

ゼオライトのペレット化と重金属等陽イオンの吸着除去

(昭和54年5月23日 原稿受付)

野口文男, 植田安昭
河野啓介, 大田弘毅On the Removal of Heavy Metal Ions by the Pelletization
of Zeolite Powderby Fumio NOGUCHI
Yasuaki UEDA
Keisuke KAWANO
Koki OTA

Abstract

A great quantity of zeolite powder produces on the process of mining, grinding and sizing of a natural zeolite which have large adsorptivity and ion exchange capacity. When this powder is used on the removal of heavy metal ions in waste water, the suspended solids into the water increase. The pelletizing of the powder and the roasting of the pellets, therfor, have been performed in order to increase the strength of zeolite in solution. The relationship between the optimum conditions for adsorption of heavy metal ions and the roasting effects were investigated from the breakthrough capacity obtained by the column method. The results obtained are summerized as follows.

- (1) Sodium silicate was more favorable binder than Aluminum phosphate or none for the breakthrough capacity and the pellet strength, and the most appropriate roasting temperature was from 200° to 300 C.
- (2) The small diameter of pellets such as 3 mm ϕ were shown the large breakthrough capacity. The crack, the peel and the break were observed on the surface of the large diameter of pellets.
- (3) It is desirable for the large breakthrough capacity that the flow rate or the space velocity are slow.
- (4) The adsorptive capacity of heavy metal ions increased in order of Pb > Cu > Zn > Ni > Cd. This tendency corresponds to the order of hydroionic radius.
- (5) The adsorptivity of Cd²⁺ ion decreased in the presence of NH₄⁺ ion, but Cu²⁺ ion was not effected.

1. 緒言

資源の乏しい我が国で、グリーン・タフ地域に天然ゼオライト鉱物が大量発見されたことから、その有効利用の研究開発が各方面で盛んに行なわれるようになってきた。筆者らは、その利用法の一環として、ゼオライト鉱物が強いイオン交換能や吸着能を示すことに着目し、日本

各地に産出するゼオライトを用い、廃水中の重金属イオンの吸着除去を行なった。その結果、鉱物組成や性状が異なると重金属イオンの吸着量が異なり、Pb > Cr(Ⅲ) > Cu ≥ Cd > Zn > Ni のように水和イオン径の小さいものほど優先吸着されやすいことを見いだした。また、吸着量は人工ゼオライトに比べ低い値を示すことから、その増加をはかるため NaOH 溶液などによる活性化処理、

重金属吸着ゼオライトの再生処理などを行ない、ゼオライトが廃水中の重金属吸着除去に十分利用できることを示した³⁾。

現在ゼオライトは、土壌改良材、農業用キャリアー、家畜用飼料ならびに排泄物処理、肥料固結防止剤など各方面に活用されているが、需要の拡大にともない一定粒度に調整されたものがしだいに要求されるようになった。したがって、ゼオライトは、採掘後、粉碎とふるい分け操作が必要となり、副産的に微粉化したものが多く産出されてその利用法が問題になってきた。

微粉化したゼオライトを、廃水中の重金属吸着除去に利用した場合、表面積の増加に伴い吸着量の増加が期待されるが、浮遊物質(S・S)の増加の原因になるなど、その取扱いに種々問題がでてくる。そこで微粉化したゼオライトに種々の結合剤を添加し、ペレット化をはかった。ペレット化は、結合剤の添加量を種々変化したほか焼成を行ない、その処理効果を、カラム流通法を用い、重金属イオン、ならびにNH₄⁺イオン吸着結果から種々検討を行なったので、これらの結果について報告する。

2. 試料、ならびに実験方法

天然に産出するゼオライトは、モルデンフツ石系に分類されるモルデナイト、キフツ石系に分類されるクリノプロチロライトが大部分を占め、重金属イオンに対する吸着量は、ビーカーによるパッチテストから、クリノプロチロライトが一般に高い値を示すことをみいだした⁴⁾。

そこで、本実験では、ペレット調整用試料として島根県石見産のクリノプロチロライトを取りあげた。

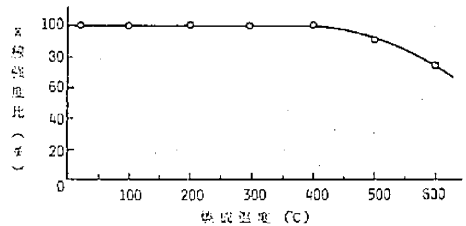
第1表 試料の化学分析値と物理的特性

成分	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Na	K	H ₂ O
量	74.17	1.00	21.45	0.96	1.18	0.29	1.65	0.13	12.29
物理的性質	比容	吸着率	含水率	含水試験					
	1.05	26%	33.3%	0.3%					

