

超高濃度オゾン製造システム

松浦洋航*
和田 昇*

Ultra-high Density Ozone Generation System

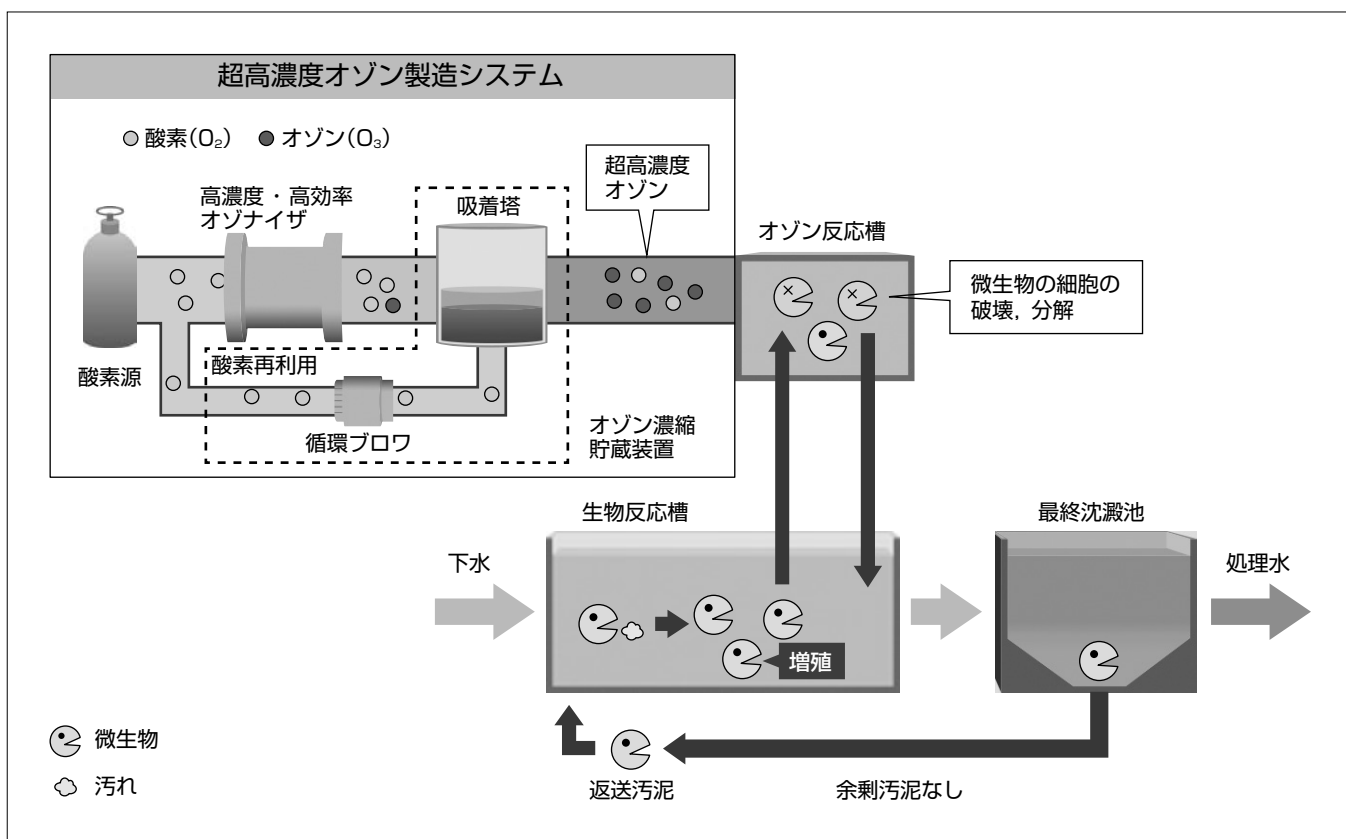
Yoko Matsuura, Noboru Wada

要 旨

有機性物質を含有する廃水処理方法として、活性汚泥法が広く用いられているが、その際に発生する大量の余剰汚泥の廃棄処理が、中国やアジア新興国で大きな社会問題となっている。最終処分場の能力をはるかに超える余剰汚泥の発生によって、焼却処分時の排気ガスや埋立てによる大気汚染及び土壌汚染が深刻化しており、早期対策が必要な状況である。余剰汚泥を減容する施策として、オゾンの酸化作用を利用し、汚泥を微生物によって消化する方法があるが、オゾンの製造コストが大きく、幅広い普及は困難であった。

