

(1) 生物膜電極法を用いる膜内の反応と脱窒速度の検討

Study on Biofilm Reaction and Denitrification Rate Using Bio-Electro Reactor System

李 建平*、渡辺智秀*、黒田正和*

Jianping Li*, Tomohide Watanabe*, Masao Kuroda*

Abstract ; In this study, a bio-electro reactor in which H_2 gas produced by electrolysis of water and organic matter were used for the reduction of nitrate was investigated. A mathematical model describing the utilization of both substrates in a biofilm attached on the surface of the cathode was developed. The following three phases were discussed; (1) The relation between distribution of substance concentration and denitrification rate inside of biofilm by using only electrolysis of water as electron donor supply. (2) The relation between distribution of substance concentration and denitrification rate inside of biofilm by using only acetate as electron donor supply. (3) The relation between distribution of substance concentration and denitrification rate inside of biofilm by using both of electrolysis of water and acetate as electron donor supply. The calculation results showed that the denitrification rate was significantly increased when H_2 gas and organic matter were used simultaneously. The model prediction and experimental results were in fairly good agreements.

Key words ; bio-electro reactor, biofilm model, electron donor, denitrification, hybrid process

1. はじめに

生物学的脱窒法は、確立された処理法として広く行われているが、脱窒細菌固定化微生物電極を陰極とし、陰極から発生する水素を利用して脱窒を行う処理方法、すなわち生物学的反応と電気化学的反応を組み合わせた生物膜電極法（バイオエレクトロ法）を提案し、印加電流（水素の発生速度）の大きさ、及び水素の生物膜中の拡散速度の脱窒速度への影響および実廃水処理への適用などその特性を明らかにしてきた^{1,2,4-6,8-10)}。さらに、アンモニア含有廃水の硝化促進³⁾、硝酸汚染水の脱窒特性や電極に回転円板を用いたバイオエレクトロ法による脱窒処理特性⁵⁾などについて検討を行った。なお、生物膜電極法は、水の電気分解で発生する水素の他に、水中の有機物も電子供与体として同時に利用できる⁶⁾。電子供与体として水素及び有機物併用系では、水中の有機物を除去すると同時に有機物を供給する場合も現在の脱窒処理操作のように過剰の有機物を供給しないで効率よく脱窒させながら、脱窒速度を大きくできる可能性があり¹¹⁾、本方法による脱窒処理の高度化に有意義である。しかし、脱窒に対して通電系として水素のみの場合、有機物添加系として酢酸のみの場合、そして水素と有機物併用系の場合における生物膜内の具体的な反応はどうなっているか、脱窒速度に対する通電と有機物利用の効果などの理論的検討は不十分である。本研究では、以上の問題に対して、高濃度硝酸性窒素を含む廃水や有機物を含む下水の処理において、電子供与体として水素のみの場合、酢酸のみの場合、そして水素とともに有機物を同時供給する場合における硝酸性窒素除去速度の高速化と高効率化および生物膜脱窒速度に対する通電と有機物を利用することによる影響について理論的検討を行い、既報⁵⁾の実験結果と比較した。

*群馬大学工学部建設工学科

*Department of Civil Engineering, Gunma University

2. 生物膜モデルの構築と基礎式の導出

本法による脱窒処理に対する反応動力学の解析を行うに当たり、本反応系で起こる主な物質移動現象および反応を表現できるモデルを構築する必要がある。本法による脱窒処理では、陰極の脱窒菌生物膜に供給される電子供与体として、通電に伴い電解により生成する水素があるが、有機物添加を行う場合には、電解生成水素と液本体からの有機物水素供与体が同時的供給される。一方、硝酸性窒素は、液本体から生物膜内に供給される。陰極表面および脱窒菌生物膜内で進行する脱窒に關与する主な反応として以下の化学的反應を考慮する。

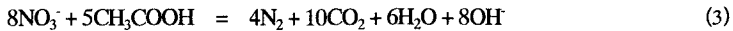
陰極表面での電氣分解反應：



水素ガスを電子供与体とした異化的脱窒反應：



有機物として酢酸を利用するとすれば、酢酸を電子供与体とした異化的脱窒反應：



酢酸を唯一の電子供与体として異化的脱窒を行うときの式 (3) の化学量論關係から得られる理論 C/N 比は、1.07g-C/g-N となる。

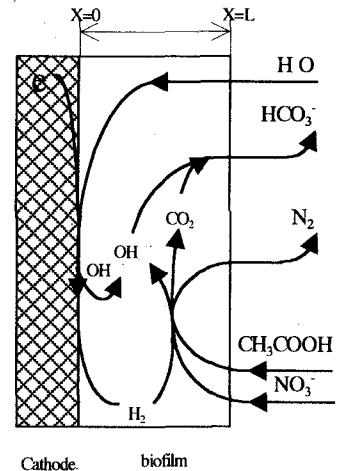
反応槽内液本体は、完全混合状態であると仮定する。液本体-脱窒菌生物膜表面間にある液境膜の物質移動抵抗は、総括脱窒速度の律速過程にはならない⁷⁾として、生物膜表面における各反応物濃度と液本体濃度は等しいと仮定する。液中のイオン成分 C_i に関し、本反応系では、通電により電場が形成されるので、拡散および電氣泳動による物質移動は、Eq. (4) のように表わされる¹⁴⁾。

