

Nitrogen removal from sewage containing high concentration of nitrogen by an ORP-controlled anaerobic-aerobic activated sludge process

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-09-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属: |
| URL | https://doi.org/10.24517/00064516 |

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



論文

ORP管理活性汚泥循環 変法による高濃度窒素含 有下水からの窒素除去

三木 理*
嘉森 裕史**

坂田 守生***
近藤 三雄****

1. はじめに

閉鎖性水域における富栄養化を防止するため、窒素・リンの除去が強く求められるようになった。下水処理の分野では、循環式硝化脱窒素法（以下、活性汚泥循環変法と述べる）が窒素除去プロセスとして最も一般的である^{1) 2)}。本プロセスは、窒素除去率に限界があるものの、水素供与体として下水中の有機物を用いるため、メチルアルコールなどの水素供与体を用いる必要が無い。また、脱窒素工程でアルカリ度が生成するため、pH調整の必要も少ないなど多くの利点を有している。したがって、本プロセスは、都市下水のように、水量が多く、易分解性有機物と窒素を適度な割合で含む排水に対しては、最も経済的な処理プロセスと考えられ、実施設での適用が進んでいる。

しかし、一部の工場排水や汚泥返流水は、都市下水と比較すると、窒素や有機物の濃度がかなり高く、また、難分解性有機物や高濃度の塩類を含むことがある。このような排水処理や排水を受け入れる都市下水処理に対して、活性汚泥循環変法を適用する場合、硝化反応の阻害、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を生成する硝化反応、また、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を生成する脱窒反応などが生ずる可能性がある^{3) 4)}。 $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{NO}_2\text{-N}$ が処理水に残留すると、 N-BOD や N-COD

が発生する。したがって、都市下水処理における活性汚泥循環変法の知見を高濃度の窒素を含有する排水や下水にそのまま適用することは困難と思われる。

今回の研究においては、高濃度の窒素と有機物を含む工場排水が流入する都市下水からの窒素除去を目的として、活性汚泥循環変法の適用性を検討した。さらに、ORP（酸化還元電位：Oxidation Reduction Potential）が窒素除去制御の指標として有効であるとの報告が都市下水処理の分野であるため^{4) 10)}、ORP管理を併用する活性汚泥循環変法の適用性を検討した。この結果、脱窒槽のORP値が硝化槽での硝化性能と密接な関係があり、ORP管理を併用する活性汚泥循環変法によって、高濃度窒素含有下水から、窒素を安定して除去できる知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置と実験方法

活性汚泥循環変法の実験装置を図-1に示す。脱窒槽は有効容量20 l（直径150mm，有効水深1100mm），硝化槽は有効容量40 l（幅300mm×300mm，有効水深440mm）である。両装置とも、ORP，pH，DO，水温の連続測定と記録が可能である。また、反応槽には、冬季に水温が低下するのを防

