

# 光触媒法による返流水処理 (その1)

環境施設部 水再生水質課

○田邊 孝二  
宮下 茂昭

## 1. はじめに

汚泥処理返流水の処理水は、難分解性 COD 成分等が高濃度で残留するため、返送先処理場の放流水の COD を押し上げる一因となっている。また同様に、今後導入される高度処理 (生物学的りん・窒素同時除去法) でも放流水の COD を押し上げることに変わりはない。そこで、上記処理水に光触媒法 (PCP 法: PhotoCatalytic Process) を適用することにより難分解性 COD 成分等を除去し、高度処理の安定化を計るとともに、公共用水域に直接放流可能な水質を得るため、テーブルテスト規模の実験装置を使用して連続流実験 (反応筒は4筒使用) 及び経時実験 (反応筒は1筒使用) を実施した。本発表ではその結果について有機物 (S-COD<sub>Mn</sub>) の挙動を中心に報告する。

## 2. 実験概要

### 2.1 処理目標

東京湾への COD 放流基準 20mg/L 以下を安定して達成するため、目標水質を 15mg/L 以下に設定した。

### 2.2 実験対象水と調査時期および調査回数

北部第二下水処理場の返流水処理施設 (第5系列) 処理水の砂ろ過処理水を 5A ろ紙にてろ過したもの、およびそれを超純水で希釈したものを実験原水とした。今年度は秋季から冬季にかけて、一期 (11/11~11/20)、二期 (12/2~12/11)、三期(前半:1/30~2/9、後半:3/19~3/29)の三期に分割して実施した。

### 2.3 実験条件と実験プロセス

各期実験 (一期~三期) の条件とプロセスを表-1に示す。

### 2.4 実験装置及び仕様

図-1に光触媒連続実験フローシート、表-2に各装置の仕様、表-3に実験方法を示す。

### 2.5 採取原水の性状

表-4に採取原水の性状を示す。S-COD<sub>Mn</sub> でみると、一期、二期ではほぼ同様であり 28mg/L 前後と 30mg/L 以下であったが、三期では冬季であることと返流水処理施設の運転が不安定であったため、34mg/L 前後と大幅に上昇していた。以後、本文中では S-COD<sub>Mn</sub> を SCOD と表記する。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 一期実験結果

#### 3.1.1 PCP 法による処理結果

2種類の光触媒担体を用いた比較実験を行った。連続実験 (図-2.1) では両条件とも反応筒の段数が増えるにつれ、処理水質が向上しているが、P30では第4筒で SCOD20mg/L 以下を達成していたが P30では未達成であった。経時実験では、両条件とも処理開始直後に担体への吸着により処理水の SCOD が低下した後次第に上昇し、24時間経過後では原水と同じレベルとなり処理不能となった。

#### 3.1.2 PCP 法+活性汚泥処理法による処理結果

本研究において連続実験では PCP 法による処理後に活性汚泥処理を行っている。活性汚泥処理に供することで SCOD 濃度の更なる減少がみられた。活性汚泥処理後 P30 では第2筒で SCOD20mg/L 以下を達成し、第3筒以降で

