

(18) 回転円板を電極に用いたバイオエレクトロ法による脱窒処理特性

Denitrification of nitrate polluted waste water by using a bio-electro rotating contactor

郭 一令*, 渡辺智秀*, 黒田正和*

Yiling GUO*, Tomohide WATANABE*, Masao KURODA*

ABSTRACT; Feasibility of denitrification treatment by a lab-scale bio-electro reactor which consisted of rotating carbon disks as cathode and carbon plates fixed on reactor wall as anode was demonstrated. The cathodic rotating disks on which, denitrifying microorganisms were immobilized on the surface, were submerged fully in the reactor liquid. As the first step, in order to understand the reactor performance clearly, effects of applied electric current and feeding ratio of C/N on the denitrification rate and efficiency were studied under the conditions of 2 rpm of cathodic rotation rate and 11 h of HRT. Acetate was used as an external source of organic hydrogen donor.

Denitrification proceeded efficiently without accumulation of nitrite by simultaneous utilization of acetate and hydrogen gas produced by electrolysis of water when acetate was added and electric current was supplied simultaneously. The fact that denitrification rate was almost constant when the total amount of electron donor derived from acetate and hydrogen gas was almost the same, suggested that denitrification was apparently independent of the fraction of acetate and hydrogen gas under tested conditions. This result indicates that denitrification treatment in the tested reactor may be carried out efficiently, by applying electric current with small addition of organic matter. The denitrification rate obtained in this study was about 2 g-N/m²-cathode/d.

KEYWORDS; denitrification, electrolysis, bio-electro reactor, denitrifying bacteria, rotating-contactors

1. はじめに

近年、地下水¹⁾、河川²⁾、湖沼³⁾等水源となっている水の硝酸性窒素による汚染が進行していることが報告され、水道水の水質基準である10mg-N/l⁴⁾を大きく上回るような場合も少なくなく、代替水源の確保が困難な所では、窒素除去処理をすることが必要になってきている。一方、湖沼や内湾のような閉鎖性沿岸海域では富栄養化が進行しているケースが多く見られ、その原因の一つである栄養塩類の排出抑制にかかわる廃水の高度処理の必要性も高くなっている。

硝酸イオン汚染水から硝酸イオンを除去する方法は、物理化学的分離法と脱窒菌を利用する生物学的処理法に大別されるが、生物学的処理法は、硝酸イオンを最終的に窒素ガスにまで転化し無害化処理できるので、有効な処理法として考えられる。脱窒の電子供与体となる成分が硝酸性窒素に比べて不足している汚染水に対して、従来からの一般的な生物学的脱窒処理法は⁵⁾⁻⁶⁾、従属栄養細菌を利用し、電子供与体源として有機物を添加する方式であり、比較的処理速度は大きいものの、有機物の過剰添加の必要性による残留有機物や余剰汚泥などに注意が必要であり、その制御や管理が必ずしも容易ではなく、後処理の必要性も生じるという問題を有する。一方、電子供与体として水素や還元態イオウ化合物を用いる方法では、このような問題を回避できると考えられるが、反応速度は概して小さくなる。しかしながら、その供給方法や装置構造などを工夫することより、容積基準の処理速度を向上させることは可能であり⁷⁾⁻⁹⁾、有効な処理法となりうると考えられる。

著者らは、このような観点から、脱窒の電子供与体として、電解に伴い陰極から生成する水素を直接的に利用した、固定化微生物電極を用いるバイオエレクトロ法による脱窒処理について、その基礎的な特性の検討を行ってきた¹⁰⁾⁻¹²⁾。本法では、電流操作により効率的な脱窒と簡易な脱窒速度の制御ができることが明らかになると共に、化学量論量より少量の有機物を添加させた条件下で通電を行うことにより、電解生成水素と有機物を電子供与体として、同時的に利用した脱窒が進行するために、総括脱窒速度を向上させながら、さらに、残留有機物のない処理を行うことも可能になることが示唆された。

* 群馬大学工学部建設工学科, Department of civil Engineering, Gunma University

本法において容積基準の脱窒処理速度を向上させ、高速かつ高効率な処理をするためのアプローチにおいて、陽極で発生する酸素による、溶存酸素やORPの上昇は、脱窒細菌の活性および水素利用率を低下させるため、脱窒細菌を固定した陰極の機能を十分に生かしながら容積あたりの電極比表面積が大きくなるような電極配置や固定化微生物電極と汚染水との接触や液混合特性を考慮を入れた装置構造などその処理特性について検討する必要があると考えられる。

