

復水処理装置カチオン交換樹脂 劣化防止にかかわる研究

Study on Degradation of Cation Exchange Resin for Condensate Polishing Plant

技 術 本 部 山 内 澄 男^{*1}
高 砂 製 作 所 岸 本 洋^{*2}

発電プラントの復水処理装置では、イオン交換樹脂の劣化により、不純物イオンの増加や脱塩性能の低下が引起こされる可能性がある。本研究ではカチオン交換樹脂の酸化劣化について、実機使用環境を模擬した劣化再現試験を実施し、酸化劣化促進因子を見いだすとともに、その防止対策を検討した。再生工程における懸濁物除去のための空気混入洗浄操作、及び非再生形での長期保管において、カチオン交換樹脂の酸化劣化が促進されることが確認された。空気混入洗浄回数の低減、再生形での保管等を劣化防止対策として立案した。

The degradation of condensate polisher resin might cause the deterioration of water chemistry in power plants. The cause of cation resin degradation was studied in laboratory tests which simulated actual operating condition in a condensate polishing plant. It was found that air-scrubbing and unregenerated storage accelerate the decomposition of the cation exchange resin. Decrease of air-scrubbing times and regenerated storage are suggested as countermeasures against cation exchange resin degradation.

1. ま え が き

復水処理装置は、不純物除去を目的として多くの原子力発電プラント及び火力発電プラントで利用されている。

しかし、その処理材であるイオン交換樹脂の劣化により、水質が低下する事例も幾つか見いだされている。

特に、カチオン交換樹脂は酸化分解し、その生成物であるポリスチレンスルホン酸は、それ自身、熱分解により不純物イオンである硫酸を生成するとともに、アニオン交換樹脂を汚染し脱塩性能を劣化させる。

このため、実機プラント運転環境下におけるカチオン交換樹脂の酸化劣化機構を解明し、劣化防止対策の確立が必要であるとの認識に立ち、本研究を開始した。

2. 試 験 方 法

本研究においては、復水処理装置の実機での運用状態を考慮し、次のモードについて、液側環境及び樹脂側環境を変化させ、溶出物分析を実施した。

(1) スクラビング

樹脂に付着した懸濁物を物理的に除去する空気混入洗浄操作であり、酸化という観点からは樹脂に対して最も厳しい状態と言える。

(2) 再生

高濃度の酸により各種のカチオンを溶離させる操作であり、通水中の液側環境とは著しく液性が異なる。

(3) 通水

クリーンアップから起動時にかけては、懸濁物量が多く、また通常時よりも若干酸素濃度の高い期間でもある。

(4) 保管

物理的な動きはないが、期間が長く酸素濃度も飽和となる可

表 1 樹脂劣化因子
Factor of resin degradation

環 境 因 子	温度 時間
	水質（酸素、pH、共存イオン、懸濁物）
樹 脂 因 子	樹脂イオン形 粒径
	架橋度 構造 製法
運 用	通水 停止 気液接触

能性が高い。

スクラビングの模擬における時間影響評価については、樹脂をカラムに充てんし下部から空気を吹き込んで行った。その他のモードについては、ビーカ内に樹脂を入れ水質、温度、共存懸濁物等を模擬した。樹脂劣化に影響すると考えられる因子を表1に示す。

溶出物分析は、有機物溶出量の指標となる全有機炭素（TOC）濃度及びポリスチレンスルホン酸（PSS）の分子量測定を主として実施した。PSSの分子量測定は、ゲルろ過クロマトグラフィにより実施した。PSSの極大吸収波長は224.5 nmにあるが、単一波長の検出器では、他の有機物との区別が困難であるため、吸収スペクトル測定の可能なマルチチャンネル検出器を用いた。

