

日本ガイシ(株) ○鈴木重浩
 同上 鍋島良宏
 同上 松原 極
 同上 竹村知正

1. はじめに

近年、水環境保全に対する社会の要求がさらに高まっているが、ごみ埋立地浸出水は水処理の後河川等の公共用水域へ放流されることが多く、またそれは高濃度の窒素や生物難分解性有機物を含んでいるため、環境保全の立場から高度な処理を行うことが今後も望まれる。通常、浸出水中の有機物は生物処理の後、凝集沈殿や活性炭吸着等の物理化学処理を組み合わせた高度処理により除去されている。しかし凝集沈殿法では安価であるものの、処理時に大量の汚泥が発生し、高度な処理が難しく、また活性炭吸着法では十分な処理が可能であるが、処理コストが高いなどの問題をそれぞれ有している。

オゾンは強力な酸化剤であり、各種水処理に適用されているが、有機物除去を目的とした場合にはオゾン単独処理では有機物の性状変化にとどまるため生物難分解性有機物の除去は難しく、最近では過酸化水素との併用法、紫外線との併用法等のオゾンの分解過程で発生するヒドロキシルラジカルを利用した促進酸化処理が検討されている¹⁾。

二酸化マンガンを含めて各種金属触媒がオゾンのラジカル反応を促進させて有機物を酸化分解することが知られており¹⁾、前記促進酸化処理と同様の効果が期待できる。二酸化マンガンは触媒の作用を有するだけでなく酸化剤の一種でもあり、その酸化力によって一部有機物を酸化し、自身が酸化マンガンへと還元されてその後オゾンによって元の二酸化マンガンへと酸化される反応によって二酸化マンガンの酸化力を利用した処理も可能となる。筆者等はごみ埋立地浸出水の生物処理水を対象に汚泥の発生が少なくまた良好な水質が得られる二酸化マンガン触媒を用いた触媒オゾン処理を実施し、その操作条件と有機物除去特性について検討を行った。本報はベンチ実験の結果をまとめたもので以下に報告する。

2. 実験方法

実験には不燃物主体一般廃棄物最終処分場より採取した浸出水を接触酸化処理してアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素を除去した生物処理水を用い、その有機物濃度は COD Mn(以下 COD) = 30~60 mg/l、TOC = 20~50 mg/l、BOD = 3 mg/l 以下であった。

図-1 に実験装置フローに示す。反応塔は径 30 mm φ、高さ 4.5 m のジャケット付き PVC 製カラムであり、セラミック製ハニカム(100 セル)に二酸化マンガンを担持した触媒を充填した触媒充填層(2 m)、及び未反応のオゾンと原水を効率的に吸収させるオゾン吸収部(2 m)から成っている。実験は各実験条件の元で該反応塔の下部よりオゾン含有空気を散気し、原水とオゾンとを向流接觸せながら連続的に処理し、有機物除去特性を検討した。

表-1 に実験条件を示す。LV、SV、オゾン添加量、水温を変え、RUN 1 では LV とオゾン添加量の影響、RUN 2 では水温と LV の影響を検討した。本報の実験では原水の pH を 6~7 の範囲に硫酸を用いて調整した後に使用している。これは形状の異なる二酸化マンガンを用いた触媒

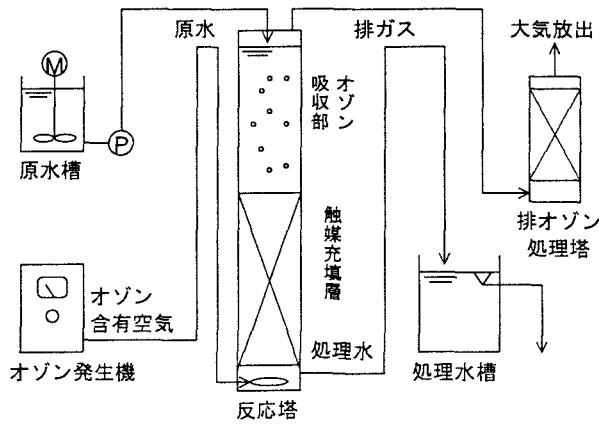


図-1 実験装置フロー

表-1 実験条件

項目	RUN1	RUN2
通水速度 (LV)	20~55(m/日)	20~55(m/日)
空塔速度 (SV) (触媒部)	0.4~1.1(hr ⁻¹)	0.4~1.1(hr ⁻¹)
原水 pH	6~7(−)	6~7(−)
水温	22~28(°C)	5~35(°C)
オゾン添加量 (O/COD)	0.5~3.0(−)	2.0 以上(−)

