アミド硫酸による工場排水中の亜硝酸性窒素の処理効果

井 上 充* 稲 森 悠 平**

Treatment Efficiencies of Nitrite Nitrogen in Industrial Wastewater by Using Amido Sulfonic Acid

Mitsuru INOUE* and Yuuhei INAMORI**

* Kanagawa Environmental Research Center, 842, Nakaharasimojiku, Hiratsuka, Kanagawa 254-0072 Japan

** National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053 Japan

Abstract

Chemical denitrification of $\text{NO}_2\text{-N}$ conducted with amido sulfonic acid was studied to treat $\text{NO}_2\text{-N}$ in both bench and in situ experiments. In bench experiments, following optimum conditions for $\text{NO}_2\text{-N}$ removal were obtained. The dosage of amide sulfate was 6.9 times equivalent to $\text{NO}_2\text{-N}$ load, pH value and stirring rate were 2.5 and 50 r.p.m., respectively in the bench reactor, and the period for reaction was more than 60 minutes. Nitrogenous gases like NO_x and N_2O , which are causative materials for air pollution and global warming, were not detected in the gas exhaust.

In situ experiment was made with wastewater containing $\text{NO}_2\text{-N}$ discharged from a factory and with its operating parameters same as the optimum conditions obtained in the bench experiment. It ran in batch style and was controlled automatically. Results showed that efficient chemical denitrification could be conducted through continuously stirring during treated wastewater discharging, and through covering nitrite sensor to keep it from the nitrogenous gases generated in the reaction.

Key words: chemical denitrification, $\text{NO}_2\text{-N}$, amido sulfonic acid, industrial wastewater, treatment efficiencies

1. はじめに

亜硝酸性窒素（以下、 $\text{NO}_2\text{-N}$ と言う。）はそれ自身毒性¹⁾があるばかりでなく、富栄養化²⁾や COD の原因物質³⁾でもある。また、メトヘモグロビン症の原因物質⁴⁾として、地下水関係では注目されている汚染物質の一つでもある。さらに、発ガン性物質であるジエチルニトロソアミン等⁵⁾の生成に関与するなど、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の除去は水質汚濁防止の大きな課題となっている。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 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、主に生物学的脱窒素法⁶⁾、次亜塩素酸ソーダによる化学的酸化法（以下、次亜塩素酸ソーダ法と言う。）等が行われている。

これらのうち、次亜塩素酸ソーダ法は1日の排水量が少なく、かつ、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の高い工場排水や排水量の季節的変動が大きい工場排水に多く採用されている。

しかし、この処理法は $\text{NO}_2\text{-N}$ を硝酸性窒素に変えて COD 濃度の低減を図ることを目的としているため、処理

水は富栄養化の原因物質である窒素成分を含んだまま河川等に放流されることになる。また、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を処理する過程で工場排水の有機物と反応して、水質汚濁で大きな課題となっている有機塩素系化合物が生成⁷⁾する可能性も考えられる。

このため、次亜塩素酸ソーダ法に替わる新たな処理法、すなわち、処理水中に窒素成分を含まず、有害物質の発生しない処理法の確立が期待されている。

一部、地下水を対象にイオン交換樹脂を用いた $\text{NO}_2\text{-N}$ 除去法⁸⁻¹⁰⁾が検討されているが、この方法は $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の高い工場排水や $\text{NO}_2\text{-N}$ 以外の陰イオン化合物が多く含まれている工場排水等への適用は難しく、樹脂再生廃液の処理も大きな課題となっている。

分析試薬等として広く利用されているアミド硫酸は、以下に示すような化学反応により、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を窒素まで分解¹¹⁾することが知られている。

