

Selected Article

一般論文

工業用水質計H-1シリーズの特長 Introduction of the New H-1 Series Water Quality Instruments

山内 進

Susumu YAMAUCHI

工業用水質計H-1シリーズは、水質指標の基本9項目(pH/溶存酸素/酸化還元電位/フッ化物イオン濃度/電気伝導率/電気抵抗率/MLSS/濁度/遊離残留塩素)を測定対象としてフルラインアップした。新開発の応答ガラスを採用したpH電極、チップ交換と再生使用を両立した溶存酸素センサ、汚れが付着し難いMLSSセンサ、独自の2光源透過90度散乱法を採用した低ドリフトの濁度センサ、チップ交換式カソード極と電気化学洗浄専用極を備えた遊離残留塩素センサ、ノイズ耐性や環境性能を向上させた変換器など、センサの寿命改善やメンテナンス性の向上を目指した。各機種に搭載したHORIBAの独自性のある特長及びその効果について紹介する。

We have developed the H-1 Series to provide a comprehensive water quality instrumentation product offering for a wide variety of applications. The measurement parameters include the 9 most commonly required parameters for monitoring water quality (pH, DO, ORP, F-, Conductivity, Resistivity, MLSS, Turbidity, Residual Chlorine). Unique features incorporated in the design are a new glass membrane for pH, a MLSS sensor with high resistance to fouling, a low drift turbidity sensor with transmitted and scattered light detection at a 90 ° scattering angle, a changeable cathode electrode for residual chlorine analysis and a special purpose electrode for electrochemical cleaning. We targeted sensor enhancements to meet user demands for easy maintenance and longer sensor life as well as transmitter EMC improvements with wider temperature operating ranges and a more rugged environmental design. The H-1 Series instruments are available now.

We will introduce the features and characteristics of the H-1 series in detail.

はじめに

地球環境保護の重要性が叫ばれる中、水環境の保護は人類の健康・安全や工業の発展に欠かすことができない。日本や欧米では1970年代から環境汚染対策のために排水規制が導入されている。近年、中国やインドなどアジア圏でも工業の発展にとまない、安全な水資源の確保のため、工業用排水から河川や地下水などの天然水資源まで民間レベルでも水資源の管理が進められており、各国で水環境関連事業の需要が高まっている。そうした中、水質計測分野においては、メンテナンスフリーで長期間安定稼動し、IEC規格やRoHS規制などの国際標準に適

合する、信頼性が高く環境負荷が少ない計測器が要求されている。

堀場製作所と堀場アドバンスドテクノは、豊富な経験と両社の技術ノウハウを結集し、統一ブランド“Process & Environmental”の第一弾として、9項目16機種(pH/溶存酸素/酸化還元電位/フッ化物イオン濃度/電気伝導率/電気抵抗率/MLSS/濁度/遊離残留塩素)の工業用水質計H-1シリーズを一斉にラインアップした。H-1シリーズは、検出器、変換器、洗浄器の全てに対して、Tough(堅牢性)、Intelligence(機能性)、Easy maintenance(保守性)の向上を共通のコンセプトとして開発した。本稿ではH-1シリーズの技術的特長を中心に

