

高性能イオン交換分離のための固液
向流接触操作法の開発と適用

徳 山 英 昭

名古屋大学図書



11441326

目次

第一章	序論	
	第一節	緒言 4
	第二節	イオン交換装置について 6
	第三節	本論文の概要 9
		Literature cited
第二章	陰イオン交換樹脂向流多段流動層による硝酸イオンの除去	
	第一節	緒言 12
	第二節	実験 13
		イオン交換平衡とイオン交換速度の測定
		向流多段流動層操作
	第三節	結果及び考察 16
		イオン交換平衡と樹脂の再生
		粒子内有効拡散係数 D_e
		向流多段流動層による硝酸除去
		多段流動層操作のシミュレーション
	第四節	結言 32
		Appendix
		Nomenclature
		Literature cited
第三章	多段流動層の圧力損失に及ぼす偏流の影響と安定操作のための下降管の設計	
	第一節	緒言 39
	第二節	実験 40
	第三節	結果及び考察 44
		3 段流動層のホールドアップと圧力損失
		下降管をもたない単段流動層のホールドアップと圧力損失
		イオン交換塔の圧力損失に及ぼす偏流の影響
		粒子流下条件と下降管の圧力損失
		粒子が流下できる下降管サイズの選定法
	第四節	結言 63
		Nomenclature
		Literature cited
第四章	浸出・イオン交換法による重油燃焼灰からの重金属回収	
	第一節	緒言 66

第二節	実験	67
	燃焼灰サンプルと浸出実験	
	浸出液からの金属回収	
第三節	結果及び考察	69
	燃焼灰からの金属浸出	
	水浸出液からの Ni 回収	
	酸浸出液からの V 回収	
	V と Ni の選択的回収フローシート	
第四節	結言	84
	Nomenclature	
	Literature cited	
第五章	イオン交換樹脂移動層による Ni の回収	
第一節	緒言	86
	イオン交換平衡とイオン交換速度の測定	
	移動層操作による Ni 回収操作	
第二節	実験	87
第三節	結果及び考察	89
	Ni と SK1B のイオン交換特性に及ぼす塩酸濃度の影響	
	SK1B 移動層による Ni 連続回収	
第四節	結言	99
	Nomenclature	
	Literature cited	
第六章	イオン交換樹脂移動層による硫酸溶液中の Fe と V の分離	
第一節	緒言	101
第二節	実験	102
	イオン交換平衡の測定	
	移動層装置と V/Fe 連続分離操作	
第三節	結果及び考察	105
	単成分系または 2 成分系のイオン交換平衡	
	移動層操作における樹脂流れ	
	CR11 樹脂移動層による V/Fe 連続分離とシミュレーション	
第四節	結言	123
	Nomenclature	
	Literature cited	
第七章	総括	126
	本研究に関連する内容の公表について	131
	謝辞	133

第一章

序論

第一節 緒言

諸工業の発展により我々人類の生活は日々豊かになっている。高性能な物資の開発が進み、同時にそれに関わる生産技術も向上してきた。しかし、豊かさは消費物資の増大を生み必然的に廃棄物も増加の一途である。また、廃棄物に含まれる有害成分は多種多様であり、安全な環境を持続的に維持するには、環境汚染物質を非常に低濃度まで除去する必要がある、年々我が国においても規制は厳しくなっている。そのため、今、環境負荷低減の技術－高度分離技術－が求められている。しかし、如何に優れた分離技術であろうと、分離に使われるエネルギーが大きければ、結局また別の資源・エネルギーなどの問題が起こることは言うまでも無い。我々は“低分離エネルギーによる高度分離技術の開発”をキーワードとして環境問題に対応していかなければならない。

このような現状から本論文では工業排水処理など液系の高度分離操作について考える。水環境汚染物質の排出源に工業排水の占める割合は大きく、環境保全を達成する方策の一つに工業排水のクローズド化が挙げられる。最近ゼロエミッションという言葉を目にするが、排水クローズド化もこれに該当する。その一例をあげると、プリント基板製造工程やめっき金属表面処理工程では、ニッケル、クロム、亜鉛などの重金属を高濃度に含む老廃液や、酸洗浄した際の重金属の希薄排水が生じる。現在では、健康被害の大きさや資源の有効利用の観点から、廃液などを回収して再利用したり、外部にそれらの物質を出さないように工程をクローズド化することが一般的になっている (Takeuchi, 1999)。環境汚染物質を含む排水を処理し系内で循環利用することは、水環境破壊を防止

するだけでなく、資源面でも特に対象が有価物質であれば有利になる。

溶液を循環利用するには脱イオン等の精製が必須であり、実際には汚染濃度が比較的小さく処理量が多い排水が対象となる。そこで筆者らはイオンを対象物質とした排水処理方策にイオン交換法を選択した。重金属イオンの処理を考えた場合、その排水基準は厳しく排水中の重金属濃度がそれらの水酸化物の溶解度以下の濃度になっているものも少なくない (Takeuchi, 1999)。そのため中和、還元、凝集沈殿などの薬品処理では、排水基準を満足できない場合が生じる。また、排水からの重金属の回収に抽出法や沈殿法を適用し処理液を中和するプロセスでは、処理液に溶解した溶媒や蓄積した塩による二次的な環境汚染が懸念され、それに対応する排水処理設備が必要になる (Tani *et al.*, 2000)。その点、イオン交換法では試薬添加なしで対象物質のみ捕捉でき、溶液中のイオンあるいは塩濃度は増大しないので、イオン交換操作は溶液循環利用に理想的な処理操作であり、水系の環境汚染対策技術として大いに期待される。

イオン交換樹脂を用いた分離プロセスは海水の脱塩、超純水の製造など工業的に広く応用されている (Helfferich, 1962; Konrad, 1991)。また、工業排水処理に対するイオン交換法の適用例として、メッキ、合金、顔料などの産業で生じる排水からイオン交換樹脂により重金属を回収する報告がなされている (Konrad, 1991; Karppinen and Yli-Pentti, 2000; Bilba *et al.*, 1999; Simpson and Laurie, 1999; Lehto *et al.*, 1997)。工業的なイオン交換プロセスでは充填層が一般的に用いられている。充填層操作は通常、二つかそれ以上の複数の塔からなり、イオン除去と再生液によるイオンの溶出を交互に行う。この操作で分離に対して有効に働いているのは交換帯と呼ばれる充填層の一部であり、残りの部分は無駄に圧力損失を大きくしており、分離エネルギーが大きい。そのため工業排水のクロード化で対象となる大量の希薄溶液処理に向かない。

そこで本研究ではイオン交換樹脂利用の低エネルギー高度処理技術として期待される固液向流接触装置、多段流動層と移動層に注目した。いずれの操作も樹脂が固定されている充填層操作と異なり、液と樹脂を連続的に向流接触できるので、樹脂の負荷率（樹脂に吸着したイオン交換量を最大交換容量で除した値）が大きく少量の樹脂を有効に利用できる。流動層では圧力損失が小さいので大きい処理量が得られ、移動層でも充填層に比べて層高を低くできるので全体の圧力損失は小さい。イオン交換プロセスでは樹脂の再生工程で多くのエネルギーを必要とするので、効果的にイオン交換操作を行うためには樹脂の負荷率をできるだけ大きくし、再生エネルギーを少なくすることが重要である。イオン交換装置の特徴は第二節で詳しく述べるとして、多段流動層と移動層では流体との密度差が小さい樹脂を安定に供給・排出し塔内でスムーズに移動させることが非常に困難なため、工業的に実用されることは稀である。筆者らはその問題点を克服し安定な操作を行える装置を開発した。そして、それらの装置を用い工業排水処理や廃棄物からの有価成分の回収操作を行い装置性能について検証した。

第二節 イオン交換装置について

イオン交換操作を装置形式により分類すると、充填層、流動層、移動層、擬似移動層に分けられ、それら装置特性を Table 1-1 にまとめた。本節では筆者らが開発した装置仕様を含め、各装置の特徴や性能について以下に述べる。

Table 1-1 Characteristics of various ion exchange apparatuses

	Moving bed	Multistage fluidized bed	Fluidized bed	Packed bed	Simulated moving bed
Separation of ions	A	C	C	C	A
Ion removal	A	A	C	A	B
Ion loading	A	A	C	B	B
Pressure drop	B	A	A	D	C
Throughput	C	A	A	D	C
Bed clogging	B	A	A	D	C
Operation	D (continuous)	D (continuous)	C (continuous)	A (periodic)	B (periodic)

A (excellent), B (good), C (average) and D (poor) on a 4-grade scale

充填層

樹脂層が装置内に固定されており、通常、二つかそれ以上の複数の塔が設置され、イオン除去とイオンの溶出による再生を交互に行う。操作は各充填層については回分式である。装置構造及び操作が非常にシンプルなので、超純水の製造、海水の脱塩など工業的にもっとも広く用いられている。最大の欠点は圧力損失が大きいことである。実際に有効に働いているのは交換帯で充填層の一部であり、残りの部分は無駄に圧力損失を大きくしている。そのため大きい処理量は得られず、分離エネルギーも大きい。また、2（多）成分イオンの分離は可能だが交換帯の移動により流出液は濃度変動し定常的な分離操作はできない。

向流多段流動層

樹脂層を連続的に流動化させて移動させるものが流動層操作であり、通常は単段操作が行われる。液流速が高いわりに圧力損失が小さいため輸送動力は小さくてすみ、他の操作に比べ単位時間あたりの流体の処理量は大きい。そのため回収率や除去率が低くなるが、蒸留塔や抽出塔(Tani *et al.*, 1998)と同様に多段操作を行うことで高度な処理を行え、少量のイオン交換樹脂による大量の希薄

溶液処理に向いている。扱う液に固形不純物が含まれていても閉塞の心配がなく安定な操作が可能である。問題点としては次の事が挙げられる。①多段操作では、流動化と、次の段への粒子の円滑な移動を図る必要がある。②装置を流れる流体の流速を選んで粒子の流動化を起こさせる必要がある（流れが速すぎると粒子が流体とともに流れてしまう輸送層となり、反対に遅すぎると粒子層は固定層になる）。③粒子の輸送に伴う磨耗が大きいので、硬度の高い、適当な大きさの樹脂を用いる必要がある。

固液向流接触に関する総説によると流動層の多段化は1950年代から試みられている(Slater, 1969)。しかし、固液の密度差がイオン交換樹脂では小さく安定な操作が困難なため多段流動層操作は実用化に至っていない。安定に操作を行うために下降管の下端に外部から液を送入したり、下降管に調節弁を設けるなどの工夫がなされているが、各段とも粒子流下速度を等しくなるように調節するのが難しいようである(Biscans *et al.*, 1988)。攪拌翼による機械的攪拌を導入すると液流量に無関係に流動化でき操作は容易になるが、イオン交換樹脂の磨耗や粉化は避けられない。本研究で開発した多段流動層装置における上段から下段への粒子移動は、段を区切るメッシュの一部に設置した上部と下部の内径が異なる下降管を通すことにより行った。

移動層

樹脂層を流体の流れと逆方向に移動させるのが移動層吸着操作であり、樹脂層が栓流層であるので固定層の交換帯を定常的に維持することができる。これにより少量の樹脂を有効に利用できイオンの高除去率、樹脂の高負荷率が容易に達せられる。単位時間あたりの流体の処理量は流動層と比べると小さいが、充填層より分離エネルギーは小さい。2（多）成分のイオンの分離は交換帯が層

内で見かけ上固定されているので、吸着性の異なる 2 成分の連続分離が可能である。移動層では粒子の流動化や混合を避けるため装置を流れる流体の流速は制限されるが、特に固液の密度差が小さいイオン交換樹脂では安定な操作が困難になる。また、多段流動層操作と同様に樹脂の磨耗を防ぐため、機械的な樹脂の送入・排出を避ける操作が求められる。本研究では異なる樹脂移動制御方式による二種類の移動層装置を開発した。一つは樹脂層下部に単孔板を設置し、粒子の終末沈降速度と孔を通過する液流速との差で樹脂流量を制御する方式で、もう一つは塔上部の樹脂供給部と樹脂層下部の樹脂排出部に、水平方向から液に脈動を与え樹脂を水平移動させ重力で落下させる方式である。

擬似移動層

複数の充填層を 4 つの部分に分けるか固定層内を区切った装置構造で、原液の供給による吸着と原液の回収、再生液の供給による脱離と再生液の回収を層の移動あるいはバルブの切り替えにより行う方式で基本的には固定層吸着の変形である。固体粒子の移動による磨耗を避けるため粒子を固定したまま移動層と同じ分離効果が得られ、比較的簡単に安定な操作を行えるので擬似移動層を用いた分離の研究は数多くなされている。充填層程ではないが分離エネルギーを要することが欠点として挙げられる。

第三節 本論文の概要

本研究では工業排水循環利用を目指した高度分離操作として、向流多段流動層と移動層のイオン交換装置を開発した。そして、固液接触装置としての装置特性と、モデル排水の処理から装置性能をそれぞれ検証した。本論文は七つの

章からなり、各章の内容を簡単に説明する。

第一章では持続可能な発展と安全な環境を達成するために、工業排水循環利用の必要性を述べた。そして、イオン交換樹脂利用の高度処理技術として向流多段流動層と移動層の適用を提案した。

第二章では開発した向流多段流動層を用い、陰イオン交換樹脂による硝酸イオンの除去を行う。多段流動層の設計指針を得るために実験結果とシミュレーション計算結果とを比較検討する。多段流動層のシミュレーションでは、イオン交換平衡とイオン交換速度に基づくイオン交換物質移動モデルを提案する。

第三章では向流多段流動層の装置特性として圧力損失、ホールドアップを明らかにし、下降管の形状とともに粒子流下のメカニズムを解析する。塔内に設置された下降管が液の不均一な流れを生み出す。その液の偏流が圧力損失、ホールドアップに及ぼす影響について、塔をスケールアップした場合や理想状態の流動層である下降管無し単段流動層の結果との比較から検証する。

第四章では廃棄物である重油燃焼灰からのレアメタル回収について検討した。V と Ni を選択分離し回収する方策として、浸出法とイオン交換法を選択した。水、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム水溶液を用いた燃焼灰からの金属の溶出挙動と、その浸出液中の金属とイオン交換樹脂とのイオン交換平衡測定から金属の選択的回収のフローを提案し、その有効性について議論する。

第五章では第四章で得られる含 Ni 浸出液またはめっき洗浄排水の処理を目的とし陽イオン交換樹脂移動層を用いて塩酸溶液中の Ni 回収を行った。本装置では移動層下部に単孔板を設置し樹脂流量の制御を行い、孔径及び液流量の影響を調べた。Ni と陽イオン交換樹脂とのイオン交換平衡とイオン交換速度を解析し、それらイオン交換挙動に及ぼす媒体の塩酸濃度の影響について論じる。

第六章では第四章で得られる硫酸浸出液中の V と Fe の分離について検討した。

キレート樹脂移動層を用いた連続分離操作の実験結果とシミュレーション計算結果とを比較検討し装置性能を評価する。移動層での 2 成分金属の分離挙動を単成分溶液処理との比較から議論する。本装置では液に脈動を与えることにより樹脂の連続供給・排出を行っており、塔内の樹脂移動の様子を確認した。

第七章では本研究で得られた結果を総括する。

Literature Cited

- Bilba, D. N. Bilba and M. Albu, *Solvent Extr. Ion. Exch.*, **17**, 1557 (1999)
- Biscans, B., J. P. Riba and J. P. Couderc, *Internat. Chem. Eng.*, **28**, 248 (1988)
- Helfferich, F., *Ion Exchange*; McGraw-Hill: New York, (1962)
- Karppinen, T. H. and A. Yli-Pentti, *Sep. Sci. Tech.*, **35**, 1619 (2000)
- Konrad, D., *Ion Exchangers*; Walter de Gruyter Berlin: New York, (1991)
- Lehto, J., K. Vaaramaa and H. Leinonen, *React. Funct. Polym.*, **33**, 13 (1997)
- Simpson, C. and S. H. Laurie, *Hydrometallurgy*, **51**, 335 (1999)
- Slater, M. J., *Brit. Chem. Eng.*, **14**, 41 (1969)
- Takeuchi, Y., *Saishin Kyuchaku Gijutu Binran*; NTS, Tokyo, 396 (1999)
- Tani, K., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi, *Kagakukougakuronbunshu*, **26**, 623 (2000)
- Tani, K., T. Ohta, S. Nii and K. Takahashi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **31**, 398. (1998)

第二章

陰イオン交換樹脂向流多段流動層による硝酸イオンの除去

第一節 緒言

イオン交換樹脂を用いた分離プロセスは海水の脱塩、超純水の製造など工業的に広く応用されている(Helfferich, 1962; Konrad, 1991)。酸・塩基のイオン交換反応については、Helfferich(1965)により塩酸と陰イオン交換樹脂との吸着平衡モデルに関する報告がなされており、物質移動モデルについても幾つか報告されている(Wagner and Dranoff, 1967; Hasnat and Juvekar, 1996b; Tan, 2000)。しかし、硝酸除去に対するイオン交換法の工業的な適用は稀であり、それに関する研究報告もなされていない。硝酸あるいは硝酸塩を含む排水は織物、顔料、火薬、飼料、金属表面処理などの様々な産業で発生している(Sato *et al.*, 1995; Leakovic *et al.*, 2000)。硝酸性窒素は人体に有害であり湖沼において富栄養化を引き起こす。従来からの物理化学的手法、例えば沈殿法による硝酸性窒素の除去は硝酸塩の水への溶解度が大きく困難である。

本研究では水溶液中の硝酸イオン除去を目的とした、高度分離操作としての向流多段流動層によるイオン交換処理について検討する。希薄溶液中の硝酸イオンと陰イオン交換樹脂とのイオン交換平衡は回分実験により測定した。また、イオン交換速度を支配する粒子内有効拡散係数 D_e は充填層を用いた破過曲線法から求めた。向流多段流動層では液流速、供給液濃度、層高、塔段数を変えて、硝酸イオンの除去率を測定した。また、向流多段流動層の設計指針を得るために実験結果とシミュレーション計算結果とを比較検討した。

第二節 実験

イオン交換平衡とイオン交換速度の測定

イオン交換樹脂には三菱化学製の強塩基性陰イオン交換樹脂 DIAION SA10A と弱塩基性陰イオン交換樹脂 DIAION WA10 を使用した。その諸物性値を Table 2-1 に示す。SA10A は Cl 型として市販されており、次の手順で OH 型に転換した：50cm³ の樹脂を内径 2.2cm のカラムに充填し、2kmol/m³ の水酸化ナトリウム水溶液を 100cm³/h の流量で 4 時間流した。その後、脱イオン水で洗浄し水中に保管した。

Table 2-1 Physical properties of DIAION SA10A and DIAION WA10

Resin	DIAION SA10A	DIAION WA10
Polymer matrix	Gel Styrene-DVB	Gel Styrene-DVB
Functional group	- CH ₂ N(CH ₃) ₃ OH	-CONH(CH ₂) _n N(CH ₃) ₂
Density, kg/m ³	1091	1067
Apparent density ^a , kg/m ³	685	650
Particle diameter ^a , mm	0.4 – 0.6	0.4 – 0.6
Moisture retention ^a , %	43–47	63–69
Saturation capacity ^a , keq/m ³	Above 1.3	Above 1.2

^a Data based on the supplied technical catalogue

樹脂と硝酸イオンとの平衡測定は回分実験で行った。0.01、0.001kmol/m³ の硝酸溶液 25cm³ と 0.01 – 0.4cm³ の陰イオン交換樹脂を試験管に仕込み 298K で 1 時間振とうした。平衡に到達した後、液相硝酸濃度 C_e は pH 値から決定した。硝酸濃度と pH 値の関係は検量線を作成し、硝酸濃度の決定に使用した。樹脂相の平衡硝酸濃度 q_e は次の物質収支式から算出した。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{V_s} \quad (2-1)$$

ここで C_0 は仕込液の硝酸濃度で、 V_L と V_S はそれぞれ溶液と樹脂の体積である。また、樹脂の再生実験を回分平衡実験と同様の方法で行った。あらかじめ硝酸イオンを負荷させた樹脂に再生剤として約 0.1kmol/m^3 の水酸化ナトリウム水溶液またはアンモニア水溶液を 25cm^3 加え試験管内で接触させ、平衡後の pH 値からイオン交換量を決定した。イオン交換平衡の測定と同様に樹脂量は $0.1 - 3.2\text{cm}^3$ の範囲で変化させた。

粒子内有効拡散係数 D_e は充填層を用いた破過曲線から求めた。高さ 10mm、内径 12.5mm のイオン交換樹脂充填層に 0.001kmol/m^3 の硝酸溶液を一定流速 ($0.0678 - 0.678\text{mm/s}$) で層下部から HPCL 用ポンプで流通し、流出液の pH を経時的に測定した。温度は 298K で行った。

向流多段流動層操作

使用した向流多段流動層装置の概略図を Fig. 2-1 に示す。イオン交換塔はアクリル樹脂製で内径 48.6mm、一段当りの高さは 100mm とし 3 または 5 段で操作を行った。段間はステンレスの網で仕切られており、樹脂は下降管を通して下段へ流下する。下降管には上部内径 22mm、下部内径 7.5mm の異径管を使用している。液は最下段に供給し塔頂から溢流管を通して排出する。イオン交換樹脂は樹脂溜からスクリュウフィーダーにより塔頂に供給し、塔底から排出する。樹脂の粉碎を防ぐためスクリュウフィーダーの回転軸にはブラシを使用した。樹脂は、液流通後に樹脂溜の液面と溢流管の液面が平衡になってから供給を開始する。液流量は弁で調節し溢流量の測定から、樹脂流量はブラシの回転数で調節し検量線からそれぞれ決定した。 0.01 、 0.001kmol/m^3 の供給液硝酸溶液を塔下部から流通し、流出液の pH を測定して出口硝酸濃度を決定した。温度は 298K で行った。

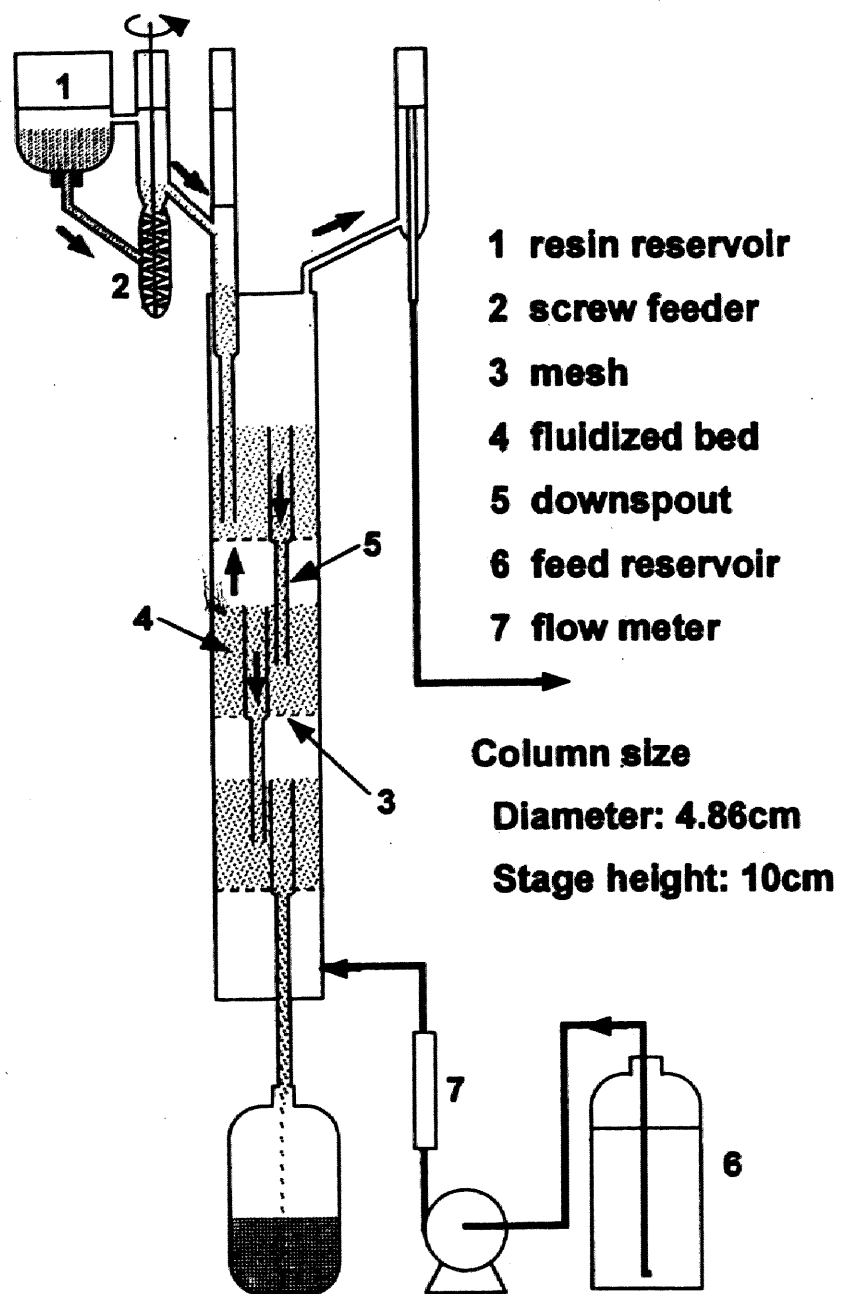


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental apparatus

第三節 結果及び考察

イオン交換平衡と樹脂の再生

硝酸と強塩基性または弱塩基性陰イオン交換樹脂とのイオン交換反応式は



となる。ここで R-OH と R-N はそれぞれ、強塩基性、弱塩基性陰イオン交換基を示す。希薄硝酸溶液におけるそれぞれの樹脂に対するイオン交換平衡を Figs. 2-2, 2-3 に示す。図からわかるように、初期硝酸濃度が違っても平衡関係は両対数プロット上で一つの直線として相関できる。すなわち Freundlich 型として次のイオン交換平衡式を得た。

$$q_e = kC_e^{1/n} = 2.8C_e^{1/9.9} \quad \text{for SA10A} \quad (2-4)$$

$$q_e = 4.3C_e^{1/7.7} \quad \text{for WA10} \quad (2-5)$$

二つの等温式の指数（等温線の勾配）を比較すると SA10A の方が小さい。これは二つの樹脂の塩基性度が違うためで、SA10A の場合、硝酸溶液が希薄であっても、硝酸イオンの吸着量が大きく不可逆性が強いことを示している。

アンモニア水溶液および水酸化ナトリウム水溶液による樹脂の再生結果を Fig. 2-4 に示す。横軸は単位樹脂体積当りのアルカリ添加量で縦軸は OH 型へと再生された交換基濃度である。弱塩基性である WA10 はどちらのアルカリ溶液でも容易に再生できるが、強塩基性の SA10A はアンモニア水溶液ではほとんど再生できず、多量の水酸化ナトリウム水溶液を使用しないと十分な再生はできない。樹脂の再生に余分のアルカリを使うことはプロセス全体の消費エネルギーを増大することになり、この点からは弱塩基性交換樹脂が有利である。

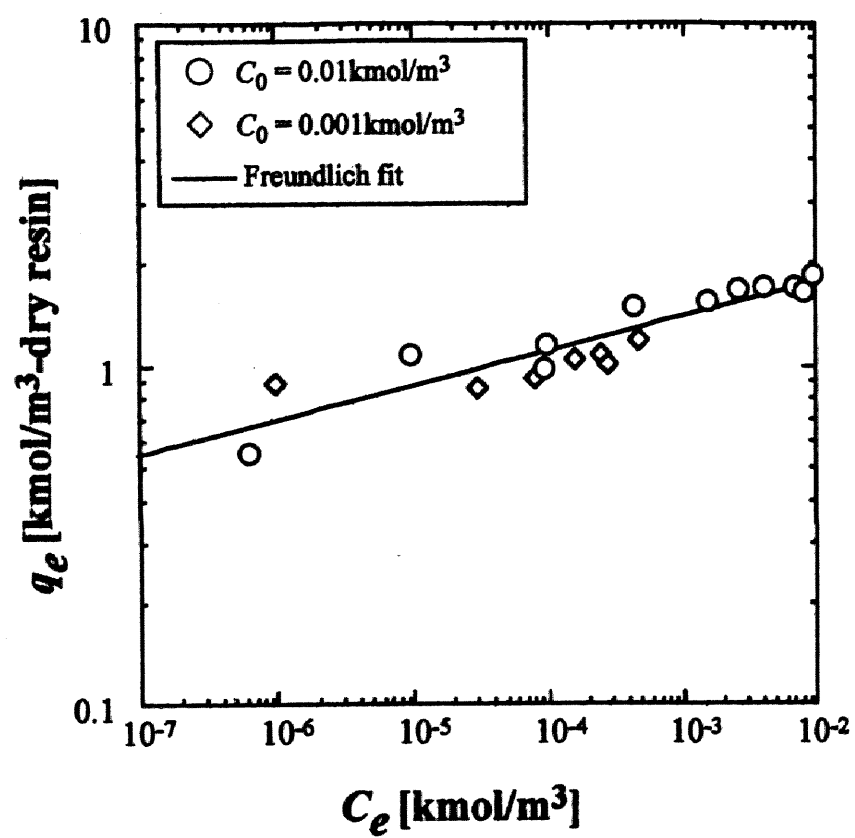


Fig. 2-2 Equilibrium isotherm of HNO₃ on SA10A

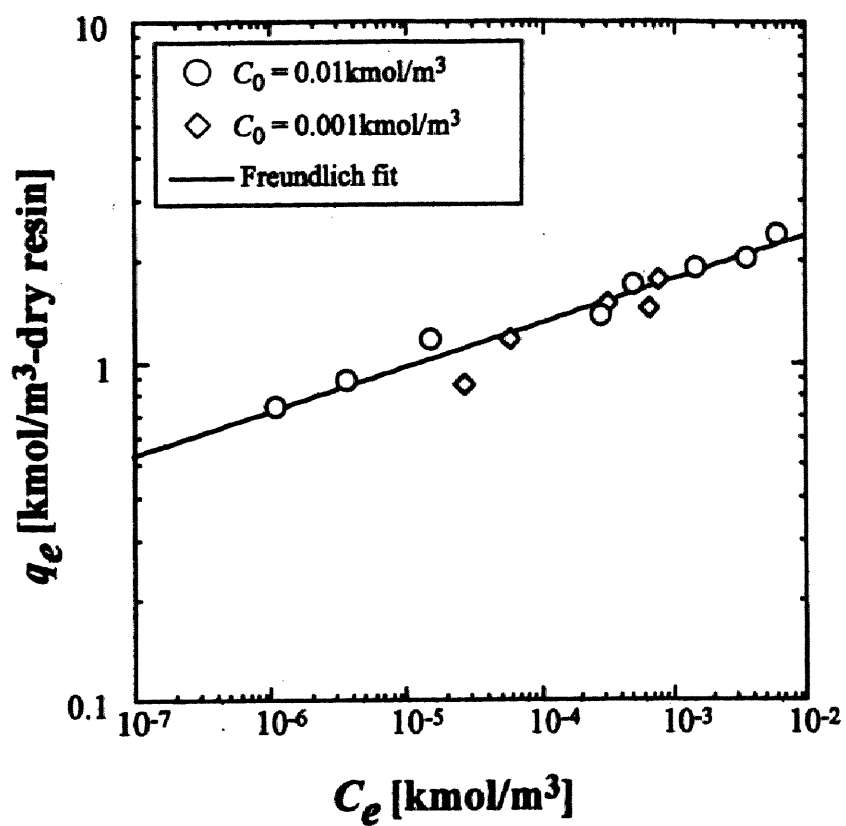


Fig. 2-3 Equilibrium isotherm of HNO₃ on WA10

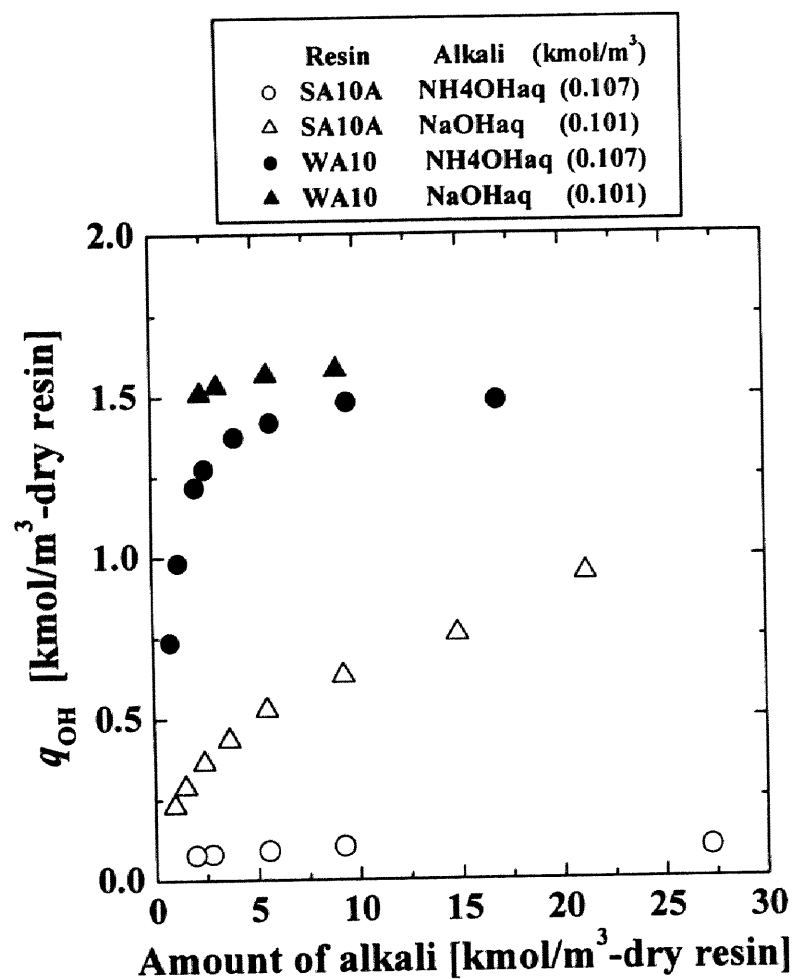


Fig. 2-4 Regeneration of ion exchange resins with alkaline solutions (V_L was 25cm^3 and V_S was varied.)

