

# 復水脱塩装置における有機性不純物低減技術の開発

出水 丈志\* 出口 達也\*\*

## Improvement of Leaching Characteristics of TOC from Condensate Demineralizers

by Takeshi IZUMI, & Tatsuya DEGUCHI

Recent nuclear power plants require high purity water to protect nuclear reactors or steam generators from stress corrosion cracking (SCC). It is especially important to minimize sulfate ion leaching caused by oxidative degradation of cation exchange resins in condensate demineralizers during operation.

A uniform particle size (UPS) strong acid cation gel resin with 14% cross-linkage and excellent oxidization stability has recently been developed and applied to condensate purification systems.

For further improvement of water quality, some methods, such as the use of cation overlayers, have been examined to modify the resin bed configuration in condensate demineralizers. We have tested these methods by cold column testing.

We have also developed a new anion exchange resin capable of efficiently absorbing organic leachables from cation exchange resins and evaluated it by cold column testing.

**Keywords:** Ion exchange resin, Condensate demineralizers, Leachables, Total organic carbon, Cation overlayer, 4-layered bed

### 1. はじめに

原子力発電プラントにおいては、プラント構成材料の健全性維持の観点から、系統水を高純度に維持することが求められている。そのためには系統水の浄化設備である復水脱塩装置及びそこで使用されているイオン交換樹脂の役割が非常に重要となっている。

ここでは、復水脱塩装置に求められる水質の高純度化対応としての、有機性不純物低減技術について紹介する。

### 2. イオン交換樹脂に求められる機能

沸騰水型原子力発電（BWR）プラントに設置されている復水脱塩装置の目的及び機能は、系統内に持ち込まれる海水成分である塩化ナトリウムなどのイオン成分と、クラッドと呼ばれるプラント構成材料に起因する懸濁性腐食生成物の除去である。BWRプラントの概略フ

ローを図1に示す。

また、加圧水型原子力発電（PWR）プラントの一次系及び二次系でも、脱塩装置にてイオン性及び懸濁性不純物の除去を行っている。

原子力発電プラントを安定的にかつ信頼性高く運転するために、原子炉や蒸気発生器の水質を高純度に維持することが、最も重要な課題の一つである。

さらに、プラントの高経年化に伴い、原子炉構成材料の健全性に影響を及ぼすような幾つかの事象が顕在化しており、その一つとして炉内構造物の粒界応力腐食割れ（IGSCC）がある。

IGSCCは、水環境、材料、応力の三つの要因が重なることによって発生すると考えられている。水環境に影響を及ぼす主因子の一つとして、原子炉水中の主たる不純物イオンである硫酸イオンの存在が挙げられる。この硫酸イオンは、主として復水脱塩装置で使用されているカチオン樹脂の酸化劣化によって溶出したポリスチレンスルホン酸を主体とする有機性不純物が原子炉内で分解し生成される<sup>1)</sup>。

