

固定床での向流方式イオン交換

Counter-Current Ion Exchange in Fixed Bed System

超純水グループ
古賀 滋 人
Shigeto Koga

The ion exchange process has made use of co-current for many years, of which flow in service and regeneration is same and downward direction but counter-current which has the opposite flow direction in service and regeneration is superior to co-current in the economy due to principle of ion exchange process.

Then Shinko-Pfaudler Company has researched and developed a few counter-current ion exchange systems during a decade and sold some kind counter-current systems named "Demineralizer with Counter-current Cation and Stratabed Anion Exchanger, and Super-Flow Demineralizer"

This paper will review the principles of co-current and counter-current method, indicate summarily some of the equipment in use, state some of the rules for optimum performance and give typical field results.

まえがき

イオン交換樹脂が工業的に使用されるようになって既に数十年になる。現在成長産業の最先端にある電子工業やバイオケミカルを始め原子力・火力発電所、石油精製、化学工業、医薬・医療分野、食品工業等々あらゆる工業でイオン交換樹脂を用いた装置が稼働している。

イオン交換の理論から、被処理水の流れ方向と賦活剤としての再生薬品の流れ方向が逆である向流再生方法が、反応効率の点で優れていることは以前から良く知られていた。しかし当初実用化された装置は、被処理水の流れ方向と再生薬品の流れ方向が共に下向きである並流再生方式であり、相当長期にわたって採用され現在も利用されている。これは非常に長い経験をもつ濾過装置の機構をそのまま流用出来ることから、容易にイオン交換装置に応用されたものとする。しかしここ数十年省資源、省エネルギーの面からイオン交換樹脂の利用効率が見直され、向流再生法に関心が集った。当社でも「向流複層純水装置」や「スーパーフロー純水装置」を開発、商品として需要家にご利用頂いている。

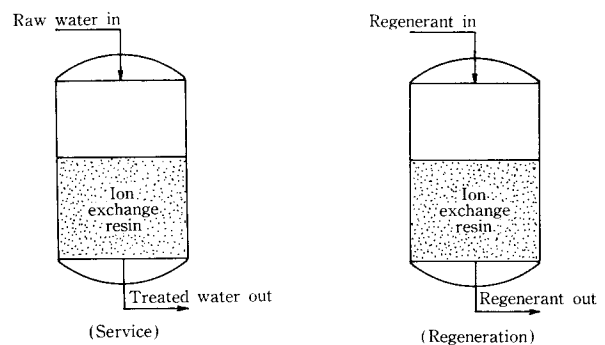
本稿では向流再生法の意義をレビューし、最近稼働を始めた新しい向流再生方式の脱塩装置についてもその一部を紹介する。

1. 並流再生法と向流再生法

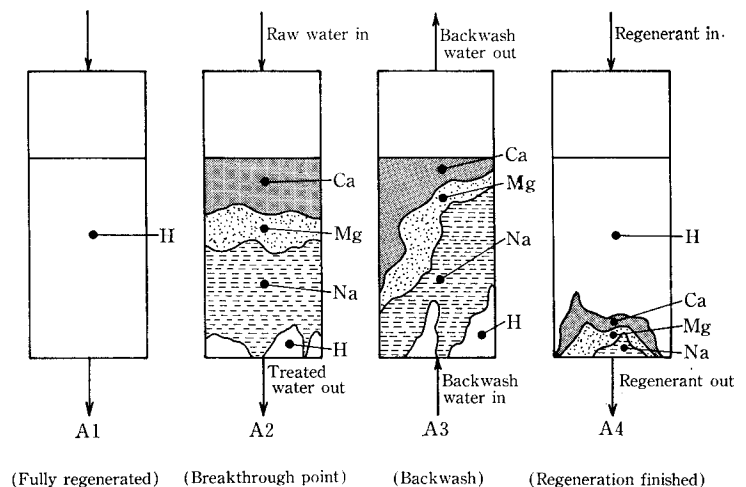
先に述べたように、並流再生 (Co-current) は第1図に示すように、被処理水の流れ (Service) 方向と再生薬品の流れ (Regeneration) 方向が共に下向きである。従ってイオン交換樹脂を充填するイオン交換塔は、砂や活性炭を充填する濾過器とほとんど同一の機構を有し、再生剤として用いる薬品の分散効果を上げるための分散管を塔内に設備したり (小型装置の場合は省略する場合もある)、塔内面を耐腐食性を考慮したゴムやプラスチックをライニングする点が異なる程度である。

