

実証プラントを用いたりん回収を組み込んだ オゾンによる汚泥減容化の検証

荒川清美* 須山晃延** 田中俊博**

Verification of Sludge Reduction by Ozonation System with Phosphorus Recovery process

by Kiyomi ARAKAWA, Terunobu SUYAMA, & Toshihiro TANAKA

The process of sludge reduction by ozonation liquefies sludge and consequently generates organic matter and nitrogen, which flow into the biological treatment process and increase the treatment load. Therefore, the addition of ozonation to an existing biological treatment system may result in insufficient oxygen supply for biological treatment.

From the fact that the large part of the ejected gas from ozone reactor is oxygen, the authors aimed and made the best use of this ejected gas as resource of oxygen supply to develop a biological treatment process (Anaerobic-Anoxic-Oxic) by excess sludge reduction.

We also expected recovery of phosphorus as hydroxyapatite phosphate on the basis of supernatant liquid on the anaerobic tank. We set this plant and made evaluations of the process capability at the location of EXPO 2005 Aichi, Japan.

Keywords: Sludge reduction, Anaerobic-anoxic-oxic process, Ozonation, Phosphorus recovery, Hydroxyapatite phosphate, Ejected gas from ozone reactor, Oxygen consumption

1. はじめに

有機性廃水の処理方法は活性汚泥法による生物処理が一般的であり、この処理ではBODの除去に伴い余剰汚泥が発生する。現在、この余剰汚泥の発生量を削減する技術が求められており、筆者らは、生物処理にオゾン処理を組み込んだ汚泥減容化の検討を行っている^{1, 2)}。筆者らの調査では、標準活性汚泥法の活性汚泥には、炭素が約40%、窒素が約10%含まれている。そのため、オゾン処理により汚泥が液化し、生成した有機物、窒素が生物処理に流入するため、汚泥減容化においてオゾン処理を付加する場合は、生物処理に対する有機物及び窒素負荷が増加することから酸素供給量が不足することもあり得る。

現在、オゾンの生成に使用されているオゾン発生器は、ほとんどが高濃度酸素ガス(約90%)を原料としている。汚泥減容化プロセスの汚泥のオゾン処理においては、オゾンは汚泥との反応でほぼ100%消費されるが、酸素の

挙動については明らかとなっていない。このオゾン反応槽からの排出ガス中の酸素を有効利用できれば、従来の空気曝気による酸素供給よりも省エネルギーな廃水処理プロセスが可能となる。筆者らは、オゾン反応槽からの排出ガス中の酸素を生物処理の酸素供給源とすることで酸素供給量の不足を補い、更には生物処理への酸素供給動力の削減を図ることを研究目的とした。

また、余剰汚泥の発生量を削減した場合、りんの収支上、余剰汚泥の発生量が少ない分、処理水のりん濃度が上昇する。そのため、筆者らは生物処理に化学的りん除去を組み込み、りんを化学的に固定することで処理水りん濃度の上昇を抑制できることを確認し、以前に報告した³⁾。りん除去としてはりん資源の枯渇、凝集汚泥を生成させないことを考慮してりん回収工程の設置が適していると判断した³⁾。りん回収工程には、既に生物脱りん法の安定化のために試みた⁴⁾、りん濃度の高い嫌気槽上澄液からヒドロキシアパタイト(HAP)としてりんを回収する方法を採用し、処理水のりん濃度の低下とりん回収の可能性について検討することも研究目的とした。

本研究では、2005年愛知万博の会場内に実証試験プラントと汚泥削減量及び処理水水質を比較するために処理水量35.2 L/dのベンチスケールプラントを設置し、両プラントを並行して運転した。

* コーポレート 知的財産室 契約審査グループ

** 荏原エンジニアリングサービス(株)

** 荏原実業(株) 博士(工学)

下水道協会誌, Vol.46, No.557, 2009/3掲載

実証試験プラント（以下、実証プラントとする）；嫌気－無酸素－好気法に、汚泥のオゾン処理工程とりん回収工程を組み込み、オゾン反応槽の排出ガスを好気槽の酸素供給源としている。

ベンチスケールプラント（以下、対照プラントとする）；嫌気－無酸素－好気法だけからなる。

主な調査項目は、両プラントの汚泥発生量、処理水水質である。

また、実証プラントでは①りん回収工程からの流出水水質と回収した結晶物の組成、②オゾン反応槽及び好気槽での酸素の挙動を調査した。

以下に得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2-1 実験装置及び方法

図1に実証プラントの処理フローを、図2に実証プラントのりん回収工程の詳細を示す。表1に、実証プラントの主要な機器の仕様を示す。

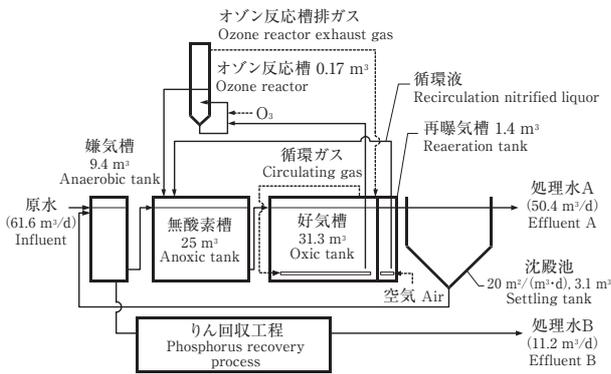


図1 実証試験プラントフロー（実証プラント）

Fig. 1 Demonstration test plant flow chart (Demonstration plant)

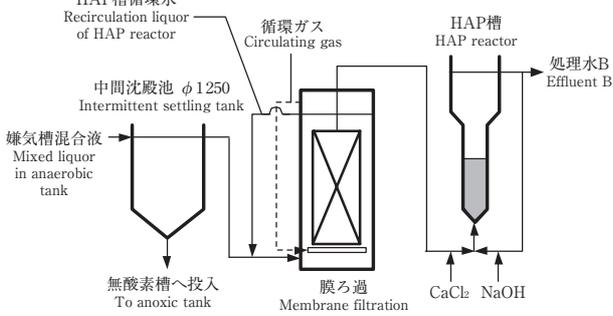


図2 りん回収工程のフロー

Fig. 2 Phosphorus recovery process flow chart

実証プラントでは、生物処理工程からの処理水（平均水量：50.4 m³/d、以下、処理水Aとする）とりん回収工程からの処理水（平均水量：11.2 m³/d、以下、処理水Bとする）の2種類がある。

