

天然ゼオライトを充填したアンモニウムイオン
除去装置の簡易設計法に関する研究

2000年 1月

大 森 保 幸

目次

第1章 緒論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 天然ゼオライトの産出状況と陽イオン交換特性について	5
1.3 論文の構成	7
参考文献	10
第2章 天然ゼオライトの簡易評価に基づくNH ₄ ⁺ 除去装置の設計	13
2.1 緒言	13
2.2 実験方法	13
2.2.1 ゼオライト	13
2.2.1.1 選定	13
2.2.1.2 分級	13
2.2.1.3 CECおよびECの測定	14
2.2.1.4 Na ⁺ 型試料の作成	14
2.2.1.5 単位充填体積当たりの陽イオン交換容量の測定	14
2.2.1.6 阻害イオンが共存する場合のNH ₄ ⁺ 交換量の当量分率の測定	14
2.2.2 カラム実験の装置および操作条件	15
2.3 結果および考察	15
2.3.1 ゼオライトを含む原岩および試料のCECとEC	15
2.3.2 NH ₄ ⁺ だけを含む原水を用いた時のNH ₄ ⁺ のイオン交換率	17
2.3.2.1 NH ₄ ⁺ のイオン交換に及ぼす因子と試料量	17
2.3.2.2 カラム内試料量について	17
2.3.2.3 イオン交換残存率に及ぼすC _v , 流速, 水温の影響	21
2.3.2.4 粒径とNH ₄ ⁺ 濃度の影響	29
2.3.2.5 値の決定および粒径とNH ₄ ⁺ 濃度の影響を加えた実験式	33
2.3.3 阻害イオンが共存する場合	33

2.3.4	現実条件におけるNH ₄ ⁺ の交換能力の評価	34
2.3.5	有効なゼオライトの条件とその品質について	36
2.4	ま と め	37
	参 考 文 献	38
第3章	原水組成にもとづくゼオライトのアンモニウムイオン当量分率の把握	39
3.1	緒 言	39
3.2	実 験 方 法	40
3.2.1	ゼオライト	40
3.2.2	ゼオライトのNH ₄ ⁺ 当量分率の測定	40
3.2.3	結果および考察	41
3.2.4	簡易設計法	46
3.3	ま と め	46
	参 考 文 献	48
第4章	アンモニウムイオンを交換吸着した天然ゼオライトの飽和食塩水による再生条件 の簡易設定法	49
4.1	緒 言	49
4.2	実 験 方 法	50
4.2.1	ゼオライト	50
4.2.1.1	ゼオライトの選定と分級	50
4.2.1.2	NH ₄ ⁺ 型, Na ⁺ 型, 平衡型ゼオライトの作成	50
4.2.1.3	CECおよびECの測定	50
4.2.1.4	見掛け気孔率, 充填密度, カサ比重の測定	52
4.2.1.5	カラム内ゼオライトの空隙率およびゼオライトの単位充填体積当 たりの陽イオン交換容量の測定	52
4.2.2	再生液の調製と再生の定義	52
4.2.3	バッチ法による再生率の測定	52
4.2.4	カラム法によるNH ₄ ⁺ の交換と再生	52
4.2.4.1	操 作 条 件	52

4.2.4.2	NH ₄ ⁺ 交換量と再生率の測定	53
4.2.4.3	原水通水時の流速の設定とカラム内ゼオライト量	53
4.2.5	分析方法	53
4.3	結果	54
4.3.1	バッチ法における再生	54
4.3.1.1	各種ゼオライトの再生速度	54
4.3.1.2	再生時間と水温および粒径の関係	58
4.3.2	カラム法における再生	62
4.3.2.1	再生液の流速	62
4.3.2.2	再生液量	64
4.3.2.3	再生液の回収方法と回収範囲の設定	67
4.3.2.4	再生液を繰り返して使用した場合の交換再生	70
4.3.3	Na ⁺ 消費量	75
4.3.4	ゼオライトの選択	76
4.4	まとめ	77
	参考文献	78
第5章	実排水を用いた交換と再生液の電解処理	81
5.1	緒言	81
5.2	実験条件	81
5.2.1	実排水の組成と交換再生条件	81
5.2.2	電解装置および電解条件	84
5.2.3	分析方法	84
5.3	結果	84
5.3.1	処理水の量と水質および再生液中の陽イオン濃度	84
5.3.2	食塩と電力の消費量	90
5.3.3	これまでおこなわれた方法との処理コストの比較	91
5.4	まとめ	91
	参考文献	93

第6章 結 論	95
謝 辞	98
使 用 記 号	99

第1章 緒 論

1.1 研究の背景と目的

水質汚濁防止法が制定されて約30年を経過した今日、国内における水質公害の問題は大幅に改善された。しかし河川、湖沼、内湾等に定められたBOD、CODに関する環境基準の達成率は、Fig.1.1にみられるように平成6年度において全体で68.9%で、達成率はこれまでわずかずつ上昇していたが、平成6年度は低下となっている¹⁾。達成率の推移によっては、今後BOD、CODに対する規制値の強化や新たな生活系排水に対する規制が望まれているところであるが、湖沼および海域に定められている窒素およびリンの環境基準の達成率が依然低い水準にあることも見逃すことはできない。特に湖沼・内海・内湾等の閉鎖系水域においては、水中の窒素およびリンを栄養源として増殖する植物プランクトンによる水質の悪化だけでなく、その腐敗によって生成する有機汚濁物質²⁾、いわゆるCODの内部生産が無視できない状況にある。現在、環境基準の達成率を高めるため、窒素およびリンの低減化も含めた総合的な対策が望まれており、とりわけ排水を流出する立場にある者にとっては、これまでのように排水を安易な処理によって捨てた時代から出来るだけ回収して使用する、あるいは高次処理をおこなって排出するという時代が到来しつつある。

窒素、リンの発生源は、工場排水および公共下水道未整備地区から流出する生活雑排水とされ、ほとんどの場合BOD等の有機汚濁物質を伴っている。通常、BOD等の有機汚濁物質は活性汚泥法により除去されており、ある程度の窒素、リンは活性汚泥菌体の構成成分として除去できる。しかし問題は、特に工場における排水処理の場合、余剰汚泥の処分費の高騰に伴う出費を抑えるため、あるいは装置の運転管理が不適切なため汚泥の自己消耗が進み、本来、余剰汚泥として除去されるべき窒素、リンが処理水とともに流出している例が少なくないことである。

一方、生活雑排水は、特に尿尿処理が、これまでくみ取り方式により別途処理され全く環境中に排出されなかったのが、単独あるいは合併浄化槽に置き換わることにより、少なからず環境中に放出されていることが問題となっている。

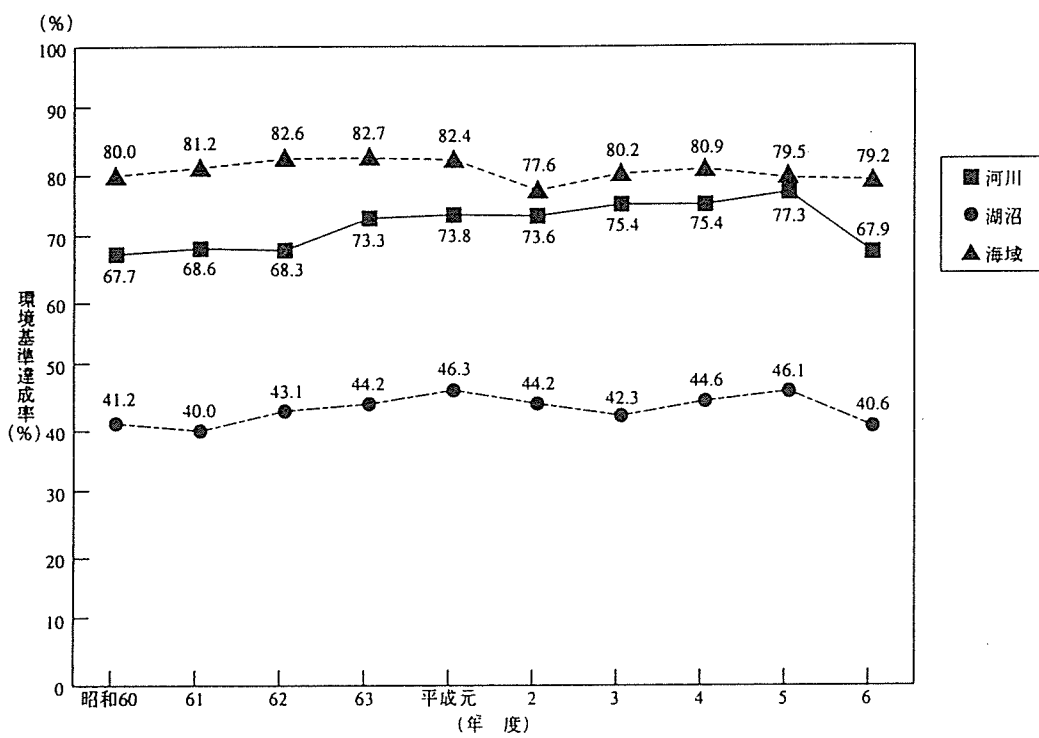


Fig.1.1 環境基準 (BODまたはCOD) 達成率の推移 (水域別)

このように環境水中の窒素およびリンの濃度は、時代の変遷や生活環境の変化に伴って増加しつつあり、微量でも著しく環境を悪化させることから、今後その規制値はますます厳しくなる傾向にある。とりわけ比較的排水量の小さい中小規模の企業においては、活性汚泥法における窒素およびリンの除去能力を向上させる方法や、新たな単独処理法の開発が望まれているところである。

リンは鉄あるいはアルミニウムイオンと不溶化物を形成するので窒素よりも単純な操作で除去できるが、窒素は肥料として回収する以外、最終的には窒素ガスに変換し無害化しなければならず厄介である。そこでここでは水中の窒素除去について検討することにした。

活性汚泥法にもとづく有機汚濁物の処理において窒素は、ほとんど NH_4^+ として排出され、一般にその処理は、硝化菌で硝化した後、脱窒菌で窒素ガスに還元する方法によっておこなわれている。この方法は除去率が高く、処理経費が安い長所があるが、BODの酸化、硝化および脱窒素をおこなう微生物の基質特異性や増殖速度がそれぞれ異なるため、微生物の管理が難しく、下水処理場や大規模の工場排水のように、高度の知識経験を有する管理者がいない限り実行できない。

現在、処理装置の軽微な改造や操作の変更によって NH_4^+ の除去率を高める方法も検討されているが、必ずしもすべての工場に適用できるわけではなく、その除去能力も完全とはいえない。

一方、物理化学的な処理によって NH_4^+ を除去する方法もある。それぞれの長所および短所をTable 1.1に示す³⁾。この物理化学的な処理法は、残念ながら長所よりも短所の問題点が大きいため、今のところ一般に広く普及できる方法とはいえない。たとえば(1)の曝気によるアンモニアストリッピング法は、アルカリ共存化で曝気し NH_4^+ をアンモニアガスとして大気中に放散するので大気汚染の問題がある。また(2)の不連続点塩素注入法は、水と塩素の反応によって生成する次亜塩素酸と NH_4^+ を化学反応させてさせて NH_4^+ を窒素ガスにする時、発癌性のあるトリハロメタンが生成する可能性がある。そして(3)のイオン交換法は、ゼオライトの陽イオン交換能力を利用して水中の NH_4^+ を除去するものであるが、再生液に回収された NH_4^+ の処分が残されている。

現在(1)の方法についてはアンモニアガスを酸に吸収させて液体肥料にしたり、高温

Table 1.1 窒素除去のための物理化学処理の長所と短所

プロセス	長 所	短 所
曝気によるアンモニウムストリッピング	アンモニウムだけの除去可能。石灰添加によるリン除去と共に年間のある時期のみ必要な場合にふさわしい。全窒素の排水基準に適合しうる。有害物質の影響を受けない	温度に敏感である。アンモニウムの溶解度は低温時ほど大きく、空気必要量も変わる。低温時に結露、結水が生じる。アンモニウムが亜硫酸と反応して大気汚染を生じる。pH制御のための石灰添加が通常必要で、そのためにコストがかかり、維持管理上の問題を生じる。炭酸塩によるスケール発生、騒音・景観上の問題の可能性
不連続点窒素注入法	適当な制御によりアンモニウム性窒素の全量を除去可。窒素除去の最終調整用として他の窒素除去法の後に使用可。同時に処理水の消毒も達成。必要面積が小さい。有毒物質や温度の影響を受けない。建設コストが小さい。既存施設に適用可能	水生生物に有毒な高残留塩素濃度を生じる恐れ。窒素消費物質を含んだ下水では処理コストが増大。窒素注入量が pH に依存するため pH に敏感。薬注が必要なので運転コスト大。トリハロメタン生成が水利用の質に影響。窒素添加により放流水中溶解物質質量 (TDS) が増加。全窒素の排水基準には適合しない。三塩化窒素ガスの生成を避けるために慎重な pH 調整必要。熟練管理者を要する
イオン交換法	気候条件から生物処理の使えない所や厳しい排水基準の所で適用可。処理水の溶解物質 (TDS) は比較的少ない。アンモニウム水溶液が生成され、これを再利用可。全窒素排水基準に適合。処理水の水質管理が容易	生物処理からの流出水中有機物が樹脂結合を引き起こす。固形物 (SS) の蓄積による損失水頭増加を抑えるためろ過による前処理が通常は必要。他の陽イオンが高濃度で存在するとアンモニウム除去が悪化。樹脂再生下水処理のための別ユニットが必要 (例えばストリッピング)。建設・運転コスト共高い。樹脂再生廃棄物の処分が必要。熟練管理者を要する

で直接窒素ガスに分解することが検討され⁴⁾、将来有望な方法として期待されているが小規模装置における適用は難しいように思われる。

そこでここでは、(3)と(2)を組み合わせた方法を検討することにした。すなわちゼオライトを用いて排水中の NH_4^+ を除去した後、ゼオライトに食塩水を再生液として通水して NH_4^+ を回収し、その再生液に塩素ガスを接触させて NH_4^+ を化学的に分解する方法である。この方法は、再生液を直接電気分解することによって生成する塩素ガスで NH_4^+ 分解をおこなうので、毒性の強い塩素ガスを直接扱う必要がなく、電源さえあればどこでも簡単に NH_4^+ 分解できることが特徴である。

すでに天然ゼオライトによる NH_4^+ 除去の研究は多くおこなわれ、ゼオライトの再生方法も各種検討されている。再生法の中にはゼオライトを加熱することによって、交換した NH_4^+ を直接分解する方法もあるが⁵⁾、ほとんどの場合、再生液を用いて回収された NH_4^+ の別途処理が検討されている。その方法は微生物分解法^{6~12)}、塩素注入法¹³⁾等があり、どちらも有効な方法であることは知られているが、残念ながらゼオライトによる NH_4^+ 除去と、その NH_4^+ 分解法を組み合わせた方法にもとづく実装置の稼働実績はあまりないようである。

その理由は二つ考えられる。一つはゼオライトが天然物であるために使用するゼオライトや、原水の陽イオン組成によって NH_4^+ の吸着速度、 NH_4^+ 吸着量が異なること、もうひとつは再生液を繰り返して使用した時、ゼオライトの NH_4^+ 交換能力の変化や再生時消費される食塩量等の詳細が明らかにされていないことである。

現在、あらかじめ使用するゼオライトと原水を定め、実装置を想定した予備実験の結果をもとに NH_4^+ の除去条件および再生条件を定め、その結果にもとづいて NH_4^+ 除去能力を判断したり処理コストが算出されているが、その方法は煩雑である。

そこで本研究では、任意のゼオライトと排水を組み合わせたとき有効な NH_4^+ 交換再生条件を決定すると同時に、その装置設計を簡易化する方法について検討した。

さらに、再生液を繰り返して使用した場合におけるゼオライトの NH_4^+ 交換能力の変化、ならびに再生時における食塩の消費量について明らかにすることを研究目的とした。

1.2 天然ゼオライトの産出状況と陽イオン交換特性について

我が国の天然ゼオライトの主な産出地をFig.1.2に示す。資源として大量に存在してい

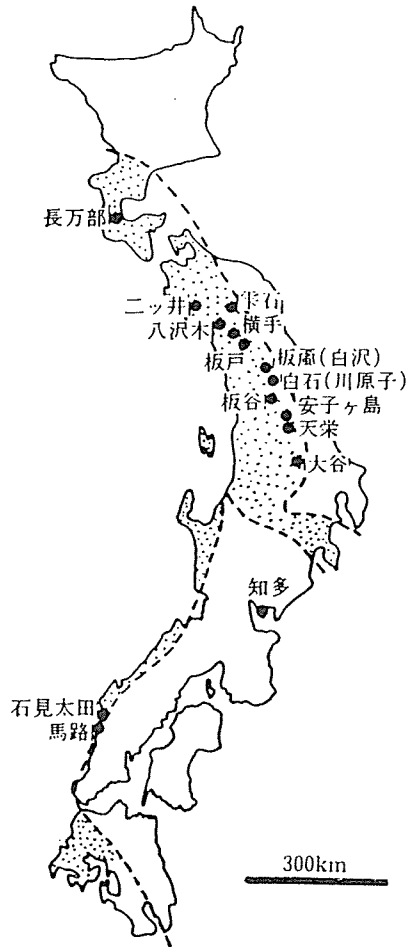


Fig.1.2 国内における天然ゼオライトの主な産出地

るゼオライトの鉱物種はクリノプチロライトとモルデナイトの2種類とされ、それらは海成-淡水成堆積物が続性作用・埋没変成作用を受けて生成したもので、産出地は東北地方を中心に分布する新第三期中新性の地層の緑色凝灰岩地域に限られている。

国内におけるゼオライトの賦存量は明らかにされていないが、東北地方の一部について計算された例では¹⁴⁾、利用可能なゼオライトの含有率を50%以上とすると、その量は約50億トンと見積もられており、国内におけるゼオライトの量は無尽蔵にあるといっても過言ではない。

ゼオライトは含水アルミノ珪酸塩鉱物の一群で、構造は(Si, Al)-O₄の四面体の三次元の骨格を基本にするテクト珪酸塩に属し、結晶構造内に数Åの空洞を有している。

イオン交換は、構成元素中のSi⁴⁺がAl³⁺で置き換わったために不足する+1価を、補うために存在している陽イオンが他の陽イオンと置き換わることを示す。

イオン交換力は一般に水和イオン径が小さくなるにしたがって大きくなり、NH₄⁺除去にゼオライトを用いるのは、通常、水中に存在している陽イオンの中でK⁺の次に交換力が大きい、ゼオライトの選択的NH₄⁺交換能力を利用したものである。

本論文では、ゼオライトの鉱物種としてクリノプチロライトとモルデナイトを用いる場合についてそれぞれ論じた。

1.3 論文の構成

本論文は全6章より構成されている。第1章の研究の背景と目的に引き続き、第2章以降で述べる研究過程をFig.1.3に示す。Fig.1.3のA~Dにそれぞれ示した範囲は、第2章~第5章で個別に述べた。

第2章では、現在国内で資源として利用可能なクリノプチロライトとモルデナイトの二種類のゼオライトについて、その物理的・化学的な性質がNH₄⁺交換量に及ぼす影響について調べた。そしてゼオライト粒径、原水水温およびNH₄⁺濃度とNH₄⁺交換量の関係を求め、任意のゼオライトについて、任意条件であらかじめ定めたゼオライトのNH₄⁺交換量と現実にゼオライトに交換されるNH₄⁺量を一致させることができる流速を求める実験式を作成した。さらにNH₄⁺交換を阻害するNa⁺、K⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺などの影響は原水中におけるイオン交換平衡状態におけるゼオライトのNH₄⁺の当量分率を求め、その値を流速に変換することでNH₄⁺除去装置の簡易設計をおこなった。

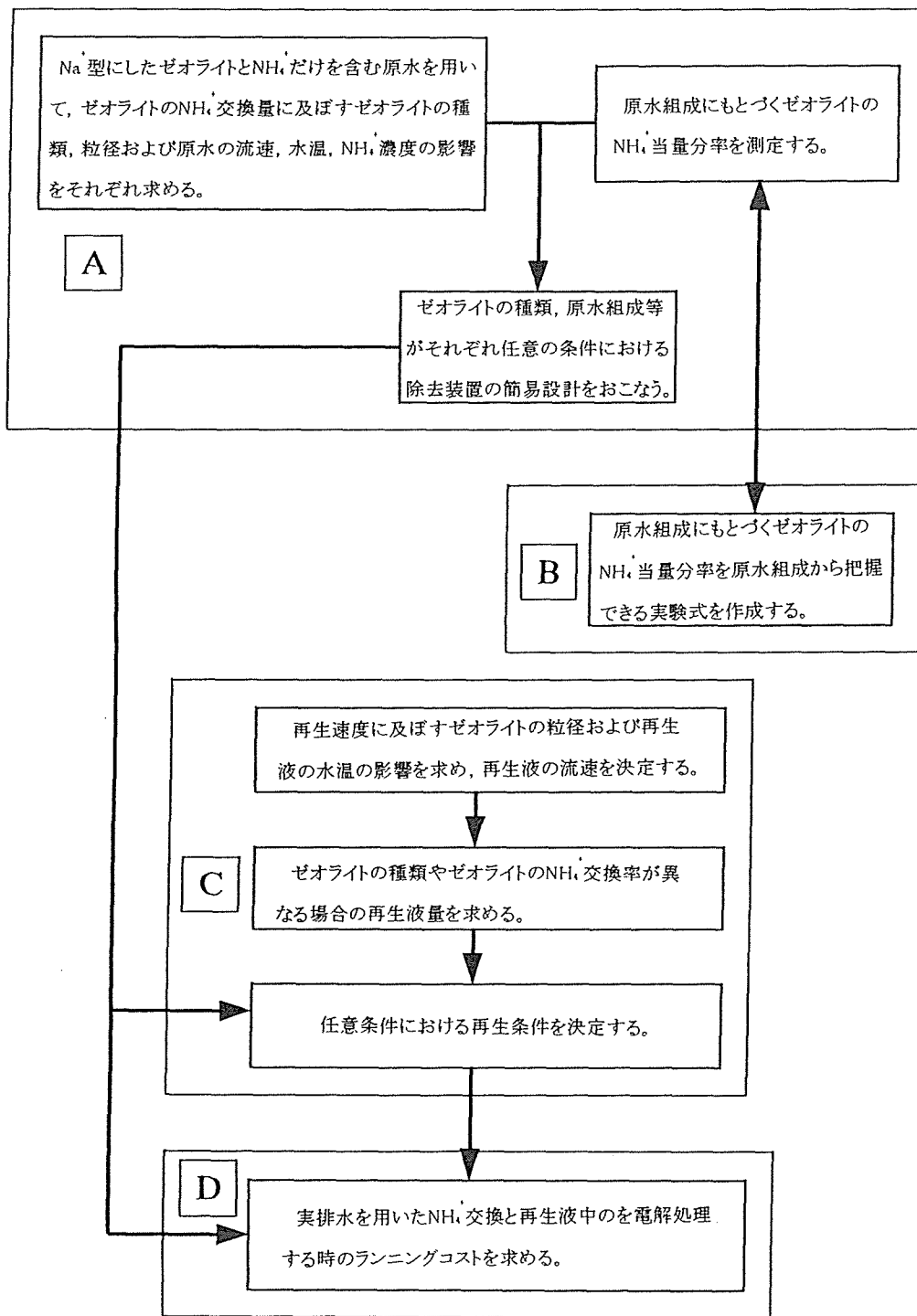


Fig.1.3 Flow seat of this study

第3章では、第2章で検討した NH_4^+ の当量分率の測定は煩雑で長時間を必要としたので、単一の阻害イオンと NH_4^+ が共存する状態におけるイオン交換等温線の近似式から原水の陽イオン組成を求めれば NH_4^+ の当量分率が予測できる実験式を作成した。

第4章では、飽和食塩水を再生液とし、ゼオライトの種類および粒径、再生液の水温が任意の場合における再生条件の確立と再生液をできるだけ回収する操作法を検討した。そして NH_4^+ 交換および再生において再生液を繰り返し使用し、食塩消費量を求めた。

第5章では、原水に実排水を用いた NH_4^+ 交換と再生液中の NH_4^+ を電解処理する検討をおこない再生液を繰り返し使用した時の電解と食塩消費のコストを求めた。

第6章では第2章以降の各章で得られた結果の総括をおこなった。

参 考 文 献

- 1) 環境白書(総説)(1997) 水環境の現状, 大蔵省印刷局, 394-414.
- 2) 須藤隆一, 稲森悠平(1996) 高度処理対応型浄化槽の開発, 19, 3, 196-206.
- 3) George, T., Franklin, L.B.: 松尾友矩, 大垣眞一郎, 浅野孝, 宗宮 功, 丹保憲仁, 村上 健 共訳. 水質環境工学(1993)-下水の処理・処分・再利用-技報堂, 536-540.
- 4) 三木康平, 加藤明德, 加藤宏夫(1980) 天然ゼオライトによる排水中のアンモニアの除去(その3). 住友重機械技報, 28, 84, 61-66.
- 5) 西村勇作, 久保田昌治, 高橋燦吉(1982) 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, 19, 215, 33-42.
- 6) Semmens, M. J., J.T. Wang, A.C.Booth(1997) Nitrogen removal by ion exchange biological regeneration of clinoptilolite, *Jour. Water Pollution Control Fed.* 49, 2431-2444.
- 7) Semmens, M. J.(1979) Ammonium removal by ion exchange using biological restored regenerant, *Jour. Water Pollution Control Fed.* 51, 2928-2940.
- 8) Semmens, M. J., R. R. Goodrich, Jr(1977) Regeneration of ammonium saturated clinoptilolite (I)-Initial observations-, *Environ. Sci. Technol.* 11, 255-259.
- 9) Semmens, M. J., J.T. Wang, A.C.Booth(1997) Biological regeneration of ammonium saturated clinoptilolite(II)-Mechanism of regeneration and influence of salt concentration-, *Environ. Sci. Technol.* 11, 260-265.
- 10) 内田晴敏(1984) ゼオライトを用いた低濃度アンモニア除去と生物再生に関する基礎的研究, 東北大学博士学位論文.
- 11) 野田修司(1992) 高純度化天然ゼオライトによる低濃度アンモニウムイオン除去と海水性消化菌を用いた再生に関する基礎的研究, 東北大学博士学位論文.
- 12) 滝沢智, 加納裕士, 桃井清至(1990) 再生廃水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 (I)- Na^+ , K^+ のゼオライト再生効果と硝化反応への影響-, 水道協会雑誌, 59, 11, 24-37.
- 13) 清山哲朗, 北尾高嶺, 日朝俊尚, 石丸博久(1976) ゼオライトによるイオン交換-電

解の組合せによる排水からのアンモニア性窒素除去, 水処理技術, 17, 2, 35-47.

