

各種イオン交換法によるアンモニア態窒素の除去

Removal of Ammoniacal Nitrogen by Various Ion Exchange Methods

山崎 清*

Kiyoshi Yamasaki

In order to find the ion exchange resin suitable for removing ammoniacal nitrogen contained in various industrial waste water, the adsorption performance of some ion exchangers were examined with batch and column processes. The most effective ion exchange resins to remove ammoniacal nitrogen from NH_3 aqueous solution, H form or heavy metal (Cu, Ni or Zn) form of strong acid cation type and weak acid cation type. With the resin of heavy metal form, the eluted heavy metal ion was quite little. And the effective ion exchange resin for ammonium salt aqueous solution was H form of weak acid cation type, Na or H form of strong acid cation type, and zeolite. Also it is an effective method with which ammonium salt solution was passed through the strong base anion exchange resin column of OH form in order to convert to NH_3 before to be treated with the strong acid cation exchange resin of H form or heavy metal form.

1. はじめに

淡水・海水の赤潮や水道水のかび臭の原因である水質の富栄養化を低減するために、1985年から窒素とリンに関する廃水規制が実施されている。それは業種毎に廃水実態を考慮に入れ、窒素120ppm、リン16ppmという一般基準より緩い暫定基準を認めるものであった。そして1990年7月、ほとんどの業種に対して一般基準を適用する規制強化が行われた。しかし、多くの業種において満足できる窒素またはリンの廃水処理法が確立されておらず、より効果的な処理法がなお求められているのが現状である¹⁾。

窒素化合物のうちアンモニア態窒素(アンモニウムイオンもこれに当たる)は多くの産業廃水や下水に含まれており、その廃水処理法には微生物法、アンモニアストリッピング法、不連続点塩素添加法²⁾³⁾などがある。しかし微生物法が使えない廃水の場合もあるし、アンモニアストリッピング法には空中へのアンモニアの揮散、塩素処理法には有機塩素化合物の生成の問題がある。そこで、これら以外の方法の一つとして、各種イオン交換体によ

ってアンモニア態窒素を除去する方法も検討されている⁴⁻⁷⁾。

ここでは、強酸性カチオン交換樹脂ならびに弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、H型、重金属(Cu, Ni, Zn)型、キレート樹脂の重金属型およびゼオライトを用い、まずバッチ法でアンモニア水またはアンモニウム塩水溶液に含まれるアンモニア態窒素の除去に有効なイオン交換体の種類とイオン型を選定し、それを基にして実用条件に近いカラム法でそれらの吸着性能を調べた。そして、これらの結果に関して単純なイオン交換による吸着、中和による吸着、配位による吸着の観点から考察を加えた。

2. 実験方法

(1) イオン交換体

強酸性カチオン交換樹脂、弱酸性カチオン交換樹脂、キレート樹脂として、それぞれダイヤイオンSKIB、ダイヤイオンWK20、ダイヤイオンCR10(いずれも三菱化成(株)製)を用い、ゼオライトとしては合成ゼオライトA3(和光純薬(株)製)を用いた。

(2) バッチ法による吸着実験

見かけ体積5.0mlの標準イオン型から導いた各イオン交換体を200mlの三角フラスコに入れ、これに50mlの0.2M NH_4Cl または NH_3 水溶液を加えて水平振とう器(1秒

* 評価技術部分析技術研究室

2往復、振幅2cm)で1時間振とうした後、イオン交換体を吸引濾過し、濾液の全窒素濃度、pH(場合によっては重金属濃度)を測定した。

(3) カラム法による吸着実験

見かけ体積10.0mlの標準イオン型から導いた各イオン交換体を5.7mmφのカラムにつめ、10mMのNH₃水溶液またはNH₄Cl水溶液を240ml/hrで通液し、流出液を20mlずつ分取して各フラクションの全窒素濃度などを測定した。

(4) 全窒素濃度、重金属濃度の測定

試料水溶液の全窒素濃度と重金属濃度は、それぞれ微量窒素分析装置(柳本製作所(株)製, TN-7型)および原子吸光分析装置(日本ジャーレルアッシュ(株)製, AA-1型)を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

(1) アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素の各種イオン交換体への吸着(バッチ法)

0.2M NH₃水溶液(pH11.4)50mlとイオン交換体5.0ml(標準イオン型換算)を1時間振とうする実験によって、各種イオン交換体がアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素をどの程度吸着除去する能力を持つかを調べた。その結果を表1に示す。

表1 アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対する各種イオン交換体の吸着性能(バッチ法)

Adsorption performances of various ion exchangers for ammoniacal nitrogen in NH₃ aqueous solution (batch process).

