

前処理にオゾンを用いたときの生物処理や凝集沈殿処理への影響

稲村 江里 山口 明男 野尻 喜好 新井 妥子

要 旨

下水処理を効率的に行うための方法について実験的に検討した。採用した処理方法は、オゾン酸化、ばっ気処理、あるいは凝集沈殿処理及びそれらを組み合わせたものと、生下水を嫌氣的に放置したものである。

生下水を各々の処理方法によって処理すると、処理効率に差はあるが、いずれも良好に処理されることが分かった。特に、生下水を凝集沈殿処理した後で、24時間、活性汚泥と共にばっ気すると、BOD、COD、及びDOCの除去率は、それぞれ、93.1、82.0、及び81.6%となり、生下水を前処理することなく同じようにばっ気した場合の除去率（BOD：91.0%；COD：79.6%；及びDOC：63.6%）と比較すると、良好な結果を示した。

また、前処理としてオゾン酸化を行い、オゾンを除くことなくそのままばっ気処理した場合の除去率は、BOD、COD及びDOCで、それぞれ、90.8%、77.6及び58.6%であり、生下水をそのままばっ気した時と比較して、やや除去率は劣るものの、良好に処理されることが分かった。すなわち、ばっ気処理の前にオゾン酸化を行ったときの活性汚泥に対する阻害性は認められず、オゾン処理の有無に関わらず、良好に生物処理されることが分かった。

1 はじめに

現在、し尿や下水の処理施設は活性汚泥処理などの生物処理による浄化を行っているところが多い。しかし、生物処理は、生物を利用した測定項目である生物化学的酸素要求量(BOD)の削減を主たる目的としているため、近年問題となっている富栄養化原因物質や生物学的に難分解性の有機物は、効率的に除去することが困難である。特に、処理水の放流先である河川が最終的に閉鎖性水域に流れ込んでいたり、放流口の下流に浄水場の取水口がある場合には、除去できなかった物質が原因となって、赤潮や水道水の異臭味などの社会的問題を引き起こしている。

近年、異臭味や、発ガン性物質であるトリハロメタン生成などの問題が起こってきている塩素を用いた飲料水処理¹⁾に代わって、その原因となる有機物を分解するためにオゾンを利用する²⁾ケースが増えてきてい

る。オゾンは強力な消毒剤であると共に、強い酸化剤である。そのため、ヨーロッパでは、20世紀はじめから、浄水場で消毒剤として用いられると共に、植物、臭い、色及びその他の好ましくない物質をコントロールするための酸化剤として使用されてきた。最近では、天然水の成分を良好に凝集するなどの他の特性をさらに生かす方向での使用が盛んになってきている³⁾。

他方、Leeuwenら^{4, 5)}は、下水処理場のばっ気槽に直接オゾンを注入して処理することによって、スラッジの処理性を改良すると共に、有機物の除去率をも向上させた。

オゾンは強い酸化剤であるために、水中のいろいろな物質を酸化することができる。特に、生物分解されにくい化合物を生物分解性のものに変化させる。しかも、その際、化学物質を用いた処理のように、汚泥を増大させたり、水中の塩分を増やしたりすることはない。そのため、オゾンを従来の処理方法と組み合わせ

ることによって、よりよい水質を汚泥の少ない形で得ることができると期待される。すなわち、水の浄化を評価する場合、BODといった生物化学的な指標でのみ評価するのではなく、発生汚泥の低減をも含めたいろいろな汚濁物質全体の流れで考える必要がある。そのためには、従来の生物処理だけではなく、オゾン酸化のような他の処理方法を組み合わせて浄化を行う必要があると思われる。

筆者らは、まず、水質の浄化に着目し、生物処理とオゾン処理や凝集沈殿処理を組み合わせることによって、従来の生物処理だけの場合の処理水質との違いを、BOD, COD, DOC (溶存有機炭素), T-N, T-P などによって比較すると共に、溶存有機物のゲルクロマトグラフィーのパターンの違いについても比較検討したので報告する。