$$N_i = -z_i u_i F C_i \nabla \Phi - D_i \nabla C_i + C_i V \quad (4)$$

N_i : フラックス [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]、 z_i : イオンの電荷、 u_i : 易動度: [$\text{m}^2 \cdot \text{g}/\text{J} \cdot \text{s}$]、 F : ファラデー定数 [C/mol]、 C_i : イオン濃度 [g/m^3]、 Φ : 電位 [V]、 D_i : 分子拡散係数 [m^2/s]、 V : 流体移流速度 [m/s]。ここで、低電流密度かつ低電圧で操作されることを考慮して、移流項が省かれるとともに、イオン成分移動に対する電氣泳動の効果は小さく、無視できるものとする。また、生物膜の構造¹⁷⁻¹⁹⁾、微生物の活性分析^{20,21)}、膜内の物質移動機構^{18,22)}等が種々研究され、生物膜内の複雑な移動現象は解明されつつあるが、十分明らかになっていない。したがって、水没した生物膜内の基質の拡散は、均質な固定膜の一次元拡散と見なすことができるとした^{1,18,21,22)}。電解に伴う水素ガス生成は、Faraday 則に従い、また、生成水素ガスは迅速に溶解し、その溶解速度は、他の過程に比べて充分に大きく、律速段階とはならない。さらに、陰極に形成された脱窒菌生物膜に関して、生物膜厚さ及び脱窒細菌の活性は、時間および電極の場所によらず一定と仮定する。脱窒反應は、硝酸性窒素-水素系および硝酸性窒素-酢酸系とも Monod 型速度式で表される。本反応系に対する反応モデルの概略は、Fig.1 のようになる。また、Fig.1 に示したように、陰極表面-生物膜界面を起点として生物膜表面方向に座標を定める。以上の仮定の下で、定常状態における硝酸性窒素、水素、酢酸の各反応物質について生物膜内での物質収支式は次のように表される。

$$\text{硝酸性窒素: } D_n \frac{d^2 C_n}{dx^2} = \frac{\mu_{n, \max} \cdot C_n \cdot \varepsilon}{K_n + C_n} \left(\frac{C_h}{K_h + C_h} + \frac{C_c}{K_c + C_c} \right) \quad (5)$$

$$\text{溶存水素: } D_h \frac{d^2 C_h}{dx^2} = \frac{\mu_{n, \max} \cdot C_n \cdot \varepsilon \cdot \kappa}{K_n + C_n} \cdot \frac{C_h}{K_h + C_h} \quad (6)$$



$$\text{酢酸: } D_c \frac{d^2 C_c}{dx^2} = \frac{\mu_{n,\max} C_n \cdot \varepsilon \cdot \nu}{K_n + C_n} \cdot \frac{C_c}{K_c + C_c} \quad (7)$$

通電がある場合、水素に対してはFaraday 則に基づいて、電解による水素生成の電流効率 η を用いて、境界条件は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \chi=0 \quad (\text{電極表面}) \quad \chi=L \quad (\text{生物膜の液本体側表面}) \\ \left. \begin{aligned} -D_n \frac{dC_n}{d\chi} &= 0 & -D_n \frac{dC_n}{d\chi} &= -\frac{C_{n,\text{in}} - C_n^*}{\kappa \cdot \phi} \\ -D_h \frac{dC_h}{d\chi} &= \frac{\eta \cdot I}{F} & -D_h \frac{dC_h}{d\chi} &= -\frac{C_h^*}{\kappa \cdot \phi} \\ -D_c \frac{dC_c}{d\chi} &= 0 & -D_c \frac{dC_c}{d\chi} &= -\frac{C_{c,\text{in}} - C_c^*}{\kappa \cdot \phi} \end{aligned} \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

