

活性汚泥プロセスの酸化還元電位特性について

榊明電舎開発本部 ○岩堀 恵祐 関根 孝夫 富士元 英二
横浜市下水道局 増田 正宏

1. はじめに

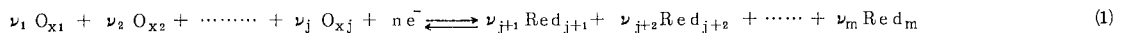
活性汚泥プロセスは、微生物による生物化学的な反応に依存するところが大きく、その評価指標として、①生物学的特性の変化を測定するBOD試験、②生物学的酸化度を測定する化学的試験（ NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等）、③微生物の酸化力と浄化能を測定する各種の酸素利用速度試験が行われている。一方、曝気槽での浄化能は、下廃水中の酸化剤と還元剤、酸化還元反応の触媒である微生物の酸素の割合に依存しており¹⁾、前記の指標だけではこれらの状態を評価できにくいといえる。そこで、本処理プロセスの評価あるいは管理指標として酸化還元電位（Oxidation Reduction Potential、以下ORPと称す）を用いようとする試みは古くから行われてきた^{1)~6)}。これは、汚泥混合液、処理液などに浸された不活性電極の電位が、その環境の酸化還元雰囲気を反映するという予想のもとに行われたものである。

ここでは、既往の文献をふまえて、活性汚泥プロセスのORP特性について考察し、ベンチスケール規模の実験結果より、ORPを指標とした制御方式の提案を行ったので、その概略を報告する。

2. 酸化還元電位測定の意義

2.1 酸化還元電位の基本概念

電極面上では、生物学的代謝および物理化学的反応によって影響をうけるある種の還元体（Red）と、それが酸化されたときの酸化体（Ox）が電気化学平衡を保っており、その平衡式は一般的に次式で示される。



ここで、RedおよびOxは、必ずしも多量に存在する物質および代謝・反応物質そのものであるとは限らないが、代謝・反応物質によって影響を受け、しかも式(1)の電気化学平衡反応を支配する物質である。 ν_1 、 ν_2 、 \dots 、 ν_m は化学量数であり、 n は反応にあずかる電子数である。

この電気化学平衡式にNernstの式⁷⁾を適用すると電極電位Ehは次式で算出される。

$$E_h = E_0 + \frac{R T}{n F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]^{\nu_1} [\text{Ox}_2]^{\nu_2} \dots [\text{Ox}_j]^{\nu_j}}{[\text{Red}_{j+1}]^{\nu_{j+1}} [\text{Red}_{j+2}]^{\nu_{j+2}} \dots [\text{Red}_m]^{\nu_m}} \quad (2)$$

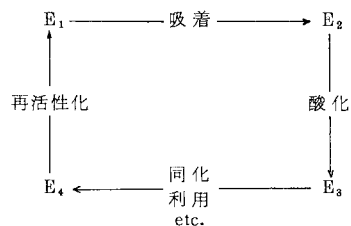
ここで、 E_0 は標準電極電位、 F はファラデー数（ 9.64846×10^4 クーロン/mol）、 R は気体定数（ 8.31441×10^7 erg/mol·deg）、対数項は酸化体、還元体の濃度商である。

式(2)で測定される電位は、その系の酸化あるいは還元状態の程度を示す指標であり、どれだけの量の物質が酸化体あるいは還元体であるかを示すものではない。これは、①完全に酸化された系あるいはまったく酸化されない系ではEhが定まらないこと、②酸化体と還元体がほぼ同量存在する時の電位変化が最も敏感であることが式(2)より明らかであることから理解することができる。したがって、Ehが正の電位では酸化反応が、負の電位では還元反応が進行することを示している。

2.2 酸化還元電位からみた浄化プロセス

活性汚泥プロセスのような生物学的処理法の浄化プロセスは、①下廃水中の有機物の微生物への吸着、②微生物による有機物の酸化および同化、③微生物フロックの凝集・沈殿から成り立っている。このなかで、曝気槽内でおこる生物学的酸化は一連の連続酸化反応で、細胞内の酵素系により行われている。この代謝過程のうち4段階は脱水素反応で、ここで放出された水素原子は、数種のチトクロームを主体とする電子伝達系を通じて酸素に渡される⁸⁾。したがって、活性汚泥プロセスは、一連の酸化還元電位系としてとらえることができる。

