

# BWR復水脱塩装置樹脂の 劣化メカニズムに基づく性能評価方法

中部電力 電力技研

○稲垣

日立GEニュークリア・エナジー

大久保

栗田工業

安達

# 復水脱塩装置(CD)樹脂の運用

## ○CDの役割

腐食性物質の原子炉への持ち込みを防止

- ・海水インリーク発生時
- ・プラント運転中



運転中の不純物除去や劣化により、CD樹脂性能が低下

## ○樹脂の性能評価

プラント停止前に、次サイクルにおける樹脂性能が確保されているかを確認

- ・貫流交換容量
- ・TOC溶出速度 等



次サイクルも  
継続使用

定検中に  
新樹脂に取替

腐食性物質：SCC影響

- ・塩化物イオン
- ・硫酸イオン

BWRにおけるCD運用

炉内への腐食性物質の流入を避けるため、薬品再生を行わない  
(非再生運用・設計)

## ○課題

### 現状（当社）

BTC試験に塩化ナトリウム溶液を使用・・・塩化物イオンのみを対象（再生運用当時から変わらず）

### 事象

酸化劣化した樹脂で、塩化物イオンと硫酸イオンで溶出挙動に違い  
→ 樹脂が性能低下すると、硫酸イオンが先に溶出？

### 課題

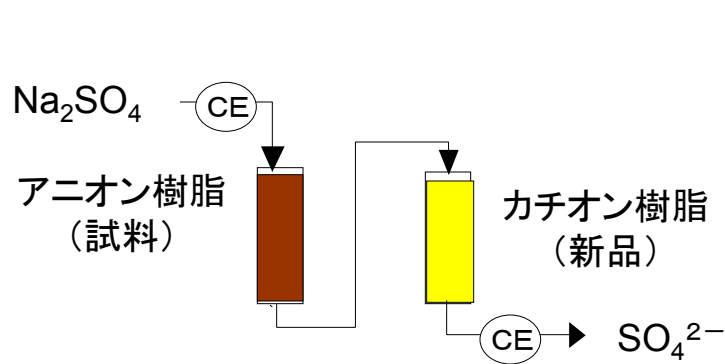
硫酸イオンを考慮した樹脂の性能評価方法の検討

## ○目的

硫酸イオンを考慮した樹脂の性能評価方法の確認

- ①BTC試験における**模擬海水**（塩化物イオン＋硫酸イオン）の使用
- ②BTC試験に代わる評価方法として**硫酸イオン移動速度**の適用性

# 硫酸イオン移動速度



測定装置の模式図

$$K = \frac{SV \times d}{6 \times (1 - \varepsilon)} \times \ln \left( \frac{C_0}{C} \right)$$

$K$  : アニオン樹脂内の硫酸イオン移動速度 [ m/sec ]

$\varepsilon$  : アニオン樹脂層の空隙率 ( - )

$d$  : アニオン樹脂の粒径 [ m ]

$SV$  : イオン交換樹脂カラムの通水流速 [ 1/sec ]

$C_0$  : 硫酸ナトリウム希薄溶液の濃度 [  $\mu\text{g/L}$  ]

