<論 文>

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に関する検討

大 森 保 幸* 細 井 由 彦**

The Simple Design Method for Regeneration Condition of Ammonium Ion Exchanged Natural Zeolite by Saturated Sodium Chloride Solution

Yasuyuki OHMORI* and Yoshihiko HOSOI**

* Institute of Industrial Science and Technology, Shimane prefecture, 219 Adakae Higashiizumo-cho Yatsukagun, Shimane 699-0108 Japan

** Faculty of Engineering Tottori University, 4-101, Koyama Minami, Tottori 680-8552 Japan

Abstract

Regeneration of the natural zeolite adsorbed by NH_4^+ by use of saturated sodium chloride solution was examined. The following results were obtained.

- 1) The regeneration rate of zeolite was not dependent on their place of occurrence and crystal structures. An empirical formula to predict regeneration rate by the particle size and the solution temperature was obtained.
- 2) The space velocity of saturated sodium chloride solution in the regeneration column was determined in order to make the retention time in the column equal to the regeneration time given by the obtained empirical formula. The volume of the regeneration solution used to obtain 90% regeneration ratio was $1.7\text{ml} \cdot \text{meq}^{-1}$ for Clinoptilolite and $0.8\text{ml} \cdot \text{meq}^{-1}$ for Mordenite regardless of NH_4^+ exchange capacity.
- 3) The regeneration solution was reused after NH_4^+ was removed. The regeneration capacity of the reused solution was almost the same as the new solution although K^+ , Ca^{++} and Mg^{++} accumulated in the solution. The sodium chloride used treat one cubic meter of the model waste water by the presented process was 104 grams for Clinoptilolite and 81 grams for Mordenite.

Key Words : ammonium exchanged natural zeolite, column, regeneration, saturated sodium chloride solution

1. はじめに

筆者らは産出地の異なる天然ゼオライト(以下,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,アンモニウムイオン(以下, 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¹⁾.ここでは引き続きゼオライトに交換吸着した 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。

これまで行われてきた再生方法は,主に食塩水によるイオン交換処理であり,また再生液に含まれる NH_4^+ 処理の多くは再生液に微生物を共存させる事によって行なわれている^{2~7)}。

再生に必要な再生液量と再生時間は,食塩濃度を高くしたり,アルカリを添加する事により小さくできるが食塩濃度は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^{8~12)}事か

ら,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程度で行われている。

本研究ではアルカリがゼオライトに悪影響を及ぼす事を考え,アルカリを添加しない飽和食塩水を再生液とする再生条件について検討した。再生液中に回収された NH_4^+ は通電する事によって窒素ガスに分解できるが¹³⁾,この電解処理は別途検討する事にして,ここでは,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を求めた。さらに,カラム法においてゼオライトの粒径や再生液の温度が任意の条件で再生液量と再生時間の双方が小さくなる再生液の流速を得る実験式を作成した。そして再生率を定め一定量の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

* 島根県立工業技術センター 〒699-0108 島根県八束郡東出雲町出雲郷219

** 鳥取大学工学部 〒680-8552 鳥取市湖山南4-101

費量等について検討した。

2. 実験方法

2.1 ゼオライト

2.1.1 ゼオライトの選定と整粒

国内で産出したゼオライトの中から、陽イオン交換容量(Cation Exchange Capacity)(以下、CEC)を有する鉱物のほとんどが単一のクリノプチロライトもしくはモルデナイトによって占められるものをそれぞれ6種類選定した。ゼオライトは各々乳鉢で粉碎した後、JIS規格の標準篩を用いて7~12, 12~24, 24~48メッシュの3段階に整粒した。粒径は各段階ごとに2つの篩の目開きの中央値を平均粒径とし、それぞれ2mm, 1mm, 0.5mmとして扱った。

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(Exchangeable Cation)(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行い、EC組成として単独の NH_4^+ を含むもの(NH_4^+ 型), Na^+ を含むもの(Na^+ 型)そして NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} を混合して含むもの(平衡型)の3種類のゼオライトを調整した。

