

論 文

UDC 543.063 : 546.173-128 : 546.175-128 : 628.543

安水活性汚泥処理工程における排水中微量亜硝酸イオン，
硝酸イオン濃度の連続測定システム松本龍太郎*・小野 昭紘*²・井幡 忠*³・植村 健*³An Analytical System for Measuring Continuously Concentration
of Trace Amounts of Nitrite and Nitrate Ions in the Activated
Sludge Aeration Bath for Ammonia Liquor Treatment

Ryutaro MATSUMOTO, Akihiro ONO, Tadashi IBATA, and Takeshi UEMURA

Synopsis:

A new analytical system for measuring continuously concentration of trace amounts of nitrite and nitrate ions in the activated sludge aeration bath for treatment of ammonia liquor discharged from coke oven, has been developed. The developed system is based on the principle that nitrite and nitrate ions are spectrophotometrically determined at 355 nm and 302 nm, respectively, in the ultraviolet region after elimination of co-existing activated sludge and interfering materials. The proposed system are performed as follows: Sample solution taken from the aeration bath is subjected to centrifugal separation to eliminate the co-existing sludge. And then supernatant solution is passed through activated charcoal column to remove interfering colored materials. Subsequently, the solution is passed through anion exchange column for concentrating nitrite and nitrate ions. The both ions eluted separately from the anion exchange column by sodium chloride solution, are spectrophotometrically determined by ultraviolet detector. Down to 0.1 ppm and 1 ppm of nitrite and nitrate ions, respectively, can be simultaneously measured. The analytical results are automatically given once in every 10 minutes. The results agree well with those obtained by the manual method. The developed system is well applied to the ammonia liquor treatment process.

1. 緒 言

コークス製造工程で発生する安水などの排水は、フェノールや油分類等を多量含むために活性汚泥による生物学的処理を行つたのち放流している。しかし、この活性汚泥処理は種々の要因による影響を受けやすく、処理操業は必ずしも常時安定しているとはいえない。活性汚泥処理操業の不調原因を調査した結果、その主な原因として硝化菌増殖現象が見いだされた。これは活性汚泥曝気槽中の溶存酸素濃度が高すぎる場合に、硝化菌が亜硝酸イオン(NO_2^-)、硝酸イオン(NO_3^-)を生成して蓄積し、COD 資化菌の機能を阻害するなどして活性汚泥処理を不調にするものである。

以上のような背景から、硝化菌増殖による安水処理の不調をすみやかに察知して安定した処理操業を行うために、活性汚泥曝気槽中に生成する 0.1 ppm 程度までの微量の NO_2^- 及び NO_3^- 濃度を連続測定する必要性が生じた。

これまで排水中の NO_2^- 及び NO_3^- の分析には、 α -ナフチルアミンスルファニル酸法¹⁾、プルシンスルファニル酸法¹⁾あるいはデバルダ合金還元蒸留法¹⁾が一般的に採用され、また、これらの化学分析法を基本とするテクニコンオートアナライザーを用いる方法²⁾も検討されている。しかし、これらのいずれの方法も安水試料中の濁り、着色、共存成分等の影響を受けて定量精度が悪く、連続測定方法として適用することは困難であつた。

昭和 54 年 10 月日本分析化学会 第 28 年会にて発表 昭和 55 年 7 月 21 日受付 (Received July 21, 1980)

* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*³ 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

そこで、活性炭及びイオン交換処理によつて共存成分等の分離及び NO_2^- 、 NO_3^- の濃縮を行い、発色操作を行わずに直接紫外吸収を測定する新しい連続測定方法について検討した。

2. 試 薬

(1) 標準亜硝酸イオン溶液 ($1000 \mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$) $105\sim 110^\circ\text{C}$ で約 4 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した亜硝酸ナトリウム 1.50 g をはかりとつて水に溶解し、水を加え正確に 1 l にする。

(2) 標準硝酸イオン溶液 ($1000 \mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$) $105\sim 110^\circ\text{C}$ で約 4 h 乾燥し、デシケーター中で放冷した硝酸カリウム 1.65 g を正しくはかりとつて水に溶解し、水を加え正確に 1 l にする。

(3) 塩酸 α -ナフチルアミン溶液 塩酸 α -ナフチルアミン 0.3 g を塩酸 (1+1) 5 ml を含む水 50 ml で溶解する。この溶液に、酢酸ナトリウム (3 水塩) 10 g を水約 100 ml に溶解して氷酢酸 30 ml を加えた溶液をかきまぜながら混合し、水で液量を 250 ml にする。

(4) スルファニル酸溶液 スルファニル酸 0.6 g を温水 70 ml に溶解し、冷却後、塩酸 20 ml を加え、水で 100 ml にする。

(5) スルファニルアミド混合溶液 スルファニルアミド 3.33 g を塩酸 (1+1) 10 ml 及び水 50 ml を加えて溶解する。この溶液を、酢酸ナトリウム (3 水塩) 500 g を水 400 ml に溶解した溶液に加え、酢酸または水酸化ナトリウム溶液によつて $\text{pH } 7\pm 0.1$ に調節したのち、水で全量を 1 l にする。

(6) ナフチルエチレンジアミン溶液 N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン 2 塩酸塩 0.1 g を水 100 ml に溶解する。

(7) 凝集剤 浅田化学工業(株)製ポリ塩化アルミニウム溶液 (ポリ塩化アルミニウム 10%, 硫酸塩 2.65%, 塩基度 49.8%, 比重 1.24) を水で 5 倍に希釈する。

