

硝酸イオンを処理したイオン交換樹脂の再生

山口 明男 水井 廣二 稲村 江里* 新井 妥子

要 旨

水中の硝酸イオンの除去に使用したイオン交換樹脂（アンバーライトIRA・400）を再生する目的で、再生剤としての塩化ナトリウム溶液の必要量と濃度の影響、塩化ナトリウム溶液中の硝酸イオンによる妨害及び硫酸ナトリウムによる再生等について、室内実験を行った。

その結果、硝酸の90%程度の除去で十分である、排水処理のための樹脂の再生には、1 M塩化ナトリウム溶液を再生剤とした場合、樹脂量の約4～8倍の量が必要であった。再生剤の塩化ナトリウム溶液は、1 Mより低い濃度でも、塩化ナトリウムの絶対量が等しくなるように、液量を増やせば同じように再生できた。再生剤である1 M塩化ナトリウム溶液中に硝酸イオンが共存した場合は、0.02Mから徐々に再生効率を低下させたが、ある程度の再生はできた。硫酸ナトリウム溶液による樹脂の再生は可能であったが、塩化ナトリウム溶液に比べ効率は低下し、実用性があるとは考えられない。

1 はじめに

排水中の硝酸性窒素の除去法としては、生物を利用する方法とイオン交換による方法とが考えられる。生物を利用する処理は、し尿処理場等において、窒素分を硝酸にした後脱窒するという方法で行われている¹⁻⁴⁾。

イオン交換法による硝酸性窒素の除去は、フランス等で飲料水中の硝酸の除去を目的に行われているが⁵⁻⁷⁾、排水については利用されている例を聞かない。しかし、今後、硝酸を使用した表面処理排水のような、硝酸濃度の高い排水に関しては、処理の必要が生じてくると考えられる。当所においてもこうしたことから、排水中の硝酸性窒素の、イオン交換による排水処理について研究してきた⁸⁾。

イオン交換樹脂は、水中からの各種イオン除去を目的に、多方面で使われている⁹⁾。そして、そこには樹脂の再生という常に解決しなければならない重要な問題がある¹⁰⁾。イオン交換によって排水中から硝酸イ

オンを除去しても、樹脂の再生段階で排出される硝酸イオンが河川等に放出されたのでは意味がない。このため、再生をいかに効率的に行うかが課題となってくる。

そこで、イオン交換樹脂の再生をするにあたって、再生剤の量を減らし、なおかつ廃再生剤を循環使用する目的で、基礎的な実験を行ったので報告する。

2 試料及び実験方法

2・1 試料及びイオン交換樹脂

試料は、次に掲げる試薬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

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用 和光純薬製

イオン交換樹脂は、ロームアンドハース社製のアンバーライトIRA・400（強塩基性陰イオン交換樹脂）を使用した。

*現大宮保健所

2・2 実験装置

装置は図1に示す。イオン交換樹脂は、OH形であ

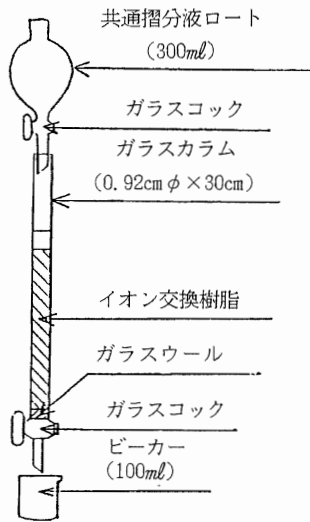


図1 実験装置

るかCl形であるかによって樹脂が膨潤して容積が変化する。そこで、実験には容積的に安定なCl形を使用し、充填量は、初めに湿式法で充填した量で10mlとした。この樹脂の容積は使用を繰り返すと5%ほど減少するがそのまま使用した。

今回の全ての実験は、室温で行った。また、樹脂層に空気が入ると実験が続行できないので、常に液面を、樹脂の上1cm程度に保つようにした。

2・3 実験方法

樹脂の再生は、処理状況試験で硝酸イオンに交換した樹脂に、念のために0.2M硝酸カリウム溶液50mlを流下させて、樹脂のCl基が完全に硝酸イオンで置換された状態にし、樹脂を50ml程度の蒸留水で洗浄してから、再生剤を実験装置上部の摺り合わせ分液ロートから、5ml/分の流速で流下させることで行った。

