

# 下水汚泥の嫌気性消化におけるオゾン前処理の適用とシステムのエネルギー評価

資源エネルギー循環研究室 16332081 岡野 勝也  
指導教員 小松 俊哉 姫野 修司

## 1. 背景および目的

現在、日本で発生する下水汚泥量は産業廃棄物の約 20%を占めており、下水汚泥の有効利用や減容化等の技術が求められている。特に嫌気性消化(メタン発酵)は下水汚泥からメタンをエネルギーとして回収することができる。しかし、下水汚泥の嫌気性消化において余剰汚泥は微生物細胞が主体であるため、初沈汚泥と比較して難分解性であり、メタン転換率が低いことが課題とされる<sup>[1]</sup>。

これまで余剰汚泥の前処理として、熱処理、超音波処理、アルカリ処理、オゾン処理を中心に行われており、主に汚泥の可溶化や減容化を目的としたものであった。また、バイオガス増産を目的とした嫌気性消化へ投入する余剰汚泥への前処理に関しては回分実験による検討は多く行われているが、実下水処理場での導入の検討を行う研究、特に連続式嫌気性消化実験は行われてきておらず、下水処理場ではほとんど導入されていない。そのため、本研究では嫌気性消化へ投入する余剰汚泥に対してのオゾン前処理の適用を検討した。オゾン処理のメリットとして空気原料でオゾンが発生させる場合にかかるエネルギーとしては電力のみとなることである。そのため、イニシャルコストとして設置するコストはかかるが、ランニングコストとしては電力消費のみとなる。また、他の多くの化学処理法と異なり、残留性がないという利点も有する。

本研究ではオゾン吸収量が濃縮余剰汚泥の可溶化に対して及ぼす影響、回分式嫌気性消化実験によるオゾン前処理の効果、連続式嫌気性消化実験の滞留日数を変動させた条件、さらに初沈汚泥と余剰汚泥を混合させた基質を用いて行い、安定状態の消化特性に及ぼす前処理の効果を調査した。

さらに、得られた結果から実下水処理場でのオゾン前処理システムを導入した際のエネルギー収支を試算し、オゾン前処理の適用性を評価することを目的とした。

## 2. 可溶化実験

### 2.1 実験方法

余剰汚泥のオゾンによる効果を確認するため、オゾン可溶化実験を実施した。

A 浄化センターから採取した濃縮余剰汚泥に対し、バブリングによるオゾン処理を実施した。余剰汚泥の可溶化実験は採取時期の異なる余剰汚泥(TS:3.5~4.7%)で 4 回(オゾン吸収量:15~80 mg-O<sub>3</sub>/g-TS)実施した。TS(蒸発残留物)、VS(強熱残留物)、0.45 μm メンブレンフィルターを通過した上澄みにおける S-COD や各態窒素を測定し、可溶化の程度を評価した。

### 2.2 結果・考察

4 回実施した可溶化実験のオゾン吸収量と汚泥上澄み濃度の関係を **図 1** に示す。

S-COD や有機態窒素の増加が確認でき、余剰汚泥の可溶化を確認した一方、TS、VS の変化は小さかった。これは、既往の研究<sup>[2]</sup>と傾向が一致した。

オゾン吸収量が高くなるにつれ、S-COD や有機態窒素の増加は小さくなった。低分子化した溶存有機物にも反応<sup>[3]</sup>して消費され、可溶化率の低下および有機物の無機化が多少進行したと考えられる。そのため、過剰にオゾンを供給することは、溶解した有機物の無機化およびオゾン生成のエネルギーの増加をもたらすため、望ましくないと考えられる。

