

(11) 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

Low-Strength Ammonia Removal by Ion-exchange - Nitrification - Denitrification Process

滝沢 智*、桃井清至**、加納裕士***

Satoshi TAKIZAWA*, Kiyoshi MOMONOI**, Hiroshi KANO***

ABSTRACT; Ammonia-selective zeolite "clinoptilolite" was used to remove ammonia-nitrogen from synthetic river water which also contains Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions. Ammonia-nitrogen between 1.5[mg/l] and 3.5[mg/l] was completely removed from the synthetic water though the above competing cations were present. During service period of an ion-exchange column, 1500-1700 Bed-Volume of water containing 1.5[mg/l] NH_4^+ -N was applied before experiencing a break-through. The applicable water volume was reduced to 900-1100 BV, however, when the influent NH_4^+ -N concentration was raised to 3.5 [mg/l]. Two models, i.e. the equilibrium model and the non-equilibrium model, based on the independent characteristics of selectivity coefficients of an arbitrary pair of cations, were presented to predict effluent cation concentrations. Both models showed good agreement with experimental results, whereas, within the range of this experiment, the equilibrium model seemed to be superior because of its simplicity. Once an ion-exchange column had experienced a break-through, regenerating solution containing 0.3N NaCl was passed through the zeolite bed and, then, introduced to the nitrification-denitrification reactors. After a short period of bacterial acclimation to salinity, more than 95% of NH_4^+ -N in the waste regenerant was removed biologically, giving evidence to the effectiveness of the proposed process.

KEYWORDS; zeolite, ammonia removal, combination of physicochemical and biological processes, nitrification-denitrification

1. はじめに

わが国における窒素の総消費量は今日においても増大傾向にあり、これらの多くはアンモニア性窒素として環境中に放出されている。三輪らによれば¹⁾ 窒素総消費量の内、肥料として使われる分は昭和30年代以降横ばい状態であり、近年の窒素消費量増加は主として海外からの食料品輸入によるものと指摘されている。今後もこの傾向が続くとすると、し尿あるいは下水処理施設経由で環境中に放出される窒素の割合が更に増大するものと考えられ、下水処理担当者側でもなんらかの対応をせざるを得なくなるだろう。また浄水施設においても、水道水源中のアンモニア性窒素濃度の増加は塩素投入量の増加を招くなど重大な問題となっている。

これまでアンモニア性窒素の処理の多くは生物学的硝化-脱窒法を用いて行われ、一応の成果を挙げている。しかしアンモニア酸化を担う硝化細菌の増殖速度は一般の従属栄養細菌に比べて遅く、汚泥滞留時間を長く

* 建設省土木研究所 Public Works Research Institute, Ministry of Construction

** 長岡技術科学大学工学部建設系 Department of Construction, Nagaoka Univ. of Technology

*** ユニチカ株式会社 Unitika Ltd.

するなどの特別な工夫をしてもなお処理施設の大型化を必要とし、水温低下時には硝化速度も低下するという問題があった。ゼオライトを用いたアンモニアの吸着除去は1970年ごろから積極的に研究が進められ、生物処理法に比べて反応速度が速く水温低下時でも除去率の低下が起こらないことが確認された^{2)・14)}。イオン交換法の最大の問題点は、アンモニアを吸着飽和したゼオライトの再生にある^{11)・16)}。一般にゼオライトの再生は高濃度塩類溶液(NaCl、Ca(OH)₂など)を通水して行われるが、そのさいに大量の塩分とアンモニアを含有した再生廃液が発生する。ゼオライト法の利点を生かしてアンモニア処理プロセスに組み込むには、再生廃液の処理工程をも含めたプロセスを考えなければならない。そのため、アンモニーストリッピングによって廃液中のアンモニアを除く方法²⁾や、ストリッピングによって放散したアンモニアをさらに硫酸として回収する方法が検討されたが、この方法によるアンモニアの除去率は80%にとどまっている^{11)・12)}。ゼオライト再生廃液中のアンモニアを生物学的に除去しようとする試みは内田ら^{15)・16)}によって行われ、高濃度塩分による微生物活性の低下を防ぎ、再生が速やかに完了するような最適再生液濃度を決定することが重要であることが示された。

本研究では低濃度(1.5~3.5[mgN/l])アンモニア含有水をゼオライトにより吸着除去し、吸着破過したゼオライトを低濃度NaCl溶液で再生後、再生廃液中のアンモニアを硝化-脱窒法で除去する一連の実験を行った。アンモニア吸着プロセスでは、通液速度と原水アンモニア濃度が破過流量及びアンモニア吸着量に及ぼす影響を実験的に検討し、共存陽イオンの挙動を含めた多成分系のイオン交換反応モデルによる説明を試みた。生物反応工程の中で、硝化反応槽にはアンスラサイトを担体とした好気式付着型反応槽を、脱窒槽には上昇流スラッジブランケット型反応槽を用い、再生廃液を通液する前にNaCl含有水によりそれぞれ馴養を行った。これらの実験系では、NaClに対する微生物の馴養効果の現れかたと、塩分耐性獲得後におけるゼオライト再生廃液中のアンモニア除去活性について検討した。

