

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4365038号
(P4365038)

(45) 発行日 平成21年11月18日 (2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年8月28日 (2009.8.28)

(51) Int. Cl.	F 1
GO 1 N 33/18 (2006.01)	GO 1 N 33/18 F
CO 2 F 1/00 (2006.01)	CO 2 F 1/00 Z A B V
CO 2 F 3/34 (2006.01)	CO 2 F 3/34 1 O 1 C

請求項の数 20 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-587177 (P2000-587177)	(73) 特許権者	501228679
(86) (22) 出願日	平成11年5月7日 (1999.5.7)		バイオケム テクノロジー, インコーポレ イティド
(65) 公表番号	特表2003-526771 (P2003-526771A)		アメリカ合衆国, ペンシルベニア 194 06, キング オブ プルシア, ロス ロ ード 100
(43) 公表日	平成15年9月9日 (2003.9.9)		
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/010120	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開番号	W02000/034773		弁理士 石田 敬
(87) 国際公開日	平成12年6月15日 (2000.6.15)	(74) 代理人	100092624
審査請求日	平成18年4月3日 (2006.4.3)		弁理士 鶴田 準一
(31) 優先権主張番号	09/206,543	(74) 代理人	100111903
(32) 優先日	平成10年12月7日 (1998.12.7)		弁理士 永坂 友康
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生化学的工程中のNO_x及び硝化／脱窒素化速度を測定するための装置と方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含む、液体の硝化速度を測定する方法：

- a) t_0 時に液体サンプルを分離すること；
- b) 予定時間 t_1 にて前記サンプル中に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_1$ 又はアンモニウム $[\text{NH}_4^+]_1$ の濃度を測定すること；
- c) 別液体サンプルを分離し、別の予定時間 t_2 後に前記別液体サンプル内に空気を導入すること；
- d) t_3 時に前記別液体サンプル中への空気導入を終了し、その別液体サンプルのpHを調整すること；
- e) 予定時間 t_4 時に前記別サンプル中のアンモニア $[\text{NH}_3]_2$ 又はアンモニウム $[\text{NH}_4^+]_2$ の濃度を測定すること；そして
- f) 次式に従い液体の硝化速度を決定すること：

$$\text{NR} = \Delta [\text{NH}_3] / \Delta t \text{ 又は } \text{NR} = \Delta [\text{NH}_4^+] / \Delta t$$

(式中、NRは硝化速度であり、 Δt は $t_3 - t_2$ であり、 $\Delta [\text{NH}_3]$ は $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ であり、又は $\Delta [\text{NH}_4^+]$ は $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ である。)

【請求項 2】

選択された間隔で工程a)－f)を繰り返し、硝化速度の変化を決定することを更に含む、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記アンモニア $[\text{NH}_3]$ の値がアンモニア選択性プローブにより決定される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記アンモニウム $[\text{NH}_4^+]$ の値がアンモニウムイオン選択性プローブにより決定される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

定期的に前記アンモニア選択性プローブをキャリブレーションすることを更に含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】

定期的に前記アンモニウムイオン選択性プローブをキャリブレーションすることを更に含む、請求項 4 記載の方法。 10

【請求項 7】

前記液体が有機物質を含んでいる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記有機物質の少なくとも一部がアンモニアを放出できる、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記液体が未濾過状態である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記液体が廃水である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】 20

以下を含む、液体の硝化速度を測定する方法：

- a) t_0 時に第 1 及び第 2 液体サンプルを分離すること、及び前記第 2 液サンプルに空気を導入すること；
- b) 前記第 1 サンプル中に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_1$ 又はアンモニウム $[\text{NH}_4^+]_1$ の濃度を測定すること；
- c) t_1 時に前記第 2 液体サンプル中への空気導入を終了すること；
- d) 前記第 2 サンプル中に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_2$ 又はアンモニウム $[\text{NH}_4^+]_2$ 濃度を測定すること；そして
- e) 次式に従い液体の硝化速度を決定すること：

$$NR = \Delta [\text{NH}_3] / \Delta t \text{ 又は } NR = \Delta [\text{NH}_4^+] / \Delta t$$

(式中、NRは硝化速度であり、 Δt は $t_1 - t_0$ であり、 $\Delta [\text{NH}_3]$ は $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ であり、又は $\Delta [\text{NH}_4^+]$ は $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ である。) 30

【請求項 12】

選択された間隔で工程a)－d)を繰り返し、硝化速度の変化を決定することを更に含む、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

アンモニアの前記値がアンモニア選択性プローブにより決定される、請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】

アンモニウムの前記値がアンモニウムイオン選択性プローブにより決定される、請求項 11 記載の方法。 40

【請求項 15】

定期的に前記アンモニア選択性プローブをキャリブレーションすることを更に含む、請求項 13 記載の方法。

【請求項 16】

定期的に前記アンモニウムイオン選択性プローブをキャリブレーションすることを更に含む、請求項 13 記載の方法。

【請求項 17】

前記液体が有機物質を含んでいる、請求項 11 記載の方法。

【請求項 18】 50

前記有機物質の少なくとも一部がアンモニアを放出できる、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

前記液体が未濾過状態である、請求項 11 記載の方法。

【請求項 20】

前記液体が廃水である、請求項 11 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、液体中の NO_x （硝酸塩（ NO_3 ）及び／又は亜硝酸塩（ NO_2 ））及び硝化／脱窒素化速度を測定するた、及びその処置をコントロールするための装置と方法に関する。

10

【0002】

発明の背景

工業及び都市水処理設備のスラッジの中で用いられている微生物は、これら設備に於ける所望の水処理に関する汚染物質を分解し、又は軽減する。効果的な工程の性能及び制御には、微生物の活動度に関する情報の迅速且つ正確な評価が求められる。このことは、処理システム内に典型的に入ってくる物質及び汚染物が非常に多様であることから困難な作業であることが証明されている。また、日変動、週変動又は季節変動の様に処理対象の廃水量が変動することが、pHや温度、溶存酸素、栄養といった処理工程中にある数多くの重要因子を劇的に変化させ、それが適切な廃水処理に極めて有害になることがある。

