

## 〔特集〕震災を経て考える液体清澄化の新技術と普及の課題

# 均一粒径イオン交換樹脂による 液体清澄化技術

宮原 成佳\*

## 1. はじめに

イオン交換樹脂は、1938年にはじめて工業的に合成（I.G Farben/Bitterfeld工場）されて以来、これまでにさまざまなタイプやグレードの製品が上市され、その用途も無機系、有機系を問わず各種液体の処理に及んでいる。

初期のイオン交換装置は、通水と再生を下降流で行う並流再生方式であったが、1950年代には再生を上昇流で行う向流再生方式の装置が開発され、再生剤量の低減と処理水純度の向上が可能となった。当社では、1960年代前半に下降流再生、上昇流通水による流動床プロセスを特徴とするWS（流動床）システムを開発し、さらにその設計思想を適用した、大規模装置向けのリフトベッドシステム、小規模装置向けのリンスペッドシステム、ミックスペッド代替となるマルチステップシステムなどを開発してきている。

イオン交換装置の発達に伴い、充填されるイオン交換樹脂自体も製造技術の進歩により品質および能力の高い製品が開発されてきている。従来の樹脂は、官能基導入前のポリマービーズを懸濁重合によって製造していたため粒度分布を持つ製品となっていたが、最近では均一な粒子径を持つ製品が一般的となっている。当社でも独自に開発した製造技術を導入した均一粒径イオン交換樹脂である「レバチット® Lewatit®」モノプラスの専用工場を旧東独Bitterfeldに建設し、汎用グレードのみならず、特殊なグレードの均一粒径製品を上市している。

本稿では向流再生方式のレバチット®プロセスとレバチット®モノプラス樹脂の組み合せによる清澄化技術について紹介する。

\*Shigeyoshi MIYAHARA；ランクセス(株)  
イオン交換樹脂顧客技術サービスセンター マネジャー  
E-mail : shigeyoshi.miyahara@lancex.com

## 2. 向流再生方式のメリット

ここでは、レバチット®プロセスの基本となるWSシステムを例にとって向流再生方式のメリットについて述べる。WSシステムの装置図を図1に示す。WSシステムでは、直胴部の上下にノズルプレートが配置され、上部ノズルプレートの下側にはノズル保護を目的とする不活性樹脂（レバチット® IN 42）が充填されている。強酸性カチオン樹脂あるいは強塩基性アニオン樹脂は、最大体積の時に塔内空間（以下、フリーボード）が数センチ程度となるよう充填されている。

図2は通水時の樹脂層の状態と通水／再生時のイオンの吸着帯の変化を模式的に表している。上昇流で通水を開始すると樹脂層はピストン状に上方に持ち上がり、上部樹脂は不活性樹脂層に接することで固定床を形成し、下部樹脂は生じた空間のために流動床となる。負荷イオンの吸着帯は選択性の序列に従って形成され、カチオン塔では選択性の低いナトリウムイオンが出口側にくる。ナトリウムリークが生じると処理水質が低下するため、通水を停止し、

