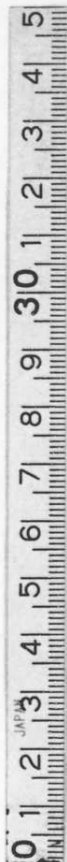


始



臺灣總督府中央研究所工業部報告

第 1 8 8 號

各種硬水軟化劑の性能比較試験

服 部 武 彦

山 本 重 吉

臺灣總督府中央研究所

昭和12年3月



各種硬水軟化剤の性能比較試験

服 部 武 彦
山 本 重 吉

臺灣はいまや各種の新工業が勃興せんとするの情勢にある、然るに本島中部以南の河川或は地下水等は著しく硬度が高く工業用水として適當の水質ではない、故に此等をその儘使用するときには製造工程の上に支障を招く虞れあるのみならず經濟的にも甚だ不利なることは明瞭である。仍つて適度に軟化し各自の工業に適應する軟水と爲すべき必要がある、従つて如何なる方法及び装置を用ひて處理するのが最も効果的であるかは工業の樹立に聯關して研究を遂ぐべき重要な問題であらねばならぬ。

硬水軟化法として從來提案せられしものは尠くないが、その主流と見るべきは Lime-Soda 法と Zeolite 濾過法とであらう。Lime-Soda 法は適量の石灰及び曹達灰を原水に加へて石灰及び苦土鹽類を沈澱せしむる方法であるが、極度の軟水を簡單に得ることが困難であり又沈澱に相當の時間を要する等の事情から今日では寧ろ Zeolite 法が推奨されつゝある。この方法はゼオライトの濾床を作り原水をして之を通過せしむるのであつて硬度除去の原理は鹽基置換作用に基くものである、鹽基の置換は當然ゼオライトの軟化力を次第に減退せしめ遂に其の力を消盡せしむるけれども、性能を失つたゼオライトは鹽基置換の可逆性を利用し即ち食鹽水を用ひて機能を復活せしむることが出来るから良質のゼオライトは可なり長期間繰返し使用し得られるのが特徴である。

元來ゼオライトは沸石と稱する礦物の一群を指すのであつて、これ等沸石類は方沸石の如く原成礦物として水成岩中に存在することもあるが普通は第二次的に火成岩中に生成されるものである、その化學的成分は含水珪酸アルミニウムを主體とし更に石灰、曹達及び加里を伴ひ又稀れにはバリウムやストロンシウム等を含むこともある。然るに 1905 年 Robert Gans はゼオライトの人工的合成に成功し之にパームチットなる名稱を附し多孔性硬水軟化剤として世に

問ふに至つた。實驗の結果有効視せられたので俄然英獨米その他にバームチツト製造工場が設立され、又硬水軟化法としてのゼオライト法は非常な勢で世界各國に擴まつた。今日では人工ゼオライトの製法或は濾過装置等に関する特許は實に枚舉に遑ないほどである。従つて現に稱へられつゝあるゼオライトとは天然礦物を指すよりも人工的合成品を呼ぶ場合が尠くない。けれども一方1928年頃から海綠石の如き天然物を精製加工した軟化剤が世上に擡頭し來り前者と覇を爭ふやうになつたので、單にゼオライトといふだけでは明瞭を缺くから天然又は人工の名を冠して混雜を避けるのが都合が好いと思ふ。斯くて天然又は人工ゼオライトは各所より賣出され、その性能に關しその特徴に就き夫れぞれ宣傳之れ努めてゐる状態なので使用者は頗るその取捨選擇に迷ふの有様である。仍つて我等は國產品及び外國品を合せ7種を選出しそれ等の性能比較試験を試みたのでその結果の一部を茲に發表せんとするものである。

供 試 品

1. ゼオライト	ゼオライト工業株式會社	合 成 品
2. ビュアライト	日本製煉株式會社	合 成 品
3. Cゼオライト	東京バームチツト商會	合 成 品
4. クリスタライト	International Filter Co. (Chicago)	合 成 品
5. ネオバーモ	淨水工業所	天 然 品
6. Zeodur	Permutit Co. (New York)	天 然 品
7. Super Zeodur	同 上	天 然 品

供試品の物理的性状

試料を肉眼的に觀察するに大體次の如きものである。

(1) ゼオライト——鋭き角度を有する大小さまざまの白色粒子が大部分を占めて居り、粒子中には反射光線により虹彩を呈するものもある、猶ほ若干量の微に乳白色又は微黄色の透明度著しき硝子様粒子が存在する。

