

生下水のオゾン処理

京都大学工学部 正員 宗官 功
京都大学工学部 正員 ○ 河原長美
大阪市水道局 正員 枝 雅克

1. はじめに

従来、下水2次処理水のオゾン処理により、オゾン処理の特性ならびに汚水処理におけるオゾン処理の位置付けについて検討を加えてきたが、今回は生下水(最初沈殿池沈後水)を対象とし、オゾン処理の特性をより深く明らかにするとともに、活性汚泥処理の前処理としてのオゾン処理の効果についても検討を加えた。オゾン処理の特性把握においては、生下水の有機物濃度が2次処理水に比して格段に高いことに着目し、2次処理水のオゾン処理においては十分把握できなかつた蛋白質や炭水化物等の挙動に関する検討を加えた。

2. 生下水のオゾン処理

2-1. 実験方法

オゾン処理に用いた装置ならびに処理条件については表-1に示す。オゾン接触筒はバッチ式気泡筒であり、

分析項目は、表-2に示す。なお、各測定法を用いて測定された物質は、厳密には各試薬に陽性の物質というべきであるが、以下に示すは、代表名とせばアミノ酸のように表現した。

実験のフローチャートは図-1に示す。

ゲルろ過には、セファデックスG-15を用いたが、そのろ過条件等については表-3に示す。サンプルは京都市内の終末処理場における最初沈殿池沈後水を用いた。

2-2. 実験結果ならびに考察

東洋ろ紙No.5Aおよび0.45μフィルターを用いたろ過操作による、有機物の濃度変化を表-4に示す。ろ過操作によって、COD_{Cr}

表-1 処理条件

接触筒	φ50 × 1000
ガス流量	2.0 l/min
水 量	1.2 l
K _L a	1.45 1/min
水 温	20 °C

表-2 分析項目

COD _{Cr}	Standard Methods 準拠(8法)
BOD ₅	下水試験方法 準拠
TOC	TOC Analyzer
蛋白質	Folin-Phenol 法
アミノ酸	ニンヒドリン法
炭水化物	アンスロン法
吸光度	光電分光光度計
オゾン	Standard Methods 準拠

表-4 ろ過操作による変化

サ ン プ ル	測 定 項 目	ろ 過 操 作		
		原水	No.5A ろ過	0.45μ ろ過
A	COD _{Cr}	312 ^m	183 ^m	30.5 ^m
	炭水化物	11.1 [・]	10.2 [・]	2.8 [・]
	蛋白質	88.8 [・]	68.5 [・]	15.0 [・]
	アミノ酸	—	67.5 [・]	61.8 [・]
B	COD _{Cr}	—	211 [・]	71.1 [・]
	炭水化物	12.2 [・]	8.1 [・]	3.0 [・]
	蛋白質	80.0 [・]	49.7 [・]	21.8 [・]
	アミノ酸	59.0 [・]	58.3 [・]	46.0 [・]

表-3 ゲルろ過の条件

ゲルベッド	φ40 × 900
展開液	K ₂ SO ₄ 溶液(10 ⁻² %)
流 速	1.8 ml/min
サンプル量	40 cc
フракцион体積	20cc

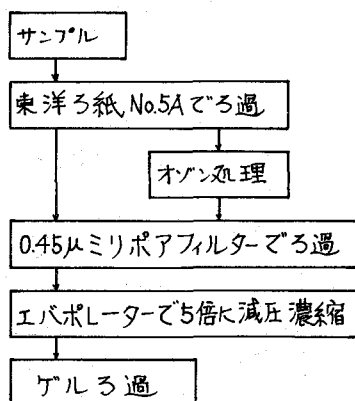


図-1 実験のフローチャート

注. 各操作を行なうごとに分析した。

蛋白質、炭水化物の濃度が大きく減少することから、生水においてもこれらの成分は主としてサイズの大きな領域に存在しているものと考えられる。なお、アミノ酸については、ニンヒドリン法ではアンモニアをも定量するので、多量に存在するアンモニアによつてアミノ酸濃度が高く表われていると考えられる。

1) オゾン処理によるCOD(cr)除去³⁾

オゾン処理によるCOD(cr)除去過程の一例を、図-2に示す。図よりうかがえるように、オゾン処理によるCOD(cr)除去過程は

$$C(t) = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t} + C_3 e^{-k_3 t}$$

