

電気透析法による地下水中の硝酸性窒素の除去

Removal of Nitrate Nitrogen from Groundwater by Electrodialysis Reversal



(環)技術部計画第2課
石丸 豊
Yutaka Ishimaru
西尾 弘 伸
Hironobu Nishio
荻野 行 洋
Yukihiro Ogino

地下水中の硝酸性窒素はイオン化しており、通常の浄水処理では除去することができない。硝酸性窒素の除去には脱塩法である、イオン交換樹脂法・電気透析法・逆浸透膜法などが必要になる。

当社は硝酸性窒素の除去技術として電気透析法に着目し、長崎県加津佐町宮原簡易水道に浄水分野では国内第1号機となる極性転換式電気透析装置(処理水量:150 m³/日)を1998年3月に納入し、6月から給水を行っている。

極性転換方式とは、電気透析法で問題となる、スケーリングや膜表面への有機コロイドの付着を、一定時間ごとに電気透析槽の電極の極性を入れ替えることで解決した方式である。通常電気透析で必要な電極部や濃縮水ラインへの硫酸の添加などの薬品注入や、膜の解体洗浄が通常運転において不要になる画期的な方式である。

加津佐町では、原水硝酸性窒素濃度 26.9 mg/l に対して処理水濃度は 6.5 mg/l と、除去率 75.8 % で安定して稼働しており、本稿ではその運転状況もあわせて報告する。

Nitrate nitrogen exists in an ionized form in ground water has a risk of methemoglobin formation if taken by infants. The substance is hardly removed with conventional water purification methods. Shinko Pantec has applied the electrodialysis reversal (EDR) method to removal of nitrate nitrogen from groundwater. This can eliminate scaling on electrodes and deposition of negatively charged colloids on anion-transfer membrane which conventional electrodialysis suffered. Thus chemical injection and membrane cleaning are eliminated. The delivered EDR unit having capacity of 150 m³/day has achieved the removal ratio of 75.8 % or 6.5 mg/l from 26.9 mg/l in the raw water since June 1998.

Key Words :

硝酸性窒素
電気透析
極性転換式電気透析

Nitrate nitrogen
Electrodialysis
Electrodialysis reversal

まえがき

地下水中の硝酸性窒素濃度が、農耕地への化学肥料の多投入や家畜糞尿の浸透等により、水道水質基準 (10 mg/l) を超過する事例が近年増加している。^{1),2)} 代替水源を確保できない地域においてこのような地下水を水道水源とする場合、従来法 (凝集沈澱+砂ろ過) では硝酸性窒素が除去できないため、新たな除去技術が必要となっている。

硝酸性窒素を多く含む水道水を乳幼児が摂取すると、メトヘモグロビン血症 (ヘモグロビンの酸素運搬能力を奪う疾患) を起こす危険性がある。メトヘモグロビン血症は、摂取した硝酸性窒素が体内で亜硝酸性窒素に還元されて起こり、チアノーゼや窒息を引き起こす。水道水中の硝酸性窒素が原因とされる、乳幼児の発症は欧米で報告されている。

このため、水道水質基準では硝酸性窒素と亜硝酸性窒素を合わせて 10 mg/l と定められている。また、亜硝酸塩が胃の内容物と反応して、発癌性の疑いのあるニトロソアミンを生成するとされている。³⁾ このような硝酸性窒素汚染は日本のみではなく、アメリカ、ヨーロッパ等でも問題になっており、USEPA, WHO でも硝酸性窒素の基準を設けている。⁴⁾

1. 水道水中の硝酸性窒素除去技術

地下水中の硝酸性窒素は、イオン化しており、水道の従来処理法である凝集沈澱+砂ろ過では除去できず、更に、最近導入されているかび臭除去、消毒副生成物低減のための高度処理法である生物処理、オゾン+活性炭処理でも除去することはできない。また、自家用飲用井戸の汚染の場合、家庭レベルでの煮沸、浄水器 (活性炭+膜) でも除去できない。

