

# イオン交換の装置について

山 本 寛

## 1. まえがき

イオン交換の用途は近年ますます広くなりつつある。大きな用途は依然として水処理であるが、その他の方面にも着実な用途が開拓されつつある。これに伴って研究の方面においても年々おびただしい報告が発表されているのは当然であるが、内容的にみるとそれらの大部分は化学的な研究であって、装置の立場からみた工学的な研究は割合に少ない。このことは現在実用されている方式がすべて固定床法であり、かつ現在のイオン交換の実用条件程度ではその作業容量の決定を特に厳密な計算に基づいて行うことを必要としないためである。しかし将来特殊な問題と関連して、例えば多種イオンを含む液を処理する際にある特定イオンの漏出が目されるような場合になると現在の簡単な設計法では解決が与えられないから、工学的な基礎研究が必要になってくる。いいかえれば現在のイオン交換装置は設計上からみるときには、機械的な部面を別とすれば、まだ工学以前の状態にあるといってもよいのであって、今後イオン交換操作に要求される条件が厳格になればなる程その必要性が増大してくることは確実と思われる。このような観点から以下にイオン交換操作の方式、現在最も行われている固定床式装置の作業容量の求め方に関係することながら、ならびに今後の課題等について簡単にのべてみる。

## 2. イオン交換操作の方式について

前節にのべた如く現在工業的に行われている方式はすべて固定床・回分操作方式に属するものである。連続操作法は研究室的には試みられているが工業化するにはまだ幾多の困難な問題がある。このことはイオン交換と類似な吸着操作においてすでにハイパーソープション法の如き連続法が工業化されているのに較べてかなり遅れている。その原因はイオン交換の方が吸着に較べて操作上かなりむずかしい点があるためと考えられる。

イオン交換操作の方式として考えられるものには固定床法（連続法および回分法）、接触濾過法、流動層法があるが、前述した如く後 2 者は現在工業的には全く行われていない。それではこれらの方式が全く工業的に可能性がないのかというと必ずしもそのようなことはいえないのであって、殊に連続イオン交換操作を考える場合には、両者はいずれも一つの有力な手段と考えられるもの

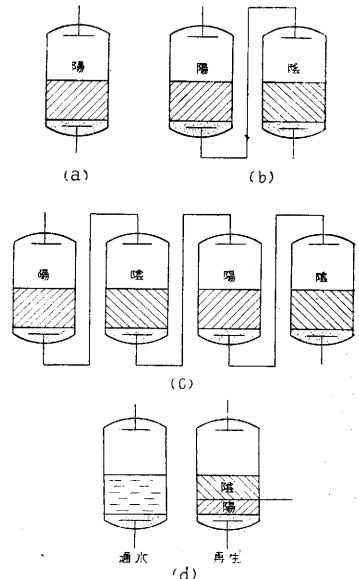
である。このような理由から以下に代表的な方式について簡単な説明を加えることとする。

### 1) 固定床法

水処理を例にとりて現在行われている代表的な方法を大別して示せば第 1 図の如くである。

#### i) 回分式 a) 単塔式 第 1 図

(a) に示したもので、硬水軟化に広く用いられているほか、特定イオンの除去または回収の際にも使われる最も簡単な方式であって、操作は通液・逆洗滌・再生・洗滌の 4 つをもって 1 サイクルを構成する。水処理の場合には 1 日 1 サイクルを通例とする。



第 1 図

#### (b) 二塔式 第 1 図(b) に示した

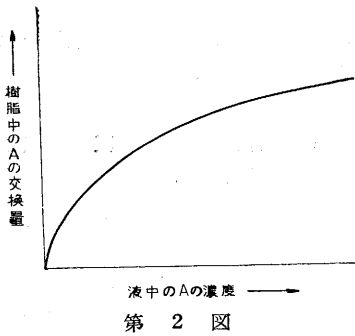
もので、例えば水の完全脱塩に用いられ、陽イオン交換樹脂充填塔と陰イオン交換樹脂充填塔とを直列に並べて使用する方式であるが、設計および操作方式は単塔式と全く同一である。

(c) 四塔式 第 1 図(c) に示したもので同じく水の完全脱塩に用いられ、陽イオン交換樹脂充填塔と陰イオン交換樹脂充填塔を交互に直列に組み合わせたもので、脱塩を完全ならしめるために塔数をふやしたものである。従って設計および操作方式は単塔式と全く同一である。