BWRプラントの復水脱塩装置では、架橋度8%の強酸性ゲル型カチオン樹脂が使用されていたが、近年は炉水硫酸濃度低減を目的にして化学的安定性（耐酸化性）に

\* 風水力機械カンパニー 国内事業統括 原子力水処理事業統括部 原子力技術室 技術管理・開発グループ

\*\* 同 同 同 同  
同 水処理設計グループ

日本イオン交換学会主催 第25回イオン交換セミナーで発表した内容を一部加筆・修正して転載した。

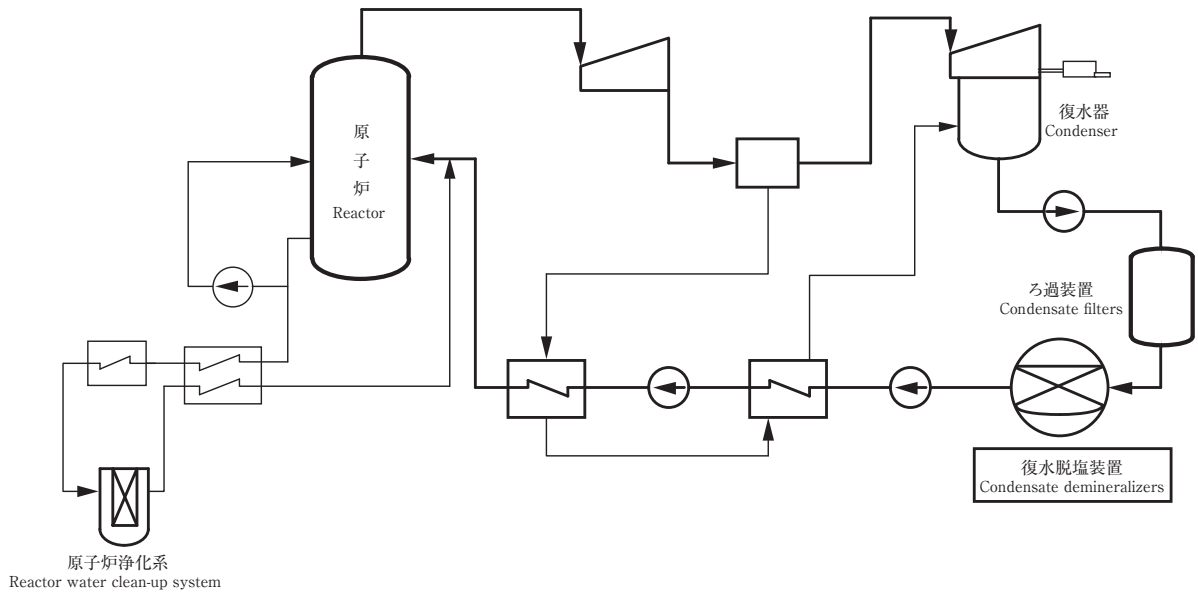


図1 BWRプラントの概略フロー  
 Fig. 1 Schematic flow diagram of BWR nuclear power plants

優れた有機性不純物の溶出の少ない架橋度14～16%のカチオン樹脂が使用されることも増えている<sup>2)</sup>。一方のアニオン樹脂には、架橋度8%相当の強塩基性ゲル型が使用されている。

一般に、カチオン樹脂から酸化劣化などで溶出する有機性不純物の一部はアニオン交換樹脂によってある程度吸着されることが分かっており<sup>3)</sup>、この性能に着目し、脱塩塔内での樹脂の配置法を工夫することや、有機性不純物の吸着能力の更に高いアニオン樹脂を開発することで、原子炉水中の硫酸イオン濃度の低減技術を見出した<sup>4～7)</sup>。

本報では、原子炉水中の硫酸イオン濃度の低減技術である脱塩塔内樹脂配置変更及び新規アニオン樹脂での有機性不純物除去性能に関する試験結果について紹介する。

### 3. 原子炉水中硫酸イオン濃度低減対策

#### 3-1 脱塩塔内樹脂層配置方法の検討

通常の混床タイプの樹脂配置ではカチオン樹脂とアニオン樹脂が混合状態で使用されている。しかし、カチオン樹脂はアニオン樹脂に比べて密度や粒度が大きいため、脱塩塔内の樹脂層下層部ではカチオン樹脂の存在比率が高く、このカチオン樹脂から溶出した有機性不純物はアニオン樹脂との接触機会が少なく、リークする可能性がある。

そこで、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物をアニオン樹脂で効率的に吸着する方法として、「カチオン

オーバーレイ」と「カチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイ」、「4層CD」を考案した。

カチオンオーバーレイは、樹脂層の上部にカチオン樹脂層を形成させる脱塩塔の樹脂配置方法であり、カチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイはこれに加え脱塩塔底部にアニオン樹脂層を形成させる樹脂の配置方法である。4層CDは樹脂層上部からカチオン樹脂/アニオン樹脂/カチオン樹脂/アニオン樹脂の順に樹脂層を配置する方法である。カチオンオーバーレイを実施することで、カチオン樹脂の大半が表層部に存在することになり、このカチオン樹脂層から溶出する有機性不純物がアニオン樹脂と接触する時間を長くすることができる。また、アニオンアンダーレイや4層CDとして最下層部にカチオン樹脂を配しないことで有機性不純物が直接リークする可能性を低くできる。