NH_4^+ 型ゼオライトは、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℃で3日間保持して作成した。 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℃で3日間保持して作成した。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、ゼオライトの重量に対し、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。各型別ゼオライトはそれぞれ水洗し105℃で乾燥した後、20℃における相対湿度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、すべて塩化物によって調整した。モデルとした原水の陽イオン組成をTable 1に示す。

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。

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になるので¹⁵⁾、ここでは粒径1mmのゼオライトについて測定した。

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。

$$H = (1 - W / \text{Db}) \times 100 \quad (1)$$

ここでH: 空隙率(%)

W: 充填密度($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)

Db: ゼオライトのカサ比重($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)

ゼオライトの単位充填体積当たりの陽イオン交換容量(以下、Cvと表現する)は、粒径1mmのゼオライト約5g

Table 1 Cation composition of model waste water

(meq $\cdot\text{l}^{-1}$)				
NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}
0.7	2.1	0.07	1.4	0.7

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)を充填体積で割って求めた。

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、pHは6.5であった。

再生は次式で示されるようにゼオライト中の NH_4^+ 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

2.3 バッチ法による再生と再生率の測定

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、約2gの NH_4^+ 型ゼオライトを入れて行った。所定の時間ごとに5mlの再生液を採取し、その NH_4^+ 濃度から再生液中の NH_4^+ 量を求め、ゼオライトの再生率は、ゼオライトに当初含まれていた NH_4^+ 量に対する再生液中の NH_4^+ 量の割合とした。

2.4 カラム法による NH_4^+ の交換と再生

2.4.1 操作条件

ゼオライトの NH_4^+ 交換および再生は、内径9mm長さ300mmのガラス製カラムにゼオライトを充填し、原水および再生液をそれぞれマイクロチューブポンプで上向流に通水して行った。

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。

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%に達した点とした。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。

処理水量および再生液量は、その液量をゼオライトのカラム内における容量で割った値(Bed Volume)(以下、BV)で示した。

2.4.2 再生率の測定

カラム法におけるゼオライトの再生率は、ゼオライトに当初含まれていた NH_4^+ 量に対する再生液中の NH_4^+ 量の割合とした。

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

筆者らは NH_4^+ だけを含む原水を用いた時、ゼオライトの NH_4^+ 交換率(U)を定めれば、カラム内ゼオライトのCECとUの積として得られる NH_4^+ 交換量と、原水の NH_4^+ 濃度と処理水量の積から求められる NH_4^+ 交換量が、任意条件において一致させることができる流速を求める次式を提案した¹⁾。

$$G = \frac{\{1 - U + k_1(T - 25) - (aCv - b)\}}{N^{1/2} \cdot R^2} \quad (3)$$

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

$k_1=0.01$ $k_2=0.006$

この式は $\{1 - U + k_1(T - 25) - (aCv - b)\} / k_2 + 6.3 > 0$ の場合に

成立し、適用条件は以下である。

G: 流速 $SV(hr^{-1})$

U: NH_4^+ 交換率 ≥ 0.7

T: 水温 $(^{\circ}C)=5\sim 35$

R: ゼオライトの平均粒径 $(mm)=0.5\sim 2.0$

N: 原水の NH_4^+ 濃度 $(meq\cdot l^{-1})=0.1\sim 10$

Cv: カラム内ゼオライトの単位容積あたりの交換容量
($meq\cdot ml^{-1}$) $=0.85\sim 1.75$ (クリノプチロライト)

1.11 $\sim$ 1.69(モルデナイト)

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^+ 当量分率の値を(F)として求めれば、Fと NH_4^+ 交換量の積で与えられる NH_4^+ 交換量を得るための流速は、(3)式に示されるGとFの積にすればよい事を明らかにした。UおよびFはゼオライトの NH_4^+ 交換率を表しているのでゼオライトの NH_4^+ 交換量や流速は、 NH_4^+ 交換率によって決まることになる。(3)式はUが0.7もしくは、それ以上の値において成立するので、ここで行った NH_4^+ 交換と再生(以下、交換再生)の繰り返し実験においては、Uを0.8に設定して流速(G)を求め、GにFおよび再生時の再生率を、それぞれ積とする値を原水の流速とした。なお、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。

