

# オゾンマイクロバブルを用いる高BOD廃液処理技術の開発

プロジェクト推進室 田中 弥, 化学環境室 龍頭 克典, 齋木 みさ, 森 文彦  
株式会社フジコー 上竹 智久  
(独)産業技術総合研究所 高橋 正好

Development of High BOD Wastewater Treatment by Using Ozone Microbubble Technique

Wataru TANAKA, Katsunori RYUTO, Misa SAIKI, Fumihiko MORI,  
Tomohisa UETAKE<sup>1)</sup> and Masayoshi TAKAHASHI<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Fujikoh Co., Ltd.

<sup>2)</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

食品廃棄物を飼料化する工程で発生する廃水は高いBOD（生物化学的酸素消費量）の値を有しており、これを活性汚泥法のような微生物処理だけで河川放流レベルまで浄化することは困難である。そこで、オゾンマイクロバブル技術を用いて発生させたヒドロキシルラジカルにより廃水の前段処理を行い、続けて活性汚泥法により処理するという、2種の技術の組み合わせによる高BOD廃水処理システムを開発した。

## 1. はじめに

水環境の改善は、産業の持続的な発展にとって不可欠の課題であり、これを実現するには、厳しい水質管理基準を満たすための廃水処理技術の確立が必要である。

株式会社フジコー(千葉県白井市)は、食品循環資源の飼料化・堆肥化事業を実施している。この食品循環資源は含水率が高いため、乾燥工程を設ける必要があるが、その際に生じる大量の蒸気には悪臭があり、大気への放出が不可能である。現在はこの蒸気をコンデンサにより冷却・液化し、自社焼却炉に噴霧して焼却処理を行っている。この処理方法は、脱臭効果は高いが対象が水溶液であるため、焼却炉の燃焼効率が低くなり改善を必要としている。また、この廃水は高いBODを示し、かつ難分解性の有機物を含んでおり、一般的に用いられる活性汚泥法のような生物処理には不向きである。そこで、高BODを示す廃水を処理する新たな技術開発が急務となった。

本研究は、高BOD廃水に対する新規な処理技術の確立を目的とし、ニーズ企業である株式会社フジコーとシーズ技術を持つ(独)産業技術総合研究所との共同で、(独)科学技術振興機構(JST)の委託事業「地域ニーズ即応型」における平成20年度採択課題として実施した。

## 2. 理論

本研究では、回転円盤式及び吊り下げ式の菌床を用いた生物処理技術と、(独)産業技術総合研究所の革新的技術であるマイクロバブル圧壊法を組み合わせたことを特長とする。

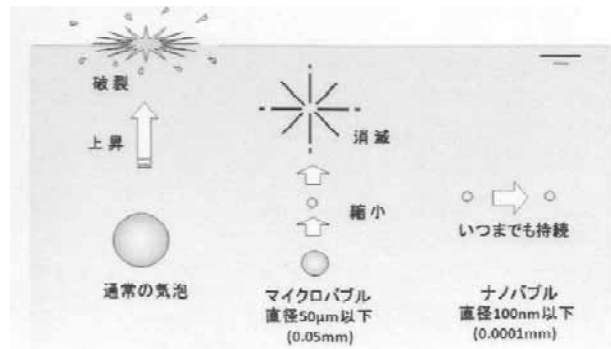


図1 マイクロバブルの性質

通常の気泡は、水中で発生すると水面まで急速に上昇し破裂するが、微小気泡であるマイクロバブルは、水中に長時間存在したのち、次第に縮小して消滅(圧壊)する(図1)。この圧壊の際に、水中に強力な酸化作用を持つヒドロキシルラジカルを生成する性質を持つ。特に、内部にオゾンを封入したオゾンマイクロバブルは、通常のマイクロ

バブルと比較して、極めて多量のヒドロキシルラジカルが生成するため、廃水中の有機物を効果的に酸化分解することが期待できる。

しかし、オゾンマイクロバブルを用いた処理は、対象のBODの低下とともに処理効率下がることが分かっており、オゾンマイクロバブル処理のみで廃水を完全に処理することは困難である。そこで、オゾンマイクロバブル処理の後段として、生物処理を導入した。この方法のメリットは、前段のオゾンマイクロバブル処理後は、廃水の溶存酸素濃度が高くなるため、後段の生物処理に用いる微生物が活性化し、効率的な処理が期待できる点である。