14) 富永博夫(1987) ゼオライトの科学と応用, 講談社.

第2章 天然ゼオライトの簡易評価に基づく アンモニウムイオン除去装置の設計

2.1 緒 言

本研究ではカラム法による NH_4^+ 除去を想定し、ゼオライトと原水にもとづく NH_4^+ のイオン交換能力の簡易評価を試みた。一般にゼオライトのイオン交換量は陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity) (以下, CEC) によって評価されている。ゼオライトが NH_4^+ を交換する場合、産出地によって異なる交換性陽イオン (Exchangable Cation) (以下, EC) 組成にもとづく交換速度の差を除くため、最初にゼオライトのECを全て Na^+ に置換した。そしてカラム法で粒径、 NH_4^+ 濃度、水温および流速の一定条件下における産出地別ゼオライトの NH_4^+ のイオン交換率を求めた。

次に粒径、水温、原水組成をそれぞれ変化させて NH_4^+ のイオン交換率を求め、所定のイオン交換率における流速を求める実験式を作成した。

さらに原水中に NH_4^+ とのイオン交換を阻害する陽イオンが存在する場合、陽イオン組成から NH_4^+ の平衡交換率を予測することにより、任意のゼオライトと処理原水を組み合わせた時の NH_4^+ 除去装置の仕様を簡便に決定する方法を検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 ゼオライト

2.2.1.1 選 定

国内の各地から産出したゼオライトの粉末X線回折測定を行い、一種類のゼオライト以外にCECを有する鉱物をできるだけ含まない(全CECに対して概ね5%未満)ものを選択した。そしてCEC値が $100\text{meq}\cdot(100\text{g})^{-1}$ 以上で、見かけ比重が互いに異なることを条件に、それぞれ6種類のクリノプチロライトとモルデナイトを選んだ。

2.2.1.2 分 級

選定したゼオライトは、各々磁製乳鉢で粉碎し、JISの標準篩いを用いて7~12, 12~24, 24~48メッシュの三段階に分級した。粒径は各段階ごとに篩いの目開きの中

央値を平均粒径とし、それぞれ2, 1, 0.5mmとして表した。

2.2.1.3 CECおよびECの測定

ゼオライトのCECは野田⁵⁾の方法によって測定した。EC組成はCEC測定時、1規定の酢酸アンモニウム溶液中に含まれる Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 量を原子吸光光度計(日立偏光ゼーマン, Z6000)で測定した。

2.2.1.4 Na^+ 型試料の作成

Na^+ 型試料の作成はゼオライトのEC組成の中で特に除去し難い K^+ を速やかに除くため、最初にイオン交換力の強い NH_4^+ で K^+ を除き、その後 Na^+ で NH_4^+ を除く二段処理を行なった⁶⁾。

方法はゼオライトに対し重量比で約10倍量の4規定、酢酸アンモニウム溶液を加え80℃に保持した恒温槽内に静置した。1日1回、酢酸アンモニウム溶液を交換しながらこれを3日間継続した。次に4規定の塩化ナトリウム溶液を用いて同様の操作を5日間継続した。洗浄はゼオライトに対して重量比で約10倍量の洗浄水を加え3～4時間の間隔で洗浄水の添加と廃棄を繰り返し、洗液に0.1規定、硝酸銀溶液を加え白濁が認められなくなるまで行った。こうして Na^+ 型に変換したゼオライトは105℃で乾燥させた後、20℃で79%の相対湿度(NH_4Cl 飽和溶液)⁷⁾のデシケーターに保存し、水分平衡に達したものを Na^+ 型ゼオライト(以下試料と略す)とした。なお酢酸アンモニウムと塩化ナトリウムは特級規格の試薬を使用し、溶液調製および洗浄水はイオン交換蒸留水を使用した。

2.2.1.5 単位充填体積当たりの陽イオン交換容量の測定

粒径1mmの試料、約5gを10mℓ容量のメスシリンダに精秤し、試料の全CEC(meq)を充填体積で割った値を、ゼオライトの単位充填体積当たりの陽イオン交換容量(以下、Cvと表現する)とした。

2.2.1.6 阻害イオンが共存する場合の NH_4^+ 交換量の当量分率の測定

水中には通常 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が共存し、 NH_4^+ とのイオン交換を阻害する。そこで阻害イオンが共存する時、ゼオライトのイオン交換平衡時における NH_4^+ 交換量の当量分率をバッチ法で求めた。方法は25℃に設定した3ℓの溶液中へ粒径1mmの精秤した約0.5gの試料を入れ、週に2回液交換しながら常温で振とう攪拌を行った。平衡に達

する時間はイオンの種類や濃度によって異なる。ここでは各イオンのイオン交換速度は等しいと仮定し、筆者らが行った結果⁹⁾をもとに1ヶ月間のイオン交換をおこなった。試料中に含まれるNH₄⁺のイオン交換量はNH₄⁺をK⁺でイオン交換後、蒸留し、中和滴定して求め、試料のイオン交換容量に対するNH₄⁺の割合をNH₄⁺の当量分率とした。なおNH₄⁺および阻害イオン溶液の調製には特級規格の塩化物を使用した。

2.2.2 カラム実験の装置および操作条件

Fig.2.1にNH₄⁺除去の実験装置を示す。内径9mm、長さ300mmの円筒ガラス製カラムの下部から石英砂、ガラスウールを詰め、その上に試料を充填した。

カラムの外部には恒温水を循環し、原水は恒温水中に浸漬したテフロンチューブで熱交換した後、マイクロチューブポンプでカラム内に上向流通水した。カラム流出液(以下、処理水)はすべてフラクションコレクターで20ml容量の試験管に回収した。流速はカラム容積の倍数すなわち空塔速度(SV)で表し、SVを6.3~150hr⁻¹とし、水温は5~35℃の範囲に設定した。

NH₄⁺のイオン交換量は原水のNH₄⁺濃度N(meq・ℓ⁻¹)に対し処理水のNH₄⁺濃度が0.1・Nに達した点を破過点とし、破過点までの処理水量α(ℓ)と原水のNH₄⁺濃度からα・N(meq)として求めた。そしてNH₄⁺のイオン交換量をカラム内試料の全CECで割った値をNH₄⁺のイオン交換率とした。なおNH₄⁺濃度は上水試験用ネスラー試液を添加し比色法で測定した。

2.3 結果および考察

2.3.1 ゼオライトを含む原岩および試料のCECとEC

Table 2.1に粒径1mmの原岩および試料のCECとECの組成を示す。Cはクリノプチロライト、Mはモルデナイトを示し、CECの大きい順に1から6の数字を付けた。不純物を含まない純粋なクリノプチロライト、モルデナイトのCECが、それぞれ223および218meq・(100g)⁻¹であるので⁶⁾、研究で用いたゼオライトの含有率は、約50~80wt%ということになる。

原岩のEC組成は産出地によって全く異なるが、Na⁺型試料はEC組成に占めるNa⁺の

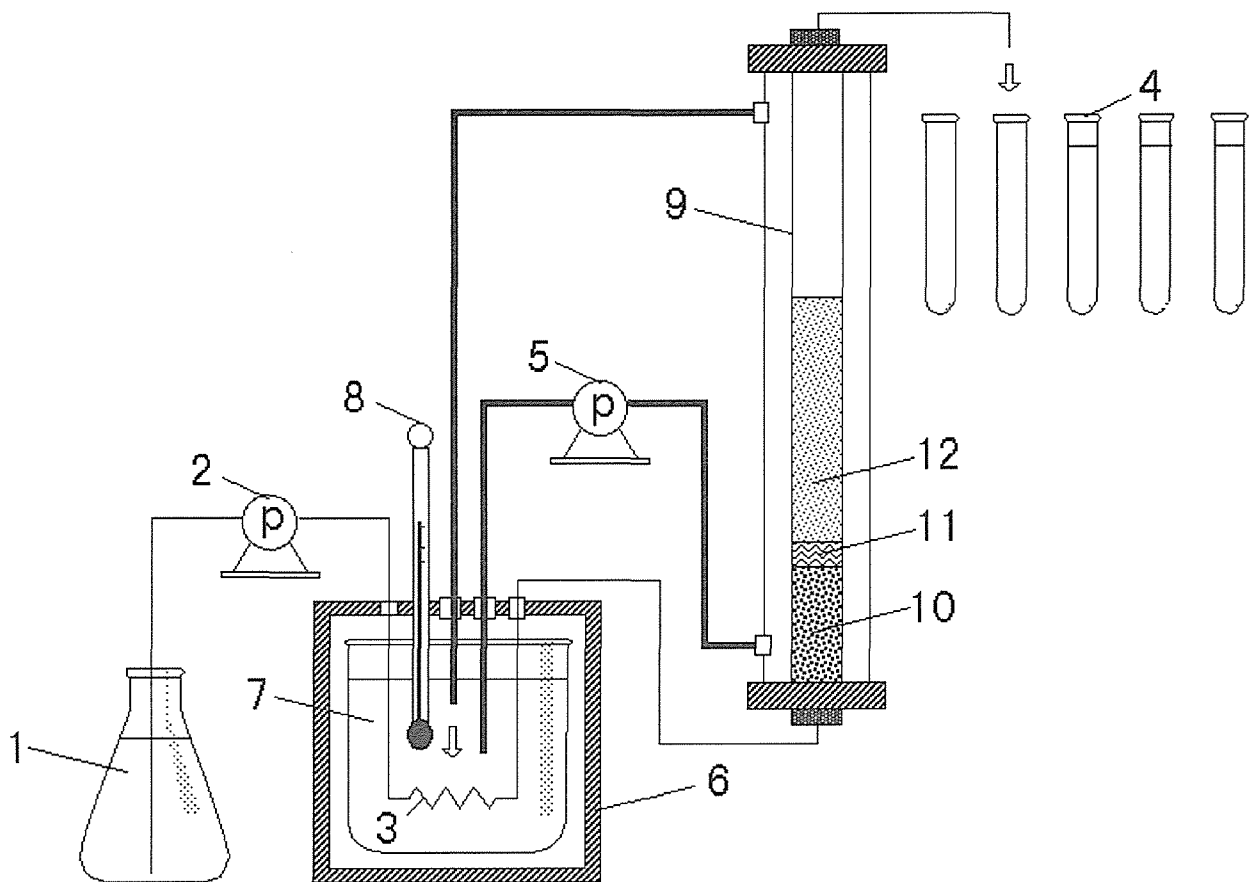


Fig.2.1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1. Ammonium containing water
- 2. Feed pump
- 3. Pre-heating tube
- 4. Ammonium free effluent
- 5. Circulator pump
- 6. Adiabatic vessel
- 7. Constant-temperature water bath
- 8. Thermometer
- 9. Column
- 10. Sea sand
- 11. Glass fiber
- 12. Zeolite sample

当量比がすべて0.99以上を示していることから、ほぼ完全にNa⁺に置換されていることがわかる。原岩より試料のCECがわずかに大きくなったが、これはNa⁺置換によってECの原子量に基づく重量と相対湿度79%における平衡吸着水分量が原岩より小さくなるためと思われる。Table 2.2に粒径が2mmのC1とM1試料のCECおよびECの組成を示す。CEC並びに全EC(TEC)量の中に占めるNa⁺の割合はそれぞれTable 2.1に示した粒径1mmの試料とほぼ等しいことがわかる。一般に粒径が小さくなるほどイオン交換速度が大きくなることから2.1.4に示したNa⁺型試料の作成方法では、粒径が0.5mmの場合もTECがほぼ完全にNa⁺になっていると思われる。

2.3.2 NH₄⁺だけを含む原水を用いた時のNH₄⁺のイオン交換率

2.3.2.1 NH₄⁺のイオン交換に及ぼす因子と試料量

NH₄⁺のイオン交換過程においては、カラム内をイオン交換によって保持されたNH₄⁺の濃度分布帯が移動する。破過点到達時におけるカラム内のNH₄⁺の濃度分布を模式的に示すとFig.2.2となる。ここでカラムの長さをZ, NH₄⁺の濃度分布帯の長さをZaとし、そのNH₄⁺の濃度分布帯におけるゼオライトのNH₄⁺に対する飽和度をfsとすると、破過点到達時におけるカラム内ゼオライトのNH₄⁺交換量の当量分率(以下、イオン交換率と表現する)Uは(2.1)式で表される。

$$U = 1 - (1 - fs)Za/Z \quad (2.1)$$

阻害イオンを含まない原水を用いた場合には(2.1)式の右辺第二項は、原水中のNH₄⁺濃度、流れの状態、水温、充填材の大きさやNH₄⁺のイオン交換速度に関係する。そこで本研究では、NH₄⁺と交換せずに残存しているイオン交換量の当量分率(以下、イオン交換残存率と表現する)1-Uに及ぼす影響をゼオライト粒径(R), NH₄⁺濃度(N), 流速(SV), 水温(T)およびCvの関数として次のように表し、各パラメータを個別に変化させてイオン交換残存率を求めた。

$$1 - U = f(R, N, SV, T, Cv) \quad (2.2)$$

2.3.2.2 カラム内試料量について

(2.2)式は粒径, NH₄⁺濃度, 流速, 水温そしてCvが同一条件であれば試料量によってイオン交換残存率が変化せず一定になる事を前提にしている。カラム内の試料量すな

Table 2.1 Diggings, CEC and composition of EC of the Natural Zeolites

Sample ^{*1} No.	Popular name	Area name	City	Prefecture	Natural Zeolites [meq ⁺ (100g) ⁻¹]						Na Exchanged Natural Zeolites [meq ⁺ (100g) ⁻¹]													
					Diggings			Exchangeable Cation			Exchangeable Cation			Exchangeable Cation										
					CEC	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	CEC	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	TEC ^{1,2}
C1	Futatsui	Futatsui	Yamamoto	Akita	175	72.7	77.0	24.8	0.43	180	180	0.22	0.13	0.36	0.996									
C2	Tamatsukuri	Tamayu	Yatsuka	Shimane	171	23.5	18.3	92.8	36.5	178	178	0.31	0.14	0.25	0.996									
C3	Asakura	Asayama	Ohda	Shimane	158	34.4	22.7	49.8	49.6	166	165	0.66	0.08	0.51	0.992									
C4	Sizuma	Sizuma	Ohda	Shimane	150	17.1	17.2	72.2	41.1	155	153	0.18	0.30	0.61	0.993									
C5	Hane	Hane	Ohda	Shimane	120	19.4	17.1	48.1	35.3	127	126	0.31	0.04	0.15	0.990									
C6	Nagahisa	Nagahisa	Ohda	Shimane	118	22.2	8.00	53.1	35.2	125	125	0.16	0.23	0.84	0.996									
M1	Amagouchi ¹⁾	Nima	Nima	Shimane	169	75.4	8.30	79.0	5.90	175	174	0.15	0.08	0.00	0.999									
M2	Onimura	Ohtani	Ohda	Shimane	167	65.9	9.70	80.8	9.20	170	169	0.14	0.39	0.10	0.996									
M3	Shirasawa	Akiu	Natori	Miyagi	165	54.9	38.0	67.1	3.70	168	167	0.15	0.05	0.00	0.999									
M4	Nagatani ³⁾	Ohda	Ohda	Shimane	135	29.8	33.5	61.5	7.90	138	138	0.17	0.40	0.08	0.995									
M5	Amagouchi ²⁾	Nima	Nima	Shimane	130	53.8	9.50	53.1	12.2	133	132	0.16	0.27	0.51	0.992									
M6	Nagatani ⁴⁾	Ohda	Ohda	Shimane	117	27.2	36.5	50.0	2.20	122	121	0.09	0.39	0.05	0.996									

*1 C1~C6 Clinoptilolite
M1~M6 Mordenite

*2 TEC : Total exchangeable cation [meq⁺(100g)⁻¹]
1),2) & 3),4) : Different diggings respectively

Table 2.2 Measured value of CEC and EC at 2mm particle
 [meq · (100g)⁻¹]

Sample	CEC	EC				Na ⁺ · TEC ⁻¹
		Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	
C1	178	179	0.02	0.13	0.01	0.99
M1	172	172	0.01	0.08	0.09	0.99

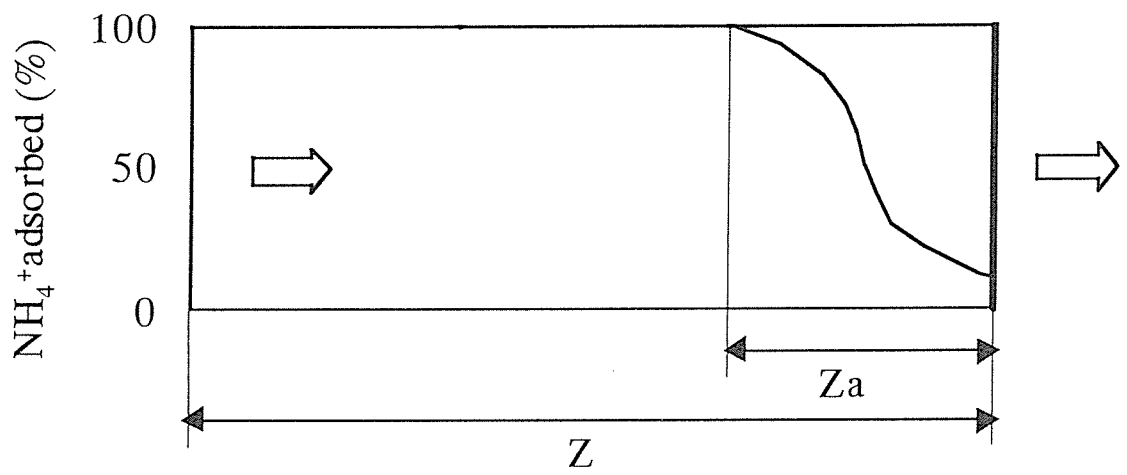


Fig.2.2 Ammonium concentration distribution in a zeolite bed

わち(2.1)式に示したZが小さくなると、明確な濃度分布帯が得られず、イオン交換残存率が変化することが考えられる。そこで最初にイオン交換残存率に影響を及ぼさない試料量について検討した。

一般にイオン交換残存率は流速が大きくなったり、水温が低くなると大きくなると考えられる。そこで、ここでは実験条件に定めた中で、イオン交換残存率が最も大きくなる流速と水温を設定し、C1、M1そしてC6の三種類の試料についてイオン交換残存率と試料量の関係を求めた。C1、M1はそれぞれクリノプチロライトとモルデナイトのCvが本研究に使用した試料の中で最も大きく、C6は最も小さいものである。その結果をFig.2.3に示す。

C1とM1およびC1とC6をそれぞれ比較すればわかるように、イオン交換残存率は鉱物種に依存せず、Cvによって変化することがわかる。しかしイオン交換残存率が一定値となる試料量はCvによらず、いずれも5meq以上であったので、本研究においては全て5meqに相当する試料を用いて検討を行った。

2.3.2.3 イオン交換残存率に及ぼすCv、流速、水温の影響

イオン交換残存率に及ぼすCvの影響を流速、粒径、 NH_4^+ 濃度、水温を一定にして求めたものがFig.2.4である。イオン交換残存率はクリノプチロライト、モルデナイトとも流速が一定の条件においてはCvの一次関数で増加すると見なされる。すなわちCvが大きくなるほど $1-U$ の値が増加する。流速によって傾き、切片が変化するので、Fig.2.4をもとにしてこの一次関数形に及ぼす流速の影響を示したものがFig.2.5である。べき乗に関係すると思われるやや湾曲している。そして流速が大きくなるほどイオン交換残存率はCvによる変化が大きい。Fig.2.5は流速の範囲を小さくすれば直線関係にあることと、イオン交換残存率が小さくなるほどCvによるイオン交換残存率の変化が小さくなるので、ここでは流速をSVで50以下に限定し、この範囲ではイオン交換残存率はCvによらず一定であると見なした。そしてイオン交換残存率と流速の関係を一次関数によって評価することにした。イオン交換残存率の値は、再生も含めた装置の経済性を考慮して設定する必要があるが、白水⁹⁾、初山¹⁰⁾が行った下水の二次処理水を用いた結果では全 NH_4^+ 交換量を1とすると0.5~0.3となるようである。本研究の場合、Fig.2.5における流速をSVで50以下に限定するとイオン交換残存率は0.3以下を考慮の対象とすることになる。

