(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3633195号
(P3633195)
(45)発行日　平成17年3月30日(2005.3.30)　(24)登録日　平成17年1月7日(2005.1.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G01N 21/35	G01N	21/35	Z
G01N 21/00	G01N	21/00	A
G01N 21/27	G01N	21/27	C
G01N 23/225	G01N	23/225	
G01N 23/227	G01N	23/227	

請求項の数 6　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-90002
(22)出願日　平成9年3月26日(1997.3.26)
(65)公開番号　特開平10-267838
(43)公開日　平成10年10月9日(1998.10.9)
審査請求日　平成13年4月26日(2001.4.26)

前置審査

(73)特許権者　000004400
オルガノ株式会社
東京都江東区新砂１丁目２番８号
(74)代理人　100092303
弁理士　三浦　進二
(72)発明者　永田　祐輔
埼玉県戸田市川岸１丁目４番９号　オルガノ株式会社　総合研究所内
(72)発明者　小堀　大二郎
埼玉県戸田市川岸１丁目４番９号　オルガノ株式会社　総合研究所内

審査官　樋口　宗彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】イオン交換樹脂の性能評価方法及び水処理系の管理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

イオン交換樹脂の赤外分光法による表面分析により、前記イオン交換樹脂の表面部分における不純物である汚染物質の同定、分布状況の測定及び／又は定量を行ってイオン交換樹脂の性能評価を行うに当たって、イオン交換樹脂由来の吸収に対比して汚染物質由来の吸収を分析して、イオン交換樹脂由来の吸収と同定された汚染物質由来の吸収の強度比からイオン交換樹脂の汚染度合いを求めることを特徴とするイオン交換樹脂の性能評価方法。

【請求項２】

前記表面分析を、フーリエ変換赤外全反射分光法により行うことを特徴とする請求項１に記載のイオン交換樹脂の性能評価方法。

【請求項３】

前記イオン交換樹脂が、陰イオン交換樹脂であり、汚染物質が、ポリスチレンスルホン酸であることを特徴とする請求項１又は２に記載のイオン交換樹脂の性能評価方法。

【請求項４】

イオン交換樹脂の赤外分光法による表面分析により、前記イオン交換樹脂の表面部分における不純物である汚染物質の同定、分布状況の測定及び／又は定量を行ってイオン交換樹脂の性能評価を行うに当たって、イオン交換樹脂由来の吸収に対比して汚染物質由来の吸収を分析して、イオン交換樹脂由来の吸収と同定された汚染物質由来の吸収の強度比からイオン交換樹脂の汚染度合いを求めることによって、イオン交換樹脂の汚染原因と汚染状況を把握し、イオン交換樹脂の以降の反応速度低下傾向を予測し、イオン交換樹脂の交換

時期を決定することを特徴とする水処理系の管理方法。
【請求項５】
前記表面分析を、フーリエ変換赤外全反射分光法により行うことを特徴とする請求項４に記載の水処理系の管理方法。
【請求項６】
前記イオン交換樹脂が、陰イオン交換樹脂であり、汚染物質が、ポリスチレンスルホン酸であることを特徴とする請求項４又は５に記載の水処理系の管理方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、各種水処理装置で使用されているイオン交換樹脂の性能評価方法、および、該方法を利用した水処理系の管理方法に関し、特に、火力発電所や原子力発電所において用いられている復水脱塩装置や一般純水製造装置（脱塩装置）等の各種水処理装置で使用されているイオン交換樹脂の性能評価方法、および、該方法を利用してイオン交換樹脂の交換時期を判断・決定する水処理系の管理方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
火力発電所や原子力発電所では、発電タービンを駆動させた後の蒸気を冷却して復水とし、この復水を加熱して再び蒸気として発電タービンの駆動に利用し発電するサイクルを繰り返している。このため、復水は、ボイラー、蒸気発生機、原子炉等の腐食防止や作業員の被曝の原因となる放射能（特に、不純物としての鉄分等を介して蓄積される）低減の観点から高度に浄化する必要があり、混床式復水脱塩装置、粉末イオン交換樹脂フィルター、中空糸フィルター等の各種復水浄化装置が単独或いは組み合わせて採用されている。
【０００３】
上記混床式復水脱塩装置は、通常、複数の復水脱塩塔（以下、「脱塩塔」と略す）からなる通水系統と、脱塩塔にて使用したイオン交換樹脂を再生する再生系統とからなる。脱塩塔内には、一般に、Ｈ形又はNH_4形の強酸性陽イオン交換樹脂とＯＨ形の強塩基性陰イオン交換樹脂が充填されている。
【０００４】
このような復水脱塩装置において下記のように復水の処理が行われる。即ち、複数の脱塩塔に復水をそれぞれ並列に通水し、復水中に含まれる不純物イオンをイオン交換作用による吸着によって除去し、また、酸化鉄等の金属酸化物は、濾過作用及び物理吸着作用によって除去し、浄化された処理水を得る。
【０００５】
このような脱塩塔内のイオン交換樹脂は、通常、一定水量を処理すると再生工程に入る。再生工程には、脱塩塔のイオン交換樹脂を再生塔（再生設備）に移送し、イオン交換樹脂表面に付着した金属酸化物をエアスクラビング（ａｉｒ　ｓｃｒｕｂｂｉｎｇ　）により除去する除去工程と、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とに分離する分離工程、更に、分離後、陽イオン交換樹脂には塩酸又は硫酸を通薬し、陰イオン交換樹脂には水酸化ナトリウムを通薬し、それぞれ不純物を脱着して両イオン交換樹脂を再生する脱着工程がある。再生が終了したイオン交換樹脂は、通常は貯槽に移し、別の脱塩塔内のイオン交換樹脂が通水終点に達するまでの間、待機させておく。該別の脱塩塔で通水終点に達したイオン交換樹脂を取り出し、代わりに待機中のイオン交換樹脂を該別の脱塩塔に移送し、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との混床として復水の処理に供される。なお、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合は、予備的な事前混合と脱塩塔内での事後混合によって行い、混床とするのが通常である。
【０００６】
上記のような復水脱塩装置により処理された処理水に要求される水質としては、ボイラー、蒸気発生機、原子炉等の腐食障害防止やスケール付着防止の観点から、近年益々高純度が要求される傾向にあり、例えば、Ｎａイオン、Ｃｌイオン、SO_4　イオンについては

