

1 はじめに

ゼオライトが特異な吸着能力と陽イオン交換能を有することは 周知のとおりである。また天然ゼオライトにおいては、結晶本体内の交換性イオンは アルカリ金属やアルカリ土類金属が多いと報告されている。

本実験は NH_4^+ , K^+ , Na^+ イオンでゼオライト結晶本体内の交換性イオンを単一化し、 NH_4^+ 型, K^+ 型, Na^+ 型ゼオライトとして NH_4^+ -N, K^+ , Na^+ イオンの除去実験を行ない、若干の知見を得たのでここに報告する。

2 実験方法

ゼオライトは、仙台市近郊で産する天然ゼオライトに 0.5ml の NH_4Cl 溶液, KCl 溶液, NaCl 溶液のいずれかに浸潤、攪拌を加え、ゼオライト結晶本体内の交換性イオンを単一化する。その後蒸留水によりゼオライトの表面に付着しているイオンを洗浄し、 NH_4^+ 型, K^+ 型, Na^+ 型ゼオライトとして実験に使用する。

1) バッチ式

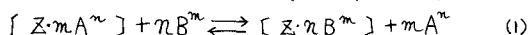
ゼオライトの粒径は 0.074 mm 以下の NH_4^+ 型, K^+ 型, Na^+ 型の 3 種について実験した。原水 (NH_4Cl , KCl , NaCl) は所定濃度に調整し 1 l ビーカーに取り、これに所定量のゼオライトを添加した。混合攪拌にはマグネッスターを用い、実験中は原水水温 ($13.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$) は一定に保った。

2) カラム式

ゼオライトは 0.3 ~ 0.4 mm の粒状を使用し、原水は NH_4Cl , KCl , NaCl を各 2 meq 加え下向きで 200 %/day の速度でろ過を行なった。カラムはガラス管で内径 41 mm で、カラムには単独で NH_4^+ 型, K^+ 型, Na^+ 型ゼオライトが 45 ~ 47 g 充填してある。なお分析については、固相分離後の試料を上

3 実験結果および考察

一般ゼオライトのイオン交換反応式は (1) 式の反応式と考えられる。



ここで、 Σ : ゼオライト結晶本体, A , B : 交換性イオン, m , n : 係数および電価数, (1) 式はイオン交換除去に際しては右側に反応が進行し、再生や NH_4^+ 型, K^+ 型, Na^+ 型の作製は左側に反応は進行する。イオン交換反応はつねに選択性の高いイオンを結晶本体内に吸着するが、選択性の低いイオンでも高濃度に近づくことにより交換が可能となる特性を有している。

バッチ式の評価にあたっては液体と固体のイオン交換反応も吸着現象であり、経験的に求められた実験式である Freundlich 型吸着等温式で整理し、同式を (2) 式に示した。

