

## 〈研究発表〉

### 工業用アンモニア態窒素センサの米国でのフィールド評価事例

伊 東 裕 一<sup>1)</sup>, 室 賀 樹 興<sup>2)</sup>, 大 串 和 史<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> (株)堀場アドバンスドテクノ グローバル開発部  
(〒 601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 E-mail: yuichi.ito@horiba.com)

<sup>2)</sup> (株)堀場アドバンスドテクノ 新製品開発 1 部  
(〒 601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 E-mail: tatsuoki.muroga@horiba.com)

<sup>3)</sup> (株)堀場アドバンスドテクノ グローバル開発部  
(〒 601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 E-mail: yoshifumi.ogushi@horiba.com)

#### 概 要

近年, 下水処理の生物反応処理において, アンモニア態窒素センサを用いた制御が注目を集めている。これまでアンモニア態窒素センサによるモニタリングには長期安定性や寿命といった課題があったが, HORIBA はそれらの課題に対して技術的な改良を加えたイオン電極式のセンサを開発した。本発表において, HORIBA のアンモニア態窒素センサの, 米国でのフィールド評価の事例を紹介する。

キーワード: アンモニア, センサ, イオン電極, 下水  
原稿受付 2019.6.27

EICA: 24(2・3) 70-73

## 1. は じ め に

われわれ人類が限りある水資源を永続的に活用し, 地球環境と共存していくために適切な下水処理が欠かせない。下水処理の過程では, 微生物による水浄化が重要な役割を果たしているが, 微生物への酸素供給に大きな電力を消費していることが知られている。近年, 温室効果ガス排出削減の社会的な要求や, 電力需給ひっ迫への対策のため, 下水処理における電力消費量を削減することが求められており, 下水水質や生物反応槽の特性に合わせて適正な送風量制御をすることが重要な課題の一つとなっている。生物反応槽では, 水中のアンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) を微生物で分解除去しており, 微生物を活性化するために送風機から空気 (酸素) を供給する。送風量が過大であれば必要以上の電力を消費し, 逆に送風量が十分でなければ処理水質の低下を招く。近年, 送風量を最適化するための手法の一つとして, 水処理の対象となる  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度を指標として活用したアンモニア制御が注目されており<sup>1)</sup>, 多くの下水処理場で研究や実運用をされている。本発表において,  $\text{NH}_4\text{-N}$  計測の概要, 下水処理場での連続測定における課題と対策を説明し, その対策を盛り込んだ HORIBA 製アンモニア態窒素計の米国でのフィールド評価の事例を紹介する。

## 2. $\text{NH}_4\text{-N}$ 計測

### 2.1 測定方式

$\text{NH}_4\text{-N}$  の測定方法としてイオン電極法, 隔膜式ガス選択性電極法, イオンクロマトグラフィー, 吸光度法などが挙げられる。制御目的としては連続測定をできることが好ましく, 注目を集めているのがイオン電極法である<sup>2)</sup>。イオン電極法はセンサを槽に直接浸漬することができ, 測定にサンプリングや試薬を必要としないことから, 運用が容易である。