そこで、このアミド硫酸による $\text{NO}_2\text{-N}$ の化学的脱窒

* 神奈川県環境科学センター水質環境部 〒254-0072 神奈川県平塚市中原下宿842

** 国立環境研究所 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

素処理への有効性を調べるため、ベンチリアクター試験および試作した回分式実験処理装置を用いて適正な処理条件、実排水での化学的脱窒素効果等の検討を行った。

2. 方 法

2.1 ベンチリアクター試験

2.1.1 適正な処理条件を求める試験方法

(1)処理時の pH

処理時の適正な pH 条件については、以下に示す試験方法によって検討した。

100mg・ l^{-1} の NO_2-N 溶液500ml の入った反応槽に、5%アミド硫酸を6.9ml 注入後、硫酸または水酸化ナトリウムで各槽の pH 調整を行った。pH は1~10の範囲まで変化させた。調整後、ジャーテスターで攪拌速度50 r.p.m の攪拌を約20分間行った。攪拌後、硫酸または水酸化ナトリウムで中和し、処理水とした。なお、処理時の水温は22°Cであった。

NO_2-N 溶液および処理水について、COD, NO_2-N および全窒素 (T-N) の測定を行った。COD は工場排水試験法 (JIS K0102 1985)¹⁵⁾, NO_2-N は衛生試験法¹⁶⁾および T-N は化学発光法 (柳本製作所微量窒素分析装置 TN-7) で測定した。

(2)アミド硫酸の注入量および攪拌速度

アミド硫酸の注入量については3.5~14ml, 攪拌速度については30~80r.p.m. の範囲で変化させて調べた。なお、攪拌速度については、 NO_2-N 溶液を酸性化で攪拌すると亜硝酸が揮散しやすくなるため、アミド硫酸を除いた条件での槽液中の NO_2-N 濃度の減少調査も併せて調べた。

試験方法については、(1)の試験方法に準じて行った。なお、pH については(1)の検討結果を踏まえて2.5に設定した。

(3)流入時間

NO_2-N 溶液の流入時間は、20~60分の範囲で変化させて調べた。

試験方法については、(2)の試験方法をベースにした。なお、アミド硫酸の注入量および攪拌速度については、(2)の検討結果を踏まえて、アミド硫酸の注入量は NO_2-N 流入量当たり6.9倍量相当および攪拌速度50r.p.m. に設定した。

また、実験(1)(2)では、 NO_2-N 溶液を反応槽内に入れた後、アミド硫酸を注入させて処理を行ってきたが、亜硝酸の揮散を少なくするため、これ以降の試験については操作手順を変えて、アミド硫酸の中に NO_2-N 溶液を流入させる方法にした。さらに、 NO_2-N 溶液は一度に流入させないで、一定の時間をかけて流入させた。

2.1.2 適正な処理条件下での水温等の影響

水温については10~30°C の範囲で、亜硝酸化合物については亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウムを用いて調査した。また、共存物質による処理効果の影響については1,000mg・ l^{-1} の鉄イオン、硫酸イオン等を各々共存させた100mg・ l^{-1} の NO_2-N 溶液を用いて検討した。なお、共存物質が多量に含まれている条件では NO_2-N 濃度を正確に定量できないことが想定されるため、処理効果の評価には T-N を用いた。

2.1.3 発生ガス量等の測定

Fig. 1 Collection apparatus of generated gas

5%アミド硫酸1.4ml と硫酸を一定量反応槽に入れた後、栓をし、スターラーで攪拌を行いながら注射器で NO_2-N 溶液100ml を約60分かけて流入させた。発生したガスは水中置換によってメスシリンダーに捕集し、発生ガス量を求めた。処理過程で発生するガスの捕集は Fig. 1 に示すような実験装置で行った。

発生したガス中の窒素酸化物 (NO_x) 濃度は上記で述べた方法とほぼ同様な方法で、テトラパックで捕集し、その捕集したガスを窒素酸化物計 (ダイレック製 Model 8840) で測定した。なお、分析に必要なガスを捕集するため、10,000mg・ l^{-1} の NO_2-N 溶液を用いた。

