

(12) オゾンを用いた活性汚泥法における汚泥減容化の基礎的研究

Study on Sludge Reduction and Other Factors by Use of an Ozonation Process in Activated Sludge Treatment

○荒川 清美* 葛 甬生* 小林 琢也* 田中 俊博*

Kiyomi ARAKAWA*, Yousei KATSU*, Takuya KOBAYASHI*, Toshihiro TANAKA*

ABSTRACT; Basic research was carried out to study sludge reduction by ozonation in an activated sludge process. This basic research was done towards the development of a wastewater biological treatment method with minimized excess sludge. Continuous tests were conducted, mainly to study the relationship between sludge liquefaction by ozonation and sludge reduction, as well as the stability of treatment in which activated sludge is deactivated in the liquefaction process. Studies were also made, through batch tests of activated sludge liquefaction by ozone injection, on the behavior of matter and changes in the degree of activated sludge nitrification activity. The liquefied sludge amount (ΔL) increased along an increase in the amount of injected ozone per day, as did the amount of sludge reduction (ΔX_R). The amount of sludge reduction versus the amount of sludge liquefaction ($\Delta X_R/\Delta L$) immediately after ozonation was 1.3, while that versus the same including the liquefied amount in the aeration tank was approximately 0.8. The S-BOD in treated water showed almost no increase, while the S-TOC, S-COD_{Mn}, and T-P did. Comparing treatment by acidic ozonation, by which activated sludge was deactivated after the liquefaction process, and conventional ozonation, it was found that the quality of treated water worsened especially under high BOD sludge loads (0.2 kg/kg/d), indicating that an effective sludge reduction was not being achieved. Batch test results showed that there was a progress in activated sludge liquefaction along an increase in the injected ozone. However, there was a drop in the relative sludge nitrification degree, a drop to 20% at an ozone injection rate exceeding 40 mg-O₃/g-MLVSS. A relation was also indicated between the elution of K(Potassium) and the degree of activated sludge activity.

KEYWORDS; Ozonation, Acidic Ozonation, Activated sludge process, Sludge Liquefaction, Sludge Reduction, Activity of Activated Sludge

1. はじめに

下水等の有機性汚水は一般的に活性汚泥法において処理される。この処理では余剰汚泥が発生し、特に人口の多い都市部においてはその発生量が集中するため、汚泥の処理・処分問題が顕在化している。現在、余剰汚泥の処理・処分は脱水・乾燥・焼却後埋め立て処分されることが主流である。1996年度の下水汚泥の発生量は171万トン-DSであり、その内埋立処分される量は約60%の104万トン-DSである¹⁾。また、汚泥処理のコストは年々高騰しているのが現状であり、余剰汚泥を発生しない生物処理システムが望まれている。

最近、汚泥を液化する工程と好気性処理とを組み合わせることで、余剰汚泥をほぼゼロとする試みがなされている。この減容化での汚泥を液化する工程には、超臨界法や亜臨界法による高エネルギー処理²⁾、アルカリ³⁾やオゾン酸化^{4)~7)}などを用いた化学的処理、好熱細菌による生物学的処理⁸⁾⁹⁾、ミルを用いた機械的処理¹⁰⁾¹¹⁾などの検討が報告されている。これらの汚泥減容化の研究の中で、汚泥液化量と汚泥減少量の定量的な考察が少ないため、最適な操作条件が明らかになっているとは言い難い。さらに、液化処理においては、微生物の細胞膜を一部破壊して細胞内の貯留物質を液中に溶出する作用がある一面、他方では生物処理を行う微生物を失活することにつながる。筆者らは、オゾン処理の減容化において、オゾンによる減容化と液化の関係、液化処理工程において活性汚泥を失活させた場合の処理の安定性等を連続実験で検討した。ここでは、実験で得られた知見を報告する。

* (株) 荏原総合研究所 (EBARA Research CO., LTD)

2. 実験目的

- (1) 活性汚泥系における BOD 汚泥負荷に対するオゾン処理での汚泥減容効果を把握し、またその際の処理水水質の変化を連続実験にて検討すること。
- (2) 液化処理汚泥の活性度低下が生物処理に与える影響を確認するため、液化処理工程後の活性汚泥の活性度を意図的に下げた酸性オゾン処理と通常オゾン処理を組み込んだ場合の汚泥減容効果および処理水水質の違いを連続実験にて比較すること。ここで、酸性オゾン処理とはオゾン反応槽流入前に pH を酸性状態にした後、オゾン処理を行う方法とした。
- (3) オゾン注入で汚泥が液化した際の物質の挙動と活性汚泥の硝化活性度の変化を回分実験にて検討すること。

3. 実験方法

3. 1 BOD 汚泥負荷とオゾンによる汚泥の減容効果

(1) 実験装置： 2 系列 (A、B) のオゾン系列 (オゾン反応槽を好気槽前段に設けた活性汚泥法) と標準活性汚泥法の 1 系列を用いて連続実験を行った。オゾン系列の実験装置を図 1 に示す。対照系列はオゾン系列のオゾン処理装置を除いたものを用いた。原水は、好気槽の第 1 槽に流入させた。オゾン系列では、容積 0.3 L のオゾン反応槽に返送汚泥を全量流入させ、そのオゾン反応槽に反応槽下部から散気球を用いてオゾンガスを間欠的に注入し、返送汚泥の一部をオゾン処理した。

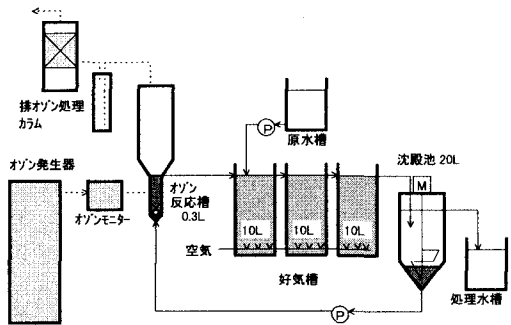


図 1 実験装置フロー

(2) 実験条件： 実験

は 3 つの Run に分けて行い、Run 毎に BOD 汚泥負荷を変化させた。実験条件を表 1 に示す。各 Run ともオゾン系列と対照系列は、原水あたりの BOD 汚泥負荷を同一になるよ

うに好気槽 MLSS 3000mg/L、原水水量 36L/d、返送汚泥流量 18L/d に設定し、両系列の余剰汚泥発生量、処理水水質を比較した。

表 1 実験条件

Run	1			2			3		
	オゾン系列		対照系列	オゾン系列		対照系列	オゾン系列		対照系列
	A	B		A	B		A	B	
実験期間 (月/日)	2/3～2/23	3/6～3/31	2/3～2/23	4/7～5/22	4/7～6/1	4/7～6/1	6/5～6/29	6/5～6/29	6/5～6/29
BOD 汚泥負荷 (kg/kg-MLVSS/d) ¹⁾	0.44	0.37	0.44	0.28	0.27	0.25	0.19	0.19	0.24
オゾン注入量 (g-O ₃ /d)	1.62	0.81	0	0.79	0.31	0	0.76	0.31	0
オゾン処理汚泥量 (g-MLVSS/d)	53.0	60.6	0	59.4	64.6	0	62.2	66.2	0
オゾン注入率 (mg-O ₃ /g-MLVSS)	33.4	14.2	0	14.8	5.2	0	13.5	5.2	0
オゾン注入率 (mg-O ₃ /g-X) ²⁾	20.9	9.2	0	9.1	3.4	0	8.3	3.1	0