本研究では、そのようなバイオエレクトロ法を用いる効率的な脱窒処理を行うための装置の一形態として、電極を可動するようにした回転円板型電極の採用を試み、本方式による脱窒処理速度に及ぼす諸因子の影響を明らかにする第1段階として、回転円板型電極反応槽における基礎的な脱窒反応進行の可能性とその特性について実験的に検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。本装置は長さ33.2cm、幅21.0cm、高さ12.6cmの直方体の反応槽（有効液容積約7.3L）、直流安定化電源および基質供給ポンプより構成されている。反応槽には、ピッチ系炭素材料を原料として2000℃で焼成して作製された炭素材（直径10cm、厚さ0.5cmで有効面積165.2cm²/枚）を間隔が約2.0cmとなるように2本の回転シャフトに10枚ずつ固定して設置されており、これらの炭素製円板は、液中に全没されるようになっている。また、反応槽の側壁には、陽極として用いる幅5.3cm、長さ12.6cm、厚さ0.25cmで有効外表面積が133.6cm²/枚である炭素製の矩形板が等間隔に陰極をはさみ込むように合計20枚固定されている。反応に伴い生成するガスは、ガスホルダーで収集および計量される。なお、反応槽は恒温水槽内に設置されており、35±1℃に定温制御した。

2.2 電解実験

本装置における電解に伴う水素生成効率等の特性を把握するための予備実験として、電極に微生物固定を行う前に、Table 1 に示すような供試水を用い、陰極円板回転速度2rpmで、電流値を変えながら回分電解実験を行い、水質および生成ガス成分等の変化を経時的に測定した。

2.3 回分脱窒処理実験

既報¹⁰⁾において、脱窒反応の電子供与体となる有機物が硝酸性窒素とともに共存する系で通電を行うことにより、総括脱窒速度は向上することが示されるとともに、有機物電子供与体濃度が脱窒反応の化学量論関係から得られる量よりも少ない条件でも、充分な脱窒率を達成しつつ、残留有機物のない処理をすることが可能であることが明らかになった。従って、本研究で、回転円板電極型反応槽の脱窒処理特性を明らかにするにあたり、まず、異化的脱窒反応の化学量論量以下の有機物電子供与体が共存する条件でのバイオエレクトロ法による脱窒速度に焦点を当てて回分実験を行い、通電量の変化による影響について検討するとともに、脱窒速度を対照実験系（有機物添加のみ、および通電のみ）と比較検討した。

実験にあたり、標準活性汚泥法を採用している下水処理場の返送汚泥から採取した汚泥を種汚泥として、あらかじめ、研究室内で脱窒菌を混合培養した培養液を反応槽に接種して、陰極円板を2rpmで回転させながら、所定濃度の硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウムおよび微量のリン酸二水素カリウムを水道水に溶解した基質溶液を人工

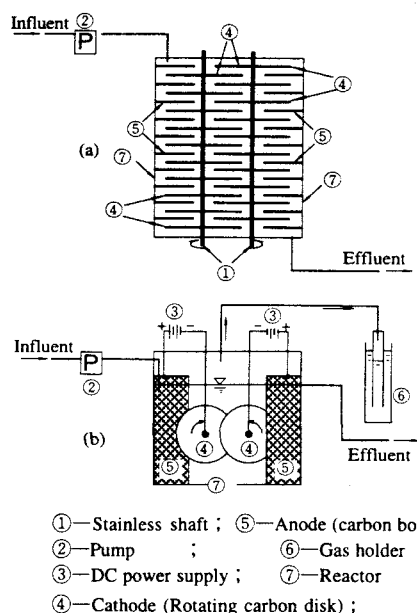


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

(a) Top view (b) Side view

Table 1 Chemical composition of the solution used for experiment of electrolysis

	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	KH ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄
Conc.(mg·l ⁻¹)	532	443	250	250

