

TN160 79-05

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。

02. 3. 20

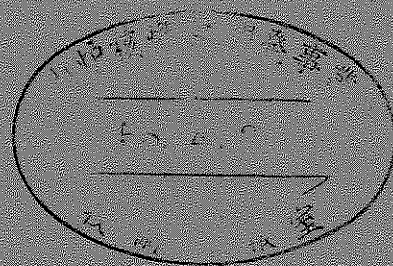
[技術情報室]

# 海外留学報告書

HTR再処理オフガス中のクリ  
プトン回収に関する研究

および

西ドイツ国における再処理オフ  
ガス中のクリプトンおよびヨウ  
素の回収技術開発の現状調査



1980年3月

動力炉・核燃料開発事業団

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大字村松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

Inquiries 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



は じ め に

本報は、科学技術庁の原子力留学生として1978年9月から1年間西ドイツ国のユーリッヒ原子力研究所化学工学研究所（E. Merz 所長）へ留学した際の研究成果や収集した研究開発に関する情報を取りまとめたものである。本報は第1部と第2部から構成されており、第1部はCO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub>系におけるPd触媒の被毒効果に関する研究報告書である。第2部はユーリッヒ原子力研究所の概要、西ドイツ国における再処理オフガス中のクリプトンおよびヨウ素の研究開発の現状に関する調査報告書である。わが国における再処理オフガス中のクリプトンおよびヨウ素の研究開発に参考となれば幸いである。

1980年 3月

動力炉・核燃料開発事業団

再 処 理 部

今 哲 郎

## 要

## 旨

西ドイツ国のユーリッヒ原子力研究所へ留学した際の研究成果と収集した研究開発に関する技術情報を取りまとめたものである。

第1部はHTR再処理バーナオフガス中のクリプトン回収用Pd触媒のヨウ素被毒効果に関する研究報告書である。模擬バーナオフガス $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$ に、ヨウ素ジェネレータで発生させたヨウ素を約9~19 ppm添加し、触媒ベットの温度変化を測定することにより触媒の劣化程度を求めた。その結果Pd触媒性能は触媒ベットへのヨウ素の吸着により劣化すること。触媒ベット表面から劣化が開始し、次第にベット内部へ劣化が進展してゆくこと。上記のヨウ素濃度範囲では、ヨウ素濃度とヨウ素被毒によるベット温度減少値との間には直線的な比例関係があること。ヨウ素濃度10 ppm以下で劣化させた触媒は一定時間の加熱空気通気により一部性能回復しうるが、ヨウ素濃度がそれ以上に増大すると性能回復は期待しえないことが確認された。今後、I-131によるトレーサテストが開始される予定である。

第2部はユーリッヒ原子力研究所(KFA)の概要紹介と西ドイツ国における再処理オフガス中のクリプトンおよびヨウ素回収技術の研究開発の現状に関する調査報告書である。後者の開発現状調査ではWAK再処理工場におけるせん断・溶解時のクリプトン、ヨウ素、 $^{14}\text{CO}_2$ の発生モード、WAK再処理工場内のヨウ素分布、カールスルーエ原子力研究センター(KFK)におけるクリプトンおよびヨウ素回収技術開発の状況を紹介した。KFKにおける開発状況はパイロットプラント建設という点ではわが国とほぼ同一の開発ステージにあると言えるが、広範囲にわたる基礎試験とコールドパイロットプラント運転試験に裏付けられた自主開発技術に立脚したものである。

## SUMMARY

The degradation of the Pd catalyst by iodine poisoning in a  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$  system (similar to the burner off-gas system of the HTR reprocessing) is reported.

The modes of the catalytic reaction without iodine were measured, changing the specific velocity of the feed gas and also the beginning temperature of the catalytic reaction. Iodine vapor is prepared by mixing a NaI solution into a  $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Three cold runs with stable iodine were performed by increasing the iodine amount added from about 10 to 20 ppm. It was found that the degradation of the catalyst happens originally on the surface bed and then it develops from the surface bed to the bottom one by the iodine poisoning. There is a good linearity between iodine concentration of the feed gas and the temperature decrease by iodine poisoning. It was also found that the recovery of the original activity of the poisoned catalyst by the thermal decomposition method is more difficult when the extent of poisoning becomes bigger than 10 ppm. It will start tracer test soon.

The generation mode of krypton-85, iodine-129 and carbon-14 from the chopper and the dissolver of WAK reprocessing plant, the distribution of iodine-129 in WAK reprocessing plant, the development status of krypton and iodine recovery from the off-gas of a fuel reprocessing plant in Kernforschungszentrum Karlsruhe (KFK) are also summarized.

# 目 次

## 第 1 部 ( 研 究 )

第 1 章	H T R 再処理オフガス中のクリプトン回収に関する研究 CO <sub>2</sub> -CO-O <sub>2</sub> 系における Pd 触媒のヨウ素被毒効果に関する研究	
1.	序	1
2.	実 験	3
2.1	実 験 装 置	3
2.2	実 験 方 法	11
2.3	ヨウ素の調整	13
3.	結果および考察	16
3.1	安定ヨウ素添加の予備実験	16
3.2	ヨウ素無添加のコールドテスト	18
3.2.1	触媒反応開始温度と触媒反応パターン	19
3.2.2	フィードガス中の CO 濃度と触媒反応時の最大ベット温度との関係	24
3.3	安定ヨウ素添加のコールドテスト	27
3.3.1	安定ヨウ素添加による触媒劣化のパターン	27
3.3.2	劣化触媒の加熱通気再生法の検討	32
3.3.3	ヨウ素ジェネレーターの使用に伴なう問題点	36
3.3.4	劣化触媒の交換方法の検討	36
3.4	放射性ヨウ素添加のトレーサーテスト	38
3.5	今後の検討項目	38
	参 考 文 献	39

## 第 2 部 ( 調 査 )

第 1 章 ユーリッヒ原子力研究所の概要 .....	41
第 2 章 西ドイツ国における再処理オフガス中のクリプトンおよびヨウ素の 回収技術開発の現状 .....	53
2.1 ユーリッヒ原子力研究所 .....	53
2.1.1 クリプトン回収技術開発の現状 .....	53
2.1.2 回収クリプトンの貯蔵技術開発の現状 .....	61
2.2 カールスルーエ原子力研究センター (KFK) と WAK 再処理工場 .....	63
2.2.1 WAK 再処理工場におけるせん断・溶解時のクリプトン, ヨウ素, $^{14}\text{CO}_2$ の発生モード .....	66
2.2.2 WAK 再処理工場内のヨウ素分布 .....	66
2.2.3 KFK におけるクリプトン回収研究開発の現状 .....	75
2.2.4 KFK におけるヨウ素回収研究開発の現状 .....	90
2.3 KFA, KFK 以外の西ドイツ国で開発中の 回収 Kr-85 貯蔵技術開発の現状 .....	110
2.4 結 語 .....	113
参 考 文 献 .....	115

第 1 部 (研究)

HTR再処理オフガス中のクリプトン回収に関する研究

—— CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub>系におけるPd触媒  
のヨウ素被毒効果に関する研究 ——



## 1. 序

ユーリッヒ原子力研究所 Kernforschungsanlage Jülich (KFA) は西独におけるトリウム核燃料サイクルの研究開発センターであり、ペブルベット型高温ガス実験炉 AVR (15 MWe; He ガス出口温度 950 °C) が 1967 年から稼動しており、又その使用済燃料要素の小型再処理技術開発施設 JUPITER (Juelicher Pilotanlage für Thorium Element Reprocessing: 処理能力 2 Kg/日) が 1976 年より建設中である。さらにこの JUPITER のバーナオフガス中の希ガス回収装置 AKUT-II (Die Anlage zur Abtrennung von Aerosolen, Krypton und Tritium; CO<sub>2</sub> 吸収法, 処理能力 10 m<sup>3</sup>/h) が据付調整中である。また溶解オフガス中の希ガス回収工学試験装置 KRYOSEP-I および II (液化蒸留法) が試験中である。この他回収希ガスの貯蔵時の安全評価が実施されている。〔1〕～〔4〕 (詳細は第 2 部で紹介する。)

トリウム核燃料要素は、グラファイト中に ThO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> 粉末を分散させその外側をパイロティックカーボンで二重にコーティングしたいわゆるタドン型燃料 (径 6 cm, U-235.1%, Th-232.1%, 重量 200 g, Duplex PyC) であり, AVR には約 20,000 個が装荷されている。この燃料要素は 60 個/日で AVR より取出され, JUPITER のプールで約 180 日冷却後セル内に搬入され燃焼度の測定後ハンマーミルで粉碎されさらにグラファイトバーナ部 (流動床可焼式) で添加 O<sub>2</sub> により約 750~800 °C で酸化脱被覆され, グラファイトは CO<sub>2</sub> となりオフガス系へ放出される。残った重金属を含む灰は, 溶解部で Thorex 試薬 (13M HNO<sub>3</sub>-0.1M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-0.05M HF) で連続溶解され (0.3 Kg 重金属/時間), 溶解オフガスはアルカリ洗浄後オフガス系へ放出される。なお溶解液中の U, Th はミキサセトラによる溶媒抽出法 (主として 30% Vol TBP/n-dodecane を利用した Acid Thorex process) により FP から分離, 精製される。(JUPITER のプロセスブロックダイヤグラムは Fig 2-2 参照)

さて, HTR 燃料再処理オフガス中の希ガスの回収に当っては JUPITER の Head End の特徴等によりバーナーオフガスおよび溶解オフガスの 2 つが対象ガスとなる。すなわち, LWR 燃料再処理 (Purex process) オフガス中の希ガス回収の場合には動燃のクリプトン回収パイロットプラントの様にせん断および溶解の両ガスの合体後処理しうが, これに対し HTR 燃料再処理の場合にはオフガス化学組成がバーナーオフガスと溶解オフガスとは全く異なる (バーナーオフガスの化学組成は CO<sub>2</sub> 90%-CO 10%, 溶解オフガスのそれは N<sub>2</sub> 80%-O<sub>2</sub> 20% である。) 点および溶解部に発生する Kr-85 の不必要な希釈を回避するという観点から, 両ガスは合体させず各々独自の希ガス回収プロセスで処理する技術を開発中である。

バーナーオフガス中の希ガス回収プロセス (AKUT-II) では, 低温高圧の CO<sub>2</sub> 溶液精留部 (-25~25 °C, Max 100 bar) での CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> との爆発反応を防止するため CO が Pd 触媒反応塔で前処理

除去される。溶解オフガス中の希ガス回収プロセスでは液化蒸留部での爆発や配管閉塞を防止するため $O_2$ および $NO_x$ がPd触媒反応塔で前処理除去される。

一方、これらの触媒はオフガス中に含まれる微量のヨウ素により被毒し著しく触媒性能を劣化する懸念がある。溶解オフガス系( $N_2-O_2$ 系)の場合については既に若干の研究報告がある。すなわち、オフガス中のヨウ素濃度が0.2 ppm以上になると0.5% Pd含有触媒の性能が劣化されることが日立製作所の遊佐英夫氏等により報告されており[5]、又触媒へのヨウ素のLoading量が $1.0 \text{ mg/g}$ を超えると0.5% Pd含有触媒および0.13% Pt含有触媒の性能が劣化されることがカールスルーエ原研(KFK)のR.V. Ammon等により報告されている[6]。又、ヨウ素のLoading量が $0.2 \text{ mg/g}$ の場合0.5% Ru含有触媒性能は劣化しないが、0.5% Pd含有触媒性能が劣化されることが動燃の稲田栄一氏等により中間報告されている[12]。バーナオフガス系( $CO_2-CO$ )の場合についてはオフガス中のヨウ素濃度が2 ppmでもPt触媒が著しく劣化するというアメリカの国立アイダホ原子力エンジニアリング研(INEL)の研究中間報告があるにすぎない[7][8]。

そこで本研究ではバーナオフガス中に含まれる微量ヨウ素によるPd触媒の被毒作用について検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 実 験 装 置

実験装置のフローシートを Fig. 1-1 に、装置の外観を Fig. 1-2 に示す。主要機器の仕様を Table 1-1 に示す。グローブボックス内部の外観を Fig. 1-3 に示す。グローブボックス外部の外観を Fig. 1-4 に示す。オフガス流量調整系と酸素分析計系の外観を Fig. 1-5 に示す。触媒塔およびヨウ素ジェネレータの温度コントロールおよび温度記録系の外観を Fig. 1-6 に示す。ヨウ素サンプラーの放射能測定系の外観を Fig. 1-7 に示す。この実験装置は次の様な特徴を有する。

1) 実験装置は放射性ヨウ素のコンテイメントを確立するためできるだけグローブボックス内に収納され、コールドテスト用ヨウ素ジェネレータとアフタクーラーのみがガラス製でその装置・配管は全て金属製である。グローブボックス内のヨウ素ジェネレータとセーフティベットの系以降の配管を除いた、いわゆる予熱器・触媒反応塔・アフタクーラとそれらの配管系のリークレートは  $1.8 \times 10^{-6}$  mol.ℓ/sec (He ディテクターによる実測値) であった。

2) ヨウ素ジェネレータは  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液の温度とキャリアーガス流量の調節により所定量のヨウ素を発生させる方式である。コールドテスト用にはガラス製ヨウ素ジェネレータがトレーサーテスト用には金属製のものが使用された。

3) 触媒反応内には Pd 触媒が充てんされた。なおトレーサーテスト用の触媒反応塔は、真空ポンプ吸引によりグローブボックス外から劣化触媒を取出し新触媒の再充てんができる様な構造である。

4) 触媒反応塔の入口側および出口側に取付られた放射性ヨウ素サンプラーには銀浸漬無機質ヨウ素吸着フィルター AC 6120 が充てんされている。このサンプラーはその両端に取付けたクイックジョイントの操作により簡単に本体から取りはずしボックス外でそのままシンチレーションカウンターで測定できる様な構造である。

5) 触媒反応塔出口側に設けられた残留酸素濃度分析計用のサンプルラインには、放射性ヨウ素の前処理除去用のサンプラー(上記放射性ヨウ素サンプラーと同一寸法および同一構造)が取付られた。

6) プロセス配管のバックエンドには、プロセスオフガス除染用のセーフティベット (AC 6120 が充てんされている) が設置されており、セーフティベット上部に取付られたクイックジョイントの操作により簡単に本体から取はずせる構造である。

