

# 生物ゼオライトを用いたアンモニア性窒素の除去特性に関する研究

津野 洋\*・西村文武\*\*・宗宮 功\*\*\*

本研究では、イオン交換剤であるゼオライトを生物付着担体として用い、イオン交換・吸着による廃水中のアンモニア性窒素濃度の硝化阻害発現濃度以下への低減と、担体付着硝化菌による硝化およびゼオライトの再生を行わしめることができる反応器（生物ゼオライト反応器）の開発を目的とした。アンモニア性窒素の吸着と硝化を同時に作用させること、単位担体当たりのアンモニア性窒素負荷率の値を、 $0.15 \text{ mgN/(g ゼオライト} \cdot \text{h})$ まであげることができることなどを示した。

**Key Words :** wastewater treatment, zeolite, nitrification, ion-exchange, adsorption, biological regeneration

## 1. はじめに

湖沼や内湾の富栄養化防止、水道水源の水質保全、処理水の再利用等の観点から工場廃水や下水からの窒素除去、とりわけアンモニア性窒素の除去が、重要でかつ必要な事項として関心がもたれるようになってきた。現在その処理法として、生物学的硝化脱窒法およびゼオライトによる吸着法等が採用され、活用されている。生物学的硝化脱窒法は、廃水中の有機態窒素およびアンモニア性窒素を好気性条件下で亜硝酸化菌および硝酸化菌により順次亜硝酸および硝酸に酸化し、次にこれらを無酸素条件下で脱窒菌により  $\text{N}_2$  等にガス化し、窒素を廃水中から除去する方法であり、硝化・脱窒単相汚泥法、無酸素・好気循環法などが下水処理で用いられている<sup>1)</sup>。しかしながら汚泥溶融炉乾燥工程のスクラバー廃水、工場廃水、嫌気性消化上澄液などのアンモニア性窒素を高濃度で含有する廃水については、高濃度のアンモニア性窒素によって硝化に関与する細菌の活性が阻害されることが知られている。その阻害は廃水中の遊離アンモニア濃度に依存し、それが  $10 \text{ mgN/L}$  程度で発現することが報告されている<sup>2), 3)</sup>。廃水中のアンモニア性窒素のうち遊離アンモニアが占める割合は pH が高くなるほど高くなり、pH 8 では、 $130 \text{ mg/L}$  程度のアンモニア性窒素濃度で阻害が発現することとなる。

一方、ゼオライト吸着法は、陽イオン交換を主とした機構により廃水中アンモニアをゼオライト上に吸着除去する方法であるが、その吸着能回復のために、ナトリウム等陽イオンを含む再生液でゼオライトの再生処理を行う必要があり、このとき発生する高濃度にアンモニア性

窒素を含有する再生液の処理を行う必要がある<sup>4)</sup>。滝沢ら<sup>5)</sup>は、馴致汚泥を用い、再生液のナトリウムイオン濃度を  $0.1 \text{ N}$  から  $0.3 \text{ N}$  と小さくすることで再生液の生物処理が可能であることを示している。また、内田ら<sup>6)</sup>や石橋ら<sup>7)</sup>は、アンモニア性窒素吸着ゼオライトの生物学的硝化作用による再生を検討し、その可能性を提示している。しかしながら、これらいずれの研究でも、アンモニア性窒素の除去をゼオライトの吸着作用により行い、その再生に微生物作用を取り入れることに重点が置かれ、吸着・再生を異なる工程として操作しており、また破壊が生じやすいうことから高濃度のアンモニア性窒素を対象としたものではない。一方、ゼオライトは、嫌気性消化で生物付着担体としての適用性も検討されており、この目的でも使用しうることも示されている<sup>8), 9)</sup>。

生物阻害性のある物質を生物学的に処理しようとするときには、その濃度を、生物阻害発現以下に低減させる必要がある。Suidan ら<sup>10)-14)</sup>や津野ら<sup>15)</sup>は、生物分解性ではあるが阻害性を有する有機物を含む廃水の処理に、粒状活性炭を微生物付着担体とした反応器を適用し、その有機物質を活性炭の吸着により生物阻害発現濃度以下に維持でき、かつ活性炭に付着増殖した微生物により円滑に分解処理しうることを示している。

本研究では、アンモニア性窒素の除去の観点から、ゼオライトを生物付着担体とした微生物反応器（生物ゼオライト反応器）についてその適用性、処理特性および反応機構についての検討を試みるものである。この微生物反応器では、アンモニア性窒素のゼオライトによる吸着とゼオライト上に付着増殖した硝化菌による生物学的硝化の両機構を同一反応器で同時に作用せるものであり、吸着機構により流入廃水中的アンモニア性窒素濃度の阻害発現濃度以下への低減やアンモニア性窒素の濃度変動に対する緩和作用を行わせ、微生物活性や処理効率の安定化を図ることが可能になる。また生物学的硝化機

\* 正会員 工博 京都大学助教授 工学部衛生工学科  
(〒606-01 京都市左京区吉田本町)

\*\* 学生会員 工修 京都大学大学院工学研究科  
\*\*\* 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

**Table 1** Composition of artificial wastewater ( $\text{NH}_4^+$ -N : 100 mgN/L)

Material	Weight or Volume
$\text{NH}_4\text{Cl}$	387 mg
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	33.3 mg
$\text{NaHCO}_3$	767 mg
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 mg
Distilled Water	1 L

