

脱塩式フィルタのろ過およびイオン交換特性

Filtration and Ion Exchange Characteristics of Filter-Demineralizer

遊 佐 英 夫* 竹 島 正 毅**
Hideo Yusa Masaki Takeshima
下 里 与** 小 田 明***
Atow Shimozato Akira Oda

要 旨

脱塩式フィルタは、アメリカで開発された微粉状交換樹脂 (Powdex Resin) を助剤として用いるフィルタであり、最近原子力発電所の炉水および復水浄化用としての適用が増加する傾向にある。このフィルタの最適プレコート条件、ろ過ならびにイオン交換特性など、運転操作上必要と思われる項目について実験的な検討を行なった。

1. 緒 言

原子炉冷却水の浄化装置として、従来はセルローズ系助剤のプレコート形フィルタと、混床式脱塩器とが使用されてきたが、近年これらに代わる処理装置として脱塩式フィルタが着目されるようになった。脱塩式フィルタは、アメリカの水処理メーカーの Graver 社によって開発されたものであり、Powdex という商品名で一般的に知られている⁽¹⁾⁽²⁾。微粉末状 (20 μ 程度) の陰陽両イオン交換樹脂 (Powdex Resin) を水中で混合させることにより 100~200 μ の凝集粒子を作り、これをフィルタエレメント上にプレコートして使用するものであり、ろ過と同時にイオン交換を行なわせることができる。在来のプレコート形フィルタならびに混床式脱塩器に比較して、脱塩式フィルタの特長を列記すると、

- (1) 従来のフィルタと同様の構造、寸法および操作により、精密ろ過とイオン交換を一つの装置で同時に行なうことができる。
- (2) 非再生方式なので、再生形の混床式脱塩器に比べ廃棄物の処理処分が簡略化され、廃棄物量も著しく減少する。
- (3) フィルタ助剤としては微粒子の凝集状態になっているので、固形物の捕集効率が高く、捕集容量が大きい⁽³⁾。
- (4) また、微粒子であることに起因してイオン交換の反応速度が非常に大きい。

以上のほかに、コロイド状シリカの除去についても混床式脱塩器に比べて性能がすぐれている⁽²⁾⁽⁴⁾。ただし、1基相当のイオン交換容量が小さいために、主復水器の海水漏えい時に、塩素イオンが短時間で破過する可能性がある。わが国の原子力発電所では主復水器冷却水として海水を使用する場合が多いので、復水浄化系に対する脱塩式フィルタの採用に際して、そのバックアップとして混床式脱塩器を設置することが望ましい。

脱塩式フィルタに関する検討は、Graver 社によって詳細になされているものと推察されるが、公表されているデータはきわめて数が少ない。このため、単一エレメントを用いて、次のような項目について実験的な検討を行なった。

(1) 最適プレコート条件の決定

パウデックス陰陽両イオン樹脂をフィルタエレメント上にプレコートする際に最適の操作条件が存在する。すなわち、条件によっては凝集粒子が大きすぎたり、あるいは逆に小さすぎたりして性能低下をひき起こすことがあるので、この点について実験的な

検討を行なった。

混合樹脂の凝集の進みすぎを防止するために、Graver 社は溶液 A と呼ばれる水溶性樹脂質ポリ電解質の一種をスラリー中に添加することを提案している⁽¹⁾。この点についても検討した。

(2) イオン交換特性

イオン性不純物として塩素あるいはナトリウムイオンを用い、フィルタ出入口水の電導度を測定してイオン破過曲線を求めた。

(3) ろ 過 特 性

固形不純物として、平均粒径 3~4 μ の酸化第二鉄粉末を用い、フィルタ出口水中の濃度を、ミリポアフィルタによって測定し捕集効率を求めた。また、固形物捕集に伴うフィルタ圧力損失の上昇率を測定した。

2. 実 験

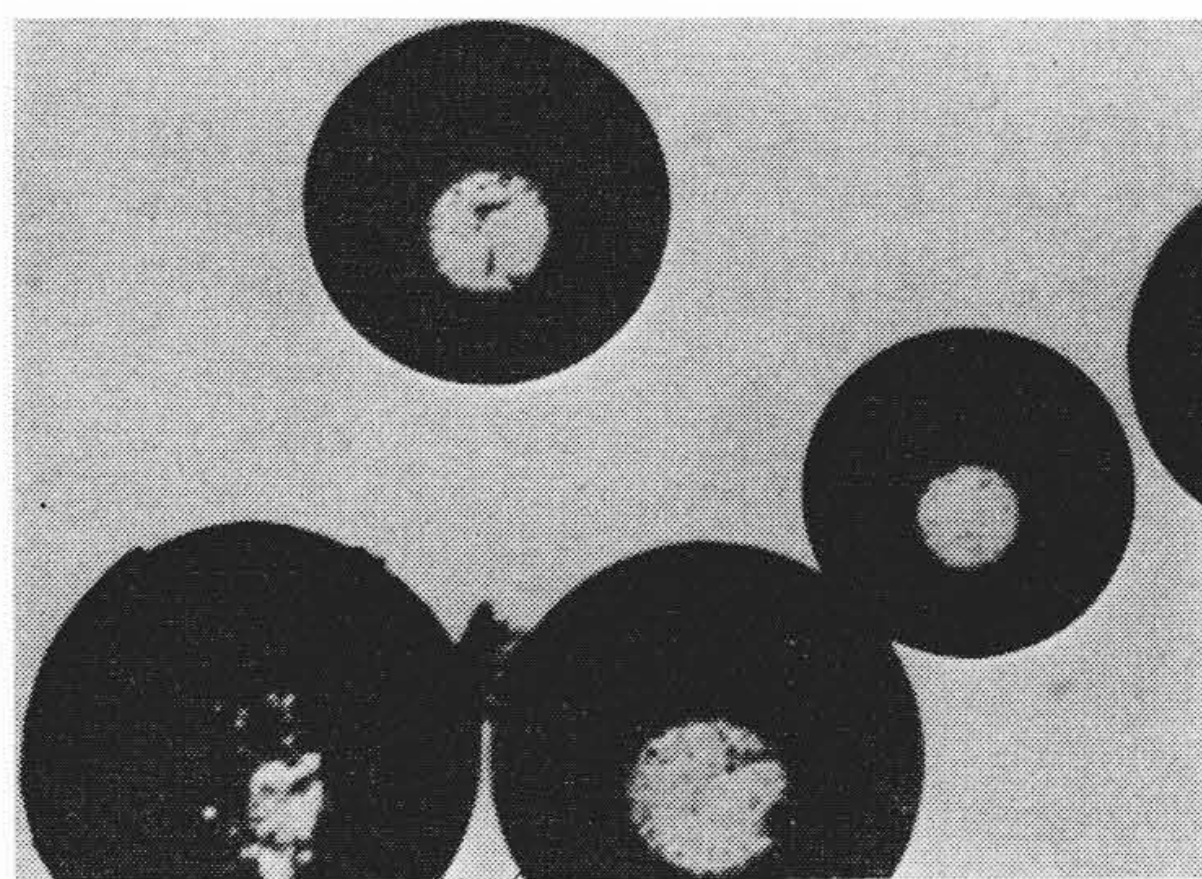
表 1 は、パウデックス樹脂のおもな仕様を、在来の混床式脱塩器に充てんする粒状イオン交換樹脂およびセルローズ系フィルタ助剤のそれと比較して示したものである。図 1 には、これら粒子の光学顕微鏡写真を示している。パウデックス樹脂と粒状イオン交換樹脂では、交換基、イオン形に差はないが、粒径が著しく異なっている。図 1 の⑤、⑥は、パウデックス混合凝集粒子の写真である。プレコートスラリー濃度が 1 g/l の場合について⑤はパウデックス陰、陽両イオン樹脂の混合比(乾燥重量比)PAO/(PAO+PCH) が 0.5、⑥は 0.25 のときの凝集粒子を示している。混合比 0.5 の場合に最も凝集が進みやすく⁽³⁾ 300~500 μ となる。混合比 0.25 では 100~300 μ の凝集粒子が得られる。次に流動実験装置について説明を加える。

図 2 は実験装置のフローシートを、図 3 はその外観写真を示したものである。表 2 は実験条件を示している。装置の大部分は塩化ビニル、アクリル樹脂製で、イオン状ならびに固形状不純物の混入を極力押えるようにしてある。プレコート操作は次のように行なわれた。プレコートタンク②内の純水に所定の混合比、濃度、量のパウデックス陰陽両イオン樹脂を攪拌(かくはん)分散させ、このスラリー

