

UDC 546.175-325 : 54-128 : 546.161 : 621.794.44 : 621.794.422 : 628.543

論文

酸洗排水中硝酸イオン濃度の連続測定システム*

松本龍太郎**・山口 直治***・小野 昭紘****

A System for Continuous Measurement of Concentration of Nitrate Ion in Pickling Waste Water

Ryutaro MATSUMOTO, Naoharu YAMAGUCHI, and Akihiro ONO

Synopsis:

A new system for continuous measurement of concentration of NO_3^- in the waste water discharged when stainless steel sheets are treated in pickling bath has been developed. This system is based on the principle that NO_3^- is measured at 302 nm in the ultra violet region after the co-existing iron ion is eliminated as iron hydroxide. The measurement of NO_3^- in the proposed system is performed as follows: The waste water sample from the neutralization treatment bath is continuously filtered by a newly developed device and some hydroxide precipitates like iron hydroxide are removed. Then the sample is constantly passed through a debubbling device to flow-cell of an ultra violet monitor, and the absorbance of the sample is continuously measured at 302nm. Accuracy and responsibility of this system were good. This system was found to be suitable to continuous measurement of NO_3^- in pickling waste water.

1. 緒 言

ステンレス鋼板の酸洗処理には一般に硝酸を含む酸洗液が用いられ、酸洗排水は通常中和処理によつて金属イオンを水酸化物として除去し、放流されている。この酸洗排水には硝酸イオン (NO_3^-) が含まれており、環境管理上 NO_3^- 濃度の連続測定が必要とされることがある。

一般に工場排水中の NO_3^- の分析方法としては、ブルシン吸光光度法、還元蒸留・吸光光度法 (よう化水銀法、フェノール法)、還元蒸留・中和滴定法が日本工業規格¹⁾に規定されており、イオン電極法²⁾³⁾や紫外吸収法^{4)~7)}も検討されている。また、ジアゾ化反応を応用した可視吸収法⁸⁾や紫外吸収法⁹⁾を基本とし、オートアナライザーによつて断続的に自動分析する試みもなされている。しかしながら、これまで沈殿物や共存成分を多く含有する酸洗排水などの NO_3^- の連続測定は行われていない。また、上記の各分析方法は選択性、迅速性、安定性あるいは保守管理面において一長一短があり、実際の酸洗排水の連続分析に適用することは困難であつた。そ

こで、著者らは 302 nm における NO_3^- の紫外吸収に与える共存成分の影響を調べ、妨害成分の除去等酸洗排水に十分適用し得る機能をもつた NO_3^- 濃度連続測定方法及び装置について検討した。

2. 連続測定装置の開発

2.1 NO_3^- 濃度測定方法

NO_3^- 濃度連続測定システムの概略を Fig. 1 に示した。ステンレス鋼板工場の酸洗ラインからは、高濃度の NO_3^- を含む廃酸と低濃度の NO_3^- を含むリンズ水とが排出される。廃酸は送液ポンプで中和処理槽に送られ、リンズ水によつて希釈され、カーバイド滓による中和処理のち、沈殿槽を経て放流される。

本研究では、 NO_3^- 濃度の高い廃酸の分析への適用などを考慮し、廃酸送液ポンプの流量を変えて金属イオン及び NO_3^- 濃度を比較的高い状態にした排水を対象に検討することにした。また、サンプリング箇所については、金属イオンの紫外吸収の干渉をさけるために、金属イオンが水酸化物となつている中和処理槽から行つた。

したがつて、 NO_3^- の測定方法としては、(1)水酸化

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 9 月 3 日受付 (Received Sept. 3, 1979)

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

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

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

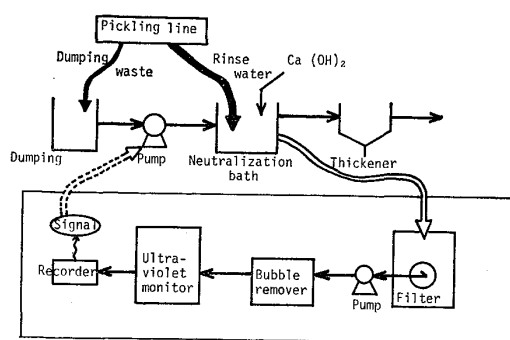


Fig. 1. Flow diagram of system for continuous measurement of concentration of nitrate ion in pickling waste water.

