

産業廃棄物中間処理施設の排水を対象とした促進酸化法に関する基礎的検討

呉羽環境株式会社
呉羽テクノエンジニア株式会社

(正) 福田弘之 沼崎幸彦
(正) 松岡 毅

1. はじめに

当社では、焼却量 200ton/日の焼却施設 2 基を有し、産業廃棄物の中間処理をおこなっているが、現在、排水汚染物質の削減を目指して、オゾン+紫外線併用の促進酸化法(以下 AOP 法と略)による排水処理装置を開発中である。しかし、対象となる排水は、日々搬入されるさまざまな廃棄物の影響を受けて、その性状は一定ではなく、しかも難分解性であるため、効率的な AOP 処理には慎重な検討が必要である。今回は、実排水(ヤード排水)に対して、AOP を適用できないかという観点から、COD(Mn)の削減に着目した検討をおこなったので報告する。

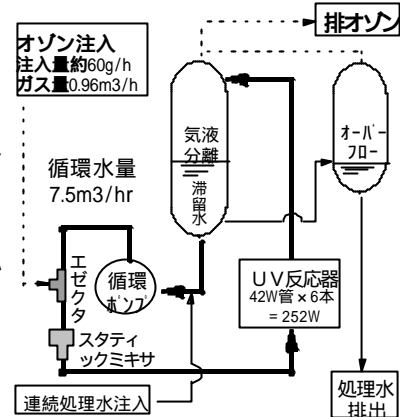


図1. 基本フロー例(連続処理)

2. 基本フローと原理

(1) AOP 処理フローとして図1に示す系を構成した。この系を用い、AOP 処理試験をおこなったが、その際の処理条件は表1のとおりである。

(2) 循環経路(図1太線部)概略: 循環ポンプで加圧された循環水は、エゼクタを通過する際オゾンガスを負圧吸引し、その気液混相流は後段のスタティックミキサにより攪拌された後に UV 反応器に流入し、UV 照射がなされた後、気液分離槽でガス分が除かれ、再度循環ポンプに吸入される。

(3) 連続処理の場合は、処理水は循環ポンプサクション側に注入され、処理後はオーバーフロー水として排出される。

(4) この連続処理系において処理水量(m³/h)がゼロの場合がバッチ処理である。バッチ処理の場合は滞留水量がイコール処理水量(m³)となる。

(5) この系において、工業用水を循環させる実験をおこなったところ、オゾン吸収効率は平均 99%の値が得られた。

[オゾン吸収効率(%) = (注入 O3 濃度 - 排 O3 濃度) / 注入 O3 濃度 × 100]

表1. AOP処理条件

	表1. AOP処理条件		
	バッチ処理	連続処理条件の例	
		表3の	表3の
処理水量	0.23m³	0.22m³/h	0.7m³/h
オゾン注入率	250g/m³/h	325g/m³	98g/m³
UV照射率	1.1kWh/m³/h	1.2kWh/m³	0.36kWh/m³
系内滞留水量	0.23m³	0.22m³	0.29m³
滞留時間	× × ×	1h	0.41h
オゾン注入量	57g/h	72g/h	69g/h
オゾン濃度	60g/m³	75g/m³	71g/m³
UV強度(42W × 6本)	252W	252W	252W
循環水量	7.5m³/h	7.5m³/h	7.5m³/h
オゾンガス流量	0.96m³/h	0.96m³/h	0.96m³/h
気/液比(対循環水量)	0.13	0.13	0.13
気/液比(対処理水量)	4.17/h	4.45	1.4

3. 排水水質の一例

排水水質(ヤード排水)の一例を表2に示す。表では、OH ラジカル反応を阻害するスカベンジャー¹⁾として働く可能性のある項目(~), および COD 値に関わりのある項目(~)を主に記載した。ただし、ヤード排水は、溶存物質の組成・濃度が日々変動するのが特徴であり、排水処理装置の効果を評価検討するにあたっては、この表の値自体も日によって大きく異なることに留意した。

表2. ヤード排水の水質例(H14.5.30:未処理)

