II-400　水酸化ナトリウムによるゼオライトの再生実験

長岡技術科学大学　学　○加納裕士
長岡技術科学大学　正　滝沢 智　正　桃井清至　正　原田秀樹

1.はじめに

上水水源中に含まれるアンモニア性窒素の増大は前塩素処理において塩素の投入量を増大させることにつながり、トリハロメタン等の発ガン性物質の生成を増大させる。本研究はアンモニア性窒素をイオン交換法で除去することを目的とし、イオン交換体の再生は従来法（アンモニア・ストリッピング法）によらず生物学的硝化-脱窒法で行うものである。イオン交換体の再生についてカラム実験で検討したところ、生物学的処理を導入するにあたってＮａＯＨ（ｐＨ12.5相当）、0.2%ＫＣｌが最良であることが判明した。本報告はこのことを基礎としてカラムの軸方向におけるｐＨの挙動とバッチ実験での再生等温線との関係について検討したものである。

2.実験方法

2-1　カラムの軸方向におけるｐＨの挙動について

NH_4 型ゼオライトを内径3cm、高さ2m のカラムに1.5mまで充填して表-1ような再生液を通水し実験を行った。サンプルポートはゼオライト上層部より46、96、150cmのところに設置した。そこから経時的に各々約50ccを採取し、ｐＨを測定したのち、1N塩酸を用いてｐＨを約9.0としてNH_4-N濃度測定用サンプルとした。

2-2　再生等温線について

アンモニア0.2mol/lになるように添加した水道水35lをＮａ型ゼオライト充填カラム（内径3cm、高さ50cm）に通水し、アンモニア吸着飽和に達したゼオライトを実験に供した。このゼオライトの諸元を表-2に示す。再生はＮａＯＨで所定のｐＨに調整し、

表-1　再生条件

再生剤	流量 ml/min	SV		
		46cm	96cm	150cm
pH12.5	47.1	8.7	4.2	2.7
pH12.5	23.6	4.3	2.1	1.3
pH12.5+0.5%NaCl	47.1	8.7	4.2	2.7

表-2　ゼオライトの諸元

ゼオライトの諸元		
比重		1.65
空隙率	%	55.2
粒径	mm	4
交換容量	meq/100g zeolite	194

分析方法	
ＮＨ4-Ｎ	インドフェノール法
Ｎａ+	原子吸光度法
ｐＨ	ガラス電極法

ＮａＣｌを用いてＮａ濃度を変化させた。設定量のＮＨ₄型ゼオライトを約300mlの広口びんに採り、表-3の濃度に調整した再生溶液を添加して実験を行った。添加後約12時間撹拌し、液相のｐＨ、アンモニア濃度、ナトリウム濃度を測定した。

3.実験結果と考察

図-1にｐＨ12.5、流量47.1ml/minでのカラム再生実験におけるｐＨとNH_4-N濃度の経時変化を示した。充填厚96、150cmの条件では流出NH_4-N濃度が約300mgN/lに達したのち徐々に減少した。一方、ｐＨの図において96、150cmは継続時間に長短はあるがｐＨ10.0付近で安定状態となった。充填厚96cmの条件

表-3　再生液の配合条件

pH12.5の再生等温線	投入ゼオライト量 6 g
NaOH濃度 mmol/l	NaCl濃度 mmol/l
31.623	0
31.623	0.17094
31.623	0.8547
31.623	1.7094
31.623	3.4188
31.623	6.8376
31.623	13.675
31.623	17.094
31.623	34.188

pH10.0の再生等温線	投入ゼオライト量 3 g
NaOH濃度 mmol/l	NaCl濃度 mmol/l
0.1	0
0.1	0.8547
0.1	1.7094
0.1	3.4188
0.1	6.8376
0.1	13.675
0.1	17.094
0.1	34.188
0.1	85.47

