

汚水の殺菌剤としてのオゾン

OZONE AS A WASTEWATER DISINFECTANT

河原長美*・宗宮 功**・合田 健***・佐野純也****

By Osami KAWARA, Isao SOMIYA, Takeshi GODA and Junya SANO

1. はじめに

現在、汚水の殺菌法としては、ほかの殺菌法に比して廉価であるため、塩素処理が広く用いられている。しかしながら、後述するように、塩素処理に伴ってクロロホルムやクロルベンゼンなどの有機塩素化合物が生成することや、処理後に残る残留塩素が工場廃水中の有害物と同様の悪影響を生態系に与えることなどが明らかにされるに至り、汚水の殺菌法を再検討することが必要とされてきている。

汚水の殺菌においても、上水の場合と同様、残留塩素が生じる注入率にすべきこととされている。しかし、汚水の場合には殺菌後自然水系へ放流されていることからして、人体への安全性を確保することのみならず処理水が及ぼす生態系への影響をも考慮し、殺菌がなされるべきであろう。たとえば、放流前に殺菌を完了し生態系に悪影響を及ぼす物質を除去しておく、もしくは悪影響が生じない殺菌法を採用するなどのことが必要となろう。

ところで、同じ殺菌法として古くから知られているオゾン処理は、前述のような塩素処理がかかえる問題点がないと考えられている。

そこで、汚水の殺菌法としてオゾン処理を取り上げ、塩素処理と比較検討を行い、汚水の殺菌法としてのオゾン処理の位置付けに関して考察を加えた。

2. 汚水の殺菌処理におけるオゾンと塩素

オゾンは殺菌剤としての歴史は塩素よりも古く、①殺菌効果が強力かつ迅速であり、②オゾンは空気(または酸素)と電力とがあればいついかなる場所でも容易

に発生させることができるので、貯蔵・輸送が不必要であり、③塩素のように殺菌効果が pH や温度に影響されず、④不快な物質を生成しないだけでなく、処理水中の溶存酸素を増加させる、などの利点を有する。それにもかかわらず、経済性のためにあまり普及せず、フランスを中心に上水の殺菌を目的として採用されているだけであった。

しかし、最近になって、オゾン発生機の改良によるコストの低下、および広く用いられている塩素処理においては、毒性が懸念される有機塩素化合物の生成や残留塩素が魚類に致命的な影響を与えることが明らかにされるにいたり、再び注目され始めた。

そこで、ここでは汚水処理におけるオゾンと塩素とに関して、①殺菌効果、②酸化特性、③処理水が自然水系中の微生物に与える影響、の諸点から比較検討した。

(1) 文献的考察

ここでは、前述の3点から考察を加える。なお、実験結果の考察における理論的背景として必要であると考えられる事項については、実際的応用とは少しはなれた事項ではあっても、述べることにする。

a) 殺菌効果

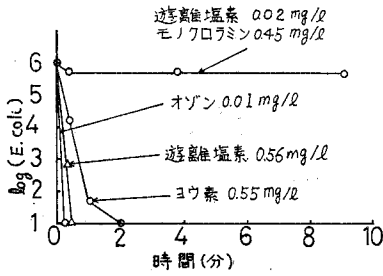
オゾンと塩素との殺菌効果の比較については多くの研究がなされている。

殺菌の機構については、オゾンが細菌の細胞を破壊し、結果として殺菌がなされるに比し、塩素は酵素と反応し細菌を死に至らしめると考えられている¹⁾。

次に、両処理法の殺菌効果を比較する。殺菌効果の検討を行う際には、有機物などの共存物質によって殺菌剤が消費されるため、その影響を無視しえない。そこで、共存物質に留意して述べることにする。

ハロゲン要求量のない水における殺菌効果の比較の一例を図-1に示す。オゾンは、ほかの殺菌剤と比較して濃度が一桁小さいにもかかわらず、殺菌効果がすぐれ

* 正会員 工修 岡山大学講師 工学部土木工学科
** 正会員 工博 京都大学助教授 工学部衛生工学科
*** 正会員 工博 国立公害研究所 水質土壌環境部長
**** ユニチカ(株)



図一 殺菌効果の比較

ている様子がうかがえよう。これは、被酸化物が存在しない場合には、オゾンの殺菌効果はほかの殺菌剤に比し卓越することを示している。

次に、汚水におけるオゾン殺菌について述べる。オゾンを用いた汚水の殺菌に関しては、2次処理水を対象としていくつかなされている^{2)~4)}。これらはいずれも、2次処理水の殺菌には15 mg/l程度の注入率で十分であることを報告している。また、ウィルスの不活性化は殺菌よりもすみやかであるとの報告もあり⁵⁾、上述の15 mg/lの注入率は2次処理水の殺菌およびウィルスの不活性化に要するオゾン注入率の目安であろう。

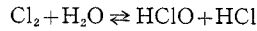
一方、汚水の塩素殺菌については次のような数値が示されている。注入率が地下水で6~12 mg/l、活性汚泥処理水で2~8 mg/lであれば、残留塩素が0.2~1.0 mg/l以上になり、殺菌が十分に達成できるといわれている⁷⁾。活性汚泥処理水の注入率を、オゾンの場合と比較すると1/2以下であり、塩素処理はオゾンほどには共存物質の影響を受けないものと考えられる。しかしながら、ウィルスの不活性化は、オゾンに劣るようである。

以上、殺菌効果について検討を加えてきた。オゾンは、塩素と比較して、殺菌ならびにウィルスの不活性化の能力の点で卓越しているが、共存物質による多量のオゾン消費のため、注入率の点では劣るようである。しかしながら、このことはCOD(cr)除去も同時に達成されることを意味しており、注入率の大小のみでは総合的な評価はできないものと考えられる。そこで、次にオゾンと塩素とで酸化特性の比較を行う。

b) オゾンおよび塩素の酸化特性

酸化力を比較する一般の指標として、酸化還元電位を挙げることができる。酸化還元電位でオゾンと塩素とを比較すると、オゾンの方が相当高い。オゾンは自然界ではフッ素について電位が高く、フッ素は食中毒をひきおこすフッ素化合物の生成などの点で懸念があることからすれば、処理に利用可能な最も強力な酸化剤ともいえよう。しかしながら、酸化還元電位の大小は、必ずしも反応速度の大小を意味しない。以下にオゾンと塩素とについて、酸化反応の比較検討を行う。

塩素は水中では次式で示される平衡関係にあり、



生成される次亜塩素酸の強力な酸化作用に起因して反応が生じる。

塩素の反応で特に注意を要するのはアンモニアである。2次処理水の場合、アンモニアは10 ppmを越える濃度で含まれている場合も多く、塩素はすみやかにアンモニアと反応してクロラミンを生成し、殺菌作用はおもにクロラミンによりなされるものと推測される。塩素はアンモニア以外の無機物とも反応するが、2次処理水に見られるpH領域ではこれらはあまり問題とならない。Kokolopoulosら⁸⁾が示している速度定数を表一に示す。アンモニアとの反応が卓越する様子がうかがえよう。

