

放射性廃棄物処理装置の開発

Studies on the Equipment for Radioactive Wastes Disposal

村田 寿典*
Toshinori Murata

遊佐 英夫*
Hideo Yusa

小田部 確*
Kaku Otabe

神谷 九二男*
Kunio Kamiya

下里 与**
Atou Shimosato

要 旨

沸騰水形原子炉の廃棄物処理系に設置する活性炭フィルタ装置および酸水素再結合装置についての検討を行ない、両者の装置の有効性、ならびにこれらの装置の操作設計法に必要な種々の資料を得た。固体廃棄物の減容を目的とした装置については基礎的な資料の集積を行ない開発の手がかりを得た。

1. 緒 言

燃料の燃焼に伴って原子炉中には多量の核分裂生成物が蓄積される。沸騰水形原子炉 (BWR) では、いかなる場合においても、これが炉外に放出されないように各種の安全対策施設や放射性廃棄物処理装置が設置されている。これらの施設や装置の効率の向上を図り、信頼度を高めることは、国土が狭小で、放射能に対して特殊な国民感情のあるわが国においては原子力発電プラントの建設を進めていくうえに重要な課題である。

筆者らは開発の焦点を (1) 放射性ヨウ素除去装置の有効性 (2) 酸水素再結合触媒装置の国産化 (3) 炉外に貯蔵する廃棄物の減容化の三つの課題に合わせて研究を進めてきた。本報はこれらの結果をまとめたものである。

2. 放射性ヨウ素除去用活性炭フィルタ

空気中の放射性ヨウ素の除去法として提案されている多くの方法のなかで、活性炭吸着法は除去効率が高く、しかも実用性の大きいことから、活性炭フィルタが原子炉の緊急用放射性ヨウ素除去装置として設置されている⁽¹⁾。しかし、活性炭フィルタにはなお残されている未確定な問題があるため、これらの効率は安全側にすぎることの小さな値が用いられている。なかでも放射性ヨウ素と共存する放射性ヨウ化メチルの吸着挙動を明らかとすることが、最も重要な問題⁽²⁾とされている。

本報は昭和40年および41年度原子力平和利用委託研究費により、活性炭フィルタの放射性ヨウ素およびヨウ化メチル除去性能に関する一連の研究結果をまとめたものである。

活性炭は選択性の大きい吸着材で、これのヨウ素およびヨウ化メチルの吸着性は、活性炭の表面構造やこの中にある微量の不純物によって変化する。数種の国産活性炭および Barnebey 炭などの輸入活性炭を選び、これらの活性炭にヨウ素またはヨウ化メチルガスを含むヘリウムガスを通気する方法によって、活性炭のヨウ素およびヨウ化メチルの吸着速度、平衡吸着量および脱着速度などを測定した。図1はヨウ素およびヨウ化メチルの等圧吸着線図で、ヨウ素の吸着量はヨウ化メチルのそれよりもはるかに大きいことがわかる。これら両者の吸着量は活性炭の種類によってかなり異なっている。おのおのの活性炭についての測定値の比較を行なった結果、少なくとも2種類の国産活性炭の性能は輸入活性炭のそれに匹敵する程度に大きいことが明らかとなった。