粒子内有効拡散係数 D_e

SA10A の充填層で液空塔速度 $u = 0.271\text{mm/s}$ における破過曲線を Fig. 2-5 に示す。ここで C_{out}/C_{in} は流出液と供給液の濃度比である。粒子内有効拡散係数 D_e は破過曲線の実験値とシミュレーション計算値とのフィッティングから求めた。

充填層実験による破過曲線法から粒子内有効拡散係数を求める計算モデルが幾つか報告されている(Mimura and Hashimoto, 1977; Koh *et al.*, 1998; Hasnat and Juvekar, 1996a; Ruthven, 1984; Yang, 1997)。破過曲線をシミュレートし有効拡散係数を推算するためには、複雑な数値計算がなく、より簡略な方法で計算できることが望ましい。筆者らが行った破過曲線のシミュレーションは、層を微小区間 dh 及び微小時間 dt に分割して考え次のように行った。

微小区間 dh を通過する溶液に対し、擬定常状態を仮定すると以下の物質収支式が得られる。

$$u \left(\frac{dC}{dh} \right)_i = -K_F a (C - C^*) \quad (2-6)$$

$$C^* = (q/k)^n \quad (2-7)$$

ここで C は水相硝酸濃度で、 C^* は樹脂相と平衡にある水相硝酸濃度である。また、 K_F 、 a 、 u は、それぞれ総括物質移動係数、樹脂の比表面積、溶液の空塔速度である。(2-6)式の C^* は(2-7)式の Freundlich 型イオン交換平衡で決定される。 k と n は(2-4)、(2-5)式から与えられ、 q は樹脂相硝酸濃度の平均値である（樹脂相硝酸濃度は固液界面で最も大きく、中心に向かって減少する濃度分布が存在すると考えられる）。

dt 時間経過した時の樹脂相硝酸濃度変化は、物質移動速度から次式で表せる。

$$\phi \left(\frac{dq}{dt} \right)_h = K_F a (C - C^*) \quad (2-8)$$

ここで、 ϕ は充填層における樹脂の体積分率（樹脂ホールドアップ）である。充

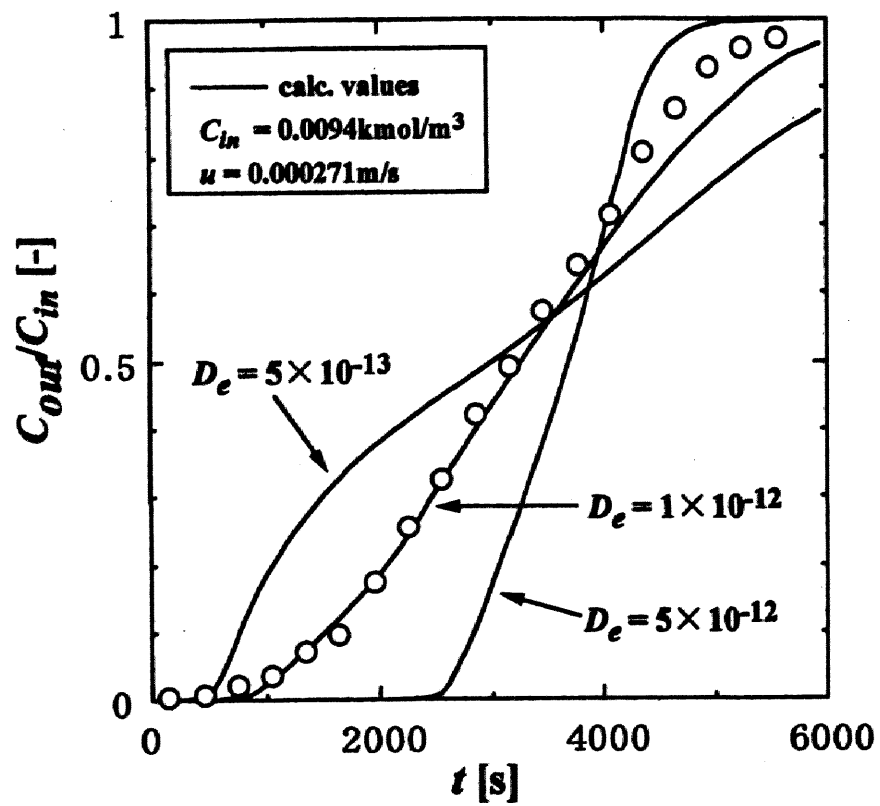


Fig. 2-5 Comparison between observed and simulated breakthrough curves for SA10A

填層の出口溶液濃度は Appendix に示すように(2-6)式と(2-8)式を Runge-Kutta 法で計算して求めた。

総括物質移動係数 K_F は、軸方向への拡散を無視し、水相の物質移動係数 k_F と粒子内の物質移動係数 k_S を用いて抵抗の加成性から、水相濃度基準で次のように表した。

$$\frac{1}{K_F} = \frac{1}{k_F} + \frac{1}{mk_S} \quad (2-9)$$

$$m = q_i / C_i \approx kC_i^{\{(1-n)/n\}} \quad (2-10)$$

ここで、 m は水相と樹脂相の界面濃度における分配比である。樹脂相の移動抵抗が支配的な場合、等温式を用いて(2-10)式のように近似できる。(2-10)式では Freundlich 型から Henry 型に平衡式を近似している。 K_F の値は分割した微小体積、微小時間毎に決定されるので、 m と k_S はそれぞれ局所的には一定の値とみなせる。分割した体積、時間を十分小さくすれば、二つの平衡式の差は無視できる。

水相境膜物質移動係数 k_F は次の Wilson-Geankoplis(1966)の相関式から求めた。

$$\{k_F / (u / \varepsilon)\} Sc^{2/3} = 1.09 Re^{-2/3} \quad (2-11)$$

ここで Re 数中の流速は溶液の空塔速度である。

一方、粒子内物質移動係数 k_S は次のように推算できる。固体球内の物質移動に対して接触時間 t における球内の平均濃度 q は、拡散方程式の解として次のように表せる(Crank, 1975)。

$$\frac{q - q_0}{q_i - q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4D_e n^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (2-12)$$

ここで q_i と q_0 はそれぞれ樹脂相の界面濃度と初期濃度であり、 D_e は粒内有効拡散係数、 d は粒子径である。樹脂単位表面積当たりのイオン交換速度 N_A は k_S を用い次のように表せる。

$$N_A = \frac{d}{6} \frac{dq}{dt} = k_s(q_i - q) \quad (2-13)$$

(2-13)式を積分して(2-12)式を代入すると k_s は次式のように導出できる。

$$k_s = -\frac{d}{6t} \ln \left\{ \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{4D_e n^2 \pi^2 t}{d^2} \right) \right\} \quad (2-14)$$

(2-14)式で D_e にある値を代入すると k_s を得る。そして、(2-11)式から算出した k_F とともに(2-9)式から K_F が決定される。これらの移動係数を使用した(2-6)、(2-8)式の計算から破過曲線が求まる。

Fig. 2-5 には各 D_e 値に対して計算された破過曲線を実線で示す。図に示すように、 D_e の値により破過曲線の形は変化し、実験データとの比較から D_e は $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ と決定された。(2-14)式からわかるように、物質移動係数 k_s は d 、 D_e 、 t の関数である。 D_e と d が与えられると k_s は t のみの関数となり、 k_s の値は時間経過につれ急激に減少しやがて一定の値に漸近する。 $D_e = 1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $d = 0.5 \text{ mm}$ 、 $t = \infty$ で $k_s = 1.3 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ となった。一方、 k_F は(2-11)式から $u = 0.271 \text{ mm/s}$ で $6.4 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ であった。ここで m の値は(2-4)、(2-10)式から $C = 0.01 \text{ kmol/m}^3$ の時 176 で、それより濃度が小さいと m の値は大きくなる。したがって、水相と樹脂相、両方の物質移動抵抗が効いている。

SA10A と WA10 に対して液流速を変化させた場合の破過曲線の実験値と計算値を Figs. 2-6, 2-7 に示す。いずれの樹脂においても各流速に対する破過曲線は計算線と一致し、 D_e は SA10A で $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、WA10 で $1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ として得られた。WA10 に比べて SA10A における拡散速度が遅い理由として次の二点が挙げられる。一つは硝酸イオンが表面拡散する場合、SA10A では吸着力が強く拡散し難い。もう一つは樹脂内の水中で拡散する場合、Table 2-1 に示すように SA10A の含水率が小さいので拡散が遅くなる。

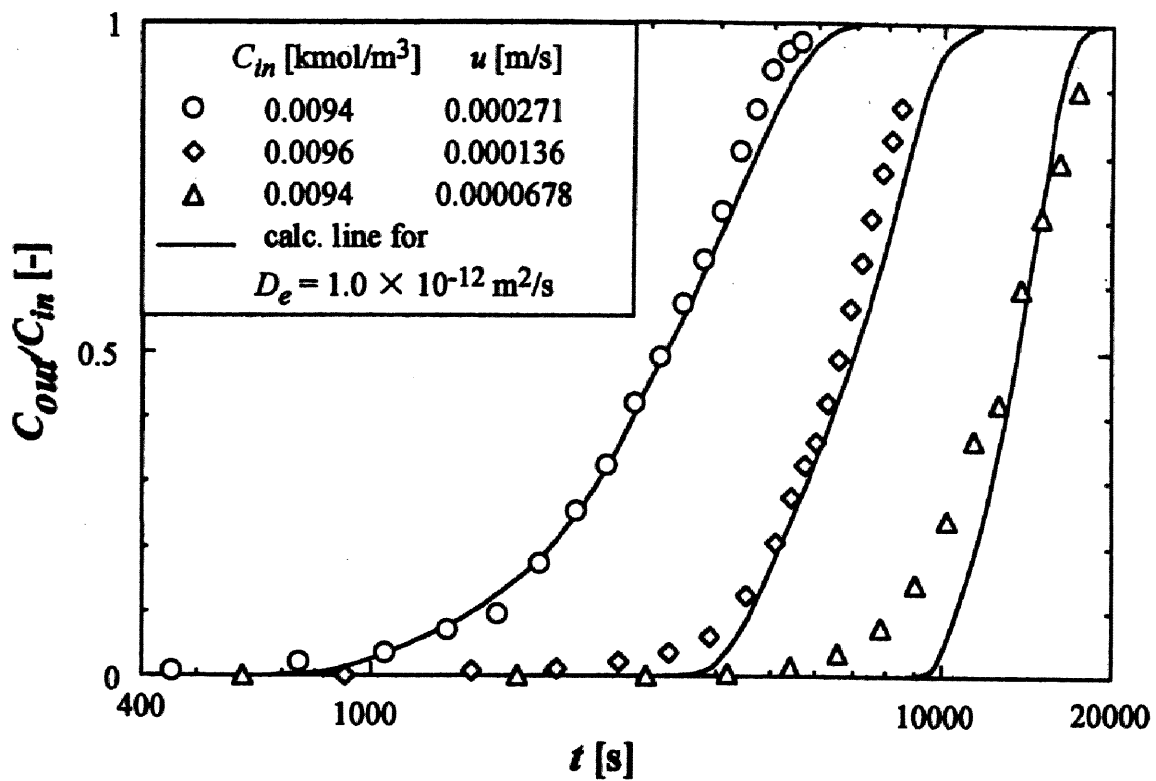


Fig. 2-6 Breakthrough curves for SA10A at different flow rates

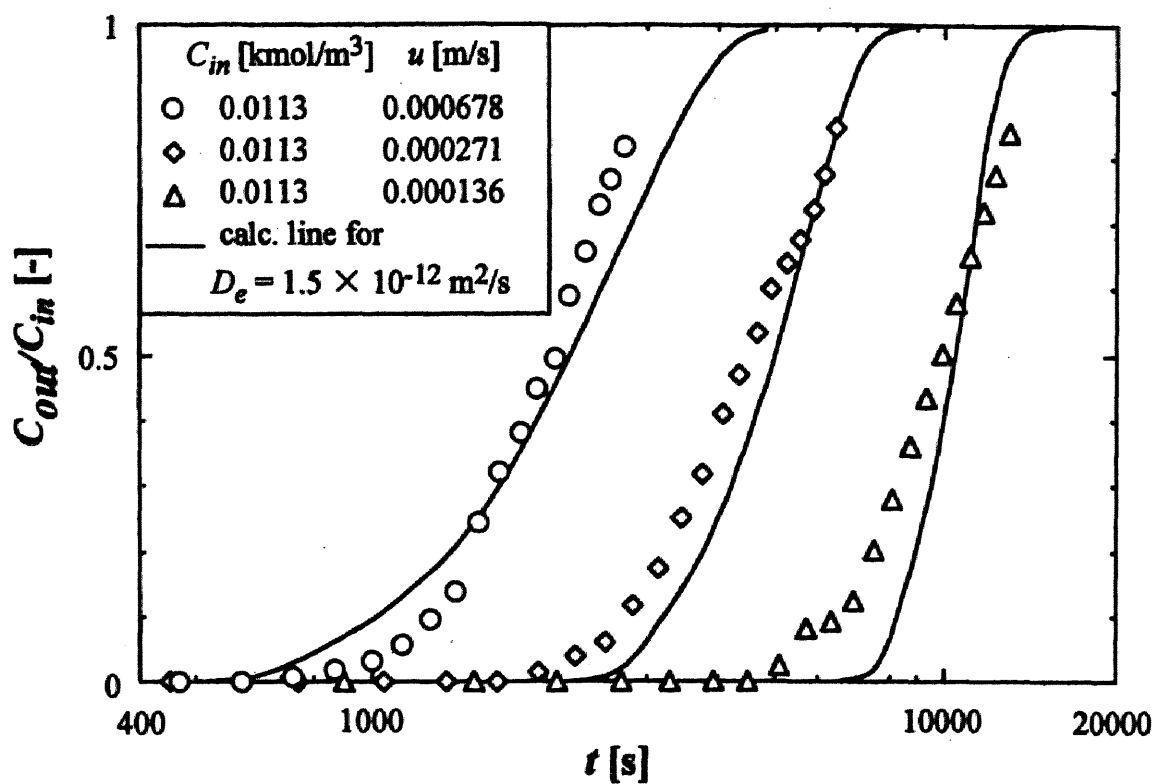


Fig. 2-7 Breakthrough curves for WA10 at different flow rates

向流多段流動層による硝酸除去

向流多段流動層を用い SA10A 樹脂による硝酸溶液の処理を行った。WA10 樹脂による多段操作は、樹脂と溶液の密度差が小さく (Table 2-1)、ごく限られた液流量範囲でしか安定な流動化を得られず困難であった。多段流動層操作では液流量、樹脂流量、初期溶液濃度、段数、一段当たりの流動層高さを変えて実験を行い、その実験条件とともに出口溶液濃度に及ぼす液流量の影響を Fig. 2-8 に示す。いずれの操作条件においても、出口溶液濃度を小さくするには液流量を小さくすることが有効である。これは液流量を小さくすると樹脂ホールドアップが増加し、その結果、界面積が増加し物質移動が促進されるからである。検討した各実験条件の中で、 0.001kmol/m^3 の供給液の処理に対しては△で示した操作で最も出口溶液濃度が小さく高度分離がなされている。○ (3 段) と△ (5 段) を比較すると出口溶液濃度は数十倍異なる。また、○ (層高 5cm) と◇ (層高 8cm) を比較すると、層高大きくすることにより分離は良くなるが、段数を増加することにより得られる効果には及ばない (△と◇で全層高がほぼ同じであることから容易に理解できる)。結論として、出口溶液濃度を減少するには段数を増加することが有効である。

多段流動層操作のシミュレーション

Fig. 2-9 に示す多段操作において、設定条件として液の入口流量 Q_L および濃度 C_{in} 、樹脂の入口流量 Q_S および濃度 q_{in} を与えて、液出口濃度 C_{out} および樹脂出口濃度 q_{out} を求める計算を行う。 n 段目における樹脂単位表面積当たりのイオン交換速度 N_A は、水相物質移動係数 k_F および粒内物質移動係数 k_S を用いて

$$N_A = k_F (C_n - C_{n,i}) \quad (2-15)$$

$$N_A = k_S (q_{n,i} - q_n) \quad (2-16)$$

	C_{in} [kmol/m ³]	Q_S [m ³ -R/s]	N [-]	h [m]
●	0.01	0.0225×10^{-6}	3	0.05
○	0.001	0.0545×10^{-6}	3	0.05
◇	0.001	0.0545×10^{-6}	3	0.08
△	0.001	0.0545×10^{-6}	5	0.05
—	calc. value			

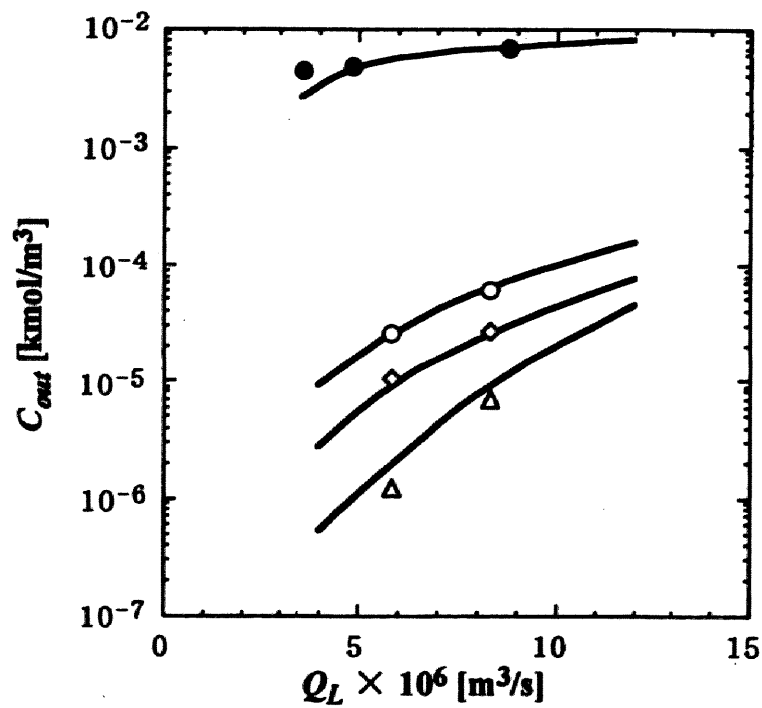


Fig. 2-8 Effect of the volumetric liquid flow rate on the outlet concentration of the aqueous solution for the countercurrent multistage fluidized bed by using SA10A

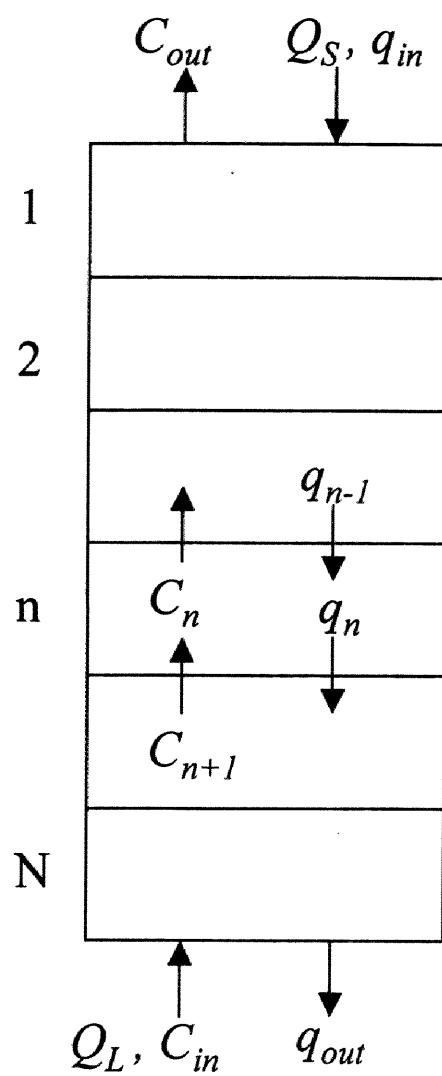


Fig. 2-9 Calculation model for the counter-current multistage fluidized bed

で与えられる。ここで添え字 i は界面を表し、 $q_{n,i}$ と $C_{n,i}$ は(2-4)式の平衡関係を満足する。また、 n 段における液および樹脂の濃度変化は物質収支から次式で与えられる。

$$C_{n+1} - C_n = N_A a V / Q_L \quad (2-17)$$

$$q_n - q_{n-1} = N_A a V / Q_S \quad (2-18)$$

ここで V は一段当たりの流動層体積である。 a は樹脂の比表面積で、樹脂ホールドアップ ϕ と樹脂の粒径 d から $a = 6\phi/d$ により算出される。 ϕ は液空塔速度 u と粒子の終末沈降速度 u_t から次式で与えられる(Richardson and Zaki, 1954)。

$$\phi = 1 - (u/u_t)^{0.215} \quad (2-19)$$

いま、 C_{n+1} 、 q_n が既知のとき、上式において未知数は N_A 、 C_n 、 $C_{n,i}$ 、 q_{n-1} 、 $q_{n,i}$ の5個であり、(2-4)、(2-15) – (2-18)式の5つの方程式を使って決定することができる。この計算を繰り返せば N 段から1段への逐次計算で各段の濃度が算出される。 C_{out} を仮定すれば、全体の収支から q_{out} が決まり、この $q_{out} (=q_N)$ と $C_{in} (=C_{N+1})$ から始めて上記の逐次計算を行えば1段目から排出する液の濃度 $C_1 (=C_{out})$ が求められる。得られた C_1 が仮定の C_{out} に等しくなければ、新たに C_{out} を仮定して C_1 が C_{out} に一致するまで計算を繰り返して、出口濃度 C_{out} と q_{out} が決定される。

上記の計算において、(2-15)式中の水相物質移動係数 k_F は、固体球周りの境膜に他の粒子が影響を及ぼさないと仮定した場合、固体球周りの移動係数として次式で算出される(Ranz and Marshall, 1952)。

$$Sh = k_F d / D_F = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2-20)$$

Re 数中の流速として粒子と液の相対速度として粒子の終末沈降速度が使える。

一方、(2-16)式中の粒内物質移動係数 k_s は次のようにして求めた。接触時間 t における球内の平均濃度 $q_{n,i}$ は(2-12)式と同様に拡散方程式の解として次式で与

えられる。

$$\frac{q_{n,i} - q_{n-1}}{q_{n,i} - q_{n-1}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4D_e n^2 \pi^2 t}{d^2}\right) = g(t) \quad (2-21)$$

流動層内の粒子はいろいろな滞留時間を持っており、完全混合を仮定するとその滞留時間分布は

$$f(t) = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \quad (2-22)$$

となる。ここで θ は平均滞留時間である。この滞留時間分布を考慮すると、段を去る樹脂中の平均濃度 q_n は

$$\frac{q_n - q_{n-1}}{q_{n,i} - q_{n-1}} = \int_0^{\infty} g(t) f(t) dt = X \quad (2-23)$$

で与えられる。(2-16)、(2-18)および(2-23)式から粒子内物質移動係数は

$$k_s = \frac{Q_s}{aV} \frac{X}{1-X} \quad (2-24)$$

となる。(2-21)式中の D_e は前述した充填層による実験から得た値を用いた。このようにして求めた計算値を Fig. 2-8 に実線で示す。 C_{out} の実験値と計算値は良好な一致を示している。Fig. 2-8 において計算線は液流量が $4 - 12 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の範囲で描かれており、この範囲で樹脂が流動化する。これより液流量が大きいと樹脂は液に同伴され、液流量が小さいと流動化できない。したがって、大流量の液を効率よく処理するには、大きい塔で樹脂が流動化できる限界の液流量で運転することが必要となる。

Fig. 2-10 に向流多段流動層によるイオン交換計算結果として、段数に対する液出口濃度 C_{out} を樹脂相出口濃度と交換容量の比で表した樹脂負荷率 q_{out}/q_{max} と伴に示す。計算は二つの樹脂に対して供給液濃度 0.01 kmol/m^3 の条件で行われた。また、Fig. 2-10 には流動層における樹脂ホールドアップ ϕ と樹脂の滞留時間 θ も示してある。液流速の減少あるいは段数の増加につれて出口濃度は減少し、液

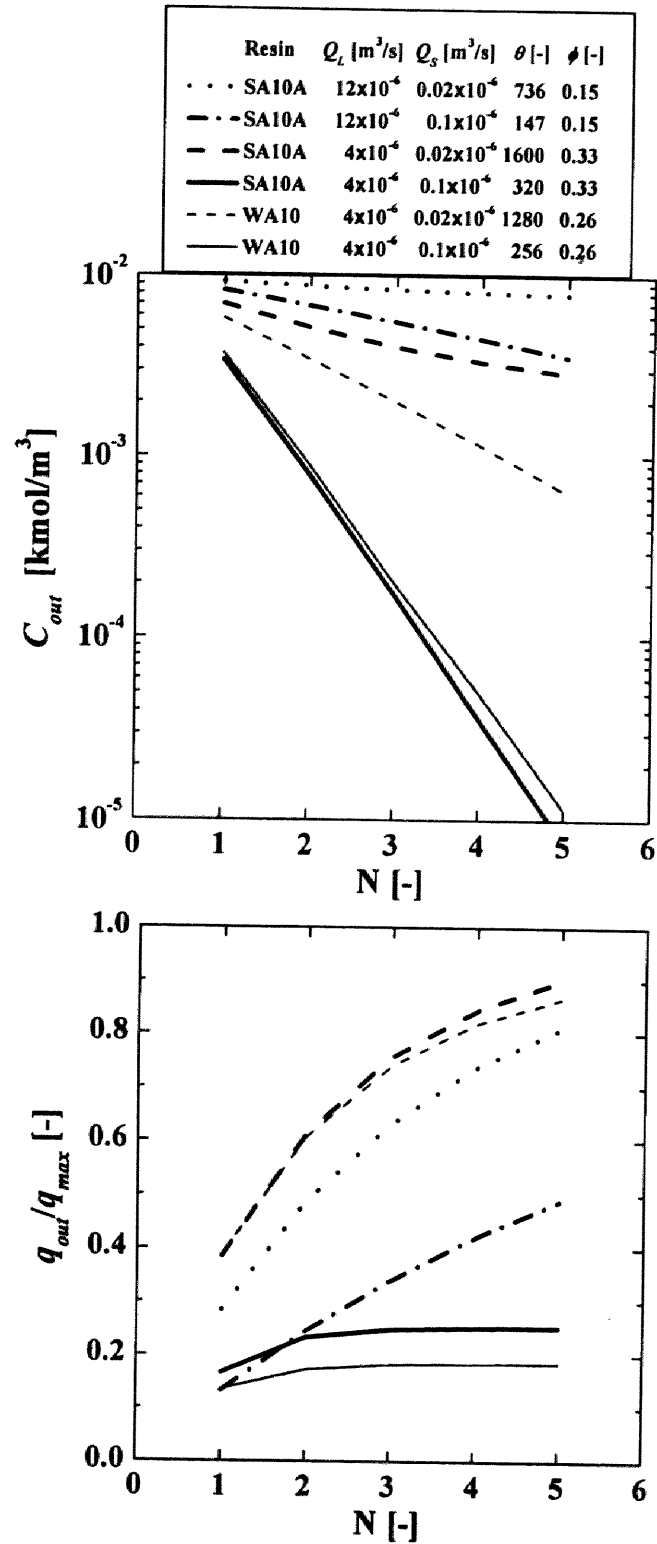


Fig. 2-10 Calculated results for ion exchange by the countercurrent multistage fluidized bed by using SA10A or WA10. Conditions: fluidized-bed height = 5 cm; $C_{in} = 0.01$ kmol/m³

流量が小さく、樹脂流量が大きい場合は5段で入口濃度の1000分の1以下にまでなる。

Fig. 2-10 に示す樹脂負荷率 q_{out}/q_{max} は再生の容易さを判断する指標となり、負荷率が大きい程、再生エネルギーを減少できる。Fig. 2-10 で高負荷率は二つの実線を除き、液流量及び樹脂流量を小さくすることにより得られる。計算結果から高度な処理を低い再生エネルギーで行うには段数を大きくすることが有効であることが窺われる。

Fig. 2-10 から SA10A と WA10 の分離挙動に注目すると、樹脂流量が小さい時、 C_{out} は WA10 の方が小さい。これは WA10 の方が交換容量と粒内有効拡散係数が大きいからである。一方、樹脂流量が大きい時、両樹脂とも C_{out} に差はない。これは樹脂相濃度が小さい時、水相側の物質移動抵抗が支配的となり樹脂の性質に依らないからである。

第四節 結言

イオン交換樹脂を用いた向流多段流動層による硝酸希薄溶液の処理に関する研究で次の知見を得た。

- (1) 硝酸イオンと強塩基性陰イオン交換樹脂 SA10A または弱塩基性陰イオン交換樹脂 WA10 とのイオン交換平衡は Freundlich 型の等温式で表せた。SA10A のイオン交換容量は WA10 と比べて小さい。
- (2) 充填層を用いた破過曲線法により粒内有効拡散係数 D_e を求めた。 D_e は SA10A では $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、WA10 では $1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。
- (3) SA10A を用いた向流多段操作による硝酸希薄溶液の処理では、高度分離を達成するには一段当りの流動層高さを大きくするより段数増加が効果的である。

イオン交換塔の出口濃度を求める計算法を提案し、それは実験結果を良く再現した。そこでは Freundlich 型等温式と粒内有効拡散係数 D_e の実験結果を用いている。また、計算結果から樹脂流量 Q_S を大きくし、液流量 Q_L を小さくすることで高度分離できるが、段数を増加することにより高いイオン除去率を得るだけでなく、樹脂の高負荷率も達成できる。

Appendix

微小区間 dh 及び微小時間 dt に分割した層の最下段に対する、Runge-Kutta 法を用いた計算方法を Fig. A-1 に示す。時間 $t = 0$ における分割した層の高さ Δh の液相濃度 $C_{1,0}$ は、(A6)式に示すように入口濃度の $C_{0,0}$ と Runge-Kutta 法により得られる $\Delta C^{(1)}$ の和として求められる。ここで(A1) – (A5)式中の $f(C, q)$ は(2-6)、(2-7)式から $-(K_{Fd}/u)\{C-(q/k)^n\}$ に等しく、 $C_{0,0}$ と $q^{(1)}$ を与えることにより算出される。

$$\Delta C_1^{(1)} = f(C_{0,0}, q^{(1)})\Delta h \quad (A1)$$

$$\Delta C_2^{(1)} = f(C_{0,0} + \Delta C_1^{(1)}/2, q^{(1)})\Delta h \quad (A2)$$

$$\Delta C_3^{(1)} = f(C_{0,0} + \Delta C_2^{(1)}/2, q^{(1)})\Delta h \quad (A3)$$

$$\Delta C_4^{(1)} = f(C_{0,0} + \Delta C_3^{(1)}, q^{(1)})\Delta h \quad (A4)$$

$$\Delta C^{(1)} = (\Delta C_1^{(1)} + 2\Delta C_2^{(1)} + 2\Delta C_3^{(1)} + \Delta C_4^{(1)})/6 \quad (A5)$$

$$C_{1,0} = C_{0,0} + \Delta C^{(1)} \quad (A6)$$

ここで、 $C_{0,0}$ は溶液の Feed 濃度である。 $q^{(1)}$ は樹脂相濃度で(A8)式に示すように $q_{0,0}$ に等しい。 $\Delta q^{(1)}$ は得られた $\Delta C^{(1)}$ から物質収支式(A7)で算出される。引き続き、 $\Delta C^{(2)}$ は $C_{0,0}$ と $q^{(2)}$ を与えることで(A9)式から求められる。同様の計算から $\Delta q^{(2)}, q^{(3)}, \Delta C^{(3)}, \Delta q^{(3)}, q^{(4)}, \Delta C^{(4)}, \Delta q^{(4)}$ を得ることができる。時間 $t = \Delta t$ の樹脂

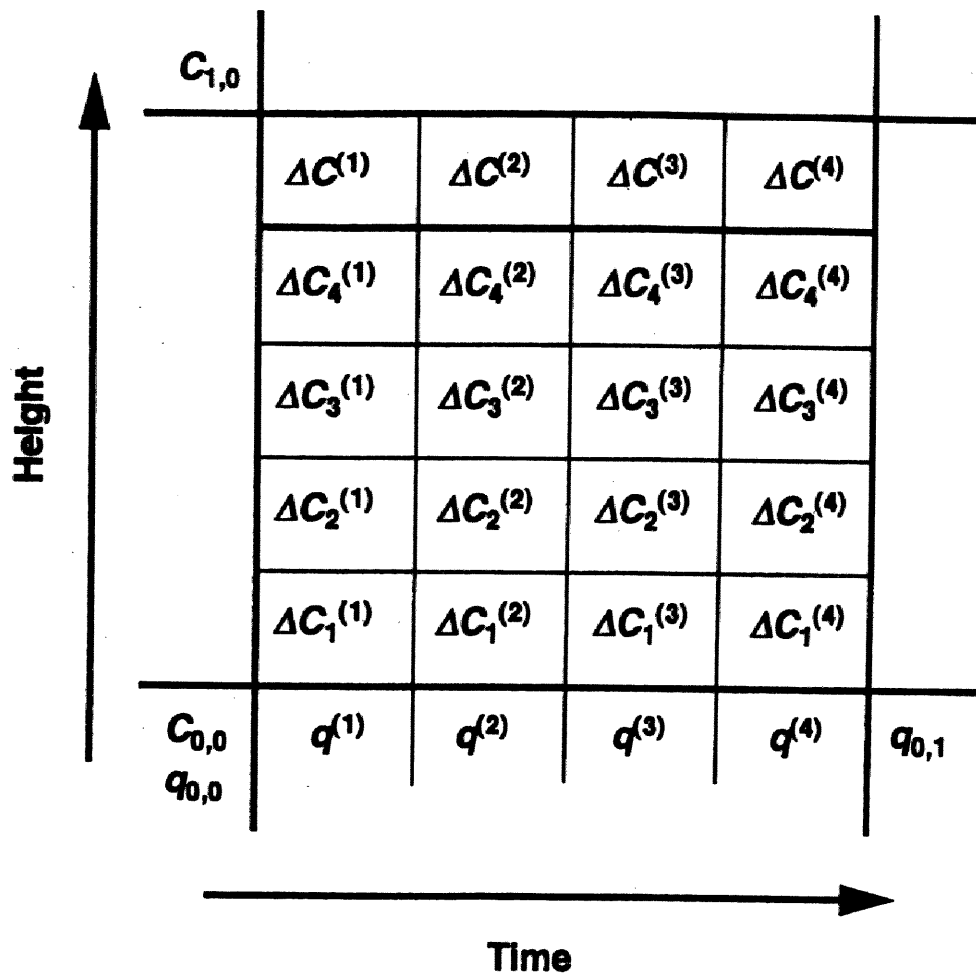


Fig. A-1 Calculation of one step in both time and height directions by the Runge-Kutta method

相濃度 $q_{0,1}$ は Runge-Kutta 法により (A12) 式で求められる。

$$\Delta q^{(i)} = u \Delta C^{(i)} \Delta t / \{\phi(\Delta h)^2\} \quad (\text{A7})$$

$$q^{(1)} = q_{0,0} \quad (\text{A8})$$

$$q^{(2)} = q_{0,0} + \Delta q^{(1)} / 2 \quad (\text{A9})$$

$$q^{(3)} = q_{0,0} + \Delta q^{(2)} / 2 \quad (\text{A10})$$

$$q^{(4)} = q_{0,0} + \Delta q^{(3)} \quad (\text{A11})$$

$$q_{0,1} = q_{0,0} + (\Delta q^{(1)} + 2\Delta q^{(2)} + 2\Delta q^{(3)} + \Delta q^{(4)}) / 6 \quad (\text{A12})$$

