

イオン交換樹脂による硝酸性窒素の除去

山口 明男 野尻 喜好 稲村 江里 新井 妥子

要 旨

硝酸性窒素の陰イオン交換樹脂による除去効率とその除去効率に及ぼす共存塩類の影響について、室内実験により検討した。

実験は、陰イオン交換樹脂をカラムに充填し、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウムでそれぞれ再生し、OH形、Cl形としたうえで、そこに硝酸性窒素を含む水を流下させることにより行った。

その結果、硝酸イオンはイオン交換樹脂に対して、非常に選択性が強く、OH形、Cl形どちらによっても、樹脂の公称交換容量、1.25 meq/mlと同量かそれ以上良好に除去できることが分かった。

しかしながら、共存塩類によって妨害を受け、処理可能な量は、共存塩類の濃度が高くなるに従い、少なくなることがわかった。

また、OH形とCl形との性能を比較したところ、Cl形がより安定で、共存塩類による妨害に対しても影響が少なかった。

1 はじめに

生活排水や工場排水等、窒素・リンを含む排水の流入により引き起こされている、東京湾等の閉鎖性水域における富栄養化は、赤潮を頻繁に発生させるなど大きな問題であり、水辺環境の保全、水産資源の保護上、この防止が重要な課題となっている。

そのため、この原因物質として考えられる、窒素・リン等栄養塩類の排出を削減するため、各種の方法が考えられており、たとえば、し尿処理場等においては、生物を利用した窒素・リンの除去が、各地で実用化されている¹⁻⁴⁾。

しかし、栄養塩類の中でも、硝酸性窒素の物理化学的処理は非常に難しく、きわめて特殊な例として化学的に処理するという報告⁵⁾があるほか、フランス等において飲料水の処理に、イオン交換樹脂を利用する方法が実施されている⁶⁻⁸⁾にすぎない。

このイオン交換の技術は、理論上極めて広い範囲のイオンを処理することができ、各種製造工場で、多くの目的に利用されている⁹⁾。また、飲料水中のラジウム等の除去¹⁰⁾とか、工場廃液中の6価クロムの再利用¹¹⁾

等にも利用されている。

そこで、排水中からの硝酸性窒素の除去を目的に、イオン交換による硝酸イオンの処理について、イオン交換樹脂メーカー2社の、陰イオン交換樹脂を使用して検討を行った。

2 試料及び実験方法

2・1 試 料

硝酸イオン (0.1, 1/40 mol/l)、塩化物イオン (2-1/40 mol/l)、硫酸イオン (2-1/80 mol/l)、リン酸イオン (2-1/120 mol/l) の各試料は、次に掲げる薬品を蒸留水に溶解して調整した。

硝酸カリウム：99.9%，和光純薬製

塩化ナトリウム：特級，和光純薬製

硫酸ナトリウム（無水）：残留農業試験用，和光純薬製

リン酸一ナトリウム（無水）：特級，関東化学製

2・2 イオン交換樹脂

イオン交換樹脂は、次に掲げる2種の陰イオン交換

樹脂を(OH形, もしくはCl形に再生して)用いた。

- (1) アンバーライト IRA-400 ロームアンドハース社製(以下「アンバーライト」と言う)交換容量1.4meq/ml
- (2) ムロマック SBR-P 室町化学工業製(ムロマックはダウケミカル社製のダウエックスの精製・整粒品, 以下「ムロマック」と言う)交換容量1.25meq/ml