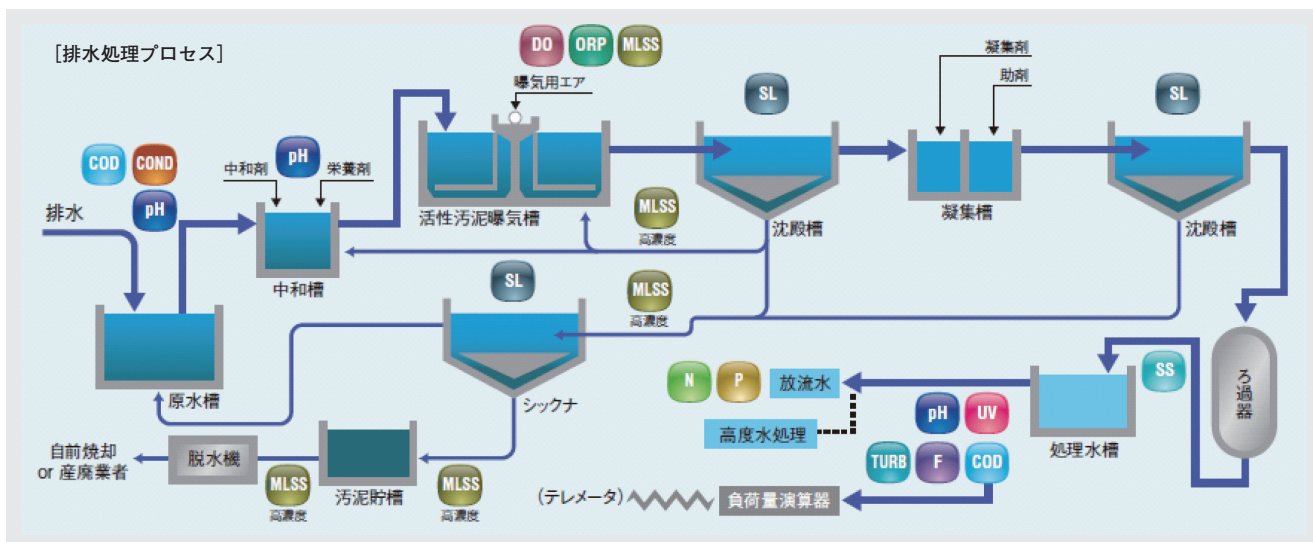


図1 排水処理プロセスにおける水質計測器の使用例

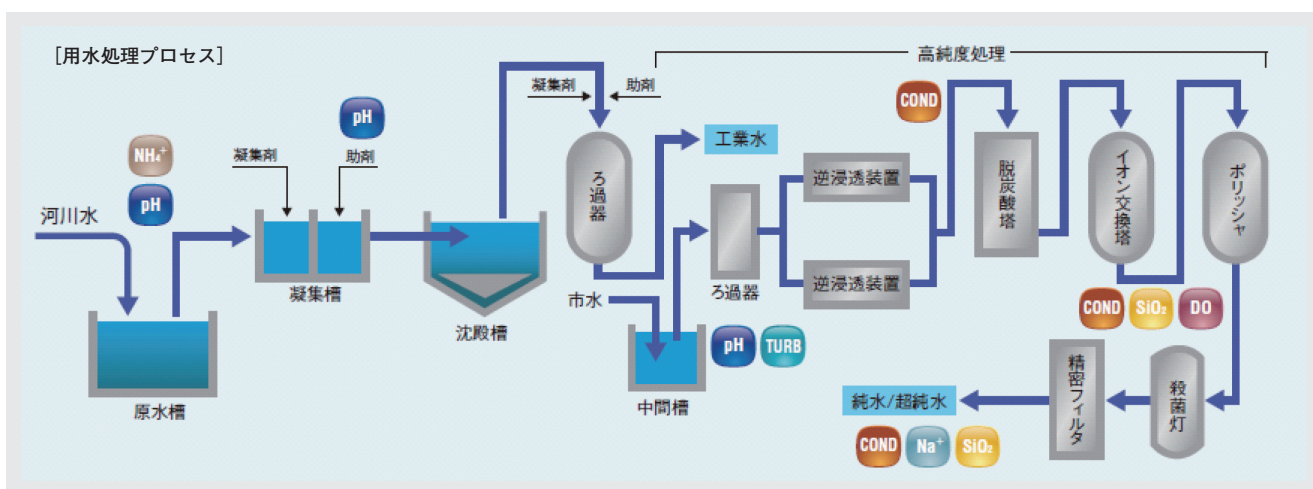


図2 用水処理プロセスにおける水質計測器の使用例

紹介する。

工業用水質計H-1シリーズの概要

飲料水や超純水などの用水処理及び、下水処理場や工場排水などの排水処理プロセスでは、前述の各種水質を連続測定し、プロセスの最適な運転管理や排水規制遵守の監視が行われている。図1に排水処理プロセスにおける水質計測器の使用例、図2に用水処理プロセスにおける水質計測器の使用例を示す。工業用水質計は、長時間、有機物や化学成分を含む溶液に浸されることで測定部に汚れや欠損が生じる。日常的なメンテナンス作業時間の6割が測定部の洗浄やセンサの交換作業で占められており、メンテナンス作業を半減するために、汚れ難く長寿命なセンサが求められている。そこで、H-1シリーズでは各センサの汚れ影響の低減と耐久性の向上を主たる開



