

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-296749
(P2005-296749A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.C1.⁷

C02F 1/42
B01J 49/00
G21C 19/307
G21D 1/02
G21F 9/12

F 1

C02F 1/42
C02F 1/42
B01J 49/00
G21D 1/02
G21F 9/12

テーマコード(参考)

4D025

A

B

R

T

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-114299 (P2004-114299)

(22) 出願日

平成16年4月8日(2004.4.8.)

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(74) 代理人 100096415

弁理士 松田 大

(72) 発明者 出水 丈志

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会

社荏原製作所内

(72) 発明者 萩原 正弘

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会

社荏原製作所内

F ターム(参考) 4D025 AA07 AB07 AB18 BA08 BA13
BA22 BB04 CA10

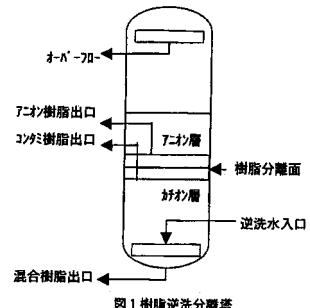
(54) 【発明の名称】復水脱塩処理方法と装置及びその充填層の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 逆洗後に樹脂を返送する際、脱塩装置の樹脂層底部にカチオン樹脂が集中しない健全な混床を形成できる復水脱塩処理方法と装置を提供する。

【解決手段】 復水をイオン交換樹脂を用いて脱塩処理する方法において、該復水を、底部に、互いに樹脂粒子の終末速度が重複或いは接近したアニオン樹脂及びカチオン樹脂を選択的に集中させた分離し難い部分を充填し、その上部と、該底部に充填した部分を除いたアニオン樹脂とカチオン樹脂を混床で充填した樹脂層に、下向流で通すこととしたものであり、前記樹脂層底部に充填する分離し難い部分は、復水の脱塩処理に使用されているガウス分布を有するアニオン樹脂及びカチオン樹脂を逆洗分離する際に、両者の分離面近傍に集中する互いに樹脂粒子が混り合った混合層の部分とするのがよい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

復水をイオン交換樹脂を用いて脱塩処理する方法において、該復水を、底部に、互いに樹脂粒子の終末速度が重複或いは接近したアニオニン樹脂及びカチオニン樹脂を選択的に集中させた分離し難い部分を充填し、その上部に、該底部に充填した部分を除いたアニオニン樹脂とカチオニン樹脂を混床で充填した樹脂層に、下向流で通すことを特徴とする脱塩処理方法。

【請求項2】

前記樹脂層底部に充填する分離し難い部分は、復水の脱塩処理に使用されているガウス分布を有するアニオン樹脂及びカチオン樹脂を逆洗分離する際に、両者の分離面近傍に集中する互いに樹脂粒子が混り合った混合層の部分であることを特徴とする請求項1記載の復水の脱塩方法。

10

【請求項 3】

イオン交換樹脂を充填した復水脱塩装置において、該イオン交換樹脂を充填した充填層が、底部に、互いに樹脂粒子の終末速度が重複或いは接近したアニオン樹脂及びカチオン樹脂を選択的に集中させた分離し難い部分を充填し、その上部に、該底部に充填した部分を除いたアニオン樹脂とカチオン樹脂を混床で充填して構成され、該充填層の上部に復水の流入口を、底部に復水の出口を有することを特徴とする復水脱塩装置。

【請求項 4】

請求項3記載の復水脱塩装置において、前記充填層底部に樹脂出口管を設け、該樹脂出口管を樹脂逆洗分離塔に接続すると共に、該樹脂逆洗分離塔には、アニオン樹脂とカチオン樹脂の分離面近傍の下部に、両者の混り合った混合層を抜出す抜出管を有し、該抜出した混合層を前記脱塩装置の充填層底部に充填する流路を有することを特徴とする復水脱塩装置。

20

【請求項 5】

前記樹脂逆洗分離塔には、逆洗分離したアニオン層を再生するアニオン再生塔に接続するアニオン抜出管と、アニオン層と分離面近傍の混合層とを抜出した後のカチオン層を再生する再生手段とを有することを特徴とする請求項4記載の復水脱塩装置。