(8) 溶離液 塩化ナトリウム 50 g を水で溶解し、水を加えて 1 l にする。

(9) 粉末活性炭 第一炭素工業製椰子殻粉末活性炭, FM-150。

(10) 粒状活性炭 呉羽化学製石油系球状活性炭, 呉羽ピーズ-SP, $250\sim 350 \mu\text{m}$ 。

(11) 陰イオン交換樹脂 Bio Rad Laboratories 製, AG 1 \times 4, $<37 \mu\text{m}$, Cl 型。

3. 手操作による標準分析方法

安水試料の活性炭処理やイオン交換濃縮等の基礎実験

及び確立した自動分析法の正確さの確認に必要となる NO_2^- 、 NO_3^- の基準となる分析方法について検討した。安水試料は汚泥を含み、また、共存成分によつて黄褐色を呈しているために JIS K0102¹⁾ をそのまま適用することは困難であつた。そこで、4. で述べる検討結果などから、安水試料を活性炭で処理したのちに、JIS K0102¹⁾、K0104²⁾、あるいはこれに準ずる方法で定量する下記分析方法を定めた。

3.1 NO_2^- 標準分析方法操作

(1) 活性汚泥曝気槽から安水試料を採取し、直ちに遠心分離を行い、大部分の汚泥を分離除去する。

(2) 汚泥を除去した上澄液 100 ml をビーカー (200 ml) に移し、塩化ナトリウム 1.5 g を加えて溶解し、粉末活性炭約 2 g を加えてガラス棒で約 10 s 間かきまぜる。

(3) ガラス繊維ろ紙 (目孔径 $0.7 \mu\text{m}$) を用いて吸引ろ過し、ろ液の一部を乾燥した受器に受ける。

(4) NO_2^- として $30 \mu\text{g}$ 以下になるようにろ液の適量を 50 ml のメスフラスコに正確に分取し、水を加えて液量を 40 ml とする。

(5) スルファニル酸溶液 1.0 ml を加えてよくふりまぜ、約 10 min 間放置する。

(6) 塩酸 α -ナフチルアミン溶液 5.0 ml を加え、水を標線まで加えてよくふりまぜ、約 15 min 間放置する。

(7) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 520 nm 付近における吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から NO_2^- 量を求める。

3.2 NO_3^- 標準分析方法操作

(1) 3.1 (1)~(3) の操作に従つて調製した安水試料のろ液 50 ml を 100 ml のメスフラスコに正確に分取する。

(2) スルファニルアミド混合溶液 15 ml を加えてふりまぜ、亜鉛末 0.50 g を加え、直ちに水を標線まで加えて 1 min 間ふりまぜる。

(3) 乾燥ろ紙 (5 種 B) を用いて未反応の亜鉛末をろ別し、最初のろ液約 20 ml は捨て、そのあとのろ液 20 ml を 25 ml のメスフラスコに正確に分取する。

(4) 塩酸 (1+1) 3 ml 及びナフチルエチレンジアミン溶液 1 ml を加え、水を標線まで加えてふりまぜ、 $15\sim 30^\circ\text{C}$ で約 15 min 間放置する。

(5) 試料を除くほかはすべて同じ操作をした空試験液を対照として波長 545 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から NO_3^- 量を求める。

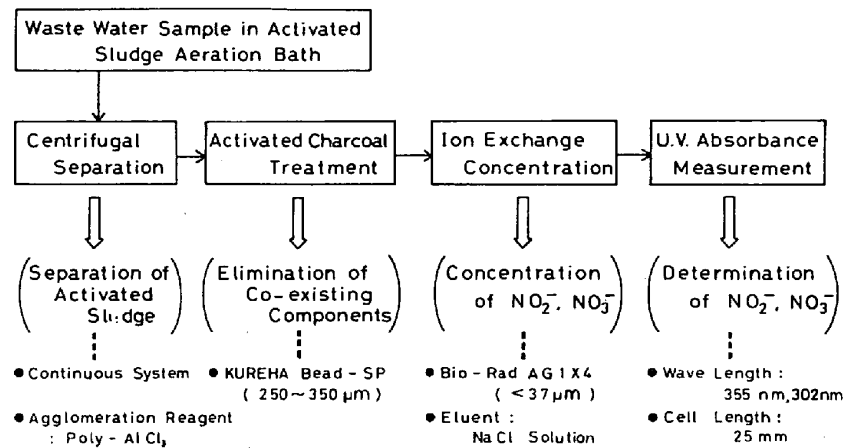


Fig. 1. Outline of the proposed method.

4. 自動分析方法

4.1 方法原理

確立した NO_2^- 及び NO_3^- の自動分析方法の基本操作を Fig. 1 に示した。本法は、遠心分離-活性炭処理-イオン交換処理-紫外吸収検出を基本原理とする。すなわち、活性汚泥曝気槽から採取した安水試料中に含まれる汚泥を連続遠心分離によつて除去し、さらに着色成分等を活性炭処理によつて除去したのち、 NO_2^- 、 NO_3^- を陰イオン交換樹脂によつて吸着濃縮し、溶離液によつて溶出させた両成分の紫外吸収を測定して両成分量を同時に求める方法を基本とする。

4.2 NO_2^- 及び NO_3^- の検出

NO_2^- 及び NO_3^- は、Fig. 2 に示すようにいずれも紫外領域に吸収を示す。 NO_2^- は 355 nm 及び 208 nm に、 NO_3^- は 302 nm 及び 203 nm にそれぞれ極大吸収波長をもっている⁴⁾が、208 nm 及び 203 nm の短波長

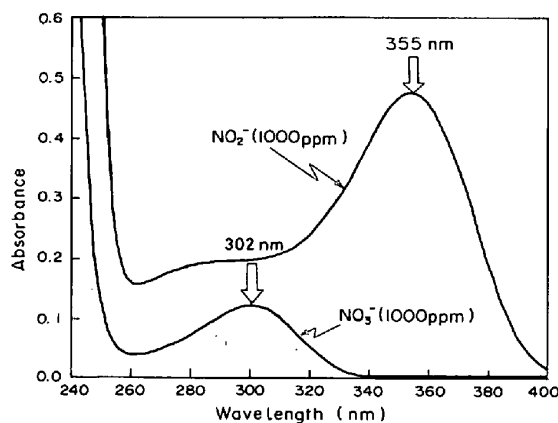


Fig. 2. Ultraviolet absorption spectra of nitrite and nitrate ions.

