カチオン交換樹脂の水洗における二、三の問題

(昭和 46 年 2 月 18 日 受理)

大橋 弘保・森 克 芳^{*1}

塩酸または塩化ナトリウム水溶液で再生したスチレン系スルホン酸型カチオン交換樹脂（橋かけ度 8%）を回分式攪拌槽により脱塩水で水洗し、液の導電率および pH を測定するとともに液中の対立イオン・非対立イオンを定量した。そして導電率または pH 測定による水洗の終点決定に対する問題点について検討し、次の知見を得た。

(1) 浸出液の導電率または pH 変化には、再生剤の浸出および脱塩水中の微量の雑イオンと樹脂内対立イオンの交換反応による変化の両者がある。

(2) 雑イオンは空気中の炭酸ガスの溶解によって生ずる水素イオンとそれ以外のカチオンに大別されるが、水素イオンの濃度は他のイオンの濃度の 10 倍程度なので、対立イオンの交換速度 (H^+ 型樹脂を除く) は水素イオンの影響を大きく受ける。

(3) 再生剤の浸出速度は粒子内拡散支配で、また、樹脂内対立イオンと脱塩水中の雑イオンとの交換反応速度は液境膜内拡散支配とみなした理論値と実験値が良好に一致することを確認できた。

1 緒 言

脱塩水製造においては水資源の不足から処理される水質が悪化しているため、脱イオン・樹脂の再生・水洗のサイクルを頻繁に行なう必要を生じ、装置の大型化と相まって、操作の連続化が大きな課題になっている。この際脱イオン工程においては、脱塩水の純度を上げ、樹脂の飽和度を高めるため、水と樹脂を向流に接触させることが望ましいので、脱塩装置に供給される樹脂はその中の可動イオンができるだけ除かれていなければならない。また、医薬品や食品の分離・精製、試薬製造などにイオン交換樹脂を使用する場合にも樹脂をできるだけよく水洗しなければならない。このような場合には樹脂の水洗に脱塩水を用いる。この際、水洗の終点を決めるためには、再生剤中の非対立イオンを定量すべきであり、したがってカチオン交換樹脂を水洗する場合には塩素イオンを定量しなければならないが^{*2}、微量塩素イオンの定量法には簡便で精度の高い方法がない。このため測定の便宜から、しばしば、水の導電率や pH を測定して水洗の終点を定めている。しかし樹脂をいかに長時間水洗しても、排出水の導電率は供給水のそれよりも常に高く、また、pH も水洗の前後において変化する。しかるに、これらの現象を解明し、水洗の終点に対して定量的に解析した研究はまったく見当たらない。

そこで、塩酸または塩化ナトリウム水溶液により再生したカチオン交換樹脂を回分式攪拌槽を用いて脱塩水により水洗し、水中の対立イオン、非対立イオン濃度を測定するとともに、水の導電率および pH を測定して、その変化の原因について考察し、かつ、回分式攪拌槽による水洗実験の結果を理論的に検討した。

2 実 験

2.1 試 料

試料樹脂はスチレン系スルホン酸型カチオン交換樹脂「ダイイオン SKIB（橋かけ度 8%）」で、これを塩酸または塩化ナトリウム水溶液（いずれも約 1 mol/l）で交互に数回処理し、分級した後、常法^{1,2)}により球型粒子のみを選別した。また、粒径は

^{*1} Hiroyasu OHASI, Katsuyoshi MORI 秋田大学鉱山学部燃料化学科：秋田市手形学園町 1 番 1 号。

^{*2} カチオン交換樹脂の再生には一般に塩酸または塩化ナトリウム水溶液が用いられる。

表 1 試料樹脂のおもな性質

対立イオン種	H^+	Na^+
真密度 ^{a)} (g/cm^3)	1.21	1.28
水分量 ^{a)} (g/g)	0.535	0.470
粒 径 (μ)	686	676, 547, 466

a) 膨潤樹脂基準^{*4}

顕微鏡法により測定した。使用した樹脂のおもな性質を表 1 に示す。なお、試薬はいずれも市販の特級試薬をそのまま使用し、また、脱塩水^{*3}は導電率の値が脱塩塔から採取した直後において 0.5×10^{-6} mho/cm 以下のものを使用した。