### 3. 実験方法

#### 3.1 概要

本研究の目的は、オゾンマイクロバブルを廃水に吹き込むことにより、廃水のBOD(10,000mg/L程度)を生物処理が可能な3,000mg/L程度まで低減させたのち、生物処理にて河川放流できるレベル(BOD:15mg/L以下、千葉県白井市基準)まで処理を行うことである。これにより、難分解性の廃水を効果的に処理するための基礎技術を確立することで、水質環境改善に貢献する。

#### 3.2 オゾンマイクロバブル処理

##### 3.2.1 実験方法

本研究で対象とする廃水は、pH3.0付近の強酸性を示した。オゾンマイクロバブル処理における廃水のpHの影響を検討するために、水酸化ナトリウム又はアンモニア水により中和した廃水及び原水を用いた。廃水の処理量は400L、処理期間は約7日間とし、24時間ごとにサンプリングし各種測定を行った。

マイクロバブル発生装置は、バイクリーン社製の「YJ-9S」を採用した。これを加圧ポンプに取り付け、オゾンガスを供給することで、水中にオゾンマイクロバブルを発生させる。ポンプの吐出量は80L/minであった。装置写真を図2に示す。装置の作動時においては、マイクロバブルを供給するとともに水槽内の廃水が循環される。

オゾンマイクロバブル処理を行った廃水に対して、生物学的酸素消費量(BOD)、及びJIS法に基づいた化学的酸素消費量(COD)、全有機体炭素(TOC)、水素イオン濃度指数(pH)、電気伝導度(EC)、酸化還元電位(ORP)の測定を行った。ま

た、溶存オゾン量、気中オゾンガス濃度、においてセンサによる臭気の測定も行った。



図2 オゾンマイクロバブル処理槽

##### 3.2.2 BOD・COD・TOC測定結果

BOD、COD及びTOCの測定結果を図3、図4に示す。原水及び水酸化ナトリウムを用いて中和処理を行った条件でオゾンマイクロバブル処理を行った廃水は、処理時間に依りて測定値の低下が見られた。特に水酸化ナトリウムで中和処理を行った条件では、劇的な浄化作用が確認できた。

対して、アンモニア水を添加した条件では大幅な測定値の低下は見られなかった。この条件では、処理後期になるにつれてpHの測定値が低下していた。すなわち、廃水中のアンモニア自体がオゾンの処理対象となり、有機物が効率的に分解されなかったものと考えられる。

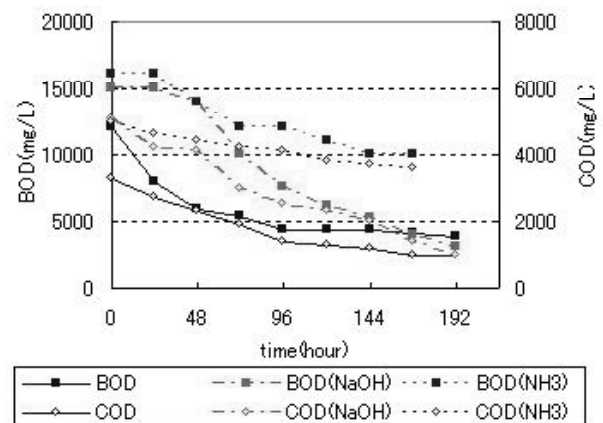


図3 オゾンマイクロバブル処理時間に対する廃水のBOD・COD測定結果

また、図5に示すように、水酸化ナトリウムを用いて中和処理を行った条件でのBODの経時変化

を測定したところ、オゾンマイクロバブル処理時間が長くなるにつれてBODは小さくなり、また微生物による有機物の消費期間が短くなるという結果が得られた。これは、オゾンマイクロバブル処理により、廃水中の難分解性有機物が分解され、微生物が消費可能な比較的単純な構造をした有機物（中間生成物）が生成していることを示唆している。加えて、処理時間に応じて電気伝導度の値が上昇していることから、有機物の分解によって有機酸のような導電性を示す物質が生成したものであると思われる。