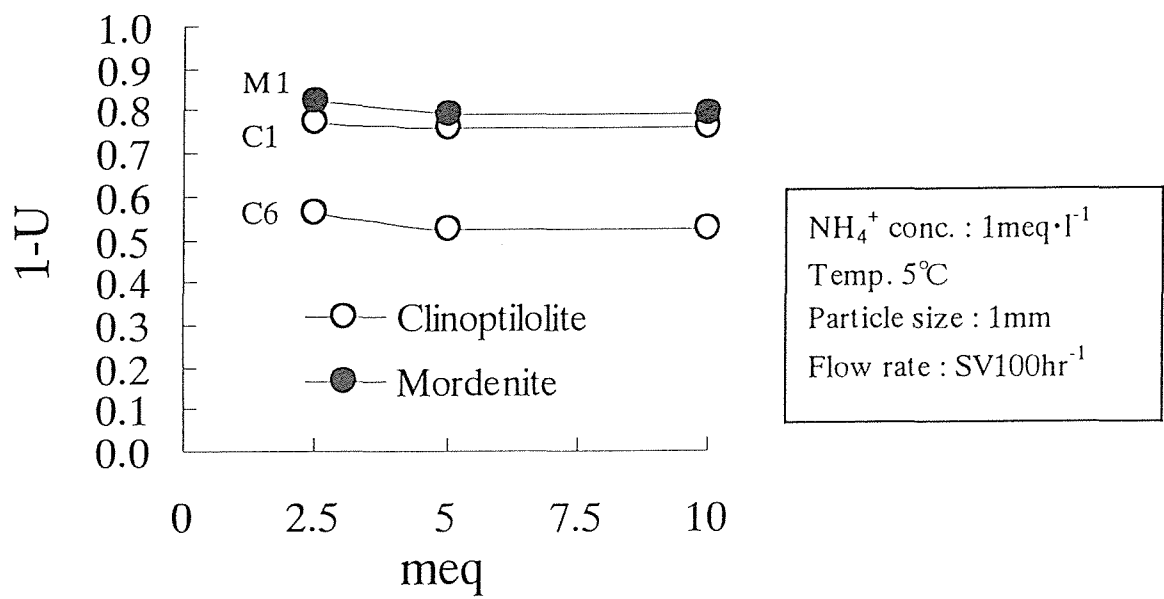


Fig.2.3 Relation between CEC in column and remaining exchange capacity of NH₄⁺

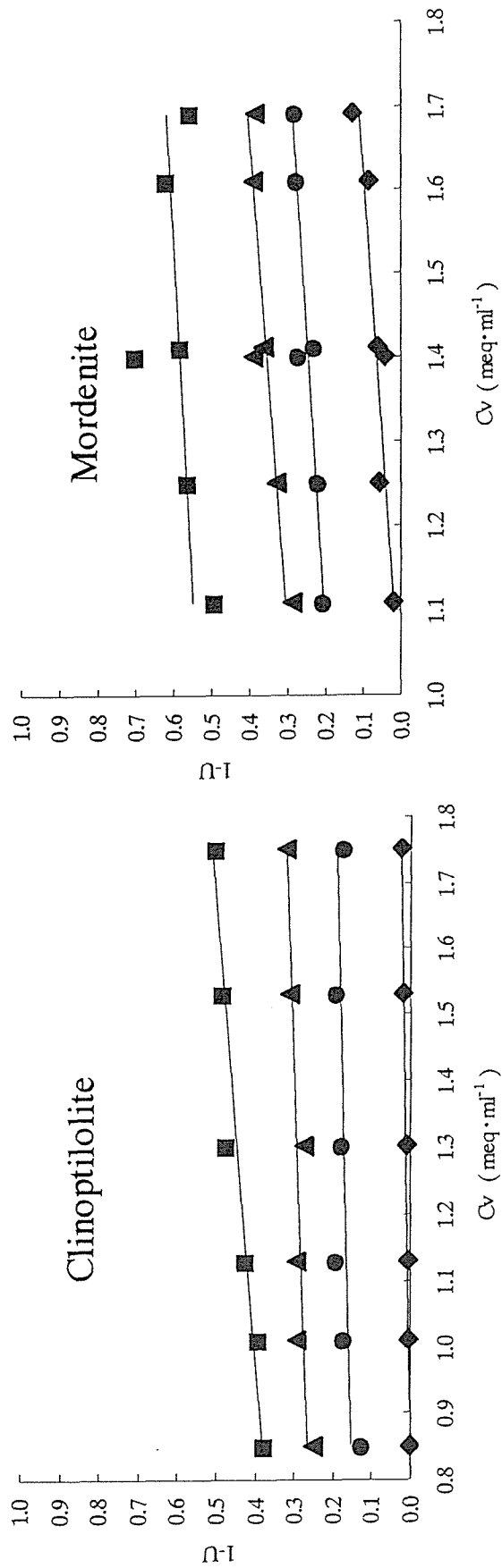


Fig.2.4 Effect of C_v on remaining exchange capacity of NH_4^+ at varyaty flow rate operations

Flow rate : $\text{SV}(\text{hr}^{-1})$ \blacklozenge 6.3, \bullet 25, \blacktriangle 50, \blacksquare 100
 NH_4^+ conc : $1 \text{ meq} \cdot \ell^{-1}$ Temp : 25°C Particle size : 1mm

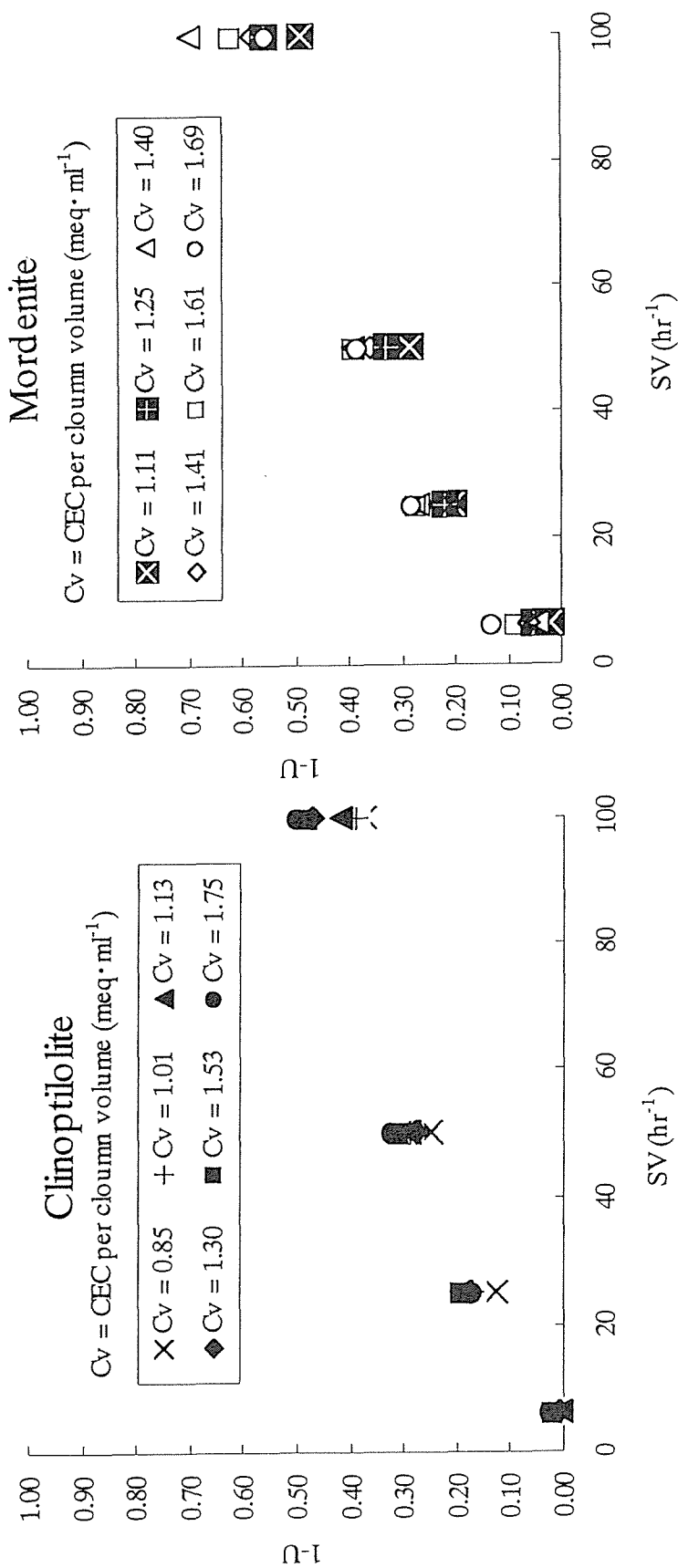


Fig.2.5 Effect of flow rate on remaining exchange capacity of NH₄⁺

次にイオン交換残存率と水温の関係を、流速、粒径、 NH_4^+ 濃度が一定のもとでC1, M1, C6試料について求めた結果をFig.2.6に示す。水温が5~35°Cの範囲において、イオン交換残存率はCvおよび鉱物種に関わらず、水温の一次関数で減少することがわかる。そこでイオン交換残存率に及ぼす流速および水温の影響を、それぞれ任意の条件で評価するための検討を行った。Figs.2.5,2.6で示した結果は、それぞれ条件が限定されている。すなわち流速の影響を求めた水温は25°Cであり、水温の影響を求めた流速はSVが25hr⁻¹の場合で、Cvの値も限られていた。

そこで流速がSVで25, 50hr⁻¹と水温が5°C, 25°Cにおけるイオン交換残存率を全試料について求め、一定の流速における水温の影響を $-\Delta(1-U)/\Delta T$ として、また一定の水温における流速の影響を $\Delta(1-U)/\Delta SV$ として、各Cvに対して表した結果をFig.2.7およびFig.2.8に示す。水温および流速の影響は、ゼオライトの鉱物種やCvに関わらずほぼ一定値を示すことから、それぞれ次のように示される。

$$\Delta(1-U)/\Delta T = -k_1 \quad (2.3)$$

$$\Delta(1-U)/\Delta SV = k_2 \quad (2.4)$$

ここで k_1 および k_2 は定数である。

(2.3)式の k_1 は流速やCvに関わらず一定で、(2.4)式の k_2 は水温やCvに関わらず一定である。したがってFig.2.4に示した水温と流速を一定としたときのイオン交換残存率とCvの関係を示す一次式を基準にすれば、任意の水温と流速におけるイオン交換残存率は次式から得られることになる。

$$1-U = -k_1 T + k_2 SV + aCv - b \quad (2.5)$$

ここでa, bは定数である。

実際の装置設計では、 NH_4^+ のイオン交換量を定めた場合の流速を定める必要がある。ここでは NH_4^+ のイオン交換量を NH_4^+ のイオン交換率から考えることにした。Fig.2.4の水温が25°Cにおける流速SV6.3の一次式を基準にすると、所定の NH_4^+ のイオン交換率を満たす流速は次式となる。

$$G = \{1-U + k_1(T-25) - (aCv - b)\} / k_2 + 6.3 \quad (2.6)$$

ここでGは求めるSVである。

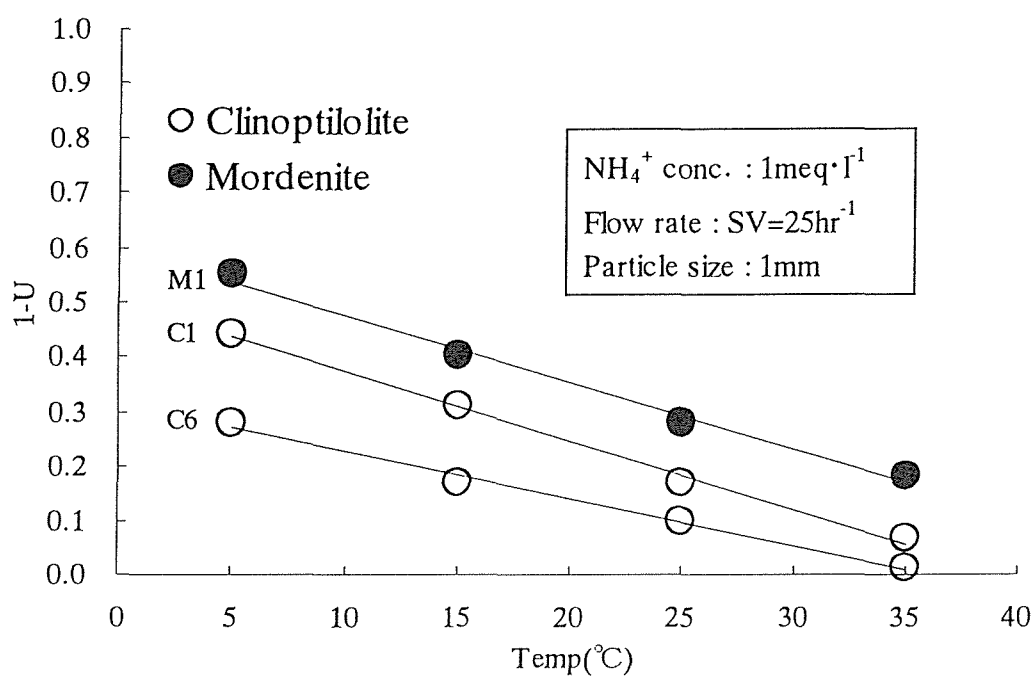


Fig.2.6 Effect of temperature on remaining exchange capacity of NH₄⁺

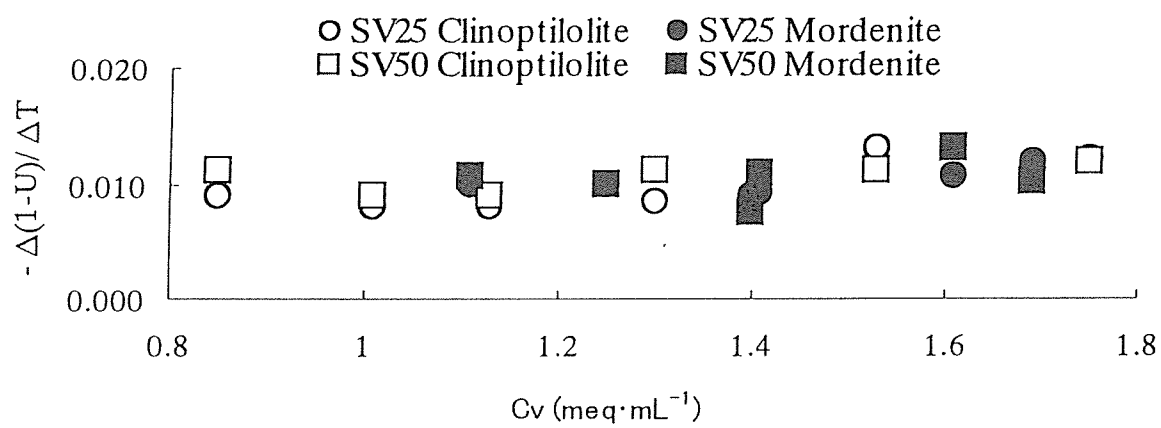


Fig.2.7 Relation between C_v and $-\Delta(1-U)/\Delta T$

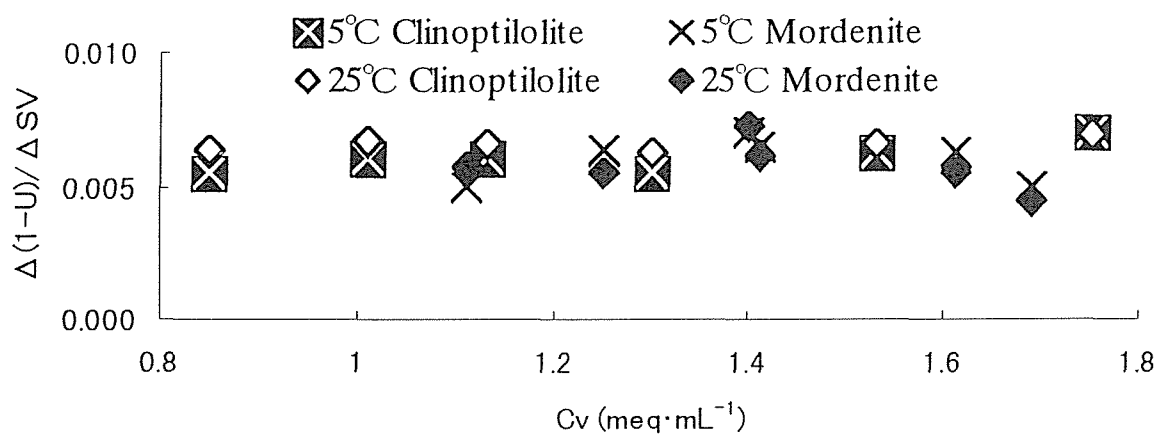


Fig.2.8 Relation between C_v and $\Delta(1-U)/\Delta SV$

2.3.2.4 粒径とNH₄⁺濃度の影響

ゼオライトのイオン交換速度に及ぼす粒径の影響は、一般に粒径の二乗に比例してイオン交換速度が小さくなる事が知られている¹¹⁾。ここでは一定のイオン交換率に達する時間が粒径の二乗に比例して大きくなるものと仮定し、カラム法によるイオン交換の場合、流速SVと粒径Rの関係を次のようにおいてみた。

$$SV \propto 1/R^2 \quad (2.7)$$

任意条件で(2.7)式が成立するかどうかについて試料、水温およびNH₄⁺濃度を変化させて検討した。なお本実験条件における空隙率は粒径にあまり依存しないので¹²⁾、同一試料の場合、粒径にかかわらずC_vは一定とした。その結果をTable 2.3に示す。No.A-1はM1,C1,C6試料について水温、NH₄⁺濃度が等しい条件で粒径と流速を変え、No.A-2～No.A-5はそれぞれNo.A-1に定めた粒径、流速、水温、NH₄⁺濃度を個別に変化させた条件でNH₄⁺のイオン交換率を求めたものである。すなわち実験ナンバーが同じ場合、水温とNH₄⁺濃度はそれぞれ等しい条件で粒径と流速を(2.7)式にしたがって変化させたものである。No.A-1～No.A-5のNH₄⁺のイオン交換率はそれぞれ等しい事から(2.7)式はNH₄⁺のイオン交換率やゼオライトの鉱物種、さらにC_vに関係せず適用できることがわかった。

一方、NH₄⁺濃度と流速の関係は過去に報告されていないので、まず粒径1mmのC1試料を選びNH₄⁺濃度を10倍ずつ変化させた0.1,1,10meq・ℓ⁻¹の原水を用いて、それぞれ流速をSVで6.3,25,50,100hr⁻¹に変化させてNH₄⁺のイオン交換率を求めた。Fig.2.9はNH₄⁺濃度を1meq・ℓ⁻¹、流速をSVで25hr⁻¹におけるNH₄⁺のイオン交換率0.83を基準にしたときの各条件におけるNH₄⁺濃度と流速の関係を示したものであるが、図中の直線からNH₄⁺濃度Nと流速SVには(2.8)式が成立することがわかった。

$$SV \propto N^{1/2} \quad (2.8)$$

そこで条件として定めた範囲を拡大して(2.8)式を検討するために、水温を一定にしてNH₄⁺濃度と流速を変化させて一定のNH₄⁺のイオン交換率が得られるかを検討した。その結果をTable 2.4に示す。No.B-1の実験よりゼオライトの鉱物種やC_vに依存せず、またNo.B-2, No.B-3より他のNH₄⁺濃度、水温が異なった条件でもNH₄⁺のイオン交換

Table 2.3 Effect of particle size on flow rate at the constant NH_4^+ exchange capacity

No.	Setting condition				Measured U value		
	Particle size (mm)	Space velocity (hr-1)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	NH_4^+ conc. ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)	Sample		
					M1	C1	C6
A-1	1	25	25	1	0.73	0.83	0.88
	0.5	100	25	1	0.75	0.81	0.84
A-2	2	25	25	1	-	-	0.50
	1	100	25	1	-	-	0.50
A-3	1	6.3	25	1	0.87	-	-
	0.5	25	25	1	0.90	-	-
A-4	1	25	5	1	0.45	-	-
	0.5	100	5	1	0.45	-	-
A-5	1	25	25	10	-	0.57	-
	0.5	100	25	10	-	0.59	-

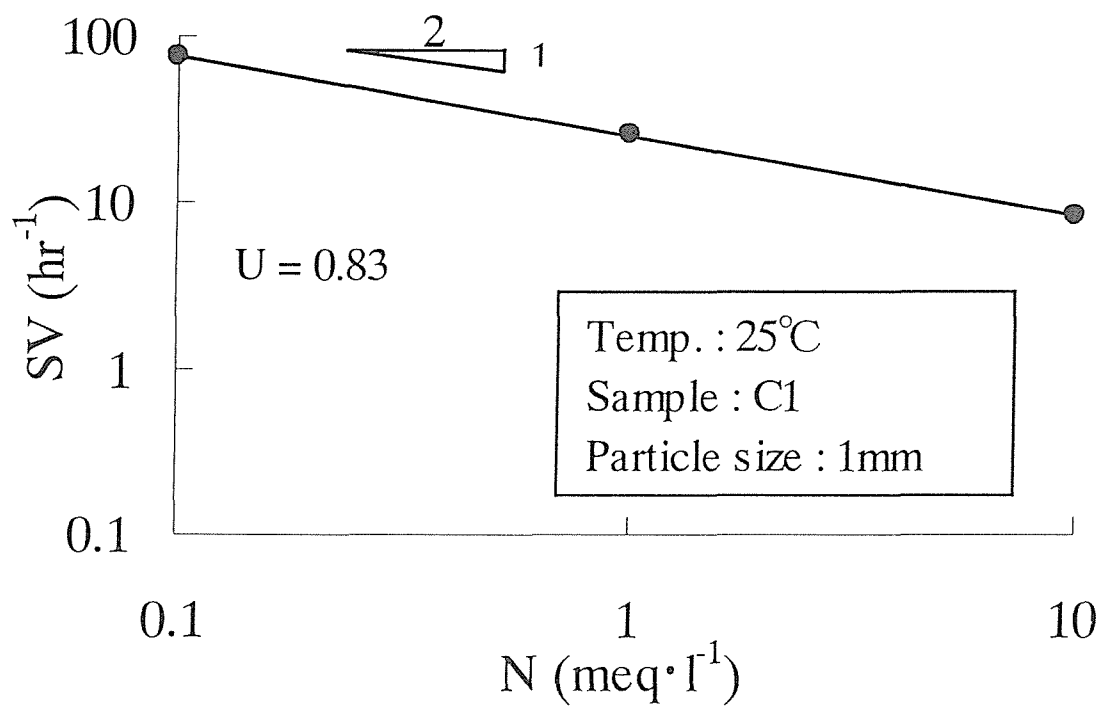


Fig.2.9 Relation between concentration of NH_4^+ and flow rate at the constant NH_4^+ exchange capacity

Table 2.4 Effect of concentration of NH_4^+ on flow rate at the constant NH_4^+ exchange capacity

(Particle size 1mm)

NO.	Setting condition			Measured U value		
	NH_4^+ conc. ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)	Flow rate SV(hr^{-1})	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Sample M1	Sample C1	Sample C6
B-1	1	100	25	0.45	0.63	0.51
	10	33	25	0.45	0.64	0.49
B-2	0.1	150	25	-	0.65	-
	1	50	25	-	0.68	-
B-3	1	100	5	0.25	0.27	-
	10	33	5	0.26	0.29	-

率は一定値を示し、条件とした範囲を拡大しても(2.8)式が適用できることがわかった。

2.3.2.5 値の決定および粒径とNH₄⁺濃度の影響を加えた実験式

Table 2.4およびFigs.2.7,2.8よりそれぞれの係数を求め、次式を作成した。

$$G = \frac{\{1 - U + k_1(T - 25) - (aCv - b)\} / k_2 + 6.3}{N^{1/2} \cdot R^2} \quad (2.9)$$

ここで

クリノプチロライト a=0.0285 b=0.0252

モルデナイト a=0.1602 b=0.1603

k₁=0.01

k₂=0.006

(2.9)式は{1-U+k₁(T-25)-(aCv-b)}/k₂+6.3>0の場合に成立し適用範囲は以下のとおりである。

U ≤ 0.7

T(°C) = 5 ~ 35

R(mm) = 0.5 ~ 2

N(meq · ℓ⁻¹) = 0.1 ~ 10

Cv(meq · m ℓ⁻¹) = 0.85 ~ 1.75(クリノプチロライト)

1.11 ~ 1.69(モルデナイト)

(2.9)式は、あらかじめUを定めればUとゼオライト量によって得られるNH₄⁺交換量と破過点までに除去されるNH₄⁺量を一致させることができる流速を求める実験式である。この式はCv, 粒径, NH₄⁺濃度そして水温等が任意の条件において流速が簡便に得られることを示しており、機構的には違和感もあるが、多種の天然ゼオライトを用いた現実的なパラメータ値の範囲内において求められた、現実に適用しうる実験式と考えられる。

2.3.3 阻害イオンが共存する場合

阻害イオンを含まない原水を使用した時の流速は、イオン交換平衡時のNH₄⁺のイオン交換率が1になる事を前提とし、単にゼオライトのイオン交換容量に対する任意のNH₄⁺のイオン交換率を定めて求めてきた。しかし原水に阻害イオンが含まれる場合は、ゼオラ

イト中における NH_4^+ 交換量の当量分率(以下、Fと表現する)に応じた流速を設定しなければならないことになる。ただしカラム法では破過点に至るまでの NH_4^+ のイオン交換時間が阻害イオンの種類や濃度によって変化するため、バッチ法によるイオン交換平衡時の NH_4^+ のイオン交換率とカラム法による NH_4^+ のイオン交換率が一致するとは限らない。そこで、ここではFとあらかじめ定める NH_4^+ のイオン交換率および試料のイオン交換容量の積から得られる NH_4^+ 交換量を計算値とし、(2.9)式で得た流速GとFの積で示される流速で実測した NH_4^+ のイオン交換量を実測値として比較した。Table 2.5にその設定条件と結果を示す。設定条件(A)では試料の種類、粒径、原水の水温等の条件をできるだけ幅広く設定すると同時に、原水についても陽イオン組成が下水をモデルとしたもの、その NH_4^+ 濃度を10倍大きくしたもの、そして日本の大きな河川水の平均的な陽イオン組成¹³⁾に NH_4^+ を加えたものをそれぞれ設定した。

