

生物ゼオライトによるアンモニア性窒素の硝化に関する基礎的研究

京都大学工学部

○ 津野 洋

宗宮 功

西村 文武

1. はじめに

近年、下水処理において高度処理が求められるようになり窒素除去が必要になってきた。そこで生物学的硝化脱窒法やイオン交換法等が検討されているが、費用等の観点から生物学的方法が注目されている。しかし工場廃水、嫌気性消化上澄液、汚泥溶融炉排水等ではアンモニア性窒素濃度がかなり高い場合があり、これら廃水を処理しようとするときには、アンモニア性窒素が50~80mg/l程度を超えときには硝化菌の活性が阻害されることとなる¹⁾。また、硝化過程の反応器として、硝化菌の付着特性、長いSRTを取りうること、操作の容易性等で種々の担体に硝化菌を付着させて活用する方法が検討されている。

本研究では担体にゼオライトを用いた付着硝化菌による、高濃度のアンモニア性窒素の硝化を試みた。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硝化を同時に行われ、高濃度のアンモニア性窒素を希釈することなく効率よく除去、硝化し、更に生物学的硝化反応によりゼオライトのアンモニア性窒素吸着能を再生・保持させる生物ゼオライト反応器の実行性の検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 ゼオライトのイオン交換特性

東ソー社製合成球状ゼオライト(平均粒径8~10mesh 比重1.

7) 30gと表-1に示される組成の人工廃水1ℓを反応器にいれ、ジャーテスターで混合攪拌し、液中の陽イオン濃度の時間変化をみることにより、イオン交換特性を把握した。人工廃液は、アンモニア性窒素濃度で10、20、80、200mgN/lとなるものをそれぞれ用いた。各イオン濃度はイオンクロマトグラフで測定した。

表-1 人工廃水
(アンモニア性窒素で100mgN/lのもの)

NH_4Cl	387mg
K_2HPO_4	33.mg
NaHCO_3	767mg
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200mg
蒸留水	1ℓ

2.2 イオン交換能と硝化特性

20℃での恒温室で1ℓの反応器中に、表-1に示される組成でアンモニア性窒素濃度が160mgN/lの人工廃水と、アンモニア性窒素の吸着されていないゼオライト30gを入れ、これに京都市鳥羽下水処理場での返送汚泥を種汚泥として1ml植種し、曝気混合し、液中のアンモニア性窒素濃度と酸化態窒素(NO_x)濃度の時間変化を追跡した。

2.3 連続実験

2.2の実験で得られた付着硝化菌で植種したゼオライトを10gずつ金網で包括したもの所定量を2.5ℓの反応器に釣り下げ、連続的に表-1に示される組成の人工廃水を流入させた連続処理実験を行った。反応器は曝気を行い、溶存酸素を十分に保つとともに液の攪拌を行った。滞留時間は24時間に設定し、反応器は20℃の恒温室に設置した。処理実験開始後、定期的に流入水および流出水を採水し、各態窒素を測定した。実験期間中、ゼオライト量および流入水アンモニア性窒素濃度を変化させたが、その条件を表-2に示す。

2.4 ゼオライトの再生能

表-1 に示される組成の人工廃水からアンモニア性窒素 (NH_4Cl) のみを除いたものを対象水として、これに硝化菌が付着しアンモニア性窒素が吸着したゼオライトとして実験2.2で用いたものを加え、曝気条件下で回分式実験により、陽イオン濃度および NO_x 濃度の経時変化を調べ、イオン交換特性、硝化活性を把握するとともに、ゼオライトの再生について検討した。反応器容積は2.0ℓであり、20℃の恒温室に設置した。この実験は生物ゼオライト量が140gおよび45gの2ケース行い、経過時間毎に採水し、イオン濃度、 NO_x 濃度の測定を行った。測定結果は採水による液量変化の補正を行った。

