

## 合流式下水道の処理場簡易放流，ポンプ場越流水を対象とした 無試薬式残留塩素計

立松裕子

東亜ディーケーケー(株) 商品開発部 第3グループ

**概要：**雨天時の合流式下水道から放流される未処理越流水による放流先公共用水域の水質と公衆衛生上の安全性を確保するために、ポンプ場越流水や下水処理場簡易処理水に次亜塩素酸ナトリウムを添加する。このとき、通常の高級処理に比べて接触時間が大幅に短縮される上に公共水域の生態系に及ぼす影響が大きくなり、最適注入量での制御が必要と考えられている。今回製作した残留塩素計は、数少ない放流時の素早い起動、高濁度試料への対応、価格が安く保守性に優れるなどを特徴とした無試薬式で、これら放流水中の残留塩素の効果的な制御指標として有用であると考えられる。

**キーワード：**合流式下水道越流水，簡易放流，消毒，残留塩素，残留塩素計

### 1 はじめに

雨水と汚水が混合する合流式下水道では、降雨時に処理場の遮集量を超える下水は簡易処理放流されるか、前段の自然吐き口やポンプ場からの越流水として未処理のまま放流される<sup>1-4)</sup>。放流先公共用水域の水質と公衆衛生上の安全性を確保するため、これら未処理越流は将来的になくされるべきだが、現段階では未消毒越流を極力減らすことが急務と考えられ、越流回数そのものの低減と共に越流水量が比較的大きいポンプ場越流水に消毒を行うことが対策として挙げられている<sup>1,2)</sup>。

この消毒方法は次亜塩素酸ナトリウムによる塩素消毒が主流だが、通常の高級処理に比べて接触時間が大幅に短縮するため、大腸菌群数 3000 個/mL 以下を目標とする消毒効果と残留塩素が放流先公共用水域の生態系へ及ぼす影響の両方を考慮した最適の注入量に制御する必要がある<sup>1)</sup>。そこで効果的な制御指標となり得る放流水残留塩素のモニターを製作した。

本計器は無試薬式ポーラログラフ法を採用し、応答速度の短縮、汚れへの対応、降雨放流時のみの運転、その際の放流初期を監視できる素早い起動といった特異的な用途への対応を実現した。

### 2 無試薬式ポーラログラフ法による放流水残留塩素の測定原理

下水道試験方法で記述される残留塩素とは、「水中に存在する遊離形有効塩素（遊離有効塩素）及びクロラミンのような結合形有効塩素（結合残留塩素または結合塩素）」をいう<sup>5)</sup>。おもに塩素消毒の結果放流水に残留する残留塩素は試料中に含まれるアンモニア性窒素と反応した結合塩素であり、さらに過剰な窒素成分や還元性物質等との反応過程にあると考えられる。このため塩素注入後の接触混和から直ちに経過時間によって減衰していくものである。

従来下水放流水残留塩素モニターとしては有試薬式ポーラログラフ法（以下、有試薬式とする）が

用いられてきた<sup>6)</sup>。これは緩衝剤の入ったヨウ素試薬と試料を反応させて塩素と等価のヨウ素を遊離し、ヨウ素をポーラログラフ法で測定する方法で、これまで主流であった o-トリジン法分析値と良く指示が合う計測法であったが、応答速度の遅さ、試薬補給の必要があった。近年発ガン性の問題から o-トリジン法から DPD 法に分析の主流が移ってきたときに有試薬式と DPD 法分析値との指示差が指摘されるようになった。「o-トリジン法や有試薬式でほとんど検出されなかった残留塩素が DPD 法では微量であるが測定される」というものである。調査の結果、この分析値の違いは反応時試料 pH の違いによることが分かった。すなわち上述した反応過程にある結合塩素は、pH が低いほど塩素活性が上がるために消費が進み分析値が小さくなるとの考えである。各測定方法での反応 pH を Table 1 に示す。このことから DPD 法分析値と指示が合いやすい測定方法としては、DPD 法と同じく試料の pH を変えずに測定する無試薬式ポーラログラフ法（以下、無試薬式とする）が有利であると分かる。