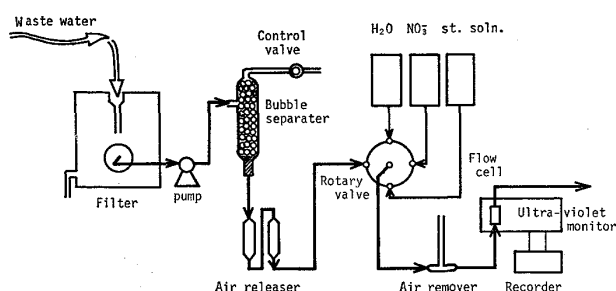


Fig. 2. Schematic diagram of continuous nitrate ion analyzer.

鉄等の沈殿物を含む懸濁状排水が対象となること（試料性状）、（2）対象排水中の NO_3^- の濃度範囲が広いこと（定量範囲）、（3）長期間連続稼動すること（安定性、保守管理性、応答性）などの点を考慮する必要があった。

上記の定量範囲、安定性、応答性及び保守管理性に対して各種分析方法を比較検討した結果、302 nm における NO_3^- の紫外吸収を測定する分析方法が最も適しているとの観点でその自動分析方法の確立をはかった。また、対象とする排水は多量の水酸化鉄等の沈殿物を含むために沈殿物を連続的に吸引ろ過したろ液の紫外吸収を測定することにした。

2.2 開発装置

開発した NO_3^- 濃度連続測定装置の構成を Fig. 2 に示した。本装置は排水中の水酸化鉄等の沈殿物を分離し、得られたろ液中の気泡を除去し、302 nm における紫外吸収を測定して連続的に NO_3^- 濃度を求めるもので、各機構の詳細を以下に示す。

2.2.1 沈殿物分離機構

カーバイド滓によって中和処理した酸洗排水は水酸化鉄等の沈殿物を多量含み、褐色で懸濁状を呈している。本装置ではこれらの沈殿物を連続吸引ろ過法によって分離した。すなわち、Fig. 3 に示すようにろ過材を巻いたろ過ドラムの上から排水を落下供給し、沈殿物の堆積を防止しながら連続的に吸引する方法を採用した。ろ過

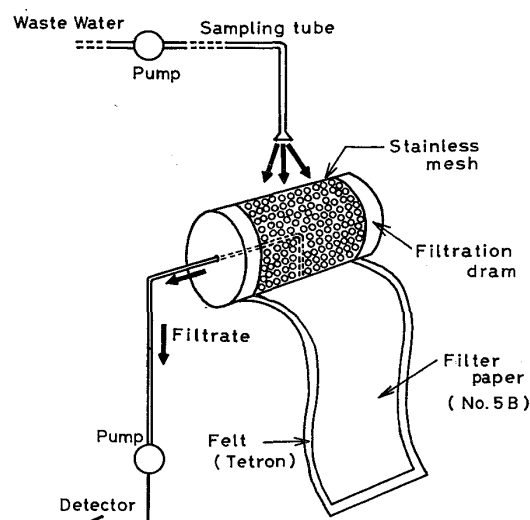


Fig. 3. Schematic diagram of continuous filtration device.