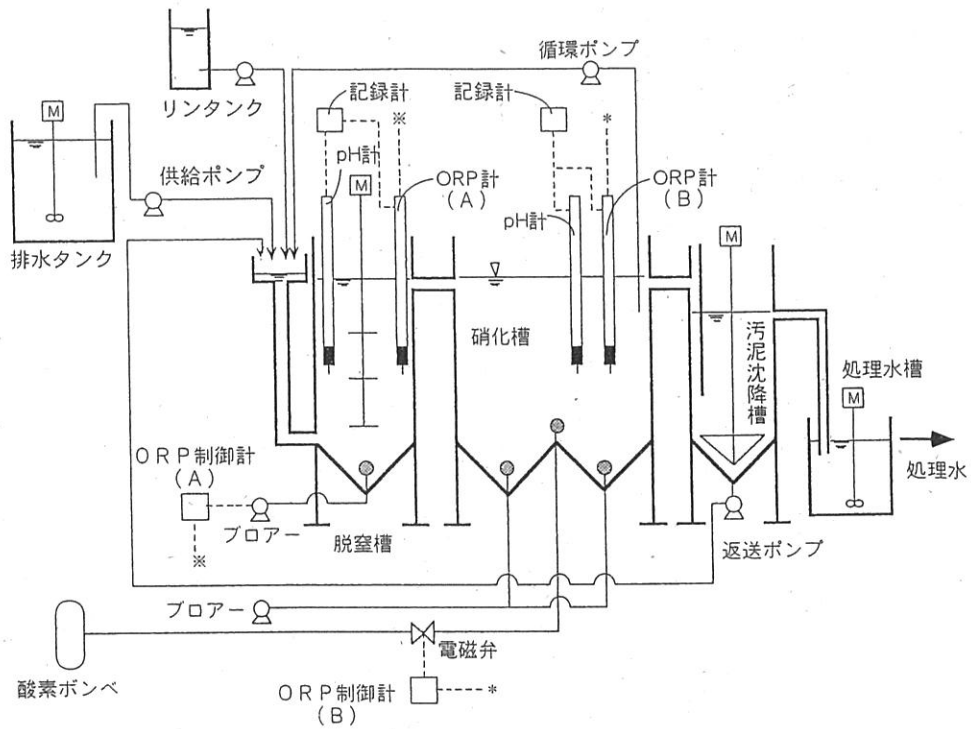


図-1 ORP管理活性汚泥循環変法の実験装置

止するためヒーターが設置されており、水温を設定値に維持することができる。

連続実験は以下の手順で実施した。

連続実験に用いた下水は、皮革工場排水（以下、排水と述べる）および皮革工場排水と都市下水を7：3程度の比で混合している下水（以下、混合下水と述べる）である。

下水処理場の活性汚泥を図-1の脱窒槽および硝化槽に投入後、排水をポンプによって供給し、実験を開始した。硝化槽から脱窒槽への循環量は、排水量に対して200%に、また返送汚泥量は排水量に対して100%に設定した。

さらに、HRT（水理学的滞留時間：Hydraulic Retention Time）を排水量によって、A-SRT（好気槽での固形物滞留時間：Aerobic Solid Retention Time）を汚泥沈降槽から引き抜く余剰汚泥量によって調整した。

脱窒槽は、攪拌機を設置し、汚泥が沈降しないように常時連続攪伴を行った。さらに、実験途中から、脱窒槽のORPが過度に低下するのを防止

するため、脱窒槽のORPが -200mV （Ag/AgCl基準値、以下同じ）以下に低下すると、ORP計に接続したフロアーによって、空気を供給し、ORPを -200mV に維持するように運転した。

硝化槽は、フロアーにより空気を供給した。さらに、ORPが $+50\text{mV}$ 以下になると、電磁弁が作動して純酸素を供給し、ORPを $+50\text{mV}$ に維持するように運転した。

水温は、当初無制御で運転したが、冬季に実設備に比べて過度に低下することがわかったため、ヒーターによって 14°C 以上に維持した。

また、排水および混合下水は、有機物や窒素に比較してリン濃度が低いため、 2mgP/l となるようりん酸を添加した。

実験は2年間実施した。最初の1年は、排水を用いて、ORPなどの運転条件を中心に検討した。次年度は設定したORPに管理した活性汚泥循環変法により、混合下水を連続処理して処理性能を評価した。

2.2 分析方法

排水，混合下水および処理水の採取，分析は週に2度実施した。

BODはBOD自動測定装置（大倉電機製クローメーター）により測定した。pH，COD，SS，アルカリ度は工場排水分析法（JIS K 0102）により分析した。TOCはTOC分析装置（島津製作所製TOC-5000型）により，窒素，リンはオートアナライザー（プランルーベ社製）により分析した。活性汚泥のMLSS，MLVSSは下水試験方法により分析した。

2.3 排水および混合下水の性状

排水の水質は，BODが平均690mg/l，CODが平均430mg/l，Kj-Nが平均190mg/l，NH₄-Nが平均110mg/lである。

混合下水の水質は，BODが平均520mg/l，CODが平均290mg/l，Kj-Nが平均100mg/l，NH₄-Nが平均60mg/lである。また，NO₂-N，NO₃-Nをほとんど含んでいないため，Kj-NをほぼT-Nとみなせる。pHは平均8.1で，Mアルカリ度を平均340mg/l含有している。

3. 実験結果と考察

3.1 排水からの窒素除去に対するORP管理の影響

排水を用いた連続実験により，脱窒槽および硝化槽のORP管理が排水からの窒素除去性能に与

える影響を検討した。

3.1.1 ORP無制御の場合の処理性能

(1) 水温の影響

ORP無制御の場合の処理水の窒素濃度と水温の関係を図-2に示す。HRTは18時間一定で，平均A-SRTは7.7日である。MLVSS濃度は平均6000mg/lである。