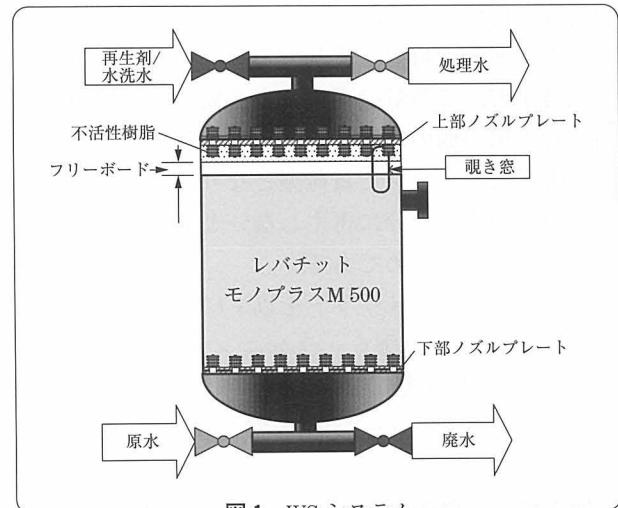


図1 WSシステム

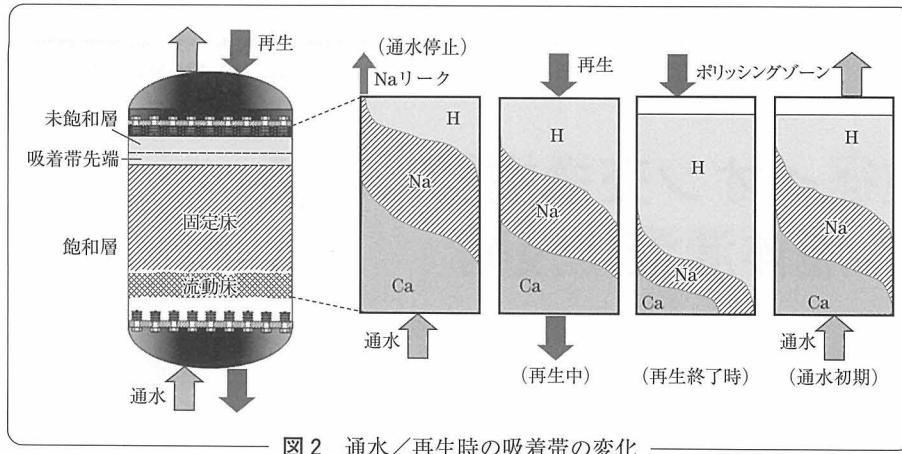


図2 通水／再生時の吸着帯の変化

塩酸などの鉱酸による再生が必要となる。樹脂の再生は、再生剤を下降流で流して行われるが、持ち上げられていた樹脂層が崩れないよう、あらかじめピストン状に下ろしておくことが重要となる。通水停止時の出口付近には未飽和の樹脂が残っており、かつ、再生剤全量が通過するため、高度に再生された層（ポリッキングゾーン）が樹脂層上部に形成される。このため並流再生方式と異なり、通水直後から高純度の処理水を得ることが可能となる。また、樹脂層全体を完全に再生しなくても採水が可能となるため、再生剤量も並流再生方式の50%程度まで低減することが可能となる。

並流再生方式と比較して再生剤量の低減を可能としている別の理由としては、着脱イオンの違いがあげられる。並流再生方式では通水と再生が同一方向であるため、再生剤は常に選択性の高い=樹脂から剥がしにくいイオンを脱離することとなる（図2の流れでは、再生剤は上昇流で流れ、カルシウムイオンを脱離することになる）。一方、向流再生方式の場合、再生剤は選択性の低いナトリウムを脱離すればよく、かつ、脱離されたナトリウムイオンは、軟化装置の再生の如く塩化ナトリウム溶液としてカルシウム型樹脂の再生に寄与することとなる。逆に、並流再生方式で多量の再生剤を必要とする理由は、通水時の出口側の未飽和層が採水に利用されずに再生で脱離したイオンで負荷型となり、この負荷型となった部分まで十分に再生しないと純度の高い処理水が得られないためである。

向流再生方式のメリットを以下にまとめます。

- ①再生剤量が少なく、ランニングコストが安い（並流再生方式の約50%）
- ②ポリッキングゾーンの形成により処理水純度が高い

加えて、下降流再生のレバチット®プロセスでは

以下のメリットがある。

- ①レバチット®IN 42がノズル保護以外に再生剤の塔内拡散に寄与する
- ②再生操作が安定する
- ③再生剤の押出が容易で水洗水量が少ない

### 3. レバチット®プロセス

2項で紹介したWSシステムによる純水製造の場合、処理水（特にシリカ）に対する

純度要求を勘案すると、強い酸性カチオン樹脂と強いアニオン樹脂との組み合せが基本となる。強樹脂、特にI型の強塩基性アニオン樹脂は、一般的に再生効率が高くないという特徴があり、装置の経済性の点でネックとなる。図3に示すVWS（複層流動床）システムでは、中間にノズルプレートを設けて樹脂塔を2室に分けることで弱樹脂との組み合せを可能とし、経済性を向上している。

比較的硬度の低い日本の水を処理するには、カチオン塔を強樹脂のみのWSシステムとし、アニオン塔は弱樹脂と強樹脂を組み合わせたVWSシステムとした2床3塔方式が適している。原水硬度が高い場合には、カチオン塔もVWSシステムとすることで経済性を向上することが可能となる。VWS—脱炭酸塔—VWSによる2床3塔方式の装置としては、最大で流速520 m<sup>3</sup>/hrの装置が台湾などで順調に稼働しており、この装置では原水イオン負荷が高いことから樹脂量が多く、カチオン塔もアニオン塔も3室となっている（弱樹脂×2室+強樹脂×1室）。WS（VWS）システムは、このような大規模装置の