実測したFの値を(B)に示し、流速を(C)に示す。(C)の流速は、(A)に示される条件における流速Gと(B)に示すFとの積である。イオン交換した NH_4^+ の実測値は(C)の流速で破過点までの処理水量に含まれていた NH_4^+ 量である。そして NH_4^+ とのイオン交換量の計算値を実測値で除した値を(D)に示す。(D)の値は NH_4^+ 濃度や阻害イオンの組成によってわずかに変化するがNo.C-1~C-6において0.92~1.14の範囲にあり、概ね±10%程度の差で計算値と実測値が一致し、Fを実測すればカラム法においても阻害イオンが共存する場合の流速が予測できることがわかった。カラム法による NH_4^+ 除去実験はFを求めた時間に比べて極めて短時間で、その最短時間は5時間(Table 2.5(No, C-6))であるが、F値にもとづいて設定した流速で除去された NH_4^+ 量の実験値と計算値は、ほぼ一致した。(Table 2.5(D))。これはイオン交換平衡状態におけるゼオライト中に占める各イオンの当量分率とカラム法においてあらかじめ定めたゼオライトの NH_4^+ 交換率に対する各イオンの当量分率が等しいことによるものと推測した。

2.3.4 現実条件における NH_4^+ の交換能力の評価

GとFの積によって示される流速は、時間当たりのカラム容積の倍数である。したがって、現実条件での時間排水量 $V(\text{m}^3/\text{hr})$ が得られれば、必要なカラム容積 $L(\text{m}^3)$ は次式となる。

Table 2.5 Comparison between calculated and experimental NH_4^+ exchange capacities at several conditions

No.	(A) Setting condition			(B) Measured value	(C) Calculated	(D) $\frac{\text{Calculated}}{\text{Experimental}}$		
	Sample	Particle size (mm)	Prepared water				Temp (°C)	U ^{*a} NH ₄ ⁺ Exchange capacity
C-1	C4	1	1*	25	0.9	0.34	8.2	1.08
C-2	M4	1	1*	25	0.9	0.32	4.5	1.14
C-3	C6	2	3*	35	0.8	0.22	8.1	1.14
C-4	M3	2	3*	35	0.8	0.28	9.8	0.96
C-5	C1	0.5	2*	5	0.7	0.67	19	0.97
C-6	M1	0.5	2*	15	0.7	0.60	19	0.92

Cation composition of synthetic waste water (meq·L⁻¹) (1*)NH₄⁺0.7 Na2.1 K0.07 Ca1.4 Mg0.7 (2*)NH₄⁺7.0 Na2.1 K0.07 Ca1.4 Mg0.7 (3*)NH₄⁺0.14 Na0.29 K0.05 Ca0.52 Mg0.31

*a : Without alkali and alkali earth cations in prepared water

*b : After ion exchange equilibrium in prepared water

*c : Flow rate were calculated from (A) and (B)

TC : Sample 5/F(meq)

E : Effluent volume (L)

N : NH₄⁺ concentration of prepared water (meq·L⁻¹)

$$L=V/G \cdot F \quad (2.10)$$

カラムの原水処理能力は一般に処理量をカラム容積で割った値(BV)で比較される。BVは(2.11)式によって示され、BVに至るまでの通水時間BH(hr)は(2.12)式となる。

$$BV=U \cdot F \cdot C_v/N \cdot 10^{-3} \quad (2.11)$$

$$BH=BV/G \cdot F \quad (2.12)$$

この(2.10), (2.11), (2.12)式によってカラム容積と処理量ならびにイオン交換時間を把握する事により, NH_4^+ 除去装置の NH_4^+ のイオン交換能力が評価できると同時に, 任意条件における装置設計が可能になる。

2.3.5 有効なゼオライトの条件とその品質について

NH_4^+ 除去装置は設定条件が等しい場合, 流速ならびにカラム容積に対する処理水量がそれぞれ大きいほど良い。Cvと流速は, (2.9)式でCv以外の条件を一定にすると, Cvが小さくなるほど流速が大きくなる関係にある。したがって一定量の原水を処理する場合, カラム容積を小さく設定できることになる。しかしCvが小さくなると(2.11)式で示される処理水量が減少するので, 流速と処理水量の両方は満足できない。ただしCvに対するイオン交換残存率の変化は小さいので(Fig.2.4), 流速はわずかに小さく設定しなければならないが, 大きな処理水量が得られるCvの大きな試料の方が NH_4^+ 除去には有利と考えられる。

ゼオライトはCEC(meq/100g)値によって品位が定められておりCEC値が100以下のゼオライトは流通していないと思われる。本研究ではCEC値が100以上で, しかも見掛け密度の大きいものと小さいクリノプチロライトとモルデナイトをそれぞれ6種類ずつ使用し, カラム法におけるイオン交換能力がCvによって評価できることを示した。現在国内で市販され流通しているゼオライトはもちろん将来発見されるゼオライトであってもCEC値が100以上であれば設定したCv値の範囲に入るとと思われる。したがって導かれた結果は天然ゼオライトを利用する上で広く適用できる汎用的なものと考えられる。またゼオライトは通常, クリノプチロライトとモルデナイトに区別して市販されているが, わずかに他のイオン交換性を有する鉱物を不純物として含んでいるものもある。不純物を含有する試料の不純物量を粉末X線回折測定による按分法で予測するとその量は, ほとんどのゼオライトが

CEC値に対して10%以下であるので不純物が設計仕様に及ぼす影響を特に考慮する必要はないと思われた。

2.4 ま と め

産出地の異なるゼオライトを Na^+ 型にしてカラム法で粒径、流速、水温、 NH_4^+ 濃度並びに原水の陽イオン組成を変化させて、全 NH_4^+ 交換容量に対する NH_4^+ のイオン交換量を求めた。その結果、得られた主な結論を以下に示す。

1. ゼオライトの単位充填体積当たりの陽イオン交換容量(C_v)に対するイオン交換残存率は一次関数で増加した。
2. 水温及び流速の変化に伴うイオン交換率の変化量は、クリノプチロライト、モルデナイトそして C_v に依存せずほぼ一定であった。
3. 粒径(R)、 NH_4^+ 濃度(N)の影響は、流速(SV)との間にそれぞれ $SV \propto 1/R^2$ 、 $SV \propto N^{1/2}$ の関係にあった。
4. ゼオライトの鉱物種、粒径そして産出地によって異なるカラム体積当たりの交換容量や原水の NH_4^+ 濃度、水温等がそれぞれ任意の条件において、あらかじめゼオライトの NH_4^+ 交換率を定めれば、その NH_4^+ 交換率とカラム内ゼオライトの量によって求められる NH_4^+ 交換量と破過点までに除去された NH_4^+ 量が一致させることができる流速を求める実験式を作成した。
5. 原水中に NH_4^+ 交換を阻害する Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} を含んでいる場合の流速は原水とのイオン交換平衡状態におけるゼオライトの NH_4^+ 当量分率との積で表された。

以上、国内で産出する陽イオン交換容量が $100\text{meq}\cdot(100\text{g})^{-1}$ を越えるゼオライトを用いた NH_4^+ 除去装置の簡易設計法は、現実の下水、工場排水、環境水等の NH_4^+ 除去において十分な精度で利用できるものと考えられた。

参 考 文 献

- 1) L.B.Sand&F.A.Mumpton(1976) *Natural Zeolites, -Occurrence, Properties, Use-*, 441-450, Pergamon Press.
- 2) 内田 晴敏(1984) ゼオライトを用いた低濃度アンモニア除去と生物再生に関する基礎的研究, 東北大学博士学位論文.
- 3) 湊 秀雄(1994) 天然ゼオライトの特性と利用, 日本学術振興会第Ⅲ委員会編, pp. 38-47, (財)東京大学出版会.
- 4) 鳥居 一雄(1984) ゼオライト, 1, (4), 1.
- 5) 野田 修司(1980) 天然ゼオライトの簡易塩基交換容量測定法, 粘土科学, 20, (3), 78-82.
- 6) 野田 修司(1986) 島根県産ゼオライトの工業利用に関する研究(第1報), イオン交換処理による酸素製造能の改良, 島根県立工業技術センター研究報告, 23, 1-9.
- 7) 化学便覧 基礎編Ⅱ改訂4版(1989) (社)日本化学会, pp.140 丸善.
- 8) 野田 修司, 大森 保幸, 川谷 芳弘, 板倉 雅之(1985) 県産天然ゼオライトの工業利用に関する研究, 昭和59年度・技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト, 島根県立工業技術センター, 4-13.
- 9) 白水 暢, 須藤 侍郎, 松田 恵一(1979) 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研究(Ⅰ), 天然ゼオライトによるアンモニア除去一, 水道協会雑誌, 540, 29-43.
- 10) 初山 孝一(1977) 土木技術資料, 19-12, 34-39.
- 11) 三木 康, 加藤 明德, 加藤 宏夫(1980) 天然ゼオライトによる排水中のアンモニアの除去(その2), 住友重機械技報, 28, (83), 79-82.
- 12) 川北 公夫, 小石 真純, 種田 真一(1977) 粉体工学(基礎編), pp.85-100, 槇書店.
- 13) 半谷 高久(1972) 水分析におけるサンプリング, pp.30, 講談社.

第3章 原水組成にもとづくゼオライトのアンモニウムイオン 当量分率の把握

3.1 緒言

第2章において排水中の NH_4^+ 除去をカラム法でおこなう場合、 NH_4^+ 除去装置の仕様を簡易に決定する方法について述べた。そしてこの中で原水組成によって異なる天然ゼオライト(以下、ゼオライト)の NH_4^+ 交換量を NH_4^+ の当量分率(以下、 NH_4^+ 当量分率と略す)として求める必要のあることを示した。

ゼオライト中の NH_4^+ 当量分率はイオン交換平衡状態において求める必要があり、その測定は煩雑な操作と時間を必要とする。原水組成から直ちに NH_4^+ 当量分率が予測できれば装置の仕様が簡単に決定できるばかりでなく装置の NH_4^+ 除去能力を評価したり原水組成からクリノプチロライトとモルデナイトのどちらが NH_4^+ 除去に有効かを事前に選別できることになる。

原水中に共存する Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} は NH_4^+ 交換を阻害するのでゼオライトの NH_4^+ 当量分率は Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} の種類と濃度によって決まる。

これまで阻害イオンの影響については Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} そして Mg^{++} を個別に比較したり、特定濃度で各種阻害イオンが共存する場合の NH_4^+ のイオン交換量を求めた報告がある^{1~3)}。また奥山⁴⁾は各種阻害イオンが共存する場合、一定の NH_4^+ 濃度における阻害イオンの影響について個別のイオンの妨害度を算出し、その妨害度の積から各種阻害イオンが共存する場合の NH_4^+ 交換量を推定している。ただしこれらの先行研究は、ゼオライトの鉱物種がクリノプチロライトに限定されていたり、共存イオンの濃度や組成が限定されており、任意の共存イオン組成における正確な NH_4^+ 交換量を得るまでには至っていない。

本研究では、通常の下水や環境水を想定し、 NH_4^+ に阻害イオンが一種類共存する時のイオン交換等温線を作成し、その近似式をもとに各種阻害イオンが共存する場合における NH_4^+ の当量分率を予測する方法について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 ゼオライト

ゼオライトの NH_4^+ 当量分率はゼオライトの結晶構造に起因し産出地によって異なるゼオライトの物理的あるいは化学的性質や含有量に依存しない。ここではクリノプチロライトは秋田県二ツ井産、モルデナイトは島根県仁万産をそれぞれ選んだ。

ゼオライトは産出地によって交換性陽イオン(以下, EC)組成が異なっている。イオン交換速度はゼオライトのEC組成によって変化すると考えられるので, ここではゼオライトのEC組成をあらかじめ全て Na^+ にイオン交換した。

3.2.2 ゼオライトの NH_4^+ 当量分率の測定

NH_4^+ だけを含む原水中におけるゼオライトの NH_4^+ 交換量は原水組成が変化しない場合は最終的に完全に Na^+ が NH_4^+ に交換される。すなわち NH_4^+ 当量分率は1になる。

NH_4^+ と共に水中に共存する Na^+ , K^+ , Ca^{++} そして Mg^{++} は水中において NH_4^+ 交換を阻害するため NH_4^+ 当量分率は1とはならない。ここでは各陽イオンの阻害の大きさについて陽イオンの種類と濃度の影響を明らかにするため NH_4^+ の中に単一の阻害イオン(Mと略す)を共存させM/ NH_4^+ 比を0.03~100まで変化させ溶液中でイオン交換平衡に達するまで交換させ, ゼオライトの NH_4^+ 当量分率をバッチ法で求めた。M/ NH_4^+ に対するゼオライトの NH_4^+ 当量分率の値を温度一定で示したものは, 一般にイオン交換等温線と呼ばれている。この場合, 阻害イオンが Na^+ および K^+ の時はM/ NH_4^+ 比が変わらなければ Na^+ , K^+ の濃度に NH_4^+ 当量分率は依存しないが, 阻害イオンが Ca^{++} , Mg^{++} の場合はM/ NH_4^+ 比が等しくても Ca^{++} , Mg^{++} 濃度が小さくなるほど NH_4^+ 当量分率が小さくなると考えられるが, ここでは NH_4^+ 濃度を対象とする下水や環境水を $1\text{meq}\cdot\ell^{-1}$ 前後(NH_4^+-N として $14\text{mg}/\ell$)と考え, NH_4^+ 濃度 $1\text{meq}\cdot\ell^{-1}$ に対して阻害イオン濃度を変化させることにした。

NH_4^+ 当量分率の測定は, まず 25°C に設定した3ℓの溶液中へ粒径1mmの精秤した約0.5gの試料を入れ, 週に2回液交換しながら常温で1ヶ月間振とう攪拌を行ってイオン交換させた。ゼオライト中に交換された NH_4^+ は100mlの10%KClを加え, 常温で1時間放置し, K^+ によってイオン交換された NH_4^+ を水蒸気蒸留し, 0.1規定の硫酸溶液に回収した。そして NH_4^+ 量は, 0.1規定の水酸化ナトリウム溶液で, 0.1規定の硫酸溶液を

逆滴定して求め、 NH_4^+ 当量分率の値は、ゼオライトのイオン交換容量(CEC)($\text{meq}/100\text{g}$)に対する NH_4^+ ($\text{meq}/100\text{g}$)の割合とした。なお人工排水および阻害イオンの共存する NH_4^+ 溶液の調製はすべて特級規格の塩化物を使用した。

3.2.3 結果および考察

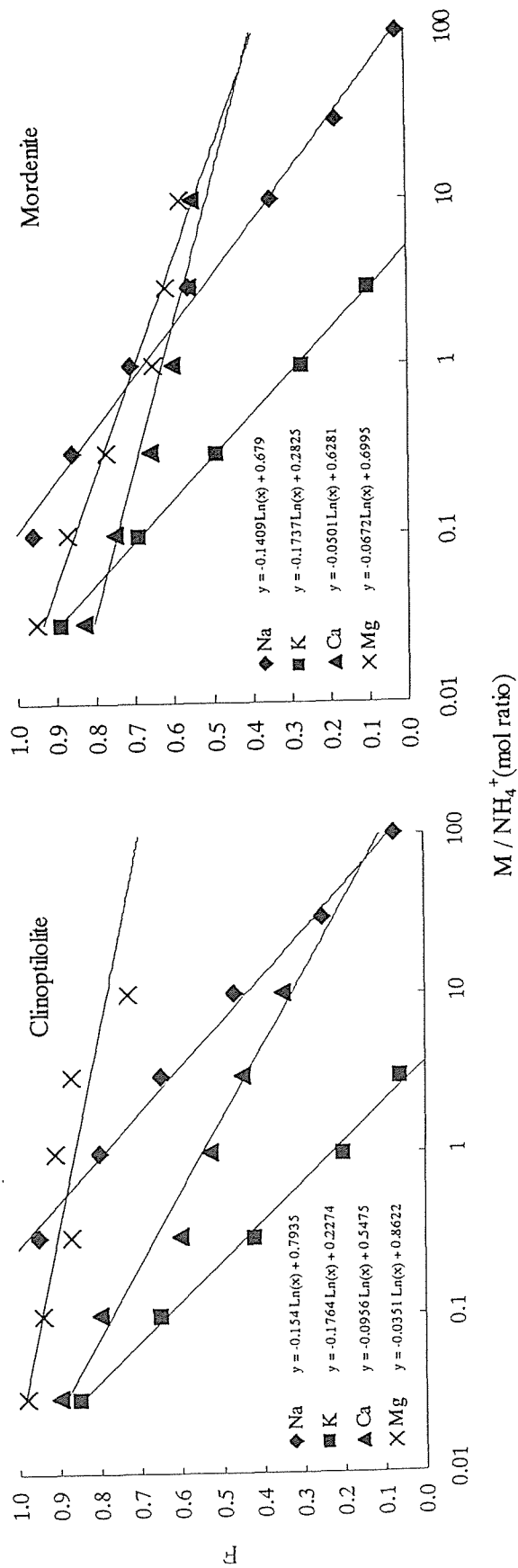
Fig.3.1に阻害イオンの種類と濃度を変えて NH_4^+ 当量分率と M/NH_4^+ の関係を求めた結果を示す。一種類の阻害イオンが NH_4^+ と共存する場合、ゼオライトの NH_4^+ 当量分率は M/NH_4^+ 比から得られる。クリノプチロライトとモルデナイトに対する各イオンの阻害の大きさは同一の M/NH_4^+ 比における NH_4^+ 当量分率で比較することができる。この場合 NH_4^+ 当量分率が小さい方が阻害が大きいことを示している。クリノプチロライトとモルデナイトでは阻害イオンの種類によって影響が異なることがわかる。たとえば K^+ と Ca^{++} に対してはクリノプチロライトの方がモルデナイトより、また Na^+ と Mg^{++} に対してはモルデナイトの方がクリノプチロライトよりそれぞれ阻害を受けやすいことがわかる。これはゼオライトの結晶構造に伴う空洞径と交換サイトの電場の差によるものと思われる。したがって各イオンに対する阻害の大きさを判断すれば原水組成によって NH_4^+ 除去に有利なゼオライトの選別ができることになるが、複数の阻害イオンが全く異なる濃度で共存するときは容易ではない。本研究では各種阻害イオンが共存する状態で NH_4^+ 当量分率の値を以下の方法によって求めた。

複数の阻害イオンが共存する場合、各阻害イオンに基づく NH_4^+ 当量分率の値を全て単一の阻害イオンの濃度に換算し、その和として得られる阻害イオン濃度に基づく NH_4^+ 当量分率を求めれば阻害イオンが各種共存するときの NH_4^+ 当量分率が得られるのではないかと考えた。

そこでFig.3.1に示される全ての阻害イオンは NH_4^+ 当量分率が M/NH_4^+ の対数値に対して線形の関係にあると見なしその近似式から各々阻害イオンが共存する場合の NH_4^+ 当量分率の算出をおこなった。

ここでは二種類以上の阻害イオンが共存する場合の影響について、阻害イオンの中で最も強く影響を及ぼす K^+ の濃度に換算することを考える。

阻害イオンとして K^+ のみが NH_4^+ と共存する場合の NH_4^+ 当量分率を F_k 、阻害イオンと



M : Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺

Fig.3.1 Exchange isotherm for the ion pairs Na⁺/NH₄⁺, K⁺/NH₄⁺, Ca²⁺/NH₄⁺ and Mg²⁺/NH₄⁺ at 25 °C

してカリウム以外の、ある阻害イオンMがNH₄⁺と共存する場合のNH₄⁺当量分率をF_mとし、Fig.3.1の近似式よりF_k, F_mをそれぞれ次のように表す。

$$F_k = -c_k \cdot \ln X_k + d_k \quad (3.1)$$

$$F_m = -c_m \cdot \ln X_m + d_m \quad (3.2)$$

ここでX_k, X_mはNH₄⁺に対するK⁺およびK⁺以外の陽イオン濃度の比で、それぞれK⁺/NH₄⁺, M/NH₄⁺を示しc_k, d_k, c_m, d_mは定数である。

濃度がX_mの時のF_kと同じだけの阻害効果を与えるK⁺の濃度をX_mkとすると、式(3.1), (3.2)よりX_mkは次式となる。

$$X_{mk} = X_m^{c_m/c_k} \cdot \text{Exp}[(d_k - d_m)/c_k] \quad (3.3)$$

すなわちX_mkはNH₄⁺とのイオン交換において阻害の影響が等しくなるようなX_mに対応するK⁺濃度である。

Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺の阻害イオンが存在する場合について、このようにそれぞれに対応するK⁺濃度に換算し、そのK⁺の和として表されるものとするNa⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺が任意の濃度で共存するときゼオライトのNH₄⁺当量分率は次のようになる。

$$F = -c_k \cdot \ln[X_k + \Sigma(X_{mk})] + d_k \quad (3.4)$$

ここでF: NH₄⁺当量分率

Σは共存するK以外のイオンについて加えることを意味している。各イオンに対する定数の値はFig.3.1の結果よりTable 3.1のように与えられる。三種類の陽イオン組成の異なる人工排水の陽イオン組成から、式(4)によって計算されるNH₄⁺当量分率を計算値として、また実際に人工排水の中でイオン交換させて実測したNH₄⁺当量分率を実測値として比較したものがFig.3.2である。

人工排水は原水組成を通常の下水をモデルとしたD-1, そしてD-1のNH₄⁺濃度だけを10倍大きくしたD-2, さらに日本の大きな河川水の平均的な陽イオン組成¹⁾にNH₄⁺を加えたD-3とした。NH₄⁺濃度は0.14 meq・ℓ⁻¹から7.0 meq・ℓ⁻¹の範囲にあるが、そのNH₄⁺当量分率の実測値と計算値は±0.05以内で一致する事がわかった。したがって通常の下水や工場排水さらに環境水に対してNH₄⁺当量分率が予測できることになる。原水の陽イオン組成が等しい条件におけるNH₄⁺当量分率の値をクリノプチロライトとモデルナイトについて求めれば、NH₄⁺除去に有効な鉱物の選択が可能になる。

Table 3.1 Constant value of Alkali and Alkali earth cations

Cation	Clinoptilolite				Mordenite			
	ck	dk	cm	dm	ck	dk	cm	dm
K ⁺	0.176	0.227	-	-	0.174	0.283	-	-
Na ⁺	-	-	0.154	0.794	-	-	0.141	0.679
Ca ⁺⁺	-	-	0.096	0.545	-	-	0.050	0.628
Mg ⁺⁺	-	-	0.035	0.862	-	-	0.067	0.700

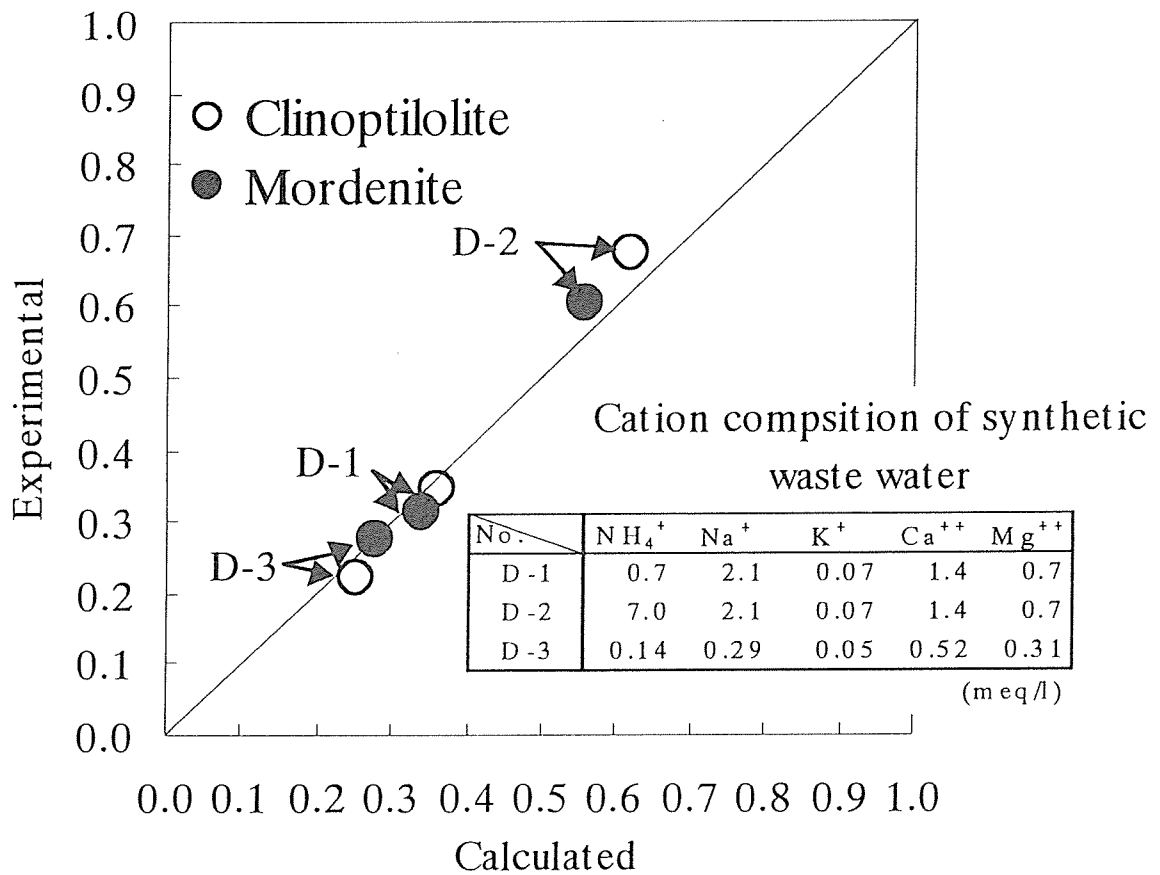


Fig.3.2 Comparison between calculated and experimental NH₄⁺ exchange capacity in Natural Zeolites

