

電気透析膜による地下水中の硝酸性窒素除去

水道機工(株) ○藤村 功、江原 康浩、鬼塚 卓也

1. はじめに

近年、地下水中の硝酸・亜硝酸性窒素濃度が水道水の水質基準(10mg/l)を超過する事例が全国的に数多く報告されている。^{1),2),3)} また、平成6年度に275自治体が行った調査によれば、3.6%の井戸で硝酸性窒素濃度が10mg/lを越えており、これを受けて環境庁では平成7年度より硝酸性窒素による地下水汚染の調査・検討を実施している。⁴⁾ 硝酸性窒素による地下水汚染の原因としては、農地やゴルフ場での施肥、生活排水、工場排水、畜産廃棄物の地下浸透等が挙げられるが、その中でも窒素肥料の影響が最も大きいとされている。⁵⁾

硝酸性窒素の除去技術の一つである電気透析法を用いて、実際に硝酸性窒素に汚染されている水道水源(湧水)を対象にした除去実験、その原水に NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- を添加した実験、及び実験室内での模擬原水を対象にフミン酸や鉄・マンガンを添加した実験を行い、共存物質の硝酸性窒素除去への影響について検討した。

2. 電気透析法の除去原理

電気透析槽内には陰極側から陰イオンを選択的に透過させる陰イオン交換膜(A膜)と陽イオンを選択的に透過させる陽イオン交換膜(K膜)を交互に配列する。電気透析槽内の陽極側が陽電極室、陰極側が陰電極室であり、電極液は、陰極で発生するスケール防止のためpHを2~3に調整し、循環している。電極室の隣に処理室、濃縮室の順に交互に形成され、濃縮室は濃縮水が循環している。処理室に導かれた原水中的の陰イオン(NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-})は、直流電源を推進力として、陽極側へ移動しようとする。陰イオンはA膜を通過できるが、K膜を通過できないため濃縮室に滞留する。同様に、原水中的の陽イオン(Na^+ 、 Ca^{2+})は直流電源により、陰極側へ移動しようとする。陽イオンはK膜を通過できるが、A膜を通過できないため、濃縮室に滞留することとなる。

3. 水道水源を用いた実験

(1)実験方法

実験は静岡県S市の簡易水道にて平成8年5月中旬から12月中旬まで行った。当初の1ヵ月は運転条件を決定するための基礎実験を行い、6月中旬より連続運転を開始した。連続運転時のサンプリングは週1~2回行い、水温、pH、硝酸性窒素、電気伝導度等を測定した。図-1に電気透析実験装置のフローシートを示す。電気透析槽には通電膜面積0.02m²/枚の陰イオン及び陽イオン交換膜40対が配列されている(全膜面積0.8m²)。0.8μmのプレフィルターを通過した原水を原水タンク(46l/Hr)と電極液タンク(4.0l/Hr、7/19以降1.6l/Hr)へ供給した(従って、回収率は92%、7/19以降97%となる)。原水は電気透析槽にて循環処理され、そのうち供給量の46l/Hrが処理水として得られる。電極液タンクには硫酸を注入し、電極液pHを2~3に調整した。電極液のオーバーフローは濃縮水タンクへ流入し、濃縮水と混合され(これにより濃縮水のpHを6前後にコントロールした)、電気透析槽を循環する。濃縮水タンクのオーバーフローが濃縮排水となる。電気透析槽は、連続運転期間中、定電圧(18V)で運転した。

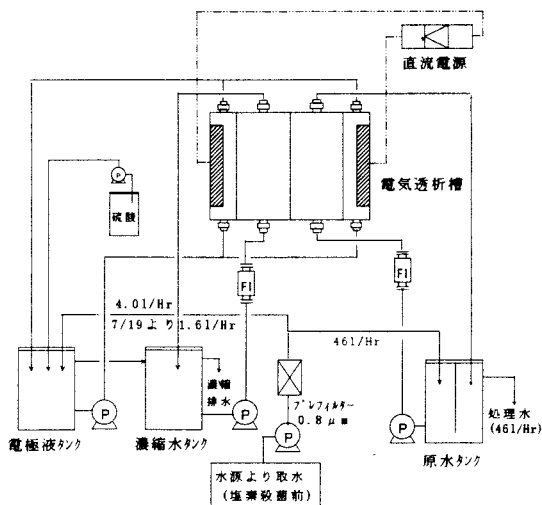


図-1 電気透析実験装置のフローシート

(2) 実験結果

連続運転の結果について記す。表-1に連続運転期間中の原水、処理水及び濃縮水の水質を示す。また、図-2に原水及び処理水の硝酸性窒素濃度の経日変化を示す。これらより、原水の硝酸性窒素濃度は6.8~16.0mg/ℓと変動している。処理水中の硝酸性窒素濃度は、2.7~6.3mg/ℓまで低減され、その除去率は50~70%(平均59%)であ

