

1. はじめに

下水道の普及率は着実に普及しつつあり、BOD及びSSの環境水中への流出量は減少しつつあるが、下水処理施設等生活排水処理施設では窒素(N)、リン(P)の除去を行っていない施設が大半であり、東京湾や瀬戸内海など閉鎖水域へのN・P流出量はむしろ増加の傾向にある。そのため公共用水域の環境保全には下水道普及率の向上と共にN・P除去を積極的に進める必要がある。幸い生活排水中のBOD/N比は、生物学的脱窒素法の適用に好ましい範囲にあり、尿処理施設ではほぼ普及を完了した生物学的脱窒素法は、今後上記生活排水処理施設に必須の処理技術になると予測される。

生物学的脱窒素法の普及に伴い、処理施設の管理指標もBOD、SSからN主体にシフトする必要があるが、そこでまず問題となるのは、上記処理施設での各無機態窒素のモニタリングである。特に酸化態窒素($\text{NO}_x\text{-N}$)の主成分である硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)の分析法は煩雑な操作が必要であり、迅速・簡便・正確なモニタリング法の出現が要望されている。

著者らは既に、紫外部(UV)二波長(220nm&250nm)を用いた $\text{NO}_x\text{-N}$ 測定法により、生物処理そのものを妨害物質の除去フィルターに用い250nm吸光度で色度成分の妨害を除去すれば、上記処理施設での適用が可能であることを示している¹⁾²⁾が、本原理に基づいた連続自動モニタリング装置を開発し、高度に着色している無希釈高負荷脱窒素尿処理施設の反応槽中 $\text{NO}_x\text{-N}$ の連続モニタリングを行ったので報告する。

2. 実験装置及び方法

二波長UV吸光度測定による $\text{NO}_x\text{-N}$ 測定法の基本概念を図-1に示す。UV 260~280nmで吸収を示す芳香族炭化水素は生物反応で分解除去されるが、生物代謝の結果生成する7ミノ質類似の安定型有機物である色度成分はUV短波長側で緩やかな吸収曲線を示す。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ は共に250nmでは吸収を示さないが、短波長側で急激な立ち上がりを見せ220nmではほぼ当量の吸光度を示す。よってE220は色度成分の吸収と $\text{NO}_x\text{-N}$ の吸収の和である。色度成分の220nm吸光度(E220')はE250と一定の比率を示すのでE250からE220'を演算し外挿して除去し、 $\text{NO}_x\text{-N}$ の単位吸光度で除することにより $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度が算出される。本方法は試薬を使用せず吸光度測定のみで測定可能なため連続測定が可能であり、自動化に適している。

既に市販されている有機汚濁モニター(E253測定)をベースに用い、本原理に基づいて $\text{NO}_x\text{-N}$ 連続モニタリング装置を試作し、長期連続実験に使用した。本装置の仕様を表-1に示し、基本フローチャートを図-2に示した。

表-1 $\text{NO}_x\text{-N}$ 連続モニタリング装置の仕様一覧

計測方法	二波長紫外吸光度法(220&250nm)
計測範囲	0-100mgN/l (標準・希釈倍率50倍) 指定により0-2mgN/l 可能
計測精度	フルスケールの±5%以内
計測周期	連続測定、但し定期的洗浄あり
洗浄法	物理洗浄(ブラシ)、化学洗浄(次亜塩)
計測出力	4-20mA
寸法重量	W500*D400*H600、40kg
製造者	住友重機械工業(株)/露理工化学研究所

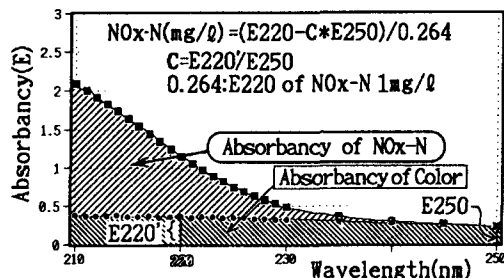


図-1 二波長UV吸光度法の基本概念

本装置を無希釈高負荷し尿処理施設の反応槽横に設置した。反応槽混合液は本装置専用のUF膜カプラーで膜処理されSSを全く含まない透過液が極めて短時間で製造され、 $\text{NO}_x\text{-N}$ を含まないイオン交換水で50倍に希釈混合された後、連続的に石英セルに送液される。重水素(D_2)ランプを光源に用い、光を透過した紫外線は回折格子で分光されフォトダイオードアレイで夫々E220及びE250が測定される。本装置は別途 $\text{NO}_x\text{-N}$ 単位吸光度(E220)及び色度係数($C = E220' / E250$)が個別に入力可能なため、各処理場での特性値(C:一般に1.7前後を示す)を入力すれば $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度が直接表示され、同時にモニター用パソコンに発信される。セルの汚れによる劣化を防止するために自動ブラッシングと化学洗浄(次亜塩)が定期的に行われる。

