

電極を用いた新しい原位置脱窒法の浄化性能に関する 実験的並びに理論的研究

日下 潤¹・榊原 豊²

¹群馬大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

²正会員 工博 群馬大学助教授 工学部建設工学科 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

電極を用いた新しい原位置脱窒法の地下水浄化性能について、実験室規模の砂質帯水層を用い、実験的ならびに理論的検討を行った。その結果、本法の脱窒性能は電極の配置と材質に大きく影響されるが、地下水流れ方向に対して電極を直交して配置する直交配置が電極を並行して配置する並行配置より電場の影響を受け難く優れていることがわかった。また、電極を直交配置する場合の浄化性能を表す二次元数値モデルを構築し、種々の通電条件下の実測値と比較することによってモデルの妥当性を検証した。

Key Words : groundwater, nitrate pollution, denitrification, in-situ remediation, hydrogen

1. はじめに

硝酸性窒素による地下水汚染は、窒素肥料の施肥¹⁾²⁾や畜産廃棄物の土壌還元¹⁾³⁾、生活排水や畜産排水の地下浸透、土地利用や植生変化⁴⁾などの種々の要因により、年々拡大する傾向にある。特に、浅層地下水や一部湧水の硝酸汚染は顕著で、地下水への依存率が高い欧米では深刻な問題として捉えられている¹⁾³⁾。我が国においても、近年、自家用の浅井戸や上水道取水井において、飲料水質基準を上回る硝酸汚染が報告され、また、1999年には硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素に対して10mg-N/l以下の環境基準が制定された。

硝酸汚染地下水の浄化技術として、種々の物理化学的方法⁵⁾⁶⁾および生物学的方法⁷⁾¹⁰⁾が研究されている。生物学的方法の一つである原位置脱窒法は、汚染サイトをそのまま反応場として利用することから、建設費、設備費が低廉であること、外気温の影響を受けにくい等の特徴を有し¹¹⁾、ヨーロッパを中心に一部実用化されている。Table 1は、これまでに提案されている原位置脱窒法とその性能について比較したものである。これまでの多くは、脱窒反応の電子供与体としてアルコール等が汚染帯水層内に注入されるが、この有機物自体による二次汚染の問題や、微

生物の増殖と発生した窒素ガスによる土壌閉塞の問題が起こる場合がある¹¹⁾¹²⁾。

著者ら¹⁴⁾は、このような問題点を改善した新しい脱窒法として、電極を湧水箇所あるいは浅層地下帯水層内に埋設し、電解水素を供給する方法を提案した。本電極法は、他栄養微生物を利用する従来法とは異なり、 H_2 利用性の自栄養菌を利用するため、低い増殖収率によって栄養塩の添加を必ずしも必要とせず、また土壌閉塞が起こり難い等の特徴を有している¹⁴⁾。なお、先の研究¹⁴⁾では、炭素電極及び金属電極を地下水流れ方向に直交して配置(直交配置)し、主として電極材料と脱窒性能との関係について検討した。その結果、炭素電極を用いた場合には良好な脱窒反応が進行するが、金属電極を用いると脱窒性能が大きく低下する結果となった。これは、金属電極を用いた場合、陽極から発生する酸素によって脱窒反応が阻害されたことによると考えられる¹⁴⁾が、ここで一步進めて、例えば電極間隔を増加させたり、あるいは電極配置を地下水流れ方向と並行させて溶存酸素の影響を抑制することができれば、効率的な脱窒処理が可能になると考えられる。

本研究は、電極を用いた原位置脱窒法における合理的な電極配置とその脱窒性能を明らかにすることを目的とし、まず、実験室規模の砂質帯水層を用いて、電極間の通電

Table 1 In-situ denitrification processes using well

Process	Electron donor and nutrient	Denitrification performance, problems
One well*	Saccharose/Phosphate	R.E.=50%, Suspended solid ¹¹⁾
Two wells**	Methanol	R.E.=30-50%, Clogging of aquifer, NO ₂ ⁻ accumulation ¹⁵⁾
//	Ethanol	R.E.=97.4%(14→<1mg-N/L) ¹⁶⁾
//	Ethanol	R.E.=17-40%(23→14mg-N/L), Clogging ¹²⁾
//	Ethanol/Nutrients	R.E.=0-80%, Clogging, Suspended solid ¹³⁾
//	Saccharose/Phosphate	R.E.=10%, Clogging of inject well ¹¹⁾
//	Treated wastewater/Methanol	- ¹⁷⁾
//	H ₂ /CO ₂ /Phosphate	R.E.=88%(20→2mg-N/L) ¹⁷⁾
Multi-wells	Methanol	R.E.=25%(22→5mg-N/L) ¹⁸⁾

- *: Injection of substrate and withdrawal of treated water were made through one well
- **: Two-wells process consisted of injection well and withdrawal well.
- ***: Multi-well process consisted of the injection, oxidation and withdrawal wells.
- †: R.E.=Removal Efficiency

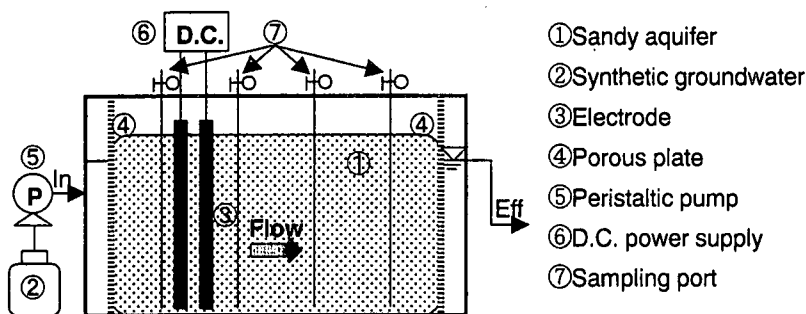


Fig. 1 Experimental apparatus.