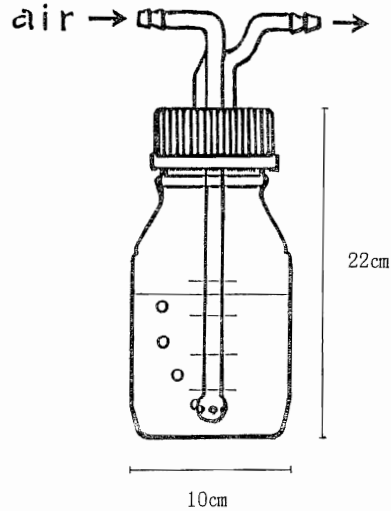


図1 ばっ気による生物実験装置

2 実験

2・1 試料

試料として、埼玉県内のA下水処理場の生下水と活性汚泥を使用した。

2・2 試薬

用いた試薬は特に記さない限り、市販特級品である。

2・3 装置

実験に用いた装置は以下の通りである。

富士電機製造(株)製富士オゾンナイザー FO-5 (無声放電型)；

ムエンケ式ネジ口洗浄瓶にエアポンプを接続した簡便型室内ばっ気装置 (図1)；

島津製作所製全有機炭素計 TOC-10B；

島津製作所製自記分光光度計 UV-240；

及び

横河電機(株)製イオンクロマトアナライザー IC500。

2・4 分析

pH, SS, BOD, COD, T-N, NH_4^+-N 及びT-Pの分析は、JIS K 0102及び下水試験方法にしたがって行った。無機性の陰イオン(NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- 及び SO_4^{2-})は、イオンクロマトグラフィーによった。

また、DOC及びゲルクロマトグラフィーは、試料を0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過したろ液を用

いて分析した。

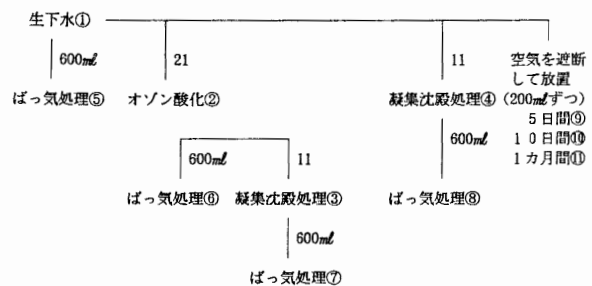
生下水及び各々の処理水についてのゲルクロマトグラフィーは、以下のように行った。

カラム(70cm×2.6cm ID)にセファデックスゲルG-25を充填し、これを分離カラムとした。溶離液に蒸留水を用い、各々の試料について、ペリスタポンプによって流速1.5ml/min.で溶出させた。溶出液は10mlずつ分取し、各々についてDOCを測定し、溶出パターンを求めた。

2・5 排水処理実験

生下水について、Scheme I に示すようにいろいろな処理を行い、その処理効率について検討した。処理の条件は以下の通りである。

オゾン酸化：生下水をメスシリンダーに2lとり、オ



注) 番号は分析を行った試料を示している。

Scheme I 検討を行った生下水の処理方法

ゾン発生装置に接続させて、オゾンを15分間通気した。そのときの全通気オゾン量は39.3mg、生下水によるオゾン消費量は20.0mgであった。気体中のオゾンの分析は、ヨウ化カリウム法⁶⁾によった。

凝集沈殿処理：野尻らの方法⁷⁾により、試料11を希塩酸でpH5.5に調整した後、試料に対して硫酸アルミニウムが500mg/lとなるように硫酸アルミニウム溶液を加え、200RPMで10分間急速攪拌し、次いで50RPMで10分間緩速攪拌した後、30分静置し、上澄液をデカントすることによって採取した。

