

東北大学工学部 正員 狩野仁一郎

" " 佐藤 敦久

群馬県庁

松島 伸明

1. はじめに

Na型セオライトによるNH₄-N除去は、周知のとおり、イオン交換作用が主因となって進行する。イオン交換作用も、大別すると吸着現象であり、平衡状態での吸着剤と吸着質との関係は、*Fraunlich*式や*Langmuir*式等の等温吸着式で記述されているが、Na型セオライトのイオン交換作用においては、ある条件下では、等温吸着式が成立している。しかしながらイオン交換作用は(1)式に示すように、イオン交換剤中に吸着質が取り込まれると、交換剤中の交換性イオンが溶液中に溶出するため、既設の等温吸着式のように吸着剤量と吸着質濃度の関係の他に、溶出イオン量も考慮する必要がある。これがある条件下においてのみ既設の等温吸着式が成立する要因と考へて、今回、Na型セオライトによるNH₄-N除去を回分式実験法で行ない、既設の等温吸着式を参考に、3因子についで整理を行なった。その結果、線形性は得られていないものの、若干の知見が得られたため、ここに報告する。

2. 実験方法

実験に使用したセオライトは、天然産で、粒径0.074mm以下である。Na型セオライトとは、セオライト中の交換性イオンがNaにおきえられたセオライトである。あらかじめ、セオライトは、0.5MのNaCl溶液中に攪拌を加えられながら24時間放置したのち、蒸留水で何度も洗浄し、セオライト表面に付着しているNaを排除後、乾燥し、これをNa型セオライトとして実験に使用した。所定濃度に調整されたNH₄Cl溶液(原水)をビーカーに取り、一定温度の水槽中(12.5℃±0.5℃)で、マグネチックスターラを用い、混合状態中に、湿潤状態のNa型セオライトを所定量添加し、平衡状態に達した後、固液分離を行ない、そのろ過水と原水のNH₄-N、Naを測定した。

3. 実験結果および考察

一般にNa型セオライトによるNH₄-Nのイオン交換反応は(1)式に示すような反応式であると思われる。

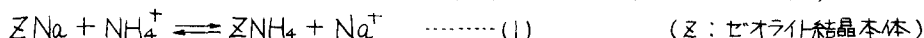


図-1はNH₄-N除去量とNa溶出量をイオン当量で示した。実線はイオン交換反応が1対1に進行した場合であり、破線は実験値を最小二乗法で整理した場合である。NH₄-Nの除去量が多い程、理論値と実験値の差が大きくなる傾向を示している。NH₄とNaは、たがりに1価のイオンであるために交換反応は1対1でおこなわれるが、実験値は、NH₄-N=1.072Naとなっている。この要因としては、溶出したNa量による、Na溶出への阻害、あるいはNH₄-NとNaとのイオン選択特性の相異によるものと考えられる。しかしながら、NH₄-N、除去吸着のほとんどの部分はイオン交換作用によって進行していることが、図-1よりもあきらかであると考ええる。また図示していないが、ろ過法で実験した結果では、NH₄-NとNaの除去および溶出量は1対1で進行している。

図-2は*Fraunlich*型等温吸着式で表わしたときのNH₄-N単位吸着量(NH₄-N, Q)とNH₄-N平衡濃度(C_e)である。(2)式は経験的に求められた実験式であるが吸着現象を表わすとき、よく使用される。

$$Q = K C_e^{1/n} \quad \text{----- (2)}$$

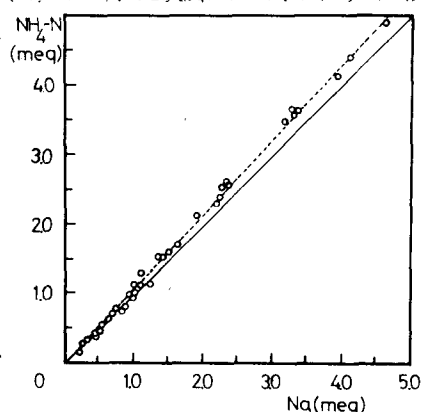


図-1, NH₄-N除去量とNa溶出量

同式を対数表示すると(3)式が得られる。

$$\log Q \quad \log K \quad n \log C_e \quad (3)$$

(Q :単位吸着量, K, n :定数, C_e : $\text{NH}_4\text{-N}$ 平衡濃度)

図中の実線は初期臭水濃度(C_0)が一定の場合であり、ほぼ直線性が得られており、Freundlich式が成立しているものと思われる。また破線の整理法は、 C_0/m の比が一定である。同様に直線性が得られている。 $\text{NH}_4\text{-N}$ のN

