

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560505

研究課題名（和文） オゾン間欠ばっ気型生物学的反応器による超高度廃水処理技術の開発

研究課題名（英文） Development of the highly advanced biological wastewater treatment process with intermittent direct ozonation

研究代表者

西村文武（NISHIMURA FUMITAKE）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60283636

研究成果の概要（和文）：

活性汚泥処理プロセスに直接オゾン処理を行うことで汚泥の減容化が図れるが、処理プロセスを工夫することでリンの回収も可能となり、また微量有機汚染物質の除去も可能になる。一方、汚泥の引き抜き量を制限すると系内への物質の蓄積が懸念される。そこで本処理システムを評価する上で必要不可欠となる、システム内での元素の挙動や、システムにおける微量化学物質の挙動を実験を中心として調査し、定量的に評価することを目的とした。結果、生物学的リン除去プロセスにおいての溶存態濃度が減少する Al、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn は流入水中と比べ、放流水中の濃度減少率が大きくなっており、系外に放出する負荷量は余剰汚泥の割合が大きかった。Mg、K、Ca、Ni、Ba は流入水中と放流水中の濃度の差は小さく、系外に放出する負荷量は放流水の割合が大きかった。オゾン処理プロセスにおいては、各エストロゲン性物質はオゾン消費量 30mgO₃/gSS までに急激に減少し、その後はほぼ一定であった。リン結晶化プロセスにおいて水相中エストロゲン性物質濃度は変化しなかった。また、シミュレーションにより、エストロゲン性物質は、可溶化率 0.1 程度で運転した場合、従来の活性汚泥法と比較して、1.7~3 倍の除去効果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

Aiming excess sludge reduction, phosphorus recovery, and trace hazardous chemicals, “the highly advanced biological wastewater treatment process with intermittent direct ozonation” was developed and it was reported that the process is practical. However, there exist micropollutants such as estrogenic compounds in sewage, and required to be removed in sewage treatment plants. In this study, some elements such as Al, Cr, Mn, Fe, Cu, and Zn are removed by wasting sludge, whereas Mg, K, Ca, Ni, and Ba were not accumulated in the system. Removal characteristics of estrogenic compounds (E1, E2, E3, EE2, NP, BPA) in the process was investigated by conducting lab-scale experiments and simulating by the steady-state model. In sludge ozonation process, estrogenic compounds were rapidly removed both in water phase and in sludge phase at less than 30mgO₃/gSS and adsorption characteristics did not change during sludge ozonation. In phosphorus recovery process, it was revealed that the concentration of estrogenic compounds did not change under the condition of pH from 8 to 10 and molar ratio ranging Ca/P 2.5 to 4. It was simulated by the steady-state model that removal ratio of estrogenic compounds was improved by 1.7-3 times compared with conventional activated sludge treatment at the operational condition of solubilization ratio of 0.1 and excess sludge wasting ratio of 0.0017.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：オゾン処理、元素、汚泥減容化、微量汚染物質

1. 研究開始当初の背景

オゾンは、電気エネルギーを用いて容易に製造・制御ができ、また最終的に酸素になることから取り扱いやすく、同時に強力な酸化力を有していることから、浄水工程ならびに下水処理において、消毒、色度・異臭味の除去、有害物質の無害化、鉄やマンガンの除去等に広くその適用が期待されている。近年、内分泌かく乱物質、医薬品や抗生剤などの微量有機汚染物質の排水中ならびに環境での挙動が明らかになるにつれ、その処理・制御が強く希求されるようになってきた。とりわけオゾン処理は、微量有機汚染物質除去の有効な手法として認識されており、オゾンの下水処理(微量有機汚染物質除去:超高度処理)への適応例も確実に増加している。

ところが、過剰なオゾン添加により、発がん性等を有する臭素酸イオンや有機臭素化合物といった副生成物が生じることも、同時に明らかになり、それらの生成を抑制することも同時に求められるようになってきた。このため、適切な量のオゾン添加を行うことが必要となり、これまでに臭素酸イオン、有機臭素化合物の生成機構や、生成抑制のためのオゾン添加手法についての研究が進められてきた¹⁾。しかし、これらは生物処理の後にオゾン処理を加えたプロセスを想定したものがほとんどであり、臭素系化合物がまず生成しないような操作方法の提示が、主として追究されてきた。