これらの樹脂層配置の効果で、カチオン樹脂由来の有機性不純物の効率的な吸着が可能となり、脱塩塔からのリーク量を少なくでき、原子炉水中の硫酸イオン濃度を低減できる。図2にこれら対策の概念図を示す。

#### 3-2 有機性不純物除去用新規アニオン樹脂

被処理水中に含まれる水溶性の有機物の多くは水酸基やカルボキシル基、スルホン基等を有しているためアニオン樹脂に吸着され、カチオン樹脂から溶出する分子量が1000～数万のポリスチレンスルホン酸を主とする有機性不純物もある程度吸着することができる。しかし、BWRプラントの復水脱塩装置に使用している強塩基性

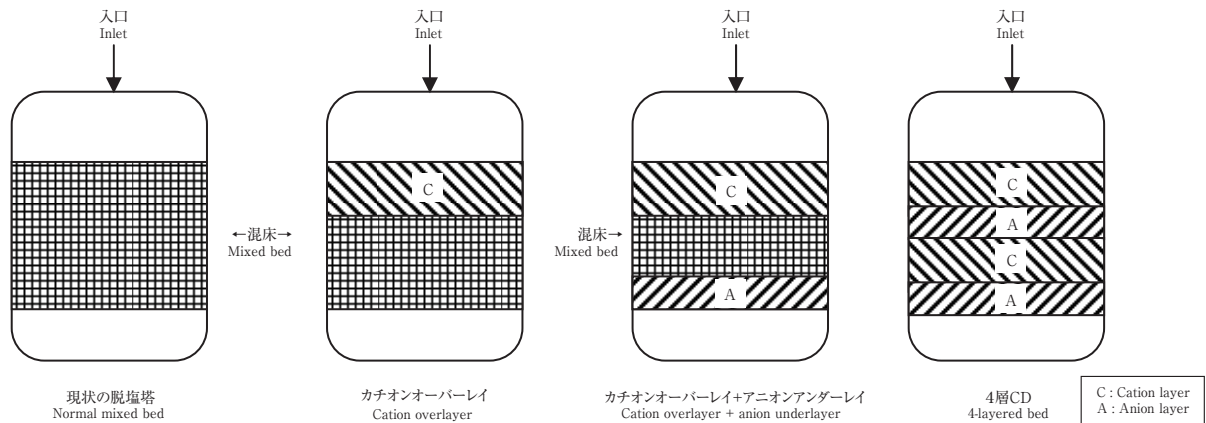


図2 各種樹脂層配置方法の樹脂層配置状況  
Fig. 2 Conceptual diagram of each resin bed configuration

アニオン樹脂は、頻繁な逆洗に耐え得る耐磨耗性強度を有するゲル型であり、ポーラス型樹脂のようなマクロポアを有していないため、有機物の吸着能力が低い。

この対策として、カチオン樹脂から溶出する有機物不純物吸着に有効と想定される構造を有する新規アニオン樹脂を選定し、評価した。

#### 4. 試験方法

脱塩塔内樹脂層配置方法の試験では、BWRプラントの復水脱塩装置にて使用されているイオン交換樹脂を用い、各樹脂層配置法に対する有機性不純物リーク量を測定した。

また、新規アニオン樹脂の試験では、カチオン樹脂溶出物及び標準分子量を有するポリスチレンスルホン酸水溶液を通水し、吸着率を測定した。さらに、復水脱塩装置として要求される海水漏えい対応能力について評価した。

