

# ナトリウム洗浄技術開発

## — 溶融 NaK 洗浄基礎実験 —

### (研究報告)



2001年3月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2001

# ナトリウム洗浄技術開発

溶融 NaK 洗浄基礎実験

(研究報告)

平川 康<sup>\*1</sup>，郡司 茂<sup>\*2</sup>  
山本晋平<sup>\*3</sup>，仲井 悟<sup>\*1</sup>

## 要　　旨

本実験では、効率的なナトリウム洗浄条件を探索するために、ベッセル等の容器下部に残存するナトリウムを溶融状態にて蒸気洗浄を行う場合の基礎データとなる反応進展速度データを取得する目的でコールド試験を行った。実験では溶融ナトリウムを模擬するために、常温で液体であるナトリウムーカリウム共晶合金（NaK）を用いた。

実験結果は以下のように要約される。

- (1)低温・低湿度（8~12°C, 8~11g/m<sup>3</sup>）の湿り窒素ガスによる液相 NaK の反応速度は固相 Na の 2 倍程度速く、反応速度に対する Na 相状態の影響は無視できない。
- (2)比較的高温・高湿度の湿り窒素ガス環境下（30~33°C, 23~31g/m<sup>3</sup>）における反応進行性は、低温・低湿度条件（8~12°C, 8~11g/m<sup>3</sup>）の場合より約 3 倍速く、洗浄速度に与える温度や湿度の影響は大きい。
- (3)湿り炭酸ガスを用いての NaK の炭酸化合物への転換は、表面近傍部のみで反応が終了し NaK 内部まで転換することは困難である。

---

本報告書の内容には、常陽産業㈱が核燃料サイクル開発機構（機構担当部課室：要素技術開発部施設保全グループ）との契約により実施した業務成果に関するものを含み、核燃料サイクル開発機構がとりまとめたものである。

※1：大洗工学センター 要素技術開発部 施設保全 Gr.

※2：常陽産業㈱

※3：大洗工学センター 要素技術開発部 施設保全 Gr.【現 株神菱ハイテック】

# Development of Sodium Removal Technology

## Molten NaK Reaction Basic Test

Yasushi Hirakawa<sup>\*1</sup>, Shigeru Gunji<sup>\*2</sup>  
Shinpei Yamamoto<sup>\*3</sup>, Satoru Nakai<sup>\*1</sup>

### Abstract

To establish sodium removal technology is essential from the viewpoints of low radiation of works and low environmental effect at the time of maintenance, repair and decommissioning of LMFBRs.

In this study, as a start of sodium removal basic test, we carried out the experiment by sodium removal basic reaction test apparatus. Molten sodium potassium alloy (NaK) as a simulated molten sodium and solid sodium were used to grasp the reaction speed of gas containing moisture and NaK or sodium.

Followings are the major results:

- 1: Under low temperature and humidity nitrogen gas condition, molten NaK reaction rate was about twice as high as solid sodium. This result suggests the possibility of effect of sodium phase (molten or solid) to reaction rate.
- 2: Under relatively high temperature and humidity nitrogen gas condition, the reaction rate of molten NaK and moist nitrogen gas was about 3 times as high as low temperature and humidity nitrogen gas condition. Gas condition affects the reaction rate largely.
- 3: NaK and moist carbon dioxide gas could react only the surface of the NaK and the reaction could not progress to the inside of NaK. This result shows the bulk NaK could not be converted to NaK-carbonate.

---

\*1 : Environmental Management Group, Advance Technology Division, O-arai Engineering Center

\*2 : Joyo Industry Co., LTD

\*3 : Environmental Management Group, Advance Technology Division, O-arai Engineering Center (At Present : Shinryo High Technologies Co., LTD)

## 目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 供試材	2
2.2 実験装置	2
2.3 実験条件	3
2.4 実験方法	3
3. 実験結果	5
3.1 反応速度に及ぼす Na 相状態の影響	5
3.2 反応速度に及ぼす温度、湿度の影響	5
3.3 反応速度に及ぼすキャリアガスの影響	5
3.4 狹隘部を想定した NaK の反応進展速度	6
3.5 XRD による反応生成物の同定	6
4. 検討・考察	7
4.1 反応速度	7
4.2 反応メカニズム	7
4.3 「NaK 流動観察試験装置」の解体撤去工事へ反映すべき事項	8
5. まとめ	10
6. 謝辞	11
7. 参考文献	12
Appendix	25

## 図表類目次

### 【表リスト】

表-1 NaK共晶合金の特性	13
表-2 試験条件	14
表-3 反応生成物のXRD回折結果	15

### 【図リスト】

図-1 Na-K相状態図	16
図-2 実験装置フロー	17
図-3 NaとNaKの反応速度(湿り窒素雰囲気)	18
図-4 NaK反応速度に及ぼす温度,湿度の影響	19
図-5 湿り炭酸ガスによるNaK反応速度	20
図-6 反応速度に及ぼす湿り窒素接触面積の影響	21
図-7 NaKの反応模式図(湿り窒素雰囲気)	22

### 【写真リスト】

写真-1 湿り炭酸ガスによるNaK反応挙動	23
写真-2 湿り窒素ガスによるNaK反応挙動	24

## 1. はじめに

液体金属ナトリウムを冷却材とする高速炉では、機器の点検や補修あるいは廃炉時は、ナトリウム洗浄が不可欠である。ナトリウム洗浄は、試験片レベルの小さなものから、50MW 蒸気発生器試験施設<sup>(1)</sup>や機械式ナトリウムポンプ<sup>(2,3)</sup>などに代表される原型炉「もんじゅ」の設計・運転のために製作された試験装置の大型かつ複雑構造のものまで数多く経験しており、安全かつ確実に洗浄作業を進めるための知見を既に得ているが、いずれもコールド施設における試験装置に付着したナトリウムである。一方、放射性ナトリウムの洗浄経験は国内に於いては皆無に等しい状況にあり、実験炉「常陽」の1次系主循環ポンプや燃料集合体等に幾つかの事例が見られる程度である。

米国および欧州では高速炉プラントの閉鎖・廃炉や中間熱交換器や1次系ポンプ等の1次系機器の補修が行われており、放射性ナトリウム付着機器の洗浄作業が行われていることを考えると、国内における放射性ナトリウムの洗浄技術は海外に比べ遅れをとっている。今後国内に於いて、高速炉プラントの補修等に伴う放射性ナトリウム付着機器の洗浄が徐々に増加するのは確実であり、放射性ナトリウムの洗浄技術開発を早急に押し進める必要がある。

米国および欧州での事例では、大型機器に付着・残存するナトリウムはアルコールや蒸気を利用し洗浄されている<sup>(4)</sup>。アルコールによる洗浄作業は比較的容易であるが、多量の可燃性液体を取り扱うことやその廃液処理に課題がある。一方、蒸気を代表とする湿式洗浄方法はアルコールに比べ効率面で勝っているが、適切な条件を設定しない限り爆発的な反応の発生や多量の洗浄廃液が発生する。

そこで、放射性ナトリウムが付着した大型複雑構造の機器に適用可能であり、安全性、経済性に優れ、発生する洗浄廃液量の低減が可能な湿式ナトリウム洗浄手法を確立するための基礎研究を展開する。その第1段階として、ベッセル等の容器下部に残存するナトリウムを効率良く洗浄するために、これまでに経験のない溶融状態のナトリウムと蒸気との接触による洗浄進展速度データを取得することにした。ただし、本実験に使用した試験装置は溶融状態のナトリウムを用いた試験を行う能力がないため、常温で液体であるNa-K共晶合金を供試材に用いた。なお、本実験にはもう一つの目的があり、大洗工学センター機器構造第2試験室に設置されている「NaK 流動観察試験装置」の解体撤去工事に於いて、配管・機器切断時の発火防止対策の有効手段として考えられる炭酸化合物への転換条件を探索するための実験も兼ねている。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

今回の実験では、液体状態のナトリウム（Na）と湿分を含ませた窒素（N<sub>2</sub>）ガスまたは炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）ガスを接触させた場合における反応速度（洗浄速度）の基礎データを取得することを目的としているが、実験に使用した試験装置の性能では溶融Naを用いた試験が実施できない。そこで、常温で液体であるNa-K共晶合金を溶融Naの代替材として使用した。

表-1にNa-K共晶合金の特性をNaおよびカリウム（K）と比較して示す<sup>(5)</sup>。また、図-1にはNa-K相状態図を示す<sup>(5)</sup>。今回試験に使用したNa-K共晶合金は、組成比がNa22%—K78%であることから融点は-12.65°Cである。なお、比較材として固相状態のNa（純度99.7%以上）を一部の実験に使用した。

### 2.2 実験装置

実験に使用した装置は、ナトリウム処理室に設置されている「ナトリウム洗浄基礎試験装置」である。図-2にフローシートを示す。装置構成を大別すると、(1)ガス供給系、(2)蒸気供給系、(3)試験部（試験容器）、(4)排気系および(5)グローブボックスの五系統である。それぞれの系統の特徴を以下に簡単に述べる。なお、試験装置の詳細仕様はAppendixに示す。

#### (1) 供給系

N<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>の2種類のガスを試験装置内に供給可能であり、N<sub>2</sub>ガスはナトリウム処理室に設置されている液体窒素設備（CE設備）より、最大10Nm<sup>3</sup>の流量で試験装置内にガス供給できる能力を備えている。CO<sub>2</sub>ガスの最大流量も上述ガスと同様であるが、こちらは小型液化ガス製造設備（エルフ）からの供給となる。

#### (2) 蒸気供給部

ヒータ加熱方式の小型ボイラーであり、最大流量5kg/h、蒸発量は1バッチ当たり60リットルの能力を有している。設計温度および圧力は、120°C, 0.98Mpaである。

#### (3) 試験部

SUS316Lで製作された縦型円筒形状の小型圧力容器であり、約200リットル（φ500×H1000mm）の容積がある。試験容器の中段部には供試材をセッティングする試料ステージ、下段には加熱ヒータ、ガス供給ラインが備え付けられている。本試験容器では、試験容器下部に水を貯留し、加熱ヒータとガスラインを使用してのガスバブリング効果による湿りガスの製造や、容器内部を減圧することにより比較的低温でも蒸気の製造（減圧沸騰）が可能であることが特徴である。また、実験中の反応挙動は、試験容器に取り付けられている観察窓（パイラックスガラスφ360mm）より直接目視にて観察することができるが可能である。

#### (4) 排気系

試験容器内で Na-水反応により発生する水素の濃度を定量的に計測するための水素濃度計（2式）やガスクロマトグラフィー（1式）が設置されている。また、実験中の湿度を計測するための鏡面冷却式露点計や試験部への空気混入防止を監視するガルバニ電池式酸素濃度計がそれぞれ1式取り付けられている。

#### (5) グローブボックス

\*970×<sup>D</sup>530×<sup>H</sup>640mm の SUS304 製ボックスであり、φ400mm の大口径のサイドポートが取り付けられていることから、比較的大物の試験体等の出し入れが容易にできる構造を有している。

### 2.3 実験条件

今回実施した実験の条件を表-2に示す。洗浄特性に影響を及ぼす因子は、温度や湿度、ガス、Na の相状態等が考えられる。実験条件に関する各因子の設定の背景を以下に記す。

#### (1) 温度

本試験装置は Na の融点を超える温度までの昇温能力はないため、条件は室温を設定した。実験温度は、8~12°C および 30~35°C の 2 条件である。これらの温度は意図的に設定したものではなく、実験を行った時期の室温である。

#### (2) 湿度

結露水と NaK との直接接触による急激な反応を避けるために、試験容器内部の湿分は当該温度における相対湿度 80%RH に調整した。

#### (3) ガス

湿分のキャリアガスには、窒素(N<sub>2</sub>)ガスと炭酸(CO<sub>2</sub>)ガスの 2 種類を使用した。NaK は湿分を含んだ N<sub>2</sub>ガス（湿り N<sub>2</sub>ガス）との反応により NaOH, KOH の水溶液が生成されると想定され、また湿り CO<sub>2</sub>ガスでは K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の炭酸化合物の粉末が形成されると想定される。なお、田所らによる実験では、Na と湿り CO<sub>2</sub>ガスとの反応で Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等の粉末状化合物が生成することを確認している<sup>(6)</sup>。また、平成 11 年に実施された「ナトリウム機器構造第 1 試験室内に設置されていた SPINTA 試験装置の解体撤去工事に於いて、装置内に残留する Na を湿り CO<sub>2</sub>ガスで反応させ、Na 表面に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を生成させることで Na の発火防止策を講じた例もある。

#### (4) 反応面積

複雑構造の機器に存在する隙間部等を想定し、NaK が N<sub>2</sub>ガス雰囲気中の湿分(H<sub>2</sub>O)と接触する面積をパラメータとした実験を行った。その面積は最小で 0.8mm<sup>2</sup>、最大のものでは 177mm<sup>2</sup> である。

### 2.4 実験方法

供試材 (NaK, Na) が格納されている試験容器に湿り N<sub>2</sub>ガス（または CO<sub>2</sub>ガス）を連続供給し、NaK と湿分を反応させることで反応速度を取得した。反応挙動は、試

験容器に取り付けられている「観察窓」に CCD カメラを設置し、ビデオテープに記録した。なお、本実験における反応速度は、反応により減少した NaK の領域(mm)を当該実験時間(day)で除したものである。

以下に実験手順の概略を記す。

**(1) 供試材準備**

$N_2$  (純度: 99.999%、 $O_2$ : <0.5ppm、露点: <-70°C) 雰囲気圏気のグローブボックス内で、試験管やマイクロシリンジ等のサンプル容器内に NaK、Na を充填する。なお、実験に供するサンプル数は、試験データのバラツキを考慮し「3」を基準とした。

**(2) 温度・湿度調整**

試験容器内部の温度および湿度を調整する。

**(3) 実験開始**

試験容器内部の温度および湿度等の条件が目標値で静定した後、NaK や Na を充填したサンプル容器をグローブボックスから試験容器内部へ移動する

**(4) 状況観察／データ収集**

反応の進行状況を記録する(定刻毎にビデオテープに記録)。

**(5) 実験終了**

充填した NaK や Na 全量が反応し尽くした時点でサンプル容器をロープボックスへ移動する。

**(6) 分析試料調整**

サンプル容器内に生成された水溶液を真空あるいは加熱乾燥により水分を除去する(反応生成物の分析試料作製)。

**(7) 反応生成物同定**

X 線回折装置(XRD)にて反応生成物の分析を行う。

### 3. 実験結果

本件では5つの条件下で実験を行っており、個別の実験データはAPPENDIXに示す。

#### 3.1 反応速度に及ぼすNa相状態の影響

溶融Naを模擬したNaKおよび固相Naと湿りN<sub>2</sub>ガスとの接触による反応領域の時間変化を図-3に示す。本実験条件の相対湿度は80%(80%RH)程度であるが、実験温度が8~12°Cであるために絶対水分量は8~11g/m<sup>3</sup>と少ない環境である。なお、図中にはNaKおよびNaの反応速度を簡易的に求めるために、1次式による近似式を併せてプロットした。

