

下水処理場における湿式オゾン脱臭システム

Deodorization with Ozone and Wet Scrubbing

近年、悪臭による環境汚染に対し苦情又は陳情の件数が騒音問題に次いで多く、効果的な脱臭技術の確立が強く求められている。この論文では、オゾンを用いた湿式脱臭法の基礎検討結果と、これを基に開発したオゾン脱臭システム、すなわちオゾン酸化+酸・アルカリ洗浄による下水処理場発生ガス脱臭の実証結果について述べる。

悪臭ガスにオゾンを添加する乾式オゾン酸化法では、硫黄化合物の脱臭効果が不十分である。しかし、オゾン酸化と湿式洗浄とを組み合わせた湿式オゾン酸化法では脱臭効果は著しく向上する。下水処理場発生ガスの脱臭は、オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄で主要悪臭成分である硫黄化合物、窒素化合物をよく除去することができる。

西村 勇作* Yūsaku Nishimura

久保田昌治** Shōji Kubota

森戸 廷*** Tadashi Morito

1 緒言

「大気汚染防止法」や「悪臭防止法」の施行により、生活環境の改善が叫ばれているが、あらゆる環境汚染のなかで悪臭に関する問題は騒音、振動などとともにも最も身近なものである。ところが、悪臭物質は濃度が低いにもかかわらず強い臭気を放つため、その防止に関しては非常に高度な技術が要求される。この論文では、フッ素に次ぐ強い酸化力をもつオゾン(O₃)を用いる下水処理場発生ガスを対象にした湿式オゾン脱臭システムについて述べる。

2 悪臭と脱臭技術

「悪臭防止法」は昭和46年6月に成立し、翌47年5月に施行された。現在、規制対象になっている悪臭物質の特性を表1に示す。悪臭規制物質は、硫黄化合物である硫化水素(H₂S)、メチルメルカプタン(CH₃SH)、硫化メチル[(CH₃)₂S]、二硫化メチル[(CH₃)₂S₂]、窒素化合物であるアンモニア(NH₃)、トリメチルアミン[(CH₃)₃N]、炭化水素であるアセトアルデヒド(CH₃CHO)及びスチレン[(C₆H₅)CH₂CH]の8物質である。これらの物質は、いずれも周知のように特有の臭気を放つ。このような悪臭物質の一般的脱臭法を表2に示す。悪臭物質の除去には吸着法、オゾン酸化法など各種の脱臭法が

あるが、いずれも一長一短があり、それぞれの処理対象に最適の脱臭法を選択する必要がある。

建設省土木研究所の調査¹⁾によれば、昭和52年度末現在、稼働中の公共、流域、特定公共下水処理場すべてでの臭気対策の現況は図1に示すとおりである。下水処理場の規模として最も多い10,000~100,000m³/dの処理場では40%近くがなんらかの脱臭施設をもっている。これら下水処理場の脱臭システムは、(1)アルカリ洗浄、(2)オゾン処理、(3)水洗、(4)燃焼、(5)活性炭吸着法の順に多い。下水処理場から発生するガス中の悪臭成分は硫黄化合物、窒素化合物が主であり、かつ低濃度²⁾、大風量であることより、オゾン酸化法が適しているとされ、かなりの実績³⁾を挙げてきた。規制対象物質のオゾンによる酸化は不飽和炭化水素、硫黄化合物、アミン類の順に反応しやすく、一般のオゾン酸化脱臭法では下水処理場発生ガス量に対しオゾンを0.6~1.0ppm添加し⁴⁾、接触時間5秒程

表2 脱臭法 下水処理場発生ガスのような大風量、低濃度の悪臭ガスの脱臭は、オゾン酸化法、薬液洗浄法が適している。

脱臭法	原理	特徴
吸着法	活性炭などの吸着剤に悪臭物質を吸着させる。	1. 脱臭効率が高い。 2. 吸着剤の再生が必要である。
オゾン酸化法	オゾンの特異な酸化力で、悪臭物質を酸化分解する。	1. 運転管理が容易である。 2. オゾンの添加量に注意が必要である。
薬液洗浄法	アルカリ、酸、その他の薬液で悪臭ガスを洗浄し、悪臭物質を液中に除去する。	1. 運転経費、設備費が安い。 2. 排液の処理が必要である。
燃焼法	直接燃焼	悪臭物質を600~800°Cで直接燃焼する。 1. 燃料費が大である。 2. 爆発の危険がある。
	低温燃焼	触媒を使用し200~400°Cの低温で悪臭物質を酸化分解する。 1. 触媒毒による活性の低下がある。 2. 爆発の危険がある。

表1 規制悪臭物質 悪臭物質は硫黄化合物、窒素化合物及び炭化水素であり、それぞれ表記のような特有の臭気を放つ。

悪臭物質名	化学式	臭気
硫化水素	H ₂ S	腐った卵臭
メチルメルカプタン	CH ₃ SH	腐ったたまねぎ臭
硫化メチル	(CH ₃) ₂ S	腐ったキャベツ臭
二硫化メチル	(CH ₃) ₂ S ₂	"
アンモニア	NH ₃	刺激臭
トリメチルアミン	(CH ₃) ₃ N	腐った魚臭
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	刺激臭
スチレン	(C ₆ H ₅)CH ₂ CH	溶剤臭

