

酸化還元電位を指標にした生物処理に関する研究

深川勝之*・原田利男*・竹内正美*

河田英徳**・村上定瞭*・中西 弘***

A Study on Biological Treatment with Control of Redoxpotential

Masayuki FUKAGAWA, Toshio HARADA

Masami TAKEUCHI, Hidenori KAWATA

Sadaaki MURAKAMI and Hiroshi NAKANISHI

Abstract

Nitrification and denitrification may be effected by redoxpotential (ORP).

Then, the organic compounds and nitrogen was removed simultaneously with the ORP control. The velocity of the denitrification changes linearly to the ORP.

The value, 200mV of the ORP is appropriate to the simultaneous progress of the nitrification and denitrification.

The method of the ORP control is non-constant operation to the DO concentration. Then, the most suitable value of the volume of aeration is $0.15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ in this experiment (the volume of reactor is 0.01 m^3 , MLSS is about $5,000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$).

The ORP and the concentration of NH_4^+ may be expected linear correlation.

1. 緒言

排水中の有機物・窒素を単一反応槽により、同時に除去する方法はし尿のような高濃度排水に対しては理論的にはすでに解明が行われている¹⁾。著者らはこの理論がし尿のような高濃度排水処理のみならず、下水のような低濃度排水についても有効であることを示し得た²⁾。実施設ではし尿処理においてのみ稼働中である。

有機物・窒素の同時除去は低DO下というかなり厳しい条件下でのみ可能であり、運転操作上いくつかの課題を

残している。このような問題を克服するため、pHやDOなどと同様、微生物反応における環境因子として重要な酸化還元電位（以降、ORPと省略する）に着目し、ORPを制御することにより有機物・窒素の同時除去を試みた。

活性汚泥法におけるORPの挙動に関する研究は極めて少なく、都市下水については、押し出し流れ型での研究が藤井ら³⁾によって行われているのみである。また、著者らは各種生物学的窒素除去プロセスの評価を押し出し流れ型について行った結果、連続流入・間欠曝気方式がかなり有効であることを見出ししている⁴⁾。

しかし、間欠曝気をどのようにして行えばよいのかは報告は多いが、明らかにされていない。本報告はこれらの問題を統一的に捉えようとしたものである。

*宇部工業高等専門学校工業化学科

**豊橋技科大学

***山口大学工学部

2. 理論

2.1 反応槽内の動力学

活性汚泥法は多相培養系であるため、極めて複雑である。このため、実際に役立つ立場からの簡略化したモデルが必要となる。著者らは有機物・窒素の同時除去に関する動力学モデルを提案した。このモデルは反応槽内の微生物反応をそれぞれの基質濃度のMonod型で表現できるものとし、その時の最大反応速度定数を各反応に影響を与える環境因子で補正しようとするものである。

$$\begin{aligned} \text{Org.} + \text{O}_2 &\rightarrow \text{NH}_3 + \dots \\ , -\frac{d[S]}{dt} &= \mu_1 \cdot \frac{[S]}{K_s + [S]} \cdot X \\ , \mu_1 &= \mu_s \cdot \frac{[\text{DO}]}{K_o + [\text{DO}]} \quad (1) \\ \text{NH}_3 + \text{O}_2 &\rightarrow \text{NO}_x + \dots \\ , -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} &= \mu_2 \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{K_{\text{NH}_3} + [\text{NH}_3]} \cdot X \\ , \mu_2 &= \mu_{\text{NH}_3} \cdot \frac{[\text{DO}]}{K_{\text{DO}} + [\text{DO}]} \cdot \frac{[A]}{[K_A] + [A]} \quad (2) \\ , \text{NO}_x + \text{Org.} &\rightarrow \text{N}_2 + \dots \\ , \mu_3 &= \mu_{\text{NO}_x} \frac{[S]}{K_s + [S]} \quad (3) \end{aligned}$$

のように簡略化することができる。3反応は有機物分解、硝化、脱窒素反応の逐次並列反応であり、最大反応速度定数は、それぞれの反応において影響する環境因子の関数である。 μ_s , μ_{NH_3} , μ_{NO_x} を環境因子のMonod型関数で補正することにより、 μ_1 , μ_2 , μ_3 を決定することができる。下水のような低濃度排水においては $\mu_s = 0.024\text{h}^{-1}$, $\mu_{\text{NH}_3} = 0.005\text{h}^{-1}$, $\mu_{\text{NO}_x} = 0.002\text{h}^{-1}$ である。