並流再生法での、イオン交換樹脂層内イオン負荷を示したのが第2図である。図はカチオン交換樹脂の負荷状態を模形化したもので、A1は完全に再生されたH型イオン交換樹脂

が充填されたイオン交換層を示している。層上部からカルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ナトリウム (Na) などのカチオンを含んだ水を流入させると、カチオン交換樹脂と親和力の強い多価イオンから順にHイオンと上層部から交換、親和力の弱い1価イオンは下方へ押し出され、結果として遂にA2に示すように、ナトリウムイオンが層下部より流出することになる。この時点がこのイオン交換樹脂層の貫流点 (Breakthrough point) であり、ブレイクしたイオン交換樹脂は賦活するために薬品 (塩酸・硫酸・硝酸等) で再生を行わねばならない。流入する水の中にイオン



第1図 並流再生法
Fig. 1 Co-current ion exchanger system



第2図 並流法の吸着層変化
Fig. 2 Co-current operation

以外の成分、例えば濁質が含まれていれば、負荷時イオン交換樹脂層表面にそれらが堆積するので、これを除去するために、清澄な水を層下部より上向に流す逆洗操作を行う。A 3は逆洗が終了した状態を示している。

一定量の再生薬品をイオン交換樹脂層上部より、下向きに流し終えた状態を示したのがA 4で、イオン交換樹脂層下部にはA 2のパターンを下に押しちぢめたような形で賦活されないイオン交換樹脂が若干残っている。もちろん使用する薬品を多量に使えば、残存する負荷イオンを完全にイオン交換層より追い出しA 1に示した状態に戻すことは可能であるが、経済性考慮すると若干の負荷イオンの残存は止むを得ないので、妥協しているのが実情である。従って再生直後はこれらの残存負荷イオンが若干リークするので、しばらく処理水質は悪く、徐々に良くなる傾向を示す。

一方、向流再生法(Counter current)では被処理水の流れが下向の場合(第3図A)と上向の場合(第3図B)の2種類がある。従って再生薬品の流れは前者が上向き、後者は下向きとなる。この2つの向流再生法の流れを示したのが第3図である。

被処理水流れが上向きの場合の、イオン交換樹脂層の負荷状態を表したのが第4図である。B 1は完全に再生されたカチオン交換樹脂を充填したイオン交換層であり、全てのイオン交換樹脂はH型となっている。層下部より陽イオンを含んだ水を上向きに流すと、並流再生法の場合に述べたように2価のイオンであるカルシウムやマグネシウム・イオンが下部の方に、ナトリウムイオンがその上といった分配でそれぞれの層を形成する。そして遂にB 2のようにナトリウムイオンが層外に追い出される。この点が交換の終点であり、イオン交換樹脂は賦活させるため再生しなければならない。向流再生法の場合、再生する前の逆洗を省くのが普通である。これは負荷イオン帯が逆洗により乱れることを防ぐためであり、向流再生法、特に負荷水の流れが上向の場合、被処理水中の濁質は可能な限り少くすることが必要である。再生薬品は層上部より流入、層下部より層外に排出される。経済性を考慮した量の再生薬品を流した状態は、B 3に示したようにイオン交換樹脂層下部に負荷イオンが若干残存している。しかしイオン交換樹脂層上部は完全にHイオンに置換されているので、次に負荷状態になった場合、B 4のように処理水出口部分には負荷イオンの残留がないので、高質の処理水が得られることになる。このパターンは処理水の流れが下向きの向流再生法でも同様で、高度な処理水質が得られる理由である。

以上が並流及び向流再生法の概要であり、並流再生法と向流再生法を同一処理条件で比較した場合、後者には次のような長所及び短所がある。

長所

- 1) 処理中のイオンリークが非常に少ない(処理水質が優れている)
- 2) 再生薬品の量が少ない。(概略半分程度)
- 3) 再生時の排水量が少ない。
- 4) 再生排水に過剰な薬品が少ないので、

