

論文 (Original)

アミド硫酸による工場排水中の高濃度亜硝酸性窒素除去効果の検討

秀平敦子, 井上 充*, 岡村和雄**
(環境保全部, *環境技術部, **現県廃棄物対策課)

Removal of high-concentration nitrite nitrogen in industrial wastewater by amidosulfuric acid

Atsuko HIDEHIRA, Mitsuru INOUE*, Kazuo OKAMURA**
(Environmental Conservation Division, *Environmental Technology Division,
Waste Management Division**)

Summary

Chemical denitrification of high-concentration nitrite nitrogen ($\text{NO}_2\text{-N}$) performed using amidosulfuric acid ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) was examined by performing an indoor batch processing experiment and a continuous processing experiment in the field. This processing method causes the $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ to react with $\text{NO}_2\text{-N}$ under acid conditions, and decomposes $\text{NO}_2\text{-N}$ to nitrogen. The optimum processing condition was investigated by a batch processing experiment conducted by supplying $1000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ of $\text{NO}_2\text{-N}$ solution to a reaction tank that already contained a $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ solution.

The optimum processing conditions were pH of about 2.5, mixing speed of $25\text{ revolutions}\cdot\text{min}^{-1}$, processing time of about 5 minutes or more, adding $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ to obtain an $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} / \text{NO}_2\text{-N}$ molar ratio (molarity of $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} /$ molarity of $\text{NO}_2\text{-N}$) of 1.0-1.1, and initial concentration of $10000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ or less. Moreover, the $\text{NO}_2\text{-N}$ concentration decreased further when the 10-minute plus reaction was continued after completion of the addition of the $\text{NO}_2\text{-N}$ solution. When the effect of processing was examined using industrial wastewater under the optimum processing conditions, it was assumed that $\text{NO}_2\text{-N}$ could be removed more successfully when its concentration was accurately obtained. When the field continuous processing experiment was conducted, the $\text{NO}_2\text{-N}$ concentration of influent was low at $60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, but by setting up small experiment equipment next to the wastewater treatment equipment, it was possible to successfully remove $\text{NO}_2\text{-N}$.

Key words: nitrite nitrogen, amidosulfuric acid, industrial wastewater

1 はじめに

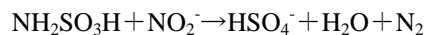
亜硝酸性窒素 (以下, $\text{NO}_2\text{-N}$ という。)は, 湖沼及び海域の富栄養化の原因物質¹⁾であることも問題であるが, 発癌物質である N-ニトロソ化合物の生成²⁾, 飲用水による乳幼児のメヘモグロビン血症の発現³⁾等の重要な要因であることに鑑み, 1999 年に水質汚濁防止法の有害物質として規制対象項目に追加された。

$\text{NO}_2\text{-N}$ は焼き入れ施設, 薬品製造施設, 塗装剥離施設等から排出され, その処理法として, 窒素規制されていない地域では $\text{NO}_2\text{-N}$ は COD 物質であることから, 次亜塩素酸ソーダを用いて $\text{NO}_2\text{-N}$ を硝酸性窒素に変えて COD 濃度を下げる化学的酸化法等が用いられてきた。しかし, $\text{NO}_2\text{-N}$ と同様にアンモニア性窒素及び硝酸性窒素も法改正に伴って有害物質に指定されたことから, $\text{NO}_2\text{-N}$ を排水から完全除去する処理法が必要となっている。

$\text{NO}_2\text{-N}$ を完全に除去する処理方法⁴⁾としては, 排水からそのものを除去してしまうイオン交換法, 脱窒素菌で窒素までに分解してしまう生物学的脱窒法等がある。イオン交換法は低濃度の排水に有効であるが, 濃度が高い工場排水などへの適用は難しく, イオン交換樹脂の再生によって発生する高濃度の廃液処理も必要となる。一方, 生物学的