(2) ビュアライト——殆ど無色透明にして鈍角の多角形を爲す大小の粒子が主體である、加ふるに乳白色不透明の粒子が少量混在する、後者の粒子は概して小さい、以上の粒子には極めて微細の粉末が幾許か附著してゐるので其の

ため試料に注水すれば僅かに濁る。

(3) Cゼオライト——不定形の殆ど無色透明の硝子様粒子で粒度は大小區々で一定しない、甚だ少量ではあるが白色不透明の粒子も混在する。

(4) クリスタライト——不定形の白色又は乳白色不透明の粒子と少量の無色透明の粒子とより成る、粒子は前試料より小であるが比較的揃つてゐる、水にて潤せば殆ど全部透明化する。

(5) ネオバーモ——一見暗綠色であるが仔細に觀察すれば黒色に近き濃綠色の部分と綠色乃至淡綠色を爲す部分とが相混し更に白色の斑點等を交へた多色彩的の粒子である、猶ほ微量ではあるが石英質と思はれる白色又は無色透明の粒子も存在する。

(6) Zeodur——暗綠色の觀を爲すもその色前者より淺く綠色味が多い、又部分的に赤褐色を呈する粒子が可なり多量である、粒形は餘程圓味を帶びてゐる、石英粒と認められるものも微量混在する。

(7) Super Zeodur——粒子著しく圓味を帶びその色殆ど黒色に近い、微量ながら石英粒子も混つてゐる。

試料の比重は精密の測定を爲さなかつたが天然ゼオライトは一體に合成品より大であり概略次の通りである。ネオバーモは最高で 2.8, Zeodur 及び Super Zeodur は共に 2.7 と見て好いが後者は前者より極めて僅かに大である、ゼオライトは 2.2, クリスタライトは 2.1 に相當しビュアライト及び Cゼオライトは共に 1.8 附近である。但し以上は試料を 105°C に乾燥して檢したる比重である。

次に試料の粒度であるが、これは濾過に於てなからぬ關係を有つものである、即ち粒子の大小及び粒子の均一なるか不揃なるかにより濾過に影響するところが頗る多い、故に篩別試験により粒度を檢した、以下表掲のものは 105°C に於て乾燥したる試料を篩別し篩上に殘留したるものゝ重量%を示すものである。(篩はタイラー標準篩に據る)。

人工ゼオライトの粒度

篩番號	篩孔徑 mm	ゼオライト	ビュアライト	Cゼオライト	クリスタライト
32	0.495	95.4	84.4	84.9	70.2
28	0.589	91.5	78.3	74.7	46.0
24	0.701	試験セズ	74.3	68.3	30.4
20	0.833	80.9	66.2	57.5	12.0
16	0.991	70.7	59.7	49.5	3.7
14	1.168	57.0	51.1	42.2	1.3
12	1.397	41.6	43.4	32.9	0
10	1.651	25.6	35.3	25.9	0
9	1.981	12.9	25.2	18.3	0
8	2.362	4.7	17.0	12.4	0
7	2.794	1.6	9.3	6.0	0

試料クリスタライトは比較的粒子が揃つて居り特に目立つ粗粒が混在しない、粒子は第14番篩(孔径1.397mm)を全部通過する、この點が他の3試料と著しく違ふ點である、又この試料は微粒子が相當存在し孔径0.417mm篩の残留量は83.5%、孔径0.351mm篩の残留量は94.2%である。

天然ゼオライトの粒度

篩番號	篩孔徑 mm	ネオパーモ	Zeodur	Super Zeodur
60	0.246	90.6	98.4	99.1
48	0.295	71.6	93.5	91.5
42	0.351	42.7	71.3	66.5
35	0.417	25.7	52.4	48.7
32	0.495	20.5	35.0	32.4
28	0.589	12.7	16.6	14.2
24	0.701	7.2	8.3	7.1
20	0.833	0.7	1.7	1.2
16	0.991	0.3	0.2	0.2

供試品の化学的性質

供試品は送附を受けたその儘直ちに化学分析を施した、次にその成績を表示する。

人工ゼオライトの化学的成分

成分名	ゼオライト	ビュアライト	Cゼオライト	クリスタライト
(-) H ₂ O	6.83	32.64	44.81	16.66
(+) H ₂ O	6.91	7.80	4.41	8.95
SiO ₂	47.95	29.95	27.11	50.00
Al ₂ O ₃	24.13	17.48	14.66	11.54
Na ₂ O	14.18	12.68	9.01	12.91