ドラムは塩化ビニール製円筒管の胴部分にステンレス製円筒金網を取りつけたものであり、吸引ポンプに接続する排水試料吸引管（ステンレス製、内径 2 mm ϕ ）は円筒金網の内壁に近接するように下向きに取りつけてある。ろ過材はテترون製フェルト（日本フェルト製、FLT60 $\times$ ）の内側にろ紙（5種B）を重ね、ろ過ドラムに3重に巻きつける方法をとった。

2.2.2 測定機構

本装置の測定部は Fig. 2 に示したように空気分離部、気泡除去部、標準校正部及び測定記録部の各部分から構成される。

空気分離部：ろ過ドラム内を減圧にして吸引ろ過する際に、排水と共に吸引された空気が吸引ポンプの弁部分でろ液と混合して細かく分散するために、その空気をろ液と分離する部分である。小径のガラスビーズを充填したガラス製円筒管中に吸引ポンプからの排出液を導入し、ガラスビーズ表面との接触によって空気を浮上させ、溶液はポンプの吐出圧で下方に送り出す方法を採用した。円筒管中にはガラスビーズを充填してあるために溶液が通過する容積は比較的小さく、測定の応答には影響を与えない。

気泡除去部：前述の空気分離部では分離しきれない非常に細かく分散した気泡や吸引ポンプ内で過飽和に溶存した空気を除去する部分である。この溶存空気は、フローセル内壁などに気泡を発生させ吸光度の測定を妨害する。Fig. 2 に示す2本の気泡凝集管の内壁にそって溶液を流下させ、溶存空気や細かい気泡を比較的大きな気泡に成長させ、フローセルの直前に設置した脱気管で系外に除去する方法をとった。

標準校正部： NO_3^- 標準溶液をフローセル中に導入して紫外線吸収計の校正を行う部分である。溶液自動切替器を作動して流路を切り替えることにより、貯蔵容器中の NO_3^- 標準溶液あるいは純水がフローセル中を流れる。

測定記録部：以上の各部を経た排水試料は紫外線吸収計 (Instrumentation Specialities Company 製, UA5 型) のフローセル (同社製を一部改造, セル光路長 10 mm) 中を 15~20 ml/min の流速で流れる。この流通試料を干渉フィルター (310 nm) を用い、空気を対照として吸光度を連続測定する。

3. 実験結果

3.1 測定波長

BASTIAN ら⁶⁾⁷⁾ は、 NO_3^- は 203 nm 及び 300 nm 付近の波長に極大吸収をもつことを報告しており、一般に 203 nm 付近の吸収を測定して NO_3^- の分析を行っている。硝酸カリウムを用いて調製した NO_3^- 標準溶液の吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 4 に示した。 NO_3^- は 202 nm 及び 302 nm の各々の波長に極大吸収を有し、202 nm の吸収は 302 nm の吸収に比べて約 1300 倍感度が高いことがわかった。しかし、202 nm における吸収は本目的には感度が高すぎることに及び後述のように共存イオンの干渉を受けやすいことから、 NO_3^- 濃度の測定波長としては 302 nm を選定した。測定装置には 302 nm に近い 310 nm の干渉フィルターを用いた。

3.2 共存イオンの干渉

3.2.1 亜硝酸イオン

亜硝酸イオン (NO_2^-) の吸収スペクトルの測定結果を Fig. 5 に示した。 NO_2^- は 208 nm 及び 355 nm の各波長に極大吸収を示し、 NO_3^- の測定波長である 302 nm においてスペクトルの裾が重なって正誤差を与えた。5000 ppm の NO_3^- の 302 nm における吸光度は 0.489 で、これに 10%, すなわち 500 ppm の NO_2^- を含有させた場合の吸光度は 0.547 となり、約 12% の正誤差を示した。 NO_3^- と NO_2^- の濃度比が変動しない場合は単純な補正計算で、また両者の比が変動し、かつ正確な補正を必要とする場合には 302 nm 及び 302 nm における NO_2^- の吸収量と同値を示す 384 nm の両波長を用いる二波長測光法による補正が適切であつた。しかし、対象とした酸洗排水中の NO_2^- 濃度は低く、実際上約 5% 以上の正誤差を示すことがなかつたために補正は行わなかつた。

