板谷産ゼオライトによる H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} および Cd^{2+} の除去*高 坂 彬 夫** 佐 藤 実***
奥 山 崇*** 松 田 良 弘***Removal of H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} and Cd^{2+} by Using Itaya-Zeolite

by

Ayao TAKASAKA, Minoru SATO, Takashi OKUYAMA
and Yoshihiro MATSUDA

(Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa)

The adsorption of H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} and Cd^{2+} on Itaya-zeolite consisting mainly of clinoptilolite was investigated.

The adsorption isotherms were found to be approximately expressed by the Freundlich equation. The order of adsorption selectivity was $NH_4^+ > H^+ > Cu^{2+} > Cd^{2+}$.

As Itaya-zeolite has excellent adsorption capacity comparable to synthetic zeolite (MS 5A) or active carbon, it seems that a fixed bed of Itaya-zeolite is applicable for removal of cations from waste water.

(Received Dec. 12, 1977)

キー・ワード：クリノプチロライト，板谷産ゼオライト，廃水処理，吸着，イオン交換

1 緒 言

天然ゼオライトは粘土鉱物中でとくに陽イオン交換能が高く，例えば水中の Ca^{2+} , Mg^{2+} とイオン交換して，水の硬度を減少させることが古くから知られている。また，これらイオンを交換した天然ゼオライトは NaCl を使用して容易に再生できるといわれている。これは，ナトリウムサイクルとして知られている。天然ゼオライトのこの特異な性質の利用法は，イオン交換樹脂の出現まで注目された。

本報告においては，わが国の代表的な天然ゼオライトの一つである板谷産ゼオライト（主成分 clinoptilolite）を使用して H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} および Cd^{2+} の吸着除去に関する基礎研究を行った。これら陽イオンは，下記のように，産業または人類生活上の排水における公害の対象とされているものである。

硫黄の休廃止鉱山などからは酸性（主として硫酸，硫酸鉄）の鉱毒水を発生する。その対策は重要である。

下水，排水中の NH_4^+ の除去は従来の排水処理方法では困難なことのひとつとされており，ほとんど処理されず放流されている。このため，磷酸イオンとともに河川，湖沼および海洋などの富栄養化の要因となっている。

また，鉱工業排水などの Cu^{2+} および Cd^{2+} による環境汚染は，人体，農作物および土壌などに大きな影響をもたらしている。このため，天然ゼオライトによる陽イオンの吸着除去（イオン交換を含む）に関する技術への関心は再び高まっている。

2 試料および実験方法

2.1 試料

実験に使用した天然ゼオライトは板谷産（山形県）のもので，粒径は 1.0~2.0 mm，主成分は clinoptilolite である。その形状の走査型電子顕微鏡写真を

Fig. 1. Scanning electron microscopic image of Itaya-zeolite.

* 原稿受理 昭和52年12月12日

** 正 会 員 山形大学工学部 米沢市城南

*** 山形大学工学部 米沢市城南

Fig. 1 に示す。

試料の化学組成、焼成に伴う構造変化、示差熱分析、比表面積、細孔容積分布、水蒸気、 NH_3 、 H_2S 、 SO_2 ガス吸着、赤外線吸収スペクトルなどの諸特性、流動性および噴流性などの物理的性質についてはすでに報告した。

また、吸着性能を比較するために粉末活性炭（関東化学製、特級）、合成ゼオライト（ユニオン・カーバイド製、モレキュラシーブ 5A、1/16" ペレット）を使用した。

2・2 イオン濃度測定法

試料への陽イオン吸着前後のイオン濃度測定装置としては、東亜電波製 IM-1B イオン濃度計を使用した。

アンモニア電極としては AE-235、銅イオン電極 CU-125、カドミウム電極としては CD-125 を取り付けた。水素イオンの濃度測定には、ガラス電極 pH メータを使用した。

2・3 吸着実験

板谷産ゼオライト、粉末活性炭および合成ゼオライトへの陽イオンの吸着実験は約 20℃ で行った。実験にはジャーテスター（浄水工業所製）または共栓付コニカルフラスコを使用し、各イオン溶液中に試料を投入し、吸着平衡時における吸着量を測定した。なお、ジャーテスター使用の場合は 30 分以上で、コニカルフラスコ使用の場合は約 15 時間で吸着平衡に達する。