2. ゼオライトによるアンモニウムイオン交換モデル

2.1 ゼオライト充填層内のイオン交換モデル

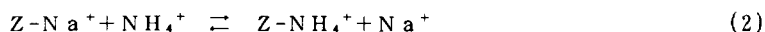
水溶液中にアンモニウムイオン(NH₄⁺)以外の陽イオンが存在し、それぞれのイオンが競合してイオン交換反応を行う場合は、各イオン間の吸着平衡関係とイオンの交換速度についてモデル化する必要がある。これまでに提案されたモデルは平衡モデルと非平衡モデルに分類される^{17)・21)}。平衡モデルはイオン交換速度が十分に速く反応器内では常に平衡が達成されているものとして、イオン交換反応速度の表現式をモデルから省いたものである。これに対して非平衡モデルはイオン交換粒子内または液境界膜内のイオンの拡散がイオン交換速度に影響を与え、拡散の影響を取り入れたモデルである。本研究ではより汎用的である非平衡モデルとイオン交換の計算が容易である平衡モデルの両者について計算を行い、実験結果と比較した。

イオン交換反応や活性炭への物質の吸着速度は次のLinear Driving Force モデルで表される^{17)・22)・24)}。

$$\frac{dX}{dt} = k\rho(X^* - X) \quad (1)$$

ここでkは交換速度定数であり、ρはゼオライトの充填密度、Xは液相中での着目するイオンの分率、X*は平衡到達後の同イオンの液相中分率である。

イオンの交換平衡はNH₄⁺とNa⁺を例にとって考えると次のように表される。



$$K_1 = \frac{\gamma_5}{\gamma_1} \cdot \frac{X_5 \cdot Y_1}{X_1 \cdot Y_5} \quad (3)$$

ここでγ₁、γ₅はそれぞれアンモニアおよびナトリウムイオンの活動度係数であり、X₁、X₅は液相中のNH₄⁺およびNa⁺イオン濃度分率、Y₁、Y₅は固相中のNH₄⁺およびNa⁺イオン分率である。いまあらかじめK₁が求められたならば、平衡時における液相のNH₄⁺濃度分率X₁^{*}は次式で与えられる^{3)・25)}。

$$X_1^* = \frac{\gamma_5}{\gamma_1} \cdot \frac{X_5 \cdot Y_1}{K_1 \cdot Y_5} \quad (\text{NH}_4^+ \sim \text{Na}^+ \text{平衡}) \quad (4)$$

イオン濃度が十分に低く $\gamma_5 / \gamma_1 \approx 1$ とみなせる場合には²⁶⁾、

$$X_1^* = \frac{X_5 \cdot Y_1}{K_1 \cdot Y_5} \quad (5)$$

同様に K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} についても以下の選択係数が与えられたならば、平衡時の液相イオン分率が求められる。

選択係数

$$K_2 = \frac{\gamma_5}{\gamma_2} \cdot \frac{X_5 \cdot Y_2}{X_2 \cdot Y_5} \quad (\text{K}^+ \sim \text{Na}^+ \text{平衡}) \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{\gamma_5^2}{\gamma_3} \cdot \frac{X_5^2 \cdot Y_3}{X_3 \cdot Y_5^2} \quad (\text{Ca}^{2+} \sim \text{Na}^+ \text{平衡}) \quad (7)$$

$$K_4 = \frac{\gamma_5^2}{\gamma_4} \cdot \frac{X_5^2 \cdot Y_4}{X_4 \cdot Y_5^2} \quad (\text{Mg}^{2+} \sim \text{Na}^+ \text{平衡}) \quad (8)$$

平衡時液相イオン濃度分率 X^*

$$X_2^* = \frac{X_5 \cdot Y_2}{K_2 \cdot Y_5} \quad (9)$$

$$X_3^* = \frac{X_5^2 \cdot Y_3}{K_3 \cdot Y_5^2} \quad (10)$$

$$X_4^* = \frac{X_5^2 \cdot Y_4}{K_4 \cdot Y_5^2} \quad (11)$$

式(3)、(6)～(8)の平衡関係式はそれぞれ独立に成立することが知られており³⁾、固相のイオン率の変化は液相に比べて十分に遅いので、式(5)、(9)～(11)で求めた X^* を式(1)に代入すればイオン交換速度が求められる(非平衡モデル)。一方平衡モデルでは数値計算における微小時間 Δt 後に式(5)、(9)～(11)で求めた平衡濃度 X^* に到達すると考える。

本研究ではイオン交換塔を10段に分割し、各段における薄層中では均一濃度であると仮定し、式(1)で表されるイオン交換または平衡モデルによるイオン交換を行いながら流下するものとした。

2.2 イオン交換速度定数と選択係数の測定

式(1)は平衡時の液相イオン分率 X^* が一定と見なせるならば、次のように積分が可能である。

$$\ln \left(\frac{X^* - X_0}{X^* - X} \right) = k \cdot \rho \cdot t \quad (12)$$

従って縦軸に式(12)の左辺を、横軸に t をプロットすれば、傾きから各イオンの交換速度定数 k を求めることができる。本研究では次節で述べる方法により、あらかじめ Na^+ 型に調整しておいたゼオライトを用いて NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を含んだ溶液によりイオン交換を行いイオン交換速度定数 k を求めた。

各イオンの選択係数 K_i は、固相と液相中のイオン濃度が変化しない平衡条件下で、各イオンの分率 X_i および Y_i を求め、式(3)、(6)～(8)に代入することにより実験的に求めた。

3. 実験方法

3.1 イオン交換速度定数と選択係数

あらかじめ NaCl 溶液を十分量通液し、 Na^+ 型にしたゼオライト 10 g を内径 2.6 [cm]、高さ 26 [cm]