三菱電機では、これを解決する新たな方法として、当社独自の高濃度・高効率オゾナイザ、及びオゾン濃縮貯蔵装

置を適用した超高濃度オゾン製造システムを開発した。このシステムは、オゾナイザの後段にシリカゲルを充填した吸着塔を導入し、シリカゲルの吸脱着作用によってオゾンを濃縮する。濃縮されたオゾンの濃度は1,600g/Nm³程度に至る。また、オゾン濃縮時に分離された酸素ガスを原料ガスとして再利用することによって、従来のオゾナイザ単独運転時と比較して、ランニングコストを約70%に低減できる。このシステムを用いた汚泥減容プロセスの実現によって、余剰汚泥の減容及び大幅な低コスト化が期待でき、中国やアジア新興国での大気汚染及び最終処理場不足問題の解決に貢献できる。



超高濃度オゾン製造システムの汚泥減容処理への適用

高濃度・高効率オゾナイザで生成したオゾンガスをオゾン濃縮貯蔵装置のシリカゲルを充填した吸着塔で濃縮し、生成した超高濃度のオゾンガスをオゾン反応槽内の汚泥に注入する。その後、オゾンとの反応によって分解した汚泥中の微生物は生物反応槽に返送された後、槽内の別の微生物に分解・消化されることで、槽内の汚泥を減容できる。その結果、最終沈澱池で発生する余剰汚泥がなくなり、廃棄物処理として別途処分する必要がなくなる。

1. ま え が き

有機性物質を含有する廃水処理方法として、微生物の代謝を利用して廃水中の有機物を除去する活性汚泥法が広く用いられている。活性汚泥法では、廃水処理に伴い活性汚泥が増殖して大量の余剰汚泥が発生するため、これを産業廃棄物として廃水処理系外へと引き抜き、処分する必要がある。一般的に発生した余剰汚泥は、**図1**のように、引き抜いた汚泥を脱水した後、埋立て、又は焼却処分されている。しかしながら、中国やアジア新興国では、社会経済の発展及び下水道普及率の向上などによって、発生する余剰汚泥量に対する最終処分場の処理能力は大きく不足しており、大きな社会問題となっている⁽¹⁾。また、余剰汚泥の焼却時の排気ガス、埋立地への輸送や露天での積み置きによる大気汚染や土壌汚染が深刻化しており、余剰汚泥の減容が急務となっている。

余剰汚泥を減容する方法として、高い酸化作用を持つオゾンを利用した減容方法が考案されている⁽²⁾。この方法では、廃水処理系内の活性汚泥の一部をオゾンの酸化作用によって処理することで汚泥の生分解性を高める。それを再び廃水処理系に戻すことによって、汚泥中の有機物をすみやかに酸化分解し、余剰汚泥量の減容を実現する。しかしながら、オゾンを用いた汚泥の減容プロセスでは、オゾンが発生するオゾナイザのランニングコストが大きく、埋立てや焼却といった現行の方式と比べ、コスト競争力が低いという課題があった。

当社のオゾナイザは、誘電体バリア放電を用いて酸素ガスからオゾンガスを生成する。放電式オゾナイザのランニングコストは、放電による電力コストと原料である酸素ガスのコストの大きく2種類に分けられる。オゾナイザのランニングコストが大きい原因として、次の2点が挙げられる。第1に、一般的なオゾナイザの発生効率はおおよそ10kW/kg-O₃であるため、オゾン生成に必要な放電電力コストが大きい点である。第2に、オゾナイザの発生濃度は200g/Nm³程度であるため、原料酸素の約9割がオゾンになることなく、酸素ガスのまま排気されている点である。

