

## 《解 説》

## 天然ゼオライトに依る水処理

韓国釜山開放大学化学工学科 河 紀 成  
 東京大学生産技術研究所 鈴 木 基 之

## 1. はじめに

天然ゼオライトの液相でのイオン交換特性が報告された1960年代以来今日に至るまで、これに着目して幅広い分野における利用の試みがあったが、水処理分野においても底廉な処理方法として注目を浴びている。特に最近特定の有害物質を選択的に吸着する多種の天然ゼオライト—例えば、クリノプチロライト、モルデナイトなど—の米国をはじめとする世界各地での巨大な鉱床の発見と産出に伴い、水処理への利用に関する活発な研究と実処理への応用によって一層関心が高まっている。

天然ゼオライトを水処理へ利用する際における主な特徴としては

- 1) 操作の簡単さ
- 2) 再生により繰り返し操作が可能
- 3) これに伴う有用資源の回収
- 4) 天然資源の利用

などの長所を持っていると思われるが、その処理効果、資源的状况についての定量的な検討は未だ十分ななされていない。

現在まで報告された研究発表内容から見ると、その大部分が排水中の $\text{NH}_4^+-\text{N}$ の除去に関することであり、その外、重金属の除去への応用がある(表1参照)。言わば天然ゼオライトの水処理分野への利用は主にイオン交換特性を応用した水中の有害陽イオンの除去に局限されているといえよう。

したがって天然ゼオライトの水処理への利用は対象となる陽イオンに対するイオン交換特性を定量的に把握する必要がある。定量的な把握として、特に実装置の設計基礎データという面から平衡関係(選択性)と交換の工学的速度が重要である。

これまでの天然ゼオライトのイオン交換特性に関する研究報告から“陽イオン交換選択性については一定の法則性が見られず、各ゼオライトと交換陽イオンによって個別に決まる”といわれている<sup>14)</sup>。即ち、天然ゼオライトを水処理に効果的に利用するた

めには装置設計における基礎データとなる平衡関係(選択性)、イオン交換機構など定量的に解決すべき点が未だ残されている。

ここでは発表された水処理における天然ゼオライトの利用に関して、その研究成果を整理して見ると共に著者らが行った天然クリノプチロライトによる排水中の $\text{NH}_4^+-\text{N}$ の除去に関する研究結果を中心に化学工学的な側面から検討することにより、天然ゼオライトによる水処理プロセスの設計に関する基本的な考え方と可能性を明らかにしたい。

## 2. 天然ゼオライト

## 2.1 産出および利用現況

現在報告されている天然ゼオライトの種類は40位であるが、その利用価値、埋蔵量と産出量などの面から利用が期待されるのは表2に示したような7種程度にすぎない。この7種の中でもクリノプチロライト、モルデナイトはその質と量の面から水処理分野における利用がもっとも期待されている天然ゼオライトである。前述したように天然ゼオライトの資源的な状況、利用現況は必ずしも明らかではないが、報告内容を中心に簡単に見ることとする。

歴史的に初めて天然ゼオライトが発見された米国ではEPAの主導下で天然クリノプチロライトを下水道の三次処理( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ の除去)に用いるのに当って開発研究を終え実用段階にきている。その代表的な例としてミネソタ州 Rosemount の下水処理場とワシントンDC近くのUpper Occoquam水処理場ではそれぞれ40 ton, 340 tonの天然クリノプチロライトが使用されている<sup>5)</sup>。

日本においては6000 ton/月位天然ゼオライトが採掘利用されているが、その大部分はクリノプチロライトとモルデナイトである。米国程度の大規模で利用されている例はないが、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ の除去の目的で使用されている天然ゼオライトの量は200~400 ton/月と推定される<sup>16)</sup>。

表1 天然クリノプテロライトによるアンモニウム態窒素の除去に関する既往の研究

研究者	年代	産地	前処理	平衡関係	速度関係	カラム吸着	再生	備考	文献
B.W. Mercer et. al.	1970	Oregon U. S. A.	なし			下水の2次処理水からNH <sub>4</sub> -Nの除去実験	1) Ca塩で再生実験 2) 再生により繰り返し使用	最初の適用性検討および実験	1)
EPA & Battelle - Northwest	1971	Calif. U. S. A.				下水の高次処理	1) CaCl <sub>2</sub> + NaCl 2) 電気分解により再生し、再使用	米国内の3つの下水処理場での適用性実験	2)
佐藤 人 八木美雄	1973		2N NaCl 5時間処理			重金属とアルカリ金属共存下でのNH <sub>4</sub> -Nの除去実験		ゼオライトによるNH <sub>4</sub> -N, COD, 重金属の除去実験	3)
"	"			式で整理		NH <sub>4</sub> 単成分の吸着における定型解析法を適用	KCl, NaCl, CaCl <sub>2</sub> の3つの再生剤を比較し, K, Naが有効	ゼオライトによるNH <sub>4</sub> -Nの除去を物理吸着で解析	4)
McLaren et. al.	1973	Calif. U. S. A.				操作パラメータの温度, 流速, 濃度の影響度の検討結果, 温度のは微小	Lime液で再生		5)
Koon & Kaufman	1975	Calif. U. S. A.	Ca-form Na-form			共存イオンとpHのNH <sub>4</sub> の吸着への影響を検討 適当 pHは4~9	NaOHで再生して放散法により再利用	Na型の方がCa型よりNH <sub>4</sub> との反応性は優秀	6)
Jorgensen	1975	Tokaj Hungary	Na-form	pH5, 7, 9 で平衡関係 測定		NH <sub>4</sub> 吸着へのNaとCaの影響度検討し, Caの方が大きい			7)
"	1976	"				NH <sub>4</sub> の吸着量は0.5 me/gを報告	NaOH + Ca(OH) <sub>2</sub> を用い繰り返し使用	高次処理に活性炭+ゼオライトによる処理法適用	8)
Semmens et. al.	1978	N. M. U. S. A.	pH11でNaCl処理	共存イオンの影響検討	-	完全混合モデルより破過曲線の推算	0.3M NaClで再生	共存イオンの影響を検討	9)
木下ら	1978	-	2M NaCl で20 B.V. 処理	-	-	前処理の効果を比較した無処理の方がよりNa処理の方がNH <sub>4</sub> 有効吸着量増加	再生におけるpHの影響		10)
白水ら	1979	-	-	温度, pH, 共存イオンの 影響検討	-	実装置へのscale upする場合 建設費推算	再生率 NaCl < NaOHであるが, NaOHによりゼオライト溶出	20 t/dayの場合 推算処理コストは 31.8円/m <sup>3</sup>	11)
Semmens et. al.	1981	-	pH11でNaCl処理	Henry型 で整理	-	-	0.3M NaClで再生し繰り返し使用	特定の条件での解析	12)
Hlavay et. al.	1982	Tokaj Hungary	Na型 Ca型	-	-	Ca型よりNa型の方がNH <sub>4</sub> 有効吸着量増加	pH12で再生		13)

