

天然ゼオライトを用いたアンモニア除去に関する基礎的実験 (海水中でのアンモニア吸着挙動とイオン交換による改質)

和 嶋 隆 昌^{*}, 池 上 康 之^{*}

A Study on Ammonium Removal using Natural Zeolite (Ammonium Adsorption in Seawater and Improvement by Ion Exchange)

Takaaki WAJIMA, and Yasuyuki IKEGAMI

Our study investigated natural zeolite ability to remove ammonium from fresh and seawater, and also discusses the effect of ion exchange to ammonium adsorption capacity. Ammonium removal in fresh water is 5 times higher than that in seawater, and removal capacity depends on the content of zeolite crystal. Ammonium adsorption capacity depends on the type of exchangeable ion. The capacity of Na- exchange zeolite is about 20 mg / g, which is twice higher than no - exchange zeolite.

Key Words: Ammonium Removal, Natural Zeolite, Ion Exchange, Water Purification

1. 緒 言

21 世紀に入り、地球環境問題、および、エネルギー問題が深刻な課題となっており、クリーンな新エネルギーの開発が求められている。その中で、海洋温度差発電や温泉水発電などの温度差発電は、再生可能なエネルギーとして注目されている^①。これらの発電は火力発電などに比べ利用できる温度差が小さいため、サイクルの高効率化が重要であり、現在、有効な手段としてアンモニア / 水系の混合媒体を作動流体として利用する方法が注目されている^②。

アンモニアは、生活排水や農業、畜産などの産業排水中に含まれ、水系においてリンとともに富栄養化をもたらす要因の物質として知られている。そのため、様々なアンモニアの除去方法が検討されており、生物活性やイオン交換を用いたものが主に行われている^③。その中で、近年、安価で資源量が豊富な天然ゼオライトを用いた吸着除去法が注目されている。

ゼオライトは、自然界において火山灰が熱水変成作用をうけることで生成し、火山国日本に豊富に存在する資源である^④。多孔質で比表面積が大きく、構造中に負電荷を持つため、陽イオンの吸着材として土壌改良や脱臭剤として利用されてきた。また、河川や湖

沼の水質浄化材としての利用も研究されている^{⑤-⑦}。しかし、海洋に関する利用は報告例も少なく、ほとんど検討されていない。

そこで本研究では、天然ゼオライトの海洋利用への適用を検討した。第一ステップとして、天然ゼオライトによる海水中のアンモニア除去を念頭に置き、淡水・海水中でのアンモニアの吸着能を検討した。さらに、海水中の成分の新たな有効利用方法を念頭に置き、イオン交換による天然ゼオライトの改質を検討した。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料

本実験では、二種類の市販の天然ゼオライト試料(以後、Sample-A, Sample-B)を用いた。試料は、乳鉢で粉碎し、粒径 500 μ m 以下に分級した。

粉末 X 線回折分析 (RINT-Ultima⁺, Rigaku) により試料中の物質を同定した。二試料ともゼオライト相としてモルデナイトを主に含んでおり、Sample-B が Sample-A に比べて石英を多く含んでいる (Fig. 1)。

蛍光 X 線分析法 (ZSX101e, Rigaku) により試料の化学組成を測定した。なお、測定元素はすべて酸化物として計算した。Sample-A, Sample-B とも SiO₂, Al₂O₃ を約 80% 含んでおり、Si/Al 比も約 7 で、ゼオライト骨格に関する元素はほぼ同じ組成を示している (Table 1)。また、微量な不純物として Sample-A は Sample-B に比べ

原稿受付 2004 年 12 月 15 日。

^{*}佐賀大学海洋エネルギー研究センター

て Fe₂O₃ を多く含んでおり、Sample-B は Sample-A には確認されない TiO₂ を含んでいる。

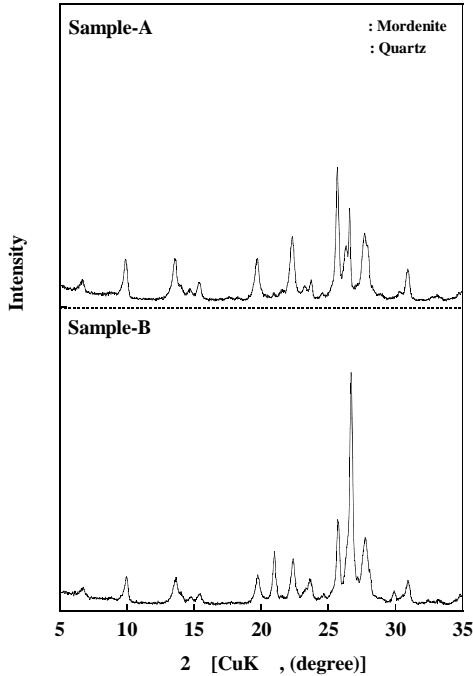


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of sample-A and sample-B.

