

簡単・ハイコストパフォーマンスのイオン電極式センサーによる 排水中アンモニア／硝酸イオンのオンラインモニタリング

Frank Honold

WTW GmbH
Dr.-Karl-Slevogt-Strasse 1
D-82362 Weilheim i. OB, Germany
Email: FrHonold@wtw.de

摘要

反対する意見はあったものの、WTW は 2002 年、排水処理プラント(WWTP)でアンモニウムを連続的に測定するイオン電極式(ISE)センサーを成功裏に市場に投入することができました。最新型の電極式センサー-VARION^{plus}(バリオン)はアンモニアイオンと硝酸イオンを同時に測定することができ、カリウムや塩素等の妨害イオンの影響を補正または無くすことができます。サンプルの調整や校正は必要ありません。ほんの少しのメンテナンスが必要なだけです。電極の寿命は 2 年まで延長されています。この測定器を使って、排水処理プラントでの硝化及び脱窒プロセスにおいて30%もの省エネ達成が可能であり、従ってブロー運転に関わる電力コストを低減させることが可能です。

(KEYWORDS: probe, ammonium, nitrate, nitrogen, elimination, waste water, energy saving)

はじめに

窒素除去プロセス

排水処理プラントをコントロールし、少ないエネルギー消費で良好な水質を保つために最も大切な水質分析項目は、酸素濃度の他にアンモニウム(NH_4^+)と硝酸イオン(NO_3^-)があります。これらの水質パラメータが時間によって変化する関係を図1に示します。これは排水の硝化及び脱窒プロセスを示すものです。浄化プロセスのエアレーション段階で酸素濃度は上昇し、ブローでの送気によっておよそ 2mg/L のレベルに達します。硝化反応が起きますので、硝酸イオンの濃度が上昇しますが一方でアンモニウム濃度は減少します。ブローが停止すると酸素濃度はゼロまで落ち込み、硝酸イオンは減少して窒素になり、そして消滅します。それに続いてアンモニウムが排水から再び生成します。酸化還元電位(ORP)がプロセスのモニタリングとコントロールのために使われることがあります。しかしながら、その他の酸化還元活性成分のために短期の変動が起きることがあり、またいわゆる変曲点は脱窒の終点を十分によく示すものではないために、ORP でモニタリングすることは十分ではありません。