余剰汚泥の廃棄が必要なくなるオゾンによる汚泥減容方

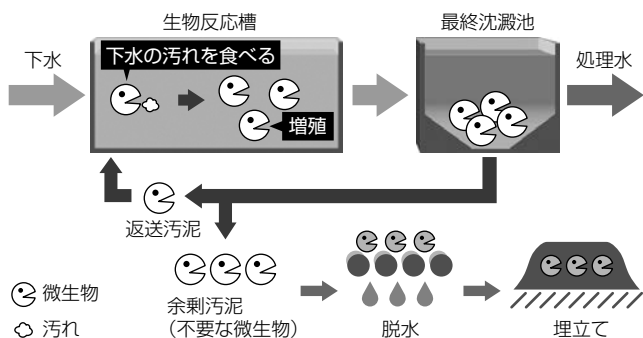


図1. 活性汚泥法の処理フロー

式の普及には、これらの問題を解決し、オゾン製造でのランニングコストを大幅に低減する必要がある。当社は、これを解決する新たな方法として、独自の高濃度・高効率オゾナイザとオゾン濃縮貯蔵装置によって構成される超高濃度オゾン製造システムを開発した。このシステムの適用によって、汚泥減容の大幅な低コスト化が期待でき、中国やアジア新興国での大気汚染及び最終処理場不足問題の解決に貢献できる。

2. 超高濃度オゾン製造システムの構成

図2に、超高濃度オゾン製造システム全体の構成を示す。酸素源から入力された酸素ガスを原料にして、高濃度・高効率オゾナイザが放電によって高濃度オゾンガスを発生させる。発生したオゾンガスは、オゾン濃縮貯蔵装置で超高濃度に濃縮され、供給対象に輸送される構成となっている。

3. 高濃度・高効率オゾナイザ

この章では、超高濃度オゾン製造システムに適用する高濃度・高効率オゾナイザについて述べる。

近年、当社独自の技術である高ガス圧力・短ギャップ放電技術⁽³⁾によって、**図3**のようにオゾン発生の高濃度・高効率化が実現されている。これは、ガス圧力を高く、かつ放電空間の放電ギャップ長を短くすることによって、放電空間の換算電界強度を増加させ、生成したオゾンの分解作用を低減させたことに起因する。

図4に、当社オゾナイザのオゾン濃度に対するランニングコストの変化を示す⁽⁴⁾。オゾナイザのランニングコストには、電力コストと原料ガスコストの兼ね合いからコストミニマムを示すオゾン濃度が存在する。高濃度型オゾナイザでは、図のように従来型と同じ消費電力で高濃度のオゾ

