

## 論文

## 紫外線照射—アミド硫酸添加法による排水中の窒素成分処理の制御法

小坂幸夫\* 永嶋 茂\* 長谷川明良\*

The control of the nitrogen removal from wastewater by UV irradiation  
and amid sulfuric acid addition method

Yukio KOSAKA, Shigeru NAGASHIMA and Akira HASEGAWA

**Abstract** The focus of the study was the control of wastewater treatment which was the removal method of nitrate-ion in the industrial wastewater. The UV irradiation of the wastewater reduced the nitrate-ion to nitrite-ion, and addition of amide sulfuric acid eliminated the nitrate-ion as nitrogen. By continuous UV irradiation reactor method, the reduction time of nitrate-ion more consumed than the time by batch UV irradiation reactor method. The concentration of nitrate-ion in wastewater was little effected to the reduction of the nitrate-ion up to 540mg/L. The concentration of nitrite-ion in the wastewater was little effected to the reduction of nitrite-ion up to 1000mg/L. By use of nitrate-ion electrode as the detector, the addition of amide sulfuric acid could be controlled.

**Keywords** Wastewater, Nitrogen, UV irradiation, Nitrate-ion electrode

## 1. はじめに

平成13年6月に水質汚濁防止法の改正により硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の規制が実施された。金属工業ではこれらの成分は活性化などの前処理工程で広く使用されている。排水中の窒素成分の処理法には生物学的方法があるが、反応が遅く、広い敷地を必要とする。また、重金属などの微生物の生育を阻害する成分が混入する排水には適用しにくい。

筆者らは、硝酸イオン・亜硝酸イオンを分解除去する方法として、排水をアルカリ性にして紫外線を照射して硝酸イオンを亜硝酸イオンにし、さらに排水を中性から酸性にしてアミド硫酸を添加して亜硝酸イオンを窒素にして処理する方法を確認し、報告した<sup>1)</sup>。この処理法は、実験室での回分式反応で確認したものである。本研究は、濃度の影響、連続式反応槽での効果、反応の制御法など実用化の上での課題を検討し、適正な管理条件を明らかにしたので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 実験装置

## 2.1.1 回分式紫外線照射装置

硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元するための紫外線照射用のランプは主波長365nmのアリオン社製高圧水銀ランプAHH400Sを使用した。反応槽は内筒管が石英製で、外筒管が硬質ガラス製の処理水容量が250mLの内部照射型のものを用い、反応槽とランプの間を水道水で冷却した。装置の概要を図1に示す。

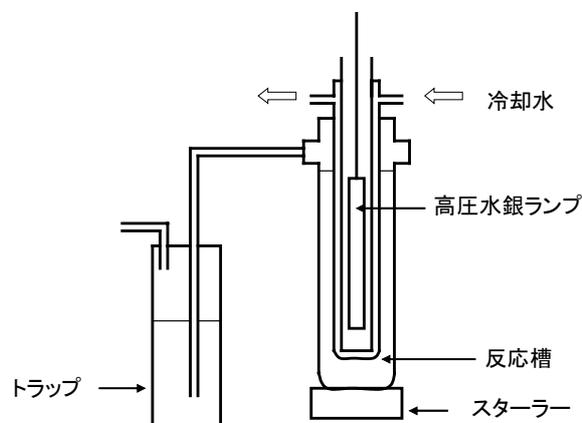


図1 紫外線照射装置

### 2.1.2 連続式紫外線照射装置

排水処理は処理水量が小さい場合を除き、一般には連続式で処理されている。連続式反応での処理効果を確認するために図2に示す装置を使用した。処理水容量は250mLで、基本構造は図1の回分式装置と同様であるが、外部からポンプで排水を連続して流入させ、流出口から処理水を排出させた。

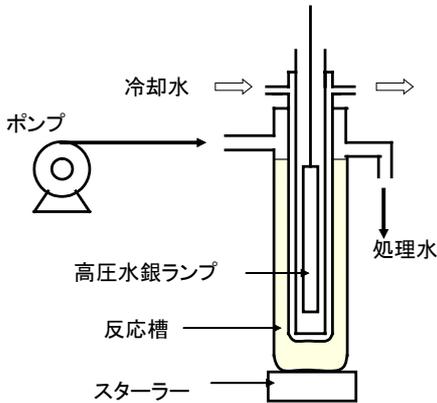


図2 連続式紫外線照射装置

### 2.1.3 亜硝酸イオン分解装置

温度を制御した恒温水槽内に300mLビーカーを入れ、ここに排水試料200mLを入れ、テフロン製の攪拌羽で溶液を攪拌しながら、アミド硫酸を添加し、反応させた。亜硝酸の分解装置の概要を図3に示す。

