

〈特集〉

生物反応槽におけるアンモニア態窒素測定を目的としたイオン電極の改良

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

近年再生水の利用が世界的に注目されており、世界各国で様々な計画や設備投資が活発に行われている。日本国内においても環境水へ放流するまでに有機物の処理を行っているが、下水処理場の生物反応槽で使用される送風機は電力消費量が大きく、アンモニア態窒素濃度測定を利用した電力削減に対する期待が高まっている。イオン電極を用いた測定は、生物反応槽における指示変動が大きい課題があった。この課題を解決することで、生物反応槽においてイオン電極法によるアンモニア態窒素濃度の測定を可能とした。

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

原稿受付 2016.5.23

EICA: 21(1) 19-22

1. 初 め に

近年、世界的な水不足から再生水への関心が高まっており、高度かつ省エネルギーである下水処理が求められている。再生水とは下水処理水を処理し再利用する水のことであり、例えばイスラエルでは下水処理水の70%が農業用水として利用されていることは良く知られている¹⁾。シンガポールではNEWaterの名前で飲料水や電子機器の洗浄水として再生水を利用していることも有名である。その他、世界各国で再生水の利用計画が打ち出されており、アメリカ、中国、サウジアラビアでは設備投資も活発に行われている。また、日本は2013年6月から水再利用の国際標準化の幹事国となっており²⁾、技術的な面で注目されると言える。

下水を再生水として利用するためには、高度な処理技術が必要であり、様々な研究が行われている。その中で生物反応槽における電力削減に関する研究が注目されている。生物反応槽では微生物の生物反応によって下水に含まれる有機物を酸素と反応させて酸化分解処理する。処理水の品質を保つためには送風機により空気(酸素)を微生物に供給する必要があり、その送風機の電力消費量は東京都下水道局の試算で水再生センター使用電力の30%程度を占めている³⁾。これまでに処理水に含まれる溶存酸素(DO)濃度や酸化還元電位による制御が行われてきた。近年、それらに加えアンモニア態窒素(NH₄-N)濃度を指標とした送風量を最適化する研究が行われている⁴⁻⁶⁾。

長塚洋行らによれば、これらの制御の方法としてNH₄-N濃度が低いときに送風量を抑え、NH₄-N濃度

が高い時は送風量を増やしDO濃度を上げる。DO濃度のみで制御を行うと放流水の水質を保つためにはDO濃度を最適値よりも常に高く保つ必要がある。そのため汚れの指標であるNH₄-N濃度を直接測定することで、最適な制御を行い電力の削減を達成することができる。

本稿では初めにアンモニア態窒素の測定方法の概要を説明し、アンモニア態窒素計の測定方法として用いているイオン電極法の原理や課題についてご紹介した後、安定的に信頼性の高い測定を実現する技術について解説する。

2. アンモニア態窒素の測定方法

2.1 用語の確認

測定方法を紹介する前に、用語について確認を行う。アンモニア態窒素(NH₄-N)とはアンモニア性窒素とも呼ばれ、窒素成分の中でもアンモニウム塩の形態を有する窒素を示している。用語として紛らわしいものにアンモニウムイオン(NH₄⁺)、もしくはアンモニア(NH₃)が存在する。

NH₄-NとNH₄⁺は同じ形態の窒素化合物を指していると考えて差し支えはないが、その中でも窒素単独の量を指しているのがNH₄-N、全体を指しているのがNH₄⁺である。

NH₃は常温常圧では気体であり、水に溶解させたものはアンモニア水と呼ばれ、酸性または中性でNH₃の大部分はNH₄⁺となり溶解する。一方でアルカリ環境中ではNH₃として存在する。この2つ現象

を利用して NH_3 の濃度を測定し $\text{NH}_4\text{-N}$ に換算する手法は電位差法と呼ばれ、後程紹介する。

2.2 測定方法の紹介

生物反応槽の風量制御の用途においてはリアルタイム測定ができること、保守の手間が少なく安定していることが望ましい。アンモニア態窒素濃度の代表的な測定方法を **Table 1** に示した。それぞれについて原理・特徴の概要を簡単に紹介する。