中和用の薬品が少なくてすむ。

- 5) 再生時の必要用水量が少ない。
- 6) 再生時間が短い。

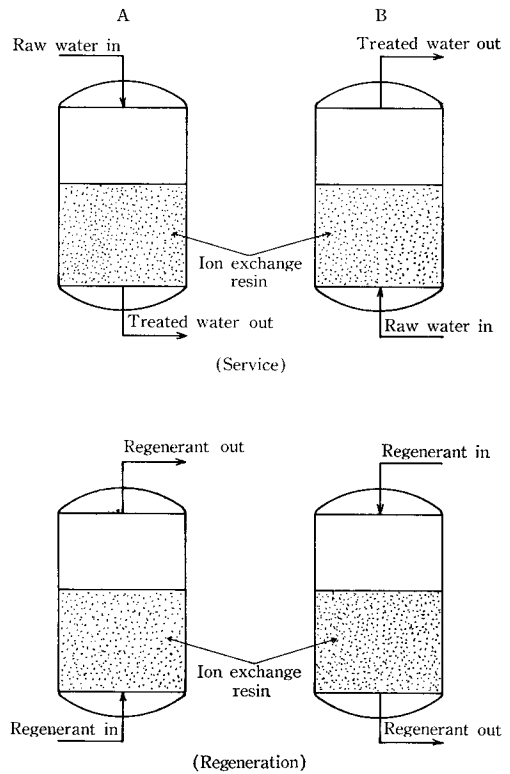
短所

- 1) 若干充填イオン交換樹脂量が多くなる。
- 2) 通常は再生時逆洗を行わないが、逆洗を行った場合は通常の再生時より再生薬品を多く使う必要がある。(逆洗を行った場合は薬品量を増量する)
- 3) 薬品希釈用水及び洗浄水に処理水を用いる必要がある。

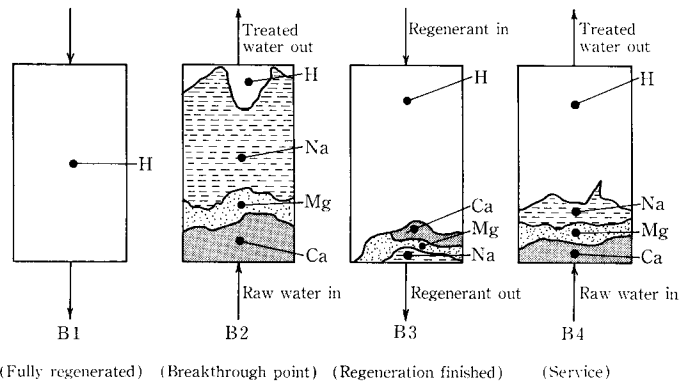
以上の外、処理水は被処理水のイオン組成やイオン濃度の影響を余り受けない点は、運転上非常に有利である。

2. イオン交換樹脂の流動性問題

並流再生法に比べ向流再生法が理論的に優れていることは古くから知られていたが、物理的・機械的面で問題があるため採用されなかった。その理由の一つがイオン交換樹脂の流動問題である。



第3図 向流再生法
Fig. 3 Counter-current ion exchange system



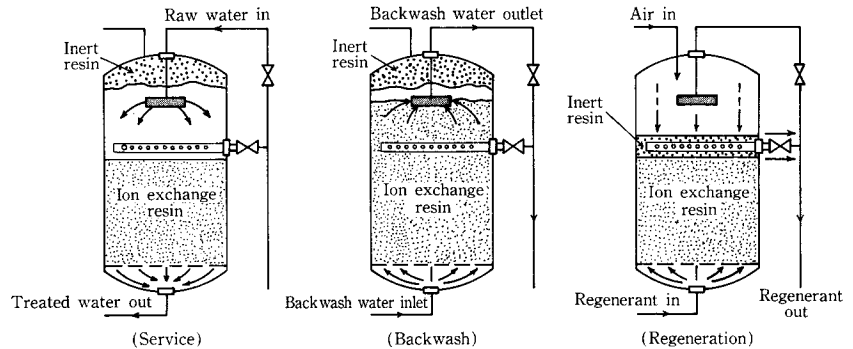
(Fully regenerated) (Breakthrough point) (Regeneration finished) (Service)
第4図 向流法のイオン吸着層の変化
Fig. 4 Counter-current operation

イオン交換樹脂の粒径は概略16~50メッシュ、含水率は50%前後、比重は1.07~1.3程度であり、並流再生法のように下向き流れの場合、イオン交換樹脂は固定床となるので問題ないが、上向き流れがあるとイオン交換樹脂層上部の空間でイオン交換樹脂が流動し上部に展開することになる。(逆洗はこれを利用して堆積した濁質成分を塔外に排出させるのである)イオン交換反応が第2図や第4図に示したように、各イオン成分毎に帯状をなして進む……クロマトグラフィックな層をなす……ことを利用したのがイオン交換装置なので、この帯が乱れたり、イオン交換樹脂間に空間が出来て圧密した床を形成し得ないことは、交換反応にとって致命的なことである。