NaKとNaでは組成や反応式などが異なるため同一レベルで比較することはできないが、本実験条件に於けるNaK合金の反応速度はNaと比較して2倍程度速く、例えば液面深さ10mmのNaK全量を反応させるために必要な時間は20日程度である。このことから、ベッセル等の容器下部に残存したNaを効率良く(短時間)洗浄する手段として、Naを液相状態にすることは有効であると推定できる。

#### 3.2 反応速度に及ぼす温度、湿度の影響

図-4に、反応速度に影響を及ぼすと考えられる温度および湿度を変化させた場合のデータを示す。図中の○印は低温・低湿分条件(8~12°C, 8~12g/m<sup>3</sup>)、一方の●印は比較的高温・多湿(30~33°C, 23~31g/m<sup>3</sup>)での実験結果である。後者の環境条件下における反応領域の時間依存性は、ほぼ直線的に増加しており、実験期間中(約10日間)に鈍化する挙動は認められなかった。さらに、反応速度は低温・低湿分条件の結果と比較すると約3倍高い値である。なお、田所らは固相Naを炭酸Naへ反応させる実験<sup>(6)</sup>で温度一定の条件下で湿度をパラメータとした実験を行っており、反応速度は湿分に律速される結果が得られていることから、今回の実験で得られた反応速度の差は、温度より湿分の影響が大きいと考えられる。

#### 3.3 反応速度に及ぼすキャリアガスの影響

ナトリウム試験装置の解体撤去工事において、試験装置内に残存しているNaの表層に安定な炭酸Na皮膜を形成させ、部品の引き抜きや切断時のNa発火防止対策を施している事例があり、貯留水内にCO<sub>2</sub>ガスをバーピングさせ、そこで得られた湿りCO<sub>2</sub>ガスを大型ナトリウム装置内に供給する手法である。そこで、湿分を含ませるガスをCO<sub>2</sub>に置き換えた場合の挙動を調査した結果を図-5に示す。実験条件は温度30~31°C、湿度32~35g/m<sup>3</sup>である。図中には、ほぼ同一条件下で実施した湿りN<sub>2</sub>によるデータを併記した。

実験開始後、約22時間までは、反応速度に及ぼすキャリアガス(CO<sub>2</sub>ガスおよびN<sub>2</sub>)の影響は認められない。しかし、それ以降の時間では、キャリアガスの違いにより反応速度に大きな差が生じており、CO<sub>2</sub>ガスを使用した場合は実験開始約22時間以降で反応が停止する挙動が確認された。この挙動は、写真-1に示す実験中の生成物成長観察結果からも伺える。写真は、実験開始後約22, 46および70時間後の記録である。実験開始約22

時間までに白色の反応生成物が形成され、湿り  $\text{CO}_2$  ガスの供給時間に伴いその生成物は液面より上方向に隆起するように成長した。また、その表面は比較的乾いた様相を呈しており、後述する湿り  $\text{N}_2$  環境中における反応様相と異なっていた。実験終了時に生成物表面を触診した結果、比較的硬質な被膜であることが確認された。

一方、湿り  $\text{N}_2$  ガスを用いた実験の状況を写真-2に示す。実験の初期段階に於いては、湿り  $\text{CO}_2$  ガスを用いた場合と同様に液面より上方向に白色の生成物が形成し成長するが、その生成物は時間の経過と共に霧囲気中の水分を取り込みペースト状態の層を成した。さらに、それ以降の時間帯では、ペースト層の上部に透明色の溶液が生成した。これは、おそらく装置内に供給した湿分とペースト層( $\text{Na}_x\text{K}_y\text{OH}_z$ )の接触により  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{OH}_z$  の水溶液であると想定される。なお、未反応の  $\text{NaK}$  と透明色溶液に挟まれた白色のペースト状態の層部には  $\text{NaK}-\text{H}_2\text{O}$  反応により生成された水素ガス( $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ 、 $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2\uparrow$ )が滯在していた。

### 3.4 狹隘部を想定した $\text{NaK}$ の反応進展速度

これまでのナトリウム機器の洗浄経験において、比較的単純な構造の機器であっても差し込み部などの狭隘部については、完全な  $\text{Na}$  洗浄ができていないのが現状である。特にボルト／ナットのネジ部構造は、当該部を水に浸漬させた場合でも洗浄が完了するまでに相当の時間を費やしている。そこで、 $\text{NaK}$  が実験霧囲気中の湿り  $\text{N}_2$  ガスと接触する面積を変化させた場合の反応進展速度を調査した。実験結果を図-6に示す。狭隘部の模擬には内径 1~15mm のマイクロシリンドリを用い、そのシリンドラー内に  $\text{NaK}$  を充填させることにした。開口部が最も狭いものは  $0.8\text{mm}^2$ 、広いものでは  $177\text{mm}^2$  あり、3 オーダ程の差がある。実験の結果、反応進展速度は  $0.9\sim 1.8\text{mm/day}$  と幅があるが、 $\text{NaK}$  が湿り  $\text{N}_2$  ガス接触する面積と反応進展速度には相関が認められなかった。

### 3.5 XRDによる反応生成物の同定

$\text{NaK}$  を湿り  $\text{N}_2$  ガスあるいは湿り  $\text{CO}_2$  ガスと反応させた場合、白色の反応生成物が観察された。この反応物は、水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ )、水酸化カリウム ( $\text{KOH}$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) あるいは炭酸ナトリウム・カリウム ( $\text{NaKCO}_3$ ) であると予想される。そこで、湿り  $\text{N}_2$  ガス環境での実験で生成された反応物について XRD を用いて同定調査を行った。その結果を表-3に示す。なお、分析に供することができるサンプルは結晶構造を持つことが必須であるため、生成されたウエット状の白色反応物をドライヤーによる乾燥あるいは  $\text{CO}_2$  ガスの吹きかけによる乾燥処理を行った。分析調査の結果、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaKCO}_3$  の生成が確認された。その他、特筆すべき物質は硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) であり、この物質は黒色火薬の主原料である<sup>(4)</sup>。どのような過程で生成されたか不明であるが、 $\text{NaK}$  は  $\text{N}_2$  との接触に留意すべきであろう。

## 4. 検討・考察

### 4.1 反応速度

今回の実験では、溶融 Na を模擬するために Na-K 共晶合を用いたが、常温で液体であることを除けば Na と大きな特性の違いが無いと仮定し、ここでは、NaK を Na と読み替えて検討することにする。

反応進展速度に影響を及ぼす因子として、Na の相状態（固相、液相）、温度、湿度およびガス（Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>）の種類などが考えられる。本実験範囲において、Na 相状態の違いによる反応進展速度には 2 倍程度の差が認められた。さらに実験環境を高温・高湿度側にシフトさせると反応進展速度が速くなる結果が得られていることから、Na が溶融する温度域（約 100°C 以上）では相当な反応進展速度であると想定できる。ただし、反応により生成した NaOH 中の水分が蒸発する温度域まで高温になると、Na-H<sub>2</sub>O 反応に必要な水分が無くなることから反応進展速度は鈍化（あるいは停止）するものと推定する。

海外における研究（米国 EBR II）では、溶融 Na と接触させる蒸気／ガスの混合比率を変化させての実験を実施しており、反応時の温度変化等のデータが取得されている。同実験によれば、使用ガスや蒸気との混合比により反応速度は大きく変化している。

### 4.2 反応メカニズム

実験中に反応挙動を収録したビデオ映像に基づく湿り N<sub>2</sub> 環境中における NaK の反応の様相を模式的に図-7 に示す。反応の様相は前章でも述べたが、本項ではより詳細に検討することにする。

溶融ナトリウムを模擬した NaK 共晶合金と湿り N<sub>2</sub> ガスとの反応挙動は、大別すると以下の 4 つの段階があり、定常時は第 3、第 4 段階の繰り返しである。

#### 【第 1 段階】

- ◇供給した湿り N<sub>2</sub> ガス中の水分との反応により、表層部に白色の反応生成物が被膜となって形成され、時間の経過と共にその被膜が隆起するように成長する。
- ◇第 2 段階への移行するまでは、形成された被膜は比較的乾いている様相である。また、それは緻密ではなくポーラス状である。
- ◇被膜形成後の反応は、この被膜を介して湿り N<sub>2</sub> ガスが接触する。なお、反応により生成する水素もこの被膜を介して放出される。

#### 【第 2 段階】

- ◇供給した湿り N<sub>2</sub> ガス中の水分は、成長した反応生成物を水溶化させる。
- ◇反応は水溶化された反応生成物中の水分と接触することで進行する。
- ◇発生する水素は、水溶液中を通過して放出される。
- ◇第 3 段階に移行するまで、時間の経過と共に反応は鈍化する傾向を示す。な

お、水素が水溶液中を通過する速度が鈍くなる。水溶液中のアルカリ濃度が高くなり粘性を増したことによるものと推定できる。

### 【第3段階】

- ◇2段階の末期以降、反応により発生した水素は水溶液中に滞る現象を示す。
- ◇水溶液中に滞った水素が、供試材を充填した容器の開口部をすべて覆う状況に至った時点で反応が停止する。

### 【第4段階】

- ◇滞っていた水素気泡の圧力上昇等の理由により破裂あるいは平衡状態を維持できなくなり放出される。
- ◇これまでに水素気泡の上部にあった低濃度溶液がNaKと接触することにより反応が再開する。

反応速度の鈍化現象は、反応により生成した水素ガスが溶液中に滞ることが要因であり、洗浄効率の向上には水素気泡の滞りを解消する必要がある。本実験では、減圧により水素気泡の滞りを解消できることを確認している。実機プラント機器をこのような手法でNa洗浄を行う場合には、洗浄時間の短縮を図る上で洗浄プログラムの中に圧力を変化することは有効な手段であると考えられる。

### 4.3 「NaK流動観察試験装置」の解体撤去工事へ反映すべき事項

大洗工学センター機器構造第2試験室には、実験の目的が達成された「NaK流動観察試験装置」がある。本装置は平成13年1月より解体撤去工事が計画されており、配管・機器の切断時において発火・燃焼によるトラブルが懸念された。平成12年1月に同センター内機器構造第1試験室に設置されていた大型ナトリウム試験装置（「もんじゅ」モックアップ試験装置）の解体撤去工事においては、Naが付着した大型機器の分解・洗浄作業時におけるNaの発火・燃焼が懸念されたため、Naの表面に炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）の皮膜を形成するための安定化処理を施し、無事工事を安全に完了させている。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ はナトリウム（Na）と $\text{CO}_2$ ガスを接触させることで形成させることができるが、装置内にあるような純粋なNaの場合、約1000°Cの温度条件下でなければその反応が進行しないことが既に知られており<sup>⑨</sup>、この手法での皮膜形成は現実的ではない。そこで、水酸化ナトリウムは $\text{CO}_2$ ガスとの接触により常温でも容易に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を形成する特性に着目し、装置内に湿分を含んだ $\text{CO}_2$ ガスを供給する手法を採用し皮膜生成を図っていた（ $2\text{Na}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{NaOH}+\text{H}_2↑$ 、 $2\text{NaOH}+\text{CO}_2\rightarrow\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Na}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\rightarrow\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2↑$ ）。

「NaK流動観察試験装置」には、今回実験に用いたものと同様の22%Na+78%Kの共晶合金が使用されていることから、湿り $\text{CO}_2$ ガスとの反応により活性なNaKを $\text{NaKCO}_3$ （ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ）に転換させる反応速度を調査した。結果は3.3項に記述しているため詳細に述べないが、湿り $\text{CO}_2$ ガスとの反応処理では皮膜成速度は

非常に遅く現実的に採用できない。湿分を含ませるキャリアガスを  $N_2$  に置き換えた場合では、約 30°C、80%RH の条件下で 1.7mm/day 程度と工事に採用できる速度ではあるが、反応生成物は固形物ではなく水溶液化されている問題がある。発火・燃焼防止を第 1 の目的とする場合はこの処理条件で良いが、配管・機器切断時における強アルカリ性水溶液の取り扱いが問題視される。この水溶液を  $CO_2$  ガスと接触させ粉末化処理を試みたが、その速度も非常に遅くまた生成過程が不明であるが火薬の主原料である硝酸カリウム<sup>(8)</sup>の形成が認められていることからその取り扱いが懸念される。このことから、NaK から  $NaKCO_3$ への転換処理を現実的な時間で可能にするためには、温度・湿分等の転換に影響を及ぼす各種因子の働きを定量的に把握する必要がある。

## 5. まとめ

本実験では、効率的なナトリウム洗浄条件を見い出すための実験として、ベッセル等の容器下部に残存するナトリウムを溶融状態にて湿式洗浄を行う場合の基礎データを取得した。実験には溶融ナトリウムを模擬するために、常温で液体であるNa-K共晶合金を用いた。

また、大洗工学センター内施設にあるNaK流動観察試験装置の解体撤去工事に於いて、配管・機器切断時の発火防止対策の有効手段として考えられる炭酸化合物への転換条件を見いだすための実験も併せて実施した。

- (1)低温・低湿度(8~12°C, 8~11g/m<sup>3</sup>)の湿り窒素ガスによる液相NaKの反応速度は固相Naより2倍程度速く、反応速度に対するNa相状態の影響は無視できない。
- (2)実験環境を高温・高湿度(約30°C, 21~31g/m<sup>3</sup>)側にシフトさせた場合、液相NaKの反応進展速度は、低温・低湿度(8~12°C, 8~11g/m<sup>3</sup>)と比較すると約3倍近く速くなることから、反応進展速度に及ぼす温度・湿度条件の影響は大きい。ただし、反応により生成したNaOH中の水分が蒸発する温度域まで高温になると、Na-H<sub>2</sub>O反応に必要な水分が無くなることから反応進展速度が鈍化する（あるいは停止）挙動を示すものと推定する。
- (3)湿り炭酸ガスを用いてのNaKの炭酸化合物への転換は、表面近傍部のみで反応が終了しNaK内部まで転換することは困難である。
- (4)はめあい構造部やボルト／ナットのネジ部等のクレビス部を想定し、湿り窒素ガスが接触する面積を変化させたが、反応速度に与える影響は顕著に認められなかった。
- (5)今後、試験装置の改造を行い、試験条件の拡大（高温、高湿度、液相Na）を図るとともに反応条件の定量化を行う予定である。

## 6. 謝　　辞

本実験の試料分析において、要素技術開発部機器・構造安全工学 Gr. 副主任研究員古川智弘殿および同 Gr. 所属常陽産業(株)大久保和行殿にご協力を頂いた。ここに感謝申し上げます。