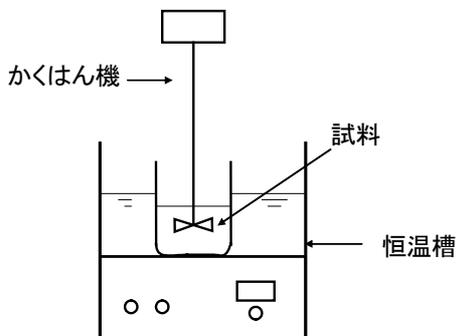
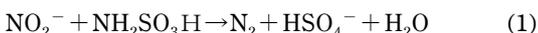


図3 亜硝酸イオン分解装置

### 2.1.4 アミド硫酸添加制御装置

アミド硫酸添加による亜硝酸イオンの分解反応は次のように進むとされている<sup>2)</sup>。



反応にはアミド硫酸を等モル添加することが必要であり、過剰に添加するとアミド硫酸が残留して処理水中の窒素成分が増加する<sup>1)</sup>。このため、排水中の亜硝酸イオン濃度に応じてアミド硫酸を添加する必要がある。アミド硫酸の添加制御装置を図4に示す。亜硝酸イオン電極で検知した亜硝酸イオン濃度と、設定した処理水の亜硝

酸イオン濃度との差に応じてアミド硫酸添加用ポンプの作動時間と停止時間を調節できる。

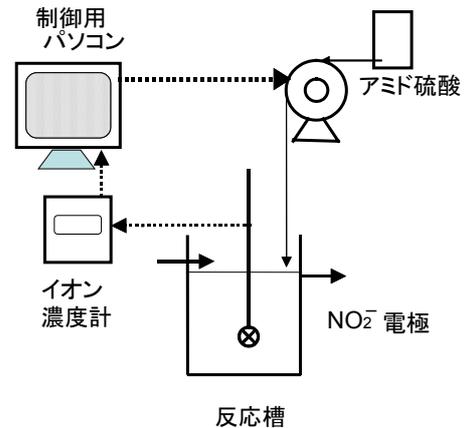


図4 アミド硫酸添加制御装置

## 2.2 分析方法

硝酸イオンと亜硝酸イオンの定量にはダイオネクス社製イオンクロマトグラフDX500を、全窒素の定量には柳本製作所製の全窒素分析装置TN-7を使用した。

## 2.3 実験操作

### 2.3.1 紫外線照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元

pHを11以上に調節した排水試料250mLを図1または図2の反応槽に入れ、マグネチックスターラで攪拌しながら紫外線を照射し、所定の時間ごとに試料を採取し、硝酸イオンと亜硝酸イオンの濃度をイオンクロマトグラフで定量した。

排水のpH調節には1%硫酸溶液と1%水酸化ナトリウム溶液を使用した。

### 2.3.2 亜硝酸イオンのアミド硫酸による分解

pHを2~3に調節した排水を図3のビーカーに入れ、攪拌機で攪拌しながらアミド硫酸を添加して反応させた。所定の時間ごとに試料を採取して全窒素濃度を全窒素分析装置で定量した。

アミド硫酸添加制御装置による検討では、pHを2~3に調節した排水を反応槽に回分または連続式で流入させ、電極で亜硝酸イオン濃度を検知し、処理濃度とポンプの開閉時間を適切に設定した上で装置を作動させて反応させ、亜硝酸イオン濃度を記録した。

## 3. 結果

### 3.1 紫外線照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元

#### 3.1.1 硝酸イオン濃度の影響

排水中の硝酸イオン濃度の影響を検討するために、硝

酸イオン濃度が 104mg/L, 213mg/L, 540mg/L および 1076mg/L の排水を図1の処理装置に入れ, それぞれの硝酸イオンの還元への影響を検討した。硝酸イオン濃度が 104mg/L の場合の結果を図5に示す。

