

下水余剰汚泥の嫌気性消化におけるオゾン前処理効果及びエネルギー評価

資源エネルギー循環工学研究室 17323882 大滝 風子
指導教員 小松 俊哉 姫野 修司

1. 背景及び目的

大量に排出される下水汚泥を有効に使う方法として嫌気性消化法があるが、下水汚泥の中で余剰汚泥は初沈汚泥と比べ難分解性であり易分解性有機物が少ないため回収メタン量が少ないのが欠点とされている。余剰汚泥の分解性を向上させる前処理方法としてオゾン前処理があり、それによりメタン発酵性や脱水性を向上させることが期待されている。

本研究では余剰汚泥に着目し、異なる濃縮方法の濃縮余剰汚泥に対してオゾン前処理を実施し、回分式及び連続式嫌気性消化実験を行い、オゾン前処理効果を明らかにすることを目的とした。また運転終了後の消化汚泥を用いて脱水試験を実施し、エネルギー収支およびコストも試算した。連続実験は滞留日数（HRT）及び基質を変更した条件で全4回行った。本要旨では2020年9月に行った連続実験と、2020年11月に行った初沈汚泥を加えた連続実験について中心に報告する。

2. 実験方法

2-1 回分実験

オゾン処理した濃縮余剰汚泥を基質として用いた回分実験を行った。基質はA、B浄化センターの濃縮余剰汚泥をオゾン処理したものと未処理のものを用いた。A浄化センターは遠心濃縮、B浄化センターは凝集剤を用いた常圧浮上濃縮を行っており、Bでは濃縮に凝集剤を用いている。なお用いた基質は以下のHRT20日の余剰汚泥単独の連続運転における基質と同一である。オゾン吸収量は30、80mg-O₃/g-TSであり（以下オゾン30、オゾン80）、種汚泥はA、Bとは異なる浄化センターから採取した消化汚泥を用いた。バイアル瓶に種汚泥150mLおよび基質をTS3g/Lに調整し全液量300ml、投入する。所定の日数で、ガス量、pHを測定し、試験終了後TS、VS、上澄みを測定し消化特性を評価する。

2-2 連続実験

オゾン処理した濃縮余剰汚泥単独と、初沈汚泥と余剰汚泥を混合した基質を用いた連続実験を行った。

余剰汚泥の単独実験はA、B浄化センターの濃縮余剰汚泥をオゾン処理したものと未処理のものを用いてHRT20日で運転を行った。基質性状及び運転条件を表1に示す。

混合汚泥を用いた実験ではA浄化センターの濃縮余剰汚泥をオゾン処理したものと未処理のものを用いてHRT25日と、高速運転を想定したHRT15日で運転を行った。HRT25日の基質性状及び運転条件を表2に、HRT15日を表3に示す。

種汚泥はA、Bとは異なる浄化センターから採取した消化汚泥を用いた。バイアル瓶に種汚泥400mLおよび基質を2日毎に引抜・投入する。毎回ガス量、pH、ORPを測定し、所定の日数でTS、VS、上澄み、ガス組成を測定した。

表1 余剰汚泥単独 HRT20 日基質性状及び運転条件

		A未処理	Aオゾン30	Aオゾン80	B未処理	Bオゾン30	Bオゾン80
HRT	[日]	20					
TS	[%]	3.64	3.61	3.60	3.33	3.35	3.35
VS	[%]	2.87	2.84	2.83	2.96	2.99	2.98
VS負荷	[kg-VS/m ³ ・日]	1.44	1.42	1.42	1.48	1.49	1.49
S-COD	[mg/L]	3240	8580	11240	2980	8450	11420

表2 混合 HRT25 日基質性状及び運転条件

		初沈+未処理	初沈+オゾン80
HRT	[日]	25	
TS	[%]	3.02	3.04
VS	[%]	2.62	2.65
VS負荷	[kg-VS/m ³ ・日]	1.05	1.06
S-COD	[mg/L]	578	4620