注:1)BOD 汚泥負荷は、好気槽の汚泥に対する原水の値。
2)X は、MLVSS あたり曝気槽汚泥量である。

(3) 原水：酢酸ナトリウム、ポリペプトンを主成分とする合成廃水を原水とした。各 Run の原水性状を表 2 に示す。BOD 汚泥負荷は、原水濃度を変化させることにより調整した。

表 2 原水性状

Run	1	2	3
pH (-)	7.2	7.3	7.3
M-7/8 初度 (mg/L)	290	249	195
TOC (mg/L)	510	405	247
COD _{Mn} (mg/L)	200	148	104
BOD (mg/L)	970	716	472
NH ₄ -N (mg/L)	5.5	8.5	4.1
T-N (mg/L)	59	44	29
PO ₄ -P (mg/L)	6.07	3.68	13.5
T-P (mg/L)	9.45	6.28	15.3

3. 2 オゾン処理と酸性オゾン処理の比較

(1) 実験装置：酸性オゾン系列、オゾン系列と対照系列を用いて連続実験を行った。各系列の生物処理の部分は、嫌気槽 10L と好気槽 20L の嫌気-好気法とした。オゾン系列のオゾン反応槽は 3. 1 と同様である。酸性オゾン系列の実験装置を図 2 に示す。好気槽の混合液の一部をオゾン反応槽前段に設けた容積 1L の酸処理槽に流入させ、 H_2SO_4 を添加し、槽内汚泥 pH を 4.0 に調整した後、オゾン処理を行った。対照系列では、酸処理槽とオゾン処理装置(点線で囲んだ部分)を除いた。

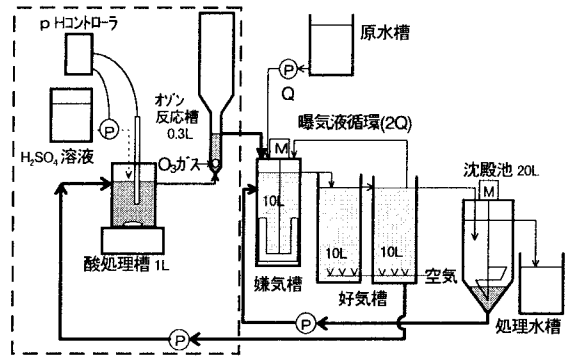


図 2 酸性オゾン系列実験装置

(2) 実験条件：酸性オゾン系列、オゾン系列と対照系列は、原水あたりの BOD 汚泥負荷を同一になるように設定し、両系列の余剰汚泥発生量、処理水水質、好気槽汚泥の相対的活性度を比較した。実験条件を表 3 に示す。

表 3 実験条件(期間中の平均値)

Run	1		2		3	
	酸性オゾン系列	対照系列	酸性オゾン系列 ²⁾	対照系列	オゾン系列	対照系列
実験期間 (月/日)	5/10~6/7		6/21~7/9		12/1~12/27	
原水流量(Q) (L/d)	29.5	27.7	81.7	56.2	71.7	71.7
返送汚泥流量 (L/d)	16.0	11.2	63.4	11.2	36.6	35.5
BOD 汚泥負荷 ¹⁾ (kg/kg-MLVSS/d)	0.08	0.09	0.19	0.21	0.20	0.21
オゾン注入量 (g/d)	0.42	—	0.89	—	0.90	—
オゾン処理汚泥量(g-MLVSS/d)	21.0	—	33.9	—	24.2	—
好気槽汚泥量 (g-MLVSS)	66.0	88.3	89.2	68.7	72.7	78.4
オゾン処理汚泥 pH (-)	4.4	—	4.5	—	7.5	—
オゾン処理汚泥量あたりの オゾン注入率 (mg-O ₃ /g-MLVSS)	21.1	—	28.7	—	36.8	—
好気槽汚泥量あたりの オゾン注入率 (mg-O ₃ /X) ³⁾	6.4	—	10.0	—	12.4	—

注1) BOD 汚泥負荷は、好気槽の汚泥に対する原水の値。

2) この実験のみ嫌気槽容量 10L、好気槽容量 30L である。

3) X は、MLVSS あたり好気槽汚泥量である。

(3) 原水：酢酸ナトリウム、ポリペプトンを主成分とする合成廃水であり、性状を表 8 に示す。なお、BOD 汚泥負荷は、原水流量を変化させることにより調整した。

3. 3 オゾン処理での活性汚泥の変化

(1) 活性汚泥中の物質の変化

連続実験のオゾン反応槽を用いてオゾン処理を回分式にて行った。試料をオゾン反応槽に投入し、オゾンは反応槽下部よりオゾンガス流量 200mL/分、

オゾンガス濃度 50mg/NL にて、散気球を用い注入した。オゾン処理条件を表 4 に示す。供試汚泥には、嫌気-好気法の返送汚泥(原水; 合成廃水)と標準法の返送汚泥(原水; 下水)の 2 種類を用いた。供試汚泥の性状を表 5 に示す。

表 4 オゾン処理条件

処理容量 (mL)	500	500	500	500	500	300
MLSS (mg/L)	11360					
MLVSS (mg/L)	8990					
注入時間 (分間)	0	5	10	15	30	36
オゾン注入率 (mg-O ₃ /g-MLVSS)	0	11.6	23.4	35.0	69.9	140

汚泥性状の変化をみるため、オゾン処理前後の汚泥およびろ液のろ液を分析した。分析項目は、MLSS、TOC、COD_{Cr}、Kj-N、NH₄-N、T-P、全糖、還元糖、Ca、Mg、K である。ろ液は、汚泥を 10000rpm で 5 分間遠心分離した際のの上澄液を孔径 1 μm のガラスフィルターでろ過し作成した。分析結果から液化率を算出し比較を行った。液化率は (1) 式より算出した。

$$\text{液化率}(\%) = \frac{C - C_0}{C_{SS}} \times 100 \cdots (1)$$

C : オゾン処理後の溶解性成分濃度
C₀ : オゾン処理前の溶解性成分濃度
C_{SS} : SS 中に含まれる各成分濃度

表 5 供試汚泥性状

生物処理方式	嫌気-好気法	標準活性汚泥法
処理原水	合成廃水	下 水
蛋白 (対 SS%)	68	49
糖 (対 SS%)	21	19
P (対 SS%)	5.8	2.0
Ca (対 SS%)	0.57	0.58
Mg (対 SS%)	1.3	0.16
K (対 SS%)	1.9	0.27
N/C 比	0.27	0.20

(2) 活性汚泥の相対的硝化活性度の測定

オゾン処理は (1) と同様に行った。処理条件を表 6 に示す。オゾン処理汚泥およびオゾン未処理汚泥を洗浄した後、合成廃水処理水に懸濁させ、NH₄-N 25mg/L、M-アルカリ度 270mg/L となるように NH₄Cl および NaHCO₃ を添加した。連続曝気して一定時間毎にサンプリングし NO_x-N の分析を行った。時間当たりの NO_x-N 増加量よりオゾン処理前の MLVSS に対する硝化速度を算出した。相対的硝化活性度はオゾン注入率 0mg-O₃/g-MLVSS の活性汚泥の硝化速度を 100%とした相対値とし、(2) 式より算出した。

