

返流水処理への促進酸化法の適用 (その2)

—溶解性 COD を中心とした有機物除去効果—

水質管理課 ○ 宮下茂昭 馬場隆之

1. はじめに

汚泥返流水処理施設の処理水は、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、今後導入される高度処理への阻害要因となる可能性もある。そこで、上記処理水に促進酸化法(AOP法: Advanced Oxidation 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確保するとともに、公共用水域に直接放流可能な処理水質を得るため、昨年の回分式実験装置を用いた処理実験に引き続き、今年度は室内規模の実験装置を使用して連続流試験を実施した。その結果、一定の知見が得られたのでここに報告する。

2. 実験概要

2-1. 処理目標

本調査においては、SCOD(溶解性 COD_{MN})濃度について以下の3つの目標に対する達成可能性を検討した。

- ① COD 総量規制: 20mg/l, ② 東京湾流総計画: 12mg/l, ③ 長期目標: 8mg/l

2-2. 実験対照水と調査時期及び調査回数

北部第二処理場の返流水処理施設(5系列)処理水を No.5A ろ紙でろ過したものを実験原水とし、夏季(H13.9/3-14)と冬季(H14.1/28-2/8)の2回実施した。

2-3. 実験条件と実験プロセス

各実験(夏季実験、冬季実験)の条件とプロセスを表-1に示す。

表-1. 実験条件と実験プロセス

使用実験装置	プロセス No	実験条件と実験プロセス	夏季実験 (総 HRT:分)	冬季実験 (総 HRT:分)
連続流式	A1	オゾン(総 200mg/l)単独処理(対照プロセス)+活性汚泥処理	○ (106)	○ (101)
	B1	オゾン(総 200mg/l)/UV254nm(総 40.5Wh)+活性汚泥処理	○ (84)	○ (101)
	C1	オゾン(総 200mg/l)/H ₂ O ₂ (総 50mg/l)+活性汚泥処理	○ (76)	○ (113)
	D	オゾン(総 200mg/l)/UV254nm(総 40.5Wh)/H ₂ O ₂ (総 50mg/l)+活性汚泥処理	○ (115)	
	E	オゾン(総 100mg/l)/UV254nm(総 40.5Wh)/H ₂ O ₂ (総 50mg/l)+活性汚泥処理	○ (57)	
SUS製	A2	オゾン(総 50mg/l)単独処理(対照プロセス)+活性汚泥処理		○ (28)
	B2	オゾン(総 50mg/l)/UV254nm(総 10.1Wh)+活性汚泥処理		○ (28)
	C2	オゾン(総 50mg/l)/H ₂ O ₂ (総 50mg/l)+活性汚泥処理		○ (28)
回分式	a	オゾン(総 25mg/l)単独処理(対照プロセス)+活性汚泥処理		○ (28)
	b	オゾン(総 56mg/l)/UV254nm(総 11.5Wh) HRT: 10分, 20分, 30分	○ (30)	
	c	オゾン(総 69mg/l)/H ₂ O ₂ (総 50mg/l) HRT: 10分, 20分, 30分	○ (30)	
	d	オゾン(総 69mg/l)/UV254nm(総 11.6Wh)/H ₂ O ₂ (総 50mg/l) HRT: 10分, 20分, 30分	○ (30)	
	f	フェントン法: 硫酸第一鉄(300mg/l)/H ₂ O ₂ (総 100mg/l) HRT: 10分, 20分, 30分	○ (30)	