水温が20℃以上の場合，硝化・脱窒反応が順調に進行したため，T-N除去率は80%程度となり，汚泥吸収量を加味した理論窒素除去量とほぼ一致した結果が得られた。

しかし，反応槽の水温が15℃程度まで低下すると，NH₄-Nが蓄積し，T-N除去率が急速に悪化した。

したがって，本排水の場合，水温が15℃の条件では，HRTが18時間（平均窒素負荷：0.04kgN・kg⁻¹MLVSS；平均A-SRT：8日）の条件では窒素除去は困難であると考えられた。

(2) HRTの影響

冬季には実験装置のリアクターの水温の低下が著しいため，実設備の水温に準じて14℃以上となるようヒーターにより加熱した。そして，HRTを増大させ，窒素負荷を軽減することにより，窒素除去の向上を検討した。この結果を図-3に示す。

この結果，水温が14-16℃の条件では，HRTを36時間（平均窒素負荷：0.02kgN・kg⁻¹MLVSS；平均A-SRT：39日）に増加させても硝化反応を促進できず，処理水にNH₄-Nが蓄積し，

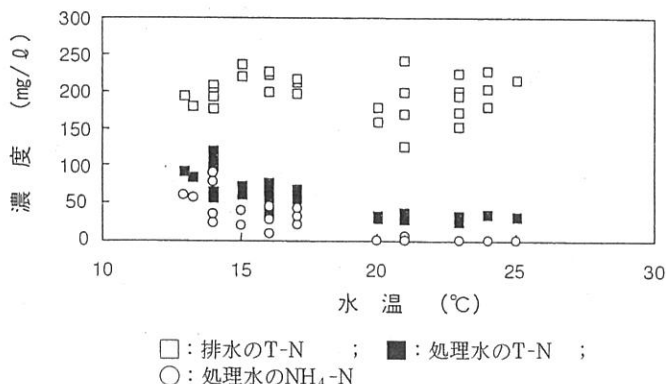


図-2 従来の活性汚泥循環変法における窒素除去性能に及ぼす水温の影響（HRT：18時間）

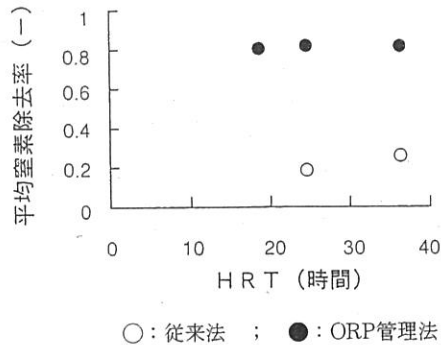


図-3 従来の活性汚泥循環変法とORP管理活性汚泥循環変法における窒素除去性能に及ぼすHRTの効果 (水温: 14-16℃)

T-N除去率は50%以下であった。

また、硝化槽は、ORPを+50mV以上に維持することが困難であったため、常時、酸素が供給された。このため、硝化槽のDOはほぼ飽和状態であったが、硝化反応の進行は見られなかった。

このように、本排水の場合、水温が14-16℃の条件ではHRTを増大させても硝化反応を進行させることはかなり困難であった。

3.1.2 ORP管理の場合の処理性能

(1) 脱窒槽のORP管理の影響

窒素除去率の低下の原因は、硝化反応速度の低下である。硝化槽での硝化反応を促進するためには、硝化槽のHRTをさらに長くすることが必要と考えられる。しかし、処理施設の大型化を招いてしまう。

そこで、脱窒槽のORPが-400mV以下まで低下することが硝化反応の低下に影響があるのではないかと考え、脱窒槽のORPを指標として脱窒槽を曝気し、硝化槽での硝化反応を促進する方法を検討した。

脱窒槽のORPは、筆者らが都市下水の脱窒素処理で知見している-200mVに設定した^{4) 5) 6)}。脱窒槽のORPが-200mV以下になるとブローアが稼動し、-200mV以上になるとブローアが停止するように運転した。

脱窒槽にORP管理を導入した活性汚泥循環変法の処理水の経日変化を図-4に示す。

脱窒槽の曝気を開始後、脱窒槽のORPは徐々に上昇した。約2週間で脱窒槽のORPを-200mVに維持することが可能になった。また、脱窒槽

のORPが-200mVに維持できるようになると、硝化槽のORPも上昇し、硝化槽において硝化反応が進行していることが確認できた。HRTを36時間から18時間まで短縮しても、窒素除去性能は良好に維持された。