7) グローブボックス内部への入・排気除染用にチャコールフィルターがグローブボックス外に設置された。

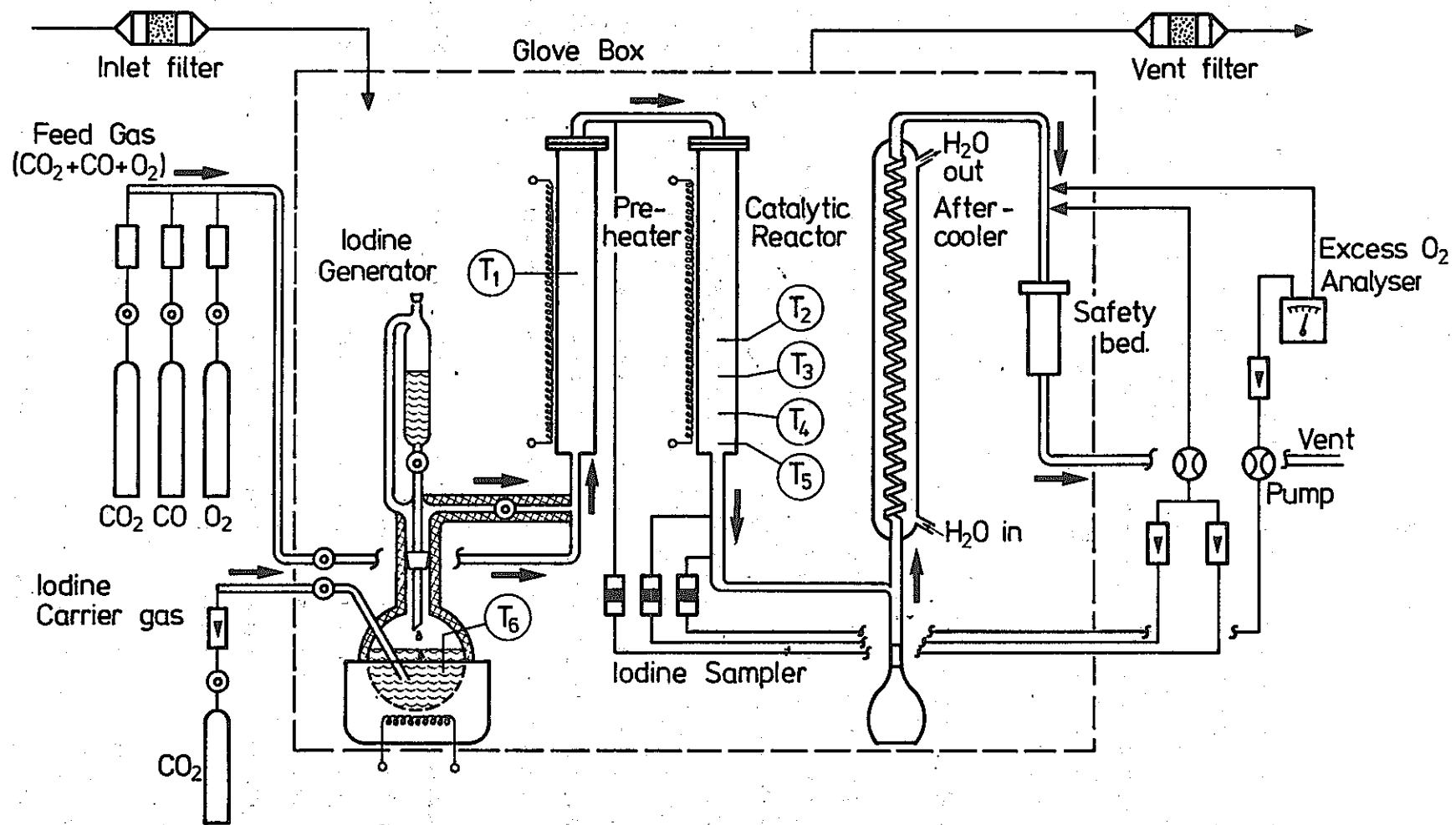


Fig. 1-1 実験装置のフローシート

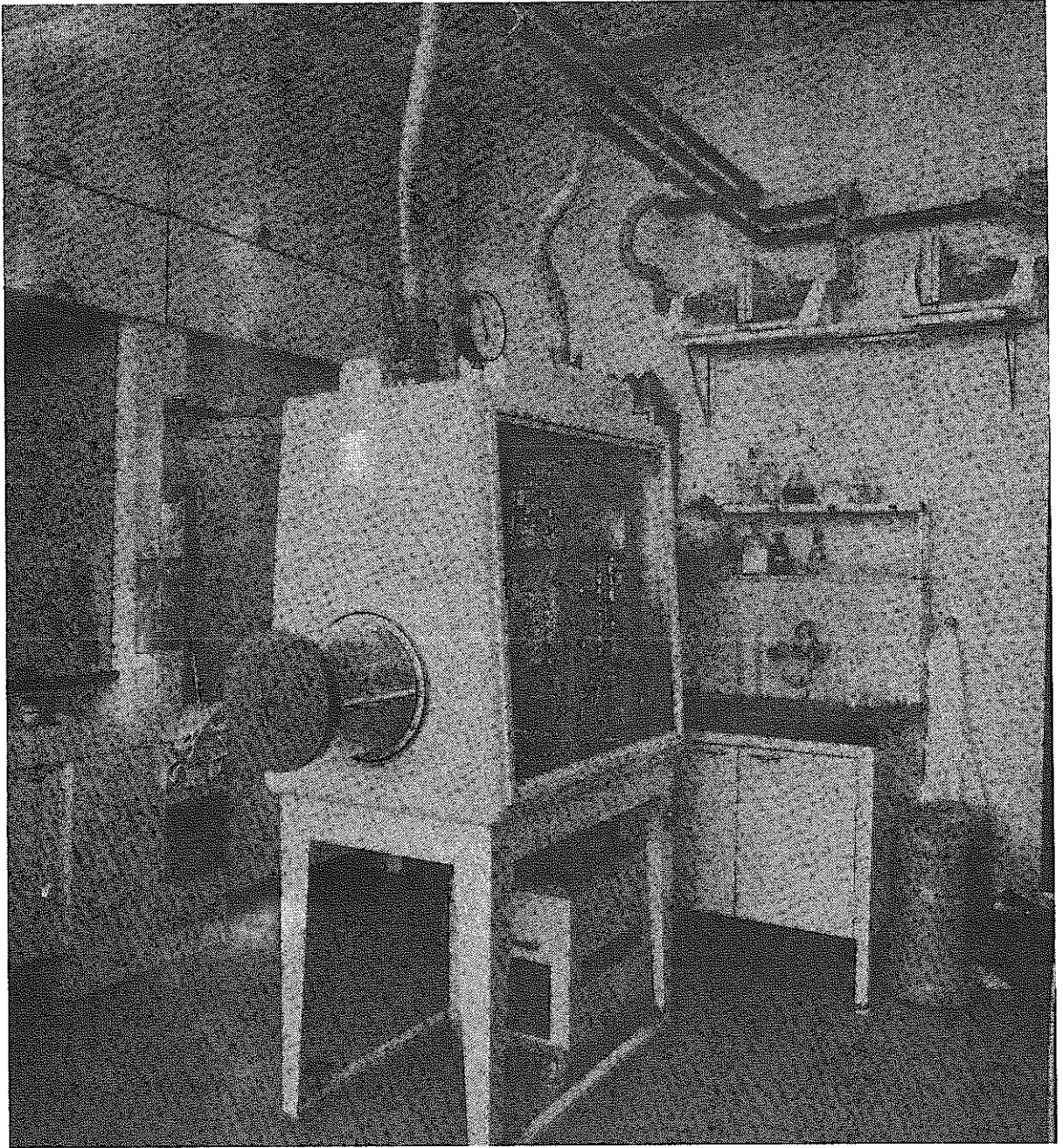


Fig. 1-2 実験装置の外観

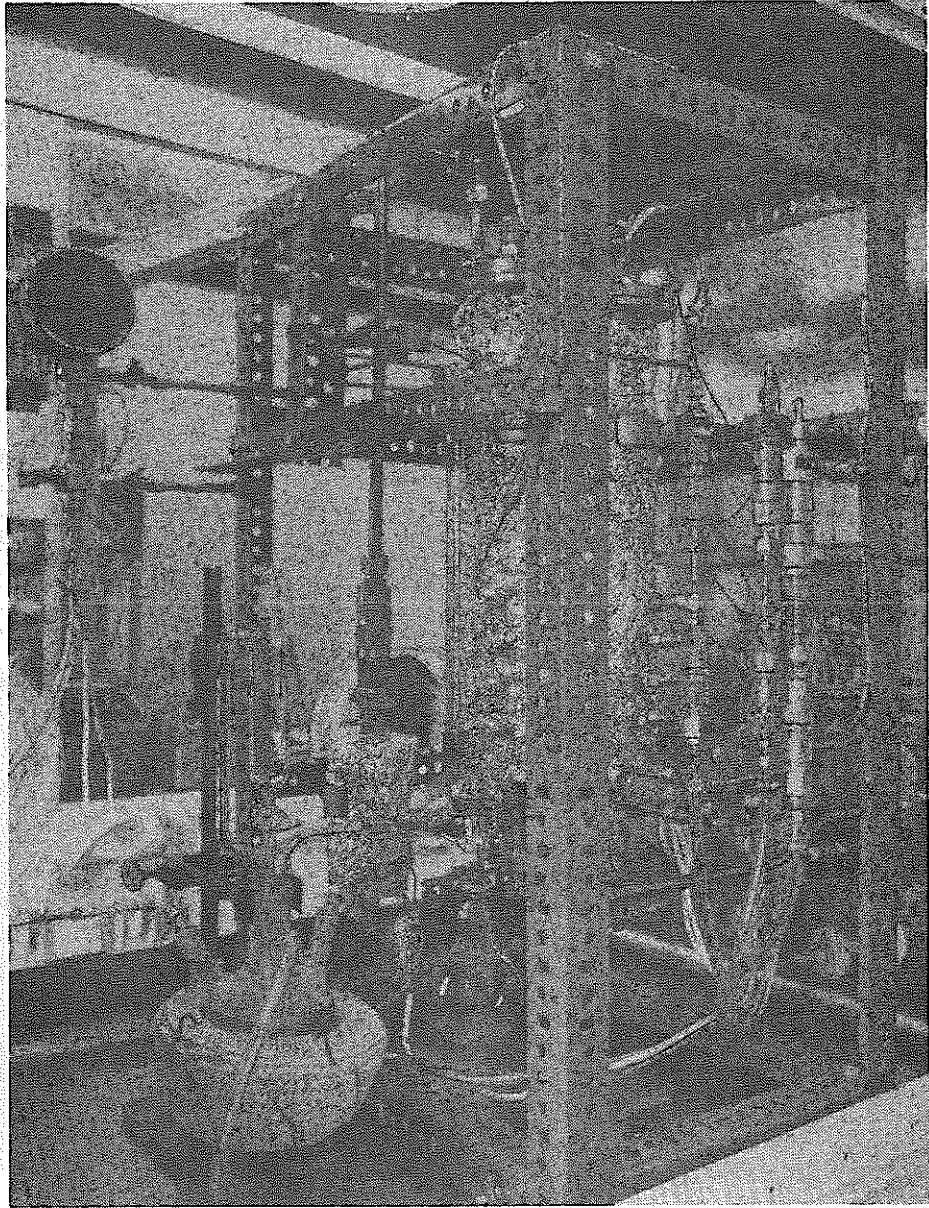


Fig 1-3 グローブボックス内部の外観  
(正面側からみた組立中の写真)