化学分析結果とイオン交換体としての物理的性質をあわせ示すと第1表のようになる。化学分析値から、クリノプロチロライトはSiO₂に富み、Na、Kを含んだアルミノケイ酸塩からできていることがわかる。この鉱物組成は、Na₂Al₆Si₃₀O₇₂・24H₂Oで示され、試料中のクリノプロチロライト量を、組成式を用い分析値から推定してみる

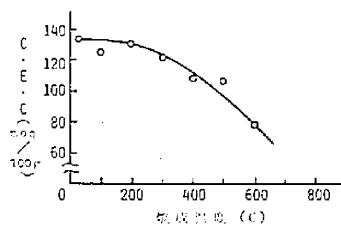
と約92%になる。X線回折から夾雑鉱物として、モルデナイト、斜長石、石英などが確認された。クリノプロチロライトは、イオン交換に寄与する含有アルカリの種類と量によって種々の型に分類されるが、この試料はNa含有量が1.65%と高いことから、Na型クリノプロチロライトに分類される。

このような鉱物組成を示す試料に、結合剤としてケイ酸ソーダ、第一リン酸アルミニウムを用い、重量%で、2、5、7.5%になるよう添加した。結合剤を添加した試料は、よく混和後、マルメライザーで、3、5、10mm^φのペレットに成型した。成型ペレットは、乾燥後、700℃までの各種温度で2時間焼成処理を行なった。ペレット焼成処理は、結合剤を添加しない場合についても同様にしない、焼成による試料の組成変化を調べてみると次のようになる。



第1図 焼成温度とX線強度比の関係

第1図は、クリノプロチロライトの組成を示す主要特性X線の一つ、2θ=22.4°(d=3.97Å)を用い、未焼成試料のX線強度を100%とし、各温度で焼成されたものと比較した強度比で示した。これから、400℃まで焼成を行なってもX線強度はほとんど低下しないことがわかる。このほか、金属イオンの吸着と密接な関係を示す陽イオン交換容量(C.E.C)をショーレンベルジャー法⁵⁾を用いて測定を行ない、焼成温度との関係をみてみると第2図



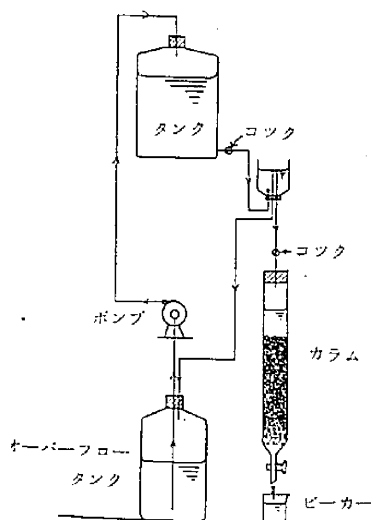
第2図 焼成温度とC.E.Cの関係

のようになる。図から、300℃までは、未焼成のものと陽イオン交換容量に差異はみだされないうが、400℃以上で焼成すると急激な低下が起り、焼成はなるべく低温で行なうことが望ましいといえる。

第2表 ペレットの調製条件と記号

記号	結合剤	添加量	径
A - 3	無添加	0 %	3 mm ϕ
A - 5		0	5
A - 10		0	10
B - 2 - 5	クイ酸ソーダ	2	5
B - 5 - 5		5	5
B - 7.5 - 5		7.5	5
B - 5 - 3		5	3
B - 5 - 10		5	10
C - 3 - 5	第一リン酸アルミニウム	3	5
C - 6 - 5		6	5
C - 9 - 5		9	5
C - 6 - 3		6	3
C - 6 - 10		6	10

ペレット径と結合剤添加量の関係を一括表示すると第2表のようになる。記号Aは、結合剤無添加のもので、記号Bはクイ酸ソーダ、Cは第一リン酸アルミニウムを添加したペレットを示す。これらの記号に引続きAはペ



