

廃水処理プラントにおけるオンサイト水質モニタリング技術

On-site Water Quality Monitoring Technology in a Wastewater Treatment Plant

宮田 純 MIYATA Jun JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 水システム研究部 課長
(現 JFE 技研 アクア・バイオ・ケミカル研究部 主任研究員(課長))
中原 啓介 NAKAHARA Keisuke JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 水システム研究部 部長
(現 JFE 技研 アクア・バイオ・ケミカル研究部長)

要旨

JFE エンジニアリングでは、廃水処理施設の運転管理技術の一つとして、有機性汚濁負荷量のモニタリング技術の開発を行っている。非接触型のオンサイトモニタリング装置の開発にあたり、廃水に 270 ~ 280 nm の波長の紫外線を照射した時に、廃水中の溶解性有機物量に応じて、340 nm 付近の蛍光が検出されることを見出した。この特性を利用した試作機を作製し、実施設における実証試験を通して実用性が確認できた。

Abstract:

JFE Engineering has been developing monitoring technology of the organic pollution load of wastewater as one of operation management technologies. During the development of noncontact on-site monitoring equipment, fluorescence of 340 nm wavelength was detected corresponding to the amount of soluble organic matters when the ultraviolet rays of 270-280 nm wavelength were irradiated at wastewater. A prototype was developed utilizing this characteristic and its actual plant test was performed by demonstrating potential applications.

1. はじめに

近年、環境に対する関心が高まる中、事業所などから排出される排水の質的な規制が厳しくなるとともに、その遵守が事業所の責務として認識されるようになってきている。しかし、廃水処理施設において処理を強化することは、一般的には運転コストの増大につながるため、運転管理の合理化が望まれる。

廃水処理施設における合理的な運転とは、最小限の運転コストで、要求される処理水質を安定的に維持する運転であると考えられる。このためには、(1) 処理すべき汚濁負荷を的確に把握し、必要となる動力や薬剤を必要最小限に制御する方法(フィードフォワード制御)、(2) 処理結果である処理水質を監視することにより、要求される水質を維持できなかった場合に動力や薬剤の投入量を増加させる(フィードバック制御)などの制御技術が有効となる。

現在、廃水処理施設での運転制御としては、処理水質をイオンセンサーやバッチ式の水質測定装置などでモニタリングし、目標水質を超えた場合に凝集剤などを投入する方法や曝気タンクの溶存酸素濃度(DO)をセンサーでモニ

タリングし、一定濃度以下にならないように送気風量を増減させる DO 制御が実用化されている。しかし、処理水質をモニタリングし、目標水質を超えた場合に運転条件を変更するフィードバック制御では、変更する運転条件は処理状況の改善に対して即効性があることが求められる。このため、処理水への薬剤の投入など使用方法は限られることになる。

水質のモニタリング装置としては、電極センサーなどを用いるものや、ポンプなどで試料水を揚水して、フローセルに通しながら吸光強度を測定するものなどがある。しかし、これまでの装置は接触型であり、メンテナンスが煩雑になるため、必要最小限の利用に止められてきた。特に、処理前の廃水を対象として接触型の装置を用いると、短時間の間に接触部に生物膜が形成し、正しい水質をモニタリングすることができなくなり、実用化されることはほとんどなかった。

分子に光を照射すると、光を吸収した後そのエネルギーを光として放出することがある。この放出される光を蛍光とよび、蛍光のスペクトルと強度を測定することにより、分子の性質と濃度を調べることができる。レーザー光などの光を水試料に照射した時に出てくる蛍光を分析して、蛍

光強度と水中の有機物濃度との関係から、水中の有機物濃度の評価を行う試みがいくつか報告されている^{1,2)}。筆者らは、この蛍光分析法を廃水処理プラントの運転管理のためのモニタリング技術として活用するため、蛍光分光光度計を用いた基礎的な試験により、有機物濃度をモニタリングするのに適した波長域を把握した上で、非接触型のモニタリング装置を試作して、実際の下水処理場において、モニタリング試験を行った。本報告では、これらの試験を通じて得られた知見を述べる。

