

1. はじめに

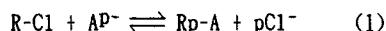
陰イオン交換樹脂を用いて地下水中から硝酸イオンを除去する場合、水中に共存する硫酸イオンや炭酸水素イオンも交換の対象となる。とくに硫酸イオンは樹脂への選択性が大きいため、硝酸イオンの除去量は水中の硝酸イオンと硫酸イオンの濃度比によって異なる¹⁾が、一方、食塩水による再生過程でも再生剤の濃度やその通薬量によって再生状況は違っている。イオン交換法では地下水中の硝酸イオン濃度を下げながらもより少ない再生剤使用量で運転することが望まれるため、水質の異なる地下水中からの硝酸イオンの除去量や食塩による再生状況が予測できれば、運転時での処理水質の変動が推定でき、より効率的な運転のための樹脂や再生剤濃度の選定、さらには異なる運転方法での処理効率の比較も可能となろう。演者らはすでに平衡モデルによるイオン交換反応のシミュレーション結果を報告しているが²⁾、今回は食塩による再生過程にもこのモデルを適用して、一連の運転状況のシミュレーションを試みた。

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 (イオン交換容量: 1.65meq/ml-Resin) 11 mlを、これまでと同様に¹⁾²⁾内径12mm、長さ20cmのガラス管に充填 (高さ10cm) したものを実験に使用した。流入水あるいは再生剤を7.3ml/min (39.8 BV/h) で流入させ、交換過程では200ml、再生過程では20mlずつ分取して流出液中の各陰イオン濃度を測定した。流入水は、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 とを用いて作成し、硝酸イオンは紫外吸光度法、硫酸イオンはグリセリンアルコール法、塩素イオンは硝酸第二水銀法で定量した。またアルカリ度も測定しこれを炭酸水素イオン濃度とした。

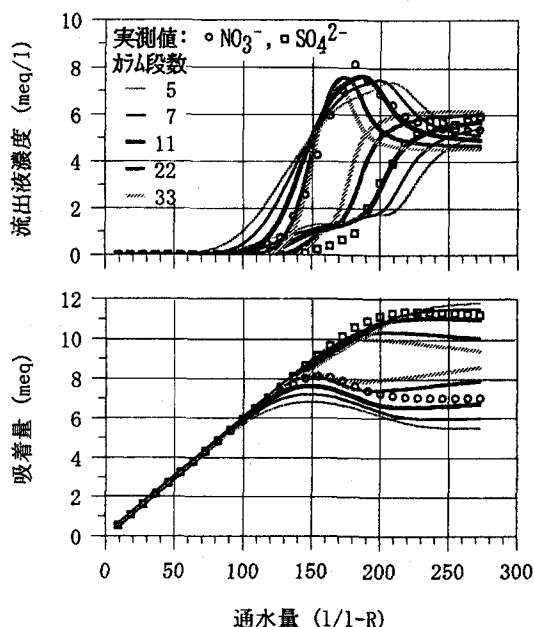
3. イオン交換反応と平衡モデル

一般に、塩素型樹脂と AP^- 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 $K_{\text{Cl}^-}^{\text{AP}^-}$ は選択係数と呼ばれている。



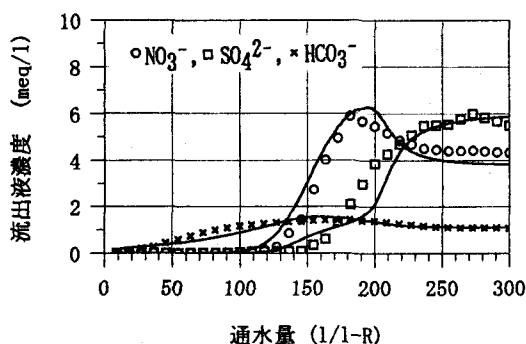
$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{AP}^-} = (\text{R-A}) \cdot (\text{Cl}^-) / (\text{R-Cl}) \cdot (\text{AP}^-) \quad (2)$$

(R-Cl)と(R-A)は平衡時の樹脂中のイオン濃度を、 Cl^- と AP^- は溶液中のイオン濃度を表している。ここで樹脂 xm 、溶液量 ym とし、樹脂のイオン交換容量を $\text{E}(\text{meq/ml-Resin})$ 、 AP^- の初期濃度を $\text{T}(\text{meq/l})$ 、平衡後