表-1 実験条件およびプロセス

調査時期	条件名	実験条件とプロセス	総HRT [分]	総処理水量 [L]	運転日数 [日]
一期	P30連続	PCP法 (4筒連続, 30mL/分, HQC51) + 活性炭処理	21.7	173	4.0
	P30連続	PCP法 (4筒連続, 30mL/分, PSB01) + 活性炭処理	21.7	173	4.0
	P30経時	PCP法 (1筒経時, 30mL/分, HQC51)	5.4	130	3.0
	P30経時	PCP法 (1筒経時, 30mL/分, PSB01)	5.5	130	3.0
二期	P15連続	PCP法 (4筒連続, 15mL/分, HQC51) + 活性炭処理	42.6	88.4	4.0
	P7.5連続	PCP法 (4筒連続, 7.5mL/分, HQC51) + 活性炭処理 (第4筒のみ)	88.8	43.2	4.0
	P15経時	PCP法 (1筒経時, 15mL/分, HQC51)	10.9	64.8	3.0
	P7.5経時	PCP法 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51)	22.5	32.4	3.0
前半	P7.5連続	PCP法 (4筒連続, 7.5mL/分, HQC51) + 活性炭処理	88.4	54.0	5.0
	P7.5C連続	PCP法 (4筒連続, 7.5mL/分, HQC51, カバー有) + 活性炭処理	88.5	54.0	5.0
	P7.5D経時	PCP法 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51)	22.3	32.4	3.0
	P7.5DC経時	PCP法 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51, カバー有)	22.3	32.4	3.0
	P7.5D経時	PCP法 (P7.5連続の第4筒で実験)	22.3	21.6	2.0
	P7.5DC経時	PCP法 (P7.5C連続の第4筒で実験)	22.3	21.6	2.0
三期	P7.5-1/2連続	PCP法 (4筒連続, 7.5mL/分, HQC51, 原水2倍希釈) + 活性炭処理	88.5	54.0	5.0
	P7.5-1/4連続	PCP法 (4筒連続, 7.5mL/分, HQC51, 原水4倍希釈) + 活性炭処理	88.4	54.0	5.0
	P7.5D-1/2経時	PCP法 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51, 原水2倍希釈)	21.7	21.6	2.0
	P7.5DC-1/2経時	PCP法 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51, 原水2倍希釈, カバー有)	22.3	21.6	2.0
	P7.5DEL-1/2経時	ランプ無点灯 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51, 原水2倍希釈)	22.9	21.6	2.0
	P7.5D-1/4経時	PCP法 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51, 原水4倍希釈)	22.6	21.6	2.0
	P7.5DC-1/4経時	PCP法 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51, 原水4倍希釈, カバー有)	22.3	21.6	2.0
	P7.5DEL-1/4経時	ランプ無点灯 (1筒経時, 7.5mL/分, HQC51, 原水4倍希釈)	22.6	21.6	2.0
	P7.5D-1/2経時	PCP法 (P7.5-1/2連続の第4筒で実験)	22.3	21.6	2.0
	P7.5DC-1/4経時	PCP法 (P7.5-1/4連続の第4筒で実験)	22.6	21.6	2.0

図-1 光触媒連続実験フローシート

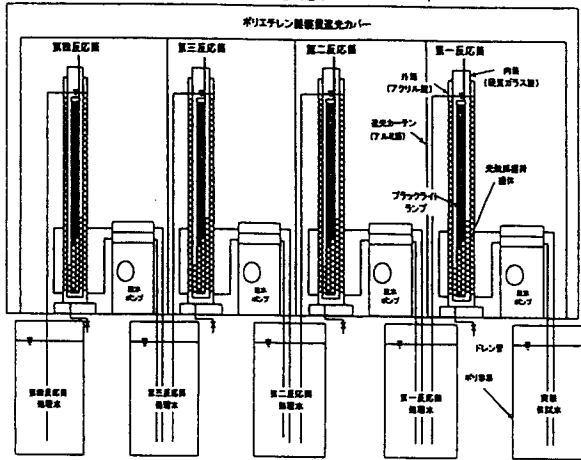


表-3 実験方法

P C P 法	ウォーミングアップ	近紫外線ランプを実験開始30分前点灯し、安定性を確保した後実験を開始した。
	pH調整	pH値を約7.5に調整後、実験を開始した。
	実験材料	各期の実験とも始めに200mLを全量投与し（一期300L、二期150L、三期前半220L、後半160L）、各条件とも同一材料を使用した。
	活性汚泥処理法	PCP法による各連続運転時の処理水（反応筒1~4筒）と中部下水処理場A系活性汚泥を混合し、20°C恒温槽にて6時間曝気処理を行った。 MLSS濃度 一期2,270mg/L、二期2,080mg/L、三期1,620mg/L

SCOD15mg/L以下を達成していた。しかしP30では第3筒でSCOD20mg/L以下を達成していたが第4筒でもSCOD15mg/L以下を達成できなかった。PCP法単独及びPCP法+活性汚泥処理法の結果を併せて考慮した結果、以後の実験では処理効率の高いHQC51を使用することとした。