蛍光分析法の特徴としては、(1) 蛍光を出す分子種が比較的限られている、(2) 蛍光の強度は微弱であることが多い、(3) ゼロレベルに対する光量を測定するため、試料が低濃度であれば吸光分析法に比べて高感度の測定が可能、(4) 高濃度の試料では蛍光が再吸収される可能性があることなどが上げられる。

廃水中の汚濁物質で蛍光を発するものは限られるため、直接的に全汚濁物質量を測定することはできない。しかし、廃水処理プラントの運転管理に必要となる汚濁負荷の情報は有効数字1桁で十分であるため、廃水中の汚濁成分比率が一定であるような場合には、汚濁負荷のモニタリング技術となり得ると考えられる。

廃水中の浮遊性固形汚濁物質は、蛍光より強度が強いレイリー散乱光やラマン散乱光を測定することにより、モニタリングすることができることは、宗宮らにより報告^{3,4)}されている。筆者らも、固形物性有機物負荷はレイリー散乱光強度を測定することでモニタリングした。しかし、廃水処理施設の運転管理を行うことを目的とした場合、短時間で酸化分解される溶解性有機物負荷をモニタリングすることが重要となるが、浮遊性固形物が多い場合、浮遊性固形物のレイリー散乱光強度が強く、溶解性の有機物濃度のモニタリングは困難となる。このため、微弱ではあるものの蛍光強度を用いてモニタリングすることとした。

なお、本報告では廃水として都市下水を対象とした試験を行っているが、技術の適用対象としては、有機性の工場廃水や都市下水の処理プラントにおける、流入汚濁負荷および処理水濃度のモニタリングを考えている。

2. 基礎試験

2.1 試験方法

都市下水処理施設における流入汚濁負荷をモニタリングの対象として、流入下水に光を照射した時に発する蛍光強度を検出する。はじめに蛍光分光光度計を用いて、試料下水中の有機物濃度と蛍光強度の関係を確認することにより、有機物濃度をモニタリングするのに適した波長域の把握を行った。

試験に使用した蛍光分光光度計は、(株)島津製作所社製蛍光分光光度計 RF-1500 である。試験対象試料は、都市下

水の下水処理場最初沈殿池越流水(生物処理タンク流入水)の無処理サンプル(全サンプル)と、5Cろ紙でろ過処理後のろ液サンプル(溶解性サンプル)である。水質分析は下水試験方法⁵⁾に準拠した。5月11日～7月21日の期間のサンプルを採取して、試験に供した。なお、試料を採取した処理施設は、雨水と廃水を同一の管渠系統で排除する方式である合流式下水道の下水処理施設であり、降雨時には多量の雨水が流入する施設である。

2.2 試験結果

基礎試験を行うために、5～7月の期間で11サンプルを採水して、データの取得を行った。水質分析項目としては、有機性汚濁物質濃度の指標である、化学的酸素要求量(CODcr)および生物学的酸素要求量(BOD)、および浮遊性固形物濃度(SS)を測定した。試料の水質分析結果をFig. 1に示す。固形性のCODcr(あるいはBOD)濃度の値は、全CODcr(あるいは全BOD)濃度の値から溶解性CODcr(あるいはBOD)濃度の値を差し引いて求めた。

試料水は合流式の下水道処理施設の流入下水であるため、全有機物(CODcrおよびBOD)濃度は期間中で大きな変動が見られた。全CODcr濃度は、最大値1200mg/l、最小値160mg/lであり、全BOD濃度は、最大値420mg/l、最小値72mg/lであった。浮遊性固形物濃度(SS)も、最大値590mg/l、最小値40mg/lと試料により大きな違いが見られた。