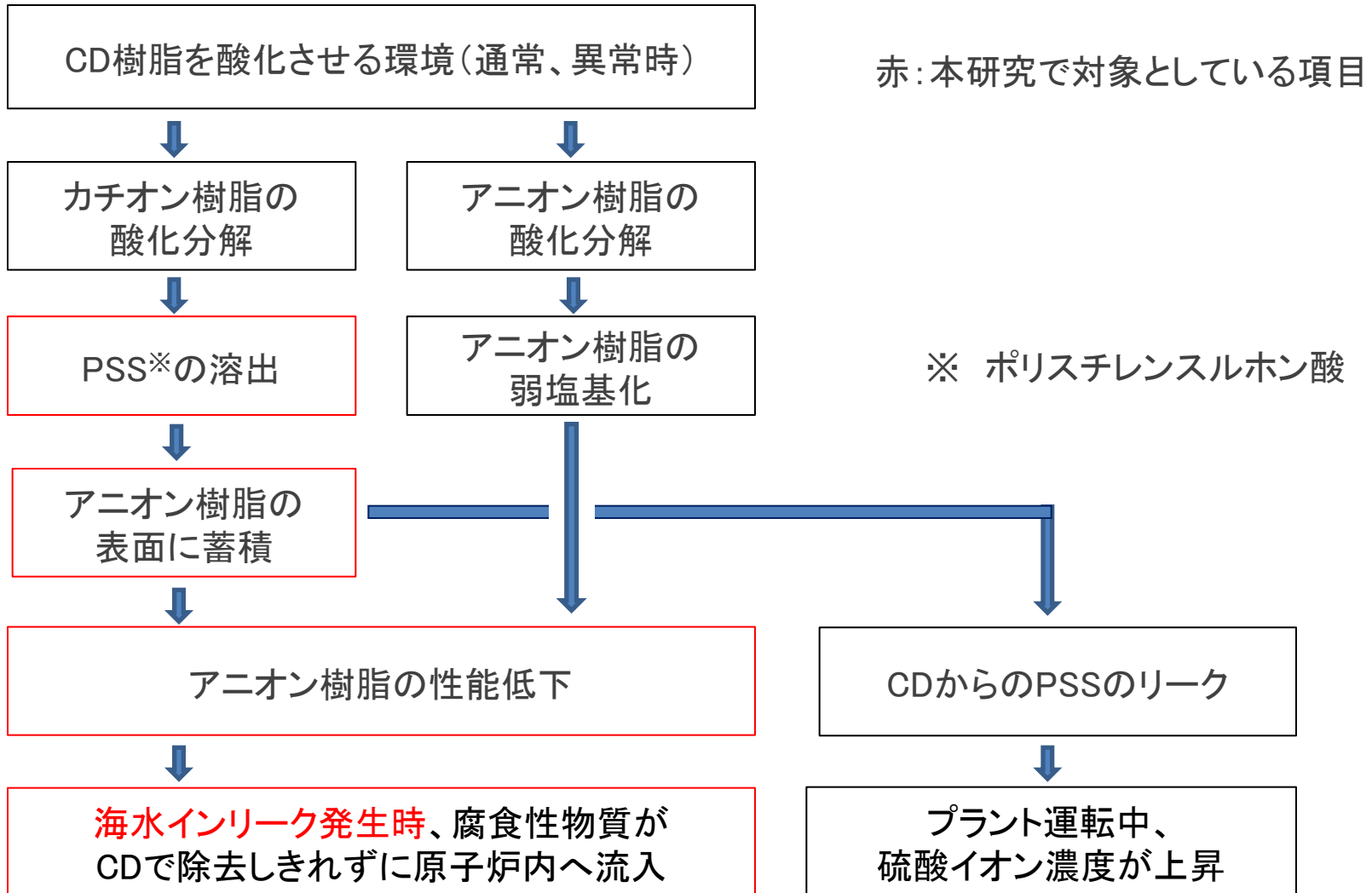
$C$  : 比抵抗値から計算される硫酸イオン濃度 [  $\mu\text{g/L}$  ]

- ・アニオン樹脂の硫酸イオン除去能力を、端的に表している。
- ・測定方法がBTC試験に比べて、簡便(装置、時間)である。
- ・火力およびPWRで採用されているが、BWRでは実績なし。



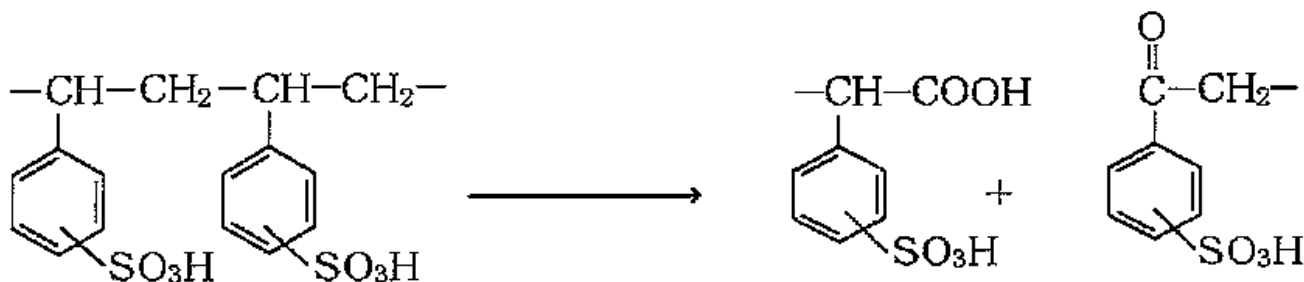
BWRの実機使用樹脂を用いたデータを採取して、BTC試験の補完(or代替)として使用できるか確認する。

