下水のCOD, りん及び窒素の高効率処理の研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-09-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 藤井, 正美, 三木, 理, 嘉森, 裕史, Fujii, Masahiro, Miki, Osamu, Kamori, Hiroshi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00064552

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

下水のCOD，りん及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—

藤井正博*
三木理**
嘉森裕史***

1. はじめに

平成3年版の環境白書によると，東京湾，伊勢湾及び大阪湾を含む瀬戸内海の閉鎖性海域のCOD環境基準の達成率は，横ばい状態で，改善がほとんど進んでいない。この原因として，りん，窒素の栄養塩類の流入による藻類，水生生物などの増殖繁茂が水質悪化を招くことが挙げられている。このため公共用水域の水質保全を促進するのに閉鎖性海域に流入するCODの他にりん，窒素の富栄養化物質の削減が必要であると言われている[1),2)]。これらの閉鎖性海域に流入する発生源別のCOD負荷量は，平成元年度の実績で，生活排水が約48～69%，産業排水が約21～43%で，閉鎖性海域の水質保全に産業排水とともに生活排水のCOD，りん，窒素の負荷量の削減が重要である[1)]。

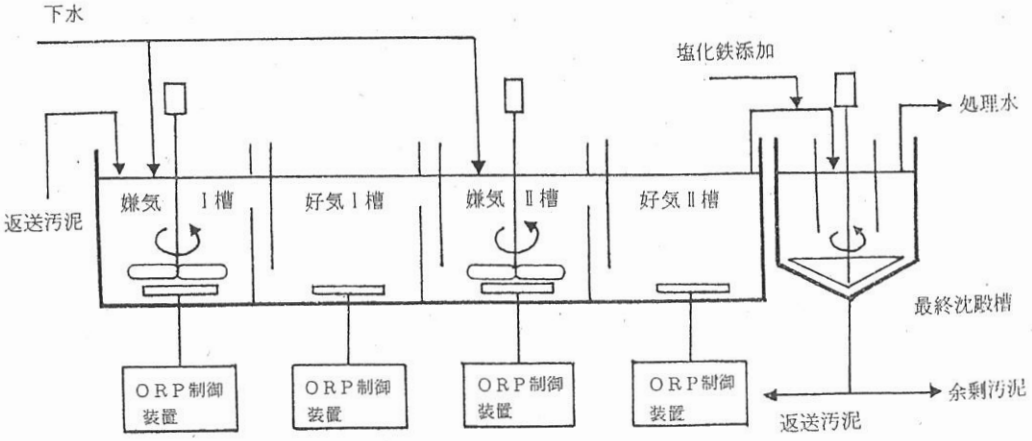
従来の下水のCOD，りん，窒素の同時除去技術は，嫌気処理と好気処理とを組合せた生物学的方法と，これに化学的りん除去法とを組合せた方法とが知られている。しかし，従来の方法は，標準活性汚泥処理に比べて処理時間が著しく長く，又，処理性能が不安定などの問題点がある[3),4)]。

これらの処理方法を，標準活性汚泥処理を行っている既設の下水処理場に適用するためには，処理設備の増設などが必要である。しかし，これらの閉鎖性海域の沿岸は，日本有数の人口密集地帯であり，下水処理場の増設，拡張は，かなりの困難が予想される。

筆者らは，ORP制御を組込んだ回分式活性汚泥処理で，1サイクルを嫌気工程と好気工程とを交互に組合せて，嫌気度，好気度を酸化還元電位(ORP)を指標にして管理すると，1日3サイクルでCOD，りん，窒素を安定に除去できることを明らかにした[5),6)]。

そこで，この回分式を連続活性汚泥処理に適用してCOD，りん，窒素の除去条件を検討した結果，CODは，酸化分解法により，窒素は硝化・脱窒法により，又，りんは，生物学的方法によりある程度除去した後，残りを塩化鉄添加凝集沈殿法により除去すると，現在の標準活性汚泥処理の水理的滞留時間(HRT)で，これらが安定して除去できることが明らかになったので報告する。

図—1　パイロットプラントの概略図



2.　実験方法と実験条件

2.1　パイロットプラントの概略

Ｋ市の下水処理場に設置したパイロットプラントは，主に沈砂池越流下水のＳＳを除去する簡易沈殿槽，生物反応槽(幅 750×長さ 3,000×深さ1,750＝3.5 m³)と最終沈殿槽(直径：1,500×深さ1,650＝2 m³，表面積負荷量：約６m/日)からなる。

生物反応槽は，図―１に示すように，下水を供給する入口側から嫌気―Ⅰ槽(Ａ槽)，好気―Ⅰ槽(Ｂ槽)，嫌気―Ⅱ槽(Ｃ槽)及び好気―Ⅱ槽(Ｄ槽)と４分割し，各槽の嫌気度，好気度は，ＯＲＰを指標にして管理した。

生物反応槽のＯＲＰ制御は，筆者らが活性汚泥処理用に開発した自動洗浄式の金―銀/塩化銀よりなるＯＲＰ複合電極を用いて，ＯＲＰが設定値より低下したら送気量の増加により，又，設定値より高くなったら，好気槽では送気量の低減により，嫌気槽では自然に回復させる方法で行った。

Ａ槽(容量：約 0.66 m³，ＨＲＴ：約 1.5 時間)は，嫌気性に維持して活性汚泥からりんを放出させる。この槽のＯＲＰは，次の好気性のＢ槽のＯＲＰ，硝化反応に影響するため窒素除去性能との関係を検討して適正なＯＲＰを決めた。

Ｂ槽(容量：約1.1 m³，ＨＲＴ：約 2.5 時間)は，活性汚泥にりんを過剰に摂取させると共にＣＯＤの酸化分解，硝化反応を行わせる。この槽のＯＲＰは，筆者らの研究により下水のＣＯＤ除去と硝化反応を行う場合は，＋100～120 mV(銀/塩化銀電極基準，以下同じ)以上が必要であることが明らかになっているので，＋100～120 mV に制御した[10]。

Ｃ槽(容量：約1.5 m³，ＨＲＴ：約 3.5 時間)は，分注した下水を水素供与体に用いて脱窒反応を行わせる。筆者らの回分式の研究により脱窒反応は，ＯＲＰが約－80 mV 以下で，又，りんの再放出は約 －160 mV 以下で起こることが明らかになっているので，この槽のＯＲＰは，－130～－150 mV に制御した[5),6)]。なお，下水の分注比(下水のＡ槽とＣ槽への供給比)は，３：１，２：１及び１：１と検討し，下水の最適分注比を決める実験以外は２：１で行った。

Ｄ槽(容量：約 0.22 m³，ＨＲＴ：約 0.5 時間)は，Ｃ槽で分注した下水のりん及び活性汚泥から若干放出したりんを活性汚泥に摂取させるとともに，最終沈殿槽の汚泥堆積層の嫌気化によるりんの再放出を抑制する。このため，Ｄ槽のＯＲＰは，汚泥堆積層のＯＲＰが －100 mV 以下にならないように間接的に制御したので ＋50～150 mV の範囲に変動した。なお，塩化鉄は，Ｄ槽と最終沈殿槽との間で添加した。