汚染水として、連続的に約1ヶ月間反応槽に供給して、陰極となる円板上に微生物群を付着固定させた。その後、陽極となる炭素板を反応槽に設置してから (Fig. 1) , Table 2に示すようなTOC, NO₃⁻-N濃度および電流値等の各回分実験条件に合わせて汚染水流量850ml・h⁻¹で、連続運転を行って、処理水の水質が安定したことを確認してから、それぞれの条件で回分実験を行った。各回分実験では、反応槽内の水質および生成ガス成分を経時的に測定した。なお、本研究では、回分実験および下記の連続処理実験とも、有機物電子供与体として酢酸ナトリウムを用いた。

2.4 連続脱窒処理実験

連続実験は所定濃度となるように、硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウムおよび微量栄養塩類としてのリン酸二水素カリウムを水道水に添加し調整した人工汚染水を反応槽に連続的に供給しながら、Table 3に示したように、流入NO₃⁻-N濃度、C/N比および電流値を変化させた条件下で、流出入水中の窒素成分濃度、TOC濃度および槽内pH、ORP、DOの環境条件を測定した。なお、人工汚染水の流入量は約660ml・h⁻¹ (HRT=11h)、陰極となる円板の回転速度は2rpmで一定とした。

2.5 分析方法

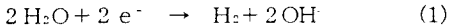
水中の有機物濃度は全有機性炭素(TOC)を指標として評価し、TOC計 (島津TOC-5000A型) により測定した。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の測定は、イオンクロマトグラフ (横河IC7000) で定量した。また、これらの分析には、サンプルを0.2 μmのメンブランフィルター (東洋ろ紙製) に通したる液を用いた。生成ガス成分は、TCDガスクロマトグラフ (GC-3BT) により分析し、溶存酸素、pHおよびORPは電極法で測定した。

3. 実験結果と考察

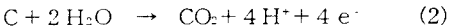
3.1 回転円板電極反応槽における電解特性

電解による生成物は、電極材料、電極電位などにより異なるが、本装置のような炭素板を電極材料とする場合、主に以下の反応が進行すると考えられる^{10),11),13)}。

陰極：



陽極：



さらに、陽極では、電極電位などにより、式 (3) のような酸素生成反応も生じる。

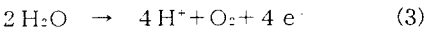


Fig. 2に、回分電解実験結果の一例として、水温30℃、円板回転速度2rpm、総電流値297.4mA (陰極の電流密度0.09mA/cm²、陽極の電流密度0.111mA/cm²) の条件下において、電解に伴い生成した水素ガスの累積量の経時変化を示す。図中にある理論値は、電流効率100%で、Faraday則に従って水素生成が起こると仮定した場合の

Table 2 Experimental condition of batch operation

Run No.	1	2	3	4
Current(mA)	0	150	300	300
C/N	0.7	0.7	0.7	0
TOC (mg・l ⁻¹)	15.8	15.8	16.2	0
NO ₃ ⁻ -N (mg・l ⁻¹)	22.5	22.5	23.2	22.6

Table 3 Experimental condition of continuous operation

Phase No.	influent NO ₃ ⁻ -N (mg・l ⁻¹)	nitrate loading rate (g・N・m ⁻² ・d ⁻¹)	influent C/N ratio	Current (mA)	pH buffer (20 l)
1(1)	39.0	1.88	2.15	0	KH ₂ PO ₄ 1g
1(2)	54.3	2.62	1.48		
1(3)	47.1	2.27	1.62		
1(4)	47.1	2.27	1.26		
2(1)	46.6	2.25	1.23	80	KH ₂ PO ₄ 1g
2(2)	45.0	2.17	1.23	120	
3(1)	43.7	2.11	1.00	120	KH ₂ PO ₄ 0.4g
3(2)	44.7	2.15	0.94	140	
3(3)	44.6	2.15	0.82	160	NaHCO ₃ 7g
3(4)	42.7	2.06	0.66	200	
3(5)	22.9	1.10	0.40	300	NaHCO ₃ 7g