# CD樹脂の酸化劣化の影響



# 劣化メカニズム① カチオン樹脂からのPSSの溶出

- ・主にカチオン樹脂の母体が酸化を受けて網目構造の鎖部分が切断される。

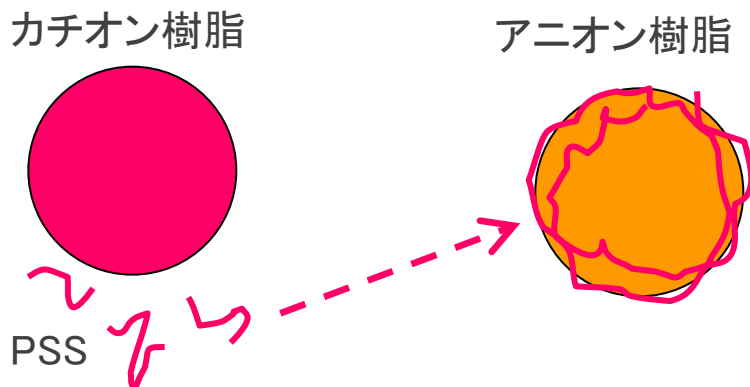


(架橋度が低いほど酸化を受け易い)

- ・切断の過程でできたポリスチレンスルホン酸(PSS)が溶出する。

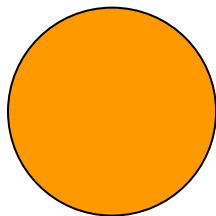
# 劣化メカニズム② アニオン樹脂によるPSSの捕捉

- ・PSSはアニオン樹脂の表面に捕捉されて、樹脂がPSS汚染される。



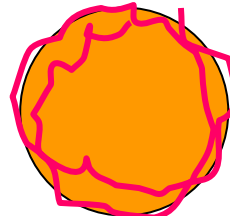
- ・PSS汚染度の高いアニオン樹脂ほど、反応速度が遅くなり、不純物イオンの除去能力が低下する傾向にある。

