

東北大学工学部 正 員 ○ 内田 晴敏

東北大学工学部 正 員 佐藤 敦久

東北大学大学院 学生員 玉川 純

1. はじめに. 前回の年講では, アンモニア吸着ゼオライトの再生を非常に希薄な再生液で行ったバッチ実験から, 硝化菌混在下では再生液だけのときと比べて高い再生率が得られ再生剤使用量を削減できることを報告した。しかし, 硝化菌自体は外部溶液中の NH_4^+ 濃度を低下させて外部溶液中とゼオライト粒子内の陽イオンの平衡関係を改善する間接的な働きしか果たしていないと考えられた。そこで, 筆者らは, ナトリウム主体の再生液を通液する NH_4^+ 溶出過程と溶出 NH_4^+ を付着生物膜法等により処理する硝化過程を別々に行い, 硝化処理した再生液を再び NH_4^+ 溶出過程に連続的にもどす循環流方式の再生法について検討している。本文は, 本法での NH_4^+ 溶出過程をモデル化する上で基礎となる再生等温線をバッチ実験により求め, 若干の考察を加えたものである。

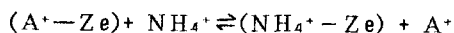
表 1 実験条件等

2. 実験条件等について 実験には天然の粒状ゼオライト (秋田県産Clinoptilolite, 粒径: 1.00~1.19mm, 初期吸着量: 4.0mgN/g) を用い, これを, 各濃度に調整したNa溶液 (約20°Cに設定) に添加した。なお, Na塩として Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl を使用しpHを変化させた。詳細な実験条件等は表-1にまとめて示す。

実験 番号	アルカリ剤		Na ⁺ 濃度 (meq/l)	ゼオライト 添加量 (g)	pH	
	種 類	添加量 (g/2 l)			開始前	平衡時
1	Na_2CO_3	0.55	5.2	0.53~20.1	10.6	10.0~10.5
2	Na_2CO_3	0.55	5.2	1.03~20.0	8.3	8.0~8.3
3	NaHCO_3	0.55	3.3	1.01~20.1	9.3	9.0~9.4
4	NaHCO_3	0.22	1.3	1.99~29.4	9.3	8.7~9.3
5	NaCl	1.17	10	0.73~23.4	5.2	5.6~6.0
6	NaCl	2.34	20	0.70~46.8	5.4	5.6~5.8
7	NaCl	3.51	30	2.19~50.0	---	5.5~5.6
8	NaCl	5.85	50	1.74~34.8	5.3	5.4~5.6
9	NaCl	11.70	100	2.62~28.8	---	5.5~5.6

3. 解析方法等について

3-1 選択係数とイオン交換等温線 ゼオライトによるイオン交換は, 次の反応式により表わされる。



(1) ただし, Ze: ゼオライト,

A^+ : アルカリ金属等, 本実験条件のように一価イオンどうしの交換反応の選択係数 r は, ゼオライト粒子内および溶液中における交換可能な全陽イオンに対する NH_4^+ イオンの分率 $[\text{XNz}, \text{XNs}]$ により, 次式 (2) のように示され, これを XNz について整理すると式 (3) となる。

$$r = \text{XNz} (1 - \text{XNs}) / (1 - \text{XNz}) \text{XNs} \quad \text{----- (2)}$$

$$\text{XNz} = r \text{XNs} / \{1 + (r - 1) \text{XNs}\} \quad \text{----- (3)}$$

次に式 (3) を吸着量 Q_e (mgN/g) と平衡 NH_4^+ イオン濃度 C_{ie} (mgN/l) の関係に変形するため $\text{XNr} = Q_e / 14 [\text{CEC}]$, $\text{XNs} = C_{ie} / 14 \text{Mc}$ の関係式を代入し (ただし, $[\text{CEC}]$ は陽イオン交換容量 (meq/g), Mc は平衡時における溶液中の陽イオン濃度 (meq/l)), さらに, $r = \text{一定}$ と仮定すれば式 (4), (5) のようなラングミュア型になる。式中, $K = r [\text{CEC}]$, $K' = (r - 1) / 14 \text{Mc}$

$$Q_e = 14 [\text{CEC}] r \text{XNs} / \{1 + (r - 1) \text{XNs}\} \quad \text{----- (4)}$$

$$Q_e = K C_{ie} / (1 + K' C_{ie}) \quad \text{----- (5)}$$

3-2 ゼオライト粒子内 NH_4^+ 残存量および再生剤溶液中の NH_4^+ 濃度, 全陽イオン濃度の算定

再生等温線は, 平衡状態でのゼオライト粒子内 NH_4^+ 残存量 (Q_e (mgN/g)) と外部溶液中 NH_4^+ 濃度の関係であるから, 各々を次式により求めた。 $Q_e = Q_0 - V C_e / m$ [Q_0 : $\text{NH}_4^+ - \text{Ze}$ の初期NH

