

## 下水二次処理水のオゾン処理における吸収効率に基づいた 新しい監視・制御方法

○野口 寛\*、清水公一\*、松井理恵\*、佐藤茂雄\*

\* (株)明電舎 製品開発研究所  
品川区大崎2-1-17

### 概要

散気方式のオゾン処理では、過剰なオゾンの注入は、排オゾンあるいは残留オゾンの上昇を招き、除去反応に使われない無駄なオゾンの増加を招く。従って、オゾンを効率的に利用するためには、処理水の水質変化をオンラインでモニターし、それに応じて適切なオゾン量を注入する必要がある。

現在のところ、処理水の水質変化を直接モニターする方法がないため、オゾン処理後に余剰に出てくる排オゾン、残留オゾンをモニターし、それらが一定になるように監視・制御がなされている。しかし、その場合でも、処理後の水質と排オゾン、溶存オゾンの目標値との関係は、十分に調べられていない。

本研究は、下水二次処理水のオゾン処理室内実験から、排オゾン、溶存オゾンと処理水の水質との関係を明らかにすることを目的とする。それにより、排オゾン、残留オゾンの変化から水質変化を推定する方法を確立し、オゾン注入のオンラインの監視・制御の実現を目指す。

### キーワード

下水処理水、オゾン、吸収効率、監視制御

## 1. はじめに

近年、下水の有効活用のために、下水の二次処理水をさらにオゾン処理して、せせらぎなどの修景用水・親水用水として用いるようになってきている。その場合のオゾン処理の目的は、脱色、脱臭、殺菌である。効率的にオゾンを反応させるためには、処理水の水質変動に応じて注入オゾン量を変える必要がある。現状では、処理水の水質を測定する適当な方法はなく、排オゾン、溶存オゾンの変化から、間接的に水質変動をモニターし、監視・制御している。水質との関係から、経験的に排オゾン、溶存オゾンの目標値を設定し、定值制御が行われている。

本研究は、半回分式の室内実験から、処理水の水質と、排オゾン、溶存オゾンとの関係を明らかにすることを目的とする。その結果をもとに、排オゾン、溶存オゾンから処理水の水質を推定する方法を確立し、監視・制御方法の開発を試みるものである。

## 2. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す。有効容積50L( $\phi=261, H=1300\text{mm}$ )の反応槽底部に散気管を設置し、オゾン発生機から一定濃度のオゾンガスを吹き込み、反応槽上部から排オゾンとして引き抜いた。反応槽は水浴式恒温槽で20°Cに保った。気相オゾン濃度は紫外吸光式測定装置で測定し、溶存オゾンは、隔膜電極式溶存オゾン計（インジゴ法で検量）を直接反応槽に浸漬して連続測定した。オゾン処理は90分間を行い、各処理時間毎に反応槽中部から採水し、その水質を分析した。色度は波長390nmにおける吸光度から検量線を用いて換算して求めた。臭気濃度は下水試験方法に従い、大腸菌群数はMF法により測定した。

オゾン処理に用いた試料水は、染色排水が流入する都市下水処理場の二次処理水(Run1, Run2)である。比較のために精製水(市販の精製水をさらにオゾン処理して反応物を取り除いたもの)を用いて同様の実験を行った(Run3-Run5)。排オゾンと溶存オゾンの関係からオゾンの吸収特性を求め、オゾン吸収への反応物質の影響を調べた。実機のオゾン処理装置では、注入オゾン濃度を変えてオゾン量を制御することになる。そのため、注入オゾン濃度をパラメータとして実験を行った。実験条件を表1にまとめて示した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 基本パラメータおよび水質の変化

図2、図3に、オゾン処理中の基本パラメータおよび水質の経時変化を、Run1の場合について示した。排オゾン濃度は処理開始後急激に上昇し、その後緩やかに増加した。溶存オゾンは処理開始後約20分まではほとんど溶液中に現れず、その後緩やかに上昇した。一方、水質変化では、大腸菌群数は処理開始後20分から急速に減少し、40分でほぼ100%除去された。色度、E260は処理開始後から徐々に減少し、色度は開始後40分で、E260は開始後60分で50%以上除去された。

