

(14) 水素注入型透過壁による地下水脱窒処理に関する基礎的研究

In Situ Permeable Wall For Hydrogenotrophic Denitrification of Groundwater

土居達矢*, 榊原豊**

Tatsuya DOI*, Yutaka SAKAKIBARA**

ABSTRACT; In this study, the performance of permeable walls that can achieve denitrification reaction by injecting H_2 gas was studied experimentally and theoretically. In laboratory-scale sandy aquifers, permeable walls were constructed with sand, gravels, and two other granules. Groundwater containing about 25mg-N/l of NO_3^- with some nutrient was fed continuously at various HRTs, and measurements of nitrate, nitrite, DO and pH were made over one year. Experimental results showed that all permeable walls could remove nitrate without accumulation of nitrite. However, the performance was different in four permeable walls. From this result, we found that the performance of permeable walls was influenced by the diameter of granule. We analyzed denitrification reaction rates using a mathematical model developed according to conventional mass balance and kinetic theory. The analysis showed that the denitrification performance of walls having relatively higher $K_L a$ value was lower than the model predictions. It was thought that these low performances resulted from plugging by microorganisms, as larger difference existed in higher biomass and higher dissolution rate conditions. Therefore granule in the permeable wall should be selected with consideration of volumetric mass transfer coefficient and plugging in walls.

KEYWORDS; Autotrophic denitrification; groundwater; hydrogen; nitrate; permeable wall.

1. はじめに

硝酸性窒素による地下水汚染は、窒素肥料の施肥や畜産廃棄物の土壌還元、生活排水や畜産排水の地下水浸透、土地利用や植生変化¹⁻³⁾などの種々の要因により年々拡大する傾向にある⁴⁾。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据えられている。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、1999年には硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素に対して10 mg-N/l以下の環境基準が制定された。

硝酸性窒素で汚染された地下水の浄化技術として、生物化学的原位置脱窒法が研究されている。従来法の多くは脱窒反応を促進させるためにアルコール等が汚染サイトに添加されるが、この有機物自体による二次汚染の問題や、微生物の過剰増殖による土壌閉塞の問題が生じる場合がある。⁵⁻⁷⁾

このような問題点を改善した新しい脱窒法として、水素ガスを帯水層に供給する水素注入型透過壁による原位置脱窒法が提案されている。⁸⁾⁹⁾本法は、帯水層に水素を供給し、水素を電子供与体として、脱窒反応を促進させるというものである。本法は他栄養性微生物を利用する従来法とは異なり、自栄養性微生物を利用するため有機物の添加を必要とせず、帯水層の閉塞を起こしづらい等の特徴を有している¹⁰⁾。また、硝酸

* 早稲田大学大学院理工学研究科修士課程 (Master Course Student at Graduate School of Science and Engineering, Waseda University),

**早稲田大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Waseda University)

汚染サイトをそのまま脱窒反応の反応場として利用することから、外気温の影響を受けにくいという特徴を有する。本研究は、帯水層内に水素ガスを供給することで、自栄養微生物の脱窒反応を促進させる原位置脱窒処理の浄化性能を実験的並びに論理的に解析し、透過壁の設計・操作に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 水素注入型透過壁の脱窒処理モデル

透過壁内の反応は主に2つである。ひとつは電子供与体として水素を利用して脱窒菌が硝酸イオンを除去する反応、もうひとつは水素利用菌によって溶存酸素と水素が消費される反応である。この2つの反応を以下に示す。



透過壁内の反応は移流項及び反応項を考慮した以下に示す水素、硝酸、酸素、微生物の4つの物質収支式で表す。透過壁下部から注入された水素は帯水層に溶け込み、水素利用菌と脱窒菌により消費される。硝酸は脱窒菌により式(1)のように消費され、その消費量は脱窒菌の水素消費の2/5倍となる。酸素は水素利用菌により式(2)のように消費され、その消費量は水素利用菌の水素消費の1/2倍となる。

[水素]

$$V \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = Q([\text{H}_2]_n - [\text{H}_2]) + K_{La} \cdot V \cdot (\text{H}_2^* - [\text{H}_2]) - V \left\{ \frac{1}{Y} \left(\frac{\mu_{\max}[\text{O}_2]}{K_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]} \times \frac{[\text{H}_2]}{K_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]} + \frac{\mu_{\max}[\text{NO}_3 - \text{N}]}{K_{\text{NO}_3} + [\text{NO}_3 - \text{N}]} \times \frac{[\text{H}_2]}{K_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]} \times \frac{K_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]} \right) \cdot [\text{X}] \right\} \quad (3)$$