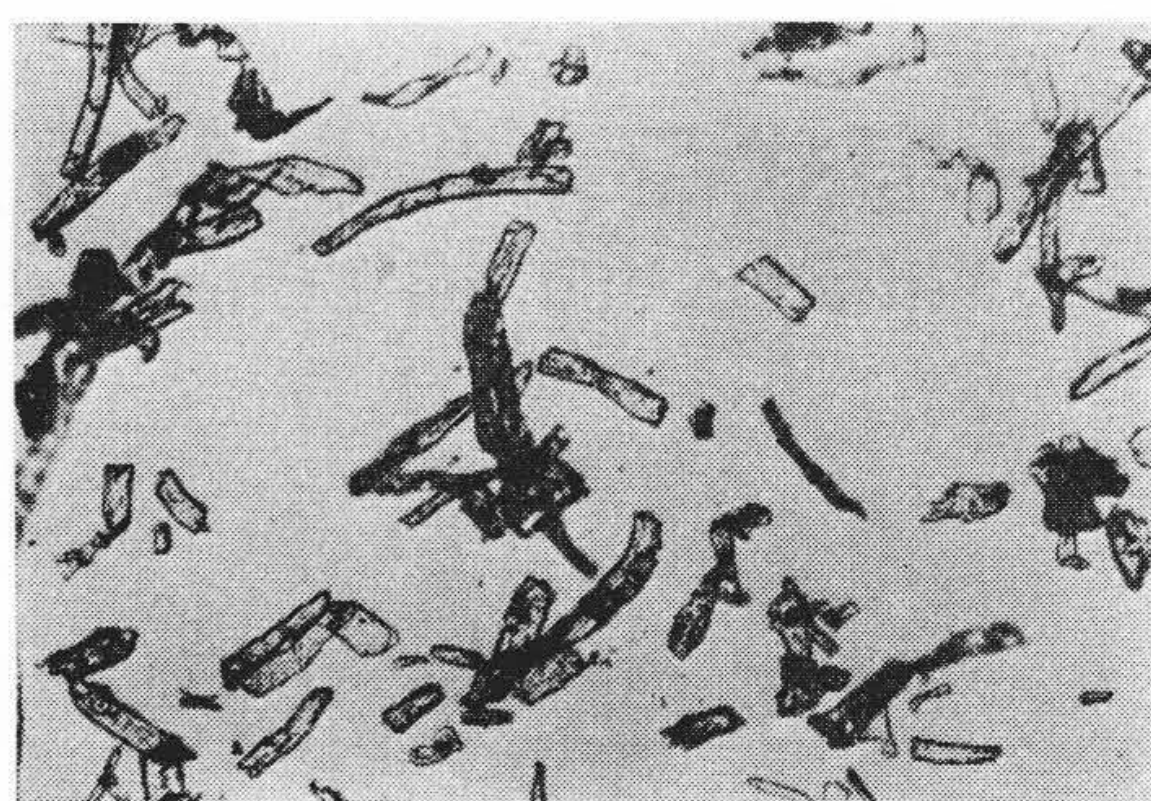
表 1 パウデックス樹脂、粒状イオン交換樹脂、セルローズ系フィルタ助剤のおもな仕様

種 類		パウデックス樹脂		粒状イオン交換樹脂		セルローズ系 フィルタ助剤
イオン性		陽	陰	陽	陰	非
商品番号		POH	RAO	IR-120B	IRA-400	BW-40
粒子寸法 (μ)	直径	20~30	20~30	450~600	380~450	約 20
	長さ					約 80
交換基		-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃	-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃	
イオン形		H	OH	H	OH	

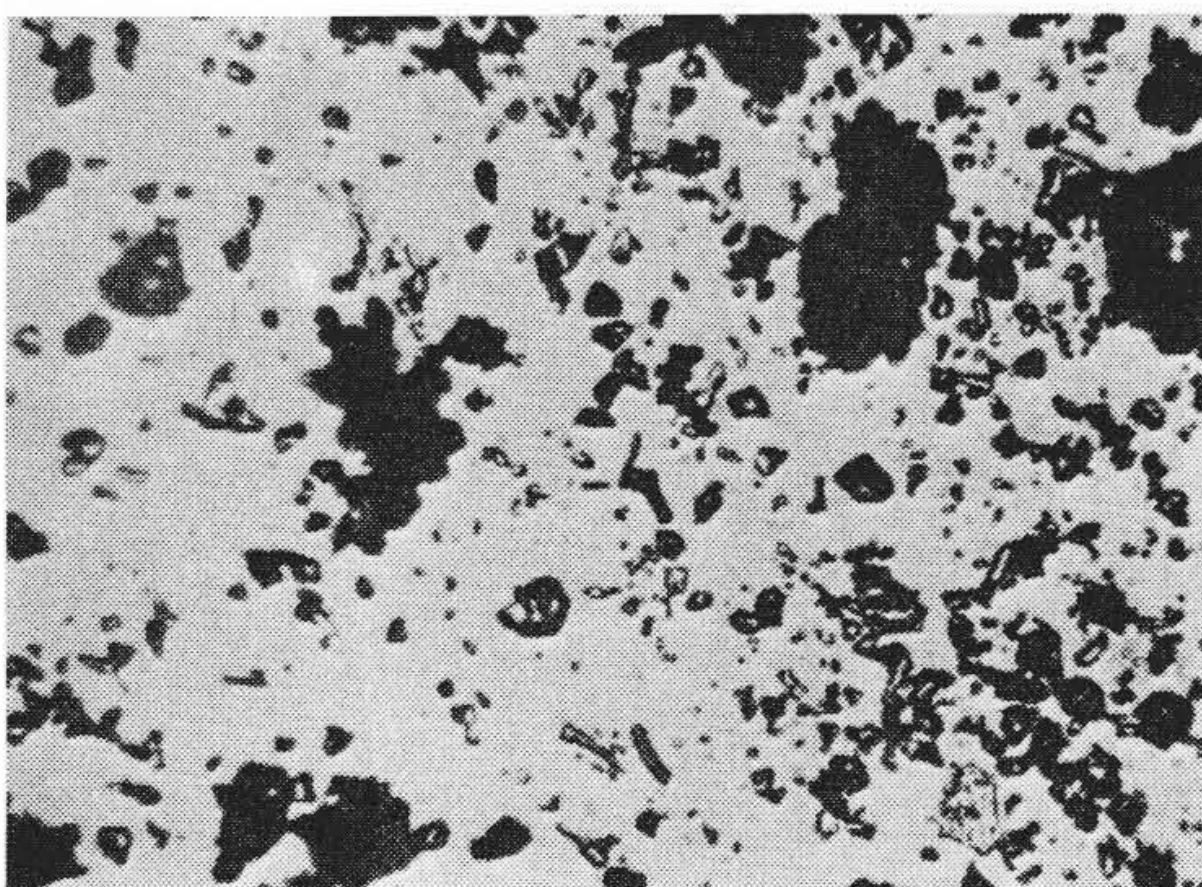
* 日立製作所日立研究所 工学博士
** 日立製作所日立工場
*** 日立製作所日立研究所



