

返流水処理への促進酸化法の適用

水質管理課 ○ 宮下 茂 昭

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、室内規模の回分式実験装置を用いて処理実験を実施した。

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

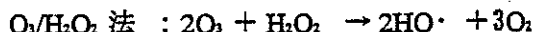
2-1. 促進酸化法の原理

AOP 法はオゾン(O₃)、UV(紫外線)、過酸化水素(H₂O₂)等を複合的に組み合わせ、反応時に発生するヒドロキシラジカル(HO・)により高度効率的に有害物質の分解を促進するものである。以下に今回適用した AOP 法の反応メカニズムを示す。

① 紫外線と酸化剤を同時に作用させる場合(例 : UV/H₂O₂ 法, UV/O₃ 法, UV/O₃/H₂O₂ 法)



② オゾンと過酸化水素を同時に作用させる場合



2-2. 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

2-3. 実験プロセス

各実験(予備実験、本実験①、本実験②)のプロセスは表-1に示す。

表-1. 実験プロセス

プロセス No	実験プロセス	予備実験	本実験①	本実験②
1	オゾン単独処理(対照プロセス)+活性汚泥処理	○(オゾン処理のみ)	○	○
2	オゾン/UV(254nm)+活性汚泥処理	○(AOP法のみ)	○	○
3	オゾン/UV(185nm+254nm)+活性汚泥処理		○	
4	オゾン/H ₂ O ₂ (総 25mg/l)+活性汚泥処理	○(AOP法のみ)	○	
5	オゾン/H ₂ O ₂ (総 50mg/l)+活性汚泥処理		○	○
6	オゾン/H ₂ O ₂ (総 100mg/l)+活性汚泥処理			○
7	オゾン/UV(254nm)/H ₂ O ₂ (総 50mg/l)+活性汚泥処理			○

2-4. 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 GF/Bろ紙でろ過したものを実験原水とし、予備実験も含めて冬季に3回実験を行った。

2-5. 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に実験条件を示す。

図-1. 実験装置フローシート

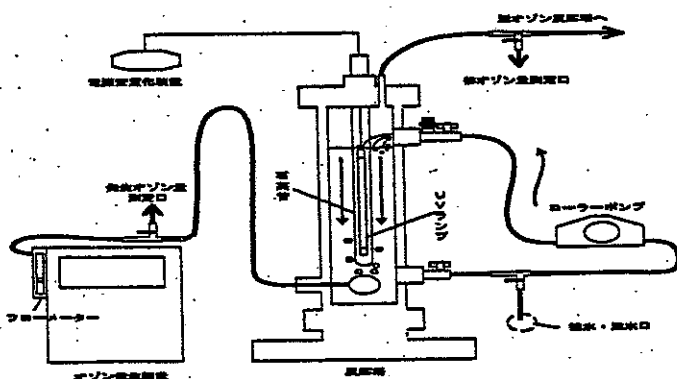


表-2. 実験装置の仕様

実験装置	仕様
オゾン発生装置	三菱オゾン発生装置 OS-1N 型 オゾン発生量 : 0 ~ 1g/hr
紫外線照射装置	(株)日本フオトサイエンス製 AY2 : 主波長 254nm, ランプ出力 25W AY-12 : 主波長 185nm+254nm, ランプ出力 25W
反応筒	二重円筒形 外筒 : SUS304 製 100 φ, H800 内筒 : 石英製 40 φ, UVランプ設置

表-3. 実験条件

A O P 法	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 : 空気運転を約 30 分~60分, オゾン発生運転を約 2 時間 紫外線ランプ : 約 30 分		
	オゾン注入量	オゾン発生量を約 1g/hr となるよう電圧を調整		
	処理水循環量	1. 5L/分	試料水量	6L/1 条件
	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 調整の有・無	予備実験 : 無調整 pH6.1, 本実験① : 調整 pH7.5, 本実験② : 無調整 pH7.7		
	分析試料の採水間隔と回数	予備実験と本実験① : 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 時間毎に 5 回採水 本実験② : 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 時間毎に 5 回採水		
	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 1 μm 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(2 時間後)の処理水と中部下水返送汚泥とを混合し, 20 °C 恒温室内にて 6 時間曝気処理を行った。 MLSS 濃度 : 本実験① 1,450mg/l, 本実験② 2,050mg/l			

2-6. 分析方法

オゾン濃度はヨウ素滴定法により, TOC はマス社製 TOC-500 にて測定した。紫外線透過強度は TOPCON 製 UVR-1 (0.001 ~ 19, 990mW/cm²) で測定した。

