

酸・塩基滴定自動計測器による 汚泥消化タンクの状態監視

松永旭*、佐藤茂雄*、関根孝夫*、後藤浩之*

* (株)明電舎総合研究所
東京都品川区大崎2-1-17

概要

汚泥消化タンクを効率よく安定して運転管理するために管理指標となる揮発性有機酸、アンモニアや全無機炭素等を従来の手分析に代わり連続して測定できる自動計測器の開発が望まれていた。

酸・塩基滴定法(以下、滴定法と略称)は酸・塩基平衡理論に基づき、消化汚泥を一定のpHに調整するのに必要な酸・塩基量から有機酸やアンモニア濃度等消化タンクの運転制御に必要な物質濃度を算出するものであり、自動測定化が比較的容易で実現性が高い測定方法と考えられる。滴定法を原理とした自動計測器(消化タンクモニター)を試作し、各種濃度に調製した合成試料と実際の消化タンク汚泥を対象とした測定結果と調製濃度および従来法手分析値を比較した。滴定データの解析方法等の改良も行った結果、合成試料については揮発性有機酸、アンモニア、全無機炭素とも調製濃度に対して広い濃度範囲で良い直線性が得られた。また、実際の消化汚泥では全無機炭素については従来法分析値と良く一致したが、揮発性有機酸についてはばらつきが大きい結果となり、測定妨害因子の解明、対策が課題として残っている。

キーワード

汚泥消化タンク 揮発性有機酸 アンモニア 全無機炭素 酸・塩基滴定法
重回帰法 最適化処理 Simplex法

1. 緒言

良好な汚泥嫌気性消化を達成維持するために消化タンク内の状態変化を連続監視することにより消化タンクの機能異常を速やかに検出することは非常に有効な手段である。消化機能の異常は、まずガス発生速度の低下や有機酸濃度の上昇でとらえられる。また、遊離アンモニア濃度が上昇するとメタン菌の活性が低下することが知られている。しかし、消化汚泥の有機酸やアンモニアは従来の測定方法では分析頻度を高くすることは困難であり、過負荷・未消化等の消化機能の初期異常を見逃してしまうことがある。よって、消化の異常をより早期に検知して機能回復までの期間を短縮するために、有機酸、アンモニア等を連続して測定できる自動計測器の開発が必要である。

酸・塩基滴定法(滴定法)は酸・塩基平衡理論に基づき、消化汚泥を一定のpHに調整するのに必要な酸・塩基量から統計解析により、有機酸、アンモニア、全無機炭素等の物質濃度を算出するものであり、自動測定化の実現性が高いと考えられている¹⁾。滴定法の原理に基づく測定器の試作へ向けて基礎実験を行い、滴定法の有効性が確認されたので²⁾、自動計測器(消化タンクモニター)の機能試作器を製作し、合成試料や実際の消化汚泥を対象として、性能検証および問題点の抽出を行った。

2. 自動計測器（消化タンクモニター）の構成

図1に試作した自動計測器の測定フローを示す。測定工程は以下の通りである。

- 1) 受泥槽に消化汚泥を採取する。（自動採泥も可能であるが、今回は手動採泥とした。）
- 2) 受泥槽の消化汚泥を凝集槽に計量採取し、高分子凝集剤を添加し攪拌して固形物を凝集させる。
- 3) ポンプを低速で駆動し凝集槽の上澄液を採取する。
- 4) 上澄液をガラスビーズフィルターを介してろ過する。
- 5) ろ液（試料）を酸側滴定槽およびアルカリ側滴定槽に計量採取する。
- 6) 1 N、塩酸を分注器で添加し、塩酸の量およびその時のpH値をシーケンサのデータメモリに格納する。試料のpHが2以下になるまでこの操作を繰り返し、酸側の滴定データを得る。
- 7) 酸側の滴定終了後、1 Nの水酸化ナトリウムを添加して6)と同様にアルカリ側の滴定データを得る。アルカリ側の滴定はpH10までとする。
- 8) シーケンサのデータメモリ部に格納された滴定データをホストコンピューターに読み出し、電荷バランスを主とした数式モデルを用いて滴定データの統計解析を行い物質濃度を算出する。また、電離定数の温度補正に使用するため、滴定槽の液温を測定してデータメモリ部に格納する。
- 9) 滴定槽など各種配管、フィルター部を清水で洗浄し、次の測定まで保存する。