によつて表わすことができる。ここで、 $C(t)$ は時刻 t におけるCOD(cr)を表わし、 C_1, C_2, C_3 は水質に依存して決まる定数で、 $C_1 + C_2 + C_3 = C(t=0)$ を満足する。 k_1, k_2, k_3 はCOD(cr)除去の速度定数であり、次元は $l/mg O_3 \cdot min$ である。なお、 $k_1 > k_2 > k_3$ なる関係がある。 O は溶存オゾン濃度を表わし、 $mg O_3/l$ の次元をもつ。

この式からみられるごとく、COD(cr)除去の過程は今回の実験では3つの段階に分けて考えることができる。

第1段階

オゾンによつてすみやかに分解される物質や還元性の物質の酸化と、粗大な成分や表面活性を有する成分がフロースとして除去されることにより、すみやかにCOD(cr)が減少する。この段階は速度定数 k_1 が卓越しており、粗大な成分がフロースとして除去されることおよび溶解化することにより、水中成分は溶解性の有機物が卓越してくる。この段階でのCOD(cr)除去率は50%以下であつた。

第2段階

オゾンによつてゆるやかに酸化される物質の反応によつて遅延される段階であり、速度定数 k_2 と C_2 がこの段階を代表する。COD(cr)の減少は主に溶解性有機物の減少による。全体としてのこの段階までのCOD(cr)除去率は50~80%程度であつた。

第3段階

オゾンにより酸化されにくい物質の除去速度(揮発性有機物の放散も含む)に支配される段階である。この段階は、COD(cr)除去率80%以上の段階であつた。以後の過程もさらに分割できる可能性があるが、実用上からすれば、第3段階としてまとめて大きな問題とならないと考える。

以上、3つの段階のうち、実用上最も重要なのは第1段階であり、上式の右辺第1項で示される。この段階を代表する C_1 ならびに k_1 は定量が困難であるが、今回の実験結果では C_1 は全体のCOD(cr)の40%~60%程度であり、 $k_1 O$ はオゾン濃度が5~25 mg/l -ガスの範囲で0.1~0.3 l/min であつた。 $k_1 O$ で代表させている過程には、少なくとも以下の3つ経路が存在する。すなわち、①還元性物質を含む容易に酸化される物質の酸化、②フロースとしての除去、および③粗大成分の溶解化である。①と③とは密接な関係があり、③は除去率を下げるように作用するようである。

*フロース：表面活性な物質、鉄やマンガン等の金属腐化物、ならびに粗大な成分によつて構成されているといわれており、水質の影響を大きく受けると予想される。

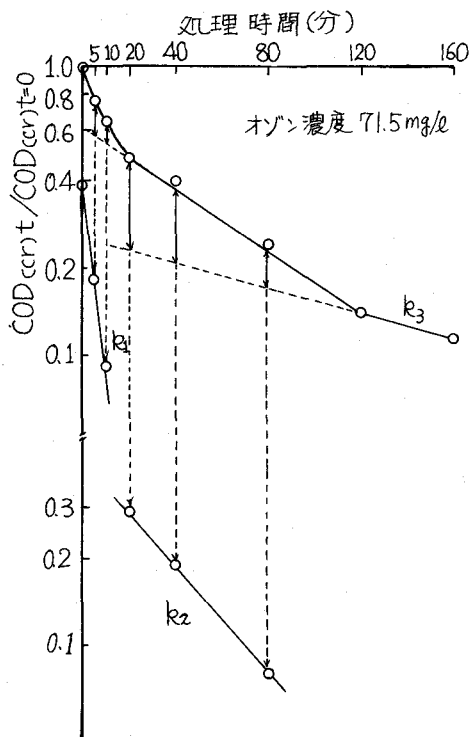


図-2 COD(cr)除去過程

生下水のオゾン処理においては、第1段階の過程をいかに活用できるかが要であるが、この点に関してはさらに検討を加えていく必要がある。

2) オゾン処理水のゲルクロマトグラム

生下水とそのオゾン処理水のゲルクロマトグラムを図-3a～図-3fに示す。生下水においては、 0.45μ 以下の成分量はCOD(ccr)では全体の2割前後であるが、オゾン処理を行なうことにより、処理の初期に溶解放の効果により増加した。この影響が、オゾン処理5分のゲルクロマトグラムに顕著にあらわれている。10分処理においては、2次処理水のオゾン処理と同様、低分子化の効果がみられる。生下水のオゾン処理水が、2次処理水のオゾン処理水と比較して大きく異なる点は、ピークA-2の出現(図-3参照)である。80分処理の時点において残存する物質群は、VBに溶出する付近の物質群であり、この点も2次処理水のオゾン処理の結果と類似している。