表―１　実験に供した下水の性状
(実験期間：９月～４月，単位：ｎ数を除いてmg/l)

項　目	BOD	COD	TOC	SS	K-N	PO_4-P	T-P
平均値	159.1	97.9	55.2	132.8	43.3	2.6	5.0
σ	80.2	41.4	14.2	166.8	13.5	0.5	2.2
最大値	491.0	302	112	1020	93.0	3.5	16.5
最小値	52.0	64.0	37.1	82.3	18.5	1.5	2.4
n　数	74	76	76	76	76	76	76

(注)　σ：偏差値，ｎ：測定試料数

2.2　実験方法

(1)　下水の性状

実験に用いた下水は，沈砂池越流下水を簡易沈殿槽(滞留時間：30分～１時間)とパイロットプラント入口で５mm ろ布走行型スクリーンによりごみを除去した下水で，性状を表―１に示す。

(2)　活性汚泥処理条件

活性汚泥処理の基本条件は，生物反応槽におけるＨＲＴが約８時間，汚泥返送率が約25%で，下水の処理能力は約 8.4 m³/日である。

生物反応槽の活性汚泥は，最初に標準活性汚泥処理の活性汚泥混合液(ＭＬＳＳ：1,000～1,500 mg/l)を入れ，実験の経過と共に増殖して 4,400～6,100 mg/l に達した。なお，本実験の場合，ＭＬＳＳが高濃度になっても活性汚泥の沈降性，圧密性が良好なのでバルキング，最終沈殿槽における汚泥の浮上，流出が起こらなかった。

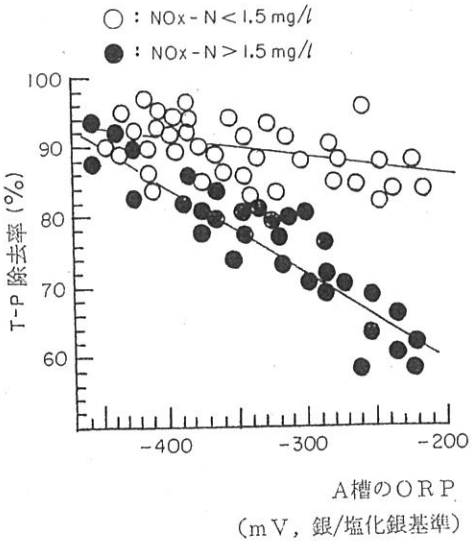
送気量は，生物反応槽 1 m³ 当りＢ槽が約 13～17 l/分，Ｄ槽が約３～９ l/分が適正で，これ以上のエアレーションを行うと，活性汚泥が機械的破壊を受けて細分化し，二次処理水の水質低下を招く。

塩化鉄は下水 1 m³ 当り38%塩化鉄水溶液を６～92 ml 添加した。なお，Ｄ槽出口のりん濃度を 2 mg/l と仮定すると，Fe/P モル比は0.3～5.7に相当する。

(3)　測定項目と測定方法

流入下水及び二次処理水の水質分析は，pH，ＢＯＤ，COD_{Mn}，ＴＯＣ，ＳＳ，ケルダール窒素(K-N)，NH_4-N，NO_3-N，NO_2-N，PO_4-P 及び T-P について行った。ＢＯＤは，ＢＯＤ自動測定装置(大倉電気製クーロメーター)により，有機性炭素(以下，ＴＯＣと略記)は，ＴＯＣ自動分析装置(島津製作所製ＴＯＣ-500型)により，COD_{Mn}，ＳＳは，ＪＩＳ K0102 により，又，りん，窒素は，自動分析装置(テクニコン社製オートアナライザーⅡ型)により分析した。なお，二次処理水の分

図―2　A槽のORP，処理水の NOx-N のりん除去性能に及ぼす影響



析は，1時間に15分間採水するコンポジットサンプラーを用いて24時間サンプリングしたものについて行った。

生物反応槽の溶解性の K-N，NH_4-N，NO_3-N，NO_2-N，PO_4-P及びT-Pは，活性汚泥混合液を採取後，直ちに5Cろ紙によりろ過し，そのろ液について分析した。又，汚泥のりん，鉄の含有量は，活性汚泥を600°Cで焼いた後，残さから塩酸によりりん，鉄を溶解し，所定の化学分析により定量した。

生物反応槽の活性汚泥及び返送汚泥は，MLSS及びMLVSS濃度，沈降性(SV_{30}，SVI)を下水試験法により測定した。なお，生物反応槽の pH，温度，ORP，溶存酸素濃度は，記録計により連続記録した。

3. 実験結果と考察

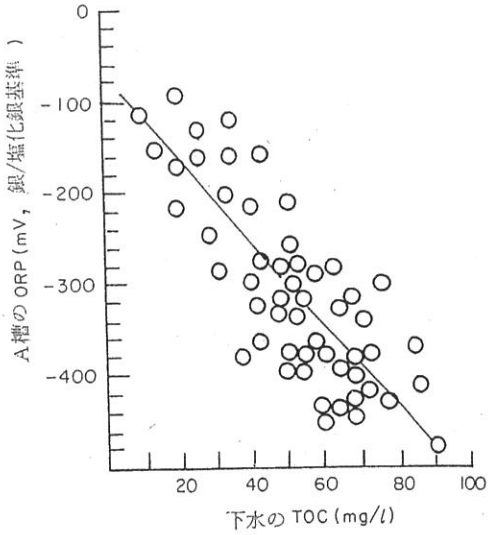
3.1 生物学的りん除去法の検討

本法に組込んだ生物学的りん除去法は，活性汚泥が嫌気性のA槽でりんを放出し，次の好気性のB槽でりんを過剰に摂取する方法で，りんの放出量が二次処理水のりん濃度に影響することが考えられる。そこで，りんの放出量に影響すると思われるA槽のORP，NOx-N(NO_3-N+NO_2-N)，下水のTOC濃度などとりんの除去性能との関係を検討した。

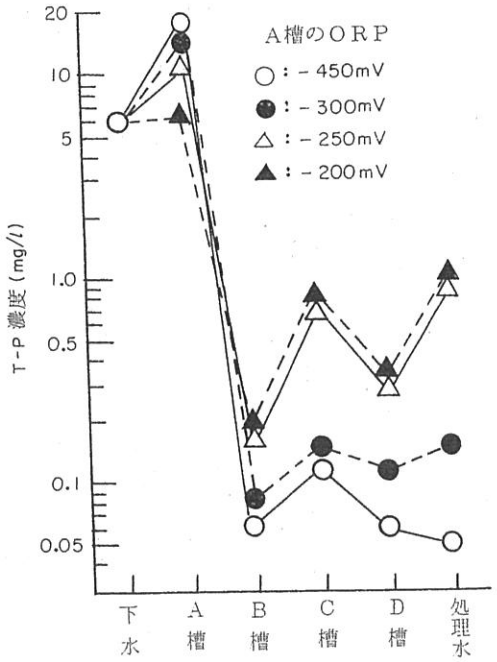
(1) A槽のORPとりんの除去性能との関係

A槽のORPとりんの除去率との関係を図―2に示す。この結果，この両者には以下に示す相関式が得られ，A槽のORPが嫌気性になる程，又，二次処理水のNOx-N が低いほど，りんの除去率が向上する傾向があ

