

# 下水処理水のオゾン／過酸化水素処理における 溶存オゾン濃度制御とその効果

宍田健一<sup>1</sup>・春木裕人<sup>2</sup>・山田春美<sup>3</sup>・松井三郎<sup>4</sup>

<sup>1</sup>工修 株式会社タクマ 水処理技術第1部 (〒660-0806 兵庫県尼崎市金楽寺町 2-2-33)

<sup>2</sup>株式会社タクマ 水処理技術第1部 (〒660-0806 兵庫県尼崎市金楽寺町 2-2-33)

<sup>3</sup>工博 京都大学大学院助手 工学研究科附属環境質制御研究センター (〒520-0811 滋賀県大津市由美浜 1-2)

<sup>4</sup>Ph.D. 京都大学大学院教授 工学研究科附属環境質制御研究センター (〒520-0811 滋賀県大津市由美浜 1-2)

近年、下水二次処理水を高度処理して再利用を行うための新しい技術として、促進酸化処理法が注目されている。本研究では、そのひとつであるオゾン／過酸化水素処理法に関し、被処理水の水質変動に対して溶存オゾン濃度を制御する手法とその効果について、パイロットスケールの装置を用いて検討した。その結果、制御方法としては溶存オゾン濃度自体を検出して制御を行うことが可能かつ適切であること、溶存オゾン濃度を一定に制御することによって TOC・COD 除去量および処理水の過酸化水素濃度の変動が小さくなること、さらに溶存オゾン濃度に最適値が存在し、それは 0.1~0.3 mg/l であることが認められた。また共存する無機炭素が 14 mg/l から 21 mg/l に増加することによって TOC 除去量は最大 0.6 mg/l 低下すると予想された。

**Key Words :** advanced oxidation process, ozone/hydrogen peroxide process, secondary effluent, dissolved ozone concentration control

## 1. はじめに

近年、水資源は有限であることから水の再利用の重要性が認識されつつあり、とくに下水処理水は都市域において安定した水資源として親水用水・修景用水・中水道・雑用水などの多くの分野への適用が図られている。排水を再利用する際には、砂ろ過処理や凝集沈殿、オゾン処理など再利用目的によって様々な処理が行われるが、水道水質基準レベルまで浄化することも可能<sup>1)</sup>とされる促進酸化処理法が新しい再利用水製造技術として期待されている。促進酸化処理法は、オゾンや紫外線、過酸化水素、光触媒などを併用して強力な酸化剤である HO ラジカルを発生させ、この HO ラジカルにより水中の汚濁物質を酸化分解することを基本原理とするものであり、微量汚染物質の分解が可能で二次廃棄物の発生がなく、処理効果が脱臭・脱色・殺菌、有機物の低減など複合的であるという、従来の技術にない特徴を有する。促進酸化処理法のうちでも、オゾン／過酸化水素処理法は比較的広範囲に適用可能である<sup>2)</sup>とされ、下水再利用のための処理技術としての研究が進められている<sup>3)</sup>。

一方、オゾン／過酸化水素処理法は過酸化水素添加量に最適値が存在すると同時に、被処理水組成の影響を受け、分解除去を行うターゲット物質の種類やその濃度、

共存物質によって過酸化水素添加量の最適値が変動することが明らかにされている<sup>4)</sup>。さらに総括オゾン移動容量係数にも最適値があり<sup>5)</sup>、これらはオゾンおよび過酸化水素が HO ラジカルの生成に必要なだけでなく HO ラジカルと反応して無為に消費するスカベンジャー（捕捉物質）として作用すること、処理過程において過酸化水素が生成するが、その生成量が被処理水組成により異なることが原因と考えられている。

被処理水の性状によってオゾンや過酸化水素の添加量に最適な条件が存在することは、実際の水処理にオゾン／過酸化水素処理法を適用する場合、被処理水の濃度変動に対してオゾン注入率や過酸化水素添加量の制御を行い、常に最適もしくはそれに近い条件において処理を行わなければ処理効果が大きく低下する可能性があることを示唆している。そこで本研究では、制御の必要性とその効果に関する知見を得ることを目的とし、パイロットスケールの装置を用い、制御因子として溶存オゾン濃度に注目して、その制御方法と効果について検討を行った。すなわち、オゾン／過酸化水素処理法における溶存オゾン濃度の制御方法、制御を行った場合の処理特性、およびその際の処理効果に影響を及ぼす溶存オゾン濃度、重碳酸イオン濃度の影響について検討を行った。

## 2. 実験方法

### (1) 実験装置

実験装置は流域下水道の A 処理場内に設置した。実験装置のフローシートを図-1 に示す。また、装置の概略仕様を表-1 に示す。オゾン/過酸化水素処理装置は SS が混入することによりオゾンが無為に消費されることを避けるため、下水二次処理水（最終沈殿池流出水、塩素混和前）を水中ポンプで揚水し、砂ろ過器にて処理した水をオゾン/過酸化水素処理装置へと導入するシステムとした。

オゾン/過酸化水素処理装置は、多段処理である方が単位オゾン消費量当たりの TOC (Total Organic Carbon: 全有機炭素) 除去量が大きくなる<sup>5)</sup>ことから直列4段の反応槽を有する装置とし、各反応槽でオゾンおよび過酸化水素を添加した。オゾンは PSA (Pressure Swing Adsorption) 酸素発生器で発生させた酸素ガスをオゾン発生器により所定濃度のオゾンガスとし、オゾン/過酸化水素処理槽の各反応槽ごとに設置されたマスフローコントローラー（メタルシール仕様）を介して各反応槽に注入した。散気管はセラミック製ディフューザー（気孔系 50~60 $\mu$ m）を用いた。