イオン電極法の原理詳細は後述する。この方法のメリットは試薬を必要とせず、リアルタイムで測定ができる点である。一方で、デメリットとしてカリウムイオンの妨害影響を受ける、電位がドリフトして指示値が不安定であることが挙げられる。カリウムイオンの妨害影響はカリウムイオンを測定することで補正することは可能であるが、電位がドリフトすることによって指示値が不安定であることは測定において問題である。

吸光度法は化学反応により NH_4^+ の濃度に応じた発色を起こし、その吸光度を測定している。ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムと NH_4^+ によって、クロラミンが生じる。クロラミンがサリチル酸ナトリウムと反応することでインドフェノールを生じ青く変色する。この変色した溶液の 665 nm の吸光度を測定する。メリットは鉄イオンやコバルトイオンを除けば妨害イオンは少ない点である。デメリットはサンプリングおよび濾過が必要であること、試薬を二種類以上用いて 10 分程度反応時間を必要とすること、廃液が発生することが挙げられる。

電位差法ではサンプルにアルカリ化剤を加えて NH_4^+ を NH_3 に変化させる。気体である NH_3 は電極に取付けられた隔膜を透過する。 NH_3 が電極内部液に導入されることで起こる pH の変化を測定している。メリットは妨害影響が殆どなく測定が可能である。デメリットはサンプリングが必要であり、アルカリ化剤を加えるためリアルタイム測定ができない、最後には廃液が発生することが挙げられる。

リアルタイム測定を考えるとイオン電極法が最適であるが、先に述べたように電位がドリフトして測定値

が不安定になるため、対策が必要であった。

3. イオン電極法の測定原理

3.1 概要

イオン電極法の原理概要図を **Fig. 1** に示す。概略図を説明するとイオン電極と比較電極の電極間に発生した起電力をエレクトロメータで測定して濃度に換算する。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。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が貼り付けられている。比較電極はアンモニウムイオン濃度に依らず一定の電位を示すことが性能として求められる。そのため比較電極の内部液は飽和又は過飽和にして濃度変化がない状態が望ましくその濃度はおよそ 3.0 mol/L と高濃度な溶液が用いられる。

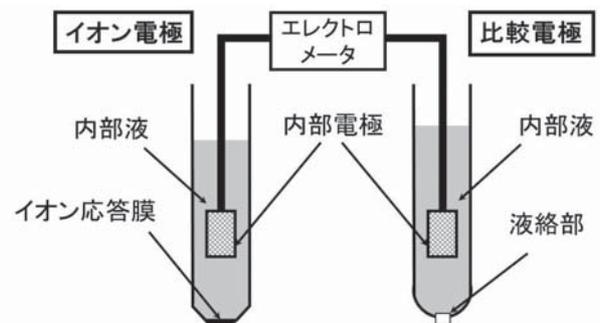


Fig. 1 Principles of ion electrode method

応答膜について詳しく説明する。応答膜は膜を形成するためのポリマー、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。イオノファはあるイオンを選択的に応答する物質であるが、多くのイオノファは目的以外のイオンにも応答する。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

Table 1 Principles of measurement method of ammonia nitrogen

測定方式	測定原理	メリット	デメリット
イオン電極法	特定のイオンに反応するイオン電極で測定する	測定に試薬が不要。 連続測定が可能。	カリウムイオンの妨害影響がある。 イオン電極の寿命が短い。
吸光光度法 (JIS K 0400-42-60)	試薬を用いてアンモニア及びアンモニウムイオンを発色させ、吸光度を測定する	妨害影響が少ない。	発色試薬などが必要。 サンプリングが必要。 連続測定ができない。 廃液が発生する。
電位差法 (JIS K 0400-42-80)	隔膜内の標準液にアンモニアガスを導入し、pH電極によって測定する。	妨害影響が少ない。	アルカリ化剤が必要。 サンプリングが必要。 連続測定ができない。 廃液が発生する。

を取ることもある。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反応することが可能となる。

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。濃度差と電位差の関係は式(1)のネルンストの式に従うことが知られている。

