

新規下水処理プロセスの開発を目的とした オゾン処理の設計のための研究

京都大学大学院工学研究科 水野 忠雄

1. はじめに

1.1 背景

下水処理プロセスの役割は、浮遊物質(SS)、生物化学的酸素要求量(BOD)の除去、消毒などであり、公共用水域の水質汚濁の防止と水環境保全の一翼を担っている。通常、溶存態のBODの除去には、活性汚泥法をはじめとする生物による水浄化機能を活用している。一方で、未規制の微量化学物質などの生態系への影響が懸念されたり、二枚貝などを介してヒトが摂取する可能性があるノロウイルスのような病原微生物のヒトへの健康影響が懸念されるなど、これまで想定してこなかった新たな課題も明らかとなってきている。そのため、特に下水の再生利用などのように意図的に水循環を行う際には、これらの除去を目的とした物理・化学的な単位操作を、各種組み合わせも含めて、後段に設置する場合がある。このことは、歴史的に水質面で様々なことが明らかとされ、それに適切に対処してきた結果であると言える。一方で、生物学的な処理によって達成が難しい水質指標が存在することも意味しており、我々の研究グループでは、下水処理プロセスをいったん見直して、新規プロセスの開発を目的とした研究を進めてきた。

1.2 想定する新規下水処理プロセス

想定する処理プロセスの主要な単位操作は、SSの除去を目的とした「高効率固液分離部」、本プロセスの中心的な役割を果たす「オゾン/促進酸化処理部」、および更なる高度処理、資源回収、有害物質除去を目的とした「オプション部」である。それぞれの単位操作は、現在のところ必ずしも確立された方法があるわけではないため、新たな技術開発や経済活動の活性化にも寄与しうると考えている。例えば、「高効率固液分離部」は、ほぼSSの除去が可能で、膜ろ過ほどの圧損がない技術の適用や開発を意図している。「オゾン/促進酸化処理部」については、通常の下水処理において対象となるBODの除去を意図し、指標としては全有機炭素(TOC)濃度として、この効率的な除去を目的とする。このように、「オゾン/促進酸化処理部」を徹底した有機物除去のための単位操作と定義すれば、微量化学物質の除去や病原微生物の不活化が同時に達成可能であり、これらへの対策としての追加的な単位操作を必要としなくなる可能性が高いことは重要である。ただし、必要とされるオゾン量がこれまでの浄水や下水二次処理水への適用に比べて大幅に多くなることから、いかに高濃度オゾンガスを効率的に大量に対象水と混合させ、反応を促進させるのかといった観点、すなわち装置設計や装置開発の観点からの研究が必要であると考えられる。必要オゾン量については、昨年度の本助成研究¹⁾を通じて許容されうる範囲であると判断している。「オプション部」については、前段の処理性能にも依存するが、基本的には、更なる高度処理、資源回収などが目的となり、吸着剤や触媒をはじめ素材系の新規開発が必要になると考えられる。本申請内では、評価対象を「オゾン/促進酸化処理部」としているものの、研究としてはプロセスとしての総合的な提案であり、生物学的な単位操作を含まない物

理・化学的な単位操作のみによる処理プロセスの構築である。物理・化学的な単位操作のみで構成される処理プロセスの特徴としては、余剰汚泥の発生がないため、余剰汚泥の処理・処分にかかる費用・エネルギーが不要となること、自動化を見据えた場合には適用しやすいと考えられることなどが挙げられる。窒素やリンの除去は、「オプション部」にゆだねることになるが、物理・化学的な操作によってオプション部を運転できれば、例えば富栄養化の問題が発生する場合には、オプション部において窒素やリンの除去を行い、貧栄養の問題が生じる場合には、敢えてオプション部を起動しないなど、空間的な適用条件のみならず、時間的な適用条件にも柔軟に対処しうるプロセスを組むことが可能になると考えられる。

1.3 本研究の目的

昨年度の研究助成では、「高効率固液分離部」において、十分な SS 除去機能が発揮されることを前提として、「オゾン/促進酸化処理部」における必要オゾン量といった量論に関する検討を行った。本年度は、昨年度の実験結果を用いて、シミュレーションにより速度論的な評価を行うことで、オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理の空間的、時間的な規模を算出し、実際の装置設計に資する研究とすることを目的とする。