生下水の場合において、波長 220nm の吸光度で確認できるピークは7個であり、オゾン処理によりあらたに生じるピークが1個あり、計8個のピークがオゾン処理により変化する。このピークの変化について、経時的に各指標を統合して検討すると次のようになる。

ピークA-1

このピークは、吸光度、COD(ccr)、炭水化物、蛋白質の各指標でその存在が確認できる。5分処理の時点では、 0.45μ 以上の成分の溶解放により周辺のフラクションの有機物量が増大し明確なピークを示さなくなるが、値自身は大きい。蛋白質と吸光度は増加するが、COD(ccr)はほとんど変化せず、炭水化物は減少する。このピークは10分処理でほとんど消失する。

ピークA-2

このピークは吸光度では大きな値をとるが、オゾン処理前には蛋白質と吸光度のみでピークが確認できる。5分処理の時点ではCOD(ccr)にも明確なピークが出現する。このピークは徐々にしか減少しないが、40分処理の時点までCOD(ccr)、蛋白質、吸光度でピークの存在を認めることができる。特に蛋白質と関連が深いピークであると考えられる。

ピークA-3

COD(ccr)、アミノ酸、 BOD_5 、吸光度でピークが確認できる。特に BOD_5 とアミノ酸とにより、特徴づけることができる。アミノ酸のピークはこのピークのみ現れる。本ピークは、2次処理水の場合にはオゾンによる低分子化により増大するピークであるが、今回の場合には、ほとんど増加しない。このピークは、最初にも述べたが徐々にしか減少せず、80分処理の時点においても残存する。

ピークA-4

吸光度のみで、存在が確認されるピークであるが、80分間オゾン処理まで吸光度は増大しつづけ、最終的な吸光度の値は初期の約5倍にまで増加する。オゾンによる酸化生成物の影響であると考えられるが、他の指標によっては明確なピークの確認はできない。しかし、有機物は比較的多量に存在する。

ピークA-5

このピークも吸光度のみで確認できるピークであるが、5分間オゾン処理によりすみやかに消失する。

ピークA-6

このピークも吸光度でのみ明確なピークであり、80分処理まで増大しつづける。

ピークA-7

硝酸イオンの増加とともに吸光度のピークが増加することから、硝酸イオンの寄与の大きいピークであると考えられる。なお、硝酸イオンの最大吸光度域は 220nm にある。

