

活性炭吸着塔における硫化水素発生対策

Control of H₂S at the Activated Carbon Column

NKK 京浜製鉄所 松村 進*・服部 道紀・長谷部新次
田原 勉・石黒 宏樹

1. 緒言

当製鉄所は水質規制の厳しい東京湾に位置しており、コークス炉で発生する安水の処理においても活性炭吸着設備を有し、処理水の水質に万全な対応を取っている。しかしながら、昭和63年頃より活性炭処理水の白濁化及び硫化水素臭を発する現象が見られるようになった。

本報告では、活性汚泥への流入水質の改善、曝気槽の状態管理改善及び硫化水素発生時の硝酸イオン制御を実施することで対策が計られたので紹介する。

2. 安水処理フロー

図-1に安水処理フローを示す。コークス炉において石炭乾留時に生成する安水とガス精製プロセスからの雑水は、タールデカンターでタールを分離し、安水タンクを經由してアンモニア蒸留塔に入る。ここでFix、Freeのアンモニアが除去され、PH調整後原安水タンクに入る。原安水は、曝気槽に導入され、活性汚泥処理後、凝集沈殿、砂濾過、活性炭吸着塔を経て処理され、放流される。

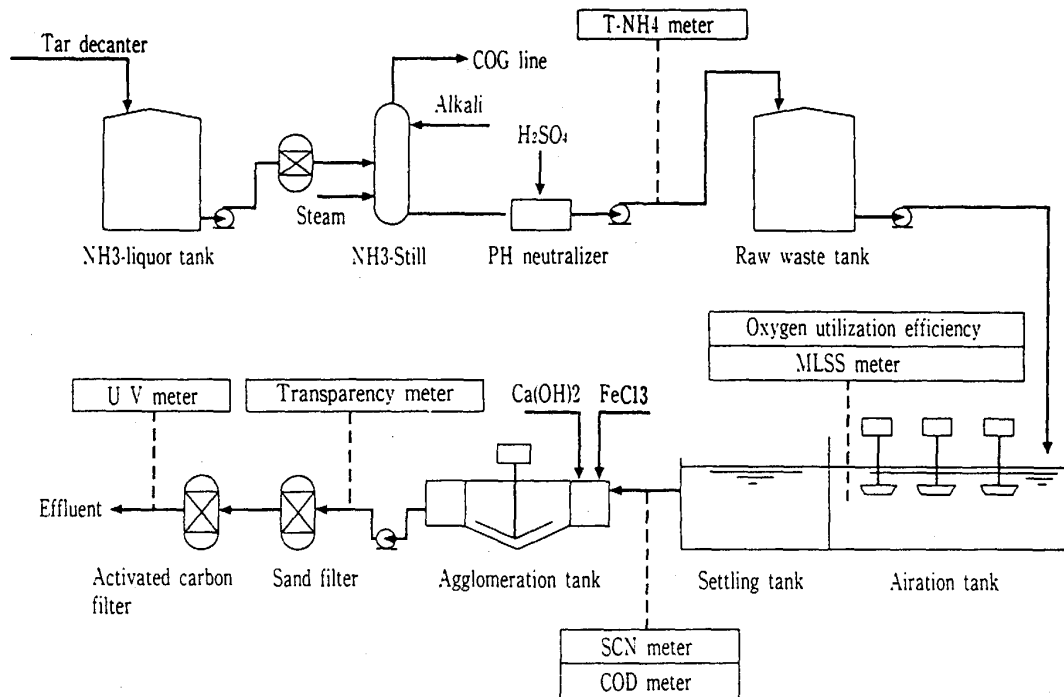


Fig-1. Schematic diagram of the NH₃-liquor treatment equipment.