#### 3.2 反応によるオゾン吸収速度の増加

オゾンの水への吸収速度は、物質移動フラックスNとして次式で与えられる。

$$N = K_{La}(C_L^* - C_L)$$

ただし、 $K_{La}$ ：総括物質移動容量係数、 $C_L^*$ ：飽和溶存オゾン濃度、 $C_L$ ：溶存オゾン濃度である。飽和溶存オゾン濃度(以下、飽和濃度)は水中での最大のオゾン濃度で、注入オゾン濃度に分配係数(ヘンリイ定数の逆数)を乗じて求められる。オゾンと反応性の高い物質が処理水中に存在する場合は、吸収速度が促進され、物質移動フラックスが増加する。その増加の程度は、次の反応補正係数 $\beta$ から見積もることができる。

$$\beta = \frac{N'}{K_{La}(C_L^* - C_L)}$$

ただし、 $N'$ は実測値から求めた物質移動フラックスである。Run1での反応補正係数 $\beta$ の経時変化を図4に示した。開始直後の $\beta$ は約1.4で、その後減少し、30-40分でほぼ1となった。従って、初期30-40分間は、オゾン吸収が促進されていたことになる。この間に、色度、E260、大腸菌が減少していることから(図3)、色度、E260等を発言する物質や大腸菌との反応によって、オゾンの吸収が促進されたと考えられる。

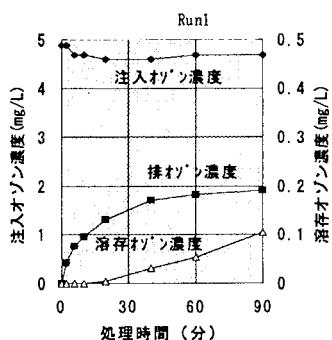


図2. 基本パラメータの変化

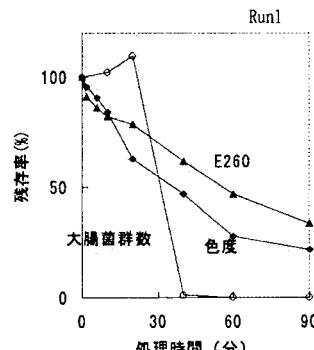


図3. 水質変化

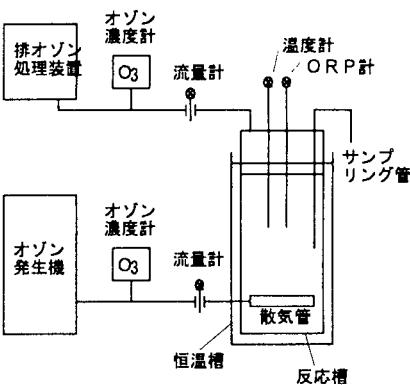


図1. オゾン処理室内実験装置

表1. 実験条件

|      | 試料水     | 注入オゾン濃度             |
|------|---------|---------------------|
| Run1 | 下水二次処理水 | 5g/Nm <sup>3</sup>  |
| Run2 | 下水二次処理水 | 15g/Nm <sup>3</sup> |
| Run3 | 精製水     | 5g/Nm <sup>3</sup>  |
| Run4 | 精製水     | 10g/Nm <sup>3</sup> |
| Run5 | 精製水     | 15g/Nm <sup>3</sup> |

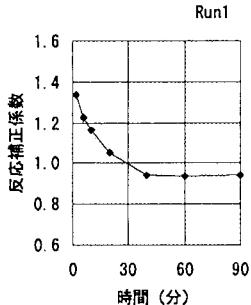


図4. 反応補正係数の経時変化

### 3.3 溶存オゾンと排オゾンの関係

図5に溶存オゾンと吸収効率の関係を示した。ただし、溶存オゾン濃度は飽和オゾン濃度（飽和濃度）で割って無次元化してある。吸収効率は排オゾン濃度を無次元化したことになる。図5から、Run3～Run5の精製水の場合には、溶存オゾンと吸収効率が一定の関係にあり、直線上に乗ることがわかる。二次処理水の場合には、溶存オゾン濃度／飽和濃度＝0のところでこの直線からはずれしており、吸収効率が精製水の場合より高くなっている。図4で言えば、反応の初期30分がこの部分に対応している。その他のところ、つまり反応が進んだところでは、ほぼ精製水の直線に乗ってきている。従って、次が言える。