表 6 オゾン処理条件

処理容量 (mL)	300	300	300	300	300	300
MLSS (mg/L)	10400					
MLVSS (mg/L)	8600					
注入時間 (分間)	0	3	6	9	18	36
オゾン注入率 (mg-O ₃ /g-MLVSS)	0	11.5	24.3	36.4	70.8	146

$$\text{相対的硝化活性度}(\%) = \frac{k_N}{k_{N0}} \times 100 \cdots (2)$$

k_N : オゾン処理した活性汚泥の硝化速度
k_{N0} : オゾン注入率 0mg-O₃/g-MLVSS の活性汚泥の硝化速度

4. 実験結果

4. 1 BOD 汚泥負荷とオゾンによる汚泥の減容効果

本実験では、以下の項目について下記に示す様に定義した。

- BOD 汚泥負荷 (Ls) : 好気槽の汚泥量に対する 1 日あたりの投入 BOD 量 (kg/kg-MLVSS/d)
- 好気槽汚泥量 (X) : 好気槽内の汚泥量 (g-MLVSS)
- 汚泥発生量 (Δ X) : 活性汚泥系全体での 1 日あたりの活性汚泥の発生量 (g-MLVSS/d)
- オゾン注入量 (Δ O₃) : オゾン反応槽に吹き込んだ 1 日あたりのオゾン量 (g/d)
- 汚泥液化量 (Δ L) : オゾン反応槽でオゾンと汚泥が反応、溶解し液状になった 1 日あたりの汚泥量
Δ L はオゾン処理による汚泥中の溶解性 Kj-N の増加量から算出 (g-MLVSS/d)
- 汚泥減少量 (Δ X_R) : BOD 汚泥負荷を同一に設定した場合の対照系列とオゾン系列の 1 日あたりの汚泥発生量の差 (g-MLVSS/d)

(1) 実験結果

処理結果として実験期間中の平均値を表 7 に示す。各 Run とともに実験期間中、処理水水質および汚泥性状は安定していた。また各 Run とともにオゾン注入による処理水水質の変化はほぼ同じ挙動を示していたため、Run1 (BOD 汚泥負荷 0.4kg/kg/d) の結果にて挙動を説明する。

処理水の SS はオゾン A 系列 5.4mg/L、B 系列 2.6mg/L であり対照系列 4.9mg/L とほぼ同濃度もしくは若干低く、S-BOD はオゾン A 系列 4 mg/L、B 系列 1mg/L と対照系列 2mg/L とほぼ同濃度もしくは 2mg/L 程度高かった。これに対し、処理水 S-TOC、S-COD_h は、オゾン系列が対照系列に比べ高く、またオゾン注入率を大きくすると増加する傾向であった。ちなみに、処理水 S-TOC はオゾン A 系列 21mg/L、B 系列 16mg/L、対照系列 7.7mg/L、処理水 S-COD_h はオゾン A 系列 39mg/L、B 系列 15mg/L、対照系列 8.2mg/L であった。処理水中の窒素は大部分が NO_x-N であり、オゾン系列、対照系列共に硝化が進んでいた。オゾン注入率を大きくしても処理水 S-BOD の増加が 2mg/L 程

度と小さいのに比べ処理水 S-TOC の増加が大きいのは、汚泥に吸着されていた難分解性有機物が汚泥の発生が少なくなるのに対応して、処理水側へ移行しているためと推察される。また、汚泥のリン含有率には 2.1~2.3%と差が認められなかったが、処理水 T-P はオゾン A 系列 8.6mg/L、B 系列 7.0mg/L と対照系列 3.4mg/L に比べ高く、オゾン注入率を大きくすると増加した。T-P についても S-TOC と同様に汚泥の発生が少なくなり処理水側へ収支上移行していると推察される。

汚泥液化量は、オゾン注入率を大きくするに従い多くなった。一例として、Run1 の場合、A 系列 7.18g/d、B 系列 3.16g/d であった。

表 7 処理結果(実験期間平均値)

Run	1			2			3		
	オゾン系列		対照系列	オゾン系列		対照系列	オゾン系列		対照系列
	A	B		A	B		A	B	
実験期間 (月/日)	2/3~2/23	3/6~3/31	2/3~2/23	4/7~5/22	4/7~6/1	4/7~6/1	6/5~6/29	6/5~6/29	6/5~6/29
オゾン注入率 (mg-O ₃ /X)	20.9	9.2	0	9.1	3.4	0	8.3	3.1	0
pH (-)	8.6	8.6	8.7	8.6	8.7	8.7	8.4	8.5	8.5
M-7 刺激度 (mg/L)	770	730	810	510	550	600	340	360	410
SS (mg/L)	5.4	2.6	4.9	4.9	5.1	7.3	5.7	3.0	5.7
S-TOC (mg/L)	21.1	15.6	7.7	12.1	6.1	4.9	12.8	7.2	2.9
COD _{Mn} ¹⁾ (mg/L)	47	18	14	21	11	13	22	12	6.6
S-COD _{Mn} ¹⁾ (mg/L)	39	15	8.2	19	7.5	7.5	18	10	4.4
BOD (mg/L)	13	9	8	6	6	4	4	3	2
S-BOD (mg/L)	4	1	2	2	1	1	2	1	<1
NH ₄ -N (mg/L)	1.6	0.3	6.1	0.2	0.2	0.5	0.1	<0.1	<0.1
NO _x -N (mg/L)	40	24	34	26	16	8.6	22	16	3
T-P (mg/L)	8.6	7.0	3.4	2.9	3.7	4.9	16.1	15.5	8.1
MLVSS/MLSS(%)	91.5	93.9	91.2	89.7	92.3	92.5	90.3	90.9	88.7
Δ L (g-MLVSS/d)	7.18	3.16	0	2.90	1.44	0	3.09	0.93	0
Δ X ²⁾ (g-MLVSS/d)	1.46	4.98	10.3	1.76	3.46	5.13	-2.84	-0.06	3.59
Δ X/X ²⁾ (g/g/d)	0.019	0.056	0.122	0.020	0.038	0.064	-0.031	-0.006	0.048

注:1)COD_{Mn} は NO₂-N 由来の量を除いた値である。

2)ΔX、ΔX/X のマイナスは、好気槽汚泥量が減少したことを示す。

(2) 汚泥液化量、汚泥発生量の比較

各 Run 毎での系内汚泥増加量を計測し汚泥発生量を求めた。一例として Run 1 での汚泥発生量を図 3 に示す。汚泥発生量 (MLVSS あたり) は、対照系列 10.3g/d、B 系列 4.98g/d、A 系列 1.46g/d であり、オゾンの注入を行うことにより汚泥発生量は減少した。また、発生した汚泥の VSS 含有率は、対照系列 91.2%に対し、B 系列 93.9%、A 系列 91.5%とほとんど変化は見られなかった。合成廃水を原水とした場合では、VSS と灰分が共に減少することから、オゾン系列にて灰分が顕著に蓄積することはなかった。本実験では、オゾン注入率が高い (オゾン処理汚泥量はほぼ同一で運転したために、オゾン注入量が大きい) と汚泥発生量が小さくなる傾向が見られた。