* 日立製作所日立研究所 ** 日立製作所日立研究所 理学博士 *** 日立製作所国分工場

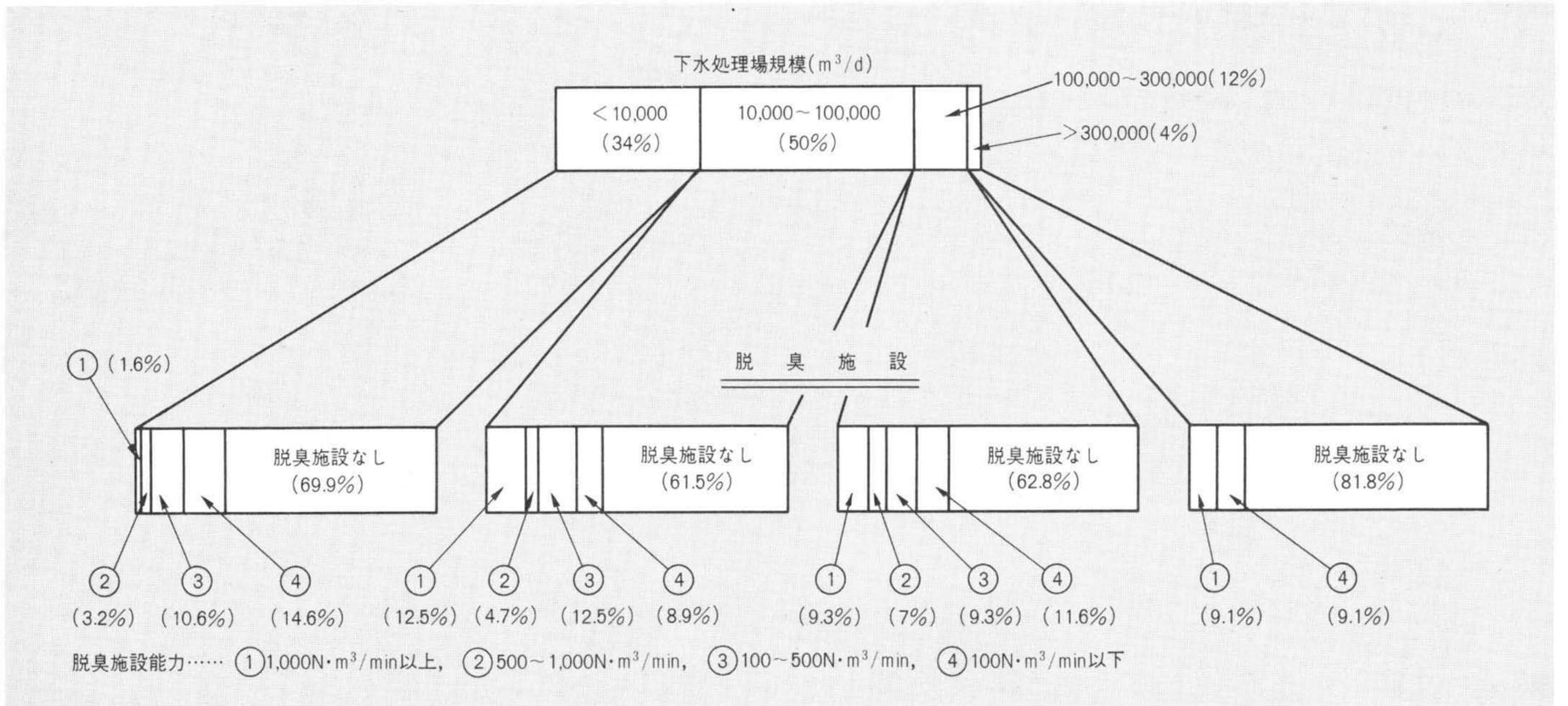


図1 下水処理場における臭気対策の現況 下水処理場の40%近くが脱臭施設をもっている(建設省土木研究所資料による)。

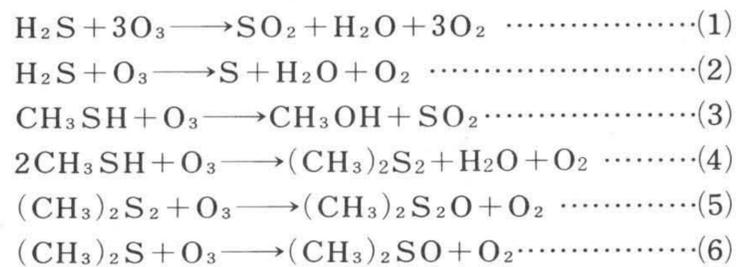
度の後、大気に放出している。オゾンによる脱臭は、オゾンによる悪臭物質の酸化分解とマスキング作用によると考えられる。しかし、オゾンと個々の悪臭物質との反応性の検討が十分に行なわれていなく不明な点が多い。

3 湿式オゾン脱臭

3.1 硫黄化合物のオゾン脱臭

空気に硫黄化合物を混合した各種合成悪臭ガスに、オゾン

を添加したときの接触時間と硫黄化合物の除去率の関係を図2に示す。なお硫化水素などの硫黄化合物は、FPD(炎光光度検出器)付日立ガスクロマトグラフ063形で分析した。硫黄化合物とオゾンの反応性は硫化メチル>メチルメルカプタン、>硫化水素の順である。しかし、O₃/硫黄化合物(Vol./Vol.)=80とオゾンが大過剰で、かつ接触時間が数十秒という条件でも、硫黄化合物の除去率は硫化メチルでは90%であるが、硫化水素、メチルメルカプタンでは20~30%と低く、反応速度が非常に遅いことが分かる。硫黄化合物とオゾンの反応は、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が、下記のように臭いの弱い物質になるものと考えられる。



このような悪臭ガスにオゾンを添加し、悪臭ガスとオゾンを気相で反応させる乾式オゾン酸化脱臭法は、下水処理場など発生ガスの脱臭法としてこれまでかなりの実績があるが、十分な脱臭効果が得られていないものが多い⁴⁾。これは、通常のオゾン酸化脱臭装置での悪臭成分とオゾンとの接触時間は先にも述べたようにたかだか数秒であり、このような条件下では悪臭ガスの主成分である硫黄化合物とオゾンの反応が十分進行しないことによると考えられる。図3に硫黄化合物系の悪臭ガスにオゾンを添加した後、小形充てん塔(φ60, φ10磁製ラシヒリング500mm充てん)で洗浄処理を行なったときのオゾン添加量と硫黄化合物の除去率の関係を示す。洗浄塔内に洗浄液を流さない乾式オゾン酸化、いわゆる硫黄化合物とオゾンの気相反応の場合に比べ、洗浄液(pH7.4)を流した湿式オゾン酸化(オゾン酸化+水洗浄)では硫黄化合物の除去率が著しく向上している。一方、悪臭ガスを水洗浄した後、オゾン添加(水洗浄+オゾン酸化)しても硫黄化合物の除去率は、オゾンとの気相反応時に比べて10%程度しか向上しない。こ