20

【0003】

各種生物学的栄養コントロール（BNR）工程が生化学的システム／設備／工程にしばしば利用されている。以後“BNR”は極めて一般的な意味、主に微生物を使用して栄養物を除去する生化学的の意味に使用される。当分野では、BNR工程に於いて廃水の様な液体中の汚染物質、特に炭素源（生化学的酸素要求量又はBODとして測定される）、アンモニア、硝酸塩、リン酸塩等が、嫌氣的、無酸素的及び好氣的（酸素的）段階にある活性化スラッジにより消化されることも知られている。嫌氣的段階では、廃水は予備的沈殿工程を経て、あるいは経ずに返送活性化スラッジ（RAS）と混合され、以後時に“混合リカー”と称される。

【0004】

もちろん廃水中の各種汚染物質を定量することは重要である。定量すべき重要汚染物質の一つは、 NO_x 量である。それは NO_x 量を定量することが硝化及び脱窒素化工程に関する有益情報を提供するからである。また保持時間の様な各種パラメータの調整を容易にし、この重要な情報に対応してシステムを効率を上げるのにも硝化又は脱窒素化を決定することは重要である。

30

【0005】

発明の要約

発明の1つの観点は、 t_0 に於ける第1液体サンプルを分離すること；予定時間 t_1 に於ける第1サンプル中に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_1$ の値を記録すること；別の予定時間 t_2 後に第2液体サンプルを分離し、この第2液体サンプル内に空気を導入すること； t_3 に於いて第2液体サンプル中への空気導入を終了し、pHを調整すること；予定時間 t_4 に於ける第2サンプル中のアンモニア $[\text{NH}_3]_2$ 値を記録すること；及び次式に従い液体の硝化速度を決定することを含む：

40

$$NR = \Delta [\text{NH}_3] / \Delta t$$

式中、NRは硝化速度であり、 Δt は $t_2 - t_3$ であり、 $\Delta [\text{NH}_3]$ は $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ である。

【0006】

発明の別の観点は、第1及び第2液体サンプルを分離し、 t_0 時に第2液体サンプルに空気を送り込み； t_1 時に第1サンプル内に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_1$ 値を記録し、且つ第2サンプルへの空気の送り込みを終了し、 t_2 時に第2サンプル中に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_2$ 値を記録し；そして次式に従い液体の硝化速度を決定することを含む、液体に

50

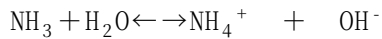
関する硝化速度を測定する別の方法を包含する：

$$NR = \Delta [NH_3] / \Delta t$$

式中、NRは硝化速度であり、 Δt は $t_1 - t_2$ であり、 $\Delta [NH_3]$ は $[NH_3]_1 - [NH_3]_2$ である。

【0007】

語“アンモニア”（ $[NH_3]$ ）及び“アンモニウム”（ $[NH_4^+]$ ）は以後液相中のアンモニア濃度に関ししばしば互換的に使用される。それは、特定のpHでは水相中のアンモニア分子とアンモニウムイオン間には化学的平衡が存在するからである。この平衡はpH=9.25では、平衡定数1の次式で表される。



10

【0008】

アンモニア $[NH_3]$ 及びアンモニウム $[NH_4^+]$ の測定は、実質的に平衡状態にある限りは溶液のpH値に等しい。低値pH（pH<6）ではアンモニウム濃度 $[NH_4^+]$ を測定することが有利であるが、一方高値pH（pH>8）の場合はアンモニア濃度 $[NH_3]$ を測定する方が有利である。本発明の考察ではしばしばアンモニア選択性プローブで測定された $[NH_3]$ をアンモニア濃度と称するが、低値pHではこれはアンモニウムイオン選択性プローブで測定された $[NH_4^+]$ に置き換えることができると理解されている。発明は更に液体、特に廃水中の NO_x を測定する方法を含む。この方法は濾過及び固形物除去に関するその他方法によりサンプルを調整する必要がないという点で他の分析法とは異なっている。この方法は、廃水サンプルを分離すること；サンプルのpH及び／又はイオン強度を予定時間間隔 t_1 に関し設定されているレベルに調整すること； NO_x 選択的プローブを使いサンプル中に存在する $[NO_x]_1$ の値を測定すること；別の予定時間間隔 t_2 後にサンプル中に存在する $[NO_x]_2$ の値を測定すること；次式に従い各予定時間間隔 t_1 及び t_2 に関しサンプル中の NO_x 濃度を決定すること；

20

【数2】

$$[NO_x] = 10^{a \cdot mV + b}$$

30

式中a及びbは NO_x プローブの線形定数であり、mV測定値は NO_x イオン選択プローブより得た値である；次式に従い NO_x 中の変化を決定すること：

$$\Delta [NO_x] = [NO_x]_2 - [NO_x]_1；及び$$

次式に従いサンプルの NO_x 濃度を決定すること：

$$[NO_x] = [NO_x]_1 - (\Delta [NO_x] / \Delta t) \cdot t_1$$

【0009】

この発明の別の観点では、脱窒素化の速度が決定される。脱窒素化速度(DR)は次のようにして決められる： t_0 時に液体サンプルを分離し；予定時間 t_1 にサンプル内に存在する $[NO_x]_1$ の値を記録し；予定時間 t_2 にサンプル内に存在する $[NO_x]_2$ の値を記録し；そして次式より液体の脱窒素化速度を決定する：

40

$$DR = \Delta [NO_x] / \Delta t$$

式中 $\Delta [NO_x]$ は $[NO_x]_1 - [NO_x]_2$ であり、 $\Delta t = t_2 - t_1$ である。

【0010】

発明の詳細な説明

BNR工程の運転を効率的に制御するためには、処置の嫌氣的、無酸素的及び／又は酸素的段階に於ける微生物の生物学的活動に基づく特異的工程パラメータを制御する必要がある。廃水処置設備はしばしば、有機物負荷量の日周期変化の様な厳しい一過性条件に曝される。

