

東北大学大学院 学生員 ○内田晴敏
東北大学工学部 正 員 佐藤敦久

1. はじめに

NH₄⁺型ゼオライトの硝化菌による生物学的再生機構について報告された例はほとんどない。石橋らは、NH₄⁺型ゼオライトと硝化菌をガス攪拌式の反応槽内で接触させ、アルカリ剤を自動的に添加してpH制御を行なう方法でゼオライトを完全に再生し、再利用できると報告している。しかし、添加アルカリ金属量に対する脱離NH₄量について評価されていないこと等からその再生機構について検討できない。

本報では、通常の湿式再生法で用いられる数百分の一の濃度のアルカリ金属(ここでは、主としてナトリウム)を含んだ水溶液中に硝化菌を混在させない系および混在させる系のバッチ法によるNH₄⁺型ゼオライト再生実験を行ない、それぞれの系における脱離窒素量の比較および脱離窒素量と水溶液中のナトリウム減少量の当量比の関係等について調べたので、NH₄⁺型ゼオライトの生物学的再生機構に対する若干の考察も含めて報告する。

2. 実験装置および方法

表-1の基質に炭酸水素ナトリウムを所定量添加した水溶液2000 ml, (ただし、硝化菌混在系ではMLSS, MLVSSとして各々100, 85 mg/l程度の微生物を含む)に表-2に示したNH₄⁺型ゼオライト5.00

表-1 使用した基質

KH ₂ PO ₄	2.32 mg/l
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.03
CaCl ₂	0.97
MnSO ₄ ·2H ₂ O	0.34
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.30

表-2 使用したNH₄⁺型ゼオライト

秋田県産	Clinoptilolite系
diameter	1.00 1.19
density	2.38 g/cm ³
absorbed NH ₄ ⁺ -N	3.66 mgN/g zeolite

gを添加後、図-1の実験装置を用いて混合攪拌し設定時間毎に一定量採水した。この装置で、水温20±1℃、攪拌速度約100 rpmに調整し、硝化菌混在系では曝気する必要があるので、0.02N硫酸溶液50 mlを用いてNH₃ガスを回収できるように設定した。

表-3 実験条件

Run	Na/ab-N	NaHCO ₃ 添加量	初期pH
1	1	109.8 mg	7.25
2	2	219.6	7.48
3	3	329.3	7.64
4	4	439.1	7.72
5	5	548.7	7.78

使用したゼオライトには全体で約18.3 mgのNH₄⁺-Nが混在し、これに対して当量比で1~5倍のナトリウムイオン量を含むようにNaHCO₃添加量(表-3)を設定した。ところで、実験に供した微生物は、仙台市南衛生下水処理場の曝気槽流出口付近から採取した活性汚泥に合成基質を与えて、pH 8前後、水温20℃の条件下で1日2回 Fill and Drawn方式で2ヶ月間馴致したものである。実験には十分水洗したものを用い、実験開始直前の水溶液中には無機性窒素を含んでいなかった。主な分析項目は、pH、アルカリ度、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、Na⁺であり、上水試験法(1978年度版)に従って行なった。また、反応槽内の水溶液量は重量を測定して求めた。

3. 実験結果および考察

まず、図-2に硝化菌が混在しない系における平衡脱離窒素量および再生率とゼオライト中の全NH₄⁺-N量に対するナトリウム添加量の当量比(Na/ab-N当量比)との関係を示した。このように、設定したナトリウム添加量だけでは、NH₄⁺型ゼオライトをほとんど再生できないことが確認された。