側の吸収は検出感度が高い反面共存成分の干渉を受けやすい。従つて、両成分の測定波長としては NO_2^- は 355 nm、 NO_3^- は 302 nm を選定した。これらの測定波長においては、活性炭処理を行つた安水試料中に含まれる共存成分による干渉を受けることはなかつた。また、 NO_2^- の測定には NO_3^- の干渉を全く受けることはないが、 NO_3^- の測定には Fig. 2 から明らかなように NO_2^- の吸収スペクトルの重なりによつて正の干渉を受ける。しかし、本分析方法では両成分の紫外吸収を直接測定するのではなく、両成分をイオン交換樹脂によつて相互に分離するために、 NO_3^- の測定における NO_2^- の干渉は起こらない。

4.3 汚泥の分離

活性汚泥曝気槽液中に多量含まれる汚泥の分離には、著者らが先に開発した連続吸引過装置⁴⁾の適用を試みたが、微細な汚泥が含まれており完全分離は困難であつた。そこで、凝集剤を併用する遠心分離法について検討した結果、ポリ塩化アルミニウムの希薄溶液を少量添加することにより、汚泥を確実に分離でき、また凝集剤による紫外吸収測定の妨害は起こらないことがわかつた。これらの結果から、安水試料の供給、上澄液の捕集、汚泥の排出を自動的に行う連続遠心分離装置を製作して汚泥の分離を行うことにした。

NO_2^- は比較的不安定であるために、安水試料を活性汚泥曝気槽から採取して分析するまでの経時変化について調べた。曝気槽から採取した安水試料を汚泥を含んだまま放置し、一定時間経過ごとに遠心分離によつて汚泥を分離し、3・1、3・2 に示した分析方法に従つて NO_2^- 及び NO_3^- の定量を行つた。

NO_2^- の定量結果を Fig. 3 に示したが、採取した直後に汚泥を分離しておけば、発色反応を行わせるまでの

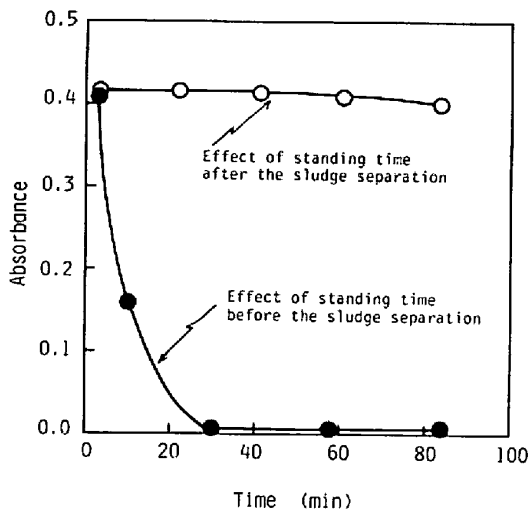


Fig. 3. Effect of standing time on nitrite ion determination in the sample solution collected from the activated sludge aeration bath.

放置時間の影響はほとんどないことがわかった。しかし、採取後汚泥を分離せずに放置しておくと、汚泥の性状などにも関係するが、短時間で NO_2^- 量が著しく減少した。従つて、安水試料は採取後直ちに汚泥を分離し、なるべく迅速に分析する必要がある。

NO_3^- の定量結果は、いずれの場合も 0.02 ppm 以下であつた。また、安水試料中に 0.75 ppm 相当の NO_2^- を添加して 40 min 間放置した場合、 NO_2^- 濃度は 0.02 ppm 以下に減少したが、 NO_3^- 濃度は増加せず 0.02 ppm 以下であつた。この結果から、汚泥を含んだまま放置した場合の安水試料中の NO_2^- は NO_3^- に変化したのではなく、脱窒反応によつて N_2 などに变化したものと考えられた。

4.4 着色共存成分の除去

活性汚泥曝気槽から採取した安水試料は、汚泥を分離しても黄褐色を呈しており、紫外領域で強い吸収を示すために NO_2^- 及び NO_3^- 濃度を直接測定することは困難であつた。そこで、有機化合物に起因すると思われる着色成分を除去するために活性炭処理について検討した。

NO_2^- 及び NO_3^- をほとんど含まない安水試料 100 ml に、粉末活性炭 2g を加えて 10 s 間攪拌したのち、溶液の紫外吸収スペクトルを測定した結果、355 nm 及び 302 nm における吸収は処理しない場合に比べて約 1/50 (吸光度約 0.01) と大幅に減少した。また、このようにバッチ式でなく、5.2 に述べるカラム式で行つた場合はさらに確実で、両波長における吸収はほとんど認められず、安水試料中の着色成分は活性炭処理によつて十分除去できることがわかつた。

次に活性炭による NO_2^- 及び NO_3^- の吸着損失について調べた。

0.4 ppm の NO_2^- を含む標準溶液 50 ml 中に、粉末活性炭を段階的に 10 g まで加えて処理した場合の NO_2^- の回収率を調べた結果を Fig. 4 に示した。 NO_2^- は活性炭の添加量に比例してその一部が吸着される現象が認められた。

活性炭による NO_2^- 及び NO_3^- の吸着損失を防止する方法について種々検討した結果、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属等の塩類を溶液中に共存させる方法が効果を示すことがわかつた。これらの塩類の例として、塩化ナトリウムを添加して活性炭処理を行つた場合の NO_2^- の回収率について検討した結果を Fig. 4 に併記した。溶液中に塩化ナトリウムを 1% 以上共存させることにより、98% 以上の NO_2^- を回収することができた。塩化ナトリウム以外の塩類として KCl, CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , KNO_3 , K_2CO_3 , KSCN, KBr, NH_4Cl についてもほぼ同様な結果を得た。