[硝酸]

$$V \frac{d[\text{NO}_3 - \text{N}]}{dt} = Q([\text{NO}_3 - \text{N}]_n - [\text{NO}_3 - \text{N}]) - V \left\{ \frac{2}{5} \times \frac{1}{Y} \times \frac{\mu_{\max}[\text{NO}_3 - \text{N}]}{K_{\text{NO}_3} + [\text{NO}_3 - \text{N}]} \times \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{X}]}{K_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]} \times \frac{K_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]} \right\} \quad (4)$$

[酸素]

$$V \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = Q([\text{O}_2]_n - [\text{O}_2]) - V \left\{ \frac{1}{2} \times \frac{1}{Y} \times \frac{\mu_{\max}[\text{O}_2]}{K_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]} \times \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{X}]}{K_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]} \right\} \quad (5)$$

[微生物]

$$V \frac{d[\text{X}]}{dt} = \left\{ \frac{\mu_{\max}[\text{O}_2]}{K_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]} \times \frac{[\text{H}_2]}{K_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]} + \frac{\mu_{\max}[\text{NO}_3 - \text{N}]}{K_{\text{NO}_3} + [\text{NO}_3 - \text{N}]} \times \frac{[\text{H}_2]}{K_{\text{H}_2} + [\text{H}_2]} \times \frac{K_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]} \right\} [\text{X}] \cdot V - b[\text{X}]V \quad (6)$$

ここで、 V は透過壁内水体積[l]、 Q は供試地下水流量 [l/d]、 $\mu_{\max}$ は最大比増殖速[1/d]、 Y は収率定数、 K_{NO_3} は硝酸の飽和定数[mg/l]、 K_{O_2} は酸素の飽和定数[mg/l]、 K_{H_2} は水素の飽和定数[mg/l]、 $[\text{O}_2]_n$ は流入溶存酸素

濃度[mg/l] , $[\text{NO}_3 - \text{N}]_i$ は流入硝酸性窒素濃度[mg-N/l] , $[\text{H}_2]_i$ は流入水素濃度[mg/l] , H_2^* は飽和水素濃度[mg/l] , b は微生物死滅速度[$1/\text{d}$] , K_{La} は総括移動容量係数[$1/\text{d}$] , $[\text{H}_2]$ は流出水素濃度[mg/l] , $[\text{O}_2]$ は流出溶存酸素濃度[mg/l] , $[X]$ は流出微生物濃度[mg/l] , $[\text{NO}_3 - \text{N}]$ は流出硝酸性窒素濃度[mg-N/l]である。

3. 実験装置及び方法

3.1 脱窒実験

図1に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。実験装置本体は矩形の密閉型容器(長さ:42 cm 幅:12 cm 高さ:43 cm)を用いた。帯水層は標準砂(平均粒径:0.1 mm)を充填して作製し、帯水層流入端から5~25 cm 部分に径の異なる4種類の粒子でそれぞれ透過壁を構築した。その4種類の粒子を表1に示す。水素ガスは、透過壁下部に設置した内径2mmのポリエチレンチューブの端から1時間あたり10分間、0.8ml/min(1日あたり200ml)で半連続供給した。水素ガスは図1に示した透過壁内で流路を形成しながら上昇する傾向が見られた。流入水は水道水に NaNO_3 を硝酸性窒素濃度で約25 mg-N/l、無機塩類として、 K_2HPO_4 0.22 mg/l、 NaCl 0.12 mg/l、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.24mg/l、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.50mg/l、 KH_2PO_4 0.26mg/l、 CaCl_2 0.14mg/lを溶解させたものを用いた。また、流量は帯水層全体(透過壁含む)に対して水理学的滞留時間 $\text{HRT}=14$ 日(Run1)、28日(Run2)の2種類で供給した。なお、透過壁BとDでは $\text{HRT}=28$ 日(Run2)のみ行った。また、帯水層の前後には、層内の流れを均一化させるために整流板を設置した。測定は帯水層の流入、流出端から検出された供試地下水における、硝酸性窒素濃度及び亜硝酸性窒素濃度、pH、DOで行った。硝酸性窒素濃度及び亜硝酸性窒素濃度はイオンクロマトグラフィー(島津製作所, SCL-10ASP)、溶存酸素濃度はDO-meter(セントラル科学, UD-1)、pHはpH-meter(東亜, HM-26S)によってそれぞれ測定を行った。