Run1 における汚泥量の変化を図 4 に示す。

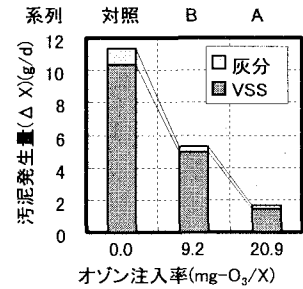


図 3 Run1 での汚泥発生量の比較

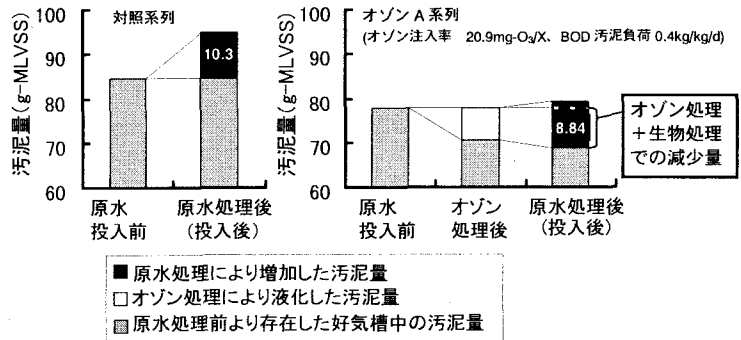


図 4 Run 1 における 1 日あたりの汚泥量の変化

標準活性汚泥法の場合、 X が 84g-MLVSS の好気槽に BOD を 35g/d 投入すると、好気槽にて余剰汚泥が 10.3g/d 増加する。オゾン A 系列は、 X が 78g-MLVSS で好気槽汚泥量あたりオゾン注入率 $20.9\text{mg-O}_3/\text{g-X}$ で、オゾン処理による汚泥液化量は 7.18g/d であり、系全体において汚泥は 1.46g/d 発生した。投入 BOD 35g/d に対する汚泥発生量が対照系列と同じ 10.3g/d であるとするオゾン処理+生物処理による汚泥減少量は 8.84g/d となる。

汚泥の減少速度を求めるために、 BOD 汚泥負荷 (L_s) と汚泥発生量 (ΔX) / 好気槽汚泥量 (X) (増殖速度: 以下 $\Delta X/X$ とする) の関係という形で整理を行った。結果を図 5 に示す。

両系列とも BOD 汚泥負荷を大きくするに従い好気槽汚泥量に対する汚泥発生量は増加した。本実験では、対照系列は L_s 0.2kg/kg/d ; $\Delta X/X$ 0.049kg/kg/d , L_s 0.4kg/kg/d ; $\Delta X/X$ 0.122kg/kg/d であった。さらに、同一の L_s で各オゾン注入率での $\Delta X/X$ を比較すると、オゾン注入率を高くするに従い、傾きがほぼ一定で、 $\Delta X/X$ 、 Y 切片の値ともに小さくなった。ちなみに、 L_s 0.4kg/kg/d の場合、対照系列で 0.122kg/kg/d , オゾン注入率 $20\text{mg-O}_3/\text{g-X}$ での $\Delta X/X$ は 0.019kg/kg/d であった。すなわち、対照系列 (記号; $\blacksquare$) とオゾン系列の $\Delta X/X$ の差は好気槽におけるオゾン処理による汚泥の減少速度と見なすことが可能であり、オゾン注入率を大きくするに従い汚泥の減少速度は速くなることを示している。

(3) 汚泥液化量と汚泥減少量の関係

Run 1 ~ Run 3 のオゾン反応槽における汚泥の液化量を調査し、汚泥減少量との関係を求めた。オゾン注入量 (ΔO_3) に対する汚泥液化量 (ΔL) を図 6 に、オゾン注入量と汚泥減少量 (ΔX_R) の関係を図 7 に示す。

図 6 に示すように、 ΔO_3 を大きくすると ΔL は直線的に増加し、オゾン注入量 1g で約 4.2g の汚泥が液化された。また、図 7 に示すように、 ΔO_3 を大きくすると ΔX_R もほぼ直線的に増加し、オゾン注入量 1g で約 5.4g の汚泥が減少していた。

オゾン注入量 (ΔO_3) を大きくすることで汚泥の液化量 (ΔL) は増加し、汚泥減少量 (ΔX_R) は一定の割合で増加する。なお、本実験では、 BOD 汚泥負荷にかかわらず $\Delta X_R/\Delta L$ は 1.3 と一定になった。

本連続実験では、曝気槽においてオゾン処理汚泥は原水と返送汚泥により約 10 倍に希釈され、約 12 時間の滞留時間であった。そこで連続実験処理水を用いオゾン処理汚泥を 10 倍希釈した後、一定時間曝気を行った場合の Kj-N 溶出量を調査し、そこから汚泥液化量の経時変化を求めた。結果を図 8 に示す。

曝気 0 時間の場合、オゾン注入量 1g で約 4.2g の汚泥が液化したが、曝気 12 時間後ではオゾン注入量 1g での汚泥液化量は約 6.9g と約 60% の増加が認められた。曝気槽でも同様に汚

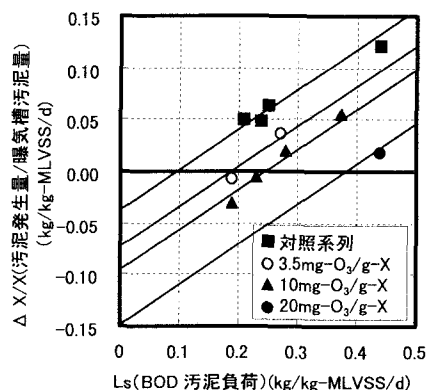


図5 BOD 汚泥負荷と汚泥発生量の関係

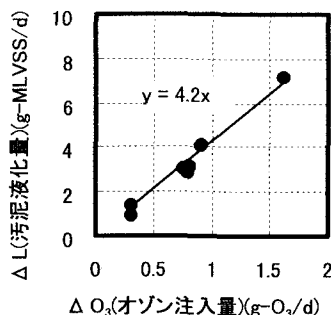


図6 オゾン注入量と汚泥液化量の関係

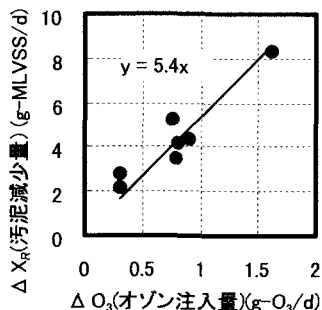


図7 オゾン注入量と汚泥減少量の関係

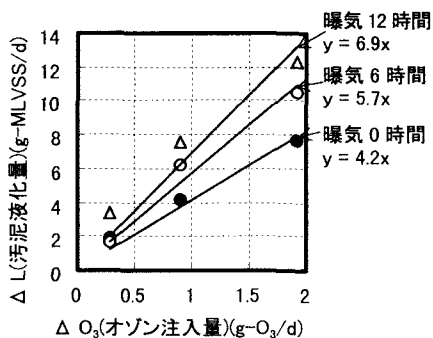


図8 液化率の経時変化

泥液化量は増加していると推察され、曝気槽での液化量を含めた汚泥液化量と汚泥減少量を算出すると $\Delta X_R / \Delta L_{12h}$ は 0.8 となり、液化した有機物の一部が曝気槽内で汚泥に転換していると推察される。