第3図 装置の概略図

レット径を、B、Cは結合剤添加量とペレット径を示し各ペレットの種別を明確にした。

吸着実験は、内径 50 mm ϕ のガラス製カラムを用い、充填高さ 210 mm (5 mm ϕ ペレットの場合 300 g、充填率 52.4%) とし、一定 pH で所定の重金属イオン濃度に調整された溶液を一定流量でカラム中を流し、カラム出口の重金属イオン濃度の時間的変化から破過曲線求めた。装置の概略を第3図に示す。重金属イオン吸着量に影響を及ぼす結合剤添加量、焼成温度ならびにペレット径の関係は、カラム中に充填したペレット体積と流量の比、すなわち S.V (空間速度) を一定に行なった。吸着は、主として Cd^{2+} イオンを用いて行ない、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} などの重金属イオンについても検討を行なった。これら重金属イオンは、高純度メタル 1 g を精秤し、特級硝酸で溶解、硫酸乾固を繰り返して、1 l のメスフラスコに入れ 1 mg/cc 濃度になるよう調整後、これを所定の濃度になるよう分取希釈した。pH の調整は、カ性ソーダ又は希硫酸溶液を用いた。NH₄⁺ イオンの吸着では、特級塩化アンモニウムを用い、その一定量を蒸留水に溶解し、NH₄⁺ イオンが 1 mg/cc になるよう調整した。これを種々所定濃度になるよう分取希釈し、カ性ソーダ溶液を用いて pH の調整を行なった。重金属イオンの分析は、原子吸光法、NH₄⁺ イオンはイオンメーターを用いた。

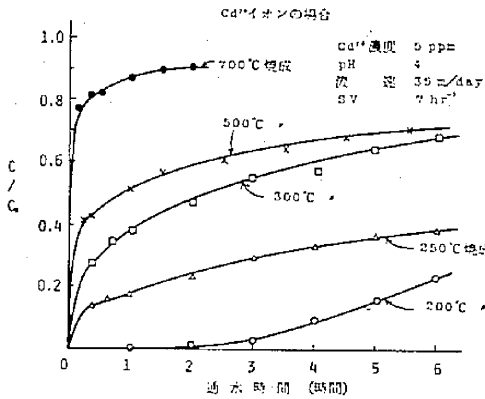
3. 実験結果

一定濃度で所定の pH に調整された溶液を一定流量で、種々の条件から調整されたペレットを充填したカラム中に通水し、一定時間ごとにカラム出口の濃度を分析した。これから充填層入口濃度 (C_0) に対する出口濃度 (C) の比を縦軸に、通水時間を横軸に取った破過曲線を作成した。この曲線の破過点から得られる破過容量を用い、結合剤、焼成温度などのペレット調製条件と吸着処理条件との関係を明らかにした。破過容量は普通 $C/C_0=0.05\sim 0.10$ を破過点とし、それまでの通水総量で示されるが、ここでは普通の吸着剤に比べ低い吸着能を示したので、重金属イオンは破過点を $C/C_0=0.2$ 、NH₄⁺ イオン吸着では $C/C_0=0.5$ とした。

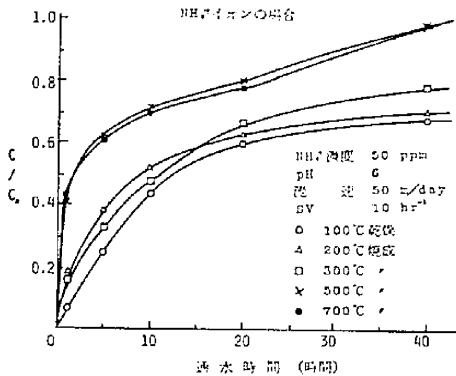
3.1. 焼成温度の影響

成型ペレットの固化強度の促進をはかった焼成処理は、結合剤 5~6% 添加した 5 mm ϕ のペレットを用い、陽イオン吸着後得られた破過容量からその効果を検

討した。吸着重金属イオンとして使用した Cd^{2+} イオンは、濃度 5 ppm, 初期 pH 4.0, S.V. = 7 hr^{-1} , 流速 35 m/day で, NH_4^+ イオンは、濃度 50 ppm, 初期 pH 6.0, S.V. = 10 hr^{-1} , 流速 50 m/day の吸着条件で行なった。得られた結果の代表例としてケイ酸ソーダ添加の記号 B-5-5 のペレットに対する破過曲線を示すと第 4 図, 第 5 図のようになる。

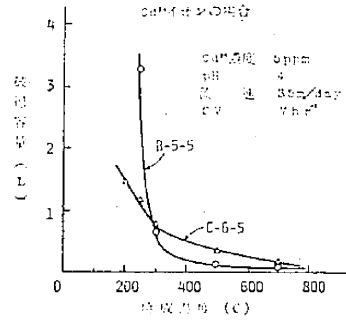


第 4 図 破過曲線と焼成温度の関係
(ペレット; B-5-5)

