

有機性排水の処理システムの研究

パルプ排水を例として

Comparison of treatment systems of organic waste-waters
from Chemiground and Kraft pulp processes

鈴木基之*・多田敬幸*

Motoyuki SUZUKI and Yoshiyuki TADA

1. はじめに

環境保全を重要な目標とし、さらに限られた水資源の有効利用を考え合せて、究極的には排水再生一循環利用というクローズド・システムの確立が強く要求されてきている¹⁾。しかし、現状では高度処理技術が開発途上であることや、排水の多種・多様性等から、処理対象成分と処理方法との関係があまり明らかでない。例えば、有機性産業排水をとってみても、多種・多様の有機物が含まれ、各処理による有機物の性状変化や、性状が処理方法に与える影響等が問題となる。従って、従来通り有機物に対して COD, BOD 等のグローバルな汚濁指標を用いた一次元的な処理の考え方では、今後の質的・量的な規制強化に太刀打ちできなくなる。

このように、最適処理を考える場合、二次処理後の附加的な高度処理の組合せではなく、排水の性状に適した一貫性のある組合せを考える必要がある。著者らは複雑な性状を有する有機性排水について、いくつかの研究を行ってきた^{2~4)}。これらは、排水処理システムを考える上で一つの重要な測度として溶解性有機物の分子量分布に着目し、いくつかの処理による分子量分布の変化について検討したものである。本報は有機汚濁成分と処理方法との関係づけを進めるために、パルプ排水を例として、クラフトパルプ(KP)排水と、特に性状が複雑で処理困難なケミグランドパルプ(CGP)排水に対して、単位処理として考えられる凝集沈殿、石灰処理、活性炭吸着、オゾン処理の効果及びその組合せシステムの有効性を検討したものである⁵⁾。

2. 排水の概要

(1) パルプ製造プロセスと排水の概要

パルプ産業は用水型産業であるが、その用水回収率は10%程度にすぎない。また、用水の性状に製品が左右されることから、用水回収には相当に高度な技術が要求されるため、一方では用水量を少なくする製造プロセスの開発が行われている⁶⁾。しかし、現在の各製造方法はそれぞれに特長を有しており、棄てがたい面を持っている

と言えよう。従って、排水の性状を把握するためにはこの製造プロセスの概略を知る必要があり、ここで使用した排水について簡略に示す。

段ボールのライナ(表紙)製造工程としての KP 製造工程は、化学的パルプ化法の一一種である。インプレグネータでチップと KP 白液 ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) を混合・浸透後ダイジェスタで $160 \sim 170^\circ\text{C}$, 10kg/cm^2 で 2 時間蒸解する。蒸解パルプは釜内底部で流向洗浄され、ブレーカで纖維状にされた後、スクリーンを通りウォッシャ・シックナで温水により洗浄される。さらにレファイナで叩解処理され、抄紙機工程で製品化される。ここで扱う主な排水はウォッシャ・シックナから排出される。使用した蒸解薬品はほとんど回収されるが、硫化水素、メチルメルカプタン等を含む排水が出る。

一方、中芯製造工程としての CGP 製造工程は、機械的パルプ化法の一一種であり、チップからのパルプ収率が非常に高い。ダイジェスタでチップを蒸解液 ($\text{Na}_2\text{S O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) により 180°C , 20 分間蒸解後、黒液回収塔で常圧洗浄する。次にレファイナでパルプ状にした後、スクリュープレス、スクリーン、シックナを通って洗浄・精選され、抄紙機工程で製品化される。主な排水はシックナから排出される。ここで扱った排水はこの排水の初沈通過後のものである。

KP および CGP 製造工程から使用済薬液は、回収処理工程で処理され、循環利用される。

(2) 排水の性状

パルプ排水の組成は原料木材(例えば、針葉樹、広葉樹等)や蒸解法によって異なるが、主成分はリグニン、糖類、有機酸等の有機物と、Ca 塩、Na 塩や硫化物等の無機物である。ほかに副成分として、樹脂類、タンニン、色素等が含まれている。リグニンは COD、色の原因であり、糖類、有機酸は BOD の因子となる⁷⁾。また、纖維状の SS やコロイド状物質を多量に含有する。実パルプ排水の一例として、KP および CGP 排水の性状分析結果を表 1 に示す。

両排水とも $0.45\ \mu\text{m}$ メンブランフィルター濾液で、TOC が 50% 前後減少しており、TOC 発現性の SS 分、有機性コロイド等を多量に含む。CGP 排水は黒褐色を呈し

