

I S S N 0386-5878

土木研究所資料 第1490号

窒素の除去に関する調査報告書(2)

—ゼオライトによるアンモニア性窒素の除去—

昭和54年 2 月

建設省土木研究所
下水道部三次処理研究室

ゼオライトの結晶構造



写真-1. 秋田県二ツ井産 Clinoptilolite の結晶
(400 倍)



写真-2. 秋田県二ツ井産 Clinoptilolite の結晶
(1000 倍)



写真-3. 秋田県ニツ井産 Clinoptiloliteの結晶
(3000 倍)



写真-4. 秋田県ニツ井産 Clinoptiliteの結晶
(10000 倍)

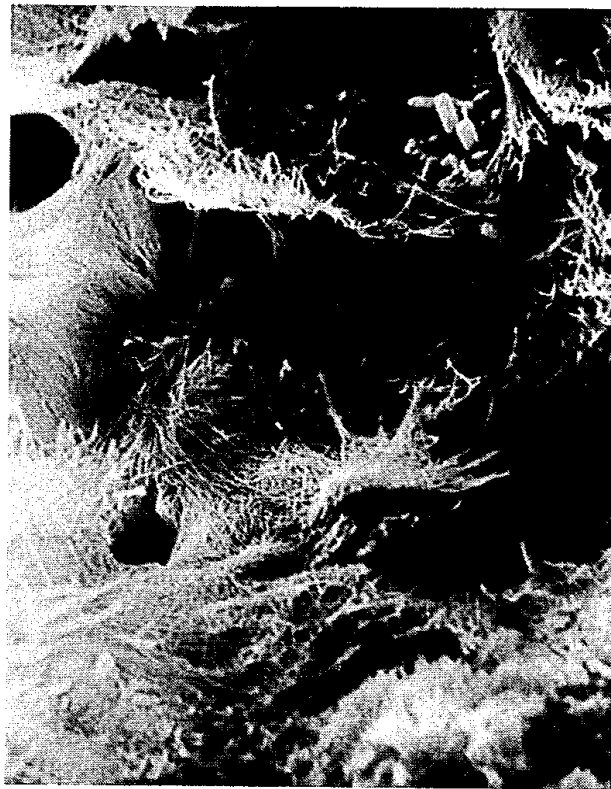


写真-5. 秋田県板戸産 Mordenite の結晶

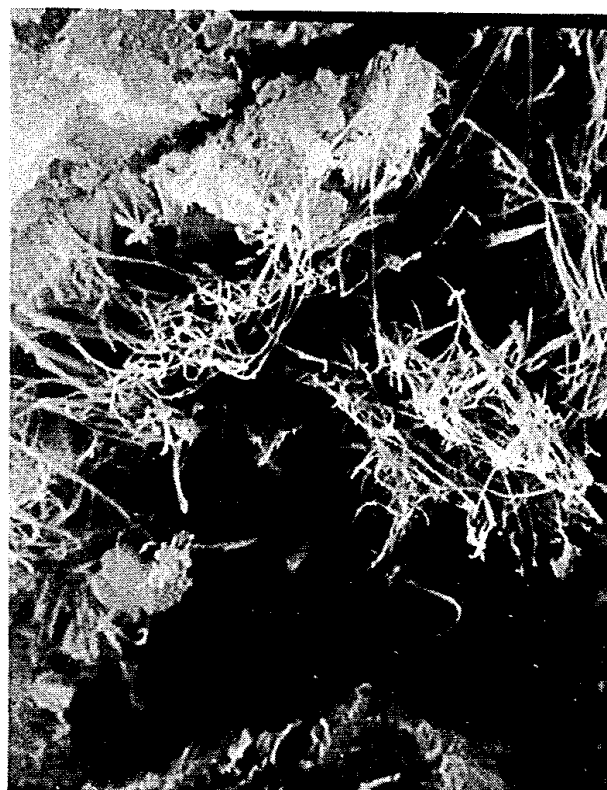


写真-6. 宮城県白石市川原子産 Mordenite
の結晶 (3000 倍)



写真-7. 秋田県二ツ井産 Clinoptilolite 中の
異種鉱物 (2000 倍)

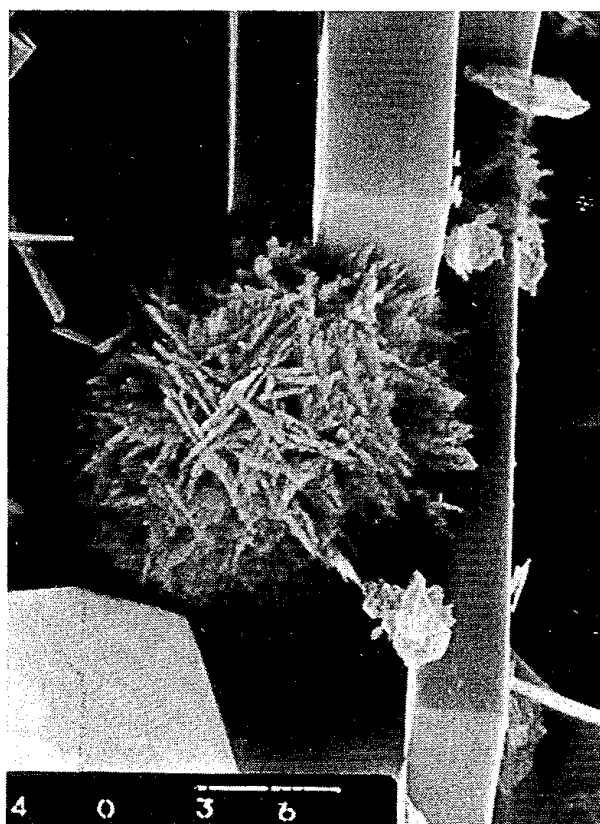


写真-8. 秋田県二ツ井産 Clinoptilolite 中の
異種鉱物 (10000 倍)

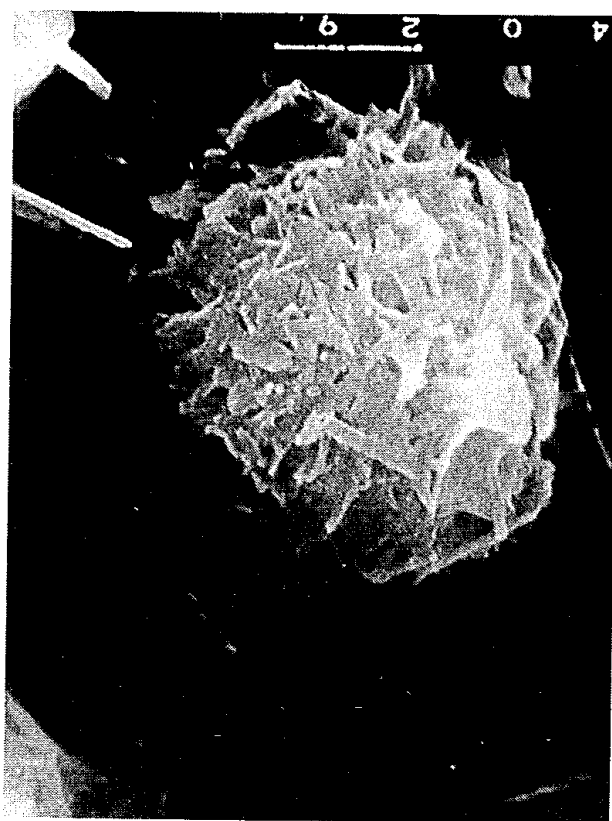


写真-9. 秋田県二ツ井産 Clinoptilolite 中の
異種鉱物 (10000 倍)

写真提供

秋田大学鉱山学部

本多朔郎教授

ま え が き

下水中の窒素化合物の形態はアンモニア性窒素、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、有機性窒素に大別される。通常の下水处理の過程でこれらの成分がどのような比率で存在するかは処理の方法、運転条件、季節などによって異なるが、一般には流入下水および最初沈澱池流出水中にはアンモニア性窒素と有機性窒素が、生物処理水ではアンモニア性窒素の占める割合が高い。生物処理水でも硝化の進行が著しいときは硝酸性窒素が主成分となる。

窒素化合物が放流先で問題となるのは、これが湖沼、内湾等における富栄養化をもたらす栄養塩類の1つと考えられていること、窒素を過剰に含む水を水田農業に利用した場合、窒素過多による水稻への被害があること、などによる。窒素化合物の中でも特にアンモニア性窒素が問題とされることが多いが、これは、1) 放流先水域で溶存酸素を消費する、2) 魚類に対する毒性がある、3) 下流に浄水場がある場合、消毒に要する塩素消費が増大する、ことなどのためである。

通常の下水处理では、流入下水中の窒素化合物の除去率は20～40%程度と考えるのが妥当であり、放流先水域の状況によっては、さらに別途の処理法を加えて処理水中の窒素化合物の濃度を大巾に低下させる必要のある下水処理場が将来、増加するものと考えられている。

土木研究所では、下水道事業調査費により、昭和49年度より「窒素の除去に関する調査」を開始し、アンモニア性窒素の除去を目的としたアンモニアストリッピング法、不連続点塩素処理法、選択的イオン交換法などの物理化学的な窒素除去法、および、生物学的な手法による窒素除去等についてその実用化のための調査研究を実施してきた。

本報告は、わが国に比較的多量に埋蔵されている天然のゼオライトを用いた選択的イオン交換によるアンモニア除去法について室内実験ならびに一部の現場通水実験をもとに中間報告の形でとりまとめたものである。実施への適用のためのパイロット・プラントによる調査等、今後調査すべき課題は残されているが、我が国で産出する天然ゼオライトのアンモニア性窒素の除去ポテンシャルは十分に確認できたと考えている。アンモニア性窒素の除去のための手法の1つとして参考にしていただければ幸いである。

なお、本報告の作成にあたっては、貴重な写真を御提供いただいた秋田大学鉱山学部本多教授をはじめ多くの方々から御助言御協力をいただいた。記して感謝の意を表する次第である。

昭和54年2月

三次処理研究室

目 次

第1章	ゼオライトによるアンモニア除去の原理	1
1.	水中のアンモニア性窒素の形態	1
2.	イオン交換反応によるアンモニア性窒素の除去	2
3.	ゼオライトの陽イオン交換能	4
第2章	ゼオライトによる下水中のアンモニア性窒素除去プロセス	6
1.	粉末ゼオライトを用いた除去プロセス	6
2.	粒状ゼオライトを用いた除去プロセス	7
第3章	粉末ゼオライトによるアンモニア除去実験	9
1.	ナトリウム型、カリウム型ゼオライトのアンモニア除去能力	9
2.	接触時間の影響	10
3.	産地の影響	11
4.	2次処理水中のアンモニアおよびその他の物質の除去能力	13
5.	粉末ゼオライト法の問題点	16
第4章	粒状ゼオライトによるアンモニア除去実験	17
1.	ゼオライトの物理的、化学的特性	17
2.	通水実験	22
2.1	粒度の影響	22
2.2	通水速度の影響	23
2.3	原水のアンモニア濃度の影響	24
2.4	下水中の浮遊物の影響	24
2.5	実処理場における連続通水	24
2.6	ゼオライトのアンモニア以外の物質の除去能力	33
3.	下水中の陽イオンの影響	34
3.1	下水中の各種陽イオン濃度	34
3.2	各陽イオンの妨害特性および妨害度	39
第5章	ゼオライトの再生	45
1.	再生剤の選択	45
2.	一過式再生	47
2.1	一過式再生の再生能力	48
2.2	最適ナトリウム濃度およびpH	49

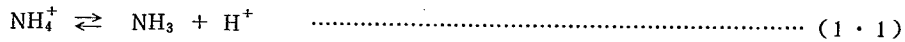
2.3 通液速度の影響	52
3 再生液量および廃液量の減少法	55
3.1 循環式再生	55
3.2 多段式再生	57
4 回復再生液の再生能力	61
5 再生ゼオライトのアンモニア除去能力	63
第6章 ゼオライトによるアンモニア除去施設の試算例	66
1 試算例(1)	66
2 試算例(2)	74
第7章 国内におけるゼオライト資源と利用状況	78
1 ゼオライトの成因	78
2 国内におけるゼオライト資源の分布状況	78
3 ゼオライトの利用状況	80
第8章 まとめと今後の検討課題	82

第1章 ゼオライトによるアンモニア除去の原理

ゼオライトによるアンモニア性窒素の除去法は、周知のようにイオン交換反応を利用したものである。したがってゼオライト法について述べる前に若干、水中のアンモニア性窒素の形態、イオン交換反応およびゼオライトの陽イオン交換能などについての概説することとする。

1. 水中のアンモニア性窒素の形態

水中に存在するアンモニア性窒素はアンモニウムイオン (NH_4^+) と分子態の遊離アンモニア (NH_3) であり、次の平衡状態を保って存在している。



この式において pH が高くなると平衡は右側にかたむき、遊離のアンモニアの占める割合が高くなる。pH が低くなると平衡は左側にかたむき、アンモニウムイオンの割合が高くなる。

水中におけるアンモニウムイオンと遊離アンモニアの比率は pH、水温の影響を受けるが、次式によって求めることができる。

$$\text{NH}_4^+(\%) = \frac{\text{NH}_4^+}{(\text{NH}_4^+) + (\text{NH}_3)} \times 100 = \frac{100}{1 + \frac{K_w}{K_b(\text{H}^+)}} \quad \dots\dots\dots (1 \cdot 2)$$

ここで K_w : 水の解離定数 ($\text{OH}^-(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol}$ (25 °C))

K_b : アンモニウムイオンの解離定数

この式から 25 °C、pH 7.0 における NH_4^+ の割合を求めてみると、 K_b は 25 °C で 1.77×10^{-5} であり、これにより

$$\begin{aligned} \text{NH}_4^+(\%) &= \frac{100}{1 + \frac{10^{-14}}{1.77 \times 10^{-5} \times 10^{-7}}} \\ &= 99.4 \% \end{aligned}$$

となる。この計算例より各水温、各 pH 値における NH_4^+ の割合を求めると図-1・1、表-1・1 に示すようになる。この結果に示すように、酸性および中性域でのアンモニア性窒素の大部分はアンモニウムイオン (NH_4^+) の形で存在する。2 次処理水の pH はほぼ 7 付近であり、2 次処理水中のアンモニア性窒素の大部分はアンモニウムイオンの形で存在することになる。このことからイオン交換によりアンモニウムイオンを除去することによる、アンモニア性窒素の除去法が検討されてきた。

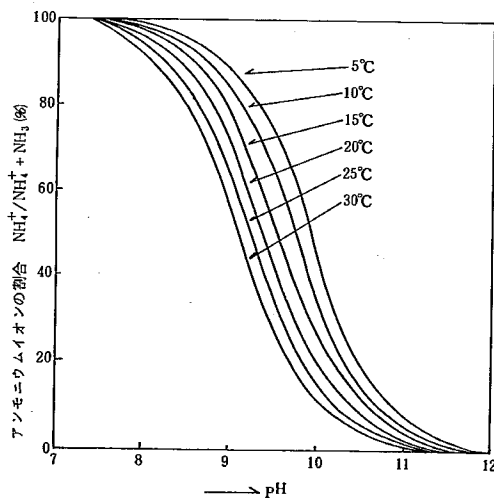


図-1・1 各水温、各 pH における NH_4^+ の割合

表-1・1 各水温, 各 pH 値における NH_4^+ の割合

水 温 $^{\circ}\text{C}$		5	10	15	20	25	30
$K_b (\times 10^{-5})$		1.480	1.56	1.647	1.73	1.772	1.83
$\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ (%)	pH 7	99.9	99.8	99.7	99.6	99.4	99.2
	8	98.8	98.2	97.3	96.2	94.6	92.6
	9	88.9	84.3	78.5	71.7	63.7	55.4
	10	44.5	34.8	26.8	20.2	15.0	11.1
	11	7.4	5.1	3.5	2.5	1.7	1.2
	12	0.8	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1

水の解離定数

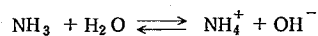
$^{\circ}\text{C}$	$-\log K_w$	K_w
0	14.9435	0.1139×10^{-14}
5	14.7338	0.1846×10^{-14}
10	14.5349	0.2918×10^{-14}
15	14.3463	0.4505×10^{-14}
20	14.1666	0.6814×10^{-14}
25	13.9965	1.008×10^{-14}
30	13.8330	1.469×10^{-14}

アンモニウムイオンの解離定数

$^{\circ}\text{C}$	$\text{p}K_a$	K_a	K_b
5	9.904	1.247×10^{-10}	1.480×10^{-5}
15	9.563	2.735×10^{-10}	1.647×10^{-5}
25	9.245	5.689×10^{-10}	1.772×10^{-5}
35	8.947	1.130×10^{-9}	

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

(注)



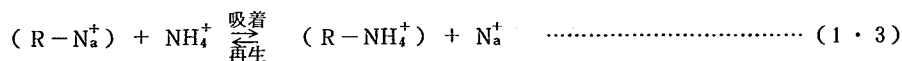
$$K_b = \frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

$$K_w = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$$

$$\frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+} = \frac{100}{1 + \frac{K_w}{K_b \cdot (\text{H}^+)}}$$

2. イオン交換によるアンモニア性窒素の除去

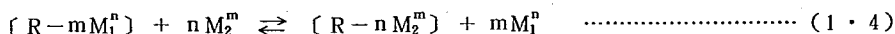
イオン交換反応はイオン交換体のイオンの選択性を利用して対象とするイオンを吸着し, 代りのイオンを放出させる反応である。イオン交換体には多数の交換基があり, この交換基は常に何らかのイオンを有している。この交換基にはイオンに対して好き嫌い (選択性) があり, いま握っているイオンより好きなイオン, つまり選択性の高いイオンがあると今まで握っているイオンを捨て, 選択性の高いイオンを握る性質を有している。この反応を N_a^+ と NH_4^+ で説明すると次式のようなになる。



ここで R- : イオン交換基を含むイオン交換樹脂

一般の陽イオン交換樹脂において NH_4^+ の選択性は Na^+ より高いため、 NH_4^+ を含んだ水をイオン交換樹脂に通すと NH_4^+ が吸着され、代りに Na^+ が放出される。ここで全てのイオン交換基が選択性の高いイオンで飽和されるとそれ以上のイオン交換は行えない。イオン交換体を繰り返して使用するためには逆方向のイオン交換（再生）を行う必要がある。選択性の高いイオンを握っている交換基に選択性の低いイオンでも高濃度で近づけると、交換基は選択性の低いイオンを握ってしまうため、再使用が可能となる。

以上がイオン交換反応の原理であり、その反応を一般式で表わすと次式のようにになる。



ここで M_1, M_2 : 交換するイオン

m, n : 係数および電価数

ここで、 M_1, M_2 の両イオンが混在する薄い水溶液を、 M_1 を交換性陽イオンとして持つイオン交換体に通水すると交換反応は右に進む。この条件でしばらく通水しているともうこれ以上イオン交換を行わない状態、つまり平衡状態となる。この時のイオン交換反応の平衡定数は次式で表わされる。

$$K_{M_1}^{M_2} = \frac{[M_2^m]_R [M_1^n]_S}{[M_1^n]_R [M_2^m]_S} \quad \dots\dots\dots (1 \cdot 5)$$

ここで $[]_R$: イオン交換体中における濃度

$[]_S$: 溶液中の濃度

この $K_{M_1}^{M_2}$ は選択係数とも呼ばれ、(1・5)式を書きかえると次式のようにになる。

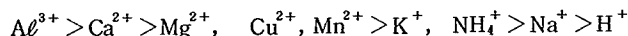
$$K_{M_1}^{M_2} = \frac{\frac{[M_2^m]_R}{[M_1^n]_R}}{\frac{[M_2^m]_S}{[M_1^n]_S}} \quad \dots\dots\dots (1 \cdot 6)$$

この値はイオン交換体中における M_2 の割合と溶液中の M_2 の割合との比であり、もし $K_{M_1}^{M_2}$ が 1 より大きければ溶液中における M_2 の割合以上に交換体中に M_2 が存在することを意味する。別の表現をすれば、そのイオン交換体は M_1 より M_2 に対する選択性が高いということになる。

下水中のアンモニウムイオンをイオン交換で除去しようとする場合、イオン交換体のアンモニウムイオンに対する選択性が問題となる。下水中にはアンモニウムイオンのほか、 Na^+ , K^+ 等のアルカリ金属、 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等のアルカリ土類金属を主とした各種の陽イオンが相当量存在するため、アンモニウムイオンに対して高い選択性を持つイオン交換体が必要となる。一般的なイオン交換樹脂の選択性には次に述べるような傾向がある¹⁾。

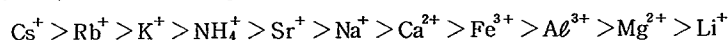
- 1) 1価イオンより2価イオン、2価イオンより3価イオンの方が樹脂の選択性が高い。
- 2) 同価のイオンでは水和したイオン半径が小さいほど樹脂の選択性が高い。
- 3) 外部溶液の塩濃度が高いと樹脂の選択性は減少する。

この結果、一般の陽イオン交換樹脂の選択性は次のようになる。



このため下水中のアンモニウムイオンの除去に一般の陽イオン交換樹脂を用いた場合、アンモニウムイオンに対する選択性はそれほど高いものではなく、選択性が高く特に除去する必要のない Ca^{2+} , Mg^{2+} を多く吸着してしまうため、樹脂のイオン交換容量を有効に使うことができず、結果的にはアンモニウムイオンの吸着量は少なくなり、アンモニア性窒素の除去法としては効率が悪い。

ところが、ゼオライトと呼ばれるイオン交換体は特異なイオン交換特性を持っており、イオンの選択性の順位は次のようになっている²⁾。

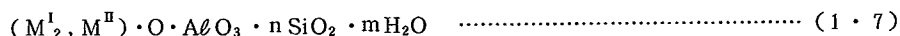


このようにゼオライトはアンモニウムイオンに対して高い選択性を有しているため、下水中のアンモニア性窒素をゼオライトによるイオン交換で除去することが検討されてきた。

3. ゼオライトの陽イオン交換能

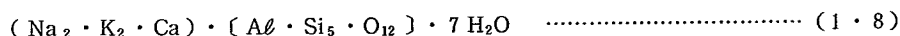
ゼオライト (Zeolite, 沸石) はテクトアルミノケイ酸塩の一属で、その構造は Si を中心として形成される 4 つの O が頂点に配置した SiO_4 四面体と、この Si の代わりに Al と置換された AlO_4 四面体の結合体である³⁾。 SiO_4 は電荷的には中性であるが、 AlO_4 は 1 価のマイナス (AlO_4^-) であり、この電荷の不足はアルカリ、アルカリ土類金属によって補なわれている。このアルカリ、アルカリ土類金属が他の陽イオンと簡単に置換しうるところにゼオライトの陽イオン交換能が起因している。

天然に産するゼオライトにはいろいろな種類があり、その数は数十種にのぼるが、その中でもモルデナイト (Mordenite) とクリノプチロライト (Clinoptilolite) を主成分とするゼオライトが高い陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) を有している。ゼオライトの一般化学式は次式で表わされる。

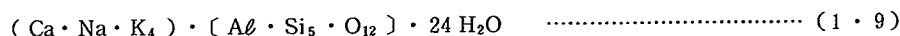


ここで $\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}$: それぞれ 1 価, 2 価の陽イオン

モルデナイトの化学式は次式で表わされる。



クリノプチロライトの化学式は次式で表わされる。



一般式において $\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}$ が全て交換性陽イオンとして存在すると仮定すると、ゼオライトの陽イオン交換容量は Al イオンの数に相当することになる。このことから純粋のクリノプチロライトおよびモルデナイトの陽イオン交換容量は 100 g 当り 213, 223 ミリグラム当量 (milligram equivalent, m.e) ということになる³⁾。しかしながら実際の天然産のゼオライトでは不純物が含まれるため、純度の高いもので 200 m.e/100 g 弱であり、一般には 100 ~ 150 m.e/100 g 程度である。表-1・2 に各産地のゼオライトの陽イオン交換容量³⁾を示す。ゼオライトの交換容量は、重量当りでは強酸性陽イオン交換樹脂の容量 430 ~ 440 m.e/100 g (乾物重量当り) の 1/4 ~ 1/2 程度であるが、ゼオライトの比重は強酸性イオン交換樹脂より大きいため、体積当りではかなり高い値を示す。ゼオライトの見かけ比重を約 1 と仮定すればゼオライトの体積当りの交換容量は 1 ~ 1.5 m.e/ml となり、強酸性陽イオン交換樹脂の 1.5 ~ 2.2 m.e/ml と較べてもそれほど劣っていない。

天然産のゼオライトは一般の陽イオン交換樹脂に較べて極めて低廉であり、他の鉱物には見られない高

い陽イオン交換容量を有しており、またアンモニウムイオンを選択的に吸着する特異な交換特性を考えあわせれば、下水中のアンモニア性窒素の除去への利用に際しては、この面からは魅力的な方法として評価できよう。

表-1・2 各産地のゼオライトの陽イオン交換容量³⁾

番号	産地	ゼオライトの種類 ^{†1}	水浸液のpH	カチオンの交換容量 ^{†2}	全塩基含量 ^{†2}	交換性塩基含量 ^{†2}			
						CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1	北海道	C	5.6	97.9	331.9	7.1	11.2	21.3	66.4
2	〃	C, M	7.1	99.5	279.6	43.4	8.7	13.6	36.3
3	秋田	C, M	6.5	104.4	223.9	48.8	0.5	25.7	23.0
4	〃	M	6.4	176.2	278.8	92.7	0.5	45.8	13.8
5	〃	M	6.4	47.7	65.0	24.6	7.3	11.6	15.4
6	〃	M	5.4	132.5	259.1	23.8	tr ^{†3}	8.6	91.5
7	〃	C	6.2	157.4	254.4	17.8	3.4	59.1	95.9
8	〃	C	7.5	150.5	235.2	23.8	3.8	49.1	52.0
9	山形	C	6.8	170.2	225.0	69.9	tr ^{†3}	63.7	53.7
10	宮城	M	6.6	125.5	177.5	60.4	17.7	33.0	21.0
11	福島	M	6.7	183.9	216.6	90.1	3.3	33.9	41.1
12	栃木	C	8.1	146.1	293.8	10.8	16.3	30.2	98.1
13	島根	C	6.4	74.2	275.8	36.8	tr ^{†3}	33.0	18.8
14	〃	M	6.9	130.3	258.5	39.3	1.4	6.8	84.0
15	鹿児島	C	6.6	129.6	282.9	74.0	1.7	68.2	24.2

†1 C: クリノプチロライト, M: モルデナイト

†2 110°C 乾燥物 100 g 当たり meq

†3 こん跡

第2章 ゼオライトによる下水中のアンモニア性窒素除去プロセス

ゼオライトを用いたアンモニア性窒素（以下アンモニアという）の除去プロセスとしては現在、粉末のゼオライトを用いる方法と粒状のゼオライトをつめた充填塔を用いる方法が提案されている。前者は下水中に粉末にしたゼオライトを添加し、撹拌槽で撹拌を行い、アンモニアを吸着したゼオライトを後段の沈澱槽で沈降分離する方法である。後者は粒状のゼオライトをつめた充填塔に下水を通水してアンモニアの吸着除去を行う方法である。いずれの方法でもゼオライトのイオン交換能を利用してアンモニウムイオンを吸着除去する方法であるが、吸着および再生方法において異なる点を有している。

1. 粉末ゼオライトを用いた除去プロセス

粉末ゼオライトを用いたアンモニア除去プロセスの基本的なフローを図-2・1に示す。下水中に粉末ゼオライトを添加して撹拌を行い、アンモニウムイオンをゼオライトに吸着させる。次に沈降分離を行いアンモニウムイオンの除去された上澄水を放流、もしくは他の処理施設を送る。アンモニアを吸着したゼオライトは沈澱池で引き抜かれ、脱水を行った後再生施設に送られる。再生されたゼオライトは再び下水中に添加され、循環使用される。

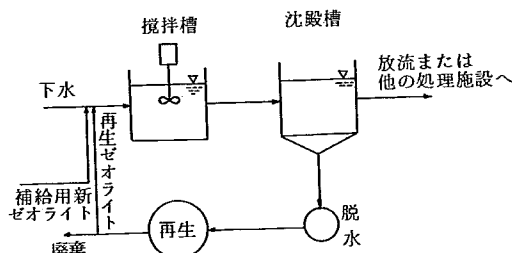
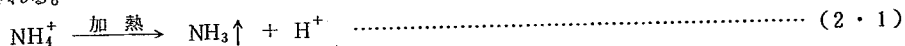


図-2・1 粉末ゼオライトによるアンモニア除去プロセスのフロー

粉末ゼオライトの再生方法としては、高濃度（1～10％程度）の塩溶液に浸す方法と加熱して行う方法とが提案されている。

濃厚塩溶液で行う方法はゼオライト中のアンモニウムイオンを Na^+ 等の陽イオンと置換させる方法であり、原理的には後述する一般的な再生方法と同様である。

加熱再生はアンモニウムイオンを吸着したゼオライトを $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に加熱する方法で、その反応は次式で表わされる。



ゼオライトに吸着されたアンモニウムイオンは加熱することによりアンモニアガス（ NH_3 ）となり放出される。これによりゼオライト中の陽イオンは NH_4^+ から H^+ に変化し、見かけ上再生されたことになる。加熱再生によって H^+ となったゼオライト中の陽イオンが、再び水中に添加された際に直接 NH_4^+ と交換されるかどうかという点については、やや疑問があるとされており^{4), 5), 6)}、加熱再生ゼオライトの吸着能は、使用されずに残っていた Na^+ 、 K^+ または Ca^{2+} によるものだけと考えられる。したがって再生回数の増加に伴い吸着能は低下するわけであり、一定の除去率を維持するためには一部新ゼオライトを補給する必要があるとされている。

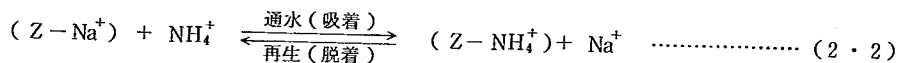
粉末ゼオライトで吸着、加熱再生を行った場合、プロセス自体は簡便なものであるが、撹拌槽、沈澱池等の設置等の問題があろう。また沈澱池からのゼオライトの流出による濁度および浮遊物の上昇の問題があるとされている。

2. 粒状ゼオライトを用いた除去プロセス

粒状のゼオライトをつめた充填塔に下水および再生液を通水して吸着および再生を行う方法である。実施設の適用に際しては最も一般的になると考えられる。図-2・2に予想されるプラントのフローを示す。通水（アンモニウムイオンの吸着）、浮遊物による目づまりを回復させる洗浄、アンモニウムイオンで飽和したゼオライトの再生、再生廃液の処理等がそのプロセスの主体となる。

<通 水>

ゼオライト層の目づまりを防ぐため前処理として汙過を先行させる。ゼオライトの交換性陽イオンは、後述するが、 Na^+ の場合が最も交換特性が優れており、あらかじめゼオライト中の陽イオンを Na^+ に変えておく。このゼオライトに汙過水を通すとアンモニウムイオンは吸着されて、(2・2)式に示すように Na^+ が放出される。



ここで Z: ゼオライト

<洗 浄>

汙過処理を行っても水中には多少の浮遊物が存在するためゼオライト層を閉塞させ、ゼオライトの接触面積の減少と損失水頭の増加をもたらす。このためある程度浮遊物が捕捉された段階で洗浄を行う。

<再 生>

再生は NaCl 等の Na 塩溶液を通液して行う。ゼオライト層に高濃度の Na 塩溶液を通液すると、(2・2)式の反応は左側に進み、ゼオライト中の NH_4^+ は Na^+ に置換され、再生廃液中に濃縮されて出てくる。

<再生廃液の処理およびアンモニアの回収>

アンモニウムイオンが高濃度に濃縮された再生廃液は再使用するために廃液中のアンモニア除去を行う必要がある。除去法として最も一般的な方法は、pHを10以上にあげてアンモニウムイオンをガス化させ、これを空気に放散させるアンモニアストリッピング法である。アンモニアガスの大気中への放出は種々の問題があるため⁷⁾、この排ガスを硫酸に接触させ(2・3)式のように硫酸アンモニウムとして回収し、肥料等に利用す

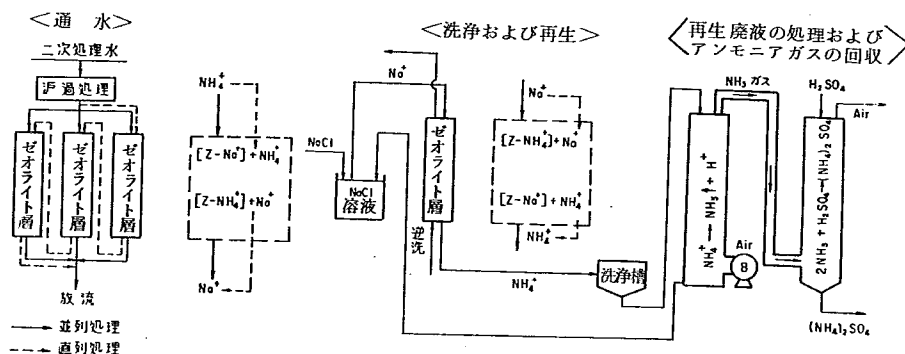
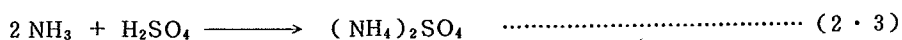
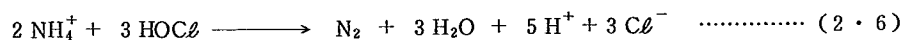
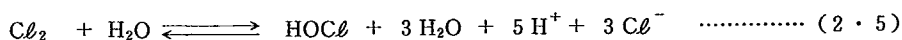
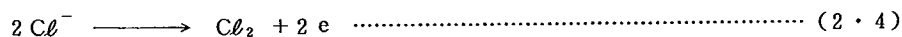


図-2・2 粒状ゼオライトによるアンモニア除去プロセスのフロー

ることが提案されている。



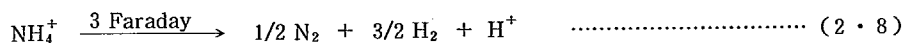
また、再生廃液の処理方法としてアンモニウムイオンを含むNaCl 溶液を無隔膜電解を行うことにより電解酸化を行い、窒素ガス (N₂) と水素ガス (H₂) に分解する方法も提案されている。この反応は次式で表わされる⁸⁾。



総括反応として



電解槽の反応としては



なお、実際のアンモニア除去はイオン交換による吸着のほか、ゼオライト表面での物理的吸着による部分もあるというのが一般的な考え方であるが、本文ではイオン交換を主体と考えて議論を進めているため特別のことわりがない限り本文で用いる「吸着」とは、イオン交換による吸着を指している。

第3章 粉末ゼオライトを用いたアンモニア除去実験

第7章に述べるように我が国では各地で豊富なゼオライトが産出される。天然産のゼオライト（以下天然型ゼオライトという）は産地により構成物の種類、性能が異なっている。ここでは日本各地の代表的な産地のゼオライト9種類を用いて、粉末ゼオライトのアンモニアの除去実験を行って、除去効果および除去プロセスの問題点の検討を行った。

なお除去実験はすべてパッチ式のジャーテストで行ったものである。表-3・1および表-3・2に実験に用いたゼオライトの種類と産地、および分析方法を示す。

表-3・1 ゼオライトの産地および種類

ゼオライト	産地	種類
A	秋田県平鹿郡大森町八沢木地区	Clinoptilolite 混合 Mordenite
B	秋田県北秋田郡二ツ井町	Clinoptilolite
C	秋田県北秋田郡二ツ井町	Clinoptilolite 混合 Mordenite
D	山形県米沢市板谷地区	Clinoptilolite
E	宮城県白石市川原子地区	Mordenite
F	宮城県白石市川原子地区	Mordenite
G	福島県安達郡熱海町青木葉地区	Mordenite
H	福島県岩瀬郡天栄村	Mordenite
I	島根県石見太田市	Clinoptilolite