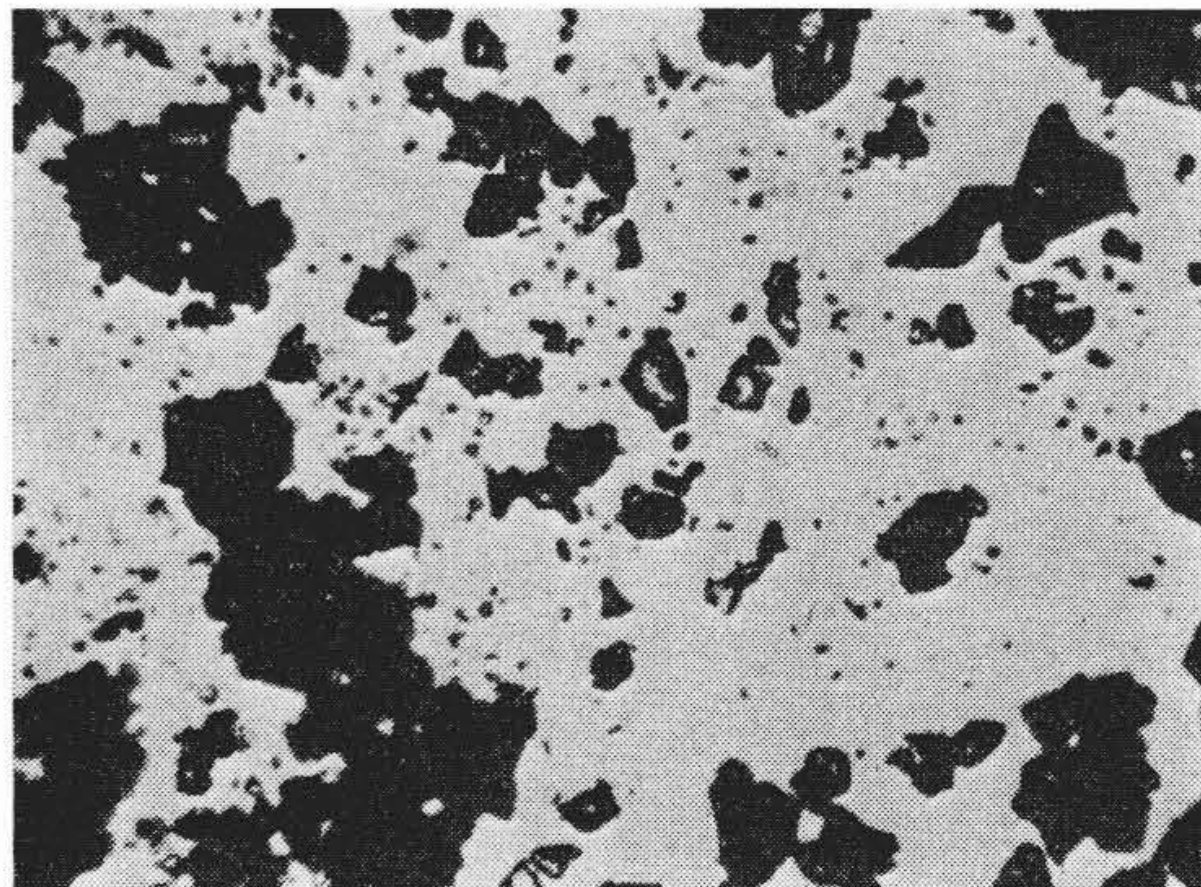
①



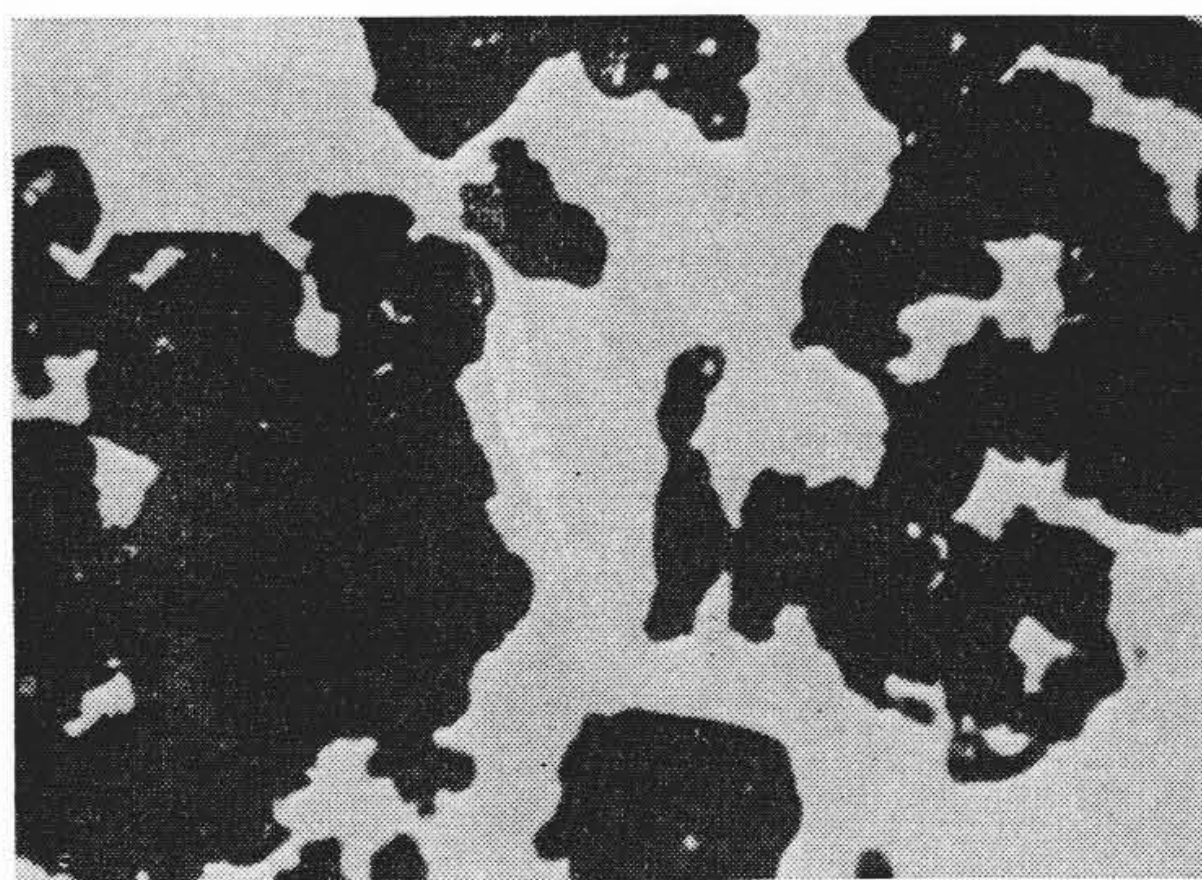
②



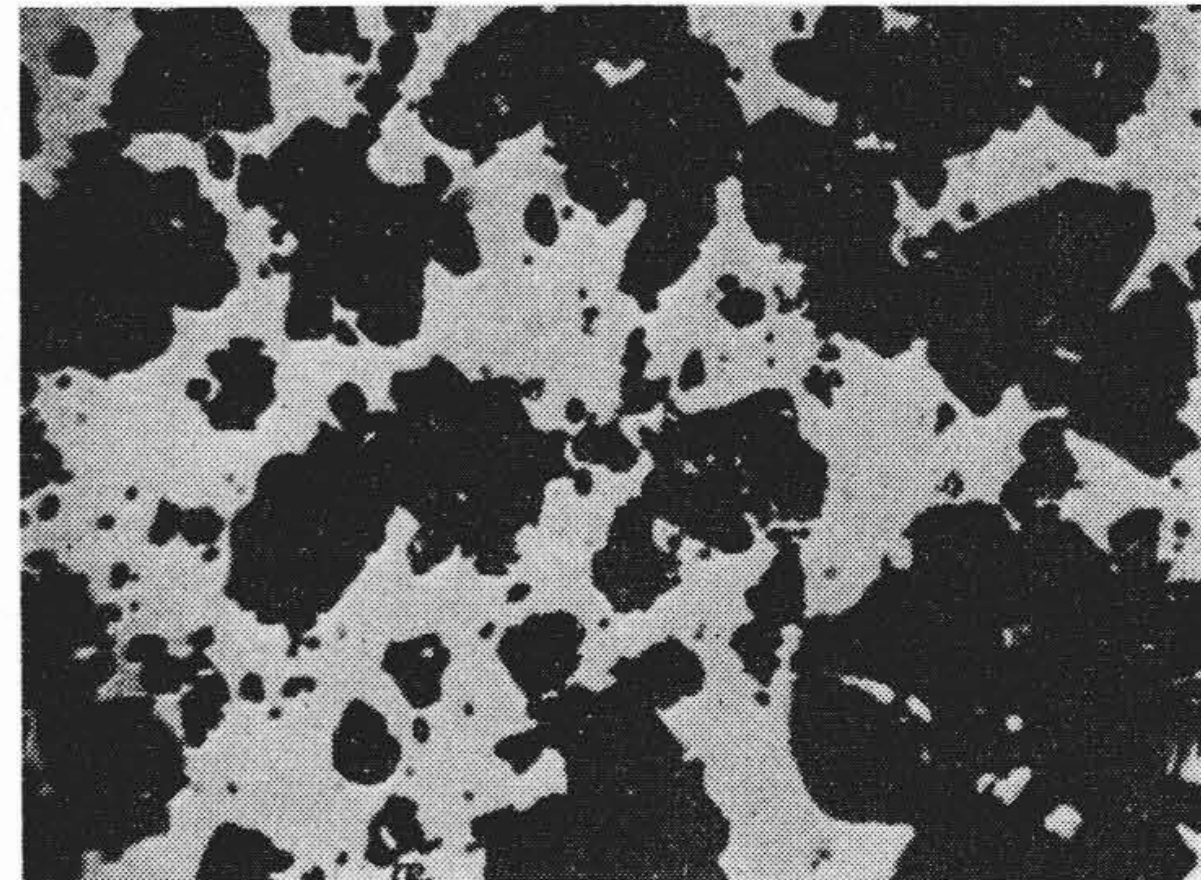
③



④



⑤



⑥

写 番	真 号	説 明	倍 率
1		粒 状 イ オ ン 交 換 樹 脂 IRA-400	70
2		セ ル ロ ー ズ 系 フィ ル タ 助 剤 BW-40	100
3		パ ウ デ ッ ク ス 樹 脂 (陽) PCH	150
4		パ ウ デ ッ ク ス 樹 脂 (陰) PAO	150
5		混 合 比 PAO/(PAO+PCH)=0.5	150
6		混 合 比 =0.25	150