のアクリル製カラムに充填し、表-1に示す組成の溶液（3ℓ）を毎分25mℓの流速で循環させた。実験開始後、適当な間隔で40時間まで溶液のサンプリングを行い、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度の分析を行った。分析の結果から第2章で述べた各式に基づいてイオン交換速度定数およびイオン選択係数を求めた。

Table 1 Chemical Contents of Batch Ion-Exchange Experiment

NH_4Cl	5.77 [mg/l] as $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$
KCl	5.34 [mg/l] as K^+
CaCl_2	33.3 [mg/l] as Ca^{2+}
MgCl_2	5.33 [mg/l] as Mg^{2+}
NaCl	28.0 [mg/l] as Na^+

3.2 ゼオライトによる低濃度アンモニアの吸着実験

ゼオライトによるアンモニアの吸着実験及び再生液の硝化-脱窒実験は図-1に示す装置を用い、25℃恒温室内で行なった。実験条件の概要を表-2に示す。アンモニアの吸着実験では内径5.2cm×高さ2mの塩ビ製カラムにゼオライト（秋田県産clinoptilolite：粒径0.5～1.3mm）を高さ1mまで充填し、水道水中に NH_4Cl を添加してアンモニア性窒素濃度1.5または3.5[mgN/l]に調整した原水を供給した。通液速度SVは4.5[h⁻¹]および9.0[h⁻¹]とし、イオン交換容量及び破過曲線に与える影響を調べた。陽イオン濃度分析用の液サンプルはイオン交換塔側面の各サンプリングポートからとり、表-3に示す分析法により濃度の測定を行った。

Table 2 Experimental Conditions

Zeolite	clinoptilolite
Characteristics	Diameter: 0.5-1.3mm 105°C Dry Density: 1.68 [g/cm ³] Cation Exchange Capacity: 1.20 [meq/g]
Ion-Exchange Columns	φ5.2cm×H200cm Zeolite Packing Height: 100cm
Synthetic	NH_4^+ : 1.57±0.36[mg/l] (0.113×10 ⁻³ N) 3.54±0.21[mg/l] (0.253×10 ⁻³ N)
Raw Water	K^+ : 1.90±0.44[mg/l] (0.0485×10 ⁻³ N) Ca^{2+} : 10.2±1.5 [mg/l] (0.509×10 ⁻³ N) Mg^{2+} : 2.67±0.17[mg/l] (0.22×10 ⁻³ N) Na^+ : 11.3±2.1 [mg/l] (0.491×10 ⁻³ N)
Flow Rate (SV)	4.6, 9.0 [h ⁻¹]

Table 3 Analytical Methods

NH_4^+	Indophenol colorimetric method
K^+	Atomic absorption spectrophotometry
Ca^{2+}	Atomic absorption spectrophotometry
Mg^{2+}	Atomic absorption spectrophotometry
Na^+	Atomic absorption spectrophotometry

3.3 アンモニア吸着ゼオライトの再生実験

再生液には0.1Nまたは0.3N NaCl 溶液を用いた。この濃度は通常イオン交換樹脂の再生に用いられる濃度に比べてきわめて低い、ここでは後の生物処理に影響を及ぼさないこととアンモニア吸着ゼオライトの再生が十分に行われるという条件を共に満足する再生液濃度を調べた。再生液の通液速度はSV=2[h⁻¹]であり、通液方向は上向流であった。

3.4 ゼオライト再生廃液中のアンモニアの硝化-脱窒処理

硝化反応槽は内径10cm、高さ2mのアクリル製円筒で下部に曝気装置を備えたものに、粒径3～6mmのアンスラサイトを高さ90cmまで充填した。実験の開始にあたって、あらかじめ小型反応槽で0.3N NaCl を加えたアンモニア溶液を流すことにより6カ月以上馴養

し細菌が付着したアンスラサイト0.5ℓを新しいアンスラサイトと混合して充填し、約一週間0.3N NaCl 、アンモニア性窒素濃度120[mgN/l]の溶液を循環させた。その後溶液の循環をやめ、一過式の運転により反

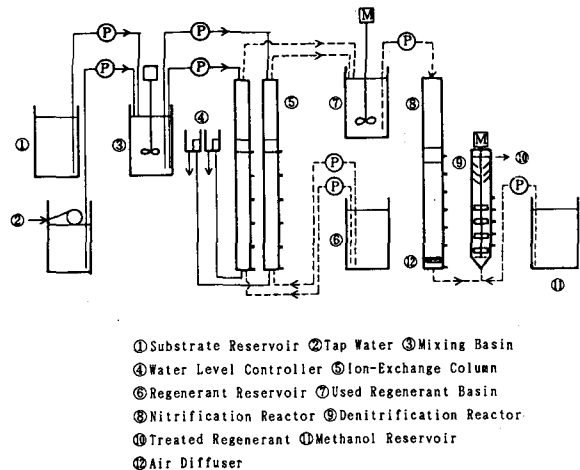


Fig.1 Schematic of Experimental Apparatus

応槽容積負荷を1から1.8[kgN/(m³・d)]まで上昇させた。

脱窒反応槽は内径10cm、高さ1mのアクリル製円筒であり、上部に備えたモーターにより4rpmで反応槽内を攪拌している。実験に先立ち反応槽には長岡市下水処理場から採取した返送汚泥(MLSS=16000[mg/l])を約7l投入し、硝酸性窒素濃度200[mg/l]、容積負荷1[kgN/(m³・d)]、上昇線流速0.33[cm/min]からスタートし、徐々に線流速を上げるにより容積負荷を高めた。脱窒のための有機物としてはメタノールを用い、律速とならないよう十分量を添加した。これとは別に、比較のためNaClを含まない原水を供給するControl実験を同一条件で行った。