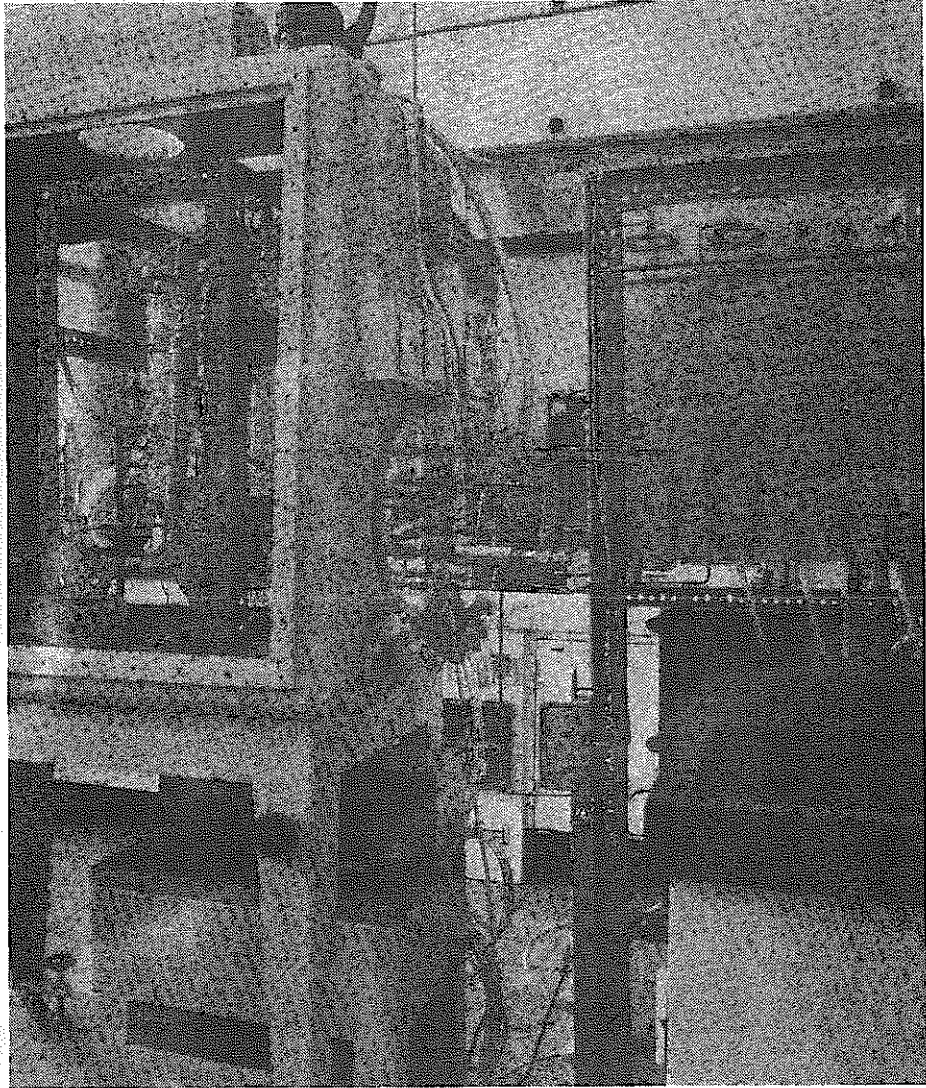


Fig. 1-4 グローブボックスの外観

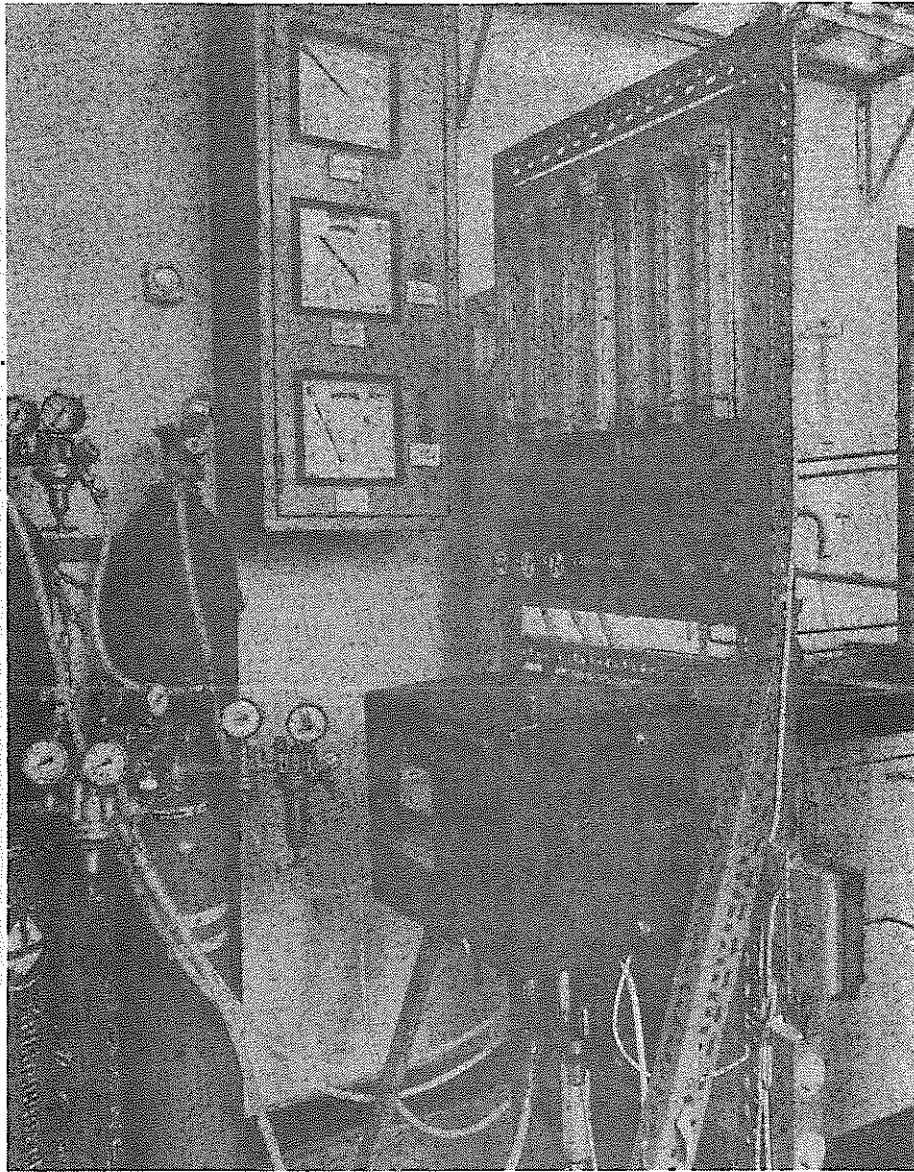


Fig 1-5 オフガス流量調整系と酸素分析計系統の外観



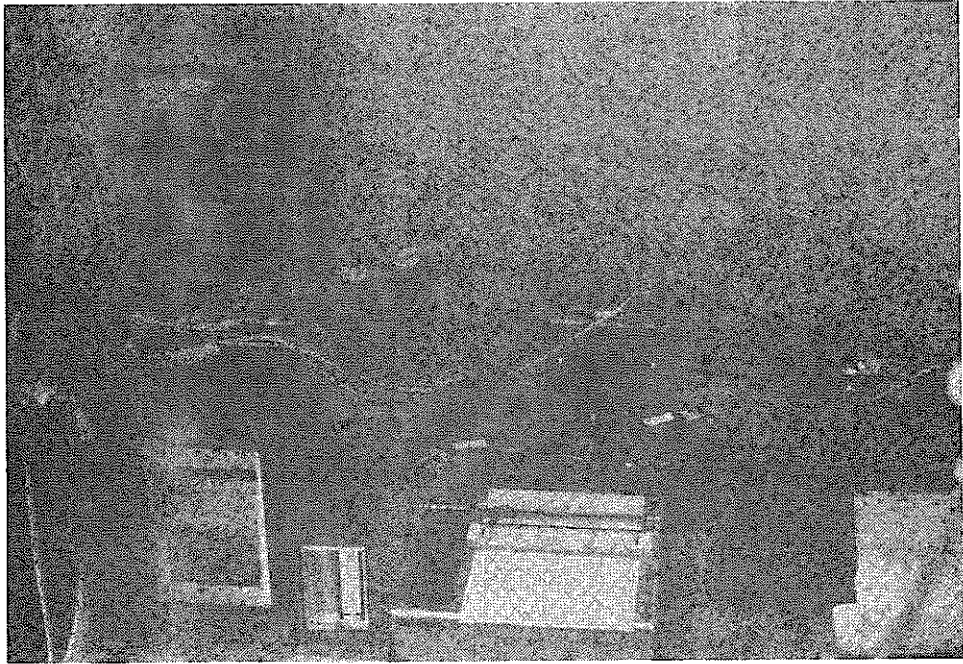


Fig. 1-6 触媒塔およびヨウ素ジェネレーターの  
温度コントロールおよび温度記録系の  
外観

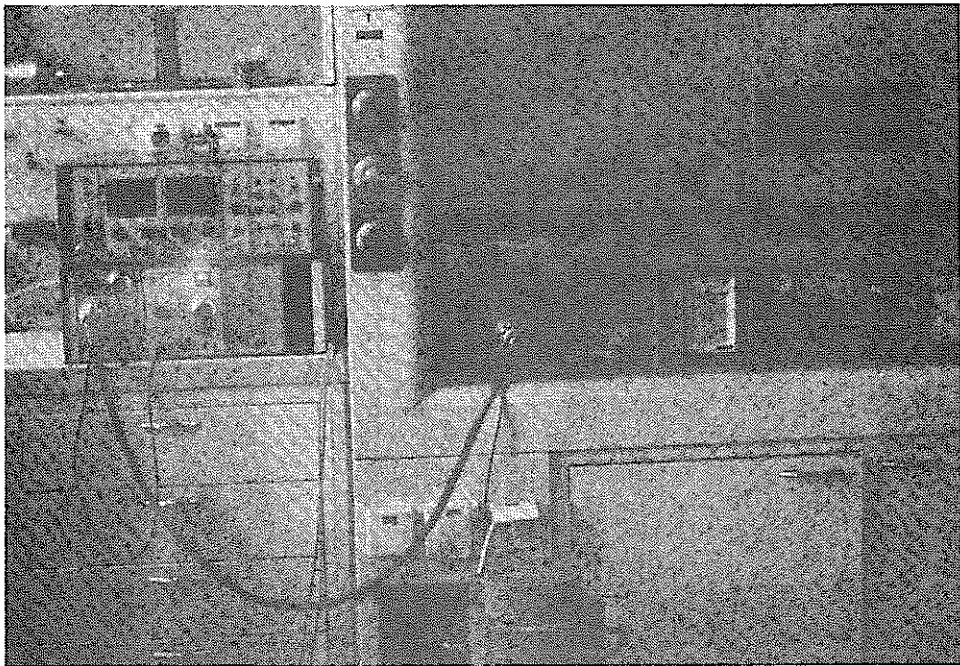


Fig. 1-7 ヨウ素サンプラーの放射能測定系の外観

Table 1.-1. 主要機器の仕様

NAMES	SPECIFICATIONS
Iodine generator	1.) For cold test: 500 ml glass flask with 50 ml solution dropper 2.) For tracer test: 500 ml metal vessel with the solution dropper and the liquid changer
Catalyser pre-heater	34 mm $\phi$ x 400 mm, Stainless steel tube with a tape heater (600 W)
Catalytic reactor	34 mm $\phi$ x 400 mm, Stainless steel tube with a tape heater (600W). The volume of the packed catalyst is variable. The characteristic of the catalyst: KCE 1422 made by Kali-Chemie, Engelhard Katalysatoren GmbH, Pd content 0.15%/g of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , pellets of 3 mm diameter.
After-cooler	25 mm $\phi$ x 480 mm: Pyrex glass cooler by water
Safety bed	40 mm $\phi$ x 100 mm, Stainless steel vessel. Packed iodine filter (AC 6120) - 80g, The quick joint is attached to the upper part of the safety bed.
Iodine sampler	8 mm $\phi$ x 31 mm, Stainless steel tube. Packed iodine filter (AC 6120) 1.0g, The quick joint is attached to both sides of the iodine sampler.
O <sub>2</sub> Analyser	Paramagnetic type oxygen analyser Type OA 137 made by SERVOMEX, measurable range 0 - 1, 2.5, 5, 10, 25% O <sub>2</sub> (5 stages)
$\gamma$ -ray counter	Single channel scintillation counter with 3 inch NaI crystal, made by Berthold
Temperature recorders	Temperature recorder with 6 pens. PHILIPS Transkomp. 192, etc.

## 2.2 実験方法

実験条件を Table 1-2 に示す。使用したガスおよび試薬類の化学的純度を Table 1-3 に示す。

Table 1-2 実験条件

NAME	OPERATING CONDITION
Feed gas	<p>Chemical composition (Average)</p> <p>CO<sub>2</sub>        92.4 %</p> <p>CO            5.0 % (2 - 6 %)</p> <p>O<sub>2</sub>            2.6 %</p> <p>(I<sub>2</sub>            0.1 - 20 ppm)</p> <p>Specific velocity (throughput)</p> <p>5000 - 15,000 l/h per l of the catalyst</p>
Catalytic reactor	<p>Bed height (Bed volume)</p> <p>80mm (72.6ml) or 115mm (104.4ml)</p> <p>The beginning temperature of the catalytic reaction (T<sub>S</sub>)</p> <p>135°C - 385°C</p>
Iodine generator	<p>Bath temperature 30 - 50°C</p> <p>Flow rate of the iodine carrier gas (CO<sub>2</sub>)</p> <p>0 - 7.21 l/h</p>

Table 1-3 ガスと試薬の化学的純度

Chemical purity of the feed gas and reagents

NAMES	CHEMICAL PURITY																								
Feed gas and I <sub>2</sub> carrier gas	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;"></th> <th style="width: 15%;">Purity</th> <th style="width: 15%;">Impurity</th> <th style="width: 15%;">Max.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CO<sub>2</sub></td> <td>99.5 %</td> <td>O<sub>2</sub> 39 ppm,</td> <td>N<sub>2</sub> 321 ppm</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td>99.0 %</td> <td>H<sub>2</sub> 3000 ppm,</td> <td>O<sub>2</sub> 1000 ppm</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>N<sub>2</sub> 6000 ppm,</td> <td>CH<sub>4</sub> 250 ppm</td> </tr> <tr> <td>O<sub>2</sub></td> <td>99.5 %</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Air</td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Purity	Impurity	Max.	CO <sub>2</sub>	99.5 %	O <sub>2</sub> 39 ppm,	N <sub>2</sub> 321 ppm	CO	99.0 %	H <sub>2</sub> 3000 ppm,	O <sub>2</sub> 1000 ppm			N <sub>2</sub> 6000 ppm,	CH <sub>4</sub> 250 ppm	O <sub>2</sub>	99.5 %			Air	-		
	Purity	Impurity	Max.																						
CO <sub>2</sub>	99.5 %	O <sub>2</sub> 39 ppm,	N <sub>2</sub> 321 ppm																						
CO	99.0 %	H <sub>2</sub> 3000 ppm,	O <sub>2</sub> 1000 ppm																						
		N <sub>2</sub> 6000 ppm,	CH <sub>4</sub> 250 ppm																						
O <sub>2</sub>	99.5 %																								
Air	-																								
Span gas to check O <sub>2</sub> concentration in CO <sub>2</sub> gas	CO <sub>2</sub> + 10.3 % O <sub>2</sub> made by Messer Griesheim																								
Chemical reagents	NaI 250 g (for analysis) NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12 H <sub>2</sub> O 1 kg (for analysis) made by E. Merck AG, Darmstadt																								

次に実験方法の手順を述べる。まず目的とするヨウ素蒸気圧を得るため、ヨウ素ジェネレータ内の  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液の液温度が所定値となる様にマントルヒータの加熱温度を調節する。一方、触媒反応塔内のガス温度および流量が所定値となる様に予熱器および触媒反応塔の加熱ヒータを調節するとともに  $\text{CO}_2$  ガスを約 1.5 時間通気する。触媒反応塔の上・中・下部の温度分布が均一になりかつ所定の触媒反応開始温度 ( $T_s$ ) に到達したら、さらに所定の濃度比となる様に流量を調整して  $\text{CO}$  および  $\text{O}_2$  を通気し、 $\text{CO}$  と  $\text{CO}_2$  との触媒反応のパターンを観察する。反応時の触媒反応塔温度が平衡値に到達したら (約 1 時間後)、ヨウ素ジェネレータ内に  $\text{NaI}$  溶液を添加するとヨウ素が揮発し始める。所定の流量でヨウ素キャリアーガス ( $\text{CO}_2$ ) を通気することより、メインフィードガス ( $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$ ) に所定量のヨウ素を添加する。その後、触媒反応塔内の触媒表面部等の温度減少および残留  $\text{O}_2$  濃度の増大の有無を観察する。