**Table 2** Experimental conditions (Biological regeneration)

RUN No.	Zeolite (gZ)	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ (mgN/L)	Alkalinity (mgCaCO <sub>3</sub> /L)
RUN A-1	50	0	1070+1190 <sup>**</sup> )
RUN A-2	50	0	500+1190 <sup>**</sup> )
RUN A-3	50	0	214+1190 <sup>**</sup> )
RUN A-4	50	100	1070+1190 <sup>**</sup> )
RUN A-5	100	0	1070+1190 <sup>**</sup> )
RUN A-6	50+50 <sup>*)</sup>	0	1070+1190 <sup>**</sup> )

<sup>\*)</sup>Virgin zeolite(bacteria are not attached)<sup>\*\*)Addition on twelfth day</sup><sup>\*\*\*)Artificial wastewater before setting Bio-zeolite</sup>

構によりゼオライトに吸着されたアンモニア性窒素の再生を行わすことも期待できる。

ここでは、回分式実験で、アンモニア性窒素のイオン交換・吸着特性、および微生物作用によるゼオライト再生機構とその反応特性について、廃水中の陽イオン収支および硝化菌の活性把握により検討を試みる。またこれらの結果をふまえて連続通水処理実験を行い、反応機構と処理特性について考察を加えるとともに、設計・操作因子についての知見を得ることを試みる。

## 2. 実験方法

### (1) ゼオライトのイオン交換特性と生物学的再生特性

本研究を通して用いたゼオライトは、(株) 東ソー製合成球状ゼオライト(平均粒径 8~10 mesh (1.7~2 mm), 比重 1.7, C.E.C=130 meq/100 g ゼオライト)である。このゼオライトを 100°C で 24 時間乾燥後放冷したものを供試ゼオライトとした。また人工廃水として、廃水中の成分組成が Table 1 に等しいもので、濃度がアンモニア性窒素濃度として 20 mgN/L~200 mgN/L の範囲にあるものを 4 ケース作成した。各濃度の人工廃水 1 L 中に供試ゼオライト 30 g を投入し、ゼオライトが十分に流動状態となるようにジャーテスターで攪拌・混合を行い、このときの各種陽イオン濃度の経時変化を回分式で追跡することでイオン交換特性について実験的検討を行った。

硝化菌が十分に付着増殖した生物ゼオライトを対象にアンモニア性窒素吸着ゼオライトの生物学的硝化による再生についても実験的検討を試みた。再生能に影響を及ぼす因子として、アルカリ度(本論文では M アルカリ度として表記する)、液相中アンモニア性窒素濃度、お

**Table 3** Experimental conditions (Adsorption after biological regeneration)

RUN No.	Bio-zeolite (gZ)	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ (mgN/L)	Cation
RUN B-1	50	200 mgN/L	(+)*)
RUN B-2	50	400 mgN/L	(+)*)
RUN B-3	50	50 mgN/L	(-)**)
RUN B-4	50	200 mgN/L	(-)**)
RUN B-5	50	400 mgN/L	(-)**)

\*) Cation concentrations are same as those in Table 1

\*\*) Ion-exchanged water is used

より硝化活性に着目した。用いた生物ゼオライトは、Table 1 に示される組成でアンモニア性窒素濃度が 200 mgN/L の人工廃水で約 100 日程度培養を行ったものであり、またアンモニア性窒素が単位ゼオライトあたり約 0.94 meq/g ゼオライト吸着され吸着平衡状態となっているものである。この生物ゼオライトの所定量を人工廃水 3 L の入った反応器に投入し、回分式での処理を行い、pH、アルカリ度、アンモニア性窒素、酸化態窒素、金属性陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) の経時変化を追跡し、生物学的再生とそれを支配する因子並びに反応特性について検討を加えた。

実験は、人工廃水のアンモニア性窒素濃度、アルカリ度そして投入ゼオライト量を変化させた 6 ケースを設定して行った。各ケースで用いた人工廃水の生物ゼオライト投入前のアンモニア性窒素濃度ならびにアルカリ度、投入ゼオライト量を Table 2 に示す。各実験ケースとも人工廃水の  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  の濃度は実験に用いた生物ゼオライトを培養したときと等しくなるように調整した。また、実験開始後、12 日目に各反応槽にアルカリ度として  $\text{NaHCO}_3$  を 6 000 mg (アルカリ度は 1 190 mg CaCO<sub>3</sub>/L となり、化学量論的には 167 mgN/L 硝化分に相当) 投入し、アルカリ度が十分な状態にするとともに、その後の再生状況についての検討を加えた。各ケースとも全期間を通じて曝気を行い反応槽内を好気性状態とし、かつ完全混合状態となるようにした。実験装置は 20°C に保たれた恒温室内に設置した。

この実験において再生が十分に行われ、反応が完了したと考えられた後、この生物ゼオライトのアンモニア性窒素の吸着能回復特性について検討を加えた。Table 3 に示される各条件での人工廃水 3 L を反応器にとり、この中に生物学的再生を行った生物ゼオライトを 50 g 投入し、液相中の陽イオン濃度ならびにアンモニア性窒素濃度の時間変化を追跡した。この実験ではアンモニア性窒素の吸着特性についてのみ着目するために、槽内を溶存酸素枯渇条件にして生物学的硝化反応を抑制した。槽内の搅拌はスターラーにて行った。以上の実験及び連続通水処理実験での各水質項目は下水試験方法に準拠して行い、金属性陽イオンはイオンクロマトグラフ(島津製作所 HIC-6 A 分離カラム: Shim-pack IC-C 2 移動