3.2.4 簡易設計法

前章において実測された NH_4^+ 当量分率が原水組成によって予測できることになれば NH_4^+ 除去装置の設計がさらに簡易化できる。簡易設計法のフローシートをFig.3.3に示す。ゼオライトは、鉱物の種類、粒径および C_v 、そして原水は、水温、陽イオン組成および水量を測定すれば簡易設計が可能となる。最初に原水の NH_4^+ 濃度に基づいて流速を設定し、次に阻害イオンに基づく NH_4^+ 当量分率を求めれば、直ちに原水の流速が得られる。そして原水量からカラム容積が決まり、その破過時間はカラム容積と原水の NH_4^+ 濃度から決定できることになる。

したがってこの設計方法はカラム容積を任意条件で設定するのではなく任意条件における最適な流速を最初に定めることが基本になっているので原水量に対するカラムの大きさでは最も効率的な装置といえる。

3.3 ま と め

ゼオライトを用いて水中の NH_4^+ 除去をおこなう場合、ゼオライトの NH_4^+ 交換量は NH_4^+ と共存する陽イオンの影響を受ける。本研究では排水中に通常存在する Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} がゼオライトの NH_4^+ 交換量に及ぼす影響を NH_4^+ と個別の陽イオンが共存する場合について各々検討し以下の結論を得た。

1. 各陽イオンの影響を全て K^+ 濃度の影響に換算することによって任意の陽イオン組成におけるゼオライトの NH_4^+ 当量分率が得られる実験式を作成した。
2. 通常の下水、工場排水そして環境水を想定した人工下水における NH_4^+ 当量分率の値は0.2~0.7の範囲にあり、 NH_4^+ 当量分率の実測値と実験値は0.05以内で一致した。この実験式は原水の陽イオン組成から NH_4^+ 除去に有利な鉱物種を判断する上においても有効であった。
3. 原水組成によって NH_4^+ 当量分率が把握できることがわかったので、第2章で述べた NH_4^+ 除去装置の簡易設計法は、さらに簡易化できると同時に現実の下水、工場排水、環境水中等の NH_4^+ 除去において十分な精度で利用できるものと考えられた。

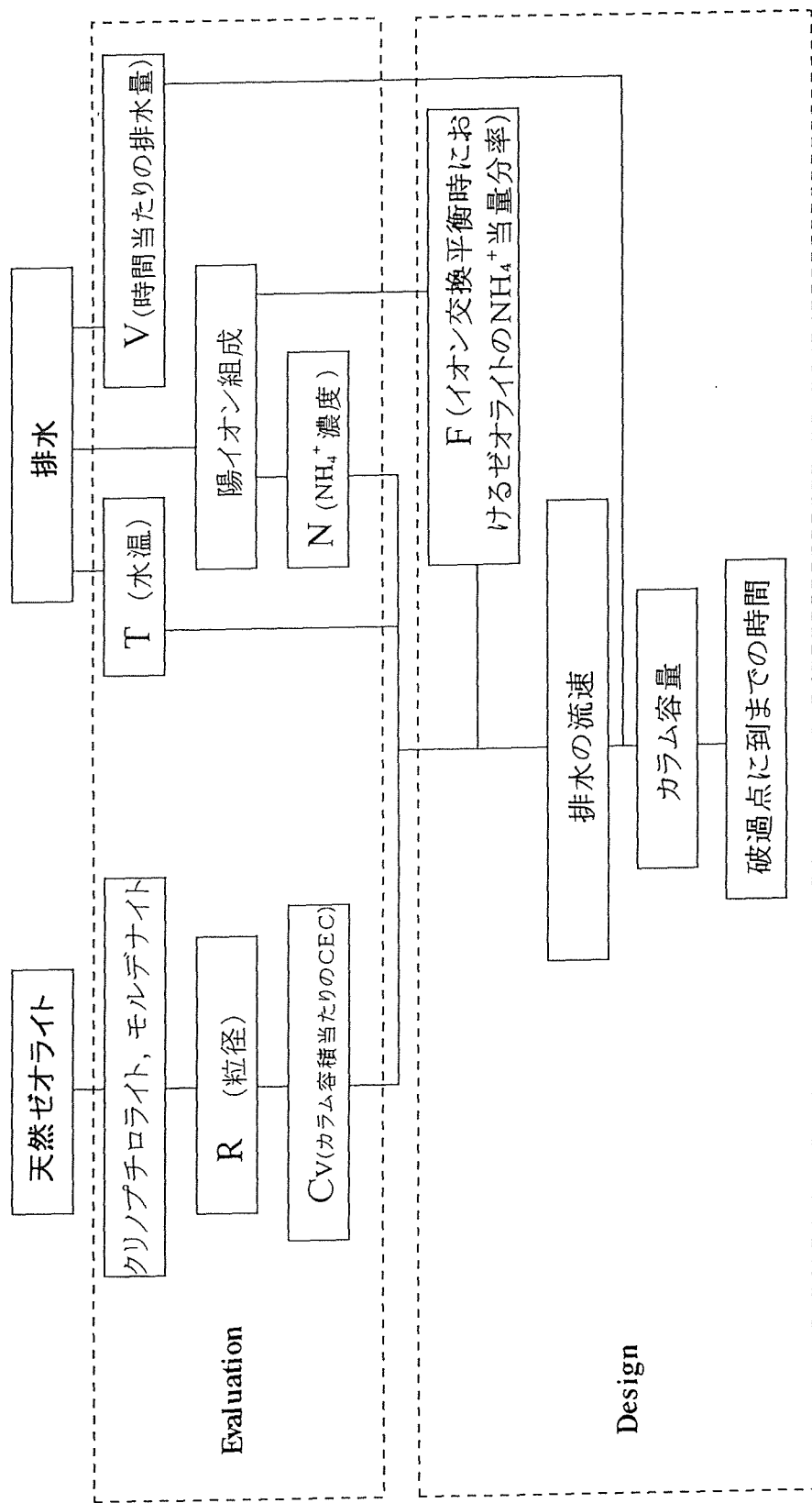


Fig.3.3 Flow seat of simple design method

参 考 文 献

- 1) 白水 暢, 須藤 侍郎, 松田 恵一(1979) 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研究(Ⅰ), -天然ゼオライトによるアンモニア除去-, 水道協会雑誌, 540, 29-43.
- 2) 粕山 孝一(1977) 土木技術資料, 19-12, 34-39.
- 3) 高橋 浩, 三箇 清治 (1977) 水中のアンモニウムイオン除去材料としてのゼオライト, 生産研究, 29, (3), 24-27.
- 4) 奥山 貞一(1978) 天然ゼオライトによる脱窒素処理, 環境 創造, 12, 57-66.

第4章 アンモニウムイオンを交換吸着したゼオライトの 飽和食塩水による再生条件の簡易設定法

4.1 緒言

第2章および第3章において、産出地の異なるゼオライトの粒径、さらに原水の組成や水温が、それぞれ任意である条件において、 NH_4^+ 除去装置の設計緒言を簡易に決定する方法を検討してきた。本章では引き続きゼオライトに交換した NH_4^+ の除去(以下、再生)条件の簡易設定法について検討する。

これまでおこなわれてきた再生方法は、主に食塩水によるイオン交換であり、また再生液に含まれる NH_4^+ の処理の多くは再生液に微生物を共存させることによって分解されている^{1~6)}。

再生液は、食塩濃度を大きくしたり、アルカリを添加することにより再生に必要な再生液の量と再生時間を小さくすることができるが、食塩濃度を大きくすると微生物の活性に影響を及ぼし、またアルカリ濃度を大きくするとゼオライトの構造破壊や損耗を引き起こすことから^{7~12)}、通常再生液の食塩濃度は0.5規定までに抑えられpHは10~12程度でおこなわれている。

本研究では再生液の再生能力を大きくするため高濃度の食塩水を再生液に用い、再生液中に含まれる NH_4^+ を電解処理することを前提とした再生条件について検討した。

電解処理法は電解によって生成する次亜塩素酸と NH_4^+ を反応させ NH_4^+ を直接、窒素ガスに分解する方法であるが¹³⁾、電解処理については第5章で検討することにして、ここではアルカリを添加しない飽和食塩水を再生液として、各種ゼオライトの粒径や再生液の温度がそれぞれ任意の条件における再生条件を簡単に求める方法について検討した。

最初に産出地の異なるゼオライトの再生速度を比較し、次に再生速度に及ぼすゼオライトの粒径と再生液の温度の影響について求め、ゼオライトの粒径や再生液の温度が任意の条件においてカラム法における再生液の量と再生時間の双方が互いに小さくなる再生液の流速を得る実験式を作成した。

そして再生率と再生液量の関係を求めると同時に、ここでは再生液を繰り返して使用した場合における再生液の再生能力と、再生に必要な食塩の消費量などについて検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 ゼオライト

4.2.1.1 ゼオライトの選定と分級

第2章の2.2.1.1に示した方法で選定し、2.2.1.1にしたがって分級した。

4.2.1.2 NH_4^+ 型, Na^+ 型, 平衡型ゼオライトの作成

ゼオライトはCECと、交換性陽イオン(以下, EC)の当量が一致する。産出地によってEC組成が異なるが、ここではあらかじめイオン交換処理をおこなうことによってECのほとんどが単一の NH_4^+ を含むもの(NH_4^+ 型)と Na^+ を含むもの(Na^+ 型), そして NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} が共存するもの(平衡型)の三種類の各型別ゼオライトを作成した。

NH_4^+ 型ゼオライトの作成は、各粒径に分級したオリジナルのゼオライトに対し、重量で5倍量の4規定酢酸アンモニウム溶液を加え、1日1回液交換をしながら 80°C で3日間保持した。また Na^+ 型ゼオライトは NH_4^+ 型ゼオライトに、4規定の食塩溶液を加え、 NH_4^+ 型ゼオライトの作成時と同様に1日1回液交換をしながら 80°C で3日間保持した。そして平衡型ゼオライトは、カラムに Na^+ 型ゼオライトを充填し、その重量に対し、毎日約1500倍の人工排水(以下, 原水という)を30日間通水して作成した。

こうして作成された各型別ゼオライトはそれぞれ水洗し 105°C で乾燥した後、 20°C 相対湿度90%のデシケータに保存し、水分平衡に達したものを使用した。なお原水は工場排水あるいは下水の二次処理水を想定し調整した。その陽イオン組成をTable 4.1に示す。

4.2.1.3 CECおよびECの測定

CECは野田の方法によって求めた¹⁴⁾。ゼオライトにECとして含まれる Na^+ 量は、1規定の酢酸アンモニウム溶液によってイオン交換された Na^+ を原子吸光光度計で測定した。またECとして含まれる NH_4^+ 量は、精秤した約0.5gのゼオライトに100mlの10%塩化カリウム溶液を入れ、 K^+ によってイオン交換された NH_4^+ を水蒸気蒸留して求めた。

Table 4.1 Cation composition of model waste water

(meq·l⁻¹)

NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
0.7	2.1	0.07	1.4	0.7

4.2.1.4 見掛け気孔率, 充填密度, カサ比重の測定

ゼオライトの見掛け気孔率, 充填密度, カサ比重はそれぞれ, JIS R2205 1992に準拠して求めた。充填密度はゼオライトの粒径が0.5mmから2mmの範囲においては粒径に関わらずほぼ一定¹⁵⁾になるので, ここでは粒径1mmのゼオライトを用いて測定した。

4.2.1.5 カラム内ゼオライトの空隙率およびゼオライトの単位充填体積当たりの陽イオン交換容量の測定

ゼオライトを充填したカラムの空隙率は次式によって算出した。

$$H = (1 - W/Db) \times 100 \quad (4.1)$$

ここでH: 空隙率(%)

W: 充填密度(g・ml⁻¹)

Db: ゼオライトのカサ比重(g・ml⁻¹)

ゼオライトの単位充填体積当たりの陽イオン交換容量(Cv) (meq・ml⁻¹)は, 粒径1mmのゼオライト約5gを10ml容量のメスシリンダーに精秤し, ゼオライトの全CEC(meq)を充填体積で割った値とした。

4.2.2 再生液の作成と再生の定義

再生液はイオン交換蒸留水に特級規格の食塩を, 常温で飽和濃度に達するまで溶解させて作成した。再生液の食塩濃度は20℃において約5.4規定であった。

再生は次式で示されるようにゼオライト中のNH₄⁺がNa⁺によって交換脱着することを示す。



ここでZはゼオライト

4.2.3 バッチ法による再生率の測定

バッチ法による再生は, 恒温にした1ℓの再生液をマグネットスターラーで攪拌しながら, 精秤した約2gのNH₄⁺型ゼオライトを入れて行った。再生率は, 所定の時間ごとに5mlの再生液を採取し, その中に含まれるNH₄⁺濃度を求め, ゼオライトに当初含まれていたNH₄⁺量に対する再生液中のNH₄⁺量の割合とした。

4.2.4 カラム法によるNH₄⁺の交換と再生

4.2.4.1 操作条件

ゼオライトの NH_4^+ 交換および再生は、2.2.2のFig.2.1に示した装置でおこない、原水および再生液はそれぞれマイクロチューブポンプで上向流通水した。流速は空塔速度SV（時間当たりのカラム容積の倍数）で示し、カラム流出液は、すべてフラクションコレクターで20ml容量の試験管に回収した。なお、処理水量および再生液量は、処理水および再生液の容量を、それぞれゼオライトを充填したカラムの体積で割った値（Bed Volume）（以下、BV）で示した。

4.2.4.2 NH_4^+ 交換量と再生率の測定

NH_4^+ 交換における破過点は、原水の NH_4^+ 濃度に対してカラム流出水中の NH_4^+ 濃度が10%に達した点とし、ゼオライトの NH_4^+ 交換量は、破過点に達するまでのカラム流出水（以下、処理水）量と原水の NH_4^+ 濃度の積によって求めた。

再生率はゼオライトにECとして含まれていた NH_4^+ 量に対する再生液中の NH_4^+ 量の割合とした。

4.2.4.3 原水通水時の流速の設定とカラム内ゼオライト量

第1章において、ゼオライトの NH_4^+ 交換率(U)をあらかじめ定めれば、カラム内ゼオライトの全CECとUの積によって得られる NH_4^+ 交換量と破過点までにイオン交換する NH_4^+ 量を任意の条件において一致させることができる流速を得る実験式を示した。

そして原水に NH_4^+ 以外の陽イオンが共存する場合は、原水とのイオン交換平衡時におけるゼオライトの NH_4^+ 当量分率(F)を求めれば、UとFの積によって示されるゼオライトの NH_4^+ 交換量を得るための流速は、実験式で示される流速とFの積にすればよいことを明らかにした。

人工排水を用いた交換と再生（以下、交換再生）の繰り返し実験における、 NH_4^+ 交換量は、UとFの積によって与えられる量に再生時の再生率を積とする値とし、流速は2.3.2.5の中に示した式(2.9)の実験式によって定めた。なお(2.9)式におけるUは0.8とし、カラム内ゼオライト量は原水中におけるイオン交換平衡時における NH_4^+ 交換量が5meqになる量を精秤した。

4.2.5 分析方法

原水および再生液中の NH_4^+ 濃度はネスラー比色法によって求め、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} の各濃度は原子吸光光度法（日立偏向ゼーマンZ-6000）によって測定した。

4.3 結 果

4.3.1 バッチ法における再生

4.3.1.1 各種ゼオライトの再生速度

NH_4^+ 型クリノプチロライトと、モルデナイトに含まれる NH_4^+ 量とCECの値をTable 4.2に示す。ECをほとんど NH_4^+ に変換したTable 4.2の NH_4^+ 型試料を用い、バッチ法でその再生速度を比較した結果がFig.4.1である。

クリノプチロライトとモルデナイトの再生完了時間を比較すると、クリノプチロライトはあまり変化しないが、モルデナイトは大きく異なることがわかる。ゼオライトを含む岩石の中には多くの空洞が存在しているので、再生速度は見掛け気孔率によって変化すると考え、ここでは再生率が98%に達する再生時間を見掛け気孔率に対してプロットした。その結果をFig.4.2に示す。

見掛け気孔率が26%以上のゼオライトはクリノプチロライト、モルデナイトにかかわらず再生時間がほぼ等しいが、見掛け気孔率が25%以下になると見掛け気孔率が小さくなるのにしたがって再生時間が大きくなった。見掛け気孔率はゼオライトの空洞量によって決まるが、再生速度を支配するの NH_4^+ 拡散速度は特に0.7 μm 程度の空洞径に依存するとされている¹⁶⁾。したがって0.7 μm 程度の空洞径を有する空洞量が見掛け気孔率が26%以上のゼオライトは、あまり変わらないが見掛け気孔率が25%以下になると見掛け気孔率とともに減少するものと推測される。

国内で資源として利用できるゼオライトは凝灰岩として産出するもので、一般に比較的軟質で白色あるいは淡緑色を呈していることが知られている。見掛け気孔率が25%以下のM2, M4, M6はそれぞれ硬質で暗緑色を呈していたので、それらの地質学的な成因を調べた結果、M2, M6は明らかにできなかったが、M4は溶岩を起源として生成した流紋岩がゼオライトに熱水変質した火成岩であることがわかった。

Fig.4.2によれば見掛け気孔率が25%以下であっても、見掛け気孔率を求めれば再生時間が予測できるが、国内では現在、凝灰岩以外のゼオライトについては産出量が小さくその資源的価値が明らかにされていないので、本研究では凝灰岩以外のゼオライトを除いて検討することにした。

ただしM2, M6については凝灰岩でないと断定できなかったが、色相および硬度が通

Table 4.2 Cation exchange capacity and amount of exchangeable ammonium ion of NH_4^+ form Zeolites

		[meq·(100g) ⁻¹]			
NH_4^+ form Clinoptilolite	CEC	EC (NH_4^+)	NH_4^+ form Mordenite	CEC	EC (NH_4^+)
C1	184	184	M1	177	176
C2	181	181	M2	173	173
C3	170	168	M3	170	170
C4	156	155	M4	142	143
C5	129	130	M5	135	135
C6	128	128	M6	124	123

C1~C6 : Clinoptilolite , M1~M6 : Mordenite

(particle size 1mm)

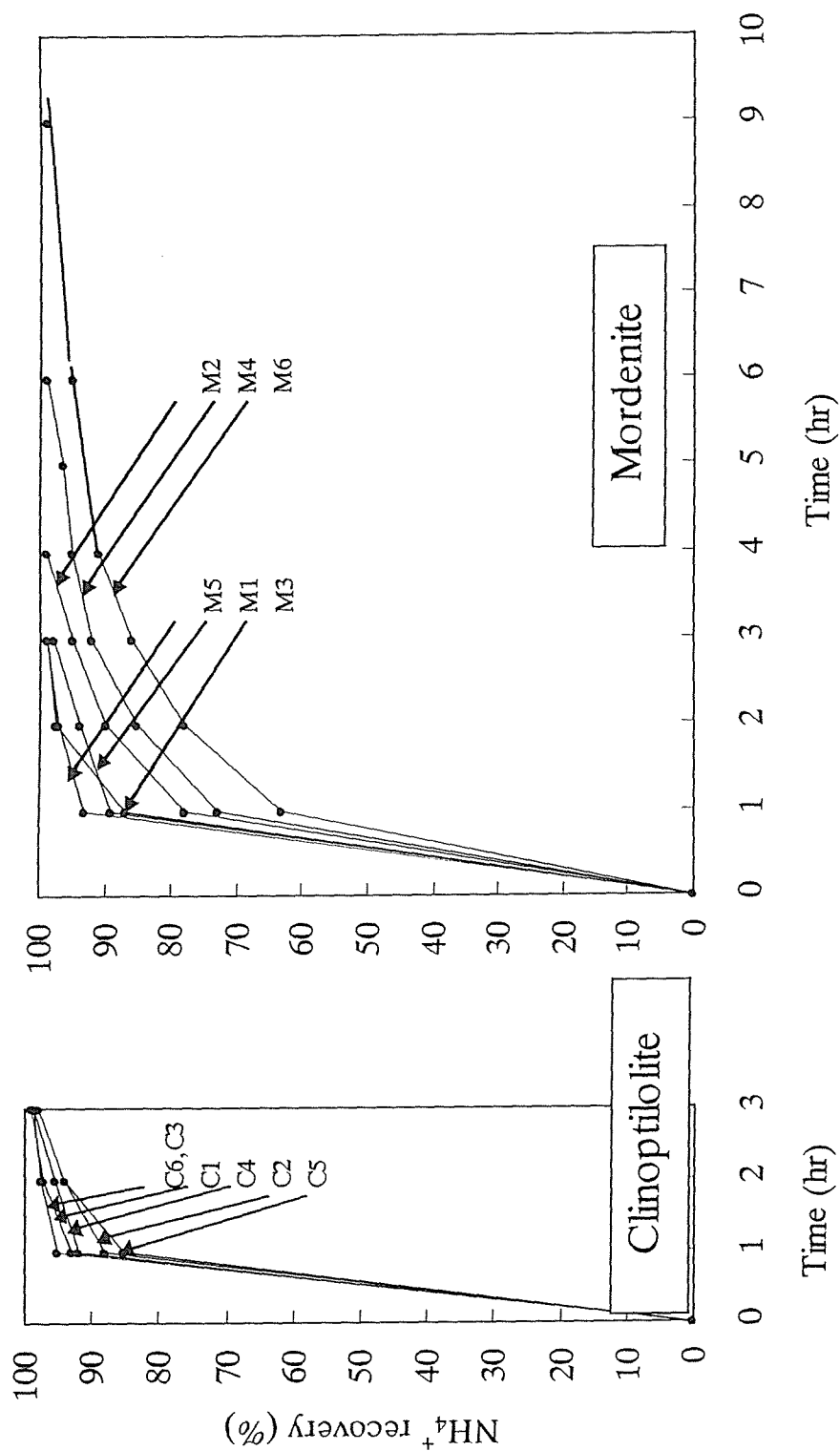


Fig.4.1 Change in regeneration rate at NH₄⁺ form Zeolite in saturated sodium chloride solution
 C: Clinoptilolite M: Mordenite Temp.: 20 °C Particle size: 1mm

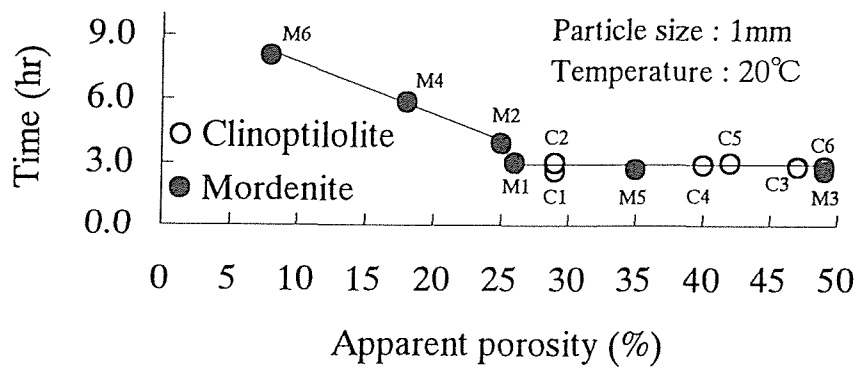


Fig.4.2 Relationship between NH_4^+ regeneration time and apparent porosity of Zeolite