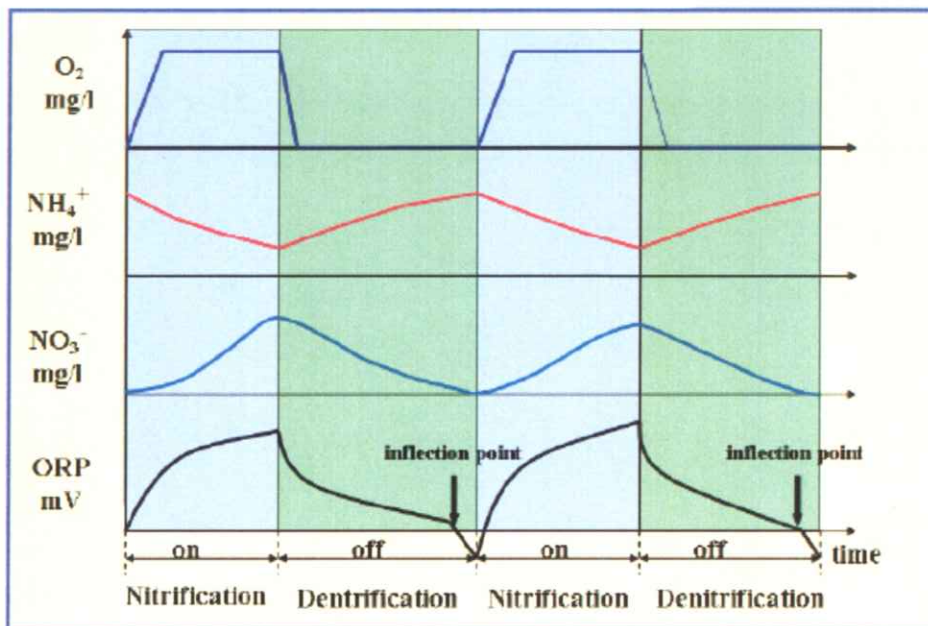


図1. 排水処理プラントにおける硝化・脱窒プロセス 酸素、アンモニウム、硝酸イオン濃度、及び酸化還元電位 (ORP) が時間と共に変化する様を示します。

測定技術

アンモニウム及び硝酸イオン測定のために、通常、図2に示すような化学分析計が使われてきました。これらの分析計の購入費用は、ランニングコストと同じく高価です。試薬を常に使用することが必要です。ほとんどの場合に、サンプルの調整、つまり、ろ過等の操作を必要とします。それによって別のコストがかかり、測定に不必要な時間がかかることになります。



図2. 左側 WTW 製 Trescon キャビネットタイプ分析計 ①コントローラー、②分析ユニット、③試薬、右側 WTW 製 PurCon サンプルろ過装置

イオン電極(ISE)が、幾つかのイオン成分測定のためにラボ分析において過去10数年使われて来ています(Honold, 1991)。これらのアプリケーションにおいては、個別の方法でサンプル調整を行い、イオン強度を調節し、温度を一定に保ち、そして標準液添加の様な特別の分析テクニックを使うことが必要です。そのために、イオン電極法はオンラインに用いるには適していないと見られて来ました。

WTW がイオン電極式に基づくアンモニウム測定のための”AmmoLyt”(アンモライト)センサーを2002年に発売し、これが曝気槽に直接設置され、そしてキャビネットタイプの分析計と同等の結果を示したことはまさに画期的なことでありました。

分析法

測定原理は電位差測定法に基づいています。図3に示される様に、イオン電極はサンプル中の NH_4^+ や NO_3^- の様な個別のイオン成分に対して感度の高いメンブレンが装着されており、メンブレンの表面で電位差を生じます(WTW, 2006)。

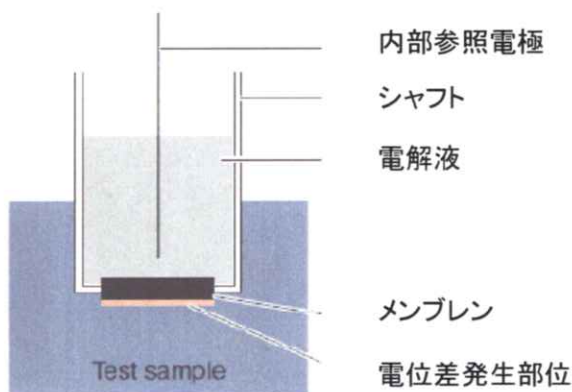


図 3. イオン電極の構造

センサーはpH測定においてよく知られている参照電極と類似の電極と測定回路で構成されています。(図4.)

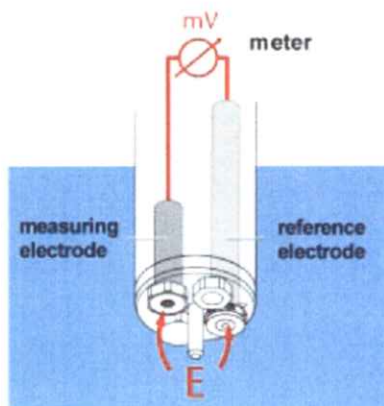


図 4. 電極構成部品

測定可能な電位差または電圧EはmVの単位で、イオン濃度に応じて下に示されるNernstの対数式によって与えられます。

$$E = E^0 + S \log(c) \quad (1)$$

ここに、

E=電圧測定値

E^0 =標準状態での電圧

S=電極のスロープ(理論値:59.16mV at 25°C)

c=対象とするイオン濃度(いわゆるイオン活動度の近似値)

図5において、カリウムイオン 0mg/L の時のカーブがこの式の相関を表しています。この図にはアンモニウムに対する主たる妨害イオンとしてカリウムの影響度も示されています。

