



## Studies on electrochemical denitrification of nitrate contaminated water

著者	李 ?
内容記述	Thesis (Doctor of Environmental Studies)--University of Tsukuba, (A), no. 5415, 2010.3.25 Includes bibliographical references (leaves 146-168)
発行年	2010
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/106234">http://hdl.handle.net/2241/106234</a>

氏名(本籍)	李 <sup>り</sup> 森 <sup>みょう</sup> (中国)
学位の種類	博士(環境学)
学位記番号	博甲第5415号
学位授与年月日	平成22年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	生命環境科学研究科
学位論文題目	<b>Studies on Electrochemical Denitrification of Nitrate Contaminated Water</b> (電解法による水溶液中の硝酸性窒素の除去)
主査	筑波大学教授 博士(農学) 張 振 亜
副査	筑波大学教授 農学博士 杉 浦 則 夫
副査	筑波大学教授 学術博士 水 鮑 揚 四 郎
副査	筑波大学准教授 博士(理学) 内 毎 真 生

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

地下水の硝酸性窒素汚染は、世界の多くの国で報告されている。硝酸性窒素は体内に摂取されると、発がん性物質であるニトロソアミン類の生成に関与するといわれている。従来、排水中の窒素除去は主として微生物による嫌気処理を使った方法が行われていたが、しかし窒素除去に長時間要することや広大な設置スペースが必要なこと、微生物活動のための有機源が必要なことなどを多くの課題を有している。また、イオン交換法、膜分離法、触媒法などの手法があるが、その経済性の問題や二次汚染の問題が残されている。一方、電解法による排水処理は操作が簡便で、二次汚染も少なく、BOD源が少ない排水の処理も可能である。本研究では、電気化学的処理法(電気分解)による硝酸性窒素の除去原理と除去効率について検討した。具体的には

1. 飲用水中の硝酸塩窒素の除去原理について電気化学的処理を行った。
2. 硝酸塩除去の基本方法の研究について電気化学的処理を行った。
3. 処理条件が及ぼす脱窒効率の影響解析を行った。
4. 電気化学的処理法による処理後の水質への影響を検討した。
5. 電気化学的処理法による硝酸塩除去について技術性と経済性のマネージメントを行った。
6. 電気化学的処理法によるアンモニアの除去と同時にアンモニアの吸着剤の再生(ゼオライトなど)について検討を行った。
7. 電気化学的処理法と吸着法の組み合わせによって、硝酸塩除去を行った。
8. 電気化学的処理法による硝酸塩除去のリアクター装置の実用化のための構築を行った。

以上により、電気化学的処理法を中核とした地下水中の硝酸塩窒素を除去する原理と方法を構築し、反応装置の構造と運転方式について検討した上で、水道工場における脱窒への応用に科学的かつ技術的助言を提供した。電解分解実験においては、人工排水を電解液とし、 $\text{NO}_3^-$ 、支持電解質の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と $\text{NaCl}$ の三つで調整した。異なる電極(陰極、陽極)の条件で電解を行い、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、TNの各濃度の経時変化の結果を評価した。この結果、電解法を用いて硝酸塩を除去する際に、 $\text{NaCl}$ を添加しない場合は、大量なアン

モニアが生成した。しかしながら、適切な量の NaCl の添加により次亜塩素酸が生成され、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  が次亜塩素酸による酸化を受け、最終的に窒素ガスとなり系外に放出された。NaCl 濃度は 0.50 g/L の場合、硝酸塩態窒素の濃度は 100.0 mg/L から 9.7 mg/L まで低減し、同時に、副生成物の亜硝酸イオンとアンモニアが検出されなかったことから、硝酸塩を無害化して除去することが確認できた。本実験では、陽極 Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt、陰極 Cu/Zn、Cu/Pd、Fe を用いたところ、いずれもよい硝酸塩の除去効果が見られた。さらに、異なる電流密度が及ぼす NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の除去効率への影響、異なる pH が及ぼす NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の除去効率への影響、電解後、電極の表面の腐食影響そして異なる温度が及ぼす NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 除去効率への影響を検討した。よい全窒素の除去率を得、アンモニアの生成も抑制させるには、20 mA/cm<sup>2</sup> から 40 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度が適切であることがわかった。そして初期 pH が 3.0-11.0 範囲内なら、よい除去率が得られた。また陽極は使用前と使用後で、大きな変化が見られなかった一方、陰極は使用前と使用後で大きく変化した。使用後の陰極は腐食され、表面が粗くなっており、表面積が大きくなった。したがって、より多くの硫酸イオンが吸着しやすくなったため、硝酸塩の除去率もわずかながら向上した。硝酸塩除去においては、温度による影響があまり見られなかった。一方、本研究は電気化学的処理法によるアンモニアの除去と同時にアンモニアの吸着剤の再生（ゼオライトなど）について検討し、また、電気化学的処理法と吸着法の組み合わせによる硝酸塩除去効果についても検討を行った。いずれもよい除去率が得られた。