そしてまた、樹脂を50ml程度の蒸留水で洗浄してから、0.1M硝酸カリウムを3.5ml/分の流速で流して流下した液を採取し、約30-40ml採取する毎にビーカーを取り替えて、6-8回分取した。その後、その各画分中の硝酸イオンの濃度測定をし、樹脂の再生状況を調べた。

2・4 分析方法

硝酸イオンの分析には、島津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。

カラム：TSK gel IC-Anion PWxL

4.6mm φ × 3.5cm

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：20 μl

3 結果と考察

3・1 再生剤の量と再生効果

再生剤の量と処理効果をみるため、再生剤として300ml-5mlの数段階の1M塩化ナトリウム溶液を使用し樹脂を再生し、各再生後に0.1M硝酸カリウム溶液を流下させて実験した。

結果を図2に示す。横軸に0.1M硝酸カリウム溶液

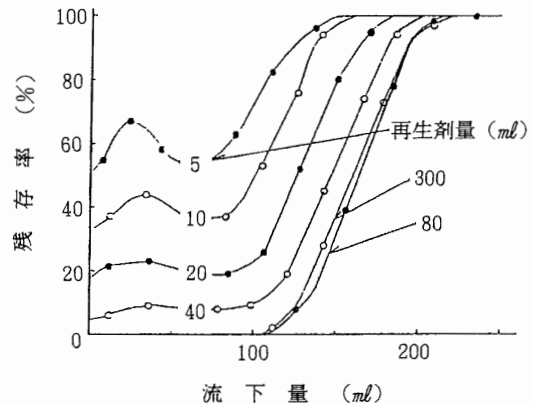


図2 再生剤の量と再生効果
(1M塩化ナトリウム溶液使用の場合)

の流下量を、縦軸に処理水中の硝酸イオンの残存率を%で示してある。残存率100%ということは、硝酸がまったくイオン交換されず、そのまま流出していることを示している。

図2に示すとおり、1M塩化ナトリウム溶液300mlと80mlで再生した樹脂の場合は、ほとんど同じような再生効果を示した。すなわち、流下量110ml付近までは残存率0%で、硝酸イオンが完全にイオン交換されているが、これを超えると硝酸イオンが流出しはじめる。200mlの流下量では残存率100%で完全に樹脂が飽

和してしまい、硝酸イオンはまったく処理できなくなる。

次に、1 M塩化ナトリウム溶液40mlで再生した樹脂では、初めから硝酸イオンがわずかに流出しており、樹脂が飽和して処理できなくなるのもわずかに早くなる。さらに1 M塩化ナトリウム溶液の量を減少させた場合、図2に示すように再生の効果が低下した。

このことから、硝酸の90%程度の除去で十分と考えられる、排水処理を目的の再生には、1 M塩化ナトリウム溶液の量が40-80ml必要と考えられる。

3・2 再生剤の濃度が再生効果に与える影響

前節での実験では、硝酸処理の場合の再生剤として1 M塩化ナトリウム溶液を使っていたが、その濃度を1/20Mと低くした場合に、再生が可能かどうか実験した。

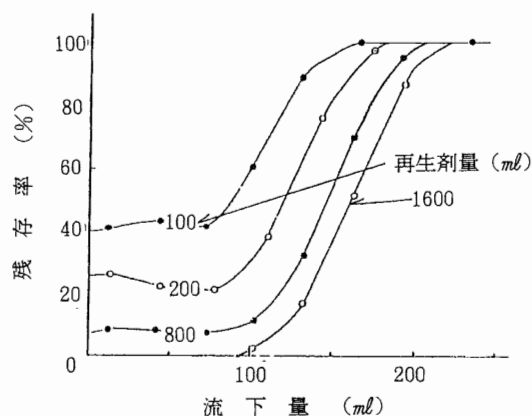


図3 再生剤の量と再生効果
(0.05M塩化ナトリウム溶液使用の場合)

結果は図3に示すとおりで、1/20の濃度である0.05M塩化ナトリウム溶液で再生を完全に行うには、1 M塩化ナトリウム溶液で再生する場合の20倍量の1600ml必要であった。このことから、この樹脂を再生する場合には、再生剤の濃度でなく絶対量によっていると考えられる。