試験方法詳細を次に記す。

##### 4-1 有機性不純物の模擬

試験に使用するカチオン樹脂に対して、実機での経年使用での劣化を模擬するため、次の手順であらかじめ酸化処理を施した。

- ①カチオン樹脂DOWEX HCR-W2 (H) (ダウケミカル社製、以下略) に鉄イオン (III) を 15 g/L 負荷。
- ②0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液中で樹脂：水比 1：4 にて 60℃ 6時間処理。
- ③純水で十分に洗浄。

新品のカチオン樹脂：DOWEX HCR-W2 (H) から溶出するポリスチレンスルホン酸の平均分子量は1900に対し、加速酸化処理を施した同カチオン樹脂からの溶出

平均分子量は4160であった。一方、BWRプラントの復水脱塩装置で使用しているカチオン樹脂から溶出するポリスチレンスルホン酸の平均分子量は樹脂寿命末期で4000～4500程度であり、今回の加速酸化処理はおおむね劣化状態を模擬できていることが確認できた。

また、アニオン樹脂については、1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を用い、20倍量再生を実施した後、純水で十分に洗浄し、試験に供した。

##### 4-2 各樹脂層配置法の効果確認試験

試験に用いた装置の概略フローを図3に示す。

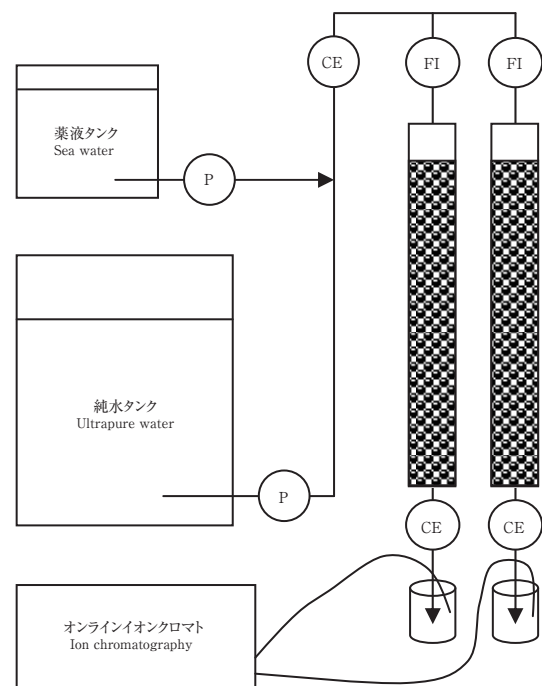


図3 カラム試験装置概略フロー  
Fig. 3 Schematic flow diagram of column test apparatus

通水試験条件は次のとおりである。

- ①カラム内径：30 mm
- ②樹脂層高：約1000 mm
- ③カチオン樹脂／アニオン樹脂体積比：1.6/1 (H/OH)
- ④カチオン樹脂量：435 mL
- ⑤アニオン樹脂量：272 mL
- ⑥通水線流速：120 m/h
- ⑦通水流量：1400 mL/min
- ⑧被処理水温度：45℃
- ⑨被処理水溶存酸素条件：大気飽和水

ここで、樹脂層高や通水線流速などの条件は実機相当とした。また、樹脂比はプラントによって異なっているが、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物量を明確に評価するため、いずれのプラントでの樹脂比よりもカチオンリッチの条件とした。

なお、本試験での供試樹脂は、BWRプラントの復水脱塩装置にて広く使用されているもので、次のとおりである。

- ①カチオン樹脂DOWEX HCR-W2 (H)
- ②アニオン樹脂DOWEX SBR-P C (OH) (ダウケミカル社製、以下略)

樹脂層は次のように配した。

- a) 樹脂層配置1：カチオンオーバーレイ  
163 mLカチオン樹脂+混床 (272 mLカチオン樹脂+ 272 mLアニオン樹脂)
- b) 樹脂層配置2：カチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイ  
163 mLカチオン樹脂+混床 (272 mLカチオン樹脂+ 136 mLアニオン樹脂) + 136 mLアニオン樹脂
- c) 樹脂層配置3：4層CD  
217.5 mLカチオン樹脂+ 136 mLアニオン樹脂+ 217.5 mLカチオン樹脂+ 136 mLアニオン樹脂
- d) 樹脂層配置4：アニオンアンダーレイ (リファレンス1)  
混床(435 mLカチオン樹脂+ 136 mLアニオン樹脂) + 136 mLアニオン樹脂
- e) 樹脂層配置5：完全混床 (リファレンス2)  
435 mLカチオン樹脂+ 136 mLアニオン樹脂

