オゾン添加活性汚泥法による 有機性微量汚染物質含有廃水の処理特性

西村 文武^{1*}・岡田 由希子²・増田 理子³・中川 佑子¹・
日高 平⁴・藤原 拓⁵・津野 洋^{1,6}

¹京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1)

²株式会社 四電技術コンサルタント 河川部 (〒761-0121 香川県高松市牟礼町牟礼1007-3)

³名古屋工業大学大学院 工学研究科社会工学専攻 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

⁴(独)土木研究所 材料資源研究グループ (〒305-8516 茨城県つくば市南原1番地6)

⁵高知大学 教育研究部自然科学系農学部部門 (〒783-8502 高知県南国市物部乙200)

⁶大阪産業大学 人間環境学部生活環境学科 (〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

* E-mail: nishimura.fumitake.3n@kyoto-u.ac.jp

オゾン添加活性汚泥法では、汚泥の性状改善とともに汚泥発生量削減が特に注目されているが、一方でオゾンの酸化力により汚泥の液化と同時に、実下廃水中に含有される難分解性物質(EDCs)や生物活性を阻害する物質(フェノール)の酸化分解も期待される。オゾン添加により、これまで注目されてきた余剰汚泥減容効果、沈降性改善効果に加え、処理水質の向上と生物活性阻害の低減効果も図れると考え、その可能性について実験により調査すると共に、オゾン添加時の汚泥減容と阻害性物質除去の比率等の反応動力学について検討した。オゾン添加活性汚泥法は、生物活性阻害性物質除去と生物活性(硝化活性)維持の観点から、従来法よりも優れていることが分かった。発生汚泥量削減の観点から開発されたオゾン添加活性汚泥法であるが、処理の安定性向上及び微量汚染物質除去の観点からも利点があることを明らかにした。

Key Words : ozone, activated sludge, decomposition of phenol, EDCs, ozone-added activated sludge process

1. はじめに

下廃水中にはさまざまな有機化学物質が存在し、中には比較的低い濃度でも浄化に関する微生物の活性に影響を与えるものや、放流水中に存在すれば放流先での水域生態系に影響を与えるものがある。フェノールもそのような特性を持つ化合物の一つであり、それを分子骨格にもつフェノール類は、消毒剤や防腐剤として広く使用されていること、また農薬、医薬品、染料等の原料としても用いられることから、しばしば下水中に検出されている。フェノールは数～50mg/L程度の濃度でも微生物の活性阻害もたらすことや急激な負荷を与えるとフロック形成を阻害する可能性があることから¹⁾、その適切な制御は、生物学的廃水処理プロセスにおいて重要な事項となる。また内分泌かく乱作用のある化合物(EDCs)も下水中に存在することが知られており、その適切な除去が希求されている。好気的条件下で生物学的作用により除去されることがわかっているが、酸素が枯渇すると再度液

中濃度が上昇する現象も報告されており²⁾、確実な除去法の適用が求められている。フェノール類の処理にはこれまでオゾンの適用が、比較的簡便でかつ有効な手法として注目されてきてきた³⁾。EDCsについてもオゾンとの反応性はよく、簡易でかつ確実に除去しうる方法として、オゾン処理の適用が試みられている⁴⁵⁾。一方、近年標準活性汚泥法にオゾンを付加するオゾン添加活性汚泥法が、汚泥の減容化⁶⁷⁸⁹⁾やバルキング対策⁹⁾として研究され、一部では実施への適用についても検討されている¹⁰⁾。このプロセスの原理はオゾンの酸化力を用いた汚泥の液化とその後の生物代謝による無機化の促進であるが、廃水中に生物活性阻害作用のある有機化学物質が混入している場合では、その酸化除去作用にもオゾンが寄与するものと考えられる。ここでは、生物活性阻害性を有する化学物質としてフェノールを取り上げる。また下水中に存在し、微量でも生態系への影響を与える化合物としてEDCsを取り上げる。これらの都市下水中での濃度レベルは異なるが、オゾンとの反応性は高く有機性微量汚

染物質が液中で汚泥と共存している時のオゾンの反応性について検討する。フェノールは活性阻害のみならず沈降性も悪化させるが、オゾンは凝集性を向上させるとの報告もあり¹¹⁾、オゾン添加が生物活性阻害を抑制するとともに、凝集効果を促進し、結果として安定した処理の実施も期待できると考えられる。そこで、本研究では、オゾン添加活性汚泥法でのフェノールならびにEDCs含有廃水処理への適用を試みた。まず、オゾン添加を行うことで、これまで注目されてきた余剰汚泥減容効果に加え、有機性微量汚染物質除去等の処理水質の向上と生物活性阻害の低減効果も期待できると考え、汚泥減容効果と阻害性物質除去効果に対して、添加したオゾンがどのような割合で寄与しているのか等の反応性やその動力学について半回分実験により検討した。また、ラボスケールの反応器を用いた処理実験を実施し、連続処理における生物活性阻害の低減効果と凝集・沈降性への効果を定量的に把握することとした。これらの実験を通じて、処理安定性の観点からオゾン添加活性汚泥法の処理特性を評価することを試みた。

