

水化学部会 第14回定例研究会

復水脱塩装置のイオン交換樹脂の評価方法

2011年10月18日

株式会社 荏原製作所

原子力水処理事業統括部

原子力技術室

発 表 内 容

1. イオン交換樹脂のTOC(PSS)溶出挙動の評価方法
2. TOC低減技術
3. まとめ

1. イオン交換樹脂のTOC(PSS)溶出挙動の評価方法

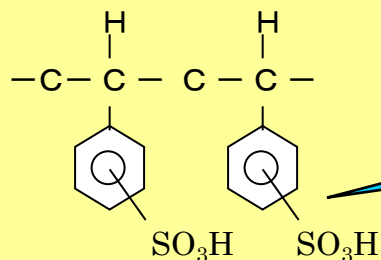
- **イオン交換樹脂の性能管理**
- **TOC管理の必要性**
- **TOC管理技術の紹介ほか**
- **今後の課題**

イオン交換樹脂の性能管理

- 納入時**: 樹脂納入前に各種物性を測定。復水脱塩装置への適用において、性能上問題のないことを確認する。
- 実機使用時**: 定期的に樹脂を採取し、納入時の物性との比較に基づき、継続使用の可否や通薬再生実施の要否を判断。
- 不適合発生時**: 海水漏洩発生／原子炉水質変動時など、緊急対応時に樹脂を採取・物性調査を実施し、原因究明と対策の立案を実施。

TOC管理の必要性

- 樹脂から溶出するTOCに伴う様々な事象に対処するため、TOCの管理が必要。
- ・1980年代後半、樹脂製造時に樹脂粒内に残留していたTOCの溶出により、プラント起動時に原子炉水の導電率が上昇する事象が発生した。
- ・オンラインイオンクロの普及により、樹脂の経年使用に伴う炉水の硫酸イオン濃度の上昇傾向や運転中に硫酸イオン濃度が過渡的に上昇する事象が顕在化してきた。
- ・原因は、カチオン樹脂から溶出するTOCが原子炉内で分解し、硫酸イオンを生成。



スルホン基が原子炉内で分解して硫酸イオンとなる

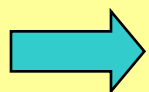
樹脂納入前検査：TOC管理法

●新樹脂充填時の影響評価

- ・樹脂製造時の残留有機物や保管中のTOC溶出に起因する事象への対応方法。
 - 脱塩器への樹脂充填を模擬したリンス試験により、TOC溶出量(洗浄度)を管理。

●定常運転時の影響評価

- ・定常運転時のコンデミ樹脂からのTOC溶出に伴う原子炉水中の硫酸濃度の変動。
 - イオンクロによる炉水イオン濃度の定常的管理により、樹脂の状態を判断し対処する。
 - それまでのバッチ法による樹脂のTOC管理方法では炉水中の硫酸濃度の定量的評価が困難であることから、実機での使用を想定した、動的な方法での管理が必要となる。