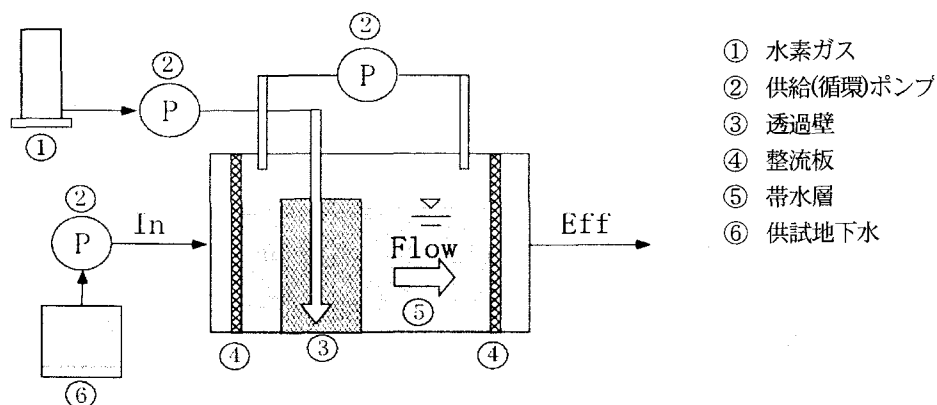


図1.実験装置概略図

表1.透過壁を構築する粒子

透過壁	粒子	間隙率 ε	平均粒径 d_p	Run 1 ($\text{HRT}=14$ 日)	Run 2 ($\text{HRT}=28$ 日)
A	標準砂	34%	0.1mm	1~78 (日)	78~359 (日)
B	川砂	45%	1.0mm	—	1~359 (日)
C	砂利	41%	2.36mm	1~78 (日)	78~359 (日)
D	活性炭	50%	2.68mm	—	1~359 (日)

3.2 総括移動容量係数の測定実験

単位時間内に気相から液相へ移動する酸素量を評価するために、境膜説に基づき、式(7)で定義される総括移動容量係数 K_La を用いる。

$$\frac{dC}{dt} = K_L \left(\frac{A}{V} \right) (C_s - C) = K_La (C_s - C) \quad (7)$$

ここで、 K_La は総括移動容量係数、 A は気液界面積[cm²]、 V は透過壁内水体積[l]、 C_s は飽和溶存物質濃度、 C は水中の溶存物質濃度である。

実験装置は図1と同様の構造のもの(長さ:36cm 幅:12cm 高さ:34cm)を用いた。透過壁は標準砂(0.1mm)、川砂(1.0mm)、砂利・活性炭とほぼ同じ径のガラスビーズ(2.5mm)、さらに大きな径のガラスビーズ(12.5mm, 30mm)によって構築した。ここで、供試粒子として広い粒径範囲で入手可能なガラスビーズを用いた。また、供給した酸素の収支を確認するために、空隙には酸素ガスを充填させ、ポンプによって循環させることで帯水層上部の気体を均一化させた。実験は溶存酸素濃度を 0.8mg/l 前後に調整したイオン交換水を帯水層全体(透過壁含む)に対して HRT=18 時間の流量で連続供給し、空気を透過壁下部から 10ml/h で供給し、定常状態における流入、流出端の溶存酸素濃度、空隙における酸素濃度を測定した。空隙における酸素濃度はガスクロマトグラフィー(島津製作所、GC-8AIT)により測定を行った。そして、式(8)から総括移動容量係数 K_La を求め、透過壁を構築する粒子の径とそのガス供給能力の関係について検討した。

$$Q \cdot (DO_{eff} - DO_{in}) = K_La \cdot V \cdot (DO^* - DO_{eff}) \quad (8)$$

ここで、 Q は流量[l/h]、 DO は溶存酸素濃度[mg/l]、 DO^* は飽和溶存酸素濃度[mg/l]、 V は透過壁体積[l]、 K_La は総括移動容量係数[h⁻¹]を示す。