方向が地下水流れ方向に対して直交する場合(直交配置)と並行する場合(並行配置)の脱窒性能を比較した。その結果、電場の影響を受け難い直交配置が並行配置に比べて優れていると考えられたため、続いて、直交配置した場合の脱窒性能を表す数値モデルを構築し、モデルの検証を行った。

なお、本論文は先に発表した電極直交配置に対する研究結果^{14), 19)}と新たに行った研究結果を取り纏め、合理的な電極配置と脱窒性能について実験的並びに理論的検討を行ったものである。

2. 実験装置及び方法

(1) 実験装置

Fig. 1 に実験装置の略図を示した。装置本体は、矩形の密閉型容器内に標準砂を約 15 l 充填し、水を深さ約 30cm まで満たした砂質帯水層である。帯水層の前後には、層内の水の流れを均一化させるために整流板を設置し、

また供試地下水の流入端から流下方向にサンプリング管をそれぞれ 6, 16, 26, 36cm の位置に 4 箇所設けた。また、帯水層の目詰まりの有無を確認するために、流入端と流出端の水位を外部から観察できるようにした。

供試地下水は、大学の水道水(井戸水)に硝酸ナトリウム及び亜硫酸ナトリウムをそれぞれ 1mM, 2mM 添加したものをを用いた。原水中には 5mg-N/l 前後の硝酸性窒素が含まれる場合があったため、供試水の窒素濃度は約 15~24mg-N/l の範囲で変動した。また、供試地下水にはリン等の栄養塩類は添加しなかったが、原水中には約 20 μg-P/l の全リンが含まれていた¹⁴⁾。

(2) 電極材料及び電極配置

実験は電極材料及び電極配置の異なる 4 ケースについて行い、その概略を Fig.2 に示した。電極は棒状あるいは矩形の炭素とステンレス、メッシュ状のステンレス及びチタンを用い、それぞれ図に示すように帯水層内に埋設した。ここで、陰極、陽極それぞれに炭素電極を用い、地下水の流れ方向に対して直交方向に配置(PP 配置)した実験系¹⁴⁾

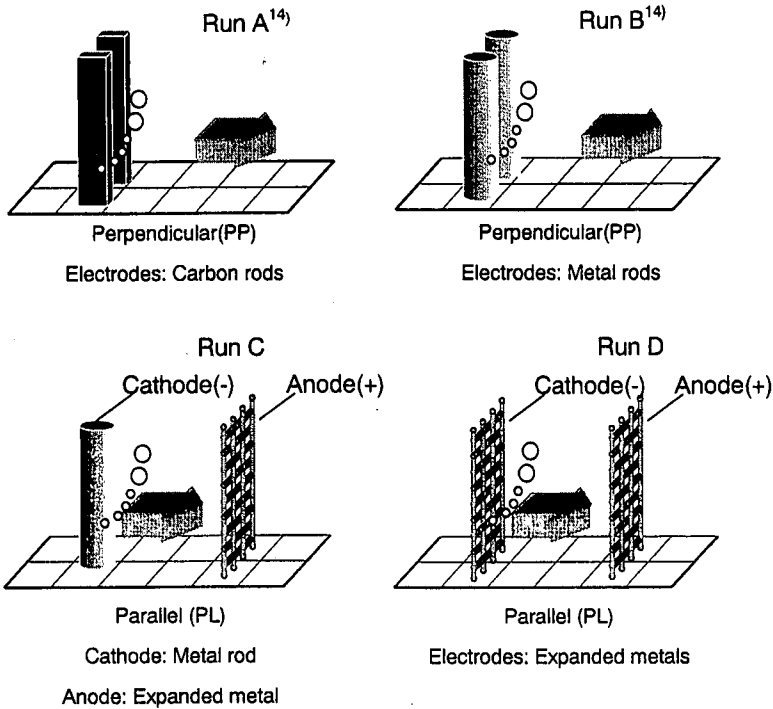


Fig.2 Configuration of electrodes embedded in sandy aquifer.

を Run A, 棒状ステンレス電極を用いた実験系を Run B とした。また、陰極に棒状ステンレス電極、陽極にメッシュ状白金コーティングチタン電極を用い、地下水の流れと並行方向に配置(PL 配置)した実験系を Run C, 陰極にメッシュ状ステンレス電極、陽極にメッシュ状白金コーティングチタン電極を用いた実験系を Run D とした。

ここで、本研究の Run C, D では酸素の影響を極力小さくするために、陰極を地下水流の上流側に、陽極を下流側に埋設した。なお、直交(PP)配置においては、陰陽両極を帯水層流入端から 11cm の位置に埋設し、電極間隔を 4cm とした。並行(PL)配置では、陰極を帯水層流入端から 11cm, 陽極を 31cm の位置に配置した。ここで、脱窒反応が主として進行する反応ゾーンは陰極の下流部分であり、Run A の直交配置では(通電条件によっても異なるが)電極から流下方向に 5~10cm 程度¹⁴⁾の範囲にあった。並行配置の Runs C, D では溶存酸素の影響を考慮し、陽極を陰極から 20cm 下流に設置した。すなわち、直交配置と並行配置の実験系は脱窒反応ゾーンが概ね等しくなるように設定した。

(3) 実験方法

Run C, D の実験では、先ず脱窒活性を確認後、*Alcaligenes eutrophus* (ATCC 17697) 及び *Paracoccus denitrificans* (IFO 13301) を帯水層内に接種した。続いて、供試地下水を約 1 ヶ月間流量 2//day で通水し、以降の実験を開始した。なお、Run A, B は先に報告した実験系¹⁴⁾で、下水二次処理水を約 2 週間連続供給したものである。

供試地下水は、ペリスタルチックポンプを用いて流速 0.1m/day(流量 2//day, HRT=4.2day) で一定とし、連続的に供給した。埋設した電極への通電量は 0~32mA の範囲でステップ状に変化させ、流下方向に設置したサンプリング管より、帯水層内の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度、pH, ORP 等を測定した。実験条件の詳細は、Table 2 に示した。

なお、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の測定は、イオンクロマトグラフィー(IC7000, 横川アナリティカルシステムズ製)を用いて行なった。また、帯水層内の電位分布は、陰極電位をゼロとしてマルチメーター(Model 7532, 横川電機)を用いて測定した。

Table 2 Denitrification performance.