【請求項 6】

請求項 5 記載の復水脱塩装置の充填層の形成方法において、前記樹脂分離逆洗塔で、イオン交換樹脂が十分に展開可能な逆洗線流速により逆洗分離する第 1 の手段、樹脂分離面近傍を除く、アニオン樹脂をアニオン樹脂再生塔に移送する第 2 の手段、分離面近傍の樹脂を分離基準面から全充填層高の上下各 10 ~ 20 % 程度抜出し、混合後、前記脱塩装置に移送する第 3 の手段、残りのアニオン及びカチオン樹脂を再生し、又は再生せずに混合後、第 3 の手段により形成された分離し難い部分の上部に移送する第 4 の手段により、構成されることを特徴とする復水脱塩装置の充填層の形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0 0 0 1]

本発明は、復水の脱塩処理に係り、特に、BWRプラントで使用されている復水の水質向上ができる混床式の復水脱塩処理方法とその装置及びそれに用いる充填層の形成方法に関する技術である。

40

【背景技术】

【 0 0 0 2 】

BWR プラントでは、原子炉水を高純度に維持するため、H、OH型イオン交換樹脂を使用した混床式脱塩装置により、復水中のイオン性不純物 (Na、Cl、SO₄等) の除去を行っている。特に最近は、イオン交換樹脂の通薬再生時の逆再生による水質悪化を防止するため、通薬再生を行わない非再生運用が主流になっている。

一般に、H、OH型イオン交換樹脂による混床式脱塩装置は、理論的に高純度な水質が容易に確保できる方法であるが、この運用を維持するためには、樹脂層に捕捉される懸濁

性不純物による装置の運転差圧の上昇を抑制するため、定期的にイオン交換樹脂の逆洗を行う必要がある。逆洗操作は、イオン交換樹脂を脱塩塔から再生装置に移送し行い、逆洗終了後、イオン交換樹脂は脱塩塔に返送される。イオン交換樹脂の移送は水と空気を使用し実施されるが、イオン交換樹脂が水中を沈降する際、カチオン樹脂とアニオン樹脂の終末速度の違いより、脱塩塔の樹脂層の底部にカチオン樹脂が、また、樹脂層上部にアニオニン樹脂が集中する傾向があり、混床による水質向上効果が十分に期待できない。

【0003】

特に、カチオン樹脂が樹脂層底部に集中することにより、カチオン樹脂から有機性不純物が直接復水中に溶出し、処理水質の悪化を招くことが問題となっている。

この対応策として、アニオン樹脂を脱塩塔の下層部に充填するアニオン樹脂アンダーレイなどの方法も開発されているが、下部アニオン樹脂層からのアミン類の溶出などが起こり、水質が悪化し本来の問題解決には至っていない。

これらを解決する方法としては、特開平11-352283号公報にあるような、架橋度が通常使用されている8~10%より高い12~16%の強酸性ゲル型カチオン樹脂を適用する方法や、特開2001-314855号公報にあるようなアニオン樹脂を樹脂層下層部に配してカチオン樹脂から溶出するTOCを吸着する方法、特開平8-224579号公報にあるような強酸性ゲル型カチオン樹脂と粒径分布がガウス分布のポーラス型アニオン樹脂にて混床を形成する方法、などが提案されている。

【0004】

しかし、架橋度の高い強酸性ゲル型カチオン樹脂を使用しても、長期間の使用により酸化劣化が進行して有機性不純物の溶出は徐々に増加するため、水質の低下は避けられない。また、アニオン樹脂を樹脂層下層部に配する方法では、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物の溶出は低減できるが、逆にアニオン樹脂より溶出する有機性不純物がリークして、分解により硝酸イオンなどが生成するため、やはり水質低下を引き起こす。また、ポーラス型アニオン樹脂は、マクロポアを有するため有機性不純物の吸着能力は高いが、原子力発電プラントの復水脱塩装置で通常使用されている市販のポーラス型アニオン樹脂は、粒径分布が420~1180μmに分布するいわゆるガウス分布で平均粒径が800μm程度であることと、ポーラス型イオン交換樹脂がマクロポアを有するがために、樹脂マトリックスの部分は非常に緻密な構造を有しており、反応速度の面でゲル型樹脂に劣ることとなる。

