

# 4 窒素化合物含有排水の化学的脱窒素法

水質管理課 佐藤伸和  
金沢下水処理場担当 ○牛木英雄

## 1 ま え が き

環境水域への富栄養化防止策として窒素、燐の排出基準の設定について検討がなされているが、下水処理において現在の施設で対応することは困難である。

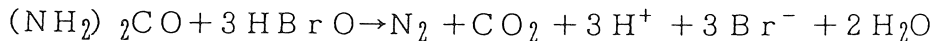
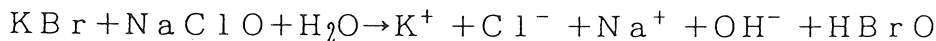
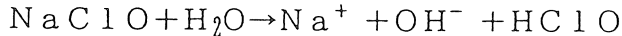
下水における窒素の発生源は、その大部分がし尿に由来しておりその窒素負荷を試算すると、金沢下水処理場の場合、平成4年8月現在の水洗化処理人口が375,598人で、家排系の平均流入下水量は161,000m<sup>3</sup>/日であるから1人あたりの排水量は430lとなり、流入窒素負荷は23~35mgN/l(成人1人あたりのし尿の、総窒素排出量は10~15gN/日として)となる。また、平成3年度の流入下水の総窒素は平均31mg/lであるから、ほぼこの計算結果と一致する。従って、下水処理場、つまり下水の受入れ側ではなく、発生源において上記のような多量の窒素を除去できれば公共水域への窒素負荷を大幅に軽減できる。

そこで、特にし尿中の窒素である尿素を化学的に分解する方法を検討し、実験を重ねた結果、本法により極めて容易にかつ大部分の窒素を分解除去することに成功した。また、し尿のみならず汚泥処理系の窒素も脱窒素できることが判明したのであわせて報告する。

## 2 実験方法

### (1) 反応機構

し尿中の窒素と次亜塩素酸ナトリウム、臭化カリウムとの反応は次のように考えられる。



(2) 試料 塩化アンモニウム、尿素、人尿、湿式酸化分離液、消化汚泥脱水ろ液

(3) 試薬 10% 臭化カリウム(KBr), 10%(有効塩素として) 次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)

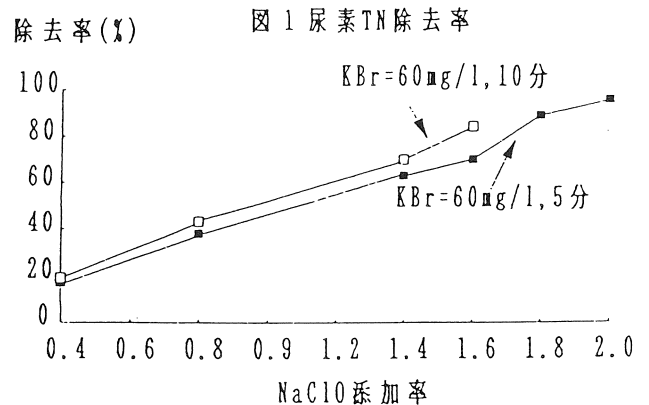
(4) 測定装置 pH計、ORP計、全窒素測定装置(CN計)

(5) 実験方法 試料400mlをビーカーに入れ、KBr水溶液、NaClO水溶液を加え、必要に応じNaOH水溶液でpHを調節した。さらにpHとORPの経時変化を記録し、反応時間5分、10分後にCN計でTN(全窒素)を測定した。

## 3 実験結果と考察

(1) 尿素水溶液にNaClO, KBrを添加した実験結果の一例を図1~3に示した。

ア 尿素水溶液(TN=2378~3135mgN/l, NaClOの当量43~53ml)400mlにNaClO, KBrを添加すると脱窒素反応は瞬間的に進行するが5分、10分後のTN除去率は図1に示したようにNaClOの添加量にほぼ比例して増加した。5分後のTN除去率はpH無調整のときNaClO添加率が1.0(当量)付近では50%程度であったが、添加率2.0では96%とほぼ完全に脱窒した。



