

京都大学 工学部 正 北尾高嶺

京都大学 工学部 正〇 吳 英敏

岩尾磁場

古賀昭亮

1. 緒言

筆者らはこれまでゼオライトによる脱アンモニア処理に関して一連の研究を行ないその一部はすでに報告した¹⁾

今回 脱アンモニアに対する共存イオン、pH等の影響条件について基礎的な実験検討を加えた。また それと関連してゼオライトカラムにおけるアンモニウムイオンの吸・脱着特性について若干の検討を行ない、ゼオライトカラムによるアンモニア性窒素負荷の平均化効果について知見を得たので、ここに報告する。

2. 実験方法

塩化アンモニウムの所定量を蒸留水に溶解し、これに 1N-塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、及び 塩化バリウム(各々金属イオンとして)を添加し各々模擬廃水とした。

pHの影響については苛性ソーダ、塩酸、及び 硫酸溶液を用いて所定のpH値に調整したのち、ゼオライトの挙動を調べた。

バッチ実験の場合は、1000-ml ビーカーに模擬廃水を 500 ml ずつ入れてジャーテスターを用い 150 rpm で 1 時間攪拌後、残留アンモニア性窒素を測定した。

カラム通水の場合は径 10 mm のガラス管にゼオライト 25 g を充填しアンモニア性窒素 20, 40 ppm の模擬廃水を 1000 ml (約 80 分) 交互に $LV = 10.2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, $SV = 31 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$, 及び $LV = 24.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, $SV = 7.24 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ の速度で通水した。

ここで使われたゼオライトは九州産 広瀬頁岩(平均粒径 0.5 mm)であり、あらかじめ水洗し、約 110°C で 6 時間乾燥したものである。

3. 実験結果

i) pH の影響

アルカリ側ではpHが高いほど除去率が減少し、酸性側では硫酸溶液を用いた場合は除去率においてあまり変化が見られなかったが(図1-1)、塩酸溶液を用いたときはpHが低いほど除去率が減少することがわかった(図1-2)。ところろ同じゼオライトを塩酸浸漬(各々 pH 1 及び 4 で 60 分間)後すぐ乾燥したものと同浸漬後水で洗浄し乾燥したものの結晶構造はX-線回折によって original ゼオライトのそれと比べても変化が見られなかった(図

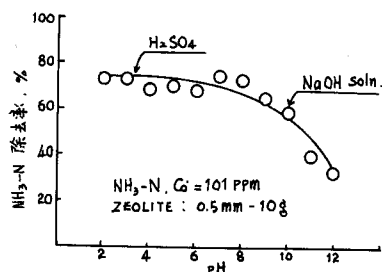


図 1-1. pH の影響

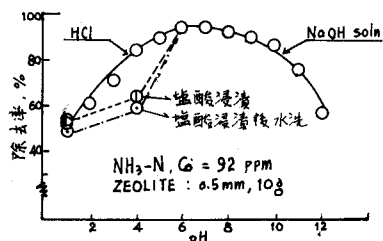
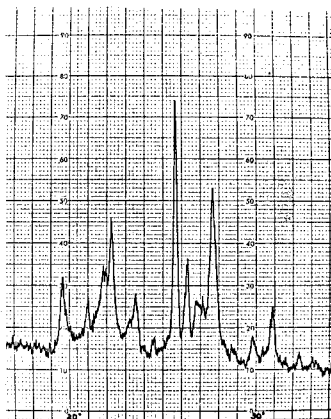
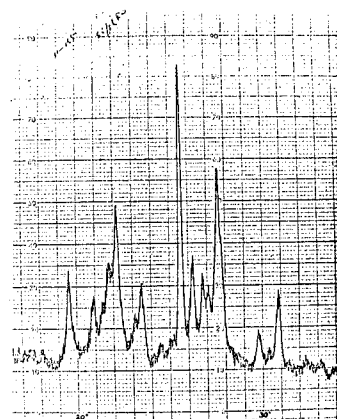