### 2.2 イオン電極法の測定原理

イオン電極法の概略図を Fig. 1 に示す。イオン電

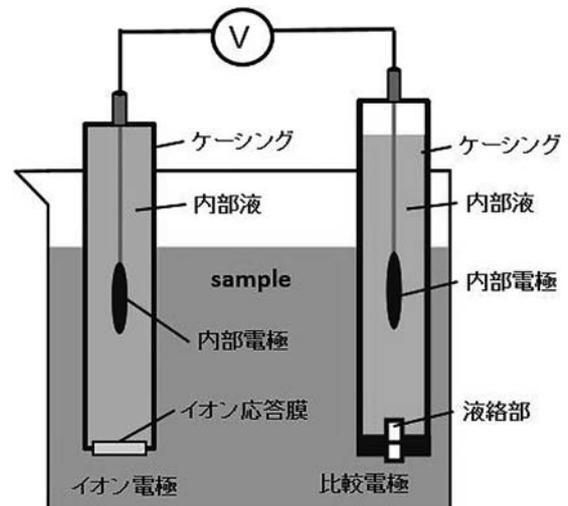


Fig. 1 アンモニア電極の原理図

極法では基準となる比較電極と特定のイオンにตอบสนองするイオン電極の2つの電極で構成される。イオン電極のサンプル側先端には測定対象のイオンに選択性を持たせたイオン応答膜があり、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。イオン応答膜の構成はポリマー、可塑剤、イオノファなどにより構成されている。イオン応答膜に発生した電位差は、応答膜内側の電位はイオン電極の内部液を通して、イオン電極の内極で検知する。イオン応答膜の外側の電位はサンプルを通して比較電極で検知する。比較電極先端には多孔質セラミック及びポリエチレンでできた液絡部があり、サンプルと比較電極内部液の導通を取っている。イオン応答膜に発生した電位差とイオン濃度の対数には概ね比例関係があり、応答膜に発生した電位差を測定することでイオン濃度を算出することができる。

### 3. 連続測定における課題と対策

イオン電極法は一般的に長期安定して測定することが難しく、頻繁に校正をしながら使用されることが多い。さらに、下水処理の生物反応層においては汚れの付着が測定の阻害要因となる。ここでは、長期的な連続測定における誤差の要因となる、電極の汚れとイオン電極への水の浸透についてその対策を説明する。

#### 3.1 汚れ付着を低減するための超音波洗浄

微生物による水処理を行う生物反応層においては、微生物によるバイオフィーム汚れがセンサに悪影響を与える。特に微生物はイオン応答膜を構成する可塑剤を分解するため、イオン電極を生物反応層で使うことの難しさの一因となっている。微生物の影響を抑える方法の一つが保護膜である。イオン応答膜上に、微生物よりも小さな孔径をもつフィルムを配置することで微生物が直接応答膜に触れることを防ぐ。各社保護膜による対策は実施しているが、微生物の豊富な生物反応槽において、影響を完全に排除することは難しい。そこで有効な方法が超音波洗浄である。超音波洗浄は超音波によって生み出されるキャビテーション（気泡の生成、破裂の繰り返し）によって汚れの除去や付着の予防を行うもので、バイオフィームの除去等に一般に使用されている。我々はバースト発振機能を搭載した超音波洗浄機を開発した。バースト発振機能とは、極短い周期で発振と停止を連続的に繰り返し、センサへのダメージとなる定在波を生じさせずに、洗浄能力を向上させる機能である。また、Fig. 2のようにセンサの横から超音波を当てることで、測定への影響を抑え、測定と洗浄を常時両立させている



Fig. 2

#### 3.2 イオン電極への水の浸透を低減するための内部液の最適化

イオン応答膜は固体ではないため、水の透過が起こり得る。アンモニウムイオン電極の内部液は通常塩化アンモニウムと塩化カリウム溶液を含む塩濃度の高い水溶液である。一方下水処理のサンプルは通常生活排水や中和処理後の工場排水が支配的であり、イオン電極の内部液に比べると塩濃度は低い。したがって、イオン応答膜の内外の塩濃度差によって浸透圧が発生し、Fig. 3のように塩濃度の低いサンプル側からイオン電極の内部液へ水の移動が起こる。浸透した水によって内部液が希釈されると内部液のアンモニウムイオン濃度が変化するため、結果として応答膜に発生する電位差が変化し続ける。この内部液の希釈がドリフトの一因である。我々は浸透圧を低減するため、サンプルに塩濃度を合わせた内部液の開発を行い、長期間安定して測定できる電極の開発に成功した<sup>3)</sup>。

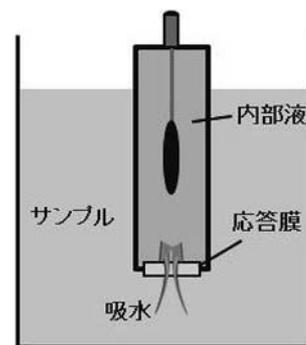


Fig. 3 イオン電極内部へのサンプル吸水

### 4. 米国でのフィールド評価事例

連続測定における課題に対する対策を盛り込んだHORIBA製アンモニア態窒素計のフィールド評価事例を説明する。これまで、日本国内における評価事例を示してきたが<sup>4)</sup>、本発表においては、米国での評価事例を説明する。米国においても下水処理における電力削減は重要な課題となっており、アンモニア制御へ