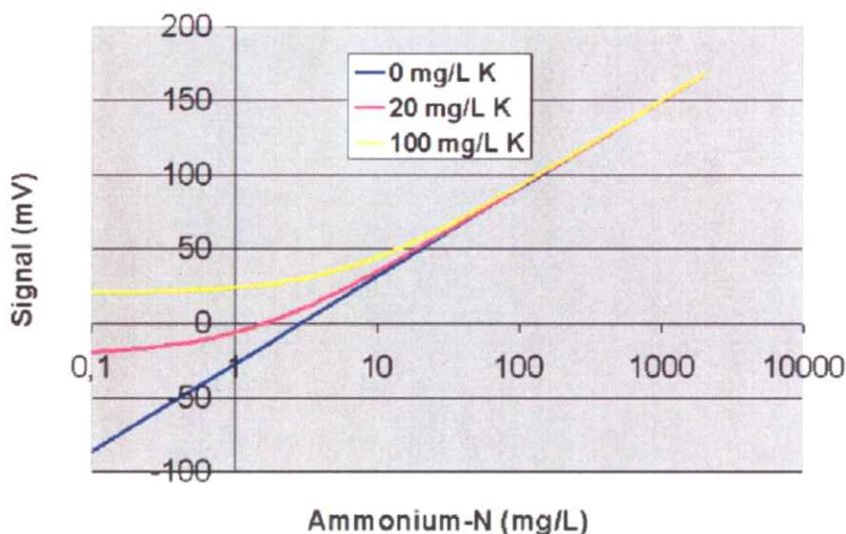


図5. カリウムイオン0, 20, 100mg/Lの時の電圧信号とアンモニウム一窒素濃度の相関を示す電極特性

カリウム以外のイオンは関連性がありません。カリウム濃度による電極応答の非直線性は、カリウム電極を追加し、実際のカリウム濃度を測定し、それをカーブの修正に使うことによって補正することができます。硝酸イオン電極の場合には、塩素が主な妨害物質になります。

“VARiON^{plus} (パリオン) 700IQ” センサー(図6)は、いま、イオン電極式による排水測定において 6 年以上の開発、改良そして経験の成果を踏まえた最新のモデルです。このセンサーは長寿命電極を具現化し、アンモニウムと硝酸イオンを同時に測定します。従って、図 1 に示された様に汚水中の窒素負荷を完全に除去するようにプロセスをコントロールすることが可能です。センサーのダイナミックレンジが広いので、アプリケーションの分野は、下水排水から特殊な工業排水処理プラントまで幅広く使用することができます。