PSS汚染が少ない



反応速度が速い

PSS汚染が多い



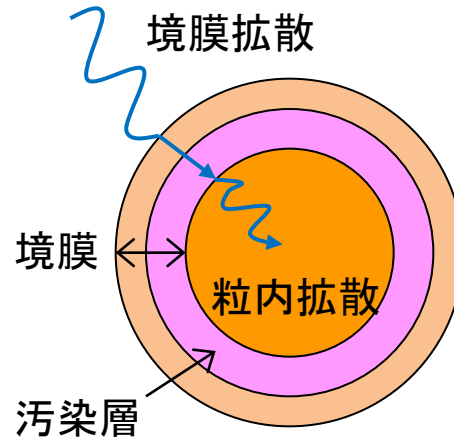
反応速度が遅い

不純物イオンの  
除去能力が低い

# 劣化メカニズム③ 硫酸イオンと塩化物イオンの違い

イオン交換樹脂による  
不純物イオン除去の過程

- ①境膜拡散
- ②粒内拡散



不純物イオンの  
境膜への付着・濃縮



汚染層の増加

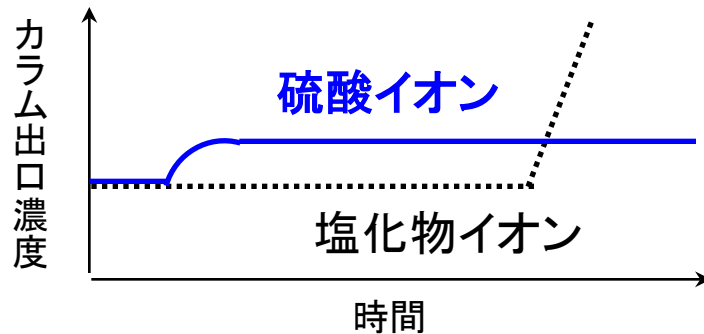


不純物イオンの  
樹脂表面への到達阻害



除去性能の低下

○推定メカニズム



硫酸イオンは、塩化物イオンに比べ  
大きいために、境膜拡散速度が遅く、  
樹脂表面での汚染程度も大きくなり、  
先にリークし始める。



## コールド試験：（模擬劣化樹脂）

### ①PSS付着による樹脂の性能低下

- ・模擬劣化樹脂の作成
- ・硫酸イオンと塩化物イオンに対する性能低下の比較

### ②模擬劣化樹脂のBTC試験

- ・模擬海水でのBTC試験