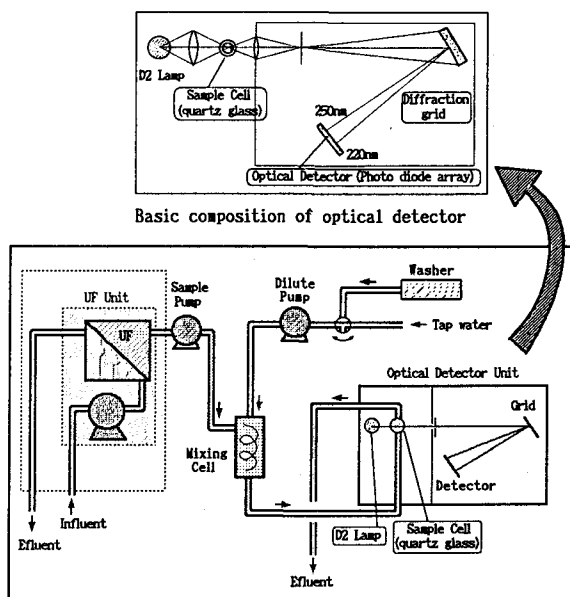


図-2 $\text{NO}_x\text{-N}$ 連続モニタリング装置の基本フローダイアグラム

本装置の長期安定性を確認すると共に、測定値の信頼性を確認するために濃度の異なる試料を測定し、同一試料を研究所においてTechnicon AutoAnalyzerで分析し両者の相関を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 本モニタリング装置による $\text{NO}_x\text{-N}$ 測定値の信頼性

本モニタリング装置で測定した試料中の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度と同一試料のTechnicon AutoAnalyzerによる分析値をプロットした結果を図-3に示した。0~120mg/Lの広い範囲にわたり両測定値は直線の関係があり(回帰直線 $Y=0.992X+1.72$ 、相関係数 $r=0.992$)、高い相関があることがわかる。

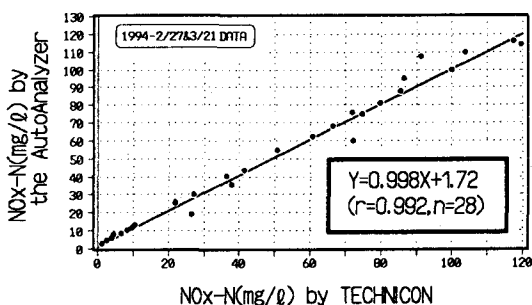


図-3 本連続モニタリング装置とTechnicon自動分析計による $\text{NO}_x\text{-N}$ 測定結果の比較

3.2 長期連続運転によるセルの劣化とその防止対策

運転開始当初は、セルに対する汚れの付着が著しく、受光部の感度が急激に低下する現象に遭遇した。当初はセル内部のスケール付着を防止するために、洗浄薬品として塩酸を選定したが効果が期待されないため、使用薬品を次亜塩素酸ソーダに変更した。また分解点検の結果、 D_2 ランプの発熱により装置内部で使用部品の材質に由来すると思われる揮発性物質のセル外壁への蒸着現象が観察されたので、使用材質の見直し及び変更を行い、内部のシール性を高めた。これらの対策によりセルの劣化を抑えることができ、長期間安定して使用することが可能となった。

3.3 妨害物質の影響

UV低波長側では様々な物質が吸収を示すために、排水処理のような雑多な物質が含まれる液体に対してUV法の適用は困難であると通常考えられているが、本方式では $\text{NO}_x\text{-N}$ のE220感度が極めて良い(約4mg/LでE220は1)ために十分希釈して測定することが可能であり、また色度成分については生物処理によりどの処理施設でもほぼ同様の色度係数Cを示すために補正することが可能であり、生活排水に限定すれば(工場廃水は未知数)、妨害物質の影響は殆ど無視できる程度であることがわかった。

3.4 本装置を用いた連続モニタリングの利点

図-4は、本装置を設置した硝化脱窒素反応槽で脱窒素時間を延長した時の各指標の変化を表したものである。本実験では1時間に1回の間欠投入・間欠曝気モードを1回だけ曝気停止(投入はモード通り行う)したが、本モニタリングにより脱窒速度の変化をリアルタイムに把握することができる。脱窒の継続によりほぼ一定速度(零次反応)で脱窒されているが、し尿の投入により脱窒速度が急速に増加し、し尿の投入停止と共に脱窒速度が低下することが手に取るようにわかる。また $\text{NO}_x\text{-N}$ とpHが極めて類似したパターンを示すことが興味深い。但し、本図に示す $\text{NH}_4\text{-N}$ のみは30分に1回の間欠モニタリングであり、他の指標は反応槽に常設されている各センサーの連続データを示している。 $\text{NO}_x\text{-N}$ 測定値は、UFサンプラー及びモニタリング装置内部で約5分の時間遅れがあるために補正して表示している。