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。

3. 結果と考察

3.1 バッチ法における再生

3.1.1 各種ゼオライトの再生速度

ECをほとんど NH_4^+ に変換した NH_4^+ 型ゼオライトに含まれる NH_4^+ 量とCECの値を Table 2 に示す。この NH_4^+ 型試料の飽和食塩水中における再生速度をバッチ法で求めた結果が Fig.1 である。ほぼ再生が完了する時間をみると、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事がわかる。

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、Fig.1 に示した再生速度の差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.2 に示す。

見掛け気孔率が26%以上で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、モルデナイトは見掛け気孔率が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。

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。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。その結果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事がわかった。

Fig.2 より、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。そこで、本研究では凝灰岩以外のゼオライトを除いて

Table 2 Cation exchange capacity and amount of exchangeable ammonium ion of NH_4^+ form zeolite

NH_4^+ form Clinoptilolite	CEC	EC (NH_4^+)	NH_4^+ form Mordenite	[$meq\cdot(100g)^{-1}$]	
				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.1 Change in regeneration rate at NH_4^+ form Zeolite in saturated sodium chloride solution

Temp: $20^{\circ}C$ Particle size: 1mm

Fig.2 Relationship between NH_4^+ regeneration time and apparent porosity of Zeolite

検討する事にし、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事にした。

3.1.2 再生時間に及ぼす水温と粒径の影響

ここでは再生液の温度やゼオライトの粒径が任意の場合の再生時間を求める方法について検討する。最初に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 $5^{\circ}C$ と $35^{\circ}C$ とし、ゼオライトは NH_4^+ 型クリノプチロライトとモルデナイトの中から、Cvが最大のC1,M1とCvが最小のC6,M3をそれぞれ選んだ。その結果を Fig.3 に示す。

再生率が98%に達するこれらのゼオライトの平均再生時間は $5^{\circ}C$ で3.75時間、 $35^{\circ}C$ で1.85時間である。Fig.2 で示された見掛け気孔率が26%以上のゼオライトの、 $20^{\circ}C$ における平均再生時間は2.78時間である。これらより、水温と再生時間との間には Fig.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事になる。

$$Ptr = -0.0633T + 4.06 \quad (4)$$

Fig.3 Relationship between NH_4^+ regeneration rate and temperature (Particle size : 1mm)

ここでT:水温(5~35)°C

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 NH_4^+ 交換速度は粒子内拡散速度に律速される事が示されている¹⁶⁾。

イオン交換速度が粒子内拡散速度に律速される場合、イオン交換速度と粒径は次式の関係にある¹⁷⁾。

$$S \propto 1/R^2 \quad (5)$$

ここでS:イオン交換速度($\text{meq} \cdot \text{hr}^{-1}$)

イオン交換速度と再生時間は(6)式の関係で示されるので、再生時間は(7)式に示されるように粒径の二乗に比例することになる。

$$\text{Ptr} \propto 1/S \quad (6)$$

$$\text{Ptr} \propto R^2 \quad (7)$$

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.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.5に示されるように直線関係を示した。したがって(4)および(7)式より、水温および粒径が任意である条件における再生時間は次式となる。

$$\text{Ptr} = (-0.0633T + 4.06)R^2 \quad (8)$$

ここでR:粒径(0.5~2)mm

Fig.6は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、(8)式によって得られる再生時間の予測値と、実測値を比較したものである。両者は、ほぼ一致しており(8)式は任意の条件において、極めて精度よく再生時間が予測できる実験式と考えられる。

3.2 カラム法における再生

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^+ 量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は大量の Na^+ が存在する条件、すなわち NH_4^+ が無視できる一方向的な再生を考えてきた。しかしカラム内における再生は、カラム内容積が制限されるので、再生液の流速が大きい場合は一方向的な再生となるが、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 NH_4^+ の再吸着が起こりうると思われる。このことは、再生率が同じ場合、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は多量に必要となり、反対に再生液の流速を小さくすると再生時間は長くなるが再生液は少量で済む事を意味している。バッチ法で設定した再生時間Ptrは、ほぼ再生が完了する時間であった。これはイオン交換反応が、ほぼ平衡に達している