樹脂層配置1では、カチオン樹脂とアニオン樹脂を同体積の混床層とし、余剰分のカチオン樹脂をオーバーレイ層とした。

樹脂層配置2では、樹脂層配置1の混床層の半量のアニオン樹脂を下層部に配した。

樹脂層配置3では、カチオン樹脂とアニオン樹脂のそれぞれ半量ずつを上層部から順番に配した。

樹脂層配置4 (リファレンス1) では、樹脂層配置2の下層部アニオン樹脂量をアンダーレイし、残りを混床として配した。なお、このアニオン樹脂層をアンダーレイする方法は、米国等の復水脱塩装置で実施されている方法である。

樹脂層配置5 (リファレンス2) では、一般的な復水脱塩装置で用いられている混床とした。

樹脂層からリークするカチオン樹脂由来の有機性不純物量は、オンラインにてカラム出口水にUVを照射してイオンクロマト分析装置 (ダイオネクス社 ICS-3000) に供給し、硫酸イオン濃度を測定することで求めた。

また、海水漏えい対応能力は、原水側に10 GPMの海水漏えいに相当する模擬海水を注入し、出口導電率が0.01 mS/m (= 0.1 μS/cm) になるまでの破過時間で評価した。この際に付加したイオン濃度条件は次のとおりである。

- ①ナトリウム：7.1 mg/L
- ②塩素：10.9 mg/L
- ③硫酸：1.6 mg/L

#### 4-3 新規アニオン樹脂による有機性不純物吸着試験

新規アニオン樹脂による有機性不純物吸着試験装置の概略フローを図4に示す。通水試験条件は次のとおりである。

- ①カラム内径：16 mm
- ②樹脂層高：100 mm
- ③通水線流速：120 m/h
- ④通水流量：400 mL/min
- ⑤被処理水温度：室温
- ⑥被処理水有機性不純物 (全有機炭素：TOC) 濃度：100 μg/L

被処理水に付加した有機性不純物は以下の5種類である。

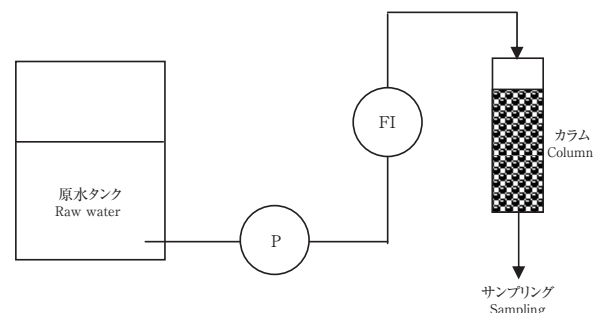


図4 有機性不純物除去試験装置の概略フロー  
Fig. 4 Schematic flow diagram of the PSS removal test apparatus



- ①カチオン樹脂DOWEX HCR-W2 (H) 新品樹脂溶出液 (平均分子量：1900)
- ②カチオン樹脂DOWEX ETR-C3 (H) (ダウケミカル社製, 以下略) 新品樹脂溶出液 (平均分子量：11200)
- ③分子量既知標準ポリスチレンスルホン酸 (平均分子量：1640)
- ④分子量既知標準ポリスチレンスルホン酸 (平均分子量：4950)
- ⑤分子量既知標準ポリスチレンスルホン酸 (平均分子量：8000)

被処理水を5分ごとに12回 (計60分間) サンプルングしてTOC濃度を測定し、測定値を平均して平均吸着率を求めた (TOC濃度の測定には株島津製作所製のTOC-5000 Vを用いた)。