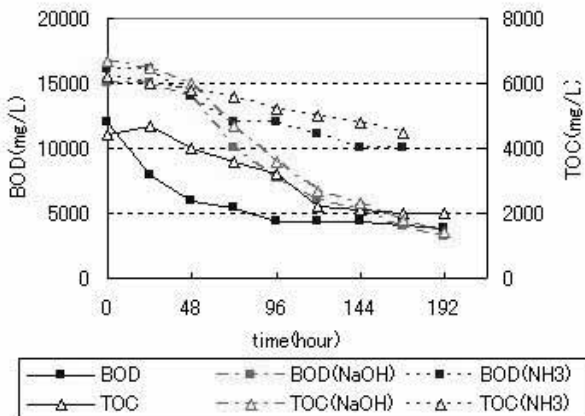


図4 オゾンマイクロバブル処理時間に対する廃水のBOD・TOC測定結果

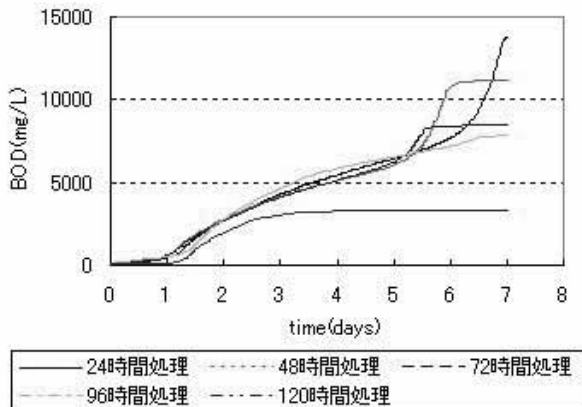


図5 各処理時間におけるBOD測定時の経時変化

### 3.2.3 酸化還元電位測定結果

図6に示すように、前処理条件にかかわらず、酸化還元電位の値は、ある程度の数値上昇したのち下降を示した。オゾンを用いた有機物の分解系において、酸化還元電位の値は含有成分の分解され易さを示す指標とみなすことができる。すなわち、オゾンマイクロバブルによる廃水の処理は、

処理後期になるにつれ効率が低下するものであることが実証できた。

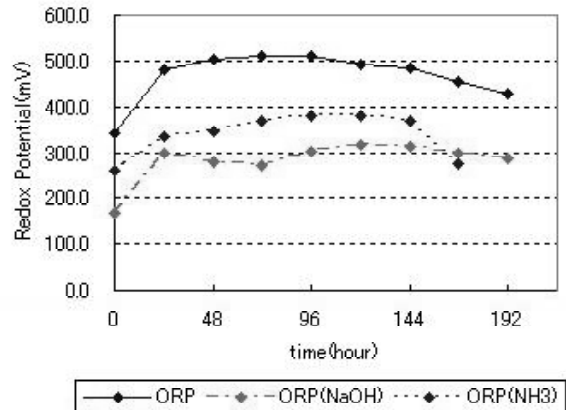


図6 オゾンマイクロバブル処理時間に対する酸化還元電位測定結果

### 3.2.4 オゾン量測定結果

気中オゾン濃度、及び溶存オゾン量の測定結果を次ページの表1に示す。溶存オゾン濃度に関しては、オゾンマイクロバブル処理後にどの程度オゾンが残留するかを確認するため、ポンプを停止直後、及び一定時間経過後に測定を行った。

中和処理を行った2つの条件では、溶存オゾン量が比較的低い値で推移していた。オゾンは高pH環境においては自己分解を起こし、その際に発生するヒドロキシルラジカルが有機物の分解に寄与すると考えられているため、これらの条件では溶存オゾン量が低く推移しているものと考えられる。特に水酸化ナトリウムを用いた条件では、オゾンマイクロバブルによる含有成分の分解が効率的に行われたことが示唆された。逆に、低pH環境ではオゾンの自己分解は起こりにくく、オゾン自身が分解に寄与する。そのため、原液を用いた条件では、溶存オゾン量は他の2つの条件と比較して大きい値を示した。