表-3・2 分析方法

分析項目	分析方法	備考
アンモニア性窒素	JIS 0102 ネスラー法 自動連続分析計 ^① アンモニア電極法	現場通水実験に適用 一部再生廃液の測定に適用
亜硝酸性窒素 硝酸性窒素	テクニコン オートアナライザー II型	
C O D	JIS 0102 酸性過マンガン酸カリウム法	
全 リ ン	EPA 混合試薬法	
pH	ガラス電極法	
M-アルカリ度	下水試験方法 MR混合指示薬法	
S S	下水試験方法 ガラスファイバー濾紙法	
ナ ト リ ウ ム	Na ⁺ ガラス電極法	再生液中のNa ⁺ の測定に適用
アルカリ金属 アルカリ土類金属 金属および重金属	原子吸光光度計	再生液中のNa ⁺ は除く

1. ナトリウム型、カリウム型ゼオライトのアンモニア除去能力

天然型ゼオライトの有する交換性陽イオンは理論的にはNa⁺、K⁺、Ca²⁺の3種であるが、実際には土中に堆積している間にこれら以外の陽イオンと交換している可能性がある。特にNH₄⁺と交換されている場合、そのまま用いた場合には除去効果が悪く、交換性陽イオンを単一のものに変えたNa型（陽イオンをNa⁺としたもの）、K型（同K⁺）、Ca型（同Ca²⁺）としたゼオライトが除去効果が高くなることはすでに知られている。また、一度使用したゼオライトを塩溶液で再生を行った場合、ゼオライトの交換性陽イオンは単一のものとなる。したがって交換性陽イオンを単一のものとした時の除去能力を検討する必要がある。

実験はB（Clinoptilolite）およびE（Mordenite）の2種のゼオライトをNa型およびK型として、ジ

ャーテスターで攪拌接触（120 r.p.m, 3 時間）し、アンモニアの吸着量および除去率を比較した。原水としてはイオン交換水（脱イオン水）に塩化アンモニウムを添加してアンモニア濃度を調整したものをを用いた。

Na 型粉末ゼオライトの作成は次のように行った。100 mesh のふるいを通過したゼオライト（粒径 0.147 mm 以下）を 2 規定（N）塩化ナトリウム溶液 1 ℓ に 50g の割合で添加し、ジャーテスターで 3 時間、150 r.p.m で攪拌した後、遠心分離（3000 r.p.m, 20 分）し、沈澱したゼオライトを水浴上で蒸発乾固後、炉乾燥（110℃, 24 時間）して、乳ばちで粉碎したものである。K 型粉末ゼオライトの作成は 2 N 塩化カリウムを用いて同様の操作を行った。

結果を表－3・3、3・4 に示すが、吸着量、除去率とも Na 型ゼオライトの方が高い値が得られている。このように、ゼオライトの交換性陽イオンを単一のものに変える前処理および再生では、Na 塩を用いるのがよいといえよう。またここではゼオライトの添加量が一定の場合、原水濃度が高くなるにしたがい除去率は低下するが、1 g 当りの吸着量は多くなる傾向が見られた。

表－3・3 Na 型および K 型ゼオライトのアンモニア除去能力(1)

原 水 濃 度	Na 型ゼオライト			K 型ゼオライト		
	ゼオライト 1 g 当りの吸着量	アンモニア 除 去 率	pH	ゼオライト 1 g 当りの吸着量	アンモニア 除 去 率	pH
(mg・N/ℓ) 10	(mg・N/g) 2.20	87.9 %	6.02	(mg・N/g) 1.36	54.4 %	6.92
20	4.06	81.3	7.09	2.28	45.6	6.83
40	7.81	78.1	7.08	4.30	43.0	6.83
60	9.64	64.3	7.02	—	—	6.76
80	11.48	57.4	6.94	—	—	6.76
100	13.42	46.3	6.93	—	—	6.73

1) 使用ゼオライト : B (Clinoptilolite)

2) ゼオライト注入量 : 4000 mg/ℓ

表－3・4 Na 型および K 型ゼオライトのアンモニア除去能力(1)

原 水 濃 度	Na 型ゼオライト			K 型ゼオライト		
	ゼオライト 1 g 当りの吸着量	アンモニア 除 去 率	pH	ゼオライト 1 g 当りの吸着量	アンモニア 除 去 率	pH
(mg・N/ℓ) 10	(mg・N/g) 2.17	86.9 %	6.02	(mg・N/g) 0.86	34.4 %	7.02
20	3.98	79.7	5.92	2.29	45.8	7.01
40	7.88	78.8	5.90	4.90	49.0	7.06
60	9.78	65.2	5.83	4.65	31.5	7.03
80	11.04	55.2	5.71	1.70	8.5	7.03
100	12.79	51.2	5.68	6.10	24.4	7.02

1) 使用ゼオライト : E (Mordenite)

2) ゼオライト注入量 : 4000 mg/ℓ

2. 接触時間の影響

図－3・1 に粉末ゼオライトを添加したジャーテスト実験時におけるアンモニア除去率と接触時間の関

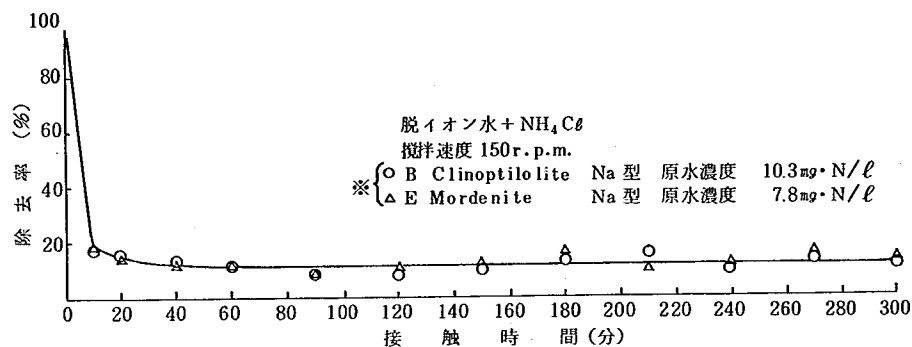


図-3・1 交換吸着のための接触時間

係を示す。ゼオライトの NH_4^+ の吸着の大部分は10～20分までの間に行なわれているようである。同図は原水アンモニア濃度約 $10 \text{ mg} \cdot \text{N} / \ell$ の場合の例であるが、 $20 \text{ mg} \cdot \text{N} / \ell$ の場合でも結果は同様であった。この結果から判断すれば、実施設での攪拌槽の滞留時間は20～30分程度でよいと考えられる。

3. 産地の影響

各産地のゼオライトのアンモニア除去能力を比較するため、9種類のゼオライトすべてをNa型とし、攪拌120 r.p.m, 2.5時間のジャーテストを行った。原水はイオン交換水に塩化アンモニウムを添加し、アンモニア濃度を10, 20, 30 $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$ になるよう調整したものを用いた。ゼオライトの添加量は100, 500, 1000, 2000, 5000 mg / ℓ の5段階とした。結果を表-3・5, 3・6, 3・7, 図-3・2に示す。

表-3・5 各産地のゼオライトのアンモニア除去率(1)

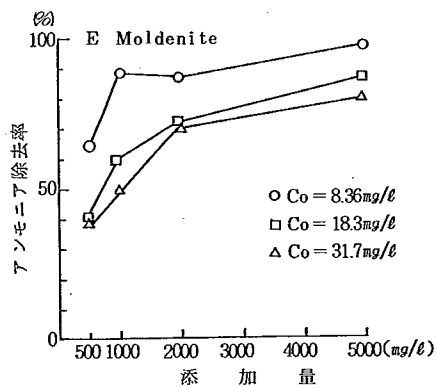
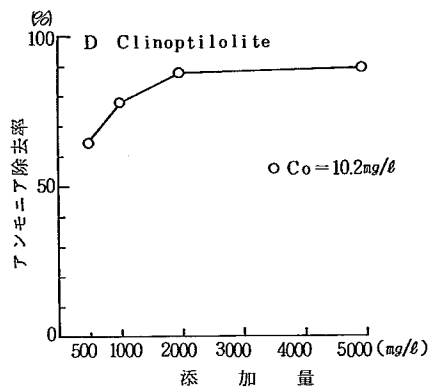
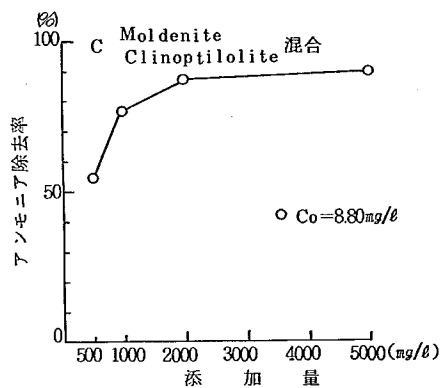
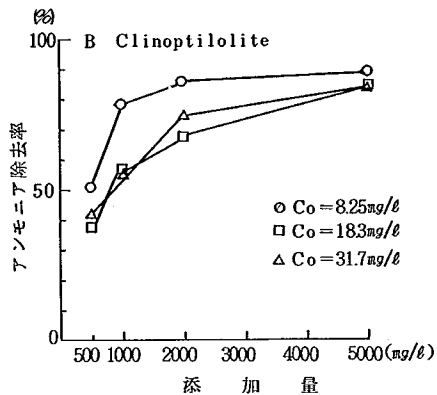
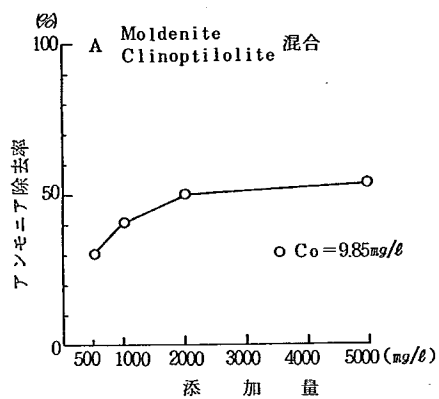
アンモニア除去率 (%)									
使用ゼオライト	A	B	C	D	E	F	G	H	I
原水濃度 ($\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$)	9.85	8.25	8.80	10.2	8.36	10.2	8.25	8.36	9.85
ゼオライト 添加量 (mg / ℓ)	100	20.1	17.9	18.1	30.3	23.7	25.9	6.67	25.0
	500	30.2	50.7	54.3	63.8	63.8	51.9	37.3	66.4
	1000	40.0	78.7	77.2	77.0	87.4	72.2	61.7	87.4
	2000	50.0	85.5	86.8	86.7	85.9	86.9	73.1	87.4
	5000	53.5	88.9	90.2	87.8	96.4	88.4	76.5	96.1

表-3・6 各産地のゼオライトのアンモニア除去率(2)

アンモニア除去率 (%)				
使用ゼオライト	B	E	H	I
原水濃度 ($\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$)	17.3	18.3	18.3	17.3
ゼオライト 添加量 (mg / ℓ)	500	36.8	40.0	44.6
	1000	56.0	59.0	61.5
	2000	67.7	71.1	68.7
	5000	84.0	86.8	84.6
				73.8

表-3・7 各産地のゼオライトのアンモニア除去率(3)

アンモニア除去率			
使用ゼオライト	B	E	H
原水濃度 ($\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$)	32.8	31.7	31.7
ゼオライト 添加量 (mg / ℓ)	500	42.3	36.1
	1000	53.7	48.3
	2000	74.3	69.3
	5000	84.4	79.9
			81.1



1) C_0 : 原水濃度

2) ゼオライトはすべてNa型

図-3・2(1) 各産地のゼオライトのアンモニア除去率

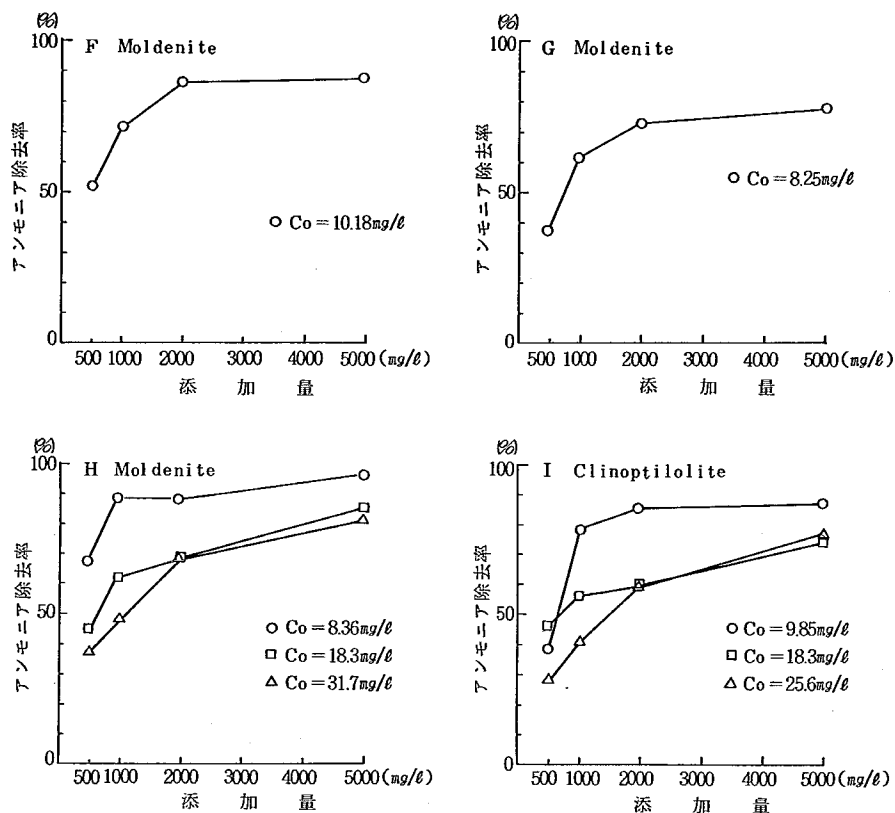


図-3・2(2) 各産地のゼオライトのアンモニア除去率

原水のアンモニア濃度が $10 \text{ mg} \cdot \text{N} / \ell$ 程度の場合、9種類のゼオライトのうち7種類が $2000 \text{ mg} / \ell$ 添加することにより80%以上除去されているが、原水濃度が $20 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{N} / \ell$ となると80%以上の除去率を得るためには $5000 \text{ mg} / \ell$ 以上の添加量が必要であった。各産地のアンモニア除去能力は一部の試料を除いて、おおむね良好であり、性能にほとんど差は見られなかった。しかしながらいずれのゼオライトを用いてもかなり多量のゼオライトを添加しなければ高い除去率は期待できないことは認識しておく必要があり、使用済みのゼオライトの再生、再使用することが重要となってくると思われる。

なお、本実験において粉末ゼオライトの添加攪拌後、静置沈澱を行っているが、試料によってはなかなか没澱しないものもあった。したがって粉末ゼオライトの添加により濁度およびSSの上昇の問題は十分考えられるわけであり、実際の使用に際してはこの点についても十分注意する必要がある。

4. 2次処理水中のアンモニアおよびその他の物質の除去能力

前述の実験同様、各産地のNa型粉末ゼオライトを用いて2次処理水中のアンモニア除去能力の検討を行った。またその他の物質に与える影響も調べるため、pH, COD, M-アルカリ度についても測定を行った。結果を表-3・8, 3・9, 3・10, 3・11, 図-3・3に示す。

原水が2次処理水の場合（原水アンモニア濃度約 $10 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ ），ゼオライトの添加量 $2000 \text{ mg}/\ell$ でのアンモニア除去率は50～60％程度であり，イオン交換水に NH_4Cl を加えた試料の場合に較べて除去率は2～3割低い。またゼオライト添加量 $5000 \text{ mg}/\ell$ の場合でも5種類のゼオライトが70％程度の除去率を示したのみで，これも前述の実験と比較して明らかに低いものとなっている。この原因としては，2次処理

表－3・8 粉末ゼオライト添加時のアンモニア除去率
(原水 D処理場 2次処理水)

アンモニア除去率 %									
使用ゼオライト	A	B	C	D	E	F	G	H	I
原水濃度 ($\text{mg} \cdot \text{N}/\ell$)	11.0	10.4	10.6	11.2	10.4	11.2	10.7	11.0	10.7
ゼオライト 添加量 (mg/ℓ)	100	6.8	4.0	3.0	8.9	4.6	3.3	0	7.2
	500	9.7	23.9	28.0	18.9	23.9	26.0	22.4	21.2
	1000	8.7	44.6	42.0	45.3	39.6	33.5	32.8	26.5
	2000	17.9	62.3	66.0	52.9	59.4	45.7	46.3	58.0
	5000	33.4	75.1	67.0	76.4	76.6	64.2	66.2	73.9

表－3・9 粉末ゼオライト添加時のCOD除去率
(原水 D処理場 2次処理水)

COD除去率 %									
使用ゼオライト	A	B	C	D	E	F	G	H	I
原水COD (mg/ℓ)	14.3	10.9	12.9	11.4	10.9	11.4	11.3	14.3	11.3
ゼオライト 添加量 (mg/ℓ)	100	40.4	25.0	32.3	20.5	32.9	22.3	29.8	38.6
	500	44.3	33.8	36.7	27.7	38.2	24.9	33.9	41.4
	1000	47.1	36.1	39.1	30.5	37.6	29.7	37.2	44.7
	2000	50.5	46.6	40.3	33.4	33.4	27.4	38.3	45.7
	5000	53.3	27.4	42.0	35.8	35.6	33.9	35.3	47.0

表－3・10 粉末ゼオライト添加時のpHの変化
(原水 D処理場 2次処理水)

ゼオライト添加後のpH									
使用ゼオライト	A	B	C	D	E	F	G	H	I
原水のpH	7.29	7.17	7.49	7.43	7.17	7.43	7.24	7.29	7.24
ゼオライト 添加量 (mg/ℓ)	100	8.00	7.91	8.06	7.60	7.93	8.06	7.11	7.99
	500	7.95	7.91	8.06	8.08	8.01	8.04	7.84	7.95
	1000	7.90	7.99	8.12	8.00	8.09	8.03	7.86	7.93
	2000	7.91	8.10	8.05	8.04	7.90	8.00	7.93	7.99
	5000	7.91	7.97	8.12	8.06	8.00	8.10	8.04	7.97

表－3・11 粉末ゼオライト添加時のM-アルカリ度の変化
(原水 D処理場 2次処理水)

ゼオライト添加後のM-アルカリ度 (mg/ℓ)									
使用ゼオライト	A	B	C	D	E	F	G	H	I
原水のM-アルカリ度	71.5	68.5	74.5	70.0	68.5	70.0	75.0	71.5	75.0
ゼオライト 添加量 (mg/ℓ)	100	76.0	76.0	78.5	71.0	76.0	76.0	77.5	74.5
	500	79.5	79.0	80.0	76.5	80.0	80.0	79.0	79.5
	1000	75.0	78.5	77.5	81.5	77.5	77.5	77.5	74.0
	2000	74.0	78.0	76.5	80.0	76.5	78.5	77.5	77.5
	5000	67.0	80.0	80.0	81.0	72.5	81.5	75.0	79.0

水中に含まれる浮遊物、各種の陽イオンが妨害物質となっているものと考えられる。

アンモニア以外の物質では、CODがゼオライトを500 mg/ℓ以上添加すると、添加量に関係なく30～50％程度除去された。これはゼオライト表面での物理吸着により除去されたものと考えられる。pHおよびM-アルカリ度はともにゼオライトの添加により、原水に較べて多少高くなる傾向が見られた。

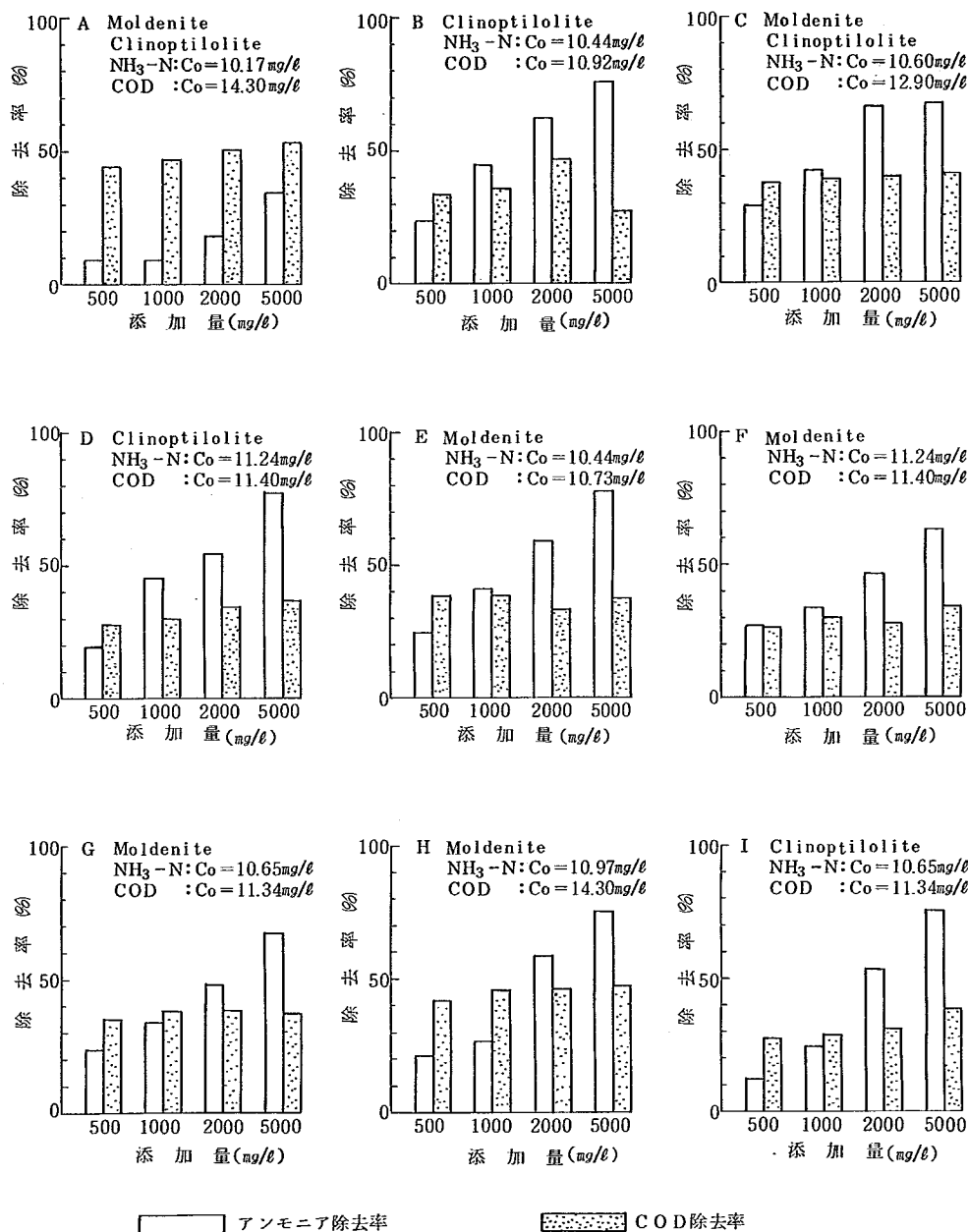


図-3・3 粉末ゼオライトの2次処理水のアンモニア除去率

5. 粉末ゼオライト法の問題点

アンモニア除去を粉末ゼオライトで行った場合、相当多量の添加量が必要である。前述までの結果から判断すれば、原水が2次処理水で濃度が $20 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ で除去率80%とすると、この時のゼオライト添加量は約 $10,000 \text{ mg}/\ell$ となると考えられる。アンモニアを吸着したゼオライトは沈澱池で分離するが、このような条件で沈澱がうまくゆくかどうかは疑問であり、ゼオライトの流出による浮遊物および濁度の上昇については十分な考慮が必要であろう。また処理費用についても上記の条件で、再生を加熱で行うとした場合の大ざっぱな試算によれば、ゼオライトの値段だけで、下水1 m^3 当り約12円であり、これに再生費用、電力費、その他を加えればそれほど安価な方法とはいえないようである。以上の結果を総括すれば粉末ゼオライト法は実際の処理に適しているとはいえないようである。

第4章 粒状ゼオライトによるアンモニア除去実験

1. ゼオライトの物理的、化学的特性

ゼオライトによるアンモニアの除去の実用化に際しては粒状ゼオライトの充填塔の利用が最も一般的になると考えられる。実用化に際しては、通水、洗浄、再生という一連のプロセスから受ける物理的、化学的衝撃に対する耐性や、陽イオン交換能、アンモニウムイオンの選択性などといった特性について検討を行っておく必要がある。ここではこれらの問題点について基礎的な検討を行った結果について述べるものである。なお、本実験に用いたゼオライトは前章の表-3・1と同じであり、このゼオライトを用いて物理的特性の示標として比重、硬さ、動水耐摩耗性を、化学的特性の示標として耐アルカリ性、陽イオン交換容量、アンモニウムイオンに対する選択性について検討した。

(1) 比 重

比重は土質試験法によって測定を行った。結果を表-4・1に示す。ゼオライトの比重は産地、種類にかかわらずほぼ一定であり、2.27～2.31であった。

表-4・1 ゼオライトの比重

ゼオライト	比 重
B Clinoptilolite	2.27
D Clinoptilolite	2.31
F Mordenite	2.27
H Mordenite	2.28
I Clinoptilolite	2.31

(2) 硬 さ

硬さの測定はマイクロ強度試験機による硬さ試験¹⁰⁾によった。マイクロ強度試験では110℃で3時間炉乾燥した後5gの試料とし、試料の粒径に対応する2種類の鋼球(表-4・2参照)を各10個ずつ入れた鋼製パイプ(φ300×L1000mm)を回転数25r.p.mで40分間回転させる。次に粒径に対応する標準ふるいに移し、ふるいにとどまった試料の重さを測って次式より算出する。

$$E = \frac{S}{5.0} \times 100$$

ここで E: マイクロ強度試験による硬さ (各ふるいの残留率%)

S: 標準ふるいの上にとどまった試料 (g)

各産地のゼオライトの硬さ試験結果を表-4・3に示す。この結果によればH (Mordenite) が最も硬く、B (Clinoptilolite), D (Clinoptilolite) も比較的良好であった。I (Clinoptilolite) が最もぜい弱であった。

表-4・2 マイクロ強度試験の実験条件

試 料 実験条件	ゼオライトの粒径	
	3 mm 以下	3 mm 以上
鋼 球 の 直 径	6 mm	8 mm
標準ふるいの目の大きさ	100 mesh	48 mesh

表-4・3 マイクロ強度試験による硬さ

測定項目 ゼオライト	マイクロ強度試験機による硬さ 各ふるいの残留率E (%)	
	ふるい目 48 mesh	ふるい目 100 mesh
B Clinoptilolite	57	71
D Clinoptilolite	55	63
F Mordenite	36	46
H Mordenite	74	77
I Clinoptilolite	5	16

(3) 動水に対する耐摩耗性

充填された粒状ゼオライトが受ける物理的衝撃の大部分は通水、再生、あるいは洗浄といった動水による衝撃である。動水に対する強度の検討では硬さは一つの目安にはなるが、それだけでは不十分であると考えられる。そこでゼオライトをつめたカラムに通水し、ゼオライトの摩耗について検討した。

ここではφ14.6×L1000mmのカラムに粒度10～20 mesh（粒径1.65～0.83mm）のゼオライトを20cm充填し、膨張率が300%となるよう上向流で100時間通水して、体積および重量の減少を測定した。結果を表-4・4に示す。

この結果によれば、体積および重量の減少が最も少ないのはB（Clinoptilolite）であり、動水に対する耐摩耗性が最も高い。E（Mordenite）、H（Mordenite）も比較的良好であった。D（Clinoptilolite）、I（Clinoptilolite）では体積で約10%、重量で約30%の減少が見られ、この面からは問題があると言える。

動水に対する耐摩耗性の結果は必ずしも硬さと一致していない面がある。これは硬さの試験は乾燥状態で行われたものであるのに対し、耐摩耗性試験は湿潤状態で行われたという測定条件の違いが影響しているものと考えられる。ゼオライトの強度を検討するにあたり、このように実際の使用条件に近い条件での結果が重要な意味を持つてくると思われる。

(4) 耐アルカリ性

一般にアルカリはゼオライトの構造を破壊するとされているが、高pHの再生液を用いることにより再生効果が高まることも知られている。このことからゼオライトの耐アルカリ性について検討する必要がある。

このため10～20 meshのゼオライト50gにアルカリ溶液200ccを加え、24時間振とうし、水洗乾燥した後、20 meshのふるいにとどまる重量を測定し、アルカリの影響について検討した。結果を表-4・5に示す。

表-4・4 動水による摩耗度

測定項目 ゼオライト	動水による摩耗度 (%)	
	体 積	重 量
B Clinoptilolite	1.5	6.6
D Clinoptilolite	7.7	31.0
F Mordenite	4.4	—
H Mordenite	4.0	9.3
I Clinoptilolite	11.5	28.5

1) 摩耗度 (%)

$$= \left\{ \frac{\text{初期体積(重量)} - \text{通水後体積(重量)}}{\text{初期体積(重量)}} \right\} \times 100$$

表-4・5 耐アルカリ性試験結果

測定項目 添加アルカリ剤 ゼオライト	損 率 (%)					
	Bℓ 蒸 留 水	NaOH 0.01 N	NaOH 0.1 N	NaOH 1 N	NaOH 5 N	Ca(OH) ₂ 0.01 N
B Clinoptilolite	39.2	42.5	32.7	36.7	63.9	37.7
D Clinoptilolite	97.2	97.9	95.3	97.8	98.8	96.3
F Mordenite	87.1	89.0	79.6	80.4	88.5	87.1
H Mordenite	87.6	88.7	78.5	75.0	84.0	84.9
I Clinoptilolite	88.2	89.1	81.8	87.1	90.0	86.2

1) 損 率 (%)

$$= \left\{ \frac{\text{全重量(50g)} - \text{振とう後20 meshのふるいにとどまる重量}}{\text{全 重 量}} \right\} \times 100$$

2) N:規定度

この測定条件では、振とうによるゼオライトの粒子の破壊が多く、アルカリによる構造の破壊は判定し得ないが、B (Clinoptilolite) がNaOHの5 N溶液を加えると、1 N以下の条件に較べて粒子の破壊が約2倍になっているようにアルカリの添加量が極端に多くなると構造の破壊が進むようである。しかしながら、アルカリの添加量が少ない場合にはアルカリによる構造による破壊はほとんど認められず、pH調整などに用いられる程度のアルカリ添加であればゼオライトの構造には影響ないものと考えられる。

ゼオライトのアルカリ溶液中における物理的強度は表-4・5より(3)の結果と同様にB (Clinoptilolite) が最も優れていた。

(5) 陽イオン交換容量

陽イオン交換容量(CEC)の

表-4・6 CECの測定方法

測定方法にはSchöllenger法とSchofield法の2方法がある。測定方法¹¹⁾を表-4・6に示す。

ここではSchöllenger法においては粒度35~48 mesh (粒径0.47~0.30 mm)の粒状ゼオライトを、Schofield法では100 meshのふるいを通した粉末ゼオライトを、いずれも前処理を行っていない天然産のものをを用いて測定した。

結果を表-4・7に示すが、各産地のゼオライトのCECは50~170 m.e/100 gであり、理論値(Clinoptilolite 213, Mordenite 223 m.e/100 g)に較べてかなり低い値を示していた。測定方法による違いは見られない。

CECの高いゼオライトはE (Mordenite), F (Mordenite), H (Mordenite)であり、160~170 m.e/100 gの交換容量を持っており、これがすべてアンモニウムイオンと交換するとすると吸着量は約23 mg・N/gになる。D (Clinoptilolite), B (Clinoptilolite), C (Clinoptilolite, Mordenite 混合)も130~150 m.e/100 gと比較的高い交換容量を有していた。A (Clinoptilolite, Mordenite 混合)およびG (Mordenite)では交換容量は100 m.e/100 g以下であり、吸着量が低い。

① Schöllenger 法 ゼオライトのカラム作成……ゼオライト 0.5 g ↓ 1 N-酢酸アンモニウム溶液を 60 ml 流下 流速 (60 ml/2 hr) NH₄⁺ 吸着 ↓ 80 % - EtOH を 40 ml 流下 流速 (40 ml/hr) カラム洗浄 ↓ 10 % - KCl を 60 ml 流下 (60 ml/2 hr) NH₄⁺ 溶離 …… 溶離液について測定	② Schofield 法 ゼオライト 1 g をボリの遠心管に入れる ↓ 1 N - NH₄Cl 40 ml 30 min 振とう ↓ 遠心分離 上澄水捨てる ↓ 水洗後 遠心分離……3 回繰り返す ↓ 1 N - KNO₃ 40 ml 20 min 振とう ↓ 遠心分離 上澄水を集める……この液について測定
[分析方法] 検水 (pH 9.5 調整) + buffer 25 ml ↓ 蒸 留 2 % - ホウ酸 50 ml で受ける (250 ~ 300 ml) ↓ 留液を中和し定容としてネスラー法で測定	

表-4・7 陽イオン交換容量 (CEC) の測定結果

測定方法 産地・種類	CEC	Schöllenger 法		Schofield 法	
		CEC m.e./100g	CEC m.e./100g	CEC m.e./100g	CEC m.e./100g
A Clino. Morde. 混		57.1	46.7	—	—
B Clino.		140	134	151	142
C Clino. Morde. 混		123	150	—	—
D Clino.		156	150	151	148
E Morde.		176	166	155	153
F Morde.		162	160	—	—
G Morde.		97.6	95.1	—	—
H Morde.		160	167	158	169
I Clino.		125	114	120	124

(6) アンモニウムイオンに対する選択性

ゼオライトのイオンの選択性は平衡図を用いて検討できる。アンモニウムイオン (NH_4^+) と他の陽イオン (Me) との平衡図は次のようにして作成する。図-4・1 に示すようにゼオライトに $\text{NH}_4^+ + \text{Me} = \text{C}_0$ (一定) で $\text{NH}_4^+ : \text{Me}$ の割合を変えた溶液を平衡状態となるまで通水する。このとき平衡図は、横軸に通水前の溶液中のアンモニウムイオンの割合 ($\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{Me})$) を、縦軸に溶液通水後平衡状態となった時のゼオライト中のアンモニウムイオンの割合 ($[\text{Z}-\text{NH}_4^+] / ([\text{Z}-\text{NH}_4^+] + [\text{Z}-\text{Me}])$) をとったものである。この時、ゼオライトのイオンの選択性が他の陽イオンよりアンモニウムイオンのほうが高い場合には、平衡図の曲線は上に凸となり、低い場合には凹となる。

ゼオライトのアンモニウムイオンの選択性を共存陽イオンとして、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} を用いて測定した。粒度 20 ~ 28 mesh (粒径 0.83 ~ 0.59 mm) の Na 型 (K 型, Ca 型, Mg 型)*としたゼオライト 5g をカラムにつめ、 $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+$ (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) = 0.1 eq/ℓ で、 $\text{NH}_4^+ : \text{Na}^+$ (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) を 1 : 9, 2 : 8, 4 : 6, 6 : 4, 8 : 2, 9 : 1, 10 : 0 に調整した 7 種の溶液 1 ℓ を $\text{S V} = 10$ で通水した。平衡図の一例 (B Clinoptilolite の場合) を図-4・2 に示す。

この結果からゼオライトのイオン選択性の順位は $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ となることがわかる。この値は前述したイオン選択性の順位と一致する。他の産地のゼオライトのイオン選択性の順位も同様であった。