従って、水道レベルで硝酸性窒素を除去するためには、新たな高度処理が必要となる。現状、実用化されている硝酸性窒素除去法は、①イオン交換樹脂

法、②電気透析法、③逆浸透膜法がある。

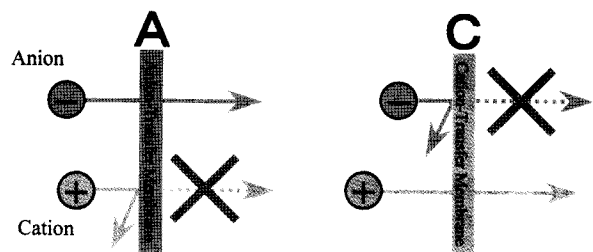
これらの中でも、容易な維持管理、安価なランニングコストから最近、電気透析法が注目されている。

2. 極性転換式電気透析装置

2.1 電気透析法

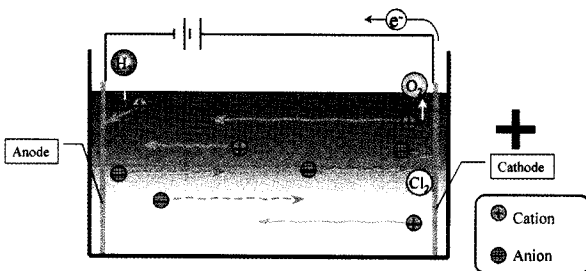
電気透析 (Electrodialysis: ED) とは、電気エネルギーを用いて溶液中の溶解イオンを膜を介し、もう一方の溶液に移動させるプロセスである。溶液中に陽極と陰極を入れ、直流電位をかけると、溶液中の陽イオンは陰極の方に移動し、一方、陰イオンは陽極の方に移動 (電気泳動) する。この時、陽極では酸素ガスや塩素ガスが発生し、陰極では水素ガスが発生する。(第1図)

この溶液に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に入れ直流電位をかけると、各イオンはそれぞれ電荷と反対の電極の方に移動する。陽イオンは陽イオン交換膜は透過するが、陰イオン交換膜は透過できない。一方、陰イオンは陰イオン交換膜は透過するが、陽イオン交換膜は透過できない。(第2図) このため、第3図に示すように①と③の溶液はイオンが少なくなり、②と④の溶液はイオンが取り込まれる。前者を脱塩 (希釈) と呼び、後者を濃縮と呼ぶ。この時、陰極及び膜表面に、 CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot$



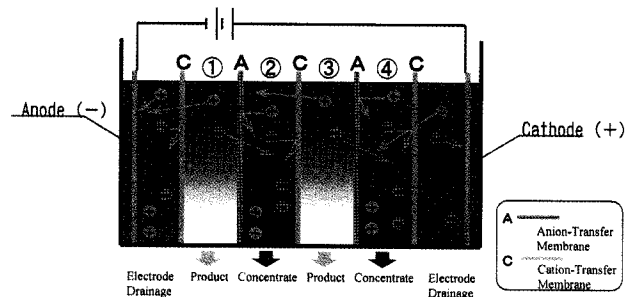
第2図 イオン交換膜の選択透過性

Fig. 2 Elective permeability of ion-transfer membrane



第1図 電気泳動

Fig. 1 Electrophoresis



第3図 電気透析の原理

Fig. 3 Principle of electro-dialysis

2H₂O等のスケールが発生するため、電気透析槽の正常な運転ができなくなる。従って、通常、このスケール発生防止のため、陰極及び濃縮側に硫酸を注入する必要がある。

2. 2 極性転換方式電気透析法

電気透析(ED)では、陽極と陰極が固定されているため、スケール防止用硫酸注入と膜表面に付着した帯電コロイドを除去するために定期的な解体洗浄が必要となる。しかし、電極極性を転換(陽極⇄陰極)すれば、スケール防止用の硫酸注入と膜の解体洗浄が不要となる。このように、電極の極性を一定時間毎に転換させる電気透析法が極性転換方式電気透析法(Electro Dialysis Reversal: EDR)である。(第4図)