次に活性炭による NO_2^- の吸着と溶液の pH との関係について調べた。0.4 ppm の標準 NO_2^- 溶液 50 ml 中に塩化ナトリウム 0.5 g を添加し、塩酸及びアンモニア水を用いて溶液の pH を段階的に変え、1 g の活性炭を添加して処理し、 NO_2^- の定量を行つた。結果を Fig. 5 に示したが、 NO_2^- の活性炭による吸着現象は溶液の pH の影響が顕著であり、塩化ナトリウムなどの塩類を添加し、なお pH を 4.5 以上にする必要があることがわかつた。

なお、以上の活性炭による吸着損失及びその防止方法

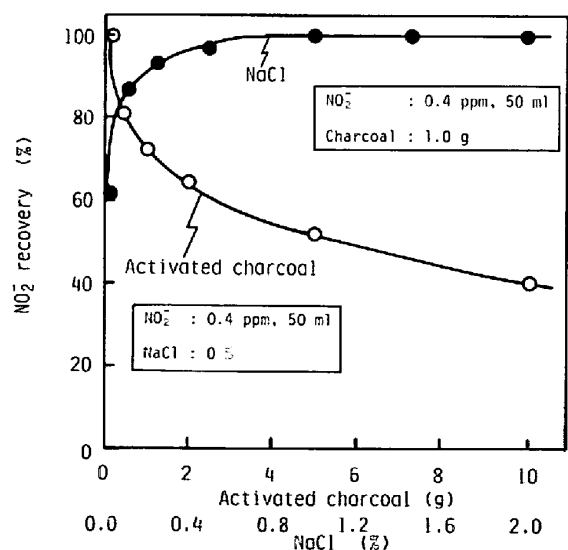


Fig. 4. Relation between nitrite ion recovery and activated charcoal content and sodium chloride concentration.

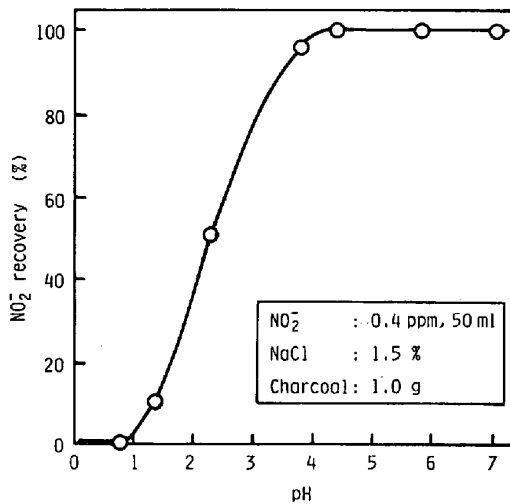


Fig. 5. Relation between nitrite ion recovery and pH of waste water in activated charcoal treatment.

における効果については NO_2^- を中心に述べたが NO_3^- の場合についてもほとんど同じ結果を得た。

次に実際試料における NO_2^- の活性炭による吸着損失について調べた。汚泥を除去し、標準 NO_2^- 及び NO_3^- 溶液を添加した安水試料を対象に、着色成分による空試験の影響を抑えるために少量の試料を希釈して用いて直接定量した場合と、塩類の添加や pH 調整を行わずにそのまま活性炭処理して定量した場合との両成分の定量結果を比較検討した。その結果、両者の定量結果はほぼ一致した。 NO_2^- 及び NO_3^- を添加した安水試料は、呈色時吸光度と着色成分に起因する空試験吸光度との差が明瞭なため、前者の定量値は真値に近い値を示していると考えられる。従つて、実際の安水試料については、直接活性炭で処理しても NO_2^- 及び NO_3^- の吸着損失は起らないといえる。これは、対象とした曝気槽中の安水は海水で希釈されており、約 1.5% 以上の塩化ナトリウムなどの塩類を含み、また pH も約 7 に制御されているためと考えられる。

4.5 NO_2^- 、 NO_3^- のイオン交換濃縮及び相互分離

微量の NO_2^- 及び NO_3^- を定量するために、イオン交換樹脂を用いる濃縮及び分離方法について検討した。その結果、 NO_2^- 及び NO_3^- は陰イオン交換樹脂に容易に吸着でき、また塩化ナトリウムを含む溶離液によつて容易に溶出できることがわかつた。標準 NO_2^- 溶液 100 ml を陰イオン交換樹脂約 2 g を充填したカラム(内径 9 mmφ, 長さ 100 mm) に約 10 ml/min の流量で送り込み、次に塩化ナトリウム溶液 (5%) を 10 ml/min の流量で注入して得た溶出液 10 ml を捕集し、 NO_2^- 量を定量した結果、 NO_2^- の樹脂への吸着及び溶出は定

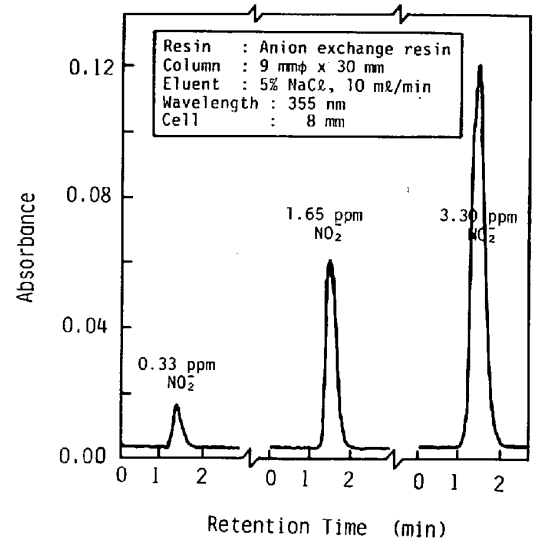


Fig. 6. Elution curves of nitrite ion absorbed over ion exchange resin.

