

活性汚泥処理の酸化還元電位に関する研究

藤井 正博

新日鐵(株)プロセス技術研究所
千葉県富津市新富20-1

<概要>

生物学的廃水処理の管理指標として酸化還元電位(ORP)の研究を行った。活性汚泥処理の反応式を仮定し、これからORPのネルンストの式を導いた。この式より活性汚泥処理のORPは、廃水の汚濁物負荷量、活性汚泥の濃度及び活性度が影響することが推定できた。そこで、活性汚泥処理に適したORPセンサー及びORP制御活性汚泥処理装置を開発し、活性汚泥処理のORPと処理性能との関係について検討した。その結果、生物反応槽のORPは、汚濁物負荷量、曝気量、活性汚泥の活性度によって変動し、また、生物反応槽のORPは、下水、ガス廃液のBOD、COD、フェノール、チオシアン化合物の分解性、硝化反応性、脱窒反応性及びりん除去性との間に密接な関係があることが明らかになった。また、独立栄養細菌である鉄酸化細菌を用いた廃水処理においてもORPは、鉄酸化細菌が第一鉄を第二鉄に酸化する酸化率と密接な関係があることが判明した。これらの結果から、ORPは好気性、嫌気性、或いは、従属栄養細菌、独立栄養細菌の各種の生物学的廃水処理の処理性能と密接な関係があり、生物学的廃水処理の有力な管理指標になることが明らかになった。

<キーワード>

酸化還元電位 下水 ガス廃液 活性汚泥処理 好気性 嫌気性 硝化反応 脱窒反応 フェノール
チオシアン 鉄酸化細菌

1. はじめに

下水、産業廃水は、生物学的方法により処理されており、例えば、有機性汚濁物濃度が低い廃水は、好気性活性汚泥法により、有機性汚濁物濃度が高い廃水、有機性汚泥などは嫌気性メタン発酵法により、また、アンモニアなどの窒素化合物は、好気性で硝化反応を行った後、嫌気性で脱窒反応を行って除去している。また、下水のBOD、りん、窒素を同時に除去する方法は、好気性処理と嫌気性処理とを組み合わせ、それぞれを除去している。しかし、これらの廃水処理の生物反応槽の好気度、嫌気度を管理、制御する方法が十分に確立していないので、処理性能が不安定などの問題点がある。

筆者は、高効率で安定した生物学的処理を確立するため生物学的廃水処理の酸化還元電位について研究を行った。即ち、廃水の生物学的反応も一般の化学反応と同様に酸化反応と還元反応から構成されていると仮定し、好気度、嫌気度、或いは、酸化度、還元度の尺度である酸化還元電位がこれらの反応の重要な要因と考え、生物反応槽の好気度、嫌気度を、ORPを指標にして制御・管理するORP制御活性汚泥処理法を確立し、各種の生物学的廃水処理についてORPと処理性能との間に密接な関係があることを見いだしたので報告する。

2. 生物学的廃水処理の酸化還元電位の概念について

生物学的廃水処理の反応を、図-1に示す細胞合成モデルから活性汚泥処理の反応式を(3)式、これを構成している酸化反応を(1)式、還元反応を(2)式と仮定すると、酸化還元電位のネルンストの式は(4)式

及び(5)式となる。このことから、これらの反応が活性汚泥の細胞で起こり、細胞のpH、水分、炭酸ガスが一定と仮定すると、ORPは細胞の酸素量(活性度)、汚濁物質(負荷量)及び活性汚泥の濃度によって変動することが定性的に考えられる。

(1) 活性汚泥処理のモデル反応式

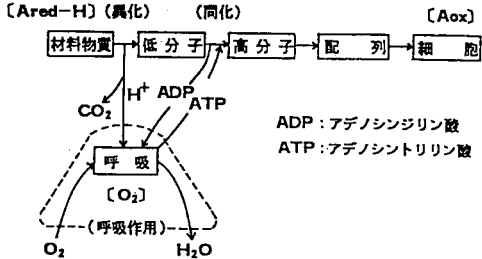
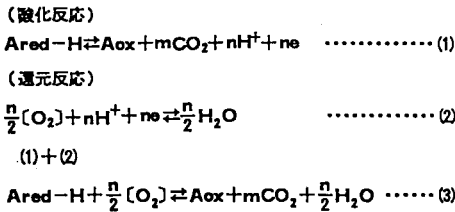