環境因子は反応速度を変化させ、反応に大きく影響する。すなわち、溶存酸素濃度を高くして(1), (2)反応を促進させれば、有機物濃度の減少により、(3)反応は抑制される。したがって、この場合には好気反応槽と嫌気反応槽の2段式となる。適度の溶存酸素濃度により、3つの反応を同時に進行させることができる。この場合は単一反応槽が可能である。

本実験は下水を対象としているため亜硝酸塩は殆ど生成せず、反応(2), (3)のNO_xは硝酸イオンである。

2.2 活性汚泥法の酸化還元電位

微生物反応における酸化還元電位 (ORP) は酸化雰囲気か還元雰囲気かを知るための重要な指標として、測定

が不可欠のものとされている。しかし、純粋培養あるいは単相培養などのように系が比較的分かりやすい場合には還元体や酸化体を知りやすい。それでも生物反応は極めて複雑であるため、ORPの原因物質を特定することは困難である。活性汚泥はその系になじんだ微生物集団で構成されており、また培地成分も多種多様で、原因物質を特定することは一層困難である。しかし全反応を(1), (2), (3)反応のように単純化し、微生物や有機物はORPに無関係とするならば対象物質は硝酸イオン、アンモニウムイオンなどの物質に限られてくる。すなわち



の3反応を考えればよい。NernstのORPに関する式は $\Delta E = (PR/zF) \ln([\text{Red}]/[\text{Oxi}])$ (7) であり、25°Cでは(4)反応は

$$\Delta E = 7.4 \log([\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^{10} / [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3)$$

ここで、 $[\text{H}^+]$ や $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定であるので、

$$\Delta E_4 = 7.4 \log([\text{NO}_3^-] / [\text{NH}_4^+]) + a \quad (8)$$

である。また同様に(5)反応は窒素ガスの濃度を一定と取れば

$$\Delta E_5 = 11.8 \log [\text{NO}_3^-] + b \quad (9)$$

同様に、(6)反応は

$$\Delta E_6 = -19.7 \log [\text{NO}_4^+] + c \quad (10)$$

である。活性汚泥反応槽内で(4), (5), (6)のどれが支配的であるかは不明である。

3. 実験装置および実験方法

3.1 実験装置

実験装置の概略を図1に示す。供試原水は攪はんし、腐敗を防ぐため冷却槽につけてある。原水は槽からチューブポンプにより一定量反応槽に送られる。反応槽有効容積0.01m³である。反応槽の攪はんはラボスターラー(回転翼径8cm, 回転数120~140rpm)で行った。反応槽内には温度計, ORPセンサー, pHセンサー, DOセンサー, 曝気用散気球, アース板が挿入されている。反応液はオーバーフローにより、沈殿槽(有効容積5×10⁻³m³)に流入させる。沈殿槽では汚泥掻き寄せのため、約1rpmで緩速攪はんする。処理水はオーバーフローにより流出させる。

3.2 実験方法

供試した活性汚泥は宇部市東部下水処理場の返送汚泥

を用いた。MLSS濃度 $5,000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、反応温度は約 25°C である。原水はスキムミルクを主成分とする、種々の無機塩類を含む合成下水を用いた。性状を表1に示す。原水は 5°C 以下で冷却、貯蔵し固形物を含むため沈殿しないように、十分攪はんした。滞留時間は5時間である。返送比は原水に対して0.5としたが、沈殿槽の汚泥の状態により適宜変更した。汚泥滞留時間は8~15日であった。余剰汚泥はチューブポンプにより $9.6 \times 10^{-3} \pm 5.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ で連続的に引き抜いた。

硝化反応、脱窒反応は $\text{pH}=6.8\sim 7.2$ でよく進行することがわかっているので、 pH コントローラにより $\text{pH}=7.0$ で制御した。実験は硝化反応が十分に進行するような条件、すなわち pH が下がるような条件下で行ったので pH コントローラのon-offにより、 $0.25\text{N}\cdot\text{NaOH}$ をチューブポンプで滴加した。

