

〈研究発表〉

アンモニア態窒素計の信頼性向上 センサ劣化診断

室 賀 樹 興

(株)堀場製作所 液体計測開発部

(〒 601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町 2 E-mail: tatsuoki.muroga@horiba.com)

概 要

下水処理場の生物反応槽では送風機の電力消費量が多く、電力削減を目的としたアンモニア態窒素計を用いる送風量制御の研究が活発に行われている。アンモニア態窒素計に用いているイオン電極法はリアルタイム測定が可能であるが、イオン電極は劣化することで測定値の信頼性が低下する。イオン電極の信頼性が低下する1つの原因としてイオン電極の内部抵抗が高くなることであると分かった。そこで内部抵抗を自動且つ定期的に診断することで測定値の安定性を保ち、アンモニア態窒素計の信頼性を向上するシステムを開発した。

キーワード：下水処理，生物反応槽，アンモニア態窒素濃度，イオン電極法，劣化診断機能

原稿受付 2016.7.5

EICA: 21(2・3) 18-20

1. はじめに

近年人口の増加に伴って水の需要は増し、水ビジネスはより脚光を浴びている。日本国内においても河川や海水における水質の悪化、環境整備のエネルギー消費など多くの社会問題がある。水不足の国では生活水として浄水以外に生活排水を下水処理して再利用する対策が取られることもある。下水の浄化方法も増え、膜濾過による下水処理、アナモックス菌による脱窒反応を利用した下水処理^{1,2)}、硝化細菌による汚れの分解³⁻⁵⁾など多くの研究が活発に行われている。下水を処理して川に放流するだけでなく、利用する水は再生水と呼ばれている。

再生水は下水を高い水準の処理技術で処理する必要がある。生物反応を用いた処理技術は、微生物が汚れを分解することによって処理するが、送風機により空気(酸素)を微生物に供給する必要がある。送風機の電力消費量は東京都下水道局によると水再生センター使用電力の30%程度を占めている²⁾。これまでも同局ではアンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)濃度によって送風量を最適化する研究が行われている³⁾。 $\text{NH}_4\text{-N}$ とは溶液中に溶解しているアンモニウムイオン(NH_4^+)を窒素に換算した濃度のことを指す。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は槽内の処理しなければならない汚れの指標とされ、濃度が低下すると送風量を減らし、濃度が上昇すれば送風量を増やすことで最適化する。生物反応槽におけるアンモニア態窒素の測定は連続測定であることが重要である。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の測定方法として、①イオン電極法、②イオンクロマトグラフィー、③電位差法、④吸光度法などが測定方法として挙げられる。②~④はサ

ンプリングが必要、特別な試薬が必要、廃液の処理が必要といったデメリットから $\text{NH}_4\text{-N}$ の測定はイオン電極法が最適と考えられる。

しかし、イオン電極法は指示値が不安定で変動しやすく、微生物によりセンサが劣化することで測定値の信頼性が低下するなど課題がある。我々はイオン電極の指示値不安定である課題について内部液の組成を求め、理論的に調整することで解決したことを報告した⁶⁾。センサ劣化による信頼性の課題については未解決であった。生物反応槽における電力削減を目的とするので、センサの劣化による測定値の信頼性低下は課題である。また、生物反応槽ではセンサ劣化を完全に防ぐことが困難である。本稿ではセンサの劣化による測定値信頼性の低下に対して、微生物によるセンサの劣化を診断することでイオン電極への信頼性を高める機能について説明する。

2. アンモニア態窒素計

2.1 イオン電極法の測定原理

アンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)はイオン電極法により測定する。イオン電極法の概略図をFig. 1に示す。イオン電極法では基準となる比較電極と特定のイオンに応答するイオン電極の電位差を測定して換算することでイオン濃度を求めることができる。イオン応答膜を挟んだ両端には内部液とサンプルの濃度差に応じた電位差が発生する。以前報告した電位変動を発生させず、等温交点を測定範囲に設計する式は以下の式(1)となる⁶⁾。