2. 評価方法

2.1 計算対象とする実験装置

計算対象とする実験装置の概要は以下の通りである。詳細は、昨年度報告書¹⁾を参照されたい。

注入方式

- ・対象水：回分（実験開始前に反応器に全量注入）
- ・オゾンガス：連続（下記所定濃度および所定流量にて）
- ・過酸化水素：連続（0.15～0.75 mg/L/min.）

（注入容量 1 mL/min. として供給する過酸化水素濃度により注入速度を設定）

反応器諸径

- ・有効容積：5 L
- ・底面積：254 cm²
- ・有効水深：19.7 cm

オゾン処理条件

- ・供給オゾンガス濃度：100 mg/L
- ・供給オゾンガス流量：1 L/min.
- ・温度：室温

2.2 計算対象とする水質

本研究で計算対象とした水質を表 1 に示す。Run 番号は、昨年度の報告書の実験 Run 番号で示してある。Run1 については、オゾン処理のみであったので今回の研究からは除外したため、Run 番号は、2～5 である。pH は、反応において重要な要因であるため、処理期間中の平均的な値として設定した。TOC については、本研究では処理初期に濃度が上昇する現象が認められた。その現象の再現も含めて行うこととした。そのため、処理中の最大濃度も表 1 に示している。また、酸化剤に対して TOC の除去と競合関係にあるアンモニアの酸化についても合わせて検討することとした。

表 1 有機物除去及び窒素化合物の質変換評価を目的とした対象水の水質

水質項目	単位	Run			
		2	3	4	5
pH (初期)		7.3	7.3	7.4	7.4
pH (平均)		8.0~8.1	8.0~8.1	8.0	7.9~8.2
TOC (NPOC) (初期)	mgC/L	21.9	26.1	20.9	23.9
TOC (NPOC) (最大)	mgC/L	38.3~39.1	35.2~36.8	24.0~26.5	43.5~44.5
NH ₄ ⁺ /HN ₃ -N	mgN/L	17.2	15.9	14.7	20.7

2.3 オゾンの溶解および取り扱う反応群

気液の流動については、実験室規模の小さな反応器を用いているため、ともに完全混合を仮定した。

オゾンの水中への溶解については、表 2 に示す定数を用いた。総括物質移動容量係数については、本研究のオゾン処理条件と同じ条件で別途 pH3 の純水を用いて評価を行った。気液分配係数は、既報²⁾から水温 20℃として算出した。ガス容積については推定値として設定した。

表 2 オゾンの溶解に関する定数など

総括物質移動容量係数	0.09 min. ⁻¹
気液分配係数	0.31
水中におけるガス容積	33 mL

取り扱う反応群としては、オゾンの分解反応、オゾンおよび HO ラジカルと有機物との反応、オゾンおよび HO ラジカルとアンモニウムイオン/アンモニアとの反応とした。

オゾンの分解を表すモデルについては、既報³⁾を用いた。このモデルには、オゾン、HO ラジカル、過酸化水素、およびその他ラジカル種などの反応が考慮されているため、ここに、本研究で検討を行うその他の反応を加えることで全体の反応モデルを構築した。

オゾンおよび HO ラジカルと有機物との反応については、まず有機物を TOC1、2、3 と 3 つに分類した。本研究では、処理初期に TOC 濃度が上昇する結果を得ていたことから、TOC1 は潜在的に上昇する TOC 濃度として設定した。具体的には、表 1 における TOC 濃度の最大値と初期値の差として定義した。TOC2 は初期に測定されている TOC 濃度とした(表 1 の初期値)。TOC3 はそれらの質が変換した後の TOC 成分とした。ただし、本研究ではある一定程度 TOC が除去されるとそれ以上の除去が難しい傾向が認められたことから、TOC3 は最終生成物として定義し、TOC2 から TOC3 への変換過程で無機化が生じると仮定した。