しかしながら、それ以上に低い濃度では、再生剤の容量が大きくなり、実用的でなくなるため実験しなかった。

3・3 再生剤中に硝酸イオンが共存する場合における再生効果に与える影響

廃再生剤を再使用することを想定して、この実験を

行った。

硝酸イオンを0.01M-1 M共存させた、1 M塩化ナトリウム溶液300mlで再生したときの再生状況の結果を図4に示す。再生剤の量を300mlとしたのは、樹脂

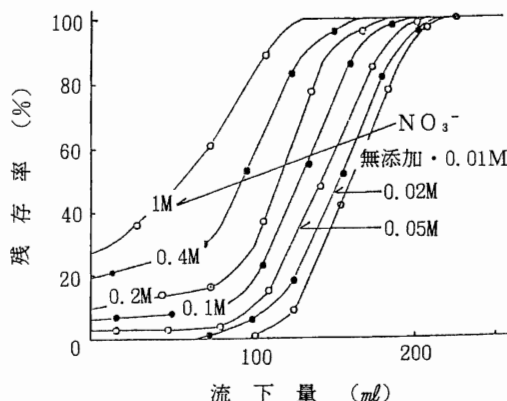


図4 再生剤中に共存する硝酸イオン量と再生効果

の再生に必要な量より大過剰で、完全に平衡にするためである。

再生剤中の硝酸イオン濃度が0.01Mの場合は無添加のときと同じであった。0.02Mの硝酸イオンが共存するようになると、無添加のときにくらべ早くも処理効果に影響がでてくるが、この程度であれば再生剤としての使用は可能と思われる。さらに、硝酸イオンの濃度が0.05, 0.1, 0.2Mと高くなるにつれて、すこしずつ再生状況が悪くなって行くが、排水処理の場合は、硝酸の除去は完全でなくても良いので、再生剤として使用が可能である。

3・4 再生剤中に硝酸イオンが共存する場合における再生剤の量の再生効果への影響

硝酸イオンが共存する再生剤で再生した場合、樹脂の再生の状況がどのように変化するかを、使用した再生剤の量を変えて実験を行った。

結果を、図5-7に示す。再生剤の量を減らすと再生効果が悪くなる。硝酸イオン0.02M共存の場合(図5)は、塩化ナトリウムだけの場合(図2)と比較して、かすかな影響しか受けない。また、共存する硝酸イオン濃度が0.1, 0.2M(図6, 7)と増えても極端には影響を受けず、完全な硝酸除去を必要としない、排水処理という観点からは、ある程度の再生が可能であると思われる。