硝化槽及び脱窒槽の窒素除去活性が十分に上昇したことを確認した後、硝化-脱窒連続運転に入った。ゼオライト充填塔から流出した再生廃液は一度再生廃液貯留槽に蓄えた後、一定速度で硝化-脱窒槽に送った。脱窒のための有機炭素源としては馴養期間と同様メタノールを用い、硝化槽からの流出液に添加して脱窒槽へと送った。再生廃液を流していない場合には、ゼオライト再生廃液と同等のアンモニア及びNaCl含有液を硝化-脱窒槽に通水し、微生物活性の維持を図った。

4. 実験結果と考察

4. 1 イオン交換速度定数及び選択係数

図-2は各イオンの交換速度定数 k_i を求めるために式(12)に基づいてプロットしたものである。一般にイオンの交換速度は、原子の大きさそのものの他に、水和しているイオンでは水分子を含めた大きさが影響するといわれている²⁵⁾が、測定の結果イオン交換速度は K^+ が最も速く、 Ca^{2+} や Mg^{2+} などの2価陽イオンは低かった。またイオンの選択係数は表-4に示したとおりであった。同表に参考のために掲げておいたMcLarenの求めた値³⁾と比較すると、 K^+ の選択性がやや低く、 Ca^{2+} の選択性は大きくなっている。

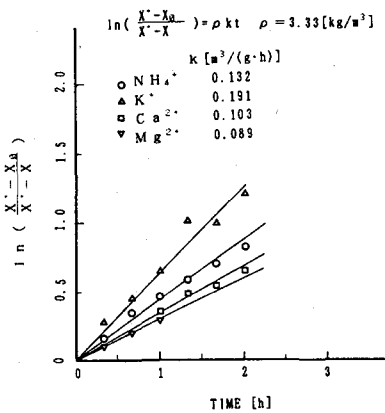


Fig. 2 Ion-Exchange Rate Constant k

Table 4 Selectivity Coefficients

	This Study	McLaren et al. ³⁾
$K_1 (NH_4^+/Na^+)$	12	10~12
$K_2 (K^+/Na^+)$	9.8	20~25
$K_3 (Ca^{2+}/Na^+)$	10	1.5~2.3
$K_4 (Mg^{2+}/Na^+)$	0.48	0.4~0.6

Table 5 Effects of SV and Ammonia Concentration on Cation Exchange Capacity of Clinoptilolite

Influent NH_3-N [mgN/l]	1.5		3.5	
SV [h^{-1}]	4.5	9.0	4.5	9.0
Break-Through				
Service Period [h]	338	191	199	126
Total Liquid Volume [BV]	1519	1717	895	1135
NH_4^+ [meq/g]	0.162	0.182	0.205	0.252
Ca^{2+} [meq/g]	0.597	0.670	0.465	0.570
Mg^{2+} [meq/g]	0.105	0.110	0.082	0.045
K^+ [meq/g]	0.060	0.065	---	---
TOTAL	0.925	1.027	0.752 ¹⁾	0.867 ²⁾

1) No measurement

2) $NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$

4. 2 ゼオライトによる低濃度アンモニアの吸着

4. 2. 1 原水アンモニア濃度、通液速度によるイオン交換容量への影響

原水アンモニア性窒素濃度およびSVを変えた各実験に於いて、処理水アンモニア性窒素が原水濃度の10%を越えた点(破過点)までの各陽イオンの吸着量を積算し、ゼオライト充填量で割った値を表-5に示す。 NH_4^+ イオンの吸着量に着目した場合、原水アンモニア性窒素が1.5[mgN/l]から3.5[mgN/l]に上昇するにつ

れて26～38%上昇し、またSVが4.6[h⁻¹]から9[h⁻¹]に上昇するにつれて12%～23%上昇した。このようにNH₄⁺イオン交換容量は原水アンモニア濃度やSVが大きいほど増大する傾向がみられた。

NH₄⁺イオン以外の各イオンの吸着量についてみると、SVを大きくした場合は全てのイオンの吸着量が上昇しているのに対して、原水アンモニア性窒素濃度を上昇させた場合にはCa²⁺やMg²⁺の吸着量は減少している。これはNH₄⁺濃度の上昇によりCa²⁺やMg²⁺の吸着が妨げられたことを示しており、SV上昇による効果（水理学的なものと考えられる）とは異なったものである。

4. 2. 2 アンモニア破過曲線とモデルによる予測

図-3は1.5[mgN/l]のアンモニア含有原水をゼオライトで吸着処理した場合の実験結果と、同じ条件での平衡(Equilibrium)モデルによる計算の結果を示している。同図から明らかなように、処理水中に残留するアンモニアはほぼ0であり、100%の除去が可能である。またアンモニアの破過時期はモデル計算により予測することが可能であった。Mg²⁺は最も早く破過し、破過の後には原水濃度よりも高い濃度で流出するroll-up現象がみられた。モデルによる計算はMg²⁺の破過時期をうまく予測することができているが、最大流出濃度は実測値の方が低かった。K⁺イオンは選択性が高くモデルでは最後の方に破過すると予測されているが、実際には通水直後から原水濃度の20%程度のK⁺が処理水中にも検出された。Ca²⁺についても破過時期をうまく予測しているが、最大流出濃度はMg²⁺と同様実測値の方が低かった。