## 7. 参考文献

- (1) 軍司 他 , 高速炉大型ナトリウム機器の解体・洗浄－50MW 中間熱交換器 (IHX) の解体・洗浄－ , JNC TN9410 99-013 , 1999 年 4 月
- (2) 矢吹 他 , 「もんじゅ」 1 次系主循環ポンプ (モックアップ) の試験 (III)  
インナーケーシング引き抜き・分解・洗浄,PNC ZN941 79-43 , 1979 年 5 月
- (3) 小池ら , 「もんじゅ」 1 次系主循環ポンプ (モックアップ) の試験 (XII)  
インナーケーシングの引き抜き/洗浄/分解及び改造(2),PNC ZN941 85-28 , 1985 年 2 月
- (4) Welch F H 他 , Sodium Removal and Decontamination of Components ,  
P0998A US DOE Rep , DEO-SF-91001-T-7 , 1975
- (5) 津沢ら , 高温 NaK 火災の消火実験 , PNC ZN241 75-18 , 1975 年 10 月
- (6) 田所ら , 湿り空気および湿り炭酸ガス環境における金属ナトリウムの反応進  
展速度評価 , 1999 年 11 月 , JNC 9400 99-085
- (7) 山本ら ナトリウム処理委員会 , ナトリウム洗浄処理に関する技術資料 ,  
PNC ZN941 84-23 1984 年 2 月
- (8) 野村裕次郎 , 新総括化学 , 第 10 刷 , 数研出版 , 平成 5 年 4 月発行

表-1 NaK共晶合金の特性

	Na	K		共 晶	NaK		
原子番号	11	19			Na	K	
原子量	22.98977	39.098		組成	重量%	22.8wt%	77.2wt%
					原子%	33.4at%	66.6at%
					モル分率	0.334	0.666
融点	97.82°C	63.2°C			-12.65°C		
沸点	881.4°C	756.5°C			785°C		
密度	880kg/m <sup>3</sup>	770kg/m <sup>3</sup>			801kg/m <sup>3</sup>		
比熱	4.78J/kg·K	2.84J/kg·K			3.26J/kg·K		
熱伝導率	0.280J/m·K	0.149J/m·K			0.094J/m·K		
温度伝導率	0.2402m <sup>2</sup> /h	0.2531m <sup>2</sup> /h			0.1292m <sup>2</sup> /h		
電気抵抗率	0.176 $\mu\Omega \cdot m$	0.273 $\mu\Omega \cdot cm$			0.51 $\mu\Omega \cdot cm$		

Ref : PNC SN241 75-18

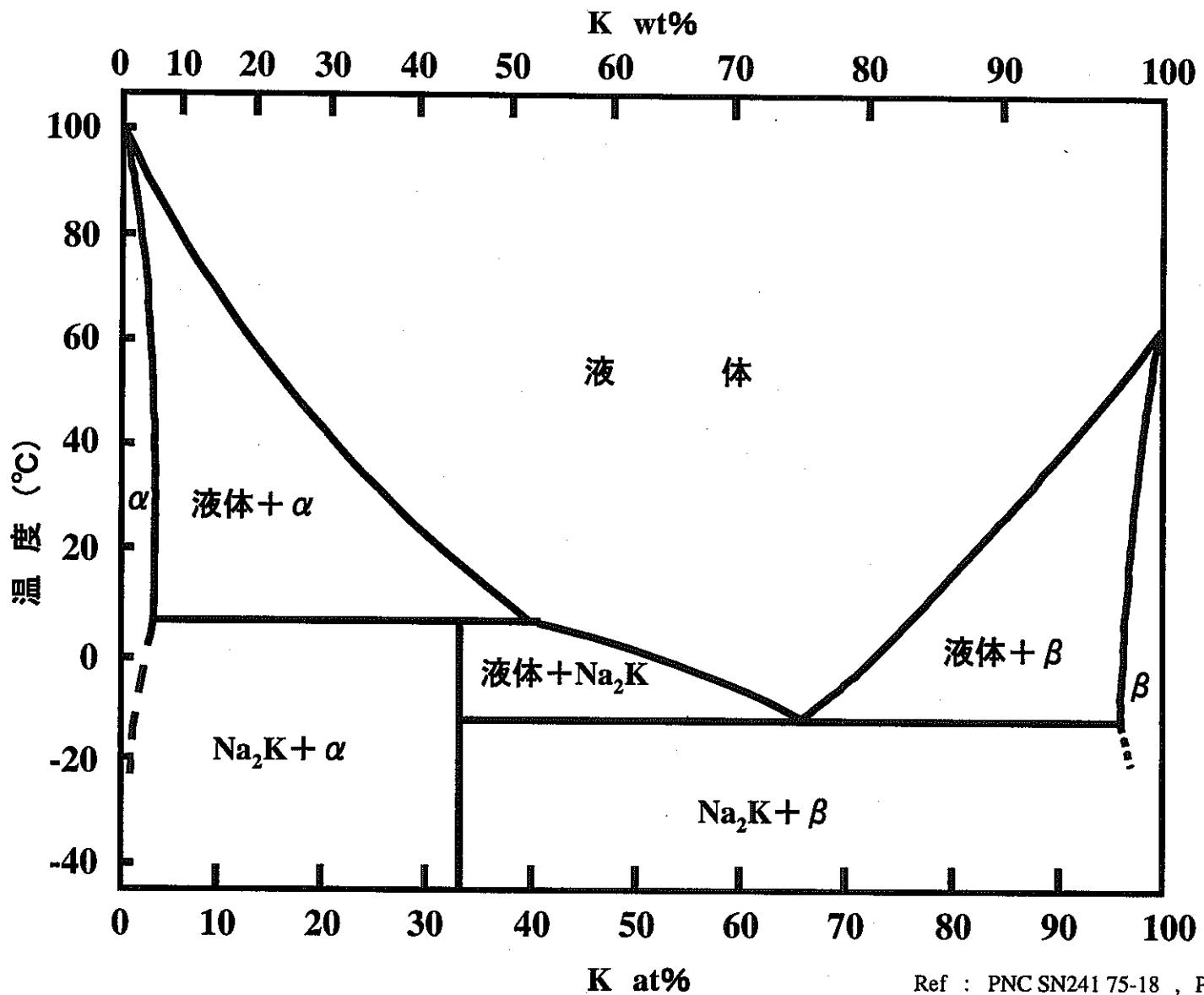
表-2 試験条件

	湿りガス環境条件			供試材と湿りガス との接触面積 mm <sup>2</sup>	供試材
	温度°C	湿分g/m <sup>3</sup>	湿分を含ま せるガス		
RUN-1	8~12	8~11	N <sub>2</sub>	80	NaK Na
RUN-2	22~27	22~27	N <sub>2</sub>	15.2	NaK
RUN-3	27~31	23~31	N <sub>2</sub>	78.5	
RUN-4	32~35	32~35	CO <sub>2</sub>	78.5	
RUN-5	29~31	22~25	N <sub>2</sub>	0.80 1.78 176.6	

表-3 反応生成物のXRD回折結果

検出化合物名	炭酸ガス乾燥	ドライヤー乾燥	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Tr		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$	**		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tr		
$\text{NaOH}$	Tr		
$\text{KNaCO}_3$	**	**	*
$\text{K}_2\text{O}$	*		
$\text{KNO}_3$	*		
$\text{NaN}_3$	*		
$\text{KOH}$	*	Tr	*
$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$			*
K		Tr	

\* \* \* : 検出(かなりの量), \*\* : 検出(適量), \* : 検出(微量), Tr : 僅か



Ref : PNC SN241 75-18 , PNC N75-113

図-1 Na-K相状態図

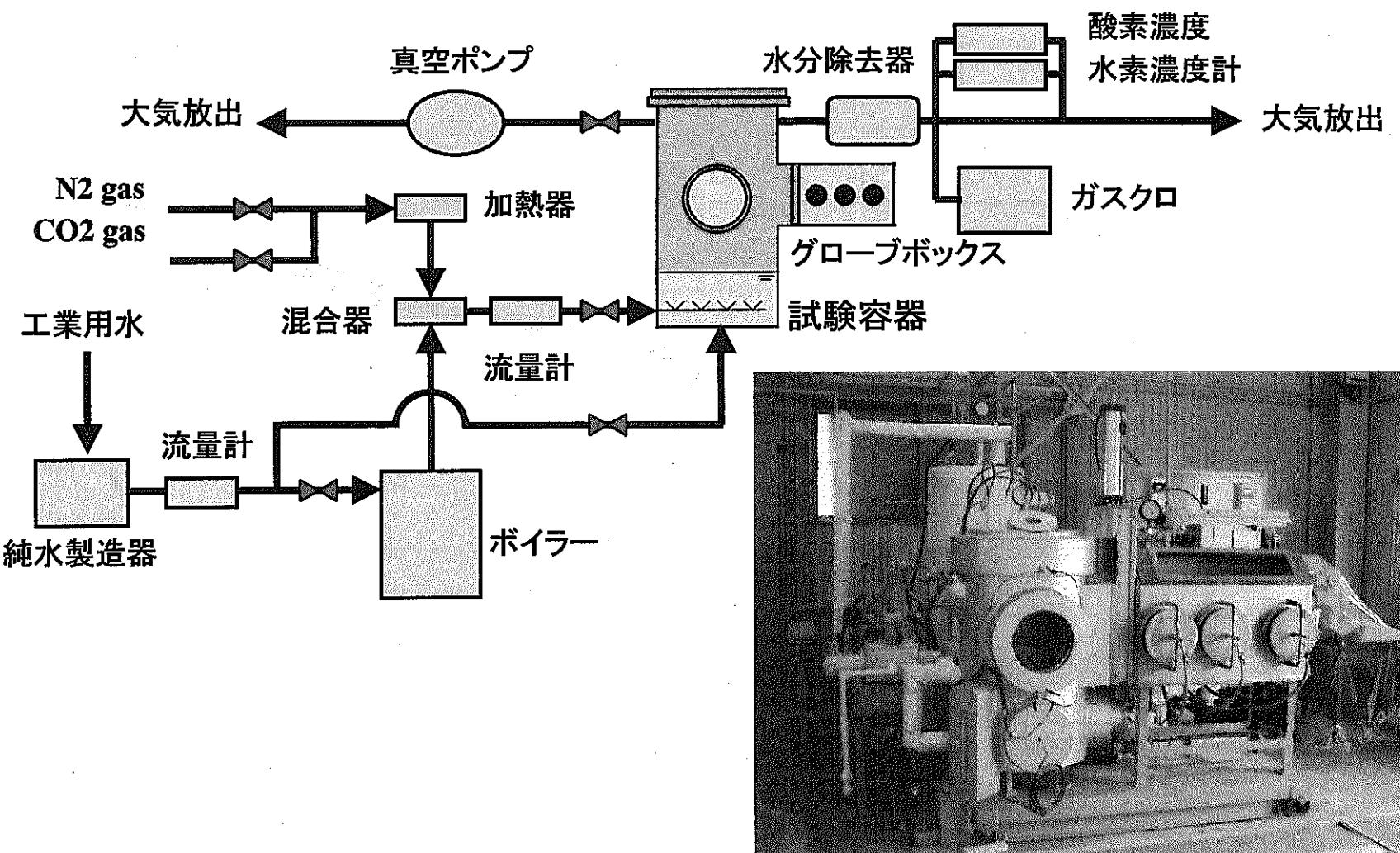


図-2 実験装置フロー

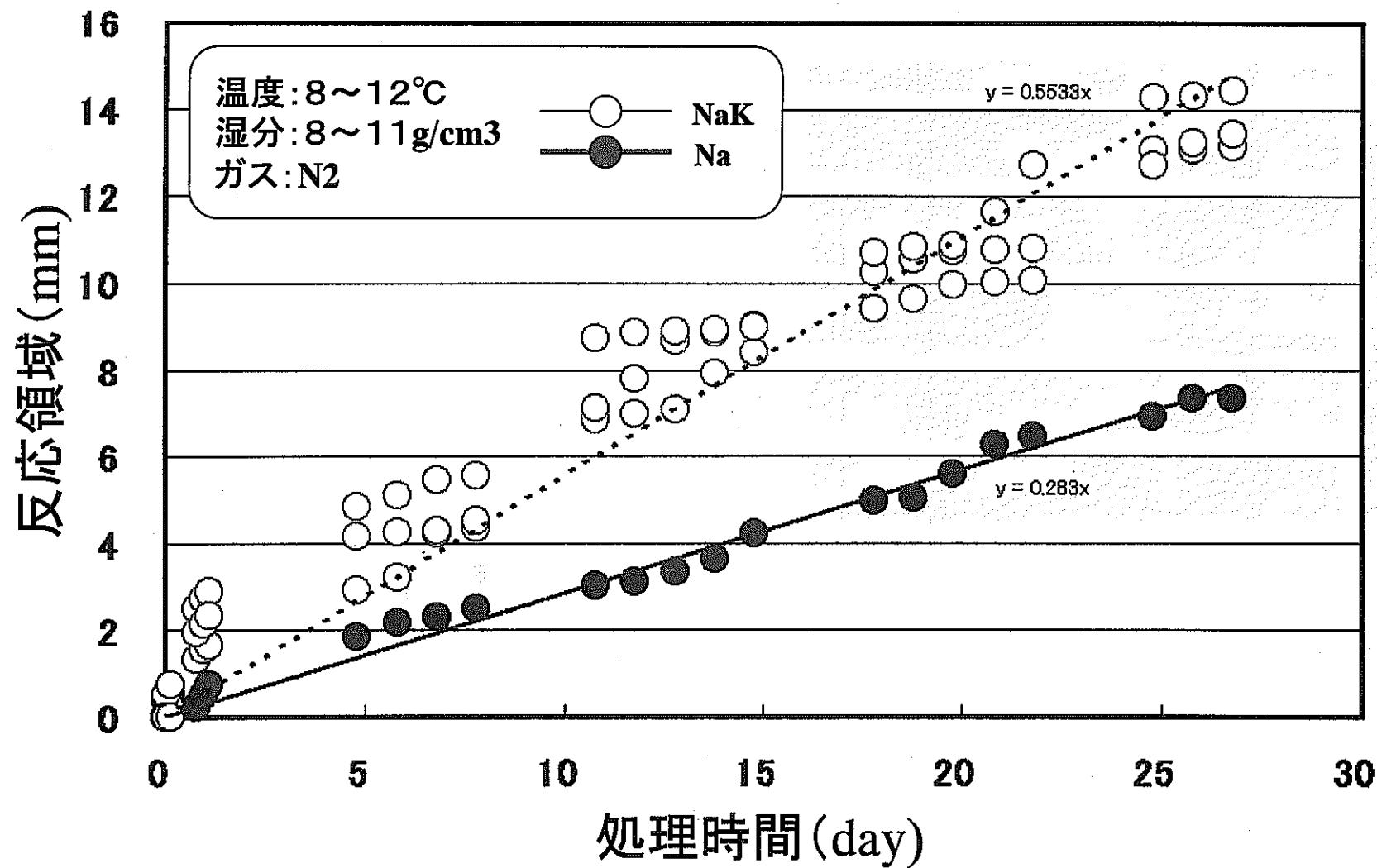


図-3 NaとNaKの反応速度(湿り窒素雰囲気)