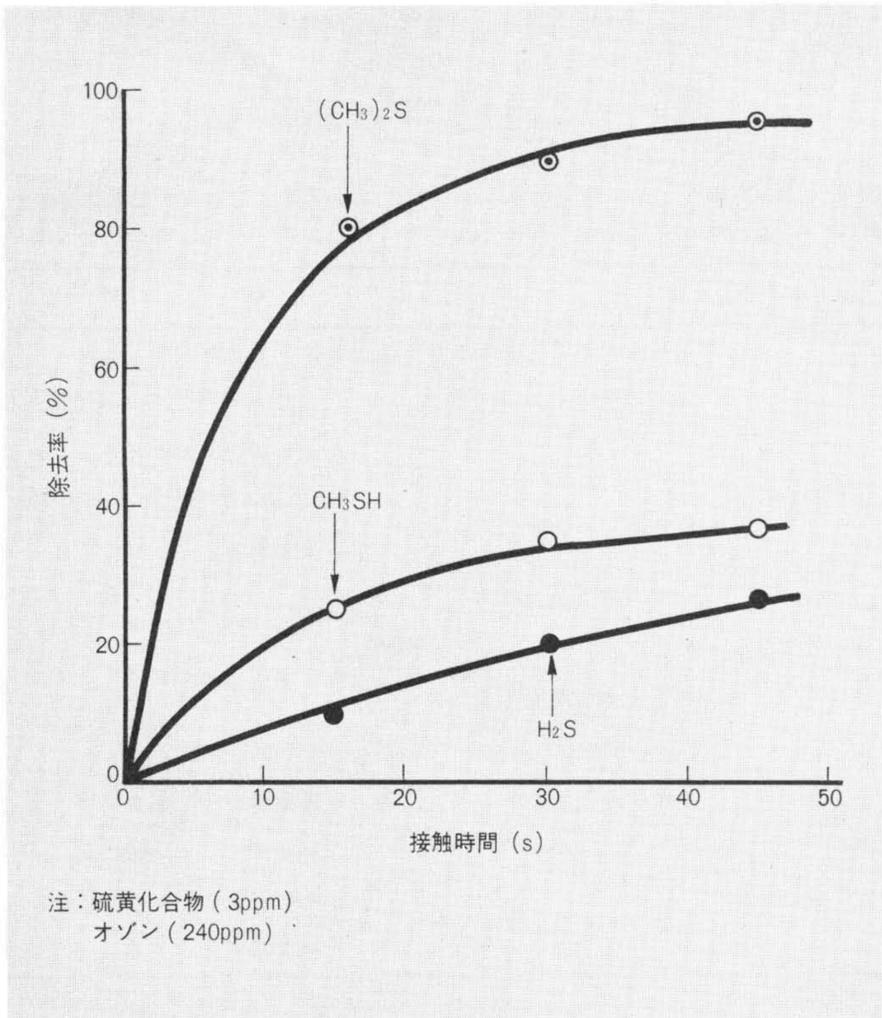


図2 硫黄化合物の気相オゾン酸化 気相での硫黄化合物とオゾンの反応は、(CH₃)₂Sを除いて非常に遅いことが分かる。

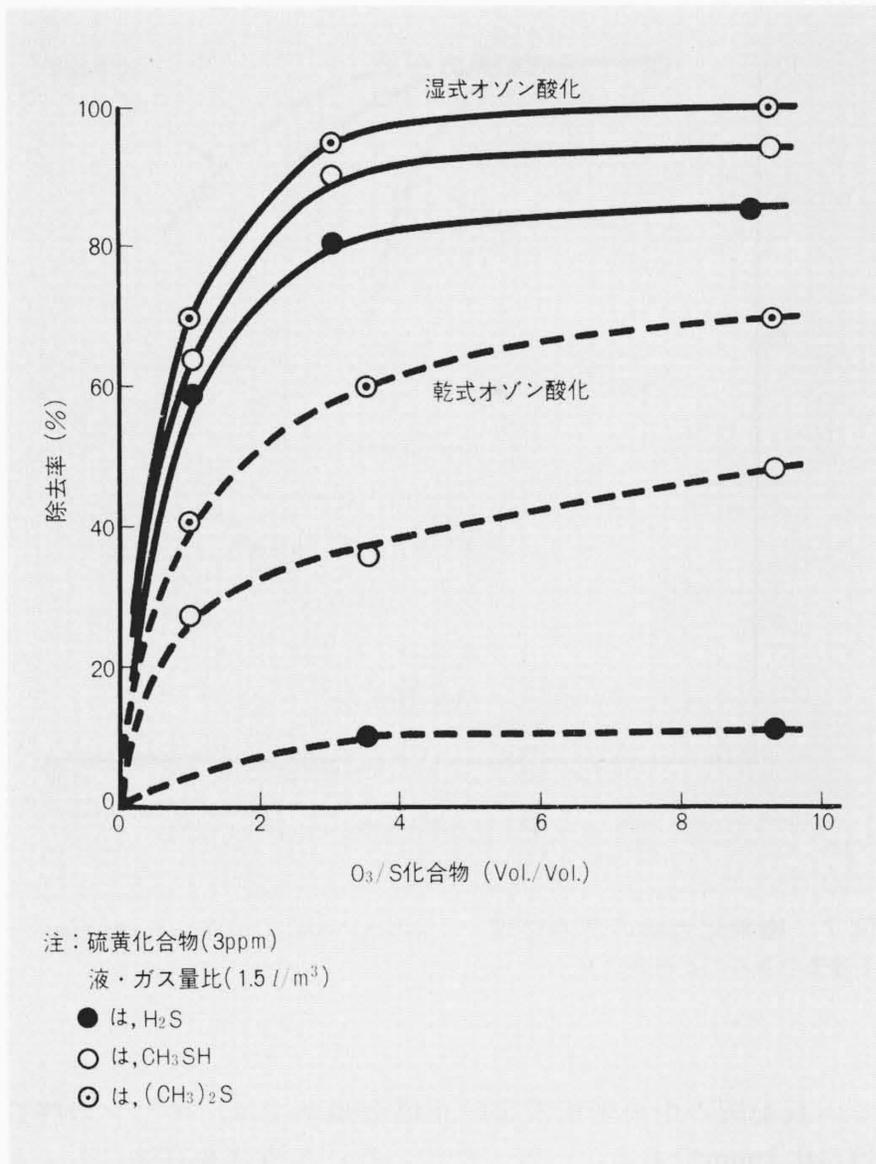


図3 硫黄化合物のオゾン酸化脱臭 オゾン添加+水洗浄の湿式オゾン酸化では、単なるオゾン酸化に比べて硫黄化合物の除去能が著しく向上する。

これらの実験結果からオゾン酸化+水洗浄での除去性能の顕著な向上の原因として、次の三つの場合が考えられる。すなわち、(1) 硫黄化合物、オゾン、洗浄液の三物質の共存により硫黄化合物とオゾンの接触頻度が増す、(2) 硫黄化合物とオゾンが共に洗浄液中に溶解しそれぞれの濃度が高まり反応が進む及び(3) オゾンの酸化分解反応が水蒸気の共存によって強められる。以上これらのいずれか、若しくは幾つかに起因するものであろう。図4に硫化水素除去でのオゾン添加量と洗浄液pHの影響を示す。オゾンを添加しない場合(O₃/H₂S=0)は硫化水素が酸性ガスであるため、洗浄液のpHが中性では除去率は20%程度と低いですが、アルカリ性では顕著に向上する。これは次の(7)式、(8)式に示すような中和吸収反応に起因すると考えられる。