4. 実験結果および考察

4.1 脱窒実験結果

図2は透過壁A～Dの流入、流出端における硝酸性窒素濃度、亜硝酸性窒素濃度、温度の経日変化を示したものである。図が示すように、一年間の連続実験において、全ての透過壁で硝酸性窒素が除去され、亜硝酸性窒素の蓄積は見られなかった。さらに、流入、流出端におけるDO及びpHは4種類の透過壁に対する平均値で、DOが8.7mg/lから1.2mg/lまで減少、pHが8.0から8.7へ上昇した。また、先の電解水素を用いた研究¹¹⁾¹²⁾、水素を用いた研究¹³⁾によると、硝酸性窒素のほとんどは亜硝酸性窒素あるいは窒素ガスに転換されることが示されている。これらのことから、透過壁内では脱窒反応が起こっており、本研究で提案した水素注入型透過壁による原位置脱窒処理が可能であることを示している。

操作条件が等しいRun2(150~350日)において、4種類の透過壁を比較すると、それぞれ異なる脱窒性能を示している。すなわち、本実験条件下では、粒径1.0mmの川砂を用いた透過壁Bの脱窒性能が最も高く、粒径の小さいA、並びに粒径の大きいC、Dの脱窒性能は低かった。本研究で用いた4種類の透過壁は主として粒子径が大きく異なるので、脱窒性能は透過壁の粒径に影響されていると考えられる。

また、透過壁B、C、Dの脱窒性能は温度の上昇と共に増加する傾向が見られる。しかしながら、透過壁Aでは逆の傾向が見られ、温度変化とは異なる20~60日程度の周期的変動が見られた。本研究では、温度16~25℃の条件下で実験を行っていたが、実際の地下水の水温は10~16℃であり¹¹⁾、脱窒性能は低下すると考えられるが、透過壁の幅を大きくすることで十分な浄化性能を維持することができると考えられる。

なお、透過壁 C、D はほぼ同程度の粒径を用いたが、処理性能は異なる傾向が見られた。このことから、透過壁構成粒子の物性（吸着性、表面物性など）が脱窒性能に及ぼす影響についても今後検討が必要であると思われる。また、透過壁の建設コスト等についても今後検討が必要である。