Table 1 測定方法と反応時 pH, 試料の測定値例

分析方法		手分析 (比色法)		計器 (ポーラログラフ法)	
		DPD 法	o-トリジン法	有試薬式 (ヨウ素置換)	無試薬式
反応時 pH		約 6 ※pH を変化 させない	約 2	約 4	約 6 ※pH を変化 させない
測定 値 例	残留塩素測定値 (mg/L)	0.10	0.00 (ND)	0.00	0.11
	遊離塩素測定値 (mg/L)	0.01	0.00 (ND)	—	—

### 3 特性

無試薬式はこれまで主に浄水場配水池の遊離有効塩素濃度モニターとして採用していたが、結合塩素が主体の下水放流水を好適に測定するためにポーラログラフ測定条件を検討し、検出極を金、対極

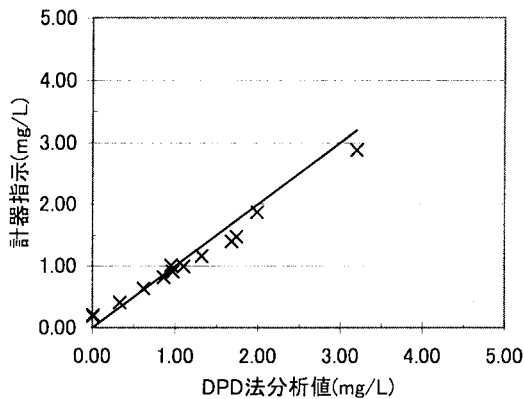


Fig.1 結合塩素測定例

を銀（塩化銀）で構成した検出器を用いて両極に加える測定電圧を-200~-250mV に設定した。Fig.1 に印加電圧を-200mV としたときの結合塩素測定例を示す。データは電気的なゼロ校正と 1mg/L 結合塩素でのスパン校正を実施した計器に、模擬的に調製した試料を流して採取したものである。測定電圧が高いために 0.2mg/L 程度上昇しているゼロ点は、活性炭ろ過水道水などの脱塩素水を用いたゼロ校正を行うことで解決するが、放流用のモニターとして、極低濃度の測定精度よりも現場での簡易な取り扱いと機動性を考慮して計器では

電氣的ゼロ校正を採用した。

また無試薬式は特別な試料前処理を必要とせず、測定系統中の配管を太く単純にして試料を大量に流すことができる。放流水は試料消費量としては制約がないため、大量に流して線速度を上げることで残留塩素の消費と管壁への汚れの付着を防止することが可能である。これによって計器試料入口から検出部に至る残留塩素濃度低下がなく応答性に優れ、配管内汚れの問題が少ないので保守性にも優れたモニターが実現した。

#### 4 簡易放流、消毒越流水計測への適用

簡易放流、消毒越流水においては、通常の高級処理放流水に比べて汚濁濃度が高く、塩素剤接触から放流までの時間的余裕がない。そこでFig. 2, 3に示すような10L程度の大型測定槽で大量に試料導入を可能とした。検出器には当社で実績のある偏心回転微小電極式を用いて、測定中は検出電極がモーターで回転しているため、安定した計測が可能であり、同時にビーズ研磨による自浄性を有している。