脱窒法は, 生物が適用しやすい排水を対象としており, 有害な重金属等が含まれる工場排水の処理には採用が難しい。

著者ら⁵⁾は, $\text{NO}_2\text{-N}$ 由来による COD 濃度の高い工場排水について, 分析試薬に利用されているアミド硫酸を用いた化学的還元法について検討を行い, 良好に COD 濃度を下げることができた。この処理法は以下に示す反応式⁶⁾で, ほぼ理論値どおりに反応が進行し, 窒素まで完全に分解することができる。また, 汚泥が全く排出されない特徴も持っている。



従来の $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有排水は, 濃厚排水を水流水等と混ぜて低濃度にしてから化学的酸化法等で処理されてきたが, この処理で生成する硝酸性窒素も $\text{NO}_2\text{-N}$ とあわせて水質汚濁防止法の有害物質に指定されたことから, 濃厚排水の排出を調整等しながら COD を含めた基準順守が行われているところである。しかし, この方法は濃厚排水の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を常時, 安定させることが必須であるため, 処理しきれない濃厚排水については経費のかかる業者処分とする必要がある。

そこで、本研究はアミド硫酸を用いた化学的還元法による濃厚排水の化学的脱窒処理への適用について、室内の回分処理実験で適正な処理条件等の検討を行い、また、実際の排水処理施設からのNO₂-N含有排水を用いて小型実験装置で連続処理実験を併せて行ったので報告する。

2 方法

2.1 NO₂-N含有溶液等

NO₂-N含有溶液は、和光純薬工業(株)製の亜硝酸ナトリウム特級試薬を用いて濃度 1000mg・l⁻¹ 溶液を作製した。実排水は、金属の表面処理を行っているA社の濃厚排水(NO₂-N濃度約 8800mg・l⁻¹)を用いた。

アミド硫酸溶液は、関東化学(株)製特級試薬を用いて回分処理実験用(濃度 13.8g・l⁻¹)と現場の連続処理実験用(濃度 101.6g・l⁻¹)の2種類を作製した。

なお、回分処理実験用アミド硫酸溶液(以下、アミド硫酸溶液という。)250mlは、NO₂-N含有溶液500mlに対しモル比(アミド硫酸のモル濃度/NO₂-Nのモル濃度)1.0のアミド硫酸を含有している。また、アミド硫酸溶液については、実験に応じてモル比1.0以上の溶液も併せて作製した。

2.2 実験方法

2.2.1 回分処理実験

酸性条件下でNO₂-N含有溶液を急速攪拌すると亜硝酸の一部が揮発しやすくなるため、本実験はアミド硫酸溶液の中にNO₂-N含有溶液を流入する方法で検討を行った。

Fig. 1に示すように(株)宮本製作所製のジャーテスター試験器を用いて、1lのビーカーに前もって入れたアミド硫酸溶液250mlに、NO₂-N含有溶液500mlをpH調整しながら流入し、流入終了後、さらに攪拌を行った。処理後の溶液をpH7に調整してからNO₂-N及び全窒素(以下、T-Nという。)濃度の測定を行った。

なお、適正な処理条件を得るため、①pH、②攪拌速度、③流入時間(流入速度)、④後処理時間、⑤アミド硫酸の添加量の5つの条件について順に検討を行った。

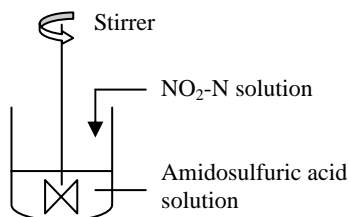


Fig. 1 Experimental apparatus

2.2.2 現場での連続処理実験

本実験は、A社の排水処理施設のクロム還元槽の脇に180lの反応槽を設置して、NO₂-N含有のクロム還元槽流出水(pH2.5)を回分処理実験で得られた最適条件と同様な緩速攪拌(攪拌速度25回転・min⁻¹)のもと6l・min⁻¹の速度で流入させ、同時に連続処理実験用アミド硫酸溶液を45ml・min⁻¹の速度で滴下した。反応槽から処理水の流出が開始した20分後から5分間隔で30分間採水を行い、NO₂-N及びT-N濃度の測定を行った。なお、クロム還元槽には、NO₂-N等が揮発しても問題にならないようにダクトが設置されていることから、クロム還元槽流出水及び連続処理実験用アミド硫酸溶液は混合流入で処理を行った。