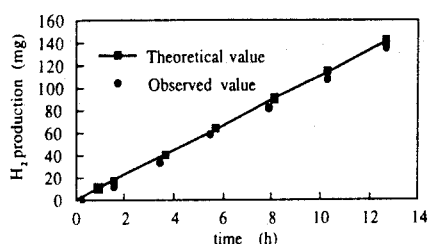


Fig. 2 Electrolytic hydrogen production by rotating carbon electrode

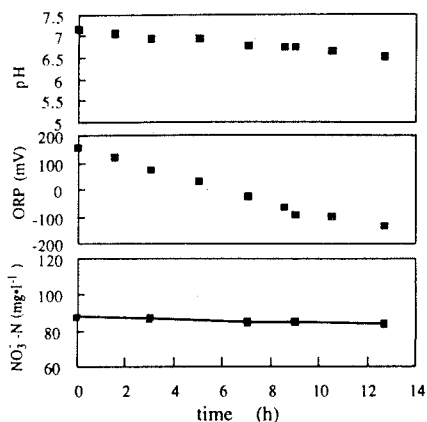


Fig. 3 Change in conc. of $\text{NO}_3\text{-N}$, ORP and pH values during an electrolytic experiment

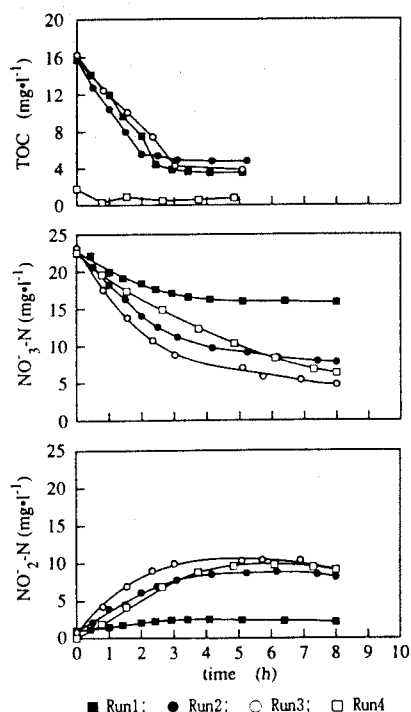


Fig. 4 Change in TOC, nitrate and nitrite conc. and pH values during batch operation

計算値であり、本図から実測値は、理論値の約95%に達していることがわかる。なお、本実験では、電流値を0mA~300mAまで変化させて、同様の実験を行ったが、水素生成率は約93%~97%の範囲であった。Fig. 3に電解に伴うORP, pH, $\text{NO}_3\text{-N}$ の経時変化の一例 (Fig. 2と同じ条件) を示す。電解の進行に伴い、溶液のORPは152mVから-138mVまで低下したところではほぼ安定した。また、pHは7.1から6.5まで緩やかに低下する傾向を示した。一方、電解実験中に $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、ほとんど変化せずほぼ一定であり、本実験の通電条件の範囲では、通電による電気化学的硝酸イオン還元反応等は無視できる程度であると考えられた。

3.2 低濃度有機物電子供与体共存下での回分脱窒処理の特性

Fig. 4に、回分実験におけるTOC, 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素濃度の経時変化を示す。初期TOC濃度が化学量論関係から得られる理論C/N比1.07 (g-C/g-N) に比べて小さい値である0.7になるように有機物添加がされているRun1~Run3では、TOC濃度は、ほぼ同様な減少傾向を示し、実験開始後約3時間までは直線的に減少するが、その後は、硝酸性窒素が存在するにもかかわらず、その変化が極めて小さく、ほぼ一定濃度となった。この傾向に対応するように、Run1~Run3における硝酸性窒素濃度の減少は、実験開始から3時間まではその割合が大きく、その後、減少速度が鈍化した。特に、通電をせずに有機物が添加されているRun1では、実験開始から3~4時間以後は、ほとんど脱窒反応は進行せず、15.8 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度残留した。一方、電子供与体となる有機物の共存条件下で通電を行ったRun2およびRun3では、TOC濃度が4~5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ にまで低下し、その減少速度がほぼゼロとなった3時間以後でも、速度の低下はあるものの、脱窒反応は継続した。なお、本回分実験では、いずれの実験条件においても、硝酸性窒素の減少に伴って、亜硝酸性窒素が一旦蓄積した後に、減少していくことが認められた。特に、通電のない系に比べて、通電を行った条件下 (Run2~Run4) では、その過程で10 $\text{mg}\cdot\text{N}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度まで蓄積することが見られた。既報¹²⁾での実験結果では、亜硝酸性窒素の蓄積が見られなかったことと、本研究では通電のない条件 (Run1) でも、2~2.5 $\text{mg}\cdot\text{N}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の亜硝酸性窒素が蓄積していることから、この亜硝酸性窒素の蓄積は、実験を行う前の微生物の培養および馴養条件が影響を及ぼしたものと現段階で

