

下水処理へのオゾンの利用

Applications of Ozone for Sewage Treatment Systems

オゾンは強い酸化力をもっており、古くからその利用が検討されてきたが、最近特に環境改善及び環境保全用としての利用が活発になってきた。この論文では、日立オゾナイザを用いた下水処理場排ガスの脱臭、し尿処理水の脱色、下水二次処理水の殺菌について述べる。

オゾン酸化と酸・アルカリ洗浄を併用すると、下水処理場の主要悪臭成分をよく除去することができる。し尿処理水を経済的に脱色するには凝集沈殿、脱 NO_2^- などの前処理が重要である。SS 5 mg/l, COD 10mg/lの下水二次処理水の場合、オゾン注入率 3 mg/lで大腸菌群数12,000個/mlがほぼ0になり、脱色及びCOD_{Mn}低下も起こる。廃オゾン除去用洗浄液として性能、安全性の点で優れた Na_2SO_3 -ブドウ糖系を見いだした。

久保田昌治* *Kubota Shôji*
池本徳郎** *Ikemoto Norio*
西橋淳一*** *Nishihashi Junichi*
下里 與*** *Shimozato Atou*

1 緒 言

オゾン(O_3)はフッ素に次ぐ強い酸化力をもっており、古くから種々の利用が検討されてきたが、処理コストが高いなどの理由からこれまでヨーロッパでの上水の殺菌や脱臭以外にはあまり実用化されていなかった。しかし、より良い生活環境を求める意識の高まりとともに、近年、環境改善及び環境保全用としてのオゾンの利用が活発になってきた。すなわち、し尿処理場や下水処理場の脱臭¹⁾、脱色²⁾、上水の藻臭除去、活性汚泥法や活性炭吸着法の前処理用、排水のCOD(化学的酸素要求量)除去、オゾン水処理システム³⁾などであり、更に生産プロセスへの新しい適用例として鉱物浮選への利用⁴⁾など今後の発展が期待されるものが多い。一方、最近アメリカで上水や下水の殺菌に塩素を用いるのに代わって、殺菌剤としてもオゾンが改めて注目されてきている。

日立製作所では先に誘電体にマイカプレートを用いた板状の小形・高効率オゾナイザを開発した⁵⁾。ここでは「日立オ

ゾナイザ」を用い脱臭、脱色、殺菌などについて実証した結果について紹介する。

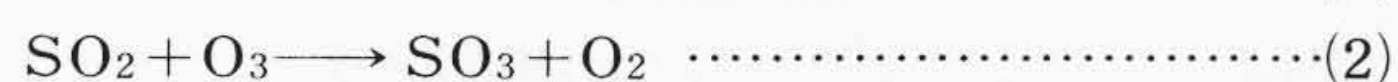
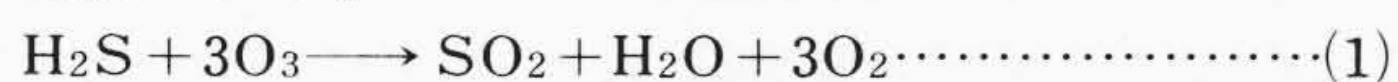
2 下水処理へのオゾンの利用

図1に代表的な下水処理場のフローを示す。一般家庭、ビル、工場などから出た排水は下水処理場へ送られ、まず沈殿しやすい土砂その他を最初沈殿池で取り除く。次いで曝気槽で曝気し各種微生物により有機物を主体にした汚濁物は汚泥化し、浄化された水は最後に塩素滅菌し放流される。下水処理へのオゾンの適用については、図1に示すように大きく分けて三つの対象が考えられる。すなわち、(1)下水処理場特有の臭気の脱臭、(2)二次処理水の殺菌及び(3)脱色である。二次処理水の着色程度は染色工場などが多い特殊な地域以外では一般にし尿処理場に比べ色度は低い。これらの点からこの論文では下水処理場排ガスの脱臭、し尿二次処理水の脱色及び下水二次処理水の殺菌を主体に述べる。

3 下水処理場排ガスのオゾン脱臭

小形実験装置を用い、下水処理場排ガスに対する各種脱臭法の脱臭能に関する実験結果を表1にまとめて示す。下水処理場の主要悪臭成分であるアンモニア(NH_3)、硫化水素(H_2S)、メチルメルカプタン(CH_3SH)、硫化メチル $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ に対するオゾンの脱臭能は硫化メチル及びメチルメルカプタンには顕著な効果があるが、アンモニアに対してはほとんど効果がない。同表から一つの方法で4成分を同時に除去することは困難なことが分かる。