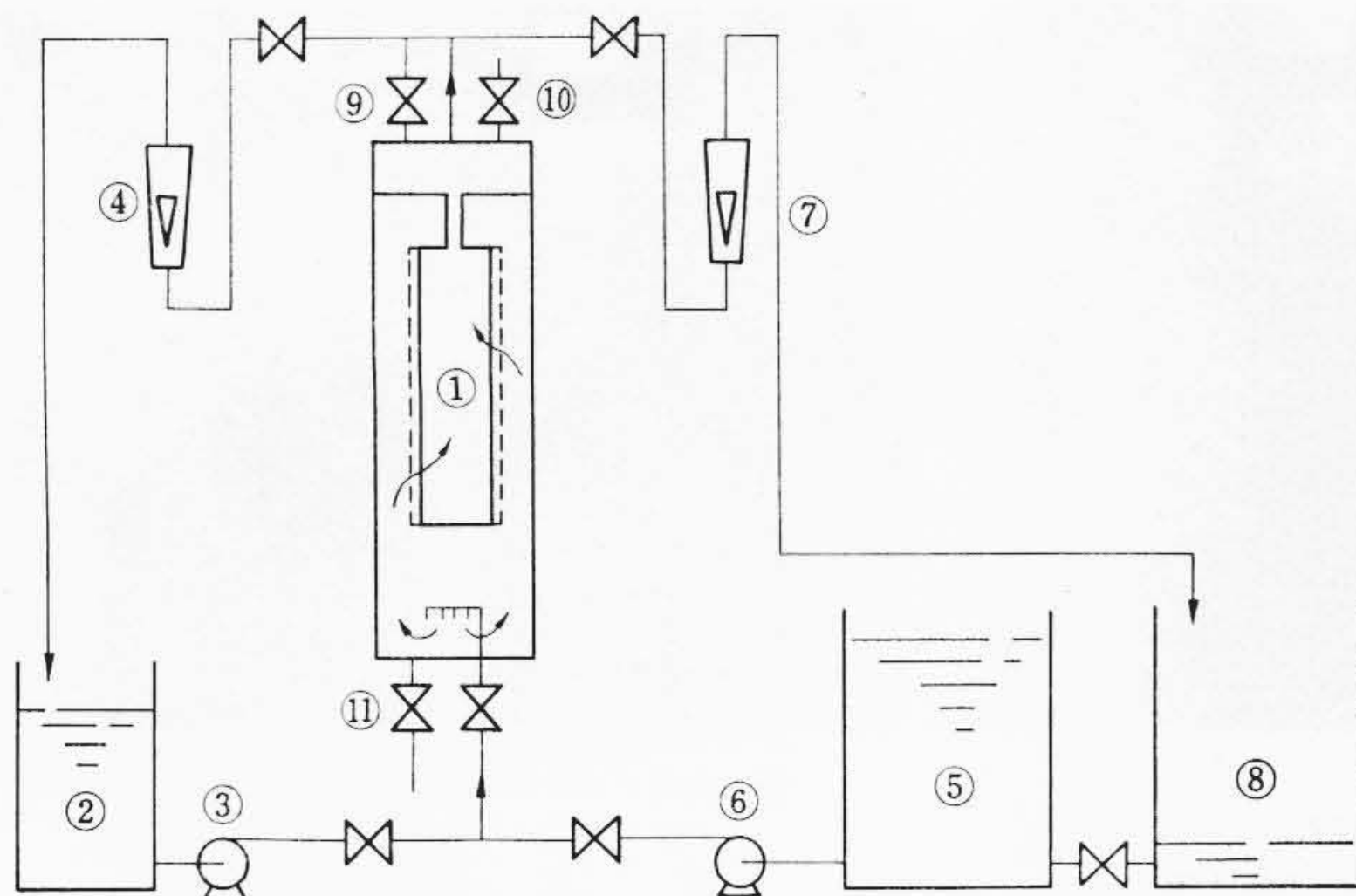
図1 イオン交換樹脂、フィルタ助剤の顕微鏡写真

をポンプ③によりエレメント①、流量計④を経て循環させる。表2に示したプレコート流速の条件下において10~30分循環させると、凝集粒子のほぼ全量がナイロンエレメント①の表面上にプレコートされる。また、スラリー中にフロック凝集調整剤の溶液Aを添加してプレコート状態に及ぼす影響を調べる。

イオン交換特性を検討するには、採水タンク⑤内で塩素イオン(HClとして)、あるいはナトリウムイオン(NaOHとして)を所定濃度に調整した液を作る。この液をポンプ⑥によりフィルタ①、流量計⑦を経て処理水タンク⑧に流す。このとき、フィルタ出入口水の電導度を測定し、イオンの破過曲線を求める。こうして得られるイオン破過曲線を整理すると図4のようになる。横軸で、図中に示した式によって求められるイオン処理量を表示すると、結果に一般性を与えることができ便利である。mg/g-樹脂の単位の代わりに、これを塩素もしくはナトリウムの原子量で除することによって得られるmeq/g-樹脂で表示する場合も多い。図においてフィ

ルタ出口水中イオン濃度が $0.05 C_0$ に達するイオン処理量を貫流交換容量、 $0.5 C_0$ に達する点を全イオン交換容量、後者に対する前者の比を交換利用率と通常定義している⁽⁵⁾。脱塩器の使用限界時間を貫流交換容量によって決める例が多い。樹脂のイオン交換速度が大きいと、破過曲線の立ち上りが鋭くなり、したがって交換利用率が大きくなる。

ろ過特性を検討するには、採水タンク⑤内の純水に所定濃度の酸化第二鉄粉末を混入させる。処理水中の粉末量をミリポアフィルタで測定し、脱塩式フィルタの固形物捕集効率を求める。また、固形物捕集に伴うフィルタ圧力損失の上昇率を測定する。実験終了後、エレメント①からパウデックス樹脂を除去するには次の逆洗操作を行なう。すなわち、弁⑨と⑩を開にして空気、水の混合物を送入することによって樹脂層をハク離脱落させ、スラリーをドレン弁⑪を通して廃棄する。逆洗に要する時間は約10分であった。



1	ナイロンエレメント
2	プレコートタンク (100 l)
3	プレコート用ポンプ
4	流量計
5	採水タンク (1,000 l)
6	処理用ポンプ
7	流量計
8	処理水タンク (1,000 l)
9	逆洗用水入口
10	逆洗用空気入口
11	ドレン弁