### 3.2 二期実験結果

#### 3.2.1 PCP法による処理結果

二期では流量負荷の異なるP7.5及びP15の2条件で処理能力の比較を行った。連続実験（図-3.1）において、P7.5では第2筒でSCOD20mg/L以下を達成し第3筒ではSCOD15mg/Lを達成しており、最終第4筒ではSCOD10mg/Lと良好であった。また、P15では第3筒でSCOD20mg/L以下を達成し、第4筒ではSCOD15mg/L以下も達成し14mg/Lであった。経時実験（図-3.2）では一期と同様、処理開始直後に担体への吸着によりSCODが低下するがその後増加していった。24時間後は処理が安定し、P7.5でSCODは原水よりやや低い値を示していたが、P15では原水濃度と同様になり処理不能となった。

#### 3.2.2 PCP法+活性汚泥処理法による処理結果

活性汚泥処理後は、P15の場合第2筒で処理目標SCOD15mg/L以下を達成していた。最終第4筒ではSCOD10mg/L以下を達成しており、8.9mg/Lであった。P7.5では、処理水不足により第4筒目の処理水についてのみ活性汚泥処理を行ったが、SCOD7.5mg/LとP15よりやや良かった。PCP法単独及びPCP法+活性汚泥処理法の結果を併せて考慮した結果、流量負荷の小さいP7.5の方がP15よりも処理良好であった。

### 3.3 三期前半実験結果

#### 3.3.1 PCP法による処理結果

三期では流量負荷を二期で処理良好であった7.5mL/分とし、前半では(1)近紫外線ランプの無効照射の有無を把握するため、反応筒外筒にアルミ箔でカバーし処理の比較を行った（図-4.1、4.2）。また(2)1筒目（経時実験）と4筒目（連続実験）について、原水濃度の異なる経時処理の挙動についてデータを取り比較し、更にアルミ箔でのカバーの有無による処理の違いについて調査した。(1)の結果、連続実験、経時実験とも両条件でカバーの有無により処理の差異は

表-2 実験装置の仕様

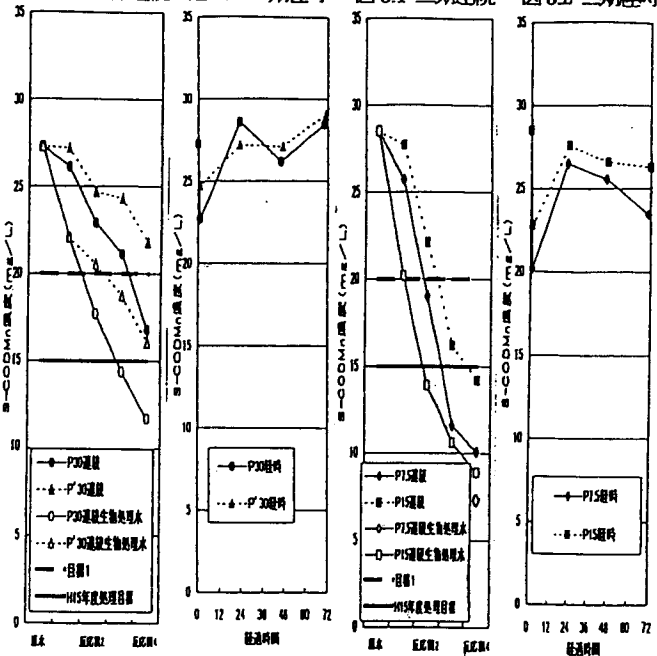
実験装置	仕様
近紫外線	東芝ライテック製 FL10BLB 安定器 FT11001-GL
照射装置	主波長362nm、ランプ電力10W φ25.5×L330×発光長310mm
光触媒担体	シリカゲルベースに酸化チタンを担持した球形担体 1mm径150g充填 S社製 HQC51：粒径1.7~4.0mm TiO <sub>2</sub> 担持量約20% H社製 PSB-01：粒径1.7~4.0mm TiO <sub>2</sub> 担持量約10%
反応筒	外筒：塩化ビニル製、52×60mmφ、600mmH、設置スタンド 内筒：硬質ガラス製、36×40mmφ、600mmH（近紫外線ランプ設置）
ペリスタポンプ	ATTO製 AC-2110 10~1,000mL/分の2液混合型及び1液混合型
マルチスターター	アズワン製 コントローラー本体：M3 スターターMS-101
ポリ容器（貯水用）	ポリエチレン製 容量64L
流量調整カバー	発泡ポリスチレン製 1400×1100×850mm
遮光カーテン	7mm厚を加工し遮光カーテンとした。