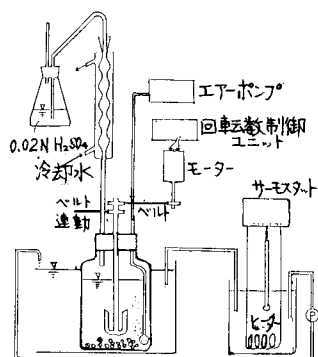


図-1 実験装置

次に、硝化菌混在系における水中の形態別窒素濃度の経時変化について $Na/ab-N$ 当量比が3の場合を例に図-3に示した。 NH_4-N は全く検出されず、 NO_3-N も48時間経過後ほとんど検出されなかった。このように、水中ではほとんど NO_3-N として存在し、ゼオライトから脱離した NH_4 は残留することなく酸化されている。さらに、ガス化したアンモニアについて分析したが検出されなかった。そこで、水中に存在する全無機性窒素濃度から脱離窒素量を求め、その経時変化を $Na/ab-N$ 当量比についてプロットしたのが図-4である。ただし、使用した微生物はかなり少量であるから、微生物の自己分解等に由来する窒素量は無視できると仮定して脱離窒素量を求めた。この図から、ゼオライトからの NH_4 脱離速度は接触時間の経過とともに徐々に減少し、また、脱離窒素量およびその初期脱離速度はナトリウム添加量が多いほど大きい傾向がある。ところで、硝化菌が混在しない系では、脱離窒素量が数mgで平衡状態に達しているが(図-2)、硝化菌混在系では、そのような平衡状態は見られず、接触時間の経過とともに脱離窒素量が徐々に増加している。ただし、 $Na/ab-N$ 当量比が1の場合では、再生率として50%程度で平衡に達しつつある。本実験において、ゼオライトに含まれている全 NH_4-N 量(18.3 mg)を生物学的硝化反応により NO_3-N にするために必要なアルカリ度を確保するには、 $Na/ab-N$ 当量比として2倍に相当する炭酸水素ナトリウムを添加しなければならなかった。したがって、 $Na/ab-N$ 当量比が1の場合、アルカリ度不足から50%程度の再生率しか得られないことになり、これは、図-4に示した実験結果と一致するようである。

脱離窒素量と水溶液中において減少した Na^+ 量の当量値の関係について、各条件下で得た実験値をプロットしたのが図-5であり、図中の直線は NH_4 と Na^+ がイオン交換された時に得られる理論値を示す。この図から、実験値は多少ばらついているがほぼ理論値に近いので、硝化菌混在系においても NH_4 と Na^+ とのイオン交換反応がその再生機構に関与していると考えられる。以上の実験結果から、外部溶液に脱離した NH_4 は生物学的硝化反応を受けて常に低濃度(またはほぼ0)に保たれ、ゼオライト内部と外部溶液との間に NH_4 の濃度差が生じる。この濃度差がイオン交換反応の推進力となって NH_4 型ゼオライトを徐々に再生するというような機構が推察された。

4. おわりに

今後、 NH_4 型ゼオライトの生物学的再生実験を継続し、再生機構の定量的評価を行なう予定である。

参考文献 (1)石橋整ら、「アンモニア吸着ゼオライトの微生物による再生」(第16回 下水道研究発表会, 1979)

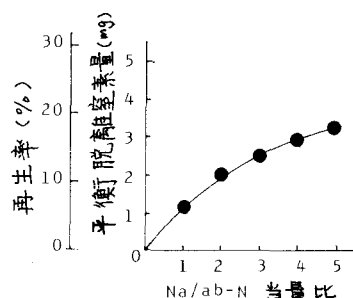


図-2 硝化菌が混在しない系における任意 $Na/ab-N$ 当量比に対する平衡脱離窒素量および再生率

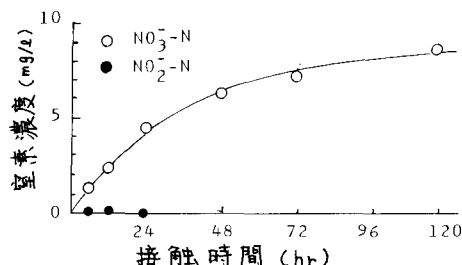


図-3 硝化菌混在系における水中の形態別窒素濃度経時変化 (Run 3)

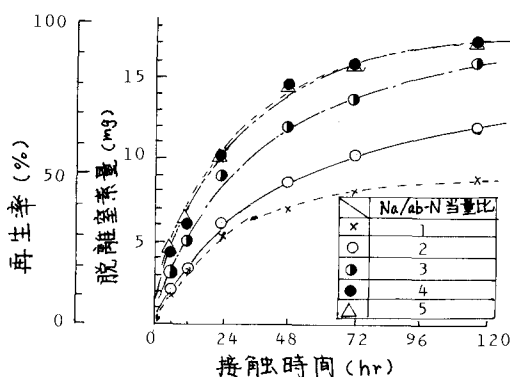


図-4 硝化菌混在系における脱離窒素量

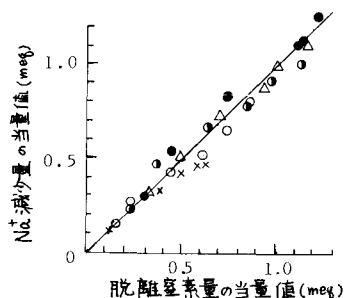


図-5 脱離窒素量と水中の Na^+ 減少量との当量値に関する相関関係