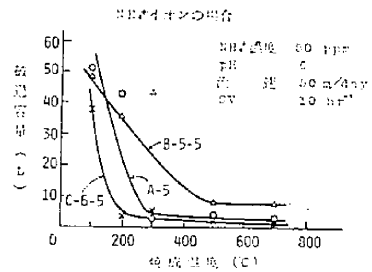


第 5 図 破過曲線と焼成温度の関係
(ペレット; B-5-5)

これから、いづれのイオンも焼成温度の上昇とともに比較的短時間の通水で c/c_0 が高い値を示し、充填層中を通過する陽イオン量が増加してくることがわかる。このような各焼成ペレットの破過曲線を破過容量でまとめてみると次のようになる。第 6 図は、 Cd^{2+} イオンの吸着結果で、各ペレットとも焼成温度が 300°C 以上になると破過容量が急激に低下し、焼成温度は低いほどよいことが



第 6 図 破過容量と焼成温度の関係



第 7 図 破過容量と焼成温度の関係

わかる。第 7 図は、 NH_4^+ イオンから得られた結果で、ケイ酸ソーダを添加したペレット B を除いて、 Cd^{2+} イオンの場合と同様、 300°C 以上の焼成温度で低い破過容量を示す。しかしながら、比較的大きい破過容量を示す 300°C 以下の焼成ペレットには、通水時間の経過とともにペレットが破壊され、再粉化する現象がみられるようになる。とくに、結合剤無添加のペレット A は、 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の乾燥焼成温度で $45\sim 50 \text{ l}$ と大きい破過容量を示すが、破壊されやすい傾向がみられた。したがって、この破過容量の増大は、ペレットの再粉化による吸着表面積の増加によるものと考察される。通水中に起るペレットの破壊状態を記号 B-5-5 のペレットについて写真で示すと第 8 図の通りになる。ペレットの破壊による再粉化は、処理水中の浮遊物質の増加を伴いあまり望ましくない。ペレット A, B と 100°C で乾燥したものは、短時間で破壊と再粉化が起り、 200°C 焼成ではペレット表面から割継のほか、ヒビ割れの現象もみられた。

ペレット C は、ペレット A, B に比べ壊れにくく、 100°C 乾燥のものでも、 200°C 焼成したものとはほぼ同程度の状態を示した。ペレットの破壊現象と焼成温度との関係



第8図 通水中における充填層のペレットの状態 (ペレット; B-5-5)

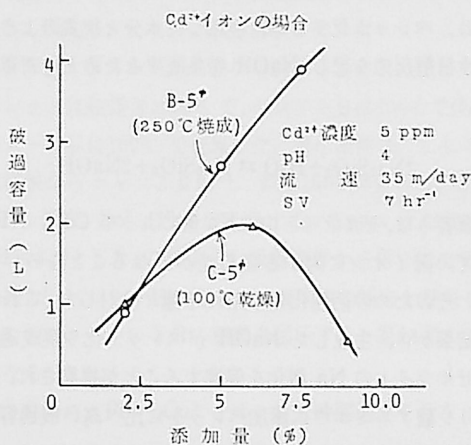
を破過容量から考察してみると、焼成温度の高いものほど破壊されにくく、ペレット固化強度と破過容量とは、互いに相反した傾向を示すことがわかる。しかしながら、焼成温度が400°C以上と高くなると、第2図に示したようにゼオライト鉱物の組成変化が起り、陽イオン交換能が低下し破過容量に影響を及ぼすようになる。そこで、各ペレットの最適焼成温度を、通水中におけるペレット強度からみてみると、ペレットA, Bは300°C, ペレットCは200°Cが最もよく、結合剤添加効果は、ケイ酸ソーダを添加したペレットBが最も大きな破過容量を示した。

3.2. 結合剤添加量の影響

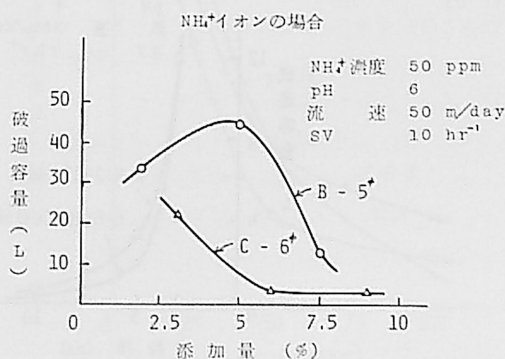
破過容量に及ぼす焼成温度の影響がわかったので、5 mmφのペレットB, Cを用い、3.1の場合と同一通水条件で Cd^{2+} , NH_4^+ イオンに対する結合剤添加量を2~9%まで種々変化しその影響を検討した。 Cd^{2+} イオンの吸着に使用したペレットBは、250°C, ペレットCは、100°C, NH_4^+ イオンは、ペレットB 300°C, ペレットC 200°Cの各温度で焼成した。各ペレットが示す破過曲線から破過容量を求め、結合剤添加量の関係で整理しこれを図示すると、第9図、第10図のようになる。