Table 1 Chemical component of sample-A and Sample-B.

	Sample-A	Sample-B
SiO ₂	71.7	75.0
Al ₂ O ₃	11.4	12.3
Na ₂ O	1.5	2.3
K ₂ O	2.6	3.4
MgO	0.4	0.4
CaO	5.8	2.2
Fe ₂ O ₃	6.3	2.4
TiO ₂	-	1.5
Total	99.6	99.6

Unit: wt%

22 実験方法

22.1 アンモニアの吸着方法

アンモニア溶液は塩化アンモニウム（特級試薬、Wako）を用いて調製した。淡水中のアンモニアの吸着には蒸留水、海水中のアンモニアの吸着には、人工海水[®]により調製したアンモニア溶液を用いた。

吸着実験は、次のように行った。試料 50 mg を遠沈管に投入し、所定濃度に調製したアンモニア溶液 10 ml を加え 24 時間振盪した。その後、遠心分離し上澄み中の NH₄⁺ を測定し、以下の式で、アンモニアの吸着量を求めた。

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

q : 吸着量、(mg/g)

C₀ : アンモニア初期濃度、(mg/l)

C_e : アンモニア吸着平衡濃度、(mg/l)

V : 溶液量、(l)

m : 試料質量、(g)

22.2 イオン置換型天然ゼオライトの調整

天然ゼオライト中の交換性陽イオンを、NaCl, KCl, LiCl, MgCl₂, CaCl₂ 溶液により、イオン置換を行った。なお、溶液作成に用いた試薬は、塩化ナトリウム（特級試薬、Wako）、塩化カリウム（特級試薬、Wako）、塩化リチウム（特級試薬、関東化学）、塩化マグネシウム六水和物（特級試薬、Wako）、塩化カルシウム二水和物（特級試薬、Wako）である。これらを用い 1 M の水溶液を調製した。

イオン置換の方法は、次のとおりである。天然ゼオライト 1 g と溶液 40 ml を遠沈管に入れ、振盪器で 12 時間振盪させた。その後、遠心分離 (3300 rpm, 10 min) を行い、上澄み液を取り去った後、新たに溶液 40 ml を加え再び振盪器で 12 時間振盪させた。この溶液の入れ替え操作を 6 回行った。その後、80 % エタノール溶液 40 ml を加え、12 時間振盪させる洗浄操作を 2 回行い、60 °C の乾燥機中で一日乾燥させることでイオン置換型天然ゼオライトを調整した。以後、Sample-A をイオン交換した試料を交換したイオンにより、Na-A, K-A, Li-A, Mg-A, Ca-A, Sample-B をイオン交換した試料を、Na-B, K-B, Li-B, Mg-B, Ca-B と表す。

3. 実験結果及び考察

3.1 淡水・海水中のアンモニア吸着挙動

Fig 2 に蒸留水と人工海水で調整したアンモニア溶液中における試料のアンモニア吸着挙動を示す。蒸留水中では約 10 mg/g の吸着能を示すのに対し、海水中では約 2 mg/g 程度と蒸留水中に比べ、五分の一程の吸着量に減少している。

モルデナイトは、負電荷を持つ吸着サイトにより吸着を行っている。人工海水中には、ナトリウムイオン 1% とマグネシウムイオン 2000 mg/l が共存する。そのため、吸着サイトの五分の四がこれらの共存イオンにより占有され、アンモニアの吸着量が減少すると考えられる。

Sample-A と Sample-B を比較した場合、Sample-A が蒸留水中、海水中ともに高い吸着能を示した。Sample-B は Sample-A に比べ、吸着能の小さい石英を多く含むため吸着能が低いと考えられる。

これらのことから、天然ゼオライトによるアンモニアの吸着除去は海水域に流入する以前に行うことが効果的であり、海水域に流入した場合、除去に必要な天然ゼオライトの量は淡水域の 5 倍になることがわかった。

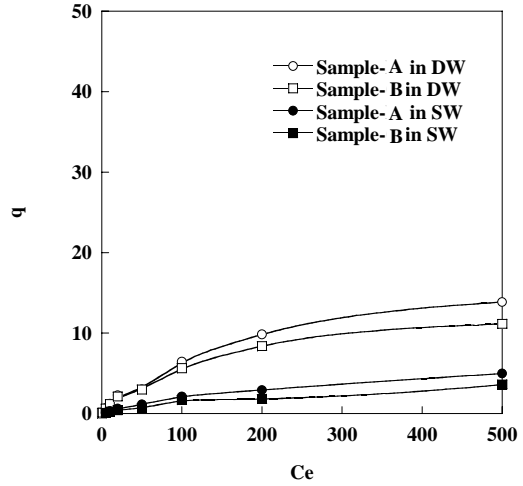


Fig 2 NH₄⁺ adsorption capacity of natural zeolites in distilled water (DW) and artificial sea water (SW).