表一 各種物質との反応速度

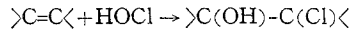
被酸化物	反応速度定数
アンモニア	$5.1 \times 10^5 \text{ l/mol/sec}$
大腸菌群	$4.94 \times 10^2 \text{ "}$
亜硝酸	1.49 "
Mn ²⁺	$5.33 \times 10^{-2} \text{ "}$
Fe ²⁺	0.532 "
洗剤	$4.62 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$

注) 洗剤との反応は、擬1次反応として、ほかの物質との反応は2次反応として求めている。

汚水中の有機物と塩素との反応に関しては、ブレイ

クポイント塩素処理によって2次処理水中のアンモニアを除去する際にも、有機物によっては塩素がほとんど消費されないとの報告⁹⁾を見うける程度であるが、アンモニアとの反応に比し、きわめてゆるやかな反応であると考えられている。しかしながら、一般論として、アミン類やフェノール系の有機物とはすみやかに反応することが報告されており¹⁰⁾注意を要する。

また、次亜塩素酸は炭素-炭素2重結合に付加し、次式に示すようにクロロヒドリンを生成するといわれている¹¹⁾。



ここで生成されたクロロヒドリンは毒性を有する¹²⁾。

以上のように、塩素と有機物との反応は、付加反応や置換反応が中心であり、生成される有機塩素化合物には毒性が懸念されるものも存在するが、一般的にはその反応速度はアンモニアとの反応に比してゆるやかであるといえよう。

他方、オゾンにおいては次のようである。

オゾンとアンモニアとの反応速度は、25°Cにおいては次式で表わされると考えられる¹³⁾。

$$\frac{dC_N}{dt} = -9.76 \times 10^{-5} \times C_N^{1/2} C_{O_3} \left(\frac{C_{OH}}{K_B + C_{OH}} \right)$$

ここに、 C_N : アンモニアの濃度 (mol/l)

C_{O_3} : オゾンの濃度 (mg/l)

C_{OH} : 水酸イオンの濃度 (gイオン/l)

K_B : アンモニアの解離定数

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4 - \text{N}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 - \text{N}]}$$

t : 処理時間 (分)

アンモニアのオゾンとの反応は、塩素との反応に比してきわめてゆるやかな反応といえよう。

上述のように、オゾンはアンモニアとはゆるやかに反応するが、不飽和の有機物などとはすみやかに反応する。ここでは、実廃水における速度定数を検討する。

オゾンによる2次処理水および最初沈殿池沈後水の処理過程は、水中成分が非常に複雑であるにもかかわらず、

$$\frac{C(t)}{C(t=0)} = C_1 e^{-k_1 O t} + C_2 e^{-k_2 O t}$$

ここに、 $C(t)$: 処理時間 t における COD(cr)

$C(t=0)$: 初期の COD(cr)

t : 処理時間 (分)

k_1, k_2 : 速度定数 (l/mg・分)

O : 溶存オゾン濃度 (mg/l)

C_1, C_2 : 汚水中成分によって定まる定数

という簡単な数式モデルにより COD(cr) 残存率が 20~30% までの範囲において表現しうる^{14), 15)}。上式において、 k_1 は酸化が容易な物質群の反応速度を、 k_2 はそれら以外の物質群の反応速度を表わし、 k_1, k_2 ともに汚水中の成分の変動により変化するが、 $k_1=10^{-2} \sim 10^{-1}$ であり $k_2=10^{-4} \sim 10^{-3}$ の値である。オゾン処理過程の一例を図-2 に示すが、オゾンと汚水中有機物との反応が顕著に進む様子がうかがえよう。また、同時に示したアンモニアの酸化速度より、中性付近の pH では有機物などとの反応速度の方が大きいことも明らかである。

以上のように、オゾンの場合にはアンモニアとの反応よりも有機物などとの反応が卓越する。

また、オゾンによる有機物の酸化機構は、塩素が付加反応や置換反応を中心とするのに対して、二重結合などの不飽和結合の開裂を伴って進行する。二重結合に対す

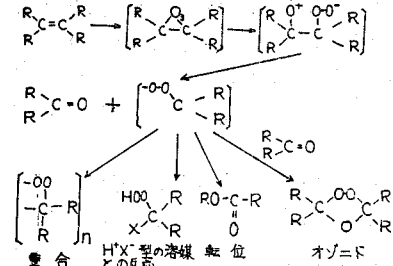


図-3 オゾンの反応機構

るオゾンの反応機構を図-3¹⁶⁾ に示す。

以上、オゾンと塩素の反応について比較検討した。オゾンは塩素に比して有機物の酸化において、反応速度ならびに反応機構の面ですぐれていることを明らかにした。そして、このことが、殺菌の項でも述べたように注入率の増加を引き起こしており、注入率の多少のみでは優劣を比較しえないと考えられる。そこで、次項において処理水質の比較検討を行う。

c) 微生物に与える影響

2次処理水の殺菌法として両処理法を用いる場合や、2次処理水の水質改善をめざす3次処理法としてオゾン処理を用いる場合には、処理水が水系へ放流されることから、処理水の生物に対する影響を明らかにすることは重要である。

塩素処理においては、十分な処理を期すため残留塩素が存在するように注入率が決められているが、残留塩素は毒性を有し、残留塩素が検知しうる限り生物に阻害作用を与えることが報告されている¹⁷⁾。

一方、残留オゾンも有毒であるが、オゾンの不安定性のため、通常の殺菌処理に用いられる注入率においては10秒程度で消失することが報告されている¹⁸⁾。このことは、残留塩素が比較的安定なため脱塩素処理を必要とすることとは大きく異なっている。なお、十分な塩素殺菌とその後での脱塩素処理まで行くと、オゾン処理の方が割安になることも報告されている¹⁹⁾。

以上のように、残留塩素もしくは残留オゾンの生物に及ぼす影響については検討もなされているが、処理水中の有機物が水系中の微生物にどのような影響を与えるかについての検討は不十分である。実プラントにおける塩素処理の前後では、次のような関係が成立することを、Holm²⁰⁾ は報告している。

$$\begin{aligned} \text{塩素処理前} \quad BOD_5 &= TOD - 12 \\ \text{塩素処理後} \quad BOD_5 &= \frac{TOD - 12}{12} \end{aligned}$$

(ただし BOD_5 が 30~35 mg/l のとき)