イオン交換体	窒素除去率 (%)	重金属溶離 (ppm)	
強酸性カチオン 交換樹脂	Na型* (5.0ml)	0	
	H型 (5.5ml)	98.3	
	Cu型 (5.0ml)	99.7	0.8
	Ni型 (5.1ml)	95.9	0.0
	Zn型 (5.1ml)	97.6	0.2
弱酸性カチオン 交換樹脂	H型* (5.0ml)	99.6	
	Na型 (9.5ml)	3.0	
	Cu型 (6.1ml)	96.0	0.2
	Ni型 (6.2ml)	90.5	0.2
	Zn型 (5.6ml)	92.2	0.2
キレート樹脂	Cu型 (3.4ml)	60.5	1.5
	Ni型 (3.4ml)	62.1	0.0
	Zn型 (3.3ml)	61.1	0.9
ゼオライトA3(粒状) (5.0ml)	44.3		

0.2M NH₃水溶液(pH11.4, Nとして2800ppm)50mlと1時間振とう

*標準イオン型

この結果から、①強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属(Cu, NiまたはZn)型は、アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対して非常に強い吸着能力を持つ。しかも重金属型は、ほとんど重金属イオンを溶離しない。②キレート樹脂の重金属型とゼオライトは、これらよりは弱いが、かなりの吸着能力を持つ。③強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のNa型は、ほとんど吸着能力がない。等のことになった。

カチオン交換樹脂のH型がアンモニアに対して強い吸着能力を示すのは、イオン交換反応というよりもR-H' + NH₃ → R-NH₃' という中和反応によって吸着するためと考えられる。

また、カチオン交換樹脂の重金属型がアンモニアに対して強い吸着能力を示すのは、R-M²⁺ + 4NH₃ → R-M(NH₃)₄²⁺ という配位反応=錯形成反応によってアンモニアが重金属に吸着するため(より正確にはR-M(OH₂)₄²⁺ + 4NH₃ → R-M(NH₃)₄²⁺ + 4H₂Oという配位子交換反応のため⁸⁾)と考えられる。このことは、Cu型とNi型の樹脂の場合、その着色が顕著に濃くなったことから支持される。

キレート樹脂の重金属型がカチオン交換樹脂の重金属型に比してアンモニアに対する吸着能力が弱いのは、重金属イオンがキレート樹脂の官能基に配位しており、残った配位座でしかアンモニアを吸着できないためと理解できる。

カチオン交換樹脂のNa型がアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対してほとんど吸着能力がないのは、アンモニア水溶液中ではアンモニア態窒素の大部分がNH₃の形で存在し、一部しかイオン化していないためと考えられる。

ゼオライトがアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対してもアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対しても吸着能力を示すのは、骨格のアルミノケイ酸が固体酸であり、かつ層間イオンがイオン交換性を持つためと考えられる。

これらのことから、アンモニア水溶液状態の廃水の場合にアンモニア態窒素の吸着除去に使えそうなのは、まず強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属型であり、次いでキレート樹脂の重金属型とゼオライトであることがわかった。

(2) アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の各種イオン交換体への吸着(バッチ法)

0.2M NH₄Cl水溶液(pH4.8)50mlとイオン交換体5.0ml(標準イオン型換算)を1時間振とうする実験によって、各種イオン交換体がアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素をどの程度吸着除去する能力を持つかを調べた。

表2 アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対する各種イオン交換体の吸着性能

Adsorption performances of various ion exchangers for ammoniacal nitrogen in NH_4 salt aqueous solution (batch process).

イオン交換体	窒素除去率 (%)	重金属溶離 (ppm)	
強酸性カチオン交換樹脂	Na型* (5.0mℓ)	53.0	
	H型 (5.5mℓ)	54.0	
	Cu型 (5.0mℓ)	29.2	1150
	Ni型 (5.1mℓ)	32.4	139
	Zn型 (5.1mℓ)	35.9	1200
弱酸性カチオン交換樹脂	H型* (5.0mℓ)	6.7	
	Na型 (9.5mℓ)	73.0	
	Cu型 (6.1mℓ)	11.5	427
	Ni型 (6.2mℓ)	18.7	1052
	Zn型 (5.6mℓ)	15.8	908
キレート樹脂	Cu型 (3.4mℓ)	5.3	94
	Ni型 (3.4mℓ)	8.5	196
	Zn型 (3.3mℓ)	10.9	186
ゼオライトA3 (粒状) (5.0mℓ)	51.6		