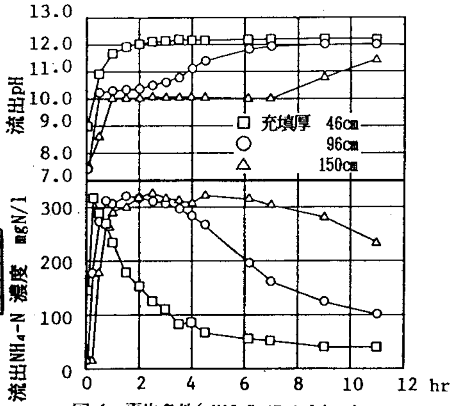

図-1　再生条件(pH12.5、47.1ml/min)での pHとNH_4-N の変化

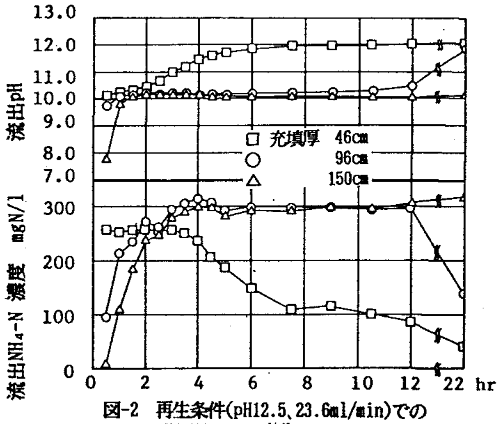

図-2　再生条件(pH12.5、23.6ml/min)での pHとNH_4-N の変化

では150cmのものより安定状態は短かった。ｐＨの定常状態ではNH_4-N濃度も安定状態であり、この2つのパラメータには相関関係があると推察される。次に流量を23.6ml/minにして同様の実験を行った結果を図-2に示した。この図においてもNH_4-N濃度約300mgN/lで安定状態であり、ｐＨも約10.1で安定となった。以上のことからＳＶ1.3（流量23.6ml/min、充填厚150cm）～8.7（流量47.1ml/min、充填厚46cm）ではｐＨは約10.1に安定し、そのときの流出NH_4-Nは約300mgN/lとなることがわかった。また図-1での実験条件に0.5%ＮａＣｌを再生液に加えた場合の結果を同様に図-3に示した。この図においては他の図とは違って流出NH_4-N曲線に安定状態は見られない。Ｎａ等のアルカリ金属塩を多く含む再生液を用いた場合に一時的に高濃度のNH_4-Nが流出するのは再生帯の幅が極端に広いためだと思われる。