ばっ気処理：試料600mlと活性汚泥200mlを合わせてメンケ式ネジ口洗浄瓶にいれ、エアポンプによ

て空気を送って24時間ばっ気した。そのときのMLSSは2200から2500の間であった。

嫌気処理：試料をBOD用ふらん瓶にみだし、空気と接しないように密栓をして、20℃のふらん器の中に放置した。放置期間は、5日、10日及び1カ月(30日)とした。

3 結果と考察

生下水と各々の処理水の分析結果を表1に示す。

各々の項目について、処理方法の違いによる除去率の比較を行った。

表1 処理方法別の試料の分析結果

試料 ¹⁾ 項目	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
pH	7.1	7.5	—	—	8.1	8.1	7.7	7.7	6.5	6.4	6.3
SS	332	318 (4.2%) ²⁾	20 (94.0%)	12 (99.4%)	44 (86.7%)	63 (81.0%)	35 (89.5%)	52 (84.3%)	206 (38.0%)	151 (54.5%)	153 (53.9%)
BOD	241	198 (17.8%)	34.6 (85.6%)	34.9 (85.5%)	21.8 (91.0%)	22.2 (90.8%)	17.6 (92.7%)	16.6 (93.1%)	184 (23.7%)	150 (37.8%)	182 (24.5%)
COD	131	132 (-)	24.2 (81.5%)	24.0 (81.7%)	26.7 (79.6%)	29.4 (77.6%)	21.7 (83.4%)	23.6 (82.0%)	116 (11.5%)	130 (0.8%)	103 (21.4%)
DOC	44.0	49.9 (-)	31.8 (27.7%)	31.3 (28.9%)	16.0 (63.6%)	18.2 (58.6%)	10.2 (76.8%)	8.1 (81.6%)	100 (-)	108 (-)	104 (-)
T-N	51.6	58.4 (-)	30.3 (41.3%)	30.2 (41.5%)	31.3 (39.3%)	34.4 (33.3%)	36.2 (29.8%)	35.8 (30.6%)	37.0 (28.3%)	38.2 (26.0%)	38.8 (24.8%)
NH ₄ -N	27.3 <52.9%>	27.3 <46.7%>	28.2 <93.1%>	29.3 <97.0%>	26.5 <84.7%>	26.9 <78.2%>	29.3 <80.9%>	30.1 <84.1%>	33.6 <90.8%>	35.2 <92.1%>	37.9 <97.7%>
NO ₂ -N	0.00	0.00	0.01	0.01	1.47 <4.7%>	1.52 <4.4%>	1.41 <3.9%>	1.47 <4.1%>	0.00	0.00	0.00
NO ₃ -N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13 <0.4%>	0.13 <0.4%>	0.15 <0.4%>	0.16 <0.4%>	0.00	0.00	0.00
有機態窒素 (計算値)	24.3 <47.1%>	31.1 <53.3%>	2.1 <6.9%>	0.9 <3.0%>	3.2 <10.2%>	5.7 <16.6%>	5.0 <13.8%>	4.1 <11.5%>	3.4 <9.2%>	3.0 <7.2%>	0.9 <2.3%>
T-P	6.43	8.92 (-)	0.05 (99.2%)	0.06 (99.1%)	4.73 (26.4%)	4.11 (36.1%)	1.64 (74.5%)	1.80 (72.0%)	6.21 (3.4%)	6.37 (0.9%)	6.70 (-)
PO ₄ -P	2.77 <43.1%>	2.73 <30.6%>	0.00 <->	0.00 <->	3.33 <70.4%>	2.88 <70.1%>	0.72 <43.9%>	0.89 <49.4%>	3.57 <57.5%>	3.78 <59.3%>	2.53 <37.8%>
C ₂	59.3										
S _{o₄}	46.4										

注1) 試料の番号は Scheme I に示した番号である。

すなわち、①生下水 ②生下水→オゾン酸化

④生下水→凝集沈殿処理 ⑤生下水→ばっ気処理

⑦生下水→オゾン酸化→凝集沈殿処理→ばっ気処理

⑨嫌氣的に放置5日間 ⑩嫌氣的に放置10日間

③生下水→オゾン酸化→凝集沈殿処理

⑥生下水→オゾン酸化→ばっ気処理

⑧生下水→凝集沈殿処理→ばっ気処理

⑪嫌氣的に放置1ヶ月間

注2) () 内の数字は、生下水からの除去率である。

注3) < > 内の数字は、窒素の場合はT-Nに対する存在比、リンの場合はT-Pに対する存在比を示す。

3・1 pH

オゾン酸化やばっ気処理を行うと、若干のpH上昇が観察された。これは、オゾン酸化やばっ気の際、試料に通気すると、低級脂肪酸のような揮発性の低分子量酸性物質が揮散してしまうからであると思われる。また、嫌気的な状態で放置すると、pH下降がみられ、生水の嫌気条件での分解による有機酸の生成をうかがわせる。