0.2M NH_4Cl 水溶液 (pH4.8, Nとして2800ppm) 50mℓと1時間振とう

*標準イオン型

結果を表2に示す。

その結果から、①アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対してかなり強い吸着能力を持つのは、弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型とH型およびゼオライトである。②これらに次いで強酸性カチオン交換樹脂の重金属型、弱酸性カチオン交換樹脂の重金属型、キレート樹脂の重金属型および弱酸性カチオン交換樹脂のH型が、この順に若干吸着能力を持つが、それほど強くない。③しかも、いずれの樹脂も重金属型は重金属イオンがかなり溶離してしまう、等のことがわかった。

弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型とH型およびゼオライトが示すアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対する吸着能力は、単純なイオン交換反応によるものと考えられる。

重金属型がアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対して余り吸着能力を示さないのは、アンモニウム塩水溶液中ではアンモニア態窒素の大部分が NH_4^+ の形であり、重金属イオンに配位できる NH_3 は一部分であるためと考えられる。また、重金属イオンがかなり溶離するのは、 NH_4^+ が重金属イオンとイオン交換して吸着されるためである。

これらのことから、アンモニウム塩水溶液状態の廃水

の場合にアンモニア態窒素の吸着除去に使えるのは、弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型・H型、それにゼオライトであることがわかった。

ここで、(1)の実験結果と比較すると、強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属型がアンモニウム水溶液中のアンモニア態窒素に対して示した吸着能力の方がずっと強いことがわかる。したがって、アンモニウム塩水溶液状態の廃水のより効果的な処理には、これらの樹脂を使い、前処理として NH_4^+ を NH_3 に変換するためにアニオン交換樹脂のOH型のカラムを通す方法が考えられる。

(3) カラム法によるアンモニア態窒素の吸着除去

バッチ法においてアンモニウム水溶液中のアンモニア態窒素の除去に有効であることがわかった強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型およびCu型のカラム法におけるアンモニア態窒素除去性能を調べた。

強酸性カチオン交換樹脂の場合の結果を漏出曲線として図1に示す。同じNa型10mℓから導いたH型、Cu型で見ると、貫流点までの10mM NH_3 水溶液 (Nとして140ppm)の通液量はCu型が2.4ℓ、H型が1.6ℓでいずれもかなりの処理量であり、バッチ法で見られた両樹脂の有効性がカラム法でも確認された。また、貫流点でpHの急上昇が見られるので、実用面で貫流点の検知が容易であると思われる。

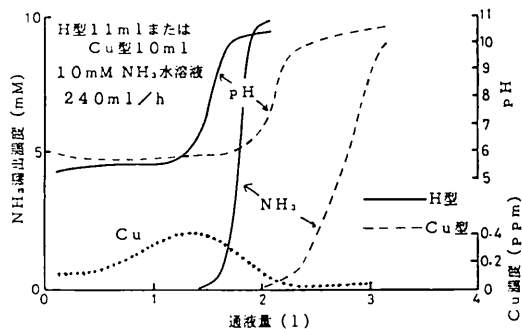


図1 強酸性カチオン交換樹脂 (H型またはCu型) による NH_3 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of NH_3 with strong acid cation exchange resin (H or Cu form).

処理量の点でCu型の方がH型より優れていることが上の数字で見られるが、この関係はバッチ法での結果と平行している。Cu型の場合、図1から明らかのように Cu^{2+} の漏出が若干生じているが、貫流点の手前で見られる最大値で0.4ppm程度であり問題ではないと判断される。

さらに、Cu型を使った場合、通液の進行とともに樹脂

の着色がカラムの上部から順に下へ濃くなって行く様子がはっきり観察され、どの辺まで NH_3 が吸着しているかを把握することができる。

次に弱酸性カチオン交換樹脂の場合の結果を漏出曲線として図2に示す。H型10mlとそれから導いたCu型で見ると、貫流点までの10mM NH_3 水溶液の通液量はH型が2.6ℓ、Cu型が1.85ℓでいずれもかなりの処理量であり、両樹脂の有効性がカラム法でも確認された。強酸性カチオン交換樹脂の場合と同様に貫流点の検知をpHによって容易に行うことができることも確かめられた。