オゾン脱臭法はオゾンの酸化力とマスキング作用を利用した脱臭法である。例えば、硫化水素の場合次の反応により硫化水素が酸化される。



すなわち、オゾン脱臭法ではオゾン濃度、接触時間などの反応条件により種々の中間体の生成が予想される。しかし、一

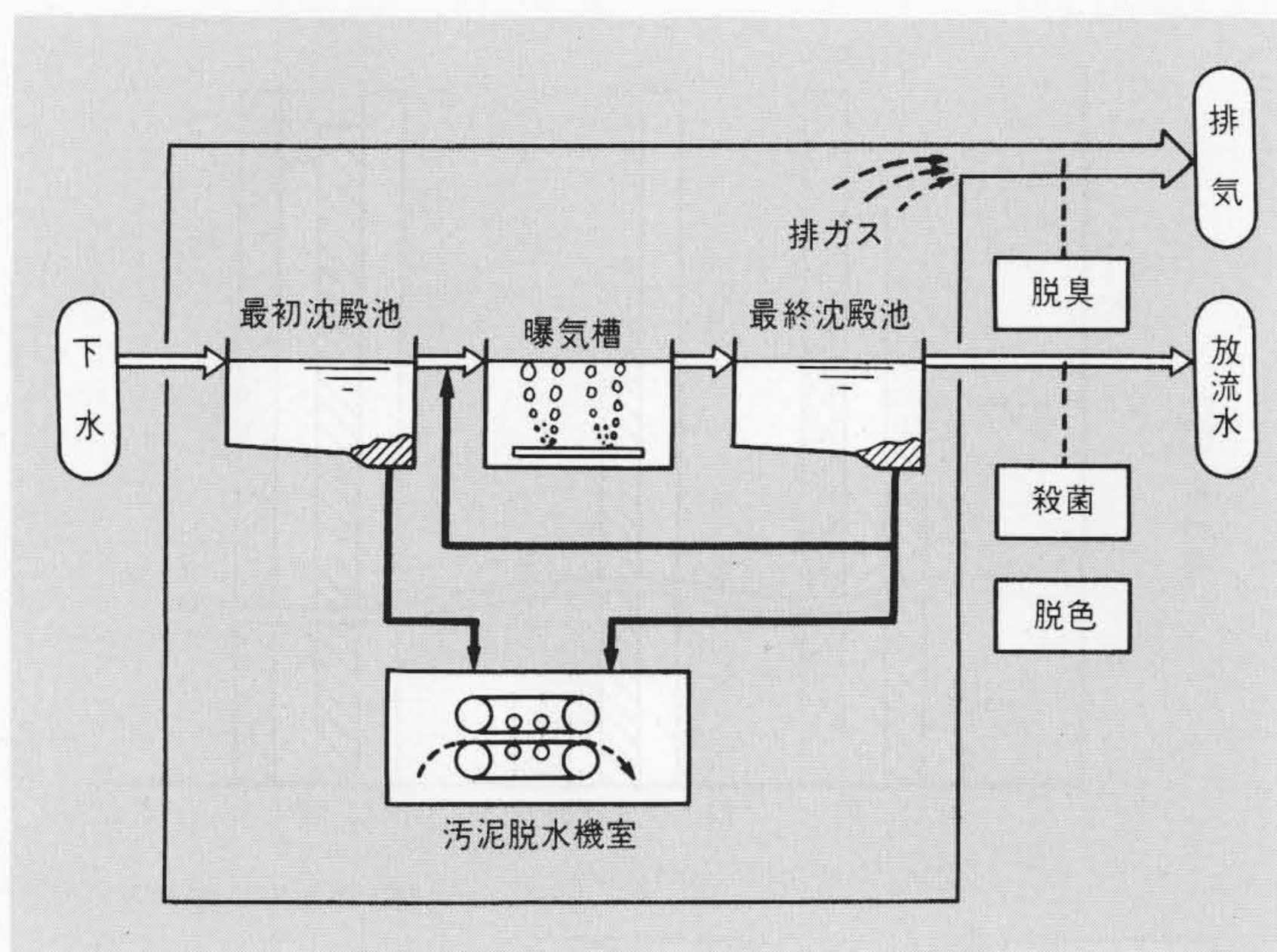


図1 代表的な下水処理フロー 下水処理場の処理フローの中で、オゾンの適用分野は排ガスの脱臭、二次処理水の殺菌及び脱色である。

* 日立製作所日立研究所 理学博士 ** 日立製作所国分工場 *** 日立製作所機電事業本部

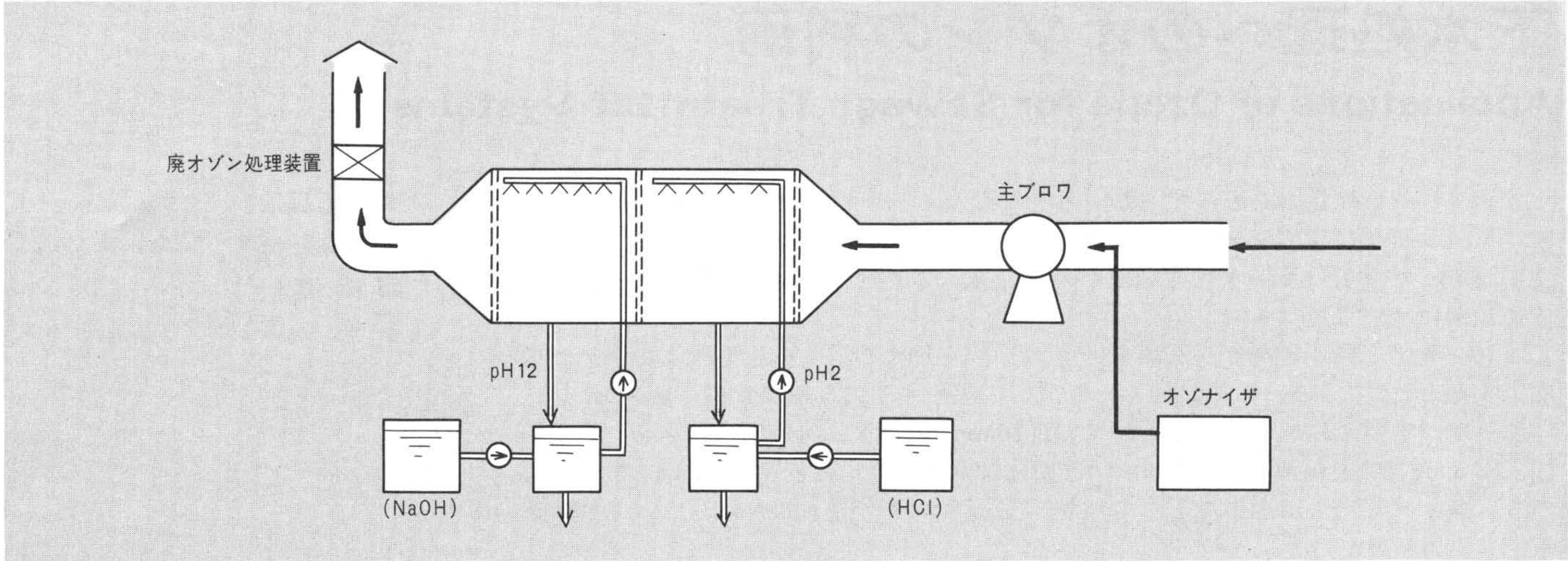


図2 脱臭実験装置 酸・アルカリ洗浄脱臭装置の主ブロウの前にオゾンを添加し、オゾン脱臭能を検討した。

表1 各種脱臭法の基礎実験結果 一つの方法で下水処理場の代表的な悪臭成分である表中の4成分を、同時に除去することが困難なことが分かる。しかし、オゾン酸化と酸・アルカリ洗浄を併用すれば同時除去の可能性が予想される。

成 分		NH ₃	H ₂ S	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ SH
		アルカリ性	酸 性	中 性	
脱臭方法					
オゾン酸化		×	△	○	○
吸収	酸洗浄	○	×	×	×
	アルカリ洗浄	×	△	×	×
活性炭吸着		△	○	○	○
オゾン酸化 + 酸・アルカリ洗浄		○	○	○	○

注：○＝効果大 △＝効果中 ×＝効果小

般に悪臭成分はオゾンにより酸化されて臭気いき値(臭気として感ずる最小濃度)のより小さい成分に分解されたり、水やアルカリにより可溶性の成分に変換される。一方、これらの反応の速度論的検討はオゾン自体が不安定なこともあり、反応そのものが種々の影響を受けやすいため十分な結果は得られておらず、またこれに関する文献も少ない。低濃度の硫化水素とオゾンとの反応について導かれた代表的な反応速度式の一例を(4)式に示す⁶⁾。

$$-dCo_3/dt = 4.7 \times 10^5 \exp(-8,300/RT) Co_3^{1.5} \mu\text{mol/l} \cdot \text{min} \cdots (4)$$

すなわち、この場合の反応速度はオゾン濃度の影響を大きく受ける。このようなオゾン脱臭法は、し尿処理場及び下水処理場の脱臭用としてこれまでかなりの実績を挙げてきた。しかし、いずれもオゾン酸化単独かオゾン酸化と水洗浄との併用方式であり、脱臭能が必ずしも満足されていない場合が多い。通常、オゾン注入率は1～2mg/N・m³、接触時間は5秒以上とされている。しかし、オゾン脱臭法では(4)式からも明らかに、オゾン濃度をできるだけ高くし、かつ接触時間を十分にとることが重要である。

ところで、オゾンと悪臭成分との反応生成物及び小形脱臭装置による表1の実験結果から、オゾン単独よりもオゾン酸化と酸・アルカリ洗浄とを併用すればより高い脱臭効果が予想される。そこで、オゾン発生量500g/hのオゾナイザを用い処理ガス量30,000N・m³/hの酸・アルカリ洗浄脱臭装置を用い実規模で下水処理場汚泥脱水機室を主体にした悪臭排ガスの脱臭能について実験した。図2に脱臭システムの処理フローを示す。すなわち、まず排ガス中へオゾンを添加し気相でオゾンと悪臭成分とを反応させた後、更にオゾンを溶解した酸及びアルカリで洗浄し悪臭成分を除去する。この装置を用いたオゾン酸化単独、酸・アルカリ洗浄及びオゾン酸化+酸・アルカリ洗浄の脱臭能の実験結果を図3にまとめて示す。オゾン酸化単独では小形脱臭装置による実験結果の場合と同様に、硫化メチル、メチルメルカプタンはよく除去されるが、アンモニアはほとんど除去されない。一方、酸・アルカリ洗浄ではアンモニア、硫化水素の順によく除去されるが中性のメチ

