

東北大学工学部 学生員 〇玉川 純  
東北大学工学部 正 員 佐藤 敦久  
東北大学大学院 学生員 内田 晴敏

1. はじめに ゼオライトによるアンモニア性窒素除去に関する数多くの研究報告は、イオン交換反応を広義の吸着現象としてとらえ、その平衡関係を吸着等温線で表わし、一般に、フロインドリッヒ型に従うとしている。しかし、式中の係数や指数に関する定義を曖昧にしている例が多いようである。本報では、バッチ実験で得た Na 型ゼオライトの  $\text{NH}_4^+$  イオンに関する吸着・再生等温線を、ゼオライトのイオン交換特性を示す選択係数ならびに交換等温線に関連づけて考察してみた。

2. 実験方法および実験条件 実験装置は暗ばんに攪拌棒を取り付け、約 20℃ に設定した恒温水槽内に設置し、回転速度 100 rpm で攪拌した。実験に用いたゼオライトとその諸元は表-1 に示す通りである。吸着実験は設定量の Na 型ゼオライトをアンモニア含有の水溶液 2ℓ 中に添加して行った。その他の条件は表-2 にまとめて示した。また、再生実験では  $\text{NH}_4^+$  含有量 (4.0 mg-N/g) 既知のゼオライトを各濃度に調整したナトリウム溶液 2ℓ 中に添

加して行なった。なお、ナトリウム塩として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  の 3 種を用いた。その他の条件は表-3 にまとめて示した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 選択係数とイオン交換等温線について 本実験条件のように 1 価イ

ンビュルの交換反応の選択係数は、ゼオライト内および溶液内における交換可能な陽イオン中の  $\text{NH}_4^+$  イオンの分率  $[(X_N)_r, (X_N)_s]$  により、次式 (1) のように示される。

$$r = \frac{(X_N)_r \cdot \{1 - (X_N)_s\}}{\{1 - (X_N)_r\} \cdot (X_N)_s} \quad (1)$$

上式を  $(X_N)_r$  について整理すると

$$(X_N)_r = \frac{r \cdot (X_N)_s}{1 + (r-1) \cdot (X_N)_s} \quad (2)$$

となる。次に式 (2) を吸着量  $Q_e$  (mg-N/g) と平衡  $\text{NH}_4^+$  イオン濃度  $C_{ie}$  (mg-%)

の関係式に変形する。ただし、 $(X_N)_r = Q_e/4 \cdot [\text{CEC}]$ ,  $(X_N)_s = C_{ie}/4 \cdot \text{Mc}$  {CEC

: 陽イオン交換容量 (meq/g), Mc: 平衡時における溶液中の陽イオン濃度 (meq/l)} を用いる。まず、 $r$  = 一定のときには、式 (2) は

$$Q_e = \frac{K C_{ie}}{1 + K' C_{ie}} \quad (3)$$

$$\{K = r \cdot [\text{CEC}] / \text{Mc}, K' = (r-1) / 4 \cdot \text{Mc}\}$$

となり、ラングミュア式と同型となる。一方、 $r$  = 一定であるが、 $(X_N)_r$  が

次式 (4) のような  $(X_N)_s$  の指数型で整理できる場合には、式 (2) は 式 (5) のように表

$$Q_e = (X_N)_s^{\alpha} \quad (4)$$

$$Q_e = K'' \left( \frac{C_{ie}}{4 \cdot \text{Mc}} \right)^{\alpha} = K'' (X_N)_s^{\alpha} \quad (5) \quad \{K'' = 4 \cdot [\text{CEC}]^{\alpha}\}$$

この式は、フロインドリッヒ式と同型である。

#### 3-2 吸着等温線について 実験データと $(X_N)_r$ と $(X_N)_s$ との関係について

プロットしたのが 図-1 である。ただし、 $(X_N)_r$  の値は schollenberger 法の修正

法により実測した CEC 値 {1.80 (meq/g)} を用いて求めた。図から、選択係数  $r$  は一定ではなく、 $(X_N)_r$  は  $(X_N)_s$  に関する指数型で近似できることがわかった。

しかし、式 (4) で示したような関係が成立するためには、CEC 値を実測値よりも小さくする必要があった。一般に、CEC の測定値は、ゼオライトの前処理法、

表-1 使用ゼオライトの諸元

| ゼオライトの種類 | 秋田県産クリノプチロライト系 Na 型ゼオライト  |
|----------|---------------------------|
| 初期吸着量    | 0 (mg-N/g)                |
| 再生実験     | 4.0 (mg-N/g)              |
| 粒子直径     | 1.00 ~ 1.19 (mm)          |
| 充填密度     | 1.47 (g/cm <sup>3</sup> ) |
| 風乾率      | 2.38 (g/cm <sup>3</sup> ) |

