

〈研究発表〉

オゾン・凝集処理併用セラミック膜ろ過再生水システムの開発

青木 未知子¹⁾, 野口 基治¹⁾, 小園 秀樹¹⁾, 小団扇 浩²⁾, 代田 吉岳²⁾

¹⁾ メタウォーター(株) 開発センター (〒105-6029 東京都港区虎ノ門4-3-1, aoki-michiko@metawater.co.jp)

²⁾ 東京都下水道局 (〒167-8001 東京都新宿区西新宿2-8-1)

概要

下水の再生利用を目的として、オゾン・凝集-セラミック膜ろ過システムを開発した。生物膜ろ過した下水二次処理水を供試水とした。オゾン接触槽の溶存オゾン濃度を一定に保つようにオゾン注入量を制御することで、膜ろ過流束 $4.0\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ の高い流束において約半年間の安定連続運転を達成した。処理水質は目標値を十分に満たした(色度<3度, 濁度<1度)。ラボスケールのバッチ試験により、TOCはオゾン処理のみでは変化しないが、同一の凝集剤注入率でのTOC除去量はオゾン注入量に応じて増加することを確認した。

キーワード: セラミック膜, 再生水, オゾン, 凝集

1. はじめに

近年、水需要の逼迫している地域や自然水源の乏しい地域では、下水放流水を安定的な水源ととらえ、その再利用に関心があつまっている。東京都下水道局では1955年から下水の再利用を開始しており、現在1年当り約1億9千万 m^3 がトイレ用水や洗浄水、修景用水として3箇所の水再生センターから供給されている^{1),2)}。

このような状況下において、特に都心部においては大きな設置場所を必要としない膜ろ過技術の適用がすすんでおり、より高い効率と安定性が望まれている。そこで、これまで上水で導入実績のある^{4),5),6)}セラミック膜を用いた下水処理水再利用のための水処理システム開発を行った。膜ろ過の高効率化および処理水質の向上のために、オゾン処理と凝集処理を前処理として組み合わせた。高流束条件での安定性、および色度や濁度などの処理水質を実証試験により評価した。

また、凝集に及ぼすオゾン処理の影響は、適切なオゾンの使用により向上し、過剰なオゾンでは低下するという報告⁷⁾や、オゾンにより凝集対象物質の表面荷電が変化するという報告がなされている^{8),9),10)}。そこで本開発では、バッチ試験によりオゾン処理による水質変化とその凝集に及ぼす効果を評価した。

2. 実験装置および方法

2.1. フィールド試験

(1) 実証試験装置概要

a) 芝浦水再生センター

実験では芝浦水再生センターの二次処理水を原水

として用いた。表1に芝浦水再生センターの水質、表2にセンターの概要を示す。

芝浦水再生センターは、国内最大級のオフィス街に位置する。そのため、処理する下水の負荷は昼夜、および平日と週末とで大きく変化し処理に影響を与え

Table 1: Water quality of shibaura reclamation center³⁾

項目	単位	流入水	二次処理水
BOD	mg/L	190	2
COD	mg/L	90	10
総窒素	mg/L	40	16
総りん	mg/L	3.8	0.6

2007年 24時間試験平均値(放流水BOD測定値はATU-BOD法による)

Table 2: Summary of shibaura reclamation center

排除方式	合流式
処理区域	万 m^2
処理能力	万 $\text{m}^3/\text{日}$
雨水貯留槽	m^3

ている。

b) 実証試験装置

図1に下水再生膜ろ過システムの概略図を示す。

原水として用いた二次処理水は、まれに亜硝酸性窒素を含むことがある。亜硝酸性窒素によるオゾン消費の影響で、目的物質との反応にオゾンが不足する可能性があつたため、供試水は、下水二次処理水を生物膜ろ過処理し生物酸化して用いた。

セラミック膜ろ過工程の前にオゾン処理と凝集処理を行った。表3に運転仕様を示す。本実験では、実験設備としてパイロットスケール1系列とベンチスケール2系列とを用いた。

前オゾン処理には滞留時間10分のカラム式接触槽を用いた。この接触槽の吸収効率は80~90%程度であつた。凝集混和槽には、pH調整槽、急速攪拌槽、緩速攪拌槽を設けた。