塩素処理により、顕著に生物分解性がそなわれることがうかがわれる。

他方、オゾン処理においては、筆者らが多くの機会に

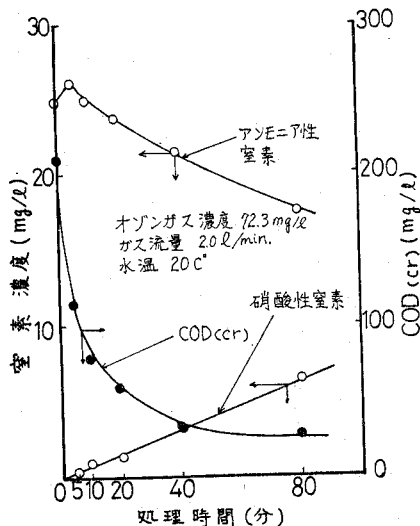


図-2 アンモニアの減少と COD(cr) 除去

報告²¹⁾してきたように、生物分解性が向上する。

以上のように、オゾン処理水においては生物分解性が向上するのに対して、塩素処理水では、生物分解性がそこなわれ、この点からはオゾン処理の優秀性がうかがわれる。

次節以下においては、上の文献の考察をふまえて、実験的検討を行った結果について述べる。

(2) 実験方法

オゾン処理と塩素処理との比較実験は文献的考察同様、殺菌効果、酸化特性、ならびに微生物に与える影響の3つの視点から行った。以下に、その方法について述べる。

サンプルは京都市公共下水道終末処理場における2次処理水を用いた。2次処理水中の浮遊物質の影響の検討に際しては、東洋ろ紙 No. 5c (平均孔径 1.2 μ) によりろ過を行った。また、浮遊物質の収集には遠心分離 (10 000 r.p.m 20 分間) を用いた。

オゾンは純酸素を原料に発生させた。

処理条件は、水温 20°C、処理水量は 1.2 l、オゾン化酸素流量は 2.0 l/min であり、このときの K_{La} は 1.45 l/min であった。オゾン処理装置はアクリル製で内径 5 cm であった。図-4 にオゾン処理装置の系統図を示す。

塩素処理は、所定の有効塩素濃度になるように、次亜塩素酸ナトリウムを投入した。投入後、特に断わらないかぎり、20 分間処理を行った。なお、この期間中撹拌を行った。

処理後、ただちに残留オゾン、残留塩素を除去したが、その方法は、それぞれ次のようである。残留オゾンについては、次亜塩素酸ナトリウム溶液および純水中を通過させて、雑菌を除いた空気により、ばっ気除去した。残留塩素については、滅菌した亜硫酸ナトリウムにより除去した。その後、残留する亜硫酸ナトリウムを再びばっ気により除去したが、この反応を速めるため 0.1

表-2 測定項目

オゾン濃度	Standard Methods に準拠 (ヨウ化カリウム法)
残留塩素	下水試験方法に準拠 (オルトトリジン法)
一般細菌	下水試験方法に準拠
大腸菌群	同上
BOD	同上
COD(cr)	Standard Methods に準拠 (希サンプルに対する変法; 2/5 法)
TOC	Y 社製 TOC Analyzer

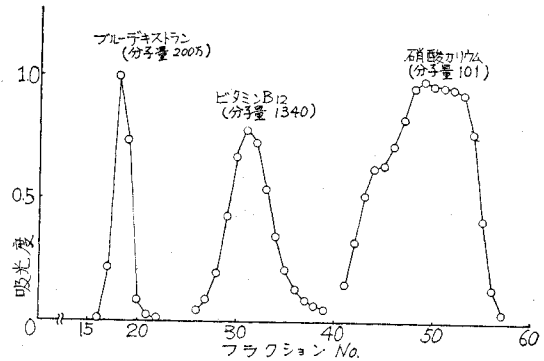


図-5 標準物質の溶出位置

ppm の塩化コバルトを用いた。

測定項目は表-2 に示す。

ゲルクロマトグラフィーには、セファデックス G-15 (分子量 1500 以下を分画) を用いたが、ゲルベッドの体積は 1055 cm³、展開液はイオン強度 0.025 の硫酸カリウム溶液であった。分子量が既知の物質の溶出位置を図-5 に示す。分子量 1500 以上の物質はブルーデキストランと同じ溶出位置に、また、無機イオンは硝酸カリウムの溶出位置付近に溶出する。ブルーデキストランと硝酸カリウムとの間には、分子の形状に依存するが、同族物質ならば分子量の順に溶出する。なお、芳香族などでは、分子量に比して溶出がおくれ、硝酸カリウムよりも遅く溶出するものもある。

ゲルに供したサンプルは 0.45 μ のミリポアフィルターでろ過した後、エバポレーターで 10 倍濃縮したものであった。サンプル量は、ゲルクロマトグラムを得る場合は 20 cc であり、ゲルを用いて分画されたサンプルを得ることを目的とした場合は 100 cc であった。

好気性微生物の増殖に及ぼす影響に関する実験については、井上²²⁾の「酢酸分解菌による廃水の簡易毒性判定法」に準じて行ったが、ここで用いた方法は次のとおりである。

オートクレーブにより 20 分間高圧蒸気滅菌したシャーレに培養液 (蒸留水 1 l あたり酢酸アンモニウム 10 g と A.P.H.A. の Standard Me-

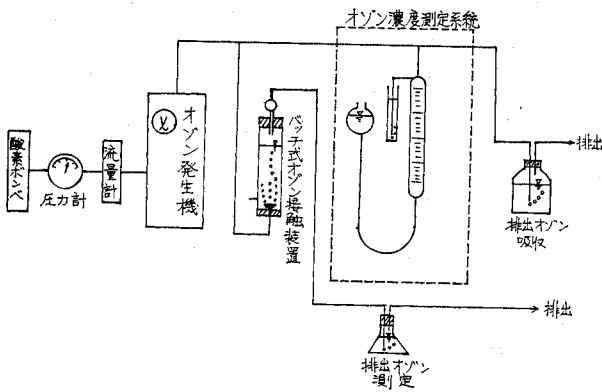


図-4 オゾン処理系統図

thods 記載の4種の BOD 補強希釈水各 10 ml を加えた液) 10 ml を注入した。これに河川水 1 ml と検水 10 ml とを加え、36°C の暗室で数日間培養し、好気性微生物の増殖に伴う酢酸アンモニウムの減少を TOC で測定した。なお、TOC 測定に先だって、微生物を[除去するため、0.45 μ のミリポアフィルターでろ過を行った。

また、各処理水が好気性微生物の増殖に対し促進性を示すか阻害性を示すかの基準とするため、対照試験を行った。対照試験においては、検水として処理水の代わりに純水を用いた。これ以外の操作は、まったく同様であった。なお、ここで用いた河川水は、終末処理場の放流先の河川水を数日間培養したものであった。

(3) 実験結果と考察

a) 殺菌効果

殺菌効果については、通常大腸菌群により判定されているが、ここでは一般細菌数と大腸菌群数との両者の変化から、殺菌効果の比較検討を行った。ここで、一般細菌数を測定した理由は次のようである。一般細菌数には、大腸菌群数も含まれるが、大腸菌群に対する殺菌効果にとどまらず、より広範な殺菌効果を明らかにするためである。なお、殺菌効果に関しては、浮遊物質の有無を考慮しながら検討を加えた。