図3 H-1シリーズ変換器の概観

Selected Article 一般論文 工業用水質計H-1シリーズの特長

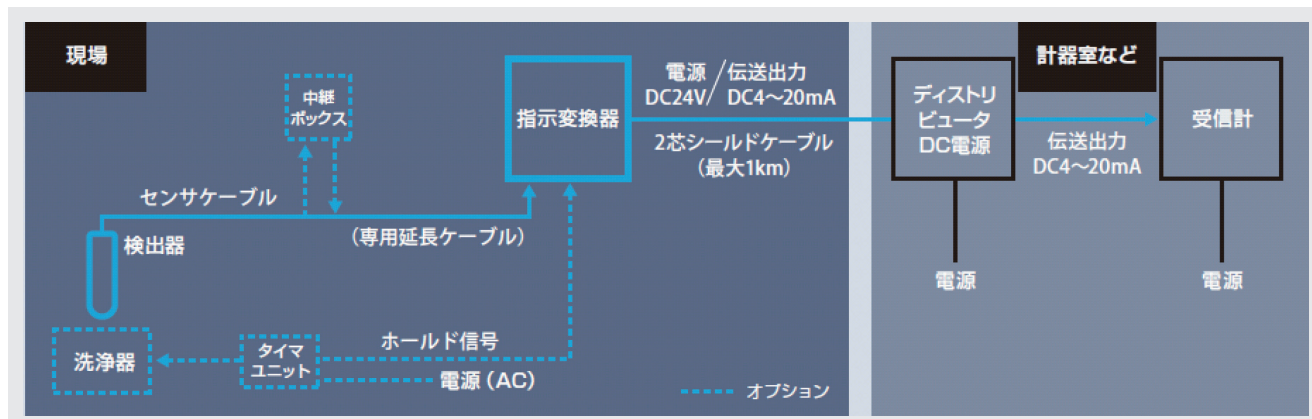


図4 2線伝送式変換器システム構成図

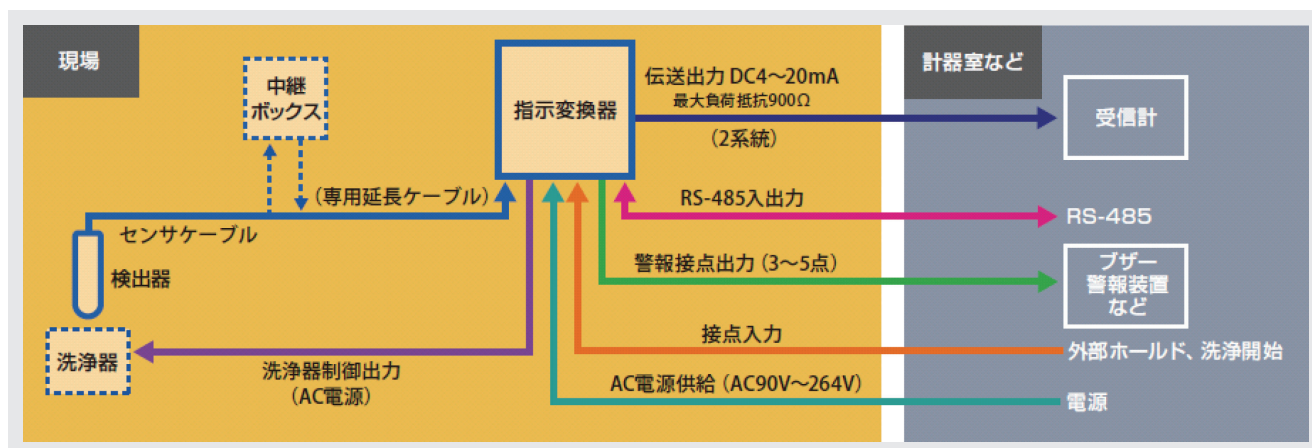


図5 4線式変換器システム構成図

発目標とした。

変換器は2線伝送式6機種とフリー電源仕様の4線式10機種をラインアップし、4線式変換器では主測定項目及び水温の伝送出力(4~20 mA)やデジタル通信出力(RS-485)を標準装備した。図3に変換器の概観を、図4、図5にシステム構成図を示す。ケースには防塵防滴の保護等級IP65を満足する堅牢なアルミダイカストケースを採用した。電磁波ノイズ妨害影響性能はIEC規格に適合しており、有害物質に関するRoHS規制にも対応した環境配慮形設計になっている。各センサの自己診断機能を充実させ、pH変換器では標準液の自動識別機能、ワンタッチ自動校正機能、校正履歴呼び出し機能、pH制御用出力機能など、ユーザーの利便性を高めている。

独自性の追求

HORIBAでは、『Only one』をキーワードの一つとして、製品開発に取り組んでいる。H-1シリーズにおいても独自

性を追求し、各機種にユーザーにメリットのある特長を盛り込んだ。代表的な例を以下に紹介する。

pH電極の特長

HORIBAでは、業界に先駆けて鉛フリーガラスを採用し、また、応答ガラスの厚みを増した衝撃に強いタフ電極を従来から販売してきた。今回、新たに応答ガラスの組成を改良し、様々なサンプル条件に適したpH電極をラインアップした。表1にpH電極の主な仕様と特長を示す。従来のタフ電極は、先端が細長形の形状にしか製作することができなかったが、新タフ応答ガラスの開発により、応答ガラスの厚みを増した状態でドーム形状に成形することが可能となった。その結果、全方向に対して衝撃強度が向上し、耐圧性能も0.6 MPaに向上した。また、応答ガラスと支持管との接合部を滑らかな形状にすることにより、汚れが付着し難く、かつ洗浄性が向上した。比較電極の内部液を微量リークさせる液絡部は、ジルコニ