2.2.3 分析方法

NO₂-Nは工場排水試験方法JIS K 0102-1998⁷⁾のナフチルエチレンジアミン吸光光度法、T-Nは同じく工場排水試験法JIS K 0102-1998⁷⁾の熱分解法で分析を行った。なお、T-Nの分析には柳本製作所(株)製微量窒素分析装置TN-7を使用した。

3 結果及び考察

3.1 回分処理実験によるNO₂-N除去特性

3.1.1 pHの影響

回分処理の適切なpHを検討するため、pHを1.5から12まで、酸性側を中心に9段階に変化させ実験を行った。pH以外の条件は攪拌速度100回転・min⁻¹、流入速度10ml・min⁻¹、後処理時間0分、アミド硫酸添加量1(モル比)とした。pHと処理後のNO₂-N及びT-N濃度の関係をFig. 2に示す。

なお、この装置ではあらかじめ250mlのアミド硫酸溶液がビーカーに入っているため、NO₂-N溶液500mlがすべて流入した場合の見かけの濃度は667mg・l⁻¹となる。

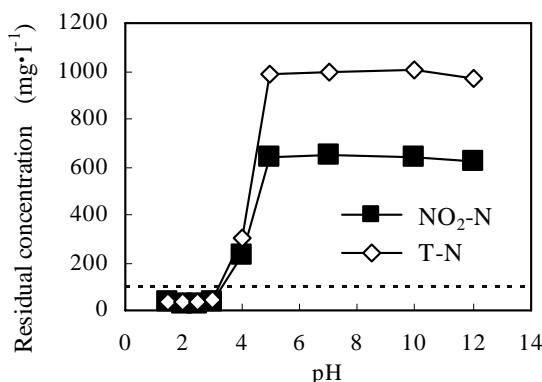


Fig. 2 Relation between pH during treatment and the concentration of residual NO₂-N and T-N

NO₂-N 濃度は、pH1.5~3 までは約 30mg・l⁻¹ と良好であったが、pH が上がるにつれて上昇し、pH5 以上ではほとんど除去されず残留していた。T-N 濃度についても同様の傾向が見られた。このことは、pH が高くても処理が可能であるという報告⁸⁾と異なっているが、この結果はガスの発生状況からも推定され、処理効果が高い酸性側では気泡の発生が顕著に観察された。

これらのことから、pH3 以下が適切であることがわかったが、pH3 を境に除去効果が大幅に変動することから、安全性を考慮して pH2.5 付近が適当と考えられる。そこで、以降の実験では pH を 2.5 にして行うことにした。

3. 1. 2 攪拌速度の影響

回分処理の適切な攪拌速度を検討するため、攪拌速度を 25~125 回転・min⁻¹ の間で 5 段階に変化させ実験を行った。攪拌速度以外の条件は流入速度 10ml・min⁻¹、後処理時間 0 分、アミド硫酸添加量 1(モル比)とした。

攪拌速度と処理後の NO₂-N 及び T-N 濃度の関係を Fig. 3 に示す。

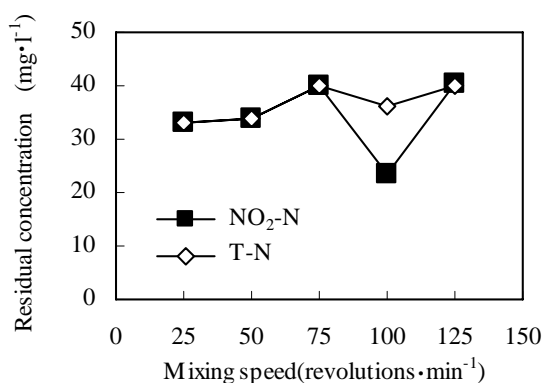


Fig. 3 Relation between mixing speed and the concentration of residual NO₂-N and T-N