、それぞれ０．０１ｐｐｂ以下が目標とされている。上記のような不純物は、通常、復水脱塩塔内のイオン交換樹脂にて捕捉されるが、イオン交換樹脂の性能が低下すると、このような不純物がボイラー、蒸気発生機、原子炉等に流入し、腐食物生成、スケール付着といった障害が起こる。このようなことから、従来、発電所の安全管理上、イオン交換樹脂の性能評価が重視されており、陰イオン交換樹脂については反応速度試験を採用しているのが現状である。

【０００７】

上記のような発電所以外の一般の純水製造装置で使用されるイオン交換樹脂も同様で、通常、混床式や複床式で使用され、一定量採水すると再生を行う。また、処理水の用途によっては、高度に浄化された処理水が要求され、一定量採水後に、イオン交換樹脂の再生を行わずに新品のイオン交換樹脂に交換する場合もある。水質管理上、イオン交換樹脂の性能を健全に保つことや適切な交換が重要であるが、イオン交換樹脂の性能評価及び交換時期については、イオン交換樹脂塔出口水の比抵抗値で管理されているのが現状である。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

最近の研究によれば、発電所の復水脱塩装置で使用されているイオン交換樹脂について、陽イオン交換樹脂の影響で、陰イオン交換樹脂の反応速度が低下することが明らかとなってきた。即ち、水中のＦｅイオンやＣｕイオンを吸着した陽イオン交換樹脂は、これらの重金属イオンの触媒作用と、水中の溶存酸素や空気中の酸素との接触により、極僅かではあるが酸化分解を受け、このため陽イオン交換樹脂の母体構造の一部であるスチレンスルホン酸のオリゴマーや低分子ポリマー（以下、これらを「ポリスチレンスルホン酸」と言う）からなる分解物が生成され、溶出したこれらの分解物が陰イオン交換樹脂の表面に吸着して汚染し、陰イオン交換樹脂の反応性を低下させる大きな一因となる。陰イオン交換樹脂の反応性が低下すると、陽イオン交換樹脂からの溶出物が陰イオン交換樹脂に捕捉されないで、復水脱塩装置により処理された処理水に残留し、ボイラー、蒸気発生機、原子炉等に流入し、高温下で熱分解してCO_2　やSO_4^{2-}　を生成するためにイオン量が増加し、また、復水器への海水の漏洩に対して対処できず、その結果、復水脱塩装置により処理された処理水の水質が低下してしまう。通常のイオン交換樹脂再生方法では、陰イオン交換樹脂からこれらの分解物は容易に脱離できない。

【０００９】

ところで、復水脱塩装置に使用中の陰イオン交換樹脂の性能評価は、一般に反応速度の低下を指標としているが、実際のプラントでは陰イオン交換樹脂の反応速度は必ずしも使用期間と共に徐々に低下する訳では無く、或る時期より比較的急激に低下するため、単に陰イオン交換樹脂の反応速度を測定するだけではその使用限界について予測することはできない。また、新品の陰イオン交換樹脂にポリスチレンスルホン酸の標準物質（標準ポリスチレンスルホン酸）を添加すると、或る一定量の標準ポリスチレンスルホン酸の吸着後に急激に陰イオン交換樹脂の反応速度が低下することも明らかとなってきた。従来のような陰イオン交換樹脂の反応速度の測定のみでは、上記のような急激な陰イオン交換樹脂の反応速度の低下を予測することはできない。また、陰イオン交換樹脂の反応速度の上記のような急激な低下を予測する方法として、標準ポリスチレンスルホン酸を陰イオン交換樹脂に添加し、その後の陰イオン交換樹脂の反応速度及び標準ポリスチレンスルホン酸の吸着量を測定する試験方法もあるが、使用する標準ポリスチレンスルホン酸が陰イオン交換樹脂に吸着し難いこと、標準ポリスチレンスルホン酸吸着量は添加量から未吸着量を差し引いて算出することなどの理由から、分析に時間が掛かる。

【００１０】

また、陰イオン交換樹脂の反応速度に影響を与えるのは、陽イオン交換樹脂からの酸化劣化分解生成物以外に、発電所の定期検査時に使用する防錆剤、副資材等がある。定期検査後の起動時には、通常、復水脱塩塔に通水し、循環系統水の浄化をしていくが、この場合、副資材等の不純物が循環系統の不純物として陰イオン交換樹脂を汚染し、反応速度が低下することが考えられる。実際に、定期検査後起動直後に陰イオン交換樹脂の反応速度が

一時的に低下する現象が多々ある。従来の陰イオン交換樹脂の反応速度（例えば、物質移動係数「ＭＴＣ」）測定では、陽イオン交換樹脂の既述のような影響で陰イオン交換樹脂の反応速度が低下しているのか、このような他の要因によるのか区別できない。また、純水製造装置等の一般の水処理装置においては、発電所の復水脱塩装置での現象とは逆で、陰イオン交換樹脂が陽イオン交換樹脂に影響を与え、陽イオン交換樹脂の反応速度が低下する現象が確認されている。