以上の実験結果を踏まえて、電気化学的処理法による硝酸塩除去のリアクター装置を実用化し、処理能力 1 m<sup>3</sup>/d、初期の運行効果が良好であり、硝酸塩を無害化して除去することができたということは電気化学法の実用性も確認できた。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では、電気化学的処理法（電気分解）による硝酸性窒素の除去原理と除去効率について検討した。具体的には

1. 飲用水中の硝酸塩窒素の除去原理について電気化学的処理を行った。
2. 硝酸塩除去の基本方法の研究について電気化学的処理を行った。
3. 処理条件が及ぼす脱窒効率の影響解析を行った。
4. 電気化学的処理法による処理後の水質への影響を検討した。
5. 電気化学的処理法による硝酸塩除去について技術性と経済性のマネジメントを行った。
6. 本研究は電気化学的処理法によるアンモニアの除去効果及びそのアンモニアの吸着（ゼオライトなど）について検討を行った。
7. 電気化学的処理法と吸着法の組み合わせによって、硝酸塩除去を行った。
8. 電気化学的処理法による硝酸塩除去のリアクター装置の実用化のための構築を行った。

以上により、電気化学的処理法を中核とした地下水中の硝酸塩窒素を除去する原理と方法を構築し、反応装置の構造と運転方式について検討した上で、水道工場における脱窒への応用に科学的かつ技術的助言を提供した。異なる電極（陰極、陽極）の条件で電解を行い、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、TN の各濃度の経時変化の結果を評価した。この結果、電解法を用いて硝酸塩を除去する際に、NaCl を添加しない場合は、大量なアンモニアが生成した。しかしながら、適切な量の NaCl の添加により次亜塩素酸が生成され、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N が次亜塩素酸による酸化を受け、最終的に窒素ガスとなり系外に放出された。同時に、副生成物の亜硝酸イオンの除去も行われたことから、硝酸塩を無害化して除去することが確認できた。本実験では、陽極 Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt、陰極 Cu/Zn、Cu/Pd、Fe を用いたところ、いずれもよい硝酸塩の除去効果が明らかとなった。さらに、異なる電流密度が及ぼす NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の除去効率への影響、異なる pH が及ぼす NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の除去効率への影響、電解後、電極

の表面の腐食影響そして異なる温度が及ぼす  $\text{NO}_3^-$  除去効率への影響を検討した。よい全窒素の除去率を得、アンモニアの生成も抑制させるには、 $20 \text{ mA/cm}^2$  から  $40 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度が適切であることがわかった。そして初期 pH が 3.0-11.0 範囲内なら、よい除去率が得られた。また陽極は使用前と使用後で、大きな変化が見られなかった一方、陰極は使用前と使用後で大きく変化した。使用後の陰極は腐食され、表面が粗くなっており、表面積が大きくなった。したがって、より多くの硫酸イオンが吸着しやすくなったため、硝酸塩の除去率もわずかながら向上した。以上の実験結果を踏まえて、電気化学的処理法による硝酸塩除去のリアクター装置を実用化し、処理能力  $1 \text{ m}^3/\text{d}$ 、初期における運行効果が良好であり、硝酸塩を無害化して除去することができたということは電気化学法の実用性も確認できた。本研究は、貴重な実験データが得られ、非常に重要な知見であると判断される、オリジナリティに富む研究として高く評価できる。

よって、著者は博士（環境学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。