3・2 BOD

生水をオゾン酸化、凝集沈殿処理、及びばっ気処理した場合のBODの除去率は、それぞれ、17.8、85.5及び91.0%であり、活性汚泥処理が最も良好な除去率を示した。

また、オゾン酸化後にばっ気処理した場合の除去率(90.8%)は、生水をそのままばっ気したもの(91.0%)とほぼ同じであった。しかし、ばっ気処理の前に凝集沈殿処理を行ったもの(オゾン酸化をした場合は92.7%、しなかった場合は93.1%)では、凝集沈殿をしないもの(それぞれ、90.8及び91.0%)と比較してやや高い除去率を示した。嫌気的な放置では、BODは25%前後除去されたのみであった。

3・3 COD

生水のCODは、オゾン酸化のみ、あるいは嫌気処理では除去されなかった。また、凝集沈殿処理あるいはばっ気処理による除去率は、オゾン酸化したものでは、それぞれ、81.5及び77.6%、オゾン酸化しなかったものでは、それぞれ、81.7及び79.6%であり、凝集沈殿処理の方がばっ気処理よりもやや除去率が高かった。CODの場合も、BODと同様、ばっ気処理の前に凝集沈殿処理を行うと除去率が上がることが観察されたが、オゾン酸化による効果はあまりみられなかった。

3・4 DOC

DOCは、オゾン酸化や嫌気的な放置によって増加することが観察された。特に、嫌気的に放置した場合、DOCは2倍以上にも増加した。これは、オゾン酸化や嫌気的な分解では、浮遊物質やコロイドとして存在している大きな有機物分子の一部が分解開裂して溶け出す結果であり、その効果は嫌気的な条件の方が大きいからであると思われる。

また、ばっ気処理によるDOCの除去率は、ばっ気の前に行った処理の違いによって、58.6から81.6%の範

囲にあったが、凝集沈殿処理によるDOCの除去率は28%と低かった。BODは凝集沈殿処理によって85%除去されるのに対し、DOCは凝集沈殿処理によって28%しか除去されない。このことは、生水のBOD成分は、浮遊物質やコロイドの占める割合が大きいことを示している。

3・5 窒素(N)

窒素は存在する形態によって、T-N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N及び有機態窒素に分類することができる。これらのうち、有機態窒素はそれのみを分析することが不可能なため、T-Nから無機態窒素量(NO_2^- -N、 NO_3^- -N及び NH_4^+ -Nの合計)を差し引くことによって求めた。各々の形態の窒素化合物は、形態によってその化学的性質が大きく異なり、しかも、いろいろな処理によって、存在する窒素の形態が様々に変化する。そのため、窒素の除去について検討するためには、T-Nの除去率だけでなく、窒素の形態の変化に着目する必要がある。

表1によると、生水水中の窒素の形態別存在比は、有機態窒素と NH_4^+ -Nがほぼ1:1であったが、生水をいろいろな方法によって処理すると、T-N量や形態別存在比に多少の違いが観察された。

凝集沈殿処理によるT-Nの除去率は41.5%であり、その処理水中の窒素の存在形態は、ほとんどが NH_4^+ -Nであり(97.0%)、その他は有機態窒素であった(3.0%)。

他方、ばっ気処理の場合、T-Nの除去率は39.3%、処理水中の NH_4^+ -NはT-Nの84.7%であり、凝集沈殿処理に比べて低くなっているが、かわりに NO_2^- -N(4.7%)と有機態窒素(10.2%)が多くなっている。また、この場合、 NH_4^+ -Nの濃度は生水に比較して大きな増減はないが、有機態窒素が10%前後まで減少している。

また、1カ月の嫌気処理を行った場合、T-Nはあまり除去されなかった(24.8%)が、有機態窒素の存在比が生水の47.1%に比べると、2.3%と非常に低くなり、そのかわりに無機態窒素である NH_4^+ -Nの存在割合が大きく増加する(97.7%)ことが分かった。

以上のことから、有機態窒素を無機態のものに変えるためには、嫌気処理が有効であり、有機態窒素を系外に除去するためには凝集沈殿処理が有効であることが分かった。しかしながら、T-Nの効率的な除去は、これらの方法及びこれらの方法の組合せによる処理