表1 pH電極の主な仕様と特長

分類	汎用			特殊					
製品名	ドーム形 pH電極	固定スリーブ形 pH電極	pH電極 (チップ交換式)	耐フッ酸 pH電極	耐高アルカリ pH電極	耐フッ酸 pH電極 (チップ交換式)	耐高アルカリ pH電極 (チップ交換式)	耐油pH電極 (チップ交換式)	ドーム形 pH電極 (内部液ゲル)
形式	6108-50B	6109-50B	6174-50B	6151-50B	6152-50B	6171-50B	6172-50B	6173-50B	6108G-50B
外観									
温度範囲	-10~100 ℃	-10~80 ℃	-10~100 ℃	-10~60 ℃					-10~100 ℃
圧力範囲	0-0.6 MPa	0-0.03 MPa		0-0.2 MPa		0-0.03 MPa			0-0.6 MPa
特長	新タフ応答ガラス 洗浄性のよいドーム形状 ダブルセラミック液絡 高温、高压対応	新タフ応答ガラス KCl流出量が安定な固定スリーブ	G,Rチップ交換式 耐薬品性の高いポリフェニレンサルファイドボディ	新タフ応答ガラス フッ酸耐性 (フッ酸濃度 1000 ppm, 25 ℃, pH3で 1ヶ月以上) ダブルセラミック液絡 耐薬品性の高いポリサルファイドボディ	アルカリ耐性 (0.1N苛性ソーダ, 60 ℃で 3ヶ月以上) ダブルセラミック液絡 耐薬品性の高いポリサルファイドボディ	新タフ応答ガラス G,Rチップ交換式 フッ酸耐性 (フッ酸濃度 1000 ppm, 25 ℃, pH3で 1ヶ月以上) 耐薬品性の高いポリフェニレンサルファイドボディ	G,Rチップ交換式 アルカリ耐性 (0.1N苛性ソーダ, 60 ℃で 3ヶ月以上) 耐薬品性の高いポリフェニレンサルファイドボディ	新タフ応答ガラス G,Rチップ交換式 油分含有サンプルの汚れに強い 耐薬品性の高いポリフェニレンサルファイドボディ	新タフ応答ガラス 内部液ゲル補充可能 ダブルセラミック液絡 高温、高压対応可



図6 ドーム形pH電極(6108-50B)応答ガラス部分の断面図

アセラミックを対向面に2箇所配置して汚れや目詰まりによる影響を受け難くしている。図6にドーム形pH電極(6108-50B)の応答ガラス部分の断面図を示す。フッ酸の処理が必要な半導体工場の排水処理や、高アルカリのスクラバー液を使う脱硫プロセスでは、汎用のpH電極は1ヶ月で性能が劣化する。その原因は、応答ガラスの水和層と呼ばれるガラスゲル層の厚さと関係している^[1]。水和層が厚いとガラスが水と反応し易く溶解し易い。ガラスの主骨格である二酸化珪素を溶解させるフッ酸や高アルカリを始めとした過酷な環境下で連続使用する場合、このような応答ガラスは劣化が顕著であるため、ガラス構造を根本から見直すことで耐久性の向上を目指した。pH電極に使用されるpH応答ガラスは主骨格である二酸化珪素に複数の微量金属を添加し作製する。微量金属の添加は応答ガラスの性質を決定する上で非常に

重要であり、例えばランタノイドと呼ばれる金属元素群の添加はアルカリ誤差の低減に寄与することが知られており、広く適用されてきた。しかし、ランタノイドのイオン半径は比較的大きく電子親和力が弱いため、水和層が厚くなる要因となっていると考えられる。今回、元素周期表の3族金属の中でランタノイドよりもイオン半径が小さく電子親和性の高い元素の添加により応答ガラスの改良を試みた^[2]。イオン半径が小さく電子親和力の強い金属元素を添加することで水和層の厚さを薄くすることに成功し、その結果、フッ酸、高アルカリのサンプルに対して従来電極の2倍の耐久性を実現した。耐フッ酸及び耐アルカリpH電極の寿命試験結果を図7、図8に示す。

溶存酸素(DO)センサの特長

DO計は主に活性汚泥法による排水処理のばっ気槽の風量制御やDO濃度管理に使用される。DOセンサは、DOプローブ(DO-1100)とDOチップ(5505)で構成されており、測定原理は隔膜式ポーラログラフ法を採用している。工業用では初めてDOセンサチップのワンタッチ交換と、内部液、隔膜交換によるセンサチップの再生の両方を可能な構造にし、現場でのメンテナンス時間短縮とランニングコスト低減を両立した。図9にDO-1100及び5505の構造図を示す。カソード極には電気化学的に安定で強度の高いプラスチックフォームドカーボンを新たに採用した。隔膜には酸素ガス透過性が良いパーフルオロ樹脂(PFA)