2・3 実験装置

実験装置の略図を図1に示す。

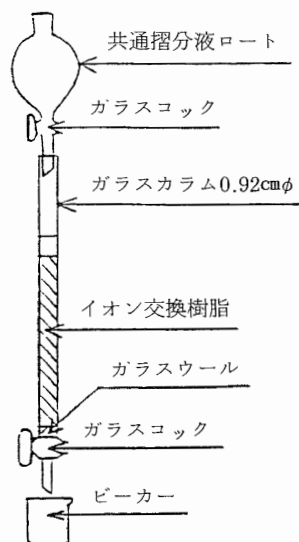


図1 実験装置

ガラスカラムは内径0.92cmで, その中に陰イオン交換樹脂を充填し, 上部の分液ロートと摺り合わせて接続した。

イオン交換樹脂の充填量は, OH形とCl形とでは体積が異なってくるので, Cl形で最初に充填したとき10mlと統一した。

下部のコックで流出量を調節することができ, 接続した状態で, 流出した量と同じ量が, 自然に上部の分液ロートから流入する。

2・4 実験方法

OH形もしくはCl形に再生したカラム内の樹脂に, 硝酸イオンを含む試料を250ml流下させ, 流出液を処理液としてビーカーに受ける。流速は3.5ml/分前後とし, 約30-40ml流下させ6-8回分取して処理液を

分析した。

実験中カラム内の液面は, 樹脂内に空気がはいらぬように, 常に樹脂の上部1.5cm程度に保った。

2・5 樹脂の再生

OH形への再生は, 1mol/l水酸化ナトリウムを, Cl形への再生は1mol/ml塩化ナトリウムを, 200ml流下させることで行った。再生後は30-40mlの蒸留水で洗浄した。

この200mlという量は, 再生には過剰であるが, 再生を完全にするためにこの量とした。

2・6 分析方法

各イオンの分析には, 島津製イオンクロマトグラフ・HIC-6Aを使用した。条件等は下記の通りである。

分析条件

カラム: TSK gel IC-Anion PW_{XL}

溶離液: 東ソー製アニオン標準溶離液

流速: 1.2ml/分

カラム温度: 40℃

検出器: 島津製電気伝導度検出器, CDD-6A

試料注入量: 20μl

3 結果及び考察

3・1 硝酸性窒素のOH形樹脂による除去

水酸化ナトリウムでOH形に再生した陰イオン交換樹脂に, 硝酸イオンのみを含む溶液を流下させると, 初期のうち硝酸イオンは非常によく処理された。

図2は, 陰イオン交換樹脂ムロマックに1/10mol/l硝酸イオン溶液を3.5ml/分で流下させたときの処理経

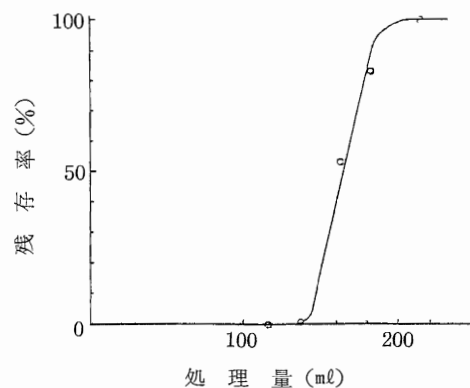


図2 OH形樹脂による処理

過である。

処理液の硝酸イオン濃度は、流下量140ml付近まではほとんどゼロであったが、その後急激に高くなり、200mlでは処理前と変わらなくなった。

この点がブレイクスルー点と考えられ、ブレイクスルー点に達するまでは、硝酸イオンが樹脂のOH基に置換され、処理されていることが伺える。このイオン交換によって、処理水中のOHイオン濃度は、硝酸イオン濃度が減少したのと同じだけ増えるので、その処理水はアルカリ性である。この樹脂の交換容量は、1.25meq/mlとあり、この実験でも硝酸イオンで1.4 meq/mlで、容量的にはほぼ同じであった。

この実験におけるブレイクスルー点は、くりかえし実験を行うと10%強のばらつきがあった。

また、アンバーライトを用いての実験においても同様の処理結果が得られた。

3・2 硝酸性窒素のCl形樹脂による除去

カラム中の陰イオン交換樹脂を、塩化ナトリウムでCl形に再生し、硝酸イオンのみを含む試料溶液を流下させると、OH形で行ったと同様に初期のうちには非常によく処理できた。