図-4は平衡モデルによる計算結果と非平衡(DynamicまたはNon-equilibrium)モデルによる計算の結果を比較したものである。非平衡型のモデルではMg²⁺やCa²⁺などの破過の開始時期が平衡モデルに比べて早まる傾向にあるが、アンモニアの破過に与える影響はほとんどなく、本実験で用いた条件下ではイオン交換反応は平衡型のモデルで十分に表すことができた。

4. 3 低濃度NaCl溶液によるゼオライトの再生

図-5、図-6は原水アンモニア性窒素濃度3.5[mgN/l]で破過させたゼオライトをそれぞれ0.1Nおよび0.3Nで再生した結果、溶出したイオン濃度をプロットしたものである。溶出するピークの順番はMg²⁺-Ca²⁺-NH₄⁺-K⁺であり、これはK⁺を除いて吸着時に破過する順番と同じであった。

図-7はアンモニア吸着量に対する再生時の溶出量の割合から再生率を計算し、再生剤通液量との関係をプロットしたものである。0.1N NaClでは最終的に容積倍率で60BVの

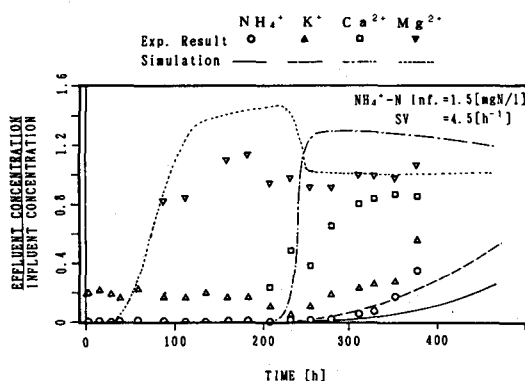


Fig. 3 Experimental and Model Study of Multicomponent Ion-Exchange Kinetics

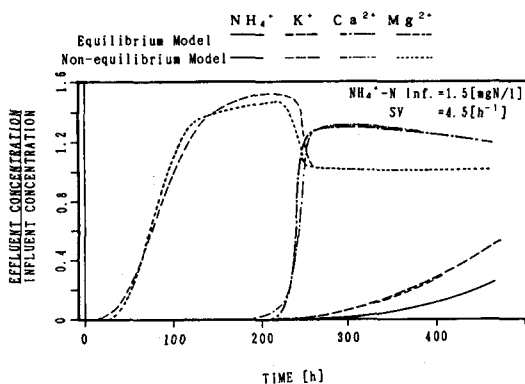


Fig. 4 Comparison of Equilibrium Model with Dynamic (Non-Equilibrium) Model

再生液を流しているものの再生率は約80%にとどまったのに対し、0.3N NaClで再生した場合には通液量30BVで再生率が100%に達し吸着したアンモニアが全量回収された。再生廃液を生物処理することを前提にした場合、再生剤濃度が低いほど後に生物に与える影響は小さくなると考えられるが、余り低濃度ではイオン交換の速度も遅く100%再生に至るまでにかなりの時間がかかってしまう。この場合0.1N NaClでは再生剤濃度が低すぎ、0.3N程度が再生剤として利用しうる下限であることが示された。

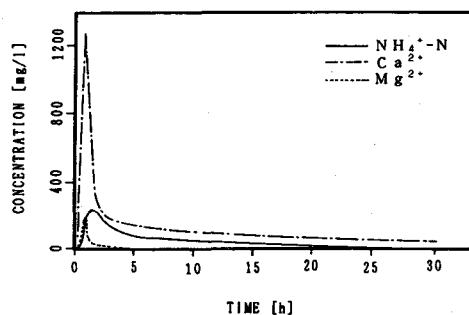


Fig. 5 Effluent Cation Concentrations during Regeneration by 0.1N NaCl

4. 4 ゼオライト再生廃液の硝化-脱窒処理

4. 4. 1 硝化反応装置のスタートアップ実験

図-8に、硝化菌を植種して一週間の溶液循環運転の後、0.3N NaCl及び120[mgN/l] (0.00857N) NH_4^+-N 、通液量3[l/h]で定常運転を開始した時の原水及び処理水窒素濃度の変化を示す。原水に含まれるアンモニアは測定開始直後からほぼ100%酸化されており、処理水に含まれる窒素のうち90[mgN/l]は NO_3^- 、30[mgN/l]は NO_2^- の形であった。24日目に窒素負荷を1[kgN/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]から1.8[kgN/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]に上げたところ亜硝酸酸化速度が低下し、処理水中の亜硝酸濃度が上昇した。硝化細菌の馴養については筆者らの実験から²⁷⁾、馴養していない硝化菌を種汚泥として植種した場合、硝化反応の発現までに40日を要することがわかっており、今回のように予め馴養した種汚泥を用いればStart-up期間を大幅に短縮できることがわかった。

