

光触媒法による返流水処理（その2）における溶存有機物の挙動

横浜市 ○宮下 茂昭 田邊 孝二

1.はじめに

汚泥処理返流水処理施設処理水は、難分解性 COD 成分が高濃度で残留するため返送先処理場に様々な影響を与えている。本研究では上記処理水に光触媒法（PCP 法：Photocatalytic Process）を適用することにより難分解性 COD 成分等を除去し、高度処理の安定化を図るとともに、公共用水域に直接放流可能な水質が得られるか検証することを目的としている。平成15年度に引き続き、テーブルテスト規模の実験装置を使用して連続処理（反応筒は4筒使用）及び循環処理（反応筒は1筒使用）を行った。本発表ではその結果について有機物の挙動を中心に報告する。

2.実験概要

2.1.平成15年度に引き続き汚泥処理返流水処理施設の処理水を対象とし、テーブルテスト規模の実験装置を使用して光触媒法を適用した処理実験を行った。実験フローは反応筒を4筒使用した連続処理と1筒のみ使用した循環処理実験の2種類行った。また PCP 法の光源は、近紫外線ランプ（A社製 BL ランプ〔以下 ABL と表記〕：主波長 352nm）、低圧紫外線ランプ（A社製及びB社製 UV ランプ〔以下 AUV、BUV と表記〕：主波長 254nm）、真空紫外線ランプ（B社製 VUV ランプ〔以下 BVUV と表記〕：主波長 185nm+254nm）の3種を使用し、処理性能について比較検討を行った。

2.2.上記と同様な内容で、都筑高度処理水の砂ろ過処理水に光触媒法を適用した処理実験を行った。

1) 処理目標

2.1 については東京湾への放流基準 COD20mg/L 以下を安定して達成するために目標水質を 15mg/L 以下と設定した。2.2 については、目標1として東京湾流総計画の長期目標値 COD8mg/L 以下、目標2として都筑高度処理水の砂ろ過水の実績値 6.2mg/L 以下、目標3として滋賀県湖南中部浄化センター超高度処理施設目標値 COD3mg/L 以下と設定した。

2) 実験条件

連続処理実験、循環処理実験の実験条件を表-1、表-2 に示す。光触媒担体は C 社製 HQC51 を使用した。

3) 分析方法

表-3 に分析装置と分析

条件を示す。返流水処理水には構造も分子量も不明確な溶存有機物が多く溶存しており、その全てを測定することは困難である。そのため、返流水処理水に含まれていると考えられている腐植質を測定することにより溶

表-1 連続処理実験の実験条件

調査時期及び調査期間	原水	条件名	実験条件				GFC測定試料		
			使用ランプと反応筒	反応筒数	処理流量 [mL/分]	反応筒HRT[分]		総処理水量[L]	運転日数[日]
一期 (H17.11.29 ~12.27)	高度処理水の砂ろ過水	I CABL	ABL・SUS製	2	30	7.30-6.98	604.8	反応筒 毎14	第2筒の 14日後
		I CAUV	AUV・SUS製			7.17-7.13			
		I CBUV	BUV・SUS製			7.12-7.08			
		I CBVUV	BVUV・SUS製			7.03-7.07			
二期 (H18.1.26 ~2.9)	高度処理水の砂ろ過水	前半 II CABL	ABL・SUS製	ろ過筒+4	30	7.1-6.9-6.9-7.0	302.4	反応筒 毎7	第1筒~ 第4筒の7 日後
		II CAUV	AUV・SUS製			6.9-6.9-6.8-7.0			
		後半 II CABL	ABL・SUS製			7.1-6.9-6.9-7.0			
		II CBUV	BUV・SUS製			6.9-6.9-6.8-7.0			
三期 (H18.2.28 ~3.14)	返流水処理施設処理水	III CABL	ABL・塩ビ製	ろ過筒+4	7.5	22-21.6-21-21	75.6	反応筒 毎7	ろ過筒、 第1筒~ 第4筒の7 日後
		III CBVUV	BVUV・SUS製			28-28-27.8-26.6			

