

硝酸汚染地下水の生物-電気化学的浄化に関する研究

群馬大学大学院 学生会員 ○齋藤大介、群馬大学工学部 正会員 渡邊智秀
群馬大学工学部 正会員 曹慶鎮、群馬大学工学部 正会員 黒田正和

1.はじめに

全国的に硝酸性窒素による地下水の汚染が顕在化しており、その対策が強く求められている。農地における厳格な施肥管理や生活系ならびに畜産系の排水の適正な処理の推進等により地下水へ到達する窒素負荷の低減を図っていくことが抜本的な対策となるが、短期間でのその十分な実施は、容易でなく、非常に長期を要するものと考えられることから、必要に応じて汚染地下水の浄化処理を行うことも選択肢のひとつと位置づけられる。浄化技術には既にいくつかの方法が検討されているが、残留性が無く、無害な水素を電解で生成させ、生物学的脱窒の電子供与体として利用する生物-電気化学プロセスは、そのひとつとして適応の可能性を有していると考えられる。本研究では、井戸の周辺等の原位置での浄化へ応用することを想定し、脱窒細菌が固定化された担体充填層と多重電極で構成した生物-電気化学的浄化ユニットの基本的硝酸イオン除去特性と本システムの効率の向上に関わる影響因子を実験的に検討した。

2.実験

2.1 実験装置

装置の概略を図1に示す。電極と脱窒細菌付着担体が充填された層と電極を一つのユニットとして容積約2.4 Lの容器内に設置した。陰極となる電極は、水素生成する領域を広げることができるよう1枚の陽極に対して約20mm間隔で多重に3枚設置した。電極は、幅10cm、高さ12cmで、陰極にはパンチングステンレス、陽極はPt被覆メッシュ状チタンを用い、陽極が下流側にくるように設置した。電極間には予め研究室内の脱窒細菌培養槽に浸漬して脱窒細菌を付着させた多孔質PVA担体(約5mm角)を充填した(以下、生物-電解系と呼ぶ)。この系の対照として微生物固定をしていないPVA担体を充填した処理系(以下、対照系と呼ぶ)も運転し、生物学的作用の浄化への寄与の有無を評価した。

2.2 実験方法

供試水には基準を超える硝酸性窒素濃度が検出されている湧水を定期的に採水して用いた。ただし、硝

酸イオン濃度に変動があるので、 KNO_3 で25mg-N/Lとなるように調整してから、線速度が約0.4m/dとなるような流量で処理系内に連続通水した。実験は各陰極の電流値が等しくなるように制御しながら、電流密度を種々変化させ、TN濃度ならびに形態別窒素濃度の測定をした。また、系内のDOならびにpH等の測定をした。必要に応じ、流入水のpHやDOを変化させ、その影響も調べた。

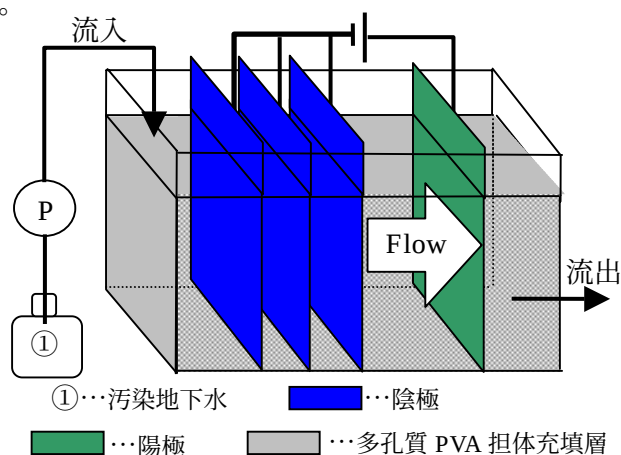


図1 実験装置の概略

3.結果および考察

陰極基準の電流密度に対するTN除去速度ならびに脱窒効率を図2に示す。ここで、脱窒効率とは、系に供給された電流が全て有効に脱窒に利用されたと仮定したときに算出される最大速度に対する実測値の比を表わしている。対照系では、電流密度によらず硝酸性窒素の除去は生じなかったが、生物-電解系では明らかにTNが除去されていることがわかる。従って、本系におけるTN除去は、電気化学的還元ではなく、生物学的な作用で生じていたといえる。TN除去速度は、電流密度の増大に伴い、約 $0.07\text{mA}/\text{cm}^2$ まで増大し、その後、一旦低下するものの $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ を超えると再び大きくなる傾向があった。一方、脱窒効率は、低電流密度条件下では、比較的大きいものの、約 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上では大きく低下する傾向があった。このような浄化速度と脱窒効率の変化の傾向を併せて考慮すると、本システムには最適な電流密度条件が存在し、現時点では約 $0.07\text{mA}/\text{cm}^2$ である

キーワード 硝酸汚染地下水 脱窒 電気分解 原位置浄化

〒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 e-mail: watanabe@ce.gunma-u.ac.jp

と考えられた。

電流密度条件による陰極領域の pH の変化の例を図 3 に示す。電流密度が $0.07\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下の領域では、陰極領域の pH は高くても 8.5 程度であった。このとき、対照系に比べ、生物 - 電解系での流入水に対する pH 増分が大きくなっているのは、脱窒反応の進行によるものと考えられるが、そのことが脱窒効率が十分に高いとはいえないことに対する大きな要因となっていないと考えられた。それに対して、高電流密度領域では pH が 10 を超えており、対照系でも同様であったことから、電解反応による pH 上昇が顕著となるため脱窒細菌の活性が低下し、脱窒効率の大幅な低下を招く原因となることが考えられる。

