

# 下水処理場に流入する有機酸のオンライン自動測定装置の開発 および試作機による実証実験

Development of an Online Autoanalyzer for Organic Acids in Influent of Wastewater  
Treatment Plant and Verification Experiments of the Prototype Autoanalyzer

北 奥 清 行<sup>\*1</sup>  
KITAOKU Kiyoyuki

吉 田 俊 雄<sup>\*1</sup>  
YOSHIDA Toshio

青 山 佳 司<sup>\*1</sup>  
AOYAMA Yoshiji

下水の生物学的りん除去プロセスは、降雨があると不安定となり、処理水質が悪化するといった問題がある。この原因は、微生物の栄養源である下水中の有機物が、降雨によって希釈されるためと考えられている。さらに、最近の研究では、有機物の中でも有機酸がりん除去に影響を及ぼしていることが明らかになってきた。そこで当社は、下水処理場に流入する有機酸の挙動を連続で把握することを目的に、有機酸オンライン自動測定装置の開発を行った。開発に当たっては、イオンクロマトグラフを用いたハードセンサ方式と、処理場で使われる汎用計器から統計的に酢酸濃度を推定するソフトセンサ方式の2つのアプローチから行った。さらに、ハードセンサの試作機を用いて実処理施設における実証実験を行い、酢酸濃度が20 mg/l 以下ではりん除去効果が減少することが判った。

A biological phosphorus removal process in wastewater treatment becomes unstable due to rainfall, which is a problem as this deteriorates effluent water quality. This is because it is considered that rainfall-induced dilution of organic compounds serving as sources of nutrition for microorganisms causes malnutrition to them. Moreover, recent researches and studies have revealed that organic acids in organic compounds affect particularly the phosphorus removal process. In order to observe continuously the precise concentration changes of the organic acids in influent of wastewater treatment plant (WWTP), we have developed an online autoanalyzer for organic acids with two approaches: "hardware sensor" using an ion chromatography system and "software sensor" statistically estimating acetic acid concentration by means of versatile sensors in WWTP. We have conducted verification experiments of the online autoanalyzer in real plants using the prototype hardware sensor, and confirmed that the efficiency of the biological phosphorus removal process decreased in the acetic acid concentration of 20 mg/l or less.

## 1. はじめに

近年、水環境や水質保全に対して、下水道に求められる役割がますます重要になっている。下水道に求められる役割の一つに、閉鎖性水域における富栄養化の防止がある。この富栄養化を防止するためには、閉鎖性水域に流入する窒素・りんをこれまで以上に削減しなければならない。このため、下水処理場では従来の処理方法に比べ、より窒素・りんを除去可能な高度処理の導入を進めている<sup>(1)</sup>。

下水の高度処理には、除去対象に応じて様々なプロセスがある。富栄養化の原因であるりんについて見ると、処理プロセスには化学的りん除去プロセスと生物学的

りん除去プロセスとがある。化学的りん除去プロセスは、PACなどの凝集剤を用いて、溶解しているりん酸を凝集沈殿させるもので、確実なりん除去が可能である。しかし、薬品コストや余剰汚泥の増加といった短所も併せ持っている。一方、生物学的りん除去プロセスは嫌気タンクと好気タンクから成り、活性汚泥中の「りん蓄積細菌」と呼ばれる微生物の働きによって、りんを除去する方法である。従来の活性汚泥法に比べ、りん除去性能が格段に高く、薬品コストが不要といった長所がある。しかしながら、生物学的りん除去は、降雨があると不安定になり、処理水質が悪化するといった問題が生じる。この原因は、微生物の栄養源である下水中の有機物が、降雨によって希釈されるためと考えられている。さらに、最近の研究では、下水中の酢酸を代表物質とする有機酸がりん除去に対して重要な役割を果たしていることが、