図-1 半回分実験装置概略図

表-1 半回分実験条件

フェノール濃度	(mg/L)	20
採水量	(mL)	50
オゾン濃度	(mg/L)	5
ガス流量	(L/min)	0.3
汚泥量	(L)	2

表-2 半回分実験ケース

実験 ケース	フェノール 濃度(mg/L)	MLSS (mgSS/L)	添加 ガス	備考
Case 1	20	0	O ₃	オゾンによるフェノール分解特性
Case 2	20	0	Air	対照(フェノール揮散の確認)
Case 3	20	2500	O ₃	汚泥混在の影響
Case 4	20	2500	Air	対照(フェノールの汚泥への吸着)
Case 5	0	2500	O ₃	汚泥液化の特性
Case 6	0	2500	Air	対照(空気曝気でのSSの減少の確認)
Case 7	20	1250	O ₃	汚泥混在の影響
Case 8	20	625	O ₃	汚泥混在の影響

2. 実験方法

(1) オゾンによる汚泥液化とフェノールの分解機構把握

a) 半回分実験装置

回分実験装置の概略図を図-1に示す。オゾン発生装置は日本オゾン株式会社製(O-2-3)を使用した。反応槽にはセパラブルフラスコ(旭テクノグラス φ=100mm H=247mm 有効容積2.0L)を用い、反応槽の上部にはガス注入口と排出口を作製し、送排気用のテフロンチューブを接続した。オゾン発生器と反応槽の間のチューブをテフロン製三方ストップコックにより分岐させ片方に溶存オゾンガスモニタ(荏原実業株式会社製 EG-600)を接続し、オゾン化空気の流れを注入オゾンガス濃度測定時に、測定器に導入できるよう切り替えられるようにした。反応槽の後には、排出オゾン进行处理するために20g/Lのよう化カリウム溶液を3Lを入れた排オゾン処理槽を設置した。反応槽と排オゾン処理槽の間のチューブをテフロン製三方ストップコックにより分岐させ片方にオゾンガスモニタ(荏原実業株式会社製 EG-600)を接続し、気体の流れを切り替えることで、オゾンガス濃度を測定できるようにした。標準活性汚泥法で運転されているM市下水処理場より採取してきた返送汚泥を反応槽にそれぞれ2Lずつ入れ、実験に供した。同様の処理原理で、よりオゾン接触効率を高めた内径10.0cm、高さ100cm、有効容積6Lの半回分式反応器を用いてEDCs含有混合液の処理を行い、EDCsの処理特性についても検討した。用いた混合液は都市下水を標準活性汚泥法やAO法で運転しているK市下水処理場より採取した返送汚泥を用いた。

b) オゾン処理方法および条件

反応槽に試料を2L入れ、オゾン化空気もしくは空気で曝気する。そして0, 5, 13, 26, 43, 63分に反応槽上部から50 mLずつ一定量採取した。その後GF/Bガラス繊維ろ紙(孔径1μm)にてろ過したろ液を採取し、分析した。分析項目は、反応槽内混合液内での水温、pH、SS、DOC、無機陽イオン、無機陰イオン、フェノールを測定するとともに、オゾンガス濃度を測定した。イオン類の測定にはイオンクロマトグラフ(島津製作所LC-10A)を用いた。また、オゾンガス濃度は、オゾンガスモニタを使用した。その他の水質項目は下水試験方法¹²⁾に準拠した。実験条件を表-1に示す。流入オゾンガス濃度は5 mgO₃/L、オゾン化空気流量、空気流量はともに0.3 L/minとした。また初期フェノール濃度を20 mg/Lとした。返送汚泥はM市下水処理場より採取した返送汚泥を、水道水を用いて2回洗浄した後に実験に供した。実験ケースを表-2に示す。またEDCs(エストロン: 以下E1と称す、17β-エストラジオール: 以下E2と称す、エストリオール: 以下E3と称す、エチニルエストラジオール: 以下EE2と称す、およびビスフェノ