ピークA-8

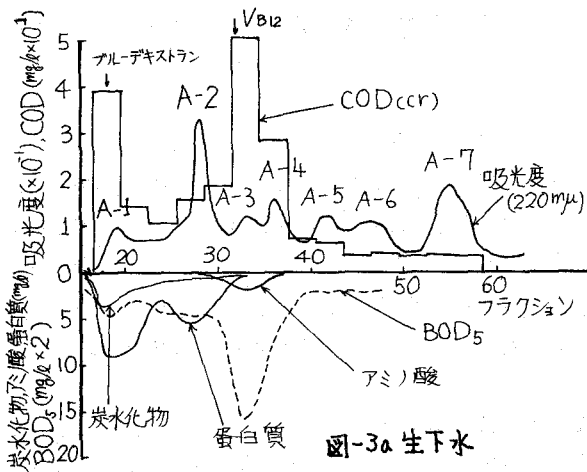


図-3a 生下水

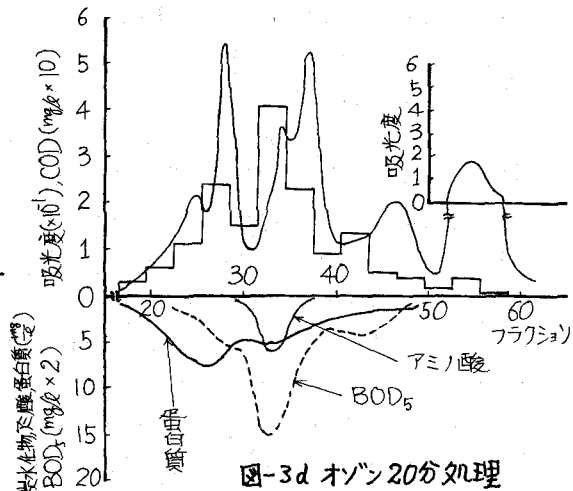


図-3d オゾン20分処理

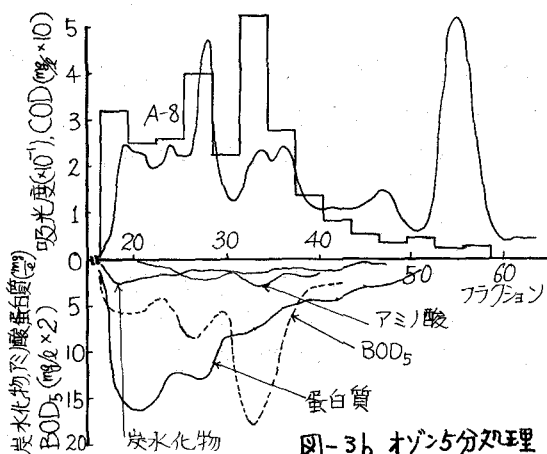


図-3b オゾン5分処理

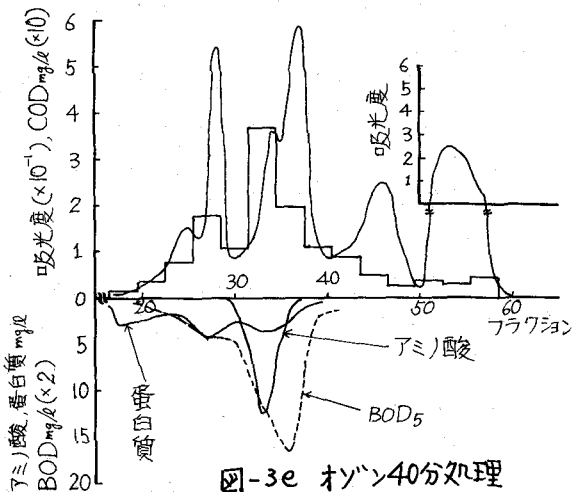


図-3e オゾン40分処理

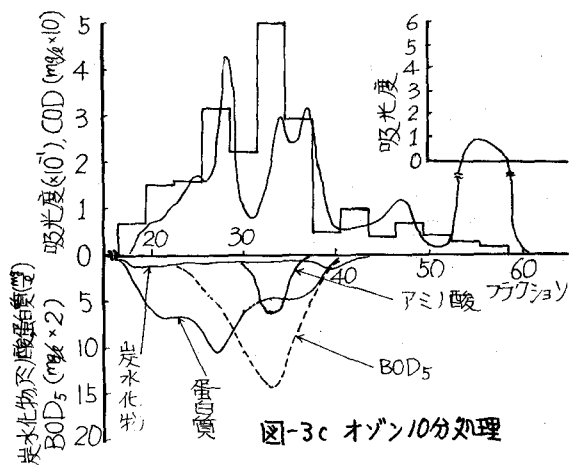


図-3c オゾン10分処理

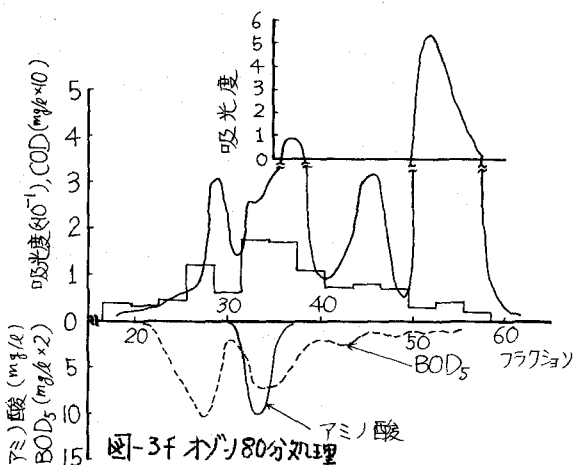


図-3f オゾン80分処理

図-3 生下水のオゾン処理による変化

注. セファデックスG-15による0.45μ以下の有機物ならびに無機物のゲルクロマトグラムである。
処理に用いたオゾン濃度は72.2mg/lである。

A-1とA-2の間に、5分処理によって出現するピークであり、吸光度では存在が明確であるが、他の指標ではピークは明確ではない。粗大な成分が0.45μ以下に分解されることにより出現するピークであると推測される。

