

ホウ素選択性樹脂 CRB シリーズの試験方法

三菱ケミカル株式会社

分離材事業部

〒100-8251 東京都千代田区丸の内 1-1-1 パレスビル

Mitsubishi Chemical Corporation

please visit <http://www.diaion.com>

キレート樹脂「ダイヤイオン CRB03, 05」の試験方法

1 原液の調製

CRB03, 05 に接触させる原液は、できるだけ懸濁物、油分、酸化剤を除去すること。

2 簡易試験の方法

吸着挙動を大まかに確認するための方法としては、バッチ法、カラム法の二通りの方法がある。以下にそれぞれの方法について示す。

2.1 バッチ法

バッチ法による試験は、検討に入る前に選択的吸着が可能か否かを判断するための簡易法である。コンディショニング済みの樹脂、約 10 mL を、共栓付き三角フラスコに投入し、原液を所定量注ぐ。樹脂が浮遊する程度の強さで攪拌または振盪しながら 12～24 時間反応させた後、上澄み液または樹脂を濾別した濾液を分析することにより、効果を確認する。なお、マグネチックスターラーを使用すると、樹脂が破砕する場合があるので注意を要する。

*CRB の反応速度は通常のイオン交換樹脂より遅いので、完全な平衡吸着量を求める場合は、100 時間程度反応させる。また pH の影響を受けるので、原液の pH を調整する必要がある。

2.2 カラム法

コンディショニング済みの樹脂 10～20 mL をカラムに充填し、原液を SV 5～20 の流速で流す。処理液を一定間隔ごとに採取して分析することにより、効果を確認する。被吸着成分の濃度が高い場合は、遅い流速で流す。

※コンディショニングについては、3.3 項を参照。

3 カラム通液条件の確認・設定

工業化を前提とした通液条件の確認や、再生条件の最適化を、カラム通液試験で行う。

3.1 実験装置

実験用カラムとしては、上記樹脂選定時の小スケール実験の場合は直径 10～15mm のガラスカラムが便利であるが、本試験では直径 20mm 程度以上のカラムを使用し、樹脂の充填層高は 60 cm 以上になるようにする。更に、逆洗操作を行う場合は、樹脂層高と同程度の逆洗スペースを有するカラムが必要である（設計データの採取が目的でない場合は、上記条件より小スケールで、また逆洗を行わなくても構わない）。カラムは支持台等に垂直に固定する。実験装置例を図 1 に示す。ポンプがない場合は、原液

容器をカラムより高い位置に設置して重力で液を流すことも可能である。

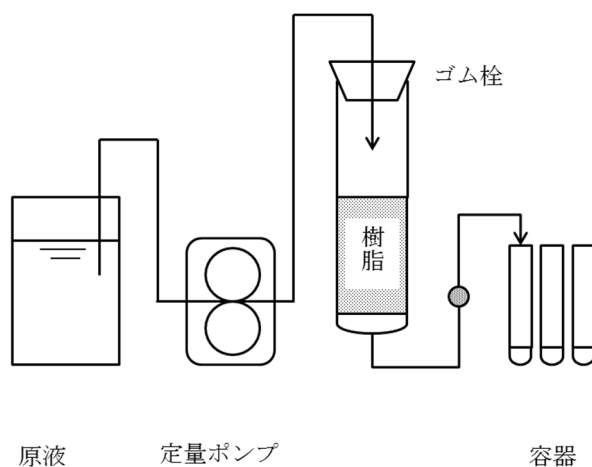


図1 実験装置例

3.2 樹脂充填方法

カラムへの樹脂充填は、あらかじめメスシリンダーを用いてタップ法にて水中での体積を正確に測り取った所定量の樹脂を、水を張ったカラム内にスラリー状態で投入する（図2）。この際、樹脂層中に気泡を入れないように注意する。もしも気泡が入ってしまった場合は、棒などを挿入して気泡を抜く。