また、亜酸化窒素 (N_2O) 濃度はバイアル瓶に5%アミド硫酸を0.5ml および硫酸を一定量入れ、セプタム付きアルミニウムキャップで封入した。スターラーで攪拌をしながら、 NO_2-N 溶液50ml を60分かけて流入させた。

流入終了後、気相部をガスタイトシリンジで1 ml 採取して、ECD-GC (島津製 GC-14A) で測定した。なお、カラムはガラスカラム (内径4 mm, 長さ2.1m) および充填剤にはモレキュラーシーブ (30~60mesh) を用いた。カラム温度は280°C, 検出温度は300°C, 流入温度は150°C である。キャリアーガスはメタン5%, アルゴン95%の混合ガスを用いた¹⁷⁾。

2.1.4 制御用電極の選定

制御電極については亜硝酸電極および酸化還元電極について検討を行った。

試験方法については、2.1.2で行った処理条件で、反応槽内に電極を設定し、時間経過による電位値と槽液中の NO_2-N 濃度を調べた。

2.2 回分式実験処理装置による処理効果試験

ベンチリアクター試験結果等を基に試作した回分式実験処理装置を Fig. 2 に示す。

制御部にある制御用スイッチを入れるとアミド硫酸溶液の貯留タンクの電磁弁が開いて3%アミド硫酸が落差を利用して反応槽へ (有効容積: 3 l) 流入する。一定量流入すると、水位レベル計が感知してアミド硫酸の流入は停止する。それと同時に流入ポンプが稼働して原水槽から原水が約50ml・ min^{-1} の流入速度で反応槽へ流入する。流入が継続され、槽内に設置された亜硝酸電極の電

Fig. 2 Schematic diagram of experimental treatment apparatus

位 (DDK 製: デジタル pH メーター Model HG-3) が 110 mv ($\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度で約 $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下) に達した時, 流入ポンプは停止する。ポンプが停止すると, 排出用電磁弁が開き, 処理水が排出される。なお, 反応槽内の pH は pH 自動制御装置 (日伸理化製: pH コントローラユニット NPH-660) で常時 pH2.5 に維持する。また, 制御装置の故障等で原水が異常流入する場合の措置として, 原水槽に戻るよう設計されている。

処理水の排出が終了したら, 水酸化ナトリウムで中和を行った。

原水および中和後の処理水については 2.1.1 と同様な方法で $\text{NO}_2\text{-N}$, T-N および COD の測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 適性な処理条件

3.1.1 処理時の pH

処理時の適性な pH 条件を調べるため, pH を 1~10 まで変化させた時の $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N の残存率を Fig. 3 に示す。残存率は以下に示す式で求めた。処理水の $\text{NO}_2\text{-N}$ または T-N 濃度はアミド硫酸等の注入量によって若干濃度が低くなるため, 全量を 500ml と補正した。

(処理水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ または T-N 濃度) / $\text{NO}_2\text{-N}$ 溶液中の $\text{NO}_2\text{-N}$ または T-N 濃度 $\times 100$

なお, アミド硫酸の中にも窒素が含まれており, $\text{NO}_2\text{-N}$ の残存率を求めるだけでは窒素の処理効果を正しく評価できないため, T-N 残存率も併せて求めた。処理効果は反応に関与しなかったアミド硫酸が加算されることで, 除去率がマイナスになる事も想定されるため, 本実験は残存率を用いて評価した。

検討結果は Fig. 3 に示すとおり, 処理時の pH が 3 以下では $\text{NO}_2\text{-N}$ の処理効果は良好で, 処理水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N 残存率はほぼゼロとなった。また, 処理時の pH が 3 より高くなると, $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N の残存率は高くなり, pH 4 では $\text{NO}_2\text{-N}$ の残存率は 39%, T-N の残存率は 78% となった。さらに pH が 5 以上と高くなると $\text{NO}_2\text{-N}$ の残存率は 100%, T-N の残存率は 200% となり, 全く化学的脱窒処理ができなくなった。なお, T-N の残存率が 200% になったのは, 処理に関与しなかったアミド硫酸が加算されたためである。