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

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である。 $a_{\text{NH}_4^+, \text{S}} = a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ のとき第2項は常に0となり、温度に依らず一定の電位を示す点があり、等温交点と呼ばれる。

3.2 イオン電極の等温交点

等温交点について Fig. 2 を用いて説明する。Fig. 2 は温度 T_1 と T_2 における応答直線を示している。 T_1 及び T_2 の交点が等温交点であり、先ほどの式(1)の説明で分かるように等温交点は内部液の設計により変えられる。

Fig. 2 より測定範囲①の様に等温交点を測定範囲外に設計した場合、測定範囲②の様に等温交点を測定範囲内に設計した場合を比較すると、②の方が温度変化に対する補正が小さく済むことが分かる。理論通りに動くイオン電極を作る事が可能であれば温度が変化したとしても完全に補正することが可能であるが、実際にはイオン電極にバラつきがあるので完全な補正は難しく温度補正誤差が生じる。測定範囲①と②を比べると温度補正誤差は②の方が小さくなるため等温交点は測定したい範囲の中に設計することが望ましい。

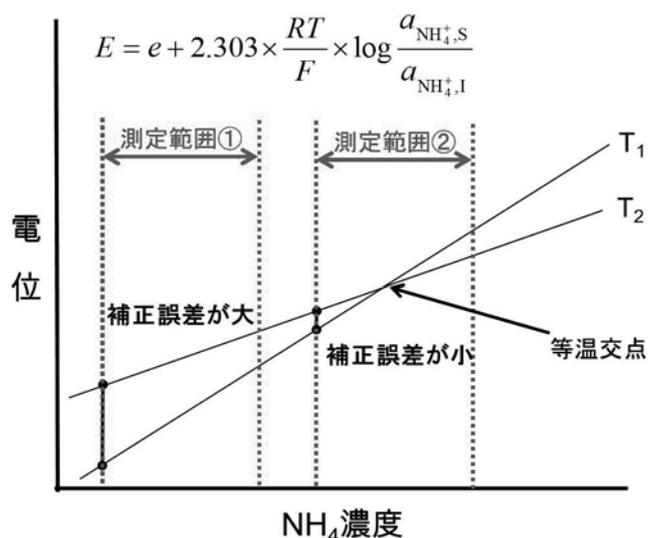


Fig. 2 Potential of ammonium ion electrode in temperature T_1 and T_2

3.3 内部液とサンプルの浸透圧差

式(1)は比較電極とイオン電極の内部液中塩化物イオン濃度が等しい条件下で成り立つ式であり、内部液はおよそ 3.0 mol/L の高濃度な液体を用いることが一般的に多い。イオン応答膜間に生じる実浸透圧差は式(2)から求められる。

$$\Pi = MRT \quad \text{式(2)}$$

ここで Π は浸透圧、 M は濃度差、 R は気体定数、 T は絶対温度である。実際に計算をすると内部液の濃度 3.0 mol/L、27°C の時、15 MPa と算出され、応答膜部分には大きな浸透圧が掛っていることが分かる。実際にイオン電極を浸漬すると Fig. 3 のように 100 日後にはセンサ内部に吸水されて膨張することが確認され、内部液の濃度が変化している事が明らかとなった。

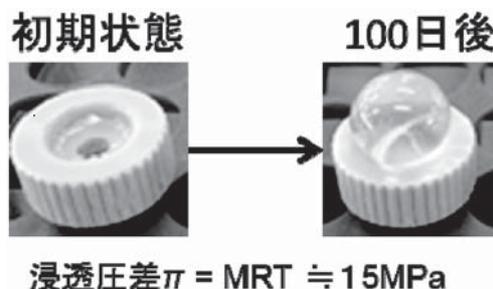


Fig. 3 Dipping experiment of ion electrode

4. 課題の解決

先で述べたようにイオン電極法は連続測定に有効であるが、電位がドリフトして測定値が不安定になることが課題である。以降に指示値のドリフト現象を解消したイオン電極改良方法^{7,8)}を開発したので説明する。EICA 第19巻第2・3号 (2014年) の解説である。

