

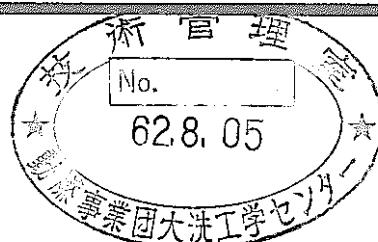
# チャコールフィルターの性能に与える 使用環境の影響に関する調査

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料コード	
開示区分	レポートNo.
T	J9545 87-002

この資料は 図書室保存資料です  
閲覧には技術資料閲覧票が必要です

動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター技術管理室



1987年5月

財団法人原子力安全技術センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

PNC TJ9545 87-002  
1987年5月

## チャコールフィルターの性能に与える使用環境の影響に関する調査

### 要　　旨

原子炉に設置されている排気処理系は、粒子状物質を除去するグラスファイバ系フィルターと放射性ヨウ素を除去するチャコールフィルターで構成されているが、後者は経時劣化により徐々に性能が低下する現象が認められ、定期検査時に性能検査を行い、判定基準以上の性能が維持されていることを確認する必要がある。

「常陽」におけるチャコールフィルターの性能試験は、放射性ヨウ素を使用してその確認を行っているが、作業環境から制約を受け、任意の時期に試験ができない等の問題がある。

この報告は、チャコールフィルターの的確な品質管理と試験作業の合理化を図るため、現行の性能検査基準と検査頻度、新性能検査方法、及び新吸着材等について実態調査及び文献調査を行い結果を取りまとめたもので、大要は以下の通りである。

現行の検査基準等については、原子炉施設に於けるヨウ素処理の概要、ヨウ素を捕集する際の基本的要件、実用原子力発電所の検査方法および管理の大要について述べている。

新性能検査方法としては、非放射性ヨウ化メチルを用い、フィルター前後のヨウ素濃度をクロマトグラフ法で分析し除染係数を求める方法が調査の結果有望であり、設備のフロー図を提案している。

又、新吸着材としては、銀を利用した銀ゼオライト等の調査結果について記載し、アルミナやシリカ系のものが勝れているが、原子炉のように非常時のみに使用意義のある場合はこの系統の高価なフィルターは必要ないと結論している。

※ 本報告書は、原子力安全技術センターが動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号…… 610D204

事業団担当者：砂押博 大洗工学センター実験炉部高速増殖炉部第2課

PNC TJ9545 87-002  
MAY 1987

STUDY ON THE EFFECT OF ENVIRONMENT TO  
THE PERFORMANCE OF CHARCOAL FILTERS

A B S T R A C T

Exhaust gas treatment system installed in a reactor is composed of HEPA filters using glass fibers and charcoal filters for the removal of radioactive iodine. It is requested for the charcoal filters in the periodical inspection to keep the same or better performance as the regulatory criteria, by an efficiency test, since they have been recognized to become inferior gradually in their performance due to aging.

The efficiency test of charcoal filters in JOYO has been carried out by using radioactive iodine, which has brought some restrictions on timing of the test and on working environment for the testing.

This report summarizes current testing criteria including frequency of the inspection, new efficiency testing method and new iodine adsorbant materials, as follows.

As for current testing criteria, are described outline of iodine treatment, basic concept of catching iodine and method of the inspection and management in commercial power reactors.

A new promising efficiency testing method is proposed with an equipment flow diagram which indicates the method for calculating decontamination factor based on analytical values of iodine before and after the filter, by a gas-chromatographic method using non-radioactive methyl iodide.

It became clear by the survey that new iodine adsorbant materials contain silver among which alumina and silica gel type are superior compared with famous silver-zeolite. It can be concluded that any adsorbant of this expensive type is not recommended for the use in a reactor, only significant in accidental conditions, however it is superior in its decontamination factor.

Work performed by Nuclear Safety Technology Center under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison, Hiroshi SUNAOSHI, JOYO Maintenance Section, Experimental Reactor Division, OARAI Engineering Center.

## 目 次

まえがき .....	1
1. 性能検査基準と検査頻度の調査 .....	2
1.1 放射性ヨウ素管理の概況 .....	2
(1) 原子炉事故における放射性ヨウ素の評価 .....	2
a 原子炉施設で捕集対象となる放射性ヨウ素の濃度 .....	2
b 気相における放射性ヨウ素の化学形態 .....	3
(2) 原子炉非定常用添着チャコールフィルターによる放射性ヨウ素の捕集 .....	3
a 相対湿度の影響 .....	4
b 捕集効率に対するヨウ化メチル濃度と層厚の影響 .....	5
c チャコールフィルターの経年による影響 .....	5
d 温度の影響 .....	6
(3) チャコールフィルターの検査 .....	7
a ハロゲン化合物 (フロンR-112)による方法 .....	7
b 放射性ヨウ素による方法 .....	7
c 非放射性ヨウ素による方法 .....	8
1.2 チャコールフィルターの検査基準と検査頻度 .....	8
2. 新しい性能検査方法の調査 .....	26
2.1 使用物質 .....	26
2.2 試料調整の有無と調整法 .....	27
2.3 設備仕様 .....	27
(1) 空気の洗浄部 .....	29
(2) ヨウ化メチルの発生部 .....	29
(3) 空気の加湿部 .....	29
(4) 温度および湿度と流速の計測部 .....	30
(5) チャコールフィルター部 .....	30
(6) ヨウ素の定量部 .....	30

2. 4 性能の確認法	3 1
2. 5 実施例と精度	3 1
2. 6 考察	3 2
3. ヨウ素除去用新吸着材の調査	4 3
3. 1 再処理工場におけるヨウ素規制	4 3
3. 2 再処理工場における新吸着材の利用の概況	4 4
3. 3 各種吸着材の特性	4 4
(1) 除去効率	4 4
(2) 吸着量	4 5
(3) 実用の状況	4 5
(4) 各種吸着材の比較	4 6
3. 4 $^{129}\text{I}$ の処理処分について	4 6

## 表 目 次

表 1.1.1 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 除去効率／層厚 (%) .....	1 0
表 1.1.2 $\text{CH}_3\text{I}$ 捕集効率／層厚・ $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度 .....	1 1
表 1.1.3 $\text{CH}_3\text{I}$ の除去効率 .....	1 2
表 1.1.4 ウェザリング期間中の $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 除去効率の減少率 .....	1 2
表 1.1.5 捕集効率が10%減少する大気ウェザリング期間 .....	1 3
表 1.1.6 PWR 型原子炉の格納容器の排気に用いる添着チャコールフィルターの厚さ、 寿命と除去効率 .....	1 4
表 1.1.7 高温度下における添着チャコールに吸着された放射性ヨウ化メチルの 脱着 .....	1 5
表 1.2.1 原子炉非常用排気処理系チャコールフィルターの性能検査基準等の比較 .....	2 0
表 3.3.1 Ag X、Ag-KTB 吸着材のヨウ素吸着特性の比較 .....	4 8
表 3.3.2 硝酸銀添着シリカゲル (AC-6120/H <sub>1</sub> )の模擬再処理オフガス ヨウ素 除去効率 .....	4 9
表 3.3.3 Ag X フィルターによる対 <sup>129</sup> I 除染係数および浸透率 .....	5 0
表 3.3.4 Ag Z、AC-6120 吸着材による対DOG ヨウ素の操作条件と除染係数 .....	5 1
表 3.3.5 新吸着材の比較 .....	5 2

## 図 目 次

図 1.1.1 添着チャコールのヨウ化メチル除去効率	1 6
図 1.1.2 $\text{Me}^{129}\text{I}$ 浸透率／相対湿度	1 7
図 1.1.3 ヨウ化メチルの吸着定数	1 8
図 1.1.4 チャコールフィルターの厚さ、運転時間と漏洩量	1 9
図 2.3.1 チャコールフィルター性能検査装置－1の概略	3 6
図 2.3.2 チャコールフィルター性能検査装置－2の概略	3 7
図 2.3.3 チャコールフィルター性能検査装置－3の概略	3 8
図 2.3.4 チャコールフィルター性能検査装置－4の概略	3 9
図 2.3.5 熱分解装置とマイクロクーロン検出器の概略	4 0
図 2.3.6 プレカラムを用いる性能検査装置の概略	4 1
図 3.3.1 $\text{CH}_3\text{I}$ 除去効率／相対湿度	5 3
図 3.3.2 $\text{CH}_3\text{I}$ 除去効率／A g 含有量	5 3
図 3.3.3 $\text{I}_2$ 平衡吸着量	5 4
図 3.3.4 A g X、A g A の熱重量分析	5 4
図 3.3.5 プラントにおける総除染係数プロファイル	5 5
図 3.4.1 0.8mol I / (g 乾燥セメント + A g Z) 含有 A g Z I (150 mg I / g A g Z) ポルトランドⅢ型セメントの静的浸出試験	5 6
図 3.4.2 0.8mol I / (g 乾燥セメント + A g Z) 含有 A g Z I (150 mg I / g A g Z) ポルトランドⅢ型セメントの模擬動的浸出試験	5 7

## まえがき

原子炉には、放射性ヨウ素の大気放出を抑え、周辺地域の保全を目的として、廃ガス処理系が設置されており、高速実験炉「常陽」の場合、この処理系は粒子状物質を除去するグラスファイバ系フィルターと放射性ヨウ素を除去するチャコールフィルターで構成されている。これらのフィルターには、常時大気が流通されているので、チャコールフィルターのヨウ素除去性能は、経時劣化により徐々に低下する現象が認められ、2~3年周期で交換を行っている。この除去性能低下は、ウェザリングおよびポイズニングによるものであると言われ、諸外国および国内諸機関の研究結果から一般に知られている現象であるが、種々の制約や条件の差異がある為に、文献上の知見からその適切な対策をとることは困難であると考えられる。

一方、これらの廃ガス処理系は定検時に性能検査を行い、判定基準以上の性能が維持されていることを確認する必要がある。「常陽」におけるチャコールフィルターの性能試験は、放射性ヨウ素を使用してその確認を行っており、作業環境の問題およびプラント状況から制約を受け、任意の時期に試験ができない等の問題がある。そこで、チャコールフィルターの適格な品質管理と試験作業の合理化を図るために、実用発電炉や再処理工場の例について、以下の項目について調査を行った。

- (1) 現行の性能検査基準と検査頻度の調査
- (2) 新しい性能検査方法の調査
- (3) 新吸着材の調査

## 1. 性能検査基準と検査頻度の調査

### 1.1 放射性ヨウ素管理の概況

原子炉事故用のヨウ素除去に活性炭を利用する試みは、早くから米、英の研究所等<sup>1)2)</sup>で実験室および実規模で実験が行われてきた。その後の研究により原子炉から放出される放射性ヨウ素の一部はヨウ化メチルを主成分とする（90%以上）有機ヨウ素の形で存在していることが明らかにされた<sup>3)</sup>。ヨウ化メチルはその化学的特性から乾燥空气中においては活性炭に捕集されるが、相対湿度の高い場合には、ほとんど捕集されない。すなわち、放射性ヨウ素の除去はヨウ化メチルの捕集が焦点となり、添着活性炭がチャコールフィルターとして導入され、現在にいたっている。

一方、長半減期ヨウ素（<sup>129</sup>I :  $T_{1/2} = 2 \times 10^7$ 年）捕集を定常的に行っている再処理施設においては、チャコールフィルターはNO<sub>2</sub>による影響、高温脱着、低燃焼温度、廃棄処分時の固体の安定性等の点で新吸着材（例えば、銀ゼオライト、銀シリカゲル、銀アルミナ）に劣り、値段的にはそれらの1/10～1/20と安価であるが、使用されていない<sup>4)</sup>。

#### (1) 原子炉事故における放射性ヨウ素の評価

##### a. 原子力施設で捕集対象となる放射性ヨウ素の濃度

原子炉の重大事故においては、事故の性質、装荷燃料の燃焼度、熱出力、炉型等により異なるが、排気中のヨウ素濃度は5,000 mg/m<sup>3</sup>（~500 ppm）程度までであり、平常運転時におけるそれは、10<sup>-3</sup> μg/m<sup>3</sup>以下と報告されている<sup>4)</sup>。したがって原子力施設で問題となるヨウ素の濃度は10<sup>-6</sup>～10<sup>3</sup> mg/m<sup>3</sup>の範囲と考えられる。

一方、原子炉事故時には、放射性ヨウ素と共に大量の放射性希ガスが放出され、ヨウ素濃度を過大に評価する恐れがある。TMI原子炉事故においては、放射性希ガスが放射能として<sup>131</sup>Iの約10<sup>5</sup>倍も放出され<sup>5-7)</sup>、空気中ヨウ素濃度を過大に評価し、事故対策に支障をきたすという結果をまねいた。これに対して放射性ヨウ素の放出量を正確に評価する試みとして、原子炉事故時の放射性希ガス雰囲気中から有機ヨウ素の分離捕集にすぐれた性質をもつ吸着材のいくつかが実験的に確かめられているが<sup>6)</sup>、いづれも実用化への基礎的な段階を出ていないようである。

重大事故時に、燃料から格納容器内にヨウ素が放出されると仮定した場合の気相におけるヨウ素濃度は、原子炉燃料中ヨウ素の蓄積量と格納容器の体積から計算で

求められる<sup>7)</sup>。

b. 気相における放射性ヨウ素の化学形態

気相における放射性ヨウ素の化学形態は、ヨウ素が多原子価をとりうることや、反応性に富むことから複雑になる。ヨウ素は放出時、放出後の雰囲気や放射線場の影響を受けて、その化学形態を変換する。原子力施設におけるヨウ素の化学形態は無機ヨウ素とヨウ化メチルで代表される有機ヨウ素とがある。

照射した二酸化ウランを水蒸気系あるいは水蒸気-空気系内で加熱し、燃料から放出される放射性ヨウ素の化学形態を測定した結果では、大部分のヨウ素が元素状であったが、3%以下がヨウ化メチル等の有機ヨウ素であった<sup>8)</sup>。

軽水炉における燃料破損の模擬実験が試験用原子炉を用いて行われているが、燃料から<sup>131</sup>Iが0.12%放出される条件下でヨウ化メチルと推定されるヨウ素化合物が全放出ヨウ素中の2.5%であった<sup>9)</sup>。

HIO<sub>3</sub>、HIO<sub>4</sub>なども注目すべき化合物である。次亜ヨウ素酸(HIO)は不安定で気相では存在しないとされていたが、Kellerら<sup>10)</sup>はHIOの気相における存在を質量分析で確認している。

Kovach<sup>7)</sup>によれば、現在ヨウ素除去の設計概念に使用されている基準は、炉心内ヨウ素の50%が放出し、25%がプレートアウトし、残りの25%が揮発し、揮発分の85%が元素状ヨウ素、5%が特殊形(無機化合物)、10%が有機形であるとしているが、これは非現実的仮定であるとしている。Kovachによれば、炉心内ヨウ素の7%位が大気中に放出され、さらにTMI事故の観測では大気浮遊ヨウ素の大部分はヨウ化メチルであったと述べている。

さらに放射線場では、ヨウ素とメタンは反応して、ヨウ化メチルに変換するので、空気に対して10<sup>6</sup> rad以上の吸収線量を受ける条件下では考慮が必要になる<sup>11)</sup>。

(2) 原子炉非定常用添着チャコールフィルターによる放射性ヨウ素の捕集

原子炉の緊急用ガス浄化系には、万一の事故に備えて、放射性ヨウ素の放出を防止するためヨウ素捕集用チャコールフィルターが設置されている。このためチャコールフィルターの放射性ヨウ素捕集に関する研究は、1960年代初期から精力的に行われ、種々の研究を経て、活性炭に少量のKI等のヨウ素化合物<sup>12)</sup>、有機アミン類<sup>8)</sup>を添着

することにより、有機ヨウ素捕集能力は著しく改善されることが発見された。現在実用装備されているものは、この添着チャコールが充填されている。

添着量については、一般に 5 ~ 10%<sup>13)</sup> がよいとされているが、KIについて活性炭の着火点の低下をまねくことから 0.1 ~ 1%<sup>14)</sup> がよいとされている。最近ではイギリス等でTEDA ( $N \begin{array}{c} \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} N$  別名BABC0) 5 %添着チャコールも低引火点、揮発性の両方から不適当であるとされ、アメリカにおいては、耐火材を加えてTEDA(1.0 ~ 2.0 %) KI (1.0 ~ 2.0 %) の共添着チャコールが多く使用されている<sup>15)</sup>。

J. L. Kovachら<sup>16)</sup> は、TEDAとQuinuclidine( $C_7H_{13}N$ )の2つのターシャルアミン添着チャコールを使用してヨウ化メチル除去効率について同一パラメータ（流量、温度、湿度）のもとで比較した結果、表1.1.1に示すようにQuinuclidineが明らかに優れていることを示した。

#### a. 相対湿度の影響

相対湿度は特に放射性ヨウ化メチルの捕集効率に影響があると言われているが、Ackleyら<sup>14)</sup> は厚さ2インチの小型の添着チャコールフィルターにヨウ化メチルを通気し、除去効率と通気ガスの相対湿度の関係を求めている。この結果は図1.1.1に示すように、相対湿度90%以上でヨウ化メチルの除去効率は急激に小さくなる。

近年Kovachら<sup>16)</sup> は、2%TEDA添着チャコールについて、種々相対湿度を変化させ、ヨウ化メチルの透過率を測定した。その結果は図1.1.2に示すとおり相対湿度の70%を通すと透過率が増加していることがわかる。

