国内外核电凝结水精处理树脂差异分析研究

陈官权, 李显锋, 邵新生, 屈勇军, 任力, 耿忠林, 付志华, 唐海森

国电投核安科技重庆有限公司, 重庆

收稿日期: 2024年12月9日; 录用日期: 2025年1月8日; 发布日期: 2025年1月16日

摘要

核电厂凝结水精处理系统的主要功能是去除凝结水中的杂质, 确保二回路系统水质。我国目前核电厂凝结水精处理系统用的离子交换树脂几乎为进口品牌, 国内品牌的实际应用案例极少。本文选取了国内使用频率较高的进口凝胶均粒树脂与国产具有代表性的凝胶均粒树脂进行指标检测, 对比分析国内外树脂指标的差异, 为凝结水精处理系统用树脂国产化提供数据支持。

关键词

凝结水精处理, 离子交换, 树脂, 核电厂

Analysis and Study on the Differences in Resin for Nuclear Power Condensed Water Treatment between Domestic and Foreign Countries

Guanquan Chen, Xianfeng Li, Xinsheng Shao, Yongjun Qu, Li Ren, Zhonglin Geng, Zihua Fu, Haisen Tang

SPIC He-An Technology Chongqing Co. Ltd., Chongqing

Received: Dec. 9th, 2024; accepted: Jan. 8th, 2025; published: Jan. 16th, 2025

Abstract

The main function of the condensate polishing system in a nuclear power plant is to remove impurities from the condensate and ensure the water quality of the secondary loop system. At present, most of the ion exchange resins used in the condensate polishing system of nuclear power plants in China are imported brands, and there are very few practical application cases of domestic brands.

文章引用: 陈官权, 李显锋, 邵新生, 屈勇军, 任力, 耿忠林, 付志华, 唐海森. 国内外核电凝结水精处理树脂差异分析研究[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(1): 16-20. DOI: 10.12677/amc.2025.131003

This article selects imported resins with high frequency of use in China and representative domestically produced condensate polishing resins for index testing, and compares and analyzes the differences in resin index between domestic and foreign resins, and provide data support for the localization of resin used in condensate polishing systems.

Keywords

Condensate Polishing System, Ion Exchange, Resin, Nuclear Power Plant

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

目前,国内核电厂二回路凝结水精处理系统树脂市场被国外厂商垄断,主要集中在美国陶氏、德国朗盛、英国漂莱特等少数几家公司。近年来,随着我国离子交换树脂行业的快速发展,部分国内树脂厂家已经掌握了更为先进的制造技术,国内火电厂凝结水精处理系统用离子交换树脂已经实现国产化和产业化,并且应用效果良好[1][2],但是在核电厂凝结水精处理系统的应用极少。核电凝结水树脂多数被美国陶氏产品所垄断,国内仅有争光树脂拥有核电应用业绩,其余国内树脂厂商如西安蓝晓、淄博东大[3][4]等均研究出了凝结水精处理专用的树脂,但暂无核电应用业绩。为对比国产树脂和进口树脂指标性能差异,便于后续实现核电厂凝结水精处理用离子交换树脂国产化,选取部分国内凝结水精处理用树脂与进口树脂进行指标检测分析,为提升核电凝结水精处理用离子交换树脂性能指标提供参考。

2. 核电凝结水精处理系统树脂要求

核电厂凝结水精处理系统出水水质较火电厂要求更为严格,因此对于核电厂凝结水精处理系统用树脂的指标要求要高于火电厂。以某核电厂精处理系统要求为例与火电厂在树脂选用上的差异要求如下表1所示:

Table 1. Differences in main performance indicators of resin between NPP and thermal power plants

表 1. 核电厂与火电厂树脂主要性能指标差异

项目	单位	阳树脂		阴树脂	
		核电	火电	核电	火电
渗磨圆球率	%	≥95	混床阳树脂 ≥ 90 前置阳床 ≥ 95	≥95	≥90
体积交换容量	mmol/L	≥2.0	≥1.9	>1.1	≥1.35
平均粒径	mm	0.65 ± 0.05	混床阳树脂: 0.5~0.80 前置阳床: 0.45~0.70	0.59 ± 0.05	0.50~0.71
均一系数	-	≤1.1	≤1.4	≤1.1	≤1.3
有机溶出物	mg(TOC)/L	≤10	≤10	-	-

目前,核电厂凝结水精处理系统主要采用的是交联度为 10%甚至更低的凝胶型阴、阳树脂,或者是

大孔树脂[5]。除满足核电厂凝结水精处理系统设计时树脂的指标要求外,阳树脂还应有高的工作交换容量和优异的抗氧化性,以尽可能延长运行树脂的使用周期并保持低的有机硫酸盐的释放。阴、阳树脂必须具有明显的色差以及良好的反洗分离特性,使得树脂再生过程便于分离,同时又能保证在混合时能够均匀,保证实现最佳的分离和再生效果。阴、阳树脂都应具备优异的机械稳定性和抗渗透压稳定性,以保证树脂在使用和再生过程中的完好性,从而延长树脂的使用寿命。阴、阳树脂还应具有很好的抗污染性能和优异的动力学性能,确保最佳的出水水质。