このような考え方に立脚して、Dickinson⁹⁾は、図1で示した単一の酸化還元電位系を活性汚泥プロセスに適用し、その浄化プロセスを次のように説明した。E₁からE₂への吸着段階は、汚泥フロク内部の急激な電位の低下により特徴づけられるが、このORPの低下は短時間で完了し、その後直ちに生ずる生物学的酸化反応により電位は平衡に達する。この状態は下廃水中の有機物の大部分が微生物により同化・利用されるまで一定に維持されるが、その後もとの電位にまで回復する。これらの説明は単一の酸化還元電位系で観察されるものであり、純粋培養における微生物の基質利用の場合と同じ挙動を示す。この知見を混合培養系に適用するには、複雑な要因が加味されることは否めないが、①活性汚泥の状態を決定でき¹⁰⁾、②下廃水あるいは汚泥混合液の酸化状態を示すことができ²⁾、③硝化、脱窒の機構を予測できる¹¹⁾という点からもORP測定は意義深いものがある。また、装置が簡単であり、現場への搬入が容易で、直接的な測定が可能であるという利点をも有している。



$$E_1 = E_0 + k \log \frac{[X_o]}{[X_r]}$$

$$E_2 = E_0 + k \log \frac{[X_o]}{[X_r + S_r]}$$

$$E_3 = E_0 + k \log \frac{[X_o - \delta X_o + S_o]}{[X_r + \delta X_r]}$$

$$E_4 = E_0 + k \log \frac{[X_o - \delta X_o]}{[X_r + \delta X_r]}$$

ここで Xは酵素、Sは基質であり、添字oとrは酸化と還元をそれぞれ示す。

図1 酸化還元電位系からみた浄化プロセス⁹⁾

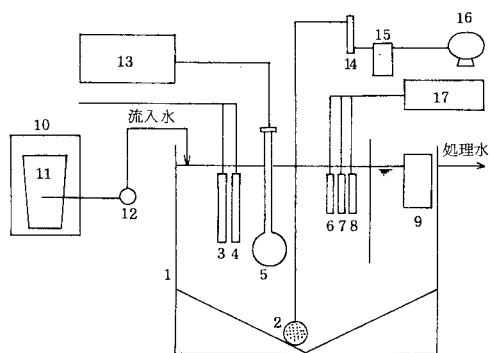
3. 実験装置と方法

3.1 実験装置

実験装置模式図を図2に示す。測定槽は曝気槽と沈殿槽から構成され、その容量はそれぞれ13.9、5.0ℓである。沈殿槽流出部にはフィルター（底部：ナイロンタワシ）が装着され、できる限りSSが流出しない構造とした。槽内水温は、冷却管、ヒータとサーモスタットにより、20±1℃に設定した。槽内底部の散気板から各設定送風量の空気を送り、槽内を完全混合に保った。また、溶存酸素（以下DOと称す）計、ORP計とpH計を槽内に浸漬させ、レコーダにてその出力値を記録した。DO計はポーログラフ方式、ORP計は金属電極法そしてpH計はガラス電極法を使用した。流入基質は肉エキス、ペプトンを主体とした合成下水を用い、冷蔵庫で保存しながら、定量ポンプで槽内に連続流入した。

3.2 実験方法

合成下水で培養（Fill and Draw方式）した活性汚泥を水洗いした後で測定槽に投入し、送風量を2Nℓ/分、汚泥滞留時間（以下SRTと称す）を2.9、7.6と27.4日に設定し、合成下水（表1）を連続流入した。各SRT設定値で定常状態に達した後、送風量を1、2、3、4と6Nℓ/分に変化させ、DO、ORPとpHが安定するまで運転した。一定のSRTを維持するために、流出SS量と槽内MLSS濃度から、1日1～3回の割合で槽内混合液を引き抜いた。この引き抜き汚泥をサンプルとして、MLSS（VSS）、COD_{Mn}等を分析した。なお、分析は下水試験方法¹²⁾に準じて行った。



1:測定槽、2:散気板、3:サーモスタット、4:ヒータ、5:冷却管、6:DO計、7:ORP計、8:pH計、9:フィルター、10:冷蔵庫、11:合成下水タンク、12:定量ポンプ、13:冷却装置、14:フローメータ、15:除湿装置、16:エアポンプ、17:レコーダ

図2 実験装置の模式図

表1 合成下水の流入特性

流入量	(ℓ/day)	11.6
COD _{Mn}	(mg/ℓ)	434
pH		7.35
NH ₄ ⁺ -N	(mg/ℓ)	14.7
NO ₂ ⁻ -N	(mg/ℓ)	0.12
NO ₃ ⁻ -N	(mg/ℓ)	6.0