原子炉事故時に与えられる炉内のふんい気ガス条件はかなり広い範囲にわたることが予想される。したがって緊急用として設けられ

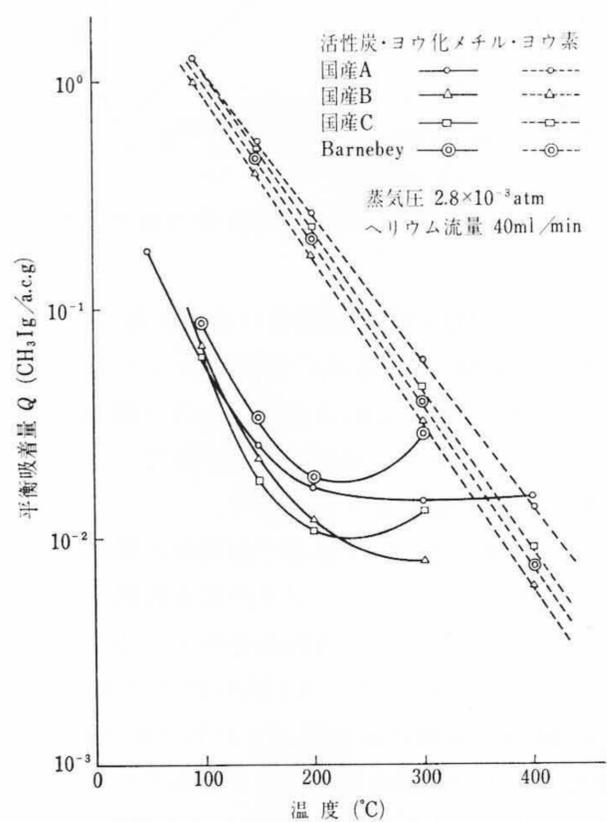


図1 平衡吸着量

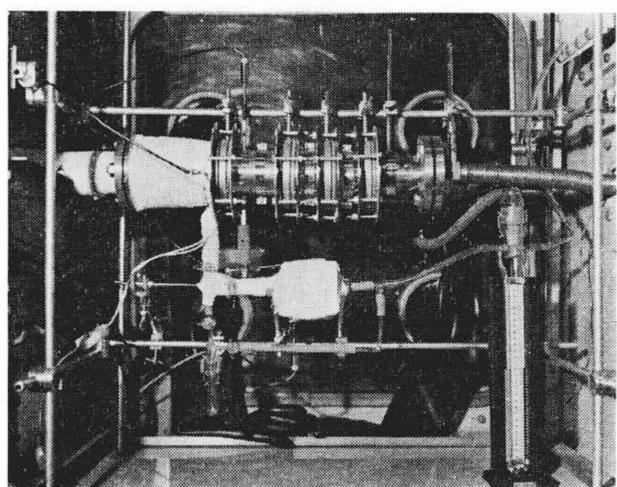


図2 小形活性炭フィルタ

る活性炭フィルタの性能は、予想されるいかなる条件下においても十分に大きいことが要求されている。そこで活性炭フィルタの性能に影響を与えると考えられるふんい気ガス温度、湿度、ヨウ素およびヨウ化メチル濃度などをパラメータとして活性炭フィルタの性能を測定した。またフィルタの設計に必要な処理ガス通気速度およびフィルタ厚さについても検討した。直径8.0 cmの円筒形フィルタ素子に国産活性炭を充てんした活性炭フィルタを試作し、これに放射性ヨウ素 I-131 でラベルしたヨウ素またはヨウ化メチルを通気した。フィルタの除去性能は I-131 の γ 線測定によって求めた。図2

* 日立製作所日立研究所

** 日立製作所日立工場

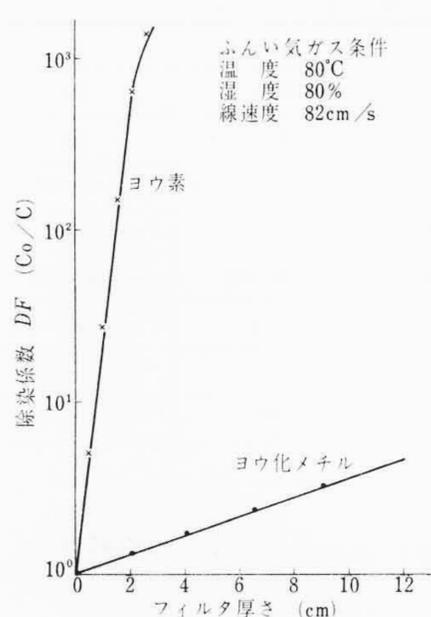


図3 フィルタ厚さと除染係数の関係

に試験用フィルタとこれのあとに取り付けたヨウ素およびヨウ化メチルの測定のための3個の捕集用活性炭フィルタを示す。

通気ガスの条件を一定とした場合、通気ガス中のヨウ素またはヨウ化メチルの濃度 (Co) と、これが活性炭フィルタを通過した後の濃度 (C) の比 (Co/C=DF・除染係数) の対数值は、フィルタ厚さと直線的な関係にある。図3の結果はこの関係を示したもので、この直線のこう配は活性炭フィルタの吸着性の大小を表す吸着定数である。ヨウ素およびヨウ化メチルの吸着定数は通気ガスの温度、線速度によって変化するが、湿度の影響を最も受けやすい。図4は温度を一定として湿度を変えたときの両者の定数の変化を示したものである。ヨウ素の吸着定数はヨウ化メチルの値よりはるかに大きく、これは湿度が増加すると大きくなる。ヨウ化メチルの吸着定数は湿度が増加すると逆に減少する。特に比較湿度が約60%以上となると著しく減少し、湿度100%ではゼロに近い値となる。ヨウ素とヨウ化メチルの混合ガスの活性炭フィルタへの吸着において、両者の間の相互作用がないと考えると、両者の総合除染係数 (DF_T) はヨウ化メチルの存在比 (P, [CH₃I/CH₃I+I₂]) とフィルタ厚さ (x), ヨウ素およびヨウ化メチルの吸着定数 α および β の値から次式にて算出できる。

$$(DF_A) = \frac{1}{(1-P)e^{-\alpha x} + Pe^{-\beta x}} \dots\dots\dots (1)$$

(1)式の関係が存在比 P=0.1 以下の場合に成り立つことを確認した。

小形活性炭フィルタの性能が、これをスケールアップした場合に期待できるか否かを確かめるため、実用規模の活性炭フィルタユニットを試作した。このフィルタユニットは辺長610 mmの正方形活性炭フィルタと、これと同一サイズの粒子除去用の粗フィルタおよび密フィルタを、活性炭フィルタの前面に組み合わせたものである。これにヨウ素、またはヨウ素とヨウ化メチル混合ガスを通気し、おのおののフィルタの除去性能ならびにフィルタユニットの総括除去性能を測定した。図5は実験装置の外観である。なお各フィルタの除去率はフィルタの前後から採取した通気ガス中のI-131を測定する方法によって決定した。図6は温度をパラメータとして測定した結果をさきに小形活性炭フィルタによって求めた測定値とともに示したものである。これからも明らかのように大形活性炭フィルタの測定値は小形活性炭フィルタのそれとよく一致しており、スケールアップによる性能変化は認められない。またヨウ素とヨウ化メチル混合ガスを通気した場合に測定した総合除去率は、(1)式によって計算した値とかなりよく一致していることが明らかとなった。表1はその結果を示したものである。