は考えられる。これは後述する連続処理実験においては、亜硝酸性窒素の著しい蓄積が見られなかったことから推察される。

各回分実験における硝酸性窒素の還元過程で消費されたと考えられる有機物電子供与体と電解生成水素の消費速度（水素供与体消費量基準で表す）の経時変化をFig. 5に示す。有機物電子供与体が添加されている条件下（Run 1～Run 3）では、実験開始後3～4時間程度までの有機物濃度の減少が大きい期間における電子供与体消費速度は、時間経過とともに小さくなり、その後それぞれほぼ一定となった。一方、通電のみで操作されたRun 4では、消費速度の低下は若干あるものの、その程度は、小さく、ほぼ安定した電子供与体消費速度が得られた。すなわち、有機物電子供与体の添加がある条件下では、通電を行うことより、脱窒速度は向上しており、さらに電流値の増大に比してその速度は大きくなる。このことは、共存有機物と通電に伴い生成した水素がともに脱窒の電子供与体として利用されることを示すものであり、両者の併用で総括脱窒速度を向上できることを表している。また、同一電流条件で有機物電子供与体の有無の影響を比較すると（Run 3, Run 4）、実験開始後4時間以降では、電子供与体消費速度がほぼ同じであり、有機物の利用がほぼ完了した後では、主に通電で生成した水素が電子供与体として利用されて脱窒反応が進行していることを裏付けている。

Fig. 6に、各回分実験における槽内pHの経時変化を示す。有機物を唯一の電子供与体として添加したRun 1では、脱窒反応の進行に伴い、水酸化イオンの生成を受けて槽内のpHが上昇するのに対して、通電が行われるRun 3やRun 4では、pHの上昇は見られない。これは陽極で生成する CO_2 によるpH緩衝作用がその一因であると推察される。

3.3 連続脱窒処理に対する電子供与体供給条件の変化の影響

Fig. 7に連続脱窒処理実験における流入水中のTOC、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素濃度ならびにpHの変化を示す。Phase 1は、バイオエレクトロ法を用いる本反応系の対照実験系として、通電を行わず、有機物添加のみでC/N比を種々変化させた場合の脱窒処理結果を示している。本実験では、有機物電子供与体源として酢酸塩を用いているので、酢酸塩を唯一の電子供与体として異化的脱窒が進行するときの化学量論関係から得られるC/N比は約1.07（ g-C/g-N ）となる。Phase 1の実験結果から、C/N比が約1.5以下になると、流入入水に $10\text{mg-N}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上の硝酸性窒素が残留し、それより大きなC/N比の場合には、 $2\text{mg-N}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であった。また、いずれの条件でも $10\text{mg-N}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度のTOCが残留した。本実験では、水道水で作製した人工汚染水のDO調整は、特に行わなかったため、流入水DO濃度は $6\sim 8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で、処理水濃度も $2\sim 3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、有機物の酸化分解や同化代謝による消費のため、充分な脱窒を行うために、有機物添加のみの条件では、C/N比を1.5程度以上にすることが必要であることを示している。

Phase 2, 3では、有機物濃度を低下しながら、電流値を上昇させて、有機物濃度および電流値と脱窒率および脱窒速度の関係を実験的に検討した。Phase 1(4)の後、 80mA で通電(Phase 2(1))を行うことにより、 $2\sim 4\text{mg-N}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の亜硝酸性窒素が検出されたが、処理水の硝酸性窒素は $12\text{mg-N}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度低下した。このとき、硝酸性窒素濃度の減少量は、 80mA の通電より生成すると考えられる水素が脱窒にすべて有効に利用されたと仮定した際に算出される脱窒量にほぼ対応した。つまり、総括脱窒速度は、通電により加成的に増大したことを示した。さらに 120mA まで電流値を増大すると（Phase 2(2)）、硝酸性窒素はほとんどゼロになり、亜硝酸性窒素もほとんど検出されなかった。Phase 3では、酢酸塩利用脱窒反応の化学量論関係から算出される理論C/N比より小さな

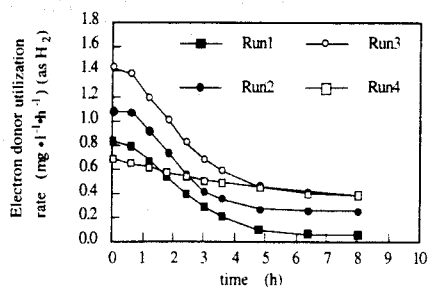


Fig. 5 Change in acetate and H_2 utilization rate expressed as H_2 during batch operation