3. 試験結果及び考察

3.1 運転モードの影響

復水処理装置の運用を模擬した劣化再現試験において、酸化物の有無、酸素供給の程度などを指標として整理し図1に示した。

*1 高砂研究所第一実験課

*2 プラント技術部火力原子力プラント設計課

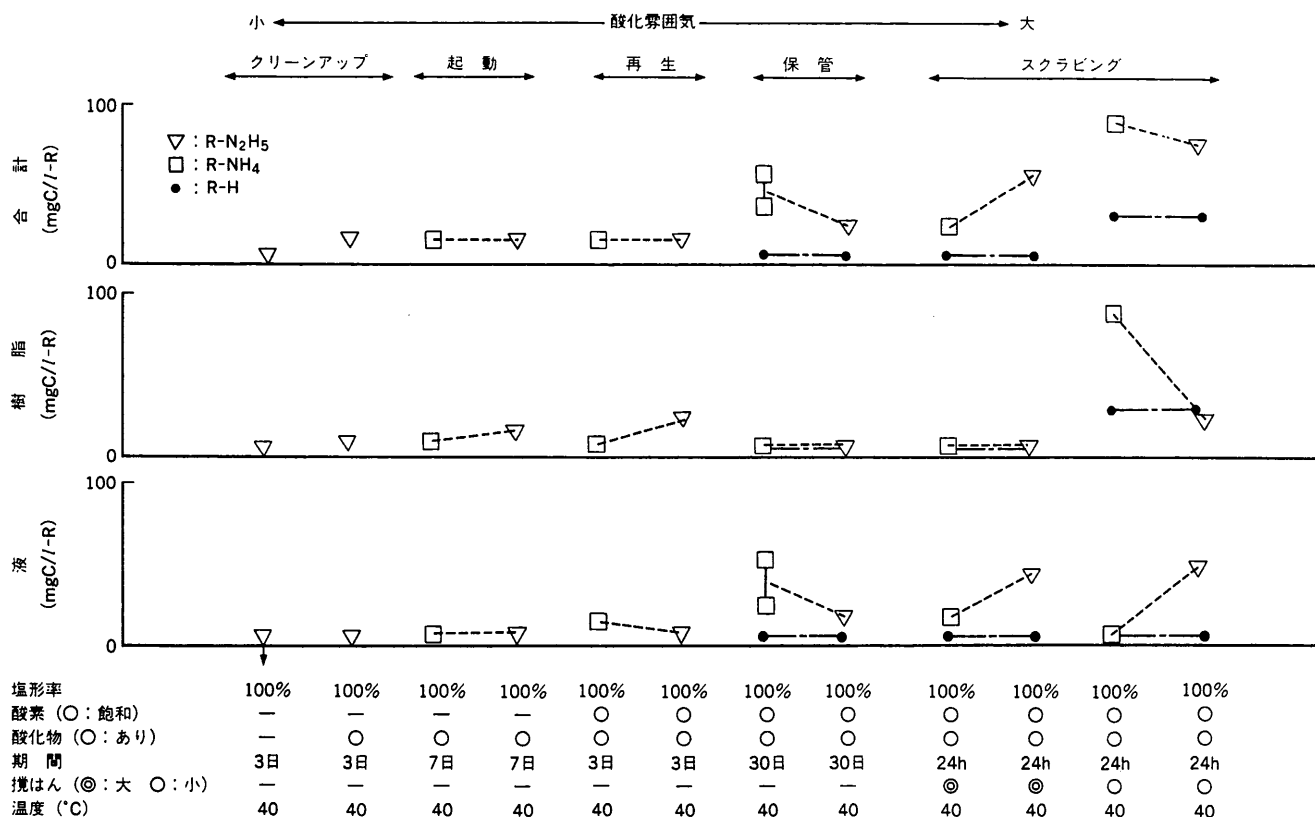


図1 復水処理装置運用環境と有機物溶出量 復水処理装置の運用環境を模擬し、カチオン交換樹脂からの有機物溶出量を比較した。
Resin leachable under operating environments