一方、オゾンを添加すると除去率は向上しオゾンの添加効果が顕著に表われる。図5にpH10でのオゾン添加量と硫化水素除去率の関係を示した。オゾン添加量O₃/H₂S > 3で硫化水素は100%除去可能である。一般にアルカリ洗浄では、洗浄液のpHが高いほど炭酸ガスの吸収が起こりやすく、アルカリ消費量の増大やスケール生成などの問題が生じ好ましくない。この結果から硫化水素などの酸性ガスは単なるアルカリ洗浄でも除去は可能であるが、オゾンと併用すればより低いpHでの除去が可能になり、アルカリ洗浄でのトラブルが軽減できるという大きな利点がある。次に硫黄化合物のオゾン酸化+洗浄処理で、洗浄液のpHを変えたときのオゾン添加効果の結果を図6に示す。まずオゾンを添加しない場合は、酸性

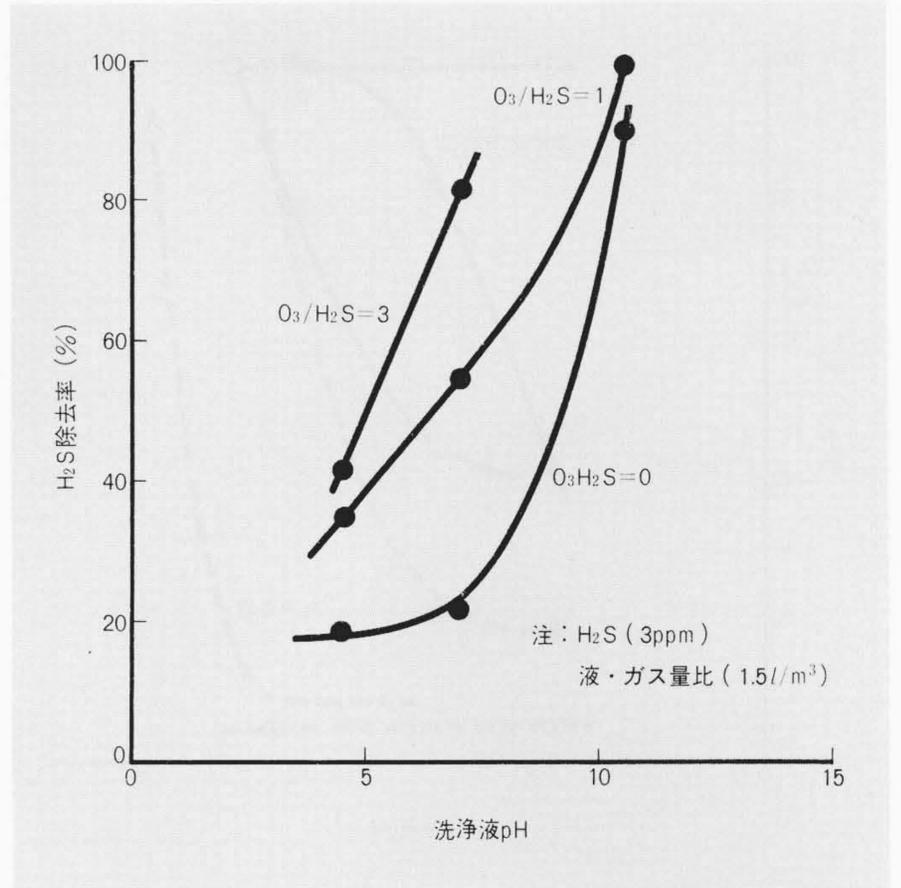


図4 H₂S除去における洗浄液pH、オゾンの添加効果 酸性ガスであるH₂Sは、アルカリ洗浄により除去可能であるが、オゾンとの併用により、低pH洗浄液での除去が可能になる。

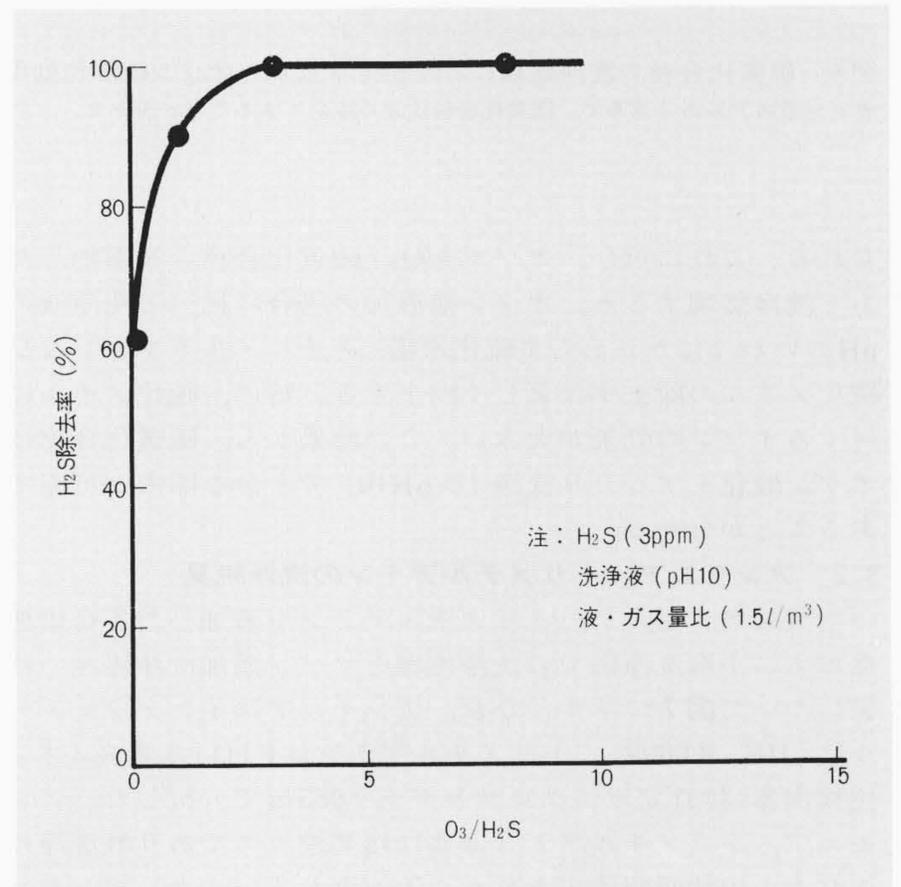


図5 H₂Sのアルカリ洗浄におけるオゾン添加効果 H₂S量の数倍のO₃添加で、十分な除去が可能である。

ガスである硫化水素、メチルメルカプタンはアルカリ性の洗浄液で除去可能であるが、メチルメルカプタンは硫化水素よりも除去されにくくpH13以上の強アルカリ性の洗浄液でないと十分除去できない。これは、メチルメルカプタンが硫化水素に比べて酸性が弱いためと考えられる。一方、硫化メチルは洗浄液のpHのいかんにかかわらず除去率は5%程度と低く、酸・アルカリ洗浄ではほとんど除去できない。これは、硫化メチルが水に難溶性の中性ガスであることによるものと考え