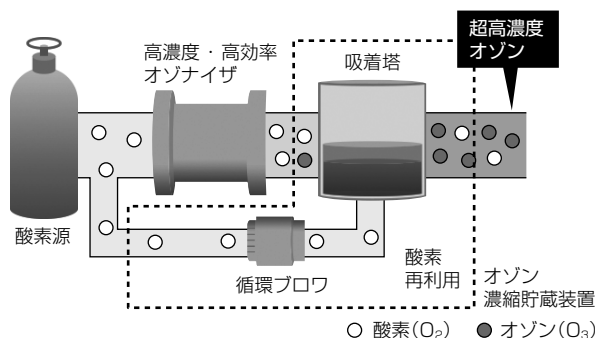


図2. 超高濃度オゾン製造システム全体の構成

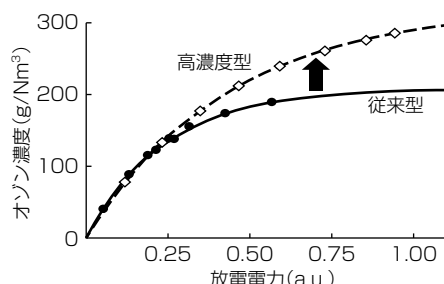


図3. 放電電力に対する発生オゾン濃度の関係

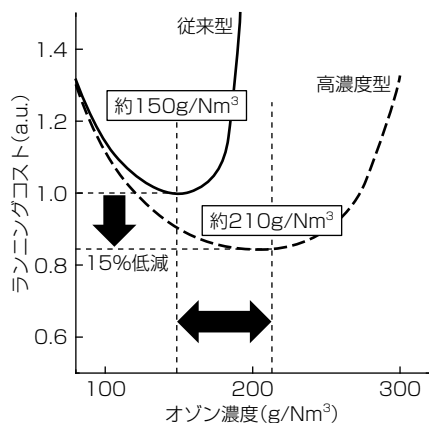


図4. 発生オゾン濃度に対するランニングコスト

ンを発生可能であるため、従来型に比べてランニングコストを低減できる。また、従来型がオゾン濃度150g/Nm³で最も効率的であるのに対し、高濃度型オゾナイザは従来型よりも高濃度である210g/Nm³でランニングコスト極小となる。コストミニマムとなるオゾン濃度での運転では、従来型と比べて約15%のランニングコスト低減を実現している。

4. オゾン濃縮貯蔵装置

この章では、オゾン濃縮の原理、オゾン濃縮貯蔵装置の動作及び装置適用の利点について述べる。

4.1 オゾン濃縮の原理

オゾンの濃縮には、シリカゲルの吸脱着作用を利用する。シリカゲルは二酸化ケイ素の微粒子が緻密に集まって微細な孔(あな)を形成しており、その表面には化学吸着によって極性分子を選択的に吸着する性質を持つシラノール基を無数に持つ。オゾナイザから出力されるガスの主成分は酸素分子とオゾン分子であり、折れ線構造であるオゾン分子だけ極性を持っている。そのため、オゾナイザの後段にシリカゲルを充填した吸着塔を設置することによって、オゾン分子を選択的に吸着させることができる。また、吸着後にシリカゲルを減圧すると、吸着力の低い酸素分子が優先的に脱着されるため、オゾン濃度を更に向上させることができる。

4.2 オゾン濃縮貯蔵装置の動作

次に、図5を用いてオゾン濃縮貯蔵装置の動作について述べる。①の吸着工程では、吸着塔内に充填されたシリカゲルの酸素よりもオゾンを選択的に吸着しやすい特性を利用し、シリカゲルにオゾンを選択的に吸着させる。その際、シリカゲルに吸着されずに吸着塔を通過した酸素は、吸着塔後段に備えた循環ブロウによってオゾナイザの前段に入力され、再び原料ガスとしてリサイクルされる。②の酸素脱着工程では、正圧状態でオゾナイザ出力ガスが吸着された吸着塔を吸引手段によって減圧し、酸素を優先的に脱着する。これによって、シリカゲルに吸着されたオゾンは超高濃度に濃