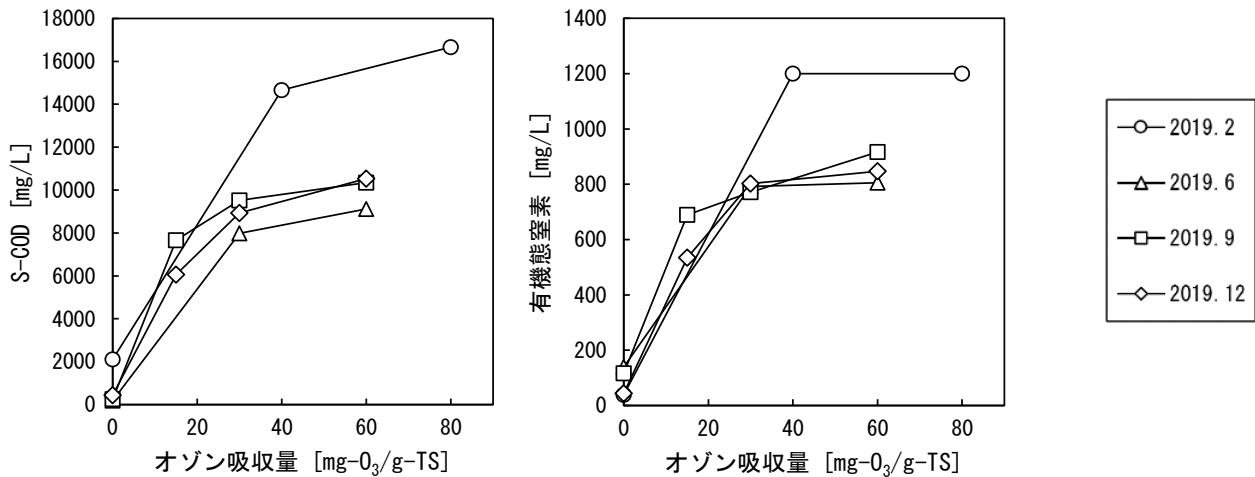


図 1 オゾン処理による上澄み濃度の変化

### 3. 回分実験

#### 3.1 実験方法

初沈汚泥, 余剰汚泥, オゾン処理余剰汚泥をバイオマスとして用いた際の消化特性を把握するために回分式嫌気性消化実験を実施した。

バイアル瓶に種汚泥 150mL および液量 300mL に対し各汚泥を 3g-TS/L(未処理基準)となるように投入した。実験条件は中温消化(36±1℃)で 20 日間の消化特性を調査した。

ブランク系も設定し, 主にブランク系の値を差し引いた正味の値で評価した。

#### 3.2 結果・考察

オゾン吸収量と正味の投入 VS あたりのバイオガス発生量とメタンガス発生量の関係を示したグラフを図 2, 図 3 に示す。

異なる時期に採取したどのサンプルでも全ての条件において未処理よりもオゾン前処理の方が高いガス発生量を示した。

バイオガス発生量は未処理と比較した場合にはオゾン 15 の 10.0%からオゾン 60 で最大 54.8%の増加が確認できた。メタンガス発生量はオゾン 15 の 10.2%からオゾン 60 で最大 44.6%の増加で, オゾン前処理によるガス発生量の増加が確認され, 連続実験においても期待できる結果となった。

ガス発生量の初期段階においてはオゾン供給量が多い程, ガス発生量が少なくなるという結果がほぼすべての条件でみられた。オゾンの過剰な供給により, 易分解性物質の無機化に起因するものと考えられる。しかし, 無機化される割合は低く, オゾンは律速段階となる炭水化物やタンパク質の加水分解工程を代替しているものと考えられ, オゾンの供給が多い程汚泥中のタンパク質などに反応し, 低分子化することで最終的なガス発生量では有利になったと考えられる。

