

## [2] 水処理装置制御のための水質計測器

栗田工業(株) 開発本部 ○酒 井 昭四郎 西 川 正 三

最近、下 wastewater 処理のような水処理プラントにおいても、計装化が急速に進み自動制御が普及してきたが、おもな計測対象は流量、水位、温度などの物理量に限られる場合が多く、水質などの化学量を計測してこれを制御系に組み入れているものは、pH、ORP、DOなどで、その例はあまり多くない。この原因の一つとして、水質の化学計測に対して、現場に設置して長時間無保守で連続運転できる信頼性のある水質検出器が、非常に少なかったことがあげられる。

現在、水質についてのオンライン分析計は、湿式化学分析を自動化した自動比色計や、イオン電極を用いたものを含めれば、たいがいの水質項目が測定できるものが開発市販されている。しかしながら、現場サイドから一番要求されている頑強で管理が容易で、経済性のすぐれているものとなるとその数は激減し、一般に数種のものしか実用されていないのが現状である。

これは、それらの分析計が測定値の汎用性を重んずるあまり、公定分析法に準拠する方法を採用しているため、構造が複雑になり上記の要望にこたえられなくなったものと思われる。

演者らは、水処理装置の水質制御のための計測値は、その系の水質特性を示すものであればよいという観点から、生物的 wastewater 処理プロセスにおける基質負荷・停留量の測定や、放流水の監視のために、2、3の簡単な検出用電極システムを試作して実験してみた。これらの電極系はpH電極やDO電極を応用したものであるが、測定系の簡素化と検出端の汚染防止を配慮したものである。

### 1. ガラス電極によるCO<sub>2</sub>の計測と生物学的 wastewater 処理への適用

#### 1) 実験の概要

水中の炭酸ガスの飽和溶解量は、これと接する気体中の炭酸ガスの分圧によってきまり、水中の炭酸物質は、その液のpHによって存在状態が一定比率になることは、

よく知られていることである。このことを逆に考えれば、炭酸物質を含む溶液に炭酸ガスを含む気体を吹き込み、このときのpHを測定すれば、その気体中の炭酸ガス濃度を知ることができることになる。

一方、活性汚泥法のような生物学的 wastewater 処理の制御

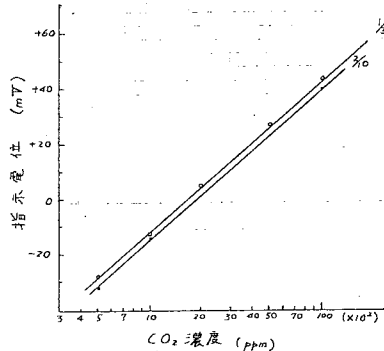


図-3 ガラス電極の指示電位-CO<sub>2</sub>濃度関係曲線(15°C)

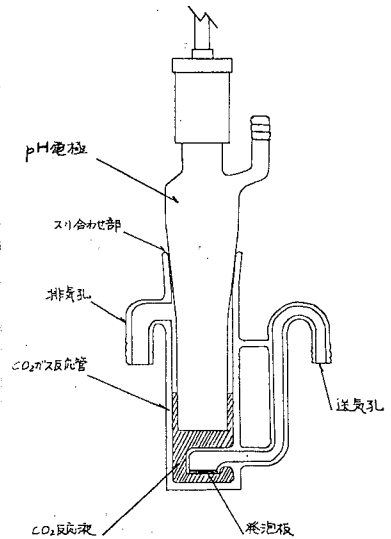


図-1 検出セルの構造

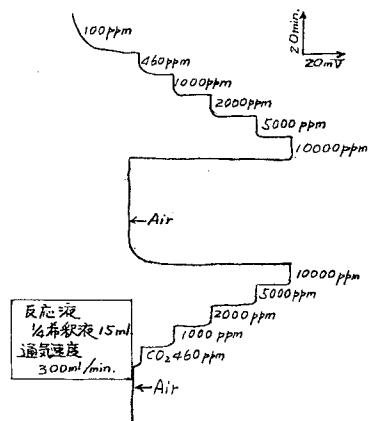


図-2 CO<sub>2</sub>電極の応答性と再現性

指標として、微生物の呼吸速度がしばしば論じられるが、炭酸ガスの発生量を測定することによっても、呼吸速度を知ることができ、曝気槽排ガス中の炭酸ガス濃度を連続測定し、これの基質負荷依存性や<sup>1)</sup>、曝気槽機能との関連などが調べられ<sup>2)</sup>、また、炭酸ガス発生速度曲線を解析して、活性汚泥の代謝モデルも提案されている<sup>3)</sup>。そこで上記のような原理にもとづくCO<sub>2</sub>計測用ガラス電極を試作して、その特性を調べ、活性汚泥処理装置の曝気槽排ガスを連続測定してみた。