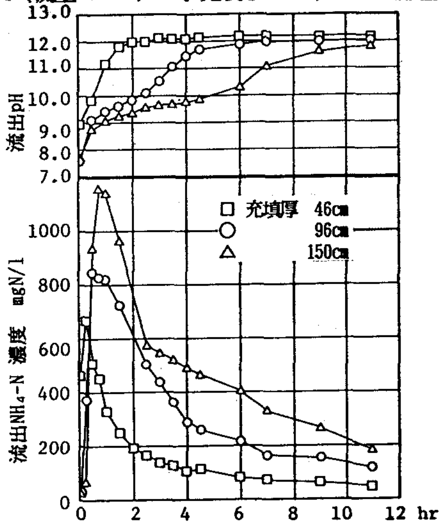

図-3 再生条件(pH12.5+0.5%NaCl、47.1ml/min)でのpHとNH₄-N の変化

流出のｐＨとNH_4-N濃度の関係を図-4に示した。太線は$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$の反応式に従った理論値である。定性的には全ての実験条件について類似した値となった。図のNH_4-N濃度の範囲内ではｐＨ曲線は約ｐＨ9.0で安定となった。ここでｐＨ12.5の再生液を用いたときに流出NH_4-N濃度が約300mgN/l で安定する理由を考察する。それはこの図において全アンモニア（$NH_3+NH_4^+$）濃度が300mgN/l近傍でｐＨ曲線の変曲点が存在し、ｐＨが急激に低下する遷移領域があるためである。ｐＨ12.5、流量47.1ml/minの場合のｐＨ曲線を例に採用するとこの遷移領域は全アンモニア濃度270mgN/l，ｐＨ11.4から同310mgN/l，ｐＨ9.9の範囲にあった。一方、イオン交換反応はイオン態アンモニア濃度に依存するので、図-5にｐＨ12.5、流量47.1ml/minでのｐＨに関するアンモニアイオン状態図を示した。この図からｐＨ11.5よりアンモニアイオン濃度が急激に上昇することがわかった。例に示した遷移領域でのアンモニアイオン濃度はそれぞれ1.88と56.2mgN/lであった。このイオン交換反応の現象を合理的に説明するために図-6にｐＨ12.5、10.0における再生等温線を示した。再生ｐＨ12.5と10.0での再生等温線は一致せず、平衡後のｐＨがそれぞれ約11.8と7.6となった。それがｐＨ10.0である今の問題においてその再生等温線がこの両者の間に存在すると考えるならば上の例における遷移領域での液相のアンモニアイオンの当量分率はそれぞれ0.0108と0.298であるから平衡時の固相の当量分率はそれぞれ0.47と0.70程度となる。イオン交換速度が$dX_N/dt=k(X_N^*-X_N)$　X_N，X_N^*，ｋ：固相でのアンモニアイオン当量分率，吸着平衡時のアンモニアイオン当量分率，定数　で表され、$X_N \simeq 1$と考えるとき後者は前者の反応速度より40%小さくなっている。すなわち平衡に近づくほどその交換速度は小さくなっていき、擬平衡となる。以上のことから安定状態が存在する理由はｐＨ10.0付近に障壁が存在し、交換反応を著しく遅らせるために約ｐＨ10で擬平衡状となるからだと思われる。ＳＶを小さくするほど擬平衡は真の平衡に近づく。このような障壁はＮａ等のアルカリ金属塩を高濃度に加えることによってジャンプすることができる。

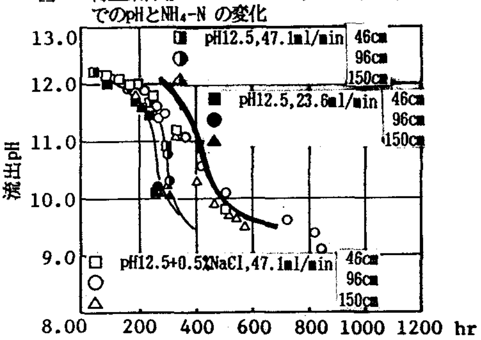

図-4 pHと全ｱﾝﾓﾆｱ濃度の関係

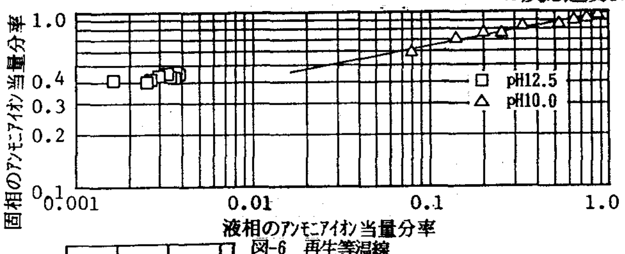

図-6 再生等温線

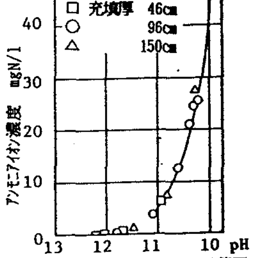

図-5 pHに関するｱﾝﾓﾆｱｲｵﾝの状態図

4.まとめ

以上で得られた知見を要約すると次のようである。

1)　ｐＨ12.5、ＳＶ1.3～8.7の再生条件ではｐＨはほぼ10.1となり、その時の流出NH_4-N濃度は300mgN/lとなる。

2)　1)の事象が起こる原因は流出全アンモニア濃度の増加により、ある時点で急激にアンモニアイオン濃度が増加して、反応にブレイキをかける方向へ平衡を動かすためである。

3)　カラムでｐＨ12.5で再生した場合、再生帯の幅が小さくＮａ濃度が平衡値より多少高く存在してもその　Ｎａの吸着速度は遅いのでほとんど吸着されずに流出する。