NO₂-N 及び T-N 濃度ともに、今回検討したどの速度でも約 40mg・l⁻¹ と良好であった。このことは、NO₂-N とアミド硫酸の反応が速いことを示している。実際の処理では、攪拌するためにもエネルギーを使うこと、攪拌が早すぎると処理槽から水が周囲に飛び散ったり、未反応の NO₂-N が揮発したりするおそれがあることなどから、攪拌速度は 25 回転・min⁻¹ で十分であると思われる。そこで、以降の実験は攪拌速度 25 回転・min⁻¹ で行うことにした。

3. 1. 3 流入時間の影響

回分処理の適切な流入時間(流入速度)を検討するため、NO₂-N 含有溶液の流入時間を、5~50 分(流入速度 10~100ml・min⁻¹)の間で 4 段階に

変化させ実験を行った。流入時間以外の条件は後処理時間 0 分、アミド硫酸添加量 1(モル比)とした。NO₂-N 含有溶液 500ml の流入時間と処理後の NO₂-N 及び T-N 濃度の関係を Fig. 4 に示す。

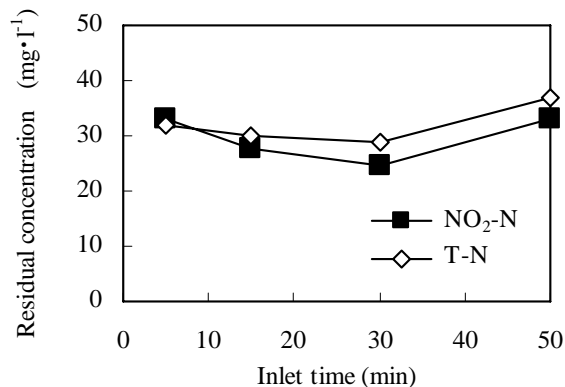


Fig. 4 Relation between inlet time and the concentration of residual NO₂-N and T-N

NO₂-N 及び T-N 濃度ともに、今回検討した流入時間の範囲では良好な結果が得られた。そこで、以降の実験では、全体の処理時間も考慮して 15 分(流入速度 33.3 ml・min⁻¹)に設定し行うことにした。

流入時間が 5 分間と短時間でも良好な処理ができたことは、装置のコンパクト化が可能になると思われる。しかし、NO₂-N とアミド硫酸の反応は発熱反応であることから、3. 1. 7 でも述べるように NO₂-N 濃度が 10000mg・l⁻¹ を超えるような排水について短時間で処理を行うと水温が上昇するため、このような排水については、予備実験等を行って適正な反応時間を求める必要があると考えられる。

3. 1. 4 後処理時間の影響

上記までの実験では NO₂-N 含有溶液流入終了後、速やかに pH 調整して、反応を停止してきたが、溶液中には未反応の NO₂-N がまだ存在することから、さらに引き続き反応を継続させる時間(後処理時間)を 0~30 分の間で 5 段階に変化させた。後処理時間以外の条件は、アミド硫酸添加量 1(モル比)とした。

後処理時間と処理後の NO₂-N 及び T-N 濃度の関係を Fig. 5 に示す。

後処理を行うと、溶液中に残留する NO₂-N 及び T-N 濃度の減少が共に 10 分間あたりからみられ、後処理をしない条件と比べて全体的には最大で約 4%の除去率向上(92.6→96.3%)が見られた。これは、後反応を取り入れることで反応しきれなかった残留の NO₂-N とアミド硫酸が反応し、さらに除去効果を上げたものと考えられる。今回の実

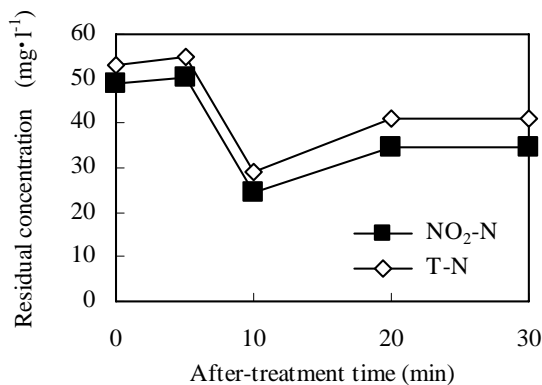


Fig. 5 Relation between after-treatment time and the concentration of the residual NO₂-N and T-N