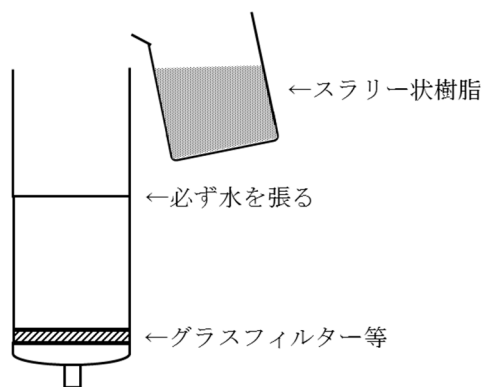


図2 樹脂充填法

3.3 樹脂のコンディショニング

CRB03, 05 のイオン形は遊離塩基形である。通液処理に適したイオン形比率にするために、使用前に樹脂のコンディショニングを実施する必要がある。

コンディショニングの方法は、以下に記載する 3.3.1 溶離～3.3.6 水洗工程と同一である。

3.3.1 溶離工程

通液後、ホウ素を溶離させる工程（新品樹脂ではホウ素は吸着していないが、再生工程でイオン形を整えるための前処理として必ず実施する）。

濃度：1 mol/L HCl または 0.5 mol/L H₂SO₄

使用量：1.5～3.0 mol/L·R（R は Resin の略）

通液流速：SV1～3

3.3.2 溶離剤押出工程

純水を溶離工程と同じ流速で 3～5BV 程度流す。交換基に吸着した酸が一部漏洩するので、流出液は中性にはならない。

3.3.3 再生工程

NaOH 水溶液を用いて、遊離塩基形（ホウ素吸着に対して活性がある）に変換するが、100%遊離塩基形で使用すると、被処理液中の塩との交換反応により、処理液はアルカリ性になる。高 pH の処理液では金属成分が沈殿する、主成分が変質するなど不都合な場合は、イオン形を遊離塩基形と、H₂SO₄ 形または HCl 形の、混合形にして通液する。最適な遊離塩基形化率は、被処理液に含まれる塩の種類、濃度により異なるが、概ね樹脂総交換容量の 50～100%の範囲になるよう、1 mol/L NaOH 水溶液の量で調節する。通液流速は SV1～3 である。

3.3.4 NaOH 押出工程

純水を再生工程と同じ流速で 1～2BV 流す。

3.3.5 混合工程

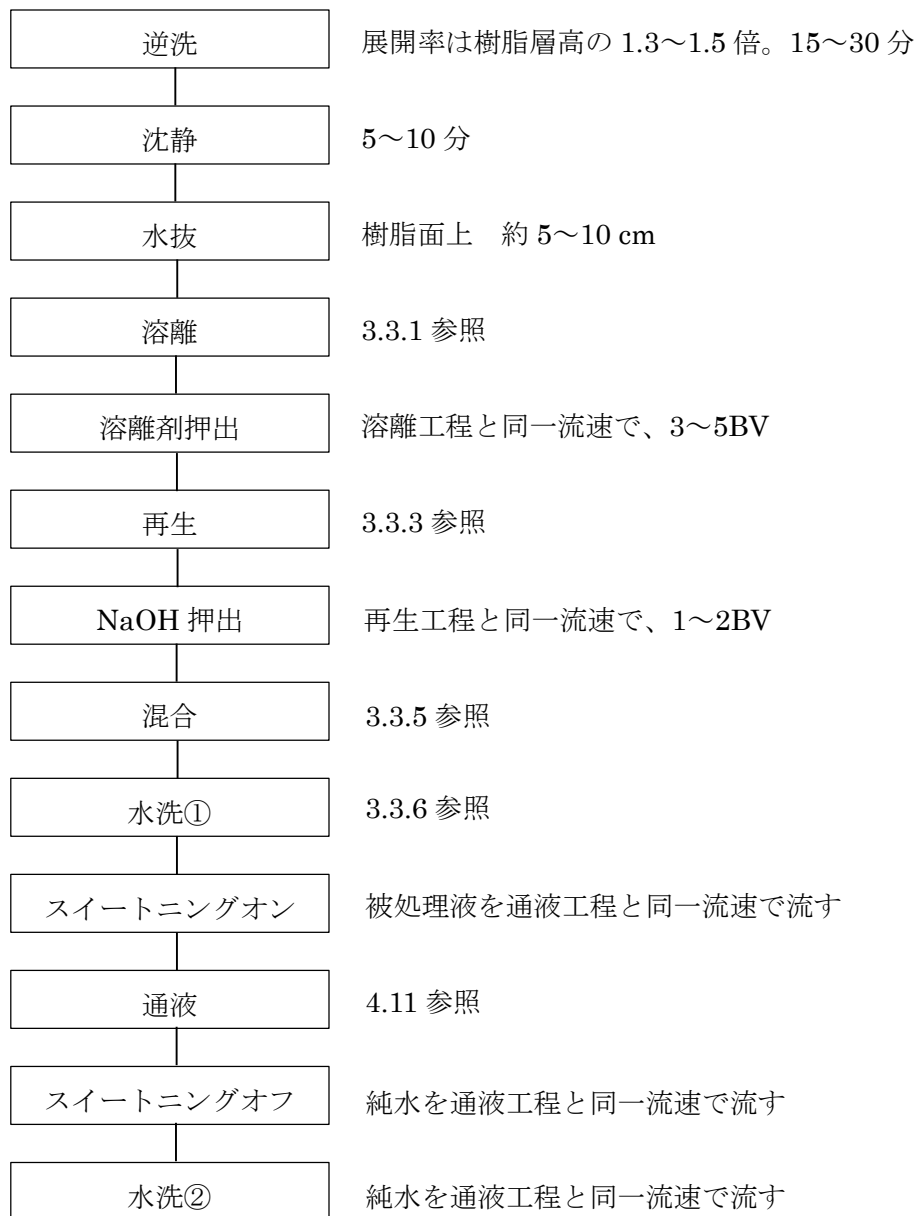
遊離塩基形と酸吸着形の分布を均一にするために行うが、実験用カラムでは混合できないので、一旦カラム内の樹脂をビーカー中に抜き出し、攪拌棒で均一に混合しながら、カラム内に再充填する。