図―3　下水のTOCとA槽のORPとの関係(ORP制御しない場合)



図―4　A槽のORPと各槽におけるりんの挙動との関係



ることが明らかになった。

○ 二次処理水の NOx-N が 1.5 mg/l 以下の場合，

$Y=-2.90\cdot10^{-2}X+79.9$

($n=37$，$\gamma=0.7818$)

○ 二次処理水の NOx-N が 1.5 mg/l 以上の場合，

$Y=-0.13X+35.1$

(n＝37，γ＝0.8144)

ただし，Ｙはりんの除去率(%)，ＸはＡ槽のＯＲＰ(mV)，ｎは測定試料数，γは相関係数である。(n，γは，以下同様)

(2)　Ａ槽のＯＲＰと下水のＴＯＣ濃度，りん除去性能との関係

Ａ槽のＯＲＰは，下水の供給量，汚泥返送率，ＨＲＴなどが一定であると，下水の汚濁物濃度の影響を受けることが考えられ，下水の汚濁物の指標としてＴＯＣを選んで，ＴＯＣとＯＲＰとの関係，Ａ槽のＯＲＰと各槽のりんの挙動及び二次処理水のりん濃度との関係を検討した。なお，実験条件は，Ａ槽，Ｂ槽以外の各槽のＯＲＰは，先に述べた条件と同じで，又，下水の分注比は，２：１で，塩化鉄の添加は，行わなかった。

Ｂ槽のＯＲＰは，Ａ槽のＯＲＰが－300～－450 mVの場合，＋100～120 mV 制御が困難であり，＋75～100 mV 制御で，又，Ａ槽のＯＲＰが－200～－250 mV の場合，＋100～120 mV 制御が可能になり，これらのＯＲＰで実験を行った。

実験結果を図―３及び図―４に示す。

図―３は，Ａ槽のＯＲＰと下水のＴＯＣ濃度との関係で，下水のＴＯＣが高くなるほど，ＯＲＰが低くなり，両者の間には次式に示す関係式が得られた。

$$Y = -4.46X - 70.8$$

(n＝57，γ＝0.7893)

ただし，Ｙは，Ａ槽のＯＲＰ(mV)，Ｘは，下水のＴＯＣ濃度(mg/l)である。

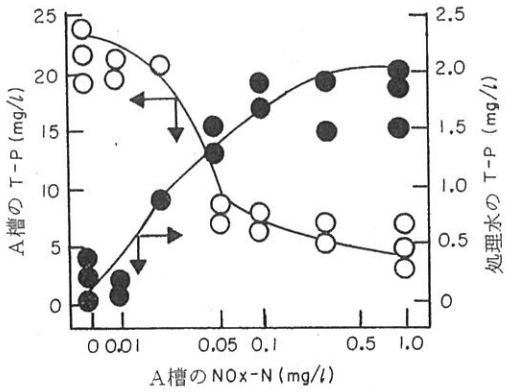
図―４は，Ａ槽のＯＲＰを変動させて活性汚泥のりんの放出量をかえ，Ａ槽のＴ-Ｐ濃度と各槽のりんの挙動及び二次処理水のＴ-Ｐ濃度との関係を検討した結果で，以下のことが明らかになった。

Ａ槽のＯＲＰが－300 mV，－450 mV の場合，Ｔ-Ｐは，Ａ槽が 15～18 mg/l，Ｂ槽が 0.1 mg/l 以下，二次処理水が 0.05～0.15 mg/l である。又，Ａ槽のＯＲＰが－200 mV，－250 mV の場合，Ｔ-Ｐは，Ａ槽が6.25～10.8 mg/l，Ｂ槽が 0.17～0.18 mg/l，二次処理水が 0.97～1.07 mg/l で若干高くなる。

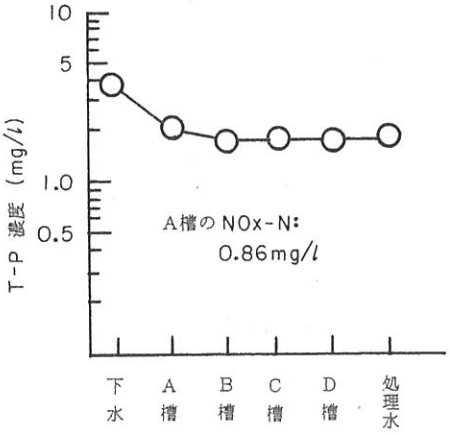
この結果から，汚濁物濃度が高い下水が流入するほど，Ａ槽のＯＲＰが下がりりんの放出量が，又，Ｂ槽におけるりんの摂取量が多くなり，二次処理水のＴ-Ｐが低くなることが明らかになった。

本法に組込んだ生物学的りん除去法により二次処理水のＴ-Ｐを 1 mg/l 以下にするためには，Ａ槽のＯＲＰを約－250 mV 以下に維持する必要があり，このためには，ＴＯＣが約 41 mg/l 以上の下水を供給する必要があることが明らかになった。

図―５　Ａ槽の NOx-N 濃度とＡ槽のりん濃度と二次処理水のりん濃度との関係



図―６　Ａ槽に NOx-N が存在する時の各槽のりんの挙動の一例



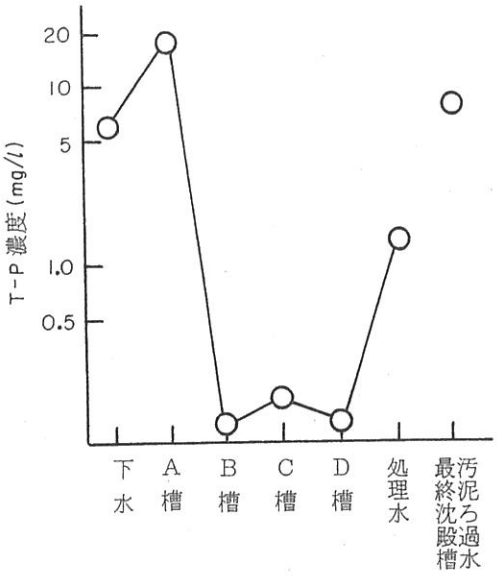
(3)　りんの除去性能に及ぼす NOx-N の影響

NOx-N の生物学的りん除去への影響を明らかにするためＡ槽の NOx-N 濃度とＡ槽及び二次処理水のＴ-Ｐ濃度との関係，Ａ槽に NOx-N が存在する時の各槽のりんの挙動を検討した。この結果を，図―５及び図―６に示す。