図2 実験装置のフローシート

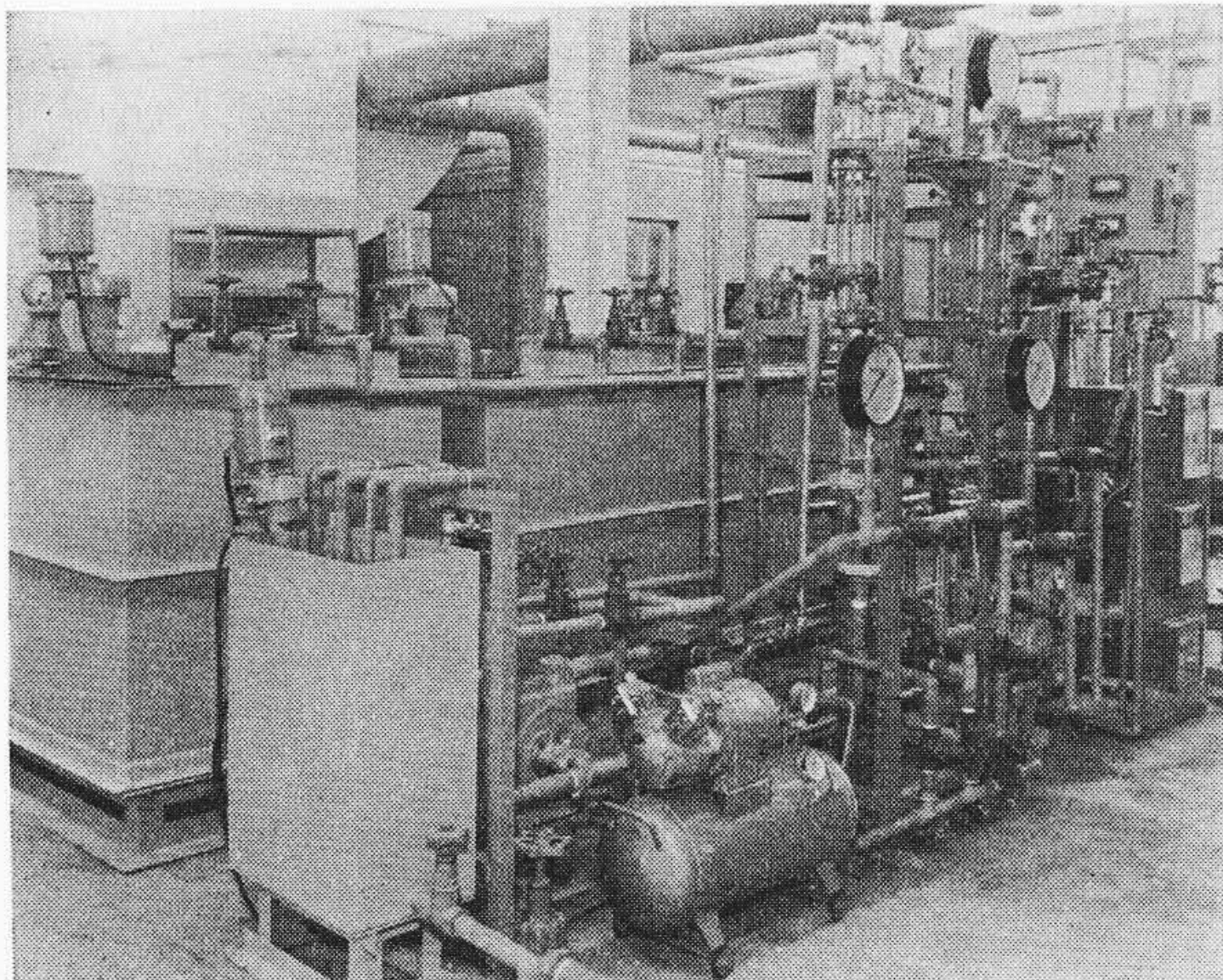


図3 実験装置

3. 実験結果と検討

3.1 イオン交換特性に及ぼすプレコート状態の影響

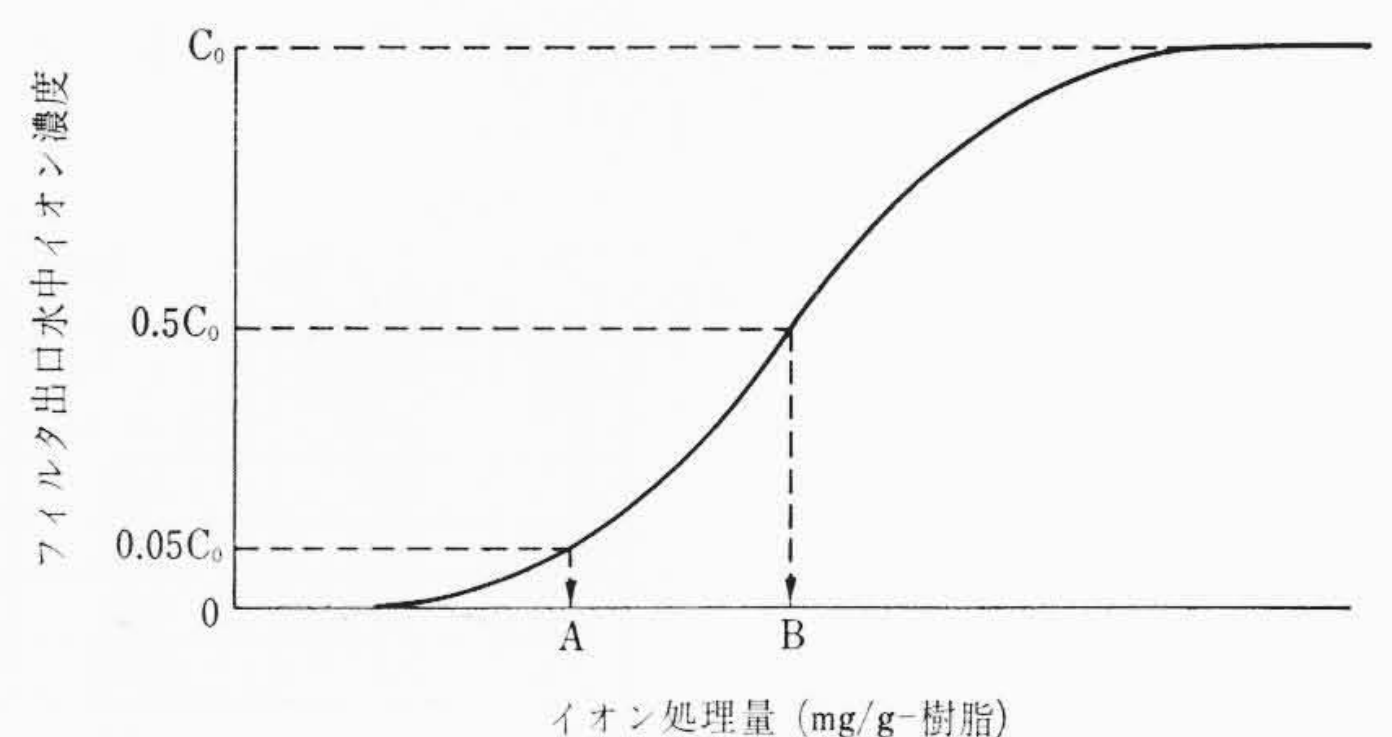
脱塩式フィルタのイオン交換特性、とくに交換利用率の値は、パウデックス樹脂のプレコート状態によって大きな影響を受ける。したがってイオン交換特性はプレコート状態の良否の判定に用いることができる。図5は、プレコート状態の外観写真の一例である。①はナイロンエレメントの外観を、②は良好なプレコート状態の一例を、③は劣悪なプレコート状態を示したものである。③の場合には、粒子の凝集が進み過ぎたことに起因して、不均一に、しかもハク離しやすい状態でプレコートされている。一般に、スラリー濃度が高く、プレコート流速が小さく、混合比が0.5に近い条件下において凝集粒子が大きくなりすぎてプレコート状態が悪くなる。

次に、イオン交換特性とプレコート状態の関係を示すことにする。図6は、プレコート条件をパラメータとして塩素イオンについて求めた破過曲線の一例を示したものである。脱塩器としては、全イオン交換容量と交換利用率の大きいものほど望ましく、この点から①を最適プレコート条件とすることができる。混合比が0.5の②や、

表2 実験条件一覧

エレメント寸法 (mm)		50φ×500
プレコート条件	流速 ($\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{m}^2\text{-エレメント}$)	0.16~0.5
	混合比 $\frac{\text{PAO}}{\text{PAO}+\text{PCH}}$	0.25~0.5
	初期スラリー濃度 (g/l)	0.25~1
	樹脂使用量 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-エレメント}$)	0.97
	溶液A濃度 (mg/g-乾燥樹脂)	2~50
処理条件	流速 ($\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{m}^2\text{-エレメント}$)	0.16~0.5
	Fe_2O_3 濃度 (ppm) 平均粒径 3~4 μ	0.75~74
	Ce^- , Na^+ 濃度 (ppm)	0.45~7

注：PCH：陽イオン交換樹脂
PAO：陰イオン交換樹脂



A：貫流交換容量 (mg/g-樹脂)
B：全イオン交換容量 (mg/g-樹脂)
 $\frac{A}{B} \times 100$ ：交換利用率 (%)
 C_0 ：フィルタ入口水中イオン濃度
イオン処理量 (mg/g-樹脂) = {フィルタ入口水中イオン濃度 (mg/l) × 処理水流量 (l/min) × 通液時間 (min)} / 乾燥樹脂使用量 (g)

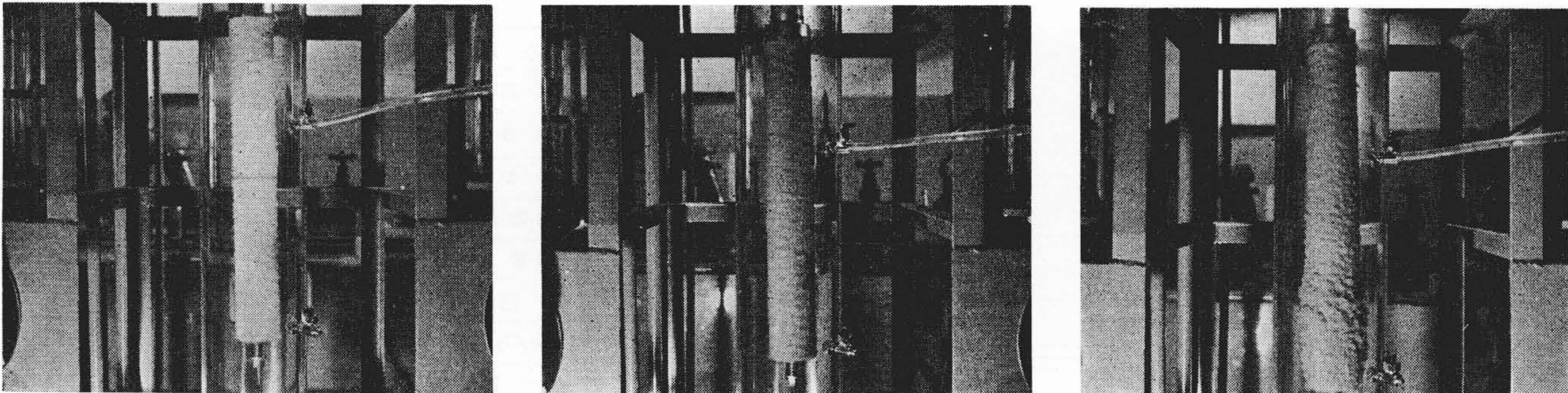
図4 交換利用率の定義

スラリー濃度を 0.5 g/l と大きくした ③ では、全イオン交換容量に変化はないが、交換利用率が減少する。条件④のようにスラリー濃度が大きく、プレコート流速の小さい条件下では、粒子の凝集が進み過ぎ、プレコート状態が著しく悪くなる(図5の③参照)。この場合には、交換利用率が低下するだけでなく全イオン交換容量も小さくなる。なお、スラリー中に溶液Aを添加すると条件④の場合でもプレコート状態はかなり改良される。この点については後述する。混合比については、0.5 近傍を避けるのが好ましく、さらに通常運転中の復水中には陽イオン性不純物がより多く存在するという理由から、 $\text{PAO}/(\text{PAO}+\text{PCH})=0.25$ を選定するのが妥当とされている⁽²⁾。したがって、主復水器において海水漏えい事故が起こった場合には、脱塩式フィルタの使用限界時間が塩素イオンの破過によって決まることになる。

図6は塩素イオンについての結果であるが、ナトリウムイオンについてもほぼ同様の結果が得られた。表3は、最適プレコート条件下での全イオン交換容量と交換利用率の値を在来の粒状イオン交換樹脂のそれと比較して示したものである。全イオン交換容量について両者の差は小さい。粒状イオン交換樹脂の交換利用率は約50%といわれているが、これに対して脱塩式フィルタのほうは構成粒子が20~30 μ と微小であるためにイオン交換速度が大きく、したがって交換利用率は最大80%にもなる。

3.2 ろ過特性

図7は、脱塩式フィルタのろ過特性を、セルローズ系フィルタのそれと比較して示したものである。脱塩式フィルタの出口水中の Fe_2O_3 濃度は検出限界(10 ppb)近くとなり、したがって固形物捕集効率は99.9%以上とみなすことができる。図の①は最適条件でプレコートした場合、②はこれよりもスラリー濃度が高い条件の場合で



① エレメント外観
② 良好プレコート状態
スラリー濃度 0.25 g/l
流速 0.33 m³/min・m²
混合比 0.25
③ 劣悪プレコート状態
スラリー濃度 1.5 g/l
流速 0.165 m³/min・m²
混合比 0.25