* 東京大学生産技術研究所 第4部

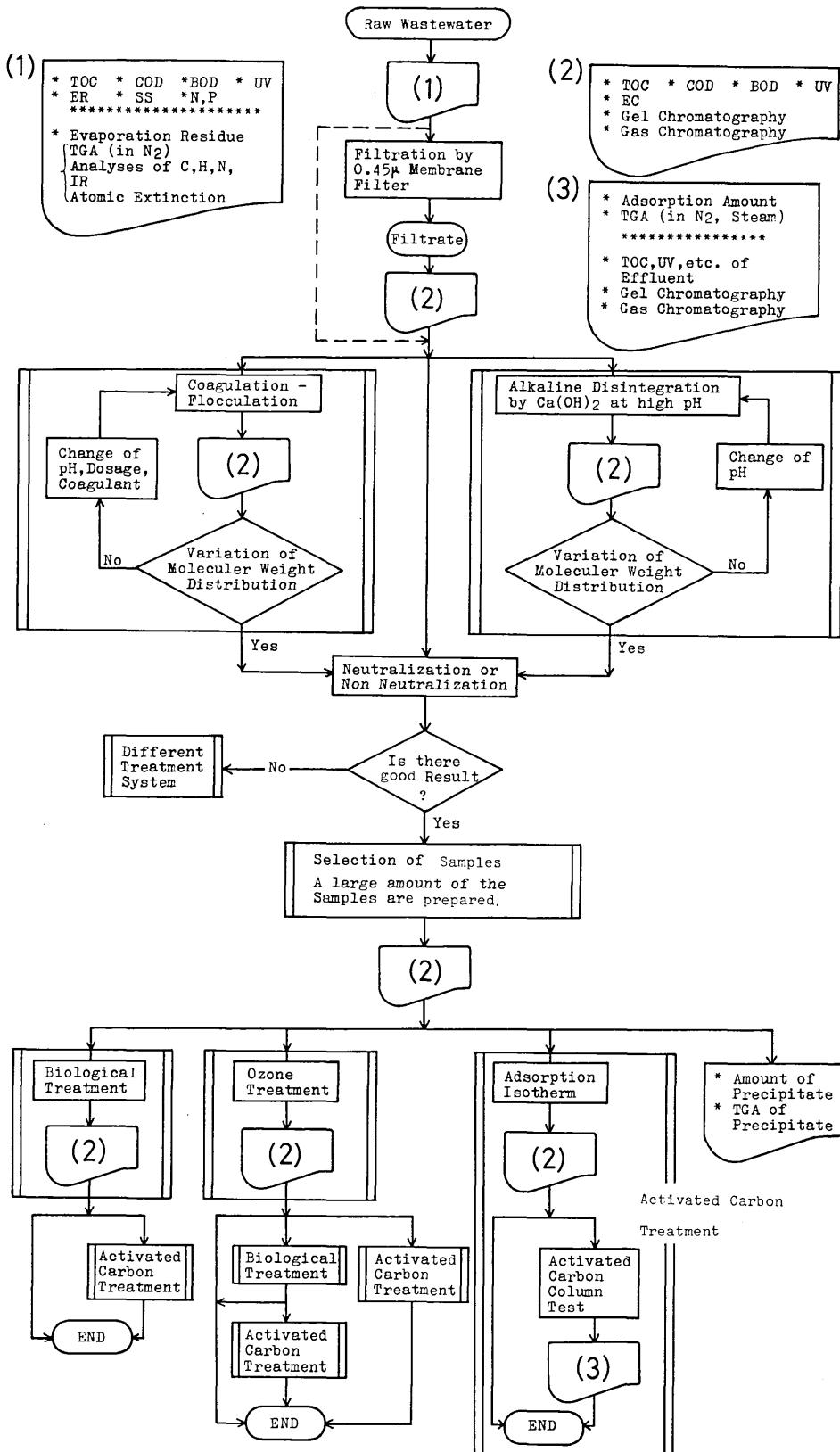


図1 産業排水処理試験のフローチャート

第1表 パルプ排水の性状分析結果

分析項目	排 水	KP排水		CGP排水	
		原 水	0.45 μ メンブラン 滤液	原 水	0.45 μ メンブラン 滤液
TOC	[ppm]	162	97	2544	1248
TC	[ppm]	182	117	2611	1248
IC	[ppm]	20	20	67	trace
COD _{Mn}	[ppm]	186	—	2540	—
CODcr	[ppm]	318	—	4095	—
BOD	[ppm]	175	160	1050	1200
SS(1.2 μ以上)	[ppm]	126	—	670	—
UV 210μ	[ABS]	1.05*	1.62	1.31*	1.16*
UV 260μ	[ABS]	0.27*	1.04	0.48*	0.39*
EC (NaCl[N]相当)		0.004	—	0.009	—
pH	[-]	6.80	7.58	5.30	5.31
T-N	[ppm]	1155	—	1423	—
NH ₃ -N	[ppm]	1022	—	1300	—
T-P	[ppm]	0.97	—	5.3	—
ER(蒸発残査)	[mg/l]	680	—	3440	—
C,H,N(ER中) C	[%]	12.0	—	37.7	—
" H	[%]	1.4	—	4.7	—
" N	[%]	trace	—	trace	—
Ash	[%]	63.7	—	21.3	—
H ₂ O, 他	[%]	22.9	—	36.3	—

* 50倍希釈液について

リグニン類を多量に含んでおり、クロメトリによるBOD値から判断して生分解性が低く、pHも低いことから、このままでは生物処理は困難である。KP排水は蒸発残留物の元素分析から灰分含有率が高く、熱分解の結果からもCaCO₃等の無機塩が多く⁸⁾、処理対象となる有機汚濁成分が少ない。このことより、SS分等は普通沈殿、凝沈、濾過等の前処理により効果的に除去され得ると考えられるから、以後、排水中の溶解性有機物(0.45 μ以下)に着目して処理を検討した。

リグニンはセルロース等とともに木材の主成分であり蒸解工程でチップから蒸解液により抽出除去される。この蒸解液との反応により、リグニン化合物として排水へ移行するが、KPやCGP製造工程ではリグニンスルホン酸ナトリウムの様な形で抽出除去されていると思われる。

3. 実験方法および測定

(1) 実験法の概念

図1に著者らの採用している有機性排水処理試験の流れ図の一例を示す。排水の性状に応じて選択し、試験すれば良い。今後、これに加えて用水化の試験も必要である。

ろう。

まず、負荷低減および低分子化等により含有有機物の単一組成化を行う。これは各性状に適応した単位処理の組合せによって行われるが、前後処理の相互関係に注意しなければならない。次に、残留成分の性状変化も考慮し、適当な単位処理を組合せる。これらは前処理に大きく左右され、単位処理間の関係づけを充分に行っておくと効果的な処理が期待できる。組成の単純化がすすめば用水化も容易になる。