イ KBrの添加効果

KBrの添加効果について図2に示した。KBr添加量が60mg/l程度では添加効果は少ないが、KBr200mg/lの添加ではNaClO添加率が1.6程度で除去率93%とほぼ完全に脱窒した。しかしKBr1200mg/lを添加しても除去率は変化しなかった。

ウ pH調整の効果

尿素水溶液 (TN 1906~3366mgN/l, NaClOの当量 33~54ml) をNaOHでpH12前後に調整して実験した場合の一例をpH無調整の場合とあわせて図3に示した。pHを12に調整すると無調整の場合よりTN除去率が増加したが、特にNaClO添加率が当量以下で顕著であった。

pH12に調整したものはKBrの添加効果が顕著でなかった。

(2) その他の試料

ア 塩化アンモニウム (TN 3176~3403mgN/l, NaClOの当量 55ml)

塩化アンモニウム水溶液の場合を図4に示したpH9前後に調整すると無調整の場合と比べ、NaClO添加率が0.37ではTN除去率の差が3~7%高い程度であったが、添加率0.91ではその差が15%以上に増加し、TN除去率53%になった。また、添加率2.6ではpH無調整でもTN除去率が70~78%になった。

イ 湿式酸化分離液 (TN 1316~1704mgN/l 原液のTN 1725mgN/lのときアンモニア性窒素は1000mgN/l、NaClOの当量 21~26ml)

酸化分離液の場合を図5に示した。pH無調整でNaClO添加率が0.2のときKBr無添加ではTN除去率0.4%と低かった。KBr 60mg/l加えるとTN除去率が10%になった。特にNaClO添加率が1.5のときKBr60mg/l加えるとTN除去率は77%になった。pHを13に調整するとNaClO添加率0.48, 0.95のときTN除去率がそれぞれ26%, 53%となりpH無調整の場合に比べTN除去率が高いと推定される。

図2 尿素TN除去率 (KBr添加効果)

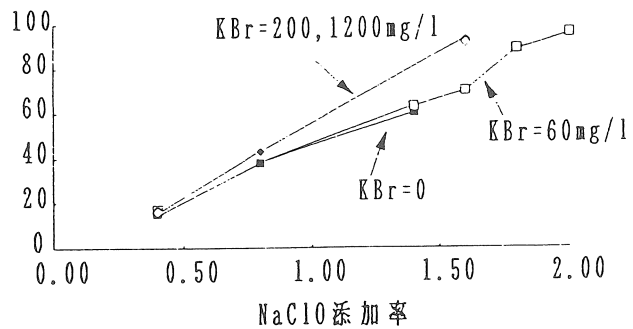


図3 尿素TN除去率 (pHの影響)