表3 混合 HRT15 日基質性状及び運転条件

		初沈+未処理	初沈+オゾン80
HRT	[日]	15	
TS	[%]	3.02	3.04
VS	[%]	2.62	2.65
VS負荷	[kg-VS/m ³ ・日]	1.75	1.77
S-COD	[mg/L]	578	4620

2-3 脱水試験

凝集剤にタイポリマー TC-833L (カチオン系) を用いて、凝集剤濃度 0.2%、TS 当たりの添加量は 1.7%(g/g-TS)とした。汚泥量は 20g で統一し、3000rpm で 10 分間遠心分離する。脱水汚泥に対して含水率及び、未処理からの減少率 (重量減少率) を算出し、オゾン処理による影響を評価した。

2-4 エネルギー・コスト試算

混合汚泥による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:50,000 m³/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。エネルギーを計上する評価項目は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発電エネルギー、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、得られた結果から1日当たり未処理系を基準として削減できるランニングエネルギー・コストを試算した。複数の文献における原単位を用いて試算を行った。

3. 実験結果及び考察

3-1 回分式嫌気性消化実験

A 浄化センターバイオガス量推移を図 1, B 浄化センターバイオガス量推移を図 2 に, 消化特性を表 4 に示す.

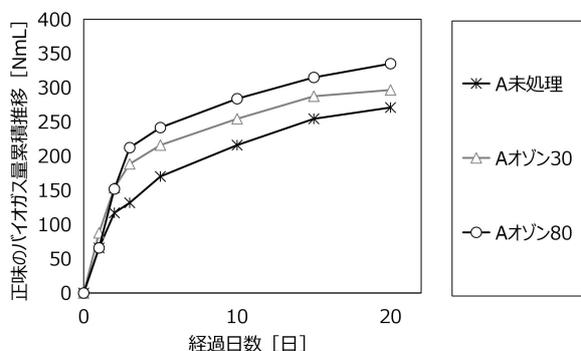


図 1 A 浄化センターバイオガス量推移

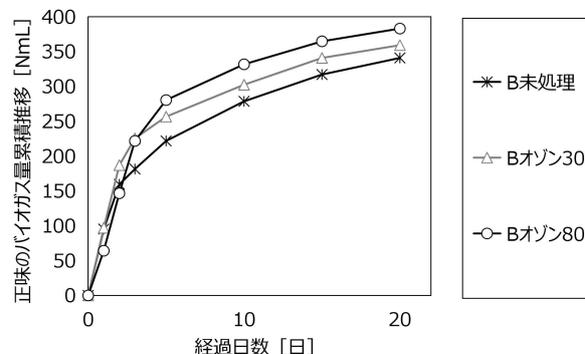


図 2 B 浄化センターバイオガス量推移

表 4 回分実験消化特性

項目	単位	ブランク	A未処理	Aオゾン30	Aオゾン80	B未処理	Bオゾン30	Bオゾン80
pH	[-]	7.6	7.2	7.2	7.1	7.3	7.3	7.2
TS分解率	[%]	8.8	11.5	14.9	15.1	11.2	13.9	14.3
VS分解率	[%]	8.4	16.7	20.5	22.3	14.0	18.0	21.5
正味のTS分解率	[%]	-	20	34	35	19	29	32
正味のVS分解率	[%]	-	42	58	65	29	44	57
溶解性COD	[g-COD/L]	0.25	0.39	0.42	0.50	0.37	0.42	0.46
アンモニア性窒素	[g-NH4-N/L]	0.60	0.68	0.73	0.76	0.75	0.77	0.79
累積ガス発生量	[NmL]	169	440	465	504	509	528	552
正味のガス発生量	[NmL]	-	271	297	335	341	359	383
正味の投入VS当たりの バイオガス発生量	[NmL/g-VS]	-	381	417	471	426	449	479
ガス増加率	[%]	-	-	9	24	-	5	12
メタン含有率	[%]	66	65	66	68	71	70	69
累積メタンガス発生量	[NmL-CH4]	111	286	308	342	362	370	379
正味のメタンガス発生量	[NmL-CH4]	-	175	198	232	251	259	268
正味の投入VS当たりの メタンガス発生量	[NmL-CH4/g-VS]	-	246	278	326	314	324	335
メタンガス増加率	[%]	-	-	13	32	-	3	7

ガス発生量はオゾン 80>オゾン 30>未処理の順で推移しておりオゾンの吸収量に伴いガス発生量が増加している. A と B を比較すると, B でより顕著に初期の阻害傾向が見られる.