2. 3 極性転換方式電気透析法(EDR)の特長

極性転換方式の電気透析では、通常電気透析法に比して次のような特長を有する。

1) 極性転換による自己洗浄：水道水源に含まれる懸濁物等は通常-に帯電しているため、+に荷電している陰イオン交換膜表面に付着しやすい。極

性を転換することによって、付着懸濁物は電氣的に膜表面から剥離される。(第5図)

2) 省スペース：通常電気透析では、前述の通り電極や濃縮側の膜面にスケールが発生するのを防ぐために、硫酸を添加する必要がある。しかし、極性転換方式ではこれらの薬品が通常不要になるため、ランニングコストが低減でき、薬品注入設備も不要になるため大幅にスペースを削減することができる。また、透析槽も一般の電気透析では膜を垂直に並べて配置するため、処理水量の増加に伴い設置スペースが増加する。しかし、EDR法は膜を水平に積んでいくことができるので、大幅に省スペースとなる。透析膜はアイオニクス製である。

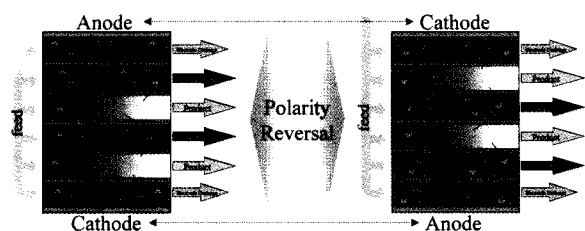
3) 高い回収率：通常スケール防止用硫酸を注入しないため、電極排水を回収できる。極性転換後の生成水は、硝酸性窒素濃度が設定値を上回るため排水するが(始動排水)、この始動排水も回収するため、回収率は高くなる。

4) 容易な維持管理：薬品の注入、膜の解体洗浄などの維持管理が不要となるため、維持管理が容易となる。

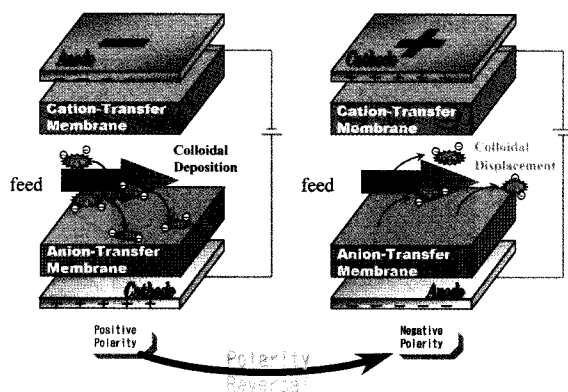
3. 長崎県加津佐町導入事例(国内第1号機)⁵⁾

3. 1 地域

長崎県南高来郡加津佐町は島原半島の南西に位置する人口8776人の町である。(1996年11月現在)



