

下水放流無試薬残留塩素計を用いた次亜注入量制御システム

○佐野 光俊¹

¹ 三菱電機(株) 電力・産業システム事業所 計装システム課

概要：下水処理場放流での次亜注入量制御で従来実施されている放流量比率制御を、手分析と相関のある無試薬残留塩素計を用い放流残留塩素一定制御を行うことにより、次亜注入量の削減を実現出来たのでこれを紹介する。下水放流用無試薬残留塩素計は、応答時間が短い、メンテナンスが軽減される、手分析と相関のあるデータが得られる、設置寸法削減、トータルコスト削減の効果が有り、下水処理場の放流の消毒のみならず、簡易放流での消毒制御等、各方面への活用が期待されている。

キーワード：次亜塩素酸、省試薬、残留塩素、メンテナンス、低コスト

1. はじめに

合流式下水処理場の高級処理水放流や簡易放流水での水質保全は、下水処理場のみならず、循環型水環境社会の形成に必要不可欠である。特に下水放流水で次亜塩素酸での消毒及びその放流残留塩素値での効果確認や適正注入は、放流水の水質保全による循環型水環境社会の形成に重要と考える。

従来有試薬残留塩素計を用いた下水放流での計測を、無試薬式残留塩素計を採用する事により、省試薬化が図れた。又、放流次亜注入量では放流量比率制御が採用されているが、放流残留塩素一定制御を用いる事により、省試薬化、設置スペースの軽減、メンテナンス機器削減が図れたのでそのシステムにつき、その概要と効果を紹介する。

2. 下水放流用無試薬残留塩素計の背景について

下水放流水質の残留塩素値を確認することによりその消毒効果の確認を行う事は従来より行われており、下水放流水の残留塩素計としては、有試薬残留塩素計が用いられてきた。この理由としては、下水の放流水は、主に結合性残留塩素分が存在し、有試薬式が有用とされていた。

手分析での残留塩素の計測は、従来オルトトリジン法が使用されていたが、発がん性の問題から DPD 法に変更となっている。これに伴い、下水の放流水での残留塩素の計測において有試薬式残留塩素計の指示が手分析と合わない、すなわち手分析 DPD 法で一定の値を示しているのに関わらず、有試薬残留塩素計では、その値がほとんどゼロを示す状況が発生のケースが現れた。

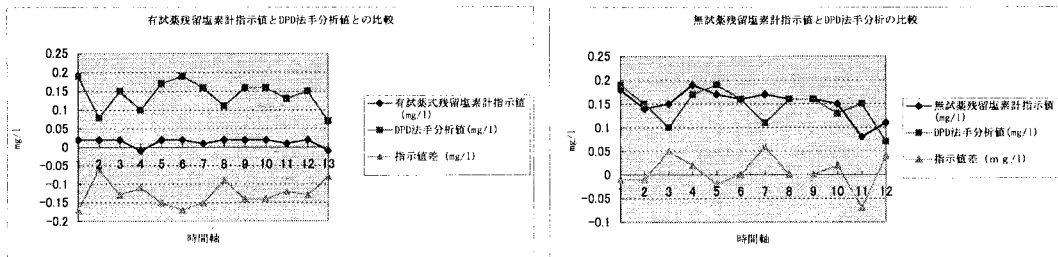


Fig 1. 下水放流用有試薬残留塩素計と無試薬残留塩素計の指示差

不具合要因を調査のところ、2つの要因が明確となった。第一には手分析オルトトリジン法が pH が酸性 (約 2~3) で計測、及び有試薬残留塩素計が pH が酸性領域 (約 4) で計測される (ヨウ素滴定法) のに対し、手分析 DPD 法では pH が中性 (約 6.5) 領域で計測され、塩素酸化力が異なる事による分析値の相違である。第二に有試薬残留塩素計のサンプリング配管や前処理装置で残留塩素が消費されている事によるものであった。