2-4. 実験装置及び実験条件

図-1にフローシート、表-2に各装置の仕様、表-3に実験方法を示す。

図-1. 実験装置フローシート

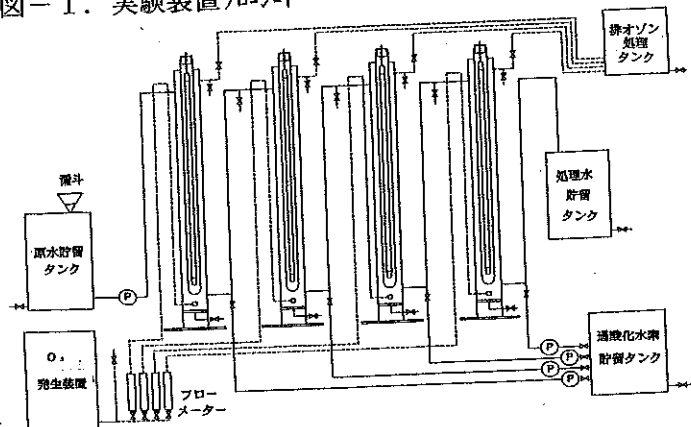


表-2. 実験装置の仕様

実験装置	仕様
オゾン発生装置	三菱オゾン発生装置 OS-4N 型 オゾン発生量: 0~4g/hr (空気:コンプレッサー) 0~8g/hr (酸素ボンベ)
紫外線照射装置	(株)日本フォトサイエンス製 AY4: 主波長 254nm, 消費電力 65W Φ15×L1556×発光長1473mm 安定器 FM-4H
反応筒	二重円筒形 外筒: SUS304 製 100φ, H1800 内筒: 石英製 40φ, 1800, UVランプ設置

表-3. 実験方法

A O P 法 … 連 続 流 式	オゾン発生装置	オゾン発生装置や紫外線ランプの安定性を確保した後、実験を開始した。 オゾン発生装置：酸素 or 空気で30分～60分通気し、オゾン発生運転を約1時間 紫外線ランプ：約3時間
	オゾン注入方法	総添加量を4分割で均等量注入した。
	H ₂ O ₂ 添加方法	総添加量を4分割で均等量注入した。
	pH調整	pH値を約7.5に調整後、実験を開始した。
	実験試料 採水方法	夏季実験：各条件毎に毎回個別に採水(200l)し、実験に使用した。 冬季実験：始めに試料を全量採水(1,100l)し、各実験とも同一試料を使用した。
連続流式	分析試料 前処理方法	残留オゾン対策：30分間曝気攪拌。残留H ₂ O ₂ 対策：Pd海綿を3%以上添加し60分間急速攪拌。全試料とも攪拌後1μmのGF/Bろ紙でろ過。
	活性汚泥処理法	AOP法による各実験終了時の処理水(反応筒1~4)と中部下水A系返送汚泥とを混合し、20℃恒温室にて6時間曝気処理を行った。 MLSS濃度：夏季実験：1,400~1,800mg/l、冬季実験：2,500~2,800mg/l

2-5. 分析方法

オゾン濃度(発生・残留・排気)はヨウ素滴定法により、TOCはメス社製 TOC-500にて測定した。紫外線透過強度はメス社製紫外線強度計 UVR-400(GL)により、pHはポータブル pH 計にて測定した。

3. 実験結果と考察

3-1. AOP法による処理結果

表-4に原水の性状、表-5~7に夏季実験、冬季実験の処理結果を示す。

表-4. 原水の性状 (mg/l)

実験の種類	夏季実験					冬季実験						
	ア1,f	B-1,b	C-1,c	D,d	E	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C-1	C-2
採水日	9.13	9.4	9.5	9.11	9.10	H14.1.28						
S-CODMn	25	22	35	18	30	37	34	33	37	33	34	34
S-BOD	7.0	12	34	7.2	12	14	—	—	—	—	13	—
S-TOC	28	25	38	31	34	24	—	—	—	—	26	—
NO ₃ -N	39	46	37	41	42	66	74	71	70	74	72	71
NO ₂ -N	2.5	6.7	9.2	9.4	2.8	0.3	2.0	4.3	0.4	5.0	3.1	2.0

注1.S-CODは、NO₂-Nの影響を差し引いた補正值である。
注2.冬季実験は原水を一括採水したが、保管中にNO₂-Nが増加したため補正した。

表-5. 夏季実験結果(連続流式)

反応筒 No	S-COD (mg/l)					S-BOD/S-COD (×10 ⁻²)				
	A1	B1	C1	D	E	A1	B1	C1	D	E
0	25	22	35	18	30	28	53	26	40	42
1	21	20	23	17	22	32	45	41	40	36
2	18	19	21	12	21	35	37	45	52	33
3	17	9.5	20	11	17	37	66	47	46	39
4	16.6	9.0	17.5	10	11	38	52	47	40	45