3.3.6 水洗工程

残っている NaOH を洗い流すため、純水を再生工程と同じ流速で 5～10BV 程度流す。

3.4 操作の工程

再生・通液操作の一般例として、以下に工程を示す。各操作方法は、次の「4 実験操作」を参照のこと。



4 実験操作

以下にカラム法の実験操作について説明するが、状況に応じて 4.1 逆洗~4.2 沈静は省略可能である。また、液を回収する必要がない場合（例：排水処理など）は 4.10 スイートニングオンと 4.12 スイートニングオフを行う必要がない。

4.1 逆洗

通液中に混入した懸濁成分および使用中に破砕した樹脂を、カラム外へ排出することと、圧密化した樹脂層をほぐし、再生薬剤との接触効率を高めることを目的に実施する。逆洗は上向流で、樹脂層が 1.3~1.5 倍に展開するような流速で、流出水が透明に

なるまで行う。なお、逆洗展開率は、水温により異なる。

4.2 沈静

逆洗により展開した樹脂層を、自然に沈降させる工程。

4.3 水抜

沈静工程終了後、カラム上部の水を、樹脂面上約 5~10cm の位置まで抜き出す工程。再生剤の希釈を避けるために実施する。

4.4 溶離

吸着したホウ素を溶離させる工程。溶離剤の濃度、使用量は 3.3.1 を参照のこと。

4.5 溶離剤押出

溶離の延長の工程であり、カラム中に残存している未反応の溶離剤を、溶離時と同一流速で、純水を用いて押し出す工程である。純水はイオン交換樹脂量の 3~5 倍量を用いる。

4.6 再生

酸吸着形の交換基をホウ素吸着に活性な、遊離塩基形に変換する工程である。NaOH の濃度および使用量は 3.3.3 を参照のこと。

4.7 NaOH 押出

再生に用いた NaOH を、再生時と同一流速で、純水を用いて押し出す工程である。純水はイオン交換樹脂量の 1~2 倍量を用いる。

4.8 混合

遊離塩基形と酸吸着形樹脂を均一に分布させるために行う。カラム操作では、一旦ビーカー中に抜き出して、攪拌棒で均一に混合しながらカラムに再充填する。

4.9 水洗①

微量残留する NaOH 分を洗い流すために行う。

4.10 スイートニングオン

特殊薬液処理を行う場合、薬液を通液することによって、樹脂層中の水が順次置換されていく。この置換する工程をいう。

4.11 通液

カラム出口薬液が一定濃度以上となったところから、処理液として回収が始まり、イオンがリークして所定の液質が得られなくなるまでを通液という。通液時の流速はSV5～20である。

4.12 スイートニングオフ

薬液処理において、通液後にカラム内の被処理液を水で置換する工程であり、出口濃度が所定の濃度以下になるまでをいう。この部分は処理液、または甘水として回収する。

4.13 水洗②

薬液処理において、再生後の洗浄と同様に実施する。洗浄水の使用量は、再生後に比べ、半分程度である。