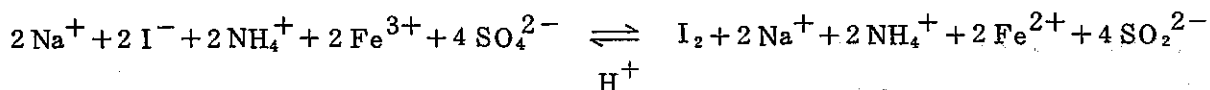
触媒反応塔を通過するガスのうち一定量をヨウ素サンプラーに通気してヨウ素を捕集し捕集された  $\text{I-131}$  の放射能強度を  $\text{NaI}(\text{TI})$  シンチレーションカウンターで測定する。計算により添加したヨウ素濃度を求める。触媒反応塔の前後に設けたヨウ素サンプラーの放射能強度の比較により触媒塔内にトラップされたヨウ素量を求める。

### 2.3 ヨウ素の調整

ヨウ素固体の飽和蒸気圧はヨウ素ジェネレータの温度に依存し Table 1-4 および Fig. 1-8 の様になり (9), 約  $50^\circ\text{C}$  を超えると急激に蒸気圧が増大し始める。発生したヨウ素蒸気をキャリアーガスで希釈して触媒反応塔にフィードされるガス中のヨウ素濃度はヨウ素ジェネレータの温度と希釈用キャリアーガスの流量でコントロールできる。本実験で調整するヨウ素濃度は  $1 \sim 20$  ppm と極めて低濃度なのでヨウ素ジェネレータの温度は  $30$  又は  $50^\circ\text{C}$  に保持した。

ヨウ素蒸気の入手方法としては、水冷下での  $\text{NaI}$  溶液の酸化によりヨウ素結晶を析出させ乾燥してヨウ素結晶を入手しそれを一定温度で昇華させる方法が一般的であったが、この方法は単結晶入手までの手順が複雑でしかも長時間を要する欠点がある。一方、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液の温度が高ければ (約  $100^\circ\text{C}$ )、その溶液中に  $\text{NaI}$  を滴下してやると容易にヨウ素蒸気が発生しうる (10)。そこで本実験では後者の方法を選定した。

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  70g 含有溶液 200 ml, 濃 酸 30 ml, 水 20 ml, 計 250 ml の混合溶液に  $\text{NaI}$  20.7g 含有溶液 50 ml を適下してやると次の酸化還元反応により  $\text{I}_2$  が発生し始め、最大 17.5g (理論値) が発生しうる。



しかし実際には上述した様なヨウ素ジェネレータの温度やキャリアーガスの流量だけでなく、ジェネレータ内壁や連結配管中への付着度合により発生ヨウ素量は著しく異なってくる。本実験では発生ヨウ素量はI-131 トレーサのNaI溶液への添加量およびヨウ素トラップに捕集された放射能強度の測定法により再確認される。

Table 1-4 固体状ヨウ素の蒸気圧

Vapor pressure of solid iodine (9)

Temp (°C)	0°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
計算値	0.032	-	0.131	-	0.311	0.469	0.699	1.027	1.494	2.146
測定値	0.030	-	0.131	-	0.305	0.469	0.699	1.025	1.498	2.154
P'	0.01	0.06	-	0.25	-	0.60	-	1.16	-	2.35
Temp (°C)	55°	58.1°	60°	65°	66.3°	70°	75°	80°	85°	86°
計算値	3.050	-	4.285	5.962	-	8.210	11.19	15.11	20.21	-
測定値	3.069	-	4.285	5.962	-	8.196	11.21	15.09	20.21	-
P'	-	-	4.42	-	-	8.35	-	15.9	-	-
P''	-	4.9	-	6.05	6.25	-	11.5	15.15	-	21.25
Temp (°C)	90°	92°	95°	96.8°	100°	102.7°	105.7°	110°	113.8°	
計算値	26.78	-	35.20	-	-	-	-	-	-	
測定値	26.78	-	35.24	-	-	-	-	-	-	
P'	27.0	-	-	-	47.5	-	-	47.5	-	
P''	-	29.6	-	37.8	-	50.65	59.85	-	87.0	

Note:

計算値 Calculated value by G.P. Baxter and M.R. Grose  
 $\log P = -106.393 + 46.611 \log T - 0.031677 T$   
(P...mm Hg, T...absolute temperature)

測定値 Observed value by G.P. Baxter, C.H. Hickey and W.Ch. Holmes (0-45 °C), and also by G.P. Baxter, M.R. Grose (50-95 °C)

P' Observed value by K. Stelzner, G. Niederschulte

P'' Observed value by W. Ramsay, S. Young

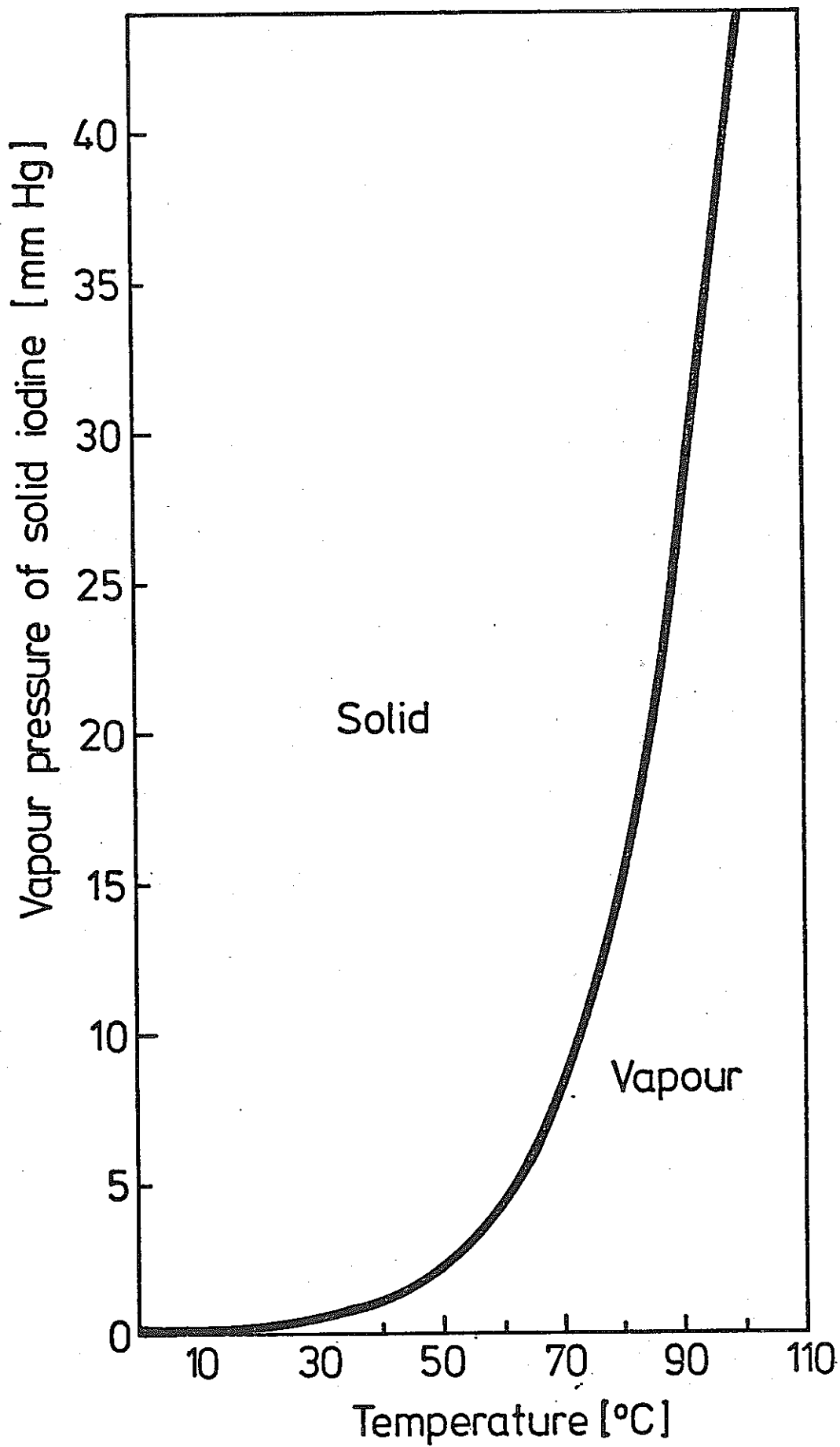


Fig. 1-8 固体状ヨウ素の蒸気圧曲線 [9]

### 3. 結果および考察

#### 3.1 安定ヨウ素添加の予備実験

まず触媒ベット高 80 mm, 触媒ベット容積 72.6 ml の触媒反応塔に推定 10 ppm のヨウ素含有フィードガスを最大空塔速度  $SV=15,000 \text{ h}^{-1}$  で通気し, 触媒の劣化状況がこの実験装置で把握しうののか又は必要な実験パラメータを決定するために, 以下の予備実験を実施した。なお, 使用した触媒は Pd 含有率 0.15 %/g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 粒径約 3 mm の球状触媒 (西独エンゲルハルト社製) である。

推定 10 ppm の安定ヨウ素をフィードガスに添加してゆくと, Fig. 1-9 に示した様に経時変化に比例し触媒ベット表面部温度 ( $T_3$ , 触媒表面下 10 mm) が徐々に低下してゆく。一方, 触媒ベット中央部温度 ( $T_4$ , 触媒表面下 45 mm) はほとんど変わらないが安定ヨウ素添加 1 時間後には若干の温度低下が認められた。なお, Fig. 1-10 に示した様に安定ヨウ素をフィードガスに添加してゆくと残留  $\text{O}_2$  も徐々に増加した。さらに安定ヨウ素のフィードを停止すると  $T_3$  および残留  $\text{O}_2$  量は一定となった。その後  $\text{CO}$  を若干追加増してやると  $T_3$  は急速に低下するが  $T_4$  は若干上昇し残留  $\text{O}_2$  も若干減少した (Fig. 1-9 参照)。

これらの現象は次の様に理解できる。すなわち, 触媒はベット表面部からフィードガス中に添加されたヨウ素により劣化されてゆき, 徐々に触媒ベット内部に劣化が進展してゆくものとみられる。劣化した触媒は触媒活性を失うので一定の触媒反応温度を維持できなくなり, したがってその劣化触媒部の温度は減少してゆく。又, 触媒活性を失ってゆけば未反応の  $\text{CO}$  が増え, したがって残留  $\text{O}_2$  も増加してゆく。しかしヨウ素の添加を中止すれば触媒活性はその現状のままとなるので,  $T_3$  や残留  $\text{O}_2$  は増減せずある一定値となる。なお, 劣化触媒含有ベットでは一定量以上の  $\text{CO}$  とは触媒反応ができないので, 追加  $\text{CO}$  ガスをフィードしても単に  $T_3$  が冷却されるだけにすぎなくなり,  $T_3$  が低下してゆく。一方, 正常な触媒含有ベットでは追加  $\text{CO}$  ガスとも触媒反応しうるので,  $T_4$  が上昇してゆく。(残留  $\text{O}_2$  の減少もこの反応を裏付ける。)

この予備実験結果より, この実験装置でも触媒ベットの劣化されてゆく様子が一部観察されたが  $T_4$  自体もヨウ素添加 1 時間後には若干減少していることを考えると, 触媒ベット内部への劣化の進展状況をより詳細に把握するためには, ベット底部の温度を測定する必要がある。既存の触媒塔は改造しなくてもベット高を高くするとベット底部温度も測定できる構造をしているので, 次降の実験ではベット高を 35 mm 高くした。又, ヨウ素無添加時の触媒反応のパターンを把握しておけば, ヨウ素添加時のそれと比較することにより劣化の進展状況を正確に知りうるので, 次にヨウ素無添加のコールドテストを実施した。



