

水中のアンモニウムイオン除去材料 としてのゼオライト

Zeolite as a Removing Material for Ammonium Ion in Waste Water

高橋 浩*・三箇清治**

Hiroshi TAKAHASHI and Seiji SANGA

1. ま え が き

近年国内における河川・湖・内海の水質は悪化し、とくに陸水および海水の富栄養化に伴う諸問題はたんに赤潮や藻の異常発生による魚貝類の打撃に止まらず、上水道源をもおびやかすに至っている。この富栄養化の原因は水に溶けたアンモニア性窒素（以下 $\text{NH}_3\text{-N}$ と記す）とリン酸塩によるものとされている。さらに $\text{NH}_3\text{-N}$ は表1に示されるように¹⁾、これまでの下水処理法の中、活性汚泥法、活性炭処理によっても除去されず解決の非常に困難な問題の一つになっている。

都市廃棄物処理委員会の管理下にある処理能力60万ガロン（約2,300 m^3 ）/日の廃水処理実験プラントが稼動している。このプラントでは生物処理は一切用いず、すべて物理化学的処理によっているのが特長である。すなわち生廃水にまず石灰を加えてリン酸塩を除き、つぎに砂一歴青炭、活性炭、砂一歴青炭の各カラムを通して濾過し、最後に天然ゼオライトのカラムを通して $\text{NH}_3\text{-N}$ を吸着除去する。使用しているゼオライトは、ヘクター産のクリノプロクロライト（商品名、CINEX）であり、カラム1本に約7 ton 充てんされている。

本稿では、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吸着除去材として極めて有効な

表1 プロセスの各点における水質

Quality Parameter	Raw Waste-water ①	Secondary Effluent ②	Separation Bed Effluent ③	Carbon Column Effluent ④
BOD (mg/l)	200~400	20~100	< 1	< 1
COD (mg/l)	400~600	80~160	20~06	1~25
TOC (mg/l)	-	-	8~18	1~6
ABS (mg/l)	2.0~4.0	0.4~2.9	0.4~2.9	<0.01~0.50
PO_4 (mg/l as PO_4)	-	25~30	0.1~1	0.1~1
Color (units)	-	-	30~70	< 5
Turbidity (units)	-	30~70	<0.5~3	<0.5~1
Nitrogen organic N (mg/l as N)	10~15	4~6	2~4	1~2
Ammonia N (mg/l as N)	25~32	25~32	25~32	25~32
NO_3, NO_2 (mg/l as N)	0	0	0	0

わが国の下水処理法は大部分が活性汚泥処理法であり、このために富栄養化に関する問題は常に残っており、急激な都市化などによってむしろ増加する方向にある。

一方、ゼオライトが水中の重金属イオンや $\text{NH}_3\text{-N}$ の除去に有効であることは良く知られており、とくに $\text{NH}_3\text{-N}$ に対する選択的交換による吸着除去は今後ますますその重要性が増しつつある。米国においても数年前に行われたタホ湖の実験が著名であり、現在はミネソタ州、ローズマウントにおいて、ミネアポリスとセントポールの両

オライトについて述べるとともに、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去の基本的な実験結果について記す。

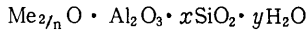
2. ゼオライト

ゼオライトの構造、特性、工業的利用については、これまでに多くの文献、著書がある²⁾。ゼオライトは Si-O_4 、 Al-O_4 の四面体から成る三次元骨格構造を有する結晶性含水アルミノケイ酸であり、天然・人工を含めて約30種余りの鉱物がこれに属している。骨格構造の空孔内に存在する水は加熱処理により骨格構造に変化を与えることなく脱水し、また吸水すればもとに戻る特徴を有する。 $[\text{Al-O}_4]^-$ によって生ずる電荷の不足は一般にア