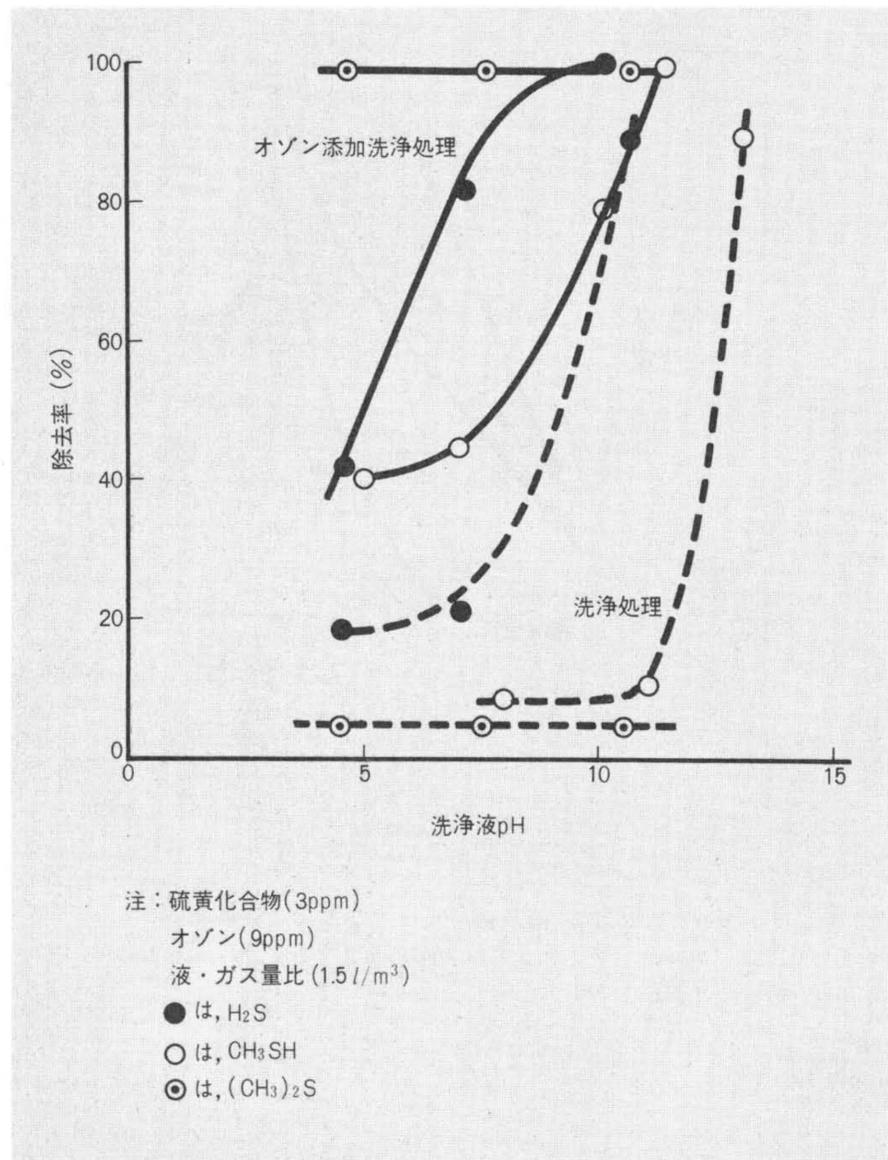
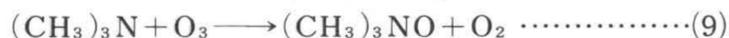


図6 硫黄化合物の洗浄処理における洗浄液pHとオゾンの添加効果
オゾン添加アルカリ洗浄で、硫黄化合物はよく除去できることが分かる。

られる。これに対し、オゾンにO₃/硫黄化合物=3添加したあと洗浄処理すると、オゾン無添加の場合に比べて洗浄液のpHのいかにかわららず硫化水素、メチルメルカプタン及び硫化メチルの除去率は著しく向上する。特に、硫化メチルに対するオゾンの効果が大きい。この結果から、硫黄化合物はオゾン酸化+アルカリ洗浄(>pH10)で十分な除去が可能であることが分かる。

3.2 アンモニア、トリメチルアミンの洗浄脱臭

空気にアンモニア、トリメチルアミンを添加した各合成悪臭ガスの小形洗浄塔での洗浄処理とオゾン添加洗浄処理の結果について図7に示す。なお、アンモニアはインドフェノール法(JIS K0099)、トリメチルアミンはFID(水素炎イオン化検出器)付日立ガスクロマトグラフ063形で分析した。アンモニア、トリメチルアミンは共に塩基性ガスであり酸洗浄によりよく中和吸収除去されることが分かる。一方、アンモニアはオゾンとの反応性が乏しく、オゾンの添加効果は小さいことが知られているが、トリメチルアミンではオゾンの添加効果は大きい。これは、トリメチルアミンとオゾンが次の(9)式のように反応するためと考えられる。



以上の基礎検討結果から硫黄化合物や窒素化合物を主要悪臭成分とする下水処理場などの発生ガスでは、オゾン酸化と酸・アルカリ洗浄とを組み合わせた湿式オゾン脱臭法により高い脱臭効果が得られると考えられる。