表-2 循環処理実験の実験条件

調査時期及び調査期間	原水	条件名	実験条件				GFC測定試料		
			使用ランプと反応筒	反応筒数	処理流量 [mL/分]	反応筒HRT[分]		総処理水量[L]	運転日数[日]
一期 (H17.11.29 ~12.27)	返流水処理施設処理水	I R7.5	A社BL・塩ビ製反応筒	1	7.5	20	45	14(28)	3日後・ 7日後・ 14日後
		I R15	15		10				
		I R30	30		5				
二期 (H18.1.26 ~2.9)	高度処理水の砂ろ過水	II R15	A社BL・塩ビ製反応筒	1	15	11.3	50	14	3日後・ 7日後・ 14日後
		II R30	30		5.5				
		II R60	60		2.7				
三期 (H18.2.28 ~3.14)	返流水処理施設処理水	III R7.5	B社製 VUV・SUS製反応筒	1	7.5	27.5	50	14	3日後・ 7日後・ 14日後
		III R15	15		13.7				
		III R30	30		6.8				
		III RG15	15		12.8				

存有機物を推定することとした。腐植質の分子分離条件として適しているカラム、溶離液組成及び条件等は、カラムメーカーが腐植質（フルボ酸）の分子分離条件として最適としたもので測定を行った。この最適条件において既知の物質（市販試薬）を分子量標準とし、分子量（Mw）と保持時間（R.T）の関係を表-4のように定めた。検出方法としては、溶存有機物把握として一般的な紫外線吸光法（260nm）及び参考として蛍光強度の測定を行った。測定対象物質が既知の場合には試薬を用いて校正することができるが、腐植質のように未知の場合には試薬を用いて校正することができないため、本調査結果は概ねの分子量分布である。

表-3 分析装置と分析条件

測定試料	孔径0.45 μmメンブレンフィルターでろ過し前処理
カラム	Shodex KW-803 φ8mm×300mm
溶離液	5mM Na ₂ SO ₄ （流速1.0mL/min）
試料注入量	200 μL
HPLC	Hewlett Packard HP1100
検出器	UV検出器G1315A、3D蛍光検出器

表-4 分子量(Mw)と保持時間(R.T)との関係

分画No.	保持時間 [min]	推定分子量	分画No.	保持時間 [min]	推定分子量
1	0.0~7.6	14000以上	7	12.6~13.2	2000~1600
2	7.6~10.3	14000~5000	8	13.2~14.3	1600~1000
3	10.3~10.8	5000~4100	9	14.3~15.4	1000~670
4	10.8~11.2	4100~3500	10	15.4~16.6	670~420
5	11.2~11.8	3500~2800	11	16.6~30.0	420~2
6	11.8~12.6	2800~2000			

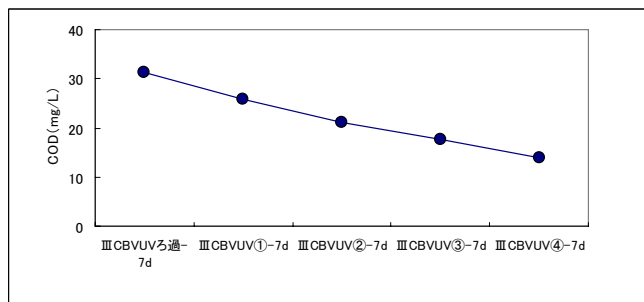
*推定分子量Mw=2.85019exp(-0.3931×R.T)

3.結果と考察

3.1 連続処理実験における有機物量の減少と有機物組成結果

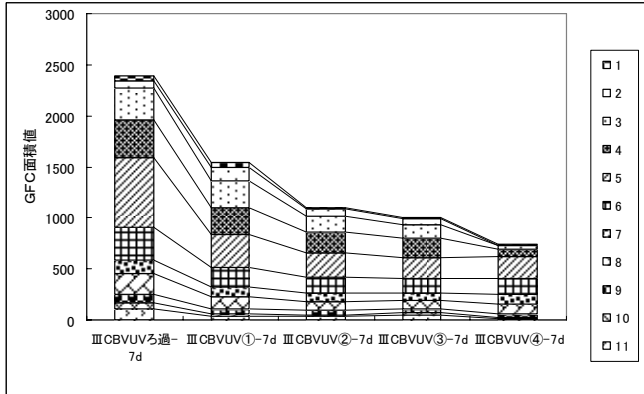
1) 一期実験結果（高度処理水使用）

実験に供した4種類のランプの中で、総面積値の減少分はABL、AUV、BUV、BVUVの順に大きくなっていった。組成比を見ると、総面積値の減少が大きいほど分画No.5の割合が小さくなる傾向が見られた。