第4図 極性転換式電気透析の原理
Fig. 4 Principle of Electro dialysis reversal



第5図 極性転換による自己洗浄
Fig. 5 Self-cleaning of EDR by polarity reversal

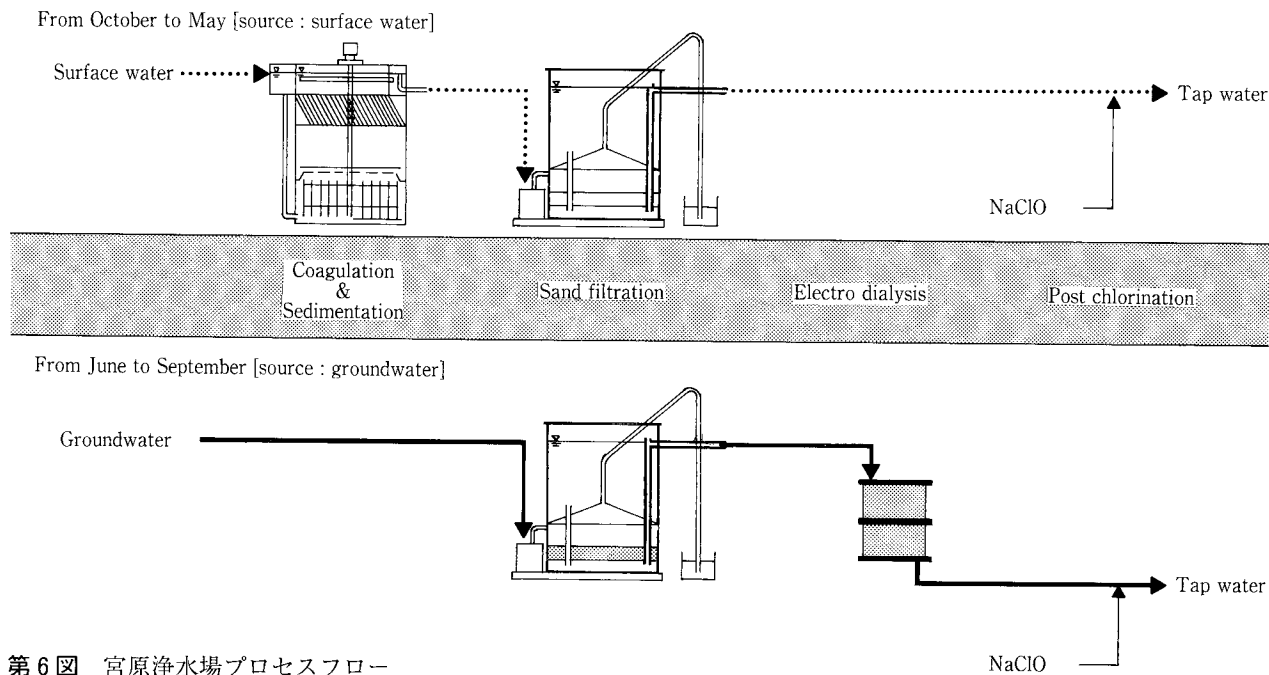
第1表 宮原簡易水道地下水水質(1998年6月~9月の平均値)

Table 1 Raw Water Quality of Miyahara water purification plant

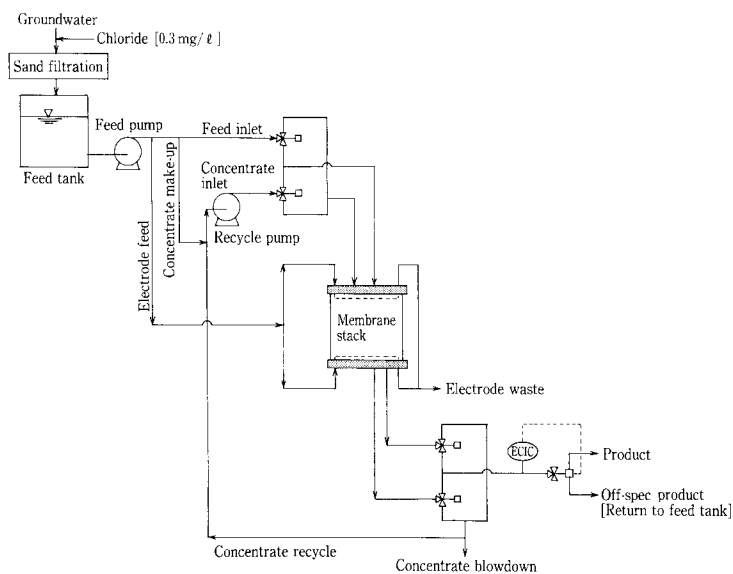
Turbidity (degree)	Less than 0.10
Color (degree)	1
pH (-)	6.6
Potassium permanent consumption value (mg/l)	1.2
Electric conductivity (μ S/cm 25°C)	255
TDS (mg/l)	240
Iron (mg/l)	0.01
Manganese (mg/l)	0.003
Nitrite nitrogen (mg/l)	Less than 0.005
Nitrate nitrogen (mg/l)	26.9