### 2) CO<sub>2</sub>計測用ガラス電極の構造とその特性

図-1に、ガラス電極によるCO<sub>2</sub>検出セルの構造を示す。CO<sub>2</sub>を含む気体を吹き込む反応液には、緩衝液を混合したNaHCO<sub>3</sub>溶液を用いるが、この濃度によって検出感度や応答時間が変わるので、測定範囲に応じて決定することが望ましい。

図-2に、反応液として0.005M NaHCO<sub>3</sub>溶液を用い、300ml/minで通気したときの、低濃度域におけるCO<sub>2</sub>の濃度変化に対する応答性と、その安定性を示すが、指示は安定しており、曝気槽排ガス中のCO<sub>2</sub>の測定に対しては、実用上何等问题もないものと思われる。図-3に、これよりえられた指示電位とCO<sub>2</sub>濃度を示す。いわゆる検量線であるが、半対数紙上で良好な直線関係を示している。この場合、長時間通気していると反応液の濃度変化が起るためか、指示電位が若干ずれるようであり、1回/10日程度の校正が必要であった。

測定気体中に、水中で溶解してpHに影響をあたえるガスが混入すると、原理上すべて妨害成分になると考えられるが、活性炭吸着管(ヤシガラ炭10g充填)と、硫酸酸性飽和CuSO<sub>4</sub>溶液吸収管(pH1、30ml封入)を、検出セルと直列に連結することにより、1%程度のH<sub>2</sub>SやNH<sub>3</sub>を含む気体を通気しても、指示値に何等影響がないことが確認された。これらを約1000ppm混入した校正用標準ガスによって示された指示電位は、混入しない標準ガスのものと大略一致した。しかし、活性炭層の吸着平衡の遅れのため応答は若干遅くなり、指示値の安定性も悪くなる傾向を示した。

### 3) 活性汚泥処理装置への適用

図-4は、都下のある住宅団地に設置されてある小型下水処理場の、実際の曝気槽の出口におけるCO<sub>2</sub>発生速度の経時変化を示すものである。曝気槽は鉄筋コンクリート製で、4m(W)×9m(L)×4m(田)のものが2槽直列に設置されてあるので、下水は曝気槽入口で返送汚泥と混合され、押し出し流れて汚水塊として流下すると考えられる。したがって、曝気槽出口におけCO<sub>2</sub>発生速度は、相当緩和された形になるが、ある時間遅れで、流入下水の負荷変動に対応したものとなると思われ、その傾向が明瞭に示された。