過酸化水素は市販の 30%過酸化水素溶液を水道水で希釈して 1.8%溶液としたものを、各反応槽ごとにダイヤフラムポンプで注入した。砂ろ過水はろ過水タンクよりポンプでオゾン/過酸化水素処理装置内へ導入した。なお反応槽はステンレススチール (SUS304) 製とし、パッキング類はシリコンゴムを用いた。配管は、ガス部分はすべてテフロン製、液部分はすべて SUS304 製とした。

### (2) 制御方法

オゾン/過酸化水素処理法において常に効率的な処理を行うためには、溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度をある一定の範囲内に制御することが必要になる<sup>6)</sup>。被処理水質の変動を不可避であるとする、溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度を制御するためには、オゾン注入率、過酸化水素添加量、および処理水量のうちひとつないしはふたつの操作因子を制御すればよい。ただし水処理装置という観点からは、処理水量を変動させることは現実的には不都合が多く、オゾン注入率と過酸化水素添加量を制御することが簡便である。

オゾン注入率を制御する方法としては、オゾンガス濃度およびオゾンガス流量を変化させることが考えられる。ただし、オゾンガス濃度を変更すると多段式反応槽の各槽においてオゾン注入率が変化して解析が困難になるため、本研究ではオゾンガス濃度を一定としてガス量を変化させることとした。したがって、発生オゾンガス濃度を安定させるために、処理に使用しないパーージするオゾ

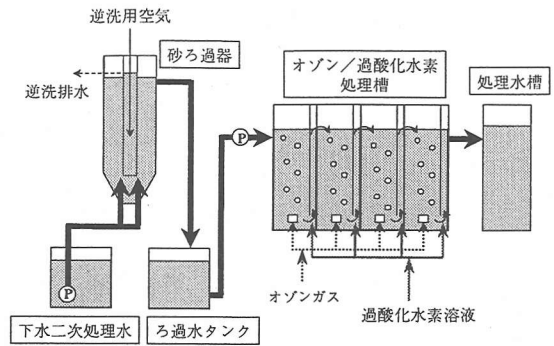


図-1 実験装置概略フロー図

表-1 装置概略仕様

	砂ろ過器	オゾン/ 過酸化水素 処理装置
形式	移床式上向流	直列4段
仕様	円筒型 ろ過面積 1.0 m <sup>2</sup> 砂約 1 mm $\phi$ 連続逆洗	反応槽全容積 0.6 m <sup>3</sup> 気液向流接触

ンガス量もマスフローコントローラーで制御し、オゾン発生器のガス流量を常時一定とした。

過酸化水素添加量の最適値はオゾン注入率が大幅に変わらない限り大きく変動しない<sup>6)</sup>ことから、本研究では過酸化水素添加量を固定した。

制御指標としては、被処理水質 (TOC, COD, 吸光度等)、溶存オゾン濃度、排オゾンガス濃度、過酸化水素濃度などが挙げられる。ただし制御に用いるためには、連続自動測定が可能であり、かつ溶存オゾン濃度や過酸化水素濃度と直接関連する指標であることが必要である。この条件を満たす指標としては溶存オゾン濃度、TOC 濃度、排オゾンガス濃度、吸収オゾン量およびオゾン吸収率があげられる。そこで、本研究では溶存オゾン濃度の測定値によってオゾン注入率を制御し、またその他の指標についても、測定値または計算値によって上述の制御指標としての有効性を評価することとした。

以上より、本研究では制御指標として溶存オゾン濃度を取りあげ、これが一定となるようにオゾンガス流量を変化させることとした。具体的には、デジタル指示調節計（山武ハネウエル製）に溶存オゾン濃度計とマスフローコントローラーを接続し、溶存オゾン濃度を 30 秒ごとに連続自動測定した結果をデジタル指示調節計にて演算処理し、さらにこれによってマスフローコントローラーを PID 制御してオゾンガス流量を自動制御した。また、排オゾンガス濃度についてはサンプリングごとに測定し、

表一 2 実験条件

	Run 1	Run 2
オゾンガス流量 (NI/min)	Reactor 1 2.5 Reactor 2 1.9 Reactor 3 1.5 Reactor 4 1.5	2.5 制御 1.5 1.5
過酸化水素添加量 (mg/l)	Reactor 1 0.2 Reactor 2 0.3 Reactor 3 0.3 Reactor 4 0.3	0.2 0.3 0.3 0.3
溶存オゾン濃度設定値 (mg/l)	—	0.5

TOC 濃度は別途分析を行った。なお、制御ポイントは多段反応槽のうち第1槽では砂ろ過水中に存在する有機物とオゾンの反応が速く、溶存オゾン濃度は砂ろ過水中の成分に大きく左右されるため、より安定で制御しやすい第2槽のオゾン接触後過酸化水素添加前を選定した。また、制御を行う場合は第2槽のオゾンガス量のみを変化させた。これは、第1槽のオゾンガス量を同時に制御すると応答時間が長くなりすぎて制御しきれなくなることを防止するためである。

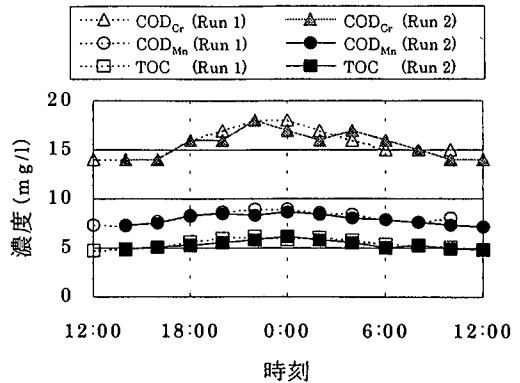
(3) 実験条件

砂ろ過器は、ろ過速度 200 m/d, ろ過回収率 90%, および揚砂用空気量 20 NI/min で一定とした。オゾン/過酸化水素処理装置の液流量は 1 m<sup>3</sup>/h, オゾンガス濃度は約 80 mg/NI で一定とした。