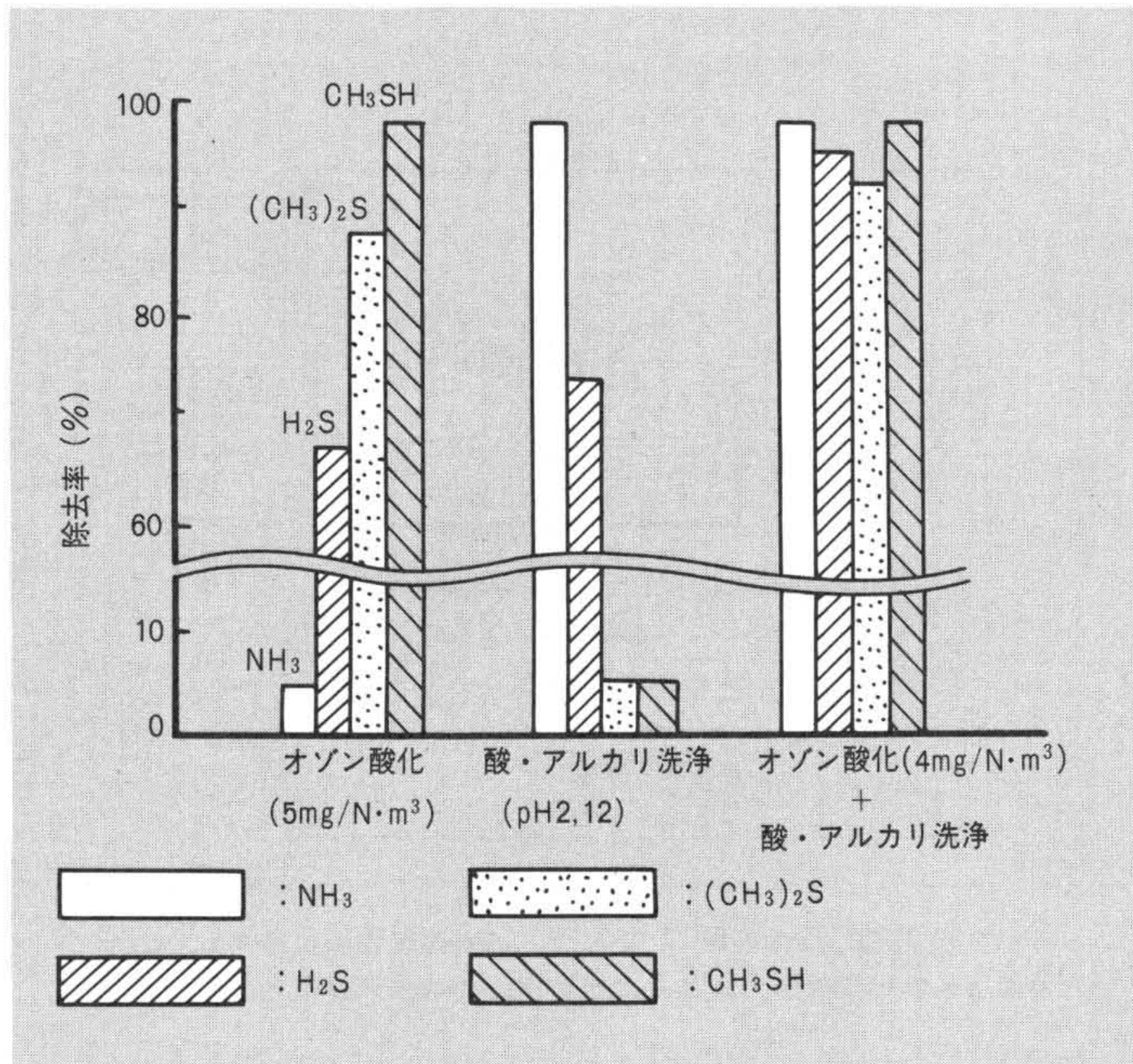


図3 各種脱臭法の性能比較 オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄法では両者の相乗効果が得られ、4成分がよく除去できることが分かる。

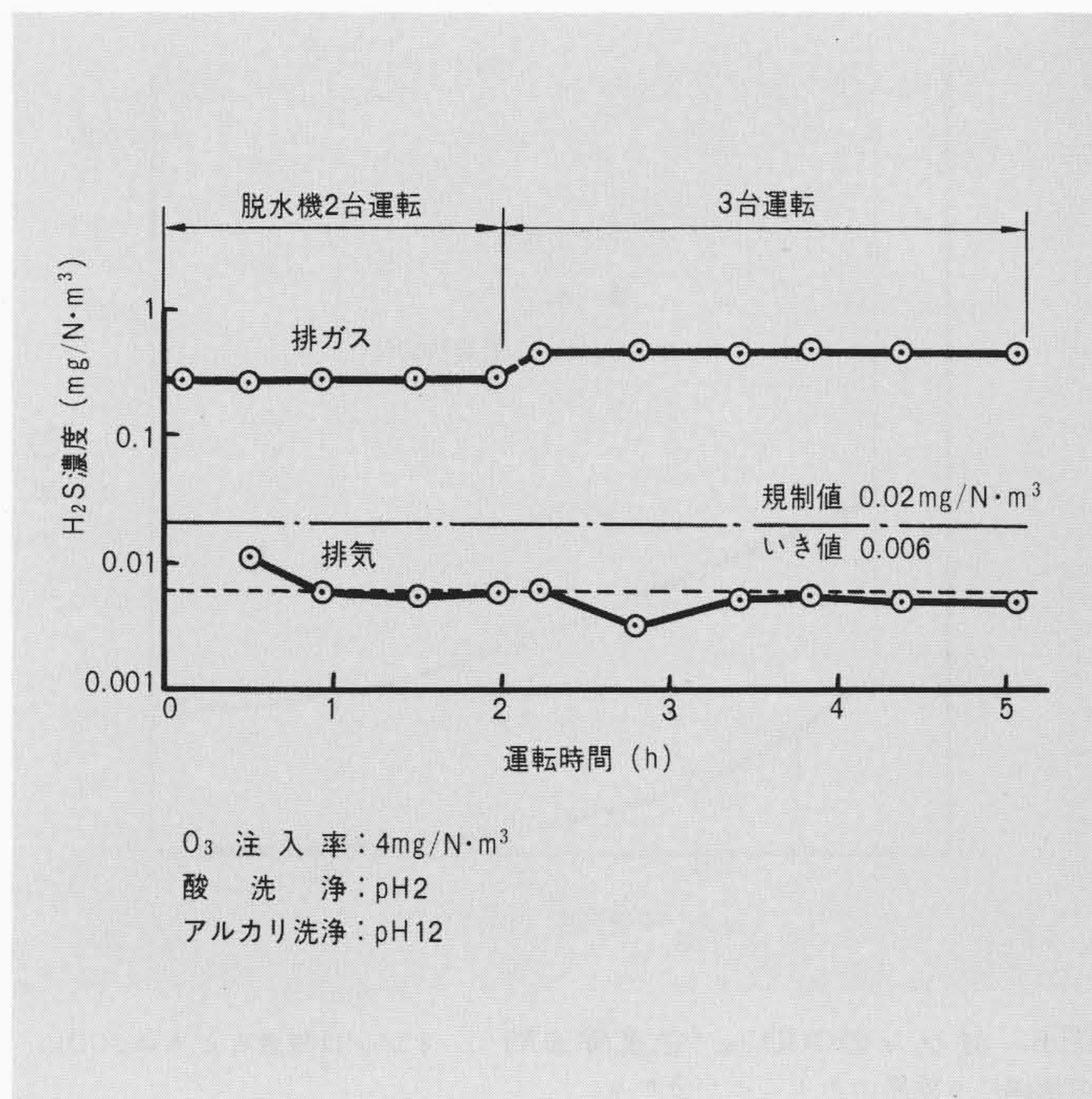


図4 硫化水素の除去特性 入口の H_2S 濃度が変わっても、脱臭装置出口の濃度は初期を除いて規制値はもちろんのこといき値をも満足している。

ルメルカプタン、硫化メチルはほとんど除去されない。オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄では4成分ともよく除去される。すなわち、オゾン酸化と酸・アルカリ洗浄の相乗効果が得られる。更に、図4にこの脱臭システムを用いた場合の硫化水素に対する排ガス及び処理後の排気濃度の経時変化を示した。脱水機の運転台数が2台から3台になると排ガス中の硫化水素濃度は高くなるが、同一運転条件では排ガス中の硫化水素濃度はほぼ一定と見なせる。脱臭装置出口の排気中の硫化水素濃度は、運転初期を除き悪臭規制値はもちろんのこといき値をも満足している。オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄は酸・アルカリ洗浄に比べ、主ブロワが共通なため、運転費で24%のアップとなっている。したがって、より高効率な脱臭法としてオゾン酸化+酸・アルカリ洗浄法は有望と考えられる。