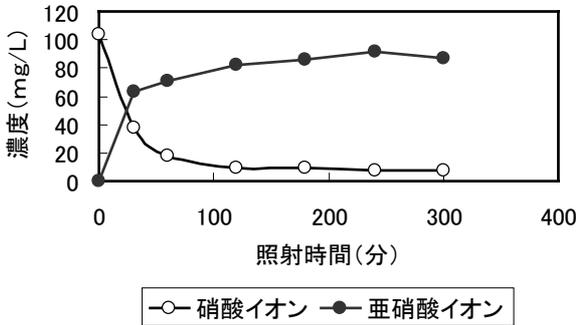


図5 硝酸イオン濃度 104mg/L の排水の処理

120分で95%以上の硝酸イオンが亜硝酸イオンに還元された。それぞれの排水での硝酸イオンの濃度変化を図6に示す。

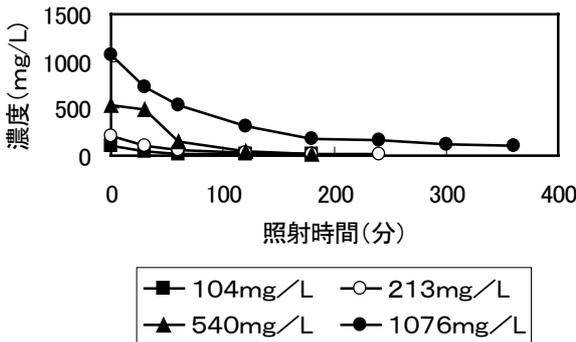


図6 硝酸イオン濃度の影響

硝酸イオン濃度が 104 mg/L, 213 mg/L および 540mg/L の排水は 180 分で 95%以上還元できたが, 1076mg/L の排水は 90%還元するのに 360 分の紫外線照射が必要であった。排水中の硝酸イオン濃度が高くなると, 反応時間の延長が必要になる。

### 3.1.2 連続式での反応

図2の連続式反応装置により, 硝酸イオン濃度 450mg/L の排水を, 滞留時間 52 分で流入させた場合の結果を図7に示す。処理水中の硝酸イオンの還元は不十分で, 200mg/L 以下には処理されなかった。同様に滞留時間が 104 分および 313 分の場合の硝酸イオンの還元性を検討し, それぞれの排水の処理水中の硝酸イオンの濃度と, 既報での回分式反応での反応時間による処理結果<sup>1)</sup>とを併せて図8に示す。連続式での反応は, 処理可能であるものの, 回分式での反応時間に比べて長い滞留時間が必要になったことがわかった。

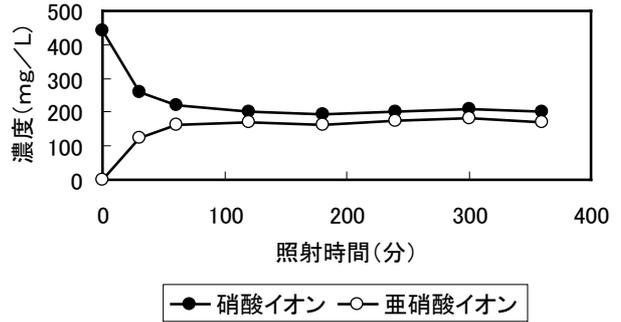


図7 連続式による硝酸イオンの還元

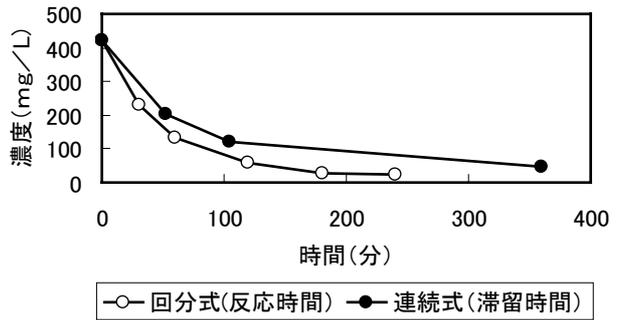


図8 回分式反応槽と連続式反応槽の比較

## 3.2 亜硝酸イオンの分解における亜硝酸イオン濃度の影響

図3の反応装置により, 亜硝酸をアミド硫酸で分解する際の, 排水中の亜硝酸イオン濃度の影響を検討した。亜硝酸イオン濃度が全窒素として 50mg/L, 100mg/L, 200mg/L および 300mg/L の排水の分解性を検討し, 結果を図9に示した。全窒素濃度が 300mg/L になると, 残留濃度が高くなる傾向があるものの, いずれも反応時間が 10 分で 95%以上の分解率を示した。

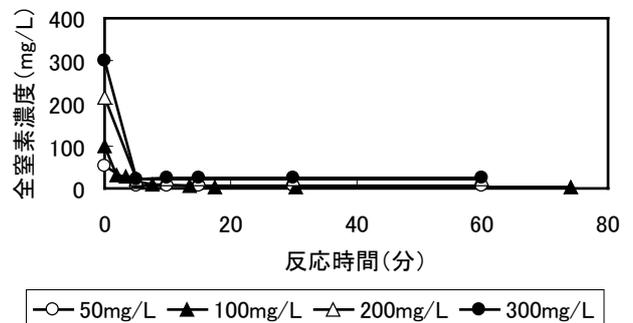


図9 亜硝酸イオン濃度の影響

## 3.3 亜硝酸イオン分解の制御

### 3.3.1 亜硝酸イオン電極による反応の検知

亜硝酸イオンにアミド硫酸を反応させて窒素に還元す

る当量点付近での変化は小さく、pH計や電気伝導率計での反応の制御は困難と思われた。そこで亜硝酸イオン電極の利用を検討した。200mLの反応槽に亜硝酸イオン濃度1500mg/Lの排水を入れ、10000mg/Lアミド硫酸溶液を所定量添加して反応槽中に設置した亜硝酸イオン電極により亜硝酸イオン濃度を検知した。結果を図10に示す。