(d) モノベッド式 第 1 図(d) に示したもので水の完全脱塩に用いられる。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とをたがいに混合した層に水を通して脱塩を行うものであるが、原理的には前記の多塔式における組合わせ数を遙かに多くしたものと考えてよい。この方式の特長は脱塩性能が多塔式よりも遙かに良好な点にある。ただし操作は多塔式の場合と異なり、通液・逆洗滌および分離（陽および陰イオン交換樹脂層に）・再生・洗滌・混

合をもって1サイクルとする。なお再生法にはいくつかの方式がある。

ii) 連続式—移動固定床式— イオン交換平衡については多くの研究がなされている。2種イオン間の交換の場合には処理原液中の除去しようとするイオン(記号Aで示す)に関する交換平衡曲線は第2図の形で表わされるものが多い。



第2図

このような場合には通液時に着目すれば、イオン交換樹脂充填層内では一定の幅を有する交換帯が層内を定速度で流れの方向に進行する。

従ってそれと反対方向に等速度で充填層を移動させれば、常に塔内の定位置に一定形状の交換帯が停止することになるからイオン交換操作を連続化するわけである。すでに吸着においてはこのような方式が工業化されているが、イオン交換については試みられていない。

2) 接触汚過法

処理すべき液を入れた槽中にイオン交換樹脂を投入、攪拌して交換を行わしめ、しかるのちに樹脂を汚別する方式であって、吸着では脱色、脱臭方面に広く用いられているがイオン交換の分野では全然行われていない。

3) 流動層法

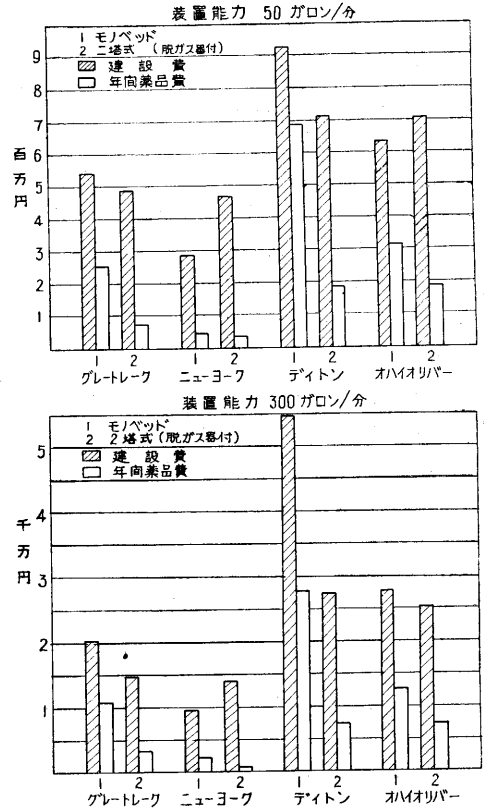
イオン交換樹脂と水との密度の差は余り大きくないから、固定床で下方から上方へ通液すると樹脂層は容易に流動層化する。このため固定床法では原則として通液は上方から下方に行うことになっている。そこでこの流動層化させ易い性質を利用して多段流動層を用いれば、原理的にはイオン交換操作を連続化するわけであるがまだ研究の段階にある。

3. 各方式の特徴とその比較

固定床式、特に単塔式と多塔式は構造が最も簡単であり、樹脂の磨損と損失が少ない(年間で数%)特長がある。一方1サイクル中の通液時間に対して他の操作に要する時間は比較的短かい上、切換え操作が特に煩雑であるとか、それに伴う人件費を特に多く必要とするということはないのであるが、作業が不連続であるためこれに対する対策を必要とすることは止むをえない。この場合1サイクルの時間のうち通液時間がその大部分を占めるから2組の装置を設備する必要はなく単に貯液槽の容量にそれを見込んでおけばよい。

モノベッド方式は甚だ巧妙な方法であり近年広くわが国に採用されるに到ったが、多塔式に較べて樹脂の損失

と再生効率の点ではやや劣るものと思われる。また操作もややこの方が煩雑である。しかし水の完全脱塩における脱塩効果が多塔式より遙かによいのが大きな特徴である。経済的な面からの両者の比較についてはわが国のデータが発表されていないので、参考までに米国における一例を示せば第3図の如くである。図で見られる如