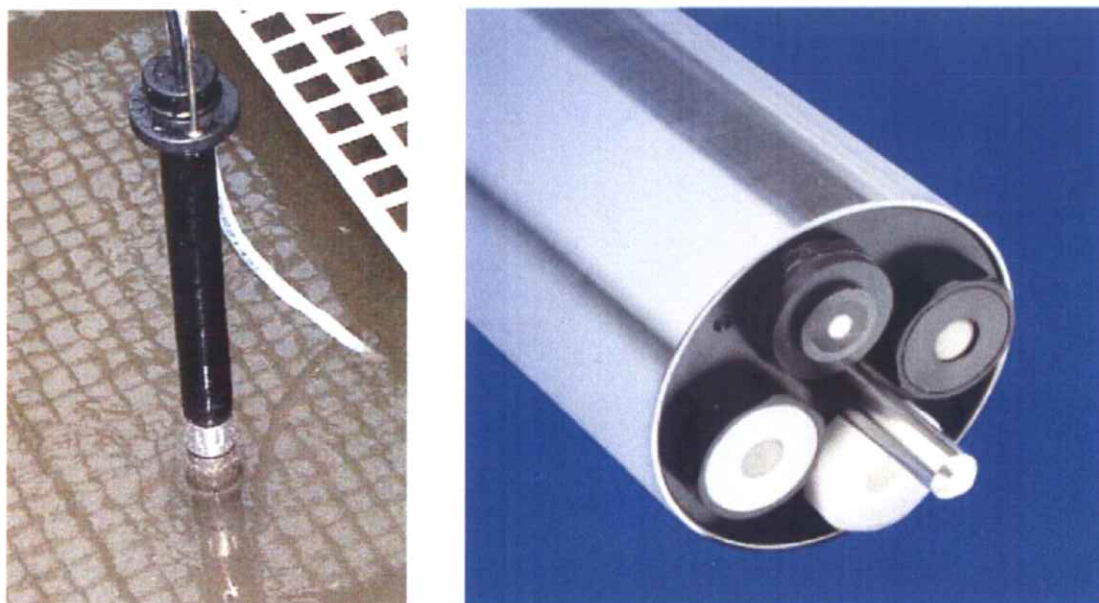


図6. “VARiONplus700IQ”センサー 左側:曝気槽での測定状況 右側:電極を装着した正面

VARiONはWTWのIQセンサーネットの一部です。IQセンサーネットは酸素や、pH、濁度等の幾つかのデジタルセンサーの組み合わせで構成されます。センサーは1基または複数のコントローラに接続し、プラントの異なる測定箇所における全ての測定データを表示します。(図7)



図7. WTWのIQセンサーネット データ表示コントローラーとセンサーにより、排水処理プラントにおける総括的な分析値情報を提供します

結果

分析上の優位点

VARiON(バリオン)の様なイオン電極式センサーでの連続測定により、硝化・脱窒プロセスのモニタリングのために排水の様に複雑な組成の水質測定にイオン電極式を使うことが出来ることが初めて実証されました(図8～図11参照)。これまでは、イオン電極式(ISE)はラボだけで知られておりましたが、それはサンプル組成の影響や測定結果のドリフトを減じるためにイオン強度調整剤を使つてのサンプル調整、的確かつ一定の温度条件での操作、さらに標準液添加の様な特別の分析テクニック等の複雑な操作を必要とするものでありました。VARiON はカリウムや塩素の妨害イオンをそれぞれ個別の電極を使つて同時に測定することができ、アンモニウムや硝酸イオンの測定値を自動的に補正します。イオン電極方式の大きな欠点はこのようにして克服されています。図8は VARiON の測定データであり、TresCon(トレスコン)キャビネット型分析計の測定結果とよく一致していることが分かります。

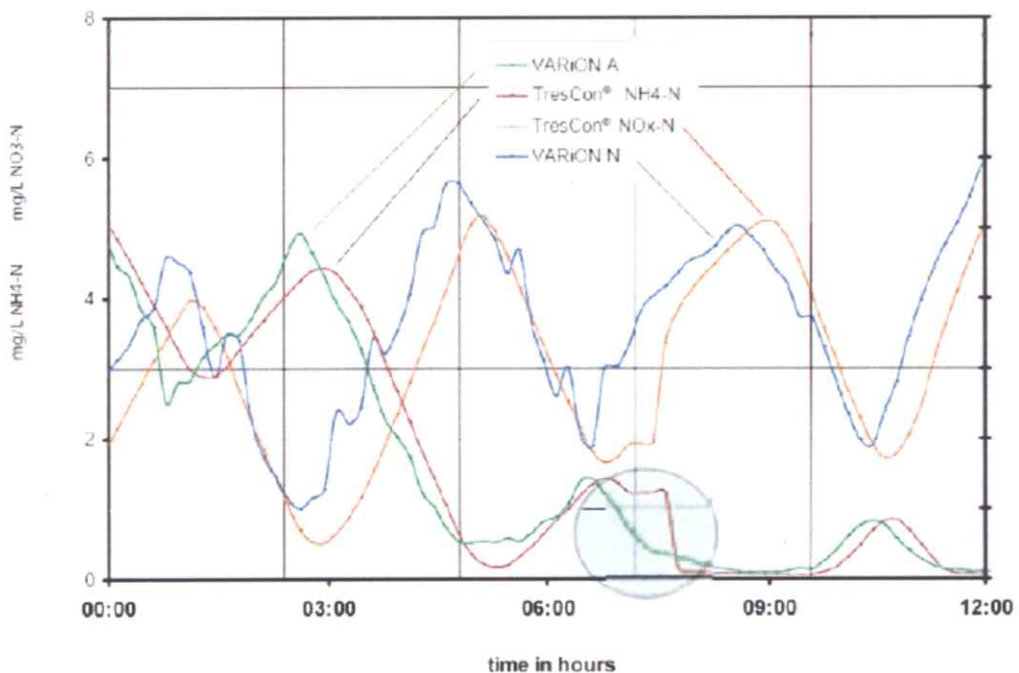


図8. 硝化・脱窒プロセスにおける VARiON センサーと TresCon 分析計の測定結果比較
 円で囲まれた部分は TresCon 分析計が校正サイクル中。VARiON A はアンモニウム電極、
 VARiON N は硝酸電極。

