

## II-514

## 電気透析法による窒素除去に関する基礎研究

日本大学大学院 学生員 佐藤 克己  
 日本大学生産工学部 正 員 大木 宜章  
 都立工業高等専門学校 正 員 三森 照彦

## 1. 序文

近年、地球環境問題に社会の注目が集まり、なかでも「水」に対する世論の関心は高く、第7次下水道整備5箇年計画、公害防止計画では水質環境基準の達成・維持、閉鎖性水域の富栄養化問題そして水資源の有効利用のための下水処理水の再利用が謳われ、高度処理の方法・技術の確立が精力的に進められている。

こうしたなか、現在の下水処理場の水処理過程における窒素の挙動をみると流入する有機態窒素、アンモニア性窒素は活性汚泥法等の生物処理により窒素硝化が進み、亜硝酸・硝酸性窒素に変化し放流されており、これらの無機態窒素からいかに脱窒を図るかが課題である。また電気透析法は製塩、海水の淡水化など広くに利用され、水処理においても脱塩を目的とした処理に採用されている。本研究は、過去の研究より電解処理法においてSS、 $PO_4^{3-}$ の除去が実証されたため、除去が困難であった窒素をその後段処理として電気透析法によって処理を試みたものである。

## 2. 実験装置

図-1の如きバッチ装置で電極は不活性金属であるTi板とし、電極槽内には水道水を使用した。イオン交換膜には一般用（表-1）を用い、カソード側にカチオン膜、アノード側にアニオン膜を配した。試料水は標準活性汚泥法の処理水を前段処理として電解処理法によってSS、 $PO_4^{3-}$ を除去し、さらに $N-NH_4^+$ が低濃度であったため $NH_4^+$ の挙動を観察しやすくする目的で $NH_4Cl$ により $N-NH_4^+$ 濃度を概ね20ppmに調整し、以下の実験を行った。また荷電流値は膜面積当たりの電流密度で表す。

## 3. 実験結果・考察

## 3-1. 電流・膜間隔について

図-2に示す如く荷電流においては上昇とともに、また膜間隔は狭まるほど除去率は高くなり、膜間隔と除去率の関係は、各荷電流とも1次関数式で示せる。傾きは $1.5mA/cm^2$ 時が大であるが、これは対象水の汚濁（電解質）濃度等種々の因子が影響すると推測される。

また膜間隔とその抵抗値との関係については詳細は省略するが、各荷電流ともある膜間隔距離を超えると抵抗が増す変曲点が存在する。このため以後の実験の膜間隔は各荷電流ともに変曲点内である60mmとした。

## 3-2. 処理時間について

電気透析処理の際、荷電流を一定に保ったときの電圧と時間経過の関係については、初期時に高い電圧値を示すが時間とともに徐々に低下した後、一定に推移し、ある時間を経過したところから急激に電圧が上昇するのが観察される。その時間経過と除去率を図-3に示すが、これより各荷電流時とも電圧上昇時においてほぼ同様な除去率を得られ、その時間と電流値に相関関係があると推測される。なお継続して処理を行っ

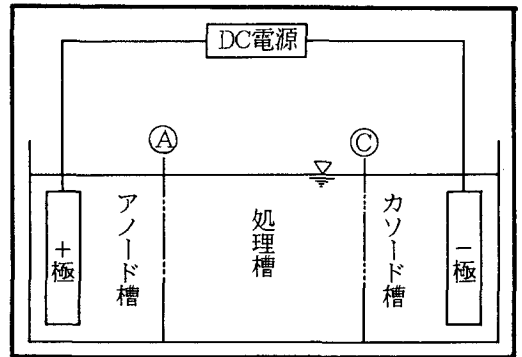
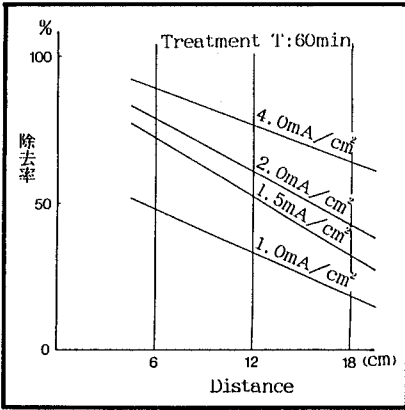


図-1 装置図

|                             | カチオン膜                         | アニオン膜                          |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 分類                          | 強酸性<br>陽イオン交換膜<br>( $Na^+$ 型) | 強塩基性<br>陰イオン交換膜<br>( $Cl^-$ 型) |
| 厚さ(mm)                      | 0.11~0.15                     | 0.11~0.15                      |
| 実効抵抗( $\Omega \cdot cm^2$ ) | 2.0~3.5                       | 2.0~3.5                        |
| 輪率                          | T- $Na^+$<br>T- $Cl^-$        | 0.91<<br>0.93<                 |

表-1 イオン交換膜の性質



3-2 膜間隔と除去率の関係

た場合さらなる除去の向上が認められた。

### 3-3. 窒素の挙動について

3-2における窒素の挙動をみると（表-2）， $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ ・ $\text{NO}_3^-$ ともに電極槽からの脱窒が観察される。この現象は処理時に水の分解が起こり、カソード槽は強塩基性にアノード槽は強酸性を呈する。このため、pHの平衡状態を維持するべくカソード槽ではアンモニアストリッピングが、アノード槽においては $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ が還元され $\text{N}_2$ が気化し、よって以下の反応が行われるものと推測される。