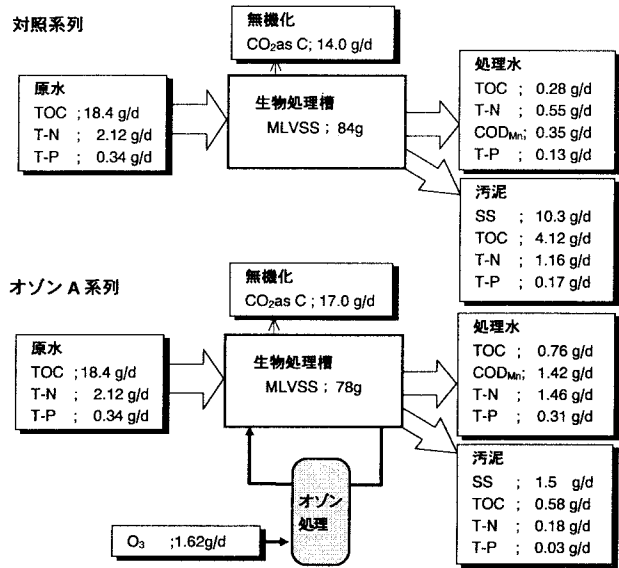
(4) 汚泥減少量と処理水水質の関係

一例として、Run 1 での定常期間中の物質収支を図9に示す。両系列ともに X が約 80g-MLVSS の好気槽に対する原水 TOC 負荷は 18.4g/d であった。対照系列は、処理水として 0.28g/d の TOC が流出し、汚泥発生量 10.3g/d であることから汚泥として引き抜かれた TOC は 4.12g/d であり、無機化して排出された C は 14.0g/d と算出される。

オゾン系列では、処理水として 0.76g/d の TOC が流出し、汚泥発生量 1.5g/d であることから汚泥として引き抜かれた TOC は 0.58g/d であり、無機化して排出された C は 17.0g/d と算出される。オゾンを組み込むことにより C の無機化量が約 2 割増加した。一方、T-N、T-P は、汚泥発生量が減少したため、対照系列に比べオゾン系列は処理水としての流出量が増加した。

オゾン系列での汚泥減少量に対する処理水中の S-TOC および S-COD_{Mn} の増加量を好気槽汚泥量に対する割合として求めた。結果を図 10、11 に示す。なお、S-TOC および S-COD_{Mn} の増加量は両系列の差より求めた。

オゾン系列での処理水の S-TOC、S-COD_{Mn} は、1 日あたりの汚泥減少量が好気槽汚泥量の 2% の場合にはほとんど増加せず、それ以上の場合、汚泥減少量の増加に伴い増加量が大きくなる傾向であった。



注：汚泥中の COD_{Mn} は測定せず。
図9 Run 1での物質収支 (BOD 汚泥負荷 0.4kg/kg/d)

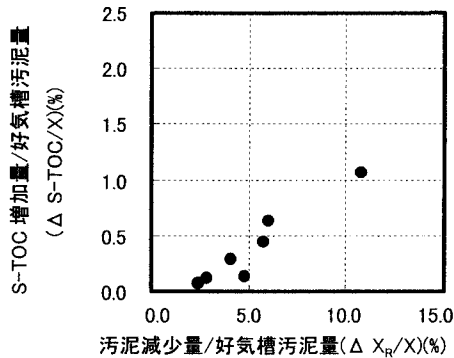


図10 汚泥減少量と処理水 S-TOC 増加量の関係

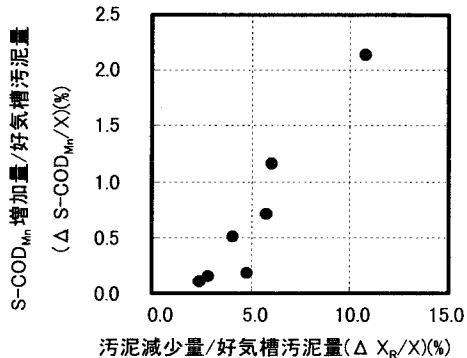


図11 汚泥減少量と処理水 S-COD_{Mn} 増加量の関係

4. 2 オゾン処理と酸性オゾン処理の比較

(1) 実験結果

両オゾン系列の好気槽汚泥の性状変化を図 12 に示す。好気槽 pH は、両オゾン系列とも 7~8 であり、両者に大きな差はなかった。酸性オゾン系列は、2 つの Run とともに糸状性細菌が発生し SVI が上昇して好気槽の MLSS を一定

に保つのが困難であった。オゾン系列の場合、実験14日目(12/14)よりSVIは低下し汚泥沈降性が改善された。原水および各系列の処理水水質の平均値を表8に示す。

処理水SSは、オゾン系列と対照系列と同レベルであったのに対し、酸性オゾン系列は高くなった。特にRun 2ではSSは195mg/Lとなった。酸性オゾン系列での処理水SSの大部分は活性汚泥であった。処理水M-アルカリ度はRun 1～3においてオゾン系列が対照系列に比べ低くなった。特にRun 1、2(酸性オゾン系列)でのオゾン系列と対照系列の差が大きかった。酸性オゾン系列は好気槽での硝化反応においてアルカリ度が若干不足していた可能性がある。処理水S-BODは、Run2の酸性オゾン系列は7mg/Lと対照系列に比べ高かったが、Run 1(酸性オゾン系列)、3(オゾン系列)は両系列とも5mg/L以下であった。処理水S-TOC、S-COD_{Mn}はRun 1～3でオゾン系列が対照系列に比べ高くなった。処理水中の窒素はほとんどがNO_x-Nであり、全ての系列において硝化が進んでいた。しかし、Run2の酸性オゾン系列ではNH₄-N 9.2mg/L、NO₂-N 9.7mg/Lと硝化が不十分であった。また、対照系列に比べ各オゾン系列の処理水S-T-Pが増加するとともに汚泥のP含有率が低下した。

表 8 処理結果(実験期間平均値)

Run	原水 1～3	処 理 水					
		1		2		3	
		酸性オゾン系列	対照系列	酸性オゾン系列	対照系列	オゾン系列	対照系列
実験期間	—	5/10～6/7		6/21～7/9		12/1～12/27	
pH	(-) 7.2	7.0	8.0	7.0	8.0	7.5	7.9
M-汚泥濃度	(mg/L) 120	48	81	49	78	64	87
SS	(mg/L) —	29	7.4	195	11.7	9.2	1.32
S-TOC	(mg/L) 127	7.1	1.8	7.6	2.5	8.0	1.7
S-COD _{Mn}	(mg/L) 50	9.9	3.1	10.5	3.8	15.2	3.6
S-BOD	(mg/L) 242	2	1	7	1	3	2
NH ₄ -N	(mg/L) 34	<0.1	<0.1	9.2	<0.1	0.3	0.2
NO _x -N	(mg/L) 0.8	20.6	12.6	24.5	12.2	15.8	10.3
NO ₂ -N	(mg/L) 0.2	0.3	<0.1	9.7	<0.1	<0.1	<0.1
Δ X	(g/d) —	-1.64	0.79	3.53	4.41	-0.42	3.97
Δ X/X	(g/d) —	-0.025	0.009	0.040	0.064	-0.006	0.051

