

東北大学 正会員 佐藤 敦 久

同 学生会員 〇八 木 美 雄

同 千 葉 信 男

1. 緒言 河川水の水質悪化によって従来の凝集沈殿・濾過方式の浄水システムでは対処できなくなりつつある。当研究室では、濾過砂のかわりにゼオライトを使用することについての研究を行っているが、今回の実験ではゼオライトの再生を定性的につかむことを主眼におき、2、3の知見を得たのでここに発表するしだいである。

2. 実験方法 蒸留水に Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ としてそれぞれ CuSO_4 , MnSO_4 , FeCl_2 , NH_4Cl を所定量加えさらに pH 調整としてそれぞれ硫酸または塩酸を加えて 原水とした。ゼオライトは M8~20 の粒状のものを使用した。なお各種イオンの測定はすべて上水試験法にのっとりた。実験は次のように行った。(1) 原水 500cc に粒状ゼオライト空乾状態のもの 5g を加え、ジャーテスターにより 80rpm で 30 分間原水とゼオライトを接触させたあと上澄水のイオン濃度を測定した。つぎに原水中のイオンによってイオン交換されたゼオライトを水洗して再生剤 500cc に加え、80rpm で 10 分間攪拌して上澄水のイオン濃度を測定した。再生剤には、0.1N の NaCl , KCl , CaCl_2 を使用した。再生後のゼオライトのイオン交換能を調べるためにさらに再生されたゼオライト 5g と原水 500cc を 80rpm で 30 分間攪拌し上澄水のイオン濃度を測定した。(2) (1) の方法では、各再生剤によりゼオライトがそれぞれの再生剤型 (Na 型、K 型、Ca 型) になったかどうかははっきりしないので粒状ゼオライト 5g に所定の再生剤 (0.1N) 500cc を加え、約 20 時間接触させ、各種イオンの除去能力を調べた。

3. 実験結果 NaCl , KCl , CaCl_2 の各再生剤による再生能力をそれぞれ Z_{NaCl} , Z_{KCl} , Z_{CaCl_2} とし、再生後の除去能力を Z'_{NaCl} , Z'_{KCl} , Z'_{CaCl_2} とし、又 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} で飽和されたゼオライトの除去能力を Z_{Na^+} , Z_{K^+} , $Z_{\text{Ca}^{2+}}$ で表現する。実験結果は表 1~4 に示す通りである。以下各イオン

表 - 1 Cu^{2+}

について要約する。(1) Cu^{2+} , 再生能力 $Z_{\text{NaCl}} \approx Z_{\text{KCl}} \approx Z_{\text{CaCl}_2}$, 再生後の除去能力 $Z'_{\text{NaCl}} \approx Z'_{\text{KCl}} > Z'_{\text{CaCl}_2}$, 飽和後の除去能力 $Z_{\text{K}^+} \approx Z_{\text{Na}^+} \gg Z_{\text{Ca}^{2+}}$ (2) Mn^{2+} , 上澄水中の Ca^{2+} , Na^+ の濃度が、Mn 測定を妨害するまでに達したため再生能力は測定できなかった。

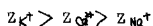
再生後の除去能力 $Z'_{\text{NaCl}} \approx Z'_{\text{KCl}} \gg Z'_{\text{CaCl}_2}$, 飽和後の除去能力 $Z_{\text{K}^+} \approx Z_{\text{Na}^+} \gg Z_{\text{Ca}^{2+}}$ (3) NH_4^+ , CaCl_2 による再生能力の測定は、(2) に述べたと同様の理由からできなかった。再生後の除去能力 $Z'_{\text{CaCl}_2} \approx Z_{\text{Ca}^{2+}} > Z'_{\text{NaCl}}$, 飽和後の除去能力 $Z_{\text{K}^+} \approx Z_{\text{Ca}^{2+}} \gg Z_{\text{Na}^+}$

(4) Fe^{2+} , 再生能力 $Z_{\text{CaCl}_2} \approx Z_{\text{KCl}} \gg Z_{\text{NaCl}}$, 再生後の除去能力 $Z'_{\text{KCl}} \gg Z'_{\text{CaCl}_2} \approx Z'_{\text{NaCl}}$, 飽和後の除去能力

吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)	再生剤	再生能力 吸着量/吸着量	再生後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)	飽和後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)
0.285 (2.85)	NaCl 0.1N	1.10	0.495 (1.20)	0.400 (0.56)
0.240 (3.30)	KCl 0.1N	1.21	0.455 (1.60)	0.416 (0.40)
0.264 (3.07)	CaCl_2 0.1N	1.13	0.302 (8.13)	0.232 (2.24)
原水濃度 20°C 570ppm pH6.28	—	—	20°C 6.15ppm pH6.25	20°C 4.56ppm pH4.28