排水処理においてはまず高濃度のまま処理することを考える。また、同一特性を有する排水は一括処理を行う。これは、処理効率や経済性を高めるための必要条件である。従って、排水に応じた組織的な処理試験を行う必要がある⁹⁾。

(2) 実験方法

石灰処理および凝沈にはジャーテスタを用いた。まず石灰処理では、Ca(OH)₂をpH > 10になるようにpHメータでpHを監視しながら添加し15分間150 rpm、45分間50 rpmで搅拌、反応を行った。中和にはCO₂ gasを用いた。一方、凝沈処理にはAl₂(SO₄)₃ · 18 H₂Oを用い、pHおよび添加量を変化させて、同一の反応条件で行った。pH調整にはNaOHまたはHClを用いた。

オゾン処理¹⁰⁾には回分式の搅拌接触反応器を用いた。原料ガスとして酸素を用い、Trailigaz社のLabo 70型オゾン発生装置により、入口O₃濃度31 mg/l、送入量1.4 l/minに調整する。1 lの試料中にO₃をバブリングさせながら、350 rpmで気泡が液相内に均一に拡散するように搅拌し、酸化分解反応を進行させた。反応時間は20分~1時間とした。

活性炭吸着には恒温振盪器を用いた。活栓付三角フラスコに排水と活性炭 CAL(ピツバーグ炭) #48/65を数種の割合いで混合し、一定温度で平衡到達まで回分振盪した。別に活性炭カラムによる通液テストも行い、条件は活性炭 CAL #48/65、2 gでSV = 5で通液した。カラムは8 mm^φのガラス管を用いた。

以上の各処理については25°C一定で実験を行った。

生物処理は回分式で、排水500 ccに合成下水で連続驯致した活性汚泥混合液の上澄み液を一定量添加し、室温で曝気した。またクロメトリ(北開試式BOD測定装置使用)による検討も行った。

各処理後の上澄み液について、TOC(全有機炭素)、紫外吸光度(波長210 μと260 μにおける吸光度、それぞれE₂₁₀およびE₂₆₀)、pH等と、分子量分布の測定を行った。

(3) 分子量分布の測定

Sephadex Gel(Pharmacia Fine Chemicals製)のG15+G75の等膨潤容積混合ゲルカラムを用い、蒸留水により溶解性有機物を分子量に従い展開・分離した¹¹⁾。溶

出液をフラクションコレクターで一定量ずつ分取し、各フラクションのTOC、UVを測定した。同様にして既知の分子量を持つ種々のPEG(ポリエチレンゴリコール)を用いて、このゲルカラムの分子量分画特性曲線をあらかじめ測定し、排水のみかけ(PEG相当)分子量分布曲線を得た。

使用したカラムは内径26mm^φ、ゲルベッド長さ26cm(G15の上にG75を重ねる)、ゲルベッド容積Vt=138cm³であった。このカラムの分画範囲はPEG分子量相当にして100~10,000であり、溶出液量/カラム容積を分子量の対数に対してプロットすると、この分子量域で

直線関係が得られ、排水の分子量分布の測定にかなり有效地に利用できる。分画条件は押し出し速度1cc/minで、サンプル注入量はCGP排水で2cc、KP排水で8ccとした。

4. 実験結果及び考察

KP排水についてはあまり問題がなく、単位処理で効果的な処理が可能であったことから、ここでは主にCGP排水についての結果を示す。図2に各単位処理および組合せ処理による分子量分布の変化を示す。