ORPは溶存酸素(DO)濃度により変化する。また、排水の種類によっても異なる。合成し尿、合成下水、生下

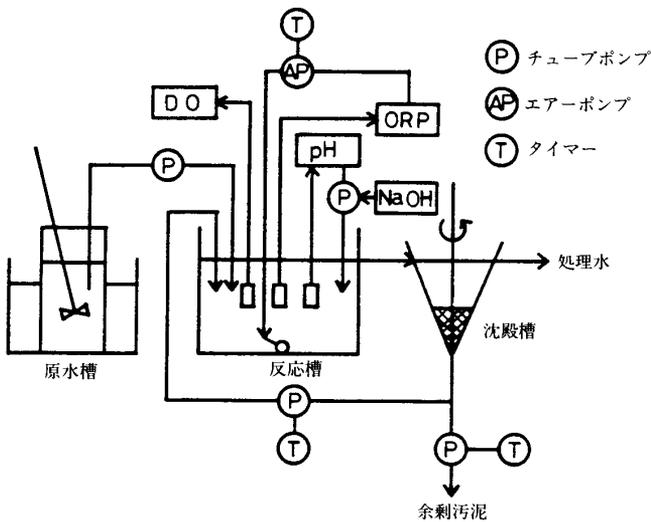


図1 実験装置の略図

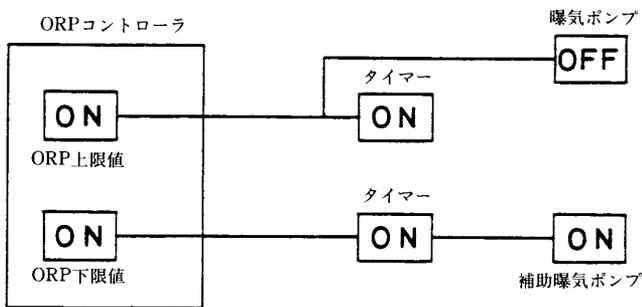


図2 ORP制御と曝気量測定の回路

水の反応槽内のDO濃度とORPの関係を図3に示す。ORP制御はORPコントローラを用い、曝気ポンプのon-offにより行った。また、曝気量は微小流量計で測定した。積算曝気量はコントローラとタイマーを連動させ測定できるようにしてある。回路の概略を図2に示した。制御の様子を図4, 5, 6に示す。図4はORP定値制御で、この場合DO濃度は非正常となる。図5, 6は最高, 最低のORP値を決める二点制御の様子である。このような制御法の場合DO濃度の挙動は二種類になる。図5では曝気onの状態連続的に曝気が行われ、再現性が得られる。図6の場合はORPが最高に達した後は非正常曝気となり、再現性は得られず図4と図5の中間の状態となる。本実験では最も安定な定値制御の方法で行った。反応の様子を調べる場合は図5の方法を用いた。

3.3 平均曝気量の計算

本実験法は曝気を非正常操作で行うため、24時間の積

表1 合成下水の成分と性状

成分	濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	性状	濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
Skimmilk	400	BOD	220~250
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	188	COD	150~200
KH_2PO_4	18	$\text{K}_j\text{-N}$	50~60
NaHCO_3	100~0	$\text{NH}_4\text{-N}$	35~45
Na_2CO_3	50~0	T-P	7.5~8.5
		$\text{PO}_4\text{-P}$	5.5~6.5