【００１１】

発電所の復水脱塩装置及び一般純水製造装置等においても、処理水の用途によっては、年々益々処理水の純度向上が求められてきており、従来にも増して高度の水質管理が要求されている。従って、従来のイオン交換樹脂の反応速度による性能評価管理だけでは安全管理上不十分で、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂のより適切な性能評価及び交換時期決定が重要になってきている。

【００１２】

本発明は、かかる時代の要請に対応することができるイオン交換樹脂の性能評価方法及びイオン交換樹脂の使用限界を予測できる水処理系の管理方法を提供せんとするものである。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

本発明は、イオン交換樹脂の赤外分光法による表面分析により、前記イオン交換樹脂の表面部分における不純物である汚染物質の同定、分布状況の測定及び／又は定量を行ってイオン交換樹脂の性能評価を行うに当たって、イオン交換樹脂由来の吸収に対比して汚染物質由来の吸収を分析して、イオン交換樹脂由来の吸収と同定された汚染物質由来の吸収の強度比からイオン交換樹脂の汚染度合いを求めることを特徴とするイオン交換樹脂の性能評価方法、および、イオン交換樹脂の赤外分光法による表面分析により、前記イオン交換樹脂の表面部分における不純物である汚染物質の同定、分布状況の測定及び／又は定量を行ってイオン交換樹脂の性能評価を行うに当たって、イオン交換樹脂由来の吸収に対比して汚染物質由来の吸収を分析して、イオン交換樹脂由来の吸収と同定された汚染物質由来の吸収の強度比からイオン交換樹脂の汚染度合いを求めることによって、イオン交換樹脂の汚染原因と汚染状況を把握し、イオン交換樹脂の以降の反応速度低下傾向を予測し、イオン交換樹脂の交換時期を決定することを特徴とする水処理系の管理方法を提供するものである。

【００１４】

本発明は、表面分析手法としての赤外分光法によるイオン交換樹脂の性能評価方法及び該方法を利用してイオン交換樹脂の交換時期の決定を行う水処理系の管理方法に関するものである。表面分析手法としては、赤外分光法、光電子分光法、光音響分光法、二次イオン質量分析法などを挙げることができるが、本発明では赤外分光法による表面分析を行うものとし、殊に赤外分光法を応用したＡＴＲ法が有用である。ＡＴＲ法は、深さ数μｍ迄の表面領域を分析する方法であり、より深い領域の分析には光音響分光法も有効であるのに対し、より浅い領域の分析にしか光電子分光法や二次イオン質量分析法は適用できず（参考文献：講談社サイエンティフィック出版「固体表面分析Ｉ」及び「固体表面分析ＩＩ」、東京化学同人出版「ＦＴ－ＩＲの基礎と実際」等）、そのため、光電子分光法と二次イオン質量分析法は本発明から除外する。なお、本発明に用いる表面分析手法としての赤外分光法は、火力発電所や原子力発電所では陰イオン交換樹脂表面部分におけるスルホン酸成分（ポリスチレンスルホン酸成分）の測定に特に有効である。このような表面分析手法としての赤外分光法により、例えば、復水脱塩装置等の各種水処理装置内で使用されるイオン交換樹脂表面部分の解析を行い、樹脂表面部分に存在する不純物を直接同定、定量する。これによって、従来解明不可能であったイオン交換樹脂の汚染原因が明らかになると共に、イオン交換樹脂の汚染状況を把握し、イオン交換樹脂のより正確な性能評価及び以降の反応速度低下傾向を予測することが可能となり、よって適切な交換時期の判断・決定が可能となる。