(1) 単位処理の効果

硫酸バンド凝沈⁸⁾ 図2に示すように高分子画群

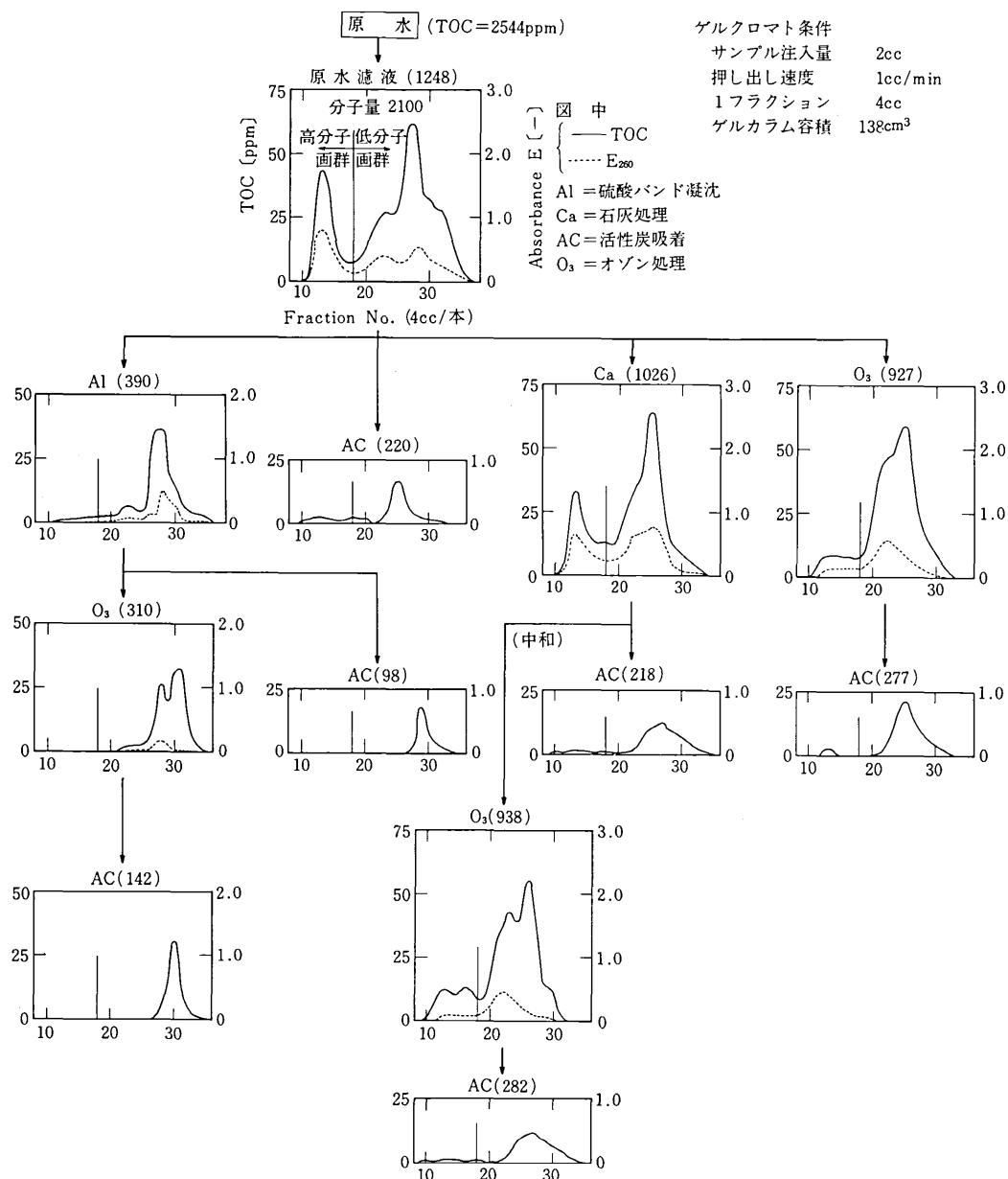


図2 CGP排水の組合せ処理システムにおける分子量分布変化例

(溶出フラクションNa10~18間)の物質がほとんど除去され、一方低分子画群(同Na19~35間)の分子量分布に多少変化が生じた。さらに添加量を増すと低分子画群もかなり除去された。これらは主に、凝集による生成フロックに有機物が吸着除去したことによる負荷除去である。凝沈処理の処理対象物はSS分、コロイド状物質等で、高分子有機物もその対象となり得る。実排水の分子量が2,000~3,000以上の有機物に対して、非常に有効な処理方法の一つである。一例として、硫酸バンド添加量の変化によるCGP排水の凝沈効果を図3に示す。

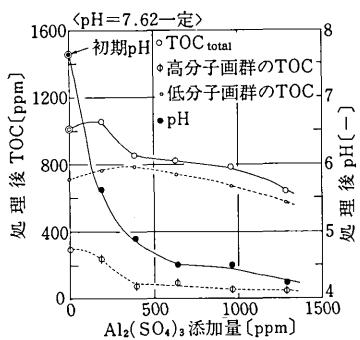


図3 CGP排水の硫酸バンド凝沈効果(添加量変化)

一般に、最適pH域が7~8の間にあったが、これは水酸化アルミニウムの等電点がpH8付近であり、またAlイオンに配位しやすい陰イオンの存在が少ない場合に、pH8付近が加水分解生成物の最適沈殿pHであること等による¹²⁾。酸性側でも凝集効果は良いが、凝集ブロックが小さく沈殿しくいため、pHの低いCGP排水ではpH調整が必要である。

KP排水については小量の添加で両画群ともほとんど除去され、pH調整は不用であった。

石灰処理⁸⁾ pHが処理効果の重要な因子である。CGP排水の場合、pH11.5以上(図2参照)にすると、高分子画群のアルカリ凝沈による除去に加え、OH⁻によるアルカリ分解(加水分解-低分子化)が生じる。pH12ではTOC、E₂₆₀の両成分に対して、これらの効果が顕著になった。一方、pH<11.5ではE₂₆₀の増加が生じており、OH⁻が低分子画群の有機物の発色基に結合し、吸収極大の波長および強度を変化させる助色基として作用¹³⁾したためと思われる。1例として、Ca(OH)₂添加によるpH変化に対する処理効果を図4に示す。

KP排水では、低濃度かつ性状が比較的簡単であること等から、pH10程度で負荷低下が生じた。pH12では両画群のE₂₆₀が0になり、また低分子化も良好であった。

アルカリ分解は親水性高分子に対して効果的であり、すでに水溶性高分子のCMC(カルボキシメチルセルロース)に対する種々のアルカリ分解の効果は報告済みである¹⁴⁾。実排水の場合、共存物質の影響もありCMCのよ

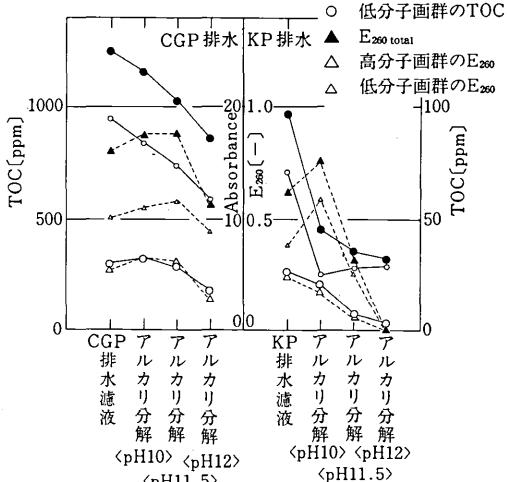


図4 パルプ排水のアルカリ分解による高・低分子画群の変化
うな効果的な加水分解はあまり生じなかった。これは、Zuckerman & Molof¹⁵⁾のいう下水に対する加水分解効果とも異なった結果であり、産業排水処理に関して下水と同様の取扱いをすることには注意を要する。