一方、近年、活性汚泥と微量有機汚染物質(エストロゲン様物質)、活性汚泥とオゾン、活性汚泥と臭素酸イオンなど、活性汚泥と化学物質を接触させたときの、相互作用についての報告が、種々の観点・研究目的からなされるようになってきた。概要は以下の通りである：

活性汚泥中では、微量有機汚染物質(エストロゲン様物質)は液相よりも汚泥相に多く存在する。吸着と考えられているが、その機構はまだ十分には明らかにされていない²⁾³⁾。

臭素酸イオンは、生物処理過程(嫌気状態)で低減・除去される⁴⁾。しかしそれが化学的な反応なのか、生物反応(異化的代謝、臭素酸を水素受容体とした呼吸)であるのかは不明である。

活性汚泥に、オゾンを添加すれば汚泥は可溶化し、可溶化汚泥は再度活性汚泥に代謝・分解される。プロセスの構成次第で余剰汚泥の削減が可能となる。また汚泥の可溶化と微量有機汚染物質の酸化は同時に行うことが出来る⁵⁾。この ~ に示した、活性汚泥と化学物質の相互

作用に着目すると、次のような、微量有機汚染物質の発生を抑制しうると期待できる超高度処理法が考えられる。すなわち、オゾン処理工程を生物学的処理の後に組み入れるのではなく、生物処理工程の中に直接組み込むプロセスである。図-1 にその概念図を示す。

2. 研究の目的

この研究の関連研究を含めた全体的かつ最終的な目標は、上述の処理システムによる、超高度処理法的设计・操作法の提示と実証で

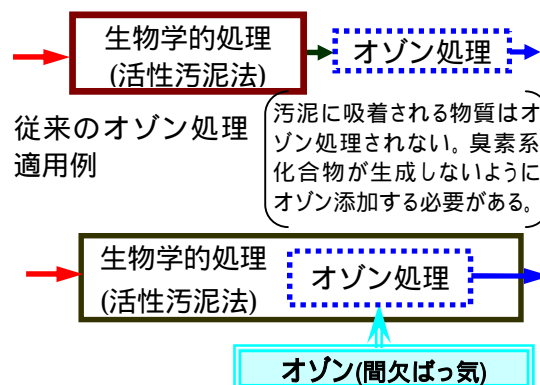


図-1 本研究で開発対象とするシステム

汚泥に吸着される物質もオゾン処理が可能。オゾン添加により、臭素系化合物が生成しても、生物処理により減少・除去が期待できる。安定した超高度処理の達成

ある。本研究では、そのシステム開発に必要な基礎的な知見の収集に重点を置く。つまり、操作上重要と考えられる因子の影響(例えばオゾン添加率)を調査するとともに、数理モデル開発を行い、本処理システムを評価する上で必要不可欠となる、システム内での元素の挙動や、システムにおける微量化学物質の挙動を実験を中心として調査し、定量的に評価することを目的とする。

3. 研究の方法

ラボスケールの処理システムを作成し、回分実験ならびに連続事件を行い必要なデータを得るとともに、物質収支を基礎とした数理モデルを作成しシステムの処理特性の定量的評価を行った。具体的な手法は以下の通りである。

(1) オゾン処理における元素類の挙動

生物学的リン除去プロセスから引き抜いた汚泥に半回分式のオゾン処理実験を行った。1時間おきにサンプリングを行い、金属

およびその他の項目を測定した。測定項目として、ICP-MSによりMg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Baを、また下水試験方法に準拠してTOC、BOD、COD、TP、DP、 PO_4^{3-} 、S-TN、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_x 、SS、VSSを測定した。図-1に汚泥のオゾン処理装置の概要を、表-1にオゾン処理条件を示す。