量的に行われ、約 10 倍に濃縮することができた。この溶出液を分光光度計のマイクロセル(光路長 8 mm, 内容積 8 μl) に送り込み、 NO_2^- の 355 nm における吸収を連続的に測定する方法をとつた場合には、Fig. 6 に示すようにさらに微量域の定量が可能になることがわかつた。また、樹脂に吸着された NO_2^- 及び NO_3^- は、樹脂柱を約 100 mm として、塩化ナトリウム溶液 (5%) を 10 ml/min の流量で送り込むことによつて、最初に NO_2^- が、そのあとに NO_3^- が溶出し、両成分が相互に分離できることがわかつた (Fig. 12)。

5. 連続測定システム

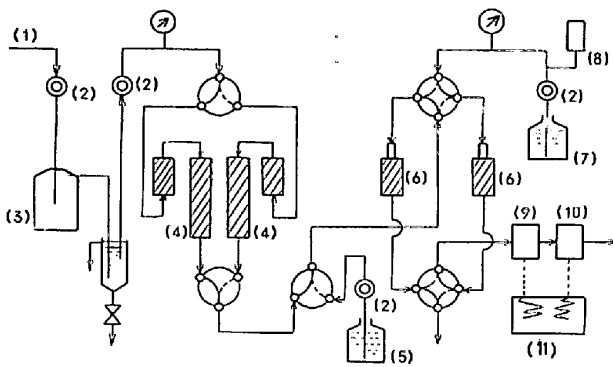
4. で述べた自動分析方法を基本に NO_2^- 及び NO_3^- 濃度の同時連続測定システムを開発した。開発したシステム全体の概略を Fig. 7 に、自動分析装置の概観を Photo. 1 に示した。本システムは汚泥分離部、活性炭処理部、イオン交換濃縮部、紫外吸収測定部及び自動制御部から構成される。

5.1 汚泥分離部

活性汚泥曝気槽から採取した安水試料中の汚泥の分離は、市販の高速連続遠心分離機に試料供給管、汚泥排出管、洗浄液供給管、これらの管の上下機構、試料及び凝集剤供給ポンプ、汚泥排出ポンプ、回転数自動制御機構及び全操作の自動制御機構を付設して製作した汚泥連続分離装置を用いて行つた。本装置の主要部及び分離方法の概略を Fig. 8 に示した。

本装置による汚泥分離の操作は次のように行う。

(1) 活性汚泥曝気槽からポンプによつて採取した安水試料を 24 ml/min の流量で、また凝集剤を 0.8 ml/



(1) Sample, (2) Pump, (3) Centrifugal separator, (4) Activated charcoal column, (5) Water, (6) Ion exchange column, (7) NaCl solution, (8) Damper, (9) UV detector (355 nm), (10) UV detector (302 nm), (11) Recorder

Fig. 7. Schematic diagram of the developed system for measuring continuously concentration of nitrite and nitrate ions in the activated sludge aeration bath.

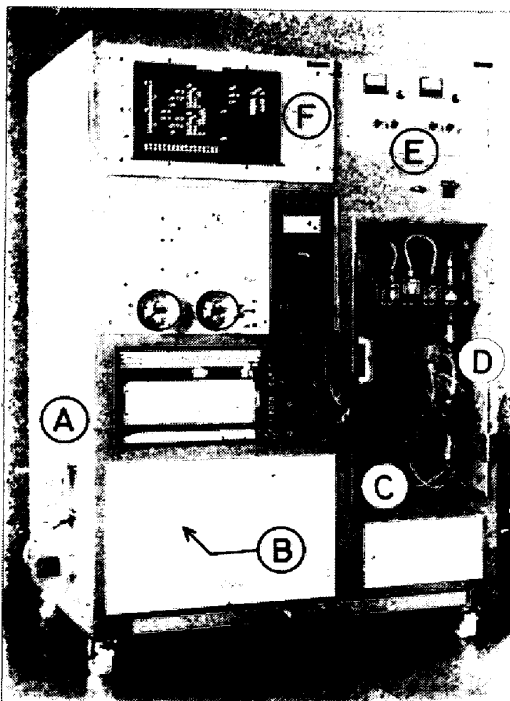


Photo. 1. The developed apparatus for automatic determination of nitrite and nitrate ions. A : Sample injector connected to centrifuge, B : Pump, C : Activated charcoal column, D : Ion exchange column, E : Ultraviolet detector, F : Sequence programmer

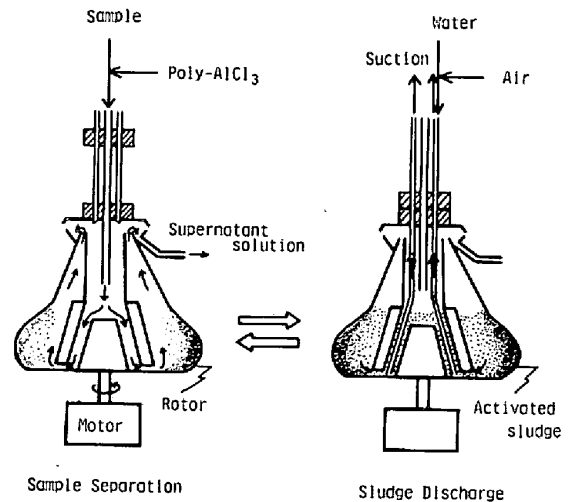


Fig. 8. Explanation of centrifugal sample separation system from accompanying activated sludge.