水質項目	分析値
塩素イオン(CL-)	148mg/L
臭素イオン(Br-)	7mg/L
重炭酸イオン(HCO3-)	60.8mg/L
アンモニウムイオン	ND
亜硝酸性窒素	ND
遊離塩素	2.5mg/L
SS	8mg/L
pH	8.6(18.0)
CODMn	10.9mg/L
CODCr	29.9mg/L
BOD	25.2mg/L
色	無色透明

[連絡先] 〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田7-1 呉羽環境株式会社 技術部 沼崎幸彦 Tel(0246)63-1218
キーワード: 促進酸化法, オゾン+紫外線, CODMn, 跳ね上がり現象, ステップ応答 Fax(0246)63-1795

4. バッチ処理試験 (COD源を単一物質に限定した水溶液の場合)

まず、系の酸化分解能力を確認するため、工業用水に単一物質(フェノール)を溶解した実験原液を調整し、AOP バッチ処理による COD (Mn)の減少特性を測定した(図2)。図より、COD(Mn)値が初期値から C/Co=50%に達するまでに約 22 分要した。また、図中のフェノール濃度曲線からは速度定数 0.116min^{-1} が得られたが、COD 曲線も同様に擬 1 次反応とみなして解析する手法が適用可能で、その場合の速度定数は 0.0548min^{-1} 、フェノールの速度定数のほぼ 1/2 であった。

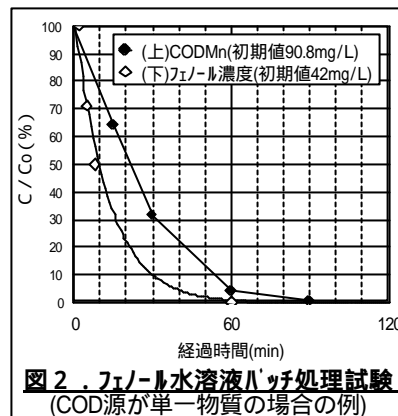


図2. フェノール水溶液バッチ処理試験
(COD源が単一物質の場合の例)

5. バッチ処理試験 (実排水の処理)

(1) 反応初期の跳ね上がり現象(図3)

オゾン等による酸化処理では、水質によっては、COD(Mn)値が一時的に初期値より上昇する跳ね上がり現象が見られる場合があるとされているが、当実験においても、実排水をバッチ式で AOP 処理したところ、この現象が見られる場合があった。(図3)

この現象が起きる原因は、オゾンまたはラジカル等による酸化が、過マンガン酸カリウム法による酸化よりも強力であるためと考えられており²⁾、具体的には下記のような変化が生じているものと思われる。

- 物質A群 …………… (CODMnにかかりにくい物質群)
酸化 低分子化]
- 物質B群 …………… (CODMnにかかりやすい物質群)
酸化 無機化]
- 物質C群 …………… (CODMnにかかりにくい物質群)

反応初期において、A Bの速度がB Cを上回る場合、Aの酸化によりBの増加が生じ、これが CODMn 値の上昇となって現れる。

その後、Aの濃度低下によりA Bの速度が低下する一方、Bの増加によりB Cの速度は上昇していくので、しだいにBの濃度低下、即ち COD(Mn) 値の低下となって現れてくる。仮に物質A群の比率がごく小さい場合は、跳ね上がり現象は現れず、図2のような下降曲線をたどると予想される。

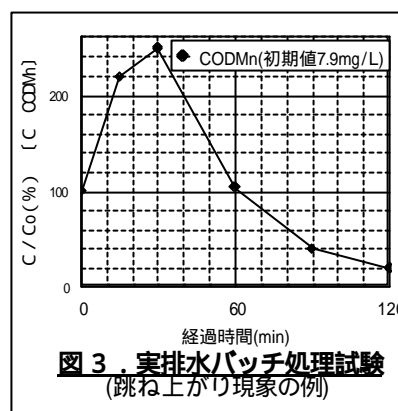


図3. 実排水バッチ処理試験
(跳ね上がり現象の例)

(2) 跳ね上がり現象があっても有機物は分解されている(図4)