Fig. 3 Relationship between pH during treatment and remaining of $\text{NO}_2\text{-N}$ and T-N

ガスの発生観察からも, 処理効果が推定され, pH が 4 以下になると槽液中から泡の発生が観察されるようになり, pH が低くなるに従って泡の発生量は多くなる。しかし, pH が 5 以上と高い場合は全く泡の発生が確認されなかった。

以上のことから, $\text{NO}_2\text{-N}$ とアミド硫酸の反応は報告¹³⁾のとおり酸性下で活発に進行することが確認された。さらに, 今回の実験から, この反応はほぼ pH 4 以下から生じ, pH 3 以下になると反応が完全に進むことが分かった。但し, この反応が酸性下で活発になることについては, $\text{NO}_2\text{-N}$ が低い pH で揮散しやすくなる現象と関係しているのではないかと考えらる。

なお, 処理時の適正な pH は 3 以下が良いことが分かったが, pH 電極の誤差¹⁶⁾等を考慮して, 以後の実験は pH2.5 で行うこととした。

3.1.2 アミド硫酸の注入量

アミド硫酸の適正な注入量を調べるために, $\text{NO}_2\text{-N}$ の流入量 50mg あたり 3.5~14 倍に相当する 175~700mg のアミド硫酸を注入させた時の $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N の除去率の検討を行った。その結果を Fig. 4 に示す。除去率は以下に示す式で求めた。

$$(A - B / A) \times 100$$

A: $\text{NO}_2\text{-N}$ 溶液中の $\text{NO}_2\text{-N}$ または T-N 濃度

B: 処理水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ または T-N 濃度

$\text{NO}_2\text{-N}$ の流入量 50mg に対して, その 3.5 倍に相当するアミド硫酸 175mg を注入した条件では $\text{NO}_2\text{-N}$ の流入量全体の 50% にあたり 25mg しか除去できなかった。これはアミド硫酸が不足したためと考えられる。そこで, さらにアミド硫酸の注入量を増加したところ, 6.9 倍量に相当する 345mg のアミド硫酸を注入した時点で, $\text{NO}_2\text{-N}$ が完全に検出されなくなった。T-N の除去率も約 100% になり, 良好な化学的脱窒処理が行われたことが確認できた。

しかし, さらにアミド硫酸の注入を行ったところ, $\text{NO}_2\text{-N}$ は同じく検出されなかったが, T-N の除去率は逆に減少傾向を示した。これは, 処理に関与しないアミド硫酸由来の窒素が増加したものと考えられる。

Fig. 4 Relationship between loading ratio and removal rates NO₂-N and T-N

以上のこのことから、NO₂-N を良好に処理するためには NO₂-N 流入量あたり6.9倍量に相当するアミド硫酸を注入することが適当と考えられる。このことは、NO₂-N とアミド硫酸の反応が前述の反応式のとおりに、ほぼ等モル反応で進行することを意味している。また、この反応は完全に反応するため、別の窒素化合物を生じることはないものと考えられた。

なお、以後の実験は NO₂-N 流入量の6.9倍量に相当するアミド硫酸を注入することとした。

3.1.3 攪拌速度

攪拌速度による NO₂-N および T-N の処理効果を確認するため、攪拌速度を30, 50および80r.p.m. に変化させた条件での NO₂-N および T-N の除去率を検討した。

攪拌速度30r.p.m. では NO₂-N および T-N が処理水から完全に検出されなくなるまで約25分要した。また、攪拌速度50r.p.m. 以上で行うと、20分以内に NO₂-N および T-N が検出されなくなった。このように、攪拌速度の増加に従って、NO₂-N とアミド硫酸の接触が良くなるため、反応速度は速くなり、攪拌速度が50r.p.m. 以上になるとほぼ一定になった。すなわち、反応が進行して、濃度が低くなり反応速度が遅くなっても攪拌速度が50r.p.m. にしてあれば問題ないと考えられる。