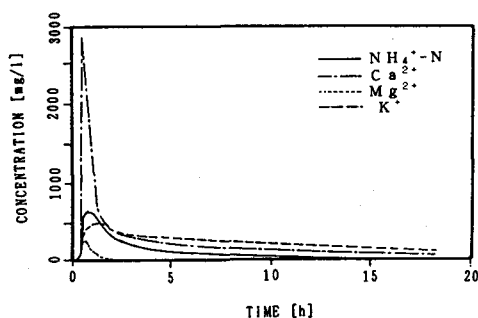


Fig. 6 Effluent Cation Concentrations during Regeneration by 0.3N NaCl

4. 4. 2 脱窒反応槽のスタートアップ実験

脱窒反応槽は原田ら²⁸⁾の実験結果に基づき当初上昇流速1[cm/min]、容積負荷3[kgN/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]で開始したが、この条件では汚泥の流出が激しく3日後には反応槽内の汚泥が1/3以下に減少した。これは比較のために同時に開始したNaCl無添加系(以下Controlとする)ではみられなかった現象であり、主に溶液の比重の違いに起因するものと考えられた。そこで上昇線流速及び硝酸性窒素容積負荷をそれぞれ0.33[cm/min]、1[kgN/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]に落として再スタートした。原水及び処理水の窒素濃度変化を図-9に示す。0.3N NaCl添加系ではNaCl無添加のControlに比べて窒素除去能の立ち上がりが遅く、NaClに対する順応に30~40日程度かかっている。江本ら²⁹⁾はNaCl=2000[mg/l]、 Na_2SO_4 =

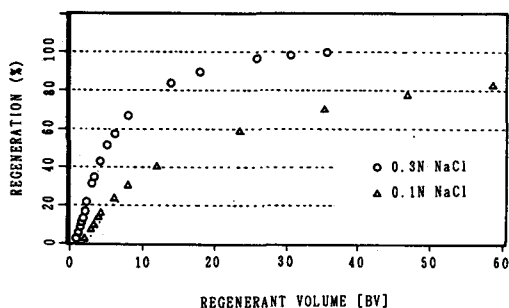


Fig. 7 Relationship between Regeneration (%) and Regenerant Elution Volume(BV)

現象であり、主に溶液の比重の違いに起因するものと考えられた。そこで上昇線流速及び硝酸性窒素容積負荷をそれぞれ0.33[cm/min]、1[kgN/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]に落として再スタートした。原水及び処理水の窒素濃度変化を図-9に示す。0.3N NaCl添加系ではNaCl無添加のControlに比べて窒素除去能の立ち上がりが遅く、NaClに対する順応に30~40日程度かかっている。江本ら²⁹⁾はNaCl=2000[mg/l]、 Na_2SO_4 =

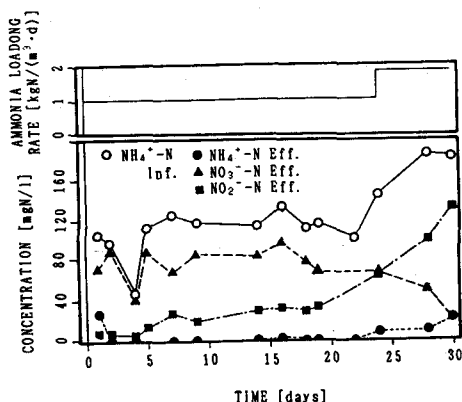


Fig. 8 Nitrification Start-up Experiment with 0.3N NaCl Solution

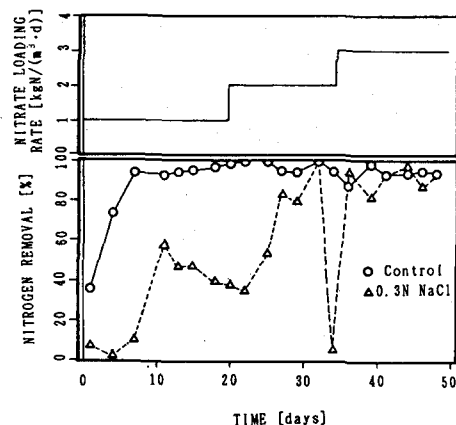


Fig. 9 Start-up Experiments of Denitrification Reactors with Control and 0.3N NaCl Solutions

8000[mg/l] (Na 濃度として0.09N) を含む排水のU S B脱窒処理実験を行い容積負荷で9 [kgN/(m³·d)]までは処理が可能であったと報告している。また、塩分含有排水の処理によって形成されるグラニュールは塩分を含まないものよりも小さく1 mm以下であり、反対に汚泥濃度はML S Sで80000[mg/l]とcontrol系よりも高くなったと述べている。本研究においてもControlよりもNa C l 含有排水処理系の方が汚泥濃度が高く、江本らと同様な結果が得られた。

Hoekら^{30), 31)}は地下水中の硝酸性窒素除去を目的にイオン交換-脱窒プロセスの研究を行っており、U S B型脱窒反応器はNa C l およびNa H C O₃による阻害を受け、Na C l は0.3~0.4Nの濃度で無添加系に対して40~50%の脱窒速度、Na H C O₃同濃度では75~80%の脱窒活性になったと述べている。Hoekらは脱窒菌の馴養実験も行っており、3週間の馴養の後Na C l 添加系は無添加のControl系に対して60%の活性まで上昇したと述べている。しかしながら本研究の結果からは、脱窒菌の馴養は3週間では十分とは言えず40日程度は必要であり、また馴養後の塩分存在条件での活性はControl系の活性とほぼ等しかった。

4. 4. 3 再生廃液の硝化-脱窒実験

脱窒反応槽の窒素除去が安定してきた40日目以降に硝化反応槽と脱窒反応槽を接続し塩分含有廃液の硝化-脱窒実験を試みた。硝化槽及び脱窒槽における窒素除去の様子を図-10に示す。両反応槽における容積負荷は2 [kgN/(m³·d)]であり、0.3N Na C l 存在下でも良好に硝化-脱窒が行われることが示された。但し、脱窒反応槽でのグラニュールは小さく(ほとんどが1 mm以下)上昇流速を1 [cm/min]以上にとると汚泥の流出が続き、0.6[cm/min]以下で運転せざるを得なかった。