一般細菌に対する殺菌効果を 図-6 と 図-7 に示す。塩素処理の場合は注入有効塩素濃度を、オゾン処理の場合は消費オゾン量をそれぞれ横軸にとって、各点がプロットされている。

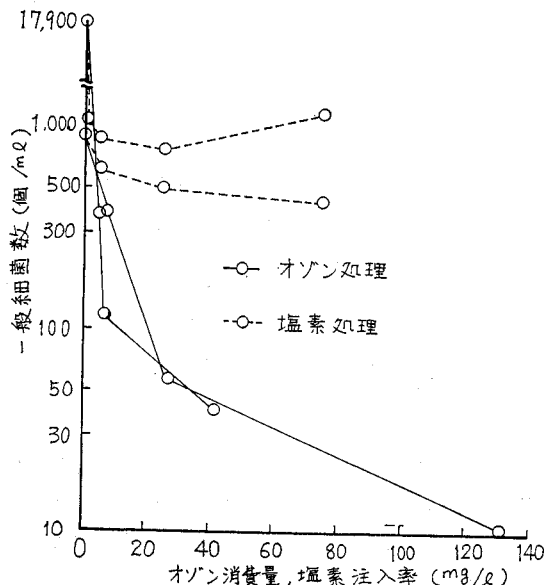


図-6 2次処理水の殺菌

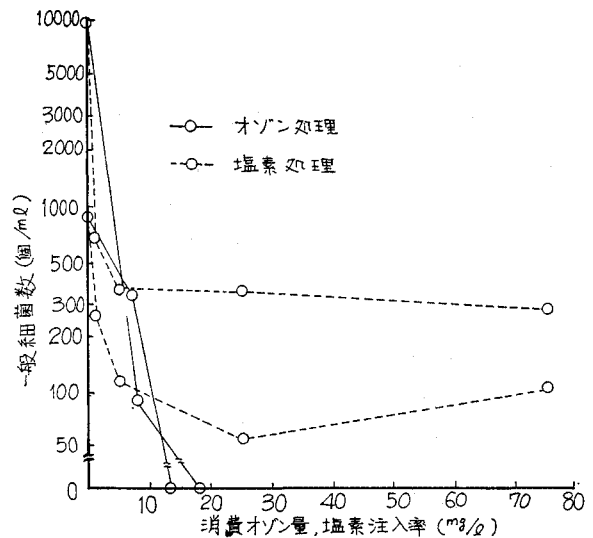


図-7 No. 5C3 液の殺菌

図より明らかなように、浮遊物質の有無にかかわらずどちらの処理法においても、10 mg/l 以下の量で細菌数は顕著に減少し、数百個/ml のレベルに達する。しかしながら、以後の変化は両処理で異なり、塩素処理では以後ほとんど減少しないのに比し、オゾン処理では以後も急速に減少する。

次に浮遊物質の影響について検討する。浮遊物質の影響はオゾン処理で顕著である。浮遊物質が存在しない場合は 10 数 mg/l の消費量で細菌を検出しえなくなるのに比し、浮遊物質が存在する場合は 100 mg/l でも細菌を検出することができる。

他方、塩素では、浮遊物質の有無にかかわりなく、75 mg/l においても細菌を検出でき、オゾンのような影響は見られなかった。

オゾン処理の方が殺菌作用が強力であること、ならびに、オゾン処理では浮遊物質の除去が滅菌には重要であることがうかがえよう。

大腸菌に対する殺菌効果を 図-8 に示す。どちらの処理法においても 10~20 mg/l の量で、容易に 0 個/ml になる。このことから、大腸菌群は比較的殺菌が容易であることがうかがえよう。いまかりに 20 個/ml を基準にとって塩素処理とオゾン処理の比較を行うと、塩素処理で 3~5 mg/l、オゾン処理で 5~8 mg/l 必要であり、塩素の方が小さな値である。また、浮遊物質の有無による効果の違いを検討すると、初期の菌数に差があるものの、どちらの処理法においても、浮遊物質の存在により必要量が 2~3 mg/l 増加することがうかがえる。

以上より、殺菌のみに着目した場合大腸菌で比較する限り、汚水の殺菌法としては塩素処理の方が効果的であるが、一般細菌で比較すると強力な酸化力を有するオゾ

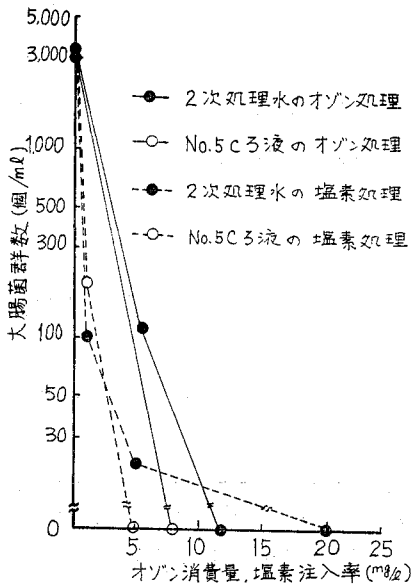


図-8 大腸菌群の殺菌

ン処理の方が完全であることが明らかである。

オゾン処理を行うと殺菌のみならず、有機物の酸化分解も達成できる。そこで、次に酸化特性について比較検討を行う。

b) オゾン処理と塩素処理の酸化特性

ここでは、オゾン、塩素のおおの酸化特性について、2次処理水中の有機物を 0.45μ 以上と以下とで大きく2分して検討を加える。なお、 0.45μ 以下の成分についてはゲルクロマトグラムにより検討を加える。

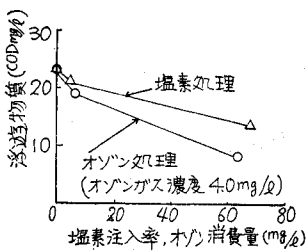


図-9 浮遊物質の減少

図より明らかなように、オゾン処理のみならず塩素処理によっても浮遊物質の COD(cr) は減少するが、オゾン処理の場合の方が減少率は大きい。両処理法を 70 mg/l 前後において比較すると、オゾンでは初期の 35% まで減少するが、塩素では 65% 程度にまでしか減少しない。このことは、オゾン処理が浮遊物質に対して卓越した分解能力を持っていることを示していると考えられる。

次に 0.45μ 以下の物質の変化について述べる。

0.45μ 以下の物質の挙動についてはゲルクロマトグラフィーにより検討を加えた。各処理によるゲルクロマトグラムの変化を図-10~14に示す。ゲルクロマト

ラムより以下のことが明らかである。

オゾン処理により浮遊物質は主として高分子に溶解化し、この高分子はさらに低分子化する。フラクション No. 17, 18 近辺に溶出する高分子物質は、比較的濃度オゾンでもすみやかに除去あるいは低分子化され、その結果、フラクション No. 25, 26 および、29, 30 に溶出する物質群が増加する。

他方、塩素処理においては、 75 mg/l の注入率でも2次処理水のゲルクロマトグラムと大差はない。フラクション No. 17, 18 に溶出する物質はいくぶん変化しているが、低分子化は起こっていないようである。しかしながら、フラクション No. 30 付近の物質群は 75 mg/l の塩素注入によって、わずかに増加するようである。さらに興味ある点は、フラクション No.