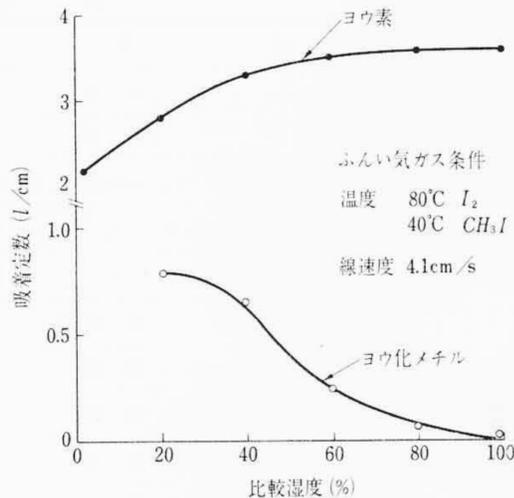


図4 比較湿度の影響

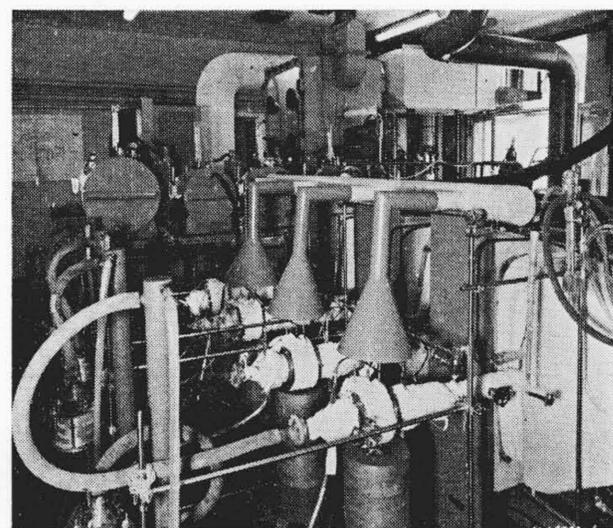


図5 大形活性炭フィルタユニット試験装置

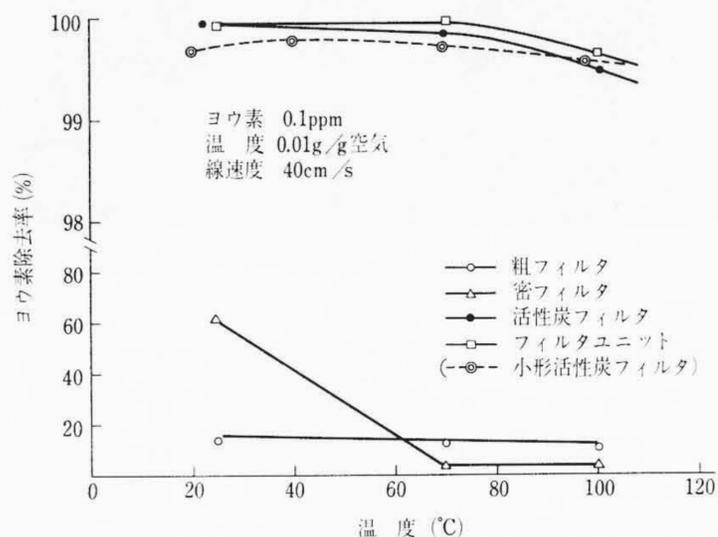


図6 フィルタユニットの性能

表1 ヨウ素・ヨウ化メチル総合除去率

実験 No.	1	2	3	4	5	6	
Pi	0.0339	0.0331	0.0176	0.0178	0.0176	0.0189	
Po	0.278	0.435	0.153	0.115	0.145	0.094	
活性炭フィルタ	実測値	79.31	76.97	86.26	90.06	92.48	95.95
	計算値	81.73	71.42	89.22	91.90	94.46	96.37
フィルタユニット	実測値	97.97	98.51	98.62	99.16	99.60	99.68
	計算値	97.77	97.83	98.76	98.75	99.32	99.28

3. 酸水素再結合装置

原子炉冷却水の放射線分解によって生じた酸素、水素ガスのBWRにおける処理方式には(1)これをそのまま煙突より大気中に放出するものと、(2)オフガス系において再結合器により除去する方式とがある。アメリカでは(1)の方式が用いられているが、わが国やヨーロッパのように人口密度の高い国ではオフガスを必要に応じて貯蔵することもあって(2)の方式が採用されている。このような事情から酸水素再結合装置に関する研究例は少ない。

本研究はBWRのオフガス系に設置する酸水素再結合器の設計、製作に必要な資料を得るために、次の2点に主目的をおいた。

(1) 再結合器に充てんする国産の実用触媒の開発

従来、脱酸素触媒として多くの実績をもち、アメリカGE社によってJPDRなどにも採用されているアメリカEngelhard社のDeoxoに匹敵するものを選定する。

(2) 操作設計計算法の確立

再結合器の性能は触媒充てん層内での水素濃度の減少度によって表わされるが、これと各種影響因子、すなわち使用触媒の活性度と寸法、充てん層の容積と温度、処理ガスの流量などの関係を数式で表現し、反応操作計算法を確立する。