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平11-352283号公報

【特許文献2】特開2001-314855号公報

【特許文献3】特開平8-224579号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前述の事情に鑑みなされたものであり、復水脱塩装置に樹脂を返送する際、脱塩装置の樹脂層底部にカチオン樹脂が集中しない健全な混床を形成することができる復水脱塩処理方法と装置及びそれに用いる充填層の形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、本発明では、復水をイオン交換樹脂を用いて脱塩処理する方法において、該復水を、底部に、互いに樹脂粒子の終末速度が重複或いは接近したアニオニン樹脂及びカチオン樹脂を選択的に集中させた分離し難い部分を充填し、その上部に、該底部に充填した部分を除いたアニオニン樹脂とカチオン樹脂を混床で充填した樹脂層に、下向流で通すことを特徴とする脱塩処理方法としたものである。

前記脱塩処理において、樹脂層底部に充填する分離し難い部分は、復水の脱塩処理に使用されているガウス分布を有するアニオニン樹脂及びカチオン樹脂を逆洗分離する際に、両者の分離面近傍に集中する互いに樹脂粒子が混り合った混合層の部分とすることができます。

【0007】

また、本発明では、イオン交換樹脂を充填した復水脱塩装置において、該イオン交換樹脂を充填した充填層が、底部に、互いに樹脂粒子の終末速度が重複或いは接近したアニオノン樹脂及びカチオノン樹脂を選択的に集中させた分離し難い部分を充填し、その上部に、該底部に充填した部分を除いたアニオノン樹脂とカチオノン樹脂を混床で充填して構成され、該充填層の上部に復水の流入口を、底部に復水の出口を有することを特徴とする復水脱塩装置としたものである。

前記復水脱塩装置において、前記充填層底部に樹脂出口管を設け、該樹脂出口管を樹脂逆洗分離塔に接続すると共に、該樹脂逆洗分離塔には、アニオノン樹脂とカチオノン樹脂の分離面近傍の下部に、両者の混り合った混合層を抜出す抜出管を有し、該抜出した混合層を前記脱塩装置の充填層底部に充填する流路を有することができ、また、前記樹脂逆洗分離塔には、逆洗分離したアニオノン層を再生するアニオノン再生塔に接続するアニオノン抜出管と、アニオノン層と分離面近傍の混合層とを抜出した後のカチオノン層を再生する再生手段とを有することができる。

【0008】

さらに、本発明では、前記復水脱塩装置の充填層の形成方法において、前記樹脂分離逆洗塔で、イオン交換樹脂が十分に展開可能な逆洗線流速により逆洗分離する第1の手段、樹脂分離面近傍を除く、アニオノン樹脂をアニオノン樹脂再生塔に移送する第2の手段、分離面近傍の樹脂を分離基準面から全充填層高の上下各10~20%程度抜出し、混合後、前記脱塩装置に移送する第3の手段、残りのアニオノン及びカチオノン樹脂を再生し、又は、再生せずに混合後、第3の手段により形成された分離し難い部分の上部に移送する第4の手段により、構成することとしたものである。

【発明の効果】

【0009】

以上、詳細に説明したように本発明によれば、下記のような優れた効果が期待される。

本発明は、混床式復水脱塩装置の主要課題の1つであるアニオノン樹脂及びカチオノン樹脂の分離を基本的に抑制し、健全な混床を作る技術である。これにより、通水中にカチオノン樹脂及びアニオノン樹脂から溶出するT O Cを夫々の樹脂により吸着除去することにより、原子炉に持ち込まれる有機性不純物を低減し、高純度水質を確保することが可能となる。本発明により、現在B W R プラントで問題になっている炉内構造物の応力腐食割れ(S C C)の原因の1つである硫酸などの不純物イオンの低減が可能となり、プラントの延命化及び稼働率の向上につながる画期的技術であり、その経済効果は絶大である。

更に、本発明は、混床式復水脱塩装置に使用するイオン交換樹脂の劣化による水質悪化に対しても有効な技術であり、樹脂の延命化による交換頻度の低減も期待でき、プラント連用コストの低減につながる画期的技術であり、その波及効果は絶大である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、種々検討を行った結果、復水脱塩塔の樹脂層下部に分離し難いアニオノン及びカチオノンによる混合樹脂層を充填することにより、樹脂層下部からのカチオノン樹脂及びアニオノン樹脂からの溶出成分を抑制し得ることを見い出してなされた。