表-2 連続実験での操作条件

経過日数	流入 NH_4^+-N 濃度	ゼオライト量
0 日目	200 mgN/ℓ	30 g
9 日目	100 mgN/ℓ	30 g
38日目	200 mgN/ℓ	170 g
46日目	100 mgN/ℓ	170 g

3. 実験結果および考察

3.1 イオン交換特性

イオン交換特性について行った実験の結果の一例を図-1に示す。時間経過につれてアンモニア性窒素が吸着除去され、おもに K^+ とイオン交換されたことが示されている。またこの交換は速く、ほぼ24時間で終了している。 NH_4^+-N と K^+ とのイオン交換定数は0.49であることが分かった。

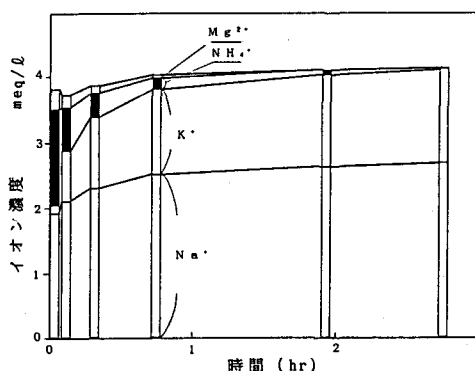


図-1 人工廃水 (NH_4^+-N 20mgN/ℓ) 1ℓにゼオライト30gを混入したときの陽イオン組成の経時変化

3.2 イオン交換能と硝化特性

イオン交換能と硝化特性を把握した実験結果の一例を図-2に示す。回分式実験開始後、まずゼオライトのイオン交換作用により、液中アンモニア性窒素濃度は2日までに160mgN/ℓから21mgN/ℓまで低下しているが、その後4日目から NO_x が徐々に増えはじめ、12日目で160mgN/ℓ程度まで上昇した。この間アンモニア性窒素濃度は20mgN/ℓから徐々に低下する傾向にあった。この実験より、硝化への障害が生ずる50~80mg/ℓ程度以上のアンモニア性窒素を含む廃水でもゼオライトの吸着能を活用することにより液中アンモニア性窒素濃度を低下させ硝化を円滑に行わしめることが可能であること、およびゼオライトの硝化菌担体としての可能性が示唆されている。

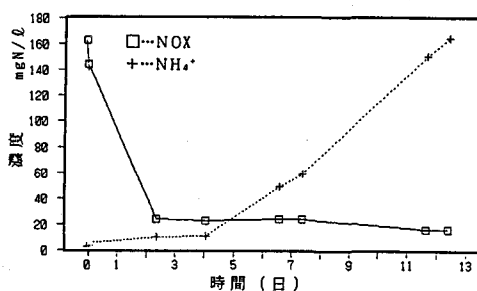


図-2 回分式実験による NH_4^+-N 、 NO_x 濃度変化

3.3 連続実験

高濃度のアンモニア性窒素を含む人工廃水を連続的に反応槽中に流入させ、その硝化特性を調べた実験結果を図-3に示す。流入水アンモニア性窒素濃度200mg/ℓで連続処理実験開始後放流水アンモニア性窒素濃度は上昇し2.5日で最大の80mg/ℓに達するが、その後硝化作用の促進につれて低下し4日目以降40~50mg/ℓとなった。この時の放流水 NO_x -N濃度は110mg/ℓ~120mg/ℓ程度となった。しかし9日目から放流水アンモニア性窒素濃度が再び上昇を始め、80mg/ℓを超えたために、10日目から流入水アンモニア性窒素濃度を100mg/ℓ

に低下させた。その後、処理は安定し、放流水アンモニア性窒素は40mg/ℓでNO_x-N濃度は70mg/ℓ程度であった。38日目にゼオライト量を30gから170gと多くするとともに、流入水アンモニア性窒素濃度を200mg/ℓに上昇させた。放流水アンモニア性窒素濃度は一度上昇しその後また低下する傾向を示したが、30～40mg/ℓの範囲にあった。また、放流水NO_x-N濃度は徐々に上昇し、操作変化後3～4日目に160～170mg/ℓに達し処理は良好になされた。操作開始後46日目に再び流入水アンモニア性窒素濃度を100mg/ℓに下げ、90日目まで処理を継続し

