銅イオン含有硝酸洗浄排水の直接脱窒処理に関する研究

群馬大学工学部　正会員　○渡辺　智秀　　非会員　Jin HongWei
正会員　黒田　正和

はじめに：　金属表面処理等で排出される酸洗い排水は，強酸性で重金属イオンや高濃度の硝酸イオンを含有する一方で，生物学的脱窒に利用可能な電子供与体成分がほとんど共存していない特徴を有している．著者らは，主な重金属として銅イオンを含有する伸銅所からの酸洗い排水を対象として，有機物添加を併用した生物膜電極法による直接脱窒処理の可能性を検討してきている [1, 2]．これまでに，銅イオンが共存しない系では，比較的容易に脱窒と中和が単一槽で達成できること，銅イオンが数 mg/L 程度まで共存しても電気化学的銅イオン除去ならびに脱窒と中和が可能であること等を明らかにした．本研究では，流入銅イオン濃度の増大が脱窒処理等へ及ぼす影響ならびに滞留時間や電流密度等の操作条件が処理水質に及ぼす影響について実験的検討を行った．

実験方法：　実験装置は，既報と同様であり，有効陰極表面積が約 1800 cm^2 で陰極及び陽極とも炭素電極を用いた液容積約 5 L の円筒型生物膜電極反応槽を用いた [1, 2]．予め有機物水素供与体となる酢酸塩を C/N 濃度比 1 となるように添加し，硝酸イオン濃度 200 mg-N/L 及び銅イオン濃度 1～30 mg/L で最終的な pH が 2.5～2.8 となるように調整した模擬酸洗い排水を HRT18h 及び電流密度 0.06 mA/cm^2 の一定条件下で処理槽に連続供給して実験を行った．模擬排水中の銅イオン濃度は，段階的に 30 mg/L まで変化させた．その後，滞留時間を段階的に短縮するとともに電流密度条件を変化して連続処理実験を継続した．槽内の液は，充分に撹拌するとともに反応槽を恒温水槽内に設置して 30℃に制御した．

結果及び考察：　図 1 に HRT 18h で電流密度 0.06 mA/cm^2 の操作条件において，流入銅イオン濃度を増大した場合の処理水硝酸性窒素，亜硝酸性窒素，酢酸及び溶解性銅濃度ならびに pH の変化を示す．処理水の溶解性銅濃度は，流入濃度が増大するにつれて上昇する傾向を示したが，2 mg/L 程度以下であった．処理水中の窒素成分の中で硝酸性窒素は，流入銅イオン濃度が 20 mg/L までの範囲では，20 mg-N/L 以下であったが，流入銅濃度が 30 mg/L に達すると 40 mg/L 程度まで急激に上昇した．この硝酸性窒素濃度の上昇は，実験期間内において処理水の酢酸濃度が, 常に検出限界以下であったことから，流入銅濃度の増大に伴い陰極での水素生成に対する電流効率が低下したためであると考えられた. なお，亜硝酸性窒素は，実験を通じて検出されなかった．従って，処理槽内では，添加有機物と陰極からの電解生成水素を利用した脱窒が効率よく進行していたものと考えられる．一方，脱窒が槽内で進行したことに伴い，処理水 pH は，6.5 程度まで上昇し，流入銅濃度や処理水硝酸性窒素濃度の変化にはほとんど影響を受けなかった．これらの結果から，数十 mg/L の銅イオンを含有する酸洗い排水に対して，生物膜電極反応槽を用いることにより銅イオン除去，脱窒及び中和

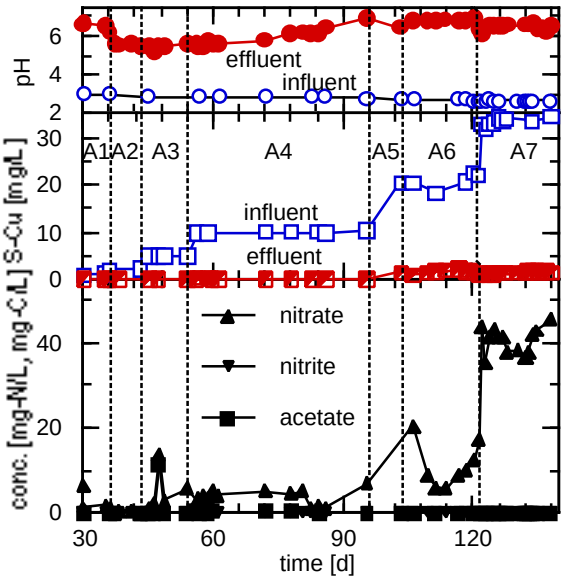

図 1　流入銅イオン濃度の増大の処理への影響

キーワード：酸洗い排水，生物膜電極法，脱窒，中和，銅イオン除去
〒376-8515　桐生市天神町 1-5-1　群馬大学工学部建設工学科　Tel: 0277-30-1631, Fax: 0277-30-1601