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 関西大学工学部

ルカリあるいはアルカリ土類金属イオンによって補われる。ゼオライトは一般に、



Me: アルカリまたはアルカリ土類金属 n: 電荷

x, y: 係数

の化学式で表現される。Meは交換性でありほとんどあらゆる種類の陽イオンと交換する。ゼオライトは古くからこのイオン交換性が知られており、イオン交換体として広く利用されてきた。このイオン交換性のほか、約25年前から天然に存在しない種である各種のゼオライトが合成されるに及んで、分子ふるいとしての性能が注目され汎用の工業用吸着材としての利用も盛んであり、まだゼオライトが特異な固体酸性を有することが発見されてから、工業触媒としても広く使用されている。一方、現在水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ の除去用として着目されているゼオライトは天然ゼオライトであり、それは主として経済的理由による。

3. 天然ゼオライト資源

わが国におけるゼオライト資源は、鉱量が極めて多いこと、鉱床が均質で個々の鉱床のスケールが極めて大規模なものも多く、また品質も良好なものが多いという特徴を有する。昭和30年以降、天然ゼオライトが相次いで発見されたが、これは天然ゼオライトが地質学、岩石学などの純学理面で非常に重要な意義をもつことが広く認識されてきて、この方面に多くの関心が注がれるようになったためである。日本の天然ゼオライトは、いわゆるグリーン・タフ（緑色凝灰岩）地域と呼ばれる地域をはじめ地質学上第三紀層と呼ばれる地層が分布している地域に広く分布していることが判っている³⁾。ゼオライトは北は北海道から東北地方、関東地方の大半に、さらに中部・中国地方の日本海沿いの地域に、また九州地方の西部まで分布している。埋蔵量は推定しかねるほど多く、東北地方のごく一部を対象した試算でも25億 ton 以上といわれる。天然ゼオライトの種類は多いが資源として利用可能な種は、クリノプチロライト、モルデナイト、ソーダライト、シャバサイト、エリオナイト、フィリップサイトなどであり、この中とくに $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去材料として注目されるものは、クリノプチロライトと、モルデナイトである。米国においても近年、天然ゼオライトが環境対策材料としてとくに注目を集めているが、とくに、エリオナイト、シャバサイト、クロノプチロライトなどが主な対象となっている。

4. 天然ゼオライトによる $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去

実験に用いたゼオライトは、モルデナイト（宮城県白

石産）および、クリノプチロライト（島根県石見大田産）である。これらのゼオライトを1N NaCl 水溶液および

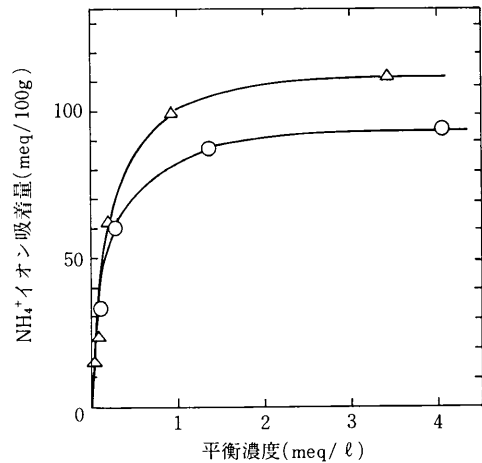


図1 アンモニウムイオンに対する吸着等温線 (25°C)
○ モルデナイト, △ クリノプチロライト

1N NH_4Cl 水溶液によって交換処理を行ってNa型および、 NH_4 型とした。

図1は、上述のNa型のモルデナイトおよびクリノプチロライトを各々200mgとり種々の濃度の NH_4Cl 水溶液に接触させ平衡に達したときの、 NH_4^+ 平衡濃度と吸着量の関係を示してある。この結果はLangmuirの式を満足する。

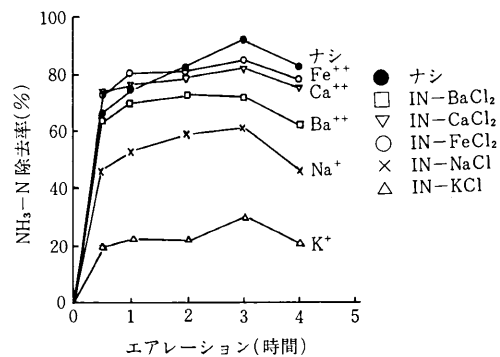


図2 共存イオンの影響
 NH_4Cl (21.5 mg/l 溶液) 500 ml
モルデナイト 4 g, 共存塩 20 ml (1N)

