

復水脱塩装置の樹脂再生システムの改善

香川 喬, 大槻一美
吉田収作, 佐藤 章
オルガノ(株)東京研究所

Improved Regeneration System for Condensate Demineralizer

Takashi KAGAWA, Kazumi OTUKI, Shusaku YOSHIDA and Akira SATO

Japan Organo Co., Ltd.
Tokyo Research Institute

Higher quality of secondary water of PWR nuclear power plants has been called for as one of the means to enhance the plant reliability.

A pilot plant study was done in an attempt to improve the effluent water quality of condensate demineralizer used for the secondary water by modifying the regeneration method. As a result of having applied this modified regeneration system to the power plant, it could contribute to great improvement in the quality of secondary water.

はじめに

PWR発電プラント用復水脱塩装置(以下コンデミと称す)は、すでに8年以上の運転実績を持ち、2次系水質管理にその性能を十分に発揮している。しかし、さらに2次系構成機器の健全性を高めプラント全体の信頼性を向上させる必要性から、2次系水質の向上、すなわちコンデミ出口水質に対し、より厳しい目標値の提案がなされた。この新しい要求水質に対処するため、実機規模のパイロット装置により種々の検討を重ね、新しい樹脂再生システムを確立した。以下にその概要を報告する。

1. 復水脱塩装置の機能

PWR発電プラントの2次系の概略系統および復水脱塩装置の設置位置を図1に示す。

コンデミは2次系水質の向上に最も大きく寄与し

ているが、その機能は以下のとおりである。

① 通常運転時、復水中のナトリウムイオン(以下Naと表示)および塩化物イオン(以下Clと表示)などの不純物を除去する。

② 復水器漏洩によって生ずる海水混入時の不純物を除去し、蒸気発生器(以下SGと称す)内水質制限以下にて連続運転を可能とする。

③ SGへの重金属の持ち込み量を減少させることが可能となる。

④ プラント起動時、再起動時の系統クリーンアップにおいてフィルターとして使用し、プラントの早期起動、洗浄水の節約が可能となる。