【0011】

50

BNR工程を適正に評価しコントロールするには、様々な環境及び条件下にあって、混合液体中の NO_x やアンモニア量、硝化速度及び脱窒素化速度を正確且つ適宜評価することが必要である。

【0012】

アンモニア及び／又は NO_x 、及び／又は硝化速度及び／又は脱窒素化速度を定量化するための装置は、WWTPのあらゆる段階、またはその組合せに利用できる。典型的なWWTPへの装置の組み込みは、図1に図示されている。 NO_x 及び／又はアンモニア測定は、図1に示すシステム中いずれかのポイント又は部位にて行われ得る。これには、必要に応じ選択された段階内での複数測定部位が含まれる。典型的な廃水処理施設の嫌気、無酸素及び／又は好気段階に於ける装置の一般的应用及び利用について以下述べる。

10

【0013】

廃水のサンプリングに適した装置の1実施態様を図2に示す。バイオリアクタータンク1（又は、あるいは廃水溝）は廃水2及び／又はスラッジを含む。検出装置はバイオリアクタータンク1の上に取り付けられ、廃水2に延びる。装置はワイヤー又はワイヤーレス接続22により随意コンピューター／モニター13に接続された中央制御及び分析ユニット20を含んでいる。同様に、中央制御及び分析ユニット20はワイヤー接続24により検出プローブ10にも接続している。モーター容器26も中央制御及び分析ユニット20と、接続ワイヤー28により接続している。電力はワイヤー接続28を開始モーター容器26に供給される。検出プローブ10は、検出チャンバー8内に設置されており、電氣的に中央制御及び分析ユニット20に接続し、その配置に従い廃水サンプル中のアンモニア又はアンモニウムの量的変化、又は NO_x 濃度を検出する。低pHでは、好適アンモニウムイオン選択プローブ10はHACH又はNICO製のアンモニウムプローブである。中-高pHでは、好適アンモニア検出プローブもNICO又はHACH製のアンモニアガスプローブである。好ましい NO_3 及び／又は NO_2 イオン選択プローブは、NICOにより製造されている。もちろんその他装置も、それらが同一又は同様の検出能力を有する限りに於いて利用することができる。

20

【0014】

随意のコンピューター／モニター13はパーソナルコンピューター等の様ないずれかの好適タイプのものでよい。装置52は、2個の容器（1つはアンモニア又は NO_x キャリブレーション液を収容し、一つはpH調整液及び／又はイオン強度調整液を収容する）及び例えば各ポンプに対する供給装置から構成される。装置52は中央制御及び分析ユニット20とワイヤー54により接続されている。装置52はアンモニア又は NO_x キャリブレーション及びpH調整液、及び／又はイオン強度調整液を、送り口55を通る接続チューブ53を使い検出チャンバー8内に送り込む。pH調整液、典型的には中から高pHに関しては塩基であり低pHに関しては酸である、は様々なpH変更液から選択される。塩基にはNaOH、KOH等が含まれる。酸にはHCl、酢酸等が含まれる。典型的には $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 液、又は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 液、 Ag_2SO_4 、 H_3BO_3 及びスルファミン酸の溶液であるイオン強度調整液は、廃水サンプルのイオン強度の調整に関する各種溶液から選択できる。装置52を図6に関して、以下詳細に記載する。

30

【0015】

サンプリングユニット11は、実質的垂直にサンプリングユニットを上下に動かし廃水2の中に入れ、また外に出すことができる可動型キャリエジ30上に配置されている。可動型キャリエジ30の正確な構造は、サンプリングユニット11が好ましい能力又は運動性を達成している限りに於いては重要ではない。

40

【0016】

検出プローブ10は検出チャンバー8内に配置された検出末端を有している。検出チャンバー8は開口部66及びガイドチャンネル34に沿って垂直に上限に動き、そして開口部66を閉鎖又は密封する、近接する可動型カバー32を持つ。

【0017】

図3は、廃水のサンプリングに適した装置の別の実施態様を示している。図3に示す実施態様は、別のサンプリング能力を提供するための装置が提供されている以外は図2に示すものと同様である。具体的には、プローブ10を持つ追加検出チャンバー8が図2に示さ

50

れた検出チャンバー／プローブ配置の近くに設置されている。当然、追加の接続が制御及び分析ユニット20に提供され、そして装置52により液が供給される。

【0018】

図4は検出末端50Aを持つ検出プローブ10Aを有する検出チャンバー8を示す。検出プローブ10Aはアンモニア、アンモニウム又は NO_x 検出プローブである。検出チャンバー8は検出末端50Bを有する光学検出プローブ10Bも持つ。光学検出プローブ10BはpHプローブである。検出チャンバー8は更に送り口55A及び55Bを持つ。送り装置52はpH調整液及び／又はイオン強度調整液を、送り口55Bを通し検出チャンバー8内に送る。送り装置52はアンモニア又は NO_x を送り口55Aを通し検出チャンバー8内に送る。プロペラ48は検出チャンバー8内に位置しており、プローブ10A及び10Bが作動中にサンプルを攪拌、又は振盪する。カバー32は開放位置にあるが、閉鎖時には開口部66を覆う。

10

【0019】

プロペラ48は同軸管102、104及び106によりモーター容器26に接続している。アダプター108及びスラスト軸受けスリーブ112はその中に含まれており、中央の管104に接続している。外側の管102はベース101に取り付けられている。アダプター108は直線作動モーターのモーターの方向に依存しカバーを開放又は閉鎖するスレッドロッドに結合している。中央管上に導入されたドラッグが、直線作動モーター116がスレッドロッド110を回転させるのに必要なトルク量を超えた時だけ中央管104は同軸性に移動する。このドラッグは中央管104及び／又は中央管104に接するブッシングあるいはその他のハードウェアに結合したプロペラ48によって導入できる。スラスト軸受けスリーブ112は、カバー32閉鎖時に中央管106の軸張力をもたらしベアリング114を有している。ベアリング114は中央管104を中央管106とは独立に開閉させ、且つ管104の軸運動を中央管106に伝える。外管102は内部部品を保護しながら、ベース101及びチャンバー8の両方を支えている。チャンバー8は実質的には外管102に密着しており、カバー32はチャンバー8に対し引かれた場合チャンバー8内部の空間は密閉される。