図―５は，Ａ槽の NOx-N 濃度とＡ槽のＴ-Ｐ濃度及び処理水のＴ-Ｐ濃度との関係で，Ａ槽に NOx-N が約 0.05～0.1 mg/l 以上存在すると，Ａ槽でのりんの放出が抑制され，その結果，二次処理水のＴ-Ｐが１～２ mg/l 以上と高くなる。

図―６は，Ａ槽の NOx-N がりんの除去性能を低下させる機構を明らかにするため，一例として，Ａ槽に NOx-N が 0.86 mg/l 存在するときの各槽におけるＴ-Ｐの挙動を検討した結果で，Ａ槽に NOx-N が存在すると，

図―7　各槽におけるりんの挙動



A槽でのりんの放出，B槽でのりんの摂取が抑制され，その結果，二次処理水の T-P が高くなることが明らかになった。

これらの結果から，本研究で開発した方法は，生物学的方法のみで，二次処理水の T-P を 1 mg/l 以下に除去するには，A槽の NOx-N を 0.05 mg/l 以下に管理する必要があり，硝化・脱窒反応で窒素を除去する場合，このような管理が不可能であり，したがって，生物学的方法のみで二次処理水の T-P を安定して 1 mg/l 以下に除去するのが困難であることが明らかになった。

(4)　最終沈殿槽におけるりんの再放出

最終沈殿槽における活性汚泥からのりんの再放出を把握するため，各槽及び汚泥堆積層のＯＲＰを管理していない最終沈殿槽から汚泥混合液を採取し直ちにろ過した後，ろ過水の T-P 濃度を測定した。その結果を図―7に示す。なお，塩化鉄の添加を行わなかった。

生物反応槽をりんを除去するのに適正な条件に維持して，即ち，A槽のＯＲＰを －300～－400 mV の嫌気性に制御してりんを十分に放出させ，次のB槽でりんを十分に摂取させて，生物反応槽出口の処理水の T-P が約 0.15 mg/l に低下しても，二次処理水の T-P が約 1.6 mg/l と高い。この原因は，最終沈殿槽の汚泥ろ過水の T-P が約 8 mg/l と高いことから，最終沈殿槽のＯＲＰの管理を行わないと，汚泥堆積層が嫌気性になり，活性汚泥からのりんの再放出が起こり，この結果，二次処理水の T-P が高くなったと考えられる。

船越らは，最終沈殿槽の汚泥からのりんの再放出について，最終沈殿池でりんの再放出が起こって，二次処理水のりん濃度が高くなるので，最終沈殿池からの汚泥引抜きの適正管理が重要であると報告している[11]。

本法に組込んだ生物学的りん除去法について検討した結果，りんの除去性能は，下水の汚濁物濃度，A槽のＯＲＰ，NOx-N，りんの放出量，B槽のりんの摂取量，及び最終沈殿槽のＯＲＰなどの影響を著しく受けることが明らかになった。

下水の汚濁物濃度は，天候，季節，時間帯，地域などによって異なり，又，NOx-N は，窒素を硝化・脱窒法により除去する限り残存する懸念がある。したがって，本法に組込まれた生物学的りん除去法は，二次処理水の T-P 濃度を 1 mg/l 以下に安定して保つことが困難であることが明らかになった。

嫌気，好気の繰り返しによる生物学的りん除去法に対するＯＲＰ，下水の汚濁物濃度，NOx-N の影響について考察を行った。

活性汚泥は，嫌気性状態に置かれると，有機物の嫌気性分解を行って細胞を合成する。このエネルギーを得るため細胞内のポリリン酸を加水分解してりん酸を生成して，これを細胞外に放出する。次の好気性で，活性汚泥は，酸素を利用して未分解の有機物を酸化分解し，この酸化エネルギーを利用して細胞を合成する際に，ポリリン酸が必要なためりん酸を取込む。

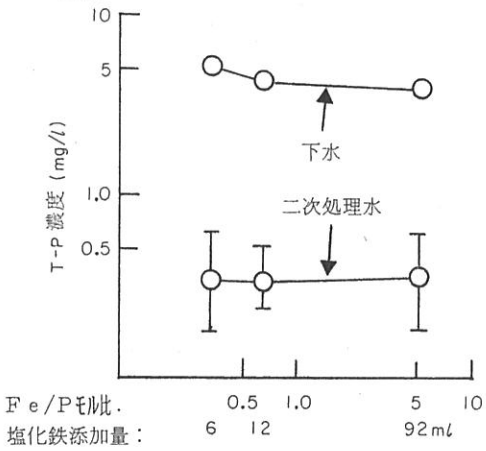
このりんの放出機構から，嫌気槽に流入する下水の汚濁物濃度が高いほど，ポリリン酸の加水分解が多く行われ，りん酸の放出量が増加することが推定される。なお，嫌気槽でのりんの放出量が多くなるほど，好気槽でのりんの摂取が多く行われる機構については，このりんの摂取機構から説明することが困難である。

又，嫌気槽に NOx-N が存在すると，りんの放出が阻害されるのは，活性汚泥が有機物の嫌気性分解にポリりん酸の加水分解のエネルギーを利用せずに NOx の酸素を利用するので，りんの放出が十分に起こらず，このため処理水のりん濃度が高くなると考えられる。

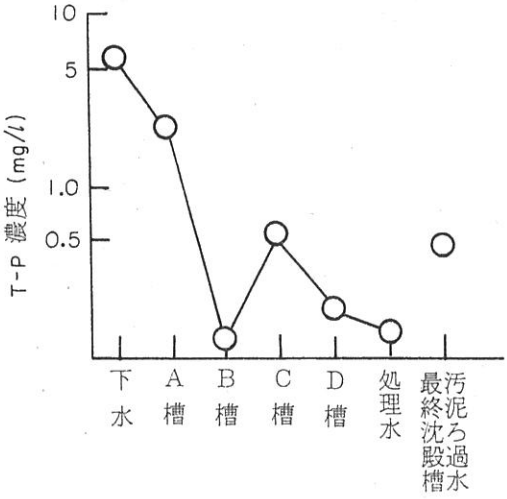
3.2　生物学的方法と塩化鉄凝集沈殿法とを組合せたりん除去法の検討

本法に組込まれた生物学的りん除去法は，多くの要因が影響し，りんを安定して除去することが困難である。そこで生物学的方法により，りんの大部分を除去した後，残存したりんを凝集沈殿法で除去するため塩化鉄添加装置をD槽と最終沈殿槽との間に設置した。なお，38%塩化鉄水溶液の添加量は，下水 1 m³ 当り 6～92 ml（D槽出口のりんを 2 mg/l と仮定した場合，Fe/P モル比0.3～5.7に相当）添加した。