VARiON センサーがリアルタイムのデータを示しているのに対して、TresCon 分析計の測定信号はチューブ内での滞留時間やサンプル調整のために15分程の時間遅れになっていることも見てとれます。VARiON センサーは曝気槽内の短時間の変化も全て正確に捉えています。TresCon 分析計は、サンプルフィルターに死水域があり、またチューブ内でのミキシング効果によって測定結果が滑らかになっています。分析計は校正のための時間が必要であり、その間はデータが得られません。

また、分光計で測定したラボでのアンモニウム参照液の測定結果とも良好な一致が得られています。(図9。)

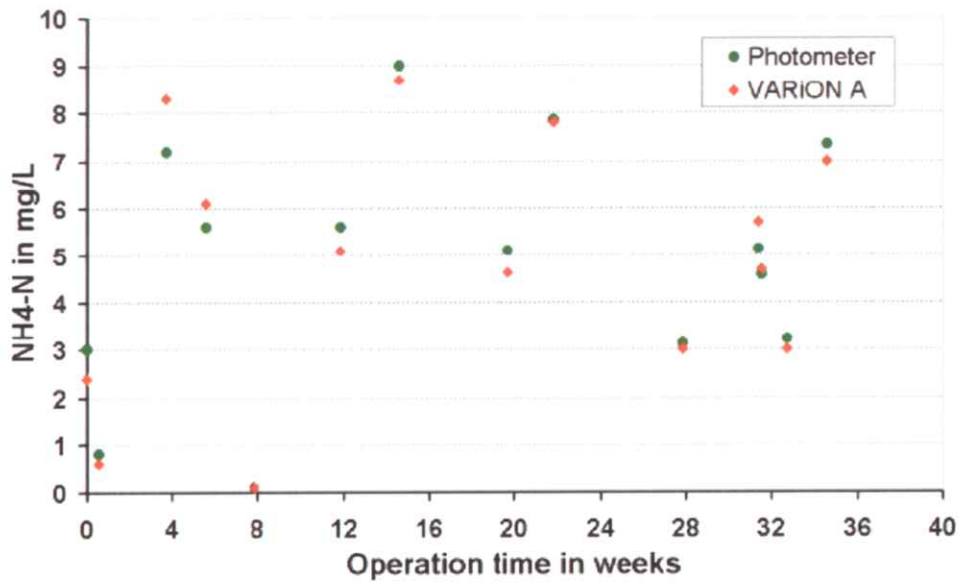


図9. 排水中のアンモニウム濃度の VARiON とラボ用分光計による測定値チェック (ドイツ、Weilheim i. OB における排水処理プラントでの測定結果)