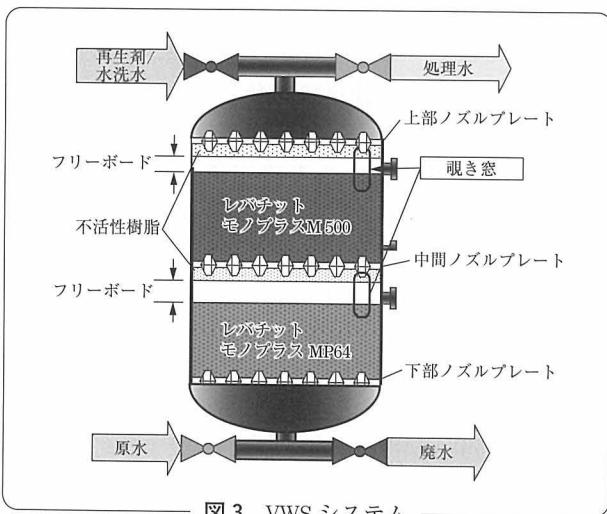


図3 VWSシステム

みならず、小規模装置にまで適用可能な汎用性のあるシステムであるが、塔内で逆洗ができないために別途に逆洗塔を設けるためのイニシャルコストが必要となる。

図4に示すリフトベッドシステムは、WS (VWS) システムの難点である塔内逆洗を可能としたシステムである。リフトベッドシステムでは、樹脂塔を2室に分け、入口側の下室に必要樹脂量の1/3を充填した上で100%のフリーボードを取り、上室に残り2/3の樹脂が充填されている。下室の樹脂は、フリーボードのためにほぼ流動床となり、上室の樹脂が固定床を形成する。下室の樹脂の逆洗は、塔下部から入れた逆洗水を下室上部側面から出すことで行われる。一方、上室の樹脂の逆洗は、半量の樹脂を移送管を介して下室に移したうえで、逆洗水を上室上部側面から出すことで行うことができる。VWSシ

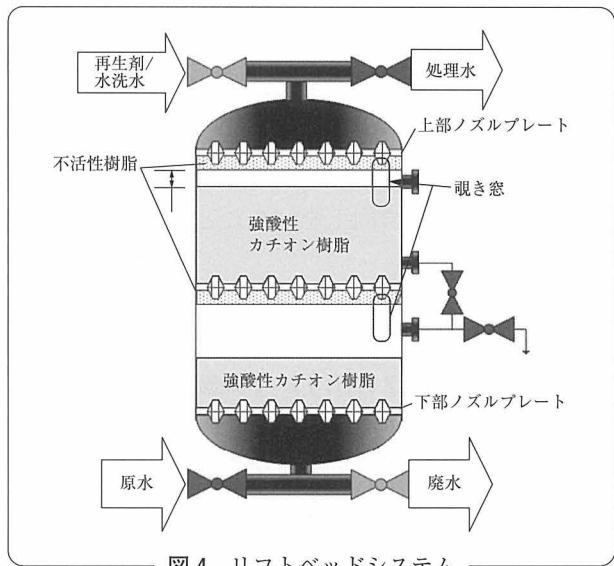


図4 リフトベッドシステム

ステムと同様に弱樹脂を組み合わせて3室にすることで再生効率の向上が可能であり、弱樹脂の逆洗は、室内に100%のフリーボードを設けることで可能となる。この場合、弱樹脂もほぼ流動床となるが、最上室に強樹脂の固定床が安定して形成されているために処理水質に影響することはない。リフトベッドプロセスは、装置の構造上、イニシャルコストが高くなるため、大規模装置に適したシステムである。

リフトベッドシステムとは逆に、小規模装置に適した塔内逆洗可能なシステムが、図5に示すリンスペッドシステムである。リンスペッドシステムでは、樹脂層上部に60~100%のフリーボードを取り、塔下部から入れた逆洗水を塔上部から出すことで逆洗を行うことができる。処理水は、塔中間に設置した目皿の下側に配置されているコレクターから抜き出される。目皿上部の樹脂は、樹脂層のせり上がり防止のために必要としているが、高度に再生された状態となっているために処理水要求値によっては再生剤の希釈や押出・水洗に原水を使用することも可能となる。リンスペッドシステムとともに図5に示すマルチステップシステムは、基本的には強カチオン樹脂—強アニオニン樹脂（I型）—強カチオニン樹脂（バッファー）の3室からなるミックスペッド代替（単床塔による完全脱塩、ポリッシング）のシステムであるが、樹脂の組み合わせや再生剤を変えることで、脱アルカリ軟化装置、かん水軟化装置、単純脱塩装置としても適用が可能な、多目的システムである。向流再生方式であるため再生剤量が少なくて済むことは当然であるが、ミックスペッドで問題となる逆再生、クロスコンタミネーション、絡み付きなどの心配は一切不要である。