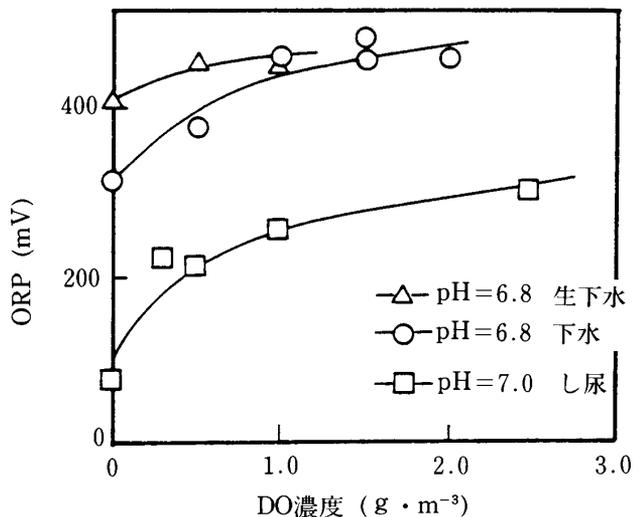


図3 DO濃度とORPの関係

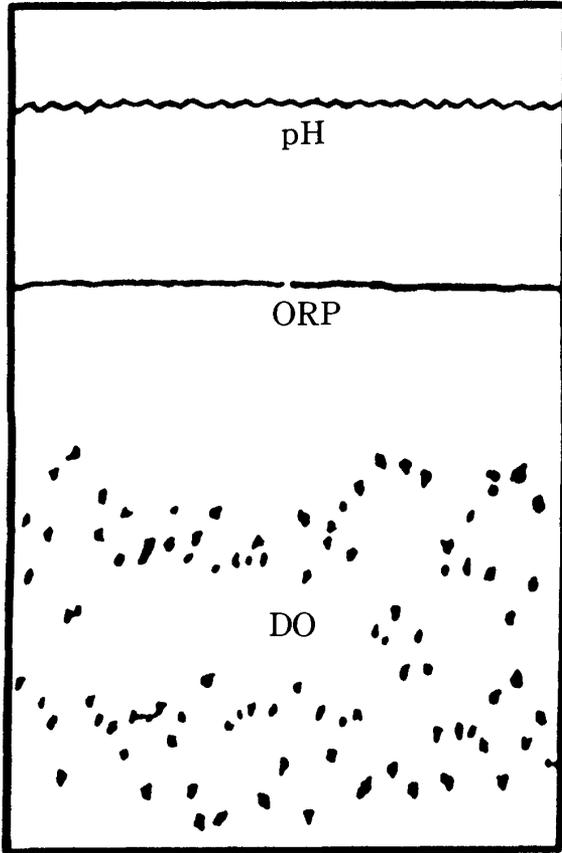


図4 ORP定値制御の例

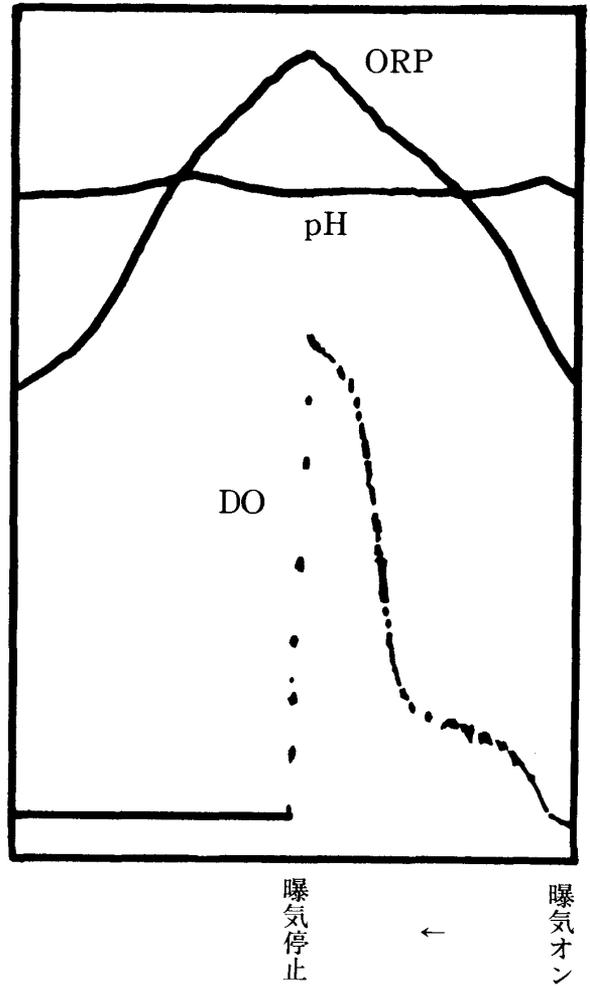


図5 ORP 2点制御の一例-1

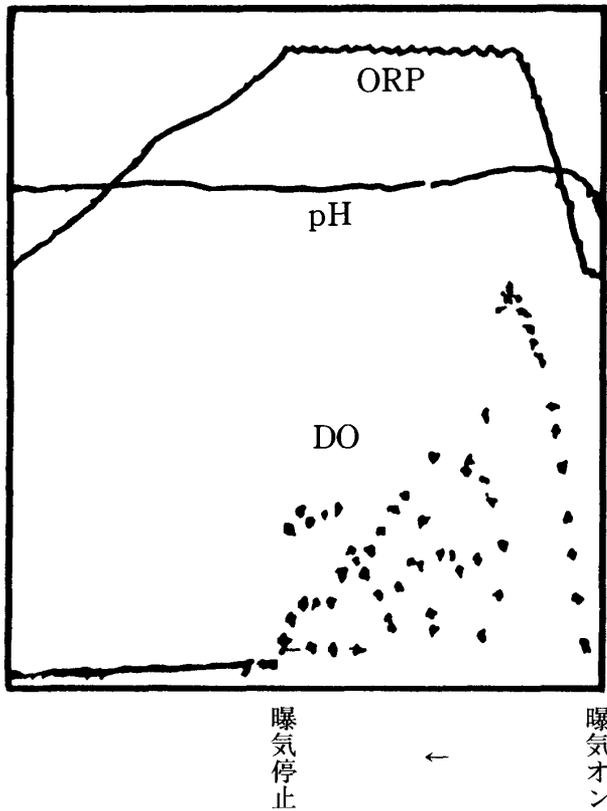


図6 ORP 2点制御の一例-2

算曝気量を測定した。各成分の挙動を曝気量で比較する場合単位時間当たりの曝気量 (V) で行うのが望ましい。次式によりVを求めた。

$$V = [V_0(T_0 - T_1) + V_2 \cdot T_2] / T_0$$

このVは平均曝気量であって、結果的に得られるものである。ORPに連動しておのずから決まって来るものであらかじめ設定することはできない。

4. 実験結果および考察

4.1 ORPと除去率の関係

予備実験でORPが大体200mV以上であれば、十分に硝化反応が進行することを確認した。また、450mVを越えると曝気過剰となり自己溶解が生じた。したがって実験は200mV~450mVの範囲で行った。この範囲ではBOD, COD, K_J-Nは90%以上の除去率を得た。ORPが低くなる