2.2 実験装置および方法

各種濃度の塩酸または塩化ナトリウム水溶液で再生した H^+ 型樹脂または Na^+ 型樹脂を脱塩水により水洗する実験において、再生剤を含んだ樹脂を水洗する場合と、再生剤を十分に水洗した樹脂をさらに水洗する場合の両者について実験した。実験は、まず樹脂をロ別し、口紙に包んだまま約 10 分間遠心分離し、さらに、口紙で付着溶液を抜き取り、速やかに秤量する。精秤した樹脂を激しく攪拌している 1000 ml の脱塩水中に投入し、水洗した。攪拌槽は硬質ガラス製三ツロフラスコで、溶解物の影響を少なくするため、アルカリ、クロム酸混液および脱塩水で十分水洗し、また、粒子の分散を良好にするため、電磁振動攪拌機を使用した。なお、液温は恒温槽により一定温度に保ったが、温度変化は $\pm 0.2^\circ C$ 以内であった。

2.3 分析方法

(1) 塩素イオン：濃厚な塩化ナトリウムまたは塩酸の濃度は、それぞれフルオレッセン指示薬による硝酸銀滴定法、またはカセイソーダによる中和滴定法により定量した。また、稀薄溶液中の塩素イオンの定量には友成の「光度定量法の改良法」³⁾を用いたが、この際、比色定量には日立・パーキンエルマ 139 型分

1) W. C. Baumann, J. Eichhorn, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2830 (1947).

2) 大橋弘保, 旭硝子工業技術奨励研究報告, 8, 39 (1962).

^{*3} 内径 200 mm, 樹脂層々高約 600 mm の混床式イオン交換塔に水道水を通水して得られる脱イオン水である。

^{*4} 一般に乾燥樹脂基準で表示されるが、本報では粒子内における溶質の濃度を膨潤樹脂体積基準で示すため、乾燥樹脂基準にすると数式が複雑になるので膨潤樹脂基準で示した。

3) 友成明久, 日化, 8, 693 (1962).

光光度計を使用した。

(2) ナトリウムイオン：日本ジャーレルアッシュ(株)製原子吸光分光光度計 AA-1 型によりナトリウムの濃度を定量した。

(3) 導電率：東亜電波工業(株)製 CM-IBD 電導率計により導電率変化を塩酸もしくは塩化ナトリウム相当量に換算して定量した。

(4) pH：東亜電波工業(株)製 HM-5 A pH 計を用い稀薄水溶液中の水素イオンの濃度を定量した。

3 実験結果

図1および図2に H^+ 型樹脂および Na^+ 型樹脂を水洗した場合における塩酸または塩化ナトリウム(あるいはこれらの相当量)の浸出曲線を示した。縦軸は単位樹脂重量(膨潤樹脂基準)当りの浸出量である。濃厚な溶液で再生した樹脂を水洗した場合の浸出曲線(図1の曲線1, および図2の曲線1)は分析方法によらず、一本の曲線にまとまっている。ところで、塩素イオン分析による測定値は樹脂内に含まれている再生剤が拡散により浸出した値と考えられるので、濃厚な溶液で再生した樹脂の水洗においては導電率または対立イオン定量による結果も再生剤の浸出によるものであることがわかる。

つぎに、比較的稀薄な水溶液で再生した場合の結果(図1の曲線2, 2', 3, 3' および図2の曲線2, 2', 2'')には分析方法によって顕著な差が現われる。この場合も塩素イオン分析の結果は樹脂内から浸出した再生剤量を示しているから、原子吸光によるナトリウムイオンの分析結果や導電率測定による結果には樹脂内から浸出した再生剤の外に、ナトリウムイオン濃度または導電率を高める物質を含んでいるものと考えられる。

ところで、図1には再生剤を含まない H^+ 型樹脂をさらに水洗した場合の浸出曲線を示した(曲線4)。同様に再生剤を含まない Na^+ 型樹脂をさらに水洗した場合について、原子吸光分析より求めたナトリウムの濃度および導電率変化を図3に示した。これらの場合は、塩素イオンが検出されないにもかかわらず、 H^+ 型樹脂水洗の場合の導電率および Na^+ 型樹脂水洗の場合のナトリウム濃度は単調に増加し、 Na^+ 型樹脂水洗の場合における導電率は最初減少して極小値を生じ、その後、次第に増加している。