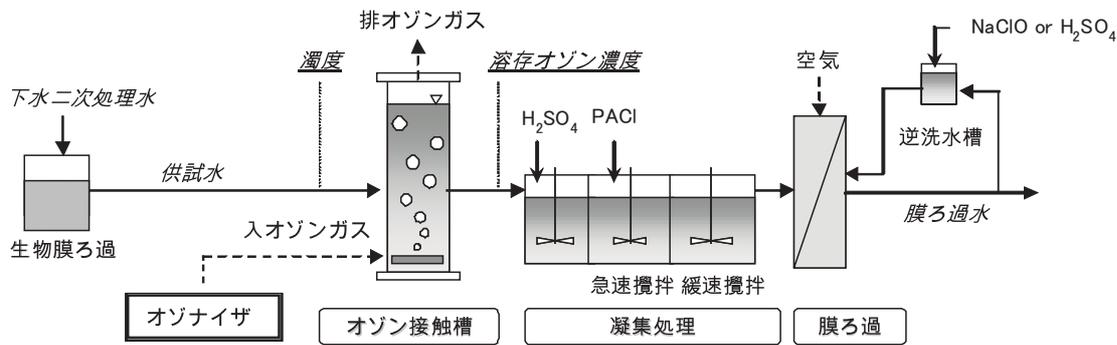


Fig. 1: Schematic diagram of the monolithic ceramic membrane wastewater reclamation system

セラミック膜の逆洗には水と空気を使用した。次亜塩素酸ナトリウムもしくは硫酸による薬品洗浄(CEB)を定期的実施し、CEBが実施されてもなお、膜差圧が回復しない場合は、クエン酸による洗浄を実施した。供試水の濁度およびオゾン接触槽出口の溶存オゾン濃度は連続で計測した。

(2) 実証試験内容

a) オゾン注入制御方式の検討

オゾン注入制御方式として、2つの制御方法を比較検討した。実験条件を表4に示す。実験にはベンチスケール2系列を用いた。Run1ではオゾン注入量一定制御を行い、Run2~4では、オゾン接触槽出口の溶存オゾン濃度(DO₃)がそれぞれ0.25, 0.5, 0.75, 1.0mg/Lとなるようオゾン注入量を制御した(溶存オゾンフィードバック制御)した。実験期間は約30日とし、CEBは次亜塩素酸ナトリウムのみ実施した。

b) 膜ろ過長期運転評価

システムの長期安定性をパイロットスケール機にて評価した。表5に長期運転評価の実験条件を示す。評価は2008年12月から2009年5月にかけて実施し、オゾン注入量は溶存オゾン濃度によりフィードバック制御した。期間中、薬品洗浄周期の影響を評価し、1週間に1回の定期水質分析を行った。

2.2. バッチ試験

オゾン処理による凝集効率への影響をバッチ試験により調査した。実験条件を表6に示す。オゾン処理が供試水中の粒子の特性に影響を与えると仮定し、微粒子カウンター(メタウォーター製)によって粒子個数変化を測定した。金属成分は0.45μmのメンブレンフィルターで溶解性と懸濁性とに分画し、ICP-MSにて測定した。オゾン処理の後にPACによるジャーテストを行い、処理水質を評価した。

Table 3: Specifications of operational condition

		パイロットスケール	ベンチスケール
オゾン処理	接触方式	向流式	
	接触時間, 分	10	
凝集処理	凝集pH	6.3-6.5	
	PAC注入率, mg/L	Approx. 3.6	
	急速攪拌時間, 分	2	
	緩速攪拌時間, 分	2	
膜処理	ろ過方式	内圧式全量膜ろ過	
	流束, m ³ /(m ² ・日)	4	
	物理洗浄周期, h	1.5	
	薬品洗浄種類	次亜塩素酸ナトリウム 硫酸	
	回収率, %	Approx. 98	
	容量, m ³ per day	90	5
膜	材質	セラミック	
	公称孔径, μm	0.1(MF)	
	膜面積, m ²	50	0.4
	寸法	φ180×1.5 mH	φ30×1.0 mH
	モジュール数, 本	1	3