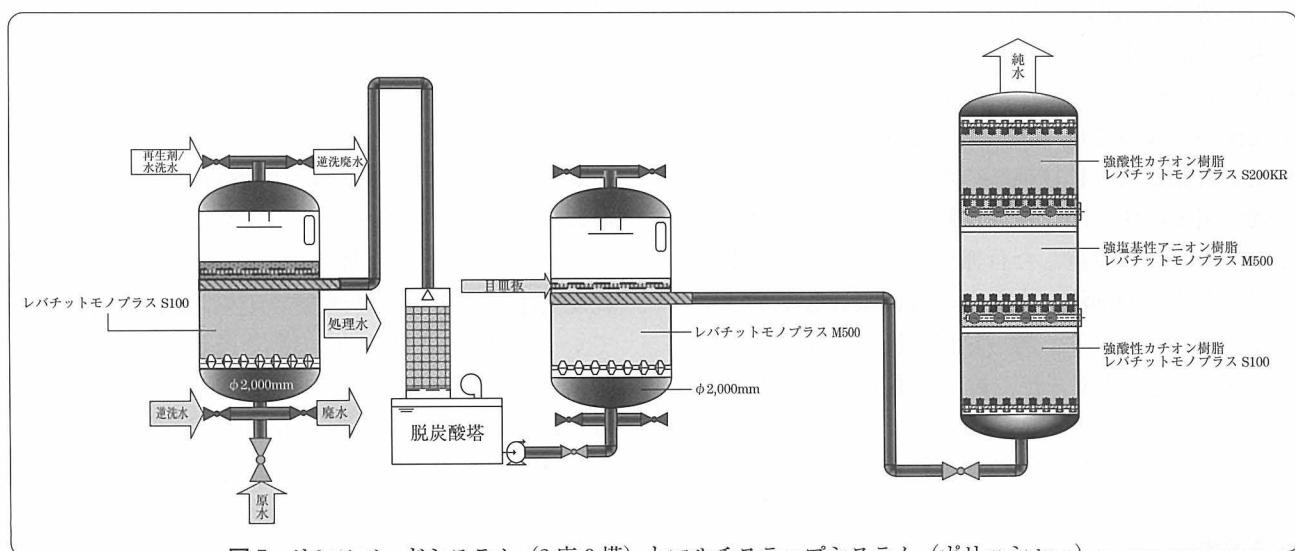
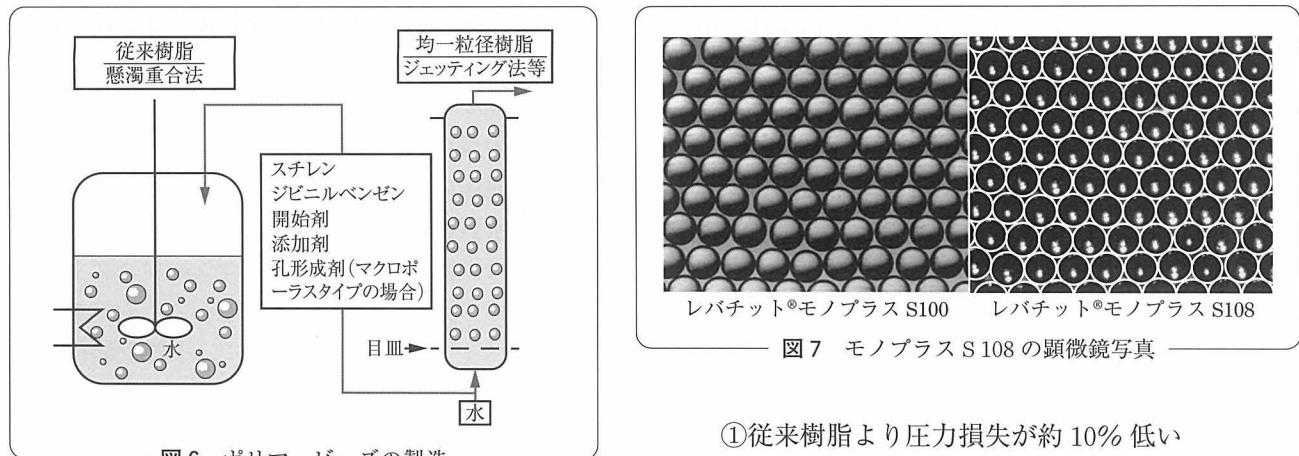


