

# NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N吸着ゼオライトの生物学的再生に関する基礎的研究

東北大学 工学部 学生員○熊原 信一  
 = = 正会員 佐藤 敏久  
 = 大学院 学生員 内田 晴敏

## 1.はじめに

ゼオライトの選択性イオン交換能に着目したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N除去法は、除去速度、処理能力の安定性等の点で優れているが、その一般的な物理化学的再生法には種々の問題が残されている。一方、生物学的再生法でも完全再生利用ができると報告されている。しかし、pH制御に用いられたアルカリ剤の添加量が示されていないためアルカリ金属ヒのイオン交換反応による脱離NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N量およびこの脱離NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N量が生物学的再生機構にどのように関与しているか等不明な点も多い。そこで、今回、物理化学的イオン交換反応を制限するため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、アルカリ土類金属を添加した実験を行ない、微生物を含まない系と含んだ系でのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>脱離量について比較検討し、若干の知見を得たのでここに報告する。

## 2.実験方法

表-1の基質にNaHCO<sub>3</sub>を所定量(表-2)添加して2000mlとした水溶液(ただし、微生物混在系ではMLVSSとして667mg/lの微生物を含む)に、表-3のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N吸着ゼオライト5.00gを添加し、図-1の実験装置を用いて100rpmで攪拌し、設定時間毎に採水した。なお、恒温槽は21±1°Cに調整し、微生物混在系においては十分曝気を行ない、採水直後にpH、アルカリ度を測定し、0.45μmメンブランフィルターで沪過後、分析した。

分析は上水試験法(1978年度版)に従って、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nはネスラー法、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NはGR法、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nはフェノールジスルホニ酸法、Na<sup>+</sup>は炎光光度法、Mg<sup>2+</sup>は原子吸光度法により行った。また、実験に供した微生物は、仙台市蒲生下水処理場の曝気槽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25°Cの条件下で1日2回、Fill and Drawn方式で一週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、初期微生物混合液にはほとんど無機性窒素を含んでいない。

## 3.実験結果と考察

本実験では、Na塩だけでなく生物学的硝化反応に必要な無機炭素源を補うためにClinoptilolite系ゼオライトのイオン交換選択性が低いとされるMg塩[Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液]およびその他の微量基質を添加した。図-2に5hr接触後のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N量およびその再生率ヒゼオライトの初期吸着NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N量に対するNa<sup>+</sup>添加量(当量比: Na<sup>+</sup>/ab-N)の関係を示した。使用基質の場合(○)はNaHCO<sub>3</sub>添加だけの場合(●)と比べて脱離NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N量は増大しているが、NaHCO<sub>3</sub>添加の場合にはNa<sup>+</sup>/ab-Nの変化に対する脱離NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N量の差が明らかに生じるに対し、表-1の基質では、その差は小さい。このことから、本実

表-1 使用基質

Components	Amount (mg/l)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	23.23
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	20.28
CaCl <sub>2</sub>	9.73
MnSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.41
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2.99
NaHCO <sub>3</sub>	specified
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> solution	40 mg/l as Mg <sup>++</sup>

表-2 実験条件

RUN	A1&B1	A2&B2	A3&C3
NaHCO <sub>3</sub> add.(mg)	0	55	110
Equivalent ratio of Na <sup>+</sup> /ab-N	0	0.5	1.0

RUN A1-A3: PHYSICO-CHEMICAL REGENERATION  
 RUN B1-B3: BIOLOGICAL REGENERATION

表-3 使用ゼオライトの諸元

秋田県産 Clinoptilolite	
diameter	1.00-1.19 mm
density	2.38 g/cm <sup>3</sup>
absorbed NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	3.66 mg/g zeolite