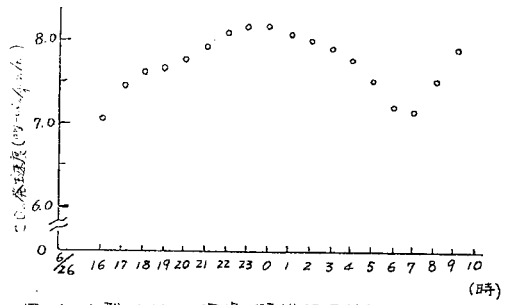


図-4 小型下水処理場(活性汚泥法)におけるCO<sub>2</sub>発生速度の経時変化

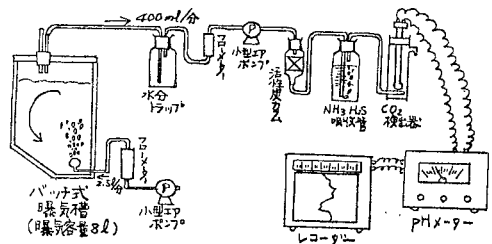


図-5 バッチ実験におけるCO<sub>2</sub>計測のフロー

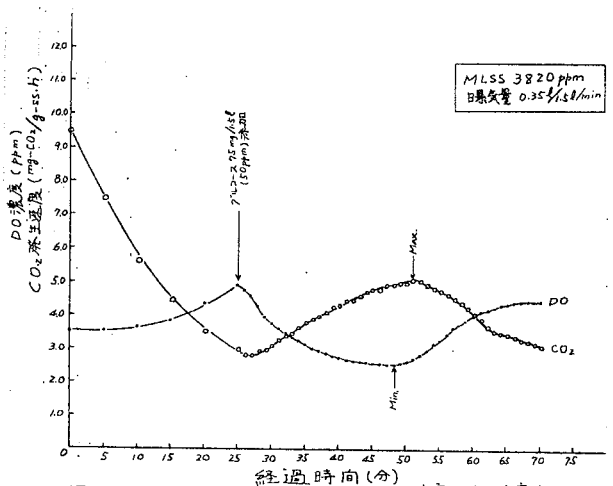


図-6 洗浄汚泥のCO<sub>2</sub>発生速度とDO濃度の経時変化

図-5は、基質負荷とCO<sub>2</sub>発生速度との関係を、より定量的に把握するために使用した、バッチ実験におけるCO<sub>2</sub>計測のフローであるが、これより、図-6に示すように、CO<sub>2</sub>発生速度は基質の添加に敏感に反応し、曝気槽中のDO濃度ともよく対応することが確かめられた。

## 2. 微生物センサーによるBOD関連量測定システム

### 1) 実験の概要

近時、生体触媒すなわち酵素を固定化する技術の進展に伴い、これの工業生産プロセスや計測などへの適用がいろいろ研究されている<sup>4)5)</sup>。東工大鈴木教授らは、微生物を複合酵素系と考へ、これらを固定化し電気化学的センサーと組合わせて、各種の生物電気化学センサーを開発しており、発酵プロセスへの応用が検討されている<sup>6)</sup>。ここでは、その呼吸測定型微生物センサーを用いたBOD関連量の測定システムについて述べる。

呼吸測定型微生物センサーとは、生菌体を固定した膜と溶存酸素電極とを組合せたもので、演者らは、活性汚泥から濃縮した微生物フロックをコラーゲン膜中に固定化し、これを溶存酸素電極のテフロン膜上に装着して用いた。

### 2) 測定システムの構成

予備実験の結果、上記微生物センサー（ここではBODセンサー）からえられる電流は、溶存酸素飽和の水溶液に挿入すると、10分以内に定常電流値を示し、基質（BOD源）添加後急速に減少し、

3～5後に一定値を示すことがわかった。また、図-7に示すように、基質濃度に対する対応は濃度の低いところのものの方が、感度もよく直線性も良好であり、pHや温度の影響は、中性および常温付近ではあまりないようであった。

そこで、図-8に示すようなシステムの測定機器を試作した。これの測定シーケンスは、測定セルの洗浄—排出—洗浄—排出—清水注入—水位定量—攪拌開始—水位保持—試料注入—水位保持—測定—排出の順序でなされ、1サイクルに15分を要し、この間隔で自動測定されるようになっている。ここで、この測定システムの特徴をみると