気中オゾン濃度は、どの条件でも比較的低い値で推移しているように思われた。処理中に気相に放出されたオゾンはほとんどなかったと考えられる。しかし、前処理を行わない条件、及びアンモニア水を用いた条件では、一時的に気中オゾン濃度が増加していた。これらの条件では、オゾンガスをマイクロバブル発生装置へ供給するチューブが、オゾンにより腐食されるという事故が発生した。この一時的な気中オゾン濃度の増加は、オゾンガスの漏れによるものと考えられる。

日本では、オゾン濃度0.1ppmを労働環境における許容濃度として定めている。これを超える環境下では呼吸器官や肺などに障害が起こる可能性が高くなり、最悪の場合は死に至ることもある。今回の実験室規模での試験においては、気中オゾンが最大0.82ppm検出されており、局所的ではあるが基準値を超過している。実用段階で装置自体を

野外に設置したり、必要に応じて活性炭などで排オゾンを分解させるなどの処置を行う必要がある。

また、オゾンマイクロバブル処理後の残留オゾンに関しては、処理後60分でかなりの濃度減少が見られた。経時変化により、残留オゾンは有機物の分解に使用される、ないしは酸素へと分解されるようである。

表1 オゾンガス濃度・溶存オゾン量測定結果

【前処理なし】								
処理時間(h)	24	48	72	96	120	144	168	192
オゾンガス濃度(ppm)	0.08	0.14	0.08	0.02	0.13	0.01	0.72	0.41
溶存オゾン量(ppm) 0min	2.17	4.90	4.00	4.30	4.60	2.54	1.40	0.86
5min					4.20			0.63
10min					3.90			0.64
30min					3.20			0.61
60min					1.48			0.69
【水酸化ナトリウムによる中和処理】								
処理時間(h)	24	48	72	96	120	144	168	192
オゾンガス濃度(ppm)	0.04	0.02	0.01	0.04	0.10	0.01	0.04	0.03
溶存オゾン量(ppm) 0min	0.10	0.43	0.38	0.41	0.38	0.25	0.15	0.13
5min					0.19			0.20
10min					0.19			0.14
30min					0.19			0.21
60min					0.14			0.10
【アンモニア水による中和処理】								
処理時間(h)	24	48	72	96	120	144	168	192
オゾンガス濃度(ppm)			0.04	0.08	0.42	0.82	0.01	
溶存オゾン量(ppm) 0min	0.79	1.10					0.17	
5min	0.55	0.96					0.04	
10min	0.57	0.95					0.03	
30min	0.56	0.62					0.05	
60min	0.74	0.52					0.06	

表2 においセンサによる臭気測定結果

処理時間(h)	0	24	48	72	96	120	144	168
におい測定値			400-700	400-900	400-1100	400-700	600-800	600-1200

### 3.2.5 廃水の臭気測定

オゾンマイクロバブル処理後に廃水の臭いを嗅いだところ、処理前にあった強い臭気がほとんど感じられなかった。しかし、廃水の臭気測定を行ったところ、処理時間に応じた測定値の減少は見られなかった（表2）。これは、においセンサが廃水の臭気以外にオゾンの臭気も検出してしまったためと考えられる。オゾンを用いる系において、臭気を指標にして浄化効果を判定するのは困難だとみられる。

### 3.2.6 廃水の成分分析

オゾンマイクロバブル処理を行うに当たって、廃水中にどのような成分が含まれているかを知る必要がある。対象とする廃水は、食品循環資源を乾燥したときに出る蒸気をコンデンサで冷却したときに出る「コンデンス水」と呼ばれるものであるため、含有成分には有機物が多く、かつ低沸点の成分が主となっている可能性が高い。

実際に現場に持ち込まれる食品循環資源は日によって内容が異なるため、廃水の成分も日による変動があるものと考えられるが、ある程度の傾向をつかむため、廃水の含有成分の分析を行った。測定結果を表3に示す。

表3 廃水成分分析結果

項目	含有量(mg/L)
メタノール	650
エタノール	7600
ブタノール	< 10
酢酸エチル	< 10
アセトアルデヒド	16
ギ酸	4
酢酸	1960
プロピオン酸	130
酪酸	< 1
乳酸	230