Fig.4 Relationship between temperature and regeneration time

Fig.5 Relationship between particle size and regeneration time

Fig.6 Comparison between observed and predicted regeneration time

事を示している。ここでは最少量の再生液で再生を行う条件として、再生液をカラム内にPtr時間滞留させれば、ゼオライトと再生液はイオン交換平衡に達するものと仮定して流速を定め、あらかじめ定めた再生率を得るための再生液量を求める事にした。

ゼオライトを充填したカラム内の空隙率は、Table 3に示されるように、ゼオライトの種類に関わらず約50%である。カラム内ゼオライトの充填密度は、0.5mm~2mmの粒径にお

いてほぼ一定であった¹⁵⁾。このことは、この粒径の範囲において空隙率は50%となる事を示しているので、再生液の流速は0.5BVの再生液をPtr時間で通過する次式によって示される。

$$RSV=0.5BV \cdot (Ptr)^{-1} \quad (9)$$

ここでRSV:再生液の流速(hr⁻¹)

3.2.2 再生液量

(9)式で示される流速における、ゼオライトの再生率と再生液量の関係を、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求めた。その結果をFig.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するが、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、再生率を90%に定め、各ゼオライトの再生液量を求めた。NH₄⁺交換率が異なるC1とM1の再生液量は、C1のNH₄⁺型が2.9BV、平衡型が3.1BVそしてM1はNH₄⁺型が1.5BV、平衡型が1.6BVである。これより、ゼオライトが同じ場合、再生液の量はNH₄⁺交換率にあまり関係しない事がわかった。

次に産出地による差を明らかにするため、Cvが大きく異なるC1とC6およびM1とM3のそれぞれNH₄⁺型について再生液量を求めた。その結果、C1は2.9BVでC6は1.5BV、そしてM1は1.5BVでM3は1.0BVであった。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BV値で示される再生液量も小さくなる事がわかった。BV値で示される再生液量は、ゼオライトを充填したカラム容積によって変化するもので、実際に必要とする再生液の容量(ml)を

算出してみる。

Fig.7 は、ゼオライトの全CECが10meqで、そのカラム容積は、10meqを図中のCv値で割れば得られる。カラム容積は、C1が5.6ml、C6が12mlそしてM1が5.9ml、M3が8.9mlとなりBV値との積によって得られる再生液量はC1が16ml、C6が18mlそしてM1が8.9mlでM3が8.9mlとなる。

以上、結果をまとめると、再生率90%とするのに必要な再生液量(ml)は、ゼオライトのNH₄⁺交換率や産出地によって異なるCv等によらず、単に鉱物種によって異なる事がわかった。ここで、ゼオライトのCEC1meqに対する再生液の量をNH₄⁺型試料のC1、C6およびM1、M3について、それぞれ平均値として求めるとクリノプチロライトは1.7ml・meq⁻¹、モルデナイトは0.9ml・meq⁻¹となる。これを定数とすれば再生率を90%に設定した時、任意のゼオライトの再生液量は次式によって求められる事になる。

$$TV=Rv \cdot TCEC \quad (10)$$

ここでTV:ゼオライトのCEC1meq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)

(10)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よい事を示している。これは水中におけるNa⁺/NH₄⁺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NH₄⁺交換吸着力が大きい¹⁸⁾ため、クリノプチロライトの場合、再生液中におけるNa⁺/NH₄⁺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事によるものと考えられる。

3.2.3 再生液の回収方法と回収範囲の設定

(10)式で得られる再生液量から、カラム内ゼオライトの全CECに対して必要なNa⁺量を当量比で求めると、クリノプチロライトは約9倍、モルデナイトは約5倍になり、再生の都度、再生液を更新すると、極めて多量のNa⁺を消費する事になる。これまで再生に必要なNa⁺量を抑えるため、再生液中のNH₄⁺をSemmens³⁾は生物処理、清山等¹⁴⁾は電解処理しながら再生液を繰り返し使用することを検討している。しかし、必要なNa⁺量の詳細については明らかにしていない。ここでは、再生液を繰り返し使用する事を前提とし、Na⁺消費の少ない、再生液の回収範囲について検討を行った。

Table 3 Void ratio of zeolite packed column

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.7 Relationship between NH₄⁺ regeneration rate and effluent volume of saturated sodium chloride solution