そこで、これらの原因について検討する

4 再生剤を含まない樹脂の水洗に対する検討

上述のごとく、十分水洗し、再生剤を含まないと考えられる樹脂を水洗した場合でも水の導電率および対立イオン濃度が変化する。この原因としては、まず、樹脂内から有機物電解質が溶出する現象⁴⁾が挙げられる。しかし、実測によると $43^\circ C$ において H^+ 型樹脂および Na^+ 型樹脂から有機物電解質が溶出する速度は極めて遅く⁵⁾、再生剤を含まない樹脂を水洗した場合における導電率または対立イオン濃度の

図1 H^+ 型樹脂を水洗した場合における塩酸(または塩酸相当量)の浸出曲線 ($25^\circ C$)

図2 Na^+ 型樹脂を水洗した場合における塩化ナトリウム(または塩化ナトリウム相当量)の浸出曲線 ($43^\circ C$)

図3 十分水洗した Na^+ 型樹脂をさらに水洗した場合における水中の Na^+ 濃度と導電率の変化 ($43^\circ C$)

変化の原因を説明することはできない。

つぎに、水洗に使用した脱塩水中に存在する微量の雑イオンとカチオン交換樹脂との交換反応が考えられる。

脱塩水中の雑イオンとしては種々のカチオンがあると思われるが、これらを総括してBイオンと水素イオンとに大別できるもの

4) 大橋弘保, 森 克芳, 工化, 74, 1886 (1971).

*5 Na^+ 型樹脂の場合, 約 5×10^{-5} meq/hr·g-膨潤樹脂.

とし、いま、 A^+ 型樹脂を水洗するものとすれば、次の反応が考えられる。

H^+ 型樹脂を水洗する場合は (1) 式の反応しか起こらないから、 A^+ (すなわち H^+) と B^+ の当量導電率の差によって導電率が増加するものと考えられる。 Na^+ 型樹脂の場合には (1), (2) の両反応が起こるので、対立イオン A^+ (すなわち Na^+) は単調に増加するが、導電率はより複雑に変化するものと考えられる。

本節では以上の点を考慮して、再生剤を含まない H^+ 型樹脂および Na^+ 型樹脂を水洗した場合に対する検討を行なう。

4.1 再生剤を含まない H^+ 型樹脂の水洗に対する検討

十分水洗した H^+ 型樹脂をさらに水洗した場合には、(1) 式の反応しか起こらないので、図 1 の曲線 4 のように導電率は次第に増加する。ところで、(1) 式の平衡において樹脂内における B^+ および水素イオンの濃度を、それぞれ、 $\bar{c}_B$ および $\bar{c}_H$ 、また、溶液中の濃度をそれぞれ c_B および c_H とすれば選択係数 $K_{H^+}^{B^+}$ は次式で定義される⁵⁾。

$$K_{H^+}^{B^+} = \frac{\bar{c}_B \cdot c_H}{\bar{c}_H \cdot c_B} \quad (3)$$

(3) 式において、 $\bar{c}_B$ は $\bar{c}_H$ に較べて無視できるほど小さく、また、一般に脱塩水中の残存イオンは選択係数の小さいイオンであるから c_B は c_H に比して無視できるものと思われる。すなわち、脱塩水中の雑イオンはほぼ完全に樹脂内にとりこまれて (1) 式の平衡が成立することになる。したがって、使用する水の導電率と平衡時における水の導電率との差は雑イオンが水素イオンとほぼ置換した状態における酸と雑イオン塩の当量導電率の差、すなわち、水素イオンと雑イオンの移動度の差に等しいと考えられる。表 2 に 25°C における数種のカチオンの移動度を示した。本表から明らかな通り、水素イオンの移動度がその他のカチオンの移動度よりも一けた大きいため、移動度の差は $290 \pm 20 \text{ mho} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$ 程度になる。また、水洗実験に使用した水の導電率は実験条件により異なるが、 $5 \times 10^{-7} \text{ mho/cm}$ 程度の値なので脱塩水中に存在する雑イオンの濃度を計算すると、 $1.6 \times 10^{-6} \text{ eq/l}$ 程度になる。これは原子吸光分析による脱塩水中のナトリウム濃度が 10^{-6} mol/l 程度とみられることから、ほぼ妥当なものと思われる。

表 2 数種のカチオンの移動度 (25°C)⁶⁾

カチオン	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
移動度 ($\text{mho} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$)	349.8	38.7	50.1	73.5	73.5	53.5	59.5