では難しいことが分かった。

3・6 リン(P)

リンもまた、その存在する形態によって、大きく、有機態リンと無機態リンに分類される。無機態リンのうち、下水処理過程で現われるものは、大部分がオルトリン酸である。そこで、本報では、無機態リンでは、オルトリン酸塩のみ着目して検討を行った。

T-Pは凝集沈殿処理によってほとんど100%除去された。また、ばっ気処理によるT-Pの除去は30%前後であるが、凝集沈殿処理の後にばっ気処理を行うと、全体の除去率は70%を超えるようになった。また、前処理としてオゾン酸化を行った場合、オゾン酸化をしなかったものと比較すると、ばっ気や凝集沈殿処理後の全リンの除去率がやや高かった。

3・7 ゲルクロマトグラフィー

生水と各々の処理水について、その溶存有機物のゲルクロマトグラフィーを行った。そのクロマトグラムを図2に示すとともに、ピークの出現パターンを強調するために、ピーク毎に全回収DOCに対するピークDOCの割合を計算したものをそのピークの最も溶出量の多いフラクションにまとめ、図3に示した。

生水のゲルクロマトグラムは、大きく3つのピークに分かれている。各々のピークをpk. 1, pk. 3, 及びpk. 5とすると、全溶出DOCに対するピーク溶出DOCの割合は、それぞれ、11.3, 0.7及び88.0%となり、ほとんどの、DOC成分はpk. 1とpk. 5に溶出することが分かる。pk. 5はショルダーピークがあり、3つに分けることができ、それらの溶出比は、9.4: 2: 1と、前の方により多くのDOC成分が溶出した。

生水をオゾン酸化すると、生水のpk. 3とpk. 5にあたるピークが大きな一つのピークとなり、さらに、pk. 5の後に小さいピークが出現した。また、pk. 5のショルダーピークは生水よりもはっきりしている。そして、全溶出DOCに対するpk. 5のピーク溶出DOCの割合は67.1%であり、生水の88.0%と比較してかなり低くなっている。すなわち、オゾン酸化によってpk. 5が顕著に減少し、pk. 1 (18.2%), pk. 3 (4.6%), pk. 4 (6.2%) 及びpk. 6 (3.8%)が増加することが分かった。また、pk. 5は生水の場合と同様、3つに分解することができる。各々に溶出比は、13.2: 7.4: 1であり、これは、ピークの後ろの方のDOC成分が化学変化を受けて、他のピークのところへ移動している

ことを示している。生水をオゾン酸化すると、ピーク数が増え、DOC成分が少しずつ溶出するようになることが分かった。

生水を凝集沈殿処理した場合及び生水をオゾン酸化した後に凝集沈殿処理した場合は、いずれもピークの数は多くなっている。しかし、全溶出DOCに対するピーク溶出DOCの割合は、それぞれ、pk. 5に88.4%及び86.9%のDOCが溶出し、その他のピークでは5%よりも低くなっている。ピークが増えている原因としては、凝集沈殿処理の際、pHを下げたためにいまままで溶けなかったものがいくらか溶け出して、それが沈殿せずに残ったか、あるいは溶けていた大きな有機物分子がpHを下げたり化学物質を添加することによって立体構造を変えた等の理由が考えられる。いずれの場合も、凝集沈殿処理ではpk. 1がよく除去されることが分かった。

また、生水及びいろいろな前処理を行った試料をばっ気処理すると、pk. 1のピーク溶出DOCは、それぞれの4つの前処理の場合で、全溶出DOCの10.1~13.0%, pk. 5では82.3~85.8%となり、ほとんどのDOC成分はpk. 1とpk. 5のいずれかのピークに入ってしまうことが分かった。しかしながら、pk. 5のピーク形状は、ばっ気する前に行った処理によって少しずつ異なっており、DOC成分の性状がいくらかずつ違っている可能性を示した。