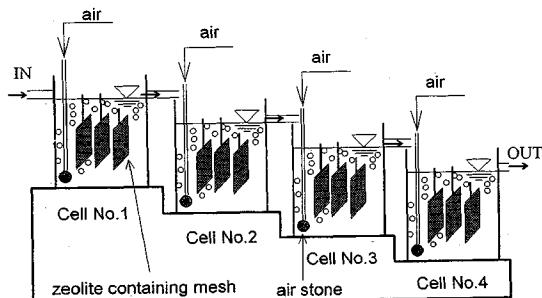


Fig.1 Experimental apparatus for continuous treatment

Table 4 Operational conditions (Continuous treatment)

	Time <sup>a)</sup> (day)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mgN/L)	Alkalinity (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	HRT(Total) (h)
RUN C-1	0-28	100	457	24
RUN C-2	28-82	200	914	24
RUN C-3	82-105	200	914	12
RUN C-4	105-115	200	914	24
RUN C-5	115-151	200	914+990 (into No.3 cell)	24
RUN C-6	151-212	200	1880	24

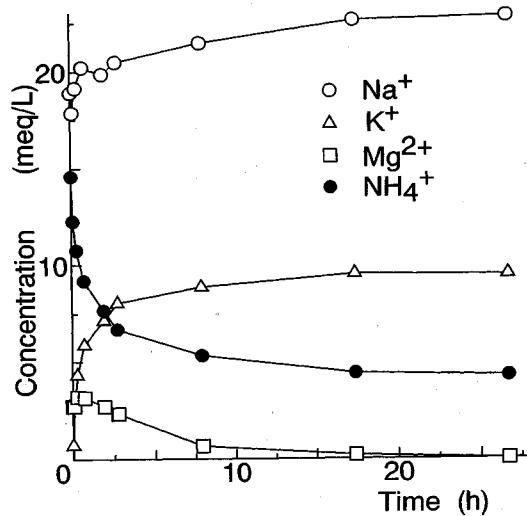
<sup>a)</sup> days of operation after start-up

相: 5 mM 酒石酸/1 mM ジピコリン酸) を用いて行った。

## (2) 連続通水処理実験

回分式実験の結果をもとに、連続通水処理を行い、連続処理での硝化特性の検討を試みた。

本実験では、Fig.1 に示す 4 段槽列の反応装置を用いた。各槽の有効容積は 2.5 L であり、直列につないだ各槽間には段差をつけ、内径 1 cm のパイプでつなぎ、カスクード型とした。この装置を 2 系列 (A 系列及び B 系列) 設置した。A 系列では各槽に金網で 50 g を 1 包として包括したゼオライト 4 包を、B 系列では同 8 包をそれぞれ吊り下げた。人工廃水は所定量を第 1 槽へマイクロチューブポンプで流入させ、後続の反応槽へは、自然流下方式により流下・流入させた。各槽は曝気を行うことで好気性条件とするとともに反応槽内の廃水が完全混合状態となるようにした。硝化菌の植種には、都市下水処理場の返送汚泥を硝化菌用人工基質中で約 100 日程度集積培養した菌群を用いた。反応装置は 20°C に保たれた恒温室中に設置し運転した。人工廃水の組成は Table 1 と同様にし、Table 4 に示されるように、アンモニア性窒素濃度およびアルカリ度を変えて行い、また水理学的滞留時間も変えて行った。RUN C-1 では運転初期のゼオライトに吸着能が十分ある場合のイオン交換によるアンモニア性窒素の吸着と、硝化菌のゼオライトへの付着増殖状況をみるために設定した。RUN C-2 では、硝化が十分に発現した後に流入水の濃度を変えることによって、硝化とイオン交換能への影響について調査することにした。RUN C-3 および C-4 においては、負荷率の影響を考察し、さらに RUN C-5 および C-6 で流

Fig.2 Ion-exchange reaction (Initial NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 200 mgN/L)

入人工廃水中のアルカリ度が十分な条件下になるようにし、各々の処理・反応特性について検討した。なお RUN C-1~RUN C-4 ではイオン交換反応と生物学的硝化の関連を検討する目的で硝化のためのアルカリ度不足条件とした。

## 3. 実験結果および考察

### (1) ゼオライトのイオン交換特性および生物学的再生特性

ゼオライトのイオン交換反応を把握する実験の結果の一例として、初期廃水中アンモニア性窒素濃度が 200 mgN/L のケースを Fig.2 に示す。未使用のゼオライトはカリウムイオン飽和であり、反応はカリウムイオンとの交換反応が主となった。金属イオンでは 1 値の陽イオンよりも 2 値の陽イオンである Mg<sup>2+</sup> の方が吸着されやすく、またアンモニア性窒素は選択的に吸着されやすいことが示されている。そしてアンモニア性窒素は 2 時間までに選択的に急速に吸着され、20 時間前後で平衡になることも示されている。他の実験ケースも同様の傾向が示された。イオン交換反応は平衡定数を用いて考察されるものの、イオン濃度が小さい場合には平衡定数が一定となるとは限らず<sup>16)</sup>、またゼオライトはアンモニア性窒素を特異的に吸着するとの報告もある<sup>17)</sup>。また吸着平衡後の固相および液相のアンモニア性窒素濃度の関係は、実験的にフロイントリッヒ型の吸着等温式で示されることも知られている<sup>18)</sup>。本研究での平衡後のデータの吸着等温線図を Fig.3 に示す。これより本研究で用いたゼオライトのアンモニア性窒素の吸着もフロイントリッヒ型の式で表示され、以下のように式示されることが示されている。

