

化学酸化—生物処理法による染色排水処理

加工技術部 佐藤嘉洋、丹羽隆治

1. はじめに

染色整理業は、繊維の洗浄等で多量の水を使用する用水型産業であると同時に、染色・仕上げ等で多種多様な薬品を用い、排水対策が重要かつ困難な業種である。染色加工工程は糊抜き、精練、漂白、染色等の工程があり、合成糊剤や界面活性剤等の難分解性物質を多く含む排水が放出される。また、同一の事業所においても、作業内容が季節や流行により左右されるため、水質の変動が大きいことも、排水対策を一層、困難にしている。

染色排水処理には活性汚泥法に代表される生物処理法が多く用いられているが、処理水質がよくないため加圧浮上や凝集沈殿法を処理プロセスに組み込んでいる染色工場もある。しかし、その処理により発生する余剰汚泥や薬剤コストの点から最適な処理法とは言い難い。また発生した余剰汚泥は産業廃棄物として扱われ、その処理にも問題を残す。

こうした中、難分解性物質を含む産業排水の処

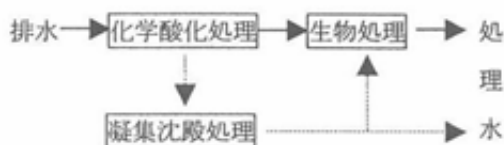
理に、化学酸化処理法の適用が期待されている。そこで、本研究では難分解性物質の化学酸化処理によりその生物処理特性を改善し、化学酸化と生物処理の組み合わせによる難分解性排水処理プロセスを検討した。

2. 実験方法

2.1 酸化処理プロセスの検討

処理対象排水は、その生物分解性の程度によって図1に示す二種類の複合処理プロセスの構築が可能である¹⁾。プロセスIは難分解性物質を多く含む生物処理性が低い排水（例：離型剤含有金属加工排水等²⁾）、プロセスIIは生物分解性物質がある程度含まれている排水である。染色加工排水の原水BODは200mg/l以上³⁾と高いため、プロセスIIの適用が考えられる。本研究では、化学酸化処理としてオゾンを使用し、その生物処理特性に及ぼす影響を検討した。

プロセスI



運用排水：難分解性物質を多く含む生物処理性が低い排水

プロセスII



運用排水：生物処理性が低い、生物分解性物質がある程度含まれている排水

図1 化学酸化と生物処理を複合した排水処理プロセス

2.2 オゾンの特徴について

オゾンは表1に示すように、天然物質ではフッ素に次ぐ強力な酸化力を有し、他の酸化剤で酸化分解できない汚濁成分を比較的容易に分解するこ

とができる⁴⁾。また、和歌山市の色規制にみられるように、排水の脱色要求の高まりに伴い、オゾンによる高度処理の採用事例が増大している⁵⁾。

表1 酸化剤の標準電極電位 (酸化力の比較)

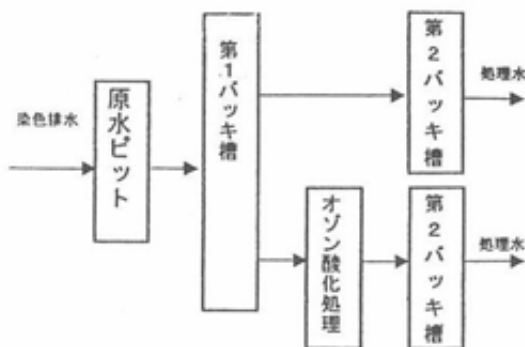
酸化剤	酸化反応	標準電極電位 (E°V)
オゾン	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
フッ素	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
塩素	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
臭素	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.08
次亜塩素酸	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.89
過酸化水素	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.77

2.3 オゾン酸化試験

染色加工工場A社、B社、C社の生物処理水を供試原水とし、オゾン酸化が生物処理水の水質特性に及ぼす影響をバッチ試験より検討した。COD_{5m}、BODをJISにより測定した。なお、A社は布染め、B社、C社は精練・漂白工程を主としている。また、PVA溶液 (重合度500:50ppm) についても同様の実験を行った。オゾン発生機はロキテクノ社ZE-030を用い、500mlの供試原水を1lのメスシリンダーに入れ、その底部よりオゾンを通気した。オゾン注入量は40mg/lとした。

2.4 排水処理試験機を用いた連続試験

標準活性汚泥法による排水処理試験機を用いてオゾン酸化が処理水質に及ぼす影響を評価した。処理フローシートを図2に示す。第一バッキ槽と第二バッキ槽の間でオゾン酸化を施した系 (以下、オゾン処理系) とオゾン酸化を施さなかった系 (以下、標準法) について処理水質を比較した。供試原水はA社の排水 (原水) とした。オゾン酸化はアクリル製の筒内 (φ104×1000mm) で行い、オゾン注入率は20mg/lとした。



