3 成分系イオン交換反応について* ——交換帯の高さとイオン分離——

松田俊彦**・岡崎 稔**・広江隼子**

1. 緒 言

イオン交換樹脂で処理される工業用水中には、多数のイオンを含有している。多種イオンが共存する場合、イオン交換樹脂層内で行なわれるイオン交換反応は各イオン間の交換速度の差や樹脂との交換平衡などによりきわめて複雑化している。2 成分系交換反応については Selke ら^{1,5)}, Michaels⁴⁾, 渡会ら⁶⁾, Gilliland³⁾ らおよび山本ら⁷⁾ などの研究があるが、3 成分系の研究例は少ない。Dranoft ら²⁾ はイオン交換反応を化学 2 次反応とみなして 3 成分系の反応を取扱っているが、その計算は非常に煩雑である。

筆者らは Ca イオンおよび Na イオン混合液を種々の混合比、流速の条件下でスチロール系 H 形強酸性陽イオン交換樹脂に通して漏出曲線を測定しこれから交換帯の高さを算出し、交換帯の高さと流速および混合比の関係を調べた。また 2 種イオン混合液を樹脂層に通してイオン分離を行なうとき、イオン分離度、分離効率および分離可能な最低樹脂層高を求める式を交換帯の高さをを用いて導き、計算値と実測値を比較検討した。

2. 基 礎 的 考 察

Ca イオンおよび Na イオン混合液を H 形強酸性陽イ

Fig. 1 Distribution of concentration in resin phase

* 昭和 35 年 5 月 20 日受理, 昭和 35 年 5 月 17 日大阪にて講演

** 栗田工業株式会社中央研究所

オン交換樹脂に通すと,

の交換反応によって、混合液は漸次 Ca イオン, Na イオンを減じ H イオンだけ含んで樹脂層から流出する。樹脂層は入口から逐次 Ca イオン, Na イオンによって交換される。通水初期には上式の反応はすべて進行し、層内の樹脂中濃度分布図 Fig. 1 (a) のごとく層入口にて未交換の H 形樹脂, 交換した Ca 形樹脂, Na 形樹脂が共存している。時間の経過とともに、Ca イオンは Na イオンより樹脂との結合力が大きいためクロマトグラフと類似の現象を生じて Na イオンは Ca イオンによって先端におしやられ、遂に Ca イオンの交換する層と Na イオンの交換する層と完全に分離し Fig. 1 (b) のような濃度分布を示す。それ以後、Na イオン交換層では (1・1) 式の反応, Ca イオン交換層では (1・3) 式の反応のみが進行し (1・2) 式の反応は生じなくなる。Na イオンは (1・3) 式の反応によって全イオン濃度 c_0 まで増加し下層の H 形樹脂と交換する。各イオン交換帯はそれぞれ一定の形状を保って一定速度で層内を移動し、まず Na イオンが漏出しはじめ、つづいて Ca イオンが漏出する。樹脂層が原液と完全に交換し終わったときの層内の濃度分布は原液の濃度および組成によって定まり Fig. 1 (c) のようになる。イオン交換帯の形状は樹脂の化学的性能、充填状態、原液の組成、濃度および流速によって定まる。

2・1 交換帯の移動速度

定常状態すなわち Na イオン交換帯と Ca イオン交換帯が完全に分離した状態において、イオン交換帯の移動速度は物質収支から次式で与えられる。

Na イオン交換帯の移動速度: Na イオンは全イオン濃度 c_0 で H イオンと交換するから

$$u_{\text{Na}} = \frac{c_0 U}{q_0 + f_E c_0} \quad (2)$$

濃度稀薄ならば

$$u_{\text{Na}} = \frac{c_0 U}{q_0} \quad (2')$$

Ca イオン交換帯の移動速度: 樹脂の Ca イオン交

換量は原液との交換平衡によってきまるから

$$u_{Ca} = \frac{\alpha c_0 U}{\beta q_0 + f_E \alpha c_0} \quad (3)$$

濃度稀薄ならば

$$u_{Ca} = \frac{\alpha c_0 U}{\beta q_0} \quad (3')$$

ここで α は原液中の Ca イオン当量分率, q_0 は樹脂の全交換容量, β は原液と平衡した樹脂中の Ca イオン当量分率, U は液の線速度, f_E は樹脂層の空隙率を表わす。