$$q^* = 0.0560 C^{(1/2.04)} \dots \dots \dots (1)$$

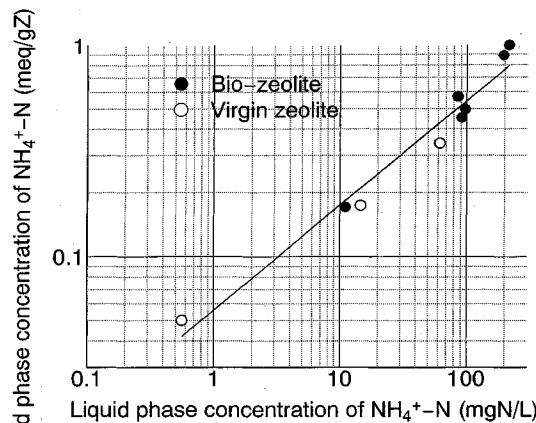


Fig.3 Adsorptive isotherm of  $\text{NH}_4^+$ -N between concentrations in liquid and solid ( $Z$ ; zeolite)

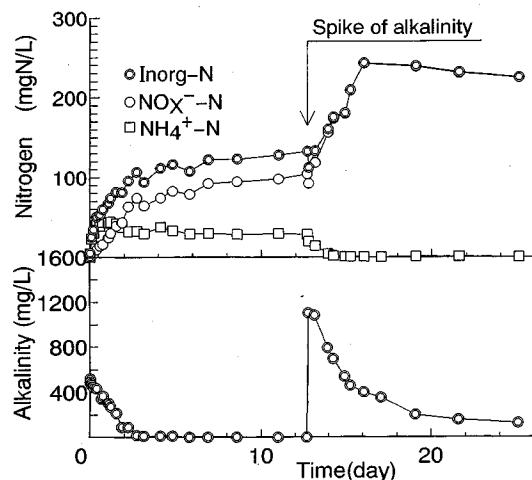


Fig.4 Biological regeneration of ion-exchange capacity for  $\text{NH}_4^+$ -N (RUN A-2)

ここで、 $C$ ：液相中アンモニア性窒素濃度 (mgN/L)

$q^*$ ：固相中アンモニア性窒素濃度 (meq/g ゼオライト)

吸着等温線は、共存陽イオン濃度にも影響を受けることが知られている<sup>16)</sup>が、本実験で対象とする範囲においてはこの式を用いようと考えられる。

ゼオライトの生物学的再生特性に関する実験での経時変化の例を Fig.4 および Fig.5 に示す。他の RUN も同様な結果が示された。アルカリ度が十分に存在する場合は各ケースとともに硝化が、 $0.1 \text{ mgN}/(\text{g ゼオライト} \cdot \text{h})$  の速度で生じていることが示されている。時間経過に伴う液相中の無機態窒素量の増加は、主に液相中の酸化態窒素の増加を反映し、またゼオライトの固相中に吸着されているアンモニア性窒素の減少を示すものであり、各ケースともにゼオライトの生物学的硝化による再生が行われていると考えられる。硝化の進行に伴いアルカリ度

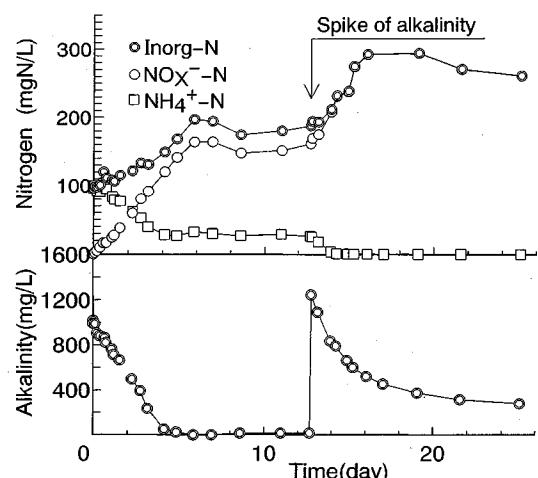


Fig.5 Biological regeneration of ion-exchange capacity for  $\text{NH}_4^+$ -N (RUN A-4)

が枯渢すると、硝化速度がアルカリ度が十分に存在するときの  $1/10$  程度に低下し生物学的再生速度も低下するが、アルカリ度を補給した後は、硝化活性が再び高くなり、再生速度も回復している。再生は各ケースとともに、無機態窒素濃度が  $220 \text{ mgN/L}$  程度増加するまで進行したが、これは実験に供した生物ゼオライトに吸着していたアンモニア性窒素量に相当し、再生は、ゼオライトが完全にアンモニア性窒素未吸着状態になるまで継続されることが示された。Fig.4 では、ゼオライトに吸着されていたアンモニア性窒素が硝化され液相側に、一方 Fig.5 では用いた人工廃水中に添加したアンモニア性窒素とゼオライトに吸着したアンモニア性窒素が硝化され、結果として液相側の無機態窒素の増加が観察された。なお硝化が活発に生じているときの pH は  $7.0$  以上であり、アルカリ度が枯渢し硝化速度が低下するときは pH が  $6.5$  付近に低下したときであった。

再生がなされているときの液相中の金属性陽イオンの減少量と無機態窒素増加量との関係を Fig.6 に、また酸化態窒素生成量とアルカリ度減少量の関係を Fig.7 に示す。アルカリ度が十分に存在する条件下では金属性陽イオン吸着量と無機態窒素増加量は当量で  $1:1$  の直線関係にあり、酸化態窒素生成量とアルカリ度減少量にも、化学量論的に計算される濃度表示で  $1:7.14$  に近い直線関係にある。しかしアルカリ度枯渢条件下では、これらの関係から離れる傾向にある。すなわちアルカリ度の枯渢が生ずるにつれ、液相の無機態窒素増加量に対する金属性陽イオン吸着量が小さくなり、また酸化態窒素生成量に対して、アルカリ度の減少量が小さくなる傾向にある。これらの結果に基づき生物学的硝化による再生は、アルカリ度が十分な条件下では硝化の進行によりアンモニア性窒素と金属性陽イオンとの当量でのイオン交換が

