

多重生物膜電極槽(Multi BER)による高速脱窒処理

群馬大学大学院 ○中山 俊之、長野県庁 井原 一馬
群馬大学工学部 榊原 豊、渡辺 智秀、黒田 正和

1. はじめに

硝酸性窒素による地下水汚染が世界的に顕在化しており、国内でも水道水質基準(10mg/L)を上回る硝酸性窒素が検出されていることが報告されている。硝酸性窒素汚染水の浄化法については種々検討されているが、生物膜電極を用いた脱窒法は通電によって生じる電解水素を脱窒反応の水素供与体として利用し、装置構造及び操作が極めて簡単な方法である。

本研究は、陽極に対して陰極を多数枚重ねて設置した多重生物膜電極槽(Multi Biofilm-Electorodes Reactor)を用い、硝酸性窒素汚染地下水の高速脱窒処理について実験的検討を行った。

2. 実験装置及び方法

2.1 実験装置

本実験に用いた装置の概略を図1に示す。処理槽はスポンジで陽極部と陰極部に隔ててあり、全液容積は1L、陰極部容積は0.6Lである。各電極部分には陽極1枚、陰極3枚をそれぞれ浸漬した。陽極材として不溶性金属電極を、陰極材としてチタン電極を用いた。また、電極の形状は陽極・陰極とも、比表面積が大きく、溶液の混合に優れているメッシュ状とした。陰極表面には生物膜を支持するためのウレタンを付着させた。供試地下水は陰極部を通過後、陽極部から流出させ、また、各陰極への電流値は定電流回路を用いて制御した。被処理水は、メッシュ内を通過し流出するが、同時に水酸イオン、重炭酸イオン等もメッシュ内を泳動し、その結果、各陰極上に水素ガスを生成することができる。なお、槽内の液循環は、陰極部のみ行なった。

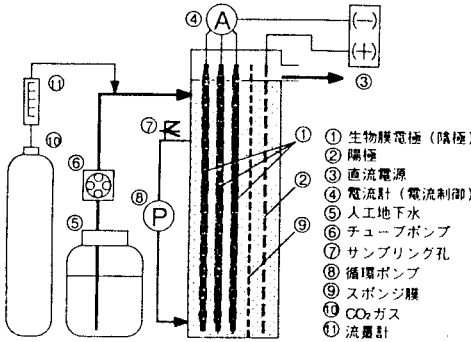


図1 Multi BER概略図

た。被処理水は、メッシュ内を通過し流出するが、同時に水酸イオン、重炭酸イオン等もメッシュ内を泳動し、その結果、各陰極上に水素ガスを生成することができる。なお、槽内の液循環は、陰極部のみ行なった。

2.2 実験方法

生物膜電極は、土壌より集積した微生物をアルギン酸ナトリウムを用いて包括固定して作製し、実験に用いた。供試地下水の組成を表1に、実験条件を表2に示す。流量と流入硝酸性窒素濃度は、それぞれ2.3L/day(陰極部HRT=6.3hr;以下陰極部)～10L/day(HRT=1.4hr)、約15mg-N/L～22mg-N/Lの範囲で変化させた。また、電流値は6mA～72mAの範囲で段階的に変化させた。なお、脱窒反応の進行に伴って上昇するpHを中性域に制御するためにCO₂ガスを0.5mL/minの流量で注入した。サンプリングは、流入・陰極部・流出の3点で行い、硝酸性窒素及び亜硝酸成窒素濃度、pH、ORP、DOを測定した。

表1 供試地下水の組成

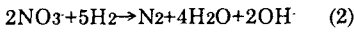
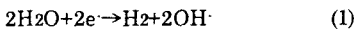
NaNO ₃	22→17 mg-N/L
NaHCO ₃	420 mg/L
K ₂ HPO ₄	1.76 //
KH ₂ PO ₄	2.08 //
NaCl	0.96 //
MgSO ₄ ·7H ₂ O	4.00 //
CaCl ₂	1.12 //
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.92 //
(NH ₄) ₂ CO ₃	2.40 //

表2 実験条件

Run	HRT(hr)	Flow(L/day)	Current(mA)	NO ₃ -N Conc.(mg/L)
1	6.3	2.3	6	22
2	6.3	2.3	12	22
3	6.3	2.3	24	22
4	1.4	10	24	15
5	1.4	10	48	15
6	1.4	10	72	15