	方式名	方式	反応試薬の PH 値	定量範囲	備考
方式による区分	オルトトリジン法	オルトトリジンが塩酸酸性で、残留塩素量により黄色を呈する事により発色を目視で標準管列と比較	PH 2~3		個人差及び光の影響を受ける。鉄、マンガンイオン、亜硝酸イオンの影響を受ける。
	DPD (ジエチル-p-フェニレンジアミン法)	残留塩素がジエチル-p-フェニレンジアミンと反応して生じる桃~桃赤色を標準比色液と比較	PH 6.5	目視では 0.05~2mg/l	個人差及び光の影響を受ける。AL ³⁺ , Cu, Fe ³⁺ , NO ₂ -Nなどが影響する。
	ヨウ素滴定法	弱酸性溶液で残留塩素によってヨウ化カリウムから遊離する当量ヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで定量する方法	弱酸性 (PH 4 付近)	0.5mg/l 以上	ヨウ素を遊離する他の酸化剤の混入は誤差
	電流滴定法	フェノールアルセノオキサイド溶液を滴定試薬として電流滴定を行う方式。精度は良い。			試薬がヒ素化合物なので連絡には、適さない。
実用化されている連続測定器分類	吸光光度法	オルトトリジン法、DPD 法を自動計測化したもの			
	ガルバニ電極式 (有試薬式)	ガルバニ電池を形成した電極間において残留塩素を置換したヨウ素の存在下で濃度に比例した電流が流れる事を利用	PH4 付近		外部から加える電圧不要。而推定性、電極電圧の安定性などの問題有り。
	ポーラログラフ式 (有試薬式)	直流電圧を加えた電極間に残留塩素を置換した当量ヨウ素濃度に比例した拡散電流が流れる事を利用する。	PH 4 付近		外部よりの電圧印可必要。安定性に優れる。
無試薬式と有試薬式について (ポーラログラフ式) ガルバニ式も同じ	無試薬式	試料水中の遊離塩素を直接電極系の反応にかける			試薬が不要 (従来は、遊離塩素計のみ)
	有試薬式	遊離塩素測定時は、臭素、残留塩素測定時はヨウ素で試料中の塩素を置換して、これで測定を行う。			残留塩素測定時の試料条件は、ヨウ素滴定法に近いと考えられる。

Fig2 残留塩素計の分析方式比較

上記の解決のために従来の有試薬残留塩素計を無試薬化し、かつ手分析の DPD 法とその値が合致する様ポーラログラフ特性から印可電圧を設定し、手分析とその値が合致する様に特性を変更した。上水での残留塩素計測では、すでに手分析でのオルトトリジン法は廃止され全面的にDPD法が全面的に採用されていることから、今後同方式の採用は増大するものとする。

ここでは、下水放流用無試薬残留塩素計での計測、及びその効果を有試薬残留塩素計と比較し、以下に述べる。

3. 無試薬残留塩素計について (有試薬残留塩素計との比較)

下水放流用の残留塩素値をフィールドでそのデータを確認のところ、そのほとんどの成分が結合塩素である事が判明した。下水放流用無試薬残留塩素計では、ポーラログラフ特性を検討し印可電圧の設定を結合塩素成分を主体としてその設定を行った。又、有試薬残留塩素計では前処理装置による塩素の消費や配管途中での塩素の消費が発生していたので、無試薬式残留塩素計では前処理装置をなくす事により塩素の消費を減らす設計とした。又、配管をなるべく太く短く設計し詰まりの問題を発生しにくくしている。配管は、水やオゾンで配管洗浄可能とし下水放流に特有の詰まりの問題の対策としている。残留塩素計を有試薬型から無



Fig 3 下水放流無試薬式残留塩素計 (屋外盤収納)

	下水放流用無試薬残留塩素計	有試薬残留塩素計 (従来型)	上水用無試薬遊離塩素計 (参考用)
測定方式	ポーラログラフ方式	ポーラログラフ方式	ポーラログラフ方式
測定範囲	0~1/2, 0~2/3mg/L	0~0.5/1, 0~1/2, 0~2/5, 0~5/10mg/L	0~1/2, 0~2/3, 0~1/3mg/L
精度	±2%FS	±2%FS	±2%FS
線り返し性	±5%FS	±3%FS	±5%FS
直線性			
手分析 (DPD 法) との相関	相関有り。	合致しない (手分析の1/10のケース有り)	合致
結合塩素の影響	ほとんどが結合塩素を占める試料を計測	ほとんどが結合塩素を占める試料を計測	無試薬の場合、試料中の遊離塩素量の50%、結合塩素量の70%に感応
洗浄方式	オゾン洗浄、水洗浄	オゾン洗浄、水洗浄	無し
試薬	不要	必要	不要
メンテナンス	約3ヶ月無保守で安定計測可能	約1ヶ月毎のメンテナンス必要	約1ヶ月毎のメンテナンス必要
制御性	制御用センサとして活用可能	制御用連続センサとして使用難しい。(試薬の交換等有り)	制御用センサとして活用可能
設置スペース	1/3	1	1/3
価格	安価 (有試薬式との比較)	高価	安価 (有試薬式との比較)