オゾンおよび HO ラジカルとアンモニウムイオン/アンモニアとの反応については、オゾンおよび HO ラジカルともに、反応する形態はアンモニアである。オゾンとアンモニアとの反応については、純水系および下水二次処理水を対象とした系において、酸化されたアンモニアと当量の硝酸が生成していたと報告⁴⁾されており、昨年度の筆者

表 3 取り扱った反応群

反応速度式	状態変数												
	[O ₃]	[HO·]	[H ₂ O ₂]	[HO ₂ ·]	[HO ₂ ·]	[O ₂ ·]	[HO ₃ ·]	[O ₃ ·]	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[TOC1]	[TOC2]	[TOC3]
$R_1 = k_1[O_3][OH]$	-1					1							
$R_2 = k_2[HO_2·]$						-1							
$R_{2b} = k_{2b}[O_2·][H^+]$						1							
$R_3 = k_3[O_2·][O_3]$	-1					-1		1					
$R_{4f} = k_{4f}[HO_3·]$								-1	1				
$R_{4b} = k_{4b}[O_3·][H^+]$								1	-1				
$R_5 = k_5[HO_3·]$								-1					
$R_6 = k_6[O_3][HO·]$	-1	-1				1							
$R_7 = k_7[HO·][HO·]$		-2	1										
$R_8 = k_8[HO·][O_2·]$		-1				-1							
$R_9 = k_9[HO·][HO_3·]$		-1	1					-1					
$R_{10} = k_{10}[HO_3·][HO_3·]$			1					-2					
$R_{11} = k_{11}[HO_3·][O_2·]$						-1		-1					
$R_{12f} = k_{12f}[H_2O_2]$			-1	1									
$R_{12b} = k_{12b}[HO_2·][H^+]$			1	-1									
$R_{13} = k_{13}[O_3][HO_2·]$	-1	1		-1		1							
$R_{14} = k_{14}[O_3][H_2O_2]$	-1		-1										
$R_{15} = k_{15}[HO·][H_2O_2]$		-1	-1			1							
$R_{16} = k_{16}[HO·][HO_2·]$		-1		-1				1					
$R_{17f} = k_{17f}[NH_4^+]$									-1	1			
$R_{17b} = k_{17b}[NH_3][H^+]$									1	-1			
$R_{18} = k_{18}[NH_3][O_3]$										-1			
$R_{19} = k_{19}[NH_3][HO·]$		-4								-1			
$R_{20} = k_{20}[TOC1][O_3]$	-1								$\alpha_{-03.1}$		$-\eta_{-03.1}$	$-\eta_{-03.1} \times \beta_{-03.1}$	
$R_{21} = k_{21}[TOC1][HO·]$		-1				$\alpha_{-HO.1}$					$-\eta_{-HO.1}$	$-\eta_{-HO.1} \times \beta_{-HO.1}$	
$R_{22} = k_{22}[TOC2][O_3]$	-1								$\alpha_{-03.2}$		$-\eta_{-03.2}$	$-\eta_{-03.2} \times \beta_{-03.2}$	
$R_{23} = k_{23}[TOC2][HO·]$		-1				$\alpha_{-HO.2}$					$-\eta_{-HO.2}$	$-\eta_{-HO.2} \times \beta_{-HO.2}$	
$R_{24} = k_{24}[TOC3][O_3]$	-1								$\alpha_{-03.3}$				
$R_{25} = k_{25}[TOC3][HO·]$		-1				$\alpha_{-HO.3}$							

らの研究でも同様の傾向が得られていた¹⁾こと、1モルのアンモニアが硝酸に酸化される過程で4モルのオゾンが消費されると報告されていること⁵⁾、オゾンの分解から見た反応速度定数が $20.4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であると報告されていること⁶⁾をもとに設定した。また、HOラジカルとアンモニアとの反応については、量論はオゾンと同様として、速度定数は既報⁷⁾を用いた。