オゾン処理の実験において処理 pH の影響を検討したところ、オゾン単独処理ではアルカリ性での処理が有効であったが、触媒オゾン処理では弱酸性において COD の除去性能が高いことが明らかになったためである²⁾。なお表中の SV は触媒充填層に対する値である。また COD 1 mg 当量は理論的には活性酸素 1 mg 当量と反応し、オゾンでは 3 mg 当量に相当するが、オゾン添加量としては原水 COD 濃度に対しての理論値倍数として表記した。

3. 実験結果

3. 1. LV 及びオゾン添加量の影響

図-2 に COD 除去率、TOC 除去率の経日変化を示す。オゾン添加比率の相違により同一 LV においても処理性能はばらついているものの、COD 除去率及び TOC 除去率の増減の傾向は両者とも同様であった。

図-2 に示したデータを用いて図-3 に LV 及びオゾン添加量と COD 除去率の関係を示す。対照系としてオゾン処理のみ (LV=25 m/day) での結果を併せて示した。オゾン添加量の増加及び LV の低下に伴い処理性能が向上し、オゾン添加量 : X1(–) 及び LV : X2(m/day) を変数として COD 除去率 : Y(%) を重回帰解析した結果、次式で近似された。

$$Y(%) = 3.339 \times X_1 - 0.434 \times X_2 + 77.850 \\ (R=0.8333)$$

その結果、LV の影響が大きく、LV = 25 m/day、オゾン添加量 = 1.5 の時、COD 除去率 = 72.0% が得られると試算された。LV を増加させると COD 除去率は低下するものの、LV = 55 m/day の条件であっても通常のオゾン処理の結果と比較すると明らかに COD 除去率は高く、二酸化マンガン触媒の効果を表わす結果となった。

また図-4 に LV と除去 TOC / 除去 COD 比の関係を示す。原水の TOC / COD 比は 0.743 ($R^2=0.9005$) でほぼ一定であった。有機物の酸化分解を考えたとき、TOC の除去が有機物の完全分解を表わすのに対して、COD の除去は有機物の一部の完全分解と質的変化を含めたものである。図-4 に示したようにプランク (オゾン処理のみ) では COD に比べ TOC はほとんど除去されないが、触媒オゾン処理により除去 TOC / 除去 COD 比は高まり、さらに LV の低下に伴い除去 TOC / 除去 COD 比は増加し、有機物の分解がより進行していることを示している。このように COD だけでなく TOC 除去の面からも LV が触媒の効果を引き出し、十分な有機物の酸化分解を行うための大きな因子となることが示唆された。