表2 利用が期待される天然ゼオライト

Zeolite	Typical unit cell content	Pore openings (hydrated form)	Typical SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole ratio)	Typical theo. CEC (Na <sup>+</sup> form 無水物)
Analcime	Na <sub>16</sub> [Al <sub>16</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>96</sub> ] · 16H <sub>2</sub> O	2.6 Å	4	4.9
Chabazite	Ca <sub>2</sub> [Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> ] · 13H <sub>2</sub> O	3.7 × 4.2 Å 2.6 Å	4	4.9
Clinoptilolite	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ] · 24H <sub>2</sub> O	4.0 × 4.5 Å 4.4 × 9.2 "	10	2.6
Erionite	[K <sub>2</sub> , Ca, Mg, Na <sub>2</sub> ] <sub>4.5</sub> [Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ] · 27H <sub>2</sub> O	3.6 × 5.2 "	6	3.8
Ferrierite	Na <sub>1.5</sub> Mg <sub>2</sub> [Al <sub>5.5</sub> Si <sub>30.5</sub> O <sub>72</sub> ] · 18H <sub>2</sub> O	4.3 × 5.5 " 3.4 × 4.8	11	2.4
Mordenite	Na <sub>8</sub> [Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ] · 24H <sub>2</sub> O	6.7 × 7.0 " 3.4 × 5.7	10	2.6
Phillipsite	[Ca <sub>0.5</sub> , Na, K] <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub> ] · 12H <sub>2</sub> O	2.8 × 4.8 Å 4.2 × 4.4 "	4.4	4.7

## 2.2 イオン交換体としての特性

ゼオライトの基本構造はSiO<sub>4</sub>の四面体とAlO<sub>4</sub>の四面体が網目結晶構造を形成するアルミノ珪酸塩である。

Si<sup>4+</sup>がAl<sup>3+</sup>によって部分的に置換されたこととなるため、その不足電荷を補ってアルカリ金属およびアルカリ土類金属を結晶構造内に保持することになる。

ゼオライトがイオン交換特性を持つのは、このアルカリ金属およびアルカリ土類金属が外部の陽イオンと容易に置換することができるからである。天然ゼオライトの場合は交換可能な陽イオンとして、そ

の量には多少差があるが、主にK<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>を含んでおり、まれにSr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>を含む場合もある<sup>14)</sup>。天然クリノプロクロライトの化学分析値を産地別に表3に示した。

ゼオライトのイオン交換特性を利用する有害陽イオンの除去においては、一般的に、対象となる排水中には2成分以上の陽イオンを含む場合が多いのでゼオライトによる陽イオンの選択性の序は大変重要な意味を持つ。表4に天然ゼオライトによる陽イオンの選択性順序を示した。ゼオライトによる陽イオンの交換選択性は結晶粒子内の陰イオン siteの間隔、陽イオンの半径、陽イオンの水和熱などと関連して

表3 産地別天然クリノプロクロライトの化学成分表

産地		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I. R	文献
日本	静岡県	65.2	13.4	1.62	2.82	3.22	0.53	1.06		24)
	板谷	66.7	11.3	0.43	4.25	1.86	1.14	0.89		"
	二つ井	67.1	12.0	2.14	3.21	0.80	0.80	0.68		"
	"			1.95	3.10	0.58	0.10			18)
韓国	九龍浦	64.5	13.1	0.78	2.94	2.40	0.79	0.52		24)
	"			1.32	1.68	2.71	0.55			18)
米国	カリフェニア Hector	61.8	11.4	6.6	0.6	0.95	—	—	15.7	19)
	"			3.08	1.23	1.70	0.24			18)
ブルガリア		68.9	12.5	0.66	2.52	2.58	1.00	0.26		24)
ハンガリー	Tokaj	69.1	11.6	0.17	5.5	1.27	0.18		8.8	8)
	"			0.09	2.10	1.51	0.07			18)

単位 %

表4 天然ゼオライトによる陽イオンの選択性<sup>14)</sup>

Zeolite	Selectivity Series
Analcime	K<Li<Na<<Ag
Chabazite	Li<Na<K<Rb<Cs
Clinoptilolite	Mg<Ca<Na<NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <K<Rb<Cs
Erionite	Li<Na<K<Cs
Mordenite	Li<Na<K<Cs
Phillipsite	Ca<Na<NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <K

いるとする説<sup>15)</sup>があるが、未だ不明な点が多くこれからの課題でもある。イオン交換体として要求されるもう一つの重要な特性は流体との接触において物理的な安定性である。Mecerら<sup>15)</sup>が行った米国 Hector 産天然クリノプロクロライトに対する耐摩耗試験結果によると摩耗率が2~3%くらいであったことから一般的に広く利用される固定層では安定な操作が可能であると思われるが、これは個別の天然物に応じて決定されねばならない。