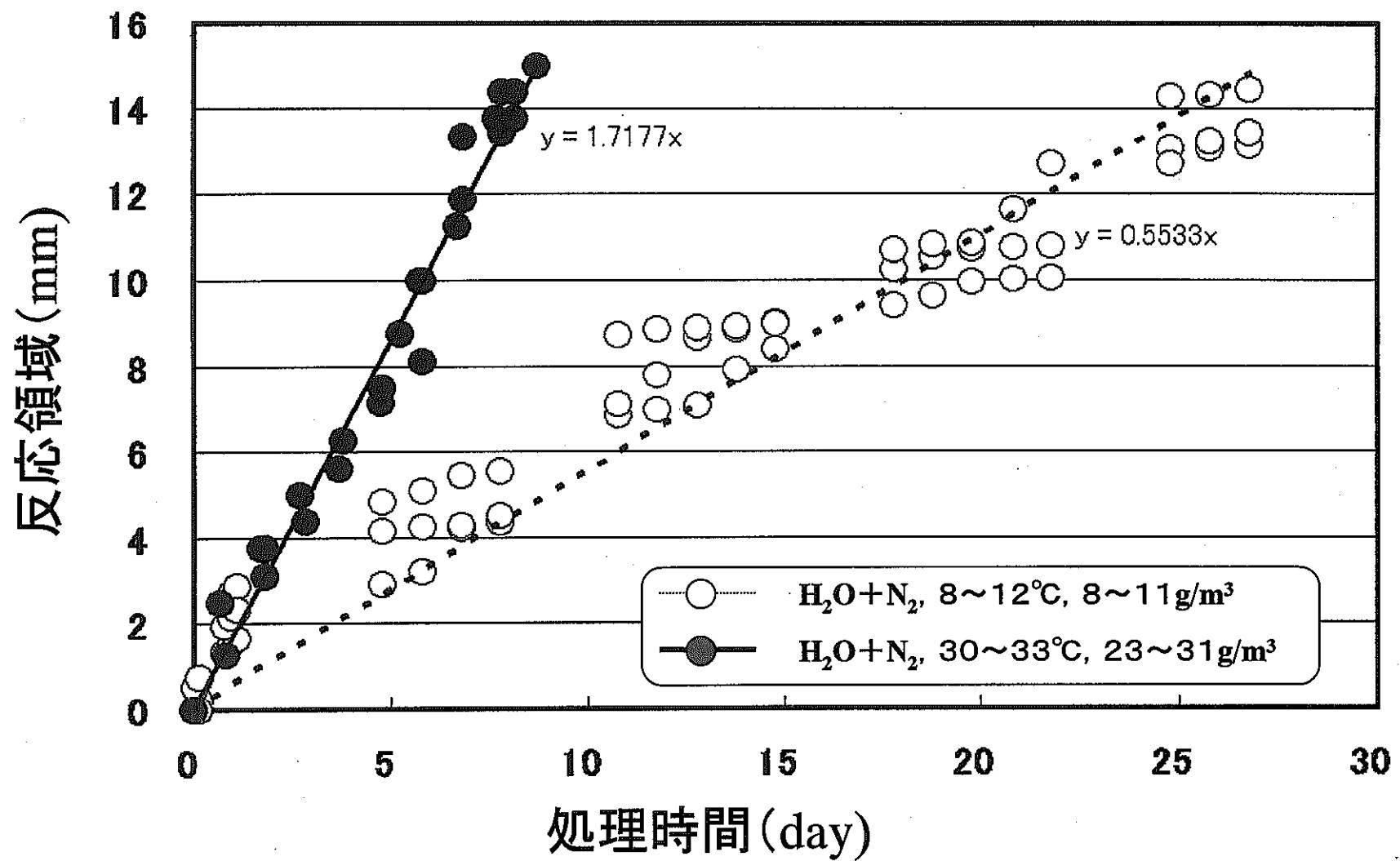


図-4 NaK反応速度に及ぼす温度、湿度の影響

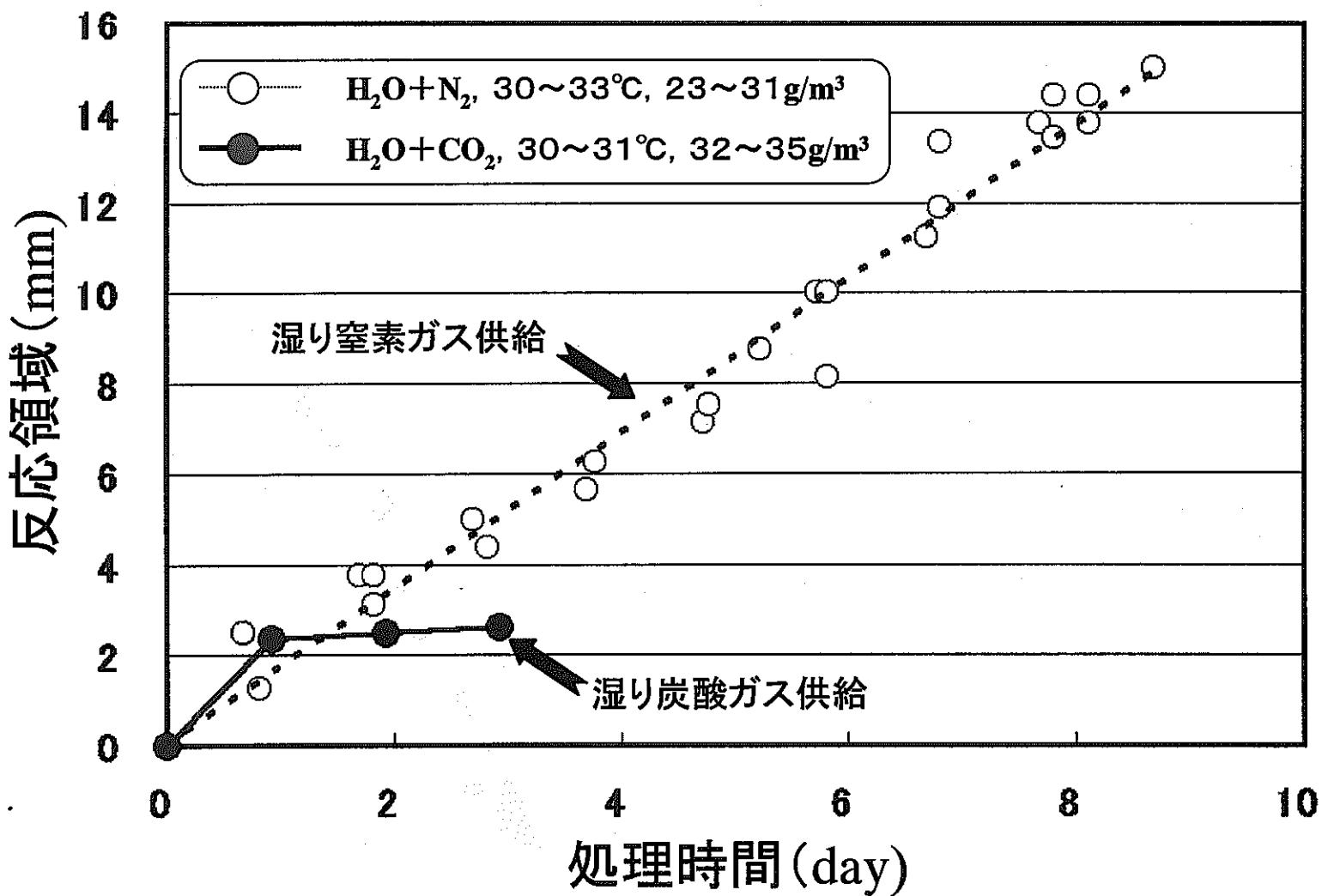


図-5 湿り炭酸ガスによるNaK反応速度

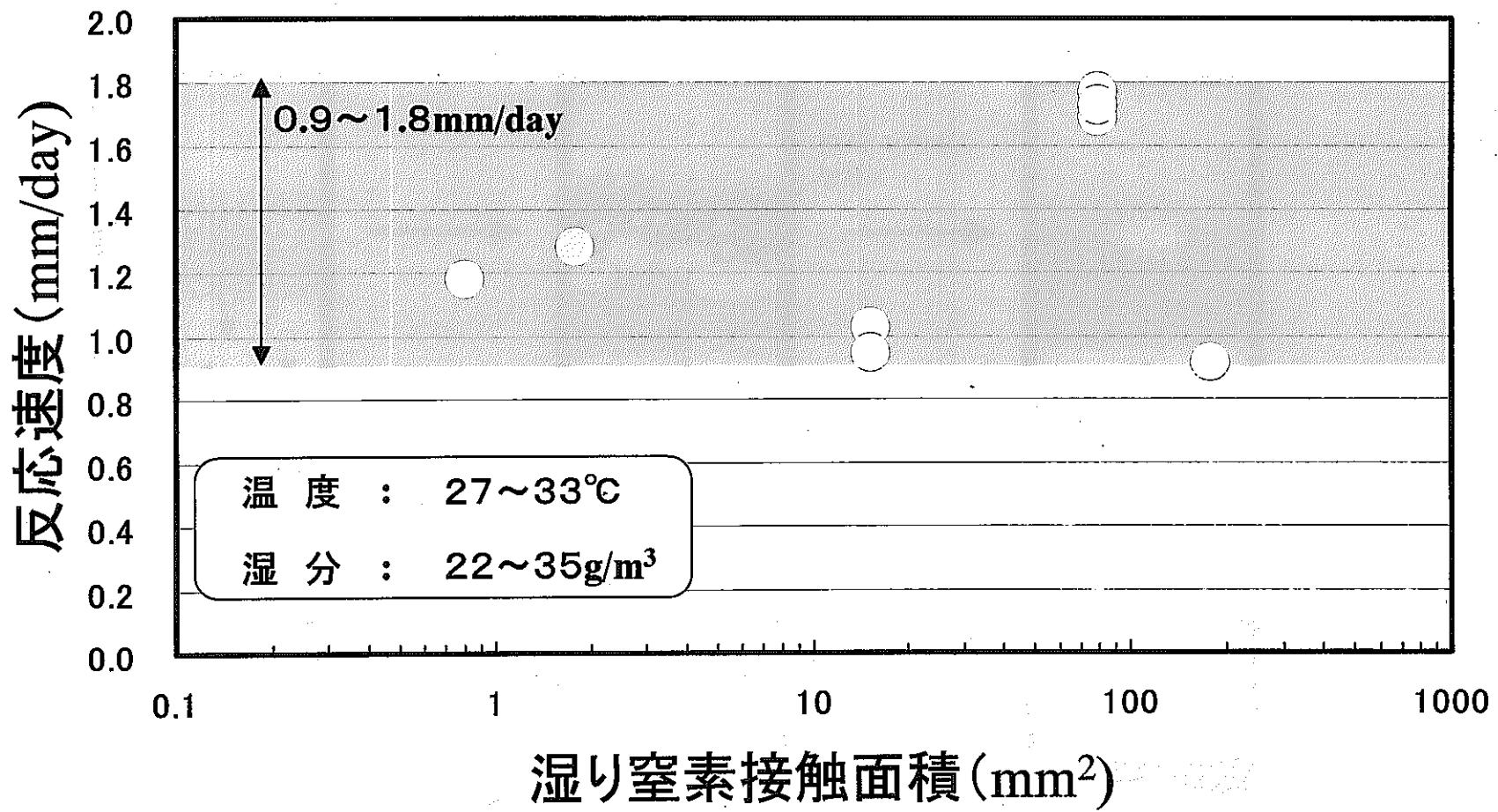


図-6 反応速度に及ぼす湿り窒素接触面積の影響

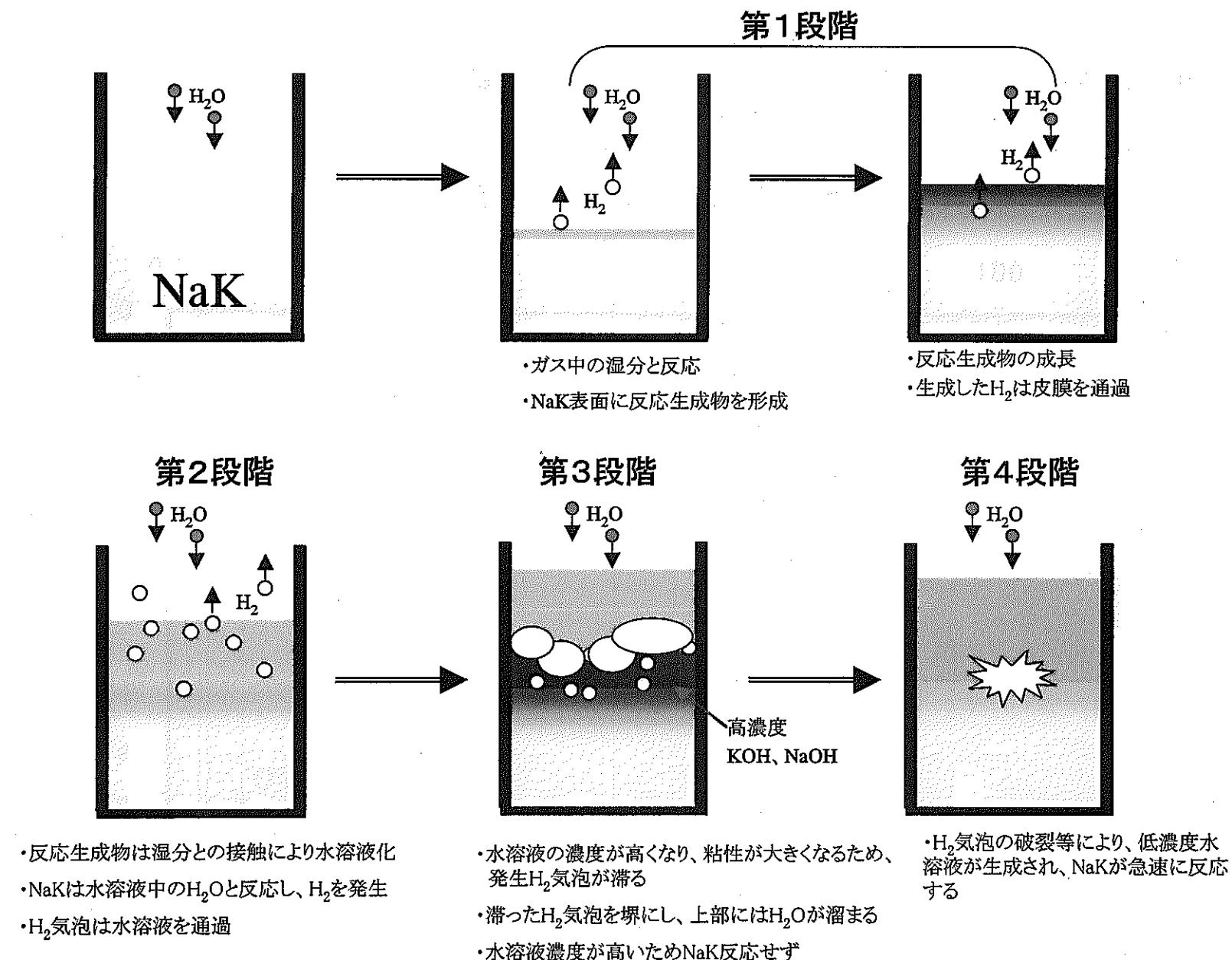


図-7 NaKの反応模式図(湿り窒素雰囲気)