3.2.2 ニッケル、クロム及び鉄イオン

Ni^{2+} , Cr^{3+} 及び Cr^{6+} の吸収スペクトルの測定結果

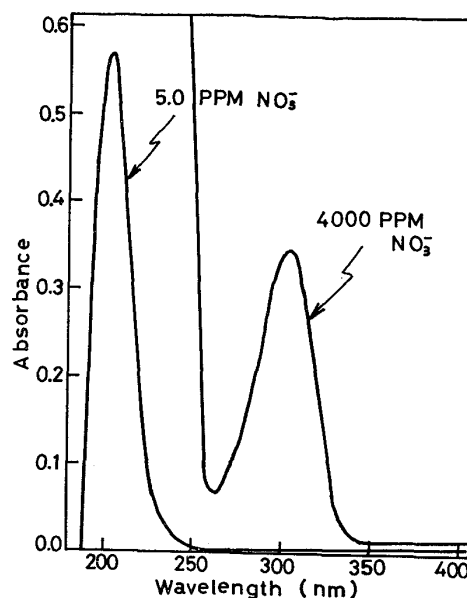


Fig. 4. Absorption spectra of nitrate ion.
Cell thickness : 8 mm.

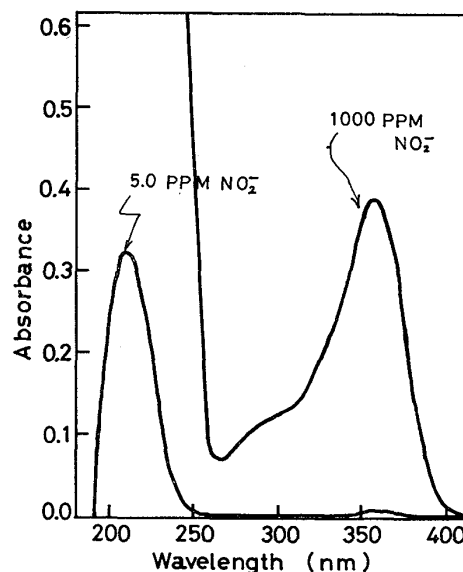


Fig. 5. Absorption spectra of nitrite ion.
Cell thickness : 8 mm.

を Fig. 6 に示した。 Ni^{2+} 及び Cr^{3+} は 302 nm 付近でほとんど吸収を示さないため、多量共存していても NO_3^- 濃度の測定に影響を与えない。しかし、 Cr^{6+} は影響が著しく、微量の存在でも正誤差を与えるために、260 nm 付近より長波長域に吸収をもたない硫酸ヒドラジン等で Cr^{3+} に還元する必要があつた。しかし、今回対象とした酸洗排水中には Cr^{6+} は含まれていなかったために、測定装置に還元操作の機構は設けなかつた。

鉄イオンの吸収スペクトルの測定結果を Fig. 7 に示した。 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} はいずれも正誤差を与える。ふ