これらの図から、 Cd^{2+} イオンと NH_4^+ イオンでは異なった破過傾向を示し、その破過容量は基礎となる破過点が Cd^{2+} イオンと NH_4^+ イオンで若干異なるが、 NH_4^+ イオンが Cd^{2+} イオンに比べ非常に大きく、よく吸着除去されることがわかる。

Cd^{2+} イオンの吸着に及ぼす結合剤添加量の影響は、ケイ酸ソーダを添加したペレットBは、添加量の多いほど高い破過容量を示す。第一リン酸アルミニウムを添加したペレットCは、添加量が9%と多くなると、一度増加



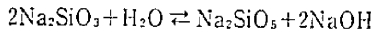
第9図 破過容量と結合剤添加量の関係



第10図 破過容量と結合剤添加量の関係

した破過容量が再び低下するようになる。NH₄⁺ イオンの吸着では、ケイ酸ソーダ5%添加したペレットが、破過容量45ℓと最も高い値を示した。しかしながら、カラムに30時間通水し、それまでに吸着された NH₄⁺ イオン量と比較してみると2%添加のペレットとほとんど差異がなく、2~5%添加で最も良好なペレットが得られるものと推察される。第一リン酸アルミニウムを添加したペレットCは、添加量の増加に伴い破過容量は低下し、少ないほどよい結果を示した。

このように、ペレットBとCでは Cd²⁺ イオンと NH₄⁺ イオンに対し異なった結果を示すが、その破過容量を比較してみるとペレットCに比べペレットBが一般に高い値を示す。これは、添加された第一リン酸アルミニウムが焼成ペレット化される際、脱水縮合して第三リン酸アルミニウムの形で結合作用を示すのに対し、ケイ酸ソーダは、ペレット化する際、混和した水分と次式のような加水分解反応を起し、NaOH を生成するためと考えられる。



筆者らは、ゼオライト中のNa量によって Cd²⁺、NH₄⁺ などの陽イオンに対する吸着能が異なることをみだし、そのための活性化処理条件を種々検討した。これらの結果から、生成した NaOH がペレット化や焼成過程でゼオライトの Na 型化を促進することが推察され、第一リン酸アルミニウム添加ペレットに比べ高い破過容量を示すようになったものと考察される。したがって、ゼ

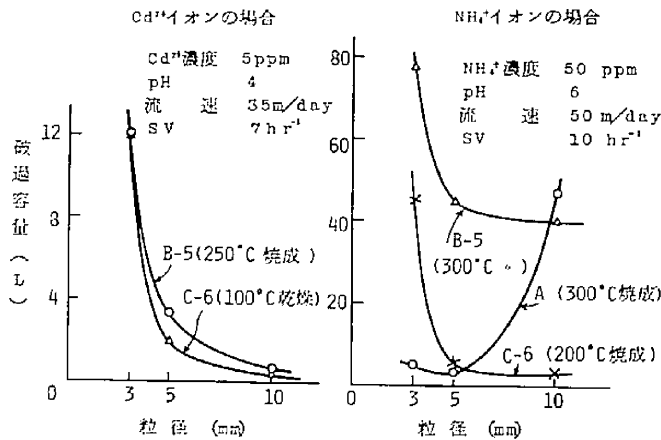
オライトの Na 型化は、ケイ酸ソーダ添加量の多いものほどよいことになるが、多いと NH₄⁺ イオン吸着で7.5%添加の実験例からもわかるように、焼成温度が高いと生成 NaOH がゼオライトの Na 型化のほか溶融結合にも作用し、破過容量低下の原因になる。このほか、ケイ酸ソーダ添加によるペレット化は、添加量と焼成温度と密接な関係を示すものと推察される。

3.3. ペレット粒径の影響

カラム流通法による吸着実験条件では、溶液とペレットの接触面積が大きいほどよく吸着除去され、大きい破過容量を示すものと期待される。そこでA、B、Cの各ペレットの粒径を3、5、10 mm^φと変化しその影響を検討した。