ここで、 κ : 反応槽電極比表面積 [$\text{m}^2\text{-cathode}/\text{m}^3\text{-reactor}$]、 C_n : 硝酸性窒素濃度 [$\text{g-N}/\text{m}^3$]、 C_h : 溶存水素濃度 [$\text{g-H}/\text{m}^3$]、 C_c : 酢酸濃度 [$\text{g-C}/\text{m}^3$]、 $C_{n,\text{in}}$: 流入硝酸性窒素濃度 [$\text{g-N}/\text{m}^3$]、 $C_{h,\text{in}}$: 流入溶存水素濃度 (=0) [$\text{g-H}/\text{m}^3$]、 $C_{c,\text{in}}$: 流入酢酸濃度 [$\text{g-C}/\text{m}^3$]、 C_n^* : 液本体 (流出水) 硝酸性窒素濃度 [$\text{g-N}/\text{m}^3$]、 C_h^* : 液本体 (流出水) 溶存水素濃度 [$\text{g-H}/\text{m}^3$]、 C_c^* : 液本体 (流出水) 酢酸濃度 [$\text{g-C}/\text{m}^3$]、 D_n : 硝酸性窒素に対する生物膜内有効拡散係数 [m^2/s]、 D_h : 水素に対する生物膜内有効拡散係数 [m^2/s]、 D_c : 酢酸に対する生物膜内有効拡散係数 [m^2/s]、 F : Faraday 定数 [$\text{C}/\text{mol-e}$]、 I : 電流密度 [A/m^2]、 K_n : 硝酸性窒素に対する飽和定数 [$\text{g-N}/\text{m}^3$]、 K_h : 水素に対する飽和定数 [$\text{g-H}/\text{m}^3$]、 K_c : 酢酸に対する飽和定数 [$\text{g-C}/\text{m}^3$]、 L : 生物膜厚 [m]、 $\mu_{n,\max}$: 最大比硝酸性窒素消費速度 [$\text{g-N}/\text{g-VS/s}$]、 ε : 生物濃度 [$\text{g-VS}/\text{m}^3$]、 χ : 座標 [m]、 ρ 、 ν : 化学量論係数 [-]、 η : 電流効率 [-]、 ϕ : 滞留時間 [s]。さらに、このように得られた基礎式に対して以下のような無次元変数により、無次元化を行う。

Table 1 parameter value used in this study

$$\begin{aligned} X &= \frac{\chi}{L}, \quad H_n = \frac{C_n}{C_{n,\text{in}}}, \quad H_h = \frac{C_h}{C_{h,\text{sat}}}, \quad H_c = \frac{C_c}{C_{c,\text{in}}} \\ G_n &= \frac{C_{n,\text{in}}}{K_n}, \quad G_h = \frac{C_{h,\text{sat}}}{K_h}, \quad G_c = \frac{C_{c,\text{in}}}{K_c} \end{aligned} \quad (9)$$

Eqs. (5) ~ (7) は、Eqs.(10)~(12)のように表される。

$$\frac{d^2 H_n}{dX^2} = \frac{H_n \cdot G_c \cdot G_h \cdot \mu_{n,\max} \cdot e \cdot L^2}{D_n \cdot K_n (1 + G_n H_n)} \left[\frac{H_h}{G_c (1 + G_h H_h)} + \frac{H_c}{G_h (1 + G_c H_c)} \right] \quad (10)$$

$$\frac{d^2 H_h}{dX^2} = \frac{C_{n,\text{in}} \cdot \rho \cdot \mu_{n,\max} \cdot e \cdot L^2}{D_h \cdot K_h \cdot K_n} \cdot \frac{H_n}{1 + G_n H_n} \cdot \frac{H_h}{1 + G_h H_h} \quad (11)$$

$$\frac{d^2 H_c}{dX^2} = \frac{C_{n,\text{in}} \cdot \nu \cdot \mu_{n,\max} \cdot e \cdot L^2}{D_c \cdot K_c \cdot K_n} \cdot \frac{H_n}{1 + G_n H_n} \cdot \frac{H_c}{1 + G_c H_c} \quad (12)$$

	Value	Unit	Ref
κ	45.26	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$	
$C_{h,\text{sat}}$	1.491	$[\text{g-H}/\text{m}^3]$	
$C_{h,\text{in}}$	0	$[\text{g-H}/\text{m}^3]$	
D_n	1.522×10^{-9}	$[\text{m}^2/\text{s}]$	12~15)
D_h	6.080×10^{-9}	$[\text{m}^2/\text{s}]$	12~15)
D_c	8.712×10^{-10}	$[\text{m}^2/\text{s}]$	12~15)
F	9.6485×10^4	$[\text{C}/\text{mol-e}]$	
K_n	3.50×10^{-4}	$[\text{g-N}/\text{m}^3]$	12, 15)
K_h	2.600×10^{-3}	$[\text{g-H}/\text{m}^3]$	12, 15)
K_c	1.875	$[\text{g-C}/\text{m}^3]$	12, 15)
L	2.0×10^{-4}	$[\text{m}]$	
$\mu_{n,\max}$	4.861×10^{-6}	$[\text{g-N}/\text{g-VS/s}]$	12, 15)
ε	4.0×10^4	$[\text{g-VS}/\text{m}^3]$	16)
ρ	0.3571	$[\text{g-H}/\text{g-N}]$	
ν	1.0714	$[\text{g-C}/\text{g-N}]$	
η	1.0	$[-]$	
ϕ	$1.8 \times 10^4 \sim 7.2 \times 10^4$	$[\text{s}]$	