全く同じサンプル水を、COD(Mn)と COD(Cr)の両方で分析すると、値が全く異なり、COD(Cr)の方が値が高くです。これは過マンガン酸カリウムより重クロム酸カリウムの方が酸化力が格段に強いことが原因であるが、COD(Mn)値が上昇している区間においても COD(Cr)値は減少しており、COD(Mn)値が上昇している状態であっても、処理水中の有機物としては酸化分解されていることがわかる。

(3) 跳ね上がり現象がある場合はCOD(Mn)値の低減が遅くなる

図3において、C/Co が初期値 50%となる所要時間は、85 分であるが、うち開始時 60 分の間、即ち 85 分間の前半七割は、値が一旦上昇してから C/Co=100%に戻るまでの所要時間であり、この間は連続的に AOP 処理がなされているにもかかわらず、COD(Mn)値の初期値に対する低減には全く寄与していない。この、一旦上昇してから C/Co=100%に戻るまでの所要時間が存在する場合は、跳ね上がり現象の無い場合と比較して、COD(Mn)値の低減に要する所要時間はかなり長くなる。

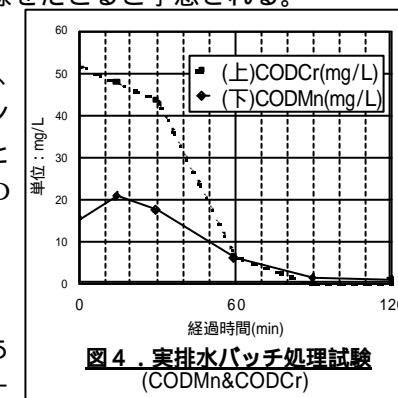


図4. 実排水バッチ処理試験
(CODMn&CODCr)

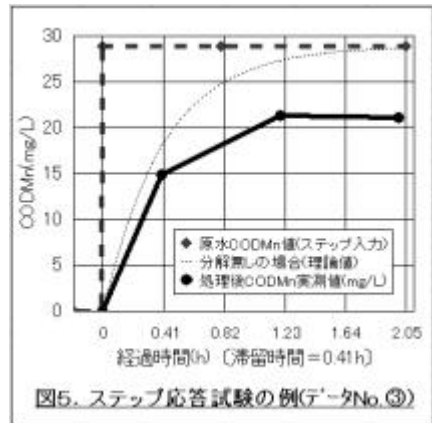
(4) 跳ね上がり現象がある場合は解析が難しい

跳ね上がり現象がある場合は、フェノール水溶液の例(図2)のようにバッチ試験データから擬 1 次反応として速度定数を求める解析方法をあてはめることには無理があり、かつ、バッチから連続処理の分解率を推定することも難しい。さらに、当社の実排水では、水質により跳ね上がり現象が無い場合もあり得るのでなおさら複雑となる。

6. 連続処理試験

(1) 連続処理試験方法について

スケールアップした排水処理装置の実機を想定すると、バッチではなく連続処理で行われるが、前述のように速度定数による連続処理装置の設計には無理がある。そこで、連続処理定常状態を模擬し、日々変動する原水の AOP 処理の難度を評価する方法として、ステップ応答試験(図1の系内に水道水を充填しておき原水で置換していく試験)の適用を考えた。図1の試験系で、オゾン注入無し・UV 照射無しの条件下でのステップ応答試験により、処理水が全く分解されない場合の濃度変化の計算値(細点線)と実測値は非常によく一致し、ほぼ完全混合流れに近似できることが確認されている。これにより、ステップ応答開始後、滞留時間の5倍の時間が経過すればほぼ安定するとみなせるので、この時点