以上、生下水のオゾン処理によって生じる現象を、ゲルクロマトグラムを中心に明らかにして来たが、濃度が2次処理水に比して格段に高いことにより、質的な変化については多くの知見を得た。特に、各ピークの質的な構成とその変化ならびにアンモニアの硝化、蛋白質の分解等の現象が生下水という複雑な成分系においても生じることに付いて明らかになった。以上の結果は、2次処理水のオゾン処理によって生じる現象を理解する上で有益な結果であると考えられる。

3. オゾン処理水の活性汚泥処理

前節で述べたように、生下水のオゾン処理を行なうと、浮遊性の有機物が一方では溶解化され、他方ではフロスとして除去されることにより、0.45μ以上の成分が大半をしめる生下水は質変化し、0.45μ以下の成分が大半をしめるようになる。ところで、活性汚泥処理によりすみやかに除去される有機物は溶解性の有機物であると言われており、オゾン処理を活性汚泥処理の前処理として用いることは、活性汚泥処理への負荷の軽減をもあわせて、処理の効率化をはかる一つの手段となる可能性を有する。また、実験水中の成分を溶解化して、汚泥の応答を調べることは、活性汚泥処理研究に一つの資料を提供することにもなる。以上のような観点でも、2、オゾン処理水の活性汚泥処理を行なった。

3-1. 実験方法

オゾン処理の条件は前節と同様であった。活性汚泥は前節と同一の処理場における返送汚泥を、空バツ気ならびに水道水で洗浄したものをを用いた。処理に供したサンプルは、最初沈殿沈後水で、何らのろ過操作を加えないで処理に供した。

活性汚泥処理水の測定の際には溶解性の有機物の挙動を把握する意味で、東洋ろ紙No.5Cによりろ過を行ない、汚泥と試料を混合した後、30秒経たず時点をも $t=0$ として実験を開始した。なお、生下水そのものの処理実験も含めて行ない、オゾン処理効果を見る比較資料とした。

3-2. 実験結果ならびに考察

処理の条件ならびに処理結果の一例を、表-5および図-4、5に示す。汚泥濃度は1620 ppmであった。

表-5よりわかるが、オゾン処理によりNo.5Cのろ紙を通過する有機物量は、生下水の1/4~1/5倍に増加し、約90%がNo.5Cのろ紙を通過した。

オゾン処理水ならびに生下水を活性汚泥処理すると、

表-5 各サンプルの条件

測定項目	生下水	オゾン処理 5分	オゾン処理 10分	オゾン処理 20分
COD _{cr} (mg/l) 原水	210	199	169	166
COD _{cr} (mg/l) No.5Cろ液	92.5	132	150	134
BOD ₅ (mg/l) 原水	160	157	157	160
BOD ₅ (mg/l) No.5Cろ液	130	159	148	148
F/M比 (BOD ₅ mg/l / 汚泥 mg/l)	0.074	0.073	0.073	0.074