3.2 再生剤を含まない Na^+ 型樹脂を水洗した場合における導電率変化に対する検討

4.2.1 導電率変化の過程に対する考察 十分水洗した Na^+ 型樹脂をさらに水洗した場合、導電率 (図 3 の曲線 4) は水洗の初期においてわずかに減少し、極小値を経て次第に増加する傾向を示している。導電率がこのように複雑に変化するものは (1) 式による雑イオン交換の外に、(2) 式による水素イオンとの交換が起こることによるものと考えられる。

ところで、この水素イオンは空気中の二酸化炭素が溶解し、解離することによって生ずるものと推察され^{*6)}、次式が成り立つ。

したがって、導電率変化は (2), (4), (5) および (6) 式によって起こり、次のごとく考察される。

① (2) 式の反応は水素イオンと対立イオン (すなわちナトリウムイオン) の交換反応であるから、この反応が起こることにより導電率は減少する傾向がある。一方、② (2) 式の反応が進行するにつれて溶液中の水素イオン濃度が低下するので、(4) 式の溶解および、(5), (6) 式の解離が進み、溶液中の総イオン量が増加して導電率が增大する傾向を示す。そして、水洗の初期においては①による導電率減少の速度が②による導電率増加の速度より大きいので、導電率は減少する。その後、反応の進行につれて水素イオン濃度が減少するため、交換反応速度が小さくなり、やがて①による導電率減少の速度と②による増加の速度が等しくなる。この状態のとき導電率が極小値を示す。その後は①と②が動的平衡を保ちながらイオンの総濃度が増大し続け、導電率は増加するものと考えられる。

4.2.2 空気中の二酸化炭素濃度の検討 図 3 の結果は、脱塩塔から採取した直後および実験開始時における導電率がそれぞれ 0.5×10^{-6} および $1.82 \times 10^{-6} \text{ mho/cm}$ の脱塩水を使用して行なったものであり、したがって空気中の二酸化炭素により $(1.82 - 0.5 = 1.32) \times 10^{-6} \text{ mho/cm}$ だけ導電率が増加したことになる。

そこで、この値から空気中の二酸化炭素濃度がつぎの手順により求められる。すなわち、導電率 κ は

$$\kappa = \frac{A}{V_{eq}} \quad (7)$$

により求められる。ここに V_{eq} は稀積度で、また、当量導電率 A は、電離度 α と無限稀釈における当量導電率 A_∞ により次式で示される。

$$A = \alpha \cdot A_\infty \quad (8)$$

そして、 α および A_∞ はそれぞれ Ostwald の稀釈律 (9) 式および Kohlrausch のイオン独立移動の法則 (10) 式より得られる。ここで $l_{\infty 1}$, $l_{\infty 2}$ はそれぞれカチオン、アニオンの無限稀釈における移動度である。

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) V_{eq}} \quad (9)$$

$$A_\infty = l_{\infty 1} + l_{\infty 2} \quad (10)$$

また、解離定数 K は絶対温度 T により次式で与えられる^{7), *7)}。

$$pK = \frac{A_1}{T} - A_2 + A_3 T \quad (11)$$

以上の計算により、脱塩水中に溶解している二酸化炭素の濃度が求まるので、水に対する二酸化炭素の溶解度⁸⁾を用いて空気中の濃度を求めると、 $0.07 \text{ vol} \%$ が得られる。これは空気中の平均濃度 $0.03 \text{ vol} \%$ の 2 倍強の値であるが、密閉した実験室内で

*6 実験開始前に脱塩水を十分攪拌し、導電率変化がほとんどみられなくなった脱塩水を使用した。

7) 電気化学協会編, “電気化学便覧”, 丸善 (1964) p. 128.

*7 43°C において、(5) 式および (6) 式の K はそれぞれ 5.02×10^{-7} および 7.86×10^{-11} になるので、(6) 式による解離は無視できる。

8) 日本化学会編, “化学便覧基礎編 II” 丸善 (1966), p. 621.

5) F. Helfferich, “Ion Exchange”, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1962) p. 153.

6) 電気化学協会編, “電気化学便覧”, 丸善 (1964) p. 117.