35~38 には COD(cr) 測定時に白濁が生じる物質が溶出するようになることとフラクション No. 46 前後の COD(cr) が消失することとである。これらは、塩素処理による微量の生成物の存在を暗示するものではあるが、それらの現象の解明は今後の課題である。

以上より、塩素とオゾンの酸化特性を比較検討すると、次のようになる。すなわち、オゾンによってすみやかに低分子化される高分子(フラクション No. 17, 18)には不飽和結合を有する物質が多いと考えられるが、塩素によっては、これらの物質はさほど低分子化されず、主として付加反応や置換反応が生じていると考えられる。

塩素処理によっても、注入率 75 ppm の場合にはフラ

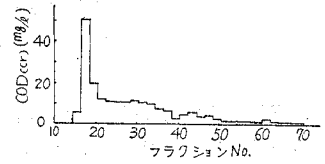


図-10 2次処理水

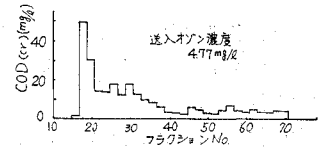


図-11 オゾン処理 1分

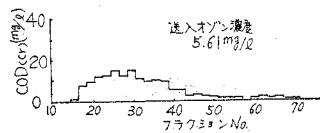


図-12 オゾン処理 20分

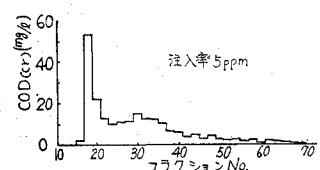


図-13 塩素処理 (注入率 5 mg/l)

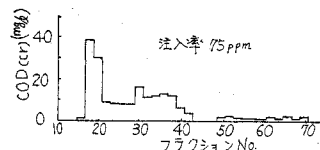
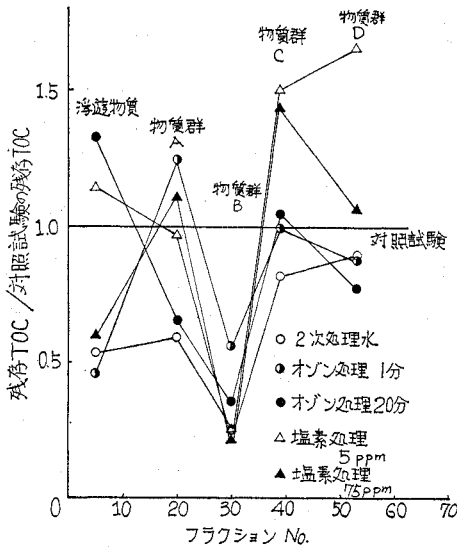


図-14 塩素処理 (注入率 75 mg/l)



図一五 微生物の増殖に与える影響

クション No. 35 前後の COD(cr) が消失するなど、分布の変化がいくぶん見られ、微量の塩素化合物の生成を暗示している。

c) 微生物に及ぼす影響

各処理水の COD(cr) のピークを基に、コンポジットの方法を次のように決定した。それにより得られた物質群を、物質群 A (フラクション No. 15~24), B (同 25~34), C (同 35~42), D (同 43~62) と記すことにする。

(i) 微生物の増殖に与える影響について

実験結果を 図一15 に示す。図の縦軸は、対照試験の残存 TOC で、各検水における 残存 TOC を除いた数値を示す。この値は 1 より小さくなればなるほど、微生物の増殖を促進する効果のあることを示す。

最初に 2次処理水の 5つの各物質群 (ゲルろ過による 4つの物質群と浮遊物質の計 5つ) を対照試験 (検水は純水) と比較し考察する。

全体を見ると、どの物質群も対照試験より TOC 減少速度が速くなっている。比較的サイズが大きいと考えられる浮遊物質および物質群 A, B では顕著にその傾向を示し、中でも ビタミン B₁₂ (換算分子量 1340) が溶出する近辺の物質群 B が特に顕著である。比較的大きな物質群中には、微生物の増殖を促進するような成分を含んでいるようであり、とりわけビタミン B₁₂ 溶出付近の物質群 B には、その可能性が高いと思われる。

次にオゾン処理水と塩素処理水とを 2次処理水と比較することにより、各処理によって微生物の増殖に与える影響がどのように変化するかを検討する。

まず、オゾン処理水と 2次処理水と比較する。浮遊物質について見れば、オゾン処理 1分では 2次処理水とほ

とんど同じ TOC 減少速度を示している。しかし、オゾン処理 20分では、対照試験と比べても遅くなっている。これについては、オゾン処理 20分では浮遊物質の大半が溶解化することから、浮遊物質中に存在していた増殖促進成分はオゾンにより酸化されたものと推測される。物質群 A をみると 1分間のオゾン処理では、対照試験と同程度の TOC 減少速度を示し、2次処理水に比べ遅くなっているが、20分間のオゾン処理では再び遅くなり、2次処理水と同程度になっている。この傾向は以下のように推察できよう。もともと物質群 A に存在していた増殖促進成分がオゾン酸化により低分子化あるいは無機化されることにより、TOC 減少速度が低下したが、20分間オゾン処理により、もともと浮遊物質中にあった促進成分が溶解化されて移動してきたため、物質群 A の TOC 減少速度が増大したと思われる。次に物質群 B を見ると、オゾン処理により、TOC 減少速度はさほど変化しない。物質群 B 付近の有機物質は元来オゾンにより除去されにくいことからすれば、物質群 B の傾向も理解できよう。次に物質群 C, D を見ると、ここでは比較的 2次処理水との間に差はない。

次に塩素処理水と 2次処理水とを比較する。浮遊物質について見ると、塩素注入率が 5 ppm の時は TOC 減少速度は対照試験と同程度にまで減少し、75 ppm までいくと 2次処理水と同程度になり、促進作用を再び示すようになる。この傾向が何に起因しているのか現在のところではわからない。物質群 A について見ると、5 ppm でも 75 ppm でも対照試験と同程度にまで TOC 減少速度は小さくなっている。この物質群 A は、オゾン処理により酸化されて比較的よく減少することから、これを構成する主成分には、不飽和結合を有する物質群が推測される。そして、塩素は不飽和結合とは付加反応も行うから、物質群 A においては、付加反応により有機塩素化合物が生成され、増殖を阻害すると考えられるであろう。物質群 B については、75 mg/l でも、2次処理水の TOC 減少速度と変わらない。オゾン処理でも、この物質群は酸化されにくいから、塩素によっては、ほとんど酸化されないと予想され、そのため、上述のような傾向を示すものと思われる。物質群 C においては、TOC 減少速度は対照試験よりかなり遅くなり、阻害成分の生成が考えられる。ところで、この付近に溶出するのは、低分子の物質であるから、塩素処理により低分子の塩素化合物が生成し影響を及ぼしているものと推測される。物質群 D について見ると、塩素注入率が 5 ppm では、TOC 減少速度がかなり遅くなり、阻害成分の生成が考えられるが、75 ppm までいくと、対照試験と同程度まで速くなり、阻害は特にみられなくなる。物質群 D の溶出付近では芳香族化合物が溶出するといわれており、加

