

II-568 イオン交換樹脂による地下水中の硝酸イオンの除去Ⅱ ー樹脂カラムでの硝酸イオン除去のモデル化ー

山梨大学工学部 学 菅沼美佐代, 正 中村文雄, 風間ふたば, 坂本康

1. はじめに

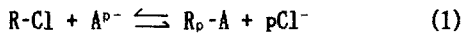
地下水中の硝酸イオンの除去に一般的に使用されているゲル型の強塩基性陰イオン交換樹脂を用いる場合、水中に共存する硫酸イオンの影響が少なくない。そこで演者らも硝酸イオンに対する選択性の高い樹脂を使用することも検討している。いずれの樹脂を用いればより効率よく硝酸イオンを除去できるかは、水中の陰イオンの種類や濃度により異なるので¹⁾、陰イオンの種類や濃度が異なる種々の水についてイオン交換カラム内での交換状況が予測できれば、両樹脂による硝酸イオンの除去性の違いをより具体的に把握することができる。そこで、今回は平衡モデル²⁾による硝酸イオン除去のシミュレーションを行った。

2. 実験材料と実験方法

ゲル型の強塩基性陰イオン交換樹脂Amberlite IRA-410と硝酸イオン選択性樹脂IRA-996（イオン交換容量は前者が1.65meq/ml-Resin、後者は1.08meq/ml-Resin）は、前報¹⁾と同様にコンディショニングし塩素形とした。実験には内径21mm、長さ20cmのガラス管にそれぞれの樹脂11ml（高さ10cm）を充填した樹脂カラムを使用した。カラムに流入水を7.3ml/min(98.8BV/h)で流入させ、流出液を200ml間隔で分取して各陰イオン濃度を測定し破過曲線を得た。また濃度の異なる陰イオン溶液の所定量に塩素形樹脂1mlを入れ28℃で24時間の振とう前後のイオン濃度を測定した結果から下記に従い選択係数を算出した。陰イオン溶液は、NaNO₃、Na₂SO₄、NaHCO₃とNaClを用いて作成し、NO₃⁻は紫外外部吸光光度法、SO₄²⁻はグリセリンアルコール法、Cl⁻は硝酸第二水銀法で定量した。また、今回は総アルカリ度をHCO₃⁻濃度とした。

3. イオン交換反応と平衡モデル

一般に、塩素形樹脂とA^{p-}イオンとの交換反応は式(1)で表される。この平衡関係は式(2)となりこれは選択係数と呼ばれている。



$$K_{C1}^A = (R-A) \cdot (Cl^{-})^p / (R-Cl)^p \cdot (A^{p-}) \quad (2)$$

(R-Cl)と(R-A)は平衡時の樹脂中のイオン濃度を、(Cl⁻)と(A^{p-})は溶液中のイオン濃度を表している。ここで樹脂xml、溶液量ylとし、樹脂のイオン交換容量をE(meq/ml-Resin)、A^{p-}の初期濃度をT(meq/l)、平衡後pa(meq/l)とすると、式(2)は式(3)となる。

$$K_{C1}^A = pa \cdot y (pa \cdot y)^p / (E \cdot x - pa \cdot y)^p (T \cdot y - pa \cdot y) \quad (3)$$

E、Tが与えられ測定によってpaが求まれば選択係数K_{C1}^Aが算出できるがこれは溶液濃度により異なる値をとる(図-1)。

一方、平衡モデルにおいては、樹脂カラムはn段よりなり、流入水は少量ずつ不連続に流入して、流入水中に数種のイオンが共存しても各イオンの交換反応は他のイオンの影響を受けずに各段では速やかに上記のような平衡状態に達すると考えている。そこで式(3)に適切な選択係数を与えれば種々の初期濃度における平衡時の溶液濃度を求めることができ、これを次段目での初期濃度として順次計算することによりn段目における平衡濃度、すなわちカラム流出液濃度が求められる。