min の流量で遠心分離機のローター内に供給するとともにローターを 2000 rpm まで徐々に回転させる。

(2) ローター内に安水試料が満たされると、試料の供給量に見合った流量で上澄液が捕集され、分析装置本体に送られる。

(3) 約 30 min 後にローターの回転を徐々に停止させ、汚泥排出管及び洗浄液供給管をエアシリンダーの動作によってローター内にそう入する。

(4) 汚泥排出ポンプを作動させ、ローター内に堆積した汚泥を吸引して排出する。

(5) 洗浄液及び安水試料をローター内に供給し、空気を吹き込んでローター内を攪拌洗浄したのちポンプによって汚泥を吸引して排出する。

(6) 汚泥排出管及び洗浄液供給管をローター内から引き上げて、再び上記(1)の操作にもどつて繰り返して行う。

これらのすべての操作は、あらかじめ定めた操作プログラムにしたがつて自動的に制御される。安水試料を 24 ml/min の流量で供給した場合は、試料中に含まれる汚泥の量が多いため約 30 min 後には Fig. 8 右図のようにローター内に汚泥が堆積した。このままの状態での分離操作 (Fig. 8 左図) を続行すると、上澄液に汚泥の一部が混入するため、ローターの回転を止めて汚泥を排出することにした。凝集剤を用いることによって汚泥を確実に沈降させて分離することができたが、汚泥がローター内で固化する現象がみられたため、上述のように洗浄液及び空気を吹き込むなどの汚泥の剝離操作を行う必要があった。また、ローター内容積が約 600 ml と大きいため安水試料を供給してから約 10 min 間経過しないと上澄液の吐出を開始しなかったが、分析

装置本体のサンプリングは約 10 min 間に 1 回で、液量も 20 ml であるため問題はなかつた。しかし、分析装置のサンプリング量を多くしたり、分析頻度を多くする場合にはローターへの試料供給流量の制御が必要である。

ローターの回転数を 2000 rpm 以上にし、上記操作にしたがった場合には長期間にわたって汚泥の分離を安定して行うことができた。

5.2 活性炭処理部

汚泥を分離した安水試料は、活性炭を充填したカラムを通して着色成分の除去を行つた。カラムは内径 15 mmφ、長さ 100 mm 及び内径 15 mmφ、長さ 300 mm の 2 本のガラス製カラムに粒状活性炭を充填し、この 2 本を接続して用いた。1 本目の短いカラムは試料溶液を下方から供給し、2 本目のカラムは上方から供給するようにした。これは、遠心分離による汚泥の分離が不完全で試料に濁りがあつた場合に、1 本目のカラムでこの濁りを除去するプレカラムの働きをもたせるためである。このカラム方式で活性炭処理を行つた場合は、バッチ式で行うよりも処理は確実で、カラムを出た溶液の 355 nm 及び 302 nm における吸収はほとんど認められなかつた。また、汚泥を分離した曝気槽中安水試料を 10 ml/min の流量で約 1 ヶ月間連続して供給しても脱色効果は低下せず、長期間使用できることを確認した。

5.3 イオン交換濃縮部

活性炭カラムを出た試料溶液をそのまま陰イオン交換カラムに送り込んで NO_2^- 及び NO_3^- の分離及び濃縮を行つた。カラムは内径 10 mmφ、長さ 120 mm のガラス製カラムに陰イオン交換樹脂を 100 mm の高さまで充填したものを用いた。試料中に塩化物イオン (Cl^-) を多量含む場合には、この Cl^- の影響で NO_2^- 及び NO_3^- の樹脂への吸着が不完全になつたが、この問題は樹脂柱を長くすることによつて解決できた。 Cl^- が塩化ナトリウムとして約 1.5% 含有されている安水試料を 10 ml/min の流量で 2 min 間、すなわち 20 ml を送り込んで NO_2^- 及び NO_3^- の全量を確実に吸着させ、相互に分離するためには、上記のカラムに樹脂を 80 mm 以上の長さになるように充填する必要があつた。サンプリング量を増加してさらに微量域の定量を行うためには、カラムの樹脂柱をより長くする必要がある。

樹脂に吸着捕促された NO_2^- 及び NO_3^- は、塩化ナトリウム溶離液 (5%) を 10 ml/min の一定量で送り込んで溶出させた。溶離液の定流量性は定量精度に影響するために重要であるが、Fig. 7 に示したようにダンパーを用いてポンプの脈動を吸収させ、 NO_2^- 及び NO_3^- の溶離操作を行わない時でもポンプは常時作動させ、溶

離液はイオン交換カラムと同じ負荷に調整した別のカラムに流して流量の安定化をはかつた。また、溶離液の流量を 10 ml/min より遅くした場合には、検出器の感度を高めている関係で、カラム中に残留していた試料溶液と溶離液とが混ざり合うことに起因するノイズピークと NO_2^- のピークとが重なり、 NO_2^- のピークを明確に検出することができなくなつた。

5.4 紫外吸収測定部

イオン交換カラムを出た溶出液は、紫外検出器のフローセル (内径 3 mmφ、光路長 25 mm) 中を 10 ml/min の流量で流れる間に 355 nm 及び 302 nm 付近における NO_2^- 、 NO_3^- の吸光度が測定され、2 ペン式記録計に記録される。紫外検出器はキセノンランプ (75W) を光源とし、355 nm 及び 302 nm の 2 波長を金属干渉フィルター (波長幅 13~16 nm) で分光し、ダブルビーム方式で光電管によつて検出する高感度紫外線吸収計を試作して用いた。本検出器は光路長 10 mm の吸収セルを用いた場合に、0.025 吸光度フルスケールの感度にまで設定でき、0.05 吸光度フルスケールに設定した場合の 355 nm におけるノイズ幅は $\pm 0.5\%$ 以下で、非常に低い吸光度を高感度で長時間安定して測定することができた。

5.5 自動制御部

以上述べた連続測定システムの各部の制御は、シーケンスプログラマー (和泉電機製、PRG 2018T 型) にあらかじめ設定した操作プログラムにしたがつて下記の通りに操作される。

(1) 活性汚泥曝気槽から採取した安水試料は、汚泥連続分離装置により、5.1 に述べた操作プログラムにしたがつて汚泥が自動的に分離除去され、上澄液が分析装置に供給される。