### 3. 平衡関係

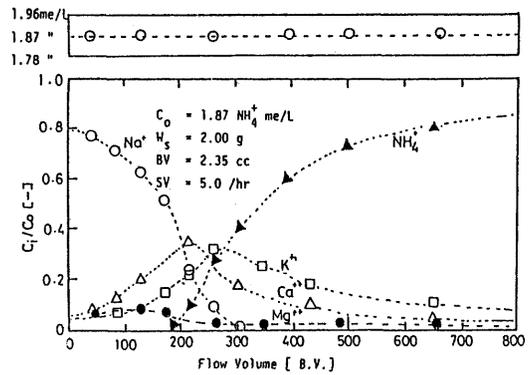
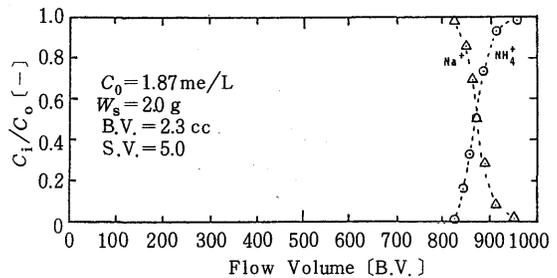
#### 3.1 交換容量

天然ゼオライトの交換容量は合成ゼオライトと異なり産地によって同種でも純度の差があるため一定ではない。表3に示したように粒子内に存在するNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>の4つのイオンが原則的には全部交換可能な成分であることから、陽イオン交換容量というのは結晶内に存在するアルカリ金属およびアルカリ土類金属全量ともいえる。

しかし、これらの粒子内の陽イオンは交換しうる外部陽イオン種によって反応特性が異なるため、すべての陽イオンに対して適用可能な交換容量とは言い難い面がある。著者ら<sup>17)</sup>は天然クリノプロクロライトに対して、前処理の有無によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の有効交換容量の変化に対して検討を行うと共に回分法による交換容量の測定を行った。

##### 3.1.1 有効交換容量

図1に産地から入手した24/32 meshの韓国産天然クリノプロクロライト2.0gをガラスカラムに充填して入口から1.87 me/lのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>水溶液を流した場合、流出する各イオンの濃度変化を測定した結果を示す。入口からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のみが流入され、粒子内に存在するNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>と量論的な交換反応を経て定量的に流出するのが図1の上部に示した物質収支から確認される。ここで注目したいのは、

図1 クリノプロクロライトのイオン交換特性<sup>18)</sup>図2 Na型クリノプロクロライトによるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着破過曲線<sup>21)</sup>

各イオンの流出が終了する順序である。前記の表4に示した天然クリノプロクロライトの陽イオンに対する選択性の順序から推定すると一番速いのはMg<sup>++</sup>と考えられるが、実際にはNa<sup>+</sup>であった。その理由としては結局Na<sup>+</sup>が他の三つのイオンよりNH<sub>4</sub><sup>+</sup>との交換速度が速いためであると解釈できる。

図2は、図1の場合と同じ試料を2 mol/l水溶液で前処理することにより完全にNa型化し、同様の破過実験を行った場合のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>の濃度変化曲線である。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の破過点(Break point)、(CNH<sub>4</sub>/CNH<sub>4</sub><sup>+</sup>, O = 0.05)までのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>有効吸着量は前処理した方が無処理の場合に比べて約5倍増加していることが解る。

このように天然ゼオライトの陽イオン交換容量自体は不変であるとしても粒子内に陽イオンの分布によって、また交換の速度によって、有効吸着容量は大きく変わることが解る。

##### 3.1.2 回分法による交換容量の測定

天然ゼオライトの陽イオン交換容量を迅速かつ正確に測定することは大変重要なことであるが、実際の問題においてはそれ程簡単ではない。従来の天然

ゼオライトの陽イオン交換容量測定にはカラム法が多く適用されているが、この方法はゼオライト粒子内の陽イオンの種類と量によって測定時間が非常に長くなる短所もある。

著者ら<sup>17)</sup>は回分法による天然クリノプロチロライトの陽イオン交換容量の測定を図3に示したような装置を用いて行った。韓国九龍浦産、日本二つ井産、米国Calif.産3つの試料を粉碎・水洗・乾燥した24/32meshのもの7.0gを秤取し、装置の金網の中に挿入した。一方、測定容器には2.0mol/l、 $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ 水溶液を1lを入れ、試料が入った攪拌翼を400rpmで回転させる。液中の $\text{NH}_4^+$ との交換反応によりゼオライト粒子内から出て来た各陽イオン( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ )量の経時変化を測定し、韓国産試料に対する結果を図4に示す。

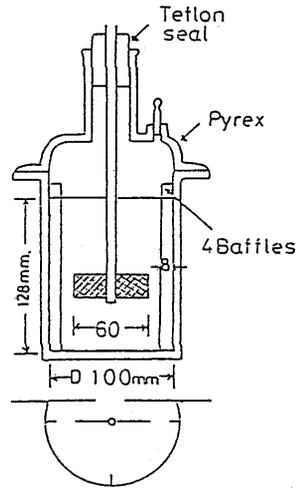


図3 回転籠型固液接触反応器

回分法による陽イオン交換容量測定法の妥当性であるが、各試料に含有された交換可能な陽イオンの量は約2me/gであると推算される。したがって全量は14me/l ( $2\text{me/g} \times 7\text{g/l}$ )になる。一方、液側での初期全 $\text{NH}_4^+$ の量は2000me/lである。結果的に液相における全陽イオンの量に対する粒子内の陽イオンの割合は0.007になる。その結果、平衡に達するまで交換反応を続ければ、粒子内はほとんど $\text{NH}_4^+$ で飽和され、本来粒子内に存在していた陽イオンの量を外部液濃度から測定できる。