ールA: 以下BPAと称す)の処理については、表-3に示す汚泥を用い、オゾン処理を行った。EDCsは、好気条件と酸素枯渇条件で挙動が異なることが知られており²⁾、その影響についても検討することとした。Case 10では接触槽へ入れた汚泥に、E1, E2, E3, EE2およびBPAを1 μ g/L、ならびにNPを50 μ g/Lとなる量で、Case 12ではE1, E2, E3, EE2およびBPAを2 μ g/L、ならびにNPを50 μ g/Lとなる量で添加し、30分攪拌を行った後、オゾン処理を行った。同一条件で2回オゾン処理を行い、Case 9およびCase 10では1回目は30分間、2回目は300分間、Case 11およびCase 12では1回目は20分間、2回目では420分間処理を行った。全てのCaseにおいて、0分のサンプリングを行った後にオゾン接触槽内の試水量を6.0Lとしてオゾン処理を開始した。EDCsはガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS)による機器分析による測定を行った。下水試験方法¹³⁾およびWaters社の提唱している手法¹⁴⁾に準拠し、坂本が検討した測定方法に基づき行った¹⁵⁾。本研究で用いた標準試薬として、E1, E2, E3, EE2およびE2-17acetateはSIGMA-ALDRICHジャパン、NPは関東化成工業、BPAは和光純薬工業製のものを用いた。

(2) オゾン添加活性汚泥法による連続処理特性把握

ラボスケールの連続処理実験装置の概要を図-2に示す。装置はオゾン反応槽(p=90mm H=260mm 有効容積1.0L)、生物反応槽(有効容積10L)、最終沈殿池(有効容積1.2L)、

表-3 対象とした汚泥の性質

実験ケース	下水処理場における処理法	MLSS濃度 [mgSS/L]	VSS/SS比 [-]	pH	温度 [°C]
Case 9	標準活性汚泥法	4,910	0.78	6.80	26.8
Case 10	標準活性汚泥法	3,870	0.83	6.76	23.8
Case 11	嫌気/好気	9,490	0.84	6.61	18.0
Case 12	活性汚泥法	10,000	0.86	6.66	18.6

図-2 連続処理実験装置の概要

排オゾン処理槽からなる。生物反応槽および反応槽は、水温が20°Cに保たれるように制御された水浴中に設置した。反応槽内は、汚泥が常に攪拌され反応されやすくするために、マグネティックスターラーで攪拌した。生物反応槽においても槽内を完全混合状態にするために攪拌機を用いた。最終沈殿池では壁面に汚泥が付着するのを防ぐために攪拌機を使用し、汚泥が攪乱しない程度の操作を行った。反応槽からの排出ガスは排オゾン処理槽(20g/Lのヨウ化カリウム水溶液：有効容積3.0L)にて残存オゾン除去し、系外へ排出させた。各槽間はシリコンチューブで接続し、人工廃水はチューブポンプによって生物反応槽に流入させた。生物反応槽での混合液はオーバーフローによって最終沈殿池へ移行させ、固液分離後、液は処理水として系外へ排出した。沈殿汚泥は最終沈殿池底部から汚泥返送ポンプによって引き抜き、オゾン反応槽に導入させた。オゾン反応槽でオゾンと反応後、オーバーフローによって生物反応槽に返送させた。実験装置にM市下水処理場より採取してきた返送汚泥を初期MLSS濃度が2,500 mg/Lになるように調製して、生物反応槽に8L投入して処理実験を開始した。装置は同様のものを2器作製し、ひとつは反応槽にオゾン化空気を連続的に添

表-4 連続実験装置運転条件

項目	オゾン系	空気系
オゾン反応槽へのガス流量(L/min)	0.3	0.3
人工廃水流量 Q(L/hr)	1.53	1.53
返送汚泥流量 Q _r (L/hr)	0.61	0.61
HRT(hr)	6.56	6.56
汚泥返送率(%)	40.0	40.0

表-5 各Runのオゾン濃度とフェノール濃度

	経過日数 (日)	添加オゾンガス濃度(mgO ₃ /L)	フェノール濃度 (mg/L)
Run 1	1-48	1.03	40-50
Run 2	49-85	1.52	50
Run 3	86-140	4.08	50
Run 4	141-158	4.08	100

表-6 人工廃水中の有機成分、無機成分濃度

	濃度	成分
DOC	40mgC/L	L-グルタミン酸ナトリウム C ₅ H ₈ NO ₄ Na・H ₂ O
	40mgC/L	メタノール CH ₃ OH
	20mgC/L	ポリペプトン
NH ₄ -N	30mgN/L	NH ₄ Cl
PO ₄ -P	4mgP/L	KH ₂ PO ₄
Mg ²⁺	2mgMg/L	MgSO ₄ ・7H ₂ O
アルカリ度	214mgCaCO ₃ /L	NaHCO ₃
Ca ²⁺	14.915mgCa/L	CaCl ₂
Fe ³⁺	0.114mgFe/L	FeCl ₃ ・6H ₂ O