実証プラントの生物処理工程は、嫌気槽9.4 m³、無酸素槽25 m³、好気槽31.3 m³、再曝気槽1.4 m³、沈殿池からなる。オゾン反応槽は透明塩化ビニル製で容積は0.17 m³である。好気槽の酸素供給にはオゾン反応槽の排出ガスに含まれる酸素を使用した。今回の実験において、排出ガスの酸素の溶解は、好気槽の気相部分へ排出ガスを流入させ、この気相部分の酸素濃度が高いガスを好気槽混合液へ吹き込む循環ガス方式の酸素溶解法で行った。本

表1 実証プラントの主要機器の仕様

Table 1 Specifications of main equipment in demonstration plant

オゾン処理工程 Ozonation process		
オゾン反応槽 Ozone reactor	寸法 Size	φ 450 mm × H2600 mm
	材料 Material	透明PVC Transparent PVC
溶泡攪拌機 Detaining mixer	回転速度 Speed of rotation	60～360 min ⁻¹
	羽根 Blade	2枚パドル × φ 360 2 paddles × φ 360
オゾン発生器 Ozone generator	オゾン発生方式 Ozone generation system	板型電極無声放電式 Plate type electrode/ Silent electric discharge
	原料ガス Raw material gas purification	内蔵PSA酸素発生機 PSA oxygen generator
	最大オゾン濃度 Maximum ozone concentration	109 g-O ₃ /m ³ (N)
	オゾンガス吐出圧力 Ozone gas discharge pressir	0.1 MPa
りん回収工程 Phosphorus recovery process		
膜分離ろ過ユニット Membrane separation unite	形状 Form	中空糸膜 Hollow fiber membrane
	材料 Material	PVDF
	公称孔径 Nominal pore size	0.4 μm
	膜面積 Membrane surface area	7.5 m ² × 6本 7.5 m ² × 6 modules
	設計 Flux design flux	0.8 m/d
HAP反応槽 HAP reactor	寸法 Size	φ 300 mm × H4010 mm
	材料 Material	透明PVC Transparent PVC
	充填種晶 Packed seed crystallization (crystal)	りん鉱石 Rock phosphorus
		有効径：150 μm Effective diameter 均等係数：2.5 Uniformity coefficient

実験でのりん回収工程（図2）は、中間沈殿池、膜ろ過槽及びりん回収リアクタからなる。りん鉱石を種晶とし、りんをHAPとして結晶化するHAP槽をりん回収リアクタ（全容量0.56 m³、種晶充填容量0.13 m³）とした。

対照プラントは、嫌気槽5L、無酸素槽5 Lと10 L、好気槽10 L×2槽と沈殿池からなり、好気槽にはエアポンプで空気を送気した。実証プラントと対照プラントは、汚泥発生量に影響する無酸素槽と好気槽の比率と、無酸素槽と好気槽に対するBOD汚泥負荷がほぼ同一になるようにした。本来、汚泥発生量や水質の評価はオゾン処理を組み込まない同一の活性汚泥法施設と平行して運転するのが好ましい。しかし、実験場所や実験期間の制約を考慮して、対照プラントは小規模のものを採用せざるを得なかった。筆者らは、以前に、処理水量4 m³/dのオゾン処理を組み込んでいないパイロットプラントと本実験のベンチスケール（処理水量35.2 L/d）の処理成績を比較したところ、原水あたりの汚泥発生量と処理水水質はほぼ同等となることを確認しており、この結果をふまえて小規模プラントを対照プラントとした調査研究の報告を行っている^{5, 6)}。これらの知見から、今回の調査研究においても、処理水量35.2 L/dのベンチスケールプラントを対照プラントとして汚泥発生量と処理水水質の評価を行うこととした。

実証プラントは5月から汚泥のオゾン処理、りん回収を含めたフル運転を開始したが、解析には処理が安定した8月11日～9月22日のデータを用いた。

表2に両プラントの実験条件（8月11日～9月22日の平均値）を示す。以下、説明に用いた実験条件の値もすべて8月11日～9月22日の平均値である。

実証プラントの原水量は61.6 m³/dとし、原水と返送汚泥は嫌気槽に流入させ、好気槽の混合液の一部を循環液として無酸素槽へ流入させた。原水量61.6 m³/dをQ_Dとし各設定値を示すと、返送汚泥量は0.58 Q_D、循環液量は2.6 Q_Dである。なお、循環液量の内の0.19 Q_Dをオゾン反応槽経由とした。

汚泥のオゾン処理（以下、オゾン処理とする）は、好気槽混合液11.5 m³/dをオゾン反応槽に投入し、エジェクタを用いてオゾンガスを連続注入し、オゾンと接触した汚泥は全量無酸素槽に投入した。オゾン注入量は762 g/d、原水あたりのオゾン注入率にすると12.4 g-O₃/m³である。オゾンガス流量を16.8 m³/d、オゾンガス濃度を44.7 mg/Lとした。このオゾン反応槽の排出ガスの酸素濃度は平均で約80%であった。

りん回収は、嫌気槽混合液24.1 m³/dを中間沈殿池に

表2 実験条件（実験期間平均値）
Table 2 Average test condition

日付 Date		8/11～9/22		
プラント Plant		実証 Demonstration	対照 Reference	
生物処理工程 Biological treatment process	好気槽水温 (°C) Oxic tank temperature	29.3	28.2	
	原水水量 (単位 unite) Influent flow rate 実証 Demonstration : m ³ /d 対照 Reference : L/d	Q _D (61.6)	Q _C (35.2)	
	生物処理水(処理水A) (m ³ /d) Biological treatment effluent (Effluent A)	50.4	-	
	HAP槽流出水(処理水B) (m ³ /d) HAP reactor effluent (Effluent B)	11.2	-	
	循環流量 (単位 Unite) Recycle flow rate 実証 Demonstration : m ³ /d 対照 Reference : L/d	2.6 Q _D (158)	2.6 Q _C (96.5)	
	返送汚泥 (単位 Unite) Return sludge flow rate 実証 Demonstration : m ³ /d 対照 Reference : L/d	0.58 Q _D (35.1)	0.48 Q _C (18.0)	
	MLSS (mg/L)	2850	2920	
	MLVSS (mg/L)	2350	2440	
BOD汚泥負荷(好気槽) (kg/(kg·d)) BOD sludge load (Oxic tank)		0.11	0.10	
オゾン処理工程 Ozonation process	オゾンガス濃度 (mg/L) Ozone gas concentration	44.7	-	
	オゾンガス流量 (m ³ /d) Ozone gas flow rate	16.8	-	
	酸素濃度 (%) Oxygen concentration	79.1	-	
	オゾン注入量 (g/d) Ozone injection rate	762	-	
	オゾン処理汚泥流量 (m ³ /d) Sludge flow rate into ozone treatment	11.5	-	
オゾン注入率 (g-O ₃ /m ³ -原水) Ozone injection rate (g-O ₃ /m ³ -influent)		12.4	-	
りん回収工程 Phosphorus recovery process	中間沈殿池 Intermittent settling tank	流入水量 (m ³ /d) Influent flow rate	24.1	-
		無酸素槽への返送汚泥量 (m ³ /d) Return sludge flow rate into anoxic tank	12.9	-
	HAP槽 HAP reactor	LV (m/h)	15.0	-
		HAP槽流入水量 (m ³ /d) HAP reactor influent flow rate	11.2	-
		HAP槽循環水量 (m ³ /d) HAP reactor recycle flow rate	13.1	-
		Ca添加率(mg-Ca/L) Ca dosage	114	-
	HAP槽pH (-) HAP reactor pH	8.9	-	

