

# [ 4 ] オゾン酸化によるCOD 測定法

(株)富士電機総合研究所

○田 沼 良 平 西 方 聡  
長谷川 裕子

富士電機製造(株) 水処理事業部 伊 東 祐 輝

## 1. はじめに

COD, TOD など、水質汚濁に関する従来の分析法の多くは、主として室内における分析用として開発されたものである。したがって、これらの方法を自動化した水質連続分析計は、大量の試薬を消費したり、メンテナンスが煩雑であるなど、オンライン用計測機としては不都合な面が多いのが現状である。

そこで、筆者らは水質の連続測定に適した新しい方法として、オゾンの利用に着目した。周知のように、オゾンはフッ素に次ぐ強い酸化力を有する物質であり、水中の汚濁物質の多くを酸化分解することができる。したがって、オゾンにより汚濁物質を酸化し、その反応量を測定することができれば、これを水質汚濁の指標として用いることができる。さらにオゾンは無声放電を利用したオゾン発生機により容易に生成することができるため、分析のための特別な試薬を必要とせず、連続分析装置とした場合も、構造が簡単で、メンテナンスも容易になる。本報では、このようなオゾンによる水質汚濁分析法——COD(O<sub>3</sub>)と呼ぶ——に関する研究結果を報告する。

## 2. 原理

COD(O<sub>3</sub>)法をオンライン用分析計として実用化するためには、オゾンの反応量を正確に、かつ安定して測定する必要がある。従来、オゾン酸化の反応過程を計測する場合には、オゾン消費量、すなわち注入オゾン量と排出オゾン量の差を一定時間積分する方法が用いられた。この方法の問題点は2つある。第一は、汚濁物質の酸化によるオゾン消費と、自己分解によるオゾン消費が区別できないという問題、第二は、オゾン濃度計の安定性が必ずしも十分でなく、また一定濃度のオゾン含有ガスを標準ガスとして供給することが困難であるため、オゾン濃度計の校正に手間がかかるという測定上の問題である。

これらの問題を解決するために筆者らが採用した方法は、オゾンの代わりに酸素に着目し、オゾン酸化に伴う酸素減少量を測定するものである。オゾンは酸素から生成され、かつ自己分解により酸素にもどるため、オゾン酸化は、酸素がオゾンという高エネルギー物質を経由して汚濁物質と反応する過程と見なすことができる。これはオゾン消費量の測定を酸素消費量の測定で代行できることを意味する。この関係は、化学式(1)～(5)で示すことができる。このうち、化学式(1)は、オゾン発生機におけるオゾン生成反応、化学式(2)及び

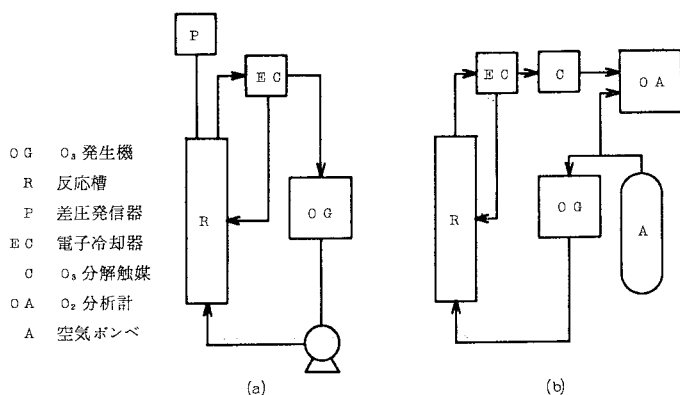


図-1. 実験装置

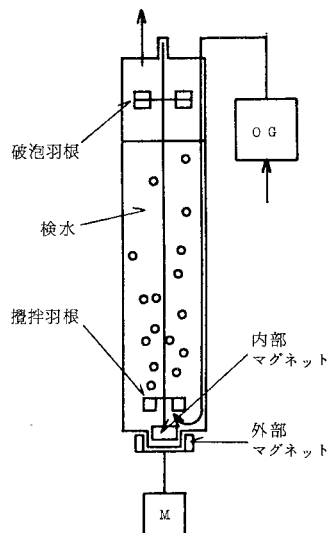
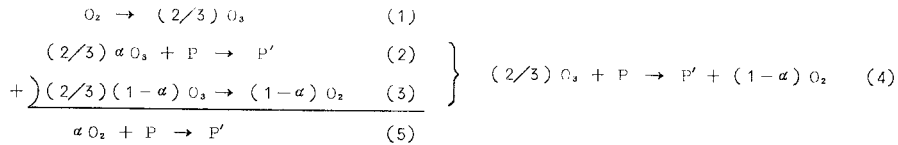