平衡図で注意すべきことは陽イオンの総交換容量

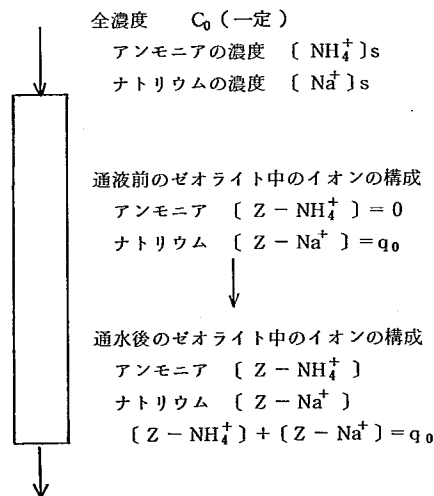


図-4・1 平衡図の作成フロー

* Na 型 (K 型, Ca 型, Mg 型) ゼオライトの作成では、カラムにつめたゼオライトに 2 N NaCl (KCl, CaCl₂, MgCl₂) 溶液を $\text{S V} = 10$ で $\text{C V} = 50$ (5 時間) 通水した。

(q_0) がゼオライト中の交換性陽イオンによって異っている点である。 q_0 は理論的には CEC と一致し、交換性陽イオンの違いによらず一定になるはずである。しかしながら B (Clinoptilolite) の場合、 q_0 が最も高いのは Na 型であり Ca 型、Mg 型の約 2 倍、K 型の約 1.5 倍、天然型 (CEC の 1.41 m.e/g と比較して) の 1.2 倍の値を示していた。したがって B (Clinoptilolite) を使用した場合、ゼオライトのイオンの選択性を考慮しても、アンモニウムイオンを最も吸着しうるのは Na 型ゼオライトであると思われる。表-4・8 に各産地の Na 型ゼオライトの総交換容量を示すが、いずれも Na 型のものは天然型のものと比較して高い値を示す傾向にある。このことから吸着においては Na 型ゼオライトが最も有利であるといえる。

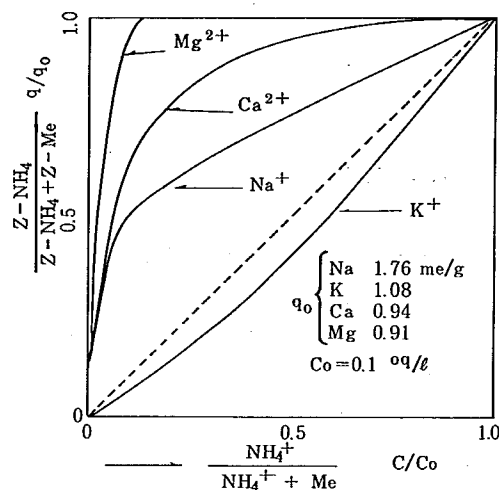
イオン選択性の持つ意味は、イオン交換によりアンモニウムイオンを吸着しようとする時、アンモニウムイオンに対する選択性が高いほどゼオライト中に吸着される割合が増え、その漏出が少なくなるということである。したがってアンモニウムイオンに対する選択性が高いということは吸着のうえからは都合のよいことであるが、再生の面からではこれとは逆に、再生時は Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などといった再生液の陽イオン濃度を高く

すると、pH を上げるとかしてアンモニウムイオンに対しての選択係数が小さくなるような条件で行なわなければならないことは留意する必要がある。

イオン選択性の面から再生を考えると、 K^+ で再生を行うと最も少ない塩量ですむが、通水の際には、アンモニアの吸着量の低下が予想される。また Ca^{2+} 、 Mg^{2+} で再生を行う場合、相当多量の塩量を接触させる必要がある。特に短時間で再生するためには濃度を高めなければならないが、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は一般に難溶性の化合物 (特に考えられるのは CaCO_3 、 MgCO_3 等) をつくりやすく、沈澱物が生じやすいため、再生剤としては疑問がある。 Na^+ で再生を行った場合には、ゼオライト中の陽イオンは Na^+ となるため吸着には都合がよく、再生でも K^+ ほどではないにせよ比較的低濃度で行うことも可能である。したがって NaCl 等の Na 塩で再生を行うことが K 塩、Ca 塩、Mg 塩で行うより問題の少ない方法といえよう。

アンモニア除去に用いられる粒状ゼオライトの条件として次の項目があげられる。

- 1) 硬さが十分にあり動水に対する耐摩耗性が高いこと
- 2) アルカリに対する耐性があること
- 3) アンモニウムイオンの吸着容量が高いこと



Me : アルカリ, アルカリ土類金属

図-4・2 イオン交換平衡図 (NH_4^+ の選択性)

表-4・8 Na 型と天然型の総交換量 q_0

総交換量 q_0 ゼオライト	Na 型 m.e/g	天然型 ¹⁾ m.e/g
B Clinoptilolite	1.76	1.41
D Clinoptilolite	1.54	1.51
E Mordenite	1.60	1.63
H Mordenite	1.73	1.64
I Clinoptilolite	1.32	1.20

1) CEC の平均値をとったものである。

これまでのべたゼオライトの物理的、化学的特性の検討の結果では本条件を総合的に満足するのはB (Clinoptilolite) であると思われる。特に交換性陽イオンを Na^+ にした場合、 NH_4^+ との交換特性は最も優れていた(表-4・8参照)。

2. 通水実験

ここでとりあげたゼオライトの中では秋田県二ツ井産のB (Clinoptilolite) が総合的に優れていることが見い出されたので、ここではB (Na型ゼオライト)を用いて、粒状ゼオライト充填塔によるアンモニア除去について通水実験を行った。

通水実験のフローは図-4・3に示すように、下向流で行った。

2.1 粒度の影響

ゼオライトによるアンモニア除去はイオン交換が主体であり、粒度を細かくすれば接触面積が増加するので交換速度も増加する結果、平衡に達するまでの時間が短縮できる。実際には平衡状態となるまで通水を行うわけではなく、同一時間通水を行った場合、交換速度の大きい方が除去率は大となる。

図-4・4には7~10 mesh, 10~20 mesh, 20~28 mesh(粒径2.79~1.65, 1.65~0.83, 0.83~0.59mm)の3段階の粒度のゼオライトのアンモニア除

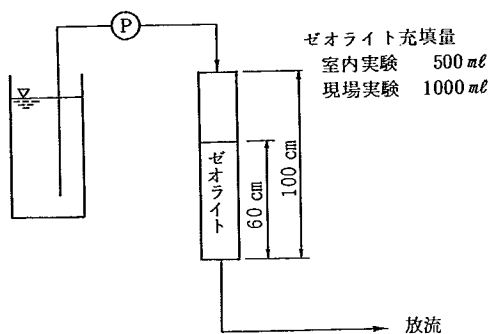


図-4・3 通水実験のフロー

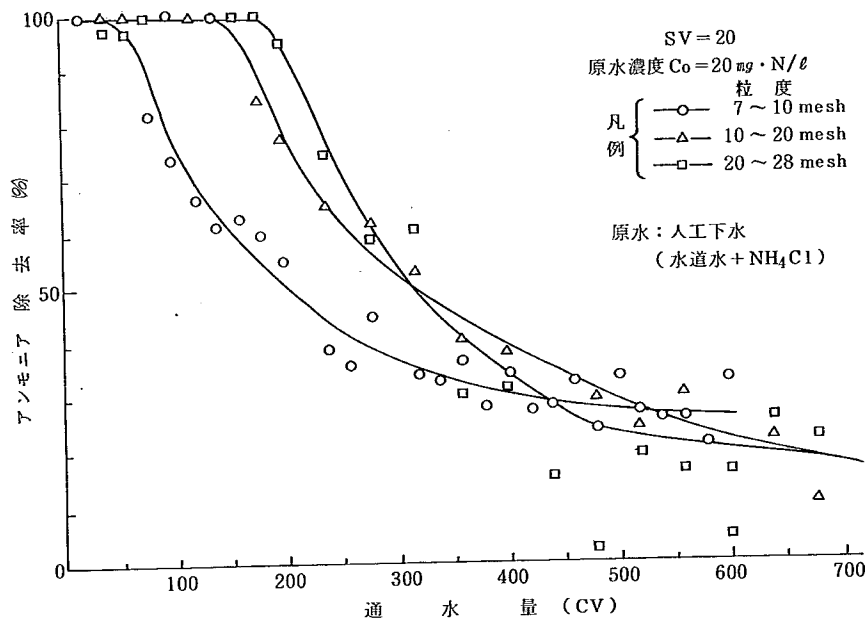


図-4・4 ゼオライトの粒度による除去率

去率を示した。通水速度は $SV = 20$

(Space Velocity, 1時間にゼオライトの充填量の20倍の液量を通水すること, $V/V/hr$)であり, 通水量は $CV = 600$

(Column Volume, 充填量の600倍の液量, V/V)とし, 原水は水道水に塩化アンモニウムを添加し濃度を約 $20 mg \cdot N/l$ に調整した人工下水を用いた。

平均除去率およびゼオライト1g当りのアンモニア吸着量を表-4・9に示すが, いずれも中間の粒度のもの最大の値を示している。 $CV = 300$ までは $20 \sim 28$ meshのものが除去率は最も高いが, その後の劣化が著しく, $10 \sim 20$ meshのものが良好となっている。

除去率の低下する第1の原因はイオン交換能の低下であるが, このほかゼオライト層の閉塞による原水との接触状態の悪化が考えられる。図-4・4の結果から判断すると粒度をあまり小さくしても閉塞が先行する可能性があり, 接触面積の増加による除去率の向上は期待できなくなるため, 粒度は $10 \sim 20$ mesh程度の大きさを持たせた方が良いと考えられる。

2.2 通水速度の影響

通水速度を小さくすれば原水とゼオライトの接触時間は大となるため, 同一通水量での交換効率が増加し, アンモニアの除去率は増加する。

図-4・5は通水速度を $SV = 6, 12, 20$ としたときの除去率の変化を表わしたものである。また表-4・10にこのときのアンモニアの吸着量, 除去率を示す。通水速度を小さくすれば除去率は向上するが, その差は図-4・5にみられるように, $SV = 20$ まではそれほど大きくないようである。

したがって $SV = 20$ 程度までであればイオン交換能に著しい劣化を与えることなく処理が行なえるもの

表-4・9 ゼオライトの粒度による除去率, 吸着量

通水速度 SV	粒 度 mesh	原水のアン モニア濃度 ($mg \cdot N/l$)	平均除去率 (%)	1g 当りの 吸 着 量 ($mg \cdot N/g$)
20	7 ~ 10	22.0	49.1	6.20
	10 ~ 20	22.0	68.8	7.44
	20 ~ 28	18.1	53.3	6.19

注 平均除去率, 吸着量は $CV = 600$ までの値

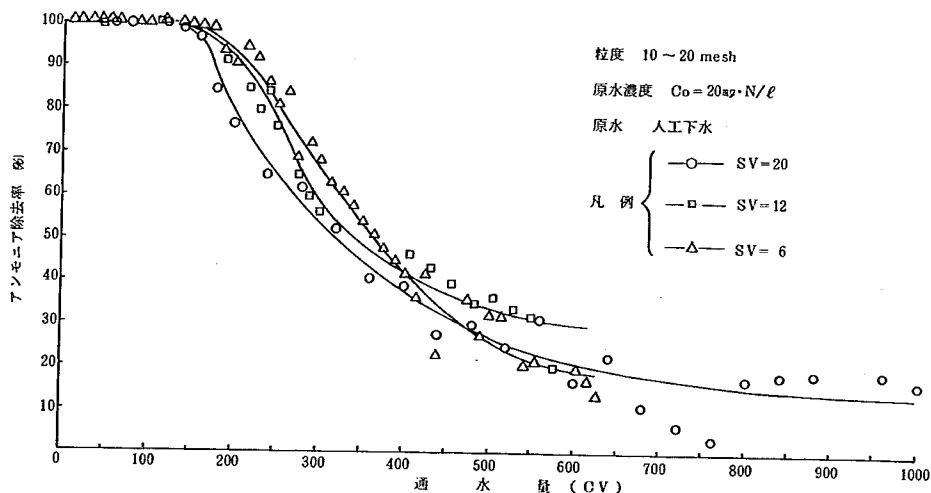


図-4・5 通水速度による除去率

と考えられる。

2.3 原水のアンモニア濃度の影響

ここで用いたゼオライトの総交換容量は1.76 m.e/g であり、完全にアンモニウムイオンと交換すれば1 g 当りのアンモニア吸着量は24.6 mg・N/g となるが、実際の運転では処理水のアンモニア濃度があるレベルに達したとき、通水を打ち切ることになるため、交換容量の全てを使用するわけではなく、アンモニアの吸着量、除去率は原水の濃度によっても変ってくる。

実験はゼオライトの粒度を10~20 mesh、通水速度をSV=20、通水量をCV=600とし、原水のアンモニア濃度を変え

た人工下水を通水して行なった。結果を表-4・11に示す。

アンモニア吸着量および除去率は原水濃度が約10 mg・N/l のとき約5 mg・N/g、約80 %であり、原水濃度が約20 mg・N/l のとき約7 mg・N/g、約60 %であった。これにより同一処理水量では原水濃度が高くなると、ゼオライト1 g 当りの吸着量は増加するが、アンモニウムイオンの漏出も多くなるため除去率は低下することがわかる。

2.4 下水中の浮遊物による影響

原水中に残留する浮遊物は原水との接触状態を悪化させるほか、ゼオライト層の閉塞による損失水頭の増加を招く。損失水頭の増加が著しい場合、洗浄の頻度を高くする必要があり、処理効率の低下の原因ともなりうる。

図-4・6にゼオライトカラムに急速ろ過水(2次処理水を砂ろ過処理を行ったもの)を通水した時の損失水頭の変化を表した。この結果によれば損失水頭の増加は比較的ゆるやかであり、層厚60 cm、SV=12 (LV: Linear Velocity: 線速度=173 m/日)の条件のもとで、SSが3 mg/l 以下ならば50時間(通水量はCV=600)まで通水しても損失水頭の増加は1 m以内であった。このことから、前段のろ過処理が正常に働いていれば、洗浄はそれほど頻繁に行う必要はないと考えられる。本実験においては1サイクル(通水量CV=600まで)に1回の割合で行えば十分であった。したがって、再生の前に洗浄を行なえばよいと考えられる。

2.5 実処理場における連続通水

前述までの実験は全て人工下水により室内で行ったものである。本プロセスを実施場に適用することを考えた場合、前述した要素以外にも検討すべきものがある。特に重要な要素と考えられるものに実際の処理場における流量およびアンモニア濃度の変動があげられる。このためここでは名古屋市の西山処理場(分流式、流入水は家庭下水主体、標準活性汚泥法)に設置してある2次処理水を原水とした急速ろ過池の処理水の一部を用いて連続通水実験を行った。実験はアンモニア濃度の高い6月(日平均約13 mg・N/l)

表-4・10 通水速度による除去率

粒 度 mesh	通 水 速 度 SV	原水のアン モニア濃度 (mg・N/l)	平均除去率 %	1 g 当りの 吸 着 量 (mg・N/g)
10~20	6	19.5	66.8	8.03
	12	23.8	64.5	8.75
	20	22.0	58.2	7.44

注 平均除去率、吸着量はCV=600までの値

表-4・11 原水濃度による除去率、吸着量

通 水 速 度 SV	粒 度 mesh	原水のアン モニア濃度 (mg・N/l)	平均除去率 %	1 g 当りの 吸 着 量 (mg・N/g)
20	10~20	11.3	80.3	4.95
		13.2	75.3	5.42
		22.0	68.8	7.44
		19.4	59.6	6.16

注 平均除去率、吸着量はCV=600までの値

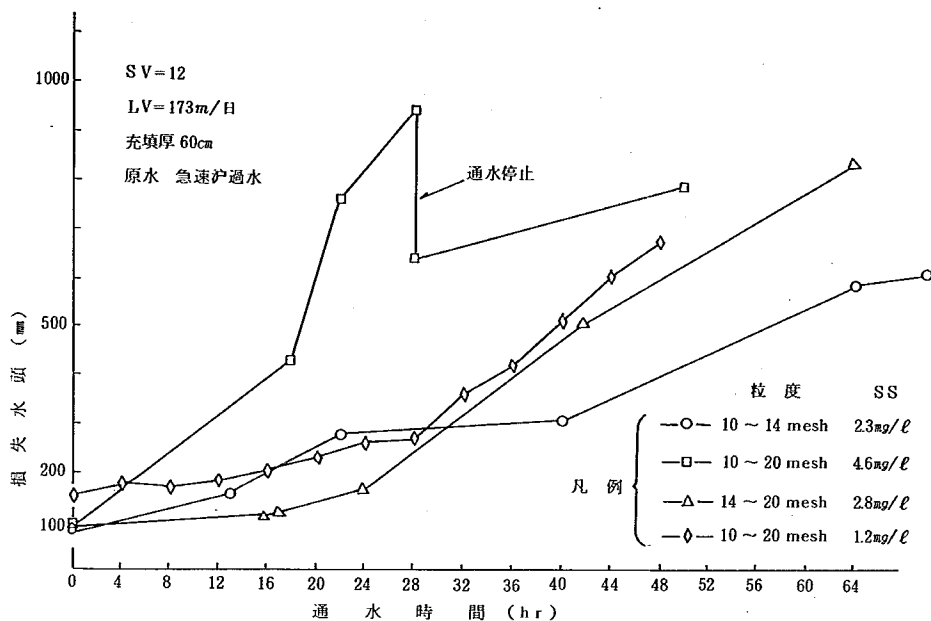


図-4・6 損失水頭の変化

と濃度の低い9月(日平均約 $1 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$)の2回に分けて行った。

(1) 平均濃度約 $13 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ における通水結果

図-4・7, 4・8, 4・9, 4・10は通水速度をそれぞれ $SV=6, 12, 20, 30$ としたときの結果を示したものである。原水中のアンモニア濃度の時間変動は激しく、最大値は約 $20 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 、最小値は約 $10 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 程度であり、平均濃度は $11 \sim 14 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ であった。

アンモニアはゼオライトのイオン交換能が十分残っている初期の段階では完全に除去されており、原水の濃度の変動の影響は現われていない。破過が始まりアンモニアが漏出した段階では、処理水は原水の濃度変動の影響を受ける。原水の濃度が一定ならば処理水の濃度は破過した点から徐々に上がってゆくことになるが、原水に濃度変動がある場合原水の変動パターンが上積みされた形となる。原水の濃度が急激に高くなると処理

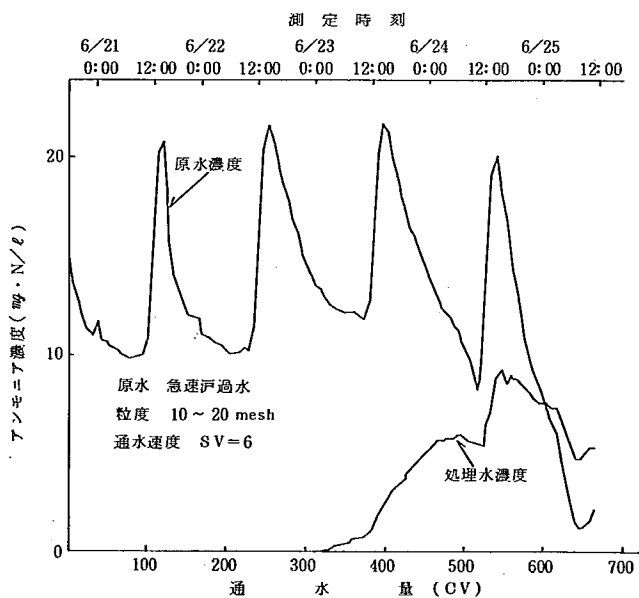


図-4・7 原水の濃度変動の影響(1)

水の濃度上昇も著しく、逆に原水の濃度が減少していくと処理水の濃度の上昇は極めて緩慢となったり時には減少することもある。

図-4・11に通水時の除去率の推移を示す。除去率は必ずしも減少だけのカーブは示しておらず、全体的には減少している過程においても一時的に上昇することがある。これはこの時、原水濃度が急激に上昇したため、ゼオライトに吸着されるアンモニアの量が一時的に増加したために生じたものである。また原水濃度が急激に減少した場合、処理水の濃度が原水の濃度を上回ることによることもあった。

図-4・12にゼオライト1g当りの吸着量の変化を、表-4・12、4・13に総括表を示す。各通水速度における $CV=600$ までのゼオライト1g当りの吸着量および平均除去率は $SV=6$ で $6.70\text{ mg}\cdot\text{N/g}$, 84% , $SV=12$ で $6.05\text{ mg}\cdot\text{N/g}$, 85% , $SV=20$ で $5.92\text{ mg}\cdot\text{N/g}$, 74% ,

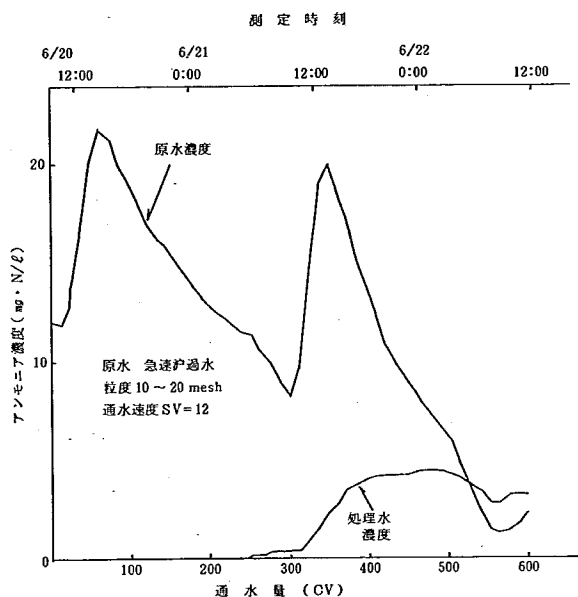


図-4・8 原水の濃度変動の影響(2)

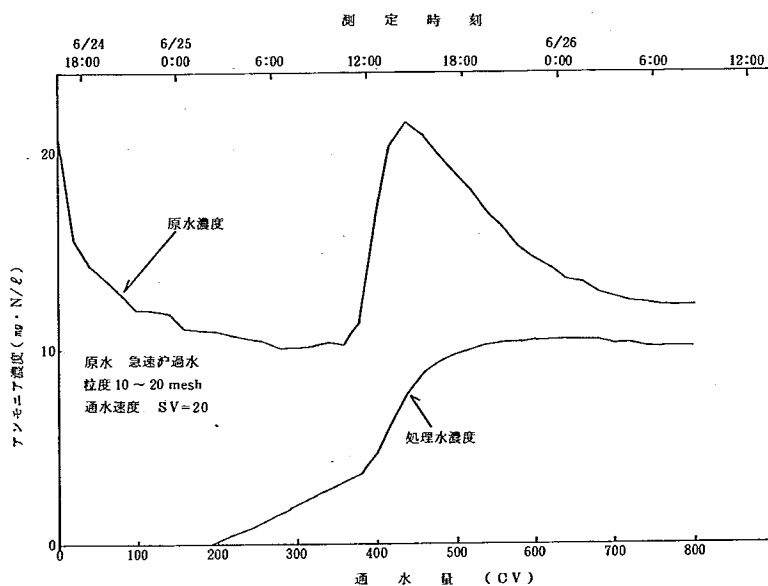


図-4・9 原水の濃度変動の影響(3)

SV = 30 で $4.88 \text{ mg} \cdot \text{N/g}$, 72% であり, 一般的傾向として前述の室内実験と同様に通水速度が大となると吸着量, 除去率が低下した。特に SV = 20 を越えると吸着量の低下が著しかった。通水速度による差が最も著しかったのは処理水中にアンモニアが漏出してくる CV であった。CV = 6 では CV = 300 までアンモニアを完全に除去できるが, SV = 12 で CV = 240, SV = 20 で CV = 180, SV = 30 で CV = 120 と通水速度が大となるほど減少していた。

以上の結果から判断すると, 原水のアンモニア濃度変動によって, 処理水の濃度は多少変動するが, CV = 600 までの除去率, 吸着量に関しては前述の室内実験結果 (表 4・11 参照) と同様であることから, 原水のアンモニア濃度の変動は, 設計, 維持管理上それほど考慮する必要はないと考えられる。実施においては充填塔は複数のものとなるであろうから, 運転サイクルをずらし破過段階の異なる各塔の処理水を混合すれば, 安定した処理水が得られるであろう。

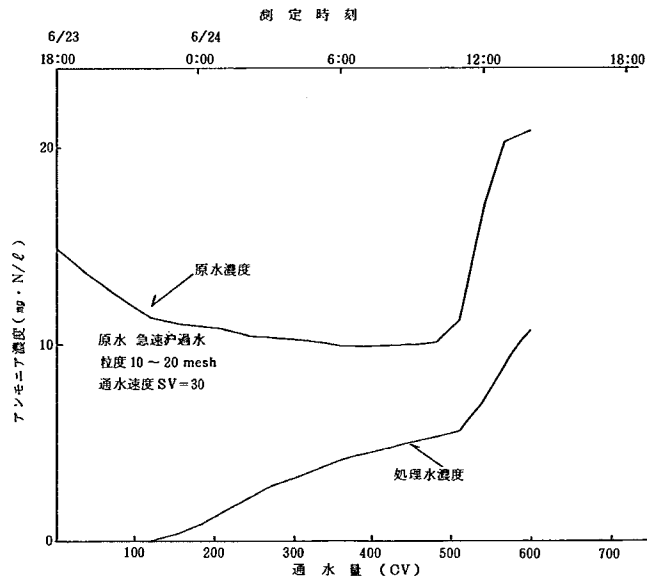


図-4・10 原水の濃度変動の影響(4)

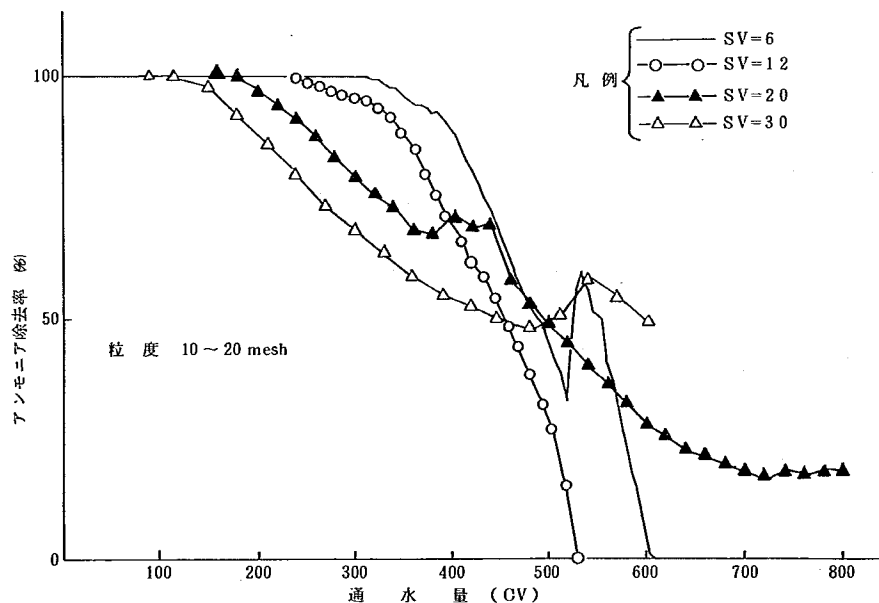


図-4・11 原水の濃度変動がある場合の除去率

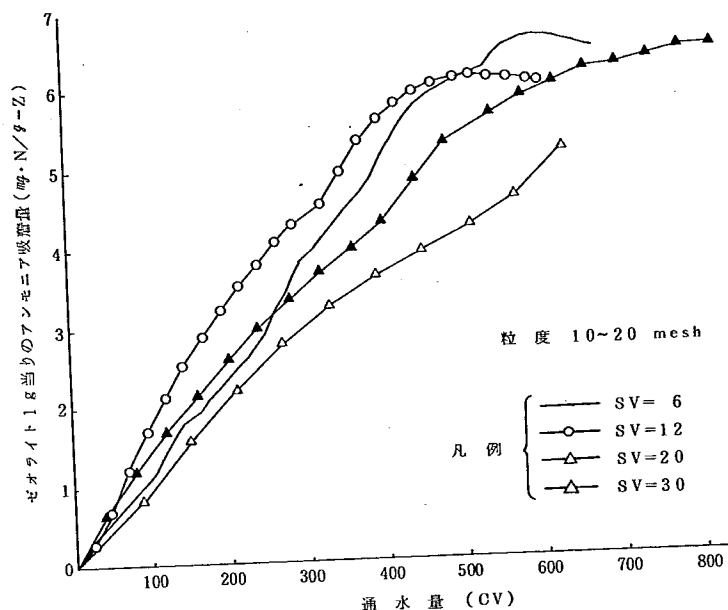


図-4・12 原水の濃度変動がある場合のアンモニア吸着量

表-4・12 通水速度による除去率, 吸着量の総括表

粒 度 mesh	通 水 速 度 SV	原 水 の 平均濃度 (mg·N/ℓ)	平 均 除去率 (%)	1g 当り の吸着量 (mg·N/g)
10~20	6	13.1	83.9	6.70
	12	11.8	85.3	6.05
	20	13.3	74.3	5.92
	30	11.9	72.3	4.88

(注) 平均除去率, 吸着量は CV = 600 までの値

表-4・13 通水速度による除去率, 吸着量の総括表

粒 度 mesh	通 水 速 度 SV	原 水 の 平均濃度 (mg·N/ℓ)	通水量 CV	各通水量に おける平均 除去率 (%)	各通水量で の 1g 当り の 吸 着 量 (mg·N/g)
10~20	6	12.1	666	79.9	6.54
	12	11.8	600	85.3	6.05
	20	13.2	800	61.1	6.55
	30	11.4	630	72.0	5.20

(2) 平均濃度約 1 mg·N/ℓ における通水結果

図-4・13, 4・14, 4・15, 4・16 に原水濃度が約 1 mg·N/ℓ と低い時期に行った通水速度 SV = 6, 12, 20, 30 の結果を示す。同図に示すように原水のアンモニア濃度は一時的に 5 ~ 10 mg·N/ℓ のピークがあるが、その他の時間ではほぼ 0 となっており、ゼオライトに与える負荷は断続的なものとなっている。

通水初期はゼオライトによってアンモニアは 100 % 除去されているが、破過開始から処理水のアンモニア濃度が全体的に緩やかに上昇している。破過後も処理水の濃度変動は少なく、原水濃度が低下し、0 となっても処理水の濃度は減少するが、0 とはならない。これは、原水のアンモニア濃度が低下すると、下水中に含まれるアンモニウムイオン以外の陽イオン濃度が相対的に高くなり、イオン平衡にずれが生じ、この結果、負荷の高いピーク時に吸着されたアンモニアの一部が脱着されてくるためであろう。しかし、このような条件でも、吸着されるアンモニア量は脱着されるアンモニア量よりも大きいため、全体的には除

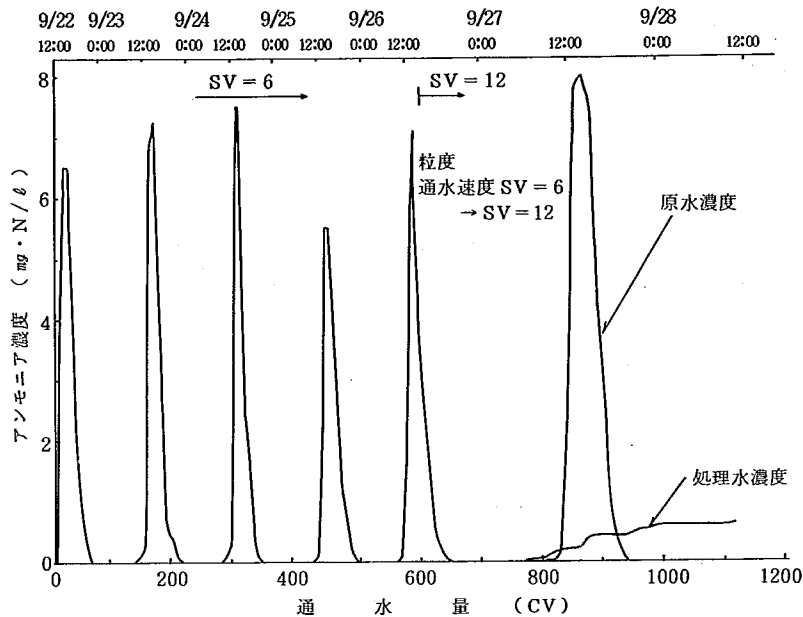


図-4・13 原水の濃度変動がある場合(低濃度時)の影響(1)

去されている。

表-4・14, 4・15に本調査の総括表を示すが, CV=600まではどの通水速度でも除去率はほぼ100%であり, SV=6ではCV=800まで, SV=12ではCV=700まで除去率100%であった。図-4・17, 4・18にゼオライト1g当りの吸着量の推移を示すが, 原水濃度は約 $1\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ と低いため, CV=1000まで通水しても吸着量は約 $1\text{mg}\cdot\text{N}/\text{g}$ と低いものであった。

アンモニア濃度 $1\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ の原水をCV=1000まで通水してもゼオライト1g当りに与える負荷は $1\text{mg}\cdot\text{N}$ (ゼオライトの見かけ比重を1と仮定して)である。

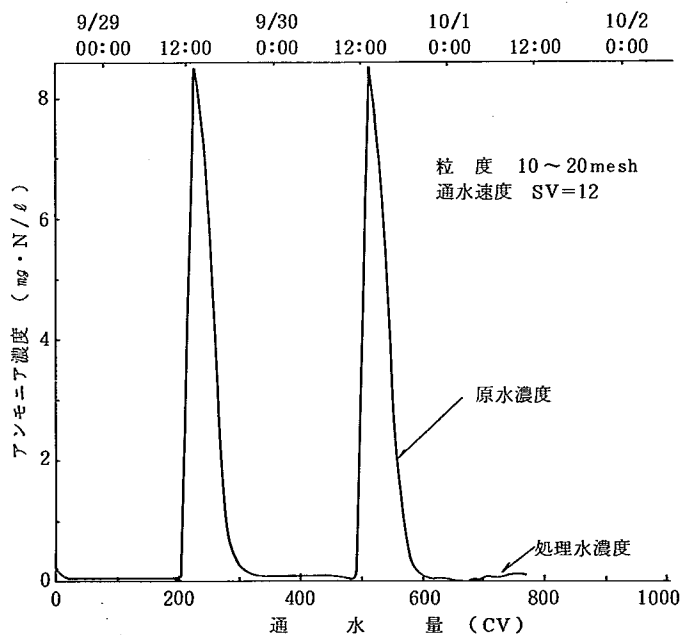


図4-14 原水の濃度変動がある場合(低濃度時)の影響(2)

したがってこの場合、ゼオライトの総交換容量 1.76 m.e/g (窒素換算で $24.6 \text{ mg}\cdot\text{N/g}$) に対して約 4 % の負荷しか与えてないことになる。図-4・19, 4・20 は負荷をふやすため、長時間の通水を行って処理水量を増し、アンモニア負荷量の増加をはかった実験の結果である。SV は 6 および 12 で通水時間を 426 時間 (17.75 日) とした。この時の通水量はそれぞれ $\text{CV} = 2556, 5112$ である。原水の平均濃度は $2.40 \text{ mg}\cdot\text{N/l}$, $2.38 \text{ mg}\cdot\text{N/l}$ であり、ゼオ

表-4・14 通水速度による除去率, 吸着量の総括表

粒 度 mesh	通 水 速 度 SV	原 水 の 平均濃度 ($\text{mg}\cdot\text{N/l}$)	平 均 除去率 (%)	1 g 当り の吸着量 ($\text{mg}\cdot\text{N/g}$)
10~20	6	1.19	100	1.21
	12	1.24	100	1.27
	20	1.83	99.3	1.87
	30	0.38	100	0.43