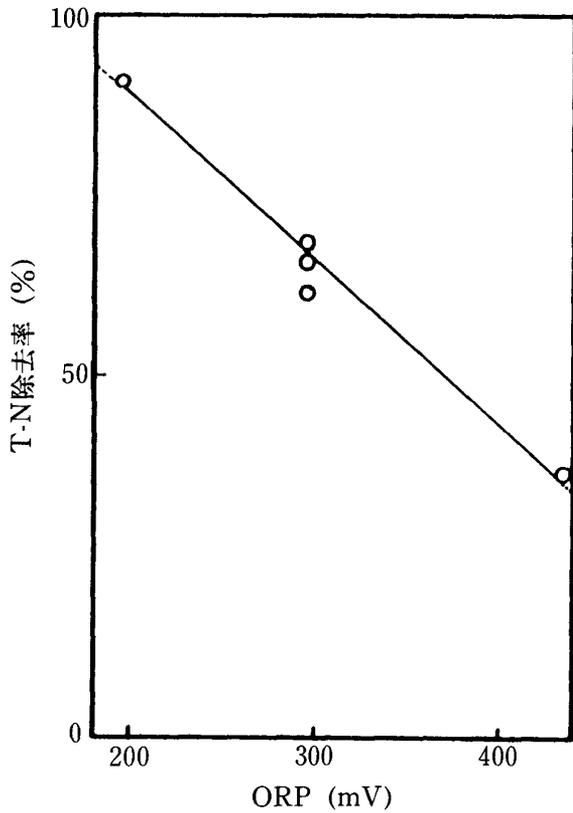


図7 ORPとT-N除去率の関係

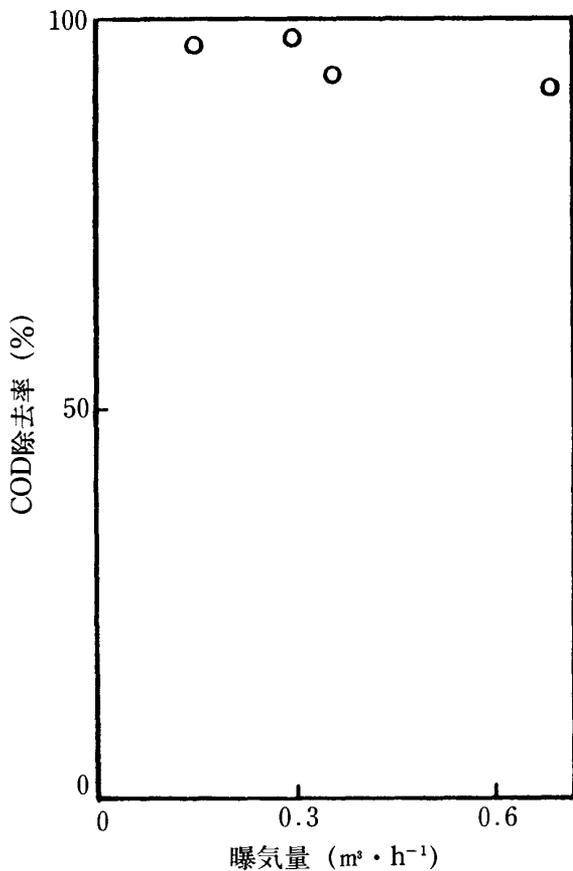


図8 曝気量とCOD除去率の関係

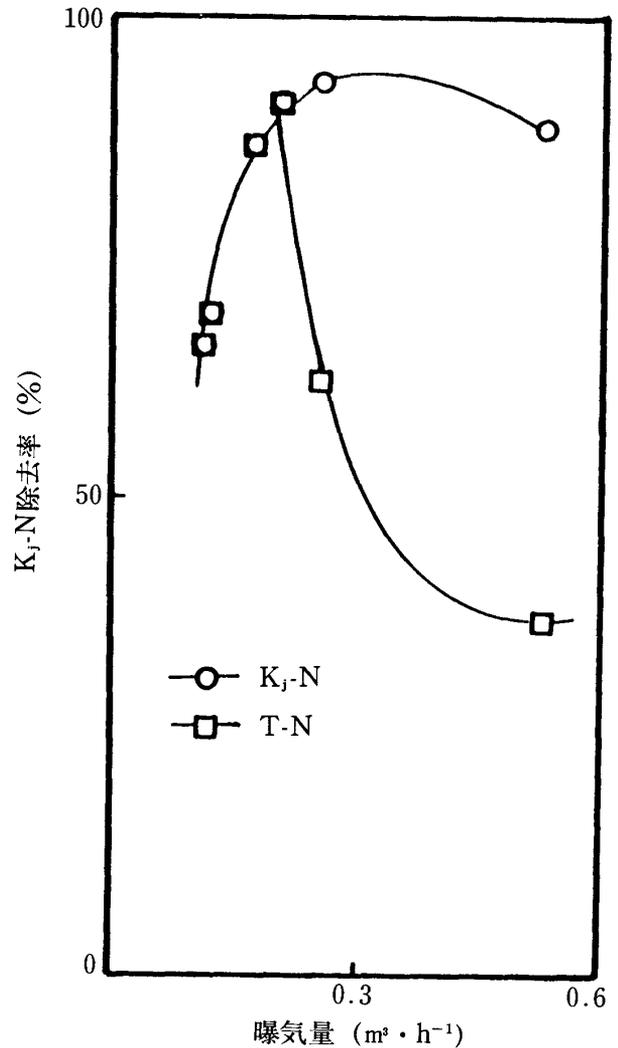


図9 曝気量とK_j-N, T-N除去率の関係

とCOD除去率が低下するという報告もあるが、本実験範囲内ではそのような現象は見られなかった。T-N除去率とORPの関係を図7に示す。ORPの上昇とともにT-N除去率は直線的に低下しており、ORPが脱窒反応に強く影響していることがわかる。ORPが200mVとかなり酸化状態であるにもかかわらず脱窒反応が促進されているのは図4に示したように好気、嫌気を繰り返し、嫌気状態のとき脱窒反応が起こりやすいためである。硝化反応については図3に示したようにDO濃度が0であってもORPはかなり高く、酸化状態にあるため十分に反応が促進される。このようにORP制御を用いた連続流入、間欠曝気法は有機物・窒素の同時除去に対して有効な方法であるといえる。

4.2 平均曝気量と除去率の関係

ORP制御は曝気を制限することにより行っているため

曝気量はそれぞれの反応に影響する。図8にCOD除去率と平均曝気量の関係をしめした。曝気量 $0.12\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以上で95%を越える除去率を得た。曝気量の増加につれて除去率は減少気味であるが、これは曝気が過剰になるため自己溶解しているものと考えられる。