町は浄水施設として、第1浄水場(980 m³/日)、第2浄水場(370 m³/日)、第3浄水場(1150 m³/日)、六反田簡易水道(150 m³/日)、八石簡易水道(40 m³/日)、宮原簡易水道(150 m³/日)の6箇所の浄水場を有している。この内、宮原簡易水道地区は畑作が中心で、特に馬鈴薯が主な作物であり、堆肥や窒素系肥料の多投入により、水道原水となる地下水

が硝酸性窒素により汚染されている。第1表に、1998年6月～9月の宮原簡易水道地下水水質を示す。この地下水は、硝酸性窒素以外は水質基準を満足しているが、地下水中の硝酸性窒素濃度が約20 mg/lと高く、時期により濃度のバラツキはあるものの水質基準の10 mg/lを常に超過しているため、電気透析を導入することとした。当社は、この宮原簡易



第6図 宮原浄水場プロセスフロー
Fig. 6 Process flow diagram of Miyahara water purification plant



第7図 EDR システムフロー
Fig. 7 Flow diagram of EDR system



写真1 EDR(宮原簡易水道)
Photo.1 EDR system of Miyahara water purification plant

水道に浄水分野では国内第1号機となるEDR(写真1)を1998年3月に納入、6月から給水を行っている。次にその運転状況を報告する。

3. 2 浄水処理フロー

第6図に宮原簡易水道の浄水処理フローを示す。

宮原簡易水道は、表流水と地下水の2つの水源を有する。水利権の関係から、6月～9月までは、表

流水を取水できないため、地下水を取水する。従って、宮原簡易水道の浄水処理フローは、表流水の場合、凝集沈澱+砂ろ過、地下水の場合、砂ろ過+EDRとなる。なお、EDR装置を使用しない10月～5月までは、イオン交換膜の湿潤状態での養生保管のために、自動で1週間に1回、通水している。第7図にEDR装置のフローを示す。

第2表 電気透析装置仕様(宮原簡易水道)

Table 2 EDR system specification of Miyahara water purification plant

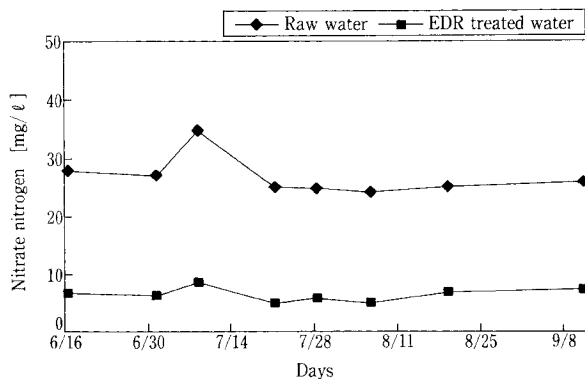
Electrodialysis reversal (EDR)			
EDR reactor	Size of membranes	46 cm×102 cm	
	Number of cell pairs	300 cell-pairs	
	Total Effective membrane surface area	89.4 m ²	
Required electric power	220 V, Triphase current, 60 Hz, 10 KVA		
System performance	Recovery	90 %	
	Nitrogen removal rate	69 %	
	Chemical injection	Unnecessary at normal operation	
Installation	Indoor		
	5 000 mm×7 000 mm×3 000 mmH (Structure areas) includes maintenance area		
feed water quality	Feed	167 m ³ /day	
	Nitrate nitrogen	18 mg/l	
	TDS	200 mg/l	
Feed water quality restrictions	SDI 5	Less than 15	
	Turbidity	Less than 2 degree	
	Free residual chlorine	continuously	Less than 0.5 mg/l
		momentary	Less than 10 mg/l
	Iron	Less than 0.3 mg/l	
	Manganese	Less than 0.1 mg/l	
Production		150 m ³ /day	
Quality of EDR treated water	Nitrate nitrogen	6 mg/l	
	TDS	67 mg/l	