加したケースとし、残りのケースはオゾンの代わりに空気を添加し、対照系として用いた。運転条件を表-4に示す。実験では流入オゾン濃度やフェノール濃度が異なる4つの条件(Run 1~Run 4)を設定した。各Runの条件を表-5に示す。また人工廃水は、有機物成分と無機成分に分けた溶液を作成し、有機成分を含有する溶液は冷蔵庫内で貯留させ、無機成分のみを含有する溶液を別途貯留槽を設け、両溶液を最終的に表-6の濃度になるように流入・混合させた。各溶液は、水道水を用いて作製した。これらの成分は都市下水や有機・無機成分や各々の濃度が都市下水に近い産業廃水を想定した。定期的に、生物反応槽ならびにオゾン反応槽の水温、pH、DOを測定するとともに、MLSS、SVIを測定した。処理水についても定期的にサンプリングし、フェノール、DOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、SN、TNの濃度を測定した。以上の水質分析は下水試験方法に準拠した。

3. 結果および考察

(1) オゾンによる污泥液化とフェノールの分解機構把握

各実験ケース実施前後における水温は、ほぼ16℃に保持されており、またpHは中性付近に維持されており、それらの変化による反応への影響はほとんど無いものと考えられた。污泥初期濃度が異なる各実験ケースでのフェノール濃度の経時変化を図-3に示す。污泥の初期濃度の相違によるフェノール除去速度の差異はあまりなかったが污泥濃度の高いCase 3で初期の減少量が大きかった。Case 4においてもフェノール濃度低下が観察されたことから、污泥への吸着が影響しているものと考えられた。陽イオン濃度の経時変化例として K^+ 濃度の経時変化を図-4に示す。既往研究においても、オゾンによる污泥液化の際には K^+ 濃度が特に上昇することが報告されている⁹⁾が、本研究においても同様の現象が観察された。特にフェノールが添加されていないCase 5では1.6 mg/Lから3.6 mg/Lまで増加し、污泥がオゾンにより液化されているものと考えられる。これらの結果から本実験で生ずる現象について考察した。図-5に反応槽内での反応経路の概念図を示す。オゾンはフェノールと污泥に反応し、その速度はそれぞれ R_1 [$\text{mgO}_3/(\text{L}\cdot\text{min})$]、 R_2 [$\text{mgO}_3/(\text{L}\cdot\text{min})$]であるとす。フェノールの酸化分解により分解生成物が生じるが、中性域でのオゾン酸化による無機化は生じにくいこと¹⁰⁾やCase 1の結果より無機化はほとんど生じていなかったため無機化については無視できるものとした。また污泥の液化に伴い、 K^+ や液化有機物が液中に放出されるが、液化有機物は無機化まではなされないものとする。フェノールは污泥に R_3 [$\text{mg}_{\text{フェノール}}/(\text{L}\cdot\text{min})$]で吸着($-R_3$ で脱着)され、また曝気に伴い R_4 [$\text{mg}_{\text{フェノール}}/(\text{L}\cdot\text{min})$]で系外に揮散す

図-3 フェノール濃度の経時変化

図-4 カリウムイオン濃度の経時変化

図-5 反応経路の概念図

図-6 反応槽内でのフェノールの挙動

るとする。このとき、フェノール、溶解性有機物(DOC)、カリウムイオンの物質収支式は各々下記(1)～(3)のようになる。

$$\text{フェノール} : V \frac{d(\text{Phe})}{dt} = -V\alpha R_1 - VR_3 - VR_4 \quad (1)$$

$$\text{有機物} : V \frac{d(\text{DOC})}{dt} = (-VR_3 - VR_4)\omega + V\beta R_2 \quad (2)$$