【００１５】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施の形態に従った実際の不純物測定方法及びイオン交換樹脂性能評価方法を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものでは無い。
【００１６】
本発明の方法においては、赤外分光法によりイオン交換樹脂の表面分析を行うが、赤外分光法を応用した赤外全反射分光法（ＡＴＲ法、ＡＴＲ＝Attenuated Total Reflectance）によりイオン交換樹脂の表面分析を行うのが特に好ましい。このＡＴＲ法は、イオン交換樹脂を赤外光不活性な結晶板に接触させ、結晶板を通して赤外光を入射させることにより、樹脂表面部分の汚染物質を同定、定量するものである。ＡＴＲ法によれば、イオン交換樹脂表面部分の数μｍの深さ迄の分析が可能であり、例えば、前述のポリスチレンスルホン酸（前述のように、陽イオン交換樹脂の分解生成物である「スチレンスルホン酸のオリゴマーや低分子量ポリマー」を表す）は、その分子量及び吸着量によって吸着層の深さは異なるものの、汚染の原因となるレベルにおいては、おおむね陰イオン交換樹脂の表面部分の約１～２μｍの深さ迄吸着されると考えられるので、数μｍの深さ迄の分析が可能であれば充分である。
【００１７】
赤外分光器としては、分散型やフーリエ変換型が使用できるが、フーリエ変換型が特に好ましい。ＡＴＲ法は、通常の赤外分光法に用いられる赤外分光器の光路に結晶板を置く方法と、この方法に顕微鏡の使用を組み合わせた方法があり、どちらを用いても良い。
【００１８】
測定に用いるイオン交換樹脂は、乾燥状態及び含水状態のいずれでも良いが、赤外吸収スペクトルのピークがシャープとなる点で含水状態の方がより有効である。サンプルとなるイオン交換樹脂を結晶板に接触させ、赤外光を照射する。結晶板の材質としては、目的とする赤外領域に吸収が無く、充分に屈折率が大きければ使用できるが、ＧｅやＺｎＳｅが特に好ましく、イオン交換樹脂が乾燥状態の場合は、ＫＲＳ－５（沃化タリウムＴｌＩと臭化タリウムＴｌＢｒの混晶）も有効である。結晶板の形状としては、台形、菱形、半球形等様々な形状が使用できる。また、赤外光の入射角度は臨界角以上であれば特に限定されず、例えば、市販赤外分光器で多用される３０度、４５度、６０度のいずれも用いることができ、また、結晶板の材質と入射角の組み合わせにより、分析可能な深さを変えることができる。例えば、比較的深い表面領域の分析ではＺｎＳｅやＫＲＳ－５の結晶板と４５度の入射角、比較的浅い表面領域の分析ではＧｅ結晶板と６０度の入射角の組み合わせが有効である。
【００１９】
例えば、イオン交換樹脂由来の吸収に対比して汚染物質由来の吸収を分析して、汚染物質を同定すると共に、イオン交換樹脂由来の吸収と汚染物質由来の吸収の強度比からイオン交換樹脂の汚染度合いを求めることができる。更に、汚染物質の標準品を用いて検量線を作成しておき、汚染物質量を定量することも可能である。
【００２０】
図１にＡＴＲ法による赤外吸収スペクトルの一例を示す。試料は、陰イオン交換樹脂に標準ポリスチレンスルホン酸（分子量：５０，０００）を一定量（２９４ｍｇ／Ｌ－樹脂）吸着させた樹脂からなる一標準試料（実施例１の表１における「ＭＷ５０，０００標準品の欄」の▲５▼）である。この赤外吸収スペクトルにおいて、波数９７７ｃｍ$^{-1}$に陰イオン交換樹脂の吸収が検出され、波数１００９ｃｍ$^{-1}$、１０３５ｃｍ$^{-1}$、１１２６ｃｍ$^{-1}$、１１８２ｃｍ$^{-1}$（幅の広いピーク）に汚染物質としての標準ポリスチレンスルホン酸に由来する吸収が検出される（吸収ピーク位置は、試料の状態や測定条件等により若干シフトするため、吸収ピーク位置は必ずしも常に上記位置であるとは限らない）。
【００２１】
図２にＡＴＲ法による赤外吸収スペクトルの他の一例を示す。試料は、某発電所の復水脱塩塔において使用された陰イオン交換樹脂（実施例１の表３における実機陰イオン交換樹

脂Ｎｏ．１）である。陽イオン交換樹脂から溶出する分解生成物による陰イオン交換樹脂の汚染を示す一例で、この赤外吸収スペクトルにおいて、上記標準試料の赤外吸収スペクトルと同様に、波数９７７ｃｍ$^{-1}$に陰イオン交換樹脂の吸収が検出され、波数１００９ｃｍ$^{-1}$、１０３５ｃｍ$^{-1}$、１１２６ｃｍ$^{-1}$、１１８２ｃｍ$^{-1}$（幅の広いピーク）に陽イオン交換樹脂に由来する吸収が検出され、上記分解生成物が主にポリスチレンスルホン酸であることが分かる（吸収ピーク位置は、試料の状態や測定条件等により若干シフトするため、吸収ピーク位置は必ずしも常に上記位置であるとは限らない）。陰イオン交換樹脂の吸収に対する陽イオン交換樹脂由来の吸収の強度比から、汚染物としての陽イオン交換樹脂の分解生成物等の溶出物による陰イオン交換樹脂表面部分の汚染の度合いを求めることができる。この場合、汚染物由来の吸収波数としては、上に挙げた吸収波数のどれを利用しても良い。

【００２２】

強塩基性の陰イオン交換樹脂にベンゼンスルホン酸を等量吸着させ、粉砕した試料、及びこの粉砕試料に未吸着の該イオン交換樹脂の粉砕物を両者の割合を変えて混合して得られる試料を標準試料として検量線を作成することができる。なお、ベンゼンスルホン酸はスチレンスルホン酸に類似する単純化合物なので、過剰のベンゼンスルホン酸を陰イオン交換樹脂に添加すれば樹脂内部にもベンゼンスルホン酸はイオン結合的に吸着され、得られる樹脂を水洗すれば、ベンゼンスルホン酸を等量吸着した樹脂試料を容易に得ることができる。この場合は、ベンゼンスルホン酸がスチレンスルホン酸に類似する単純化合物であり、一方、実機使用の場合に陽イオン交換樹脂が分解して生成するポリスチレンスルホン酸は既述のように「スチレンスルホン酸のオリゴマーや低分子量ポリマー」であるので、上記検量線を利用するに当たっては、両者のこのような違いによる検量線作成のモデルケースと実際の場合の相関関係を実機使用データの積み重ねにより予め把握しておく必要がある。