A オゾン 30 ではバイオガス増加率は 9%, A オゾン 80 では 24%の増加が見られ, B オゾン 30 ではバイオガス増加率は 5%, B オゾン 80 では 12%の増加が見られた. またメタン含有率にはオゾン吸収量に伴う決まった傾向は見られなかった. オゾン処理系では SCOD, アンモニア性窒素が増加する傾向が見られた.

3-2 連続式嫌気性消化実験

3-1-1 2020年9月実施(余剰汚泥単独 HRT20日)

A 浄化センターでのバイオガス量推移を図2, B 浄化センターを図3に示す。

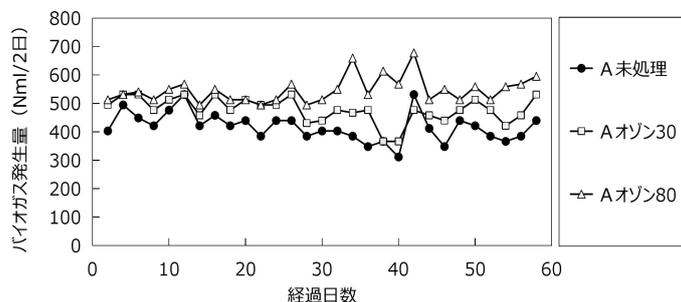


図2 A 浄化センターバイオガス量推移

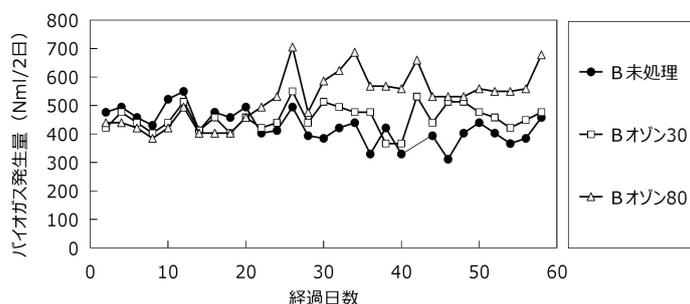


図3 B 浄化センターバイオガス量推移

A, B 共通して, バイオガス量の大きな低下もなく, pH, ORP も至適範囲内であったため, 安定した運転が確認できた。運転初期にA オゾン処理系では未処理からの増加が小さく, B では未処理より低下するといった初期阻害の傾向が見られ, 特にB でこの傾向が顕著である。別の余剰汚泥単独の連続実験, 回分実験でも同様の傾向が得られており, 初期阻害に凝集剤が影響する可能性が示唆された。しかし馴致により30日目以降からはオゾン処理系が明確に上回った。

表5に消化特性を示す。

表5 消化特性(30日目以降平均)