投入して固液分離し得た上澄液11.2 m³/dを膜ろ過槽にてSSを取り除いた。分離汚泥12.9 m³/dは無酸素槽へ返送した。膜ろ過槽流出水11.2 m³/dにカルシウムを添加しHAP槽下部から流入させた。また、HAP槽流出水

13.1 m³/dを循環水としてHAP槽下部から流入させ、この循環水にアルカリを添加しHAP槽pHを8.9に制御した。Ca添加率は114 mg-Ca/Lとした。

対照プラントの原水量は35.2 L/dとした。原水量35.2 L/dを Q_c とし各設定値を示すと、返送汚泥量は0.48 Q_c 、循環液量は2.6 Q_c である。

BOD汚泥負荷は、実証プラント、対照プラントともに0.1 kg/(kg·d)程度とし、実証プラントと対照プラントでは水槽の大きさは異なるが、BOD汚泥負荷及び各流量の比がほぼ同じになるように設定した。MLSSは両プラントともに約3000 mg/Lに設定した。

2-2 供試原水

供試原水には、愛知万博の会場内の食堂やトイレから発生する廃水を用いた。原水水質を後述の表3に示す。廃水は、BODで450～600 mg/Lであったことから、実験ではBOD濃度を水道水を用いて平均155 mg/Lに調整し運転を行った。更に、アルカリ度が低いことからNaOHを添加しアルカリ度を平均189 mg/Lに調整した。

2-3 汚泥発生量の測定方法

実験期間中の汚泥発生量は、生物処理系内の汚泥量の変化と生物処理系外に排出した汚泥量（引き抜いた汚泥量+処理水SS量）から算出した。汚泥発生量は原水量当たりに換算して比較を行った。オゾン処理による汚泥減少量は、実証プラントと対照プラントとの単位原水量当たりの汚泥発生量の差と定義した。

2-4 分析方法

原水及び処理水と好気槽活性汚泥の分析は、COD_{Cr}については、分析キット及び迅速水質分析計（DR/2010, HACH）、NH₄-N、NO_x-N、PO₄-Pはオートアナライザ（TRAACS2000, ブランルーベ社製）を用い、それ以外の項目については下水試験方法に従った。

HAP槽にて回収した結晶物は、希塩酸を添加し熱を加えて完全に溶解した後、金属成分は誘導結合プラズマ発光分光分析装置〔SPS5100, エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製〕で、炭素はTOC計〔TOC-V_{CSN}, (株)島津製作所製〕で測定した。

ガスについては、オゾンは紫外線吸収式オゾン濃度計〔オゾン反応槽注入：EG-600, オゾン反応槽排出：EG-2001BS, ともに荏原実業(株)製〕、酸素は隔膜形ガルバニ電池式高濃度酸素濃度計〔G-102-H, 飯島電子工業(株)製〕、二酸化炭素はガス検知管〔2H, (株)ガステック製〕を用いた。

3. 結果及び考察

3-1 汚泥発生量

図3に、8月10日～9月22日の累積汚泥発生量の経日変化を示す。この期間での原水1 m³当たりの汚泥発生量（以下、 ΔX とする）及び汚泥減少量（以下、 ΔX_R とする）を求めた。

ΔX は、対照プラントでは107 g-SS/m³、実証プラントでは25.8 g-SS/m³であった。オゾン処理により、 ΔX_R は81.3 g-SS/m³、汚泥削減率は76%、オゾン注入量1 kg当たりの ΔX_R は、6.6 kg-SS/kg-O₃となった。オゾン注入量1 kg当たりの ΔX_R は生活廃水主体の団地下水を用い、好気槽への酸素供給を空気で行った場合では6.1 kg-SS/kg-O₃であり⁷⁾、好気槽への酸素供給にオゾン反応槽排出ガスを用いた今回の値と大きな相違はなかった。

3-2 処理水の水質

3-2-1 プラント全体での処理水水質

表3に処理水水質（8月11日～9月22日の平均値）を示す。実証プラントのプラント全体の流出水水質は処理水A（平均水量：50.4 m³/d）と処理水B（平均水量：11.2 m³/d）の各水質項目の濃度と水量から算出した値である。

また、図4に原水及び生物処理水（処理水A）の経日変化を示す。図4に示すとおり、実験期間中の処理は安定していた。

以下、実証プラント全体の流出水と対照プラントの生物処理水について比較する。

SSは、実証プラントが対照プラントに比べて約6 mg/L高かった。オゾン処理を組み込むと活性汚泥の粒径が小さくなることから、実証プラントの処理水Aへ活性汚泥が流出しやすくなり実証プラント全体の流出水SSが高くなったと推察される。

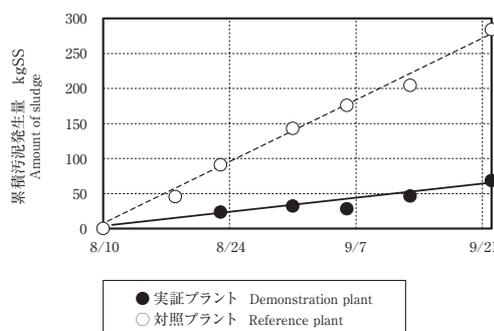


図3 累積汚泥発生量の経日変化

Fig. 3 Variation in the cumulative amount of sludge per day

COD_{Cr}は、対照プラントに比べ実証プラントの方が高くなっていた。BODは、実証プラントの処理水A及び対照プラントにおいては5 mg/L以下、S-BODは2 mg/L以下であった。実証プラント全体のBODはCOD_{Cr}の値から想定すると処理水A以下になっていると推察される。