図-5 にオゾン添加量と COD 除去量 / オゾン消費量比 (COD 除去に有効に利用され

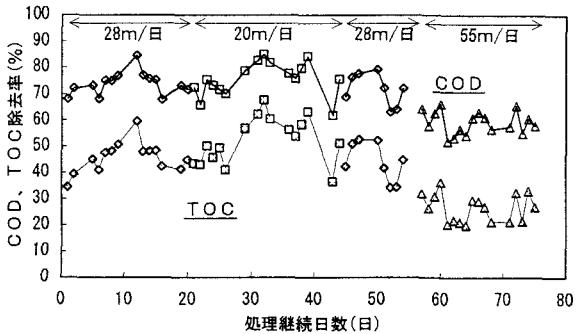


図-2 COD 除去率、TOC 除去率の経日変化

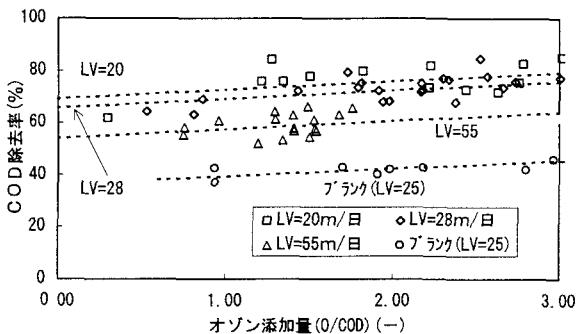


図-3 LV 及びオゾン添加量と COD 除去率の関係

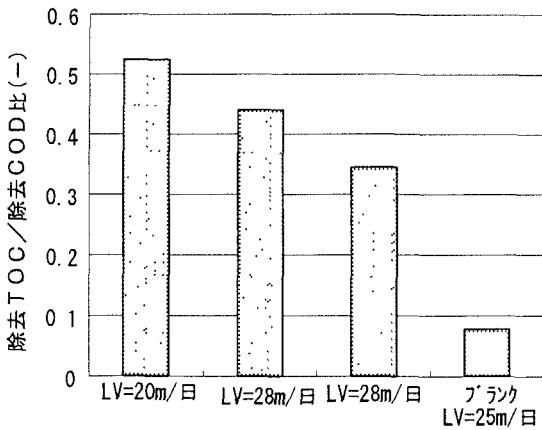


図-4 LV と除去 TOC / 除去 COD 比の関係

たオゾンの割合)を示す。オゾン添加量を増加させるとCOD除去量/オゾン消費量比が大きく低下し、オゾンは吸収されるもののその多くは自己分解てしまい、CODの除去には有効に利用されない。このように図-3の結果と合わせて考えるとオゾン添加量をある程度高めてもそれに見合う処理性能は得られず、二酸化マンガン自身が還元されて機能が劣化しない程度にオゾン添加量を制御することが必要である。

3. 2. 水温及びLVの影響

図-6にLV及び水温とCOD除去率の関係を示す。ここではオゾン添加量を理論値の2倍以上の十分の条件で検討を行った。LVの低下に伴いCOD除去率が増加するとともに、水温が増加したときにおいてもCOD除去率が増加し、LV=20m/日、水温30°C以上においてCOD除去率80%以上の高い除去性能が得られた。

4. まとめ

- ①触媒オゾン処理はオゾン単独処理に比べTOCを効率的に除去でき、LVの低下に伴いその効率は向上した。またLV=25m/日、オゾン添加量=1.5の時、COD除去率=72%が可能であった。
- ②水温が増加したときにおいてもCOD除去率が増加し、LV=20m/日、水温30°C以上においてCOD除去率80%以上の高い除去性能が得られた。

<参考文献>

- 1) 高橋信行、香月収「オゾンを用いた複合酸化法の水処理への適用」水処理技術, 33, 6, 1-16, 1992
- 2) 中山芳彦、松原極、鈴木重浩「二酸化マンガン触媒を用いた廃水の高度処理」第32回下水道研究発表会講演集, 604-606, 1995

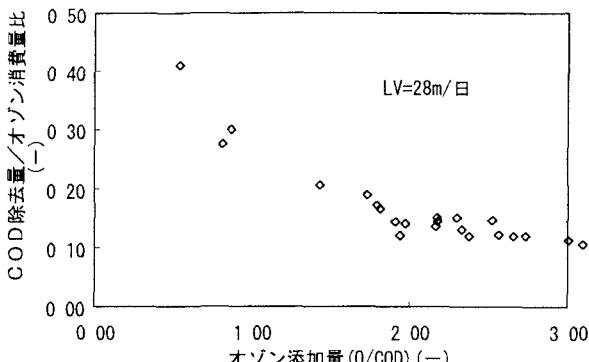


図-5 オゾン添加量とCOD除去量／オゾン消費量比の関係

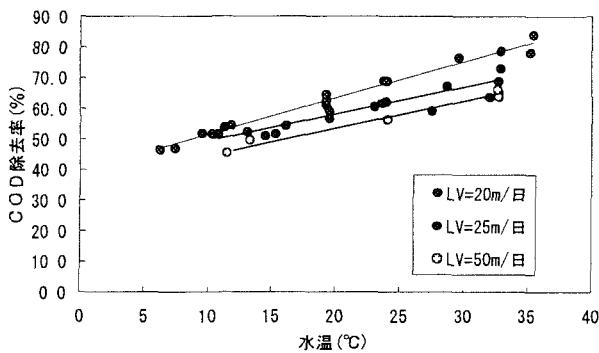


図-6 LV及び水温とCOD除去率の関係