生水を嫌氣的に放置した場合、放置日数が多くなると、総DOC成分に対するpk. 5の割合が、5日、10日及び1カ月後にはそれぞれ82.1, 94.4及び97.2%と徐々に大きくなっていき、また、そのpk. 5自身も少しずつ分かれていくことが分かった。5日放置では、pk. 3が大きくなり、10日放置では、pk. 3がpk. 5に吸収されて大きなpk. 5のピークとなった。そして、1カ月放置では、pk. 5が完全ではないが2本に分離した。逆に、総DOC成分に対するpk. 1の割合は、それぞれ、8.8, 4.4及び1.6%と小さくなっていくことが分かった。以上のことから、嫌氣的な放置によって新たに生物及び化学的な作用を受けて溶け出す有機物は、おもにpk. 5に分画され、また、pk. 1に最初に分画されるDOC成分も、何らかの作用を受けて溶出位置がpk. 5のところへずれていくことが分かった。

下水の処理を、セファデックスゲルを用いたゲルクロマトグラフィーを利用して、DOC成分によって観察する方法は、すでに丹保らによって確立されている⁸⁾。最近、下水処理の過程で変化する溶存有機物や河川水

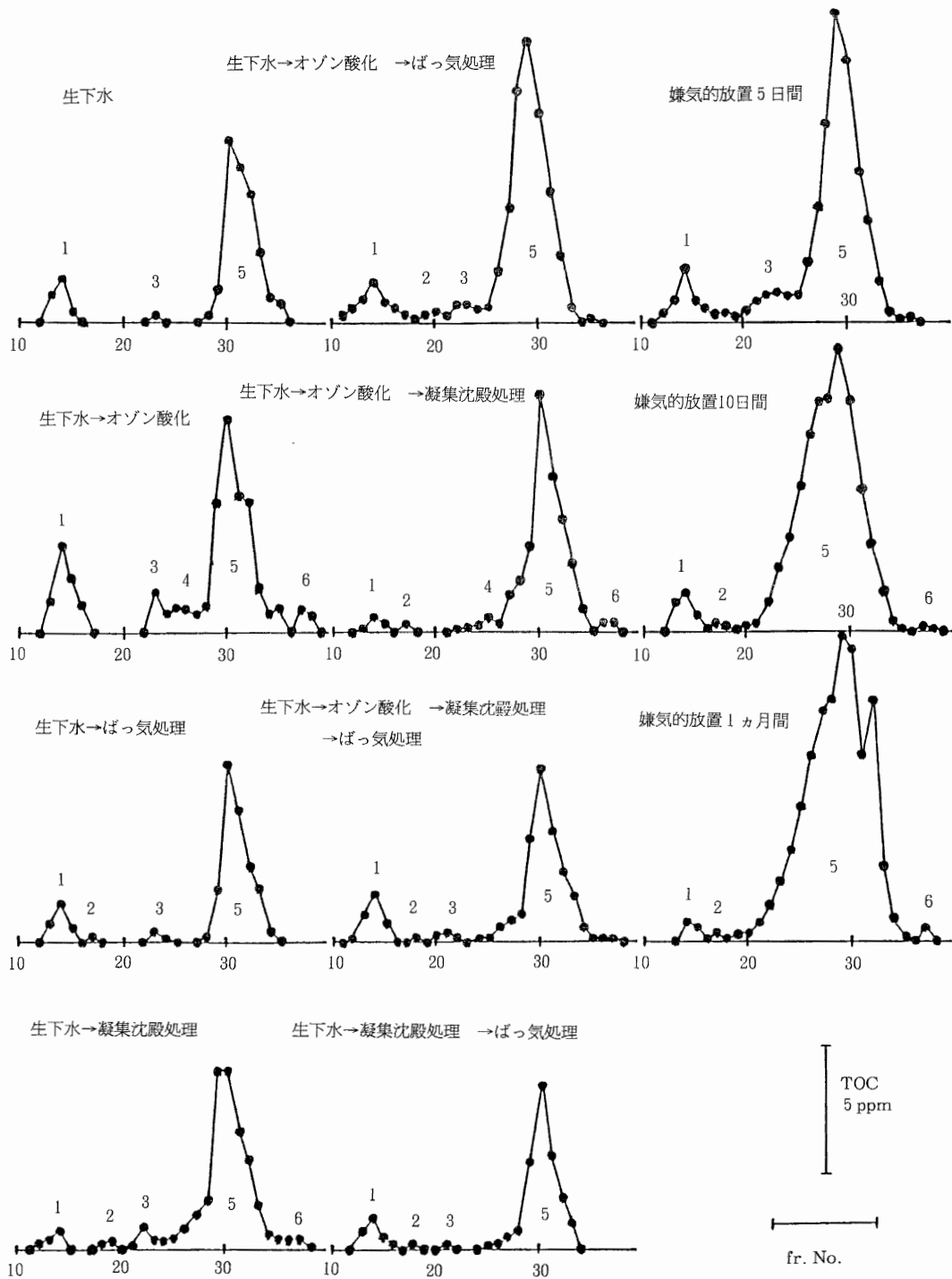


図2 処理工程別の溶存有機物のゲルクロマトグラム

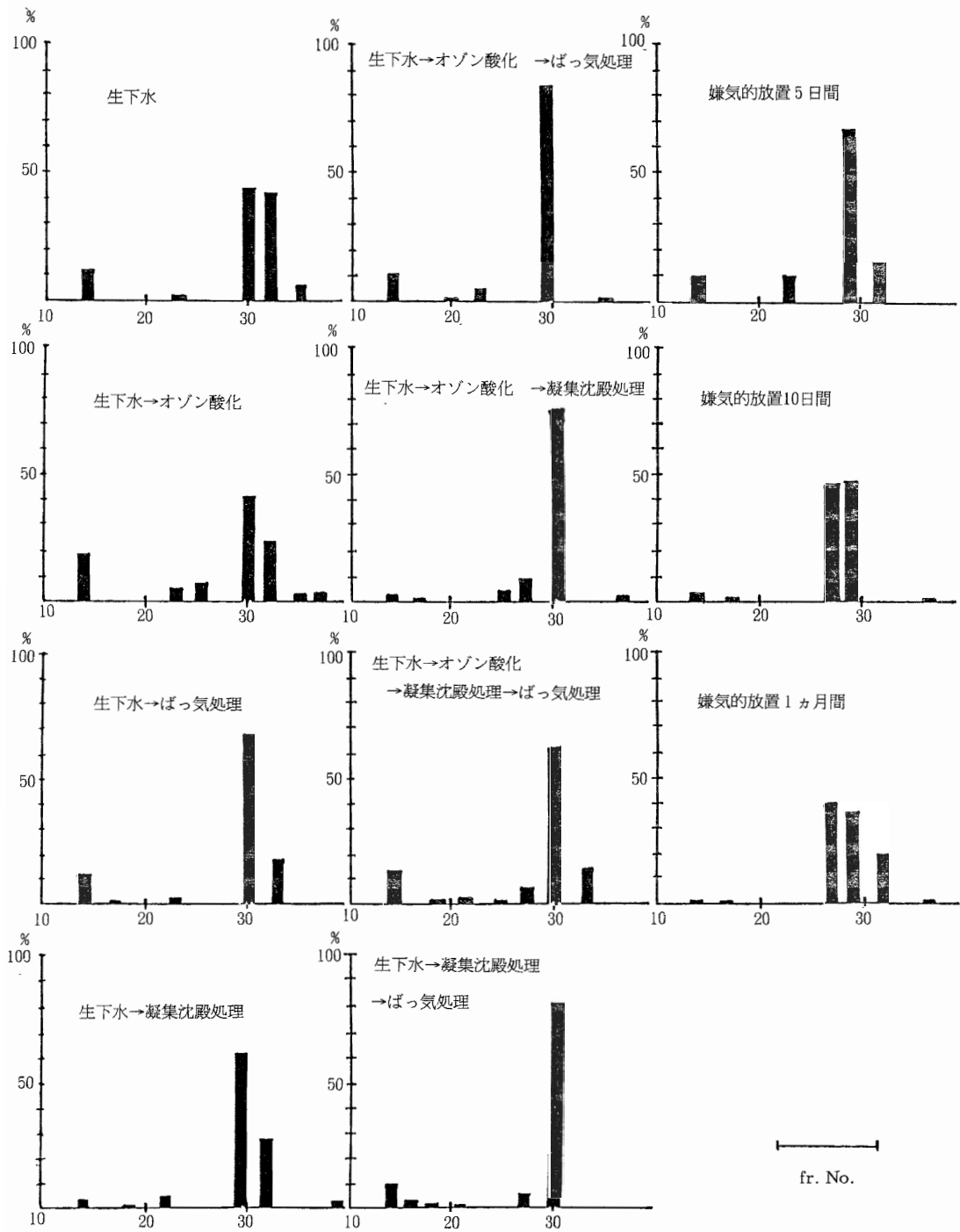


図3 処理工程別のゲルクロマトグラムのパターン化

中の溶存有機物のゲルクロマトグラフィーにおける主な分離が、分子ふるいすなわち分子の大きさによるよりも、むしろ、共存する無機陰イオンによって大きく影響されることが分かった^{9, 10)}。