図5 プレコート状態

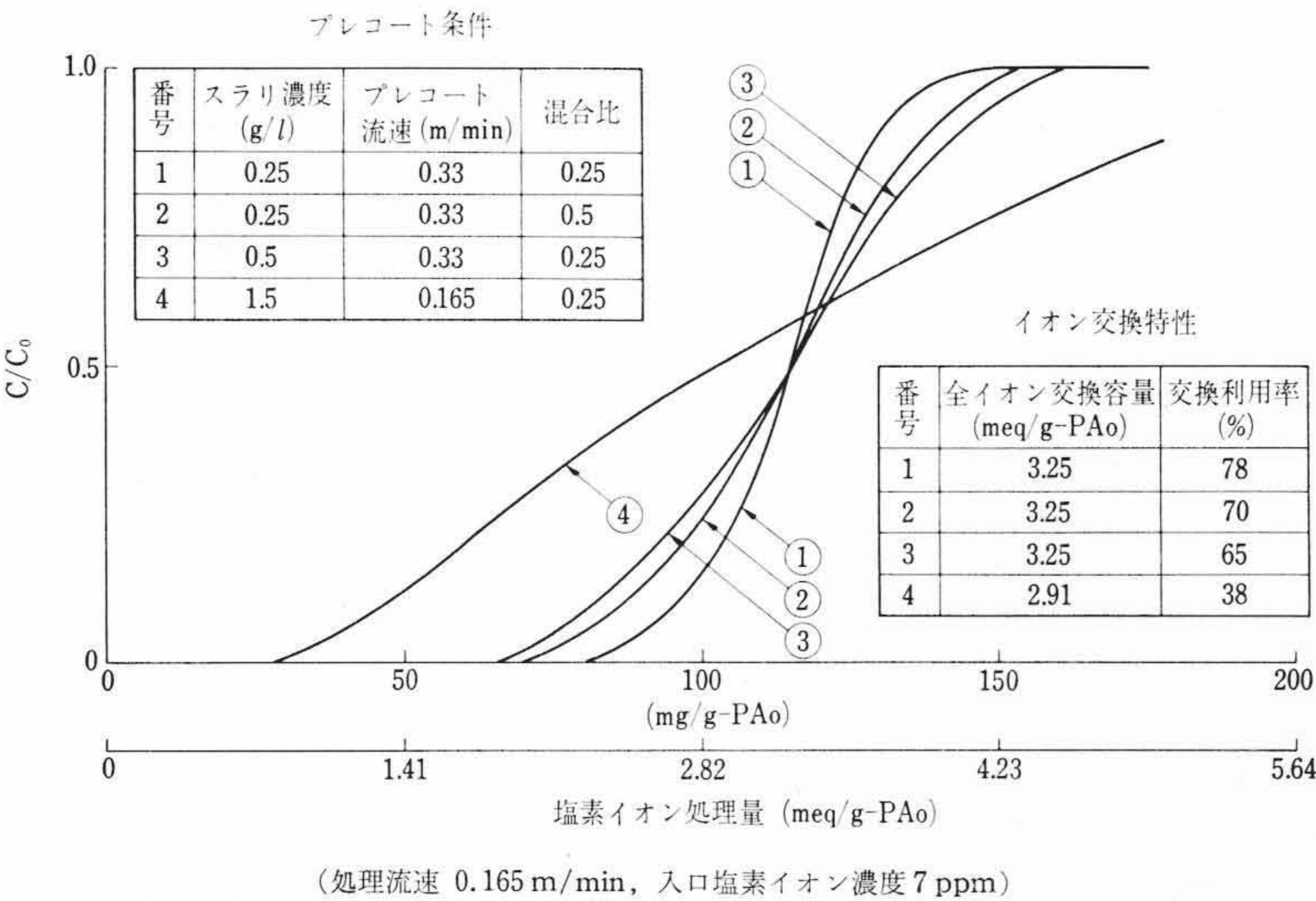


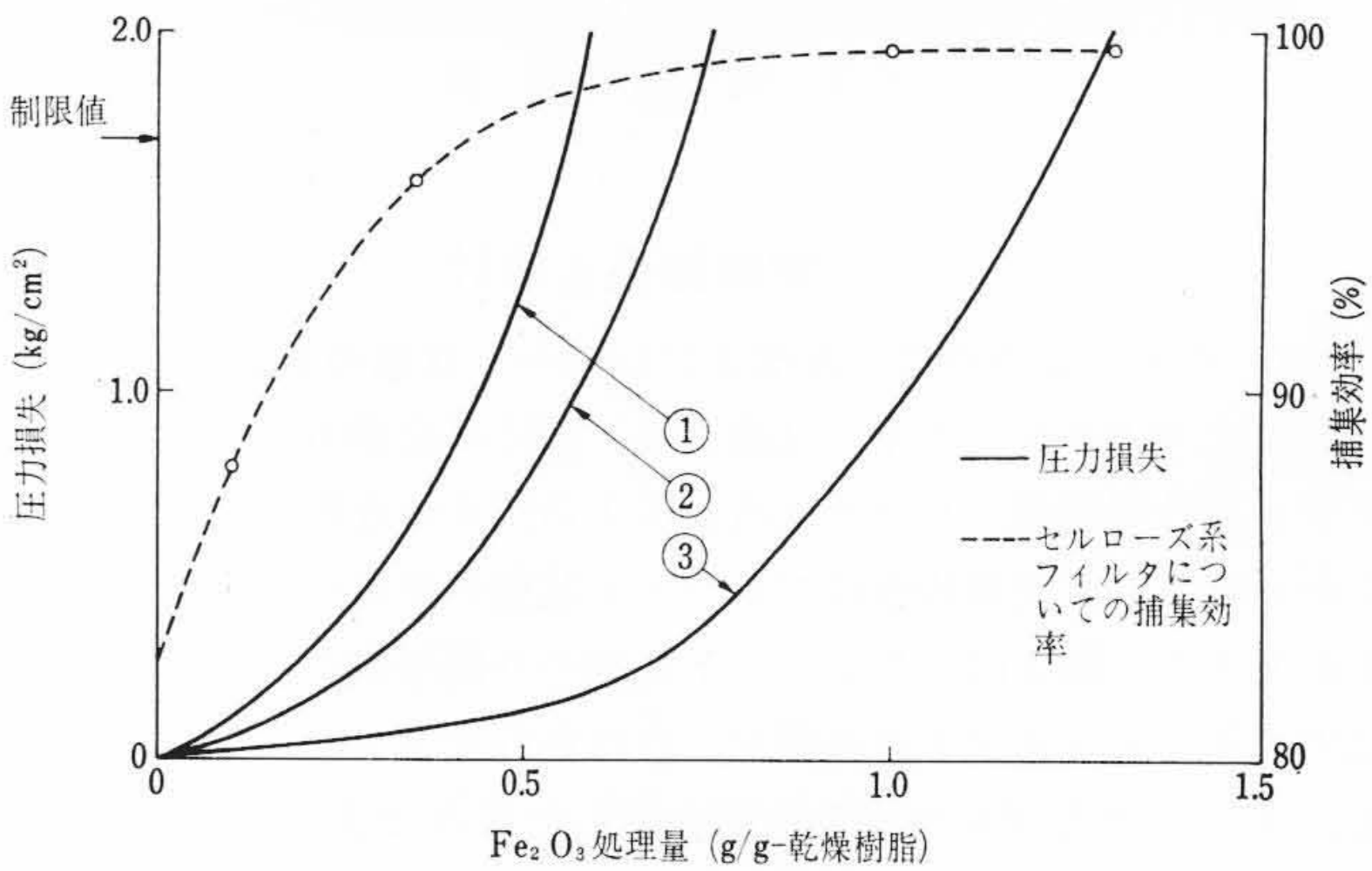
図6 プレコート条件による塩素イオン破過曲線の変化

表3 パウデックス樹脂と粒状イオン交換樹脂のイオン交換特性

種類	パウデックス樹脂		粒状イオン交換樹脂	
イオン性	陽	陰	陽	陰
商品番号	PCH	PAO	IR-120B	IRA-400
全イオン交換容量 (meq/g)	4.8	3.25	4.7	3.4
交換利用率 (%)	80	78	約 50	約 50

注：(1) 粒状イオン交換樹脂の値はカタログより引用
(2) パウデックスプレコート条件：スラリー濃度 0.25 g/l, プレコート流速 0.33 m/min, 混合比 $\frac{PAO}{PAO+PCH}=0.25$

あるが、両者の捕集効率に有意差は認められなかった。セルローズ系フィルタの捕集効率は80~99.5%の間で変化し、脱塩式フィルタの値に比べてかなり小さいが、これは助剤の構成粒子が大きい(表1, 図1参照)ことに起因するものであろう。フィルタの圧力損失と固形物処理量(この量の算出法は、図4の場合と同様)との間には図7のような関係がある。条件②のほうが①よりも圧力損失の上昇率が小さい。これは、②のプレコート条件下では凝集粒子がより大きく、したがって、フィルタ助剤層の空隙(くうげき)率が大きくなっていることによるものと思われる。イオン交換特性の交換利用率を最大にするためには、条件①が最適プレコート条件とされたが、



番号	フィルタ助剤	プレコート条件				捕集効率 (%)	限界処理量 (g/g-樹脂)
		スラリー濃度 (g/l)	流速 (m/min)	混合比	使用量 (kg/m ²)		
1	パウデックス	0.25	0.33	0.25	0.97	99.9 以上	0.56
2	パウデックス	1.0	0.33	0.25	0.97	99.9 以上	0.72
3	セルローズ	1.0	0.33		0.70	80→99.5	1.23

(入口酸化第二鉄濃度 74 ppm, 処理流速 0.165 m/min, エレメント圧力損失 0.1 kg/cm²)