20

【0020】

直線作動モーター116はスレッドロッド110を一方向に回転させながら、下方に移動させ、カバー32を押しながら開ける。ナット118がトラスト軸受け119に達すると、スレッドロッド110はもはや軸方向に移動することは無く、これが中央管104をモーターの速度に実質適合させる。次にチャンバー8は開放位置となり、プロペラ48はチャンバー8の内外間で液体の交換を行う。

30

【0021】

直線作動モーター116が逆方向に回転すると、スレッドロッド110は上方向に移動し、カバー32を引き上げ閉じる。チャンバー8が閉じると、スレッドロッド110の軸運動は中管104の張力により阻止される。それにより中管104はモーター106と同一速度で回転するようになる。こうしてチャンバー8は閉鎖位置に納まり、液はプロペラ48により一定に回転されながらチャンバー内に留められる。

【0022】

図5は、追加の光学検出プローブを含むチャンバー8の配置に関する別の実施態様を示す。その他の構成要素は図4に同じである。光学的検出プローブ10Cは検出末端50を持つ。光学的検出プローブ10Cは溶存酸素プローブである。これは中央制御及び分析ユニット20に、接合路24Cを介して接続している。

40

【0023】

図6を参照すると、装置52は全システムのその他構成要素に各種溶液を正確に分注するように組み立てられている。装置52はハウジング198を含み、1個のみ又は2個以上の溶液容器を含む様に配置されているが、2個の溶液容器200及び202を完全に含んでいる。容器200と202はそれぞれ各溶液容器とポンプ送りライン208と210で接続する溶液ポンプ204と206を持っている。ポンプ送りラインは、ハウジング198を通り延びる鋭利な、又は針型の装置212及び214が装着されていることが好ましい。

【0024】

50

各溶液容器は、針又は鋭利な用具で貫通可能なプラスチック材料で好ましく作られており、従って溶液容器が針の上に乗ってくると、針が容器に孔を開け、溶液へのアクセスを提供する。最適には、容器は溶液内の溶液が針用具に向かって自然に流れる様な形状である。

【0025】

測定目的に関しては、溶液が未汚染状態を維持し、その濃度を正確に保つことが重要であることから、それらが密封されていることが重要である。しかし、容器を空にする場合には、溶液を除いた時に容器内に生じる空間を空気で満たす手段を提供することが特に好ましい。これは様々な手段で達成されるが、針型装置216及び218を使って溶液容器200及び202に孔を開け、溶液容器内部に空気が出入りできる様にすることが特に好ましい。針型装置216と218は空気ライン230及び232に接続している。

10

【0026】

それぞれ溶液容器の容器に接続された各ポンプ204及び206は制御及び分析ユニット20（図6中未提示）にライン222及び224により接続されている。ポンプ204及び206はまた検出チャンパー8（図6未提示）に、送液ライン226及び228により接続され、一定時間に検出チャンパー8内に計量された量又は正確な量の溶液が送り込まれる。

【0027】

当然、容器内の溶液は多様である。しかし、好ましい溶液は塩化アンモニウム又は亜硝酸ナトリウムである。pH及び／又はイオン強度調整液もまた容器内に保持できる。その他液も具体的目的に合わせ利用されるだろう。当然、溶液濃度は目的に合わせ変わるだろう。

20

【0028】

多くの場合、 NO_x は廃水中の汚染物質の主要部分である。従って、即時的に廃水中の NO_x を迅速かつ簡便に測定できる方法は、非常に有益である。従って、発明の観点の一つは、廃水中の NO_x 量を測定することである。これは、廃水サンプルを分離すること；予定時間間隔 t_0 のサンプルのpH及び／又はイオン強度を調整すること； NO_x 選択的プローブを使い予定時間 t_1 のサンプル中に存在する NO_x 値を測定すること；別の予定時間間隔 t_2 後のサンプル中に存在する NO_x 値を測定すること；次式に従い各予定時間間隔 t_1 及び t_2 のサンプル中の NO_x 濃度を決定すること；

【数3】

30

$$[\text{NO}_x] = 10^{a \cdot mV + b}$$

式中a及びbは NO_x プローブの線形定数であり、mV測定値は NO_x イオン選択プローブより得た値である；次式に従い NO_x 中の変化を決定すること；

$$\Delta [\text{NO}_x] = [\text{NO}_x]_2 - [\text{NO}_x]_1 ; \text{及び}$$

次式に従いサンプルの NO_x 濃度を決定すること；

$$[\text{NO}_x]_0 = [\text{NO}_x]_1 - (\Delta [\text{NO}_x] / \Delta t) \cdot (t_1 - t_0)$$

40

【0029】

この方法は図7に示す流れ図の上部に示されている。

【0030】

NO_x 分析装置は図7に示すブロック流れ図の下部及び以下の方法によりキャリブレーションできる；

a) 廃水処理タンクから混合液体サンプルを集め、 NO_x 濃度を測定した後処理タンクにサンプルを廃棄しない事を除き、上記同様の NO_x 分析にかける。 $[\text{NO}_x]_1$ や $[\text{NO}_x]_2$ 、 mV_1 、 mV_2 、 $\Delta [\text{NO}_x] / \Delta t$ といったパラメータ及び中間結果はキャリブレーション工程での利用のためにセーブされる。

b) NO_x 濃度を測定した後、硝酸又は亜硝酸液の予定量をサンプル容器内に注入し、容器

50

内の NO_x 濃度を $\Delta [\text{NO}_x]^{c1}$ （例えばサンプリングチャンバーの容積を500mlとした場合、 $\Delta [\text{NO}_x]^{c1}=1\text{ppm}$ に相当する1000ppmの NaNO_3 又は NaNO_2 溶液0.5ml）だけ上げる。