図-3に、ORP管理で運転した場合のHRTと窒素除去率の関係 (水温: 14-16℃) を示す。ORPを管理しない場合は、HRTを36時間にしても硝化反応が進行せず、窒素除去率は20%-50%程度であった。しかし、ORP管理を行った場合は、HRTを18時間まで短縮しても硝化反応が進行し、T-N除去率が80%程度に維持されることが確認できた。

これらの結果から以下のことがわかった。

まず、高濃度窒素と有機物を含む今回の排水に活性汚泥循環変法を適用した場合、低水温下 (水温: 14-16℃) では、HRTを36時間としても、硝化反応を進行させることが困難であった。しかし、曝気により脱窒槽のORPを-200mV程度に維持すると、HRTが18時間の条件でも硝化反応を進行させることができた。

また、脱窒槽のORP値が-200mV程度であれば、脱窒槽を曝気しても脱窒反応に対する障害は見られず、脱窒反応の低下は生じなかった。

したがって、脱窒槽のORPの過度の低下と硝化槽での硝化反応の低下とは密接な関連があり、硝化槽における硝化反応を促進するためには、脱窒槽のORPを制御することが有効である。脱窒槽での過度のORP低下が硝化槽での硝化反応を阻害する原因として、脱窒槽流出水に残留する

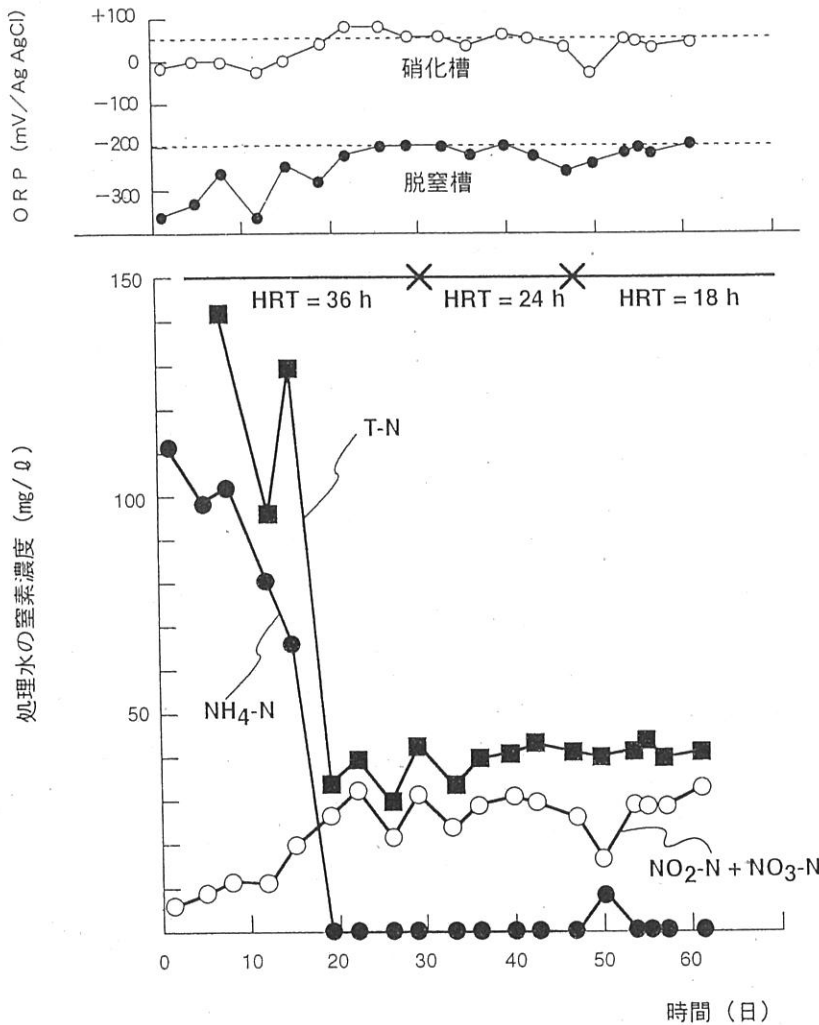


図-4 ORP管理活性汚泥循環変法による処理水中の窒素濃度
(水温：14-16℃；pH：7-8.4)