閉ループ法でのTOC溶出速度の管理を実施

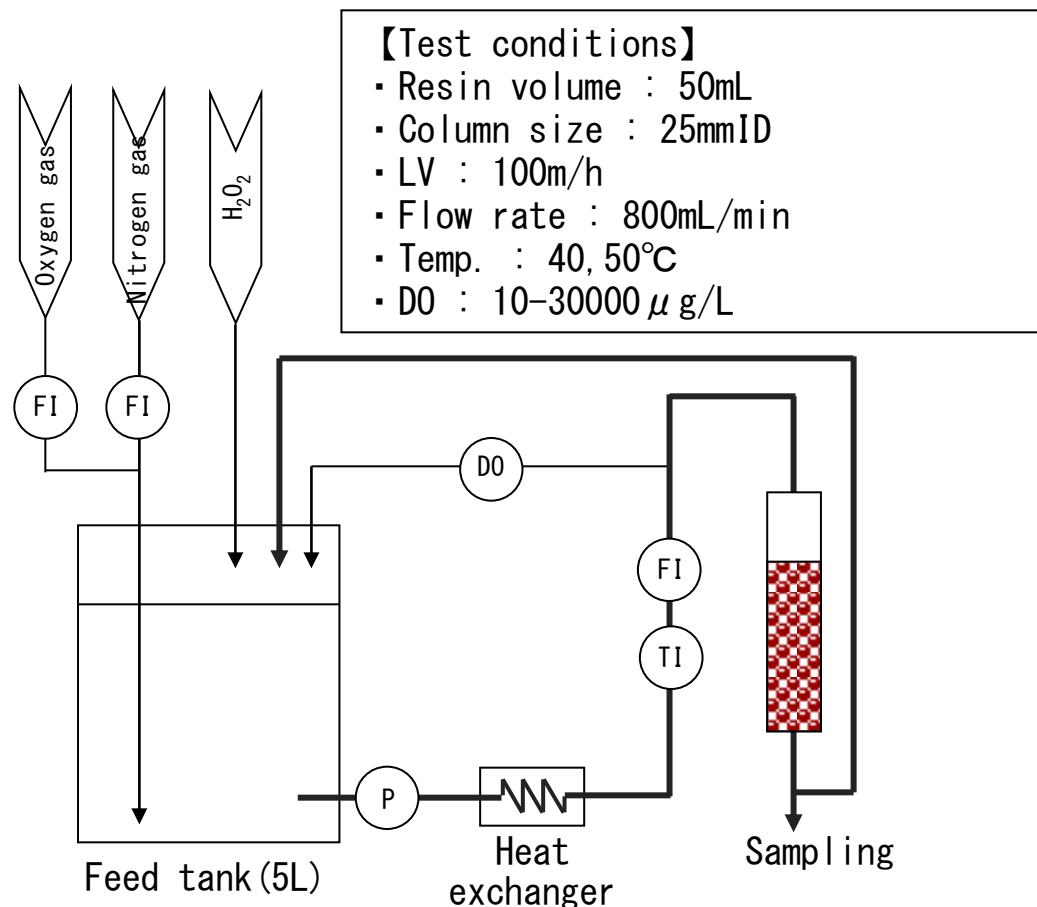
樹脂納入前検査：閉ループ循環法

●閉ループ法による樹脂からの溶出

TOCの管理の特長

- ・実機を模擬した動的な方法(LV=100m/h)で溶出するTOCを測定
- ・実機の定常運転を模擬した通水温度に設定することが可能
- ・触媒として樹脂にFeを負荷
- ・実機の運転条件に適合した溶存酸素濃度に制御可能。

特許取得済み



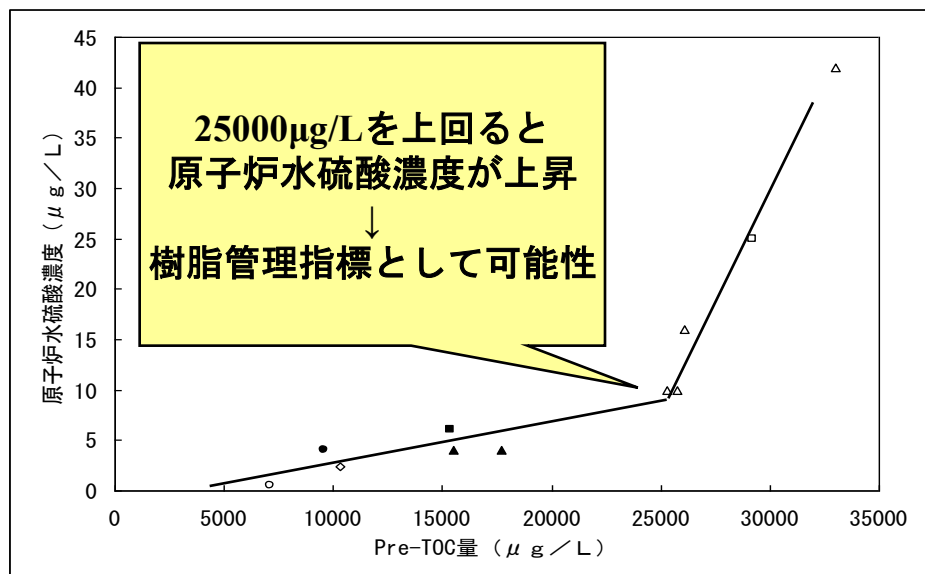
実機使用中樹脂管理の現状

- 復水脱塩装置のカチオン樹脂の酸化劣化の進行により、原子炉水の硫酸イオン濃度が上昇するメカニズムが解明。
- 上昇事象を未然に防ぐため、樹脂劣化の兆候を的確に捕らえることが出来る評価指標を確立する必要性が認識される。
 - ・ 90年代後半～：Pre-TOC量（加水分解によるTOC排出）
 - ・ 近年～：平均分子量（樹脂からの溶出分子量分布の測定）
（閉ループ循環法では溶出量が少なく、正確な把握が困難）