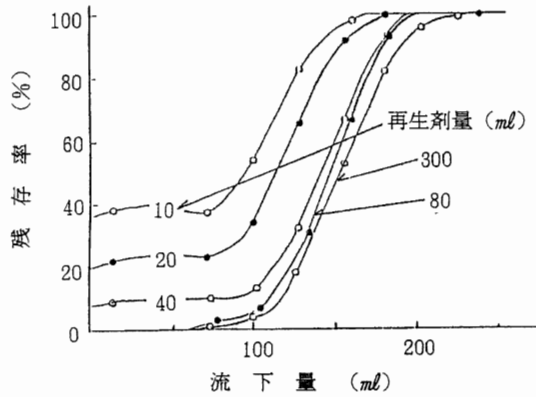


図5 再生剤 ($\text{NO}_3 \cdot 0.02\text{M}$ 共存) の量と再生効果

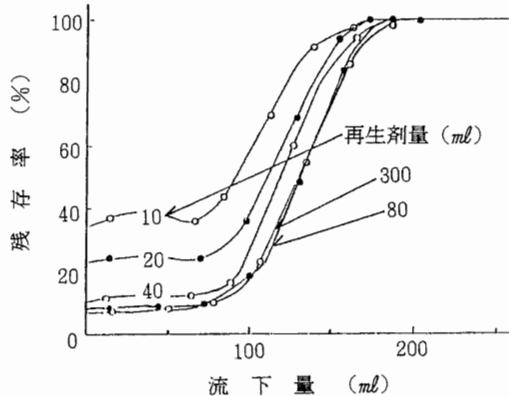


図6 再生剤 ($\text{NO}_3 \cdot 0.1\text{M}$ 共存) の量と再生効果

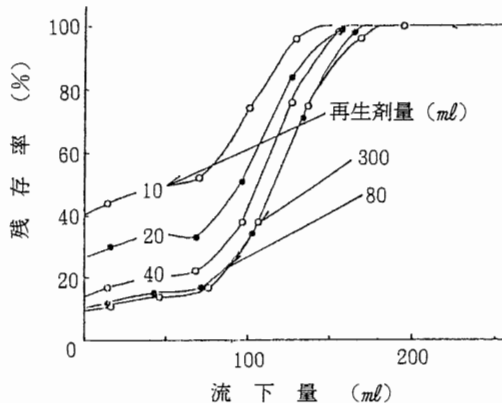


図7 再生剤 ($\text{NO}_3 \cdot 0.2\text{M}$ 共存) の量と再生効果

3・5 再生剤として硫酸ナトリウム溶液を使用した場合の再生効果

硝酸イオンは樹脂に対して高い親和性を示し、水酸イオンや塩化物イオン以外にも、硫酸イオンと交換した樹脂の場合でも、親和力が硝酸イオンより弱い硫酸

イオンと置換されるので、硫酸ナトリウム溶液も再生剤として使用できる。そこで再生剤として、一般に使用されている塩化ナトリウム溶液の代わりに、1M硫酸ナトリウム溶液を使用して再生を試みた。

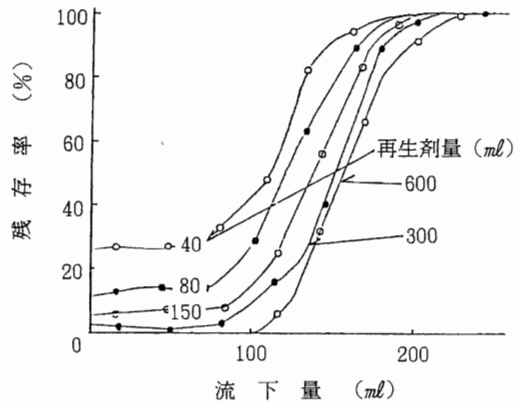


図8 再生剤として1M硫酸ナトリウム溶液の使用量と再生効果

結果は、図8に示すとおり再生はできるが、再生するには300-600mlの再生剤が必要である。これは塩化ナトリウム溶液の場合に比べ、硫酸ナトリウム溶液のほうが、同じモル濃度であれば多量の再生剤が必要であることを示す。

このように、硫酸ナトリウム溶液は再生効率が悪いので、再生可能であるが、再生剤としての使用は実用性がない。

4 まとめ

今回のイオン交換樹脂の再生の実験によって、次のことが分かった。

- (1) この実験で使用したイオン交換樹脂の、排水処理を目的の再生に必要な、1M塩化ナトリウム溶液の量は、容量で樹脂量の約4-8倍である。
- (2) 塩化ナトリウム溶液を再生剤とする場合は、1Mより低い濃度であっても、絶対量を同じにすれば、同様の再生効果がある。
- (3) 塩化ナトリウム再生剤中の硝酸イオンは、0.02M程度から徐々に硝酸処理の効果を低下させるが、ある程度硝酸イオンがあっても、排水処理という観点からは樹脂の再生はできる。
- (4) 再生剤として硫酸ナトリウム溶液も使用可能であるが、使用量は極端に多く必要とするため、実用性

はない。

文 献

- 1) 渡辺長之助：し尿の脱窒素処理施設，用水と廃水，**21**，517-523，1979.
- 2) 松尾友矩：生物的脱窒と脱リン技術の基礎と応用，公害と対策，**19**，729-736，1983.
- 3) 大山銀四郎，牛久保明邦：流動床法による家畜フン尿の硝化脱窒の可能性，水処理技術，**30**，63-68，1989.
- 4) 岡田光正ら：回分式活性汚泥法による高濃度排水の窒素リン有機物の同時除去，水質汚濁研究，**10**，37-44，1987.
- 5) R.P.Lauch and G.A.Guter：Ion Exchange for the Removal of Nitrate from Well Water，J.AWWA，**78** (5)，83-88，1986.
- 6) J.M.Philipot and G.de Larminat：Nitrate Removal by Ion Exchange：The Ecodenit Process，An Industrial Scale Facility at Binic，Wat.Supply，**6** (3)，45-50，1988.
- 7) Y.R.Richrd：Operating Experiences of Full-Scale Biological and Ion-Exchange Denitrification Plants in France，J.the Institution of WATER AND ENVIRONMENTAL MANAGEMENT，**3**，154-167，1989.
- 8) 山口明男ら：イオン交換樹脂による硝酸性窒素の除去，埼玉県公害センター研究報告，[17]，80-84，1990.
- 9) 化学工学協会編：水質汚濁防止技術と装置 5，培風館，95-104，1979.
- 10) J. P. van der Hoek and A. Klapwijk：Reduction of Regeneration Salt Requirement and Waste Disposal in an Ion Exchange Process for Nitrate Removal from Ground Water，WASTE MANAGEMENT，**9**，203-210，1989.