蛍光分光光度計を用いた試料下水の蛍光強度測定結果の一例(6月30日のサンプル)をFig. 2および3に示す。

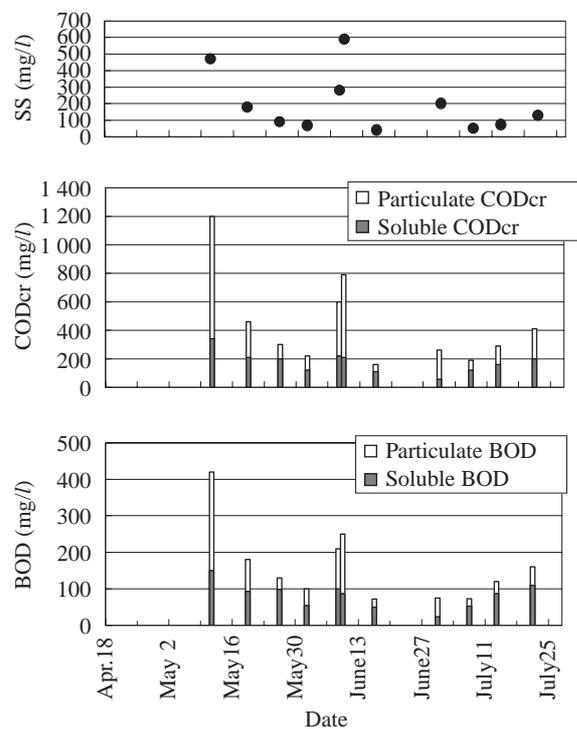


Fig. 1 Sample water quality with which the basic examination was presented

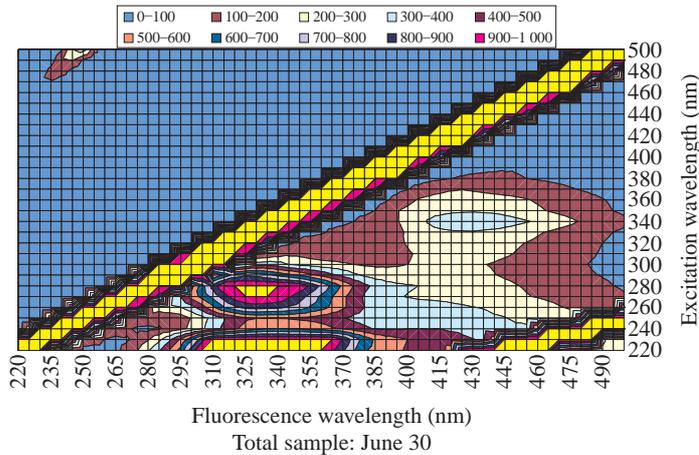


Fig. 2 The result of having measured the fluorescence intensity of sample wastewater

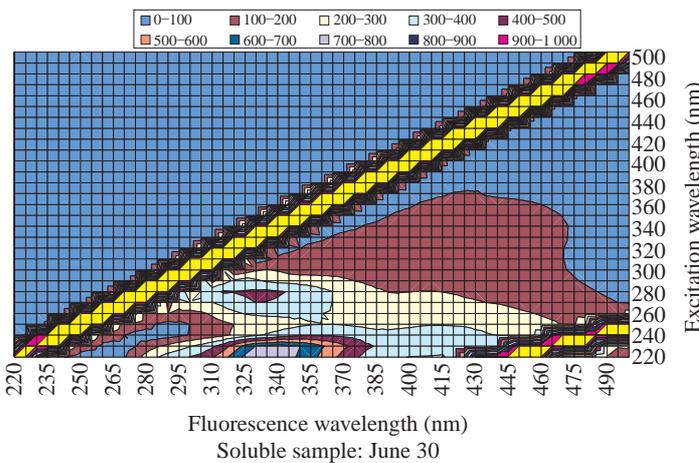


Fig. 3 The result of having measured the fluorescence intensity of sample wastewater (Soluble sample)