	原 水			処 理 水			濃 縮 水		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
水温(℃)	19.2	13.2	17.4	22.4	13.4	18.8	22.5	13.5	19.3
pH	7.7	7.5	7.6	7.5	6.7	7.1	6.9	5.6	6.2
NO ₃ -N (mg/ℓ)	11.7	6.8	8.9	4.1	2.7	3.5	92.6	49.7	72.7
	16.0	7.7	11.1	6.3	3.4	4.6	294	111	190
電気伝導度 (μS/cm)	262	225	244	112	94	103	1776	1456	1571
	281	252	266	142	116	127	4040	3180	3479
総硬度 (mg/ℓ)	135	105	118	40	35	38	920	795	836
	140	95	116	45	35	40	2540	1460	2202

注) 上段は回収率92%時、下段は回収率97%時

る。濃縮水では、回収率92%の時に平均で72.7mg/ℓ、97%の時に平均で190mg/ℓまで濃縮されている。電気伝導度、総硬度もほぼ同様な傾向を示した。以上、今回の実験に用いた原水に対しては、電気透析法により硝酸性窒素除去率50~70%、回収率92~97%と良好な処理結果が得られた。

次に、原水にNO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻を添加し、共存イオン/NO₃-N濃度比を変化させたときのNO₃-N除去率及びNO₃-Nと共存イオンの除去率比を図-3に示す。これより、共存イオン/NO₃-N濃度比が変化しても、NO₃-N除去率はほとんど影響を受けないことがわかる。また、NO₃-NはCl⁻、HCO₃⁻と同程度、SO₄²⁻の約2倍除去されやすいことがわかる。さらに、濃度比が低くなる(NO₃-Nが高くなる)と除去率比が増加する傾向が認められ、NO₃-Nの除去率はほとんど変化していないことより、共存イオン除去率が低下していることがわかる。

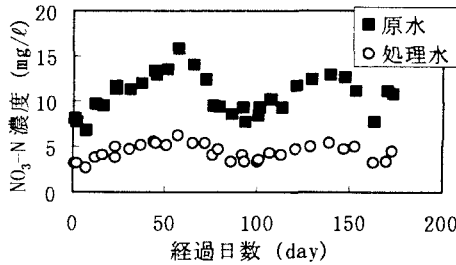


図-2 NO₃-Nの経日変化

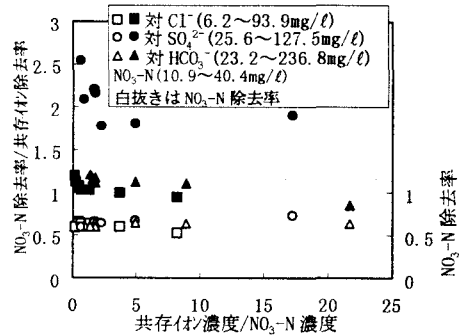


図-3 NO₃-N 除去率に対する共存イオンの影響

4. 室内での模擬原水を用いた実験

(1) 実験方法

図-4に実験フローを示す。水道水を繊維状活性炭フィルターにより脱塩素した後、硝酸カリウムを窒素として約13mg/ℓとなるように添加し、また、フミン酸あるいは鉄・マンガンを所定の濃度となるように添加した後、電気透析実験装置により処理した。処理水量は約50ℓ/Hr、濃縮排水量は約3.5ℓ/Hr、回収率は約93%とした。添加したフミン酸はAldrich社製試薬、鉄は硫酸第一鉄(Fe₂SO₄・7H₂O)、マンガンは硫酸マンガン(MnSO₄・5H₂O)を用いた。

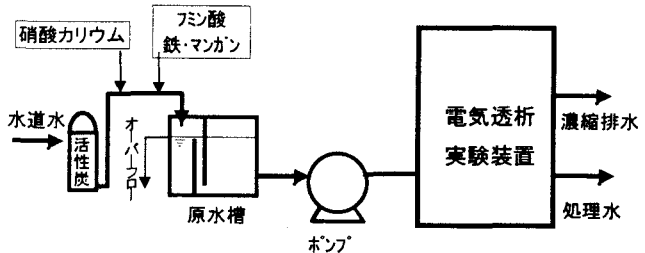


図-4 電気透析実験フロー

(2) 結果

①フミン酸添加実験

図-5にフミン酸を添加したときの硝酸性窒素除去率の変化、及び、原水、処理水の紫外外部吸光度E260の経日変化を示す。これより、フミン酸を添加することにより、原水の紫外外部吸光度E260(5cmセル)は0.04から0.11さらに0.16まで上昇したが、電気透析装置ではほとんど除去されなかった。