$$\text{カリウム} : V \frac{dK^+}{dt} = V\gamma R_2 \quad (3)$$

ここで、 V : 反応槽容積 [L], α : オゾンによるフェノール酸化時での単位オゾン反応量あたりのフェノール反応量 [$\text{mg}_{\text{フェノール}}/\text{mgO}_3$], β : オゾンによる汚泥酸化時での単位オゾン反応量あたりの汚泥液化量 [mgC/mgO_3], γ : オゾンによる汚泥酸化時での単位オゾン反応量あたりのカリウムイオン放出量 [$\text{mgK}^+/\text{mgO}_3$], ω : フェノールのDOC換算比率 [$\text{mgC}/\text{mg}_{\text{フェノール}}$: 0.765]を表す。Case 2の結果よりフェノールの系外への揮散はないことが示され、本実験においては $R_4=0 \text{ mg}_{\text{フェノール}}/(\text{L}\cdot\text{min})$ であった。この結果と式(1)～(3)より、オゾンのフェノールと汚泥への反応の割合を導いた。まず α は $d(\text{Phe})/dO_3$ であり、Case 1の結果より求めることが出来る。 β および γ は各々 $d(\text{DOC})/dO_3$ ならびに $d(K^+)/dO_3$ であり、Case 5の結果より算出することが出来る。Case 1および5の結果を基にオゾン、フェノール、DOCおよび K^+ の変化割合を、時間変化から最小二乗近似して計算した。 α , β , γ は各々 $0.523 \text{ mg}_{\text{フェノール}}/\text{mgO}_3$, $0.110 \text{ mgC}/\text{mgO}_3$, $0.164 \text{ mgK}^+/\text{mgO}_3$ と算出された。これらはモルあたりで換算すると、各々 $0.267 \text{ mol}_{\text{フェノール}}/\text{molO}_3$, $0.440 \text{ molC}/\text{molO}_3$, $0.201 \text{ molK}^+/\text{molO}_3$ である。従来の知見では、オゾンによる汚泥酸化時での単位オゾン反応量あたりの汚泥液化量として $0.42\text{--}2.04 \text{ mgC}/\text{mgO}_3$ が報告されており¹⁷⁾、それとの比較では、本研究での β 値は低かった。 β 値は汚泥性状により変化する可能性は考えられ、直接的な要因は不明であるが、フェノールと活性汚泥共存下において、オゾンは双方を同時に酸化させることが示された。以上の計算値に基づき、本実験ケースでの反応槽内の挙動について定量的に解析した。オゾンによるフェノール分解量はそれぞれCase 1で 35.1 mg 、Case 3で 4.68 mg 、Case 7で 8.61 mg 、Case 8で 14.30 mg となった。オゾン添加により汚泥の可溶化(液化)とフェノールの酸化分解は同時に発現することがわかった。今回の実験条件では、汚泥の存在量が増加するにつれて、フェノールの汚泥への吸着量は増加しそれに伴いオゾンによる分解量は漸減したが、フェノールの減少量は汚泥の存在量に関わらず同程度の結果となった。それらの関係を図-6に示す。

次にEDCsの処理結果について示す。例としてE2の残存率とオゾン消費量との関係を図-7に示す。Case 9にお

いて、水相中E2の残存率が高くなっている。その他のCase 10およびCase 12においてはオゾン消費量 $20 \text{ mgO}_3/\text{gSS}$ 程度で、Case 11においてはオゾン消費量 $50 \text{ mgO}_3/\text{gSS}$ 程度で減少が止まっている。汚泥相中E2は、どのCaseにおいても同様にオゾン消費量約 $30 \text{ mgO}_3/\text{gSS}$ までに急激に減少しており、残存率は $0.1\text{--}0.4$ 程度であった。汚泥が混在していてもEDCsはよく除去されることが示された。ここで、エストロゲン性物質の分解速度について考察する。オゾンとエストロゲン性物質の反応およびオゾンとSSの可溶化反応が二次反応であるとする¹⁶⁾と、式(4)および式(5)により分解速度および可溶化速度が表される。

$$R_{\text{EDCs}} = -\frac{d[\text{EDCs}]_T}{dt} = k_{\text{EDCs}} \cdot [\text{EDCs}]_T \cdot [\text{O}_3] \quad (4)$$

$$R_{\text{SS}} = -\frac{d[\text{SS}]}{dt} = k_{\text{SS}} \cdot [\text{SS}] \cdot [\text{O}_3] \quad (5)$$

ここで、 t : オゾン処理時間 (s), $[\text{EDCs}]_T$: エストロゲン性物質濃度(水相中+汚泥相中) (M), $[\text{O}_3]$: オゾン濃度 (M), $[\text{SS}]$: SS濃度 (mgSS/L), k_{EDCs} : 分解速度定数 ($1/(\text{M}\cdot\text{s})$), k_{SS} : 可溶化速度定数 ($1/(\text{M}\cdot\text{s})$)

本実験において、 $[\text{O}_3]$ は未知であるが、ある時点にお

図-7 E2の残存率とオゾン消費量との関係

図-8 $k_{\text{EDCs}}/k_{\text{SS}}$ 値の決定

図-9 EDCsの $k_{\text{EDCs}}/k_{\text{SS}}$ 値と反応速度定数

ける反応器内 $[O_3]$ は一定であるため、エストロゲン性物質の除去速度はSSの可溶化速度との比において算出する。式(4)および式(5)より、式(6)が導かれる。

$$\ln\left(\frac{[EDCs]_{T,0}}{[EDCs]_{T,t}}\right) = \frac{k_{EDCs}}{k_{SS}} \cdot \ln\left(\frac{[SS]_0}{[SS]_t}\right) \quad (6)$$

ここで、 t : オゾン処理時間[s]