4 オゾン脱色

4.1 し尿二次処理水の脱色

現在我が国では1,000箇所以上のし尿処理施設が稼動しており、公共下水道の普及に伴い処理施設の増加率は低下するとしても、全体としては将来とも増加する傾向にある。従来、し尿処理施設の処理方式は嫌気性生物処理による消化方式が活性汚泥処理を主体にした酸化方式に比べはるかに多かった。しかし、近年し尿処理施設に対する要求が高まり安全性、外観の良さ、処理速度などの点から酸化方式の採用が多くなりつつある。それと同時に、放流水の着色が問題になる可能性もあり、新設の処理場では脱色装置の設置が珍しくなくなっ

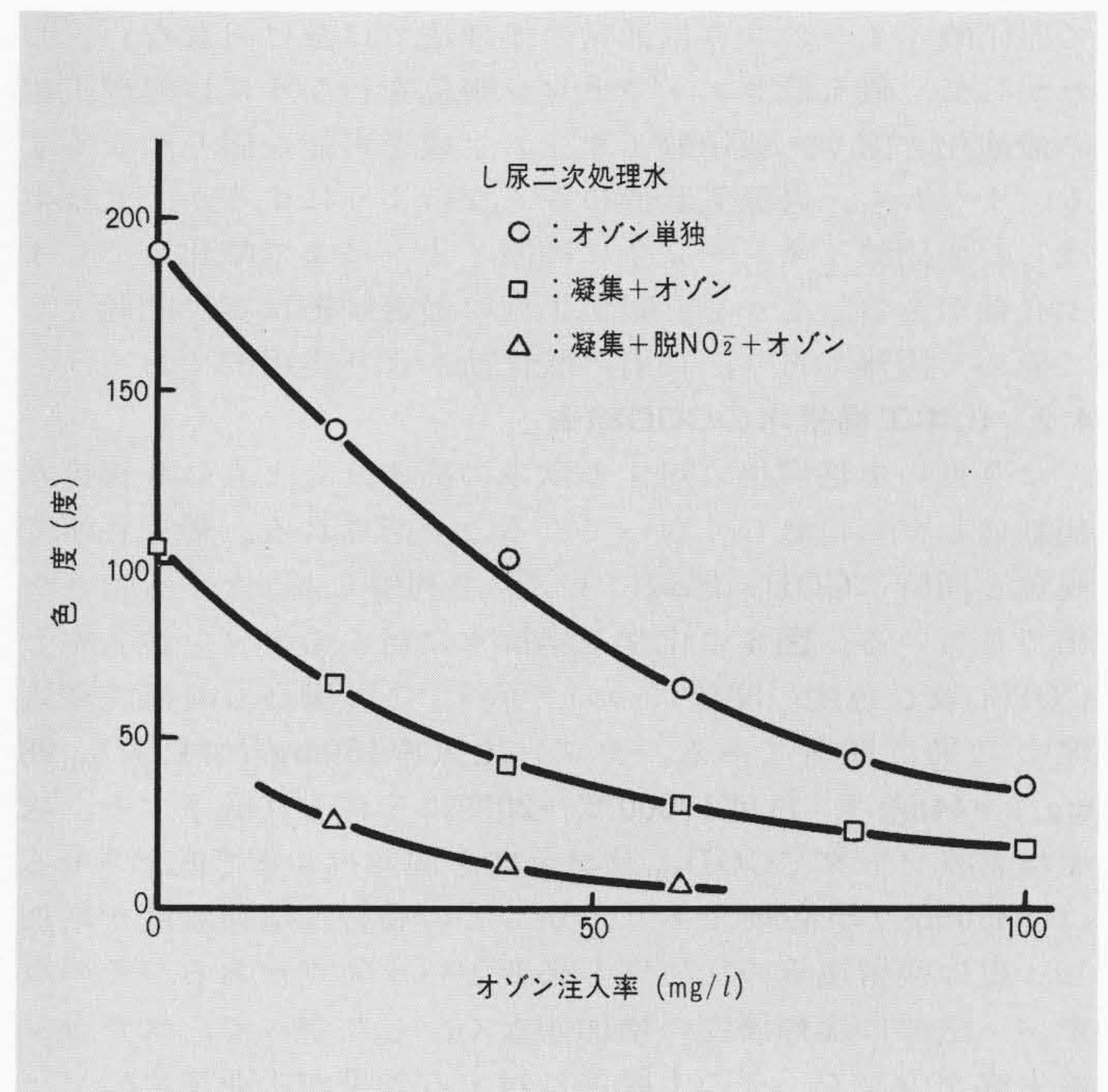


図5 オゾン注入率と色度の関係 し尿二次処理水のオゾン脱色では、凝沈及び脱 NO_2^- の前処理を行なうと必要オゾン量を顕著に低減できる。

てきた。し尿二次処理水の脱色法としては活性炭吸着法もあるが、処理水質の点からオゾン酸化法の有用性が認められつつある。

表2に代表的なし尿二次処理水の分析結果を示す。処理水質は処理方式の違いによって異なってくるが、同一処理場でも一般家庭の浄化槽汚泥の混入割合、運転条件などにより大きく変動する。図5にオゾン注入率と色度との関係を示す。し尿二次処理水のオゾン単独処理では通常視覚的に問題にならないと予想される色度20度まで脱色するにはオゾン注入率100mg/lでも困難である。しかし、同図から明らかのように、硫酸バンドを添加し凝集処理を行なうとオゾン注入率80mg/lで色度20度が満足できるようになる。このようにオゾン注入率を低減するには凝集処理を行ないSS(浮遊固形物)及び COD_{Mn} 成分を除去することが有効である。一方、し尿二次処理水のオゾン脱色の妨害因子としてSS及び COD_{Mn} 以外に処理水中の亜硝酸イオン(NO_2^-)が極めて大きく影響することが数種のし尿処理水の検討から明らかになった。亜硝酸イオンはオゾンと次の(5)式のように反応する。



この式から亜硝酸性窒素($\text{NO}_2^- - \text{N}$) 1 mg/lはオゾン3.4mg/lを消費することが分かる。共存SS及び COD_{Mn} 成分の種類や性状によってもかなりの違いはあるが、(5)式の反応は非常に速くオゾン脱色での亜硝酸イオンの影響は大きい。図5の亜硝酸イオンを除去した場合の結果からもこのことがよく分かる。し尿二次処理水は下水二次処理水に比べ窒素(N)分が多いの

表2 し尿二次処理水の水質例 A処理場とB処理場とでは、水質にかなりの相違があることが分かる。

処理場	物性	色度 (度)	COD_{Mn} (mg/l)	T-N (mg/l)	$\text{NH}_4 - \text{N}$ (mg/l)	$\text{NO}_2 - \text{N}$ (mg/l)	$\text{NO}_3 - \text{N}$ (mg/l)	pH
A		180	63	106	68	9	11	7.6
B		121	54	67	33	14	8	7.1

で亜硝酸イオンの共存は通常の処理法では避けられない。したがって、最も低コストでオゾン脱色を行なうには処理工程の最適化を図り、亜硝酸イオンの生成を可能な限り少なくする。すなわち、過曝気状態にならないようにするか、又は生成した亜硝酸イオンを完全に硝酸イオンにまで酸化してしまう必要がある。しかし、曝気工程の最適制御は実際問題として極めて困難であり、後者の酸化法がより実用的であろう。