また、内径 3.2 cm（床面積 8.0 cm^2 ）、高さ 65 cm のアクリル樹脂製パイプの内部に板谷産ゼオライトを充てんし、これを固定床として上部から各種の陽イオン濃度の溶液を流下させ流出液のイオン濃度を測定して破過曲線をもとめ、吸着の過程を明らかにした。

なお、Table I に各イオン別の吸着実験方法を示す。

3 実験結果と考察

3・1 吸着平衡の実験

試料への H^+ 、 NH_4^+ 、 Cu^{2+} および Cd^{2+} の吸着現象を明らかにするために、 c をイオンの平衡濃度 (mol/l)、 x を試料へのイオンの吸着量 (mol)、 m を試料の重量 (g) として、横軸に $\log c$ 、縦軸に $\log x/m$ をとり、Freundlich の方法によって吸着平衡の結果を整理した。

Fig. 2. Adsorption of H^+ and NH_4^+ on Itaya-zeolite.

Fig. 2 は、一価の陽イオンである H^+ および NH_4^+ と板谷産ゼオライトについての吸着平衡を示したものである。 H^+ については $\log c$ と $\log x/m$ の間の直線関係がほぼ成立っている。これは、前報の山形県西吾妻産粘土への H^+ の吸着と類似の現象を示している。

NH_4^+ の場合は、低および高平衡濃度ではこの関係から若干はずれる。

Fig. 3 は、板谷産ゼオライト、合成ゼオライト (MS 5A)、活性炭に対する二価の陽イオンである Cu^{2+} 、 Cd^{2+} の吸着性能を比較した結果である。 Cu^{2+} の吸着については吸着剤の種類による相違はあまり認められ

Table I. Experimental procedures and figures illustrating obtained results.

Ions	Reagent used	Adsorbent	Experiment		Figure
H^+	H_2SO_4 pH 2.00 500 cc	Itaya-zeolite 1~80g	Removal of cations		Fig. 2.
NH_4^+	NH_4Cl 100 ppm 500 cc	Itaya-zeolite 2.5~80g	Removal of cations		Fig. 2.
	NH_4Cl 50 or 100 ppm	Itaya-zeolite 200 cc (153g)	Break through curve		Fig. 4.
			Break through curve 107 cc/min	Regenerated through calcination at 600°C Regenerated through exchange with Na^+	Fig. 5 Fig. 6.
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1~100 ppm 100 cc	Itaya-zeolite Active carbon Synthetic-zeolite 5g	Removal of cations		Fig. 3.
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 100 ppm	Itaya-zeolite 50, 80, 100 cc	Break through curve 20 cc/min		Fig. 7.
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1~500 ppm 100 cc	Itaya-zeolite Active carbon Synthetic-zeolite 5g	Removal of cations		Fig. 3.
	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 100 ppm	Itaya-zeolite 25, 50, 80 cc	Break through curve 20 cc/min		Fig. 8.

Fig. 3. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} on Itaya-zeolite and other adsorbents.

Fig. 4. NH_4^+ breakthrough curve for Itaya-zeolite column.

Fig. 5. Removal of NH_4^+ by Itaya-zeolite regenerated through calcination.

なかったが、 Cd^{2+} の場合は、板谷産ゼオライトは合成ゼオライト (MS 5A) と同程度で、活性炭よりは吸着性能が良好である。

3・2 破過曲線の実験

板谷産ゼオライトを充てんした固定床に、初濃度 c_0 の NH_4^+ 、 Cu^{2+} および Cd^{2+} の溶液を流下させ、流出液の濃度を測定し破過曲線を測定した。

Fig. 4 は NH_4^+ の破過曲線である。板谷産ゼオライトは NH_4^+ を吸着除去する性質があるが、Schollenberger 法による交換容量の測定量 150 meq/100 g ゼオライトと比べると 40 CV でも 27.7 meq/100 g ゼオライト程度で、イオン交換容量の約 18% しか有効に利用されていない。

NH_4^+ を吸着した板谷産ゼオライトを再生するため、 NH_4Cl の昇華温度 335℃ よりも高く、板谷産ゼオライ

Fig. 6. Removal of NH_4^+ by Itaya-zeolite regenerated through exchange with Na^+ .

Fig. 7. Cu^{2+} breakthrough curves for Itaya-zeolite column.