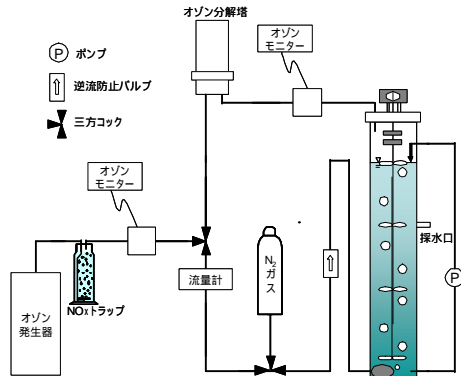


図-2 汚泥のオゾン処理装置

表-1 オゾン処理条件

有効容積	6L
送入オゾン濃度	30mgO ₃ /L·gas
送入オゾン流量	0.4L/min

(2) 生物処理プロセスにおける元素類の挙動

図-3に示す逐次回分式のリアクターを用いて、表-2に示す人工下水を表-3に示す運転条件での嫌気好気処理を行い、処理特性と各種元素類の挙動を観察した。DO、ORP、水温等の環境条件を測定するとともに流入、流出水ならびに嫌気-好気各処理工程における反応槽内の水質を測定した。測定項目として、ICP-MSによりMg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Baを、また下水試験方法に準拠してTOC、BOD、COD、TP、DP、 PO_4^{3-} 、S-TN、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_x 、SS、VSSを測定した。

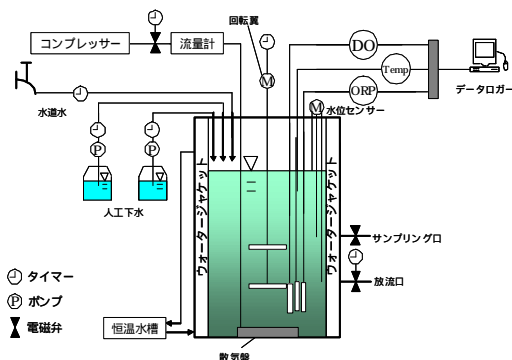


図-3 逐次回分式の処理実験装置

表-2 人工廃水組成

物質	流入下水 (mg/L)	金属	濃度(mg/L)
D(+)-Glucose	166.67	K	13.0
Polypepton	83.33	Na	120.0
CH ₃ COONa	58.33	Ca	23.0
NaHCO ₃	125	Mg	10.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	55.56	Fe	1.80
KH ₂ PO ₄	22.22	Al	1.60
KCl	12.61	Zn	0.18
NaCl	176.53	Mn	0.17
CaCl ₂ ·2H ₂ O	84.37	Ba	0.15
MgCl ₂ ·6H ₂ O	83.65	Ni	0.10
FeCl ₃ ·6H ₂ O	8.71	Cu	0.06
AlCl ₃ ·6H ₂ O	14.32	Cr	0.03
ZnCl ₂	0.38		
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.61		
BaCl ₂	0.23		
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.4		
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.16		
CrCl ₃ ·6H ₂ O	0.15		

表-3 運転条件

流入	10分
嫌気条件	110分
好気条件	290分
沈降	50分
放流	20分

(3) 汚泥減容化・リン回収型高度処理プロセスにおける元素類の挙動

以上の実験結果をもとに、生物学的リン除去プロセス、オゾン処理プロセス、リン結晶化プロセスの3プロセスを連結させた汚泥減容化・リン回収型高度処理プロセスにおける元素類の挙動について物質収支解析より検討した。

(4) オゾン処理プロセスにおけるエストロゲン性物質の挙動

実下水処理場の返送汚泥を用いてオゾン処理を行いエストロゲン性物質の挙動を明らかにし、また、オゾン処理により汚泥への吸着特性の変化をみるため、不活化試験を行った。

オゾン処理は円筒形で直径 10.0cm および高さ 100cm で、有効容積 6.0L のガラス製の槽を用い、半回分式で行った。用いた装置の概略を図-4に示す。表-4に示す実下水処理場における返送汚泥を対象とし、オゾン処理を行った。なお、RunO2では接触槽へ入れた汚泥に、E1、E2、E3、EE2およびBPAを1μg/L、ならびにNPを50μg/Lとなる量で、RunO4ではE1、E2、E3、EE2およびBPAを2μg/L、ならびにNPを50μg/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。