Run No.	Current		Voltage ΔE (V)	Flow rate Q (L/day)	Influent NO ₃ ⁻ (mg-N/L)	Av. Effluent NO ₃ ⁻ (mg-N/L)	η ¹ (%)	Power consumption (kWh/g-N)
	I (mA)	I* (-)						
A-1	4	0.5	2.3			13	11	0.19
A-2	8	1	3.2			7.1	48	0.06
A-3	16	2	4.2			2.9	39	0.1
A-4	32	4	6.4	1.4	14	2.5	20	0.31
A-5	16	2	4.2			1.4	44	0.09
A-6	8	1	3.2			2.3	82	0.04
A-7	0	0	0			12	-	-
A-8	8	1	3.2			6.2	54	0.06
B-1	0	0	0			15	-	-
B-2	8	1	3.2			12	14	0.22
B-3	16	2	4.2	1.4	14	16	-	-
B-4	8	1	3.2			12	14	0.22
B-5	16	2	4.2			15	-	-
B-6	32	4	6.4			16	-	-
C-1	0	0	0			24	-	-
C-2	7	0.5	5.6			24	0	1.57
C-3	14	1	9.5	2.0	24	20	16	0.41
C-4	28	2	18			20	7	1.63
C-5	7	0.5	5.6			21	20	0.18
D-1	0	0	0			23	-	-
D-2	7	0.5	5.6			22	6	0.39
D-3	14	1	9.5	2.0	24	21	10	0.53
D-4	28	2	18			22	3	3.02
D-5	7	0.5	5.6			23	4	0.47

*1: Current-Denitrification efficiency defined by Eq.(4).

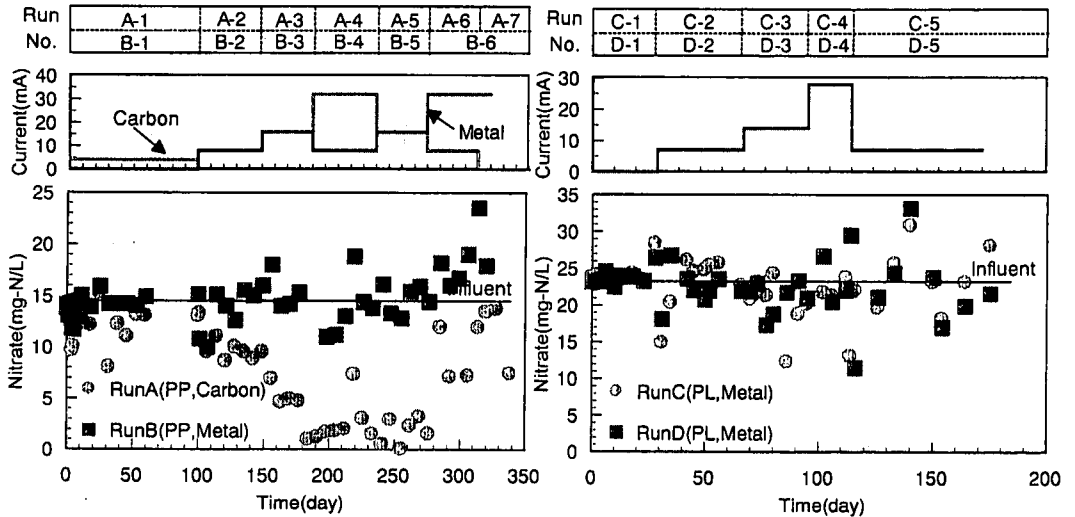


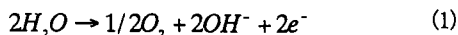
Fig. 3 Comparisons of the effluent nitrate concentrations in perpendicular(PP) and parallel(PL) configurations.

3. 実験結果及び考察

(1) 窒素除去

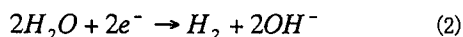
Fig. 3は、電極を直交(PP)配置及び並行(PL)配置した場合について、帯水層出口における硝酸性窒素濃度の経日変化を比較したものである。炭素電極を直交(PP)配置し

た RunA¹⁴⁾では、電極への通電によって流出硝酸性窒素濃度の減少が見られた。また、この減少量は通電量の増加に伴って大きくなったが、金属電極を直交(PP)配置した RunB¹⁴⁾では、流出濃度が若干減少する場合も見られたが、全体的にはほとんど減少しなかった。これは、Run Bの実験条件では陽極から発生する酸素によって、脱窒反応が阻害されたことによると考えられる¹⁴⁾。

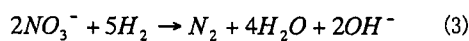


金属電極を並行(PL)配置した場合(Run C, Run D)では、電流値によらず流出濃度の減少量は非常に小さかった。水素が供給されている陰極下流の ORP (Ag|AgCl|KCl(3.3M)electrode)は-100~-300mV の範囲にあり、Run A と概ね等しかった。すなわち、本研究の並行配置では(下流の)陽極から生成される酸素の影響は極めて小さく、また脱窒反応に必要な嫌気ゾーンをつくることのできるが、それ以外の何らかの影響によって脱窒反応が阻害されたと考えられる。なお、実験期間を通じて、亜硝酸の蓄積はほとんどみられず、また微生物増殖による帯水層の閉塞は生じなかった。

さて、帯水層内に電極を埋設して直流電流を通電すると、水の電気分解によって陰極には式(2)のように水素が生成される。



水素は脱窒反応の水素供与体として利用され、硝酸イオンは式(3)のように還元、除去されると考えられる⁹⁾。



帯水層への硝酸性窒素流入速度と帯水層からの硝酸性窒素流出速度の差及び式(2)、(3)より得られる理論脱窒速度の比から、異なる通電条件下における電流-脱窒効率を式(4)より求めると、Table 2に示す結果となった。なお、Table 2 中の I^* は、流入硝酸性窒素を式(2)、(3)に従って還元除去するのに必要な無次元化電流値で、式(4)を変形した式(5)より求めた値である。すなわち、 $I^*=1$ の条件では帯水層内に流入する全硝酸イオンが式(3)に従って還元される状態を示し、 $I^*<1$ では水素量が不足している状態を、また $I^*>1$ では過剰に供給されている状態を示す。

$$\eta = \frac{Q(C_{in} - C_{eff})}{8.64 \times 10^4 \cdot I / 5F} \times 100(\%) \quad (4)$$

$$I^* = \frac{8.64 \times 10^4 I}{5FQ C_{in}} \quad (-) \quad (5)$$

ここで、 Q は地下水流量(l/d)、 C_{in} 及び C_{out} は流入、流出硝酸イオン濃度(mM)、 I は電流値(mA)、 F はファラデー定数である。また、式(4)中の 8.64×10^4 (s/d)は、秒から日への換