図 4 に各電流密度での定常状態における、陰極領域の DO の流入水に対する減少量を示す。電流密度の上昇に伴い DO の減少量が大きくなる傾向があることから、流入水に含まれる DO が電気化学的還元で消費されていると考えられた。これに基づくと $1\text{mg}/\text{L}$ の DO 消費に伴う水素生成に対する電流効率の低下は、約 1.3% であると見積られ、それによる水素生成への影響は殆どないと考えられた。つまり、DO が陰極領域で、高濃度で残存することが TN 除去に影響を及ぼすものと考えられた。

これらの結果に基づいて、陰極領域における pH および DO 残留の処理速度への影響を検討するために、供試水の DO および pH 緩衝性を変えた実験を行った。図 5 に DO 濃度と pH 緩衝性が未調整の供試地下水での TN 除去速度に対する比として、その影響の例を示す。条件②と③を比べると陰極領域で十分に低減できない程度の DO が含まれると TN 除去速度が低下することがわかる。一方、条件①と②から、pH 緩衝性の強弱が処理速度に及ぼす影響は小さいということが示唆されるが、これは、低電流密度での操作であったためであると考えられ、高電流密度条件での検討をさらに行う必要がある。

4.まとめ

本システムにおける硝酸性窒素除去速度や効率は、電流密度に強く影響を受け、最適な操作条件が存在することが示唆された。本システムの高速かつ高効率化に対して、陰極領域での脱窒細菌の活性を高く維持できる DO や pH 条件を形成させるための検討がさらに必要であると考えられた。なお、図には示していないが、本実験は 1 年以上継続しており、その間大きな支障もないことから、長期間にわたる利用可能性もあると考えられる。

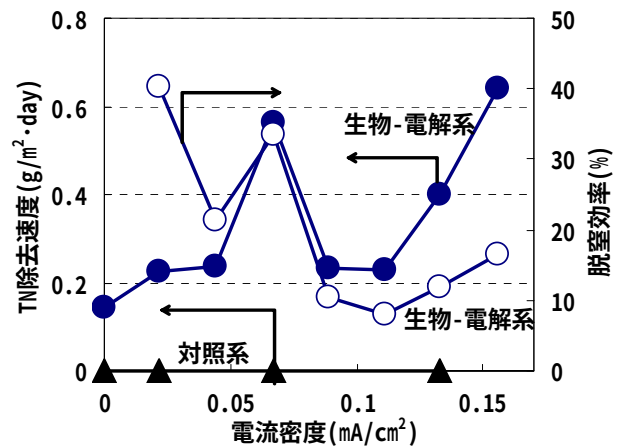


図 2 各電流密度における TN 除去速度及び脱窒効率

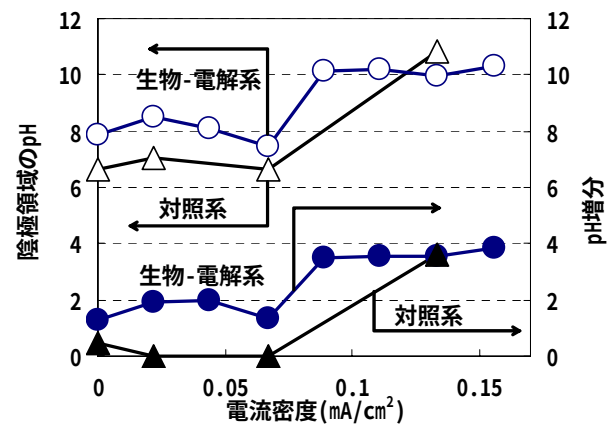


図 3 各電流密度における各陰極領域の pH 変動

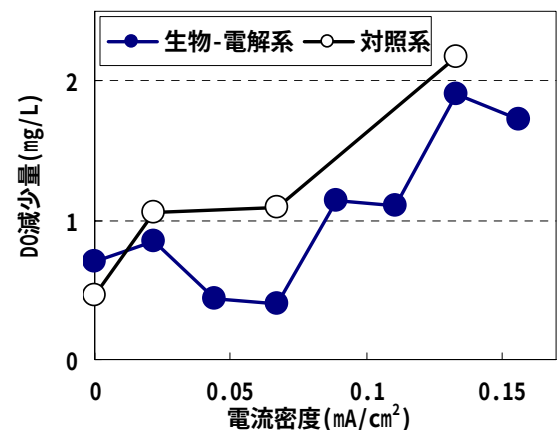


図 4 各電流密度における陰極間の DO 濃度変動

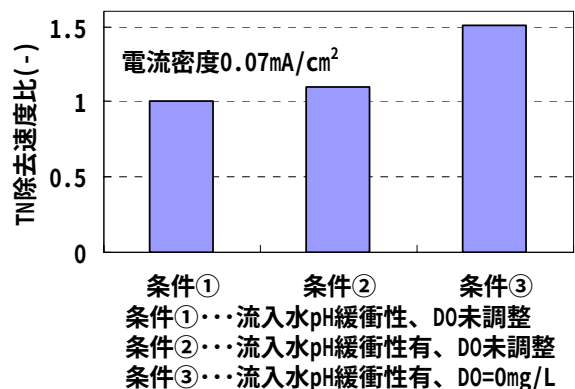


図 5 条件①を基準とした TN 除去速度比