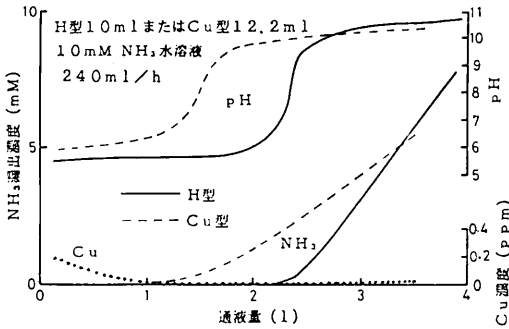


図2 弱酸性カチオン交換樹脂 (H型またはCu型) による NH_3 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of NH_3 with weak acid cation exchange resin (H or Cu form).

処理量は上の数字で見たように、H型の方がCu型より優れているが、これもバッチ法での結果と平行している。Cu型の場合、 Cu^{2+} の漏出が通液初期に若干生じているが、0.2ppm程度であり、これも問題はないと判断される。またアンモニアの吸着の様子が顕著に樹脂の着色の濃色化によって観察できる点はCu型の有利さである。

(4) カラム法によるアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の吸着除去

まず、バッチ法でアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の除去に有効であったイオン交換体のうち強酸性カチオン交換樹脂のNa型およびH型のカラム法におけるアンモニア態窒素除去性能を調べた。結果を漏出曲線として図3に示す。

Na型10mlとそれから導いたH型で見ると、貫流点までの10mM NH_4Cl 水溶液の通液量はH型が1.5ℓ、Na型が1.3ℓでいずれもかなりの処理量であり、バッチ法でみられた両樹脂の有効性はカラム法でも確認された。

しかし、(3) でみたアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対して強酸性カチオン交換樹脂のCu型が示した処理量2.4ℓと比べると、いずれの樹脂の場合も処理量は少し劣る。そこで、強塩基性アニオン交換樹脂のOH型(ダイイオンSA10BのCl型25mlから導いた)をつめたカラ

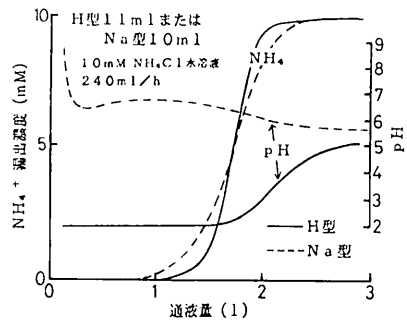


図3 強酸性カチオン交換樹脂 (H型またはNa型) による NH_4^+ 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of NH_4^+ with strong acid cation exchange resin (H or Na form).

ムにまず通して、 NH_4^+ を NH_3 に変換させ、それを強酸性カチオン交換樹脂のCu型に通液することを試みた。その結果を図4に示す。 NH_3 水溶液を通液する場合と同じ図1のような漏出曲線を予想したが、貫流点までの処理量はほぼ同じ値の2.5ℓとなったものの、 Cu^{2+} の漏出濃度が10ppm以上にも高まった。幸い Cu^{2+} の漏出は、アンモニア態窒素の貫流点の後ろへずれているので実用的には問題はないと考えられる。 NH_3 水溶液を通液する場合とのこの違いの解釈は難しいが、恐らくOH型が完全なOH型でなく、調製時にどうしても一部 CO_3 型になってしまうことに関係があると思われる。

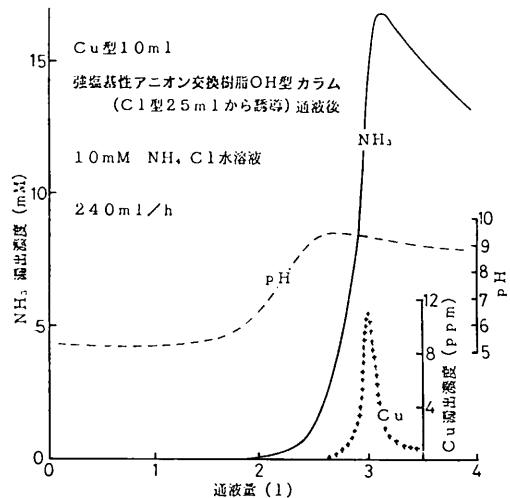


図4 強塩基性アニオン交換樹脂 (OH型) - 強酸性カチオン交換樹脂 (Cu型) 連結による NH_3 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of NH_3 with connection of strong base anion exchange resin (OH form) and strong acid cation exchange resin (Cu form).