図2には、実用上問題となる $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去に対する共存イオンの影響を示す⁴⁾。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 約20mg/lの NH_4Cl 溶液にそれぞれ、 NaCl 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 FeCl_2 溶液を加えてこれにモルデナイトを入れエアレーションして得た $\text{NH}_3\text{-N}$ の除去率である。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去に対する共存イオンの妨害の順序は、 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ であり、1価カチオンの方が2価カチオンよりも妨害度が大きいことを示している。

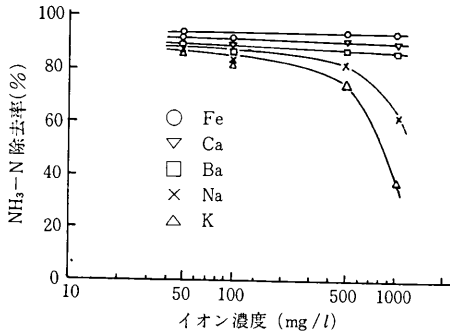


図3 共存イオン濃度とNH₃-N除去率
モルデナイト4g, NH₄Cl 500ml

図3は共存する各イオン濃度とNH₃-Nの除去率の関係を示しており⁵⁾、高濃度なほど除去率に対する影響は大きく、400mg/l以下の低濃度の場合にはゼオライトのNH₃-N除去率に及ぼす影響は急激に小さくなる。またその影響の順位は図2の場合と同様である。

NH₄⁺イオン吸着に及ぼすpHの影響について、クリノプロクロライトを用いNH₃-N原液濃度20mg/lとし、またpH調整は酸性側では、HClとNaClにより、アルカリ

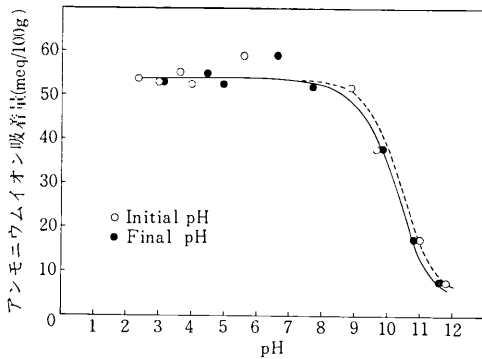


図4 クリノプロクロライト(Na型)によるアンモニウムイオン吸着に対するpHの影響

側では、NaOHとNaClを用いて実験を行った。この結果からpH 9を境にして、これ以上になるとNH₄⁺イオン吸着量は急速に低下し、pH 11以上になると、ほとんど吸着しないことが判る。

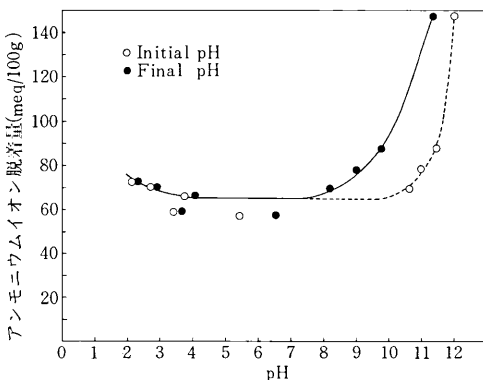


図5 モルデナイト(NH₄型)によるアンモニウムイオン脱着に対するpHの影響

図5は、NH₄型モルデナイトを前述の方法で種々のpHに調整したNaCl水溶液に入れ攪拌しながら脱着するNH₄⁺イオンの量を測定した結果である。高pH領域では、液中のNH₄⁺イオンの一部はNH₃ガスとなって大気中に放散する。この結果から最終pHが11.5になるとモルデナ