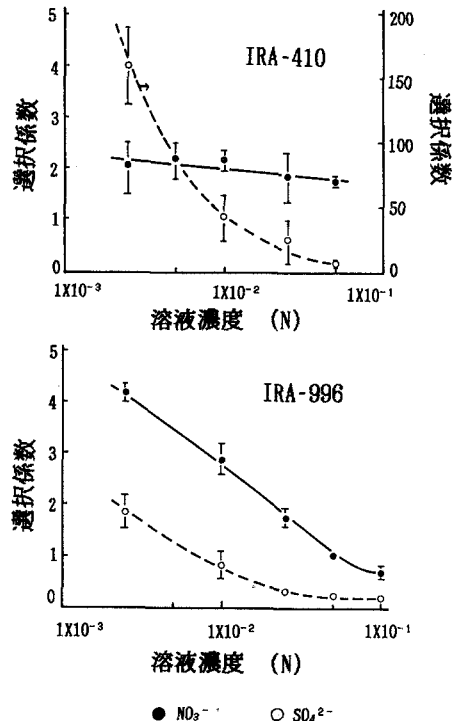


図-1 溶液濃度と選択係数

4. シミュレーション結果と考察

今回のシミュレーションでは硝酸イオンと硫酸イオンの当量比の異なる流入水(表-1)が、段数11とした11mlの樹脂カラムに100ml ずつ流入するとした。また図-1より流入水濃度付近の硝酸イオン、硫酸イオンの選択係数としてIRA-996ではそれぞれ4、1.8、IRA-410では2、100とし、また炭酸水素イオンに対する選択係数は実験結果をもとにいずれの樹脂とも0.1とした。図-2には硝酸イオンと硫酸イオン濃度がほぼ等しい流入水を用いたときのシミュレーション結果と実験結果を示した。シミュレーションで得られた破過曲線は実験結果に比べて立ち上がりや下降がゆるやかであるが、実験結果によく一致して各イオンの破過点が予測できたことが判る。また表-1にはイオン組成の異なる流入水を用いた場合の貫流量を示したが、これらも実験結果と概ね一致し、これらのイオン交換反応を平衡モデルでよく表すことができたことを示している。

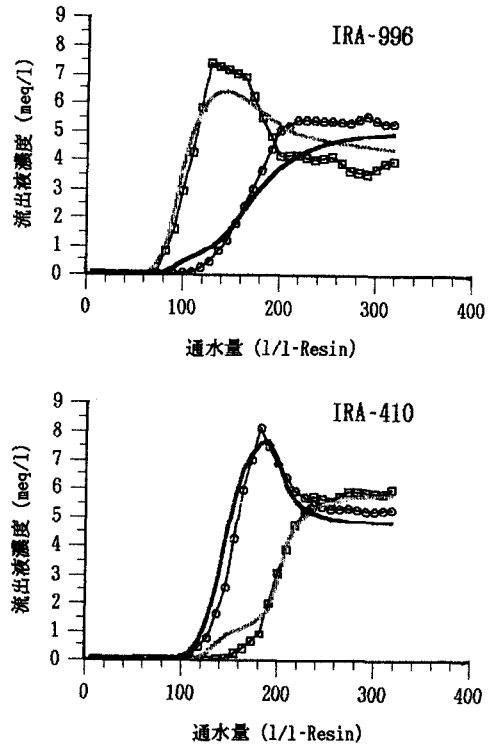
ここで、シミュレーション結果をもとに得られた、図-2における各イオンの樹脂への交換状況を図-3に示した。交換量が飽和に近づくにつれ樹脂の特性の違いが明確に表れて、選択係数の大きいイオンが他のイオンを押し出す様子がよく判る。またこれより、樹脂の再生も含めた処理全体から両樹脂を比較してみると、IRA-410 では破過点付近で全カラムを再生せざるを得ないが、IRA-996ではカラム上部の部分的な再生を行う方が全カラムを再生するより再生効率が高いことが推測できる。

文献 1)中村,風間,坂本;土木学会第47回講演概要集 II-403 (1992), 2)井出 編;(第2版)水処理工学—理論と応用—,p502 (1990) 技報堂出版

表-1 実験結果とシミュレーション結果(2)

流入水 陰イオン 濃度 (meq/l)		貫流量(meq/ml-R)			
		IRA-996		IRA-410	
		A	B	A	B
NO ₃ ⁻	3.0	0.41	0.25	0.30	0.30
SO ₄ ²⁻	6.8				
NO ₃ ⁻	7.0	0.51	0.57	0.64	0.64
SO ₄ ²⁻	2.5				
NO ₃ ⁻	5.4	0.54	0.44	0.54	0.54
SO ₄ ²⁻	4.1				
NO ₃ ⁻	4.3	0.55	0.35	0.50	0.43
SO ₄ ²⁻	5.5				
Cl ⁻	1.0				
NO ₃ ⁻	4.3	0.48	0.35	0.51	0.43
SO ₄ ²⁻	5.6				
HCO ₃ ⁻	1.0				

A:実験結果, B:シミュレーション結果



実験結果: ○ NO₃⁻, ● SO₄²⁻
シミュレーション結果: — NO₃⁻, — SO₄²⁻

図-2実験結果とシミュレーション結果(1)

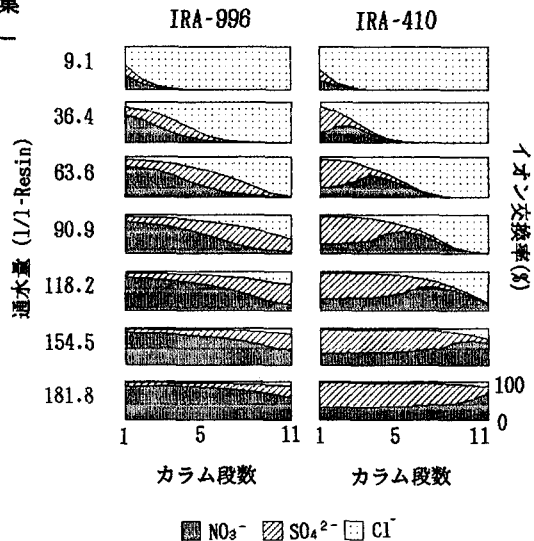


図-3 樹脂カラム中の各イオンの交換状況