図―８　塩化第二鉄の添加量とりんの除去性能との関係



図―９　塩化鉄を添加した時のりんの挙動

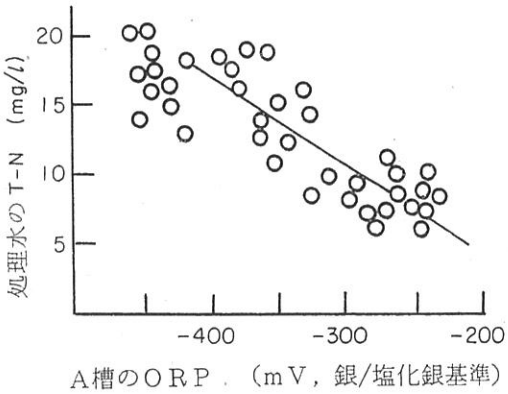


塩化鉄の添加量と二次処理水のりん濃度との関係及び塩化鉄を添加した場合の各槽における T-P の挙動の一例を，図―８及び図―９に示す。

図―８は，塩化鉄の添加量と二次処理水の T-P 濃度との関係で，塩化鉄水溶液を下水 1 m³ 当り 6～92 ml 添加した結果，二次処理水のT-P濃度は，0.6 mg/l 以下であり，又，鉄とりんが等モル以下でもりん除去性能が優れていることが明らかになった。

図―９の処理水に NOx-N が存在してＡ槽におけるりんの放出が抑制された場合，Ａ槽のりん濃度が約 2.5 mg/l と低いが，次のＢ槽でりん濃度が約 0.3 mg/l に低下している。このＢ槽のりんの減少は，Ａ槽で活性汚泥が取込んだ未分解の有機物を酸化分解して，細胞合成に利用したことに起因していると思われる。

図―10　Ａ槽のＯＲＰと処理水のT-N濃度との関係



嫌気性のＣ槽は，水素供与体に用いた下水のりん及び嫌気性による活性汚泥からのりんの再放出により，りんが約 0.7 mg/l と上昇したが，二次処理水の T-Pは，好気性のＤ槽における活性汚泥のりんの再摂取，塩化鉄の添加効果により 0.12 mg/l に低下した。

最終沈殿槽の下部から採取した汚泥のろ過水のりん濃度は，約 0.5 mg/l で，図―７の塩化鉄を添加していない場合に比べて著しく低く，塩化鉄がりんを不溶化していることが推定された。

これらの結果から，塩化鉄の添加量が Fe/P モル比の等モル以下でも二次処理水の T-Pが 0.6 mg/l 以下であり，少量の塩化鉄の添加により NOx-N などのりんの除去を阻害する要因が存在していてもりんが効率良く，又，安定して除去できることが明らかになった。

3.3　窒素化合物の除去条件の検討

本研究の窒素除去方法は，K-N，NH_4-N で表示される窒素化合物をＢ槽で硝化反応を行った後，Ｃ槽で分注した下水を水素供与体に用いて脱窒反応を行う方法である。そこで，窒素を効率良く除去するための硝化反応，脱窒反応の条件について検討を行った。

(1)　Ａ槽及びＢ槽のＯＲＰと処理水の T-N 濃度との関係

二次処理水の T-N は，図―10に示すようにＡ槽のＯＲＰが低くなるほど，高くなる傾向があり，両者の間には，次式に示すような関係式が得られた。

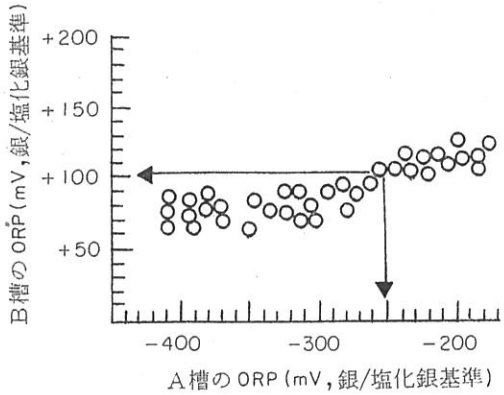
$$Y = -0.069X - 6.28$$

$$(n = 28,\ \gamma = 0.8383)$$

ただし，Ｙは，処理水のT-N濃度(mg/l)，Ｘは，Ａ槽のＯＲＰ(mV)である。

この結果，Ａ槽のＯＲＰが高くなるほど，窒素除去性能は向上するが，図―２に示したようにりんの除去性能が低下することから，Ａ槽の適正なＯＲＰは，りんと窒

図—11　A槽のORPとB槽のORPとの関係



素とでは相反することが明らかになった。

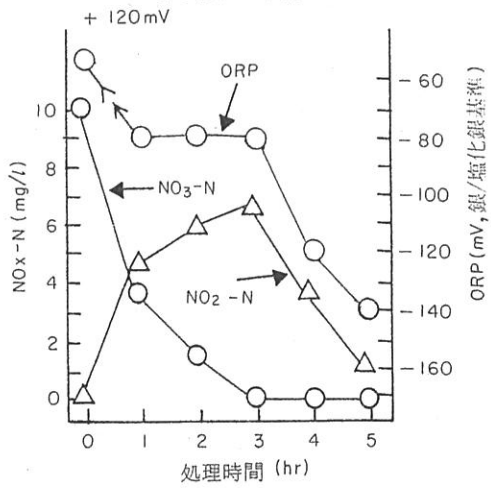
この原因を明らかにするためA槽とB槽のORPの関係を検討した結果，図—11に示すようにA槽のORPが低くなるほど，B槽のORPが低くなる傾向がある。

硝化・脱窒法により窒素を除去する場合，B槽で硝化反応を十分に起こさせることが重要であり，下水の場合，硝化反応が起こるORPは，+100〜120 mV 以上であることが明らかになっている[10]。しかし，本研究は，生物反応槽を嫌気槽と好気槽と4分割し，又，送気量，HRTに制限がある。即ち，B槽のHRTは，約2.5時間，又，送気量は，B槽1 m^3 当り約 20 l/分以上になると，活性汚泥がエアレーションによる機械的破壊を受けて細分化し，二次処理水のCOD，SSが高くなる懸念がある。このため，B槽の硝化反応は，送気量の管理，制御のみで十分に行わせるのが困難である。

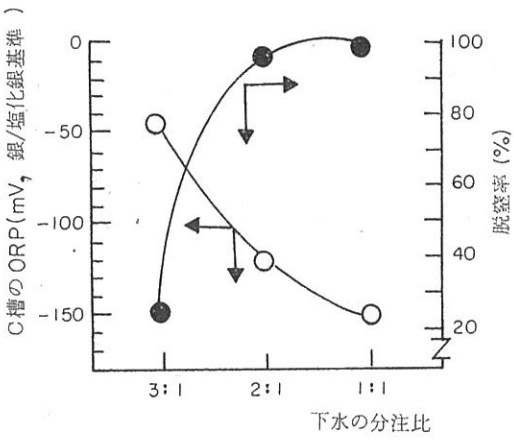
このことから，B槽のORPは，A槽のORPのコントロールにより，B槽での硝化反応が十分に起こる条件にするのが望ましく，したがって，図—11からB槽を+100〜120 mV 以上に維持するためには，A槽は，約−250 mV 以上にする必要がある。しかし，りん除去性能に関係があるA槽のORPを約 −250 mV 以上にすると，図—2から，りんの除去率は，二次処理水に NOx-N が存在しない場合で約86%以下に，又，NOx-N が存在する場合で約65%以下に低下する。