なお、新規アニオン樹脂での処理の基本性能を評価するために、従来アニオン樹脂との比較及び実機長カラムでの試験及び、海水漏えい対応能力評価試験も実施した。

## 5. 試験結果

### 5-1 樹脂層配置法改善による有機性不純物低減効果

実機長カラム試験装置を用いて実施した通水試験で、種々の樹脂層からリークする硫酸イオン濃度と、海水漏えい対応能力の破過時間を比較して図5、6に示す。

ここでリークする有機性不純物総量を把握するために、新品カチオン単床及び加速酸化カチオン単床での通水時のデータを記載している。

カチオン単床での結果として、新品カチオン単床からは7 µg/L、加速酸化処理カチオン単床からは17 µg/Lの硫酸イオンがリークし、加速酸化処理によって約2.5倍の溶出量となった。また、リファレンス2の樹脂層配置5である加速酸化処理カチオン樹脂とアニオン樹脂の混床では8 µg/Lのリーク量で、混床中のアニオン樹脂で半分以上の有機性不純物が除去されたこととなる。

樹脂層配置1ではリファレンス2の完全混床に比べて26%の低減効果があった。同様に、樹脂層配置2では51%低減、樹脂層配置3では55%低減で、樹脂層配置4 (リファレンス2) の49%低減よりも低減効果が大きいことが確認できた。

次に海水漏えい対応能力に関しては、図6から分かるように樹脂層配置5と樹脂層配置1では、ほとんど差が認められない。一方、樹脂層配置2、3、4はこれらに比べて破過時間は短くなった。しかし、いずれの樹脂層配置でも新品樹脂に対する設計基準値である破過時間であ

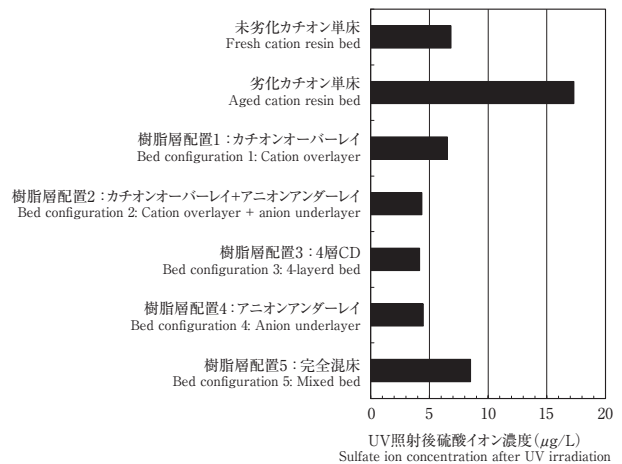


図5 有機性不純物リーク量比較  
Fig. 5 Organic leachables concentration in the column effluent

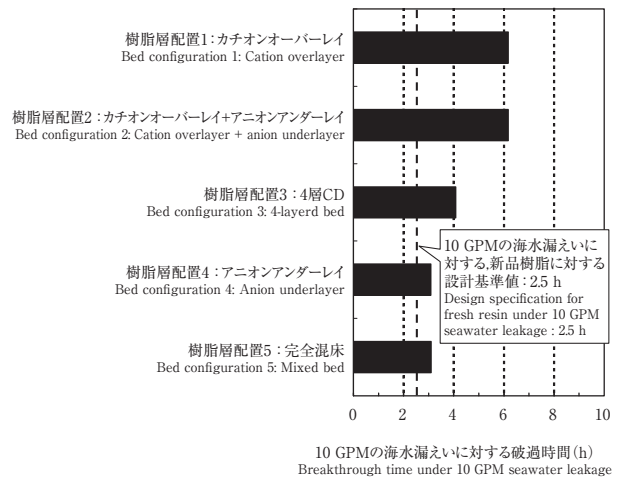


図6 10 GPMの海水漏えいに対する破過時間比較  
Fig. 6 Breakthrough time for each bed configuration under 10 GPM seawater leakage condition