注:COD_{Mn}はNO₂-N由来の量を除いた値である。

(2) 汚泥減少量の比較

酸性オゾン系列とオゾン系列でのオゾン注入量あたりの汚泥減少量(g-MLVSS/g)の比較を行った。汚泥減少量等の定義は4. 1と同様にした。結果を図13に示す。

オゾン注入量1gでの汚泥減少量はRun 1(酸性オゾン系列)では5.8、Run 3(オゾン系列)で4.8であり、酸性オゾン系列は、オゾン系列に比べてオゾン注入量1gあたりの汚泥減少量がやや多かった。それに対し、

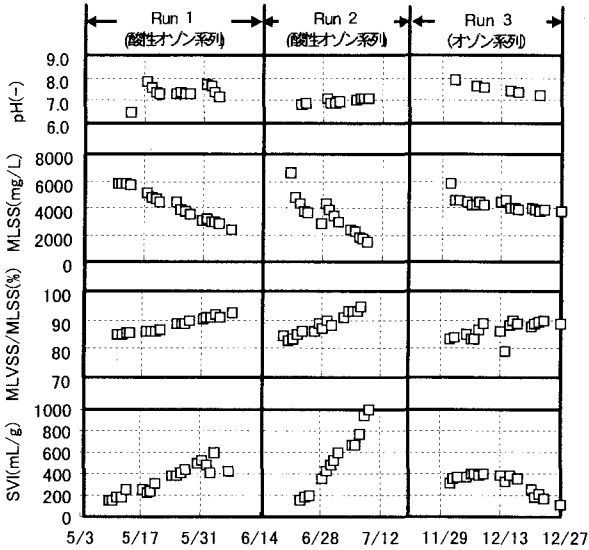


図 12 曝気槽汚泥の性状変化(オゾン系列)

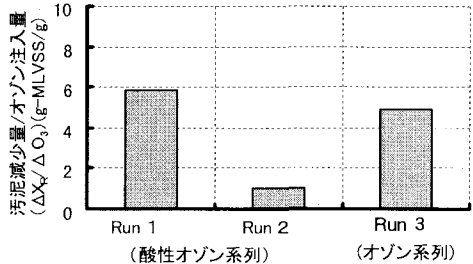


図 13 汚泥減少量の比較

Run 2 の場合、オゾン注入量 1g での汚泥減少量は 0.9 と少ない結果であった。Run 2 でオゾン注入量 1g あたりの汚泥減少量が少なくなったのはバルキングにより好気槽内の MLSS が低下し、系全体の BOD 汚泥負荷が 0.4～0.6kg/kg/d と高負荷になったことが原因の一つとして考えられる。

(3) 活性汚泥の硝化活性の比較

好気槽汚泥の相対的硝化活性度は、回分にて硝化速度を測定し算出した。なお、硝化速度測定の際、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と添加した $\text{NH}_4\text{-N}$ を硝化するのに充分必要な量のアルカリ度を添加した。各オゾン系列の好気槽汚泥の相対的硝化活性度は、対照系列を 100% した場合、Run 3 (オゾン系列) が 85～90% であるのに対し、Run1 (酸性オゾン系列) は 60% 程度に低下した。硝化活性度と同様に BOD 分解の活性度低下の可能性が考えられる。

4. 3 オゾン処理での活性汚泥の変化

(1) 有機物の挙動

嫌気-好気法の返送汚泥 (原水；合成廃水) のオゾン注入率と各有機物の液化率の関係を図 15 に示し、標準法の返送汚泥 (原水；下水) のオゾン注入率と各有機物の液化率の関係を図 16 に示す。TOC、 COD_{Cr} 、Kj-N、全糖のいずれの場合もオゾン注入率を高くするに従い液化率は上昇する結果となった。オゾン注入率 $35\text{mg-O}_3/\text{g-MLVSS}$ までは、液化率がほぼ直線的に上昇し、それ以上では傾きが小さくなった。このような傾向は両汚泥とも同じであった。

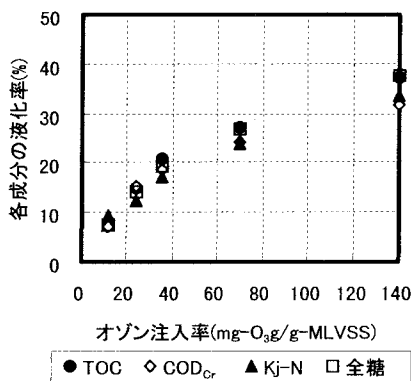


図 15 オゾン注入率と有機物液化率の関係
(嫌気-好気法返送汚泥)

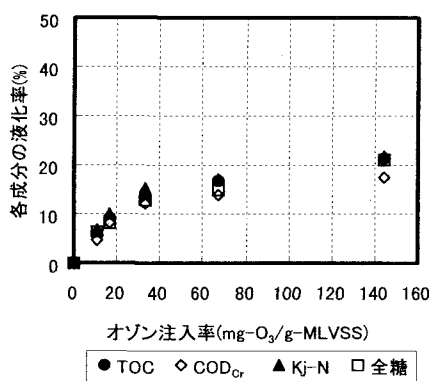


図 16 オゾン注入率と有機物液化率の関係
(標準法返送汚泥)

嫌気-好気法の返送汚泥中の液化した TOC に対する、液化した各成分の相対比率を図 17 に示す。液化成分の $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{TOC}$ 、 N/TOC および $\text{全糖}/\text{TOC}$ の比は、オゾン処理前の汚泥 SS 中に含まれる $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{TOC}$ 、 N/TOC および $\text{全糖}/\text{TOC}$ の比とほぼ同じであった。これらの結果より汚泥中に含まれる有機物成分は偏りなく液化すると推察される。液化成分の N/C 比は 0.20～0.30 と微生物の N/C 比 0.28¹²⁾ に近い値であり、オゾン処理により微生物細胞が液化したと考えられる。

オゾン注入率を変化させた場合の全有機物と溶解性有機物を図 18 に示す。全 TOC は、オゾン注入率 0～ $140\text{mg-O}_3/\text{g-MLVSS}$ では $3600\sim 3800\text{mg/L}$ であり、ほとんど変化しなかった。また、全 Kj-N も上記オゾン注入率の範囲では $930\sim 1030\text{mg/l}$ であり、ほとんど変化しなかった。

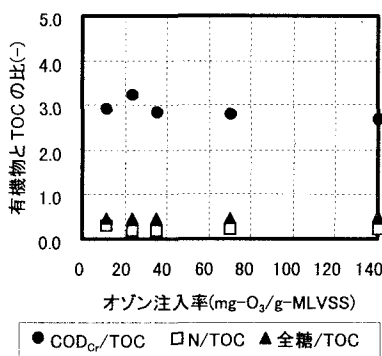


図 17 TOC に対する各成分の相対比率
(嫌気-好気法返送汚泥)