<sup>\*1</sup> 環境システム営業本部 企画・技術部

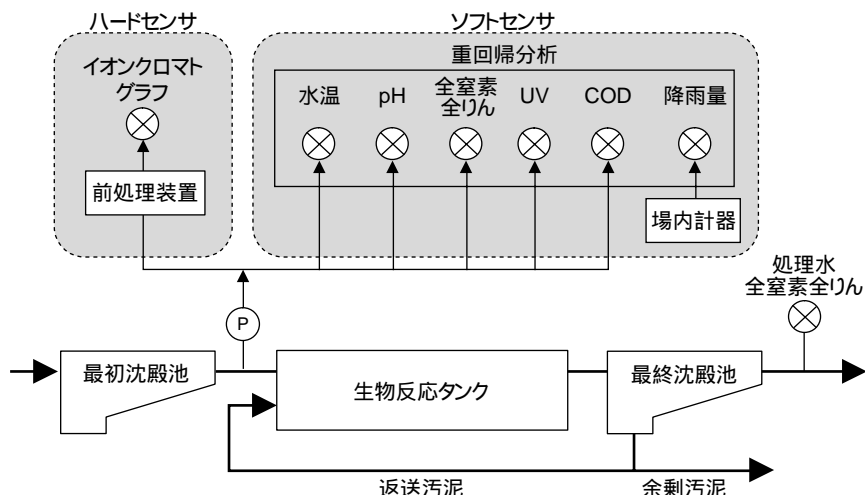


図1 実験装置の概略フロー

明らかになってきた。

これまで、有機酸とりん除去悪化の関係調査は、有機酸の手分析で行われてきた。有機酸の手分析は、試料の保存が難しく、分析操作も煩雑である。このため、実処理施設において、より詳細な調査を実施するには、有機酸を連続で測定する装置の開発が望まれていた。そこで当社は、下水処理場に流入する有機酸の挙動の把握を目的に、有機酸オンライン自動測定装置の開発を行った。また、この試作機を用いて、実処理施設における実証実験を行うと共に、有機酸測定の有効性について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 自動測定装置の開発

本装置の開発は、東京都下水道局と当社による「ノウハウ+フィールド提供型共同研究」の一環として実施したものである。実施期間は平成13年4月～平成15年3月の2カ年で、都内の合流式下水処理場において、装置の実証実験を実施した。平成13年度は、イオンクロマトグラフを用いて有機酸の自動測定装置を試作し、基本性能試験と連続測定試験を実施した。このイオンクロマトグラフを用いた有機酸自動測定装置を、以下「ハードセンサ」と呼ぶ。平成14年度は、ハードセンサに加え、有機酸の簡易な測定方法の一つとして、処理場で汎用的に使われる計器の測定値から統計的に有機酸の濃度を推定する手法について調査を行った。この有機酸の推定手法を、以下「ソフトセンサ」と呼ぶ。図1に、実験装置の概略フローを示す。サンプルは、反応タンクの流入水である。

### 2.2 ハードセンサ

ハードセンサは、サンプル前処理装置に有機酸測定の一般的な機器であるイオンクロマトグラフを組み合わせ、

測定精度の高い装置の開発を目指した。イオンクロマトグラフにはノンプレッサ方式を用い、分析カラムにはイオン排除カラムを2重化して用いた。ハードセンサの測定周期は1時間に1回で、有機酸の測定成分は酢酸とプロピオン酸の2成分とした。

### 2.3 ソフトセンサ

ソフトセンサは、処理場で汎用的に使われる計器の測定値から、簡易に有機酸濃度を推定する方式である。この推定手法には重回帰分析を用いた。重回帰分析の説明変数は、反応タンク流入水の水温、pH、全窒素、全りん、UV、COD、降雨量を候補とし、目的変数は有機酸の実測値を用いた。これらの説明変数と目的変数から重回帰分析を行い、有機酸の濃度を推定するモデル式を導いた。この有機酸の濃度を推定するモデル式は、ハードセンサによる実測値と比較して推定精度を検証した。