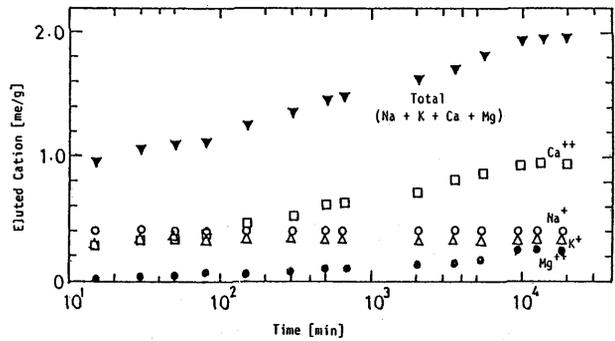


図4 回分法によるクリノプロチロライトのイオン交換特性および交換容量<sup>18)</sup>

図4に示したように $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ は $\text{NH}_4^+$ との交換反応速度が3つの試料に対して共に非常に速くて、反応開始から30分位でほぼ全量が

表5 天然クリノプロチロライトの陽イオン交換容量

Method Cation Sample	Batch Method					Column Method	Reference
	Na	K	Ca	Mg	Total		
Kyungbuk, Korea A	0.413	0.342	0.959	0.220	1.93	1.90	18)
Akita, Japan B	0.655	0.805	0.334	0.098	1.88	1.83	"
Calif. U.S.A. C	0.964	0.262	0.606	0.118	1.95	1.93	"
Tokaj, Hungary						0.76	25)
Hector, U.S.A.						1.83	19)

Units : Eq./kg-dry

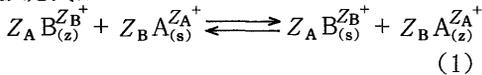
粒子内から放出されたが、 $Ca^{++}$ 、 $Mg^{++}$ は遅く、全体測定時間を支配していることが明らかになった。このような交換特性はカラム実験結果と良く一致する。

この方法で測定した各試料の陽イオン交換容量と陽イオン濃度を表5に示す。交換容量は1.8~2.0 me/gの範囲で、産地による差は小さいが、最初に含有されている陽イオンの存在比においては差が見られる。さらに表5に回分実験結果と共にカラム実験の結果も示すが、相互に良い対応が得られている。

3.2 平衡関係

天然ゼオライトを用いる水処理装置の設計に当って重要基礎データの1つとして前述のように平衡関係がある。

粒子内のBイオンと液相のAイオンの間における交換反応式は



のように表わされる。

平衡関係は質量作用の法則により次のように書ける。

$$K_{CA} = \frac{q_A(C_0 - C_A)}{C_A(q_0 - q_A)} = \frac{Y_A(1 - X_A)}{X_A(1 - Y_A)} \quad (2)$$

平衡関係の定量においてはまず反応系に2成分のみ存在させ交換平衡関係を実測することが必要である。著者らは韓国九龍浦産と日本二つ井産天然クリノプロチロライトを完全にNa型に前処理して $NH_4^+$ と $Na^+$ との交換平衡関係を測定した。その結果を図5に示す。(2)式により $Na^+$ に対する $NH_4^+$ の選択係数、 $K_{CNa}^{NH_4}$ を算出して粒子内の $NH_4^+$ 濃度に関してプロットしたのが図6である。

Barrerら<sup>19,20)</sup>はX線結晶解析によるゼオライトの構造を調べた所、粒子内には複数の均質構造を持った交換siteが存在していることが明らかになり、このことから選択係数の吸着濃度依存性を解釈したが、問題は粒子内部の交換siteの特性をどのように定量化するかである。

ここで選択係数の粒子内濃度依存性を考慮すると

$$\log K_{CB}^Q = \log K_{C_0B}^Q + f(Y_A) \quad (3)$$

になる。図6から $NH_4^+$ と $Na^+$ における(3)式の間係を試行錯誤法により求めると、次の関数型が適用される。

$$\log K_{CNa}^{NH_4} = 11.75 - 0.52 Y_{NH_4}^3 \quad (4)$$

$$\log K_{CNH_4}^{Na} = 11.75 - 0.52 (1 - Y_{Na})^3 \quad (5)$$

(4)式を(2)式に代入して $NH_4^+$ について平衡関

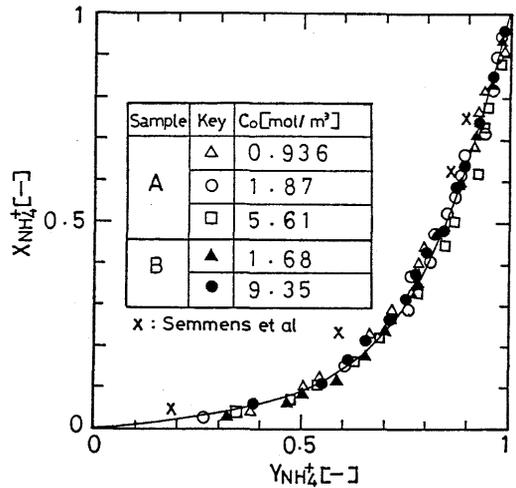


図5 Na型クリノプロチロライトによる $NH_4^+$ のイオン交換平衡関係 (A: 韓国慶比産, B: 日本秋田県産)