交換再生を繰り返すと、 NH_4^+ 交換および再生の初期、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、再生の前には空隙内に残存している原水を排除し、再生後は空隙内に残存している再生液を回収する操作を行った。

Fig.8 はC1およびM1の平衡型ゼオライトに、90%再生に必要な再生液量として、C1は3.0BV、M1は1.5BV、さらに1BVの純水を、(6)式で与えられる流速で通水し、その流出液量に対する各陽イオン濃度を示したものである。図中の(A)は再生液、(B)は純水を通水した範囲を示す。(A)および(B)の通水初期、各陽イオン濃度が急激に変化しないのは、ゼオライトの内部あるいは表面に残存していた原水あるいは再生液が、それぞれ再生液、あるいは純水と接触するためと考えられる。(A)から(B)までの範囲で一定量の再生液を Na^+ の流亡を少なくして回収するには、その Na^+ 濃度より、C1は(A)の最初の0.4BVを除き(B)の最初の0.4BVを含めた範囲の3.0BVを、またM1は(A)の最初の0.5BVを除き、(B)の最初の0.5BVを含めた範囲の1.5BVの再生液を回収するのが有効な事がわかる。しかし、M1は(A)の0.4BVから0.5BVにおいて、 NH_4^+ 濃度が大きく上昇している。この NH_4^+ が処理水に流出することを考えると、0.4BVまでを排除したC1と同様の操作がよいと思われ、Fig.8 ではC1、M1ともに0.4BV遅らせて再生液を回収する範囲(C)を示した。

Fig.8 Effluent cation concentration during NH_4^+ regeneration and rinse processes

particle size :0.5mm

Fig.9 Effluent sodium chloride concentration during the rinse process

次に、この再生液の回収範囲(C)とゼオライトの粒径および産出地の関係について検討する。

NH_4^+ 交換あるいは再生後、ゼオライトの内部や表面に残存している原水や再生液は、ゼオライトの粒径や産出地が異なると、再生あるいは洗浄工程において、その溶出量や溶出速度が変化すると考えられる。

そこで、ここでは Fig.8(B)の設定と同条件、すなわちカラムに充填したゼオライトに、再生液を満たし、空隙内の再生液を除いた後、式(9)の流速で純水を通水し、その流出液量に対する Na^+ 濃度の推移を比較する事にした。ゼオライトは Fig.8(B)における Na^+ 濃度の推移から、ほとんどC1とM1に差がなかったため、クリノプチロライトを用い、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2倍大きいC6の粒径0.5mmを選んだ。その結果を Fig.9 に示す。

各ゼオライトとも流出液中の Na^+ 濃度の推移に、大きな差はない事がわかる。このことはゼオライトの粒径や産出地によって(C)の設定範囲を変える必要のない事を示している。

国内で資源として利用可能なゼオライトの見掛け気孔率は26%から47%の範囲にあると思われるので、すべてのゼオライトを対象にして良いと考えられる。

3.3 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事になる。そこで、ここでは Table 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、交換再生条件を Table 5 にそれぞれ示す。なお再生液中の NH_4^+ は NaOH でpHを約11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。

交換および再生を1サイクルとして、その回数と処理水量および再生液中の陽イオン濃度の変化を Fig.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、それぞれほぼ一定の値を示した。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回で平衡濃度になった。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事を示している。

すなわち再生液中の 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、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事になり、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^+ だけが再生液中の Na^+ によって再生されている事を示している。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、原水中から除去された 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事になる。

3.4 Na^+ 消費量

1回の交換再生において消費される Na^+ 量は、原水から除去された NH_4^+ と当量の Na^+ と物理的に流亡する Na^+ を合わせた量である。後者については、すでにゼオライトの産出地、種類、粒径に依存せず一定であることを述べてきたが、前者は、ゼオライトが原水中において交換する NH_4^+ 量に依存するので、原水の陽イオン組成によって異なる事になる。

ここで、Table 1 の原水を用い、C1とM1について行った

Table 4 Cation exchange capacity, amount of exchangeable Na^+ and Cv value of Na^+ forme zeolite