BOD成分による硝化反応への影響や脱窒槽での硝化細菌の活性低下などが推定される。今後さらに詳細な検討が必要である。

このように、高濃度の有機物やKj-Nを含む排水から窒素を除去する場合、HRT、A-SRT、硝化槽のDOの管理に加えて、脱窒槽のORPが過度に低下しないように管理すれば、硝化槽での硝化反応を安定して促進できると考えられた。

(2) 硝化槽のORP値と硝化反応の関係

先に述べたように、脱窒槽を曝気しない場合、硝化槽のDOを上昇させても硝化槽のORPを+50

mV以上に維持できなかった。しかし、脱窒槽のORPを曝気によって-200mVまで上昇させると、硝化槽のORPも上昇させることができた。

図-5に、硝化槽のORPと処理水の窒素濃度の関係を示す。この結果から、硝化槽のORP値が上昇するにつれ、NH₄-Nが減少する傾向があることがわかる。したがって、硝化槽のORP値により硝化反応の進行度を判断できると考えられる。

図-6に、硝化槽のDOと処理水の窒素濃度の関係を示す。この結果から明らかなように、DO

と硝化反応には明確な傾向が見られない。例えば、低水温期にはDOは上昇しやすいが、高DOが必ずしも硝化反応の進行を示しているとは限らない。硝化槽のDO管理は、DO不足による硝化反応の低下の防止には効果があるが、硝化反応の進行度を把握する指標にはならないと思われる。

DOよりはむしろ硝化槽のORPの方が硝化反応の進行にはかなり相関がある。したがって、硝化槽のORP値を測定することによって、硝化槽での硝化反応の進行度をある程度予測することができると思われる。

3.2 ORP管理活性汚泥循環変法による混合下水の連続処理

ORP管理は、高濃度の窒素を含有する排水からの窒素除去に効果があることがわかった。

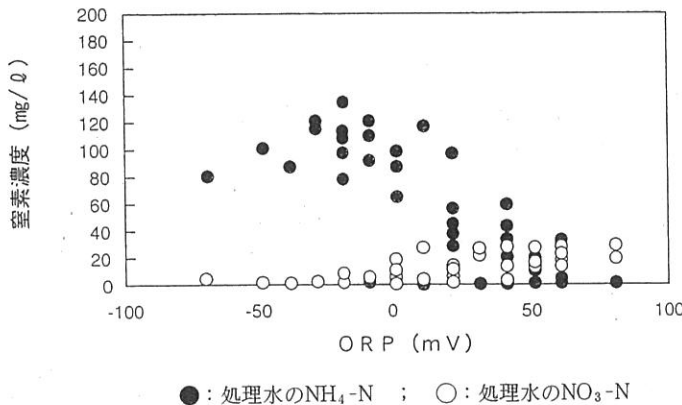
そこで、混合下水を対象として1年間の連続実験により本プロセスの処理性能を評価した。脱窒槽および硝化槽のORPは、前述の方法に準じて管理し、HRTを12時間-24時間（A-SRT：7-18日；平均MLVSS濃度5000mg/l）の条件で連続運転を行った。

3.2.1 低水温期の窒素除去性能

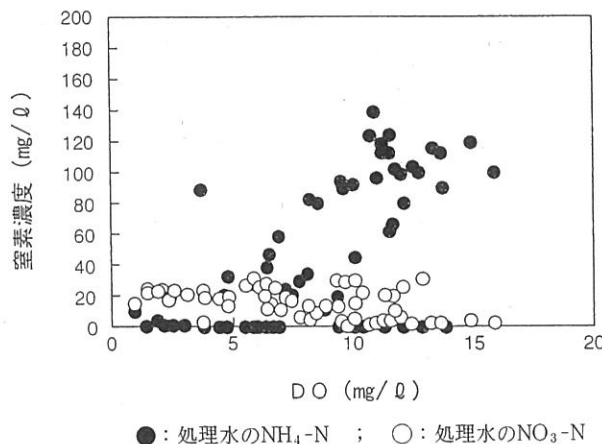
秋季から冬季にかけての処理水の窒素濃度の経日変化を図-7に示す。

硝化反応は、水温が20℃以上の高水温期の場合、HRTが12時間（平均窒素負荷：0.04kg/kgMLVSS；平均A-SRT：7.2日）の条件で、ほぼ完全に進行した。この結果、処理水のT-Nは25mg/l以下となった。