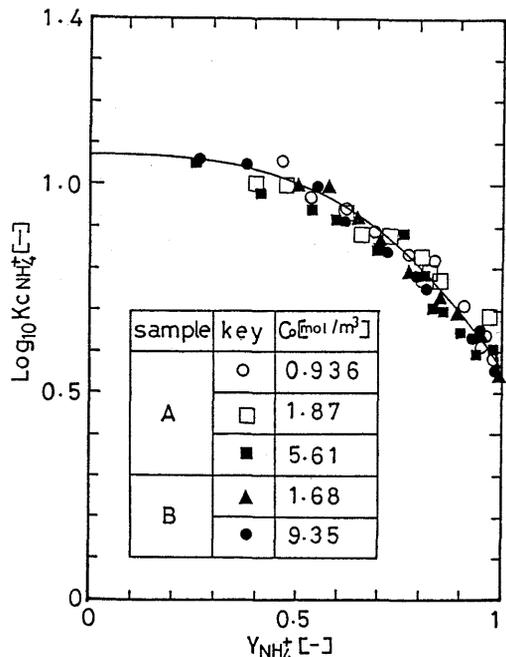


図6 Na型クリノプロチロライトによる $NH_4^+$ の選択係数と粒子内の交換率との関係

係を整理すると

$$X_{NH_4} = \frac{Y_{Mt_4}}{Y_{NH_4} + (11.75) 10^{-0.52} Y_{NH_4}^3 (1 - Y_{NH_4})} \quad (6)$$

になる。この関係式を図5に示すと実線のようになり測定結果を良く表現している。

4. イオン交換速度

4.1 速度過程

天然ゼオライトによる液中成分のイオン交換による吸着過程は次の三つのステップを経て起こる。

- 1) 粒子外表面の流体境界膜内の物質移動
- 2) 粒子内の拡散
- 3) 交換siteでのイオン交換反応

通常多孔質体におけるイオン交換反応ではステップ3)の交換反応は迅速である。液相における陽イオンの分子拡散速度は比較的速いので全過程の律速段階はステップ2)となる場合が多い。

ゼオライトによるイオン交換反応における陽イオンの粒子内拡散機構は必ずしも明らかではないが、固相拡散(solid diffusion)の機構を考えるとFickの法則により

$$N_s = -\rho_p D_{sB}^A \frac{\partial q_A}{\partial r} \quad (7)$$

によって表わされる。

4.2 粒子内拡散係数の測定

前述のように天然ゼオライトによる陽イオンの吸着速度は粒子内における(1)式からAイオンとBイオンの相互拡散速度により支配されるので陽イオンの粒子内拡散係数の測定は拡散機構解析および装置設計の上で重要なパラメータである。しかしながら表1に示したように天然ゼオライトの水処理での利用に関する現象論的な報告は多いが、実用装置設計に必要とする吸着速度に関して解析的な検討はほとんどなされていない。

著者ら<sup>17)</sup>は上記(6)式のように天然クリノプロライトによるイオン交換平衡関係が非線型であることから回分槽内においてイオン交換に伴う液濃度変化を追跡し、非線型の平衡関係に基づいた理論解析を行い、 $Na^+$ と $NH_4^+$ の粒子内拡散係数を求めた。図3に示したような回転籠型固液接触反応器を用いて $NH_4^+$ と $Na^+$ の交換反応を始め、槽内の液側の $NH_4^+$ 濃度の経時変化を追跡した。

この場合解析のための基礎方程式は(1)式より次の式で表わされる。

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{sB}^A \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (8)$$

境界条件

$$r=R: \rho_p D_{sB}^A \frac{\partial q_A}{\partial r} = \frac{V_L}{S} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (9)$$

$$r=0: \frac{\partial q_A}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

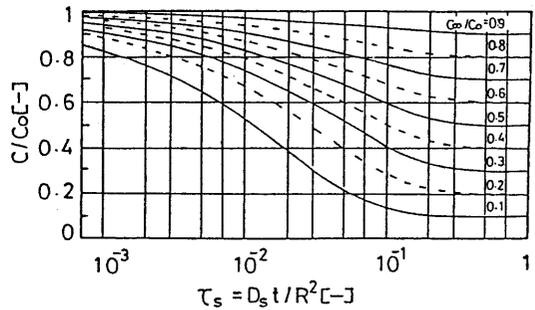


図7 有限槽回分イオン交換系による $NH_4^+$ の吸着における液濃度変化

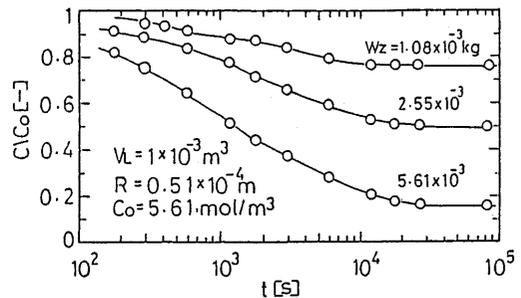


図8  $NH_4^+$ の回分吸着における液濃度の経時変化

初期条件

$$t=0 \quad q_A=0, \quad 0 < r < R \quad (11)$$

$$C_B=C_0 \quad (12)$$

これらの方程式に(6)式の平衡関係を適用させ無次元化し、Crank-Nicholson法より計算機を用いて数値解を求め、図7に示したような理論的な濃度経時変化曲線図8を図7とのCurve fittingにより $NH_4^+$ 粒子内拡散係数を算出し、その結果を表6に示した。産地が異なる両試料の間で粒子内有効拡散係数の差は見られず、また $Na^+$ と $NH_4^+$ のイオン種のちがいによる差も見られなかった。

$NH_4^+$ - $Na^+$ の交換反応系における固相拡散係数 $D_{sNa}^{NH_4}$ のArrheniusプロットを図9に示した。この関係から活性化エネルギーを算出し、34.0 kJ/moleを得た。同図に示される液相での $NH_4^+$ 拡散係数の活性化エネルギーは、16.7 kJ/moleであったことから、粒子内における陽イオンの移動が全反応過程の律速になっていると考えて良い。