イオン交換法の利点である高速処理性をいかにすには、ゼオライトの再生プロセスも吸着プロセス同様に高効率であることが求められる。本実験の条件であるアンモニア濃度1.5[mgN/l]、SV = 9 [h⁻¹]の場合、イオン交換プロセスの容積負荷は、

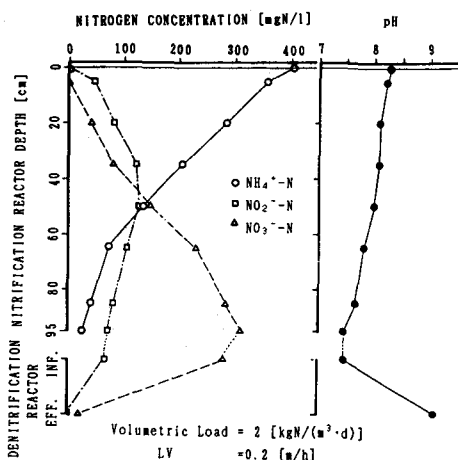


Fig. 10 Nitrogen Removal Profile in Nitrification-Denitrification Process

$$1.5 \times 10^{-3} [\text{kgN}/\text{m}^3] \times 9 [\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})] \times 24 [\text{h}/\text{d}] = 0.32 [\text{kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

であるが、これに対して再生プロセスの負荷が $2 [\text{kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$ であったことから、ゼオライトの再生プロセスは吸着プロセスに比べても十分高い効率で運転が可能であることがわかる。

5. まとめ

低濃度アンモニア性窒素の高速除去システムとしてのゼオライト吸着-硝化-脱窒法について、アンモニア選択性ゼオライトであるclinoptiloliteを用いて実験的に検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ および K^+ イオンの共存下でも、 $1.5 \sim 3.5 [\text{mgN}/\text{l}]$ のアンモニア性窒素をゼオライトによって選択的に 100% 除去することが可能であった。
- (2) これらのイオンを含む原水をNa型ゼオライト層に通水し、破過実験を行った場合に漏出するイオンは、 $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{NH}_4^+$ の順であり、 K^+ イオンは始めから原水濃度の 20% 程度が吸着せずに溶出した。また、 Mg^{2+} は破過したのち原水濃度よりも高い濃度で漏出するroll-up現象がみられた。
- (3) これらのイオンの吸着-破過特性は、回分実験により求めたイオンの選択係数をイオン交換モデルに当てはめることにより予測することができた。イオン交換モデルでは平衡型と非平衡型モデルの計算結果を比較した結果、本実験の条件ではイオン交換は平衡条件を満たしつつ行われており、イオン交換速度を考慮しなくとも実験結果を表しうることが示された。
- (4) ゼオライトのアンモニアイオン交換容量は、本研究の範囲では通液速度SVや原水アンモニア濃度が高いほど高かった。
- (5) アンモニアを吸着したゼオライトを低濃度NaCl溶液で再生した結果、NaCl濃度 0.1N では再生利通液量 60BV で再生率が 80% 程度であったが、 0.3N では通液量 30BV で吸着させたアンモニアを 100% 溶出させることが可能であった。
- (6) NaCl溶液に対する硝化細菌及び脱窒細菌の馴養効果を調べた実験では、あらかじめ 0.3N NaClに馴養した菌を植種した硝化槽では1週間で、活性汚泥から馴養を行った脱窒菌では $30 \sim 40$ 日で馴養が可能であった。このうち硝化反応槽ではあらかじめ馴養した細菌を植種することで、Start-up期間の大幅な短縮が可能であることが示された。
- (7) 0.3N NaClによりゼオライトを再生した廃液中のアンモニアを連続的に硝化-脱窒処理した場合、硝化槽及び脱窒槽共に容積負荷 $2 [\text{kgN}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$ で安定した処理が可能であった。このことと(5)の 0.3N NaClによりアンモニア吸着ゼオライトが 100% 再生された実験結果とから、再生液中のNaCl濃度は 0.3N が最適であるとの結論が得られた。

[使用記号一覧]

k : イオン交換速度定数 $[\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{d})]$	;	X^* : 平衡時における液相のイオン分率
K : イオンの選択係数	;	Y : 固相のイオン分率
X : 液相のイオン分率	;	γ : イオンの活動度係数
X_0 : 時刻 $t = 0$ における液相のイオン分率	;	ρ : ゼオライト充填密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$

添え字は 1 : NH_4^+ , 2 : K^+ , 3 : Ca^{2+} , 4 : Mg^{2+} , 5 : Na^+ を表し、イオンの選択係数に用いた場合には 1 は NH_4^+ の Na^+ に対する選択係数、2 は K^+ の、3 は Ca^{2+} の、4 は Mg^{2+} の Na^+ に対する選択係数である。