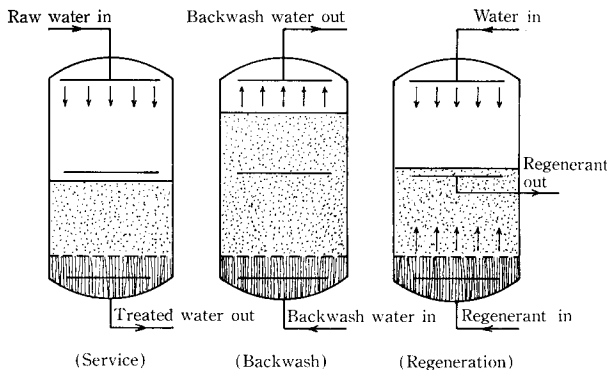
例えば、上向きに再生薬品を流すと、再生薬品は水より比重が大きいこともあり、上向きの流速を小さくしてもイオン交換樹脂はわずかながら展開し、イオン交換樹脂粒子間に空間が出来て再生薬品との接触確率が悪くなり、再生効率が低下する。再生薬品を上向きに流す場合、イオン交換樹脂の展開を防ぐため塔上部から空気(第

5図)や水(第6図)を入れる方法や、塔上部空間に風船のように伸縮可能な機構を設け、薬品注入時イオン交換樹脂が展開しない工夫をしたもの(第7図)、あるいは(第8図)のように、交換塔内に展開する空間を無くし、逆洗のための専用逆洗槽を別途に設けるなど数多くの考案がなされている。

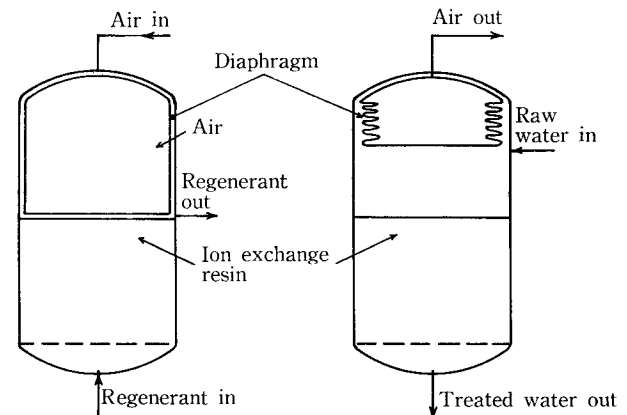
被処理水の流れを上向きにする場合は、再生薬品と水の比重問題は解決するが、再生薬品を流す場合に比べ被処理水を早い流速で流す必要があるため、同じようにイオン交換樹脂の展開が問題になる。この問題を解決し装置を具体化したものとして西独で提案されたのが第9図に示す



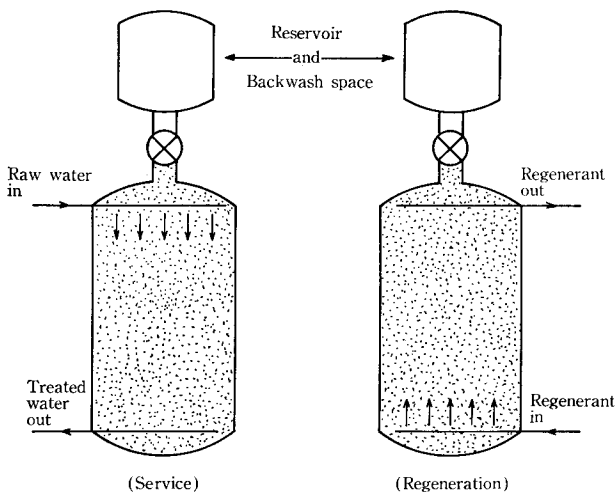
第5図 空気を使った展開防止法
Fig. 5 Air blockage system



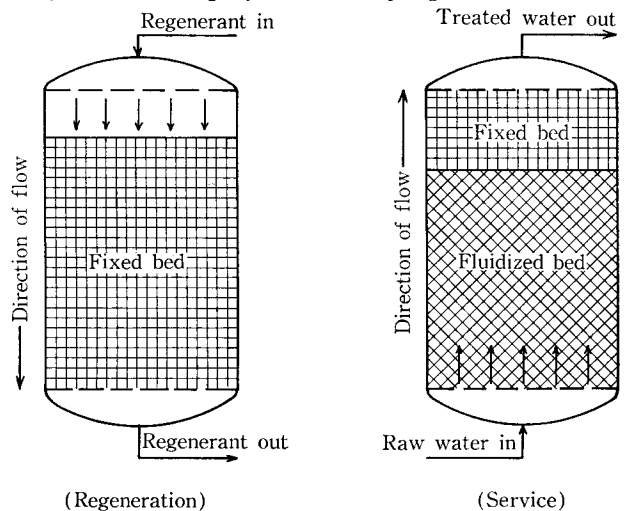
第6図 水圧による樹脂展開防止法
Fig. 6 Water blockage system



第7図 伸縮可能ダイヤフラムによる展開防止法
Fig. 7 Air blockage system with diaphragm



第8図 塔外逆洗槽式
Fig. 8 Backwash system with outer vessel



第9図 SCHWEBETT 法
Fig. 9 Partially fluidized bed system ("SCHWEBETT")