## 3. 実証実験結果

### 3.1 ハードセンサ

開発したハードセンサを用いて、実処理施設における

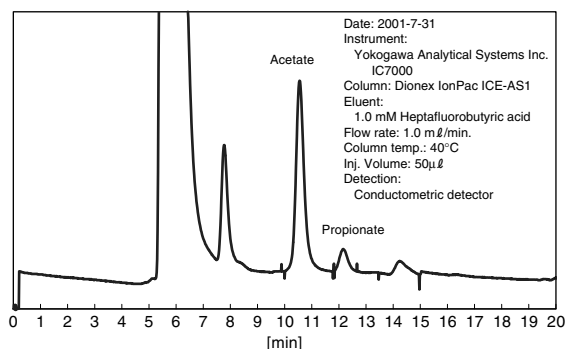


図2 反応タンク流入水のクロマトグラム

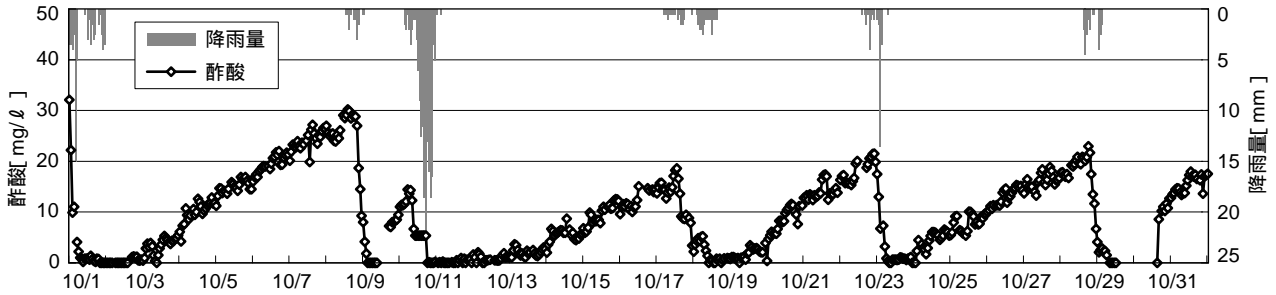


図3 A処理場におけるハードセンサの連続測定結果

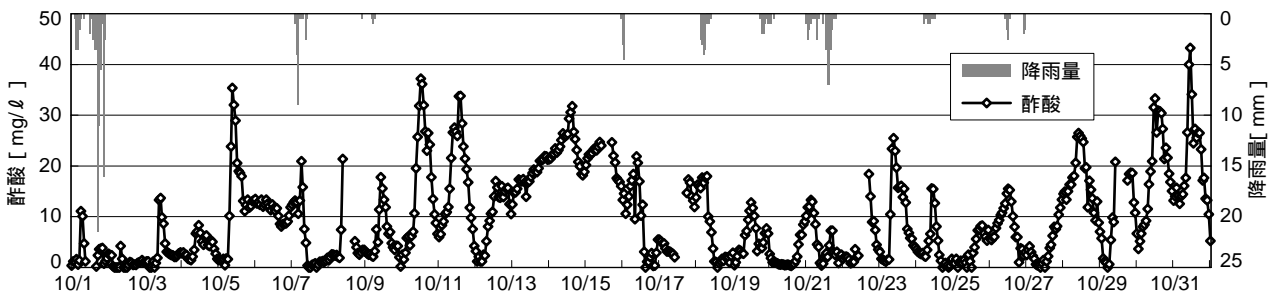


図4 B処理場におけるハードセンサの連続測定結果

サンプルの測定を行った。図2は、反応タンク流入水のクロマトグラムである。図に示されているように、酢酸、プロピオン酸の良好なピークが得られた。また、実処理施設における連続測定試験では、測定精度5%以内の測定を行うことができ、ハードセンサの長期安定性が実証された。また、最もメンテナンス頻度が多いと予想された前処理装置のフィルタ交換も、2週間に1度実施すれば、十分なる過流量を安定して確保することができた。

図3、4は、連続測定試験の結果である。有機酸の主成分である酢酸と降雨量を図示した。図3は、処理区域に家庭汚水の多いA処理場の結果である。降雨時は濃度がゼロまで低下し、降雨後は濃度が徐々に上昇した<sup>(2)</sup>。図4は、処理区域に工場が多く、伏越しを持つB処理場の結果である。降雨時および降雨後に濃度が低い傾向はA処理場と同じであるが、日内変動については異なり、変動が大きいことがわかる<sup>(3)</sup>。