実験は、制御を行わなかった場合 (Run 1) と行った場合 (Run 2) について、別々の日に行った。Run 1 ではオゾン注入率を約 35 mg/l で一定とした。Run 2 では溶存オゾン濃度が 0.5 mg/l になるようにオゾンガス量を変化させた。各反応槽のオゾンガス流量・過酸化水素添加量、および溶存オゾン濃度設定値を表一2に示す。

(4) 分析方法

COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> は JIS K-0102 に準拠して分析を行った。また TOC, IC (Inorganic Carbon: 無機炭素) 濃度は TOC-5000 (島津製作所製) により分析した。オゾンガス濃度は紫外吸収式オゾンガス濃度計 (荏原実業製) により測定した。なお、各反応槽の排ガスのオゾン濃度は、オゾン/過酸化水素処理槽の各反応槽から別個に設けた排ガスラインを通じてオゾンガス濃度計によりそれぞれ測定した。また溶存オゾン濃度は紫外吸収式溶存オゾン濃度計 (オキエレクトロニクス製) にて分析を行った。過酸化水素濃度は DMP 法<sup>7)</sup>により測定した。BOD は原水濃度が平均 2.2 mg/l であり、オゾン/過酸化水素処理後はほぼ 1 mg/l 以下<sup>8)</sup>となって測定誤差が非常に大きくなるため本研究では分析しなかった。また、pH はオゾン/過酸化水素処理前後でほとんど変化なく、砂ろ



図一 2 砂ろ過水質の経時変化

過水で 6.8~7.2, オゾン/過酸化水素処理水で 6.8~7.3 である<sup>9)</sup>ため、これについても分析を行わなかった。

3. 実験結果および考察

(1) 被処理水の経時変化

Run 1 および Run 2 における砂ろ過水の COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub> および TOC 濃度の経時変化を図一2に示す。COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, TOC のいずれの水質指標でも夜間に濃度が高く、昼間は濃度が低くなる傾向が認められた。これは Run 1, 2 とも同様の傾向であり、COD<sub>Cr</sub> は最大で 22 時~24 時の 18 mg/l, 最小で 10 時~16 時の 14 mg/l であり、最大時は最小時に比べて 29% 高くなっていた。COD<sub>Mn</sub> も同様に、最大が 22 時~0 時の 8.9 mg/l, 最小が 12 時~14 時の 7.1 mg/l で 25%, TOC で最大が 22 時~0 時の 6.2 mg/l, 最小が 12 時の 4.7 mg/l で 32% 高くなっていたことが認められた。砂ろ過では溶存性の汚濁物質は除去できないことから、この傾向は実験を行った処理場の二次処理水の特徴であると考えられる。

(2) 制御指標の評価

溶存オゾン濃度の経時変化を図一3に示す。制御を行わなかった Run 1 では、溶存オゾン濃度は昼間ほど高く、夜間ほど低くなっていた。これは、夜間はろ過水中の汚濁物質濃度が高くなってオゾン消費量が増加し、結果として溶存オゾン濃度が低下することが原因と考えられる。また Run 2 では平均 0.50 mg/l, 標準偏差 0.04 mg/l で制御されており、溶存オゾン濃度計の測定精度が ±0.05 mg/l であることから、本研究の実験システムで溶存オゾン濃度の制御が可能であることが確認された。

実験時のオゾン注入率、吸収オゾン量およびオゾン吸収効率の経時変化を図一4に示す。なお、オゾン注入率、吸収オゾン量およびオゾン吸収効率は次式にしたがって算出した<sup>8)</sup>。

$$D = C_i \times (Q_G / Q_L) \quad (1)$$

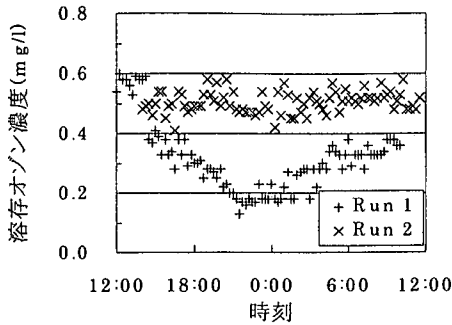


図-3 溶存オゾン濃度の経時変化

$$AD=(C_i-C_o)\times Q_G/Q_L \quad (2)$$

$$AE=((C_i-C_o)/C_i)\times 100=AD/D\times 100 \quad (3)$$

ここで、D はオゾン注入率(mgO<sub>3</sub>/l), AD は吸収オゾン量(mgO<sub>3</sub>/l), AE はオゾン吸収効率(%), C<sub>i</sub> は注入ガスオゾン濃度(mg/Nl), C<sub>o</sub> は排ガスオゾン濃度(mg/Nl), Q<sub>G</sub> はガス流量(Nl/min), Q<sub>L</sub> は液流量(l/min)である。オゾン注入率の算出において Q<sub>G</sub> は各反応槽の合計値を用いて計算し、また吸収オゾン量の算出は各反応槽ごとに吸収オゾン量を算出してこれらを合計したものとした。

Run 1 の場合、オゾン注入率は一定になると予想されたが気温変化などがオゾン発生量に影響を及ぼしてオゾンガス濃度が増加したため、夜間が大きく 0 時~4 時が 37 mg/l, 昼間が小さく 12 時で 34 mg/l となっていた。これに対し制御を行った Run 2 の場合は、16 時および 10 時の時点が最もオゾン注入率が小さく 32 mg/l であり、また 0 時が最もオゾン注入率が大きく 38 mg/l であった。これより、オゾン注入率は最小時に比べ、最大時で 18% 増加したことが認められた。また、吸収オゾン量は Run 1, Run 2 ともオゾン注入率と同様に変化し、オゾン吸収効率は 71~73% であった。ただし、溶存オゾン濃度と吸収オゾン量もしくはオゾン吸収効率の間に相関は認められず、本研究の制御条件ではこれらは溶存オゾン濃度の指標として使用できないと考えられる。なお、オゾンガス濃度計の測定精度は ±0.4 mg/Nl であり、注入ガスオゾン濃度が約 80 mg/Nl, 排ガスオゾン濃度が 16~29 mg/Nl であったことから、これらの指標の算出において測定誤差は大きな影響を及ぼさないと考えられる。