村田<sup>17)</sup> は、ガス通気の線速度一定の条件下でチャコールフィルターの単位厚さ当たりのヨウ化メチル吸着量  $n$  ( $g/cm$ ) を測定し、これとフィルター表面からの距離  $x$  ( $cm$ ) との間に  $n = n_0 e^{-\alpha x}$  の関係が成立することを確かめた。ここに  $n_0$  はフィルター表面における吸着量 ( $g/cm$ ) 、 $\alpha$  は吸着定数である。吸着定数は主としてチャコールフィルターの性質によって決定されるが、温度、湿度によってわずかに変化する。過去の実験データを整理し、 $\alpha$ を求め、相対湿度に対してプロットすると図1.1.3のようになる。相対湿度60~90%の間において求められる  $\alpha$  値には、かなりのばらつきがあるが、最大値(2.5)、平均値(1.4)、最小値(0.32)を  $N = n_0 e^{-\alpha x}$  に代入、厚さ2.5 cmの添着チャコールフィルターのヨウ化メチル除去効率を算出すると、99.81%、96.98%、および55.1%となる。更に村田ら<sup>18)</sup> は、こ

れに基づいて 7% のヨウ化ナトリウムを添着したチャコールフィルターについて計算値と実測値がヨウ化メチルの総合除去効率でかなりの精度で一致し、しかもチャコールフィルターを実規模にまでスケールアップしたとしても性能に変化のないことを確かめた。これらのデータはチャコールフィルター設計時のヨウ素除去効率検討において有力な手段となろう。

b. 捕集効率に対するヨウ化メチル濃度と層厚の影響

木谷ら<sup>19)</sup> は吸着材の層厚と捕集効率の関係は各種の吸着材について層厚に比例して高くなっていることを示したが、加藤ら<sup>6)</sup> は層厚が厚いほど吸着材の充填の不良にともなうチャネリングなどが現れにくく、安定した高い捕集率が維持されている（表 1.1.2）。また J. L. Kovach ら<sup>16)</sup> も KI/TEDA 添着チャコールでヨウ化メチルの除去効率が層厚の関数になることを示している（表 1.1.3）。加藤らはヨウ化メチルの濃度が吸着材の捕集効率に影響がないことを確認している。

村田ら<sup>18)</sup> は事故時の炉内ヨウ素ガス濃度を 10 ppm 以下と想定し、温度 80°C、相対湿度 80%、ヨウ素濃度 0.06~10.0 ppm、線速度 80 cm/sec でチャコールフィルターの除去効率を測定し、ヨウ素濃度に無関係であるとしている。

c. チャコールフィルターの経年による影響

原子炉、原子力施設の換気系に使用されているチャコールフィルターは、経年変化によりその性能が劣化する。劣化の原因はエージング、ウェザリング、ポイゾニング等の過程によるものとされている。

i. エージング

Ackley ら<sup>20, 21)</sup> は、MSA85851、BC-727、5% TEDA 添着チャコールについて、エージングによる放射性ヨウ化メチル除去性能を試験した結果、ほとんど低下のないことを示した。

Collins ら<sup>13)</sup> はエージングさせた 5% TEDA、0.5% KI 添着チャコールについて、放射性ヨウ化メチルに対する除去性能を測定し、時間とともに、チャコールフィルターの性能が劣化することを確認している。これによると、チャコールフィルターの除去性能の半減期は貯蔵形式により異なるが、3~5 年と推定される。

ii. ウェザリング

ウェザリングは連続運転が行われている排気系に用いられるチャコールフィル

ターについて問題となる。その除去効率を劣化させる因子としては、空気中に含まれる種々の不純物が考えられるが、特に  $\text{NO}_2$  が注目されている。MSA85851、BC-727、5%TEBA添着チャコールのウェザリング中の  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  除去効率の減少を表1.1.4に示すが、ウェザリング影響を知る上で指標となろう。

更に Collins らはウェザリングの影響はチャコール層を通る空気量の関数であると報告している。

池沢ら<sup>22)</sup>は添着チャコールの大気ウェザリングによる透過率の増加は、ウェザリング期間に対し指数関数関係のあることを解析的に求めた。表1.1.5にそれぞれの添着チャコールの捕集効率が初期効率に比して10%減少するに要するウェザリング期間を層厚毎に示す。すなわちこれによれば、1cm層厚の劣化がきびしく、層厚が増加するほど影響が小さくなることがわかる。また層厚5cmの場合、この期間は2.4～11ヶ月と推定している。

J. G. Wilhelm ら<sup>23)</sup>はPWR型原子炉格納容器からの排気に関し、フィルターの層厚、寿命と除去効率の関係を実験的に求め、チャコールの厚さを5cmから50cmまで5cmずつ変えて14ヶ月間の連続除去効率の経年変化を求めている。フィルター厚25cm以上の場合の性能は14ヶ月後も90%以上の値を示している(表1.1.6)。

図1.1.4はヨウ素に対するチャコールフィルター厚とその漏洩量の関係を示したものである。J. G. Wilhelm らは放射性ヨウ素の除去効率を高めるためには、まずガスケットのない層厚の大きいチャコールフィルターを用いるのが有効であり、それによって漏出量を0.001%以下にすることが可能であると述べている。

V. R. Dietz<sup>24)</sup>はQuinuclidine添着チャコールの安定性は高く、6ヶ月を過ぎても除去効率が99.89%を示し、TMIにおけるウェザリングテストではウェザリング4ヶ月後の試験でヨウ化メチルの透過率は0.01%±0.01%であったと報告している。

#### d. 温度の影響

チャコールフィルターの吸着力は温度上昇と共に減少し、また脱着することが知られている。Adamsら<sup>20)</sup>は添着チャコールの温度と着脱減少について測定し、表1.1.7の結果を得ている。これによれば150°Cでは  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  を放出しないが、250°C以上では、放出の割合が急激に増加し、その程度は添着チャコールの種類に依存して

いることがわかる。

### (3) チャコールフィルターの検査

チャコールフィルターにリーク路が存在する場合は、性能が極端に低下し、フィルターとしての役割を発揮することはできない。また経年変化によるチャコールフィルターの劣化の場合も同様である。これを防止するためにチャコールフィルターの設置時または設置後定期的に検査をする必要がある。

フランスでは、原子力施設の排気系統検査は法の基準により年に1度の実施を義務付けているが、TMI事故以来ヨウ素の吸着系について3ヶ月毎の検査が行われている<sup>25)</sup>。

原子炉フィルターの性能試験法としては、板倉ら<sup>26)</sup>の研究報告がある。すなわち試験法は、ハロゲン化合物（フロンR-112）、放射性ヨウ素、非放射性ヨウ素等を使用して行うものに分類される。

#### a. ハロゲン化合物（フロンR-112）による方法

チャコールフィルター設置時および設置後使用中の両方について実施している。

フロンR-112 使用の場合は、構造上のリークが0.1%以下<sup>27~29)</sup>であることを確認する目的で行われるものである。チャコールフィルターに吸着されたフロンR-112は、通常の空気流に3週間さらすと95%以上が脱着し、かつフロンR-112のチャコールフィルターへの吸着によりヨウ素の除去性能に影響しないことが確かめられている。<sup>28)</sup>

ただし、ハロゲン化合物による試験法は、ヨウ素、ヨウ化メチル除去率との相関が明確でないので、チャコールフィルターの経年変化によるヨウ素除去性能試験には適さない。しかし木谷ら<sup>30)</sup>はハロゲン化合物による総合捕集効率の測定値が99%以上を示すときはチャコールフィルターが本来の性能を有していることを実験的に確認した。

#### b. 放射性ヨウ素による方法

単体ヨウ素(<sup>131</sup>I)、ヨウ化メチル(CH<sub>3</sub><sup>131</sup>I)をトレーサーとして投入放射能量および捕集率を測定してリーク路、経年変化に対するヨウ素除去性能を同時に検査する。またヨウ化メチルのみによる試験法もあり、添着したチャコールの性能を

評価するのに必要な方法である<sup>31)</sup>。

現在は、この放射性ヨウ素による方法が主として採用されている。

#### c. 非放射性ヨウ素による方法

放射性ヨウ素による方法と同様であるが、<sup>127</sup>Iの評価を中性子放射化分析によつて行う点が異なっている。この方法は、分析による時間が長くなり、事故時のヨウ素濃度に比してはるかに高濃度で試験を行わねばならない。

### 1.2 チャコールフィルターの検査基準と検査頻度

原子炉の非常用換気処理系に設けてあるチャコールフィルターの性能を保証するための性能検査基準と検査頻度については、公開文献調査と共に電力会社等からの受託検査会社から聞きとり調査を実施した。

受託検査会社はPWR発電所の非常用チャコールフィルターの性能検査を実施しており、その成果がPWRの標準要領書に採用されているとのことである。

文献調査としては、BWRについて、“空気清浄” Vol. 8、No. 7（昭和46年<sup>26)</sup>）に原電敦賀1号炉に関して比較的詳しく記述しており、実用原子炉のチャコールフィルターの性能検査につき、これだけ具体的に記載されている文献は他にはない。これ以外に原子炉の設置許可申請書の記載内容も一部参考にした。

これらを、提供された常陽の非常用排気処理系の資料<sup>32)</sup>と較べた結果を表1.2.1に示す。なお、再処理施設でのヨウ素除去は使用済燃料のせん断、溶解等により発生するヨウ素（<sup>129</sup>I）を対象とする定常用<sup>33)~35)</sup>のものであり、原子炉の場合は、事故時、核燃料から放出されるヨウ素全核種を対象とした非常用のもので、同じヨウ素除去といっても、目的、使用の状態および条件がかなり異なるため、比較の対象とはしなかった。

調査結果および表1.2.1からチャコールフィルターの性能検査方式について以下のような点が要約できる。

- (1) 検査試料の採取法は、PWR、BWRとは非常用排気処理系に使用されているチャコールフィルターから検査試料を採取しており、試験用チャコールを試料とする常陽の方式とは異なっている。
- (2) 試験条件は通気ガスの湿度および速度、プレヒーティング、ヨウ素注入時間等PWRの方法は、常陽の方式とほぼ同じである。

- (3) チャコールフィルターのヨウ素捕集試験の判定基準は、PWR の場合、無機および有機ヨウ素の捕集効率ならびに非常用排気処理系としての漏れ率とヨウ素除去効率のすべてが設工認の申請値を満足することであり、炉によって異なる。
- (4) 比較的新しいPWR 発電炉 {関電高浜3号炉（60年1月運転開始）、原電敦賀2号炉（62年2月運転開始）北海道電泊1号炉} について設置許可申請書により非常用排気処理系の性能検査に関する事項を調査した結果、ヨウ素除去効率は相対湿度80%、温度約100℃において95%以上となっている。
- (5) BWR についてはチャコール性能試験時のプレヒーティング、ヨウ素注入、アフターブロー等についての時間条件の定めは標準要領書にないようで、判定基準も排気系のヨウ素除去効率だけで、原電敦賀1号炉<sup>26)</sup> や東電福島第1発電所1～3号炉<sup>36)</sup> の場合、その数値は97%以上となっている。
- しかし、このヨウ素除去効率は、表1.2.1の末尾に記載した原電敦賀1号炉についての計算例で明らかなように、チャコールフィルターの無機および有機ヨウ素捕集効率ならびに非常用排気処理系の漏れ率など、結局PWR 方式と同一内容の測定を行い、その測定値から計算しなければならない。
- (6) チャコールフィルターの性能検査時期は、PWR 、BWR いずれの場合も非常用排気処理系に使用されているものを試料とする関係上、炉の定検時である。ただ切替え弁等の作動状況の確認は毎月1回行う非常用排気処理系の通気試験の際に行っている例がある。
- (7) チャコールフィルターの再生は、経済的に成り立たないので実施していない。交換は、次回定検まで基準に適合する性能を保持できないおそれのある場合を目安とする。また使用済フィルターの処分は、汚染の認められないものについては敷地内埋め込みを行っている。

表 1.1.1  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 除去効率／層厚 (%)

SAMPLE	WT%	0. 5イチ	1. 0イチ	1. 5イチ	2. 0イチ
Quinuclidine	0. 5	79. 89	96. 14	99. 22	99. 79
	1. 0	80. 67	96. 44	99. 28	99. 89
	1. 5	82. 45	96. 90	99. 49	99. 92
	2. 0	85. 51	97. 58	99. 68	99. 95
TEDA	0. 5	24. 72	46. 49	67. 06	83. 16
	1. 0	28. 62	57. 66	74. 39	87. 40
	1. 5	38. 36	63. 34	83. 22	93. 62
	2. 0	61. 51	90. 21	97. 01	99. 16

注) 温 度 30℃

温 度 95%

表1.1.2  $\text{CH}_3\text{I}$ 捕集効率／層厚・ $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度

(条件：面速度19cm/sec、相対湿度90%、負荷時間60分)

Adsorbent	Bed depth (cm)	Retention efficiency (%)	
		Concentration of methyl iodide (g/cm <sup>3</sup> ) $10^{-9}-10^{-8}$	$10^{-14}-10^{-13}$
T E D A Charcoal	1	9 6	9 5
	2	9 9	9 9
	3	9 9	9 9
A g - Silicagel A	1	8 9	9 6
	2	9 8	9 6
	3	9 9	9 9
A g - Silicagel D	1	7 5	7 0
	2	9 2	9 5
	3	9 8	9 9
A g - Zeolite A	1	6 9	*
	2	8 9	*
	3	9 7	*
A g - Zeolite B	1	6 0	6 1
	2	8 2	8 5
	3	9 2	9 4
A g - Alumina	1	8 2	8 0
	2	9 7	9 7
	3	9 9	9 9

\* No experiment.

表1.1.3  $\text{CH}_3\text{I}$ の除去効率

<u>SECTION</u>	<u>REMOVAL EFFICIENCY (%)</u>
1	92.73
2	99.52
3	99.88
4	99.98
5	99.984
6	99.986
7	99.993
8	99.998

注; Each section was one inch deep. The carbon was 8×16 mesh 60CTC coconut shell impregnated with KI/TEDA

表1.1.4 ウェザリング期間中の $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 除去効率の減少率<sup>18)</sup>

活性炭	減少率(%)			
	実験室系		O R R 系	
	1インチ	2インチ	1インチ	2インチ
MSA 85851	2.1	0.45	3.4	0.54
BC-727	2.5	0.32	2.6	0.23
5%TEDA (UK)	0.51	0.001	1.5	0.02

注; 1. ウェザリング期間 4ヶ月  
2. O R R 系 (オークリッジ研究原子炉建屋)

表1.1.5 捕集効率が10%減少する大気ウェザリング期間

添着チャコールの層厚 (cm)	大気ウェザリング期間 (月)			
	MSA 8 5 8 5 1	B C - 7 2 7	S n I z 添着チャコール	K S C N 添着チャコール
1	0. 5	0. 5	0. 7	0. 2
	2. 8 <sup>+</sup>	3 <sup>+</sup>	3. 1 <sup>+</sup>	1 <sup>+</sup>
3	3	4. 7	3. 5	1
5	5. 2	11	10	2. 4

$$\text{換気回数} = \frac{\text{流通空気量}}{\text{活性炭層の体積}}$$

層厚 5 cm の場合 : 1.  $3 \times 10^7$  回／月  
 層厚 3 cm の場合 : 2.  $1 \times 10^7$  回／月  
 層厚 1 cm の場合 : 6.  $4 \times 10^7$  回／月

\* 初期捕集効率が1/2になるウェザリング期間

表 1.1.6 PWR 型原子炉の格納容器の排気に用いる添着チャコールフィルターの厚さ、寿命と除去効率

運転時間 (月)	除 去 効 率 ( % )									
	通 過 時 間 ( s )									
	0. 1	0. 2	0. 3	0. 4	0. 5	0. 6	0. 7	0. 8	0. 9	1. 0
	フ ィ ル タ ー 厚 ( cm )									
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
0	93.7	99.6	99.97	99.996	99.999	++	++	++	++	++
2	46.3 +	86.3 +	96.2 +	99.3 +	99.91 +	99.990	99.9990	99.9999	++	++
4	23.3 +	60.8 +	86.0 +	95.6 +	98.7 +	99.6	99.92	99.98	99.996	99.9990
6	16.6 +	51.5 +	81.1 +	95.3 +	99.1 +	99.8	99.94	99.990	99.997	99.9996
8	14.5 +	46.8 +	71.8 +	89.1 +	95.4 +	98.5	99.5	99.90	99.96	99.991
10	10.0	39.1	64.0	84.9	94.3	97.8	99.1	99.7	99.90	99.95
12	7.8	34.3	59.9	83.1	94.6	98.7	99.74	99.95	99.99	99.998
14	5.5	28.0	53.0	73.6	90.0	97.2	99.26	99.81	99.95	99.99

+ 平均値

++ 検出限界以下の漏洩量

カーボンの種類 : SA 1565, KI jmpreg, 8 - 14 mesh

面風速 : 50 cm/s during service

テスト条件 : Wet air of 40°C, 75% r. h. and 50 cm/s linear velocity during 1h of preconditioning, 1h of loading and 1.5h of sweeping

テスト材料 :  $\text{CH}_3^{131}\text{I} \pm \text{CH}_3^{127}\text{I}$

表 1.1.7 高温度下における添着チャコールに吸着された

放射性ヨウ化メチルの脱着

ヒーティング時間 : 4時間

空気流面速 30, 34, 37, 40 cm/sec

温 度 (150) (200) (250) (300) °C

活性炭の種類	ロット番号	初期に吸着されていた放射能に対する ヒーティング <sup>+</sup> 後の放射能の割合 (%)			
		150°C	200°C	250°C	300°C
MSA 85851	93066	99.9	90.9	65.0	44.1
BC-727	01345	99.6	92.8	62.1	33.0
BC-272	4767	99.7	98.5	79.1	42.9
BC-117	53167	99.7	98.8	94.6	50.6
0.5%KI (UK)		99.9	99.3	75.9	30.5
5%TEDA (UK)		99.8	97.1	85.0	39.5