このように、従来のコンポジットサンプルやスポットサンプルの手分析では明らかにできなかった有機酸の詳細な挙動を、ハードセンサによって把握することが可能となった。

### 3.2 ソフトセンサ

ソフトセンサに用いたパラメータは、重回帰分析の結果から、反応タンク流入水の全窒素、水温、pH、降雨影響指数とした。ここで、降雨影響指数は、降り始めからの積算降雨量を対数変換し、係数を乗じた変数で、降雨後は一定速度で減少させるものとした。この降雨影響指数を導入した理由は次の通りである。ハードセンサの連続測定試験の結果からもわかるように、降雨は流入する有機酸の濃度に大きな影響を与えている。しかし、時間降雨量をそのまま説明変数とした場合、降雨時は適切に説明することができても、降雨後の影響を適切に説明す

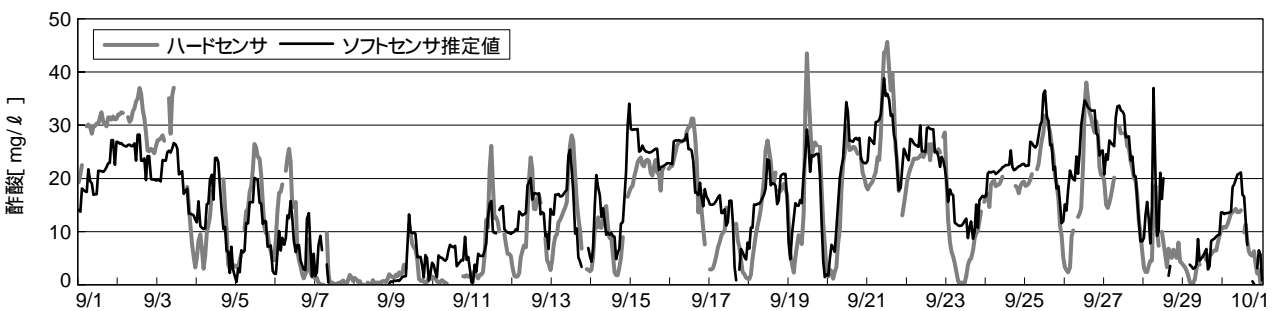


図5 ソフトセンサの推定結果

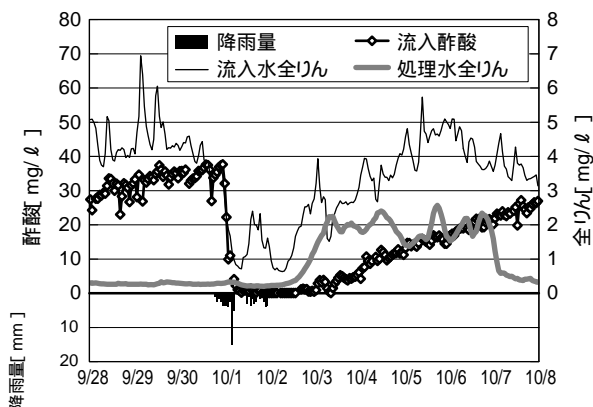


図6 時間降雨量，流入水酢酸，流入水全りん，および処理水全りんの経時変化

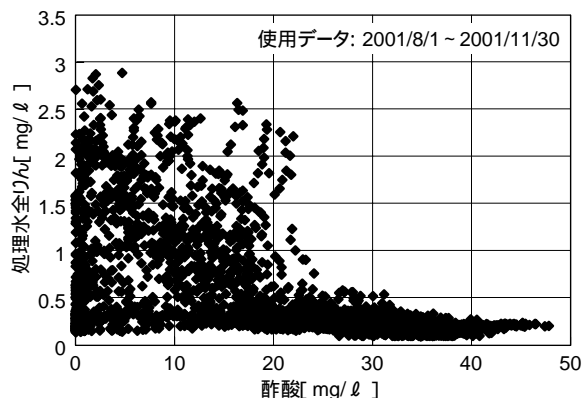


図7 流入水酢酸と処理水全りんの関係

ることができない。そのため、新たに降雨影響指数という概念を導入した。

これらのパラメータをモデル式に入力して、毎時の酢酸濃度を算出した結果を、図5に示す。重回帰モデルによるソフトセンサの推定値は、ハードセンサによる酢酸の実測値によく一致し、流入する酢酸の変動が大きい場合であっても精度良く推定することが可能であった<sup>(4)</sup>。

以上のように、流入する有機酸の濃度を連続で自動測定する装置として、精度を重視したハードセンサ、簡易な導入を目的としたソフトセンサ、共に当初の目的を達成する開発を行うことができた。なお、ハードセンサとソフトセンサはコンセプトが全く異なり、測定精度や維持管理性等、実際の施設に応じて柔軟な適用が可能である。

#### 4. 有機酸測定の有効性の確認

有機酸自動測定装置の実証実験によって、精度および長期安定性はいずれも良好であることが確認できた。そこで、次に実処理施設の連続測定試験の結果を用いて、有機酸がりん除去に及ぼす影響について検討を行った。