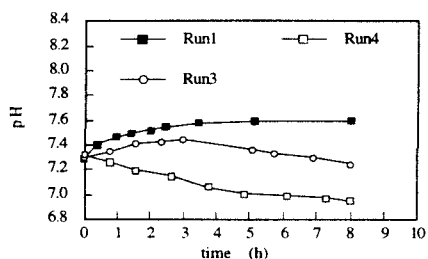


Fig. 6 Change in pH value during batch operation

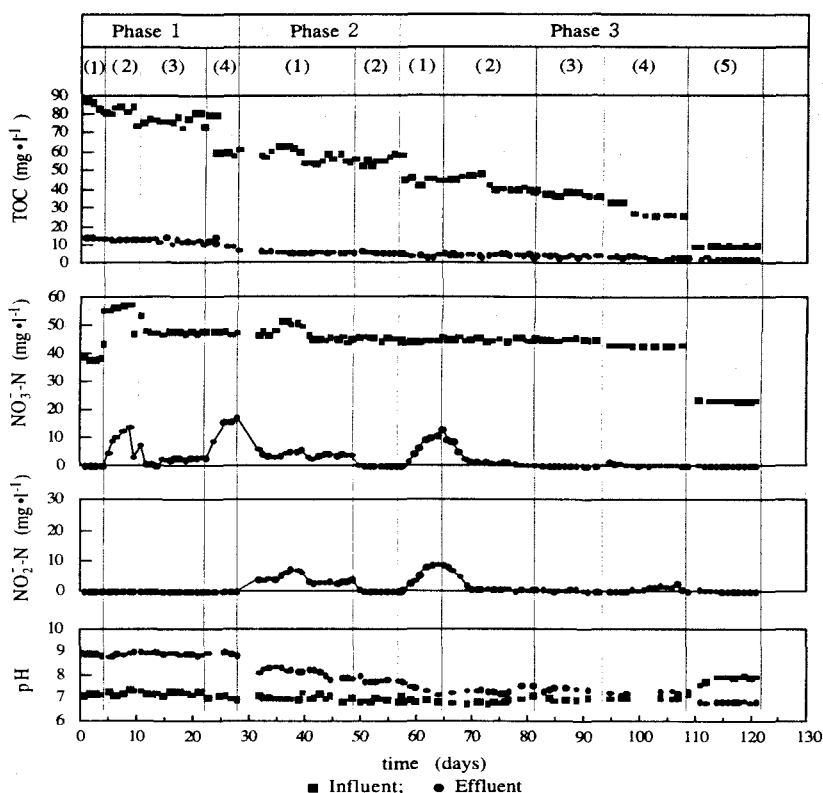


Fig. 7 Change in TOC, nitrate and nitrite conc. and pH values during continuous operations

C/N比に設定して、脱窒実験を継続した。Phase 3(1)では、Phase 2(2)の実験条件から、C/N比だけを1.0に低下したが、それに対応して処理水の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで増大し、脱窒率の低下が見られた。しかしながら、さらに電流値を増大すると (Phase 3(2))、処理水中の窒素成分はほぼ完全に除去され、TOC濃度も $4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度であった。Phase 3(3)とPhase 3(4)においても、C/N比を低下しながらさらに電流値を増大したが、除去速度に大きな変化はなく、陰極面積基準で $2\text{g}\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 以上の除去速度が得られ、脱窒率はほぼ100%に維持された。また、C/N比を0.4までに低減しても、電流を300mAすることで、脱窒率の低下が見られなかった (Phase 3(5))。従って、低濃度有機物の条件でも電解生成水素により脱窒が効率よく行われるのが明らかになった。しかしながら、Phase 2以降の実験において、流入C/N比が低下するにつれて、流入水TOC濃度は $60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで低下しているにもかかわらず、流出水TOC濃度は $6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\sim 2.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で大きな変化はなく、残留している。この原因の一つに電解に伴う炭素電極からのTOC成分の少量の溶出が挙げられる。