$h = 2 \Delta h$ における $C_{2,0}$ と $q_{1,1}$ は、 $C_{1,0}$ と $q_{1,0} (= q_{0,0})$ を与えることにより決定される。同様の計算を繰り返すことにより、それぞれのペア $(C_{3,0}, q_{2,1}), \dots, (C_{n,0}, q_{n-1,1}), \dots, (C_{N,0}, q_{N-1,1})$ が逐次決定される。

次に時間 $t = 2 \Delta t$ における $(C_{n,1}, q_{n-1,2})$ は $(C_{n-1,1}, q_{n-1,1})$ の値から算出される。ここで $q_{n-1,1}$ は $t = \Delta t$ の計算から得られ、 $C_{0,1}$ は $C_{0,0}$ に等しい。繰り返し計算を行うことにより、 $(C_{n,m}, q_{n-1,m+1})$ が $(C_{n-1,m}, q_{n-1,m})$ より決定され（ここで $C_{0,m} = C_{0,0}$ ）、最終的に $(C_{N,M}, q_{N-1,M+1})$ を得る。そして、時間 $t = 0, \Delta t, 2 \Delta t, \dots, m \Delta t, \dots, M \Delta t$ に対する溶液の出口濃度として $C_{N,0}, C_{N,1}, \dots, C_{N,m}, \dots, C_{N,M}$ を得る。以上の計算により破過曲線を求めることができ、実験結果とのフィッティングから粒子内有効拡散係数 D_e を決定できる。

Nomenclature

a	=	specific surface area	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
C	=	concentration in the liquid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C_e	=	equilibrium concentration in the liquid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C_0	=	initial concentration in the liquid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C^*	=	liquid concentration in equilibrium with the solid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
d	=	particle diameter	$[\text{m}]$
D_e	=	effective diffusivity within the resin particle	$[\text{m}^2/\text{s}]$
D_F	=	diffusivity in liquid phase	$[\text{m}^2/\text{s}]$
h	=	height of the fixed bed or the fluidized bed	$[\text{m}]$
k	=	constant for Freundlich isotherm	$[-]$
K_F	=	overall mass transfer coefficient based on the liquid concentration	$[\text{m}/\text{s}]$
k_F	=	mass transfer coefficient in the liquid phase	$[\text{m}/\text{s}]$
k_S	=	mass transfer coefficient in the resin phase	$[\text{m}/\text{s}]$
m	=	distribution ratio between the liquid and resin phases	$[\text{m}^3/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
N	=	number of stage in the ion exchange column	$[-]$
N_A	=	mass flux at the surface of resin particle	$[\text{kmol}/(\text{m}^2\text{s})]$
n	=	constant for Freundlich isotherm or stage number	$[-]$
t	=	time	$[\text{s}]$
u	=	superficial velocity of the aqueous solution	$[\text{m}/\text{s}]$
u_t	=	terminal settling velocity of resin particle	$[\text{m}/\text{s}]$

Q_L	=	liquid flow rate	$[\text{m}^3/\text{s}]$
Q_S	=	resin flow rate	$[\text{m}^3\text{-dry resin/s}]$
q	=	average concentration in the resin phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
q_e	=	equilibrium concentration in the resin phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
q_{max}	=	ion exchange capacity	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
q_{OH}	=	regenerated concentration in the resin phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
q_0	=	initial concentration in the resin phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
Re	=	Reynolds number, $ud\rho/\mu$	$[-]$
Sc	=	Schmit number, $\mu/\rho D_F$	$[-]$
Sh	=	Sherwood number, $k_F d/D_F$	$[-]$
V	=	bed volume of one stage	$[\text{m}^3]$
V_L	=	volume of solution	$[\text{m}^3]$
V_S	=	volume of resin	$[\text{m}^3\text{-dry resin}]$
ε	=	void fraction of the bed	$[-]$
θ	=	average residence time	$[\text{s}]$
μ	=	viscosity of liquid	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
ρ	=	density of liquid	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
ϕ	=	resin holdup	$[-]$

Subscript

i	=	interface or factor for Runge-Kutta calculation
in	=	inlet
n	=	n-th stage
out	=	outlet

Literature Cited

- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*; Oxford: U. K., (1975)
- Hasnat, A. and V. A. Juvekar, *AIChE J.*, **42**, 161 (1996a)
- Hasnat, A. and V. A. Juvekar, *AIChE J.*, **42**, 2374 (1996b)
- Helfferich, F., *Ion Exchange*; McGraw-Hill: New York, (1962)
- Helfferich, F., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1178 (1965)
- Koh, J. -H., P. C. Wankat and N. -H. L. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 228 (1998)
- Konrad, D., *Ion Exchangers*; Walter de Gruyter Berlin: New York, (1991)
- Leakovic, S., I. Miyatovic, S. Cerjan-Stefanovic and E. Hodzic, *Wat. Res.*, **34**, 185. (2000)
- Mimura, K. and K. Hashimoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **10**, 490 (1977)
- Ranz, W. E. and W. Marshall, *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 173 (1952)
- Richardson, J. F. and W. N. Zaki, *Trans. Inst Chem. Eng.*, **32**, 35 (1954)
- Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; Wiley: New York, (1984)
- Sato, Y., K. Murayama, T. Nakai and N. Takahashi, *Wat. Res.*, **29**, 1267 (1995)
- Tan, H. K. S., *Sep. Sci. Tech.*, **35**, 23 (2000)
- Wagner, J. D. and J. S. Dranoff, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4551 (1967)
- Wilson, E. J. and C. J. Geankoplis, *I & EC Fundam.*, **5**, 9 (1966)
- Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*; Imperial College Press: U. K., (1997)

第三章

多段流動層の圧力損失に及ぼす偏流の影響と安定操作のための下降管の設計

第一節 緒言

第二章で述べたように向流多段流動層操作により硝酸酸性溶液の処理を効率よく行うことができ、同時に樹脂の高負荷率も達成できた。向流多段流動層は工業排水循環利用を目指した高度処理技術として大いに期待されるが操作上の問題点を抱えている。多段流動層では粒子は上部と下部の内径が異なる下降管により上段から下段へ移動するが、管内の液上昇により粒子が流下しなかったり、あるいは下降管に粒子が詰まって閉塞する問題が起こる。また、これまでに多段流動層に関する研究で圧力損失、ホールドアップ、下降管の形状について詳細な議論はされていない。流動層の圧力損失は分離エネルギーに関わるだけでなく、むしろ、多段流動層の操作性に大きな影響を及ぼす。下降管部分より流動層部分の圧力損失が大きいと下降管内の液流速は大きくなり粒子が流下しなくなる。圧力損失はホールドアップと樹脂密度に依存しているが、塔内に設置された下降管が液の不均一な流れ、偏流を生み出すことも大きく影響する。したがって、多段操作において流動層部分の圧力損失を明らかにすることは、操作の安定性と適切な下降管を設計するために必須である。また、流動層のホールドアップは流動層における樹脂の占める体積分率で、イオン交換速度を左右する樹脂の滞留時間あるいは樹脂の表面積に関与する重要な装置特性である。

本研究の目的は多段流動層の圧力損失、ホールドアップを明らかにし、下降管の形状とともに粒子流下のメカニズムを解析することである。液空塔速度、

塔内径、粒子径、粒子密度を変化させ多段流動層の圧力損失、ホールドアップを測定し、その結果を理想状態の流動層である下降管無し単段流動層の結果と比較した。また、塔径の大きなイオン交換塔を使用し、遮断板設置により人為的に塔内の液偏流を造り、偏流が圧力損失とホールドアップに及ぼす影響について調べた。さらに、下部内径が異なる幾つかの下降管を用いて多段操作を行い、流動層部分と下降管部分のそれぞれの圧力損失測定から安定な操作を行うための下降管の条件について論じる。

第二節 実験

本研究では3種類のイオン交換塔を使用した。内径48.6mmの3段流動層、内径99.6mmの2段流動層と下降管なし単段流動層である。Fig. 3-1に3段流動層装置の概略図を示す。イオン交換塔はアクリル樹脂製で1段の高さ100mmである。それぞれの段はメッシュにより仕切られており、段間をつなぐ下降管内を通り粒子は流下する。下降管は上部と下部で内径の異なる異径管で、それぞれのサイズはつぎのとおりである：上部—高さ60mm、内径18mm、下部—高さ70mm、内径3.9, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5 mm。下降管はメッシュから高さが50mmになるように設置した。下降管なし単段流動層（樹脂の供給・排出なし）は内径が19.1, 31.0, 48.6 mmと異なる3種類を用いた。内径99.6mmで2段流動層では1段の高さ200mmである。下降管のサイズは上部で高さ60mm、内径18mm、下部で高さ180mm、内径5.5mmであり、3段流動層の場合と比べて塔に対する下降管の断面積の割合は小さくなっている。ポンプなどイオン交換塔以外の仕様はFig. 3-1に示した3段流動層装置と同様である。2段流動層による実験は、一つは通常の多段操作を行い、その他に段間のメッシュの一部をテフロン板でさえぎり

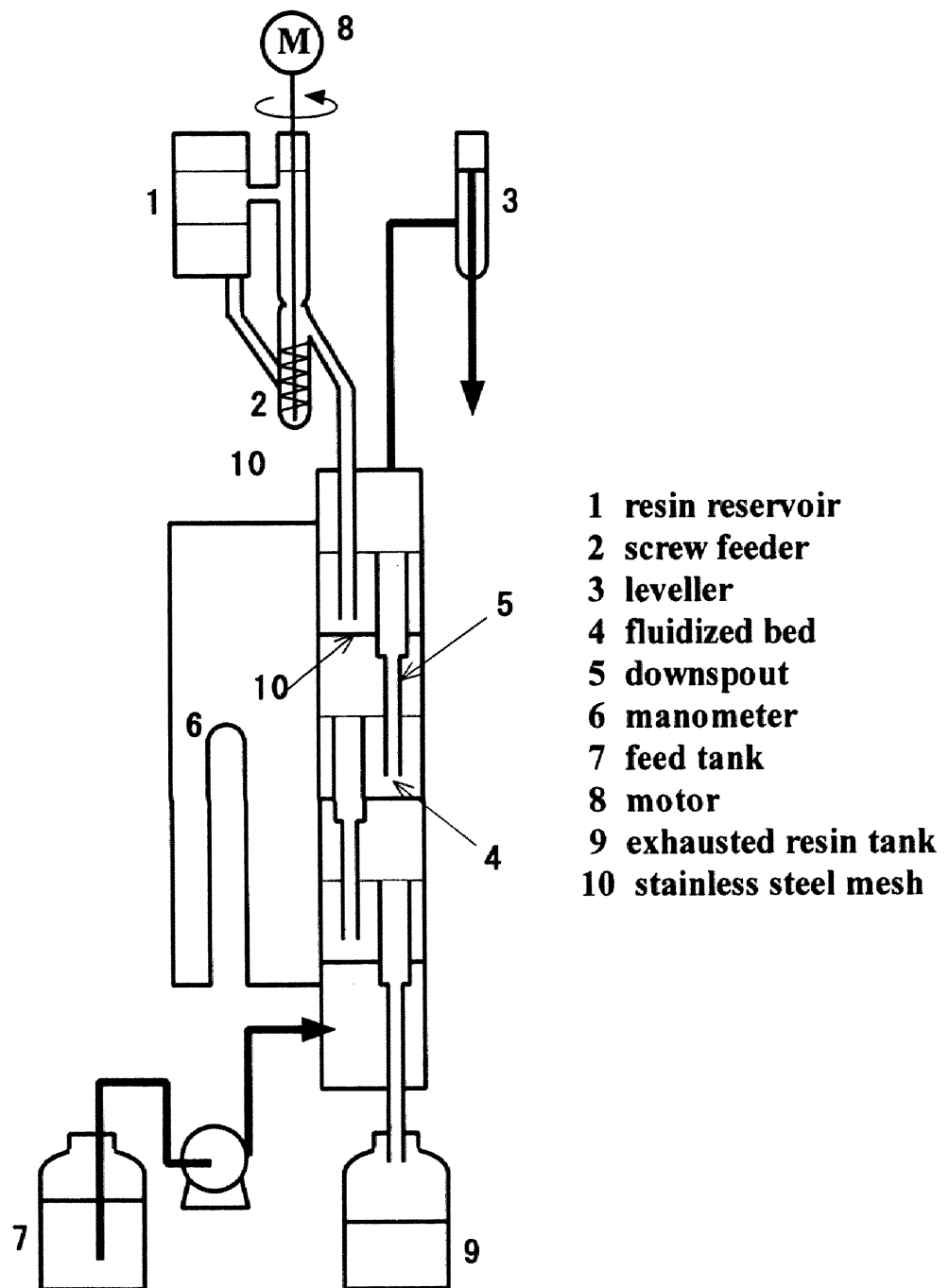


Fig. 3-1 Schematic diagram of experimental apparatus

(Fig. 3-2) 人為的に偏流を造って実験を行った。

固体粒子には Table 2-1 に示す 3 種類のイオン交換樹脂 DIAION SK1B、SA10A、WA10（三菱化学）と粒径の異なる 5 種類のガラスビーズ（Toshinriko Co.）を用いた。イオン交換樹脂は比較的粒径がそろっているが、さらにふるい分けにより粒径をそろえた。流体には水道水を用いた。

Table 2-1 Properties of ion exchange resin and glass beads

particle	density [kg/m ³]	diameter [mm]	$u_i \times 10^3$ [m/s]	$u_{mf} \times 10^3$ [m/s]
DIAION SK1B	1276	0.78	37.9	4.86
DIAION SA10A	1091	0.78	17.1	1.89
DIAION WA10	1067	0.47	6.4	1.68
glass beads ϕ 1.1 (GB11)	2500	1.16	168	—
glass beads ϕ 0.8 (GB08)	2500	0.80	120	—
glass beads ϕ 0.6 (GB06)	2500	0.60	91.1	—
glass beads ϕ 0.4 (GB04)	2500	0.40	59.0	—
glass beads ϕ 0.2 (GB02)	2500	0.20	23.7	—

多段操作では、樹脂は液流通後に樹脂溜の液面と溢流管の液面が平衡になってから供給を開始する。樹脂はスクリュウフィーダーにより塔頂から供給され、最後に樹脂貯めに入る。スクリュウフィーダーと樹脂溜を上部で連結しているのは、液の逆流を防ぐためである。樹脂流量はモーターの回転速度を変化させて調節した。液は塔底からポンプにより供給され、塔頂から取り出された。液空塔速度は塔頂から排出された溢流量から決定した。全ての段で定常状態に達した後、圧力損失として塔底と塔頂の圧力差をマノメーターで測定した。マノメーターの値は、読み取り顕微鏡を用いて読み取った。ホールドアップを求めするため液と樹脂の供給を止めた後、塔頂より 2 段目の段上に溜まった樹脂の層高 h_0 を測定した。

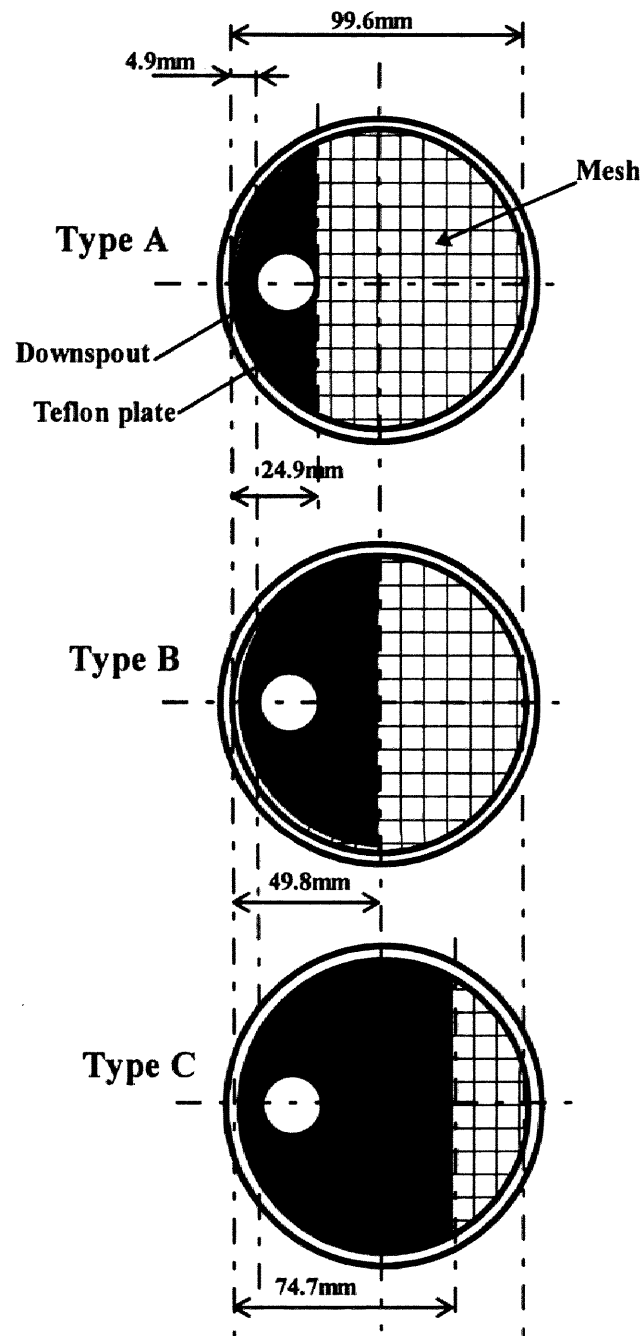


Fig. 3-2 interrupting plate to generate non-uniform flow applied for 99.6 mm column

下降管をもたない単段流動層の圧力損失、ホールドアップの測定はイオン交換塔に一定量の粒子を仕込み、液空塔速度に対しマノメーターの差圧と流動層高さを測定して行った。

内径 48.6mm のイオン交換塔を用い下降管のみの圧力損失測定を行った。段を仕切るメッシュの代わりにテフロン板を用い、液が下降管だけを流れるようにした。下降管は 3 段流動層操作した時と同じもの 5 種類を使用した。

第三節 結果及び考察

3 段流動層のホールドアップと圧力損失

3 種類のイオン交換樹脂を使用し、3 段流動層における粒子ホールドアップを測定した。粒子ホールドアップ ϕ は沈降高さ h_0 から次式で求めた。

$$\phi = h_0(1 - \varepsilon)/h \quad (3-1)$$

ここで ε は固定層の空隙率であり 0.26 であった。 h は流動層高さであり、本実験ではメッシュ上部の下降管高さ 5cm に等しい。

樹脂ホールドアップに及ぼす液空塔速度 u_L の影響を Fig. 3-3 に示す。ホールドアップは液空塔速度の増加とともに減少した。また、樹脂密度の減少によりホールドアップは小さくなり、流動層は希薄なものとなる。Table 2-1 に示すように樹脂密度は SK1B > SA10A > WA10 の順で小さくなっている。液である水との密度差が小さい WA10 では小さな液空塔速度で流動化が起こり、移動層への移行速度も小さいため、操作できる流量範囲が狭くなり運転が比較的困難である。樹脂の供給量を変化させ実験を行ったが、実験範囲 ($Q_S = 0.01 - 0.18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) では樹脂ホールドアップに差は認められなかった。5 種類の下降管下部内径 D_{DS} が異なる下降管を用いたが、Fig. 3-3 にみられるように下降管の径

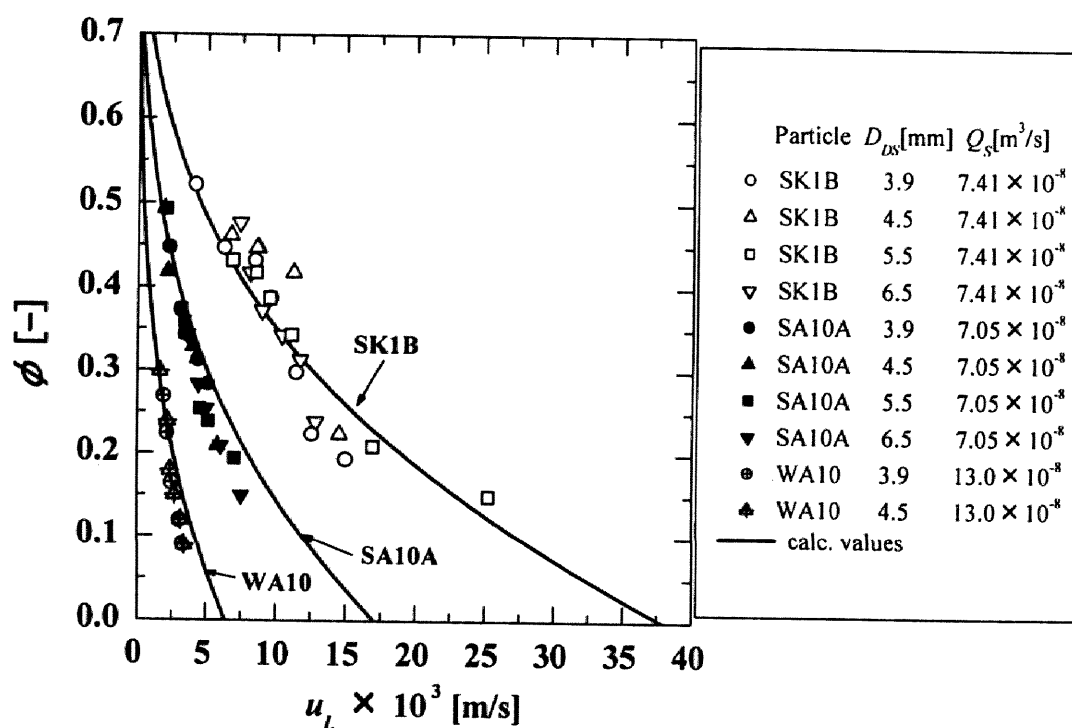


Fig. 3-3 Effects of superficial liquid velocity, downspout size and resin flow rate on resin holdup in 3-stage fluidized bed for three kinds of ion exchange resin. Inside diameter of column is 48.6 mm.

は樹脂ホールドアップと液空塔速度の関係に影響を及ぼさない。しかし、下降管の大きさによっては多段操作できない場合があった。操作開始後、下降管内に樹脂が無い状態で塔頂から樹脂を供給していった時、大きな D_{DS} では下降管内の液上昇流により粒子が跳ね上げられ、流下できなかったからである。多段操作可能な最大の D_{DS} は、SK1B と SA10A で 6.5mm、WA10 で 4.5mm であった。このように安定な多段操作を行うには適切な D_{DS} を選択することが必要であり、これに関する考察は後に記す。

これまでに、固液系の沈降や流動に関して理論的考察がなされている (Richardson and Zaki, 1954; Wen and Yu, 1966; Khan and Richardson, 1990; Panigrahi and Murty, 1991)。Khan and Richardson (1991)が提案した粒子の沈降速度式はつぎのとおりである。

$$\phi = 1 - (u/u_t)^{1/n} \quad (\phi < 0.74) \quad (3-2)$$

$$(4.8 - n)/(n - 2.4) = 0.043 Ga^{0.57} \{1 - 1.24(d_p/D)^{1.27}\} \quad (3-3)$$

$$Ga = d_p^3 \rho_L (\rho_s - \rho_L) g / \mu^2 \quad (3-4)$$

ここで u は粒子の平均沈降速度で、流動層では液空塔速度 u_L に等しい。 u_t は粒子の終末沈降速度である。 d_p と D は粒子径と塔径である。 ρ_s と ρ_L は粒子と液の密度で、 μ は液粘度である。粒子の終末沈降速度 u_t は重力と抵抗力のバランスから次式で決定される。

$$(\pi/6)d_p^3(\rho_s - \rho_L)g = C_D(\pi d_p^2/4)\rho_L(u_t^2/2) \quad (3-5)$$

ここで C_D は抵抗係数であり、Tanaka and Iinoya (1970)の相関式を適用した。

$$C_D = 24(1 + 0.125 Re_p^{0.72}) / Re_p \quad (3-6)$$

(3-2) - (3-6)式から算出したホールドアップを Fig. 3-3 に実線で示してある。実験

値は計算値と比べて u_L に対する変化量はわずかに大きくなっているが、およそ良好な一致を示している。

3 段流動層における一段当りの圧力損失 ΔP を Fig. 3-4 に示す。樹脂密度が大きいと圧力損失は大きくなることがわかる。これは樹脂密度が大きくなるにつれて、流れの中に粒子を保持するために必要な力が増大することによる。また、下降管サイズは圧力損失と液空塔速度の関係にほとんど影響を及ぼさない。流動層の圧力損失は次式のように粒子ホールドアップと粒子と流体の密度差($\rho_s - \rho_L$)で表される。

$$\Delta P_F = (\rho_s - \rho_L)gh\phi \quad (3-7)$$

(3-2) - (3-6)式から推算したホールドアップを用い、(3-7)式で求めた圧力損失を Fig. 3-4 に実線で示す。圧力損失の計算値は u_L の増加に伴い減少するが、実験値はほとんど変化せず一定値を示している。Fig. 3-3 においてホールドアップの実験値と計算値が一致しているにも関わらず、圧力損失の実験値と計算値の挙動が異なるのは偏流の影響と考えられる。多段流動層では塔内にある下降管の立体的な影響により均一な粒子の流動化は得られず、一段の流動層の中で粒子が上昇している部分と下降し堆積している部分にわかれており、粒子が流動層内を循環していることが確認された。

下降管をもたない単段流動層のホールドアップと圧力損失

(3-7)式による圧力損失計算の妥当性を確認するため、理想的な流動状態となる下降管なしの単段流動層を用い、そのホールドアップと圧力損失を測定した。ここでの粒子ホールドアップは最初に加えた樹脂体積を流動層体積で割った値で、流動層体積は流動化状態の高さから求められる。Fig. 3-5 に塔径 D の異なる 3 種類のカラムを用いた液空塔速度とホールドアップの関係を示す。用いた塔径

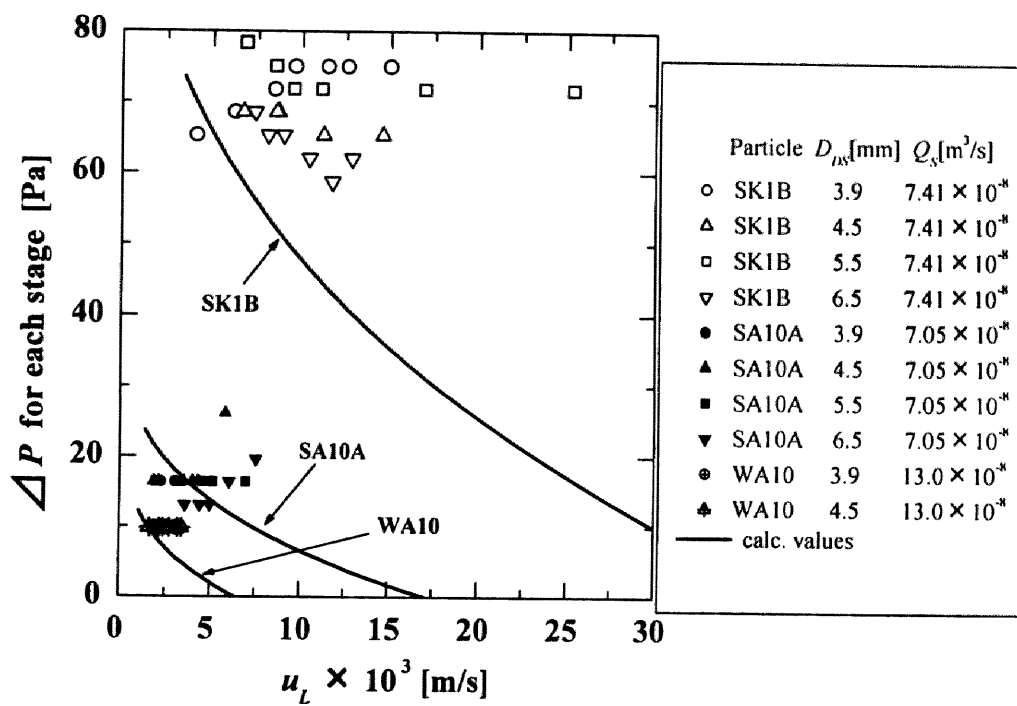


Fig. 3-4 Pressure drop plotted against superficial liquid velocity in 3-stage fluidized bed. Inside diameter of column is 48.6 mm.

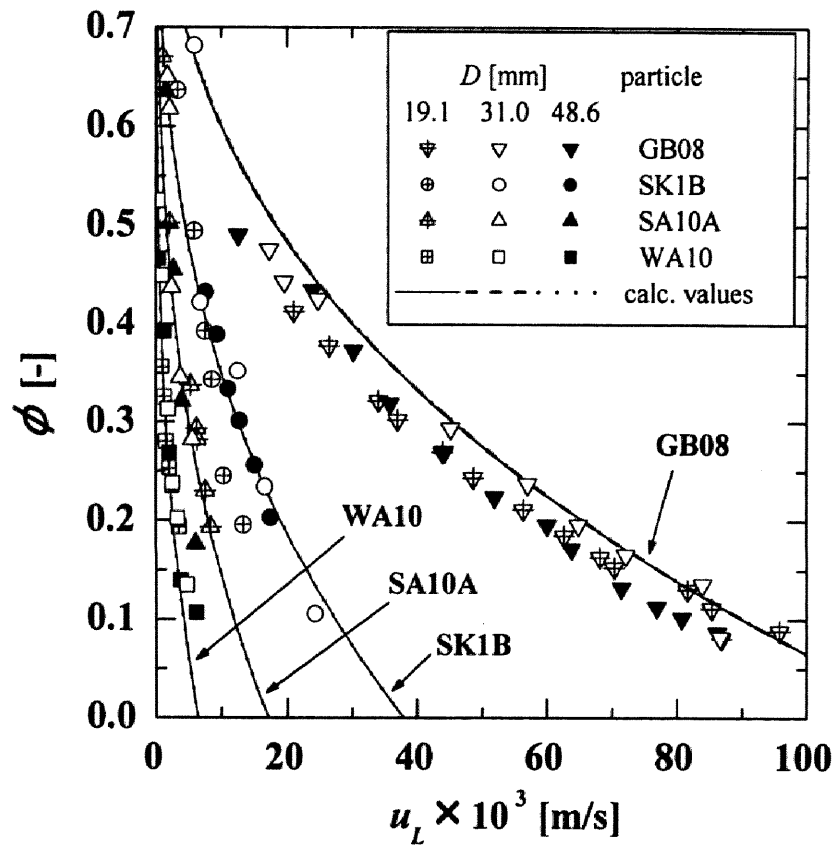


Fig. 3-5 Particle holdup plotted against superficial liquid velocity for three columns of batch-wise single stage fluidized bed.

範囲では塔径は液空塔速度とホールドアップの関係に影響を及ぼさないことがわかる。Fig. 3-5 には(3-2) – (3-6)式によるホールドアップの計算線が示してあるが、それらが重なっていることから塔径の影響がないことが確認される。このことは 19.1mm 以上の塔径ではホールドアップにおよぼす壁面の影響がないと言い換えることができ、48.6mm の多段操作において下降管の存在がホールドアップに影響を及ぼさず、(3-2) – (3-6)式で推算できたことに通じる。単段流動層においてもホールドアップの実験値と計算値は良好な一致を示している。

48.6mm の単段流動層において液空塔速度に対する流動層高さあたりの圧力損失を Fig. 3-6 に示す。圧力損失は u_L 増加に伴い減少するが、これはホールドアップの減少に対応している。また、粒子密度の減少に伴い圧力損失は減少している。5 種類のガラスビーズを比較すると、粒子径が大きくなると Table 3-1 からわかるように終末沈降速度が大きくなり流動化できる範囲が液の大流量側へシフトする。(3-2) – (3-7)式から算出した圧力損失の計算値を Fig. 3-6 に実線で示したが、多段操作の場合と異なり実験値とよく一致している。したがって、均一な流動化が得られれば(3-2) – (3-7)式により圧力損失は精度良く推算できる。多段流動層の圧力損失が理想状態と異なる挙動を示すのは、下降管を配することによる壁面増加の影響ではなく、液流れが偏流となっている影響が大きいと思われる。

イオン交換塔の圧力損失に及ぼす偏流の影響

多段流動層操作において塔径を 48.6mm から 99.6mm へと大きくしたら、粒子の流動化はほぼ均一になった。これは塔径に対する下降管径の比が小さくなり(2つの塔で同じ径の下降管を使用)理想的な流動層に近づいたためである。そこで、塔径 48.6mm の多段流動層における圧力損失の異常挙動の原因を追求する

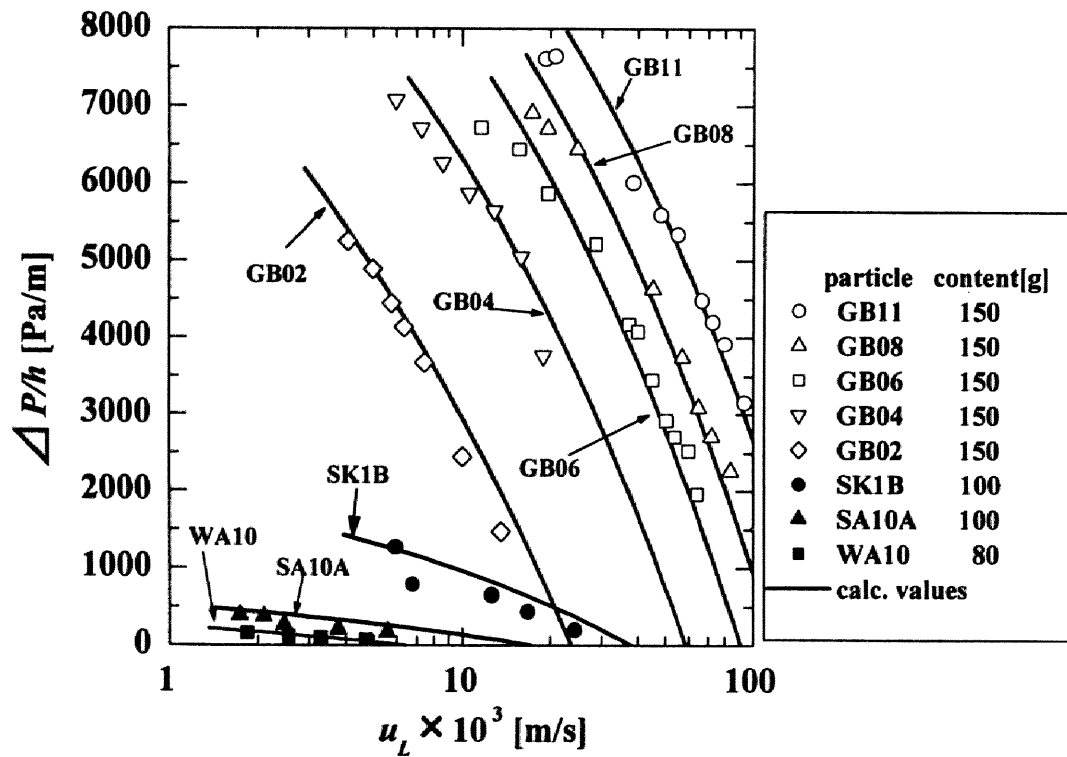
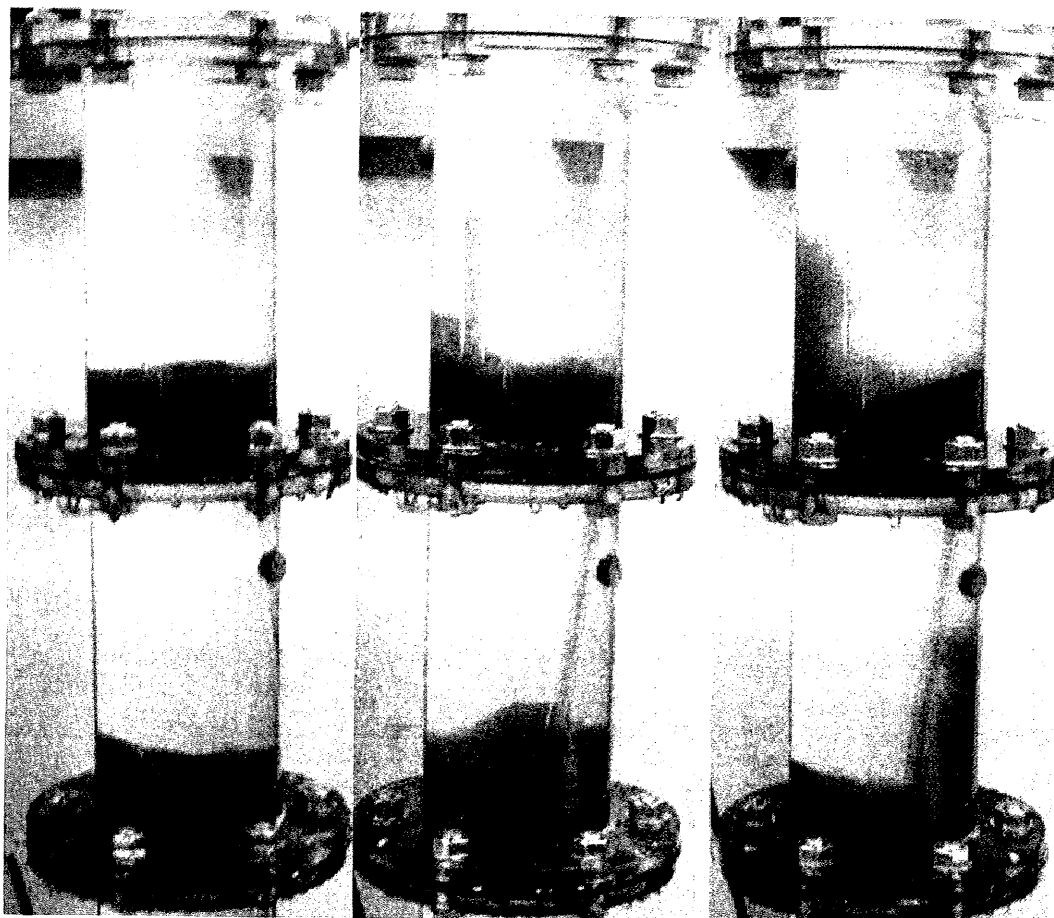


Fig. 3-6 Pressure drop plotted against superficial liquid velocity in batch-wise single stage fluidized bed. Inside diameter of column is 48.6 mm.