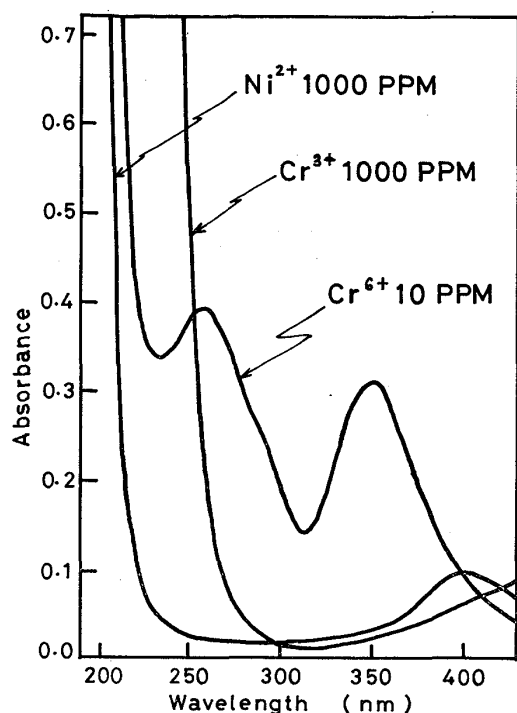


Fig. 6. Absorption spectra of nickel and chromium ions. Cell thickness : 8 mm

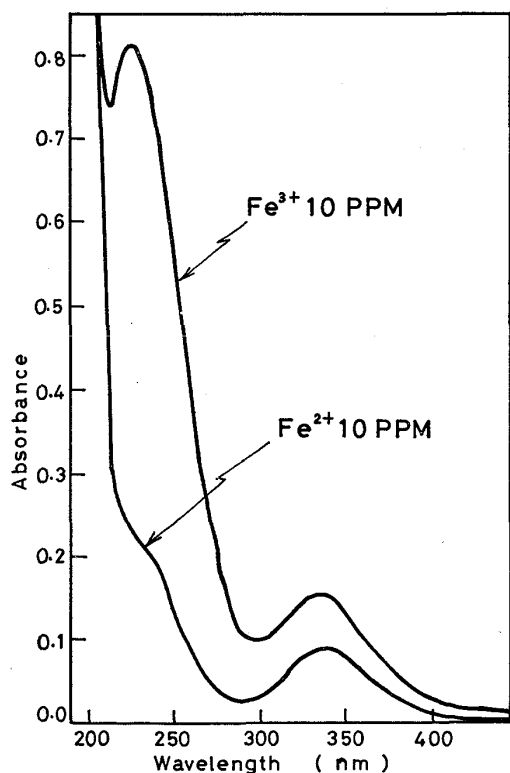


Fig. 7. Absorption spectra of iron ions. Cell thickness : 8 mm

つ化水素酸を添加してふつ化鉄錯イオンを生成させることにより、300 ppm 程度までの鉄イオンの影響を除去することができたが、水酸化鉄として沈殿分離する方法が

最も確実であつた。しかし、本実験では排水処理設備のカーバイド滓で中和処理した排水を対象とすることにしたため、測定装置に中和操作の機構を設ける必要もなく、鉄イオンによる干渉は全く受けることがなかつた。

3.2.3 その他のイオン

F^- , SO_4^{2-} , Cl^- の各陰イオンは 10 000 ppm の濃度でも 220 nm より長波長域には吸収がなく、また Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} の各陽イオンは 1 000 ppm の濃度でも 240 nm ないしは 280 nm より長波長域に吸収がなく影響しなかつた。有機化合物は一般に短波長域に吸収を示すために紫外吸収法ではとくに注意する必要があるが、酸洗排水中にはほとんど含まれていない。濃酸を用いる電解浴に添加することのある界面活性剤の吸収スペクトルを測定した結果、極大吸収波長は 210 nm であり、1 000 ppm の濃度の場合でも 260 nm 付近から立ち上がり始める程度で全く影響を与えなかつた。

3.3 定量性

本測定装置を用い、標準溶液によつて作成した検量線の一例を Fig. 8 に示した。対象とした酸洗排水中の NO_3^- 濃度が高いために定量感度は適当であり、直線性も良好であつた。また、実際の酸洗排水の中和処理液に硝酸カリウムを添加し、イオン電極法によつて NO_3^- 濃度を求めた排水試料を対象に本装置で分析して作成した検量線は、Fig. 8 の検量線とよく一致した。 NO_3^- 濃度を 2 000 ppm に調製した排水を 10 回繰り返して分析した場合の変動係数は 1.02% で再現性は良好であつた。本測定法は発色操作などを行わずに NO_3^- の紫外吸収を直接測定する簡単な方法によるものであり、精度の高