c) t_3 秒待機し、プローブからの第3mV値 $[\text{mV}_3]$ を読みとる。

d) キャリブレーション液の第2注入を行い、 NO_x 濃度を $\Delta [\text{NO}_x]^{c2}$ 、（例えば第1注入キャリブレーション液を考慮に入れ、 $\Delta [\text{NO}_x]^{c2}=5\text{ppm}$ に相当する1000ppmの NaNO_3 又は NaNO_2 液2.0ml）に上げる。

e) t_4 秒待機し、プローブからの第4mV値 $[\text{mV}_4]$ を読みとる。

f) 次式を利用して NO_x 、a及びbの線形定数を計算する：

$$\log [\text{NO}_x]_0 - ([\text{NO}_x] / \Delta t) \cdot (t_3 - t_0) + \Delta [\text{NO}_x]^{c1} = a \cdot \text{mv}_3 + b$$

$$\log [\text{NO}_x]_0 - ([\text{NO}_x] / \Delta t) \cdot (t_4 - t_0) + \Delta [\text{NO}_x]^{c2} = a \cdot \text{mv}_4 + b$$

g) 新たに得たa及びbを使って mV_0 から $[\text{NO}_x]_0$ を計算する。もし新たに算出された $[\text{NO}_x]_0$ が実質元の $[\text{NO}_x]_0$ に一致する場合、計算は成功したと考え、新しく算出された $[\text{NO}_x]_0$ を使いキャリブレーションを繰り返す。 $[\text{NO}_x]_0^j$ と $[\text{NO}_x]_0^{j+1}$ との差が許容される予定域内にある場合、計算は終了したと考える。

h) サンプルを処理タンクに放出し、新しい測定サイクルを開始する。

i) NO_x 分析装置のキャリブレーションは、測定サイクル毎、或いは毎日実施できる。デフォルトのキャリブレーション頻度は1日1回が好ましい。

【0031】

硝化速度を決定することはまた更に有益である。発明によるこれら決定を行うには2つの好適な方法がある。第1の実施態様では、方法は次を含む：

a) 予定時間 t_0 にて第1サンプルを分離すること；

b) 予定時間 t_1 のサンプル中に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_1$ 又はアンモニウム $[\text{NH}_4^+]_1$ の濃度を測定し、第1サンプルを処理タンクに放出すること；

c) 別の予定時間 t_2 に第2液体サンプルを分離し、この第2液体サンプル内に空気を導入すること；

d) t_3 時に第2液体サンプル中への空気導入を終了し、pHを調整すること；

e) 予定時間 t_4 時に第2サンプル中のアンモニア $[\text{NH}_3]_2$ 値又はアンモニウム $[\text{NH}_4^+]_2$ 値を記録すること；そして

f) 次式に従い液体の硝化速度を決定すること：

$$\text{NR} = \Delta [\text{NH}_3] / \Delta t \text{ 又は } \text{NR} = \Delta [\text{NH}_4^+] / \Delta t$$

式中、NRは硝化速度であり、 Δt は $t_3 - t_2$ であり、 $\Delta [\text{NH}_3]$ は $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ であり、又は $\Delta [\text{NH}_4^+]$ は $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ である。

【0032】

本法は図10の流れ図に概要が示されている。

2つのサンプリング単位を利用する（図3の如く）第2の実施態様でや、方法は以下を含む：

a) t_0 時に第1及び第2液体サンプルを分離し、第2液体サンプルに空気を送り込むこと；

b) 第1サンプル内に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_1$ 又はアンモニウム $[\text{NH}_4^+]$ 濃度を測定すること；

c) t_1 時に第2サンプル内への空気の送り込みを終了すること；

d) 第2サンプル中に存在するアンモニア $[\text{NH}_3]_2$ 濃度を測定すること；そして

e) 次式に従い液体の硝化速度を決定すること：

$$\text{NR} = \Delta [\text{NH}_3] / \Delta t \text{ 又は } \text{NR} = \Delta [\text{NH}_4^+] / \Delta t$$

式中NRは硝化速度であり、 Δt は $t_1 - t_0$ であり、 $\Delta [\text{NH}_3]$ は $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ であるか、又は $\Delta [\text{NH}_4^+]$ は $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ である。

【0033】

この方法の概要は図9の流れ図に示されている。

測定モデル中のアンモニア分析装置の好適手順は以下の通りである：

a) 廃水処理タンクから混合液体サンプルを採取する。

- b) pH調整液を注入し水相のpHを約12.0にする。これは、規定量又はpHプローブを用いたフィードバックコントロールにより実施される。これは0時間、 t_0 として記録される。
- c) t_1 秒待機し、プローブからの第1 mV_1 を読みとる。
- d) t_2 秒待機し、プローブからの第2 mV_2 を読みとる。
- e) 次式を用い、a及びbがアンモニアプローブの線形である場合の mV_1 及び mV_2 よりアンモニア濃度を計算する。

【数4】

$$[NH_3] = 10^{a \cdot mV + b}$$

10

- f) サンプルより放出された NH_x の量は以下より計算される：
 $\Delta [NH_3] / \Delta t = ([NH_3]_2 - [NH_3]_1) / (t_2 - t_1)$
- g) サンプルのアンモニア濃度は以下より計算される：
 $[NH_3]_0 = [NH_3]_1 - (\Delta [NH_3] / \Delta t) \cdot (t_1 - t_0)$
- h) アンモニア濃度測定後、サンプルを処理タンク内に放出し、新たにサンプルをとって次の分析を行う。