図 1-2. pH の影響

図 2-1. ゼオライトの X-線回折図
pH 1 で 1 時間浸漬後 110°C で乾燥図 2-2. Original zeolite の
X-線回折図

2-1~2)。したがって、このような結果は試料の塩化アンモニウム溶液と添加した塩酸中の共存イオン (Cl^-) の影響であると推定される。また、アルカリ側においての除去率の減少は、 Na^+ による吸着阻害と OH^- の増加によるアンモニウム塩の解離平衡の移動の効果とが考えられる。

ii) 共存金属イオンの影響

アンモニア性窒素の除去率に対する共存金属イオンの好悪度は $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順に現れた。これは Breck ら^{2), 3)} の報告で示している Type A Zeolite のイオン選択性と大体一致しているが、好悪度の順序が一致しない報告もある。しかし、これはゼオライト自体が天然産であり、このゼオライトの種類にも関係があると思われる。

金属イオンの濃度によるアンモニア性窒素の除去率の変化は図3を参考すると、イオンの濃度が低いときは差がなく、高濃度域では1価イオンと2価イオンとの間に顕著な差が現れた。(図3)

iii) カラムの場合

$\text{LV} = 10.2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, $\text{SV} = 31 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ の速度でアンモニア性窒素初濃度 20 ppm, 40 ppm を交互に通水したときの結果は図4-1に示す。また、上記の破過点に至ったカラムに塩化ナトリウム 100 ppm (Na^+ として) を添加し同様な条件で通水したものである。アンモニウムイオン濃度の高い廃水が流入したとき、ゼオライトに NH_4^+ が選択的に吸着され、低濃度の廃水が流入したとき、ゼオライトに吸着している NH_4^+ と溶液中の Na^+ の交換が起こり、アンモニウムイオン濃度が緩和されている。図4-2は通水速度、 $\text{LV} = 2.43 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, $\text{SV} = 7.24 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ を変えた場合の結果である。

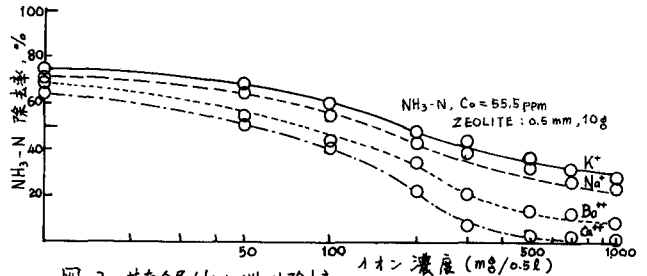


図3. 共存金属イオンと $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率

通水速度を遅くすると若干変動幅が小さくになっている。しかし、通水速度の影響は顕著でなく、むしろ、廃水中の金属イオンの含有量が影響している。塩化ナトリウム 20 ppm (Na^+ として) を添加したときの結果は図示していないが、カラムの入口と出口とで顕著な濃度変化が見られなかった。これは図3を参考にしても同様な結果が予想される。

また、図4-1のより塩化ナトリウム添加前後においてはアンモニア性窒素高濃度液および低濃度液のいずれを通した場合も添加前よりアンモニア性窒素濃度が若干高くなっており、吸着されたアンモニア性窒素の一部分が脱着しながら新しい平衡濃度に近づいて行くことがわかる。

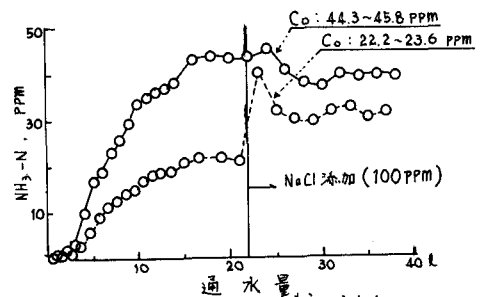


図4-1. カラムによる $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度の平均化

参考文献

1. 岩井他: 第28回土木学会年次学術講演概要, 1973
2. Breck, D.W., et al: Crystalline Zeolites 1. The Properties of a New Synthetic Zeolite Type A, J. of the Am. Chem. Soc., 78 (23), 1956
3. Breck, D.W.: Crystalline Molecular Sieves, J. of Chem. Education, 41 (12), 1968

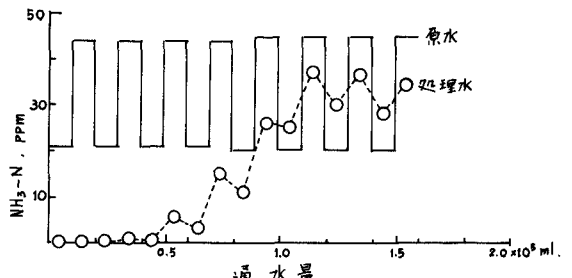


図4-2. カラムによる $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度の平均化