の関心は高い。

#### 4.1 Los Angeles County Sanitation District (LACSD) (標準活性汚泥法)

LACSD は南西部カリフォルニア州に位置する下水処理場で、標準活性汚泥法による生物反応処理を採用している。テストしたプラントは San Jose Creek Water Reclamation Plant で、1日あたり約 100 million gallons (38 万 m<sup>3</sup>) の処理量である。センサは生物反応層中段に設置された。水処理のフロー概略とセンサの配置箇所を Fig. 4 に示す。処理フローは国内と類似しているが、カリフォルニアなど水資源の不足する地域等は積極的に再生水の利用を行っている。評価期間は 1 年間、メンテナンスとして、LACSD のリサーチチームにより約 6 週間に 1 回センサの清掃が実施された。測定値の妥当性確認のためのサンプル手分析に、HACH 社の吸光光度計が用いられた。Fig. 5 に試験開始時期と終了時期における連続測定データを示す。テスト開始時期と終了時期で同等のトレンドが得られ、ドリフトや応答の顕著な応答遅れは確認されなかった。Fig. 6 に全期間での手分析との相関を示す。相関係数は  $R=0.96$  と良い相関が得られた。電極は 1 年間交換せず使用された。LACSD はこれまで既存の欧米メーカー製のアンモニア計については制御に使用することが難しいとの判断であったが、HORIBA のセンサについて “Horiba sensor is suitable for full time use in the treatment plants” とコメントしている。

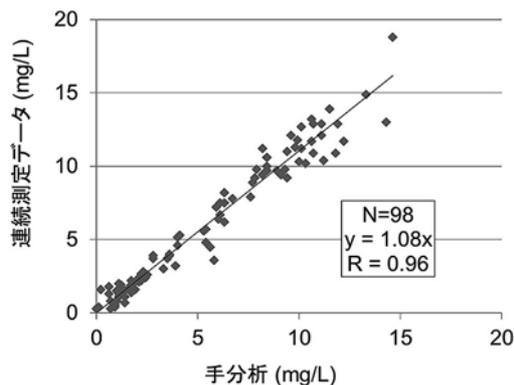


Fig. 6 手分析との相関

#### 4.2 Clear Lake Sanitary District (CLSD) (回分式活性汚泥法)

CLSD は北中部アイオワ州に位置する下水処理場で、Aqua Aerobic Systems 社 (AASI) の回分式活性汚泥法 (SBR) を採用している。SBR 法は一つの槽で汚水投入→ばっ気→静置 (沈殿)→処理水排出を周期的に繰り返すため、計測器の応答性も重要となる。評価期間は 1 年間、メンテナンスとして、CLSD のリサーチチームにより約 1 か月に 1 回センサの清掃が実施された。測定値の妥当性確認のためのサンプル手分析に、HACH 社の吸光光度計が用いられた。Fig. 7 に 1 日の連続測定データを示す。手分析値との対比から、センサが水質変化に遅れなく応答していることが分かる。Fig. 8 に全データ期間でのサンプル分析との相関を示す。相関係数  $R=0.99$  と良い相関が得られた。電極は 1 年間交換せず使用し、本例でもドリフトや応答遅れは確認されなかった。AASI はこれまで応答性と低