ため、99.6mm の塔において液流れの遮断板を置き、人為的に偏流を造り出した場合の流動化状態を観察した。Fig. 3-2 に示した 3 種類の遮断板を設置した時の 99.6mm 塔の流動化状態の写真を Fig. 3-7 に示す。Type A ではおよそ均一な流動化状態が得られているが、Type B、Type C と遮断面を拡大することにより粒子の局部的上昇が激しくなっており、これは液流れが偏流となっていることを示唆する。このような状況下におけるホールドアップを(3-2) – (3-6)式から算出した計算値とともに Fig. 3-8 に示す。遮断板がない場合、実験値は計算値と良好な一致を示しているが、遮断面を拡大していくと小さい u_L におけるホールドアップは増加し(Type A と Type B)、最も遮断面の大きい Type C では大きい u_L においても計算値からの隔たりは大きくなる。

Fig. 3-8 に示した 99.6mm 塔のホールドアップの結果に対応する圧力損失を(3-2) – (3-7)式から算出した計算値とともに Fig. 3-9 に示す。遮断板がない 99.6mm 塔では実験値と計算値は良く一致しており、48.6mm 塔とは対照的である。99.6mm 塔では 48.6mm 塔に比べて塔径に対する下降管径の比が小さく均一な流動化状態が得られるので圧力損失は合理的な値となる。遮断板がある場合の圧力損失は、 u_L が増加するにつれ計算値より大きい値となり、その偏差は遮断面拡大に伴い大きくなる。そして Type C の圧力損失は遮断板のない 48.6mm 塔の値とほぼ同じであった。この圧力損失の計算値からのずれは液の偏流の影響である。偏流がある時、粒子は Fig. 3-7 に示すように流動層内をあたかも循環しているようであった。そのような粒子の循環流に対し流体のエネルギーが消費され、圧力損失が増大すると考えられる。そして、そのような粒子の挙動は液流速が大きいほど顕著に現れるので、圧力損失は大きい u_L で実験値と計算値との差が大きくなっている。正確にホールドアップが推算できたとしても、液の偏流がある場合の圧力損失の予測は非常に困難である。



Type A
 $u_L = 10.1 \times 10^{-3} \text{ m/s}$

Type B
 $u_L = 9.9 \times 10^{-3} \text{ m/s}$

Type C
 $u_L = 10.6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$

Fig. 3-7 Photographs of fluidizing bed in 99.6 mm column having respectively different interrupting plates as represented in Fig. 3-2

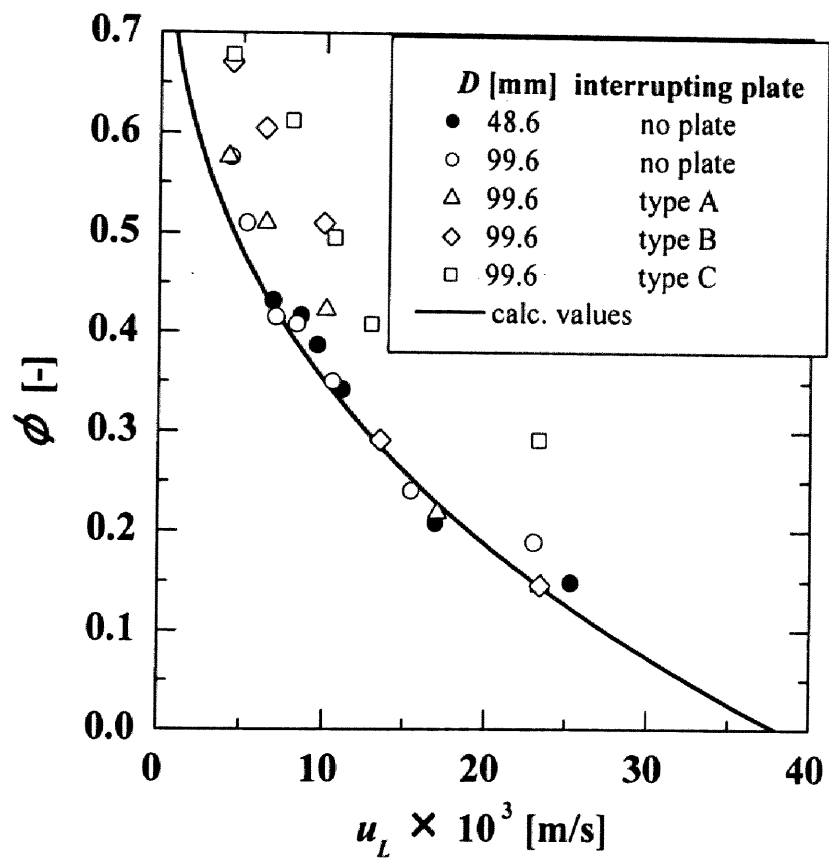


Fig. 3-8 Holdup of SK1B plotted against superficial liquid velocity with/without interrupting plate in multistage fluidized bed ($D_{DS} = 5.5\text{mm}$)

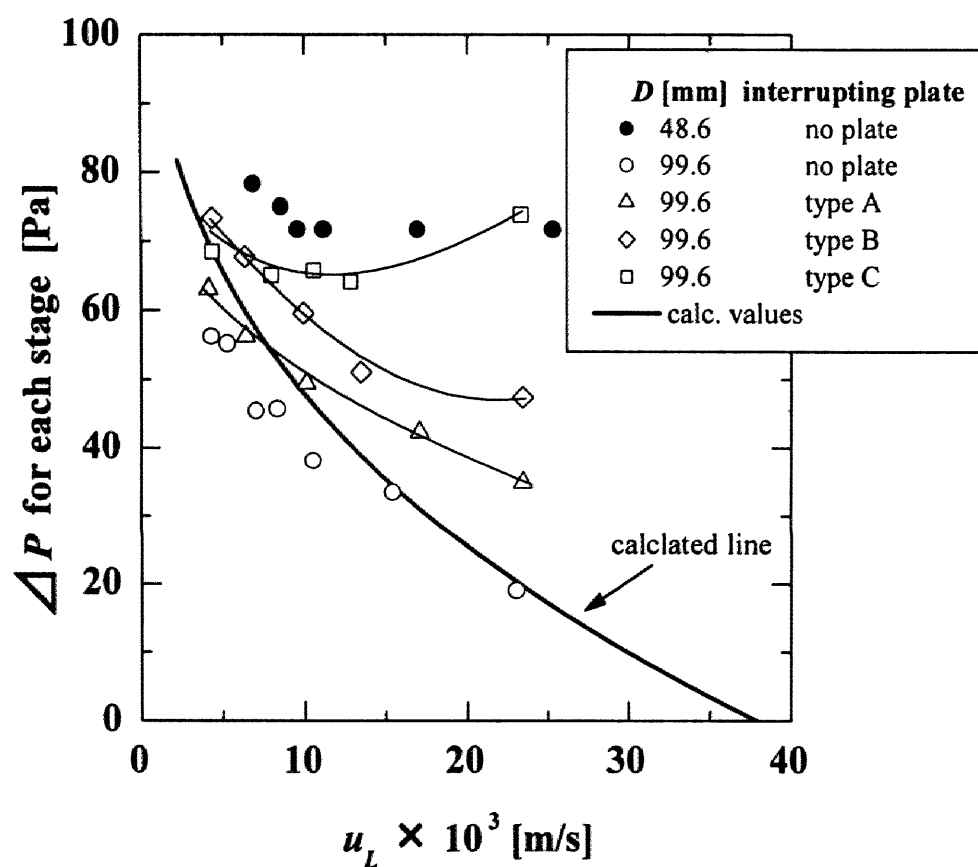


Fig. 3-9 Effects of column diameter and interrupting plate on pressure drop in multistage fluidized bed of SK1B ($D_{DS} = 5.5\text{mm}$)

粒子流下条件と下降管の圧力損失

多段操作では、最初、塔内は水で満たされており（下降管内に粒子はない）、次に樹脂を塔頂からゆっくり供給する。流動層が徐々に形成され、層高が下降管のへりに達した時、粒子は下降管を通して下の段へ移動する。そのような粒子の流下に対して D_{DS} は重要な因子で、適切な選択を行わなければならない。Table 3-2 に 48.6mm の 3 段流動層で D_{DS} を変化させた場合の操作についてまとめた。 D_{DS} を増加すると下降管内の液流れにより粒子は流下しなくなる。この結果は最初、下降管内に粒子は存在しない条件であり、一旦下降管内が樹脂で満たされれば、操作可能な D_{DS} の範囲は広がりこの限りではない。

Table 3-2 Fluidizing operation with various downspout

D_{DS} [mm]	SK1B	SA10A	WA10
3.9	O	O	O
4.5	O	O	O
5.5	O	O	—
6.5	O	O	—
7.5	—	—	—

O: Stable operation is possible

—: Stable operation is difficult as a result of resin entrainment

多段操作を行うには下降管内の液流速を粒子が流下できる速度以下にする必要がある。そこで、流動層と下降管の圧力損失のバランスが多段操作を安定に行えるかどうかの指標となる。流動層が最上段で形成され始めるにつれ、塔内の液流速の分布は流動層と下降管の圧力損失が等しくなるように、流動層部分で小さくなり下降管内部は大きくなる。そして、流動層高さが下降管のへりに達するまでに下降管内の液流速が粒子の終末沈降速度より大きくなると、粒子は流下できなくなる。下降管上部における液流速を明らかにすれば、多段操作が可能か否か判断できる。その液流速は液空塔速度に対して流動層と下降管の

圧力損失のバランスから求められる。

そこで、筆者らは下降管部分の圧力損失を測定し、 u_L との相関式を導いた。実験結果を Fig. 3-10 に示す。 D_{DS} が小さいほど圧力損失が大きくなるが、これは D_{DS} を小さくすることによって下降管下部を通る液流速が増加するからである。下降管の圧力損失は下降管下部を通る液流速に依存しており、圧力損失は壁と液との摩擦と管径の急拡大によるエネルギー損失と考えられる。Fig. 3-10 に次式から算出した計算値を示すが実験値と良好な一致を示した。

$$\Delta P_D = \{4f(L/D_{DS}) + 1\} \rho_L u_{D,i}^2 / 2 \quad (3-8)$$

ここで、 f は層流域においては $f = 16/Re$ ($Re < 3 \times 10^3$)、乱流域においては Blasius(1913)の式 $f = 0.0791 Re^{-1/4}$ ($3 \times 10^3 < Re < 10^5$) により決定した。 L は管の長さ、 $u_{D,i}$ は下降管下部を流れる液流速である。(3-8)式のかっこ内の数字 "1" は管径の急拡大によるエネルギー損失を表している。

粒子が流下できる下降管サイズの選定法

ある D_{DS} で多段操作ができるかどうかは、下降管上部の液流速 $u_{D,u}$ と粒子の終末沈降速度の比較で判断できる。そこで、次のように $u_{D,u}$ と u_L の関係を導いた。流動層の圧力損失 ΔP_F は液空塔速度 u_L に対して(3-2) – (3-7)式により決定される。次に、 $\Delta P_D = \Delta P_F$ を満足するように下降管下部の液流速 $u_{D,i}$ が(3-8)式から算出される。 $u_{D,i}$ は下降管の上部と下部の面積比から $u_{D,u}$ に変換される。このように求めた液空塔速度と下降管上部流速の関係を、SK1B、SA10A、WA10 に対して Figs. 3-11, 3-12, 3-13 に示す。それぞれの D_{DS} に対して、 $u_{D,u}$ が2つの曲線となっているのは、 u_L が小さいところでは層流域で、大きいところでは乱流域になっているためである。グラフ中の水平線は粒子の終末沈降速度を示している。水平線より $u_{D,u}$ の値が小さければ、イオン交換樹脂は下降管を通ることができ、多段操

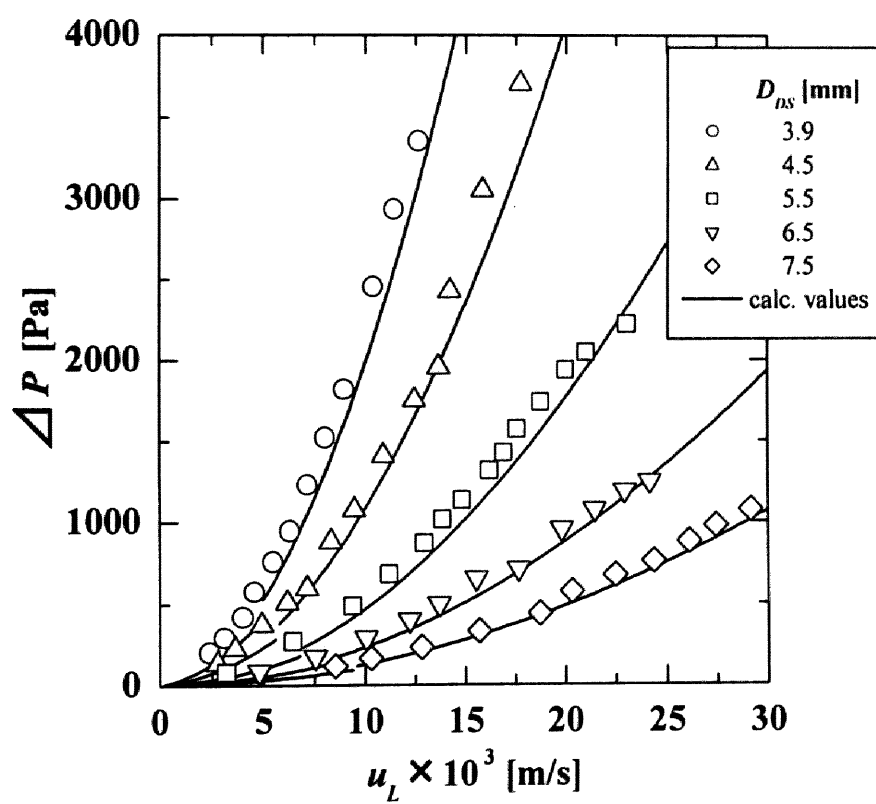


Fig. 3-10 Pressure drop in downspout

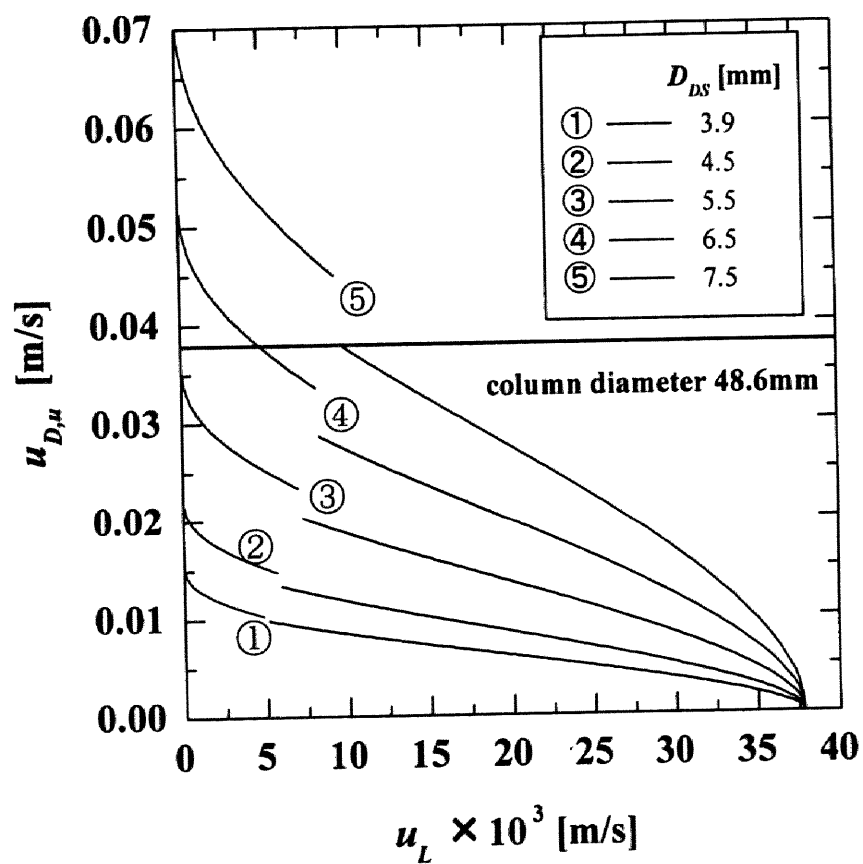


Fig. 3-11 Relation of u_L and $u_{D,u}$ for SK1B

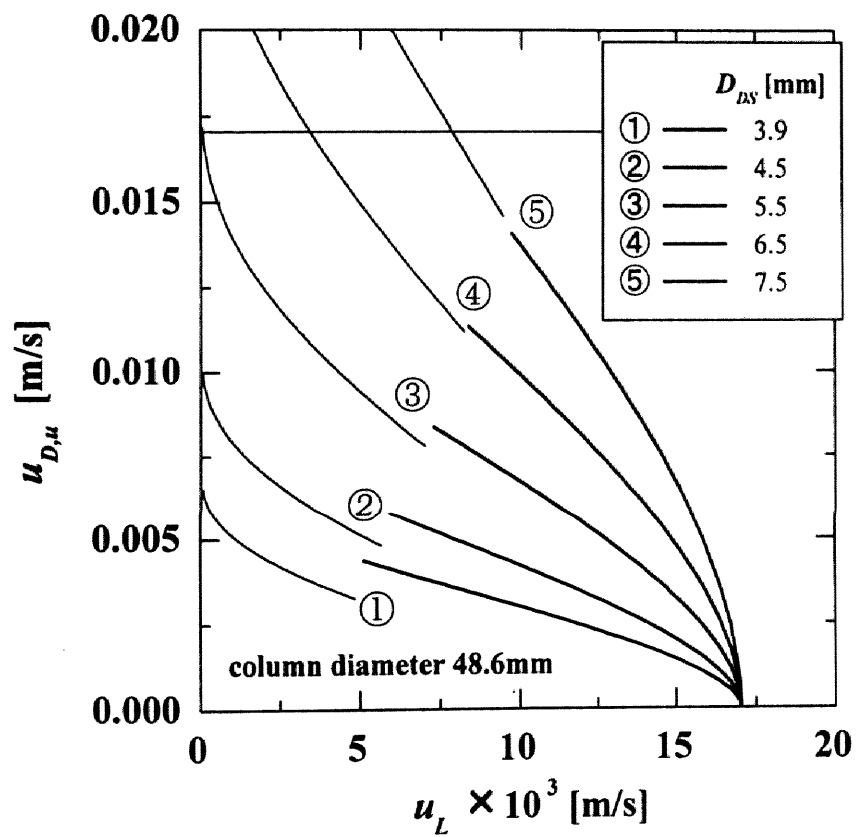


Fig. 3-12 Relation of u_L and $u_{D,u}$ for SA10A

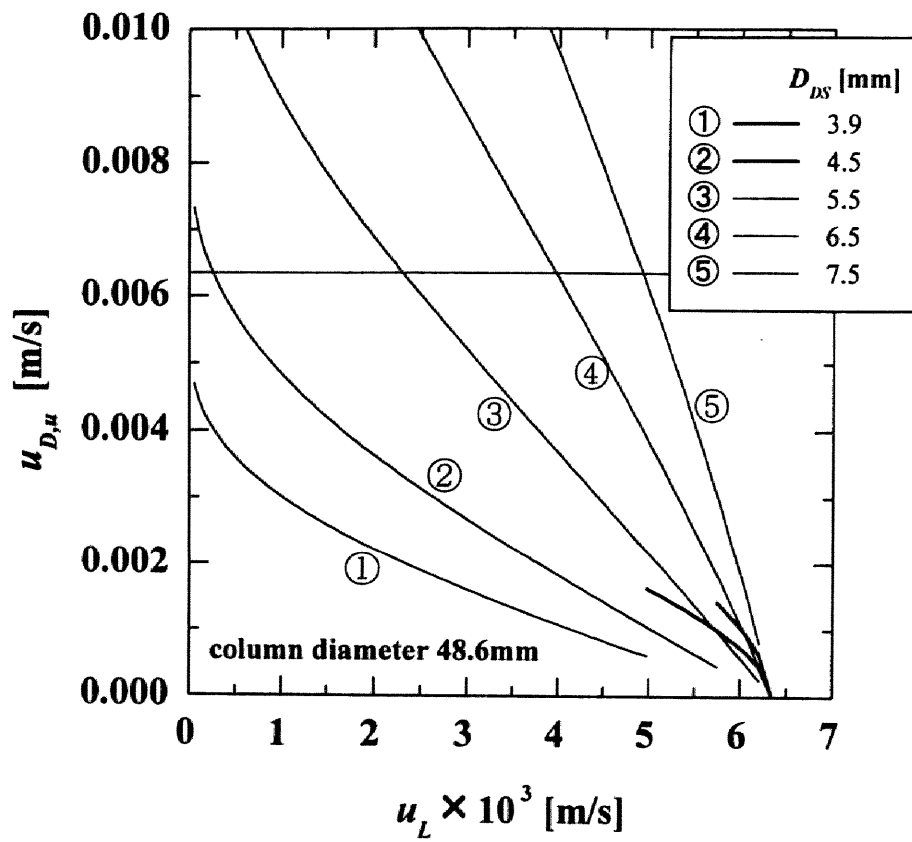


Fig. 3-13 Relation of u_L and $u_{D,u}$ for WA10

作が可能なことを示す。Table 3-2 に示した多段操作が不可能だった D_{DS} に対する計算線は、 $u_{D,u}$ が水平線を越えるかもしくはそれに近い値である。このように計算結果は Table 3-2 に示した実験結果とほぼ対応しており、これらのグラフから多段操作できるかおよそ判断できる。

しかし、これらのグラフでは u_L が大きくなるにつれ、 $u_{D,u}$ が水平線を下回り、例えば SK1B では 7.5mm の D_{DS} で多段操作が可能と判断できるが、実際はそうではなかった。その不一致は多段流動層の圧力損失が推算値と異なっていたことに起因する。Fig. 3-4 に示したように 3 段流動層の圧力損失は、その計算値が u_L の増大につれ減少するのに対し、実験値は u_L 変化に関わらず一定値となった。そこで、流動層の圧力損失に実験値の平均値を用いて算出した $u_{D,u}$ を u_l とともに Table 3-3 に示す。 u_l が $u_{D,u}$ より大きければ多段操作が可能であることを示すが、その D_{DS} は実験結果と一致している (SK1B で 6.5mm の D_{DS} では $u_{D,u}$ が u_l より大きい、その差はわずかである)。したがって、多段流動層で液の偏流がなく、圧力損失が(3-2) – (3-7)式で表せるなら、ここに示した計算法により多段操作可能な下降管の大きさを決定することができる。また、流動層部分の圧力損失が大きくなると多段操作可能な D_{DS} は小さくなることが明らかとなった。そのような D_{DS} の使用範囲の減少は多段流動層の実践的な適用にとってマイナスである。

Table 3-3 $u_{D,u}$ [mm/s] calculated using observed ΔP_F values

D_{DS} [mm]	SK1B ($u_l = 37.9$ mm/s)	SA10A ($u_l = 17.1$ mm/s)	WA10 ($u_l = 6.4$ mm/s)
3.9	13	4.3	2.8
4.5	18	7.2	4.5
5.5	31	12	8.3
6.5	41	17	13
7.5	59	25	19

第四節 結言

多段流動層操作において、液空塔速度、樹脂流量、塔径、粒子径、粒子密度を変化させた場合の圧力損失と粒子ホールドアップの挙動を調べた。下降管なし単段流動層における結果との比較から、それらに及ぼす偏流の影響を明らかにした。また、粒子流下に必要な下降管サイズの選定法について検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 向流多段流動層における粒子ホールドアップは下降管なしの単段流動層に対する相関式と同様に表せる。48.6mm の 3 段流動層の圧力損失は、ホールドアップと密度差から求めた計算値が液空塔速度の増加に伴い減少するのに対し、実験値は液空塔速度に依らず一定値を示し計算値より大きかった。一方、99.6mm の 2 段流動層の圧力損失は計算値と良好な一致を示した。これら二つの装置で圧力損失の挙動が異なるのは、液の偏流の影響である。99.6mm の塔では流動層は均一だったが、これは塔径に対する下降管径の割合が小さいので偏流の影響が小さく理想的な流動層となっていたからである。偏流が及ぼす圧力損失への影響は 99.6mm の塔で液の遮断板を設置し、人為的に偏流を発生させることにより確認された。液の偏流の度合いが大きくなると、圧力損失は計算値より大きくなり、液空塔速度の増加につれその偏差は大きくなった。液の偏流は流動層内での粒子の循環流を生み出し、そこで消費されるエネルギーが、結果的に流動層の圧力損失を増大させる。

(2) 多段操作において流動層部分と下降管部分の圧力損失が等しい条件から、液空塔速度と下降管上部の液流速との関係を求めた。この結果を使用して、下降管上部の液流速と粒子の終末沈降速度を比較することで多段操作が可能な下降管のサイズを選定できる。液の偏流があり流動層の圧力損失が計算値より大き

くなると、使用できる下降管サイズは小さくなり多段操作にとってマイナスである。

Nomenclature

C_D	=	drag coefficient	[-]
D	=	inside diameter of column	[m]
D_{DS}	=	inside diameter at lower part of downspout	[m]
d_p	=	particle diameter	[m]
f	=	friction factor	[-]
g	=	acceleration of gravity	[m/s ²]
Ga	=	Galileo number	[-]
h	=	height of the fluidized bed	[m]
h_0	=	sedimentation height of the fluidized bed	[m]
L	=	length of pipe	[m]
n	=	exponent of the voidage function ε	[-]
Q_S	=	resin flow rate	[m ³ /s]
Re	=	Reynolds number, $u_{D,l}D\rho_L/\mu$	[-]
Re_p	=	particle Reynolds number, $u_Ld_p\rho_L/\mu$	[-]
u	=	settling velocity of particles	[m/s]
$u_{D,l}$	=	liquid velocity at lower part	[m/s]
$u_{D,u}$	=	liquid velocity at upper part	[m/s]
u_L	=	superficial liquid velocity	[m/s]
u_{mf}	=	minimum fluidization velocity	[m/s]
u_t	=	terminal settling velocity of particle	[m/s]

ΔP_D	=	pressure drop in the downspout	[Pa]
ΔP_F	=	pressure drop in the fluidized bed	[Pa]
ε	=	void fraction of the bed	[-]
μ	=	viscosity of liquid	[Pa·s]
ρ_L	=	density of liquid	[kg/m ³]
ρ_S	=	density of particle	[kg/m ³]
ϕ	=	resin holdup	[-]

Literature Cited

- Blasius, H., *Forschg. Arb. Ing. Wes.*, **134** (1913)
- Khan, A. R and J. F. Richardson, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 255 (1990)
- Panigrahi, M. R. and J. S. Murty, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1863 (1991)
- Richardson, J. F. and W. N. Zaki, *Trans. Inst Chem. Eng.*, **32**, 35 (1954)
- Tanaka, Z. and K. Iinoya, *J. Chem. Eng. Japan*, **3**, 261 (1970)
- Wen, C. Y. and Y. H. Yu, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **62**, 100 (1966)

第四章

浸出・イオン交換法による重油燃焼灰からの重金属回収

第一節 緒言

火力発電所では重油の燃焼にともない大量の燃焼灰が発生し、その大部分は産業廃棄物として処理されている。重油燃焼灰中の主成分は不燃炭素、金属酸化物、金属硫酸塩である。金属としてはV、Niが多く含有されており、例えば、Vは1 - 7%程度含まれ鉱物資源中に含まれる割合に匹敵するかそれ以上である(Vitolo *et al.*, 2000)。Vには触媒作用があり、また、Niは人体に有害であることから、燃焼灰は極めて環境負荷の大きな物質である。もしそのままの形で埋め立てや土壌廃棄した場合、雨水などにより有害な金属が浸出し環境破壊を引き起こす危険性がある。一方、VやNiは特殊合金、触媒などに使用される有価金属資源である。近年、環境保護や資源の有効利用の観点から燃焼灰の再利用が注目されており、燃焼灰からVやNiなど有価金属の回収に関する研究が報告されている(Vitolo *et al.*, 2000; Akita *et al.*, 1995; Tsai, S.-L. and M.-S. Tsai, 1998; Tsuboi *et al.*, 1991)。しかし、重金属の回収に溶媒抽出法や沈殿法を適用し、処理液を中和するプロセスでは時に高価な試薬を必要とすることや、処理液に溶解した溶媒や蓄積した塩による環境汚染が懸念され、二次的な排水処理設備が必要になる。こういった点においてはイオン交換法が有利である。本章の目的は燃焼灰からVとNiを回収し、燃焼灰自体を無害化することである。水、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム水溶液を浸出剤とした燃焼灰からの金属の溶出と、その浸出液からイオン交換操作による金属の選択的回収について検討した。

第二節 実験

燃焼灰サンプルと浸出実験

本研究で使用した重油燃焼灰サンプルはハイサルファーC 重油 40%とコークスガス 60%の混焼により生じた EP アッシュを使用した。この燃焼灰には硫黄分による装置の腐食を防ぐためボイラーの煙道で添加されたアンモニアを含んでいる。本サンプルの蛍光 X 線分析結果から V、Ni、Fe、Al、Mg、Zn を対象金属とした。それら対象金属の含量を以下の手法で測定した。乾燥させた試料 1g をフラスコに取り、濃硝酸 30cm^3 と過塩素酸 25cm^3 を加え、攪拌しながら約 343K になるよう加熱した。さらに濃硝酸 15cm^3 と濃硫酸 10cm^3 を加え 1 時間加熱しつづけた。その後、溶液を希釈し ICP-AES により金属成分の濃度測定を行った。

浸出実験は次の手順で行った。乾燥させた試料 2g をフラスコに取り、浸出剤 50cm^3 を加え 6 時間スターラーで攪拌した。温度は 298K であった。浸出剤には水、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液を用いた。浸出後、濾過により浸出液と残渣を分離し浸出液中の金属濃度を ICP-AES で求めた。

浸出液からの金属回収

燃焼灰の水浸出液は Ni、Fe、Al、Mg、Zn を含んでおり、Ni の分離を次の方法で行った。水浸出液は $\text{pH} = 2.7$ であり、これに水酸化ナトリウム水溶液を適量加えた。その時の pH を測定し、生成した Fe、Al などの金属水酸化物の沈殿をろ過で取り除いた溶液の金属濃度を ICP で測定した。また、溶液中に残存溶解していると思われる Fe(II)イオンを過酸化水素添加により Fe(III)に酸化し沈殿除去できるか確かめた。

V と Ni の分離・回収を目的に V、Ni、Fe、Zn と種々のイオン交換樹脂とのイ

オン交換平衡を調べた。使用した樹脂は強酸性陽イオン交換樹脂 DIAION SK1B、キレート樹脂 DIAION CR11、DIAION CR20、DUOLITE C467 である(DIAION: 三菱化学、DUOLITE: Rohm and Haas)。その諸物性値を Table 4-1 に示す。SK1B、CR11、C467 は Na 型として市販されており、樹脂をカラムに充填し 1kmol/m^3 の塩酸溶液を流通させ H 型に転換した。燃焼灰浸出液のモデル溶液は、金属硫酸塩あるいは金属塩化物を硫酸または塩酸に溶解させることにより調整した。