【0034】

20

アンモニア分析は、以下の方法に従い好ましくキャリブレーションされる：

- a) 廃水処理タンクから混合液体サンプルを集め、アンモニア濃度を測定した後にサンプルを処理タンクに放出しない事を除き、上記同様にしてアンモニア分析を行う。 $[NH_3]_1$ 、 $[NH_3]_2$ 、 mV_1 、 mV_2 、 $\Delta [NH_3] / \Delta t$ の様なパラメータ及び中間結果は、キャリブレーション工程での利用のためにセーブされる。
- b) アンモニア濃度測定後、規定量のアンモニア液をサンプル容器内に注入し、容器内のアンモニア濃度を $\Delta [NH_3]^{c1}$ 、（例えばサンプリングチャンバーの容積を500mlとした場合、1000ppmの NH_4Cl -N液0.5ml、又は $\Delta [NH_3]^{c1}=1ppm$ に相当する NH_4Cl -N液）に上げる。
- c) t_3 秒待機し、プローブからの第3 mV 値 $[mV_3]$ を読みとる。
- d) キャリブレーション液の第2注入を行い、 NH_3 濃度を $\Delta [NH_3]^{c2}$ 、（例えば第1注入キャリブレーション液を考慮に入れ、 $\Delta [NH_3]^{c2}=5ppm$ に関し1000ppmの NH_4Cl -N液を2.0ml）に上げる。
- e) t_4 秒待機し、プローブからの第4 mV 値 $[mV_4]$ を読みとる。
- f) 次式を利用してアンモニア、a及びbの線形定数を計算する：
 $\log [NH_3]_0 - ([NH_3] / \Delta t) \cdot (t_3 - t_0) + \Delta [NH_3]^{c1} = a \cdot mV_3 + b$
 $\log [NH_3]_0 - ([NH_3] / \Delta t) \cdot (t_4 - t_0) + \Delta [NH_3]^{c2} = a \cdot mV_4 + b$
- g) 新たに得たa及びbを使って mV_0 から $[NH_3]_0$ を計算する。もし新たに算出された $[NH_3]_0$ が実質元の $[NH_3]_0$ に一致する場合、計算は成功したと考え、新しく算出された $[NH_3]_0$ を使いキャリブレーションを繰り返す。 $[NH_3]_0^j$ と $[NH_3]_0^{j+1}$ との差が許容される予定域内にある場合、計算は終了したと考える。
- h) サンプルを処理タンクに放出し、新しい測定サイクルを開始する。

30

40

【0035】

アンモニア分析装置のキャリブレーションは、測定サイクル毎、或いは毎日実施できる。デフォルトのキャリブレーション頻度は1日1回が好ましい。

【0036】

脱窒素化速度 (DR)を決定することもまた有益である。DRの決定は NO_x の濃度に依存する。これは図8の流れ図に示す本法により計算される。方法は次を含む：

- a) 予定時間 t_0 にて液体サンプルを分離すること；
- b) 予定時間 t_1 のサンプル中に存在する NO_x ($[NO_x]_1$) 濃度を測定すること；
- c) 予定時間 t_2 時に第2液体サンプル中に存在する NO_x ($[NO_x]_2$) 濃度を測定すること

50

;

d) 次式に従い液体の脱窒素化速度を決定すること:

$$DR = \Delta [NO_x] / \Delta t$$

式中、 $\Delta [NO_x]$ は $[NO_x]_1 - [NO_x]_2$ であり、 $\Delta t = t_2 - t_1$ である。

【0037】

廃水処理工程のモニタリング及び制御に於ける窒素化速度を決定する1つの実務的応用は、バイオリアクターの運転を評価し、そして最適化することである。NRが即時的なベースで測定されている場合には、その情報は次の事について答えるだろう:

1) 活性化スラッジが硝化能力を持っているか、即ちバイオマス中に硝化細菌が存在するか。NR値が低値又は0であることは、バイオマス中の硝化細菌の数が少ないか又は無いことを意味しており、NR値が高いことは適切な硝化工程を意味する。

10

2) 設備への現行廃水負荷量に於いて、どの程度の硝化が達成されているのか? NRを決定すれば、栄養負荷量に基づいて適切にアンモニアが除去されるのに必要な時間を計算することができる。硝化が適切に実施されていれば、この硝化に必要な時間はバイオリアクター中の現行の水力学的滞留時間で表すことができる。

3) 所望の硝化を得るために必要な最適な通気速度はどれだけであろうか? NR値から計算された空気供給量が硝化工程に必要とされる真の空気量に一致した時、最適空気供給速度に達することができる。過剰通気はバイオマスを劣化し、エネルギーを浪費させるが、通気量不足は不適切な廃水処理をもたらすだろう。いずれの場合も、制御パラメータの1つとしてNRにより適切に通気制御することで避けることができる。

20

4) 所望の硝化を得るために必要なバイオリアクター中のバイオマスの最適平均細胞滞在時間(MCRT)はどれだけであろうか? 硝化細菌数はNR値から算出することができる。オペレーターはこの算定値を再利用し、バイオマス中の硝化細菌について望まれる増殖に適した適切な平均細胞滞在時間(MCRT)を決定することができる。MCRTは、活性化スラッジの消耗をコントロールするのに利用できる。

5) バイオリアクターを維持して硝化を達成するのに必要なバイオマス濃度のレベルはどれだけであろうか? NR値が高いことは、硝化細菌の数が多いうことを意味し、施設はより低いバイオマス濃度を利用しても硝化を達成することができるのに対し、NR値が低い場合にはバイオリアクター中のバイオマス濃度をより高く維持することが求められる。

6) 廃水処理設備のオペレーターは、NRを測定することで既存設備でどれだけの廃水量を処理できるか算定することもでき、設備拡張又は改良を立案することができる。

30

【0038】

脱窒素化速度、DRは廃水処理工程中の生物学的脱窒素のモニタリング及び制御に利用することができる。DRが即時ベースに測定される場合、その情報は次の事に答えることができる:

1) バイオリアクターの脱窒素能力はどれだけであろうか? 測定されたDR値、無酸素ゾーンへの硝酸塩負荷、無酸素ゾーン中の水力学的滞留時間、及び望まれる脱窒素の程度に関する情報に基づき、設備が処理できる廃水量を算定することができる。