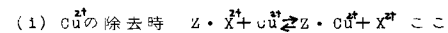
表 - 2 Mn^{2+}

吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)	再生剤	再生能力 吸着量/吸着量	再生後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)	飽和後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)
0.172 (1.28)	NaCl 0.1N	—	0.249 (0.51)	0.298 (0.42)
0.174 (1.26)	KCl 0.1N	—	0.222 (0.178)	0.308 (0.32)
0.130 (1.70)	CaCl_2 0.1N	—	0.085 (2.15)	0.050 (2.90)
原水濃度 20°C 3.0ppm pH6.0	—	—	20°C 3.0ppm pH6.0	20°C 3.40ppm pH5.1



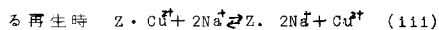
4. 考察 セオライトによるイオン交換反応

を、原水として Cu^{2+} 再生剤として $NaCl$ を例にとり説明すると、次のようになる。

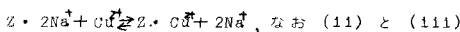


で Z はゼオライト結晶本体、 X^+ はゼオライト内の交換性イオンで一般にアルカリ金属、アル

カリ土金属といわれている。(11) $NaCl$ によ



$NaCl$ による再生又は飽和後の Cu の除去時



は同一反応式である。

上式からわかるように、イオン交換反応はセ

オライト中の交換性イオンや溶液中のイオンの種類、濃度によって影響をうけることがわかる。又反応機構

からみれば液温、イオン同士の間接性、イオンの大きさ、セオライト内の pore の大きさにも影響をうける

だろう。これらの点について Ames⁽¹⁾、Barrett⁽²⁾ 等の研究があり、イオン交換反応の律速段階は、交換性、被交

換性イオンのセオライト粒子内部での拡散が主であり、液境膜における拡散、セオライトの結晶への拡散

ではないといっている。又温度、イオンの価数、イオンの大きさによる影響についても詳細に論じている

。しかしこれらの研究はセオライトの物性を考究しており、実際にセオライトの再生問題をとりあけて

いるのは Ames による論文⁽³⁾である。この論文によればアンモニア除去にゼオライトを使用し、再生剤に CaO

で飽和された $NaCl$ 、 $CaCl_2$ を使用したところ再生効果、再生後の除去能も前者の方が後者より大きかったと

しるされている。本報においては、セオライトの再生について定性的な考察しかできないが、各種イオン

についてそれぞれ述べることにする。(1) Cu^{2+} 再生能が各再生剤でほとんど同じであり、又再生後、飽

和後の除去能力にちがいが生じていることから Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} の粒子内からの拡散のちがいが除去能力にあらわ

れていると思われる。(2) Mn^{2+} 、 $CaCl_2$ による再生後の除去能力が $NaCl$ 、 KCl にくらべて格段に悪いことから、

Mn^{2+} 、 Ca^{2+} は反応に影響を及ぼしあうものと思われる。(3) NH_4^+ 、 $NaCl$ で飽和後の除去能は再生後よりかなり

おちている。どういう理由からかわからない。Ames⁽³⁾によれば、 $NaCl$ の方が $CaCl_2$ より再生効果があがるとし

ている。セオライトは天然のものをを用いたので、結晶構造のちがいによるものと思われる。(4) Fe^{2+} 、 Fe^{3+}

と Na^+ は反応に影響を及ぼしあうものと思われる。

5. 結論 セオライトの再生問題では、再生能ばかりでなく再生後の除去能も検討すべきであり、3 種類

の再生剤を用いた結果 KCl が最も有効であると思われる。

(参考文献)

- (1) American Mineralogist 50 465 (1965)
- (2) Jour. Inor. Nucl. Chem. 29 2047 (1967)
- (3) J. W. P. C. F. 42 NO2 Part 2 R95 (1970)

表-3 NH_4^+

吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)	再生剤	再生能力 mg/g / 吸着量	再生後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)	飽和後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)
0.550 (1.11)	$NaCl$ 0.1N	0.800	0.411 (2.50)	0.230 (1.30)
0.551 (1.10)	KCl 0.1N	0.784	0.416 (1.65)	0.540 (1.20)
0.550 (1.11)	$CaCl_2$ 0.1N	—	0.521 (1.40)	0.525 (1.35)
原水濃度 13°C 6.61ppm pH6.71	—	—	13°C 6.61ppm pH6.71	13°C 6.60ppm pH6.78

表-4 Fe^{2+}

吸着量 (mg/g)	再生剤	再生能力 mg/g / 吸着量	再生後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)	飽和後の吸着量 (mg/g) (上澄水濃度 ppm)
0.220 (3.60)	$NaCl$ 0.1N	0.08	0.170 (4.10)	0.090 (1.65)
0.320 (2.60)	KCl 0.1N	0.72	0.430 (1.50)	0.222 (0.33)
0.340 (2.40)	$CaCl_2$ 0.1N	0.77	0.190 (3.90)	0.150 (1.05)
原水濃度 15°C 5.80ppm pH5.35	—	—	15°C 5.80ppm pH5.35	15°C 2.55ppm pH6.45