図3は、陰イオン交換樹脂ムロマックに、1/10 mol/ml 硝酸イオン溶液を3.5ml/分で流下させたときの処理経過である。

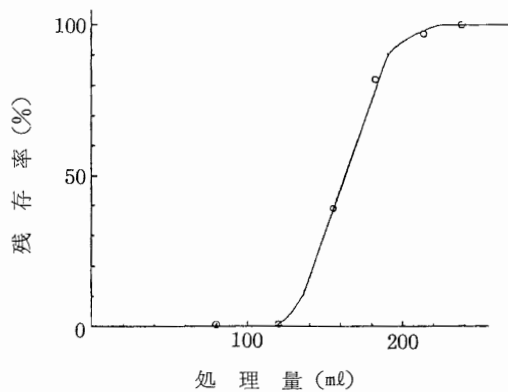


図3 Cl形樹脂による処理

処理液の硝酸イオン濃度は、流下量120ml付近まではほとんどゼロであったが、その後急激に高くなり、すぐに処理前と変わらなくなって、そこからは、除去できなくなっており、この傾向はOH形と同様であった。

また、Cl形の場合、くりかえし実験によるブレイクスルー点はほぼ一定しており、OH形の10%強のばらつきに対し、安定度に優れていた。

これは、OH形は選択性の関係で、他のほとんどの陰イオンの影響を受けてしまうが、Cl形はそれがあ程度防げるためと考えられる。

さらに、OH形の場合、硝酸をつけるとイオン交換樹脂の体積が変化して扱いにくい、Cl形はそのようなことがなかった。

なお、純水製造に樹脂を使用する場合などにおいては、Cl形は再生形ではないが、硝酸イオンの処理という観点からは、再生形となる。このような使用法は、塩化物イオンと硝酸イオンの、樹脂に対する選択性の違いを利用したものであり、現在フランス等において、飲料水の硝酸処理に用いられているのも⁶⁻⁸⁾この形である。

3・3 塩化物イオンの妨害

硝酸イオンの除去に対する塩化物イオンの妨害について検討するために、1/10mol/l 硝酸イオンの試料中に塩化物イオンを、濃度1/10mol/l から2 mol/l まで共存させて実験した。

陰イオン交換樹脂はムロマックを使用し、OH形、Cl形両方について行った。

処理経過は図4、図5のとおりで、塩化物イオン濃度が増大するにしたがって処理量が減少していく。特にOH形に顕著に現れ、塩化物イオン濃度1/10mol/l で急激に処理量が減り、2 mol/l では殆ど処理することができなかった。