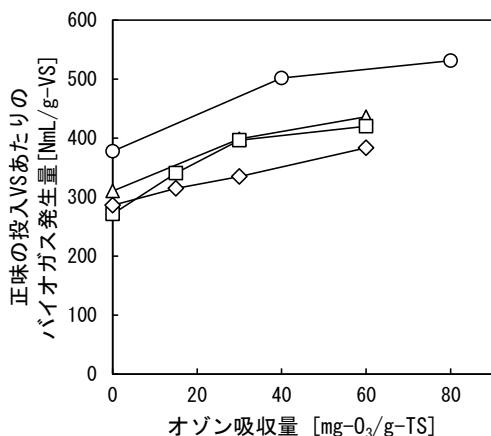


図 2 VS あたりのバイオガス発生量

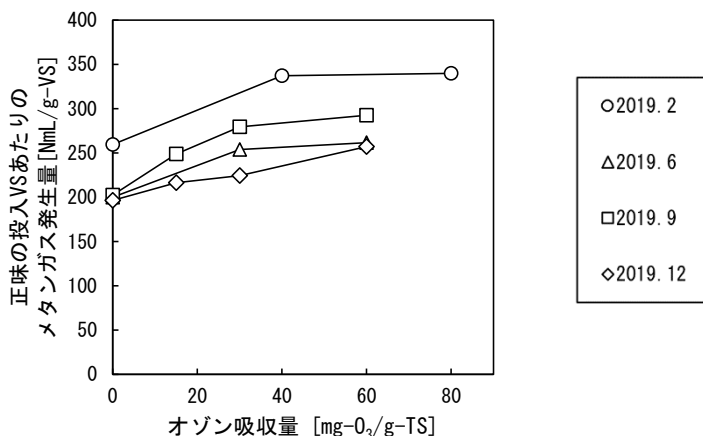


図 3 VS あたりのメタンガス発生量

オゾン吸収量と正味の TS, VS 分解率の関係を示したグラフを図 4, 図 5 に示す。

オゾン吸収量が高くなるほど, TS, VS の分解率が高くなっていることが確認された. TS 分解率は最大 32.7%, VS 分解率は最大 39.0%上昇した. このため, オゾン前処理による嫌気性消化後に発生する汚泥の減容化といった面でも有効であることが示唆された.

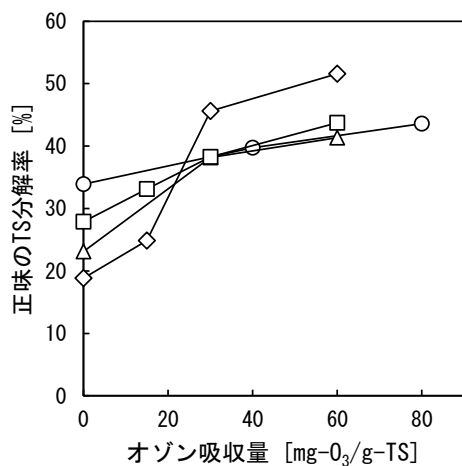


図 4 正味の TS 分解率

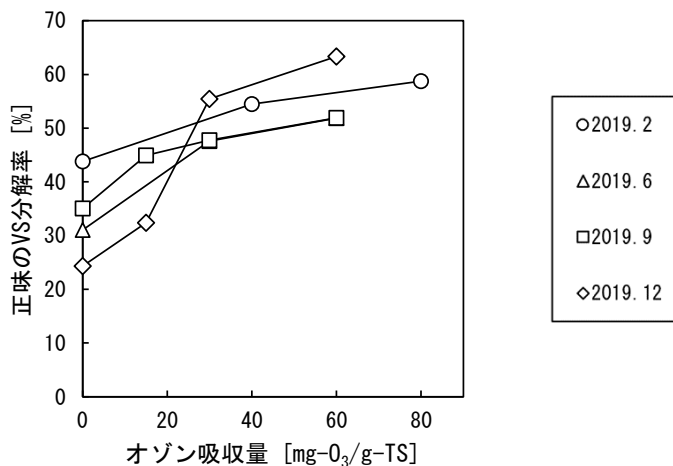


図 5 正味の VS 分解率

#### 4. 連続実験

##### 4.1 実験方法

A 浄化センターの初沈汚泥と余剰汚泥(未処理, オゾン 15, 30, 60 mg-O<sub>3</sub>/g-TS)を 1:1 で混合した汚泥を投入し, 安定状態における消化特性を把握することを目的として連続実験を実施した. 連続実験の実験条件を表 1 に示す.

表 1 実験条件

		初沈 + 未処理	初沈 + オゾン15	初沈 + オゾン30	初沈 + オゾン60	初沈 + 未処理
TS	[%]	3.46	3.43	3.43	3.50	3.46
VS	[%]	2.94	2.90	2.92	3.00	2.94
VS負荷	[kg-VS/m <sup>3</sup> ・日]	1.47	1.45	1.46	1.50	0.98
HRT	[日]		20			30

バイアル瓶に種汚泥 400 mL および基質を 2 日毎に 引抜・投入を行い、連続実験を実施した。未処理およびオゾン処理系列は HRT(滞留日数)20 日で実施し (引抜・投入量 40.0 g/2 日), 比較として未処理では HRT30 日での運転も実施した (引抜・投入量 26.7 g/2 日)。測定はガス発生量, pH, ORP は引抜の際に測定し, 1 週間に 1 回程度 TS, VS, 上澄み(S-COD, 各態窒素), ガス組成の測定をした。