1) 放射能崩壊に対して補正が行われた。

2) <sup>+</sup> 温度は、直徑1インチ、層厚2インチの活性炭床の中心で測定された。

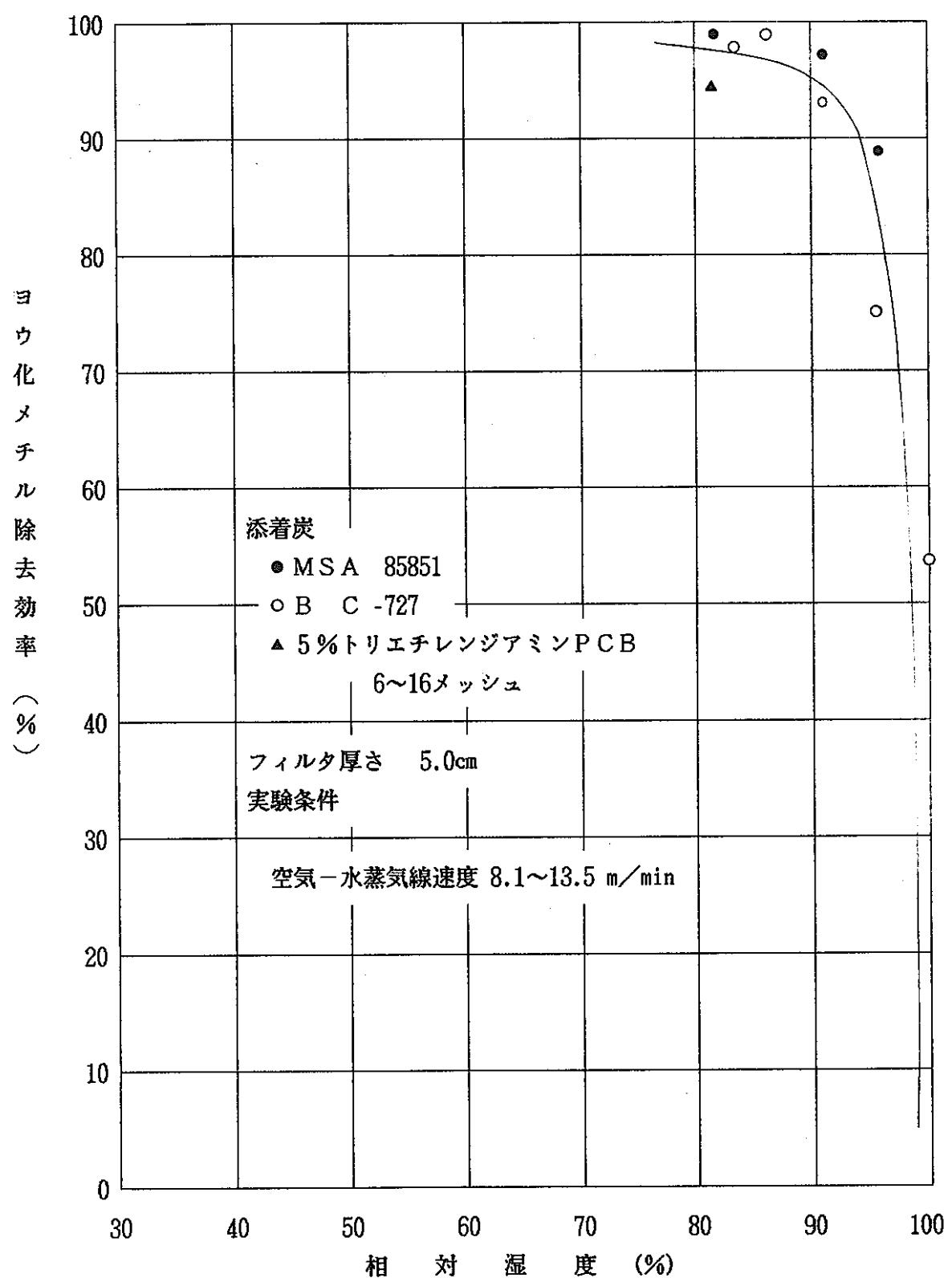


図1.1.1 添着チャコールのヨウ化メチル除去効率 <sup>14)</sup>

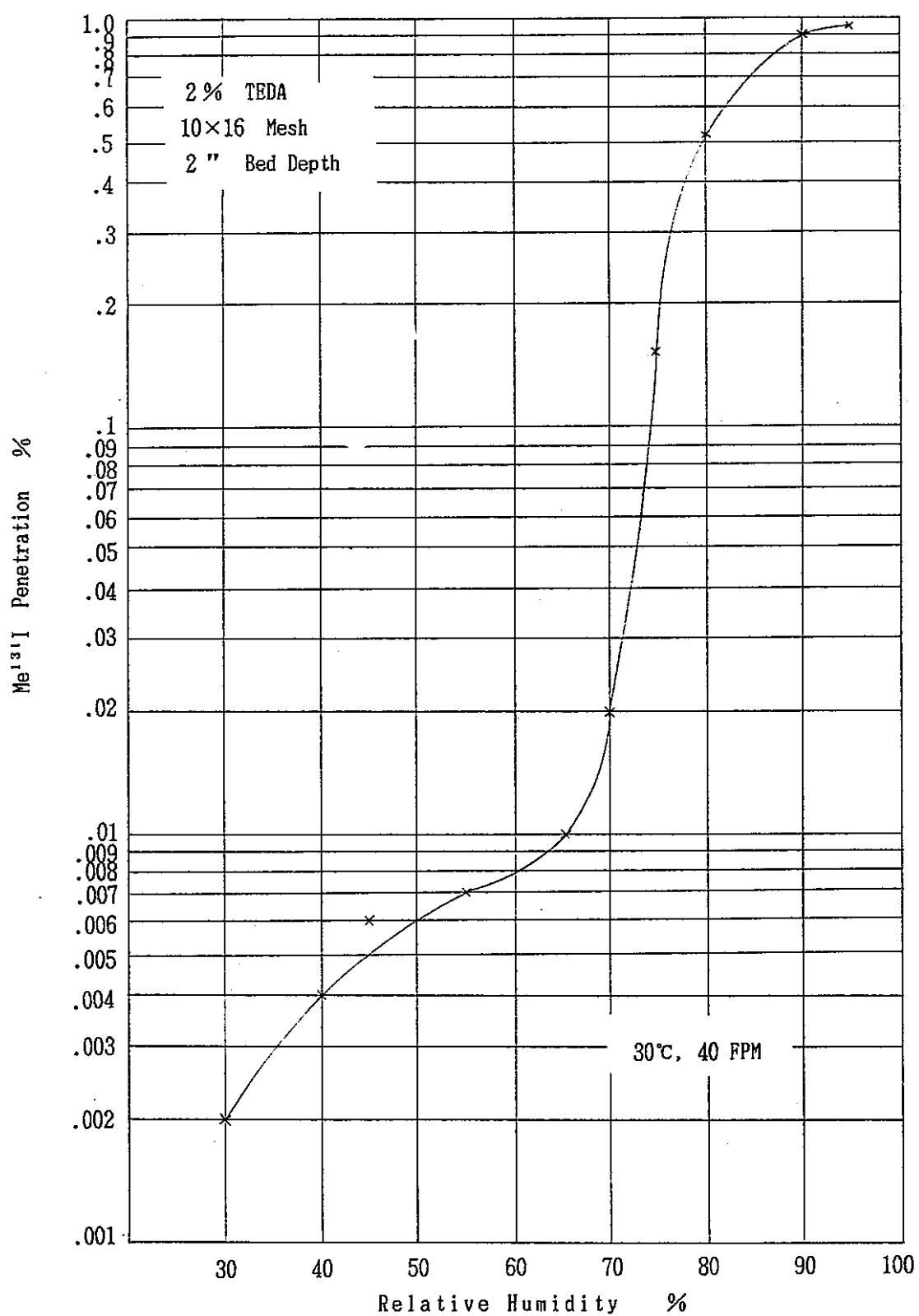


図 1.1.2  $\text{Me}^{129}\text{I}$  浸透率／相対湿度

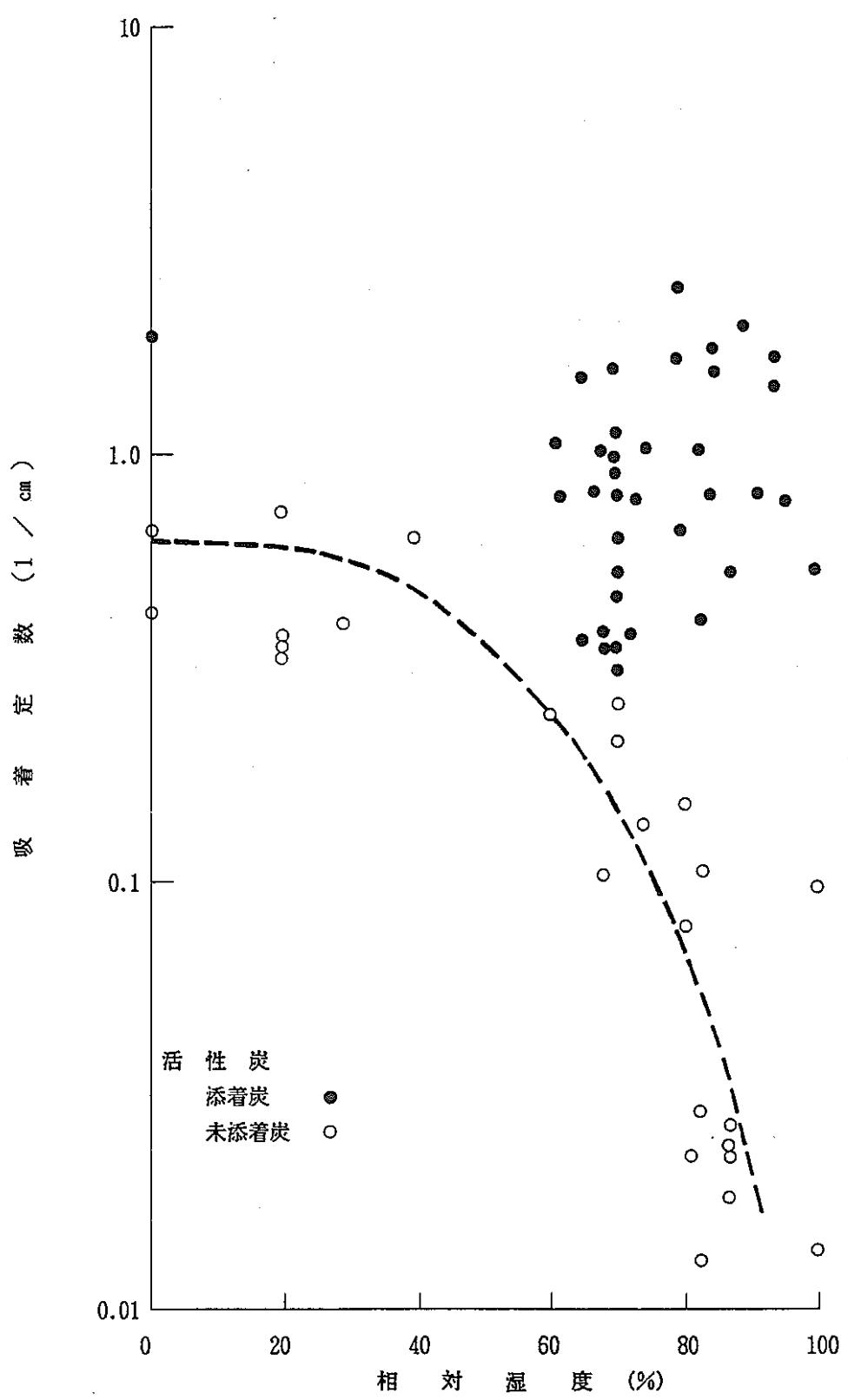


図 1.1.3 ヨウ化メチルの吸着定数

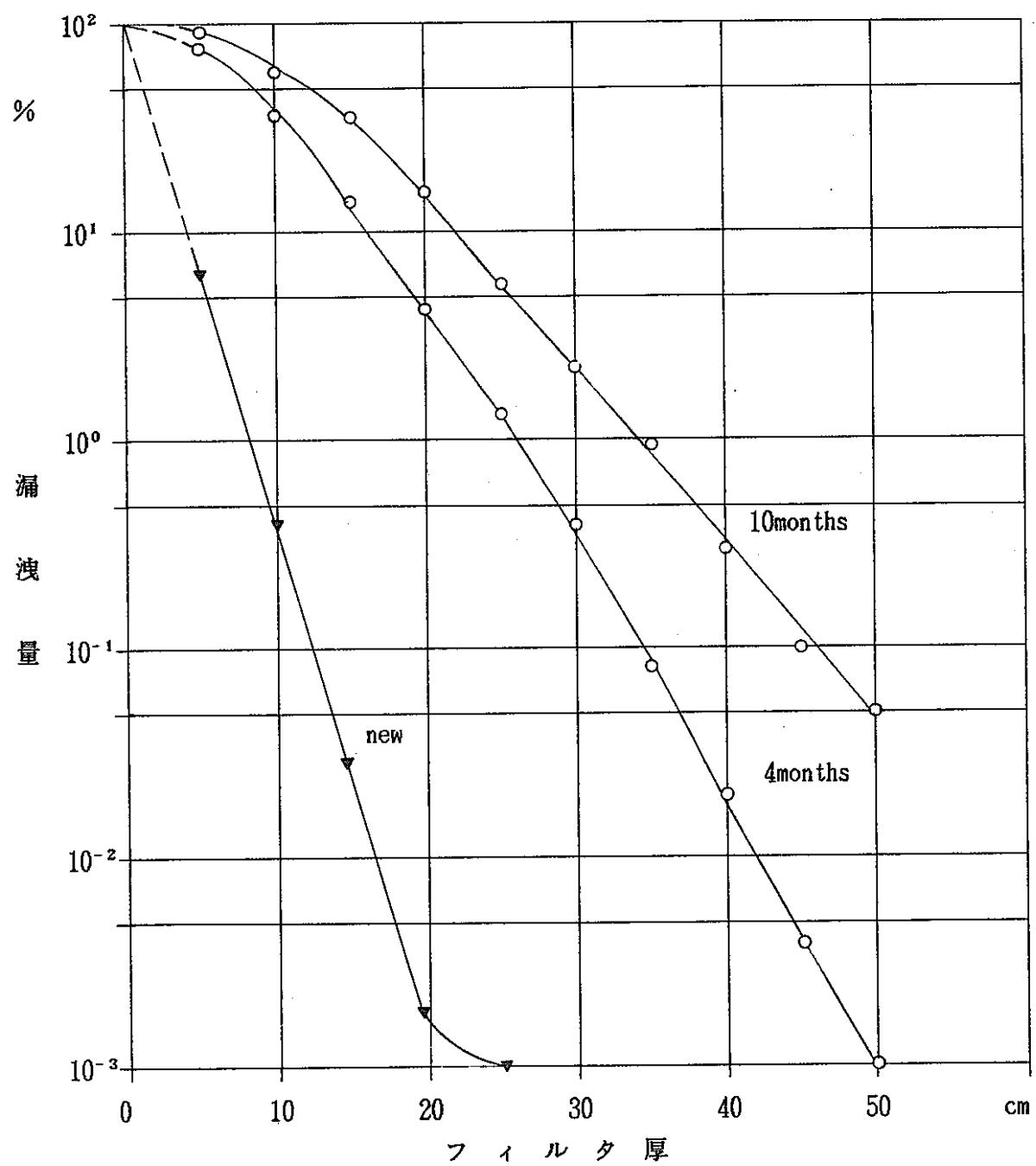


図1.1.4 チャコールフィルターの厚さ、運転時間と漏洩量

表1.2.1 原子炉非常用排気処理系チャコールフィルターの性能検査基準等の比較（2／1）

項目	高速実験炉「常陽」	PWR (一般)	原電敦賀1号炉 (BWR)
1.設備の仕様			
常時の風量	1,700 m <sup>3</sup> /hr (常温)		
非常時の風量	1,700 m <sup>3</sup> /hr (100°C)		890m <sup>3</sup> /hr
運転圧力	110 °C		
設計温度	—		
設計湿度	—		
チャコール充填量	19kg/トレイ × 3トレイ		〔 フィルタユニット寸法 610 × 673 × 153 mm 3ユニット/組 〕
チャコール充填厚さ	50mm	なし	50mm
試験用チャコール	あり		なし
型式、個数	充填式(据置)、4個	非常用排気処理系に使用されているチャコールトレイまたはキャニスター群のなかから1個取出し受託検査会社に送付、同所で充分混合のうえ試験に必要な量を採取	非常用排気処理系に使用されているチャコールを試験に用いる。
充填量、充填厚さ	225 g/個、25mm		
チャコール劣化防止用ヒータ	シーズヒータ 1 KW、相対湿度50%		
加熱用ヒータ	シーズヒータ 3 KW 圧損24mmAq、加熱防止器付		3 KW、処理系最大風量890m <sup>3</sup> /hrの場合、35°Cの温度100%の空気をヒータ下流で38.7°C、湿度80%とし、CH <sub>3</sub> Iの除去効率を低下させない性能を持つ。
ガス処理フロー			
2.検査基準			
チャコールカートリッジ	50mm (10mm 5段)	50mm (10mm 5段)	50mm (10mm 5段)
チャコール充填密度	約0.477 g/cm <sup>3</sup>		
通気ガス温度	50°C以上	(アニラス部) 100 °C	40°C
通気ガス湿度	80%以下	(コントロール室等) 50°C	80%
通気ガス速度	20cm/sec 以上	80% 20cm/sec 20or25.4cm/sec	10.5cm/sec
プレヒーティング	60min	60min	60min
ヨウ素注入時間	60min	60min	ヨウ素濃度0.1 mg/m <sup>3</sup>
アフターブロー	20min	20min	ヨウ化メチル濃度 0.01 mg/m <sup>3</sup>
判定基準		基準となる設備効率は、その炉の設工認の申請数値に適合することで、炉によって異なる。 PWRの場合、試験チャコールの有機および無機ヨウ素に対する捕集効率とフィルタ系としての漏れ率およびヨウ素除去効率がそれぞれ基準に適合すること。	チャコールフィルターに到達するヨウ素は、有機ヨウ素86%、無機ヨウ素14%とし、それぞれに対するチャコールの捕集効率測定結果およびフィルタ系とのヨウ素漏れ率測定結果を総合して除去効率を算出し、これが97%以上のこと。
無機ヨウ素	98%以上		
有機ヨウ素	92%以上		