オゾン処理 高分子画群の消失に伴って低分子画群が広がりを持つ。O₃注入によりTOCの減少があるが有機炭素がCO₂にまで酸化分解され、溶解または放散しているとは考えにくいので、バーリングによる低沸点有機物の揮散による減少かと思われる。また、CGP排水の場合O₃注入によりかなり酸化されたが、依然として、E₂₆₀成分が残留している。O₃注入停止により再発色したことから、例えば分子内にペーオキサイドの形で残留した活性基部分が、溶存O₃濃度の減少に伴って再結合し、再び発色成分になるようことが生じていると思われる。O₃酸化による低分子化効果を図5に示す。TOC_{total}の減少速度を低沸点有機物の揮散等によるTOC減少速度とみなすと、低分子化速度と低分子增加速度およびTOC減少速度との間には収支がとれている。厳密には初濃度や分子量に関係し、もちろん温度、O₃濃度にも左右

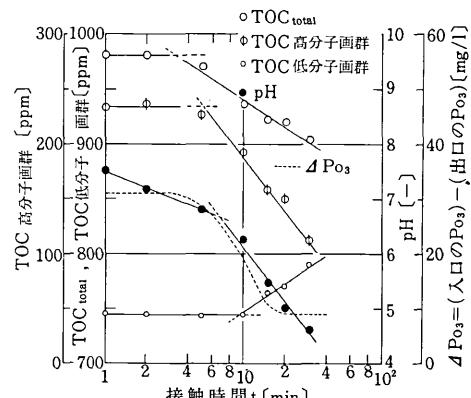


図5 CGP排水のO₃処理経時変化(25°C)

され、揮散はO₃送入量と関係がある。まず、揮散等によるTOCの減少が生じ、O₃濃度が充分になると低分子化反応が生じる。これに伴って低分子の増加が生じてくる。低分子化開始時刻はこの場合、接触5分後程度で、pH変化が速くなる時刻とはほぼ一致していることは興味深い。さらに、O₃消費量(ΔP_{O_3} =(入口のP_{O₃})-(出口のP_{O₃}))が減少し始める時刻がTOC_{total}の減少開始時刻とはほぼ一致していることも、この場合のO₃酸化反応の現象を特徴づけている。

KP排水では2分間程度の反応でTOC、E₂₆₀成分の除去が効果的に生じ、高分子画群の低分子化が良好であった。色度はCGP排水と異なって除去率は高く、O₃注入停止による再発色はなかった。 ΔP_{O_3} の変化は初期に急速であり、CGP排水の場合とまったく異った変化であった。

これら実排水の低分子化は、水溶性高分子のCMC等のO₃酸化分解¹⁰の場合に比べてあまり効果的でなく、低分子化速度はかなり遅いといえる。

活性炭吸着 高分子、低分子ともに良く吸着除去されており、芳香環の目安となるE₂₆₀が完全に除去されている(図2参照)ことが他の処理に比較して特徴的である。高分子は活性炭に対する吸着速度は非常に遅いが吸着容量がある¹¹⁾ため、長時間の接触で除去されたとも考えられる。しかし、別に行ったカラム通液テストでは低分子画群がまず破過・流出し、この排水の場合、高分子画群の有機物は比較的吸着され易い物質であり、低分子画群に難吸着性物質が含まれているため、本例では活性炭に対する吸着平衡の競合性の作用による結果と考えた方がより妥当であろう。

Freundlich型の吸着等温線を図7に示す。指数 $1/n$ が2に近い値であり、多量の活性炭を必要とするため、活性炭単位処理のみでは効果的な処理は望めない。

KP排水では高分子画群の残留が生じたが、低分子画群の除去が効果的であった。Freundlich指数については

CGP排水と同様の結果となつたが、両排水を高分子、低分子画群で比較すると、CGP排水の難吸着性物質は

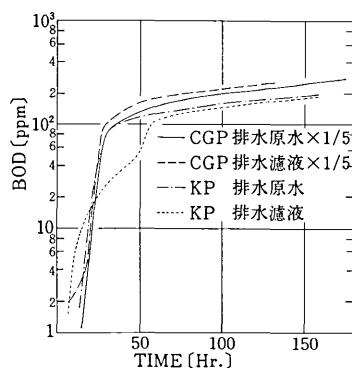


図6 BOD曲線(クロロメトリー, 20°C)

低分子画群であり、逆にKP排水の場合は高分子画群であることから、両排水の性状は本質的にかなり異なったものであり、単位処理に対する特性も、著者らが一つの測度として用いている分子量分布の点からみると異なったものになるであろう。

生物処理 単位処理としての生物処理の検討にはバッチ生物処理試験を行わず、クロロメトリーによるBOD曲線を用いた。このBOD曲線を図6に示すが、CGP排水の5倍希釈液とKP排水とは同様の傾向を示している。両排水の濾液について立ち上がりが原水より早くなっており、CGP排水ではSS除去によって生分解性が向上したと考えられる。一方、KP排水ではSS除去により生分解性は向上したが、処理対象有機物が少なくなったために生物呼吸に影響を与えている。