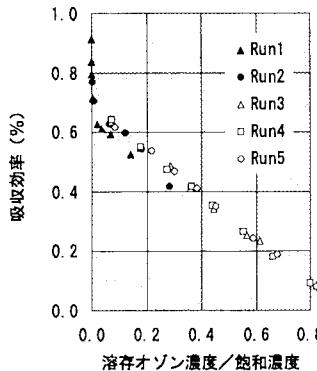


図5. 半回分式室内実験における  
溶存オゾンと吸収効率の関係

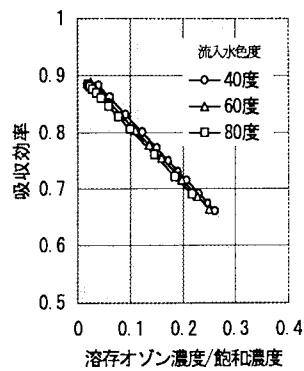


図6. 反応モデル定常解析による  
溶存オゾンと吸収効率との関係

①処理水中に反応性の高い物質が含まれない場合には、吸収効率と溶存オゾン／飽和濃度は一定の関係にある

②処理水中に反応性の高い物質が含まれる場合には、吸収効率が上昇し、上記の関係は成立なくなる

1はガス收支とオゾンの反応から説明できる。ガス相のオゾン收支は、

$$(オゾン変化量) = (\text{流入オゾン量}) - (\text{流出オゾン量}) - (\text{液側へのオゾン移動量})$$

となる。通常、オゾンと物質の反応はガス中で起こらないと考えるので、ガス收支の中にオゾンと物質の反応項が含まれてこない。そのため、注入オゾン濃度とオゾンガス流量が一定の場合には、上式の右辺は、排オゾン濃度と溶存オゾン濃度のみの関数となる。定常状態では、右辺＝0となるので、反応の有無に関わらず、排オゾン濃度と溶存オゾン濃度の間に一定の関係が成立する。

気相栓流・液完全混合の場合の反応モデルでの定常解析の結果を図6に示した。簡単のために、反応物質は色度発現物質のみとし、流入水の色度の変化に対し、注入オゾン濃度を変化させて処理したときの結果を示した。定常解析の結果からも、溶存オゾン／飽和濃度と吸収効率が直線関係にあることが示された。

排オゾンと溶存オゾンが一定の関係にあることは、溶存オゾンを測定しなくとも、排オゾンから計算で求められることを意味する。一般に気相のオゾン濃度の測定は容易で、液相の測定より安定して測れる。

### 3.4 水質と溶存オゾン、排オゾンとの関係

反応の初期で、オゾンの吸収速度が反応により促進されているならば、反応物質濃度と吸収効率の間に一定の関係がみられるはずである。そこで、反応の初期に消失していく色度、E260と吸収効率との関係を調べてみた。それを図7、図8に示す。図7、図8より、色度、E260が高いほど吸収効率が高くなっていることがわかる。Run1、Run2でほぼ同じような傾向を示している。

色度と吸収効率の関係を利用すれば、吸収効率から処理水の色度等の変化をモニターすることができる。色度等の色の発現物質は、処理水中に含まれ物質の中でも反応性の高いもののうちの一つであ