えて塩素処理により、芳香族塩素化合物が生成されるとい報告²³⁾もあることから、芳香族塩素化合物が、塩素処理水の物質群Dに存在し、増殖に影響を与えているものと推測される。

(ii) 生物分解性に与える影響

ここでは、COD(cr)に全有機物量を、BOD₅に生物分解可能な有機物量をそれぞれ代表させ、BOD₅/COD(cr)で全有機物のうちに占める生物分解可能な有機物の割合を表わすものとして論を進めることにする。

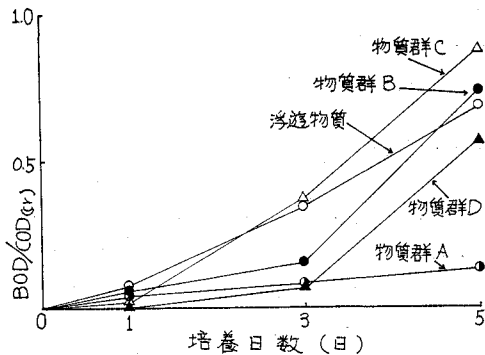


図-16 2次処理水

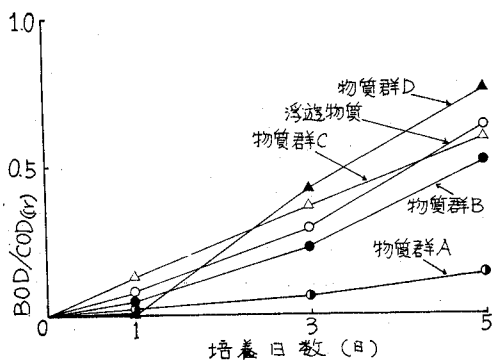


図-17 オゾン処理1分(オゾン濃度 4.17 mg/l)

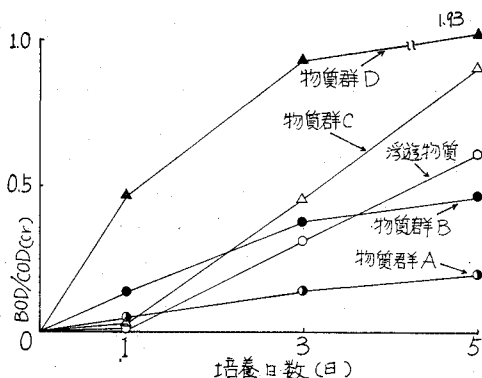


図-18 オゾン処理20分(オゾン濃度 3.82 mg/l)

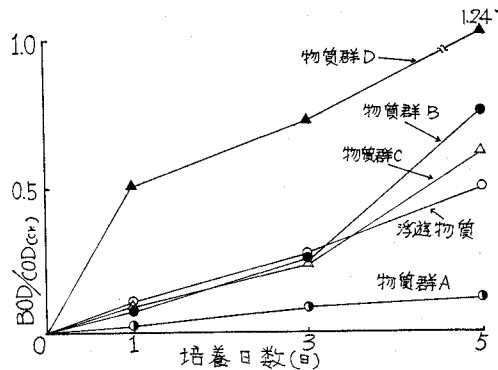


図-19 塩素処理水(注入率 5 ppm)

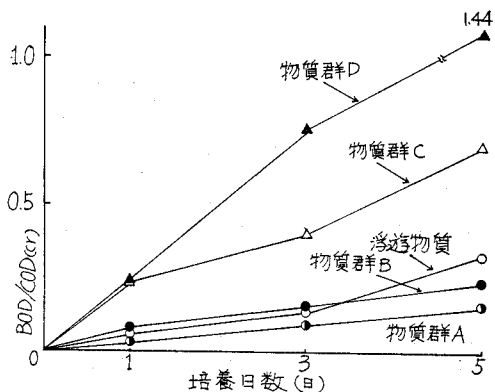


図-20 塩素処理水(注入率 75 ppm)

実験結果を 図-16~20 に示す。

最初に、2次処理水の5つの物質群について考察してみる。物質群Aだけが、5日後のBOD₅/COD(cr)を見ても0.129と非常に低く、物質群B、Dは3日後のBOD₅/COD(cr)はAと同程度に低かったが、5日後には0.5以上となっている。また、物質群C、浮遊物質は、ほかの物質群に比べ、BOD₅/COD(cr)は高い値を示し、BOD₅/COD(cr)では、0.7以上となっている。

以上から判断すると、2次処理水中の高分子物質(物質群A)は生物分解性が非常に悪く、物質群C、浮遊物質では、生物分解性がよいと推測される。

両処理水と2次処理水とを比較することにより、処理による各物質群の生物分解性の変化について考察する。まずオゾン処理水と2次処理水とを比較する。物質群Aにおいては、オゾン処理時間の増加に伴い、BOD₅/COD(cr)の値はいくぶん増加し、オゾン処理により、生物分解性が、いくぶん改善されるようである。物質群Bにおいては、BOD₅/COD(cr)の値は、0.73→0.51→0.46と減少している。浮遊物質、物質群Aの減少量の大半がこの群にやってくるとして、BOD₅/COD(cr)の変化を計算すると、BOD₅/COD(cr)の減少が説明しうる。したがって、浮遊物質ならびに、物質群Aからの物質群によ

って、 $BOD_5/COD(cr)$ が減少したと考えられる。物質群 C では、さほど $BOD_5/COD(cr)$ は変化せず、物質群 D では、 $BOD_5/COD(cr)$ は処理とともに増加しているが、いずれの場合でも、 BOD_5 は 5 ppm 程度で内生呼吸の影響がでていいると思われる。浮遊物質では、ほとんど $BOD_5/COD(cr)$ の値は変化しなかった。

塩素処理においては、浮遊物質ならびに物質群 B の $BOD_5/COD(cr)$ は 0.68→0.33 および、0.73→0.23 と顕著に減少した。物質群 A ならびに物質群 C では、ほとんど変化しなかった。物質群 D においては、比の値は、増大するが、有機物質が少ないことから、内生呼吸などの影響も含まれているものと考えられる。塩素処理によっては、浮遊物質ならびに物質群 B の生物分解性がそこなわれているようである。