4.2 化学工場排水のCOD除去

より良い生活環境に対する欲求の高まりとともに今後排水規制はしだいに厳しくなってくると予想される。最近各所で脱色と同時にCOD_{Mn}低減にオゾンを利用しようとする動きが出てきている。図6に化学工場排水に対するオゾン注入率とCOD_{Mn}及び色度の関係について示す。この場合も凝縮沈殿処理の効果は顕著である。オゾン注入率150mg/lでCOD_{Mn}98mg/l→44mg/l、色度1,000度→20度にそれぞれ低下する。次亜塩素酸ソーダでCOD_{Mn}及び色度を同レベルまで低下させるには350mg/lが必要であり、かつこの場合は塩類濃度が増加し、更に残留塩素の後処理も必要という欠点がある。その点オゾン法では塩類濃度の増加がなく、したがって、スラッジの生成が少なく、その上脱色に対する効果が次亜塩素酸ソーダ法に比べ優れているという長所がある。

4.3 オゾン脱色システム

図7にオゾン脱色システムの一例を示す。浮上分離によるSS、COD_{Mn}の除去及び特殊な充填剤により亜硝酸イオンの除去も可能にした多重円筒方式を採用した一体形のコンパクトな装置であり、脱色及びCOD_{Mn}除去に使用できる。

5 オゾン殺菌

5.1 下水二次処理水のオゾン殺菌

我が国では上水の殺菌については塩素滅菌が義務づけられ

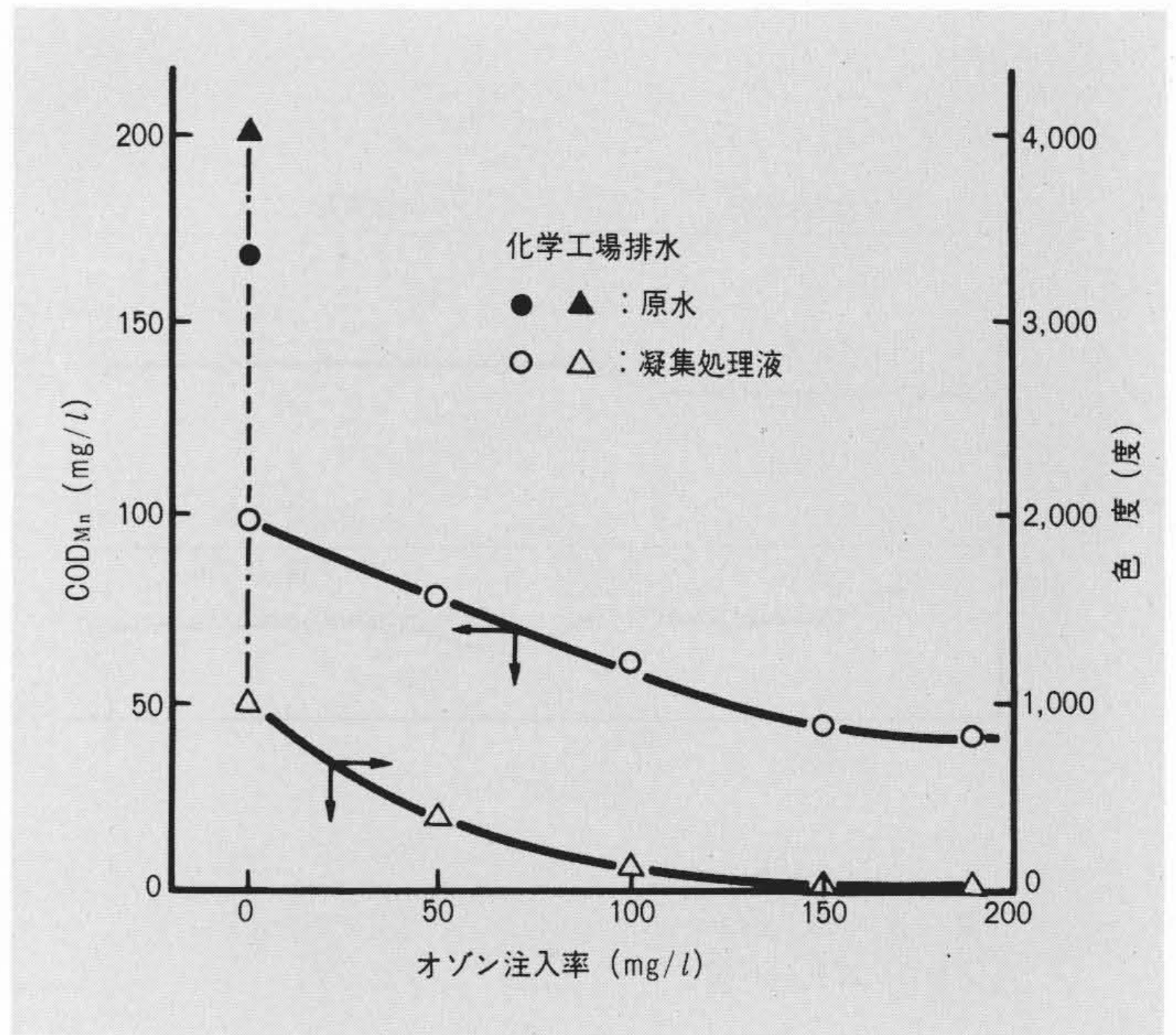


図6 オゾンのCOD_{Mn}、色度除去能 オゾンは脱色とともにCOD_{Mn}の低減にも効果のあることが分かる。

ているので、水源の汚濁に伴ういわゆる臭い水の脱臭や着色飲料水の脱色以外ではオゾンの併用は行なわれていない。しかし、オゾンは強い殺菌力をもっておりヨーロッパでは上水の殺菌剤として長い歴史と実績がありその信頼性は極めて高く評価されている。一方、下水処理場の放流水の水質基準では、大腸菌群数で日間平均3,000個/ml以下と規定されているだけで殺菌剤の種類の規制はない。しかし、従来上水と同様に主として経済的な理由から処理コストの安い塩素が使用さ