廃水には主にアルコール、有機酸が含まれていることがわかった。いずれも沸点が200 に満たない成分である。今回の測定項目には含まれていないが、この他にも複雑な構造を持つ難分解性有機物や臭気成分も含まれているものと考えられる。

### 3.2.7 オゾンマイクロバブル処理効果の検証

廃水に比較的多量に含まれているメタノール、エタノール、酢酸が、オゾンマイクロバブル処理によりどの程度分解されたのかをガスクロマトグラフ分析装置を用いて分析した。廃水を水酸化ナトリウムで中和したのち、168時間オゾンマイクロバブル処理を行ったものを分析に供した。

測定結果を表4に示す。いずれの成分に関してもオゾンマイクロバブル処理により含有量が減少しており、効果が実証されたものとする。なお、分析条件は以下のとおりだった。

使用機器	島津製作所 GC-9A
測定方法	内部標準法 (内標物質：イソプロパノール)
測定条件	カラム温度 160 インジェクション温度 210 FID range 103

表4 オゾンマイクロバブル処理前後の成分分析結果

項目	処理前(mg/L)	処理後(mg/L)
メタノール	470	< 15
エタノール	9700	210
酢酸	3000	< 230

## 3.3 生物処理処理

### 3.3.1 実験方法

生物処理は、水酸化ナトリウムで中和した廃水及び原水に対して、前段処理としてオゾンマイクロバブル処理を行ったものを対象とした。オゾンマイクロバブル処理時にアンモニア水を用いた条件は、効果的にBODの値が減少しなかったため、生物処理実験には供さなかった。

生物処理の期間は15日間とした。24時間ごとにサンプリングしてTOCの測定を行い、その推移を観察することで、処理程度の目安とした。加えて、処理開始時、処理中頃、処理終了時のBODの測定を行った。

### 3.3.2 準備

生物処理試験を行う場合、予め処理対象に合った生物を装置内に馴養しておかなければならない。試験に供する廃水を用いて、試験開始の1ヶ月程度前から植種を行い、馴養を開始した。馴養後に

顕微鏡観察を行い、良好な菌が生育していることを確認して試験を開始した(図7)。

対象とするする廃水は、窒素・りん等の微生物の活動に必要な栄養塩が不足している。したがって、生物処理を行うにあたり「栄養塩の添加」が必要となった。窒素分として尿素を、りん分としてりん酸を廃水に添加し、試験に供した。

また、原水をオゾンマイクロバブル処理したものに關しては、pH3.0付近の強酸性であったため、中和処理を必要とした。中和剤には、通常水酸化ナトリウム水溶液を用いるが、本研究で用いる廃水は特殊なものであるため、生物処理過程でナトリウムが分解されず残留し、処理水のpHが時間経過とともに異常上昇してしまう可能性がある。これを防ぐため、原水を用いてオゾンマイクロバブル処理を行った条件に対しては、中和剤及び窒素分添加としてアンモニア水を用いた。