#### 4.2 結果・考察

連続実験におけるバイオガス発生量の推移を図 6 に示す。

オゾン 15 は未処理と同様に推移しており, オゾン処理の効果は小さかった。しかし, オゾン 30, オゾン 60 と吸収量を上げた系列では増加量が多くなりオゾン処理の効果を確認できた。また, 安定した運転ができていることから, オゾン処理による汚泥性状の変化によるメタン発酵への発酵阻害はなかったと考えられる。連続運転中の pH は至適 pH 範囲内であり, ORP の値も安定していた。

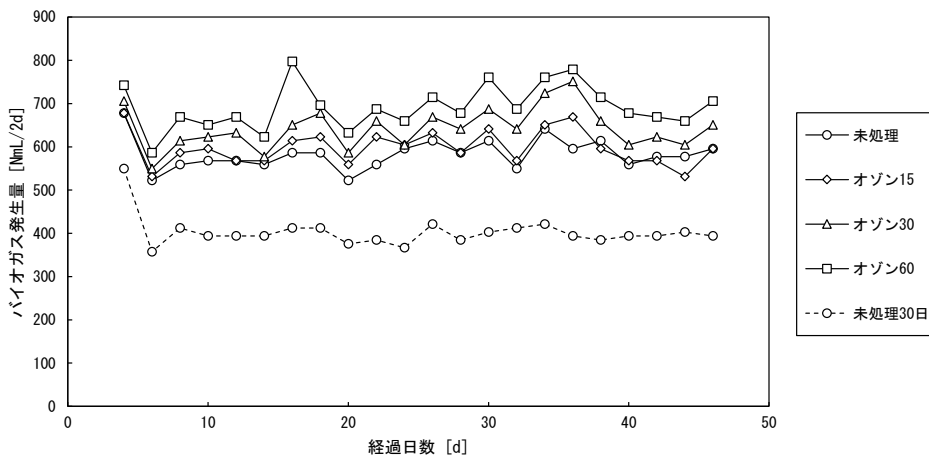


図 6 連続実験のバイオガス発生量の推移

連続実験での 1 滞留(20 日)後の消化特性を表 2 に示す。20 日目頃以降は, バイオガス発生量だけでなく, 定期的に測定している全ての測定項目の値が安定していたため, 平均値で示す。

HRT20 日の運転で比較すると, オゾン処理によるバイオガス発生量および TS, VS 分解率の向上が確認できた。上澄みについてはオゾン処理系列で若干の増加がみられた。S-COD の増加要因として, 細胞膜に対してオゾンが反応して, 酸化分解することで細胞内の有機物が溶液中に放出された

が、一部は難分解であり生物分解されにくい物質が蓄積したものと考えられる。メタンガス発生量の増加率はオゾン15で5.0%，オゾン30で12.9%，オゾン60で20.6%であった。

次に、未処理(HRT30日)とオゾン処理系(HRT20日)を比較すると、TS、VS分解率、VSあたりのメタンガス発生量ともに、オゾン15では未処理と同等、オゾン30、60では未処理よりも優れていた。したがって、オゾン前処理により、容積負荷が1.5倍であっても同等以上の固形物分解、メタンガス生成が達成されることが示された。

表 2 連続実験の消化特性(20日後の平均値)

		未処理	オゾン15	オゾン30	オゾン60	未処理(30日)
pH	[-]	7.2	7.2	7.3	7.3	7.3
消化汚泥TS	[%]	1.89	1.76	1.70	1.71	1.76
消化汚泥VS	[%]	1.40	1.28	1.22	1.23	1.29
TS分解率*	[%]	45.4	48.7	50.5	51.0	49.1
VS分解率*	[%]	52.3	56.0	58.4	58.9	56.1
S-COD	[mg/L]	488	775	1,080	1,270	497
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	[mg/L]	914	1,100	1,270	1,240	988
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	[mg/L]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	[mg/L]	1.43	2.75	4.21	4.87	1.37
バイオガス発生量	[NmL/2d]	586	599	650	699	395
バイオガス増加率	[%]	—	2.3	11.1	19.3	—
メタン含有率	[%]	57.1	58.6	58.1	57.7	56.8
メタンガス発生量	[NmL/2d]	335	351	378	403	224
メタンガス増加率	[%]	—	5.0	12.9	20.6	—
VSあたりのバイオガス発生量*	[NmL/g-VS]	498	517	557	583	505
VSあたりのメタンガス発生量*	[NmL/g-VS]	284	303	323	330	287