図-1 細胞合成のモデル



(2) 活性汚泥処理の酸化還元電位の式(仮定)

(酸化反応)

$$Eh_{(1)} = Eo'_{(1)} + 2301 \frac{RT}{nF} \log \frac{[Aox][CO_2]^m [H^+]^n}{[Ared-H]} \dots\dots (4)$$

(還元反応)

$$Eh_{(2)} = Eo'_{(2)} + 2301 \frac{RT}{nF} \log \frac{[O_2]^{\frac{n}{2}} [H^+]^n}{[H_2O]^{\frac{n}{2}}} \dots\dots\dots (5)$$

Eh; 酸化還元電位 volt,
 Eo'; 酸化還元系の標準電位 volt,
 F ; ファラデー定数=23061Kcal/volt equivalent.
 n ; 1分子あたりに授受された電子数
 R ; 気体定数=1.987 cal/K mole
 T ; 絶対温度 °K

但し、活性汚泥処理; Eh(1)=Eh(2),
 バクテリア細胞内の [CO₂], [H₂O], [H⁺]; 一定

$$\text{活性汚泥処理のORP} = f\{[Ared-H][O_2][Aox]\}$$

3. 生物学的廃水処理に適したORPセンサーとORP制御活性汚泥処理装置の開発

(1) ORPセンサーの開発

従来、活性汚泥処理に用いられていたORPセンサーは、理化学用のもので、貴金属部分が小さいので汚泥などの汚れが付着すると誤差が大きくなり、生物学的廃水処理に使用するのが困難であった。筆者は、センサーの貴金属にリング状の金(幅: 5mm×直径: 30mm)を用い、センサーの洗浄にセラミックブラシ自動洗浄装置を備えたORPセンサーを開発した。その結果、ORPセンサーの誤差も±10mV以内に収まり、精度高いORP制御・管理が可能になった。

(2) ORP制御活性汚泥処理装置の開発

筆者が開発したORP制御活性汚泥処理装置の一例を図-2に示す。ORP制御は、通常の均一混合型活性汚泥処理装置の曝気槽の出口に近い所にORPセンサーを設置し、ORP制御装置によりルーツブローアの回転数をコントロールして曝気量の増減を行う方法により行った。具体的には、曝気槽のORPが設定値より低下したら曝気量を増量し、設定値に回復したら低減する方法である。

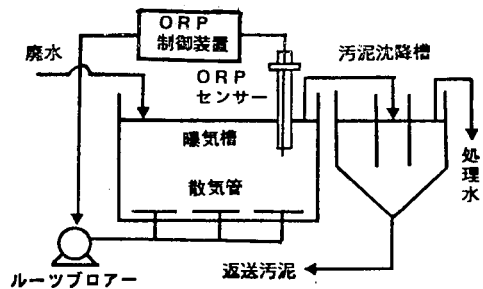


図-2 ORP制御活性汚泥処理装置

4. 生物反応槽のORPと生物学的反応との関係

4.1 下水のBOD除去性能、硝化・脱窒反応性、脱りん性とORPとの関係

(1) BOD除去性能とORPとの関係

筆者らは、ORPが異なる団地下水処理場について、処理水のBODと曝気槽のORPとの関係を検討した。その結果を図-3に示す。微細型散気管を使用しているA処理場は、ORPが0~+100mV(銀/塩化銀電極基準)で、処理水のBODが10mg/l以下と良好である。それに対して散気管の閉

塞を懸念して粗孔型散気管を使用しているB処理場は、ORPが $-200 \sim -100$ mVと低く、処理水のBODが $2 \sim 55$ mg/ℓで、ORPが -150 mV以下ではORPが低くなる程、BODが高くなる傾向がある。これらの結果から、下水の活性汚泥処理は、曝気槽のORPと処理水のBODとの間には関係があり、BODのみを除去する目的の曝気槽は、ORPを $0 \sim +100$ mVに管理・制御するのが適切であることが明らかになった。

(2) 硝化反応性とORPとの関係

下水の硝化反応性とORPとの関係を図-4に示す。NH₄-Nは、ORP+120 mVから減少しているのに対して、NO_x-Nは、ORP+80 mV程度から増加する傾向があり、両者ともORPと密接な関係がある。

(3) 脱窒反応性とORPとの関係

回文式活性汚泥処理の脱窒工程における窒素化合物及びORPの挙動を図-5に示す。脱窒工程のORPは、生物反応槽にNO₃-Nが存在している間は、約 -80 mVに維持されており、NO₃-Nが消失すると急激に低下する。