4. まとめ

独自に開発した $\text{NO}_x\text{-N}$ 連続モニタリング装置を長期間実際の高負荷し尿処理施設で運転した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 本装置による $\text{NO}_x\text{-N}$ 測定結果は、0-120mgN/Lの範囲でTechnicon自動分析計と高い相関を示し、本装置が実液中でほぼ正確に $\text{NO}_x\text{-N}$ を測定できることを示した。
- 2) 本装置が内蔵する自動洗浄機構により長時間安定して測定を継続することが可能である。
- 3) 従来目に見えなかった $\text{NO}_x\text{-N}$ がリアルタイムにモニタリングできるためブラックボックスとされていた生物反応槽の状況把握が極めて容易となり、新しい制御技術が期待される。
- 4) 本装置はより低濃度の生活排水処理である下水処理施設にも適用できると予想されるので、この分野での適用を検討したい。

本研究に用いた $\text{NO}_x\text{-N}$ 連続モニタリング装置は、著者が住友重機械工業(株)在社時に製作し高負荷し尿処理施設で長期連続運転を行っているものです。本装置の実施設での長期連続運転を快く承諾頂いた南関東衛生センター今井所長に厚くお礼申し上げます。また本装置の運転に当たっては住友重機械工業(株)環境技術研究センター及び南関東衛生センターの運転員の方々に御協力頂きました。本装置の製作・改良に当たっては(株)理工化学研究所の方々の協力を頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 青井 透、平山千尋、岡庭良安、坂本振東、元村勝公、'し尿処理硝化脱窒素槽混合液中の酸化態窒素のUVによる測定について'、第12回全国都市清掃会議研究発表会論文集、1991、pp43-45
- (2) Aoi, T., 'Control and Automation aspects of biological Denitrification Processes in Japan', The 2nd Japan-Netherlands Workshop on Integrated Water Quality Management held at Miyazaki, 1993, pp1-10

MODE: intermittent feed and aeration
60min(35min[Nitri]+25min[Deni])/cycle
TN LOAD: 0.73kgN/m³/D & 0.049kgN/kgSS/D
(MLSS = 15,000mg/l)

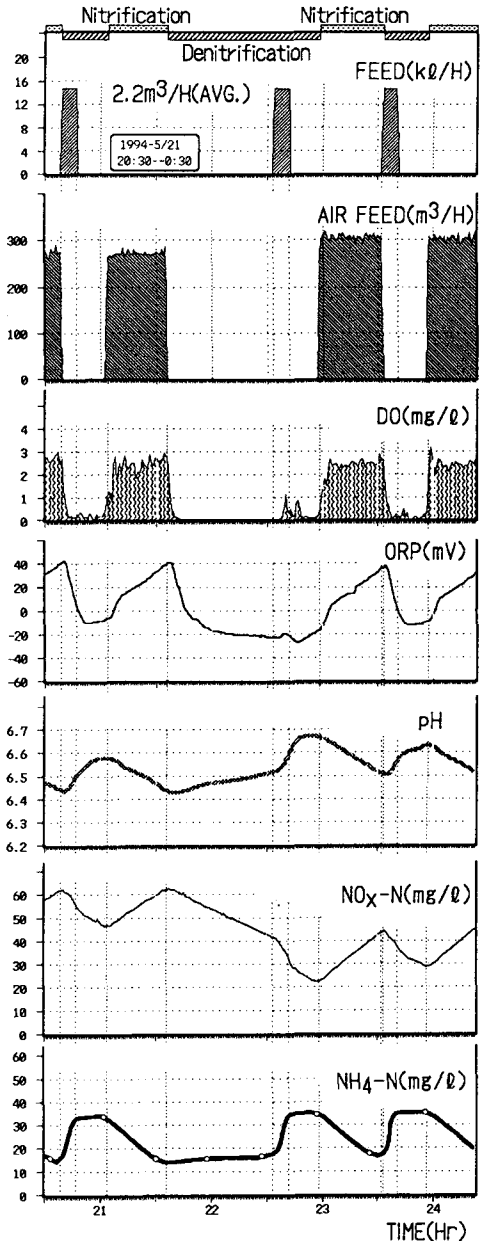


図-4 本連続モニタリング装置による硝化脱窒素反応槽のモニタリングの一例