NH₄-Nは、両プラントともに1 mg/L以下であり、完全に硝化されていた。NO_x-Nは、両プラントともに、7~8 mg/Lであった。

T-Nは両プラントともにほぼ10 mg/L前後であり、実証プラントと対照プラントはほぼ同等の窒素除去性能を示した。T-Pは、両プラントともに1 mg/L以下であった。

実証プラントの処理水COD_{Cr}が対照プラントに比べ高くなった原因は、オゾン処理により活性汚泥中の細胞が破壊され、その結果、溶出してきた細胞内の難分解性有機物と細胞に付着していた難分解性有機物が処理水側へ移行し処理水Aの値が高くなったためと推察される。これらの結果は、筆者らの以前の調査とほぼ同様であった^{7, 8)}。

平均除去率は、実証プラントでCOD_{Cr} 90.9%, T-N 74.8%, T-P 82.0%であり、対照プラントでCOD_{Cr} 95.0%,

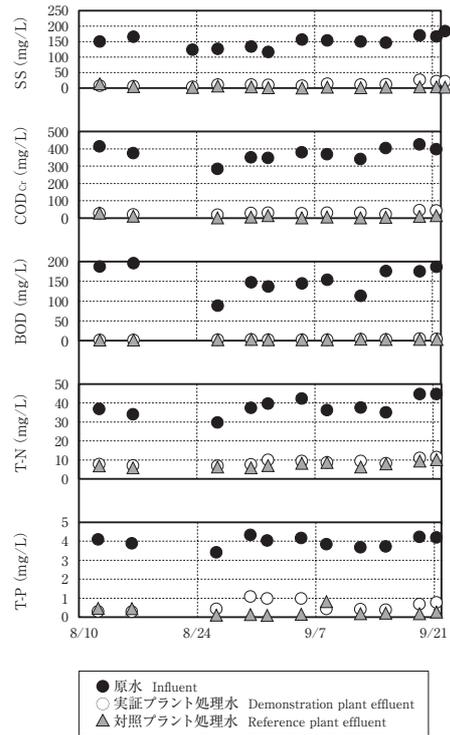


図4 原水及び生物処理水水質の経日変化
Fig. 4 Variation in quality of influent and effluent per day

表3 原水及び処理水とプラント全体での流出水の水質 (実験期間平均値)
Table 3 Quality of influent and effluent (Average)

	原水 Influent	実証 Demonstration			対照 Reference
		生物処理水 (処理水A) Biological treatment effluent (Effluent A)	HAP槽流出水 (処理水B) HAP reactor effluent (Effluent B)	プラント全体での 流出水 Effluent in whole plant	生物処理水 Biological treatment effluent
pH (-)	8.7	7.7	8.7	-	7.9
M-アルカリ度 Alkalinity (mg/L)	189	102	97	-	91
浮遊物質 SS (mg/L)	149	12	1.3	10	3.6
100℃における過マンガン酸カリウムによる化学的酸素要求量 COD _{Mn} (mg/L)	73	16	-	-	8.9
溶解性100℃における過マンガン酸カリウムによる化学的酸素要求量 S-COD _{Mn} (mg/L)	34	14	-	-	7.9
二クロム酸カリウムによる化学的酸素要求量 COD _{Cr} (mg/L)	380	40	12	35	19
溶解性二クロム酸カリウムによる化学的酸素要求量 S-COD _{Cr} (mg/L)	160	25	-	-	14
生物学的酸素要求量 BOD (mg/L)	155	2.7	-	-	1.9
溶解性生物学的酸素要求量 S-BOD (mg/L)	54	1.4	-	-	1.1
アンモニア性窒素 NH ₄ -N (mg/L)	19.5	0.4	2.6	1.0	<0.1
硝酸性及び亜硝酸性窒素 NO _x -N (mg/L)	<0.1	7.4	11.9	8.2	7.2
全窒素 T-N (mg/L)	39.0	9.9	14.5	10.7	8.5
りん酸態りん PO ₄ -P (mg/L)	2.43	0.24	0.86	0.37	0.18
全りん T-P (mg/L)	3.96	0.61	1.18	0.72	0.28

-は測定せず Not measured

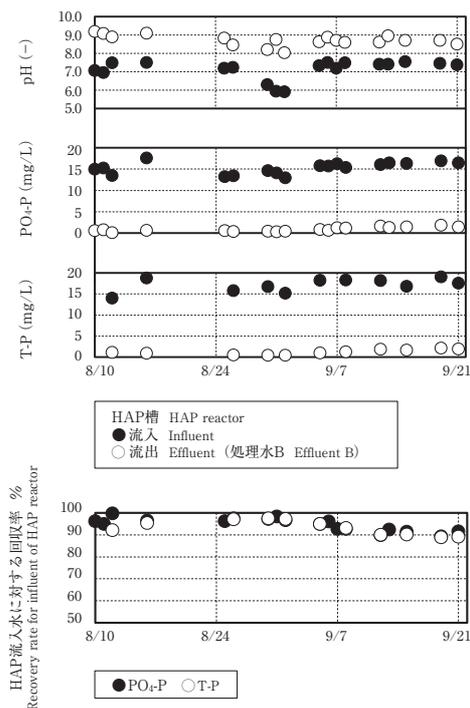


図5 りん回収リアクタでの運転状況
Fig. 5 Phosphorus recovery reactor operation

T-N 78.3%, T-P 93.0%であった。

3-2-2 HAP槽流入水及び流出水(処理水B)の水質

表3にHAP槽流出水(処理水B)(平均水量: 11.2 m³/d)の8月11日~9月22日の平均値を、図5にHAP槽での運転状況を示す。図5に示すとおり、実験期間中の処理は安定していた。

HAP槽流入のPO₄-Pは13~18 mg/L、T-Pは14~19 mg/L、処理水BはPO₄-P、T-Pともにほぼ2 mg/L以下であった。HAP槽へ流入するりん量に対する回収率は90%以上であった。また、原水として流入するりん量に対するHAP槽での平均回収率は75%であった。

COD_{Cr}は、流入水に比べ処理水Bの方が低かった。窒素は、HAP槽前後ではほぼ同じであり除去は認められなかった。

今回のりん回収工程では膜分離を組み込んでいるためCOD_{Cr}及びT-Nが生物処理水(処理水A)と同レベルまで除去されていた。

3-3 HAP槽で生成した結晶物の性状

表4に回収した結晶物の組成を示す。回収後の結晶物は9月22日の運転終了後にHAP槽の下から0~50 cm(以下、下部とする)、112~123 cm(以下、中央部とする)、165~177 cm(以下、上部とする)の3箇所からサンプリングした。