2. コンデミ水質改善の技術的検討

2.1 コンデミ出口水Na, Cl

コンデミ出口水質について新目標値、従来の設計

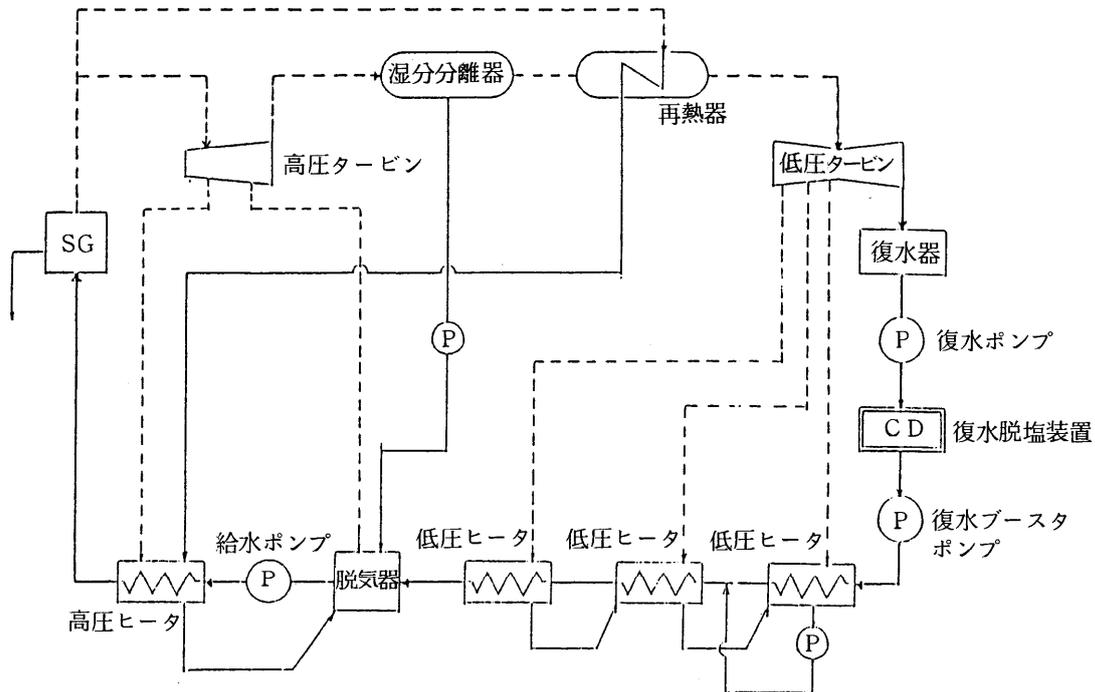


図1 二次系概略系統および復水脱塩装置設置場所

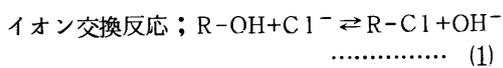
水質および稼動中のプラントの実績値を表1に示す。

新目標値は従来の水質に比べNa, Clとも約1/2以下に低減すると同時に、遊離アルカリの生成防止の条件下でNa/Clモル比=0.5±0.2と厳しい管理が求められている。図2にNa, Cl濃度とモル比の関係を示す。従来の水質はNa濃度はほぼ満足しているが、Na/Clモル比0.1~0.3となっており、目標値を達成するには特にCl濃度を0.05 ppb以下に低減する必要があることが判る。

2.2 樹脂中残留塩形率とコンデミ出口水質

コンデミ出口水質は樹脂中の不純物の残留塩形率(以下ナトリウムイオンの場合は、[R-Na], 塩化物イオンの場合は[R-Cl]と表わす。)に比例する。従ってコンデミ出口水のナトリウムイオンおよび塩化物イオン濃度はイオン交換樹脂の選択係数を用いて次のように説明できる。

① 出口水Cl濃度



$$\text{出口水Cl} = \frac{1}{K^A} \cdot \frac{[R-Cl]}{[R-OH]} \cdot [OH] \quad \dots \quad (2)$$

表1 復水脱塩装置出口水質

| 項目 | 新目標値 | 従来の設計水質 | 稼動プラント実績 |
|----------|---------|---------|-----------|
| Na (ppb) | < 0.02 | < 0.06 | 0.01~0.02 |
| Cl (ppb) | < 0.05 | < 0.15 | 0.07~0.15 |
| Na/Clモル比 | 0.5±0.2 | < 0.7 | 0.1~0.3 |

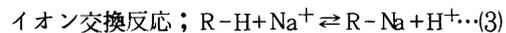
$$K^A = K_{OH}^{Cl} \quad ; \text{選択係数=樹脂固有の数値}$$

$$[R-Cl], [R-OH] ; \text{樹脂中のCl}^-, OH^- \text{濃度}$$

$$[OH] \quad ; \text{出口水中のOH}^- \text{濃度}$$

図3に示したようにCl 0.05 ppb以下にするにはR-Cl 7%以下にする必要がある。

② 出口水Na濃度



$$\text{出口水Na} = \frac{1}{K^C} \cdot \frac{[R-Na]}{[R-H]} \cdot [H] \quad \dots (4)$$