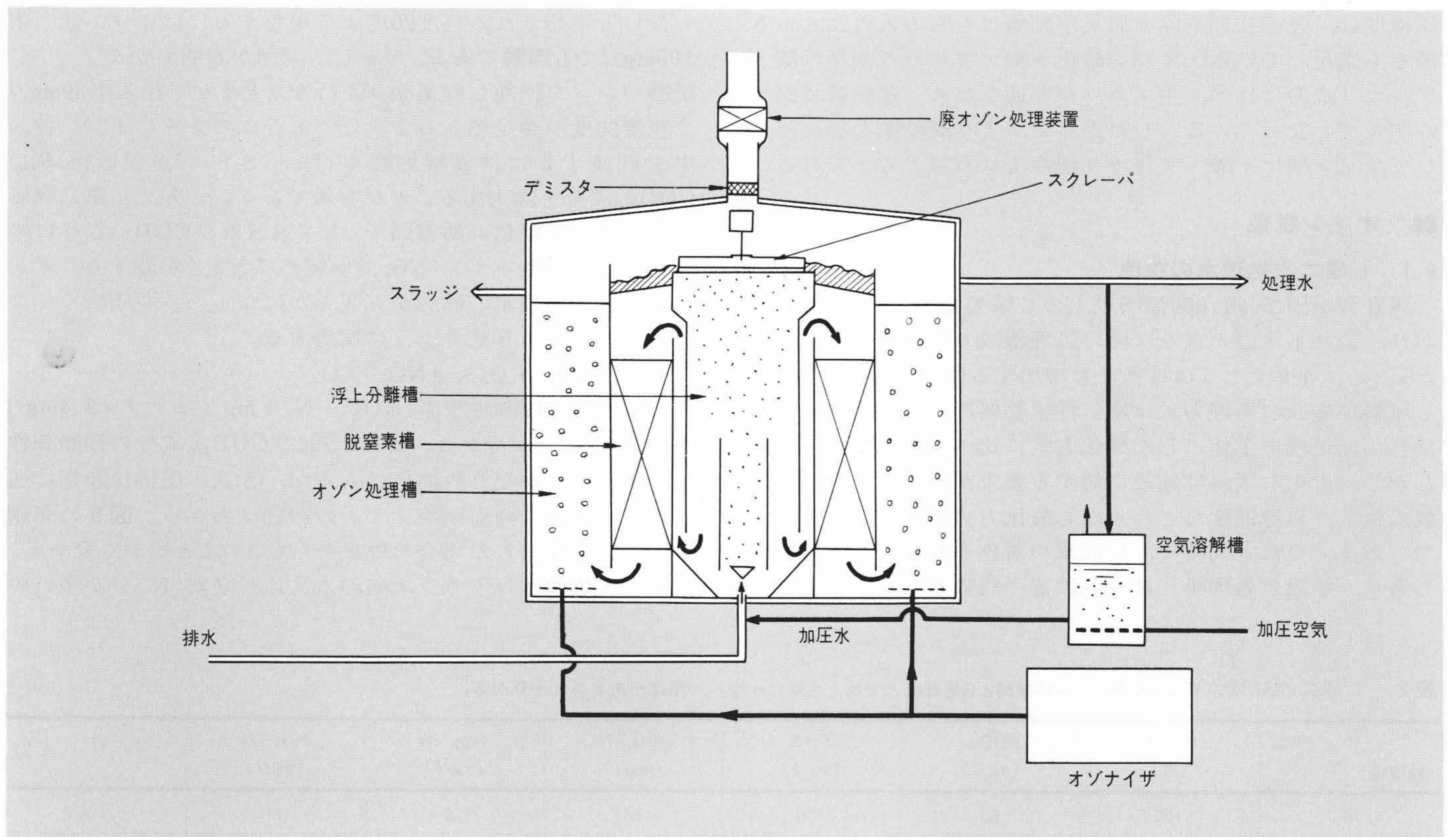


図7 オゾン脱色システム 一体形のコンパクトなオゾン脱色システムを示す。

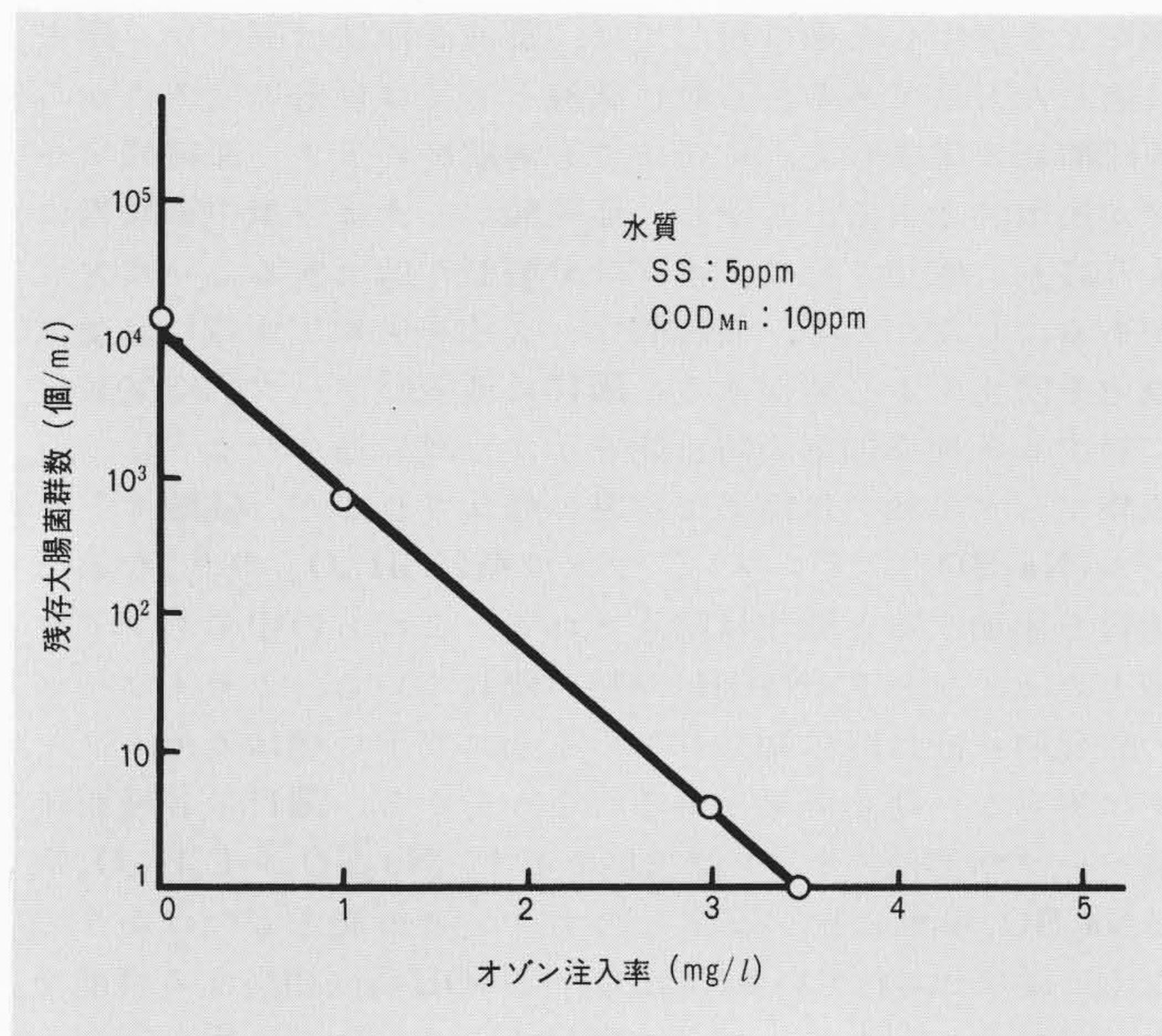


図8 オゾン殺菌特性 大腸菌群数12,000個/mlが、オゾン注入率3ppmで5個/ml以下になる。

れてきた。ところが、塩素は毒性が強く、また高圧ポンプを用いることなどから「特定化学物質等障害予防規則」や「高圧ガス取締法」の適用対象にもなり保守管理が面倒である。そのため、より安全な殺菌剤及び殺菌法が求められており、オゾン殺菌の可能性も検討される気運にある。

図8に3mの反応塔を用いオゾン注入率と残留大腸菌群数との関係を求めた結果の一例を示す。大腸菌群数12,000個/mlの原水がオゾン注入率1mg/lで700個/ml以下、2mg/lで50個/

ml以下、3mg/lで5個/ml以下になっている。この場合オゾン殺菌とともに淡い黄着色の排水が脱色されまたCOD_{Mn}も10mg/l→8mg/lに低下した。通常このような低濃度のCOD_{Mn}の除去は極めて困難であるが、オゾン殺菌と同時にCOD_{Mn}の低減及び脱色も期待できることはオゾン殺菌法の大きな特長である。運転費について検討すると一般に塩素法では塩素注入率5mg/lで運転している例が多くこの場合処理コストは塩素、次亜塩素酸ソーダ、オゾンの順に高い。次亜塩素酸ソーダ法の処理コストは塩素法の約2倍になる。また、オゾンの注入率を3ppmにすれば次亜塩素酸ソーダ法より安くなり十分実用的なコストになる。

5.2 オゾン殺菌システム

図9にオゾン殺菌システムの一例を示す。この方式の特長は槽式のものであり、現在の塩素滅菌処理槽を大きく変更することなく実施できることである。すなわち、処理水は槽内を段フローで流れ、まず高濃度のオゾンと並流-向流で接し、次に廃オゾンで再度接触する4段処理になっている。

下水のオゾン殺菌は処理費が極めて高いという印象が強いが、次亜塩素酸ソーダ法と比較した場合決して高いものではない。その上スイッチ一つでオゾンの発生、停止ができる運転、制御、管理の容易さは他の殺菌法に見られない特長であり、殺菌だけでなく残留有機物をも酸化し脱色及びCOD_{Mn}低減も同時にできることを考え合わせると、下水二次処理水のオゾン殺菌は今後のオゾン利用の一つの方向を示すものと思われる。

6 廃オゾン除去

オゾンは強い酸化力をもっているので、可能な限り廃オゾンは分解除去することが望ましい。アメリカの産業衛生局規準では、オゾンの許容値は0.1mg/N・m³×8時間であり、我