【００２３】

また、標準ポリスチレンスルホン酸の量を変えて陰イオン交換樹脂の表面に吸着させて得られる試料を標準試料として検量線を作成することもできる。この場合も、この検量線を利用するに当たっては、検量線作成のモデルケースと実際の場合の相関関係を実機使用データの積み重ねにより予め把握しておくのが好ましいが、一般的には、ポリスチレンスルホン酸の分子量が異なっても検量線はほぼ同じとなる。このように検量線を作成し、前記の吸収強度比（陰イオン交換樹脂の吸収に対する陽イオン交換樹脂由来の吸収の強度比）から陰イオン交換樹脂表面部分の汚染物としてのポリスチレンスルホン酸（以下、時に「ＰＳＳ」と略す）を定量することもできる。このような検量線の一例を図３に示す。この図３は、標準ポリスチレンスルホン酸（標準ＰＳＳ、分子量「ＭＷ」：５０，０００）の陰イオン交換樹脂表面への吸着量とＡＴＲ法による赤外吸収スペクトルにおける陰イオン交換樹脂の波数９７７ｃｍ$^{-1}$の吸収に対する吸着された標準ＰＳＳの波数１１２６ｃｍ$^{-1}$の吸収の強度比（吸収ピーク高さ比）との相関関係を示す検量線（実施例１の表１のデータに基づいて作成）を表した図である。なお、図３における標準ＰＳＳ吸着量は、陰イオン交換樹脂を所定の標準ＰＳＳ濃度の水溶液に浸漬し所定時間振盪し、陰イオン交換樹脂に標準ＰＳＳを吸着させ、樹脂と水溶液の分離を行い、分離された水溶液の標準ＰＳＳ濃度と最初の水溶液の標準ＰＳＳ濃度との差から算出したものである。

【００２４】

本発明の水処理系の管理方法の実施に当たっては、上記のようなイオン交換樹脂の汚染物の同定、定量等の結果とイオン交換樹脂の反応速度の相関関係を把握しておく必要がある。一例として、水処理系としての実機復水脱塩装置内で使用する陰イオン交換樹脂の交換時期の判断・決定を行う場合について説明する。

【００２５】

陰イオン交換樹脂の反応速度の測定は、例えば、物質移動係数「ＭＴＣ」（ｍａｓｓ　ｔｒａｎｓｆｅｒ　ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ　）の測定による方法やシャローベット法等の公知の方法などにより行うことができる。シャローベット法は、樹脂層高約１０ｍｍのイ

オン交換樹脂層にＮａＣｌ又は硫酸ナトリウム等の塩類含有水を流し、イオン除去率を測定する方法である。一方、物質移動係数「ＭＴＣ」の測定による方法が便利で、その測定法の一例の概略は次の通りである。

【００２６】

例えば、発電所の復水脱塩装置からサンプリングした陰イオン交換樹脂をＮａＯＨを用いて再生し、再生樹脂と新品の陽イオン交換樹脂のＨ形とを再生陰イオン交換樹脂／陽イオン交換樹脂容量比＝１／２で混合し、カラムに充填する。次いで、カラムの上部よりアンモニウムイオン（アンモニア水）と硫酸ナトリウムを所定の濃度の水溶液の形で、流量７０Ｌ／ｈｒ（リットル／時間）で通水する。通水中にカラム入口水と出口水を採取して、硫酸イオン濃度を測定し、更に、通水終了後に空隙率、陰イオン交換樹脂粒径を測定する。物質移動係数「ＭＴＣ」を下記の式に従って算出する。この値が高いほど、陰イオン交換樹脂の反応速度が高く、その性能が健全であると言える。通常、新品の陰イオン交換樹脂のＭＴＣ値は、２．０（$\times 10^{-4}$ ｍ／ｓｅｃ）程度となる。

【００２７】

【数１】

$$K = \frac{1}{6(1-\varepsilon)R} \times \frac{F}{A \times L} \times d\,(\ln C_0 / C)$$

但し、

Ｋ：物質移動係数「ＭＴＣ」（ｍ／ｓｅｃ）、ε：空隙率、Ｒ：陰イオン交換樹脂／全イオン交換樹脂容量比、Ｆ：通水流量（m^3 ／ｓｅｃ）、Ａ：樹脂層断面積（m^2 ）、Ｌ：樹脂層高（ｍ）、従ってＡ×Ｌ：樹脂量（m^3 ）、ｄ：樹脂粒径（ｍ）、C_0 ：入口水のSO_4^{2-} 濃度、Ｃ：出口水のSO_4^{2-} 濃度。

【００２８】

ＭＴＣが低いと反応速度が低く、また、陰イオン交換樹脂の一般的な交換時期は、例えば、ＭＴＣ＝１（$\times 10^{-4}$ ｍ／ｓｅｃ）となった時であるが、どの程度汚染した時点で陰イオン交換樹脂を交換するかは、装置の運転状況や水質の要求性能により変化するので、個別具体的に判断されるべきものである。

【００２９】

分子量の異なる標準ＰＳＳの添加量を変えて、新品陰イオン交換樹脂に添加し、各々の標準ＰＳＳの吸着量とその時のＭＴＣの関係を一方の軸を標準ＰＳＳの吸着量、他方の軸をＭＴＣとした図表中にプロットし、分子量別にプロットを結んで線を引き、標準ＰＳＳ吸着試料曲線を作成する。一方、例えば、実機復水脱塩装置内で使用した陰イオン交換樹脂表面へのＰＳＳの吸着量（Ａ）を本発明の方法で求め、また、ＭＴＣを上記の方法で求め、上記の各標準ＰＳＳ吸着試料曲線を描いた図表中に点Ｂ（実機復水脱塩装置内使用陰イオン交換樹脂についてのＭＴＣ及びＡ）としてプロットする。