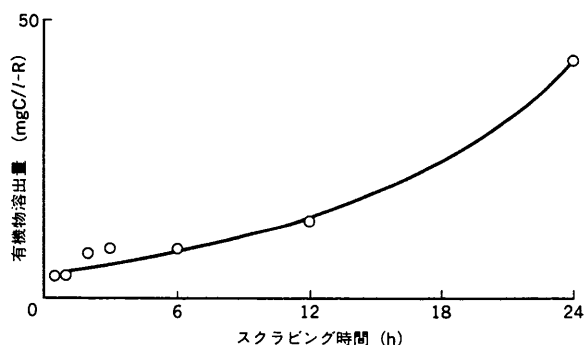


図2 スクラビング時間の影響 スクラビング時間ごとの樹脂からの有機物溶出量を示した。
Effect of scrubbing time

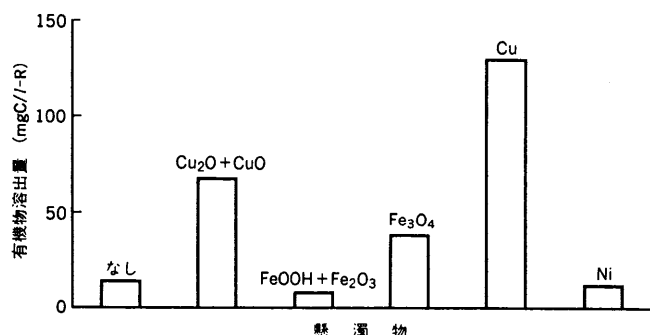


図3 共存懸濁物の影響 共存する懸濁物の種類による樹脂からの有機物溶出量の比較を示す。
Effect of metal and its oxide

時間は短い酸素供給が速やかに行われるスクラビング工程が、最も酸化性雰囲気が大いといえる。この条件において、アンモニア及びヒドラジン形樹脂からの有機物溶出量が20~80 mgTOC/l-R、再生形の場合で10~30 mgTOC/l-Rと、その値は大きい。次いで酸化性雰囲気の大きいのは、酸素飽和で期間の長い保管工程となる。アンモニアあるいはヒドラジン形樹脂の保管においては、20~55 mgTOC/l-Rの有機物溶出が認められた。しかし、再生形での保管の場合は、有機物溶出量は10 mgTOC/l-R以下にとどまっており、塩形による有意差が認められた。再生条件では有機物溶出量は10~20 mgTOC/l-Rとなっている。再生操作時には樹脂が速やかに再生形へ変換されるため、実質的な酸化劣化は少ないと考えられる。クリーンアップ時や起動時においては、酸素濃度が飽和となることはまれであり、酸化物共存下でもカチオン交換樹脂からの有機物溶出量は、10mgTOC/l-R前後と少なく、酸化劣化の程度は小さいといえる。

3.2 スクラビング時間の影響

懸濁物共存下で、ヒドラジン形樹脂をカラムに充てんしスクラビングを実施した。スクラビング時間と有機物溶出量の関係を図2に示す。有機物溶出量は時間とともに増加し、わずかではあるが、 1×10^4 から 2×10^4 といった比較的高分子量のPSSも検出されている。PSS以外の成分は、その紫外吸収スペクトルからベンゼンスルホン酸やスチレンスルホン酸等の誘導体であると考えられる。また、これらの溶出有機物はそのほとんどが液中に溶存するため、アニオン交換樹脂が共存すると容易に付着することが推定される。

3.3 懸濁物の影響

共存懸濁物の種類による有機物溶出量への影響を比較した。結果を図3に示す。高次の酸化物より低次の酸化物が共存した場合の方が、分解が促進される。また、金属銅の存在が分解に及ぼす影響が大きい。これらの金属あるいは酸化物は、系統水中にお

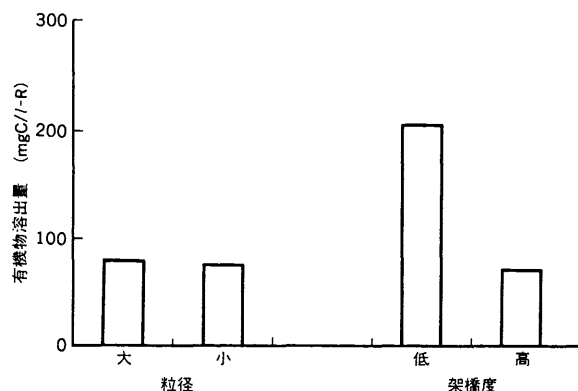


図4 樹脂性状の影響 カチオン交換樹脂の性状による有機物溶出量の比較を示す。
Effect of resin type

むね存在し、特にプラントの起動時の復水には多く、樹脂への負荷となる。これらがスクラビング時に共存していることは明らかであり、酸化劣化の一因を担っているものと考えられる。