- ・硫酸イオン移動速度とBTC試験結果の相関

## ホット試験：（実機使用樹脂）

### ①実機使用樹脂の分析

- ・実機使用樹脂の劣化傾向
- ・使用環境による傾向の違い（浜岡3, 4, 5号機）

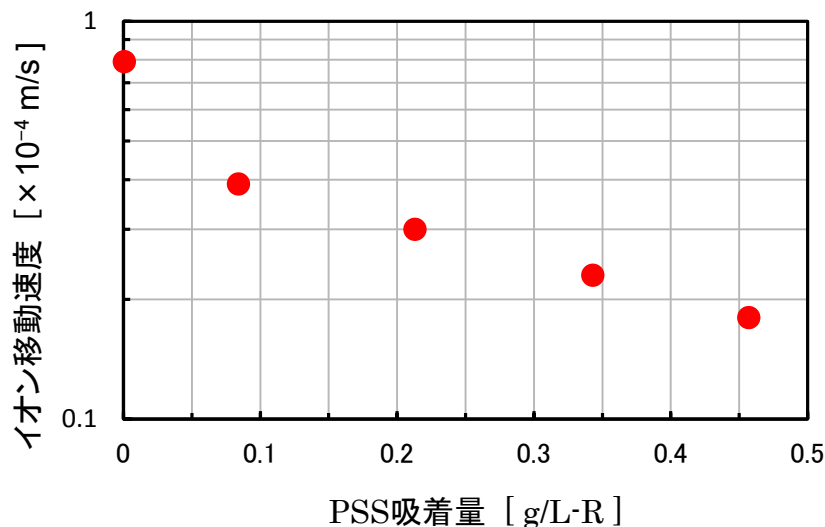
### ②実機使用樹脂のBTC試験

- ・実機使用樹脂を用いた模擬海水でのBTC試験
- ・実機使用樹脂を用いた硫酸イオン移動速度とBTC試験結果の相関

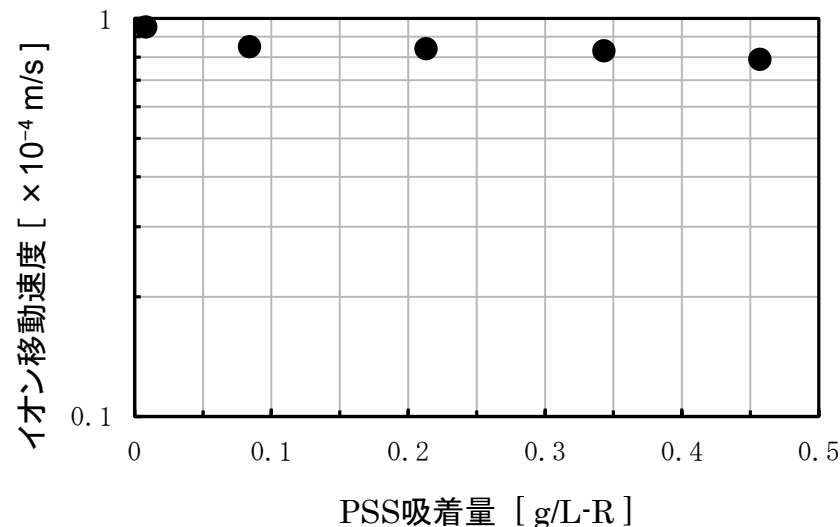
# コールド試験① PSS吸着による樹脂の性能低下

○試験： 新品のアニオン樹脂にPSS試薬を吸着させ、性能低下程度の異なる模擬劣化樹脂を作成する。また、低下の傾向を確認する。

硫酸イオン移動速度



塩化物イオン移動速度

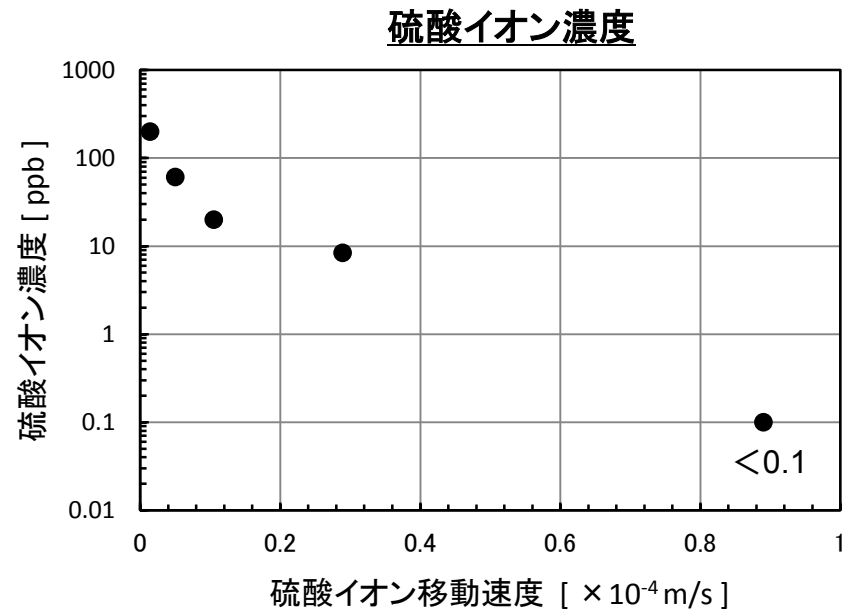
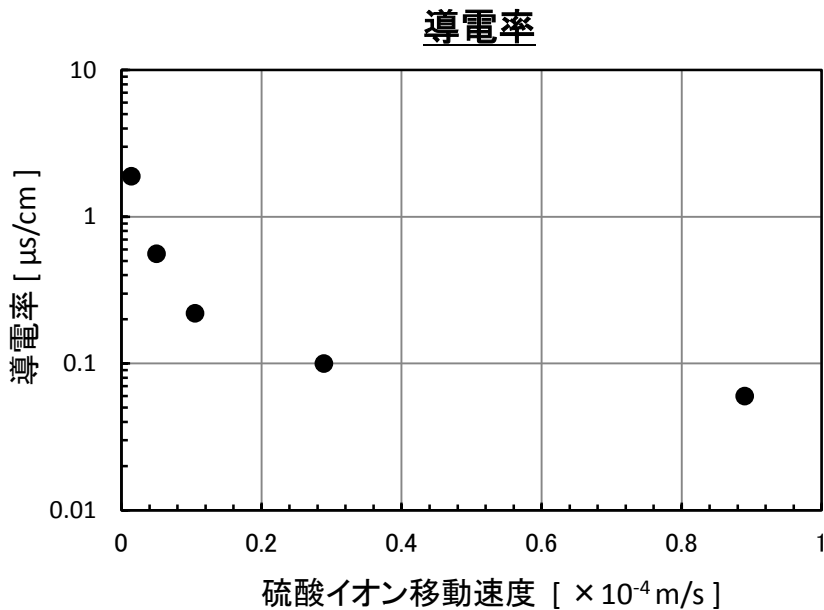