境界条件 $X=0$ (電極表面) $X=1$ (生物膜の液本体側表面) では

$$\left. \begin{aligned} \frac{dH_n}{dX} &= 0 & \frac{dH_n}{dX} &= \frac{L}{D_n \cdot \kappa \cdot \phi} (1 - H_n^*) \\ \frac{dH_h}{dX} &= -\frac{\eta \cdot I \cdot L}{D_h \cdot C_{h,sat} \cdot F} & \frac{dH_h}{dX} &= -\frac{L}{D_h \cdot \kappa \cdot \phi} \cdot H_h^* \\ \frac{dH_c}{dX} &= 0 & \frac{dH_c}{dX} &= \frac{L}{D_c \cdot \kappa \cdot \phi} \cdot (1 - H_c^*) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} P_n &= \frac{L}{D_n \cdot k \cdot f} & P_h &= \frac{L}{D_h \cdot k \cdot f} & P_c &= \frac{L}{D_c \cdot k \cdot f} \\ H_n^* &= \frac{C_n^*}{C_{n,in}} & H_h^* &= \frac{C_h^*}{C_{h,sat}} & H_c^* &= \frac{C_c^*}{C_{c,in}} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Eqs. (10) ~ (12) の連立常微分方程式に、Runge-Kutta 法を適用し、Shooting method 法を用いて、境界条件を満たすような近似解を求めた。本数値計算に使用した諸定数は、Table.1 に示すとおりである。なお、装置パラメータは、既報⁵⁾ に述べた回転円板電極型脱窒反応実験装置に対応した値を用いた。反応槽への流入硝酸性窒素濃度は、45 g-N/m³ で一定とし、電流、および C/N を種々変化させて、残留反応物質濃度、電子供与体量および脱窒速度などにおよぼす影響を検討した。生物膜内における各反応物質の有効拡散係数と飽和定数 K_n は、既往の文献¹²⁻¹⁵⁾ を参考にして決めた。なお、 $C_{h,sat}$ は飽和溶存水素濃度 (30°C、水素分圧 1 atm 条件下 [g-H/m³]) を表す。

3. 計算結果および考察

3. 1 通電のみにおける生物膜内反応物質濃度分布と脱窒速度の関係

Fig.2 に滞留時間 11h における脱窒細菌生物膜内硝酸性窒素および溶存水素濃度分布の計算結果を示す。この

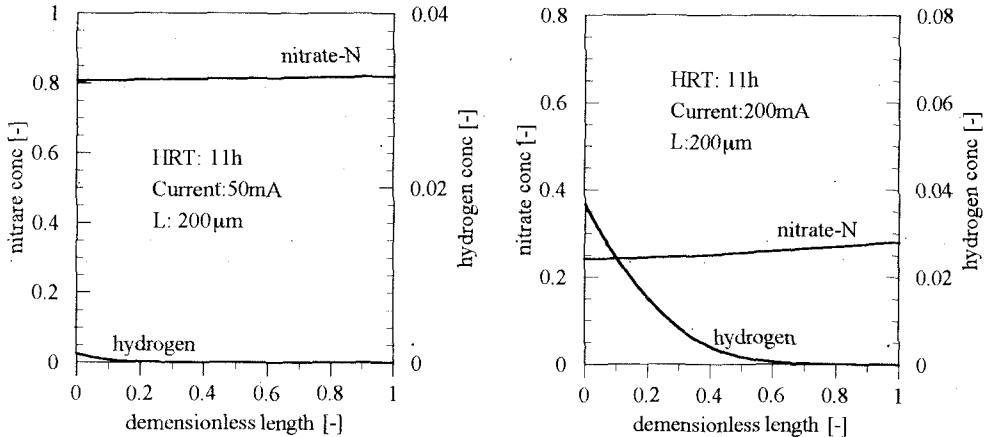


Fig.2 The distribution of substrate concentration inside the biofilm when hydrogen gas produced by electrolysis of water was used as electron donor