処理プロセスの総括脱窒処理速度は、流入負荷、電子供与体の濃度、水温および微生物量などの操作因子に大きく影響されるので、現段階では、単純に他プロセスとの比較をすることは困難である。本実験では、硝酸性窒素流入負荷を大きく変化させておらず、また除去率もほぼ100%にまで達しているため、本装置が潜在的に有する処理速度にまで達しているとはいえないが、実験範囲内では、陰極面積基準で約 $2\text{g}\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。また、この値を容積基準に換算すると、 $90.4\text{g}\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ となる。本プロセスは、易操作性と残留有機物を十分に低減する操作が可能である点に特徴を有し、また、本実験結果は電極間距離を小さくしても陰極の固定化微生物電極の機能の低下は小さく、厚みの薄い強度のある材料を使用することにより、さらに陰極比表面積を大きくし、大きな窒素除去速度を達成できる可能性を示唆している。今後はこのような装置工学的検討は行う予定である。

なお、本実験では約3ヶ月にわたり通電を行ったが、使用した炭素電極に大きな変化が見られなかった。特に陽極材は、電気化学的酸化を受けて消耗していくと考えられるが、実験範囲内における目視観察では、強度低下

による被損などは見られなかった。また、本法では、電流値の変化に伴い電源電圧が2.6V~3.0Vまで変化した。水素生成に伴う消費電力は0.4~0.6W程度であり、単位硝酸性窒素除去量あたりの消費電力は0.013~0.02kWh・g⁻¹・Nであった(Phase 3(2)~Phase 3(4))。本実験装置で陰極の比表面積を約2倍にして、水素のみによる窒素除去速度を200g・N・m⁻³・d⁻¹程度とすると、電力コストは1m³あたり約16円(18円・kWh⁻¹)が可能であると推定される。

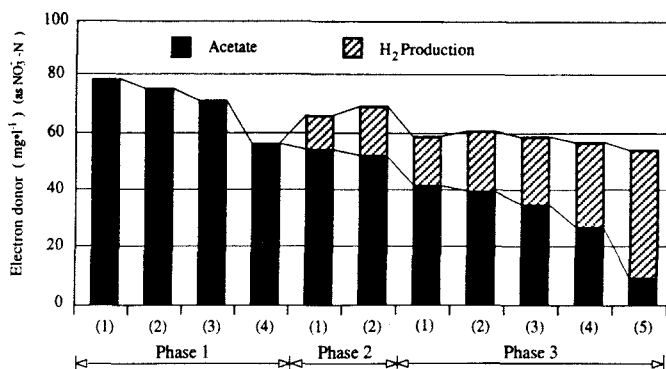


Fig. 8 Acetate and H₂ concentration expressed as NO₃⁻-N under different continuous operations

Fig. 8に、連続処理実験の各操作条件で供給される酢酸塩および電解生成水素が異質的脱窒にのみ利用されると仮定したときに算出される最大脱窒量の理論値を示す。本実験では、反応系内に供給される電子供与体の総量が実際に存在する硝酸性窒素をすべて脱窒するのに必要とする化学量論量に比べて過剰に供給された条件で操作されている。また、本図は、処理槽に供給される酢酸塩と電解生成水素が脱窒に寄与する最大量の割合も示している。Fig. 8およびFig. 7に示した硝酸性窒素および亜硝酸性窒素濃度の変化から、有機物を唯一の電子供与体として化学量論量よりも過剰に添加した、Phase 1(3)における処理水中の少量硝酸性窒素の残留に対して、Phase 3(2), (3), (4)では、NO₃⁻-Nがほぼ完全に除去されており、有機物電子供与体の量を低減をして、電解生成水素を増加させ、充分な脱窒処理を行いつつ、同等かそれ以上の脱窒速度が得られた。つまり、水素ガスの供給を通電により行うことで、見かけ上、電解生成水素を利用した脱窒速度が有機物利用脱窒速度と同等程度にすることが可能であることが示唆された。この理由の一つとしては、バイオエレクトロ法では電極表面の脱窒菌生物膜の深部から電子供与体となる電解生成水素が供給されていることが挙げられる。本実験では、液本体は微好気または、好気的環境であると考えられ、液本体から生物膜に供給される有機物の一部は、その過程で酸化分解することにより、脱窒に有効に利用されていないと考えられる。一方、電解生成水素は、無酸素的環境となつていると考えられる生物膜深部に直接供給されているので、有効に脱窒の進行へ利用される。しかしながら、Phase 3(5)のような場合では、処理水中にNO₃⁻-Nはほとんどなくなるものの、過剰に供給された水素ガスの一部が気相へ放出されてしまうと考えられるため、水素利用率観点から効果的でなく、より有効な有機物添加と通電制御およびその方法について、今後さらに検討する必要がある。