このことから、攪拌速度は50r.p.m. 以上で行うのが妥当と考えられた。

次に、NO₂-N は酸性下で強く攪拌すると亜硝酸が揮散¹⁰⁾するとの報告があることから、NO₂-N の濃度による揮散状況を調べた。

この結果、NO₂-N 濃度が10mg・l⁻¹では約0.5mg・l⁻¹、50mg・l⁻¹では約2.8mg・l⁻¹および100mg・l⁻¹では5.7mg・l⁻¹の濃度の減少が確認された。減少した割合は NO₂-N 濃度が高くなるに従って高くなっているが、それほど大きいものではなかった。

従って、処理時の NO₂-N 濃度が常時低い状態に維持されていれば、亜硝酸等の揮散は低く抑えることが可能であり、その対応方法として、先にアミド硫酸溶液を注入し、その後に NO₂-N 溶液を一定時間要して流入させる方法が考えられる。

以上のことから、以後の実験は攪拌速度を50r.p.m.、ま

Fig. 5 Relationship between influent time and removal rates NO₂-N and T-N

Fig. 6 Relationship between water temperature and removal rates NO₂-N and T-N

た、先にアミド硫酸を注入後、NO₂-N 溶液を一定時間流入させて処理する方法で行った。

3.1.4 流入時間

NO₂-N 溶液の流入時間を20, 30, 40, 60分と変化させた条件での NO₂-N および T-N の除去率の検討を行った。その結果を Fig. 5 に示す。

流入時間による除去率は20分で NO₂-N が92%、T-N が85%、30分で NO₂-N が94%、T-N が90%、60分で NO₂-N が98%および T-N が97%であった。この結果、流入時間が長くなるに従って除去率は良好になった。

このように、流入時間が60分以上と長い時間要するのは、NO₂-N の大気への揮散を抑制するために、反応時の NO₂-N 濃度を常時、低く維持することで、反応速度が遅くなったことによると考えられる。すなわち、NO₂-N および T-N の両者が共に97%以上の除去率とするためには流入時間は60分以上で行うことが妥当であることが分かった。

3.2 適正な処理条件下での処理効果

3.2.1 水温による影響

水温による $\text{NO}_2\text{-N}$ の処理効果を確認するために、水温10, 15, 20および30°Cと変化した条件での $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N の除去率の検討を行った。その結果を Fig. 6 に示す。

水温が15~30°Cの範囲までは、処理水中には $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N は検出されず、 $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N の除去率は約95~99%であった。

しかし、水温が10°Cと低くなると処理水中に $\text{NO}_2\text{-N}$ が $5.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ および T-N が $12\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 検出され、除去率は $\text{NO}_2\text{-N}$ で約94%および T-N で約88%と低下した。

そこで、反応時間を長くするために、流入時間をさらに10分間延長したところ、除去率は $\text{NO}_2\text{-N}$ 96%, T-N 94%に向上した。

これらのことは水温の低下により、反応速度が低下することを示唆しており、水温が10°Cまで低下する冬季には通常より約1.2倍以上長い流入時間を取ることが良好な化学的脱窒素処理を維持する上で重要なことを意味するものと考えられた。

3.2.2 亜硝酸化合物による影響

亜硝酸化合物による $\text{NO}_2\text{-N}$ の処理効果を確認するために、検討に用いてきた亜硝酸ナトリウム以外に亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウムについての処理効果を調べた。

亜硝酸ナトリウム同様に亜硝酸カリウムおよび亜硝酸カルシウムで調整した $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の $\text{NO}_2\text{-N}$ 溶液の $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N の処理効果を調べたところ、亜硝酸ナトリウム同様に $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N 除去率は約