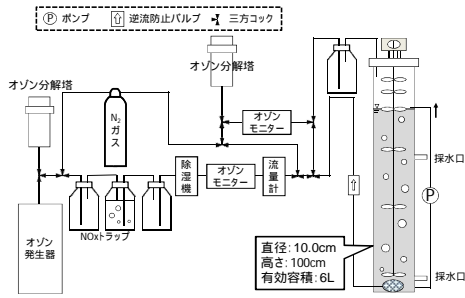


図 4 オゾン処理装置の概略

表 4 対象とした返送汚泥の性質

	下水処理場における処理法	MLSS濃度 [mgSS/L]	VSS/SS比 [-]	汚泥中リン含有率 [%]	pH	温度 [°C]
Run O1	標準活性汚泥法	4,910	0.78	1.65	6.80	26.8
Run O2	嫌気/好気	3,870	0.83	2.07	6.76	23.8
Run O3	嫌気/好気	9,490	0.84	2.72	6.61	18.0
Run O4	活性汚泥法	10,030	0.86	2.35	6.66	18.6

4. 研究成果

(1) オゾン処理における元素類の挙動

図-5 に各元素等の挙動例を示す。オゾン消費量の増加に伴い、P-CODCr ベースの可溶化率が上昇する。しかし、従来の知見ではオゾン消費量が 30 ~ 40mgO₃/gSS の時に可溶化率が 0.3 であるのに比べ、可溶化効率が下がっている。一つの原因としては、汚泥への金属の蓄積が考えられる。リン、窒素は汚泥が可溶化するにつれ、微生物中から放出されて溶存態の濃度が上昇している。オゾン処理により、Ca 以外の金属の溶存態濃度は上昇した。これは、オゾンの酸化力により可溶化した汚泥から放出したからであると考えられる。Ca は初期に減少したが、リン酸などと反応し、沈殿物を生成したためであると考えられる。

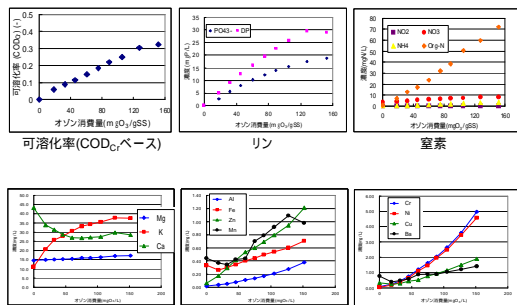


図 5 オゾン処理での各元素等の挙動例

(2) 生物処理プロセスにおける元素類の挙動

各元素の反応プロセスにおける挙動結果例を図-6 に示す。元素の挙動としては、嫌気条件で増加、好気条件で減少するもの(グループ)、嫌気・好気条件で減少するもの(グループ)、明確な変化が観察されないもの(グループ)に細分されることが示された。グループの Mn は高濃度になり、リン結晶化槽

へ送られることになる。グループの金属は生物学的リン除去プロセスにおいて、懸濁態に移行するため、オゾン処理を行なうことで多量に溶出する恐れがあることが示唆された。

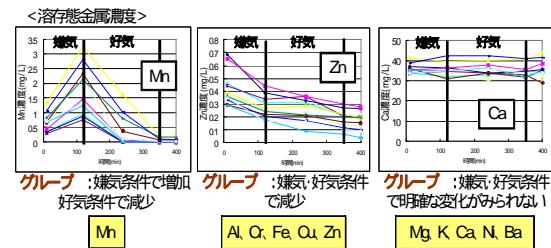


図 6 生物学的リン除去プロセスにおける元素の挙動例

(3) 汚泥減容化・リン回収型高度処理プロセスにおける元素類の挙動

結果を表-5 および表-6 に示す。

生物学的リン除去プロセスにおいての溶存態濃度が減少する Al、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn は流入水中と比べ、放流水中の濃度の減少率が大きくなっている。Mg、K、Ca、Ni、Ba はその大部分が放流水としてプロセス外に放出される。生物学的リン除去プロセスにおいての溶存態濃度が減少する Al、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn は半量以上が余剰汚泥として放出される結果となった。

表 5 流入水および放流水中の金属濃度

	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
流入水中濃度 (mg/L)	10	1.6	13	23	0.03	0.17	1.8	0.1	0.06	0.18	0.15
放流水中濃度 (mg/L)	9.33	0.217	11.7	25	0.01	0.002	0.54	0.09	0.01	0.02	0.08

表 6 系外へ放出する金属負荷量の比率

	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
リン結晶化プロセスにおける引抜の割合 (%)	0	0	0	9	0	9	1	0	0	8	0
余剰汚泥の割合 (%)	7	86	10	27	68	90	69	14	84	83	45
放流水の割合 (%)	93	14	90	64	32	1	30	86	16	9	55