図-2. 反応槽



(3)は、オゾン発生機で生成したオゾンのうち、 $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) が汚濁物質Pと反応してP'を生成し、残りの $1-\alpha$ が自己分解により酸素にもどることを示している。オゾン消費量の測定は、化学式(2)と(3)を加えた化学式(4)の過程を測定することであり、P'の生成とO<sub>2</sub>の生成を区別することができない。これに対し、酸素消費量の測定は、化学式(1), (2), (3)を加えて得られる化学式(5)の過程を測定することを意味し、Pと反応した酸素のみを測定できることがわかる。このように、酸素に着目したオゾン酸化過程の計測は、測定上の利点の他、オゾンの自己分解を考慮する必要がないという利点があり、COD(O<sub>3</sub>)法を実装置化する上できわめて有効な方法である。

### 3. 実験装置

実験装置の概略を図-1に示す。このうち装置(a)では、オゾン発生機で生成したオゾン含有ガスを反応槽に供給し、排ガスは電子冷却器で除湿した後、再びオゾン発生機に供給する。このような循環密閉反応系では酸化が進行するにつれて系内の酸素が減少し、内圧減少から酸素消費量を測定することができる。但し、圧力は温度にも影響されるため、槽内の温度を測定し、圧力変化のうち温度変化による部分を補正した。電子冷却器による除湿では、排ガスの露点をオゾン発生管内での酸化窒素の発生を抑制できる値まで下げることができないため、反応開始前に系内のガスを酸素で置換した。また、反応を促進し、かつ生成したCO<sub>2</sub>が排ガス中に放出されるのを防ぐため、検水のpHを約12とした。

次に装置(b)では、排ガス中の未反応オゾンを酸化触媒で分解した後、原料空気と排ガスの酸素濃度の差を測定した。酸素消費量は酸素濃度差と注入ガス流量の積を一定時間積分することにより得られる。

反応槽は、(a), (b)とも共通であり、その構造を図-2に示す。本装置では気液接触を効果的に行なうために攪拌羽根を使用した。またオゾン酸化では泡を生じ易いため、攪拌羽根と連動して回転する破泡羽根により、ガス配管系への泡の侵入を防いだ。これら槽内の回転部への動力伝達は、気密を保つため、磁気カップリング方式により行なった。

### 4. 実験結果と考察

#### 4-1. 酸素消費量の測定

図-3は当社食堂廃水を対象として、装置(a)

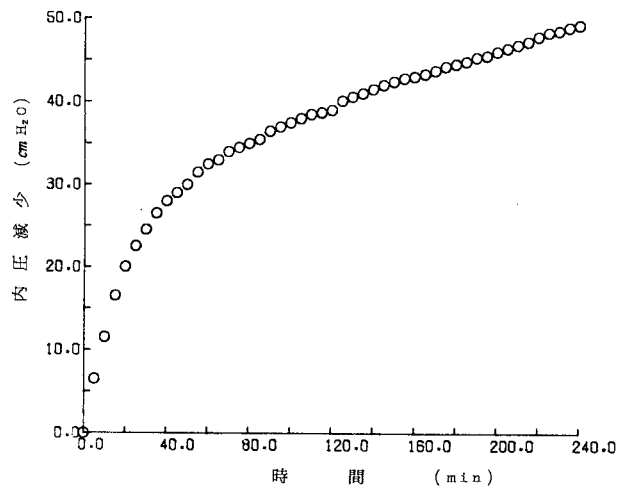


図-3. オゾン酸化に伴う内圧減少

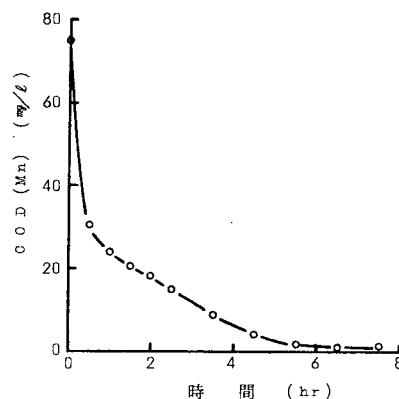


図-4. オゾン酸化に伴うCOD(Mn)の減少

により内圧減少を測定した結果である。また、図-4は同じ廃水について、オゾン酸化に伴うCOD(Mn)の経時変化を約8時間にわたり測定した結果である。内圧、CODとも反応初期のほぼ1時間に急激に減少し、その後ゆるやかな減少を続けることがわかる。これは、易分解性物質の酸化がほぼ1時間で完了し、その後難分解性物質の酸化が長時間にわたり続くことを示している。