Fig 4 下水放流無試薬式残留塩素計の他方式との比較

により、ヨウ化カリウム等の試薬や試薬タンク等が不要となる。これにより、年間約200千円の補用品が必要となり従来のメンテナンス周期も1ヶ月から3ヶ月に1回と軽減される。

部品名	有試薬型	無試薬型
1 校正液タンク		1
2 計量水槽		1
3 試薬液槽		1
4 活性炭フィルタ		1
5 電解槽		1
6 送液ポンプ		1
7 レベル管極		3
8 試薬液槽フロッスイッチ		1
9 切替バルブ		1
10 ストップバルブ		1
11 調整バルブ		1
12 ピンチバルブ		1
13 電磁弁		3
14 配管(前処理、校正液タンク関連)	1式	0

部品名	1年間補用品数		合計数	不要となる予備品・補用品 (有試薬型-無試薬型)
	予備品	消耗品		
1 残留塩素検出電極	1		1	1 (必要)
2 活性炭 1L		1	1	
3 管入ヒューズ 3.2A		2	2	
4 テフロンチューブ 3X4		3	3	
5 ポリエチレンチューブ 4X6		3	3	
6 ポリエチレンチューブ 7X10		2	2	
7 ゼニオン用スリブ 4φ*PP		5	5	
8 ゼニオン用スリブ 6φ*PP		5	5	
9 ゼニオン用スリブ 10φ*PP		2	2	
10 グラスビーズ 25g		1	1	
11 ヨウ化カリウム 1級500g		6	6	6 X (不要)
12 無水酢酸ナトリウム 1級500g		2	2	2 X
13 水酢酸 1級500g		12	12	12 X
14 純水カートリッジ		1	1	1 X
15 ノーブレンチューブ 65NR		1	1	1 X
16 ノーブレンチューブ 65NR		1	1	1 X

Fig5. 有試薬残留塩素計と無試薬残留塩素計の部品及び補用品比較(当社製品比較)

又、設備費用が従来の有試薬残留塩素計の場合の約1/2(設置寸法は1/3)となり、メンテナンス機器も減少、又その周期も長くなり、省コスト、メンテナンスの軽減が図れた。

4. 無試薬残留塩素一定制御及び放流量比率制御との比較について

下水放流の残留塩素値が手分析に準拠した値が得られることから、これを制御に活用することとした。

Fig 6 に実際に機場で活用された放流無試薬残留塩素一定制御のフローシートを放流量比率制御との比較を示す。

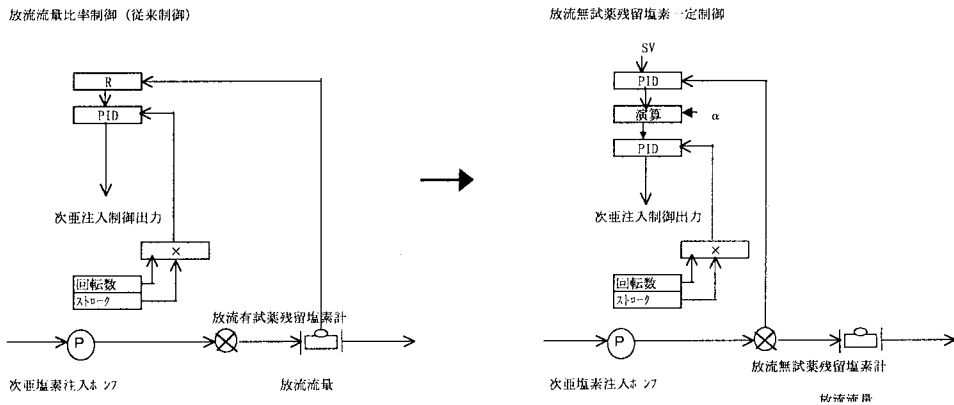


Fig 6 従来の放流量比率制御と放流無試薬残留塩素一定制御のフローシート

従来、放流量比率制御を行っていた制御を放流無試薬残留塩素計の出力をプロセス入力とし、残留塩素一定制御を行ったものである。(残留塩素設定値: 0.1mg/L)