樹脂と金属イオンとの平衡測定は回分実験で行った。溶液 20cm^3 と種々の量のイオン交換樹脂を試験管に仕込み3時間(SK1B)あるいは2日間(CR11、CR20、C467)振とうした。温度は 298K で行った。液相平衡金属濃度 C は ICP-AES で決定した。樹脂相平衡金属濃度 q は次の物質収支式から算出した。

$$q = \frac{(C_0 - C)V_L}{V_S} \quad (4-1)$$

ここで C_0 は初期液相金属濃度であり、 V_L と V_S はそれぞれ溶液と樹脂の体積である。 V_L は 20cm^3 で V_S は変化させた。

Table 4-1 Characteristics of ion exchange resins

Resin	DIAION SK1B	DIAION CR11	DIAION CR20	DUOLITE C467
Polymer matrix	Gel Styrene-DVB	Macroporous Styrene-DVB	Macroporous Styrene-DVB	Macroporous Styrene-DVB
Functional group	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$	$-\text{CH}_2\text{NH}-$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3^{2-}$
Density, kg/m^3	1276	1130	1055	1120
Moisture retention ^a , %	43–50	55–65	50–60	60–65
Saturation capacity ^a , keq/m^3	Above 2.0	Above 1.0 (for Cu^{2+})	Above 0.8 (for Cu^{2+})	—

^a Data based on the supplied technical catalogue

第三節 結果及び考察

燃焼灰からの金属浸出

全量分析の結果、6種類の対象金属は Table 4-2 に示す組成で含まれていた（3回の測定の前平均値）。金属は酸化物あるいは硫酸塩として存在していると考えられ、灰の主成分は不燃炭素である。この中で、Fe の量が最も多く、本研究の目的である、V と Ni の回収ではそれぞれ Fe との分離が課題になると考えられる。

Table 4-2 Metal contents of the fly ash

	V	Ni	Fe	Mg	Al	Zn
wt%	0.767	1.80	5.98	0.343	0.287	0.111
mmol/g-dry ash	0.150	0.307	1.07	0.141	0.106	0.017

硫酸浸出における浸出剤濃度と浸出率の関係を Fig. 4-1 に示す。Ni、Al、Mg、Zn の浸出率は硫酸濃度に依らず高い浸出率であった。V、Fe の浸出率は酸濃度が高くなるにつれ増加し、その割合は V の方が顕著である。水酸化ナトリウム水溶液での結果を Fig. 4-2 に示す。浸出剤濃度を高くするにつれ、V の浸出率は増加するが、その割合は酸に対するより小さい。Fe、Mg、Ni は高濃度の水酸化ナトリウム溶液では浸出されず、Al と Zn は 0.1M NaOH まで一旦下がった後、さらに NaOH 濃度を高くすると再び浸出される。これらの浸出挙動は pH 増加による金属水酸化物あるいは金属錯イオンの形成によるものに他ならない。

浸出実験結果を Table 4-3 にまとめて示す。硫酸と塩酸での浸出挙動はほぼ同様である。燃焼灰からの V の選択的分離は高濃度水酸化ナトリウム水溶液による浸出で達成できる。しかし、他の金属が残存している燃焼灰残渣をそのまま廃棄することはできず、また、アルカリ性となった燃焼灰中の残存金属を酸で回収することは多量のエネルギー消費につながる。酸濃度が 0.001 kmol/m^3 と希

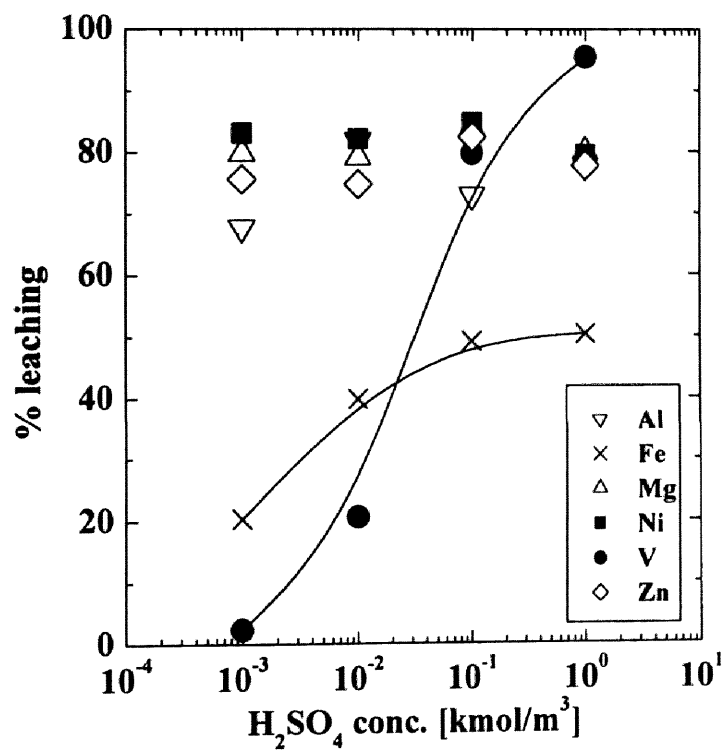


Fig. 4-1 Effect of H_2SO_4 concentration on leaching of metals from fly ash

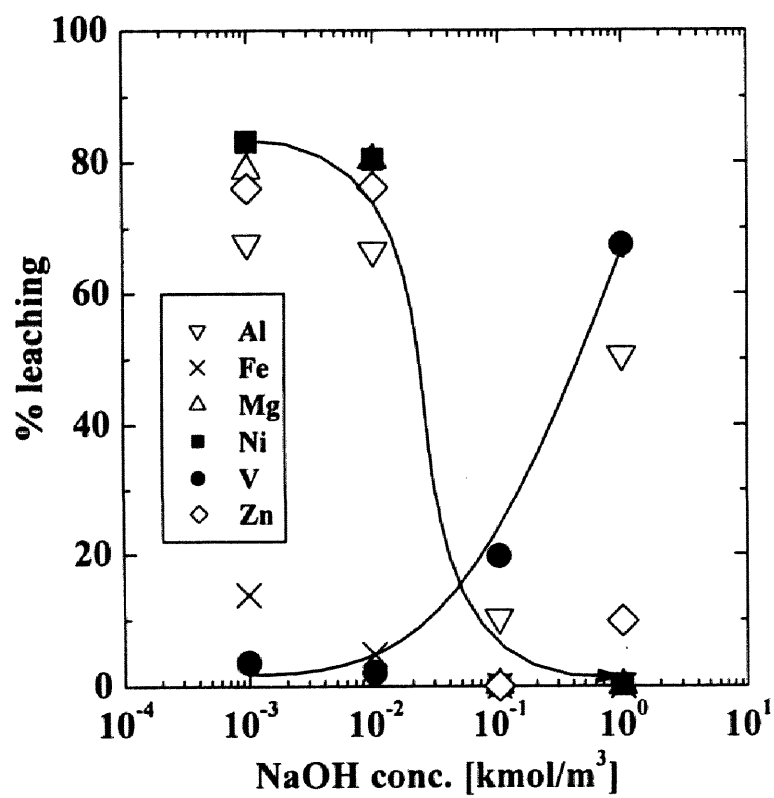


Fig. 4-2 Effect of NaOH concentration on leaching of metals from fly ash

薄な場合、V と Fe を除く金属の大部分は浸出され、その挙動は水の場合と同様であった。水や希薄酸・アルカリ溶液による浸出では、浸出液の pH は約 2.7 であった。これは、燃焼灰中に硫黄分が硫酸等の形で含まれており、溶液の pH を下げるからである。一方、V は pH が 2 以下でないと浸出されない。以上の事から V と Ni の選択的分離に対し二段階浸出を提案する。まず、燃焼灰の水浸出により Ni、Al、Mg、Zn を高収率で回収する。その後、酸による浸出で、Fe を伴うがそれ以外の金属を含まず V を回収できる。このように水と酸で浸出を二段階で行うことにより、V と Ni を分離でき、それぞれの浸出液からイオン交換法により Ni、V を回収する。

Table 4-3 Leached fraction of metals with various leachants

Leachant		V	Fe	Mg	Ni	Al	Zn	pH	Color
water	ppm	8.3	380	105	620	84.1	36.5	2.70	yellow
	% leaching	2.7	15.6	75.2	84.7	71.9	81.0		
1M HCl	ppm	291	1184	117	580	92.5	34.5	0.16	green
	% leaching	94.2	49.1	84.5	80.1	79.8	77.4		
0.1M HCl	ppm	270	1240	103	613	93.1	33.9	0.51	green
	% leaching	87.3	51.3	74.7	84.5	80.2	75.9		
0.01M HCl	ppm	18.3	791	104	627	86.6	37.3	2.54	yellow
	% leaching	5.9	32.8	75.2	86.7	74.8	83.7		
0.001M HCl	ppm	14.1	426	98.9	594	84.1	35.8	2.60	yellow
	% leaching	4.6	17.8	72.2	82.6	73.2	80.9		
1M H ₂ SO ₄	ppm	294	1210	110	574	89.7	34.6	0.19	blue
	% leaching	95.5	50.4	79.9	79.5	77.7	77.7		
0.1M H ₂ SO ₄	ppm	249	1200	117	620	85.4	37.2	1.13	green
	% leaching	79.8	49.1	83.9	84.7	73.0	82.4		
0.01M H ₂ SO ₄	ppm	63.6	963	110	596	95.1	33.5	2.40	yellow
	% leaching	20.6	39.8	79.0	82.0	81.9	74.8		
0.001M H ₂ SO ₄	ppm	7.4	493	111	605	79.0	33.9	2.66	yellow
	% leaching	2.4	20.4	79.8	83.1	67.8	75.7		
1M NaOH	ppm	208	0.7	0.0	1.3	58.6	4.4	13.96	colorless
	% leaching	67.4	0.03	0.0	0.18	50.5	9.86		
0.1M NaOH	ppm	60.2	0.2	0.2	0.6	11.9	0.0	11.83	colorless
	% leaching	19.7	0.1	0.2	0.1	10.3	0.0		
0.01M NaOH	ppm	6.2	115	111	582	77.0	33.9	2.85	green
	% leaching	2.0	4.78	80.3	80.4	66.6	76.2		
0.001M NaOH	ppm	10.9	334	109	602	78.6	33.9	2.66	yellow
	% leaching	3.5	13.9	78.8	83.1	67.8	76.0		

そこで、水による浸出挙動として、浸出時間と固液比の影響を調べた。1 – 6 時間の範囲では浸出率は浸出時間に依存してなかった。横軸に単位燃焼灰質量あたりの浸出液量 L/S をとり固液比の影響を Fig. 4-3 に示す。浸出液量を 50cm^3 に固定し燃焼灰量を変化させて $L/S = 2.5 - 25$ の範囲で実験を行ったが、その範囲内で浸出率はほとんど変わらない。水による V の浸出率はわずかだが、L/S の増加につれ pH が大きくなるため浸出率は減少した。小さい L/S では金属濃度の濃い液が回収でき分離効率が良くなるが、燃焼灰の湿潤により回収できる液量が少なくなる。その点から回分式浸出では L/S が 5 以上であることが望ましい。

水浸出液からの Ni 回収

Table 4-3 からわかるように、水浸出液は Ni、Fe、Mg、Al、Zn を含んでおり、中でも Ni と Fe の濃度が高い。この溶液から Ni をイオン交換により回収する前処理として、pH 調整による Al と Fe の沈殿分離について検討した。Fig. 4-4 に、水酸化ナトリウム水溶液添加後の pH と溶液中の金属残存率を示す。Al と Fe は pH の増加に伴い、水酸化物沈殿を形成し溶液から分離できる。Al は pH = 5 付近でほとんど全て沈殿するが、Fe は約 20% 溶液中に残っている。Fe(II)の方が Fe(III)に比べて溶解度が大きいので、約 20% 溶液中に残存している Fe イオンは二価と考えられる。そこで、Fe(II)を Fe(III)へと酸化できれば、ほとんどの Fe イオンを水酸化物沈殿として除去できる。Fe(II)の溶液に過酸化水素を添加し、Fe を酸化させ沈殿物としてほとんど除去できることを確認した。その時、Ni、Mg、Zn の残存率は変化せず、100%に近い値であった。

沈殿操作後、Ni、Mg、Zn を含む溶液からの Ni 回収にはキレート樹脂の CR20 を使用した。単成分系における Ni または Zn と CR20 とのイオン交換平衡を Fig. 4-5 に示す。CR20 は両イオンともよく吸着することがわかる。CR20 は Mg イオ

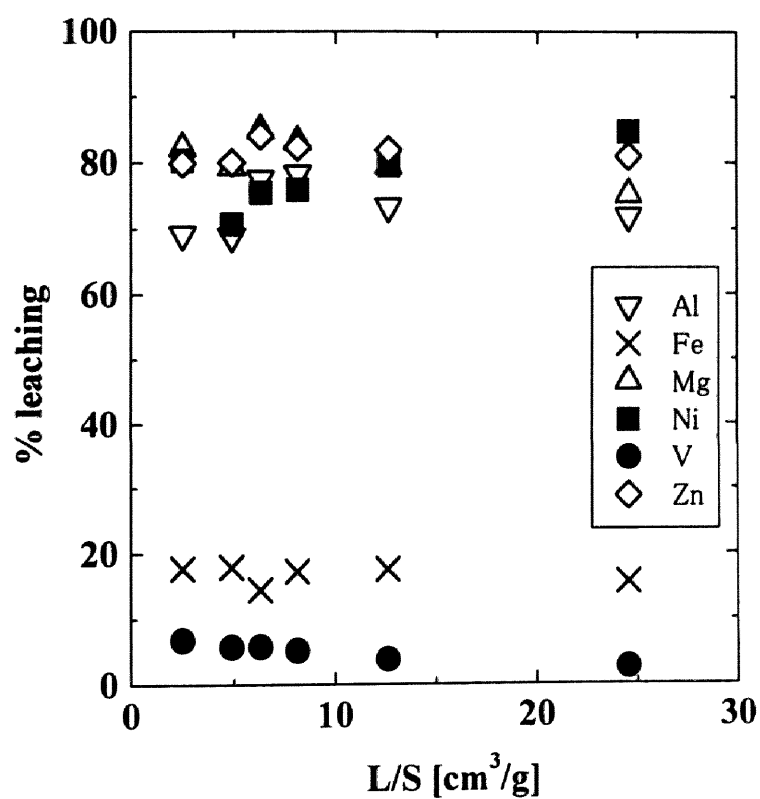


Fig. 4-3 Effect of ratio of leachant volume to amount of ash on leaching of metals from fly ash

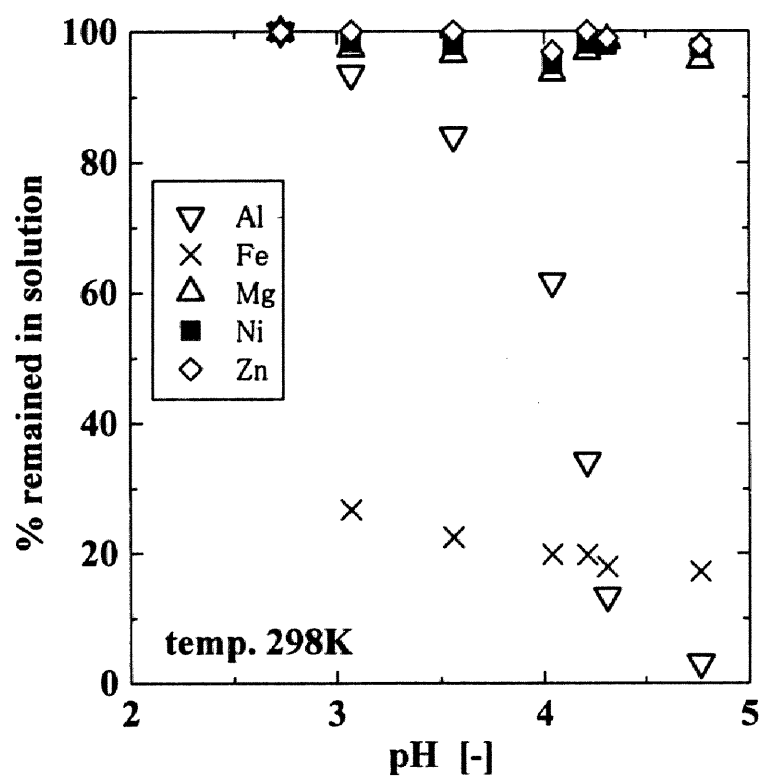


Fig. 4-4 Residual percent of metals in solution after precipitation

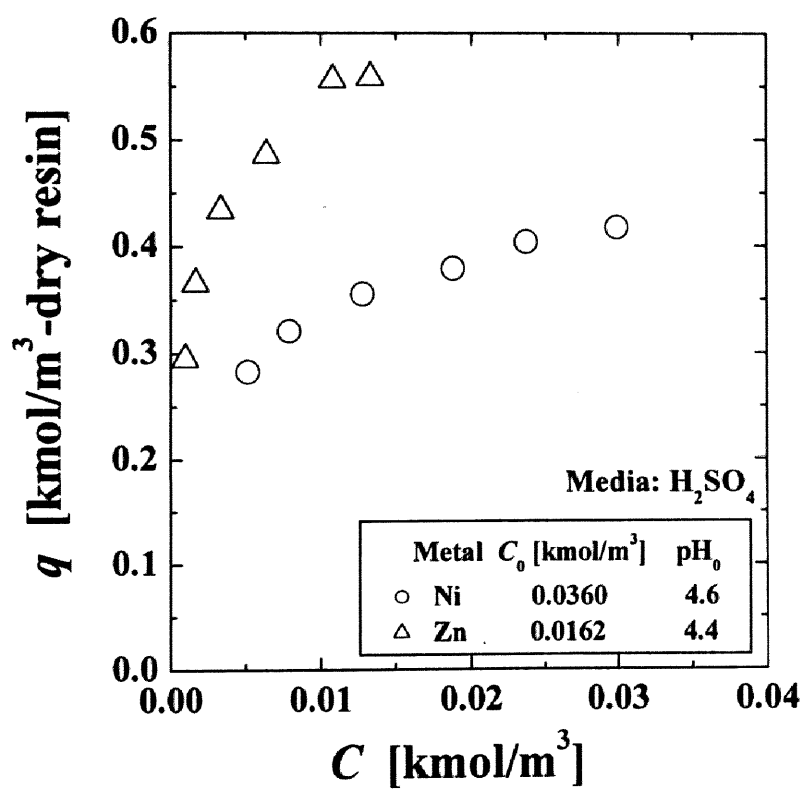


Fig. 4-5 Ion exchange equilibria for adsorption of Ni and Zn on CR20 resin

ンを補足しないので Ni、Zn と Mg の分離が可能である。平衡後の pH はおよそ 7 付近であった。これは CR20 のイオン交換基であるアミンが水素イオンと結合するからである。CR20 に吸着した Ni と Zn の分離はその脱着過程においてなされることが推測される。両金属が吸着した樹脂と水酸化ナトリウム水溶液を接触させると、両性金属である Zn のみ水酸化物イオンとして脱着し、分離できることが期待される。

酸浸出液からの V 回収

水浸出後の酸浸出溶液中には V と Fe が含まれている。そこでそれら金属の分離にイオン交換法を適用した。Table 4-1 に示した 4 種類の樹脂を用いてイオン交換平衡を調べた。単成分系における V と Fe の SK1B、C467、CR11 に対する平衡関係を Figs. 4-6、4-7、4-8 に示す。ここで溶液の pH は 1.04 – 1.10 である。SK1B では V と Fe とともに良く吸着し交換容量が大きい、選択性がなく 2 種金属の分離には向かない。CR11、C467 ではそれぞれに選択性が見られ、CR11 では Fe に、C467 では V に対する選択性がそれぞれ大きく、分離が可能である。しかしながら、CR11 への吸着量は Table 4-1 の交換容量の値と比べて小さい。これは pH が小さいからであり、V は弱酸のイオン交換基をもつ CR11 上へ吸着するより溶液中の方が安定に存在しているためである。酸浸出液中には Fe イオンのほうが多く含まれることから、C467 が V 回収に適していると考えられる。C467 については硫酸と塩酸媒体中のイオン交換平衡を調べたが、その挙動はほぼ同じであった。図には示していないが CR20 は高 pH 域で V のみ吸着するが、イオン交換基が溶液中の水素イオンと結合し、結果として溶液の pH が高くなる。酸溶液の循環利用を視野においた場合 CR20 は不適切である。

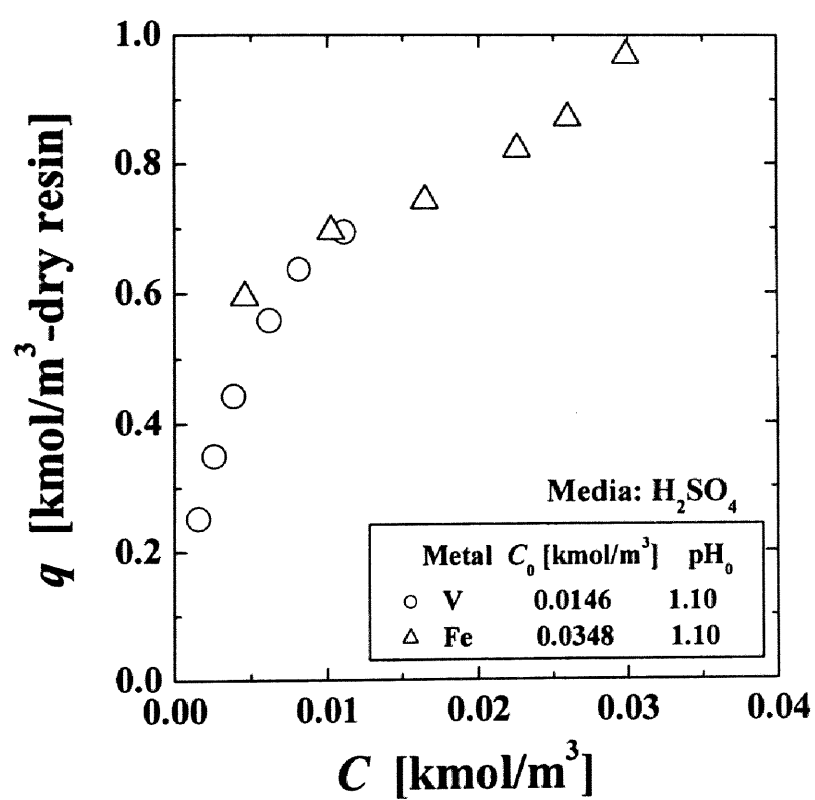


Fig. 4-6 Ion exchange equilibria for adsorption of V and Fe on SK1B resin

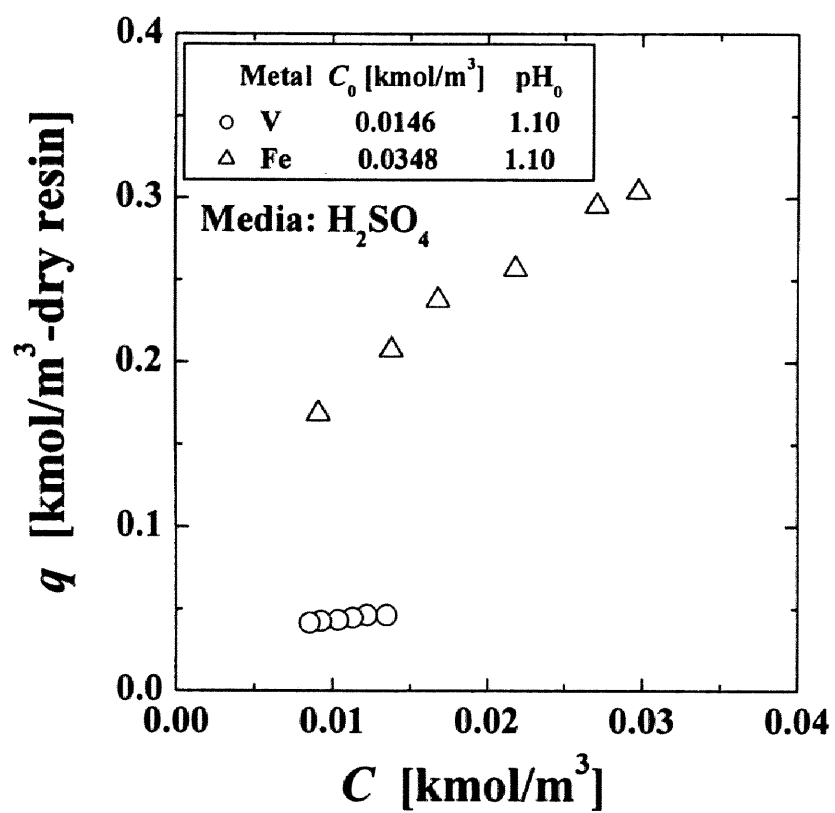


Fig. 4-7 Ion exchange equilibria for adsorption of V and Fe on CR11 resin

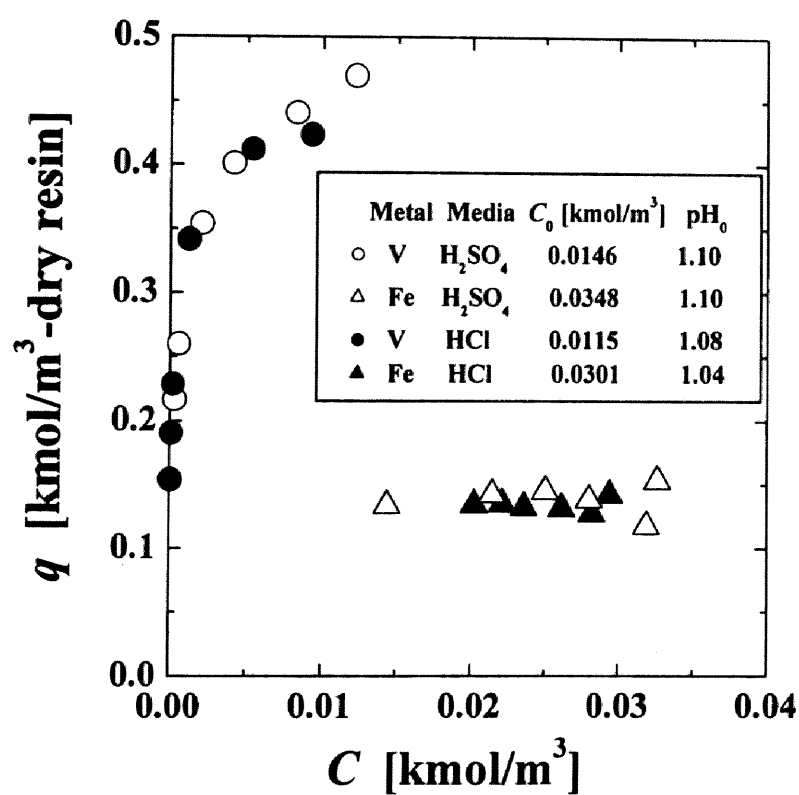


Fig. 4-8 Ion exchange equilibria for adsorption of V and Fe on C467 resin

V と Ni の選択的回収フローシート

以上の知見から Fig. 4-9 に示す燃焼灰からの V と Ni の分離回収フローシートを提案する。ここで最も重要かつ独創的な点は水と酸で行う二段階浸出である。大部分の Ni、Mg、Al、Zn は水浸出で燃焼灰から取り除かれる。もし一回の浸出操作で燃焼灰中にそれらの金属が残存していたら、水浸出を繰り返し行う。そうすることにより、次のステップとなる V の分離・回収が容易に行える。

酸性となっている水浸出液はアルカリで pH 調整する（pH を 5 程度まで上げる）ことで Fe と Al を沈殿除去できる。その後、CR20 によるイオン交換操作で Ni と Zn を吸着させ Mg と分離できる。Table 4-2 に示したように燃焼灰中の含量は Zn に比べて Ni の方が多い。さらなる Ni と Zn の分離は Zn をアルカリで優先的に脱着することで達成される。

水浸出に引き続き行う硫酸による浸出では、浸出溶液は V と Fe を含んでいる。これら金属の分離には CR11 あるいは C467 によるイオン交換法が適用できるが、ここでは V を選択的に吸着する C467 を選択した。V を回収した後、SK1B で残りの Fe を除去すれば、酸溶液を浸出剤として再利用でき、分離エネルギーの低減あるいは環境汚染防止に有効である。最終的に、酸浸出後の酸性になっている燃焼灰を水で洗うことで、金属を除去された不燃炭素分の多い燃焼灰を得る。

Fig. 4-9 に示すフローシートの一連の操作を回分式で行った。それぞれの溶液、沈殿物、樹脂に含まれる金属ごとの分率(%)を Table 4-4 に示す。ここで、沈殿物をろ過により分離した際、ろ紙にいくらかの溶液が吸着されるが、その分は無いものとして分率は補正してある。最初に行う水浸出は Ni などの回収率を高めるため 2 回連続して行った。その結果、Ni は水浸出で 80%以上回収でき、Al、Mg、Zn も同様に高い回収率であり、V はほとんど浸出されていない。最終的に水浸出液中に含まれる Ni は CR20 上に補足される。一方、V については酸浸出

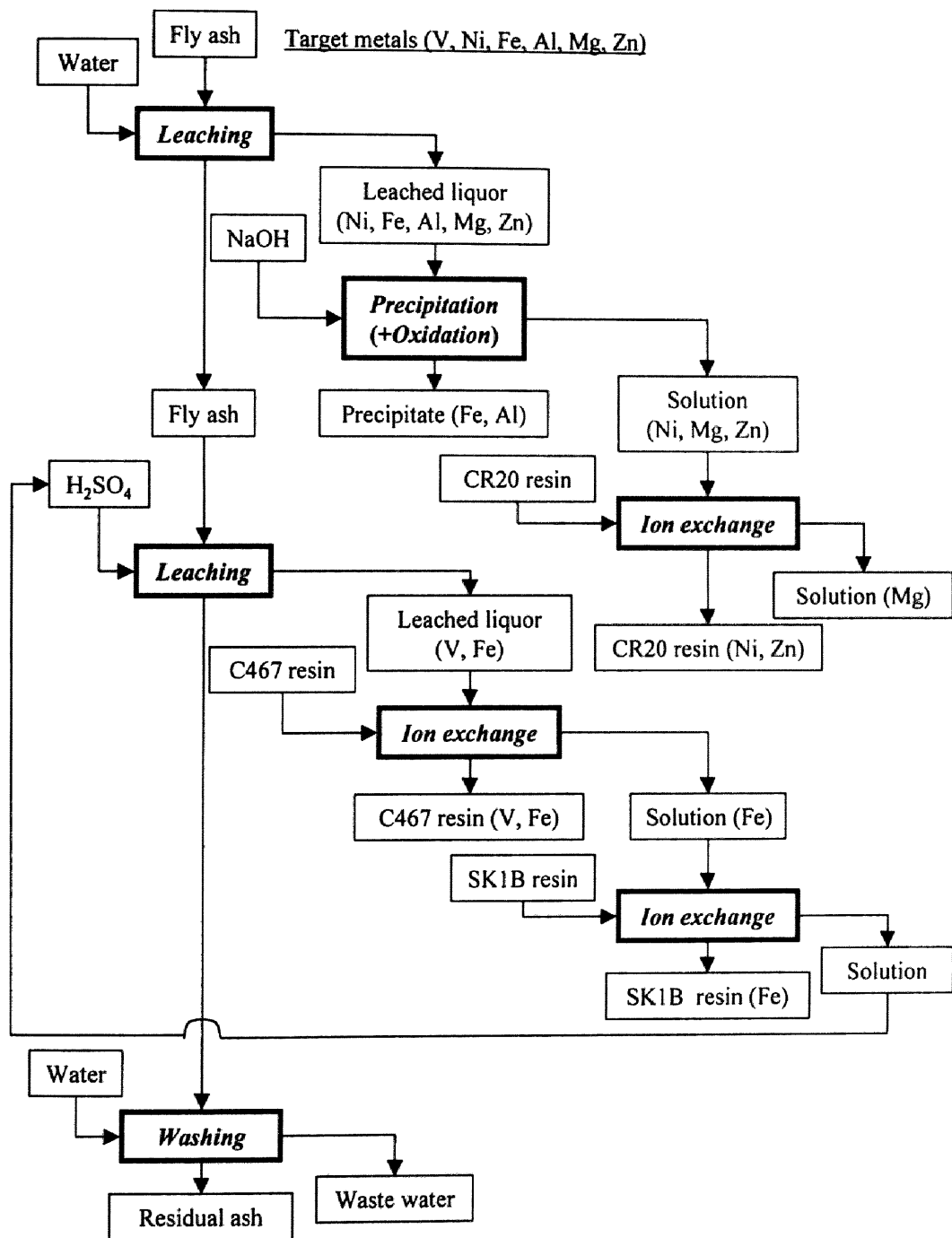


Fig. 4-9 Flowsheet of process for recovering metals from oil fly ash

Table 4-4 Result of recovering metals from the fly ash of 10g by the process developed in this study

Step (condition)		V	Fe	Mg	Ni	Al	Zn	V_{sol} [cm ³]	pH
1st water leaching	mg	1.27	51.5	13.1	73.2	8.18	4.62	80	2.71
(100cm ³)	% ^a	2.8	21.0	68.1	75.0	50.0	73.0	—	—
In the precipitate	mg	1.27	51.5	0.0	0.0	8.18	0.0	—	—
	%	2.8	21.0	0.0	0.0	50.0	0.0	—	—
In the solution after ion exchange	mg	0.0	0.0	10.5	3.53	0.0	0.04	88	4.79
(CR20 11.4cm ³)	%	0.0	0.0	68.1	4.5	0.0	1.1	—	—
In the CR20 resin	mg	0.0	0.0	0.0	53.7	0.0	2.56	—	—
	%	0.0	0.0	0.0	70.5	0.0	71.9	—	—
2nd water leaching	mg	0.74	4.73	2.30	13.2	1.87	0.88	70	2.80
(100cm ³)	%	1.6	1.9	12.0	13.5	11.5	13.9	—	—
In the precipitate	mg	0.74	4.73	0.0	0.0	1.87	0.0	—	—
	%	1.6	1.9	0.0	0.0	11.5	0.0	—	—
In the solution after ion exchange	mg	0.0	0.0	2.30	1.90	0.0	0.05	68	4.70
(CR20 5.4cm ³)	%	0.0	0.0	12.0	2.1	0.0	0.9	—	—
In the CR20 resin	mg	0.0	0.0	0.0	9.10	0.0	0.60	—	—
	%	0.0	0.0	0.0	11.4	0.0	13.0	—	—
1kmol/m ³ H ₂ SO ₄ leaching	mg	33.9	101	0.77	3.81	2.24	0.27	115	0.33
(150cm ³)	%	75.0	41.2	4.0	3.9	13.7	4.3	—	—
In the solution after ion exchange	mg	1.33	1.32	0.73	3.62	1.51	0.10	115	0.33
(CR467 17.6cm ³)	%	3.0	0.5	3.8	3.7	9.3	1.6	—	—
In the C467 resin	mg	32.6	100	0.04	0.19	0.73	0.17	—	—
	%	72.0	40.6	0.2	0.2	4.4	2.6	—	—
Washing	mg	4.43	14.3	0.26	0.65	0.69	0.06	82	0.98
(100cm ³)	%	9.8	5.9	1.3	0.7	4.2	0.9	—	—
In the solution after ion exchange	mg	0.03	0.07	0.22	0.65	0.01	0.03	82	0.98
(CR467 4.6cm ³)	%	0.1	0.1	1.1	0.7	0.1	0.4	—	—
In the C467 resin	mg	4.40	14.2	0.04	0.0	0.68	0.03	—	—
	%	9.7	5.8	0.2	0.0	4.1	0.5	—	—
Residual ash	mg	4.86	73.5	2.81	6.73	3.38	0.50	—	—
	%	10.8	30.0	14.6	6.9	20.7	7.9	—	—

^a Percentage indicates the weight fraction in the solution, precipitate or resin to the content in fly ash for each metal.