$$K^C = K_H^{Na} \quad ; \text{選択係数=樹脂固有の数値}$$

$$[R-Na], [R-H] ; \text{樹脂中のNa}^+, H^+ \text{濃度}$$

$$[H] \quad ; \text{出口水中のH}^+ \text{濃度}$$

図4に示したようにNa 0.02 ppb以下にするに

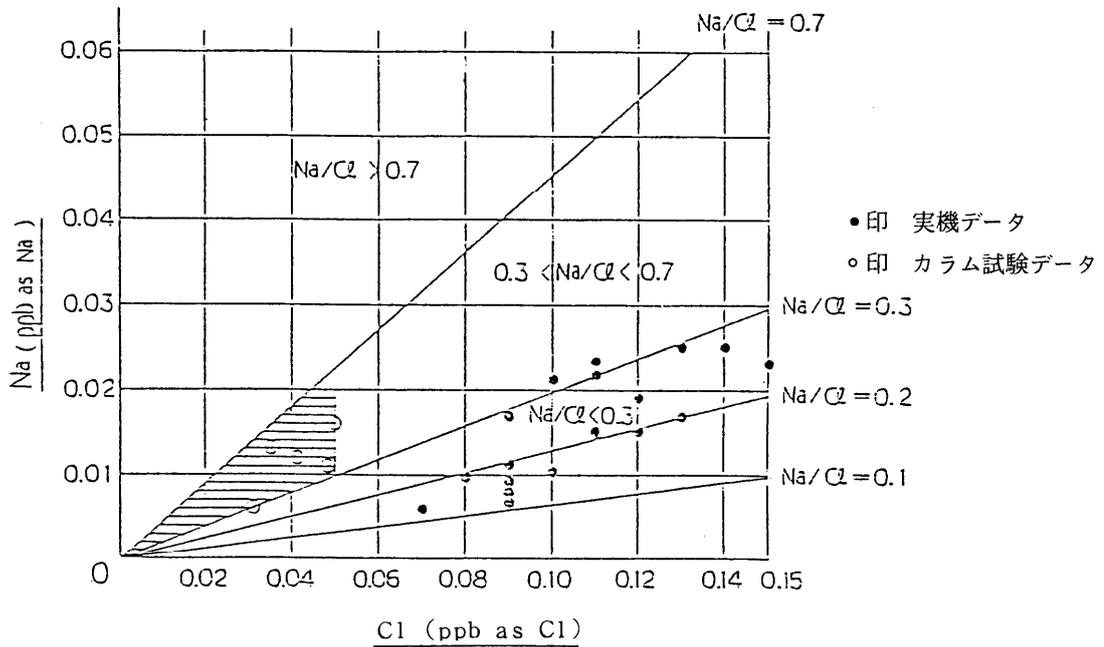


図2 CD出口Na・Cl濃度とモル比の関係

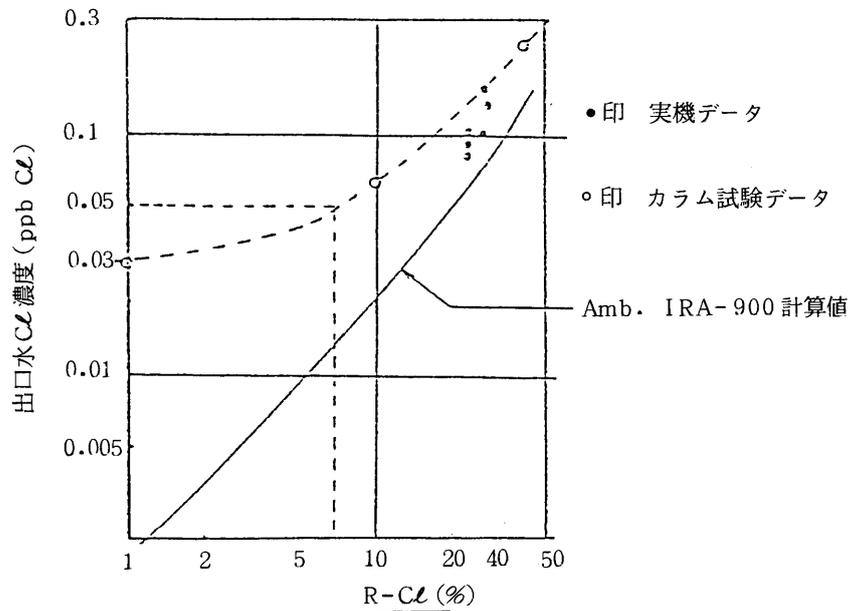


図3 R-Clと出口水Cl濃度の関係

はR-Na 0.5%以下にする必要がある。

ントロールする必要がある。

このようにコンデミ出口水の不純物の低減化、およびNa/Clモル比をコントロールするには、樹脂中の残留塩形率すなわち、R-Na, R-Clの量をコ

2.3 樹脂中のR-Na, R-Clの生成要因
従来のコンデミの再生時の状況を図5に示す。
再生はカチオン樹脂とアニオン樹脂を1塔の再生

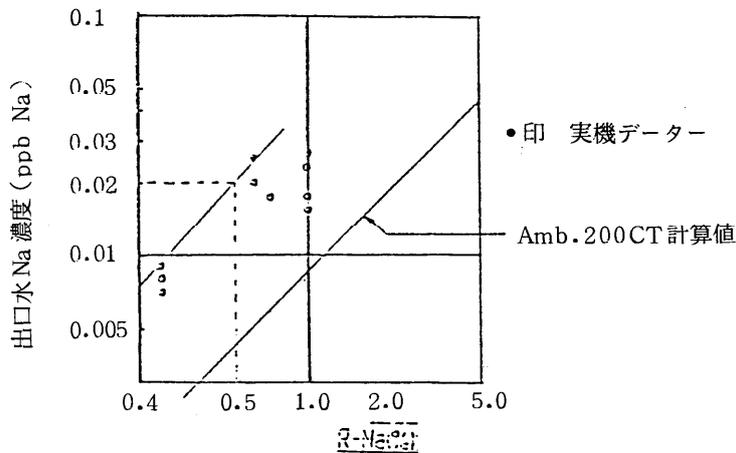


図4 R-Na と出口水Na 濃度の関係

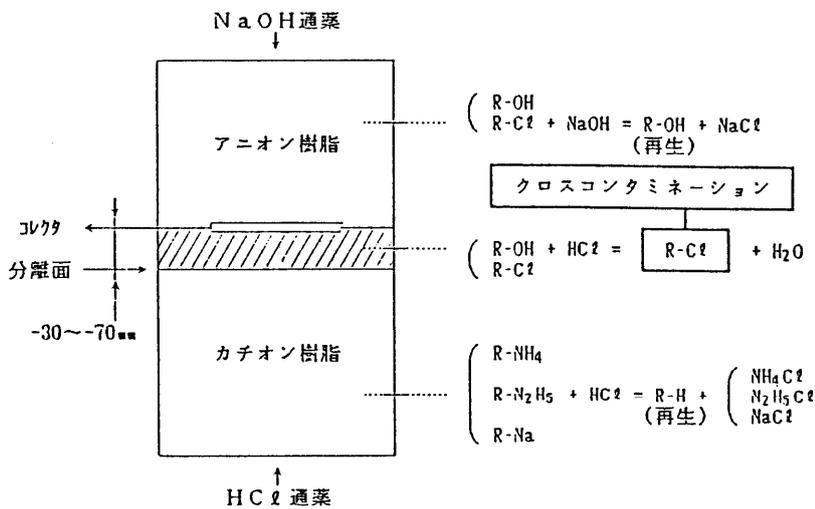


図5 従来法コンデミの再生塔内の状態

塔で行なうため、コレクター付近の樹脂はお互いに再生剤によるクロスコンタミネーション*を受けることになる。