第3図

く、脱塩水の質を問題にしなければ建設費、操業費共に一般に二塔式の方がやすいことが判る。

連続イオン交換方式は現在のところ、水処理に対してはそれほど経済的に有効とは思われないので、研究もほとんどなく、もちろん工業化されたものもないが、将来イオン交換が水処理以外にも広く利用される時代がくると、不連続方式に較べて多くの利点を持っているから当然問題になってくることと思われる。そこで移動固定床法、接触汚過法、流動層化法の3者の特徴を比較してみると、処理能力当りの装置の大きさは移動固定床式が最も小さくてすむから一番有利ではあるが、吸着におけるハイパーソープション法と異なりイオン交換の場合には通液を上方から下方に向って行うので、樹脂層を下方から上方へ移動させねばならないので機構上かなりの困難がある。一方同一処理能力当りの装置の大きさは増大するが、多段流動層法または多段接触汚過法の方が機構的には容易であると思われる。もっともこの場合には樹脂

の強度が大きくなるので——吸着剤に較べてイオン交換樹脂の値段が格段にたかいので大きな問題となる——問題はそれほど簡単ではない。

#### 4. イオン交換樹脂と処理液の性質

イオン交換装置は他の化学装置と異なり、装置の設計に当って如何なるイオン交換樹脂を用いるかが根本的に大切な要件であり、また装置の能力は原料液の純度によって重大な影響をうける。

##### 1) イオン交換樹脂の性質

陽イオン交換樹脂には強酸性と弱酸性、陰イオン交換樹脂には強塩基性と弱塩基性のものがある。一般について弱酸性および弱塩基性の樹脂は弱陽イオンまたは弱陰イオンとは反応しないから、これらのイオンの除去には使えないが再生がほぼ完全にできる点に特徴がある。一方強酸性および強塩基性の樹脂は中性塩を分解する能力があり、また弱塩基および弱酸も除去できるが再生効率は前者に比較して低い。水の完全脱塩に際し、同一の強酸性および強塩基性樹脂の組合わせを用いた多塔式とモノベッド式について両者を比較してみると、この組合わせが後述する他の組合わせと著しく異なる特徴の一つはシリカが除去できる点にあるが、その除去性能は多塔式よりもモノベッド方式の方が遙かに優秀である。これはシリカ漏出が陽イオン漏出と関係し、従って漏出液のpHと関係するからであって、pHが7~7.5の範囲が最もシリカ漏出が少なくpHがちと大になるためである。モノベッドでは流出液のpHは7にはほぼ一定であるからこのためシリカ漏出は非常に少ない。以上のことも関連し、多塔式では流出水の比抵抗が数百万オーム/厘の桁であるのに対しモノベッドでは千万オーム/厘の桁である。(参考までに筆者の実験室で得られる蒸溜水のそれは数十万オーム/厘の値である)

モノベッドに対するその他の樹脂の組合わせ方としては、強塩基性と弱酸性イオン交換樹脂の組合わせ〔IIAとする〕、弱塩基性と強酸性イオン交換樹脂の組合わせ〔IIBとする〕および弱塩基性と弱酸性イオン交換樹脂の組合わせ〔IIIとする〕の3つがある。IIAは砂糖溶液の脱イオンに使われる。これは砂糖の転化を生ぜしめないからである。この組合わせによる処理水の比抵抗は大約50~100万 $\Omega$ /cmの桁である。IIBは弱陰イオンは除去できないが工場用水を作るのに適している。この組合わせの特徴は再生の際の陰イオン交換樹脂の再生効率がよい点にある。IIIの組合わせはpHを余り変化させずに脱イオンを行いたい時に適切である。