註 平均除去率, 吸着量は $\text{CV} = 600$ までの値

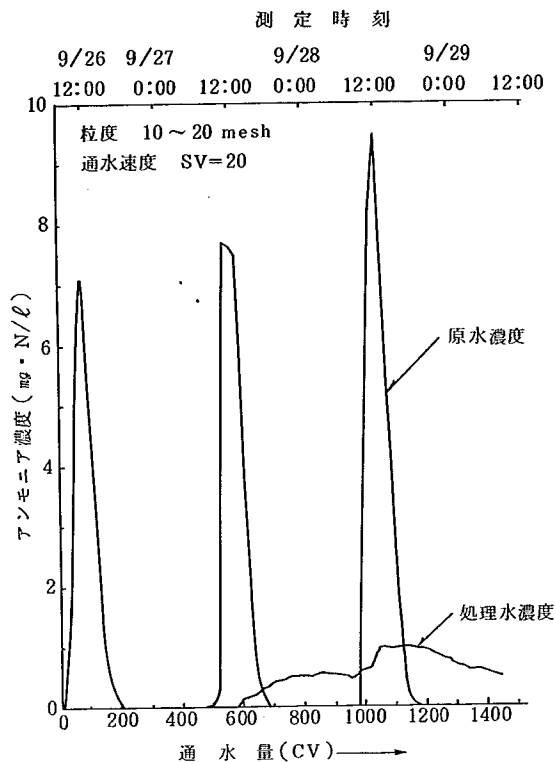


図-4・15 原水の濃度変動がある場合 (低濃度時) の影響(3)

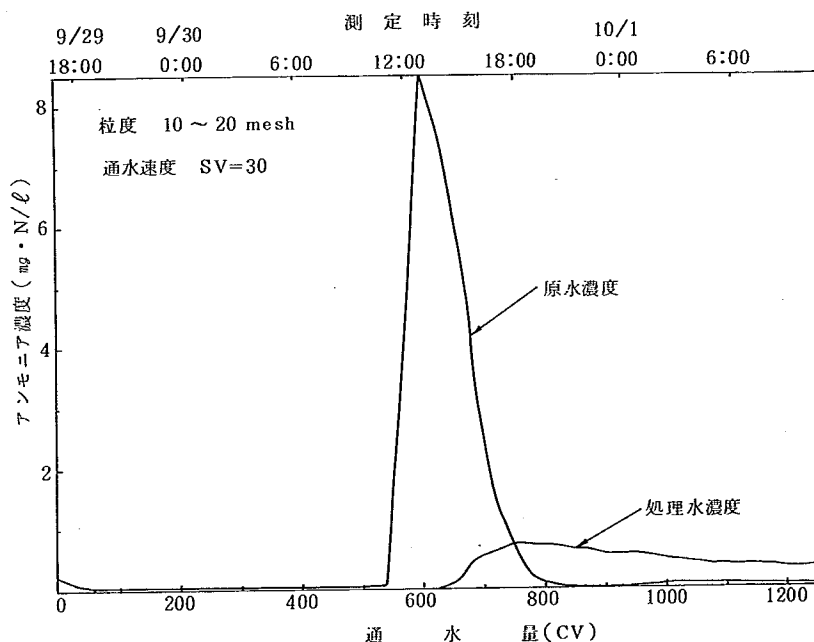


図-4・16 原水の濃度変動がある場合 (低濃度時) の影響(4)

表 4・15 通水速度による除去率, 吸着量の総括表

粒 度 mesh	通 水 速 度 SV	通 水 量 CV	原 水 の 平 均 濃 度 (mg・N/l)	各 通 水 量 での 平 均 除 去 率 (%)	各 通 水 量 での 1 g 当りの吸着量 (mg・N/g)
10~20	6	1116	1.04	87.5	0.94
	12	768	0.97	99.4	0.99
	20	1440	1.34	72.0	0.98
	30	1260	0.76	69.5	0.54

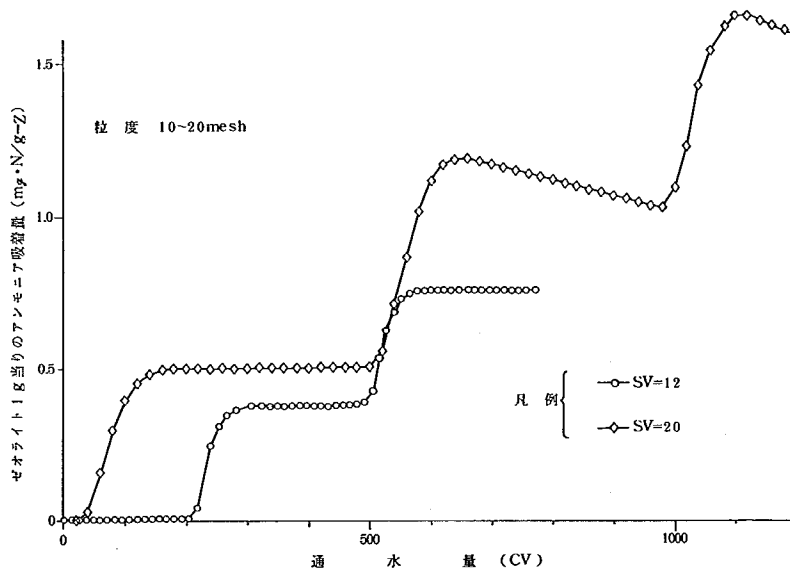


図-4・17 原水の濃度変動がある場合(低濃度時)のアンモニア吸着量(1)

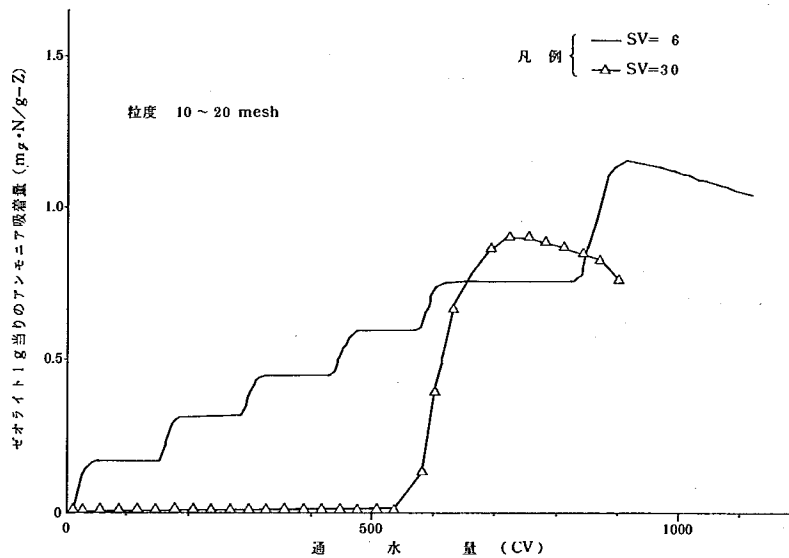


図-4・18 原水の濃度変動がある場合(低濃度時)のアンモニア吸着量(2)

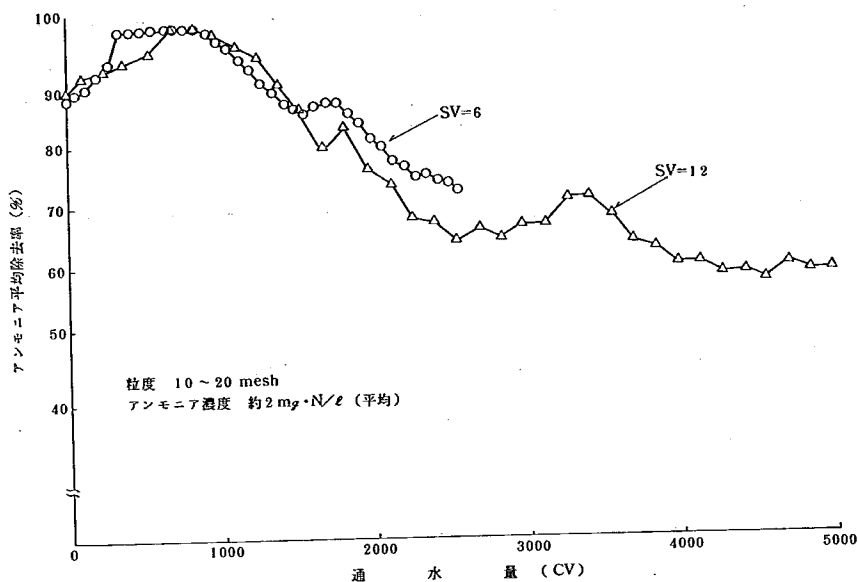


図-4・19 低濃度時における長時間通水時の除去率

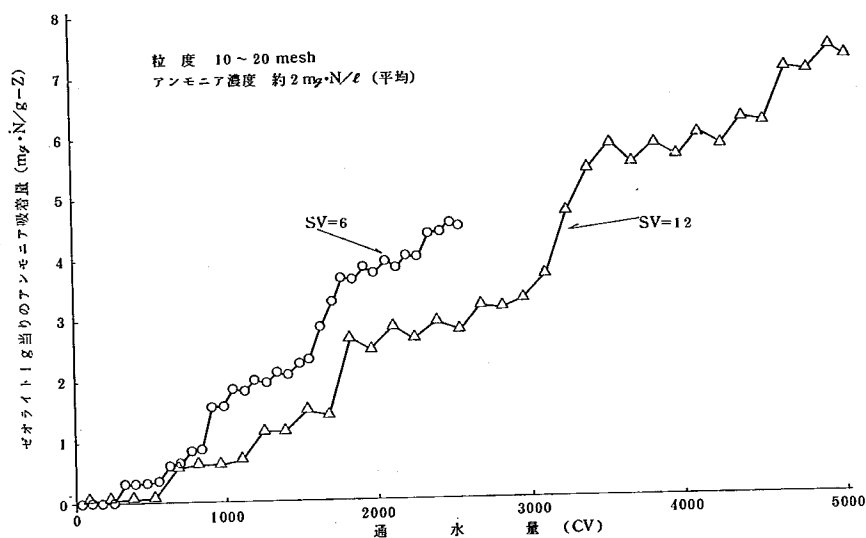


図-4・20 低濃度時における長時間通水時のアンモニア吸着量

ライトに対する負荷量は $6.08 \text{ mg} \cdot \text{N} / \text{g}$, $12.16 \text{ mg} \cdot \text{N} / \text{g}$ である。

除去率は $\text{CV} = 800$ を越えたあたりから徐々に低下しはじめ最終的には $\text{SV} = 6$ で, $\text{CV} = 2556$ までの平均除去率は 75% , $\text{SV} = 12$ で $\text{CV} = 5112$ までの平均除去率は 57% であった。なお初期の除去率が 90% となっているのは, 配管内に残っていた再生廃液が, 処理水中に流出したものと考えられる。ゼオライト

1 g 当りの吸着量は、原水濃度が下がり脱着が生じた場合には一時的に減少するが、 $SV = 6$ で $CV = 2556$ までの吸着量は $4.5 \text{ mg} \cdot \text{N/g}$ 、 $SV = 12$ で $CV = 5112$ まででは $7.2 \text{ mg} \cdot \text{N/g}$ となった。図-4・20 においては吸着量はまだまだ増加する傾向があるが、これ以上通水した場合には除去率はかなり低下するものと予想される。

この結果から判断すれば、原水濃度が $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{N/l}$ 付近で平均除去率を 80 % とすると、 $CV = 2000$ までは処理可能であり、 $SV = 12$ で通水しても 1 週間程度再生の必要がないことになる。平均除去率を 60 % とすれば $CV = 5000$ まで処理可能であり、 $SV = 12$ ならば半月、 $SV = 6$ ならば 1 ヶ月以上再生は必要でない。

2.6 ゼオライトのアンモニア以外の除去能力

アンモニアの他には pH、M-アルカリ度、全リン (T-P)、COD、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$)、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$)、金属イオンを測定し、これらの物質のゼオライトによる除去について検討した。原水は急速濾過水とし、通水速度は $SV = 12$ 、通水量は $CV = 600$ までとした。結果を表-4・16 に示す。

この結果によれば、pH、M-アルカリ度はほとんど変化なく、COD の平均除去率は約 10 % で、粉末ゼオライトによるバッチテストの 30 ~ 50 % に較べてかなり低い。これは接触面積、接触時間が粉末ゼオライトの場合に較べて少ないことによるものと考えられる。T-P、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の除去率の経時変化を図-4・21 に示すが、これらの平均除去率もそれぞれ 7.3 %、0 %、9.5 % と極めて低いものであった。これらの物質のイオン価は中性もしくはマイナスであり、ゼオライトの陽イオン交換による除去は期待できず、ゼオライト層の持つ濾過機能あるいはゼオライト表面における物理的吸着により、わずかに除去できる程度であろう。

下水中の金属イオンはゼオライト自体にある程度の除去能力が存在するが¹²⁾、アンモニウムイオンと共存した場合除去能力はほとんど期待できないことも確かめられている¹³⁾。ここでは Zn、Cu、Fe のみについて測定を行った。図-4・22 に除去率の経時変化を示すが、Zn の平均除去率が約 80 % と高かったほかは、約 10 % と低い値しか得られなかった。下水中の金属イオンは一般にアンモニウムイオンに較べて極め

表-4・16 アンモニア以外の除去能力

測定項目	原水濃度 (mg/l)	除去率 (%)
COD	7.28	11.3
T-P	0.52	7.3
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.053	0
$\text{NO}_3\text{-N}$	0.13	9.5
金属	Zn	0.071
	Cu	0.025
	Fe	0.054

測定項目	原水濃度	処理水濃度
pH	7.17	7.25
M-アルカリ度 (mg/l)	109	105

注) pH 以外は $CV = 600$ までの平均値
pH は代表値

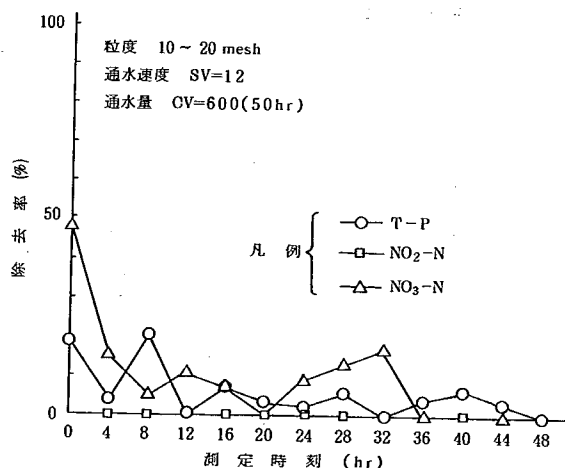


図-4・21 T-P、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の除去率

て少ないと考えられるので、ゼオライトによる除去は期待できない。

以上の結果よりゼオライトで下水を処理する場合、除去が期待できるのはアンモニアのみであると考えるのが妥当であり、その他の物質の除去は期待しないほうがよいであろう。

3. 下水中の各種陽イオンの影響

下水中に存在し、ゼオライトのアンモニア除去を妨害する物質として各種陽イオンがあげられる。図-4・23は人工下水(水道水に NH_4Cl を添加しアンモニア濃度を調整したもの)と2次処理水の急速ろ過水を原水とした場合のアンモニア除去率を比較したものである。同図に示すように急速ろ過水を原水とした方が破過開始が早く、平均除去率も10%近く低い。この原因としてはSSの存在によるものも考えられるが、第1の原因としてはアンモニウムイオン以外の陽イオンが人工下水よりも2次処理水に多いことが考えられる。ここでは下水中の各種陽イオンの濃度およびその妨害の特性について検討した。

3.1 下水中の各種陽イオンの濃度

下水中に存在する陽イオンとしてはアルカリ、アルカリ土類金属、および金属、重

金属イオンがあげられる。家庭下水を対象とする処理場の2次処理水(標準活性汚泥法)の実測値の一例を表-4・17に示す。同表に示すように2次処理水中に含まれる陽イオンは NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が主であり、これ以外の陽イオンは極めて微量である。一部の処理場においてはFe、Cu、Zn等の金属

表-4・17 2次処理水中の陽イオン(分流式下水道、家庭下水のみ)

陽イオン 時刻	NH_4 (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)
0 時	18.4	8.47	33.8	3.14	2.03	0.50	ND	0.18	ND	ND	ND
4 時	16.2	7.71	30.0	3.16	1.85	0.50	ND	0.15	"	"	"
8 時	13.9	8.92	25.5	3.29	1.66	ND	0.01	0.08	"	"	"
12 時	18.8	6.99	22.8	4.11	2.13	ND	0.01	0.08	"	"	"
16 時	28.7	8.23	32.8	3.12	2.08	0.50	0.01	0.14	"	"	"
20 時	22.6	8.16	33.0	3.12	1.92	ND	0.01	0.16	"	"	"

(注) 数値はすべてイオン量として表示

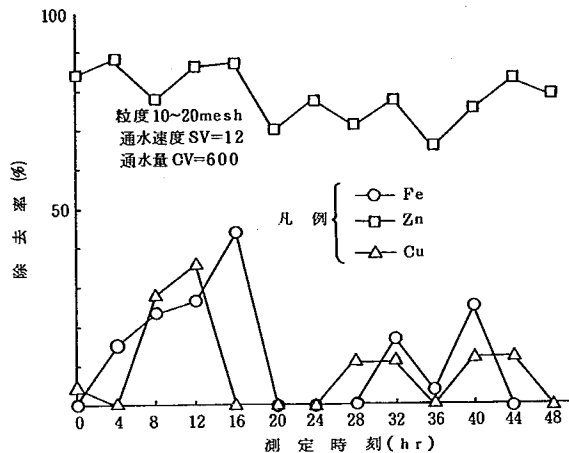


図-4・22 金属、重金属の除去率

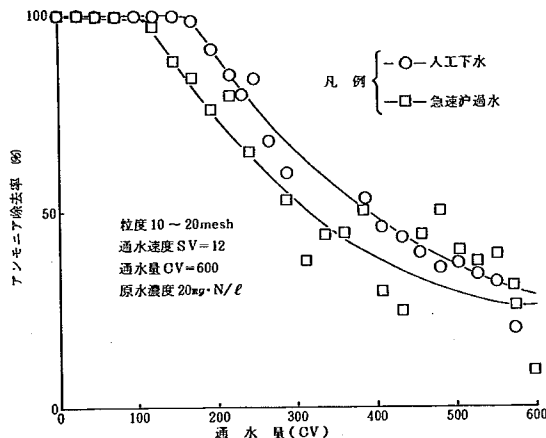


図-4・23 原水水質の影響

イオンが増加することもあるが、それでも上述のイオンに較べると1～2オーダー低い。したがってゼオライトによるアンモニア除去の妨害物質として考慮すべき陽イオンは Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の4種になる。

図-4・24、4・25、4・26、4・27および表-4・18、4・19、4・20、4・21に4ヶ所の処理場の流入下水中の陽イオンの濃度の経時変化の実測値を示す。

流入下水の陽イオンはいずれも時間変動が大きい。

図-4・28、4・29、4・30、4・31、表-4・22、4・23、4・24、4・25に同処理場の2次処理水中の陽イオンの経時変化を示す。

2次処理水中の NH_4^+ を除く陽イオンは流入下水に較べて時間変動は少なくなる。流入、流出水の濃度の差をみると、A処理場を除いて、一般に日平均でみるとほとんど変化していない。 NH_4^+ については硝化の状況により、2次処理水中にはほとんど NH_4^+ がない処理場もあれば、濃度が激しく変動している処理場もあり、処理場ごとによりかなり差異が見られた。2次処理水中の各陽イオンの最高値は Na^+ で5 m.e/l (115 mg/l)、 K^+ で0.6 m.e/l (24 mg/l)、 Ca^{2+} で1.2 m.e/l (25 mg/l)、 Mg^{2+} で0.8 m.e/l (10 mg/l)であった。この数値を一般的な処理場の2次処理水の代表値とするには、調査した処理場の

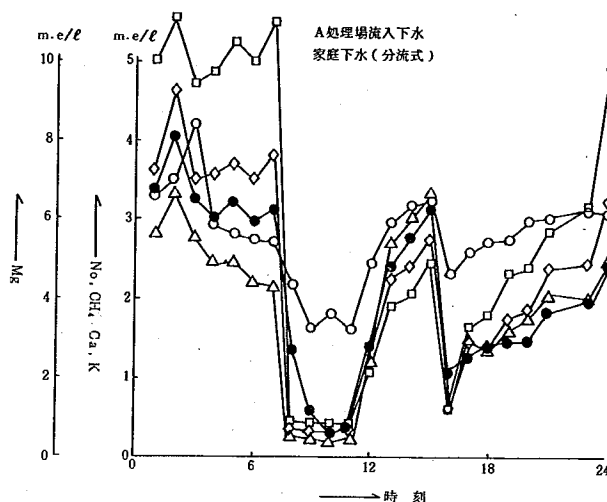


図-4・24 流入下水の陽イオン濃度(1)

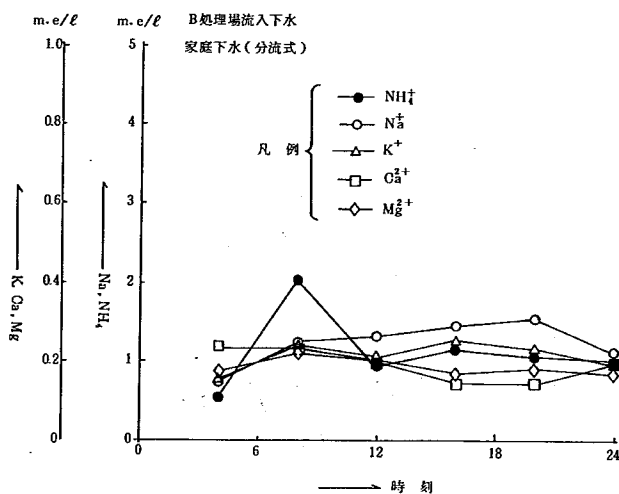


図-4・25 流入下水の陽イオン濃度(2)

数が少ないため無理があろうが、高濃度の無機塩類を含む廃水や海水の混入等、下水中の陽イオン濃度を上げる特別の因子がない限り、上記の数値を大幅に上回る処理場は少ないと考えてよいと思われる。

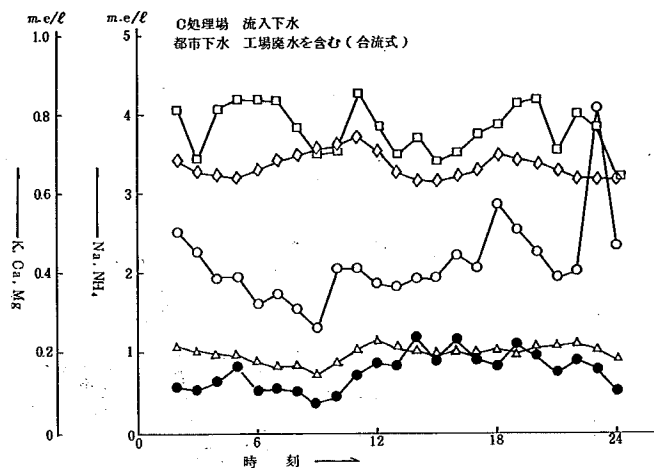


図-4・26 流入下水の陽イオン濃度(3)

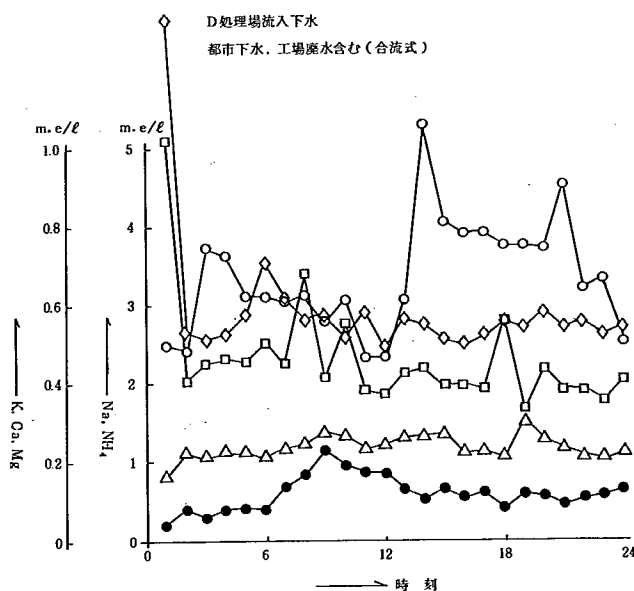


図-4・27 流入下水の陽イオン濃度(4)

表-4・18 流入下水中の陽イオン濃度(1)

A処理場 流入下水

時刻 陽イオン	1時	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
NH ₄ ⁺	3.99	4.04	3.26	3.01	3.23	2.98	3.14	1.35	0.58	0.29	0.36	1.41	2.43	2.78	3.14	1.09	1.28	1.44	1.48	1.48	1.86	-	1.99	2.47
Na ⁺	3.29	3.50	4.21	2.93	2.81	2.74	2.73	2.17	1.63	1.81	1.63	2.14	2.97	3.17	3.24	2.31	2.59	2.74	2.77	3.01	3.05	-	3.14	3.12
K ⁺	2.80	3.31	2.72	2.42	2.46	2.20	2.16	0.26	0.22	0.19	0.22	1.22	2.70	3.06	3.33	0.65	1.48	1.38	1.61	1.76	2.05	-	2.03	2.49
Ca ²⁺	5.00	5.55	4.72	4.88	5.25	5.00	5.55	0.45	0.43	0.42	0.43	1.03	1.93	2.04	2.48	0.60	1.65	1.80	2.33	2.42	2.87	-	3.20	4.94
Mg ²⁺	7.23	9.22	7.06	7.18	7.42	7.00	7.62	0.69	0.64	0.67	0.69	2.13	4.54	4.86	5.56	1.28	2.81	2.79	3.53	3.78	4.81	-	4.91	6.48

(単位はすべてm.e/ℓ)

表-4・19 流入下水中の陽イオン濃度(2)

B処理場 流入下水

時刻 陽イオン	4時	8	12	16	20	24
NH ₄ ⁺	0.54	2.01	0.93	1.12	1.05	1.00
Na ⁺	0.73	1.22	1.30	1.44	1.53	1.11
K ⁺	0.15	0.24	0.21	0.25	0.23	0.19
Ca ²⁺	0.23	0.23	0.20	0.14	0.14	0.19
Mg ²⁺	0.17	0.22	0.20	0.17	0.18	0.17

(単位はすべてm.e/ℓ)

表-4・20 流入下水中の陽イオン濃度(3)

C処理場 流入下水

時刻 陽イオン	1時	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
NH ₄ ⁺	-	0.58	0.54	0.64	0.84	0.54	0.56	0.51	0.38	0.46	0.74	0.89	0.86	1.22	0.92	1.17	0.94	0.86	1.12	0.99	0.79	0.92	0.83	0.58
Na ⁺	-	2.51	2.27	1.94	1.96	1.62	1.75	1.56	1.32	2.07	2.08	1.89	1.85	1.95	1.96	2.26	2.10	2.91	2.57	2.30	1.98	2.06	4.12	2.38
K ⁺	-	0.22	0.20	0.20	0.19	0.18	0.18	0.17	0.15	0.18	0.21	0.23	0.21	0.21	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.22	0.22	0.23	0.21	0.19
Ca ²⁺	-	0.81	0.69	0.82	0.84	0.84	0.84	0.77	0.70	0.72	0.86	0.78	0.70	0.75	0.69	0.71	0.76	0.78	0.84	0.85	0.72	0.81	0.78	0.65
Mg ²⁺	-	0.69	0.66	0.65	0.64	0.66	0.69	0.70	0.72	0.73	0.75	0.71	0.66	0.64	0.64	0.65	0.66	0.71	0.69	0.68	0.66	0.65	0.65	0.65

(単位はすべてm.e/ℓ)

表-4・21 流入下水中の陽イオン濃度(4)

D処理場 流入下水

時刻 陽イオン	1時	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
NH ₄ ⁺	0.20	0.39	0.29	0.38	0.41	0.39	0.68	0.83	1.44	0.95	0.84	0.84	0.64	0.52	0.64	0.54	0.61	0.41	0.59	0.56	0.46	0.52	0.57	0.64
Na ⁺	2.46	2.39	3.70	3.61	3.07	3.07	3.02	3.07	2.76	3.04	2.32	2.32	3.04	5.28	4.00	3.89	3.89	3.74	3.74	3.70	4.50	3.20	3.30	2.52
K ⁺	0.16	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.23	0.24	0.27	0.26	0.23	0.24	0.26	0.26	0.27	0.22	0.22	0.21	0.31	0.25	0.23	0.21	0.21	0.22
Ca ²⁺	1.01	0.40	0.45	0.46	0.45	0.50	0.45	0.67	0.41	0.55	0.38	0.37	0.42	0.43	0.39	0.39	0.38	0.56	0.33	0.43	0.38	0.38	0.35	0.40
Mg ²⁺	1.32	0.53	0.50	0.52	0.57	0.70	0.61	0.55	0.57	0.51	0.58	0.49	0.56	0.54	0.51	0.49	0.52	0.55	0.54	0.58	0.54	0.55	0.59	0.54

(単位はすべてm.e/ℓ)

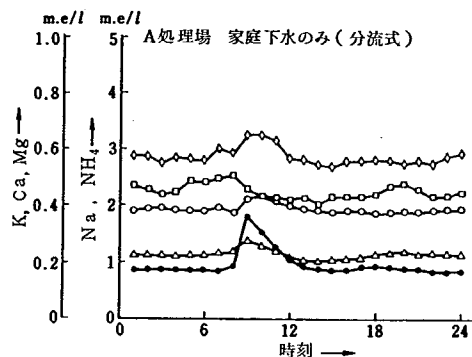


図-4・28 2次処理水の陽イオン濃度(1)

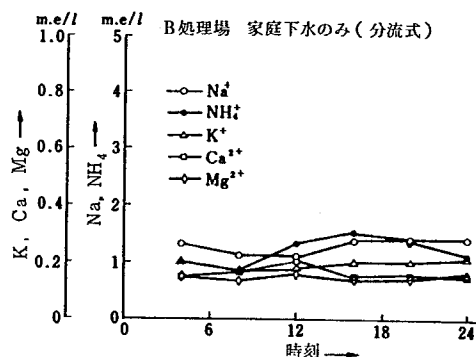


図-4・29 2次処理水の陽イオン濃度(2)

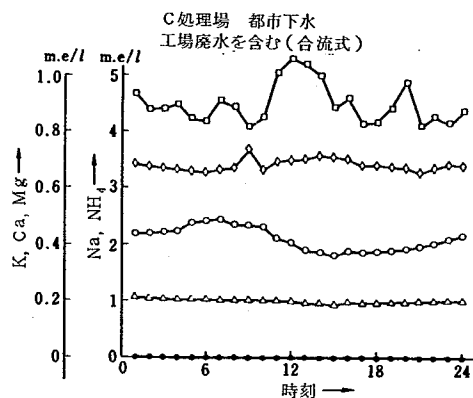


図-4・30 2次処理水の陽イオン濃度(3)

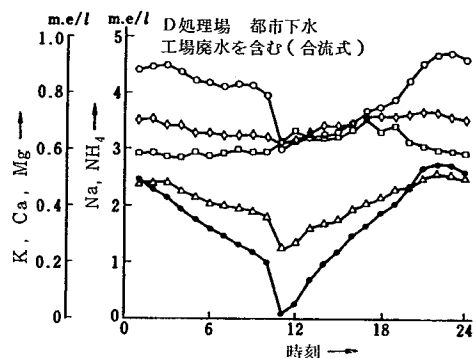


図-4・31 2次処理水の陽イオン濃度(4)

表-4・22 2次処理水中の陽イオン濃度(1)

		A処理場 放流水																							
陽イオン	時刻	1時	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
		0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.84	0.93	1.79	1.54	1.25	1.03	0.91	0.87	0.87	0.81	0.90	0.93	0.90	0.87	0.87	0.84	0.84	0.84
		1.91	1.94	1.95	1.92	1.91	1.90	1.96	1.88	2.10	2.15	2.06	1.99	1.93	1.90	1.87	1.88	1.89	1.85	1.86	1.88	1.87	1.91	1.92	1.93
		0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.24	0.27	0.26	0.24	0.23	0.21	0.20	0.21	0.21	0.21	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22
		0.47	0.45	0.40	0.45	0.49	0.48	0.50	0.51	0.46	0.43	0.43	0.42	0.43	0.41	0.43	0.43	0.43	0.44	0.47	0.48	0.45	0.43	0.43	0.45
		0.58	0.57	0.55	0.57	0.57	0.56	0.60	0.58	0.65	0.65	0.63	0.57	0.56	0.54	0.54	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55	0.57	0.58

(単位はすべてm.e/l)

表-4・23 2次処理水中の陽イオン濃度(2)

B処理場 放流水

時刻 陽イオン	4時	8	12	16	20	24
NH_4^+	0.90	0.77	1.04	1.59	1.26	1.02
Na^+	1.30	1.11	0.99	1.43	1.44	1.47
K^+	0.20	0.23	0.18	0.21	0.21	0.22
Ca^{2+}	0.16	0.17	0.21	0.16	0.16	0.16
Mg^{2+}	0.15	0.14	0.18	0.17	0.16	0.17

(単位は全てm.e/ℓ)

表-4・24 2次処理水中の陽イオン濃度(3)

C処理場 放流水

時刻 陽イオン	1時	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
NH_4^+	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Na^+	2.19	2.20	2.22	2.33	2.37	2.42	2.44	2.36	2.35	2.31	2.13	2.05	1.91	1.87	1.82	1.89	1.87	1.89	1.90	1.93	1.97	2.03	2.10	2.18
K^+	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.20	0.21	0.20	0.20	0.21	0.20	0.19	0.19	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Ca^{2+}	0.94	0.88	0.88	0.90	0.85	0.84	0.91	0.89	0.82	0.85	1.01	1.06	1.04	1.00	0.89	0.92	0.83	0.84	0.89	0.98	0.82	0.86	0.83	0.88
Mg^{2+}	0.69	0.68	0.67	0.67	0.67	0.66	0.67	0.67	0.74	0.66	0.70	0.70	0.70	0.71	0.71	0.71	0.68	0.68	0.68	0.68	0.66	0.67	0.69	0.68

(単位はすべてm.e/ℓ)

表-4・25 2次処理水中の陽イオン濃度(4)

D処理場 放流水

時刻 陽イオン	1時	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
NH_4^+	2.46	2.29	2.13	1.93	1.75	1.59	1.45	1.29	1.16	1.00	0.07	0.24	0.64	0.96	1.18	1.46	1.64	1.89	2.04	2.34	2.68	2.75	2.75	2.61
Na^+	4.39	4.46	4.47	4.43	4.20	4.17	4.10	4.15	4.13	3.95	3.00	3.13	3.22	3.24	3.30	3.48	3.67	3.75	3.87	4.21	4.53	4.67	4.71	4.59
K^+	0.48	0.48	0.48	0.45	0.43	0.41	0.40	0.39	0.38	0.36	0.25	0.27	0.32	0.34	0.35	0.39	0.41	0.43	0.46	0.47	0.50	0.52	0.51	0.50
Ca^{2+}	0.59	0.59	0.58	0.57	0.59	0.58	0.59	0.60	0.59	0.59	0.63	0.67	0.65	0.64	0.65	0.67	0.71	0.67	0.69	0.63	0.62	0.60	0.60	0.59
Mg^{2+}	0.70	0.71	0.68	0.68	0.66	0.66	0.65	0.65	0.65	0.64	0.63	0.64	0.66	0.68	0.68	0.69	0.72	0.72	0.72	0.72	0.73	0.73	0.72	0.71