と、水での燃焼灰洗浄により 80%以上回収できた。同時に Fe も浸出されるが、最初の水浸出で除去された Ni などの金属の割合は小さい。そして、V は C467 による吸着でそのほとんどを回収できた。しかしながら、Table 4-4 に示した C467 の樹脂量は V と Fe の吸着に対し過剰であり、Fe も吸着している。したがって、V と Fe の分離には多段操作が必要であろう。最後の燃焼灰残渣には重金属が初期の量のおよそ 10%前後含まれている。

第四節 結言

重油燃焼灰中の金属の分離・回収を浸出・イオン交換法で行い次の知見を得た。

(1) 浸出・イオン交換法により燃焼灰から V と Ni を選択的に回収し、かつ無害化するフローシートを考案した。その一連の操作で V と Ni をそれぞれ C467 と CR20 に吸着させ 80%以上回収できた。

(2) 浸出時における V の有効な分離法として二段階浸出を考案した。一段目の水浸出では Ni、Mg、Al、Zn の大部分を分離でき、二段目の酸浸出で V を回収できる。

(3) Ni、Fe、Mg、Al、Zn を含む水浸出液から沈殿法とイオン交換法を適用し Ni を分離・回収した。水酸化ナトリウム水溶液添加による pH 調整と過酸化水素による Fe の酸化で、大部分の Al と Fe を沈殿除去し、CR20 とのイオン交換で Ni と Zn を吸着させ Mg と分離できる。

(4) 酸浸出溶液中の V と Fe のイオン交換法による分離では、CR11 では Fe に、C467 では V に対する選択性がそれぞれ大きく相互分離が可能である。

Nomenclature

C	=	equilibrium concentration in the liquid phase	[kmol/m ³]
C_0	=	initial concentration in the liquid phase	[kmol/m ³]
q	=	equilibrium concentration in the resin phase	[kmol/m ³ -dry resin]
V_L	=	volume of solution	[m ³]
V_S	=	volume of resin	[m ³ -dry resin]

Literature Cited

- Akita, S., T. Maeda and H. Takeuchi, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **62**, 345 (1995)
- Tsai, S.-L. and M.-S. Tsai, *Resources, Conservation and Recycling*, **22**, 163 (1998)
- Tsuboi, I., S. Kasai, E. Kunugita, and I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 15 (1991)
- Vitolo, S., M. Seggiani, S. Filippi and C. Brocchini, *Hydrometallurgy*, **57**, 141 (2000)

第五章

イオン交換樹脂移動層による Ni の回収

第一節 緒言

本章では希薄塩酸溶液中に溶解している Ni の回収について検討した。処理液は第四章で提案したフローの一つである含 Ni 浸出液やプリント基板製造、めっき産業における酸洗浄排水を対象としている。工業排水循環利用と有価金属回収を目的とし、移動層を用いた Ni 連続分離操作について検討した。移動層は液と樹脂を向流接触できるので、樹脂の高負荷率を容易に達成でき少量の樹脂を有効利用できる。反応装置としての気固系移動層は石炭ガス化、セメント製造など工業的適用例は多いが (Kagakukougaku Kyokai, 1999)、固液系移動層に関しては近年の研究報告がわずかにあるものの (Fernandes and Castro, 2000; Pumpel, T. *et al.*, 2001)、イオン交換樹脂移動層は実用化に至っておらず充填層や擬似移動層操作が一般的である。固液の密度差が小さい樹脂を安定に流下させるため、本研究では移動層下部への単孔板設置による樹脂流量制御を試みた。また、孔における樹脂詰りを防ぐため液に脈動を与えた。排水のモデル溶液として含 Ni 塩酸溶液を調製し、陽イオン交換樹脂 DIAION SK1B を樹脂層に用い、液流量、孔径、層高を変化させ溶液処理を行い装置性能を検証した。また、Ni と陽イオン交換樹脂とのイオン交換平衡とイオン交換速度を解析し、それらイオン交換挙動に及ぼす媒体の塩酸濃度の影響について論じる。

第二節 実験

イオン交換平衡とイオン交換速度の測定

イオン交換樹脂には強酸性陽イオン交換樹脂 DIAION SK1B を使用した。その諸物性値は Table 4-1 に示してある。また第四章、第二節に示す手順で樹脂を Na 型から H 型へ転換した。排水のモデル溶液は NiCl_2 を塩酸水溶液に溶解させることにより調製した。溶液の Ni 濃度は 0.0170 kmol/m^3 で塩酸濃度を 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01 kmol/m^3 と変化させた。第四章と同様の手順でイオン交換平衡の測定を行った。酸濃度は pH メーターと NaOH 水溶液による滴定で測定した。

粒子内有効拡散係数 D_e は第二章、第二節で示した方法で充填層を用いた破過曲線から求めた。イオン交換平衡測定で用いたものと同じ 5 種類の溶液を $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ の一定流量で層下部から流通し、流出液の金属濃度、pH を経時的に測定した。

移動層装置による Ni 回収操作

本研究で開発した移動層装置の概略図を Fig. 5-1 に示す。イオン交換塔は内径 13.0 mm のガラス製で層高 h は調節できる。樹脂層下部に孔のある Teflon 板が設置してある。板の厚みは 10.0 mm で、板中央に一つの孔があり、孔径 $D_h = 3.11, 3.28, 3.57, 4.06 \text{ mm}$ を使用した。塔頂の樹脂溜に仕込んだ樹脂は、重力により移動層内、孔を順次通過し装置下部の樹脂溜に至る。液はポンプで塔底に供給し塔頂から樹脂止用のメッシュを通り溢流管を経て排出する。本装置に設置してあるもう一つのポンプ(No. 3 in Fig. 5-1)は、液に脈動を与え孔における樹脂詰りを防止する。パルスの頻度と一回当りの吐出量はそれぞれ 1.2 s^{-1} 、 0.225 cm^3 とした。樹脂流量 Q_R は排出量から決定し、液流量 Q_L は弁で調節しオリフィスにお

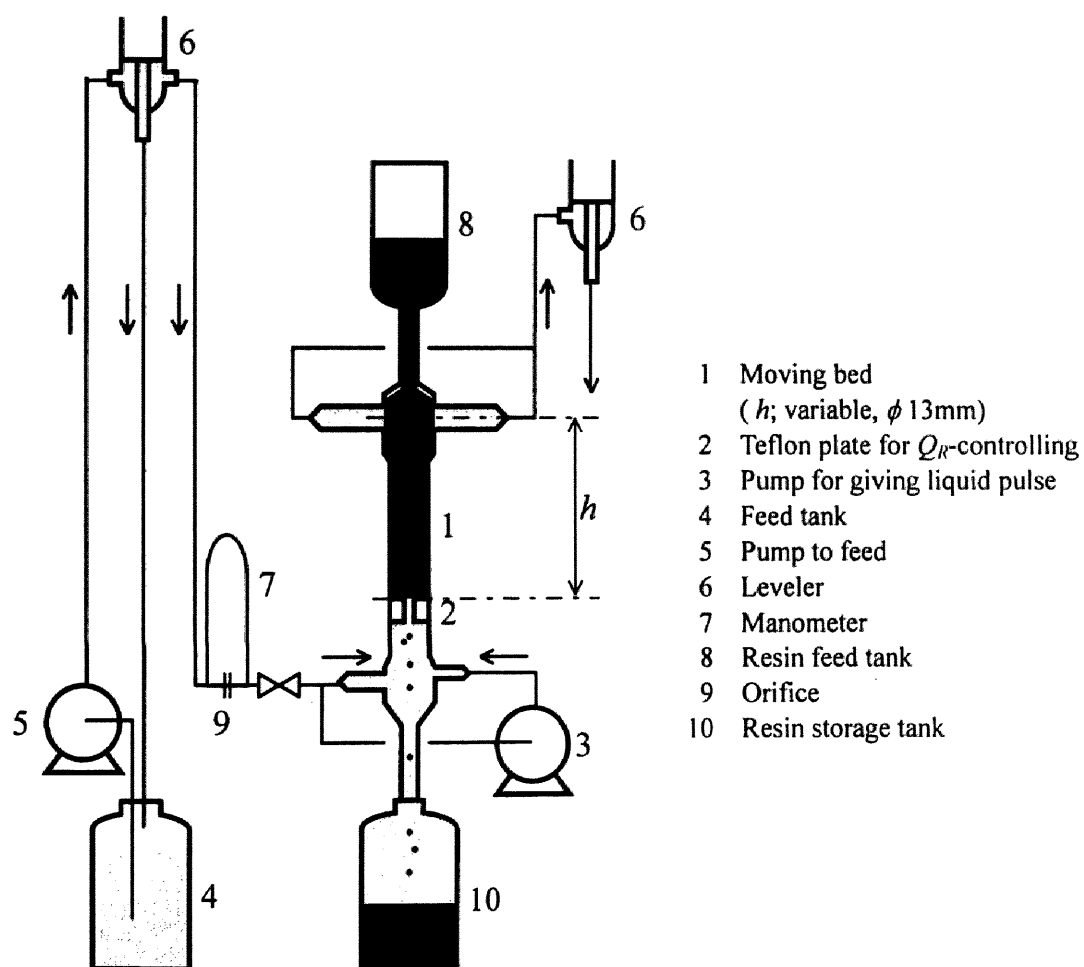


Fig. 5-1 Schematic diagram of moving bed

けるマノメーターの差圧測定から決定した。各サイズの D_h 、 h に対し Q_L と Q_R の関係を調べた。

Ni の連続回収操作には SK1B を用い、供給液は Ni 濃度 0.00852 kmol/m^3 、塩酸濃度 0.01 kmol/m^3 とした。流出液の pH および金属濃度 C_{out} の測定を pH メーターと ICP-AES で行った。温度は $298 \pm 1 \text{ K}$ で行った。

第三節 結果及び考察

Ni と SK1B のイオン交換特性に及ぼす塩酸濃度の影響

Ni イオンと SK1B とのイオン交換平衡を Fig. 5-2 に示す。塩酸濃度が高くなると樹脂相 Ni 濃度 q は小さくなり樹脂相への分配は小さくなる。しかし、塩酸濃度が 0.1 kmol/m^3 より希薄な場合、比較的大きな q の値が得られる。塩酸濃度が 1 kmol/m^3 かそれ以上の場合、Ni イオンは溶液中でより安定に存在するので、酸濃度の高い溶液を用いることで Ni 負荷した樹脂の再生が可能である。

Ni イオンと樹脂の交換基（スルホン酸）との交換比を求めるため、Ni の吸着に伴う H^+ の脱着における Ni の吸着量と H^+ イオンの脱着量との関係を調べ Fig. 5-3 に示す。横軸の H^+ 脱着量、 $(q_{\text{H},0} - q_{\text{H}})$ は仕込液と平衡到達後の溶液の酸濃度から求めた。Fig. 5-3 の結果から Ni イオンと H^+ イオンは 1 : 2 で交換していることがわかる。したがって、イオン交換反応は次のように表せる。



ここで R はイオン交換基を示す。(5-1)式における平衡定数 K と最大交換容量 Q はそれぞれ次のように表せる。

$$K = \frac{[\text{R}_2\text{-Ni}][\text{H}^+]^2}{[\text{R-H}]^2[\text{Ni}^{2+}]} = \frac{q_{\text{Ni}} C_{\text{H}}^2}{q_{\text{H}}^2 C_{\text{Ni}}} \quad (5-2)$$

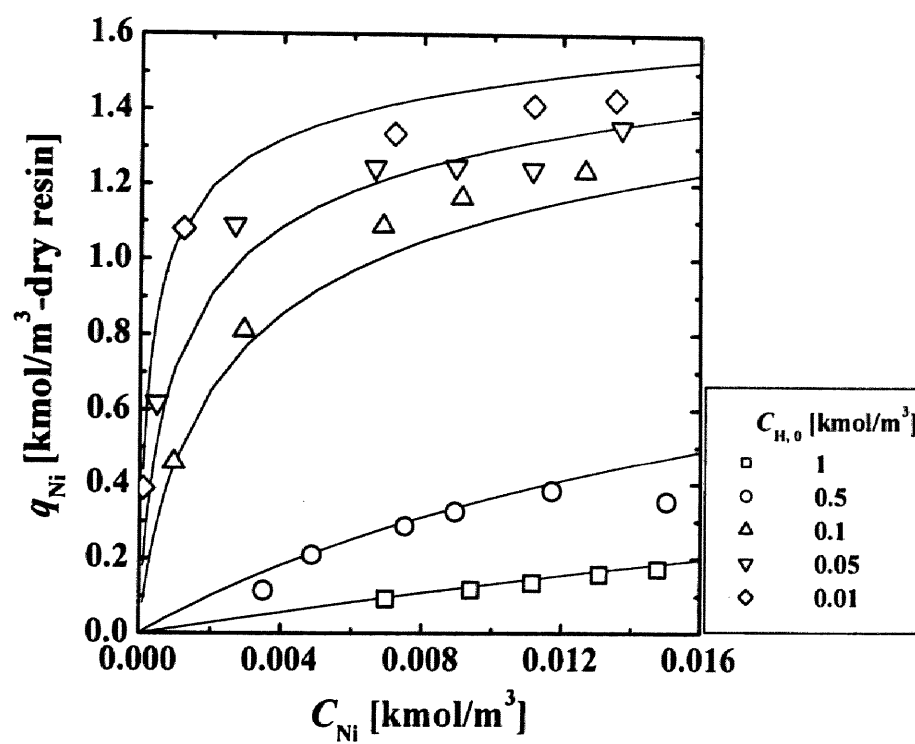


Fig. 5-2 Equilibrium isotherm of Ni on SK1B

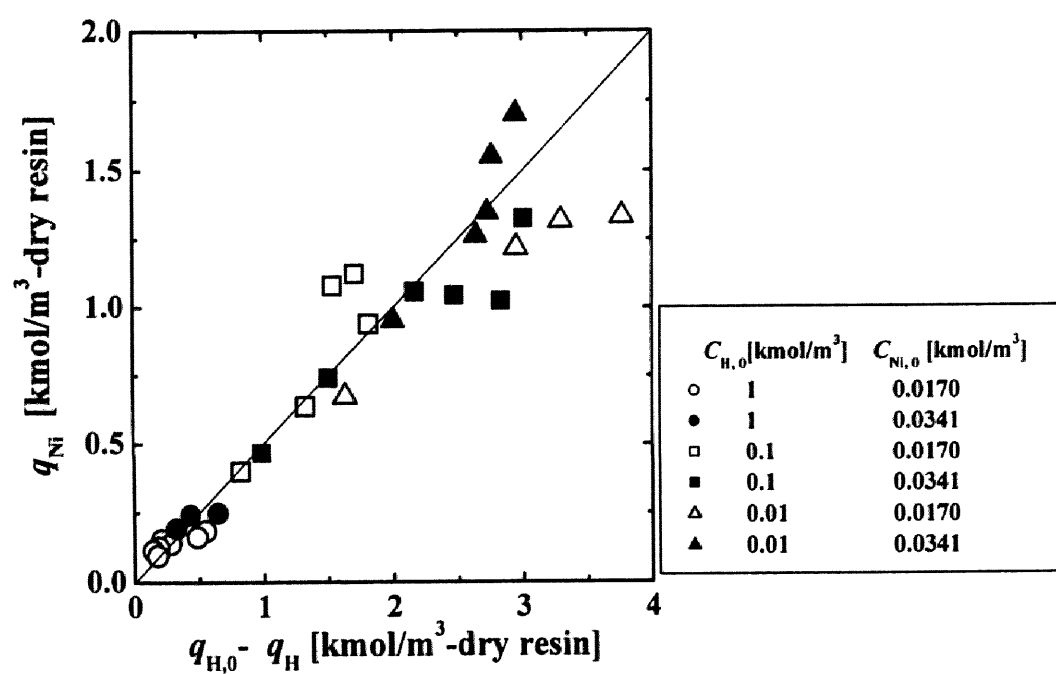


Fig. 5-3 Relation between amount of Ni adsorbed and H⁺ desorbed

$$Q = 2q_{\text{Ni}} + q_{\text{H}} \quad (5-3)$$

上の二つの式から次式が導出される。

$$2q_{\text{Ni}} = Q - (1/K)^{1/2} C_{\text{H}}(q_{\text{Ni}}/C_{\text{Ni}})^{1/2} \quad (5-4)$$

イオン交換平衡のデータから q_{Ni} と $C_{\text{H}}(q_{\text{Ni}}/C_{\text{Ni}})^{1/2}$ の間には直線関係が得られ、 $K = 1.62$ 、 $Q = 1.68 \text{ kmol/m}^3\text{-dry resin}$ の値を得た。これらの値を用いて計算した等温線を Fig. 5-2 に実線で示す。計算値と実験値は良好な一致を示した。

次に SK1B の充填層における破過曲線の実験値と計算値を Fig. 5-4 に示す。ここで $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$ は流出液と供給液の濃度比である。粒子内有効拡散係数 D_e は、第二章と同様に、破過曲線の実験値とシミュレーション計算値とのフィッティングから求めた。破過曲線のシミュレーションは、(2-6) – (2-14)式を用いた。ここで、(2-6)、(2-8)式中の樹脂相と平衡にある水相 Ni 濃度 C_{Ni}^* と、(2-9)式中の水相と樹脂相の界面濃度における分配比 m は、それぞれ(5-1) – (5-3)式のイオン交換反応式に従い決定した。Fig. 5-4 に種々の D_e 値に対して計算された破過曲線を示す。図に示すように、 D_e の値により破過曲線の形は変化し、実験データとの比較から $C_{\text{H},0} = 0.1 \text{ kmol/m}^3$ に対する D_e は $1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ と決定された。

種々の塩酸濃度に対する破過曲線の実験値と計算値を Fig. 5-5 に示す。いずれの塩酸濃度においても、Fig. 5-5 に示す D_e の値で破過曲線は計算線と良好な一致を示した。塩酸濃度が高くなるにつれ D_e の値は大きくなる。このことは樹脂内の Ni イオンの移動が細孔内の水中拡散ではなく表面拡散に依ること示唆する。樹脂上に配位している Ni^{2+} イオンは、その周りにある H^+ イオンの量が多いほど容易に交換できる。高 H^+ イオン濃度では Ni^{2+} イオンは H^+ イオンとの交換を繰り返しながら、樹脂内を拡散していくので Ni^{2+} イオン同士の交換が含まれる場合より拡散速度は速くなる。一方、塩酸水溶液中の Ni イオンの拡散係数は得られた D_e の値より 2 オーダー大きく、また、塩酸濃度の増加にともない減少する。

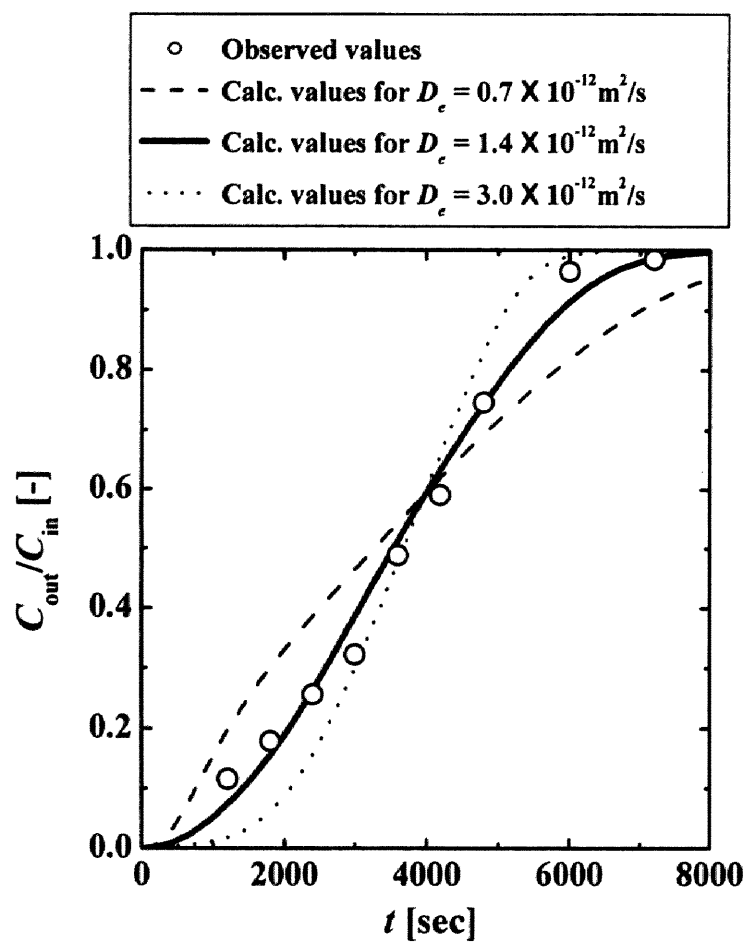


Fig. 5-4 Comparison between observed and simulated breakthrough curve ($C_{H,0} = 0.1 \text{ kmol/m}^3$)

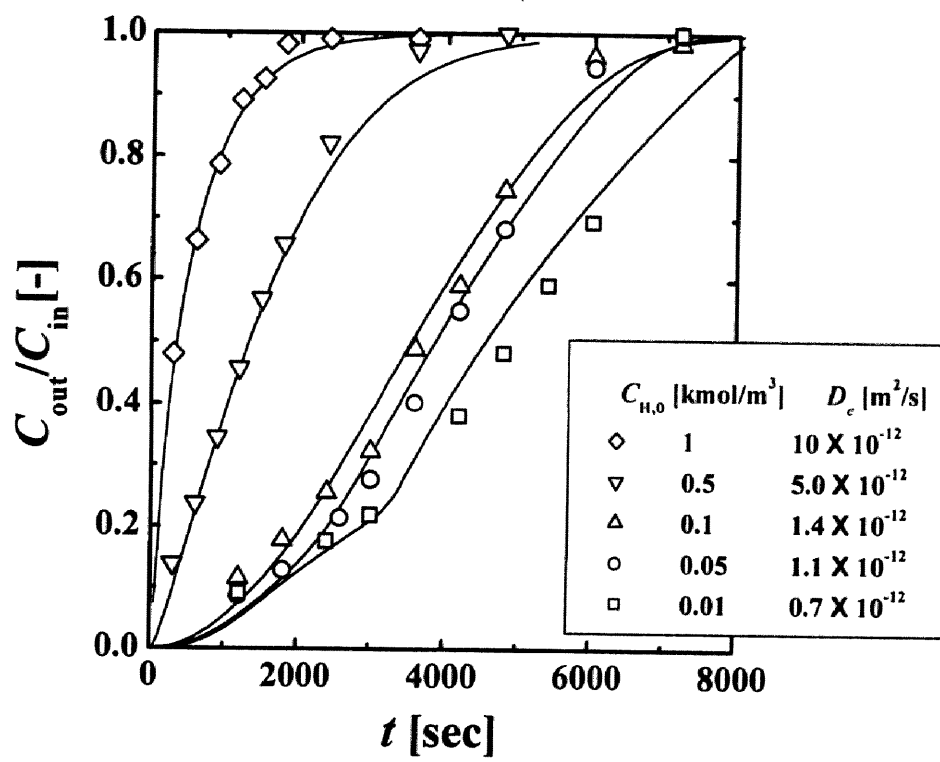


Fig. 5-5 Breakthrough curve at various concentration of HCl (Lines are calculated with D_e for each $C_{H,0}$.)

これは得られた D_e の挙動と異なる。したがって、 Ni^{2+} イオンの樹脂内水中拡散は支配的ではないことがわかる。

SK1B 移動層による Ni 連続回収

各孔径 D_h と層高 h に対する単位孔面積当りの樹脂流量 Q_R/A_h と液流量 Q_L/A_h の関係を Fig. 5-6 に示す。 Q_L/A_h は孔を通過する平均液流速であり、これが増加すると Q_R/A_h は減少する。孔径を大きくすると液流量に対する樹脂流量を大きくできるが、Fig. 5-6 に示すように各 D_h に対する Q_R/A_h と Q_L/A_h の関係はほぼ同じである。したがって、 D_h と Q_L を変化させることで Q_R を制御できる。

移動層での連続分離操作における流出液中の Ni 濃度の経時変化を Fig. 5-7 に示す。最初、装置内は Feed 溶液で満たしており、樹脂を塔頂に供給し始めた時を時間 0 とした。そのため、初めの流出液の Ni 濃度は定常状態における濃度より大きい値となっている。図中に示す Q_L, Q_R の操作条件では、定常状態は約 100 分で得られ、この間に流れた樹脂量は樹脂層体積の約 1 倍量に相当する。以降の実験では樹脂層体積の 2 倍量の樹脂を流した時の流出液の Ni 濃度を測定した。

孔径、層高を変化させた場合の $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}, q_{\text{out}}/q_{\text{max}}$ に及ぼす Q_L の影響を Fig. 5-8 に示す。ここで、 $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$ は Feed と流出液の Ni 濃度比、 $q_{\text{out}}/q_{\text{max}}$ は樹脂の負荷率を示し、 q_{out} と q_{max} はそれぞれ樹脂相の出口 Ni 濃度と Feed 溶液と平衡にある Ni 濃度である。 q_{max} の値は(5-2), (5-3)式から決定した。 q_{out} は定常状態にある塔全体の物質収支から次式で算出した。

$$q_{\text{out}} = \frac{Q_L}{Q_R} (C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) \quad (5-5)$$

Fig. 5-8 に示す Q_L の範囲では、SK1B 移動層操作で Ni イオンの回収率は高く 90% 以上であった。 Q_L を大きくすると Q_R は小さくなり、少ない樹脂量で大流量の液を処理することになるので、 $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$ と $q_{\text{out}}/q_{\text{max}}$ の値はともに大きくなるが、

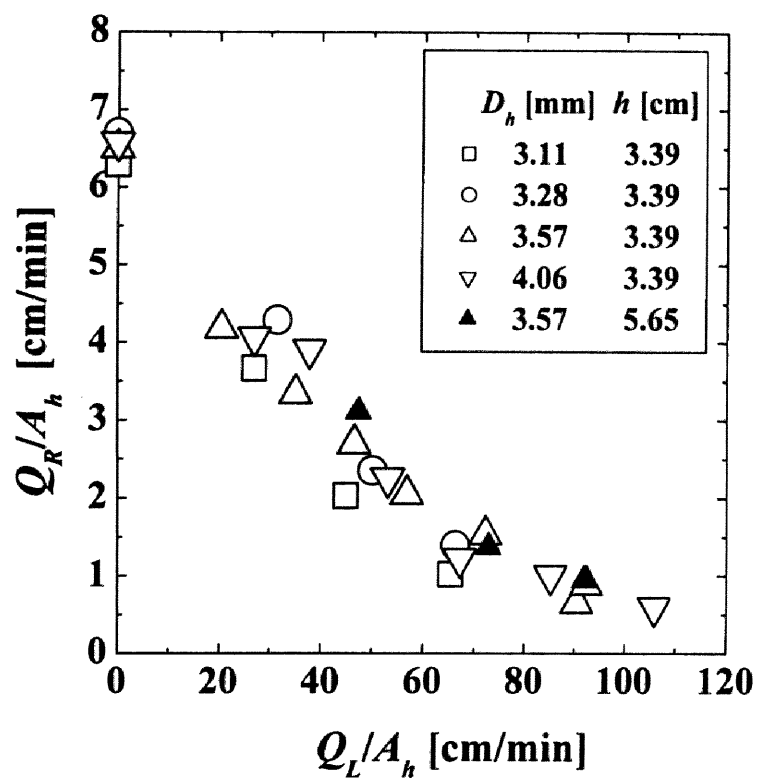


Fig. 5-6 Relation between resin velocity and liquid velocity through hole in Teflon plate for each D_h

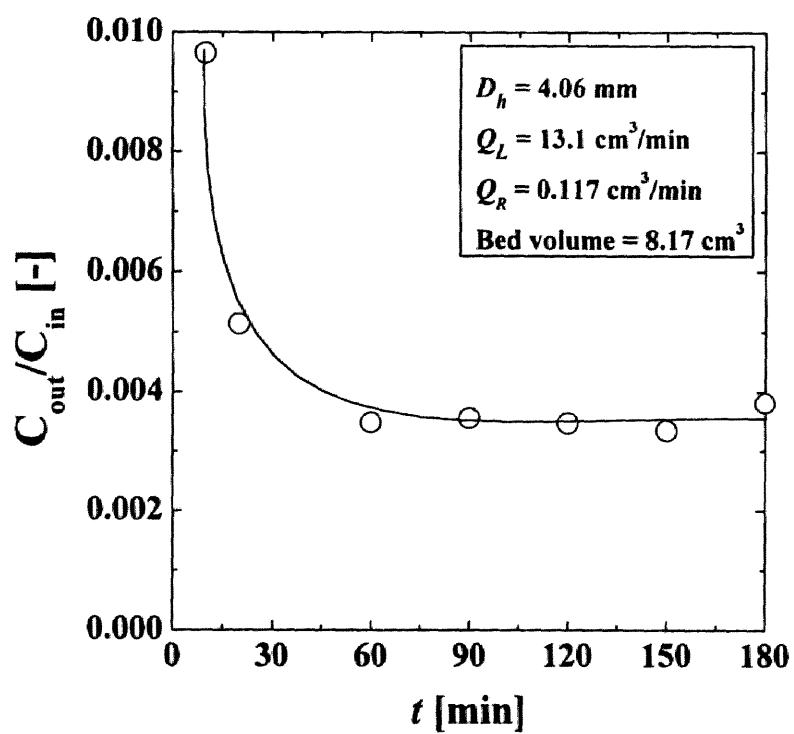


Fig. 5-7 Concentration ratio of effluent to feed against time

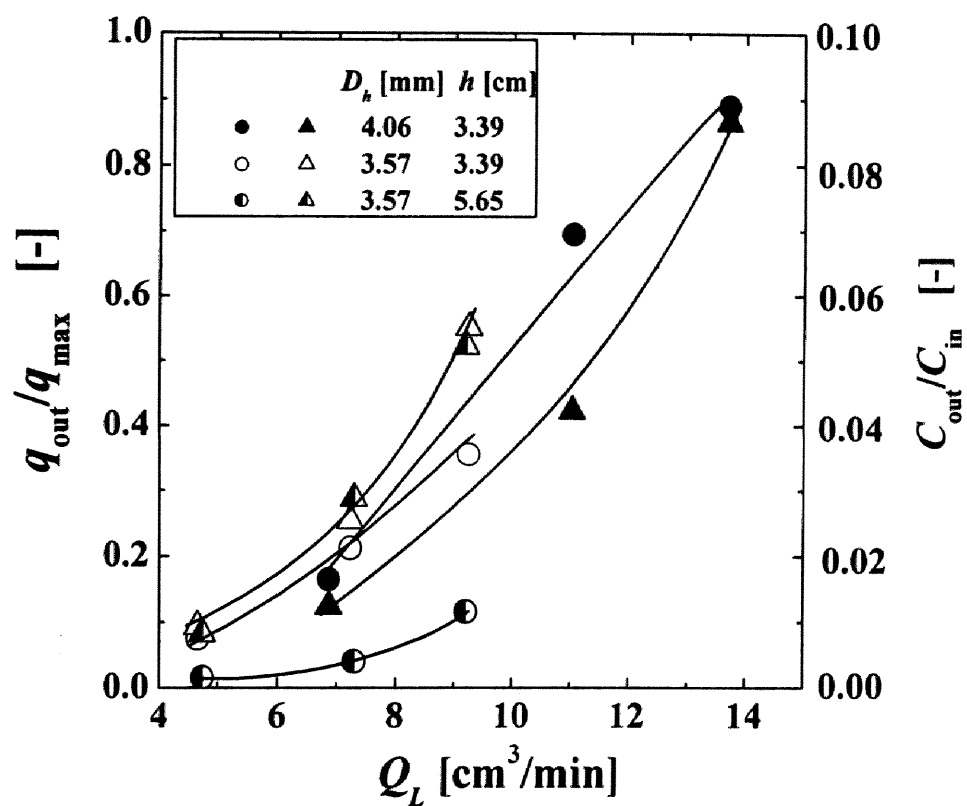


Fig. 5-8 Effect of liquid flow rate on column performance. Circle and triangle keys show C_{out}/C_{in} and q_{out}/q_{max} , respectively.