3.4 樹脂性状の影響

樹脂側因子として、粒径、架橋度などがあるが、スクラビング模擬条件下での有機物溶出量の比較を行った。結果を図4に示す。

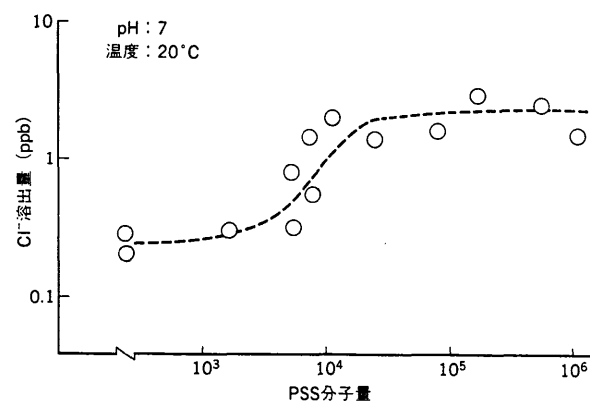
粒径においては有意差はなかったが、架橋度の小さいものは有機物溶出量が増加する。

3.5 溶出有機物によるアニオン交換樹脂への影響

カチオン交換樹脂の劣化生成物のうち、アニオン交換樹脂に付着し、逆再生（カチオン交換樹脂の再生剤とアニオン交換樹脂が接触し、塩化物イオン形になること）アニオン交換樹脂からの塩化物イオン溶出量を増加させるのは、高分子量のPSSであると言われている。その分子量限界を明らかにするため、各種の分子量のPSSをアニオン交換樹脂に付加させた後、逆再生を行い、純水中での塩化物イオン溶出量を測定した。結果を図5に示す。塩化物イオン溶出濃度は、分子量 1×10^4 程度に変曲点があり、分子量 5×10^3 以下では影響は小さい。高分子量のPSSの場合、付加量は 0.1 mg PSS/l-R 程度であり、交換基の0.1%程度を占有しているにすぎない。これは分子が大きいため樹脂内部に浸透できず、表面にのみ吸着しているものと考えられる。この状態のアニオン交換樹脂に塩酸が接触すると、本来なら塩化物イオンはアニオン交換基に強固に固定されるが、樹脂表層においてはPSSによってその結合が阻害され、溶出しやすくなるものと推定される。

4 カチオン交換樹脂劣化防止対策

今回の試験によって、主にアンモニア又はヒドラジン形のカチオン交換樹脂が、金属や酸化物共存下で十分な空気によって激しく混合される際にPSSを生成することが明らかとなった。また、プラント停止中の樹脂保管において、未再生のまま保管すると、やはりPSSが生成することも明らかとなった。これらのことを踏まえて酸化劣化防止対策を検討し、特に有効であると評価された方案を表2にまとめた。第一は、再生時のスクラビングの改善である。スクラビング頻度の低減や窒素ガス利用によるスクラビ



PSS付加条件 PSS 10mg/l+アニオン樹脂10ml-R

PSS付加量 0.06~0.15mg PSS/ml-R ※

逆再生量 20%R-Cl

※MW1800のPSSについては、付加量の100%がアニオン樹脂に吸着(イオン交換)する。

図5 PSS分子量と逆再生アニオン交換樹脂からのCl⁻溶出量 異なる分子量のPSSをアニオン交換樹脂へ付着させたとき、逆再生樹脂からのCl⁻溶出量を示す。
Effect of molecular weight of PSS to Cl⁻ release from anion exchange resin

表2 劣化防止対策

Countermeasure to resin degradation

スクラビング改善	スクラビング回数の低減 N ₂ スクラビングへの変更 樹脂分離後にスクラビング実施
保管要領	再生後保管
懸濁物持込み低減	初期ドレン系外ブローの強化 前置ろ過器の使用
樹脂管理	高架橋度樹脂の採用

ングが酸化抑制策として挙げられる。また、樹脂分離後にスクラビングを実施すれば、少なくともアニオン交換樹脂への影響は緩和される。第二は、再生形での保管であり、これにより保管中の酸化劣化は抑制できる。第三は酸化物等の持込み低減であり、起動時の系統ドレンの系外ブローの徹底、前置フィルタの利用が挙げられる。樹脂については、高架橋度の方が耐酸化性が優れている。いずれも若干の技術的課題や経済的課題を有しているものの、再生形での保管などは速やかに実施可能な対策である。

5. む す び

本研究の結果、復水処理装置のカチオン交換樹脂の酸化劣化が、再生工程の一つであるスクラビング時に発生する可能性が大きいことが明らかとなった。また、アンモニアあるいはヒドラジン形の方が酸化劣化を受けやすいことも判明した。この対策として、スクラビングの改善、再生形での保管が特に効果的であることが分かった。今後、これらの対策を実機に適用していくことによって、カチオン交換樹脂の酸化劣化に起因する性能低下を未然に防止できるものとする。なお、本劣化再現試験は、関西電力(株)、北海道電力(株)、四国電力(株)、九州電力(株)並びに日本原子力発電(株)との共同研究として実施したものである。