表-4 採取原水の性状

時期	一期	二期	三期	
			前半	後半
採水年月日	H15.11.11	H15.12.2	H16.1.30	H16.3.19
S-COD <sub>5h</sub>	27.3	28.5	34.9	33.7
S-COD <sub>5h</sub> 補正値*	27.3	28.5	34.7	33.7
S-TOC	24.0	25.7	27.4	29.4
S-BOD	1.7	5.0	4.8	-
NO <sub>3</sub> -N	64.6	56.9	51.7	12.1
NO <sub>2</sub> -N	0	0	0.2	0

\* S-COD<sub>5h</sub>補正値=S-COD<sub>5h</sub>-1.14×NO<sub>3</sub>-N

図-2.1 一期連続 図-2.2 一期経時 図-3.1 二期連続 図-3.2 二期経時



見られず無効照射は無かった。(2)の結果、P7.5①経時では開始直後に SCOD 濃度が下がった後上昇し 24 時間経過後安定した。また、原水の SCOD 濃度 (17.0mg/L) が大幅に低い P7.5④経時でも同様な挙動を示していた。また、この場合にもカバーの有無による差異は見られなかった。図-4.1 三期前半連続 図-4.2 三期前半経時 図-5.1 三期後半連続 図-5.2 三期後半経時

### 3.3.2 PCP 法+活性汚泥処理による処理結果

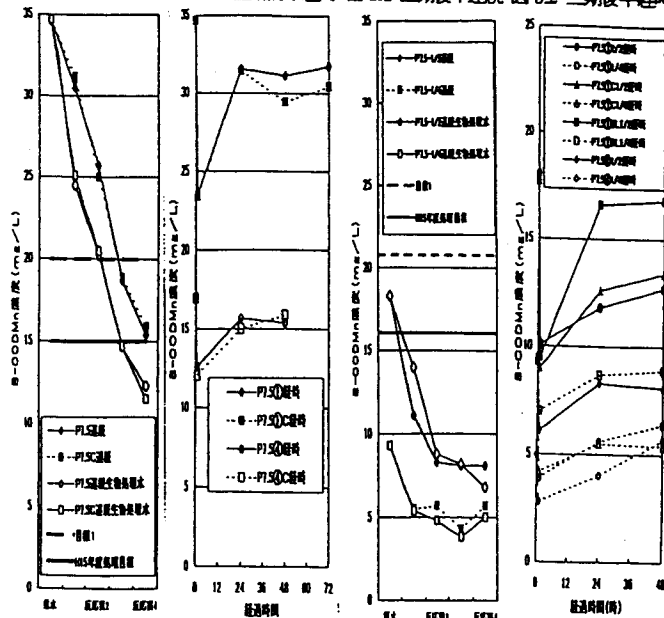
連続実験について活性汚泥処理に供した。三期前半の原水は SCOD が 35mg/L と高濃度であったが、P7.5、P7.5C ともに第 3 筒で処理目標 15mg/L 以下を達成していた。第 4 筒では P7.5 及び P7.5C はそれぞれ 12.3mg/L、11.5mg/L であった。また PCP 法単独の場合と同様にカバーの有無による差異は見られなかった。

### 3.4 三期後半実験結果

#### 3.4.1 PCP 法による処理結果

三期後半では以下の三点について検討を行った。

- (1) SCOD 負荷量の低い場合の処理性能を把握するため原水を 2 倍、4 倍に希釈して比較した。この場合も(2)カバーの有無による処理の違いも調査した。またこれまでの一期～三期 (前半) までの全ての実験で光触媒担体への SCOD の吸着が見られたため
- (2) 対照としてランプの点灯の有無による処理性能の比較を行った。原水の SCOD が低いため (P7.5