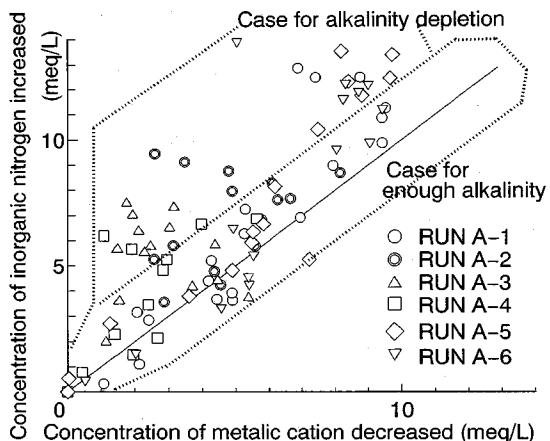


Fig.6 Relationship between concentrations of metallic cation decreased and inorganic nitrogen increased

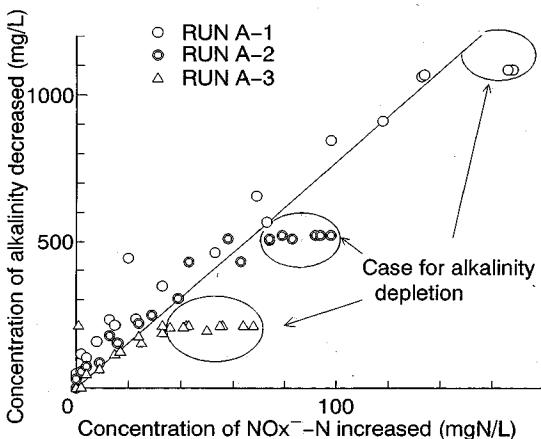


Fig.7 Relationship between concentrations of NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N increased and alkalinity decreased

生じるが、アルカリ度が枯渇するにつれアンモニア性窒素ならびに金属性陽イオンと水素イオンとの交換が生じ、またこれによりpH低下の緩衝となり、硝化による再生が進行するものと考えられる。すなわち、ゼオライトはアルカリ度枯渇やpH低下に対していくらかの緩衝効果を有していると考えられる。

生物学的再生を行った後の生物ゼオライトを対象にアンモニア性窒素の吸着実験を行った結果の吸着等温線を前出のFig.3に示す。吸着等温線は、未使用のゼオライトと同様の直線で示すことができ、生物学的再生により吸着能が完全に回復されることが示されている。生物学的再生は、微生物が硝化を行い、それにともない、液相中のアンモニア性窒素濃度が低下し、固相中のアンモニア性窒素濃度との間に平衡のずれが生じ、陽イオンとの交換による液側へのアンモニア性窒素の放出が生じることにより起こると考えられ、硝化活性を維持することが、ゼオライトのアンモニア性窒素吸着能をも維持すること

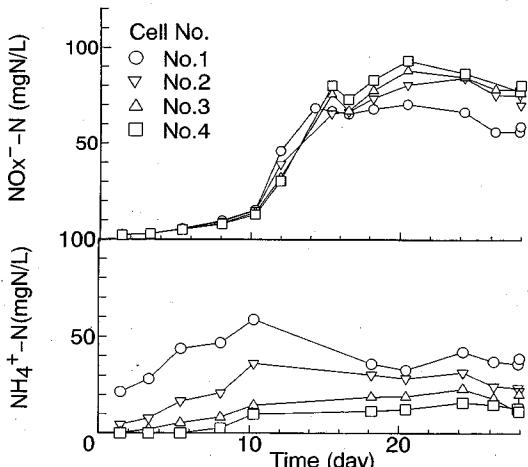


Fig.8 Change in concentrations of NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N with operation time during start-up operation (RUN C-1)

になるとされる。

## (2) 連続通水処理実験

連続通水処理実験は水理学的滞留時間24時間(1槽当たり6時間)および流入アンモニア性窒素濃度100mgN/Lの条件で開始した。実験開始初期における各槽のアンモニア性窒素および酸化態窒素の経時変化の例(B系列)をFig.8に示す。流入アンモニア性窒素に対して硝化の発現には10日前後かかり十分に硝化が生ずるには15日程度の期間が必要であるが、その期間ゼオライトのアンモニア性窒素吸着作用により液側からのアンモニア性窒素の除去がなされ、第4槽までで運転開始から90%以上のアンモニア性窒素の除去がなされたことが示されている。硝化の発現が生ずる実験開始10日前後までは第4槽においてアンモニア性窒素の急激な上昇は生じておらず、装置全体としてはゼオライトの吸着破過が生ずる前に硝化を発現させ得ていることが示されている。A系列では添加ゼオライト量が半分であったため硝化が十分に生ずるまでに液中アンモニア性窒素濃度が4割程度高くなつたが同様の傾向が示された。このようにスタートアップ時の操作として硝化が発現するまではアンモニア性窒素はゼオライトに吸着させ、アンモニア性窒素濃度が阻害濃度以上になる前に生物学的硝化が発現するように使用ゼオライト量および初期流入アンモニア性窒素負荷率を決定すれば、効率的に円滑なスタート時の処理が行えるものと考えられる。