ストーブ暖房を使用しており、また、実験に使用した燃焼ガスは室内に放出している状態で実験を行なったので、この程度の値も妥当なものと考えられる。

4.3 十分水洗した Na^+ 型樹脂を水洗した場合における pH 変化に対する検討

(2) 式による反応が起こる場合には、反応の進行に伴って水素イオン濃度が減少し、減少した水素イオンと当量の A イオンの増加が起こるはずである。そこで、この当量関係を確かめるため、十分水洗した Na^+ 型樹脂をさらに水洗した場合における水の pH およびナトリウムイオン濃度を別々の実験^{*8}により測定したので、その結果を図4および図5に示した。つぎに図4の pH 変化をナトリウムイオン濃度に換算したが、この際つぎの仮定をおいた。

- ① (4) 式、(5) 式は常に平衡状態にある。
 - ② (6) 式の解離による pH 変化を無視する。
 - ③ 炭酸水素ナトリウムは完全に解離する。
 - ④ イオン強度が小さいので、活量はモル濃度に等しいとする。
- 実験開始時における炭酸の濃度を $c_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 、水素イオン濃度および炭酸水素イオン濃度を c_0 とすれば、次式の関係が成立する。実験

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{c_0^2}{K} \quad (12)$$

開始時における pH は 5.59 で、 25°C における K は 4.57×10^{-7} である⁷⁾ から、 $c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1.42 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ を得る。

図4 十分水洗した Na^+ 型樹脂をさらに水洗した場合における水の pH 変化 (25°C)

図5 pH 測定による Na^+ と原子吸光による Na^+ (25°C)

^{*8} pH メーターの比較電極から溶出する塩化カリウムが樹脂の対立イオンと交換反応を起こすので、pH 測定とナトリウム濃度の測定を同一実験で行なうことは無意味である。

つぎに、水素イオン濃度の減少に伴って新たに解離した炭酸水素イオンの濃度を $c' \text{ mol/l}$ とすれば、任意時間における炭酸水素イオン濃度 $c_{\text{HCO}_3^-} \text{ mol/l}$ は次式で表わされる。

$$c_{\text{HCO}_3^-} = c_0 + c' \quad (13)$$

一方、任意時間におけるナトリウムイオンの濃度を $c_{\text{Na}^+} \text{ mol/l}$ とすれば、水素イオンは c_{Na^+} に相当する量だけ樹脂相に移動して減少し、 c' だけ解離により補われるから任意時間における水素イオン濃度 $c_{\text{H}^+} \text{ mol/l}$ は次式で表わされる。

$$c_{\text{H}^+} = c_0 + c' - c_{\text{Na}^+} = c_{\text{HCO}_3^-} - c_{\text{Na}^+} \quad (14)$$

また、仮定①から $c_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 、 c_{H^+} 、 $c_{\text{HCO}_3^-}$ には次式が成立する。

$$c_{\text{HCO}_3^-} = K \cdot c_{\text{H}_2\text{CO}_3} / c_{\text{H}^+} \quad (15)$$

pH の測定値から (15) 式により $c_{\text{HCO}_3^-}$ を求め (14) 式に代入し c_{Na^+} を算出することができる。このようにして求めたナトリウムイオン濃度の変化を図5に示した。

図5によると、実験開始後約3分間におけるナトリウムイオン濃度は、pH 測定の結果から計算した値と原子吸光分析による値がよく一致しているが、その後は両者の間に差を生じている。これは、実験開始直後においては、(2) 式の反応が支配的であるが、その後は(1) 式の反応によるナトリウムイオンの影響および、比較電極から溶出したカリウムイオンによる影響などが現われることにより差を生じたものと考えられる。

以上の検討により、pH 測定から得られるナトリウムイオン濃度は初期における値しか信頼できないが、4.2 で述べた導電率の変化に対する検討とあわせて、 Na^+ 型樹脂を水洗する場合には、空気中の炭酸ガスの影響が極めて大きいことが明らかになった。

5 浸出曲線に対する物質移動論的検討

5.1 比較的希薄な溶液で再生した樹脂を水洗する場合における浸出曲線の検討 (雑イオン交換を伴う樹脂内再生剤の浸出)

希薄な溶液で再生した樹脂を水洗した場合には、分析方法によって浸出曲線に差を生ずる。この原因は、前節の検討により脱塩水中に存在する微量の雑イオンと樹脂内対立イオンの交換反応であることが明らかになった。

そこで、本節においては樹脂内からの再生剤の浸出と、雑イオンと対立イオンの交換反応が同時に起こる場合について導電率 (または対立イオン濃度) の変化から得られた再生剤相当量^{*9}の浸出速度および塩素イオンの浸出速度に対する理論的検討を行なう。