※未処理TS、VS基準

## 5. エネルギー評価

連続実験の結果に基づき、オゾン前処理システムを実下水処理場(下水処理量:121,800m<sup>3</sup>/d)で組み込んだ場合のエネルギー収支を試算し、オゾン前処理システムを評価した。

エネルギー評価範囲を図7に示す。エネルギーを計上する評価項目は本検討でエネルギーの変動が大きいと推測されるオゾン処理において消費されるオゾンの生成エネルギー、オゾン処理によって増加するバイオガスから回収されるバイオガス発電、温水回収のエネルギー、汚泥量および脱水性の変化による脱水エネルギー、焼却エネルギーの5項目について試算した。オゾン処理エネルギーはオゾンの生成エネルギーおよびブロワー、酸素精製のエネルギーを加味して試算を行った。オゾンは酸素原料による発生とし、空気の精製方法としてPSA(圧力スイング式吸着装置)を採用すると仮定した。オゾン生成電力は14.0kWh/kg-O<sub>3</sub><sup>[4]</sup>でPSAによる酸素精製電力0.44kWh/m<sup>3</sup>-O<sub>2</sub><sup>[5]</sup>にブロワー電力は2.5kWh/kg-O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>とした。また、発生するオゾン濃度は上下水分野で利用されている大型のオゾナイザーのカタログから0.15kg-O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>-O<sub>2</sub>とした。また、メタンガスによる発電量は、メ

タンの発熱量に発電効率 39%<sup>[6]</sup>を乗じて算出した。温水回収熱量は前述のメタン発熱量に温水回収効率 41%<sup>[6]</sup>を乗じて算出した。

図 8 に未処理と比較した場合のエネルギーの増減を示す。オゾン 60 ではエネルギー収支として負となり、-6.2 GJ/d となったが、オゾン 15, 30 の系列では正の値を示し、オゾン 15 では+2.0 GJ/d, オゾン 30 ではエネルギー収支は最大となり、5.2 GJ/d(kWh 換算: 1,444 kWh) の増加が見込める結果となった。これは、電力量として一般家庭(3人世帯)<sup>[7]</sup> 118 世帯分の消費電力に相当する。