97~100%であり、良好な化学的脱窒素処理効果を確認できた。

また、アルカリ金属化合物の亜硝酸カリウムおよびアルカリ土類金属化合物の亜硝酸カルシウムは亜硝酸ナトリウム同様に良好な化学的脱窒素処理効果を示した。さらに、この他に亜硝酸バリウム、亜硝酸銀等の金属化合物も存在するものの使用量が少ないことから、アミド硫酸で大部分、処理対応が可能と考えられる。

3.2.3 共存物質による影響

$\text{NO}_2\text{-N}$ の処理効果に及ぼす他のイオンが多量共存の条件の影響を明らかにするため、各イオンの共存下での検討を行った。その結果を Table 1 に示す。

硫酸イオン、塩素イオン等の陰イオンについては処理する $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (T-N 濃度と同濃度) の約10倍に相当する $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 濃度までは共存しても T-N 除去率は約99%以上で影響は認められなかった。また、陽イオンについては3価の鉄イオンを除くと T-N 除去率は約98%以上で影響は認められたが、3価の鉄イオンの共存下では T-N 除去率は約90%と、若干、除去効果の減少が確認された。しかし、通常の工場排水では、鉄が $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と多量に共存する例はほとんどないことが知られていることから、実際の排水への適用は問題ないものと考えられる。

以上のことから、 $\text{NO}_2\text{-N}$ とアミド硫酸の反応は他の陰イオンおよび陽イオンにほとんど影響されることなく、十分、反応が進行することが分かった。

3.3 発生ガス量と発生ガス中の窒素酸化物濃度

処理時の発生ガス量を調べるため、100, 300および500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の $\text{NO}_2\text{-N}$ 溶液を用いて検討を行った。その結果を Fig. 7 に示す。

$100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ では発生ガス量は全量16mlであり、ほぼ理論値どおりであった。発生ガス量からもほぼ100%の反応が生じていることがわかった。また、300および500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が高い溶液についても同様に理論値どおりのガス発生量が確認された。

発生ガス中の窒素酸化物および亜酸化窒素濃度を調べたところ、窒素酸化物は $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下および亜酸化窒素は $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であった。

Fig. 7 Relationship between influent $\text{NO}_2\text{-N}$ concentration and the generated gaseous volume

Table 1 T-N removal efficiencies in the $\text{NO}_2\text{-N}$ treatment process with coexisting inorganic substance

Inorganic substance	T-N removal rate (%)
SO_4^{2-}	100
Cl^-	100
CO_3^{2-}	100
S^{2-}	99
SO_3^{2-}	100
Fe^{3+}	90
Ca^{2+}	98
Cr^{6+}	99

以上のことから、本処理法は大気環境に悪影響を与えることなく、良好な化学的脱窒処理ができることがわかった。

3.4 制御電極の選定

$\text{NO}_2\text{-N}$ の自動処理化を進めるためには処理過程の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を迅速に検出できる電極等が必要である。現在、水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を測定できるものとして、亜硝酸電極、酸化還元電極、ナフチルエチレンジアミン法による吸光法および UV 法がある。このうち、吸光法および UV 法は共存物質の影響、測定後の発色液の廃棄処理等の課題があるため処理の制御用として用いることは難しいと考えられる。そこで、今回は亜硝酸電極、酸化還元電極の2種類について検討を行った。その結果を Fig. 8 に示す。

槽液中にアミド硫酸が十分存在している間は $\text{NO}_2\text{-N}$ を検出することがなかった。しかし、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の流入量が増加するに従って、槽液中に $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出されるようになり、亜硝酸電極の電位は顕著に変化した。一方、酸化還元電極は $\text{NO}_2\text{-N}$ の濃度変化にも係わらず、ほとんど電位の変化を示さなかった。