○結果： ・性能低下程度の異なる模擬劣化樹脂を作成できた。  
・PSS吸着による性能低下傾向は、塩化物イオンよりも硫酸イオンで顕著に表れることが確認できた。

# コールド試験② 模擬劣化樹脂のBTC試験

○試験： 模擬劣化樹脂を用いて、模擬海水によるBTC試験を行い、硫酸イオン移動速度とBTC試験結果※との関係を確認する。

※ 通水1時間後のカラム出口の導電率および硫酸イオン濃度



○結果： 硫酸イオン移動速度が、BTC試験（出口導電率、イオン濃度）と同様に、樹脂の性能低下を表す指標となることを確認した。

# ホット試験に用いた実機使用樹脂の種類

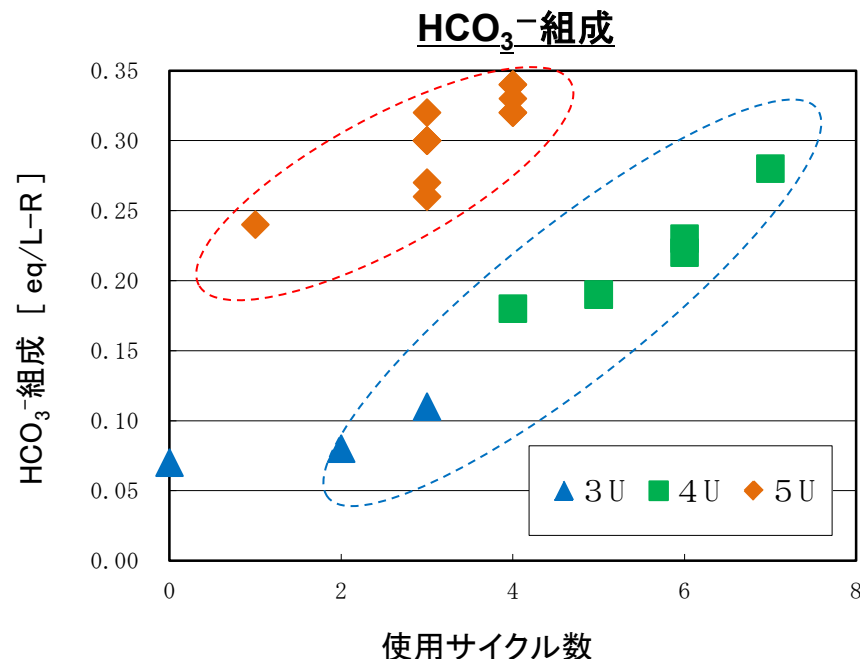
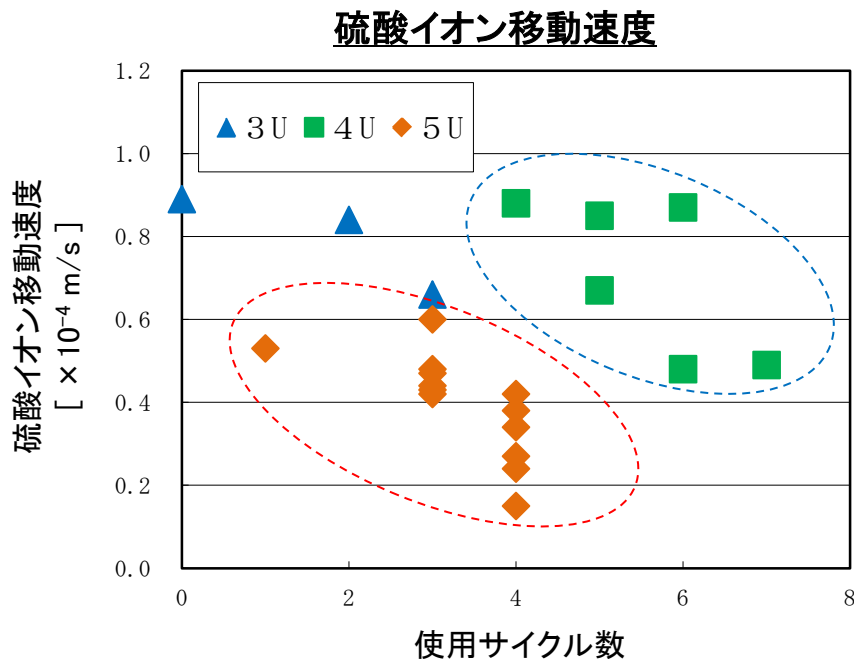
○試験： 実機使用樹脂を用いた模擬海水でのBTC試験を行い、樹脂の性能評価方法としての妥当性を確認する。

- ① 樹脂の分析 ⇒ 各試料の劣化傾向の把握  
； 硫酸イオン移動速度、 $\text{HCO}_3^-$ 組成、他 全10項目
- ② 模擬海水でのBTC試験

○試料：

プラント	樹脂塔	使用サイクル数	備考
浜岡 3号機	A塔	3サイクル	試料採取後、1週間以内に試験・分析を実施。 ただし、※印の試料は、採取後1年以上の保管期間を有する。  浜岡5号機の樹脂は、第2サイクルのタービントリップによるプラント停止後に、 <b>大気飽和水による過度な通水</b> を経験している。
	F塔	2サイクル	
浜岡 4号機	A塔	5※、6※、7サイクル	
	C塔	4※、5※、6サイクル	
浜岡 5号機	A塔	1+α※、3※、4サイクル	
	B塔	3※、4サイクル	
	C塔	〃	
	D塔	〃	
	E塔	〃	
	F塔	〃	