図6は、処理水全りんの規制値が3 mg/l の上述A処理場の測定結果である。図に降雨量、ハードセンサによる反応タンク流入水酢酸の実測値、反応タンク流入水全りん、および最終沈殿池出口の処理水全りんにおける10日間の経時変化を示す。9月30日の遅くから降雨が始まり、10月1日の終わりまで断続的に降雨があった。降雨時は、酢酸、流入水全りん共に、濃度が大きく低下した。一方、降雨後の酢酸、流入水全りん、処理水全りんの挙動は異なっていた。降雨後の10月2日に、処理水全りんが悪化し、1 mg/l を超える日が4日間続いた。また、流入水全りんは、降雨後すぐに濃度が急上昇した。しかし、酢酸の濃度は、流入全りに比べると緩やかに上昇した。さらに降雨後のりん除去性能は、酢酸の濃度が低い時に悪化する傾向となった。このことを確認するために、8月1日から11月30日における流入水酢酸と処理水

全りんの毎時データの関係を、図7に示す。ここで、流入水酢酸と処理水全りんは同一時刻のデータである。調査対象処理場では、酢酸がおよそ20 mg/l 以下の場合に、りん除去性能の悪化が認められた。このことは、有機酸濃度の測定が、りん除去性能の良否を判断する上で、1つの指標として有効であることを示唆している。

#### 5. おわりに

ハードセンサ方式、ソフトセンサ方式という2つのアプローチによる有機酸のオンライン自動測定装置を開発し、いずれも当初の目的を達することができた。さらに、有機酸測定の有効性の確認では、調査対象処理場において、酢酸がおよそ20 mg/l 以下の場合に、りん除去性能の悪化が認められ、有機酸の測定がりん除去性能の判断に有効であることが示唆された。

今後は、有機酸のオンライン測定から得られた情報を基に、りん除去性能を予測するツールなどに適用する予定である。

最後に、本共同研究を行うに当たって、東京都下水道局の皆様にも多くの助言を頂いている。ここに深く感謝の意を表す。

#### 参考文献

- (1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部ホームページ  
<http://www.mlit.go.jp/crd/city/sewage/>
- (2) 佐久間真理子 他, “合流式下水処理場のりん除去に及ぼす流入有機酸濃度の影響”, 第39回下水道研究発表会講演集, 2002, p. 644-646
- (3) 海老澤雅美 他, “合流式下水処理場における有機酸濃度の挙動とりん除去への影響”, 第40回下水道研究発表会講演集, 2003, p. 736-738
- (4) 海老澤雅美 他, “ソフトウェアセンサによる流入下水中の酢酸濃度の推定”, 第40回下水道研究発表会講演集, 2003, p. 1111-1113