表6 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>のゼオライト粒子内  
固相拡散係数算出結果

Sample	Ion	C <sub>0</sub> [mol/m <sup>3</sup> ]	R×10 <sup>3</sup> [m]	D <sub>s</sub> ×10 <sup>12</sup> [m <sup>2</sup> /s]
A	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.374	2.03 0.51	3.8 3.9
		0.936	2.03 0.51	3.9 3.8
		1.87	2.03 0.51	4.0 4.0
		5.61	2.03 0.51	4.2 4.0
		18.7	2.03 0.51	4.4 4.1
		Average	2.03 0.51	4.06 3.96
	Average	4.01		
Na <sup>+</sup>	1.0	2.03 0.51	5.4 5.7	
	Average	5.56		
B	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.68	0.28	4.0
		9.80	0.28	3.9
		Average	3.95	

## 5. 装置設計法

## 5.1 単成分の固定層吸着

天然ゼオライトのイオン交換特性による特定の陽イオンを除去する装置としては、粒子の耐摩耗性などの関係で固定層を用いる場合がほとんどである。例えば固定層における(1)式の反応によりA成分を除去する場合A成分の破過曲線を予測するための基礎方程式は

$$u \frac{\partial C_A}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{sB}^A \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (14)$$

$$= k_s a_v (q_A^* - q_A) \quad (15)$$

$$\rho_p \frac{\partial q_A}{\partial t} = k_f a_v (C_A - C_{A,s}) \quad (16)$$

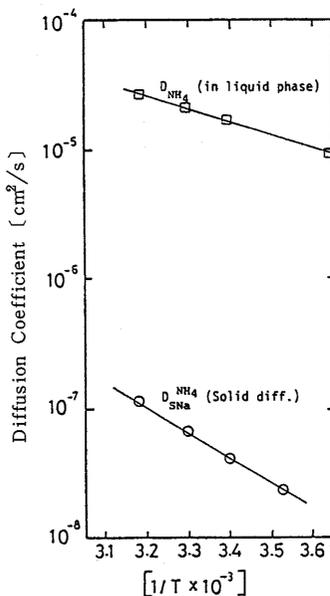
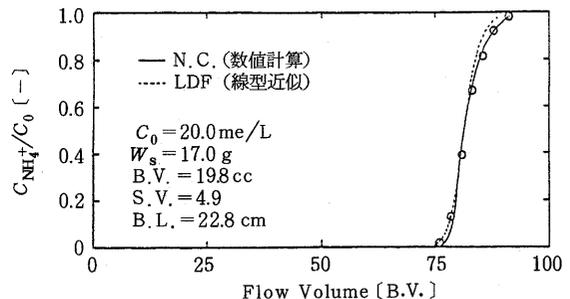
$$= a_v D_s \rho_p \left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (17)$$

によって表わされる。

(13)式は層内におけるA<sup>+</sup>成分の物質収支で、軸方向の混合拡散は粒子内の拡散に比し、その影響は無視できるものとする。(14)式は粒子内におけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の物質収支である。(15)式は粒子内の物質移動を線型推進力にした近似式であり、(14)式の代りに往々用いられる。(16)式と(17)式は粒子表面での収支を表わしている。

平衡関係がヘンリ式、あるいは不可逆平衡式で表わされる場合には解析解が得られるが、(6)式のように非線型の場合には数値計算によらねばならない。

著者ら<sup>21)</sup>が上記のように求めたNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(A)とNa<sup>+</sup>(B)の交換平衡式と粒子内拡散係数を用いて(13)式から(17)式までの基礎式群を計算機により数値解析し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の破過曲線を求めた結果を図10に示す。数値解析による破過曲線の決定は(13),(14),(16),(17),(6)式を連立させ一切の近似を使用せずに解

図9 D<sub>sNa</sub><sup>NH<sub>4</sub></sup>のArrheniusプロット図10 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の破過曲線解析における  
計算法の比較<sup>21)</sup>

いて求める Carter ら<sup>22)</sup>の方法(図10の実線)と粒子内吸着濃度分布を考えず、(15)式に示したように吸着表面における吸着速度を粒子表面における液濃度との平衡吸着量  $q_A^*$  と粒子内平均吸着量  $q_A$  の差を推進力として近似的に求める方法(線型推進力近似、LDF法ともいう図10の点線)がある。両法により求めた破過曲線は実験結果と良い一致を示しており近似法も有効であることが解る。

5.2 共存イオンの影響

水処理に天然ゼオライトを用いる場合実排水中には多種のイオンが共存している場合が多いので、これらの共存イオンの影響をどのようにして定量的に評価するかが重要なポイントになっている。

多成分系イオン交換における固定層吸着設計理論は原理的に、上記の(6)、(13)、(14)、(16)、(17)式を各成分について書き、各イオンとの間における平衡関係を用いて解析すればよいが、これを真正面から実行すれば計算量は膨大になるため、より簡略化された解析法が望まれる所である。

6. 再生

6.1 再生利用

水処理に用いる天然ゼオライトは諸費用を考慮すると再生利用する必要があると考える。再生に要する費用は全コストの大きな割合を占めるため、実際に水処理に天然ゼオライトの適用可能性を検討する上で重要な意味を持っている。

再生法として一般に考えられるのは化学再生法であり、これは操作の簡便性、再生時間などの点から見て、生物による再生、熱再生に比して汎用性がある。ここでは化学再生法に焦点を絞って述べることにする。化学再生法の原理は(1)式の逆反応である。この面から見ると再生剤としてはBイオンを高濃度に使用すればよいと思われる。

6.2 再生過程の解析<sup>23)</sup>

天然ゼオライトの繰り返し使用による排水中の有害物質の除去装置の設計においては、再生の面も含んだ設計および操作パラメータを決定する正確かつ簡単な計算法が強く要求される。

使用済みゼオライトを高濃度のBイオン塩で再生する場合、これらの解析の基礎方程式は次のようになる。

液中全イオン( $C_A + C_B = C_T$ )の固定層

における物質収支式

$$U \frac{\partial C_T}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C_T}{\partial t} = E_z \epsilon \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \tag{18}$$