Sample	Na^+ form (C1) Clinoptilolite	Na^+ form (M1) Mordenite
CEC ($\text{meq} \cdot (100\text{g})^{-1}$)	180	175
EC (Na^+) ($\text{meq} \cdot (100\text{g})^{-1}$)	180	174
Cv^* ($\text{meq} \cdot \text{ml}^{-1}$)	1.75	1.69

* Cv = CEC in unit volume at packed zeolite in column**Table 5** Experimental condition of service-regeneration cycles for the model wast 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.($^{\circ}\text{C}$)	25	
Saturated Sodium Chloride sol. vol. (ml)	25.0	14.5
Flow rate ($\text{SV} \cdot \text{hr}^{-1}$)	Service	52
	Regeneration	28
	0.75

Fig.10 Relationship between number of service-regeneration cycles and cation concentration and effluent volume of saturated sodium chloride solution during service period

交換再生時の Na^+ 消費量を Fig.8 および Fig.10 の結果をもとに算出してみる。まず、原水中から除去された NH_4^+ 量と当量の Na^+ 量を原水の NH_4^+ 濃度と処理水量の積によって求めると、それぞれ3.2meq, 3.3meqである。

次に物理的に流亡する Na^+ 量を、Fig.8(C)の前後の Na^+ 濃度と流出流量から算出する。

Na^+ 濃度は(C)の前後で大きく変化しているの、(A)の0BVから0.4BVまでと(B)の0.4BVから1BVまでの0.6BVの間に全 Na^+ が含まれているものとし、また、その平均 Na^+ 濃度を前者のC1は700 $\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$, M1は60 $\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$, 後者はC1, M1ともに500 $\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$ とすると物理的に流亡する Na^+ 量は、C1が4.9meq, M1が3.1meqとなる。

よって、 NH_4^+ との交換および流亡する Na^+ の総量は、C1が8.1meq, M1が6.4meqとなり、これを原水1 m^3 あたりに消費される食塩量に換算するとC1が104g, M1が81gとなる。

これまでクリノプロクロライトを用いた交換再生において、再生の都度再生液を更新する方法で、食塩の消費量が求められている。ただし、原水組成や交換再生条件により処

理水量が変わるため、食塩消費量の直接比較はできない。

ここでは、原水の陽イオン組成が異なってもゼオライトの NH_4^+ 交換吸着量は本実験で使用した原水と同じであると仮定し、また処理水は原水の NH_4^+ 濃度だけに反比例するものとして、原水1 m^3 あたりの食塩消費量を算出した。その結果、ここで用いた原水よりも NH_4^+ 濃度が低く、単位原水量あたりの食塩消費量は低くなるにもかかわらず滝沢等¹⁹⁾の場合510gであった。したがって、本研究で定めた再生操作法は従来から検討されている方法に比較し、 NH_4^+ 濃度が高くても食塩消費量が約1/5で済む再生方法といえる。

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において、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、クリノプロク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事がわかった。

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、ゼオライトが含有していた NH_4^+ 交換量に関係なくクリノプロクロライトが1.7 $\text{ml} \cdot \text{meq}^{-1}$, モルデナイトが0.9 $\text{ml} \cdot \text{meq}^{-1}$ とみなす事ができた。

4) 再生液は脱 NH_4^+ 後、食塩濃度を調整して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1 m^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ロクロライトが104g, モルデナイトが81gであった。この再生方法はこれまで検討された再生方法に比較して食塩の消費量は約1/5になると見積もられた。

(原稿受付 2000年2月18日)

(原稿受理 2000年9月27日)

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, 22, 845-853
- 2) 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
- 3) Semmens, M. J.(1979) Ammonium removal by ion exchange using biological restored regenerant, *Jour. Water Pollution Control Fed.* 51, 2928-2940
- 4) Semmens, M. J., R. R. Goodrich, Jr(1977) Regeneration of ammonium saturated clinoptilolite (I)-Initial observations-, *Environ. Sci. Technol.* 11, 255-259

- 5) 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
- 6) 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.
- 7) 野田修司(1992) 高純度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.
- 8) Koon, J. H., Kaufman, W. J. (1975) Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange, *Jour. Water Pollution Control Fed.* **47**, 448-465
- 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
- 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) 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) 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
- 15) 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
- 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) 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