図7 脱塩式フィルタのろ過特性

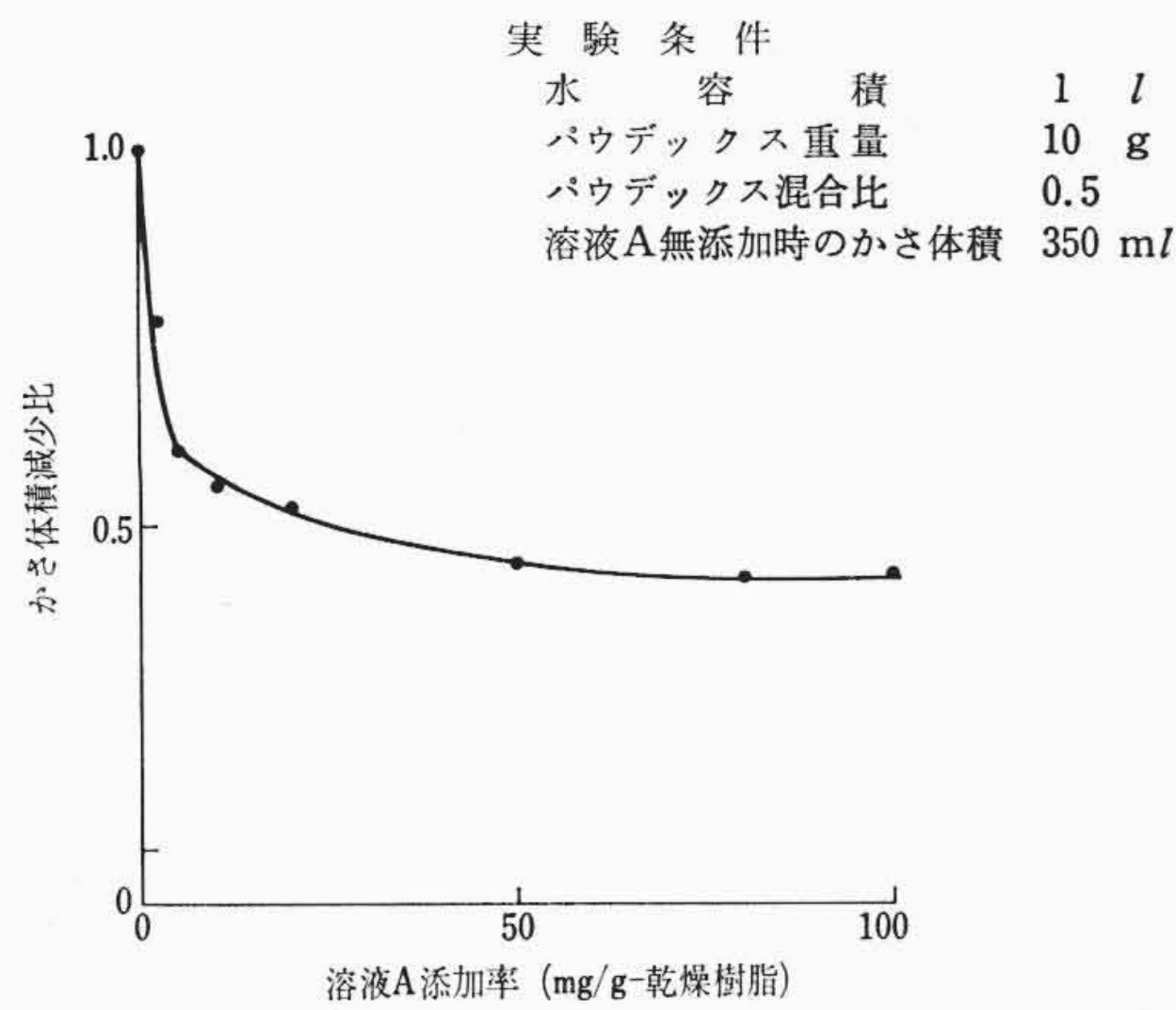


図8 溶液A添加によるパウデックス混合樹脂のかさ体積変化

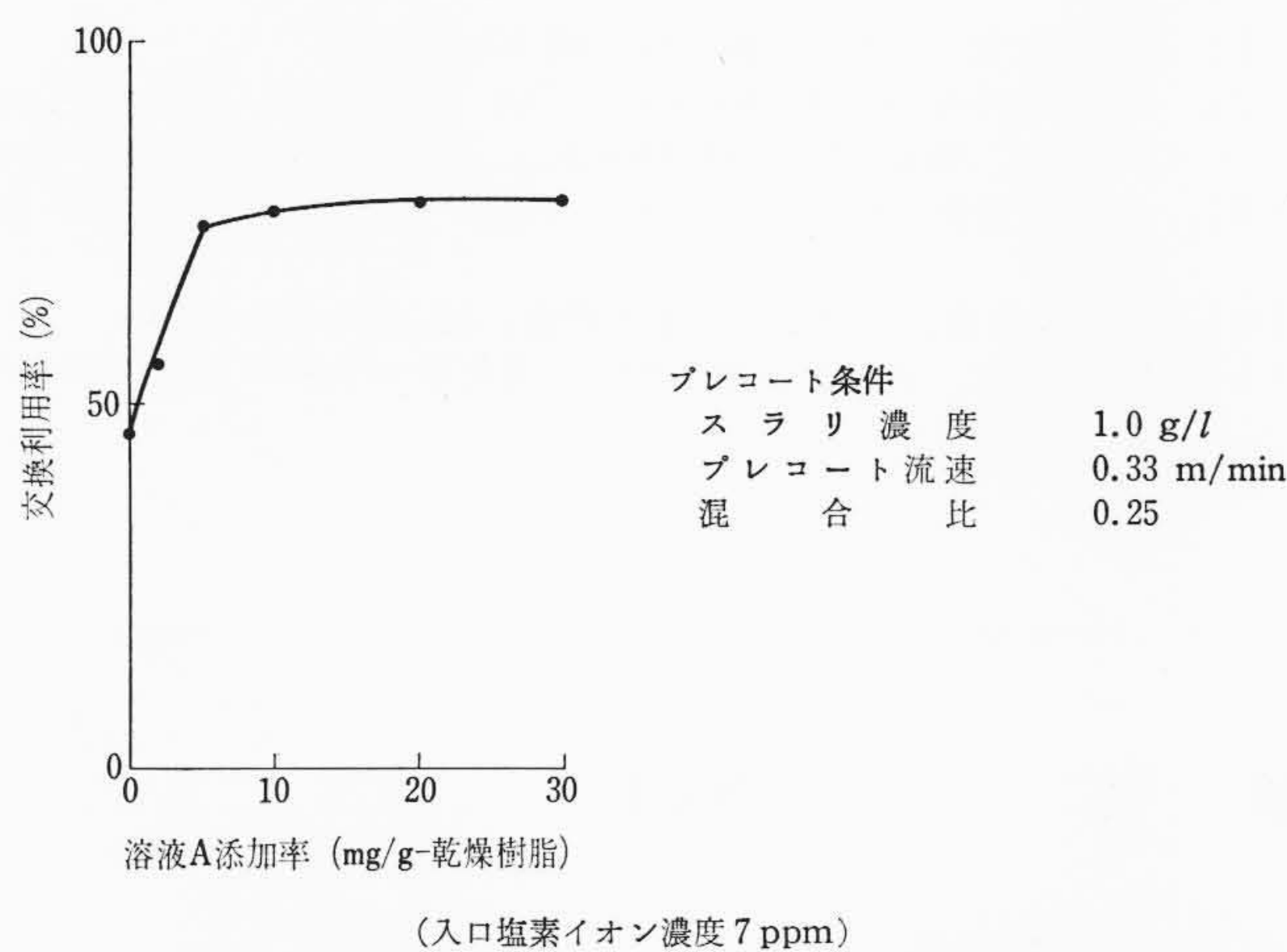


図9 溶液A添加による交換利用率の変化

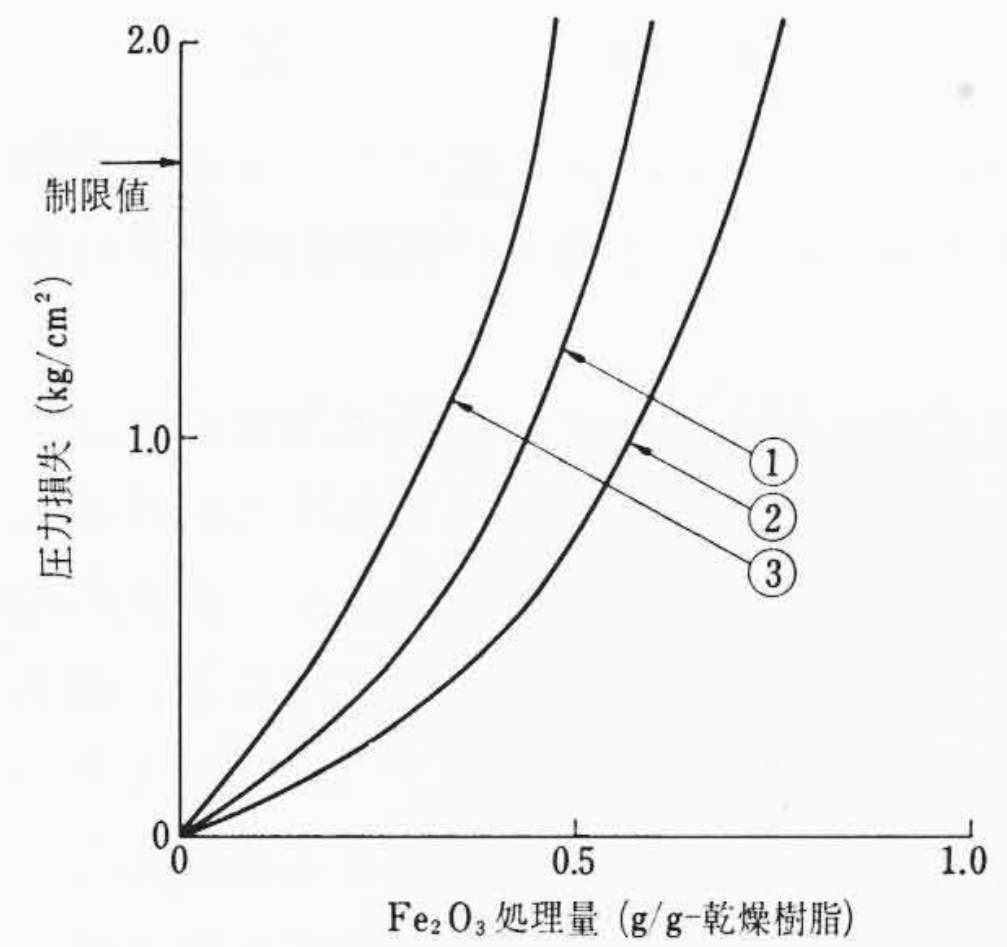
この条件では固形物捕集に伴う圧力損失上昇率が大きくなるというマイナス効果があることを考慮に入れておく必要がある。固形物捕集効率が小さいこともあって、セルローズ系フィルタの圧力損失上昇率はきわめて小さい。フィルタ圧力損失の制限値は 1.7 kg/cm^2 (最初の通水開始時の圧力損失 0.1 kg/cm^2 を差し引いたもの) とされており⁽²⁾、これに対応する固形物処理量を限界値として、フィルタの使用限界時間が決められる。なお、このフィルタは層流領域で使用されるので圧力損失と処理流速の間には正比例の関係が成立する。