* クロスコンタミネーション

（アニオン樹脂に塩酸（HCl）が接触することによりR-Cl が生成する。またカチオン樹脂に水酸化ナトリウム（NaOH）が接触することによりR-Na が生成する。）

一方図3と図4に示すように〔R-Cl〕よりも〔R-Na〕の方がコンデミ水質に与える影響が大きいこと、また水質のNa/Cl モル比管理上遊離アルカリを確実に存在させないこと、すなわち、〔R-Na〕

の生成を十分に低くする必要がある。このため図5のようにアニオン樹脂中にコレクターを設けることにより〔R-Na〕の生成を防止している。しかし、この場合コレクター下のアニオン樹脂はクロスコンタミネーションを受け必要以上の〔R-Cl〕が生成されることになり、過剰の出口Cl量を存在させている。このため従来のコンデミでは、R-Cl量は20~30%と多くなっている。

2.4 Na, Cl 低減法の考え方

再生後のR-Na, R-Clの生成要因の主体は前述したように再生剤によるクロスコンタミネーション

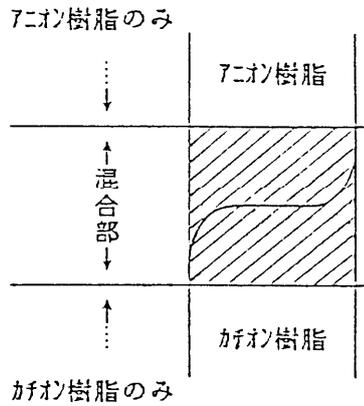


図6 再生塔での分離状況

であるので、Na、Cl低減法は、これを防ぐシステムとなる。すなわち、図6において樹脂混合部に再生薬品を触れさせないためにはアニオン樹脂のみをアニオン再生塔に取出し再生、次に混合部を別塔に取出した後に、カチオン樹脂のみを再生するシステムとなる。図7に樹脂抜き出し法の再生塔内の状態を示す。

2.5 改善法 (Na/Cl低減化システム)