2) 無酸素ゾーンに関する最適内部循環速度はどれだけであろうか? 無酸素ゾーンへの硝酸塩負荷は、脱窒素内部循環の位置関係に関する図1を参照すると、基本的にはバイオリアクターの嫌気ゾーンの末端にある硝化混合液の内部循環に由来している。DRをすることで、正確に内部循環を制御でき、それにより無酸素ゾーンを完全に利用でき、過剰循環を原因とするポンプエネルギーの無駄を省くことができる。

40

3) 最適脱窒素化達成を制限している要素はあるか? DRを測定することで炭素栄養及び硝酸塩負荷に関する脱窒素活性を評価することができる。DRが低いほど炭素栄養としての内部脱窒素が制限されていることを示している。炭素栄養負荷の増加は脱窒素工程を促進する。一方DRが高い封土、脱窒素工程は活発であると考えられる。内部循環の増加は、廃水流からの全窒素除去を向上させる。

【0039】

この発明は、もとよりこれに限定されるものではないが、廃水精製(都市廃水、工業廃水

50

等)、製薬／バイオテクノロジー製造、醸造、発酵又は微生物の純粹あるいは混合集団を含むその他工程を含む微生物学的工程に応用でき得る。

【図面の簡単な説明】

【図１】 図１は、発明の実施態様を利用した典型的な廃水処理工程の略図であり、システム全体を通し検出器が設置できる多くの部位が示されている。

【図２】 図２は、バイオリアクタータンクのモニターに利用される発明の装置の実施態様に関する立面図を示す。

【図３】 図３は、バイオリアクタータンクのモニターに利用される発明の装置の別の実施態様に関する立面図を示す。

【図４】 図４は、発明の観点による廃水サンプリング装置の、部分的に断片である展開図を示す。

10

【図５】 図５は、発明の別の実施態様による廃水サンプリング装置の、部分的に断片である展開図を示す。

【図６】 図６は、発明の観点による液体分配機の、部分的に断片である概略図を示す。

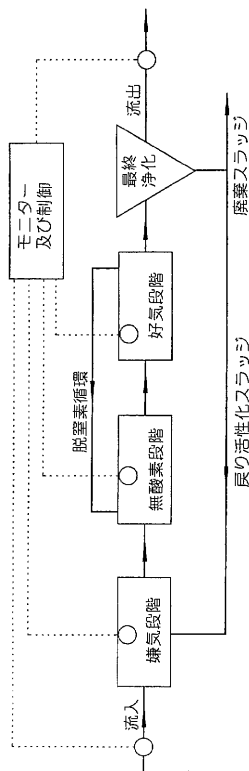
【図７】 図７は、発明の観点による NO_x を測定する方法、及び NO_x 分析装置をキャリブレーションする方法のブロック図である。