3.2 イオン交換によるアンモニア吸着能の改質

Table 1 にイオン交換した試料の化学組成を示す。それぞれの試料において、交換前の試料に比べ交換したイオンが多く含まれており、イオン交換が行われたことが確認できる。Li は分析方法上確認ができなかった。

Table 2 Chemical component of ion exchanged samples.

	Na-A	K-A	Li-A	Mg-A	Ca-A	Na-B	K-B	Li-B	Mg-B	Ca-B
SiO ₂	71.0	59.1	67.0	62.8	62.5	72.3	66.1	73.6	70.8	68.8
Al ₂ O ₃	10.7	8.9	10.1	9.7	9.3	11.0	9.4	11.1	10.7	10.2
Na ₂ O	2.8			1.1		2.3			1.5	1.1
K ₂ O	0.9	19.0	3.5	3.6	3.5	4.3	16.1	5.0	4.7	4.3
MgO		0.6		0.9					0.7	0.4
CaO	1.5	1.2	3.4	8.3	10.8	1.7		2.0	4.0	7.2
Fe ₂ O ₃	13.2	11.3	15.4	12.3	13.0	4.7	4.5	5.3	5.4	4.8
TiO ₂						3.1	2.1	2.8	2.1	2.9
Total	100.1	100.0	99.4	98.7	99.2	99.3	98.2	99.8	99.9	99.7

