

(24) 酸性条件下のオゾン反応による汚泥減量処理の効率化

**Acidic conditions minimize ozone dose on an activated sludge process
without excess sludge production**

安井英斉* 柴田雅秀* 深瀬哲朗*

Hidehiko YASUI, Masahide SHIBATA, Testurou FUKASE

ABSTRACT: The optimal conditions for ozonation stage were studied to minimize ozone consumption for an activated sludge process which produces no excess-sludge by means of ozone and biological treatments. The ozonated sludge was well decomposed biologically corresponding to increase of ozone dose. The minimum ozone doses to attain the operation without excess sludge withdrawal were influenced by pH condition at the ozonation stage. Ozonation under lower pH condition minimizes its ozone dose, whereas the addition of H_2O_2 was negative. At the BOD loading rate of $1.0 \text{ kg/m}^3/\text{day}$, MLSS concentrations were kept constant at $4,000 \text{ mg/L}$ for over 40 days of operation without excess sludge withdrawal, when 30% of the biomass in the aeration tank was ozonated daily at pH 3 with the ozone dose of $0.015 \text{ gO}_3/\text{gSS}$. The operation resulted that the ozone consumption was $0.05 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ on the basis of sludge to be eliminated, which is one-thirds compared to that of an operation at the ozonation without pH control. The effluent water quality was indicated almost the same level as that of a conventional activated sludge treatment.

KEYWORDS: activated sludge treatment, excess sludge, ozone, pH, sludge treatment

1 はじめに

筆者らはオゾン処理と生物処理を組み合わせた余剰汚泥の発生しない活性汚泥処理プロセス(以下、本プロセスと記す)の開発を進めており、既報では各種の排水への適用性、実機運転による余剰汚泥の発生しない運転の実証、等について報告した^{1) 2)}。

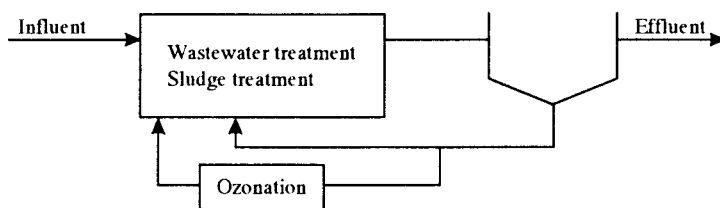


Fig. 1 A schematic diagram of the excess-sludgeless treatment

* 栗田工業株式会社 技術開発センター(Kurita Water Industries LTD. Corporate Research & Development Center)

本プロセスはFig. 1に示すように、活性汚泥の一定量を返送汚泥ラインあるいは曝気槽から引き抜き、オゾンと反応させた後に曝気槽へ循環返送する。オゾン処理された汚泥は生物分解されやすい物質に転換し、曝気槽内で生物的に分解される。ここで、汚泥を生物分解されやすい物質に転換するためには、処理汚泥重量あたり $0.05 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ 程度のオゾンを反応させる必要がある³⁾。

オゾン処理汚泥が曝気槽内で生物的に無機化される割合は $30\sim35\%$ であることから³⁾、循環返送されるオゾン処理汚泥量を原水から生成する汚泥量に対して約 3 倍量に設定すれば、汚泥の無機化量と原水から生成する汚泥量が釣り合うため、余剰汚泥は発生しない。従って、本プロセスでは原水から生成した汚泥量あたり $0.15 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ 程度のオゾン投入が必要とされる¹⁾。

一方、オゾンは比較的高価な酸化剤であることから、オゾンの必要量を低減するための改善検討が広くおこなわれている。代表的な処理方法としてオゾン処理時に H_2O_2 を添加した促進酸化処理^{4) 5) 6)}や、pH を酸性側に調節したパルプ漂白処理が知られている⁷⁾。促進酸化処理ではオゾン分子から解離した OH ラジカルの高い反応性を利用し、難分解性有機物は効率的に分解される。OH ラジカルの反応速度定数はオゾン分子と比較して数オーダー高く、基質特異性が非常に低いといわれている⁸⁾。しかし、パルプ漂白処理では逆に OH ラジカルの生成を抑制した方が良好な処理結果が得られると報告されており、この理由は酸性側の反応ではリグニンの分解が選択的に進むためと説明されている⁹⁾。すなわち、リグニンの基本骨格であるポリフェノールは、 π 電子を含むため、本来オゾンに酸化されやすい性質をもつ。しかし、OH ラジカルは基質特異性が低いことからポリフェノールのみならずセルロースとも反応が進む。従って、OH ラジカルの生成を抑制しない場合にはセルロースの分解反応も同時に進み¹⁰⁾、結果としてオゾンの必要量が増加することになると考えられている。