水理学的滞留時間は変化させず一定とし、流入水中アンモニア性窒素濃度を100mgN/Lから200mgN/Lに変化させたときの応答(B系列)をFig.9に示す。この場合ではアンモニア性窒素はほとんど変化せず応答しており、これはゼオライトの吸着能による緩衝と、また流入濃度変化に対応して硝化活性が高められたためであると考えられる。なおA系列では添加ゼオライト量が半分

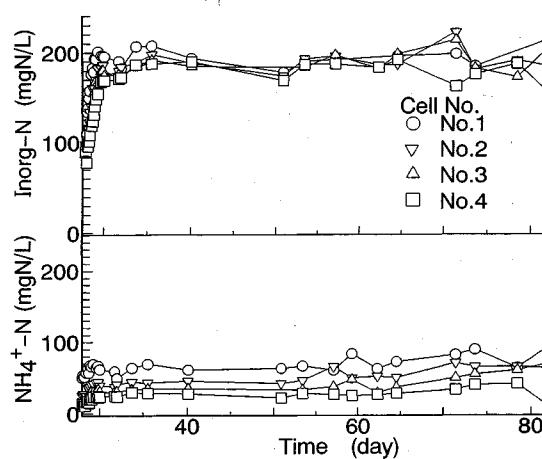


Fig.9 Response of inorg-N and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentrations to stepwise shock load in influent concentration (RUN C-2)

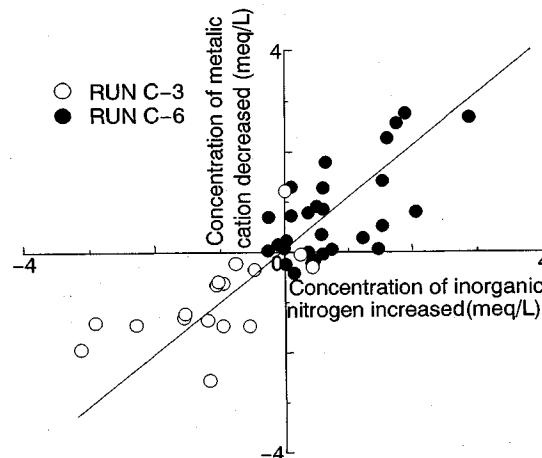


Fig.10 Relationship between concentrations of inorganic nitrogen increased and metallic cation decreased

であったために第1槽目のアンモニア性窒素濃度が100 mgN/L程度まで上昇した。これらのケースについて陽イオン収支をとると、Fig.10の白丸のようになる。これはアンモニア性窒素と金属性陽イオンとの陽イオン交換反応が生じていることを示しており、このことより流入アンモニア性窒素濃度変化（増加）に対してゼオライトによるアンモニア性窒素の吸着が生じていることが示されている。

アルカリ度枯渋条件下からアルカリ度が十分な条件に切り替え、硝化活性を高めたときの操作 (RUN C-6)における各反応槽内での各態窒素濃度を Fig.11 に示す。後方の反応槽になるにつれ無機態窒素濃度が高くなっていることが示されている。またアンモニア性窒素が亜硝酸性窒素を経て硝酸性窒素にまで完全に硝化されていく現象も示されている。Fig.12 は NO<sub>x</sub>生成量と液中アンモニア性窒素減少量との関係を示したものである。図中

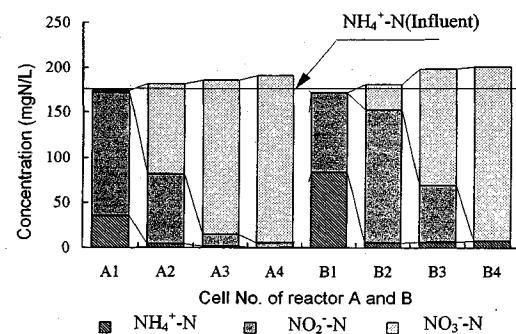


Fig.11 Transformation of nitrogen towards flow direction of the reactor A and B

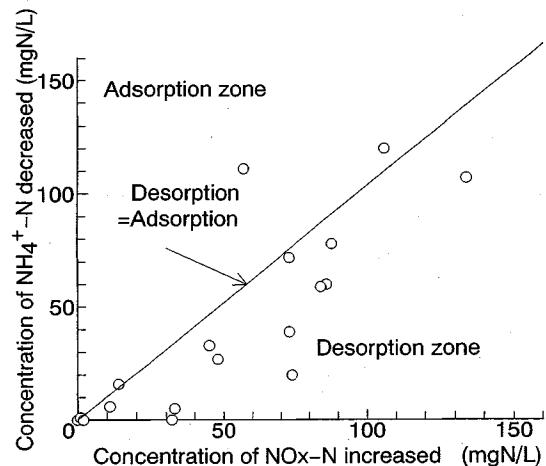


Fig.12 Relationship between concentrations of NO<sub>x</sub>-N increased and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N decreased (RUN C-6)

の直線は、NO<sub>x</sub>生成量と液中アンモニア性窒素減少量が、見かけ上等しいところを示している。この線よりも上の領域は吸着が勝ったところで、下の領域はゼオライト固相中のアンモニア性窒素が液中に放出された、すなわち再生が生じたと考えられるところである。この場合アルカリ度が十分な条件下では、硝化が十分になされ、ゼオライト固相中のアンモニア性窒素も硝化に利用され再生が生じていることがわかる。陽イオン収支について無機態窒素増加量と金属性陽イオンの関係を前出の Fig.10 に黒丸で示す。このケースでは各槽の無機態窒素の増加に伴い、金属性陽イオンが吸着されていることが示され、連続処理実験においても硝化速度をアンモニア性窒素負荷率よりも高めうるケースについては生物学的再生を行なうことができるこが裏付けられている。これらの結果により、生物ゼオライト法の硝化ならびに吸着、再生を連続して行なうことが示されている。なお連続通水処理実験においては全期間を通じて pH は 6.5 ~ 8.5 の範囲にあり、遊離アンモニア性窒素による阻害は、見受けられなかった。これはアンモニア性窒素の濃度がゼオライトのイオン交換・吸着により、またそれに