Fig. 2は採取したままの全サンプルの測定結果で、Fig. 3はろ紙によりろ過を行った溶解性サンプルの測定結果である。照射した励起光の波長を縦軸、検出された散乱光の波長を横軸に取り、散乱光強度を表示している。

Fig. 2で示した全サンプル（浮遊性固形物が多量に含まれる試料）の測定では、乱反射が起こり透過光量が少なくなるため、蛍光を含む散乱光強度が全体的に強くなっていると考えられる。しかし、Fig. 2および3ともに、270～280 nmの励起光で330 nm付近に蛍光が見られ、220～230 nmの励起光で300～380 nm付近の強い光が測定され、また励起光340 nmで430 nm付近に小さい強度の蛍光が測定されている。強度こそ異なるが類似した蛍光パターンであることが分かる。このことより、固形物性有機物に特有の蛍光は認められず、270～280 nmの光を照射して330 nm付近の蛍光強度を測定するか、220～230 nmの光を照射して300～380 nm付近の蛍光を測定することにより溶解性有機物濃度もしくは全有機物濃度がモニタリングできる可能性が示された。

これまで、有機物は一般的に200～350 nmの紫外線域

全般になだらかな光吸収を示すとされ、不飽和結合を持つ有機物が270～280 nmの波長の光を吸収すること、および有機物の一種であるフルボ酸類は340～360 nmの波長の光を吸収することも報告¹⁾されており、検出された蛍光を発生している物質は、下水中に多く含まれている有機物と推定できる。Fig. 2および3より、220～230 nm、270～280 nm、および、340 nm付近の波長の光が吸収された場合に、吸収されたエネルギーが蛍光として放出されることが分かる。

なお、Fig. 2および3において、水分子のラマン散乱光（励起光波長の約1.12倍の波長の光）が明確で無いのは、レイリー散乱光（励起光波長と同じ波長の光）の強度が強いため、分離できないだけである。

2.3 基礎試験結果のまとめ

220 nmあるいは270 nmの、励起光として考えられる波長領域は紫外線の領域であり、ガラスなどの吸収率が高く、必要な波長のみを取り出すためのフィルターなどに制限が生じる。特に波長の短い光を必要な強度で発生する装置は、コストが高くなることや必要電力が大きくなるため、実際のモニタリング装置での使用を考えて、波長の長い270 nmを用いることとした。

励起光波長270 nmの時の蛍光強度を、各サンプルにおいて測定し、有機物濃度との相関を調べた。Fig. 4に溶解性サンプルのCOD_{Cr}と蛍光強度の関係を示す。

図中の実線はプロットしたデータの1次回帰線を示して、若干弱いものの明確な相関があることが分かる。この関係が水質のモニタリングに用いることができるかを確認するために、回帰線を基準としたデータのばらつきを求めた。各測定点と回帰線との距離を測定誤差としたときの標準偏差を、以下の式により求めた。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

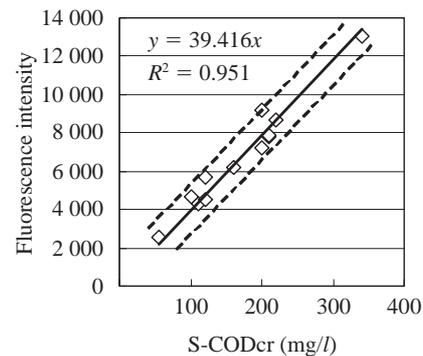


Fig. 4 Relationship between S-COD concentration and fluorescence intensity
[Excitation wavelength: 270 nm
Detection fluorescence wavelength: 335 nm]

ここで、 σ ：標準偏差

S_i ： i 番目のデータの S-CODcr 濃度 (mg/l)

\bar{S} ： i 番目のデータの蛍光強度の時に回帰線

より求まる S-CODcr 濃度 (mg/l)