を連続処理定常状態とみなし、この時点の値をもとに右記指標を算出し、AOP 処理の難度は()注入 O₃ / 除去 COD で評価した。ステップ応答試験によるデータの例は図5に、結果は表3および図6に示す。

$$\begin{aligned} & () \text{O}_3 \text{注入率}(\text{g}/\text{m}^3) = \text{O}_3 \text{注入量}(\text{g}/\text{h}) / \text{処理水量}(\text{m}^3/\text{h}) \\ & () \text{COD除去率}(\%) = \text{COD濃度差}(\text{mg}/\text{L}) / \text{原水COD}(\text{mg}/\text{L}) \times 100(\%) \\ & \quad (\text{COD濃度差}(\text{mg}/\text{L}) = \text{原水COD} - \text{処理後COD}) \\ & () \text{COD除去量}(\text{g}/\text{h}) = \text{COD濃度差}(\text{mg}/\text{L}) \times \text{処理水量}(\text{m}^3/\text{h}) \\ & () \text{注入O}_3 / \text{除去COD}(\text{g}/\text{g}) = \text{O}_3 \text{注入量}(\text{g}/\text{h}) / \text{COD除去量}(\text{g}/\text{h}) \end{aligned}$$

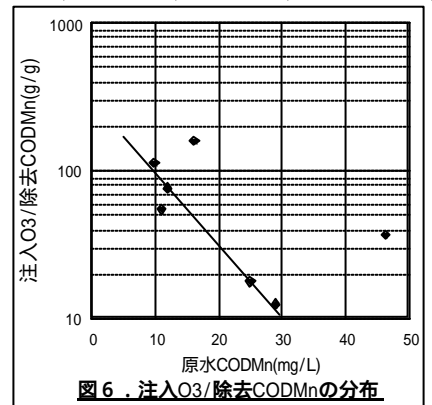
(2) 結果および考察

図6は直線に乗らないはずの値、が存在することを示しており、このような点が存在するために、COD(Mn)低減のための効率はある程度の幅をもって把握しなければならないことになる。また、のよう

No.	原水COD	O ₃ 注入量	UV強度	処理水量	O ₃ 注入率	COD除去率	COD除去量	注入O ₃ /除去COD
	11.0mg/L	72g/h	252W	0.22m ³ /h	325g/m ³	54.5%	1.3g/h	55.1g/g
	9.8mg/L	72g/h	252W	0.69m ³ /h	104g/m ³	11.2%	0.62g/h	115g/g
	28.9mg/L	69g/h	252W	0.70m ³ /h	98g/m ³	26.6%	5.4g/h	12.7g/g
	24.9mg/L	67g/h	252W	0.22m ³ /h	303g/m ³	66.7%	3.7g/h	18.0g/g
	46.2mg/L	53g/h	252W	0.5m ³ /h	106g/m ³	6.1%	1.4g/h	37.8g/g
	16.1mg/L	58g/h	252W	0.4m ³ /h	145g/m ³	5.6%	0.36g/h	161g/g
	11.8mg/L	53g/h	252W	0.4m ³ /h	133g/m ³	14.4%	0.68g/h	77.9g/g

な理論解析からは予想できない点は、現時点では、実験によってデータを蓄積し、図6のグラフ上で分布状態を把握するしかない。

ちなみに、に関しては連続処理の場合と同じ原水を用いたバッチ試験もおこなっており、については跳ね上がり現象無し、については跳ね上がり現象有り、ということが確認されている。これより、は原水が跳ね上がり現象の現れうる水であったことが原因となり、前頁の5.(3)に記した通り、COD低減の効率が悪くなったと考えられる。



7. まとめ

当社の排水は性状が一定でなく、バッチ処理試験をおこなっても跳ね上がり現象が現れる場合とそうでない場合とが混在する。このような状況では、排水性状をCOD(Mn)という指標で捉える限り、バッチ処理試験データを蓄積しても処理装置の設計に結びつきにくい、ステップ応答による評価方法でそれが可能となるとの感触を得た。ステップ応答による「注入 O₃ / 除去 COD」のデータの蓄積により、性状の異なる原水における分解効率の把握が可能になると思われる。

現時点でのデータでは点数が十分とはいえないが、今後の実験でさらなるデータの蓄積に努めることにより、現象のよりの確な把握が可能になると思われる。

参考文献 1) 星川寛, 久川義隆, 山田晴美他「新版オゾン利用の新技术」サンユー書房(1993)

2) 宗宮功「オゾン利用水処理技術」公害対策技術同友会(1989)