表1.2.1 原子炉非常用排気処理系チャコールフィルターの性能検査基準等の比較（2／2）

項目	高速実験炉「常陽」	PWR（一般）	原電敦賀1号炉（BWR）
3. 検査頻度	1回／年（定検）	定検時 (ただし通気テストは1回／月)	定検時
4. 交換条件	放射性ヨウ素による除去効率が判定基準を下回った場合	定検時の性能検査で一応は基準に合格していても、次回の定検までには、性能が基準以下に低下するおそれのある場合	
5. 再生条件	特になし	経済的（コスト的）には再生の意味なし	
6. 廃棄処分法	放射性廃棄物として処理できないため一時貯蔵中	受託検査会社では、汚染の認められないことを条件に敷地内埋め込み、（将来、場所がなくなれば、焼却を考える必要があるかもしれない）	
7. その他		61年10月以降、上述の判定基準のうち、チャコールの無機ヨウ素捕集効率の測定は不要となった。 これまでの性能検査で、有機ヨウ素の捕集効率が基準に合格すれば無機ヨウ素は問題ないことが立証されたからである。	非常用排気処理系全体としてのヨウ素除去効率計算例 <ul style="list-style-type: none"> <li>・チャコールのヨウ素捕集効率     有機ヨウ素 0.99     無機ヨウ素 0.999</li> <li>・非常用排気処理系の漏れ率     0.0014</li> <li>・系全体としてヨウ素除去効率は  <math display="block">(0.99 \times 0.86 + 0.999 \times 0.14) \times (1 - 0.0014) = 0.9899</math> </li> </ul>

## 参考文献

- 1 ) R. E. Adams, et al. : ORNL-4040 (1967)
- 2 ) A. C. Chamberlain, et al. : J. Nucl. Eng., A/B, Vol.17, p.519 (1963)
- 3 ) M. E. Davis, et al. : ORNL-TM-1009 (1964)
- 4 ) D. W. Holladay : ORNL-TM-6350 (1979)
- 5 ) Office of Nuclear Reactor Regulation, U. S. NRC: TMI-2 Lessons Learned Task Force Status Report and Short Term Recommendations, NUREG-0578 (1979)
- 6 ) S. Kato, et al : Selective Collection of Organic Iodine from Radioactive Noble Gas-Containing Atmosphere in Nuclear Reactor Accident, Health Phys., Vol. 17, p. 427 ~ 436 (1982)
- 7 ) J. L. Kovach : The Evolution and Current State of Radioiodine Control, Nuclear Safety, Vol. 23, No. 1, Jan.-Feb. (1982)
- 8 ) R. D. Collins, et al : CONF-650407.830 (1965)
- 9 ) R. A. Lorentz and G. W. Parker : ORNL-4710 (1972)
- 10) J. H. Keller, et al : Hypoiodous Acids, Airbone Inorganic Iodine Species in Stream-Air Mixtures ; 11th AEC Air Conf : CONF-700816 (1970)
- 11) R. H. Barnes, J. L. Mc Barling, J. F. Kiecher and C. W. Townley: BMI-1816(1967)

- 12) R. D. Ackley, et al : ORNL-3915 (1965)
- 13) Collins D. A, et al : TRG-1300(W) (1967)
- 14) R. D. Ackley, et al : CONF-660904, 331 (1967)
- 15) A. G. Evans, et al : CONF-760822, 294-322 (1976)
- 16) J. L. Kovach, et al : TBDA VS Quinuclidine : Evaluation and Comparison of Two Tertiary Amine Impregnants for Methyl Iodide Removal from Flow Air Streams,  
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf : CONF-820833 (1982)
- 17) 村田 寿典ら : 日本原子力学会誌, Vol. 11, p. 612 (1969)
- 18) 村田 寿典ら : 日本原子力学会誌, Vol. 12, p. 436 (1970)
- 19) 木谷 進ら : JABRI-memo 2780 (1967)
- 20) R. E. Adams and R. D. Ackley : Trapping of Radioactive Iodine and Methyl Iodide by Iodided Charcoal p. 111, ORNL-4228 (1967)
- 21) R. D. Ackley and R. E. Adams : Aging and Weathering of Impregnated Charcoals Use by Trapping Radioiodine (An Interim Report) p. 170 CONF-680821 (1968)
- 22) 池沢 芳夫ら : 空気清浄 10巻 2号 p. 71~78 (1972)
- 23) 佐野 武仁ら : 空気清浄 20巻 3号 p. 14~15 (1983)

- 24) V.R.Dietz ; Pre-Accident Weathering of Impregnated Carbons for Iodine Removal  
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf :CONF-801038 (1980)
- 25) P.Mulcey, et al : Data Analysis of In Place Test of Iodine Filter in the  
French Nuclear Facilities, 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf : CONF-820833  
223-238 (1982)
- 26) 板倉 哲郎ら :空気清浄 8巻7号 p.86~92 (1971)
- 27) D.R.Muhlbaier : Nondestructive Test of Carbon Bed for Reactor Confinement  
Applications, DP-1053 (1966)
- 28) W.S.Durant, et al : Activity Confinement System of the Savannah River Plant  
Reactors, DP-1071 (1966)
- 29) D.R.Muhlbaier : Standardized Nondestructive Test of Carbon Bed for Reactor  
Confinement Applications, DP-1082(1967)
- 30) 木谷 進ら :空気清浄 8巻7号 p.74~75 (1971)
- 31) J.H.Swanks : In-Place Iodine Filter Test at the High Flux Isotope Reactor,  
ORNL-TM-1677 (1967)
- 32) 「常陽」原子炉格納施設 アニュラス部排気系非常用ガス処理装置
- 33) S.Hattori, et al: Removal of Iodine from Off-Gas of Nuclear Fuel Reprocessing  
Plants with Silver Impregnated Adsorbents , 18th DOE Nuclear Airborne Waste  
Management and Air-Cleaning Conf.; CONF-84.0806 p.1343 ~1360 (1984)

- 34) 松岡 伸吾ら : 再処理オフガス処理処分の意義と方法 ; 原子力学会誌, Vol. 128,  
No. 8, p. 11 ~19 (1986)
- 35) K. Naruki : Research and Development of Air Cleaning System of Reprocessing  
Plant in Japan, p. 761~774, 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and  
Air-Cleaning Conf.; CONF-840806 (1984)
- 36) 沢口 祐介 : 空気清浄, 8巻, 7号, p. 12~14 (1971)

## 2. 新しい性能検査方法の調査

チャコールフィルターのヨウ素除去に関する性能検査は、通常放射性ヨウ素を用いて行われている。しかし、放射性物質の使用は作業環境等いくつかの不都合な点があり、それに代わる検査方法として、非放射性物質の使用が検討されている。

非放射性物質を、チャコールフィルターの性能検査に用いた時の長所は、次の点である<sup>1, 2)</sup>。

- 1) 放射性物質特有の毒性が無い
- 2) 検査操作が容易である
- 3) 操作に熟練した作業者を必要としない
- 4) 放射性物質を取り扱うための許認可を必要としない
- 5) 費用が安く経済的である
- 6) 施設で実際に使用するのと同じスケールのフィルターを検査できる
- 7) 除去効率を時間に関して連続的に測定できる

### 2.1 使用物質

チャコールフィルターの性能検査に、放射性ヨウ素以外の物質を使用した例として、フロンガスおよび放射性四塩化炭素がある<sup>1, 3)</sup>。しかし、フロンガスはリーク検査のために、四塩化炭素はチャコールの表面積と活性さの検査のために用いられており、ここでの検査目的とはそれぞれの検査目的は異なる。

ここでの検査目的と同じ目的で放射性ヨウ素に代わる物質として用いられているものとして、非放射性ヨウ素の化合物を使用した例がある。放射性ヨウ素を用いる検査では、除去性能の対象とする化合物を、元素状ヨウ素 ( $I_2$ )、次亜ヨウ素酸 ( $HIO$ )、ヨウ化メチル ( $CH_3I$ ) 等とすることが多いが、非放射性ヨウ素を用いる場合は、ヨウ化メチルのみについて行っている。これは、上記 3 種の化合物は多くのチャコールフィルターにおいて、ヨウ化メチル、次亜ヨウ素酸、元素状ヨウ素の順にそれらの除去効率が高く、ヨウ化メチルが最も除去率が低いので、ヨウ化メチルに対する性能検査で他の化合物に対するものが補えるとの考えからである。M. J. Kabat<sup>4)</sup> は、ヨウ化メチル、次亜ヨウ素酸、元素状ヨウ素の除去効率の比が 1:10:20 であるとの結果を、放射性ヨウ素を用いた実験から示している。

ヨウ化メチル以外のヨウ素化合物を検査に用いることができる可能性として、元素状ヨウ素およびヨウ化メチルより大きい有機形化合物（ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル等）が、マイクロクーロン検出器をヨウ素の定量に用いれば、可能であろう<sup>3)</sup>。

## 2.2 試料調製の有無と調整法

使用するヨウ素化合物（ヨウ化メチル）は、各自で合成しているのではなく、購入し検査に供している。しかし、ヨウ化メチルガスの発生方法およびチャコールフィルターに流す空気への混入方法は、次に示すいくつかの方法に分類される。

- 1) 容器に入れたヨウ化メチルを、チッ素を担体ガスとして取り出し、空気に混入する<sup>4)</sup>。
- 2) ヨウ化メチル溶液をバブルし、生じたヨウ化メチル蒸気を、空気に混入する。バブルにより生じるミストは、高性能フィルター（HEPA）で取り除く<sup>3)</sup>。
- 3) テフロンチューブに封じた液状ヨウ化メチルを、チューブの壁から浸み出させ、空気に混入する。浸み出させる速度は、温度を調節し（25–76°C）行う。この方法は、平常時を想定した性能検査に使用される<sup>1)</sup>。
- 4) ヨウ化メチル溶液を攪拌し、揮発したヨウ化メチルを空気に混入する。この方法は、事故時を想定した性能検査に使用される<sup>1)</sup>。

チャコールフィルターに流し込む空気は、ヨウ化メチルが加えられているのみでなく、その温度及び湿度も調節されている場合が多い。これらについては、次の“2.3 設備仕様”の項に記す。

## 2.3 設備仕様

いくつかの性能検査装置の概要を図2.3.1～4に示す。

図2.3.1は、Los Alamos Scientific Laboratoryの G. O. Wood ら<sup>1)</sup>が、数種類のチャコールフィルターにおける放射性ヨウ化メチルと非放射性ヨウ化メチルのペネトレーションを比較するため考案した装置である。この装置は、空気の洗浄部、ヨウ化メチルの発生部、空気の加湿部、チャコールフィルター部、ヨウ素の定量部から成る。特長は、コックの切替により、放射性化合物をNaI(Tl) 検出器で、非放射性化合物をガスクロマトグラフで定量できることである。非放射性化合物を用いた時の代表的な実験条件は、次のとおりである。

チャコールベッド	厚さ 3.75cm
	直径 2.4cm
空気流量	1.8 ℥ /min
空気流速	6.6cm/s
ベッド接触時間	0.54s
相対湿度	86%
ヨウ化メチル濃度	3.8mg/m³

図2.3.2は、アメリカ Naval Research Laboratory の J. B. Romans ら<sup>3)</sup>が、RDT M16 Test Procedureに非放射性ヨウ化メチルを用いることを試みるため考案した装置である。RDT M16 の規格は、次のとおりである。

チャコールベッド	厚さ 5.08cm
	直径 5.08cm
空気流速	12.2m/min
ベッド接触時間	0.25s
空気流量	25 ℥ /min
ヨウ化メチル量	5.25mg
温度	30℃

この装置は、空気の洗浄部、ヨウ化メチルの発生部、空気の加湿部、恒温に保つことのできるチャコールフィルター部、ヨウ素の定量部から成る。チャコールフィルター前段と後段の空气中ヨウ化メチルの定量は、ガスクロマトグラフとマイクロクーロンメーターで、それぞれ行われている。

図2.3.3は、Argonne National Laboratory の D. R. Mcfeeら<sup>3)</sup>が、チャコールフィルターにおけるヨウ化メチルのペネトレーションを、熱分解装置とマイクロクーロンメーターで検査するため考案した装置である。この装置は、ヨウ化メチルの発生部、チャコールフィルター部、ヨウ素の定量部から成る。チャコールフィルター前段と後段の空气中ヨウ化メチルの定量は、フレイムアイオニゼイションメーターとマイクロクーロンメーターにより、それぞれ行われている。なお、図2.3.3は、文献(3)中の文章より推測した概略である。

図2.3.4は、カナダ Ontario Hydro Safety Services Department, Central Safety ServicesのM. J. Kabat<sup>4)</sup>が、Ontario Hydro Nuclear Power Stationで1979年から使用している性能検査装置の概略である。この装置は、ヨウ化メチルの発生部、温度および湿度の自動調節部、チャコールフィルター部、ヨウ素の定量部から成る。空気中ヨウ化メチルの定量は、ガスクロマトグラフにより行われている。なお、図2.3.4は、文献(4)中の文章から推測した概略である。

装置の設置場所は、放射性ヨウ素を用いる場合のように放射性物質を使用できる室内的グローブボックス中の必要はなく、通常の換気設備のある実験室でよい。

性能検査装置の各部について、次に記す。

#### (1) 空気の洗浄部

空気中には、海水からの供給と考えられるヨウ化物および元素状ヨウ素等が含まれている。安定ヨウ素を用いて性能検査を行う場合、これら化合物がヨウ化メチルを混入する空気に含まれていることは、検査結果の信頼性を低下させる要因となり、好ましいことではない。このため、ヨウ化メチル混入前に、性能検査に用いる空気をチャコールフィルターを通し、一度ヨウ素を除去する方法がとられている<sup>1)</sup>。なお、この場合、チャコールフィルターの後段に、フィルターから離散し空気中に混入したチャコールを除去するためのフィルターを使用する。空気中に含まれる粒子状物質も、ヨウ化メチル混入前に除去しておくことが好ましい。この除去は、フィルターにより行われている。一方、空気中に含まれるガス類の除去は行われていない。

#### (2) ヨウ化メチルの発生部

前項“試料調製の有無と調製法”に記した。平常時を想定した性能検査では、空気中のヨウ化メチル濃度を検査開始後の経過時間に対して一定に保つ工夫がなされている。

#### (3) 空気の加湿部

チャコールフィルターでの除去効率が、湿度に大きく影響されるため、チャコールフィルターに供給する空気を加湿している例が多い。加湿法の一例として、チャコールフィルターに供給する空気を温水上に流す方法がある。この場合、湿度の調節は温水の温

度を変えることにより行う<sup>1)</sup>。また、詳細は不明であるが、湿度を自動調節する装置を用いている例もある<sup>4)</sup>。

#### (4) 温度および湿度と流速の計測部

性能検査に供する空気の温度、湿度、流速は、除去効率への影響が大きいので、これらの測定が行われている。

温度は熱電対で、湿度はハイドロメーターで、流速はマスフローメーターで計測している<sup>1)</sup>。計測する場所は、通常、性能検査を行うチャコールフィルターの前段であるが、チャコールフィルターを定温にしている場合等では、その前後で計測がなされている<sup>5)</sup>。

#### (5) チャコールフィルター部

チャコールフィルターの周りを、電気ヒーター等で加熱し定温としている場合もある<sup>5)</sup>。

#### (6) ヨウ素の定量部

除去効率は、チャコールフィルター前後の空气中ヨウ素濃度から求めている。これら空气中のヨウ素の定量には、いくつかの方法が用いられている。チャコールフィルター通過後の空气中ヨウ素の定量には、感度の高い方法が選択されている。ガスクロマトグラフは、有効な定量法の一つである。クロマトカラムには、15% OV-7, 100/12メッシュ chromosorb G<sup>1)</sup> または chromosorb W + 30% metatritolyl phosphate<sup>4)</sup> を用いている。検出器は、どちらのカラムを使用する場合も、電子捕獲型である。なお、前者のカラムを使用した時のオペレーションコンディションの詳細は、温度；100 °C, 流速；20cm<sup>3</sup>/min, キャリヤーガス；Ar:CH<sub>4</sub>は19:1である。