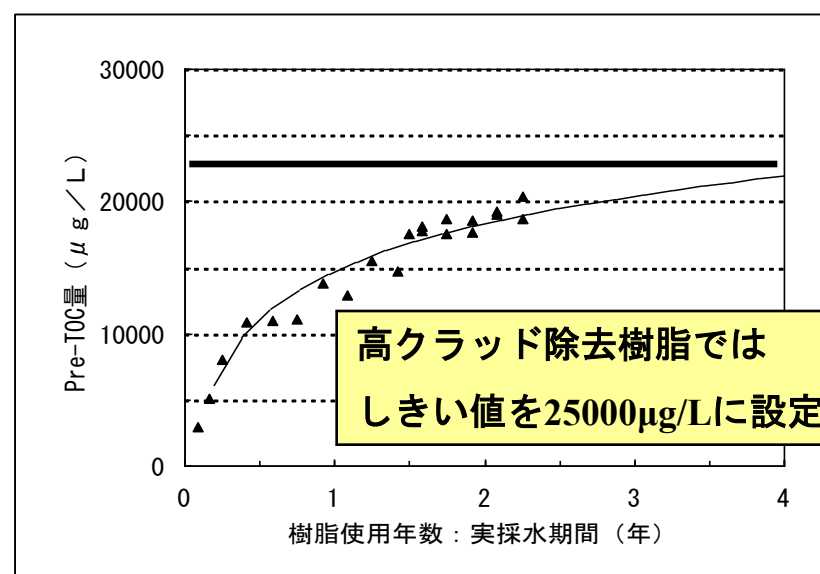
Pre-TOC量とRx硫酸濃度の関係

- ・カチオン樹脂（高クラッド除去樹脂）を塩酸中に浸漬し、溶出可能なTOCを強制的に排出させ、Pre-TOCとして測定。

→炉水中硫酸濃度との相関性有り。



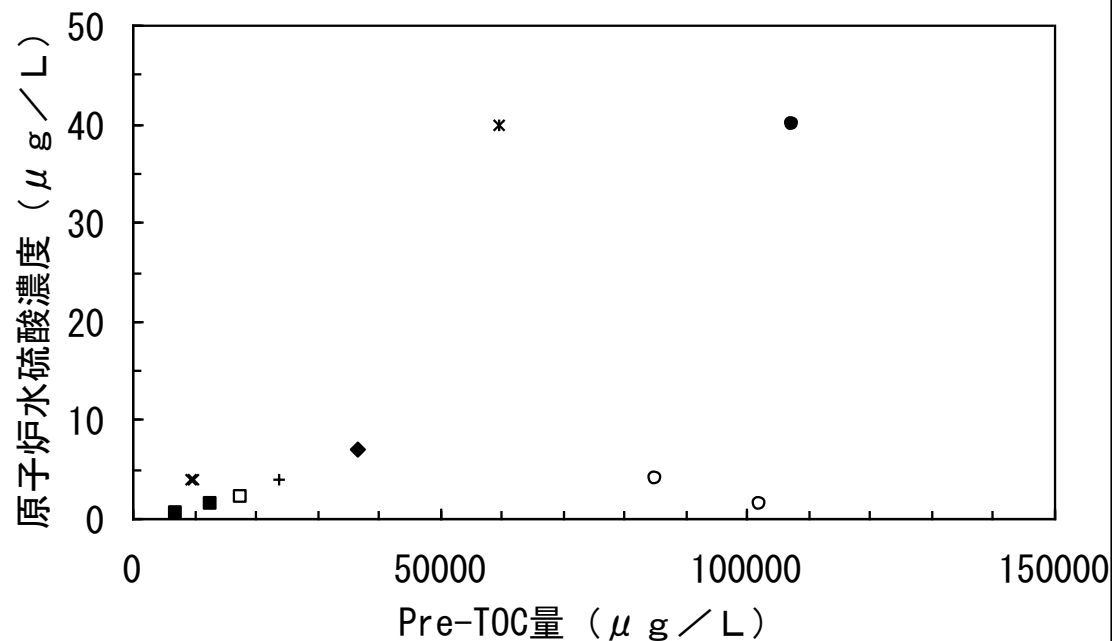
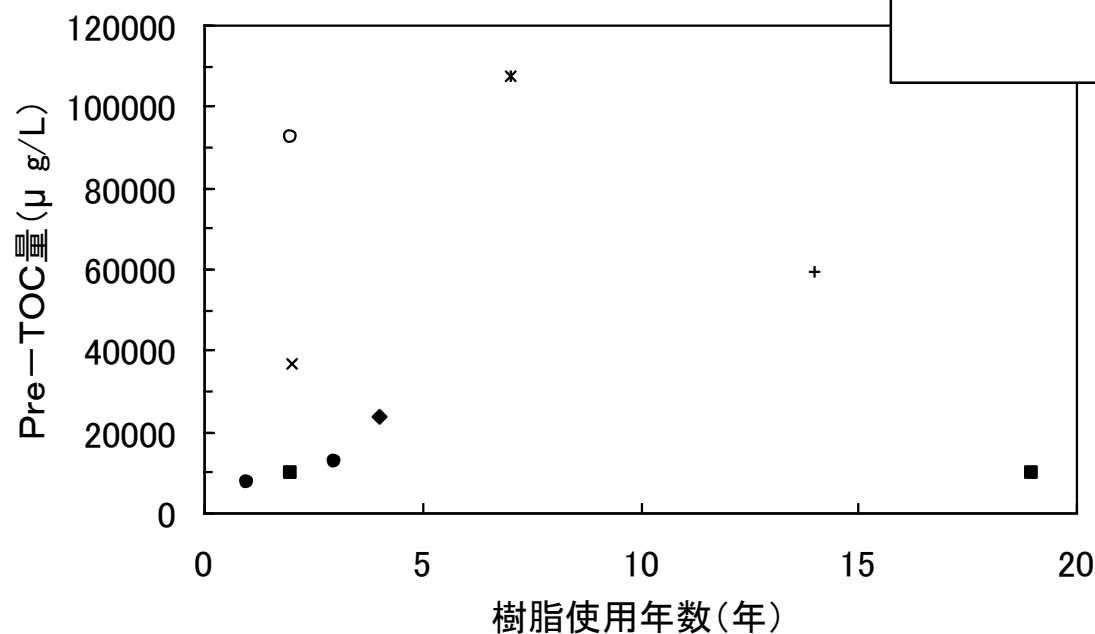
Pre-TOC量とRx硫酸濃度の関係