表4 りん回収リアクタ内の結晶物の組成

Table 4 Composition of crystal matter in phosphorus recovery reactor

サンプリング箇所 Sampling points	回収前 Before recovery	回収後 After recovery		
		上部 Top	中央部 Center	下部 Bottom
P ₂ O ₅ (wt%)	34.6	37.9	38.8	38.5
CaO (wt%)	52.1	49.3	49.7	49.7
CO ₂ (wt%)	4.6	4.1	4.1	3.7

回収後は、9月22日の運転停止後にサンプリング
After recovery, sampling was done on September 22, the day the operation was terminated

回収前と回収後の組成は近かった。また、3箇所での組成はほぼ同じであった。HAPの分子式はCa₅(OH)(PO₄)₃であることからCa/P比の理論値は2.15である。回収後の結晶物のCa/P比は、上部: 2.11, 中央部: 2.10, 下部: 2.13といずれも理論値と近く、結晶物中のりんは大部分がHAPであると判断した。結晶物中のりんがすべてHAPであるとして、HAP含有率を算出すると90%程度である。また、CaO、P₂O₅以外にCO₂が回収前は4.6 wt%、回収後は約4 wt%含まれていた。これらのCO₂のすべてがCaCO₃であるとするとCaCO₃含有率は回収前が10.5 wt%、回収後が8~9 wt%となる。回収前に比べ回収後のCO₂含有率が低下していることから、回収後結晶物中のCO₂は回収前から含まれていたものであり回収によりCaCO₃は生成していないと推察される。

As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pbは0.10 mg/g(定量下限)以下であった。

結晶物の有効径は、上部: 258 μm, 中央部: 271 μm, 下部: 302 μmであり、槽内の粒径はほぼ均一であった。また、スタート時点の粒径は150 μmであり、りん回収を行うことで結晶は肥大していた。

3-4 実証プラントでの酸素の挙動

オゾン反応槽と好気槽でのオゾン及び酸素などのガス成分の物質収支を求めることにした。

実験期間中のオゾン反応槽と好気槽の注入及び排出ガスの流量とオゾン及び酸素の濃度は安定していた。また、好気槽では有機物酸化及び硝化がほぼ100%進行しており、好気槽DOは1 mg/L以上であった。実験後半の1週間はガス中の二酸化炭素濃度についても調査しており、この期間の二酸化炭素濃度は安定していた。以下の詳細検討については9月19日の測定結果を用いた。

3-4-1 オゾン反応槽及び好気槽でのガス流量及びガス成分の分析結果

オゾン反応槽と好気槽での注入及び排出のガス流量と

主なガス成分濃度（オゾン，酸素，二酸化炭素，窒素）を測定し，この測定結果からオゾン，酸素及び二酸化炭素の質量を算出した。結果を表5に示す。

ガス流量は，オゾン反応槽では注入と排出とでは変化なくとも17.3 m³/dであった。好気槽排出は1.83 m³/dであり好気槽で大幅に減少した。オゾン濃度は，オゾン反応槽注入で2.5%，オゾン反応槽排出で0.01%未満であり，オゾンはほぼ100%オゾン反応槽で消費されていた。酸素濃度はオゾン反応槽注入で89%，オゾン反応槽排出（好気槽注入）で87%，好気槽排出で12%であり，酸素はオゾン反応槽でも少量消費されたが，大部分は好気槽で消費されていた。二酸化炭素濃度は，オゾン反応槽注入で0.01%未満，オゾン反応槽排出で4.7%，好気槽排出で7.4%であり，オゾン反応槽及び好気槽で高くなったが，その変化は小さかった。

好気槽では，酸素はBODとNH₄-Nの酸化に消費され大部分は二酸化炭素とNO_x-Nとなる。二酸化炭素は水への溶解度が大きく大部分が好気槽混合液に溶解する。循環ガス方式の酸素曝気法では，二酸化炭素が好気槽混合液に溶解したために，好気槽からの排出ガス量が小さ

表5 オゾン反応槽と好気槽での注入及び排出ガスの流量と各組成の濃度（実証プラント）

Table 5 Constituent concentration and flow rate of injected and ejected gas of ozone reactor and oxitic tank

	オゾン反応槽 注入 Injected to ozone reactor	好気槽注入 (オゾン反応槽排出) Injected to oxic tank (Ejected from ozone reactor)	好気槽排出 Ejected from oxic tank
流量 (m ³ /d) Flow rate	17.3	17.3	1.83
オゾン* (%) Ozone	2.5	<0.01	<0.01
酸素 (%) Oxygen	89	87	12
二酸化炭素 (%) Carbon dioxide	<0.01	4.7	7.4
窒素 (%) Nitrogen	8.5	8.3	80.6
オゾン (kg/d) Ozone	0.85	<0.01	<0.01
酸素 (kg/d) Oxygen	20.1	19.7	0.27
二酸化炭素 (kg/d) Carbon dioxide	<0.01	1.45	0.23

※モニタでの測定値は次のとおり。

Measurements of the monitor is as follows :

オゾン反応槽注入 : 49.3 mg/L

Injected to ozone reactor : 49.3 mg/L

好気増注入 (オゾン反応槽排出) : 0.06 mg/L

Injected to oxic tank (Ejected from ozone reactor) : 0.06 mg/L

好気槽排出 : 0.01 mg/L 未満

Ejected from oxic tank : Less than 0.01 mg/L

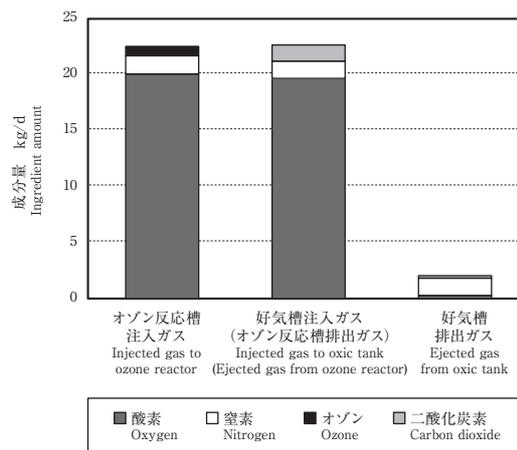


図6 オゾン反応槽と好気槽でのガス収支

Fig. 6 Material balance of gas in ozone reactor and oxitic tank

くなったと考えられる。

なお，窒素の水への溶解度は非常に小さく好気槽混合液へほとんど溶け込まない。そこで，排出ガス量は実測だけでなく，注入ガスと排出ガスに含まれる窒素量は同じであるとして各ガスの窒素濃度よりガス容積を求め各槽でのガス流量の確認を行った。