制御項目が $\text{NO}_2\text{-N}$ と限定され、また、 $1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と低い濃度で制御する必要性から酸化還元電極の使用は難しいことが今回の実験から判明した。しかし、亜硝酸電極は酸化還元電極のように排水処理電極としての実績が乏しいが、反応時の pH 値と同じ値で、最も $\text{NO}_2\text{-N}$ を迅速に感度良く測定できる利点持っていること等から、亜硝酸電極が最も適していると考えられる。

3.5 回分式実験処理装置による処理効果

ベンチリアクター試験の結果を基に試作した回分式実験処理装置で実際の $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有工場排水を用いて、1日1回、12日間にわたって $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N の処理効果を調べた。その結果を Fig. 9 に示す。実験に用いた工場排水は自動車関連部品の亜硝酸焼入れを行っている工場から採水したもので、原水濃度は $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N 共に約 $110\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。

Fig. 8 Relationship between increase of residual untreated $\text{NO}_2\text{-N}$ loading and oxidation-reduction potential in thereactor

実験開始1日目の除去率は $\text{NO}_2\text{-N}$ が約97%, T-N が約87%で、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の除去率は良好であったが、T-N 除去率は若干低かった。これは処理が終了付近になると、槽液のアミド硫酸濃度が低下し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ との反応に時間を要するようになる。その結果、槽液中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度は高まり、原水の流入が停止する制御値濃度に達し、処理に関与できないアミド硫酸の残留が生じるためと考えられる。

そこで、2日目からは若干過剰に原水が流入するように、亜硝酸電極の電位を140mvに上げ、また、処理水の排出時にも処理を継続させるため、引き続き攪拌を継続させた。さらに、排出時間も長くし、1日目より1.5倍長い約45分とした。その結果、除去率は $\text{NO}_2\text{-N}$ で約98%, T-N で約94%に向上した。

3日目以降は除去率が $\text{NO}_2\text{-N}$ 95~98% および T-N 93~96% と良好であった。しかし、6日目に入って、亜硝酸電極の感知部分に発生ガスの泡が付着し、電位が下がらなくなる現象が確認され、亜硝酸電極が制御不能となった。

亜硝酸電極への発生ガスの泡付着対策として、亜硝酸電極の感知部周辺を1.5mm mesh のネットで覆ったところ、発生ガスの泡が付着しにくくなり、7日目以降、この方法を採用したところ、良好な処理効果が得られた。この対策を施すことによって、これ以降6日間は $\text{NO}_2\text{-N}$ および T-N 共に約92~100%の除去率を示し、良好な化学的脱窒処理ができることが分かった。

4. ま と め

本研究ではアミド硫酸を用いた $\text{NO}_2\text{-N}$ の化学的脱窒処理についての基礎的検討を行い、良好に処理できる適正な処理条件を求めることができ、かつ回分式実験処理装置で実際の工場排水での処理効果を検討することにより、若干の改良等を行うことで、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を良好に化学的脱窒処理することが確認できたが、得られた成果は以下にまとめたとおりである。

(1)アミド硫酸に $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有排水を流入させて処理する回分処理が最も効果的であり、アミド硫酸の負荷量は1回に処理する $\text{NO}_2\text{-N}$ 負荷量の約6.9倍量とし、 NO_2

Fig. 9 Removal efficiencies of $\text{NO}_2\text{-N}$ and T-N using industrial wastewater

-N 含有排水の流入を流入開始から終了時まで約 1 時間かけ、流入を自動的に停止させる亜硝酸電極による制御が適していると考えられた。

(2) $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有排水の処理時の pH は常時、2.5 に維持し、また、反応を促進させる攪拌は処理が終了するまで継続し、その攪拌速度は 50 r.p.m. が最も適当であることが分かった。

(3) $\text{NO}_2\text{-N}$ 処理時の共存物質の影響については濃度に対して約 10 倍量のカルシウムイオン、硫酸イオン等が共存しても良好に処理できるが、3 価の鉄イオンが存在する場合は処理効果の低下することが分かった。

