

## 〈研究発表〉

### 反応槽向けアンモニア態窒素計の開発

室 賀 樹 興<sup>1)</sup>, 石 井 章 夫<sup>1)</sup>, 伊 東 裕 一<sup>1)</sup>, 村 上 裕 昭<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (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)

<sup>2)</sup> (株)堀場アドバンスドテクノ 開発部 (〒 601-8306 京都市南区吉祥院宮の西町 31)

#### 概 要

下水処理場の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適正制御による電力削減に対する期待が高まっている。イオン電極法でのアンモニア態窒素濃度測定はリアルタイム測定が可能である一方で、サンプルによっては電極寿命が短い、指示変動が大きいなどの課題があった。原因を追究した結果、イオン電極内部液の希釈影響によるものであり、内部液の浸透圧を調整することで安定した測定が可能であることを見出した。

キーワード：下水処理, 反応槽, アンモニア態窒素濃度, イオン電極法

## 1. 初 め に

昨今、地球温暖化が世界レベルで課題となっており、その原因の一つとされる温室効果ガスの削減を目指し、各企業、自治体、家庭等で電力使用量の削減の取り組みが行われている。さらに日本では、東日本大震災をきっかけとする電力不足の問題から、省エネの重要性が一段と大きくなっている。

各自治体は国民の生活に必要な環境整備を行っているが、その中で下水処理場での電力消費量が大きいことが知られている。例えば、東京都では都下水道局が都の事務事業活動で排出される温室効果ガスの約40%を占めており、その約44%が電力使用によるものである。その中でも下水処理に必要な反応槽へ空気を送っている送風機の電力消費が多く、水再生センターの使用電力の30%程度を消費している<sup>1)</sup>。送風機の電力消費を削減するために、送風量を適正に制御することが重要な課題の一つと考えられている。

反応槽では、水中の有機物を微生物によって分解除去しており、生物反応を活性化するために送風機から空気(酸素)を供給する。送風機からの風量が負荷量よりも過大であれば効率が悪く、逆に過小であれば処理水質の低下を招く。処理状況と溶存酸素(DO)濃度には連動性があることから、DO濃度による送風量制御も行われているが、放流水質を保つためにはDO濃度の目標値を高く保たざるを得ないため、改善の余地があると考えられている。

そこで現在様々な企業、自治体で研究、実用化されているのが、アンモニア態窒素濃度を指標とした制御である<sup>1-3)</sup>。反応槽がアンモニア態窒素の分解除去を目的としているので、直接の指標となるアンモニア態

窒素濃度をモニターすることで、より効率のよい制御ができると言われている。

アンモニア態窒素濃度の測定は、一般的に表1に示すように数種類の測定方式がある。反応槽での風量制御の用途においては、連続測定ができること、槽内に直接浸漬できること、測定に試薬を使わないこと、が望ましい。その条件を満たすのが、イオン電極法である。アンモニア態窒素は中性環境下ではアンモニウムイオンで存在する。従って、イオン電極法でアンモニウムイオン濃度を測定し、換算することでアンモニア態窒素濃度を算出することができる。

Table 1 Principles of measurement method of ammonia nitrogen

測定法	特徴
イオン電極法	試薬不要で、センサ部を連続浸漬しながら測定可能。一方でカリウムイオンの妨害影響を受ける。
吸光光度法 (0400-42-60)	妨害影響が少ない。発色試薬などが必要で、サンプリングするため、連続測定ができない。廃液処理も必要となる。
電位差法 (JIS K 0400-42-80)	妨害影響が少ない、アルカリ化剤が必要で、サンプリングをするため、連続測定ができない。廃液処理も必要となる。

従来のイオン電極法は電極寿命が短い、指示変動が大きいなどの課題があった。私たちはその原因の1つがイオン電極内部液の希釈影響によるものであり、内部液の浸透圧を調整することで安定した測定が可能であることを見出した。

## 2. 測 定 原 理

イオン電極法の原理概要図を Fig. 1 に示す。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ー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と選択的に反応する特殊な膜が貼り付けられている。一方で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。

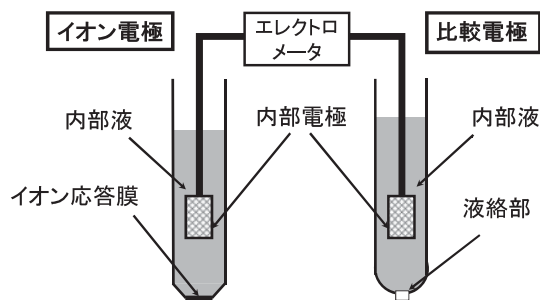


Fig. 1 Principles of ion electrode method

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)に従うことが知られている。

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

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。等温交点を測定範囲に設定することで温度補償誤差を小さく抑えることができる。

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、連続測定中に何らかの理由で小さくなると、電位差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。多くのアンモニウムイオン電極の応答膜はポリ塩化ビニル樹脂と可塑剤とを混合した軟質樹脂を使用されているが、微量ずつ水蒸気が透過する。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分が内部液側に浸透するために内部液濃度が希釈されることが分かった。

内部液を希釈すれば浸透圧を調整することはできるが、等温交点が変わり測定範囲から外れ、温度補償誤差が大きくなる。我々は塩化物イオン活量も含めた電池式を考えることで、式(2)を導いた。式(2)を考えることで、等温交点の位置を変化させることなく浸透圧

を制御できることが可能であることを見出した。

$$E = e + 2.303 \times \frac{RT}{F} \times \log \left( \frac{a_{\text{NH}_4^+, \text{S}}}{a_{\text{NH}_4^+, \text{I}}} \times \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{R}}}{a_{\text{Cl}^-, \text{I}}} \right) \quad (2)$$

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。

### 3. 方法と結果

#### 3.1 方法

内部液の浸透圧調整の有無による違いを調べた。調整済みのセンサとなしのセンサを用意し、それぞれを40℃の標準液中に連続浸漬し、電位差変化を調べた。

#### 3.2 結果

結果を Fig. 2 に示す。調整なしのものでは100日間で平均 +27 mV の電位変化が見られた。一方で調整を行ったものでは平均 -3.9 mV に抑えられていることが確認された。電極の外観を確認したところ、調整を行っていないものでは内部液の体積が増えて膜が膨れ上がっていることが確認された。

更に本センサを実際の反応槽に設置し、数か月間にわたる連続測定を行い、手分析による電位差法と相関確認などを行った。その結果、長期にわたっての安定測定が可能であることを確認した。

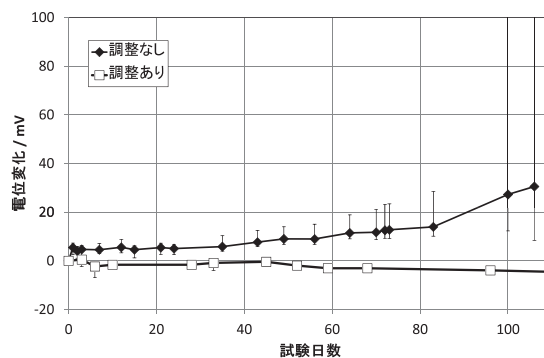


Fig. 2 Voltage change of two type sensor immersed in 40℃ standard solution. ◆ is without adjustment and □ is with adjustment. Error bar shows max. and min. values of n=10 sensors.

#### 参考文献

- 1) 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)
- 2) 小原卓巳：下水処理場の曝気風量制御装置，特開 2005-199116
- 3) 小原卓巳：下水処理場水質制御装置，特開 2003-136086