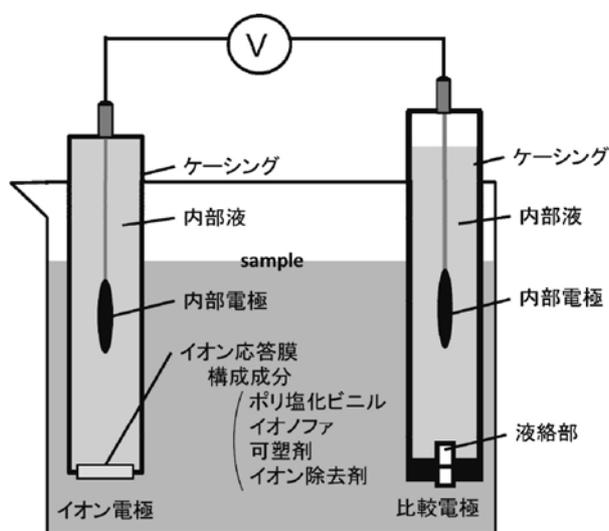


Fig. 1 Principles of ion electrode method

$$E = e + 2.303 \times \frac{RT}{F} \times \log \left(\frac{a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}}{a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}} \times \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{R}}}{a_{\text{Cl}^-, \text{I}}} \right) \quad \text{式(1)}$$

ここで、 E は電位差、 e は不斉電位、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}$ はサンプル中のアンモニウムイオン活量、 $a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ はイオン電極内部液中のアンモニウムイオン活量、 $a_{\text{Cl}^-, \text{R}}$ と $a_{\text{Cl}^-, \text{I}}$ はそれぞれ比較電極の塩化物イオン活量とイオン電極内部液中の塩化物イオン活量である。

2.2 イオン電極の概略

イオン電極はイオン応答膜、内部液、内部電極、ケーシングなどで構成される。イオン応答膜はアンモニウムイオンに選択的に応答する特殊な膜になっている。イオン応答膜の構成はポリマー、可塑剤、イオノファ、イオン除去剤などにより構成されている。ポリマーとして多くの場合は、ポリ塩化ビニル (PVC) が用いられ、可塑剤と混合した軟質膜として用いる。可塑剤及びイオノファの種類は数多くあり、イオン電極の性能は可塑剤とイオノファの組み合わせによって決まる。イオノファは特定イオンに対して選択的に応答する物質であるが、目的以外のイオンが応答する可能性がある。目的以外のイオンを妨害イオンと呼び、測定値への影響を抑えるためにイオン除去剤を加えて選択性を高める方法がある。イオン除去剤が目的以外のイオンを捕捉することで、イオノファは目的のイオンに応答することが可能となる。

3. イオン電極の信頼性 劣化診断機能

3.1 メンテナンス負荷の軽減

生物反応槽におけるイオン電極の劣化を完全に防ぐことは困難であり、連続測定の最中にイオン電極が使

用可能なか確認することができれば、効果的なメンテナンスが行える。メンテナンスはイオン電極の状態確認、性能確認、洗浄と行う作業が多い。処理槽に浸漬したまま劣化診断する方法を開発した⁷⁾。

3.2 イオン電極の劣化

イオン電極の劣化について調査した。まず、テトラヒドロフランに PVC と可塑剤を溶解し、軟質 PVC の膜を製膜した。それを硝化細菌のいる水槽に浸漬した。当初の重量率は PVC20%、可塑剤 80% であったのに対して、浸漬 50 日経過したところで総重量は元の 21.5% となった。この結果から殆どの可塑剤が膜から無くなった事が分かった。可塑剤は有機物であるため、微生物に分解されたと考えられる。また、イオン電極を用いて同様に浸漬実験を行ったところ、イオン電極の内部抵抗が浸漬時間によって高くなっていく事を確認した。Fig. 2 にイメージ図を示す。可塑剤量と膜抵抗には相関性があると考えられる。硬質 PVC の抵抗は $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、軟質 PVC の抵抗は $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、イオン電極で用いる応答膜の膜抵抗は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低い⁸⁾。Fig. 2 に示すように応答膜が劣化するにしたがって可塑剤が減少することで膜抵抗が高くなると考えられる。

また、イオン電極の内部抵抗を確認しながら基本性能の確認を行ったところ、内部抵抗が高くなるとイオン電極の性能が低下することが分かった。応答膜は可塑剤があることで、イオノファが特定のイオンを伝達して内部液とサンプルの電位差を与える。しかし、可塑剤が無くなるとイオノファの自由度が減り、イオン電導しにくくなるため測定できなくなると考えられる。そこで我々は浸漬しながらイオン電極の内部抵抗を測定し、応答膜の劣化状況を診断することを検討した。