Pre-TOC量の経年変化

(特許取得済み)

Pre-TOC量の経年変化挙動とRx硫酸濃度の関係 (従来樹脂)



・特に、HFFプラント、CFプラント、部分HFFプラントで増加速度に違い。

・従来樹脂では、プラントの違いにより、Pre-TOC量とRx硫酸イオン濃度の相関性に大きな違いがあり、しきい値もプラントにより異なる。

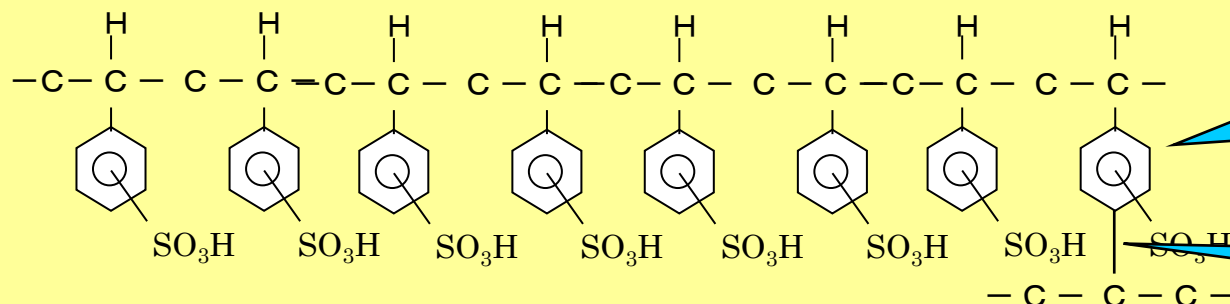
→ 共通管理指標としては課題が多い。

カチオン樹脂溶出TOCの分子量測定

●カチオン樹脂は経年使用により酸化劣化が徐々に進行する。

→TOC溶出量^量は試験条件や分析手順により影響を受け易いため、僅かな変化を把握するのが困難。

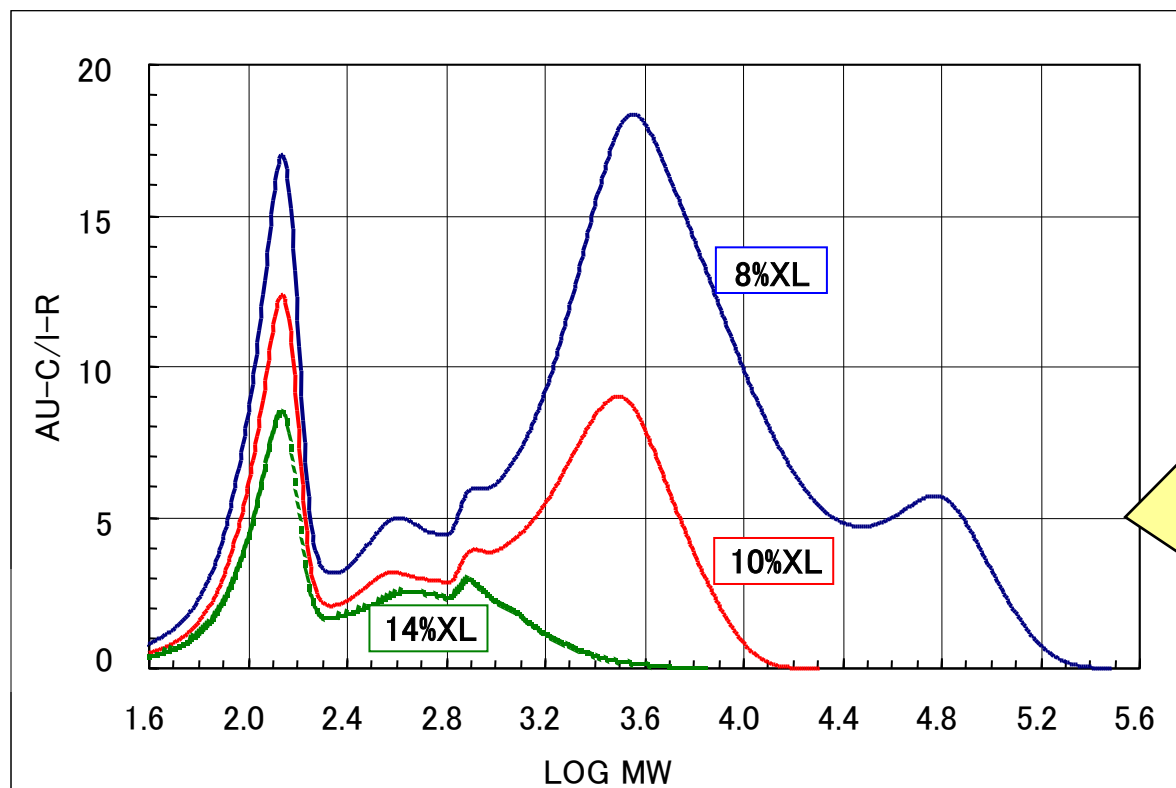
→TOCの質^質と言える分子量分布は、僅かな変化を把握出来る可能性が有る。



ユニット個数で分子量が異なってくる(ベンゼン環1ユニットで分子量200相当)