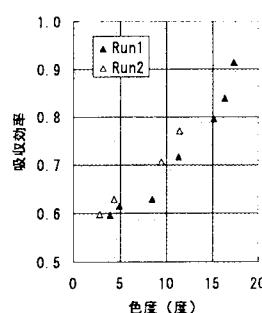


図7. 色度と吸収効率との関係

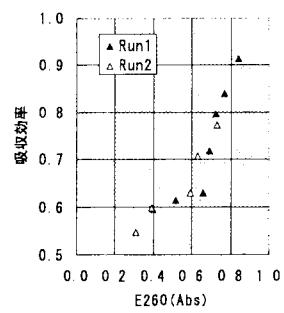


図8. E260と吸収効率との関係

る。反応性の高い物質の除去が吸収効率でモニターできるならば、その除去に応じてオゾン量を制御することにより、水質に応じたより効率的なオゾン注入制御を実現することができる。吸収効率は、実際には、注入オゾン濃度と排オゾン濃度から求めることになるが、気相のオゾン測定のみとなるので扱いが容易である。

### 3.5 排オゾン、溶存オゾンの定值制御について

最後に、溶存オゾン、排オゾンの定值制御について述べる。排オゾン濃度、溶存オゾン濃度と水質の関係を図9、図10に示した。図9、図10から、排オゾン濃度あるいは溶存オゾン濃度が同じ値でも、注入オゾン濃度が高ければ処理後の色度が高くなることがわかる。このことは、排オゾン濃度あるいは溶存オゾン濃度を一定に保ったとしても、注入オゾン濃度が異なれば処理水の色度が異なることを意味する。オゾン注入制御で注入オゾン濃度を操作因子とする場合には、この点に留意して設定値を決める必要がある。

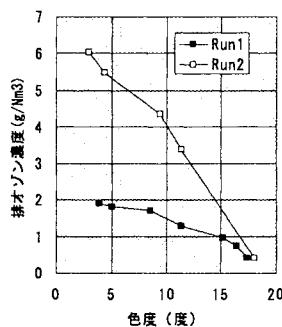


図9. 色度と排オゾン濃度との関係

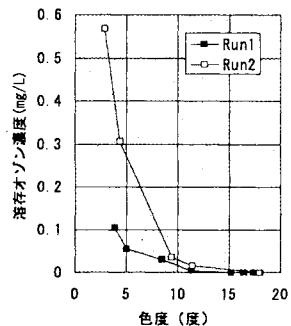


図10. 色度と溶存オゾン濃度との関係

## 4. おわりに

以上、半回分式のオゾン処理室内実験から、溶存オゾンと排オゾンとの関係およびそれらと水質の関係について調べた。その結果をまとめて示す。

- ①下水二次処理水のオゾン処理では、反応の初期には液中へのオゾン吸収が促進され、反応補正係数が1より大きくなつた。
- ②溶液中に反応性の高い物質が含まれない場合には、無次元化した排オゾンと溶存オゾンの間に一定の関係がみられた。この関係を用いれば、排オゾン濃度から溶存オゾン濃度を計算で求めることができる。
- ③下水二次処理水のオゾン処理では、反応の初期には液中へのオゾンの吸収が促進されるため、②の関係からはずれ、吸収効率が高くなつた。
- ④下水二次処理水のオゾン処理では、反応の初期には色度、E260が高いほど吸収効率が高い傾向を示した。従って、吸収効率の変化から、色度等のオゾンと反応性の高い物質の除去過程をモニターできることが示唆された。

下水二次処理水に限らず、処理水中にオゾンと反応性の高い物質が含まれる場合には、吸収効率が高くなると予想される。その場合にも、吸収効率から反応物質の除去過程を推定することができよう。従って、本研究の結果は産業排水等のオゾン処理にも応用できる。ここで述べた吸収効率による水質の推定方法は、排オゾン、溶存オゾンから水質を推定する方法の一例に過ぎない。より正確に推定するためには、もっと複雑な計算が必要になるであろう。いずれにしても、オゾン收支をベースに考えれば、排オゾン、溶存オゾンの限られた情報から処理水の水質をうまく推定できる方法がみつかるはずである。今後の課題としたい。

最後に、本実験に際して処理水をご提供いただいた名古屋市下水道局処理場関係各位に深謝致します。