

建設省土木研究所 正 員 安藤 茂
 ○ 学生員 池杉直文
 都立大学 平山義人

1. はじめに

現在、我国の下水処理方法のうちの約70%は活性汚泥法が用いられているが、この方法では通常下水中のアンモニアを除去することはまずむずかしいとされている。また、凝集沈殿処理や活性炭処理のような高級処理でもこれを除去するのは難しい。天然に存在する鉱物性のゼオライトは、自然水および下水中のアンモニウムイオン(NH₄⁺)に対して高い選択性を有して、アルカリまたはアルカリ土類金属イオンとNH₄⁺を交換する。本実験では、我国産出の数種類のゼオライトを収集して、バッチ実験を行ない、そのうち良質なものについてカラム実験をして、アンモニアの除去に就いて、若干の知見が得られたので、ここに報告する。

2. 実験方法

i). バッチ実験方法

試料をビーカーに採り、各産地Na型の粉末ゼオライトを注入して、ジャーテスターで攪拌接触し、これを遠心分離して上澄水を分析した。本実験は主に、ゼオライトの注入量と原水のアンモニア性窒素濃度を変化させて行なった。なお、試料は塩化アンモニウムを注入して濃度調整をした脱イオン水と下水の2次処理水を使用した。

ii). カラム実験方法

内径32.8mm、高さ1000mmの樹脂カラムに粒状ゼオライトを600mm充填して、原水および再生液は上から流入させる下向流式とした。流量調整は定量ポンプで行なった。試料は塩化アンモニウムを注入して濃度調整をした水道水を原水とした。また、再生液は脱イオン水に塩化ナトリウムまたは塩化カリウムを注入して濃度調整し、さらに水酸化ナトリウムでpHを調整したものをを使用した。なお、アンモニア性窒素の分析はJIS-K0102の吸光光度法で行なった。

3. 実験結果と考察

i). バッチ実験結果

各産地5種類のNa型粉末ゼオライトを5%注入した時の初期濃度変化によるアンモニア性窒素の除去能力と真比重およびかたさの測定結果を表-1に示す。これより、一般的な下水では5%を注入した場合80~90%の除去率が得られると思われるが、実際の2次処理水では、20~30%低くなった。これは、SSとか各種妨害イオンのためと考えられる。また、CODは注入量(0.5%~5%)に無関係で30~50%の除去率が得られた。接触時間については、初期濃度と注入量によって多少ちがうが、2.5~3時間ではほぼ吸着平衡に達すると思われる。

真比重はいづれの産地でも殆んど同じくらいであるが、かたさについては相当の差がみられた。

ii). カラム実験結果

表-1および吸着等温式の結果より、秋田県ニッ井産のクリノプチロライトをカラム実験に使用

表-1. 各産地ゼオライトのNH₄-N除去能力と性質

ゼオライトの 産地及び種類	真比重	かたさ (%)	NH ₄ -N除去率			NH ₄ -N ₀ 当量濃度		
			10%	20%	30%	10%	20%	30%
秋田Hクリノプチロライト	2.27	71	88.9	84.0	84.4	1.5	3.1	5.5
山形エクリノプチロライト	2.31	63	87.8	—	—	1.8	—	—
宮城Sモルデナイト	2.27	46	76.4	86.8	77.9	1.6	3.2	5.1
福島Sモルデナイト	2.28	77	76.1	84.6	81.1	1.6	3.1	5.1
島根Oクリノプチロライト	2.31	16	86.3	73.8	76.5	1.7	2.7	3.9

※ JIS A.1202. 土粒子の比重試験方法

* 水マイクログラビメーターによるかたさ、粒径1.68~2.38mm

** 粉Na型5%注入、25時間攪拌

した。図-1よりアンモニア性窒素の除去率は、10~20 mesh の中間の粒径のものがよく、通水速度は遅いほうが若干よいことがわかる。また、流入濃度との関係を見ると10 ㍻のとき約80%、20 ㍻のとき約60%であった。これから流入濃度が除去率に与える影響は大きいと考えられる。また、図-1に示す破過曲線から流入濃度が一定の場合、粒径と通水速度に肉係なく、通水量がC.V.600付近において%