この場合、結合剤添加量は、ケイ酸ソーダ5%、第一リン酸アルミニウム6%と一定にし、Cd²⁺ イオンの吸着に使用したペレットBは250°Cで焼成、ペレットCは100°Cで乾燥した。NH₄⁺ イオンに対して、ペレットBと結合剤無添加のペレットAは300°C、ペレットCは200°Cでそれぞれ焼成した。これらのペレットによる通水吸着実験は、3.1.の場合と同一条件で行なった。得られた破過曲線を粒径と破過容量の関係にまとめ、これを一括図示すると第11図のようになる。

これから、Cd²⁺ イオンに対する破過容量とペレット粒径の関係のみをみると、B、Cいずれのペレットも粒径が大きくなるに従って破過容量は小さくなることがわかる。NH₄⁺ イオンの場合も、ペレットAで10 mm^φの結果を除くと同様な傾向が得られ、粒径の小さいものほど



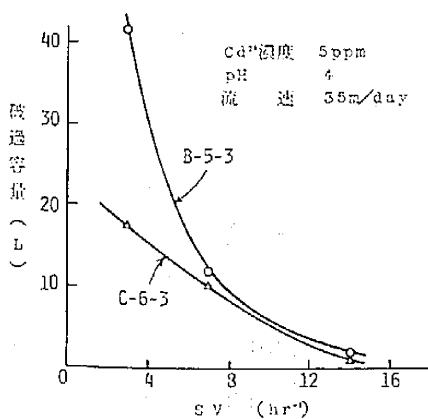
第11図 破過容量とペレット粒径の関係

破過容量は大きな値を示す。粒径 10 mm^ϕ のペレットAが急激に高い破過容量を示したのは、通水中破壊現象が起り、再粉化による吸着表面積が増加したためで、他のペレットB、Cでも 10 mm^ϕ と粒径が大きくなると、ヒビ割れや破壊現象が起りやすくなる傾向がみられた。ペレット径が大きくなるほど破過容量が小さな値を示す原因の一つとして、吸着をS.V.を一定にして行なったためカラム中におけるペレット充填率がペレット径の大きくなるに従って小さくなったことが理由にあげられる。

3.4. S.V. と流速の影響

実際にペレット化したゼオライトを用い廃水中の陽イオンを吸着除去する場合、カラム充填層中を流れる通水が速ければ速いほど単位時間に処理される水量は多くなる。したがって、種々の条件のもとで調整されたペレットに対する最適流量又はS.V.を明らかにすることは、カラム流通法における基本条件の一つである。そこで最適S.V.を、 3 mm^ϕ のペレットB、Cを用い、S.V.を3, 7, 14 hr^{-1} とし、 Cd^{2+} イオンの破過曲線から、最適流量は、 $\text{S.V.} = 10\text{ hr}^{-1}$ と一定のもとで流量を25, 50, 100 m/day と変化し、 3 mm^ϕ のペレットA、B、Cに対する NH_4^+ イオンの破過曲線から求めた。

Cd^{2+} イオンによるS.V.の検討では、S.V.以外は3.3.で述べた場合と同様なペレット焼成、吸着条件のもとで行なった。第12図にS.V.と破過容量の関係で示した。これから、ペレットB、 $\text{S.V.} = 3\text{ hr}^{-1}$ にみられるように42%と高い破過容量を得るためには、できるだけS.V.の小さい吸着条件で行なうことが望ましいことがわかる。 NH_4^+ イオンによる流速の検討では、 $\text{S.V.} = 10\text{ hr}^{-1}$ と一定にし、