(2) 上澄液を試料供給ポンプによつて吸い上げ、10.0 ml/min の一定流量で 2 min 間活性炭カラムに送り込み、着色成分を吸着除去する。

(3) 活性炭カラムを出た試料溶液は、3 回の流路切替器を通つてイオン交換カラムに送り込まれ、 NO_2^- 及び NO_3^- を吸着捕促させ、溶液は系外に排出される。

(4) 上記 (2) 及び (3) の操作を行つている間に、溶離液供給用ポンプによつて塩化ナトリウム溶液を 10.0 ml/min の流量で負荷を同じにした別のイオン交換カラムに送り込み、流量の安定化をはかるとともに、この液を紫外検出器に導入して検出器のベースラインを調整する。

(5) 次に流路を切り替え、溶離液をイオン交換カラムに送り込み、 NO_2^- 及び NO_3^- を溶出させる。

(6) 溶出液が紫外検出器のフローセル中を通過する

間に、355 nm 及び 302 nm における吸光度が連続的に測定され、両成分によるピークが記録される。このピーク高さから、あらかじめ作成した検量線をもとに両成分濃度を求める。

(7) 溶出操作を約 5 min 間行つたのち、各流路を切替えて溶離液はもとのイオン交換カラムを流れるようにし、一定流量を保持させておく。

(8) 洗浄液ポンプによつて、洗浄液をイオン交換カラムへ 10 ml/min の流量で約 3 min 間送り込み、カラム中に残留していた溶離液を排出する。このあと再び上記(2)の操作にもどつて繰り返して行う。

6. 適用結果

6.1 定量感度及び精度

本自動分析装置を用い、塩化ナトリウム 1.5% を含む NO_2^- 及び NO_3^- の標準溶液 20.0 ml を対象に作成した検量線を、それぞれ Fig. 9, Fig. 10 に示した。いずれも直線性は良好で、 NO_2^- は 0.1 ppm 程度まで、 NO_3^- は 1 ppm 程度までの微量を高感度で、再現性よく定量することができた。また、イオン交換カラムの樹脂柱を長くして試料供給量を多くすることにより、さらに微量域の定量が可能であつた。

6.2 共存成分による干渉

対象とした安水試料中には、フェノール類、硫化物、チオ硫酸、油分等の各イオン及びその他着色成分など多くの共存成分が含まれているが、本法では活性炭及びイオン交換処理を行うために、これらの共存成分による干渉はみられなかつた。また、 NO_3^- の定量においても紫外吸収スペクトルが重なる NO_2^- は、イオン交換カラムによつて相互に分離できたためにその干渉も防ぐことができた (Fig. 12)。

6.3 測定チャート

本装置によつて得られた NO_2^- 及び NO_3^- の測定チャートの例を Fig. 11, Fig. 12 に示した。イオン交換カラムから溶出した NO_2^- 及び NO_3^- は、図示したようにシャープなピークを形成し、長期間安定して測定することができた。Fig. 12 の NO_3^- の測定チャートは、6 ppm の NO_2^- 及び 1.5% の塩化ナトリウムを共存させた標準 NO_3^- 溶液 20.0 ml を対象に分析した結果である。イオン交換カラムによつて NO_2^- は NO_3^- よりも早く溶出し、両者は相互に分離した状態で検出され、互に干渉し合うことがなかつた。したがつて、 NO_2^- 濃度が高い場合は、302 nm の一波長だけで両成分の同時定量が可能である。

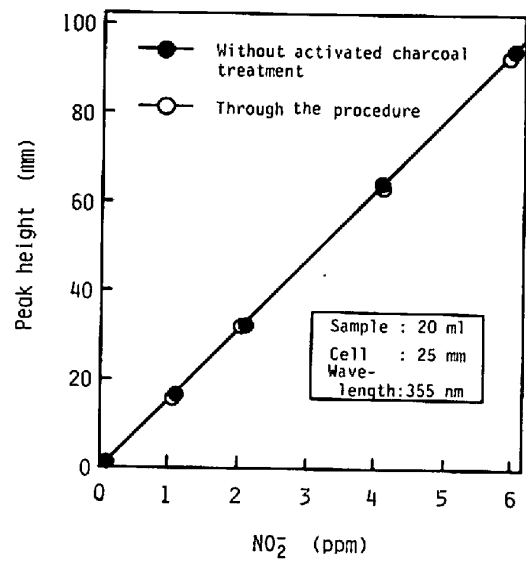


Fig. 9. Calibration curves for nitrite ion determination.

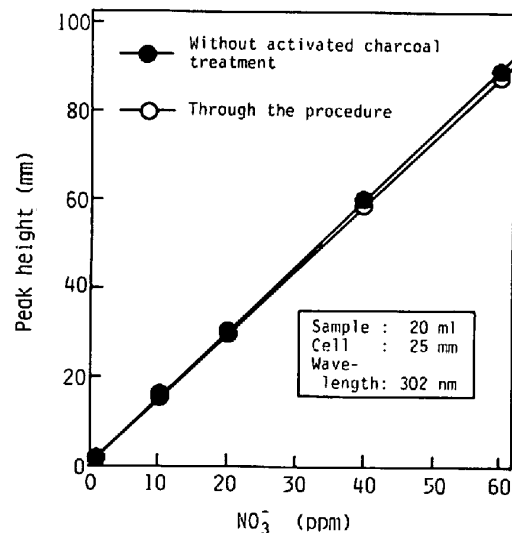


Fig. 10. Calibration curves for nitrate ion determination.