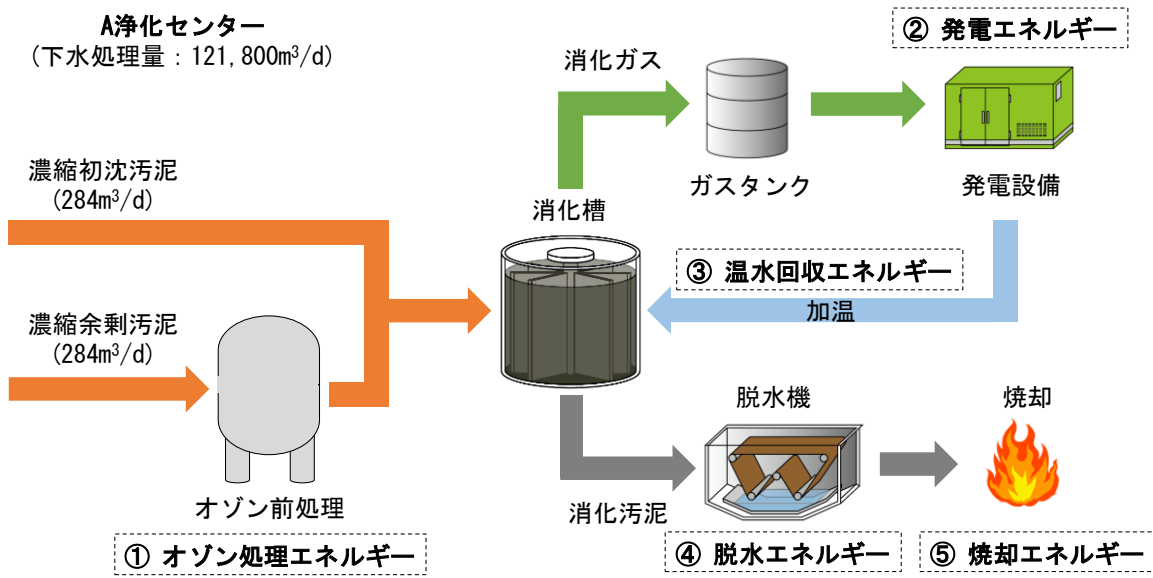


図 7 エネルギー評価範囲

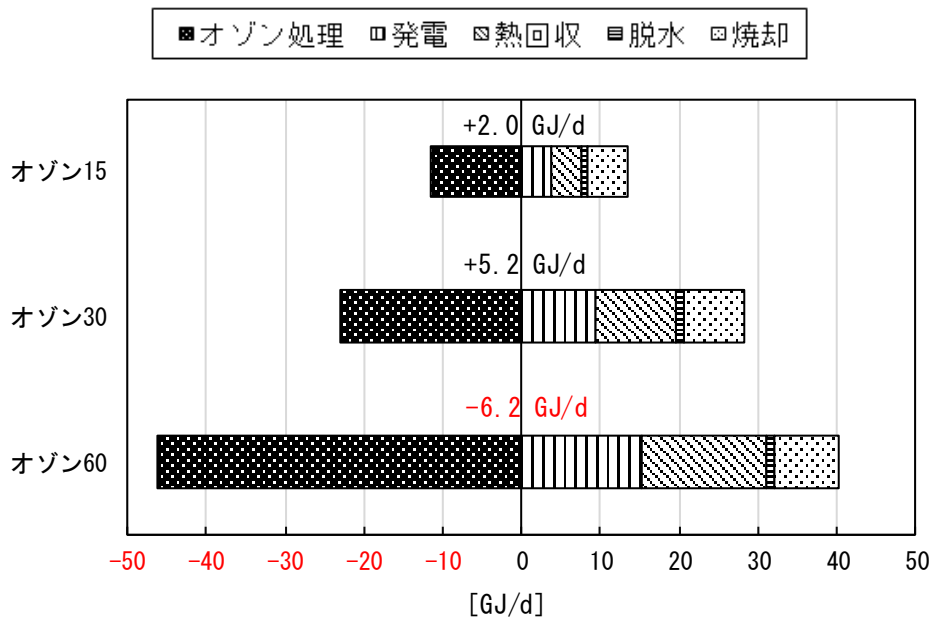


図 8 エネルギー収支

## 6. 結論

- ・ S-COD 等の濃度変化からオゾン吸収量は 30~40mg-O<sub>3</sub>/g-TS 程度が望ましいと考えられた
- ・ サンプルング時期が異なる 4 つの余剰汚泥でのオゾン処理後の汚泥を用いた回分式実験によりバイオガスの増産および, TS, VS 分解率の向上がみられた.
- ・ 初沈汚泥と余剰汚泥(オゾン処理)を混合した連続実験において未処理と比較して固形物分解率が増加し, メタンガス発生量も 5.0~20.6 %増加した
- ・ 下水処理場(121,800 m<sup>3</sup>)でのオゾン前処理をエネルギー収支で評価した結果, オゾン 30 mg-O<sub>3</sub>/g-TS でエネルギー増加量は最大となり, 5.2GJ/d の増加が見込まれ, オゾン前処理システムの適用の可能性が示唆された

## 7. 参考文献

- [1] 阿部聡ら, 「初沈汚泥と余剰汚泥の嫌気性消化の比較」, 第 41 回下水道研究発表会講演集, pp1065-1067, 2004.
- [2] Bougrier et al., 「Combined Ozone Pretreatment and Anaerobic Digestion for the Reduction of Biological Sludge Production in Wastewater Treatment」, *Ozone: Science and Engineering*, vol.29, no.3, pp201-206, 2007.
- [3] J. Chacana et al., 「Effect of ozonation on anaerobic digestion sludge activity and viability」  
*Chemosphere*, vol.176, pp405-411, 2017.
- [4] 富家和男, 豊田公義, 「最新のオゾン利用技術」, 紙パ技協誌, vol.50, no. 20, pp22-27, 1996.
- [5] L. Chu, S. Yan, X.-H. Xing, X. Sun, B. Jurcik,  
「Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production」, 『*water research*』, vol.43, no.7, 1811-1822, 2009.
- [6] 国土交通省 水管理・国土保全局 下水道部, 「下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン」,(最終閲覧日: 2020.2.9).  
<https://www.mlit.go.jp/common/001217263.pdf>.
- [7] エコライフ.com, 「家庭の一日の時間別消費電力」,(最終閲覧日: 2020.2.9).  
<http://standard-project.net/energy/statistics/energy-consumption-day.html>.