(単位はすべてm.e/ℓ)

3.2 各陽イオンの妨害特性および妨害度

下水中の陽イオンがゼオライトによるアンモニア除去に対する下水中の陽イオンの妨害特性および程度を検討するため、各種陽イオンの濃度を調整した合成試料によるカラム通水実験およびジャーテストを行った。

カラム通水実験では蒸留水に陽イオンとして Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} をそれぞれ2、0.2、0.3、0.3 m.e/ℓ (46, 7.8, 6.1, 3.7 mg/ℓ)となるよう添加し、 NH_4^+ が1および2 m.e/ℓ (14 および 28 mg・N/ℓ)に調整した2種類の合成試料をNa型ゼオライトのカラムに通水し、各陽イオンの通水前後の収支をとり、各陽イオンの挙動を調査した。結果を図-4・32、4・33、4・34、4・35、4・36に示す。

Na^+ を除く各陽イオンの妨害の特性はカラム通水時における各陽イオンの吸着状況によく現われている。 Mg^{2+} は通水初期では非常によく吸着されており、ゼオライト処理水中にはほとんど出てこない。しかしながら破過は早く、通水後期の処理水中の濃度は原水濃度よりも高い値となっている。この結果から Mg^{2+} は通水初期においては(4・1)式に示す反応でゼオライトの交換容量の一部を消費し、アンモニアの破

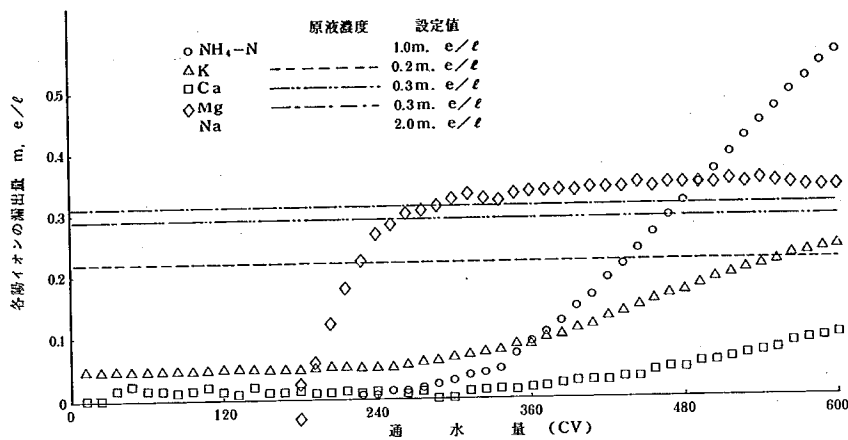


図-4・32 カラム通水時の陽イオンの濃度変化

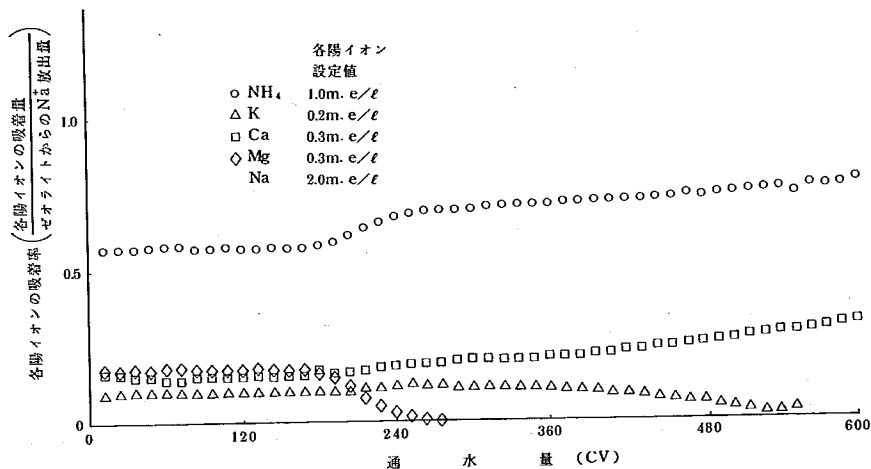
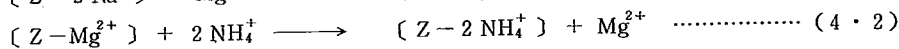
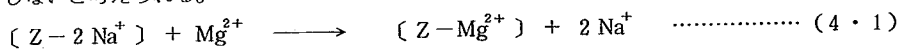
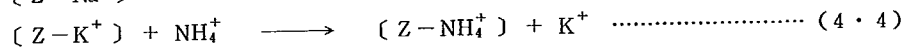
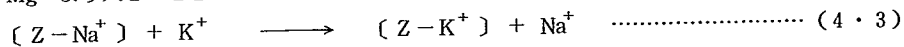


図-4・33 各陽イオンのゼオライトへの吸着率

過を早めるといえるが、通水後期では脱着が生じており、(4・2)式に示すようにゼオライトに吸着された Mg^{2+} は順次 NH_4^+ 等に置換されているようであり、通水量をある程度大きくとれば NH_4^+ の吸着量はさほど減少しないと考えられる。

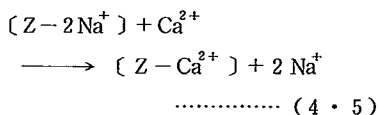


K^+ についても Mg^{2+} と同様、(4・3)式、(4・4)式に示すような吸着および脱着が生じているようであるが、破過の進行状況は Mg^{2+} と較べて遅いため、 NH_4^+ の吸着量に与える影響はそれほど大きくないものの、 Mg^{2+} より大きいと思われる。



Ca^{2+} は CV=600 までは吸着されるのみで、脱着は生じていない。 Ca^{2+} は初期において非常によく吸

着されており、破過も遅く(4・5)式に示すように交換容量のかなりの部分を消費しているようである。 Ca^{2+} の吸着量は通水量の増加に伴い減少していくが、これはゼオライトのイオン交換能の低下によるものであり(図-4・36 参照)、ゼオライトに吸着されるイオン量に対する割合はむしろ増加する傾向がある(図-4・33, 4・35 参照)。このように Ca^{2+} は NH_4^+ の破過を早め、かつ NH_4^+ の吸着量をもかなり減少させるため、アンモニア除去には大きな妨害となる可能性がある。



Na^+ による妨害は、この実験がNa型ゼオライトで行なわれているため、原水中の Na^+ がゼオライト中に移行するかどうかははっきりしないため、この結果だけでは論じられないが、後述するジャーテストにおいては原水中の Na^+ が増加するにともない NH_4^+ 吸着量が減少していた。つまり原水中の Na^+ がゼオライトの交換容量を消費するのではなく、ゼオライト中の Na^+ の放出を妨げるという形で NH_4^+ とのイオン交換を阻害するものと考えられる。

カラム通水実験の初期ではアンモニウムイオンがゼオライトの吸着イオン量に占める割合は、 Na^+ を除くすべての陽イオンが吸着されるため、原水の NH_4^+ 濃度が1 m.e/lのときは約6割、2 m.e/lのときで約7割である。アンモニウムイオンの吸着率はイオン交換能が低下しはじめた時から徐々に上昇してゆき、特に NH_4^+ 濃度2 m.e/lの場合の通水後期では放出される Na^+ 量より、吸着される NH_4^+ 量が多くなった(図-4・35 参照)。これは上述したよう

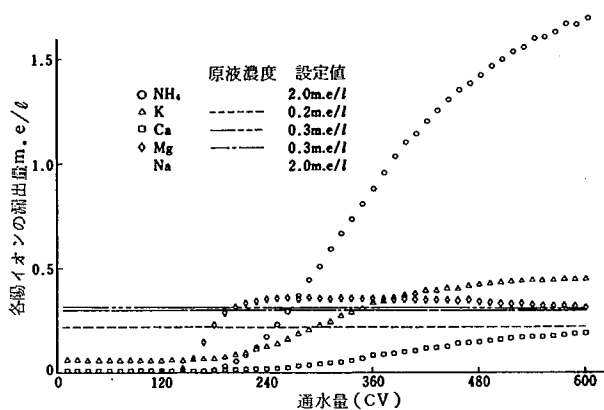


図-4・34 カラム通水時の陽イオンの濃度変化

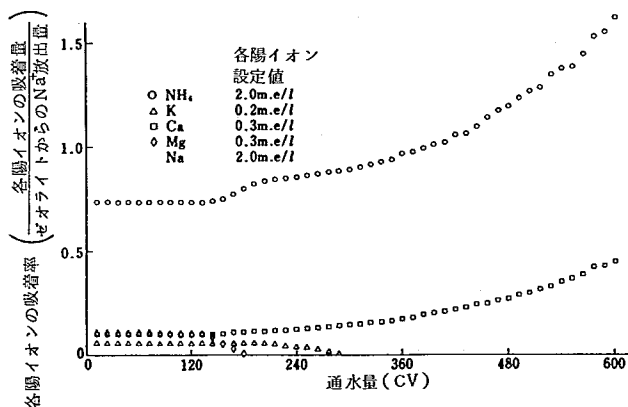


図-4・35 各陽イオンのゼオライトへの吸着率

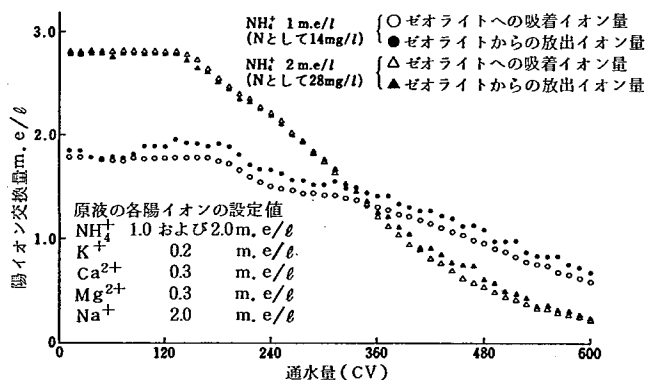


図-4・36 イオン交換量の推移および収支

(注) 使用ゼオライト Na^+ 型クリノプチロライト
粒度 10~20 mesh
CEC 165 m.e/100g
ゼオライト充填量 300cc

に一度吸着された Mg^{2+} , K^{+} が NH_4^{+} と再び交換することによって考えられる。このため通水量を多くとれば吸着イオン量に占める NH_4^{+} の割合が高くなり、交換容量を有効に使えるという面で有利と考えられる。ただし、通水量を大きくすることは漏出する NH_4^{+} も多くなることであり、除去率が低下することは認識しておく必要がある。なお、この実験における $CV = 600$ までの平均除去率は原水の NH_4^{+} が 1 m.e/l のとき84%, 2 m.e/l で68%であった。

ジャーテストでは各陽イオンによる妨害程度を検討した。ここでは NH_4^{+} が1および 2 m.e/l になるよう調整し、各陽イオン濃度を変えた溶液に、Na型ゼオライト(粉末)を 2.4 g/l 添加し、アンモニア吸着量を比較した。結果を表-4・26, 4・27, 図-4・37, 4・38に示す。

各陽イオンの濃度による妨害度はこの結果によく現われている。すなわち Na^{+} で 5 m.e/l , Ca^{2+} で 2 m.e/l , K^{+} で 1 m.e/l まではアンモニアの吸着量の減少は20%以内であり、それほど大きなものではな

表-4・26 個別の陽イオン共存時のアンモニア吸着率(1)

Na ⁺ 添加		K ⁺ 添加		Ca ²⁺ 添加		Mg ²⁺ 添加	
添加濃度 (m.e/l)	吸着率	添加濃度 (m.e/l)	吸着率	添加濃度 (m.e/l)	吸着率	添加濃度 (m.e/l)	吸着率
1	0.96	0.1	0.93	0.1	0.87	0.1	0.94
2	0.87	0.2	0.97	0.2	0.97	0.2	0.92
3	0.84	0.3	0.88	0.3	0.95	0.3	0.86
4	0.87	0.4	0.98	0.4	0.97	0.4	0.92
5	0.75	0.5	0.88	0.5	0.92	0.5	0.89
2	0.80	0.2	0.91	0.3	0.83	0.3	0.87
10	0.60	1	0.82	1.5	0.77	3	0.73
20	0.49	2	0.51	3	0.61	6	0.76
40	0.39	4	0.41	6	0.51	9	0.76
60	0.42	6	0.41	9	0.72	12	0.95
80	0.23	8	0.31	12	0.64	54	0.79

注) 標準吸着量(共存陽イオンなし) $5.37\text{ mg}\cdot\text{N/g}$

表-4・27 個別の陽イオン共存時のアンモニア吸着率(2)

Na ⁺ 添加		K ⁺ 添加		Ca ²⁺ 添加		Mg ²⁺ 添加	
添加濃度 (m.e/l)	吸着率	添加濃度 (m.e/l)	吸着率	添加濃度 (m.e/l)	吸着率	添加濃度 (m.e/l)	吸着率
1	1.09	0.1	1.05	0.1	0.93	0.1	0.93
2	1.02	0.2	1.11	0.2	0.83	0.2	0.90
3	0.91	0.3	1.00	0.3	0.85	0.3	0.94
4	0.83	0.4	0.77	0.4	0.78	0.4	0.84
5	0.78	0.5	0.88	0.5	0.76	0.5	0.79
2	1.01	0.2	1.14	0.3	1.07	0.3	1.09
10	0.62	1	0.72	1.5	0.75	3	0.88
20	0.68	2	0.78	3	0.83	6	1.04
40	0.47	4	0.60	6	0.65	9	0.85
60	0.33	6	0.47	9	0.66	12	0.83
80	0.29	8	0.46	12	0.68	54	0.91

注) 標準吸着量(共存陽イオンなし) $8.18\text{ mg}\cdot\text{N/g}$

い。しかしいずれの陽イオンの場合でも添加濃度が高くなるとアンモニアの吸着率は低下し妨害が顕著となってくる。

添加濃度の増加による妨害が最も著しいのは K^+ であり、5~10 m.e/l の比較的低濃度でもアンモニアの吸着量は K^+ を含まない場合と比べて半分程度となった。妨害が最も少いのは Mg^{2+} であり、50 m.e/l とかなり高い添加濃度でも吸着量の減少は20%以内であった。 Ca^{2+} および Na^+ でも添加濃度をあげるとアンモニアの吸着量は減少する。ゼオライトの陽イオンに対する選択性の順位は $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ であり、同一添加濃度であれば妨害度の順位はイオンの選択性の順位と一致し、 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ になるはずであるが、妨害度の順位は必ずしも選択性と一致しないという興味ある結果が得られた。すなわち、 Ca^{2+} の妨害が相当大きく、濃度が10 m.e/l 程度までは Na^+ より大きい。これはゼオライトの交換性陽イオンが

Na^+ (Na型ゼオライト)であるため、原水中の Na^+ はゼオライト中の Na^+ が NH_4^+ と交換して放出されるのを阻害するのにに対し、 Ca^{2+} はゼオライトに吸着されることにより交換容量の一部を消費しその結果アンモニアの吸着量を減少させるという妨害特性の違いによって生じるものであろう。なお、各陽イオンがアンモニアの吸着に与える妨害は原水中の NH_4^+ が高いほど少なくなっている。これは原水中の妨害陽イオンが同一量ならば NH_4^+ の量が多いほど個々の陽イオンが全体のイオン量に占める割合が低下することになるため、当然の結果といえる。

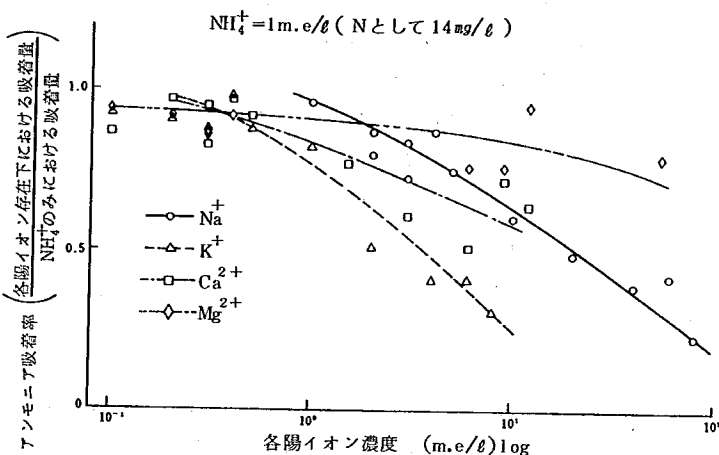


図-4・37 個別の陽イオン共存時のアンモニア吸着率(1)

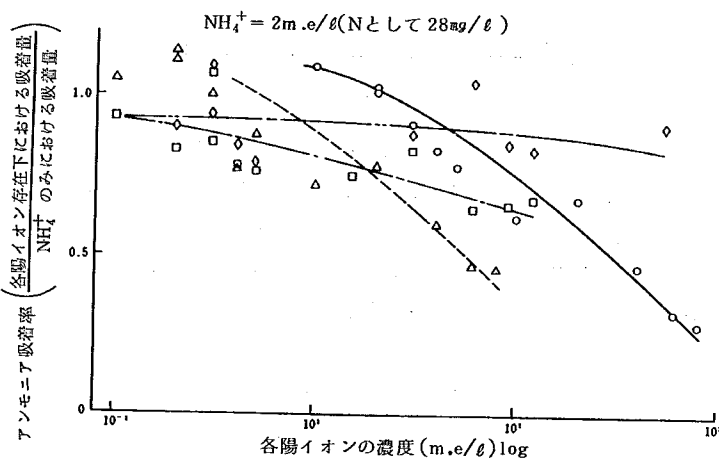


図-4・38 個別の陽イオン共存時のアンモニア吸着率(2)

(注) 使用ゼオライト Na^+ クリノプチロライト
粉末ゼオライトを使用
CEC 165 m.e/100g
攪拌条件 60 r.p.m 3hr

ここで問題となるのは実際の下水中に含まれる各種の陽イオンがアンモニア除去にどの程度影響を与えるかである。4ヶ所の処理場の調査での陽イオン濃度は、上述の結果から見るといずれもアンモニア吸着量の減少の少ない範囲にあり、一般的な下水中の陽イオン濃度によるアンモニア吸着量の減少はそれほど考慮する必要はないと思われる。一般的な下水中の陽イオンで特に問題になるとすれば、妨害の特性および程度からいって Ca^{2+} のようである。ただし、特殊な事情で各陽イオンが極端に高い場合にはアンモニア除去の大きな妨害となる可能性があるといえる。

下水中の陽イオン濃度を押し上げるひとつの原因に海水の混入がある。下水処理場は海岸近くや埋立地に設置されている場合も多く、この場合潮位より低い位置に埋設してある管渠があると、海水が侵入する可能性がある。海水の主成分¹⁴⁾を表-4・28に示すが大部分は溶存性の塩である。ちなみに海水1%の混

表-4・28 海水の主成分¹⁴⁾ (塩素量19.00%の海水について)

成 分	濃度 (g/kg)	成 分	濃度 (g/kg)
ナトリウムイオン (Na^+)	10.556	塩素イオン (Cl^-)	18.980
カリウムイオン (K^+)	0.380	硫酸イオン (SO_4^{2-})	2.649
マグネシウムイオン (Mg^{2+})	1.272	炭酸水素イオン (HCO_3^-)	0.140
カルシウムイオン (Ca^{2+})	0.400	臭素イオン (Br^-)	0.065
ストロンチウムイオン (Sr^{2+})	0.008	ホウ素分子 (H_3BO_3)	0.026

入がもたらす陽イオン濃度の増加を計算すると Na^+ が 4.6 m.e/l, K^+ が 0.1 m.e/l, Mg^{2+} が 1 m.e/l, Ca^{2+} が 0.2 m.e/l となる。このうち K^+ および Ca^{2+} は量的に少ないため、それほど問題はない。 Mg^{2+} も量的には多いが上述したように最も妨害性が低い陽イオンであるためそれほど問題にならないであろう。 Na^+ については十分配慮する必要がある。一般的な下水中の Na^+ 濃度は前述の調査から 2~5 m.e/l 程度であり、海水1%の混入により付加される Na^+ はこれと同等かそれ以上ということになる。仮に海水の混入率が5%とするとこの下水中の Na^+ は 25~28 m.e/l となり、ジャーテストの結果が示すように、アンモニアの吸着率は5~7割まで低下する。このように、ゼオライトを用いようとする場合には、海水の混入の有無について十分に検討しておくことが重要である。海水の混入については下水中の塩素イオン (Cl^-) が1つの指標となるが、 Cl^- が 1000 mg/l 以上になるような処理場ではゼオライトの利用は考慮の対象外とすべきであろう。

第5章 ゼオライトの再生

アンモニアで飽和したゼオライトを繰り返して使用するためにはゼオライトのアンモニア吸着能を回復させる操作（再生）が必要である。再生は、ゼオライトによるアンモニア除去プロセスの成否を決める重要な要因であり、処理費用にも大きく関係するため、その方法については十分な検討を行なっておくことが特に必要である。

再生に関するプロセスの原理についてはすでにのべたが、その方法については種々の提案が行なわれている。大別すると、図-5・1に示すようなゼオライトを連続的に移動させて吸着、再生、洗浄を行なわせる移動床方式と図-5・2に示すようないくつかの方法による固定床式のものがある。移動床式は装置が大規模となり下水処理には不向きとなると考えられるので、ここでは固定床式の再生方法を念頭において検討を加えることとした。

再生方法の決定については、再生剤の選択、あるいは再生液を一過式とするか循環式とするか、このときの pH や Na 濃度をどの程度にするかなど多くの検討要因があるので、本章では、これらの検討結果についてのべることをとする。

なお、固定床式の場合、同一の充填塔に原水と再生液を流すことになるが、原水を流す場合は通水、再生液を流す場合は通液として区別することとしている。

1. 再生剤の選択

再生に用いる陽イオンとしては Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などが考えられる。 Ca^{2+} あるいは Mg^{2+} で再生を行うと、総交換容量 Q_0 が低いためアンモニアの吸着量が低下すること（第4章1参照）、高濃度の液が必要なこと、 Ca^{2+} および Mg^{2+} は一般に難溶解性の化合物をつくり易いということなどから、 Ca^{2+} あるいは Mg^{2+} は再生剤として実用的ではない。

K^+ および Na^+ について佐藤ら¹⁵⁾ は KCl および NaCl 溶液を用いた場合、 KCl の方が短時間で再生で

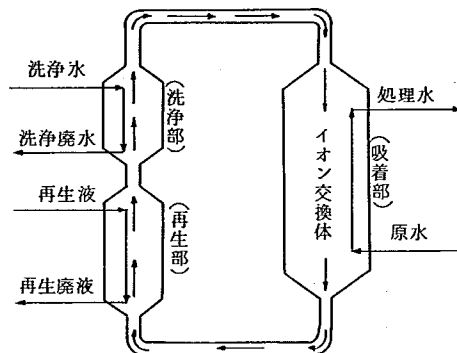


図-5・1 連続イオン交換装置フロー

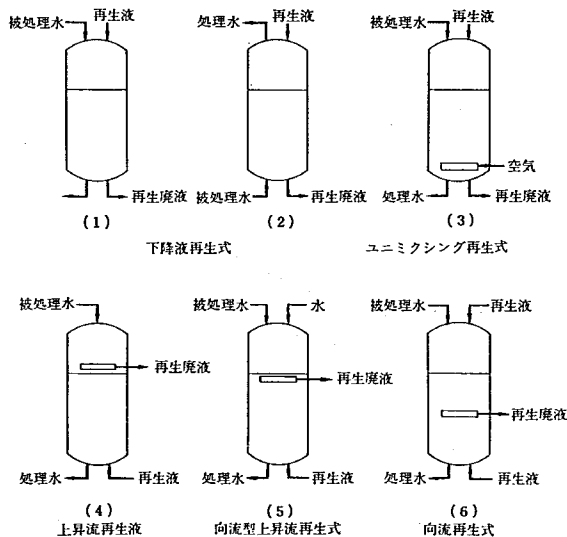


図-5・2 固定床の再生方式¹⁾

きると述べている。これはゼオライトのイオンの選択性の順位が $K^+ > NH_4^+ > Na^+$ であるため、 KCl を用いればアンモニアの吸着では吸着量の低下が予想されることは前に述べた。図-5・3はゼオライトの交換性陽イオンが Na^+ (Na 型ゼオライト)と K^+ (K 型ゼオライト)のアンモニア除去能力を比較したものである。この時の $CV = 600$ までの平均除去率およびゼオライト1g当りの吸着量は Na 型でそれぞれ74%, 8.28 $mg \cdot N/g$, K 型で61%, 7.55 $mg \cdot N/g$ となっており、 Na 型ゼオライトが優れている。

図-5・4, 5・5, 5・6, 5・7および表-5・1

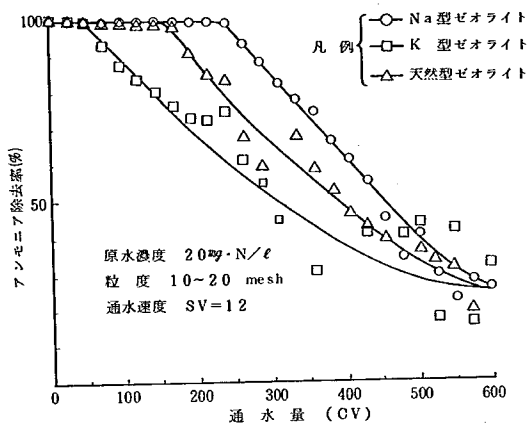


図-5・3 Na 型, K 型ゼオライトの除去能力

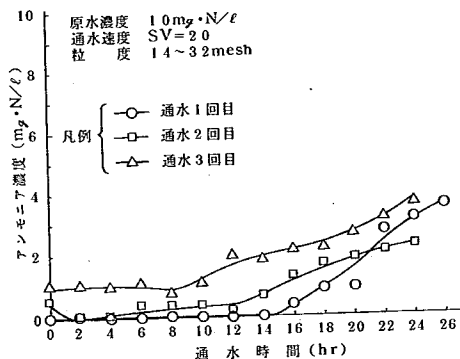


図-5・4 0.2 N $NaCl$ による再生後のアンモニア除去能力

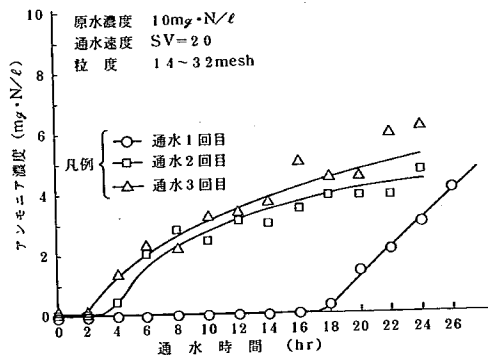


図-5・5 0.2 N KCl による再生後のアンモニア除去能力

表-5・1 $NaCl$, KCl による再生の総括

項目 吸着回数	0.2 N $NaCl$ で再生			0.2 N KCl で再生		
	原水濃度 ($mg \cdot N/l$)	吸着量 ($mg \cdot N/g$)	平均除去率 (%)	原水濃度 ($mg \cdot N/l$)	吸着量 ($mg \cdot N/g$)	平均除去率 (%)
1	10.7	4.76	91.6	10.7	4.83	92.3
2	10.9	4.71	90.2	10.9	3.78	74.1
3	12.0	4.63	81.3	11.6	3.67	68.2

註 通水量は $CV = 480$

項目 再生回数	0.2 N $NaCl$ で再生			0.2 N KCl で再生		
	吸着量 ($mg \cdot N/g$)	脱着量 ($mg \cdot N/g$)	再生率 (%)	吸着量 ($mg \cdot N/g$)	脱着量 ($mg \cdot N/g$)	再生率 (%)
1	4.76	3.12	65.5	4.83	3.58	74.3
2	4.71	3.84	81.5	3.78	2.98	78.8

註 再生液量は $CV = 80$

$$\text{再生率}(\%) = \frac{\text{再生によるアンモニア脱着量} (mg \cdot N/g)}{\text{通水によるアンモニア吸着量} (mg \cdot N/g)} \times 100$$

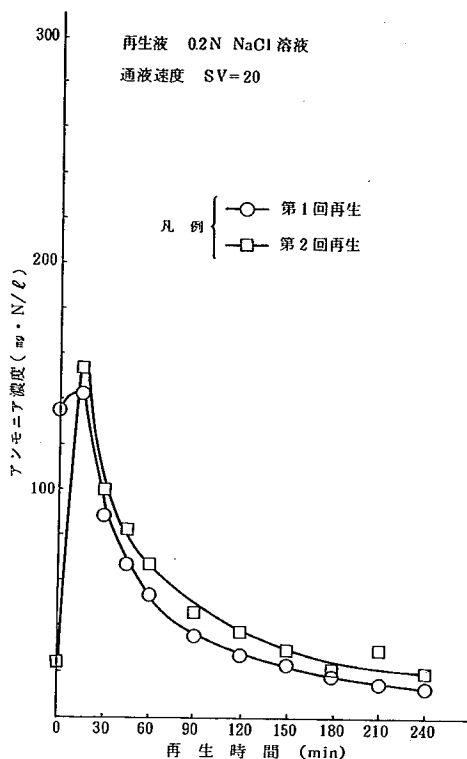


図-5・6 0.2 N NaCl の再生能力

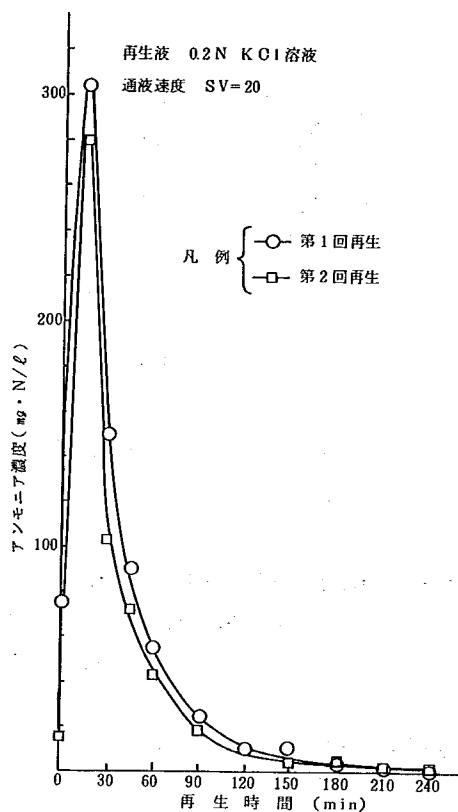


図-5・7 0.2 N KCl の再生能力

はNaClおよびKClで再生を行ったゼオライトのアンモニア吸着状況および再生時のアンモニア脱着状況を示したものである。KClを用いた方がNaClを用いた場合に較べて再生初期に脱着するアンモニア量が多く、短時間で再生が可能となる。しかしながら吸着においては1回目では大きな差はないが、2回目以降ではKClで再生した方が破過が早く除去率も低い。

以上のことから、KClを用いると再生の面では有利であるが、吸着量が低下するためアンモニア除去率も低下する。NaClを用いると再生効果はKClに較べて劣るが、吸着の面では優れており高い除去率が得られる。これは前章で述べた結果と同一であり、再生剤としてはNaClなどのNa塩を用いる方が問題が少ないという結論を裏付けている。

2. 一過式再生

再生液の通液方法としては図-5・8に示すように再生液を一過式で用いる方法と、図-5・9に示すように循環して用いる方法とが考えられる。ここではそれぞれ一過式再生、循環式再生として区別した。

一過式再生実験ではNaCl溶液を用いて、再生能力、最適のNa濃度およびpH、通液速度等について検討した。

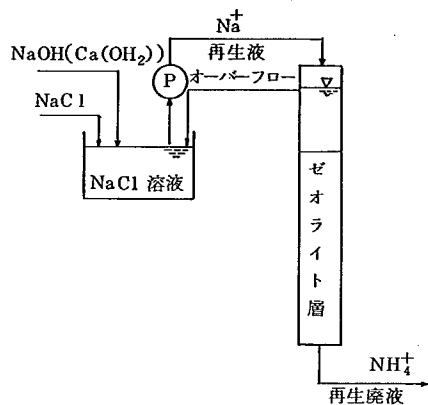


図-5・8 一過式再生のフロー

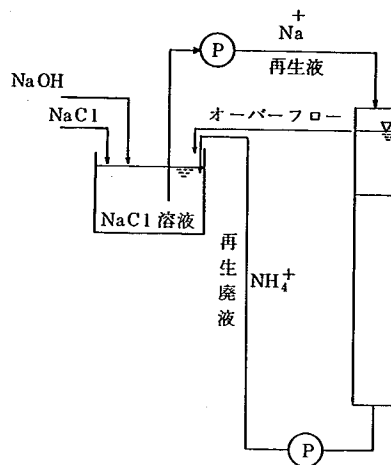


図-5・9 循環式再生のフロー

2.1 一過式再生の再生能力

表-5・2は再生液のNa濃度およびpHを0.5N-pH7, 0.5N-pH12, 0.2N-pH12として再生したゼオライトの通水時のアンモニア除去率, および再生率(表-5・1中に定義した)を示したものである。

Na濃度0.5N, pH12で最も再生率が高く, 0.5N-pH7, 0.2N-pH12としても比較的再生率は良好である。再生したゼオライトのCV=600までの吸着量は5~10mg・N/gであり, 平均除去率は50~

表-5・2 一過式再生での再生率および再生後の除去率

再生条件 の条件	通水および再生回数	原水濃度 (mg・N/ℓ)	平均除去率 (CV=600まで) (%)	1g当りの吸着量 (mg・N/g)		再生率(%)	
				1回の通水における吸着量	totalの吸着量	1回の通水の吸着量に対する再生率	totalの吸着量に対する再生率
Na濃度 0.5N pH 7	1	23.5	62.4	7.94	7.94	67.4	67.4
	2	27.9	63.5	10.26	12.85	56.9	45.4
	3	22.8	52.5	6.76	13.77	83.1	40.3
	4	22.0	62.2	7.94	16.09	84.9	41.4
	5	15.3	58.2	5.11	14.46	—	—
Na濃度 0.5N pH 12	1	26.1	69.3	10.73	10.73	56.9	56.9
	2	23.0	67.4	9.03	13.66	105.7	69.9
	3	21.0	49.4	5.88	9.99	120.7	71.0
	4	21.5	56.0	6.92	9.82	79.0	55.6
	5	16.8	55.5	5.32	9.87	—	—
Na濃度 0.2N pH 12	1	28.1	55.8	8.96	8.96	71.6	71.6
	2	22.8	59.0	7.76	10.29	86.6	65.2
	3	24.9	70.5	9.92	13.49	65.2	47.9
	4	19.4	65.7	7.18	14.20	87.2	44.1
	5	27.7	58.6	9.43	17.37	—	—

註 SV=36

70%であった。未使用のゼオライトの吸着量および除去率はそれぞれ約 $7\text{ mg}\cdot\text{N/g}$ 、約60%（原水濃度約 $20\text{ mg}\cdot\text{N/l}$ 、 $\text{SV}=20$ 、 $\text{CV}=600$ ）であり、特に除去能力は劣らない。

2.2 最適ナトリウム濃度およびpH

最適のNa濃度およびpHを検討するために次のような実験を行った。あらかじめアンモニアを吸着させたゼオライト（ $10\text{ g}\cdot\text{N/l}$ の塩化アンモニウム溶液 10 l にゼオライトを 3 kg の割合で1日間浸しておく。ゼオライトのアンモニア吸着量は約 $7\text{ mg}\cdot\text{N/g}$ ）をカラムに充填し、Na濃度およびpHを所定の値に調整した再生液を $\text{SV}=12$ で $\text{CV}=60$ まで通液した。再生液はNa濃度を0.05、0.1、0.5、1、5Nの5段階、pHを9、10、11、11.5、12の5段階のものを組み合わせ25種の再生液を検討の対象とした。pH調整には主としてNaOHを用い、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合についても検討した。