3.3 測定方法

イオン電極の内部抵抗測定は液アース極（測定槽中の液体と測定回路を同電位に保つための接液極）とイ

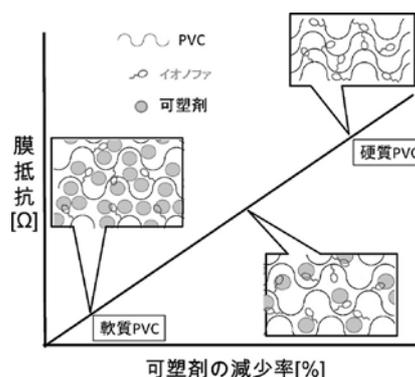


Fig. 2 Relationship image view of the plasticizer and the membrane resistance

オン電極間の抵抗を測定することで得られる。

またこの測定方法は反応槽に浸漬した状態で測定を行うため、汚泥が付着したセンサを取り出して使用可能かどうか評価する必要がない。性能が低下して

測定値の信頼性が低くなる前に、規定の抵抗値を超えるとアラートによって正常に測定可能な状態でイオン電極の交換時期を知ることができ、アラームによって交換時期であることを知ることができる。

4. 実地試験

膜劣化診断機能を用いた測定器を用い、生物反応処理施設の初段反応タンクに設置して連続測定を行った。6ヶ月間のトレンドデータを Fig. 3 に示す。手分析は吸光度法によって $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を測定した。6ヶ月間測定した結果、安定して測定が可能であり、手分析と測定値の相関性は高いことを確認した。また、6ヶ月使用したセンサを回収した後、性能評価及び内部抵抗を評価して問題ないことを確認した。

5. まとめ

センサの劣化による信頼性の低下という課題に対して、センサの劣化を診断する機能の開発によって信頼性を高く保つことができた。この方法は測定対象であるアンモニウムイオン電極、補正用電極であるカリウムイオン電極、電位決定の標準である比較電極、これらそれぞれの劣化を確認することができる。以上によって、実際の処理場で測定値の信頼性の高さも確認できた。

参考文献

- 1) 高木啓太：固定床型アナモックスプロセスにおける間欠運転の最適条件に関する検討 環境システム計測制御学会誌, Vol. 20, No. 2-3, pp. 50 (2015)
- 2) 日本下水道事業団技術開発部, アナモックス反応を利用した窒素除去技術の評価に関する報告書,
- 3) 長塚洋行：アンモニア+DO 制御システムの開発, 環境システム計測制御学会誌, Vol. 17, No. 2-3, pp. 31-38 (2012)
- 4) 室賀樹典：反応槽向けアンモニア態窒素計の開発, 環境システム計測制御学会誌, Vol. 19, No. 2-3, pp. 140-141 (2014)
- 5) 中山明夫：液体分析計, 液体分析システム 国際公開番号 WO 2016/084894 A1
- 6) 塩ビ工業・環境協会 塩ビ製品の実用特性参照：
http://www.vec.gr.jp/enbi/enbi2_3.html#12

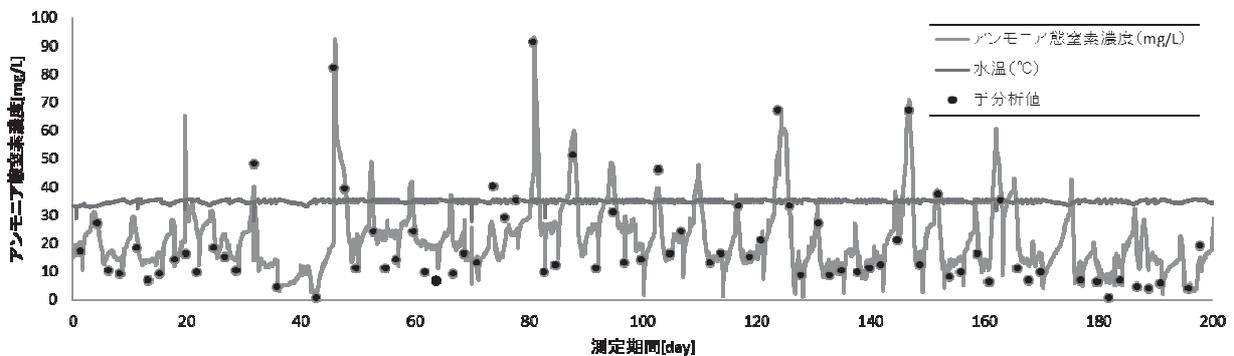


Fig. 3 Measurement ammonium nitrogen trend of waste treatment tank at 6 month.