図8に改善法の系統図を示す。また図9に改善法の工程説明図を示す。本法は図に示したように逆洗分離後まずアニオン樹脂のみをアニオン再生塔へ移送し、次に混合部の樹脂を混合樹脂受入槽に取出す。カチオン樹脂とアニオン樹脂を別々な塔で再生し、

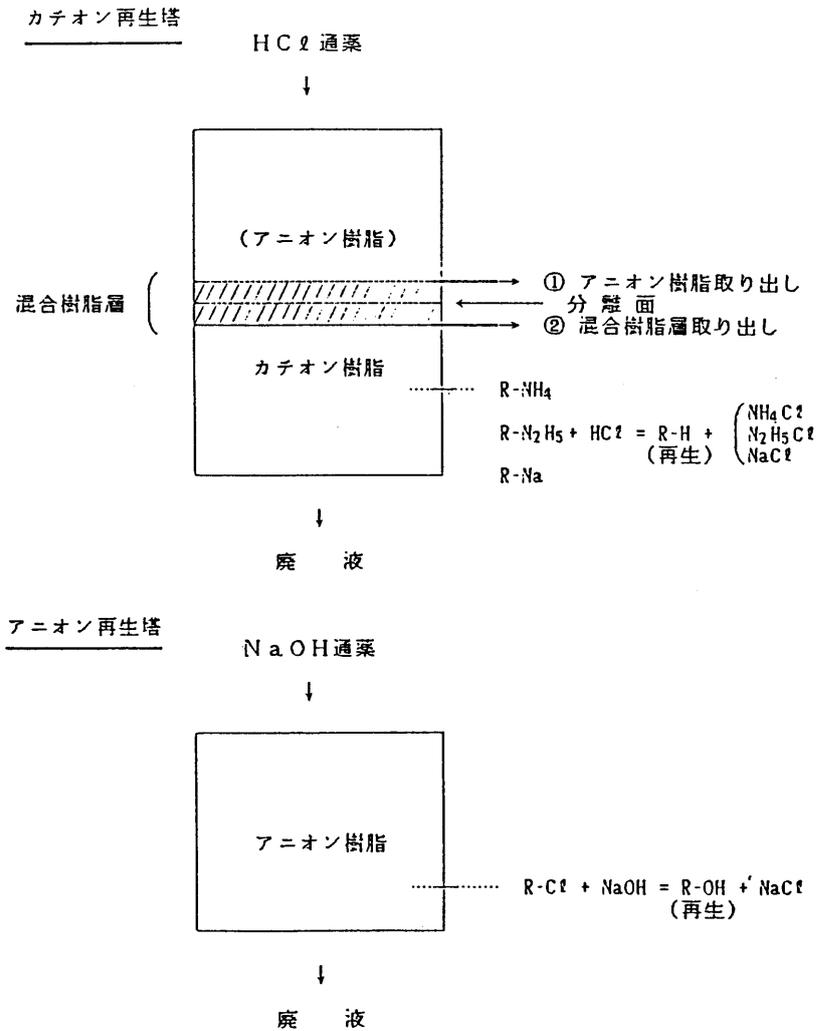


図7 樹脂抜き出し法の再生塔内の状態

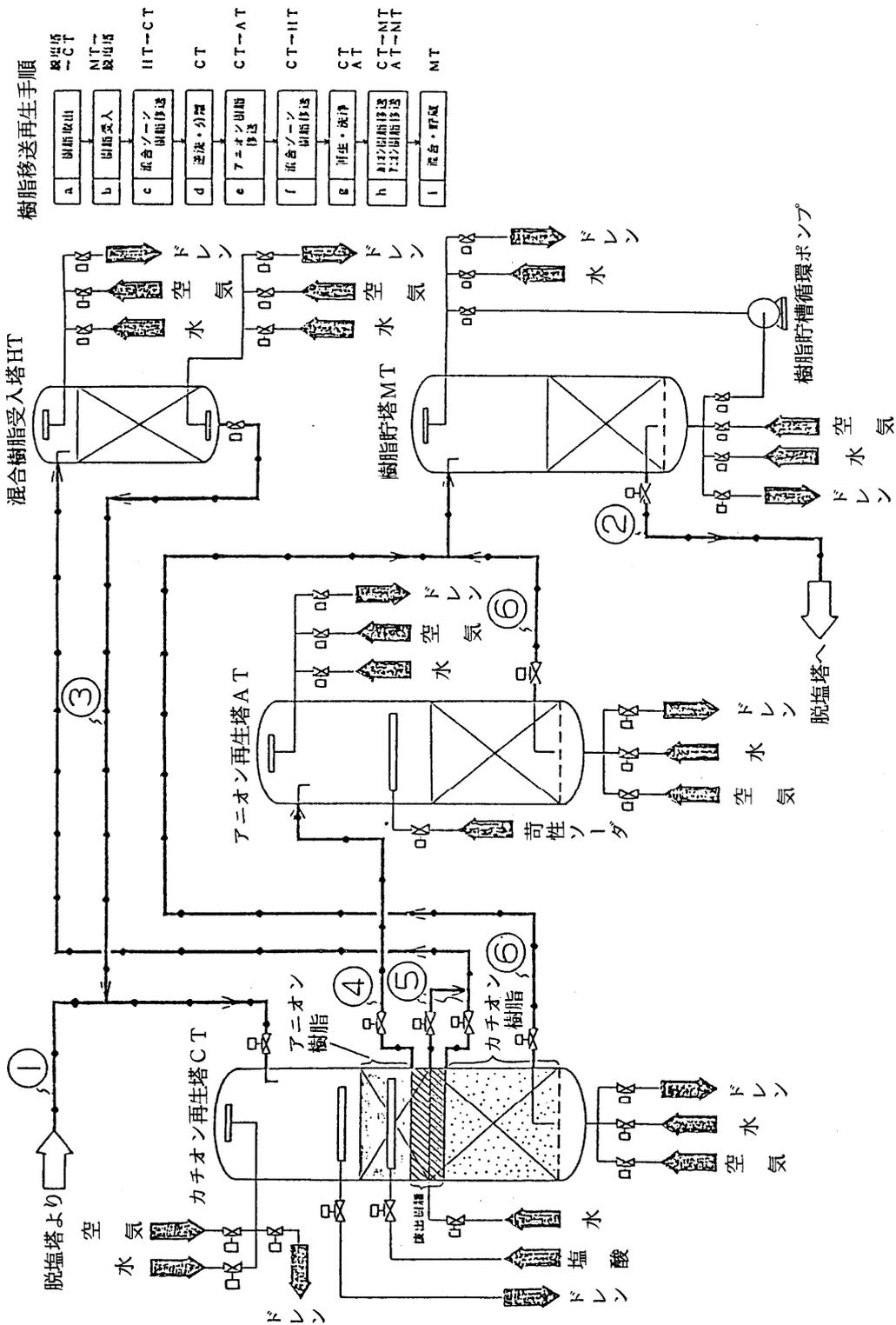


図8 改善法 (Na/Cl 低減化システム) 系統図
 ①-⑥は樹脂の移動順序を示す

図8 改善法 (Na/Cl 低減化システム) 系統図

クロスコンタミネーションを防ぎ、樹脂中のR-C1, R-Naを低減する方法である。なお、系外へ取出した混合部樹脂は次の脱塩塔からの使用済樹脂と合わせて逆洗分離することにより循環使用する。

3. 模擬再生塔による確認試験

実規模のパイロットプラントを使用して、樹脂の分離、移送を主としてテストを重ね、混入樹脂量より生成R-Na, R-C1について検討した。

3.1 試験装置

塔径 2,000 mm, 高さ 7,000 mmのカチオン再生塔の装置 (500 MWクラスの発電所相当の設備) を設置し、カチオン再生塔における逆洗分離および樹脂移送試験を行った。(写真1参照)

3.2 試験結果

(1) 分離 I

カチオン、アニオン樹脂の分離は、従来逆洗流速 $L V 13 \text{ m/h}$ で行っていたが、高流速逆洗 ($L V 18 \text{ m/hr}$), および低流速逆洗 ($L V 3 \text{ m/hr}$) を追加することにより、カチオン樹脂中のアニオン樹脂の残留量が減少し、分離面が安定化した。

(2) 分離 II

アニオン樹脂層を移送した後、一たん混合し再度逆洗分離し、混合部樹脂層を移送することにより、カチオン樹脂中の残留アニオン樹脂量は、分離 I のみと比較して約半に減少した。