(4) オゾン処理プロセスにおけるエストロゲン性物質の挙動

オゾン処理における NP および E2 の残存率とオゾン消費量および COD 可溶化率との関係を図-7 および図-8 に示す。

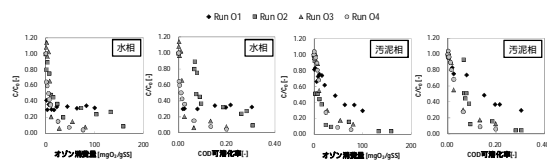


図 7 NP 残存率とオゾン消費量および COD 可溶化率との関係

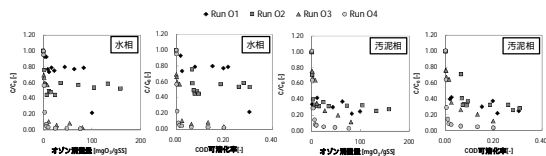


図 8 E1 残存率とオゾン消費量および COD 可溶化率との関係

水相中 NP は急激に減少し、どの Run においてもオゾン消費量 30mgO₃/gSS まででほとんどが除去される。このとき、COD 可溶化率は 0.1 程度であった。しかし、初期を詳しくみると、Run O3 および Run O4 はオゾン消費量が 5mgO₃/gSS 程度まではほとんど変化しておらず、5~30mgO₃/gSS で急激に減少している。汚泥相中 NP は、Run O1 における残存率の変化がやや緩やかであるが、Run O2~Run O4 においては水相中 NP とほぼ同じ傾向で、オゾン消費量 30mgO₃/gSS 程度で残存率が約 0.1 になった。以上のことから、MLSS 濃度が高い場合、オゾン処理の非常に初期において、NP はあまり分解されないのではないかと考えられる。水相中 E1 は、初期に減少し、その後はほとんど変化しておらず、Run O1 および Run O2 においては、残存率が高く、Run O3 および Run O4 においては低い残存率になっている。しかし、どの Run においても、オゾン消費量 30mgO₃/gSS 以上ではほぼ一定の値を示している。汚泥相中 E1 は、どの Run においても同様に初期において急激に減少しており、残存率は 0.1~0.4 程度であった。その他のエストロゲン性物質もオゾン消費量 30mgO₃/gSS、COD 可溶化率 0.1 までに急激に減少し、その後はほぼ一定の値を示している。したがって、エストロゲン性物質除去の観点からオゾン処理により達成することが望ましい COD 可溶化率は 0.1 程度であることが分かり、これ以上の可溶化率を得てもエストロゲン性物質の除去効率があがる可能性は低いと考えられる。また、汚泥が存在しない場合の反応速度定数により、汚泥存在下におけるエストロゲン性物質の分解しやすさを表せることも示唆された。

吸着特性を式(1)に示すフロイントリッヒの吸着等温式を用いて表し、各エストロゲン性物質についての実験結果のフロイントリッヒ型の吸着等温式によるプロットを図-9に示す。

$$C_s = K_f C_w^{1/n} \quad (1)$$

C_s : 汚泥相中エストロゲン性物質濃度 [ng/gSS]

C_w : 水相中エストロゲン性物質濃度 [ng/L]

K_f : フロイントリッヒ定数 1/n : 定数

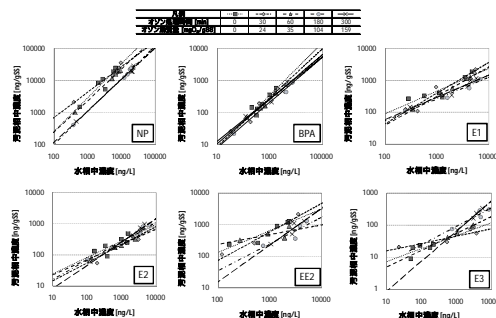


図 9 各エストロゲン性物質のオゾン処理汚泥への吸着特性

BPA、E1 および E2 は汚泥のオゾン処理を行っても吸着特性はほぼ同じ吸着特性を示しており、オゾン処理により吸着特性は変化しないことが示されている。NP、EE2 および E3 は多少の変化はみられるが、本実験で行った濃度範囲においてはほぼ同一の帯状にプロットされており、オゾン処理により吸着特性が大きく変化することはないと考えられる。以上のことから、吸着実験により得られた全てのデータを用いて各エストロゲン性物質の吸着等温式の定数を求め、表-7 に示す。これらは、過去の研究において提示されたオゾン処理を行わない汚泥での値に近いものであった。