図5 リンスペッドシステム（2床3塔）とマルチステップシステム（ポリッシャー）



#### 4. レバチット®モノプラス 均一粒径樹脂

レバチット®プロセスが開発された当時のイオン交換樹脂は、粒度分布を持つ製品が一般的であった。懸濁重合によるポリマービーズから合成されたイオン交換樹脂は、0.3~1.6 mm程度の粒径範囲を有し、0.3 mm未満の微細な粒子もわずかに含まれていた。このような微細粒子は、圧力損失を上昇させ、ノズルの目詰まりの原因となるため、レバチット®プロセスには0.315 mm未満の粒子を0.5%未満までカットした粒度調整品(WSグレード)が採用されていた。

粒径が均一なイオン交換樹脂のメリットは古くから提唱されていたが、実際には製造技術が伴わずに上市されるまでに時間を要した。弊社でも、1980年代半ばに懸濁重合で製造したポリマービーズを篩い分けした上で官能基を導入した製品を上市したが、均一性が低く、製造コストも掛かるため廃止銘柄とした経緯がある。均一性の高いポリマービーズの製造には専用の設備が必要であり、旧東独Bitterfeld工場に特許技術に基づく製造設備を導入し、均一粒径樹脂レバチット®モノプラスを上市したのは1990年代後半になってからである。図6に粒度分布を持つ従来樹脂と均一粒径樹脂のポリマービーズ製造法の概略図を示す。均一粒径樹脂の場合には、原材料をカラム下部に設置した目皿から水とともに噴出して同じ大きさの油滴とし、その後に重合してポリマービーズとしている。均一粒径樹脂の粒径としては0.6 mm程度のサイズが一般的であるが、孔のサイズの異なる目皿をセットすることで、さまざまなサイズの均一粒径樹脂の製造が可能となる。

均一粒径樹脂レバチット®モノプラスの特徴を以下に示す。

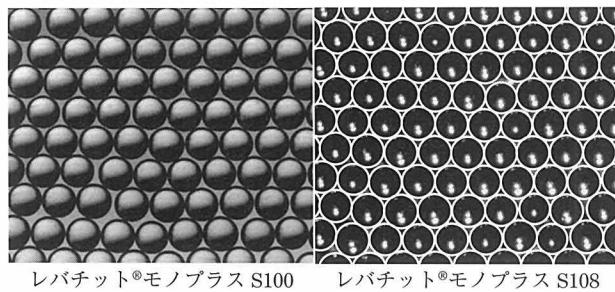


図7 モノプラス S 108 の顕微鏡写真

- ①従来樹脂より圧力損失が約10%低い
- ②通水流速や樹脂層高を高くすることが可能
- ③ポリマービーズの改良により、動力学的挙動に優れる
- ④従来樹脂より運転交換容量が高い（最大15%）
- ⑤洗浄水量の低減が可能
- ⑥再生剤、水、溶液等が樹脂層に均一に拡散する
- ⑦ミックスベッドにおける樹脂の分離が容易
- ⑧ラインナップが豊富（ゲル／マクロポーラスタイプ、イオン交換／キレート／吸着樹脂）

これらの特徴を持つモノプラス樹脂をレバチット®プロセスに適用することにより、稼動コストの低減や処理水純度の向上を図ることが可能となっている。

最近の均一粒径樹脂の一例として、ゲルタイプの強カチオン樹脂レバチット®「モノプラスS108」の顕微鏡写真を図7に示す。従来製品の色は茶褐色であったが、モノプラスS108の色は黒褐色となっている。これは樹脂成分の溶出を低減するためにポリマービーズの製造条件と官能基の導入条件を見直した結果によるものであり、化学的、機械的にも浸透圧ショックにおいても高い安定性を持つ製品に改良されている。また、均一性が非常に高く、均一係数は $1.05 \pm 0.05$ で管理されている。

#### 5. 終わりに

レバチット®プロセスは、向流再生方式の純水装置に最も多く適用されているシステムであり、レバチット®モノプラス樹脂との組み合せで、最近の高純度要求に対応した経済的な液体清澄化技術となっている。当社では今年、逆浸透膜「レバブレンLewabbrane®」を日本のマーケットに紹介予定である。これに併せて、既存のレバチット®計算プログラムを更新し、RO膜装置とイオン交換装置の設計を可能とする新プログラムを鋭意開発中であり、これから液体清澄化の一助となるべく努めている。