

VII-282 電極を用いた原位置(*In-situ*)脱窒法に関する基礎的研究

群馬大学工学部 正会員 榊原豊、正会員 渡辺智秀、正会員 黒田正和
群馬大学大学院 学生員 田中恒夫、長野県庁 井原一馬

1. はじめに

地下水の硝酸イオン濃度は年々上昇傾向にあり、その浄化法について種々検討されている。電極を用いた原位置(*In-situ*)法は浅層地下水を対象として比較的につっくりと脱窒反応を進行させる方法で、貧栄養下でも長期間安定した処理能力を期待できることや、低密度の自然エネルギーを利用できる等の特徴を有している¹⁾。

本研究は、電極への通電によって模擬帯水層内の脱窒反応がどのように影響されるのかについて、硝酸イオンの移流・拡散及び泳動を考慮した数理モデルから検討した。なお、モデル内のパラメーターは、既往文献を参照するか、あるいは直接測定して求めた。

2. 電極を用いた原位置(*In-situ*)脱窒法

図-1は本研究の脱窒法を図示したものである。帯水層に不溶性金属電極を埋設し、直流を通電すると陰極及び陽極からそれぞれ H_2 , O_2 が生成され、一方、炭素材を埋設すると H_2 , CO_2 ²⁾ が生成されると考えられる。生成された H_2 は帯水層内を移動する過程で棲息微生物に利用され、硝酸イオンが脱窒除去される¹⁾。

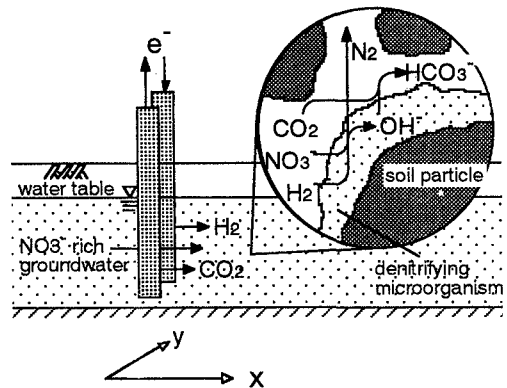


図-1 原位置脱窒法の略図

表-1 計算に用いたパラメーター

Parameter	Value	Reference
Physicochemical parameters		
Flow velocity u_x , cm/d	10.0	measured
Void fraction ϵ	0.48	measured
Soil bulk density ρ_b , g/cm ³	2.0	measured
Longitudinal dispersion coefficient D_{ux} , cm ² /d	2.3	Gelhar et al. (1985)
Horizontal dispersion coefficient D_{uy} , cm ² /d	0.8	and Unlu et al. (1992)
Molecular diffusion coefficient $D_{mNO_3^-}$, cm ² /d	1.6	Newman (1991)
Influent DO concentration CO_2 , mg/L	0.0	measured
Microbial parameters		
Denitrifying biomass X_b , cell/g-soil	0.5 $\times 10^6$	Gamble et al. (1977)
Maximum specific denitrification rate k_{den} , mol/gd	0.25	Myoga et al. (1994)
Half-velocity constant for H_2 , mM	0.001	Kurt et al. (1987)
Half-velocity constant for NO_3^- , mM	0.01	Kurt et al. (1987)
Critical DO concentration DO_c , mM	0.031	Yamaguchi (1978)

3. 2次元数理モデル

基礎式 均質な砂質帯水層を地下水が埋設電極と直交して(図-1のx方向に)流下している場合を考える。ここで、地下水は希薄溶液とし、また脱窒反応を除いて地下水成分と帯水層との相互作用は無視されると仮定する。さらに、脱窒反応は溶存酸素がある臨界濃度 DO_c 以下で進行し、その速度は Double Monod 型速度式で表されるとする。

帯水層内の溶質 i の移動フラックスは電場による泳動、拡散及び移流項より次式のように表される。

$$j_i = -\frac{Z_i F D_i C_i}{RT} \nabla \phi - (D_{m_i} + D_u) \nabla C_i + u_x C_i \quad (1)$$

ここで、 C_i は i の濃度、 Z_i は電荷、 D_{m_i} は分子拡散係数、 D_u は分散係数、 ϕ は電位、 u_x は流速である。

硝酸イオン濃度は物質収支から次式のように表される。なお、帯水層内の H_2 及び O_2 濃度は $Z=0$ とした同様な物質収支式で表される。

$$\frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial x} + D_{xx} \frac{\partial^2 C_{NO_3^-}}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 C_{NO_3^-}}{\partial y^2} + \frac{Z_i F D_{m_i} C_i}{RT} \left(\frac{\partial^2 C_{NO_3^-}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{NO_3^-}}{\partial y^2} \right) - \frac{\rho_b}{\epsilon} R_{den} \quad (2)$$

ここで、 R_{den} は脱窒速度で次式で表し、また ρ_b は帯水層密度、 ϵ は空隙率である。

$$R_{den} = \frac{k_{den} X_b C_{H_2} C_{NO_3^-}}{K_{m,H_2} + C_{H_2} + K_{m,NO_3^-} + C_{NO_3^-}} \quad \text{when } DO < DO_c \quad (3)$$