操作条件に対して Eqs. (1)、(2) の化学量論関係から理論的に計算される流入硝酸性窒素を全て脱窒するために必要となる電流条件は、約 286mA である。陰極の脱窒細菌生物膜内において、硝酸性窒素濃度は、液本体側 ($x=1$) から電極表面に向かって低下するものの、生物膜全体を通しての濃度勾配は小さく、図に示した生物膜では、液本体側から生物膜深部まで浸透していると考えられる。電流の増大に伴い、生物膜内の硝酸性窒素濃度は、相対的に減少するが、脱窒速度は大きくなり、液本体の硝酸性窒素濃度が小さくなるにつれて、生物膜内で形成される硝酸性窒素の濃度勾配は大きくなる。溶存水素濃度は、電解反応により水素ガス生成が起こる陰極表面 ($X=0$) でもっとも大きく、生物膜-液本体界面に向かって、急激に減少している。また、電流値が小さな条件では、生物膜内で生成水素が消費されてしまい液本体にはほとんど放出されない。電流値が

増大するにつれて、水素フラックスが大きくなるとともに生物膜内の水素濃度勾配が大きくなり、水素の存在する領域(生物膜内到達距離)が大きくなる。本計算結果では、理論電流値に近い 270mA 条件であっても、電極表面での溶存水素濃度は、飽和濃度(水素分圧 1atm)に対して、約 8%程度であり、生物膜表面までに生成水素のほとんどが消費され、液本体中に残留する量、つまり、未反応水素は少ないと推定された。

Fig.3 に滞留時間 5 時間における脱窒速度および水素濃度に及ぼす電流の影響について示す。電流値の増大に比例して、脱窒速度が大きくなることがわかる。残留水素濃度は、飽和濃度に比べて非常に小さいが、電流値 300mA より大きくなると、急激に上昇する傾向を示した。

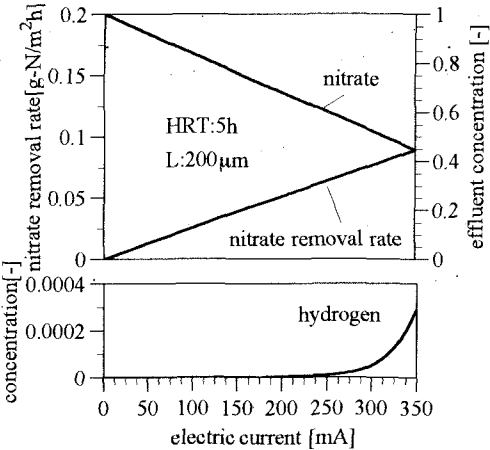


Fig.3 The relation between denitrification rate and electric current

3. 2 酢酸添加のみによる生物膜内反応物質濃度分布と脱窒速度の関係

硝酸性窒素濃度に対して脱窒の電子供与体となる成分が不足している汚染水の生物学的脱窒処理を行う際は、従来から、有機物添加が行われてきている。生物膜電極法による脱窒特性との比較検討をおこなうために、

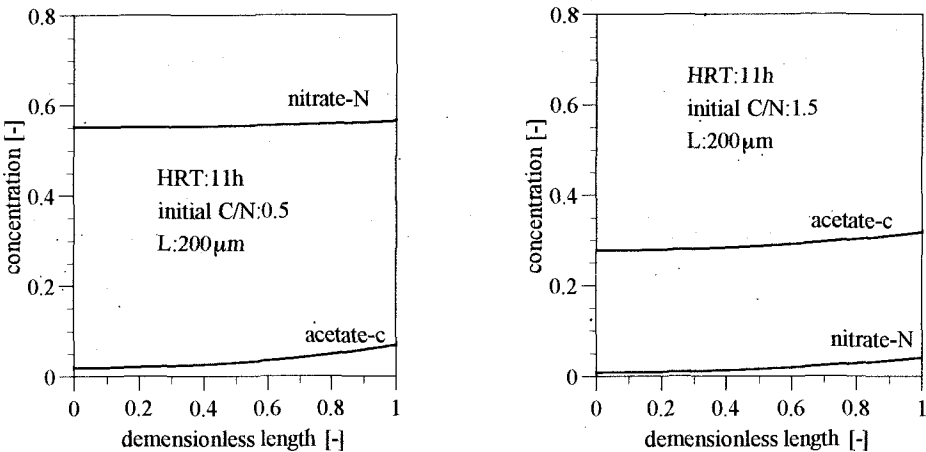


Fig.4 The distribution of substrate concentration inside the biofilm by using only acetate as electron donor