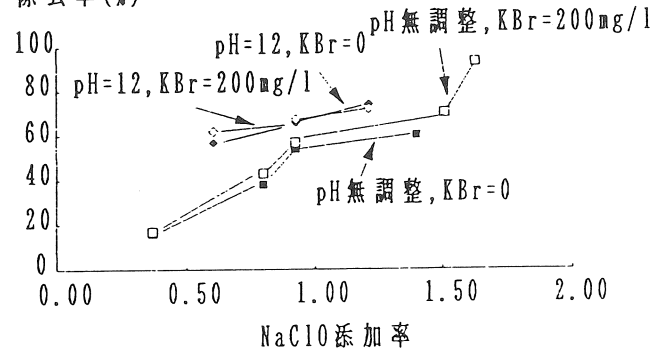


図4 NH4ClのTN除去率

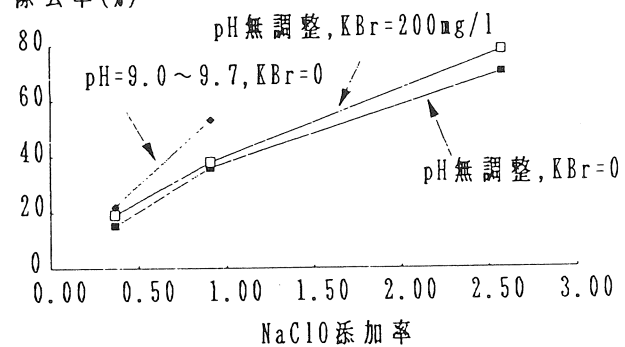
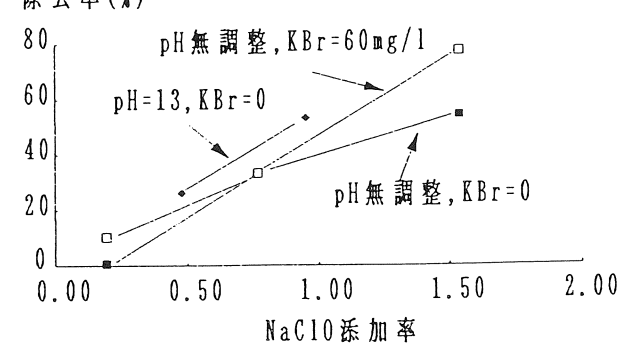


図5 酸化分離液TN除去率



ウ 人尿 (TN 8640mgN/l, NaClOの当量 83ml)

人尿 200mlに対しNaClO添加率0.65において、一方はpH12に、もう一方はpH10に調整した。TN除去率は、pH12に調整するとKBrを加えなくても35%であり、pH10に調整するとKBrを200mg/l加えても29%であった。この値は、純粋な尿素の場合に比べ低かった。なお、NaClOの添加量から算出した理論除去率はそれぞれ、58%、48%であった。

エ 消化汚泥脱水ろ液 (TN 337~345mgN/l、原液のTN 345mgN/l のときアンモニア性窒素は285mgN/l, NaClOの当量 5.2ml)

脱水ろ液の場合を図6に示した。TN除去率はNaClO添加率0.19のときKBr無添加では0%であったが200mg/l加えると7%になった。添加率0.96にするとTN除去率は、KBr無添加で25%、200mg/l加えると41%になった。

以上の結果、下水処理場実施設の試料である酸化分離液や、脱水ろ液も本法によって脱窒素する

ことができたが、試料によってはNaClO添加率や、pH調整、KBr添加量などの条件を適当に選択することで除去率を上げることができた。

## 5 あとがき

人尿中の窒素である尿素をNaClOとKBrで分解する本方法は、極めて容易(時間的、方法的)に、窒素除去できることが判明した。

また、尿素のみならずアンモニア性窒素も同様に分解除去できるが、別に行った実験結果では硝酸性窒素は分解できないことが判明した。本実験の反応機構から、反応の主役はHBrOやHClOであると考えられ、pH調整やKBrを併用しなくてもNaClOを当量以上添加すると除去率が増加するが、NaClO添加率をさげるためにはpH調整などが必要である。pHを上げたり、KBrの併用により窒素の除去率が上がるのは、酸化力が向上したり、生じるHBrOの反応速度がHClOより速いためと考えられる。

また、KBrは触媒的な働きをするものと見られ、必ずしも理論量加える必要はなく、KBrがNaClOによってBrO<sup>-</sup>に酸化され、さらに尿素によって還元されBr<sup>-</sup>になる反応が繰り返されるものと考えられる。

本反応において、脱窒素反応の過程でHClやHBrなどができるため、特に高濃度の窒素を含む試料ではpHが低下し副反応が生じるためアルカリでpH調整する必要がある。

なお、尿素1mol(28gN)を分解するにはNaClOは3mol必要であるから、有効塩素として $35.5 \times 3 = 106.5$ gが必要である。例えば、成人1人、1日当たり平均して、14gの窒素を尿として排出すると、尿中の窒素を分解するに要するNaClOの当量は53.5gとなる。従って、上記の実験結果を参考にすると、窒素除去費用は有効塩素12%のNaClO溶液では1人、1日当たり約12円、中和用の水酸化ナトリウムを含めると約33円となり、この費用で発生源での窒素負荷は半減できる。