項目	単位	系列					
		A未処理	Aオゾン30	Aオゾン80	B未処理	Bオゾン30	Bオゾン80
pH	[-]	7.25±0.08	7.40±0.11	7.35±0.06	7.76±0.08	7.77±0.07	7.77±0.09
ORP	[mV]	-394±16	-406±14	-405±14	-401±16	-407±18	-412±18
消化汚泥TS	[%]	2.55±0.10	2.27±0.12	2.07±0.08	2.04±0.14	1.96±0.05	1.89±0.06
消化汚泥VS	[%]	1.83±0.06	1.59±0.06	1.47±0.06	1.62±0.14	1.52±0.08	1.46±0.04
TS分解率	[%]	30	38	43	39	41	43
VS分解率	[%]	36	45	49	44	47	49
溶解性COD	[g-COD/L]	1.51±0.66	1.71±0.14	4.65±0.62	1.47±0.33	3.01±0.23	5.68±0.70
アンモニア性窒素	[g-N/L]	1.37±0.11	1.36±0.12	1.63±0.09	1.36±0.12	1.69±0.12	1.70±0.22
バイオガス発生量	[NmL/2日]	396±51	457±45	569±50	393±45	461±48	582±53
バイオガス増加率	[%]	-	16	44	-	18	48
VSあたりのガス発生量	[NmL/g-VS]	344	398	495	332	390	493
メタン含有率	[%]	53.1	51.5	50.7	58.1	56.2	54.6
メタンガス発生量	[NmL/2日]	210	235	287	228	261	318
メタンガス増加率	[%]	-	12	36	-	15	40
VSあたりのメタンガス発生量	[NmL-CH4/g-VS]	183	204	249	193	221	269

オゾン処理による TS, VS 分解率の向上が確認出来た. バイオガスの未処理からの増加率は A オゾン 30 で 16%, A オゾン 80 で 44%, B オゾン 30 で 18%, オゾン 80 で 49% であり, 初期阻害の傾向が強い B でも A と同等の増加率が得られた. このことから凝集剤を用いた汚泥でも馴致により初期阻害が改善されることが明らかとなり, オゾン処理の汎用性が示唆された.

3-1-2 2020 年 11 月実施(初沈汚泥混合 HRT25 日, 15 日)

混合汚泥での連続実験の HRT25 日でのバイオガス量推移を図 4, HRT15 日を図 5 に示す.

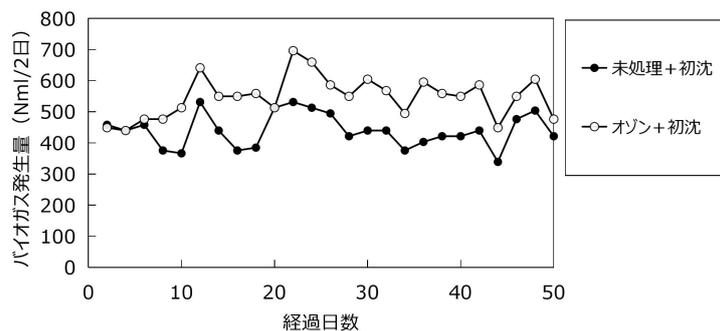


図 4 混合消化実験 HRT25 日バイオガス量推移

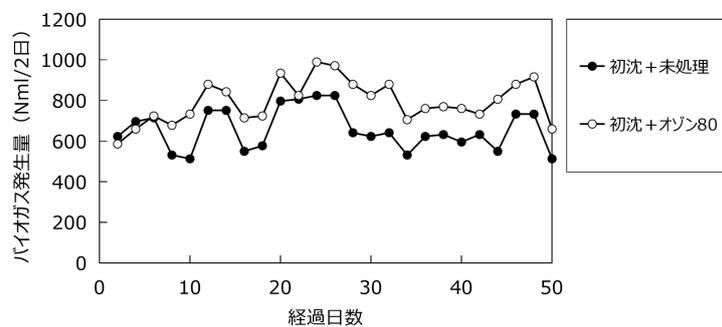


図 5 混合消化実験 HRT15 日バイオガス量推移

本連続実験でも安定した運転が確認でき, 余剰汚泥単独実験と同様に混合でもオゾン処理によるバイオガスの増産効果が確認出来た. 表 6 に HRT25 日の消化特性を, 表 7 に HRT15 日の消化特性を示す.