を単一槽内で達成する可能性が示唆された．

図 2 に C/N 比 1 で流入銅イオン濃度が 30 mg/L の条件下における処理水硝酸性窒素の平均濃度と滞留時間及び電流密度の関係を示す．図からわかるように，滞留時間の短縮に伴い，処理水硝酸性窒素濃度は上昇した．これは，定電流で操作されているため，硝酸性窒素負荷に対する水素生成速度の割合が相対的に小さくなったためであると考えられる．また，電流密度を 0.06 から 0.09 mA/cm^2 に変化させた場合，処理水硝酸性窒素濃度は低下し，その差は，各電流密度に対応する水素生成速度と脱窒の化学量論関係から算出される値の差にほぼ等しかった．

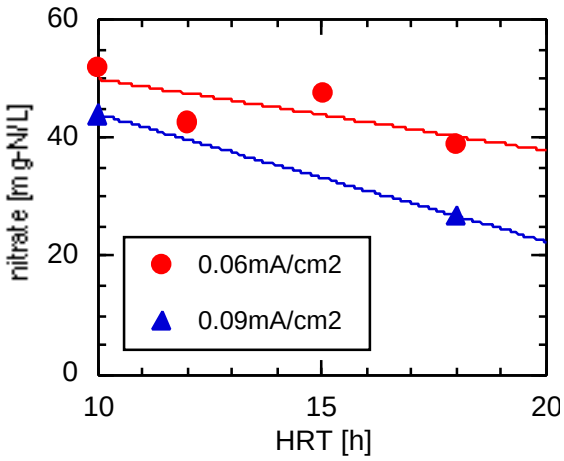

図 2　処理水硝酸性窒素濃度に及ぼす滞留時間及び電流密度条件の影響（C/N 比 1 流入銅イオン濃度 30mg/L）

図 3 に図 2 と同じ条件下における処理水中の平均溶解性銅濃度と滞留時間及び電流密度の関係を示す．処理水の溶解性銅濃度は，滞留時間の短縮に伴い，2 mg/L から 3 mg/L まで徐々に上昇した．電流密度を増大した場合，銅濃度が低下する傾向を示したが，その程度は小さかった．これは，銅の電解還元に対する限界電流密度以上で操作されていることに起因していると考えられる．

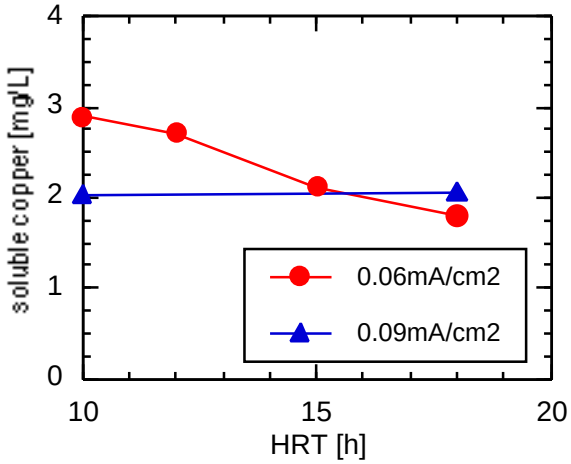

図 3　処理水溶解性銅濃度に及ぼす滞留時間及び電流密度条件の影響

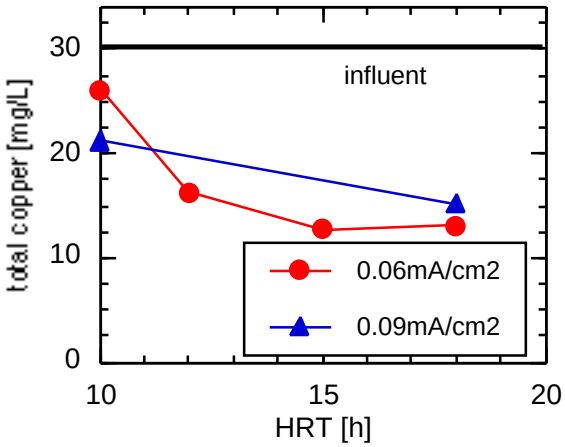

図 4　処理水全銅濃度に及ぼす滞留時間及び電流密度条件の影響

図 4 に図 2 と同じ条件下における処理水中の懸濁性銅を含めた全銅濃度に対する滞留時間及び電流密度の影響を示す．処理水の溶解性銅濃度は 2〜3 mg/L であったのに対して（図 3），全銅濃度は，実験の範囲内で 12〜25 mg/L であり，滞留時間の短縮に伴い，上昇する傾向があった．従って，流入銅濃度と処理水全銅濃度の差に相当する量が電気化学的作用により陰極表面に固定される一方で，流入銅イオンの一部は，懸濁物質として残存していると考えられた．処理槽内では，脱窒の進行により，pH が約 6.5 程度に維持されていることや陽極の炭素材の電気化学的酸化と酢酸の消費に伴い無機炭素が生成することを考慮すると，難溶性の銅化合物である水酸化物や炭酸塩が生成する可能性があること及び浮遊汚泥への銅イオンの捕捉等が懸濁性銅の残留に関与しているものと現段階では考えられる．今後は，より効果的に銅を電極に固定できる操作方法について検討する必要がある．

参考文献：　1) 本山ら：第 34 回日本水環境学会年会講演集，163 (2000)，2) 渡辺ら：第 35 回日本水環境学会年会講演集，195 (2001)