

神奈川県公害センター 正会員 ○井上 充, 井口 繁
神奈川県西湘地区行政センター 深谷勝久

1. はじめに

表面処理工場及び薬品製造工場などから排出する亜硝酸性窒素(以下 $\text{NO}_2\text{-N}$ と記す)は排水中のCOD源として、また富栄養化の促進因子として問題がある。しかし現在 $\text{NO}_2\text{-N}$ を簡単に処理する方法はない。このため本報では $\text{NO}_2\text{-N}$ がスルフェミン酸(以下処理剤と記す)と反応し窒素となることに着目し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 処理方法の検討を行ったので、その結果を報告する。

2. 原理及び方法

この処理方法は以下に示す反応式によって処理される。 $\text{NO}_2^- + \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
検討内容は以下の通りである。① pHの影響範囲及び処理剤の注入量②各種条件下での窒素ガス発生量の経時変化③自動処理のための電極の選択及び制御する電位値④実排水の回分処理

処理槽に $\text{NO}_2\text{-N}$ 溶液(100 mg/l)を500 ml採りし、硫酸又は水酸化ナトリウム溶液でpH調整後、処理剤を注入してジャーテスターで撹拌した。撹拌後中和し処理水とした。なお前述の③の一部及び④の検討は図-1に示すように半自動化した処理装置を作製して実験を行った。なお処理水の分析は全窒素(以下 T-N と記す)をデバルタ合金還元及びケルダール分解併用ーインドフェール法、CODを工場排水試験法及び $\text{NO}_2\text{-N}$ を衛生試験法によって測定した。

3. 結果及び考察

3.1 最適処理条件

(1) pHの影響

処理時のpH値を1~10まで変化させた時の T-N 残存率を図-2に示す。なおここでは1式で求めたものを T-N 残存率とした。

$$(\text{処理水中のT-N濃度} / \text{原水中のNO}_2\text{-N濃度}) \times 100 \text{ ----- (1)}$$

T-N 残存率はpH3以下で0%, pH4で78%, pH5以上では100%であった。これより、処理時のpHを3以下で行う必要があることが判明した。

(2) 処理剤注入量の影響

処理槽内での $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度に対する処理剤濃度の比を3.5~14の範囲まで変化させた時の T-N 残存率を図-3に示す。最適な濃度比は6.9であり、この値は理論値と一致していた。このことから、処理剤の注入量は6.9の濃度比で注入を行う必要がある。なお T-N 残存率が高い濃度比での処理水の窒素成分は6.9以下が $\text{NO}_2\text{-N}$ 、6.9以上が過剰の処理剤である。

(3) 窒素ガスの発生量及び撹拌時間

処理時に発生する窒素ガス量を $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度別に調べた結果を図-4に示す。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度にさかかわらず窒素ガスの発生量はほぼ理論値とおりであった。また窒素ガスの発生量から処理が終了する時間をみると、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が100 mg/lで6分、300 mg/lで7分、500 mg/lで10分程度であることがわかった。

3.2 処理剤の自動注入

(1) 電極の選択

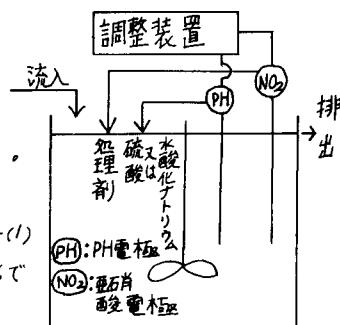


図-1 処理装置

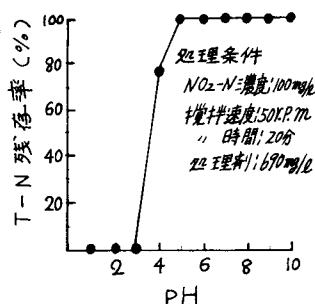


図-2 pHの影響

反応終了確認及び処理剤注入の自動化を行うために、亜硝酸電極と酸化還元電極を用いて、残存率と電位値の関係を調べた。(図-5) 亜硝酸電極の電位値は NO_2-N の分解に従って減少していったが、反応終了後処理剤が過剰になっても変化がみられなかった。一方酸化還元電極は NO_2-N の濃度変化に対応した明らかな変化を示さなかった。この結果より、反応状態の捕捉には亜硝酸電極を用いることにした。

