は日程上から1回の再生しか出来ず評価するには無理があるが、再生収率は重量収率、容積収率とも90%程度となった。再生による物理特性の変化は細孔径15 Å以下のミクロポアが大きくなり、全細孔容積が大きくなり粒子密度が小さくなった。充填密度、硬度、粒径はあまり変化がなかった。吸着性能の変化はよう素吸着力、メチレンブルー脱色力等は新炭と再生炭とではあまり差が認められなかった。着色度、CODの等温吸着線では $1/n$ は同じで、K値が再生炭の方が小さくなった。2次処理水のCODの除去を目的とした活性炭吸着処理の活性炭再生実験はすでに報告されているが、2次処理水の脱色を主目的として活性炭吸着処理を行う場合はCOD吸着性能がよいものが必ずしも脱色性能がよいとは言えず、使用する活性炭が異なってくるため、脱色性能がよい活性炭は少し細孔が大きいものが効果的であることから、これらの活性炭を繰り返し再生した場合、その脱色性能、物理特性の変化についてはまだ報告例がないことから、これらを明ら

かにすることが今後の課題となる。

(3) 染色工場排水の処理において活性汚泥処理は、脱色効果の面からみれば染料により全く効果が認められない処理法であるが、他の凝集沈殿、オゾン酸化、活性炭吸着処理にはみられないCOD、BOD除去効果があることを室内実験で認められたため、実際に浜松市内の染色工場で活性汚泥で排水処理している工場の実態調査を行ってみた。調査実施工場の処理施設の特徴としては約1日分の排水を貯留できる原水貯槽をもっていること、脱色、あるいは活性汚泥の流出防止に無機凝集剤をエアレーションタンク流入、流出水に添加していることである。エアレーションタンク流入水の水質はほぼ平均化され一定しているのに対し、MLSSが高すぎるなどの維持管理上の問題から活性汚泥の流出があり放流水の水質が非常に悪化する場合も認められた。それが原因して濁度、SSの平均除去率は悪い。COD、BOD除去率は室内実験と比較して対象排水、BOD負荷等の違いからか、CODは低く、逆にBODは非常に高い結果となった。着色度除去は、無機凝集剤を添加し、しかも使用染料のうち疎水性染料比率が高いことから着色度(S)、着色度(I)とも良かったが、着色度(I)については活性汚泥の流出時には流入水よりはるかに高い値を示した。活性汚泥処理による染色工場排水のCOD、BOD除去は効果が認められたが、維持管理面で除害施設としてこの方法を指導するには多くの危険性を持っていることが明らかとなった。

(4) 染色工場排水を含む下水の活性汚泥処理、3次処理における着色成分の除去評価を主目的としてゲル透過を行って検討してみた。ゲルはG-15が最もよく分画出来るのでG-15とし、溶出液として無機塩は着色物質が染料という特殊性もあると思われるがゲルに吸着され、分画出来ず、蒸留水を溶出液とした。活性汚泥処理による染色工場排水を含んだ下水と一般家庭下水の着色成分の除去を比較してみると、前者は全画群にわたってほとんど除去されないのに対して、後者は全画群にわたって除去され特に3、4群の除去がよい。前者の分画の特徴として着色成分は4群に集中し、しかも4群の着色は赤色を呈して染料による着色であることが明らかとなった。3次処理については、まず凝集沈殿処理では硫酸バンド、消石灰とも2次処理水の着色成分のうち1～3画群の除去率が良く、消石灰は4画群も多少除去が来ている。従って凝集沈殿処理は高分子着色成分の除去は出来ても4群に属する低分子着色成分の除去は期待出来ないことがわかった。オゾン酸化処理では凝集沈殿処理とは逆に1～3画群はほとんど除去されずに4画群の除去が反応オゾン量の増加とともに向上する。活性炭吸着処理では初期通水時には全画群にわたって除去され、通水量の増加とともに高分子側、すなわち1画群の着色物質が溶出する様になり、オゾン酸化処理と同様4画群の物質除去に効果が認められた。

一般家庭排水以外の工場排水による下水の着色は、工場排水の着色物質により異なるが、本市中部浄化センターの染料による流入下水の着色は4画群にその成分が集中し、低分子であるから、活性汚泥処理では除去出来ず、3次処理として4画群の除去に効果のあるオゾン酸化、活性炭吸着処

理が有効であると結論づけられた。

(5) 3次処理パイロットプラント実験結果に基づいて本市中部浄化センター2次処理水の平均着色度(S)₁₀₀ 20.0を一般家庭下水の2次処理水の平均着色度(S)₁₀₀ 10.0まで脱色するに必要なランニングコストを算出してみる。処理水量を100,000 m³/日と仮定する。