3. オゾン接触塔に関する試算

(3) で明らかにしたように、オゾンは酸化力が大きく、そのため有機物の酸化にオゾンが大量に消費され、殺菌だけを目的とする場合には、塩素に比して多くを要する。しかしながら、水質の改善と殺菌を目的とする場合には、塩素のように残留性があまりなく、また塩素化合物の生成といった問題もなく、有効な処理法と考えられる。

そこで、水質の改善と殺菌を目的としたオゾン処理を想定して、以下の試算を行い検討を加えた。

a) 計算の基礎

現象を表わす方程式系は次の仮定のもとで導出した。

- i) 液およびガスの流動はピストン流とする。
- ii) ガスと液との接触方式は向流接触とし、座標は液の流入端を $z=0$ 、流出端を $z=z_0$ とする。
- iii) $COD(cr)$ 除去は次式に従うとする。

$$dA/dt = -k_1 A C_w$$

$$dB/dt = -k_2 B C_w + \rho k_1 A C_w$$

ここに、
 A: オゾンとすみやかに反応する物質
 B: オゾンとゆるやかに反応する物質
 k_1, k_2 : それぞれ A および B の反応速度定数
 ρ : A が酸化されて B に変換する割合
 C_w : 溶存オゾン濃度
 iv) オゾンの自己分解反応はオゾン濃度の 1 次である。

以上の i)~iv) の仮定より、次の方程式が導出される。

$$dC_a/dz = (S/G) K_L a \{K(1+z/10.3) C_a - C_w\}$$

$$dC_w/dz = (S/L) K_L a \{K(1+z/10.3) C_a - C_w\} - \beta \{k_1(1-\rho) A + k_2 B\} C_w T / z_0 - k_D(T/z_0 C_w)$$

$$dA/dz = -(T/z_0) k_1 A C_w$$

$$dB/dz = (T/z_0) \{-k_2 B C_w + \rho k_1 A C_w\}$$

ここに、 C_a : ガス側オゾン濃度 (10~50 mg/l)

C_w : 溶存オゾン濃度

$K_L a$: 液側基準総括物質移動容量係数 (1.0/min)

S : 接触塔断面積 (0.0078 m²)

G : ガス流量 (0.001~0.003 m³/min)

L : 液流量 (0.001~0.002 m³/min)

K : 分配係数 (0.29)

k_D : 自己分解反応の速度定数 (0.02/min)

T : 液の滞留時間 (7.15~15.5 min)

z_0 : 塔の高さ (2.0 m)

β : 単位量の $COD(cr)$ を除去するに消費されるオゾン量 (2.0)

なお、() 内は計算に用いた数値を示すが、この他の数値として、 $\rho=0.2, k_1=0.1(1/min), k_2=0.00034(1/min), A=24 \text{ mg/l}$, および $B=36 \text{ mg/l}$ を用いた。計算方法には、ルンゲ・クッタ法を用いた。

b) 計算結果について

溶存オゾンのプロファイルを 図-21 に示す。図より明らかなように、注入率が大きくなるほど、 G/L の影響

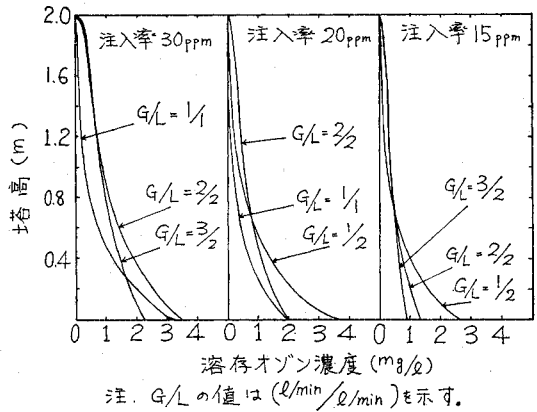


図-21 溶存オゾンのプロファイル

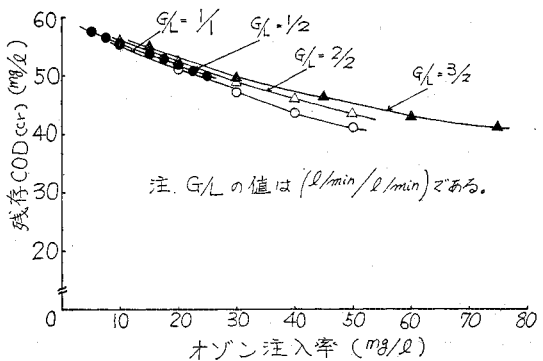


図-22 残存 $COD(cr)$

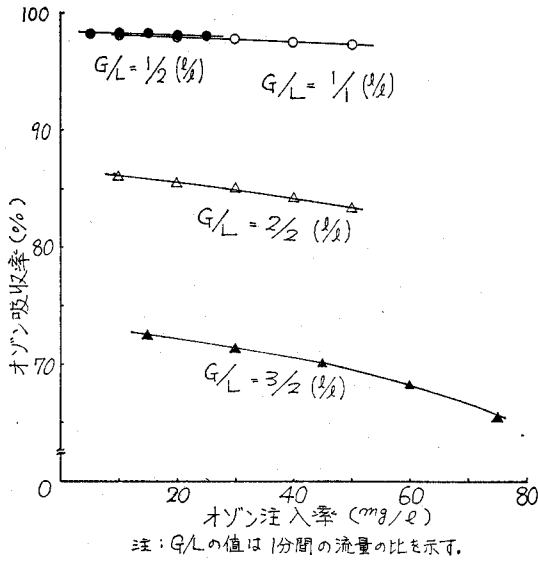


図-23 オゾン吸収率

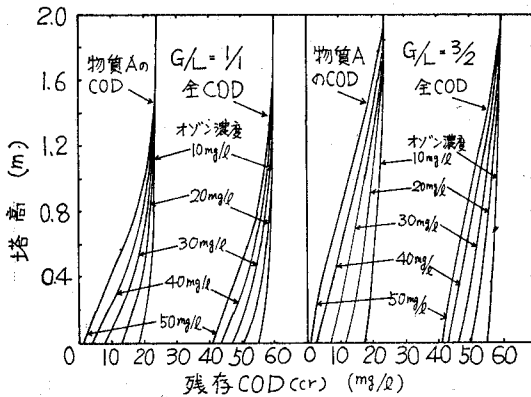


図-24 COD(cr)のプロファイル

が現われてくるが、殺菌処理の場合に想定される注入率 15 ppm 前後では初期のオゾン濃度の相違を除けば、大差はない。オゾンによる殺菌では、閾値の存在が報告されていることからすれば、G/L の値を小さくし、高濃度のオゾンガスを送入するほうが、高濃度領域が生じ効果的であろう。

G/L の値をパラメーターとして、残存 COD(cr) の値をプロットしたのが 図-22 である。15 ppm 前後では、G/L の値にさほど依存せず、注入率だけが大きく影響する。また、G/L が 1/1 と 1/2 とでは、液の滞留時間が倍異なるが、残存 COD(cr) にはほとんど差がないことも留意すべきであろう。