図6に，表5に示したガス流量と各ガス成分濃度から算出した各ガス成分量を測定地点ごとに示す。

3-4-2 オゾン反応槽での収支

表5に示すように，オゾンの注入量は0.85 kg-O₃/d，排出量は0.01 kg-O₃/d 未満であり，オゾン反応槽内でオゾンはほぼ100%消費されていた。酸素の注入量は20.1 kg-O₂/d，排出量は19.7 kg-O₂/dで，この19.7 kg-O₂/dの酸素が好気槽に注入されている。

オゾン反応槽内では酸素が0.4 kg-O₂/d消費されていた。これはオゾン反応槽への注入酸素量の2%であった。二酸化炭素の注入量はほぼ零であったのに対し，排出量は1.45 kg-CO₂/dであり，炭酸ガス（二酸化炭素）はオゾン処理工程で増加した。

表6にオゾン処理前後の汚泥性状の変化を示す。混合液中のS-COD_{Cr}，S-Kj-Nの増加より汚泥の液化がみられる。更に，特徴的なのは，混合液中のNO_x-Nが7.5 mg/Lから11.2 mg/Lに増加している点である。汚泥液化と並行して硝化反応も若干進行し，酸素が消費されている。

汚泥の液化処理の過程で消費されるオゾンは自己分解して酸素に変化したとするとその酸素量は0.85 kg-O₂/dとなり，注入ガスと排出ガスの酸素量の差は0.4 kg-O₂/dである。すなわち，実質的なオゾン反応槽での酸素消費量は約1.25 kg-O₂/dとなる。

表6 オゾン処理による汚泥の変化
Table 6 Changes in the sludge by ozonation

	オゾン処理前 Before ozonation	オゾン処理後 After ozonation
pH (-)	7.1	7.3
M-アルカリ度 Alkalinity (mg/L)	124	101
ニクロム酸カリウムによる化学的酸素 要求量 COD _{Cr} (mg/L)	3280	-
溶解性ニクロム酸カリウムによる 化学的酸素要求量 S-COD _{Cr} (mg/L)	33	552
全窒素 T-N (mg/L)	226	-
溶解性全窒素 S-T-N (mg/L)	9.21	55.1
アンモニア性窒素 NH ₄ -N (mg/L)	0.3	6.0
硝酸性及び亜硝酸性窒素 NO _x -N (mg/L)	7.5	11.2

オゾン反応槽では①NH₄-Nの硝化、②オゾン処理流出液のDOの持ち出し、③オゾン処理工程での有機物の分解での炭酸ガス生成が主たる酸素消費の要因となる。①の硝化で消費される酸素量は、NO_x-Nの増加量から求めると0.2 kg-O₂/dとなる。②のオゾン処理流出液のDOの持ち出し量はDO濃度が約15 mg/L上昇したことから0.2 kg-O₂/dとなる。オゾン反応槽の酸素消費量から①と②を引くと0.85 kg-O₂/dとなり、これが③有機物の分解での酸素消費量となる。0.85 kg-O₂/dから発生する二酸化炭素は1.17 kg-CO₂/dであり、オゾン反応槽からの排出ガス中の二酸化炭素量1.45 kg-CO₂/dより少ない。前工程の好気槽で二酸化炭素が溶け込んだ好気槽混合液をオゾン反応槽に投入しているため、オゾンガスの吹き込みによりオゾン処理汚泥中に溶解していた二酸化炭素の一部がガス側へ移行していると推察される。

3-4-3 好気槽での酸素収支及び好気槽汚泥の内性呼吸による酸素消費速度

好気槽への酸素の注入量は19.7 kg-O₂/d、排出量は0.27 kg-O₂/dで酸素の消費量は19.4 kg-O₂/dとなる。好気槽へ注入した酸素は99%消費されていた。

好気槽の内性呼吸による酸素消費速度 (*K_r*) は、実証プラントへの原水の供給及び好気槽への酸素供給を停止し、好気槽内のDOの変化を測定することで求めた。測定は7月17日～8月8日に7回行った。測定結果の平均値で*K_r*は1.9 g-O₂/(kg-MLSS・h)であった。高度処理マニュアル⁹⁾では*K_r*は5.0 g-O₂/(kg-MLSS・h)であるが、今回の結果はこの値よりも小さくなっている。今回の実験において*K_r*が小さい原因として、BOD汚泥負荷を低

負荷で運転していたことが考えられる。また、上住らは、活性汚泥へのオゾン吸収率を大きくすると*K_r*が低下することを報告しており¹⁰⁾、*K_r*の小さくなった原因としてオゾン処理を組み込んだことも考えられる。

3-4-4 好気槽の生物反応による酸素消費量

好気槽における酸素消費量を有機物酸化 (*D_{C, O3}*)、硝化 (*D_{N, O3}*)、内性呼吸での酸素消費量 (*D_E*) 及び混合液持出酸素量 (*D_O*) の4項目とした。以下の(1)～(6)式から各項目の酸素量を算出した。またこれらの合計を全酸素消費量 (ΣD) とした。算出方法は高度処理マニュアルに基づき行った。

*D_{C, O3}*は(1)式に示すとおり、汚泥減容化を行っていない嫌気-無酸素-好気法(対照プラント)での有機物酸化の酸素消費量 (*D_{C, con}*) に、オゾン処理から生物処理へ流入する有機物分を足し、生物処理を経ていないりん回収工程への投入有機物分を差し引いた。*D_{C, con}*は、(2)式より算出した。

*D_{N, O3}*は(3)式に示すとおり、汚泥減容化を行っていない嫌気-無酸素-好気法での硝化の酸素消費量 (*D_{N, con}*) に、オゾン処理から生物処理へ流入するT-N分を足し、生物処理を経ていないりん回収工程への投入T-N分を差し引いた。*D_{N, con}*は、(4)式から算出した。

*D_E*の算出は(5)式で行い、内性呼吸による酸素消費速度 (*K_r*) は1.9 g-O₂/(kg-MLSS・h)を用いた。

$$D_{C, O3} = D_{C, con} + (C_{COD, O3} \cdot Q_{O3} - C_{BOD, p} \cdot Q_p) \times 10^{-3} \times \gamma_{BOD} \dots \dots \dots (1)$$

$$D_{C, con} = \{(C_{BOD, in} - C_{BOD, eff}) \cdot Q_{in} \times 10^{-3} - (L_{NOX, DN} - L_{NOX, A}) \times \beta\} \times \gamma_{BOD} \dots \dots \dots (2)$$