Unit: wt%

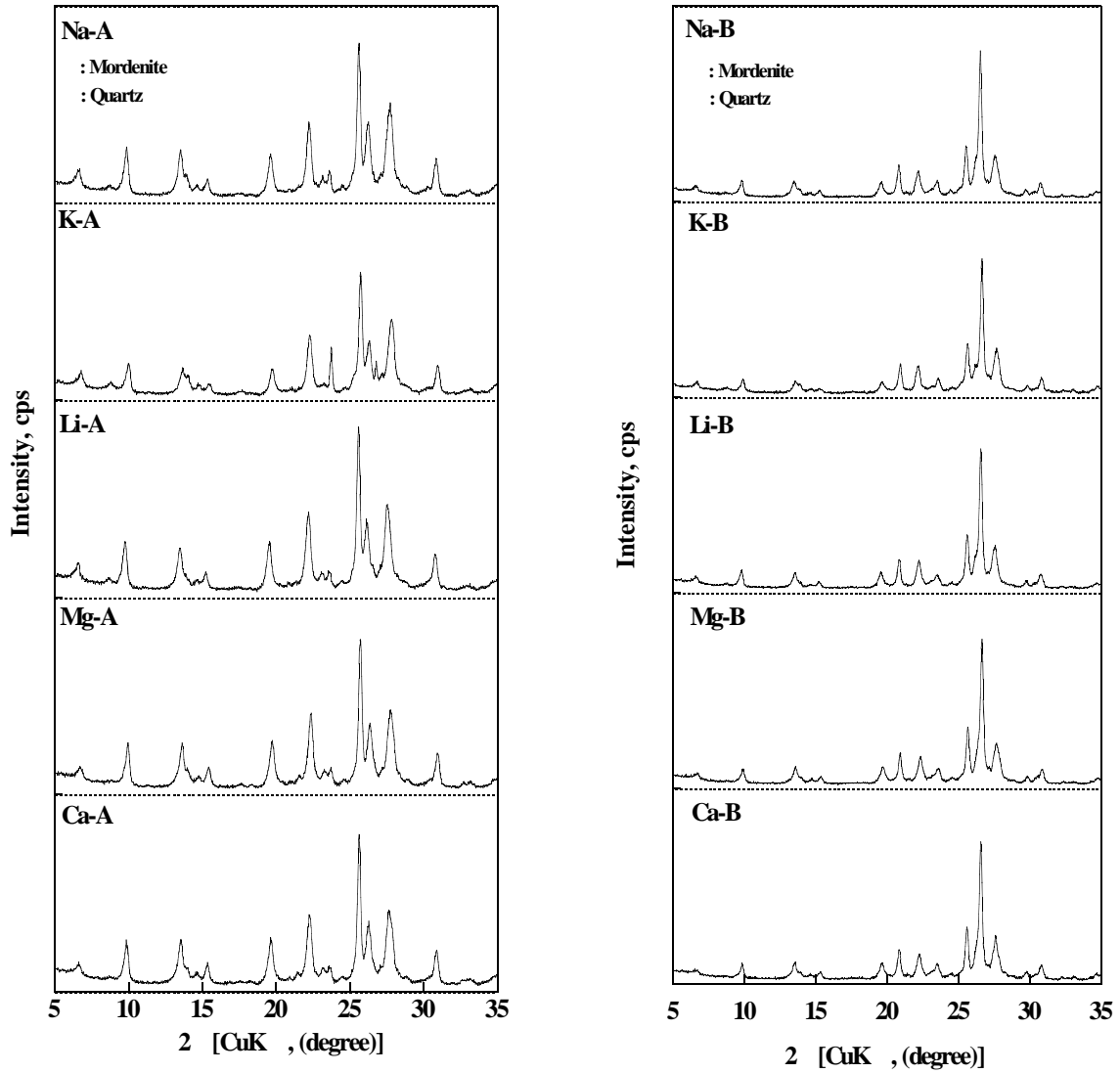


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ion exchanged samples.

Fig. 3 にイオン交換した天然ゼオライトの X 線回折パターンを示す。すべてにおいてゼオライト結晶のピークが確認され、イオン交換操作によって吸着能に影響するような結晶の溶出や崩壊は起こっていないことが確認される。

Table 2、Fig3 の結果より、天然ゼオライトのイオン交換が確実に行われたと考えられる。

Fig 4-7にイオン交換した天然ゼオライトによる蒸留水中のアンモニアの吸着挙動を示す。

すべてのイオン交換ゼオライトにおいて、Sample-AがSample-Bより高い吸着能を示しており、アンモニアの吸着量はモルデナイト含有量によるものと考えられる。

交換イオンに着目すると、一価の陽イオン交換体が一価の陽イオン交換体より高い吸着能を示している。また、同じ価数のイオンで比較すると、二価の陽イオンでは、 $Ca^{2+} < Mg^{2+}$ 、一価の陽イオンでは、 $K^+ < Na^+ \approx Li^+$ 、であり、イオン半径の小さいものほど高い吸着能を示している。Na-Aでは約20mg/gとイオン交換前の2倍もの吸着量を示している。

Na置換は高濃度のNa溶液を用いることで簡易に天然ゼオライトのアンモニア吸着能を高めることが可能な方法であり、天然ゼオライト利用における有効な改善方法といえる。また、置換用のNa溶液として海水を用いることも可能と考えられる。

これらのことより、海水の有効利用法として、海水中のNaにより、天然ゼオライトを改質しアンモニア吸着能を高める新しい利用方法が提案できると考えられる。

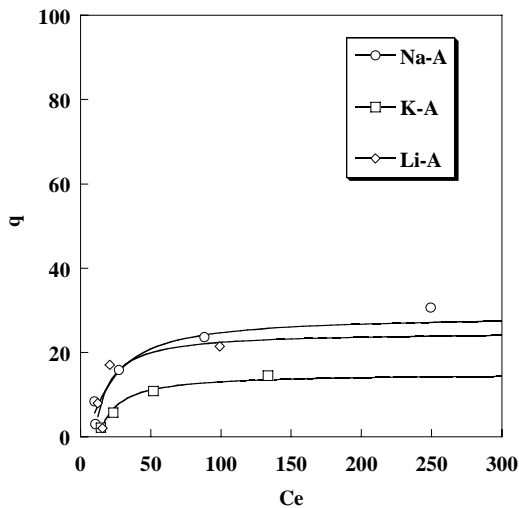


Fig 4 NH_4^+ adsorption capacities of Na-A, K-A, and Li-A samples.

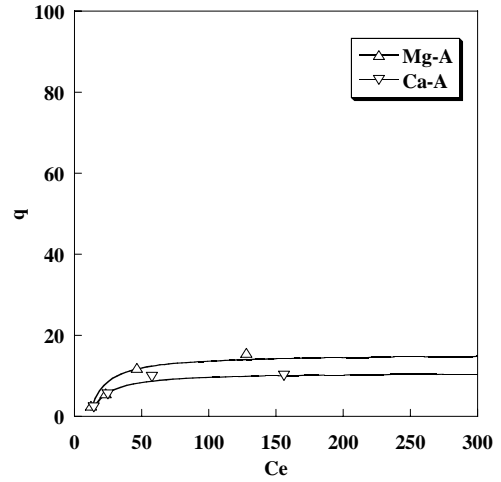


Fig 5 NH_4^+ adsorption capacities of Mg-A, and Ca-A samples.