Cl形においても同様の傾向を示したが、処理量の

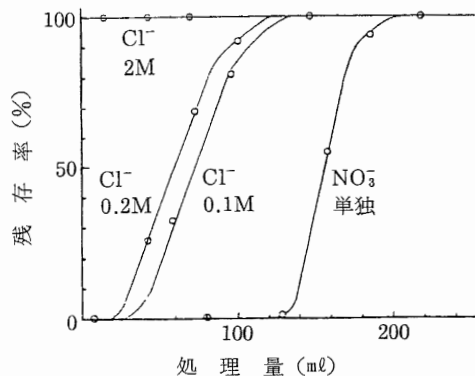


図4 塩化物イオン共存でのOH形樹脂による処理

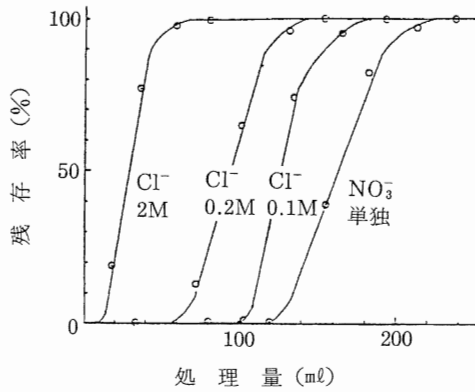


図5 塩化物イオン共存でのCl形樹脂による処理

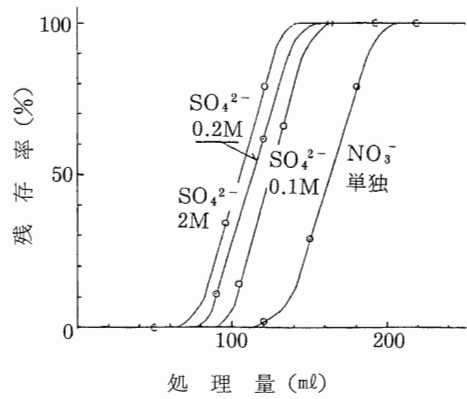


図7 硫酸イオン共存でのCl形樹脂による処理

減少は、幾分少な目であった。

これは、OH形の樹脂には、硝酸イオン+塩化物イオンの濃度で交換されるが、Cl形の樹脂には、二つのイオンの選択性の違いが作用してきて、直接的に足した濃度として、働いてこないためと考えられる。

3・4 硫酸イオンの妨害

続いて硫酸イオンの妨害について検討するため、塩化物イオンの代わりに硫酸イオンを用いて、実験した。

陰イオン交換樹脂、試料及び共存塩の濃度は3・3と同様である。

処理経過は図6、図7のとおりで、硫酸イオンの濃度の増大とともに処理量が減少して行くが、塩化物イオンほどは妨害を与えていないことが示された。

特に、硫酸イオンが二価であること、この硫酸の濃

度をmg/l濃度に換算すると非常に高濃度であることを考え合わせると、通常の排水処理に与える影響は少ないと思われる。

3・5 リン酸イオンの妨害

前二つの実験と同じように、1/10mol/l硝酸イオンの試料に、リン酸イオンを1/10mol/lから2mol/lまで共存させて実験した。

これもまた、樹脂の形はOH形とCl形の両方でモロマックについて行った。

実験の結果図8、図9のとおりで、リン酸イオンが増大するに従って、処理量が減少していく。これは、塩化物イオンと硫酸イオンのほぼ中間に相当する。

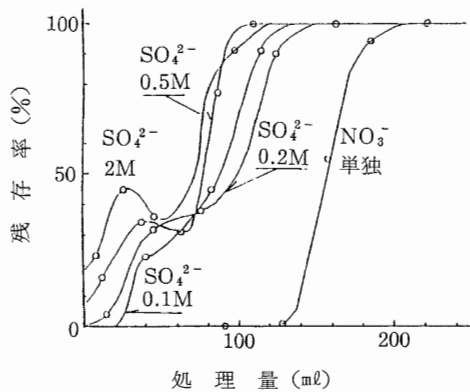


図6 硫酸イオン共存でのOH樹脂による処理

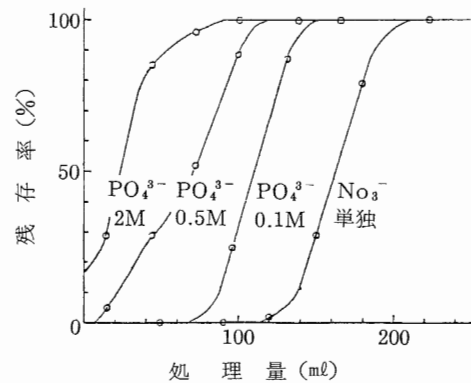


図8 リン酸イオン共存でのOH形樹脂による処理

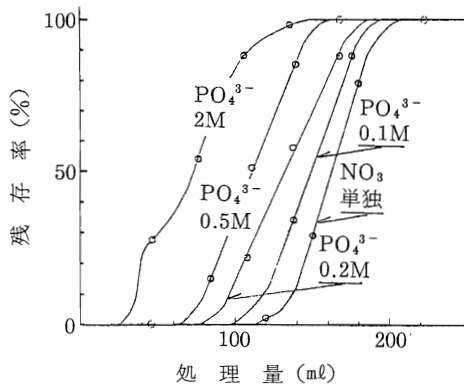


図9 リン酸イオン共存でのCl形樹脂による処理

3・6 混合イオンの妨害

実際の工場の排水を想定して、次のような合成排水で実験を行った。

1/40mol/l 硝酸イオン溶液に、妨害イオンとして1/40mol/l 塩化物イオン、1/80mol/l 硫酸イオン、1/120mol/l リン酸イオンを共存させ、Cl形に再生したカラム内の陰イオン交換樹脂アンバーライトにより処理した。