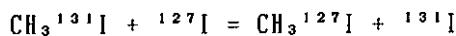
熱分解装置とマイクロクーロン検出器を組み合わせた定量法は<sup>3)</sup>、定量下限値が2 ppbと低くチャコールフィルター後段の空气中ヨウ素の定量に適している。熱分解装置は、直径6mm, 長さ8inchの石英管と電気ヒーターから成り立っている。この熱分解装置で有機形ヨウ素をガス状ヨウ素にし、その濃度をマイクロクーロン検出器で測定する。これら装置の概略を図2.3.5に示す。この装置の欠点は、ガスクロマトグラフのように分離過程がないため、性能検査装置に使用されている溶剤等、他の有機化合物の影響をヨウ素の定量値が受けやすいことである。D. R. McPhee ら<sup>3)</sup>は、この方法をチャコールフ

ィルター後段での定量に、ディビスのフレームアイオニゼーションメーターをチャコールフィルターの前段での定量に使用し、実験を行っている。

## 2.4 性能の確認法

非放射性ヨウ素を用いた性能検査結果を、放射性ヨウ素を用いた性能検査結果と比較する試みが行われている。

G. D. Woodら<sup>4)</sup>は、ヨウ化メチルについて 5% KI<sub>3</sub>, 5% KI<sub>3</sub>+2% トリエチレンジアミン (TEDA), 5% TEDA, 金属+アンモニウム塩を添着した四種類のチャコールフィルターを用いて、同位体交換反応等を比較している。その結果、5% KI<sub>3</sub> を添着した 2 種類のチャコールフィルターでは、放射性ヨウ化メチルと非放射性ヨウ化メチルでペネトレーションに差が認められ、これは次の同位体交換反応に起因すると考えられた。



さらに、4 種類全てのチャコールフィルターで可逆的な物理吸着が認められた。

J. B. Romansら<sup>5)</sup>は、ヨウ化メチルについて KIx, KIx + TEDA, KIO<sub>3</sub> + KI + K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + ヘキサエチレンテトラアミン (HMTA) を添着した 3 種類のチャコールフィルターを用いて検討を行った。その結果、非放射性ヨウ素を用いた時の結果と放射性ヨウ素を用いた時の結果は良く一致しており、非放射性ヨウ素を用いて性能試験を行うことは可能と結論している。

## 2.5 実施例と精度

ほとんどの施設が放射性ヨウ素を用いた性能検査法を採用しており、非放射性ヨウ素を用いて性能検査を実施している例は、非常に少ない。数少ない実施例の中の一例として、Ontario Hydro Nuclear Power Station でルーチン的に採用されている例を、次に示す<sup>4)</sup>。

Test Conditions と Penetration Limits を次に示す。

### TEST CONDITIONS

吸着材の厚さ ; 50 mm

温度 ; 25 °C

相対湿度 ; 95 %

流速 ; 0.2 m/s

PENETRATION LIMITS ( Canadian Standard CSA-N 288.3 )

I<sub>2</sub> ; 0.05%

HIO ; 0.1 %

CH<sub>3</sub>I ; 3.0 %

Ontario Hydro Nuclear Power Station では、1979年から上記仕様による性能検査を、非放射性ヨウ素と可搬型ガスクロマトグラフを用いて行っている。

非放射性ヨウ素を用いる性能検査法は、一時期検討されたフロンガスを用いる方法と比較し、正確さおよび再現性の点で優れていると考えられる<sup>1)</sup>。しかし、結果の正確さおよび信頼性については、発表論文も非常に少なく、今後さらに検討を要するであろう。

## 2.6 考察

非放射性ヨウ素化合物を用いるチャコールフィルターの性能検査法は、作業環境上の問題点が少なく経費も安価なことから、実用化が望まれているが、その例は極めて少ない。これは、現在広く採用されている放射性ヨウ素化合物を用いる方法と比較し、ヨウ素化合物の定量下限値が高いこと、一般的な定量法であるガスクロマトグラフ法がヨウ化メチルは定量できるが元素状ヨウ素および次亜ヨウ素酸等の定量にほとんど適用できること等、ヨウ素の定量方法に問題があるためであろう。熱分解装置とマイクロクーロンメーターによるヨウ素の定量方法は、その定量下限値が 2ppb と低いが、他の共存元素による影響が大きく、その定量値は信頼性に乏しい。

チャコールフィルターにおけるヨウ素の除去効率検査を非放射性ヨウ素化合物を用いて行うとすると、無機形ヨウ素および有機形ヨウ素全ての中で最も除去効率が低いヨウ化メチルのみを検査することとし、ガスクロマトグラフ法によりチャコールフィルター前後の空气中ヨウ化メチル濃度を定量する方法が、最良と思われる。この方法での検査方法について検討した結果を、次に示す。

ガスクロマトグラフ法は、分離カラム前段に試料を注入する時間を短くするため、試料中の化合物の濃度が時間と共に変化する場合でも、通常はある瞬時の濃度しか測定できない。試料中の濃度が時間と共に変化する試料を測定し、一定時間内の濃度の積分を行う場合は、急激な濃度変化を伴わないことが必要である。

ガスクロマトグラフ法での分析は、ヨウ化メチルの場合約10分間を必要とするので<sup>6)</sup>、

通常の方法を性能検査に適用することは不適当であろう。このようなことから、プレカラムを用いる方法が良いと考える。これは、一定時間試料を採取し続け、試料中のヨウ化メチルをプレカラムに吸着濃縮させた後、その量をガスクロマトグラフ法により測定する方法である。検査装置の概略は図2.6.1に示すが、一試料について2本のプレカラムを用い、それを試料中のヨウ化メチルの吸着と吸着させたヨウ化メチルの定量に交互に供することで、ある瞬時の濃度ではなく、一定時間に流れた気体中のヨウ素の総量を測定することが可能である。図2.6.1は、性能検査装置の概略である。装置は、空気の洗浄部、ヨウ化メチルの発生部、空気の加湿部、温度と湿度および流量の計測部、チャコールフィルター部、ヨウ素の定量部から成る。ヨウ素の定量部以外は、図2.3.1～4に示す装置<sup>1-5)</sup>と同様である。

ヨウ素の定量部は、チャコールフィルター前後の試料採取管にそれぞれ2個のプレカラムを並列に接続し、その後にガスクロマトグラフが置かれている。試料の採取は、フィルター前段および後段とも20分ずつそれぞれの2本のプレカラムへ交互に行う。ガスクロマトグラフによるプレカラム中のヨウ化メチルの定量は、前段用と後段用を交互に行うが、1本のプレカラムの分析に要する時間は約10分間である。このようにして、連続して流した空気中のヨウ化メチルを、チャコールフィルターの前段と後段で20分間ごとの量として測定できる。

空気に加えるヨウ化メチルの量がどの程度必要かということは、重要なことで、その見積りを行う。性能検査の規格およびヨウ素の定量部の規格と性能については、次のように仮定した。なお、性能検査の規格は、高速実験炉“常陽、原子炉格納施設アニュラス部排気系非常用ガス処理装置”に対する規格に準じた。

#### 性能検査の規格

通気ガス（空気）の流速	20cm/s
ヨウ素流入時間	60min
アフターブロー	20min
ヨウ化メチルの除去効率	99.2%*
チャコールフィルターの直径	50mmφ

\* 常陽の規格では92%

#### ヨウ素定量部の規格と性能

プレカラム流量  $10\text{cm}^3/\text{min}$

プレカラム採取時間  $20\text{min}$

定量下限値  $0.4\text{ng}^{(6)}$

一試料の分析時間  $10\text{min}$

20分間にチャコールフィルターを通過する空気量とプレカラムへ採取する空気量は、それ  
ぞれ次のとおりである。

チャコールフィルターを通過する空気量

$$(2^2 \times 3.14) \times 20 \times 60 \times 20 = 3.0 \times 10^5 (\text{cm}^3)$$

プレカラムへ採取する空気量

$$10 \times 20 = 2 \times 10^2 (\text{cm}^3)$$

20分間にチャコールフィルターを通過する空気中ヨウ化メチルの定量下限値は、次のとおりである。

$$0.4 \times ((3.0 \times 10^5) / (2 \times 10^2)) = 6 \times 10^2 (\text{ng})$$

ヨウ化メチル注入60分間とアフターブロー20分間の合計80分間にチャコールフィルターを  
通過する空気中ヨウ化メチルの定量下限値は、次のとおりである。

$$(6 \times 10^2) \times (80/20) = 2.4 \times 10^3 (\text{ng})$$

除去効率が99.2%、80分間にチャコールフィルター後段を通過する空気中ヨウ化メチル量  
が $2.4 \times 10^3 \text{ng}$  の時の、チャコールフィルター前段のヨウ化メチル量は、次のとおりである。

$$(2.4 \times 10^3) \times (99.2/0.8) = 3 \times 10^5 (\text{ng})$$

このように、通気ガス（空気）に注入するヨウ化メチルの必要量は、 $0.3\text{mg}$  である。

図2.6.1に示した装置のプレカラムの機能は、重要である。この装置の実用化を考える  
場合、ガスクロマトグラフの定量下限値もさることながら、高い相対湿度の下でのプレカラムの性能を検討することが重要であろう。

非放射性ヨウ化メチルを用いて得られる除去効率は、ヨウ素を添着したチャコールフィルターでは放射性ヨウ化メチルを用いた場合と異なる値となることが予想される。これは、次の同位体交換反応による放射性ヨウ素の除去が、放射性ヨウ素を用いた場合は測定する除去効率に含まれるが、非放射性ヨウ化メチルを用いた場合は含まれないためである。