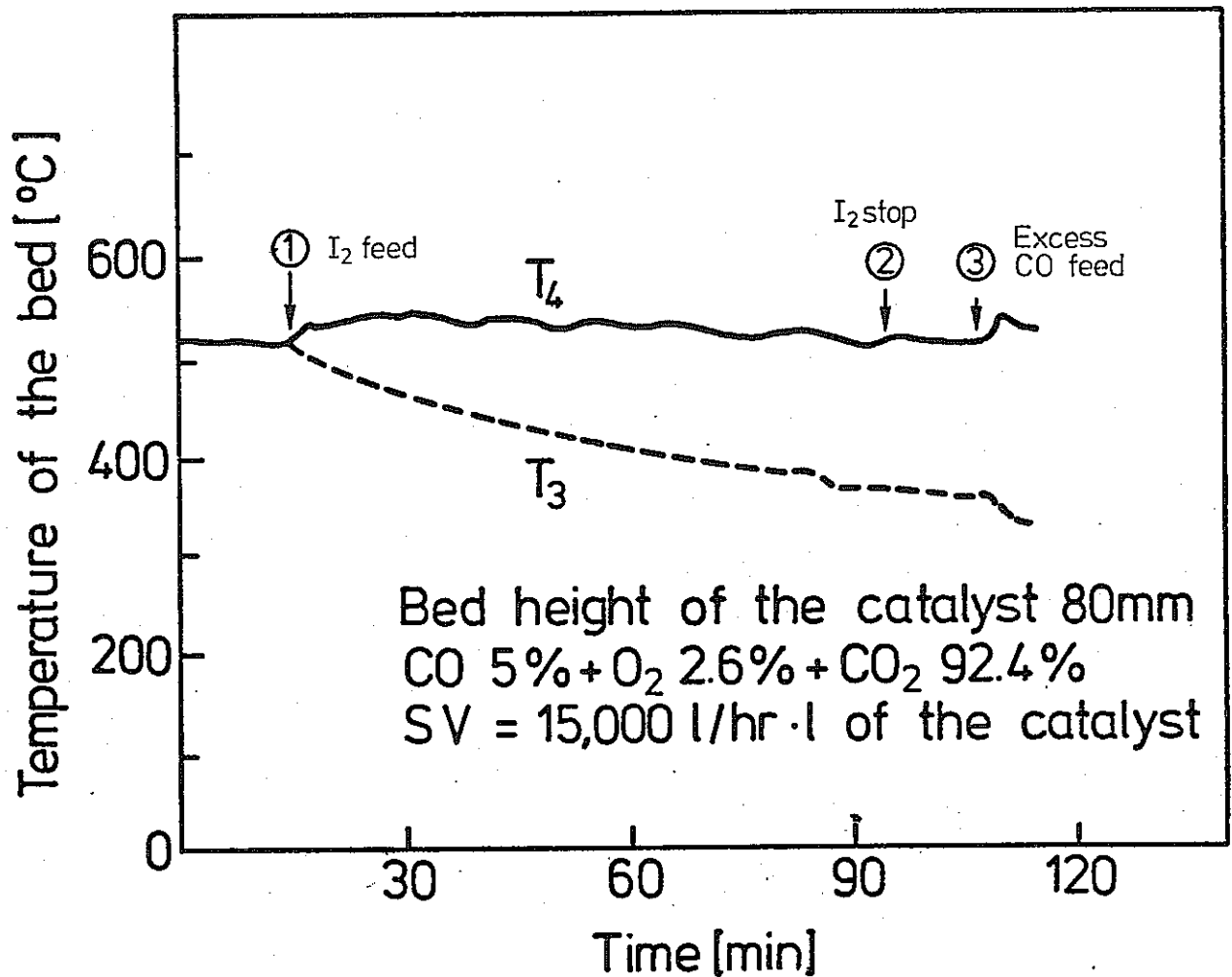


Fig. 1-9 ヨウ素添加後のベット温度曲線

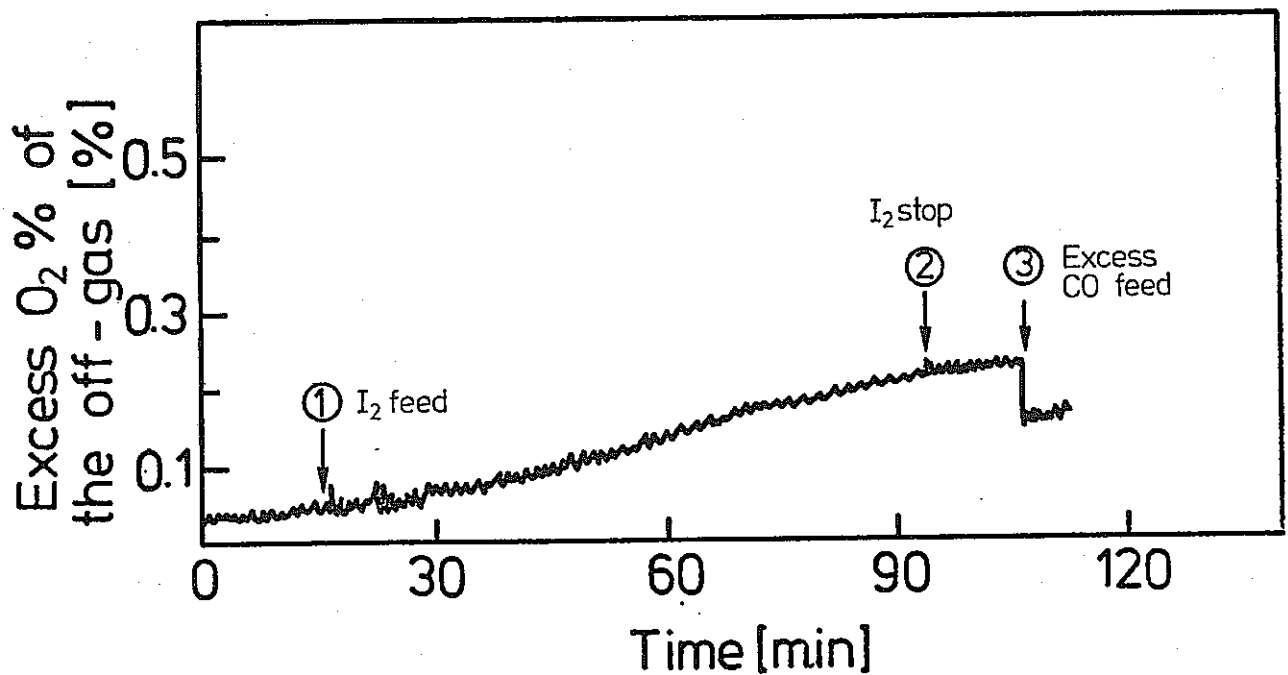


Fig. 1-10 ヨウ素添加後の残留 O<sub>2</sub> 曲線

### 3.2 ヨウ素無添加のコールドテスト

このテストでは触媒ベット高 115 mm, 触媒ベット容積 104.4 ml の触媒反応塔を使用し, フィードガスの空塔速度 (SV) と CO 濃度および触媒ベット温度を変化させた。触媒反応塔に取り付けられた Ni-Cr-Ni 熱電対温度計の位置を Fig. 1-11 に示す。

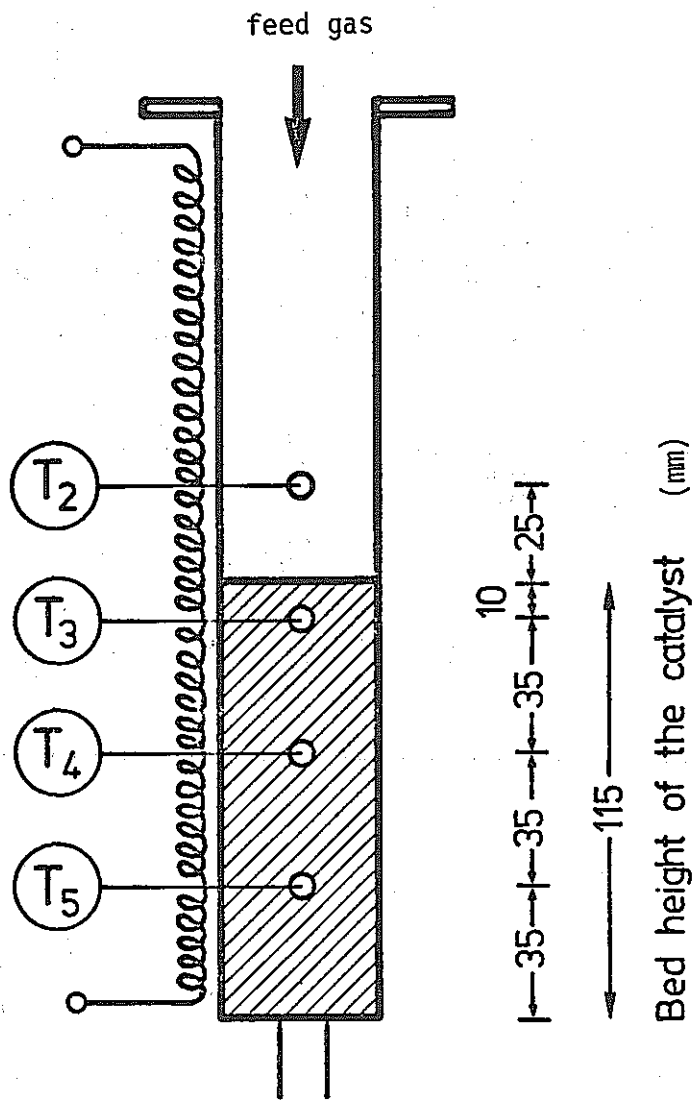


Fig. 1-11 触媒反応塔内の Ni-Cr-Ni 熱電対温度計の位置

### 3.2.1 触媒反応開始温度 ( $T_s$ ) と触媒反応のパターン

ヨウ素無添加で5% CO含有のフィードガスについてSVと $T_s$ を変化させ、触媒反応のパターンを検討した。

SV = 5,000 h<sup>-1</sup> の場合のパターン

$T_s = 180 \sim 385$  °C との関係を図. 1-12 に示す。

SV = 15,000 h<sup>-1</sup> の場合のパターン

$T_s = 180 \sim 360$  °C との関係を図. 1-13 に示す。

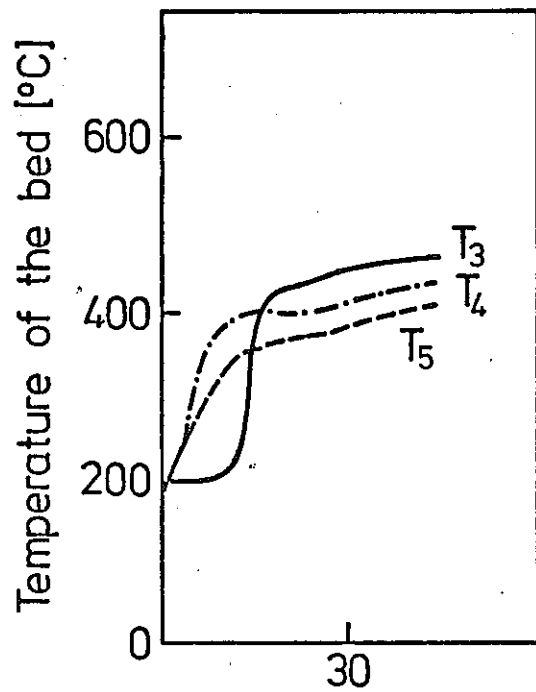
SV = 10,000 h<sup>-1</sup> の場合のパターン

$T_s = 135 \sim 340$  °C との関係を図. 1-14 に示す。

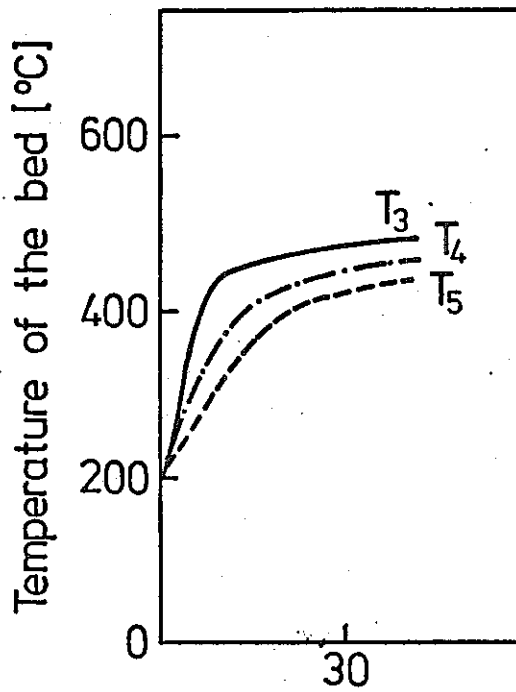
これらの実験より、SV = 5,000 h<sup>-1</sup> ではフィードガスの空塔速度がおそいためCOは触媒ベット表面部にて他部よりも十分に燃焼され、 $T_3$ が最高温度となり  $T_3 \geq T_4 \geq T_5$  の関係となる (Fig. 1-12)。ところがSV = 15,000 h<sup>-1</sup> ではフィードガスの空塔速度が速いのでCOは触媒ベット表面部では良く燃焼できず触媒ベット底部で燃焼する。したがって $T_5$ が最高温度となり、 $T_3 < T_4 < T_5$  とSV = 5,000 h<sup>-1</sup> の場合とは逆関係となる (Fig. 1-13)。これに対しSV = 10,000 h<sup>-1</sup> の場合では触媒ベット内の温度分布はほぼ均一  $T_3 \approx T_4 \approx T_5$  となることがわかった (Fig. 1-14)。したがって触媒ベット内の温度分布がほぼ均一ならば、ヨウ素添加コールドテスト時にヨウ素により劣化された $T_3$ 部に対し $T_5$ 部は良いバックグラウンド値を示しうる。そこでヨウ素添加のコールドテストはSV = 10,000 h<sup>-1</sup> で行なうことにした。

又、SVが速くなると100%のCO触媒反応を達成するには $T_s$ を上昇させてやらねばならず、SV = 15,000 h<sup>-1</sup> の場合、 $T_s$ としては約250°Cが妥当であることがわかった (Fig. 1-12~14)。

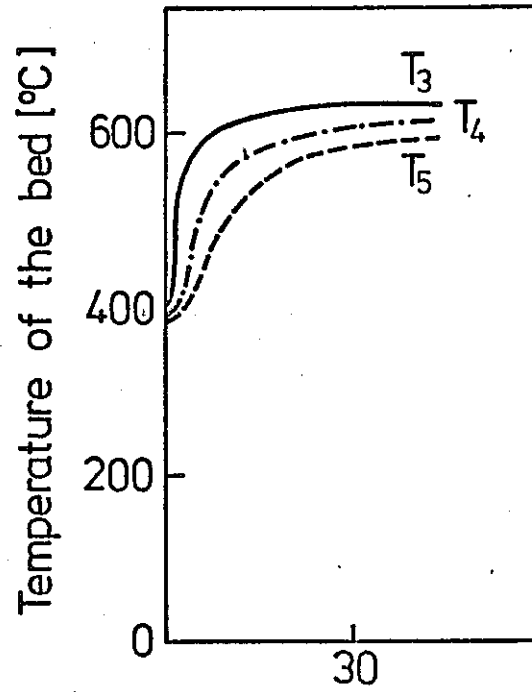
$T_s$ と触媒反応時の最大ベット温度 ( $T_{MAX}$ ) の間には Fig. 1-15 に示した様に直線関係が存在すること。また5% COとの触媒反応熱により約250°Cの触媒ベット温度の上昇が認められた。



a)  $T_s = 180^\circ\text{C}$



b)  $T_s = 205^\circ\text{C}$



c)  $T_s = 385^\circ\text{C}$

Bed height 115mm, Bed volume 104.4ml, CO 5% + O<sub>2</sub> 2.6% + CO<sub>2</sub> 92.4%