SCHWEBETT法である。この方法では再生薬品を下向きに流すので特に問題はないが、被処理水を上向きに流すため、イオン交換樹脂は展開しその一部が上向きの水の流れにより完全に塔頂部に圧密され固定床(Fixed bed)を形成する。従って固定床より下の部分に、流動しているイオン交換樹脂層が形成されるが、この流動部分は前処理的な作用をなし、固定床部分はポリシング層として働くので、向流再生法の長所は十分得られる。但し固定床部層高が十分でないと高度な処理水質を確保することは難しい。この考えを更に進めイ

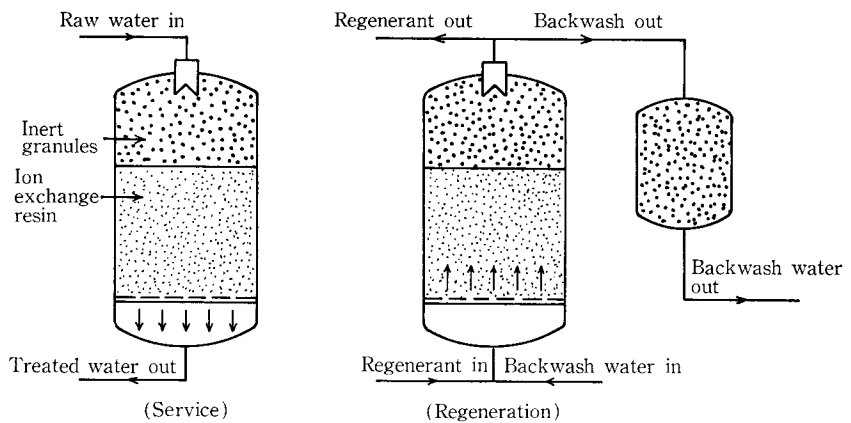
オン交換樹脂全てを固定床とし、塔上部に固定させたのが第10図に示した方法で、イオン交換樹脂を上部に固定させるために必要な流速を得るため、外部循環用のポンプ(Circulation pump)を設けている。

その外、イオン交換樹脂よりも軽く、交換機能をもたない不活性充填剤(Inert granules)を上部空間に充填し、逆洗時は外部に設けた別の塔に不活性充填剤を移送する方式もある。(第11図)

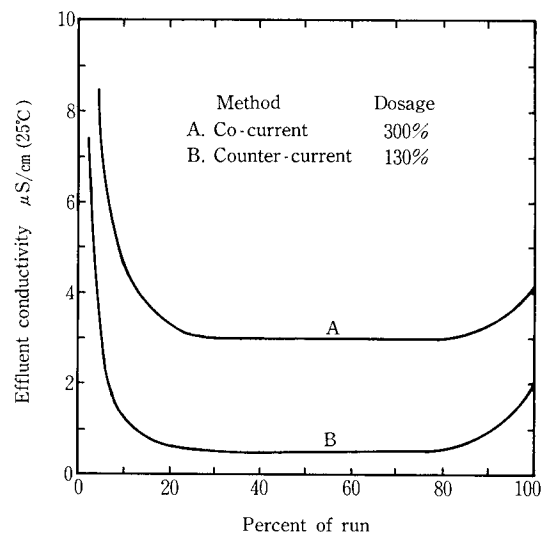
上述のように向流再生法には多くの優れた点があるが、特に再生薬品の使用量が並流再生法に比べ極めて少く、またイオンのリークが低再生レベルであっても極端に少ないことが掲げられる。その典型例を示したのが第12図および第13図である。

3. 当社の向流再生法の歴史

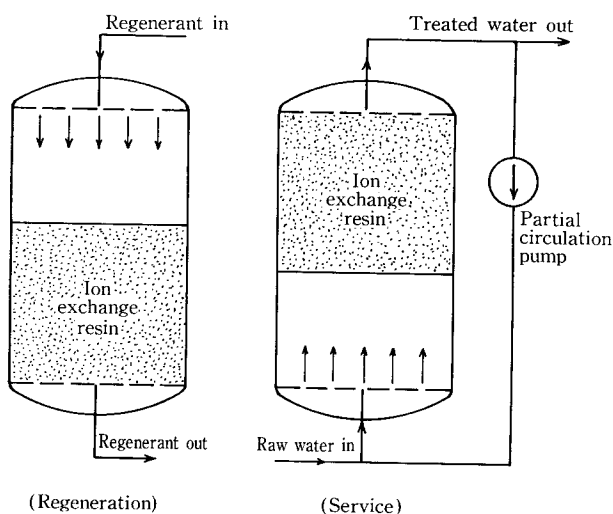
陽イオン交換樹脂は比重が比較的重いので再生薬品に塩酸を使用する場合、上向きに流しても(硫酸の場合は濃度により上向流速は更に限定される)流速を2~3 m/h程度以下に保てば、イオン交換樹脂の流動はほとんど起らず、再生効率に影響を及ぼすことは少ないが、(再生薬品の温度により影響を受ける)、陰イオン交換樹脂では1 m/h程度の流