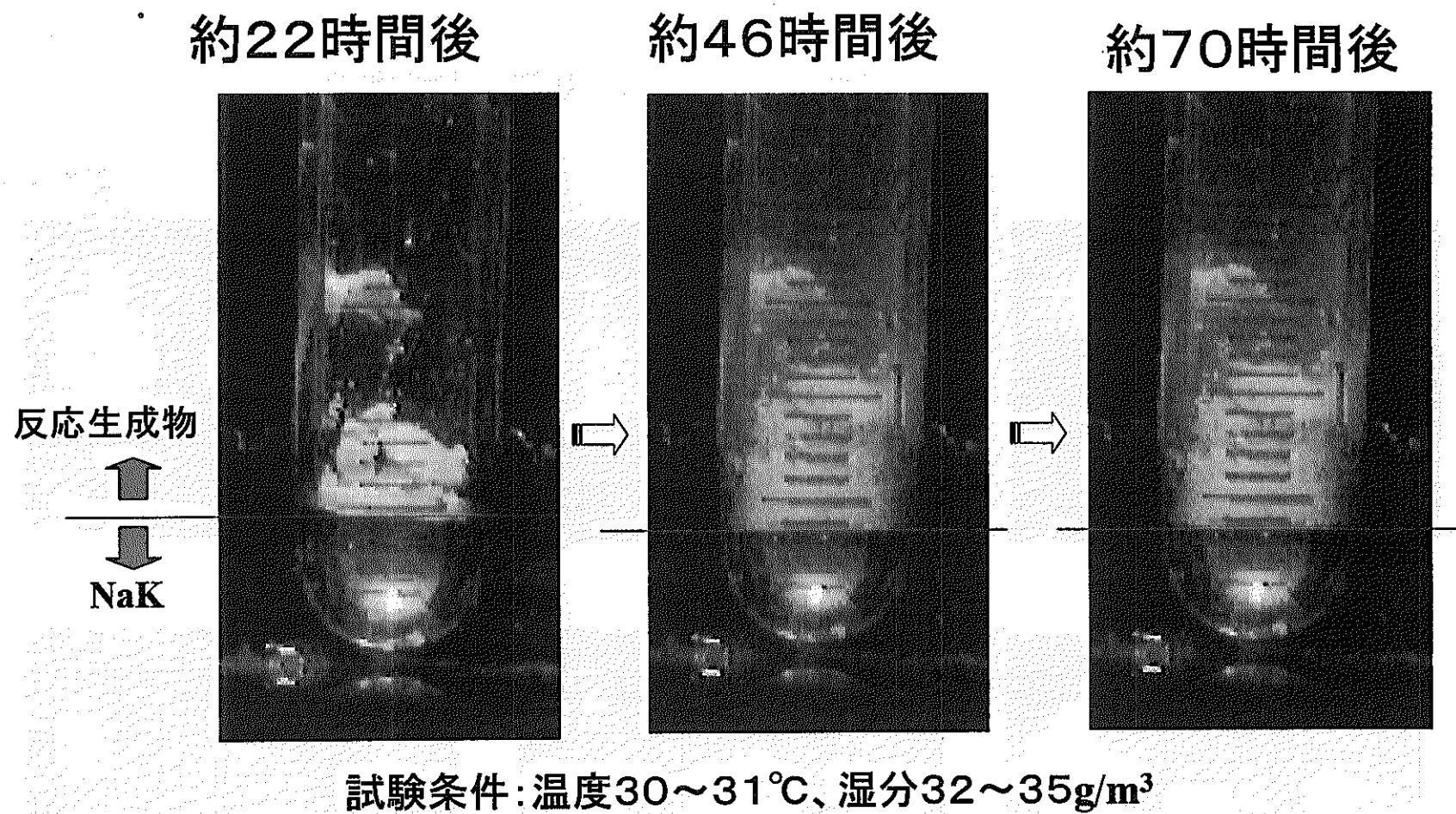


写真-1 湿り炭酸ガスによるNaK反応挙動

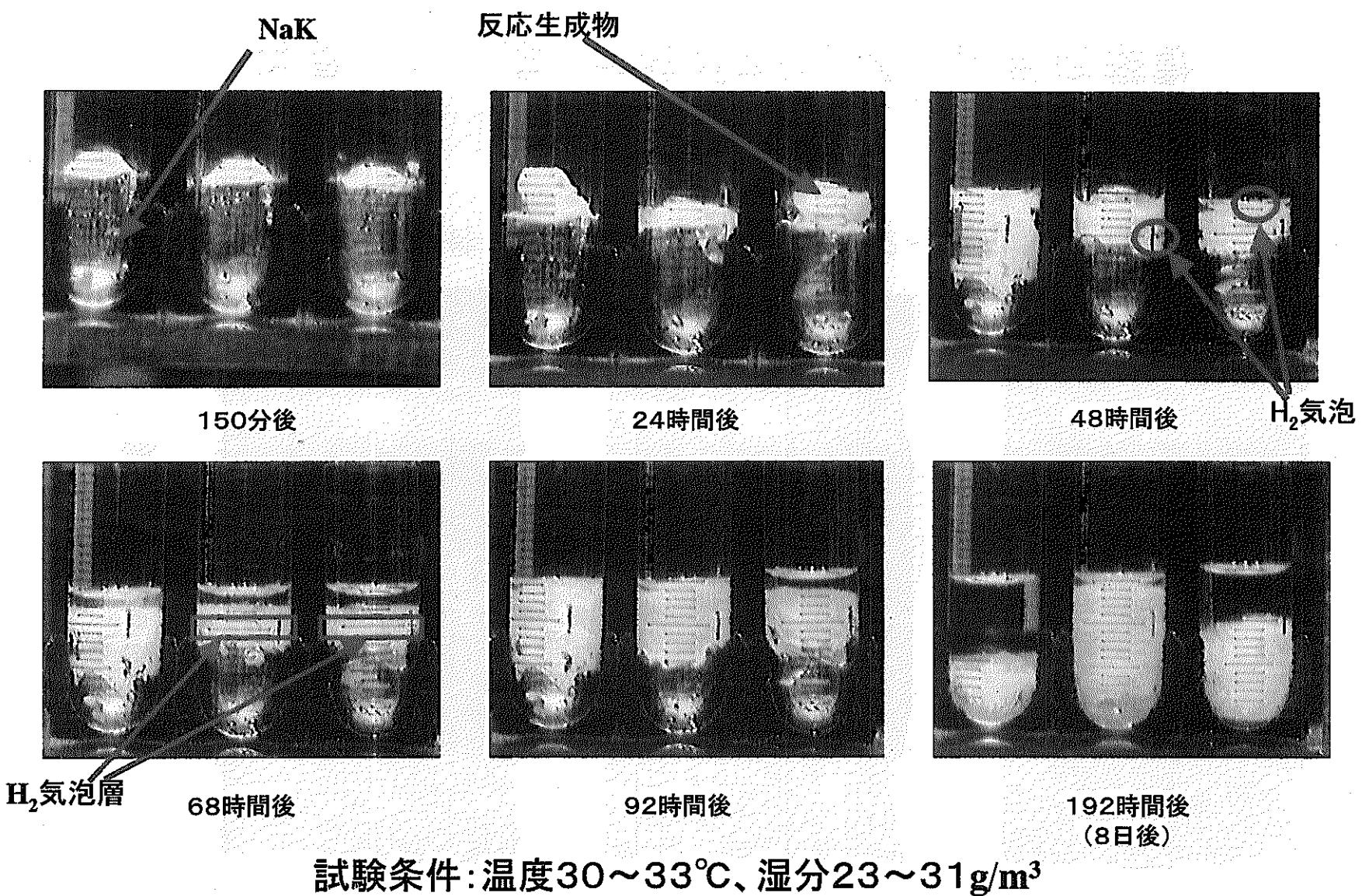


写真-2 濡り窒素ガスによるNaK反応挙動

## APPENDIX

Appendix - 1 ナトリウム洗浄基礎試験装置主要仕様

Appendix - 2 ナトリウム洗浄基礎試験装置全体構造図

Appendix - 3 試験試験容器構造図

Appendix - 4 グローブボックス構造図

Appendix - 5 実験データリスト

Appendix - 6 №.1 反応領域と処理時間の関係

Appendix - 7 №.2 反応領域と処理時間の関係

Appendix - 8 №.3 反応領域と処理時間の関係

Appendix - 9 №.4 反応領域と処理時間の関係

Appendix - 10 №.5 反応領域と処理時間の関係

Appendix - 11 XRDによる生成物同定(炭酸ガス乾燥1)1/2

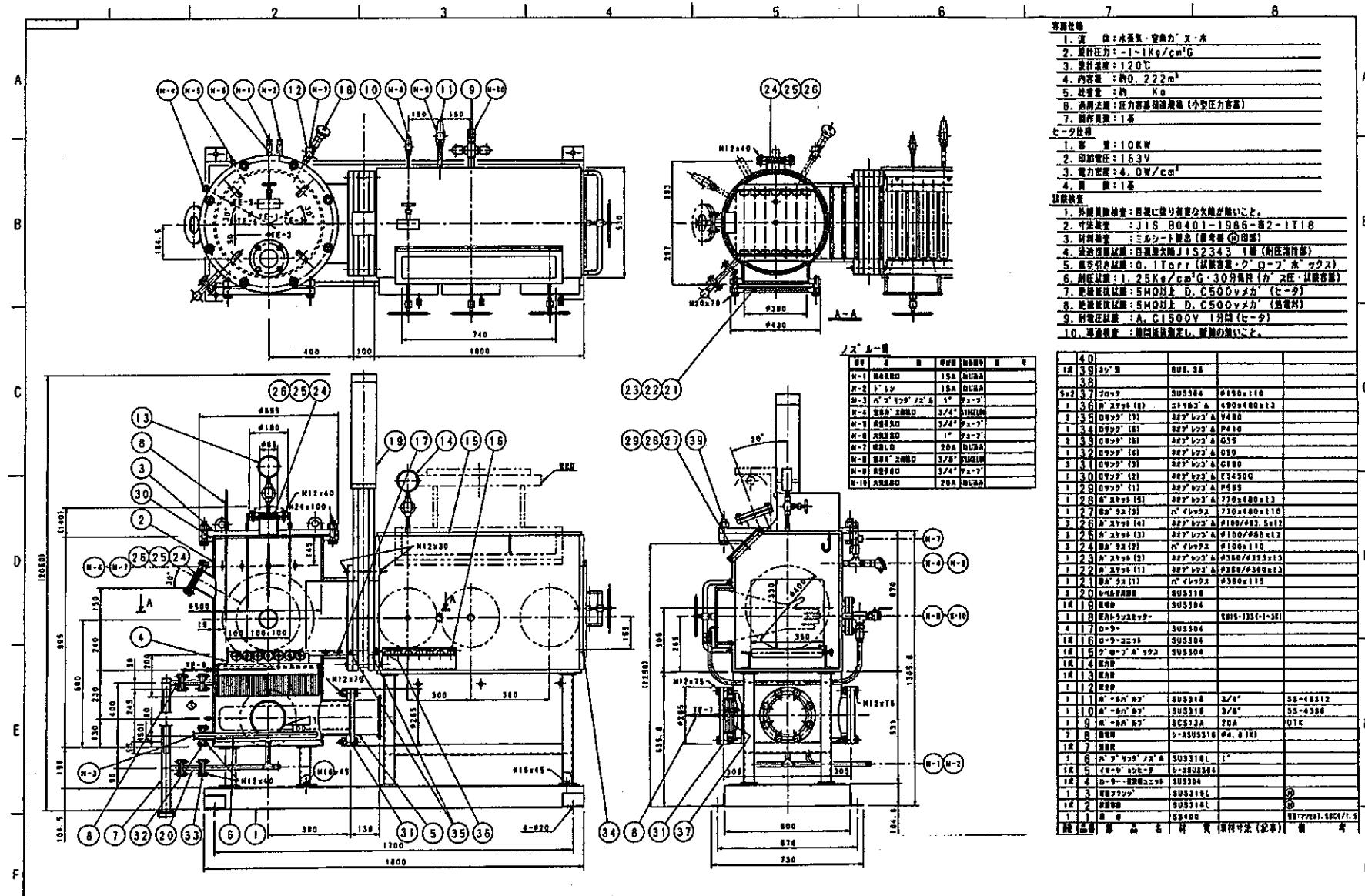
Appendix - 12 XRDによる生成物同定(炭酸ガス乾燥1)2/2

Appendix - 13 XRDによる生成物同定(炭酸ガス乾燥2)

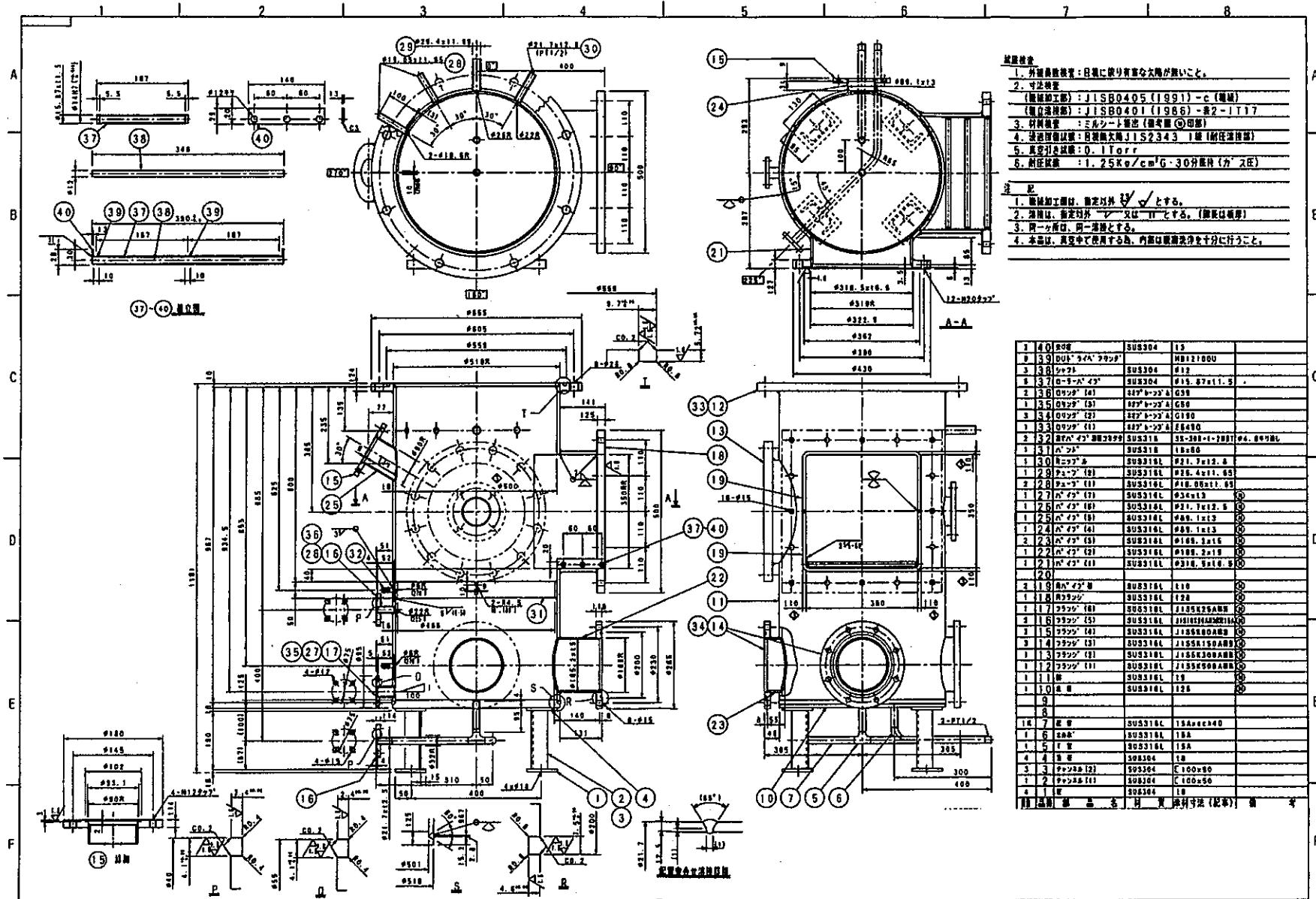
Appendix - 14 XRDによる生成物同定(ドライヤー乾燥)