図9はKj-N, T-Nの除去率と曝気量の関係を見たものである。Kj-N除去率は曝気量が $0.27\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 付近で最大除去率を与え、曝気量の減少にともない急激に低下した。これは硝化反応を十分に促進させるためには、少なくとも $0.15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以上の曝気量が必要であることを示している。T-N除去率は $0.15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 付近で最大となり、曝気量の増大にともない急激に低下した。これは曝気量が $0.15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ を越えると好氣的雰囲気が強くなり、脱窒反応が抑制されるからである。また、曝気量 $0.15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以下ではKj-N, T-Nの除去率は一致した。これは(2)反応で生成した硝酸イオンが全て窒素ガスに還元されており、硝化律速になっていることを示すものである。このように硝化および脱窒反応を同時に促進させる最適曝気量が存在することがわかった。

ところで、 300mV という比較的高いORPであるにもかかわらず、曝気量が $0.15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ と低い場合があった。その時の硝化率は65%にとどまった。このことは汚泥の活性が低下していることを示唆しており、曝気量により汚泥の状態を知ることができる。

4.3 ORPと成分濃度の関係

ORP制御は理論的には有機物分解、硝化、脱窒の3反応が逐次並列反応として進行すると捉えた場合に最も有効な方法と考えられる。そして実験的に証明することができた。曝気を制限してORPを一定に保つ、ORP定値制御は酸素の溶解速度に律速するため、厳密には小さい幅で上限、下限を持った二点制御とも考えられる。そこでORPの幅を広くとり、図5のような実験を行い、ORP変化に対する成分濃度の挙動を調べた。ORPの上限を 335mV 、下限を 0mV に設定し曝気を1時間off、1時間onとした。アンモニウムイオン濃度、硝酸イオン濃度およびORPの時間変化を図10に示す。時間0で曝気をoffにし1時間後に曝気onした様子を示したものである。ORPの低下とともに、硝酸イオン濃度は急激に減少し、同時にアンモニウムイオン濃度は急激に増大した。曝気onでORPの上昇とともに、硝酸イオン濃度は急激に増大し、アンモニウムイオン濃度は急激に減少した。図11(A), (B), (C)は図10における成分濃度および濃度比とORPの関係を図