5.1.1 再生剤相当量の浸出速度に対する検討 いま、樹脂内には対立イオン A^+ および電解質 AX が入っており水洗によって樹脂内から AX が浸出するとともに、水中の雑イオンと対立イオン B^+ が交換反応を起こすものとする。 A^+ と B^+ の反応速度は極めて大きく、また、脱塩水中の B^+ 濃度は非常に低いので、樹脂表面における B^+ の濃度 c_{B} を 0 と仮定する。このような条件下における交換反応は液側物質移動係数 $k_{\text{L}} \text{ cm/sec}$ 支配になる⁹⁾ので、半径 $R \text{ cm}$ のイオン交換樹脂1個のまわりに $V \text{ cm}^3$ の水があるものとし、界面積として粒子表面積を用いれば、溶液

^{*9} 導電率 (または対立イオン濃度) の変化から求めた浸出量を相当量と呼ぶことにする。

9) G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2836 (1947).

中の B^+ 濃度の時間 t sec による変化は次式で示される。

$$V \frac{dc_B}{dt} = -4\pi R^2 k_L c_B \quad (16)$$

$$t=0; c_B=c_{B0} \quad (\text{一定}) \quad (17)$$

一方, A^+ の浸出に関しては粒子内を拡散で移動し, 液境膜抵抗を無視できるものとすれば, A^+ の粒子内濃度 $\bar{c}_A$ mol/cm³ は次式で表わされる^{*10,9,10}。ここで, $\bar{D}$ cm²/sec は A^+ の粒子内拡散係数, r cm は粒子の中心からの距離, K_D は分配係数である。

$$r^2 \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} \right) \quad (18)$$

$$R \geq r \geq 0, t=0; \bar{c}_A = \bar{c}_{A0} \quad (\text{一定}) \quad (19)$$

$$r=0, t>0; \bar{c}_A \text{ は有限} \quad (20)$$

$$r=R, t>0; \bar{c}_A = K_D c_A \quad (21)$$

また溶液内における A^+ の濃度 c_A の時間的変化は次式で示される^{*11}。

$$V \frac{\partial c_A}{\partial t} = -4\pi R^2 \bar{D} \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} \Big|_{r=R} + 4\pi R^2 k_L c_B \quad (22)$$

$$t=0; c_A=c_{A0} \quad (\text{一定}) \quad (23)$$

(16)~(23) 式の解は,

$$\frac{K_D c_A}{\bar{c}_{A0}} = 2p_2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(p_1 - \sigma_i^2)(p_4 - 1) + p_1 p_3}{(p_1 - \sigma_i^2) \{ p_2(3 + p_2) + \sigma_i^2 \}} \exp(-\sigma_i^2 T) \\ + \frac{p_1 p_3}{p_2 \sqrt{p_1} \cot \sqrt{p_1} - (p_1 + p_2)} \exp(-p_1 T) + \frac{p_2 + 3p_3 + 3p_4}{p_2 + 3} \quad (24)$$

(24) 式を浸出量 q eq/g-膨潤樹脂と平衡浸出量 q_{∞} の形に変えて

$$1 - \frac{q}{q_{\infty}} = \frac{3 + p_2}{3p_3 + p_2(1 - p_4)} \left[2p_2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(p_1 - \sigma_i^2)(1 - p_4) - p_1 p_3}{(p_1 - \sigma_i^2) \{ p_2(3 + p_2) + \sigma_i^2 \}} \right. \\ \times \exp(-\sigma_i^2 T) - \left. \frac{p_3}{p_2 \cot \sqrt{p_1} - (p_1 + p_2)} \exp(-p_1 T) \right] \quad (25)$$

ここに, $T = \bar{D}t/R^2$, σ_i は $\tan \sigma_i = p_2 \sigma_i / (p_2 + \sigma_i^2)$ の i 番目の根で, パラメータは次式で与えられる^{*12}。

$$p_1 = \frac{4\pi R^4 k_L}{V \bar{D}} = \frac{3w_p R k_L}{V_L \rho_p \bar{D}}, \quad p_2 = \frac{4\pi R^3 K_D}{V} = \frac{3w_p K_D}{\rho_p V_L},$$

$$p_3 = \frac{K_D c_{B0}}{\bar{c}_{A0}}, \quad p_4 = \frac{K_D c_{A0}}{\bar{c}_{A0}}$$