表-6. 夏季実験結果(回分式)

反応時間 (分)	S-COD (mg/l)				S-BOD/S-COD (×10 ⁻²)			
	b	c	d	f	b	c	d	f
0	22	35	18	25	53	40	40	28
10	23	29	20	17	17	35	17	18
20	21	28	19	18	23	23	29	7
30	19	23	19	18	28	34	32	6

1) 処理特性について

表-7. 冬季実験結果(連続流式)

反応筒 No	S-COD (mg/l)								S-BOD/S-COD (×10 ⁻²)							
	A1	A2	A3	B1	B2	C1	C2	A1	A2	A3	B1	B2	C1	C2		
0	37	34	33	37	33	34	34	38	39	40	39	40	40	39		
1	25	29	29	26	28	27	31	26	22	22	17	21	10	18		
2	24	28	28	23	27	24	28	27	19	22	17	20	8	13		
3	23	26	27	17	25	21	27	18	16	22	20	20	10	11		
4	23	25	27	13	25	15	27	15	14	16	27	16	13	10		

a 夏季実験結果

a-1 連続流実験装置

表-5よりオゾン単独処理、Dを除くAOP法のいずれも1筒目で急激にSCODが低下していた。その後オゾン単独処理は3筒目以降SCODの低下は見られなかったが、AOP法ではDの2筒目を除き、3ないし4筒目でさらに低下していた。SCOD除去率を見るとオゾン単独処理も含めて4筒目ではSCODは20mg/l以下であった。C1を除くAOP法では12mg/l以下であった。また生分解性の指標SBOD/SCOD比は、オゾン単独処理では徐々に増加していき、AOP法ではB1,C1,Eのように一端低下した後増加するものと、Dのように増加した後低下するものに分かれ、難分解性有機物の易分解性有機物へ変化する時期が異なることが分かった。

a-2 回分式実験装置

前回(H13年度)の実験によると、30分でSCOD値は急激に低下することが分かった。今回はさらに反応時間を短縮した場合の処理特性を把握することを目的とした。オゾン/UV法(b)とオゾン/UV/H₂O₂法(d)では20分以降、オゾン/H₂O₂法(c)とフェントン法(f)では10分迄にSCOD値の低下が見られた。

b 冬季実験結果

夏季と異なり冬季には同一試料を用いて実験を行ったため、NO₂-N の補正が必要であったが、各条件とも原水の SCOD 濃度はほぼ同一であった。

表-7よりオゾン単独処理、AOP法とも1筒目で急激にSCOD値が低下していた。オゾン単独処理のA2,A3,AOP法のB2,C2は夏季実験の回分式実験装置の反応条件(HRT)に相当し、SCODの低下は2筒目以降緩やかに低下していき、4筒目のSCOD値はそれぞれA1,B1,C1の1筒目の処理とほぼ一致していた。

SCODの除去率をオゾン単独処理(A1)、AOP法の(B1)、(C1)と比較すると、オゾン単独では目標1(20mg/l)を達成できなかったが、AOP法ではいずれも20mg/l以下であった。生分解性の指標であるSBOD/SCOD比はオゾン単独処理法(A1,A2,A3)では、いずれも徐々に低下していったが、AOP法では、C2を除き一度低下した後上昇に転じており、3筒目以降で難分解性有機物の易分解性有機物への移行が進んでいる。

c. 夏季と冬季の比較(夏季と冬季で同一条件のA1,B1,C1について)

オゾン単独処理では、原水のSCOD濃度の差異により、除去濃度は冬季の方が高かったが、最終達成濃度では夏季の方が20mg/l以下と良好であった。AOP法のオゾン/UV法(B1)は、やはり初期濃度の差異により、オゾン単独処理と同様の傾向が見られた。但し、初期濃度に差異が見られなかったオゾン/H₂O₂法(C1)では、夏季と冬季で差が見られなかった。