験では、反応槽を個別にしたため、後処理時間 10 分がもっともよい結果を示したが、本反応では気体の窒素と水が生成するため、後処理時間の増加によって逆反応を起こし NO₂-N 濃度が上昇することはない。したがって、後処理時間を 10 分以上追加することで除去効果を上げることができると思われる。そこで以降の実験は、後処理時間 10 分を追加して行うことにした。

3. 1. 5 アミド硫酸添加量の影響

NO₂-N 濃度に対する添加したアミド硫酸のモル比 (NH₂SO₃H/NO₂-N) と NO₂-N 及び T-N 濃度の関係を Fig. 6 に示す。アミド硫酸の添加量は NO₂-N とモル比で 1.00~1.20 の間で 5 段階行った。この検討は NO₂-N 濃度をさらに低下させる目的で行ったため、1.00 より低いモル比では行わなかった。

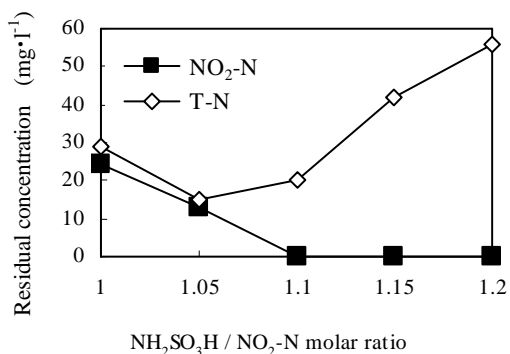


Fig. 6 Relation between NH₂SO₃H/NO₂-N molar ratio and the concentration of residual NO₂-N and T-N (1)

NO₂-N 濃度は、モル比 1.10 以上で検出されなくなったが、T-N 濃度はモル比が大きくなるのに伴い上昇する傾向が見られた。これは、モル比が大きくなると未反応のアミド硫酸が増加し、結果として T-N 濃度の上昇を招いたためと思われる。このことから、アミド硫酸添加量はモル比で 1.10

(亜硝酸性窒素負荷量の約 7.6 倍量) が適当と思われる。そこで、以後の実験からアミド硫酸添加量はモル比 1.10 で行うことにした。

3. 1. 6 共存物質の影響

排水中に含まれることがあると思われる物質による妨害について検討を行った。対象物質は、亜鉛イオン、鉄(III)イオン、塩化物イオン、リン酸イオン、炭酸イオン、クエン酸、非イオン系界面活性剤(ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル)の 7 種類を用いた。各共存物質の濃度は、以前行った当事業所の水質調査結果⁹⁾を参考にしながら、他の事業所に対してもほぼ完全に対応できるようにする考えから安全係数を広く設定し、重金属イオン類及び界面活性剤は 1000mg·l⁻¹、陰イオン類とクエン酸は 10000mg·l⁻¹になるように NO₂-N 含有溶液にそれぞれ添加して行った。

その結果、どの物質についても処理に対する影響はなく、NO₂-N は 1mg·l⁻¹ 以下とほとんど検出されなかった。この結果と実際の排水にこれらの物質が高濃度で含まれる可能性はほとんどないと思われることから、実排水へも問題なく適用できるものと考えられる。

3. 1. 7 NO₂-N 初期濃度の影響

NO₂-N 初期濃度と NO₂-N 及び T-N 濃度の関係を Fig. 7 に示す。なお、NO₂-N 初期濃度は、200~10000mg·l⁻¹ の間で 6 段階行った。

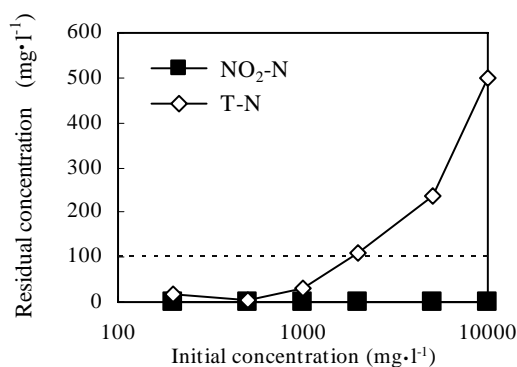


Fig. 7 Relation between initial concentration of NO₂-N and the concentration of residual NO₂-N and T-N