処理中に廃水のpHが上昇した場合、10vol.%硫酸を用いてpH調整を実施した。

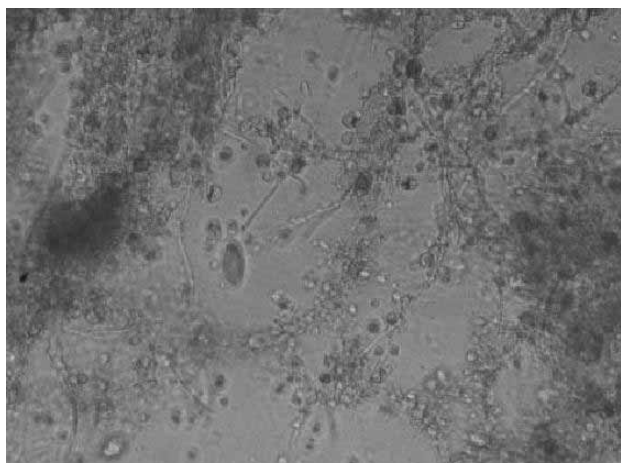


図7 微生物顕微鏡写真



図8 生物処理装置写真

### 3.3.3 生物処理装置

生物処理装置は、株式会社関根産業の回転円盤システム「BIOMAGIC」を使用した。この装置は、前半の回転円盤槽及び後半のばっ気槽によって処理を行うものである。前半の回転円盤槽では特殊網状回転円盤を採用しており、円盤重量の約20倍もの量の汚泥を付着させることができるため、単位容積当たりの接触面積が非常に大きく(180~220m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)、BOD負荷の変動に対して安定した処理ができるといった特徴を有する。また、微生物同士の自己消化(共食い)により付着した汚泥を消滅させることができるため、バルキングや余剰汚泥に関する問題も解決することができる。生物処理装置の写真を図8に示す。装置の処理能力としてはBOD3,000mg/L・h, 20L/day, 所要容量は40Lである。

### 3.3.4 水酸化ナトリウムを用いて前段処理した条件での生物処理結果

水酸化ナトリウムを用いてオゾンマイクロバブル処理を行った条件での、生物処理後のTOC測定結果を表5に示す。処理開始24時間で廃水のTOCが急上昇し、ばっ気槽からの異常な発泡が確認できた(図9)。このときのpHは10程度と高い値を示した。TOCが増加した原因は、水酸化ナトリウムが微生物によって分解されずpHが上昇し、その結果微生物が大量に死滅し、死骸が浮遊物質となりTOCにカウントされたものだと考えられる。すなわち、オゾンマイクロバブル処理時に水酸化ナトリウムを用いることで、後段の生物処理に影響が出るのが判明した。

表5 生物処理における廃水のTOC測定結果(水酸化ナトリウムを用いた条件で前段処理)

	TOC (mg/L)
処理開始時	800
1日後	1100
2日後	1100
3日後	1300
5日後	2100

### 3.3.5 原水を用いてオゾンマイクロバブル処理した条件での生物処理結果

原水を前段処理した条件での測定結果を図10及び表6に示す。処理開始24時間で、廃水のTOCが約15分の1と、急激に減少したことが確認できた。BODに関して、生物処理前のBOD<sub>2</sub>, 800mg/Lから劇的に低下していた。オゾンマイクロバブル処理に続けて生物処理を行うことで、処理後1日程度で十分な効果があることが確認できた。

生物処理後半に、処理装置の回転円盤に汚泥が多量に付着するという現象が確認できた。これは糸状菌の大量発生によるものと考えられる。糸状菌は、冬季あるいは原水槽の溶存酸素が不足し、嫌気状態となったときに多量に発生する。糸状菌により廃水の有機物はほとんど処理されるため、一時的にBODは低下するが、回転円盤の回転やばっ気等で水がかくはんされる際に、糸状菌が切断されて浮遊物質となり、BODの上昇が起こったと考えられる。前段のオゾンマイクロバブル処理によって廃液中の溶存酸素量が増加するというメリットを活かすためには、前段処理後に速やかに生物処理を行う必要がある。



図9 ばっ気槽からの異常発泡  
(水酸化ナトリウムを用いた条件で前段処理)

表6 生物処理における廃水のBOD・TOC結果  
(原水をアンモニア水で中和した条件)

	TOC (mg/L)	BOD (mg/L)
処理開始時	1100	2800
1日後	70	21
8日後	50	19
15日後	90	32

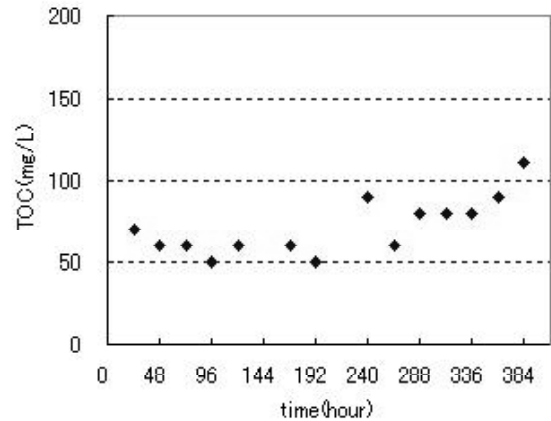


図10 生物処理期間に対する廃水のTOC測定結果  
(原水をアンモニア水で中和した条件)