図-5 に第 1 槽および第 2 槽の排オゾンガス濃度の経時変化を示す。Run 1, 2 とも第 1 槽よりも第 2 槽の方が高いオゾン吸収効率を示した。これは、過酸化水素を添加することでオゾンの分解が促進され、オゾン吸収効率が上昇したためと考えられる。ただし、溶存オゾン濃度と排オゾンガス濃度の間に相関は認められず、排オゾンガス濃度は制御指標として不適と考えられる。

また、Run 1 と Run 2 は COD・TOC で評価する限りほぼ同等の水質であったが、14 時~20 時、2 時~10 時

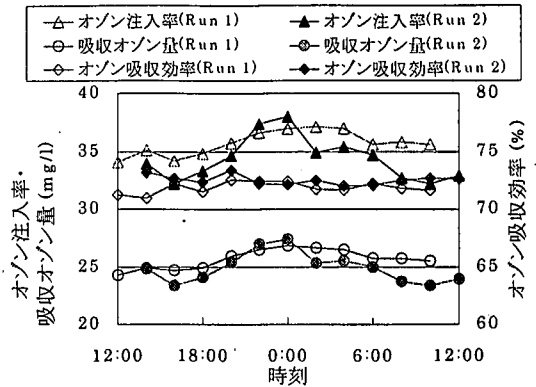


図-4 オゾン注入率とオゾン吸収量の経時変化

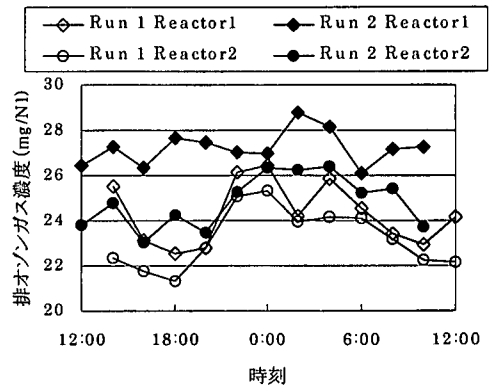


図-5 排オゾンガス濃度の経時変化

のオゾン注入率、吸収オゾン量は Run 1 の方が高いにも関わらず、溶存オゾン濃度は Run 1 の方が低くなっていた。すなわち、COD や TOC が同等でもオゾン注入率と溶存オゾン濃度の関係は必ずしも一定にならないことが認められた。これは、本研究ではオゾン注入率に比べて非常に小さい値で溶存オゾン濃度を制御しているため、COD や TOC のように間接的な指標ではオゾン消費量との相関が低くなり、同じオゾン注入率でも溶存オゾン濃度が異なることが原因と考えられる。したがって、本研究の条件では溶存オゾン濃度の制御に TOC 濃度を用いることはできないと考えられる。

以上より、TOC や吸収オゾン量、オゾン吸収効率、排オゾンガス濃度は溶存オゾン濃度を制御する指標として用いることはできず、制御指標としては溶存オゾン濃度自体を用いることが可能でかつ適切であることが明らかとなった。

### (3) 制御の効果

TOC 除去量(砂ろ過水と処理水の TOC 濃度差)の経時変化を図-6 に示す。制御を行っていない Run 1 では、TOC 除去量は時間によって大きく変動しており、ろ過水の TOC 濃度が高くなる夜間ほど TOC 除去量は大きくな

っていた。これに対し、制御を行ったRun 2では各時刻において変動が少なく、ほぼ一定のTOC除去量を示した。したがって、過酸化水素添加量を一定とした場合、溶存オゾン濃度を一定になるように制御すればTOC除去量の変動は小さくなることが示唆された。

COD除去量(砂ろ過水と処理水のCOD濃度差)の経時変化を図-7に示す。COD<sub>Cr</sub>、COD<sub>Mn</sub>ともTOCの場合と同様、制御を行ったRun 2では、制御を行わなかったRun 1よりもCOD除去量の変動が小さい傾向が認められた。とくに砂ろ過水のCOD濃度が高くなる夜間において、Run 1の場合はCOD除去量が大きくなるのに対し、Run 2の場合は変動が小さい結果となっていた。

Run 1および2のTOC、COD除去量の平均値および標準偏差を表-3に示す。いずれの水質指標でもRun 2の方が明らかに標準偏差が小さくなっており、溶存オゾン濃度を制御することによってTOC、COD除去量が安定することが確認された。ただし、COD<sub>Mn</sub>は他に比べてRun 1と2の標準偏差の差が小さい。これはオゾン/過酸化水素処理において、COD<sub>Mn</sub>として測定されなかった難酸化性物質が酸化分解を受け、COD<sub>Mn</sub>として測定される物質に変換されて測定値が増加する要因もあることが原因と考えられる。

溶存オゾン濃度を一定に制御することによりTOC・COD除去量が安定するのは、以下のようなことが原因であると推測される。オゾン/過酸化水素処理法では、溶存オゾンと過酸化水素がHOラジカルの生成に関与しており、溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度を一定にすることによって、制御しない場合に比べて安定したHOラジカル発生量が得られる。発生したHOラジカルは、オゾンや過酸化水素、重炭酸イオン、COD成分や自己反応を含めて様々な物質と反応するが、HOラジカルの生成量が安定しているため、制御しない場合に比べて有機物分解に有効に作用するHOラジカル量も安定し、COD除去量の変動が少なくなったと考えられる。COD除去量とTOC除去量は必ずしも相関があるとは限らないが、上記と同様の理由により、制御しない場合に比べTOC除去量の変動も少なくなったと考えられる。