(3) 樹脂移送時の流速

樹脂の分離移送時の方法は上部からの空気、下部からの水で移送される。下部からの水量は樹脂移送後の樹脂面位置に影響をおよぼし、また水温に影響される

- i) 流速が高いと移送後樹脂面は移送ノズルより下がる。
- ii) 流速が低いと樹脂面は移送ノズル面に近づき、樹脂面が傾斜し移送樹脂量の定量性が得られない。
- iii) 水温が高いと低流速と同じ現象となり、水温が低いと高流速と同じ現象となる。
- iv) 流速が高過ぎると樹脂面が乱れ、また混合樹脂層の乱れがあり分離性が悪くなる。

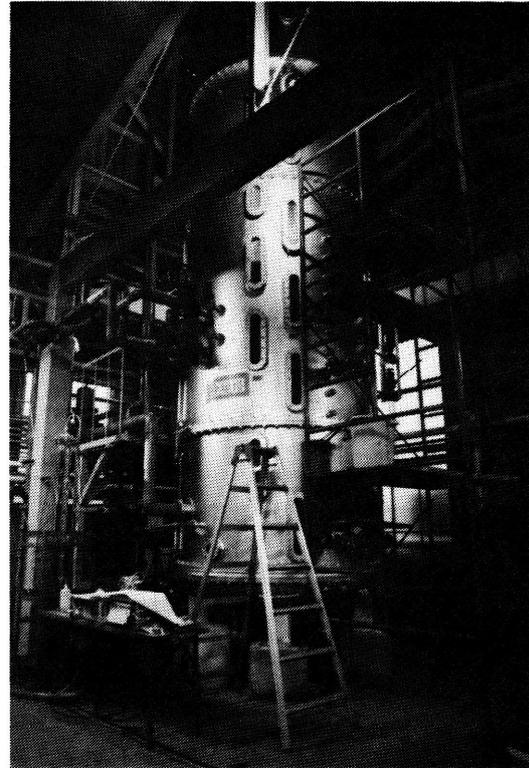


写真1 カチオン再生塔
塔径 2,000 mm
高さ 7,000 mm

以上の結果より流速は樹脂面を乱さない程度の最低流速を再生水温度に応じて設定する。

(4) 循環樹脂層高

混合樹脂層を再生系外に抜き出す循環樹脂層高は 500 mm で十分である。

(5) 樹脂の混入率

樹脂移送後の樹脂の混入率は以下の結果が得られた。

- ① アニオン樹脂に混入したカチオン樹脂量
全カチオン樹脂量に対して 0.04 ~ 0.08 %
- ② カチオン再生塔に残留するアニオン樹脂量
全アニオン樹脂量に対して 0.07 ~ 0.20 %
- ③ 生成 R-Na, R-C1 %
混入樹脂量から生成 R-Na, R-C1 % を求めると

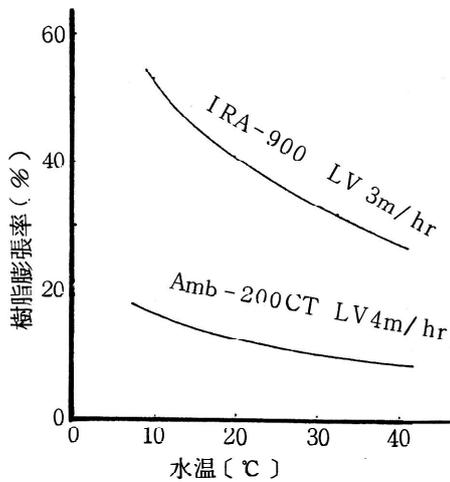


図 10 水温と樹脂膨張率



写真2 シャワリング移送後
残留アニオン樹脂は全く見られない。

R-Na 0.1~0.3%
R-Cl 1~3%

となり、所期目標を達成した。

(6) シャワリング移送 (シャワーセップシステム)

一般に、下部から逆洗水を導入した時の樹脂層の膨張率は、図10に示すごとく水温の影響を受ける。従って移送水温の変化の激しいプラントにおいては、前述の樹脂移送方法 (水移送方式と称す) では、移送条件が不安定となる恐れがある。このような状況