3.3 溶液Aの影響

単一エレメントについての最適プレコート条件は、3.1で述べたように、初期スラリー濃度 0.25 g/l 、プレコート流速 0.33 m/min 、混合比 0.25 である。一方、Graver社はパウデックス混合樹脂の凝集抑制に対して溶液Aと称するフロック凝集調整剤をスラリーに添加することを提案している⁽⁴⁾。溶液Aは水溶性樹脂質ポリ電解質の一種であり、パウデックス陰陽両イオン樹脂間に働く静電引力を弱め、両イオン樹脂の凝集を妨げるうえで顕著な効果があるとされている。

この効果を直接確認するために、溶液Aを添加したときの、水中におけるパウデックス混合樹脂のかさ体積の変化を測定した。図8は測定結果を示したものである。溶液Aの添加により、かさ体積は $1/2$ 以下に減少している。とくに、添加率 10 (mg/g-樹脂) 以下での体積減少が大きく効果が著しい。換言すれば溶液Aの添加率は $5 \sim 10$ でじゅうぶんということになる。

溶液Aの添加によりプレコート状態が改善され、それによって脱塩式フィルタのイオン交換特性、とくに交換利用率の増加することが予想される。測定結果の一例は図9に示すとおりである。この場



番号	溶 液 A 添 加 率 (mg/g- 樹脂)	プ レ コ ー ト 条 件				捕集効率 (%)	限界処理量 (g/g- 樹脂)
		ス ラ リ 濃 度 (g/l)	流 速 (m/min)	混 合 比	使用量 (kg/m²)		
1	0	0.25	0.33	0.25	0.97	99.9 以上	0.56
2	0	1.0	0.33	0.25	0.97	99.9 以上	0.72
3	10	1.0	0.33	0.25	0.97	99.9 以上	0.45

(入口酸化第二鉄濃度 74 ppm, 処理流速 0.165 m/min)

図10 脱塩式フィルタの圧力損失上昇に及ぼす溶液Aの影響

合にも、添加率 5 以下での交換利用率の増加が大きい。添加率 10 のとき交換利用率は最大値の 78% (表3参照)に近い値になる。全イオン交換量については、溶液A添加による変化が認められなかった。

溶液A添加による脱塩式フィルタの圧力損失上昇の変化を示したのが図10である。図の②は、スラリー濃度が 1 g/l と高い場合であるが、これに溶液Aを 10 (mg/g-乾燥樹脂) 添加すると、凝集粒子が小さくなることに起因して図の③のように圧力損失上昇率が増加する。溶液Aの添加は、イオン交換に対して交換利用率を高めるといふプラス効果を与えるが、ろ過に対しては圧力損失の上昇率を大きくするというマイナス効果を与える。

3.4 実プラントにおける脱塩式フィルタの使用限界時間の算定

実プラントにおいて、海水漏えい事故時の脱塩式フィルタの使用限界時間(塩素イオンの破過による)は、次式によって見積ることができる。

$$t_i = \frac{\beta_i \cdot W \cdot R}{U \cdot C_0} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 t_i : 脱塩器としての使用限界時間 (min)
 β_i : 貫流交換容量 (g/kg-PAO)
 W : 樹脂使用量 (kg/m²)
 R : 混 合 比 PAO/(PAO+PCH)
 U : 処 理 流 速 ($\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{m}^2$)
 C_0 : 入口水中イオン濃度 (ppm)

(1)式より t_i を計算すると使用可能時間が得られる。

次に、固形物捕集に基づく脱塩式フィルタの使用限界時間を見積ってみる。この場合の計算式は(1)式と類似の次式で与えられる。

$$t_s = \frac{\beta_s \cdot W}{U \cdot C_0} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 t_s : プレコート形フィルタとしての使用限界時間 (min)
 β_s : 限 界 処 理 量 (g/kg-乾燥樹脂)
 W : 樹脂使用量 (kg/m²)
 U : 処 理 流 速 ($\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{m}^2$)
 C_0 : 入口水中固形物濃度 (ppm)

(2)式より t_s を計算すると脱塩式フィルタのサービス可能時間が得られる。

4. 結 言

以上、単一ナイロンエレメントにパウデックス樹脂をプレコートした脱塩式フィルタについて種々の実験的検討を行なった結果を要約すると、

(1) 脱塩式フィルタのイオン交換利用率に及ぼすプレコート状態の影響は大きい。最適プレコート条件における脱塩式フィルタのイオン交換特性についての測定結果を、在来の粒状イオン交換樹脂のそれと比較して示したのが表3である。前者の交換利用率は、後者の約50%という値に対して80%と大きい。一方、全イオン交換容量について両者の差はほとんど認められない。

(2) 脱塩式フィルタの固形物捕集効率に及ぼすプレコート状態の影響は小さい。99.9%以上の効率を容易に得ることができ、セルローズ系フィルタのそれに比較するときわめて高い。

固形物捕集に伴う圧力損失の上昇は、プレコート状態の影響を受ける(本文図7参照)。空隙率の大きいプレコート状態ほど、圧力損失の上昇率が小さくなり、フィルタの使用限界時間が長くなるので好ましい。したがって、イオン交換に対して最適とされたプレコート状態はろ過に対して必ずしも最適ではない。

(3) パウデックス混合樹脂の凝集調整剤として使用される溶液Aは添加率5~10 mg/g-乾燥樹脂でじゅうぶんな効果を示している。溶液Aの添加により、プレコート状態は著しく改善され、こ

れによって80%程度の高い交換利用率が容易に得られる。しかしながら、ろ過特性に対しては圧力損失の上昇率を大きくするというネガティブ効果がある。

(4) 脱塩式フィルタのプレコートから逆洗廃棄までの使用限界時間は、本文(1)および(2)式によって計算される。

なお、本研究は単一エレメントを使用して実験したものであるが、この結果は実プラントの運転結果とほとんど矛盾せず、多群エレメントの運転特性も単一エレメントのパウデックスによりじゅうぶん模擬できることが判明した。しかしBWR原子力発電所におけるパウデックスの運転実績については若干情報の不足しているところもあり、今後慎重なる調査、検討を続ける所存である。

終わりに臨み本研究を行なうにあたり、ご指導を賜った日立製作所日立研究所村田寿典室長ならびに熱心に実験に協力された日立製作所日立研究所小田部確氏に感謝する。

参 考 文 献

- (1) Graver 社：特許出願公告，昭40-16325
- (2) L. F. Ryon, R. M. Brown: The American Power Conference, 30th Annual Meeting, April 23~25, 1968
- (3) 村田，遊佐，小田部，神谷，下里：日立評論 50, 656 (昭43-7)
- (4) 下里，竹島，小佐野：日立評論，52, 308 (昭45-4)
- (5) 垣花，森：イオン交換入門，応用化学シリーズ28 (昭44-6, 広川書店)

Vol. 54

日立評論

No. 1

昭和46年度における日立技術の成果

——新年特集増大号——

本誌の新年号は、毎年「日立技術の成果」として、愛読者諸兄から多大のご好評をいただいております。

昭和47年の新年特集増大号(Vol. 54, No. 1)も恒例により“昭和46年度における日立技術の成果”号として発行することになりました。

なにとぞ、ひきつづきご愛読くださいますようお願い申し上げます。

「日立評論」定価改訂についてお願い

小誌「日立評論」をご愛読いただき厚くお礼申し上げます。

さて、小誌の定価は昭和37年5月現行価格(1部150円)を設定以来、10年間種々の合理化を徹底、据置いてまいりました。その間、社会経済情勢の変化が著しく誠に不本意であります、明年1月号(昭和47年1月号 Vol. 54 No. 1)より下記の通り定価を改訂させていただくことになりました。

以上ご賢察のうえ今後ともご愛読を賜りますようお願い申し上げます。

記

新 定 価 1 部 200 円

昭和46年12月

日 立 評 論 社