処理水の過酸化水素濃度の経時変化を図-8に示す。Run 1では図-3の溶存オゾン濃度が高い時刻ほど過酸化水素濃度は低く、溶存オゾン濃度が低い時刻ほど過酸化水素濃度が高いことが認められた。これに対し、Run 2では変動が少なく、処理水中の過酸化水素濃度は約0.5 mg/lであった。

処理水中のオゾンと過酸化水素の濃度は相互に関連しており、オゾンが過剰の場合は処理水中の溶存オゾン濃度が高くかつ過酸化水素濃度が低くなり、過酸化水素が過剰の場合はその逆になる<sup>9)</sup>ことを考慮すると、処理水の溶存オゾン濃度は制御を行ったポイント(第2槽出口

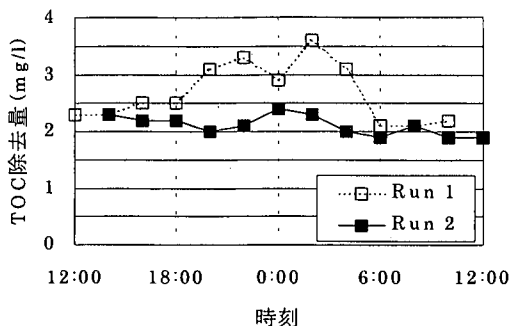


図-6 TOC除去量の経時変化

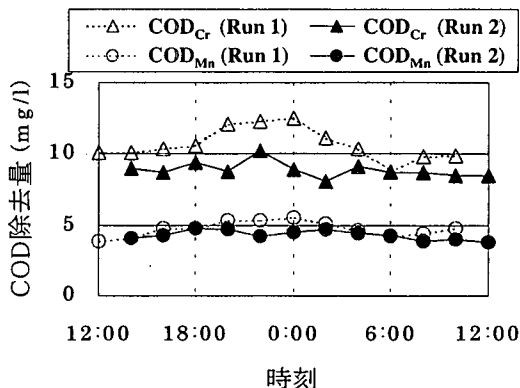


図-7 COD除去量の経時変化

表-3 TOC、COD除去量の平均値と標準偏差

	Run 1		Run 2	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
TOC除去量	2.7	0.52	2.1	0.17
COD <sub>Mn</sub> 除去量	4.7	0.51	4.3	0.33
COD <sub>Cr</sub> 除去量	10.7	1.16	8.9	0.53

単位: mg/l

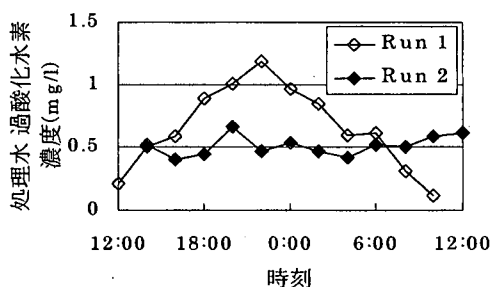


図-8 処理水の過酸化水素濃度の経時変化

の過酸化水素添加前)での溶存オゾン濃度と同様の経時的な増減をしていたと予想される。またRun 2における処理水中の溶存オゾン濃度はRun 1の場合に比べて安定していると考えられ、オゾン/過酸化水素処理槽の第3・4槽で一定量のオゾン・過酸化水素が添加されていたことから、Run 2において、第3・4槽では被処理水の濃度変化によらずオゾンと過酸化水素の濃度は経時的に安定

していたと推測される。これは前述の HO ラジカルの発生量が安定していたという推論とも一致する。すなわち、第2槽出口の溶存オゾン濃度を制御することによって、第3・4槽における処理状態の経時変化を小さくできると推測される。

なお、過酸化水素は活性酸素の一種であり、残留したまま放流もしくは再利用することは問題になる場合もある。その分解時間は処理水中の過酸化水素濃度によって変化する<sup>9)</sup>ことを考慮すると、処理水中の過酸化水素濃度が安定することは、後処理の必要性やその方法を評価する上でも重要である。

以上より、オゾン/過酸化水素処理法において、過酸化水素添加量が一定の場合、溶存オゾン濃度を一定に制御すれば、TOC・COD 除去量、および処理水の過酸化水素濃度の変動は小さくなることが認められた。

#### (4) 溶存オゾン濃度の影響

図-6, 7から明らかなように、制御を行った Run 2 よりも、制御を行わなかった Run 1の方が TOC・COD 除去量は大きかった。この原因を検討するため、ここでは溶存オゾンの制御濃度について検討する。

Run 1における溶存オゾン濃度と TOC 除去量の関係を図-9に示す。溶存オゾン濃度が 0.3 mg/l よりも高い場合には TOC 除去量は小さく、溶存オゾン濃度が 0.1~0.3 mg/l の範囲内で TOC 除去量は高くなっていることが確認された。溶存オゾン濃度を 0.5 mg/l で制御した Run 2で、水質が変動しても TOC 除去量は 1.9~2.4 mg/l であったことを考慮すると、溶存オゾン濃度に最適値が存在し、その値は本研究の条件では 0.1~0.3 mg/l の範囲内であることが示唆された。また  $\Delta O_3 / \Delta TOC$  (単位 TOC 除去量当たりのオゾン消費量) を算出すると、溶存オゾン濃度 0.5 mg/l の場合 10.6~12.9, 同 0.3 mg/l 以下の場合 7.4~9.2 であり、同じオゾン注入率でも溶存オゾン濃度によって大きな差があることが認められた。

