研 究 速 報

有機化合物含有廃水の酸化処理

Oxidation Treatment of Waste water Containing Organic Compounds

萩 原 一 芳*
村 上 幸 夫*

1. はじめに

合成有機化合物，例えば界面活性剤，各種のアルコール類，アルデヒド類，有機酸類などを含む廃水について，より効果的な方法を検討し，高度処理のシステム化を図ることを目的として，湿式酸化，光酸化，凝集沈殿，逆浸透，吸着などの各種の処理法及びこれらの組み合わせについて検討を行ってきた。

又湿式酸化や光酸化の反応途中における生成物の生分解性などについて検討した結果，これらの化学的酸化の中間段階から生物処理へ切り替えることにより効果的な処理が行える見通しが得られた¹⁾。今回はこれらの内，湿式酸化と生物処理との組み合わせによる検討結果の概要を述べる。

2. 実 験 法

湿式酸化の場合は容量5 lの反応容器に試料溶液800 mlを入れ，酸素を圧入し(400 kg/cm²)，約230℃まで加熱して反応を行わせた。この溶液の一部を一定時間ごとに取りだし分析に供した。又回分式活性汚泥法の場合は，容量300 mlの三角フラスコに試料溶液200 mlを入れ，恒温振とう機中に置き，室温を25℃に保った。なお活性汚泥は都市下水処理場のものをベプトンで馴養して用いた。回転曝気の場合は容量15 lの2つの浸漬槽にそれぞれ11枚のディスク(φ300mm)を持つ装置を試作して用いた。

3. 結果及び考察

現在までの研究において，各種の有機化合物の分解

性を調べたところ，アルコール類は70～90%程度分解し，アルコールの炭素数の増加とともに分解率も増加することがわかった。又有機酸ではギ酸が特に良く分解するが，他は60～90%の分解率を示し，アルコールの場合と同様，炭素数の増加とともに分解率も増加した。さらにグリコールやケトン，芳香族化合物についても80～90%の分解率が得られた。

又反応時間とlog C₀/Cの関係調べると，アルコール，酸などの比較的簡単な化合物では一次反応による直線が得られたが，ポリエチレングリコールモノラウレートのような比較的複雑な化合物では反応が二段階に進むことが認められた。

更に反応生成物について検討したところ，アルデヒド，ギ酸，酢酸などが認められた。この場合ポリエチレングリコール(分子量400，以下PEG 400と略記)ではギ酸の方が，又ポリプロピレングリコール(分子量700，以下PPG 700と略記)では酢酸の方が多く生成することがわかった。

これらの反応生成物を含む溶液について，次式で便宜的に定めた生分解率を求めると，

$$\text{生分解率}(\%) = \frac{\text{BOD}_5}{\frac{\text{O}_2}{C} \times \text{TOC}} \times 100$$

PEGやポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(以下POENPEと略記)の場合は湿式酸化約40分後において40%以上を示した。一般に生分解率が40%以上あるときには生物処理が可能であるといわれているので²⁾，これらの化合物についてはいったん湿式酸化を行い，その中間段階において生物処理に切り替えることにより一層効果的な処理が行えると考えられた。そこで

*工業技術院 大阪工業技術試験所 Kazuyoshi Hagiwara, Yukio Murakami Government Industrial Research Institute, Osaka

POENPE, PEGなどを対象として湿式酸化を行い、続いてその処理液について生物処理を行いその効果を調べた。

まず POENPE-13 (エチレンオキサイドの付加モル数13) 溶液 800 ml を反応容器に入れ、酸素圧入後加熱して 230℃ に保った。なお生物処理を行う場合は、湿式酸化をそれぞれ60分、80分、120分行ったものを調製して用いた。(以下この溶液を60分試料、120分試料などと記す)。

また生物処理実験はA, B, C, D, Eの5条件で行った。実験Aは60分試料をBODで800ppmとなるように取り、汚泥濃度は2,700ppmとした。この時の容積負荷は $0.8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 、汚泥負荷は $0.3 \text{ kg/kg} \cdot \text{MLSS} \cdot \text{day}$ である。また実験B, C, Dはそれぞれ60分、120分、180分試料をBODで500ppmとなるように取り、汚泥濃度は1,590ppmとした。この場合の容積負荷は $0.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 、汚泥負荷は $0.3 \text{ kg/kg} \cdot \text{MLSS} \cdot \text{day}$ である。又実験Eは湿式酸化処理されていないPOENPE-13をTOCで100ppmとなるように調製したもので、汚泥濃度は1,590ppmとした。次に結果の若干例を示す。

まず湿式酸化のみを行った場合の処理水の水質の一例を図-1に示す。

温度の上昇とともにpHが急激に減少し、酸の生成を示した。又TOCは約3時間で約1/2に減少したが、図から推測する限り、更に数時間の処理を行っても完全

図-1 POENPE-13の湿式酸化における処理液の諸性質

に除去することは困難と思われた。又原水のTOCが2,000ppmもあるにもかかわらず、BODは18ppmしか測定されていない。しかし温度が230℃に達すると急激に増加し、生物分解可能な化合物が生成していることを示した。