本プロセスのオゾン量を低減するためには、汚泥中の生分解されにくい成分にオゾンが選択的に反応するように処理条件を調整することが重要と考えられる。しかし以上述べたように、オゾンと有機物の反応は複雑であり、OH ラジカルを一例としても、生成が望ましい反応あるいは全く逆に抑制の必要がある反応がある。汚泥の成分は多様であるため、酸化力が強い反面でさまざまな成分と反応する OH ラジカルが本プロセスの処理に有利に働くか明かでない。そこで本論文では、pH 条件を変えたオゾン処理ならびに H_2O_2 を添加したオゾン処理を用いた連続実験をおこなった。この結果をもとにこれらのオゾン処理が汚泥減量効果に及ぼす影響を検討し、より効率的なオゾン処理条件を求めた。

2 実験方法

2.1 連続実験装置および排水組成

連続実験はペプトンと酵母エキスを BOD 源とした合成排水を用いて、原則として 40 日間以上の運転をおこなった。合成排水の組成をTable 1に、装置の概略図をFig. 2に示す。

生物処理は 2L 容の曝気槽を用い、 $1.0 \text{ kg/m}^3/\text{day}$ の BOD 槽負荷で室温下の連続運転をおこなった。曝気槽内の pH は pH 計により 7.0 ± 0.1 に制御した。これらの実験では特に記載しない限り余剰汚泥の引抜きはおこなわず、曝気槽保有汚泥量の 30% を毎日オゾン処理した。また、対照実験としてオゾン処理をおこなわない通常の活性

汚泥処理を用いた run も併せておこなった。ここでは余剰汚泥として曝気槽保有汚泥の 10%を毎日引き抜き MLSS 濃度を調節した。

オゾン処理に用いる汚泥は連続的に曝気槽から引き抜き、一日に一回の頻度で回分的にオゾン処理をおこなった。オゾン処理された汚泥は変質を防ぐために 4℃に保冷し、連続的に曝気槽へ返送した。

Table 1 Component of Synthetic Wastewater	
Peptone 250mg/L	Yeast extract: 250mg/L
BOD: 340mg/L	TOC: 200mg/L

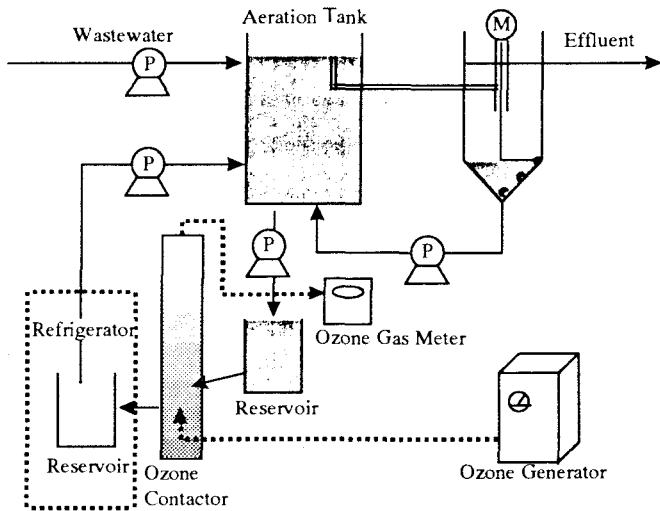


Fig. 2 The experimental apparatus

2.2 汚泥のオゾン処理条件

Table 2 Experimental conditions of the ozonation stage

run No.	Ozone dose (gO ₃ /gSS)	pH at ozonation stage (-)	run No.	Ozone dose (gO ₃ /gSS)	pH at ozonation stage (-)
run1	0.01	7	run8	0.005	3
	(with addition of 0.05gH ₂ O ₂ /gSS)		run9*	0.003	2
run2	0.01	7	run10	0.05	7
run3	0.01	5	run11	0.03	7
run4	0.01	4	run12	0.02	7
run5	0.01	3	run13*	nil	1
run6	0.02	3	run14*	control experiment	
run7	0.008	3		(conventional activated sludge treatment)	