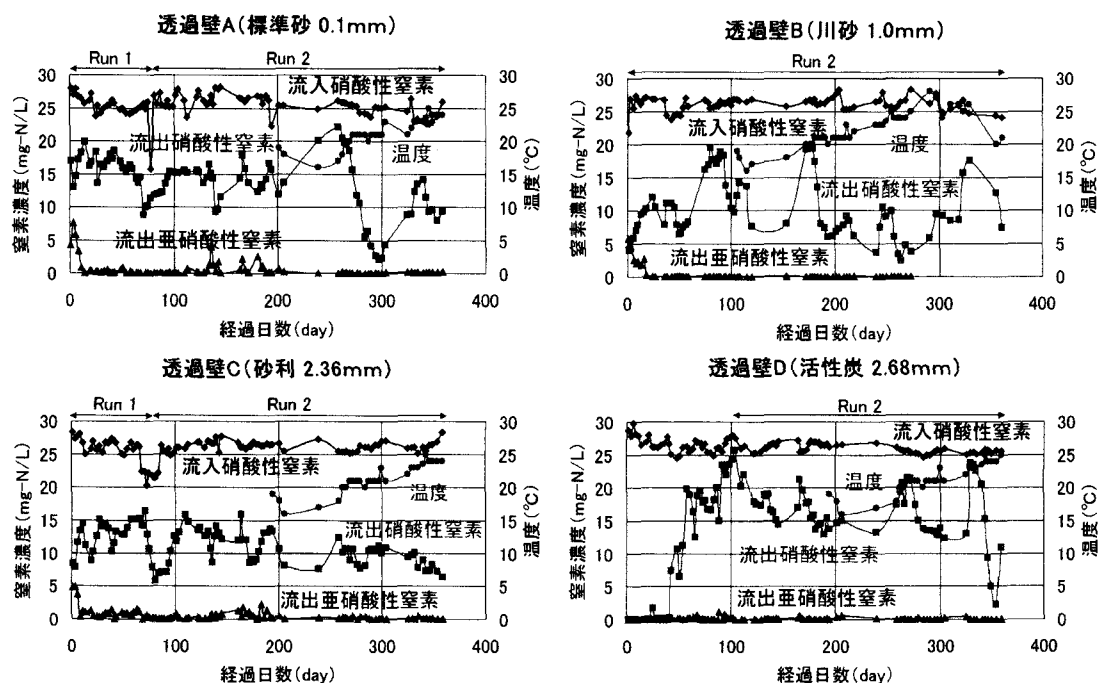


図2.透過壁 A～D の窒素濃度と温度の経日変化

4.2 総括移動容量係数

図3は総括移動容量係数 K_{La} と粒子径との関係を示したものである。この図は、透過壁を構築する粒子の径によってガス供給能力が異なることを示し、総括移動容量係数 K_{La} が最大となる最適径の存在を示唆している。粒径が0.1～数 mm では水素ガスは流路を形成しながら上昇する傾向があり、また流路は粒径が大きくなると水平方向により広がる傾向も見受けられた。したがって、粒径が増加すると気液接触面積が増加し、 K_{La} 値も大きくなったと考えられる。しかしながら、粒径が極めて大きくなると水素ガスは気泡となって透過壁内を上昇し、その結果接触時間が短くなり K_{La} 値が小さくなったと考えられる。

また、境膜説に基づき、酸素によって測定された K_{La} 値は水素の分子拡散係数 ($3.6 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}]$) と酸素の分子拡散係数 ($2.0 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}]$) の比を用いて水素の総括移動容量係数 K_{La} に換算できると考えられる。このことから、水素においても総括移動容量係数 K_{La} が最大となる最適径が存在すると考えられる。また、Kurt ら¹⁵⁾によれば水素脱窒処理における水素の溶解過程は全体の反応プロセスを支配する主要な過程であることが示されている。したがって、脱窒実験によって示された脱窒性能の相違は水素溶解速度の相違に影響されていることが推察される。図3の0.1～2.5mmの粒径範囲では粒径の増加に伴って K_{La} 値は増加したが、図2に示した脱窒実験では粒子径の増加に伴う脱窒性能の向上は見られなかった。すなわち、ガス供給能力の他に透過壁の浄化性能に影響を与える因子が存在すると考えられる。

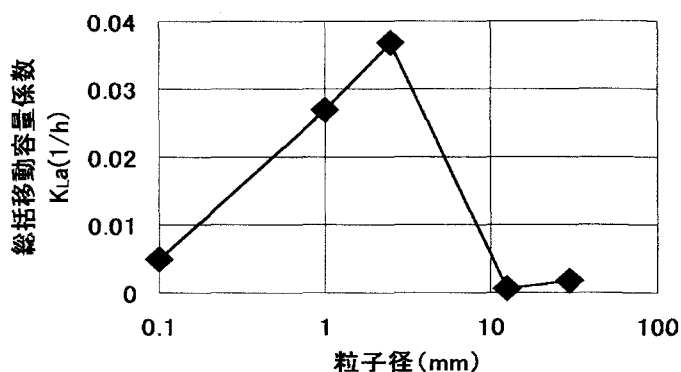


図3. 総括移動容量係数 K_{La} と粒子径との関係

4.3 数理モデルを用いたシミュレーション

式 (3) ~ (6) で表される4つの物質収支式をルンゲ・クッタ法によって解くことで、各透過壁の脱窒性能を計算した。解析に用いたパラメータ値を表2、3に示す。表2は文献¹⁴⁾から引用した値であり、表3は本研究で行った実験から得た値である。ここで、 K_{La} 値は総括移動容量係数の測定実験によって得られた K_{La} を水素換算した値を用いた。本実験において流量は0.5[l/d]に設定したが、チューブポンプのトラブル等により一時的に大きく変動する場合 (0.25~2.4 [l/d]) があったため、これらの実測値も含めてシミュレーションを行った。なお、透過壁Dでは100日目以降活性炭の吸着能は破過していると考えられる。

本研究の数理モデルでは温度の影響を考慮しておらず、また微生物の同定及び微生物量の測定を行っていない。今後は水温が微生物活性に与える影響を解析すると共に、生息微生物の種類及び生物量に対する実験的検討が必要である。

表2. 文献から引用したパラメータ値¹⁴⁾

$\mu_{\max}$ (d ⁻¹)	Y	K_{NO_3} (mg/L)	K_{H_2} (mg/L)	K_{O_2} (mg/L)	H_2^* (mg/L)	b (d ⁻¹)
0.15	0.046	2.5×10^{-5}	8.0×10^{-4}	9.4×10^{-6}	8.0×10^{-4}	0.0046