た。この間、処理は安定してなされ、放流水アンモニア性窒素は20mg/ℓでNO_x-N濃度は80mg/ℓ程度であった。この期間の単位ゼオライト量当りの硝化速度は0.049mgN/gゼオライト・hrであり、この速度は容積換算すると、0.083mgN/cm³ゼオライト・hrとなり、硝化菌付着担体としてスポンジを用いたものと同等である²⁾。また、操作開始後52日目より放流水のNO₃⁻-NがNO₂⁻-Nに代わって上昇し始め60日目から完全にNO₃⁻-Nとなった。

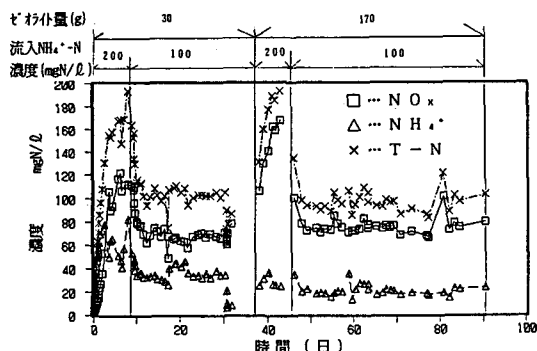


図-3 連続実験による硝化特性

3.4 ゼオライトの再生

生物学的硝化作用によるゼオライトのアンモニア性窒素吸着能再生についての実験結果を図-4に示した。これは単位ゼオライト量当りの、ゼオライトに吸着しているアンモニア性窒素の生物学的硝化量を表したものである。初期の10時間目までは速くその後若干遅くなる傾向が示されている。また生物ゼオライト量が140gおよび45gの2ケースとも単位ゼオライト量当りの硝化速度は変わらないこと

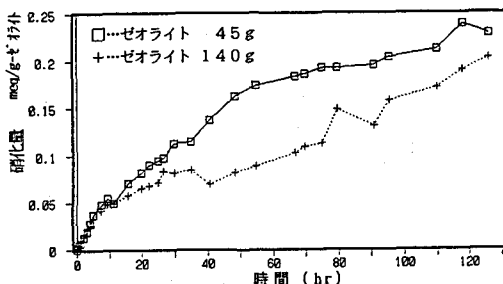


図-4 単位ゼオライト当りの吸着アンモニア性窒素の硝化量

が分かる。初期の速い時期の硝化速度を求めると0.042mgN/gゼオライト・hrとなる。なお125時間で硝化放出された全NO_x-N量は、100mg/ℓのアンモニア性窒素に対してゼオライトに吸着されるアンモニア性窒素量の69%に相当した。また陽イオンについては、硝化が生ずると同時にナトリウムイオンの減少が確認された。これは吸着されていたアンモニア性窒素が硝化され、液中に放出されたかわりにナトリウムイオンがゼオライト上に吸着されたものと考えられる。ここで交換反応でナトリウムイオンの寄与が大きかったのは、用いた培地のナトリウムイオン濃度が大きかったためと考えられる。

4. まとめ

硝化菌はゼオライトを担体として良好に付着増殖し、ゼオライトに一度吸着したアンモニア性窒素を硝化し、同時に溶液中のアンモニア性窒素はゼオライトに効率よく吸着されことが示された。以上により、高濃度のアンモニア性窒素を含む廃水を対象とした生物ゼオライト反応器の実用性が示された。

参考文献

- 1) Anthonisen et. al (1976) Inhibition of nitrification by Ammonia and Nitrous Acid, WPCF48-5
- 2) 津野洋 他 (1991) 付着微生物による硝化・脱窒法に関する研究、第28回下水道研究発表会講演集