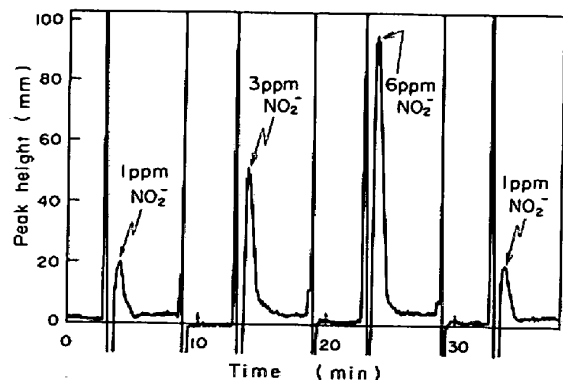


Fig. 11. Recording charts of determination of nitrite ion concentration. (Wavelength: 355 nm)

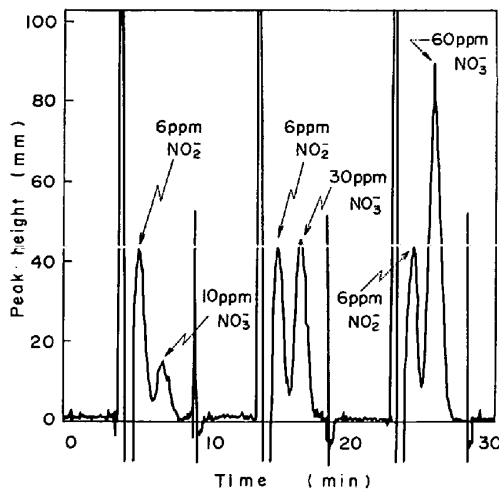


Fig. 12. Recording charts of determination of nitrate ion concentration. (Wavelength : 302 nm)

6.4 定量結果

活性汚泥曝気槽から採取した安水試料中の NO₂⁻ 濃度の定量結果の一例を、手操作標準分析法 (3.1) による定量結果と比較して Table 1 に示した。本装置による定量値は、手操作による定量値とよく一致した結果が得られた。

また、同様に NO₃⁻ の定量を行ったが、安水試料中の NO₃⁻ 濃度は低く定量されなかつたので、この試料溶液に標準溶液を添加して合成した試料を対象に定量した結果を Table 2 に示した。本装置による定量値は、

Table 1 Analytical results of nitrite ion in the activated sludge aeration bath.

Sample	Proposed method	Manual method†
A	0.30 ppm	0.32 ppm
B	0.85 ppm	0.83 ppm
C	2.62 ppm	2.65 ppm
D	5.45 ppm	5.45 ppm

† α-Naphtylamine-sulfanilic acid spectrophotometric method is applied after the activated charcoal treatment, as shown in 3.1

Table 2 Analytical results of nitrate ion in the actual sample and synthetic samples

Sample	Proposed method	Manual method†
Actual* A	0.0 ppm	<0.02 ppm
Synthetic** A	1.5 ppm	1.2 ppm
B	5.0 ppm	5.5 ppm
C	10.5 ppm	10.2 ppm

† Naphtylethylene diamine spectrophotometric method is applied after the activated charcoal treatment and the reduction by zinc, as shown in 3.2.

* Solution in the activated sludge aeration bath.

** Mixed solution of the above solution and the standard nitrate ion solution.

手操作標準分析法 (3.2) による定量値とはほぼ一致した。

以上のように、開発した NO₂⁻、NO₃⁻ 濃度の連続測定システムによれば、活性汚泥曝気槽安水中に含まれる 0.1 ppm までの微量 NO₂⁻ 及び 1 ppm までの NO₃⁻ を同時に 10 min 間隔で、間けつ連続的に全自動操作によつて分析することができ、安水活性汚泥処理の操業管理に十分実用することができた。

7. 結 言

安水活性汚泥処理の安定化操業技術の確立に関係して、活性汚泥曝気槽液中に発生する微量 NO₂⁻ 及び NO₃⁻ 濃度の同時連続測定方法及びシステムを開発した。本法は安水試料中の共存成分を分離後に 355 nm 及び 302 nm の紫外吸収を直接測定する方法で、遠心分離 (汚泥の除去)-活性炭処理 (着色成分等の除去)-イオン交換処理 (NO₂⁻、NO₃⁻ の濃縮及び相互分離)-紫外吸収検出 (NO₂⁻、NO₃⁻ 濃度の測定) を基本原理とする。

本連続測定システムを開発する基礎実験過程でとくに次のような点について明らかにした。

- (1) 曝気槽から採取した安水試料は、短時間で汚泥による脱窒反応を受け、NO₂⁻ 及び NO₃⁻ が分解するために採取後は汚泥を直ちに分離する必要がある。
- (2) 汚泥の連続分離は、ろ過方式よりも凝集剤を用いる遠心分離方式が適している。
- (3) 着色成分等の除去は活性炭処理が有効である。NO₂⁻ 及び NO₃⁻ の活性炭への吸着は、アルカリ金属イオン等を共存させ、かつ溶液 pH を 4.5 以上にするることによつて防止できる。
- (4) NO₂⁻、NO₃⁻ は陰イオン交換樹脂に容易に吸着捕捉でき、また塩化ナトリウム溶液によつて容易に溶出でき、両成分の濃縮及び相互分離が行える。
- (5) 安水試料中の NO₂⁻ 及び NO₃⁻ の紫外吸収測定波長は、それぞれ 355 nm、302 nm が適している。

開発した連続測定システムは、活性汚泥曝気槽からポンプによつて安水試料を送り込めば、各操作はあらかじめ設定したプログラムにしたがつてすべて自動的に実施される。本システムによれば、安水試料中の 0.1 ppm までの微量の NO₂⁻ 及び 1 ppm までの NO₃⁻ 濃度を 10 min 間隔で間けつ連続的に同時に自動測定することができ、安水活性汚泥処理の操業管理に十分実用できた。

文 献

- 1) JIS K 0102-1971 「工場排水試験法」
- 2) L. J. KAMPHAKE, S. A. HANNAH and J. M. COHEN: Water Research, 1 (1967), p. 205
- 3) JIS K 0104-1974 「排ガス中窒素酸化物分析法」
- 4) 松本龍太郎, 山口直治, 小野昭紘: 鉄と鋼, 66 (1980) 5, p. 539