Selected Article 一般論文 工業用水質計H-1シリーズの特長

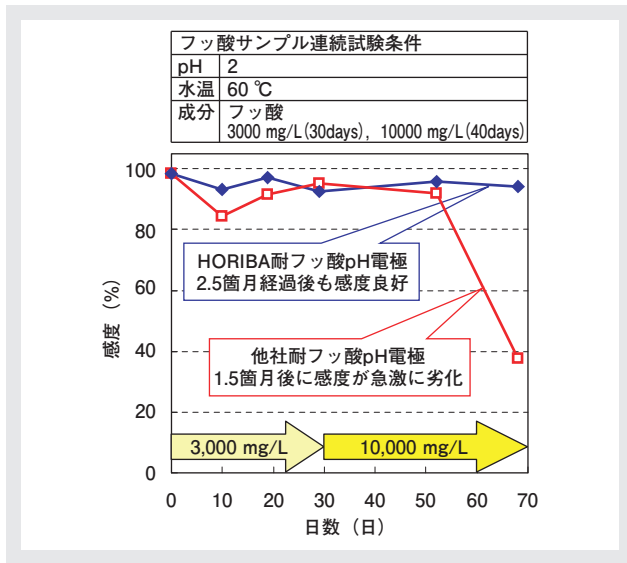


図7 耐フッ酸pH電極の寿命試験結果



図9 DOプローブ(DO-1100), DOチップ(5505)の構造図

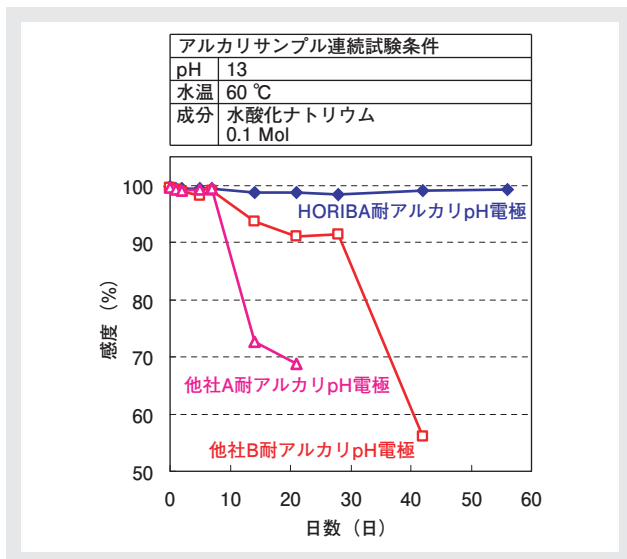


図8 耐アルカリpH電極の寿命試験結果

を採用し、膜厚は50 μmと100 μmの2種類を用意した。厚膜の採用により、ばっ気槽の固形物が隔膜に衝突することによる隔膜破損への耐久性を向上させた。内部液は安全な中性液(塩化カリウムとリン酸塩緩衝液の混合液)で、HORIBA独自のカートリッジ式隔膜キャップの採用により、誰でも簡単にセンサチップの再生が行える。また、隔膜破れやプローブへの浸水などのセンサ異常診断機能を搭載し、測定値の信頼性向上を図っている。

MLSSセンサの特長

MLSS計は主に活性汚泥法による排水処理のばっ気槽

において活性汚泥濃度管理に使用される。MLSSセンサ(SS-90)の測定原理はスパン感度が安定な近赤外透過光法を採用している。近赤外光の透過性が良く、汚れが付着し難いPFAを初めて採用し、HORIBA独自のセンサヘッド形状により、測定部の汚れ影響を改善した。光源は長寿命の近赤外LED(波長860 nm)を使用し、パルス点灯により外乱光影響を低減している。また、参照光による光源光量変動の自動補正機能により、長期間低ドリフトを実現した。図10にSS-90の構造図を示す。標準的な活性汚泥濃度の回分槽(MLSS濃度2,000~4,000 mg/L)と、高濃度の活性汚泥が用いられる膜分離活性汚泥法(MLSS濃度8,000~10,000 mg/L)のばっ気槽でフィールドテストを行った。いずれも洗浄器無し、ノーメンテナンスの条件で6箇月間の連続試験を行ったが、センサの汚れによる測定値影響は0.1%フルスケール以内であり、良

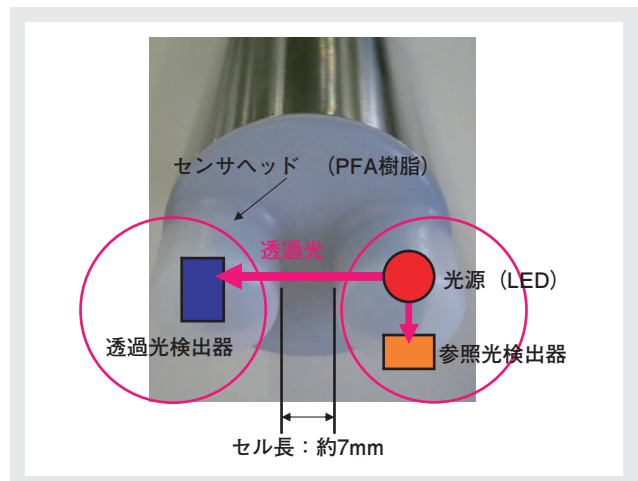


図10 MLSSセンサ(SS-90)の構造図

好な結果を得た。図11に試験終了後のセンサの汚れ状態を示す。また、センサにはCPUを搭載して、校正データなどの固有データをデジタル通信(RS-485)で変換器に送るため、変換器とのペアリングが不要となった。