オゾン酸化処理の場合、既設の塩素混和池を改造し利用することにすれば接触時間は15分とすることができ、G/L=1、反応効率90%、反応O₃量/除去着色度(S)₁₀₀=0.5とすれば供給O₃量は5.6 mg/l程度となる。35 KWH/O₃-kgとし、ブロー等々の電力量を100 KWHとすると、1日の使用電力量は

$$(0.0056 \times 10^5 / 24 \times 35 + 100) \times 24 \div 22,000 \text{ KWH/d,}$$

電力単価を20円/KWHとすると4.4円/m³となる。また排オゾン用の活性炭使用量を1kg-AC/kg-O₃、活性炭の単価を500円/kg、再生費を300円/kg、新炭補充率を10%とすると、

$$(5.6 \times 300 + 5.6 \times 0.1 \times 500) / 10^5 \div 0.2 \text{ 円/m}^3$$

従って、オゾン酸化処理によるランニングコストは4.6円/m³となる。

活性炭吸着処理の場合は前処理として急速ろ過が必要となり、これを含めて算出してみる。「下水の高度処理技術の開発調査(第1分冊)」(建設省都市局下水道部、滋賀県土木部、日本下水道事業団)を参考として算出してみる。着色度(S)₁₀₀ 除去率50%までの通水量は3-3-1の結果から1.2×10⁴ m³/m²-ACとなり、活性炭再生・購入費は3.69円/m³、電力費は1.29円/m³となる。急速ろ過費1.16円/m³を加えると6.1円/m³と求まる。

以上、減価償却費を考慮せず、活性炭吸着処理では人件費を加え、オゾン酸化処理では逆に加えてなかったり、非常にラフなランニングコストの算出であったが、建設費、維持管理費の両方を考えても脱色処理だけを対象とするならばオゾン酸化処理がコスト的に安価であることがわかる。

7 全体総括

7-1 小 括

7-1-1 着色排水の着色度の評価方法を確立するための調査・試験

着色排水の色の測定方法は、大別して分光測色による方法と視覚による方法とにわけられ、前者は上水試験法などに定められている単色表示や、純水との色差によってあらわす方法がある。後者には白金・コバルト溶液との比色によってあらわす色度、JIS標準色票より色の強さを求める川崎市条例方法、あるいは、標準色票以外の適当なカラースケールによってあらわす方法などのほか、人間が水の色を見た時に受ける印象によってあらわす官能試験的な方法もある。

工場排水等に起因する多様な水の着色を測定、評価する方法について既存の方法を検討した結果、定量性、その他から判断して純水との色差で表わす方法が現段階では最も適しているものと考えられた。この方法は、溶解性物質による着色はろ過した試料の分光透過率を測定することによって、浮遊物質によるものも含めた着色は散乱光も含めた全透過率を測定することによって、それぞれ純水との色差を求めてあらわすものであり、前者を着色度(S)、後者を着色度(I)とすることとした。

河川の色によって受ける印象と比較した結果、人間に不快感や嫌悪感を与えない限界の1つの目安として、100mmセルで測定した着色度(S)₁₀₀で2.5程度、10mmセルで測定した着色度(I)で0.7程度という値が得られた。

7-1-2 着色性物質を排出する工場の実態調査

着色性物質を排出する工場として染色工場を取り上げ実態調査を行なってみた。調査は排水の水質性状と、工場の作業内容と工程について染料の種類別に1~3社対象として実施した。使用している染料、染色方法により染色助剤、その使用量、及びそこから排出される着色排水量、水質性状も大きく異なり、またその水質性状の時間、日、季節変動も著しかった。排水の着色度(I)は建染、ナフトール、分散、酸性、酸性媒染・含金、塩基性の各染料排水は5~25、硫化、直接、反応染料排水は10~80で、特に反応染料排水の着色度(I)が高かった。着色度(S)/着色度(I)は親水性染料の場合50~95%と溶解性着色成分による着色比率が高く、疎水性染料の場合は逆に一部の例外を除いて低かった。染色工場排水は使用染料、染色方法の違いだけでなく、染色工場そのものによっても大きな相違が認められここから、脱色処理計画を立案する場合は、計画対象工場の綿密なる事前の実態調査が必要であることが明らかとなった。

7-1-3 着色排水を含む下水の活性汚泥処理による脱色効果を知るための実験

一般家庭下水に各染料排水、生し尿、消化槽脱離液を一定の混合比率で混合した下水を対象として活性汚泥室内実験によりその脱色効果を求めてみた。着色度(I)除去は着色度(S)/着色度(I)が小さい疎水性染料の場合がよくて硫化、分散、ナフトール染料混合下水は50%以上、また消化槽脱離