図-5は、装置(b)により原料空気と排ガスとの酸素濃度差を測定した結果である。この場合、供給ガスとして空気を用いているため、一概に反応速度の比較はできないが、同様に約1時間で易分解性物質の酸化が終了していることがわかる。

#### 4-2. COD(Mn)との関係

以上のように、多くの場合、約1時間で易分解性物質がオゾンにより分解されるため、反応開始後1時間の酸素消費量を汚濁の指標と考えることにした。図-6は、COD(Mn) (100℃, 30分)に対して、装置(a)による1時間後の圧力減少をプロットしたものである。図中、○は未処理水、□はエアレーションタンク内活性汚泥混合液の上澄水、△は活性汚泥処理水を表わしている。この結果で、処理水CODが未処理水のそれより高い場合が見られるが、これは未処理水のCODが高すぎて測定レンジから外れるため、適時希釈して測定したことと、処理水質が極端に悪化した際のデータが含まれていることによる。次に、図-7は、メタン発酵処理水について同様の検討を行なった結果である。図-6及び図-7の結果が示すように、COD(Mn)とオゾン酸化に伴う酸素消費量との間には高い相関関係があり、相関係数としてそれぞれ、0.933及び0.927を得た。

#### 4-3. 酸化率による評価

COD(O<sub>3</sub>)の水質分析法としての有効性を調べるため、オゾンの酸化率の測定を行なった。表-1は、COD(O<sub>3</sub>)と、これに近い関係にあるCOD(Mn)、及びCOD(Cr)を比較するため、それぞれの測定条件における、オゾン、過マンガン酸カリ、及び重クロム酸カリの酸化率を、21種の基本物質について比較したものである。オゾンの酸化率は、反応開始前のTODをT<sub>1</sub>、反応終了後のTODをT<sub>2</sub>とし、酸化率 = (T<sub>1</sub> - T<sub>2</sub>) / T<sub>1</sub> として求めた。オゾンの酸化率は室温における1時間、及び2時間の値であるのに対し、過マンガン酸カリ、及び重クロム酸カリの

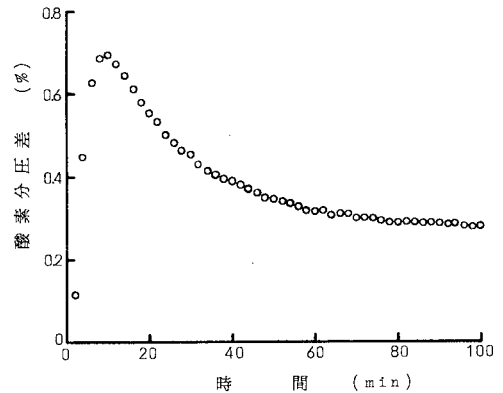


図-5. 原料空気と排ガスの酸素分圧差の変化

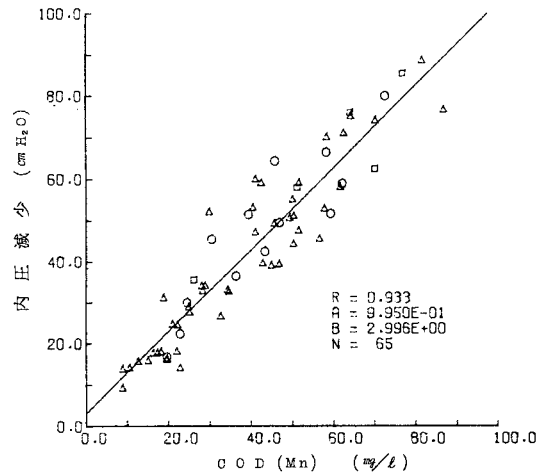


図-6. 酸素消費量とCODの関係(食堂廃水)