本研究の目標値は生物処理を用いてBOD<sub>15</sub>mg/L以下とすることだったが、前述した糸状菌などによるBOD測定値上昇の影響もあり、最終的にはBOD<sub>20</sub> ~ 30mg/Lとなった。

### 3.3.6 生物処理に対するオゾンマイクロバブル処理効果の検証

前段のオゾンマイクロバブル処理を実施せずにBOD<sub>2</sub>, 000 ~ 3,000mg/L程度になるように水で希釈した廃水を用いて同様の生物処理実験を行い、オゾンマイクロバブル処理の効果を確認した。結果を表7に示す。オゾンマイクロバブル処理を行った条件と比較すると、処理開始120時間でのTOC値が2.5倍程度あることがわかる。これより、オゾンマイクロバブル処理を行うことで、後段の生物処理の効率が上がることが言える。オゾンマイクロバブル処理後に残留したオゾンが廃水中で酸素へと変化し、溶存酸素が増加することで生物処理における微生物が活性化されたと考えられる。

表7 前段処理の有無による生物処理時のTOCの比較

処理時間	TOC (mg/L)	
	前段処理なし	前段処理あり
処理開始時	1100	1100
5日後	150	60

## 4. まとめ

過去の実績から、オゾンマイクロバブルを利用

して廃水処理する場合、pHの調整が処理効率に大きな影響を与えることを見出している。本研究で処理する廃水は強い酸性条件を呈しており、通常のオゾン処理では酸性条件化での処理は禁物であるが、オゾンマイクロバブルの場合には気泡消滅時にオゾンを強制的に分解してヒドロキシルラジカルを発生させているためその限りではない。事実、pH調整を行わない条件でも処理が可能であった。しかし、本研究で処理する廃水については中性条件として処理を行ったほうが効率的な処理につながった。

中和するための薬剤としては、水酸化ナトリウムとアンモニア水の両者により実施した。廃水には生物処理時に必要な窒素分がほとんど含まれていないため、中和薬剤としてはアンモニア水のほうが好ましいように考えられる。しかし、オゾンマイクロバブル処理実験の結果、有機物の観点からはアンモニア水の添加は非効率であった。これは、アンモニア自体が処理の対象となり、オゾン消費してしまうためと考えられる。

したがって、オゾンマイクロバブルによる廃水の浄化には、水酸化ナトリウムによる前処理を行うことが最適条件だと考えられる。しかし、水酸化ナトリウムを前処理として用いた場合、pHを自動的に制御する装置設備が整っていないと、後段の生物処理においてpHが高くなる。それによって微生物の死滅が起こってしまい、以降の浄化が効率的に進行しない。そのため、この段階での浄化効率は若干劣るが、一般的にこの技術を導入する

場合、前処理を行わずにオゾンマイクロバブル処理を行う条件の方が適しているものとする。

オゾンマイクロバブル処理によりBOD値を約3,000mg/Lまで落とした廃水に対して生物処理を行ったところ、約1日でBOD値を20~30mg/Lまで落とすことが出来た。また、生物処理の前段にオゾンマイクロバブル処理を行うことで、廃水中の溶存酸素が増加し、微生物が活性化されるため、効果が上昇することが確認できた。

本研究の最終目標である河川放流基準値（BOD15mg/L以下）は、生物処理のみを用いた条件では達成できなかった。原因は糸状菌の発生によるものが大きな割合を占めている。生物処理後の廃水を定性ろ紙2種でろ過しBODを測定したところ、BOD8.0mg/Lという結果となり、目標値をクリアすることができた。本研究では生物処理後に糸状菌をろ過するという処置を設けたが、原水槽へのばっ気装置の導入や、溶存酸素濃度が高いオゾンマイクロバブル処理後の状態を維持することで、溶存酸素を十分に保つことができ、糸状菌が発生しない良好な微生物相の状態をつくることできる。以上の処置から、本研究の技術を利用することで、高BODを有する廃水を、オゾンマイクロバブル処理及び生物処理を用いて河川放流可能な基準まで浄化することが可能となる。

本研究の成功に当たって、活性汚泥処理法に関するご助言をいただきました株式会社関根産業 関根 啓藏 様、関根 孝大 様に深謝いたします。