復水脱塩塔より抜出した樹脂は、再生設備の逆洗分離塔にて逆洗操作を行い、アニオノンとカチオノンの2層に分離される。この際、分離面近傍に樹脂粒の終末速度が接近し分離し難い樹脂が集中する。この部分の樹脂を抜出し、脱塩塔最下層部に充填する第1の手段、次いで残りのアニオノン樹脂及びカチオノン樹脂を十分に混合後、第1の手段によって形成された樹脂層の上部に充填する第2の手段により構成される樹脂層を有する復水脱塩装置により、アニオノン及びカチオノン樹脂からの溶出の少ない良好な水質を確保することが可能となる。

【0011】

本発明を実施するための具体的条件の1例について以下に説明する。

図1は、本発明に用いる樹脂逆洗分離塔の一例を示す概略構成図であり、図2は、本発

10

20

30

40

50

明の復水脱塩装置の一例を示す混床式脱塩塔の概略構成図である。

(1) 脱塩装置から樹脂逆洗分離塔に移送したイオン交換樹脂を、4 m / h ~ 15 m / h 程度の線流速により、15分~30分程度逆洗してアニオン樹脂、カチオン樹脂の2層に分離する。

(2) 分離面上、約全層高の10~20%程度を残して、アニオン樹脂をアニオン樹脂再生塔に移送する。

(3) 次いで樹脂分離面の上下、約全層高の10~20%の相互コンタミゾーンの樹脂を脱塩装置に返送する。

(4) ガウス分布を有するアニオン樹脂及びカチオン樹脂を逆洗分離することにより、分離面近傍に集中する互いに樹脂粒子の終末速度が重複或いは接近したイオン交換樹脂より構成される相互コンタミゾーンの樹脂の返送が完了したら、脱塩装置の水を一旦抜く。 10

(5) 次いで、アニオン樹脂再生塔のアニオン樹脂を再生し、又は、そのままで樹脂逆洗分離塔に戻し、樹脂逆洗分離塔内の再生し、又は、そのままのカチオン樹脂と混合したのち、脱塩塔に返送する。

(6) 脱塩塔への樹脂返送は、極力、樹脂の分離を防止するため、脱塩塔のドレンを行いながら実施する。

【0012】

(7) このような一連の操作によって、脱塩塔に以下のような特徴を有する混床が形成される。

(8) 混床式脱塩塔の復水入口より導入された被処理水は、入口ヘッダラテラル散水板の整流機構を通過し、混合樹脂層を通り、次いで分離し難い相互コンタミ樹脂層を通り脱塩処理された後に、ウェッジワイアスクリーンが取り付けられた穴明板を通過し、処理水として脱塩塔を出る。この脱塩処理において、被処理水中に含まれるイオン性不純物やアニオン樹脂及びカチオン樹脂自身から溶出する有機性不純物の除去が行われる。とりわけ、本発明の脱塩塔底部に分離し難い相互コンタミ樹脂層を配置させる技術は、従来の混床式脱塩塔において発生している、脱塩塔底部に集中するカチオン樹脂からの有機性不純物(ポリスチレンスルфон酸)の処理水中への混入による原子炉水質の悪化事象を防止することが可能となり、運転方法の変更のみで原子炉水の高純度維持が容易に達成可能な優れた技術である。 20

【実施例】

【0013】

実施例1

ダウケミカル社製の強酸性陽イオン交換樹脂(HGR-W2H)及び強塩基性陰イオン交換樹脂(SPR-PC-OH)を水篩して、粒径分布を求めた。

求めた粒径分布を陽イオン交換樹脂を表1に、陰イオン交換樹脂を表2に示す。

【表1】

粒度範囲(μm)	体積%
1180~1000	6.3
1000~850	11.1
850~710	35.6
710~600	24.3
600~500	14.4
500~425	4.7
425~355	1.0
Through 355	2.6

【0014】

【表2】

粒度範囲 (μm)	体積%
1700~1180	1.2
1180~1000	5.5
1000~850	11.2
850~710	24.1
710~600	36.3
600~500	15.3
500~425	5.3
Through 425	1.1

10

【0015】

上記各イオン交換樹脂の粒径分布と真比重より終末速度の分布を求めるとき図3のようになる。

図3の模式図に示すように、アニオニン樹脂とカチオニン樹脂の終末速度は、重なる部分が存在する。この部分は、通常の逆洗操作において、カチオニン樹脂とアニオニン樹脂の分離界面部分に相当し、樹脂は、互いに分離し難い状態になる。