* with excess sludge withdrawal

オゾン処理は径 25 mm、高さ 2 m の PVC 管を反応装置とし、オゾンガスを下部から注入しておこなった。オゾンガスの濃度と流量はそれぞれ 30 mg/L、100 mL/min とした。反応したオゾン量は PVC 管の入口と出口のオゾン

ガスの濃度差を連続的に測定することによって求めた。ここでオゾン処理のパラメーターとして、オゾン反応率(gO_3/gSS)をオゾン処理汚泥量(gSS)に対する反応したオゾン量(gO_3)の比と定義し、その日の MLSS 濃度の値をもとに所定のオゾン反応率になるようオゾン処理をおこなった。各連続実験におけるオゾン処理条件を Table 2 に示す。

各連続実験ではオゾン反応率をそれぞれ $0 \sim 0.05 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ の各段階で設定した。pH は硫酸によって $2 \sim 7$ の各段階に調整した。オゾン処理後の汚泥の pH は処理前の値より $0.2 \sim 0.4$ 程度わずかに増加しており、これは NaOH により直ちに 7 に中和して保冷した。 H_2O_2 を添加してオゾン処理をおこなった実験では、オゾン処理時に H_2O_2 を処理汚泥重量あたり $0.05 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gSS}$ の割合になるように連続的に添加し、 $0.01 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ のオゾン反応率で処理をおこなった。

2.3 測定及び分析方法

汚泥濃度は下水試験方法¹¹⁾に準じて求めた。MLSS 濃度と処理水 SS 濃度の測定ではそれぞれ 5 mL 、 $200 \sim 500 \text{ mL}$ のサンプルを用いた。

連続実験期間中に発生した汚泥量は、(1)処理水 SS 流出量、(2)汚泥引き抜き量、(3)曝気槽内の汚泥量の変化、の値を集計することで得た。汚泥発生率は実験期間中に除去された原水 TOC 量に対する発生汚泥量の比(gSS/gTOC)と定義した。

回分実験では、合成排水により SRT が 10 日で馴用した汚泥を用いてオゾン処理をおこなった。白色度の測定では、pH をあらかじめりん酸と NaOH により $3 \sim 11$ に調成した $4,000 \text{ mg/L}$ の汚泥を、 $0.05 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ のオゾン反応率で処理をおこなった。これらの処理液 50 mL を 47 mm 径のガラスフィルター上で真空乾燥させたものを Hunter 白色度計を用いて白色度を測定した。生菌数は、ペプトン $1,000 \text{ mg/L}$ 、酵母エキス 300 mg/L 、pH7 の寒天培地を用い、 30°C で一週間培養をおこなった希釈平板法によって計測した。

3 実験結果

3.1 H_2O_2 の添加による効果

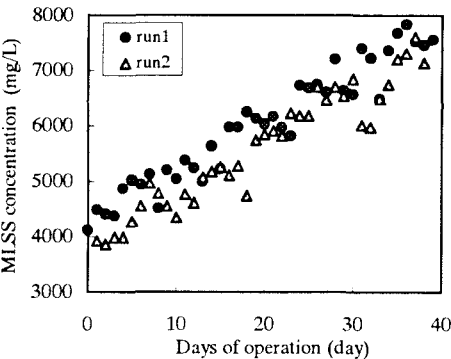


Fig. 3 The trend of MLSS concentration with and without H_2O_2 addition at ozonation stage

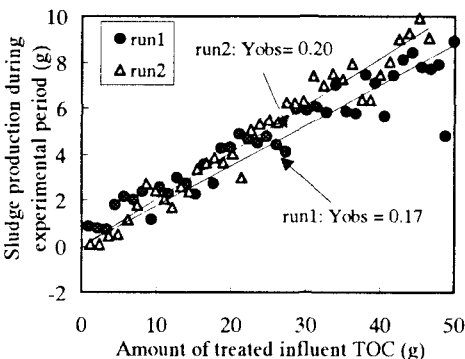


Fig. 4 The sludge yield with and without H_2O_2 addition at ozonation stage

H_2O_2 を添加してオゾン処理をおこなった run1 を同一条件で H_2O_2 を添加せずにオゾン処理をおこなった run2 と比較した。両者の MLSS 濃度の経過を Fig. 3、汚泥発生率(Y_{obs})を Fig. 4 にそれぞれ示す。

run1, run2 ともに MLSS 濃度は初発の 4,000 mg/L から徐々に増加し、40 日後には約 8,000 mg/L に至った。この時の汚泥発生率は run1 では 0.17 gSS/gTOC、run2 では 0.20 gSS/gTOC と計算された。両者の汚泥発生率に大きな違いはなく、 H_2O_2 の添加によって汚泥発生率が著しく低下することは認められなかった。