##### 2) 原料液の純度の影響

原料水の組成は直接に塔の設計に関係するが、これについては次節にのべることとし、ここでは原料水中の不純物の影響について少しくふれてみたい。原料水中の不

純物が少ないことが望ましいことはいうまでもないことである。すなわち樹脂はイオン交換を目的として作られたものであって汚過を目的としたものではないから、原料水としては固形分が少ないこと(5ppm以下が望ましい)、油分を含まないこと、バクテリア(殊にある種のバクテリアは非常に有害である)を含まないこと等が希望される。また特に好ましくない不純分として $Al_2O_3$ と $Cl_2$ がある。 $Al_2O_3$ は0.3ppm以下、 $Cl_2$ は0.5ppm以下であることが必要で、もしこの値より大きい原料水では前処理——時には汚過のみ、また時には薬品処理と汚過——を必要とする。 $Cl_2$ の除去には脱塩素剤を用いるか活性炭処理を行う。 $Al_2O_3$ は多くの場合水処理に明礬を用いることに原因して原料水中に存在する。このものはイオン交換樹脂の表面に附着して再生をさまたげるため大きな害となすもので——特に硬水軟化の単塔式に著しい——実装置でこのために能力が6ヶ月間に50%低下した例もある。以上のほか通液の進行と共に層内には気泡が蓄積し、このため層内の液の流れが不均一になる上、どうしても多少の固形分が層に附着するのでその除去のために逆洗滌を是非共必要とする。この操作はまた層の充填密度を一定に保持する上からも有効である。

#### 5. 固定床の交換容量について

同一の樹脂充填層を用いてもその作業容量は原液中のイオン濃度、流速のほか層の再生度によって著しく異なることはいうまでもない。現在では層の再生度を表わすのに単位容積の樹脂を再生するものに用いる再生剤の重量をもって定義された再生レベルが使われており、水処理の場合には原料水中のイオン濃度、再生レベルおよび要求される平均漏出率をきめれば再生層の単位容積当りの交換能力が直ちに求まるような図が作製されている<sup>2)</sup>。今単位充填容積当りで同一の交換能力をもつ同一種類のイオン交換樹脂の充填層があるとする。原液中のイオンが唯一種類である場合には層の作業容量は他の条件が同じなら原液中のイオン濃度と流速とによって決定される。もし原料液中のイオンに関する交換平衡曲線が第2図の形を有する場合には、同一幅の交換帯が充填層内を

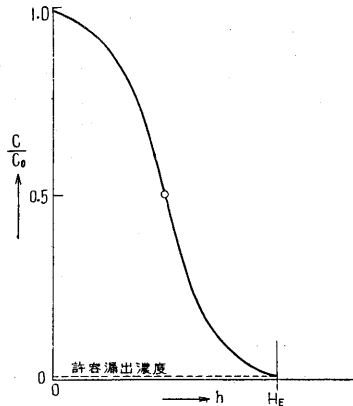
$$u = V / \{1 + (q_0 / p_b) c_0 f_E\} \quad (1)$$

なる定速度で流れの方向に進行する。ただしここに $u$ は交換帯の層内の進行速度[m/hr]、 $V$ は層内における液の平均線流速(樹脂を考慮に入れて)[m/hr]、 $q_0$ は $c_0$ と平衡にある樹脂の交換量[g・当量/kg樹脂]、 $p_b$ は充填層の充填密度[kg/l・充填層]、 $c_0$ は原料液中のイオン濃度[g・当量/l]、 $f_E$ は空隙率[-]である。今交換帯内の層高に対する液中のイオン濃度変化を図示すれば、イオン交換速度に対する律速因子が粒外液膜内の拡散速度にあるときには第4図の如き形となり、この曲線は交換帯の幅を $H_E$ で表わせば $h = H_E/2$ 、 $c = c_0/2$ の

点を中心とする点対象の形となるから漏出時間  $\theta_L$  は、充填層高を  $H$  とすれば

$$\theta_L = \{H - (H_E/2)\} / u \quad (2)$$

で与えられる。交換帯の幅  $H_E$  は許容漏出点の濃度を決めれば平衡曲線から求められるから<sup>3,4)</sup> 上式によって漏出時間を、また漏出時間が与えられれば必要層高  $H$



第 4 図

を計算することができる。水処理の場合工業装置では交換帯の幅は通常数種程度のものであり、充填層高に較べて非常に小さいから、交換帯を無視して計算しても誤差は非常に小さく、事実無視して計算している。工業装置では充填層の所要容積はまた単位時間に処理すべき水量が与えられれば、適当な空間速度の値を用いて直ちに計算している。この方法はイオン交換の律速因子が粒外の液境膜内拡散速度にある場合でしかも流速が特別に大きくないかぎり（他に粒内拡散速度律速、交換反応速度律速の場合がありうるが実際には液境膜内拡散速度律速のことが非常に多い）理論的にも妥当であるが、ただ充填容積の大小で充填密度にかなりの相違が生ずるから、余り小さな装置で求めた数値をそのまま大きな装置に適用することはできない。