表7 好気槽における各反応での酸素消費量

Table 7 Oxygen consumption of each reaction in the oxic tank

酸素消費量 (kgO ₂ /d) Oxygen consumption	原水の処理 Treatment of influent	オゾン反応槽 流出液の処理 Treatment of sludge by ozonation	プロセス全体の 必要酸素量 Amount of oxygen required for entire process
有機物酸化 Oxidation of organic matter	2.8	2.7	5.5
硝化 Nitrification	8.0	1.8	9.8
内性呼吸 Endogenous respiration	4.2	-	4.2
混合液DO持出 Discharge DO by mixed liquor	0.2	-	0.2
合計 Total	15.2	4.5	19.7

$$D_{N, O_3} = D_{N, con} + \alpha \cdot (C_{TN, O_3} \cdot Q_{O_3} - C_{TN, \phi} \cdot Q_{\phi}) \times 10^{-3} \times \gamma_N \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$D_{N, con} = \alpha \cdot C_{TN, in} \cdot Q_{in} \times 10^{-3} \times \gamma_{TN} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$D_E = X \cdot V_A \cdot Kr \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$D_O = C_{O, A} \cdot (Q_{in} + Q_r + Q_c - Q_{\phi}) \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\Sigma D = D_{C, O_3} + D_{N, O_3} + D_E + D_O \quad \dots\dots\dots (7)$$

表7に算出結果を示し、表8に式中の記号の説明を示す。

表8 計算式の記号の説明
Table 8 Nomenclature of the formula

No.	記号 Symbol	記号の意味 Value of a symbol	単位 Unit
1	$C_{BOD, in}$	原水BOD濃度 BOD concentration of influent	mg/L
2	$C_{BOD, eff}$	処理水BOD濃度 BOD concentration of effluent	mg/L
3	C_{COD, O_3}	オゾン反応槽流出液S-COD _C 濃度 S-COD _C concentration of effluent from ozone reactor	mg/L
4	$C_{BOD, \phi}$	りん回収流入水BOD濃度 BOD concentration of influent into phosphorus recovery	mg/L
5	$C_{TN, in}$	原水T-N濃度 T-N concentration of influent	mg/L
6	C_{TN, O_3}	オゾン反応槽流出液S-Kj-N濃度 S-Kj-N concentration of effluent from ozone reactor	mg/L
7	$C_{TN, \phi}$	りん回収流入水T-N濃度 T-N concentration of influent into phosphorus recovery	mg/L
8	$C_{O, A}$	好気槽の溶存酸素濃度 DO in oxic tank	mg/L
9	X	好気槽のMLSS濃度 MLSS in oxic tank	mg/L
10	Q_{in}	原水流量 Influent flow rate	m ³ /d
11	Q_{O_3}	オゾン反応槽流入液流量 Influent flow rate into ozone reactor	m ³ /d
12	Q_{ϕ}	りん回収流入水流量 Influent flow rate into phosphorus recovery	m ³ /d
13	Q_r	返送汚泥流量 Return sludge flow rate	m ³ /d
14	Q_c	循環液流量 Recycle flow rate	m ³ /d
15	V_A	好気槽容積 Oxic tank volum	m ³
16	$L_{NOX, DN}$	無酸素槽NO _x -N流入量 Influent amount of NO _x -N into anoxic tank	kg/d
17	$L_{NOX, A}$	無酸素槽NO _x -N流出量 Effluent amount of NO _x -N from anoxic tank	kg/d
18	D_{C, O_3}	実証プラントの有機物酸化による酸素消費量 Oxygen consumption by oxidation of organic matter in demonstration plant	kg-O ₂ /d
19	$D_{C, con}$	嫌気-無酸素-好気法の有機物酸化による酸素消費量 Oxygen consumption by oxidation of organic matter in anaerobic - anoxic - oxic process	kg-O ₂ /d
20	D_{N, O_3}	実証プラントの硝化による酸素消費量 Oxygen consumption by nitrification matter in demonstration plant	kg-O ₂ /d
21	$D_{N, con}$	嫌気-無酸素-好気法の硝化による酸素消費量 Oxygen consumption by nitrification matter in anaerobic - anoxic - oxic process	kg-O ₂ /d
22	D_E	内性呼吸による酸素消費量 Oxygen consumption by endogenous respiration	kg-O ₂ /d
23	D_O	好気槽混合液持出酸素量 Amount of oxygen discharged by mixed liquor	kg-O ₂ /d
24	ΣD	全酸素消費量 Total oxygen consumption	kg-O ₂ /d
25	β	単位NO _x -Nあたりの脱窒に必要なBOD量 Amount of BOD required for denitrification (NO _x -N per unite)	kg-BOD/kg-NO _x -N
26	γ_{BOD}	単位BOD除去あたりに必要な酸素量 Amount of oxygen required for BOD removal (BOD per unite)	kg-O ₂ /kg-BOD
27	γ_N	単位NH ₄ -Nの硝化に必要な酸素量 Amount of oxygen required for nitrification (NH ₄ -N per unite)	kg-O ₂ /kg-N
28	α	$C_{TN, in}$, C_{TN, O_3} , $C_{TN, \phi}$ に対し硝化させるNの比 Nitrification rate of $C_{TN, in}$, C_{TN, O_3} , $C_{TN, \phi}$	-
29	Kr	単位MLSSあたりの内性呼吸による酸素消費速度 Oxygen consumption rate per MLSS by endogenous respiration	g-O ₂ /(kg-MLSS·h)

3-4-3で求めたガス収支からの酸素消費量は、19.4 kg-O₂/dであった。

表7に示すように、原水の有機物酸化、硝化などの処理に要する酸素消費量は15.2 kg-O₂/d、オゾン反応槽流出液だけを処理するときの酸素消費量は4.5 kg-O₂/dであり、ΣD（プロセス全体の酸素消費量）は19.7 kg-O₂/dであった。オゾン反応槽流出液の処理での酸素消費量はΣDの25%であり、ΣDはガス収支からの酸素消費量19.4 kg-O₂/dにほぼ等しい。少なくとも、今回の実験でオゾン反応槽からの排出ガスの酸素量19.7 kg-O₂/dはオゾン反応槽流出液を処理する酸素量4.5 kg-O₂/dを満足するだけでなく、原水の有機物酸化、硝化も可能となる酸素量であることが明らかとなった。

