

京都大学工学部 正員 岩井重久

〃 〃 〃 〃 北尾高嶺

岩尾磁器 K・K

日朝俊尚・古賀昭憲

1. 緒言

ゼオライトが特異な吸着特性と陽イオン交換性とを有することは古くから知られ、工業的に広く利用されている。また自然に存在する鉱物性のフリノプチライトはアンモニアイオンに対して非常に優れた選択性を有している。そこでわれわれは九州に産する天然ゼオライト（広瀬負岩；主としてモルデナイトを主要構成鉱物とする）を利用して、アンモニア性窒素除去に関する実験を行ない、若干の知見を得たので、ここに報告する。

2. 実験方法

試料 し尿の二次処理水又は脱離液を希釈したものを No. 6 のろ紙でろ過し、原水として使用した。別に、塩化アンモニウムを蒸留水に所定の濃度に溶解したものを模擬廃水として用いた。

実験方法 バッチ実験では、ゼオライトの添加量、粒径、および原水濃度、攪拌時間を変えて、上澄水中の残留アンモニア性窒素を測定した。なお固液分離の困難な試料はポリ塩化アルミニウムで凝集分離するか、遠心分離したのち、分析試料とした。アンモニア性窒素の測定は下水試験方法の蒸溜滴定法に従った。カラム実験では、内径 9 mm のガラスカラムに一定量のゼオライトを充填し、所定の速度で試料を通水した。また、加熱再生的方法は下記による。すなわち、平均粒径 0.1 mm の広瀬負岩を 10,000 ppm 添加し、1 時間攪拌をおこない、アンモニア性窒素を測定した。上記に使用した負岩を回収し、300～700℃ に調整した電気炉で 1 時間加熱処理した。各温度で加熱処理した負岩を上記と同様の操作で原水と混和し、アンモニア性窒素を測定した。また最適加熱再生温度のもとで、負岩を繰返して換層・再生操作を行ない、反復使用によるアンモニア性窒素除去能力の変化を検討した。

3. 実験結果

バッチ実験の結果の 1 例を図-1 に示す。これより、アンモニア性窒素のゼオライトによる吸着は、フロイントリッヒの吸着等温式に従うことがわかる。広瀬負岩と合成ゼオライトの添加量とアンモニア性窒素の除去率は図-2 の通りで、添加量の少ないときは合成ゼオライトの方がすぐれているが、添加量を増大して残留アンモニア性窒素濃度の低い領域では、広瀬負岩のほうが好結果を示している。

広瀬負岩の粒径と、アンモニア性窒素の除去率との関係は図-3 に示す通りである。粒径が大きくなるほど除去率は低下しているが、これは接触面積の差によるものと思われる。この場合、粒径の増大によって吸着能力が実際に低下したのか、吸着平衡への到達時間が長くなったためであるのかは今後検討の予定であるが、1 例として粒径 0.1 mm の場合と粒径 2 mm の場合との比較を図-4 に示すが、前者では約 1 時間強で平衡に到達しているのに対し、後者では 6 時間後においても完全に平衡に達したとは認め難い（図-4）

加熱再生結果は、図-5 の通りである。500℃～700℃

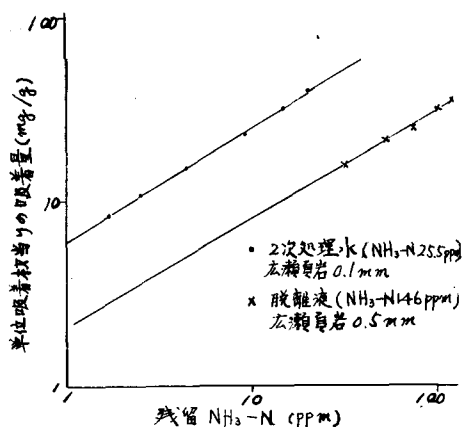


図-1. ゼオライトによるアンモニア性窒素の等温吸着式

の再生温度領域において再生率が高く、平均60%を示した。アンモニア性窒素を吸収した広瀬頁岩を加熱すると、350℃でアンモニアガスが発生する。また加熱再生された頁岩は水素型ゼオライトになっていると思われる。加熱再生した水素型ゼオライトにNaCl, NaOHを接触させたが、未使用物と同程度の吸着能を回復させるには、かなり濃厚な溶液が必要であり、経済性の点で問題がある。