流入水: NO_3^- 5.4meq/l, SO_4^{2-} 5.6meq/l

図-1 実験結果とカラム段数を変えた場合のシミュレーション結果



流入水: NO_3^- 4.3meq/l, SO_4^{2-} 5.6meq/l, HCO_3^- 1.0meq/l

図-2 実験結果とシミュレーション結果

$\text{pa}(\text{meq/l})$ とすると、式(2)は式(3)となり $K_{\text{Cl}^-}^{\text{AP-}}$ が算出できる。

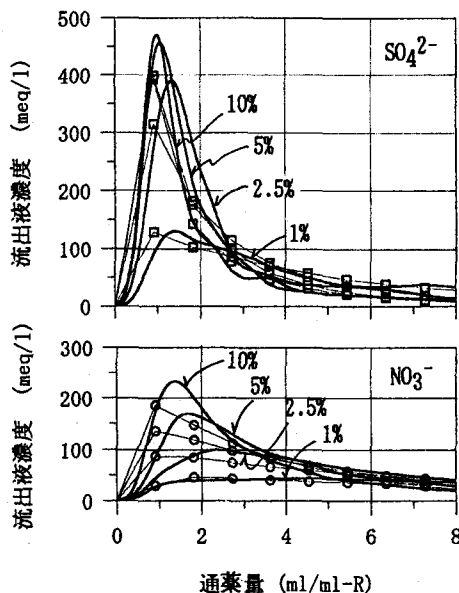
$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{AP-}} = \frac{\text{pa} \cdot y (\text{pa} \cdot y)^p / (E \cdot x - \text{pa} \cdot y)^p (T \cdot y - \text{pa} \cdot y)}{(3)}$$

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。 $K_{\text{Cl}^-}^{\text{AP-}}$ は各溶液の初期濃度により異なる値をとるので²⁾、式(3)にこれに応じた値を与えれば種々の初期濃度における平衡時の溶液中や樹脂中のイオン濃度を算出できる。数種のイオンが共存する場合にも各々のイオンごとに得られた樹脂中のイオン濃度から樹脂中のイオン当量比を求めれば、数種のイオン共存下での樹脂中の各イオン濃度が得られる。そこで、初期濃度との差から平衡時の各イオン濃度が求められ、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 段目における溶液中の平衡濃度、すなわちカラム流出液濃度が得られる。今回のシミュレーションでは樹脂カラムに流入水が100mlずつ流入するとし、塩素型樹脂に対する硝酸イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオンの選択係数としてそれぞれ2、100、0.1とした²⁾。

図-1は硝酸イオンと硫酸イオンが共存する流入水での実験結果とカラム段数を変えた場合のシミュレーション結果である。11段以上とすれば各イオンの破過点は実測値に近づく一方、22段以上とすると平衡時での樹脂中の各イオン交換量が実験結果から大きく外れた。そこで今回は段数を11として以後の計算を行うこととした。

図-2には流入水中に炭酸水素イオンも共存する場合での破過曲線とシミュレーション結果を示す。この場合もシミュレーション結果は実験結果によく一致してイオン交換過程をこのモデルで表わすことができたことを示している。