しかし、この差は性能検査においては安全側へのずれであり、また上記交換反応は遅いことが予想される。

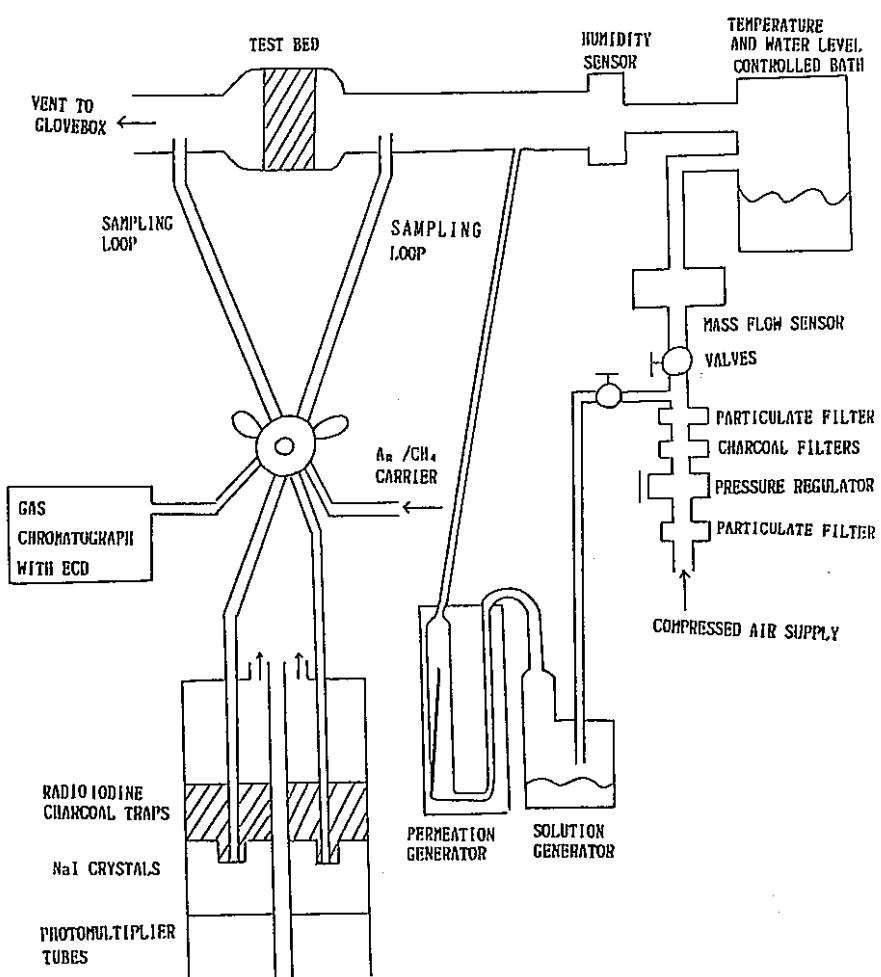


図 2.3.1 チャコールフィルター性能検査装置 - 1 の概略<sup>1)</sup>

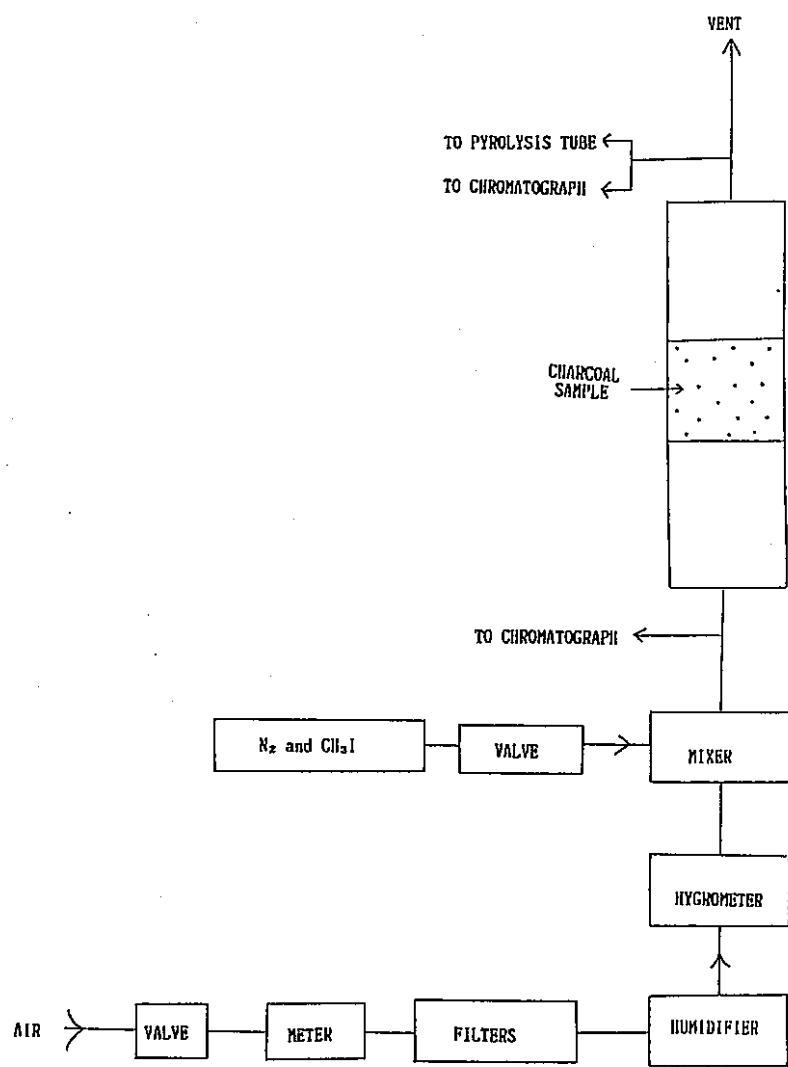


図 2.3.2 チャコールフィルター性能検査装置 - 2 の概略<sup>5)</sup>

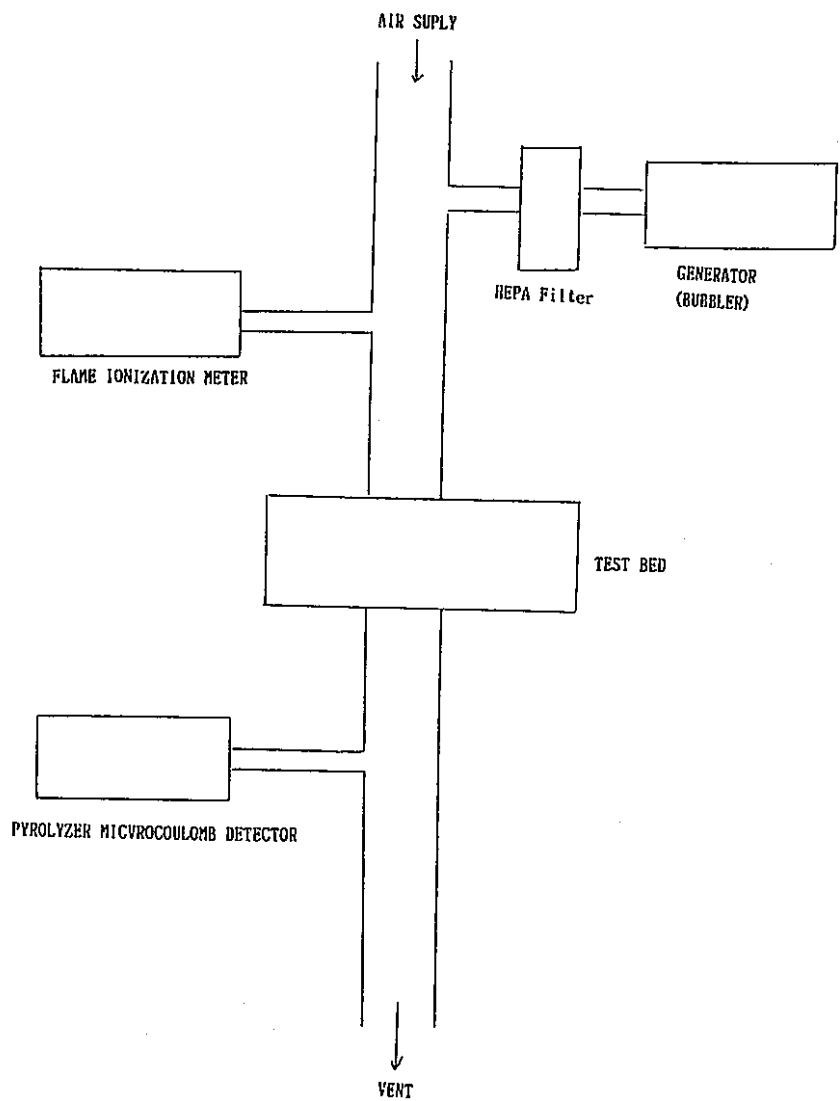


図2.3.3 チャコールフィルター性能検査装置-3の概略<sup>3)</sup>

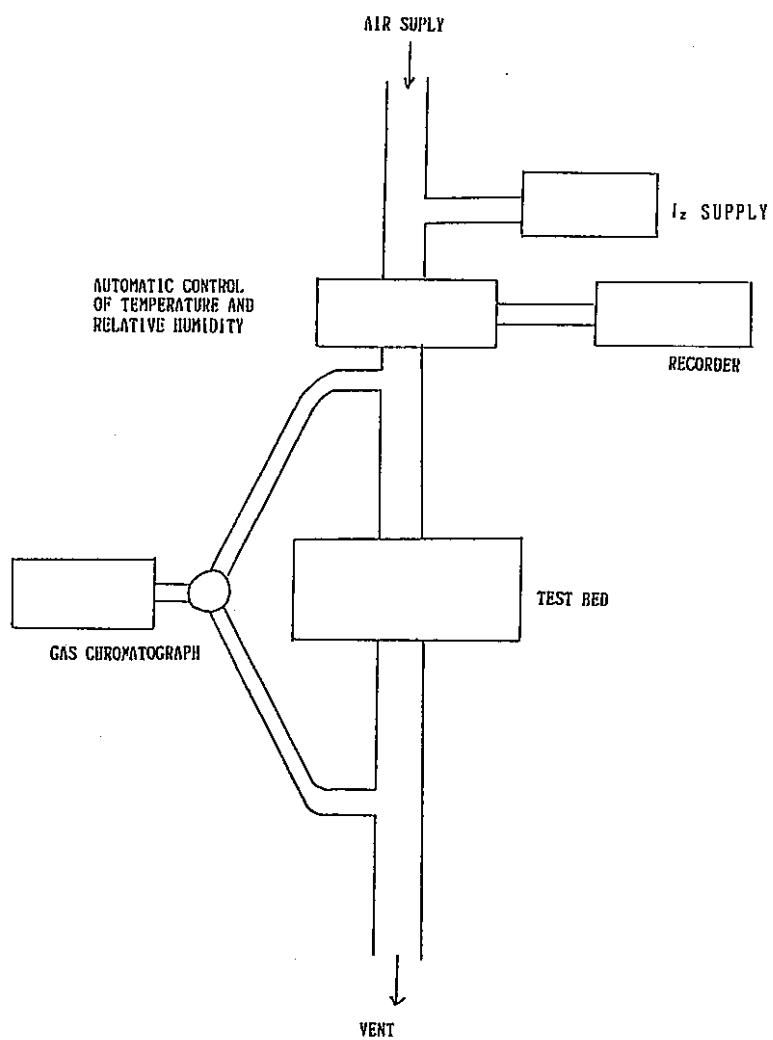


図2.3.4 チャコールフィルター性能検査装置－4の概略<sup>4)</sup>

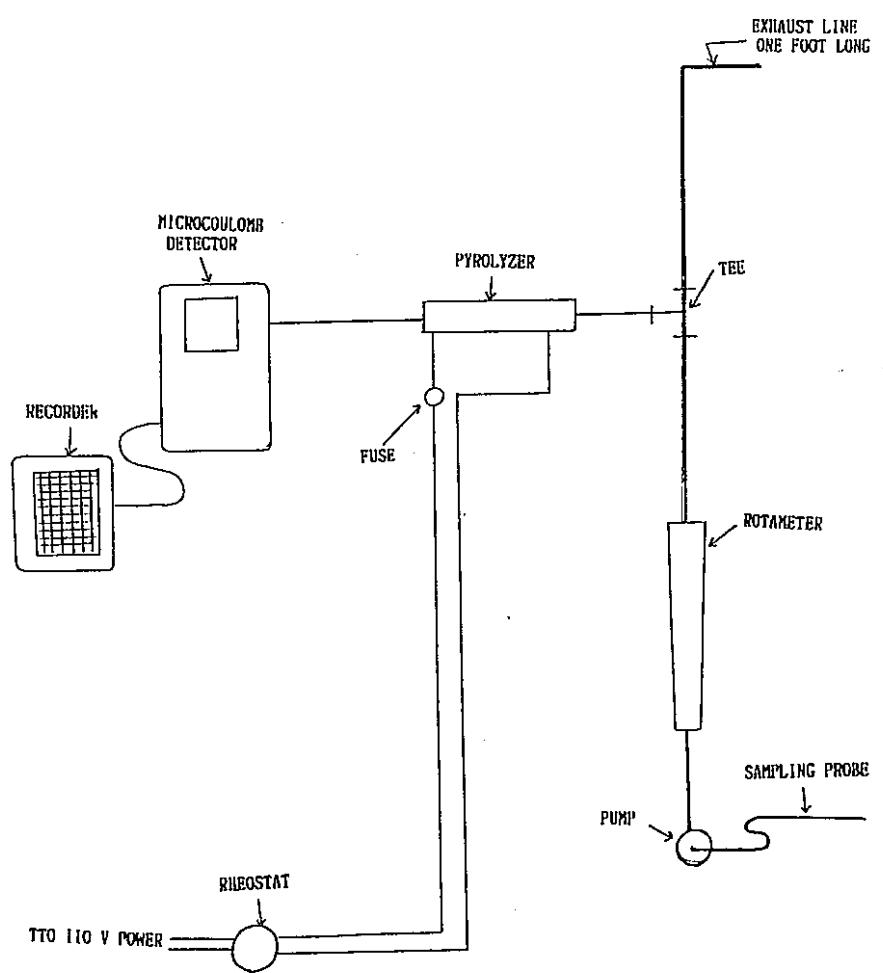


図2.3.5 热分解装置はマイクロクローン検出器の概略<sup>5)</sup>

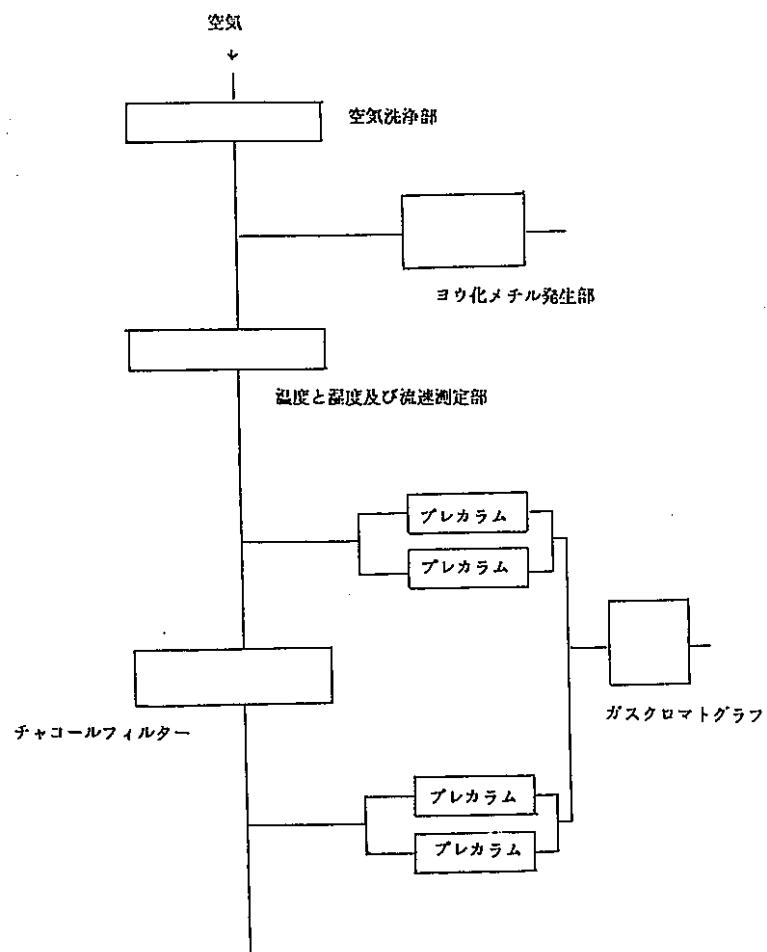


図2.3.6 プレカラムを用いる性能検査装置の概略

## 参考文献

- 1) G. O. Wood and F. D. Valdez, "Nonradiometric and Radiometric Testing of Radioiodine Sorbents using Methyl Iodide", Proc. 16th DOE Nucl. Air Clean. Conf., CONF-801038, p. 448 (1981)
- 2) G. O. Wood, "Respirator Canister Testing for Radioiodine", J. Am. Ind. Hyg. Assoc., No. 42, p. 570 (1981)
- 3) D. R. McPhee and R. R. Bechtold, "Charcoal Testing with Methyl Iodide using a Pyrolyzer-Microcoulomb Detector", Proc. 11th AEC Air Clean. Conf., CONF-700816, p. 482 (1970)
- 4) M. J. Kabat, "Recent Developments in the Testing of Absorbers in Ventilation Systems", Proc. 16th DOE Nucl. Air Clean. Conf., CONF-80 1038, p. 1298 (1981)
- 5) J. B. Romans and V. R. Deitz, "A Non-Radioactive Determination of the Penetration of Methyl Iodide through Impregnated Charcoals", Proc. 15th DOE Nucl. Air Clean. Conf., CONF-780819, p. 313 (1979)
- 6) 株式会社島津製作所からの私信

### 3. ヨウ素除去用新吸着材の調査

ヨウ素除去用の新吸着材としては、今までのところヨウ素と化学的親和性が極めて強い銀を利用したものが開発されており、各種ベースに銀を添着したAg-ゼオライト (Ag-X)、Ag-アルミナ (AgA)、Ag-シリカゲル (AgS) 等が知られている。既に実用的にも一部の再処理工場で用いられており、動燃事業団の東海再処理工場でもAgXが使用されている。

その結果によると<sup>1)</sup>、AgXフィルターを使用して約800日(20,000時間)の負荷を行った結果、ヨウ素に対するDFは100から50に徐々に減少した。しかし、この期間を通じてオフガス中ヨウ素の98.6%を除去したと報告されている。

しかしながら、今までのところ、これら新吸着材あるいはそれを用いたフィルターの性能検査基準や検査頻度については未だ確立したものは無いようで、勿論公表された文献は見当たらなかった。この意味では試用期間としてデータを蓄積している現状と言えよう。

#### 3.1 再処理工場におけるヨウ素規制

再処理工場のオフガス中ではヨウ素同位体中の比較的半減期の短い<sup>131</sup>Iは殆んど無くなっている、代わりに長寿命の<sup>129</sup>Iが主体になっている。ヨウ素は燃料のペレット中にはほぼ均等に分散していると考えられ、燃料溶解中に硝酸や亜硝酸に急激に酸化されてI<sub>2</sub>に変わり、燃料中の99%以上が溶解槽オフガス (Dissolver Off-Gas, D O G) に放出される<sup>2)</sup>。放出ヨウ素の化学形態は95%以上がI<sub>2</sub>、残りが有機ヨウ素と考えられている。

ヨウ素の規制としては長寿命の<sup>129</sup>Iについてアメリカでは<sup>3)</sup> 0.9 GBq/GWe・年以下にするよう要求されている。これは生成量の99.5%以上を回収しなければならないことに対応する。

西ドイツではWA-350(処理能力350t/年)に対し、<sup>129</sup>I放出量を4.9 GBq/年以下(回収率99.0%以上)にするよう勧告されている。

フランスの場合には95%以上の回収率が要求されているが、イギリスには政府が決めた放出基準は未だ無い。

わが国の場合には年1回の定期点検の一部としてヨウ素を含む代表的核種について、全排気処理システムとして、一定のDF以上の性能を持つことが要求され、検査を受けることになっている。

### 3.2 再処理工場における新吸着材の利用の概況

再処理工場におけるオフガス中のヨウ素の除去に利用されている新吸着材はいずれも無機、有機ヨウ素を吸着した後、中に含まれる銀と反応させてAgIやAgIO<sub>3</sub>を生成させ、ヨウ素を安定した化学形で固定するものである。これらは反応速度の加速と相対湿度の増大による吸着容量の減少を防ぐために、150℃前後に昇温して使用される例が多い。

西ドイツで開発されたシリカゲルベース製品(AC-6120)はWAKで使用され高いDF(>10<sup>4</sup>)と高い銀利用効率(95%)を得ている。同製品についてはフランス<sup>4)</sup>においても試験が行われ同様の結果を得ている。

M. Kikuchiら<sup>5・6)</sup>は、AgXの銀利用効率がAgAのそれより極端に悪いことを確認している。アメリカでもゼオライトに銀を添着させた吸着材を開発したが、銀利用効率が30~70%とよくない結果が得られている<sup>2)</sup>。

S. Hattoriら<sup>7)</sup>によれば、AgX、AgZ(Agモルデナイト、AgXの一種)、AgA、AgSのヨウ素除去率を比較すると、AgA、AgSがAgX、AgZに比し、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>O、不純物などの影響を受けず除去効率が高い。

回収ヨウ素の合理的処分法として、海洋底処分および地層処分が考えられている。固化処理後海洋処分を行った場合、<sup>129</sup>Iの半減期の長さと、環境中での拡散性の高さ(I<sup>-</sup>またはI<sub>3</sub><sup>-</sup>と考えられる)から、いづれは海洋中に一様稀釈され、海洋中の大量の天然ヨウ素(9.5×10<sup>16</sup>g)の存在とあいまって、一様稀釈後の<sup>129</sup>Iの与える集団線量預託は10<sup>8</sup>年の積分期間と10<sup>10</sup>人の世界人口に対して~10<sup>3</sup>manSv/TBqと計算されており、十分小さい<sup>2)</sup>。

### 3.3 各種吸着材の特性

#### (1) 除去効率

Ackley, Comboら<sup>8)</sup>は模擬LMFBR燃料再処理オフガスからのヨウ素除去に下記条件でAgXを使用し、CH<sub>3</sub>I、I<sub>2</sub>とともにDF>10<sup>3</sup>を得ている。

条件：温 度 100 ~ 200 ℃

CH<sub>3</sub>I、I<sub>2</sub>濃度 100 ~ 140 mg/m<sup>3</sup>

湿 度 3%H<sub>2</sub>O (25℃における相対湿度90%)

面 速 12.0 m/min

吸 着 層 厚 5.08cm

更に、AgX、Ag-KTB (AgS) の吸着特性についての比較表 (表 3.3.1<sup>8~11)</sup>)によれば実験条件が多少異なることを考慮に入れても、AgX は NOx の存在により DF が減少するとともに銀利用効率の低くなることがわかる。Ag-KTB (AC-6120) に対する高負荷試験によって得られた除去効率は表 3.3.2 に示すとおりで、DF は  $10^4 \sim 10^5$  と高い値を示している。

Kikuchi ら<sup>5)</sup>は、AgX、AgA についての相対湿度、銀含有量、除去効率について図 3.3.1 のような結果を得ている。すなわち相対湿度との関係において AgX は除去効率が銀含有量に大きく依存するのに対し、AgA はほとんど影響を受けていない。また 0.1gAg/gAgX は除去効率が劣っている。図 3.3.2<sup>5)</sup>によれば除去効率は銀含有量の関数であり、かつ AgA がすぐれていることがわかる。すなわち相対湿度 90%において、95%以上の除去効率を得るために 0.1gAg/gAgA と 0.6gAg/gAgX がほぼ同等である。

吸着材のポア一直径とヨウ素の吸着効率についてはポア一直径 600 Å 位が最もよいとされている。すなわち AgX、AgZ のポア一直径は 1 ~ 7 Å で I<sub>2</sub> 分子の拡散径とほぼ同等である。そのために若干吸着ヨウ素の可逆的脱着があり、NOx、H<sub>2</sub>O、不純物の影響も大きい。AgA、AgS はポア一直径が 100 Å 以上あり NOx、H<sub>2</sub>O、不純物の影響を受けないことが実験的に確認されている。<sup>6, 7)</sup>

## (2) 吸着量

吸着材 AgX、AgZ、AgA、AgS のヨウ素吸着容量についての試験結果は図 3.3.3 のとおりである<sup>7)</sup>。これから単位質量当たりの吸着容量は、ガス温度 150 ℃ で NOx、H<sub>2</sub>O の存在により AgX、AgZ は影響を受けるが、AgX > AgZ > AgA ≈ AgS であることがわかる。さらに熱重量分析の結果によれば、図 3.3.4 に示すように温度 800 ℃ 近くまでの間で AgA は AgX より安定である。

## (3) 実用の状況

### (a) AgX

PNC 東海再処理プラントでは、相対湿度 40 ~ 60%、NOx 濃度約 10 ppm、温度 50 ℃ の条件下で負荷時間と除去効率の関係を求め表 3.3.3 の結果を得ている。これによれば AgX の DF は必ずしも高くはない。また AgX の Life time を明確に決定することは不可能である<sup>11)</sup>。しかし、図 3.3.5<sup>12)</sup> のように AgX フィルター設置前と設置後における DF 比は 7 ~ 10 倍と増加している。