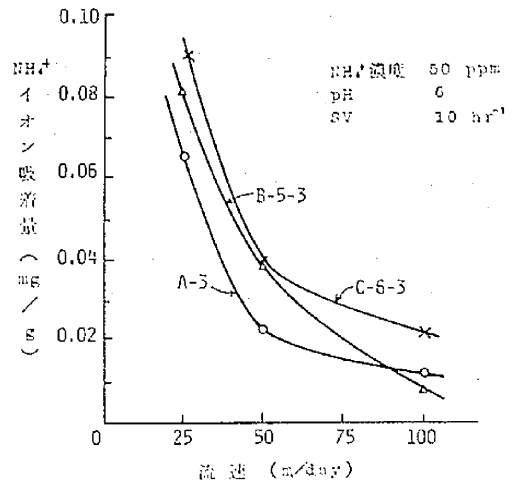
第12図 破過容量とS.V.の関係

他の吸着条件は3.3.の場合と同様にして行なった。この場合、各実験で流速が異なるため破過容量で単純に比較検討できないことから、30時間通水した間に吸着される NH_4^+ イオン量で比較した。第13図にその結果を示す。図から、ペレットBは、ペレットA、Cに比べその傾向は若干異なるが、いずれの焼成ペレットも流速が早くなれば著しく NH_4^+ イオンの吸着量が低下してくることがわかる。これらの傾向は、 Cd^{2+} イオンの吸着から求めたS.V.の検討結果ともよく一致しており、カラム流通法による陽イオン吸着除去では、カラム中の流速はできるだけ小さくすることが望ましい。

3.5. 各種陽イオンが共存した場合

これまでの実験結果から、粉末ゼオライトのペレット化焼成条件とカラム流通法による最適吸着条件の関係が明らかになったので、ここでは各種陽イオンが共存した場合、焼成ペレットがこれら陽イオンに対しどのような吸着特性を示すか破過曲線から検討してみた。使用したペレットは粒径 3 mm^ϕ で、ペレットBは 250°C で焼成、ペレットCは 100°C で乾燥した。通水条件は、3.4.の実験結果から $\text{S.V.} = 3.0\text{ hr}^{-1}$ 、流量 15 m/day とし、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} の各陽イオン 5 ppm 含む溶液で $\text{pH} = 4.0$ とした。このような吸着条件から得られた破過曲線は、ペレットB、Cともほぼ同様な傾向と結果を示したので、ペレットBの結果を図示すると第14図のようになる。

これから、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} イオンは6時間通水を行なって



第13図 流速と NH_4^+ イオン吸着量の関係

も c/c_0 の値は0.05以下で他の共存陽イオンに比べ容易に破過点に達しないことがわかる。各陽イオンが示す破過曲線から、その吸着優先順位を考察してみると $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ となり、粉末ゼオライトから得られた実験結果ともよく一致している。²⁾

ついで、これら陽イオンに NH_4^+ イオンが共存した場合についても検討した。 NH_4^+ イオンの共存は3.2.の実験結果から考察されたように、重金属陽イオンよりも優先吸着するほか、縮合錯イオンを形成するなど複雑な吸着挙動を示すものと推察される。実験は、各種陽イオンが共存した場合と同一ペレット吸着条件を用い、 Cd^{2+} と NH_4^+ イオン、 Cu^{2+} と NH_4^+ イオンが各50 ppm になるよう調製した溶液を用い Cd^{2+} 、 Cu^{2+} イオンの吸着に及ぼす NH_4^+ イオンの影響を検討した。

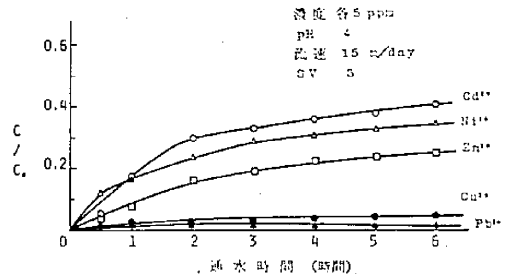
Cd^{2+} と NH_4^+ イオン共存溶液から得られた破過曲線は、ペレット B、C とも同様な傾向を示したので、代表例としてペレット B の結果を第15図に示した。図には、 Cd^{2+} イオンに及ぼす NH_4^+ イオンの影響を明らかにするため、 Cd^{2+} イオンのみ50 ppm 含む溶液から得られた破過曲線もあわせ示した。

この2つの破過曲線から、 NH_4^+ イオンが共存すると Cd^{2+} イオンに対する破過点が上昇し、 c/c_0 の値でほぼ0.2程度悪くなることがわかる。 Cd^{2+} イオンがこのように見掛上吸着されなくなるのは、 Cd^{2+} イオンと NH_4^+ イオンがペレット上で同時に吸着除去されるか、あるいは NH_4^+ イオンが優先吸着されることによるためと考察される。