この部分は、樹脂の種類やアニオニン、カチオニンの組合せにより相違するが、大よそ、樹脂分離面の樹脂層全層高の上下各10~20%程度で、樹脂層高1000mmとすると上下各100mm~200mm程度となる。

この部分の樹脂を選択的に抜出し、脱塩塔の樹脂層の最下部に充填することにより、分離し難い混床が形成される。

【0016】

実施例2

ダウケミカル社製の強酸性陽イオン交換樹脂(HGR-W2H)及び強塩基性陰イオン交換樹脂(SPR-PC-OH)を組合せて複混床を形成して通水試験を行い、処理水のイオン濃度の測定を行った。試験は、次の条件にて実施した。

内径30mmのカラムに、カチオニン樹脂とアニオニン樹脂それぞれ350mLを体積比で1/1にて充填する。全樹脂層高は1000mmとし、充填方法は次の通りとした。

・ケース1：本発明の中間混合床として全体の20%相当量(層高として200mm)の混合樹脂を脱塩塔下部に配し、上層部には残りの混床を配した脱塩塔。

・ケース2：脱塩塔下部に層高として200mmの全体として20%相当量のカチオニン樹脂リッチ層(カチオニン樹脂/アニオニン樹脂体積比=5/1)を配し、残りの樹脂を混床として上部に配した脱塩塔。

【0017】

・ケース3：脱塩塔下部に層高として200mmの全体として20%相当量のアニオニン樹脂リッチ層(カチオニン樹脂/アニオニン樹脂体積比1/5)を配し、残りの樹脂を混床として上部に配した脱塩塔。

従来技術：混床

通水線流速は実装置を模擬した120m/hとし、被処理水温度は45にて導電率が0.0055mS/mの超純水を通水した。処理水の一部を採取し、紫外線を照射して処理水中に含まれる有機化合物を分解して生成する無機イオン濃度を測定した。測定結果を表3に示す。

【0018】

20

30

40

【表3】

	導電率 (mS/m)	SO ₄ イオン (μg/L)	NO ₃ イオン (μg/L)
ケース1	0.0055	0.02	0.01
ケース2	0.0055	0.15	0.01
ケース3	0.0055	0.02	0.10
従来技術	0.0055	0.05	0.03

表3からわかるように、従来技術と比較して本発明のケース1はイオン濃度が低く、対比として実施したケース2では硫酸イオン濃度が高く、ケース3では硝酸イオン濃度が高い結果となり、本発明が最も低いイオン濃度であることを検証した。 10

【図面の簡単な説明】

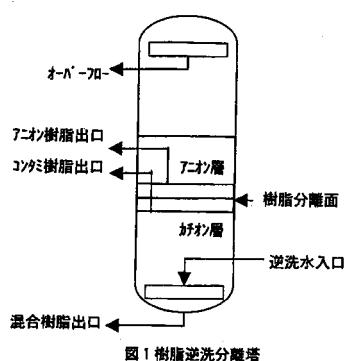
【0019】

【図1】本発明に用いる樹脂逆洗分離塔の一例を示す概略構成図。

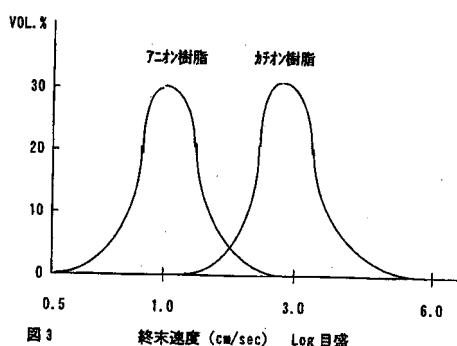
【図2】本発明の復水脱塩装置の一例を示す混床式脱塩塔の概略構成図。

【図3】イオン交換樹脂の終末速度の分布を示すグラフ。

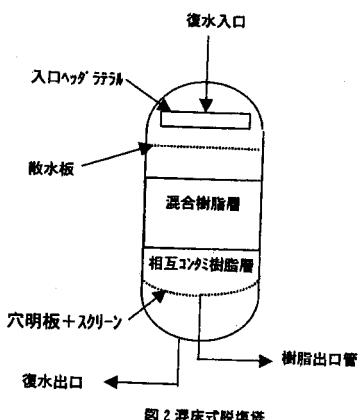
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 2 1 F 9/12 5 1 2 M
G 2 1 C 19/30 G D B D