(一)H₂Oを控除し換算したるもの

成分名	ゼオライト	ビュアライト	Cゼオライト	クリスタライト
結晶水	7.41	11.53	7.99	10.62
SiO ₂	51.46	43.72	49.12	60.02
Al ₂ O ₃	25.89	25.87	26.56	13.85
Na ₂ O	15.22	18.82	16.32	15.50

以上の分析結果から各成分の分子比を求め示性式を作ると次のやうになる。

ゼオライト $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

ビュアライト $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Cゼオライト $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

クリスタライト $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

前3者即ち國産品は相似たる分子比を有し $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は悉く1:1である、然るにクリスタライトはこの比が2:1となつてゐる、元來ゼオライトの組成はUllmannの著書などに散見するところでは $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ とせられて居り國産品は $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がこの式に適應する、クリスタライトに於ける該比の相違は注目し値することと思ふ。後述するやうにクリスタライトが優秀な成績を示すのは化学的成分にのみ歸することは出来ぬであらうが $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異常なるのもその一因であるかに考へられる。

天然ゼオライトの化学的組成

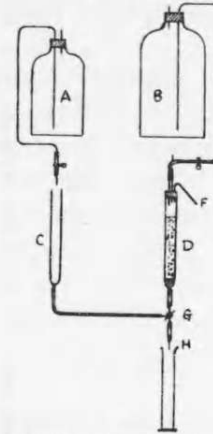
成分名	ネオパーモ %	Zeodur %	Super Zeodur %
(-) H ₂ O	4.11	4.11	8.17
(+) H ₂ O	4.86	4.82	4.73
SiO ₂	59.39	48.71	42.12
Al ₂ O ₃	7.32	6.49	6.01
FeO	2.81	2.95	2.92
Fe ₂ O ₃	10.91	18.48	20.68
TiO ₂	1.04	0.29	0.29
CaO	2.21	1.78	1.68
MgO	2.00	2.88	3.27
Na ₂ O	2.24	2.16	2.45
K ₂ O	2.16	4.53	4.67
P ₂ O ₅	0.57	1.07	0.70

ゼオライトの硬水軟化作用はその所含のアルカリと原水中の石灰及び苦土等とが置換される爲めであるから、軟化機能は試料のアルカリ含量に交渉を有つものである。表掲の3試料を比較するに K₂O+Na₂Oの量はネオパーモ, Zeodur, Super Zeodur の順に若干づつ増加してをり又試料の軟化容量も我等の實驗ではこの順位に増進してゐることは上述の消息を明かに物語るものである。

ゼオライトの性能比較試験

ゼオライトの性能試験方法に就ては從來發表されたものが甚だ少ない、最近ゼオライトの試験方法に関する委員会報告として Charles P. Hoover の報告 (Jour. Amer. Water Works Assoc. 27, 1178—85 [1935]) があるが原報を入手してゐないので其の詳細を知ることが出来ぬ。我等の實驗は我等の考案した圖に示すやうな簡単な装置を用ひて施行した、装置として無論充分ではないが併し一通り試料の性能比較を爲すには役立つものと思ふ。

圖中 A は蒸溜水の貯槽、B は原水の貯槽、F は溢流管、D は濾過管である。この濾過管は硝子製で内径 1.6 cm 高さ 25 cm で下部に於て径 0.7 cm の管につながつてゐる。濾過管の下部には硝子綿を約 1 cm の厚さに敷き、その



上に試料を約 15 cm の厚さだけ充填する、從つて試料の容積は約 30.15 cc である。斯くて B なる原水貯槽より D 管に原水を導き試料層を通過せしめて H より受器に入らしむ、濾過水 500 cc を得る毎に 100 cc を採り石鹼法で硬度を測定する。最初の間は軟化能力旺盛だから濾過水は 0 度若くは 0 度に近いが徐々に硬度が高まり来る、硬度が 1 度に達したとき原水の供給を止め D 管の水を切つて G なる三方コックを切換え CD を連結し C より飽和食鹽水を D 管に流入せしめ更に C を再三上下して試料間の氣泡を抜くと同時に食鹽水をして満遍なく試料に浸潤せしめる、約 1 時間を経て食鹽水を取換

え更に所定時間放置して所謂還元を行ふ。還元終了後は A なる貯槽より C に蒸溜水を落し更に F 管より溢流せしめて逆流洗滌を行ふ、洗滌は洗液に Cl⁻ の反應が皆無となるまで續ける、我等の實驗では蒸溜水 700—1000 cc で洗滌は足りた。次に G コックを切換えて舊態に復し再び原水の濾過を開始する。