常の凝灰岩と明らかに異なること、また、ここで使用した見掛け気孔率が26%以上のゼオライトは全て凝灰岩であると考えられることから、ここでは見掛け気孔率が26%以上のゼオライトに検討の対象を限定することにした。そして再生時間は、若干の違いはあるが差は小さいので、再生速度はすべて等しいものとし、ゼオライトの粒径や再生液の温度が任意である条件における再生時間を簡単に求める方法について検討した。

4.3.1.2 再生時間と水温および粒径の関係

再生時間に及ぼす水温の影響をバッチ法で求めた。水温は5°Cと35°Cとし、ゼオライトはNH₄⁺型クリノプチロライトとモルデナイトの中から、C_vが最大のC1,M1とC_vが最小のC6,M3をそれぞれ選んだ。その結果をFig.4.3に示す。

再生率が98%に達する各種ゼオライトの平均再生時間は5°Cで3.75時間、35°Cで1.85時間である。Fig.4.2で示された見掛け気孔率が26%以上のゼオライトの、20°Cにおける平均再生時間は2.78時間である。これらより水温と再生時間はFig.4.4に示されるようにほぼ一次の関係が成立し、任意の水温における再生時間は次式で得られることになる。

$$Ptr = -0.0633T + 4.06 \quad (4.3)$$

ここでT:水温°C(5~35)

Ptr:再生時間(hr)

次に再生時間に及ぼす粒径の影響について考える。ゼオライトのNH₄⁺交換速度は粒子内拡散速度に律速されることが示されている¹⁷⁾。イオン交換速度が粒子内拡散速度に律速される場合、イオン交換速度(S)と粒径(R)は次式の関係にある¹⁸⁾。

$$S \propto 1/R^2 \quad (4.4)$$

イオン交換速度と再生時間は(4.5)式の関係に示されるので、再生時間は(4.6)式に示されるように粒径の二乗に比例すると予想される。

$$Ptr \propto 1/S \quad (4.5)$$

$$Ptr \propto R^2 \quad (4.6)$$

ここでは粒径が0.5mmと2mmのC1を用いて再生率が98%に達する時間を求め、Fig.4.2で示された粒径が1mmのC1の再生時間とともに、粒径の二乗に対する再生時間をプロットした。その結果、Fig.4.5に示されるように直線関係を示した。したがって(4.3)

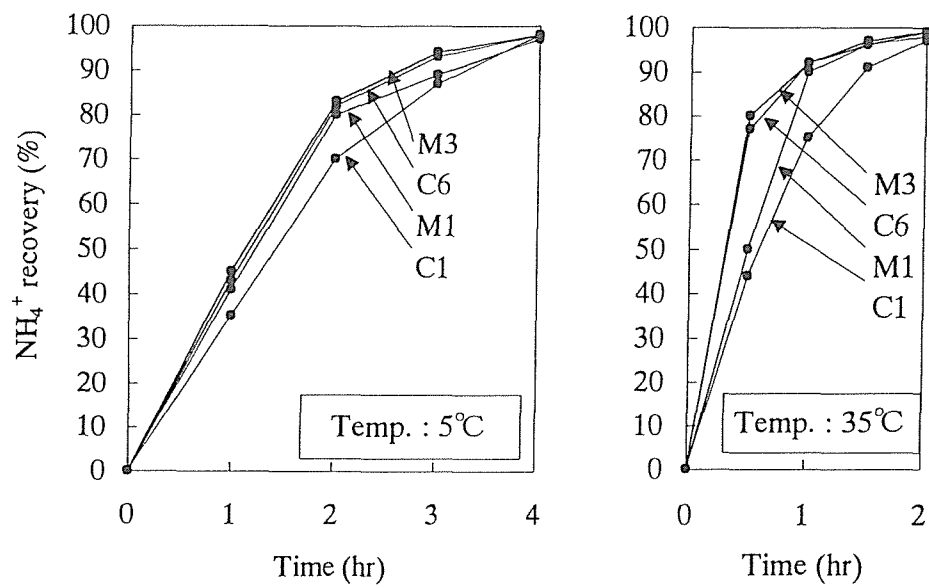


Fig.4.3 Relationship between NH_4^+ regeneration rate and temperature
Particle size:1mm

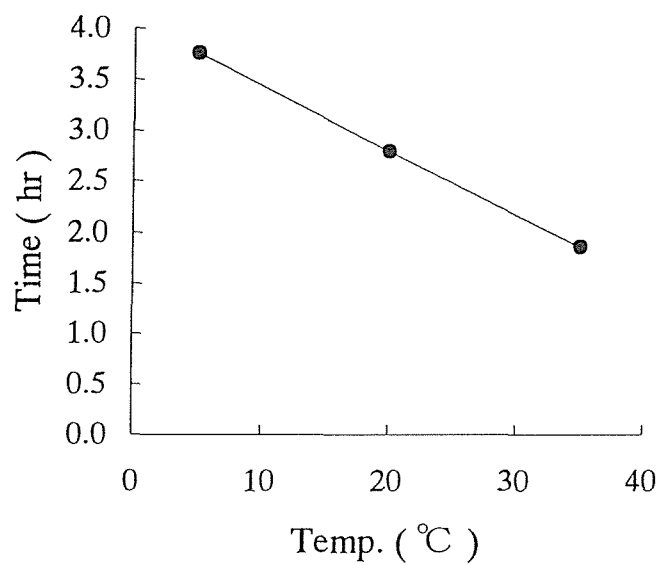


Fig.4.4 Relationship between temperature of saturated sodium chloride solution and regeneration time

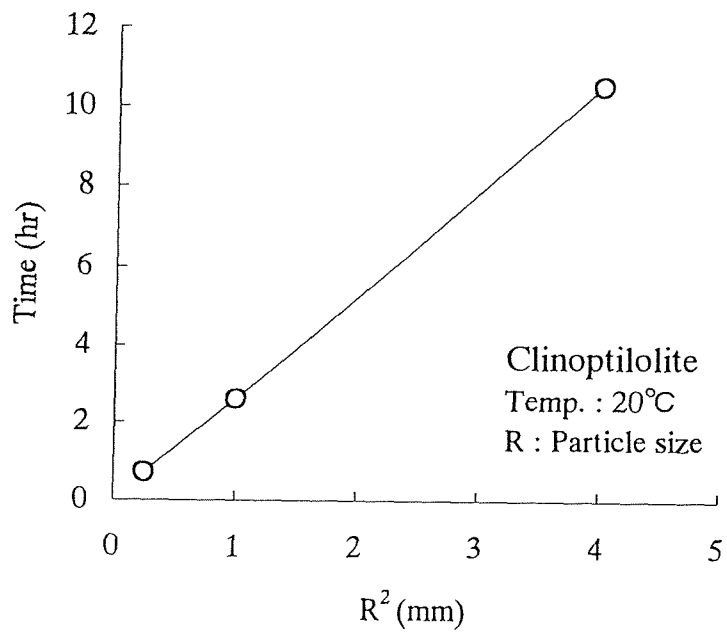


Fig.4.5 Relationship between particle size and regeneration time

および(4.6)式より、水温および粒径が任意条件における再生時間は次式によって与えられることになる。

$$P_{tr} = (-0.0633T + 4.06)R^2 \quad (4.7)$$

ここでR:粒径mm(0.5~2)

任意のゼオライトについて粒径および再生液の水温を変化させた条件で(4.7)式によって得られる再生時間の計算値を理論値として、また再生率が98%に達するまで実際におこなった再生時間を実験値として比較したものがFig.4.6である。再生時間の理論値と実験値はほぼ一致し(4.7)式はゼオライトの粒径と水温が任意の条件において精度良く再生時間が予測できる実験式と考えられる。

4.3.2 カラム法における再生

4.3.2.1 再生液の流速

ゼオライトのイオン交換は可逆反応である。したがって再生液中の Na^+ が小さいとゼオライトから放出された NH_4^+ が再びゼオライトに交換吸着される。バッチ法による再生では NH_4^+ に対して、大量の Na^+ が存在する条件、すなわち NH_4^+ の量が無視できる一方的な再生を考えてきた。

容積が限られるカラム内再生の場合、再生液の流速が大きいと再生液中の Na^+ 量に対してゼオライトから放出される NH_4^+ 量が相対的に小さくなるので一方的な再生となるが、再生液の流速が小さくなると再生液中の NH_4^+ 量が大きくなるためイオン交換は可逆的になると思われる。

再生率を一定としたときの再生時間と再生液量の関係を考えると、再生液の流速を大きくすると再生時間は小さくなるが再生液の必要量が大きくなり、再生液の流速を小さくすると再生時間は大きくなるが再生液量は少量でよいことになる。

バッチ法で設定した再生時間 P_{tr} は、一方的な再生をおこなう条件でほとんど再生が完了する時間であったので、ここではカラム内で再生液を P_{tr} 時間滞留させれば、ゼオライトの再生液はイオン交換反応が平衡状態に達するものと仮定して流速を定めることにした。この流速においてはイオン交換平衡が成立すると同時にカラム内の再生液が更新されることになるので、再生時間と再生液量の両方を同時に考えると、双方がともに小さくなる流速ということになる。

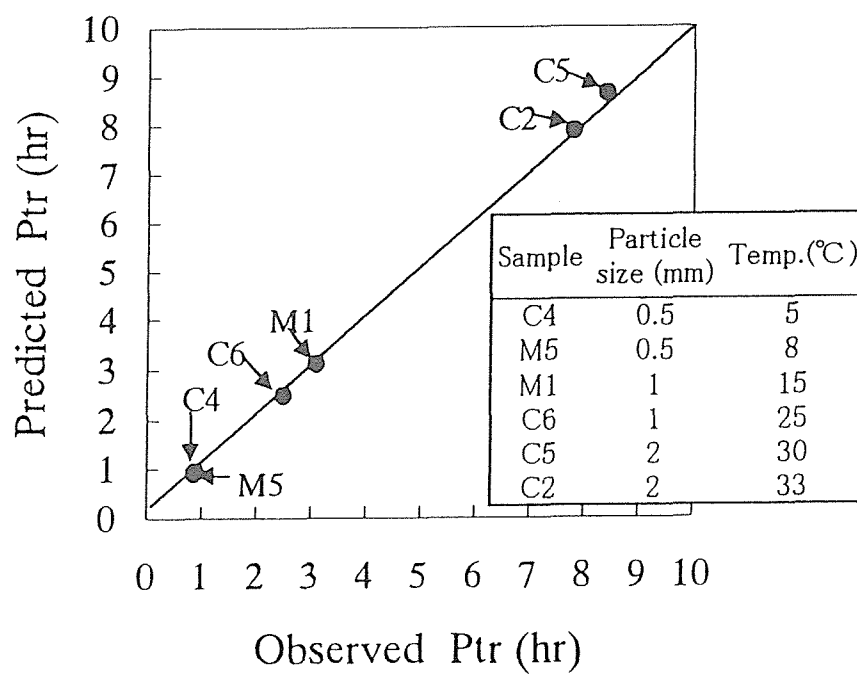


Fig.4.6 Comparison between observed and predicted regeneration time

ゼオライトを除くカラム内容積すなわちカラム内空隙率はTable 4.3に示されるように、ゼオライトの種類に関わらずほぼ50%である。ここではゼオライトの空隙率は全て等しく一律に50%と考えると、全カラム容積に対する再生液量は0.5BVに相当することになるので、流速は0.5BVの再生液量をPtrで通液する次式で示される。

$$RSV=0.5BV \cdot (Ptr)^{-1} \quad (4.8)$$

ここでRSV:再生液の流速(hr^{-1})

4.3.2.2 再生液量

(4.8)式で示される流速RSVにおけるゼオライトの再生率と再生液量の関係を求めた。ゼオライトはそれぞれCvおよびNH₄⁺交換率の異なるクリノプチロライトとモルデナイトを用いておこなった。その結果をFig.4.7に示す。

再生率が90%に達するまでの再生率は再生液量とともに変化したが、再生率が90%を越えると再生液量が増加しても再生率はあまり上昇しない。そこで本研究では再生率が90%に達するまで再生をおこなうこととして各ゼオライトの再生液量を求めた。同一のゼオライトでNH₄⁺交換率が異なる場合の再生液量は、C1のNH₄⁺型が2.9BV、平衡型が3.1BVであり、M1はNH₄⁺型が1.4BV、平衡型が1.6BVであるので再生液量はゼオライトのNH₄⁺交換率にあまり関係しないことがわかる。

次に鉱物種が同じでCvの大きく異なる試料の再生液量を、NH₄⁺型のC1と、C6ならびにNH₄⁺型のM1とM3についてそれぞれ比較すると、前者は2.9BV、1.5BVとなり後者は1.5BV、1.0BVとなる。

CvはC1よりC6が、またM1よりM3がそれぞれ小さいので、Cvが小さくなると再生液量も小さくなることがわかった。

再生液量は、カラム容積の倍数であり、カラム容積はカラム内ゼオライトの全交換容量10meqをCvで割った値として得られる。そこでここで得られたBV値とカラム容積の積として与えられる再生液の容量(ml)を求めた。同一のゼオライトの場合、再生液量はNH₄⁺交換率にあまり関係しなかった。これは同じゼオライトの場合、NH₄⁺交換率の差に伴うCvの変化は小さいので再生液の容量はあまり変わらないことを示している。そこで、ゼオライトの鉱物種が同じでCvの大きく異なるゼオライトについて求めた再生液量から再生液の容量(ml)を求めた。

Table 4.3 Percentage of void with Zeolite coloumn

Clinoptilolite		Mordenite	
Sample	Void (%)	Sample	Void (%)
C1	48.1	M1	48.2
C2	48.9	M2	48.8
C3	49.1	M3	46.5
C4	46.7	M4	49.2
C5	50.7	M5	48.4
C6	47.1	M6	49.4

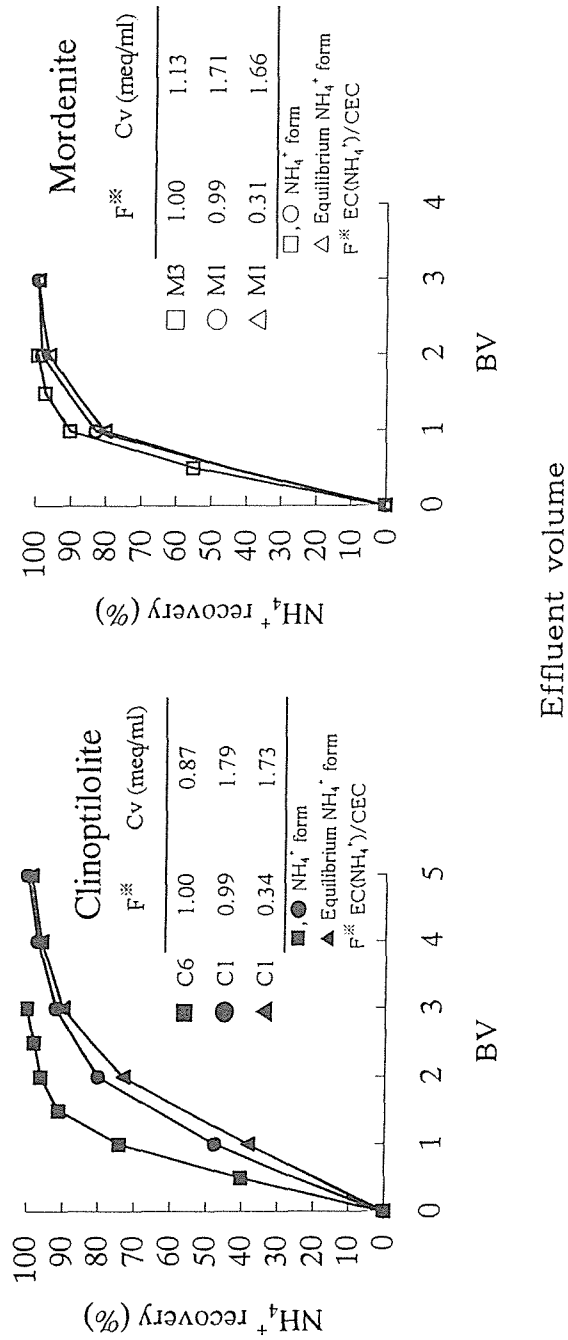


Fig.4.7 Relationship between NH₄⁺ regeneration rate and effluent volume of saturated sodium chloride solution
Temp.:20 °C Particle size:1mm Sample amount:10meq

カラム容積 (ml) はC1が5.6, C6が12そしてM1が5.9, M3が8.9である。したがって再生液量 (ml) はC1が $5.6 \times 2.9 = 16$, C6が $12 \times 1.5 = 18$ またM1が $5.9 \times 1.5 = 8.9$, M3が $8.9 \times 1.0 = 8.9$ となる。これより再生液の必要量 (ml) はゼオライトの鉱物種によって異なるが、鉱物種が同じ場合、Cvに依存せずほぼ等しい値を示すことがわかった。

ここでゼオライト1meqに対して必要な再生液量を NH_4^+ 型試料のC1, C6およびM1, M3の平均値としてそれぞれ求めるとクリノプチロライトは1.7ml/meq, モルデナイトは0.9ml/meqとなる。これを定数とすれば再生率90%に設定した時、任意のゼオライトに対して必要な再生液量は次式によって求められることになる。

$$TV = Rv \cdot TCEC \quad (4.9)$$

ここでTV:ゼオライトのCEC1meqあたりに必要な再生液量(ml)

Rv:定数(クリノプチロライトは1.7, モルデナイトは0.9)

TCEC:カラム内ゼオライトの全CEC(meq)

(4.9)式はカラム内ゼオライトの全CECが同じ場合、クリノプチロライトに対してモルデナイトは、約半分の再生液量で良いことを示している。これは $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ 比が等しい場合、クリノプチロライトがモルデナイトより NH_4^+ 交換力が大きい¹⁹⁾ため、再生においてはクリノプチロライトの場合、再生液中における $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ 比を大きく、すなわち多量の再生液を用いなければ同等の再生率が得られないことによるものと考えられる。

4.3.2.3 再生液の回収方法と回収範囲の設定

(4.9)式で得られる再生液量から再生に必要な Na^+ 量をゼオライトの全CECに対する当量比で求めると、クリノプチロライトは9倍, モルデナイトは5倍になり、再生の都度、再生液を更新すると多量の Na^+ が必要になる。

これまで再生に必要な Na^+ 量を抑えるため再生液中の NH_4^+ をSemmens³⁾は生物処理, 清山等²⁰⁾は電解処理しながら再生液を繰り返して使用することを検討している。しかしその詳細については明らかにしていない。

ここでは再生によって失われる Na^+ 量が小さい操作法を確立すると同時に、再生液を繰り返し使用した場合におけるゼオライトの NH_4^+ 交換能力の変化と、その Na^+ 消費量について検討をおこなう。

交換と再生を交互に繰り返すと NH_4^+ 交換および再生の初期においては、カラム内で原水と再生液が接触し一部の再生液が処理水と共に流亡する。そこで接触によって物理的に流亡する再生液量を小さくするため、再生の前には空隙内の原水を排除し、また再生後は空隙内の再生液をできるだけ回収する操作をおこなった。

ただしこの操作をおこなっても、まだゼオライトの表面に付着あるいは内部に浸透している原水あるいは再生液の残液にともなって再生液中の各陽イオンが流出することが考えられるので、再生の前後におけるカラム流出水中の各陽イオン濃度を測定し、 Na^+ の流亡が小さく、また処理水に NH_4^+ をあまり混入させない再生液の回収範囲を定めることにした。

Fig.4.8はカラム内の空隙内水分を除いたC1およびM1の平衡型ゼオライトに、C1は3.0BV、M1は1.5BVの再生液と1BVの純水を、それぞれ(6)式で与えられる流速で通水したとき、流出液中に含まれる各陽イオン濃度を流出液量に対して示したものである。

ここで(A)、(B)はそれぞれ再生液と純水を通水した範囲を示す。再生液中の陽イオンの変化はC1、M1ともに Ca^{++} および Mg^{++} に引き続いて NH_4^+ および K^+ が再生されるという順序は変わらないが、各陽イオン濃度の変化は再生液を通水してもただちに上昇しないことがわかる。たとえば Na^+ 濃度の変化を見ると、範囲(A)では再生液が流出する直後は小さく、また範囲(B)では純水を通水してもただちに低下しないことがわかる。前者はゼオライトの内部あるいは表面に残存する水分によって再生液が希釈され、後者はゼオライトの内部あるいは表面に残存する再生液が純水によって希釈流出するためと考えられる。

したがって、この(A)および(B)に示した範囲において、一定量の再生液を回収する場合、C1は範囲(A)に示した最初の0.4BVを除いて再生液を回収し、再生後は範囲(B)に示した純水の0.4BVを含めた3.0BVの再生液を回収する範囲(C)がよいことになる。同様にM1は範囲(A)に示した最初の0.5BVを除いて再生液を回収し、再生後は範囲(B)に示した純水の0.5BVを含めた1.5BVの再生液を回収する範囲(C)がよいことになる。

しかし NH_4^+ が処理水に流出することをできるだけ抑えるための再生液の回収範囲を NH_4^+ 濃度の変化から考えるとC1は Na^+ で定めた範囲(C)と変わらないがM1は範囲(A)

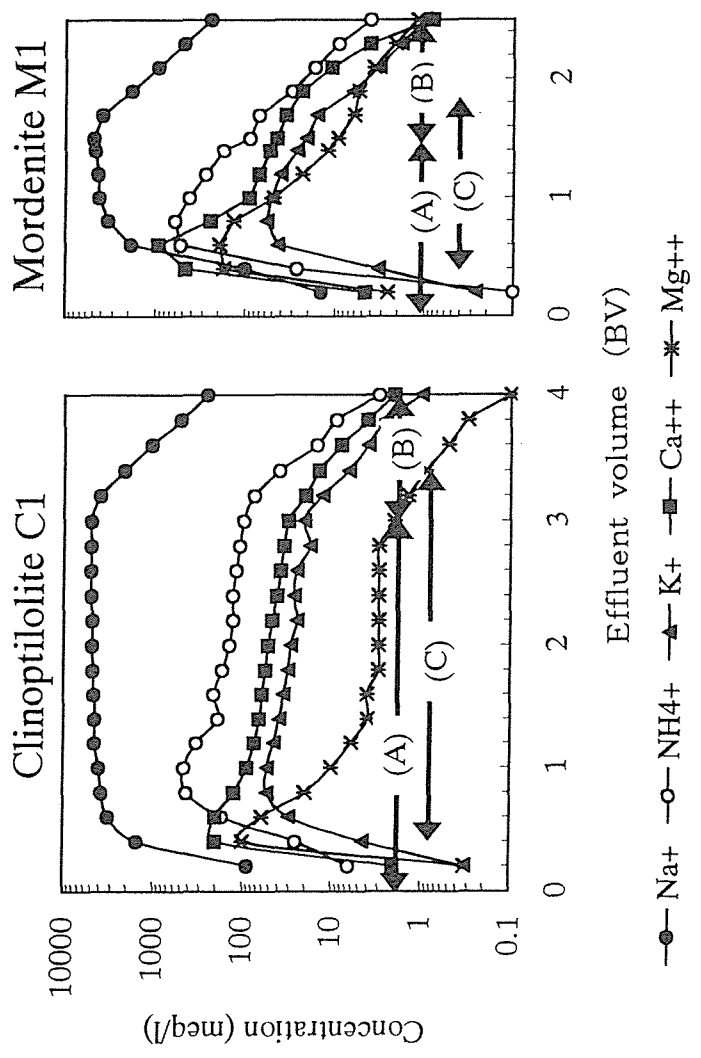


Fig.4.8 Effluent cation concentration during NH_4^+ regeneration and rinse processes
 Particle size:0.5mm

における0.5BVにおける NH_4^+ 濃度が大きくなっているため、M1も同様に0.4BVの差をつける方がよいと考えられた。

ただしこの回収範囲(C)はゼオライトの種類や粒径を限定した条件である。そこでゼオライトの粒径や見掛け気孔率によってこの回収範囲(C)を変化させる必要があるかについて検討した。

Fig.4.8の範囲(B)に示した純水通水時における流出液中の Na^+ 濃度の変化はC1とM1にほとんど差がない、これはゼオライトの鉱物種によって再生液の残液量は変わらないことになるので、ここではクリノプチロライトを選び、その粒径と見掛け気孔率の違いにもとづく Na^+ の流亡量を比較した。Fig.4.9はC1の粒径が0.5mmと1mmそしてC1に対して見掛け気孔率が約二倍大きいC6の粒径0.5mmを、それぞれカラムに充填し再生液を満たした後、空隙内に残存する再生液を除き、式(4.6)にもとづく流速で純水を通水した時、カラム流出液に含まれる Na^+ 濃度を流出液量に対して示したものである。