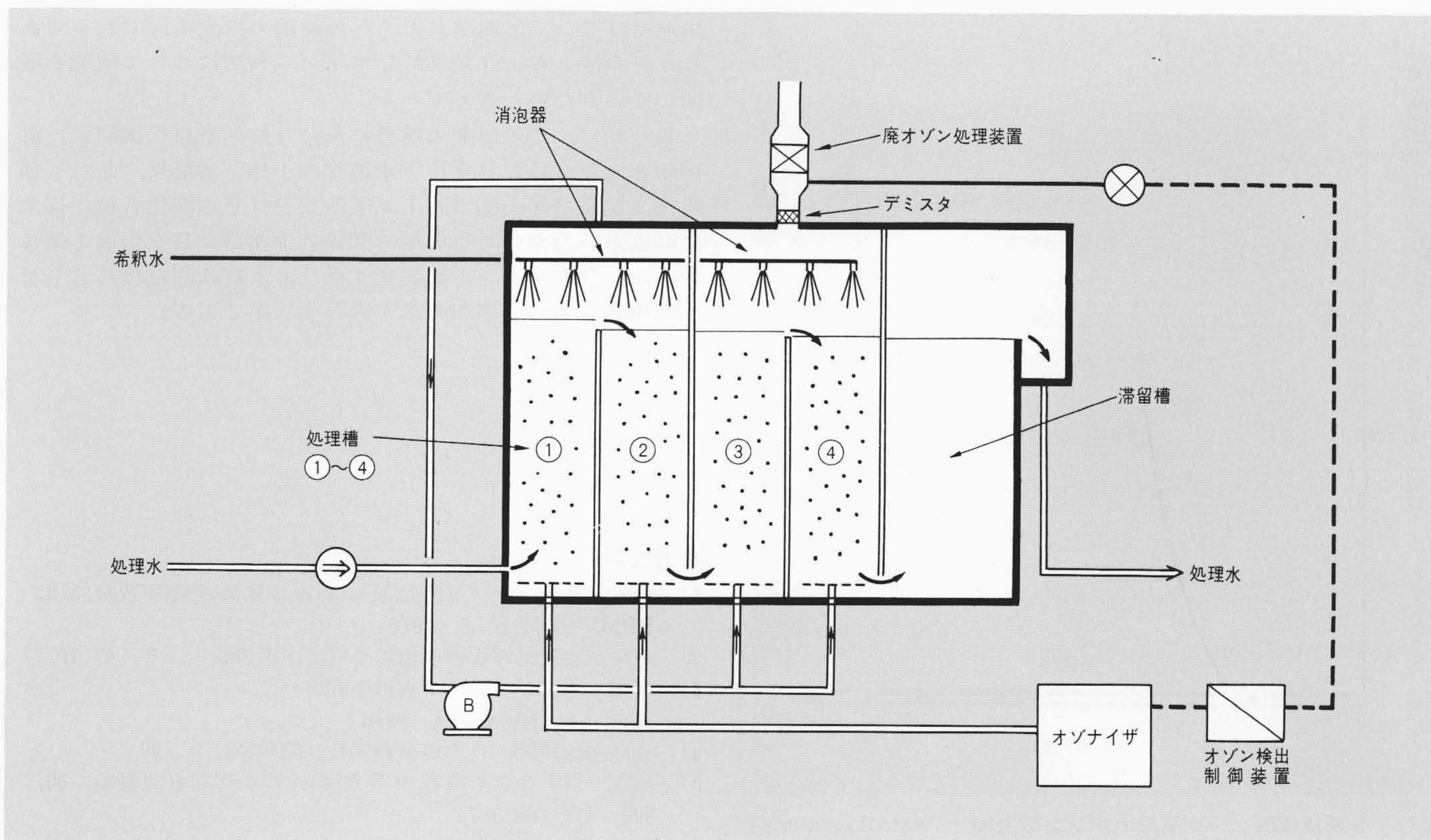


図9 オゾン殺菌システム 4槽から成る槽式のオゾン殺菌システムを示す。

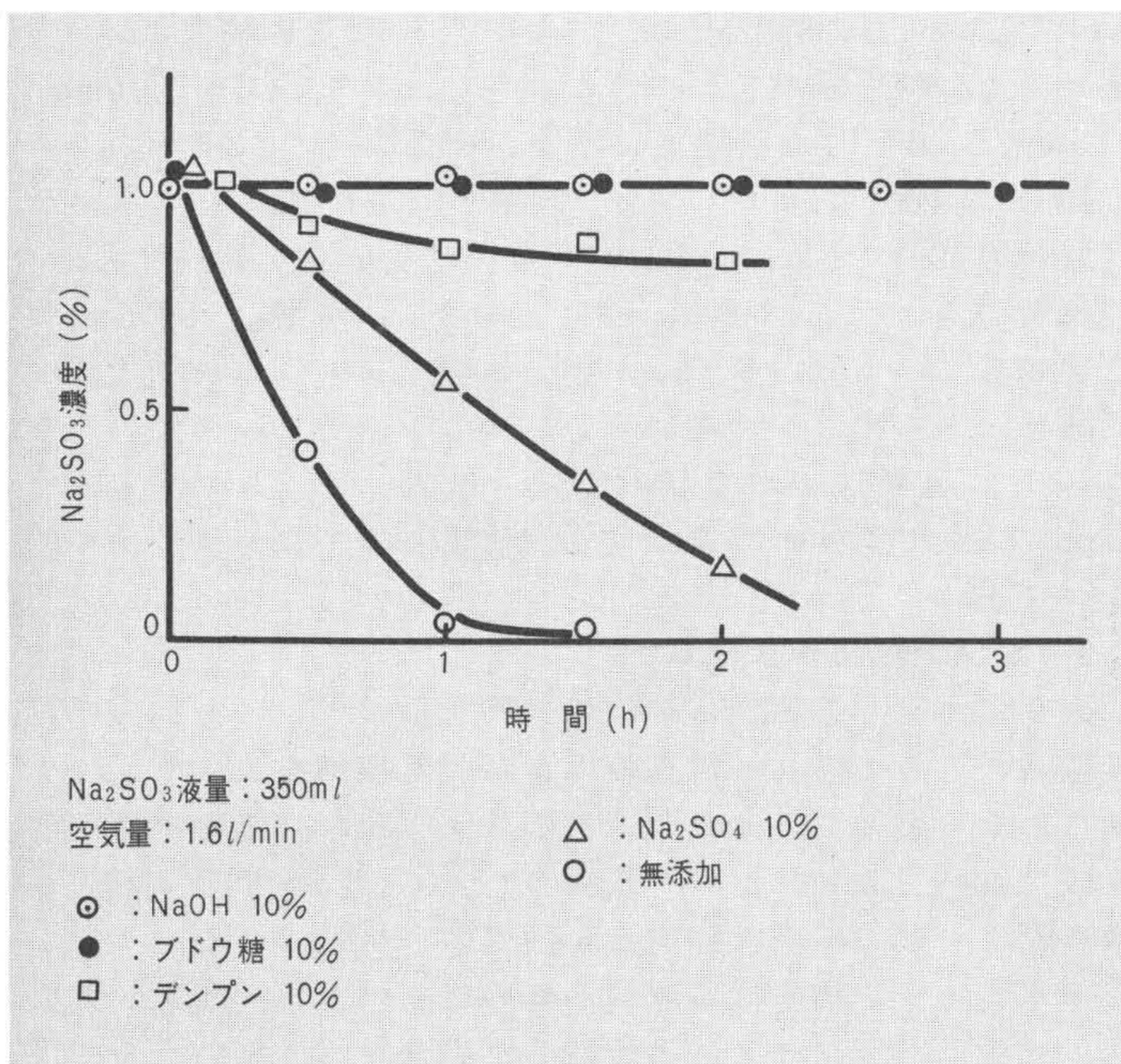


図10 亜硫酸ソーダ溶液に対する各種添加剤の酸化防止効果
Na₂SO₃は容易に空気酸化されるが、第三物質の添加により酸化は防止できる。特にNaOH、ブドウ糖の添加効果は大きい。