## Appendix-1 ナトリウム洗浄基礎試験装置主要仕様

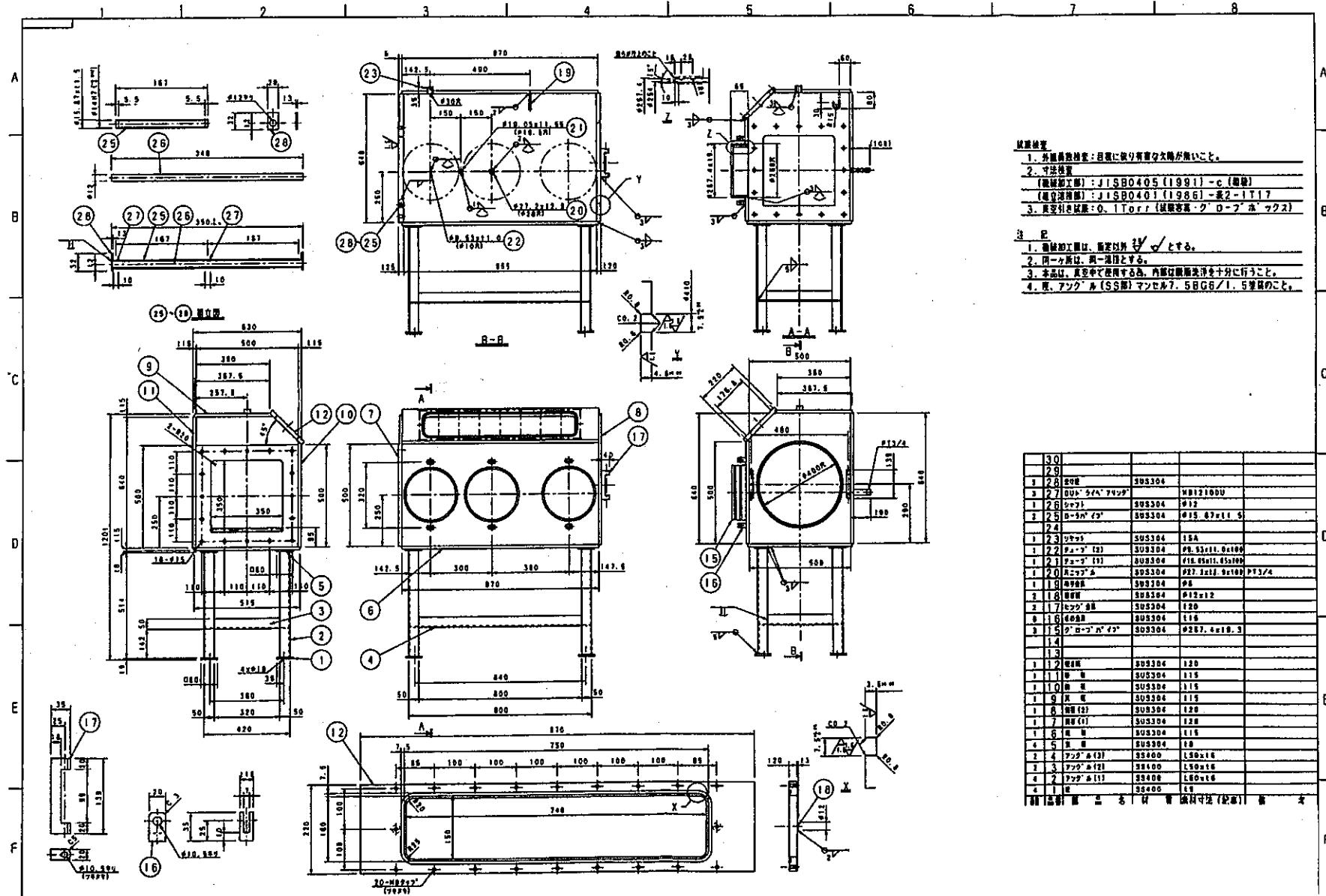
部位	仕様	
試験容器	型 式	縦型円筒容器
	材 質	SUS316L
	使用流体	水蒸気／ガス(N <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> )
	外 形	ID0.5×H1.0(m)
	設計圧力	0.1Torr～0.98MPa
	設計温度	120°C
	内容積	約200リットル
	規 格	小型圧力容器
グローブボックス	観察窓	Φ360×t15 パイレックスガラス
	材 質	SUS316L
	外 形	970 <sup>L</sup> ×530 <sup>D</sup> ×640 <sup>H</sup> (mm)
真空ポンプ	設計圧力	0.1Torr～0.98MPa
	型 式	ダイヤフラム式
	排気速度	50リットル／分
蒸気製造設備	到達圧力	2Torr
	型 式	ヒータ加熱式
	ヒータ容量	17.5kw
	最大流量	5kg/h
	設計温度	120°C
	設計圧力	0.98Mpa
	蒸発量	60リットル/パッチ
ガス設備	規 格	小型ボイラー
	最大流量	10m <sup>3</sup> /h(Na処理室CE設備使用)
ガスクロマトグラフ	検出器	GC-8APT(株)島津製作所
	処理器	C-R3A(株)島津製作所
水素計(1)	型 式	熱線型半導体式
	測定レンジ	0～10000ppm
水素計(2)	型 式	接触燃焼式
	測定レンジ	0～40000ppm
酸素計	型 式	ガルバニ電池式
	測定レンジ	0～25%
湿度計	検出方式	鏡面冷却式
	露点測定範囲	-80～+95°C
	温度測定範囲	-80～+100°C
	測定精度	露点:0.2°C 温度:0.2°C
	応答速度	露点:1.5°C/秒 温度:～7秒