算係数である。

炭素電極を直交(PP)配置した場合(Run A)では、電流効率は $\eta=11\sim 82\%$ の範囲にあったが、金属電極を直交(PP)配置した場合(Run B)ではほぼゼロであった。一方、金属電極を並行(PL)配置した場合は、電流-脱窒効率は約 $0\sim 20\%$ の範囲にあり、本実験条件下(Run C, D)では脱窒反応はほとんど進行していないと言える。

(2) 電場の影響と pH 分布

Fig. 4 は、Run A の炭素電極を直交(PP)配置した場合及び Run D のステンレス電極を並行(PL)配置した場合の帯水層内の電位分布を比較した図である。ここで、電位は陰極を基準(電圧を 0V)とし、帯水層内に挿入したステンレス針金との電位差を測定して求めた。

直交(PP)配置及び並行(PL)配置共に、電極間方向に大きな電位勾配が形成された。図の通電条件(20mA)では、直交(PP)配置で最大 1.5V/cm、並行(PL)配置では 3V/cm の電位勾配が形成された。先の研究¹⁴⁾では、陰極下流部で脱窒反応が主として進行することが示されているが、図より、直交(PP)配置した場合の陰極下流側の電位は平坦で、電場の影響を受け難くなっていることが分かる。一方、並行配置では陰極下流部に大きな電位勾配が形成されている。

Fig. 5 は、帯水層内の硝酸イオン濃度の平面分布及び流下方向の pH 分布を、直交(PP)配置と並行(PL)配置と比較したものである。電極を直交(PP)配置した場合(左の図)、pH は電極付近で一旦アルカリ側に上昇し、その後流下方向に対して中性付近まで低下した。また、硝酸性窒素濃度は陽極近傍で高濃度域が形成されたものの、陰極下流部から流下方向に低濃度域が形成された。陽極付近の高濃度域は硝酸イオンの泳動によって形成され、低濃度域は脱窒反応の進行によって形成されたと考えられる¹⁹⁾。また、pH は脱窒反応の進行により一旦上昇したが、陽極において生成される CO_2 により中和されたと考えられる。

一方、電極を並行(PL)配置した場合(Fig. 5 の右の図)、pH は陰極部でアルカリ側に、陽極部で酸性側に大きくシフトした。Fig. 4 に示した電位勾配によって、陰極側には支持電解質の陽イオンが、陽極側には陰イオンが泳動して濃度分極が形成され、その結果、Fig. 5 のような pH 分布が形成されたと考えられる。脱窒菌の至適 pH は $7\sim 8$ ²⁰⁾ で、また最大 11 まで脱窒反応が進行することが報告²¹⁾されて

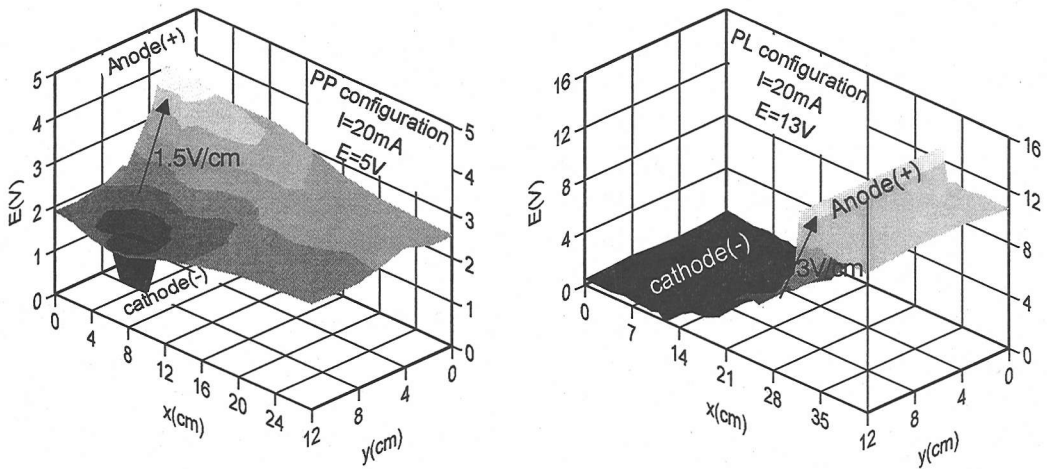


Fig. 4 Distributions of electric potential in aquifer (Left: PP configuration, Right: PL configuration).

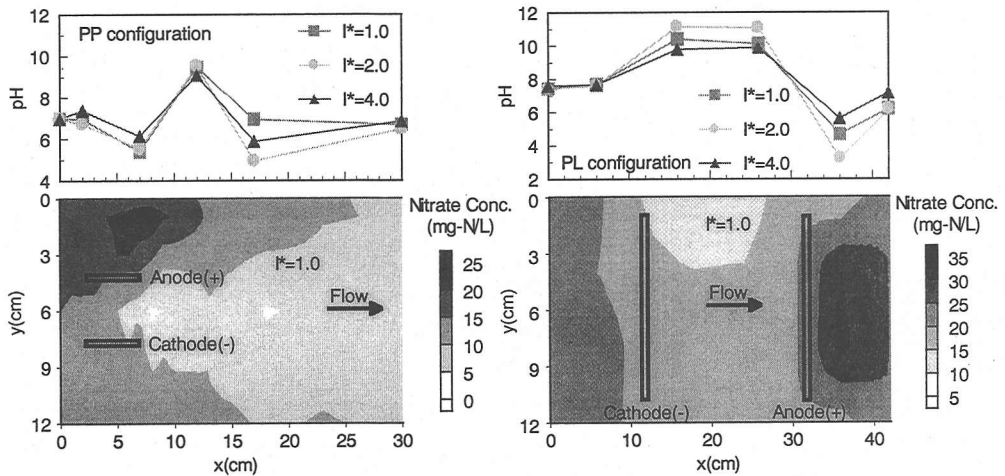


Fig. 5 Planar distributions of nitrate and pH in aquifer.