試料の性能比較の爲めには流速を一定せしめる必要がある。流速は H 流出管から受器なる刻度圓筒に落下する濾過水が 100 cc に達するまでの時間を測定し夫れから換算した、本實驗では流速は總て 14 ml/h としたのであるが、その爲めには H 流出管の先端の孔徑が種々異なるものを用意し置き場合に應じ取換え用ひた、試料により水抵抗性が違ふのであるから流速調節には可なり骨が折れた、速度を一定に保つためには試料層上の水位を常に一定にすることも必要である。天然ゼオライトは抵抗性が甚だ大であつて上記す法の D 管を用ふことが出来ないで已むなく管の長さを増し水位を高めたのである。猶ほまた濾過繼續中試料の粒子間に氣泡を生じその爲め流速が減退することが屢々あつた、斯かる際は一旦送水を中止し CD を連結し C を上下して氣泡を追出すやうにした。又逆流洗滌にあたり試料層は 15 cm 以上に膨大するが之をその儘にして濾過せしめるときは水は試料の粒子に充分接觸せず素通り (Channel-

ing) を爲し好結果を與へないので試料層は常に所定の高さに落着けるやうに工夫したのである。

實驗には原水として臺北水道水を使用した、この水は分析の結果 CaO 32.8 mg/L 及び MgO 12.7 mg/L を秤量し得たので硬度は 5.058° に相當する。硬度測定用石鹼液はクラークの處方に準じて調製し原水で規定した。斯くて實驗は各試料につき 10 回宛繰返したのである、以下原水が濾過により硬度 0 度を保持する間の軟化水量及び硬度 1 度にするまでの連續軟化水量を表示する。表掲の還元時間は短かきは 1 時間、長きは 50 時間に及び洵に區々たるものである、還元時間を一定にすることは試料の性能比較上好都合であるけれども實驗の都合でそれが出来得なかつた、故に事實必要以上の時間を費してゐる場合が尠くない、1 時間で還元を了へたのは此の時間で果して完全に還元されるや又どの程度まで還元されるやを知らんが爲めであつた。

猶ほ茲に特に附記すべきは本實驗により試料の軟化力は大體の見當が付くけれども、優劣に對する順位などは無論明示し得ないといふことである、そは上述せるやうな裝置で實驗した或る定まれる流速に就てのみの結果に過ぎないからである。試料には夫れぞれの特徴があるのだから流速を變化すれば其の性能の發揮も自ら相違し來るといふ場合も考慮に容れねばならぬ、濾過管の徑の大小も亦成績に影響を及ぼすものと見ねばならぬ、管徑が小であり流速が著しく大であれば管壁に沿ふて流下し試料に完全に接觸し得ぬ水量も自然多く斯かる場合は好成绩を示さぬことゝなる。夫れ故に種々なる流速に於て又種々管徑の異なる場合に於て又種々なる硬度の原水に就て實驗を反覆せねば正確な批判は爲し得ぬであらう。

人工ゼオライトの軟化能

試料	用量	實驗回数	還元時間(h)	硬度 0 度の濾過水量 (L)	硬度 0 度以上 1 度までの濾過水量 (L)
ゼオ	10.21 g	1	—	1.0	9.0
		2	10	—	2.5
		3	20	—	3.0
		4	4	—	4.5

ラ イ ト	30.16 cc	5	12	—	2.5
		6	2	—	4.5
		7	36	—	2.0
		8	36	—	4.0
		9	20	—	3.5
		10	20	—	4.0
ビ ュ ア ラ イ ト	30.10 cc	1	—	2.5	16.0
		2	20	4.0	13.0
		3	36	3.0	10.0
		4	48	2.0	11.0
		5	1	3.0	11.5
		6	20	3.0	9.5
		7	36	1.5	8.0
		8	36	1.5	8.5
		9	20	2.5	8.0
		10	1	1.5	7.5
C ゼ オ ラ イ ト	27.41 cc	1	—	13.0	22.5
		2	15	4.0	14.0
		3	42	3.0	10.5
		4	1	4.0	9.5
		5	14	4.0	9.0
		6	2	2.0	8.0
		7	12	4.0	9.5
		8	3	5.0	9.5
		9	10	2.0	9.0
		10	2	3.0	9.5
ク リ ス タ ラ イ ト	25.44 cc	1	—	15.0	22.5
		2	12	15.0	20.0
		3	12	14.0	19.5
		4	10	14.0	19.5
		5	14	14.0	18.5
		6	5	14.0	18.5
		7	4	12.0	18.5
		8	3	15.0	20.0
		9	2	15.0	19.5
		10	1	—	20.0