3.3 廃オゾン処理

オゾンは強い酸化力を持っているので、オゾンを用いる脱臭法では余剰の廃オゾンは可能な限り分解除去する必要がある

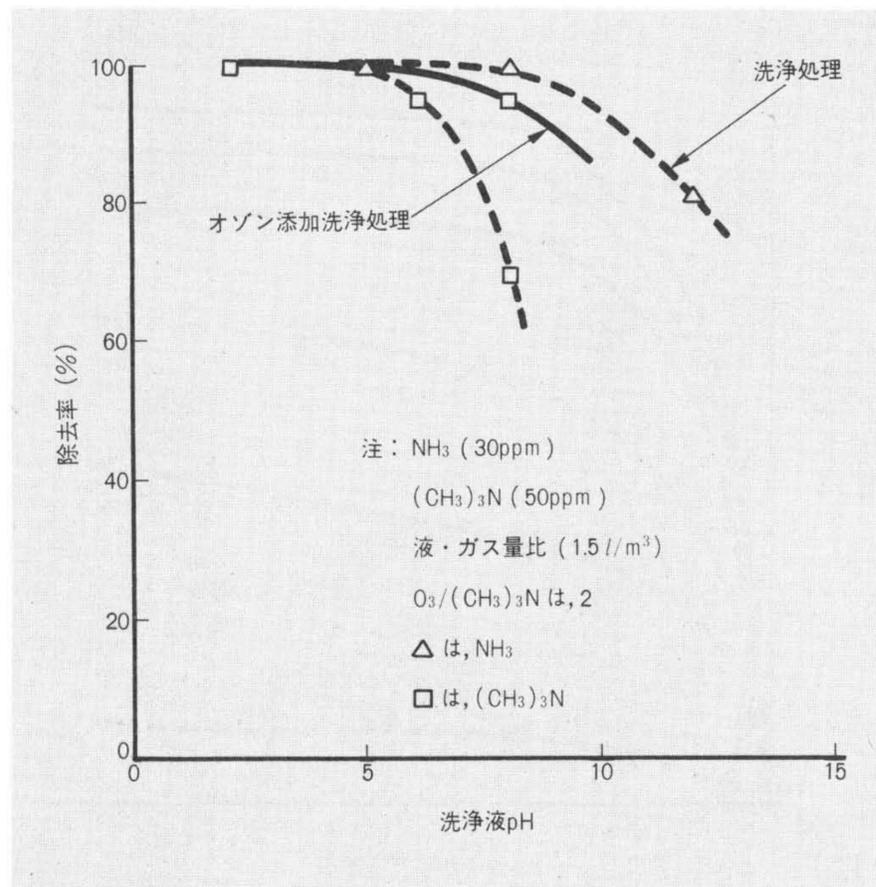
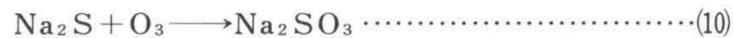


図7 窒素化合物の洗浄処理 塩基性のNH₃、(CH₃)₃Nは、酸洗浄でよく除去できることが分かる。

る。我が国の中央労働災害防止協会規準では、オゾンの許容値は0.1ppmである。一方、オゾンのいき値は共存物にもよるが0.1ppm程度といわれている。したがって、脱臭装置出口での廃オゾン濃度を0.1ppm以下にすることが望ましい。このような廃オゾンの除去法としては活性炭法、触媒法、熱分解法、薬液洗浄法などがある。先に廃オゾン除去技術として、安全性に優れ、高いオゾン除去能をもつ亜硫酸ソーダ(Na₂SO₃)洗浄法⁵⁾を開発した。すなわち、亜硫酸ソーダは高いオゾン分解能をもっているが、同時に空気中の酸素により容易に酸化されるため、そのオゾン分解能が著しく低下する欠点がある。亜硫酸ソーダの空気酸化防止法としては、既にカセイソーダ(NaOH)の添加が有効であることが知られているが、カセイソーダに劣らない防止効果があり、取扱いが容易で、スケール生成や腐食という問題もないブドウ糖(C₆H₁₂O₆)などの炭水化物を添加する方法である。今回、硫黄化合物の湿式オゾン脱臭法の検討で、硫黄化合物のアルカリ洗浄廃液が高いオゾン除去能をもち、廃オゾンを0.1ppm以下に十分除去可能であることを見いだした。これは、(8)式に示したような硫化水素など酸性の硫黄化合物を吸収したアルカリ洗浄廃液が、例えば次の(10)式のように廃オゾンと反応し、余剰のオゾンを消滅させるためと考えられる。



したがって、特に硫化水素など酸性ガスを多く含む悪臭発生ガスのオゾン湿式脱臭法では、排ガスのアルカリ洗浄廃液を廃オゾン除去用の薬液として十分利用できる。

4 下水処理場発生ガスの湿式オゾン脱臭

活性汚泥処理を行なっている下水処理場の水処理系を主体にした発生ガスにオゾンを添加した後、処理ガス量36,000 N・m³/hの酸・アルカリ洗浄脱臭装置を用いた実規模での湿式オゾン脱臭システムの脱臭能について実験した。図8に湿式オゾン脱臭システムの処理フローを示す。すなわち、まず下水処理場発生ガス中へオゾン発生機により発生させたオゾン