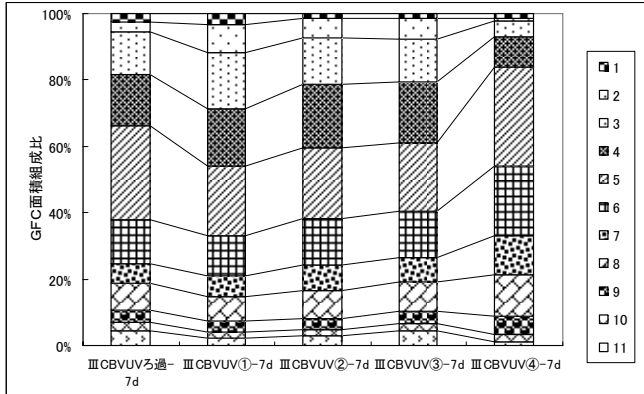
2) 二期実験結果（高度処理水使用）

総面積値で見ると、ABLでは原水と第1筒ではそれほど差は見られず第2筒から第4筒まで減少していく傾向が見られた。AUV、BUVでは第1筒より第4筒まで段階的に減少が見られた。組成比で見るといずれのランプも反応筒段数が増えるにつれて、分画No.2~No.4の割合が大きくなり、No.11が減少する傾向が見られた。



3) 三期実験結果（返流水処理水使用）

図-1に連続処理実験(III CBVUV)での有機物分画結果を示す。総面積値で見ると、ABLは第1筒では減少が見られず、第2筒~第4筒にかけて減少していく傾向が見られた。図-1よりBVUVでは第1筒から減少が見られ反応筒段数が増えるにつれて減少していた。面積値の減少はABLよりBVUVの方が大きいものであった。



3.2 循環処理実験における有機物量の減少と有機物組成結果

1) 一期実験結果（返流水処理水使用）

総面積値を見ると、流量30mL/分及び15mL/分では3日目、7日目の時点では僅かな減少しか見られず14日目で減少が見られた。流量7.5mL/分では処理時間

図-1 連続処理実験(III CBVUV)での有機物分画

の経過とともに減少が見られた。また 14 日目では 3 つの流量条件で総面積値はほぼ同じとなった。組成比で見ると、いずれの流量条件でも分画 No.2, 3 が減少し、No.4 はやや増加した。

2) 二期実験結果 (高度処理水使用)

総面積値を見るといずれの流量条件も処理時間の経過に伴い減少していた。処理時間が同じ場合の流量条件による挙動を見ると、7 日目では流量が多いほど総面積値がやや小さくなる傾向が見られたが、14 日目では流量条件による違いは殆ど見られなくなった。組成比を見ると、分画 No.2~4 の割合が大きく減少していた。

3) 三期実験結果 (返流水処理水使用)

図-2 に循環処理実験 (ⅢR7.5) での有機物分画結果を示す。ガラスビーズを使用したblank条件 (ⅢRG15) では、総面積値を見ると 3 日目の時点でやや減少し、その後大きな減少はなかった。組成比で見ると処理時間が経過するにつれ、分画 No.2、No.3 が増加し、No.4、No.5 が減少していた。尚、blank条件では実験終了時にガラス製内筒管外面に茶色の付着物が確認されており、その影響も考えられた。

4.まとめ

4.1 連続処理実験

1) 高度処理水の砂ろ過水を処理した結果、使用した 4 種類のランプのうち、総面積値は ABL、AUV、BUV、BVUV の順に減少が大きくなっていった。総面積値の変化は、ABL では第 1 筒まではあまり変化が見られず第 2 筒以降に減少が見られた。他のランプでは第 1 筒から減少が見られた。

2) 返流水処理水を処理した結果、総面積値の減少は ABL より BVUV のほうが大きかった。また、組成比を見ると、ABL と BVUV では減少する分画が異なっていた。

4.2 循環処理実験

1) 高度処理水の砂ろ過水を ABL で処理した結果、各処理流量ともに処理日数が長くなるにつれて総面積値が減少する傾向が見られた。組成比を見ると分画 No.2~4 で大きな減少が見られた。

2) 返流水処理水を処理した結果、処理日数が長い方が総面積値の減少は大きく、処理日数が短い場合は処理流量が多い方が総面積値の減少が大きくなる傾向が見られた。組成比は各処理流量とも分画 No.3 の増加と No.5 の減少が見られた。また、紫外線照射のみの処理では総面積値の減少はあまり見られず、光触媒反応の効果が見られた。

問い合わせ先：横浜市環境創造局 環境施設部 水再生水質課 宮下 茂昭

横浜市中区本牧十二天 1-1 TEL045-621-4343 E-Mail:sh00-miyashita@city.yokohama.jp

横浜市資源循環局 適正処理部 資源開発室 田邊 孝二

横浜市保土ヶ谷区狩場町 355 TEL045-742-3713 E-Mail:ko01-tanabe@city.yokohama.jp