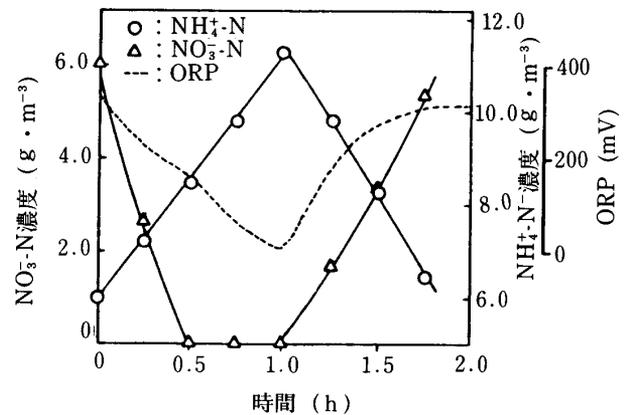


図10 二点制御におけるORPと成分濃度の経時変化

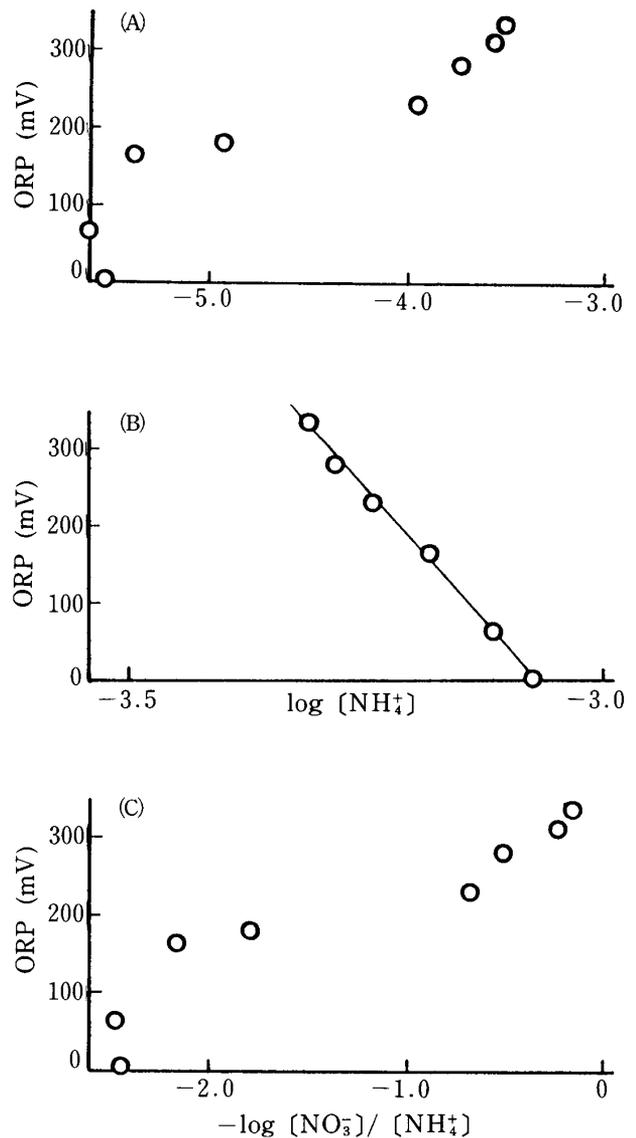


図11 ORPと成分濃度の関係

示したものである。アンモニウムイオン濃度とよい直線関係が得られた。しかし傾きは極めて大きくNernstの式に従っているとは言えない。理論の項で無関係と仮定した、有機物がORPに影響しているのかも知れないが有機物の指標はBODやCODであり、物質を特定することはできない。系が極めて複雑であるため、ORPの原因物質を明らかにすることは困難であるが、アンモニウムイオンとORPに直線関係が得られたことにより、実用的にはORPを設計方程式に導入できることを示唆するものである。

5. 結言

下水処理における有機物・窒素の同時除去に対して、ORP制御が極めて有効であることを示し得た。本実験ではORPと硝化率との関係は不明であるが、脱窒反応とは密接な関係があることを示した。またORP制御は曝気を制限するため、曝気量が硝化および脱窒反応に影響し、最適曝気量の存在することも明らかにし得た。

ORP制御はセンサーの保守管理がDOセンサーに比べて容易であること、無駄な空気を送入しないですむところから経済的であることなど、実用的に有利であると言える。

ORPがどのような物質に原因しているかを明らかにすることができなかったが、アンモニウムイオン濃度との関係が得られたことにより、設計方程式に導入できる可能性を示し得た。現在、下水処理場で生下水を用いてパイロットプラントを運転し、実証試験を行っている。生下水でのORP制御が有効であるかどうかが課題である。

使用記号

- [S] : 有機物濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 t : 反応時間 (h)
 X : 活性汚泥濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 [A] : アルカリ度濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 [DO] : 溶存酸素濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 μ_1 : μ_s を補正した最大反応速度定数 (h^{-1})
 μ_s : 有機物分解最大反応速度定数 (h^{-1})
 $\mu_2 \mu_{\text{NH}_3}$ を補正した最大反応速度定数 (h^{-1})
 μ_{NH_3} : 硝化最大反応速度定数 (h^{-1})
 μ_3 : μ_{NO_x} を補正した最大反応速度定数 (h^{-1})
 μ_{NO_x} : 脱窒最大反応速度定数 (h^{-1})
 K_{DO} : DO飽和定数 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 K_A : アルカリ度飽和定数 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 K_S : BOD飽和定数 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 ΔE : 酸化還元電位 (mV)
 a : $[\text{NO}_3^-]/[\text{NH}_4^+] = 1$ における酸化還元電位
 b (mV)
 c : $[\text{NO}_3^-] = 1$ における酸化還元電位 (mV)
 V : $[\text{NH}_4^+] = 1$ における酸化還元電位 (mV)
 V_0 : T_0 時間の平均曝気量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
 V_2 : フローメータの示す曝気量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
 T_0 : 補助曝気量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
 T_1 : タイマーの使用時間 (h)
 T_2 : 曝気off時間 (h)
 : 曝気on時間 (h)

参考文献

- 1) 石川, 中西, 深川, 村上: 衛生工学研究論文集, 第24巻, pp.247~225 (1986).
- 2) 深川, 村上, 石川, 中西: 衛生工学研究論文集, 第23巻, pp.315~326 (1987)
- 3) 藤井, 近藤: 水処理技術, 第23巻, No.7, pp.55~63 (1982).
- 4) 中西他: 土木学会第41回年次学術講演会講演概要集第2部, pp.815-818 (1986).
- 5) 深川他: 化学工学協会第51年会研究発表講演要旨集, p.221 (1986).

(昭和62年9月20日受理)