α 型ゼオライトへの吸着現象をFreundlich型等温吸着式で整理する場合、初期臭水濃度、ゼオライト添加量(m)、あるいは両者の比 C_0/m を一定にすることにより、直線性が得られFreundlich式が成立するようである。

図-3はNa型ゼオライト単位重量当りのNa溶出量(Na, Q)と $\text{NH}_4\text{-N}$ 初期濃度/ゼオライト添加量である。これはFreundlich式の直線性が C_0/m は一定であると推察されるために試みた。

このような整理をすると実験値は濃度差に関係なくかなりの集約化が得られる。しかしながら $C_0/m \approx 0.04(\text{mg/g})$ を境にして勾配が異なっている。今回実験に使用した、Na型ゼオライトの $\text{NH}_4\text{-N}$ イオン交換容量は約1.2~1.8(meq/g)程度である。この点を境に Na, Q の小さい値は、 C_0 のイオン量よりイオン交換可能量が大きくなっている。すなわちゼオライトが過量に添加されているため、勾配を異にする要因であると考えている。

図-4は、 Na, Q と C_e/Na の比を示している。すなわち平衡状態に達した時点での溶液中のNa量と $\text{NH}_4\text{-N}$ 平衡量の比である。このように整理するとかなりゆるやかな勾配へと変化するが $C_e/\text{Na} \approx 1.9$ で勾配が異なっている。これも先に述べた要因からだとと思われる。

図-5は、 Na, Q と C_e/m を示した。図の値はよく集約化がなされているが、 $C_e/m \approx 1.8(\text{meq/g})$ で幾分勾配が異なっているが、図-3、図-4と比較するとかなり直線に近づいてきている。しかしながらNa型ゼオライトによる $\text{NH}_4\text{-N}$ のイオン交換除去においては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 量、Na溶出量、ゼオライト添加量の3因子を加味して解析を進め、いく必要があるため、平衡状態での吸着平衡においてもこの3因子を考える必要があるものと考え。

4. おわりに

Na型ゼオライトによる $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去はイオン交換作用が主要因であると思われる。またFreundlich型等温吸着式で整理するには、臭水濃度、ゼオライト量、両者の比 (C_0/m) の比を一定にすることにより直線性が得られる。

吸着平衡の集約化、直線化は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 量、Na溶出量、ゼオライト量の3因子による影響を考えると初めて成立する。特に $\text{NH}_4\text{-N}$ の平衡量とゼオライト添加量との比を取るとかなり集約化が得られる。今後実験を重ねることにより吸着平衡時の直線化を追求し、イオン交換における特性を理論面からも解析する所存である。

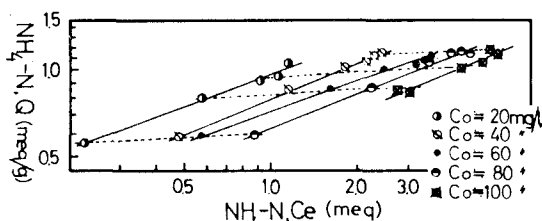


図-2 Freundlich式による $\text{NH}_4\text{-N} Q$ と $\text{NH}_4\text{-N} C_e$

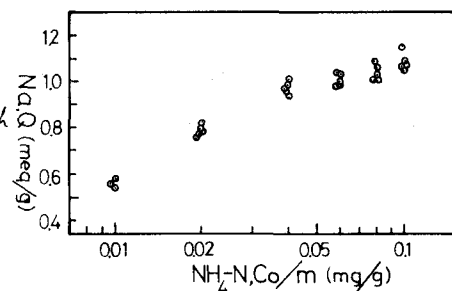


図-3 Na, Q と C_0/m

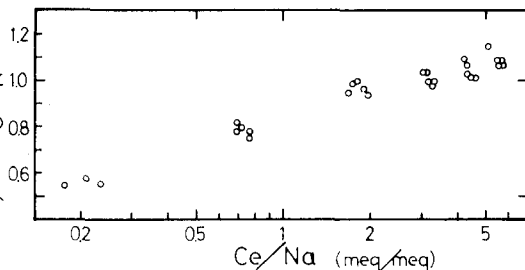


図-4 Na, Q と C_e/Na

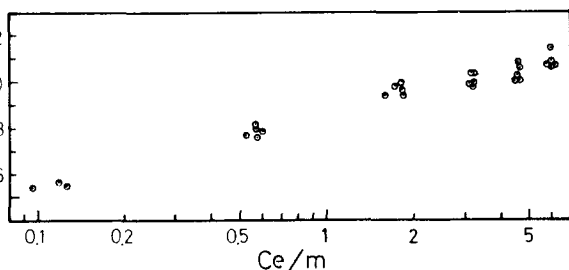


図-5 Na, Q と C_e/m