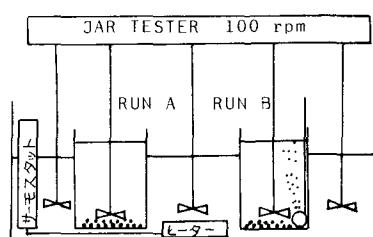


図-1 実験装置

驗条件の設定範囲では、脱離  $\text{NH}_4^+$ -N 量に対する Na 塩の影響については明らかにできなかった。次に、微生物が混在する系で得た全無機性窒素量 (TIN; ただし、ほとんどの  $\text{NO}_3^-$ -N として検出) の経時変化を各実験条件について図-3 (a) (b) (c) に示した。また、図中には比較のため、同一条件における基質のみによる(物理化学的再生系) 脱離  $\text{NH}_4^+$ -N 量 (●) も示した。これらの図から、物理化学的再生系においては接触時間約 5 hr で平衡に達し、微生物が混在する系(以下、生物学的再生系)では時間の経過とともに TIN 量は増加し、さらに初期の吸着  $\text{NH}_4^+$ -N 量 (18.3 mg) 以上になった。そこで、実験終了直後回収したゼオライトに残留している  $\text{NH}_4^+$ -N 量 (3 N NaCl, 24 hr 接触) を求め、表-4 にまとめて示した。表中、ゼオライトに残留している  $\text{NH}_4^+$ -N 量と水中の TIN の合計は全て初期吸着  $\text{NH}_4^+$ -N 量 (18.3 mg) より大きな値を示している。これは、実験に供した微生物の驯致期間が短かったため硝化菌以外の微生物も存在し、基質中に有機性窒素を加えてないここと、pH (図-3 に示す) やアルカリ度がほとんど低下しなかったこと、また、水中の  $\text{NH}_4^+$ -N が常に 1 mg/L 以下であったこと等から硝化菌も含めた微生物の自己分解が起ったことによる  $\text{NH}_3$  生成が関与しているものと推察された。微生物の自己酸化等により生成される  $\text{NH}_3$  がゼオライトに吸着されないと仮定すると、各々の無機性窒素量の収支から生物学的再生による脱離  $\text{NH}_4^+$  量は図-4 の斜線部で表わされる。しかし、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の収支について調べると多少増減すること等から、 $\text{NH}_4^+$  吸着現象も無視できないので、生物学的再生による脱離  $\text{NH}_4^+$  量を定量的に評価できなかつた。

#### 4.まとめと今後の課題

今回、微量の再生剤を添加するだけでも硝化菌の混在系ではより高い再生現象が認められたが、微生物の自己分解等の影響を受けて生物学的再生量を十分評価できなかつた。今後、実験方法についても再検討し生物学的再生機構を解明したい。

#### 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)

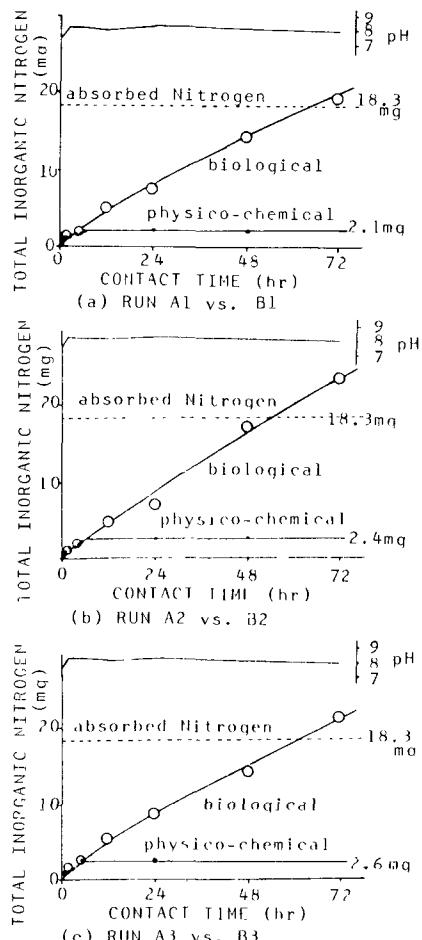


図-3 生物学的再生と物理化学的再生の比較  
表 4 残存アンモニア性窒素量

RUN No.	B1	B2	B3
$\text{NH}_4^+$ -N in zeolite (mg)	11.93	7.21	7.65
collected zeolite (g)	4.88	4.94	4.98
$\text{NH}_4^+$ -N in 5g zeolite (mg)	12.23	7.30	7.68
TIN in solution (mg)	19.25	23.15	21.14
TIN in system	31.48	30.45	28.82

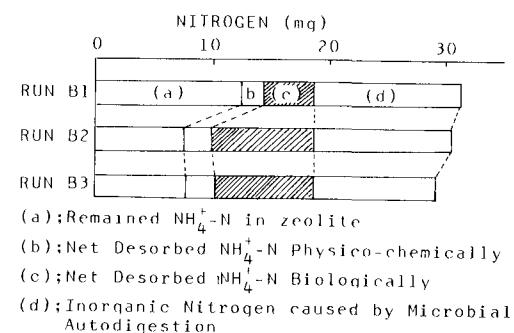


図-4 全無機性窒素量における硝化菌の関与により脱離した  $\text{NH}_4^+$ -N 量の推定値(接触時間 72 hr)