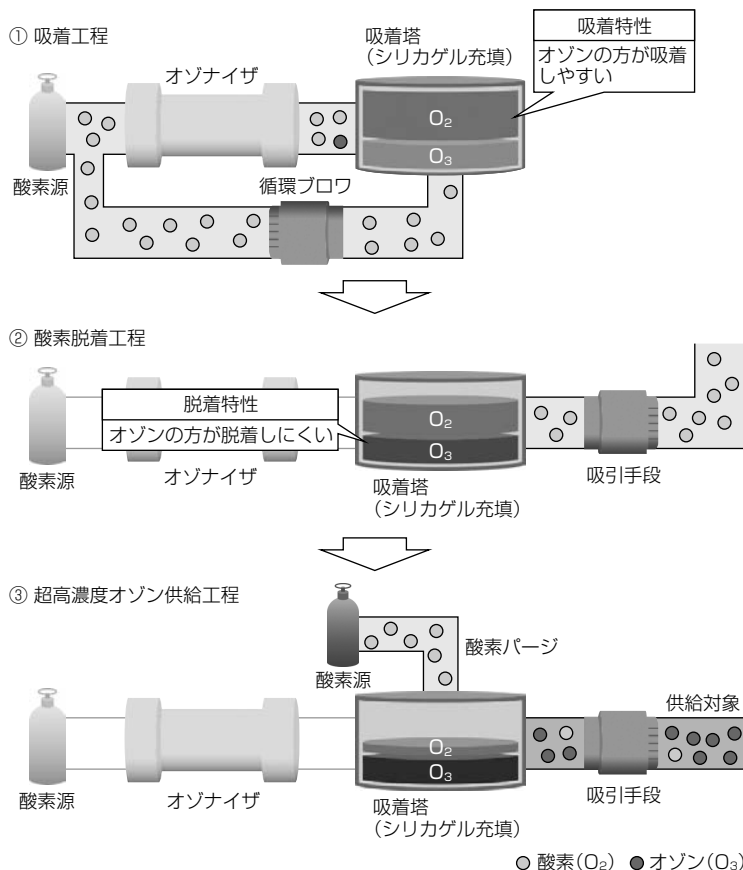


図5. オゾン濃縮貯蔵装置の動作フロー

縮される。③の超高濃度オゾン供給工程では、酸素パージによるガス置換によってオゾンの脱着を促進し、対象に向けて超高濃度オゾンガスを供給する。

4.3 オゾン濃縮貯蔵装置適用の利点

オゾン濃縮貯蔵装置を適用する最大の利点は、酸素リサイクルによって酸素コストを大幅に低減できる点にある。先に述べたとおり、従来のオゾナイザ単独での汚泥処理では、無効消費される酸素の割合が約9割であった。しかし、シリカゲルによるオゾン濃縮によって、例えば、汚泥に供給するオゾン濃度を1,000g/Nm³程度まで向上させた場合、無効消費される酸素の割合を5割に低減できる。そのため、同量のオゾンを供給する場合、オゾン濃縮貯蔵装置の利用によって、酸素コストを従来比20%と大幅に低減でき、低コストでの運転が可能になる。

5. 超高濃度オゾンの高効率発生技術

この章では、先に述べたオゾン発生技術、及びオゾン濃縮貯蔵技術を駆使した超高濃度オゾンの高効率発生技術について述べる。

先に述べたとおり、高濃度・高効率オゾナイザは、当社独自の技術によって、コストミニマムとなるオゾン濃度での運転でランニングコストを従来比15%低減させるだけでなく、オゾン濃度を従来の150g/Nm³から210g/Nm³に向上させることにも成功している。この高濃度オゾンの高

効率発生は、オゾン濃縮貯蔵技術と組み合わせることによって、更なる相乗効果をもたらす。

5.1 超高濃度オゾン製造システムの出カオゾンの高濃度化

図6に、オゾン濃縮貯蔵装置の酸素脱着工程での吸着塔内圧力と出力オゾン濃度の関係を示す。吸着工程で、オゾン濃縮貯蔵装置に入力するオゾン濃度の増加によって、出力オゾン濃度の圧力依存性が大きく変化することが確認できる。同圧力で比較すると、高濃度型オゾナイザを使用した場合、従来型使用と比べて出力オゾン濃度は約1.4倍に向上し、1,600g/Nm³まで出力可能となる。

この原因として、吸着平衡時のオゾン被覆率 θ_A が向上したことが挙げられる。A, Bの2成分混合気体の競合吸着で、それぞれの成分による吸着剤のオゾン被覆率を θ_A, θ_B とすると、A成分の吸着速度 v_{aA} 及び脱着速度 v_{dA} は次の式で表される。

$$v_{aA} = k_{aA}(1 - \theta_A - \theta_B)p_A \dots\dots\dots (1)$$

$$v_{dA} = k_{dA} \theta_A \dots\dots\dots (2)$$

ここでの k_{aA} はA成分の吸着速度定数、 k_{dA} はA成分の脱着速度定数、及び p_A はA成分の分圧を表している。

B成分の吸着速度 v_{aB} 及び脱着速度 v_{dB} でも同様に表される。

$$v_{aB} = k_{aB}(1 - \theta_A - \theta_B)p_B \dots\dots\dots (3)$$

$$v_{dB} = k_{dB} \theta_B \dots\dots\dots (4)$$

ここでの k_{aB} はB成分の吸着速度定数、 k_{dB} はB成分の脱着速度定数、及び p_B はB成分の分圧を表している。

A成分及びB成分の分配平衡定数を

$$K_A = k_{aA}/k_{dA} \dots\dots\dots (5)$$

$$K_B = k_{aB}/k_{dB} \dots\dots\dots (6)$$

とすると、吸着平衡状態でのA成分のオゾン被覆率 θ_A は、式(1)～式(6)から次の式で表される。

$$\theta_A = (K_A \cdot p_A) / (1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B) \dots\dots\dots (7)$$