3.2 オゾン処理における pH 条件の影響

次にオゾン処理時の pH を 7~3 のもとでおこなった run2~run5 の MLSS 濃度の経過を Fig. 5 に示す。run3 および run4 では MLSS 濃度の増加速度は run2 よりもやや低い傾向がみられた。これらの run では 20 日目頃より汚泥がバルキングしたため、その後の運転を停止した。run5 では MLSS 濃度の増加が最も緩やかであり、40 日目の MLSS 濃度は初発濃度よりも 700 mg/L 程度高い 5,500mg/L に留まった。このように MLSS 濃度の増加速度はオゾン処理時の pH の値によって異なり、より酸性域でオゾン処理をおこなった run ほど MLSS 濃度の増加が抑制される傾向が得られた。

これらの run の汚泥発生率を求めた結果を Fig. 6 に示す。汚泥発生率はオゾン処理時の pH が 3 であった run5 が最も低くなり、0.05 gSS/gTOC の値が得られ、pH が 7 でオゾン処理をおこなった run 2 の場合よりもその値は 1/4 に低下した。一方、pH が 5 および 4 の処理による run3 と run4 の汚泥発生率はそれぞれ、0.19, 0.18 gSS/gTOC となり、pH に応じて汚泥発生率は低くなる傾向がみられたものの run5 と比べて 3 倍以上の汚泥が発生した。

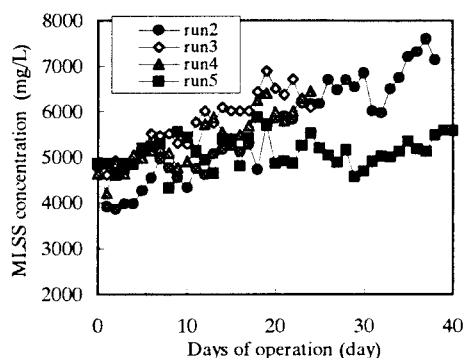


Fig. 5 The influence of pH on sludge elimination

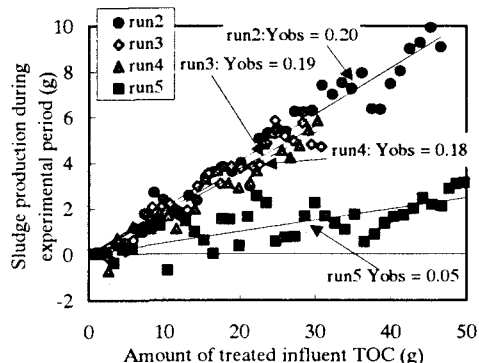


Fig. 6 The reduction of sludge yield (Ozone dose 0.01 gO_3/gSS)

これらの結果から酸性下のオゾン処理によって汚泥の減量化が促進され、特に pH が 3 の条件ではその度合いが著しく高くなることが明かとなった。この効果は H_2O_2 の添加ではなく酸性下のオゾン処理でみられたことから、OH ラジカルの反応は汚泥の減量化をほとんど促進していないものと考えられる。この点は促進酸化処理の効果よりもパルブ漂白処理の効果に近い。この理由は明確でないが、本実験条件では OH ラジカルの反応よりもむしろオゾン分子の反応の方が汚泥の生分解性を向上させていると考えることで説明できる。

3.3 オゾン反応率と pH 条件が汚泥発生率に与える影響

オゾン処理を酸性下でおこなうことが本プロセスの効率化につながると考えられたため、オゾン処理時の pH とオゾン反応率を変えた連続実験をおこない、それぞれの処理における汚泥の減量効果を比較した。

オゾン処理時の pH を 3 でおこなった各 run の MLSS 濃度の経過を Fig. 7 に示す。0.02 gO₃/gSS のオゾン反応率で運転された run6 では MLSS 濃度が 4,000 mg/L 前後の一定値を示したのに対し、低反応率であった他の run では MLSS 濃度は次第に増加する傾向を示した。特にオゾン反応率が 0.008 gO₃/gSS 以下の反応率であった run7 および run8 では実験後半から MLSS 濃度の増加が著しくなった。