図10のとおりで、処理量については、硝酸イオン1/10mol/lの他の実験の図と、処理量そのまま比較できるように、この実験の処理量を1/4にして表示し、硝酸イオン濃度1/10mol/lに換算している。混合イオンの共存している試料の処理水量は、共存していない場合に比べ約40%減少している。

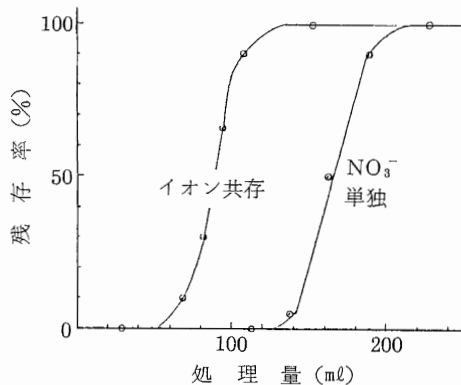


図10 各種イオン共存でのCl形樹脂による処理

4 まとめ

今回の一連の、イオン交換樹脂による硝酸性窒素除

去の実験から、次のことが分かった。

- 1) 水中の硝酸イオンは、OH形、Cl形いずれのイオン交換樹脂にも選択性良く取り込まれ、処理できた。
- 2) 試料溶液に、塩化物、硫酸、リン酸の各イオンが共存すると、硝酸イオンの処理を妨害し、特に塩化物イオンは強く妨害する。
- 3) イオン交換樹脂の再生形は、OH形よりCl形のほうが硝酸処理に効果的である。

排水中の硝酸性窒素をイオン交換樹脂により処理することは、可能であることが分かった。

しかしながら、この処理の実用化にあたっては、コスト、再生法等多くの課題があり、今後、それらについても研究していく考えである。

文 献

- 1) 越智健二・越智重信：低希釈二段活性汚泥法によるし尿の高度処理、公害と対策，**19**，769～775，1983.
- 2) 松本賢・中川昭彦：し尿処理場における脱窒と脱リン、公害と対策，**19**，776～781，1983.
- 3) 田村孝章ら，上向流式活性汚泥法による下水中の窒素およびリン除去に関する研究，用水と廃水，**26**，1317～1324，1984.
- 4) 清水健・山本一郎：制限曝気式回分活性汚泥法による高度処理，用水と廃水，**29**，334～345，1987.
- 5) K. V. Hecke et. al. : Chemo-denitrification of Nitrate-Polluted Water, Environmental Pollution, **63**，261～274，1990.
- 6) R. P. Lauch and G. A. Guter : Ion Exchange for the Removal of Nitrate from Well Water, J. AWWA, **78**，83～88，1986.
- 7) J. M. Philipot and G. de Larminat : Nitrate Removal by Ion Exchange : The Ecodenit Process, An Industrial Scale Facility at Binic, Wat. Supply, **6**，45～50，1988.
- 8) Y. R. Richard : Operating Experiences of Full-Scale Biological and Ion-Exchange Denitrification Plants in France, J. IWEM, **3**，154～167，1989.
- 9) 宮原昭三ら：増補実用イオン交換，化学工業社，1984.
- 10) A. G. Mayers et. al. : Removing Barium and Radium through Calcium Cation Exchange, J. AWWA, **77**，60～66，1985.
- 11) 今井雄一：メッキ排水処理技術，楳書店，171～172，1974.