4. 実験結果ならびに考察

連続運転における定常状態の実験結果を表2に示す。同じSRT設定値の運転では、送風量を変更してから約半日で各計測項目は安定したが、2~3日間定常運転した後のデータを採用した。DO、ORPとpHは各設定値における最終日の平均値を示し、COD_{Mn}は引き抜き汚泥を遠心分離した上澄液の分析値である。SRT設定値が27.4日、送風量が1Nℓ/分の場合、十分な攪拌が行われず、測定槽内に汚泥が沈殿する様相を呈した。

各SRT設定値におけるDOレベルとORPの関係は図3に示す通りである。これから、各SRT設定値ごとに送風量を増加するとDOの上昇に伴い、ほぼ直線的にORPが増加することがわかる。DOレベルとORPの関係については、これまで多くの研究者により報告されてきたが、高い相関があるという報告^{1),3),5)}とまったく相関が認められないという報告^{4),6)}とがあった。これらは、流入下廃水の特性の違いにも起因しているが、汚泥レベルの管理を考慮せずに、DOレベルとORPの現象のみに注目した報告であった。したがって、エア攪拌が十分で、その汚泥レベルに見合った必要空気量が確保できれば、SRT一定条件下ではDOレベルとORPは高い相関関係にあることが示唆できた。また、同一送風量でのORP値は、SRTが高いほど大きな値を示した。これは、SRTが高いほど硝化反応が進行するためであるといえる。

以上のことは、ORPをあるレベルに維持するためには、DOとSRTの各レベルを相互に管理することにより可能であることを示唆している。

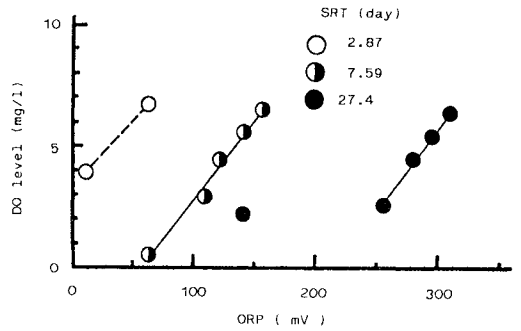


図3 各SRT設定値のORPとDOの関係

表2 定常状態における実験結果

SRT _(日)	項目	送風量 (Nℓ/分)					備考
		1	2	3	4	6	
2.87	DO (mg/l)	—	3.8	—	—	6.7	MLSS(mg/l) :676(595~707)
	ORP (mV)	—	+12	—	—	+63	
	pH	—	7.4	—	—	6.8	
	COD _{Mn} (mg/l)	—	117	—	—	88.7	
7.59	DO (mg/l)	0.5	2.9	4.6	5.4	6.5	MLSS(mg/l) :1429(1353~1554)
	ORP (mV)	+64	+109	+120	+141	+156	
	pH	6.8	6.2	6.1	6.0	5.8	
	COD _{Mn} (mg/l)	85.9	76.7	77.9	59.7	58.8	
27.4	DO (mg/l)	2.2	2.6	4.5	5.4	6.4	MLSS(mg/l) :4322(4294~4540)
	ORP (mV)	+141	+255	+280	+296	+310	
	pH	7.1	5.1	5.1	5.0	5.0	
	COD _{Mn} (mg/l)	86.8	55.2	62.1	60.2	64.0	

5. 酸化還元電位を指標とした制御システムの提案

ORPを一定に維持するには、①DOのみを調整する方法、②基質を添加する方法、③返送汚泥を調整する方法などが考えられてきたが、実用化はほとんどされなかった。Kjaergaardら¹³⁾は、ORPを一定にするためには、K_{LA}を一定に維持できる装置が必要であることを報告したが、これは酵素、抗生物質などの回分式発酵生産の報告である。ここでは、前記の結果をもとに、ORPを指標とした活性汚泥プロセスの制御方式を提案する。これは、曝気槽内でおこる硝化反応が生物学的な一連の酸化反応であることから、その反応状態を示す硝化率をORPにより検出し、適正なORP値を維持しようとするものである。硝化反応に伴う消費酸素量は、BOD除去のそれと比べて、単位除去基質量当り3~4倍必要であることを注目したもので、硝化反応を適正に制御でき

れば、プロア電力量の節減、窒素成分の処理効率の安定化をはかることができる。

都市下水処理場の曝気槽内で測定したORPと硝化率の関係を示すと図4の通りである。この関係は処理施設により異なることが予想されるので、予め測定しておく必要がある。この知見をもとに、ORPを指標として硝化反応を制御する方式のシステム構成図を図5に示し、そのアルゴリズムを以下に述べる。