図-5・10は再生廃液中のアンモニア濃度、Na濃度、およびpH変化の一例を示したものである。同図に示すようにアンモニアの脱着量は5~10分程度でピークとなり、その後は通水量とともに減少する。Na濃度およびpHは通水直後に最も低くなり、その後上昇する。

図-5・11はpHを一定としたときのNa濃度と再生率との関係を示したものである。同図に示すようにNa濃度が高いほど同一再生液に対する再生率は高い。特に通液初期にNa濃度の影響が大きく、再生率に大きな差が生ずる。しかしながら通液量が大きくなるとNa濃度による影響は多少減少する傾向があり、特にNa濃度が1N以上では、 CV が30を越えると再生率にほとんど差が生じない。この例はpHが10のときの結果であるが、pH 9以上のときはすべて同様の傾向があり、再生液のNa濃度が1N程度あれば最良の再生効果が得られることを示している。

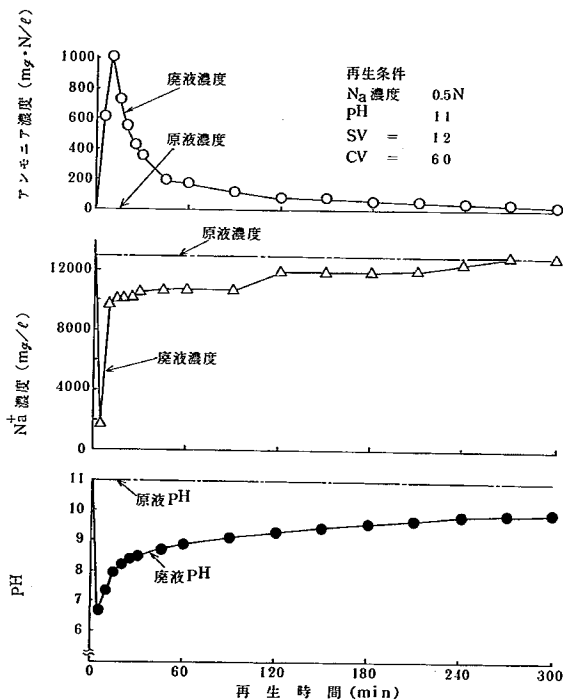


図-5・10 一過式再生におけるアンモニア、 Na^+ 、pH

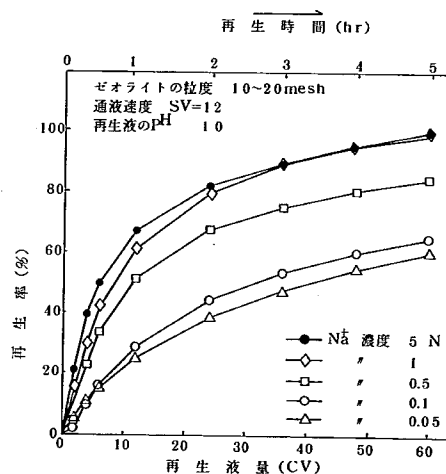


図-5・11 Na^+ 濃度による再生率

このことから、Na 濃度を高くすると NH_4^+ との交換が早くなり、短時間に少ない液量で高い再生率を得ることが可能となるが、その効果があるのは 1 N 程度までであり、これ以上濃度を高くしても再生率の向上は期待できないことがわかる。

図-5・12は Na 濃度が一定のときの pH と再生率の関係を示したものである。同図に示すように再生液の pH をあげることも再生率をあげるうえで有効である。ゼオライト層の上部で Na^+ と交換され、はじめに脱着した NH_4^+ は順次下方へと押し出され、下層のゼオライト中の NH_4^+ の脱着の妨害となるが、再生液をアルカリ側 (高 pH) にしてやると脱着された NH_4^+ はただちに分子態の遊離アンモニアとなって、イオン交換の対象からはずれることになる。このため pH をあげることがゼオライト全層にわたって NH_4^+ を含まない再生液を供給しているのと同様の効果をもたらすことがこの原因と考えられる。

表-5・3 および図-5・13, 5・14, 5・15, 5・16, 5・17 は Na 濃度を 5 段階、pH を 5 段階として 25 種類の再生液による再生率を 1 時間毎に測定したものである。十分な再生率の目安を 90 % とすると、最少必要な再生時間は 2 時間、液量

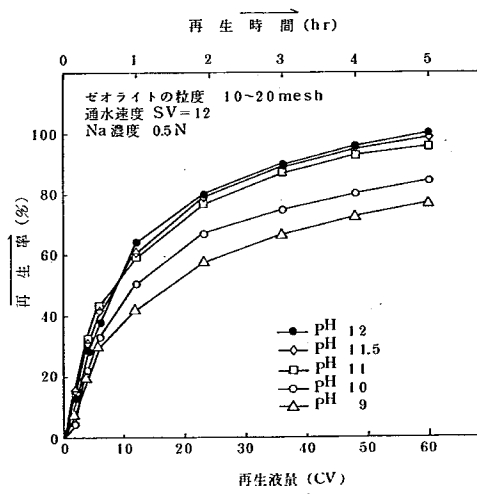


図-5・12 pH による再生率

表-5・3 各 Na 濃度、各 pH における再生率の総括表

1 時間後における再生率 (%)					
(NaOH で pH 調整)					
Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	24.4	27.1	42.6	63.9	61.9
10	25.0	28.7	50.9	61.5	67.0
11	25.6	27.9	59.6	55.4	72.3
11.5	21.6	30.0	60.9	60.5	61.6
12	27.1	33.9	55.9	72.5	76.6

(CV = 12)

2 時間後における再生率 (%)					
(NaOH で pH 調整)					
Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	36.0	41.7	58.1	82.1	78.4
10	38.5	44.0	67.3	79.9	81.9
11	43.2	43.6	77.3	86.1	87.0
11.5	37.3	47.5	79.6	80.4	87.0
12	47.7	55.2	76.7	75.6	91.1

(CV = 24)

3 時間後における再生率 (%)					
(NaOH で pH 調整)					
Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	43.0	50.8	66.9	91.5	90.2
10	47.4	53.1	75.0	89.5	89.0
11	51.8	54.4	87.0	93.0	93.6
11.5	49.5	59.5	89.5	91.5	93.6
12	62.2	68.0	87.7	84.1	94.5

(CV = 36)

4 時間後における再生率 (%)					
(NaOH で pH 調整)					
Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	49.3	57.1	73.0	97.4	97.0
10	54.4	60.0	80.6	95.5	95.1
11	64.8	62.1	93.3	97.2	97.3
11.5	59.4	68.1	95.6	96.3	96.9
12	72.0	76.0	94.1	88.9	97.3

(CV = 48)

5 時間後における再生率 (%)					
(NaOH で pH 調整)					
Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	55.4	62.9	77.5	101	98.7
10	60.2	65.1	80.4	99.2	100
11	72.8	70.7	94.8	100	100
11.5	67.9	79.8	97.1	100	100
12	78.9	85.5	98.8	92.1	100

(CV = 60)

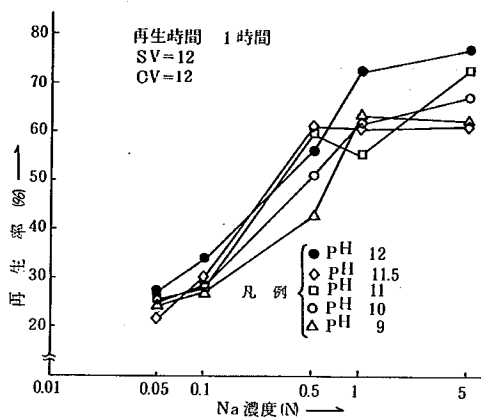


図-5・13 各Na 濃度, pHによる再生率(1)

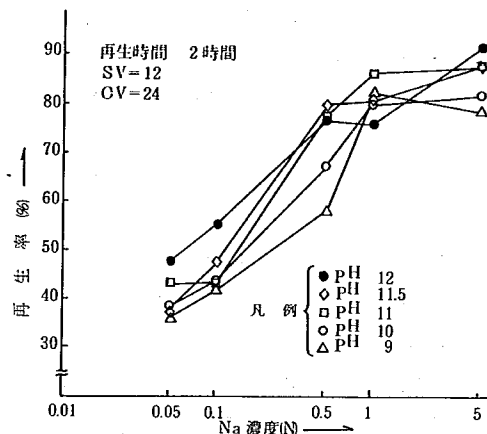


図-5・14 各Na 濃度, pHにおける再生率(2)

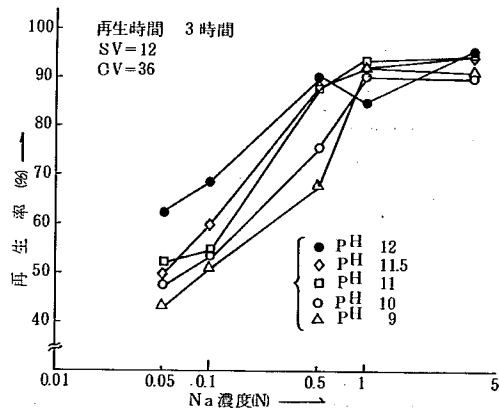


図-5・15 各Na 濃度, pHにおける再生率(3)

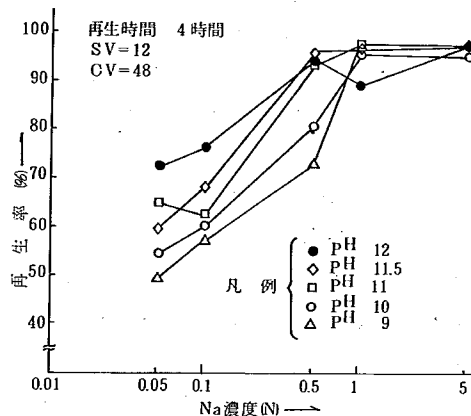


図-5・16 各Na 濃度, pHにおける再生率(4)

はCV=24となる。再生液のNa濃度は5N, pHは12とすることが必要であり、ゼオライト1ℓの再生にNa⁺は120eq必要となる。再生時間を3時間(CV=36)とした場合、90%以上の再生率を得るためには、Na濃度は1N, pHは11.5となるため、ゼオライト1ℓの再生に使うNa⁺は108eqとなる。同様に再生時間5時間(CV=60)とするとNa濃度0.5N, pH11で95%の再生率となり、ゼオライト1ℓの再生につき必要とするNa⁺は30eqである。

再生時間が長くなると、ゼオライト充填塔の利用効率が低下するが、以上のようにNa濃度, pH

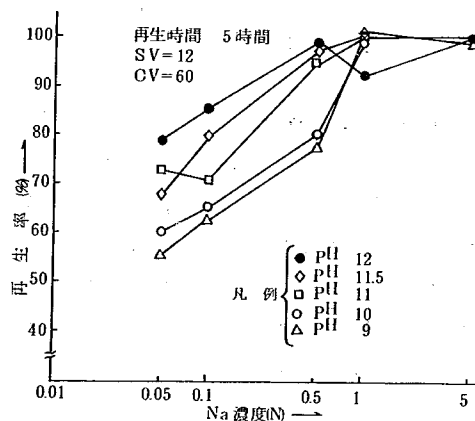


図-5・17 各Na 濃度, pHにおける再生率(5)

を低くして再生することも可能であり、 Na^+ の所 表-5・4 各 Na 濃度、各 pH における再生率総括
要量を少なくすることができる。

このように、 NaCl および NaOH の使用量は再生時間と関係するものであるため、再生液を使い捨てとするか、アンモニアストリッピングによってアンモニアを除去して再度利用するかといったこととからめて、最適の Na 濃度、pH 値の決定は多くの検討すべき問題が残る。また、経済性の問題も無視し得ないものであろう。

ここでは、多くの議論があると思われるが、一応の提案として最適 Na 濃度 0.5 N、pH 11 という値をあげておく。その理由は、0.5 N の Na 濃度は約 3 % の食塩水で得られるため維持管理がそれほど困難とはならないこと、pH 11 という値はアンモニアストリッピングによって再生液中のアンモニアを除去する場合に非常に都合のよい値である^{7), 16)}。

以上は pH 調整を NaOH で行った結果であるが、表-5・4 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH 調整を行った結果を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH 調整を行うと、 NaOH での結果に較べると、再生率は 10 ~ 30 % 程度低くなる。また pH を 11 以上にすると、ゼオライト層上部に炭酸カルシウム (CaCO_3) と思われる除去が困難な白い沈殿物が堆積した。沈殿物は pH が高くなるほど増加する傾向があり、pH 調整に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いることは好ましくないことがわかった。

2.3 通液速度の影響

ここでは再生液の通液速度と再生液量の検討を行った。実験は Na 濃度を 0.5 N、pH 10 の再生液を $\text{CV} = 60$ まで通液した。通液速度は $\text{SV} = 5, 10, 20, 50, 100$ の 5 段階とし、 NaOH あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH 調整を行った。

図-5・18、5・19 に各通液速度ごとの再生率を示す。図-5・18 においては $\text{SV} = 5$ ならば $\text{CV} = 30$ で再生率は 100 % となっており、 $\text{SV} = 10$ でも $\text{CV} = 60$ ではほぼ 100 % となっている。し

Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	—	29.4	29.4	24.5	—
10	—	30.0	32.0	30.4	—
11	—	20.0	27.3	28.4	—
11.5	—	—	36.0	—	—
12	—	26.1	27.0	31.9	—

Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	—	43.5	39.0	31.0	—
10	—	47.0	42.3	32.0	—
11	—	28.2	36.6	38.7	—
11.5	—	—	49.6	—	—
12	—	38.2	37.9	43.8	—

Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	—	52.5	44.8	34.8	—
10	—	56.9	47.8	36.5	—
11	—	33.8	45.4	44.0	—
11.5	—	—	57.1	—	—
12	—	45.6	44.6	49.9	—

Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	—	58.9	47.9	37.5	—
10	—	63.9	51.5	39.6	—
11	—	37.6	50.6	47.6	—
11.5	—	—	61.3	—	—
12	—	50.3	49.2	53.8	—

Na 濃度(N) pH	0.05	0.1	0.5	1	5
9	—	63.9	50.8	39.0	—
10	—	69.5	54.5	42.3	—
11	—	40.0	53.5	50.1	—
11.5	—	—	64.2	—	—
12	—	53.9	52.5	55.9	—

かしながらSVが20, 50, 100と大きくなるにしたがい、CV=60までの再生率はそれぞれ83%, 64%, 15%と低下し、通液速度を大きくすると著しく再生率は低下することがわかる。この傾向は図-5・19においても同様であり、通液速度を小さくすることによって再生液量を減少させる。なお、図-5・18, 5・19を比較すると、pH調整に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた方がよくなっている。

図-5・20は各通水速度の再生率と再生時間の関係を示したものである。同一再生時間における再生率はSVが5~50の範囲ならば、SVが大きくなるほど再生率は高いという傾向はあるものの、それほど大きな差はない。以上のことから、通液速度を大きくすることにより得られる多少の再生率の向上あるいは再生時間の短縮という利点は、再生液の必要量の増大という欠点に比較して明らかに小さいことがわかる。したがって通液速度を小さくすることは、再生時間をそれほど長くすることなく、再生液量を減少させる重要な方法といえる。

一過式再生では通液速度がSV=5~50の範囲で、同時間における再生率にはほとんど差がなく、通液速度が小さい場合ほど再生液量は少なくなることが見いだされたが、ここではSVを1~10までとして、さらに再生液量が減少するか検討した。

図-5・21および表-5・5は通液速度をSV=1, 2, 4, 6, 10とした時の再生液量と再生率の関係を示したものである。ここでは90%の再生率は得られなかったので(この実験は吸着および再生の繰り返し実験に組み込んで行っており、再生後ゼオライト中に残ったアンモニアも吸着量に繰り入れてあるため、再生率は見かけ上低下している)、一応十分な再生率の目安を80%と仮定したが、これ以上の除去率を得るのに必要な最少再生液量はSV=1においてCV=10であった。このことは、吸着でCV=600

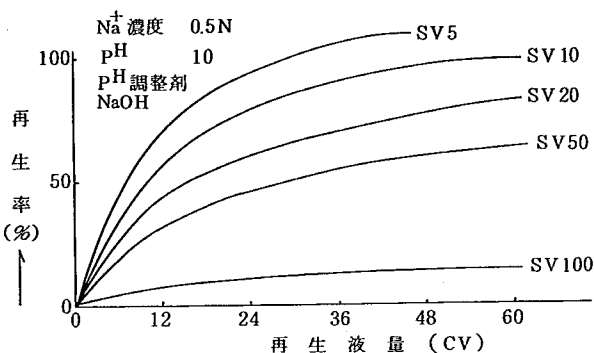


図-5・18 通液速度の影響(1)

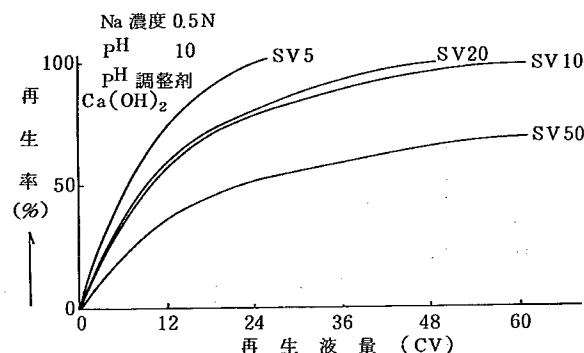


図-5・19 通液速度の影響(2)

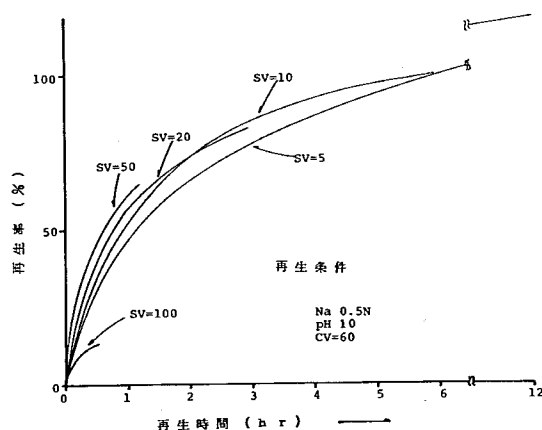


図-5・20 各通液速度ごとの再生時間と再生率の関係

表-5・5 各通液速度における再生率

通水速度	SV=10			SV=6			SV=4			SV=2			SV=1		
	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)
比較項目 再生 時間(hr)															
1	3.46	3.46	44.2	2.65	2.65	33.7	2.78	2.78	36.6	1.13	1.13	15.7	0.40	0.40	4.7
2	1.27	4.73	60.4	1.46	4.10	52.2	1.64	4.42	58.2	1.80	2.94	40.8	1.41	1.81	21.1
3	0.79	5.52	70.5	0.92	5.03	64.0	0.98	5.39	71.0	1.04	3.98	55.2	1.22	3.02	35.4
4	0.53	6.05	77.3	0.67	5.69	72.4	0.68	6.08	80.1	0.78	4.76	66.0	1.08	4.11	48.1
5	0.37	6.42	82.0	0.73	6.43	81.8	0.52	6.60	86.9	0.61	5.36	74.3	0.71	4.82	56.4
6	0.28	6.70	85.5	0.59	7.02	89.3	0.42	7.01	92.3	0.49	5.86	81.2	0.60	5.42	63.4
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.54	5.96	69.7
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.45	6.40	74.9
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.77	7.17	83.6
備考	通水時の吸着量 7.83 mg・N/g 全保持量 7.83 mg・N/g			6.73 mg・N/g 7.86 mg・N/g			6.75 mg・N/g 7.59 mg・N/g			6.63 mg・N/g 7.21 mg・N/g			7.19 mg・N/g 8.55 mg・N/g		

まで処理できるとして処理水量の $1/60$ (1.7%) まで廃液量を減らすことが可能であることを意味している。ただし、再生には10時間必要とすることになり、充填塔の利用効率の面からは不利となる。SV = 2では80%の再生率を得るために必要な再生液量 $CV = 12$ であり、再生には6時間を要する。SV = 4において80%の再生率を得るための再生液量は $CV = 16$ であり所要時間は4時間である。

以上の結果をまとめると次のようにいえる。再生廃液量を減少させるためには通液速度を小さくとすることが重要であり、充填塔の利用効率の許す範囲内で再生時間を長くとり、その分通液速度を小さくすることが必要である。再生時間が長くとれない場合には $SV = 2 \sim 4$ の範囲で行えばよい。この時の再生時間は4～6時間であり、再生液量は $CV = 12 \sim 16$ である。これは処理水量 $CV = 600$ としたときの $1/50 \sim 1/40$ (2～2.6%) にあたる。

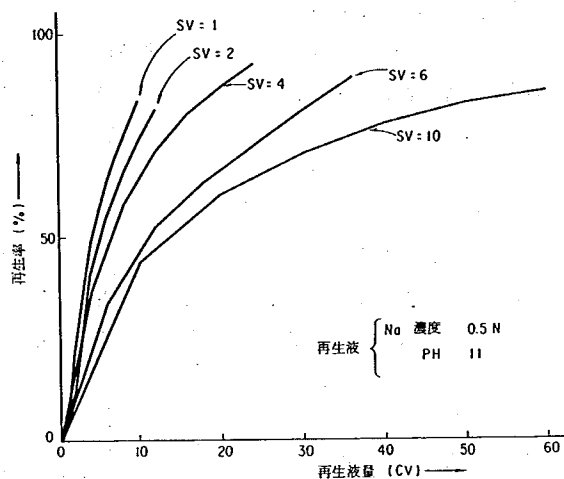


図-5・21 各通液速度における再生率

3. 再生液量および廃液量の減少法

3.1 循環式再生

一過式再生実験において、Na 濃度 0.5 N, pH 11の再生液を用いた場合 $CV = 10$ (SV = 1において) が80%以上の再生率が得られる最小の液量であった。再生廃液を再使用するにせよ、捨るにせよ廃液中のアンモニアを何らかの方法で除去する必要があるため、廃液量を少なくすることは重要なことである。ここでは再生液を循環させる再生法(循環式再生)によって再生液量の減少がはかれるかどうか検討した。

循環式再生が一過式再生と異なる点は、一過式では常にアンモニアの含まない再生液が供給されるのに対して、循環式ではアンモニアを含む再生廃液が再生液槽に戻ってくるため、ゼオライト層に供給される再生液のアンモニア濃度が時間とともに高くなる点である。この点で再生面でデメリットとなると考えられるが、再生液の再生能力が飽和に達するまで循環すれば再生液量が減少し、再生廃液中のアンモニアは相当高濃度になる可能性もあり、アンモニアの回収を考えた場合有利になると考えられ、この意味でも興味深い方法といえよう。

3.1.1 一段循環再生

循環式再生では、一過式の場合と同様あらかじめアンモニアを吸着させておいたゼオライトをカラムにつめ、再生液量を $CV = 3, 6, 9, 12, 15$ 倍とし、 $SV = 20$ で3時間循環させた。再生液はNa 濃度 0.5 N, pH 11に調整したものをを用いた。なお、この方法ではゼオライト充填塔を通った再生液が、供給しようとする再生液と混合される。このためここでは便宜上、充填塔に供給する液を原液、充填塔を出て混合される前までの液を廃液と区別している。

図-5・22に循環式再生におけるアンモニアおよびpHの変化の代表的な例を示す。原液中のアンモニ

ア濃度は、時間の経過とともに上昇する。廃液中のアモニア濃度は再生開始後5～10分でピークに達しその後減少していくのは一過式の場合と同様であるが、原液の濃度が上昇していく影響を受け、再び上昇する。循環式再生ではアモニアの脱着が著しいのは最初の1時間程度までであり、その後の原液および廃液のアモニア濃度の上昇はほとんどなく、再生は進行していないようである。原液および廃液のpHは時間とともに低下している。これは、ゼオライトから脱着された NH_4^+ がアルカリ側で NH_3 となるが、このとき OH^- を消費するためpHが低下すると考えられる。

原液のpHの低下は再生効果の低下の原因となると考えられる。図-5・23は原液のpHを一定値(この場合はpH 11)となるよう制御した場合の結果である。原液のpHが低下しないよう制御すると、しない場合に比べて、再生効果も高く再生が進む時間も長くなっている。また原液中のアモニア濃度もかなりの濃度まで高めることが可能である。したがって循環式再生においてもpHの高い再生液を用いることが、有効な方法であるといえる。

表-5・6は循環式再生での再生率および再生終了時の再生液中のアモニア濃度を示した

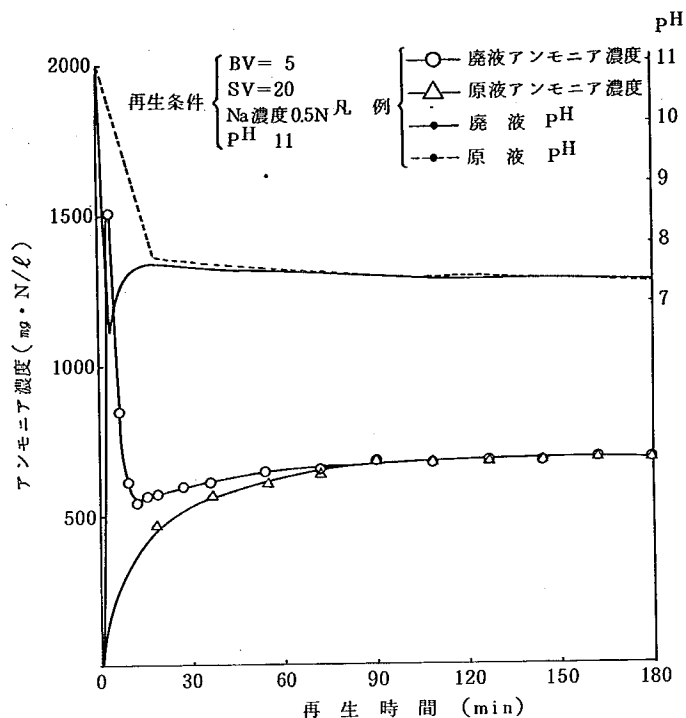


図-5・22 循環式再生でのアモニア、pHの動向

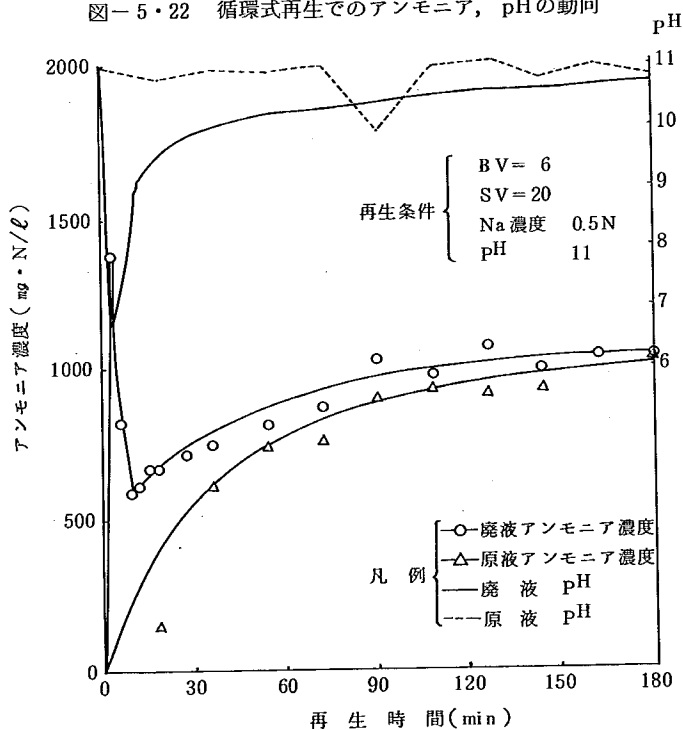


図-5・23 pHコントロールを行った場合の循環式再生

ものである。この結果において、原液中のアンモニア濃度は最高 $1000 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ まで濃縮されており、アンモニアの回収には有利であるといえる。しかし、再生率の最大値は約40%と低く、不十分であった。したがって液をとり変えない1段の循環式再生では十分な再生効果は期待できない。

3.1.2 多段循環式再生

1段循環式再生の再生効果は不十分であったため、前段の再生液の再生能力が飽和に達したら、再生液を新再生液と交換し、再び循環式再生を繰り返す多段循環式再生を検討した。

図-5・24、5・25、5・26 に原液および廃液のアンモニア濃度の変化を示す。循環式再生を数回繰り返してもアンモニア濃度は1段目の循環式再生と同様の挙動を示した。ここでは原液の pH の低下を放置しており、1段目の再生能力は1時間では飽和に達しているようである。2段目以降の再生能力は、アンモニアの脱着量から判断すると、前段の60%程度であると考えられる。したがって再生液の交換回数をふやすことにより再生率は向上するが、これは再生液量をふやすことになり、実用上から好ましいことではない。

本実験での全体の再生率はそれぞれ24% (CV=6で90分の通液が2回)、26% (CV=6で2時間通液が2回)、31% (CV=6で1時間の通液が3回) であった。この値は pH の低下を放置した結果であり、pH 調整を行えば多少高い再生率が得られようが、これまでの結果から判断すれば、数段程度の循環式再生では十分な再生効果が得られるか疑問がある。

以上のことから、循環式再生法は再生液中のアンモニアの濃縮という点では魅力ある方法ではあるが、再生効率から見れば一過式再生に較べて劣っている。

3.2 多段式再生

ここでは、多段式再生 (図-5・27、5・28 参照) を実験的に検討した。ここで、多段式再生とは次のような再生方法をいう。

再生を前半と後半に分け、再生の前半では前回の再生の後半の再生廃液を再生液 (ここでは1段再生液という) を用い、再生後半ではアンモニアを含まない (もしくはアンモニアストリッピング等でアンモニアを除去した) 再生液 (ここでは2段再生液という) を

表-5・6 循環式再生実験結果

再生液量	再生率 (%)	再生終了時の原液中のアンモニア ($\text{mg} \cdot \text{N}/\ell$)
3 CV	18.02	797
6 CV	27.19	690
9 CV	24.84	405
12 CV	28.42	350
15 CV	31.41	320
6 CV pH コントロールを行った場合	39.40	1000

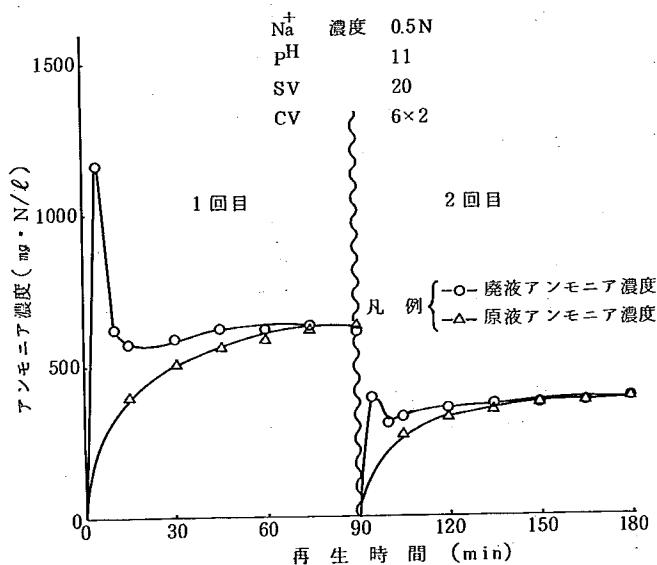


図-5・24 多段循環再生の結果(1)

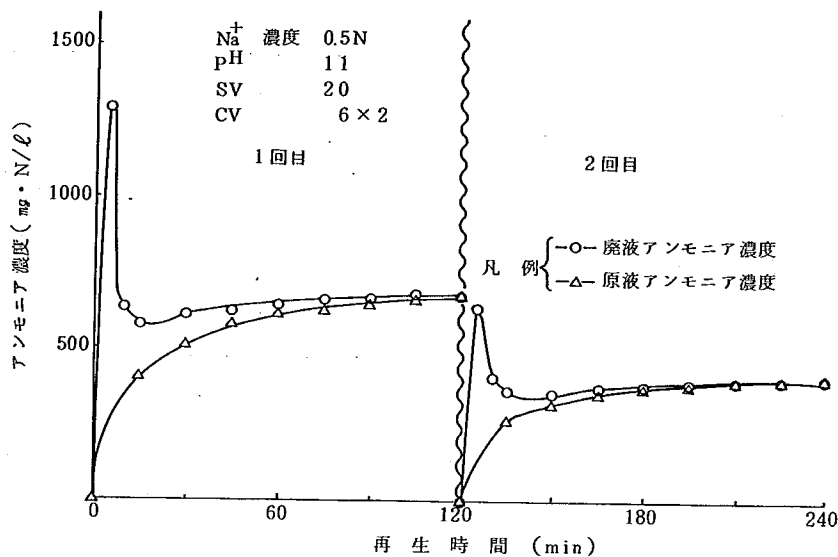


図-5・25 多段式循環再生結果(2)

仕上げとして用いる方法である¹⁷⁾。

再生後半の廃液中のアンモニア濃度は比較的低濃度であるため、次回の再生の前半に用いると、アンモニアを含まない再生液はどは期待できないが、かなりの再生能力を発揮できるものと考えられる。この方法では、再生液ははじめに再生の後半の部分に仕上げとして用いられた後、つぎに再生前半の脱着量の多いところで用いられることになるため、1回ごとに再生廃液全量をそのまま次の再生に用いるよりも合理的であるといえる。

実験は通水速度をSV=2とお

よび4とし、全体として2回の繰り返し使用を前提とし、後半の再生液のアンモニア濃度(SV=2で約300 mg·N/ℓ, SV=4で約100 mg·N/ℓ)となるよう調整した再生液を4時間、仕上げとしてアンモニアを含まない再生液を4時間通液して行った。1段再生液のpHは9および11とした。これは1段再生液のpHは再生中にpH調整を行わなければ9付近まで低下するため、そのまま用いた場合とpHを再調整した場合を想定したものである。

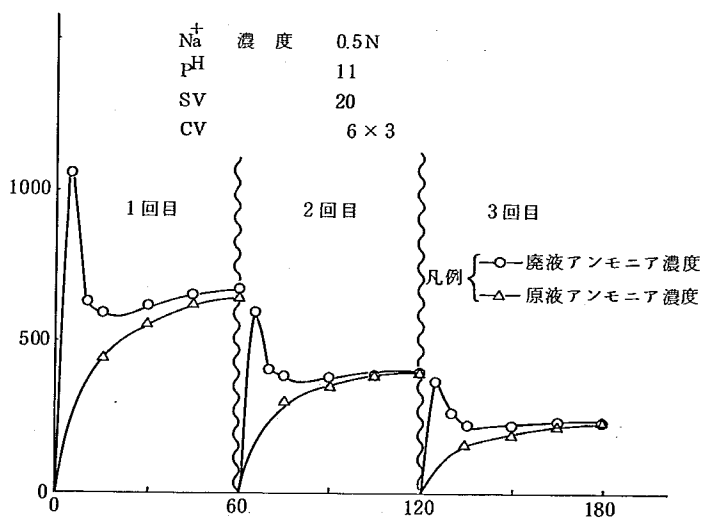


図-5・26 多段式循環再生結果(3)