が国の中央労働災害防止協会規準でも $0.1\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ になっている。一方、オゾンのいき値は共存物にもよるが $0.1\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ と言われている。したがって、最も望ましいのは処理装置出口で廃オゾン濃度を $0.1\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ 以下にすることである。このような廃オゾンの除去法としては活性炭法、触媒法、薬液洗浄法などがあるが、活性炭法が最も簡便で実用的であり、これまでの実績も多い。しかし、活性炭法が望ましくない高濃度のオゾンが排出される系やオゾン酸化と酸・アルカリ洗

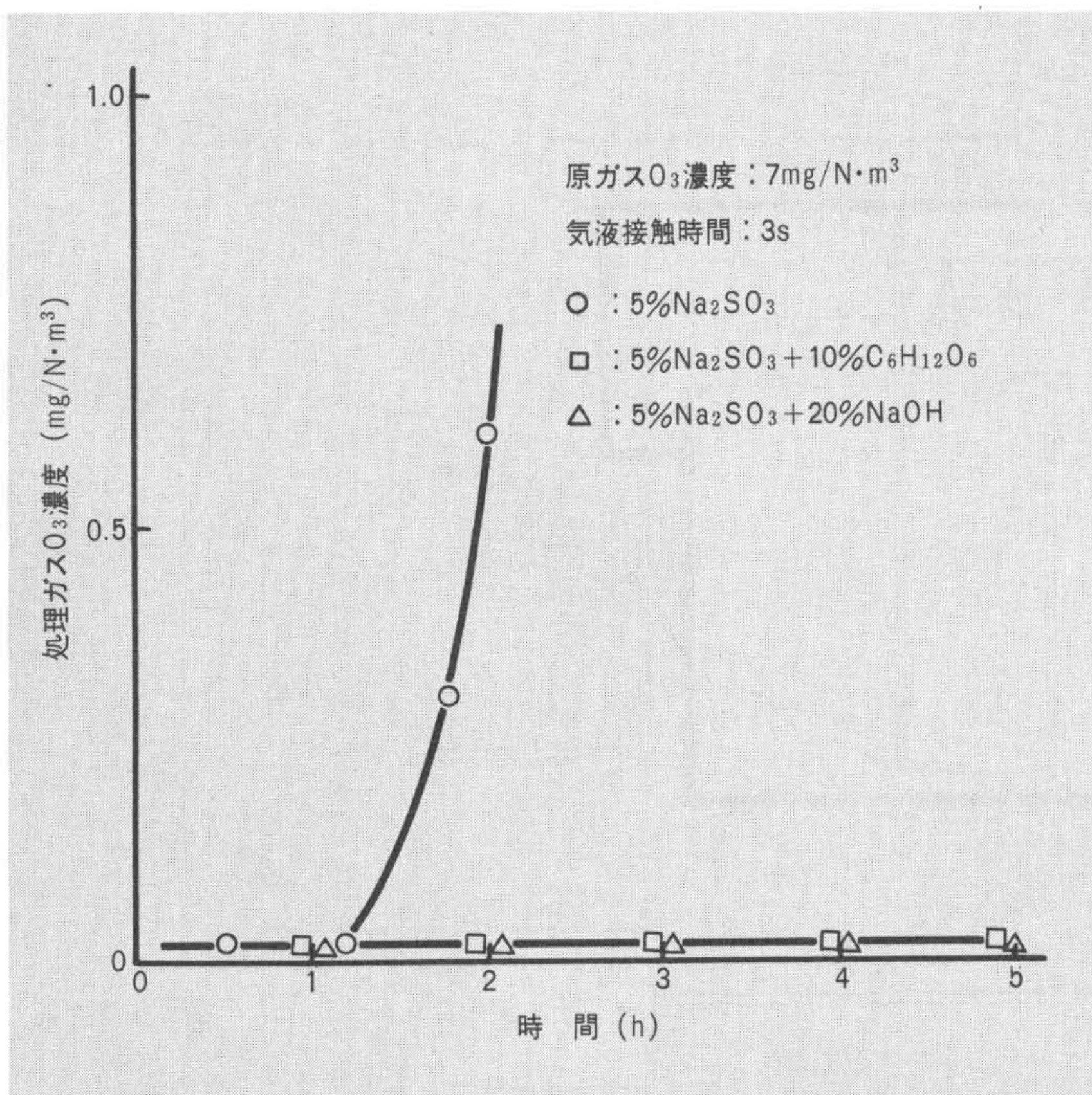


図11 各種亜硫酸ソーダ溶液のオゾン除去能 オゾン $7\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ を含む排ガスをNa₂SO₃系溶液で処理すると、廃オゾン濃度を $0.1\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ 以下に除去できる。Na₂SO₃-C₆H₁₂O₆系の性能が優れていることが分かる。

浄などを併用した系に対しては、薬液洗浄法は廃オゾン除去に適した方法である。一般に薬液としては反応速度の点から亜硫酸塩が望ましく、その中でも溶解度の大きい亜硫酸ソーダが実用的である。しかし、亜硫酸ソーダは空気中の酸素により容易に酸化されて、オゾン分解能が低下するという欠点がある。したがって、亜硫酸ソーダ法を実用化するには空気酸化を防止する必要がある。図10に亜硫酸ソーダの空気酸化に対する各種添加剤の防止能を示す。既に述べたように、亜硫酸ソーダ単独では極めて容易に酸化されるが、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)、デンプン、ブドウ糖(C₆H₁₂O₆)のような第三物質を添加すると酸化は防止される。これらの中でもブドウ糖とカセイソーダ(NaOH)が特に優れている。カセイソーダの酸化防止能は既に知られているが、ブドウ糖はカセイソーダに劣らない防止効果があることが分かる。図11に各種亜硫酸ソーダ水溶液のオゾン除去能を示す。Na₂SO₃-C₆H₁₂O₆系はNa₂SO₃単独に比べ安定したオゾン除去能をもつばかりでなく、従来知られているNa₂SO₃-NaOH系に相当する性能をもっている。しかも、ブドウ糖はカセイソーダに比べ安全という点でも優れており、またスケール生成や腐食という問題もないという長所がある。

7 結 言

この論文では「日立オゾナイザ」を用いたオゾンによる脱臭、し尿処理水の脱色及び下水の殺菌を主体に述べた。従来オゾンは極めて高価なものと考えられ、かつそう信じられていた面がある。そのため、その有用性にもかかわらずごく限られた分野にしか実用化されていなかった。しかし、運転費、維持費などを総合的に判断すれば実用化ができないような高価なものではないと考えられるようになり、最近各分野で使用され始めてきた。今後オゾン発生装置全体の省電力化、オゾン処理効率の向上などにより、更に処理コストの低減が可能と考えられる。それに伴い環境改善や環境保全用としての用途だけでなく生産プロセスへの適用の拡大も図られるであろう。今後ともより効果的なオゾンの利用について研究を展開していきたいと考えている。

終わりに、この研究の遂行に当たり終始有益な御助言、御援助をいただいた日立市下水道部の小林 清部長、河野 通所長及び環境保全部の石川嘉美所長をはじめ関係各位、採水に御協力いただいた処理場の関係各位並びに日立化成工業株式会社、日立プラント建設株式会社、及び八洲電機株式会社の関係各位に対し感謝の意を表わす次第である。

参考文献

- 1) 鈴木、吾妻：オゾン酸化法によるし尿処理場の脱臭処理，PPM，10号，p.35 (1976)
- 2) 立川：し尿処理水の脱色について，環境技術，6，47(1977)
- 3) 池畑：オゾンによる下水再生利用パイロットプラント，造水技術，4，No.4，54 (1978)
- 4) 日経産業新聞，日本経済新聞社(昭和53. 9. 20)
- 5) 池本，ほか3名：高収率日立オゾナイザ，日立評論，60，509～514 (昭53-7)
- 6) R. D. Cadle and M. Ledford: Reaction of Ozone with Hydrogen Sulfide, Int J. Air Wat. Pollut., 10, 25(1966)