次に湿式酸化を一定時間行った処理液について生物処理を行った。実験に供した湿式酸化処理液の水質を表1に示す。

なお生物処理は6日目までは原水と処理水とを毎日交換する回分式で行い、7日目からは交換を行わず、処理水の水質測定のみを行った。湿式酸化60分の試料を用いた場合の処理結果を図-2に示す。

回分処理によるTOC除去率は余り良くなかった。原水無添加5日目ではTOCが330ppmであり、このときのBODは100ppmであった。BOD $\approx$ TOC $\times \text{O}_2 / \text{C}$ であると仮定すれば、約300ppmのTOCが分解困難であると考えられ、これは原水TOC (約500ppm) の約60%に相当する。

BODは第4日目から6日目にかけて約50%が処理されており、原水無添加5日目には約80%が除去された。

この場合MLSS濃度は初日の1,590ppmから1,190ppmに減少し、SVI値は56.6から92.4に増加したがバッキング現象までには至らなかった。

又湿式酸化を行わずに直接生物処理にかけた場合、TOCはほとんど変化せず、又溶存酸素も80~90%の範囲で安定しており、微生物活動がほとんど行われていないことがわかった。

次に実際廃水の処理例としてポリエーテル工場廃水

図-2 POENPE-13の湿式酸化後の生物処理における処理液の諸性質 実験B (60分試料)

表 1 生物処理用試料水の水質 (1)

試 料	pH	TOC (ppm)	BOD (ppm)	HCOOH (ppm)	CH ₃ COOH (ppm)
60分試料	2.8 ₅	1,190	1,350	1,120	530
120分試料	2.8 ₈	1,040	1,240	1,000	350
180分試料	2.9 ₀	940	1,160	870	350

60分試料とは湿式酸化処理を60分間行ったものを言う。

について行った結果を述べる。TOC 1.500ppm, COD 1.613ppm, BOD 420ppmの原水について湿式酸化を行ったところ、表 2 に示すようにTOC, CODの除去率は高くはないが、BODは82%増加し、生物処理可能な化合物の生成が認められた。又この溶液をいったん5倍に希釈して回転曝気処理を行ったところ、TOC, CODは90%除去することができ、更に湿式酸化後のBODを93%除去することができた。

4. おわりに

各種の化合物について化学的な酸化を行い、その中

表 2 ポリエーテル工場廃水の湿式酸化一回転曝気処理 (BOD面積負荷 2.3 g/m²・day)

原 水	湿式酸化(3 hr)		処 理 液 5 倍 希 釈	回 転 曝 気 (2 段, 24hr)	
	ppm	除去率 (%)		ppm	除去率 (%)
TOC (1,500 ppm)	1,375	8		30	90
COD (1,613 ppm)	1,435	11		32	90
BOD (420 ppm)	2,375	(+)82		34	59*

* 湿式酸化後の除去率 93%

間生成物を含む溶液について生分解率を求めたところ、反応途中で生物処理に切り替えることにより、効果的な処理が行える見通しが得られた。化学酸化法として湿式法の紫外線やオゾンを用いる方法も検討したが、更にフェントン試薬を用いる方法も検討しており、これらについては別の機会に報告したい。

引 用 文 献

- 1) 萩原一芳他; 環境保全研究成果集 51-1 (1978) (環境庁)
- 2) 井上善介; 用水と廃水; 14, No 2, 10 (1972)

廃棄物からのエネルギー生産と保存に関する 北大西洋条約機構高等学術研究会

The NATO Advanced Study Institute on Energy Production and Conservation From Wastes

廃棄物からのエネルギーの有効利用は、単に開発途上国のみならず、先進諸国においても、現在、重要な緊急課題となっています。このような認識のもとに、北大西洋条約機構(NATO)では、つぎの要領で高等学術研究会を企画し、関係者の参加を呼びかけています。

時 : 1981年7月6日(月)~18日(土)

所 : トルコ、イスタンブール市

参加申込〆切: 4月30日(ただし、人員に余裕がある場合には、これ以降でも適宜受けけます)

研究発表申込: 研究会の1か月前までに、論文を提出のこと(研究会の席上、時間的余裕があれば、当日の申込みも受け付けます)

参 加 費: 宿泊費とも600ドル(約13万円)(個室) 450ドル(約10万円)(2人部屋)

見 学 会: 専門家を対象とした見学会と観光旅行を計画(詳細未定)

概 要: つぎのような各テーマについて、英・米・独・仏・伊・スイス・トルコの専

門家による総括講演が予定されています。この講演に引続く討論会において、参加者からの関連テーマに関する研究発表が行なわれます。

- (1) 廃棄物からの生物ガスの製造
- (2) 廃棄物からのアルコール製造法
- (3) 熱とエネルギーの回収を考慮した焼却法
- (4) 湿式燃焼法の理論と実際
- (5) 加熱分解法について

研究会の案内と参加申込書が本会にあります。さらに詳細については、下記へお問合わせ下さい。

Dr. Kriton Curi.
Director of the ASI
Boğaziçi Universiti,
Civil Engineering Department
P.K. 2, Bebek, Istanbul,
TURKEY