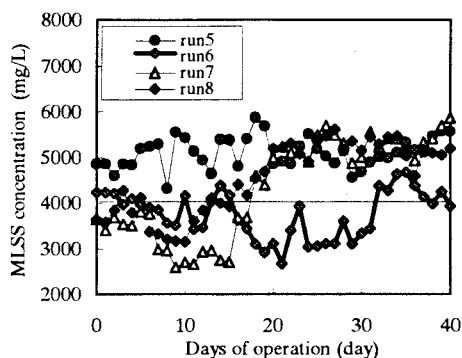


Fig. 7 Influence of ozone dose at pH 3

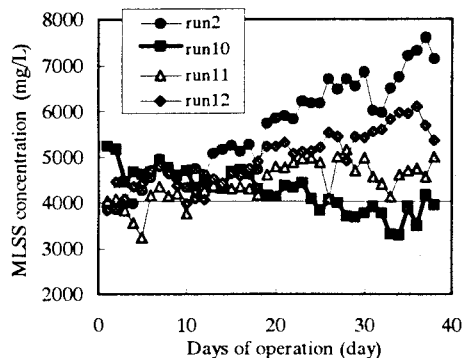


Fig. 8 Influence of ozone dose at pH 7

pH を 7 でオゾン処理をした各 run の MLSS 濃度の経過を Fig. 8 に示す。pH が 3 の結果と同様にオゾン反応率を高くした run ほど MLSS 濃度の増加は抑制された。しかし MLSS 濃度を一定値を保つために必要なオゾン反応率の値は、pH が 3 の処理の場合では 0.02 gO₃/gSS で充分であったのに対して pH が 7 の場合では 0.05 gO₃/gSS となり、明かな差がみられた。すなわち、pH が 3 で処理された時には MLSS 濃度は 0.02 gO₃/gSS の反応率で増加しなかったのに対し、pH を 7 で処理した場合には run11, run12 にみられるように MLSS 濃度は次第に増加した。この pH 条件で MLSS 濃度が一定値になるには run10 のように 0.05 gO₃/gSS のオゾン反応率が必要であった。

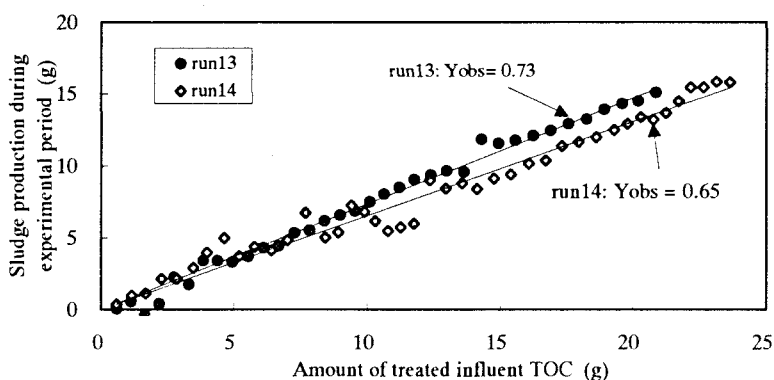


Fig. 9 The effect of acid treatment without ozone dose on sludge production

次にオゾンを追加せず pH を下げて同一条件の運転をおこなった run13 の汚泥発生率を対照の run14 と比較し

た結果をFig. 9に示す。run13, run14 ではそれぞれ 0.73 gSS/gTOC, 0.65 gSS/gTOC の値が得られ、汚泥発生率はほぼ同様の値であった。従って、pHを下げてだけの処理では汚泥を減量することができず、オゾン反応が必須条件であることがわかった。

以上の結果から汚泥発生率は、(1) オゾン処理時の pH 条件、(2) オゾン反応率、の 2 者に影響を受けることが示された。この傾向を明確にするために、各 run の汚泥発生率とオゾン反応率の関係を整理した結果をFig. 10に示す。グラフのカーブから、オゾン処理時の pH を 3 で設定した条件では、オゾン反応率が 0.015 gO₃/gSS 以上の処理条件で汚泥発生率がゼロになると考えられた。一方、pH を 7 に設定した条件では汚泥発生率がゼロになるために最低必要なオゾン反応率は 0.05 gO₃/gSS であり、pH の値によって必要なオゾン反応率は 3 倍以上異なることが示された。

