

II-630

硝酸汚染水の電気化学的・生物学的複合処理に関する基礎的研究

群馬大学工学部 正員 榊原 豊 正員 黒田正和
米シシテイ大学 Joseph R.V. Flora and Makram T. Suidan

1. はじめに

わが国や欧米諸国など地下水の硝酸汚染が進行しているが、問題となる1mM前後の硝酸を効率良くかつ低コストで無害化できるプロセスは開発されていない。筆者らは先に、炭素電極上に微生物を生物膜として固定化し、電気分解によって生じた水素を電子供与体として利用させると、硝酸を窒素ガスに変換（脱窒処理）し無害化できることを明らかにした¹⁾。本研究ではこのような生物膜電極における物質移動速度、生物反応速度および電気化学反応速度を考慮した生物膜モデルを立て、泳動電流が変化した場合の生物膜電極の応答について理論的解析を行った。

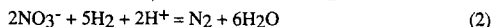
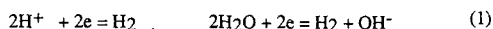
2. 生物膜モデル

図-1は脱窒菌固定化電極系内で生じる反応を、先の実験結果¹⁾に基づいて模式的に示したものである。電極表面での水の電気分解反応および生成水素による脱窒反応は、それぞれ(1)、(2)式で表わされる。ここで、生物膜電極のモデル化に際して、希薄溶液を仮定し、また生物膜厚及び膜密度(X)は均一で物質移動は生物膜表面法線方向(y方向)のみに起こり、さらに系内では(3)式の電気的中性が成り立っていると仮定する。ここに、Zは荷電、Cは濃度である。

生物膜及び液境膜におけるイオンの移動フラックス J_i は、(4)式に示すように電位勾配に依存する泳動項と、濃度勾配に依存する拡散項によって表わされる。ここで、 ϕ は電位、 D_i は拡散係数、 F はファラデー定数である。 H_2 など中性分子のフラックスは $Z_i=0$ とする。一方、泳動電流密度は全イオン移動フラックスの総和として(5)式で表わし、さらに(4)式から生物膜及び液境膜内の電位勾配を(6)式で表わす。ここで、 I は泳動電流、 A は電極面積である。

定常状態における硝酸および H_2 に対する物質収支式は(7)、(8)式で表わされる。ここに、 R_{NO_3} および R_{H_2} はそれぞれ硝酸および H_2 の消費速度で(9)式で表わす。ここに、 k 、 K_m は反応速度定数、 η は単位量当りの硝酸還元に必要な水素量である。(7)、(8)式の境界条件及び支持電解質jに対する境界条件は(10)式で表わす。ここに、 $\cdot$ は液本体中の濃度で、 L_c および L_f は液境膜及び生物膜厚さである。

種々の電流密度に対する生物膜電極の脱窒速度は、(10)式の境界条件のもとに式(3)、(4)、(6)・(8)を連立させ、数値的に求めることができる。



$$C_{H^+} - C_{OH^-} - C_{NO_3^-} + \sum_j Z_j C_j = 0 \quad (3)$$

$$J_i = -\frac{Z_i F D_i C_i}{RT} \frac{d\phi}{dy} - D_i \frac{dC_i}{dy} \quad (4)$$

$$I/A = F \sum_i Z_i J_i \quad (5)$$

$$\frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dy} = \frac{1}{\sum_i Z_i^2 C_i D_i} \left(-\sum_i Z_i D_i \frac{dC_i}{dy} - \frac{I}{AF} \right) \quad (6)$$

$$0 = \frac{Z_{NO_3^-} F D_{NO_3^-}}{RT} \frac{d}{dy} \left(C_{NO_3^-} \frac{d\phi}{dy} \right) + D_{NO_3^-} \frac{d^2 C_{NO_3^-}}{dy^2} - R_{NO_3^-} \quad (7)$$

$$0 = D_{H_2} \frac{d^2 C_{H_2}}{dy^2} - R_{H_2} \quad (8)$$

$$R_{NO_3^-} = \frac{1}{\eta} R_{H_2} = \frac{k X C_{H_2}}{K_{m,H_2} + C_{H_2}} \frac{C_{NO_3^-}}{K_{m,NO_3^-} + C_{NO_3^-}} \quad (9)$$

B.C.

$$J_{NO_3^-} + J_{HNO_3} = 0, \quad J_{H_2} = \frac{-I}{2FA} \quad \text{at } y=L_c+L_f$$

$$C_i = C_i^*, \quad C_j = C_j^*, \quad J_j = 0 \quad \text{at } y=0 \quad (10)$$

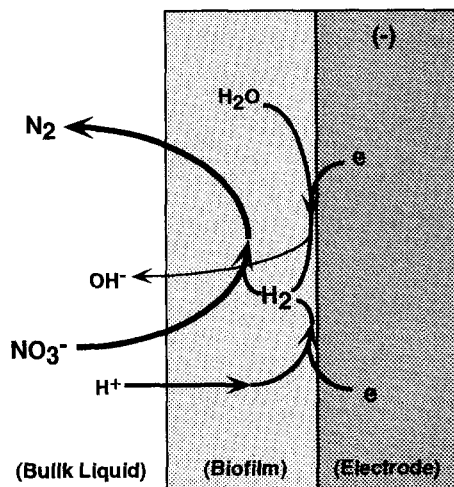


図-1 脱窒菌固定化（生物膜）電極の概略図

3. 計算結果及び考察

濃度分布 図-2は一例として、液境膜厚さ $L_c=50\mu\text{m}$ 、生物膜厚 $L_f=100\mu\text{m}$ とした場合の、種々の電流密度に対する定常状態の硝酸イオン濃度および H_2 濃度分布を比較したものである。ここで、(9)式の反応速度係数はKurtら²⁾の報告する値を用い、その他の値は既往文献^{3,4)}を参照した。なお、液本体中の硝酸濃度は 2mM 、 $\text{pH}=7.2$ 、支持電解質 (Cl^-) 濃度は 1mM である。