る2.5時間以上を満足しており、更に近年は復水器材料の材質変更や運用管理の最適化により特に10 GPMのような過大な規模の海水漏えいは発生していないことから、これら樹脂層配置法を適用しても問題はないものと評価している。

### 5-2 新規アニオン樹脂による有機性不純物低減効果

従来アニオン樹脂と新規アニオン樹脂を用いた有機性不純物吸着試験の結果を表に、また実機長カラムによる混床からの硫酸イオンリーク量測定結果を図7に示す (この図には、5-1項での試験のリファレンスデータも記載)。

表から分かるように、従来アニオン樹脂を見ると分子

表 従来アニオン樹脂と新規アニオン樹脂の有機性不純物吸着率比較 (単位: %)

Table PSS adsorption rate of anion exchange resins (unit: %)

樹脂 Resins	有機性不純物溶液 Solution	カチオン樹脂溶出液 <sup>注1</sup> (MW=1900) *1 Leachable from HCR-W2	カチオン樹脂溶出液 <sup>注2</sup> (MW=11200) *2 Leachable from ETR-C3	標準PSS (MW=1640) Standard PSS solution with a MW of 1640	標準PSS (MW=4950) Standard PSS solution with a MW of 4950	標準PSS (MW=8000) Standard PSS solution with a MW of 8000
従来アニオン樹脂 (SBR-PC) <sup>注3</sup> Conventional anion resin *3		93.5	46.7	92.0	68.5	52.8
新規アニオン樹脂 Organic removal anion resin		97.0	62.8	98.5	83.2	68.5

注1: カチオン樹脂DOWEX HCR-W2 (H) である。

\* 1: DOWEX HCR-W2 (H) cation exchange resin.

注2: カチオン樹脂DOWEX ETR-C3 (H) である。

\* 2: DOWEX ETR-C3 (H) cation exchange resin.

注3: アニオン樹脂 DOWEX SBR-PC (OH) である。

\* 3: DOWEX SBR-PC (OH) anion exchange resin.

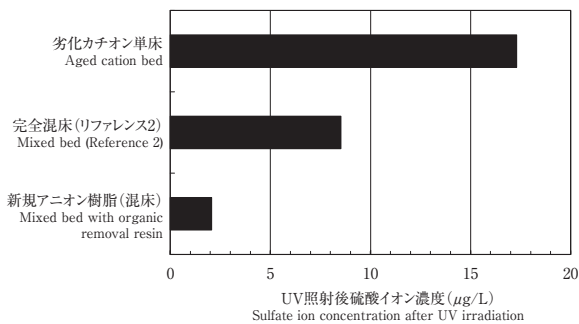


図7 実機長カラムでの新規アニオン樹脂の有機性不純物リーク量  
Fig. 7 Comparison of sulfate ion concentrations at the column outlet after UV irradiation

量が2000以下の有機性不純物に対しては90%以上の吸着率を示すが、分子量が大きくなるにつれて吸着率が低下することが分かる。一方、新規アニオン樹脂でも同様の傾向は見られるが10000を上回る有機性不純物に対しても60%以上の吸着率を有していることが分かる。

また、実機長カラムによる試験では、図7から分かるように混床と比較して約80%の低減となっており、5-1項に記載の樹脂層の配置法改善を含めた対策のなかで、新規アニオン樹脂の採用が最も効果がある対策であることが確認された。なお、海水漏えい対応能力については、破過時間が約3.1時間と従来アニオン樹脂(6.2時間)より破過時間が短いものの、図6に示すカチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイや4層CDの破過時間とほぼ同等であった。これは新規アニオン樹脂の交換容量が従来アニオン樹脂の70%程度であることが原因と評価している。

### 5-3 考察

今回の試験の結果から、カチオンオーバーレイや4層

CD等の樹脂層の配置法の工夫によって、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物を効率よくアニオン樹脂で吸着し、復水脱塩装置からリークする有機性不純物量を低減できることが確認できた。