Table 4: Operation parameter for evaluation for the ozone dosage control

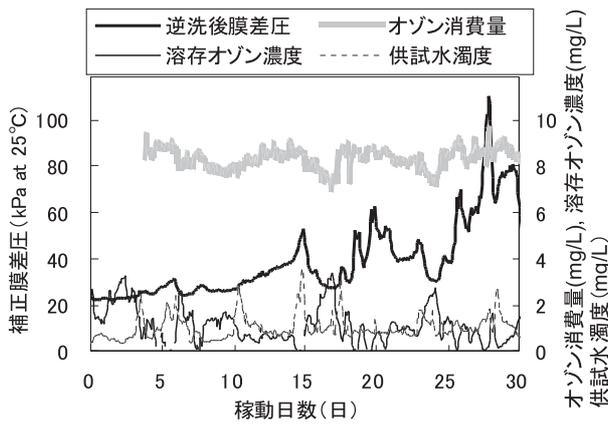
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
オゾン制御方式	一定注入	DO ₃ 濃度一定制御(フィードバック)			
制御値, mg/L	10	0.25	0.5	0.75	1

Table 5: Operation parameters for evaluation of long-term stability

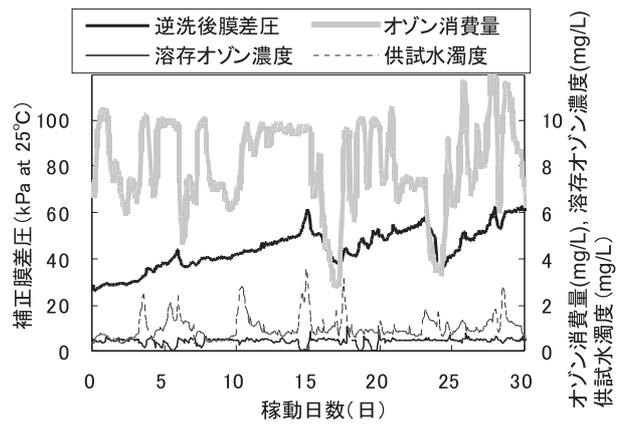
試験期間	08/12	09/01	09/01-03	09/04-05
DO ₃ 濃度制御値, mg/L	0.75	0.5	0.75	
薬品洗浄周期	NaClO 6, 12 h	24h		1 week
	H ₂ SO ₄	Approx. 1回/週		2回/週

Table 6: Operation condition of batch examination

オゾン処理	注入速度, mg /L/min	0, 0.75, 1.5, 3.0
	接触時間, min	10
	容器容量, L	7 (アクリル製)
凝集処理	PAC注入率, mgAl/L	0, 0.5, 1, 2
	pH調整値	6.5
	急速攪拌時間, min	10
	攪拌速度, rpm	150
	静置時間, min	10



(a):Run 1 Constant ozone dosage (10 mg/L)



(b):Run 3 Constant dissolved ozone concentration (0.5 mg/L)

Fig.2: Results of evaluation for the ozone dosage control

3. 実験結果および考察

3.1. オゾン注入制御方式の検討

同一期間に実施した(a)Run1、(b)Run3の結果を図2に示す。

表7にはRun1~5におけるオゾン処理状況および膜差圧上昇速度を示す。

オゾン注入量一定制御では(図2(a)-Run1)、供試水の水質が悪化した場合に膜差圧は顕著に上昇した。一方、溶存オゾン濃度を一定に保つよう制御した場合は(図2(b)-Run3)、急激な膜差圧上昇のない安定した運転が維持でき、かつオゾン注入量一定制御と比較してオゾン消費量が低減された。

また、表7より、溶存オゾンフィードバック制御を行ったほうが長期的に膜差圧上昇を抑制でき、その効果は溶存オゾン濃度制御値に応じて高まっていることがわかる。しかし、Run5では、オゾン注入量一定制御(Run1)よりも高いオゾン消費量となった。

溶存オゾン濃度を一定になるよう制御した場合、オゾン注入量は供試水のオゾン要求量に応じて変化する。溶存オゾンフィードバック制御では、流入水質の変動に対して適切なオゾン注入を行うことで膜ろ過への負荷を低減できたといえる。膜差圧上昇速度、オゾン消費量を総合的に判断し、長期連続試験は溶存オゾン制御値 0.5mg/L、および 0.75mg/L の条件で実施した。