Fig 1-12  $SV = 5,000\text{h}^{-1}$  の場合の触媒反応パターン

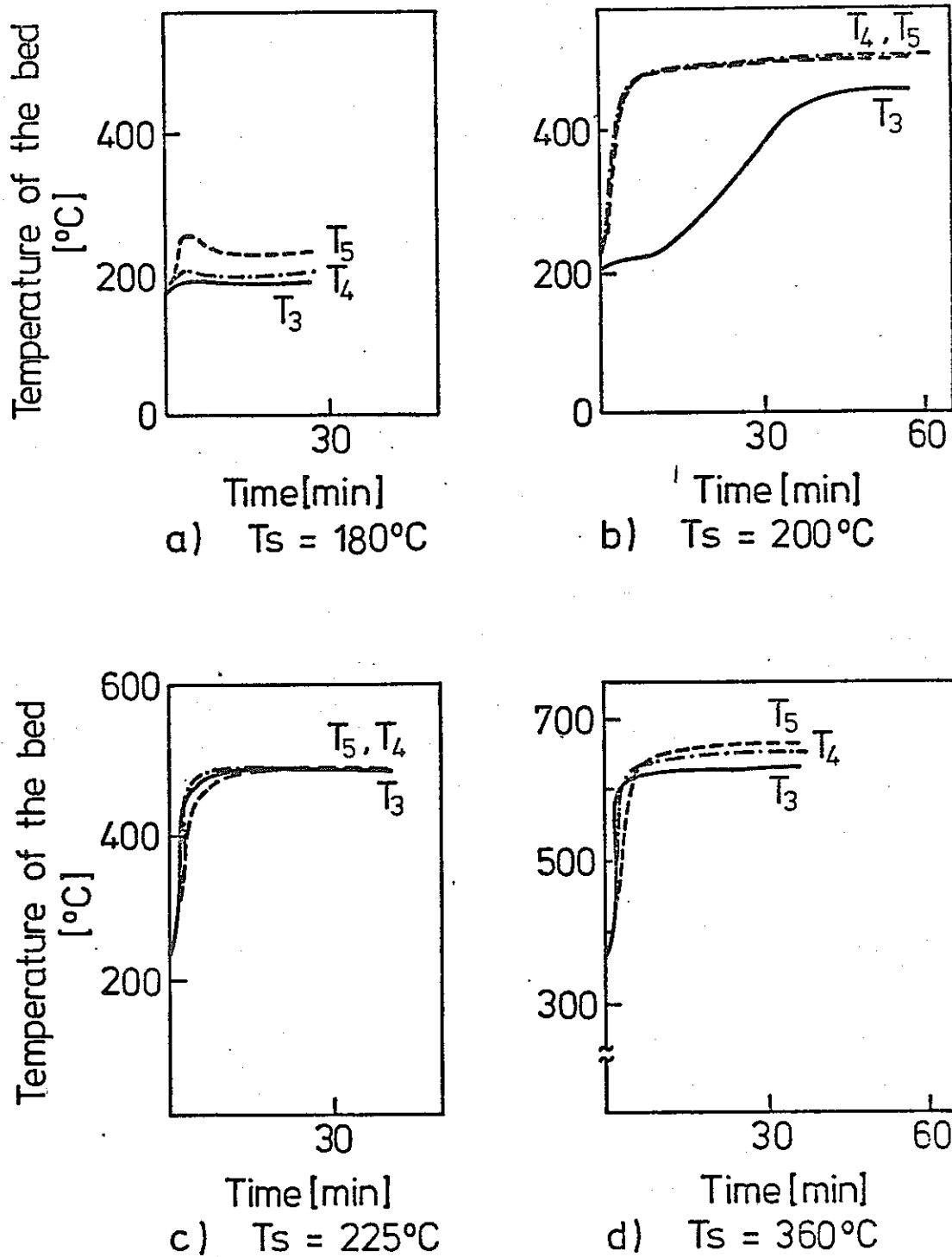


Fig. 1-13  $SV = 15,000\text{h}^{-1}$  の場合の触媒反応パターン

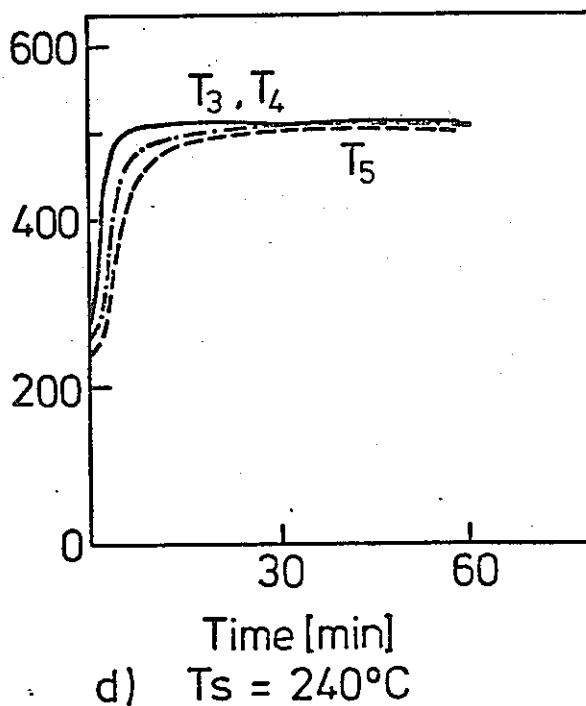
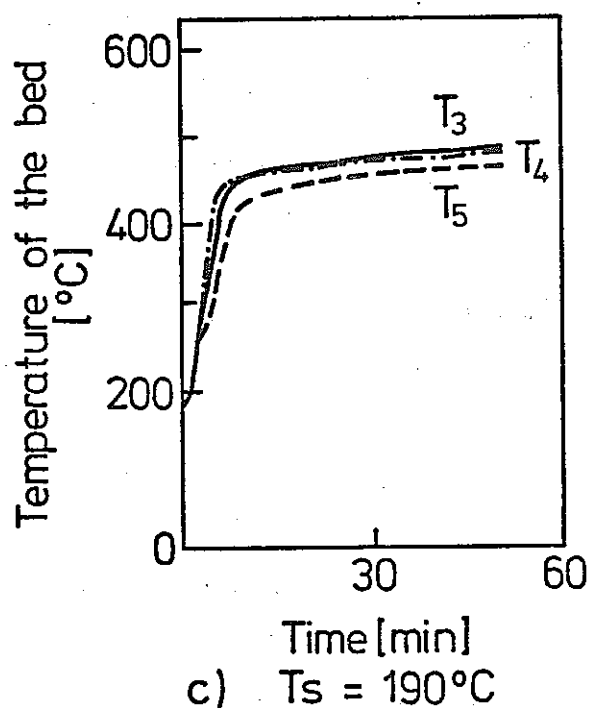
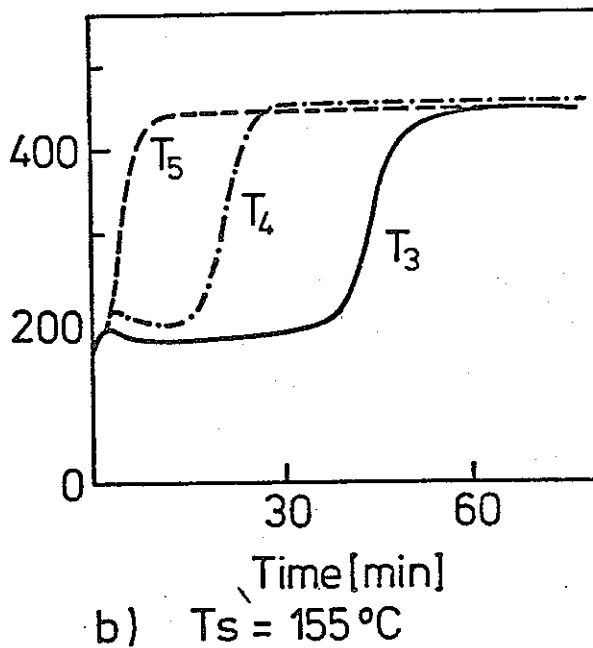
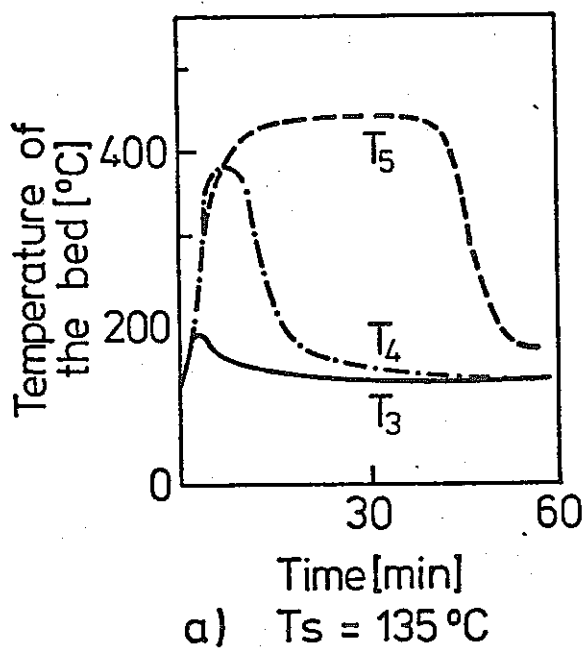


Fig. 1-14  $SV = 10,000\text{h}^{-1}$  の場合の触媒反応パターン

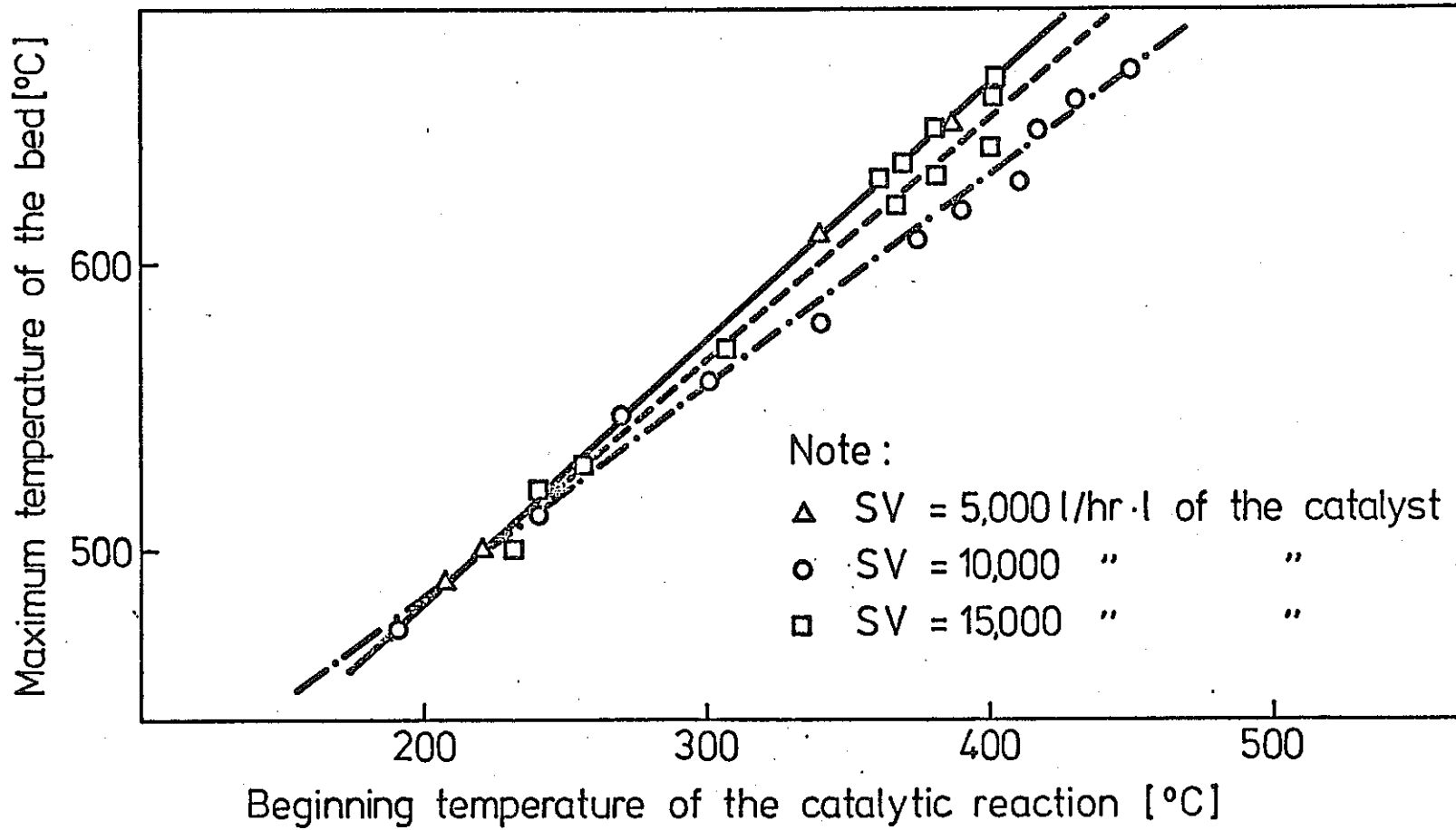


Fig. 1-15 触媒反応開始時の温度 T<sub>s</sub> と最大ベット温度 T<sub>MAX</sub> との関係

### 3.2.2 フィードガス中のCO濃度と触媒反応時の最大ベット温度(TMAX)との関係

SV = 15,000 および 5,000 h<sup>-1</sup> の場合について、各CO濃度に対応する触媒ベットの温度曲線をそれぞれ Fig. 1-16 および 17 に示した。前者より、CO濃度が2%組成の場合、SV = 15,000 h<sup>-1</sup> では T<sub>s</sub> が 245 °C でも触媒反応時のベット温度は T<sub>3</sub> < T<sub>4</sub> ≈ T<sub>5</sub> となり触媒表面では100%触媒反応が生じていないことを示めす。しかしCO濃度が増加するとともに触媒表面での反応割合が増加してゆき、CO濃度4%組成以上ではほぼ100%の反応が生じていると考えられる。又、後者よりSVがおそい場合、触媒表面から触媒反応が開始されるのでCO濃度の増加とは無関係に T<sub>3</sub> > T<sub>4</sub> > T<sub>5</sub> の関係となった。これらのデータよりCO濃度とTMAXの関係を求め Fig. 1-18 に示した。CO濃度が3~6%の領域では両者の間に直線関係が存在し、CO濃度1%当たり約60°Cの温度上昇が認められた。なおこの図よりSVが3倍に増加してもこれらの直線関係にはほとんどその影響がない様に見える。