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 に予備実験, 本実験①, 本実験②の処理結果を示す。

表-4. 原水の性状 (mg/l)

	予備実験	本実験①	本実験②
採水 H13 年	1月24日	1月29日	2月26日
S-CODMn	34	29	26
S-BOD	4.7	6.3	8.7
S-TOC	33	31	35
NO ₃ -N	69	74	31
NO ₂ -N	—	—	24

表-5. 予備実験結果

	予備実験	本実験①	本実験②	処理時間 (h)	消費オゾン量 (×10 ⁻² g/h)			pH (×10 ⁻¹)			SCOD			SBOD/SCOD (×10 ⁻²)		
					1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4
0				0	64	55	54	61	61	61	34	34	34	14	14	14
0.5				0.5	33	55	54	40	61	59	26	24	21	11	16	21
1				1	31	58	45	39	47	56	26	23	20	9	14	18
1.5				1.5	23	59	31	38	41	46	26	21	20	5	13	12
2				2	30	58	49	38	38	41	26	19	18	5	8	5

表-6. 本実験①の結果

処理時間 (h)	消費オゾン量 (×10 ⁻² g/h)					pH (×10 ⁻¹)					SCOD					SBOD/SCOD (×10 ⁻²)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0	56	58	57	48	52	75	75	75	75	75	29	29	29	29	29	22	22	22	22	22
0.5	44	54	49	44	57	74	74	74	71	72	22	20	20	21	20	18	29	28	15	17
1	36	60	52	39	54	71	72	72	69	71	22	20	20	20	19	12	29	28	15	17
1.5	32	58	53	32	51	69	69	67	65	70	22	18	18	20	17	12	31	29	15	19
2	36	62	53	38	53	66	64	64	61	68	22	16	16	19	15	11	35	31	15	21

表-7. 本実験②の結果

処理時間 (h)	消費オゾン量 (×10 ⁻² g/h)					pH (×10 ⁻¹)					SCOD					SBOD/SCOD (×10 ⁻²)				
	1	2	7	5	6	1	2	7	5	6	1	2	7	5	6	1	2	7	5	6
0	91	90	90	83	87	75	77	76	77	78	26	26	26	26	26	34	34	34	34	34
0.25	76	90	89	80	84	78	81	80	82	83	25	22	20	23	21	35	29	20	16	26
0.5	51	80	73	76	77	80	81	82	82	83	24	21	17	21	19	37	36	9	19	12
1.0	44	59	61	54	55	79	81	82	82	82	22	18	15	20	18	27	46	43	35	33
2	38	59	55	47	53	80	80	81	82	82	21	15	12	19	17	16	55	68	45	51

1) 処理特性について

- a 表-5 より予備実験では, オゾン単独処理, AOP 法のいずれも 30 分で急激に SCOD が低下していた。その後オゾン単独処理では SCOD の低下は見られなかったが, AOP 法の場合徐々に低下していき, とともに 20mg/l 以下であった。また, 生分解性の指標としての SBOD/SCOD 比はオゾン単独処理では低下するのみであったが, AOP 法では 30 分で上昇した後低下していた。pH はいずれも大幅に低下しており, 2 時間後には 4 前後であった。
- b 本実験①では予備実験の結果, pH が処理後大幅に低下することが分かったため, pH の影響を強く受け(特に O₃/H₂O₂ 法)処理効果が低下しないように原水の pH を 7.5 に調整して実験を行った。表-6 よ

り SCOD 除去率を見ると、オゾン/UV 法(2と3)とオゾン/H₂O₂ (5:50mg/l)法が SCOD16mg/l 及び 15mg/l まで低下していた。しかし、オゾン/H₂O₂ (4:25mg/l)法は 19mg/l とオゾン単独処理 22mg/l より除去効果は高いものの、他の AOP 法と比較して見劣りする結果となった。また生分解性の指標 SBOD/SCOD 比は、オゾン/UV 法では処理が進むにつれて上昇しているのに対し、オゾン単独処理では徐々に低下しており、オゾン/H₂O₂法では横ばいか(4)、一度低下した後でやや上昇していた(5)。

c. 本実験②では原水の pH が 7.5 以上あったので、pH の調整は行わなかった。また表-4 より原水の NO₂-N が 24mg/l と高濃度であった。これは返流水処理施設が高負荷で運転され亜硝酸型になったためである。このため、オゾン単独処理を含めいずれの処理も、亜硝酸がほぼ不検出となるまで(1時間後)亜硝酸の硝酸への酸化が進行した。