前記の全工程に必要な時間は、通常の消化汚泥の場合、1時間以内である。また、分離操作を必要としない合成試料については、前記の工程1)～4)を省略した測定ができる。

3. 試験方法

合成試料および中温（36℃）消化汚泥、高温（55℃）消化汚泥等について自動計測器により揮発性有機酸、アンモニアおよび全無機炭素濃度を測定し、その結果を調製濃度値および従来法手分析値と比較した。

(1) 合成試料

酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硫酸アンモニウムなどを一定の比率で調整した。濃度の配合は基本配合を揮発性有機酸；100mg/l、アンモニア；1,000mg/l、全無機炭素；1,000mg/lとして、3成分のうち2成分の濃度を基本配合濃度として他の1成分の濃度を変え種類の合成試料を調製した。

(2) 消化汚泥

消化タンクの循環汚泥および消化汚泥と投入汚泥を各種の混合比で混合した汚泥を採取し、自動計測器で測定してその結果を従来法分析値と比較した。従来法による測定は汚泥を遠心分離してその分離液をさらにろ過した液を試料として次の方法で分析した。

揮発性有機酸；イオンクロマトグラフィー（蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等の当量濃度の総和を酢酸濃度に換算した。）
 (全)アンモニア；蒸留イオン電極法
 全無機炭素；熱分解赤外吸光法（TOC計でのIC測定）

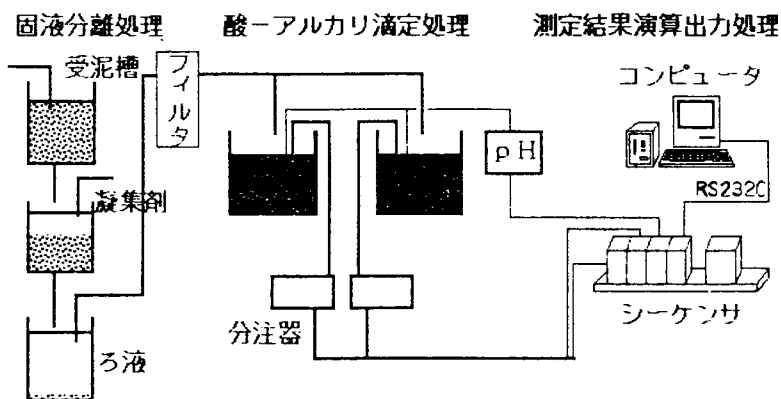


図1 自動計測器（消化タンクモニター）の測定フロー

4. 統計解析方法

揮発性有機酸 (A)、アンモニア (N)、全無機炭素 (T) に関する電離平衡式と電荷バランス式から次式が導かれる。

$$y = Z + b_1 \cdot N + b_2 \cdot T + b_3 \cdot A \dots (1)$$

ここで、

$$y = X1 - [H^+] + K_a / [H^+] \dots (2)$$

$$b_1 = 1 / (1 + K_n / [H^+]) \dots (3)$$

$$b_2 = -1 / (1 + [H^+] / K_1 + K_2 / [H^+]) - 2 / (1 + [H^+] / K_2 + [H^+]^2 / K_1 / K_2) \dots (4)$$

$$b_3 = -1 / (1 + [H^+] / K_a) \dots (5)$$

K_a , K_n , K_1 , K_2 , K_n はそれぞれ水、酢酸、炭酸、重炭酸イオン、アンモニア等の電離定数である。なお、消化汚泥中の揮発性有機酸は酢酸、プロピオン酸、酪酸等であるが、これらの有機酸は比較的似通った電離定数を持つので一括した形で、酢酸としてまとめて考える。

ここで、N、T、Aおよび正味の陽イオン濃度 (Z) を滴定量 (X1) と pH の値より (1) 中の y , b_1 , b_2 , b_3 を計算し、重回帰分析法を用いて決定することができる。