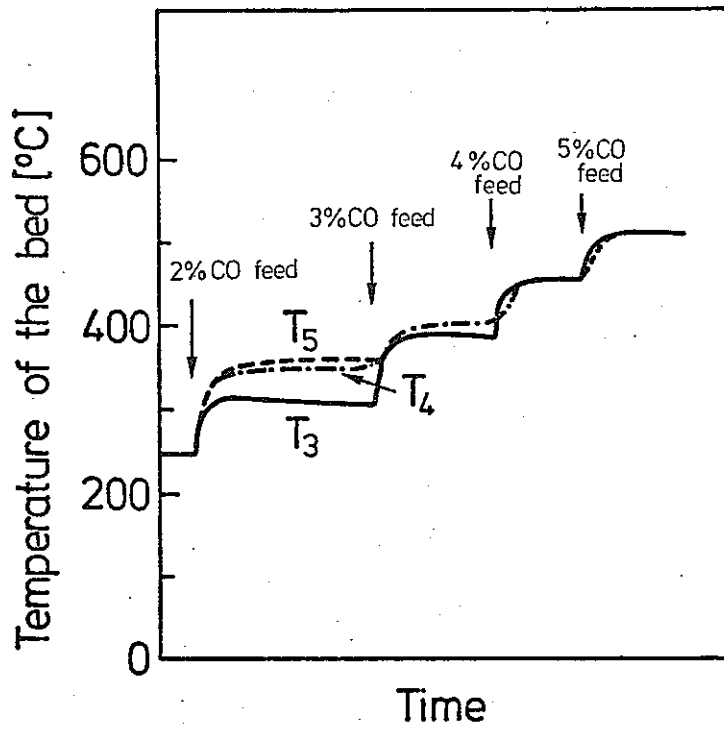


Fig. 1-16  $SV = 15,000 h^{-1}$  の場合の各 CO 濃度に対するベット温度曲線

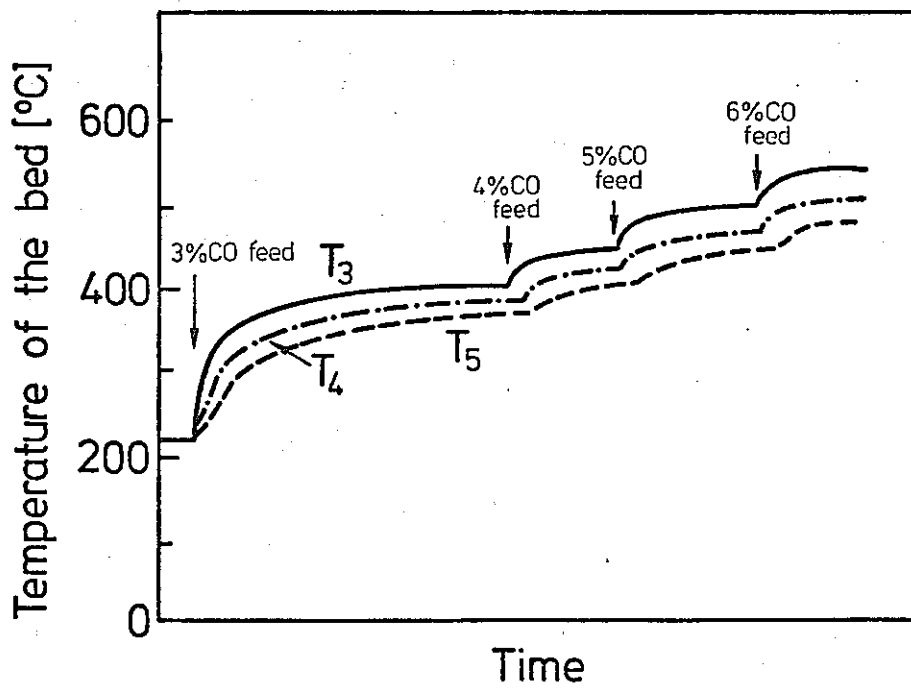


Fig. 1-17  $SV = 5,000 h^{-1}$  の場合の各 CO 濃度に対するベット温度曲線

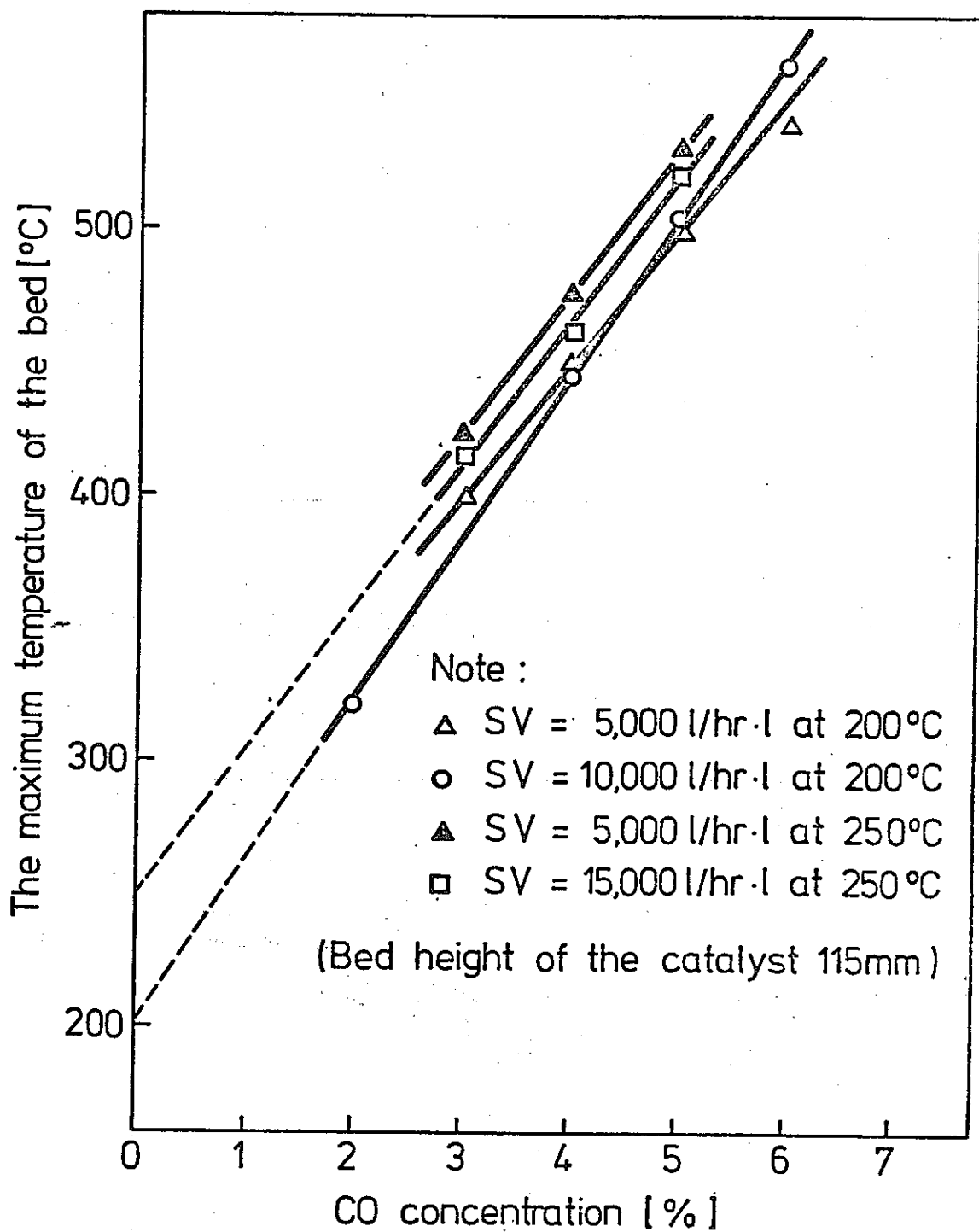


Fig. 1-18 CO濃度 (%) と最大ベット温度 ( T<sub>MAX</sub> ) との関係

### 3.3 安定ヨウ素添加のコールドテスト

安定ヨウ素の添加量を変えながら触媒劣化のパターンを把握した。又、ヨウ素で劣化された触媒の加熱分解再生方式、ヨウ素ジェネレータの使用に伴う問題点および劣化触媒の交換方法についても検討した。

#### 3.3.1 安定ヨウ素添加による触媒劣化のパターン

次の条件で合計3回のRunを実施した。

触 媒 ベ ッ ト ; ベ ッ ト 高 11.5 cm および ベ ッ ト 容 積 104.4 ml

フ ィ ー ド ガ ス 組 成 ; 5 % CO + 2.6 % O<sub>2</sub> 含 有 CO<sub>2</sub> ガ ス

添 加 ヨ ウ 素 量 ; 安 定 ヨ ウ 素 約 9, 10, 19 ppm ( 推 定 )

フ ィ ー ド ガ ス 空 塔 速 度 ; SV = 10,000 h<sup>-1</sup>

Run-1 から順次に添加ヨウ素量が9, 10, 19 ppm へと増加された。なお、このコールドテストではI-131 トレーサーを使用しないので正確な添加ヨウ素量は把握できなかったが、ヨウ素ジェネレータの温度とヨウ素の蒸気圧曲線およびジェネレーターキャリアーガス流量からその量が推定された。

Run-1, 2 および3におけるヨウ素添加後のベット温度曲線をそれぞれFig. 1-19, 20 および21に示す。

1) これらのFig. を比較すると、いずれのRunにおいてもヨウ素の添加開始後まずT<sub>3</sub>部の温度が著しく低下するがT<sub>4</sub>およびT<sub>5</sub>部の温度はT<sub>3</sub>部のそれほどには低下しないことがわかる。これはヨウ素による触媒劣化現象がベット表面部から始まることを示す。引き続き添加ヨウ素量を増加してゆくとT<sub>4</sub>(Fig. 1-20参照)がさらに最終的にはT<sub>5</sub>(Fig. 1-21参照)が徐々に減少し始める。これは触媒の劣化が添加ヨウ素により触媒表面部から触媒中央部さらには触媒下部にまで到達したことを示す。

2) 各RunのT<sub>3</sub>の経時変化を追ってみるとヨウ素添加初期に著しく低下するが、最終的には一定の平衡値がある様な温度減衰曲線を示す。触媒反応開始時のベット温度(T<sub>s</sub>)から平衡値時のベット温度を減じてヨウ素被毒によるベット温度減少値を算出し、この値とヨウ素濃度との関係をFig. 1-22に示す。この図よりヨウ素濃度が9~19 ppmの範囲では両者の間には直線的な比例関係があることを示す。なお、本研究では9 ppmよりも低いヨウ素濃度範囲については実施できなかったが、最近入手したアメリカのINELの中間報告によれば、0.5 ppmでもPt触媒が劣化され(Table 1-5参照)(7)、2 ppmでは著しく劣化されるという。(8)

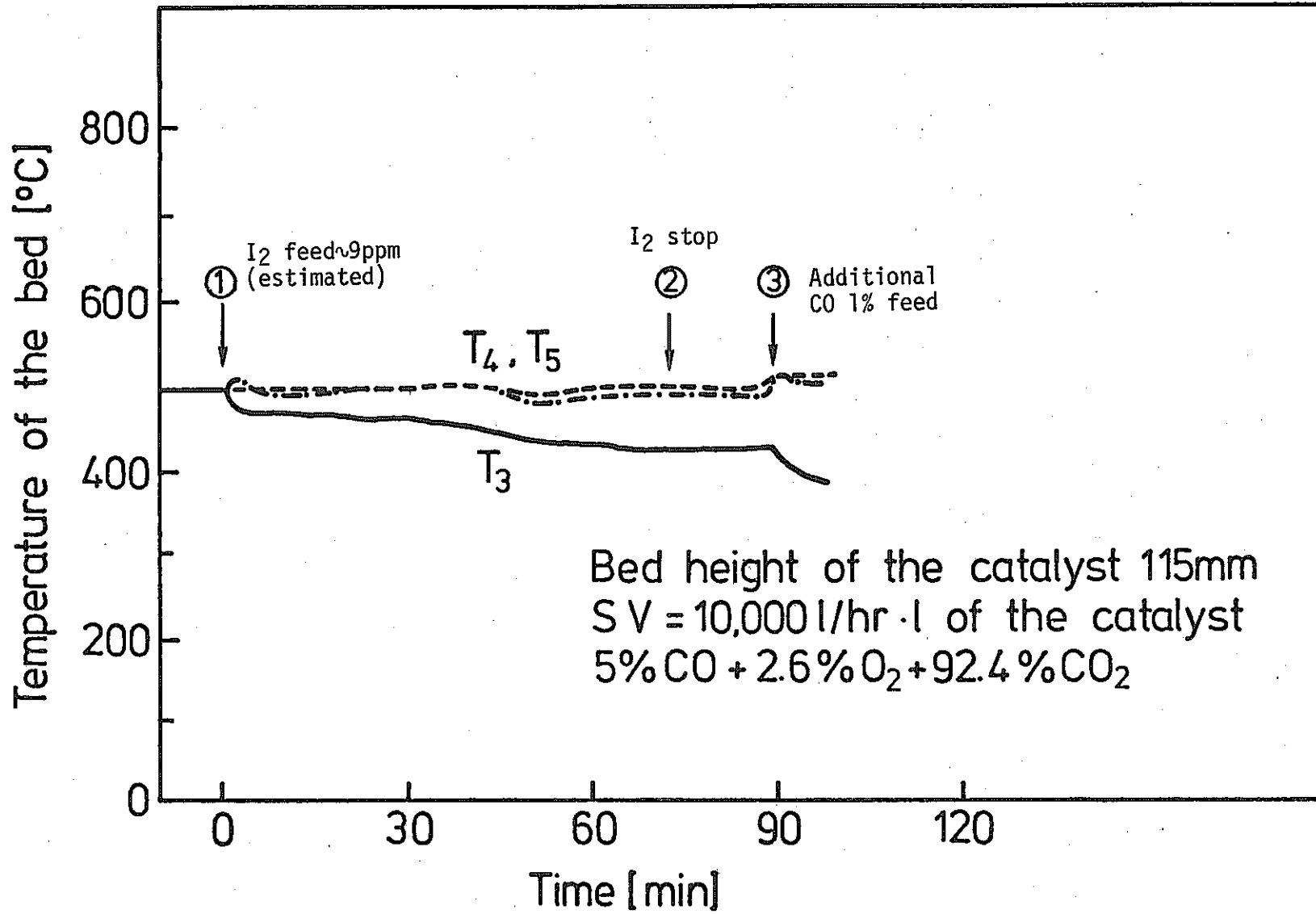


Fig. 1-19 ヨウ素添加後のベット温度曲線 (Run-1)