従来の有機物添加系に対応する数値計算を行った。操作条件等は電流を流さない（水素ガスによる脱窒がない）ことを除けば、Table.1 と同じであるとした。Fig.4 に滞留時間 11 時間で流入 C/N 比を変化させた場合の生物膜内硝酸性窒素濃度および酢酸濃度分布を示す。いずれの C/N 比の場合においても、生物膜内の硝酸性窒素および酢酸の濃度勾配は大きくないことがわかる。C/N 比の増大に伴い、硝酸性窒素濃度は低下していくが、それに伴って残留酢酸濃度は増大傾向となる。。C/N=1.5 では、約 95% の脱窒率を達成し、流出水硝酸性窒素濃度を 2 mg-N/L 程度まで減少させることができる。ただし、有機物水素供用体のみを利用した脱窒処理では、従来から課題となっている添加有機物の処理水中への残留は避けることができない。

Fig.5 に滞留時間 11 時間における C/N 比の脱窒速度、残留硝酸性窒素および酢酸に対する影響について示す。C/N 比が 1.2 程度より小さい条件では、C/N 比の増大に伴い脱窒速度は、比例的に増大するとともに、残留酢酸濃度もほぼ一定であり、同化代謝を考えれば、酢酸残留はないと考えられる。しかしながら、C/N 比が 1.2 を超えると、C/N 比の増大に伴い残留酢酸濃度も増大する一方で、脱窒速度は一定となる。脱窒速度を大きく保ちながら、残留酢酸をなるべく小さくするという観点から考えれば、適切な C/N 比があると考えられる。

3. 3 通電および酢酸添加併用系における生物膜内反応物質濃度分布と脱窒速度の関係

滞留時間 11 時間 C/N=0.7 条件下で電流値を変化させた場合について Figs.6a~b に示す。図からわかるように膜内で硝酸性窒素及び酢酸濃度は、生物膜表面から電極-生物膜界面に向かって減少し、逆に溶存水素濃度は、電極-生物膜界面でもっとも大きく、生物膜表面に向かって減少している。先に示した、通電のみおよび酢酸添加のみの反応系に比べて、脱窒菌生物膜の電極界面および液本体側の両方から電子供与体が供給されることにより、硝酸性窒素濃度勾配が大きくなっていることがわかる。また、処理水硝酸性窒素濃度も減少する。

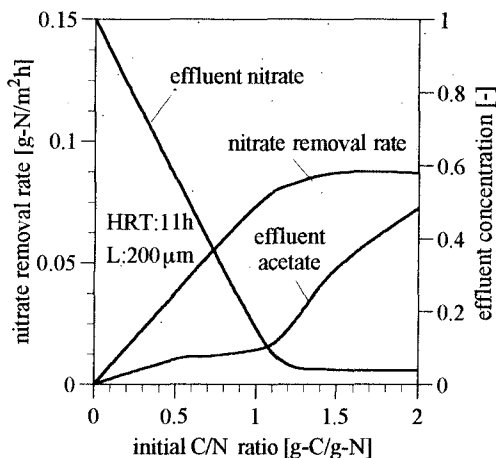


Fig.5 Change of denitrification rate, effluent nitrate and acetate concentrations as a function of C/N ratio

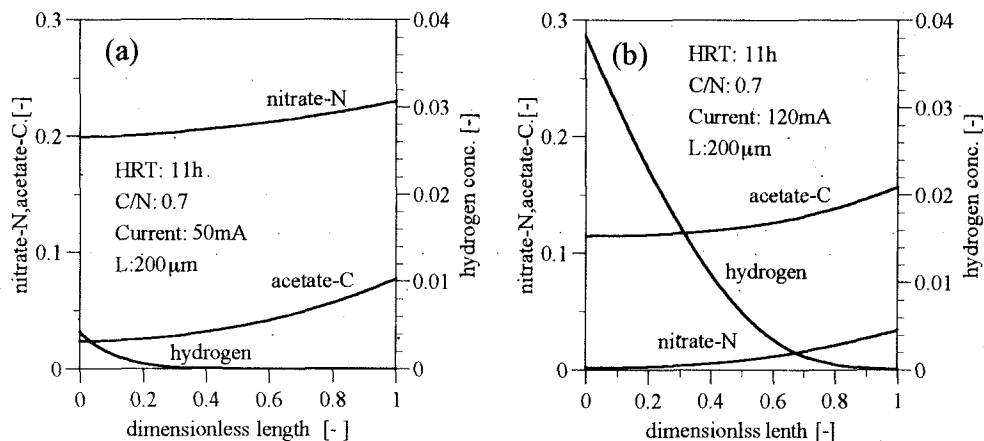


Fig.6 The distribution of substance concentration inside of biofilm by using both of electrolysis of water and acetate as electron donor supply.