表3. 実験から得たパラメータ値

V (L)	Q (L/d)	$[O_2]_{in}$ (mg/L)	$[H_2]_{in}$ (mg/L)	$[NO_3]_{in}$ (mg/L)	K_{La} (d ⁻¹)
6.5	0.5 (0.25~2.4)	2.7×10^{-4}	0	1.8×10^{-3}	透過壁A 0.21
					透過壁B 1.2
					透過壁C,D 1.6

図4はシミュレーションによって得られた硝酸性窒素濃度、微生物濃度と脱窒実験によって得られた流出硝酸性窒素濃度を示したものである。シミュレーションによって得られた値は、透過壁C、Dで実験値と大きく異なっていたが、透過壁A、Bではほぼ近い値を示した。ここで、透過壁B、C、Dにおける微生物量の計算値は透過壁Aの5~8倍高い値となっている。したがって、透過壁B、C、Dでは微生物増殖により土壌閉塞や偏流等が生じており、脱窒性能の低下を引き起こしていることが考えられる。シミュレーションによって得られる微生物濃度から、透過壁粒子上の生物膜厚さ L [mm] を次式より求める。

$$L = \frac{\varepsilon X}{N \cdot \pi d_p^2 \cdot \rho_x} \times 10^3 \quad (9)$$

ここで、単位体積あたりの粒子数 N [個/l]、微生物濃度 X [mg/l]、粒径 d_p [mm]、生物膜密度 $\rho_x = 20 \sim 65 [\text{g/l}]^{15)16)17)}$ 、透過壁の間隙率 ε [%] とする。

式(9)により各透過壁の生物膜厚さを計算すると、透過壁Aでは $2.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ mm、透過壁Bでは $1.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ mm、透過壁Cでは $4.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mm、透過壁Dでは $5.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ mm となった。すなわち、透過壁C、Dにおいて粒子上の生物膜が剥がれると、0.1mmの標準砂を充填した帯水層において土壌閉塞を生じる可能性がある。また、透過壁Bは粒径分布の大きい川砂を用いているため、透過壁の一部で土壌閉塞が生じる可能性がある。これらの計算から、透過壁の脱窒性能を高めるためには、水素供給能力を高めるだけでなく、閉塞についても考慮する必要がある。また、脱窒性能と閉塞及び偏流との詳細な関係については今後更に検討する予定である。