水中に存在する有機物が同じである場合、分子ふるいによって分離されるならば、無機陰イオンが共存しているのに関わらず、同じクロマトグラムを与えるはずである。

しかしながら、無機陰イオンが存在しない場合は排除限界付近に溶出するある種の有機物は、無機陰イオンが共存している場合、共存している無機陰イオンの溶出直後に溶出する¹⁰⁾。そのため、存在している無機陰イオンの種類によっては、溶存有機物の種類が同じであっても、異なるクロマトパターンを与える。従って、クロマトグラムのパターン変化をすぐに分子の大きさの変化としてとらえることはできない。松原ら¹⁰⁾は、下水処理などの処理工程毎に変化する溶存有機物をセファデックスゲルによるゲルクロマトグラフィーで観察するときには、共存する無機陰イオン濃度を一定にするなどの工夫が必要であることを強調している。

今後は、ゲルクロマトグラフィーを排水処理の際の検討項目として使用するときには、その分離特性についても検討する必要があるものと思われる。

4 結論

生下水をオゾン酸化、ばっ気処理、あるいは凝集沈殿処理及びそれらを組み合わせた処理と、嫌氣的に放置した場合の処理について、その水質に関する浄化の程度について検討した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 生下水をオゾン酸化、ばっ気処理、あるいは凝集沈殿処理の方法で単独処理した場合、ばっ気処理をした場合の処理効率が最も高かった。
- (2) 生下水をオゾン酸化、ばっ気処理、及び凝集沈殿処理の3種をいろいろ組み合わせて処理した場合、生下水を凝集沈殿処理してからばっ気処理する方法が最も処理効率が高かった。
- (3) 生下水をオゾン酸化して、残ったオゾンを除くことなくばっ気した場合は、生下水をそのままばっ気した場合の処理効率はほぼ同じであり、活性汚泥に対する残留オゾンの阻害性は観察されなかった。

- (4) 生下水を嫌氣的に放置すると、DOC成分が大きく増加し、また、共存する窒素の大部分がアンモニア態となった。

文 献

- 1) 山田国広：飲み水の危機，科学，50(8)，488～498，1980。
- 2) 武蔵昌弘ら：高度浄水処理技術，環境技術，17(9)，587～592，1988。
- 3) W. H. Glaze：Drinking-Water Treatment with Ozone, Environ. Sci. Technol., 21, 224～230, 1987。
- 4) J. van Leeuwen and W. A. Pretorius：Sludge Bulking Control with Ozone, J. Inst. Water Environ. Mgmt., 1988, 223～227。
- 5) J. van Leeuwen：Improved Sewage Treatment with Ozonated Activated Sludge, J. Inst. Water Environ. Mgmt., 1988, 493～499。
- 6) 加納享一：オゾン濃度の測定法について，用水廃水ハンドブック(1)，産業用水調査会，525pp，1976。
- 7) 野尻喜好ら：し尿処理施設の高度処理に関する研究(第2報)，埼玉県公害センター研究報告，[14]，95～102，1987。
- 8) 亀井翼・丹保憲仁：水質のマトリックスの評価のためのゲルクロマトグラフィー，水道協会雑誌，第519号，24～41，昭和52(2)，1977。
- 9) J. Hejzlar：Effect of Inorganic Salts and Adsorption in Sephadex-Gel Chromatography of Aquatic Organic Substances, Wat. Res., 21(11)，1311～1318，1987。
- 10) 松原英隆・楢松洋一：下水処理水中の有機物のゲルクロマトグラフィーに及ぼす無機塩の影響，水質汚濁研究，11，783～789，1988。