4+吸着量, V : 再生剤溶液量, m : 添加ゼオライト量, Ce : 再生剤溶液中の全アンモニア (NH₄⁺イオン+NH₃) 濃度] Cie = Ce - 10^{pH} Ce / {EXP(6344/(273+t))+10^{pH}} [t : 水温] また, イオン交換に關与している全陽イオン濃度は次式で得られる。Mc = Mco - Ce / 14 + Cie / 14 [Mco : 実験開始前の全陽イオン濃度, ここでは, Na⁺濃度である。]

4. 実験結果と考察 平衡時におけるゼオライト粒子内 NH₄⁺残存量 Qe と再生溶液中の NH₄⁺イオン分率 XNs との關係をラングミュア型直線式 (式(4)の変形) で示したのが 図-1 であり, 再生剤添加量, pH を変えた条件下でも再生等温線が式(4)で近似できることがわかった。次に, ラングミュア式 $Q_e = a b C_{ie} / 1 + a C_{ie}$ ----- (6) と式(5)を比較し式(5)に含まれる選択係数, 陽イオン交換容量について検討する。式(5)と(6)に含まれる係数は次のような關係にある。

$$a = (r - 1) / 14 M_c \hspace{10em} \text{-----} \hspace{10em} (7)$$

$$b = 14 M [CEC] r / (r - 1) \hspace{10em} \text{-----} \hspace{10em} (8)$$

各実験のデータを 1 / Qe と

1 / Cie の關係で直線回歸し, 得られた係数 a, b を表-2 に示した。また, Mc 値は前節の式で求められることから式(7)により選択係数を求め, さらに, この値を式(8)に代入して陽イオン交換容量を算定した結果も表-2 に示した。

式(4), (5)は, 選択係数が一定と仮定されるときに導き出

されたものであるが, 表に示したように得られた値は多少ばらついている。選択係数の変動が式(5)にどのように影響するのか今後検討したい。

得られた陽イオン交換容量は, 再生液中の陽イオン濃度が高いほど小さくなる傾向がみられる。これは, 外部溶液中の再生に寄与する陽イオン濃度が高いほどゼオライト粒子内に残留できる NH₄⁺が減少することを意味している。したがって, 再生に関する陽イオン交換容量とは, どの程度まで NH₄⁺が残留するのか, 言い換えれば, 再生可能な割合を示す指標であると考えられる。再生液中の陽イオン濃度と再生系の陽イオン交換容量が逆の相関關係にあることから, 再生剤添加量を一定としたときには, ゼオライト粒子から脱離した NH₄⁺濃度を低減化することによって再生効果を高められる。NH₄⁺濃度は前節で示したように pH と温度の影響を受け, 特に, pH の効果は著しいので既往の研究報告にあるように, pH を比較的高い値に設定して効果的な再生法を検討している例がある。筆者らの生物再生法の主眼は, この外部溶液中に脱離した NH₄⁺を生物学的に酸化して陰イオンである亜硝酸, 硝酸にかえることによって, 必要最小限の再生剤添加量で再生効果を高めると同時に NH₄⁺を処理しようとするものである。

5. おわりに 以上, 報告したパッチ法で得た再生等温線の諸關係式をもとに循環流方式における NH₄⁺溶出過程のモデル化を試みる予定である。

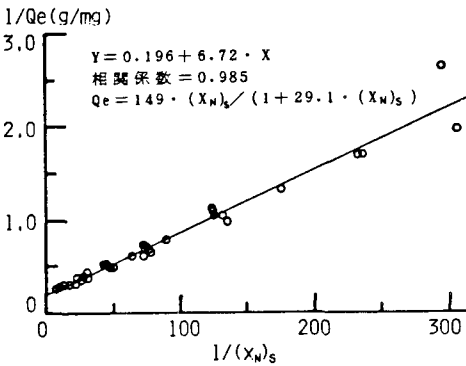


図-1 ラングミュア型等温線

表-2 ラングミュア型等温式中の諸係数値

実験名	a	b	選択係数	陽イオン濃度	陽イオン交換容量
4	1.222	5.32	23.8	1.28～1.31	28.13 x 10 ⁻²
3	0.976	4.28	46.0	3.19～3.25	9.33
1	0.509	4.59	38.1	4.47～4.90	6.89
2	0.377	5.39	28.5	5.19～5.20	7.15
5	0.208	4.99	30.1	10	3.45
6	0.128	4.29	37.0	20	1.49
7	0.043	7.19	19.0	30	1.62
8	0.042	5.19	30.5	50	0.72
9	0.025	4.94	36.3	100	0.34