各ゼオライトとも流出液の Na^+ 濃度はあまり差がないので、ゼオライトの内部あるいは表面に残存する再生液はゼオライトの見掛け気孔率や粒径に関係しないと思われた。したがってFig.4.8に示した再生液の回収範囲(C)は任意の条件において設定してもよいと考えられる。

4.3.2.4 再生液を繰り返して使用した場合の交換再生

実排水には通常 NH_4^+ 以外の陽イオンとして Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が存在し、ゼオライトは原水中に存在する NH_4^+ 以外の陽イオンも交換吸着する。再生液を回収しながら繰り返して使用すると再生された K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が再生液に蓄積することになる。そこで、ここではTable 4.1に示した原水を用いて交換再生を繰り返した場合、陽イオンの蓄積に伴う再生液の組成の変化と再生液の再生能力を求めた。使用したゼオライトをTable 4.4、交換再生条件をTable 4.5にそれぞれ示す。なお再生液中の NH_4^+ はNaOHで約pH11とし3分間煮沸して除去した。そして再生液は塩酸で中和した後、液量を調整し固形の食塩を飽和濃度になるまで添加した。

交換再生を1回としてその回数と再生液中の陽イオン濃度および処理水量の関係をFig.4.10に示す。

処理水量は、交換再生の回数にかかわらず、C1で550BV、M1で500BVと、それぞ

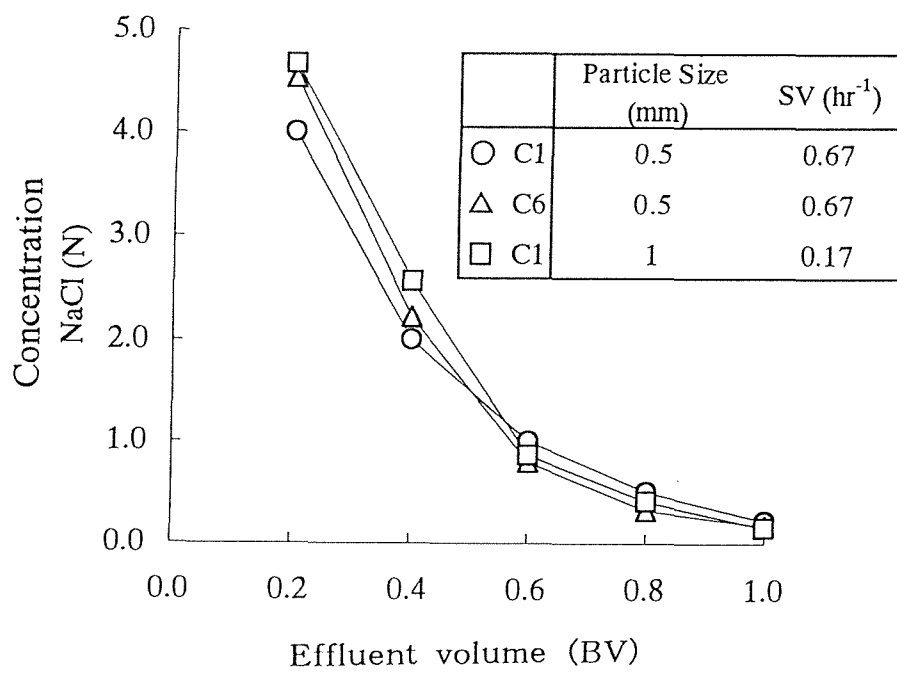


Fig.4.9 Effluent Na⁺ concentration during rinse process

Table 4.4 Cation exchange capacity amount of exchangeable Na⁺ and Cv value of Na⁺ form Zeolites

Sample	Na ⁺ form (C1) Clinoptilolite	Na ⁺ form (M1) Mordenite
CEC (meq/100g)	180	175
EC (Na ⁺) (meq/100g)	180	174
Cv* (meq/ml)	1.75	1.69

* Cv = CEC in unit volume at packed zeolite in column

Table 4.5 Experimental condition of service-regeneration cycles for the model waste water

Sample		Na ⁺ form (C1) Clinoptilolite	Na ⁺ form (M1) Mordenite
Sample amount [CEC(meq)]		14.7	16.1
Column volume (ml)		8.4	9.5
Particle size (mm)		0.5	
Temp.(°C)		25	
Saturate Sodium Chloride sol. vol. (ml)		25.0	14.5
Flow rate (SV·hr ⁻¹)	Service	52	28
	Regeneration	0.75	

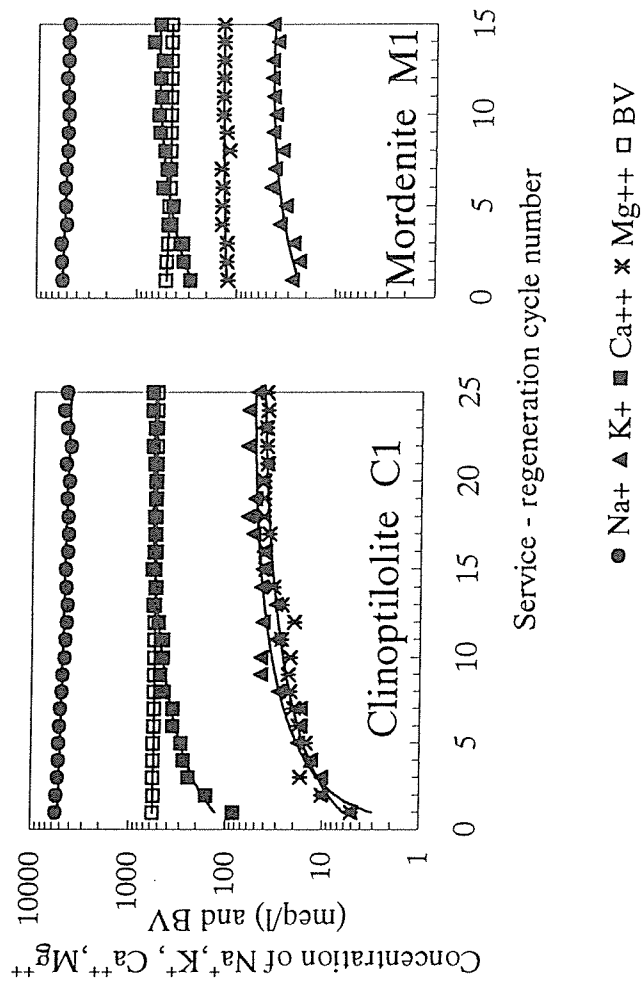


Fig.4.10 Relationship between number of service-regeneration cycles and cation concentration and effluent volume of saturated sodium chloride solution during service process

れほぼ一定値を示した。再生液中の K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 濃度は交換再生の回数に伴って増加するがC1が約20回、M1が約10回で一定の濃度になった。これは再生液中に K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が蓄積しても再生液としての再生能力には影響を及ぼさないことを示している。

再生液中の K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が平衡濃度に達した状態では、原水とゼオライトの間に、そしてゼオライトと再生液の間において K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が、それぞれ交換および再生がおこなわれないことを示しており、原水中の NH_4^+ だけがゼオライト中の Na^+ によって交換され、再生ではゼオライト中の NH_4^+ だけが Na^+ によって再生されていることを示している。

このことは再生の前後において物理的に流亡する Na^+ を除けば、原水から除去された NH_4^+ と当量の Na^+ を再生液に供給すれば再生液は繰り返して使用できることを示している。

4.3.3 Na^+ 消費量

原水中から除去された NH_4^+ 量と当量の Na^+ は、原水の NH_4^+ 濃度と処理水量の積から求められる。原水の NH_4^+ 濃度は、Table 4.1より0.7meq/lである。また処理水量はTable 4.5に示したカラム容積とFig.4.10に示した処理水のBV値からC1が4620ml、M1が4750mlとなるので、C1およびM1が NH_4^+ 交換によって失われる Na^+ 量は、それぞれ3.2meq、M1が3.3meqとなる。次にカラム内残液にもとづいて物理的に流亡する Na^+ 量を求めると、その量はFig.4.8に示した再生液の回収範囲(C)以外で流出する Na^+ となる。ここでFig.4.8に示したC1およびM1の回収範囲(C)の前後における Na^+ 濃度に注目すると、それぞれ大きく変化していることがわかる。これはゼオライトの表面あるいは内部に残留する原水および再生液がそれぞれ少量の再生液あるいは原水によって洗い出されることを示している。特にFig.4.9を見ると、1BVの純水を通水することで再生液の Na^+ 濃度は約1/20までに低下することがわかる。そこで回収範囲(C)の前後すなわち再生液を通水した直後の0~0.4BVと再生液を通水後、純水を通水する0.4BV~1BVまでの0.6BVに物理的に流亡する Na^+ のほとんどが含まれているものとして、その量をFig.4.8に示した Na^+ 濃度とTable 4.5に示したカラム容積から求めた。

再生液を通水した0.4BVの平均 Na^+ 濃度は、C1の場合0~0.2BVを100meq/l、0.2~0.4BVを1300meq/lとすると700meq/lとなり、M1の場合0~0.2BVを

20meq/l, 0.2~0.4BVを100meq/lとすると60meq/lとなる。0.4BVに相当するカラム容積すなわち液量を,それぞれC1は3.4ml, M1は3.8mlとすると,そのNa⁺量はC1が2.4meq, M1が0.23meqとなる。

一方,純水を通水した場合の0.6BVに含まれるNa⁺濃度を0.2BVに分割してそれぞれ表すと,C1とM1はともに900meq/l, 400meq/l, 200meq/lとなり,その平均Na⁺濃度は500meq/lとなる。0.6BVに相当する液量はC1が5.0ml, M1が5.7mlであるので,そのNa⁺量はC1が2.5meq, M1が2.9meqとなる。したがって再生前の0.4BVと再生後の0.6BVで流亡する全Na⁺量はC1が4.9meq, M1が3.1meqとなる。

NH₄⁺との交換によって失われたNa⁺量はC1が3.2meq, M1が3.3meqであったので,これに流亡する全Na⁺量を合わせるとC1が8.1meq, M1が6.4meqとなる。

C1は3.0BV, M1は1.5BVの再生液中に含まれるNa⁺量は,カラム容積をC1が8.4ml, M1が9.5mlと飽和食塩水のNa⁺濃度を5.4meq/lとするとC1は136meq, M1は77meqとなるので,本研究でおこなった再生液を回収して繰り返し使用する方法は再生液中のNa⁺の90%以上が回収できたことになる。この再生方法によるNa⁺消費量は原水に対してC1が1.8meq/l, M1が1.4meq/lとなる。これを原水1m³あたりの食塩消費量に換算するとC1が104g, M1が81gとなる。

これまでクリノプチロライトを用いた交換再生で再生の都度再生液を交換する方法で必要な食塩量が算出されている。ただし使用する原水組成や再生液の食塩濃度が全く異なるので直接比較することはできないが,処理水量は単に原水のNH₄⁺濃度に反比例するものとして原水1m³あたりの食塩消費量を算出すると滝沢等²¹⁾の場合は510g,木下⁹⁾の場合は590gとなった。したがって,本法は従来から検討されてきた再生方法よりも食塩消費量を1/5以下にすることができる再生方法ということになる。

4.3.4 ゼオライトの選択

本研究に用いたゼオライトはCECが100meq/100g以上を対象にした。国内では比較的高純度のゼオライトが各地で産出することから,現在国内で流通しているゼオライトのほとんどは,このCEC値を満たしていると考えられる。

再生液の必要量はクリノプチロライトに対してモルデナイトは約1/2量となったが,これは再生に必要な再生液の最少量を比較した値である。したがって再生液を回収しながら

繰り返し使用する場合は、再生液をストックするタンクが小さくなる以外はあまり大きな意味はない。

再生液を回収しながら繰り返し使用する場合は、カラム内ゼオライトの残液にもとづいて流亡する Na^+ が無駄になる。この Na^+ 量はカラム容積に比例するので、カラム内ゼオライトの全CECが同じ場合は、CECとかさ比重の双方が大きいゼオライト、すなわちカラム充填体積あたりの交換容量(Cv)が大きいゼオライトを選べばよいことになる。

4.4 まとめ

NH_4^+ 交換したゼオライトの飽和食塩水による再生で、簡易な再生条件を求める方法と NH_4^+ 除去した再生液の繰り返し使用する方法を検討し、以下の結論を得た。

1. 見掛け気孔率が25%以下のゼオライトの再生時間は、見掛け気孔率が小さくなると再生時間が大きくなったが見掛け気孔率が26%以上であれば、クリノプチロライトやモルデナイトの違いや産出地にかかわらず等しくなることがわかった。
2. 現在国内で資源的に利用できるゼオライトは凝灰岩に属するものとされているが、このゼオライトの見掛け気孔率は26%以上であると考えられた。そこで、そのゼオライトの粒径および再生液の温度が任意の条件における再生時間が得られる実験式を作成した。
3. 実験式で得られた再生時間と再生液のカラム内滞留時間が等しくなる流速で、 NH_4^+ の再生率が90%に到るまでの再生液量を求めた結果、ゼオライトの NH_4^+ 交換量に関係なくクリノプチロライトが1.7ml/CEC、モルデナイトが0.9ml/CECであった。
4. 再生液は脱 NH_4^+ 後、食塩濃度を調整し繰り返し使用した結果、再生液中に K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} は蓄積するが処理液量はほぼ一定していた。
5. 下水や工場排水をモデルにした人工排水 1m^3 に対して、本研究で定めた再生条件と再生操作による食塩の消費量は、クリノプチロライトが104g、モルデナイトが81gであった。
6. 本研究で定めた再生方法は、これまで検討されていた再生方法に比較して食塩の消費量が約1/5以下にできることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Semmens, M. J., J.T. Wang, A.C.Booth(1977) Nitrogen removal by ion exchange biological regeneration of clinoptilolite, *Jour. Water Pollution Control Fed.* 49, 2431-2444.
- 2) Semmens, M. J.(1979) Ammonium removal by ion exchange using biological restored regenerant, *Jour. Water Pollution Control Fed.* 51, 2928-2940.
- 3) Semmens, M. J., R. R. Goodrich, Jr(1977) Regeneration of ammonium saturated clinoptilolite (I)-Initial observations-, *Environ. Sci. Technol.* 11, 255-259.
- 4) Semmens, M. J., J.T. Wang, A.C.Booth(1977) Biological regeneration of ammonium saturated clinoptilolite(II)-Mechanism of regeneration and influence of salt concentration-, *Environ. Sci. Technol.* 11, 260-265.
- 5) 内田晴敏(1984) ゼオライトを用いた低濃度アンモニア除去と生物再生に関する基礎的研究, 東北大学博士学位論文.
- 6) 野田修司(1992) 高純度化天然ゼオライトによる低濃度アンモニウムイオン除去と海水性消化菌を用いた再生に関する基礎的研究, 東北大学博士学位論文.
- 7) Koon, J. H., Kaufman, W. J. (1975) Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange, *Jour. Water Pollution Control Fed.* 47, 448-465.
- 8) 木下雅夫(1978) ゼオライトによるアンモニアの除去および除去に影響を与える因子, 下水道協会誌, 15, 19-28.
- 9) 白水暢, 須藤侍郎, 松田恵一(1979) 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(1)-天然ゼオライトによるアンモニア除去-, 水道協会雑誌, 9, 29-43.
- 10) 滝沢智, 加納裕士, 桃井清至(1990) 再生廃水の生物処理を目的としたアンモニア選択制ゼオライトの再生方法に関する研究(1), 水道協会雑誌, 59, 11, 24-37.
- 11) Mercer, B. W. (1970), Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange, *Jour. Water Pollution Control Fed.* 42, 95-107.
- 12) 大森保幸(1987) アンモニウムイオンを吸着した天然ゼオライトの水酸化ナトリウム溶

- 液による再生, 島根県立工業技術センター研究報告, 24, 1-3.
- 13) 野田修司(1980), 天然ゼオライトの簡易塩基交換容量の測定法, 粘土科学, 20, 3, 78-82.
- 14) 川北公夫, 小石真純, 種田真一(1977) 粉体工学(基礎編), 85-100, 槇書店.
- 15) 野田修司, 後藤光亀, 佐藤敦久(1992) 高純度化天然ゼオライトのペレット化とその低濃度アンモニウムイオン交換特性. 水道協会雑誌, 61, 3, 13-20.
- 16) Suzuki, M, and Ki-Sung, H(1984) Equilibrium and rate of ammonium ion exchange by clinoptilolite. *Jour. of Chem, Eng*, 17, 139-145.
- 17) 妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬(1995) イオン交換(高度分離技術の基礎), 11-17, 講談社.
- 18) 初山孝一(1997) 土木技術資料, 19, 12. 34-39.
- 19) 清山哲朗, 北尾高嶺, 日朝俊尚, 石丸博久(1976) ゼオライトによるイオン交換-電解の組合せによる排水からのアンモニア性窒素除去 水処理技術 17, 2, 35-47.
- 20) 滝沢智, 加納裕士, 桃井清至(1990) 再生廃水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(I)- Na^+ , K^+ のゼオライト再生効果と硝化反応への影響-, 水道協会雑誌, 59, 11, 24-37.

第5章 実排水を用いた交換と再生液の電解処理

5.1 緒言

これまでゼオライトの粒径ならびに原水の陽イオン組成や水温が、それぞれ任意の条件において、ゼオライトの NH_4^+ 交換量を考慮した最適な流速を決定する実験式にもとづく NH_4^+ 除去装置の簡易設計法を第2章に述べた。そして阻害イオンの影響を原水の陽イオン組成によって明らかにする実験式を第3章に示し、装置設計をさらに簡略化した。

また第4章では NH_4^+ 交換したゼオライトの粒径や水温などが任意条件において、飽和食塩水を再生液とする再生条件の決定と、 Na^+ 消費量の小さい再生操作方法について述べた。

ただし、これらはモデル排水を用いた検討であり、再生液中の NH_4^+ 除去もアンモニアストリッピングをおこなったものであった。そこで本章では、実排水を用いた場合の簡易設計法による NH_4^+ 除去能力の検証と、再生液中の NH_4^+ を電解処理した時の交換再生におけるコスト計算をおこなった。

5.2 実験条件

5.2.1 実排水の組成と交換再生条件

実排水は近郊の人口約20万人規模の下水処理場から採取した。この処理場では生物学的処理による脱窒、脱リンを目的とした三次処理までおこなわれているが、ここで用いた実排水(以下、原水と表現する)は二次処理を終えた段階で採取し、懸濁物質を除いたものである。原水組成をTable 5.1に、また設定した NH_4^+ の交換および再生実験の条件をTable 5.2に示す。なおTable 5.1の原水中におけるモルデナイトの NH_4^+ 当量分率(F)は0.22であった。

実験装置、 NH_4^+ 交換条件およびゼオライトの量は、第2章の2.2.2、2.3.3に準拠した。

5meqの NH_4^+ 交換量に対して、第2章の2.3.2.5に示したUの値を0.8とし、再生率を90%とすると NH_4^+ 交換における NH_4^+ 交換量は3.6meqとなる。Table 5.1に示した原水の NH_4^+ 濃度は0.88meq/lであるので、この時得られる処理水量は、4090mlとなり、処

Table 5.1 Water quality of sewage

NH_4^+ (meq/l)	Na^+ (meq/l)	K^+ (meq/l)	Ca^{++} (meq/l)	Mg^{++} (meq/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)
0.88	2.94	0.79	0.78	1.24	24	20

Table 5.2 Experimental conditions of service-regeneration cycles

Sample		Na ⁺ form (M1) Mordenite
Sample amount [CEC(meq)]		22.7
Column volume (ml)		13.4
Particle size (mm)		0.5
Temp.(°C)		20
Brine volume (ml)		26.8
Flow rate (SV · hr ⁻¹)	Service	11
	Regeneration	0.67

Brine : Saturated sodium chloride solution

理水のBV値はTable 5.2のカラム容積より305となる。

モルデナイトの場合、カラム容積に対し1.5BVの再生液で交換再生を繰り返した時、再生液の K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が一定となる交換再生回数は、約10回であったことを第4章の4.3.2.4で述べたが、原水の陽イオン組成が、Table 4.1とは異なるので、ここでは、交換再生を20回おこなった。

5.2.2 電解装置および電解条件

NH_4^+ 電解装置の概念図をFig.5.1に示す。電解装置はアクリル樹脂製で、ハウジングの中には縦130mm、横35mm、厚さ0.1mmの白金製平板電極が平行に4mm間隔で2枚配置してある。電解装置の内容積は約18mlで、2枚の白金電極には、定電圧、定電流装置を接続した。印加電圧は、電解装置に飽和食塩水を満たした状態における最大電圧4.5Vにセットし、電流は10Aに設定した。

NH_4^+ は次式によって示されるように電解によって生成する次亜塩素酸と化学反応し分解される。

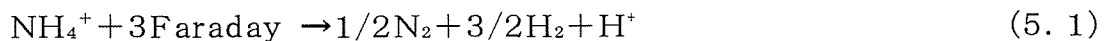


Table 5.2で設定した再生液量は約27mlで、Fig.5.1に示した電解装置の内容積は約18mlであるので、ここでは再生液を二分割して約14mlの再生液を二回に分けて電解することにした。予備実験の結果、約14mlの再生液中に含まれる NH_4^+ は1分15秒で完全に分解できることがわかった。そして電解後の再生液は、ほぼ中性を示していたので、特にpH調整をおこなわず液量と食塩濃度を調整した後、繰り返し使用した。

5.2.3 分析方法

原水および再生液中の NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} は原子吸光光度法、pHはガラス電極法、残留塩素はヨウ素滴定法、そして硝酸イオンはブルシン吸光光度法によってそれぞれ測定した。

5.3 結果

5.3.1 処理水の量と水質および再生液中の陽イオン濃度

処理水量はFig.5.2に示すように約310BVでほぼ一定値を示し、実験条件から算出された処理水量305BVとほぼ一致するので、実排水に含まれるBOD、CODに起因する