BODセンサーの特性を生かし測定セルの汚染防止のため、試料溶液を約40倍に希釈して測定していることと、各測定毎にブランク値（ベースライン、固定化

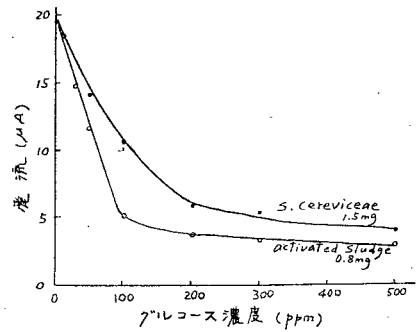


図-7 基質濃度とBODセンサーの電流値との関係

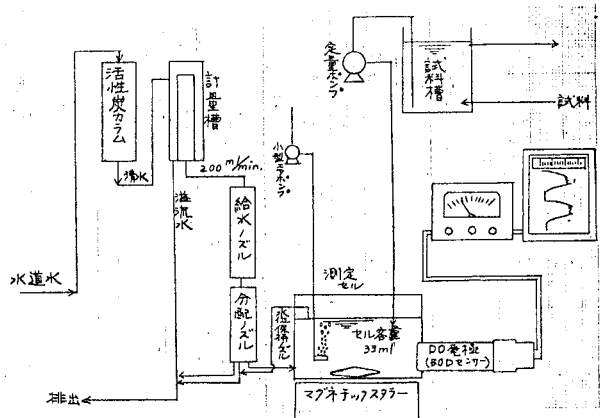


図-8 BODセンサーを用いたBOD関連量測定システム

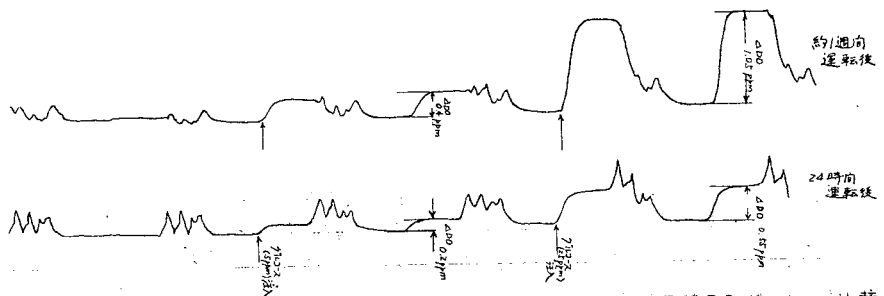


図-9 BODセンサーの24時間連続運転後の応答と約1週間連続運転後のものとの比較

微生物の自己呼吸値)を求め、これに試料を添加して生ずる電流値の変化から、BOD関連量を測定していることである。

### 3) 連続運転の結果と考察

このBODセンサーにおいては、微生物はコーラゲン膜に固定されているとはいえ、生きていることからこそ基質の添加によって呼吸活性が高まるのであるから、当然、長時間連続的に使用すると微生物の増殖に伴う問題が生じてくる。

図-9に、試料として0.5%のグルコース溶液を用い、24時間運転後のものと約1週間運転後の応答性を示す。この図において明らかであるように、125ppm程度の栄養源濃度で膜中の微生物は増殖し、数日で約2倍の応答を示すようになり、ベースラインもわずかではあるが徐々に上昇するようであった。したがって、正確な測定を行うためには、毎日感度の調節が必要であることがわかった。図-10は、微生物膜を装着して12日間連続運転後、測定値を酸素濃度変化として表わしたときの、測定セル中のグルコース濃度との関係を示すものであるが、低濃度域においては十分検量できるものと思われる。

しかしながら、この検量関係は添加する各基質によって異なり、図-11に示すように、膜中に滲透、資化されやすい比較的低分子の有機物であるほど、感度は高くなるようであった。したがって、このようなBODセンサーにて基質濃度を測定する場合には、各測定系において、予めこの測定値と従来法におけるBOD値との関係を調べておく必要があると思われる。また、このセンサーにおける欠点に、微生物固定化膜の機械的強度が足りないことがあげられ、製膜が非常にうまく行われた場合でも、その使用耐用期間はせいぜい2週間が限度であり、大半のものは、測定時の水温が高くなったこともあって、約1週間で測定値が不安定になった。この問題は、その後セルロース系合成メンブレン(メンブレンフィルター)に、微生物を吸着捕捉させて用いることにより解決した。

しかしながら、固定化微生物の増殖により測定値が日を追って変わってくることや、基質の種類によって応答が極端に異なることから、BODの連続計測にこのBODセンサーを用いるには、もう一工夫必要のように思われる。

### 文献

- 1) 野北、久家、渡辺：第12回下水道研究発表会講演集，P168(1975)
- 2) 高見沢、伊藤、本多：昭和52年度日本醸酵工学会大会講演要旨集，P193(1977)
- 3) 野北、渡辺：下水道協会誌，14，[161]，37(1977)
- 4) たとえば高崎洋三：化学と工業，28[12]，64(1975)
- 5) たとえば鈴木、相沢：膜，4[1]，37(1979)
- 6) 鈴木、軽部：醸酵工学，58，[4]，209(1980)

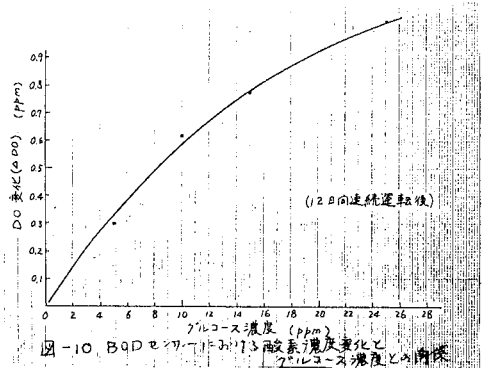


図-10 BODセンサーにおける酸素濃度変化とグルコース濃度との関係

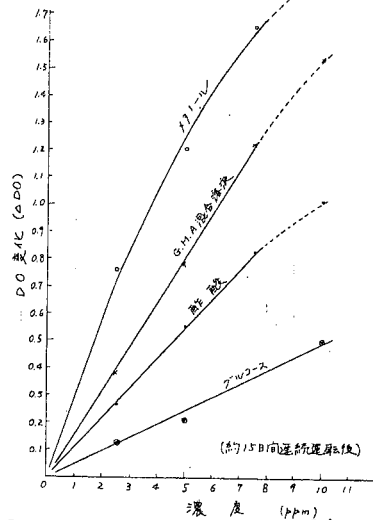


図-11 BODセンサーにおける酸素濃度変化と各基質濃度との関係