Fig. 7に示したように、反応槽内のpHは有機物添加のみで脱窒処理を行った場合(Phase 1)では、流入水のpHが約7に対して、処理水pHが約8.9まで上昇し、脱窒活性に必ずしも望ましいといえない環境となっていたが、同一の水理学的条件で通電を行っているPhase 2(1)からPhase 3(4)では、通電量の増加するにつれてpHは低下し、7.4程度で安定した。つまり、通電によりpHが中性付近に維持される効果が認められた。Phase 3(4)で、通電をさらに増大すると、電解反応のpH値への影響が大きくなり、さらに低下する傾向が見られた。従って、比較的高電流値で操作する場合には、反応に伴うイオンバランスの変化に対して検討を行う必要もある。

4. 結論

バイオエレクトロ法を用いる脱窒処理に対する装置の一形態として、回転円板電極型処理槽を試作し、その処理特性について、電解生成水素と少量の有機物の添加効果の観点から検討し、以下の知見を得た。

- 1) 水没回転円板電極型処理槽を用いて、硝酸性窒素の安定した除去を行うことが可能であった。
- 2) 電子供与体として有機物しか存在しない場合では、充分な脱窒を行うためには、必要なC/N比1.5以上であったが、電解生成水素を電子供与体として併用した場合、円板面積負荷率2g・N・m⁻²・d⁻¹程度の条件下で、C/N比が化学量論量以下の低有機物濃度でも、亜硝酸性窒素を残留することなく、ほぼ完全に脱窒処理を行うことが

可能であった。また、電解生成水素による脱窒速度は電流の増加に伴い増加した。

3) 有機物添加量を低減する一方で、電流を対応する電流値まで増大させれば、脱窒処理速度はほぼ同等に維持され、有機物の添加はごく少量でも充分であることが示唆された。

参考文献

- 1) Power, J.F. and Schepers, J.S.: Nitrate contamination of ground water in north America, *Agriculture, Ecosystem and Environment*, Vol.26, pp.165-187, 1989.
- 2) 秋山泰祐ら：美々河水系の水質の現状と課題，第31回日本水環境学会年会講演集，pp.174, 1997.
- 3) 天野耕二，南誠：全国湖沼におけるCOD，クロロフィル-a，栄養塩濃度の相互関係について，第31回日本水環境学会年会講演集，pp.292, 1997.
- 4) 渡辺義公ら：半没・全没回転生物膜を持つバイオリアクターによる下・廃水の窒素除去に関する研究，日本水環境学会誌，Vol.16, pp.569-576, 1993.
- 5) 深川勝之，村上定瞭，石川宗孝，中西弘：有機物酸化，硝化および脱窒反応の競争する系における反応速度論，衛生工学研究論文集，Vol.23, pp.315-325, 1987.
- 6) Sudo, R.; Matsushige, K. et al.: Denitrification of Landfill Leachate by the Modified Rotating Biological Contactor (RBC), *Water Science and Technology*, Vol.23, No.7/9, pp.1477-1485, 1991.
- 7) 明賀春樹ら：水素酸化細菌を用いた硝酸態窒素除去の研究，第26回日本水環境学会年会講演集，pp.304-305, 1992.
- 8) 明賀春樹ら：水素酸化脱窒細菌の比脱窒速度に及ぼす諸因子の検討，日本水環境学会誌，Vol.17, pp.669-675, 1994.
- 9) 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, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.29, pp.493-501, 1987.
- 10) 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検討，日本水環境学会誌，Vol.17, No.10, pp.623-631, 1994.
- 11) Sakakibara, Y. and Kuroda M.: Electric prompting and control of denitrification, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.42, pp.535-537, 1993.
- 12) Sakakibara, Y., Flora J. R. V., Suidan M. T. and Kuroda M.: Modeling of electrochemically-activated denitrifying biofilms. *Wat. Res.*, Vol.28, pp.1077-1086, 1994.
- 13) 棉抜邦彦，久保田昌治ら：新しい水の科学と利用技術 株式会社サイエンスフォーラム出版，1996.