本研究で取り扱った反応群の反応速度式およびその収支関係を表3に示す。なお、使用した反応速度定数は表4に示す。

表4 本研究で用いた反応速度定数

k_1	70	k_{13}	2.8×10^6
k_{2f}	3.2×10^5	k_{14}	6.5×10^{-3}
k_{2b}	2.0×10^{10}	k_{15}	2.7×10^7
k_3	1.6×10^9	k_{16}	7.5×10^9
k_{4f}	3.3×10^2	k_{17f}	2.7×10^1
k_{4b}	5.2×10^{10}	k_{17b}	5.0×10^{10}
k_5	1.1×10^5	k_{18}	5.0
k_6	9.0×10^5	k_{19}	1.0×10^8
k_7	5.0×10^9	k_{20}	1.0×10^{-2}
k_8	1.0×10^{10}	k_{21}	1.0×10^4
k_9	5.0×10^9	k_{22}	1.0×10^{-3}
k_{10}	5.0×10^9	k_{23}	1.0×10^4
k_{11}	1.0×10^{10}	k_{24}	1.0×10^{-3}
k_{12f}	4.5×10^{-2}	k_{25}	1.0×10^4
k_{12b}	2.0×10^{10}		

また、表3に示されている α 、 η 、 β は、それぞれ反応後再度ラジカル連鎖反応に寄与する割合(0~1)、酸化剤と有機物との量論、無機化率(0~1)である。用いた数値を表5に示す。

表5 本研究で用いたパラメータの数値

$\alpha_{-O_3,1}$	0.8	$\eta_{-O_3,1}$	6.0×10^4	$\beta_{-O_3,1}$	1
$\alpha_{-HO,1}$	0.8	$\eta_{-HO,1}$	6.0×10^4	$\beta_{-HO,1}$	1
$\alpha_{-O_3,2}$	0.2	$\eta_{-O_3,2}$	1.0×10^3	$\beta_{-O_3,2}$	0.1
$\alpha_{-HO,2}$	0.2	$\eta_{-HO,2}$	1.0×10^4	$\beta_{-HO,2}$	0.1
$\alpha_{-O_3,3}$	0				
$\alpha_{-HO,3}$	0				

3. 結果及び考察

3.1 被酸化物（有機物、アンモニア）濃度の経時変化

被酸化物である有機物濃度およびアンモニア濃度の経時変化に関する実測値と計算値の結果をRun5を例として示す。実測値はプロットで、計算値は曲線で示されている。TOC (NPOC) 濃度については、処理初期の濃度上昇を表すことが可能であったが、実測値をもとに上昇可能な濃度を設定しているため、TOC 濃度の上昇中にも TOC2 の濃度低下は起こることから、ピーク時の濃度は若干小さな値となっている。オゾン単独処理では HO ラジカルの効果は、オゾン/過酸化水素処理と比べて小さいことから TOC 除去率（除去量）は小さくなり、過酸化水素を連続的に添加している場合には、除去率（除去量）は大きくなる。この違いについては、過酸化水素の注入速度の違いも含めて、概ね再現可能であったと考えられる。また、その際の競合反応となるアンモニアの硝酸への酸化についても過酸化水素添加の影響も含めて概ね再現可能であったと考えられる。

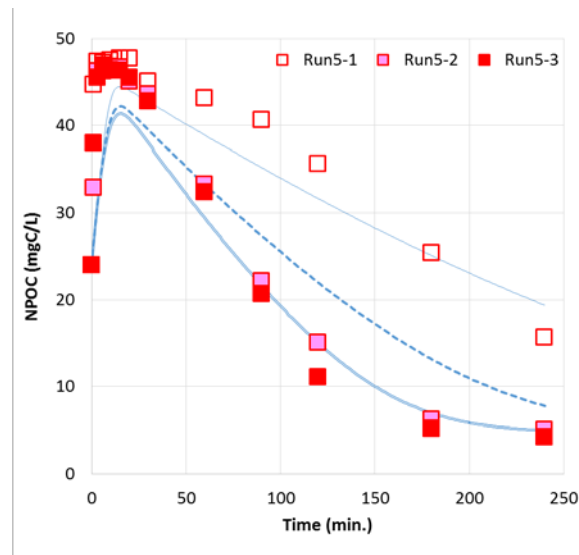


図2 TOC (NPOC) 濃度の経時変化
(細実線 : Run5-1、点線 : Run5-2、太実線 : Run5-3)