【００３０】

各標準ＰＳＳ吸着試料曲線と点Ｂを比較して、実機復水脱塩装置内使用陰イオン交換樹脂表面に吸着したＰＳＳの平均分子量を推定し、例えば、点Ｂの最も近い標準ＰＳＳ吸着試料曲線に基づいて、以降の陰イオン交換樹脂表面のＰＳＳ吸着量の増加に伴ったＭＴＣの低下傾向を予測する。また、以降の測定においては、実機で使用中の陰イオン交換樹脂に吸着したＰＳＳ量を本発明方法によって測定することにより、点Ｂの最も近い標準ＰＳＳ吸着試料曲線に基づいて実機使用中の陰イオン交換樹脂のＭＴＣを推定することができる。さらにまた、例えば、ＭＴＣが１（$\times 10^{-4}$ ｍ／ｓｅｃ）に到達する迄のＰＳＳ吸着許容量を上記図表から読み取り、イオン交換樹脂交換時期の判断資料とする。

【００３１】

【実施例】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものでは無い。

【００３２】
実施例１
ローム・アンド・ハース社製新品陰イオン交換樹脂アンバーライトＩＲＡ９００（表１の「ＭＷ５０，０００標準品」の欄の▲１▼）、この樹脂に分子量「ＭＷ」５０，０００の標準ＰＳＳの水溶液を予め添加して、標準ＰＳＳを吸着させ反応速度を低下させた陰イオン交換樹脂５種類（表１の「ＭＷ５０，０００標準品」の欄の▲２▼～▲６▼）、及び、実機復水脱塩塔内使用中の陰イオン交換樹脂４種類（表３の実機陰イオン交換樹脂Ｎｏ．１～４。なお、これら４種類の陰イオン交換樹脂は、それぞれ異なる発電所の復水脱塩装置から採取したものである。）の赤外吸収スペクトルを測定した。測定条件は以下の通りであった。表１のデータに基づいて図３の検量線を作成した。
【００３３】
〔測定条件〕
装置：日本電子株式会社販売赤外分光器「ＤＩＡＭＯＮＤ　２０」
付属装置：ＡＴＲ装置
結晶板：ＺｎＳｅ
入射角：４５度
積算回数：１０２４
【００３４】
また、これらの陰イオン交換樹脂の反応速度の評価は、陰イオン交換樹脂の物質移動係数「ＭＴＣ」を前述の方法により測定することにより行った。上記新品陰イオン交換樹脂に分子量「ＭＷ」１０，０００の標準ＰＳＳの水溶液を予め添加して、標準ＰＳＳを吸着させ反応速度を低下させた陰イオン交換樹脂５種類（表２の「ＭＷ１０，０００標準品」の欄の▲２▼～▲６▼）についても物質移動係数「ＭＴＣ」の測定を行った。結果を表２、表３及び図４に示す。なお、標準ＰＳＳの濃度及び分子量はゲル透過クロマトラフィーを用いて測定し、陰イオン交換樹脂への標準ＰＳＳの吸着量は前述の方法により求めた。
【００３５】
実機復水脱塩塔内使用中の各陰イオン交換樹脂の赤外吸収スペクトルにおいても、標準ＰＳＳを吸着させた陰イオン交換樹脂試料の赤外吸収スペクトルと同様に、波数９７７ｃｍ$^{-1}$に陰イオン交換樹脂の吸収が検出され、波数１００９ｃｍ$^{-1}$、１０３５ｃｍ$^{-1}$、１１２６ｃｍ$^{-1}$、１１８２ｃｍ$^{-1}$（幅の広いピーク）に汚染物質としてのＰＳＳに由来する吸収が検出されることが確認された。
【００３６】
得られた各赤外吸収スペクトルの波数９７７ｃｍ$^{-1}$の吸収に対する波数１１２６ｃｍ$^{-1}$の吸収の強度比を算出した。結果を表１及び表３に示す。なお、表１及び表２において、「ＭＷ１０，０００標準品」と「ＭＷ５０，０００標準品」は、それぞれ「分子量１０，０００の標準ＰＳＳ」又は「分子量５０，０００の標準ＰＳＳ」を新品陰イオン交換樹脂への吸着に用いたことを示す。また、表１及び表２において、「ＰＳＳ」は陰イオン交換樹脂へのＰＳＳの吸着量を表し、表３において、「計算ＰＳＳ量」は図３の検量線を用いて吸収の強度比から求めた陰イオン交換樹脂へのＰＳＳの吸着量を表し、図４は、物質移動係数「ＭＴＣ」対陰イオン交換樹脂表面部分へのＰＳＳ吸着量の関係を示す図である。
【００３７】
【表１】

MW50、000 標準品	ＰＳＳ(mg/ℓ-樹脂)	吸収強度比
①	0	――
②	58	0．30
③	81	0．40
④	129	0．51
⑤	294	0．95
⑥	718	2．10

【００３８】
【表２】

MW10、000 標準品	ＭＴＣ(x10^{-4}m/s)	ＰＳＳ(mg/ℓ-樹脂)
①	2．0	0
②	1．9	111
③	1．7	195
④	1．0	312
⑤	0．7	400
⑥	0．4	650
MW50、000 標準品	ＭＴＣ(x10^{-4}m/s)	ＰＳＳ(mg/ℓ-樹脂)
①	2．0	0
②	1．9	58
③	1．7	81
④	1．3	129
⑤	0．5	294
⑥	0．3	718

【００３９】
【表３】

実機陰ｲｵﾝ交換樹脂			
	ＭＴＣ(x10^{-4}m/s)	吸収強度比	計算ＰＳＳ量 (mg/ℓ-樹脂)
Ｎｏ．１	1．8	0．43	99
Ｎｏ．２	1．8	0．7	200
Ｎｏ．３	1．2	0．73	200
Ｎｏ．４	0．6	1．51	500