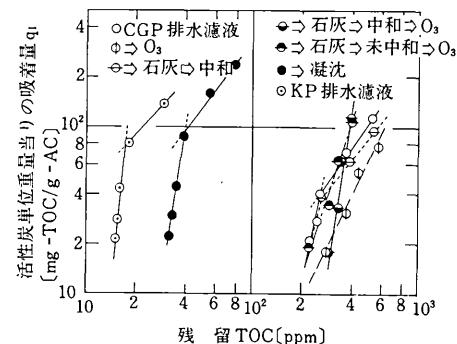


図7 パルプ排水の各組合せ処理後のFreundlich型吸着等温線(25°C)

KP排水はそれほど問題ではないが、CGP排水については活性汚泥を剣致しても高濃度のままで処理効果が良くならないと思われる。希釀も考えれば生分解性も改善されるが、今後の排水処理の立場から考えると、高濃度のまま、さらに同一性状の工程別に区別した処理が必要になると思われ、この場合、生物処理はあまり期待できない。

(2) 組合せ処理の効果

硫酸バンド凝沈→活性炭吸着 図2の凝沈後の活性炭吸着により残留した有機物の分子量分布に示すとおり、凝沈で残留した低分子画群も良く除去され、E₂₆₀成分については活性炭単位処理と同様完全に除去された。

組合せ処理における活性炭吸着について、Freundlich型の吸着等温線を図7に示す。凝沈により高分子物質が除去されたために、高分子物質による吸着阻害がなくなり¹⁷⁾、活性炭単位重量当たりの吸着量が増加したが、 $1/n$ の値はあまり変化しなかった。残留TOC成分の分子量分布ピークが単位処理の場合と比べて低分子側にずれているが、薬注によるpH変化や残留凝集剤により活性炭吸着特性が影響されたと考えられる。

硫酸バンド凝沈→O₃処理

図2の凝沈後にO₃処理

した排水の分子量分布をみると、低分子化が生じており一方、 O_3 酸化分解され難い物質も多く残留していることがわかる。TOC除去は少なく、 E_{260} 成分も難分解性TOC成分と一致して残留している。全般的に、凝沈後の残留高分子が少ないので、 O_3 処理はあまり効果的とはいえない。

硫酸バンド凝沈→ O_3 処理→活性炭吸着 上記の O_3 処理後に活性炭処理した排水の分子量分布から、凝沈→吸着処理に比べてTOC残留が大きいことがわかる。これは、 O_3 酸化分解により酸化一低分子化された物質が、カルボキシル基等の生成による親水性物質に変化し、難吸着性となっている可能性が大である。図7から、Freundlich指数 $1/n$ が凝沈→活性炭処理に比べて大きくなっていることから、吸着特性が低下したことは明らかである。組合せ処理においては、特に前段階の処理による性状変化を適確に把握しておかないと、この場合のような困難が多々生じるであろう。

石灰処理→活性炭吸着 図2の石灰処理後に活性炭処理した排水の分子量分布をみると、活性炭単位処理と同程度の処理効果であるが、 $Ca(OH)_2$ により高分子が低分子化されているため、残留低分子画群が増加している。分子量分布に拡がりが生じ、石灰による加水分解で排水の性状が変化し、加えて残留アルカリ等の影響から活性炭吸着特性が変化したためと考えられる。

図7の吸着等温線から、単位処理と同一傾向が得られており、アルカリ分解による性状変化が吸着特性の改善に与える影響はほとんど無いか、もしくは、他の原因

(例えば残留アルカリの影響)による吸着阻害作用と相殺されている可能性もある。

石灰処理→ O_3 処理 図2の石灰処理後に O_3 処理した排水の分子量分布より、石灰処理で残留した高分子の O_3 による低分子化が顕著であり、 E_{260} 成分がほとんど除去された。TOCの減少は O_3 単位処理に比べて少なく、あるいはアルカリ凝沈により低沸点有機物が除去され、 O_3 注入による揮散が少なかったことがあるかも知れない。石灰処理後に高pHのまま O_3 処理した方が中和後より低分子化効果が良好であり、 E_{260} 成分の除去も良好であった。 O_3 は高アルカリ域において自己分解率が大きくなり有機物との反応性が増大することに起因している。数百程度の分子量の有機物に対して O_3 は何ら作用しておらずCGP排水中のこの分子量域の物質は、 O_3 分解され易い不飽和結合や活性基を含まない有機物と考えられ、他の処理により除去することが必要である。ここでは、 O_3 処理の主目的が数千以上の分子量の有機物に対する低分子化であると考えられていることと、この結果は一致している。

石灰処理→ O_3 処理→活性炭吸着 上記の O_3 処理後に活性炭処理した排水の分子量分布から、活性炭単位処

理や石灰処理→吸着処理に比べてTOC残留が大きく、分子量分布の拡がりも大きくなっていることがわかる。アルカリ分解による性状変化に加えて、 O_3 酸化分解による性状変化が複雑に影響しているためと思われ、 O_3 酸化による難吸着性物質の生成が多くなったといえる。

図7の吸着等温線から明らかに $1/n$ の値が単位処理に比べて大きくなっていることから、 O_3 処理による吸着阻害性が増加した。組合せ処理システムにおいて、各単位処理前後の性状変化が顕著であり、単位処理のみの場合とかなり異なる結果になる一例である。

O_3 処理→活性炭吸着 図2の O_3 処理後に活性炭処理した排水の分子量分布をみると、活性炭単位処理と同様 E_{260} 成分は0になるが、低分子画群が増加し残留していることから、 O_3 の前段処理として凝沈や石灰処理を行った場合と同様 O_3 により低分子化された有機物は活性炭に対して親水性の難吸着性物質に変化していると思われる。