しかし、10月中旬以降、水温が20℃以下になるとHRTが12時間の条件では、NH₄-Nが残留する



●：処理水のNH₄-N；○：処理水のNO₃-N
 図-5 硝化槽のORPと処理水の窒素濃度の関係



●：処理水のNH₄-N；○：処理水のNO₃-N
 図-6 硝化槽の溶存酸素と処理水の窒素濃度の関係

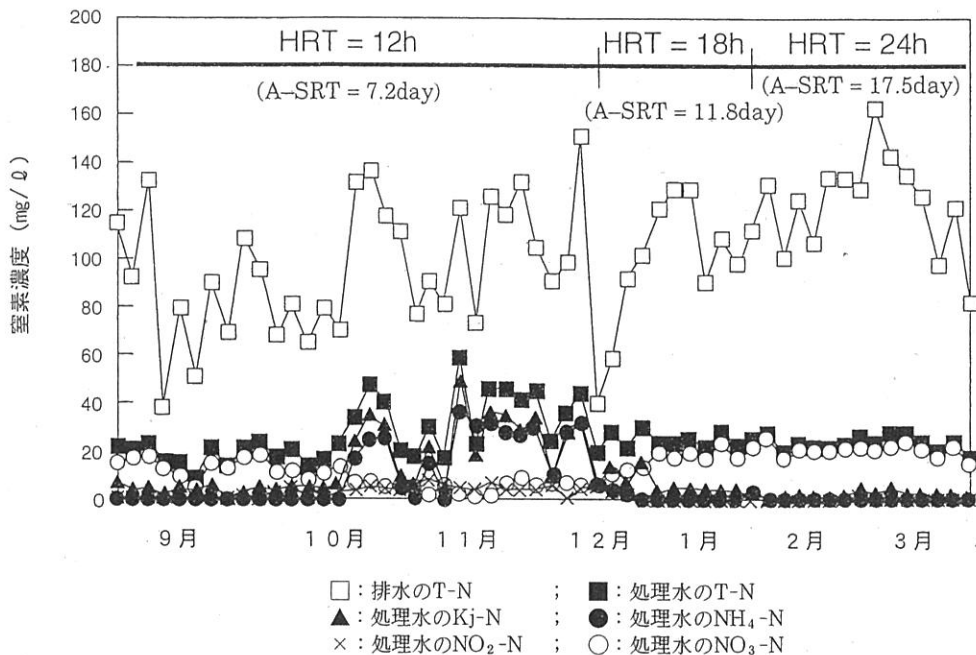


図-7 ORP管理活性汚泥循環変法における排水と処理水の窒素濃度

傾向があり、T-Nが上昇した。このため、HRTを18時間（平均A-SRT：11.8日）および24時間（平均A-SRT：17.5日）に延長して、窒素の除去性能を検討した。

低水温期における混合下水および処理水の平均窒素濃度（水温14-16℃）を表-1に示す。

HRTが12時間の条件では、窒素除去率が64%であったが、HRTを18時間にすると硝化反応が進行し、T-Nが平均24.5mg/l、窒素除去率が77%となった。さらに、HRTを24時間に延長すると、窒素除去率が81%まで向上した。

これらの結果から水温14-16℃の条件で所定の窒素除去率を得るためにはHRTを18-24時間にすると必要であると考えられた。

3.2.2 低水温期の窒素以外の処理水質

低水温期における窒素以外の平均処理水質を表-2に示す。

BODについては、NH₄-Nが残留によるN-BODの問題があることが広く知見されており、今回の実験のように、窒素濃度が高い混合下水の場合には、特にNH₄-Nの残留の点に留意する必要がある。

HRTが12時間の条件では、NH₄-Nがかなり残留した結果、処理水のN-BODが著しく上昇する傾向があった。しかし、HRTを24時間に延長すると、NH₄-Nがほとんど残留しなかったため、BODは平均12mg/lとなった。

CODについては、混合下水の窒素濃度が高い場合、NO₂-Nの残留によるN-CODが課題となる。今回の実験においても、HRTが12-18時間の条件では、NO₂-Nが残留し、この結果、処理水のCODが上昇する傾向があった。しかし、HRTを24時間に延長すると、NO₂-Nはほとんど残留しなかったため、CODも平均33mg/lまで低下した。