各Runにおける各エストロゲン性物質について、図-8に示すように、横軸に $\ln([SS]_0/[SS]_t)$ を、縦軸に $\ln([EDCs]_{T,0}/[EDCs]_{T,t})$ をとり、近似直線の傾きを求めることにより、 k_{EDCs}/k_{SS} 値を計算できる。ここで、 k_{EDCs}/k_{SS} の値が大きい場合、SSの可溶化と比較してエストロゲン性物質は分解されやすいことを意味する。図には例としてE2の反応特性を示した。エストロゲン性物質を添加して実験を行ったCase 10およびCase 12より求められた各エストロゲン性物質の k_{EDCs}/k_{SS} 値を図-8により求め、汚泥が存在しない場合のオゾンと各エストロゲン性物質とpH6.7(本実験における初期pH)における見かけの反応速度定数¹⁸⁾とあわせて図-9に示す。EE2およびE3については、Case 10においてはオゾン処理時間10分以上で検出されなかったため、Case 12の値のみ示した。汚泥が存在しない場合、BPAの反応速度定数は他よりやや大きく、NPの反応速度定数はやや小さい。E1、E2、EE2、E3はこの順に少しずつ小さい値となっている。Case 10およびCase 12における k_{EDCs}/k_{SS} 値を比較すると、Case 12のBPAを除いて、汚泥が存在しない場合と類似した傾向にあることが分かった。また、 k_{EDCs}/k_{SS} 値は、高SS濃度であったCase 12の方が低SS濃度のCase 10と比較してやや小さくなることも示されている。各EDCsの挙動観察から、標準法での汚泥とAO法での汚泥間で特徴的な相違は見られなかった。いずれにせよ、汚泥が共存していたとしても、汚泥が存在しない場合の反応速度定数によって、ある程度はオゾンとの反応しやすさが表せることが示唆された。同様の現象はフェノールの場合においても観察された。

(2) オゾン添加活性汚泥法による連続処理特性

SVI、フェノール濃度、アンモニア性窒素濃度、硝酸性窒素濃度の経日変化を図-10にまとめて示す。SVIはRun 1からRun 2において両系列とも汚泥投入直後は良好な状態が維持されていたが、処理の経過に伴い悪化する傾向にあった。オゾン系列では沈降性改善傾向が観察されたものの空気系列と同様にバルキング状態になった。フェノール含有廃水処理時は糸状菌が優先となりやすい状況であり、バルキングが発生する状況であった。オゾン濃度を $1.52 \text{ mgO}_3/\text{L}$ から $4.08 \text{ mgO}_3/\text{L}$ に上げたRun 3ではオゾン系列は一時的な上昇はあるが $110\text{--}633 \text{ mL/g}$ となり良好な状態を保った。一方空気系列では沈降性は改善されなかった。フェノール濃度を $50 \text{ mgフェノール}/\text{L}$ から $100 \text{ mgフェノール}/\text{L}$ に変更したRun 4では、オゾン系列のSVIは $240\text{--}819 \text{ mL/g}$ となった。また空気系列でのSVIは 626 mL/g から 3570 mL/g に上昇した。両系列ともバルキング状態であるが、オゾンを添加しているケースの方がその度合いは小さくなっている。なお、SVIが高いときには、固液分離を確実とし、系内に微生物を保持するために、流出水を貯留

図-10 SVI、MLSS 濃度、フェノール濃度、アンモニア性窒素濃度、硝酸性窒素濃度の経日変化

mL/L に変更したRun 4では、オゾン系列のSVIは $240\text{--}819 \text{ mL/g}$ となった。また空気系列でのSVIは 626 mL/g から 3570 mL/g に上昇した。両系列ともバルキング状態であるが、オゾンを添加しているケースの方がその度合いは小さくなっている。なお、SVIが高いときには、固液分離を確実とし、系内に微生物を保持するために、流出水を貯留

し膜ろ過や遠心分離操作を加え、汚泥を系内に返送し、SRTを5日以上確保するようにした。

処理水中のフェノールはRun 1からRun 3を通じて良好に処理された。フェノール濃度を100 mgフェノール/Lに変更したRun 4開始時では、流入水のフェノールの急激な変化で空気系列の処理水中のフェノール濃度は一時的に63.9 mgフェノール/Lまで上昇したがオゾン系列はそこまでの濃度上昇は見られず適切に処理された。フェノールは硝化活性を阻害する物質であることから、硝化は抑制されることが予測されたが、実際Run 1においては空気系列は部分的な硝化は進行するものの完全硝化には至らなかった(アンモニア性窒素平均濃度11.4 mgN/L、硝酸平均濃度 5.8 mgN/L)。一方オゾン系列での硝化の発現が著しく、空気系列との差が明らかとなった(アンモニア性窒素平均濃度 5.1 mgN/L、硝酸性窒素平均濃度15.0 mgN/L)。フェノール負荷が小さいときには、オゾンによりフェノールが除去され、結果として硝化が安定して発現する結果となった。しかし、フェノール濃度を上げたケースでは、沈降性改善はなされるものの、硝化発現を十分に維持するまでには至らなかった。