イオン吸着量: NO_3^- 8.0meq/11ml-R,
 SO_4^{2-} 8.1meq/11ml-R

図-3 濃度の異なる食塩水での再生実験結果とシミュレーション結果

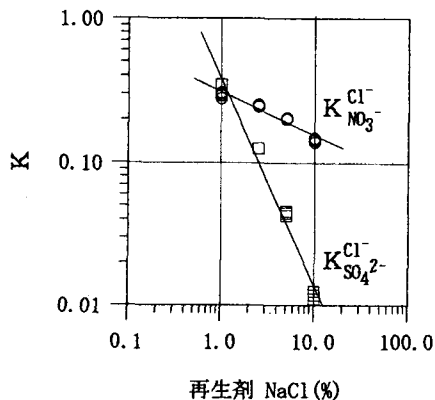


図-4 食塩水濃度と選択係数

4. 再生過程のシミュレーション

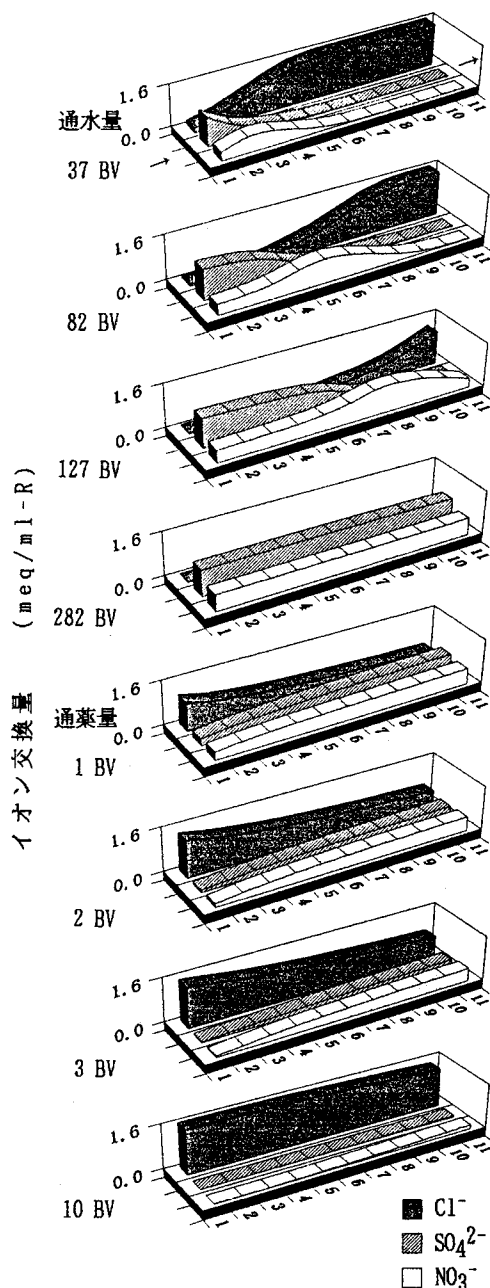
再生過程もイオン交換反応に変わりはなく、先の交換時と同じモデルを適用することができる。図-3には実験結果と、流入水を10mlとしたシミュレーション結果とを示す。この場合、再生剤濃度すなわち初期の溶液濃度は交換時に比べてはるかに高いために、交換時と同じ選択係数を用いることは出来ない。硝酸型あるいは硫酸型とした樹脂と高濃度の食塩水との交換反応における選択係数を実験で求めるのは困難である。そこで図-3には選択係数として適当な数値を用いた数回のシミュレーションにおいて実験結果によく一致した結果を示してある。また図-4はこのときの選択係数と食塩水濃度との関係である。初期溶液濃度が高くなるにつれて選択係数は低下しており、この関係は塩素型樹脂に対する硝酸イオンや硫酸イオンの交換時と変わらない。また、別に硝酸型や硫酸型とした樹脂と0.5%食塩水との選択係数をバッチ実験で求めた結果、 $K_{NO_3}^{Cl^-}$ は0.3、 $K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$ は0.2となり図-4の関係におおむね一致したことは、これらの値の妥当性を示唆していると考えられる。

5. イオン交換時や再生時での樹脂中のイオン濃度の変動状況

上述のように、このモデルにおいては各段中のイオン濃度が求められているために、流入水量の変動に応じた交換過程や再生過程でのカラム内でのイオン濃度の変動状況を表わすこともできる。図-5には硝酸イオンと硫酸イオンが共存する場合について、平衡状態に近づくまで通水した後、5%食塩水で再生した場合のイオン濃度の変動の様子を示す。交換時での硫酸イオンによる硝酸イオンの追い出しや、カラム上端からの再生状況がよくわかる。演者らは地下水中の硝酸イオンの除去に硝酸イオン選択性樹脂を用いた場合についての検討も行っている^{1) 2)}。このモデルを用いたシミュレーションにより、硝酸イオン選択性樹脂と今回用いた樹脂とについて、運転方法を変えた場合の運転効率の比較検討を継続しているが、その結果については別の機会に報告したい。

1)中村、風間、坂本：土木学会第47年会次講演会要旨集、II-403 (1992)

2)菅沼、中村、風間、坂本：土木学会第48年会次講演会要旨集、II-568 (1993)



流入水： NO_3^- 5.4meq/l, SO_4^{2-} 5.6meq/l
再生剤：5%食塩水

図-5 樹脂中のイオン濃度の変動