先で述べたように応答膜は軟質樹脂であり、微量の水分子が透過し浸透圧差のため内部液が吸水する。

式(1)から明らかであるが、 $a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ が小さくなると電位差 E は大きくなる。通常、 $a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}$ は設計値で決定されるものであるが、連続測定中に吸水すると、電位差 E が大きくなるために見かけ上 $a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}$ が大きくなったように見える。サンプルと比較して内部液濃度が高いと浸透圧差により水が内部液側に浸透するため、内部液濃度が希釈される。

内部液を希釈することで浸透圧を低下させることはできるが、単純に希釈するだけでは3.2で述べたように等温交点が測定範囲から外れることで、温度補償誤差が大きくなる。ドリフト現象を解決するには浸透圧を抑える事と測定範囲内に等温交点を設計する事を両立させる必要がある。

塩化物イオン活量も含めた電池式を考えることで、式(3)を導いた。式(3)を考えることで、等温交点の位置を測定範囲内に留めたまま、浸透圧を抑えることが可能である。

$$E = e + 2.303 \times \frac{RT}{F} \times \log \left(\frac{a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}}{a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}} \times \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{R}}}{a_{\text{Cl}^-, \text{I}}} \right) \quad \text{式(3)}$$

ここで $a_{\text{Cl}^-, \text{R}}$ 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。

実際に内部液の浸透圧調整の有無によるイオン電極性能の違いを調べた。内部液調整したイオン電極と、していないイオン電極を用意し、それぞれを 40℃ に水に浸漬して保管した。

結果を Fig. 4 に示す。調整していないイオン電極では 100 日間で平均 +27 mV の電位変化、濃度にして 5 ppm の変化が見られた。一方で調整したイオン電極では平均 -3.9 mV、濃度にして 0.1 ppm 以下に抑えられていることが確認された。

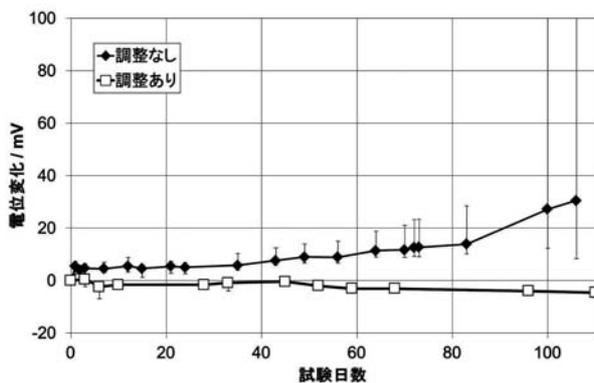


Fig. 4 Voltage change of two type sensor immersed in 40℃ standard solution. ◆ is without adjustment and □ is with adjustment. Error bar shows max. and min. values of n=10 sensors.

更にイオン電極を実際の反応槽に設置して連続測定を行い、手分析による電位差法と相関確認を行った。その結果、6ヶ月にわたっての安定測定が可能であることを確認した。以上の結果より、内部液の調整によって安定な測定が可能であることが分かった。

5. おわりに

アンモニア態窒素による下水処理の生物反応槽制御は活発に研究されている。近年の世界各国における再生水利用への関心の高さからも、消費エネルギーを抑えた水処理システムは今後も注目が集まると考えられる。下水を正しく処理して環境への負荷を低減し、さらには再生水の利用によって水不足の国が無くなるよう計測技術で貢献していきたい。

参考文献

- 1) 新妻成一：間近で見たイスラエル農業の先進性，グリーンレポート，No.496 (2010)
- 2) 大熊那夫紀：水の再利用と国際標準化，*Readout*, **43**, November, pp.12-16(2014)
- 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) 小原卓巳：下水処理場の曝気風量制御装置，特開 2005-199116
- 5) 小原卓巳：下水処理場水質制御装置，特開 2003-136086
- 6) 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
- 7) 石井章夫：液体分析計，液体分析システム 特許 5144829号
- 8) 室賀樹興：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)