(4) $\text{NO}_2\text{-N}$ 処理時に発生したガス量はほぼ理論値と一致し、かつ発生ガス中には大気汚染や地球の温暖化等で問題となっている窒素酸化物および亜酸化窒素は検出されないことがわかった。

(5) 回分式実験処理装置による $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有の実際の工場排水の処理効果を確認したところ、本処理原理を用いることにより良好な化学的脱窒処理のできることがわかった。

(6) アミド硫酸による $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有工場排水の化学的脱窒処理法は、排水量の季節の変動が大きい工場排水等、生物学的脱法等が適用しにくい $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有工場排水の処理対策として期待できるものと考えられた。

(原稿受付 1997 年 8 月 6 日)

(原稿受理 1998 年 3 月 5 日)

参 考 文 献

- 1) Burden, E.H.W. J (1961) The toxicology of nitrates and nitrites with particular reference to the potability of water supplies, *Analyst*, 86, 429-433.
- 2) 安部喜也 (1984) 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 I, 国立公害研究所研究報告, 50, 1-10.
- 3) 井上充, 小倉光夫 (1980) 中小企業の排水処理の問題点とその改善対策, 神奈川県公害センター研究報告, 第 1 号, 33-35.
- 4) Abidi, S.L. (1982) Detection of diethylnitrosamine in nitrite-rich water following treatment with rhodamine flow tracers, *Water Research*, 16, 199-204.
- 5) Parks, N.J., Krohn, K.A., Mathis, C.A., Chasko, J.H., Geiger, K.R., Gergor, M.E. and Peek, N.F. (1981) Nitrogen-13-labeled nitrite and nitrate: Distribution and metabolism after intratracheal administration, *Science*, 212, 58-61.
- 6) Spiegelhalder, B., Eisenbrand, G. and Preussman, R. (1976) Influence of dietary nitrate on nitrite content of human saliva - possible relevance to in vivo formation of N-nitroso compounds, *Food Cosmet. Tox.*, 14, 545-548.
- 7) 永淵義孝, 松尾宏, 中村又善, 三成滋夫, 近藤紘之, 松浦聡朗, 高橋克巳 (1989) 食料品製造業排水のトリハロメタン生成能, 用水と廃水, 31, 524-530.
- 8) 河杉忠昭, 間所威俊, 和泉清司 (1977) 強塩基性陰イオン交換樹脂による窒素除去, 環境技術研究所報告, 7, 1, 32-41.
- 9) 山田豊, 和泉清司, 河杉忠昭 (1975) イオン交換樹脂による窒素除去について, 下水道研究発表会講演集, 12, 213-215.
- 10) Calmon, C. (1981) Municipal ion exchange, *Water Engineering Management*, 128(1), 33-36.
- 11) 田所正晴, 竹田茂, 桜井敏郎 (1981) 単一槽による $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ の同時除去, 環境技術, 10, 315-316.
- 12) 松尾吉高, 山本文宣 (1989) 嫌気好気活性汚泥法における亜硝酸蓄積型硝化の実現とその生物学的りん除去への影響, 下水道協会誌, 26, 305, 49-56.
- 13) 分析化学辞典編集委員会 (1974) 分析化学辞典, 共立出版, 東京.
- 14) 井上充, 井口潔, 深谷勝久 (1984) 亜硝酸性窒素含有排水の処理方法の検討, 土木学会年次学術講演会講演概要集 第 2 部, 39, 783-784.
- 15) 日本工業規格協会 (1991) JIS K0102 工場排水試験方法, 日本工業標準調査会, 東京.
- 16) 日本薬学会編 (1980) 衛生試験法・注解, 金原, 東京.
- 17) 安田憲二, 高橋通正, 矢島巖 (1993) コージェネレーション施設における N_2O の排出状況, 第 34 回大気汚染学会講演要旨集.