広瀬頁岩が繰返し加熱再生に耐えるかを、600℃で反復して加熱再生実験を行った結果を図-6に示した。初期には吸着能力は反復回数とともに指数関数的に減少するが、反復回数10回以上ではほぼ一定値に到達し、安定した能力を維持する。なお、1000℃に加熱した広瀬頁岩は、X線回折の結果、結晶の崩壊が認められた。

塩水による再生においては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウムを選び実験を行なった。0.1N溶液による溶出量は塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウムの順で、塩水濃度は0.3~0.5N付近が最適で、それより高濃度にしてもあまり変わらない。

以上の実験結果より、セオライト細孔内におけるアンモニア性窒素の粒内拡散係数を求め、カラム処理実験の結果との比較検討を行なったが、それらの結果の詳細については講演時に述べる。

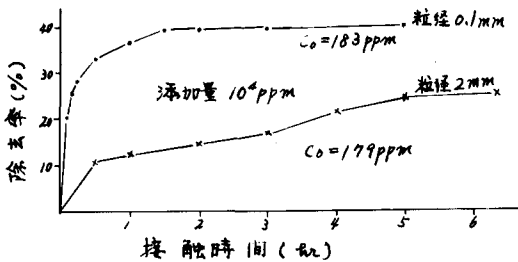


図-4 接触時間とアンモニア性窒素の除去率

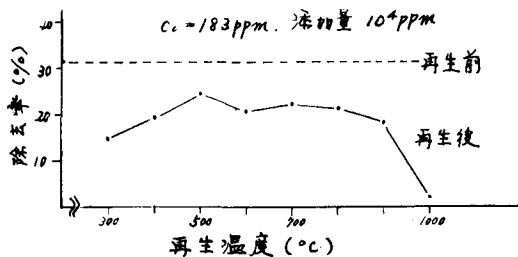


図-5 広瀬頁岩の再生温度とアンモニア性窒素の除去率(再生時間60分)

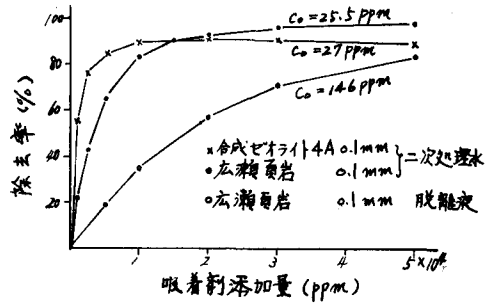


図-2 吸着剤添加量とアンモニア性窒素除去率(接触時間60分)

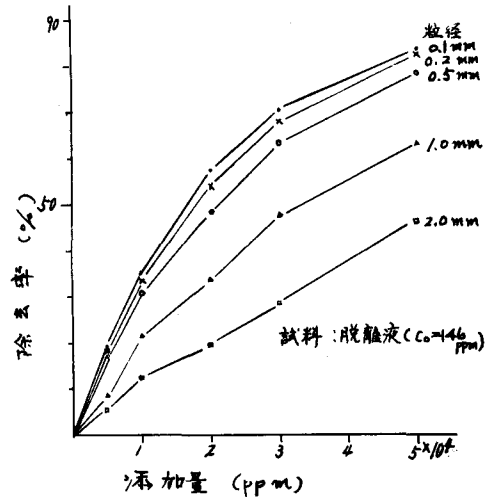


図-3 広瀬頁岩の粒径とアンモニア性窒素の除去率(接触時間60分)

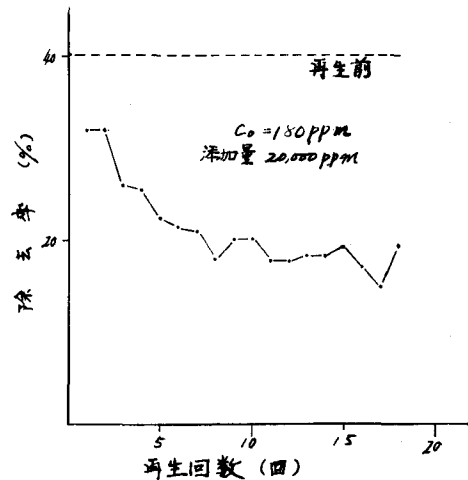


図-6 広瀬頁岩の再生回数とアンモニア性窒素除去率