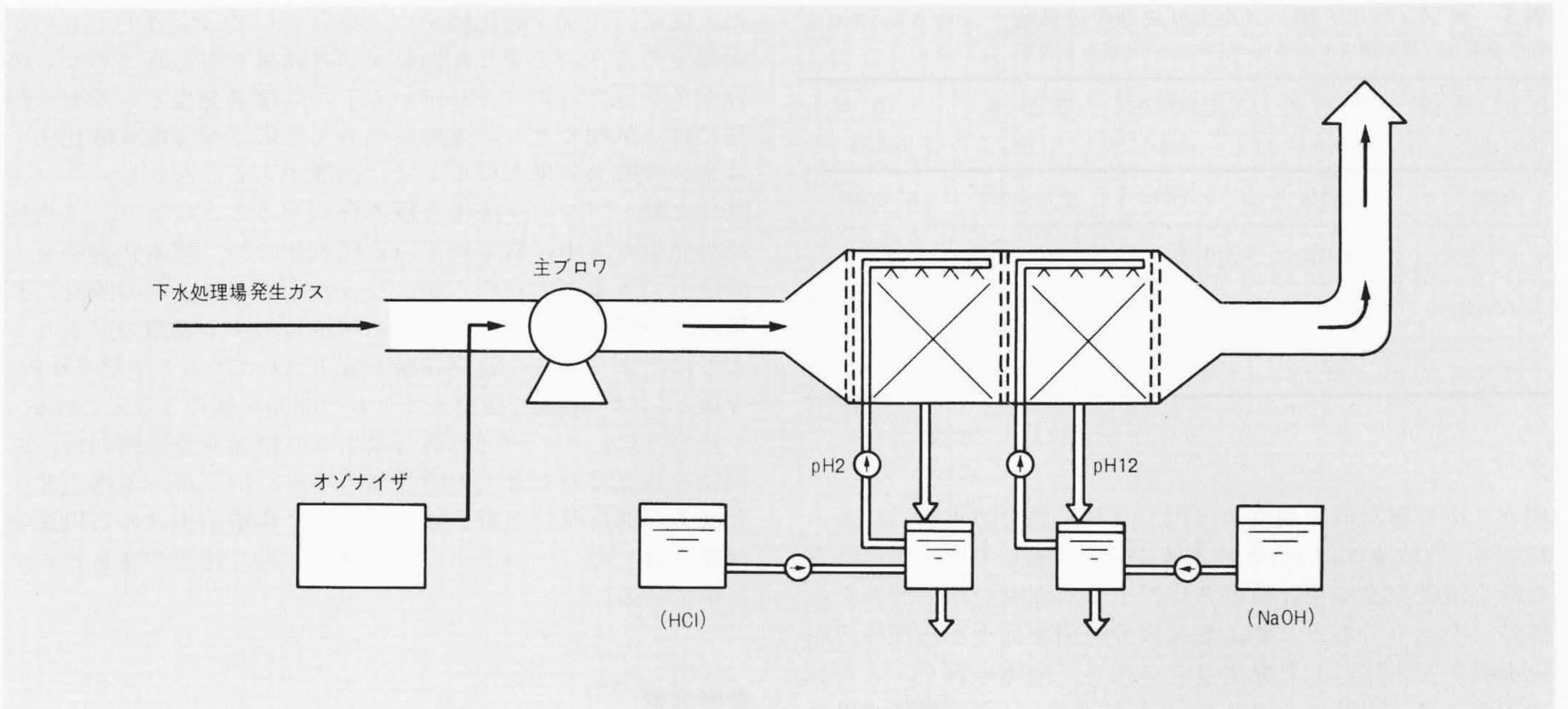


図8 脱臭実験装置 酸・アルカリ洗浄脱臭装置の主ブロワの前にオゾンを追加し、オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄による湿式オゾン脱臭法を検討した。

を添加し、気相でオゾンと悪臭成分を反応させた後、プラスチック製充てん剤を充てんした酸・アルカリ洗浄塔で、オゾンを含むガスとpH 2及びpH12に制御した洗浄液を、圧損の小さい十字流で接触させ悪臭成分を除去する。この装置を用いた気相でのオゾン酸化単独、酸・アルカリ洗浄及び湿式オゾン脱臭法であるオゾン酸化+酸・アルカリ洗浄の脱臭能の実験結果を図9にまとめて示す。オゾン酸化単独では基礎検討結果と若干異なり、硫黄化合物はいずれも比較的良好に除去されている。これは、下水処理場の水処理系の発生ガスのため、水分を飽和に近い状態で含んでおり、先の基礎検討結果でのオゾン酸化+水洗浄の条件に近く、オゾンと硫黄化合物の反応がよく進行するためと考えられる。アンモニアの除去率は予想どおり低く、オゾンとの反応性が乏しいことが分か

る。一方、酸・アルカリ洗浄では、塩基性ガスであるアンモニアが酸洗浄で、酸性ガスである硫化水素がアルカリ洗浄でそれぞれよく除去されている。しかし、同じ酸性ガスであるメチルメルカプタンは、基礎検討の場合の結果と同様に硫化水素に比べるとアルカリ洗浄での除去率は低い。中性ガスである硫化メチルも、基礎検討結果の場合と同様に酸・アルカリ洗浄ではほとんど除去されていない。オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄による湿式オゾン脱臭法では、オゾン酸化と酸・アルカリ洗浄の相乗効果が表われ、4成分ともよく除去されており、先の下水処理場汚泥脱水機室を主体にした発生ガスの脱臭⁶⁾の場合と同様に、この湿式オゾン法が高効率な脱臭法であることが分かる。表3に、オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄による湿式オゾン脱臭システムを用いた場合の原ガス、処

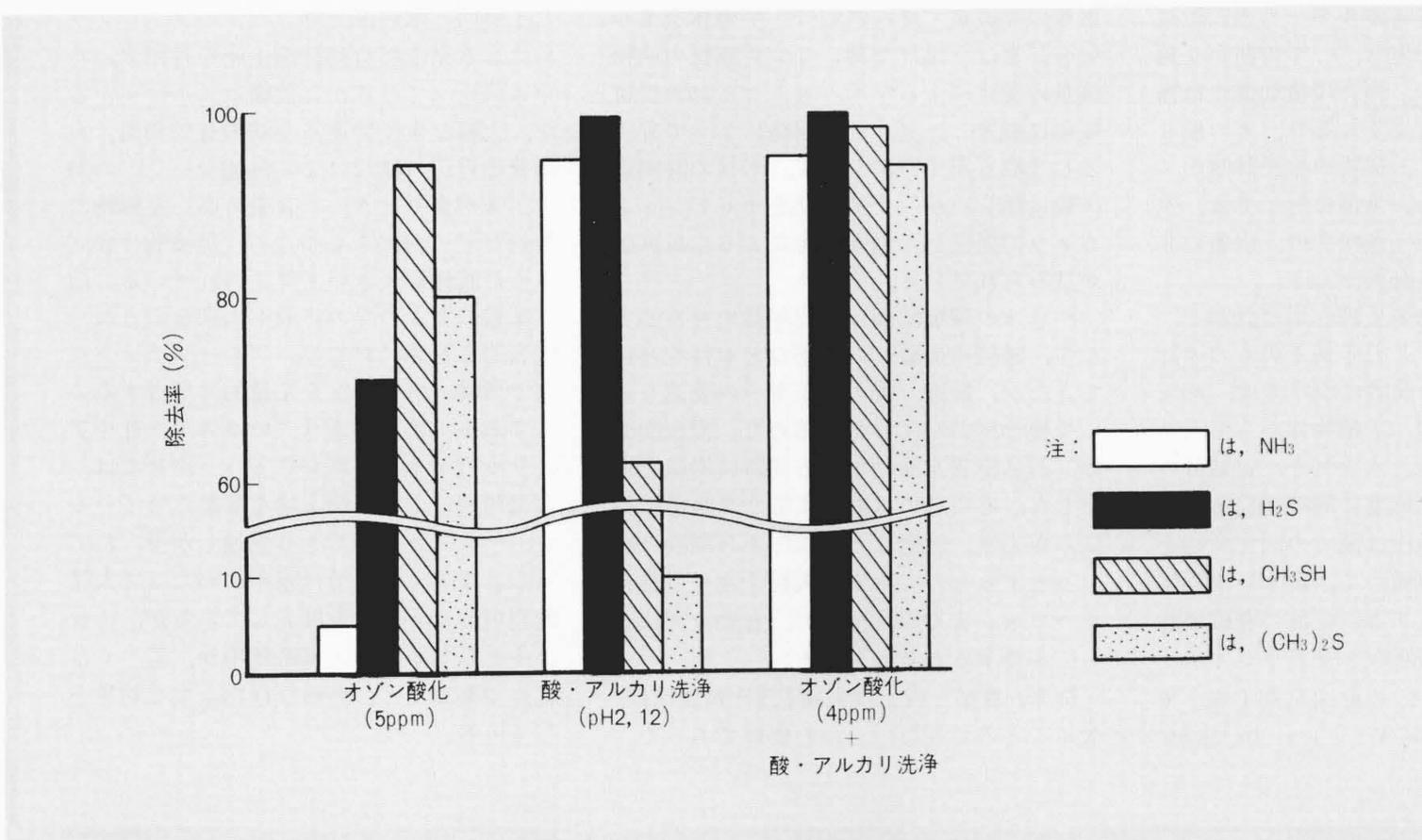


図9 各種脱臭法の性能比較 オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄の湿式オゾン脱臭法では、悪臭成分がよく除去できることが分かる。