混合気体の吸着に拡張した式(7)は、Markham-Benton式⁽⁵⁾と呼ばれる。

A成分をオゾン、B成分を酸素とすると、吸着実験⁽⁶⁾によって分配平衡定数 K_A 及び K_B は次のように算出される。

$$K_A = 0.000293 \exp(819/T) \dots\dots\dots (8)$$

$$K_B = 0.0000243 \exp(611/T) \dots\dots\dots (9)$$

ここでの T は吸着温度を表している。

導出された K_A 及び K_B を用いることによって、高濃度型オゾナイザ(入力オゾン濃度210g/Nm³)の吸着平衡時でのオゾンの被覆率 θ_A は40.3%、従来型オゾナイザ(入力オゾン濃度150g/Nm³)では33.4%と算出される。吸着平衡時のオゾン被覆率が増加することによって、シリカゲル表面でのオゾンの絶対濃度が向上するため、酸素脱着工程での減圧時でも従来型と比べて高濃度になると考えられる。

5.2 超高濃度オゾン製造システムの高効率化

高濃度・高効率オゾナイザの適用によって、オゾン濃縮貯蔵装置に対して、より高濃度のオゾンを供給できることか

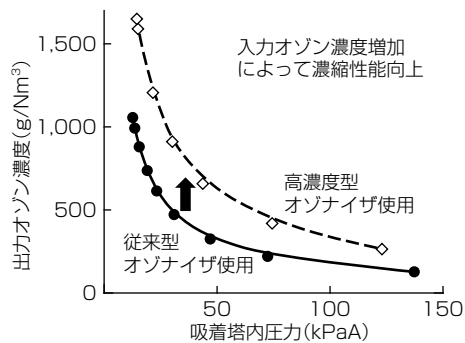


図6. 濃縮オゾン脱着特性の入カオゾン濃度依存性

ら、オゾナイザで消費される酸素量の更なる低減が期待できる。オゾナイザ単独での運転と比較して、従来型オゾナイザを適用(入力オゾン濃度：150g/Nm³、出力オゾン濃度：約1,000g/Nm³)した場合でも酸素コストは20%まで低減できる。高濃度型オゾナイザを適用(入力オゾン濃度：210g/Nm³、出力オゾン濃度：約1,600g/Nm³)した場合には12.5%と極めて大幅な低減が実現できる。超高濃度オゾン製造システム全体での試算によると、高濃度・高効率オゾナイザとオゾン濃縮貯蔵装置を適用することによって、オゾナイザ単独運転時と比較してランニングコストを約70%まで低減可能と見込める。

6. む す び

当社独自のオゾン発生技術とオゾン濃縮貯蔵技術を駆使した超高濃度オゾン製造システムを開発し、そのランニングコストを大幅に低減することに成功した。従来、コスト面が導入への大きなハードルであったオゾンによる余剰汚泥の減容プロセスに超高濃度オゾンを利用することによって、中国やアジア新興国での大気汚染及び最終処理場不足問題の解決が期待できる。

参 考 文 献

- (1) 高岡昌輝：中国の廃棄物及び汚泥について、環境衛生工学研究, 29, No.1, 10~14 (2015)
- (2) 神谷俊行：オゾン適用による下水処理の高度化に関する研究, 大阪大学大学院博士論文 (2003)
- (3) Kitayama, J., et al.: Theoretical and experimental study on ozone generation characteristics of an ozone-fed ozone generator in silent discharge, Journal of Physics. Series D: Applied Physics, 30, 2453~2460 (1997)
- (4) 和田 昇, ほか：円筒多管式短ギャップ高濃度オゾン発生器, 三菱電機技報, 81, No.6, 429~432 (2007)
- (5) Markham, E. C., et al.: THE ADSORPTION OF GAS MIXTURES BY SILICA, Journal of the American Chemical Society, 53, No.2, 497~507 (1931)
- (6) 太田幸治, ほか：シリカゲル濃縮による超高濃度オゾンの発生, 電気学会放電研究会, 49~52 (2014)