窒素は，生物学的方法のみしか効率的に除去できないので，A槽は，窒素を除去するのに適したORPにするのが好ましく，例えば，二次処理水の T-N を 10 mg/l 以下にするためには，図—10より約 −250 mV 以上にすれば良い。しかし，A槽をあまり好気側にすると，生物学的りん除去性能が低下するので，ORPの上限は，約−200 mV 程度が適切と思われるので，A槽は −200〜−250 mV に制御した。

図—12　回分式活性汚泥処理の嫌気工程における NOx-N とORPの挙動[5]



図—13　下水の分注比とC槽のORPの挙動と脱窒率との関係



(2)　C槽のORPと脱窒性能との関係

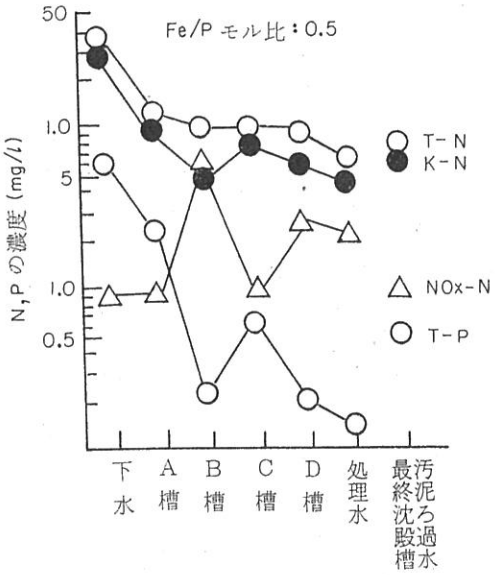
生物反応槽のORPと脱窒反応との関係は，筆者らの回分式によるCOD，りん，窒素を同時除去の研究において，図—12に示すように NO_3^- を NO_2^- に還元するORPは，約 −80 mV，又，NO_2^- の脱窒反応は，−80〜−140 mV である[5]。一方，活性汚泥からのりんの放出は，ORPが約 −160 mV 以下の嫌気性で起こることから，C槽のORPは，りんの再放出を抑制しながら脱窒反応を十分に行わせるためには −80〜−150 mV にするのが適切である。

(3)　下水の分注比とC槽のORPと脱窒性能との関係

C槽の脱窒反応は，窒素の除去性能に著しく影響するので，水素供与体に用いる下水の分注比とC槽のORP，脱窒率との関係を検討した。その結果を図—13に示す。

各槽のORPは，A槽を −250 mV に，B槽を+120

図—14　塩化鉄を添加した時のりん，窒素の挙動



mV に制御し，C槽は，嫌気側を −150 mV に制御し，好気側は，制御を行わなかった。なお，塩化鉄は，下水 1 m³ 当り約 10 ml 添加した。

この結果，下水の分注比が 3 ：1 の場合，C槽のORPは，−34〜−77 mV で，脱窒反応が起こる約−80 mV 以下に低下せず，脱窒率も約25%と低い。これに対して，分注比が 2 ：1 及び 1 ：1 の場合，C槽のORPが −120〜−150 mV に低下し，脱窒率がほぼ100%に達した。なお，分注比が 1 ：1 の場合，ORP制御を行わないと，−160〜−300 mV まで低下し，りんの再放出が起こる。

本法における窒素除去性能は，B槽の硝化反応及びC槽の脱窒反応が重要であり，したがって，脱窒率が高い分注比を選ぶ必要がある。しかし，分注比が高くなると，硝化，脱窒の窒素除去工程を通らない下水が増加し，二次処理水の窒素濃度が高くなる懸念があり，このため，下水の分注比は，分注比が低く，そして脱窒率が高い所を選ぶのが適切で，本法では 2 ：1 とした。

次に，このような窒素を除去するのに適正な条件における各槽の窒素，りんの挙動の一例を，図—14に示す。なお，窒素は，下水，二次処理水がSS込みで，各槽が溶解性窒素である。又，塩化鉄添加量は，下水 1 m³ 当り，10 ml(Fe/P モル比：0.5)である。

K-Nは，下水の約 30 mg/l がA槽で約 10 mg/l，B槽で約 4.5 mg/l，C槽で約 8.0 mg/l，D槽で約 5.5 mg/l，二次処理水で約 4 mg/l で，K-Nの除去率は，約87%ある。

下水とA槽の K-N の濃度の差異は，A槽の活性汚泥が最終沈殿槽から返送され飢餓状態にあり，このため有機物の摂取を盛んに行うことに起因していると思われる。又，下水を分注したC槽の K-N 濃度が下水を添加した割合に比べて少ないのは，B槽で有機物，K-N が分解，あるいは，硝化されているので，活性汚泥がC槽においてもA槽と同様に分注した下水の有機物，K-N を取込んでいることに起因していると思われる。さらに，これらの K-N 濃度の差異は，SSの有無もかなり影響していると思われる。

NOx-N は，下水及びA槽では 1 mg/l 以下であるが，B槽で約 6 mg/l に増加し，C槽で 1 mg/l 以下に，D槽で約 2.2 mg/l に増加し，処理水は，約 2 mg/l である。なお，NOx-N の大部分は，NO_3-N である。

K-N，NOx-N の挙動より好気槽の硝化率は，B槽が約60%，D槽が約31%，又，B槽で生成した NOx-N は，C槽の脱窒反応により，ほぼ 100% 除去されている。なお，D槽で生成した NOx-N は，最終沈殿槽での内生呼吸によると思われる脱窒反応により約10%が除去されている。

これらの結果から，下水のK-N，NH_4-Nは，A槽，B槽及びC槽のORP，HRT及び水素供与体に用いる下水の分注比を硝化，脱窒反応が十分に起こるのに適切な範囲に管理すれば，下水の標準活性汚泥処理のHRTで，高い除去率で処理できる見通しを得た。

3.4　適正処理条件における連続処理の性能評価

りん，窒素の除去条件について検討した結果にもとづいて 1 月から 4 月までの低水温期における処理性能について検討を行い，又，塩化鉄無添加の処理と比較した。

各槽のORPは，A槽が−200〜−250 mV，B槽が＋100〜120 mV，C槽が−130〜−150 mV に制御した。D槽のORPは，D槽の送気により最終沈殿槽の汚泥堆積層のORPを −100 mV 以上に維持できるように間接的に制御したので，＋50〜150 mV に変動した。塩化鉄は，下水 1 m³ 当り約 10 ml をD槽と最終沈殿槽との間に添加した。又，水素供与体に用いるC槽への下水の分注比は，2 ：1 とした。この実験期間中の水温は，塩化鉄無添加処理(9 〜12月)が 12〜29°C，塩化鉄添加処理(1 月〜 4 月)が 9 〜17°C である。実験結果を，表—2 から表—7 に示す。この結果，以下のことが明らかになった。