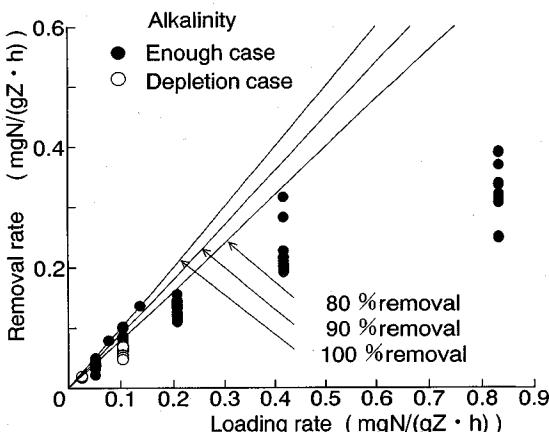


Fig.13 Relationship between loading rate and removal rate for ammonium nitrogen (Z; zeolite)

引き続いた良好な硝化により低く抑えられたこと、そして硝化によりアルカリ度が消費され、pHが中性・微アルカリ性領域内に保持されていたことによるものである。

連続通水処理実験の全実験期間を通じてのアルカリ度枯渇およびアルカリ度十分の各々の条件において HRT およびアンモニア性窒素流入濃度の両者を加味した設計因子である単位ゼオライト単位時間あたりのアンモニア性窒素負荷率とアンモニア性窒素の除去（硝化）速度との関係を Fig.13 に示す。プロットは実験結果を示すが、白丸印がアルカリ度が枯渇している条件のものあり、黒丸印がアルカリ度が十分に存在している条件下のものである。またこの図における直線の傾きは除去率を示すことになる。アルカリ度が十分に存在する場合ではアンモニア性窒素除去率は負荷率が  $0.15 \text{ mgN}/(\text{g} \text{ゼオライト} \cdot \text{h})$  程度ならば 90% 以上の除去が可能であることが示されている。なおこのアンモニア性窒素除去速度は、本実験で用いたゼオライト充填率では  $24 \text{ mgN}/(\text{L} \cdot \text{h})$  であり、浮遊タイプの反応器に比し大きな値である。またこの速度を担体であるゼオライト体積あたりに換算すると  $0.25 \text{ mgN}/(\text{cm}^3 \cdot \text{h})$  となり、担体にアンバーライト、ポリウレタンフォーム等を用いたもの<sup>18), 19)</sup>よりも大きな値となり、ゼオライトは硝化菌付着担体としても十分に活用し得ることが示されている。

#### 4. 結 論

本研究では、生物ゼオライトによるアンモニア性窒素の処理特性を回分式実験で把握するとともに、連続通水処理への適用性の検討と機構についての考察を行った。本研究で得られた主な成果は以下のとおりである。

(1) アンモニア性窒素のゼオライトへの吸着の主な機構は陽イオンの交換反応であるがその吸着平衡はフロイントリッヒの吸着等温式で示すことができ、その実験

式が提示された。

(2) ゼオライトをイオン交換体および硝化菌付着担体として用いた反応器により、アンモニア性窒素の吸着と硝化を同時に行わしめることができ、固相中のアンモニア性窒素は硝化菌の働きにより酸化態窒素の形として液側に完全に放出（生物学的再生）できること、並びに生物学的再生後のゼオライトの吸着能は完全に回復されることが示された。

(3) ゼオライトへのアンモニア性窒素の吸着と、生物学的再生はイオン交換反応であることが、イオン収支により示された。また硝化活性が高い時にはアンモニア性窒素の脱着速度も大きく、硝化活性がアルカリ度枯渇等の影響で低下するにつれ脱着速度も低下することから、生物学的再生は、液相とゼオライト固相間のアンモニアのイオン平衡が生物学的硝化作用によりゼオライト表面付近の液相中のアンモニア性窒素濃度が低下することで変化し、固相からのアンモニア性窒素の移行を引き起こしたためなされたものと考えられる。

(4) アルカリ度が枯渇する条件下においても、ゼオライトのイオン交換作用による pH 緩衝作用により、硝化による生物学的再生は進行することが示された。しかし硝化速度は、アルカリ度が十分な条件下でのものに比して  $1/10$  となることから、良好な硝化、生物学的再生を行わしめるためにはアルカリ度を十分に添加する必要があるものと考えられる。

(5) 連続通水処理実験において硝化の十分な発現には、運転開始後 15 日かかることが示された。硝化発現までに、アンモニア性窒素がゼオライトに吸着除去されるように、単位ゼオライト当たりの流入アンモニア性窒素負荷率を決定すれば、スタートアップ時から良好なアンモニア性窒素除去を行うことが可能である。

(6) 連続通水処理実験においては、アルカリ度が十分に存在する場合には、アンモニア性窒素負荷率が  $0.15 \text{ mgN}/(\text{g} \text{ゼオライト} \cdot \text{h})$  程度となるまで 90% 以上の除去が可能となる。この時のアンモニア性窒素除去速度は、ゼオライト体積あたりにすると  $0.25 \text{ mgN}/(\text{cm}^3 \cdot \text{h})$  となり、他の担体を用いた従来の研究で知られる担体あたりの硝化速度よりも大きな値であることが示され、ゼオライトは良好な微生物（硝化菌）付着担体となることが示された。