カソード槽： $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

アノード槽： $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

カソード槽で $\text{NO}_2^-$ ・ $\text{NO}_3^-$ がアノード槽で $\text{NH}_4^+$ が検出される現象はイオン交換膜の輸率に、また処理槽においてpHが酸性を呈するのはアニオン膜において $\text{H}^+$ の径が小なるための $\text{H}^+$ の拡散が原因である。なお収支が負になっているものは高電流が原因の有機物の分解が起こったと推測される。

### 4. まとめ

一般に脱塩を目的とした電気透析処理では限界電流以上での透析は電極槽内のpH変動を引き起こすため好ましくないとされている。しかし本法は限界電流以上の荷電流によって積極的に電極槽内を強酸性、強塩基性状態にすることにより、処理槽では窒素除去、電極槽での脱窒処理が行われる

最適処理時間、荷電流値については膜間距離、除去対象物質の濃度、イオン交換膜の種類等の物理的条件、さらに各槽間の濃度・電位・pH勾配等の電気化学条件が密接に関係しているため、これらの要因を解明する必要がある。なお処理槽内が強酸性を呈することから一般細菌・大腸菌に、さらに理論上、他の無機塩類・重金属類もイオン化されるため、処理槽からの除去が可能であり、よって高度処理法に有効といえる。

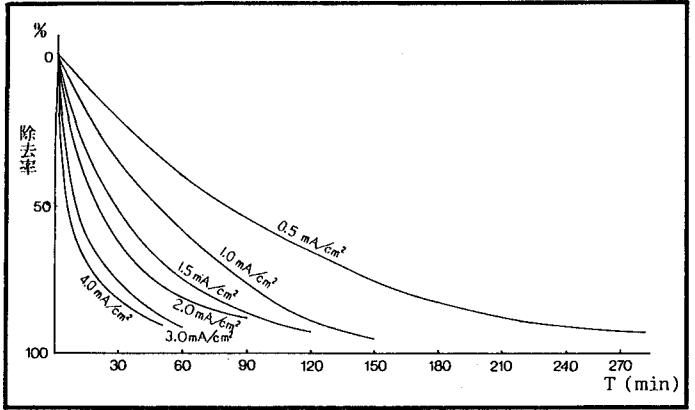


図-3 各荷電流における処理時間と除去率の関係

|           |             | 処 理 条 件                 |        |          | 無 機 態 窒 素 濃 度                         |                            |              | pH     | 除 去 率<br>% |
|-----------|-------------|-------------------------|--------|----------|---------------------------------------|----------------------------|--------------|--------|------------|
|           |             | I<br>mA/cm <sup>2</sup> | E<br>V | T<br>min | N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>ppm | N-NO <sub>x</sub> -<br>ppm | 無機態窒素<br>ppm |        |            |
| 試料水濃度 (W) |             |                         |        |          | 19.877                                | 9.477                      | 29.354       |        |            |
| I         | A           | 0.5                     | 17     | 280      | 1.185                                 | 3.338                      | 4.523        | 2.7    | 92.1       |
|           | N           |                         |        |          | 1.352                                 | 0.954                      | 2.306        | 3.6    |            |
|           | C           |                         |        |          | 17.108                                | 1.077                      | 18.185       | 10.6   |            |
|           | 収支(W-A-N-C) |                         |        |          |                                       | 0.232                      | 4.108        | 4.340  |            |
| II        | A           | 1.0                     | 38     | 150      | 0.262                                 | 4.554                      | 4.816        | 2.6    | 95.0       |
|           | N           |                         |        |          | 0.685                                 | 0.785                      | 1.470        | 3.4    |            |
|           | C           |                         |        |          | 15.415                                | 0.754                      | 16.169       | 10.9   |            |
|           | 収支(W-A-N-C) |                         |        |          |                                       | 3.515                      | 3.384        | 6.899  |            |
| III       | A           | 1.5                     | 61     | 118      | 1.785                                 | 9.415                      | 11.200       | 2.7    | 92.5       |
|           | N           |                         |        |          | 1.292                                 | 0.923                      | 2.215        | 3.5    |            |
|           | C           |                         |        |          | 15.938                                | 1.431                      | 17.369       | 10.8   |            |
|           | 収支(W-A-N-C) |                         |        |          |                                       | 0.862                      | -2.292       | -1.430 |            |
| IV        | A           | 2.0                     | 67     | 87       | 1.508                                 | 7.492                      | 9.000        | 2.6    | 87.2       |
|           | N           |                         |        |          | 1.169                                 | 2.585                      | 3.754        | 3.3    |            |
|           | C           |                         |        |          | 20.200                                | 1.569                      | 21.769       | 11.0   |            |
|           | 収支(W-A-N-C) |                         |        |          |                                       | -3.000                     | -2.169       | -5.169 |            |
| V         | A           | 3.0                     | 80     | 58       | 1.631                                 | 5.622                      | 7.293        | 2.6    | 90.9       |
|           | N           |                         |        |          | 1.508                                 | 1.154                      | 2.662        | 3.3    |            |
|           | C           |                         |        |          | 18.861                                | 1.754                      | 20.615       | 11.0   |            |
|           | 収支(W-A-N-C) |                         |        |          |                                       | -2.123                     | 0.947        | -1.216 |            |
| VI        | A           | 4.0                     | 102    | 50       | 1.677                                 | 3.800                      | 5.477        | 2.5    | 89.6       |
|           | N           |                         |        |          | 1.477                                 | 1.569                      | 3.046        | 3.4    |            |
|           | C           |                         |        |          | 17.477                                | 3.646                      | 21.123       | 11.0   |            |
|           | 収支(W-A-N-C) |                         |        |          |                                       | -0.754                     | 0.462        | -0.292 |            |

A：アノード槽，N：処理槽，C：カソード槽

表-2 窒素の各槽における挙動