図7の吸着等温線から、 O_3 の前段処理を処理システム内に組入れた場合よりFreundlich指数 $1/n$ が小さくなっているが、吸着容量も減少していることから、前段処理が不適とは断定し難い。

前処理→生物処理 図8にいくつかの前処理後の生物処理を行った組合せ処理結果を示す。これらは希釈を行わずに生物処理した結果であり、種々の生物阻害も現われてくるはずである。TOC除去に関しては石灰処理→中和の前処理が効果的であった。石灰処理後中和のまま O_3 処理する前処理の方が中和した場合より効率が良く、 E_{260} 成分に関してはかなり効果的であった。実際には CO_2 等による中和設備が不要であり、経済的にも利点があるといえる。

E_{260} 成分については生物処理後で増加する傾向にあり主に低分子画群において顕著であることから、生物によ

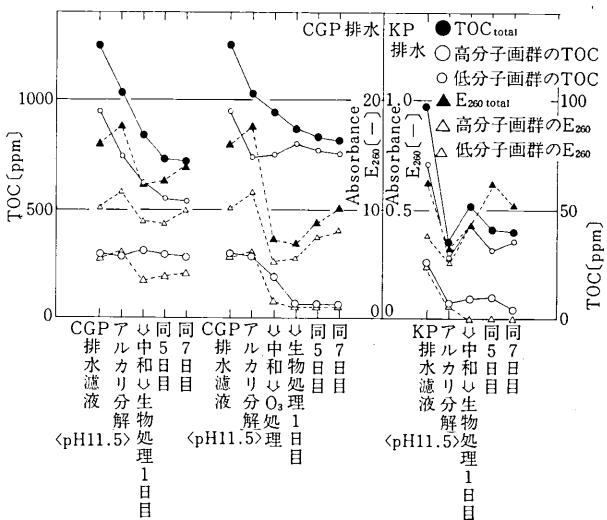


図8 パルプ排水処理システムにおける生物処理効果

る分解生成物中には低級脂肪酸類や炭酸塩等の E_{210} を増大させる物質のほかに、芳香環を持つ一部の高分子が分解・低分子化したものも含まれると思われる。分子量分布の経時変化をみると、処理時間につれて低分子画群における低分子化が顕著¹⁶⁾であり、生物による分解・代謝が進行していることは明らかである。

以上の諸結果について高分子、低分子両画群の TOC と E_{260} を計算し、各処理システムによる分子量分布変化の一例を図 9 に示す。ベクトル線が図中の右下向きの対角線にそって下向きに移動する場合、単に低分子化が生

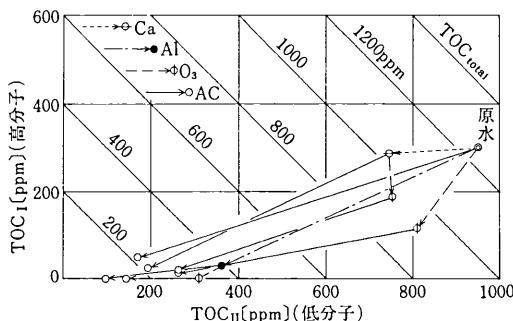


図 9 各種処理による高分子・低分子部分の変化

単位処理の適応性を調べる。次に、組合せ処理における単位処理相互の関係を排水の特性変化を基準にして位置づけておかねばならない。しかし、産業排水に関しては同一業種でも製造方法や、工程によっても性状が異なり、多種・多様の複雑さを有していることから、これらの関係を一義的に定めることは困難である。ここでは一つの目安となる位置づけを表 2 に示す。

活性汚泥処理には生分解性が高く、親水性の有機物でかつ、低分子量の有機物が有効であるが、これはまず、微生物による有機物吸着作用が生じることに関係する。処理対象分子量が同程度の活性炭吸着は逆に、疎水性有機物で低負荷の場合に有効で、生物阻害性有機物の吸着に対しても効果的である。コロイドや浮遊性物質については、活性汚泥処理の場合、フロックに付着除去されるが、活性炭に対して固定層の目つまりの原因となり、あらかじめ除去が必要である。

次に、比較的高分子量の有機物に対して有効な処理には、凝沈、石灰処理、 O_3 処理等がある。凝沈は主に高分子の疎水性、コロイド状の有機物に対して生成フロックによる吸着除去を行うことが目的であり、負荷除去に対して有効である。ただし、残留凝集剤の影響により他処

表 2 単位処理の位置づけ

単位処理種類	効果的な処理分子量範囲	適用可能な主な排水の有機物の特性	処理効果・反応
活性汚泥	<数千	親水性、易生分解性 比較的低分子量のもの	生物吸着、分解 (他付着による除去)
活性炭吸着	<数千	疎水性、低沸点 同族より高分子量のもの	吸着、有機物の競合性 有機物の濃縮
凝集沈殿	>数千	疎水性 コロイド状	凝集反応、水酸化物生成 負荷低減
石灰処理	>数千	水溶性 化学的活性基、結合の弱い分岐	加水分解-低分子化 負荷低減
オゾン処理	>数千	水溶性 不飽和結合	酸化分解-低分子化 一部揮散による負荷減少
微生物 + 活性炭	<数千	親水性 + 疎水性 生物阻害性のもの	活性炭吸着-生物競合作用 毒性緩衝 生物再生

じていることを示す。また、横軸（縦軸）に平行に減少方向に移動するときは低分子画群（高分子画群）の負荷除去を示している。凝沈は高分子と一部低分子画群の負荷除去を行い、石灰処理は負荷除去と多少の低分子化、 O_3 処理は低分子化を主体に揮散による負荷低減を行うが、さらに最終的に活性炭処理まで行うとはば同程度の結果を示している。各処理の組合せが凝沈の組合せ処理を両側からはさむ結果となっており、凝沈を組み入れた処理システムの処理ベクトルが最短となった。