(1)　生物反応槽におけるCOD，TOC，窒素及びりんの挙動

表—2 に塩化鉄を添加した場合の一例を示す。

硝化，脱窒性能は，B槽の NO_3-N が約 5.4 mg/l(T

表-2　最適条件におけるＣＯＤ，ＴＯＣ，窒素及びりんの挙動の一例

（単位：pH 除いて mg/l）

	pH	COD	TOC	K-N	NO_3-N	T-N	T-P
下　水	7.2	68.2	41.0	35.0	<0.01	35.0	5.8
A　槽	7.0	11.0	14.5	11.8	<0.01	11.8	2.3
B　槽	7.1	8.2	10.6	4.6	5.4	10.1	0.22
C　槽	7.2	9.4	11.3	8.6	<0.01	8.6	0.58
D　槽	7.2	8.6	11.7	5.9	2.5	8.4	0.18
処理水	7.1	8.0	10.0	6.1	2.6	8.7	0.23
汚泥ろ過水	7.1	11.0	13.6	6.5	<0.01	6.5	0.72

（注）(1) NO_2-N は，いずれも 0.01 mg/l 以下
(2) 汚泥ろ過水は，最終沈殿槽の底部の堆積汚泥を５Ｃろ紙でろ過したもの。

表―３　処理水質に及ぼす塩化鉄の影響

（単位：ｎ数除いて mg/l）

項　目		BOD	COD	TOC	SS
塩化鉄無添加処理水	平均値	12.7	16.4	12.6	21.9
	σ	4.2	2.1	2.4	4.4
	最大値	16.3	20.7	16.3	28.3
	最小値	5.3	14.5	7.5	10.7
	n　数	34	36	36	36
塩化鉄添加処理水	平均値	6.7	10.9	10.8	10.2
	σ	3.9	1.9	1.5	3.9
	最大値	15.6	13.4	13.6	16.6
	最小値	0.6	8.4	6.8	6.0
	n　数	40	40	40	40

（注）σ：偏差値，n：測定試料数

-Ｎの約54%），Ｄ槽が約 2.5 mg/l（Ｔ-Ｎの約29%）で，他の槽は，0.01 mg/l 以下であり，硝化率は，Ｂ槽が46～61%，Ｄ槽が29～31%，Ｃ槽の脱窒率がほぼ100%である。

表―４　処理水のりん濃度及びりんの除去性能に及ぼす塩化鉄の影響

（濃度：mg/l，除去率：%）

塩化鉄	添加無し（９月～12月）			添加有り（１月～４月）		
りんの形態	PO_4-P	T-P		PO_4-P	T-P	
	濃　度	濃　度	除去率	濃　度	濃　度	除去率
平均値	0.81	1.62	63.3	0.12	0.38	91.4
σ	0.43	0.50	18.4	0.04	0.16	4.0
最大値	1.66	2.62	91.6	0.18	0.66	95.6
最小値	0.14	0.87	24.6	0.07	0.09	81.6
n　数	36			40		

（注）９月～12月の水温：12～29°C，１月～４月の水温：９～17°C
σ：偏差値，n：測定試料数

ある。

Ｔ-Ｐは，Ａ槽が 2.3 mg/l で，他の槽及び二次処理水は，0.18～0.58 mg/l である。

ＣＯＤ，ＴＯＣ及びＫ-Ｎは，Ａ槽，Ｃ槽の嫌気槽がＢ槽，Ｄ槽の好気槽及び二次処理水に比べて若干高い。これは，下水の注入の影響によるものと思われる。

(2)　ＢＯＤ，ＣＯＤ，ＴＯＣ及びＳＳの除去性能

塩化鉄を添加した二次処理水は，表―３に示すようにＢＯＤが 0.6～15.6 mg/l，ＣＯＤが 8.4～13.4 mg/l，ＴＯＣが 6.8～13.6 mg/l 及びＳＳが 6.0～16.6 mg/l であり，塩化鉄無添加の処理に比べて優れており，又，これらの変動幅も小さい。

(3)　りん，窒素の除去性能

塩化鉄を添加した二次処理水は，表―４に示すようにＴ-Ｐ濃度が 0.09～0.66 mg/l（平均 0.38 mg/l），除去率が81.6～95.6%（平均除去率91.4%）であり，塩化鉄無添加の処理に比べて安定してりんが除去されている。

この結果から，りんは，塩化鉄を少量添加することに

表―５　窒素の除去性能

（濃度：mg/l，除去率：%）

	塩化鉄の添加なし（９月～12月）					塩化鉄添加あり（１月～４月）				
	下　水	処理水				下　水	処理水			
	K-N	K-N	NOx-N	T-N		K-N	K-N	NOx-N	T-N	
				濃　度	除去率				濃　度	除去率
平均値	59.0	2.1	6.2	8.2	84.7	42.0	6.2	2.3	8.0	77.1
σ	17.5	1.0	3.6	3.8	10.1	12.3	2.6	0.8	1.7	8.1
最大値	87.6	3.7	9.3	11.1	96.5	93.0	8.3	3.8	9.8	86.8
最小値	32.0	0.4	0.3	2.0	54.7	18.5	1.2	1.5	4.1	70.0
n　数	36					40				

（注）９月～12月の水温：12～29°C，１月～４月の水温：９～17°C
σ：偏差値，n：測定試料数

表―6　活性汚泥の濃度，沈降性に及ぼす塩化鉄の影響

項　目	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	VSS/MLSS	SV_{30} (%)	SVI (ml/g)
塩化鉄無添加	4,406	3,210	0.72	58.7	133.2
塩化鉄添加	6,059	4,053	0.67	63.3	104.5

表―7　塩化鉄添加活性汚泥の組成例

項　目	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	VSS/MLSS (%)	Fe (%)	P (%)
嫌気―I槽	5,580	3,790	67.9	3.8	2.6
好気―I槽	5,477	3,726	68.0	3.9	2.7
嫌気―II槽	4,787	3,264	68.2	3.7	2.6
好気―II槽	5,201	3,530	67.9	3.7	2.6
返送汚泥	12,502	8,464	67.7	3.8	2.7

より冬季の低水温期にもかかわらず高性能で，しかも安定して除去されることが明らかになった。なお，塩化鉄の添加コストは，下水1 m^3 当り38%塩化鉄水溶液を10 ml 添加した場合で約0.5円である。

窒素の除去性能は，表―5に示すように塩化鉄を添加した二次処理水のT-N濃度が約 8 mg/l で，平均除去率が約77%(70～87%)で，塩化鉄無添加の処理に比べて若干劣っている。これは，窒素除去性能がCODなどの他の成分に比べて水温の影響を受け易いことに起因していると思われる。

(4)　活性汚泥の性状

表―6に示すように塩化鉄を添加すると，各槽の活性汚泥を高濃度に維持でき，沈降性(SV_{30}，SVI)が優れている。又，塩化鉄無添加の活性汚泥は，標準処理に比べて活性汚泥が高濃度で，沈降性が優れており，嫌気処理と好気処理の繰返しの効果によるものと思われる。