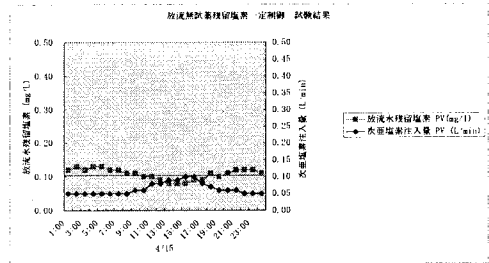
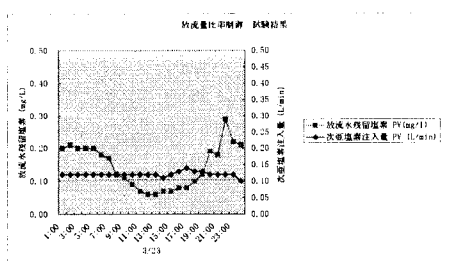


図 8 放流無試薬残留塩素一定制御による次亜塩素酸注入量の削減効果

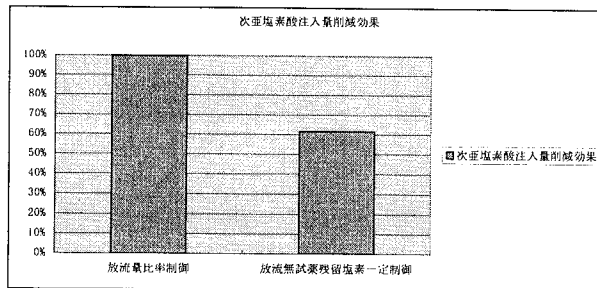


Fig 8 放流無試薬残留塩素一定制御の省試薬効果
(放流量比率制御との比較)

制御結果を Fig7 に示す。実験した機場では、試験期間中、夜間に放流量が増加し、残留塩素値の上昇が見られる状況にあった。試験結果では、夜間に次亜塩素酸の注入量が抑えられ注入量の削減がはかかれている。放流残留塩素一定制御では、応答性を早めるために設定値にバイアスを設けた場合に追従性が良くなった。試験機場では残留塩素の応答性は数分で有り、制御の追従性も良好であった。

放流無試薬残留塩素一定制御を実施した場合、次亜塩素酸注入量は 38%削減できた。

5. 考察及び今後の制御及びプロセスへの応用について

放流無試薬残留塩素計は、放流水質の残塩値を一定に保つ他、過注入による事故を未然に防ぐ意味でも非常に効果があると考えられ、高級処理水での放流残留塩素制御のみならず、簡易放流での次亜注入量制御その他、放流水質の残塩値の保持に効果が有ると考える。又、残留塩素値は、アンモニア性窒素や pH、有機物量、水温、対流時間等により変化し特に下水の放流では、その水質や付帯条件が変化する場合も有り、制御については十分なる検討も必要と考える。又、下水処理場以外での活用についてもその活用が可能と考える。

6. おわりに

今回実施した実験結果は、高級処理水での放流での実験結果であったが、簡易処理水でも同タイプの無試薬残留塩素計が適用されており、今後制御を行っていく方向にある。下水放流水の省試薬、水質保全、省力化でも今後の活用や制御面での充実を図ってゆきたいと考える。

本製品の開発及び製品化に御指導頂いた東京都下水道局清瀬処理場殿に深く御礼を申し上げます。

7. 参考文献

- 1) 財団法人 水道技術研究センター 管路内残留塩素濃度管理マニュアル (1999)
- 2) 植崎直美 結合塩素の影響を受けない遊離塩素計の開発 「EICA」第6巻第2号 (2001)
- 3) 日本下水道協会 下水道施設計画設計指針と解説 (2001)
- 4) 日本下水道協会 下水道維持管理指針 (ポンプ場・処理場施設編) (1991)
- 5) 日本下水道協会 下水道試験方法 (1997)
- 6) 日本水道協会 水道施設設計指針 (2000)
- 7) 楠原栄司 日本下水道協会 第37回下水道研究発表会