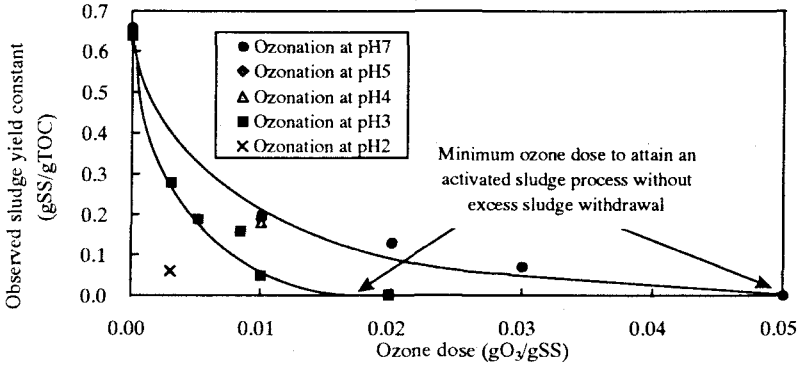


Fig. 10 Sludge yield influenced by pH condition at ozonation stage

3.4 pH の異なるオゾン処理による汚泥性状の違い

汚泥発生率はオゾン処理時のpHの値によって大きく異なっていたことから、オゾン処理汚泥の性状は pH によって違いがあると考えられた。そこで、pH を 3～11 の各段階に設定し同一条件でオゾン処理した汚泥の白色度を測定した。

白色度の測定結果をFig. 11に示す。汚泥の白色度はpHの影響を強く受けた。白色度はpHが酸性域でオゾン処理をおこなうほど増加し、逆にアルカリ域では汚泥の白色化は抑制された。特に pH が 3 の処理におけるオゾン処理汚泥の白色化は著しく、白色度はガラスフィルターとほぼ同等の 70%の値を示した。一方、pH が 11 の処理ではオゾン処理後でも汚泥の色合いは当初の黄土

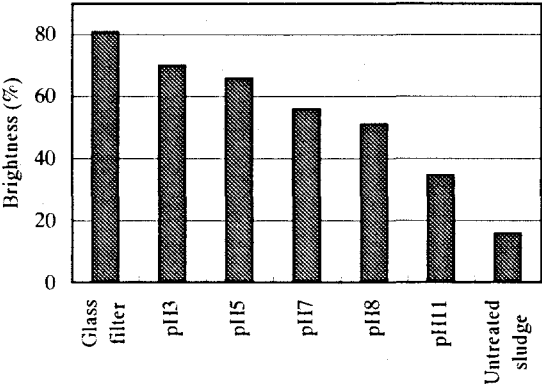


Fig. 11 Brightness of the sludge treated with ozone at various pH condition

色をかなり残しており、白色度は35%とオゾン処理前の汚泥に対してわずかな上昇に留まった。

このようにオゾン処理汚泥はそのpH条件によって性状に違いがみられたことから、オゾンはpHによって異なる反応をとると考えられた。

一方、オゾン処理汚泥中の生菌数を比較したところ、Fig. 12に示すように、pHが3と7の間では処理汚泥中の生菌数に差はみられなかった。ここではオゾン反応率が0.01 gO₃/gSSの処理では生菌数は約1オーダー低下し、オゾン反応率に応じてほぼ対数的に減少していく結果が得られた。この減少傾向は両者では同じようであり、pHの影響は認められなかった。従って汚泥中の菌の不活性化はオゾン反応率の値によって定まるものと考えられた。

これらの結果より、汚泥の不活性化はpHと無関係に進むが、汚泥性状の変化はpHの影響を受けると考えられた。

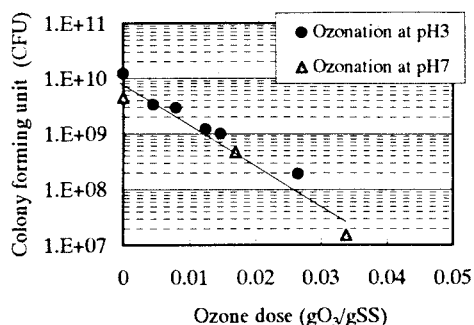


Fig. 12 Number of survived bacteria after ozonation

3.5 処理水質への影響

pH3 および pH7 のオゾン処理で汚泥の発生がほとんどみられなかった run5 と run10 の処理水質を対照の run14 と比較し、pH条件が処理水質に与える影響を検討した。溶解性TOC濃度の経過および色度の経過をFig. 13とFig. 14にそれぞれ示す。