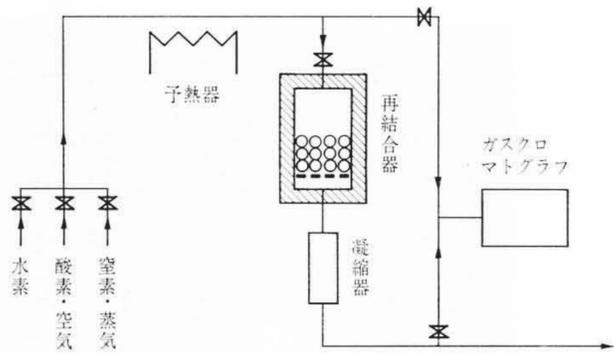


図7 実験装置概略

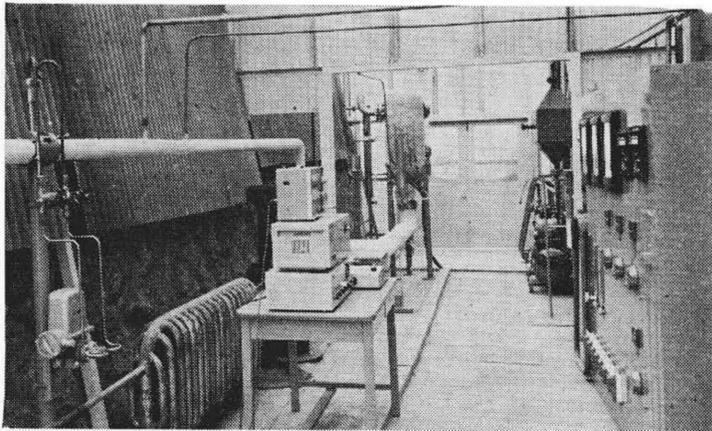


図8 JPDR-II用実物大再結合器確性試験装置

3.1 実験

実験装置の概略を図7に示す。反応ガスの水素と酸素（あるいは空気）、キャリアガスの窒素もしくは蒸気を適当な割合で混合し、予熱後再結合器に導く。充てん層出入口における水素濃度をガスクロマトグラフによって測定する。使用した実験装置は表2に示すような3種類である。装置(I)による実験では後述の触媒活性度 k_e を等温充てん層の条件下で測定するために、入口水素濃度を0.5%として反応熱による温度上昇を小さくした。また、充てん層、出口水素濃度の測定精度をあげるために充てん層容積を小さく、ガス流速を大きくした。装置(II)は操作計算の結果を実測値と対比させるために使用したもので、充てん容積は実物より小さいが他の操作条件を実際に合わせた。装置(III)はJPDR-II用の実物大再結合器の確性試験装置で、図8はその外観である。

使用した触媒は表3に示すような5種類のアルミナ担体の表面に、パラジウムを0.5もしくは1.0 Wt. % 担持したものである。①がDeoxoで、ほかは国産品である。

3.2 反応操作計算法

触媒自体の活性度を示す有効化学反応速度定数 k_e の導入により、充てん層内水素濃度 P_{Hx} が次式によって表わしうることを見いだした⁽⁸⁾。

$$P_{Hx} = P_H \exp \left[- \frac{a_s \phi}{G} \int_0^x \frac{k_g \cdot k_e}{k_g + k_e} dx \right] \dots \dots \dots (2)$$

充てん層内での熱移動に関しては、発生熱量を反応速度と反応熱の積として与えると、充てん半径方向平均温度 t_m について次の熱収支式が成立する。

$$\frac{\Delta H}{M_m} \cdot \frac{k_g \cdot k_e}{k_g + k_e} \cdot a_s \phi \cdot P_{Hx} = C_p G \frac{dt_m}{dx} + \frac{2h_0}{R} (t_m - t_w) \dots \dots \dots (3)$$

反応速度定数の k_g と k_e 、および熱定数の h_0 は温度の関数でもあるので、(2)式と(3)式の連立方程式をデジタル計算機によって解き P_{Hx} と t_m を求めた。充てん層半径方向温度分布については t_m に対して次の2乗分布の補正をする。

$$t_r = t_R + 2(t_m + t_R) \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\}, \quad t_R = \frac{4\lambda_{rc} t_m + h_w R t_w}{4\lambda_{rc} + h_w R} \dots \dots \dots (4)$$

表2 実験条件一覧

装 置	I	II	III	
充てん層 寸法 (cm)	直径	2.2	10.4	30
	長さ	2~4	8	50
流体速度 (kg/m ² ·h)	1.83~3.66×10 ³	0.52~1.57×10 ³	1.0×10 ³	
入口ガス温度 (°C)	30~300	130	130	
充てん層温度 (°C)	30~300	130~360	130×280	
入 口 ガ ス 組 成 (Vol. %)	水 素	0.5	1~3	2
	酸 素	1.0	—	—
	窒 素	98.5	—	—
	空 気	—	17~19	10
	蒸 気	—	80	88
備 考	触媒活性度測定	反応操作計算の検討	JPDR-II 用実物大試験	

表3 各種触媒の性能

番号	アルミナ担体記号	形状	寸法 (mm)		a_s (m ⁻¹)	P_d Wt. %	$k_e = A \exp(-E/R \cdot T)$		耐圧強度 (kg/個)
			直径	長さ			E (kcal/mol)	A (kg/m ² ·h·atm)	
1	D1	円柱	3.25	3.55	1.15×10 ³	0.5	5.9	1.5×10 ⁶	7
2	JK	円板	5.90	3.20	8.8×10 ²	0.5	5.9	1.5×10 ⁶	8
3	JG	円柱	3.30	3.30	1.16×10 ³	1.0	3.9	8.0×10 ⁴	30
4	JP	球	3.70	—	1.00×10 ³	1.0	5.9	1.1×10 ⁶	6
5	JN	球	4.30	—	8.0×10 ²	0.5	5.9	1.3×10 ⁶	25