3. 3 装置仕様

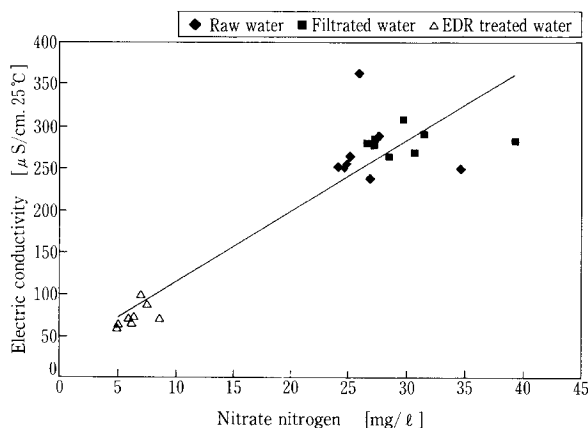
第2表に宮原簡易水道のEDR装置の装置仕様を示す。

3. 4 運転状況

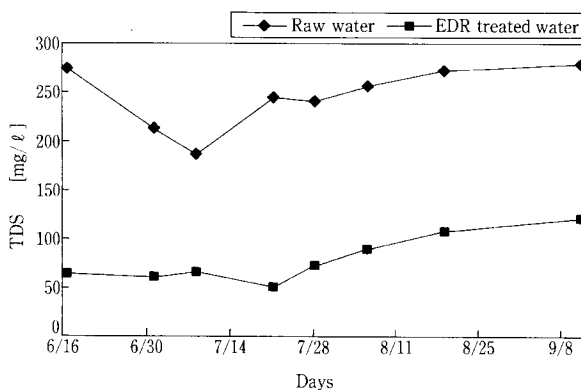
第8図に硝酸性窒素の除去状況を示す。原水の硝



第8図 硝酸性窒素除去状況
Fig. 8 Change of Nitrate Nitrogen



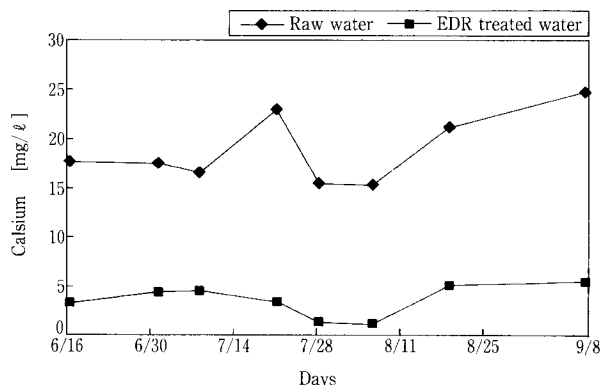
第9図 硝酸性窒素濃度と電気伝導率の関係
Fig. 9 Relation between Nitrate Nitrogen and Electric Conductivity



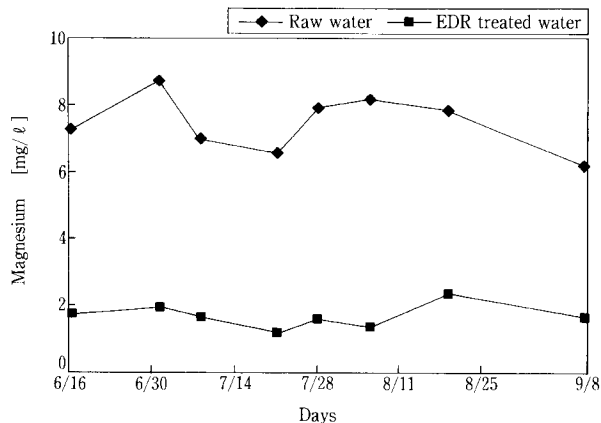
第10図 蒸発残留物除去状況
Fig. 10 Change of TDS

酸性窒素濃度は 26.9 mg/l であり、水質変動に対しても電気透析処理水は 6.5 mg/l と安定して処理されている。

第9図に電気伝導率と硝酸性窒素濃度を示す。このように、電気伝導率と硝酸性窒素濃度には、良好な相関関係が認められ、硝酸性窒素除去を目的とした電気透析において、電気伝導率が運転を行うための重要な指標であることがわかる。極性転換直後の処理水は、硝酸性窒素濃度が高いため、処理水の電気伝導率が所定の値になるまでは、排水（始動排水）し、原水タンクに戻すことで回収率を高めている。第10図に蒸発残留物、第11図にカルシウム、第12図にマグネシウムの除去状況を示す。また、1998年6月から9月の運転結果を第3表に示す。蒸発残留物、カルシウム、マグネシウムの除去率は、それぞれ67.9%、81.1%、77.4%であった。なお、硝酸性窒素を含めたこれらの除去率は、電流密度の調節により簡単に変更できる。