電流値が増大するのに伴って、電極-生物膜界面における水素濃度が上昇し、生物膜内における溶存水素到達距離が大きくなり、硝酸性窒素濃度が低下する。C/N比=0.7で電流 120mA では、流入硝酸性窒素濃度の 95%以上が脱窒され、生物膜深部では、硝酸性窒素はほとんどゼロとなる。C/N比が大きい条件（図に示さなかった）では、その傾向は顕著となり、硝酸性窒素除去率は向上するものの残留酢酸濃度は著しく増大し、有機物添加とともに通電を行う意義は小さくなる。Fig.7に滞留時間 11 時間、C/N=0.7 条件における脱窒速度および残留反応物質濃度におよぼす電流値の影響について示す。図からわかるように電流値の増大に伴って、脱窒速度は大きくなることがわかる。また、残留酢酸濃度は、およそ電流 100mA までは一定である。すなわち、このような条件下では供給される電子供与体は効率よく脱窒に利用されていると考えられる。また、残留酢酸を上昇させずに脱窒率を向上させることができるので、通電を行うことが非常に効果的であることがわかる。例えば図からわかるように 100mA の通電によって、通電を行わない場合の約 2 倍の速度を得ることができる。

4. 実験結果との比較

実験結果と比較することにより本数理モデルの妥当性について検討を行った。Fig.8 に、回転円板を用いたバイオエレクトロ法⁵⁾の実験より得た脱窒速度及び処理水（流出）硝酸性窒素濃度と本モデルによる理論脱窒速度及び処理水（流出）硝酸性窒素濃度の比較を示す。なお、計算には Tables.1 ~2 に示したパラメータを用いた。Table.2 の値は、Table.1 に示した値と既報⁵⁾の実験条件および実測値から求められた。計算および実験より得られた脱窒速度と処理水硝酸性窒素濃度はほぼ一致していることがわかる。

5. 結論

バイオエレクトロ法による硝酸汚染水の脱窒処理に関して、本反応系を簡易に表現しうる反応モデルを構築して解析を行い、生物膜内反応物質濃度分布と反応速度およびそのモデルの妥当性の検討を行った。本研究より、以下の知見が得られた。
1) 通電のみの系において、電解で発生した水素（電流）と脱窒速度の関係について、硝酸性窒素負荷

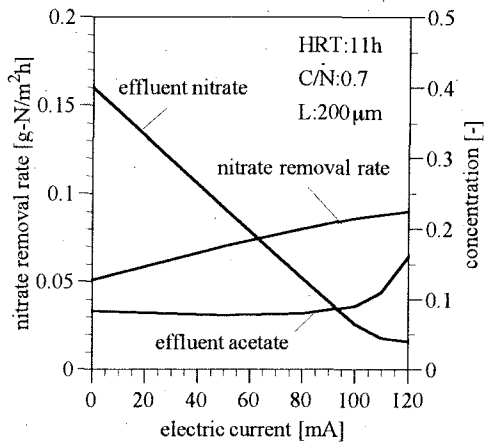


Fig.7 Change of denitrification rate, effluent nitrate and acetate concentrations as a function electric current

Table2 Dimensionless parameter					
I mA	Gn	Gc	Gh	Cn,in	Cc,in
160	1.3×10^2	19.5	5.7×10^2	44.6	36.6
200	1.2×10^2	15.0	5.7×10^2	42.7	28.2

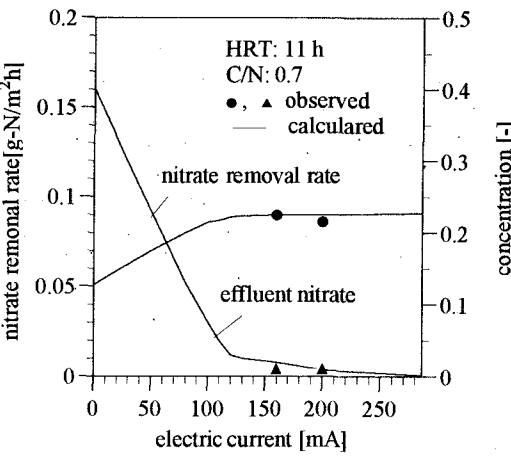


Fig.8 Comparison of model simulation with experimental results

を一定にすると電流値の増大に伴って、脱窒反応速度もほぼ比例して大きくなった。

2) 酢酸添加のみの系では、C/N 比の増大に伴い、流出硝酸性窒素濃度は低下していくが、それに伴って残留酢酸濃度は増大傾向となる。脱窒速度を大きく保ちながら、残留酢酸をなるべく小さくする必要もあり、C/N 比の増加による脱窒速度の上昇には限界があると考えられた。