また、Run 1における溶存オゾン濃度と COD 除去量の関係を図-10に示す。COD も TOC の場合と同様、Run 2で COD<sub>Mn</sub> 除去量が 3.8~4.8 mg/l, COD<sub>Cr</sub> 除去量が 8.1~10 mg/l であることより、溶存オゾン濃度が 0.1~0.3 mg/l 程度の場合が最も効率よく処理が行われていることが認められた。

なお、本研究によって得られた溶存オゾン濃度の最適値は、その値に普遍性があるわけではなく、装置などによって異なると予想される。この理由として、過酸化水素添加量によって溶存オゾン濃度の最適値は変化すること、また下水処理水中では溶存オゾン濃度は速やかに減少するため、溶存オゾン濃度を測定するまでの時間により測定値が変わることなどが考えられる。

以上より、溶存オゾン濃度に最適値が存在することが

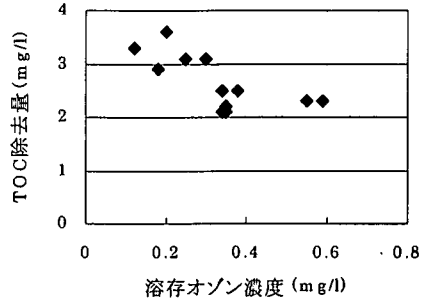


図-9 溶存オゾン濃度と TOC 除去量の関係

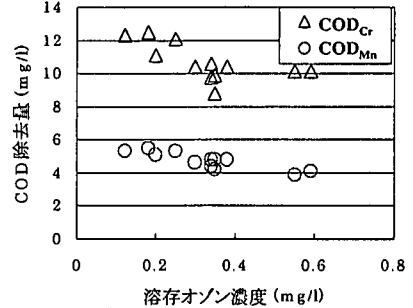


図-10 溶存オゾン濃度と COD 除去量の関係

確認され、その値は本研究の実験条件では 0.1~0.3 mg/l の範囲内であることが示唆された。

#### (5) 重炭酸イオンの処理へ与える影響

上記のように、溶存オゾン濃度の制御を行うことにより TOC・COD 除去量の変動は小さくなることが認められたが、Run 2における TOC・COD 除去量にはまだ若干の変動がある。これは、HO ラジカルのスカベンジャーである重炭酸イオンの影響を受けている可能性がある。そこで、重炭酸イオンの処理に与える影響を把握するため、モデルを用いて評価することとした。

重炭酸イオンをはじめとする様々な共存化合物や操作因子の影響を検討するためには種々のモデルが提案されている<sup>9)</sup>が、いずれも実際の水処理を評価するには様々な仮定を要するのみでなく、非常に複雑な計算が必要となり、本研究のように有機成分が不明でその濃度も変動する実廃水処理にこれらのモデルを適用することは困難である。そこで本研究では、重炭酸イオンの影響を考慮した処理水質を予測する簡易モデルを以下のように考案し、その影響量を推測することを試みた。なお、水質指標としては TOC を用いた。

溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度が一定の系内では、HO ラジカルの発生量はほぼ一定と考えられる。発生した HO ラジカルは様々な化合物と反応するが、HO ラジカル濃度および HO ラジカルと反応する物質の濃度が大きく変化していなければ、発生した HO ラジカルのうちほぼ一定量が有機物および重炭酸イオンと反応すると考

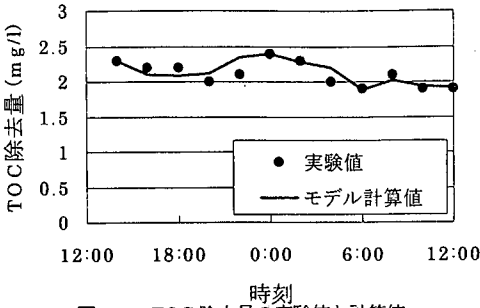


図-11 TOC 除去量の実験値と計算値

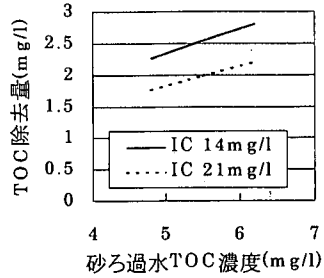


図-12 砂ろ過水 TOC 濃度と TOC 除去量の関係  
-  $\alpha = 0.0014$  の場合 -

えられる。ここで簡略化するため、HO ラジカルと TOC 成分が反応して直接無機化するとし、また HO ラジカル同士および他のラジカル類との反応は考慮しないこととすると、有機物と反応する HO ラジカル、TOC、重炭酸イオンの濃度はそれぞれ次式で表される。

$$\frac{\partial \text{HO}[t]}{\partial t} = -k_1 \text{HO}[t] \text{TOC}[t] - k_2 \text{HO}[t] \text{IC}[t] \quad (4)$$

$$\frac{\partial \text{TOC}[t]}{\partial t} = -k_1 \text{HO}[t] \text{TOC}[t] \quad (5)$$

$$\frac{\partial \text{IC}[t]}{\partial t} = k_1 \text{HO}[t] \text{TOC}[t] \quad (6)$$

ここで、HO[t]；時間 t における HO ラジカルの濃度 (M)，TOC[t]；時間 t における TOC 濃度 (M)，IC[t]；時間 t における重炭酸イオン濃度 (M)， $k_1$ ；HO ラジカルと TOC 成分の反応速度定数 (1/M/s)， $k_2$ ；HO ラジカルと重炭酸イオンの反応速度定数 (1/M/s) である。式(4)~(6)を TOC[t] について解くと、次式ようになる。

$$\frac{\partial^2 \text{TOC}[t]}{\partial t^2} = \frac{\partial \text{TOC}[t]}{\partial t} / \text{TOC}[t] \{-k_2 (\text{IC}_0 + \text{TOC}_0) \text{TOC}[t] + \frac{\partial \text{TOC}[t]}{\partial t} + (-k_1 + k_2) \text{TOC}[t]^2\} \quad (7)$$