ここで、 k_{den} は最大比脱窒速度、 X_b は脱窒菌濃度である。

式(1),(2)中の電位 ϕ は(4)式の Laplace 式を矩形電極に対して(5)式のように近似した。

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (4), \quad i = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad 0 = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5)$$

ここに、 κ は地下水の電気電導率である。

境界条件及び初期条件 式(2)の境界条件として帯水層流入端濃度及び帯水層の y 方向両端のフラックス ($j_y=0$) を与えた。また、電極から発生する水素に対して、次式で表されるブルームを初期条件として与えた。

$$C_{H_2}(x, y) = \frac{i}{4F\ell_z\sqrt{\pi u_x D_{Hy} x}} \exp\left[\frac{-u_x}{4D_{Hy} x}(y-a)^2\right] \quad (6)$$

4. 計算結果及び実測値との比較

帯水層内の硝酸イオン濃度及び脱窒速度は式(2),(3),(5)式を数値積分することによって求めることができる。計算に用いたパラメーターは表1に示した。図-2は基礎式を差分近似し、先の実験帯水層¹⁾と同一条件 ($u=0.1\text{m/d}$ 、炭素電極、 $I=8\text{mA}$) に対して硝酸イオン濃度の経時変化を示したものである。

図(A)に示すように、通電初期($u_x t/x_L=0.03$ (x_L は実験帯水層長さ))は電極近傍で硝酸イオンが陽極側へ泳動するため、陽極内面の硝酸イオン濃度が上昇し、また電極間の硝酸イオン濃度が減少した。この濃度減少あるいは垂下部分は移流によって下流に移動し(図(B))、時間が十分経過すると、帯水層内の濃度分布は時間によらずほぼ定常となった(図(C))。この時点での帯水層内の脱窒速度は、水素消費速度及び帯水層へ流入する硝酸フラックスと流出フラックスとの差と量論的に一致した。また、硝酸イオンの平面分布は先の実験結果¹⁾の傾向と良く一致する。

異なる通電条件に対して、定常状態における脱窒速度を同様にと求めると、脱窒速度は電流値の増加につれ上昇するが、ある値以上になると電流値によらずほぼ一定値となる傾向がみられた。なお、不溶性金属電極を用いた場合の方が脱窒速度は電極間隔に影響された。

5. おわりに

電極を用いた原位置脱窒法における硝酸イオン濃度は系内の移流、拡散及び泳動に影響され、これらを考慮したモデル計算値は先の実験帯水層の傾向を再現できることが分かった。

参考文献

- 1) 榎原ら、環境工学研究論文集, 32, pp.407-415(1995).
- 2) Kinoshita, K. : Carbon, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- 3) Gelhar, L. W. et al., Electr. Power Res. Inst., Palo Alto, CA, EA-4190(1985)
- 4) Unlu, K. et al., Jour. Contaminant Hydrology, 11, pp.27-49(1992).
- 5) Newman, J. S., Electrochemical Systems, Prince Hall Englewood Cliffs, New Jersey, (1991).
- 6) Gamble, T.N. et al. Appl. Environ. Microbiol. 33(4), pp.926-939 (1977).
- 7) 明賀ら、水環境学会誌 17(10), pp.669-675 (1994).
- 8) Kurt et al., Biotechnol. and Bioeng. 29, pp.493-501(1987).
- 9) 山口、寺西、衛生工学研究論文集 23, pp.211-216 (1987).

[謝辞]

本研究は文部省科学研究費（基盤研究(C)(2)、08650639）の補助によって行われた。記して謝意を表します。

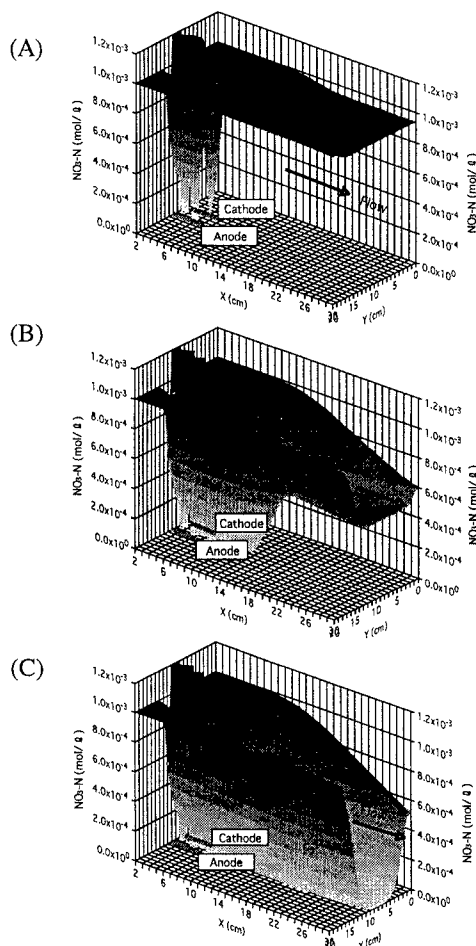


図-2 硝酸イオン濃度の経時変化に対する計算結果

(A) $u_x t/x_L=0.03$ (-), (B) $u_x t/x_L=0.25$ (-), (C) $u_x t/x_L>1.2$ (-).