原水の色度も同様に0度から3度さらに8度まで上昇したが、ほとんど除去されなかった。これはイオン交換膜の分画分子量が300程度であることから、添加したフシ酸のほとんどがイオン交換膜を通過できなかったためと考えられる。また、実験期間中、硝酸性窒素除去率はほとんど変化なく、フシ酸共存の硝酸性窒素除去への影響は認められなかった。また、原水、濃縮水は電気透析槽を循環しているが、その圧力損失の上昇も認められなかった。

②鉄・マンガ添加実験

図-6 に鉄・マンガンを添加したときの硝酸性窒素除去率の変化、原水・処理水の鉄・マンガン濃度の変化、さらに電気透析槽を循環する原水の圧力損失及び循環流量の変化を示す。これより、原水中の鉄・マンガンが電気透析処理により低減されていることがわかる。溶解性の鉄・マンガンはイオン交換膜を通過し、濃縮水側へ移行することで濃縮水中の鉄・マンガン濃度は高くなる。濃縮水中の鉄の濃度は最高で0.6mg/lまで達したが、その後、急激に減少した。これは、鉄が酸化され不溶化し、イオン交換膜間等で析出したためであり、これが原因で原水側および濃縮水側の圧力損失が増加し、循環流量が減少したものと考えられる。実験終了時に電気透析槽を解体したが、そのときにイオン交換膜間に鉄のフロックが詰まっていたことが確認された。硝酸性窒素除去率は、鉄・マンガン添加以降、若干低下する傾向が認められた。これは、鉄・マンガンの共存、さらにはそれによる循環流量の減少が原因と考えられる。従って、鉄・マンガンが共存する場合、鉄・マンガン除去対策を講じる必要がある。

5. おわりに

以上、電気透析法について、現地実験及び室内での模擬原水を用いた実験から共存物質による硝酸性窒素除去への影響を報告した。

参考文献

- 1) 小瀬洋喜、横山卓雄、他：各務原台地の地下水汚染、水、33、69～72、1991
- 2) 渡邊禎子：水道原水中の硝酸性・亜硝酸性窒素成分について、福島県衛生公害研究所年報、No.12、1995
- 3) 秋津孝夫：無機態窒素による地下水汚染の実態について、神奈川県環境科学センター研究報告、第18号、1995
- 4) 平成8年度版環境白書
- 5) 平田健正：わが国における硝酸性窒素による地下水汚染の現状と問題点、水環境学会誌、vol. 19、No.12 1996

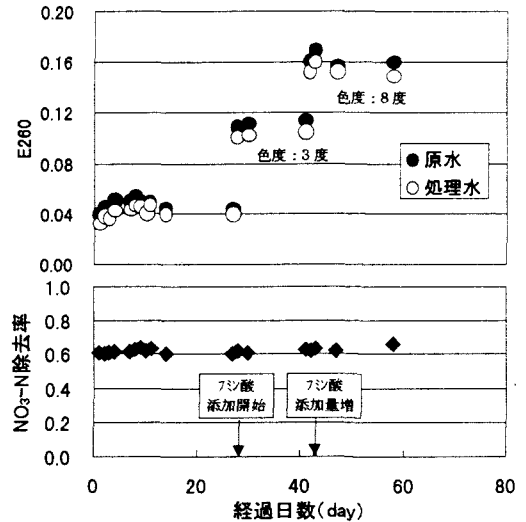


図-5 フシ酸共存が硝酸性窒素除去率へ与える影響

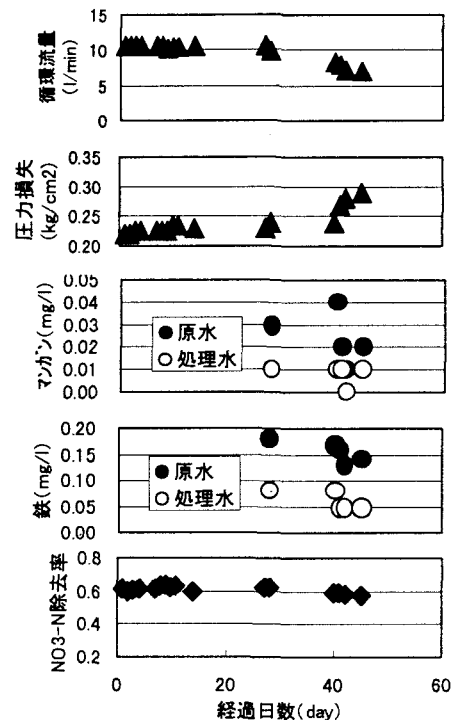


図-6 鉄・マンガ共存が硝酸性窒素除去に与える影響