表 7 エストロゲン性物質の汚泥への吸着特性

	K _f	1/n	R ²
NP	6.58	0.86	0.84
BPA	2.27	0.69	0.93
E1	2.05	0.74	0.84
E2	3.47	0.62	0.89
EE2	5.00	0.65	0.74
E3	1.82	0.53	0.82

まとめ

生物学的リン除去プロセスにおいての生存濃度が減少する Al、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn は流入水中と比べ、放流水中の濃度減少率が大きくなっており、系外に放出する負荷量は余剰汚泥の割合が大きかった。Mg、K、Ca、Ni、Ba は流入水中と放流水中の濃度の差は小さく、系外に放出する負荷量は放流水の割合が大きかった。

システム全体としては、処理水としてシステムから放出されるものや、引き抜き汚泥として系外に排出されるものがほとんどであった。HAP 形成時に固形物として HAP とともに引抜・回収される金属類は、調査対象元素の中では、Mg、Fe、Zn 以外はなかった。Mg、Fe、Zn についても、リン回収工程にお

ける固形物としての移行割合は、流入量に対して各々9%、1%、8%であり、その割合は小さいものであった。本プロセスの活用で、重金属類等の混入を除外したリン回収を行える可能性が確認された。

また、汚泥減容化・リン回収型高度処理プロセスにおいて、エストロゲン性物質(NP、BPA、E1、E2、EE2、E3)がいかなる挙動をみせるかを解明し、除去率を向上させるための運転条件の提案を行った。オゾン処理プロセスにおいては、各エストロゲン性物質はオゾン消費量 30mgO₃/gSS までに急激に減少し、その後はほぼ一定であった。リン結晶化プロセスにおいて水相中エストロゲン性物質濃度は変化しなかった。また、シミュレーションにより、エストロゲン性物質は、可溶化率 0.1 程度で運転した場合、従来の活性汚泥法と比較して、1.7~3 倍の除去効果が得られた。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

Pengzhe SUI, Fumitake NISHIMURA, Hideaki NAGARE, Taira HIDAKA, Yuko NAKAGAWA and Hiroshi TSUNO, Behavior of inorganic elements during sludge ozonation and their effects on sludge solubilization, Water Research, 45(5), 2029-2037, 2011, 査読有

Fumitake NISHIMURA, Yukiko OKADA, Michiko MASUDA, Taku FUJIWARA and Hiroshi TSUNO, Treatment Characteristics of Wastewater Containing Phenol and Reaction Mechanism by Ozone-Added Activated Sludge Process, Proc. of 19th Ozone World Congress & Exhibition, CD-ROM, 1-13, 2009, 査読無

Kensuke OKUDA, Fumitake NISHIMURA, Hiroshi TSUNO, Investigation of Operational Parameters and Treatment Characteristics of Ozone-Added Activated Sludge Process with Simple Mathematical Model, Proc. of 19th Ozone World Congress & Exhibition, CD-ROM, 1-7, 2009, 査読無

[学会発表] (計 2 件)

西村文武, 活性汚泥によるエストロゲン性物質の除去特性に及ぼす溶存酸素の影響, 第 46 回下水道研究発表会, 2009 年 7 月 29 日, 東京ビッグサイト

西村文武, オゾン添加活性汚泥法による有機物・窒素除去の数理モデル化と操作因子, 第 44 回日本水環境学会年会, 2010 年 3 月 15 日, 福岡大学

6 . 研究組織

(1)研究代表者

西村 文武 (NISHIMURA FUMITAKE)
京都大学 ・ 工学研究科 ・ 准教授
研究者番号 : 60283636

(2)研究分担者

津野 洋 (TSUNO HIROSHI)
京都大学 ・ 工学研究科 ・ 教授
研究者番号 : 40026315

(3)連携研究者

日高 平 (HIDAKA TAIRA)
京都大学 ・ 工学研究科 ・ 助教
研究者番号 : 30346093