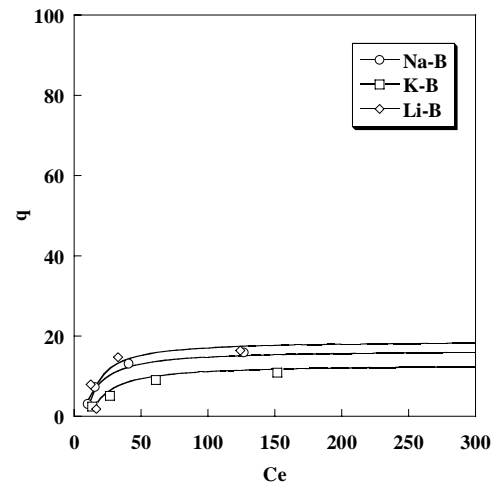


Fig 6 NH_4^+ adsorption capacities of Na-B, K-B, and Li-B samples.

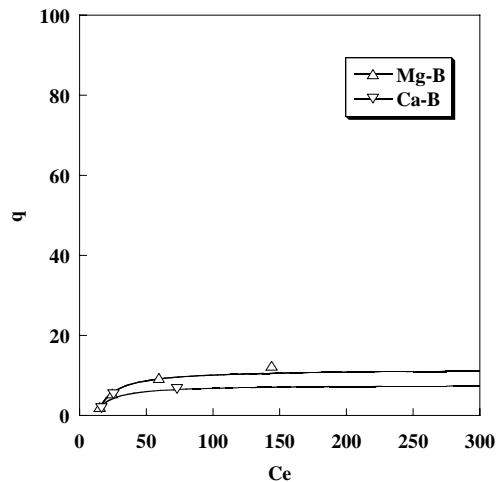


Fig 7 NH_4^+ adsorption capacities of Mg-B, and Ca-B samples.

4. 結 言

本研究では、天然ゼオライトを用いたアンモニア除去に関する検討を行った。その結果、以下のことがわかった。

- 1) 天然ゼオライトのアンモニア吸着能は、海水中では淡水中の5分の1になった。
- 2) アンモニア吸着能は、試料中のモルデナイトの含有量によった。
- 3) イオン置換による改質では、一価の陽イオンが二価の陽イオンよりアンモニア吸着能を改善した。また、同じ価数のイオンではイオン半径が小さいものが有効であった。
- 4) 天然ゼオライトのアンモニア吸着量は、Na 置換により約2倍に改質された。

これらの知見より、アンモニアが流出した際の天然ゼオライトによる海水中の吸着除去を考えた場合、海域に流入する前の除去が効果的と考えられる。また、海水の新しい有効利用法として、天然ゼオライトをNa置換により改質する利用法が示唆された。

謝辞

本研究を行うにあたり、平井尚氏に協力頂いた。記して深く感謝をあらわす。本研究は、21世紀COEプログラムによって支援されており、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 上原春男、池上康之、温度差発電を利用した温泉水発電、新エネルギープラザ、15-2、(1999)
- 2) Uehara, H, Ikegami, Y, Nishida, T, Kikuchi, S, and Tsuboi, K, OTEC system using Uehara cycle, International OTEC / DOWA Association Conference Proceedings, Singapore, (1997-6), 29-38
- 3) Leaković, S, Mijatović, I, Cerjan-Stefanović, Š, and Hodžić, E, Nitrogen removal from fertilizer wastewater by ion exchange, Water Research, 34-1, (2000), 185-190
- 4) 日本学術振興会鉱物新活用第111委員会、天然ゼオライトの特性と利用、(1994)
- 5) 岡本真琴、佐藤雄星、坂本栄治、天然ゼオライト岩における水質浄化能の比較、(2003-2)、55-65
- 6) Rožić, M, Cerjan-Stefanović, Š, Kurajika, S, Vancina, V, and Hodžić, E, Ammonical nitrogen removal from waste water by

treatment with clays and zeolites, Water Research, 34-14, (2000), 3675-3681

7) Sarioglu, M, Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite, Separation and Purification Technology, 41, (2005), 1-11

8) 奥修、吸光度法ノウハウ、技報堂、(2002)