3-4-5 必要酸素量とオゾン反応槽排出ガス中の酸素量の比較

現在、原料が酸素のオゾン発生器の発生可能な最大オゾン濃度は80～120 mg/L程度のものである。そこで、オゾン反応槽排出ガス中の酸素のみで好気槽での必要酸素量を供給可能かどうかの試算を行った。生物処理と汚泥のオゾン処理の条件は今回の実験と同一とした。

表9にオゾン濃度80, 120 mg/Lでのオゾン反応槽排出ガス中の酸素量を算出した結果と実験で求めたオゾン濃度50 mg/Lでのオゾン反応槽排出ガス中の酸素量を示す。オゾン濃度80, 120 mg/Lでのオゾン反応槽排出ガス中の酸素量は次の(8)式から算出した。

$$\begin{aligned} & \text{オゾン反応槽排出ガス中の酸素濃度 (kg-O}_2\text{/d)} \\ &= \frac{\text{必要オゾン量 (g-O}_3\text{/d)}}{\text{オゾンガス濃度 (mg/L)}} \times \frac{\text{酸素濃度 (v/v\%)}}{100} \times \frac{32(\text{g/mol})}{22.4(\text{L/mol})} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8)$$

必要オゾン量が同じ場合、オゾン濃度の高いガスを用いた方がオゾン反応槽へ注入するオゾンガス流量は小さくなる。オゾン濃度が80～120 mg/Lのガスでも酸素濃度は90%程度とオゾン濃度50 mg/Lの場合とほぼ同じであることから高濃度のオゾンガスを用いた方がオゾン反応槽排出ガス中の酸素量は少なくなる。

オゾン濃度120 mg/Lにおいてオゾン反応槽排出ガスでの酸素供給量は8.9 kg-O₂/dとなる。汚泥のオゾン処理により生物処理へ流入する有機物と窒素を処理するのに必要な酸素量は、4.5 kg-O₂/dである。このことにより、汚泥のオゾン処理による負荷増加分はオゾン反応槽排出ガスの注入で十分まかなえることになる。排出ガスの酸素の余剰分は原水由来の成分の処理にも利用できることになり、既存施設のブロウによる送気量の節減となる。例えば、オゾン濃度120 mg/Lの場合、原水由来成

表9 各オゾン濃度における酸素供給量
Table 9 Oxygen supply amount for each ozone concentration

オゾン濃度 (mg/L) Ozone concentration	オゾン反応槽排出ガス中の酸素量 (kg-O ₂ /d) Amount of oxygen for ejected gas from ozone reactor
120	8.9
80	13.3
50	19.7*
	酸素消費量 (kg-O ₂ /d) Oxygen consumption
原水の処理 Treatment of influent	15.2*
オゾン反応槽流出液の処理 Treatment of sludge by ozonation	4.5*
プロセス全体 Entire process	19.7*

*は、今回の実験での測定値
* is experimentally-found value.

分を処理するのに必要な酸素量の30%程度をオゾン反応槽排出ガス中の酸素で供給することが可能である。

4. おわりに

オゾン反応槽排出ガス中の酸素でオゾン処理による負荷増加分を処理できる可能性を検討するため、処理水のりん濃度の増加をHAP法によるりん回収で防止することを研究の主目的とした。嫌気-無酸素-好気法の生物処理工程に汚泥のオゾン処理工程、りん回収工程を付加した実証プラントを用いて、愛知万博の廃水を原水として連続実験を行った。本研究において以下のことが明らかとなり、本方式の有効性が実証できた。

- (1) COD_{Cr} 380 mg/L, BOD 155 mg/L, SS 149 mg/L, T-N 39 mg/L, T-P 3.96 mg/Lの原水で運転したところ、処理水はCOD_{Cr} 35 mg/L (BODは5 mg/L以下と推定される), SS 10 mg/L, T-N 10 mg/L以下, T-P 1 mg/L以下であり、汚泥発生量の削減率は76%となった。
- (2) オゾン濃度50 mg/Lで汚泥減容化を行った場合、好気槽での反応に必要な酸素はオゾン反応槽からの排出ガス中の酸素だけで供給することは可能であった。
- (3) りんは、りん酸ヒドロキシアパタイト (HAP) として原水に含まれる量の75%回収することにより、処理水T-Pを1 mg/L以下に維持できた。
- (4) HAP槽へ流入するりん量に対する回収率は90%以上であり、回収した結晶物の90%程度はHAPであった。また、結晶物より重金属は検出されなかった。
- (5) オゾン濃度を120 mg/Lとした場合でも、オゾン反応槽の排出ガス中の酸素量はオゾンによる負荷増加分

を処理する必要酸素量より多く、余剰分により生物処理の必要酸素量の30%程度を供給することが可能となる。

謝 辞

本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）との共同研究「省エネルギー型廃水処理技術開発」において行ったものである。ここに記して、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 小林琢也, 葛甬生, 田中俊博 (2000) : 膜分離法の汚泥減容化への適用, 第37回下水道研究発表会, pp.671-673.
- 2) 荒川清美, 葛甬生, 小林琢也, 田中俊博 (2000) : 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, 環境工学研究論文集, Vol.37, pp.107-118.
- 3) 荒川清美, 田中俊博 (2008) : オゾンによる汚泥減容化を組み込んだ嫌気-無酸素-好気法のりんの挙動に関する研究, 下水道協会誌, Vol.45, No.545, pp.101-112.
- 4) 田中俊博, 川上彰, 加藤登 (1988) : 生物学的脱リン法における汚泥処理工程からのリンの返流量の軽減方法, 用水と廃水, Vol.30, No.1, pp.21-29.
- 5) 荒川清美, 田中俊博 (2003) : りん除去工程を組み込んだオゾンによる汚泥減容化の検討, 環境衛生工学研究, Vol.17, No.4, pp.11-19.
- 6) 荒川清美, 田中俊博 (2004) : りん除去工程を組み込んだオゾンによる汚泥減容化技術, 環境技術, Vol.33, No.11, pp.41-44.
- 7) 荒川清美, 田中俊博 (2005) : 酸素曝気を併用したオゾンによる汚泥減容化の検討, 第15回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.89-92.
- 8) 荒川清美, 田中俊博 (2007) : オゾンによる汚泥減容化プロセスでの窒素挙動に関する研究, 下水道協会誌, Vol.44, No.537, pp.112-121.
- 9) 社団法人日本下水道協会 (1994) : 高度処理施設設計マニュアル (案), pp.173-174.
- 10) 上住僚, 岡田由希子, 西村文武, 藤原拓, (2005) : オゾン添加活性汚泥法における硝化細菌群の動態解析, 第39回日本水環境学会年会講演集, p.46.