3. 国产树脂与进口树脂指标对比

核电厂凝结水精处理系统用树脂在选取时,主要参考了电力行业 DL/T 771《电厂水处理用离子交换树脂选用导则》及国标 GB/T 32473《凝结水处理用离子交换树脂》等对树脂性能指标的要求。选取体积交换容量、均一系数、渗磨圆球率、平均压碎强度、有机溶出物、耐热性能等能够反应出阴、阳离子交换树脂性能指标进行检测分析。

选取国内两家树脂企业的凝结水精处理阳树脂 A、B,阴树脂 C、D,以及进口阳树脂 A1、B1、阴树脂 C1、D1 进行指标检测。样品收集过程中采取市售样品均匀取样,利用平行检测方式,避免检测结果出现偏向性,检测方法严格按照国标和行业标准进行。阳、阴树脂的检测结果如表 2、表 3 所示。

3.1. 阳树脂对比

Table 2. Comparison of detection results of cation exchange resin

表 2. 阳树脂检测结果对比

指标	单位	国产阳树脂		进口阳树脂	
		A	B	A1	B1
体积交换容量	mmol/L	2.07	2.06	2.08	1.96
均一系数	-	1.09	1.09	1.13	1.1
渗磨圆球率	%	99.76	86.02	95.85	97.66
平均压碎度	g/粒	1735	640	1085	1048
≤200 g/球的颗粒占比	%	0	3.8	0	0.1
有机溶出物	mg/L	3.664	22.562	7.93	5.456
湿视密度	g/ml	0.79	0.79	0.80	0.79
湿真密度	g/ml	1.23	1.23	1.23	1.22
含水量	%	48.68	47.95	47.88	50.8
有效粒径	mm	0.606	0.562	0.573	0.586
树脂膨胀转型率 Na ⁺ -H ⁺	%	8	8	8.4	8.8

从阳树脂检测结果来看,国产阳树脂 B 在渗磨圆球率、树脂强度、有机溶出物方面与进口树脂存在较大差异。渗磨圆球率受树脂的分子结构、树脂的粘度影响,在生产制造时,原料中的杂质和不规则颗粒的存在会降低树脂的渗磨圆球率。对于树脂的强度而言,制造时原料和聚合反应条件都是影响强度的因素,其中原料存在的杂质和不均匀颗粒同样会造成树脂强度降低,聚合反应的温度及时间的控制,会影响树脂内部的应力积累,致使颗粒内部结构不均匀造成阳树脂 B 强度降低。在凝结水精处理系统中,有机溶出物会导致热力系统设备管道的金属腐蚀[6],有机溶出物的量受原料与配方,以及生产工艺的影

响。树脂的原料中如果含有杂质、未反应的单体或低聚物，或是生产配方中各组分的比例和种类偏差，都会影响树脂的交联度和分子结构，进而影响有机溶出物。国产阳树脂 A、B、进口阳树脂 A1 的体积交换容量较为接近，优于进口树脂 B1，具有更为优异的离子交换能力，从而具有更好的周期制水量[7]。均一性方面，国产阳树脂均达到了小于 1.10 的水平，树脂颗粒具有更好的均匀性。国产阳树脂 A 的平均压碎强度达到了 1735 g/粒，强度明显优于进口树脂，反映出更好的机械强度，可防止或减少破损树脂[8]。国产阳树脂湿真、湿视密度及含水量与进口树脂相近。国产阳树脂 A 的有效粒径在 0.6 mm 以上，其余品牌均在 0.6 mm 以下，有效粒径作为树脂的物理指标，粒径过大可能导致流体分布不均匀，增加床层局部阻力，过小会导致树脂难以完全再生。国产阳树脂的转型膨胀率均在 8%，低于进口树脂，说明国产树脂分子链间的交联度越高，结构越紧密。虽然提高树脂的交联度能够提升树脂交换容量，但是对动力学性能会有所损失，因此不能一味地提高树脂的交联度，需达到应用层面的平衡。

3.2. 阴树脂对比

Table 3. Comparison of detection results of anion exchange resin

表 3. 阴树脂检测结果对比

指标	单位	国产阴树脂		进口阴树脂	
		C	D	C1	D1
体积交换容量	mmol/L	1.16	1.19	1.12	1.14
均一系数	-	1.15	1.14	1.13	1.08
渗磨圆球率	%	98.01	98.17	98.09	90.09
平均压碎度	g/粒	911	923	890	870
≤200 g/球的颗粒占比	%	0	0.7	0	0
95℃耐热性能强碱基团下降率	%	5.75	6.49	4.86	5.11
湿视密度	g/ml	0.69	0.69	0.68	0.70
湿真密度	g/ml	1.08	1.08	1.08	1.08
含水量	%	58.0	55.0	58.62	55.67
有效粒径	mm	0.558	0.563	0.537	0.599
树脂膨胀转型率 Cl ⁻ -OH ⁻	%	18	17.2	18.8	19.2