塩化鉄を添加した各槽の活性汚泥の組成は，表―7に示すようにMLVSSが67.7%～68.2%，鉄分が 3.7～3.9%，りんが2.6～2.7%で，各槽の活性汚泥は，組成的にほぼ均一である。

なお，各槽のpHは7.0～7.2で変動が少なく，又，好気槽のORPと溶存酸素濃度との間には相関性が認められなかった。

4.　まとめ

本研究は，下水の標準活性汚泥処理のHRTで，COD，りん及び窒素を同時に除去する方法を開発する目的で，パイロットプラントを下水処理場に設置して実験を行った。その結果をまとめると，以下の通りである。

(1)　本研究に用いたパイロットプラントの生物反応槽は，下水を供給する入口側から嫌気槽(A)，好気槽(B)，嫌気槽(C)及び好気槽(D)からなり，各槽の好気度，嫌気度はORPを指標にして管理，制御した。

(2)　CODは，B槽で酸化分解し，りんは，A槽で活性汚泥からりんを放出させ，次のB槽で過剰に摂取させる生物学的方法により下水のりんの25～92%除去し，残りのりんを，D槽と最終沈殿槽の中間で塩化鉄を添加する凝集沈殿法により除去した。

(3)　K-N，NH_4-Nにより表示される窒素は，B槽で硝化反応を行い，次のC槽で分注した下水(分注比2：1)を水素供与体に用いて脱窒反応を行って除去した。

(4)　各槽の適正なORPは，以下の通りである。

A槽のORPが低いほど，活性汚泥によるA槽でのりんの放出量及びB槽でのりんの摂取量が多くなり，二次処理水のりん濃度が低くなる。しかし，B槽のORPは，A槽のORPが約 −250 mV 以下になると，硝化反応が十分に起こる +100 mV 以上に上昇せず，窒素除去性能が低下する。窒素は，生物学的方法のみしか効率的に除去できないので，A槽のORPは，窒素除去を優先し，−200～−250 mV に制御した。B槽は，CODの酸化分解，硝化反応，りんの摂取を行うので，ORPを+100～120 mV に制御した。C槽は，脱窒反応を行うが，嫌気化によるりんの再放出を抑制する必要があり，このためORPを −130～−150 mV に制御した。

D槽は，C槽で水素供与体に用いた下水のりんの摂取と，最終沈殿槽の嫌気化によるりんの再放出を抑制するためORPを +50～150 mV に管理した。

(5)　各槽のHRTは，A槽が約1.5時間，B槽が約2.5時間，C槽が約3.5時間及びD槽が約0.5時間で，生物反応槽のHRTは，約8時間である。

(6)　本研究の二次処理水は，BODが0.6～15.6 mg/l，CODが8.4～13.4 mg/l，TOCが6.8～13.6 mg/l，SSが6.0～16.6 mg/l，T-Pが0.09～0.66 mg/l，T-Nが 4.1～9.8 mg/l である。

(7)　本法の活性汚泥は，嫌気性と好気性との組合せによる処理と塩化鉄の添加効果により沈降性が優れ，生物反応槽のMLSS濃度を 4,400～6,100 mg/l の高濃度に維持できた。

＜参　考　文　献＞

1)　平成3年版環境白書(環境庁)

2)　岡久宏央：公共用水域の水質について～現状と対策～，下水道協会誌，Vol. 29, No. 338, 8～13(1992/3)

3)　森山克美：生物学的窒素・りん除去法の現況と課

題，下水道協会誌，Vol. 29，No. 338，59～64(1992/3)

4) 飯島 宏他：実施設における脱窒・脱りん運転の問題点，下水道協会誌，Vol. 29，No. 338，86～90(1992/3)

5) 藤井正博，岡村宣夫，庄司 敦：ＯＲＰ制御法を組み込んだ回分式活性汚泥法による高度処理，用水と廃水，Vol. 29，No. 4，38～45(1987)

6) 藤井正博他：回分式ＯＲＰ活性汚泥処理法による下水のりん，窒素，ＢＯＤ同時除去技術の開発，製鉄研究，第329号，66～73(1988)

7) 高橋信司，河辺茂生，長谷善道：ＯＲＰ(酸化還元電位)計を主としたエアレーションタンクのブロワー管理，第28回下水道研究発表会講演集，305～307(1991)

8) M de la Ménardiére, J Charpentie, A Vachon and G Martin: ORP as a control parameter in a single sludge biological nitrogen and phosphorus removal activated sludge system, Water SA, Vol. 17, No. 2, 123～132(1991)

9) Goronszy M. C: Biological phosphorus removal in a fed-batch reactor without anoxic mixing sequences. Res J. Water Pollut Control Fed, Vol. 63, No. 3, 248～258(1991)

10) 藤井正博：生物学的廃水処理の酸化還元電位，産業公害，Vol. 25，No. 8，5～13(1989)

11) 船越泰司，石田耕一，北沢弘美：下水道協会誌，Vol. 30，No. 350，48～56(1993)

(4. 7. 22 受付)

*(ふじい まさひろ)
新日本製鐵(株)技術開発本部プロセス技術研究所勤務，平成5年4月より(財)九州環境管理協会に勤務，分析科学部部長，開発部長兼務
昭和34年3月，東京都立大学理学部化学科卒業

**(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エネルギー・環境プロセス研究部主任研究員
昭和57年3月，東京大学工学部都市工学科修士課程卒業

***(かもり ひろし)
新日本製鐵(株)技術開発本部プロセス技術研究所エネルギー・環境プロセス研究部主任研究員
昭和62年3月，山口大学工学部化学工学科修士課程卒業

Abstract

Study on high efficient removal of COD, Nitrogen and Phosphorus of sewage. —Evaluation of the ORP controlled activated sludge treatment pilot plant—

Masahiro Fujii, Osamu Miki, Hiroshi Kamori

A method, which stably removes COD, Nitrogen and Phosphorus of sewage in the same hydraulic retention time as a conventional activated sludge process, was studied by a pilotplant treating domestic sewage.

The whole bioreactor was divided four partial reactors, which were maintained at anaerobic condition or aerobic condition alternately. And the anaerobic condition or the aerobic condition were controlled by Oxidation Reduction Potential (ORP) in the each reactor.

COD by a biological oxidation process and nitrogen compounds by a nitrification-denitrification were easily removed. But the dephosphorus rate by a biological removal method was unstably changed from 25% to 92%.

The study of the phosphorus-removal methods clarified that the chemical precipitation method using the addition of $FeCl_3$ in the bioreactor could improve the phosphorus removal rate from 82% to 96%, which values couldn't be accomplished by a only biological dephosphorus method without the addition of $FeCl_3$.

Thus, it was clarified that the process combining the biological method with the chemical method and controlling the anaerobic condition or the aerobic condition of each reactor by ORP could remove COD, Nitrogen and Phosphorus of sewage efficiently and stably.