3. 実験結果及び考察

図2に連続処理結果、pH,DOの経時変化を示す。陰極からの水素生成及び脱窒反応が次式に従うと仮定すると、



化学量論から計算される除去速度は、電流 I (mA)、反応槽内容積 V (L) とした場合、 $0.1 \times I \div V \text{ mg-N/L/hr}$ で表される。実験開始直後は、化学量論値を上回る脱窒処理が行われた。これは生物膜作製時に残留した有機物が水素供与体として利用されたためであると考えられる。その後は、HRT=6.3hrの条件下で亜硝酸性窒素の蓄積が見られず安定した処理が行われた。なお、この条件下での槽内 pH は 6.5~7.0 の範囲であり、DO は 5mg/L を下回る値であった。Run4からは、HRT=1.4hrの高流量条件に移行したが、除去速度に大きな変化はなく、亜硝酸性窒素の蓄積もほとんど見られなかった。その後のRun5では、電流値を2倍の48mAに上げた結果、電流値の上昇に伴った除去速度の増加が見られ、除去速度は約5.7mg-N/L/hrとなり、この値は化学量論値の約70%であった。更に電流値を2倍にしたRun6においても、条件変更後しばらくは除去速度にRun5と同様の変化が見られたが、徐々に低下した。これは、槽内 pH 値が9.0を超える場合があったこと、及び実験室内温度が5℃以下になったことによるものと思われる。全体を通した槽内 pH の平均値は、CO₂ガスを注入することによって中性付近に保つことができた。環境条件を適切に制御すれば、さらに高負荷での運転も可能と思われる。

図3に装置内における硝酸性窒素及びDO濃度変化の一例(Runs4,5の平均値)を示す。図中 inside は陰極部、effluent は陽極部からの流出水である。図から、流入水中のDO濃度は、陰極部では低下した後、流出水では10mg/Lを超える値となった。流入水のDOが陰極部で低下するのは、陰極で次式の酸素還元反応が進行することによると考えられる。
$$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^- \quad (3)$$

すなわち本研究のMulti BERでは、被処理水が生物膜電極を浸漬した陰極部から陽極部へ移流するため陽極から発生する酸素の影響をあまり受けることがなく、その結果DO濃度が低く抑えられ、安定した脱窒反応が進行したと考えられる。なお、陰極部で低下したDO濃度は陽極部の酸素供給により上昇し、条件によっては飽和濃度以上になる場合もあった。

4. まとめ

本研究の多重生物膜電極槽(Multi BER)は、被処理水を陰極部、次いで陽極部と流下させることにより脱窒処理と酸素供給を同一槽内で行うことができ、また処理時間が約1時間前後の高速脱窒処理が可能であった。

5. 謝辞

本研究は、文部省科学研究費(基盤研究(B)(2),07555461)の補助により行われた。記して謝意を表す。

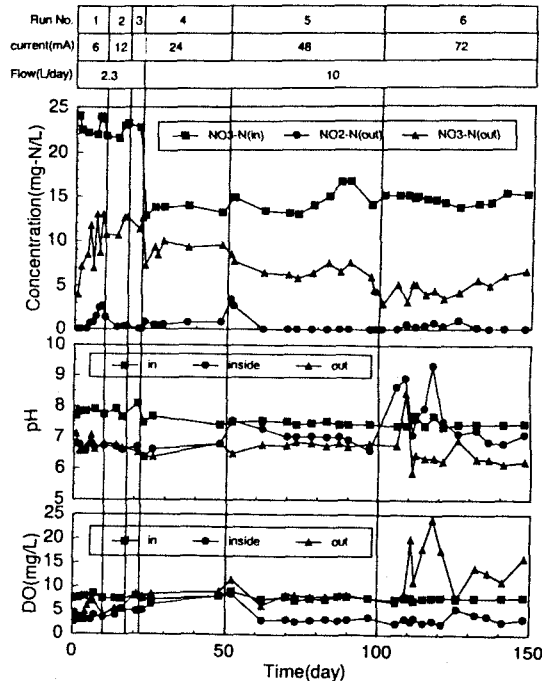


図2 連続処理結果及びpH,DOの経時変化

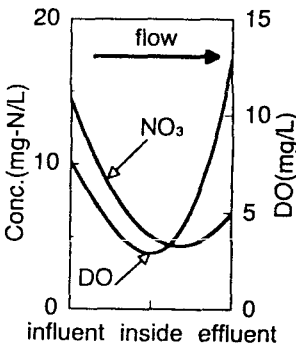


図3 槽内NO₃,DO変化