第11図 カルシウム除去状況
Fig. 11 Change of Calcium



第12図 マグネシウム除去状況
Fig. 12 Change of Magnesium

第3表 水質分析結果 (1998年6月~9月の平均値)

Table 3 Water quality of Miyahara water purification plant (Mean values from June to September '98)

	Raw water	Sand filtrated water	EDR treated water	Removal (%)
pH	6.6	6.7	6.5	—
Turbidity [degree]	<0.1	<0.1	<0.1	—
Color [degree]	1	1	1	—
Potassium permanganate consumption value [mg/l]	1.2	<1.0	<1.0	—
Electric conductivity [μ S/cm. 25°C]	269	280	73.6	72.6
TDS [mg/l]	245	274	78.5	67.9
Iron [mg/l]	0.01	0.03	0.01	4.9
Manganese [mg/l]	0.003	<0.001	<0.001	—
Aluminum [mg/l]	<0.01	<0.01	<0.01	—
Silicic acid [mg/l]	35.6	35.5	35.5	0.4
Calcium [mg/l]	18.9	20.3	3.58	81.1
Magnesium [mg/l]	7.46	8.11	1.69	77.4
Sodium [mg/l]	20.0	13.8	5.29	73.5
Ammonium nitrogen [mg/l]	0.04	0.02	0.03	7.1
Nitrite nitrogen [mg/l]	<0.005	<0.005	<0.005	—
Nitrate nitrogen [mg/l]	26.9	30.2	6.50	75.8
Chloride [mg/l]	13.8	16.2	3.2	77.2
Sulfate ion [mg/l]	0.49	0.53	0.12	76.0

む す び

極性転換式電気透析による硝酸性窒素の除去は、安定した除去性・容易な維持管理・安価なランニングコスト (処理水 1 m³ 当たり 0.6 kWh) などの特長を持つことが加津佐町での実施設運転結果より実証された。EDRは硝酸性窒素による汚染がすすむ水源に対して有効なシステムの一つとなるであろう。

電気透析における硝酸性窒素収支は、希釈と濃縮のために変化は無い。従って、回収率90%でEDRを運転すれば、濃縮排水中には原水の約10倍の濃度の硝酸性窒素が含まれることになる。この高濃度排水は、閉鎖性水域の富栄養化など環境保全の立場から浄水場内で処理することが望ましいものと考えられる。当社は、この排水の処理に生物脱窒法による

窒素除去の実用化を検討している。⁶⁾

[参考文献]

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課, 平成8年度水道統計 水質編
- 2) 水道産業新聞記事 1998年7月23日付
- 3) 国包章一: 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の健康影響, 水環境学会誌 Vol.19 No.12, (1996), p.965. 日本水環境学会
- 4) 真柄泰基編, 水道水質ハンドブック, p.21. 日本水道新聞社
- 5) 西尾弘伸ほか: 電気透析法による地下水中の硝酸性窒素除去, 日本水道協会関西地方支部第42回研究発表会講演集, (1998), p.86.
- 6) 野中信一ほか: 生物脱窒法による電気透析濃縮排水中の硝酸性窒素の除去, 日本水道協会関西地方支部第42回研究発表会講演集, (1998), p.181.

連絡先

石丸 豊 環境装置事業部
(技術士・水道部門) 技術部計画第2課
担当課長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail y.ishimaru@pantec.co.jp

西尾弘伸 環境装置事業部
技術部計画第2課
担当課長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail h.nishio@pantec.co.jp

荻野行洋 環境装置事業部
技術部計画第2課
担当課長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail y.ogino@pantec.co.jp