原水の供給開始から交換帯が分離するまでの間は非定常期間である。この期間中, 交換帯は一定の形状を有しない。2成分系の場合, 非定常期間は短かく層入口で早急に一定の濃度分布が形成し定常状態になることが認められている⁶⁾。3成分系では原液組成, 濃度によって非定常期間は異なる。非定常期間中, 交換帯の速度は一定でないが, 平均の移動速度として (2), (3) 式から求めた値を適用しうると考えられる。

2・2 交換帯の移動速度

定常状態において, 層内の液本体の濃度が Na イオンについて $c_{Na}/c_0=0.05\sim0.95$ 間の値を示す層の高さ, Ca イオンについて $c_{Ca}/\alpha c_0=0.05\sim0.95$ 間の値を示す層の高さをそれぞれのイオン交換帯の高さとする。層内の液本体濃度分布曲線は一定速度で層内を平行移動するから, 交換帯がその高さの距離だけを移動するに要する時間は流出液が上述の濃度変化を示すに要する時間に等しい。したがって実測漏出曲線からこの時間 T が求められ, 次式によって交換帯の高さが計算できる。

Na イオン交換帯の高さ:

$$H_{Na} = u_{Na} T_{Na} \quad (4)$$

Ca イオン交換帯の高さ:

$$H_{Ca} = u_{Ca} T_{Ca}$$

また交換帯の高さ H と総括物質移動係数 K_{La} の関係は

$$H_{Na} = \frac{U}{K_{La}} \int_{0.05 c_0}^{0.95 c_0} \frac{\alpha c_{Na}}{c_{Na} - c_{Na}^*} \quad (6)$$

$$H_{Ca} = \frac{U}{K_{La}} \int_{0.05 \alpha c_0}^{0.95 \alpha c_0} \frac{d c_{Ca}}{c_{Ca} - c_{Ca}^*} \quad (7)$$

ここで右辺の定積分は N. T. U. に当る項で平衡曲線から求められる。

2・3 2種イオンの分離

前述のごとく Ca イオン, Na イオンの樹脂との結合力の差によって漸次 Na イオンは先端におしやられ両イオンの交換帯は分離する。交換帯の移動速度の相違により時間とともに交換帯間の距離は大きくなる。この現象を利用して2種イオンの分離を行なうことができる。

Fig. 2 Breakthrough curve

2種イオンの分離操作のイオン分離度 S , 分離効率 η および分離に必要な最低の樹脂層高 Z_m は交換帯の高さを用いて次のように計算できる。

層高 Z_m , 断面積 $A \text{ m}^2$ の樹脂層に原液を $U \text{ m/h}$ の流速で $V \text{ m}^3$ 通したとき, Ca イオンが漏出しはじめたとする。Na イオンが漏出しはじめてから Ca イオンの漏出が起こるまでの間の分離期間 (全液量 V_d , 液の濃度 c_d) は Fig. 2 に図示するごとく Na イオンの漏出開始から最大漏出濃度 c_0 に達するまでの分離期間 (液量 V_{d1}) とそれ以後の Ca イオンの漏出がはじまるまでの分離期間 (液量 V_{d2}) の2つに分けられる。Ca イオンの漏出開始までに漏出した Na イオン量と樹脂層に流入した全 Na イオン量の比を Na イオン分離度 S と定義すると

$$S = \frac{c_d V_d}{(1 - \alpha) c_0 V} \quad (8)$$

一般に漏出曲線は対称的なS字形曲線になることが多く, 前期の分離液の濃度は近似的に $c_0/2$ とみなされる。後期の分離液の濃度は c_0 である。したがって全分離 Na イオン量 $c_d V_d$ は

$$c_d V_d = \frac{1}{2} c_0 V_{d1} + c_0 V_{d2} \quad (9)$$

前期の分離が行なわれる時間は近似的に H_{Na}/u_{Na} であるから

$$V_{d1} = \frac{H_{Na}}{u_{Na}} U A \quad (10)$$

漏出曲線の対称的な形状から, Na イオンの漏出濃度が $c_0/2$ に達するまでの時間は Z/u_{Na} , Ca イオンの漏出濃度が $\alpha c_0/2$ に達するまでの時間は Z/u_{Ca} に等しいとすることができる。したがって

$$V_{d2} = \frac{(Z - H_{Ca}/2)}{uc_a} UA - \frac{(Z + H_{Na}/2)}{u_{Na}} UA \quad (11)$$