再生剤Bイオン塩の固定層における物質収支式

$$U \frac{\partial C_B}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C_B}{\partial t} + k_f a_v (C_A - C_{A,s}) = E_z \epsilon \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} \tag{19}$$

粒子内における  $Na^+$  の物質収支式

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = D_{sA}^B \left( \frac{\partial^2 q_B}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) \tag{20}$$

粒子表面における  $Na^+$  の平衡関係式は(2)式と(5)式により与えられる。

境界条件および初期条件は

$$C_B = q_B = 0 : t = 0 \quad z > 0 \tag{21}$$

$$C_T = C_B : t > 0 \quad z = 0 \tag{22}$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_f a_v (C_B - C_{B,s}) \tag{23}$$

$$= \rho_p D_{sA}^B a_v \left( \frac{\partial q_B}{\partial r} \right)_{r=R} \tag{24}$$

(18)~(24)式群を無次元化し計算機により数値解析を行った。(1)式から粒子内においてAはBと量論的に交換されることからAイオンの流出量は同一時間、同じ位置での全イオン量からB量を引くことにより算出した。詳しい内容は文献<sup>23)</sup>を参考にされたい。

図11に天然クリノプロクロライトによる排水中の  $NH_4^+ - N$  の除去において使用済みクリノプロクロライトを高濃度(2molと5mol/l)の  $Na^+$  で再生する場合に対して検討を行った結果を示す。実験結果と計算結果の間には良い対応が得られた。さらにモデル計算から得られた再生剤の濃度、再生率および単位

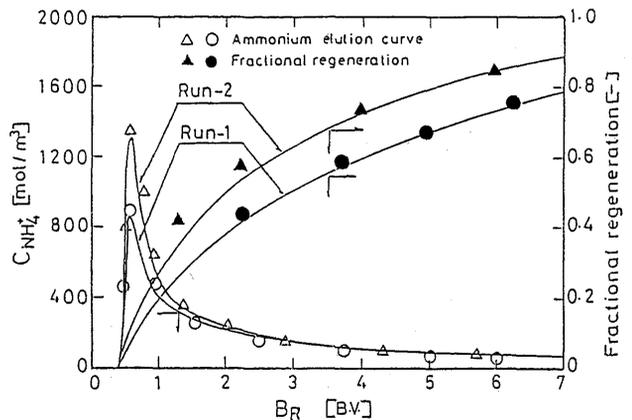


図11 モデル解析結果と実験結果の比較

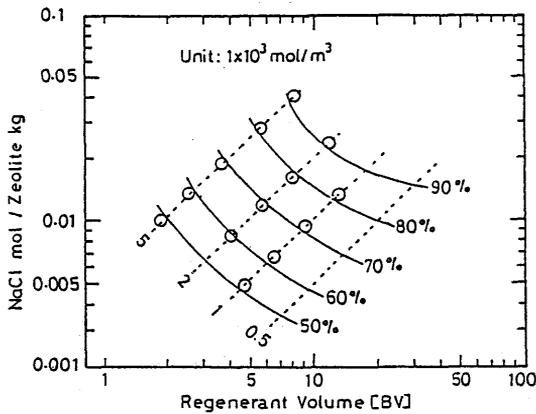


図12 再生剤濃度変化による再生液量と再生率との相関関係

ゼオライト量に対し必要な NaCl 量の関係を図12に示したが、他の操作条件が決まっている場合、この関係から最適な再生剤の濃度を選定することができる。

## 7. おわりに

天然ゼオライトによる水処理に関して、これまでの報告内容と著者らが行った天然クリノプロチロライトによる  $\text{NH}_4^+$ -N 除去に関する研究結果を中心に主に化学工学的な側面から検討を加えてみた。天然ゼオライトによる水処理の実用化にむけてのこれからの研究方向としては、装置設計における基礎データによる単成分あるいは多成分系陽イオン交換平衡関係、粒子内陽イオンの拡散機構解析などに関して定量的な評価を行う必要があると考える。さらに共存イオンの影響に関して定量的に推算する簡便法の開発が望まれる。

繰り返し操作に伴う使用済みゼオライトの再生に関しては有価物質の回収と再生液の再利用の側面から考える必要がある(例えば  $\text{NH}_4^+$  の回収)。この点は対象とする排水により個別の議論がなされなければならない。

### [Nomenclature]

$a_v$	= External surface area of particles unit packed volume	$(\text{m}^2/\text{m}^3)$
$C_A$	= Liquid phase concentration of A component	$(\text{eq}/\text{m}^3)$
$C_{A,s}$	= Solid surface concentration of A component	$(\text{eq}/\text{m}^3)$

$D_{sB}^A$	= Solid phase diffusion coefficient of A ion	$(\text{m}^2/\text{s})$
$E_z$	= Dispersion coefficient in Z-direction in the bed	$(\text{m}^2/\text{s})$
$k_f$	= Liquid to particle mass transfer coefficient	$(\text{m}/\text{s})$
$K_{CB}^A$	= Selectivity coefficient of A ion to B ion	$(-)$
$K_{COB}^A$	= Selectivity coefficient of A ion to B ion at $Y_A=0$	$(-)$
$q_A$	= Solid phase concentration of A component	$(\text{eq}/\text{kg})$
$q_A^*$	= Adsorbate concentration, when in Equilibrium	$(\text{eq}/\text{kg})$
$q_0$	= Cation exchange capacity of zeolite	$(\text{eq}/\text{kg})$
$r, R$	= Particle radius	$(\text{m})$
$S$	= Surface area of particle	$(\text{m}^2)$
$t$	= Time	$(\text{s})$
$u$	= Superficial fluid velocity	$(\text{m}/\text{s})$
$V_L$	= Contact liquid volume	$(\text{m})$
$W_s$	= Sample weight	$(\text{kg})$
$X_A$	= $C_A/C_T$	$(-)$
$Y_A$	= $q_A/q_0$	$(-)$
$Z_A, Z_B$	= Charges of cations A and B	$(-)$
$z$	= Position in the bed	$(\text{m})$
$\epsilon$	= Void fraction	$(-)$
$\rho_p$	= Particle density	$(\text{kg}/\text{m}^3)$
subscript		
s	= liquid phase	
z	= zeolite phase	