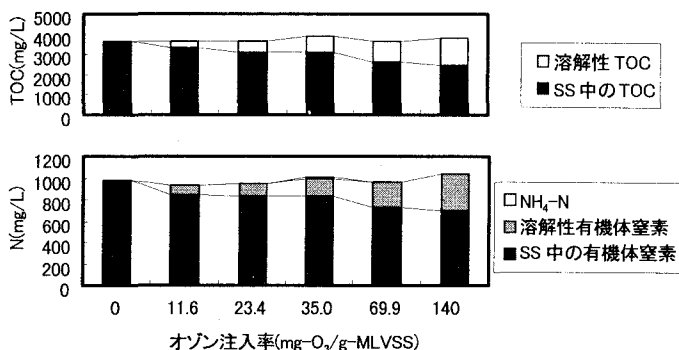


図 18 オゾン処理汚泥中の物質の形態 (嫌気-好気法返送汚泥)

オゾン注入率を変化させた場合の溶解性窒素の濃度変化を図 19 に示す。オゾン注入率を高くするに従い S-Kj-N は増加したが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ はほとんど増加せず、S-Kj-N の 1%未満であった。オゾン処理により窒素成分の無機化は起こらないことが判明した。

オゾン注入率を変化させた場合の溶解性糖類の濃度変化を図 20 に示す。全糖に対する還元糖の割合は 4.4~20%であり、また、オゾン注入率の上昇に伴い溶解性全糖に対する還元糖の比率が高くなった。この結果より、大部分の糖類は高分子に切断されているが、オゾン注入率を高くすると液化した糖類の低分子化が進行すると推察される。

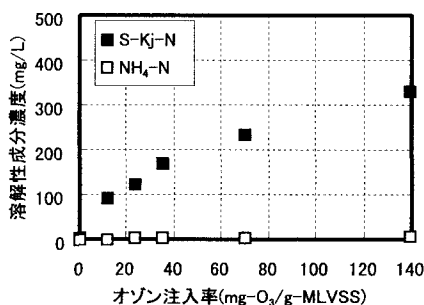


図 19 溶解性窒素濃度の変化
(嫌気-好気法返送汚泥)

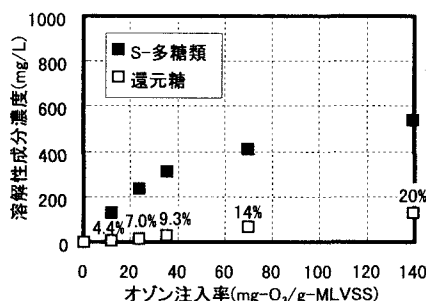


図 20 溶解性糖類濃度の変化
(嫌気-好気法返送汚泥)

(2) 無機物の挙動

嫌気-好気法返送汚泥および標準法返送汚泥のオゾン注入率と無機物 (Ca、Mg、K、P) の液化率の関係を図 21、図 22 に示す。供試汚泥のリン含有率は、嫌気-好気法返送汚泥が 58mg/g-SS、標準法返送汚泥が 20mg/g-SS で、嫌気-好気法返送汚泥の方がポリリン酸の含有により、リン含有率が高くなっている。なお、標準法返送汚泥では汚泥中の Ca、Mg が低いため、液化後の濃度に変化が少なく、考察から除外した。

無機物 (Ca、Mg、K、P) の液化率を Kj-N の液化率を基準に比較すると以下のような現象が見られた。

K：両供試汚泥とも、Kj-N だけでなく他の無機物に比較して、極端に高い液化率であった。オゾン注入率 35mg- O_3 /g-MLVSS 以上となると、その液化は平衡状態となった。オゾン注入率 35mg- O_3 /g-MLVSS の時の K の液化率は嫌気-好気法返送汚泥；約 70%、標準法返送汚泥；約 60%となっている。

P：嫌気-好気法返送汚泥はオゾン注入率が 35mg- O_3 /g-MLVSS 以下の場合に Kj-N より高い液化率であった。これに対し、標準法返送汚泥は Kj-N とほぼ同じ液化率で変化した。

Mg：嫌気-好気法返送汚泥はオゾン注入率が 35mg- O_3 /g-MLVSS 以下の場合に Kj-N より高い液化率であった。Mg の液化は P の液化と同じ挙動であった。

Ca:嫌気-好気法返送汚泥の場合では液化が始と認めらず Kj-N より低い液化率であった。Ca の液化が認められなかった原因として液化した Ca が炭酸塩などの不溶性の塩に変化していることが考えられる。

上述したように嫌気-好気法返送汚泥では、オゾン注入率 35mg-O₃/g-MLVSS 以下の場合に、P、Mg が Kj-N より高い割合で液化したのは、ポリリン酸の分解に起因すると考えられる。また、細胞がポリリン酸を貯蔵する際、P と同時に Mg、K を取り込みそのモル比は P:Mg:K=1:0.25~0.3:0.2~0.4 と報告されている¹³⁾。今回液化処理を行った嫌気-好気法返送汚泥(リン含有率 58mg-P/g-SS) の場合、汚泥中の P、Mg と K のモル比は 1:0.26:0.26 であり、液化した P、Mg と K のモル比はいずれのオゾン注入率においても P:Mg:K=1:0.25:0.5~0.6 であった。P と Mg のモル比は汚泥中の構成比に近い値であり、P および Mg の溶出はポリリン酸の分解に起因したと裏付けられる。溶出した P に対する K のモル比は汚泥中の構成比より大きな値であり、K はポリリン酸以外の細胞構成成分からも溶出していると推察される。

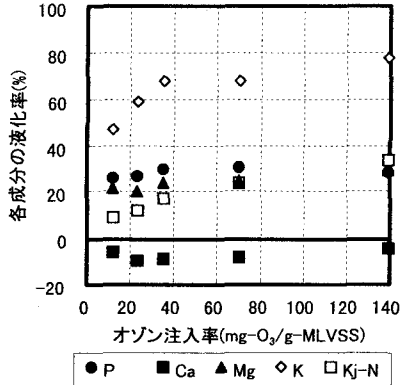


図 21 オゾン注入率と無機物の液化率の関係 (嫌気-好気法返送汚泥)

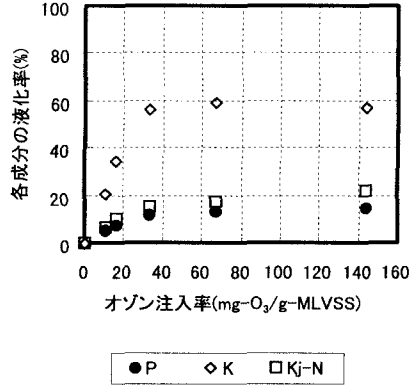


図 22 オゾン注入率と無機物の液化率の関係 (標準活性汚泥法返送汚泥)

(3) 活性汚泥の相対的活性度

嫌気-好気法返送汚泥をオゾン注入率に対する相対的硝化活性度と液化率(汚泥(Kj-N)、K)の関係を図 23 に示す。

汚泥(Kj-N)液化率は、オゾン注入率 35mg-O₃/g-MLVSS までは、オゾン注入率を高くするに従い直線的に大きくなり、70mg-O₃/g-MLVSS 以上では 30~40%であった。相対的硝化活性度は、オゾン注入率約 20mg-O₃/g-MLVSS の場合、80%以上であったが、20mg-O₃/g-MLVSS 以上では活性度が低下しオゾン注入率 70mg-O₃/g-MLVSS では活性度はゼロとなった。オゾン注入率が 70mg-O₃/g-MLVSS 以上の場合、液化していない汚泥も失活した可能性が高い。