3-2. AOP法+活性汚泥処理法による総合処理特性

表-8に活性汚泥処理後の処理結果を示す。

表-8. 促進酸化法+活性汚泥処理実験結果(各実験7^gの左欄はAOP処理水の値)

実験の種類	反応筒 No	活性汚泥処理水(SCODmg/l)																	
		A1		A2		A3		B1		B2		C1		C2		D		E	
		オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン/UV	オゾン/UV	オゾン/UV	オゾン/UV	オゾン/H ₂ O ₂	オゾン/H ₂ O ₂	オゾン/H ₂ O ₂	オゾン/H ₂ O ₂	オゾン/UV/H ₂ O ₂	オゾン/UV/H ₂ O ₂	オゾン/UV/H ₂ O ₂	オゾン/UV/H ₂ O ₂		
夏季実験	1	21	11	-	-	-	-	20	9.2	-	-	23	12	-	-	17	13	22	13
	2	18	9.1	-	-	-	-	19	6.9	-	-	21	9.6	-	-	12	6.4	21	12
	3	17	8.6	-	-	-	-	9.5	5.1	-	-	20	9.8	-	-	11	6.9	17	8.5
	4	16.6	8.6	-	-	-	-	9.0	3.7	-	-	18	7.9	-	-	10	8.3	11	6.4
冬季実験	1	25	19	29	23	29	26	29	19	28	25	27	18	31	22	-	-	-	-
	2	24	19	28	21	28	25	22	14	27	25	24	15	28	21	-	-	-	-
	3	23	19	26	21	28	22	17	13	25	20	20	13	27	19	-	-	-	-
	4	23	18	25	20	27	22	13	9.4	25	19	15	10	27	18	-	-	-	-

1) 表-8よりSCOD除去について見てみると、夏季実験ではオゾン単独処理、AOP法とも反応筒1筒目よりSCOD濃度は全て13mg/l以下と良好であった。特にAOP法では反応筒2筒目以降では目標3(8mg/l)を達成していた。

2) 冬季実験では、オゾン単独処理(A1,A2,A3)とAOP法のB2のSCOD除去濃度は夏季実験のほぼ半分の5mg/lであった。AOP法のB1,C1,C2は夏季実験とほぼ同等の9~10mg/lであった。SCOD濃度を見てみると、オゾン単独処理ではA1のみ20mg/l以下であり、A1より反応時間が短く消費オゾン添加率が少ないA2,A3は目標1も達成できなかった。AOP法では、B1,C1が反応筒1筒目より20mg/l以下となり、4筒目では目標2(12mg/l以下)を達成できたが、反応時間の短いB2,C2は4筒目でようやく目標1を達成できた。

4. まとめ

4-1. まとめ

1) AOP法によるSCODを指標とした3段階の目標値の達成度

- ① オゾン単独処理では、原水の濃度が25mg/l以下ならば目標1を達成できるが、原水が30mg/l以上では困難であることが分かった。
- ② AOP法では、原水の濃度が25mg/l以下ならば目標2を達成できる(反応筒2~4筒目で)が、原水が30mg/l以上ではB1,C1のみが目標1を達成できた。
- ③ 回分実験結果から、bとdでは10分後、cとfでは20分後に処理効果が確認できた。

2) AOP法の後処理として活性汚泥処理を追加すると、オゾン単独処理のA2,A3以外はどの条件でも目標1を達成できることが分かった。さらに原水のS-COD濃度が25mg/l以下では目標3を、30mg/l以上でも目標2を達成出来ることが分かった。また原水のS-COD濃度に関わらず安定して目標1を達成するためには、後処理として活性汚泥処理が不可欠であることも分かった。

4-2. 今後の検討課題

- 1) 安定してSCOD濃度を20mg/l以下を達成するために目標SCOD濃度を15mg/lにおき、SCOD値がほぼ同レベルの原水(30~35mg/l)を使用して、季節変動(夏~冬)も踏まえた「AOP法+活性汚泥処理」の処理可能性の確認を行う。
- 2) UV併用AOP法では、短いUVランプを使用するなどして、実用レベルの実験条件で実験を行う。