5. 有機物の性格と処理方法の関係

前述したように、最適処理を行うには排水の性状と処理方法との関係を充分に知っておく必要がある。このためにはまず、排水に含まれる有機物の性格づけを行い、

理に対する性状の変化を生じことがある。石灰処理には化学的活性基や分岐を持つ水溶性高分子有機物に対して有効であり、 OH^- による加水分解反応やアルカリ金属の触媒作用により低分子化を生じ、また一部負荷除去も見込むことができる。低分子化に着目すると O_3 酸化分解がこれらの内では最も効果的であり、水溶性で不飽和結合や結合の弱い分岐を持つ有機物を対象とする。アルカリ分解不可能な化学的活性基を持たない水溶性有機物に対しても効果的である。反応性の強い O_3 によって、内部結合の切断以外にも開環切断による低分子化反応も生じるであろう。

これらのはかに、活性汚泥と活性炭の同時処理のような各単位処理の持つ特徴を組合せた処理も可能である¹⁸⁾。

上記の有機物と処理方法の関連性は単位処理としては妥当性があるが、組合せ処理に関しては前処理の効果によって後処理の効果が左右され、排水の種類、性状によって+または-の影響が現れる。例えば、染色排水ではO₃→活性炭の処理システムが有効であるが、CGP排水については逆にO₃処理は難吸着性物質（水酸基を含む物質等）を増加させる結果となっている。

最適処理の組合せには、このように排水の性状変化を追跡することが有効であり、かつ、この追跡因子の選定も重要である。すなわち、処理システムの選定にあたっては、前に述べたような処理方法の性格と有機物の性格との組合せを考えていく方向が重要な方向である¹¹⁾。

6. 結論

パルプ排水を例として、溶解性有機物に対する処理システムを検討した結果

(1) 高濃度でかつ高分子有機物を含む複雑な性状のパルプ排水に対して、従来から使用されている硫酸バンドによる凝沈は効果的であり、高分子の除去により活性炭吸着特性が著しく向上した。

(2) 石灰処理の場合、アルカリによる凝沈が見込まれ、さらに加水分解による低分子化も生じたが、Zuckerman & Molof¹⁵⁾のいう下水に対するような著しい加水分解効果はあまりなかった。組合せ処理において残留アルカリの影響があり、O₃処理に対して+に、活性炭吸着に対して-に作用した。

(3) O₃による酸化分解-低分子化はかなり効果的であり、比較的単時間で反応が進行するが、共存物質の影響もあるため、水溶高分子(CMC等)の場合の様な急速な低分子化は生じなかった。O₃により親水性のあるカルボキシル基等が生成され、一部難吸着性の有機物に変化することがある。

(4) 生物処理については、高濃度かつ難分解性の有機物を含むため処理効果が悪く、E₂₁₀、E₂₆₀成分の増加から生分解生成物の増加があったが、一部の低分子有機物の分解除去が主体であった。石灰処理やO₃処理等の前処理は生物阻害性を低下できず、阻害を増すこともあつた。

(5) 組合せ処理システムにおいて、各単位処理の効果は前処理の効果に左右され、排水の種類によって異なる効果を示すことがあるので充分注意を要する。

(6) 以上、有機物を性格づけるために分子量分布を一つの測度とし、処理による排水の性状変化を追跡するための因子とすることによって処理の組合せシステムの効果を検討することができる。

等のことが解った。このように、排水処理を考えるに当たって、有機物の性格と処理システムとの位置づけがさらに必要となる。今後、有機物の性格づけのさらに適当な因子を必要に応じて加えることにより、一般性のある処理概念を作ることが課題となるであろう。

なお、本試験に用いた排水を提供して頂いた本州製紙鉱路工場に厚く御礼申し上げます。

(1977年1月12日受理)

参考文献

- 1) 柴田益男；化学工学，39，(3)，130(1975)
- 2) 鈴木、多田、河添；生産研究，27，(2)，37(1975)
- 3) 多田、鈴木、河添；ibid, 27,(8), 346(1975)
- 4) 鈴木、多田、河添；ibid, 28,(1), 30(1976)
- 5) 多田、鈴木、河添；化学工学協会第10回秋季大会研究発表講演要旨集，G 211, (1976)
- 6) 柳瀬ら；化学工学，39,(1), 26(1976)
- 7) 工場操作シリーズNo.8., “新版除害と回収”，化学工業社，(1973)
- 8) 鈴木、多田、河添；水処理技術に寄稿中(1977)
- 9) 浅原、早野、鈴木；生産研究，27,(1), 3(1975)
- 10) 鈴木、宮崎；化学工学協会第41年会研究発表講演要旨集，H 112, (1976) 等
- 11) 鈴木基之：PPM, 7,(10), 16(1976)
- 12) 用廃水管理叢書No.3, “凝集沈殿”，(1974)
- 13) Silverstein, R. M. and Bassler, G. C.; "SPECTRO-METRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS" SECOND EDITION (1967)
- 14) 鈴木、多田、河添；生産研究，28,(7), 313(1976)
- 15) Zuckerman, M. M. and Molof, A. H.; J. WPCF, 42, 437(1972)
- 16) 鈴木、多田；発表予定
- 17) 後藤ら；日本化学会誌，1975,(1), P 2005～2009
- 18) 鈴木基之；生産研究，29,(2), 60(1977)