上段：標準法 下段：オゾン処理系

図2 排水処理試験機フロー図

3 結果及び考察

3.1 オゾン酸化が生物処理水に及ぼす影響

当該産地数社の染色加工排水 (生物処理水) に対し、オゾン酸化がBOD、CODに及ぼす影響をバッチ試験により検討した (表2)。いずれの染色加工排水もオゾン酸化前 (すなわち生物処理水) ではBODが1桁であることから、生物処理自体は良く処理されており、活性汚泥処理施設の運転・管理は良好である。それにも関わらずCODが高い処理水もあることから、排水中に処理困難な物質がまだ多く残存していることが分かる。

オゾン酸化処理した結果、いずれの排水もCODは酸化時間とともに若干低下したのに対し、BODは増加した。BOD/COD比は生物分解性の指標とされ、難分解性排水の目安はBOD/COD比が0.2といわれている⁹⁾。BOD/COD比が大きい程、生物分解性が高く、生物処理に適している。酸化処理した結果、いずれの処理水もBOD/COD比は約2~3倍向上した。これは、排水中の難分解性成分が易分解性成分に変化したためと考えられる。なお、オゾン酸化処理が進むにつれてBODが増加することから、酸化分解生成物は好気性細菌の増殖を阻害するものではないと考えられる⁷⁾。

同様の試験をPVA溶液に対して行ったところ、COD、BOD、BOD/COD比は同様の挙動を示した。また、表2には記載していないが、オゾン酸化時間が長くなるにつれ、pHの低下が見られた。これは、PVAの低分子化に伴う有機酸の生成に起因するものと考えられる。対照的に実排水ではpHの変化は特に観察されなかった。実排水では排水に含まれる塩類により緩衝作用が働いたた

め、pHの変化が観察されなかったものと推察される。

表2 オゾン酸化前後の比較 (各社処理水質)

	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	BOD/ COD	pH
A社	7	92	0.08	7.4
	16	89	0.18	7.8
B社	5	64	0.07	8.4
	16	50	0.31	8.6
C社	6	47	0.12	8.2
	14	38	0.37	8.4
PVA	4	31	0.11	—
	6	34	0.18	6.5

上段：オゾン酸化前

下段：オゾン酸化後

化学酸化処理には、本試験で用いたオゾン単独処理の他、紫外線、過酸化水素、オゾンなどの組

み合わせにより生成する酸化力の強いヒドロキシラジカルで酸化分解を行う促進酸化法があり、現在、それらの研究が盛んに行われている。次に紫外線と過酸化水素を併用した酸化試験の結果を紹介する⁸⁾。供試原水はモデル試験液（非イオン界面活性剤ポリオキシエチレン-p-ノニルフェニルエーテル：POENPE (N=9) とPVA溶液）とA社生物処理水を使用した。酸化処理水の有機酸分析を行った結果、酸化分解により易分解性中間生成物である各種有機酸の生成が認められた（表3）。特にPOENPEではグリコール酸が、PVAでは酢酸が生成している等、興味深い結果が得られている。

表3 酸化試験（過酸化水素+紫外線）による易分解性中間生成物の生成

研究項目	試験液	処理時間 (min)	易分解性中間生成物 (mg/l)				
			シュウ酸	ギ酸	グリコール酸	酢酸	合計
モデル試験液による酸化分解実験	POENPE	5	0.4	6.2	—	—	6.6
		30	0.8	17.0	1.9	—	19.7
		60	1.9	16.0	6.1	—	24.0
	PVA	5	0.4	7.3	—	12.0	20.7
		30	0.2	3.6	—	14.0	17.8
		60	1.0	3.6	0.7	14.0	19.3
実排水による酸化分解実験	染色加工排水	5	0.3	7.2	—	—	7.5
		30	1.3	17.0	1.9	—	20.2
		60	2.6	18.0	2.9	5.0	28.5

3.2 排水処理試験機を用いた連続試験

3.2.1. COD除去率への影響

環境問題への関心が高まるなか、水質汚濁に関する規制はますます厳しくなる状況である。環境庁は平成11年2月22日付け環境庁告示により、水質環境基準健康項目に「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」「ふっ素」「ほう素」の3項目を追加した。また、同日、中央環境審議会に対し、閉鎖性海域における総合的な水質保全対策を推進するため、「第5次水質総量規制の在り方について」諮問を行うなど、水質改善の対策が強化されている。三河地区の染色工場は、水質総量規制制度の伊勢湾指