Kawaguchi らは AgX への CH<sub>3</sub>I 反応促進のためにオフガス温度を 100 ℃ 以上に加熱す

ると、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>O の影響が少なくなることを確認している<sup>13)</sup>。これは相対湿度の減少によるものと考えられよう。

(b) Ag-KTB(AC-6120)

硝酸銀添着シリカゲル吸着材は一般に吸着材100 gに対し銀7～12gである。これらはKarlsruhe 再処理パイロットプラントに使用され、西ドイツにおけるヨウ素放出環境基準を十分満足する結果が得られている。すなわち26kgのAC-6120(7%Ag)のフィルターを使用して以下のような結果を得、現在使用されている。

条件：オフガス流率 148 m<sup>3</sup>/h

滞留時間 1.0 ± 0.4 sec

温度 130 °C

NO<sub>x</sub> 平均濃度 ≤ 2 Vol. %

ピーク濃度 = 20 Vol. %

期間 120 日

結果：I<sub>2</sub> 吸着 DF 1.0 ± 0.4 × 10<sup>4</sup> ~ 2.0 ± 0.5 × 10<sup>4</sup>

総吸着量 ~ 1.3 kg I<sub>2</sub>

(c) AgZ

D. D. Jensenら<sup>14)</sup> は、GAパイロットスケールシステムにおいて、AgZ およびAC-6120によるDOG ヨウ素の吸着除去試験を行った。その結果は表3.3.4 のように DF > 10<sup>3</sup> を得、設計基準の DF = 10<sup>3</sup> を超えている。

(4) 各種吸着材の比較

各種吸着材の諸元をまとめて表3.3.5に示す。

### 3.4 <sup>129</sup>Iの処理処分について

現在各国とも貯蔵、処分に関する政府基準的なものはないようである。<sup>129</sup>Iの半減期が極めて長いために処理処分上の要因は、ヨウ素化合物の浸出性と熱的安定度が主である。

前述のように新吸着材AgX、AgA、AgS はヨウ素吸着材としても良好で、環境条件の中で高い安定性をもっている。したがって永久処分の方法が決定するまでの間の一時貯蔵に適している<sup>15)</sup>。更にこれら吸着材をセメント固化して海洋処分することは適切な選択であろう<sup>16)</sup>。

吸着材に吸着されたヨウ素の化学形態がいかなるものであるかは明確でないが、一般に  $\text{AgX}$  に気体ヨウ素が吸着されて、 $\text{AgI}$  ができるものと考えられている<sup>17)</sup>。

$\text{CH}_3\text{I}$ も  $\text{NO}_x$  とともに  $\text{AgX}$ 、 $\text{AgZ}$  等を通過する際に  $\text{I}_2$  に変化するといわれており、 $\text{AgI}$  ができるものと思われる<sup>18)</sup>。

貯蔵処分形選択を目的とした次のような基礎的浸出試験結果がある。更に今後多角的に検討されようが、1つの方向を示しているように思われる。すなわち  $\text{AgZ}$  (150 mg I/g AgZ) をセメント固化して  $0.8 \text{ mol}/(\text{g dry cement} + \text{AgZ})$  のサンプルを作成し、試験した結果は図3.4.1に示すように、ヨウ素の静的浸出性は極めて小さい。またセメント中  $\text{AgZI}$  についての動的浸出率試験の結果は、図3.4.2のように小さい。例えば  $4 \times 10^{-6} \text{ cm}/\text{d}$  の浸出率の場合、208 Lセメントブロックからヨウ素が1%浸出するのに100年間かかることがある<sup>19)</sup>。同様な研究は  $\text{PbXI}$  等についても行われているが、セメント内  $\text{AgZI}$  には劣る。したがって同位体稀釈処分を選定する場合には  $\text{AgZI}$  が適切であると考えられる。しかし  $\text{AgZI}$  も浸出率の面で  $\text{AgI}$  には及ばない。

処分には地層処分、海洋処分が考えられている。地層処分の場合は浸出率と共に熱的安定性 (100 °C ~ 250 °C) が重要である。例えば図3.3.4に示すように  $\text{AgX}$   $\text{AgA}$  共に 250 °C 以下では熱的に安定である。特に 800 °C 以下の温度で  $\text{AgA}$  は  $\text{AgX}$  より優れている。

海洋処分については、次のような試算がある。すなわち固化処理後処分する場合、 $^{129}\text{I}$  の半減期の長さを環境中の拡散性の高さから ( $\text{I}$  または  $\text{IO}_3^-$ )、長期間の後海洋中に一様に稀釈される。海洋中の天然ヨウ素は  $9.5 \times 10^{16} \text{ g}$  が存在するので、同位体稀釈に好都合であり、一様稀釈後の  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  の比は  $3.7 \times 10^{-11}$  となり、甲状腺に対する最大勧告値の  $10^{-8}$  より十分に小さいとされている<sup>19)</sup>

表3.3.1 AgX、Ag-KTB 吸着材のヨウ素吸着特性の比較

Material	Ref.	Iodine species	H <sub>2</sub> O concentration (%)	NO <sub>2</sub> concentration (%)	Temp (°C)	<u>mg species</u>	
						g support	DF
AgX	43	CH <sub>3</sub> I	0	0	25	84	>10 <sup>4</sup>
AgX	42	CH <sub>3</sub> I	3	0	200	209	>10 <sup>2</sup>
AgX	42	CH <sub>3</sub> I	3	0	200	87	>10 <sup>4</sup>
Ag-KTB	44	CH <sub>3</sub> I	3	2.5	150	40	>10 <sup>2</sup>
AgX	45	I <sub>2</sub>	5	2	200	55	2×10 <sup>2</sup>

<sup>a</sup>silver content of Ag-KTB is about 78-mg Ag/g Ag-KTB as compared to 360-mg Ag/g AgX.  
Ag-KTB is available from Bayer, Federal Republic of Germany.

<sup>b</sup>The information in this table was taken from ref. 14

表3.3.2 硝酸銀添着シリカゲル (AC-6120/H<sub>1</sub>)<sup>a</sup> の模擬再処理オフガスヨウ素

除去効率 (実規模計画用比較試験)<sup>b</sup>

Conditions (dew point, 30°C) <sup>c</sup>	Bed depth (cm)	Superficial velocity (cm/sec)	Removal efficiency (%)	DF	Loading (g I <sub>2</sub> )
Humid air + 1% NO <sub>2</sub> 150°C	10	~25	99.9998	5 × 10 <sup>4</sup>	18.1
Humid air + 2.5% NO <sub>2</sub> 150°C	10	25	99.9987	7.6 × 10 <sup>4</sup>	18.1
Humid air + 5.0% NO <sub>2</sub> 150°C	10	25	99.9997	3 × 10 <sup>5</sup>	18.1
Humid air + 5.0% NO <sub>2</sub> 120°C	10	25	99.9998	5 × 10 <sup>5</sup>	18.1

<sup>a</sup>AC-6120/H<sub>1</sub> is a highly impregnated form of AC-6120, containing up to 12 wt % Ag, whereas AC-6120 normally contained 7 to 8 wt % Ag; grain size, 1 to 2 mm.

<sup>b</sup>The information in this table was taken from ref. 13

<sup>c</sup>Relative humidity of ~1.0% 4.0 vol % H<sub>2</sub>O at 30°C.

表3.3.3. AgXフィルターによる対<sup>129</sup>I除染係数および浸透率

Name of campaign	Loading time (day)	Decontamination factor <sup>(1)</sup>	Penetration ratio <sup>(2)</sup> (%)	Remark
GT-PWR	74	100	1.1	
C-2	371	75	1.3	
81-1a	484	73	1.4	
81-1b	570	58	1.7	
81-2	710	57	1.7	
82-1a	817	27	3.7	

$C_0$  (Concentration of <sup>129</sup>I at the upstream)

(1)

$C_2$  (Concentration of <sup>129</sup>I at the downstream)

(2)

$$\frac{C_2}{C_0} \times 100$$

表 3.3.4 AgZ、AC-6120 吸着材による対DOG ヨウ素の操作条件と除染係数

TEST No.	Bed Material	Inlet I <sub>2</sub> (ppm)	Outlet I <sub>2</sub> (ppm)	Inlet NO <sub>x</sub> (ppm)	Off-Gas Flowrate l/m (scfm)	Carrier Gas	DF
1	AgZ	100	<0.06	4,400	99 (3.5)	N <sub>2</sub>	>1,600
2	AgZ	100	<0.03	2,700	99 (3.5)	Air	>3,300
3	AgZ	100	<0.05	2,200	99 (3.5)	Air	>2,000
4	AgZ	100	<0.03	4,500	99 (3.5)	Air	>3,300
5	AgZ	140(a)	<0.10	6,100(b)	79 (2.8)	Air	>1,400
6	AC-6120	270	<0.02	220	42 (1.5)	N <sub>2</sub>	>11,000

(a). Average (I<sub>2</sub>) = 140 ppm; peak (I<sub>2</sub>) = 360 ppm.

(b). Average (NO<sub>x</sub>) = 6,100 ppm; peak (NO<sub>x</sub>) = 10,500 ppm.

表3.3.5 新吸着材の比較

	銀ゼオライト (AgX)	銀アルミナ (AgA)	銀シリカゲル (AgS)
担体	Molecular Sieves 13X	Activated Alumina	Silica Gel
添着物質	Ag <sup>+</sup>	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>
添着量(g/g担体)	≒0.6	≒0.1	≒0.1
実績	再処理	LWR:タンクベント	再処理
銀利用率(%)	30~70	95	95
NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> O, R/Hの影響	大	小	小
吸着量(mg CH <sub>3</sub> I/g吸着材)	200 mg CH <sub>3</sub> I/g	100 mg CH <sub>3</sub> I/g	
再生後の吸着量 (当初の吸着量に対する比率%)	I <sub>2</sub> ≒ 85~90% CH <sub>3</sub> I < 5% 回数と共に更に漸減 <sup>11)</sup>	I <sub>2</sub> ≒ 95% <sup>15)</sup> CH <sub>3</sub> I < 5% 7回の再生でI <sub>2</sub> については吸着量は不变 <sup>7)</sup> 20回の再生で吸着量は、~90%を維持	I <sub>2</sub> ≒ 100% <sup>15)</sup> CH <sub>3</sub> I < 5%
D F	PNCの場合 ~ 10 <sup>2</sup> LMFBR再処理 > 10 <sup>3</sup> <sup>11)</sup>		> 10 <sup>4</sup>
価格	AgA, AgSの10倍として 右同規模で~6000万円?	800 t/yr工場で、年間 ~200 kg Ag 必要 1986年価格で ~600万円 <sup>2)</sup>	
安定性	安定固化体	安定固化体	