いるが、このような分極現象に起因する pH 変化は脱窒反応に大きく影響すると考えられる。すなわち、Fig.2 に示した Run C, Run D の並行(PL)配置では電場の影響を直接受けやすく、pH 分布を抑制するような対策が別に必要である。一方、直交(PP)配置では電場の影響を受け難く、簡便でかつ安定した脱窒処理を行なうための電極配置として優れていると考えられる。

4. 直交配置の数値モデル

前章の結果より、電極の直交配置は電場による pH 上昇

等の影響を受け難く、効率的で安定した処理を行う上で並行配置より優れていると考えられる。本章では、炭素電極あるいは不溶性金属電極を直交配置する場合に対して、帯水層内における硝酸イオンと水素あるいはこれらと酸素の移動速度と脱窒反応速度を考慮した二次元数値モデルを構築し、電極通電量と脱窒性能との関係について検討する。

(1) 二次元数値モデル

a) 基礎式

電極が地下水流と直交して埋設されている反応場を考える。ここで、地下水の流れ方向を x 、横断方向を y とし、

電極埋設位置を $x=0$, $y=\pm b$ とする。二次元数値モデルを構築するにあたり、次のような仮定を置く。まず、帯水層は均質で、 x 方向の地下水流速は一定とする。また、地下水は十分に希薄であるとして活量係数=1とみなし、さらに、帯水層深さ方向の濃度分布及び電位分布は無視されるとする。また、帯水層粒子とイオンの相互作用はなく、さらに脱窒反応速度は Double Monod 式で表されるとする。

帯水層内のイオン i の移動フラックスは、泳動、拡散、分散及び移流による移動を考慮すると、次式のように表される。ただし、横断方向(y 方向)の移流項は無視している。

$$j_i = -\frac{Z_i F D_i C_i}{RT} \nabla \phi - (D_{m_i} + D_u) \nabla C_i + u_x C_i \quad (6)$$

ここで、 C_i はイオン 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、 R は気体定数、 T は絶対温度、 u_x は地下水流速である。なお、 H_2 , O_2 分子の泳動項はゼロで、 $Z_i=0$ とする。

硝酸イオン、水素、酸素に対する物質収支式は、それぞれ以下になる。ただし、式(6)と同様に横断方向の移流項は無視している。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial t} = & -u_x \frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial x} + D_{ux} \frac{\partial^2 C_{NO_3^-}}{\partial x^2} + D_{uy} \frac{\partial^2 C_{NO_3^-}}{\partial y^2} \\ & + \frac{Z_i F D_{m_{NO_3^-}}}{RT} \left(\frac{\partial^2 C_{NO_3^-} \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{NO_3^-} \phi}{\partial y^2} \right) - \frac{\rho_b}{\varepsilon} R_{den} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} = & -u_x \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} + D_{ux} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial x^2} + D_{uy} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial y^2} \\ & - Y_{H_2} \frac{\rho_b}{\varepsilon} R_{den} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} + D_{ux} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + D_{uy} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial y^2} \quad (9)$$

ここで、 ε は帯水層の空隙率、 ρ_b は帯水層構成粒子

の高密度、 Y_{H_2} は水素利用率(=2.5mol/mol)である。 R_{den} は水素利用の脱窒速度である。

脱窒速度は溶存酸素が限界濃度(DO_c)以下では、以下のように Double Monod 式で表され、一方、 DO_c 以上ではゼロとした²²⁾。

$DO < DO_c$ の時

$$R_{den} = \frac{k_{den} X_b C_{H_2}}{K_{m,H_2} + C_{H_2}} \cdot \frac{C_{NO_3^-}}{K_{m,NO_3^-} + C_{NO_3^-}} \quad (10)$$

$DO > DO_c$ の時

$$R_{den} = 0$$

ここで、 k_{den} は最大比脱窒速度、 K_{m,NO_3^-} と K_{m,H_2} は、それぞれ硝酸イオンと水素に対する飽和定数である。

濃度勾配が小さく、電気伝導度 κ が一定値と見なされる場合、式(6)、(7)中の電位勾配は式(11)の Laplace 式で表される。電流値が小さい条件では、電極間方向の電位勾配が顕著であったことから、式(11)を式(12)で近似する。

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (11)$$

$$i = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad 0 = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (12)$$

ここで、 $\kappa = F^2 \sum \frac{Z_i^2 F D_{m_i} C_i}{RT}$ である。

b) 初期条件と境界条件

帯水層の硝酸イオン、水素、酸素濃度分布は、基礎式(7)~(9)を解くことによって計算されるが、水素および酸素の初期濃度分布として、次式のブルーム式を与える。

$$C_i(x, y) = \frac{i_i}{m F l_x \sqrt{\pi u_x D_{uy} x}} \exp \left[\frac{-u_x}{4 D_{uy} x} (y - b)^2 \right] \quad (13)$$

Table 3 Parameter values used in this study.

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) and Unlu
Horizontal dispersion coefficient: D_{uy} , cm ² /d	0.8	wt al.(1992)
Molecular diffusion coefficient: D_{mNO_3} , cm ² /d	1.6	Newman(1991)
Influent DO concentration: C_{O_2i} , mg/L	0.0	measured
Microbial parameters		
Denitrifying biomass: X_b , cell/g-soil	0.5E ⁶	Gamble et al.(1977)
Maximum specific denitrification rate: k_{den} , mol/gd	0.25	明賀ら (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	山口ら (1978)

ここで、 l_e は電極の埋設長さ、 $y=b$ は陰極あるいは陽極の位置、 m は量論係数で水素と酸素に対してそれぞれ $m=4$ 、 $m=8$ を与える。

一組の電極が受け持つ帯水層の横断面の端 ($y=-L_w$ 、 L_w) はフラックスがゼロで、また帯水層流入端の硝酸イオン濃度は流入濃度と等しく、さらに流入水素濃度はゼロとして、以下の境界条件を与える。

$$y=-L_w, y=L_w \text{ では } J_y=0$$

$$x=0 \text{ では } C_{NO_3^-} = C_{NO_3^-f}, C_{H_2} = 0 \quad (14)$$

(2) モデル内のパラメータ

本研究で用いるパラメータを、Table 3 にまとめて示した。これらのパラメータのうち、地下水流速 u 、空隙率 ϵ 、帯水層嵩密度 ρ_b は実験帯水層の値を直接測定して求めた。 x 、 y 方向の分散係数 D_{ux} 、 D_{uy} は Gelhar ら²³⁾ 及び Unlu²⁰⁾ の研究結果を参照した。また、分子拡散係数は Newman²⁵⁾ の報告する値を用いた。帯水層内の微生物密度 X は Gamble ら²⁶⁾ の報告する値を用い、Monod 型速度係数は Kurt ら⁷⁾ 及び明賀ら²⁷⁾ が *Alcaligenes eutrophus* と *Pseudomonas pseudoflava* に対して報告する値を使用した。微生物の細胞密度 (10^{12} g-cell/cell) 及び臨界濃度 DO_c は、それぞれ Chen ら²⁸⁾ と山口と寺西²²⁾ の研究結果を参照した。