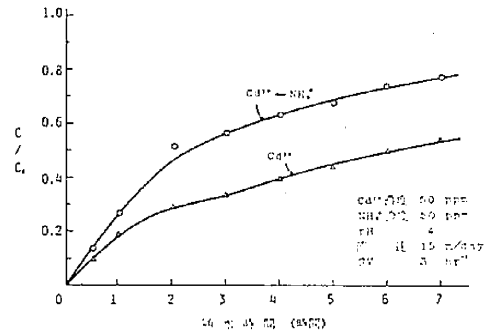
Cu^{2+} イオンが縮合錯体を作りやすい NH_4^+ イオンと共存した場合の破過曲線を、 Cu^{2+} イオンのみの場合とあわせ示すと第16図のようになる。 Cu^{2+} イオンは、 NH_4^+ イオン濃度により $Cu(NH_3)_2^{2+}$ など種々異なったアンモニア錯体を生成するが、破過曲線を見ても、 Cu^{2+} イオンに比較して若干高い c/c_0 の値を示すのみで共存 NH_4^+ イオンにあまり影響を受けないことがわかる。これは共存 NH_4^+ イオン濃度にもよるが、生成した銅錯イオンが Cu^{2+} イオンと同様に吸着除去されるほか、 Cd^{2+} イオンほど NH_4^+ イオンに優先吸着されなかったことなどが原因したものと考えられる。

4. 結 論

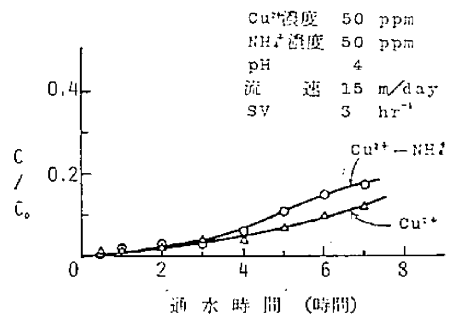
天然ゼオライトが強い陽イオン交換特性を示すことから、この特性を利用して廃水中の重金属イオンの吸着除



第14図 各種重金属イオンに対する破過曲線
(ペレット; B-5-5, 250°C焼成)



第15図 Cd^{2+} と NH_4^+ イオン共存溶液に対する
破過曲線
(ペレット; B-5-5, 250°C焼成)



第16図 Cu^{2+} と NH_4^+ イオン共存溶液に対する
破過曲線
(ペレット; B-5-5, 250°C焼成)

去に使用する場合、採掘、粉碎、粒度調整など諸工程が必要となってくる。その際、各工程で多量の微粉ゼオライトが産出することから、ケイ酸ソーダ、第一リン酸アルミニウムなどの結合剤を用い、ペレット化について、700℃までの各種温度で焼成し、固結強化をはかった。各焼成条件から得られたペレットをカラム流通法による廃水中の陽イオン吸着除去に適用し、破過曲線から焼成効果と吸着最適条件との関係を種々検討した。これから得られた結果を総括してみると次のように要約される。

- 1) 最適焼成温度は、結合剤の種類により若干異なるが、ケイ酸ソーダ添加で200°~300℃で焼成したペレットが、結合剤無添加や第一リン酸アルミニウム添加のものに比べ、通水中におけるペレット強度、破過容量とも最もよい結果を示した。
- 2) 結合剤添加量は、ケイ酸ソーダ2~5%、第一リン酸アルミニウムは少ないほどよく、ペレット強度と破過容量は相反した傾向を示すことをみいだした。
- 3) ペレット粒径は3mmφと小さいものほど破過容量が大きく、ペレット強度も強いことがわかった。10mmφとペレット径が大きくなると各結合剤ともヒビ割れ、剝離のほか破壊による再粉化の傾向が多くみられるようになる。

4) カラム中の流量はできるだけ小さくすることが望ましい。したがって空間速度(S.V)又は流速の小さいほど破過容量は大きな値を示すようになる。

5) 通水中に Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} の各陽イオンが共存した場合、その吸着優先順位は $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ となり、粉末ゼオライトから得られた結果とよく一致した。

6) Cd^{2+} 、 Cu^{2+} イオンに NH_4^+ イオンが共存した場合、 Cd^{2+} イオンは NH_4^+ イオンにより吸着されにくくなるが、 Cu^{2+} イオンはほとんど影響されないことを明らかにした。

終りに、本研究遂行に際し、試料提供など終始御高配と御協力を賜った石見鉾山株式会社の関係各位に深く謝意を表す。なお、本実験を遂行するにあたり、直接実験に協力された上川満、中原博文両君に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 原伸宜、高橋浩、ゼオライト(1975)講談社。
- 2) 植田安昭、野口文男、河野啓介、大田弘毅：日本鉱業誌、94、1083、(1978) 341~346。
- 3) 植田安昭、野口文男、河野啓介、大田弘毅：日本鉱業誌、94、1084、(1978) 405~410。
- 4) 渡辺裕：粘土科学、1、23~26、(1961)。