表 6 混合消化実験 HRT25 日消化特性(26 日目以降平均)

項目	単位	系列	
		初沈+未処理	初沈+オゾン
pH標準偏差	[-]	7.55±0.08	7.62±0.09
ORP	[mV]	-317±15	-323±19
消化汚泥TS	[%]	1.52±0.08	1.46±0.05
消化汚泥VS	[%]	1.19±0.09	1.10±0.07
TS分解率	[%]	50	52
VS分解率	[%]	54	58
溶解性COD	[g-COD/L]	0.53±0.07	1.56±0.14
アンモニア性窒素	[g-N/L]	0.90±0.06	1.19±0.19
バイオガス発生量	[NmL/2日]	431±43	552±48
バイオガス増加率	[%]	-	28
VSあたりのガス発生量	[NmL/g-VS]	513.6	658.2
メタン含有率	[%]	54.1	50.6
メタンガス発生量	[NmL/2日]	233	278
メタンガス増加率	[%]	-	20
VSあたりのメタンガス発生量	[NmL-CH4/g-VS]	278	333

表 7 混合消化実験 HRT15 日消化特性(16 日目以降平均)

項目	単位	系列	
		初沈+未処理	初沈+オゾン
pH標準偏差	[-]	7.37±0.08	7.35±0.09
ORP	[mV]	-325±31	-329±29
消化汚泥TS	[%]	1.63±0.09	1.55±0.04
消化汚泥VS	[%]	1.25±0.09	1.15±0.11
TS分解率	[%]	46	49
VS分解率	[%]	52	56
溶解性COD	[g-COD/L]	0.58±0.16	3.65±0.82
アンモニア性窒素	[g-N/L]	0.93±0.05	1.21±0.13
バイオガス発生量	[NmL/2日]	657±101	818±95
バイオガス増加率	[%]	-	25
VSあたりのガス発生量	[NmL/g-VS]	473	589
メタン含有率	[%]	53.5	51.3
メタンガス発生量	[NmL/2日]	351	420
メタンガス増加率	[%]	-	19
VSあたりのメタンガス発生量	[NmL-CH4/g-VS]	253	302

両運転とも余剰汚泥単独の運転と同様に、バイオガスの増産及びTS、VS分解率の向上が確認出来た。HRT25日の運転では、VS当たりのバイオガス発生量が658NmL/g-VS、未処理からの増加率は28%であり、HRT15日の運転では、VS当たりのバイオガス発生量が589NmL/g-VS、未処理からのバイオガス増加率は25%であった。未処理からの増加率は両運転とも連続実験結果から予想した増加率（HRT20日余剰汚泥単独オゾン80の1/2程度）よりも高い結果であった。HRT25日の未処理の系とオゾン処理HRT15日の系とで比較を行うと、容積負荷が1.67倍にも関わらず、HRT25日の未処理系よりも高いVS分解率が得られたことから、オゾン処理は高負荷運転を行う上で有利であり¹⁾、消化総容積の縮小にも寄与できると考えられる。

3-3 脱水試験

脱水試験の結果を表 8 に示す。

表 8 脱水試験結果

系列	TS [%]	脱水汚泥固形分 [%]	含水率 [%]	未処理からの減少率 [%]
A未処理	2.54	17.0	83.0	—
Aオゾン30	2.38	20.0	80.0	20.6
HRT20日 Aオゾン80	2.14	23.7	76.3	40.0
余剰汚泥 B未処理	1.98	14.2	85.8	—
Bオゾン30	1.98	16.8	83.2	15.9
Bオゾン80	1.83	17.6	82.4	25.6
HRT25日 初沈+未処理	1.48	13.9	86.1	—
混合 初沈+オゾン80	1.39	16.5	83.5	20.7
HRT15日 初沈+未処理	1.76	12.9	87.1	—
混合 初沈+オゾン80	1.48	15.9	84.1	31.9

両運転ともオゾン吸収量に伴い含水率の低下及び、未処理からの重量減少率の増加が見られた。この傾向は他研究でも同様の傾向が得られている²⁾。これはTSの低下及び、オゾンにより活性汚泥微生物を構成する蛋白質が微細化され易分解化し、消化液に残留する粗蛋白質が減少したことにより含水率が低下したものと考える。

3-4 エネルギー収支・コスト試算

図 6 にエネルギー収支の試算結果を示す。オゾン処理、焼却は文献値に大きな幅があり、それぞれ最も有利な条件であるベスト (B) と不利な条件であるワースト (W) をそれぞれ組み合わせた場合の 4 通りの収支を評価した。