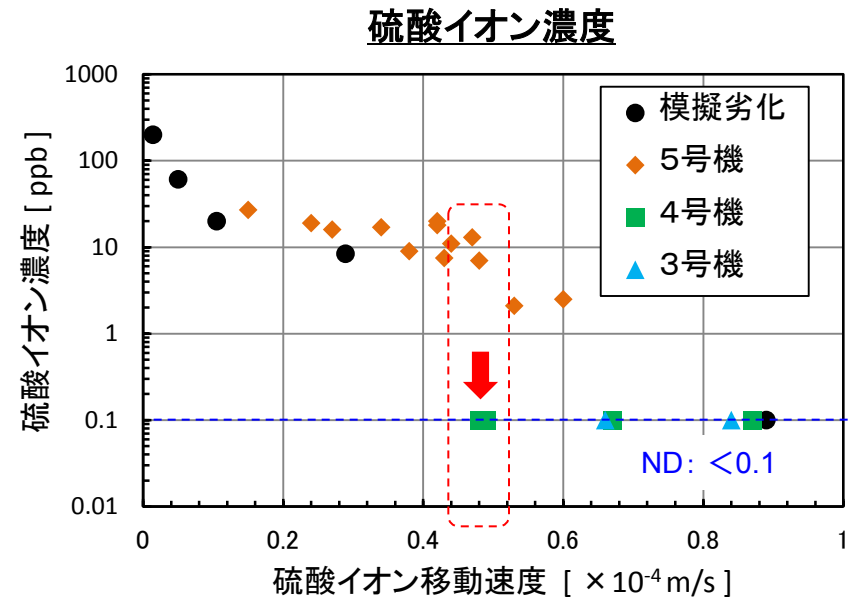
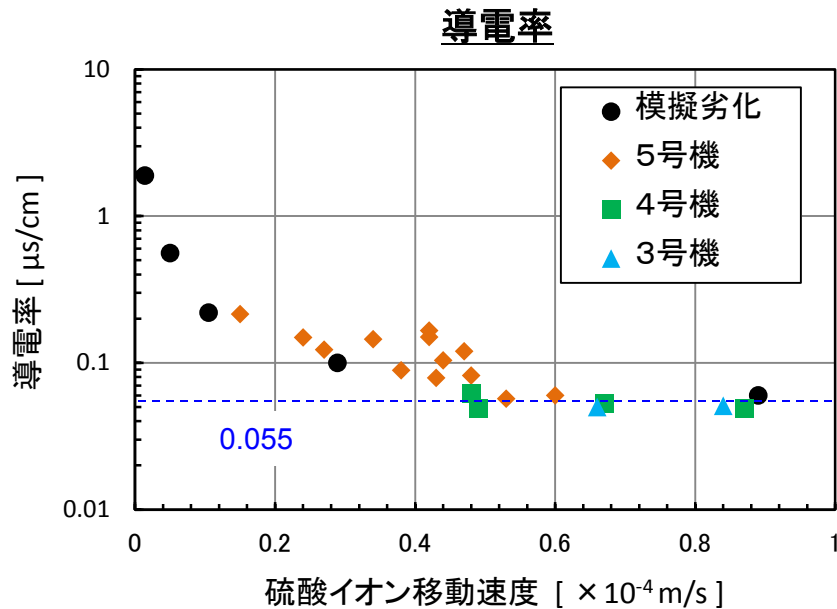
# ホット試験① 実機使用樹脂の分析



- 結果：
- ・使用サイクル数の増加にともない、硫酸イオン移動速度は低下し、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>組成は増加する。
  - ・5号と3, 4号では、使用サイクル数と性能低下の傾向が異なる。

⇒ 5号の樹脂は、大気飽和水の過度な通水のため、通常の経年変化よりも酸化劣化が進行していると推定。

# ホット試験② 実機使用樹脂のBTC試験(2)



○結果： 実機使用樹脂と模擬劣化樹脂では、硫酸イオン移動速度とBTC試験結果の相関が概ね一致。( ↓ を除く )

- ・ 模擬海水使用のBTC試験による性能評価の有効性を確認
- ・ 硫酸イオン移動速度による性能評価の適用性を確認(例外あり)

BWRのCD樹脂の非再生運用における樹脂の性能評価方法について、硫酸イオンの影響を考慮して検討した。

模擬劣化樹脂を用いたコールド試験、および実機使用樹脂を用いたホット試験により、以下を確認した。

○経年変化に加えて酸化劣化した懸念のある樹脂では、模擬海水を用いたBTC試験で、より適切な性能評価が可能となる。

○硫酸イオン移動速度により、(BWRにおいても)樹脂の性能評価の指標として、劣化傾向を確認することが可能である。ただし、一部の樹脂で 整合がとれておらず、実機適用に向けた課題である。