図11 MLSSセンサ汚れの状態

濁度センサの特長

濁度計は主に排水処理後の処理水や、用水、浄水の処理プロセスの濁度管理に使用される。濁度センサ(SS-120)の測定原理はHORIBA独自の2光源透過90度散乱法を採用している。2つの光源を交互にパルス点灯し、2種類の透過光と90度散乱光の信号の比をとり、それらの相乗平均演算を行うことにより、光源光量の変動や測定セルの汚れの影響をキャンセルし、低濁度を低ドリフトで安定に測定することを特長としている。光源は長寿命のLED(波長660 nm)を採用した。図12にSS-120の測定原理図を示す。電動式ワイパー洗浄器の装着により、ノーメンテナンスで長期間の安定測定を可能にしている。

センサと洗浄器にはそれぞれCPUを搭載して、変換器と

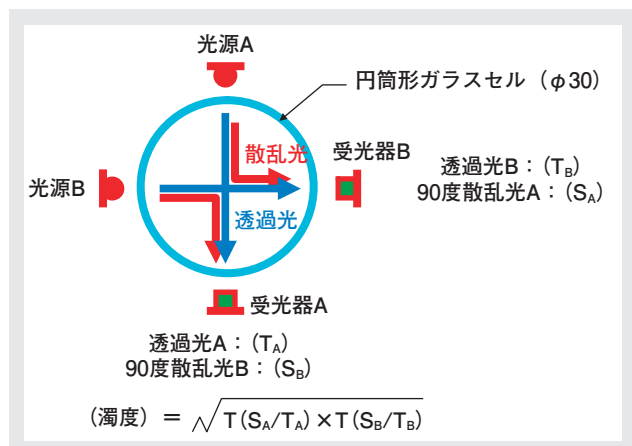


図12 濁度センサ(SS-120)の測定原理図

デジタル通信(RS-485)で情報伝達するため、測定と洗浄動作のインテリジェント化を実現している。

遊離残留塩素センサの特長

遊離残留塩素計は主に浄水場やプール、浴槽水などで塩素による滅菌処理の制御や管理に使用される。残留塩素センサ(RA-10)の測定原理はサンプル性状の影響を受け難い3極ポーラログラフ法を採用している。カソード極は、ガラスビーズによる物理的洗浄と電気化学洗浄を併用し、常時清浄な状態が維持されている。HORIBA独自のチップ交換式カソード極の採用によりランニングコストを低減した。図13にRA-10の構造図を示す。また、電気化学洗浄の対極には専用に電気化学洗浄極を設けて、専用極が無い場合に生じる電気化学洗浄時のアノード極のメッキを防止している。図14に、電気化学洗浄動作説明図を示す。

表2に各センサの主な仕様をまとめた。

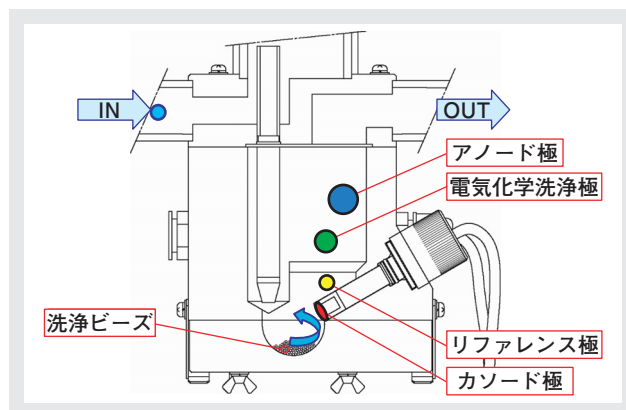


図13 遊離残留塩素センサ(RA-10)の構造図

現場への適合性

工業用水質計は、用途、設置環境、サンプル条件が多様多様であるため、実際に使用される現場への適合性の確認作業は重要である。また、長期間安定稼働の高い品質が要求される反面、低コストでメンテナンスフリーが要求される。我々はユーザーの要求に対応するため、独自性のあるメリットの提案やコストダウンの努力を行っているが、品質側面ではリスクとなる。今回のH-1シリーズでは、実際の測定現場での適合性評価を開発プロセスの重要項目と位置づけ、フィールドテストに重点を置いた。様々な水処理プロセスにおいて、延べ30箇所6箇月間から1年間の連続試験を行い、前述の独自性のある特長の検証や、累積稼働時間による耐久性の検証作業を積み重ねて