3.3 結果と検討

装置(I)を用い、等温充てん層の条件下で速度定数が x に無関係であるとして、 P_{HL} の実測値を(2)式に代入し k_e を求めた。その結果 k_e はガス流速、充てん層寸法などに無関係で、温度に対しては Arrhenius の式によく従う触媒固有の定数であることを確認した。表3は各触媒の k_e 値であるが、 P_d 含有量や触媒の種類(触媒③を除く)による活性化エネルギーの変化が小さい。このことから、触媒の活性度を k_e の頻度(ひんど)因子の大小によって比較することができる。

定められた操作条件下において再結合器の性能を高めるためには(2)式に示されるように、使用する触媒の k_e 値と表面積 a_s の大きいことが必要である。したがって、触媒の選定にあたっては活性度 k_e の大きいことが第一条件であるが、次に充てん層の圧力損失が問題とならない程度に粒径の小さいことが望ましい。表3にはもう一つの選定条件である触媒の耐圧強度を示してある。以上のほかに製作技術の信頼性とか、触媒の耐水強度(触媒⑤が弱い)などを考慮して、現在のところ推奨しうる国産触媒としては②が最もすぐれており、ついで③であろうと考えている⁽⁵⁾。

図9は触媒②を充てんした装置(II)について行なった反応操作計算の結果と実測値の一例を比較したものである。図の(a)は水素濃度分布の計算結果を示したものである。充てん層長さを5cmもとれば出口水素濃度を1ppm以下にすることができる。なお、実測値のほうは充てん層出口における水素濃度がガスクロマトグラフの検出限界(1ppm)以下であった。

図の(b)は温度分布についての計算値(実線)と実測値の比較を示したものである。入口付近で反応熱による急激な温度上昇があり、その後放熱により徐々に減少している。半径方向温度分布については2乗分布の補正が実測値とかなりよく一致しているといえる。

4. 廃棄物減容装置

4.1 脱塩式フィルタ

沸騰水形原子炉では炉水や、各機器から漏れ出した少量の炉水を純化するため、イオン交換樹脂脱塩器とプリコート形ろ過器が並用

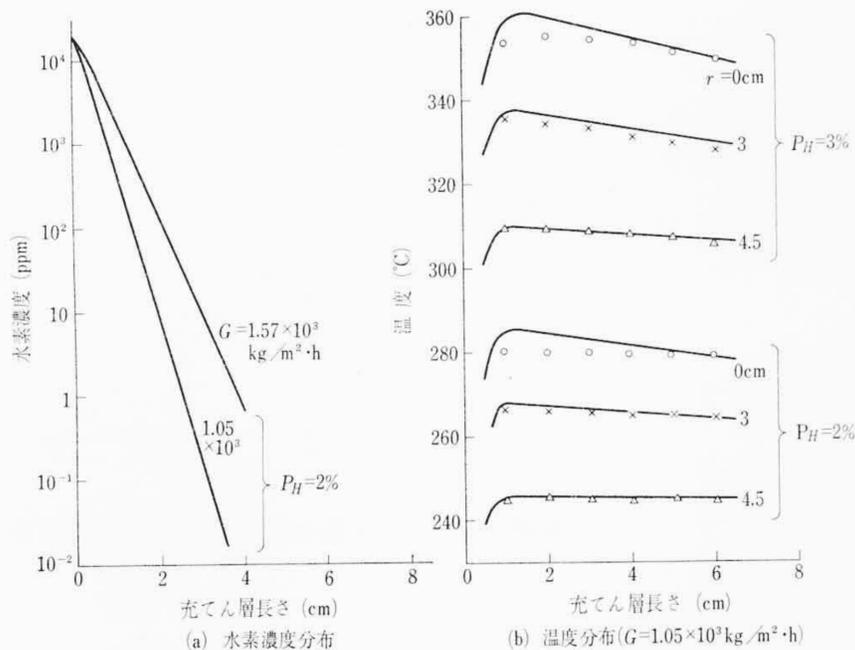


図 9 反応操作計算の結果と実測値との比較 (触媒②)