(2) 電位値の決定

処理方式には回分処理及び連続処理があるが、今回は回分処理について検討を行った。そこで効果的な回分処理を行うためには処理剤の注入を制御する電位値の適正な範囲を決定する必要がある。この検討を行うにあたり、処理剤の濃度及び注入速度等の条件は(2)式より求めた。

6.9 Q.C. = $C_1 V_1 + \dots + (2) C_0$; 原水の NO_2-N 濃度(mg/L)
 左辺が処理槽内に注入される処理剤の絶対量, 右辺が処理槽に入っている NO_2-N の絶対量を示している。
 Q ; 原水量 (mL)
 C_0 ; 処理剤の濃度 (mg/L)
 V ; " 注入速度 (mL/分)
 t ; " 注入時間 (分)
 すなわち NO_2-N 1gを処理するのに処理剤が6.9g必要である。電位値を一定にして、処理したときの電位値と処理水中の T-N 濃度の関係を図-6に示す。このことより、回分処理を行う場合には120~160mVの範囲で制御を行えば、処理水中の T-N 濃度を1mg/L以下にすることが判明した。

(3) 回分処理による実排水の処理

実際の工場排水を用いて回分処理を行った結果を表-1に示す。A社は NO_2-N 残存率が小さく良好であったが、 T-N 残存率は大きく悪かった。これは当工場の窒素成分が大部分硝酸性窒素(XFN O_3-N と記す)であるため、本法では処理できないためである。B社については NO_2-N 及び T-N 残存率が小さく、良好であった。

今後は連続処理による処理効果、 NO_2-N を NO_2-N 還元する方法及び実規模装置での処理効果について検討を行なって行く必要があると考えている。

表-1 実排水の処理

工場名	NO_2-N (mg/L)			T-N (mg/L)			COD (mg/L)		
	処理前	処理後	残存率	処理前	処理後	残存率	処理前	処理後	残存率
A社	240	4.7	2.0%	1400	1200	86%	260	54	2.1%
B社	110	0.1	0.1%	110	0.1	0.1%	120	0	0%

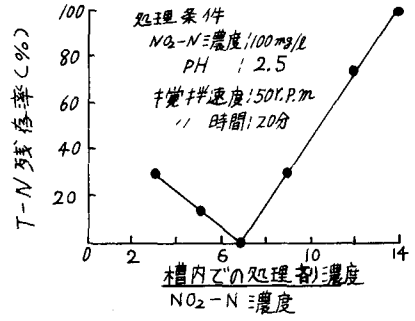


図-3 処理剤注入量の影響

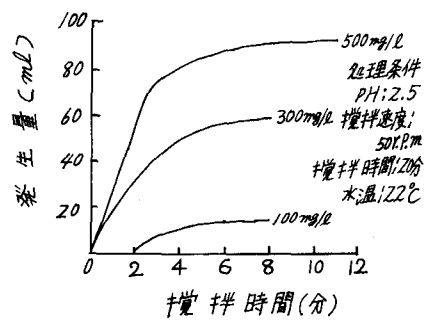


図-4 窒素が入り発生量

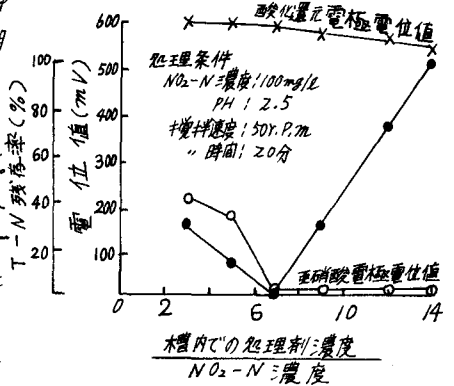


図-5 残存率と電位値の関係

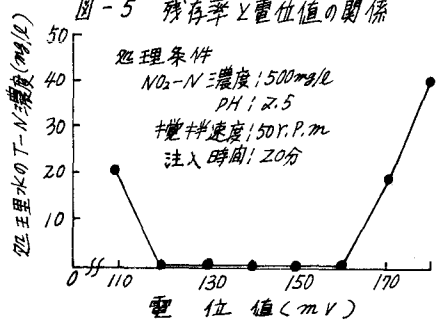


図-6 回分処理