次に重回帰分析より求めた Z, N, T, A を初期値として Simplex 法を用いて最適化処理を行った。ここで、最適化処理の評価関数は各 pH の実測値と計算値の差の自乗和として、この最小値を与える Z, N, T, A の値を算出して滴定法測定値とした。

5. 結果と考察

(1) 合成試料

合成試料を対象とした場合の滴定法測定値と調製濃度の比較結果を図2~4に示す。

揮発性有機酸、アンモニア、全無機炭素について重回帰分析結果、最適化処理結果とも広い濃度範囲で調製濃度値と良い相関を示し、相関係数も全て0.99以上と高い値となった。

また、重回帰分析と比較した最適化処理の効果は、アンモニアについてはほとんど認められないが、揮発性有機酸と全無機炭素については相関係数の切片がゼロに近づく効果と相関係数の向上が認められた。

(2) 消化汚泥

中温および高温消化汚泥を試料とした試験結

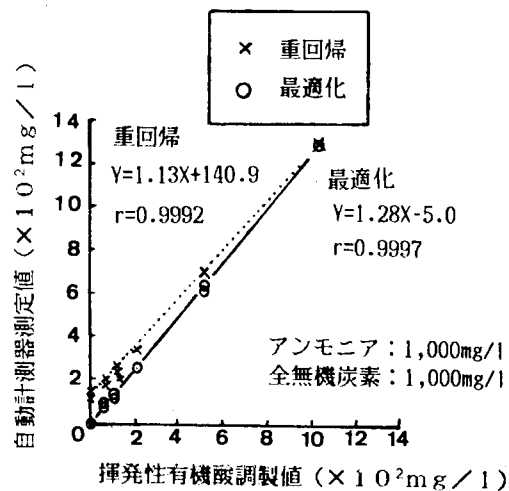


図2 合成試料の自動計測器測定値と調製濃度の比較結果 (揮発性有機酸)

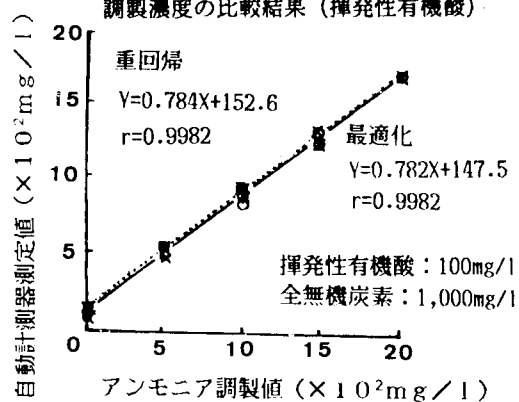


図3 合成試料の自動計測器測定値と調製濃度の比較結果 (アンモニア)

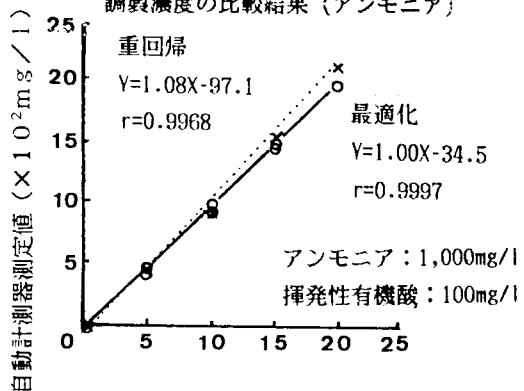


図4 合成試料の自動計測器測定値と調製濃度の比較結果 (全無機炭素)

果を図5～7に示す。全無機炭素については自動計測器の測定（最適化処理）結果と従来法分析値は広い濃度範囲で良く一致した。相関係数も中温消化汚泥で0.989、高温消化汚泥でも0.975と高い値を示した。アンモニアについてはややばらつきが大きく、相関係数は中温消化汚泥で0.833、高温消化汚泥で0.870と他と比較して低い結果となった。また、揮発性有機酸については相関係数は中温消化汚泥で0.991、高温消化汚泥では0.952と比較的高い値を示したが、有機酸測定における実用範囲である低濃度域（0～200mg/l）ではばらつきが大きく、特に高温消化汚泥で顕著であった。このばらつきの原因としてはりん酸イオン、タンパク質の共存、温度計測、pH計測の誤差等が考えられるが、りん酸イオンの影響についてはその濃度が0～200mg/lの範囲では、揮発性有機酸測定に対する影響は非常に小さいことが別の実験により確かめられている。タンパク質は固液分離後の浮遊物中に含まれると考えられ、中温消化汚泥に比較して高温消化汚泥の分離液中の浮遊物濃度が高いことから、ばらつきの要因としての可能性が高い。また、アンモニア測定の際のばらつきの原因としてはpH計測の誤差が大きく影響していることが確認されている。

