

人工ゼオライトの再生に関する一考察

東北大学工学部土木工学科 正員 佐藤敦久

〃 〃 〃 狩野一節
〃 〃 〃 大森文吾

1. はじめに

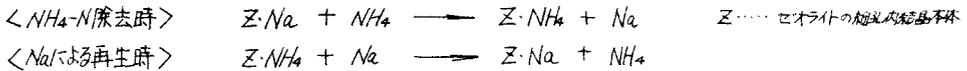
ゼオライトが特異な吸着特性と陽イオン交換性を有することは、古くから知られている。産業界では触媒や乾燥吸着剤として広く使用されている。今日、水処理部門においても、排水中の重金属や NH_4-N の吸着除去にゼオライトは着目されている。特に NH_4-N の除去に対しては選択的イオン交換性があると報告がなされている。

今回は工業的に合成された人工ゼオライトを用いて NH_4-N の吸着除去を行なった後の再生効果について若干の知見を得たので、ここに報告する。

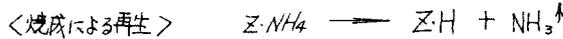
2. 再生方法について

人工ゼオライトはあらかじめ磁製の乳鉢で粉末(200メッシュ以下)にしたのち、1モルの $NaCl$ 溶液中で24時間攪拌混合することにより、ゼオライト結晶内の交換性イオンは Na 型となる。 Na 型ゼオライトの表面を蒸留水、アルコール等で洗浄後、乾燥したものを実験に使用する。

Na による再生は上記 Na 型ゼオライトの複製方法と同様に1モルの $NaCl$ でゼオライト内に吸着された NH_4-N を Na と交換する。ゼオライトへの NH_4-N の除去時および Na での再生時のイオン交換反応を下記に示した。



高炉による焼成法は、高温(600°C)で加熱することによりゼオライト内に吸着された NH_4-N が NH_3 の形態をとりガスとしてゼオライト外に放出する。



3. 実験方法

NH_4Cl 試薬を蒸留水に溶かし、所定濃度に調整し、これを原水とした。 Na 型人工ゼオライトは、乾燥状態で計量後少量の蒸留水で湿潤状態としてから原水に加え定時間後に採水する。実験はバッチ式で行ない、攪拌にはマグネットスターを用いた。試料は採水後たんに真空ポンプを用い短時間でろ過し、固液分離を行なった。ろ液は上水道試験方法、JIS, K, 0101, K 0102にしたがい分析した。

4. 実験結果および考察

再生効果を比較検討するため、吸着等温線を用いる。吸着等温線は、一定温度のとき、ゼオライトと NH_4-N 溶液を接触させ、平衡濃度に達したときの液濃度(C)とそのときのゼオライト単位重量当りの吸着量(Q)とで表わす。吸着量と平衡濃度との間には、簡単な直線関係で表わせるものから指数関数式で近似できるものなどいくつかある。一般に液相から固相への吸着現象には、経験的に求められた、実験式である Freundlich 型が適当とされるため同式を使用する。