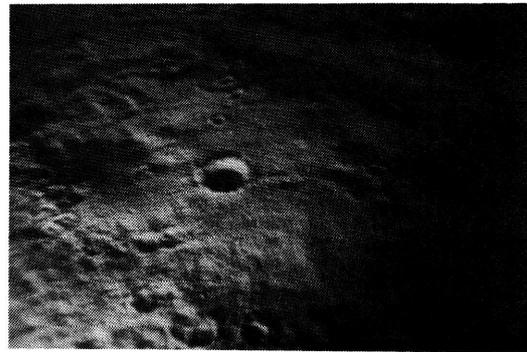


写真3 写真2の拡大図
樹脂面の窪みは水面が低いため、上部の水滴が落ちてきたものである。

に対処すべく、新しい移送方法としてシャワリング移送方式 (シャワーセップシステム) を開発した。この移送方法は上部の空気と水により移送するものであり、以下の特長がある。

- ① 従来の水移送に比較して、下部からの逆洗水を使用しないため水温の影響がなく、樹脂面位置も安定性がある。
- ② 混合部樹脂層移送後のカチオン樹脂上面に残留するアニオン樹脂は完全になくすることができる。(写真2, 写真3参照)

(7) 小型カラムによる出口水質の確認
模擬再生塔による試験によって得られた生成R-Na, R-Clの条件で、小型カラムによる通水試験により出口水質を確認した。結果を図11に示す。

処理水質の平均は、

| | |
|-----------|--------------|
| Na | 0.009 ppb Na |
| Cl | 0.04 ppb Cl |
| Na/Cl モル比 | 0.35 |

と良好な結果が得られた。

4. 改善後の復水脱塩装置性能

改善法による樹脂再生システムは、現在2ヶ所のPWRプラントで改造後の性能試験を終了し、いずれも水質が大巾に向上し満足する結果が得られた。そのうち某プラントのコンデミ再生設備改造前後の平均的な水質を比較し、表2に示す。この結果、再生法の改善により、樹脂組成のR-Naは改造前の約

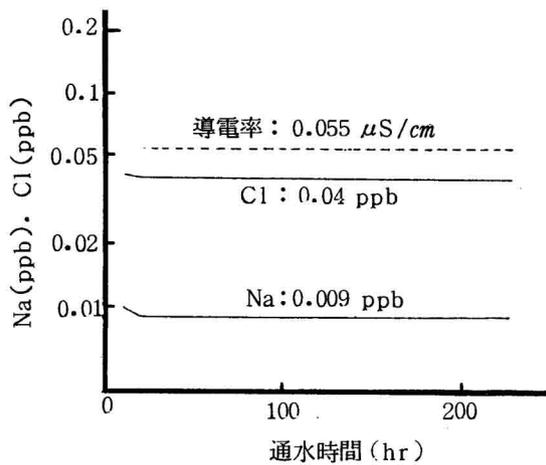


図11 小型カラムによる通水試験結果

Amb-200CT (R-Na=0.3%)
 { IRA-900 (R-Cl=4.0%) C/A=1/2
 B.D=約1200mm
 LV=80m/hr
 入口水質
 { NH₃ 550 ppb
 N₂H₄ 100 ppb

表2 コニデミ再生設備改造前後の水質

| 項目 | | 時期 | |
|------------|----------|-------------|-----------|
| | | 改造前 | 改造後 |
| コンデミ 出口 | Na (ppb) | 0.01 ~ 0.02 | 0.005 |
| | Cl (ppb) | 0.1 ~ 0.15 | 0.02 |
| | Na/Clセル比 | 0.2 ~ 0.3 | 0.4 |
| | R-Na (%) | 0.2 ~ 0.4 | 0.1 ~ 0.2 |
| | R-Cl (%) | 20 ~ 30 | 1 ~ 3 |

1/2に減少し、またR-Clは1~3%を達成した。これによって、コンデミ出口水中のナトリウムイオンは改善前の約1/2程度となり、塩化物イオンも改善前の約1/2~1/3と大巾に減少した。また、Na/Clモル比も目標値を満足している。

5. まとめ

PWR発電プラントの信頼性向上の一環として、2次系水質の向上が要求されている。このためコンデミ樹脂再生法について実規模のパイロットプラントを用いて種々の検討を重ね、再生システムを確立した。また改善したシステムを実機に適用し、大きな成果を挙げることができた。現在、改善システムは数機種のプラントへの採用が決定されており、今後PWRプラントの水質管理に大いに効果を発揮するものと確信している。

以上

目次に戻る