Fig. 8. Cd^{2+} breakthrough curves for Itaya-zeolite column.

トが熱的に構造が安定である上限の 600℃ で 2 時間焼成し、再び NH_4^+ を吸着させてみた。再生の効果は認められるが、再生を重ねると NH_4^+ の除去性能は低下する。(Fig. 5)

NH_4^+ を吸着させた板谷産ゼオライトを再生させるため、固定床を使用し上部から 2.4 wt % の NaCl 溶液を流下させ、 NH_4^+ が流下するのが認められなくなってから脱イオン水で洗浄した。Fig. 6 は NaCl 再生した板谷産ゼオライトの NH_4^+ 吸着実験結果である。

CV 20 位までは再生ゼオライトは NH_4^+ の吸着性能が若干悪いが、その後、性能を持続する性質がある。しかし、再生を重ねると NH_4^+ の吸着性能が劣化する傾向が認められる。

*1 横軸はカラムボリューム (CV)、縦軸は任意の CV のときの流出液のイオン濃度と初濃度 C_0 との比で、ゼオライトに吸着されずに流出されたイオン液の分率 (-) である。ゼオライトの充てん容積と同じ液の容積を 1 CV という。

*2 焼成温度を 600℃ にしたのは、モルデナイト系のゼオライトの最適温度も参考にしている。

Fig. 7 は板谷産ゼオライトの固定床を使用して Cu^{2+} の破過曲線に及ぼす充てん量の影響を測定した結果である。Fig. 8 は同様に Cd^{2+} の破過曲線を測定した結果である。

これらの固定床による実験結果から、板谷産ゼオライトは NH_4^+ ばかりでなく Cu^{2+} , Cd^{2+} も良く吸着することがわかる。

3・3 イオン別の板谷ゼオライトへの吸着強度の比較

本実験は、上述のように板谷産ゼオライトへの H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} および Cd^{2+} の吸着の測定を行ったものであるが、Fig. 2 より一価のイオンについて比較すると H^+ と NH_4^+ の吸着強度はあまり相違がないが、低平衡濃度では NH_4^+ の吸着が若干強い。

二価のイオンについては、Fig. 3 より $Cu^{2+} > Cd^{2+}$ であることが明らかである。また、本実験の範囲内では一価のイオンは二価のイオンよりも板谷産ゼオライトに対して吸着力が強いが、この理由については、まだ理論的に解明することができなかった。

4 結 言

天然ゼオライトの一種である山形県板谷産 clinoptilolite による H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} および Cd^{2+} の吸着は、活性炭、合成ゼオライト (MS 5A) など比較して性能の点であまり変らず土壌改良、排水処理などの用途が充分期待できる。

これら陽イオンの板谷産ゼオライトへの吸着は、Freundlich 型でほぼ近似できる。

実験の範囲での各イオンの吸着強度は、ほぼ

となる。

また、陽イオンを吸着した板谷産ゼオライトは、焼成または Na^+ 処理により一部再生が可能である。

板谷産ゼオライトは活性炭および合成ゼオライトなどに比べて安価であるため、吸着された陽イオンが二次公害を起さないよう処理技術を確認することは重要である。

このため、ゼオライトの焼成によるこれらイオンの融解、ゼオライトのガラス化によるイオンの包含などについても今後研究を進めたい。

本研究を遂行するにあたり、研究費の一部を援助された山形県、試料を提供されたジークライト化学磁業株式会社に厚くお礼申し上げます。

(昭和52年11月28日、第15回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 柳井 弘, 加納久雄, “吸着 および 吸着剤”, p. 166 (1969) 技報堂
- 2) 高坂彬夫, 菊池正志, 長谷川二男, 材料, **23**, 515 (1974).
- 3) 高坂彬夫, 粉碎, **20**, 127 (1975).
- 4) 高坂彬夫, 曳地広昭, 第13回粉体に関する討論会講演予稿集, p. 105 (1975).
- 5) 篠崎平馬, 高坂彬夫, 安部保志, 窯業協会研究発表会要旨集, p. 125 (1962).
- 6) 渡辺 裕, 粘土科学, **1**, 23 (1961).
- 7) 高橋 浩, 原 伸宜, “ゼオライト, 基礎と応用”, p. 319 (1975) 講談社