$$Q = K C_e^{1/n} \quad (2)$$

(2) 式は (1) 式に書きかえることができる。

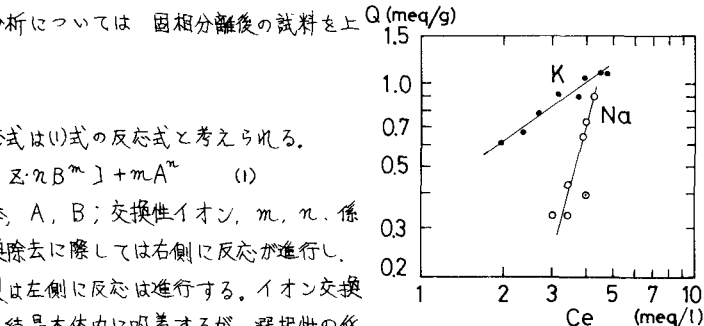


図-1. NH_4^+ 型ゼオライトの等温式

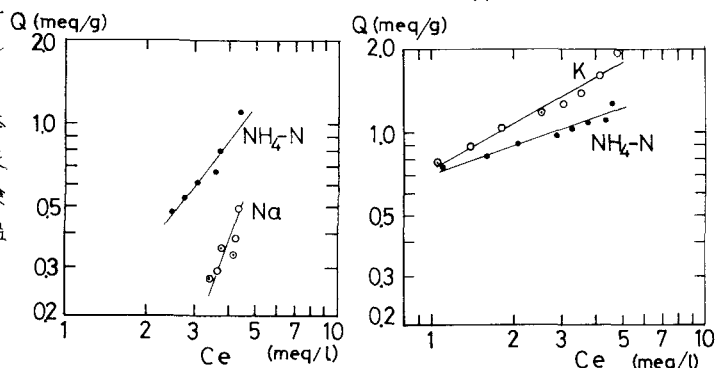


図-2. K^+ 型ゼオライトの等温式

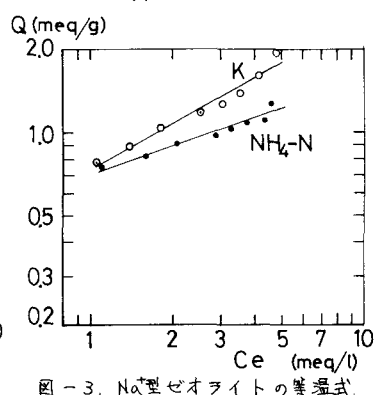


図-3. Na^+ 型ゼオライトの等温式

$$\log Q = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

ここで、 Q : 単位吸着量、 k : 定数、 C_e : 平衡濃度である。

1). バッチ式の実験結果を図-1, 2, 3に示した。図-1は NH_4 型ゼオライトを使用した場合の吸着等温式である。 K^+ 、 Na^+ とも直線性が得られている。特に Na^+ のイオン交換除去は添加量(0.2g~5.0g)が増加しても、原水の Na^+ 平衡濃度はさほど減少しておらず選択性の優劣を示しているものと思われる。図-2は K^+ 型ゼオライトの場合であるが、ここでも Na^+ はかなり単位吸着能力が劣っていることがわかる。図-3は Na^+ 型ゼオライトでの NH_4^+-N 、 K^+ の吸着等温式である。両者ともゼオライト添加量増加とともに平衡濃度もかなり減少しており、単位吸着量も大きくなっている。また図-1の K^+ と図-2の NH_4^+-N を比較すると図-1の K^+ の方が吸着等温式の勾配がゆるやかになっており、この勾配の緩急と単位吸着量の大小より考えると、選択性の高い順序は、 K^+ 、 NH_4^+-N 、 Na^+ になっていると思われる。

2). カラム式の実験結果を図-4, 5, 6に示した。図-4は NH_4 型ゼオライトろ過後のろ水のイオン濃度を示した。 Na^+ は30分ぐらいではほぼ除去は終了しているが、 K^+ は10分後よりブレイクスルーがかなり長い時間除去はつづいている。

図-5は K^+ 型ゼオライトろ過のろ水のイオン濃度を示している。 Na^+ の除去はのぞめないが、 NH_4^+-N の除去はある程度きたいでできる。図-6は Na^+ 型ゼオライトろ過のろ水のイオン濃度を示した。 NH_4^+-N 、 K^+ とも30分ぐらいまでは100%除去がきたいでできる。 Na^+ の溶出量も、 NH_4 型、 K^+ 型のときの NH_4^+-N 、 K^+ よりも溶出量が多くイオン交換が十分に発揮されているものと思われる。また NH_4^+-N と K^+ の除去は K^+ が幾分かまわっているようである。

図-1から図-6までを総合的に考察すると、本実験に使用したゼオライトのイオン選択性は、 K^+ 、 NH_4^+-N 、 Na^+ の順序になると考える。3種類の型しか実験していないが、ゼオライト結晶本体内の交換性イオンは、選択性の低いイオンでも高濃度にするこによりゼオライト内にとりこまれるため、低選択性イオンがゼオライト内にあれば、イオン交換反応が有効に働いてくるので除去量も増大するものと考ええる。今日、問題となっている NH_4^+-N の除去にたいして、ゼオライトを使用する場合は、 Na^+ 型ゼオライトに単一代替することがイオン交換を十分に発揮でき有効な手段であることがわかる。また Na^+ がたとえ水中に溶出してほとんど影響をあたえないことも優位なところである。

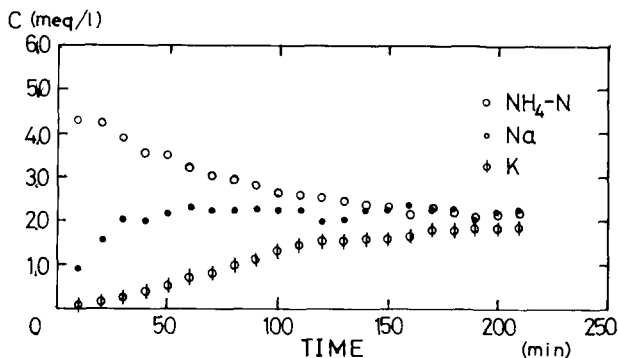


図-4、 NH_4 型ゼオライトろ過のろ水イオン濃度

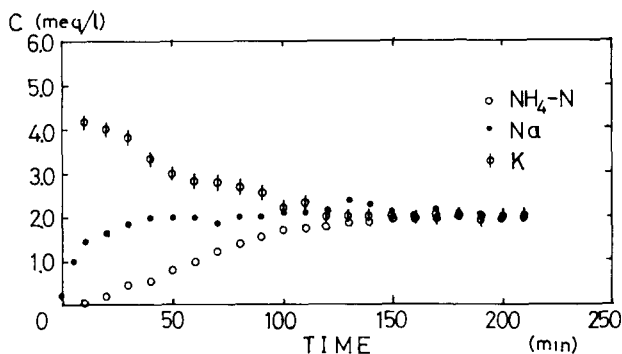


図-5、 K^+ 型ゼオライトろ過のろ水イオン濃度

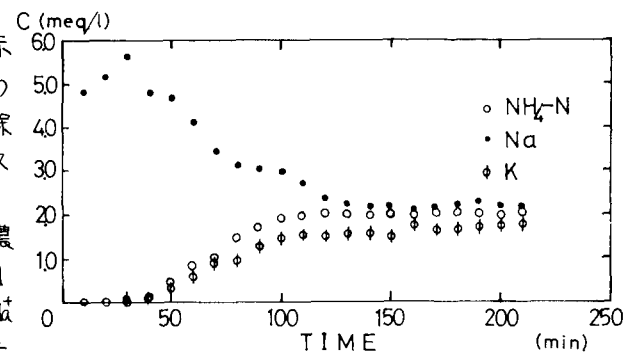


図-6、 Na^+ 型ゼオライトろ過のろ水イオン濃度