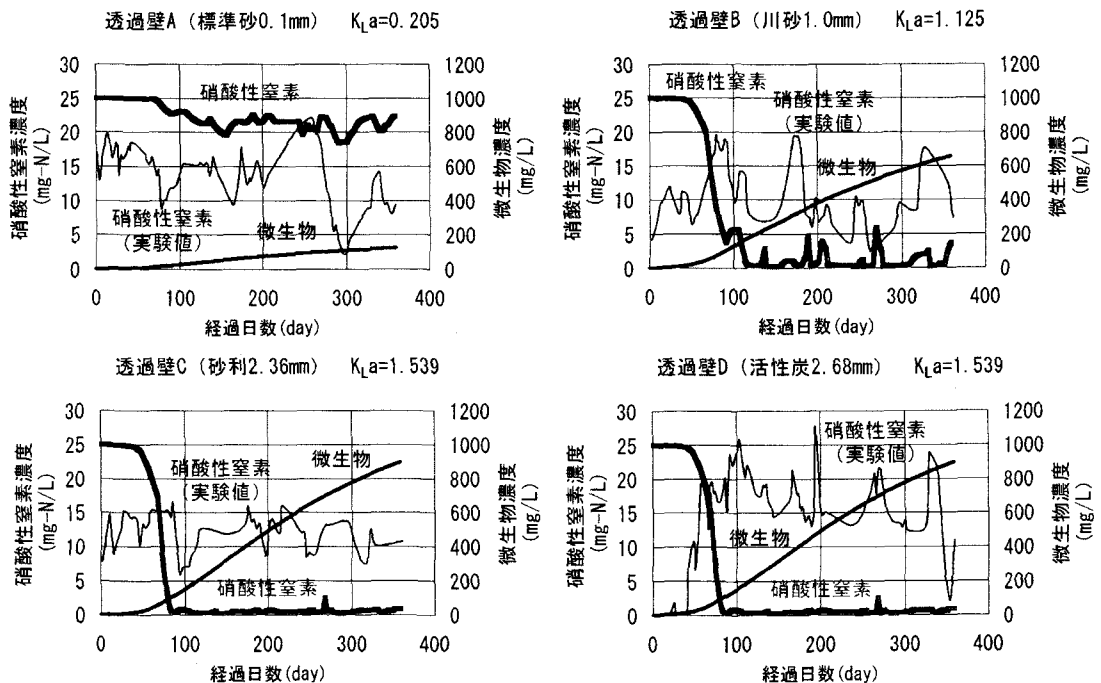


図4.シミュレーション結果と実験値との比較

5. まとめ

本研究では、透過壁内に水素ガスを供給することで、自栄養微生物の脱窒反応を促進させる原位置脱窒処理を提案した。また、粒子径の異なる4つの透過壁による連続実験、総括移動容量係数の測定実験を行うと共に数理モデルによるシミュレーションを行い、透過壁の浄化性能に影響を及ぼす因子について検討した。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 全ての透過壁で硝酸性窒素は除去され、亜硝酸性窒素の蓄積は見られなかった。また、その脱窒速度は透過壁によって異なり、脱窒性能は透過壁を構築する粒子の径に影響されることがわかった。

- 総括移動容量係数の測定実験により、透過壁を構築する粒子の径によってガス供給能力は異なり、水素供給速度が最大となる径が存在することがわかった。
- 数理モデルによる解析から、表1に示した透過壁C、Dでは微生物増殖による土壌閉塞が生じ、脱窒性能の低下を引き起こしている可能性が考えられる。

[参考文献]

- 1) Follett, R F. and Walker, D. J. : Groundwater Quality Concerns about Nitrogen, In Nitrogen Management and Groundwater Protection, (Edited by Follett, R.F.), 1-22. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 2) 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**, 121-130, 1984.
- 3) 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), 33-44, 1994.
- 4) 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.
- 5) Mercad, A., Libhabeer, M. and Soares, M.I.M.: In Situ Biological Groundwater Denitrification: Concepts and preliminary field tests, Wat. Sci. Tech. **20**(3), 197-209, 1988.
- 6) Janda, V., Rudovsky, J., Wanner, J. and Marha, K.: In Situ Denitrification of Drinking Water, Wat. Sci. Tech. **20**(3), 215-219, 1988.
- 7) Dahab, M. F. and Lee, P. Y.: Nitrate Reduction by In-Situ Bionitrification in Groundwater, Wat. Sci. Tech. **26**(7-8), 1493-1502, 1992.
- 8) Haugen, K.S., Semmens, M.J. and Novak, P.J.: A novel in situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater, Wat. Res. **36**, (14), 3497-3506, 2002.
- 9) Doi, T. and Sakakibara, Y : In- situ permeable wall for autotrophic denitrification of groundwater, Asian waterqual **2Q5D04**, 2003
- 10) 榊原豊、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) 脱窒に関する研究、環境工学論文集、第**32**巻、407-415, 1995.
- 11) Feleke, Z., Araki, K., Sakakibara, Y., Watanabe, T. and Kuroda, M.: Selective Reduction of Nitrate to Nitrogen Gas in A Biofilm-Electrode Reactor, Wat. Res. **32**, (9), 2728-2734, 1998
- 12) Feleke, Z. and Sakakibara, Y : A bio-electrochemical reactor coupled with absorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide, Wat. Res. **36**, 3092-3102, 2002
- 13) Kurt, M., Dunn, J. and Bourne, J.R. : Biological denitrification of groundwater using autotrophic organisms with H₂ in a Fluidized-Bed Biofilm Reactor, Biotechnol Bioeng. **29**, 493-501, 1987
- 14) Henze, M., Harremoës, P. and Jansen, J.L.C. and Arvin, E.: Wastewater Treatment, Springer 94-95. 1996.
- 15) Sakakibara, Y., Flora, J.R.V., Suidan, M. T. and Kuroda, M: Modeling of electrochemically-activated denitrifying biofilms Wat. Res. **28**, (5), 1077-1086, 1994.
- 16) Meunier A. D. and Williamson K. J : Packed bed biofilm reactors, J. envir. Engng, Am. Soc. Civ. Engrs. **107**(EE2), 319-337, 1981
- 17) Ong S.L., Ng W.L., Lee L.Y., Yu J. and Hu J.Y : Nitrate removal by an ultra-compact biofilm reactor, Wat. Sci. Tech **42**(3-4) 181-186, 2000