図10は別の排水処理プラントでの硝酸イオン測定結果を比較するものです。

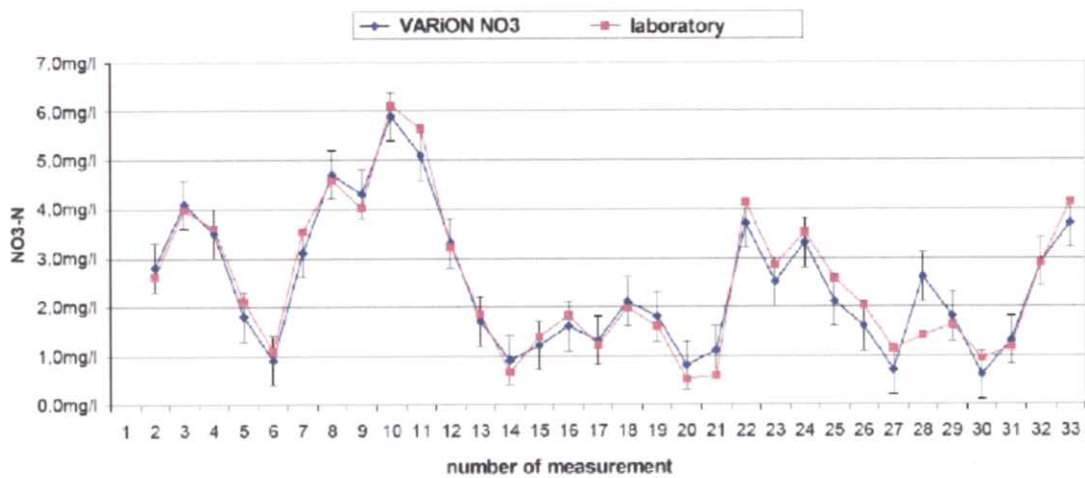


図10. VARiON による硝酸イオン測定結果とラボ型分光計による測定結果の比較 (イタリア、Pustertal の排水処理プラントで。Früh, 2007)

VARiON 電極の寿命は1年以上に延長させることができました。図11は特性曲線の相対スロープの代表的な変動の様を示していますが、1年半にわたって安定しています。相対スロープとは実際に得られたスロープを理論値で割ったものです(式(1)参照)。

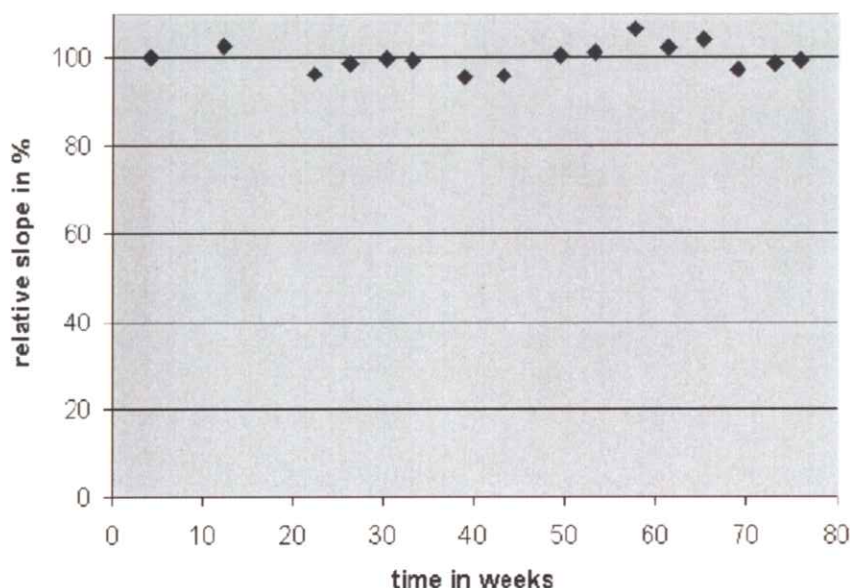


図11. アンモニウム電極の典型的な性能 — 相対スロープが1年半以上にわたって校正カーブが安定していることを示しています。(ドイツ、Weilheim i. OB における排水処理プラントで)

この安定性の故に、ラボ分析で通常行われている様には VARiON 測定システムの校正を行うことは必要ありません。センサーを測定ポイントに浸し成分調整を行うだけで測定に入ります。これはセンサー近くの排水サンプルを採取し、分光計を用いて参照値を求め、この値をセンサーのコントローラーに入力することを意味しています。WTW はこのやり方を IQ-LabLink (IQ ラブリック) システムによってサポートしています。これは分光計のデータを USB メモリーキーに書き込みこれをセンサーのコントローラーに読み取らせることを行うものです。この方法で測定エラーをなくすことができます。センサーは測定場所にそのまま置かれていますので、この IQ-LabLink の操作中にもプロセスデータ取りが行われます。従ってその有用性は非常に高いものがあります。成分調整を行うこと理由は、測定系をサンプル組成とそのイオン環境に適合させることです。イオン環境(バックグラウンド)は全てのイオンとそれらのイオンに関する電場の総和であり、異なる測定ポイントでは異なったものになります。測定場所の状況に応じて数週間または数ヶ月後にまた調整を行うことがあります。

一方では、異なる排水処理プラントにおいて全ての測定項目に対して2年間の電極寿命が得られています。これは特筆すべき革新であります。

最新の電極開発は VARiON^{plus}NO₃-HS (図12) に代表されます。これは塩素による妨害の低い硝酸イオン電極です。電極特性が常に理想的な直線に近いと言うことです(図5参照)。この電極を使用すれば、多くのアプリケーションにおいて補償のために塩素電極を使うことはもはや不要であるということです。