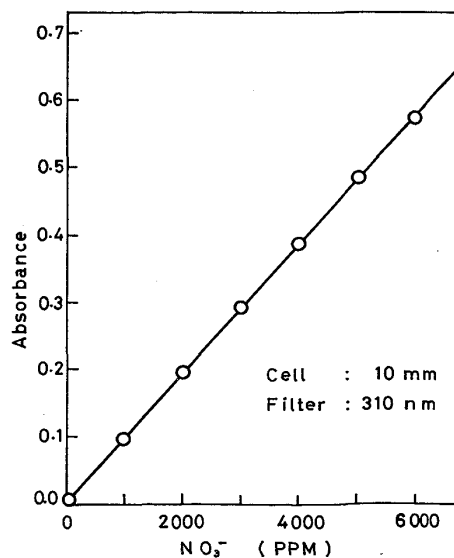


Fig. 8. Calibration curve for measurement of nitrate ion.

い方法といえる。

連続測定における定量性の評価に測定の安定性は重要である。中和処理酸洗排水約 40 l を容器に移し取り、ポンプによつて本装置に循環供給して NO_3^- 濃度を連続測定し、長時間における測定の安定性について調査した。その結果、測定開始時の吸光度が 0.260 で、24 h 後の吸光度が 0.270 と安定性は良好であつた。また、本装置を排水処理設備の中和処理槽に設置し、温度変化など悪条件の現場における安定性について調査した。その結果、 NO_3^- 濃度が変動するために吸光度値による安定性の判定はできないが、24 h の連続測定におけるベースラインのドリフトは吸光度で 0.020 とわずかであつた。以上のように、本測定装置の定量感度は適切で、再現性及び長時間安定性など測定精度面でもすぐれていた。

3.4 ろ過効率

中和処理排水のろ過操作は長時間にわたつて安定して実施する必要がある。Fig. 9 は中和処理排水を長時間連続して本装置に供給し、ろ過効率を調べた結果である。ろ過を開始した初期段階ではろ過材の目づまり及びろ過材表面への沈殿物の堆積状態が一定しないために、ろ過流量は徐々に減少する。しかし、約 20 h 後あたりからはろ過状態が安定し、100 h 後にいたつてもほぼ一定のろ過流量を得ることができた。

中和処理排水中の沈殿物は非常に微細であり、ろ過材の目づまりを起しやすい。ろ過材には前述のように、フェルト布と細密ろ紙の組み合わせを採用したが、目孔径の比較的大きいフェルト表面で大部分の沈殿物を除去し、更に侵入してきた少量の微細な沈殿物を細密ろ紙表面で除去するために目づまりは起こりにくい。しかし、この場合でも排水をろ過ドラム表面に静かに流すような供給方法をとった場合には、ろ布表面に沈殿物が堆積

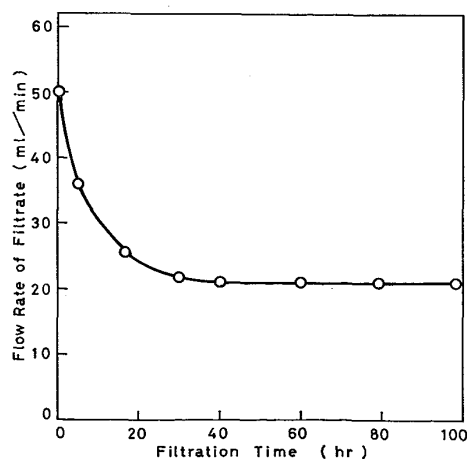


Fig. 9. Relation between filtration time and flow rate of filtration.