この挙動から脱窒反応は、NO₃-N→NO₂-N→N₂の順に進み、NO₃-NがNO₂-Nに還元される反応のORPは約 -80 mV、また、NO₂-NがN₂に還元される反応はORPが約 $-80 \sim -140$ mVの範囲で、それぞれ起こることが明らかになった。

(4) りんの除去性能とORPとの関係

生物学的脱りん法は、嫌気工程で活性汚泥からりんを放出させた後、好気工程で活性汚泥にりんを過剰に摂取させて除去する方法が一般的である。りんの除去性能は、嫌気工程のりんの放出量と密接な関係があり、りんの放出量が多い程、好気工程のりんの摂取量が多くなり、その結果、処理水のりんの濃度が低下する。

嫌気工程のりんの放出量は、図-6に示しているようにORPと密接な関係があり、ORPが約 -150 mV以下になると、りんの放出が徐々に起こり、処理水のりん濃度を 1 mg/ℓ以下にするためには嫌気工程のORPを約 -260 mV以下に制御・管理するのが適切である。なお、汚泥沈降槽において汚泥堆積層のORPが -150 mV以下になると、汚泥からりんの再放出が起こり、処理水のりん濃度が高くなることもある。

4.2 ガス廃液活性汚泥処理の処理性能とORPとの関係

ガス廃液は、製鉄所、都市ガス工場、化学工場などのコークス炉で石炭を乾留してコークスを製造する際、石炭の $8 \sim 10\%$ 発生し、CODが $2000 \sim 10000$ mg/ℓと高く、また、フェノール、チオシアン化合物、活性汚泥に有害な硫化物、シアン化合物などが含まれている。

ガス廃液は、活性汚泥法で処理されているが、この活性汚泥処理においても図-7及び図-8に示しているように曝気槽のORPと処理性能との間に密接な関係がある。例えば、

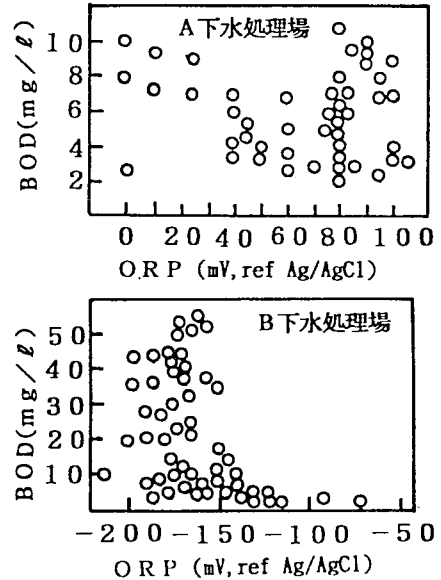


図-3 曝気槽のORPと処理水のBODとの関係

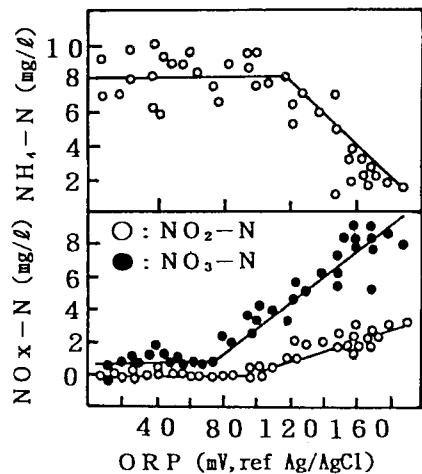


図-4 曝気槽のORPと処理水の窒素化合物の挙動との関係

処理水のCODは、ORPが-200~+200mVの範囲では、ORPとの間に高い相関係数で関係式が得られた。また、フェノール、チオシアン化合物は、ORPが0mV以下になると分解性が低下する。硝化反応は、ORPが+200mV以上になると顕著に起こり、チオシアン化合物の分解不良、処理水のCODを高める原因になる。なお、硫化物、シアン化合物により活性汚泥の機能が阻害されると曝気槽のORPが低下し、曝気量を増量してもORPは、ほとんど上昇しない。