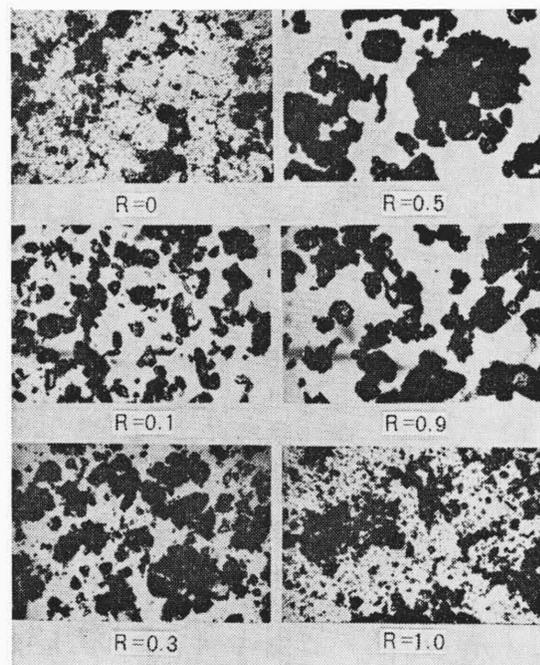


図 10 PCN, PAO 混合比による粒子形状の変化

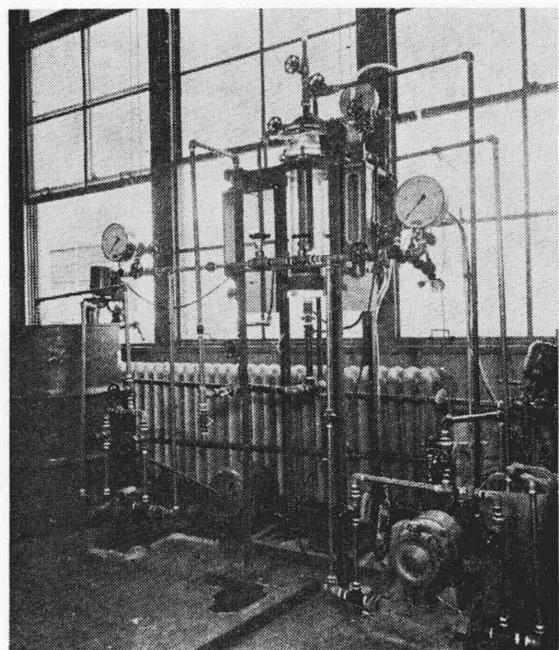


図 11 脱塩式フィルタ実験装置

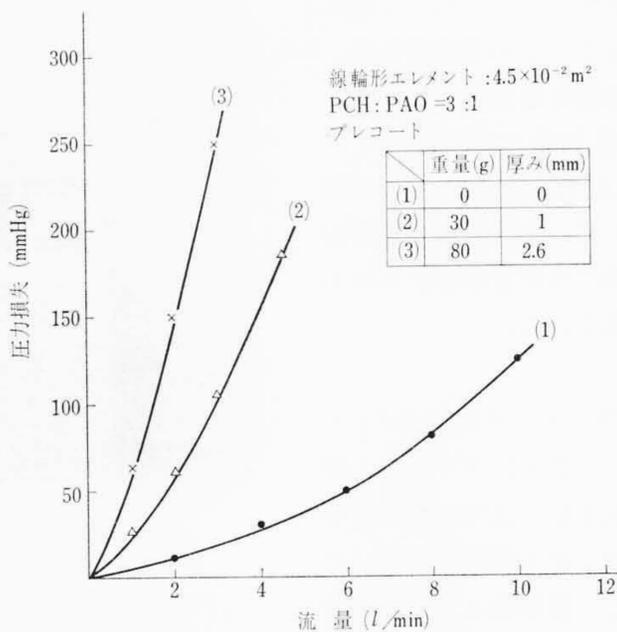


図 12 脱塩式フィルタの圧力損失

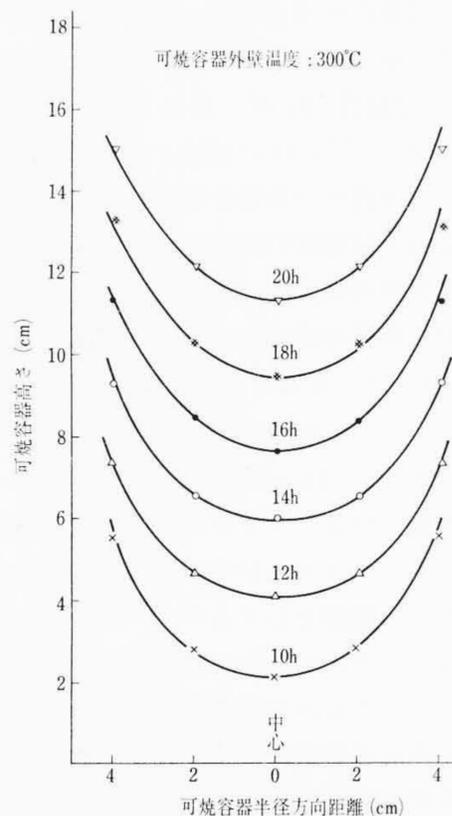


図 13 仮焼容器の固化面移動状況

されている。これらの装置に用いられるイオン交換樹脂、ならびにフィルタ助剤は、使用後に廃棄されるが、この中にはかなり量の放射性物質が含有されていることから、容器に密封して長期間の貯蔵が必要とされている。アメリカ Graver 社で開発されているパウデックス装置(脱塩式フィルタ)は、微粒子状のイオン交換樹脂をフィルタ助剤として使用する方式のフィルタで、これを炉水の純化に用いると、廃棄を必要とする使用済のフィルタ助剤やイオン交換樹脂などの固体廃棄物の量がきわめて少なくなる利点がある。この脱塩式フィルタは一部の火力プラント⁽⁶⁾では実用されているが、原子力プラントで使用された実績はない。したがって、脱塩式フィルタを炉水の純化装置として実用するためにはこれらの操作設計に必要な資料の集積をはかることが必要である。

市販されているイオン交換樹脂(パウデックス樹脂)は、陽イオン性 H 形 PCH, NH₄ 形 PCN および陰イオン性 OH 形 PAO の 3 種類で、いずれの粒子も粒子径が 20~30 μ と小さく、単独にフィルタ助剤として使用できない。陽イオン性と陰イオン性の樹脂を適当な割合で混合すると、フィルタ助剤として適当な粒子サイズの凝集粒子が得られる。図 10 は両者の混合割合を変えたときの粒子の形状を示すものである。フィルタ助剤としての特性に影響する粒子の密度、および圧縮率などの物性値も混合比によって著しく変化する。間げき 75 μ の線輪形エレメントを用いフィルタ助剤の特性の検討を行なった。図 11 は実験装置の全景を示したものである。図 12 は結果の一例として流速とフィルタの圧力損失の関係を示している。粉末状イオン交換樹脂のイオン交換速度および交換容量など