$$V = \frac{(Z - H_{Ca}/2)}{uc_a} UA \quad (12)$$

(2') 式を (10) および (11) 式に, (3') 式を (11) および (12) 式に代入すると, (10), (11) および (12) 式はそれぞれ

$$V_{d1} = \frac{Aq_0}{c_0} H_{Na} \quad (13)$$

$$V_{d2} = \frac{Aq_0}{c_0} \left\{ \frac{\beta}{\alpha} \left(Z - \frac{H_{Ca}}{2} \right) - \left(Z + \frac{H_{Na}}{2} \right) \right\} \quad (14)$$

$$V = \frac{Aq_0}{c_0} \frac{\beta}{\alpha} \left(Z - \frac{H_{Ca}}{2} \right) \quad (15)$$

(13) および (14) 式から (9) 式は

$$c_d V_d = Aq_0 \left\{ \frac{\beta}{\alpha} \left(Z - \frac{H_{Ca}}{2} \right) - Z \right\} \quad (16)$$

(15) および (16) 式を (8) 式に代入, 整理すると

$$S = 1 - \frac{2\alpha(1-\beta)Z + \alpha\beta H_{Ca}}{(1-\alpha)\beta(2Z - H_{Ca})} \quad (17)$$

理想的に分離が行なわれる条件では, 交換帯の高さは 0 であるから最大分離度 S_0 は (17) 式から

$$S_0 = 1 - \frac{\alpha(1-\beta)}{(1-\alpha)\beta} \quad (18)$$

分離度 S と最大分離度 S_0 の比を分離効率 η と定義すると, (17) および (18) 式から

$$\eta = S/S_0 = 1 - \frac{\alpha H_{Ca}}{(\beta - \alpha)(2Z - H_{Ca})} \quad (19)$$

H_{Ca} および β が既知ならば (17) 式と (19) 式からそれぞれ Na イオン分離度, 分離効率が計算しうる。

分離可能な最低層高: Fig. 2 の漏出曲線から明らかのように Na イオンの漏出濃度が最大漏出濃度 c_0 に達する前に Ca イオンの漏出が始まるならば, Na イオンの分離はできない。Na イオンの漏出濃度が c_0 に達すると同時に Ca イオンの漏出が始まるとき, その樹脂層の高さは Na イオン分離可能な最低層高 Z_m である。この条件では前述の V_{d2} は 0 である。(14) 式から

$$\frac{\beta}{\alpha} \left(Z_m - \frac{H_{Ca}}{2} \right) - \left(Z_m + \frac{H_{Na}}{2} \right) = 0$$

したがって

$$Z_m = \frac{\alpha H_{Na} + \beta H_{Ca}}{2(\beta - \alpha)} \quad (20)$$

H_{Na} , H_{Ca} および β が既知ならば (20) 式から Z_m が計算できる。もし $\alpha = \beta$ のときすなわち直線平衡関係ならば, $Z_m \rightarrow \infty$ となり分離不可能となる。

3. 実験装置および実験方法

実験に供した装置は内径 15mm, 長さ約 30cm の硬質ガラス製カラムにスチロール系強酸性陽イオン交換樹脂 Diaion SK #1 (28 メッシュ, 三菱化成製) を充填し

たものである。

樹脂は 5% 塩酸で完全に再生を行ない H 形にした後, 層内に酸が完全になくなるまで洗滌した。同一充填状態にするため, 洗滌後逆洗して層を膨張, 自然沈降させ純水一定量を通した。全イオン濃度 0.02N の NaCl および $CaCl_2$ 混合液を種々の混合比, 流速の条件で樹脂層に流下し, 一定時間毎に流出液を採取した。各流出液の濃度を定量し漏出曲線を求めた。2 成分系の場合と比較するために, H 形樹脂に NaCl 溶液, Na 形樹脂に $CaCl_2$ 溶液を通し漏出曲線を求めた。H イオンはフェノールフタレンを指示薬として中和滴定法, Ca イオンは E. D. T. A. 法で定量した。Na イオンは全イオン濃度から H イオン濃度および Ca イオン濃度をさしひいて算出した。

交換平衡の測定は Na^+-H^+ 系, $Ca^{++}-Na^+$ 系について行なった。風乾した樹脂を共栓付三角フラスコに精秤し 0.02N 溶液一定量を加えよく振盪しながら一日放置した。平衡後, 溶液の濃度を測定しその測定値と樹脂の交換容量から平衡曲線を求めた。