Selected Article 一般論文 工業用水質計H-1シリーズの特長

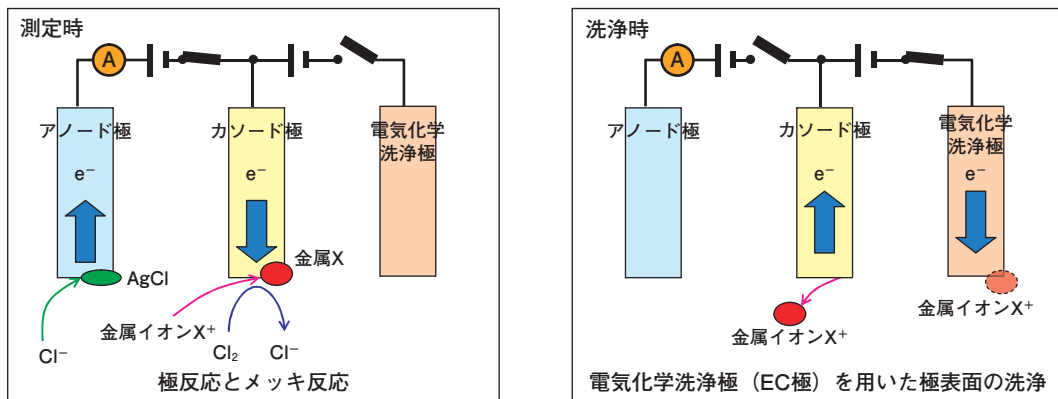


図14 遊離残留塩素センサの電気化学洗浄動作説明図

表2 DO, MLSS, 濁度, 遊離残留塩素センサの主な仕様

機種	DOセンサ	MLSSセンサ	濁度センサ	遊離残留塩素センサ
形式	DO-1100, 5505, 5510	SS-90	SS-120	RA-10, RA-20
概観				
測定原理	隔膜式2極ポーラログラフ法	近赤外透過光法	2光源透過90度散乱法	3極ポーラログラフ法 (電気化学洗浄極付)
測定範囲	0~20 mg/L	0~20,000 mg/L	カオリン: 0~500度 ホルマジン: 0~1,000度 PSL: 0~100度	0~3 mg/L
試料水温度	0~50 °C	5~50 °C	0~40 °C	0~45 °C
試料水圧力	0.5 MPa以下	0.2 MPa以下	0.3 MPa以下	0.3 MPa以下