定水域にあたり、現在CODを対象とした水質総量規制が実施されている。今後、より厳しいCOD規制値の適用が予想され、当該染色加工工場では新たに排水処理施設の補強あるいは下水道への切り替えの選択を迫られる可能性がある。染色加工排水を下水道に受け入れた場合の下水処理に与える影響については、建設省土木研究所などにより、平成3年に共同研究報告書が出され、PVAを主とする難分解性COD成分の除去が検討課題と報告されている⁹⁾。いずれにおいても、染色加工工場ではその対策が課題となっている。そこで、難分解性物質の除去を目指し、処理プロセスに化

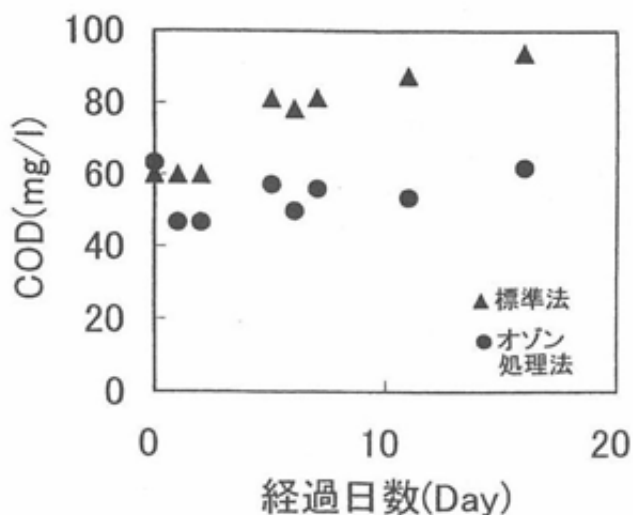


図3 連続処理試験によるCOD測定

学酸化を組み込んだ連続排水処理試験を行った。図3に試験機処理水のCOD変化を示す。経過日数とともに標準法のCODは増加したが、これは流入原水のCOD増加に起因するものである。経過日数が5日を超えたころから、標準法とオゾン処理系の差が認められ、10日過ぎには安定した。データを数値的に見ると、標準法のCODは約80~90mg/lであるのに対し、オゾン処理系のCODは約60mg/l前後となった。結果、CODはオゾン酸化処理プロセスにより約3~4割程度低い値となり、COD低減に効果的であった。

表4 各工程別の処理水質の比較

項目		標準法	オゾン処理法
原水	COD(mg/l)	240	
	BOD(mg/l)	138	
	透視度	6.1	
第一バッキ槽 処理水	COD(mg/l)	118	
	BOD(mg/l)	29	
	透視度	21.5	
オゾン酸化処理水	COD(mg/l)	—	89
	BOD(mg/l)	—	33
	透視度	—	30以上
第二バッキ槽 処理水	COD(mg/l)	88	54
	BOD(mg/l)	13	11
	透視度	27.2	30以上
COD除去率 (%)		63	78
処理効率; オゾン処理法 COD/標準法 COD (%)		61	
滞留時間 (日)		2	

ここで排水処理試験機のCOD、BOD、透視度を各工程に示す(表4)。まず、標準法のCODに着目すると、第一バッキ槽と比較して、第二バッキ槽の除去効率が低下していることが分かる。これは、第一バッキ槽処理水 (= 第二バッキ槽流入水)

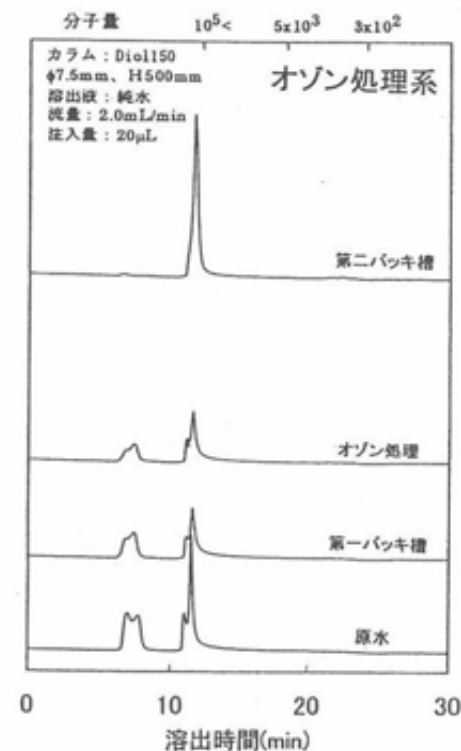
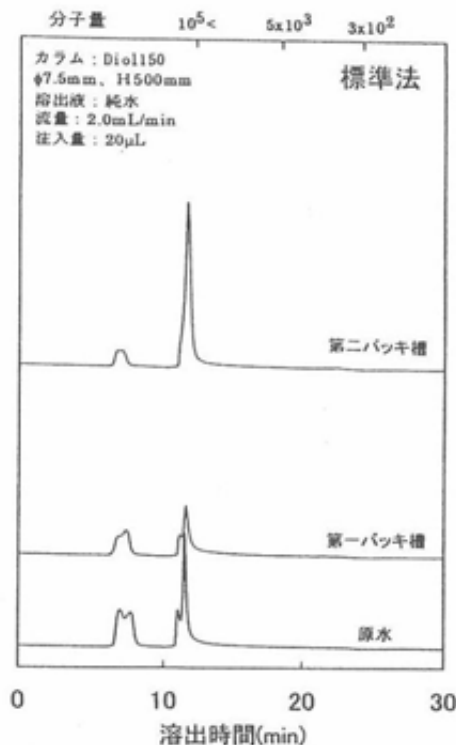