ここで、 $\text{IC}_0$ ；砂ろ過水中の重炭酸イオン濃度(M)， $\text{TOC}_0$ ；砂ろ過水中の TOC 濃度(M)である。式(7)は重炭酸イオン濃度、HO ラジカル濃度の時間変化を変数として含まない微分方程式であり、初期条件を設定することによって処理後の TOC 濃度を計算することが可能となる。初期条件としては、下記の2式を用いた。

$$\text{TOC}[0] = \text{TOC}_0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \text{TOC}[0]}{\partial t} = -k_1 \text{TOC}_0 \alpha \quad (9)$$

$\alpha$  は初期の HO ラジカル濃度に関連する数値である。したがって  $\alpha$  は Run 2 では一定の値となり、Run 1 では溶存オゾン濃度ごとにそれぞれ異なった値となる。ただし、モデルの仮定から明らかなように  $\alpha$  の絶対値は意味を持たない。また  $k_1$  の値は、有機物と HO ラジカルの反応速度定数はほとんどが  $10^6 \sim 10^{10}$  (1/M/s) の範囲内<sup>10)</sup> であることから  $10^7$  (1/M/s) とし、実際のデータに合致するように  $\alpha$  の値を求めることとした。

以上のようにして作成したモデルに関し、その妥当性を検討するため、Run 2 の 14 時のデータに合致するような  $\alpha$  の値を求め、その値で Run 2 の砂ろ過水の TOC・IC 濃度を式(7)~(9)に代入し、TOC 除去量を算出した。結果を図-11 に示す。なお、 $\alpha$  値は 0.0014 であった。計算値は実測値の傾向をほぼ再現できていることから、本研究の条件下では上記モデルで処理水質を推測できると考えられる。

そこで、本モデルを用いて Run 2 の条件時の砂ろ過水の TOC・IC 濃度が TOC 除去量へ与える影響を算出した。なお、Run 2 における砂ろ過水の TOC・IC 濃度の実測値は、それぞれ 4.8~6.2 mg/l、14~21 mg/l であった。結果を図-12 に示す。TOC 除去量は砂ろ過水の TOC・IC 濃度の両者に影響され、 $2.2 \pm 0.6$  mg/l の範囲内となった。また砂ろ過水の TOC 濃度が同等の場合、TOC 除去量は重炭酸イオンの影響によって最大 0.6 mg/l 変化すると推測された。

なお、上記モデルは本研究の実験条件で適用可能なことは確認できたが、TOC 成分や濃度が異なる他種廃水の処理、および他の処理・制御システムへの適用性については、実験を含めてさらに検討を行う必要がある。

#### (6) 考察

ここでは制御の効果についてさらに理解を深めることを目的とし、上記のモデルを用いて検討を行った。

本研究では溶存オゾン濃度を 0.5 mg/l に制御して実験を行ったが、前述のように溶存オゾン濃度の最適値は 0.1~0.3 mg/l と考えられ、実際にはこの範囲に制御値を設定して運転を行うことになる。その際の効果を評価するため、Run 1 において効果の高い処理が行われていたと考えられる条件、すなわち 4 時のデータを基に式(9)の  $\alpha$  を 0.00218 と定め、Run 1 の各時刻における砂ろ過水の TOC・IC 濃度を式(7)~(9)に代入して処理水 TOC 濃度を算出した。結果を図-13 に示す。制御を行うことにより、制御を行わない場合に比べて TOC 濃度の低い処理水が得られ、効果的な処理が可能となると考えられた。また、

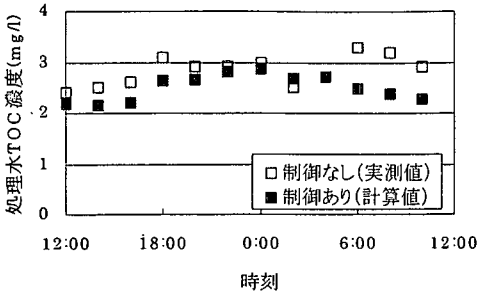


図-13 Run 1における制御の効果の予測

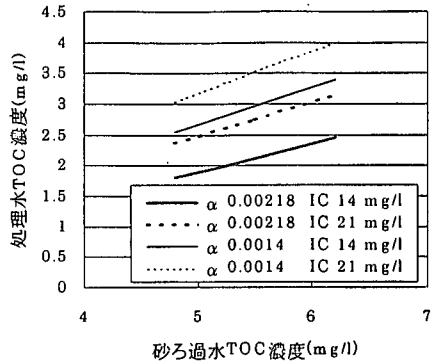


図-14 砂ろ過水と TOC 除去量の関係

TOC 除去量は平均 3.0 mg/l、標準偏差 0.28 mg/l となり、表-3 に示した Run 1 の結果と比べて高効率で安定した TOC 除去量が得られると予想された。

なお、溶存オゾン濃度の制御により、TOC 除去量が安定することは、逆に被処理水質に応じて処理水質も変化すると解釈される。しかし、実際は図-12 に示すように、被処理水の TOC 濃度が大きいほど TOC 除去量も大きくなり、処理水の TOC 濃度も一定の範囲内になると考えられる。そこで、砂ろ過水 TOC 濃度と処理水 TOC 濃度の関係をモデルより算出した。結果を図-14 に示す。 $\alpha$  が 0.00218 の場合の処理水 TOC 濃度は 1.8~3.1 mg/l、 $\alpha$  が 0.0014 の場合は 2.5~4.0 mg/l になると予想され、制御を行わない ( $\alpha$  が変動する) 場合は処理水 TOC 濃度は 1.8~4.0 mg/l を変動すると考えられる。これより、制御を行うことで処理水 TOC 濃度を一定の範囲内に制御でき、制御を行わない場合よりも処理水質を安定させることができると考えられる。

