

1. はじめに

配位子交換吸着法は、まず、無機または有機性の陽イオン交換体に重金属イオンを交換吸着させて金属交換体を作り、N、O、Pなどの配位子を有する化合物をその金属イオンと配位結合させて分離する方法で、イオン交換法と異なり配位子となる化合物のみ選択的に除去できる特徴がある。

Helfferich¹⁾により提案されたこの方法は、FrankとGroves²⁾ら数人の研究者により水中のアンモニア除去に適用されたが、金属交換体へのアンモニア吸着にともなう交換体からの重金属の溶出の有無や、アンモニアの脱着に関する詳細など、解明すべきいくつかの問題点がある。そこで、これらの問題点を明かとし、水中のアンモニア除去法の一つとして配位子交換法を利用できる可能性を検討するために、アンモニアの吸着ならびに脱着に影響を及ぼすと考えられる因子を換えながらカラムを用いた基礎的な実験を行った。

2. 実験方法

Na⁺型としたカルボン酸型陽イオン交換樹脂(アンバーライトIRC-50)をCuCl₂溶液でCu²⁺型に交換してからよく水洗した後、この2mlを内径7.5mmのガラス管に充填した。この上端より濃度既知のアンモニア水を60ml/hの流速で流入させ、フラクションコレクターで分取した流出液中のアンモニア濃度を測定してアンモニア破過曲線を作成し、これよりアンモニア吸着量を算出した。アンモニアの脱着実験では、アンモニアを吸着させたCu²⁺型樹脂カラムをよく水洗した後、カラム下端より熱水を流入させた。カラム内の温度の低下を防ぐためにカラムをヒートテープで保温し、カラム上端で流出液の温度を測定した。カラム流出液は冷却器を通してから吸着実験と同様に分取して、アンモニア脱着曲線を作成し、これより脱着量を求めた。アンモニア濃度はHCl標準溶液を用いた滴定により測定し、また、いずれの実験でも、分取した溶出液中に塩酸を添加後の銅の濃度を原子吸光度計で測定し、銅の溶出量を算出した。

実験に用いたアンバーライトIRC-50の陽イオン交換容量ならびに、銅イオン吸着量の測定値は、それぞれ3.8meq/ml-Resin、2.4meq/ml-Resin(1.2mmol/ml-Resin)であった。

3. 結果と考察

Cu²⁺型樹脂カラムに、10~110mmol/lに濃度をかけてアンモニア水を流入させ、アンモニア負荷量とアンモニア吸着量との関係を得た(図-1)。アンモニア負荷量の増加とともにアンモニア吸着量も徐々に増加し、45mmol-NH₃/ml-Resin以上の負荷になるとアンモニア吸着量は平衡に達して、樹脂は鮮やかな深青色を呈していた。この

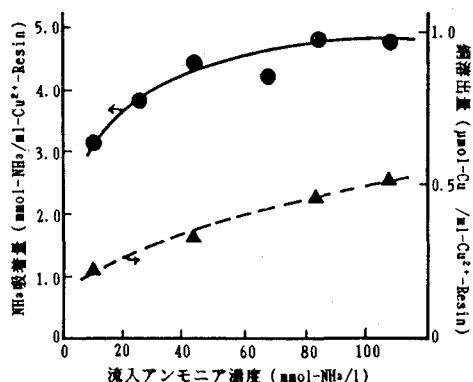
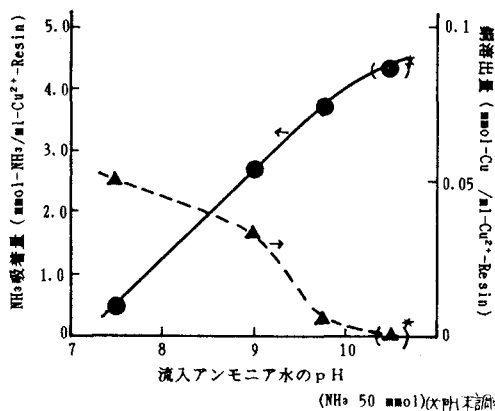


図-1 流入アンモニア濃度とアンモニア吸着量

図-2 流入アンモニア水の pH とアンモニア吸着量 (NH₃ 50 mmol/l)(x pH 未調整)