- 1/2 連続:18mg/L, P7.5 - 1/4 連続:9.4mg/L)、(1)連続実験 (図-5.1) では両条件とも第 2 筒で処理がほぼ完了しておりそれ以降は処理が進行しなかった。経時実験 (図-5.2) では、両条件ともこれまでの経時実験での挙動と同様、開始直後に SCOD 濃度が下がった後次第に上昇し、24 時間後には安定した。(2)カバーの有無による処理挙動の違いはこの場合も見られず無効照射は無かった。また、(3)ランプを点灯した場合と無点灯の場合では 2 条件とも反応開始直後に担体への吸着が見られたが 24 時間後にはそれぞれほぼ原水と同じ濃度に達し無処理状態となった。点灯した場合は 2 条件とも処理効果が見られ、24 時間後に処理が安定した状態で SCOD は P7.5① - 1/2 経時で 11.8mg/L、P7.5① - 1/4 経時で 5.6mg/L であった。

#### 3.4.2 PCP 法+活性汚泥処理法による処理結果

連続実験の処理水 (第 1 筒～第 4 筒) について活性汚泥処理に供した。原水自体の SCOD 濃度が低く活性汚泥処理前後で SCOD の差はなく除去効果は見られなかった

### 4.まとめ

- (1) 二種類の光触媒担体について処理性能を比較したところ、HQC51 の方が良好な処理性能を示した。
- (2) 連続実験では、流量負荷が小さくなるに伴い有機物除去が向上しており、
  - ①PCP 法単独処理により、P30 では第 4 筒で SCOD20mg/L 以下を達成していたが P'30 では未達成であった。活性汚泥処理後、P30 では第 2 筒で SCOD20mg/L 以下、第 3 筒以降で SCOD15mg/L 以下を達成していた。一方 P'30 では第 3 筒で SCOD20mg/L 以下を達成していたが、第 4 筒でも SCOD15mg/L 以下を達成できなかった。
  - ②PCP 法単独処理により、P7.5 では第 2 筒で SCOD20mg/L 以下、第 3 筒で SCOD15mg/L を達成し、最終第 4 筒では SCOD10mg/L と良好であった。P15 では第 3 筒で処理目標 SCOD20mg/L 以下を達成しており、第 4 筒では SCOD15mg/L 以下も達成していた。活性汚泥処理後、P7.5 では第 4 筒で SCOD7.5mg/L と P15 よりやや良好であった。P15 では第 2 筒で処理目標 SCOD15mg/L 以下、最終第 4 筒では SCOD10mg/L 以下を達成していた。
  - ③三期前半の実験結果より反応筒のカバーの有無による処理挙動に差は見られずランプの無効照射はなかった。
  - ④三期後半の実験結果より原水を希釈し SCOD 負荷が低い場合、P7.5-1/2 連続では第 2 筒で処理がほぼ完了しておりそれ以降は処理が進行しなかった。P7.5-1/4 連続では第 2 筒以降も処理が僅かに進行していた。両条件とも活性汚泥処理前後で変化は見られなかった。
- (3) 経時実験では、開始直後に光触媒担体への吸着による大幅な有機物濃度の低下がみられ、
  - ①P30 及び P'30 の両条件とも 24 時間経過後では処理水の SCOD は原水と同じレベルとなり処理不能となった。
  - ②二期実験での P7.5、P15 の両条件とも 24 時間後は処理が安定し、P7.5 では原水よりやや低い SCOD を示していたが、P15 では原水濃度と同様になり処理不能となった。
  - ③SCOD 負荷が低くても (P7.5①BL - 1/2 経時、P7.5① - 1/4BL 経時)、ブランク試験として行ったランプ無点灯条件では 24 時間経過後には原水とほぼ同じ濃度に達し無処理状態となった。
  - ④反応筒のカバーの有無により処理挙動に差は見られずランプの無効照射はなかった。また有機物負荷が低い場合 (P7.5①C - 1/2 経時、P7.5①C - 1/4 経時) でも同様であった。
- (4) 今回使用した連続流実験装置 (反応筒 4 筒使用) で返流水処理施設処理水に PCP 法を適用した場合、SCOD 目標水質 15mg/L 以下を達成するためには、流量負荷を 7.5mL/分以下に設定する必要がある。