なお、砂ろ過水の TOC 濃度と IC 濃度の間に相関は認められなかったことから、本研究の制御システムでは IC 濃度の変動の影響は回避できないと予想される。ただし、図-14 に示したように、処理水 TOC 濃度は一定の範囲内に制御できることから、処理水に要求される水質、被処理水の TOC・IC 濃度の変動幅を考慮し、重碳酸イオン除去システムの必要性を検討すればよい。

さらに処理水質を一定にすることが要求される場合、本研究の制御法とは別に以下のような手法が考えられる。処理水質がもっとも安定するのは図-14 における傾きが 0 の状態である。そのため手法としては、①HO ラジカルの発生量を増大させること、②被処理水の性状によって HO ラジカルの発生量を増減させること、が考えられる。ただし、①については最適に近い状態での処理が  $\alpha$  が 0.00218 の場合であり、その際の傾きは 0.5 であることから、現実には困難であることも考えられ、実験的に可能性を確認する必要がある。

②の手法は、次のように制御することで実現できる。被処理水中の汚濁物質濃度が高い場合はオゾン注入率が大きくなると溶存オゾン濃度が低くなるため、この際には

多段処理の各反応槽の溶存オゾン濃度を増加させ、かつ過酸化水素添加量も増大させて HO ラジカルの発生量を大きくして効果的な処理を行う。逆に被処理水の汚濁物質濃度が低い場合には、オゾン注入率が小さくても溶存オゾン濃度が高くなることから、多段処理の各反応槽の溶存オゾン濃度を低下させ、かつ過酸化水素添加量も減少させて酸化剤の消費を抑えて処理を行う。ただし、この手法は前述のように COD・TOC とオゾン消費量の相関が低い場合には適用できないことも考えられ、実験的にその効果を確認することが必要となる。

#### 4. まとめ

本研究では、下水処理水の再利用水製造技術として期待されているオゾン/過酸化水素処理法について、水質変動に対して溶存オゾン濃度を制御する手法とその効果を検討することを目的とし、制御方法、制御を行った場合の処理特性、およびその際の処理効果に影響を及ぼす溶存オゾン濃度、重碳酸イオン濃度の影響を、実際の下水二次処理水をパイロットスケールで処理した場合について検討した。結果を要約すると、以下の通りである。

- 1) 制御指標として溶存オゾン濃度を用いることが可能でかつ適切であった。
- 2) 溶存オゾン濃度を一定に制御することにより、TOC、COD 除去量、および処理水の過酸化水素濃度の変動が小さくなり、処理水質を一定の範囲内に制御できると考えられた。
- 3) 溶存オゾン濃度の制御値に最適値が存在し、その値は 0.1~0.3 mg/l の範囲内であった。
- 4) モデル計算より、重碳酸イオン濃度が 14 mg/l から 21 mg/l に増加する影響で、TOC 除去量は最大 0.6 mg/l 低下すると予想された。

#### 参考文献

- 1) 糸田健一、煙崎正之、春木裕人、神尾恵一：促進酸化法（オゾン/過酸化水素法）による下水の高度処理、第 35 回下水



- 道研究発表会講演集, pp. 741-743, 1998.
- 2) 河相好孝, 安永望, 広辻淳二: 過酸化水素添加オゾン処理法を用いた下水処理水の高度処理, 第 35 回下水道研究発表会講演集, pp. 753-755, 1998.
  - 3) 山田春美, 越後信哉, 松井三郎: オゾン/真空紫外線処理とオゾン/過酸化水素処理の諸特性とその比較, PPM, 12, pp.16-22, 1996.
  - 4) 越後信哉, 小坂浩司, 山田春美, 松井三郎, 宍田健一: オゾン/過酸化水素処理における水質の最適過酸化水素添加量への影響, 水環境学会誌, 21(7), pp.444-449, 1998.
  - 5) 宍田健一, 越後信哉, 山田春美, 松井三郎: オゾン/過酸化水素法における TOC 除去に関する操作因子の影響と高効率システムの構築に関する検討, 水環境学会誌, 22(3), pp.199-205, 1999.
  - 6) 宍田健一, 煙崎正之, 山田春美, 松井三郎: オゾン/過酸化水素処理法による下水二次処理水の処理特性, 下水道協会誌, 36(443), pp.123-134, 1999.
  - 7) Baga, A. N., Jhonson, G. B., Nazhat, N. B., and Saadalla-Nazhat, R. A.: A Simple Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide at Low Concentrations in Aqueous Solution, *Analytica Chimica Acta*, 204, pp.349-353, 1988.
  - 8) 宗宮功編著: 新版オゾン利用の新技术, p.11, 三秀書房, 1993.
  - 9) 8)の p.82.
  - 10) Hoigne, J., and Bader, H.: Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes, *Ozone Science & Engineering*, Vol.1, pp.73-85, 1979.

(1999. 8. 9 受付)

## A STUDY ON THE CONTROL OF DISSOLVED OZONE CONCENTRATION DURING OZONE/HYDROGEN PEROXIDE PROCESS OF SECONDARY EFFLUENT

Ken-ichi SHISHIDA, Hiroto HARUKI, Harumi YAMADA and Saburo MATSUI

A pilot scale experiment and a numerical estimation on the performance of ozone/hydrogen peroxide process for the reuse of secondary effluent, were conducted to research the methodology and effects of controlling of dissolved ozone concentration for variation of secondary effluent quality. The major findings obtained are as follows: (1) the amount of TOC and COD removals and the hydrogen peroxide concentration of effluent are stabilized by maintaining dissolved ozone concentration at a fixed level; (2) there exists an optimal dissolved ozone concentration for TOC and COD removals (the range from 0.1 to 0.3 mg/L in this study); (3) numerical estimation showed that TOC removal changes by 0.6 mg/L with the variation of bicarbonate concentration from 14 to 21 mg/L.