(3) 数値計算結果及び考察

a) 非定常状態

Fig. 6 は、異なる無次元化時間 ($u_x t/x_L$) における帯水層内の硝酸イオン濃度分布を前進差分法を用いて数値計算した結果である。ここで、 x_L は帯水層長さ、また図は $I=8\text{mA}$ ($I^*=1.0$) の結果で、通電初期には硝酸イオンが 1mM で帯水層全域に分布していると、さらに電極は炭素電極を用いた場合を想定し、帯水層内の DO は限界濃度 (DO_c) より低く維持されているとした。

図に示すように、通電初期 ($u_x t/x_L=0.03$) の条件では陰極付近に硝酸イオン濃度が低いゾーンが形成され、同時に、陽極付近には高濃度ゾーンが形成された。時間が経過すると、陰極下流側の水素ブルームに沿って硝酸イオン濃度が減少し、また電極近傍に形成された低濃度ゾーンは下流側に向かって移動した。計算時間が $u_x t/x_L > 1.2$ の時、すなわち帯水層に流入した地下水が帯水層から全て流出した後では、帯水層内の全脱窒速度は帯水層への硝酸イオン流入速度と帯水層からの硝酸イオン流出速度の差とほぼ等しくなった。このような状態では、式(6)～(8)の左辺は右辺より充分に小さく(数パーセント以下)になり、定常状態とみなすことができた。Fig. 6 の濃度分布は、Fig. 5 に示した実測値の傾向とよく一致している。

同様な計算を、陽極に不溶性の金属電極を用いた場合について、陽極から溶存酸素が生成されるとして計算を行うと、通電初期には Fig. 6 と同様に電極近傍に低濃度ゾーンと高濃度ゾーンが形成されたが、硝酸イオンの低濃度ゾーンは時間の経過につれて減衰していった。また、帯水層内の全脱窒速度は、炭素電極の場合に比べてかなり小さい値であった。

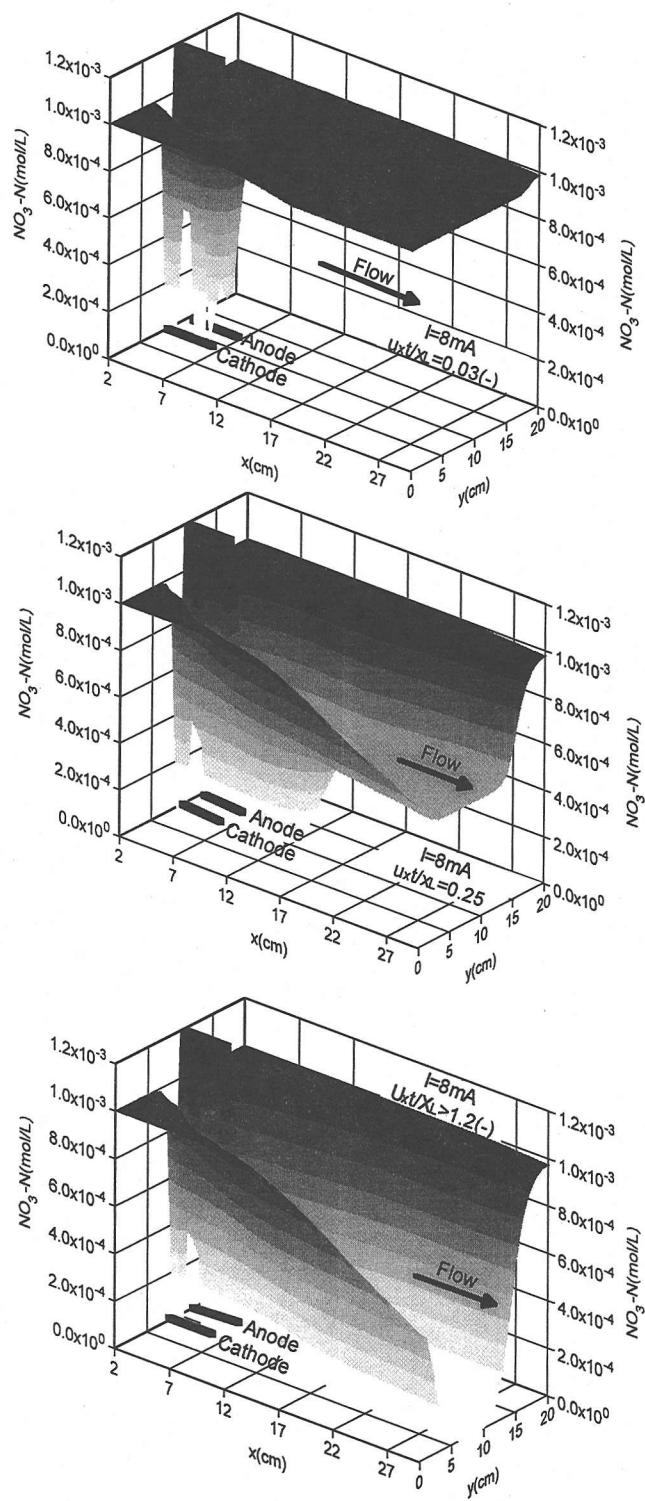


Fig. 6 Time course change in nitrate concentration at different times.