平成 4年 1月 6日 受付 (Received Jan. 6, 1992)

* Susumu Matsumura (Keihin Works, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho
Kawasaki-ku Kawasaki 210)

3. 操業状況

砂濾過後の処理水の水質は、透視度も良く、硫化水素臭もなく安定しているが、活性炭吸着塔に通水後数日経過すると、2塔目の活性炭処理以降では水質に影響ないものの、1塔目活性炭処理水（以後、活性炭処理水と記す）中の硫化水素濃度が増加し、50ppm以上になると処理水の白濁が見られた。（硫化水素は、密閉容器内に処理水を入れ、検知管にて測定）

対応としては、活性炭の入れ替えを通常管理基準のCOD吸着量に関係なく、活性炭処理水の白濁が確認され次第行った。従って、活性炭の使用量が増加しコストがアップした。

4. 活性炭処理水の白濁時の特徴について

4・1 水質

活性炭処理水からの硫化水素臭を伴う場合は、水質中の SO_4^{2-} 含有率とORP（酸化還元電位）に関係が見られた。図-2に処理水中の SO_4^{2-} 含有率と硫化水素の関係、図-3にORPと硫化水素の関係を示す。 SO_4^{2-} 含有率の増加に伴い硫化水素が増加し、ORP値が50mV以下で（還元雰囲気）急激な増加を確認した。この原因としては、活性炭内に生息する硫酸還元菌の存在が予想される。このことから、ORP値より硫化水素の発生予測が可能となった。

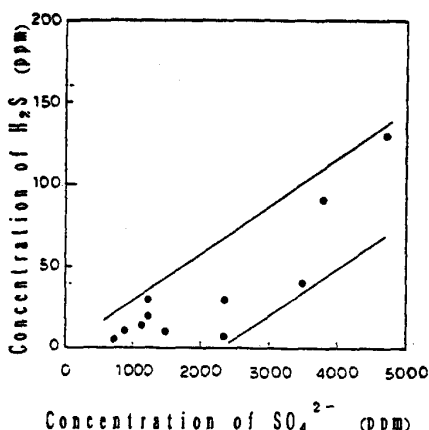


Fig-2. Effect of SO_4^{2-} in the treated water on H_2S generated from the treated water.

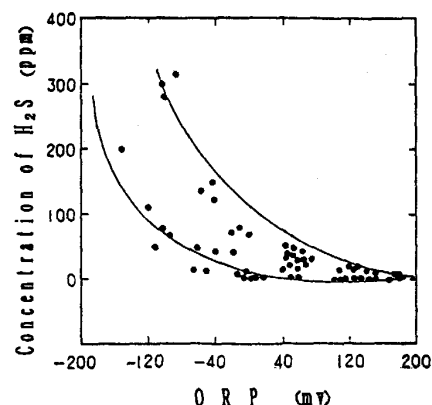


Fig-3. Relation between ORP of the treated water and H_2S generated from the treated water.

4・2 透視度

活性炭処理水の白濁時の透視度（通常100cm以上）が、硫化水素発生に伴って低下する傾向にある。図-4に活性炭処理水の透視度と硫化水素の関係を示す。また活性炭処理水中に硫黄の懸濁粒子が確認され、水中にFe、Mnの含有量に相関が見られた。図-5にFeと硫化水素の関係を示す。これらのことから発生した硫化水素は、活性炭処理水中でFe、Mnの触媒作用によって硫黄単体まで酸化されると考えられ、これが白濁の原因と推定される。

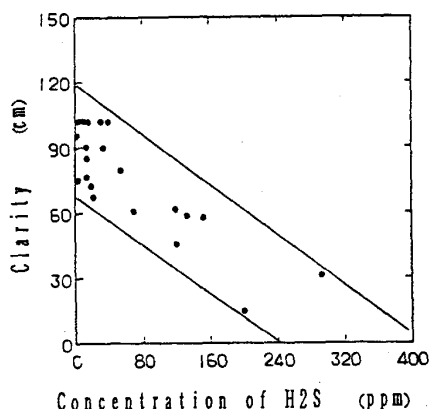


Fig-4. Effect of H_2S generated from the treated water on clarity of the treated water.

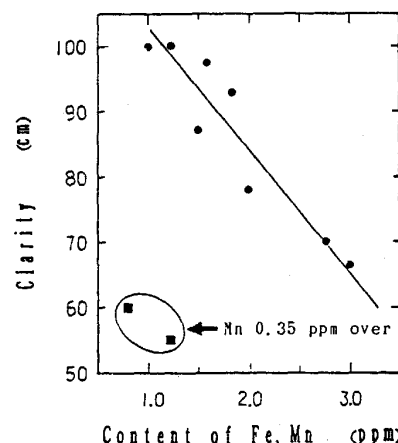


Fig-5. Effect of Fe Mn content on clarity of the treated water.