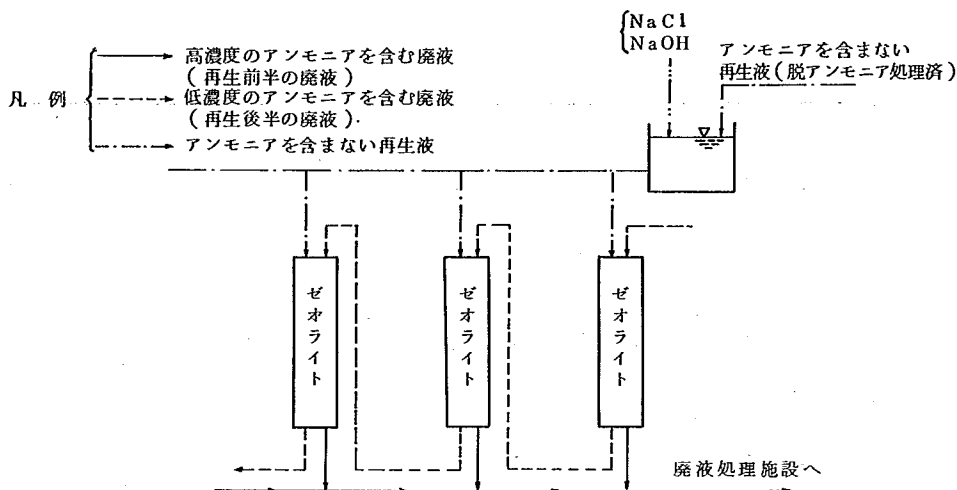


図-5-27 再生液の繰り返し使用の例

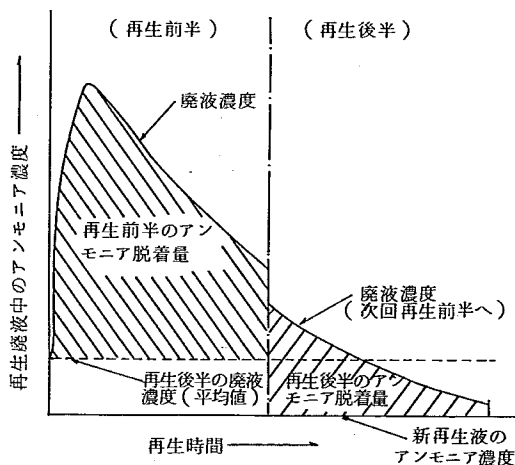


図-5-28 再生液の繰り返し使用時のアンモニア濃度 (模式図)

図-5-29, 5-30, 表-5-7に $SV=2$ および 4 の結果を示す。同図に示すようにアンモニアを含む再生廃液を用いた場合には、多段式再生法の再生能力はアンモニアを含まない再生液のみで行った場合より劣っているため、同一の再生効果を得るには多少長い再生時間が必要になる。廃液の pH の違いによる再生効果は、 $SV=4$ においては pH 9 のものは pH 11 に較べて多少劣っているが、2段再生液で仕上げることにによりかなり回復されており、全体としての再生効果に

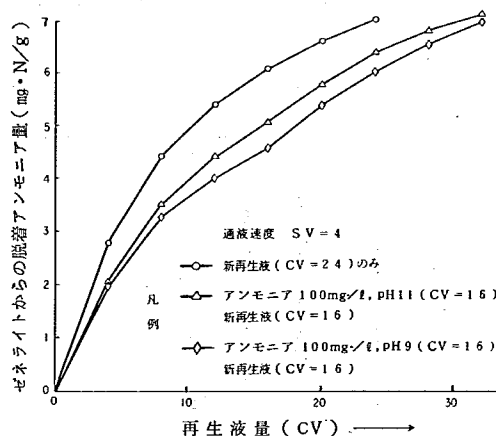


図-5-29 繰り返し使用時の再生能力(1)

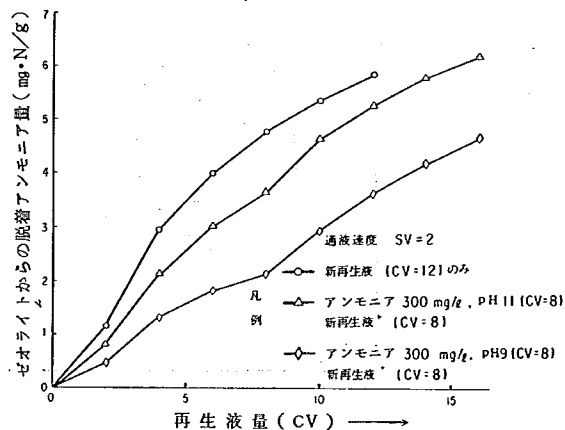


図-5-30 繰り返し使用時の再生能力(2)

表-5・7 多段式再生の再生能力統括表

通水速度		SV = 4						SV = 2					
再生条件 測定項目 再生時間		100mg・N/L, 0.5N, pH9 + 0mg・N/L, 0.5N, pH11			100mg・N/L, 0.5N, pH11 + 0mg・N/L, 0.5N, pH11			300mg・N/L, 0.5N, pH9 + 0mg・N/L, 0.5N, pH11			300mg・N/L, 0.5N, pH11 + 0mg・N/L, 0.5N, pH11		
		脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)
1		1.96	1.96	22.3	2.07	2.07	23.2	0.47	0.47	5.5	0.80	0.80	8.4
2		1.29	3.26	37.0	1.44	3.51	39.7	0.86	1.33	15.7	1.30	2.10	22.0
3		0.76	4.02	45.6	0.89	4.40	49.5	0.48	1.80	21.3	0.89	2.99	31.4
4		0.55	4.57	51.7	0.67	5.07	57.0	0.31	2.11	25.0	0.65	3.64	38.2
5		0.81	5.38	61.1	0.80	5.87	66.0	0.83	2.94	34.7	1.00	4.63	48.7
6		0.65	6.03	68.5	0.52	6.39	71.8	0.69	3.63	42.9	0.65	5.29	55.5
7		0.51	6.54	74.3	0.41	6.80	76.4	0.56	4.19	49.6	0.49	5.78	60.7
8		0.41	6.95	78.9	0.33	7.13	80.1	0.47	4.67	55.1	0.40	6.17	64.9
備 考		通水時の吸着量 8.80 mg・N/g 全保持量 8.80 mg・N/g			7.05 mg・N/g 8.90 mg・N/g			6.69 mg・N/g 8.46 mg・N/g			5.72 mg・N/g 9.52 mg・N/g		

大きな差は生じない。SV=2ではpHの影響が大きく、pH 9の再生効果は劣っており、2段再生液の仕上げ後も全体としての再生効果にかなりのひらきがある。pHを11とした場合はある程度の再生効果が得られている。これは液中のアンモニアはpHが低いほど NH_4^+ として存在する割合が高くなるので、これが再生の妨害となるためであろう。したがって通液速度が小さい場合（単位通液量当りの再生効率が高くなるため、廃液濃度が高くなる）に繰り返し使用するためには、再生効果を低下させないように1段再生液のpHを上げることが重要となってくる。

この実験では1段再生液4時間+2段再生液4時間の再生で、フレッシュな再生液6時間分に相当する再生効果が得られた。再生液を2回繰り返し使用すれば、再生効果を落すことなく、廃液処理の対象となる液量を1/3減少させることが可能である。1塔につき1回の再生ごとに処理しなければならない廃液量は $CV=8$ （SV=2において）、 $CV=16$ （SV=4において）であり、吸着時の通水量を $CV=600$ とすると廃液量は処理水量の1/75（1.3%）まで減少できることになる。なお、この時の廃液中のアンモニア濃度は $750 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ （SV=2で $CV=8$ の廃液量の平均値）、 $450 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ （SV=4）であった。

上記の数値は再生液の繰り返し使用の回数を2回とした場合のものであるが、繰り返し回数の増加をはかればこれ以上の減少も可能となる。3回以上繰り返し使用すれば廃液量を処理水量の1/100（1%）以下とし、廃液中のアンモニア濃度も $1000 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 以上とすることも十分可能と考えられるが、再生に要する時間は長くなり、おそらく10時間以上は必要となてこよう。

再生廃液量を減少させるための検討結果を総括すると、次のようになる。通液速度を小さくし、再生液を繰り返し使用すれば廃液量を減少させることが可能である。通液速度を小さくする場合、再生に要する時間を長くすることなく廃液量の減少をはかるためには、SV=2~4程度がよく、この時の廃液量は $CV=12 \sim 16$ 程度となる。これ以上廃液量を減少させるためには再生液の繰り返し使用を行った方がよい。これは通液速度をSV=1として1回使用するときには、再生時間が10時間、廃液量は $CV=10$ となるのに対し、SV=2として2回繰り返し使用したときの再生時間は8時間、廃液量は $CV=8$ となり、再生時間、廃液量とも少なくなるからである。いずれにせよ廃液量の減少を図るには、充填塔の利用効率の許す範囲で再生時間を長くすることが望ましい。

4. 回復再生液の再生能力

高濃度のアンモニアが含まれているため、再生能力が飽和に達している再生廃液はアンモニアをとり除き、イオン交換により失なわれた Na^+ を補給すればこれの再使用が可能となる。廃液中のアンモニアは完全に除去できるわけではなく、廃液処理（脱アンモニア処理）後に、 Na^+ を補給した再生液（回復再生液）にはアンモニアが残留する。廃液処理方法としてアンモニーストリッピングを用いると、アンモニアの除去率は80~95%程度であるため^{7), 16)}、廃液中のアンモニア濃度を $400 \sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ とすると、回復再出液には $20 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ が残留することになる。ここでは、このような回復再生液の再生能力を検討した。

図-5・31、表-5・8は0, 20, 50, 100, 200, $300 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ のアンモニアを含む再生液の再生能力を比較したものである。同図に示すように再生によるアンモニア脱着量は液中のアンモニア濃度の増加に伴い減少しており、残留濃度の高い再生液を用いるほど同一再生効果を得るために必要な液量は大きくなる。しかしながら残留濃度が $50 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 以下ならばアンモニア脱着量の低下はそれほど大きなものではなく、同

表-5・8 回復再生液の再生能力総括表

再生液中 のアンモニ ア濃度	0 mg・N/ℓ			20 mg・N/ℓ			50 mg・N/ℓ			100 mg・N/ℓ			200 mg・N/ℓ			300 mg・N/ℓ		
	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)	脱着量 (mg・N/g)	脱着量 (Σ) (mg・N/g)	再生率 (%)
再生時間																		
1時間	1.13	1.13	15.7	1.37	1.37	15.0	1.13	1.13	12.8	1.10	1.10	10.4	0.88	0.88	9.0	0.77	0.77	8.5
2	1.80	2.94	40.8	1.69	3.06	33.6	1.48	2.61	29.6	1.40	2.50	23.6	1.37	2.25	23.1	1.37	2.14	23.7
3	1.04	3.98	55.2	1.17	4.23	46.5	1.03	3.64	41.2	0.95	3.44	32.6	0.92	3.17	32.6	0.85	2.99	33.1
4	0.78	4.76	66.0	0.80	5.04	55.4	0.75	4.39	49.8	0.65	4.09	38.7	0.64	3.81	39.2	0.64	3.64	40.2
5	0.61	5.36	74.3	0.62	5.65	62.2	0.59	4.98	56.5	0.53	4.62	43.6	0.47	4.28	44.0	0.53	4.17	46.1
6	0.49	5.86	81.2	0.50	6.16	67.7	0.48	5.47	61.9	0.46	5.08	48.0	0.38	4.66	47.9	0.44	4.62	51.0
7	—	—	—	0.43	6.59	72.4	0.42	5.88	66.7	0.39	5.47	51.8	0.30	4.96	51.0	0.39	5.01	55.3
8	—	—	—	0.35	6.93	76.2	0.35	6.23	70.6	0.50*	5.98*	56.5*	0.50*	5.46*	56.1*	0.33*	5.34*	59.0*
備考	通水時の吸着量6.63mg・N/g 全保持量7.21mg・N/g			6.51 mg・N/g 9.10 mg・N/g			8.72 mg・N/g 8.82 mg・N/g			6.31 mg・N/g 10.58 mg・N/g			6.38 mg・N/g 9.73 mg・N/g			6.89 mg・N/g 9.06 mg・N/g		

(注) * : 再生時間 9 時間の数値

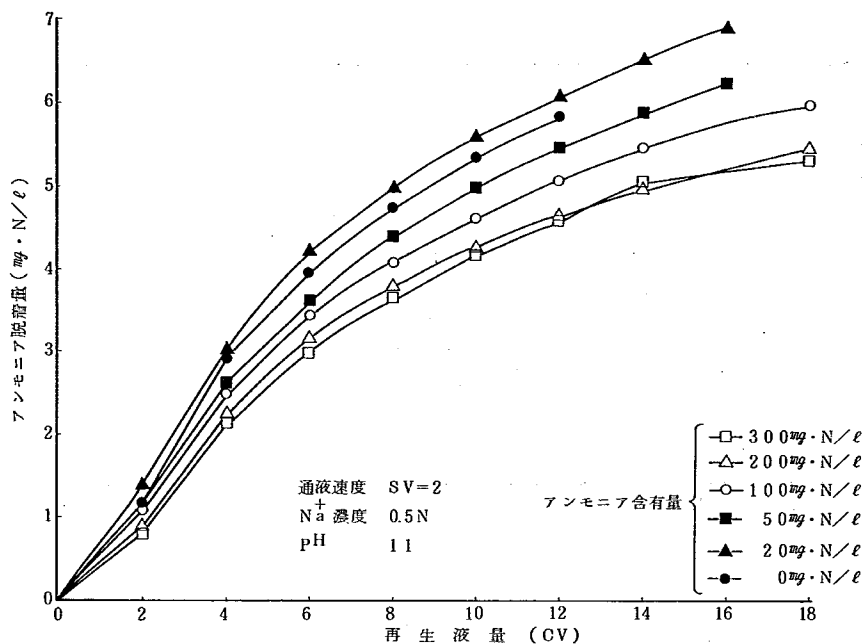


図-5・31 再生再生液の再生能力

一再生効果を得るための液量の増加は10%以内であった。この程度ならば液量の増加をはからなくても、Na 濃度あるいは pH を多少上げることによって解決できるので実用上差しつかえないものと思われる。この結果から判断するならば、再生廃液の回復のためにはアンモニア残留量を $50 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 以下にすることが望ましいといえよう。

5. 再生ゼオライトのアンモニア除去能力

ゼオライトの繰り返し使用によってゼオライトの有するイオン交換能の低下が問題となる。イオン交換能低下の原因としては摩耗によるゼオライトの減少、有機物等の付着による接触面積の減少などもあるが、ゼオライト中への NH_4^+ および他の陽イオンの蓄積が主要なものとなろう。再生によってすべての陽イオンを Na^+ と完全に置換することは困難であり、限られた時間や液量で再生した場合、陽イオンの一部の残留は避けられない。このうち特に NH_4^+ の残留、蓄積によるイオン交換能の低下が問題となる。

ここでは吸着時の原水として水道水に塩化アンモニウムを添加（濃度が約 $20 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ となるよう調整）したものを用い、 $\text{SV}=12$ で $\text{CV}=600$ まで通水して再生ゼオライトのアンモニア除去能力の測定を行った。再生条件は表-5・9に示すが、種々の条件で行っているため、必ずしも1回ごとに十分な再生が行われているとはいえない。結果を表-5・10に示す。

図-5・32は通水および再生を繰り返した場合の吸着開始時のアンモニア残留量（再生によっても脱着されずにゼオライト中に残っているアンモニア量、計算方法は表-5・10中に示す）、吸着終了時のアンモニア全保持量（計算方法は表-5・10中に示す）、および $\text{CV}=600$ までの平均除去率を示したものである。新ゼオライト（1回目）およびほぼ完全に再生されたと見なされるゼオライト（6, 12回目）* に

* ゼネライト中のアンモニアを完全に除去した6, 12回目では $\text{CV}=40 \sim 60$ ($\text{SV}=2$ において)の再生液量を必要としているため、経済性や充填塔の利用効率からいって現実的であるかどうか十分検討の余地がある。

表-5・9 再生条件総括表

再生回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
再生液の条件 ・ Na 濃度 (N)	2	0.5				1) 0.5 11 0	1) 0.5 9 100	1) 0.5 11 100	1) 0.5 9 300	1) 0.5 11 300	0.5	1) 0.5 11 200	0.5	0.5
・ pH	7	11				2) 0.5 11 0	2) 0.5 11 0	2) 0.5 11 0	2) 0.5 11 0	2) 0.5 11 0	11	2) 0.5 11 0	11	11
・ アンモニア濃度 (mg・N/ℓ)	0	0				0.5 11 0	0.5 11 0	0.5 11 0	0.5 11 0	0.5 11 0	200	0.5 11 0	50	20
通液速度 SV	10	10	6	4	2	1) 1 2) 2	1) 4 2) 4	1) 4 2) 4	1) 2 2) 2	1) 2 2) 2	2	1) 2 2) 2	2	2
再生液量 CV	20	60	36	24	12	1) 10 2) 30	1) 16 2) 16	1) 16 2) 16	1) 8 2) 8	1) 8 2) 8	16	1) 16 2) 30	16	16
適用	Na 型ゼオライトの作成	通液速度の検討					繰り返し使用の検討					回復再生液の検討		

(注) 条件の異なる再生液を続けて通した場合

1) : 再生液 1 の条件

2) : 再生液 2 の条件

表-5・10 再生ゼオライトのアンモニア除去能力

再生回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
アンモニア全保持量 (mg・N/g-z)	0	7.83	7.86	7.59	7.21	8.55	8.80	8.90	8.46	9.52	9.73	10.56	8.82	9.10
再生による脱着量 (mg・N/g-z)	0	6.70	7.02	7.01	5.86	7.17	6.95	7.13	4.67	6.17	5.46	5.98	6.23	6.93
再生率 (全保持量に対する%)	0	85.5	89.3	92.3	81.2	83.9	78.9	80.1	55.1	64.9	56.1	56.5	70.6	76.2
再生率 (前回の吸着量に対する%)	0	85.5	104.4	103.9	88.3	99.7	78.9	101.2	69.7	107.9	85.5	94.7	71.5	106.5
再生液補給による脱着量 (mg・N/g-z)	-	-	-	-	-	1.38	-	-	-	-	-	4.48	-	-
アンモニア残留量 (mg・N/g-z)	0	1.13	0.84	0.58	1.36	0	1.85	1.77	3.80	3.35	4.27	0.10	2.59	2.16

通水 (吸着) 回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
アンモニア残留量 (mg・N/g-z)	0	1.13	0.84	0.58	1.36	0	1.85	1.77	3.80	3.55	4.27	0.10	2.59	2.16
原水濃度 (mg/ℓ)	17.5	19.7	19.7	19.7	23.2	22.3	20.2	19.6	21.0	19.5	20.1	20.3	19.8	19.7
アンモニア除去率 (%)	70.5	56.9	56.8	56.1	51.6	65.8	58.1	56.9	45.4	54.5	52.9	71.6	54.8	58.3
アンモニア吸着量 (mg・N/g-z)	7.83	6.72	6.75	6.63	7.19	8.80	7.05	6.69	5.72	6.38	6.31	8.72	6.51	6.89
アンモニア全保持量 (mg・N/g-z)	7.83	7.86	7.59	7.21	8.55	8.80	8.90	8.46	9.52	9.73	10.56	8.82	9.10	9.06

(注) アンモニア残留量 = 前回の吸着終了時のアンモニア全保持量 - 再生による脱着量

アンモニア全保持量 = アンモニア残留量 + 通水によるアンモニア吸着量

よる除去率は約70%，吸着量は8～9 mg・N/g と高い。アンモニアの残留する再生不十分なゼオライトによる除去率は40～60%，吸着量は5～7 mg・N/g であり、アンモニアの残留しないゼオライトに較べると除去率，吸着量とも低くなる。ただし，再生したゼオライト中のアンモニアの残留量が多い場合には吸着終了時にアンモニアの全保持量が大きくなっているため，吸着量自体の低下はそれほど大きなものではなく，結果として除去率の低下もそれほど大きくはならない。したがって再生の都度ゼオライト中の残留するアンモニアの量が増加する傾向を抑えれば，一定の除去率を維持することは可能である。

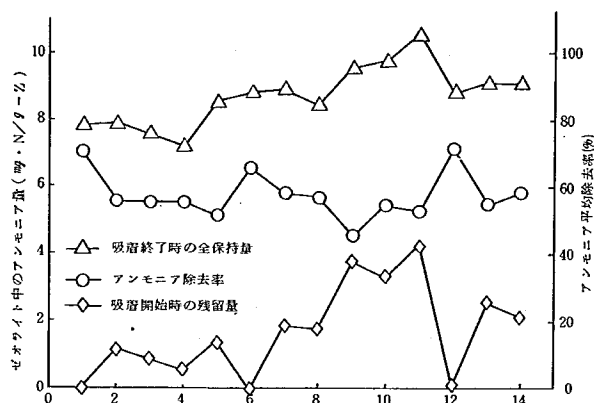


図-5・32 再生ゼオライトのアンモニア除去能力

ここで問題となるのは再生でどの程度アンモニアの脱着をするか，再生液の必要量はどの程度なのかということであろう。上述したように除去率を低下させることなく安定した運転をするには通水時に吸着する量に見合った量のアンモニアを脱着すればよい。原水濃度約20mg・N/lのものからアンモニアを平均60%除去すると，SV=12でCV=600までは通水が可能であり，この時の吸着量は約7mg・N/gである。この条件を維持するためには再生によって7mg・N/g脱着すればよいが，この時必要とする再生液はそれほど多量のものではなく，前述の結果から計算すると処理水量の1～2%の液量でも可能といえる。ただし原水濃度や平均除去率の設定値が変わってくると通水量，吸着量が変わるため，再生に要する液量も変わる。ちなみに，原水濃度約20mg・N/lのときに平均80%および90%の除去率を得る場合，処理可能な水量はそれぞれCV=300～400，CV=200程度であり，この時の吸着量はそれぞれ5mg・N/g，3～4mg・N/gになる。したがって再生による脱着量もこれに見合うように減らしてもよいことになり，必要な再生液量も計算上減少できるが，通水量を1/2あるいは1/3に減らしたとしても再生液量がこれと比例して減少するわけではない。また，再生ゼオライト中のアンモニア残留量を抑えておかなければ所定の除去率が得られない可能性もあり，この時の再生液量の通水量との比率は上述した値よりも大きくなるであろうことは十分留意する必要がある。

再生以外の原因による有機物の付着による接触面積の減少，摩耗によるゼオライト量の減少などによる除去率の低下は，それほど深刻な問題ではないと考えられる。有機物の付着は洗浄で，摩耗によるものは損失分を適時補給することで十分解決できよう。これに対し再生では塩濃度，pHの制御の問題や塩，アルカリによる付腐等のトラブルの発生も十分考えられるわけであり，十分な注意を払う必要があろう。

第6章 ゼオライトによるアンモニア除去施設の試算例

ゼオライトによるアンモニア除去法の実施例として South Lake Tahoe などの例があるが¹⁷⁾、ここではこれまでに得られた結果をもとに行った施設試算例を示す。

イオン交換装置には連続式と固定床式とがあり、ここまでに検討したことはすべて固定床式を対象としてきたので、以下で述べる試算例は固定床で行っている。連続式と固定床式を建設費で比較すると、小規模では固定床式が安い、装置が大きくなるにしたがい連続式の方が安いとされている¹⁾。またランニングコストに関しては、同一吸着量に対して使う再生剤は連続式の方が少なくて済むため、連続式の方が安いとされている¹⁾。このため大流量を処理する場合は連続式が有利であるといえる。小流量では建設費の安い固定床式が有利である。このためここでは日処理量 10,000 m³ の比較的小規模の処理場を対象として試算を行っている。

イオン交換実施に当って考慮すべき基礎的条件としては次の4項目が考えられる。

- a) 原水条件
- b) 処理水条件
- c) 通水条件
- d) 再生条件

これらの条件が異なってくれば、施設の諸元も異なるため、以下で述べる試算例が必ずしも代表的な例とはならないが、施設の概要の把握するうえで参考とはなろう。

1. 試算例 (1)

試算の条件は次の通りである。

平均処理水量-----10,000 m³/day

アンモニア濃度

原水濃度-----20 mg・N/ℓ

処理水濃度-----4 mg・N/ℓ

アンモニア除去率-----80 %

1.1 ゼオライト充填塔の設計

(1) 処理方式

処理方式は並列処理とし、複数の充填塔はサイクルをずらして運転する。この場合、再生が重ならないように行えば過大な再生設備は避けられるし、廃液処理でも再生廃液がコンスタントに出てくるようになり、連続運転が可能となる。処理水も破過段階の異なるものが混合されることにより濃度レベルも平滑化される。

(2) ゼオライト充填塔の運転操作

通水および再生は下向流で行うが、その他に次のような操作が運転上必要である¹⁾。

通 水 ; アンモニアの吸着除去

↓
洗 浄 ; ゼオライト層に捕捉されたSSの除去のため行う。
一般には上向流で充填材を30%程度膨張させて行う逆流洗浄とスプレー水による表面洗浄を組み合わせる。15～30分程度の時間が必要である。

↓
沈 整 ; 洗浄水の流入を止めてそのまま10～15分沈整させる。沈澱を行わず水抜きを行うと圧損失の原因となる。

↓
水抜き ; 水をゼオライト表層から10～20cmの所まで抜く。実装置では満水のまま運転することも多く、水抜きは省略することがある。

↓
再 生 ; アンモニアの脱着

↓
押出し ; 再生液と同じ流速で水を流しゼオライト層中の再生剤を下方に押出す。充填量と等量の水でよい。

↓
洗 浄 ; ゼオライト層中の再生剤を完全に洗浄するために行う。下向流でSV = 6～12で30～60分間水を流せばよい。

(3) 充填塔の概要

<ゼオライト層の充填高>

充填高を1mとする。

<通水速度>

SVが20までなら処理に影響を与えず単位面積当りの処理能力は増大する。したがってこの範囲では通水速度を大きくとった方が有利となるが、余裕を持った値で設計しておけば、将来、処理水量が増加しても施設の拡充しなくとも対応できるので、ここではSVを10とした。SVの単位は(V/V/hr)なので、この時の面積当りの処理水量LVは次のようになる。

$$10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr} \times 1 \text{ m (充填高)} \times 24 \text{ 時間} = 240 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$$

<通水持続時間>

原水濃度 20 mg・N/l, 処理水濃度 4 mg・N/l, 除去率 80%という条件から、1塔の平均除去率が80%となるところまで通水する。前述までの結果から判断すればCV = 400 までは処理可能であろう。この結果から通水持続時間は

$$\frac{CV}{SV} = \frac{400 \text{ m}^3/\text{m}^2}{10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}} = 40 \text{ 時間}$$

となる。

<再生時間>

8時間とする。

<その他の時間>

洗浄(逆流洗浄, 表面洗浄), 水抜き, 押し出し, 洗浄(再生剤の洗い出し)に要する時間は2時間とする。

(4) 充填塔の試算例

上記の条件で充填塔の必要面積は次式で算出する。

$$\text{必要面積(A)} = \frac{\text{日処理水量}}{\text{単位面積当りのLV}} \times \frac{1 \text{ サイクルの全時間}}{1 \text{ サイクルの通水時間}}$$

したがって

$$\begin{aligned} A &= \frac{10,000 \text{ m}^3/\text{day}}{240 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}} \times \frac{(40 + 8 + 2)}{40} \\ &= 52.1 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

となる。

ここでゼオライト充填塔を10塔とし、常時8塔通水2塔再生（通水以外の操作も含む）として運転サイクルを考えると図-6・1のようにすることができる。したがって1塔当りの面積を6 m²とすると

$$6 \text{ m}^2 \times 10 \text{ 塔} = 60 \text{ m}^2 > 52.1 \text{ m}^2$$

この充填塔の直径は

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \times 6}{\pi}} = 2.8 \text{ m}$$

1塔当りのゼオライト充填重量は次式で表わされる。

$$\frac{\pi d^2}{4} \times \text{充填高} \times \text{比重}$$

ここで充填高は1 mであり、ゼオライトの見かけ比重を1とすると、充填重量は

$$\frac{\pi \times (2.8 \text{ m})^2}{4} \times 1 \text{ m} \times 1 \text{ t/m}^3 = 6.15 \text{ t}$$

となる。

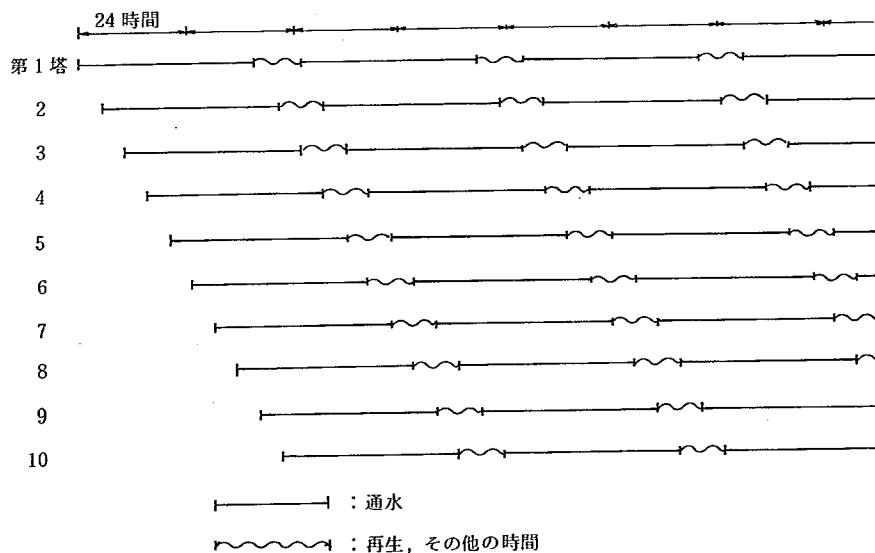


図-6・1 ゼオライト充填塔の運転サイクル(1)

上記の充填塔の実際の通水速度および通水量を逆算すると、

$$SV = \frac{10,000 \text{ m}^3/\text{day}}{6.15 \text{ m}^2 \times 8 \text{ 塔}} \div 24 = 8.5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr} < 10 \text{ (設計値)}$$

$$CV = 8.5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr} \times 40 \text{ 時間} = 340 \text{ m}^3/\text{m}^2 < 400 \text{ (設計値)}$$

となる。

この場合、1塔1回の通水で充填量の340倍の水量を処理するわけであり、除去率が80%であるため、ゼオライト1ℓ当りのアンモニア吸着量は

$$20 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell \times 0.8 \times 340 \text{ m}^3/\text{m}^2 - z \approx 5,500 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell - z$$

となる。

1.2 再生設備の試算

1日の再生塔数は図-6・1から4.8塔/dayとなり、約1日5塔の再生を行う。再生方法は経済性を考えて第5章3.2で述べた再生後半の廃液を次回の再生前半に用いる多段式とする。通液速度を $SV=2$ とすれば、(1段再生液 $CV=8$)+(2段再生液 $CV=8$)で再生が可能であろう。ここではこの値を用いて試算を行った。

この方法での1塔1回の再生に必要な1段再生液と2段再生液は $CV=8$ であり、その液量は

$$6.15 \text{ m}^3/\text{塔} (\text{ゼオライト充填量}) \times 8 (CV, \text{m}^3/\text{m}^2) = 49.2 \text{ m}^3/\text{塔}$$

となる。1日では

$$49.2 \text{ m}^3 / 1 \text{ 塔} \times 5 \text{ 塔/day} = 246 \text{ m}^3/\text{day}$$

となる。再生廃液は常時アンモニアストリッピングを行い、 Na^+ を補給して再使用すると考えると、少量の再生液を循環させればよく、再生液の貯留槽も必要ないが、実際の運転では余裕の持った再生液貯留槽があった方が、それだけ柔軟性のある運転が可能である。ここでは $CV=8$ の容量を持った貯留槽を3槽設けることとした。諸元を次に示す。

貯留槽A：アンモニアをほとんど含まない再生液貯留槽。アンモニアストリッピングを行い、 Na 濃度を0.5N、pH11となるよう調整した液(2段再生液)を貯留する。

貯留槽B：低濃度のアンモニア(200～300 mg・N/ℓ程度)を含む再生液(1段再生液)の貯留槽。再生の後半に用いた廃液であり、pHを11に調整した後、次回再生の前半に用いる。

貯留槽C：高濃度のアンモニア(600～800 mg・N/ℓ程度)を含む再生廃液の貯留槽。2回使用したアンモニアストリッピングを必要とする液を貯留する。

貯留槽の寸法は

$$\text{縦 } 3.7 \text{ m} \times \text{横 } 3.7 \text{ m} \times \text{深さ } 3.7 \text{ m} = 50.7 \text{ m}^3 > 49.2 \text{ m}^3$$

となる。この時の3槽の内法所要面積は

$$3.7 \text{ m} \times 3.7 \text{ m} \times 3 \text{ 槽} \approx 41 \text{ m}^2$$

となる。

1.3 アンモニアストリッピングに要する設備

再生廃液の処理はアンモニアストリッピングで行う。アンモニアストリッピングについては現在、検討を行っている段階であり、ここでは装置の概略だけを試算した。

(1) 再生廃液中のアンモニア濃度

再生廃液中のアンモニア濃度の試算を行うと次のようになる。ゼオライトのアンモニア吸着量は $5500 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell - z$ であり、これに $CV=8$ の流量を2回（1段再生液と2段再生液）通すが、再生液は2回の繰り返し使用するので、実際上は $CV=8$ の流量で $5500 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell - z$ の脱着を行うことになる。この結果、廃液中の濃度は、アンモニアストリッピングした再生液中に $50 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 残留していると仮定すると、

$$(5500 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell - z \div 8 \ell/\ell - z) + 50 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell \rightleftharpoons 750 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$$

となる。

(2) アンモニアストリッピングの除去率

アンモニア濃度を $50 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 以下とするよう再生液を回復することが望ましい（5章4参照）。このためアンモニアストリッピングの除去率は

$$\left(\frac{750 - 50}{750} \right) \times 100 \rightleftharpoons 93 \%$$

とかなり高率の除去率が要求される。

(3) 装置の概要

1日の処理量は 246 m^3 であり、 $10.3 \text{ m}^3/\text{hr}$ 以上の能力が必要である。

ストリッピングタワーを円塔形、散水負荷量を $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ と仮定すると、このタワーの面積は

$$A = 10.3 \text{ m}^3/\text{hr} \div 2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr} = 5.15 \text{ m}^2$$

となる。したがって塔径は

$$d = \sqrt{\frac{4 \times 5.15}{\pi}} = 2.56 \text{ m} \rightleftharpoons 2.6 \text{ m}$$

となる。

塔高（充填材高）は高率の除去が要求されるため、かなりの高さが必要である。 7 m 程度は必要であろう¹⁰⁾。

フェン能力は気液比（流量に対して何倍の風量を送るかという数値、単位は V/V ）をいくりにするかによって異なってくる。気液比を 4000 と仮定すると、空気が

$$10.3 \text{ m}^3/\text{hr} \times 4000 = 41,200 \text{ m}^3/\text{hr} \rightleftharpoons 690 \text{ m}^3/\text{min}$$

となる。

1.4 アンモニアガスの回収装置

アンモニアストリッピングの排ガス中には、かなり多量のアンモニアガスが含まれているため、資源有効利用、およびアンモニアの環境への回帰防止の点からアンモニアガスの回収が考えられている。

(1) 排ガス量および濃度

排ガス量はアンモニアストリッピングの送風量と同一なので、その量は $41,200 \text{ m}^3/\text{hr}$ である。

排ガス中のアンモニア濃度は次のように求められる。再生廃液から除去されるアンモニア量は

$$700 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell \times 10.3 \text{ m}^3/\text{hr} = 7,210,000 \text{ mg} \cdot \text{N}/\text{hr}$$

である。この数値は素量換算のものであり、アンモニア分子換算での数値は次のようになる。

$$7,210,000 \text{ mg} \cdot \text{N}/\text{hr} \rightleftharpoons 8,760,000 \text{ mg} \cdot \text{NH}_3/\text{hr}$$

このアンモニアが空気によって放散されることになり、排ガス中のアンモニア濃度は下記のようなになる。

$$8,760,000 \text{ mg} \cdot \text{NH}_3 / \text{hr} \div 41,200 \text{ m}^3 / \text{hr} \rightleftharpoons 210 \text{ mg} \cdot \text{NH}_3 / \text{m}^3 - \text{Air}$$