NO₂-N 濃度は、今回検討した初期濃度では全く検出されず、良好な結果が得られた。しかしながら、T-N 濃度は初期濃度が高くなるのに伴い上昇し、排水基準 (100mg·l⁻¹) を大きく上回った。これは、モル比で 1.1 倍のアミド硫酸を添加したので、NO₂-N 初期濃度が高くなるにつれて未反応のアミド硫酸の残存率が高くなったためと思われる。従って、アミド硫酸の添加量については、初期濃度が高くなるほど、モル比を 1 に近づける必要があり、再検討が必要であることが分かった。

そこで、NO₂-N 初期濃度 10000mg・l⁻¹ に対し、アミド硫酸のモル比を 1.00~1.10 (5 段階) に変えて処理を行った。その結果を Fig. 8 に示す。

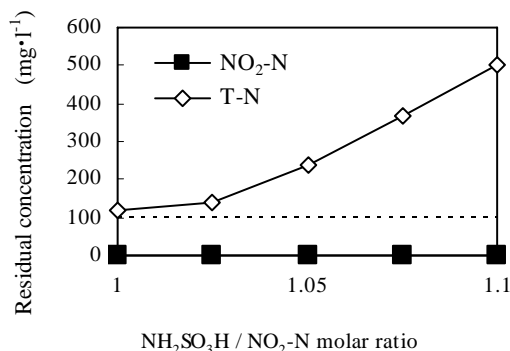


Fig. 8 Relation between loading ratio and the concentration of residual NO₂-N and T-N (2)

全てのモル比で NO₂-N は検出されなかったが、T-N 濃度はモル比が大きくなるのに伴い上昇した。しかし、モル比が 1.0 の場合でも T-N 濃度が 100mg・l⁻¹ を超過したことから、初期濃度が 10000mg・l⁻¹ と高くなる場合には、初期濃度を下げたから処理を行った方が良いと思われた。また、処理を行う過程で、温度上昇が観察され、最終温度が 56℃まで上昇したことから、3. 1. 3 でも述べたように、10000mg・l⁻¹ と超高濃度の排水を処理する場合は流入時間を長くする等して、水温上昇等を防止しながら処理を行う必要があると考えられる。

3. 1. 8 実排水への適用

A 社の濃厚排水を用いて、NO₂-N 処理を行った。A 社では硝酸塩浴で金属部品の表面処理を行っており、その工程で半分以上の硝酸が亜硝酸に還元されている。この硝酸塩浴から排出された濃厚排水 (NO₂-N 濃度約 8800 mg・l⁻¹, T-N 濃度約 14000mg・l⁻¹) 500ml について、アミド硫酸をモル比で 1.0, 流入時間 125 分 (流入速度 4ml・min⁻¹) で処理を行った。また、NO₂-N 濃度が 2000 及び 5000mg・l⁻¹ になるよう希釈した排水についても同様に処理を行った。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Removal of nitrite nitrogen in industrial wastewater

Initial		Residual	
NO ₂ -N	T-N	NO ₂ -N	T-N
2000	2200	50	63
4800	5300	94	130
8800	14000	150	4100

unit : mg・l⁻¹

排水中の NO₂-N については、溶存している重金属の影響なども受けずに大部分が良好に処理できたが、希釈しない濃厚排水については、かなりの NO₂-N が残留した。これは処理前の NO₂-N 濃度が高いため希釈をして濃度測定を行ったことから、3 桁以上の精度で濃度を把握することができなかったことが大きな要因と考えられる。このことから、このような非常に濃度の高い濃厚排水を処理する場合は、2 段階処理が適正と思われる。例えば第 1 段階ではモル比 1.0 の条件でアミド硫酸と反応させて NO₂-N 濃度を大幅に下げた後、第 2 段階で低濃度の NO₂-N 濃度の再処理を行えば、NO₂-N 濃度をより正確に求められることによって良好な処理が期待できるものと考えられる。なお、今回の処理結果では、最初から含まれている硝酸性窒素は処理できないことから、T-N 濃度は基準を大幅に上回った。