### 引用文献

- 1) Mercer, B. W., L. L. Ames, C. T. Touhill, W. J. Van Slyke and A. B. Dean; JWCPF, 42, R95 (1970)
- 2) Battelle-Northwest: EPA Report No. 17010 (1971)
- 3) Sato, H. and Y. Yagi: Suido kyokai zashi, No. 477, 27 (1973)
- 4) Sato, H. and Y. Yagi: Suido kyokai zashi, No. 479, 2 (1974)
- 5) McLaren, J. R. and G. J. Farquhar: J. Environ. Engrg. Div. ASCE, 99, 429 (1973)
- 6) Koon, JH and W. J. Kaufman: EPA Grant 17080 DAR, SERL Rep. No. 71.5 SERL Univ. of California
- 7) Jorgensen, S. E.: Wat. Res., 9, 1187 (1975)
- 8) Jorgensen, S. E., O. Libor, K. L. Graber and K.

- Barkacs: Water Res. 10, 213 (1976)
- 9) Semmens, N. J., A. C. Booth and G. W. Tauxe: J. Environ. Engrg. Div. ASCE, 104, 231 (1978)
  - 10) Kinoshita, M.: Gesuido kyokaiishi, 15, 164, 19 (1978)
  - 11) Shiromozu, M., J. Sudo and K. Matsuta: Suido kyokai zashi, No. 540, 512, 29 (1979)
  - 12) Semmens, M. J. and R. R. Goodrich, Jr: Environ. Sci. & Tech.: Vol. 13, No. 3, 260 (1981)
  - 13) Hlavay, J., G. Vigh, V. Olasazi and J. Inczedy: Water Res., 16, 417 (1982)
  - 14) Sherman, J. D.: AIChE Symp. Ser., 74, No. 179, 98 (1978)
  - 15) Mercer, B. W. and L. L. Ames: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Programon, 451 (1978)
  - 16) Torii, K.: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Pregamon, 441 (1978)
  - 17) Suzuki, M. and K.-S. Ha: J. Chem. Eng. Japan, No. 2, Vol. 17, 139 (1984)
  - 18) 河紀成: 東京大学博士論文 (1984)
  - 19) Barrer, R. M., R. Papadoulou and L. V. C. Rees: J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2047 (1967)
  - 20) Barrer, R. M. and J. Klinwski: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 73 (1971)
  - 21) 河紀成・鈴木基之: 水質汚濁研究 Vol. 7, No. 7, 448 (1984)
  - 22) Cater, J. W. and H. Husain: Trans. Instn. Chem. Engrs. (London), 50, 69 (1972)
  - 23) Ha, H.-S. and M. Suzuki: J. Chem. Eng. Japan, Vol. 17, No. 3, 297 (1984)
  - 24) 湊秀雄: セラミックス, Vol. 10, No. 12, 17 (1975)
  - 25) Jorgensen, S. E., O. Libor, K. Barkacs and L. Kuna: Water Res., 13, 159 (1979)

## 最近のニュースから

### 「モービルケミカルが日本で触媒合併事業」

モービルケミカル社(米)の子会社であるモービルケミカルインターナショナル社(本社・ニューヨーク)と触媒化成工業, 東洋曹達工業の三社が4月8日, 合併で石油精製, 石油化学用 ZSM 触媒の販売会社を設立することで合意したと発表した。新会社の社名は「日本モービルカタリスト」で6月をメドに発足, 東曹が ZSM を生産, 触媒化成がこれを触媒化し, 「日本モービルカタリスト」が日本国内ユーザーにリースするという方式をとる。(日経新聞, 4月9日)

### 「大学におけるゼオライト学習プログラム」

Chem. Eng., May 27, 1985, p. 31

ジョージア工科大学はゼオライト及びモレキュラーシーブスの学習の為のプログラムを設定していると発表した。もと UCC モレキュラーシーブ部門のマネジャーでプログラムディレクターの Tudor Thomas は現在, スポンサーとなる企業を募集中であると言っている。

大学側の説明では米国内のモレキュラーシーブ事業は年商1億5000万ドルに達するにもかかわらず, 専門の科学者, 技術者を訓練したり, 独創的研究を指導するプログラムがこれまで大学に欠けていたと

いう。

スポンサーは年間2万ドルで登録され, 如何なる研究結果も, まっ先に知る事が出来る。また研究成果の通常実施権をロイヤリティなしで取得できる。モレキュラーシーブの合成, キャラクタリゼーション, 触媒, 吸着などが当面の研究課題となるものとみられている。

### 「飼料にゼオライト 家畜の育成早める」

オリエンタル化学産業(本社盛岡市)は東北地方に産するクリノプチロライトを加熱処理し飼料に混入, ブロイラーや豚に食べさせ, 育成を一週間早めたり, 肉質を大幅に改善することに成功した。ゼオライトが家畜の腸内で余分なガス吸着を行ない, またカリウムイオンを放出し, 飼料成分の効率的な消化, 吸収を可能にしている。

ブロイラーは通常, 出荷まで60日要するが, ゼオライト混入飼料を投与すると平均52日で育成するうえ, 肉質も赤みが強くしまるなど大幅な改善がみられた。

同社は既に農水省の許可を得ており, 8月から新工場を稼動, 量産体制に入る。商品名は「スーパーゼオライト」で価格は1トン65,000円前後という。(日経産業新聞, 5月31日)