イオン交換性についての特性の決定も重要な問題であり、これらについてはさらに実験を続けている。

4.2 廃液仮焼固化

復水系脱塩器中のイオン交換樹脂は再生され、くり返し使用される。樹脂の再生には硫酸およびカセイソーダ水溶液が用いられる。したがって、放射性物質を含有した多量の硫酸ナトリウム廃液ができる。この再生廃液の比放射能は 10⁻³ μci/ml 以上と、大きいことから、廃液は硫酸ナトリウムが析出しない程度 (25 W/O) にまで濃縮されたのちセメントと混合されドラムかんに密封されている。再生廃液の量が多くなると、これに要するドラムかんも膨大な数となり、またこれを永久貯蔵するための広い敷地が必要となる。この廃液を仮焼固化して減容すれば、永久貯蔵を必要とするドラムかんの数量をかなり少なくすることができる。放射性廃液を仮焼してこれの減量を図る試みはアメリカ ORNL⁽⁷⁾などで行なわれているが、硫酸ナトリウムそのものを対象とした研究は行なわれていない。

再生廃液を 250°C 以上の温度で仮焼すると、密度 2.5 g/cm³ のち密な固体となる。25 W/O 硫酸ナトリウム廃液を仮焼して得られる固体の容積は、セメント固化法で得られる固体の容積の 1/10 程度に小さい。容器内で固化する硫酸ナトリウムの形状および密度は溶液の注入速度、仮焼温度および加熱法の相違によって微妙に変化する

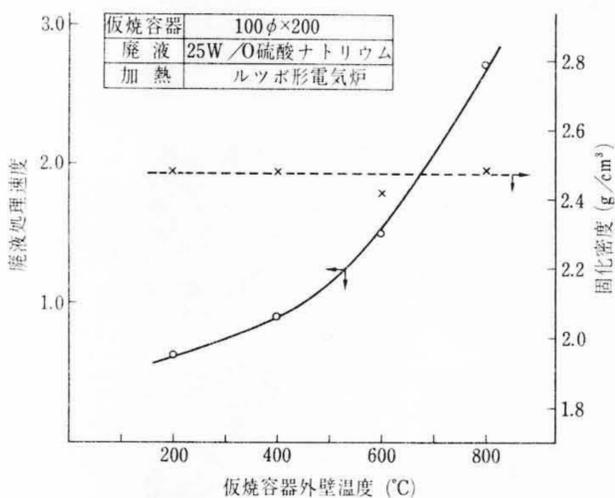


図14 廃液処理速度，固化密度に対する仮焼温度の影響

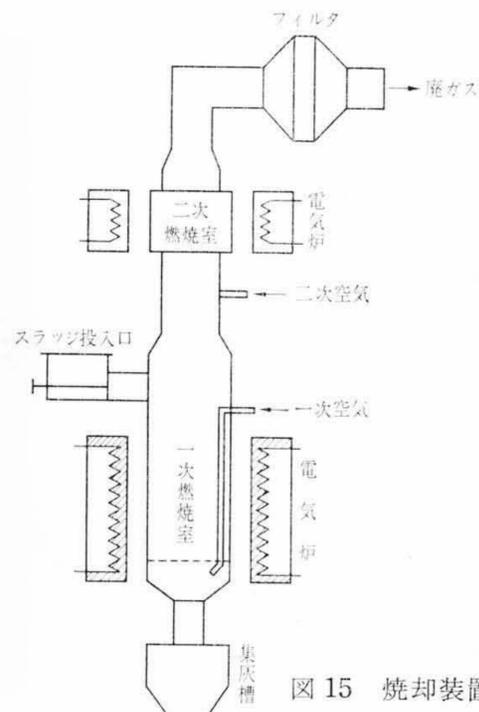


図15 焼却装置概要図

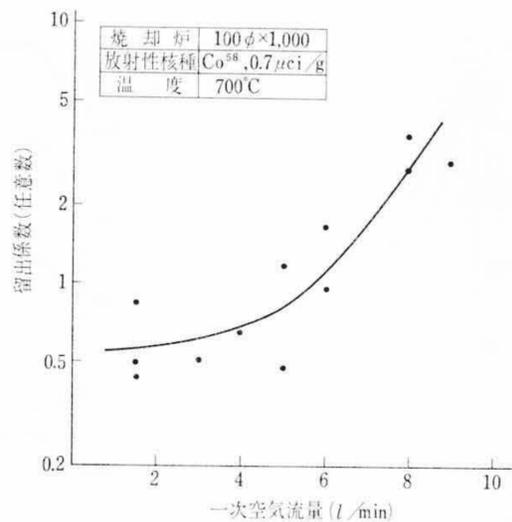


図16 一次空気流量と放射能留出係数の関係

る。固体の形状と密度が廃液の減容率に関係することから、これに影響を与える因子について詳細な検討を行なうことが必要である。図13は直径10cm，長さ60cmの円筒形容器を電気炉で加熱し，この中に25W/Oの硫酸ナトリウム溶液を連続的に滴下したときの，固体表面の移動を示したものである。図14に仮焼温度と処理速度および密度の関係を示す。廃液に溶解している放射性ヨウ素など揮発性の物質は，溶液を仮焼すると大気中に放出される。これら放射性物質の除去法については現在検討されている。