K 液化率は、オゾン注入率 35mg-O₃/g-MLVSS まではほぼ直線的に上昇し、35mg-O₃/g-MLVSS 以上では 80~90%となった。オゾン処理汚泥の相対的硝化活性度の低下と K 液化率には相関が認められた。一般的に生きている細胞には K が濃縮されており、これが能動輸送に関与している¹⁴⁾。オゾン処理を行うことで K が活性汚泥から溶出することにより、細胞の能動輸送機能が低下し、活性汚泥が失活していると考えられる。

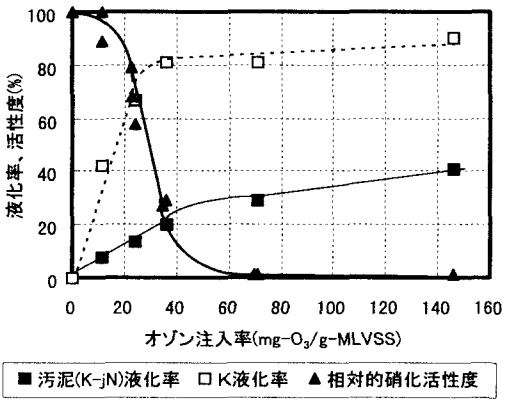


図 23 オゾン注入率と相対的活性度の関係

一連の回分処理の結果より、オゾン注入率おおむね 70mg-O₃/g-MLVSS 以上では活性汚泥は液化が進行すると同時に失活することが明らかになった。オゾン処理を組み込んだ汚泥減容化を行う場合、オゾン処理での活性汚泥の液

化率と活性度のバランスを考慮した操作条件で運転を行う必要がある。これはオゾン処理以外の液化処理を用いた場合でも同様であることが考えられる。なお、K の溶出は活性汚泥の活性度と関係があり、K が 80%以上溶出してくると汚泥が失活すると考えられる。

5. おわりに

- ①オゾン注入量を大きくすると汚泥液化量 (ΔL) および汚泥減少量 (ΔX_R) は増加した。また、BOD 汚泥負荷が変動しても汚泥液化量と汚泥減少量は比例関係であり、本実験ではオゾン処理直後の液化量で見た場合、汚泥減少量 (ΔL) / 汚泥液化量 (ΔX_R) = 1.3 となった。曝気槽での滞留時間および希釈を考慮した液化も含めた場合、 $\Delta L_{12h} / \Delta X_R = 0.8$ となった。
- ②オゾン処理を組み込むことにより活性汚泥処理水の S-BOD はほとんど増加しないものの S-TOC、S-COD_M、T-P の増加が認められた。また、処理水 S-TOC、S-COD_M は、1 日あたり汚泥減少量が好気槽汚泥量の 2%以下ではほとんど増加せず、2%以上の場合、汚泥減少量の増加に伴い増加量が大きくなった。
- ③液化処理工程後の活性汚泥の活性度を意図的に下げた酸性オゾン処理を組み込んだ汚泥減容化は、好気槽の活性度および MLSS 低下が起り、特に BOD 汚泥負荷 0.2kg/kg/d では処理水水質の悪化が顕著でかつオゾン注入量に対する汚泥減少量が低下した。
- ④活性汚泥の液化はオゾン注入率とほぼ比例関係であるのに対し、相対的硝化活性度はオゾン注入率 20mg-O₂/g-MLVSS 程度よりオゾン注入率を高くするに従い急激に低下した。汚泥減容化を行う場合、液化処理での活性汚泥の液化率と活性度のバランスを考慮した操作条件で運転を行うことが重要である。なお、相対的硝化活性度の低下と K の液化には相関が認められ、K が 80%以上溶出してくると活性汚泥が失活すると推察された。オゾンを用いた活性汚泥処理において、汚泥液化量が重要なパラメータであること、さらに、液化工程においては、汚泥の活性度を高く維持させるオゾン注入条件が必要なことを明らかにできた。今後は実廃水を用いてこれらの知見を検討していく予定である。

参考文献

- 1) (社) 日本下水道協会：日本の下水道 (平成 10 年)、212。
- 2) 村上定暁、谷口稔、清水英男、竹内正美、石川宗孝、中西弘：水熱反応を用いる汚泥消滅型生物法 (水熱、生物法) の開発—下水処理の場合—、第 6 回シンポジウム環境用水の汚濁とその浄化、102-107, 1999。
- 3) A. Watabnabe, K. Arakawa, Y. Katsu, T. Tanaka, N. Kohata, H. Sakuma : Research on a Sludge Reduction by an Activated Sludge Process with an Alkali-based Liquefaction Stage, 1st World Water Congress of the International Water Association, TEXT OF POSTERS, ISBN 2-9818416-0-0, 2000。
- 4) K. ARAKAWA, H. SAKUMA, Y. KATSU, T. TANAKA : Study on Sludge Reduction and Other Factors by Use of an Ozonation Process in Activated Sludge Treatment, 14th Ozone World Congress, 105-117, 1999。
- 5) 荒川清美、佐久間博司、田中俊博：オゾンを用いた汚泥減容化の検討、第 33 回日本水環境学会年会講演集、344, 1999。
- 6) 安井英斉、佐久間聖一、柴田雅秀：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況、環境工学研究論文集、33, 19-30, 1996。
- 7) 安井英斉、柴田雅秀、深瀬哲朗：酸性条件下のオゾン反応による汚泥減量処理の効率化、環境工学研究論文集、34, 211-220, 1997。
- 8) 長谷川進、三浦雅彦、桂健治：好熱性微生物による有機性汚泥の可容化、下水道協会誌、34, 408, 76-82, 1997。
- 9) 桂健治、三浦雅彦、長谷川進：好熱性微生物を利用した余剰汚泥が発生しない活性汚泥プロセス、水環境学会誌、21, 6, 360-366, 1998。
- 10) 名和慶東、井出幹夫、杉原陽一郎、田井和夫：ミル破碎工程を含む余剰汚泥減容化プロセスの研究、第 33 回日本水環境学会年会講演集、236, 1999。
- 11) 名和慶東、井出幹夫、山田健二、杉原陽一郎、田井和夫：ミル破碎工程を含む余剰汚泥減容化プロセスの研究、第 6 回環境技術研究協会シンポジウム講演集、98-101, 1999。
- 12) R. Y. スタニエ、J. L. イングラム、M. L. ウィーリス、P. R. ペインター：微生物学 (上)、培風館、21, 1989。
- 13) I. Somya, H. Tsuno, M. Nishikawa : BEHAVIOR OF PHOSPHORUS AND METALS IN THE ANAEROBIC-OXIC ACTIVATED SLUDGE PROCESS, BIOLOGICAL PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATERS, 321-324, 1987。
- 14) コーン・スタンプ：生化学第 5 版、東京化学同人、278, 1988。