$$Q = kC^{1/n} \quad \cdots \cdots (1)$$

(1) 式は対数表示すると

$$\log Q = \log k + n \log C \quad \cdots \cdots (2)$$

k : 定数, Q : 単位吸着量, C : NH_4-N の平衡濃度,

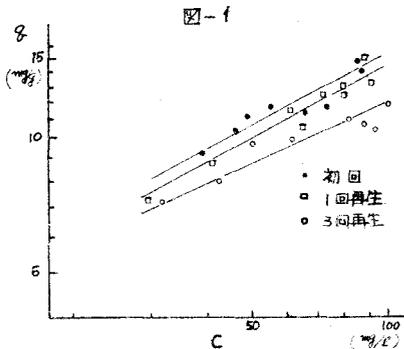


図-1は原水濃度を一定($C_0=100\text{mg/l}$)にし、ゼオライトの添加量を $0.4\sim 10.0\text{g}$ まで変化させたときの初回、 NaCl 溶液で1回再生、3回再生時の吸着等温線である。図より再生を繰り返すことにより吸着量は減少している。ゼオライト結晶内に吸着された $\text{NH}_4\text{-N}$ が NaCl 溶液により完全に再生が行なわれないうえに、吸着量が減少するものと思われる。 $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着はイオン交換反応でありゼオライト内より液中に溶出する Na 量との二液の平衡からなっており、一度 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去が平衡状態になったゼオライトの上澄水と Na とを取りのぞき、新たに初期濃度のほぼ等しい $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶を加えると幾分除去は進行する。また一度ゼオライト内に取りこまれた NH_4 は蒸留水で希釈した後、攪拌しても溶出しはし。同様に Na の場合は幾分溶出するようである。このことはゼオライト結晶内での NH_4 と Na との保持能力が異なっているためと考えられる。このことが再生のときの吸着量の減少の一要因と思われる。

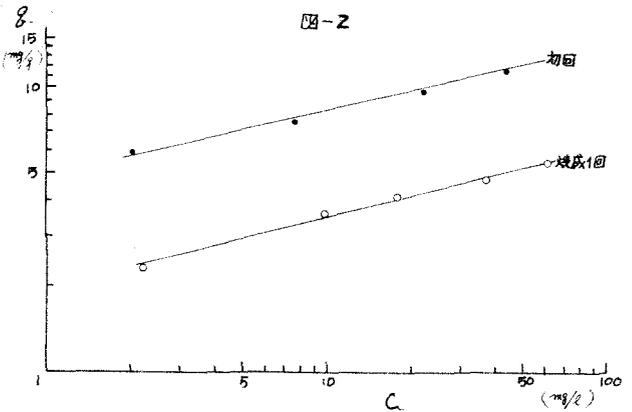


図-2はゼオライト添加量 3.0g 、原水濃度 $10\sim 25\text{mg/l}$ と変化させたときの初回と高炉により一回焼成したときの吸着量の比較である。焼成による再生では吸着量は半減しており、図示しないが、同様の傾向がゼオライト添加量 20g のときにも見られる。高炉の再生温度 600°C で約2時間が経たして $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$ のような形態で NH_3 がス態となりゼオライト外部へ完全に放出したかは、確認されておらず、現在のところ疑問である。また再生温度が高かすぎてゼオライトの構造が変化することも考えられる。高炉による再生ゼオライトの吸着量の減少は現在不鮮明な点も多く今後の課題と思われる。

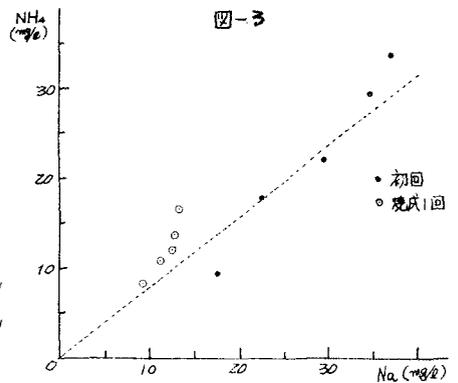


図-3は、図-2と同様の条件下での $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去量と Na の溶出量を示した。点線は当量イオン交換時の理論値である。原水濃度が低いとき、すなわち $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去量の少ないときに Na の溶出量が大きく、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去量が多い程 Na の溶出量は少なくなっている。また焼成再生後のゼオライトでは $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去量は Na の理論溶出量よりも多くなっている。焼成再生後に Na の補充がなされていないために Na とのイオン交換がおこなわれず $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去量も小さくなるものと思われる。

5. おわりに

Na 再生と高炉再生では Na 再生の方が再生効果が大い。これはゼオライトの吸着はイオン交換性が主であるために、再生においてイオン交換性が十分に発揮できるような再生方法を取ることがゼオライトを繰り返し使用する際には有効な方法である。

焼成再生においては温度の影響が非常に大きいと考える。また焼成後 Na 型にあることによりゼオライトの吸着量を増大させようと考えられる。