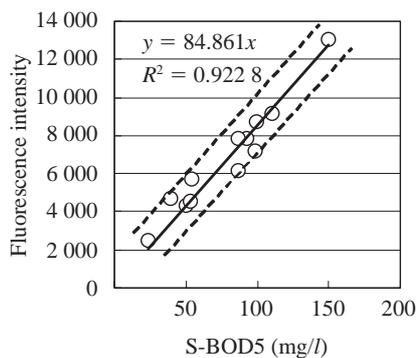
n ：サンプル数

励起波長 270 nm の時の蛍光強度と溶解性 CODcr 濃度の測定データでは、 σ が約 15 (mg/l) 程度であった。求めた標準偏差を用いて、本試験で得られたデータの誤差範囲を評価するために、Fig. 4 に $2 \times \sigma$ の範囲 (75% 信頼区間) を点線で示した。例として蛍光強度 8 000 が測定された場合、溶解性 CODcr 濃度は 173~233 mg/l と考えられる。正確な測定に用いるには十分な精度ではないが、廃水処理プラントの運転条件を変更するためのモニタリングとしては、十分な精度が得られると考えられる。

同様に、溶解性の BOD₅ 濃度と蛍光強度の関係を Fig. 5 に示す。都市下水においては CODcr 濃度と BOD₅ 濃度に相関関係があるため、BOD₅ 濃度と蛍光強度にも明確な相関関係が認められた。標準偏差 σ は 9.4 mg/l であり、例として蛍光強度 8 000 が想定された場合、BOD₅ は 75~113 mg/l と考えられる。

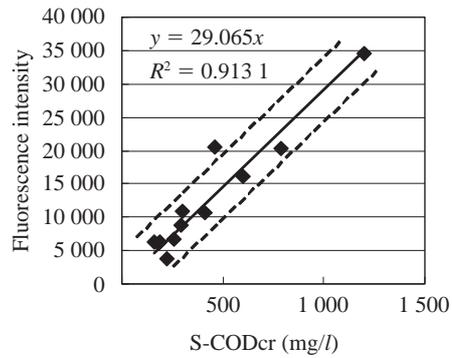
次に、ろ過処理をしていない全サンプルでの CODcr 濃度と蛍光強度の関係を Fig. 6 に示す。

浮遊性固形物を含む全 CODcr 濃度と蛍光強度の相関を見ると、溶解性サンプルのデータと比較してばらつきが大きくなっている。溶解性サンプルの解析と同様に、1 次回帰線より σ を求めると、93 mg/l であった。これは、溶解性サンプルの 6 倍程度であり、全 CODcr / 溶解性 CODcr の比率が 3 倍程度であることを考慮しても、データの測定誤差が大きくなっていると判断できる。測定誤差が大きくなるのは、固形物性有機物は蛍光を発しないためであると考えられる。なお、弱い相関が認められるのは、溶解性有機物濃度と固形物性有機物の比率が大きく変化していないためであると考えられる。参考として、横軸に浮遊性固形物 (SS) 濃度、縦軸に蛍光強度として Fig. 7 にプロットした。



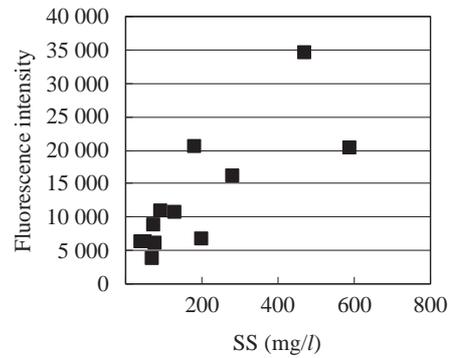
(Excitation wavelength: 270 nm
Detection fluorescence wavelength: 335 nm)