図4 各処理工程における分子量分布の変化

中に、栄養源となるBOD源が不足していることに起因すると考えられる。オゾン処理系では第一バッキ槽処理水のBOD/COD比が向上したため、その後の第二バッキ槽での処理がより効果的に働いたと考えられる。透視度もオゾン処理系の方が良好であった。本試験における各処理工程の分子量分布の変化を図4に示す。

原水では大きく分けて2つのピーク（溶出時間7分付近と12分付近）が見られたが、処理が進むにつれ、高分子量側のピークは小さくなっている。特に、オゾン処理系と標準法の第二バッキ槽処理水を比較すると、オゾン処理系では、高分子量側のピークはほとんど見られなくなった。

これらの結果からも、中間処理としてのオゾン酸化が排水中の難分解性物質の処理に効果的であることが裏付けされた。

3.2.2 染色排水処理のプロセスについて

染色工場は前処理工程、精練・漂白工程、染色工程、および仕上工程を有し、各工程において多種類の薬剤を使用している。排水処理に当っては、処理排水を系統的に分類し、個別排水ごとに処理すれば、効率的な処理が可能であろうが、現実には、非生産設備である排水処理設備にあまり費用をかけられないことや作業上の制約がある¹⁰⁾。こうした状況を考慮すると、CODの低減に対し、既存処理設備の生物処理工程間に化学酸化処理を施すことが、現時点ではもっとも現実的な方法の一つであると考えられる。酸化処理によりBOD/COD比が増加するほど、より大きな効果が期待される。オゾン処理は電気代がかかるが、最近、発生機や注入法が改善され、経済的には注入量40mg/l前後がその境とされている（本試験ではO₃注入量20mg/l¹¹⁾）。現状放流水のCOD低減に行われている加圧浮上処理及びその発生余剰汚泥の処分コストを考慮すると十分に比較検討対象になりうると思われる。また、一般に活性汚泥法はその維持・管理が比較的困難であり、安定な状態を継続するのは難しい。そこで、既存処理施設において規制値を超えそうな時に、必要時のみ酸化処理を行えば、コストを最小限に押さえ

ることができると考えられる。

4. まとめ

本研究では、難分解性物質を含む染色排水に対し、処理プロセスに化学酸化と生物処理を組み合わせ、その処理水質を検討した。具体的には、オゾン酸化処理が水質、特にBOD、CODに及ぼす影響をバッチ式および排水処理試験機を用いた連続試験により調査した。これらの研究成果として、以下のことが分かった。

1. 産地数社の染色加工排水（生物処理水）にオゾン酸化したところ、BOD/COD比の向上が見られた。オゾン酸化処理の結果、排水中の難分解性成分は易分解性成分に変化したと考えられる。
2. 排水処理試験機を用いた連続試験において、第一バッキ槽と第二バッキ槽の間でオゾン酸化処理した結果、オゾン酸化しないものと比較してCODは約3~4割程度、低減した。得られたCODはこの産地の水質規制値を十分下回る値であり、本処理プロセスがCODの低減に効果的であることが分かった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、多大なご協力をいただきました豊橋技術科学大学エコロジー工学系胡洪宮助教授、同研究室飛田哲史さんに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 胡 洪宮, エコロジー研究会難分解性排水対策分科会資料 (1999)
- 2) 林 炳蘭, 胡 洪宮, 藤江幸一, 浦野紘平, 安全工学, 37, 33 (1998)
- 3) 原田 真, 丹羽隆治, 三河繊維研究資料, 249, 49 (1998)
- 4) 本田一好, 竹倉紘一, 加工技術, 29, 541 (1994)
- 5) 中岡元信, 加工技術, 27, 162 (1992)

- 6) 稲森悠平, 用水と廃水, 31, 244 (1989)
- 7) 松田照夫, 加工技術, 29, 333 (1994)
- 8) (株)ニッセン, 平成 11 年度愛知県新産業分野
チャレンジ研究開発促進事業報告書
- 9) 建設省土木研究所他, 難分解性 COD 成分の
除去に関する共同研究報告書 平成 3 年 3 月
- 10) 中野 仁, 用水と廃水, 42, 35 (2000)
- 11) 倉田源右エ門, 加工技術, 28, 73 (1993)