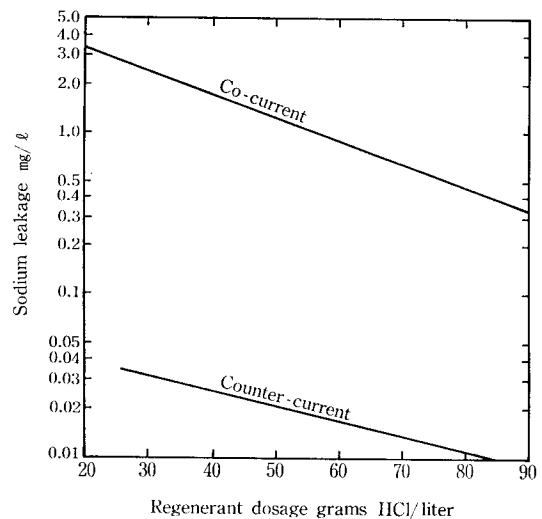
第11図 不活性充填剤採用の向流再生法
Fig. 11 Blockage system with inert granules



第12図 多床塔における並流及び向流再生法の処理水電導度比較例
Fig. 12 Typical exhaustion patterns with multiple beds (Cocurrent and counter-current)



第10図 循環水ポンプを有する向流再生法
Fig. 10 Partial recirculation system



第13図 並流及び向流再生法での再生レベルとナトリウム量比較例(強酸性カチオン交換樹脂)
Fig. 13 Effect of acid dosage on sodium leakage, cocurrent vs. counter-current

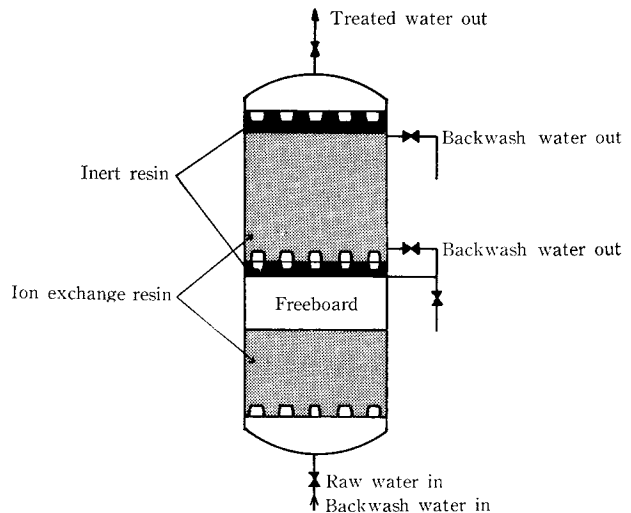
速でも若干の流動を生ずることが判明した。この結果を基に当社では、陽イオン交換塔は被処理水の流れを下向き、再生薬品は上向きとした向流再生法を、また陰イオン交換塔は、再生効率を高めるため、弱塩基性と強塩基性陰イオン交換樹脂を1塔に充填した複層並流再生法の両方式を組合せた「向流複層純水装置」を開発・商品化した。この方式の装置は現在も順調に稼動し多くの需要家に御使用頂いている。

前述のように再生効率を高めるためには、陽陰両イオン交換塔共向流再生法を採用することが望ましいので、その後も研究開発を続け SCHWEBETT 法（前述）を基本とした、再生薬品を下向き、被処理水の流れを上向きとした「スーパーフロー」を完成した。「スーパーフロー」の詳細については、本報Vol. 28, No. 1 (1984/2) で紹介したので参照されたい。