ここで、オゾン消費率(単位汚泥量あたりのオゾン消費量)と汚泥沈降性との関係を図-11に示す。連続処理時におけるオゾン消費率は以下の式(7)に従い算出した。

$$\text{オゾン消費率} [\text{mgO}_3/\text{gSS}] = \frac{(C_{in} - C_{out})Q_g}{X_r Q_r} \quad (7)$$

ここで、 C_{in} オゾン反応槽に注入するオゾンガス濃度 [mgO₃/L]、 C_{out} オゾン反応槽からの排出オゾンガス濃度 [mgO₃/L]、 Q_g オゾン化空気注入流量 [L/min]、 X_r 返送汚泥濃度[gSS/L]、 Q_r 汚泥返送流量[L/min]

オゾン添加系においてもバルキング状態を示す期間が長かったが、空気系との相違を示すため、SVI値の比を示した。流入オゾン濃度が高い条件で、沈降性が改善されていることが分かる。オゾン消費率が50 mgO₃/gSS以上では、SVI値の比が0.2程度以下となり、オゾン添加の効果により沈降性が5倍以上改善されることが分かる。またいずれの時点でもこの比が1を超えることはほとんどなく、オゾン添加が沈降性改善に寄与していることが示されている。オゾン添加による汚泥の濃縮性の改善や沈降性の改善、バルキングの抑制はオゾン消費率が60 mgO₃/gSSまでの範囲で生じることが、従来の研究においても報告されている^{9),19),20)}。本研究でも同程度のオゾン消費率で同様の効果が生じることが示されている。またオゾン消費率と硝化率の関係を図-12に示す。フェノール負荷が低くオゾン消費率も小さいRun 1では硝化率が

図-11 オゾン消費率と汚泥沈降性の関係

図-12 オゾン消費率と硝化率の関係

70%以上になり、それ以上になると硝化率低下が観察される。オゾン添加量を増大させるとオゾンの酸化力により活性が低下するが、フェノール負荷が高いRun 3,4ではむしろオゾン消費率が高い条件で硝化率が高くなっている。オゾンによりフェノールが分解され、その生物活性阻害性が除去されるため、この条件ではオゾンを添加する方が汚泥の硝化能を高く維持できる結果となった。

4. まとめ

- 1) オゾン添加により汚泥の可溶化(液化)とフェノールの酸化分解は同時に発現することがわかった。廃水の性状に応じてオゾン添加量を制御することで、汚泥の可溶化と生物活性阻害性物質の除去をなし得、安定した処理が行えるものと考えられる。
- 2) オゾン消費率が15 mgO₃/gSSまでの範囲では、汚泥の硝化活性は阻害されなかった。高フェノール負荷時では硝化活性は低下するが、50 mgO₃/gSSまでのオゾン添加では無添加系と比較して硝化活性は高く維持される結果となった。
- 3) 汚泥が存在しない場合に求められるEDCsのオゾンと

の反応速度定数は、汚泥存在下におけるEDCsの反応のしやすさに対応していることがわかった。微量有機汚染物質の汚泥存在下での反応特性は、既知の反応速度定数を用いて予測しうることが示唆された。

4) オゾン消費率が28~40 mgO₃/gSSの時にはSVIは改善された。オゾン消費率が50 mgO₃/gSS以上では、オゾン添加の効果により沈降性が改善され、SVIも110 mL/gまで改善される結果となった。

オゾン添加活性汚泥法は、沈降性改善や硝化活性の維持の面から、従来法よりも優れていることが分かった。発生活泥量削減の観点から開発されたオゾン添加活性汚泥法であるが、処理の安定性向上の観点からも利点があることが実験を通じて明らかになった。

謝辞：本研究の一部は、科学研究費(若手研究B 課題番号16760444)ならびに平成17年度愛媛大学研究開発支援経費(萌芽的研究)、平成22、23年度鉄鋼環境基金(一般研究助成)の補助を得て実施されました。また本研究を遂行するにあたり、愛媛大学大学院理工学研究科水環境工学研究室のスタッフならびに学生諸氏からは多大な協力を得ました。ここに記して謝意を表します。

引用・参考文献

- 1) N.I. Galil, A. Schwartz-Mittelman, O. Saroussi-Zohar: Biomass deflocculation and process disturbances exerted by phenol induced transient load conditions, *Wat. Sci. & Tech.*, Vol.38, Issues 8-9, pp.105-112, 1998.
- 2) 高部祐剛, 津野洋, 西村文武, 坂本昌則, 寺杣優一: 下水の生物学的処理における天然エストロゲンの除去機構に関する研究, *環境工学研究論文集*, 第47巻, pp.707-717, 2010.
- 3) 宗宮功: オゾン利用水処理技術, 公害対策技術同友会, p.58, 1989.
- 4) Zhang, Z., Zhu, H., Wen, X., Si, X.: Degradation behavior of 17 α -ethinylestradiol by ozonation in the synthetic secondary effluent, *J. of Environ. Sci.*, Vol. 24, No. 2, pp. 228-233, 2012.
- 5) Esplugas, S., Billa, D. M., Krause, L. G. T., Dezotti, M.: Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. of Hazardous Materials*, Vol. 149 No. 3, pp.631-642, 2007.
- 6) 荒川清美, 葛甬生, 小林琢也, 田中俊博: 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, 2000.