表-2 吸着実験条件

| 実験番号 | 初期 $\text{NH}_4^+$ -N 濃度 (mg/l) | 初期 $\text{NH}_4^+$ -N 当量濃度 (meq/l) | 初期 pH |
|------|---------------------------------|------------------------------------|-------|
| 1    | 18.1                            | 0.72                               | 7.97  |
| 2    | 4.67                            | 0.23                               | 7.75  |
| 3    | 28.3                            | 1.45                               | 7.84  |
| 4    | 49.5                            | 3.54                               | 8.28  |
| 5    | 19.3                            | 1.38                               | 9.42  |

表-3 再生実験条件、その他

| 実験番号 | アルカリ剤                    |             | Na 濃度 (meq/l) | ゼオライト 添加量 (g) | pH   |           |
|------|--------------------------|-------------|---------------|---------------|------|-----------|
|      | 種類                       | 添加量 (g/2 l) |               |               | 開始時  | 平衡時       |
| 1    | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0.55        | 5.2           | 0.53-20.1     | 10.6 | 10.0-10.5 |
| 2    | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 0.55        | 5.2           | 1.03-20.3     | 8.3  | 8.0-8.3   |
| 3    | $\text{NaHCO}_3$         | 0.55        | 3.3           | 1.01-20.1     | 9.3  | 9.0-9.4   |
| 4    | $\text{NaHCO}_3$         | 0.22        | 1.3           | 1.99-29.4     | 9.3  | 8.7-9.2   |
| 5    | $\text{NaCl}$            | 1.17        | 10            | 0.73-23.4     | 5.2  | 5.6-6.0   |
| 6    | $\text{NaCl}$            | 2.34        | 20            | 0.70-46.8     | 5.4  | 5.8-5.9   |
| 7    | $\text{NaCl}$            | 3.51        | 30            | 2.19-50.0     |      | 5.5-5.5   |
| 8    | $\text{NaCl}$            | 5.85        | 50            | 1.74-34.8     | 5.3  | 5.4-5.6   |
| 9    | $\text{NaCl}$            | 11.70       | 100           | 2.62-23.8     |      | 5.5-5.5   |

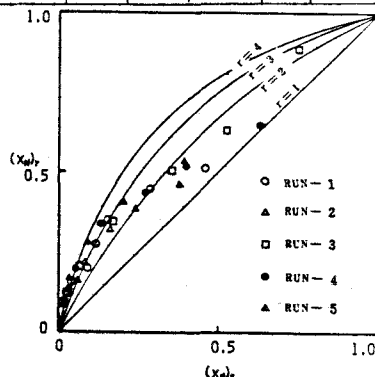


図-1 吸着実験によるイオン平衡等温線

測定方法、測定条件などにより変動する。したがって、それぞれの実験系に適合する測定法を採用してCEC値を求めるといふ考えもあろう。しかし一方では、一般性が失われる危険性があることから、本バッチ実験から得た吸着等温データを次のように解釈した。まず、本実験で得たNH<sub>4</sub>型ゼオライトのCEC値(1.80 meq/g)は文献(3)で報告された同試料のCEC値(1.76 meq/g)とほぼ一致しているのでこの値を正味の陽イオン交換容量(NCEC)と定義する。次に、式(4)の関係式が成立するように修正係数F(0<F<1)を導入して、本バッチ実験系で得たデータから得られたCECを見かけの陽イオン交換容量{ACEC(=F・NCEC)}と定義する。このような考えから、式(5)を

$$Q_e = K'' \left( \frac{C_{ie}}{14 \cdot M_c} \right)^{\frac{1}{n}} = K'' (X_{N})_s^{\frac{1}{n}} \text{ ----- (5')} \\ \{ K'' = 14 \cdot F \cdot [NCEC] = 14 \cdot [ACEC] \}$$

式(5')より、K''は見かけの陽イオン交換容量を当量単位から質量単位に換算した値を示している。また、nの値はゼオライトのNH<sub>4</sub>イオン選択性を示すパラメータであり、nが0に近づく程高い選択性を持つていくことになる。式(5')に基づき実験データを整理し、フロイドリッヒ直線式で示したのが図-2であり、ACEC値は、1.59(meq/g)であった。