また、新規アニオン樹脂を適用することが、有機性不純物の低減に有効であることが確認された。

既設の復水脱塩装置でイオン交換樹脂の銘柄を変更せずに、カチオンオーバーレイを採用した場合には、有機性不純物低減効果は他の方法と比較して小さいが、海水漏えい対応能力は完全混床とほぼ同等である。また、カチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイや4層CDを採用した場合には、有機性不純物低減効果は期待できるが、海水漏えい対応能力が若干低下する。

このため、有機性不純物を低減するためには、復水器にチタンなどの材料を採用し海水漏えい発生確率が低いプラントへはカチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイや4層CDを適用し、銅系材料を使用し海水漏えい発生確率が高いプラントには、カチオンオーバーレイを適用する、などの対応が必要である。

一方、脱塩装置の樹脂交換を行う場合は、原子炉水質高純度化の観点から炉水硫酸イオン濃度を低減するためには、新規アニオン樹脂の採用が有効である。ただし、新規アニオン樹脂を適用することで、従来アニオン樹脂よりも交換容量が小さくなり、海水漏えい対応能力は現状に比べ低下するため、必要機能を十分に検討して判断することが重要と考える。

## 6. おわりに

今回の試験結果をまとめると次のように言える。

- ①樹脂層からリークする有機性不純物量の低減対策として、カチオンオーバーレイやカチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイ、4層CDなど樹脂層配置法を工夫が有効である。

②海水漏えい対応能力はカチオンオーバーレイと混床は同等であるが、カチオンオーバーレイ+アニオンアンダーレイや4層CDでは混床に比べ劣る結果となった。しかし、いずれの方法でも海水漏えい対応能力は設計基準値を満足しており、本来の性能上の問題はない。

③新規アニオン樹脂を採用すると、従来樹脂使用時に比較し有機性不純物量の大幅な低減が可能である。

カチオンオーバーレイと4層CDについては、既に実プラントの復水脱塩装置に採用されており、原子炉水中の硫酸イオン濃度を適用前に比べ20～50%低減できており、今後も継続して実施する計画である。

また、新規アニオン樹脂は、有機性不純物吸着性能が高いことが確認されたが、一部開発要素が残っており、今後検討を進めることとしている。

## 参考文献

- 1) J. R. STAHLBUSH., et al, "A decomposition mechanism for cation exchange resins" Reactive Polymers, V.13, p.233-240 (1990).
- 2) T.IZUMI., et al, "Evaluation of high cross-linkage gel type cation exchange resins for condensate polishers", Proc. 59th Int'l Water Conf., Pittsburgh, PA, USA, IWC-98-47, (1998).
- 3) J. R. STAHLBUSH., et al, "Prediction and identification of leachables from cation exchange resins" Proc. 48th Int'l Water Conf., Pittsburgh, PA, USA, IWC-87-10, p.67-74 (1987).
- 4) T.IZUMI., et al, "The Reduction of Feedwater Iron by Using Absorption Characteristics of Cation Exchange Resins for BWR Condensate Demineralizers", Proc. Symposium on Water Chemistry and Corrosion in NPPs in Asia 2009, Nagoya, JAPAN, P-22, (2009).
- 5) 出水他, "復水脱塩装置樹脂配置法改善による溶出TOCの低減" 日本原子力学会2010年春の年会L13 (2010).
- 6) T. IZUMI., et al, "Improvement of Leaching Characteristics of TOC from Condensate Demineralizers", 5th International Conference on Ion Exchange (ICIE 2010), Melbourne, Australia, 1P-28, (2010).
- 7) T. IZUMI., et al, "IMPROVEMENT OF LEACHING CHARACTERISTICS OF TOC FROM CONDENSATE DEMINERALIZERS BY ADVANCED RESIN BED ARRANGEMENT METHODS", Nuclear Plant Chemistry Conference 2010, Quebec City, Canada, 7.06P, (2010).