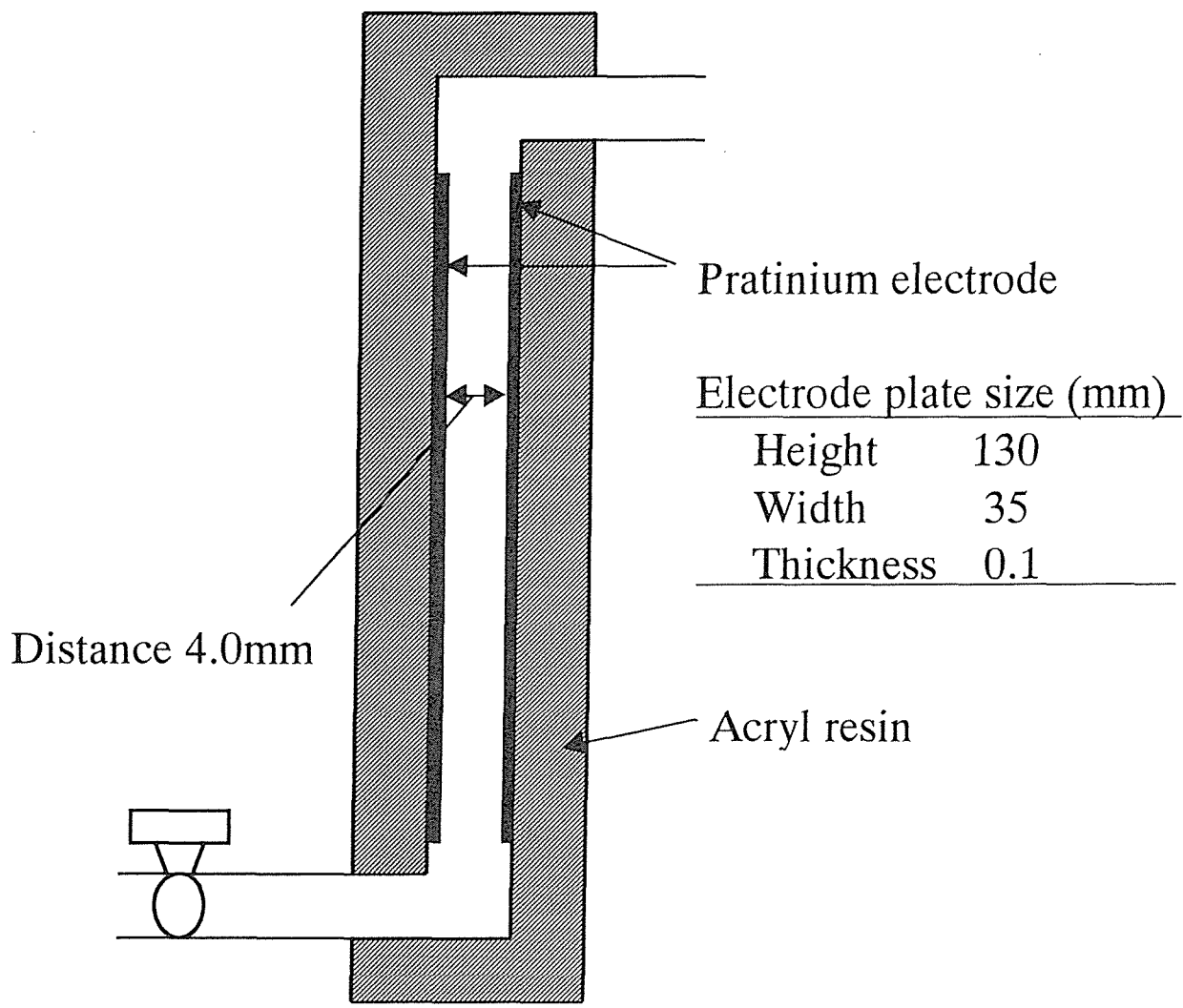


Fig.5.1 Schematic diagram of electrolysis equipment

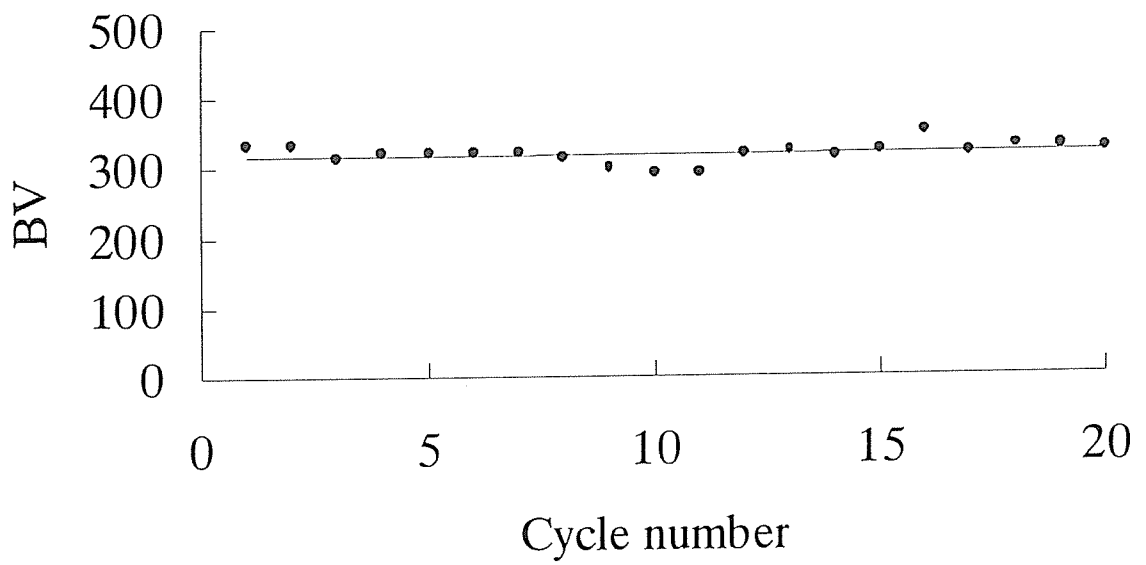


Fig.5.2 Relationship between effluent volume at during service period and number of service-regeneration cycles

有機物が含まれていても問題はないことがわかった。

次に処理水の水質変化をFig.5.3に示す。処理水に含まれる Na^+ 、遊離塩素、 NH_4^+ の濃度はそれぞれ流出当初の0.75BVにおいて大きいのが1.5BVでは急激に低下し、それ以降の水質は一定している。

処理水を一般排水とすれば Na^+ 、残留塩素、pHはそれぞれ問題はない。しかし NH_4^+ は流出当初の1.5BVまでは破過点に設定した原水濃度の10%を超えるので、原水に戻して再処理する必要がある。

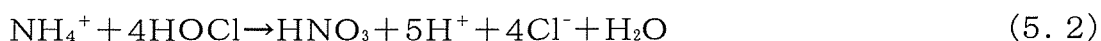
一方、20回の交換再生をおこない、再生液の電解前後における再生液中に含まれる各陽イオンと硝酸イオン濃度をTable 5.3に示す。再生液中の NH_4^+ は電解前が $150\text{meq}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、電解後は、 $1\text{meq}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であるのでほぼ完全に分解されていることがわかる。

飽和食塩水の Na^+ 濃度は 5400meq/l であるが、これが 4300meq/l まで低下した。これは再生液に K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が共存するため食塩の溶解度が低下したためと思われる。

再生液中には電解と共に固形物が観察された。その固形物は交換再生の回数とともに多くなる傾向にあった。再生液中に含まれる K^+ は、電解の前後に全く濃度は変化していないが、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 濃度は電解前より電解後がわずかに小さくなっているため、固形物は電解によって Ca^{++} 、 Mg^{++} が不溶性の水酸化物や炭酸塩を生成したためと考えられた。

固形物の生成は電解装置の白金電極の表面に付着し電解効率を低下させるのではないかと考えられたので、20回の交換再生実験を終了した時点で電解装置を分解し電極表面を観察した。その結果、電極の表面には、わずかに薄片状の付着物は認められたが流水で簡単に剥離するものであったので、固形物が電解に及ぼす影響はないと判断した。

一方、再生液の硝酸イオン濃度は $7.1\text{meq}\cdot\text{l}^{-1}$ を示した。この硝酸イオンは(5.2)式により生成し(5.3)式により硝酸イオンの一部が NH_4^+ に還元されるため一定の濃度になると説明している²⁾。



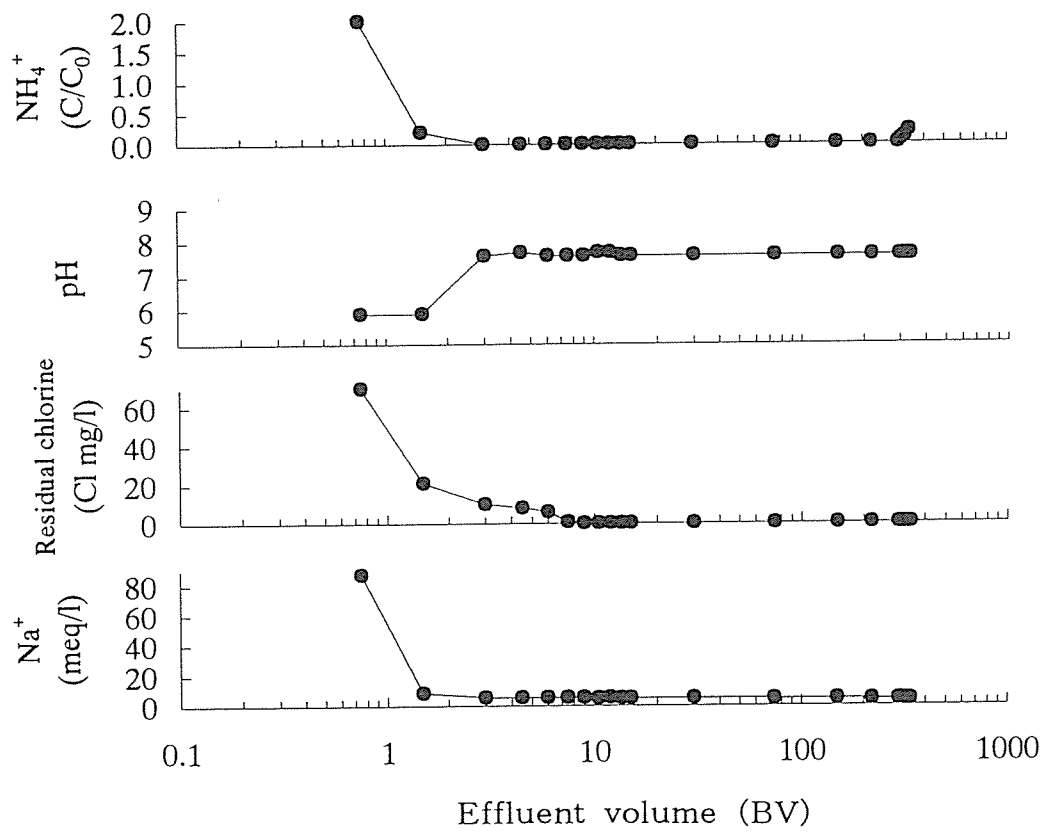


Fig.5.3 Variation of water quality during service process

Table 5.3 Water quality of saturated sodium chloride solution after twenty service-regeneration cycles

	Na adjust and electrolisis treatment	
	before	after
NH_4^+	150	1>
Na^+	3,600	4,300
K^+	300	300
Ca^{++}	620	590
Mg^{++}	330	270
NO_3^-	no measured	7.1



(5.2)式は食塩濃度が小さくなるほど進行し、2規定の食塩水を再生液とした場合、硝酸イオン濃度は300mg/lになったと報告している²⁾。(5.2)式では塩素酸の生成のため、また(5.3)式では硝酸イオンを還元するためそれぞれ電力を消費するので、飽和食塩水による再生は硝酸イオンの生成が極めて小さいことから電力消費を抑える意味において有益と考えられる。

5.3.2 食塩と電力の消費量

原水とゼオライトまたゼオライトと再生液の間において、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} がそれぞれ平衡状態にあれば原水中の Na^+ は、ゼオライトに交換されずそのまま処理水に残留する。また交換 NH_4^+ との交換によって失われる Na^+ や再生後、カラム内に残存する再生液に含まれていた Na^+ も処理水と共に流出することになる。したがって1回の交換再生において失われる全 Na^+ 消費量は処理水中の Na^+ 量から原水中の Na^+ 量を差し引けば求められることになる。

Fig.5.3で示した全処理水中の平均 Na^+ 濃度を実測した結果は5.30meq/lであった。原水中の Na^+ 濃度はTable 5.1より2.94meq/lであるので、処理水の平均 Na^+ 濃度から原水中の Na^+ 濃度を引いた値、2.36meq/lが原水に上積みされて流出していることになる。

Fig.5.2に示した310BVに相当する全処理水量は4150mlとなるので、処理水とともに流出する Na^+ 量は9.76meqになる。これを原水1 m^3 あたり消費する食塩量に換算すると138gとなる。原水1 m^3 を処理するために必要な食塩の経費は、食塩の価格を100円/kgとすると13.8円となる。

一方、 NH_4^+ の分解に必要な電解時間は13.5mlに対して1分15秒であったので、全再生液量を27mlとすると2分30秒かかることになる。再生液27ml中の NH_4^+ 量は、再生前後の NH_4^+ 濃度の差を150meq/lとすると、除去された NH_4^+ 量は4.05meqとなる。したがって NH_4^+ 分解に必要な電力は4.5V,10Aの条件において、1kgの NH_4^+-N に対して33kWhを必要とすることになる。この電力量は、清山等¹⁰⁾がおこなった下水の二次処理水を原水とし、2規定の食塩水を再生液とした場合に必要な電力、約35kWh/kg-Nと近似していた。

Table 5.1に示した原水1m³に含まれるNH₄⁺-N量は12.3gとなるので、原水1m³あたり必要な電力量は0.41kWhとなる。電力を20円/kWhとすれば原水1m³を処理するのに必要な電力量は8.2円となる。したがって原水1m³を処理するのに必要な電力および食塩の経費を合わせると22円となる。

5.3.3 これまでおこなわれた方法との処理コストの比較

ゼオライトによる原水処理量は、原水のNH₄⁺濃度と原水中におけるNH₄⁺の当量分率によって変化するので処理コストの比較は容易ではない。ここでは原水組成が変わってもNH₄⁺の当量分率は等しいと考え、処理水量はNH₄⁺濃度のみに反比例すると考えて処理コストを比較した。

滝沢らは³⁾NH₄⁺濃度が1mg/lの原水を用いた時、食塩の価格を64円/kgとして再生に必要な食塩の経費を算出し3.3円/m³としている。本研究では、食塩の価格を100円/kgとしたので滝沢らの再生に必要な食塩の経費をこれに合わせると5.2円/m³となる。

本研究における食塩と電力を合わせた約22円/m³の処理経費は、原水のNH₄⁺濃度は12.3mg/lであったが、NH₄⁺濃度が小さくなるほど処理水量が多くなるとしたので、これを原水のNH₄⁺濃度、1mg/lに換算すると原水1m³あたりの経費は22円/12.3m³となり1.79円/m³となる。滝沢ら³⁾がおこなった食塩にかかる経費5.2円/m³に対し、本研究での経費は食塩と電力を合わせたものであるので、極めて低コストの処理が実現できることになる。

5.4 まとめ

実排水を用いたNH₄⁺吸交換とその再生液に含まれるNH₄⁺の電解処理を検討し、そのコスト計算をおこなった。その結論を以下に示す。

1. ゼオライトの再生に必要な食塩の消費量は、原水1m³あたり138gであった。食塩の価格を100円/kgとするとその経費は13.8円/m³となった。
1. NH₄⁺分解に必要な電力は、電圧を4.5V電流を10Aの条件でおこなった結果、1kgのNH₄⁺-Nに対して33kWhを必要とした。電力の経費を20円/kWhとすると原水1m³あたりの経費は8.2円となった。

3. 再生に必要な食塩と電力を合わせた経費は、原水1m³あたり22円となった。

参 考 文 献

- 1) 大森保幸, 細井由彦, 奥村 稔, 藤永 薫, 清家 泰(1999) 天然ゼオライトを充填したアンモニウムイオン除去装置の簡易設計, 水環境学会誌, 10, 845-853.
- 2) 清山哲朗, 北尾高嶺, 日朝俊尚, 石丸博久(1976) ゼオライトによるイオン交換—電解の組み合わせによる排水からのアンモニア性窒素除去—, 水処理技術, 17, 2, 35-47.
- 3) 滝沢智, 加納裕士, 桃井清至(1990) 再生廃水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(1)水道協会雑誌, 59, 11, 24-37.

第6章 結 論

天然ゼオライトは、水中の NH_4^+ を選択的に交換吸着する性質を有していることから工場排水、下水の二次処理、水環境水中等に含まれる NH_4^+ 除去に有効であることが知られている。ゼオライトは産出地によって物理化学的性質が全く異なるため、あらかじめ使用するゼオライトと原水を限定しながらバッチあるいはカラム法で個別に NH_4^+ 除去能力が評価されていた。

この方法は実験条件を限定しながら測定をおこなわなければならない、最適な交換条件を得るためには実験条件を変えながら測定を繰り返す必要があり、 NH_4^+ 除去装置を設計したり原水に適したゼオライトを選択する上で極めて煩雑である。

本研究では、クリノプチロライトとモルデナイトの2種類の天然ゼオライトを使用して、その再生までも含めた NH_4^+ 除去装置の簡易設計法の開発をおこなった。

以下に結論として得られた結果ならびに総括を述べる。

第1章では日本国内の環境水中における窒素の及ぼしている影響について述べ、現在、知られている微生物学的な処理と物理化学的処理の長所および短所について記述するとともに、第2章以降の研究内容について若干の解説をおこなった。

第2章では、 NH_4^+ だけを含む原水を用いて産出地の異なるゼオライトの物理的・化学的性質が NH_4^+ 交換量に及ぼす影響を調べた。その結果、ゼオライトの粒径、原水水温、原水の NH_4^+ 濃度、通水流速等を一定とした場合におけるゼオライトの NH_4^+ 交換量はゼオライトのカラム体積当たりの交換容量に対して一次式の関係を示すことを明らかにした。そして NH_4^+ 交換量に及ぼすゼオライト粒径、原水水温および NH_4^+ 濃度の影響を求め、任意条件であらかじめ定めたゼオライトの NH_4^+ 交換量と破過点までにゼオライトが交換した NH_4^+ 量を一致させることができる流速を求める実験式を作成した。

NH_4^+ 交換を阻害する Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} の影響については、原水中におけるイオン交換平衡状態におけるゼオライトの NH_4^+ 当量分率の値を求めれば、 NH_4^+ 交換量はあらかじめ定めた NH_4^+ 交換量とゼオライトの NH_4^+ 当量分率の積、また流速は実験式で得られた流速との積で表されることがわかった。以上の結果をもとに使用するゼオライトや

原水が異なる場合における NH_4^+ 除去装置の簡易設計法を確立した。

第3章では単一の阻害イオンと NH_4^+ が共存する状態におけるイオン交換等温線の近似式から、原水の陽イオン組成を求めれば NH_4^+ の当量分率が予測できる実験式を作成した。これまで NH_4^+ の当量分率の測定は極めて煩雑で長時間を必要としたが、この実験式によって NH_4^+ 除去装置の設計がさらに簡易化できた。

第4章では、飽和食塩水を再生液とした場合の再生速度をクリノプチロライトおよびモルデナイトについて求め、その産出地による差を比較した。その結果ゼオライトの見掛け気孔率が26%以上であればゼオライトの産出地やクリノプチロライト、モルデナイトに関わらず再生速度は、ほぼ等しいことがわかった。

見掛け気孔率が26%以上のゼオライトは、国内で資源として利用可能なゼオライトとして期待されている凝灰岩として存在するものであると考えられることから、ここでは見掛け気孔率が26%以上のゼオライトに限定して検討を進めた。そしてゼオライトのカラム充填容積あたりの交換容量の差および粒径、再生液の水温がそれぞれ任意の場合における再生時間を求める実験式を作成し、実験式によって得られた再生時間をカラム内再生液の滞留時間とする流速で再生率と再生液量の関係を求めた。その結果、ゼオライトの再生率を90%に設定した場合の再生液量は、ゼオライトの産出地や NH_4^+ 交換量にかかわらず一定で、単にゼオライトの鉱物種によって決まることを示した。

次に再生液を繰り返して使用することを考えた。まず、 NH_4^+ 交換および再生の操作において食塩の消費量が小さくなる交換再生の操作条件を定め、そして原水には一般の工場排水あるいは下水を想定したモデル排水を供し、再生液は再生後ただちにアルカリを添加し煮沸して NH_4^+ を除いた後、 Na^+ 濃度を再調整しながら繰り返して使用した。

その結果、再生液中には原水中から NH_4^+ とともにイオン交換除去された K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が濃縮されるが、その濃度は平衡濃度に達することを明らかにした。この場合、再生液中に K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} が濃縮しても NH_4^+ 交換における処理水量は、ほぼ一定であった。このことから再生液は繰り返して使用できることを明らかにした。

第5章では第2章から第4章で得られた結果をもとにして、実排水を用いた NH_4^+ の交換再生と再生液中の NH_4^+ を電解処理する検討をおこなった。そして再生液を繰り返し使用した時の電解と食塩消費に関わるコストを求めた。

その結果、原水 1m^3 を処理するために必要な経費は、食塩の価格を 100円/kg とすると食塩の経費は 13.8円 、電力を 20円/kW とすると電力の経費は 8.2円 となり、これまで検討されてきたゼオライトを用いた NH_4^+ の交換再生法の中で、最も安価な処理法になる可能性がある。

この NH_4^+ 交換および再生方法は、処理設備が小さくしかも自動運転が可能であるので、特に中小規模の工場排水の処理施設や農業集落排水処理施設などに併設すれば簡単に窒素除去ができると考えられる。

経済性を考えれば、今後は電解装置に使用している白金に変わる耐触性電極材料としてのカーボン、チタンの検討をおこなう必要がある。

この NH_4^+ 除去装置は全自動で稼働させる場合の問題点は、再生液である飽和食塩水の取り扱いと考えられる。再生に使用した再生液は NH_4^+ 除去後、食塩濃度を調製するため固体の食塩を添加しなければならないが、その食塩添加の方法と再生液の食塩濃度の管理が難しいことと、水分が蒸発することによって析出する食塩による配管の詰まりを考慮しなければならないことである。

前者については、装置が稼働し再生液中の陽イオン組成が平衡状態になれば食塩の消費量は、ほぼ一定になるので、常に定量の食塩を投入する装置の設置や比重測定による食塩濃度の管理が、また後者については、再生液を空気と出来るだけ接触しない構造にすればよいのではないかと考えているが、これらはいずれも今後の検討課題である。

謝 辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始熱心なご指導とご鞭撻を賜りました鳥取大学工学部教授 細井由彦 博士に厚くお礼申し上げます。

また本研究に対してご懇切なるご助言を賜りました鳥取大学副学長 道上正規 博士ならびに鳥取大学工学部教授 古田 武 博士に深謝いたします。

さらに島根大学総合理工学部教授 奥村 稔 博士, 助教授 藤永 薫 博士ならびに助教授 清家 泰 博士には, 各種陽イオンの分析方法について多くの知見を賜りました。厚くお礼を申し上げます。

島根県立工業技術センター浜田工業技術指導所長 井上多津男 博士ならびに島根県立工業技術センター資源科 永島晴夫 科長, 同 長野和秀 主任研究員には, 天然ゼオライトの採取に同行していただくとともに, ゼオライトの起源となった鉱物の鑑定やゼオライトを含む岩石の成因についていろいろご教授をいただきました。また山陰興業株式会社 木村憲二 氏には図表作成において貴重な助言をいただきました。ここに記して謝意を表すとともに厚くお礼を申し上げます。

おしまいに, 本研究に対し多大なご支援を賜りました島根県立工業技術センター化学科長 野田修司 博士, 化学科 塩村隆信 主任研究員, 小川仁一, 今若直人 両研究員をはじめ各科の皆様方にお礼を申し上げるとともに, 本研究の機会をいただきました島根県立工業技術センター 石原英俊 前所長, 田辺俊夫 前技術次長そして井原 譲 現所長に深謝いたします。

使用記号

- BH : 目標とするBV値の到達時間(hr)
- BV : 処理水量をカラム容積で割った通水倍量(-)
- ck : Fkを表すイオン交換等温線の近似式の傾き(定数)(-)
- cm : Fmを表すイオン交換等温線の近似式の傾き(定数)(-)
- Cv : ゼオライトの単位充填体積当たりの陽イオン交換容量(meq/ml)
- Db : ゼオライトのカサ比重(g/ml)
- dk : Fkを表すイオン交換等温線の近似式の切片(定数)(-)
- dm : Fmを表すイオン交換等温線の近似式の切片(定数)(-)
- f : イオン交換残存率をR,N,SV,T,Cvで与える関数
- fs : 吸着帯におけるNH₄⁺交換量の当量分率(-)
- F : 阻害イオンが共存する溶液中において平衡状態における、ゼオライトのNH₄⁺交換量の当量分率(-)
- Fk : NH₄⁺とK⁺が共存する溶液中における、ゼオライトのNH₄⁺交換量の当量分率(-)
- Fm : NH₄⁺とMイオン(Na⁺,Ca⁺⁺,Mg⁺⁺)を含む溶液中における、各々のMイオンに対するゼオライトのNH₄⁺交換量の当量分率(-)
- G : 任意条件において、あらかじめ定めたUから得られるNH₄⁺交換量と $\alpha \cdot N$ として得られるNH₄⁺量が一致する空塔速度(hr⁻¹)
- H : 空隙率(%)
- L : カラム容積(m³)
- N : 原水のNH₄⁺濃度(meq \cdot ℓ⁻¹)
- Ptr : 再生液のカラム内滞留時間(hr)
- R : ゼオライトの平均粒径(mm)
- RSV : 再生液の空塔速度(hr⁻¹)
- Rv : 定数(クリノプチロライトは1.7, モルデナイトは0.9)
- SV : 空塔速度(hr⁻¹)
- T : 水温(°C)

- TCEC :カラム内ゼオライトの全CEC (meq)
- TV :ゼオライトのCEC1meqあたりに必要な再生液量 (ml)
- U :ゼオライトの NH_4^+ 交換量の当量分率(-)
- V :単位時間当たりの排水量($\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$)
- W :充填密度 (g/ml)
- Xk :溶液中における K^+/NH_4^+ の当量比(-)
- Xm :Mイオン($\text{Na}^+, \text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}$)を含む溶液中における, Mイオン/ NH_4^+ の当量比(-)
- Xmk :Xmにおけるゼオライトの NH_4^+ 交換量の当量分率とFkが一致する時のXk値(-)
- Z :カラムの長さ(m)
- Za :吸着帯の長さ(m)
- α :0.1・Nを破過点とするときの処理水量(ℓ)

END