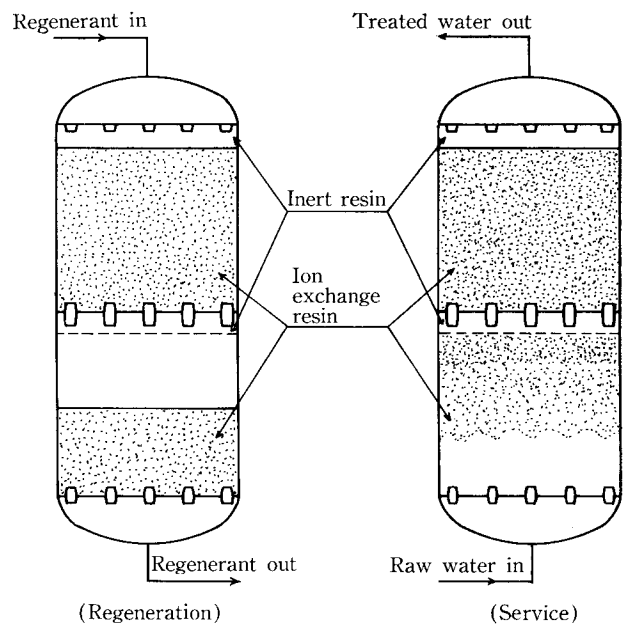
「スーパーフロー」は被処理水の流速を35~40 m/h以上にすると、イオン交換樹脂の流動が起る欠点がある。この欠点を補うため、イオン交換塔を上下二室に分割し、上室は固定床、下室は流動床とする向流再生法の商品化開発を行った。この方式の基本概念は日本特許昭 56-9750M に基づくものであるが、（この特許は西独バイエル社に帰属するものである）装置化する過程で当社特自のアイデアや技術を数多く組み込み商品化を完成した。

4. 二室式向流再生法

第14図に二室式向流再生法概念図を示す。上・中・下3カ所にストレーナを配した多孔板が設けられ、上部ストレーナ及び中間部ストレーナ下部には、水に浮く不活性樹脂を充填、微細化したイオン交換樹脂によるストレーナ閉塞を防止している。上室はポリシングの役割をもつ固定床で、膨潤、収縮は考慮しているがほとんど空間が無いようにイオン交換樹脂を充填している。下室は上部に空間ができるようにイオン交換樹脂を充填し、サイクル毎にイオン交換樹脂の逆洗可能な構造になっている。被処理水の流れは塔下部より塔上部へ上向きに流れるが、その時の様子を示したのが第15図である。下室に充填されたイオン交換樹脂は上向きの流れにより展開し、その一部は中間多孔板の下で固定床となり、残りのイオン交換樹脂は下室下部空間を流動する。流入した負荷イオンは、まづ流動しているイオン交換樹脂と接触、交換を行いながら固定床部へと交換反応が進む。更に上室の固定床に進んだ被処理水は、高度に再生されたイオン交換樹脂と接触するので、ポリシングされ非常に良い水質となり塔上部ノズルより処理水として塔外に出る。（第15図右）所定の交換が進むと流動部のイオン交換樹脂は、ほとんどカルシウムまたはマグネシウム型となる。被処理水に濁質が含まれていれば、下室固定床部に堆積することになり、交換塔出入口間の差圧は上昇する。被処理水流を止めれば、下室のイオン交換樹脂は第14図のように塔下部に沈静する。中間多孔板下部にあるノズルに接続した弁を開け、被処理水を塔下部より導入すると再び下室のイオン交換樹脂は流動展開し、処理中に補促した濁質分は塔外に排出される。通常はこの逆洗操作で十分補促した濁質分を塔外に排除することが可能である。再生薬品は塔上部より導入され、上室固定床を経て下室空間及び、塔下部に沈静したイオン交換樹脂層を経て塔外に排出される。（第15図左）



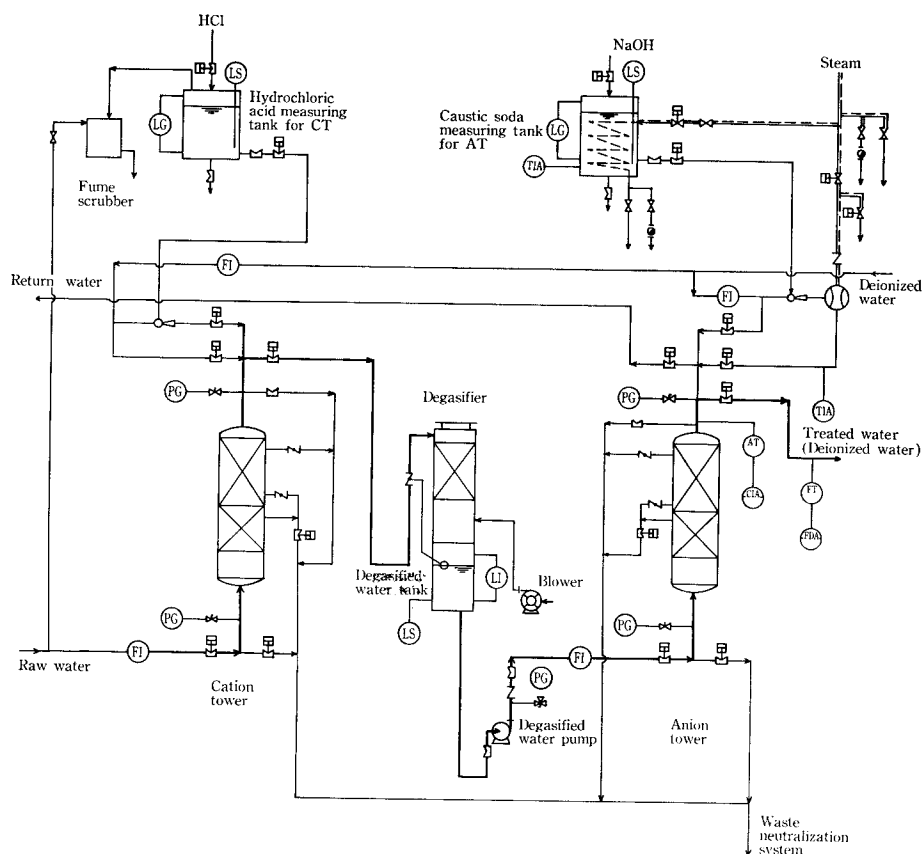
第14図 二室式向流再生法
Fig. 14 Two compartment type counter-current system