表-7 より SCOD 除去率は、オゾン/UV/H₂O₂ 法(7)が最も高く(52%)、濃度は 12mg/l と最も低かった。AOP 法(7)以下の SCOD 除去率は高い方からオゾン/UV 法(2)、オゾン/H₂O₂ (6:100mg/l)、オゾン/H₂O₂ (5:50mg/l)の順となり、濃度はいずれも 20mg/l 以下であった。

生分解性の指標である SBOD/SCOD 比は、AOP 法の全てが処理が進むにつれて一度低下しその後上昇する傾向を示していたが、オゾン単独処理では徐々に低下していった。

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(各実験プロットの左欄は AOP 処理水の値)

	項目 mg/l	原水	活性汚泥処理水													
			1オゾン	2オゾン/UV	3オゾン/UV	4オゾン/H ₂ O ₂	5オゾン/H ₂ O ₂	6オゾン/H ₂ O ₂	7オゾン/UV/H ₂ O ₂							
本実験①	SCOD	29	22	22	16	18	16	16	19	14	15	11	—	—	—	—
	STOC	31	21	18	15	14	14	14	20	10	17	8.5	—	—	—	—
	SBOD	6.3	2.4	1.1	5.7	1.4	5.0	0.9	3.0	1.2	3.1	1.1	—	—	—	—
本実験②	SCOD	26	21	18	15	13	—	—	—	—	19	14	17	12	12	9.7
	STOC	35	23	12	12	10	—	—	—	—	18	12	16	10	9.9	7.6
	SBOD	8.7	3.3	2.7	8.3	2.2	—	—	—	—	8.5	1.1	8.9	3.1	8.4	1.1

1) 表-8 より SCOD 除去について見てみると、オゾン/H₂O₂ 法は 5mg/l 程度の濃度低下が見られた。しかしオゾン単独法及びオゾン/UV 法の場合、本実験①では濃度低下が見られなかったが、本実験②では 2~3mg/l 程度の濃度低下が見られた。

2) SCOD 濃度で見ると、本実験①ではオゾン/H₂O₂ 法(5)が最低値(11mg/l)を示していたが、本実験②ではオゾン/UV/H₂O₂ 法(7)が最低値(9.7mg/l)を示していた。

3) SBOD は、各条件とも同程度でほぼ 3mg/l 以下であった。

4) AOP 法の後段で生物処理を行うことで、STOC も含め各種有機物は濃度が低下するケースが多く、本実験①ではオゾン単独処理以外は目標①(20mg/l 以下)を達成しており、オゾン/H₂O₂ 法(5)の場合目標②(12mg/l 以下)も達成していた。また本実験②では全て目標①を達成し、オゾン/H₂O₂ 法(6)とオゾン/UV/H₂O₂ 法(7)が目標②を達成していた。

4. まとめ

4-1 まとめ

- ① SCOD を指標とした 3 段階の目標値の達成度より見ると、AOP 法単独では目標①(20mg/l 以下)は達成出来るものの、目標②(12mg/l 以下)は達成出来なかった。
- ② AOP 法の処理効果は原水の pH 条件によって変化するために、特に原水の pH が 6 程度と低い場合には、AOP 法の前処理として pH 調整を行う必要がある。
- ③ AOP 法は、原水に NO₂-N が残留している場合には処理効果が低下するため、返流水処理施設の運転管理には十分留意し、常時完全硝化を達成する事が望まれる。
- ④ AOP 法の後処理として活性汚泥処理を追加した実験においては、本実験①のオゾン/H₂O₂ 法(5)と本実験②のオゾン/H₂O₂ 法(6)、オゾン/UV/H₂O₂ 法(7)の 3 条件において、目標②(12mg/l 以下)を達成する事ができ、SBOD も 3mg/l 以下であった。

4-2 今後の検討課題

- ① 連続処理実験を実用化を想定して行うことで、よりよい処理特性の把握を目指す。
- ② UV 併用法については、UV 強度の最適化を行うために、高出力タイプと低出力タイプの各種タイプを用いた比較実験を行うことが望ましい。
- ③ AOP 法の処理時間が短いケースに対する活性汚泥処理効果を測定する。
- ④ AOP 法及び後段の活性汚泥処理により、有機物の分子量・種類の変動を調査する。
- ⑤ 各種 AOP 法と AOP+活性汚泥処理法について、費用対効果等の経済性についても評価する。