ときのアンモニア吸着量 (4.7 mmol-NH₃/ml-Resin) は樹脂への銅イオン吸着量のほぼ4倍にあたり、銅-アンモニア錯体におけるアンモニアの配位数に一致した。一方、極めて微量ながら、アンモニアの吸着時にカラムより銅が溶出してくることが明らかとなった。銅の溶出はアンモニアの溶出に先立って起こり、アンモニアが溶出し始めると逆に減少する傾向があった。カラムからの銅の溶出量はアンモニアの負荷量の増加とともに増加したが、図-1において最も多く銅が溶出した場合でも、溶出量は樹脂への銅の吸着量の0.02% 以下だった。

アンモニア水のpHを HClで調整して実験すると (図-2)、アンモニアの吸着量はpHの低下とともに急激に減少し pH7.5での吸着量はpH調整をしないアンモニア水を用いた場合の約1/10となった。このとき、銅イオンの溶出量は著しく増加して、同じくpH7.5 では、pHを調整しない場合の約100 倍にも達していた。アンモニア吸着量の減少ならびに銅イオンの溶出は、アンモニア水にNaClを添加した場合にも認められた (図-3)。

pHが低下するとアンモニアはアンモニウムイオンとして存在する割合が多くなり配位子交換吸着による除去量が減少することは予想された結果ではあったが、図-2 ならびに図-3より、流入アンモニア水中に水素イオンをはじめとした陽イオンが共存すれば、樹脂に吸着していたCu²⁺イオンが容易に交換されてしまうことも明らかとなった。

つぎに、アンモニアを吸着したカラムより、熱水によるアンモニアの脱着を試みた。用いる熱水の温度を変えて脱着量との関係をみた結果が図-4である。流入する熱水の温度によらず、いずれの場合も熱水を流入させると同時に高濃度のアンモニアが溶出し、アンモニアの溶出量は用いる熱水の温度が高いほど多くなったが、その回収率は85℃において66%、95℃においても77%程度だった。また、カラムに流入する熱水のpHを変えて実験したところ、吸着時とは異なり、アンモニアの脱着量はほとんどpHの影響を受けなかった (表-1)。さらに、アンモニアの脱着時にも、カラムよりわずかに銅の溶出が認められたがこれも流入させた熱水のpHによらず、銅の吸着量の0.03~0.04% 程度にとどまっていた。

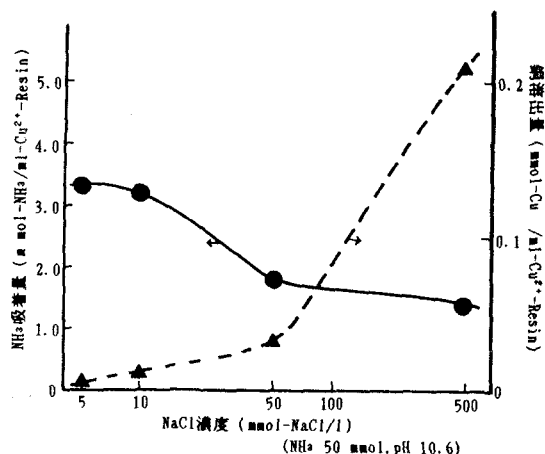


図-3 NaCl濃度とアンモニア吸着量

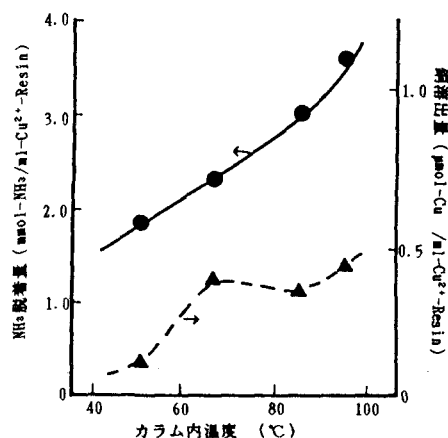


図-4 カラム内温度とアンモニア脱着量

表-1 流入水のpHとアンモニア脱着量

(85℃)		
NH ₃ 脱着量		Cu ²⁺ 溶出量
pH	mmol-NH ₃ /ml-Cu ²⁺ -Resin	μmol-Cu ²⁺ /ml-Cu ²⁺ -Resin
5.3	3.1 (66.1%)	0.34 (0.029%)
8.0	2.8 (60.2%)	0.42 (0.036%)
9.0	3.0 (61.2%)	0.55 (0.044%)
10.0	2.8 (59.5%)	0.38 (0.033%)
11.0	2.5 (52.5%)	0.32 (0.027%)

1) Holfferich, F. JACS 84 3237 (1962)

2) Frank, R. & Groves, Jr. NTIS PBrep. 83-246533 (1983)