【００４０】
図４中の分子量１０，０００標準ＰＳＳ吸着試料曲線及び分子量５０，０００標準ＰＳＳ吸着試料曲線から、実機復水脱塩塔内使用中の各陰イオン交換樹脂の反応速度の低下（ＭＴＣの低下）の主たる原因は、陽イオン交換樹脂の分解生成物であるＰＳＳ溶出物の陰イオン交換樹脂への吸着であり、吸着ＰＳＳの平均分子量は１０，０００～５０，０００程度のものであると考えられる。
【００４１】

「実機陰イオン交換樹脂Ｎｏ．１とＮｏ．２」は、ＭＴＣがいずれも１．８（×１０$^{-4}$ｍ／ｓｅｃ）であるが、ＰＳＳ吸着量についてはＮｏ．１が約１００ｍｇ／Ｌ－樹脂でＮｏ．２が２００ｍｇ／Ｌ－樹脂であり、両者間で異なっている。図４中のＮｏ．１の点は分子量５０，０００標準ＰＳＳ吸着試料曲線に近接していることから、今後ＭＴＣが急激に低下することが考えられ、ＭＴＣが１（×１０$^{-4}$ｍ／ｓｅｃ）に到る迄に更に吸着が許容されるＰＳＳ量は６０ｍｇ／Ｌ－樹脂程度と予測できる。一方、図４中のＮｏ．２の点は分子量１０，０００標準ＰＳＳ吸着試料曲線に近接していることから、ＭＴＣが１（×１０$^{-4}$ｍ／ｓｅｃ）に到る迄に更に吸着が許容されるＰＳＳ量は１００ｍｇ／Ｌ－樹脂程度と予測できる。図４中のＮｏ．３の点は分子量１０，０００標準ＰＳＳ吸着試料曲線と分子量５０，０００標準ＰＳＳ吸着試料曲線のほぼ中間に在ることから、ＭＴＣが１（×１０$^{-4}$ｍ／ｓｅｃ）に到る迄に更に吸着が許容されるＰＳＳ量は５０ｍｇ／Ｌ－樹脂程度と予測できる。図４中のＮｏ．４の点は一般的なＭＴＣの許容限界＝１（×１０$^{-4}$ｍ／ｓｅｃ）以下となっているので、既に陰イオン交換樹脂の交換が必要なことが分かる。

【００４２】

【発明の効果】

従来から発電所の循環系統水の水質を良好に維持するために、復水脱塩塔内のイオン交換樹脂を健全に保つことが必要とされている。また、純水製造装置（脱塩装置）等の一般の水処理装置についても同様で、いずれの場合もイオン交換樹脂の性能を的確に評価・判断することが水質管理上重要である。しかし、従来のようなイオン交換樹脂の反応速度測定による性能評価のみだと、イオン交換樹脂の汚染原因は不明であると共に、反応速度の急速な低下に対処することが困難である。そこで、本発明によるイオン交換樹脂の評価方法を導入することで、イオン交換樹脂の汚染原因を明確にすることができると共に、イオン交換樹脂の反応速度の急激な低下を事前に予測することも可能となる。更に、従来のＭＴＣの測定によるイオン交換樹脂の性能評価方法との比較において、本発明の方法は、イオン交換樹脂の表面分析を行うことによりイオン交換樹脂の性能評価を行うので、分析に使用するイオン交換樹脂量が１～数１０個（ＭＴＣ測定では数千個以上）と少なくて済み、また、分析時間も１～２０分（ＭＴＣ測定では数日）と短時間で済む。

【００４３】

本発明の管理方法によれば、イオン交換樹脂が正常に機能しなくなる前にその使用限界を予測し、水処理系を安定的に管理することができる。本発明の管理方法は、例えば、復水脱塩装置に使用される陰イオン交換樹脂について好適に使用することができ、更に好適には、ＰＷＲ（ｐｒｅｓｓｕｒｉｚｅｄ ｗａｔｅｒ ｒｅａｃｔｏｒ ）やＢＷＲ（ｂｏｉｌｉｎｇ ｗａｔｅｒ ｒｅａｃｔｏｒ ）の原子力発電所の復水脱塩装置に使用される陰イオン交換樹脂に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

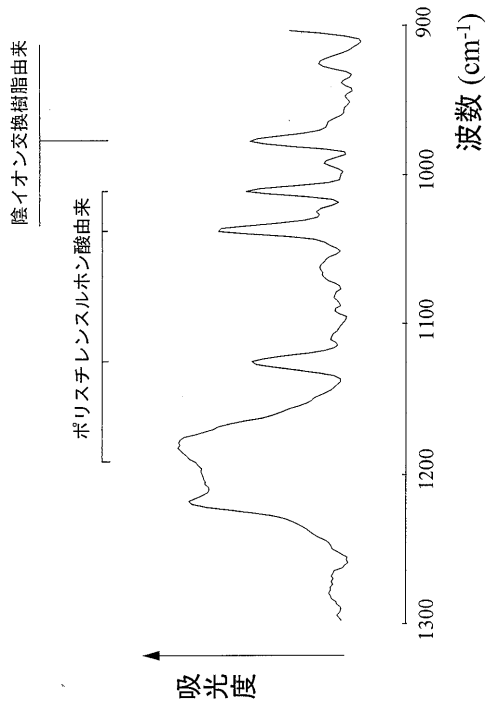
【図１】図１は、陰イオン交換樹脂に標準ポリスチレンスルホン酸（分子量：５０，０００）を一定量（２９４ｍｇ／Ｌ－樹脂）吸着させた樹脂からなる一標準試料のＡＴＲ法による赤外吸収スペクトル図である。