一部はDVBで架橋

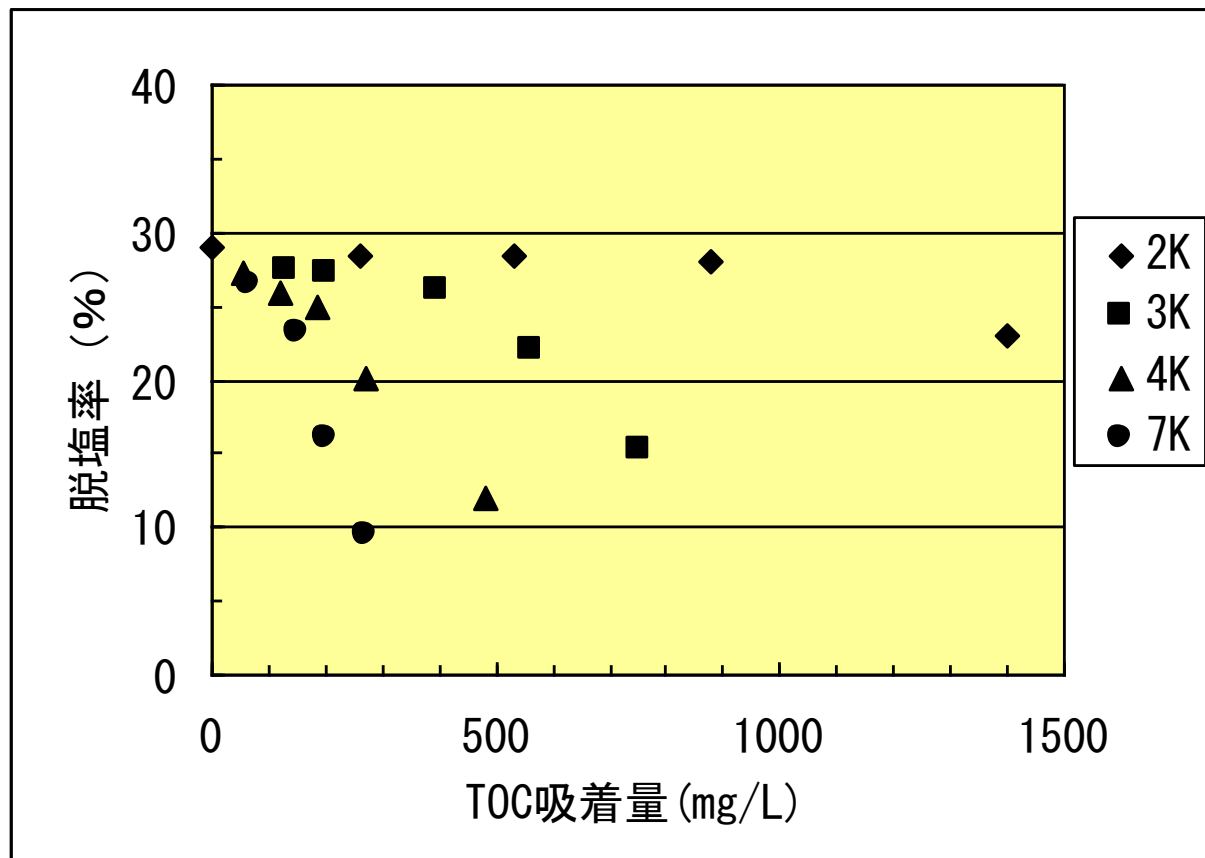
カチオン樹脂溶出TOCの分子量分布



- 樹脂により溶出TOCの分子量分布に大きな差有り。
- 高分子量のTOCはアニオン樹脂表面汚染の原因。
- 特にアニオンの高分子TOC捕捉容量は小さくカチオン側での対策が重要。
- カチオン樹脂劣化挙動の指標となる可能性が高い。