4.3 フィルタスラッジ焼却装置

プリコート形ろ過器より廃棄される使用済フィルタ助剤(フィルタスラッジ)は，再生廃液と同様にセメントで固化しドラムかんに密封される。フィルタスラッジに捕集される粒子状不純物の重量はフィルタスラッジの重量に比較すると無視できる程度に小さいことから，助剤としてセルロース粉末を使用し，使用後これを焼却すれば，ドラムかんに密封を必要とする廃棄物の容量をきわめて小さくすることができる。現在，実用されている焼却装置は衣類や動物屍体など組成や形状の異なる放射性物質を一括して処理する多目的装置であり，セルロース粉末のように均一組成の物体を連続的に焼却する装置としては適当でない。

日立製作所ではスラッジの減容を目的とした焼却装置の開発を行なっている。スラッジを焼却すると，この中に含有されている放射性鉄(Fe-59)およびコバルト(Co-60)などの一部分のものが燃焼ガスに同伴する。この放射性物質の燃焼ガスへの同伴を抑制することにより焼却装置の簡潔化が可能となる。図15は中間規模の実験に使用した焼却装置の概要を示したもので，この中の直径10cmの燃焼室にCo-58を含むセルロース粉末を100~200g投入し焼却した。一次燃焼室で生成された熱分解ガスまたはタール状物質は二次燃焼室で加熱し，これらの燃焼を完全に行なった。二次燃焼室から廃棄される燃焼ガスに同伴するFe-58量は，一次および二次空気導入力によって変化する。図16はCo-58を含むセルロース粉末の焼却したときの一次空気流量とCo-58の留出係数(ガス同伴Co-58/燃焼室残留Co-58)の関係を示したもので，空気流量約5l以上となると留出係数は急激に増大する。重量(W)のセルロース粉末を焼却するに必要な時間(t)は，一次空気導入力(Q)および加熱温度(T)の関数として近似的に次式によって表わされる。

$$t = W / (aQ + b)e^{cT} \dots\dots\dots (5)$$

ここにa, bおよびcは定数である。

これらの結果に基づき，実用規模の焼却装置を製作した(図17)。この中で実際のフィルタスラッジと類似な組成のセルロース粉末を焼却し，粉末の焼却速度，ならびに焼却装置に設けたサイクロンな

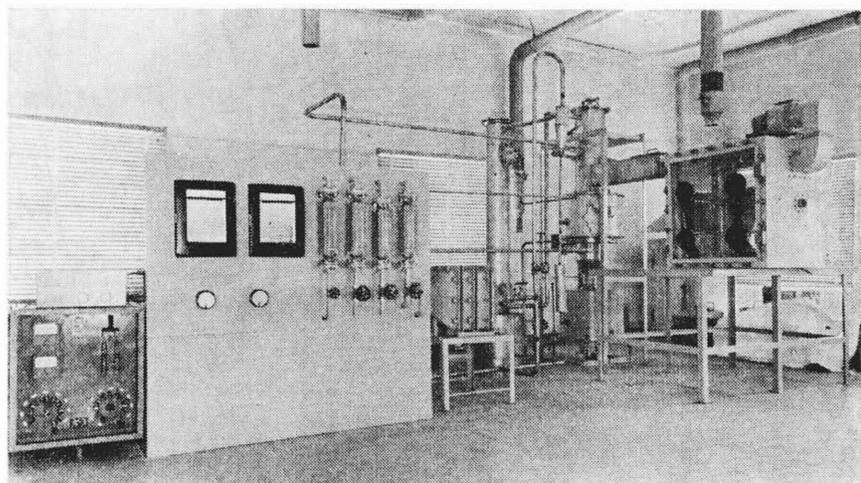


図17 実用規模実験装置

らびにスクラバーなどのCo-58の除去装置の効率を測定している。

5. 結 言

以上，それぞれの装置について述べたが，これらを要約すると次のようになる。

(1) 活性炭フィルタ

与えられた条件下において測定したヨウ素およびヨウ化メチルの吸着定数の値から，活性炭フィルタの両者混合ガスの総合除去率を算出することができる。この総合除去率はヨウ化メチルの吸着定数の大きい活性炭を選択することによって著しく大きくすることが可能である。

(2) 酸水素再結合装置

アメリカ製 Deoxo 触媒に匹敵する性能を有する国産触媒を選定した。さらにこれを充てんした装置の操作設計法を導き，その妥当性を実用規模の装置によって実験確認した。

(3) 固体廃棄物の減容

脱塩式フィルタおよび廃液仮焼固化に関してはさらに研究を続けているが，スラッジ焼却装置についてはこれの設計に必要な資料を得ることができた。

参 考 文 献

(1) 村田：原子力工業 12, No. 7, 37 (1966)
 (2) F. J. Aclsermanら：CONF-660904 Vol. 1, 230 (1967)
 (3) F. Yoshidaら：A. I. Chem. E. Journal, 8, 5 (1962)
 (4) 国井：化学工学 26, 750 (1962)
 (5) 村田，遊佐：日本原子力学会誌 10, No. 7 (1968)
 (6) R. A. Baker：Proc. of the American Power Conf., 24, 739 (1962)
 (7) C. W. Hancher：ORNL-3277 (1965)
 (8) 村田，遊佐：日本原子力学会誌 10, No. 12 (1968) 掲載予定