試料ゼオライトは還元後に0度の軟水が得られなかつたが、これは実験の流速に於てあつて若し流速を小にすれば如何なる結果を齎らすかは判らない。ビュアライト及びCゼオライトは還元5-6回後は幾分か機能が衰へる傾向が表によつて窺はれるが、併し夫れは還元それ自身の不完全から来るので無いのは表示のやうに1時間の還元でも相當の軟化水量が得られるからである、寧ろ軟化能の減退といふよりは能力が一定になつたものと見るべきであらう。人工ゼオライトは孰れの試料でも其の儘用ひた初回の濾過には軟化水量が可なり多い、それは試料接觸面が新鮮であるのが主因であるけれども亦試料製造の際使用された過剰のアルカリが充分除去せられずして残留しこれが溶出して除硬作用を営むこともその一因に數へねばならぬ。試みに試料ゼオライトの5gを秤取り温湯を用ひてアルカリ反應の消失するまで數回處理しN/10鹽酸にて検するに其のアルカリ量は Na_2CO_3 として0.185gに相當する、故にこの試料は3.7%の Na_2CO_3 に匹敵するアルカリを溶出し得ることゝなる。いづれにしても初回及び還元數回の間は軟化成績が甚だ不規則であり5-6回の還元後に於て略ぼ一定の軟化能に落付くやうに觀察される、從つて試料の機能を検するには10回位の實驗を繰返す必要があるであらう。この點に關しては最近 M. G. Larian & C. A. Mann 兩氏も指摘してゐるところで軟化容量の大なるもののほど初期に於てその成績が不規則勝ちであり容易に能力が一定になり得ない傾きがある。猶ほクリスタライトは我等の實驗では人工ゼオライトとして最も優秀な成績を示した。

いま各試料10回宛の濾過操作によつて得たる0度の軟水及び0度以上1度に達するまでの軟水の含量は次表の如くである、この水量は比例的關係に於て試料の軟化能を示すものではない、そは試料の用量が夫れぞれ違ふからである、故に茲に前記化學成分表に基き試料より吸着水を除きたるものゝ單位重量(1g)の濾過水量を併記する。

試料	用量(g)	吸着水を除きたる重量(g)	軟化水量(L)	吸着水を除きたるもの單位重量による軟化水量(L)
ゼオライト	19.21	17.90	40.5	2.26
ビュアライト	30.10	20.23	127.5	6.29

Cゼオライト	27.41	15.13	156.0	10.31
クリスタライト	25.44	21.20	324.5	15.30

天然ゼオライトの軟化能

試料	用量	實驗回数	還元時間(h)	硬度0度の濾過水量(L)	硬度0度以上1度までの濾過水量(L)
ネオパ	45.44 g 30.20 cc	1	—	—	1.0
		2	25	2.0	2.5
		3	2	1.0	1.5
		4	4	—	1.8
		5	3	—	1.5
		6	1	1.5	2.2
		7	15	1.5	2.2
		8	1	1.8	2.5
		9	1	2.0	2.5
		10	40	2.0	2.5
Zeolur	45.06 g 30.15 cc	1	50	—	2.8
		2	1	1.5	2.5
		3	1	1.5	3.0
		4	40	2.0	3.2
		5	3	—	3.0
		6	20	2.5	3.3
		7	2	2.5	3.2
		8	10	—	3.2
		9	1	—	3.2
		10	1	—	3.0
Super Zeolur	47.21 g 31.16 cc	1	40	5.0	8.0
		2	18	5.0	7.0
		3	1	3.0	6.5
		4	3	—	5.5
		5	24	3.0	6.0
		6	1	3.0	6.5
		7	1	5.0	7.0
		8	1	3.0	6.0
		9	1	—	6.0
		10	1	—	6.0

天然ゼオライトは試料その儘にて直ちに原水を濾過せしむるときは殆ど軟化能を示さない、試料を長時間飽和食鹽水に浸漬したる後に於て始めてその機能を發揮し來るのである。人工ゼオライトは前述せしやうに初期還元後の軟化能が甚だ不規則なるに反し天然ゼオライトは毎回夫れが相似てゐる點が明かに相違する、併し軟化容量は合成品よりも著しく少ない、それは化學分析結果から見ても肯定し得られることであり即ち天然品なるが故に置換性鹽基が比較的少量であるといふに歸する。

以上は唯だ簡單なる實驗の結果を報告したにとゞまるが、我等は此等を用ひて猶ほ種々机上的實驗を試みつゝあり更に高雄その他に於て他官衙と協同的に實地的試驗を行ひつゝあるので聽て夫等の成績を發表せんことを期してゐる。

(臺灣總督府中央研究所無機工業化學研究室)

終