表3 オゾン酸化+酸・アルカリ洗浄の脱臭能 処理ガスの悪臭成分の濃度は、規制値はもちろんのこと、いき値をも満足している。

成分	濃度 (ppm)	原ガス (ppm)	処理ガス (ppm)	規制値 (ppm)	いき値 (ppm)
H ₂ S	0.048	0.00014	0.00014	0.02~0.2	0.00047
CH ₃ SH	0.092	0.0018	0.0018	0.002~0.01	0.0021
(CH ₃) ₂ S	0.004	0.00024	0.00024	0.01~0.2	0.001
NH ₃	1.2	0.06	0.06	1~5	46.8

理ガス中の悪臭成分濃度の一例、及び「悪臭防止法」による規制値(敷地境界線上)といき値(嗅覚で感知できる悪臭物質の最小濃度)を示す。原ガスは、下水処理場の水処理系を主体にしたものであるため、悪臭成分の濃度は下水処理場汚泥脱水機室を主体にした発生ガスに比べて全体に低く、メチルメルカプタン以外はいずれも「悪臭防止法」による規制値以下である。しかし、アンモニア以外はいずれもいき値以上であり、原ガスは悪臭を放っている。処理ガス中の悪臭成分は、いずれも規制値より大幅に低く、更に、いき値をも下回っており、実際の処理ガスはほとんど無臭に近い。

5 結 言

この論文では、湿式オゾン酸化脱臭法であるオゾン酸化+酸・アルカリ洗浄法による硫黄化合物及び窒素化合物の脱臭特性と、実際の下水処理場発生ガスでの脱臭結果を主体に述べ

た。従来、オゾン酸化脱臭の効果については定性的なものが大部分であり、必ずしも満足すべき結果が得られていない場合が多かった。オゾンを用いる下水処理場発生ガスなどの脱臭では、気相でオゾンと悪臭成分を反応させる乾式酸化法では十分な脱臭効果を得ることは困難である。しかし、オゾン酸化と酸・アルカリ洗浄を組み合わせることにより、下水処理場発生ガス中に含まれている硫黄化合物、窒素化合物を十分除去できることが明らかになった。悪臭は人間の嗅覚に直接訴える環境汚染であり、生活環境に対する意識の高まりとともに、より高度な脱臭技術が要求されてくると予想される。今後とも、より最適な脱臭システムの開発を進める考えである。

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建設部の小林 清部長、下水道部の菅又芳彦部長及び河野 通所長並びに環境衛生課の石川嘉美課長をはじめ、そのほか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) 高橋, 外: 下水処理場における臭気対策の現況, 第16回下水道研究発表会講演集(1979)
- 2) 安藤: 下水道終末処理場における臭気対策(II), 公害と対策, 14, No.6, p.71(1978)
- 3) 宗像: オゾン酸化法による悪臭対策, ケミカル・エンジニアリング, No.12, p.65(1972)
- 4) 吾妻: オゾンと次亜塩素酸ソーダを併用したし尿処理場臭気の脱臭, 環境技術, 7, No.7, p.650(1978)
- 5) 久保田, 外: 下水処理へのオゾンの利用, 日立評論, 61, 187~192(昭54-3)

論文抄録

植物計測と工場栽培

日立製作所 高辻正基・金子忠男・他1名
計測と制御 18-4, 34(昭54-4)

近年の施設園芸の発展は目覚ましいものがあるが、一方で省エネルギーや施設野菜の品質の問題などが生じ、一つの曲がり角にきている。そこで、複合環境制御や植物工場が脚光を浴びようになり、その最も基本的な技術として、植物の生長計測がクローズアップされる。生体に対しては、生長を阻害しないという意味での、広義の非破壊計測に注意する必要がある。

生長計測は、植物の生理作用の計測と、作用の結果として生じた生長そのものの計測とに大別できる。前者については、光合成、呼吸、蒸散に対して、植物体から出入りする炭酸ガス、酸素、水蒸気を、質量分析計によって高速・高感度に同時連続測定することができる。植物は葉での同化産物を他の器官に転流・蓄積して、新しい植物体を構成しながら生長する。転流の非破壊計測としては、植物に吸収させたラジオアイソトープ(¹⁴CO₂など)の動向をガイガーカウンタなどにより測定するトレーサー法が、

現在唯一の方法である。後者については、重量の非破壊・連続測定は、半導体ひずみゲージをはり付けた薄いリン青銅板の植物重量の変化によるひずみを、ゲージの抵抗変化に変換し、ブリッジ回路によって電圧として取り出す方法がある。形状の計測は一般に難しいが、生長状態をテレビジョンカメラで撮影し、画像処理による生長評価が試みられている。

ハウスの環境制御は、周年栽培を目的として、暖房や炭酸ガス施肥などが行なわれてきたが、最近、省エネルギーの要請もあって複合制御が注目され始めた。複合制御は、石油消費を節約すると同時に増産を目指して、その日の日射量に応じて暖房、換気、かん水、施肥などの操作を合理的に行おうとするものである。天候予測や生長ノウハウをうまく取り込めば、有効な方法として普及すると考えられる。

従来、農業と言えれば太陽と土と篤農家は、欠くことのできない三つの要件であった。

植物工場では究極的にこの三つに代えて、人工照明と水耕液とコンピュータプログラムによる完全な自動計画生産を目指す。ハウスに比べてはるかに設備コストはかかるが、大幅な生長促進、空間の有効利用、大消費地近辺の建設による流通マージンの減少、味が良くビタミン含量の高い完熟物の供給などの利点をもつため、経済的に成立する可能性が大きいと考えられている。植物工場の実現のために最も大切なことは、代表的な野菜に対して、グロースチェーン内で環境-生長特性を定量的に把握することである。オーストリアのルスナー社やアメリカのゼネラルエレクトリック社では、人工照明による植物工場を稼働させているが、ハウスと競合できる見通しが得られている。ルスナー社では永年にわたって太陽光利用形システムも開発しているが、これは主として不毛地・寒冷地用か、若しくは花卉や薬草など、高価な植物を主な対象としている。