- 7) T. Yasui, and M. Shibata: An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process, *Wat. Sci. & Tech.*, Vol.30, No.9, pp.11-20, 1994.
- 8) T. Kamiya and J. Hirotsuji: New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.38, No.8-9, pp.145-153, 1998.
- 9) 金映蘭, 宗宮功: オゾン処理による活性汚泥の糸状バルキング制御効果の定量化, *環境技術*, Vol.27, No. 8, pp.590-597, 1998.
- 10) Lyko S., Teichgräber B., Kraft A.: Bulking control by low-dose ozonation of returned activated sludge in a full-scale wastewater treatment plant, *Wat. Sci. & Tech.*, Vol. 65, No.9, pp.1654-1659, 2012.
- 11) 横路朋子, 宗宮功, 藤井滋徳, 藤原拓: オゾン処理による下水の凝集特性に関する研究, 第8回 日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.142-145, 1999.
- 12) 社団法人下水道協会編: 下水試験方法-1997年版-
- 13) 社団法人下水道協会編: 下水試験方法(追補暫定版)-内分泌攪乱化学物質編及びクリプトスポリジウム編-, 2002.
- 14) Waters: Estrogens in river water at 5ng/L (Endocrine Disrupters), (<http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/oasis80.pdf>)
- 15) 坂本昌則: 嫌気/好気条件下での活性汚泥によるエストロゲン性物質の除去挙動, 2007年度京都大学大学院修士論文, 2008.
- 16) Fumitake NISHIMURA, Go KATO, Taku FUJIWARA: Improvement and Reduction of Activated Sludge by ozonation and its application to wastewater treatment, *Proc. of the 15th OZONE WORLD CONGRESS*, London 2001, Vol. 1, pp.324-331, 2001.
- 17) 特定非営利活動法人 日本オゾン協会 オゾンハンドブック編集委員会: オゾンハンドブック, サンヨー書房, 403p, 2004.
- 18) M. Deborde, S. Rabouan, J.P. Duguet, B. Legube: Kinetics of Aqueous Ozone- Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors, *Environ. Sci. & Tech.*, Vol. 39, pp.6086-6092, 2005.
- 19) 荒川清美, 田中俊博: 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(4), pp.62-69, 2003.
- 20) 日本オゾン協会: 水利用の合理化・再利用のためのオゾン処理要素技術(オゾン発生器, オゾン反応槽, オゾン処理システムの現状と動向), Vol. 503, pp.50-60, 2000.

(2012.5.25 受付)

Treatment Characteristics of Wastewater Containing Organic Trace Contaminants in Ozone-Added Activated Sludge Process

Fumitake NISHIMURA¹, Yukiko OKADA², Michiko MASUDA³,
Yuko NAKAGAWA¹, Taira HIDAKA⁴, Taku FUJIWARA⁵ and Hirosh TSUNO^{1,6}

¹Dept. of Environmental Engineering, Kyoto University

²Yonden Consultants Incorporated

³Dept. of Architecture and Civil Engineering, Nagoya Institute of Technology

⁴Public Works Research Institute

⁵Agriculture Unit, Natural Sciences Cluster, Research and Education Faculty, Kochi University

⁶Osaka Sangyo University

Ozone-added activated sludge process is one of the modified processes for reduction of excess sludge production. Although ozone-added activated sludge system was originally developed in order to reduce excess sludge production, it is expected that its direct ozonation to activated sludge can also remove some biorefractory compounds by chemical oxidation, and the treatment efficiency and stability can be increased as results. In this study, phenol was used as a biorefractory compound in wastewaters and behaviors of EDCs at sludge ozonation were also investigated in order to evaluate several functions of ozone-added activated sludge process. The treatment characteristics were investigated with lab scale experimental setups. It is made clear that direct ozonation to activated sludge within a range of 15 mgO₃/gSS does not inhibit biological activities and biorefractory compound(phenol) is promptly removed chemically. On the other hand, the experimental case without ozonation can not remove phenol quickly and biological activity is inhibited by existence of phenol. These results suggest that the system can treat wastewaters which contain biorefractory compounds effectively and stably besides both bulking control and low excess sludge production.