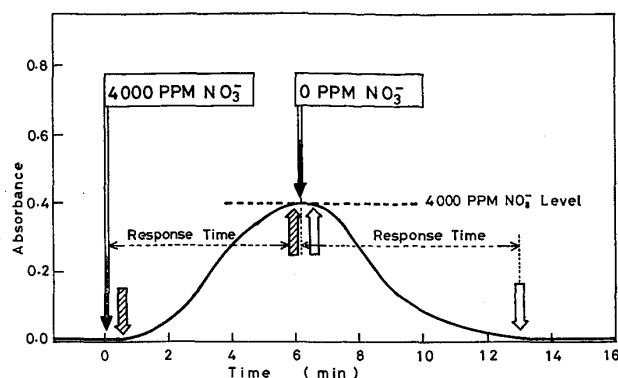


Fig. 10. Experimental results of responsibility.

し、ろ過流量は極端に低下した。そのために、本装置ではろ布表面から約 10 cm の高さに排水供給管を設置し、排水を落下供給し、排水が打ち当たるろ布表面には沈殿物の堆積が起こらないようにした。以上のように、本装置で採用した目孔径の異なるろ過材の組み合わせ及び排水の落下供給の方式は、沈殿物によるろ布の目づまりを防止し、安定したろ過効率を得るために効果的な方法であつた。

3.5 応答性

NO_3^- 濃度を 4000 ppm とした中和処理排水と NO_3^- 濃度 0 ppm の純水とを一定時間間隔で交互に切り替えて本装置に供給し、 NO_3^- 濃度の変動を連続測定する方法によつて測定の応答性について検討した。検討結果を Fig. 10 に示したが、 NO_3^- 濃度の異なる排水に切り替えると約 30 s 間で吸光度が変化し始めて応答を開始し、約 6 min 間で吸光度は一定値を示して置換を完了した。ろ過流量は約 20 ml/min で行い、ろ過装置と検出器間の配管は内径 3 mm ϕ が約 2 m、内径 2 mm ϕ が約 2 m であるが、これらの配管及びろ過ドラム等における置換に約 6 min 間の応答時間を要するものと考えられる。

以上の検討結果から、排水処理設備の中和処理槽中排水の NO_3^- 濃度は約 6 min 間の応答時間をもつて測定されることがわかつた。

4. 結 言

ステンレス鋼板の酸洗排水中 NO_3^- 濃度の連続測定方法及び装置の開発を行った。本測定法は水酸化鉄分離-紫外吸収法を基本とするもので、酸洗排水処理設備の中和処理槽からサンプリングし、水酸化鉄等の沈殿物を含む排水を連続的に吸引ろ過し、得られたろ液の 302 nm における紫外吸収を直接測定して NO_3^- 濃度を求める。測定原理及び装置構造が簡単で、長時間の連続測定においてもろ布の目づまりは起こりにくく、安定した

測定が行えた。共存成分による干渉もほとんど受けず、応答性及び保守管理も良く、連続測定法として適している。

文 献

- 1) 日本工業規格 JIS K 0102 (1971)
- 2) R. DEWOLFS, G. BRODDIN, H. CLYSTERS, and H. DEELSTRA: *Z. Anal. Chem.*, 275 (1975), p. 337
- 3) F. A. SHULTZ and D. E. MATHIS: *Anal. Chem.*, 46 (1974), p. 2253
- 4) R. NAVONE: *J. Am. Water Works Assoc.*, 56 (1964), p. 781, 59(1967), p. 1193
- 5) E. GOLDMAN and R. JACOBS: *J. Am. Water Works Assoc.*, 53(1961), p. 187
- 6) R. BASTAIN, R. WEBERLING, and F. PALILLA: *Anal. Chem.*, 29(1957), p. 1795
- 7) F. A. J. ARMSTRONG: *Anal. Chem.*, 35(1963), p. 1292
- 8) J. RAMIREZ-MÚÑOZ: *Anal. Chim. Acta.*, 72 (1974), p. 437
- 9) L. J. KAMPHAKE, S. A. HANNAH, and J. M. COHEN: *Water Research*, 1(1967), p. 205