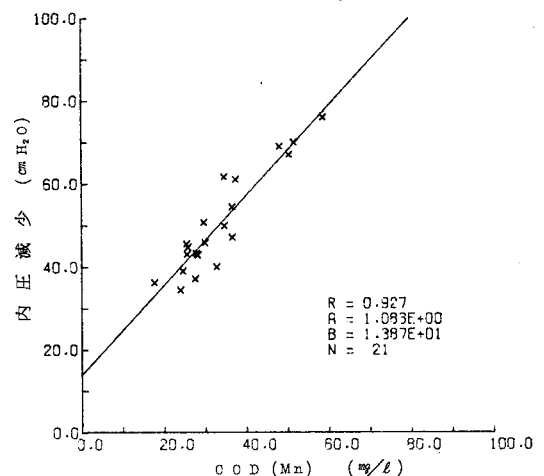


図-7. 酸素消費量とCODの関係(メタン発酵処理水)

表-1 酸化率の比較

Substance	Ratio of Oxidation(%) <sup>1)</sup>			
	O <sub>3</sub> (1hr)	O <sub>3</sub> (2hrs)	KMnO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>1)</sup>
Methanol	-	100	27.0	95.3
Ethanol	-	76.9	4.7-19.0	94.7
Acetone	55.1	82.6	0.0	85.1
Acetic acid	20.7	81.2	7.0	94.7
Methylisobutylketone	84.3	100	55.2	-
Oxalic acid	32.3	67.3	-	100
Pyruvic acid	66.7	87.3	37.2	-
Propionic acid	82.3	92.5	8.0	96.7
Malenic acid	83.0	87.5	-	96.0
Glucose	85.4	95.0	46-80	98.1
Tartaric acid	55.9	80.0	93.0	97.4
Dextrin	75.3	85.6	18.0	-
Starch	82.0	93.4	35.0	-
Ethyl acetate	77.7	92.4	4.0	78.0
Citric acid	78.7	93.6	53.0	72.4
Benzene	70.1	98.0	0-35	4-27
Phenol	95.5	96.5	63-80	98.7
Aniline	86.1	90.0	2.1-2.6	3.1
Glutamic acid	85.3	93.8	0.06	1.01
Urea	59.1	59.1	0.613	-
Acetonitrile	41.5	69.9	-	-
Mean	69.3	86.8	28.0	75.1

値は、100℃における30分間の値であるため、これらの結果から定量的な比較はできない。しかし、室温という緩やかな条件にもかかわらず、オゾンの酸化率が概して高いことは、COD(O<sub>3</sub>)が水質分析法として優れていることを示している。

### 5. 結論

本研究では、オゾンにより水中の汚濁物質を酸化し、その際消費される酸素の量を測定するCOD(O<sub>3</sub>)を提案した。酸素消費量の測定法としては、密閉反応系内の圧力減少を測定するものと、原料ガスと排ガスの酸素濃度差を一定時間積分する方法を検討した。このうち前者は、圧力というきわめて安定な測定手段が利用できる点が優れている。しかし、圧力は温度にも影響されるため、反応槽内の温度を一定に保つか、あるいは圧力変化のうち、温度変化による部分を補正する手段が必要である。これに対し、酸素濃度に基づく後者は、温度変化の影響を考慮する必要がなく、特に反応を促進するために水温を上げる場合には都合が良い。しかし、酸素濃度差が微小であるため、酸素分析計の安定性については十分考慮する必要がある。

オゾン酸化に伴う酸素消費量がCOD(Mn)と高い相関関係にあること、及びオゾンの酸化率が、過マンガン酸カリ、及び重クロム酸カリのそれらに比べて高いことは、COD(O<sub>3</sub>)が水質分析法として優れていることを示している。しかし、対象とした廃水に限られているため、今後は種々の廃水について同様の検討を行ない、適用性をチェックする必要がある。

以上のように、COD(O<sub>3</sub>)については、今後検討すべき課題はあるが、本法を利用した水質連続分析計は、検出端が汚水と接触しないこと、検水のSSを除去する必要がないこと、さらに薬品は使用するとしてもアルカリのみであることなどから、構造が簡単であり、また、従来の水質分析計にありがちな、検出端の汚染やサンプリング系の目づまりなどによるトラブルもない。したがって、筆者らはこの方法が、オンライン水質分析計としての要求を十分に満すものであることを確信している。

### 参考文献

- 1) 矢木博, 他 : 用水と廃水 Vol. 18, №10, P.79 (1976)