10年使用模擬劣化カチオン樹脂からの溶出物の分子量分布

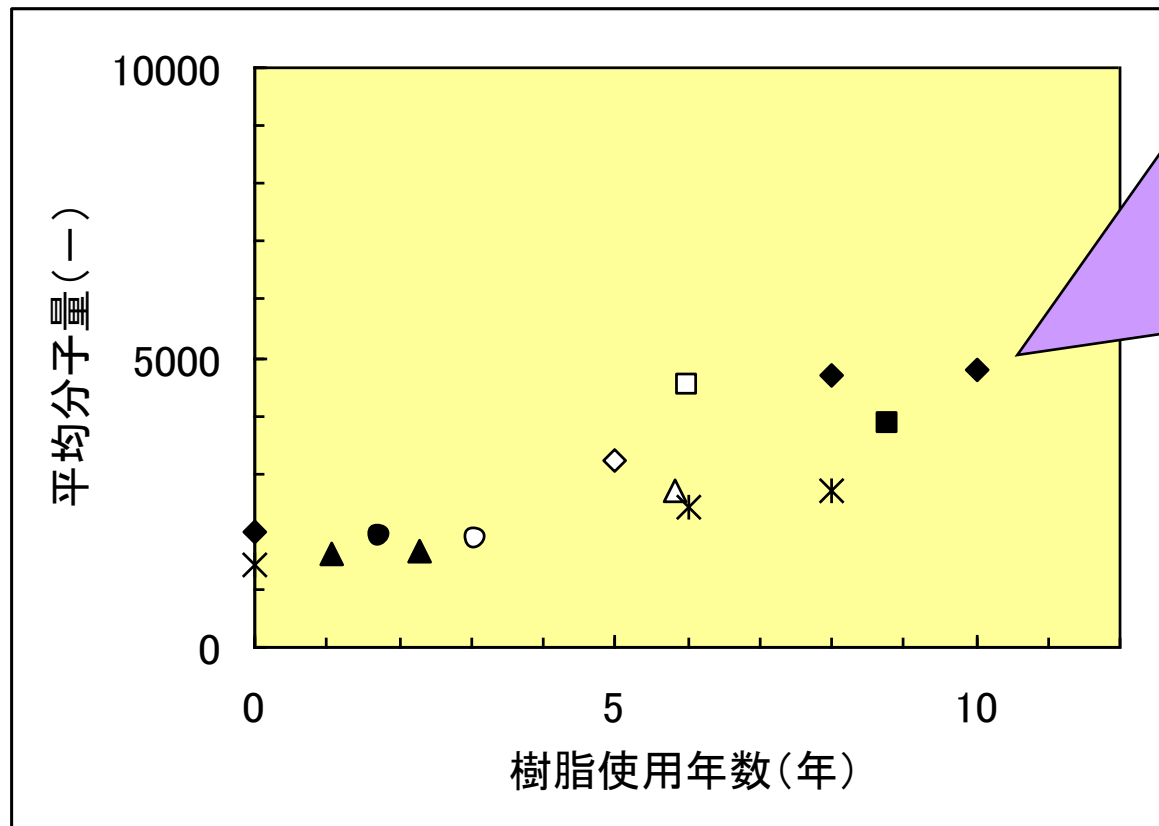
カチオン樹脂溶出TOCのアニオン樹脂への影響



・高分子のTOCほど
少ない吸着量でアニ
オン樹脂脱塩率への
影響が大きい。

(2Kは平均分子量2000のポリスチレンスルホン酸を表す)

樹脂溶出TOCの平均分子量の経年変化

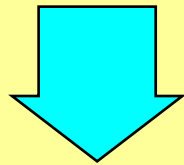


- ・ 使用開始後5～6年後から平均分子量は増加傾向。
 - ・ 炉水中の硫酸濃度の変動も同時期から見られ始める。
 - ・ 海水漏洩対応能力も低下傾向を示し始める。
 - ・ 経年使用により確実に値が上昇、経年変化挙動の指標となりうる可能性。
- 樹脂劣化の管理指標として、分子量3500程度での管理を実施。

(特許出願済み)

樹脂管理の今後の課題

- 樹脂劣化の挙動を定量的に捕えられる指標の確立。
- 平均分子量のデータの蓄積と原子炉水質との相関性評価を継続。



- 樹脂交換基準値の策定。

【課題】プラント毎の違いに配慮した共通管理方式の確立が可能か？

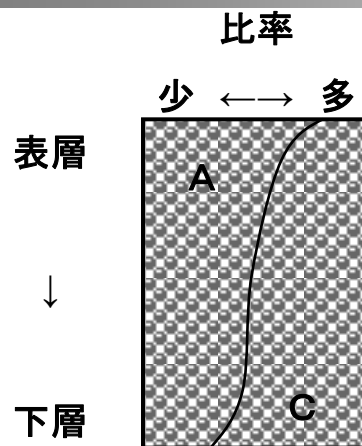
- ・通水流量、樹脂比、温度、溶存酸素、酸化促進物質、クラッド及び
イオン鉄濃度、再生又は非再生、逆洗頻度……

2. TOC低減技術