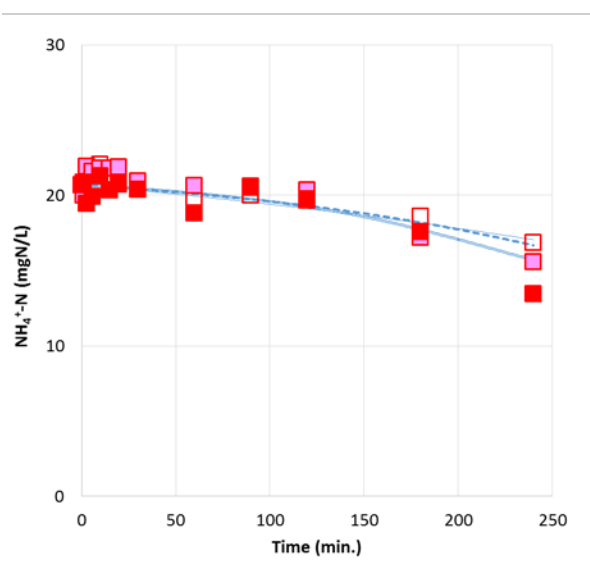


図3 アンモニア（アンモニウムイオン）濃度の経時変化

3.2 酸化物（溶存オゾン、過酸化水素）濃度の経時変化

酸化物である溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度の経時変化に関する実測値と計算値の結果を Run5 を例として示す。溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度ともに計算結果される濃度は過小評価となった。ただし、過酸化水素濃度がいったん上昇し、その後低下するという現象は再現できていることから、機構面からはある一定程度の評価が出来ているものと考えられる。一方で、有機物は、混合物であるため一意にその性質を表現できるものではなく、このことから、有機物の質に関して、反応の観点からより詳細を明らかにしていく必要があると考えられた。またそのことを通じて、有機物とその他の反応の競合関係をより適切に評価することで、被酸化物、酸化物ともにモデルによる再現の精度向上は可能であると考えられた。

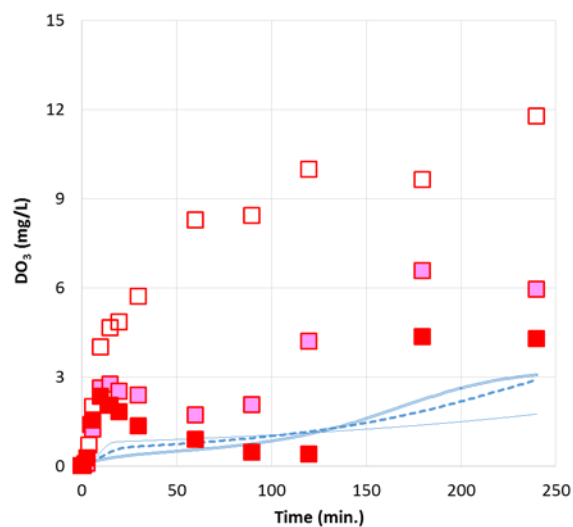


図4 溶存オゾン濃度の経時変化

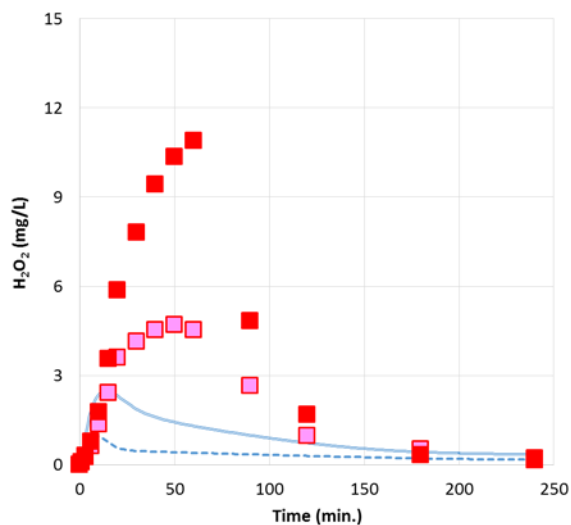


図5 過酸化水素濃度の経時変化

3.3 有機物の除去

すべての実験データに対して、Run5 で用いた推定パラメータと同じパラメータセットを用いて計算した場合の有機物濃度の実験値と計算値の結果の比較を図 6 に示す。初期濃度、ピーク濃度、低減後の低濃度域すべてにおいて概ね良好な結果が得られている。酸化剤との反応の関係については検討を要するが、有機物の質変換過程については概ね再現が可能となっていると考えられる。