C_{out}/C_{in} が 0.1 以下で q_{out}/q_{max} が最大 0.9 程度まで大きくなることは注目すべきことである。また、 $D_h = 3.57 \text{ mm}$ の結果から層高を大きくすると負荷率の減少させることなく流出液 Ni 濃度を低くできることがわかる。Ni イオンの回収率は十分高いので、高い q_{out}/q_{max} の値を得ることが重要である。樹脂の負荷率が大きいほど樹脂の再生に必要なエネルギーを小さくでき、省エネルギー的分離プロセスとなる。

第四節 結言

塩酸濃度を変化させ SK1B と Ni イオンとのイオン交換平衡とイオン交換速度を測定した。Ni の吸着量は塩酸濃度増加にともない減少し、塩酸濃度が 0.1 kmol/m^3 より高いと大きく減少する。Ni イオンと H^+ イオンは 1:2 で交換することを明らかにし、平衡定数 K と最大交換容量 Q の値として 1.62 と $3.16 \text{ keq/m}^3\text{-dry resin}$ を得た。粒子内有効拡散係数 D_e は充填層における破過曲線の実験値とシミュレーション計算値とのフィッティングから決定した。塩酸濃度が高くなるにつれ D_e の値は増大し、それは H^+ イオンの増大が樹脂上に配位している Ni イオンの表面拡散速度を上昇させるからである。開発した移動層装置を用い SK1B 樹脂による排水モデル溶液からの Ni の連続回収操作を行った。本装置では樹脂流量は孔径と液流量を変化させることで制御でき、液流量を大きくすると樹脂流量は小さくなる。いずれの液流量においても 90% 以上の高い Ni 回収率が得られ、樹脂の負荷率は最大で 0.9 となった。液流量を大きくすることで樹脂の再生に必要なエネルギーを小さくでき、省エネルギー分離に有効である大きい樹脂の負荷率を達成できる。

Nomenclature

A_h	=	cross sectional area of hole in Teflon plate	$[m^2]$
C	=	equilibrium concentration in the liquid phase	$[kmol/m^3]$
C_{in}	=	feed concentration in the liquid phase	$[kmol/m^3]$
C_{out}	=	concentration in the effluent	$[kmol/m^3]$
C_0	=	initial concentration in the liquid phase	$[kmol/m^3]$
D_e	=	effective diffusivity within the resin particle	$[m^2/s]$
D_h	=	diameter of hole in Teflon plate	$[m]$
h	=	bed height	$[m]$
K	=	equilibrium constant	$[-]$
q	=	equilibrium concentration in the resin phase	$[kmol/m^3\text{-dry resin}]$
q_{max}	=	concentration in the resin phase in equilibrium with C_{in}	$[kmol/m^3\text{-dry resin}]$
q_{out}	=	outlet concentration in the resin phase	$[kmol/m^3\text{-dry resin}]$
Q	=	maximum ion exchange capacity	$[kmol/m^3\text{-dry resin}]$
Q_L	=	liquid flow rate	$[m^3/s]$
Q_R	=	resin flow rate	$[m^3\text{-dry resin/s}]$
t	=	time	$[s]$

Literature Cited

- Fernandes, N. C.P. and J. A.A.M. Castro, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3729 (2000)
- Kagakukougaku Kyoukai, *Kagakukougaku Binran 6th Ed.*; Maruzen, Tokyo, 959 (1999)
- Pumpel, T. *et al.*, *Hydrometallurgy*, **59**, 383 (2001)

第六章

イオン交換樹脂移動層による硫酸溶液中の Fe と V の分離

第一節 緒言

第四章では重油燃焼灰からの重金属の分離・回収について述べた。そこでは水浸出後の酸浸出液中に含まれる V を有価金属として回収するには Fe との分離が必要となる。そこで、本章では硫酸溶液中の V と Fe の分離と硫酸浸出液の循環利用を目的とし移動層を用いた V/Fe 連続分離操作について検討した。移動層操作は充填層操作に比べ低分離エネルギーによる高度処理が可能であり、また、2 (多) 成分イオンの連続分離操作が可能である。第四章ではキレート樹脂 DUOLITE C467 による V/Fe 分離を行い、V の選択的吸着により相互分離は可能であったが、再生が非常に困難で Fe はほとんど脱着させることができなかった。そこで、本章では Fe 選択性を持つイミノジ酢酸型キレート樹脂 DAIAION CR11 による V/Fe 分離について検討し、単成分系と 2 成分系における金属イオンと CR11 のイオン交換平衡を測定した。また、連続分離操作を行うための移動層装置を開発し、樹脂の供給・排出、塔内の樹脂移動の様子を確認した。本装置は水平方向から液に脈動を与え樹脂を水平移動させ重力で落下させる方式である。移動層装置を用いた硫酸溶液中の V/Fe 連続分離操作では、層高と樹脂流量を変化させて実験を行い、液相出口濃度と樹脂相出口濃度から装置性能を評価した。また、V または Fe の単成分溶液に対しても同様の操作を行い、2 成分系の場合と比較検討した。

第二節 実験

イオン交換平衡の測定

単成分系または 2 成分系での硫酸溶液中の V あるいは Fe とキレート樹脂 DIAION CR11 (三菱化学) とのイオン交換平衡を調べた。樹脂の諸物性値は Table 4-1 に示した。第四章に示した手順で樹脂は市販の Na 型から H 型に転換した。燃焼灰浸出液のモデル溶液は、 $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を硫酸水溶液に溶解させることにより調整した。イオン交換平衡測定の実験手順も第四章と同様である。V/Fe の 2 成分溶液と樹脂との平衡は液量 20cm^3 、樹脂量 1cm^3 で Fe 初期濃度を固定し V 初期濃度を変化させ実験を行った。

移動層装置と V/Fe 連続分離操作

本研究で開発した移動層装置の概略図を Fig. 6-1 に示す。イオン交換塔は内径 13.0 mm のガラス製で層高は最大 240 mm である。塔頂から供給された樹脂は移動層内を流下し樹脂溜に至る。樹脂の供給と排出は脈動ポンプを使用し、その液流れで樹脂を押し出した。樹脂流量 Q_R はパルス頻度と吐出量を調節することにより制御でき、排出量から決定した。液はポンプで塔底に供給し塔頂から溢流管を通して排出する。液流量 Q_L は弁で調節し溢流量の測定から決定した。

塔内での樹脂移動について軸方向の混合が起きているかどうか確認した。V 負荷させた緑色の CR11 樹脂層の間に、高さ 3.5 cm の白色の Na 型 CR11 樹脂層をセットし、樹脂を流量 $2.04\text{ cm}^3\text{-dry resin/min}$ で連続供給・排出し、白色層の流下の様子をデジタルビデオカメラで撮影した。また、その白色層をガラスビーズ (密度: 2500kg/m^3 、粒子径: 0.8mm) に置き換え同様の実験を行った。CR11 樹脂移動層による V と Fe の連続分離操作を 40, 80, 160 mm の 3 種類の層高を用

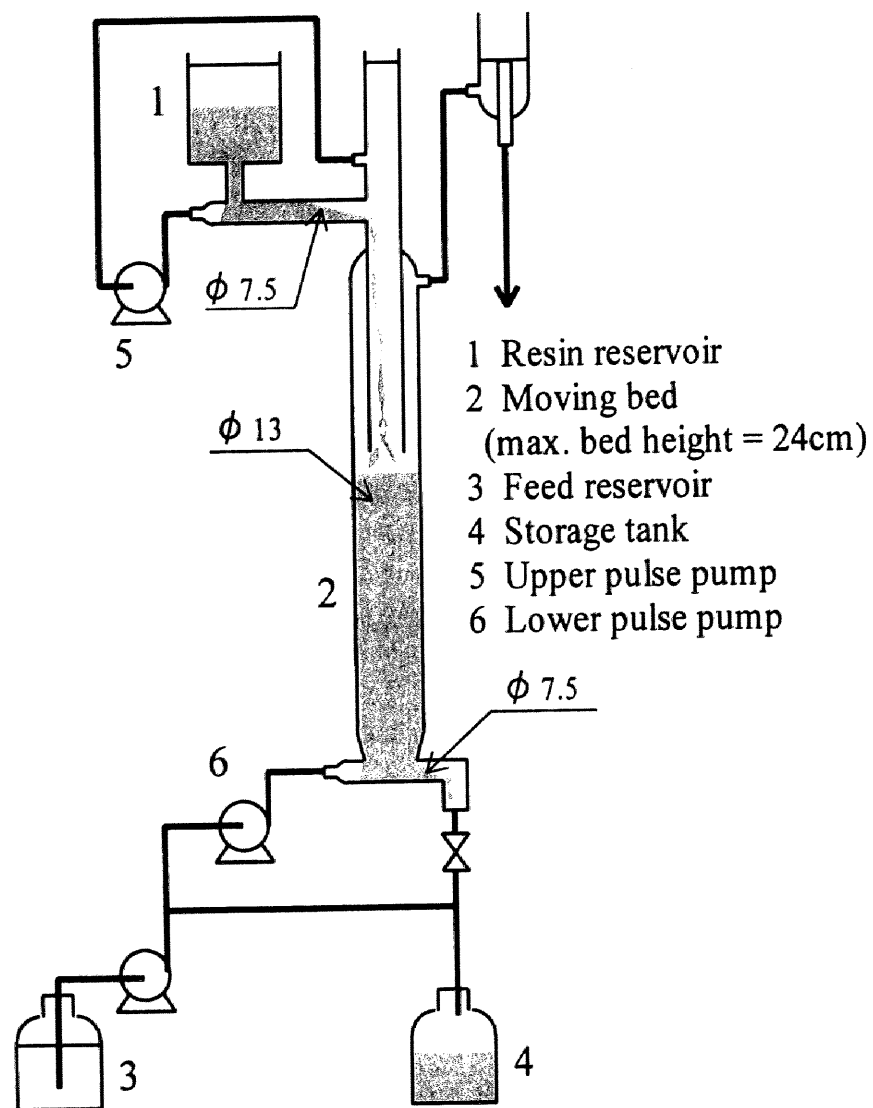


Fig. 6-1 Schematic diagram of experimental apparatus

いて行った。燃焼灰浸出液のモデル溶液は $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を硫酸水溶液に溶解させ次のように調製した； $C_{\text{V}, \text{in}} = 4.01 - 4.98 \text{ mol/m}^3$, $C_{\text{Fe}, \text{in}} = 22.1 - 26.3 \text{ mol/m}^3$, $\text{pH} = 1.50$ 。また、V または Fe の単成分溶液の処理も行い、その時の溶液は次の通りであった； $C_{\text{V}, \text{in}} = 4.22 \text{ mol/m}^3$, $C_{\text{Fe}, \text{in}} = 34.4 \text{ mol/m}^3$, $\text{pH} = 1.50$ 。液流量は $2.4 \text{ cm}^3/\text{min}$ で、流出液の pH および金属濃度 C_{out} の測定をそれぞれ pH メーターと ICP-AES で行った。温度は $298 \pm 1 \text{ K}$ で行った。実験条件については実験結果とともに Table 6-1 に示した。

Table 6-1 Experimental conditions and results ($Q_L = 2.4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_{\text{Feed}} = 1.50$)

h [cm]	Q_R [cm ³ /min]	$C_{\text{V}, \text{in}}$ [mol/m ³]	$C_{\text{Fe}, \text{in}}$ [mol/m ³]	$C_{\text{V}, \text{out}}$ [mol/m ³]	$C_{\text{Fe}, \text{out}}$ [mol/m ³]	$q_{\text{V}, \text{out}}$ [mol/m ³]	$q_{\text{Fe}, \text{out}}$ [mol/m ³]	β [-]	$K_f \times 10^6$ [m/s]
4.0	0.143	4.53	26.3	3.08	9.33	24.4	284	3.86	0.957
	0.207	4.53	26.3	2.70	8.10	21.1	211	3.31	1.04
	0.302	4.53	26.3	2.52	8.76	16.0	139	2.51	0.950
	0.387	4.53	26.3	2.29	8.39	13.9	111	2.18	0.981
8.0	0.099	4.98	22.5	3.66	5.96	32.0	404	7.76	0.710
	0.139	4.89	22.1	3.44	5.28	25.2	291	7.54	0.674
	0.316	4.98	22.5	2.25	3.60	20.7	144	4.35	0.794
	0.580	4.98	22.5	1.49	1.94	14.4	85.2	4.53	1.046
16.0	0.159	4.01	23.6	2.57	1.57	21.7	332	25.0	0.645
	0.207	4.01	23.6	1.96	0.717	23.7	265	30.6	0.786
	0.302	4.01	23.6	1.01	0.367	23.8	184	21.4	0.902
	0.397	4.01	23.6	0.704	0.312	20.0	141	15.9	0.929
8.0	0.178	4.22	0	0.611	0	48.8	0		
	0.302	4.22	0	0.701	0	28.0	0		
	0.403	4.22	0	0.746	0	20.7	0		
	0.582	4.22	0	0.698	0	14.5	0		
8.0	0.194	0	34.4	0	6.82	0	342		
	0.294	0	34.4	0	5.37	0	237		
	0.403	0	34.4	0	5.09	0	175		
	0.588	0	34.4	0	3.90	0	124		

第三節 結果及び考察

単成分系または2成分系のイオン交換平衡

単成分溶液のVあるいはFeとCR11とのイオン交換平衡をFig. 6-2に示す。図よりFeの吸着量がVに比べて大きいことが確認できる。イオン交換平衡測定実験では溶液20cm³に対して樹脂は量を変化させている。同じ初期硫酸濃度では樹脂量を増加させると液相平衡濃度 C_e と樹脂相平衡濃度 q_e は減少する。酸濃度が低い場合、平衡時のpHは C_e の減少にともない初期pH値より小さくなる。V、Feともに酸濃度が高くなるとCR11への吸着量は小さくなる。これは酸濃度が高くなるにつれ、金属イオンはイオン交換基が弱酸であるCR11上へ吸着するより、酸溶液中でより安定に存在することを示唆する。

V、Feの2成分溶液とCR11とのイオン交換平衡について、分離係数 α と溶液中のVの平衡濃度 C_v との関係をFig. 6-3に示す。 α は $(q_e/C_e)_F/(q_e/C_e)_V$ で定義される。仕込液のFe濃度とpHにより α の挙動は異なるが、最大で12の高い値が得られた。いずれの条件においてもFeの平衡はFig. 6-2に示す単成分系の等温線とほぼ同じであり、一方、Vは単成分系と比べて吸着量は小さくなっており、その減少は低濃度域で顕著に見られた。 C_v が小さい範囲では α は大きく、 C_v が高くなると α の値は小さくなるのもその影響である。このことは2成分の吸着では、Feの選択性が大きいためVの吸着が抑制されることを示す。

Fe選択性を有すCR11樹脂を用いることにより、Vの回収と酸浸出液の循環利用を達成するプロセスは次のように行える。まず酸溶液中のFeをCR11で分離する。溶液中に残存しているVは交換容量の大きいDIAION SK1B (Fig. 4-6)で回収する。金属イオンが無くなった硫酸溶液を浸出液として再利用すると、分離エネルギーを低減でき、環境汚染防止に有効である。

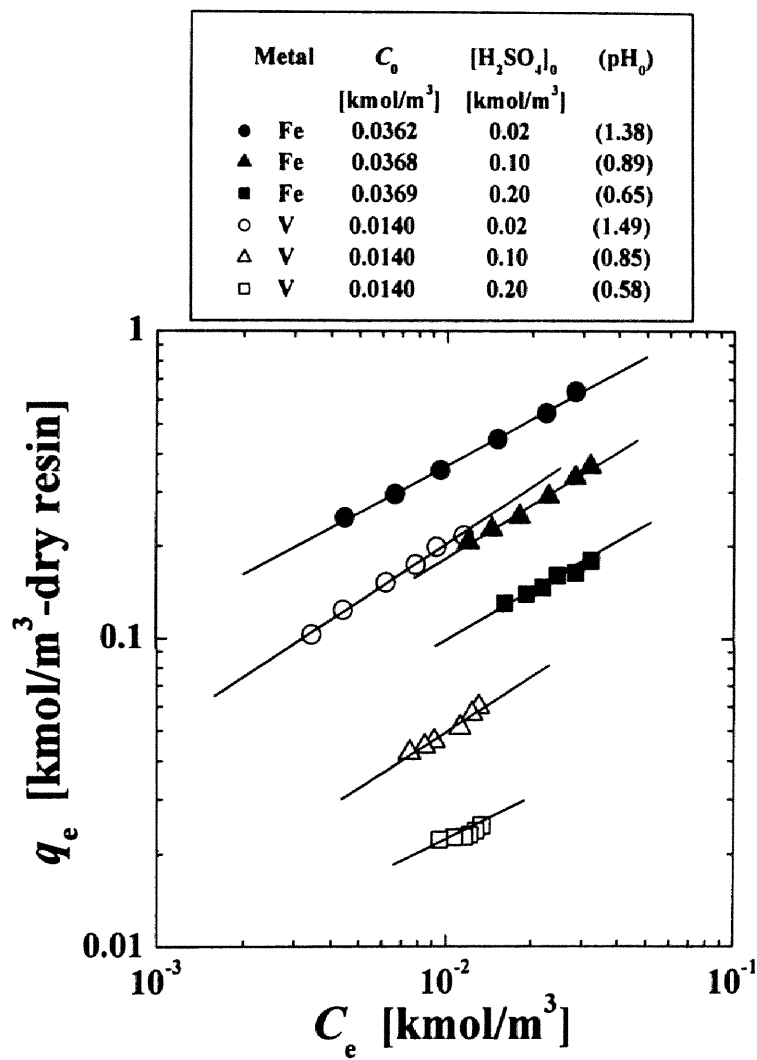


Fig. 6-2 Ion exchange equilibrium for adsorption of V and Fe on CR11 resin in single system

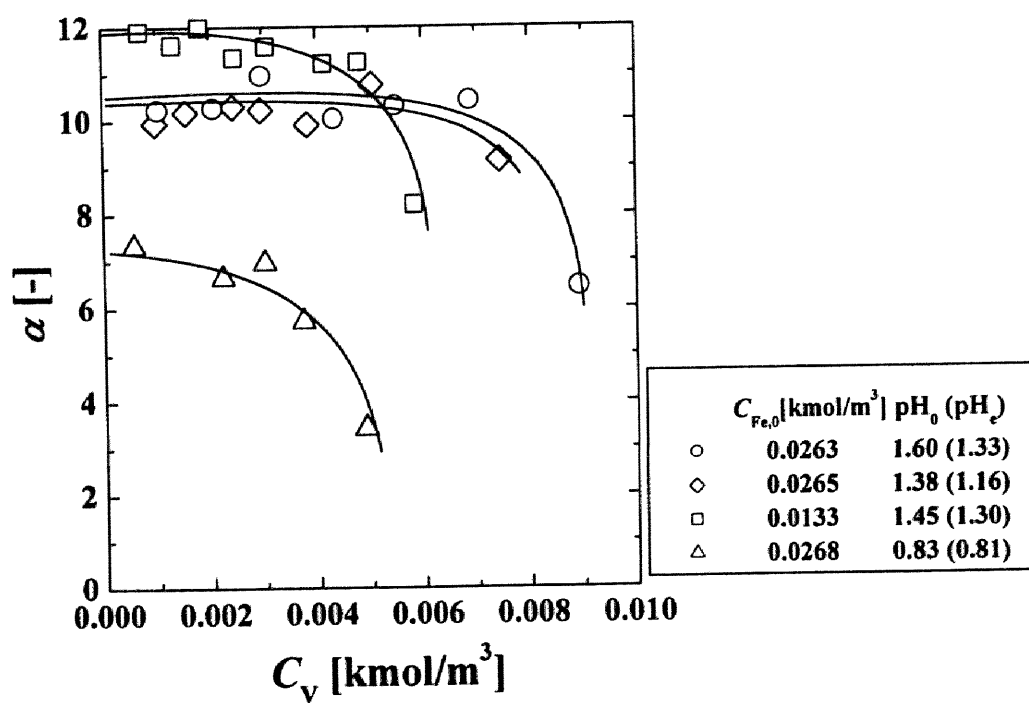


Fig. 6-3 Separation factor for adsorption of Fe and V on CR11 resin against equilibrium concentration of V in binary system

移動層操作における樹脂流れ

本装置で開発した移動層における樹脂流下の様子を Fig. 6-4 に写真で示す。移動層では樹脂の栓流層を維持させながら塔内をスムーズに流下させる必要があるが、本装置では写真から判るように、高さ 3.5cm の白色樹脂層はその形を保持しながら塔内を流下しており樹脂の混合は見られなかった。Fig. 6-4 では液供給が無い場合の結果であるが、樹脂が流動化する限界の液流速を超えない限り、樹脂流れは安定した栓流であった。一方、白色樹脂層の代わりにガラスビーズ層を用いた実験では、ガラス層上部の境界線はクリアーで粒子の混合は見られなかったが、ガラス層下部の境界線は粒子が流下するにつれ曖昧になり粒子の混合が確認された。これはガラスビーズと樹脂とで密度が大きく異なるためで、密度が 2 倍以上大きいガラスビーズには、より大きい下方への重力が働くからである。以上の結果から移動層操作において安定した栓流で樹脂と液を向流接触させるには、均一な粒子径と密度を持つ樹脂を用い、流動化しない液流速で操作することが必要になる。また、樹脂流量の制御は液パルスの頻度と吐出量を変化させることで調節できた。

CR11 樹脂移動層による V/Fe 連続分離とシミュレーション

移動層での連続分離操作における流出液中の金属濃度の経時変化を Fig. 6-5 に示す。図中に示す Q_L , Q_R の操作条件では、樹脂層体積の約 2 倍量の樹脂を流せば (Fig. 6-5 では 44 分に相当) 定常状態が得られる。以下の実験では樹脂層体積の 3 倍量の樹脂を流した時の流出液の金属濃度を測定した。ここで本実験系を充填層で行った場合の分離を考えてみる。充填層においてもこれら金属の分離は可能であり、それは前端分離の概念に従う。すなわち定型吸着帯がその形、大きさを変えずに充填層内を移動すると考えられる。樹脂量が十分な場合、流

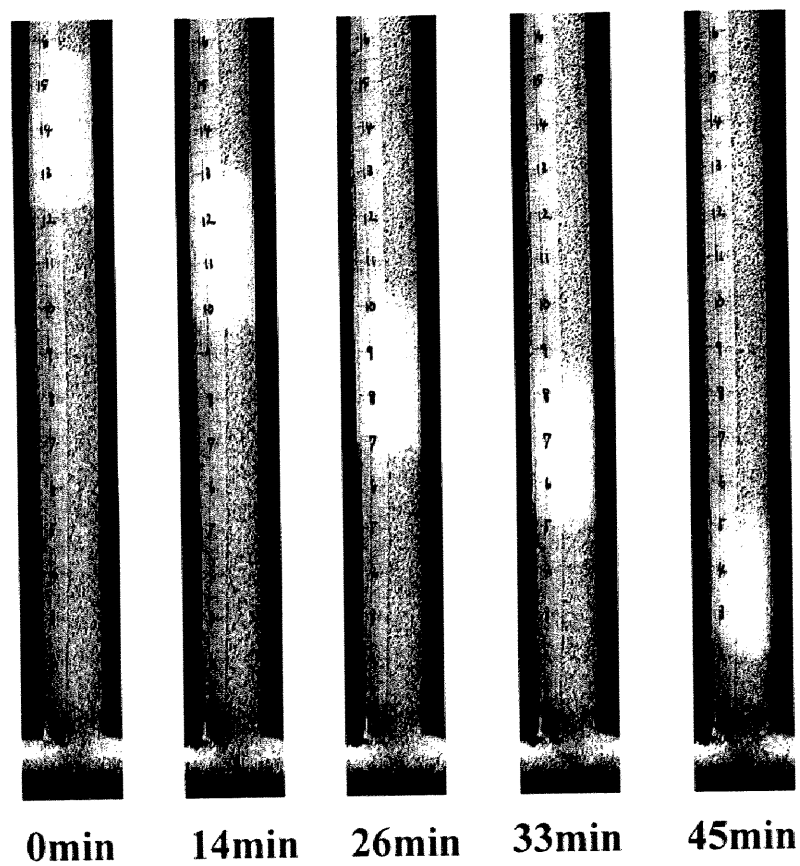


Fig. 6-4 Photos of moving bed ($Q_R = 2.04 \text{ cm}^3\text{-dry resin/min}$, $Q_L = 0 \text{ cm}^3\text{/min}$)

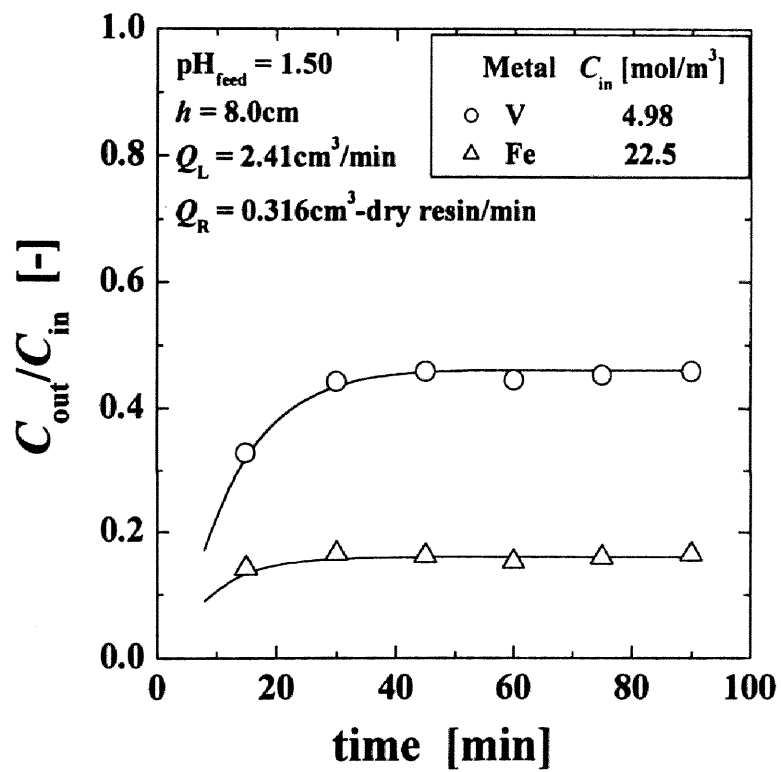


Fig. 6-5 Concentration ratio of effluent to feed against time

出液に金属は含まれないが、その吸着帯の一端が層出口に達すると吸着力の小さいVが流出する。そして吸着帯のさらなる移動により次第にFeも流出し始め、時間経過とともに両金属とも濃度は増大し、やがてはFeedと同じ組成となる。このように充填層では実際に分離に機能しているのは吸着帯にある樹脂だけで層の限られた一部である。一方、移動層では樹脂を連続的に供給するので、見かけ上は吸着帯が塔内で固定されている。したがって、移動層ではFig. 6-5に示すように定常的に金属が分離された流出液を得ることができる。そこでは塔内の通過する全ての樹脂が分離に有効に機能している。

金属の単成分溶液あるいは2成分溶液のCR11樹脂移動層による処理を行った際の、Feedと流出液の金属濃度比 C_{out}/C_{in} と樹脂流量の関係をFig. 6-6に示す。Feの C_{out}/C_{in} は単成分系と2成分系でほぼ同じ挙動を示しており、CR11樹脂上へのFeの吸着はVの影響を受けない。一方、Vは2成分系の C_{out}/C_{in} は単成分系に比べて大きく、 Q_R が小さいほどその差は大きい。CR11はVよりFeに対する親和力が大きいため、2成分溶液ではFeの存在がVの吸着を妨げるか、一度吸着したVがFeの吸着により剥ぎ取られると考えられる。そのため、樹脂と液との接触時間が長くなる小さい Q_R で、Vの単成分系と2成分系の C_{out}/C_{in} の差は大きくなっている。

Feedと流出液の金属濃度比 C_{out}/C_{in} に及ぼす樹脂流量の影響を種々の層高に対してFig. 6-7に示す。いずれの層高に対しても小さい Q_R でFeとVの流出液濃度差が大きくなり高度分離がなされる。いずれの条件において、 C_{out}/C_{in} はV、Feともに Q_R の増加にともない減少する。そして層高が高いほどVに対する C_{out}/C_{in} の減少の割合は大きい。

移動層における液相及び樹脂相出口金属濃度を推算する計算モデルを構築するため、種々の層高や樹脂流量に対するFeの総括物質移動係数 K_F を以下の手

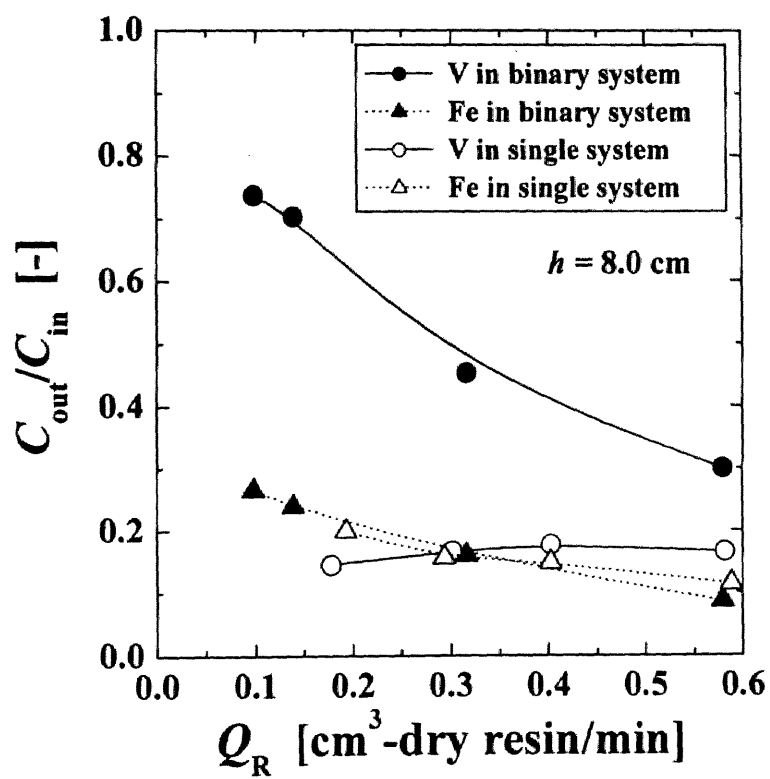


Fig. 6-6 Effluent concentration of V and Fe in binary or single system

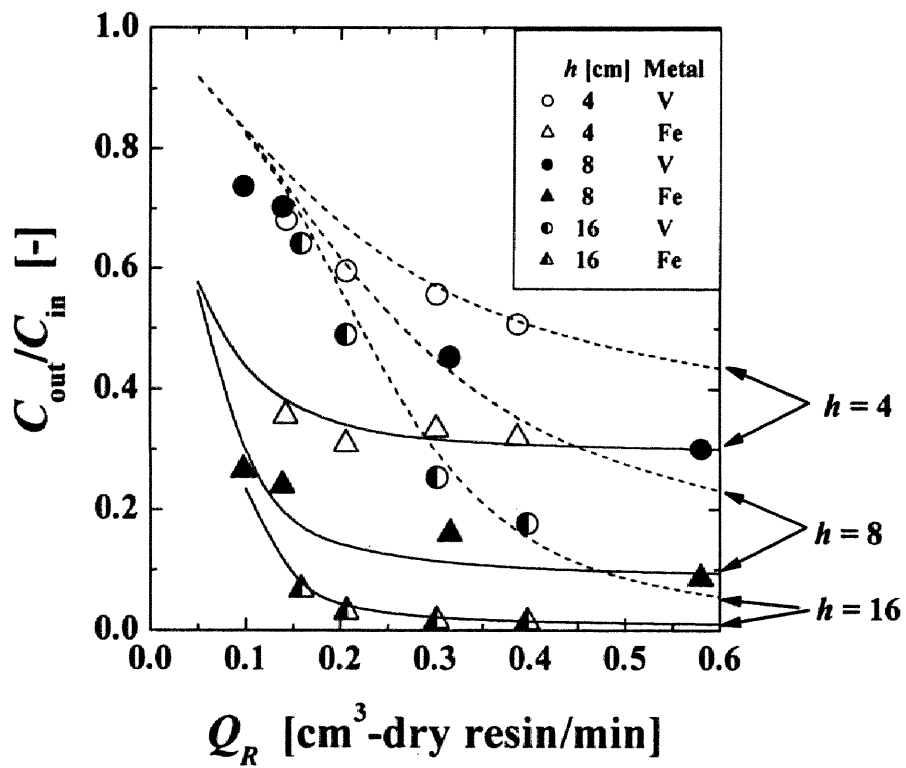


Fig. 6-7 Effect of resin flow rate on effluent concentration in moving bed.
 Condition of calculation: $C_{\text{Fe, in}} = 0.025 \text{ kmol/m}^3$, $C_{\text{V, in}} = 0.0045 \text{ kmol/m}^3$, $Q_L = 2.4 \text{ cm}^3/\text{min}$

順で求めた。微分接触装置における層高 h は次式で与えられる。

$$h = \frac{(Q_L / A)}{K_F a} \int_{C_{out}}^{C_{in}} \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (6-1)$$

ここで、 A は塔断面積である。 a は樹脂の比表面積で、樹脂充填率 ϕ と樹脂の粒径 d から $a = 6\phi/d$ により算出される。最密充填を仮定し $\phi = 0.74$ とし、粒径は 0.5mm とした。 C^* は樹脂相と平衡にある液相濃度で次式から求められる。

$$C^* = (q/k)^n \quad (6-2)$$

ここで、 q は樹脂相の平均濃度である。Freundlich 型イオン交換平衡パラメーター k と n は Fig. 6-2 に示す直線関係から求められ、初期 pH がおよそ 1.4 の Fe の場合、 $k = 3.78$ 、 $n = 1.97$ である。(6-1)式から算出した K_F を Table 6-1 に示し、Fig. 6-8 では塔内を通過する樹脂の滞留時間 $\theta (= Ah/Q_R)$ に対してプロットした。種々の実験条件に対し算出した K_F は滞留時間の増加につれ、わずかだが減少する。このことは樹脂相での拡散が支配的であることを示唆する。総括物質移動係数 K_F は、軸方向への拡散を無視し、水相の物質移動係数 k_F と粒子内の物質移動係数 k_S を用いて抵抗の加性から、水相濃度基準で次のように表せる。

$$\frac{1}{K_F} = \frac{1}{k_F} + \frac{1}{mk_S} \quad (6-3)$$

ここで、 m は水相と樹脂相の界面濃度における分配比である。水相境膜物質移動係数 k_F は以下の Wilson-Geankoplis (1966) の相関式が適用できる。

$$\{k_F / (u/\varepsilon)\} Sc^{2/3} = 1.09 Re^{-2/3} \quad (6-4)$$

ここで Re 数中の流速は溶液の空塔速度である。(6-4)式から求めた k_F の値は、種々の実験条件に対して全て $k_F = 3.19 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ であった (液流量が等しいので)。 k_F の値は K_F に比べて一桁大きいので、 k_S つまり粒子内の拡散の寄与が大きいことがわかる。滞留時間の増加につれ樹脂内の金属濃度は高くなり、界面との濃度

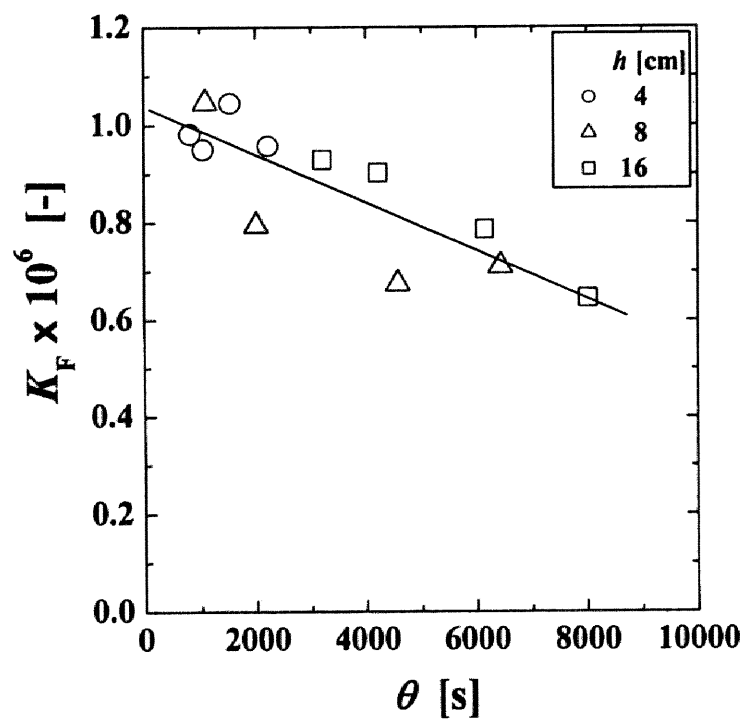


Fig. 6-8 Effect of residence time of resin through bed on overall mass transfer coefficient