Fig. 5 Relationship between S-BOD₅ concentration and fluorescence intensity



(Excitation wavelength: 270 nm
Detection fluorescence wavelength: 335 nm)

Fig. 6 Relationship between T-CODcr concentration and fluorescence intensity



(Excitation wavelength: 270 nm
Detection fluorescence wavelength: 335 nm)

Fig. 7 Relationship between SS concentration and fluorescence intensity

浮遊性固形物 (SS) と蛍光強度にほとんど相関が認められず、固形物性有機物は別途レイリー散乱光強度より求めることとした。固形性有機物と溶解性有機物が混在している全サンプルの測定では、浮遊性固形物 (SS) が多くなるほど、乱反射が起こり蛍光を含む散乱光強度が全体的に強くなると思われるため、溶解性有機物をモニタリングする場合にも、別途求めた浮遊性固形物 (SS) 濃度により、照射光強度の補正を行う必要がある。

3. 下水処理施設における実証試験結果

3.1 試作装置の構成

廃水処理プラントの運転管理を目的とした、非接触型のオンサイトモニタリング装置の実証試験を、実施施設において実施した。

基礎試験の結果、溶解性有機物濃度をモニタリングするための条件として、励起波長 270~280 nm、検出すべき蛍光波長として 340 nm を得ている。この結果を基に、装置の設計・製作を行った。処理施設の構造に合わせて現場据付けを行う形式の装置とすることで、検出部を水中に水没させたりポンプを用いて試料 (試験水) を揚水したりする

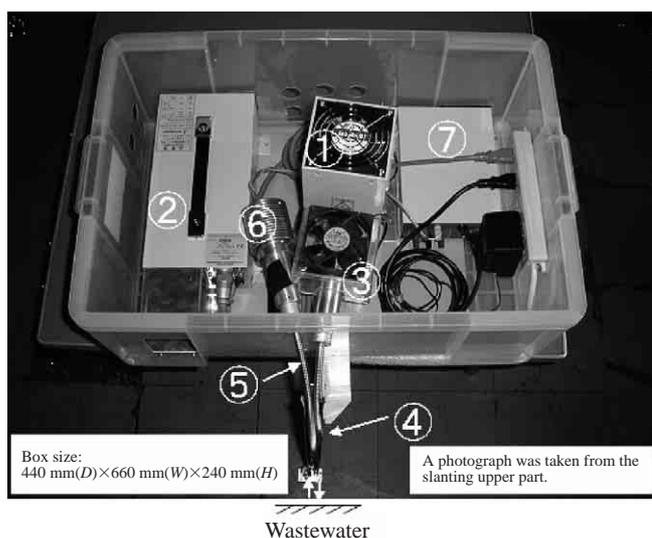


Photo 1 Examination equipment

必要がない、非接触型の装置を実現する。覆蓋されている流入水路の自由水面に紫外線を照射し、発生する散乱光を検出する構成とした。

製作した紫外線照射型散乱光検出装置を **Photo 1** に示す。キセノン水銀ランプ (①, ②) からの光を複数の干渉フィルター (③) を通し 280 nm の波長の光を選択的に照射する。ランプの熱除去に工夫を施している。280 nm の波長の光はバンドル型の光ファイバー (④) を介して廃水 (下水) に照射する。廃水からの散乱光は、もう一方のバンドル型光ファイバー (⑤) により検出部 (⑥, ⑦) へと導かれる。検出部では干渉フィルターにより特定の波長の光のみが検出される構成となっているが、フィルターを交換するだけで他の波長の光も検出可能であるため、廃水の種類に応じた対応が簡単にできる。センサーには高感度な光電子増倍管を用いた。その出力はデータロガーなどに記録されて、管理のためのデータとなる。装置全体が一つの筐体にまとめられており、携帯での移動が可能な形の装置としている。