(3) と (4) の結果を若干の他の実験結果と併せて貫流交換容量の一覧表として表3に示しておく。ここで、強酸性カチオン交換樹脂のH型またはCu型カラムに2mMのNH₃水溶液を通液した場合と10mMのNH₃水溶液を通液した場合の貫流交換容量を比較すると、H型では2mMの方が、Cu型では10mMの方が、値の大きいことがわかる。これはH型が中和とイオン交換、Cu型が配位によるというNH₃吸着の機構の違いを反映しているとして理解できる。

4. まとめ

各種産業廃水中のアンモニア態窒素のイオン交換法による吸着除去の条件を明らかにするために、アンモニア水溶液またはアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対する各種イオン交換体の吸着性能をバッチ法とカラム法で調べ、以下のことがわかった。

(1) アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素の除去に最も有効なのは、強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属(Cu, Ni, Zn)型であり、それぞれ中和と配位による吸着に依っている。次いで有効なのは、キレート樹脂の重金属型とゼオライトである。強酸性カチオン交換樹脂の重金属型を使った場合、重金属の溶離はわずかで、しかもCu型(またはNi型)ではアンモニアの吸着の様子が樹脂の着色の変化として把握できる。

(2) アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の除去に有効なのは、弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型とH型、およびゼオライトである。重金属型は重金属がかなり溶離するので使えない。

(3) アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素を除去する方法として、強塩基性アニオン交換樹脂のOH型のカラムに先に通してアンモニア水溶液に変換し、それを強酸性カチオン交換樹脂の重金属型(またはH型)のカラムに通液することも有効である。

表3 アンモニア態窒素の吸着におけるカチオン交換樹脂の貫流交換容量
Break through capacities of various ion exchangers
for adsorption of ammoniacal nitrogen.

カチオン交換樹脂(使用量)	被処理液(濃度)	BTC(meq/ml-R)*
強酸性カチオン交換樹脂 Na型 (10ml)	NH ₃ 水溶液 (2mM)	0.15
強酸性カチオン交換樹脂 H型 (11ml)	NH ₃ 水溶液 (2mM)	1.80
Cu型 (10ml)		1.97
弱酸性カチオン交換樹脂 Cu型 (12ml)	NH ₃ 水溶液 (2mM)	1.42
強酸性カチオン交換樹脂 H型 (11ml)	NH ₃ 水溶液 (10mM)	1.65
Cu型 (10ml)		2.40
弱酸性カチオン交換樹脂 H型 (10ml)	NH ₃ 水溶液 (10mM)	2.60
Cu型 (12ml)		1.85
強酸性カチオン交換樹脂 Na型 (10ml)	NH ₄ Cl水溶液 (10mM)	1.30
H型 (11ml)		1.50
Cu型† (10ml)		2.50
強酸性カチオン交換樹脂 Cu型 (10ml)	NH ₄ Cl水溶液 (10mM)	~0.1

流速240ml/h

*貫流交換容量(BTC)は樹脂容積ml-Rを標準イオン型に換算して求めた。

†強塩基性アニオン交換樹脂OH型カラム(CI型25mlから誘導)の後に連結した。

(参考)総交換容量:強酸性カチオン交換樹脂 1.9meq/ml-R(Na);

弱酸性カチオン交換樹脂 3.5meq/ml-R(H)。

終わりに、全窒素濃度測定装置を使わせていただくなど大変お世話になった大阪府公害監視センター水質検査課の中本雅雄氏、松下千明氏はじめ皆さんに深く感謝致します。

参考文献

- 1) 窒素・燐削減技術マニュアル(官公庁公害専門資料特別増刊号), 公害研究対策センター(1984)
- 2) 江口晴一郎, 森河努, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.1, 57(1988)
- 3) W. J. Eilbeck, Water Res., 18 [1], 21(1984)
- 4) F. R. Groves, Jr., PB Rep. [PB 83-246553] 43p. (1983)
- 5) 狩野善典, 長野県工業試験場報告, No.4, 21(1984)
- 6) 黒田大介, 福角京子, 河野宏彰, 科学と工業, 61 [9], 378(1987)
- 7) 片岡健, 吉田弘之, 第2回イオン交換研究発表会講演要旨集, p.13(1986)
- 8) F. Helfferich, J. Am. Chem. Soc., 84, 3237(1962)