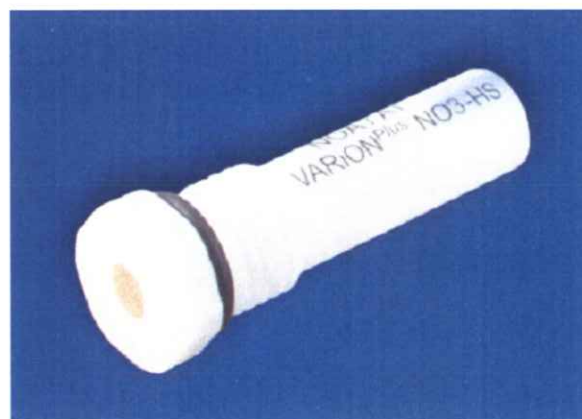


図12. 塩素妨害の低い VARiON^{plus}NO₃-HS 電極

運転経済性

VARiON を使えば、サンプル調整(前処理)を行うことなく、排水処理プラントでの窒素除去プロセスコントロールにおけるアンモニウム及び硝酸イオン測定で、経済的な利点があります。従来の方法に比べれば、コストは劇的に低下します。投資費用は概略3分の1であり、年間運転費用は化学分析法の2分の1です。一方、単純な酸素濃度管理に代えてこれらの電極センサーで管理されるプラントのエネルギーコストは、表1の例に示される様に30%までの節減が可能です。

表 1. アンモニウム及び硝酸イオンデータによるプラントコントロールの改善
(ドイツ、Pirmasens の排水処理プラントにて。Wolf, 2007)

利点	変化
エネルギー節減(ブLOW等)	0.5 KWh/Kg COD → 0.35 KWh/Kg COD に (30%のエネルギー節減)
COD の低減	30mg/L → 20mg/L
無機窒素成分の低減	Range 2~12 mg/L → range 2~4 mg/L (ドイツでは 5mg/L 以下は排水コストがかからない)
燐の低減	1.0 mg/L → 0.75 mg/L

さらに、放流される清澄水の水質は栄養素の濃度を低下させることによって改善されます。これらの値によって排水放流費が請求される国においては、コストがさらに削減されることになります。

議論

センサーの取扱は最少ですみ、それにより人件費を減じます。各電極の測定項目は明示されその取り付け位置に自動的に割り振られますので電極の取り付けは大変簡単です。日常的に交換しなければならない試薬類はありません。図11で示した様に電極信号の安定性は極めて良いので、システムを定期的に校正する必要はありません。イオン環境への適合だけが、時々チェックしなければならない唯一のことです。このチェックを行っている間にも、センサーを測定ポイントに置いておくことができますので、測定器の有用性は100%に近いものがあります。

結論

VARiON により、経済性の高い窒素除去プロセスコントロールが可能になり、水質の向上とエネルギーコストの低減が図れます。本システムは排水処理プラントの曝気槽において高価な分析装置に置き替わるものです。低予算で広範囲なプラントアプリケーションにおいて最新の計測制御をご提供します。

参考文献

Früh, S. (2007) Field report B VARiON Test Pustertal, WTW, Weilheim, Germany

Honold, F; Honold B. (1991) Ionenselektive Elektroden, Birkhäuser Verlag, Boston, Berlin

Wolf, T. (2007) Neue Wege in der Abwasserbehandlung, KA Betriebs-Info, 1/07, 1437

WTW (2006) Primer – Ion selective measurement in online analysis, WTW, Weilheim, Germany

— 製品についてのお問い合わせ —
セントラル科学株式会社
〒113-0033 東京都文京区本郷 3-23-14 ショウエイビル
TEL 03-3812-9186 FAX 03-3814-7538
Eメール: central@aqua-ckc.co.jp



セントラル科学株式会社

(原文 "Ion Selective Electrodes for Easy and Cost Effective Online Monitoring of Ammonium and Nitrate in Waste Water", WTW, WEFTEC 2008 – Technical Session 40, 翻訳: セントラル科学(株) 2008.11)