【図２】図２は、実施例１における実機復水脱塩塔内使用陰イオン交換樹脂Ｎｏ．１のＡＴＲ法による赤外吸収スペクトル図である。

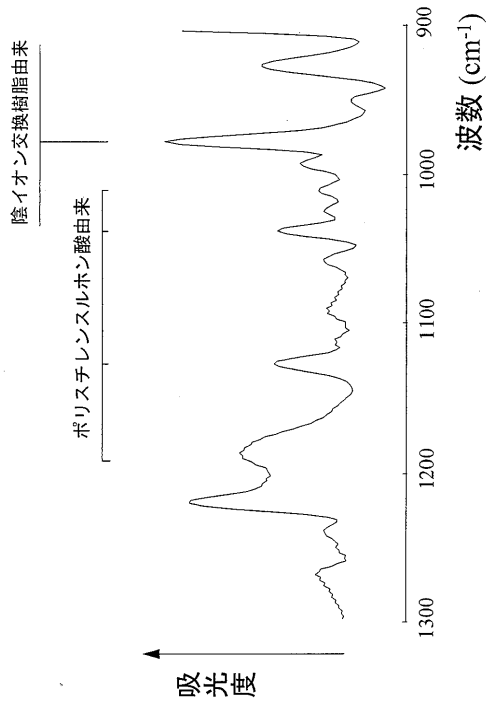
【図３】図３は、標準ポリスチレンスルホン酸（分子量：５０，０００）の陰イオン交換樹脂表面への吸着量とＡＴＲ法による赤外吸収スペクトルにおける陰イオン交換樹脂の波数９７７ｃｍ$^{-1}$の吸収に対する吸着された標準ポリスチレンスルホン酸の波数１１２６ｃｍ$^{-1}$の吸収の強度比（吸収ピーク高さ比）との相関関係を示す検量線を表した図である。

【図４】図４は、実施例１の結果を示すもので、物質移動係数「ＭＴＣ」対陰イオン交換樹脂表面部分へのＰＳＳ吸着量の関係を示す図である。

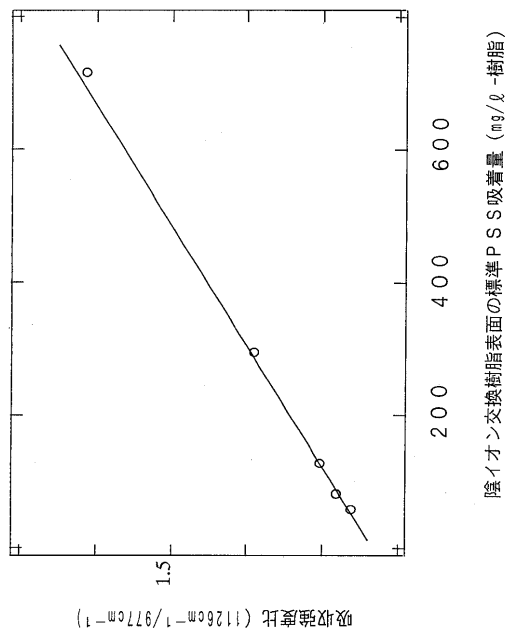
【図１】


陰イオン交換樹脂由来
ポリスチレンスルホン酸由来
吸光度
1300
1200
1100
1000
900
波数 (cm-1)

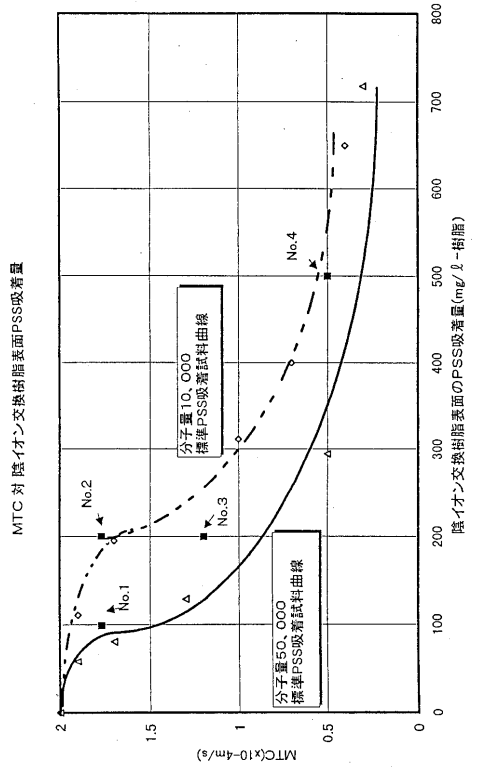
【図２】


陰イオン交換樹脂由来
ポリスチレンスルホン酸由来
吸光度
1300
1200
1100
1000
900
波数 (cm-1)

【図３】


吸収強度比 (1126cm-1/977cm-1)
1.5
200
400
600
陰イオン交換樹脂表面の標準ＰＳＳ吸着量（mg/ℓ-樹脂）

【図４】


MTC 対 陰イオン交換樹脂表面PSS吸着量
MTC(x10-4m/s)
2
1.5
1
0.5
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
陰イオン交換樹脂表面のPSS吸着量(mg/ℓ-樹脂)
No.1
No.2
No.3
No.4
分子量10、000
標準PSS吸着試料曲線
分子量50、000
標準PSS吸着試料曲線

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
G01N 29/00 G01N 29/00 501

(56)参考文献 特開平05－332920（JP, A）
特開平07－027702（JP, A）
特開平07－022048（JP, A）
J.Chem.Soc., 1988年11月, Vol.84,No.11, p3891-3904

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], DB名)
G01N21/00-21/61
G01N23/00-23/227
G01N29/00-29/28
JOIS、WPI/L、PATOLIS