3) 通電及び酢酸添加併用系では、脱窒菌生物膜の電極界面及び液本体側の両方から電子供与体が供給されることより、硝酸性窒素の濃度勾配は通電のみあるいは酢酸のみの反応系に比べて大きくなった。また、残留酢酸濃度をなるべく小さくしながらより低濃度まで脱窒処理を行うことができる最適な電流及び C/N 比条件が存在することが示唆された。

参考文献

- 1) Sakakibara Y., Flora J.R.V., Suidan M.T. and M. Kuroda: Modeling of Electrochemically-Activated Denitrifying Biofilms., Water Research, Vol.28, 1077-1086 (1994)
- 2) Y. Sakakibara, K. Araki, T. Watanabe and M. Kuroda: The denitrification and neutralization performance of an electrochemically activated biofilm reactor used to treat nitrate-contaminated groundwater, Wat. Sci. Tech., Vol. 36, No. 1. 61-68 (1997)
- 3) 黒田正和, 田中恒夫, 渡辺智秀: 低溶存酸素濃度条件下におけるバイオエレクトロ法による硝化, 水環境学会誌, Vol. 20, 666-669 (1997)
- 4) 趙哲石, 尾崎益雄, 黒田正和: バイオエレクトロ法による下水処理水からの硝酸態窒素の除去, 水環境学会誌, Vol. 20, 481-485 (1997)
- 5) 郭一令, 渡辺智秀, 黒田正和: 回転円盤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, 環境工学研究論文集, Vol. 34, 155-162 (1997)
- 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検討, 水環境学会誌, Vol. 17, 623-631 (1994)
- 7) Christiansen P., Hollesen L. and Harremoës P: Liquid film diffusion on reaction rate in submerged biofilters, Wat. Res., 29, 947-952 (1995)
- 8) Kuroda M., Watanabe T. and Umedu Y.: Simultaneous Oxidation and Reduction Treatments of Polluted Water by a Bio-electro Reactor, Wat. Sci. and Tech., Vol.34, No.9, 101-108 (1996)
- 9) Kuroda M., Watanabe T. and Umedu Y.: Simultaneous COD Removal and Denitrification of Wastewater by Bio-electro Reactors, Wat. Sci. and Tech., Vol.35, No.8, 161-168 (1997)
- 10) Watanabe T. and M. Kuroda: CO₂ Reduction to Methane and Acetate using a Bio-Electro Reactor with Immobilized Methanogens and Homoacetogens on Electrodes, Energy Convers. Mgmt, Vol.36, 787-790 (1995)
- 11) Tanaka, T. and Kuroda M.: Improvement of submerged biofilter process by bioelectrochemical method, J. Environ. Eng., Vol. 126, No. 6, 541-548 (2000)
- 12) Henze M., Harremoës P., Jas La C. Jansen and Arvin E: Waste water Treatment - Biological and Chemical Processes, Springer-Verlag, Germany (1995)
- 13) Cussler E. L: Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University press, Cambridge. (1984)
- 14) Newman J. S: Electrochemical Systems, 2nd edition. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1991)
- 15) Hrubec J.: Quality and Treatment of Drinking water, Springel (1995)
- 16) Meunier A. D. and Williamson K. J: Packed bed biofilm reactors: design. J. enviro. Engng, Am. Soc. Civil Engrs 107(E2), 319-337 (1981)
- 17) Kuroda M., Yuzawa M., Sakakibara Y. and Okamura: M.: Methanogenic Bacteria Adhered to Solid Supports, Wat. Res., Vol. 22, No. 5, 653-656 (1988)
- 18) 岡部聡, 安田武雄, 佐藤久, 渡辺義公: 混合培養生物膜内の懸濁微粒子の挙動に関する基礎的研究, 環境工学研究論文集, Vol.33, 103-114 (1996)
- 19) 荒木信夫, 原田秀樹, 桃井清至: 嫌気性流動床内生物膜の形成過程における微生物累積効果, 衛生工学研究論文集, Vol.28, 1-9 (1992)
- 20) 今井剛, 古米弘明, 楠田哲也: 嫌気性流動床における剥離速度と付着生物活性に関する研究, 衛生工学研究論文集, Vol.28, 11-20 (1992)
- 21) 大橋晶良, 原田秀樹, 桃井清至: 生物膜の成長過程と剥離に関する実験的研究, 衛生工学研究論文集, Vol.25, 209-220 (1989)
- 22) 西留清, 古賀憲一, 荒木宏文, 後藤田和由: 回転円板法の生物膜モデルと酸素濃度シミュレーション, 環境工学研究論文集, Vol.34, 163-172 (1997)