液、顔料も70%以上の除去率が得られた。疎水性染料排水でも着色度(S)/着色度(T)が高かった分散染料、また反応、塩基性の親水性染料混合下水、及び生し尿は除去率が低く20%以下であった。直接、酸性染料は親水性染料であり着色度(S)/着色度(T)が高いにもかかわらず60%程度の除去率が得られたが、これは溶解性染料でも直接、酸性染料は比較的分子量が大きく、活性汚泥に吸着されやすいのではないかとと思われる。このように染料により下水が着色し溶解性着色として表わされる着色度(S)の除去も硫化、ナフトール、酸性、直接の各染料、顔料混合下水は40%以上と活性汚泥処理でもある程度除去されるが、生し尿、消化槽脱離液及び他の染料混合下水は活性汚泥処理では全く除去出来ないことがわかった。

一般家庭下水と反応染料、硫化染料排水の混合比率を変化させ活性汚泥処理を行なってみた。硫化染料排水の場合は混合比率60%までは着色度(T)除去率として70%以上得られたが、硫化染料のように活性汚泥に吸着除去されやすい染料でも、混合下水中の染料濃度が高くなると2次処理水中に染料が残留するようになった。反応染料排水は混合比率に関係なく着色度除去は困難であった。混合比率アップによる活性汚泥処理への影響は硫化染料排水の場合80%以上になるとエアレーションタンク内のPHが低下し処理不能となり、反応染料排水の場合は混合比率のアップとともにSVIが大きくなる傾向が認められた。

混合比率20%で活性汚泥で除去しやすい硫化、分散染料の各混合下水を長期間活性汚泥処理実験したところ、染色工場排水の水質変動により、一般家庭下水単独処理のような安定した処理は出来なかったが、活性汚泥の吸着能の飽和、吸着した染料の活性汚泥からの離脱という様な現象は認められなかった。

7-1-4 着色性物質を排出する工場排水の脱色に関する生物、並びに物理化学的処理実験

染色工場排水の除害施設方式による直接脱色処理の可能性について明らかにするため各種染料排水毎に脱色処理実験を行なった。疎水性染料である建染、ナフトール、分散、硫化の各染料排水と親水性染料の中でも比較的分子量の大きい直接、酸性染料排水は凝集沈澱処理で脱色処理が充分可能であり、凝集剤としては鉄塩、アルミ塩のどちらでもよく、アニオン系高分子凝集剤を添加すると一争その処理効果が向上した。添加量は排水の着色度によって大きく異なり50~800mg/lで80%以上の着色度除去率が得られたが、直接染料排水のように着色度の高い排水の場合は処理水の着色度も非常に高く、凝集沈澱処理と併用してオゾン酸化、活性炭吸着等の溶解性着色分の除去がどうしても必要になる。

塩基性、反応染料排水は硫酸第一鉄単独、硫酸第一鉄とバイドロサルフェイトとの併用による凝集沈澱処理では硫酸第一鉄を500~2000mg/l添加することで着色度除去率が50%以上となるが、処理水は完全に脱色されたとは言えず凝集沈澱処理単独による脱色は不可能である。従って溶解性着色の脱色に効果を発揮するオゾン酸化、活性炭吸着処理が必要となるが、この場合の凝集剤

としては鉄塩よりもアルミ塩の方がよい。これは鉄塩の場合処理水に残留する鉄分がより着色したり、除去出来ないからである。いずれにしても反応染料排水を直接脱色することは処理水の着色度をどの程度にするかにもよるが、着色度を非常に小さくしたい場合はオゾン酸化処理の場合はオゾン処理特有の黄色の残留着色が処理水に残るから活性炭吸着処理を最終的に行なうしかない。カラム連続通水実験結果から着色度(S)₁₀₀ 36.0の反応染料排水の場合1,000~2,000 ℓ/ℓ -cで破過に達した。

分散・建染、酸性、反応染料排水が混合した染色排水の脱色は疎水性染料を除去する凝集沈澱処理と親水性染料を処理するオゾン酸化、活性炭吸着処理が必要となり、またCOD、BODをも除去するには活性汚泥処理等の生物処理が効果的であったように、混合染料排水の場合、各染料排水の比率、脱色のみならずBOD除去も必要かによってその処理方法の組み合わせが変わってくることがわかった。