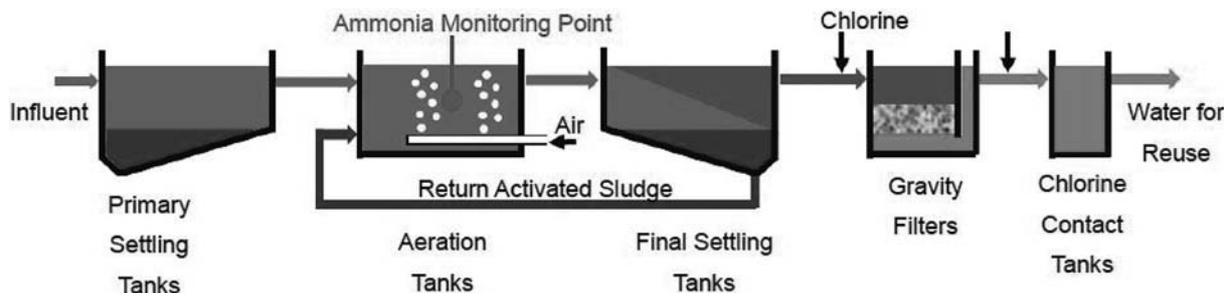


Fig. 4 LACSD の処理フロー

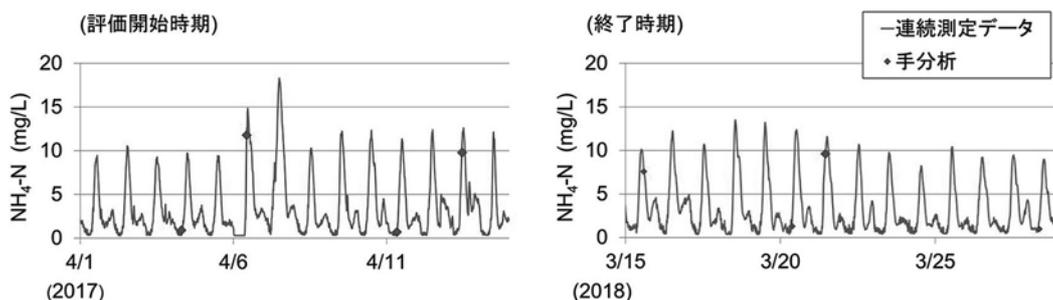


Fig. 5 連続測定データ例

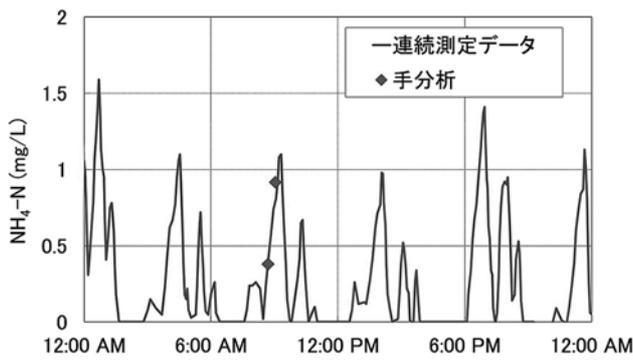


Fig.7 連続測定データ例

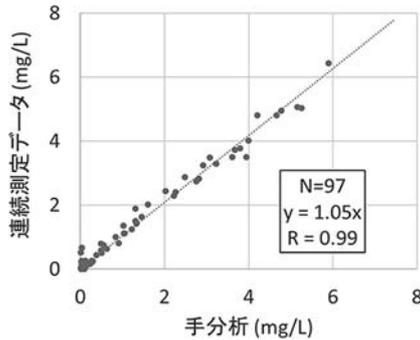


Fig.8 手分析との相関

濃度のサンプルの測定性能を両立する分析計を見つけられなかったが、本試験結果について、オンライン制御における性能要求を満足しているとの見解を示している。

## 5. 結 論

下水処理場でのアンモニア態窒素濃度の連続測定における課題に対して我々は、超音波洗浄と内部液の最適化という対策を実施し、米国の下水処理場で実証評価を行った。標準活性汚泥法及び回分式活性汚泥法と

処理プロセスが異なる現場であったが、それぞれ結果として1年間消耗品を交換することなく、顧客の要求を満足する精度を得ることができた。

## 謝 辞

本論文は米国の下水処理関係者の協力のもと取得したデータをもとにまとめたものである。Los Angeles Sanitation District (LACSD) での試験においては LACSD の Supervisor Wastewater Research, Phil Ackman 氏, Engineering Associate III, Rachel Deco 氏に装置の据え付け、メンテナンス、手分析含むデータの共有の協力をいただいた。ここに感謝の意を表す。Clear Lake Sanitary District (CLSD) での試験においては、CLSD の Administrator, Kevin Moler 氏, Lab Director の Dennis Spilman 氏にメンテナンス及び手分析データの共有、Aqua Aerobic Systems 社の Director of Research & Development, Terence K. Raid 氏, Senior Electrical Engineer, Mickael Hevey 氏に装置の据え付け、測定データの共有をしていただいた。ここに感謝の意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) 長塚洋行, 遠藤和広, 岡村智則: 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, No. 31-37 (2012)
- 2) D. Kaelin, L. Rieger, J. Eugster, K. Rottermann, C. Bänninger and H. Siegrist, Potential of in-situ sensors with ion-selective electrodes for aeration control at wastewater treatment plants, Water Science & Technology, No. 58, No. 3, No. 629-637 (2008)
- 3) 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, No. 19, No. 2-3, No. 140-141 (2014)
- 4) 室賀樹興: アンモニア態窒素計の信頼性向上 センサ劣化診断, 環境システム計測制御学会誌, No. 21, No. 2-3, No. 18 (2016)