【図８】 図８は、廃水の脱窒素化速度を決定する方法のブロック図である。

【図９】 図９は、廃水の硝化速度を決定する方法のブロック図である。

【図１０】 図１０は、廃水の硝化速度を決定する別の方法のブロック図である。

【図１】



【図２】

解説
○分析

Fig. 1

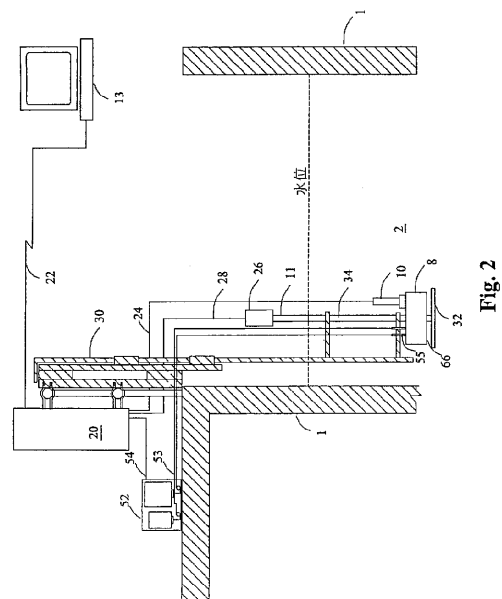


Fig. 2

【図 3】

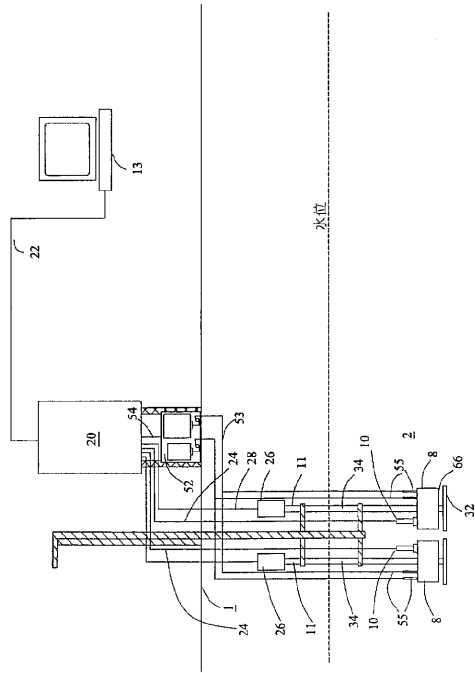


Fig. 3

【図 4】

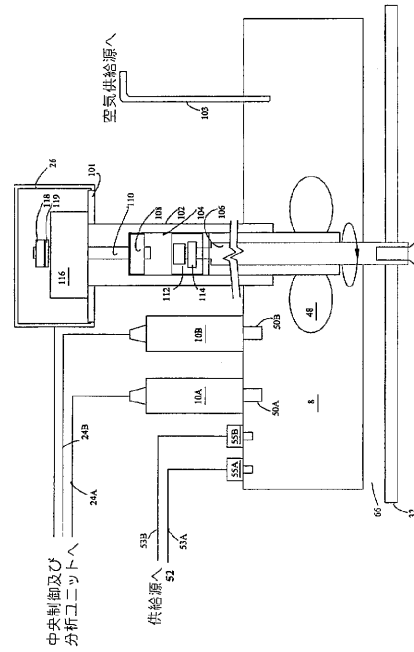


Fig. 4

【図 5】

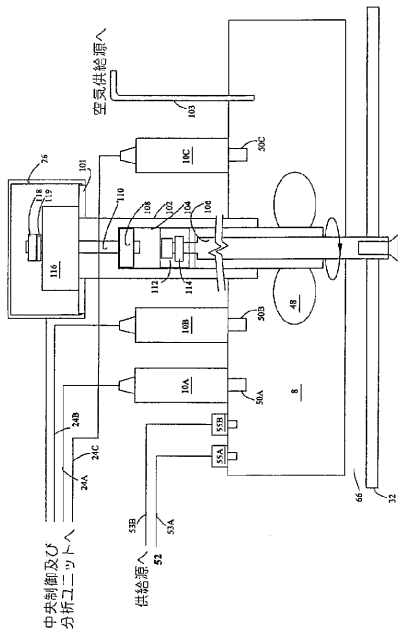


Fig. 5

【図 6】

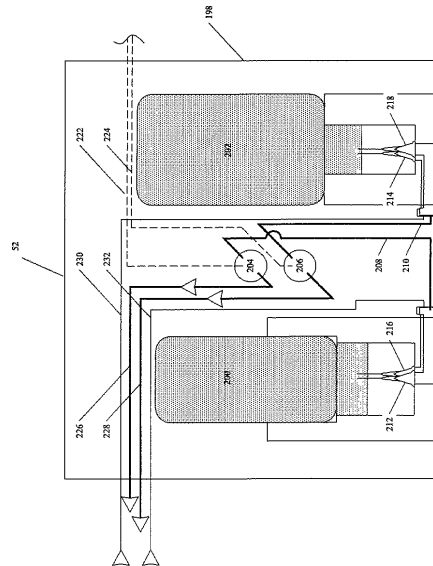


Fig. 6

【図 7】

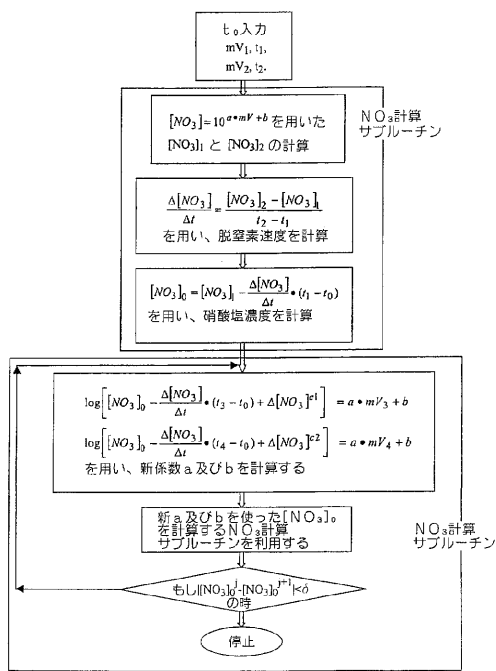


Fig. 7

【図 8】

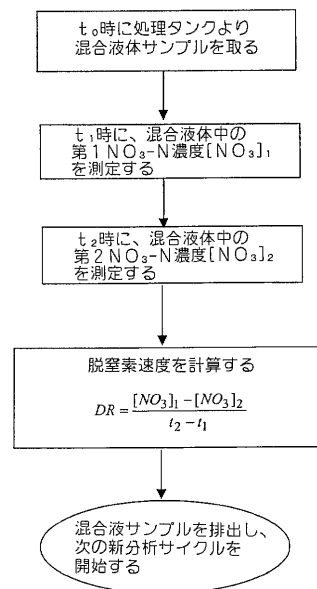


Fig. 8

【図 9】

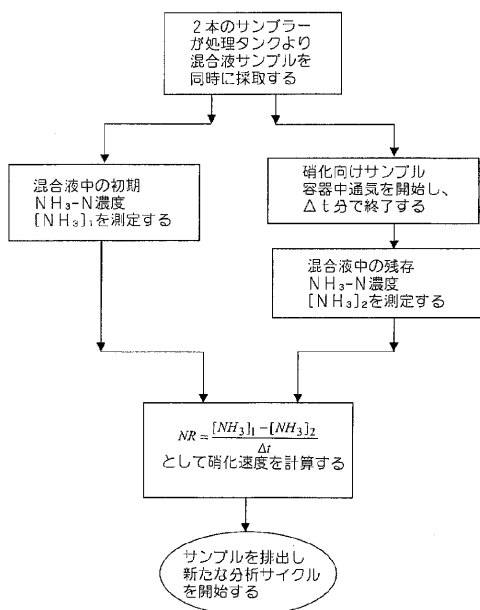


Fig. 9

【図 10】

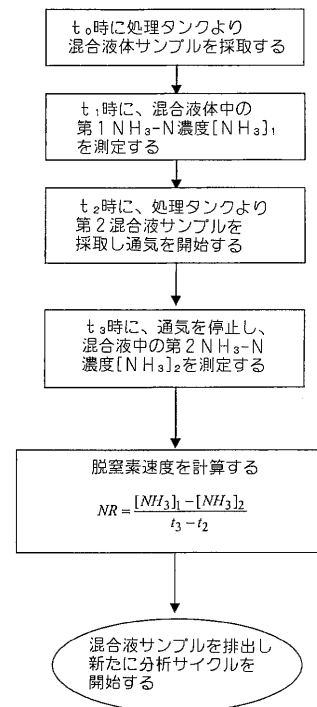


Fig. 10

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 リー, ジャウ ファン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 19312, バーウィン, ネイサン ヘイル ロード 829

(72)発明者 マネシン, サージェイ ケー.

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 19053, アッパー ホーランド, ベルウッド ドライブ
106

(72)発明者 コルブ, マーカス イー.

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 19460, フェニックスビル, ルーラル デリバリー 3,
ボックス 38

(72)発明者 ヤン, シン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18966, ホーランド, マラード ロード 140

審査官 山村 祥子

(56)参考文献 英国特許出願公開第02139610 (GB, A)

米国特許第05403488 (US, A)

米国特許第04059499 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 33/18

C02F 1/00

C02F 3/34