以上の結果から、水温が14-16℃の条件で混合下水を処理する場合、ORP管理を行い、かつ、HRTを24時間とすることが必要と思われる。このような条件で運転すれば、硝化反応を安定的に進行させることができ、窒素を80%程度除去できると考えられる。また、本運転条件下では、NH₄-NやNO₂-Nの残留も小さいため、N-BOD、N-CODの発生を防止できると考えられる。

表-1 ORP管理活性汚泥循環変法による窒素除去性能 (低水温期)

| 実験条件 HRT (h) | 混合下水 | | 処理水 | | | | | 備考 |
|--------------------|----------------|------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| | Kj-N (mg/l) | NH ₄ -N (mg/l) | T-N (mg/l) | K-N (mg/l) | NH ₄ -N (mg/l) | NO ₂ -N (mg/l) | NO ₃ -N (mg/l) | |
| 12 | 109 | 70 | 39.8 | 30.1 | 28.2 | 4.50 | 5.20 | 平均A-SRT =7.2日 |
| 18 | 105 | 60 | 24.5 | 7.11 | 1.49 | 1.30 | 16.1 | 平均A-SRT =11.8日 |
| 24 | 122 | 67 | 23.3 | 2.25 | 0.51 | 0.41 | 20.7 | 平均A-SRT =17.5日 |

実験条件；水温：14-16℃；脱窒槽ORP制御値：-200mV (Ag/AgCl基準)；
 硝化槽ORP制御値：+50mV (Ag/AgCl基準)；汚泥循環率：200%；
 汚泥返送率：100%；平均MLVSS濃度：5000mg/l；各HRTのデータ数8-15

表-2 ORP管理活性汚泥循環変法による処理例 (低水温期)

| 実験条件 HRT (h) | 混合下水 | | | | 処理水 | | | |
|--------------------|---------------|---------------|-----------------|--------------|---------------|---------------|-----------------|--------------|
| | BOD (mg/l) | COD (mg/l) | D-TOC (mg/l) | SS (mg/l) | BOD (mg/l) | COD (mg/l) | D-TOC (mg/l) | SS (mg/l) |
| 12 | 581 | 319 | 226 | 342 | 59.6 | 49.0 | 28.1 | 28.1 |
| 18 | 559 | 298 | 219 | 303 | 45.0 | 42.6 | 22.2 | 34.1 |
| 24 | 632 | 341 | 271 | 363 | 11.7 | 32.7 | 19.8 | 28.5 |

実験条件；水温：14-16℃；脱窒槽ORP制御値：-200mV (Ag/AgCl基準)；
 硝化槽ORP制御値：+50mV (Ag/AgCl基準)；汚泥循環率：200%；
 汚泥返送率：100%；平均MLVSS濃度：5000mg/l；各HRTのデータ数8-15

4. 結 論

高濃度の窒素と有機物を含む排水および混合下水に対して、ORP管理活性汚泥循環変法の適用を検討した。この結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 排水に対して、活性汚泥循環変法をそのまま適用した場合、水温が14-16℃の低水温期において、HRTを18-36時間とっても、硝化反応

を進行させることができなかった。

しかし、脱窒槽を曝気し、脱窒槽のORPを-200mVに維持したところ、水温が14-16℃程度の低水温期においてもHRTが18時間の条件で、硝化反応を進行させることができた。また、脱窒槽を曝気してもこの程度のORP値であれば、脱窒反応の低下は見られなかった。このため、脱窒槽のORPを指標として曝気することにより、硝化槽の硝化反応を促進できることがわかった。

2) 硝化槽のORP値と硝化反応の進行には、相関が見られた。硝化槽のORP値を測定することによって、硝化反応の進行をある程度予測することができると考えられた。一方、硝化槽のDOによって、硝化反応の進行の予測は困難であった。

3) 混合下水（排水が流入する都市下水）を対象として、1年間の連続実験を実施した。

本下水の場合、前述したORP管理のもと、HRTを24時間に維持することによって、水温が14-16℃の条件ではほぼ完全にNO₃-Nまでの硝化を達成できた。この結果、T-N除去率はほぼ80%の結果が得られた。また、NH₄-Nの残留によるN-BOD、NO₂-Nの残留によるN-CODの発生も防止できた。