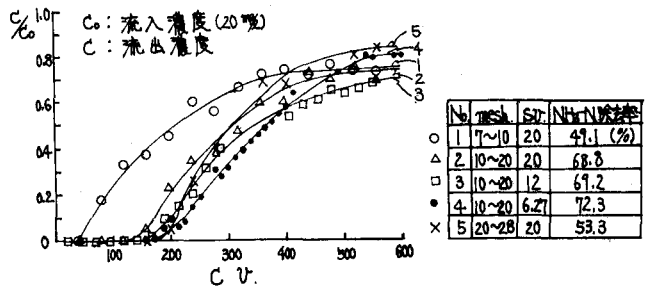


図-1. C.V.600までのNH₃-N破過曲線。

が0.7~0.8となり、イオン交換能はほぼ平衡に達することがわかった。

再生液は再生後のアンモニア性窒素の除去能力を比較した場合、塩化カリウムより塩化ナトリウムがよかったので、これについて検討した。C.V.600まで20 ㍻のアンモニア性窒素を吸着し、再生液の濃度およびPHを変化させて、一過式再生をした時の再生率を図-2に示す。これより、塩化ナトリウムの濃度が濃いほうが再生率は高いと考えられる。また、PHも高いほうが中性付近よりも再生率がよいことがわかった。これは、PHが高いとNH₄⁺と再生交換されたNH₃は、水中におけるNH₄⁺とNH₃の平衡特性から、直ちにNH₃となりNH₃の濃度が低下する。一方、表-1にもみられるように、NH₄⁺濃度が低いほどNH₄⁺の交換容量は少ないことからNH₄⁺の存在量は多く、NH₄⁺のNH₄⁺の交換容量は大きくなるものと考えられる。逆にPHが低いとNH₄⁺の濃度は高くなり、交換容量は小さくなる。これがPHの高いほうが再生率がよい理由と思われる。また、再生において図-3と図-4のようにPHの低下がみられたのは、

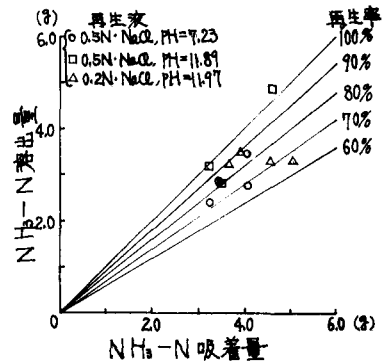


図-2. 再生液のPH及び濃度と再生率。

逆によりPHが低いとNH₄⁺の濃度は高くなり、交換容量は小さくなる。これがPHの高いほうが再生率がよい理由と思われる。また、再生において図-3と図-4のようにPHの低下がみられたのは、

$R-NH_4^+ + NaOH^- \rightarrow R-NH_3 + H_2O + NH_3$
のような反応が起きるためと考えられる。図-4のように、循環式でPHが低下するのを抑えずにおくと、再生液中のNH₄⁺はあるC.V.で一定値に達し、それ以上の再生効果が得られないことも以上の理由によると思われる。したがって、循環再生においてはPHを高い値に維持するような制御が必要になってくるものと考えられる。

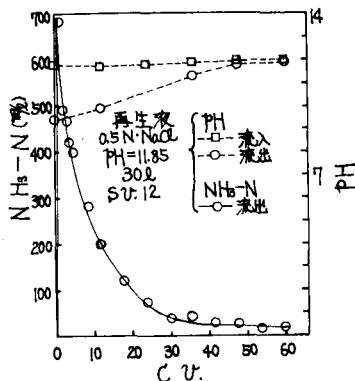


図-3. 一過式再生のNH₃-N 吸着曲線とPH。

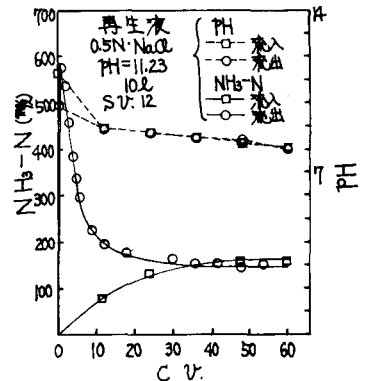


図-4. 循環式再生のNH₃-N 吸着曲線とPH。

4. まとめ

- (1) ゼオライトは産地によりかたさに相当の差があるので、カラムに用いるとき注意する必要がある。
- (2) アンモニア濃度が一定の場合、粒径と通水速度に肉係なく、C.V.600付近でイオン交換能はほぼ平衡に達することがわかった。
- (3) 再生液は塩化カリウムより塩化ナトリウムがよく、さらにPHが高いほうがよかった。しかし、流出水のPHが低下するので、循環再生ではPHを維持する方法を考える必要がある。