7-1-5 着色排水を含む下水の2次処理水の脱色に関する物理化学的処理実験

染色工場排水の混合比率が10~20%の混合下水の2次処理水を凝集沈澱、オゾン酸化、活性炭吸着の各処理法を室内実験で脱色効果を求めてみた。主として反応染料が残留する浜松市中部浄化センター2次処理水は活性炭吸着、オゾン酸化による脱色が効果的で、活性炭吸着処理の場合は活性炭の種類により脱色性能が大きく左右され、最も効果の認められた活性炭の着色度をもとにしたフロイントリッヒの式のK値が100、 $\frac{1}{n}$ が0.4であった。オゾン酸化処理では反応O₃量10mg/ ℓ で80%以上の着色度除去率が得られたが、凝集沈澱処理ではアルミ塩は全く効果がなく、消石灰600mg/ ℓ 以上で50%程度の除去率を得ただけであった。各染料排水の混合下水の2次処理水について同様な実験を行ってみたが、親水性染料はオゾン酸化、活性炭吸着処理によってよく脱色され、オゾン酸化の場合は除去率60~70%程度までは反応オゾン量にほぼ比例して10mg/ ℓ 以下の反応量で脱色され、それ以上になると単位反応オゾン量当りの除去量は低下した。また2次処理水中のSSは脱色に消費されるオゾン量に無関係に近く、SSによる着色はあまりオゾンで除去されなかった。活性炭による吸着は、活性炭の種類、存在する染料の種類によって相当変化し、2次処理水中に残存する色の吸着にはトランジショナルポアを多く有する活性炭が有効であることがわかった。2次処理水中に着色度(S)として現われ溶解している分散・建染染料を含めて疎水性染料はオゾン酸化ではある程度脱色可能であるが、活性炭吸着ではあまり期待出来なかった。疎水性染料の場合はやはり凝集沈澱処理がよく、硫酸アルミニウム150mg/ ℓ 以上で脱色が効果的であった。

浜松市中部浄化センターに処理能力2m³/Hrのオゾン酸化処理パイロットプラントを設置し一年間連続に実験してみた。年間を通して安定した処理が可能で反応オゾン量として10mg/ ℓ までは反応オゾン量/除去着色度(S)₁₀₀は0.5前後で、より以上の脱色が必要な場合はその値が大きく

なる。反応効率を向上させるには G/L はほとんど無関係で、水深を深くして接触時間は10分程度でよく、除去する着色度 $(S)_{100}$ に必要なオゾン量を供給してやればよいことがわかった。

同様に活性炭吸着処理パイロットプラントによる実験を行なった。着色度は通水にほぼ比例して吸着能力が低下して行き、破過に達するまでの負荷は 4.8×10^5 着色度 $(S)_{100} \cdot m^3/m^2-AC$ と推定された。再生評価実験は1回の再生に留まったが、収率は90%程度で、物理・吸着特性の変化は新炭と再生炭とではあまり変らなかった。

7-2 総 括

工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査を昭和51年度から昭和55年度の5年間にわたって実施してきた。

着色の評価方法としては現段階では純水との色差で表わし、その色差を着色度 (I) 、着色度 (S) としたが、下水道分野で脱色を考える場合は着色度 (S) をいかに除去するかが問題となる。着色性物質を排出する工場として染色工場を取り上げ、各種染料毎に染色工場の作業工程、排水の水質性状等の実態調査をしたが、染色工場排水は使用染料等の違いだけでなく、個々の染色工場によって大きく着色度等の水質も異なることから脱色処理の計画をする場合は染色工場の事前調査を十分行なう必要がある。染色工場排水を含む下水の活性汚泥処理による脱色効果は着色度 $(S)/$ 着色度 (I) が高い排水はその効果はあまり期待出来ず、活性汚泥処理以外のなんらかの脱色処理を行なわないと2次処理水中に染料が残存し不快な感じを与え、逆にほとんど不溶性物質により着色している場合は活性汚泥処理で十分脱色出来るが、染色工場排水の比率が高くなると染料の一部は活性汚泥に吸着除去されなくなるという問題点がある。活性汚泥処理では脱色出来ない染色工場排水の脱色処理の方式としては除害施設方式、3次処理方式が考えられる。除害施設方式による場合、各染料排水とも一定の脱色効果は活性汚泥処理、凝集沈殿処理、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理の単独あるいは併用にて認められたが、処理の安定性については若干問題がある点と、除害施設の監視を十分行なわないと活性汚泥処理では除去出来ない反応染料等を排出された場合、2次処理水にそのまま流出してしまう点を考えれば、現時点では処理の安全性の面から3次処理方式による脱色処理をし、その費用を水質料金で徴収する方法が最もよい。3次処理方式による脱色処理は2次処理水に残存する染料によって処理方法も異なり、疎水性染料の場合は凝集沈殿が有効で、親水性染料はオゾン酸化、活性炭吸着処理が有効である。パイロットプラント実験結果からランニングコストを算出した結果、オゾン酸化処理で4.6円/ m^3 、活性炭吸着処理で6.1円/ m^3 となった。