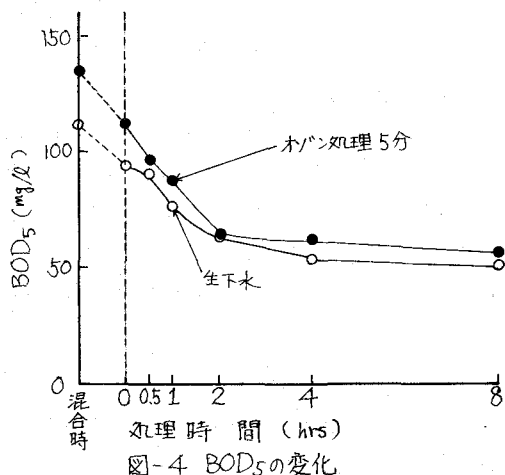


図-4 BOD₅の変化

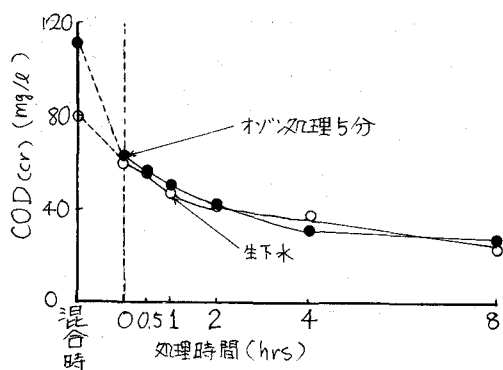


図-5 COD_{cr}の変化

溶解性の有機物は汚泥と混合した時点ですでに大きく減少し、以後も BOD_5 除去についてはオゾン処理水のスピードのほうが大きい、2時間処理以降は測定誤差程度の差異しか存在しなくなり、最終的な処理水の水質は有意な差を認めることができなかった。これは一つには汚泥自身の自己分解がかなり著しいもので、低負荷実験の結果、実験終期においてかなりの量の溶出をみられたものと想定される。

今回の実験においては、溶解性の有機物の挙動に着目し、 Na_2CO_3 の3紙ごし通を行な、そのため、実際の活性汚泥処理においては、沈降分離されない有機物まで Na_2CO_3 の3紙によ、ろ過されたと考えられ、有機物全体の処理効率を比較検討することはできない。しかしながら、オゾンにより有機物を溶解化すると、その溶解化された有機物はすみやかに除去される様子が認められた。また、 BOD_5 と $COD_{(cr)}$ とを比較すると、全体的に BOD_5 のほうが高い値を示したが、これは窒素の影響ではないかと考えられる。

4. おわりに

本研究においては以下のような知見を得た。生下水のオゾン処理においては、

① $COD_{(cr)}$ 除去の過程は、除去率80%程度までにおいては、3つの段階に区分できるが、オゾン処理を実用化するにあたり、重要な段階は第一の段階である。この段階においては、浮遊性の成分がすみやかに消失する。この現象には、溶解化ならびにフロスとしての除去の効果が大きいと考えられる。結果として初期には浮遊性の成分が圧倒的比率をしめしている生下水においても、 0.45μ 以下の成分が卓越するようになる。この段階を代表する Cl 、 RtO はそれぞれ、全体の40~60%、 $RtO = 0.1 \sim 0.3$ (1/min) である。

② 0.45μ 以下の成分については、ゲルろ過を用いた分析を行ない、2次処理水の場合と比較検討した。生下水のオゾン処理においても、処理の初期に低分子化の現象があるなど、2次処理水の場合と類似した点が多く認められた。

③ オゾン処理による水質変化については、蛋白質、アミノ酸、炭水化物を含めて検討を行ない、この結果から、生下水中の蛋白質、炭水化物は比較的分解しやすいく、アミノ酸は蛋白質が分解されるためと考えられるが、処理の途中まで増加することが認められた。アミノ酸は比較的分解しにくいと考えられる。

また、オゾン処理水の活性汚泥処理においては

④ オゾン処理により溶解性有機物は増加するが、これは活性汚泥処理においてすみやかに減少することが認められた。

以上、生下水のオゾン処理に関していくつかの知見を得た。オゾン処理は水質の影響を強く受ける処理法であり、今後さらに実験的検討を進めていく予定である。

<参考文献>

- 1) 合田健, 宗宮功, 河原長美; "2次処理水のオゾン処理", 下水道協会誌, Vol. 10, No. 112 (1973/9)
- 2) 合田健, 河原長美, 枝雅克; "オゾン処理における速度論", 下水道協会誌, Vol. 11, No. 123 (1974/8)
- 3) 合田健, 宗宮功, 河原長美; "活性汚泥処理の前処理としてのオゾン処理", 土木学会第30年次学術講演会講演概要集 (1975)
- 4) J. M. Foulds, D. B. Wilson, J. W. Clark; "Ozone generated froth for sewage treatment", Water & Sewage Works, March (1971)
- 5) 寺島重雄, 寺町和宏, 加藤典昭; "活性汚泥法による有機性汚泥物の除去に関する一考察", 土木学会第29年次学術講演会講演概要集 (1974)