第15図 二室式向流再生法
Fig. 15 Counter-current system with two compartments

向流再生法の効率が非常に優れていることは、既に述べたので理解頂けると思うが、理論再生薬品必要量に対し、105~130%程度の再生薬品を用いれば十分であることが実証されている。

原水に含まれている濁質の性状および量にもよるが、2~5カ月間採水を続けると、下室よりリークした濁質分が上室に堆積し、塔出入口の差圧を上昇させることがある。そのような状態が生じた場合は、中間多孔板上部に設けられたノズルに接続する弁を開け、上室のイオン交換樹脂を下室に重力で移動させる。（場合により補助的に塔上部より少量の水を導入する）下室に空間が無くなると弁を閉じ、上部多孔板下部に設けたノズルに接続する弁および塔下部



第 16 図 二室式向流再生法フローシート
Fig. 16 Flow diagram of counter-current system with two compartments

の弁を開とし、上室の逆洗を行い堆積した濁質分を排除する。逆洗が終れば、通常再生の2~3倍の薬品を使って再生し、再生が完了すれば下室のイオン交換樹脂を再び上室に移動し、上室固定床を形成させる。

以上が本方式の機能説明であるが、その特長としては次の諸点が挙げられる。(一部一般の向流再生法と重複するが一応列記する)

- 1) 再生薬品の利用効率(再生効率)が高い。理論量の105~130%
- 2) 薬品再生後の洗浄水量が極めて少ない。充填イオン交換樹脂の3~5倍量
- 3) 処理水質は被処理水のイオン組成、イオン濃度の影響を余り受けず、安定した水質が得られる。(固定床+流動床の利点)
- 4) 高流速処理が可能なので、塔径が小さく設置スペースを節約できる。(50m/h程度まで可能)
- 5) 高イオン濃度の処理も可能 (TC=1000 mg/l as CaCO₃程度)
- 6) 同一塔内で逆洗が可能(逆洗水槽を別個に設ける必要がない)

次に実装置フローの一例を第16図に、また装置の全景を写真1に示す。

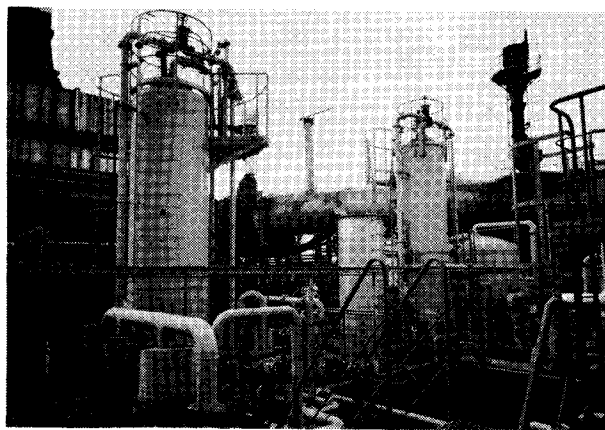


写真1 装置の全景(左側アニオン塔、右側カチオン塔)
Photo. 1 A plant view (Left: Anion tower, Right: Cation tower)

むすび

並流再生方式のイオン交換装置における再生薬品必要量は、理論量の250~400%が普通であった。向流再生方式を採用すれば、再生薬品必要量を低減できることは古くから知られていたが、装置化するには諸々の問題があった。この様な背景から当社も向流再生方式に注目し、顧客の要望に答えるべく努力し今日に至っている。

今回は向流再生法の概念と当社の近況を断片的に報告したが、詳細な運転データ等については機会を見て、続報する予定である。