差が小さくなる。したがって、推進力が小さくなり k_s の値は小さく見積もられる。 K_F と θ の関係を一次関数として表し、Fig. 6-8 に実線で示す以下の実験式を得た。

$$K_F = 1.04 \times 10^{-6} - (4.93 \times 10^{-11}) \theta \quad (6-5)$$

移動層操作において、設定条件として液の入口流量 Q_L および濃度 C_{in} 、樹脂の入口流量 Q_R および濃度 q_{in} を与えて、液出口濃度 C_{out} および樹脂出口濃度 q_{out} を求める計算を行う。ここで吸着力の大きい Fe のイオン交換平衡は単成分溶液における Freundlich 型の等温式で表せ、 V に対しては Fe のイオン交換平衡式を基に分離係数を用いて表す。局所的な Fe の液相及び樹脂相濃度から、 V に対するイオン交換平衡式が与えられるので、移動層を微小区間に分割（50 等分）して考え次のように行った。

塔頂を 1 段目とし、分割した n 段における液および樹脂の濃度変化は物質収支から次式で与えられる。

$$C_{n+1} - C_n = N_A aV / Q_L \quad (6-6)$$

$$q_n - q_{n-1} = N_A aV / Q_R \quad (6-7)$$

ここで V は一段当たりの移動層体積である。樹脂単位表面積当たりのイオン交換速度 N_A は K_F を用い次のように表せる。

$$N_A = K_F (C - C^*) \quad (6-8)$$

K_F は(6-5)式で、Fe に対する C^* は(6-2)式と以下に示す物質収支式（操作線）でそれぞれ与えられる。

$$Q_L (C - C_{out}) = Q_R (q - q_{in}) \quad (6-9)$$

いま、 C_{n+1} 、 q_n が既知のとき、(6-6)–(6-8)式を使って C_n 、 q_{n-1} を決定することができる。この計算を繰り返せば N 段（最下段）から 1 段への逐次計算で各段の濃度が算出される。 C_{out} を仮定すれば、全体の収支から q_{out} が決まり、この q_{out}

($=q_N$)と C_{in} ($=C_{N+1}$)から始めて上記の逐次計算を行えば1段目から排出する液の濃度 C_1 ($=C_{out}$)が求められる。得られた C_1 が仮定の C_{out} に等しくなければ、新たに C_{out} を仮定して C_1 が C_{out} に一致するまで計算を繰り返して、出口濃度 C_{out} と q_{out} が決定される。

VについてはFeと同様の手順で出口濃度 C_{out} と q_{out} を算出でき、VとCR11樹脂とのイオン交換平衡は(6-2)式と分離係数 α を用いて表す。

$$C_{V,n} = \eta \alpha q_{V,n} \left(\frac{C_{Fe,n}}{q_{Fe,n}} \right) = \left\{ \frac{\eta \alpha C_{Fe,n}^{(1-1/n)}}{k} \right\} q_{V,n} \quad (6-10)$$

ここで、 α はFig. 6-3に示した最大値12とし、 η を平衡到達率とした。それぞれの分割した床における局所的なFeの液相濃度が与えられれば、(6-10)式からVに対するイオン交換平衡式が求まる。

このように求めたVとFeの液相出口濃度の計算線をFig. 6-9に $h=16\text{cm}$ の実験結果とともに示す。Feの計算線はいずれの η に対しても同じであり、実験結果を良く再現している。Vに対する計算線は η を変化させることによりその概形は変り $\eta=0.5$ が良好な一致を示した。このことから、高度分離を達成するには本実験条件以上の十分な処理液と樹脂の接触時間が必要であることが窺われる。また、Fig. 6-7には種々の層高に対して $\eta=0.5$ の計算線を示した。いずれの実験結果も計算線と良好な一致を示している。

本研究で提案した移動層における液相及び樹脂相出口金属濃度を求める計算モデルでは、移動層を微小区間に分割(50等分)しているので、局所的なFeとVの液相及び樹脂相濃度が算出できる。移動層下部からの距離 z におけるFeとVの液相濃度の計算値をFig. 6-10に示す。Feの液相濃度は下部から上部にかけて徐々に減少しており、層高、樹脂流量の各条件に対して大きな差異はない。一方、Vの挙動は各条件により大きく異なり、Vの液相濃度は下部から上部に

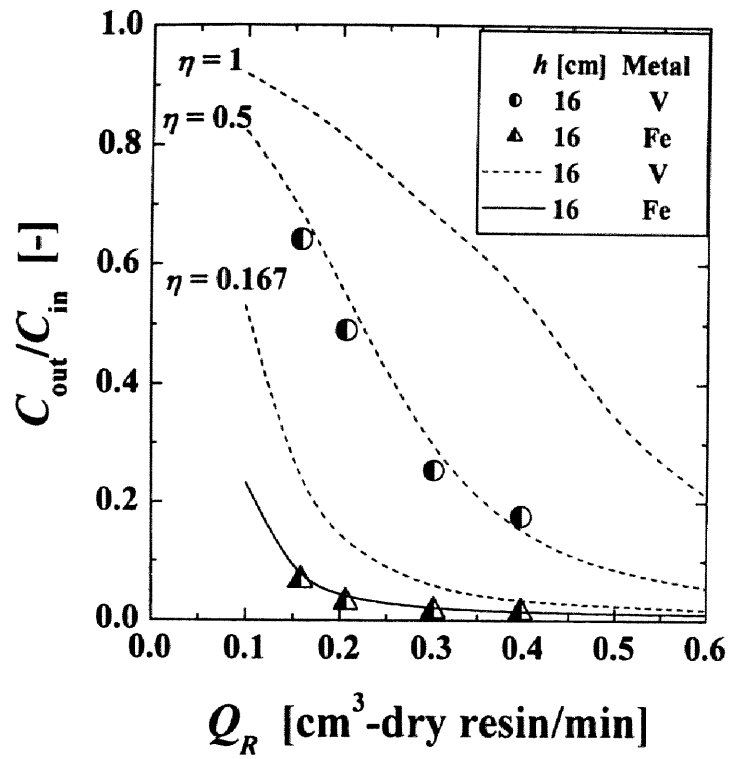


Fig. 6-9 Comparison between observed and calculated values of effluent concentration in moving bed for various values of η . Condition of calculation: $C_{Fe, in} = 0.025$ kmol/m³, $C_{V, in} = 0.0045$ kmol/m³, $Q_L = 2.4$ cm³/min

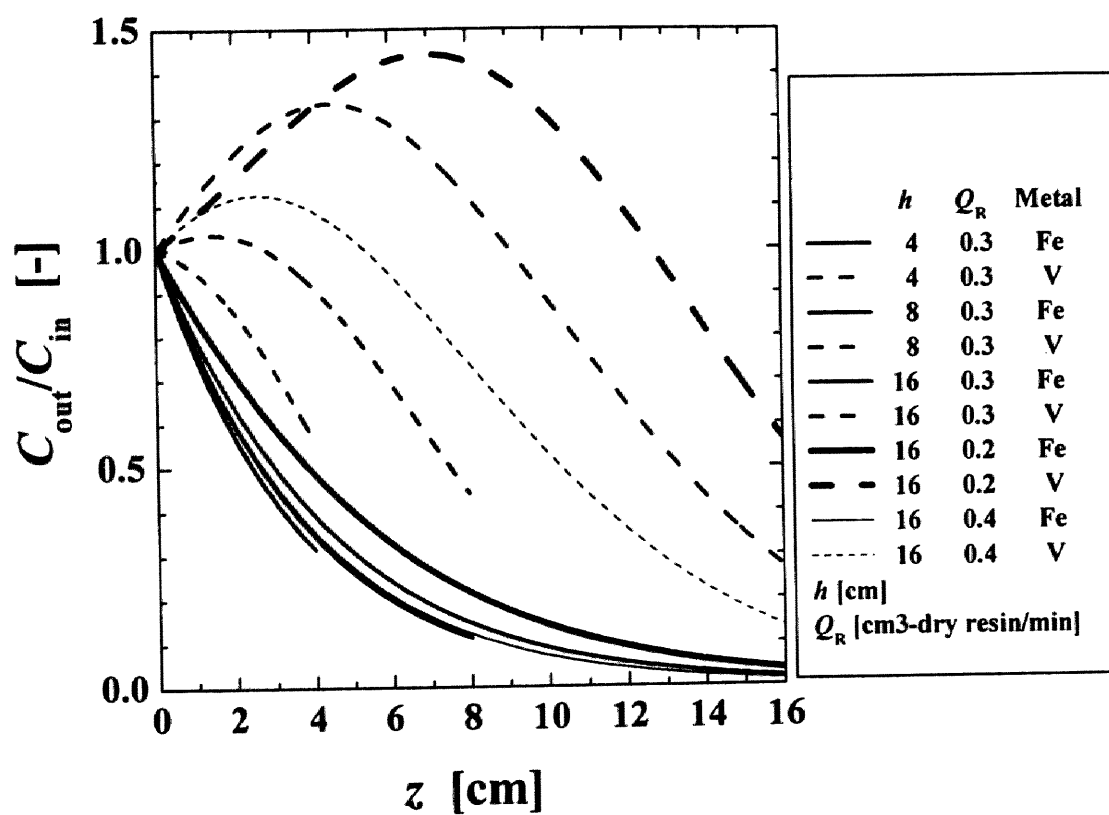


Fig. 6-10 Profile of metal concentrations for distance from bottom of bed. Condition of calculation: $C_{Fe,in} = 0.025 \text{ kmol/m}^3$, $C_{V,in} = 0.0045 \text{ kmol/m}^3$, $Q_L = 2.4 \text{ cm}^3/\text{min}$

かけて、一旦 Feed 濃度以上になり、あるところから減少するという興味深い挙動を示しており、特に層高を高くするあるいは樹脂流量を小さくすると顕著である。二つの金属の対照的な挙動は、吸着力の大きい Fe の存在が V の吸着を妨げ、一度吸着した V が剥ぎ取られていることを示しており、Fig. 6-6 の結果と一致する。つまり、移動層上部では Fe 濃度が小さく V が吸着するが、その V 負荷した樹脂が移動層下部へ進むにつれ、液相の Fe 濃度が大きいため Fe との交換が起き、結果として液相の V 濃度は Feed より大きな値となる。V の Feed 濃度以上の高度分離された溶液を得るには、移動層下部から Fe 溶液を供給し層中央部から Feed を供給するか、ある程度 Fe を負荷させた樹脂を使用するなどの方策が考えられる。

相互分離に及ぼす層高 h の影響を明らかにするために、 C_{out}/C_{in} の計算値を log スケールで層高に対してプロットしたものを Fig. 6-11 に示す。 $Q_R = 0.1, 0.2 \text{ cm}^3\text{-dry resin/min}$ における V の場合を除いて、 C_{out}/C_{in} は h の増加にともない減少し、同時に V と Fe の出口濃度の比は大きくなる。相互分離の程度を示す指標として $(C_{out}/C_{in})_V / (C_{out}/C_{in})_{Fe}$ を考えると、その値は h の増加にともない大きくなる (log スケールであることに注目)。したがって、層高を高くすることは相互分離を促進するといえる。また、 Q_R が $0.2 \text{ cm}^3\text{-dry resin/min}$ 以下の C_{out}/C_{in} は、Fe では h の増加にともない大きく減少するのに対し、V では h によらず一定値を示す。このような条件は V を回収するのに有効である。

連続分離操作における樹脂相の出口金属濃度 q_{out} を Table 6-1 に実験条件とともに示す。ここで、 q_{out} は定常状態にある塔全体の物質収支から次式で算出した。

$$q_{out} = \frac{Q_L}{Q_R} (C_{in} - C_{out}) \quad (6-11)$$

どの Q_R, h においても $q_{Fe, out}$ の $q_{V, out}$ に対する比は 6 以上で、層高 16.0 cm で樹脂流量が小さい場合、最大で 15 の値が得られた。Fig. 6-2 に示す単成分平衡の等温

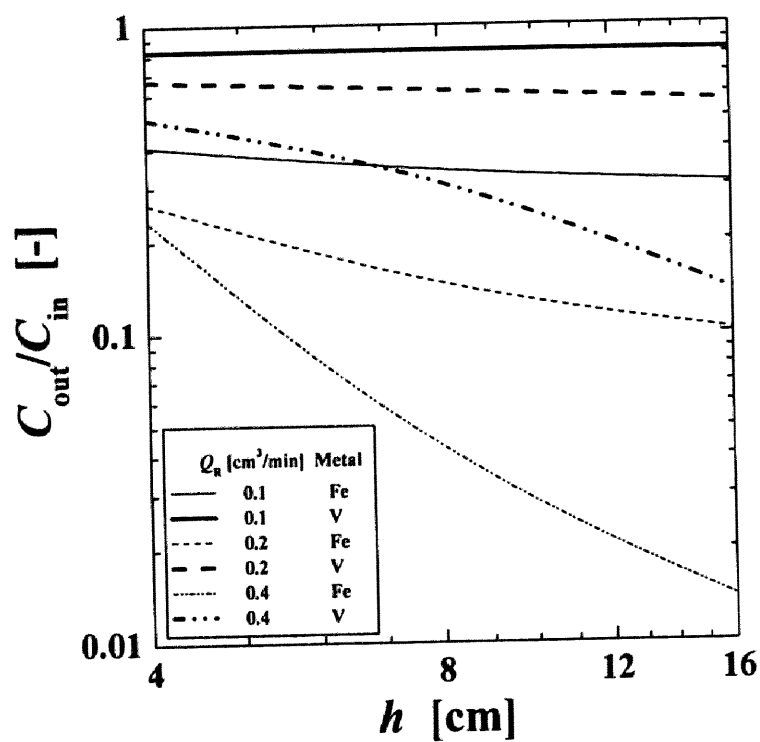


Fig. 6-11 Calculated results for effect of bed height on effluent concentration in moving bed. Condition of calculation: $C_{Fe, in} = 0.025 \text{ kmol/m}^3$, $C_{V, in} = 0.0045 \text{ kmol/m}^3$, $Q_L = 2.4 \text{ cm}^3/\text{min}$

線から移動層実験での Feed 金属濃度に対応する $q_{Fe, e}$ の $q_{V, e}$ に対する比は 4 – 5 である。また、2 成分平衡の結果では分離係数 α は 10 – 12 であり、移動層実験では Fe の Feed 金属濃度は V の 6 倍くらい高いので、2 成分系における $q_{Fe, e}$ の $q_{V, e}$ に対する比は平衡になれば最大でおよそ 70 となる。移動層で 2 成分の分離を行った際の V の吸着量は、その単成分平衡と比べて減少しているが、2 成分平衡と比べるとさらに $q_{V, out}$ を小さくすることが可能である。そのためには層高を高くするか樹脂流量を小さくするなど樹脂の滞留時間を長くすることが必要である。

$q_{Fe, out}$ と $q_{V, out}$ はどの層高においても Q_R が小さくなると、滞留時間が長くなりそれらの値は大きくなる。その q_{out} の増加は、層高や樹脂流量の本実験条件範囲では滞留時間が十分でなく平衡に達していないことを示し、樹脂内の金属イオンの拡散速度は遅い。 Q_R 減少にともなう $q_{V, out}$ の増加の割合は $q_{Fe, out}$ に比べて小さく、特に $h = 16.0$ cm の場合 $q_{V, out}$ は Q_R の影響はなくほぼ一定値である。この結果から層高が高くなると滞留時間の増大につれて Fe がより選択的に吸着することを示している。結論として、 $q_{Fe, out}$ を大きくするには、高い層高、小さい Q_R 、大きい Q_L で操作を行うことが必要である。樹脂層の金属濃度を大きくすることは樹脂の再生エネルギー低減に有効である。

移動層での分離の程度を分離度 β で表し評価した。 $\beta = (q_{out}/C_{out})_{Fe} / (q_{out}/C_{out})_V$ と定義し、結果を Table 6-1 に示す。大きな分離度を得るには層高を高くし、樹脂流量を小さくすることが有効である。小さい Q_R では樹脂の金属イオン負荷率が高くなり Fe を選択的に吸着する。一方、大きい Q_R では樹脂の金属イオン負荷率が小さいため、両金属がそれぞれ相互作用することなく吸着する。したがって樹脂の金属イオン負荷率を高くすることにより分離は促進され、それは高い層高、小さい樹脂流量の条件により達せられる。

第四節 結言

硫酸溶液中の V あるいは Fe と CR11 樹脂とのイオン交換平衡を測定した。CR11 は Fe を選択的に吸着し、Fe, V とともに pH の減少にともない吸着量は減少する。CR11 と Fe, V の 2 成分溶液との平衡から分離係数 α を求めた。 α は最大で 12 の高い値が得られた。CR11 は Fe を選択的に吸着するので V との分離が可能である。分離後、溶液中に残存している V を交換容量の大きい SK1B で回収すれば、有価金属の回収と硫酸浸出液の循環利用を同時に達成できる。

本研究で開発した移動層装置では樹脂の連続供給・排出に液のパルスフローを適用した。その結果、樹脂は塔内を栓流で流下し、樹脂流量は液パルスの頻度と吐出量を変化させることで制御できた。

CR11 樹脂移動層を用いた V と Fe の連続分離操作を層高、樹脂流量を変化させて行った。V と Fe の高い分離度は層高を高くし、樹脂流量を小さくすることにより得られる。総括物質移動係数の実験値を用いたシミュレーションによる液相及び樹脂相の出口金属濃度は実験結果と良好な一致を示した。V と Fe の単成分溶液と 2 成分溶液の処理で流出液中の V 濃度は単成分系より 2 成分系の方が大きいことと、2 成分溶液処理の移動層内の局所的な Fe と V の液相濃度の計算結果で液相 V 濃度が Feed 濃度以上になることから、Fe の選択的吸着が起きており V の吸着が阻害されている、あるいは一度吸着した V が剥ぎ取られていることを明らかとした。塔内の樹脂の滞留時間を長くすることにより、Fe はより選択的に吸着し分離は促進される。

Nomenclature

A	= cross-sectional area of bed column	$[\text{m}^2]$
a	= specific surface area	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
C	= concentration in the liquid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C_{in}	= feed concentration of metals in the liquid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C_e	= equilibrium concentration of metals in the liquid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C_{out}	= concentration of metals in the effluent	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C_0	= initial concentration of metals in the liquid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
C^*	= liquid concentration in equilibrium with the solid phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3]$
D_F	= diffusivity in liquid phase	$[\text{m}^2/\text{s}]$
d	= particle diameter	$[\text{m}]$
h	= moving bed height	$[\text{m}]$
k	= constant for Freundlich isotherm	$[-]$
K_F	= overall mass transfer coefficient based on the liquid concentration	$[\text{m}/\text{s}]$
k_F	= mass transfer coefficient in the liquid phase	$[\text{m}/\text{s}]$
k_S	= mass transfer coefficient in the resin phase	$[\text{m}/\text{s}]$
m	= distribution ratio between the liquid and resin phases	$[\text{m}^3/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
N	= number of stage in the ion exchange column	$[-]$
N_A	= mass flux at the surface of resin particle	$[\text{kmol}/(\text{m}^2\text{s})]$
n	= constant for Freundlich isotherm or stage number	$[-]$
q	= average concentration of metals in the resin phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
q_e	= equilibrium concentration of metals in the resin phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$
q_{out}	= outlet concentration of metals in the resin phase	$[\text{kmol}/\text{m}^3\text{-dry resin}]$

Q_L	= liquid flow rate	$[m^3/s]$
Q_R	= resin flow rate	$[m^3\text{-dry resin/s}]$
Re	= Reynolds number, $ud\rho/\mu$	$[-]$
Sc	= Schmit number, $\mu/\rho D_F$	$[-]$
u	= superficial velocity of the aqueous solution	$[m/s]$
V	= bed volume of one stage	$[m^3]$
z	= distance from bottom of moving bed	$[m]$
α	= separation factor, $(q_e/C_e)_{Fe}/(q_e/C_e)_V$	$[-]$
β	= separation degree, $(q_{out}/C_{out})_{Fe}/(q_{out}/C_{out})_V$	$[-]$
ε	= void fraction of the bed	$[-]$
η	= stage efficiency	$[-]$
μ	= viscosity of liquid	$[Pa \cdot s]$
θ	= average residence time	$[s]$
ρ	= density of liquid	$[kg/m^3]$

Literature Cited

Wilson, E. J. and C. J. Geankoplis, *I & EC Fundam.*, **5**, 9 (1966)

第七章

総括

本論文では分離技術を駆使した資源有効利用・環境汚染対策技術としての省エネルギー高度分離プロセスの確立を目指し、具体的課題として向流多段流動層による硝酸除去、移動層による重油燃焼灰浸出液からの有価金属分離、移動層によるめっき排水の循環利用などを検討した。本研究ではイオン交換操作に注目し、いずれの課題においても分離材の機能の探索と分離装置を含めた操作法の改良・開発の両面を検討した。機能材料の探索では、平衡と物質移動特性の測定から分離操作に適用した場合の得失を検討し、また、粒子内有効拡散係数を決定する計算モデルを確立した。操作法では向流操作と多段化に着眼し、これまでに実例がないイオン交換樹脂の固液接触装置、向流多段流動層と移動層を開発した。そして平衡や速度と関連付けた装置内の物質移動モデルを構築し、圧力損失や粒子ホールドアップ、粒子の流れなど装置特性を明らかにした。以下に順を追ってその詳細を述べる。

第二章では工業排水循環利用を目指した高度分離操作の適用例として、開発した向流多段流動層を用い陰イオン交換樹脂による希薄溶液からの硝酸イオンの除去について検討した。硝酸あるいは硝酸塩を含む排水は金属表面処理、織物、顔料、などの様々な産業で発生しており、硝酸性窒素は人体に有害であり湖沼において富栄養化を引き起こすものである。強塩基性または弱塩基性陰イオン交換樹脂、SA10A と WA10 を用い硝酸イオンとのイオン交換反応において平衡と速度を測定した。イオン交換平衡は Freundlich 型の等温式で表せ、SA10A

は WA10 と比べてイオン交換容量が小さいが、希薄溶液であっても硝酸イオンの吸着量が大きく不可逆性が強いことを示している。そのため SA10A は多量の水酸化ナトリウム水溶液を使用しないと十分な再生はできず、そこでのエネルギーを考慮すると WA10 が有利である。イオン交換速度を支配する粒内有効拡散係数は充填床破過曲線法により求め、SA10A では $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、WA10 では $1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。筆者らが行った有効拡散係数算出のためのシミュレーションは、床を微小区間及び微小時間に分割し擬定常状態の仮定のもと物質移動速度式に基づく連立微分方程式を Runge-Kutta 法で解くものであり、複雑な数値計算がなく簡略な方法である。向流多段操作で高度分離を達成するには一段当りの流動層高増大より段数を大きくすることが効果的であることが判明した。イオン交換塔の出口濃度を算出する計算法を提案し実験結果を良く再現した。そこでは Freundlich 型等温式と粒内有効拡散係数の実験結果を用いている。計算結果から樹脂流量を大きくし、液流量を小さくすることで高度分離でき、段数を増大するとより高いイオン除去率と樹脂の高負荷率を同時に達成できることを見出した。

第三章では向流多段流動層の装置特性として圧力損失、ホールドアップ（流動層内で粒子の占める体積分率）を明らかにし、下降管を通しての粒子流下のメカニズムを解析した。第二章では溶液処理により多段流動層が高度分離装置であることを示したが、粒子密度が小さい WA10 では多段操作が困難であった。多段流動層では樹脂流下のための下降管を設けるが、管内の液上昇により粒子が流下しなかったり、あるいは下降管内で粒子が閉塞する問題が起こる。安定操作を実現するには下降管を有する複雑な装置構造により発生する液の不均一な流れ（偏流）を含めた装置特性としての圧力損失、ホールドアップの解明が必須である。多段流動層のホールドアップは単段流動層における相関式で表せ

るのに対し、圧力損失の計算値が液空塔速度の増加に伴い減少するのに反し実験値は大きな一定値を示した。この圧力損失の異常な挙動は液の偏流に依るものであり、そのことは大きな塔で意図的に偏流を起こす遮断板を設置した実験により確かめられた。流動層部分と下降管部分の圧力損失が等しいとして液空塔速度と下降管上部の液流速との関係を求め、下降管内液流速と粒子の終末沈降速度の比較から多段操作可能な下降管サイズの選定法を確立した。液の偏流は流動層の圧力損失増大をまねき、使用できる下降管サイズは小さくなり多段操作にとってマイナスである。

第四章では火力発電所で発生する重油燃焼灰中のレアメタル回収操作へのイオン交換法の適用について検討した。重油燃焼灰は不燃炭素が主成分であるが、Fe、V、Ni など多くの金属も含んでおり環境負荷の大きい廃棄物である。本研究ではVとNiの選択的回収と灰の無害化を目的とし、浸出法とイオン交換法を組み合わせた金属分離フローを提案した。浸出時における有効な金属分離法として水と酸による二段階浸出によりVと他の金属を分離できることを見出した。一段目の水浸出液にアルカリ添加によるpH調整でAlとFeを沈殿除去した後、Niをキレート樹脂CR20で吸着回収しMgから分離する。二段目の硫酸浸出液はVとFeを含んでおり、キレート樹脂CR11またはC467によるイオン交換で相互分離が可能である。V選択性を有すC467でVを回収した後、交換容量の大きい陽イオン交換樹脂SK1Bで残りのFeを除去すれば酸溶液を再利用でき、分離エネルギーの低減あるいは環境汚染防止に有効である。最後に酸性の燃焼灰を水洗する。一連の操作でVとNiをそれぞれ樹脂上に80%以上回収でき、提案したフローの有効性を示した。

第五章では陽イオン交換樹脂移動層を用いた希薄塩酸溶液中に溶解しているNiの回収について検討した。処理液は第四章で提案したフローの一つである含

Ni 浸出液やプリント基板製造、めっき産業における酸洗浄排水を対象としている。ここで用いた装置は移動層下部に単孔板を設置しており、孔径、液流量により樹脂流量を制御でき、また液に脈動を与えることにより孔の樹脂詰りを防げる。Ni を含むモデル排水溶液の SK1B 樹脂による連続処理を行ったところ、樹脂流量に対する液流量の比を大きくすると、90%以上の Ni 回収率と樹脂の負荷率を同時に達成できた。また、Ni と SK1B とのイオン交換平衡とイオン交換速度を測定し、それらに及ぼす媒体の塩酸濃度の影響について論じた。イオン交換平衡の結果から Ni イオンと H^+ イオンは 1:2 で交換することを明らかにし、平衡定数と最大交換容量を決定した。粒子内有効拡散係数が酸濃度増加にともない増加する興味深い結果を得たが、これは H^+ イオンの増大が樹脂上に配位している Ni イオンの表面拡散速度を上昇させると考えられる。

第六章では第四章で得られる硫酸浸出液中の V/Fe 分離と硫酸浸出液の循環利用について検討した。Fe 選択性を持つ CR11 を用い、Fe, V の 2 成分溶液とのイオン交換平衡から最大 12 の高い分離係数が得られた。CR11 で Fe を選択的に吸着除去した後、溶液中に残存している V を交換容量の大きい SK1B で回収すれば、有価金属の回収と硫酸浸出液の循環利用を同時に達成できる。CR11 樹脂移動層を用いた V/Fe 連続分離を層高、樹脂流量を変化させて実験し、液相出口濃度と樹脂相出口濃度から装置性能を評価した。ここで用いた移動層装置では樹脂の連続供給・排出に液の脈動を適用しており、樹脂は塔内を栓流で流下し、樹脂流量は液パルスの頻度と吐出量により制御できる。移動層操作では連続的に相互分離できるので充填層操作に比べ有利であり、高い分離度は層高を高くし、樹脂流量を小さくすることにより得られた。総括物質移動係数の実験値を用いたシミュレーションによる液相及び樹脂相の出口金属濃度は実験結果と良好な一致を示した。また、移動層での V と Fe の単成分溶液と 2 成分溶液の処理

における比較から、Fe の選択的吸着により V の吸着が阻害されていることを確認した。このことは移動層内の局所的な Fe と V の液相濃度の計算結果において液相 V 濃度が Feed 濃度以上になることから裏付けられた。塔内の樹脂の滞留時間を長くすると Fe はより選択的に吸着され分離は促進される。

最後に本研究成果を基に今後の展望を述べる。本研究ではこれまでにイオン交換樹脂操作として実例がない向流多段流動層と移動層を開発し、工業排水循環利用という具体的目標に対してハイパフォーマンスであることを示した。そして、装置特性を明らかにし、平衡や速度と関連付けた物質移動モデル提案による設計指針を得ることで、本装置の水環境における工業的適用への可能性を示した。実用化に際してはスケールアップを視野に入れなければならない。固液向流接触操作では如何に樹脂の移動をスムーズに行うかが重要なポイントであり、多段流動層操作では液の偏流を防ぎ、移動層操作では樹脂がブリッジングを起こさず樹脂の栓流が得られる装置構造の改良が必要になる。分離システムとして実用を考えた場合、排水中のイオン組成が複雑な場合では特定物質のみを分離することが困難であったり、操作面では分離材が固液向流接触操作できる適当な密度、大きさ、硬さを有することが求められる。今後、高選択性を示し向流操作に向く物性を有す分離材の開発も必要である。本研究ではイオン交換による分離について検討したが、開発した固液向流接触装置は吸着操作はもちろんのこと、浸出や晶析など多方面へ応用できる操作であり、今後のさらなる発展が期待される。

本研究の内容の公表について

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 学術論文		
1 Removal of Dilute Nitric Acid by Anion Exchange Using a Countercurrent Multistage Fluidized-Bed Column	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i> , vol. 41, pp. 3447-3453 (2002)	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
2. Process Development for Recovery of Vanadium and Nickel from Heavy Oil Fly Ash by Leaching and Ion Exchange	<i>Separation Science and Technology</i> , (2003) 掲載決定	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
3. Role of Pressure Drop in Counter-current Multistage Fluidized Bed of Solid-liquid System – Effect of Non-uniform Liquid Flow	<i>Journal of Chemical Engineering of Japan</i> , (2003) 印刷中	Tokuyama, H., M. Natsume, S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
4. Separation of V from Fe-rich Leachant of Heavy Oil Fly Ash – Application of An Ion Exchange Moving Bed	<i>Journal of Chemical Engineering of Japan</i> , (2003) 掲載決定	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
5. Factors Affecting Stable Operation of Counter-current Multistage Fluidized Bed of Solid-liquid System – Dimensions of Downspout –	<i>The Canadian Journal of Chemical Engineering</i> , (2003) 投稿中	Tokuyama, H., M. Natsume, S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
II. 国際会議		
1. Removal of Dilute Nitric Acid by Anion Exchange with Counter Current Multi-stage Fluidized Bed Column	<i>Refocusing Chemical Engineering</i> , Lucca (2001, 6)	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
2. Removal of Nitrate Ion from Boiler Waste Water by Anion Exchange with Counter-current Multistage Fluidized Bed	<i>3rd International Symposium on Advanced Energy Conversion Systems and Related Technologies</i> , Nagoya (2001, 12)	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi

論文題目	公表の方法及び時期	著者
3. Process Development and Design of Counter-current Multistage Fluidized Bed for Reuse of Waste Water	<i>3rd International Symposium on Advanced Energy Conversion Systems and Related Technologies</i> , Nagoya (2001, 12)	Tokuyama, H., M. Natsume, S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
4. Recovering Metals in Fly Ash Derived from Heavy Oil by Combination of Leaching and Ion Exchange Processes	<i>2002 TMS (The Minerals, Metals and Material Society) Annual Meeting</i> , Seattle (2002, 2)	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
5. Application of Ion Exchange Method for Metal Recovery from Leached Solution of Heavy Oil Fly Ash	<i>6th International Symposium on Separation Technology</i> , Tokyo (2002, 10)	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
6. Equilibrium and Kinetic of Ion Exchange Between Cation Exchange Resin and Nickel Ion in Acidic Solution	<i>6th International Symposium on Separation Technology</i> , Tokyo (2002, 10)	Maeda, S., H. Tokuyama, S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
7. Recovery of Ni in Wastewater from Metal Plating Industries by Application of Ion Exchange Moving Bed	<i>2003 TMS (The Minerals, Metals and Material Society) Annual Meeting</i> , San Diego (2003, 3)	Tokuyama, H., S. Maeda, S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
8. Separation Mechanism of V/Fe Mixture Using A Moving Bed with Iminodiacetic Chelating Resin for Recovery of V from Heavy Oil Fly Ash	<i>The 3rd International Conference on Ion Exchange ICIE '03</i> , Kanazawa (2003, 7)	Tokuyama, H., S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi
III. その他		
1. 多段流動層を用いたイオン交換操作	ケミカルエンジニアリング, Vol.45, No.10, pp.18-22 (2000)	高橋勝六、徳山英昭、 夏目真行

謝辞

私は本研究室で修士課程を修了し企業に職を得た。その後、自分の中でいろいろな葛藤があったが、物事を深く探求したいという強い情熱から博士課程への進学を決めた。その時、高橋勝六教授には温かく迎え入れて頂き、また懇切・熱心なご指導のもと本論文を作成するに至り大変感謝している。研究を遂行する過程で高橋教授から多くを学び、次のエピソードが自分にとって衝撃的で深く印象に残っている。下降管の圧力損失測定実験を5セット行った時、1つだけ実験値と計算値が合わなかった。その時、高橋教授は管径の値が間違っているのではと指摘された。再測定を行ったらやはり間違いで、修正したら実験値を良く再現できた。研究者として一番大切なことは現象をよく見、実験データを信頼し、そこから論理的に考えることを教えて頂いた。

本研究成果として学術論文を5編、国際会議での発表を6件行うにあたり、多大なご尽力・ご指導頂いた川泉文男助教授に深甚なる謝意を表す。川泉助教授とのディスカッションから、自分の基礎学力は大きく向上した。

研究全般にわたってご指導・ご援助頂き、いろいろな相談に多くの時間を割いて頂いた二井 晋助教授に厚く御礼申し上げる。二井助教授のおかげで研究・発表を円滑に遂行できた。

本研究に直接協力頂いた夏目真行氏、前田祥吾氏をはじめとする本研究室の先輩、後輩方のおかげで実りある研究ができ感謝している。博士課程で共に学んだ伴 貴彦氏から多くの刺激を受け、今後もよき友でありライバルでいたい。

最後に研究に専念できる環境を与えてくれた両親に感謝します。

徳山 英昭