集落排水施設回分槽における連続試験データ
＜試験開始から5箇月後の1工程データ＞

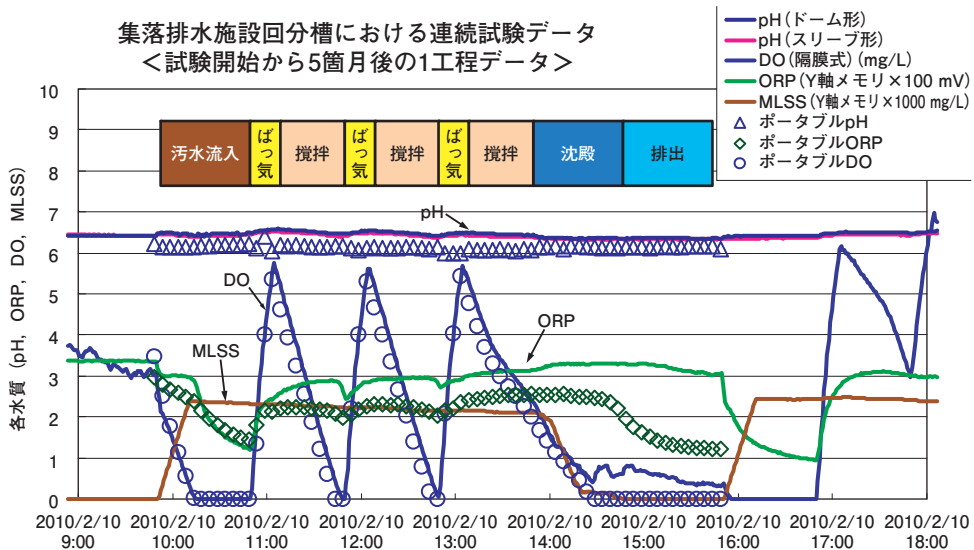


図15 回分槽におけるフィールドテストデータ

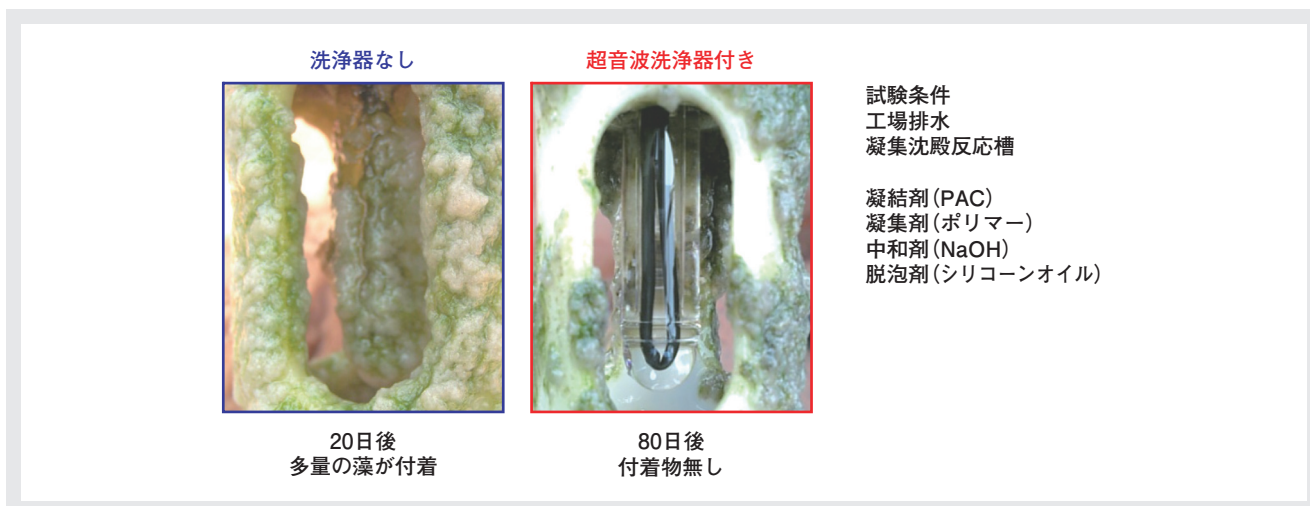


図16 新形超音波洗浄器(UCH-101)を組み合わせたpH電極の洗浄効果例

きた。一例として集落排水処理施設の回分槽で実施した試験データの一部を図15に示す。この例では洗浄器無しで良好な結果が得られたが、サンプル条件においては洗浄器の組合せが必要な場合もある。H-1シリーズでは、超音波、水・エアジェット、ブラシ、薬液などの各種自動洗浄器を全機種フルモデルチェンジして、ラインアップした。一例として新型超音波洗浄器を組み合わせたpH電極の洗浄効果を図16に示す。新型超音波洗浄器は、超音波振動子を間欠的に動作させるバースト発振方式を採用し、従来の連続発振方式に比べて定在波が生じ難く、洗浄能力が高い特長がある。

おわりに

現場設置型の水質計測器は、過酷な設置環境やサンプル条件の下で、稼働率が高いことが最も重要である。今回紹介したH-1シリーズは、いくつかのフィールドテストでメンテナンスコスト半減が実現可能であることを実証できた。一方で、現場でしか発見できない問題も多いことを実感した。今後もなお一層現場主義を徹底し、ユーザーに密着したアプリケーションの充実を図っていきたい。昨今では、世代交代や人件費削減により熟練のメンテナンス技術者が減少しており、メンテナンスの省力化は重要な課題である。現在我々は、ワイヤレス通信によるメンテナンス支援ツールを開発中であり、省力化のための新たなソリューションの提案を検討している。図17にその概要を紹介しておく。世界規模で貴重な水資源の確保と環境保全のため、水質計測の分野でその一端を担っていることに誇りと責任を持ち、今後もユーザーにメリットを感じて頂ける魅力ある製品開発に邁進していきたい。

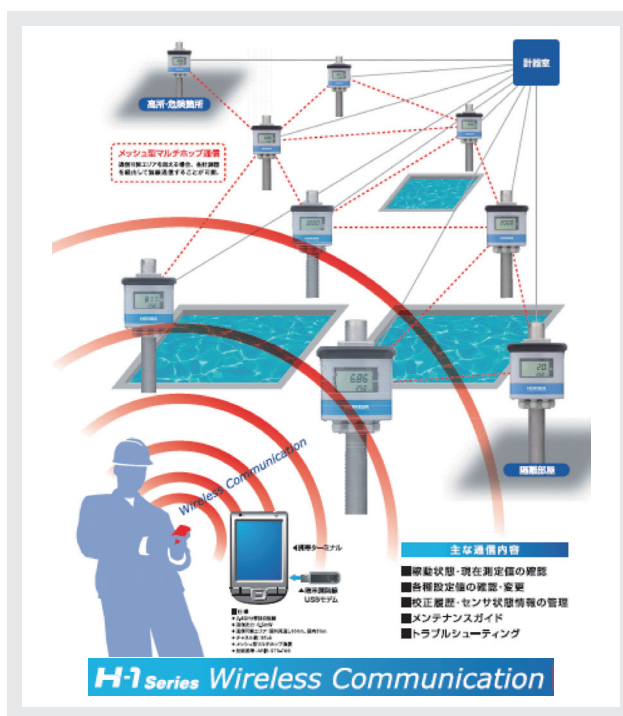


図17 H-1シリーズ Wireless Communication

参考文献

[1] 「SIMSを用いたpH応答ガラスの分析」, 西尾友志他, 2006年電気化学秋季大会
 [2] 特許公開番号2009-288117)



山内 進
 Susumu YAMAUCHI
 株式会社堀場アドバンスドテクノ
 製品企画部 製品企画課
 マネジャー