試作装置は、紫外線を水面に照射し、水面から発生する散乱光を検出する装置であるため、照射強度を一定に保ち、また散乱光の強度を正確に検出するためには、光の照射部および検出部と水面の距離を一定に保つ必要がある。しかし、実施設の流入水路では流入水量が変わった場合、それにともない水面の高さが変化することになる。このため、光ファイバーを用いて照射部および検出部の高さを自由に变化させることができる構造とした。光ファイバーの先端は、照射角度調整機構を付加した照射・検出部を固定し、検出する散乱光の強度調節を行える構造としている。

3.2 試験結果

本試作装置を用いて 280 nm の波長の光を照射し、レイリー散乱光強度を測定することにより浮遊性固形物濃度を、

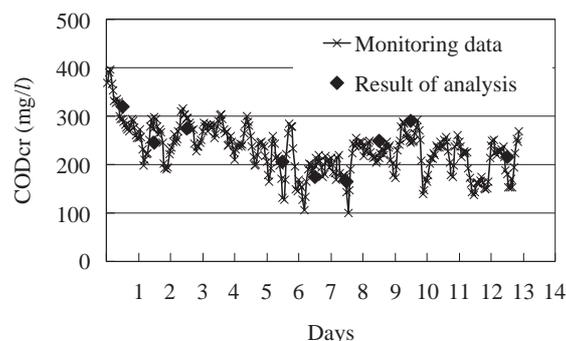


Fig. 8 The examination result in a real institution

また発生する蛍光強度を測定することにより溶解性有機物濃度を求めた。

約 2 週間行った試験の結果を **Fig. 8** に示す。水質分析結果を合わせて **Fig. 8** に示す。水質分析のためのサンプルは、連続モニタリングの結果と比較することを目的としたため、定時のスポットサンプルである。

期間中 CODcr 濃度の分析値は 165~320 mg/l 間で変化していたが、この傾向をおおむねモニタリングすることができた。個々のデータを見ると、無視できない誤差が生じているデータもあるものの、分析値との差分の平均値は 15.5 mg/l であり、十分運転管理のためのモニタリングに使用することが可能と考えられる。

4. おわりに

蛍光分析法を廃水処理プラントの運転管理のためのモニタリング技術として活用するため、蛍光分光光度計を用いた基礎的な試験を行い、非接触型のモニタリング装置を試作して、実際の下処理場においてモニタリング試験を行った。以下に得られた知見をまとめる。

- (1) 固形物性有機物に特有の蛍光は認められず、固形性有機物濃度はレイリー散乱光などで別途測定する必要がある。
- (2) 都市下水に 220~230 nm の波長あるいは 270~280 nm の波長の光を照射すると、300~380 nm あるいは 330 nm 付近に蛍光が見られる。
- (3) 都市下水に紫外線を照射して、その蛍光を測定することにより溶解性有機物濃度がモニタリングできる可能性が示された。
- (4) 試作試験装置により実施設において 2 週間の試験を行った結果、期間中の CODcr 濃度の変化傾向をおおむねモニタリングすることができた。

なお、装置の仕様検討、試作は、信州大学工学部情報工学科の齋藤保典教授にご協力をいただき、実施することができました。ここに記すとともに謝意を示します。

参考文献

- 1) 海賀信好ほか. 蛍光分析による水道水の評価. 水環境学会誌. vol. 22, no. 1, 1999, p. 54-60.
- 2) Ohmi, Yoichi. et al. Detection of organic chemical material using laser induced fluorescence. J. of Advanced Sci. vol. 12, no. 1, 2, 2000.
- 3) 宗宮功ほか. 散乱スペクトル分析による水質測定. 水環境学会誌. vol. 18, no. 3, 1995, p. 191-198.
- 4) 宗宮功ほか. 散乱スペクトル分析による水質の連続測定. 水環境学会誌. vol. 19, no. 1, 1996, p. 47-55.
- 5) 日本下水道協会編. 下水試験方法—1997年版—.



宮田 純



中原 啓介