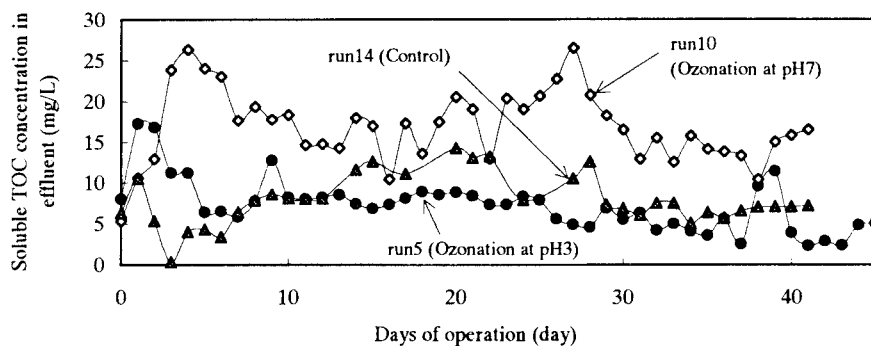


Fig. 13 Soluble TOC concentration in effluents

処理水中の溶解性TOC濃度の平均値は、pHを3でオゾン処理をおこなったrun5では8.0 mg/L、pHが7のrun10では16.9 mg/L、対照のrun14では7.9 mg/Lであった。また色度はそれぞれ41.5度、75.3度、34.5度がそれぞれ平均値として得られた。

このようにpHを3でオゾン処理をおこなったとき場合の処理水質は、pHが7の場合よりもかなり低くなり、対照の活性汚泥処理の処理水質にほぼ匹敵した。ここで処理水中の溶解性BOD濃度はいずれも5 mg/L以下で

あったことから、溶解性 TOC の成分は生物的に難分解性なものといえる。両者の処理水質が違う理由は、オゾン処理汚泥が生物的に分解される度合いはオゾン処理条件で異なっており、酸性下のオゾン処理ではオゾン処理汚泥はより生分解されやすい成分に転換されていると考えることで説明できる。

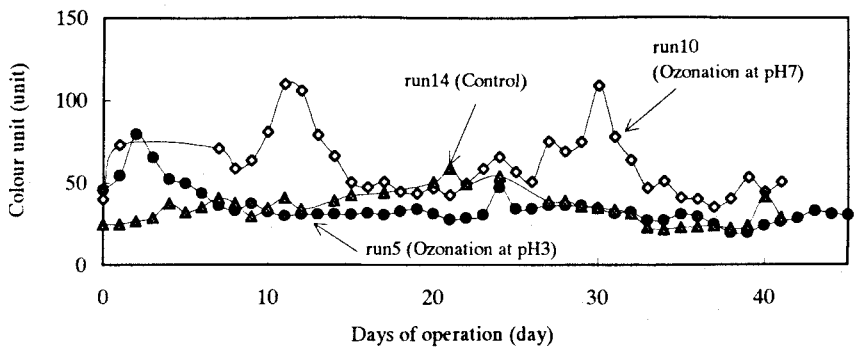


Fig. 14 Colour unit in effluents

4 考察

オゾンの収支として、減量汚泥あたりに必要とされたオゾンの割合を整理した。ここでは、減量汚泥の量を実験期間中に対照の run で生成した汚泥量から、各 run で生成した量を差し引いた値として定義した。また、反応したオゾン量は、実験期間中に反応したオゾン量を集計することで得た。

本実験では酸性下の処理であるほど少ないオゾン反応率で汚泥の減量化が進行したことから、オゾン処理時の pH が 7 と 3 の二つの場合でオゾンの割合を比較した。

比較結果を Fig. 15 に示す。減量汚泥あたりに必要とされたオゾンの割合は、pH を 7 でオゾン処理をおこなった場合には、0.15 gO₃/gSS であったのに対し、pH を 3 でおこなった場合では 1/3 である 0.05 gO₃/gSS であった。

このようにオゾン反応が pH の影響を受け、酸性側ではより少ないオゾン量で汚泥の減量化が進む現象を説明するには、二つの仮説が考えられる。一つはパルプ漂白処理にみられるように、酸性側でオゾン処理をおこなうことにより OH ラジカルの過剰な反応が抑制されたためと考えることができる。ここで、オゾン分子の反応が生物的に難分解な成分を易分解性に転換し、OH ラジカルは易分解成分を更に分解してしまう働きがあると仮定すれば、OH ラジカルの生成を抑制することにより、オゾンは難分解成分の易分解化反応のみに働き、オゾン処理が効率よく進むことになる。二つめの仮説は、酸性下の処理によって菌体内内容物の溶出が妨げられ、オゾンが汚泥表面の多糖と選択的に反応したためと考えられる。オゾンは菌の表面構造を破壊し内容物の溶出を