〈参 考 文 献〉

1) 下水道施設計画・設計指針と解説（後編）（1994）35-38、日本下水道協会
 2) 高度処理施設設計マニュアル（1994）184-186、日本下水道協会
 3) Ohgaki, S., Wantawin, C. (1989) Nitrification, Mathematical Submodels in Water Quality Systems, 246-247
 4) 三木理, 嘉森裕史, 藤井正博（1994）高炉水

砕スラグ系担体を用いた難分解性廃水の生物学的処理, 水環境学会誌, 17, 7, 443-450
 5) 藤井正博, 三木理, 嘉森裕史（1993）下水のCOD, りん, および窒素の高効率処理の研究: ORP制御活性汚泥処理パイロットプラントによる性能評価, 下水道協会誌論文集, 30, 364, 96-106
 6) 藤井正博, 岡村宣夫, 庄司敦（1987）ORP制御法を組み込んだ回分式活性汚泥法による窒素・りん除去, 用水と廃水, 29, 4, 346-353
 7) 矢部英昭, 三木理, 嘉森裕史（1995）凝集剤添加ORP管理回分式活性汚泥法による窒素・りんの同時除去, 第32回下水道研究発表会講演集, 505-507
 8) 大友義弘, 奥田義昭（1996）仙台市におけるORP計を用いた脱窒素槽の管理, 下水道協会誌, 33, 400, 15-19
 9) Hao O.J., Huang J., (1996) Alternating aerobic-anoxic process for nitrogen removal : Process evaluation., Water Environ. Res., 68, 1, 83-93
 10) Vanrolleghem P., Coen F., (1995) Optimal design of in-sensor-experiments for on-line modelling of nitrogen removal processes., Water Science Technology, 31, 2, 149-160



* (みき おさむ)
 新日本製鐵(株)技術開発本部プロセス技術研究所熱流・環境プロセス研究センター主任研究員, 博士(工学)
 昭和57年3月東京大学工学部都市工学科修士課程修了, 同年新日本製鐵(株)入社



*** (さかた もりお)
 新日本製鐵(株)エンジニアリング事業本部環境水道事業部水処理施設部部長代理
 昭和51年3月東京大学工学部都市工学科修士課程修了, 同年新日本製鐵(株)入社



** (かもり ひろし)
 新日本製鐵(株)エンジニアリング事業本部環境水道事業部水処理施設部課長代理
 昭和62年3月山口大学工学部化学工学科修士課程修了, 同年新日本製鐵(株)入社



**** (こんどう みつお)
 新日本製鐵(株)エンジニアリング事業本部環境水道事業部水処理施設部次長
 昭和43年3月東京大学工学部都市工学科卒業, 同年新日本製鐵(株)入社

Abstract

**Nitrogen removal from sewage containing high concentration of nitrogen
by an ORP-controlled anaerobic-aerobic activated sludge process**

Osamu MIKI*, Hiroshi KAMORI**, Morio SAKATA** and Mitsuo KONDO**

We studied an Oxidation Reduction Potential(ORP)-controlled anaerobic-aerobic activated sludge process to remove nitrogen from sewage accepting industrial wastewater containing high concentrations of nitrogen and organic substances.

A conventional anaerobic-aerobic activated sludge process could not remove nitrogen sufficiently under low water temperature condition (14°C–16°C) although Hydraulic Retention Time (HRT) was 36 hours and average Aerobic Solids Retention Time(A-SRT) was about 40 days. The conventional process could not progress a nitrification reaction well.

An ORP-controlled anaerobic-aerobic activated sludge process, which maintained ORP value of the anaerobic reactor at -200 mV by an ORP-controlled aeration, could progress the nitrification reaction under low water temperature condition. And there was a close correlation between ORP value of the aerobic reactor and nitrification reaction ratio. Therefore, it is thought that the nitrification reaction ratio is presumed by the ORP value of the aerobic reactor.

An ORP-controlled anaerobic-aerobic activated sludge process could progress a nitrification reaction at HRT of 24 hours and average A-SRT of 17 days when water temperature was from 14°C to 16°C. NH₄-N and NO₂-N in the effluent was not scarcely observed. Therefore, not only nitrogen removal performance was stable, but also BOD and COD derived from NH₄-N and NO₂-N were restrained.

KEY WORDS

Nitrogen, ORP, Anaerobic-aerobic activated sludge process, HRT, A-SRT