3. 2 現場での連続処理実験

本法の連続処理の効果を確認するために、A 社の排水処理施設の NO₂-N 含有排水を用いて検討を行った。処理水中の NO₂-N 及び T-N 濃度を Fig. 9 に示す。

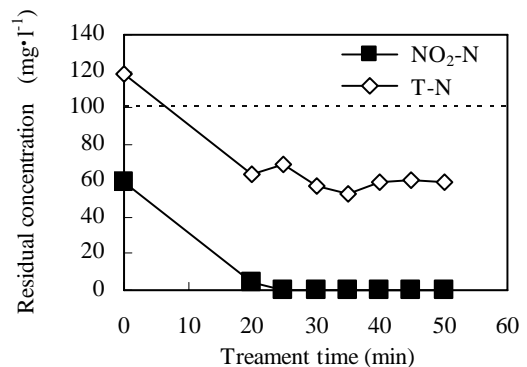


Fig. 9 Removal of nitrite nitrogen in industrial wastewater by continuous treatment.

処理前の NO₂-N 及び T-N 濃度はそれぞれ 60 及び 120mg・l⁻¹ であった。排水中の NO₂-N がほとんど処理され、排水基準を上回っていた T-N 濃度が基準内におさまる結果となった。このことから、流入水の NO₂-N 濃度を正確に把握することで連続処理においても良好な化学的脱窒処理ができることが判明した。

しかし、今回検討した NO₂-N 含有排水は低濃度であったことも良い影響を与えた可能性があることから、今後はさらに濃度の高い排水で検討する必要があると考えられる。

4 まとめ

本研究では COD 源である $\text{NO}_2\text{-N}$ を除去するために開発したアミド硫酸を用いた化学的還元法を高濃度 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有排水の化学的脱窒処理への応用について、人工的に作成した $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有溶液を用いて回分処理実験で検討したところ、良好に除去できる最適処理条件を求めることができた。また、実排水への適用を調べるために、実際の工場排水を用いて小型実験装置で連続処理を行ったところ同じく良好な結果が得られた。その結果を以下に示す。

1) 回分処理実験での最適処理条件は、処理時の pH が 2.5 付近、攪拌速度が $25 \text{ 回転} \cdot \text{min}^{-1}$ 、反応時間が 5 分間以上、アミド硫酸添加量がモル比で 1.0~1.1 であった。また、アミド硫酸添加終了後も引き続き反応を 10 分間以上継続すると残留する $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が減少する効果があった。

2) 共存物質の影響は、ほとんど受けることなく良好に処理することができた。また、適用初期濃度は $10000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 未満と考えられる。

3) 実際の濃厚排水を用いた処理効果は、回分処理実験では濃厚排水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ をほぼ良好に処理できることが分かったが、排水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が正確に測定できれば、さらに良好に処理できるものと考えられる。連続処理実験では、回分処理実験同様に良好に処理することができたが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有濃度が $60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と低かったことも良い影響を与えた可能性があることから、濃度の高い排水での確認が必要と思われた。

参考文献

- 1) 安部喜也：国立公害研究所研究報告，**50**，1～10 (1984)
- 2) Parks, N. J., *et al.* : Science, **212**, 58～61 (1981)
- 3) Abidi, S. L. : Water Research, **16**, 199～204 (1982)
- 4) 上杉和也：環境管理，**35**，879～884(1999)
- 5) 井上充他：水環境学会誌，**21**，353～359(1998)
- 6) 分析化学事典編集委員会：分析化学辞典，共立出版(1974)
- 7) (財)日本規格協会：JIS K 0102 工場排水試験方法 (1998)
- 8) 小坂幸夫他：東京都立産業研究所研究報告，**5**，89～92(2002)
- 9) 井上充他：神奈川県公害センター研究報告，**1**，39～35(1980)

重点経常研究 [平成 15～16 年度]

課題名：二段階化学的硝酸還元法及び高級アルコールを利用した生物的脱窒処理