(25) 式において, 右辺第 1 項は再生剤の粒子内拡散の影響を示し, 第 2 項は粒子内対立イオンと雑イオンの交換反応の影響を示すものである。図 6 に (25) 式の計算結果を示したが, 初期においてはある程度以上になると, 第 2 項の影響が支配的になって, 直線的な濃度低下を示すようになり, かつ, 各直線の勾配は等しい。そして, 第 1 項と第 2 項の浸出量に対して占める割合は p_3/p_2 によってほぼ定まり^{*13}, この値が大きくなるにつれて, 第 2 項の占める割合も大きくなる。また, p_3/p_2 が一定の場合, $p_2 > 10^{-1}$ では, 初期における濃度低下が大きく, かつ, p_2 の影響が顕著に現われる。なお, $p_4 > 10^{-3}$ では p_4 の影響は無視できる。

*10 再生剤は稀薄なので樹脂の半径は変化しないものとする。

10) 大橋弘保, 森 克芳, 化学工学協会第 33 年会研究発表講演要旨集, A113 (1968)。

*11 溶液は稀薄なため交換反応は粒子表面のみで起るものとする。

*12 パラメータ中で, w_p は樹脂重量 [g], V_L は溶液の全体積 [cm³], ρ_p は粒子密度 [g/cm³-膨潤樹脂] とする。

*13 p_3/p_2 は溶液相中の B^+ 量と樹脂相内の A^+ 量の比を示すパラメータであるから, $1 - q/q_{\infty}$ に大きく影響する。

図 6 雑イオン交換を伴う場合の浸出の理論曲線

曲線	$p_1=3, p_4=10^{-5}$		
	p_2	p_3	p_3/p_2
1	10^{-1}	10^{-1}	1
2	1	1	1
3	10^{-1}	10^{-2}	10^{-1}
4	1	10^{-1}	10^{-1}
5	10^{-2}	10^{-4}	10^{-2}
6	10^{-1}	10^{-3}	10^{-2}
7	1	10^{-2}	10^{-2}

5・1・2 塩素イオンの浸出 (再生剤の拡散) 塩素イオンの浸出量は樹脂内から浸出した再生剤量であるからこの場合は樹脂内における再生剤の拡散のみを考えればよい。いま, 樹脂量に比し脱塩水量が極めて多い場合には, (21) 式を (26) 式のごとく書き換えることができる。

$$t>0, r=R; \bar{c}_A=0 \quad (26)$$

よって, (18), (19), (20), (26) 式より (27) 式が得られる。

$$1 - \frac{q}{q_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 T) \quad (27)$$

(27) 式を同様に図 6 に破線で示した。これは (25) 式において p_2 , および p_3/p_2 が極めて小さくなった場合の極限を現わす。

5・2 十分に水洗した樹脂をさらに水洗した場合における浸出曲線の検討 (雑イオン交換)

この場合は, 導電率あるいはナトリウムイオン濃度の変化が, 樹脂内対立イオンと雑イオンの交換反応のみによると考えられるので, (16) 式を (17) 式の条件で解いて次式を得ることができる。

$$1 - \frac{q}{q_{\infty}} = \exp\left(-\frac{4\pi R^2 k_L}{V} t\right) = \exp\left(-\frac{3w_p k_L}{\rho_p V_L R} t\right) \quad (28)$$

本式は $\log(1 - q/q_{\infty})$ と t の関係でプロットすれば原点を通る直線になるが, その傾斜は実験条件により異なる。

5・3 濃厚な溶液で再生した樹脂を水洗した場合における浸出曲線の検討

この場合は, 分析方法による差が認められないから, 樹脂内における再生剤の拡散理論により解析できる。しかし, 濃厚な溶液で再生した樹脂は脱塩水に浸されると急速に膨張する¹¹⁾ので, 膨張過程を考慮しなければならない¹⁰⁾。

5・4 実験値と計算値の比較

5・4・1 比較的稀薄な溶液で再生した樹脂を水洗した場合 図 7 には 0.147 mol/l の塩酸水溶液で再生した H^+ 型樹脂を水洗し

11) 大橋弘保, 高分子化学, 22, 299 (1965)。

図7 H⁺型樹脂を水洗した場合における理論と実験の比較

$p_1=2.77$, $p_2=2.85 \times 10^{-4}$, $p_4=6.78 \times 10^{-6}$
 □: 塩素分析による実測値 } 0.147 (mol/l) の塩酸水溶液で再
 ●: 導電率測定による実測値 } 生した樹脂を水洗した場合
 ●: 導電率測定による実測値 } 十分水洗した H⁺ 型樹脂をさらに
 水洗した場合