ORP計測値を読み込み、硝化率に変換し、設定硝化率と測定硝化率との偏差(Δf)をとる。この Δf より修正したDO設定値(DO_S)が上下限界を逸脱しているかどうかチェックする。もしこの範囲を逸脱し、かつその期間が設定期間(T_{set})以上継続した場合には、SRT制御回路によりSRT設定値を修正する操作に移る。その変更幅(ΔSRT)は、偏差(Δf)のPI演算等により決定する。決定されたSRT設定値は設定SRT上下限界を逸脱しているかどうかチェックする。一方、 DO_S が上下限界内にある場合には、DO計測値(DO_M)を読み込まれ、 DO_S と DO_M の偏差から送風量(G_S)が設定される。この G_S も上下限界をチェックした後、計測送風量との偏差から、風量調節計の弁開度を制御する。

これは、ORPを計測し、硝化率に変換して、適正なDO値になるように時系列的に修正する回路とDO値だけで修正できない場合には、SRTにより修正する回路とから構成されたものである。

6. まとめ

ベンチスケール規模の定常状態の実験結果より、ORPをあるレベルに維持するためには、DOとSRTの各レベルの相互管理により可能であることがわかった。この知見をもとに、ORPを指標とした活性汚泥プロセスの制御システムについて提案した。今後は、DOあるいはSRTレベルの変更に対する応答特性の検討ならびにここで提案した制御システムの検証を行っていく所存である。

参考文献

- 1) Tugusheva, N.Y., et al. : Vodostabzh. Sanit. Tekh. (USSR), 11, p.15 (1969),
- 2) Rohlich, G.A. : Sewage Works Jour., Vol. 16, p. 540 (1944), 3) O'Rourke, F. T., et al. : Ind. Wat. Wastes, Vol. 8, p. 15 (1963), 4) Gottschaldt, N. : Wasserwirtsch. - Wassertech. (Ger.), Vol. 20, p. 304 (1970), 5) Burrows, M.G. : Wat. Pollut. Control, Vol. 76, P. 415 (1977), 6) 藤井他 : 第16回下水道研究発表会講演集, p.449 (昭和54年), 7) Vetter, K.J. : "Electrochemical Kinetics", Academic Press, p. 21, New York (1967), 8) 化学工学協会編 : "生物学的水処理技術と装置", p.68, 培風館 (昭和53年版), 9) Dickinson, D. : Jour. Soc. Chem. Ind., Vol. 59, p.257 (1940), 10) 富士元他 : 日本化学会誌, 4, p.605 (1981), 11) Bejaoui, M. H. : Tech. Eau. Assainissement Rev. Eur. Expression (Fr.), 365, p. 11 (1977), 12) 日本下水道協会編 : 下水試験方法 (1974年版), 13) Kjaergaard, L., et al. : Biotechnol. Bioeng. Symp., 9, p. 85 (1979)

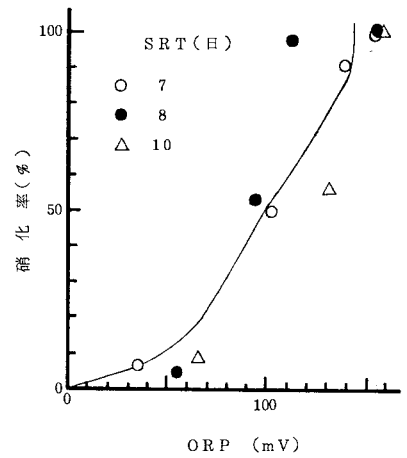
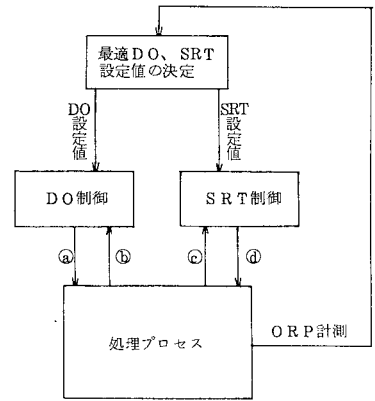


図4 硝化率とORPの関係



- ③送風量、④DO濃度、送風量等の計測項目、
 ⑤MLSS、返送汚泥濃度、余剰汚泥量等の計測項目、⑥余剰汚泥量、ポンプの起動、停止

図5 システム構成図