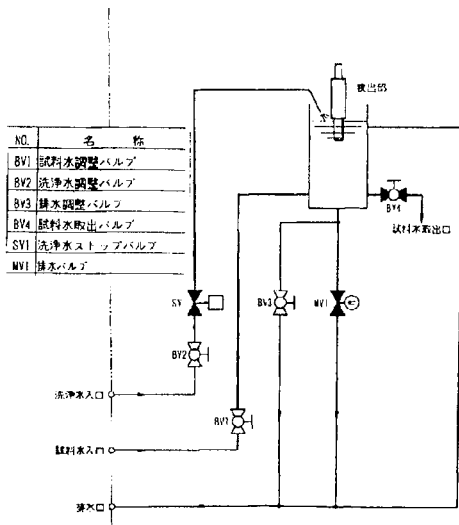


Fig.2 無試薬式残留塩素計測定系統図

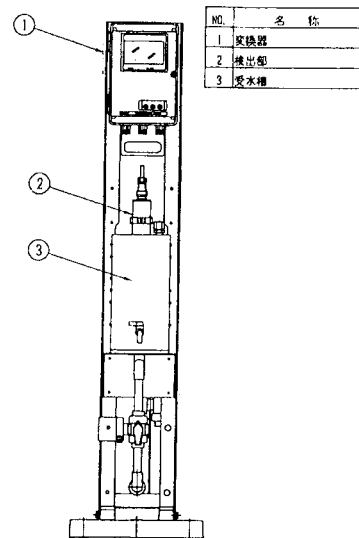


Fig.3 無試薬式残留塩素計 外観正面図

また簡易放流や越流は年に数回～数十回と限られるうえ、初期のモニタリングは特に重要と考えられるため、放流時に素早く起動するモニターが求められる。無試薬式は起動の安定時間が早く、起動から5分以内に80%応答を指示することができる。

運転終了時には水洗浄を行い、測定槽の水を抜いて乾燥状態で休止する。休止中に水、電力を消費しないことは、省エネルギーであるとともに検出器の摺動部磨耗防止、計器の清浄化に貢献し、保守頻度の低減を実現した。

Table 2 に計器の主な仕様を示す。

Table 2 無試薬式残留塩素計の主な仕様

測定対象	下水簡易放流水のバッチ測定における残留塩素 (TOTAL)
測定方式 (原理)	偏心回転微小電極によるポーラログラフ法 (無試薬式)
検出器構成	検出極: Au, 対極: Ag/AgCl
印加電圧	-200mV (または-250mV)
測定範囲	0~5 mg/L
繰り返し性 (塩素標準液による)	0~3mg/L レンジまで: $\pm 0.05\text{mg/L}$ 以内または $\pm 5\%$ FS 以内のいずれか大きい方 0~5mg/L レンジ: $\pm 0.5\text{mg/L}$ 以内
直線性 (塩素標準液による)	$\pm 0.05\text{mg/L}$ 以内または $\pm 5\%$ FS 以内のいずれか大きい方
応答性	90%応答 2分以内 (試料水入口から試料水流量 3L/min にて)
起動時安定化時間	通電通水後約 5分 (計測値が標準値に対して 80%以上に達するまでの時間)
校正方法	ゼロ校正: 検出器入力オープン スパン校正: DPD 法分析値に合わせる  起動時自動ゼロ校正: 起動時, 簡易洗浄した後に受水槽 排水し検出器電気的入力オープンでゼロ校正する
洗浄	配管, 検出器: 内部タイマー, 外部からの接点入力による 水洗浄 (水道水相当水質の水を使用する) 検出電極: ビーズによる連続研磨洗浄
試料水条件	p H 値: 5.5~8.6pH (変動幅で 1pH 以内) 電気伝導率: 8mS/m 以上 温 度: 0~40°C (凍結しないこと) 圧 力: 0.05~0.5Mpa 流 量: 3~10L/min (調整槽導入流量)
動作温度, 湿度	-5~50°C, 85%(RH) 以下
質量	約 20kg
電源	AC100V $\pm 10\%$ 50/60Hz, 約 30VA

#### 4 おわりに

今回製作した無試薬式残留塩素計は, 下水道放流水の残留塩素について試料の DPD 法分析値に指示を合わせて使用するモニターであり, 迅速起動で応答が速く無試薬式で保守性の高いことを特長とする。今後, 放流水の適切な注入塩素管理のために有効に活用されることを期待する。

#### 参考文献

- 1) 松尾友矩ほか, 合流式下水道改善対策検討委員会議事録, 提言書, 国土交通省下水道部 HP, 2002
- 2) 合流式下水道の改善, 下水道協会誌 (特別企画), Vol.39, No.475, 2002
- 3) 下水道施設計画設計指針と解説, 日本下水道協会, 2001
- 4) 下水道維持管理指針 (ポンプ場・処理場施設編), 日本下水道協会, 1991
- 5) 下水道試験方法, 日本下水道協会, 1997
- 6) 楠原英司, 下水道用無試薬型残留塩素計の開発, 第 37 回下水道研究発表会講演集, 2000