以上のほか交換帯の幅を

$$H_E = \text{const } c_0^m V^n \quad (3)$$

なる実験式で表わし、測定値から定数  $m$ ,  $n$  を定めて計算する方法も発表されているが<sup>4,5)</sup>、この方法は  $m$ ,  $n$  が処理すべき液と用いる樹脂の種類によって変化するから、同一系について数多く計算する時以外にはかえって不便である。

固定床による吸着、イオン交換操作のような非定常状態で操作する充填層内の物質移動に関する理論的研究は

最近かなり発表されるに到ったが<sup>6)</sup> 工学的には煩雑すぎて未だ充分に使えないのが現状である。

装置の計画に当っては通液時の作業容量のほか、逆洗、再生、洗滌に関する問題、充填層の圧力損失に対する事柄等も考慮しなければならないが本文ではふれないこととする。

## 6. 今後の課題

2種のイオン間の交換の場合の充填層の作業容量は前節にのべたいずれかの方法によって計算することができるが、3種以上のイオン交換については遙かに複雑であるが、現在の処理論的研究はほとんどなされていない。渡会氏等<sup>5)</sup> は前節(3)式がダイアイオンKによる硬水軟化の場合にはよく適用されるとしているが、一般的には定性的にいて、イオン交換樹脂の結合力の弱いイオンは順次交換帯の先端方向へおしやられ、そのため交換帯の形状は層内を進行するに従って変化していくものと推察される。現在水処理の場合に問題となっているシリカ漏出等がその一つの例であると思われるが、まだ解明されていない。このような問題は今後ますます工業的に重要な課題になってくるものと思われるので今後の研究が期待せられ、筆者も現在3種イオン間の交換について研究を進めている。

イオン交換装置に関する今一つの大きな課題は既にのべた操作の連続化のそれである。現在工業化されているものについてはそれを必要としないとしても、将来イオン交換の応用がさらに広範になれば、作業が安定する連続化方式への関心が必ず大きくなってくるものと思われる。連続化方式のうちの一つの有力な方法として考えられている流動層によるものに関しては吸着について数年來当研究所の河添氏が基礎的研究を行っており、その結果は類似操作であるイオン交換へ応用できるものとして期待される。(1955, 2, 21)

## 文 献

- (1) Thompson, J. et al, Chem. Eng. Progress, 49, 437 (1953)
- (2) 山本寛, 最近の化学工学, 1953, 91頁
- (3) 河添邦太郎, 最近の化学工学, 1951 83頁
- (4) Michaels, A.S. Ind. Chem, 44, 1922 (1952)
- (5) 渡会正三, 大武信一, 化学工学, 17, 351 (1953)
- (6) 山本寛, 化学工学, 17, 245 (1953)

### 生産技術研究所報告第4巻第5号予告

#### 尾上守夫著 (英文) 「Formulae and Tables, The Modified Quotients of Cylinder Functions (円筒函数の商函数)」

一般の円筒函数(第1種, 第2種, 第3種のベッセル函数  $J_\nu(z)$ ,  $Y_\nu(z)$ ,  $H_\nu(z)$  を特別の場合として含む)を  $C_\nu(z)$  とするとき

$$\mathfrak{C}_\nu(z) = \frac{z C_{\nu-1}(z)}{C_\nu(z)}, \quad \mathfrak{C}_\nu(z) = \frac{z C_{\nu+1}(z)}{C_\nu(z)}$$

なる商の形で定義される函数  $\mathfrak{C}_\nu(z)$ ,  $\mathfrak{C}_\nu(z)$  の公式集及び数表である。

これ等の函数は数理物理学において円筒座標で表わした永年方程式を解くのに有用である。その若干の例は本誌1月号 11~13 頁に紹介してある。

数表は  $J_\nu(z)$ ,  $Y_\nu(z)$ ,  $H_\nu(z)$  から導かれる商函数の中  $z$  の実軸または虚軸上で実数値をとるものに対して  $\nu=1, 2, 3, 4, 5$ ;  $z=0\sim 5$  または  $6$ ; 間隔  $0.1$  または  $0.2$  の範囲で与えた。各表にはさらに広い範囲の函数の模様を示すグラフが附属している。