次にガス吸収率であるが、図-23 に示す。これはおもにガス流量に依存することがうかがえよう。ガス流量を少なくし、高濃度のオゾンガスを送入することによ

り、所定の注入率を得ることが、吸収率を高め効果的に処理を行うポイントであろう。

最後に、ガス吸収率が大きく異なる 2 つの場合について、COD(cr) のプロファイルを 図-24 に示す。

まず第 1 に、反応速度の大きい物質群の酸化により、全体の COD(cr) が減少している様子がうかがえよう。

第 2 に、ガス流量が大きくなりガス吸収率が低下するに従い、すなわち、塔頂においてもオゾン濃度が高くなるに従い、塔全体で COD(cr) 除去が行われるようになる様子がうかがえよう。たとえば、オゾンガス濃度が、50 mg/l の場合を取り上げ、各 G/L 間で比較すると次のようである。G/L が 1/1 の場合は、塔の下半分で約 8 割の COD(cr) が除去されるが、G/L=2/2, G/L=3/2 の場合には、それぞれ、7 割、5 割が除去される。

4. おわりに

本報文においては、オゾン処理による汚水の殺菌について、2 次処理水を対象として論じた。主要内容は次の通りである。

(1) オゾン処理と塩素処理との殺菌効果を比較すると、完全滅菌の点でオゾン処理の方がすぐれているが、比較的殺菌が容易である大腸菌群を殺菌する際には、オゾンが有機物に消費されるため、オゾン処理のほうが注入率を高くする必要がある。

(2) オゾンと塩素の酸化特性を比較すると、オゾンでは浮遊物質の溶解化、高分子の低分化を伴いながら顕著に COD(cr) が減少するに比し、塩素では溶解化、低分子化は、顕著には見られず、また、COD(cr) もさほど減少しない。

(3) オゾン処理水と塩素処理水との好気性微生物の増殖に与える影響を検討すると次のようであった。オゾン処理水では、2 次処理水中に含まれている微生物の増殖を促進する成分が分解されているのに比し、塩素処理水では、これらの成分は分解されていない。また、塩素処理水では、増殖を阻害する成分の生成があるようだ。

(4) オゾン処理水と塩素処理水との生物分解性を比較すると、次のようである。オゾン処理水では分解性が改善されるに比し、塩素処理水では、浮遊物質ならびにビタミン B₁₂ が溶出する付近の物質群の分解性が顕著に阻害される。

(5) オゾン接触塔について数値計算を行い、殺菌処理に用いられるオゾン注入率 15 ppm 前後での、溶存オゾン、オゾン吸収率、COD(cr) 除去率などについて検討を加えた。

以上、オゾン処理の汚水の殺菌としての位置づけについて検討し、いくつかの新しい事実を明らかにした。汚

水の殺菌においては、殺菌後に汚水が放流されていることからして、殺菌効果のみならず、殺菌処理水の生態系に与える影響をも考慮して処理を行う必要がある。このことからすれば、生態系に与える影響、滅菌の完全さ、および酸化力の点ですぐれるオゾン処理を、水質改善効果を含めた汚水の殺菌処理として活用することは有意義であろう。同時に、現行の塩素処理の再検討も必要とされよう。

参 考 文 献

- 1) Venosa, A.D. : Ozone as a Water and Wastewater Disinfectant : A Literature Review, *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, p. 92, 1972.
- 2) Nebel, C., et al. : Ozone Disinfection Industrial-Municipal Secondary Effluents, *J. WPCF*, Vol. 45, No. 12, 1973.
- 3) 池畑 昭 : 排水の再利用とオゾン処理, 工場排水の高度(三次)処理対策とその応用例, 日本インダストリーセンター, 1973.
- 4) Hutchison, R.L. : Ozonation Pilot Plant Studies at Louisville, Presented at the Institute on Ozonation in Sewage Treatment, Univ. of Wisconsin, Milwaukee, Nov. 9-10, 1971.
- 5) Tittlebaum, M.E., et al. : Ozone Disinfection of Viruses, Presented at the Institute on Ozonation in Sewage Treatment, Univ. of Wisconsin, Milwaukee, Nov. 9-10, 1971.
- 6) Kessel, J.S., et al. : Comparison of Chlorine and Ozone for Use in Water Treatment, *Proc. Society for Experimental Biology and Medicine*, 53, p. 71, 1943.
- 7) 野中八郎 : 下水処理プロセスとプラントの設計, 1967.
- 8) Kokoropoulos, P. and G. P. Manos : Kinetics Design Criteria for Post Chlorination, *ASCE*, EE 1, Feb. 1973.
- 9) Cohen, J.M. : Nutrient Removal from Wastewater by Physical-Chemical Processes, *Nutrients in Natural Waters*.
- 10) Morris, J.C. : Kinetics of Reaction between Aqueous Chlorine and Nitrogen Compounds, *Principles and Application of Water Chemistry*, 1967.
- 11) 玉虫文一ほか : 岩波理化学辞典, 1971.
- 12) 本多淳裕・井上善介 : 塩素化有機化合物製造廃水の毒性とその処理の可能性, *水処理技術*, Vol. 12, No. 7, 1971.
- 13) 合田 健ほか : オゾン処理によるアンモニア性窒素の挙動, *用水と廃水*, Vol. 15, No. 10, 1973.
- 14) 合田 健ほか : オゾン処理における速度論—2次処理水の場合—, *下水道協会誌*, Vol. 11, No. 123, 1974.8.
- 15) 宗宮 功ほか : 生下水のオゾン処理, 第12回衛生工学研究討論会講演論文集, 1975.
- 16) Bailey P.S. : Organic Groupings Reactive toward Ozone : Mechanisms in Aqueous Media, *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, 1973.
- 17) Esvelt, L.A. et al. : Toxicity Removal from Municipal Wastewaters, SERL No. 71-7, Sanitary Engineering Research Laboratory, University of California, Berkeley, Calif., Oct., 1971.
- 18) Nebel, C., et al. : Ozone Disinfection Industrial-Municipal Secondary Effluents, *J. WPCF*, Vol. 45, No. 12, 1973.
- 19) Majumdar, S.B. : Technical and Economic Aspects of Water and Wastewater Ozonation : A Critical Review, *Water Research*, Vol. 8, pp. 253~260, 1974.
- 20) Holm, J.D. : A Study of Treated Wastewater Chlorination, *Water & Sewage Works*, April, 1973.
- 21) たとえば, 合田 健ほか : オゾン処理による2次処理水の質変化, 土木学会第28回年次学術講演会講演概要集第2部門 1973.
- 22) 井上善介・本多淳裕 : 酢酸分解菌による廃水の簡易毒性判定法, *水処理技術*, Vol. 7, No. 10, 1966.
- 23) Glaze, W.H. and J.E. Henderson : Formation of Organochlorine Compounds from the Chlorination of a Municipal Secondary Effluent, *J. WPCF*, Vol. 47, No. 10 (1975).

(1976.6.15・受付)