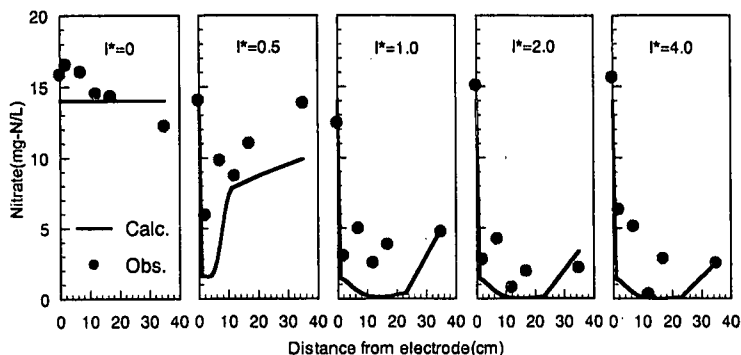


Fig. 7 Steady-state concentration profiles of nitrate in carbon electrode system.

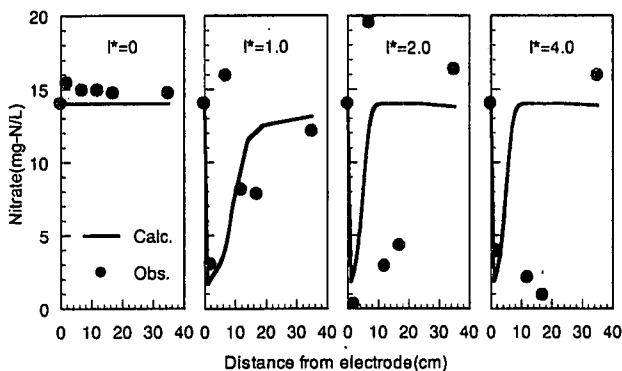


Fig. 8 Steady-state concentration profiles of nitrate in metal electrode system.

Table 4 Denitrification performance.

Electrode	Current I (mA)	I^* (-)	ΔE (V)	Average Effluent NO_3^- (mg-N/L)	Denitrification efficiency η (%)	Power consumption (kWh/g-N)
Carbon	0	0	-	12 [14]	- [-]	-
	4	0.5	2.3	13 [9.9]	11 [57]	0.19
	8	1.0	3.2	4.7 [4.9]	66 [64]	0.05
	16	2.0	4.2	2.2 [3.4]	42 [37]	0.10
	32	4.0	6.4	2.5 [2.5]	21 [20]	0.31
Metal	0	0	-	15 [14]	- [-]	-
	8	1.0	3.2	12 [13]	14 [7]	0.22
	16	2.0	4.2	15 [14]	- [2]	-
	32	4.0	6.4	16 [14]	- [0]	-

[]: Calculation.

b) 定常状態

Fig. 7 は、炭素電極を用いた場合の定常状態における硝酸イオン濃度分布を求め、流下方向の実測値と比較した結果である。また、式(4)から電流-脱窒効率 η を求め、Table 4 に示した。硝酸イオン濃度の計算値は、電極近傍で急激に減少し、その後流下方向に向って徐々に上昇す

る傾向が見られた。これは、陰極下流部に形成される低濃度ゾーンへ外側から硝酸イオンが拡散移動してくるためである。帯水層内の硝酸イオン濃度は通電量の増加につれ減少し、実測値と計算値の傾向は良好に一致した。なお、量論値以上 ($I^* > 1$) の通電条件では、実測値および計算値共に硝酸イオン濃度分布にあまり変化が見られなかった。

Fig. 8 は、不溶性金属電極を用いた場合(陽極から酸素

が生成されると仮定)に対する結果である。酸素生成によって帯水層内の脱窒反応が阻害され、脱窒効率の計算値は Table 4 に示すように 10%以下となった。硝酸イオンは電極直下で泳動効果により減少するが、地下水が流下するにつれ拡散、混合により濃度が上昇し、流入濃度とほぼ等しくなった。Fig. 8も Fig. 7と同様に計算値と実測値の傾向はよく一致しており、式(7)～(12)の数理解モデルを用いることにより、帯水層内の脱窒速度を概ね良好に計算することができると考えられる。

なお、Table 3 のパラメータに対して感度解析を行うと、帯水層内の脱窒速度は分散係数や流速等の他に電極間隔及び菌体密度 X_b (あるいは k_{den}) に大きく影響される結果となった。特に、不溶性電極を用いる場合、例えば電極間隔を 2 倍(8cm 以上)に増加させると陽極から発生する酸素の影響範囲が減少し、脱窒効率 η は約 10~40% 上昇した。また、 X_b が約 10^5 cell/g-soil 以上では脱窒速度はほぼ一定であったが、これ以下の低微生物濃度になると脱窒速度は X_b 及び k_{den} に大きく影響された。すなわち、より高精度の計算を行うためには、微生物密度がきわめて小さい条件あるいは貧栄養条件下におけるポプレーションダイナミクスの検討が今後必要であると思われる。

5. おわりに

電極を用いた新しい原位置浄化法の地下水脱窒性能について、実験室規模の砂質帯水層を用いて実験的ならびに理論的検討を行った。

その結果、本原位置法の脱窒性能は、電極配置に大きく影響されることが分かった。すなわち、電極間の通電方向と地下水流れ方向が直交する直交配置は電場の影響を受け難く、陰極を上流側にして地下水流れ方向に並行して電極を配置する並行配置より優れていることが分かった。並行配置では、電場によって支持電解質の陽イオン及び陰イオンがそれぞれ陰極側と陽極側に引き寄せられ、その結果、陰極下流部の pH が強アルカリ側にシフトしやすく、これを抑えるための対策が別に必要であると考えられた。

また、処理性能が優れていると考えられる直交配置に対して、帯水層内の硝酸イオン、水素及び酸素に対する泳動速度、拡散速度、分散速度、脱窒反応速度を考慮した

数理解モデルを構築し、種々の通電条件下における実験結果と比較した。その結果、本数理解モデルより得られる帯水層内の硝酸イオン濃度分布、処理水質及び電流-脱窒効率に対する計算値は、陽極に炭素電極あるいは金属電極を用いた場合の実験結果の傾向と良く一致した。従って、本数理解モデルはより効率的な電極直交配置やより詳細な浄化性能等を解析する上で有用であると考えられる。