電流密度が $0.1\text{mmol-e/cm}^2\text{d}$ 以下の条件では膜内 H_2 濃度は非常に低く、電流値の増加につれ水素生成量が増加するため脱窒速度が上昇し、その結果膜内の硝酸濃度は減少した。電流密度がさらに大きくなると硝酸還元に必要な水素が供給され、脱窒速度は水素生成量に依存しなくなる。しかしながら、陰イオンである硝酸イオンは電場の影響を受け液側へ泳動するため、膜内濃度は電流値の増加につれ減少した。

生物膜電極の応答 図-3の実線は、生物膜の脱窒速度と電流密度との関係を、種々の生物膜厚に対して示したものである。ここで、液本体における硝酸濃度は 1mM 、水素濃度は 10^{-6}mM とした。図に示すように $10\mu\text{m}$ 以下の極めて薄い生物膜を除き、電流密度が低い場合には脱窒速度 (J_N) は電流密度と線形関係にあり、その関係は次式で表わされる。

$$J_N = J_{\text{NO}_3} + J_{\text{HNO}_3} = 0.2(I/AF) \quad \cdots (11)$$

上式は水素生成が脱窒処理の律速段階となっていることを示すものであるが、このような条件では電流値を変化させることによって脱窒速度を制御することも可能であると考えられる。図中の○は先の実験結果¹⁾を示したものである。実測値と計算値は良く一致し、またその条件は(11)式が成り立つ領域とほぼ一致した。

電流密度がほぼ $0.1 \sim \text{数mmol-e/cm}^2\text{d}$ の条件では、律速段階が水素生成から硝酸の移動過程へ移行するため、脱窒速度は電流値と無関係にほぼ一定値となった。なお、この値は硝酸イオンの拡散および消費速度を考慮した既往の生物膜モデル⁴⁾より求めた値（図中の点線）とほぼ一致する。さらに大きな電流条件では、電場強度の増加により J_N は減少する。生物膜電極の応答は図より3つの領域に大別されると考えられる。すなわち、電流密度が小さい条件では脱窒速度 (J_N) が電流値と比例する“線形領域”が存在し、次に電流値とは無関係にほぼ一定値をとる“プラトー領域”、最後に電流値の増加につれ脱窒速度が低下する“減少領域”である。

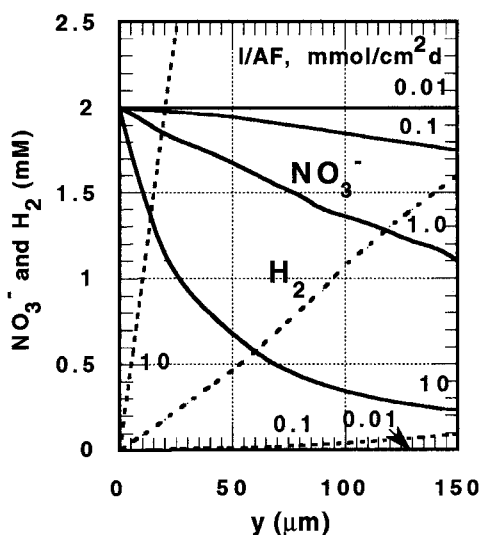


図-2 硝酸及び水素濃度分布

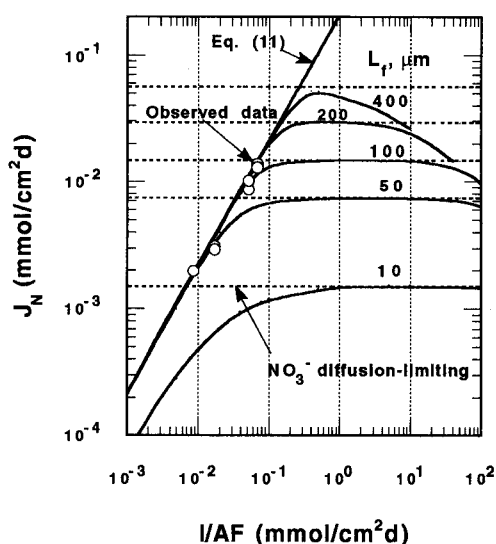


図-3 脱窒速度と泳動電流との関係

4. まとめ 種々の泳動電流に対する脱窒菌固定化電極の応答について、生物膜モデルを立て理論的検討を行った。その結果、電極の脱窒速度は泳動電流値によって異なる3つの領域（線形、プラトー及び減少領域）に大別されることが分かった。本研究の生物膜電極を地下水などの硝酸除去プロセスに適用する場合、線形領域が操作・制御面から望ましいと考えられる。

参考文献 1) Sakakibara Y. and M. Kuroda (1992), submitted for publication in *Biotechnol. and Bioeng.*; 2) Kurt M., Dunn I.J., and Bourne J.R. (1987), *Biotechnol. and Bioeng.* **29**, 493-501.; 3) Perry R.H. and Chilton C.H. (Eds) (1973) *Chemical Engineering Handbook*, McGraw-Hill, New York.; 4) Williamson K.J. and McCarty P.L. (1976) *Jour. WPCF* **48**(2), 281-296.