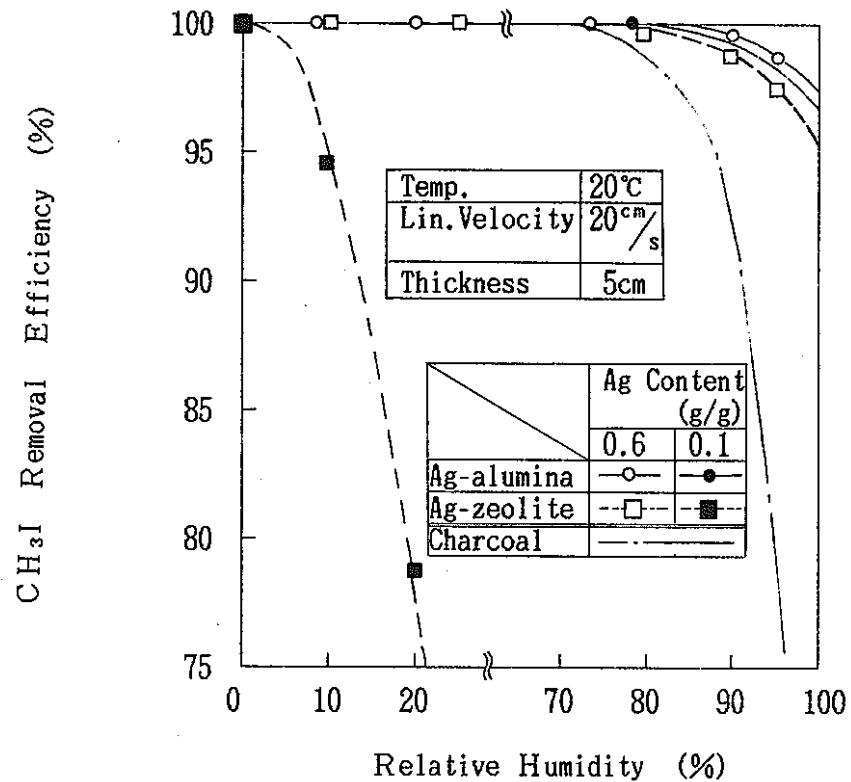


図3.3.1 CH<sub>3</sub>I除去効率／相対湿度

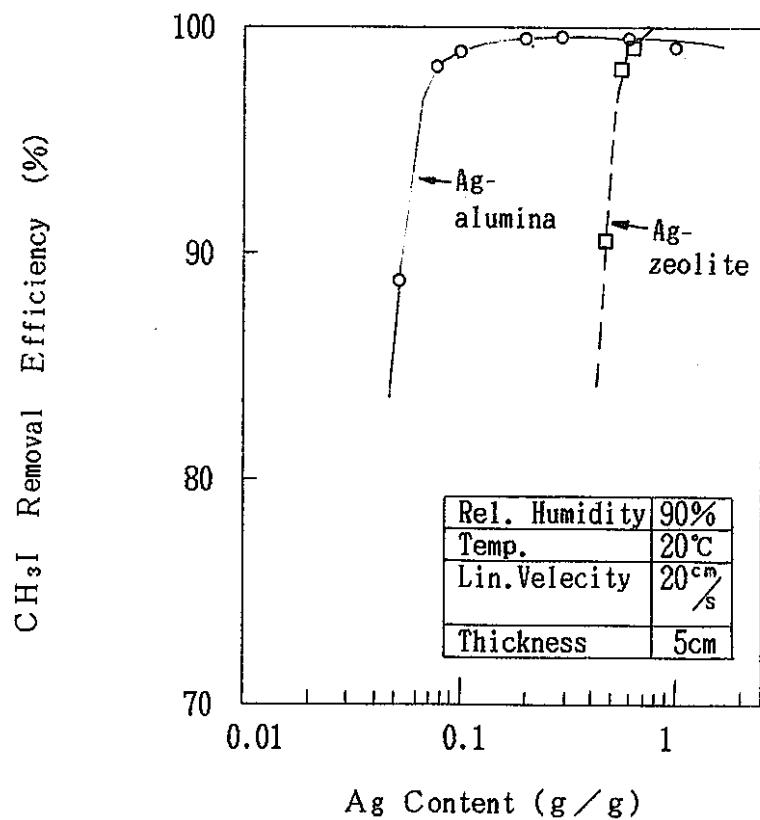


図3.3.2 CH<sub>3</sub>I除去効率／Ag含有量

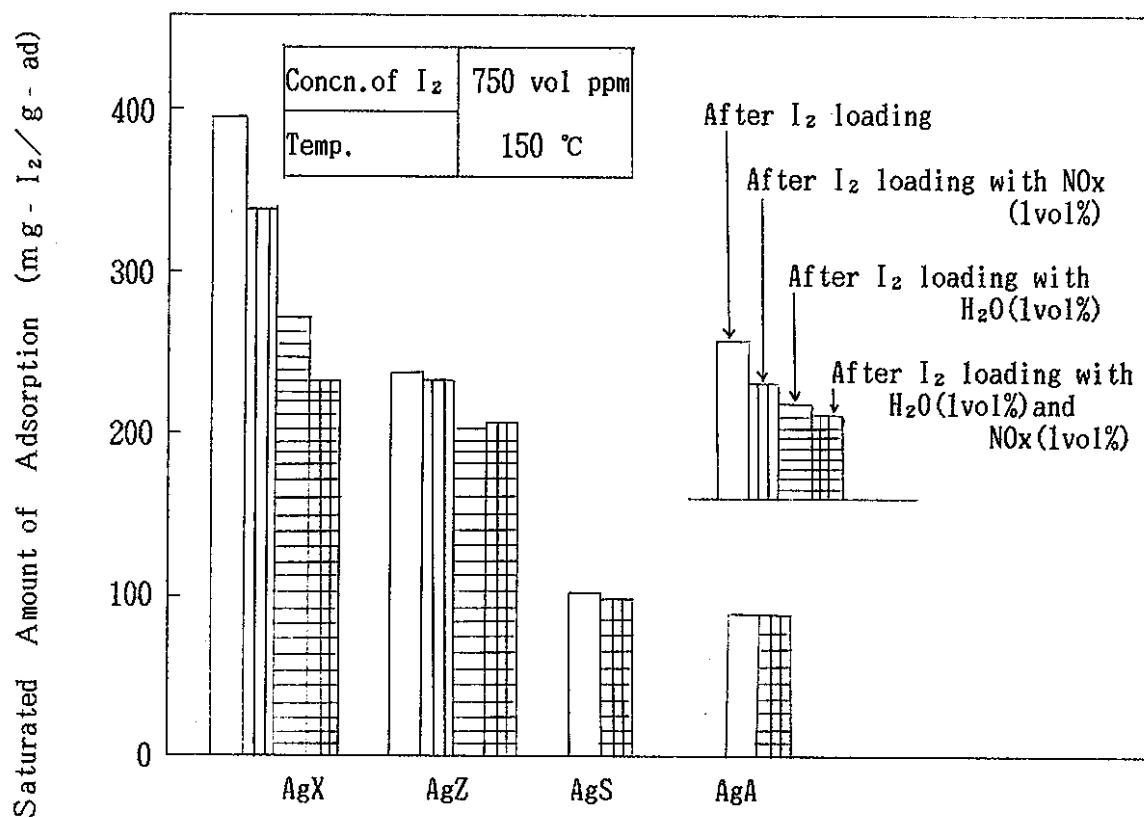


図3.3.3. I<sub>2</sub>平衡吸着量

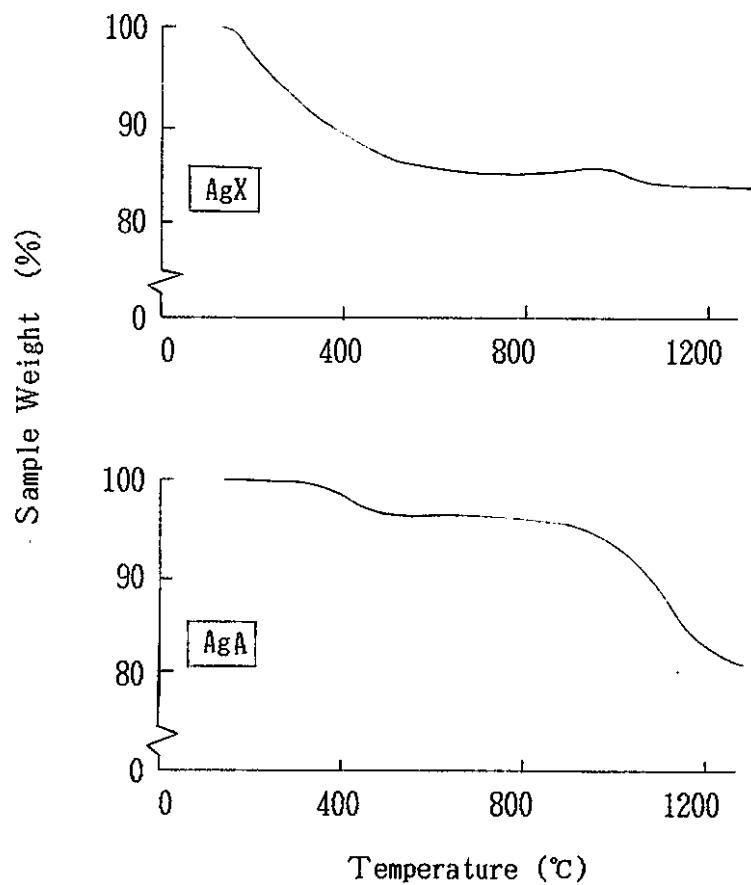


図3.3.4. AgX、AgAの熱重量分析

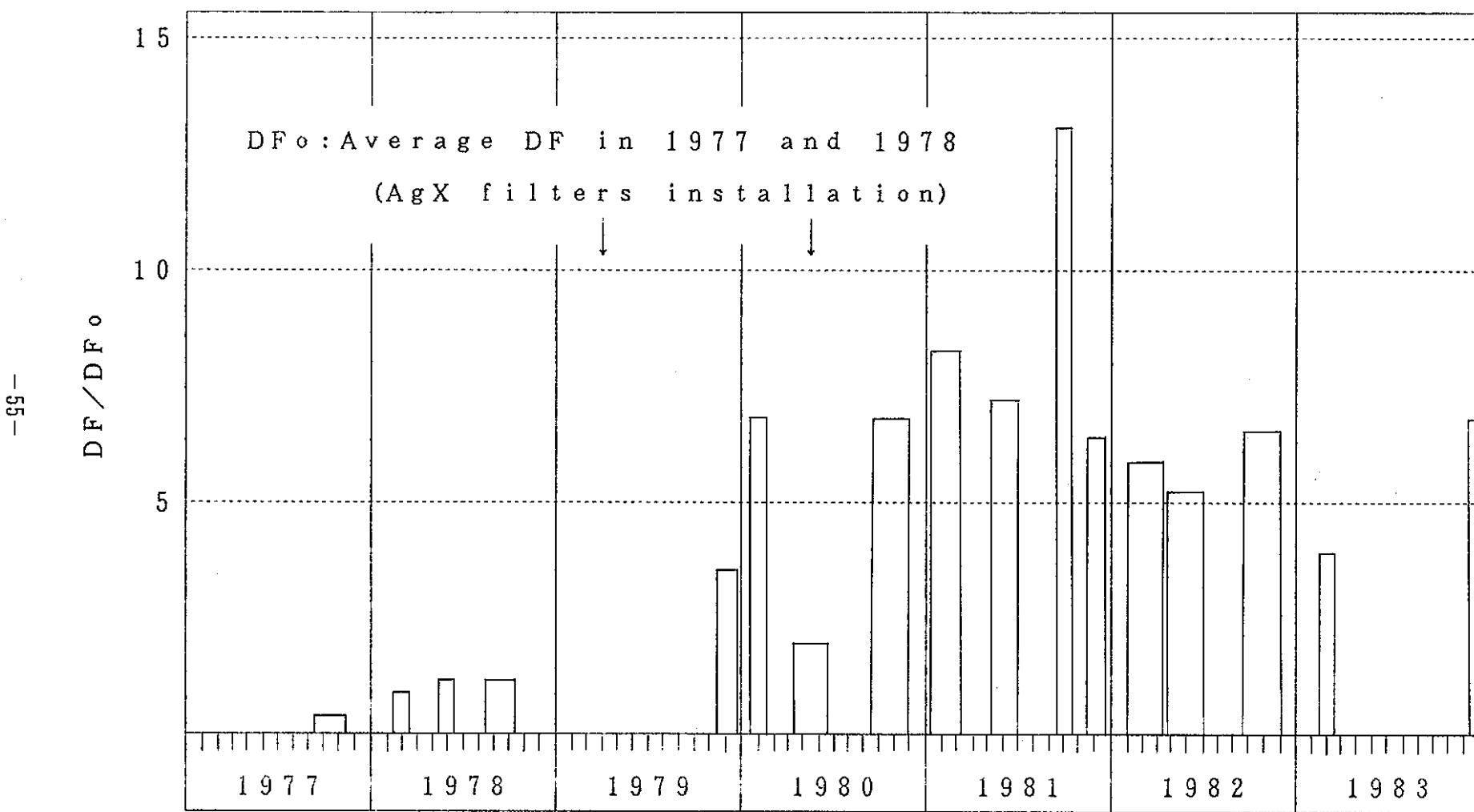


図3.3.5 プラントにおける総除染係数プロファイル

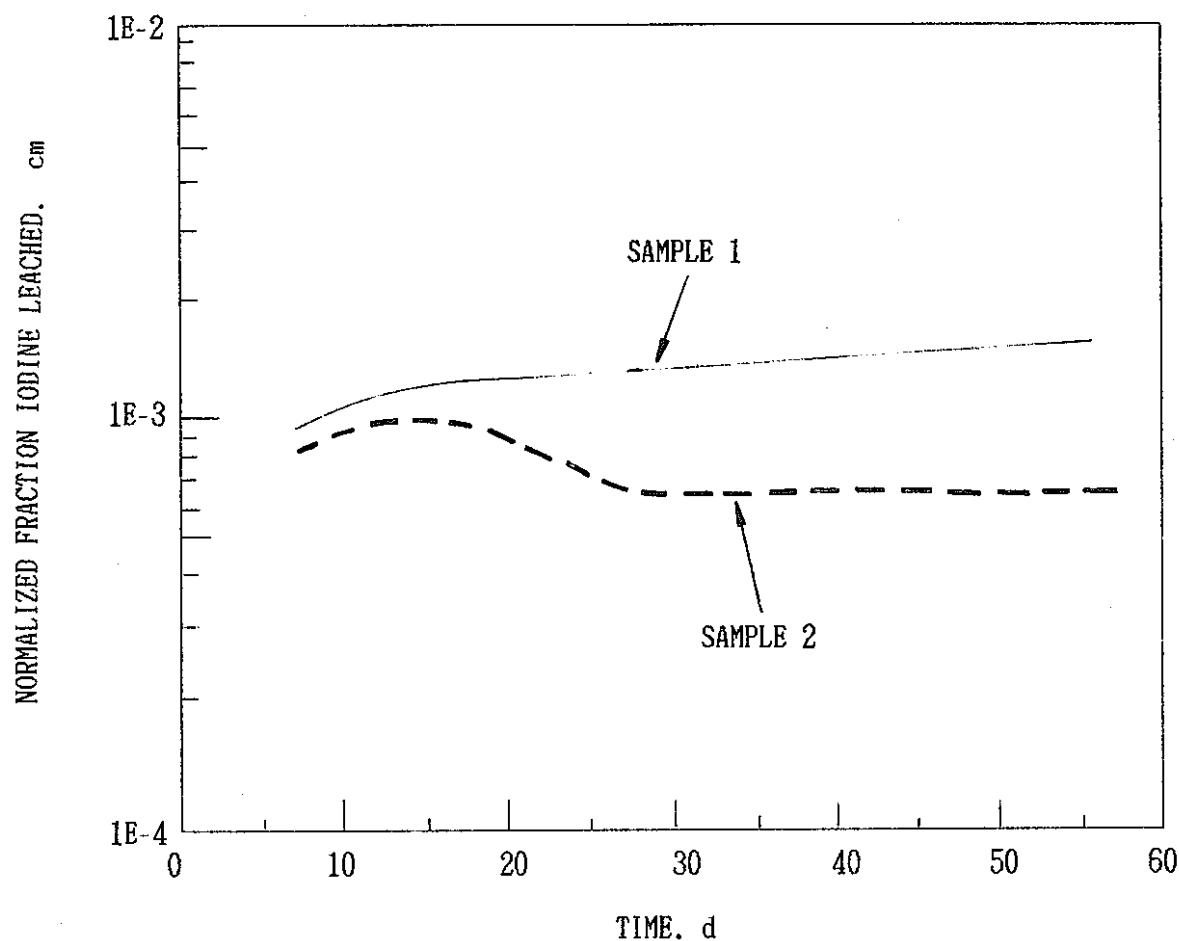


図3.4.1 0.8mol/(g乾燥セメント+AgZ)含有  
AgZI (150mgI/gAgZ) ポルトランド  
III型セメントの静的浸出試験

(注) SAMPLE 1, SAMPLE 2の内容については、原文中に明確にされていないが、傾向把握試料としては有効である。

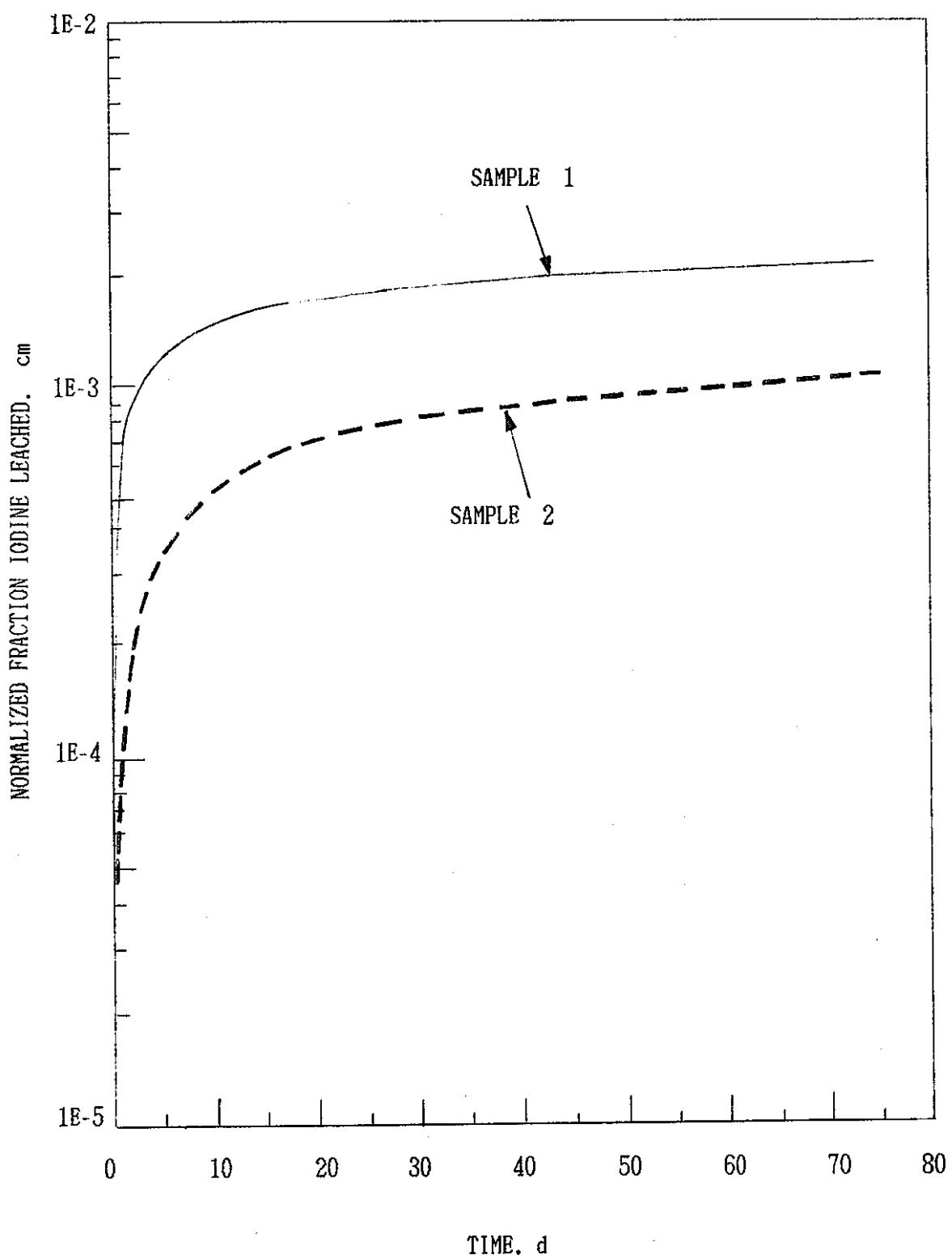


図 3.4.2 0.8mol/(g 乾燥セメント + AgZ)含有  
AgZI (150mgI/gAgZ) ポルトランド  
Ⅲ型セメントの模擬動的浸出試験

(注) SAMPLE 1, SAPMLE 2の内容については、原文中に明確にされていないが、  
傾向把握試料としては有効である。

## 参考文献

- 1) A. Kawaguchi, et al. : Iodine Removal by Silver Exchanged Zeolite Filters from the Vessel Off-Gas in Tokai Reprocessing Plant : 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf : CONF-820833 p.1142 ~1152 (1982)
- 2) 松岡 伸吾ら：再処理オフガス処理処分の意義と方法；原子力学会誌， Vol. 28, No. 8, p. 11 ~ 19 (1986)
- 3) U. S. Regulations 40 CFR 190 (1977)
- 4) G. Brazzone, et al. : Iodine Filtering for French Reprocessing Plants, 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf : CONF-820833, p.237~ 247 (1982)
- 5) M. Kikuchi, et al. : Removal of Radioactive Methyle Iodide by Silver Impregnated Alumina and Zeolite, Nuclear Engineering and Design, Vol. 47 p.283 ~287 (1978)
- 6) M. Kikuchi, et al. : New Adsorbent, Silver Alumina for Radioactive Iodine Filter : 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf : CONF-820833, p.626 ~ 640 (1982)
- 7) S. Hattori, et al. : Removal of Iodine from Off-Gas of Nuclear Fuel Reprocessing Plants with Silver Impregnated Adsorbents : 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf : CONF-840806 p.1343~1360 (1984)
- 8) R. D. Ackley and Zell Combs ; Applicability of Inorganic Sorbents for Trapping Radioiodine from LMFBR Fuel Reprocessing Off-Gas, ORNL/TM-4227 (1973)

- 9) D.T. Pence, F.A. Duce and W.J. Meack : Adsorption Properties of Metal Zeolites for Airbone Iodine Species, p.581 in Proceedings of the 11th AEC Air Cleaning Conf : CONF-700816 (1970)
- 10) J.G. Wilhelm, et al. : Head-End Iodine Removal from a Reprocessing Plant with a Solid Solvent, p.447 in Proceedings of the 14th ERDA Air Cleaning Conf: CONF-760822 (1976)
- 11) B.A. Staples, et al. : Airborne Elemental Iodine Loading Capacity of Metal Zeolites and a Dry Method for Recycling Silver Zeolite, p.363 in Proceedings of 14th ERDA Air-Cleaning Conf ; CONF-760822 (1976)
- 12) F.Kikuchi, et al. : Experience of Iodine Removal in Tokai Reprocessing Plant, p.451~460 18th DOE Nuclear Airbone Waste Management and Air Cleaning Conf : CONF-840806 (1984)
- 13) L.L.Burger, et al. : Selection of a Form for Fixation of Iodine-129, PNL-4045, UC-70 (1981)
- 14) D.D. Jensen, L.J. Olguin and R.G. Wilbourn : Test Result from the GA Technologies Engineering-Scale Off-Gas Treatment System, p.434-450, 18th DOE nuclear air-borne Waste Mannagement and Air-Cleaning Conf. : CONF-840806 (1984)
- 15) 特願 昭60-27896, ヨウ素除去方法
- 16) S.Matsuoka, et al. : Stability and Chemical Form of Iodine Sorbed on Silver-Exchanged Zeolite X, Jurnal of Nuclear Science and Technology, Vol.21 No.11, p. 862 ~ 870 (1984)

17) T. R. Thomas, et al : 15th DOE Nuclear Air-Cleaning Conf : CONF 780819-15 (1978)

18) T. Sakurai, et al : IAEA TC-518/5 (1984)