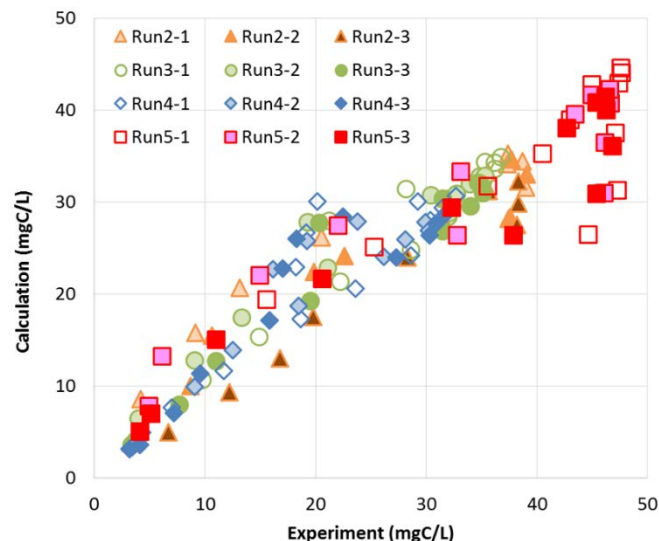


図 6 有機物の除去に関する比較

4. おわりに

本研究では、ろ過流入下水中の溶存有機物の除去を目的としたオゾン/過酸化水素処理について、気液間物質移動、水中での反応（流動は気液ともに完全混合）を考慮したモデルを作成し、反応評価に必要なパラメータを推定・取得し、処理装置の設計に資することを目的とした。得られた主な成果は以下の通りである。

- ・被酸化物質（有機物の質変換およびアンモニアの硝酸への酸化）濃度については、その経時変化を再現可能とした。
- ・酸化物質（溶存オゾンおよび過酸化水素）濃度については、その濃度は低く評価された。
- ・ただし、連続的に供給される過酸化水素濃度が、一旦上昇し、その後低下する現象は再現可能であった。

有機物の質変換過程については概ね再現可能となったと考えられる。そのため、必要となるオゾン量の算定については安全を見て慎重に取り扱いながら、処理性能を評価することはある程度可能であると考えられる。

一方で、有機物と酸化剤との反応に関するパラメータの絶対値としての評価には、その推定手法も含めて精度向上が必要と考えられた。このことについては、シミュレーションとしての精度向上に加えて、有機物の評価として、光学的な計測手法、質量分析技術などを用いた構造を含む評価手法を用いて、より反応そのものの実験的な評価手法の高度化も必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 水野忠雄：新規下水処理プロセスの開発を目的としたオゾン処理の性能評価，公益財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構 平成 27 年度水質保全研究助成 成果報告書，2016
- 2) Mizuno, T., Tsuno, H. : Evaluation of Solubility and the Gas-Liquid Equilibrium Coefficient of High Concentration Gaseous Ozone to Water, *Ozone: Science and Engineering*, 32, 1, 3-15, 2010
- 3) Mizuno, T., Tsuno, H., Yamada, H. : Development of Ozone Self-Decomposition Model for Engineering Design, *Ozone: Science and Engineering*, 29, 1, 55-63, 2007
- 4) Singer, P.C. and Zilli, W.B. : Ozonation of ammonia in wastewater, *Water Research*, 9, 127-134, 1975
- 5) Haag, W.R., Hoigné, J. and Bader, H. : Improved ammonia oxidation by Ozone in the presence of bromide ion during water treatment, *Water Research*, 18(9), 1125-1128, 1984
- 6) Hoigné, J. and Bader, H. : Ozonation of Water: Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals, *Environmental Science & Technology*, 12(1), 79-84, 1978
- 7) Pagsberg, P.B. : Investigation of the NH_2 radical produced by pulse radiolysis of ammonia in aqueous solution, Danish Atomic Energy Commission Research Establishment Risø, *Risø Report No. 256*, 209, 1972