4.3 鉄酸化細菌活性汚泥処理のORPについて

鉄酸化細菌は、独立栄養細菌で第一鉄イオンを第二鉄イオンに酸化し、この酸化エネルギーを利用して炭酸ガスを固定化して増殖する。この鉄酸化細菌の活性汚泥処理においても図-9に示すように曝気槽のORPが Fe^{2+} の酸化率と密接な関係があり、ORPを約+560mV以上に制御・管理すると約1500mg/lの Fe^{2+} がほぼ100%酸化され、処理水の Fe^{2+} は1mg/l以下になる。

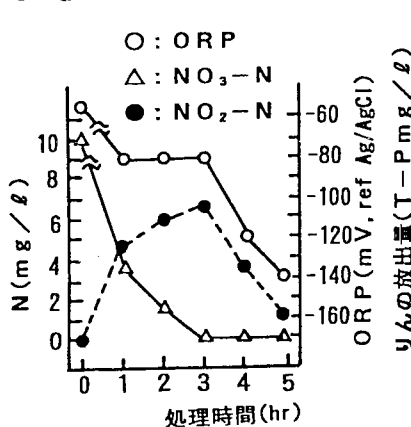


図-5 脱窒工程におけるORPと NO_x-N の挙動

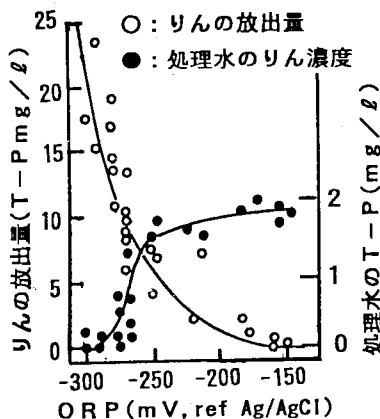


図-6 嫌気工程のORPとりんの除去性能との関係

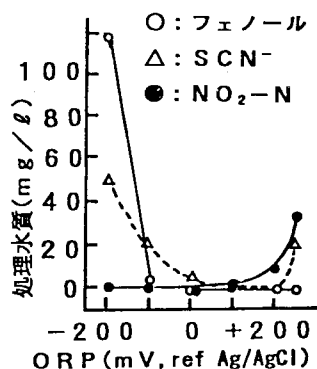


図-7 曝気槽のORPと処理水質との関係

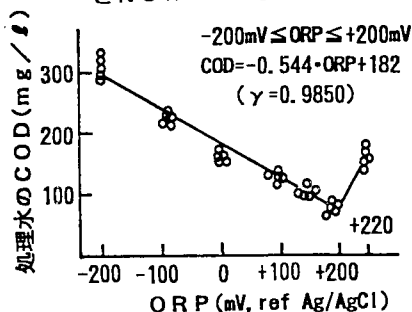


図-8 ORPと処理水のCODとの関係

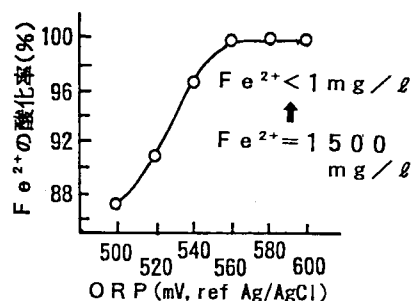


図-9 ORPと第一鉄の酸化率との関係

5. まとめ

生物学的廃水処理に適したORPセンサー、ORP制御活性汚泥処理装置を開発し、ORPと生物学的反応との関係を検討した結果、図-10に示すように反応の種類によってORPが異なり、廃水、汚濁物、生物学的反応などの種類によって適正なORP値を選べば、効率良く、また処理性能が優れた生物学的廃水処理が可能になることが明らかになった。

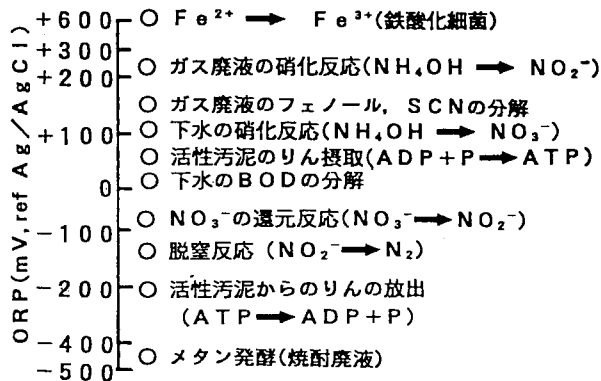


図-10 生物学的廃水処理のORPと生物学的反応との関係