Table7: Summary of filtration and ozonation performance (average) in Runs 1 to 5

	(average)				
	Run 1	Run2	Run3	Run4	Run5
オゾン注入方式	一定注入		DO ₃ 濃度一定		
設定値, mg/L	10	0.25	0.5	0.75	1
膜差圧上昇速度, kPa/日	1.6	1	0.8	0.8	0.7
オゾン消費量, mg/L	8.3	6.1	7.9	8	10.9
オゾン注入量, mg/L	-	7.9	9.6	10	13.5

3.2. 長期連続運転

図3に長期連続運転の結果を示す。

溶存オゾン濃度制御値 0.5-0.75mg/L、凝集剤注入率 3.6mgAl/L の前処理条件で、高い膜ろ過流速 4.0m³/(m²・日)において約半年間の安定連続運転を達成した。ただし、溶存オゾン制御値 0.5mg/L の場合においては、供給水質負荷の増大により、膜差圧が高まる傾向がみられた。

また、次亜塩素酸ナトリウムによる CEB 頻度を段階的に低下させたが、膜差圧の回復には影響がなかった。溶存オゾンを持することで有機物質の分解が十分になされ、オゾンより酸化力の弱い次亜塩素酸ナトリウムの CEB 効果が低下したと考えられる。さらに、稼動 100 日目以降、CEB の主要薬剤を硫酸に変更することによって、本システムはほとんど膜差圧上昇がなく稼動できた。

期間中の水質分析の結果を表8に示す。膜ろ過水の水質は十分に目標値である色度 3 度以下、濁度 1 度以下、大腸菌不検出を満たした。COD_{Mn} はシステム全体で約 50%除去された。色度成分はオゾン処理によって 90%以上分解され、濁度や大腸菌は膜ろ過によって十分に除去できた。

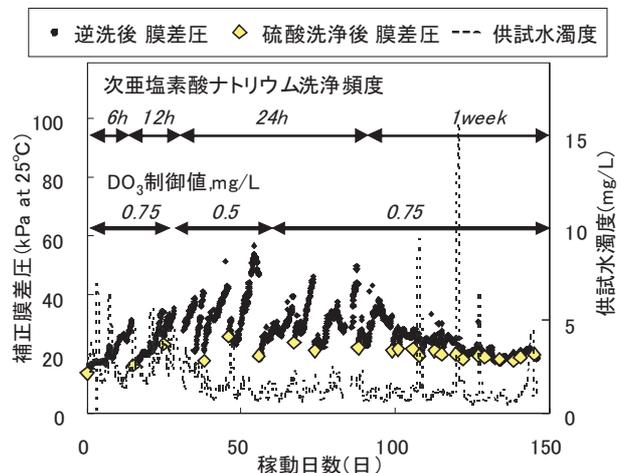


Fig.3: Long-term stability of membrane filtration

Table 8: Results of water quality during pilot-scale long-term run

	供試水			オゾン処理水			膜ろ過水		
	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均
COD _{Mn} , mg/L	11.8	5.3	8.7	8.6	2.1	4.4	5.8	2.1	4.4
BOD, mg/L	11.3	2	3.8	-	-	-	3.3	1.6	2.4
総りん, mg/L	0.54	0.15	0.28	-	-	-	0.05	0.02	0.03
色度, 度	24	2	16	3	<1	2	2	1	<1
濁度, 度	1.9	<0.1	1.3	0.8	<0.1	0.2	0.1	<0.1	<0.1
大腸菌, /100 mL	4.6*10 ³	1.5*10 ²	-	-	-	-	-	-	N.D.