Appendix-2 ナトリウム洗浄基礎試験装置全体構造図



Appendix-3 試験容器構造図

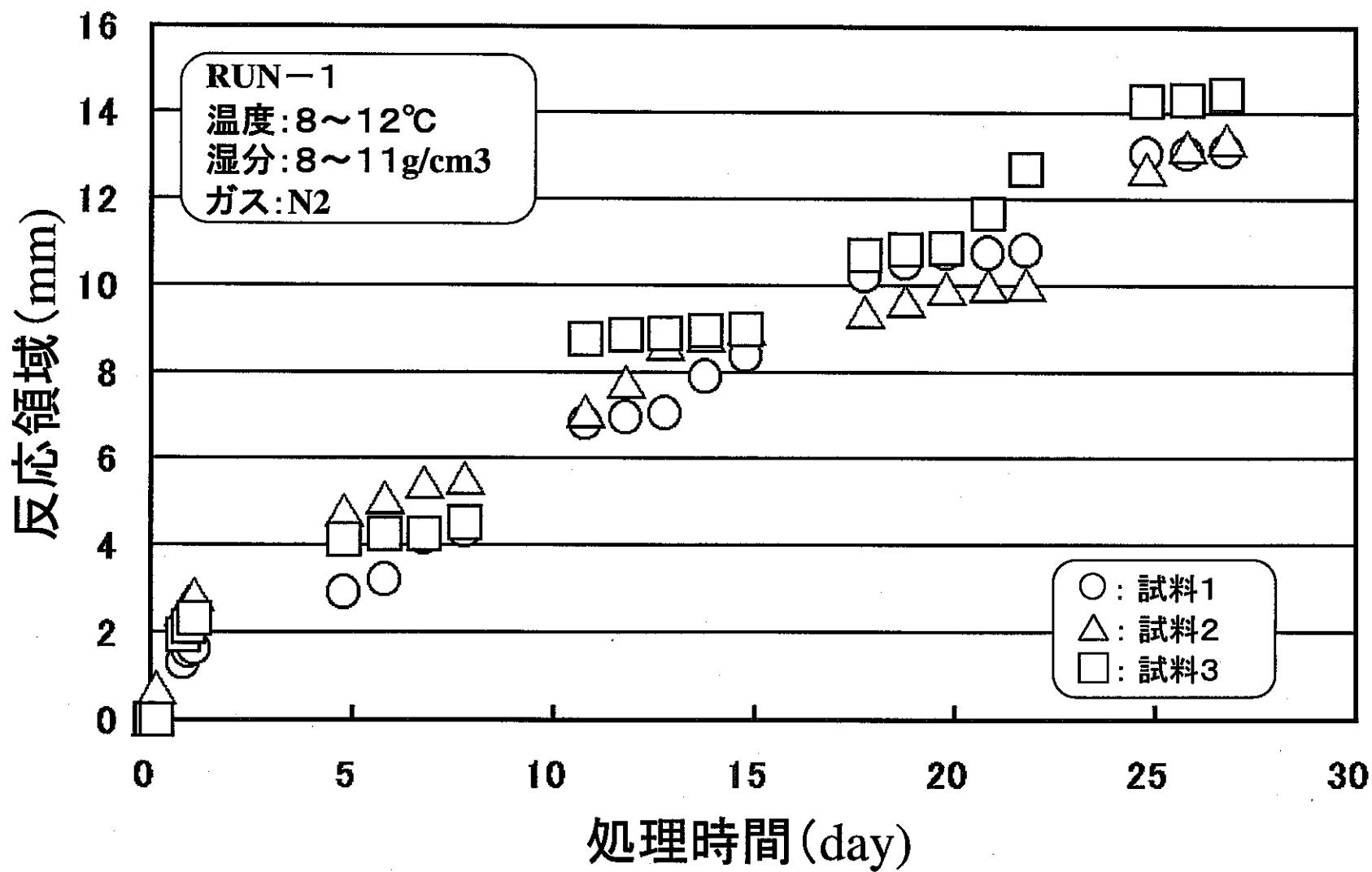


Appendix-4 グローブボックス構造図

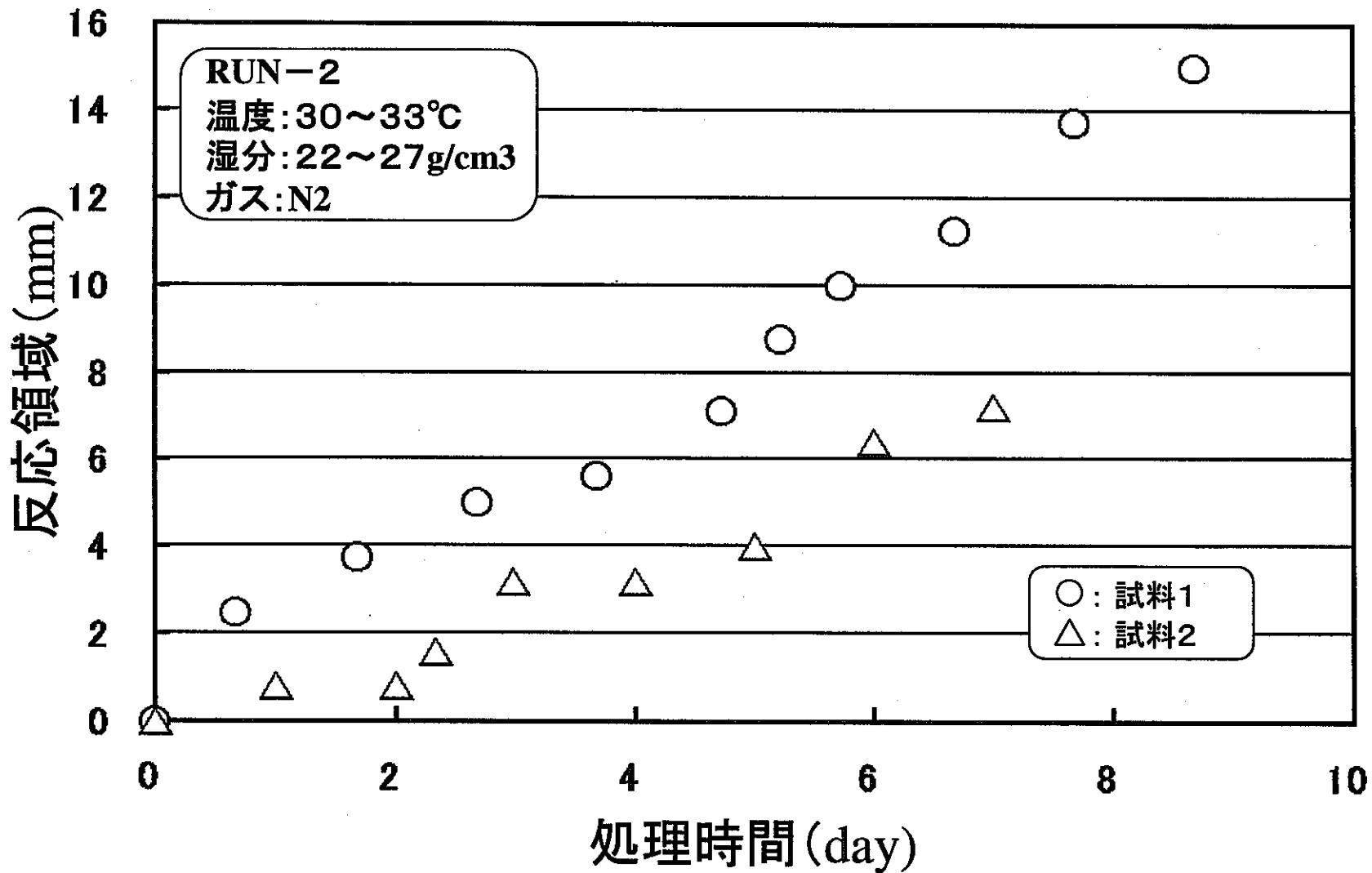
## Appendix-5 実験データリスト

実験 No.	RUN1				RUN2				RUN3				RUN4					
温度 °C	8~12				30~33				30~33				30~31					
湿分 g/m <sup>3</sup>	8~11				22~27				23~31				32~35					
力ス	N <sub>2</sub>				N <sub>2</sub>				N <sub>2</sub>				CO <sub>2</sub>					
接触面積 mm <sup>2</sup>	80				15.2				78.5				78.5					
処理時間 hh:mm	反応深さ mm				処理時間 hh:mm	反応深さ mm				処理時間 hh:mm	反応深さ mm				処理時間 hh:mm	反応深さ mm		処理時間 hh:mm
	試料1	試料2	試料3	試料4		試料1	試料2	試料1	試料2		試料3	試料1	試料2	試料3		試料1		
0:00	0.0	0.0	0.0	0.0	0:00	0.0	0.0	0.0	0:00	0.0	0.0	0.0	0:00	0.0	0.0	0:00		
1:00	0.0	0.5	0.0	0.4	16:56		0.4		16:41	2.5			21:55	2.4		18:10		
3:15	0.2	0.7	0.0	0.5	24:00	0.8			19:30		1.3	1.3	45:55	2.5		42:10		
19:30	1.3	2.5	1.9	0.2	41:00		0.4		40:30	3.8			69:55	2.6		66:10		
23:30	1.6	2.7	2.1	0.5	48:00	0.8			43:30		3.1	3.8				91:10		
26:55	1.6	2.9	2.3	0.7	54:06	1.6			64:30	5.0						115:10		
115:30	2.9	4.8	4.1	1.9	66:00		1.6		67:30		4.4	4.4				138:10		
139:30	3.2	5.1	4.3	2.2	71:40	3.2			88:44	5.6						162:10		
163:30	4.2	5.5	4.3	2.3	90:00		1.6		90:30		6.3	6.3				186:10		
187:30	4.4	5.6	4.5	2.5	96:00	3.2			113:33	7.1						210:10		
259:30	6.8	7.1	8.7	3.0	113:16		2.4		114:30		7.5	7.5				234:10		
283:30	7.0	7.8	8.9	3.1	119:55	4.0			125:33	8.8						259:10		
307:30	7.1	8.7	8.9	3.4	120:27		2.4		137:33	10.0						283:10		
331:30	7.9	8.9	8.9	3.6	137:08		2.4		139:30		8.1	10.0				306:10		
355:30	8.4	9.0	9.0	4.2	143:55	6.4			160:37	11.3						330:10		
427:30	10.3	9.4	10.7	5.0	160:57		4.0		163:30		11.9	13.3				354:10		
451:30	10.6	9.7	10.8	5.0	167:55	7.2			184:28	13.8						378:10		
475:30	10.8	10.0	10.9	5.6	184:57		4.8		187:30		14.4	13.4				402:10		
500:00	10.8	10.0	11.7	6.3	209:11		7.6		194:50		14.4	13.8						
523:30	10.8	10.0	12.7	6.5	234:00		8.8		208:28	15.0								
595:30	13.1	12.7	14.3	6.9	246:00		9.6											
619:30	13.1	13.2	14.3	7.3	258:00		10.4											
643:30	13.1	13.4	14.5	7.3	281:04		11.2											
					304:55		12.0											