参考文献

- 1) Electrodialysis for Brewing Water, Desalination 68, pp. 203-209, 1988.
- 2) Lauch, R.P. and Guter, G.A. : Ion Exchange for the Removal of Nitrate from Well Water, J. AWWA, pp. 83-88, 1986.
- 3) Kurt, M., Dunn, I.J. and Bourne, J.R. : Biological Denitrification of Drinking Water using Autotrophic Organisms with H_2 in a Fluidized-bed Biofilm Reactor, Biotechnol. Bioeng. 29, pp. 493-501, 1987.
- 4) スラボン・ワタナチラ, 藤田賢二 : 粒状層脱窒素処理におけるろ過速度, pH 及び温度の影響, 水道協会雑誌 59(6), pp. 2-8, 1990.
- 5) Sakakibara, Y. and Kuroda, M. : Electric prompting and control of denitrification, Biotechnol. Bioeng. 42, pp. 535-537, 1993.
- 6) 黒田正和, 渡辺智秀, 梅津嘉忠 : バイオエレクトロ法による硝酸汚染水の脱窒特性とその高速処理に関する研究, 水環境学会誌, 17(10), pp.623-631, 1994.
- 7) Mercado, A., Libhabeer, M. and Soares, M.I.M. : In Situ Biological Groundwater Denitrification : Concepts and preliminary field tests, Wat. Sci. Tech. 20(3), pp.197-209, 1988.
- 8) Janda, V., Rudovsky, J., Wanner, J. and Marha, K. : In Situ Denitrification of Drinking Water, Wat. Sci. Tech. 20(3), pp. 215-219, 1988.
- 9) Dahab, M.F. and Lee, P.Y. : Nitrate Reduction by In-Situ Bionitrification in Ground Water, Wat. Sci. Tech. 26(7-8), pp.1493-1502, 1992.
- 10) 榎原豊, 田中恒夫, 井原一馬, 渡辺智秀, 黒田正和 : 電極を用いた硝酸汚染地下水の原位置(In-situ)脱窒法に関する研究, 環境工学論文集, 第 32 巻, pp. 407-415, 1995.
- 11) Kruihof, J. C. : Experience with Nitrate Removal in the Eastern Netherlands, paper presented at the Conference "Nitrates Dans les Eaux", Paris 22-24 October, 1985.
- 12) Chalupa, A. : La Denitrification Artificielle des Eaux de Nappe, paper presented at the Conference "Nitrates Dans les

- Eaux”, Paris 22-24 October, 1985.
- 13) Follett, R.F. and Walker, D.J. : Groundwater Quality Concerns about Nitrogen, In Nitrogen Management and Groundwater Protection, (Edited by Follett, R.F.), pp.1-22. Elsevier, Amsterdam, 1989.
 - 14) 国包章一, 真柄泰基 : 地下水の窒素汚染とその原因に関する基礎的考察, 衛生工学研究論文集, 20, pp.121-130, 1984.
 - 15) 明賀春樹 : 硝酸性窒素で汚染された地下水の修復技術, 用水と廃水, 36(8), pp.33-40, 1994.
 - 16) 地下水ハンドブック編集委員会 : 地下水ハンドブック, 建設産業調査会, 1979.
 - 17) Kneifel, K. and Luhrs, G. : Nitrate Removal by logical Water Denitrification - A Review, Enzyme Microb. Tech., 14, pp.170-183, 1992.
 - 18) Braester, C. and Martinell, R. : Modern Methods of Potable Water Treatment Proc. Int. Conf., Pribram, Czechoslovakia, 22-24, pp. 213-230, May, 1990.
 - 19) Sakakibara, K. Ihara, T. Tanaka, T. Watanabe and M. Kuroda : An In-situ Biological Denitrification with an Application of Electric Current, Proc. of 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, pp. 237-244, Seoul, Korea, 1997.
 - 20) Tchobanoglous, G. and Burton, F.L. : Wastewater Engineering(3rd edition), Metcalf & Eddy, Inc. New York, 1991.
 - 21) Prakasam, T.B.S. and Loehr, R.C. : Microbial Nitrification and Denitrification in Concentrated Wasters, Water Research 6, pp. 859-868, 1972.
 - 22) 山口登志子, 寺西靖治: 不飽和浸透流における脱窒過程, 衛生工学研究論文集, 23, pp. 211-216, 1987.
 - 23) Gelhar, L. W., Montoglou, A., Welty, C. and Rehfeldt, K. R. :A Review of Field-scale Physical Solute Transport Processes in Saturated and Unsaturated Porous Media, Electr. Power Res. Inst., Palo Alto, CA, EA-4190, Res. Proj. 2485-5, 1985.
 - 24) Unlu, K., Kemplowski, M. W., Parker, J. C., Stevens, D., Chang, P. K. and Kamil, I. :A Screening Model for Effects of Land-disposed Wastes on Groundwater Quality, Jour. Contaminant. Hydrology, 11, pp. 27-49, 1992.
 - 25) Newman, J. S. :Electrochemical systems, 2nd edition. Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.
 - 26) Gamble, T. N., Betlach, M. R. and Tiedje, J. M. :Numerically Dominant Denitrifying Bacteria from World Soils, Appl. Environ. Microbiol., 33(4), pp. 926-939, 1977.
 - 27) 明賀春樹, 角田ふで子, 楊敏, 三宅酉作, 真柄泰基: 水素酸化脱窒細菌の比脱窒速度に及ぼす諸因子の影響, 水環境学会誌, 17(10), pp. 669-675, 1994.
 - 28) Chen, Y. M., Abriola, L. M., Alvarez, P. J. J. Anid, P. J., and Vogel, T. M. : Modeling Transport and Biodegradation of Benzene and Toluene in Sandy Aquifer Material: Comparison with Experimental Measurements, Water Resources Res., 28(7), pp. 1833-1847, 1992.

(2000.4.21 受付)

AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY ON THE PERFORMANCE OF A NOVEL IN-SITU DENITRIFICATION PROCESS USING ELECTRODE

Jun KUSAKA and Yutaka SAKAKIBARA

Performance of a novel in-situ denitrification process was studied under two different electrode configurations in laboratory-scale sandy aquifers. The electrode configurations used in this study were perpendicular and parallel configurations where the directions of electric currents are perpendicular and parallel to the groundwater flow direction, respectively. Experimental results showed that the perpendicular configuration was better than the parallel configuration because of smaller effect of electric field produced in aquifers. A two-dimensional mathematical model for the perpendicular configuration was developed taking into considerations of migration, advection, diffusion and denitrification rates. The calculation results from the model were fairly in good agreement with experimental data.