6. まとめ

酸・塩基滴定法を原理とした自動計測器の機能試作器を制作し、合成試料および消化汚泥の揮発性有機酸、アンモニア、全無機炭素の測定を行った結果、以下のことがわかった。

(1) 合成試料の試験結果では、滴定データを重回帰分析して各成分濃度を算出した場合よりも、さらに最適化処理までを行った方が調製濃度と良く一致し、誤差を縮小できた。

(2) 消化汚泥の試験結果では、全無機炭素の測定については十分な精度を示したが、アンモニア、揮発性有機酸については改善の必要性が残されている。

- 参考文献1) COLIN. F., "DEVELOPMENT OF AN AUTOMATIC EQUIPMENT FOR THE STUDY OF ACID-BASE EQUILIBRIA FOR THE CONTROL OF ANAEROBIC DIGESTION."
 2) 松永旭, 関根孝夫, 後藤浩之, 井手慎二 (1992) 酸・塩基滴定による汚泥消化タンクの状態監視, 第29回下水道研究発表会講演集, pp723-725.

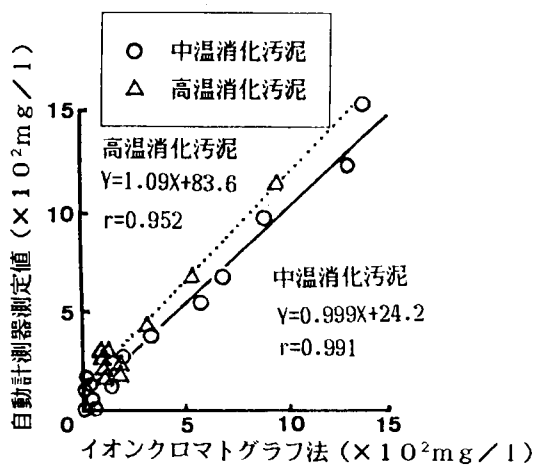


図5 消化汚泥の自動計測器測定値と従来法分析値の比較結果（揮発性有機酸）

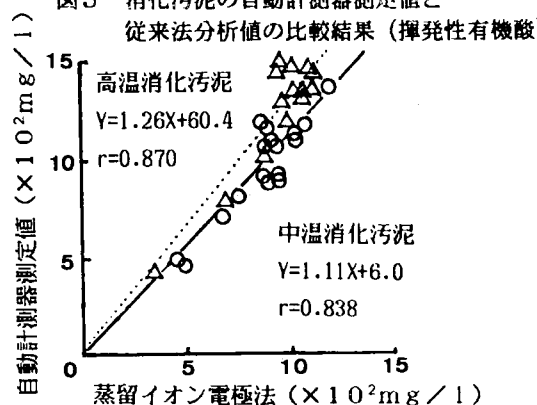


図6 消化汚泥の自動計測器測定値と従来法分析値の比較結果（アンモニア）

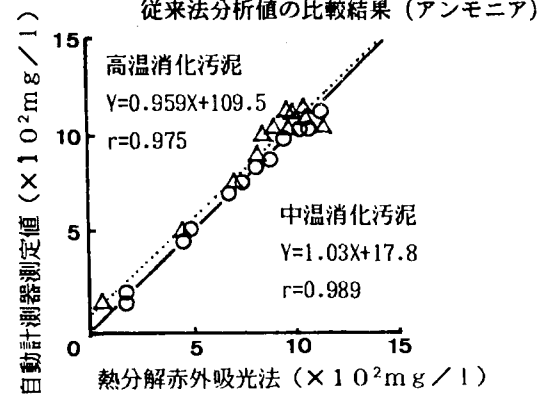


図7 消化汚泥の自動計測器測定値と従来法分析値の比較結果（全無機炭素）