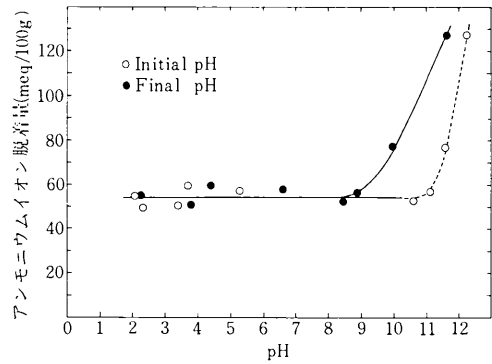


図6 クリノプロクロライト(NH₄型)によるアンモニウムイオン脱着に対するpHの影響

イト中のNH₄⁺イオンはほとんど脱着することがわかる。

図6は、NH₄型クリノプロクロライトについて同様の実験を行った結果である。図4、5、6から明らかなように、NH₄⁺イオン吸着はpH 9以下で行うことが必須の条件であり、またNH₄型ゼオライトのNaCl水溶液による再生はpHが11.5以上であることが望ましい。従って再生してNa型ゼオライトとした場合には遊離して存在するアルカリを充分水洗して除去することが必要である。

5. ゼオライトの再生

水中のNH₃-Nを交換吸着したゼオライトは何らかの方法によって再生される必要がある。タホ湖の実験報告によると、冬期低温の場合、いわゆるアンモニアストリッピング法ではNH₃-Nを除去するのは困難であり、このため冬期にはクリノプロクロライトの充てん塔を用いイオン交換によりNH₃-Nを除去している。この場合イオン交換終了後のゼオライトを再生するのに石灰のスラリーを使用し、これらのOH⁻イオンとゼオライトに交換されたNH₄⁺イオンとの作用によりアンモニア溶液とし、放散塔でアンモニアを放出除去しているが、この方法は操作が繁雑でトラブルが多い。

加熱処理による再生も実用的な簡便さのために有用な一つの方法である⁶⁾。加熱処理によりNH₄⁺→H⁺に変化し、また低温ではH₃O⁺型になった交換サイトの存在も否定できない。H⁺型あるいはH₃O⁺型交換サイトは再び水中に投入されたときに直接NH₄⁺に交換されるかどうかという点はやや疑問があるが、現在のところ確かでない。もしもH⁺型やH₃O⁺型サイトが直接NH₃⁺イオンと交換しないとすると、ゼオライトの再生使用においてその交換機能は順次低下するはずであり、加熱再生には

おのずから限界がある。しかしながら、ゼオライト本来のイオン交換能はおおよそ 1.5 meq/g あり、1回の交換吸着量は数十分の一であり、交換量から見れば数十回の使用は可能なはずである。

薬品による再生は、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の塩酸塩の水溶液によるのがふつうである。再生液としては、 KCl 、 NaCl 、 CaCl_2 、 NaOH 、 NaCO_3 などが考えられるが、 KCl 水溶液を用いると、交換後の K^+ イオンはゼオライトとの親和性が強く、 NH_4^+ イオンとの再交換吸着は困難となる。また Ca^{2+} イオンは NH_4 型ゼオライトの NH_4^+ イオンとの交換が困難である。一般的には、 NaCl 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 $\text{NaCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ などが適当である。

最近、 NH_4 型ゼオライトを NaCl 水溶液で脱着後、 NH_4^+ イオンを含む脱着液を電気分解し、 NH_3 を N_2 ガスにまで分解することにより再生し、再び脱着液としてリサイクルして使用することが提案されている⁷⁾。この方法によれば、処理工程を完全にクローズド化し、系外に有害成分を全く排出しない特徴があるという。

6. あとがき

水中のアンモニウムイオンを除去するのに、各種のゼオライトとくに天然のゼオライトが有用であることは良く知られている。しかしながら、このプロセスが広く普及し得ない理由は、主としてゼオライトの必要量がかなり大量でありその再生の経済性に問題がある点である。従って、新しい原理に基づく再生の方式の確立が望まれるゆえんである。(1977年1月5日受理)

参 考 文 献

- 1) A. F. Slechta, G. L. Culp, J. WPCF, May, P. 788 (1967)
- 2) ゼオライトとその利用, 同左編集委員会編, 技報堂 (1967)
D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use, Wiley (1974)
ゼオライト—基礎と応用, 原・高橋編, 講談社サイエンスティフィック (1975)
- 3) 湊秀雄, 文献2) P. 56 (1967)
- 4) 三箇清治, 高橋浩, 吉岡等, 下水道協会誌, 10, [105], 1 (1973)
- 5) 岩尾機器工業(株)資料による