BWRコンデミでは高架橋度樹脂による非再生運転が普及しつつあり、更なる水質向上に向けての対応として、次のTOC低減技術のコンデミへの適用が検討されている。

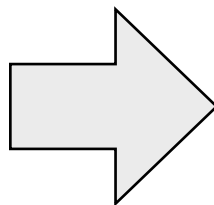
- ①樹脂層配置法改善の検討
- ②新規アニオン樹脂の開発

① 樹脂層配置法改善の検討



【従来の混床】

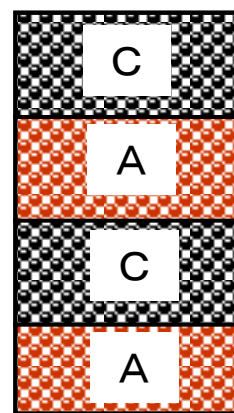
- ・カチオン/アニオン樹脂を混合状態で使用。
- ・比重差があることから、下層部はカチオンリッチ。



←カチオンオーバーレイ

【カチオンオーバーレイ】

- ・カチオンの2/3量を混床の上部に配置。



【4層CD】

- ・上からカチオン/アニオン/カチオン/アニオン樹脂を半量ずつ配置。

樹脂層配置法を改善することで、カチオン樹脂溶出TOCをアニオン樹脂で効率的に除去することを期待。

カチオンオーバーレイ、4層CDの実機実証結果

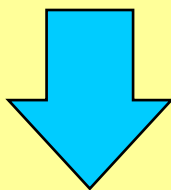
	カチオンオーバーレイ (Aプラント)	4層CD (Bプラント)
実施前炉水 硫酸濃度 ($\mu\text{g/L}$)	4.6	1.0～1.5
実施後炉水 硫酸濃度 ($\mu\text{g/L}$)	3.6	0.5～1.0
低減率 (%)	約20	30～50