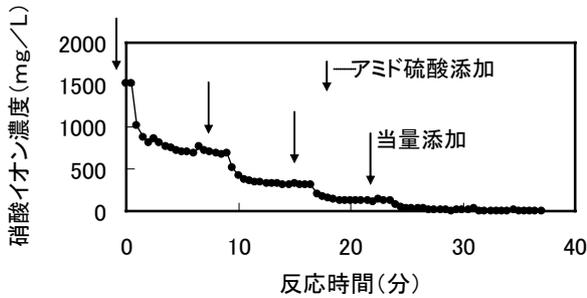
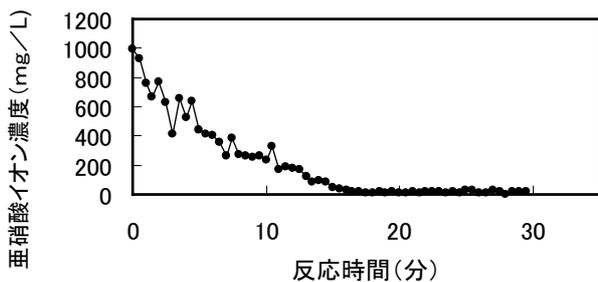


図10 亜硝酸電極による検知

アミド硫酸の添加量の増加により亜硝酸イオンが減少し、当量添加すると、硝酸イオンは95%以上分解されることが確認された。これらのことから、亜硝酸イオン電極が反応制御用のセンサとして利用できることがわかった。

### 3.3.2 連続式反応槽での制御

亜硝酸イオン電極をセンサとして、図4の装置により亜硝酸イオン分解の連続式反応の制御を行った。200mLの反応槽に排水を滞留時間15分で連続して流入させ、ここに亜硝酸イオン電極を入れて検知した亜硝酸イオン濃度に応じてアミド硫酸添加用ポンプの作動を調節した。30秒を1周期とし、検知した亜硝酸イオン濃度と設定した亜硝酸イオン濃度との差により、30秒をポンプの作動時間と停止時間に分配した。検知濃度と設定濃度との差が200mg/L、100mg/L、50mg/L、20mg/L及び3mg/Lの場合に、30秒内のポンプの作動時間をそれぞれ30秒、28秒、25秒、23秒および18秒に設定した。始めに亜硝酸イオン濃度が1000mg/Lの排水を流入させておき、制御装置を作動して亜硝酸イオンを分解させ、亜硝酸イオン濃度を電極で検知し、記録した。結果を図11に示す。



作動後20分後には亜硝酸イオンは分解され、以後その状態が保たれた。亜硝酸イオン電極をセンサとして連続式反応処理の制御ができることがわかった。

これらの結果から、連続式紫外線照射装置と連続式アミド硫酸添加制御装置を組み合わせると図12のような実験台スケールの連続式硝酸イオン処理装置を製作し、処理効果を確認した。



図12 連続式処理装置

## 4. まとめ

紫外線照射—アミド硫酸添加法による排水中の硝酸イオン・亜硝酸イオンの処理法について、反応の制御法を検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 紫外線照射法による硝酸イオンの亜硝酸イオンの還元では、硝酸イオン濃度の影響は小さく、180分で95%分解したが、1076mg/L以上では必要反応時間が長くなり、分解率も低下した。また、連続式反応での処理が可能であることを確認した。連続式反応での滞留時間は、回分式による反応時間よりも長い時間が必要であった。
- 2) アミド硫酸による亜硝酸イオンの分解では、亜硝酸イオン濃度の影響は小さく、10分で95%以上の亜硝酸イオンが分解した。また、連続式の処理装置のセンサとして亜硝酸電極が有効であった。さらに亜硝酸イオン電極とパソコンを利用するアミド硫酸の添加制御により、連続式処理が可能であることを確認した。これらの結果をもとに硝酸イオンの連続式処理装置を製作し、処理効果を確認した。

## 参考文献

- 1) 小坂幸夫, 永嶋 茂, 長谷川明良, 東 邦彦: 東京都立産業技術研究所研究報告, 5, 89-92 (2002).
  - 2) 高木誠司: 新訂定性分析化学, 290, 南光堂 (1976).
- (原稿受付 平成15年7月31日)