4. 実験結果およびその考察

Na^+-H^+ 交換および $Ca^{++}-Na^+$ 交換の平衡曲線を Fig. 3 に示す。

通液を始めてから流出液中の Na イオン濃度が $c_0/2$, Ca イオン濃度が $\alpha c_0/2$ になるまでのそれぞれの時間を漏出曲線から求め, 樹脂層の高さをこの時間で割ってえた交換帯の移動速度を (2'), (3') 式の計算値と比較してみると Table 1 に示すようによく一致する。これからみて 2 成分系の場合と同様に⁶⁾移動速度の計算に (2') および (3') 式を適用しうる。なお通液中樹脂層高は縮小するがすべて通液開始時の値を使った。 q_0 は 2.05 eq/l であった。

Fig. 3 Equilibrium isotherm

交換帯の高さと溶液の線速度および混合

比の関係： 種々の混合比の溶液の漏出曲線から前述の方法によって交換帯の高さを求めその流速との関係を Fig. 4 に示す。

Na イオン, Ca イオンとも混合比に関係なく一直線上にのっている。したがって混合比 α が 1~0.346 の範囲では交換帯の高さは混合比に影響されない。 Fig. 4 から交換帯の高さ H と流速 U の関係は

$$H_{Na} = 2.1 \times 10^{-2} U^{0.55} \quad (21)$$

$$H_{Ca} = 1.3 \times 10^{-2} U^{0.55} \quad (22)$$

流速 U の指数は Michaels⁴⁾ による Dowex-50 の Na^+-H^+ 交換, 渡会ら⁶⁾ によるダイヤイオン K の $Ca^{++}-Na^+$ 交換, 山本ら⁷⁾ による Amberlite IR-120 の $Ca^{++}-H^+$ 交換における値とよく一致している。

Na イオン分離度および分離効率： 樹脂層に流入した Na イオン量と漏出曲線を図積分してえた分離 Na イオン量とから求めた Na イオン分離度および分離効率と (22) 式を (17) 式および (19) 式に代入してえた計算値とを比較した結果は Table 2 に示す。両者は比較的良好一致している。

次に (21) および (22) 式を (20) 式に代入すると,

$$Z_m = \frac{(2.1 \times 10^{-2} \alpha + 1.3 \times 10^{-2} \beta) U^{0.55}}{2(\beta - \alpha)} \quad (23)$$

Na イオン分離を行なうに必要な最低層高 Z_m は (23)

Fig. 4 Relation between height of exchange zone and superficial linear velocity

式より計算することができる。

5. 結 論

1) Ca イオンおよび Na イオン混合液を H 形強酸性陽イオン交換樹脂に通し, 定常状態において各イオン交換帯の高さを測定した結果, 各イオン交換帯の高さは溶液の線速度の 0.55 乗に比例し, 実験範囲では混合比に無関係である。

2) 2 種イオン混合液を樹脂層に通しイオン分離を行なうとき, イオン分離度, 分離効率および分離可能な最

Table 1 Comparison between observed and calculated moving velocity of exchange zone through resin bed

Exp. No		1	2	3	4	5	6	7	8	9
u_{Na}	observed value	0.1150	0.0674	0.2170	0.1560	0.0930	0.0664	0.1315	0.0830	0.2200
	calculated value	0.1155	0.0676	0.2160	0.1585	0.0944	0.0666	0.1340	0.0832	0.2180
u_{Ca}	observed value	0.0600	0.0339	0.0783	0.0577	0.0338	0.0449	0.0891	0.0364	0.0950
	calculated value	0.0620	0.0352	0.0806	0.0581	0.0347	0.0449	0.0919	0.0356	0.0928

Table 2 Comparison between observed and calculated degree of Na-ion separation and separation efficiency

Exp. No.	α	β	U [m/h]	$Z \times 10^{-2}$ [m]	S_0	S		η	
						observed value	calculated value	observed value	calculated value
1	0.502	0.96	11.89	19	0.9580	0.766	0.783	0.800	0.817
2	0.502	0.96	6.8	19	0.9580	0.849	0.844	0.886	0.881
3	0.351	0.93	21.57	15	0.9593	0.766	0.780	0.799	0.814
4	0.346	0.93	15.97	15	0.9601	0.793	0.819	0.826	0.853
5	0.351	0.93	9.51	15	0.9593	0.878	0.857	0.916	0.894
6	0.662	0.97	6.73	26	0.9394	0.743	0.784	0.791	0.835
7	0.666	0.97	13.58	26	0.9383	0.676	0.751	0.721	0.802
8	0.403	0.94	8.36	19	0.9570	0.870	0.869	0.909	0.908
9	0.405	0.94	22.1	19	0.9565	0.800	0.791	0.837	0.827