なお、空気中の濃度を表す単位として ppm もよく用いられる。アンモニア濃度が 1 ppm ということは、1 m³の空気中に 1 mlのアンモニアガスが存在することを示す。ppm への換算は次のように行う。

$$PV = nRT \quad \dots\dots\dots \text{気体の状態方程式}$$

ここで P：大気圧 (atm)

V：体 積 (ℓ)

n：モル数

R：気体定数 0.082

T：絶対温度

したがって

$$V = nRT / P$$

ここでモル数 n は次式で求められる。

$$n = \frac{\text{アンモニアガスの重量(g)}}{1 \text{ モルのアンモニアガスの重量(g)}}$$

したがって 210 mgのアンモニアガスの体積 V は

$$\begin{aligned} V &= \frac{210 \times 10^{-3} \text{ g}}{17 \text{ g}} \times 0.082 \times 273 \\ &= 0.277 \text{ ℓ} \quad (0^\circ\text{C} \text{において}) \\ &= 277 \text{ ml} \end{aligned}$$

となる。したがって 210 mg・NH₃/m³は約 280 ppm となる。

アンモニアガスの臭覚限界濃度は 35 mg・NH₃/m³ (46 ppm) であり¹⁸⁾、排ガス中の濃度はこれを大きくうわまわる。

(2) アンモニアガス吸収装置の概要

アンモニアガスは溶解度の高いガスであり、酸性水で容易に吸収できる。アンモニアガスの吸収装置としては、充填塔タイプが最も簡単な装置である。この装置は比表面積の大きな充填物を詰めた塔内に液を上部から流し、ガスと向流に接触させるものである。充填物としては図-6・2に示すようなものがある。吸収装置の設計ではこれらの充填物の容量係数や移動単位高さといった諸元が必要となるが、この点については検討を

				
ラシリング	テラレット	ボールリング	インタロックサドル	パールサドル
				
レッシングリング	パーティションリング	シングルスバイラル	ダブルスバイラル	トリプルスバイラル
				
インターパック	ヘリクスパッキング	ディクソンパッキング	マクマホンパッキング	キャノンパッキング
				
ステッドマンパッキング	グッドローパッキング	スプレーパック	バナパック	木 格 子

図-6・2 ガス吸収塔の充填物の種類²⁰⁾

行っていない。ここでは文献¹⁹⁾より得られた値によって、簡易計算により概要を試算してみた。以下に試算例を示す。

<使用充填物>

L型テラレットパッキングとする。

<通風速度>

密度 $\rho = 1.2 \text{ kg/m}^3$ の時の標準条件では風速 $u = 2.1 \text{ m/sec}$ である。

この条件で塔面積、塔径を求めると次のようになる。

$$A = \frac{41.200 \text{ m}^3/\text{hr}}{2.1 \text{ m/sec} \times 3600} = 5.45 \text{ m}^2$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \times 5.45}{\pi}} = 2.63 \text{ m}$$

塔高は除去率によって変ってくる。塔高を求める式は次のものがある。

$$h = N_{OG} \times H_{OG}$$

ここで h : 塔高

N_{OG} : 気相総括移動単位数

H_{OG} : 気相総括移動単位高さ

ここで N_{OG} には次の関係がある²¹⁾。

$$N_{OG} = \ln \left(\frac{1}{1 - E/100} \right)$$

ここで E : 吸収効率 (%)

したがって N_{OG} 値は吸収効率によって決ってくる値であり、次のようになる。

$$E = 90 \% \rightarrow N_{OG} = 2.3$$

$$95 \% \rightarrow N_{OG} = 3.0$$

$$99 \% \rightarrow N_{OG} = 4.6$$

$$99.9 \% \rightarrow N_{OG} = 6.9$$

次に H_{OG} であるが、これは充填材の種類や、通風条件によって異なるが、上記の条件では $H_{OG} = 0.7 \text{ m}$ である。この値をもとに吸収効率 99 % (入口濃度 280 ppm, 出口濃度 2.8 ppm) の場合の塔高を計算すると

$$h = 0.7 \text{ m} \times 4.6 = 3.22 \text{ m}$$

となる。

1.5 その他の施設

上記以外にも洗浄に用いる設備や、Na 濃度、pH の調整のため、NaCl や NaOH の貯留、溶解槽が必要であろう。

1.6 全体の諸元

これまでに述べた諸元をまとめると表-6・1および図-6・3のようになる。

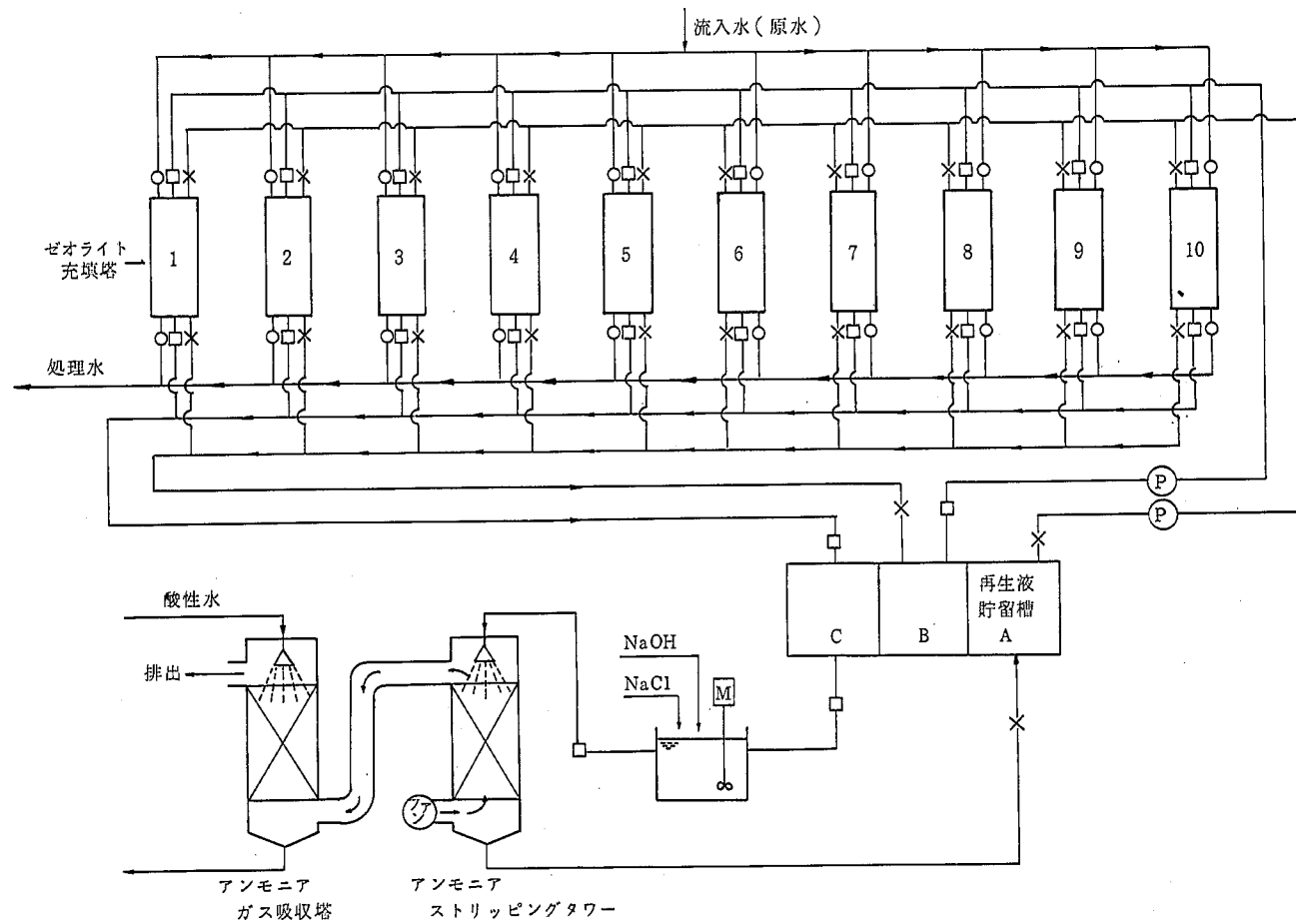


図-6・3 ゼオライトによるアンモニア除去施設の概要

表-6・1 ゼオライトによるアンモニア除去施設的设计諸元(1)

平均処理水量 10,000 m³/day

アンモニア濃度

原 水 20 mg・N/ℓ

処 理 水 4 mg・N/ℓ

(1) ゼオライト充填塔

1 サイクルの処理水量 340 CV

通 水 速 度 8.5 SV

塔 径 2.8 m

充 填 高 1 m

塔 数 10 塔

(2) 再 生 設 備

再 生 液 量 8 CV/1回

通 液 速 度 2 SV

Na 濃 度 0.5N(3%食塩水)

pH 11

再生液貯留槽 50 m³×3槽

(3) アンモニアストリッピングタワー

処 理 能 力 246 m³/day

散 水 負 荷 量 2.0 m³/m²/hr

塔 高 7 m

塔 径 2.6 m

気 液 比 4000 倍

フ ェ ン 能 力 690 m³/min

(4) アンモニアガス吸収塔

処 理 ガ ス 量 41200 m³/hr

通 風 速 度 2.1 m/sec

塔 径 2.63 m

吸 収 効 率 99 %

充 填 材 高 3.22 m

2. 試 算 例 (2)

試算条件は以下とする。試算例(1)では 20 mg・N/ℓであった原水濃度はここでは 10 mg・N/ℓ となっている。

平均処理水量 10,000 m³/day

アンモニア濃度

原 水 濃 度 10 mg・N/ℓ

処理水濃度 2 mg・N/ℓ

アンモニア除去率 80 %

2.1 ゼオライト充填塔の設計

(1) 処理方式

並列処理とする。

(2) ゼオライト充填塔の運転操作

前述と同様である。

(3) 充填塔の概要

ゼオライト充填高は 1 m とする。

通水速度は $SV = 12$ とする。この時の面積当りの処理能力は $12 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr} \times 1 \text{ m} \times 24 \text{ hr} = 288 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ となる。

<通水持続時間>

原水濃度 10 mg・N/ℓ で平均除去率 80% という条件下では $CV = 600$ までは処理可能である。持続時間は

$$\frac{CV}{SV} = \frac{600}{12} = 50 \text{ 時間}$$

となる。

<再生時間>

8時間とする。

<その他の時間>

2時間とする。

(4) 充填塔の試算

上記の条件でゼオライト充填塔の必要面積を算出すると以下ようになる。

$$A = \frac{10,000 \text{ m}^3/\text{day}}{288 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}} \times \frac{(50+8+2) \text{ hr}}{50 \text{ hr}} \\ = 41.7 \text{ m}^2$$

ここで充填塔を12塔とし、常時10塔通水2塔再生とすると、運転サイクルは図-6・4のようになる。

したがって1塔の面積を3.5 m²とすると

$$3.5 \text{ m}^2 \times 12 \text{ 塔} = 42 \text{ m}^2 > 41.7 \text{ m}^2$$

となり、この時の塔径は

$$d = \sqrt{\frac{4 \times 3.5}{\pi}} = 2.11 \text{ m} \approx 2.2 \text{ m}$$

となり、1塔の充填重量は

$$\frac{\pi \times (2.2 \text{ m})^2}{4} \times 1 \text{ m} \times 1 \text{ t/m} = 3.8 \text{ t}$$

となる。この充填塔の実際の通水速度および通水量は

$$SV = \frac{10,000 \text{ m}^3/\text{day}}{3.8 \text{ m}^3 \times 10 \text{ 塔}} \div 24 \approx 11 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{hr} < 12 \text{ (設計値)}$$

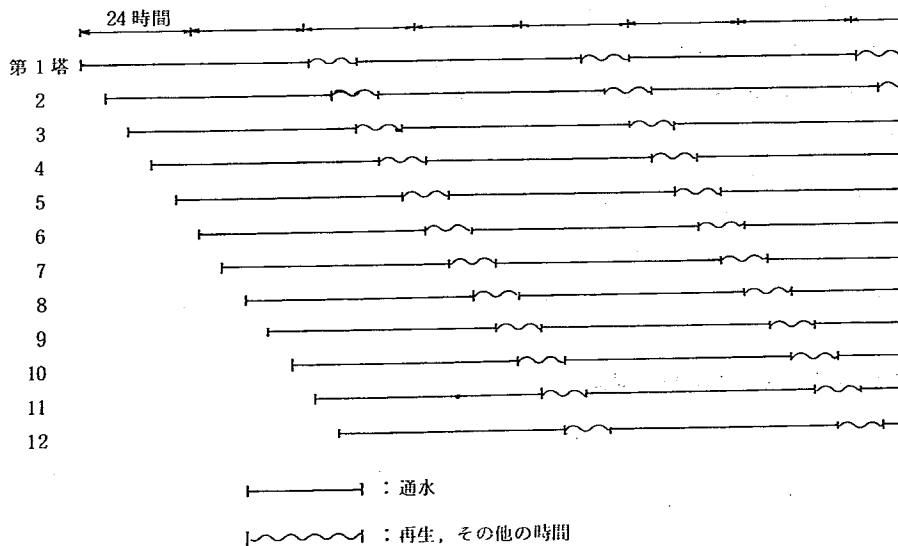


図-6・4 ゼオライト充填塔の運転サイクル(2)

$$CV = 11 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr} \times 50 \text{ hr} = 550 \text{ m}^3/\text{m}^2 < 600 \text{ (設計値)}$$

となる。

ゼオライト 1 ℓ 当りの吸着量は

$$20 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell \times 0.8 \times 550 \text{ m}^3/\text{m}^2 - z \rightleftharpoons 4400 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell - z$$

となり、重量当りでは 4.4 mg・N/g である。

2.2 再生設備

再生回数，再生方法は前回と同様である。液量は

$$3.8 \text{ m}^3/\text{1 塔} \times 8 \text{ m}^3/\text{m}^2(CV) = 30.4 \text{ m}^3/\text{1 塔}$$

である。1 日では

$$30.4 \text{ m}^3/\text{1 塔} \times 5 \text{ 塔}/\text{day} = 152 \text{ m}^3/\text{day}$$

となる。再生液槽についても前と同様，3 槽とし容量は下記のとおりとした。

$$\text{縦 } 3.2 \text{ m} \times \text{横 } 3.2 \text{ m} \times \text{深さ } 3.2 \text{ m} = 32.8 \text{ m}^3$$

面積は

$$3.2 \text{ m} \times 3.2 \text{ m} \times 3 \text{ 槽} \rightleftharpoons 30 \text{ m}^2$$

とした。

2.3 アンモニアストリッピングに要する設備

(1) 再生廃液中のアンモニア濃度

$$(4400 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell - z \div 8 \ell/\ell - z) + 50 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell \rightleftharpoons 600 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$$

(2) アンモニアストリッピングの除去率

$$\frac{600 - 50}{600} \times 100 = 92 \%$$

(3) 装置の概要

1 日に処理すべき液量は 152 m³ であり 6.4 m³/hr 以上の能力が必要である。

タワーを円塔形，散水負荷量を 2 m³/m²/hr と仮定してのタワーの面積は

$$A = 6.4 \text{ m}^3/\text{hr} \div 2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr} = 3.2 \text{ m}^2$$

であり，塔径は

$$d = \sqrt{\frac{4 \times 3.2}{\pi}} \rightleftharpoons 2.0 \text{ m}$$

である。塔高は 7 m 程度必要であろう。ファン能力は気液比を 4000 と仮定して

$$6.4 \text{ m}^3/\text{hr} \times 4000 = 25,600 \text{ m}^3/\text{hr} \rightleftharpoons 430 \text{ m}^3/\text{min}$$

となる。

2.4 アンモニアガスの回収装置

(1) 排ガス量および濃度

排ガス量は 25,600 m³/hr である。再生廃液から除去されるアンモニア量は

$$\begin{aligned} 550 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell \times 6.4 \text{ m}^3/\text{hr} &= 3,520,000 \text{ mg} \cdot \text{N}/\text{hr} \\ &\rightleftharpoons 4,270,000 \text{ mg} \cdot \text{NH}_3/\text{hr} \end{aligned}$$

であり，排ガス中の濃度は

$$4,270,000 \text{ mg} \cdot \text{NH}_3 / \text{hr} \div 25,600 \text{ m}^3 / \text{hr}$$

$$\approx 170 \text{ mg} \cdot \text{NH}_3 / \text{m}^3 - \text{Air}$$

$$\approx 220 \text{ ppm}$$

(2) アンモニアガスの吸収装置の概要

使用充填物L型テラレットパッキング，通風速度 $u = 2.1 \text{ m}$ の条件での塔面積，塔径は

$$A = \frac{25,600 \text{ m}^3 / \text{hr}}{2.1 \text{ m/sec} \times 3600} \approx 3.4 \text{ m}^2$$

$$d = \sqrt{(4 \times 3.4) / \pi} \approx 2.1 \text{ m}$$

となる。塔高は吸収効率 99 % で $h = 3.22 \text{ m}$ となる。

2.5 全体の諸元

以上をまとめると表-6・2 のようになる。

表-6・2 ゼオライトによるアンモニア除去施設の設計諸元(2)

平均処理水量 10,000 m^3 / day

アンモニア濃度

原 水 10 $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$

処 理 水 2 $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$

(1) ゼオライト充填塔

1 サイクルの処理水量 550 CV

通 水 速 度 11 SV

塔 径 2.2 m

充 填 高 1 m

塔 数 12 塔

(2) 再 生 設 備

再 生 液 量 8 CV/1回

通 液 速 度 2 SV

Na 濃 度 0.5N (3 % 食塩水)

pH 11

再生液貯留槽 32.8 $\text{m}^3 \times 3$ 槽

(3) アンモニアストリッピングタワー

処 理 能 力 152 m^3 / day

散 水 負 荷 量 2.0 $\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$

塔 高 7 m

塔 径 2.0 m

気 液 比 4000 倍

フ ァ ン 能 力 430 m^3 / min

(4) アンモニアガス吸収塔

処 理 ガ ス 量 25,600 m^3 / hr

通 風 速 度 2.1 m/sec

塔 径 2.1 m

吸 収 効 率 99 %

充 填 材 高 3.22 m

第7章 国内におけるゼオライト資源と利用状況

本報告において、前章までは天然ゼオライトによるアンモニア性窒素の除去の実用化のための技術的な問題点の検討結果を述べてきたが、本章では資源面から見たゼオライトの文献調査結果について述べる。

1. ゼオライトの成因²²⁾

ゼオライトは古くから知られている鉱物であり、その産状は

- (1) 変質を受けた安山岩や玄武岩の空げき中に産出するか、またはこれらの岩石の角レキ凝灰岩に伴って産出する場合。
- (2) ペグマタイトや鉱脈の構成鉱物として産出する場合。
- (3) 火山ガラス源の堆積岩層中のガラス物質の変質により生成したゼオライトの場合。

である。

我が国におけるゼオライト資源は主に3の堆積岩層に伴うものであり、その成因は次のように説明される。

海底または陸上の水底に堆積した堆積物は上部に積み重なる堆積物による圧縮作用や各種の無機物、有機物による膠結作用によって次第に固化して堆積岩に変化していく。これらの一連の作用を続成作用と呼ぶがこの作用の中にはさらに堆積物の水底における同化作用、交代作用、一部の変質作用なども含まれる。すなわちこれらの堆積物の上に次第に厚い堆積物が堆積すればその埋没の結果、そのものの温度と圧力の上昇が始まり、特定の状態を越えた場合堆積物中の最も不安定である火山ガラスより変質を始める。そのような変質を行う環境が十分な水の存在する状態であり、かつゼオライト類の晶出するに好都合な物理的、化学的条件をそなえていた場合はそれぞれの環境に応じ火山ガラスを交代してゼオライトが晶出する。このようにして凝灰岩の一部がゼオライト岩に変化するがまたこれらの作用には炭酸塩鉱物、粘土鉱物、タンバク石などの晶出の伴なわれることも多く認められている。このようにしてその一部が資源として考慮されるゼオライト岩の生成が起るのである。

表-7・1に主要なゼオライトの種類を示してあるが、堆積岩層の続成作用により生成されるゼオライトはClinoptilolite, Mordeniteが主なものであり、Analcime(方フッ石)も見られる。

2. 国内におけるゼオライト資源の分布状況

国内におけるゼオライト岩の産地を図-7・1、表-7・2に示す。これらのゼオライトはいずれも続成作用

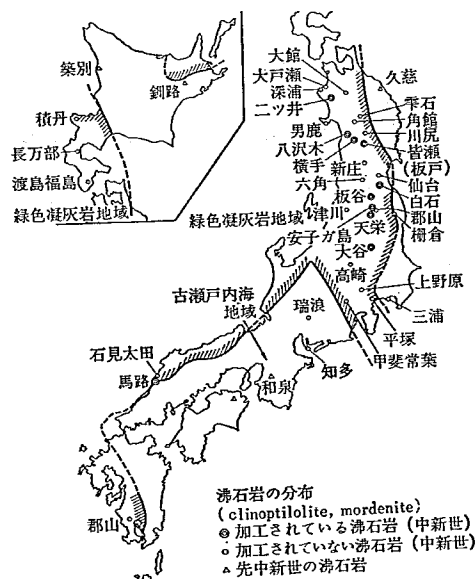


図-7・1 国内における主要なゼオライト岩の産地²²⁾

表-7・1 主要なゼオライトの種類²²⁾

名 称	化 学 式	結晶系
ソーダフッ石群		
ソーダフッ石 natorolite	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜 方
メソライト mesolite	$\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	単 斜
トムソナイト thomsonite	$\text{NaCa}_2[\text{Al}_2(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	斜 方
ゴナルダイト gonnardite	$(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	斜 方
スコレスイト scolecite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	単 斜
エジントンナイト edingtonite	$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	正 方
濁フッ石, ギスモンデン群		
ギスモンデン gismondine	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	斜 方
濁フッ石 laumontite	$\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	単 斜
モルデナイト mordenite	$(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜 方
湯ヶ原フッ石 yugawaralite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	単 斜
エリオナイト erlioniite	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	斜 方
アシュクロフティン ashcroftine	$\text{KNa}(\text{Ca}, \text{Hg}, \text{Mn})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	正 方
輝フッ石, 束フッ石群		
輝フッ石 heulandite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	単 斜
clinoptilolite	$(\text{Ca}, \text{Na})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	単 斜
束フッ石 stilbite (desmine)	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	単 斜
エビスチルバイト epistilbite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	単 斜
berwsterite	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	単 斜
(未定)		
d'achiardite	$(\text{K}, \text{Na})\text{Ca}(\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	単 斜
ferrierite	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{Mg}(\text{OHAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	斜 方
フィリップサイト群		
フィリップサイト phillipsite	$\text{KCa}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	単 斜
十字フッ石 harmotome	$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	単 斜
菱フッ石群		
グメリナイト gmelinite	$(\text{Na}, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	三 方
菱フッ石 chabazite	$(\text{Ca}, \text{Na})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	三 方
levyne	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	三 方
faujasite	$\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	等 軸
.....		
準フッ石類		
方フッ石 analcime	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	等 軸
ワイラカイト wairakite	$\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	単 斜

によって生成されたものであり、中新世の地層中に広く分布し、特に均質でかつ層の厚い酸性凝灰岩を多量に含むグリーンタフ（緑色凝灰岩）地域はゼオライト岩化する条件に恵まれており、この地域に分布するゼオライト岩は比較的純度が高く均質であり、比較的広範囲に分布するため、資源の利用上都合が良い²²⁾。

グリーンタフ地域外では西南日本に分布する「古瀬戸内海堆積物」中にも認められるが、酸性凝灰岩が多量に含まれている割には良質なゼオライト岩の分布は少ないようである。また中新世以外の地層中でのゼオライト岩の分布は北海道および九州の炭田地域の古第三紀層や、北海道、近畿および四国の白亜紀層中にも認められるが一部をのぞけば資源の対象とはなりにくいようである²²⁾。

国内におけるゼオライト岩の埋蔵量は現在のところ不明であるが、本多²³⁾は、東北地方中部の内陸盆地から日本海沿岸に限って見ても、ゼオライト岩の生成に関係の深い碎屑岩類の量は3000～3800 ㎥に達し、仮に1%がゼオライト岩とした場合でもその量は30～38 ㎥に及ぶ。ゼオライト岩の比重を2.5と仮定す

表一・七・二 国内における主要なゼオライト岩の産地²²⁾

産地	地質時代	利用その他	文献
北海道	釧路炭田 漸新世		Iijima (1961)
	羽幌町築別 白亜紀		服部 (1961)
	渡島福島 中新世		吉村 (1961)
	長万部町 "		藤原他 (1965)
	岩内郡共和村 足	ベントナイト鉱床	浦島他 (1966)
青森県	深浦町大戸瀬 "		本多, 蜂屋 (1963)
	" 森木 "		"
秋田県	大館町 "		探鉱事業団 (1964)
	二ツ井町 "	採掘中	未公表
	角館町 "		本多
	横手市 "		須藤他 (1962)
	大森町八沢木 "	採掘中	"
	皆瀬村板戸 "		未公表
岩手県	久慈町 白亜紀		未公表
	横黒線沿線 中新世		中島他 (1962)
山形県	舟形町長沢 "		Utada (1965)
	上ノ山狸森 "	ベントナイト鉱床	大森他 (1961)
	板谷 "	採掘中	湊他 (1964)
宮城県	広瀬川上流(仙台市) "		須藤他 (1963)
	白石市川原子 "	採掘中	本多, 野田 (1963)
福島県	郡山市 "		飯島, 歌田 (1965)
	天安栄村 "	採掘中	未公表
	安子ヶ島 "		"
栃木県	宇都宮市大谷 "	大谷岩として採石 および土壌改良剤	太田, 須藤 (1952)
茨城県	太子町, 袋田町 "		未公表
群馬県	碓氷川流域 "	ベントナイト鉱床	木崎 (1961, 1962, 1963)
山梨県	甲斐常葉町 "		未公表
	上野原町 "		"
神奈川県	平塚市 "		"
	三浦半島 "		"
新潟県	津川町 "		飯島, 歌田 (1965)
岐阜県	瑞浪市月吉 "		鈴木他 (1962)
愛知県	知多半島 "		鈴木 (1961)
和歌山県	横河原市 白亜紀		中島他 (1962)
島根県	石見太田市 中新世		湊, 歌田 (1965)
	馬路町 "	採掘中	"
鹿児島県	郡山町 "		" (1967)

れば1 kmは25億トンに当り、その量は莫大である。東北地方以外のものも含めればその量はさらに増大する。また個々の鉱床でもスケールの大きなものがふつうで、その鉱量が数千万トン以上、常識的には無尽蔵といってよいものが珍しくないことであると述べている。

3. ゼオライトの利用状況

天然ゼオライトの利用に関する研究は各方面で行われており、その利用例は数多い。

(1) 乾燥剤としての利用例

ゼオライトはフッ石水と呼ばれる脱着自由の水を持ち、200～300℃までの加熱による脱水は再びもとの状態に戻る性質を持っており²²⁾、この性質を利用してお茶、菓子の乾燥剤として利用されている。

(2) ガス吸着剤としての利用例

ゼオライトは原子構造上数Åまたはそれ以上の空孔を持ち、この空孔を利用して分子ふるい (molecu-

lar sieve)作用を行うものであり、天然モルデナイトが窒素ガスの選択吸着能に優れているのを利用して窒素-酸素の分離装置などが開発されている²²⁾。

(3) イオン交換剤としての利用例

天然ゼオライトの陽イオン交換能については前にも述べたが、かつては硬水軟化材として利用されていたがイオン交換樹脂の発達により特異な選択性を利用した分野、つまり廃水からのアンモニア性窒素の除去、重金属の除去、放射性廃水处理（Cs の除去）等の研究が進められている。またアンモニア保持能を生じた土壌改良材としても利用されている。

(4) 物理的性質を用いた利用例

製紙工業において紙の表面の平滑度、印刷適性を上げるための製紙用クレーとしてゼオライトを含む白色凝灰岩が良好な結果が得られている²³⁾。また農薬用キャリアー、肥料固結防止剤としても用いられている。

(5) 化学成分による利用例

天然ゼオライトを主原料とし、高温焼成により発泡させたものをブロック製品とし、煙突、煙道の内部ライニング用軽量ブロックとして利用している²⁴⁾。

(6) その他の利用

ゼオライトの有する強力な脱臭力、吸湿力、吸着力を利用して、畜産での悪臭除去材および糞の処理材として利用した場合²⁵⁾や飼料に添加等²⁶⁾多くの使用例がある。

4. ゼオライトの生産量

現在、天然ゼオライトの年間産出量は、北海道長万部、秋田県二ツ井、秋田県八沢木、秋田県板戸・皆瀬子、山形県板谷、宮城県川原子、福島県安子ヶ島、福島県天栄、島根県石見太田・馬路の諸地域より合計 10 万 t である³⁾。したがって現在の産出量から埋蔵量をみた場合、無限に近く、量的には問題はないものと思われる。

第8章 まとめと今後の検討課題

本報告は我が国に豊富に埋蔵されている天然ゼオライトを利用したアンモニア性窒素の除去法の下水処理への適用について述べてきたものである。現在までの調査で得られた結果をまとめると以下に示すようになる。

(1) 粉末のゼオライトを用いたアンモニア除去法はプロセス自体は簡便であるといえるが、1ℓの下水を処理するのに数1000mgのゼオライトの添加が必要となる。このため処理水中にゼオライトが流出することにより浮遊物および濁度が上昇することが考えられる。また処理費用についてもそれほど安価ではないと予想されるため、実際の処理に適しているとはいいがたい。

(2) ゼオライトによるアンモニア除去の実用化では粒状のゼオライトの利用が一般的であると考えられるが、強度および性能については産地、種類によってかなりの差異が見られた。本調査でとりあげたゼオライトのうちでは秋田県北秋田郡二ツ井町で産出されたClinoptiloliteを主としたゼオライトが総合的に優れていた。

(3) アンモニア除去に影響を与えると思われる項目について実験的に検討を行った。ここでの要旨をまとめると次のようになる。

ゼオライトの粒度は10～20 mesh (粒径1.65～0.83mm)で最良の結果が得られた。通水速度は $SV=20$ までならば処理に与える影響は少ないため、この範囲内で大きくとった方が処理効率の上で有利である。同一処理水量では原水濃度が高いほど単位重量当りのアンモニア吸着量は増加するが、除去率は低下する。

実施設での運転では上記のほか、下水中の浮遊物、原水のアンモニア濃度の変動なども考慮する必要があるが、濃度の変動は設計、維持管理にはそれほど大きな影響はないようである。濾過処理が良好ならば浮遊物の影響は考慮する必要はない。

本法で除去を期待できるのはアンモニアのみであり、その他の物質の除去は期待しないほうがよい。

(4) 下水中に存在する各種の陽イオンはアンモニア除去の妨害となる可能性があるが、一般的な下水の濃度レベルではその影響は少ない。ただし、特殊な事情で陽イオン濃度が高い場合には影響が大きくなると予想される。特に海水の混入は陽イオン濃度を押し上げる原因となるので注意を払う必要がある。

(5) アンモニアを吸着したゼオライトの再生剤としてはNaClなどのNa塩がよい。Na塩溶液で再生を行うことにより、アンモニア除去能力は回復する。

(6) 再生では高濃度、高pHの再生液を用いるほど所要時間は短いものとなるが、Na濃度およびpHについては経済性的問題など、多くの検討すべき問題が残っている。ここでは一応の提案として最適Na濃度0.5N、pH11という値をあげた。

(7) 再生液の使用量は通液速度を小さくすること、および1度使用した再生液を繰り返して用いる多段式再生によってかなり減少できる。条件によっては処理水量の1%以内に押えることも可能であろう。

(8) 高濃度のアンモニアを含んだ再生廃液でも液中のアンモニアを除去すれば再使用が可能となるが、この時、液中の残留濃度は $50\text{ mg}\cdot\text{N}/\ell$ 以下とするのが望ましい。

(9) 再生されたゼオライトのアンモニア除去能力は再生が良好ならば、それほど大きく低下することはない。再生では吸着量に見合った量を脱着すればよい。

今後、検討すべき課題としては再生廃液の処理法の確立がある。アンモニアストリッピング法については現在、70 ℓ/hr の処理能力を持つ装置を土木研究所内に設置し検討中である。資源有効利用、およびアンモニアの環境への回帰防止のためのアンモニアガスの回収も含め、パイロットプラントにより総合的に検討を行っていく予定である。

参 考 文 献

1. 宮原, 大曲, 酒井; 実用イオン交換, 化学工業社, 昭和 47 年 1 月
2. John H. Koon, Warren J. Kaufman; Anmonia removal from municipal wastewater by ion exchange, Jurnal WPCF, Vol. 47, No. 3, March, 1975
3. 原, 高橋; ゼオライト — 基礎と応用 —, 講談社, 昭和 50 年 2 月
4. 三箇, 高橋, 倉田; ゼオライトによる下水の 3 次処理, 水処理技術, Vol. 14, No. 11, 1973
5. 三箇, 高橋, 吉岡; ゼオライトによる下水中のアンモニア性窒素の除去, 下水道会誌, Vol. 10, No. 105, 1973. 2
6. 三箇, 高橋, 倉田; ゼオライトによる汚水中のアンモニア性窒素および重金属イオンの除去, 下水道協会誌, Vol. 11, No. 116, 1974. 1
7. 綾, 長沢, 中村, 斎藤; 廃水の高度浄化法, 公害対策技術同友会, 1975. 3
8. 清山, 北尾, 日朝, 石丸; ゼオライトによるイオン交換 — 電解の組み合わせによる排水からのアンモニア性窒素除去, 水処理技術, Vol. 17, No. 2, 1976
9. 安中, 京才; リンおよびアンモニア性窒素の連続自動分析, 用水と廃水, Vol. 20, No. 1, 1978
10. コークス技術年報, 1965 年, 燃料協会コークス部会
11. 根岸; 沸石凝灰岩の塩基交換能測定について, 粘土科学, 12 巻, 1 号, 1972 年
12. 橋本, 藤崎; 合成ゼオライトの重金属吸着作用と上水処理への利用, 水処理技術, Vol. 15, No. 4, No. 11, 1974
13. 廃水高度処理技術, 日本工業用水協会廃水再生利用編集委員会, 昭和 50 年 3 月
14. 小山, 半田, 杉村; 湖水・海水の分析, 講談社, 昭和 47 年 9 月
15. 佐藤, 八木; ゼオライトによるアンモニア除去(Ⅲ) — ゼオライトの再生について —, 水道協会雑誌, 第 479 号, 昭和 49 年 8 月
16. 昭和 52 年度下水道事業調査費報告, 建設省土木研究所, 昭和 53 年 6 月
17. Proses design manual for nitrogen control, U.S. EPA, October, 1975
18. 臭気と脱臭方法に関する調査報告書, 土木研究所資料第 1257 号, 建設省土木研究所
19. 下井; 吸収塔の簡易設計法, 化学装置, 1975 年 6 月
20. 日鉄化工機株式会社, ガス吸収および充填物データ集, 1976 年 4 月
21. 公害防止の技術と法規 大気編, 産業公害防止協会, 昭和 49 年 7 月
22. ゼオライトとその利用, ゼオライトとその利用編集委員会, 技報堂, 昭和 43 年 5 月
23. 本多; わが国のゼオライト資源にまつわる問題点, 第 3 回ゼオライトセミナー資料, 昭和 51 年 10 月
24. 日朝; 天然ゼオライトの 2・3 の工業的利用について, 第 3 回ゼオライトセミナー資料, 昭和 51 年 10 月
25. 江川; ゼオライトの農業利用, 粘土科学, 2, 1963 年
26. 近藤; ゼオライトの畜産利用, 第 3 回ゼオライトセミナー資料, 昭和 51 年 10 月