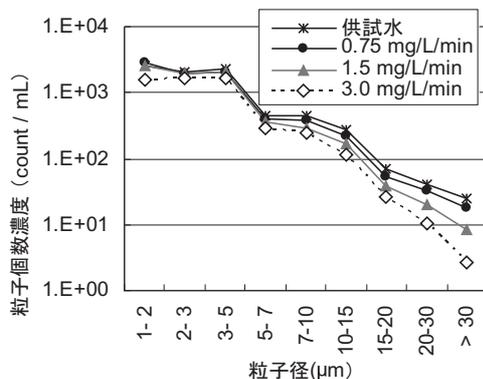
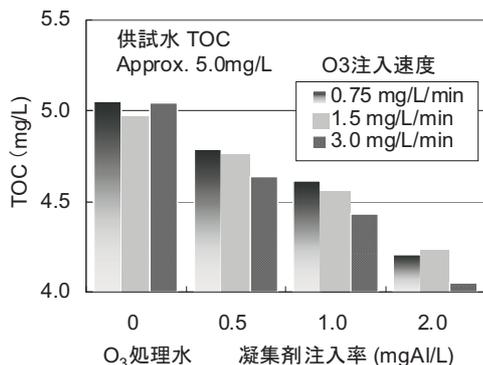
3.3. 凝集に及ぼす前オゾン処理効果

図 4 にオゾン処理による粒子個数変化を示す。

粒子個数はオゾン注入量に応じて減少した。特に 20 μm 以上の粒子においてその傾向は顕著であった。一方、供試水中の金属成分の濃度は低く (Al: 0.02 mg/L, Mn: 0.01 mg/L)、かつ多くは不溶性であり、オゾン処理による溶解は認められなかった。従って、図 4 に示した粒子数の変化は、主に有機物の低分子化と溶解によると判断できる。

図 5 には凝集に及ぼす前オゾン処理効果の一例として、オゾン注入速度、すなわちオゾン注入量と凝集剤注入率に対する TOC 除去量の関係を示す。TOC はオゾン処理のみでは変化しなかったが、同じ凝集剤注入率における TOC の除去量はオゾンの注入量に応じて高くなった。また、本実験の範囲内において、オゾン注入量の増加に伴う凝集効率の低下は認められなかった。

適切な前オゾン処理は凝集効率を向上した。形成さ

**Fig.4:** Changes of particle counts by Ozonation**Fig.5:** Effect to coagulation efficiency by ozonation

れたフロックは低分子の有機物と PAC との結合からなるため密度が高く、膜の透過性および洗浄効率を改善していると推定された。

4. 結論

- 1) 溶存オゾン濃度を一定に保つようにオゾン注入量制御することで、急激な膜差圧上昇のない安定した膜ろ過運転が可能であった。
- 2) 本システムは膜ろ過流束 4.0m³/ (m²・日) の高い流束において約半年間の安定運転を達成し、水質目標を十分に満たした。また、次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄頻度を低減できた。
- 3) TOC はオゾン処理のみでは変化しないが、同一の凝集剤注入量で比較した除去量はオゾン注入量に応じて増加することが確認された。

参考文献

- 1) 東京都下水道局: 平成 19 年度 東京都下水道事業年報(2007)
- 2) 東京都下水道局: 平成 20 年版事業概要(2008)
- 3) 東京都下水道局:HP <http://www.gesui.metro.tokyo.jp>
- 4) Yonekawa H: Development and Application of Ceramic Membrane Systems for Water Purification in Japan, Proceedings of the Japan/Norway Workshop, Membrane Filtration Technology for Water Treatment, pp.15-19 (2002)
- 5) 村田直樹, 青木伸浩, 米川均, 伊藤和徳: 前オゾン処理を適用した凝集セラミック膜ろ過処理, 全国水道研究発表会, pp.214-215(2006)
- 6) Noguchi, M., Suzuki, S., Kato, T. and Kanto, Y: The Study on the Ceramic Membrane Wastewater Reuse System with Pre Ozonation and Coagulation, 6th IWA Specialist Conference on Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability Guiding the growth of water reuse, pp.60(2007)
- 7) 亀井翼, 丹保憲仁, 菊田 恭輔: 凝集に及ぼす前オゾン処理効果, 土木学会年次学術講演会講演概要集第 2 部, Vol.45, pp. 890-891(1990)
- 8) 丹保憲仁: 水処理における凝集機構の基礎的研究(III), 水道協会雑誌, No.365, pp.25-37(1965)
- 9) 田中稔, 蒲池一将, 宗宮功: 丹保憲仁: オゾン処理による水中浮遊粒子の表面性状変化 その 1, 日本オゾン協会年次研究講演会講演集, Vol.7, pp.125-128 (1998)
- 10) 田中稔, 宗宮功: オゾン処理による水中浮遊粒子の表面性状変化 (その 3), Vol.9, pp.16-18 (2000)