(7) 連続通水処理実験においても、濃度変動に対してはゼオライトのアンモニア性窒素吸着による緩衝作用が働くことや、硝化活性を高めるとゼオライトの生物学的再生がなされることが陽イオン収支をとることで確認された。負荷変動が大きいほどこの緩衝作用が大きく作用するものと考えられ、特に高濃度アンモニア性窒素含有廃水の処理に有効であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 森山 克美：生物学的窒素・りん除去法の現況と課題，下水道協会誌，No. 338，1992.
- 2) A.C. Anthonisen, R.C. : Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, Journal WPCF, Vol.48, No.5, pp.835~853 ,1976.
- 3) Prakasam, T.B.S and Loehr, R.C : Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes, Wat. Res., pp.859~869, 1972.
- 4) 白水 暢ら：天然ゼオライトによる下水処理水中のアンモニアイオンの吸着ならびにアンモニア回収法の実験的研究（Ⅰ），水道協会雑誌，第 540 号，pp. 29~43, 1979.
- 5) 滝沢 智・桃井清至・加納裕士：ゼオライト吸着-硝化脱窒法による低濃度アンモニア性窒素の除去，衛生工学研究論文集，第 27 卷，pp. 107~116, 1991.
- 6) 内田 晴敏・佐藤敦久：アンモニア吸着ゼオライトの生物再生に関する基礎的研究，水道協会雑誌，第 56 卷，第 12 号，1987.
- 7) 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講演集，pp. 305~307, 1982.
- 8) 北川 幹夫ら：嫌気性流動床による下水処理，第 25 回下水道研究発表会講演集，pp. 327~329, 1988.
- 9) 楠田 哲也ら：嫌気性流動床における揮発性脂肪酸の分解特性と菌体量推定，第 25 回下水道研究発表会講演集，pp. 327~329, 1988.
- 10) T. Suidan, E. Strubler, Kao and T. Pfeffer : Treatment of Coal Gasification Wastewater with Anaerobic Filter Technology, Journal WPCF, Vol.55, No.10, pp.1263~1270, 1983.
- 11) Fox, T. Suidan and T. Pfeffer : Anaerobic Treatment of a Biologically Inhibitory Wastewater, Journal WPCF, Vol.60, No.1, pp.86~92, 1983.
- 12) T. Pfeffer and T. Suidan : Continuous Processing of Toxic Organics in a Fluidized-Bed GAC Reactor Employing Carbon Replacement, Biotechnology and Bioengineering, Vol.33, pp.139~148, 1989.
- 13) 津野 洋・マクラム スイダン：粒状活性炭流動床型嫌気性反応器による石炭ガス化廃水の処理特性のモデル化に関する研究，水質汚濁研究，第 13 卷，第 8 号，pp. 515 ~524, 1990.
- 14) 津野 洋・マクラム スイダン：数理モデルによる粒状活性炭流動床型嫌気性反応器での石炭ガス化廃水処理の操作因子に関する研究，水質汚濁研究，第 13 卷，第 12 号，pp. 813~820, 1990.
- 15) 津野 洋・河村正純・宗宮 功：粒状活性炭流動床型嫌気性反応器による高濃度フェノール廃水の処理，土木学会第 30 回環境工学研究フォーラム論文集，pp. 27~38, 1993.
- 16) 内田晴敏・佐藤敦久：ゼオライトのアンモニア吸着等温線に関する考察，水道協会雑誌，第 56 卷，第 2 号，pp. 41~47, 1987.
- 17) 原 伸宜・高橋 浩編：ゼオライト-基礎と応用，講談社サイエンティフィク，1990.
- 18) 川村 潤・海田輝之ら：担体にアンバーライトを用いた流動床による生物学的硝化，水質汚濁研究，14-3, pp. 190~198, 1991.
- 19) 津野 洋・宗宮 功ら：ポリウレタンフォーム付着微生物反応器による都市下水の BOD 除去及び硝化に関する研究，下水道協会誌論文集，No. 8, pp. 41~51, 1993.  
(1993.12.1 受付)

## REMOVAL OF AMMONIUM NITROGEN IN BIO-ZEOLITE REACTOR

Hiroshi TSUNO, Fumitake NISHIMURA and Isao SOMIYA

Biological nitrification can be inhibited by free NH<sub>3</sub> in wastewater containing high concentrated ammonium. Bio-zeolite reactor is developed in this study. It is a combined physical and biological reactor, in which zeolite is used as both adsorbent of ammonia and attached growth medium for nitrifier. In this reactor, concentration of ammonium nitrogen is kept by ion-exchange under the threshold level which causes the inhibition, and the ammonium nitrogen is nitrified by bacteria grown on the medium (zeolite). It is experimentally shown that ion-exchange and biological nitrification mechanisms occur concurrently, and that adsorption of ammonium nitrogen prevails when its load is larger than the nitrification activity. However, adsorbed ammonium nitrogen is released and nitrified after sufficient growth of nitrifier on the medium, then ion-exchanging capacity of zeolite is regenerated. Thus, stable removal of high concentrated ammonium nitrogen can be obtained, and successful response to stepwise shock loading is also shown without any serious increase of concentration of ammonium nitrogen. Ammonium-nitrogen loading per unit weight of zeolite is shown to be an important design parameter of this reactor, and more than 90% removal of ammonium nitrogen can be accomplished until the loading is increased to 0.15 mgN/(g-zeolite·h).