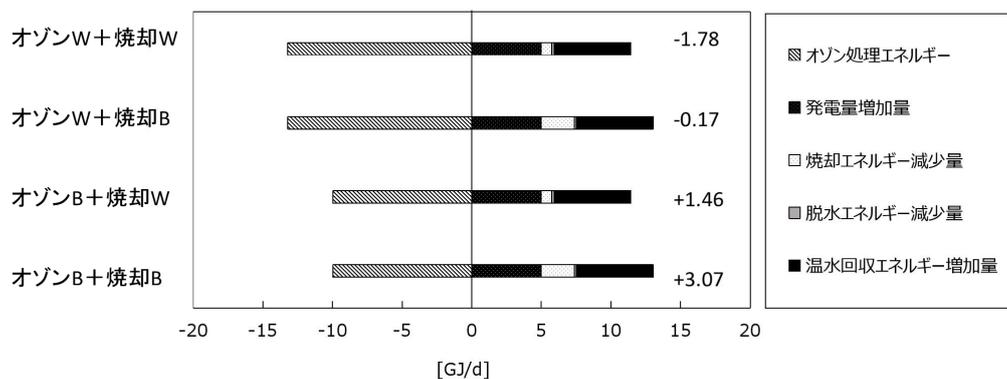


図 6 エネルギー収支

HRT15 日の混合消化ではパラメータの原単位によっては、収支がプラスとなることが見込まれたがオゾン処理にかかるエネルギーが多量であり、全体の収支がプラスになるとは断定できない結果となった。また、オゾン処理によるバイオガスの増産や脱水汚泥の減容の効果が大きいと考えられた。オゾン処理エネルギーと焼却エネルギーは文献によって大

大きく異なるため今後試算データの検討，緻密化が求められる。

表 9 にオゾン処理エネルギーが最も小さい場合と大きい場合に分けて算出したコストの試算結果を示す。

表 9 コスト試算結果

		脱水削減コスト	焼却削減コスト	委託処分削減コスト	場内利用増加分	総削減コスト
		[円]	[円]	[円]	[円]	[円]
オゾンベスト	焼却有ベスト	584	9000	-	12149	21733
	焼却有ワースト	584	2908	-	12149	15641
	汚泥委託処分	584	-	72223	12149	84956
オゾンワースト	焼却有ベスト	584	9000	-	-121	9463
	焼却有ワースト	584	2908	-	-121	3371
	汚泥委託処分	584	-	72223	-121	72686

コスト試算では全ての条件でコストの削減が確認出来た。焼却をせず，処分を委託する場合のほうが有利に働いた。

4. 結論

(1) 余剰汚泥単独，初沈汚泥での混合のいずれでも TS，VS 分解率の向上やバイオガスの増産効果が得られた。

(2) 凝集剤を用いた濃縮余剰汚泥でも馴致により凝集剤無の場合と同等のオゾン処理効果が達成された。

(3) オゾン処理は高負荷運転を行う上で有利であり，消化槽容量の縮小が期待できる。

(4) オゾン処理によって脱水性の向上及び脱水汚泥の減容効果が明らかとなり，焼却量の削減や汚泥処分費の削減が期待できる。

本研究において，オゾン処理の汎用性が確認されたがオゾン処理にかかるエネルギーが大きいため，全体のエネルギー収支がプラスになるとは断定できない結果となっている。今後は試算データの緻密化及び，省エネオゾン発生装置と効率的なオゾン処理技術，オゾン吸収量の選定が重要と考えられる。また，オゾン処理による汚泥の減容，HRT の短縮はイニシャルコストにも有利であるため，その点を含めて評価することも重要である。

<参考文献>

1) R. Goel, T. Tokutomi and H. Yasui

「Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment」
Water Science and Technology Vol 47 No 12 pp 207-214 2003

2) 小松和也，他「オゾン処理を用いた高効率嫌気性消化プロセス」

下水道協会誌 vol.41 No.505 p111-118 2004