樹脂層配置
法を改善す
ることで硫酸
低減が可能。

引用文献：2010年3月原子力学会発表資料より抜粋

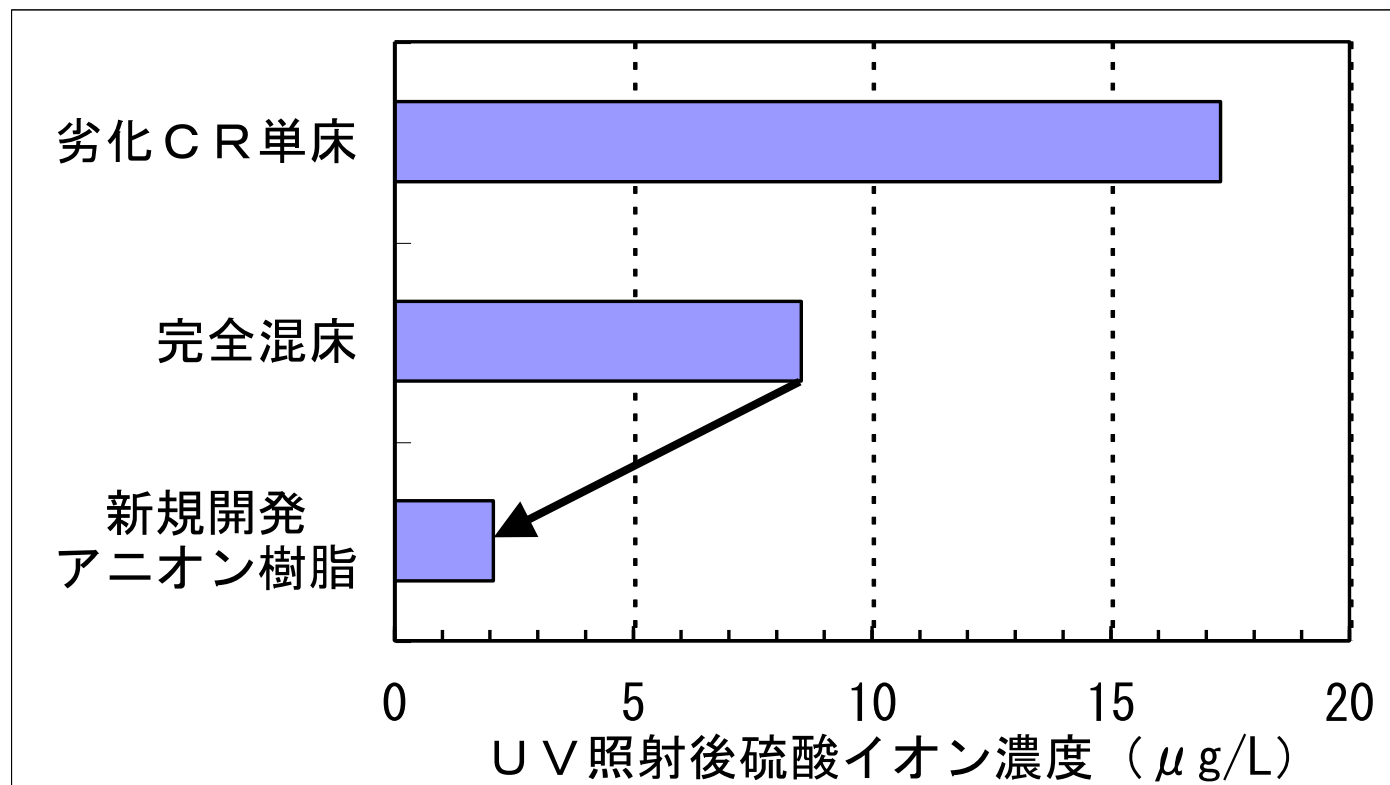
② 新規アニオン樹脂の開発

●原子炉水硫酸濃度低減対策として、現行のアニオン樹脂では、カチオン樹脂から溶出するT O Cの除去能力が十分ではない。



樹脂構造の適正化を図り、従来樹脂に比べT O C除去能力の高い新規アニオン樹脂を開発した。今後、コンデミへの適用性試験を行い実機に提案。

復水脱塩装置からリークするTOCの低減



新規開発アニオン樹脂は、従来樹脂に比べTOC除去能力に優れる。

3. ま と め

1. コンデミに使用されてるイオン交換樹脂について、性能管理の方法、TOC(PSS)溶出挙動評価の必要性、TOC管理技術について説明を行なった。特に、カチオン樹脂より溶出するTOCの平均分子量による管理方法の有効性を説明。
2. TOC低減技術として、既存のコンデミ装置に容易に適用できる4層化コンデミなど配置法の改善について説明。また、新規技術として、TOC除去用アニオン樹脂を紹介。