从表 3 检测结果来看，国产阴树脂在体积交换容量方面要略优于进口树脂，相同的体积下，国产树脂能交换更多的阴离子，具有更高的离子交换能力。国产阴树脂在均一系数上要略大于进口阴树脂，其中进口树脂 D1 均一系数达到了 1.10 以下，其余均大于了 1.10。在树脂的制备过程中，均一系数受原料单体比例的影响，如通过改变二乙烯基苯的含量，可对白球树脂结构产生影响，并且在聚合过程中分散剂及其他添加剂的使用量也会使得树脂颗粒的均匀性发生变化。国产阴树脂在压碎强度均高于进口阴树脂，其机械强度更高，更耐磨损。国产树脂 95℃耐热性能强碱基团下降率高于进口树脂，反映出国产阴树脂在高温下的热稳定性低于进口树脂，对于凝结水精处理树脂而言，耐热性很重要[9]。从原料的角度而言，交联剂、功能基团引入剂的不同都会影响耐热性，比如含有耐热性好的季铵胺基的化合物等。除此之外，优化聚合和交联反应的过程，也可提高树脂的耐热性能。国产阴树脂 D 在 ≤ 200 g/球的颗粒占比为 0.7%，存在一定破碎的风险，一旦出现破碎，进一步会导致树脂再生时出现交叉污染，致使出水水质变差[10][11]。国产阴树脂在转型膨胀率方面要低于进口树脂，表明国产树脂在离子交换的过程中体积

变化更小，树脂床层更稳定。其余指标如湿视密度、湿真密度、有效粒径等与进口树脂接近。

4. 结论与展望

国产凝结水精处理用离子交换树脂在生产制造水平上，能够使体积交换容量、渗磨圆球率、平均压碎强度、膨胀转型率等方面表现出与进口树脂相近甚至更优的性能。然而，在耐热性能和有效粒径方面，进口树脂展现出了更高的稳定性和更精细的粒径控制。

对于核电厂凝结水精处理这一特定应用，需要综合考虑树脂的各项性能指标，以及实际应用场景的需求，来选择最合适的树脂类型。总体而言，国产树脂在性价比和适用性上具有较大潜力，但仍需在有机溶出物、均一系数、压碎强度、耐热性能以及有效粒径等方面进行优化改进，以满足核电厂对离子交换树脂的严格要求。

基金项目

核电厂凝结水精处理用离子交换树脂国产化应用研究(169001JX0120240062)。

参考文献

- [1] 催绍波, 孙伟. 国产树脂在凝结水精处理中的替代应用[J]. 华电技术, 2013, 35(3): 3-4+7.
- [2] 金刚刚. 国产苏青树脂在超超临界机组凝结水精处理系统中的应用[J]. 科技创新与应用, 2015(7): 82.
- [3] 徐斌, 修慧敏. 国产凝结水精处理用均粒树脂的研究[C]//中国电机工程学会. 电厂化学 2009 年学会暨中国电厂化学网高峰论坛论文集. 武汉: 武汉大学出版社, 2009: 431-437.
- [4] 翟静华, 翟晓捷. 国产凝结水精处理系统专用离子交换树脂研究概括[C]//中国电机工程学会. 电厂化学 2007 年学会暨中国电厂化学网高峰论坛论文集. 深圳: 中国电机工程学会火力发电分会, 2007: 340-343.
- [5] 马现奇, 刘加和. 核电厂凝结水精处理用离子交换树脂的研究进展[J]. 电力与能源, 2017, 38(4): 478-482.
- [6] 张澄信, 梁凯, 钱勤. 对凝结水处理用离子交换树脂的有机溶出物的研究[J]. 离子交换与吸附, 1999(3): 272-278.
- [7] 李君君, 许密生, 刘秀红. 凝结水精处理高速混床周期制水量下降原因分析及处理[J]. 华电技术, 2016, 38(7): 40-42+46+77.
- [8] 胡久青, 孟健健, 徐斌. 国产凝结水精处理用均粒高温树脂的研究及应用[J]. 广东化工, 2015, 42(22): 79-82.
- [9] 郝树宏, 尚玉珍. 耐高温离子交换树脂性能测试与比较[J]. 工业水处理, 2007(8): 54-56.
- [10] 王广珠, 汪德亮, 崔焕芳, 等. 国产电厂水处理用离子交换树脂现状综述[J]. 中国电力, 2003, 36(1): 28-31.
- [11] 李锐, 何世德, 张占梅, 等. 凝结水精处理现状及新技术应用研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(2): 25-28.