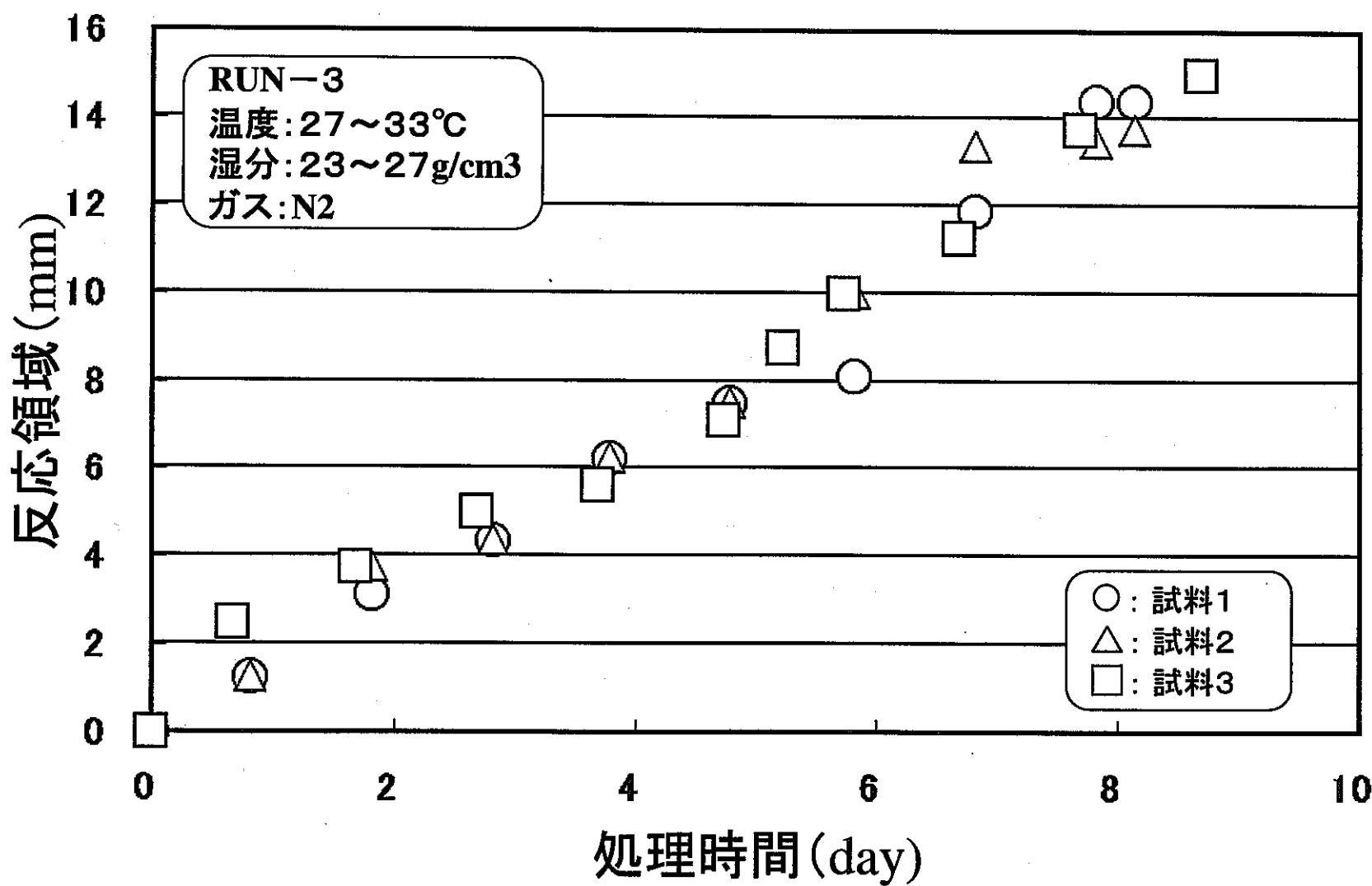
※RUN-1 試料4は金属ナトリウム、その他はNa-K共晶合金



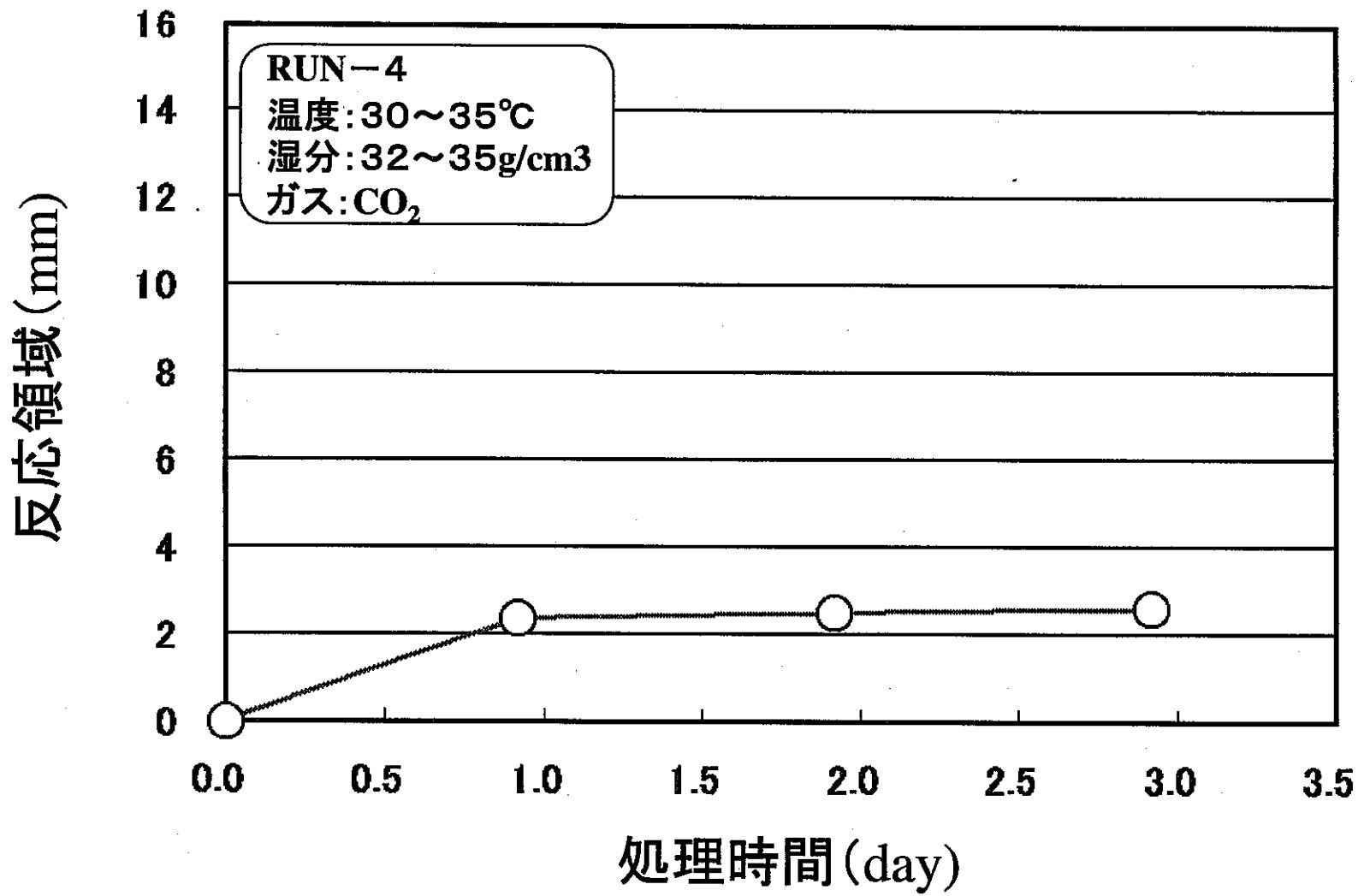
Appendix-6 実験No.RUN1 反応領域と処理時間との関係



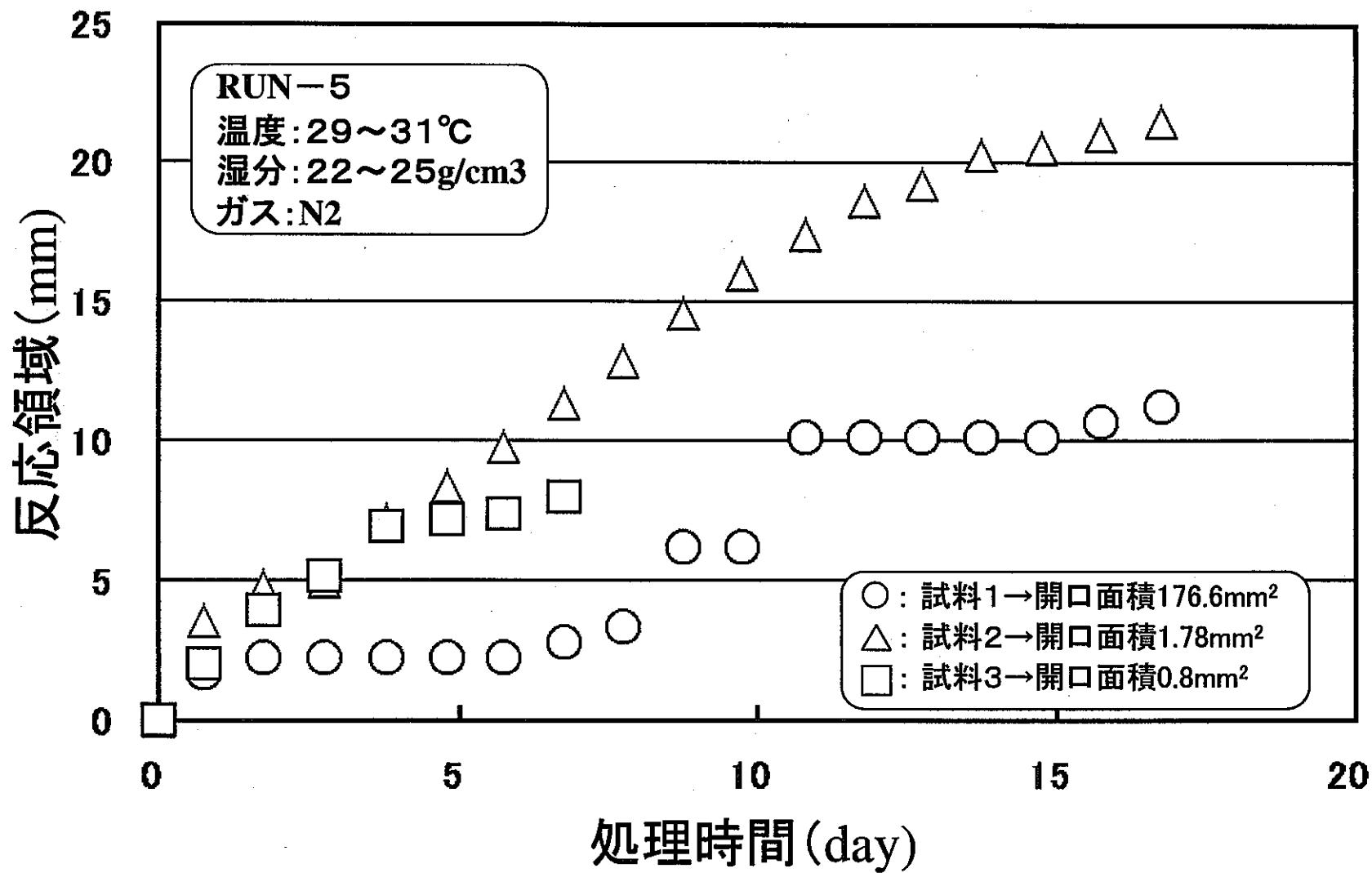
Appendix-7 実験No.RUN2 反応領域と処理時間との関係



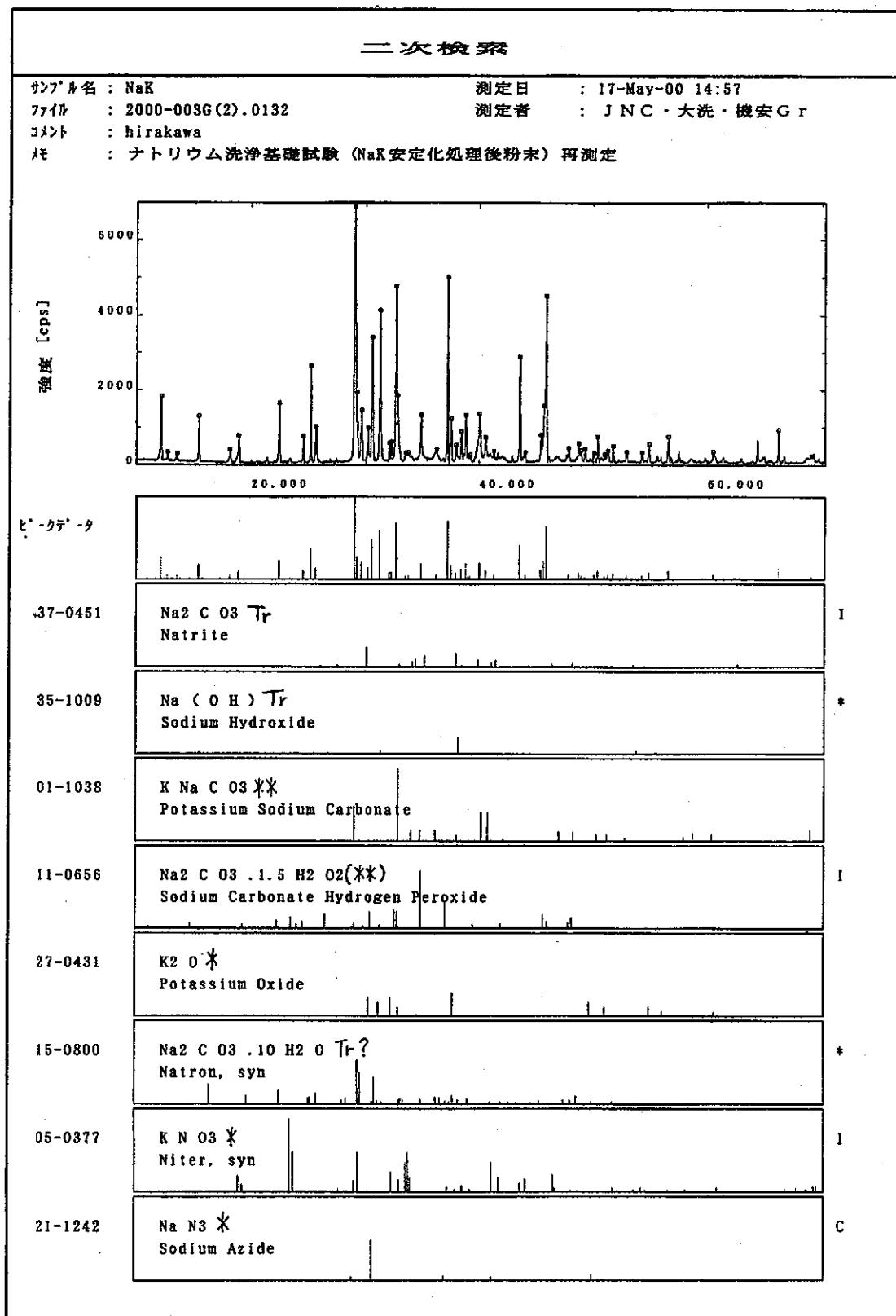
Appendix-8 実験No.RUN3 反応領域と処理時間との関係



Appendix-9 実験No.RUN4 反応領域と処理時間との関係

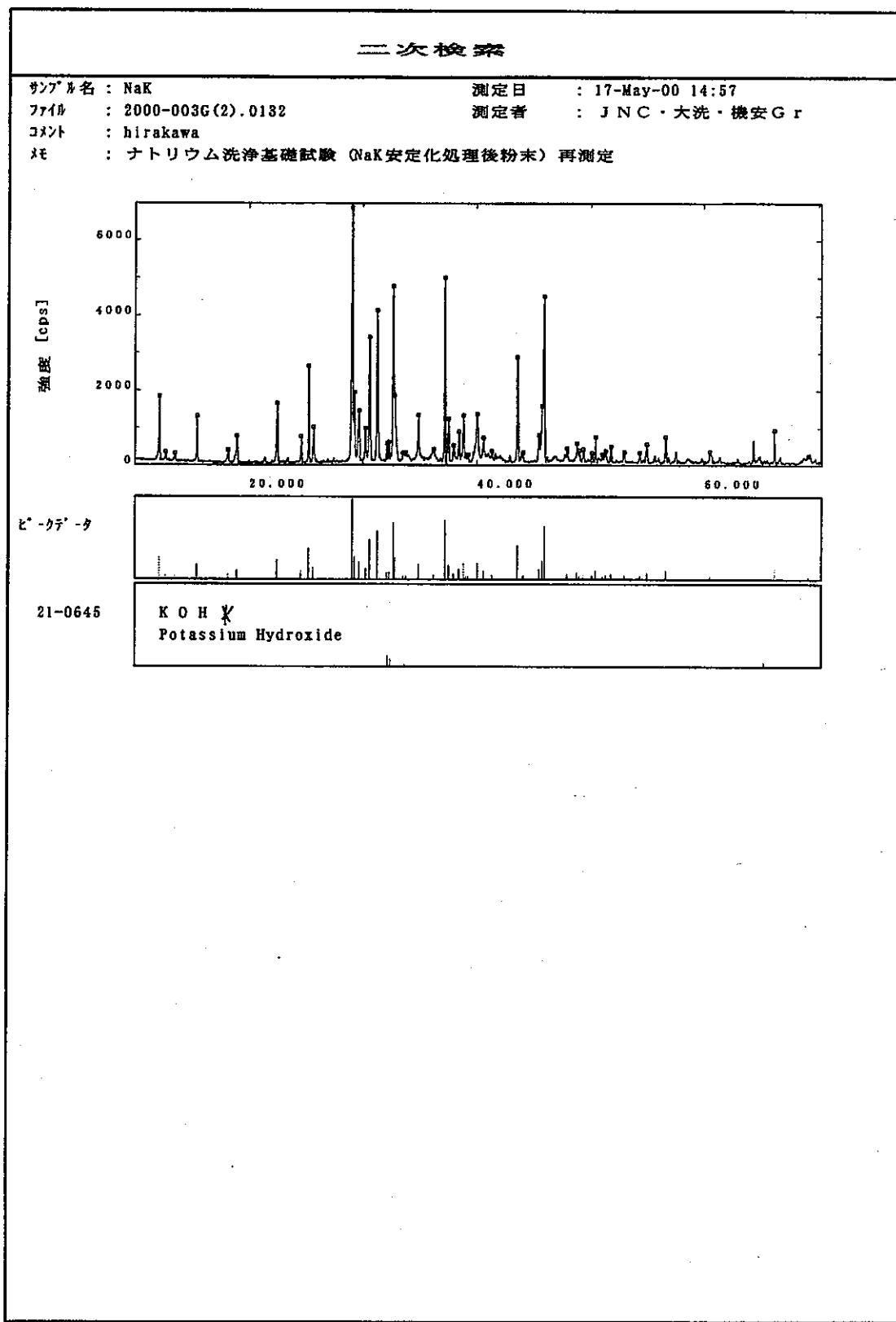


Appendix-10 実験No.RUN5 反応領域と処理時間との関係



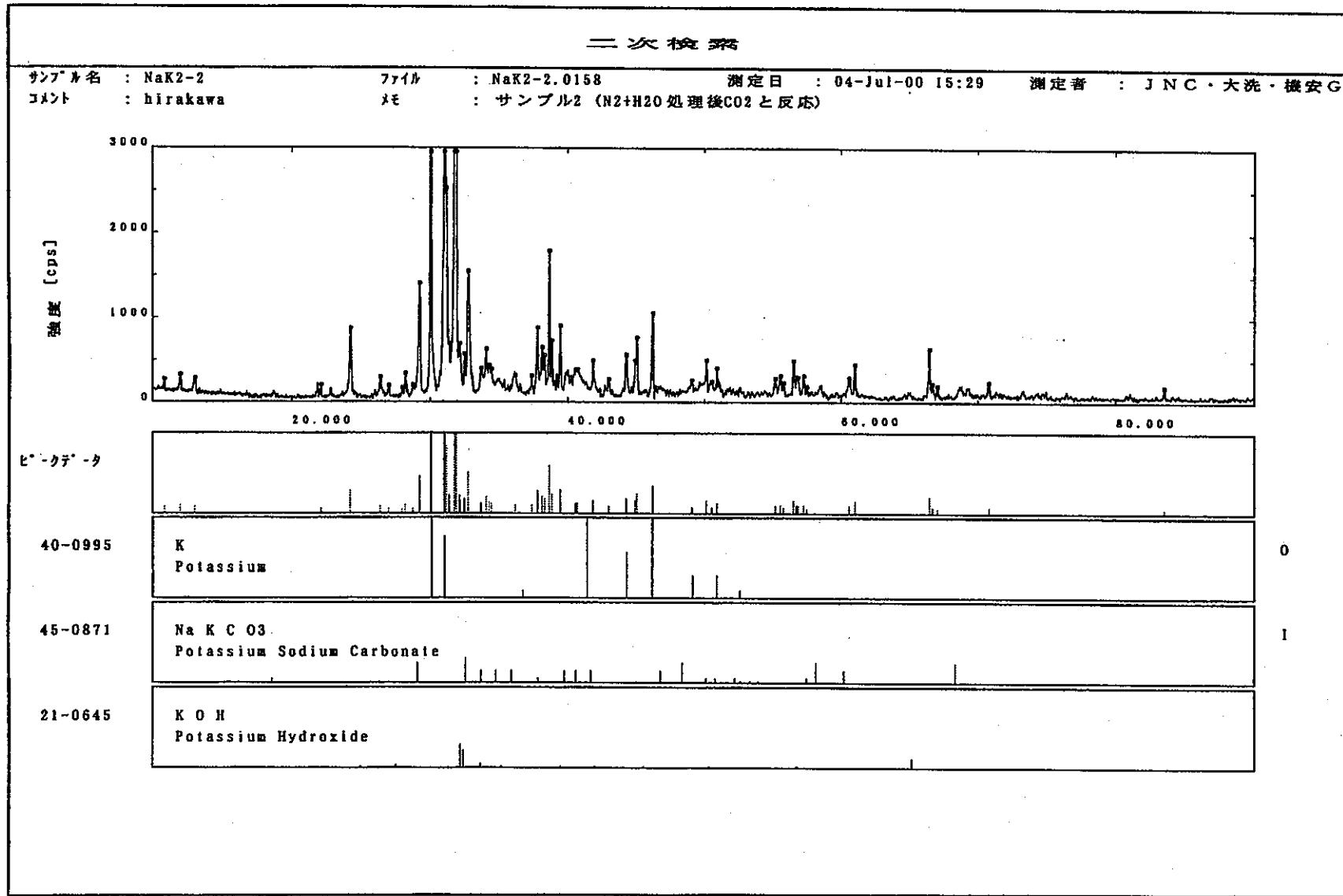
2000-May-18 11:09:44 Page-1

## Appendix - 11 XRDによる生成物同定(炭酸ガス乾燥1)1/2

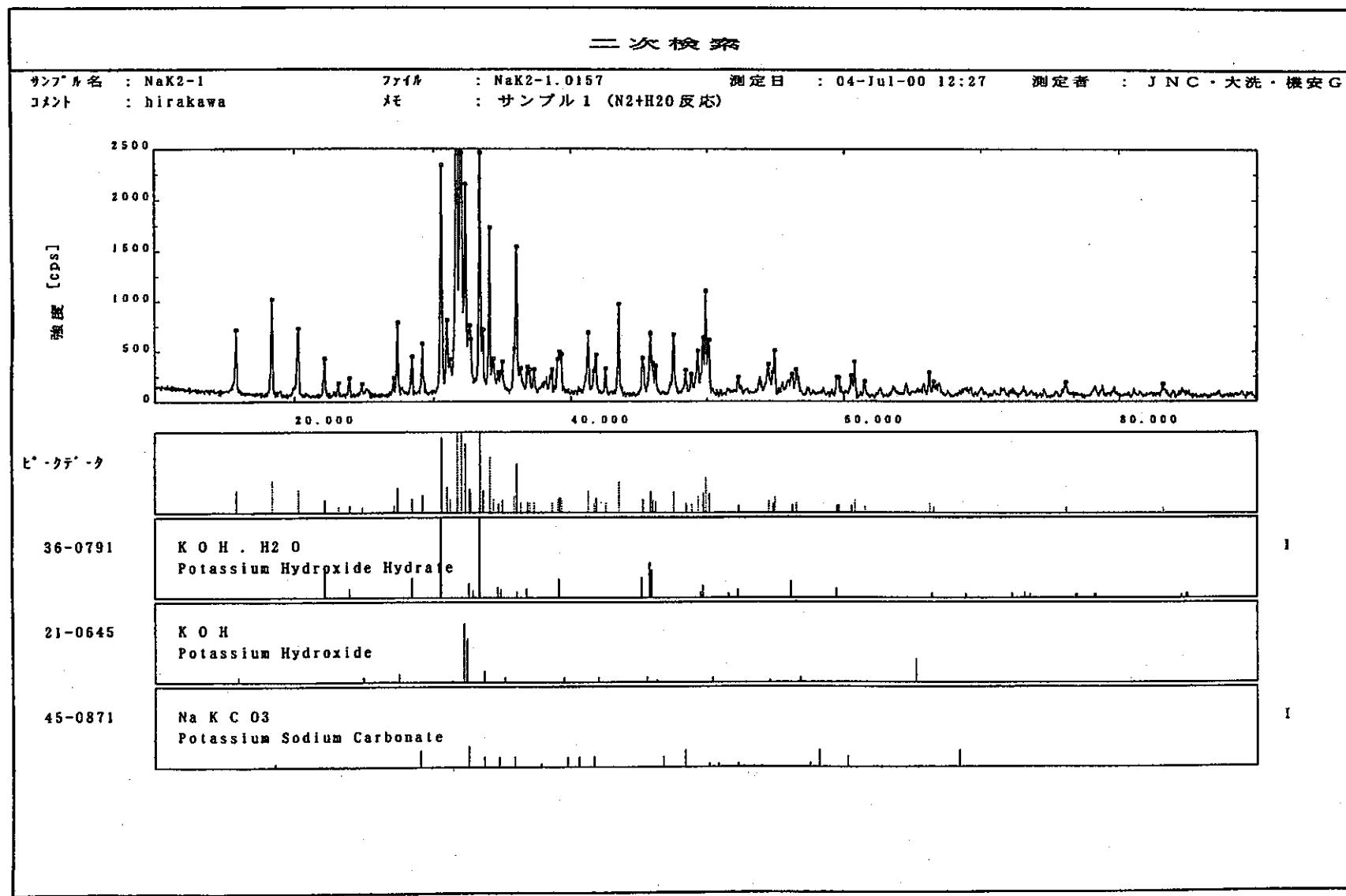


2000-May-18 11:09:45 Page-2

Appendix -12 XRDによる生成物同定(炭酸ガス乾燥1)2/2



2000-Jul-14 10:51:47 Page-1



2000-Jul-14 09:48:33 Page-1

Appendix -14 XRDによる生成物同定(ドライヤー乾燥)