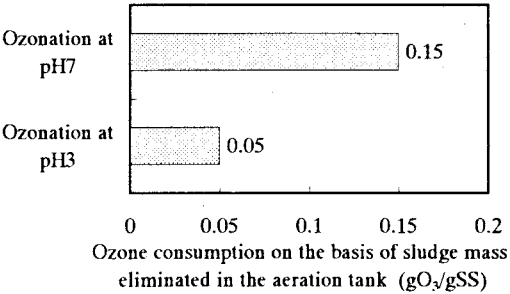


Fig. 15 Ozone consumption to attain an activated sludge process without excess sludge production

進める作用を持つ¹³⁾が、菌の内容物である核酸や蛋白は菌の表面に存在する多糖成分よりもオゾンと反応性が高い¹³⁾。従って、これらの成分が菌体外へ流出した場合、オゾンは速やかに消費され、生物的に難分解性である多糖成分と反応する割合が少なくなる可能性がある。これに対し酸性下でオゾン処理をおこなった場合には、蛋白が凝固することで内容物の溶出が妨げられて、オゾンが多糖成分と選択的に反応したものと考えられる。

5 結論

オゾン処理と生物処理を組み合わせた汚泥減量プロセスにおいて、オゾン処理の効率化を検討するために、 H_2O_2 の添加および酸性下のオゾン処理を合成排水による連続実験をおこなった。

- 1) オゾン処理を酸性下でおこなうことにより、減量に必要なオゾン量は低減化された。これに対し、 H_2O_2 の添加によってオゾンの必要量が低減されることはなかった。
- 2) オゾン処理時の pH が 3 の条件では減量汚泥あたりに必要なオゾンの割合は $0.05 \text{ gO}_3/\text{gSS}$ となり、この値は pH が 7 の場合と比較して 1/3 の量であった。
- 3) 処理水中の溶解性 TOC 濃度と色度は、オゾン処理時の pH を 3 でおこなった場合の方が pH を 7 でおこなった場合よりも良好になる傾向がみられた。これらは対照とした通常の活性汚泥処理とほぼ同等の水質であった。

6 引用文献

- 1 Yasui, H., Nakamura, K., Sakuma, S., Iwasaki, M., Sakai, S.: A full-Scale Operation of a Novel Activated Sludge Process without Excess Sludge Production: Wat.Sci.Tech. Vol.34, No.3-4, pp395, 1996
- 2 安井, 佐久間, 柴田: 余剰汚泥を発生させない新活性汚泥法の実規模運転による実証: 環境工学研究論文集, 第 33 巻, pp19, 1996
- 3 Yasui, H., Shibata, M.: An Innovative Approach to Reduce Excess Sludge Production in the Activated Sludge Process: Wat.Sci.Tech., Vol.30, No.9, pp11, 1994
- 4 宋宮功編: 新版オゾン利用の新技術: サンヨー書房, pp51, 1993
- 5 杉光英俊: オゾンの基礎と応用: 光琳, pp26-pp28, 1996
- 6 Roche, P., Prados, M.: Removal of Pesticides by Use of Ozone or Hydrogen Peroxide/ozone, Ozone Sci. & Eng., Vol.17, pp687-672, 1995
- 7 泥谷直大, : 紙パルプ技術タイムス, pp25-pp33, 1995 年 2 月号,
- 8 Hoigne, J., Bader, H.: Ozonation in Water Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes, Ozone Sci. & Eng., Vol.1, pp73-83, 1979
- 9 文献4と同じ, pp502
- 10 真柄, 池田, 富村, 細谷: クラフトパルプのオゾン漂白: 日本オゾン協会年次研究講演会講演要旨集, Vol.4, pp37, 1995
- 11 下水試験方法, 日本下水道協会, 1984
- 12 Scott, D. B. McNair, Leshner, E. C.: Effect of Ozone on Survival and Permeability of *Escherichia coli*, J. Bacteriol., Vol.85, pp567-576, 1963
- 13 Christensen, E., Giese, A. C., Changes in Absorption Spectra of Nucleic Acids and their Derivatives Following Exposure to Ozone and Ultraviolet Radiations, Arch. Biochem. Biophys., No.51, pp208-216, 1954