3-3 再生等温線について 吸着実験と同様に(X<sub>N</sub>)<sub>r</sub>と(X<sub>N</sub>)<sub>s</sub>の関係を再生系について示したのが図-3である。(X<sub>N</sub>)<sub>r</sub>値は、使用したNH<sub>4</sub>型ゼオライトのCEC(1.55 meq/g)により求めた。図から、実験値は必ずしも選択係数d'(=1/n)が一定となる領域内にはない。しかし、平衡吸着量(あるいは残存量)と(X<sub>N</sub>)<sub>s</sub>の関係をラングミュア型(図-4)とフロイドリッヒ型(図-5)で比較すると、d'=一定として得られるラングミュア型の方がよく再生等温線を表わしているようである。これは、図-3に示したように、d'値が多少変動しても(X<sub>N</sub>)<sub>r</sub>および(X<sub>N</sub>)<sub>s</sub>の受ける影響が吸着系と比べて小さいためであると思われる。

4. おわりに 以上のように、ゼオライトのイオン交換特性を示す選択係数および交換等温線の関係から、まず、吸着等温線は式(5)で示したように、陽イオン交換容量と選択性を示す指数を含んだフロイドリッヒ型で近似できることを明らかにした。また、再生等温線は選択係数が一定のときに得られるラングミュア型で近似できることを示した。ゼオライトを用いたアンモニア除去プロセスは通常、通水・再生が繰り返し行われる。したがって、再生の程度あるいは再生過程におけるゼオライト粒子の構造破壊等によるアンモニア除去能の低下が考えられ、これらを考慮した吸着等温式を検討する必要がある。また、本報で示した再生等温線は(X<sub>N</sub>)<sub>r</sub>、(X<sub>N</sub>)<sub>s</sub>に関して狭い領域でしか考察していないので、より一般化するために、さらに実験を重ねて検討する必要がある。これから、今後の課題としたい。

#### 参考文献

- (1)「イオン交換—理論と応用の手引—」黒田 等 訳・丸善 1981.
- (2)「粘土鉱物のイオン交換容量測定法について」堀岡正和 工業用水 第133号
- (3)「ゼオライトによるアンモニア性窒素の除去」土木研究所資料 第1490号

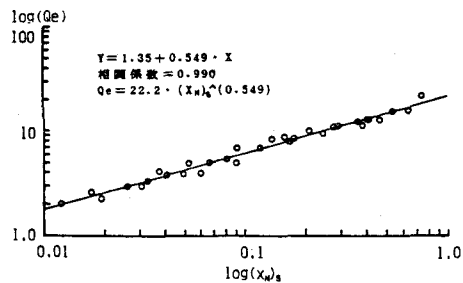


図-2 フロイドリッヒ型等温線

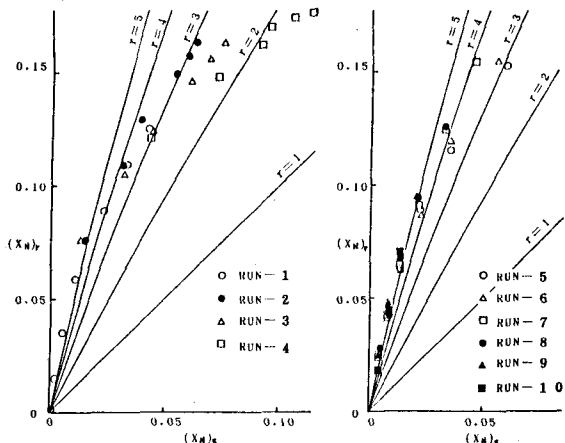


図-3 再生実験によるイオン平衡等温線

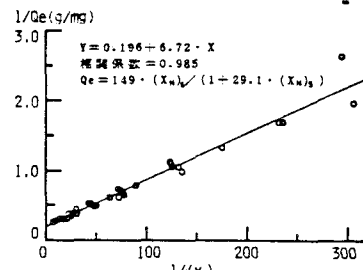


図-4 ラングミュア型等温線

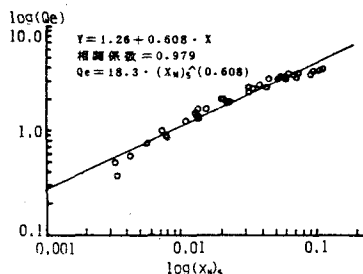


図-5 フロイドリッヒ型等温線