5. 対策

5・1 流入する SO_4^{2-} の固定化

SO_4^{2-} の流入は、安水と硫酸製造工程からの凝縮水があり、アンモニア蒸留塔にて NaOH で固定化することにより対応をとった。

5・2 活性炭内に生息する硫酸還元菌の抑制

硫酸還元菌の抑制として硝酸イオンによる滅菌を行った。曝気槽では、硝化菌により原安水中の NH_3 が NO_3^- に酸化されている。この硝酸イオンを原安水中の T-NH_4^+ と曝気槽の DO 値をコントロールすることにより、曝気槽出口の処理水中の硝酸イオンを増加させ、硫酸還元菌の抑制対策を取った。図-6 に曝気槽の DO 値コントロールによる T-NH_4^+ 濃度と硝酸イオン濃度の関係を示す。DO 値アップ及び、 T-NH_4^+ 濃度アップにより処理水中の硝酸イオンが増加する傾向にある。硝酸イオン濃度 50 ppm における破線は、曝気槽での処理水の目標硝酸イオン濃度である。図-7 に活性炭処理水からの硫化水素と硝酸イオン濃度の関係を示す。硝酸イオン濃度が高くなると硫化水素濃度が低下する傾向がある。これらの結果から硫酸還元菌は、処理水中の硝酸イオンにより発生が抑制されていると考えられる。曝気槽での硝酸イオン濃度管理値を 45~50 ppm に制御することにより、硫化水素濃度を 40 ppm 以下に低減した。

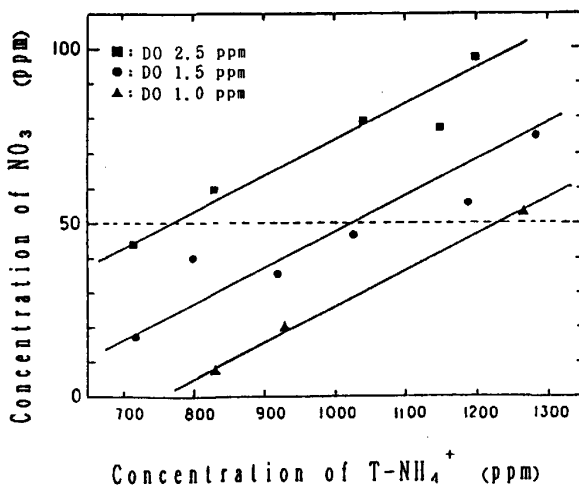


Fig-6. Effect of T-NH_4^+ on NO_3^- in the treated water.

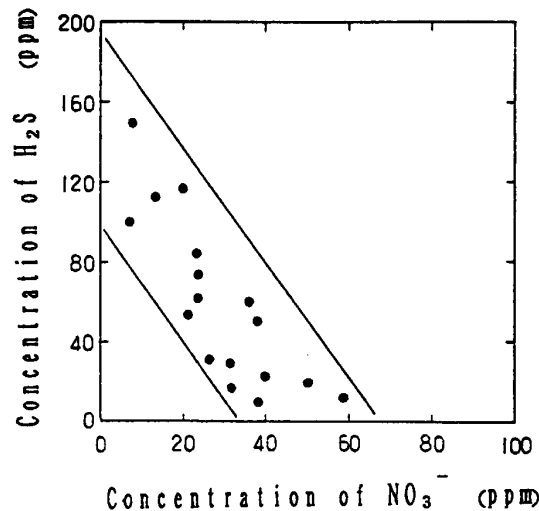


Fig-7. Effect of NO_3^- on H_2S generated from the treated water.

6. 結言

活性炭吸着塔内で発生する硫化水素は、活性炭内で生息している硫酸還元菌が処理水中の SO_4^{2-} を還元することにより起こると考えられる。微量の Fe 、 Mn などの金属が触媒として硫化水素を酸化し、活性炭処理水の白濁（単体硫黄）を引き起こしていると考えられる。硫化水素の発生予測としては、酸化還元電位値で予測することが可能となった。

また、 SO_4^{2-} の流入制御、及び曝気槽での硝酸イオン濃度制御による硫酸還元菌の不活性化により、活性炭処理水の白濁の抑制方法を確立した。