た場合の浸出量の実測値と (25) 式の計算結果を示した。パラメーター p_1 , p_2 , p_4 は図1の曲線 2, 2' の実験条件から決定した^{14*}。図より $p_3/p_2=3.23 \times 10^{-2}$ のとき導電率変化による実測値が理論曲線と一致した。これより, $p_3=9.21 \times 10^{-6}$ となり, この値から交換にあずかった雑イオンのみかけの濃度 c_{B0} が 1.36×10^{-6} mol/l と推定される。4・1において導電率変化に対して検討した場合の濃度 (1.6×10^{-6} eq/l) や原子吸光分析による脱塩水中のナトリウムイオン濃度 (約 10^{-6} mol/l) と大体一致することを確認した。

同様に図8には 0.106 mol/l の塩化ナトリウム水溶液で再生した Na⁺ 型樹脂を水洗した場合の実験値 (図2の曲線 2, 2', 2'') と (25) 式による計算結果を示した^{14*}。実測値は $p_3/p_2=2.88 \times 10^{-1}$ のとき理論曲線と一致し, そのとき, $p_3=9.00 \times 10^{-5}$ で, 雑イオンのみかけの濃度 c_{B0} は 9.51×10^{-6} mol/l となる。このように c_{B0} は Na⁺ 型樹脂の場合, H⁺ 型樹脂の場合より約 1 けた大きな値になったが, 4・3 で検討したように実験開始時における脱塩水中の炭酸の初濃度は 1.42×10^{-5} mol/l なので, これが交換反応に関係することを考慮すれば理解できる。

*14 図7, 図8のパラメーター p_1 , p_2 , p_4 の計算に使用した K_D , k_L , $\bar{D}$ はつぎの通りである。

	$K_D \times 10^2$	$k_L \times 10^3$ (cm/sec)	$\bar{D} \times 10^6$ (cm ² /sec)
図7	0.77	5.81	4.6
図8	1.01	2.56	2.9

図8 Na⁺型樹脂を水洗した場合における理論と実験の比較

$p_1=0.365$, $p_2=3.12 \times 10^{-4}$, $p_4=9.47 \times 10^{-5}$
 □: 塩素分析による実測値 } 0.106 (mol/l) の塩化ナトリウム水
 ●: 導電率測定による実測値 } 溶液で再生した樹脂を水洗した場合
 △: 原子吸光分析による実測値 } 十分水洗した Na⁺ 型樹脂をさら
 に水洗した場合

また, 図7, 図8にはそれぞれ, 塩素イオン分析による結果も示した。塩素イオン分析による値は粒子内から浸出した再生剤量に等しいので, 粒子内拡散の (27) 式が適用されるはずであるが実際は理論曲線よりも下方に平行移動している。これは粒子表面に再生剤溶液が付着していることによるもので, 平行移動の程度から付着量の全浸出量に対する割合が求まる¹⁰⁾。なお, 図7, 図8の導電率測定による実測値は付着量を補正した値で示した。

5・4・2 十分水洗した樹脂をさらに水洗した場合 図7, 図8にはそれぞれ再生剤を含まない H⁺ 型樹脂および Na⁺ 型樹脂をさらに水洗した場合の曲線を併記した。いずれも原点を通る直線で表わすことができたので, 直線の勾配, および, 図1の曲線4と図3の実験条件を用いて, それぞれ液側物質移動係数 k_L を算出したところ, H⁺ 型樹脂の場合 5.81×10^{-3} cm/sec, Na⁺ 型樹脂の場合 2.56×10^{-3} cm/sec となった。これらの値の妥当性について検討するため, Calderbank ら¹²⁾の式により計算したところ, H⁺ 型樹脂の場合 $1.5 \times 10^{-2} \sim 3.8 \times 10^{-3}$ cm/sec, Na⁺ 型樹脂の場合 $1.4 \times 10^{-2} \sim 3.6 \times 10^{-3}$ cm/sec となり攪拌槽内の k_L としては納得できる値と思われる。

(昭和45年10月, 化学関係学協会連合東北地方大会講演)

終りに, 本研究に対し有益な御教示をいただいた東北大学工学部化学工学科, 前田二郎教授・只木植力教授・斎藤正三郎教授に深く感謝致します。

12) P. H. Calderbank, M. B. Moo-Young, *Chem. Eng. Sci.*, 16, 39 (1961).