〔参考文献〕

- 1) 三輪喜太郎、小川吉雄：集中する窒素をわが国の土は消化できるか、科学、Vol. 58, No. 10, pp. 631-638 (1988)
- 2) Mercer, B. W.: Ammonia Removal from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange, Jour. WPCF, Vol. 42, No. 2, pp. R95-R107 (1970)
- 3) McLaren, J. R., Farquhar, G. J.: Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite, Jour. ASCE, Vol. 99, No. EE4, pp. 429-446, (1973)
- 4) 佐藤敦久、八木美雄：ゼオライトによるアンモニアの除去 (I) -ゼオライトのアンモニア除去を阻害する物質について、水道協会雑誌, 第477号, pp. 27-33 (1974)
- 5) 佐藤敦久、八木美雄：ゼオライトによるアンモニアの除去 (II) -ゼオライトのアンモニア除去の定量化について、水道協会雑誌, 第478号, pp. 2-13 (1974)
- 6) 佐藤敦久、八木美雄：ゼオライトによるアンモニアの除去 (III) -ゼオライトの再生について、水道協会雑誌, 第479号, pp. 2-5 (1974)
- 7) Koon, J. H., Kaufman, W. J.: Ammonia Removal from Municipal Wastewaters by Ion Exchange, Jour. WPCF, Vol. 47, No. 3, pp. 448-465, (1975)
- 8) 三箇清治、高橋浩、倉田陽：ゼオライトによる下水中のアンモニア性窒素の除去, 下水道協会誌, Vol. 10, No. 105, pp. 2-11 (1973)
- 9) 三箇清治、高橋浩、倉田陽：ゼオライトによる汚水中のアンモニア性窒素および重金属イオンの除去, 下水道協会誌, Vol. 11, No. 116, pp. 2-8 (1974)
- 10) 木下雅夫：ゼオライトによるアンモニアの除去及び除去に影響を与える因子, 下水道協会誌, Vol. 15, No. 164, pp. 19-28 (1978)
- 11) 白水暢、須藤侍郎、松田恵一：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並びにアンモニア回収法の実験研究 (I), 水道協会雑誌, 第540号, pp. 29-43 (1979)
- 12) 白水暢、須藤侍郎、松田恵一：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並びにアンモニア回収法の実験研究 (II), 水道協会雑誌, 第541号, pp. 32-44 (1979)
- 13) 白水暢：天然ゼオライトによる下水処理水中のアンモニア性窒素の除去, 水道協会雑誌, 第53巻, 第11号, pp. 29-41 (1984)
- 14) 西村勇作、久保田昌治、高橋崇吉：アンモニア性窒素吸着ゼオライトの熱再生, 下水道協会誌, Vol. 19, No. 215, pp. 33-42 (1982)
- 15) 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巻, 第2号, pp. 41-47 (1987)
- 16) 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巻, 第12号, pp. 19-30 (1987)
- 17) Hsieh, J. S. C., Turian, R. M., and Chi Tien: Multicomponent Liquid Phase Adsorption in Fixed Bed, AIChE Journal, Vol. 23, No. 3, pp. 263-275 (1977)
- 18) Yng-Long Hwang, Helfferich, F. G., and Rong Jin Leu: Multicomponent Equilibrium Theory for Ion-Exchange Columns Involving Reactions, AIChE Journal, Vol. 34, No. 10 (pp. 1615-1626 (1988))
- 19) Weber, Jr., W. J. and Crittenden J. C.: MADAM I-A Numeric Method for Design of Adsorption Systems, Journal WPCF, Vol. 47, No. 5, pp. 924-940 (1975)
- 20) Chi Tien, Hsieh, J. S. C., and Turian R. M.: Application of h-Transformation for the Solution of Multicomponent Adsorption in Fixed Bed, AIChE Journal, Vol. 22, No. 3, pp. 498-505 (1976)
- 21) Kapoor, A. and Yang, R. T.: Roll-up in Fixed Bed, Multicomponent adsorption under Pore-Diffusion Limitation, Vol. 33, No. 7, pp. 1215-1217 (1987)
- 22) Semmens, M., Booth, A. C., Tauxe, G. W.: Clinoptilolite Ammonia Removal Model, Jour. ASCE, Vol. 104, No. EE2, pp. 231-244 (1978)
- 23) Semmens, M., Klieve, J., Schnobrich, D., Tauxe, G. W.: Modeling Ammonia Exchange and Regeneration on Clinoptilolite, Water Research, Vol. 15, pp. 655-666, (1981)
- 24) 井出哲夫編著：水処理工学—理論と応用、技報堂出版 (1976)
- 25) 黒田六郎、澁川雅美：イオン交換、丸善 (1981)
- 26) Freiser, H. and Fernando, Q. (藤永、関戸誠)：イオン平衡、化学同人 (1967)
- 27) 滝沢 智、佐々木幸一、桃井清至：再生廃液の生物処理を目的としたアンモニア選択性ゼオライトの再生方法に関する研究 (II) -ゼオライト再生プロセスのモデル化、水道協会雑誌, 第59巻, 第12号, pp. 2-11 (1990)
- 28) 原田秀樹、荒木信夫、西蔵茂雄、桃井清至：多段上昇流スラッジベッド反応器による高効率脱窒素プロセスの処理特性、衛生工学研究論文集, 第21巻, pp. 153-163 (1985)
- 29) 江本ふで子、明賀春樹：上昇流汚泥床 (USB) 法による脱窒の基礎研究結果、用水と排水, Vol. 30, No. 2 (1988)
- 30) van der Hoek, J. P. and Klapwijk, A.: Nitrate Removal from Ground Water, Vol. 21, No. 8, pp. 989-997 (1987)
- 31) van der Hoek, J. P., Latour, P. J. M., and Klapwijk, A.: Denitrification with Methanol in the Presence of High Salt Concentrations and High pH Levels, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 27, pp. 199-205 (1987)