低層高を求める式をイオン交換帯の高さを用いて導いた。分離度と分離効率の計算値と実測値を比較した結果、両者はよく一致した。

終りに臨み本研究に懇切なる御助言を賜った大阪大学大竹教授および北岡氏に感謝の意を表します。

Nomenclature

A : cross-sectional area of resin bed	[m ²]
c : concentration of ion in effluent	[eq./m ³]
c_0 : total ionic concentration in solution	[eq./m ³]
c_d : concentration of Na ion in effluent observed in the range between the beginning of Na ion-breakthrough and the beginning of Ca ion-breakthrough	[eq./m ³]
f_E : void fraction of resin bed	
H : height of exchange zone	[m]
K_{La} : over-all mass transfer coefficient	[1/h]
q_0 : total capacity of resin	[eq./m ³]
S : degree of ion-separation	
S_0 : maximum degree of ion-separation	
T : time required for exchange zone to move its own height	[h]
u : moving velocity of exchange zone through resin bed	[m/h]
U : superficial liner velocity of liquid through resin bed	[m/h]
V : total volume of liquid through resin bed	[m ³]
V_d : volume of effluent collected from beginning of Na ion-breakthrough	

up to beginning of Ca ion-breakthrough [m³]

V_{d1} : volume of effluent collected between the beginning and the end of Na ion-breakthrough [m³]

V_{d2} : volume of effluent collected between the end of Na ion-breakthrough and the beginning of Ca ion-breakthrough [m³]

Z : height of resin bed [m]

Z_m : minimum height of resin bed capable of ion-separation [m]

α : equivalent fraction of Ca ion in influent solution

β : equivalent fraction of Ca ion in resin equilibrated influent solution

η : separation efficiency

Subscript

Na : Na ion

Ca : Ca ion

* : equilibrium value

Literature cited

- 1) Bieber, H., Steidler, F. E. and Selke, W. A. : *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **50**, 17 (1954)
- 2) Dranoff, J. S. and Lapidus, L. : *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1648 (1958)
- 3) Gilliland, E. R. and Baddour, R. F. : *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 330 (1953)
- 4) Michaels, A. S. : *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1922 (1952)
- 5) Selke, W. A. and Bliss, H. : *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 509 (1950)
- 6) Watarai, S. and Otake, S. : *Chem. Eng. (Japan)*, **17**, 351 (1953)
- 7) Yamamoto, K., Ariyoshi, S. and Maruyama, T. : *Seisan-Kenkyu*, **11**, 69 (1959)

A Study of Ternary Ion Exchange Reaction —Height of Exchange Zone and ion Separation—

T. Matsuda,* M. Okazaki* and N. Hiroe*

Binary ion exchange reactions were investigated by many workers, but very few studies have been made on ternary systems.

Passing mixed solution of Na ion and Ca ion through the resin bed of strongly acidic, H-form cation exchanger under conditions of various equivalent ratios of the salts and flow rates, the authors measured the heights of the exchange zone for these salts. From the operation of Na ion separation which was performed by passing mixed solution through the resin bed, the authors derived the equations for calculating the degree, S , of Na ion-separation (Eq. (17)), the separation efficiency, η , (Eq. (19)) and the minimum height, Z_m , of the resin bed capable of Na ion separation (Eq. (20)), by using the height, H , of the exchange zone; and they compared these calculated values with the observed ones.

Equilibrium isotherms for $\text{Na}^+\text{--H}^+$ and $\text{Ca}^{++}\text{--H}^+$ are shown in Fig. 3. The heights of the exchange zone for Na ion and Ca ion as shown in Fig. 4 are proportional to $U^{0.55}$ and independent of the equivalent ratio within the experimental range. These heights are represented by Eqs. (21) and (22), respectively.

The calculated values which are obtained by introducing Eq. (22) into Eqs. (17) and (19), respectively, agree comparatively well with the observed values.

When Eqs. (21) and (22) are introduced into Eq. (20), Z_m is given by Eq. (23).

* Central Laboratories of Kurita Industrial Co., Ltd., Nishinomiya-city, Hyogo-pref.