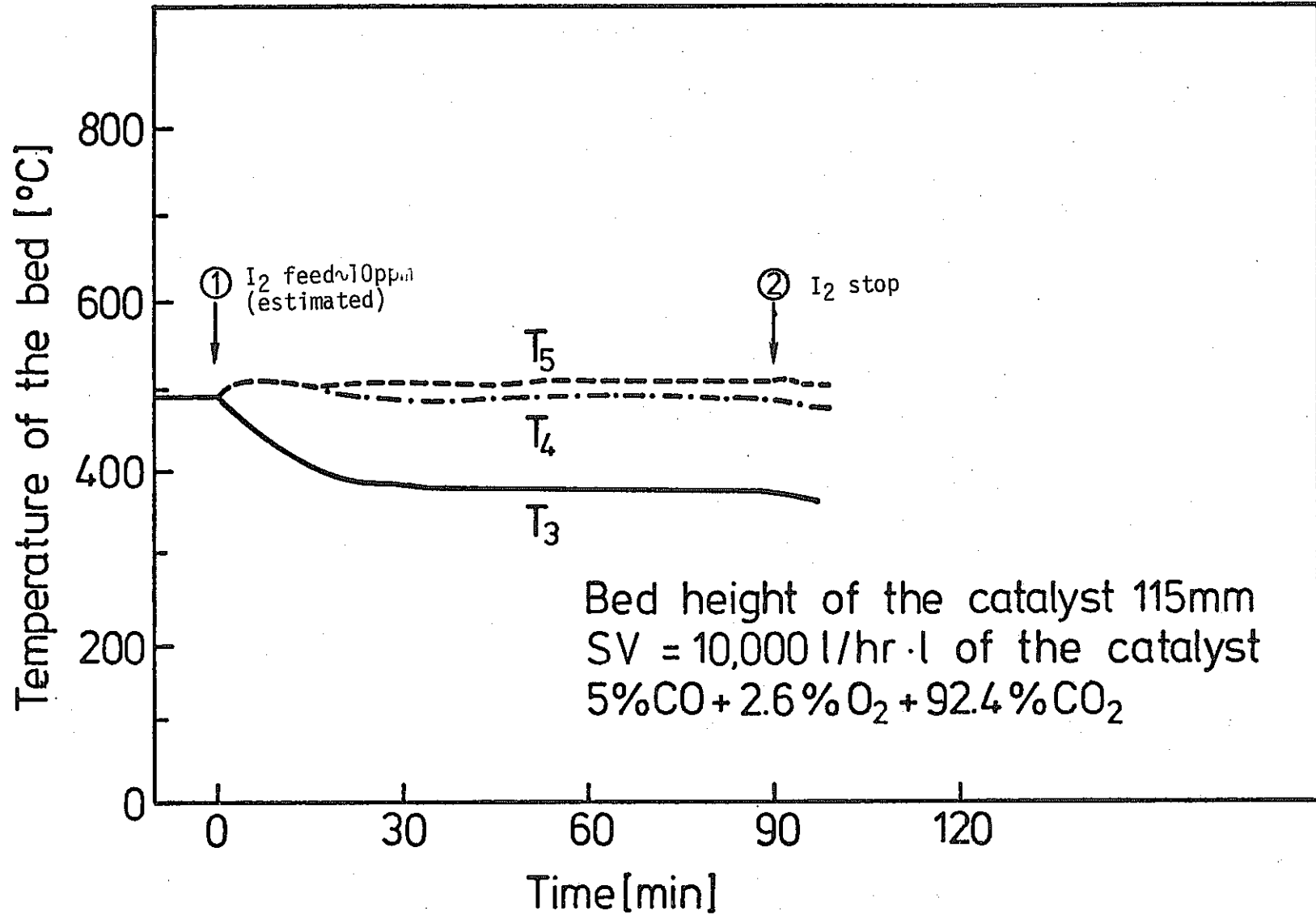


Fig. 1-20 ヨウ素添加後のベット温度曲線 (Run-2)

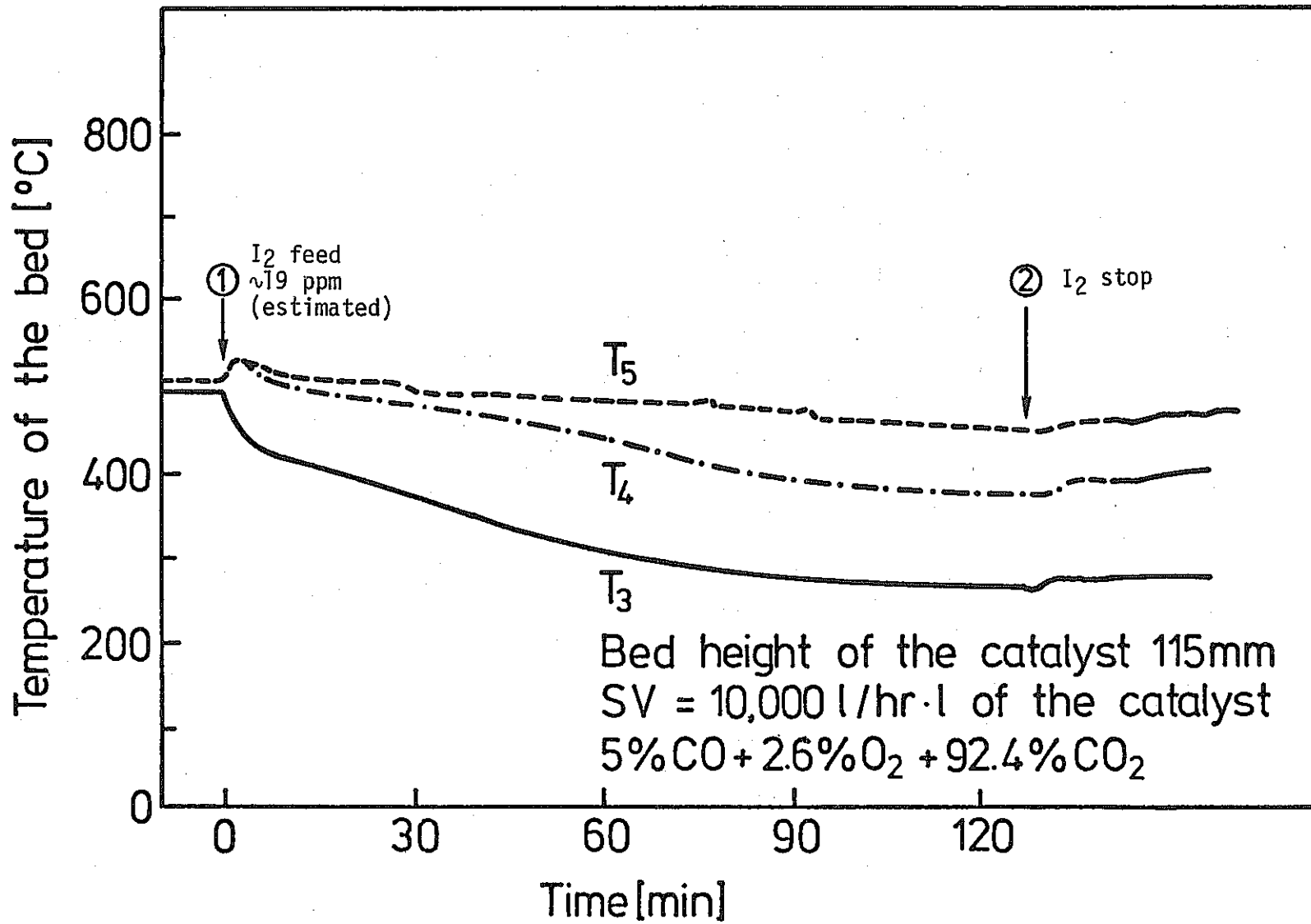


Fig. 1-21 ヨウ素添加後のベット温度曲線 (Run-3)

Table 1-5 I<sub>2</sub> 存在下におけるCO酸化除去に及ぼす過剰O<sub>2</sub>の影響

Effect of Excess O<sub>2</sub> on CO conversion  
in the presence of I<sub>2</sub><sup>(d)</sup> [7]

Run #	ppm I <sub>2</sub>	Total O <sub>2</sub> (%)	Excess O <sub>2</sub> (%)	% Conv.
1	0	1.0	0.5	100
2	0.5	1.0	0.5	83
3	0.5	1.5	1.0	88
4	0.5	2.5	2.0	93
5	0.5	4.0	3.5	95

(a) All runs were conducted at 873 K (600 °C) using 1.0% O<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>; 0.5% O<sub>2</sub> is 100% of stoichiometric.

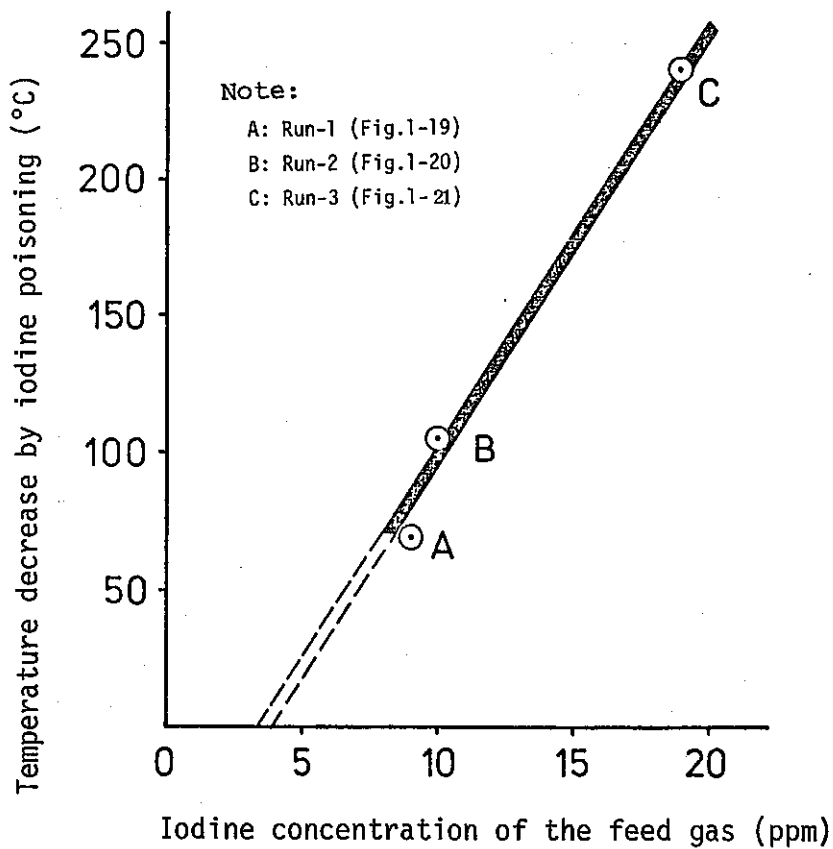


Fig. 1-22 フィードガス中のヨウ素濃度とヨウ素被毒によるベット温度減少度との関係

3) オフガス中へのヨウ素添加の中止後, Fig. 1-21 に示した様にベツト各部の温度  $T_3$ ,  $T_4$  および  $T_5$  が若干上昇した。又, ヨウ素添加量が Run-2 より多くなると Fig. 1-23 に示した様にヨウ素添加中止後に残留  $O_2$  量が若干減少してゆく傾向が認められた。  $N_2-O_2-H_2$  系においても同様な現象が生ずることが遊佐英夫氏等により報告されている ( Fig. 1-24 参照) ⑤。なお, 本研究では触媒劣化のメカニズムまで立入った検討はできなかったが, これらの現象は, 触媒へのヨウ素吸着により触媒劣化が生じたもののヨウ素添加中止後にベツト熱により一部のヨウ素が脱着したため触媒の一部が性能回復したものと考えられる。遊佐英夫氏等はヨウ化物の生成により触媒性能の劣化が生じたがヨウ素添加中止後にベツト熱によりヨウ化物の一部が熱分解しそれに伴ない触媒性能が回復したものと推定しているが, 最近報告された J.A. Debbio の研究(7)によれば吸着説の方が妥当と思われる。( J.A. Debbio は 1.0 %  $CO + 0.5$  %  $O_2 + 98.5$  %  $CO_2$  のフィードガスに  $I_2$  20 ppm を添加し, 500 °C で Pt 触媒を劣化させ, 劣化触媒の金属組織の解析を行なった。オージェ電子分光法により単体状ヨウ素を検出したものの, X線回析法による解析では白金ヨウ化物は検出されなかったことからこの触媒劣化のメカニズムはヨウ化物生成説よりも吸着説であると主張している。)

4) なお, 残留  $O_2$  曲線の変化は Run-1 および 2 においては認められず, Run-3 においてのみ認められ, その変化自体も触媒ベツト底部  $T_5$  における劣化進展と対応している様にみえる。この現象はうまく説明できないが触媒ベツト高さとの関係があるかもしれない(すなわち, 触媒ベツトが高くなると劣化触媒の後方に位置する正常な触媒量も多くなる。この様な正常な触媒と残留  $O_2$  の増加分が反応しているかもしれない)。このままでは残留  $O_2$  増加に対する酸素分析計のレスポンスが悪いので, 次にベツト高さを短くした場合についても実験し比較してみる必要がある。

### 3.3.2 劣化触媒の加熱通気再生法の検討

ハロゲンで被毒された触媒を熱処理するとハロゲンと遷移金属との化合物が分解し触媒活性が回復することが D.W. Kuhn 等により報告されている [11]。もし  $CO-O_2-CO_2$  系でヨウ素劣化した Pd 触媒の性能がこの方法により回復可能ならば, 触媒の寿命が予想以上に長くなるだろうし, 又放射線場でのメンテナンスのロードを軽減化しうるのでこの方法について検討してみた。

前記 Run-1 で劣化させた触媒の活性を再度測定してみると Fig. 1-25 に示した様に  $T_3 < T_4 \approx T_5$  となる。これらの温度は Fig. 1-19 のヨウ素添加中止後の各温度に対応している。この劣化触媒に約 450 °C の空気を約 2 時間通気して触媒へ吸着したヨウ素を脱着させ, その後に触媒活性を測定したところ Fig. 1-26 に示した様に再び  $T_3 \approx T_4 \approx T_5$  となった。これは劣化触媒がこの加熱通気処理によりほぼ完全に性能回復したことを示す。次に Run-2 で劣化させた触媒に約 450 °C の空気を約 4 時間通気しその触媒性能もほぼ完全に回復でき



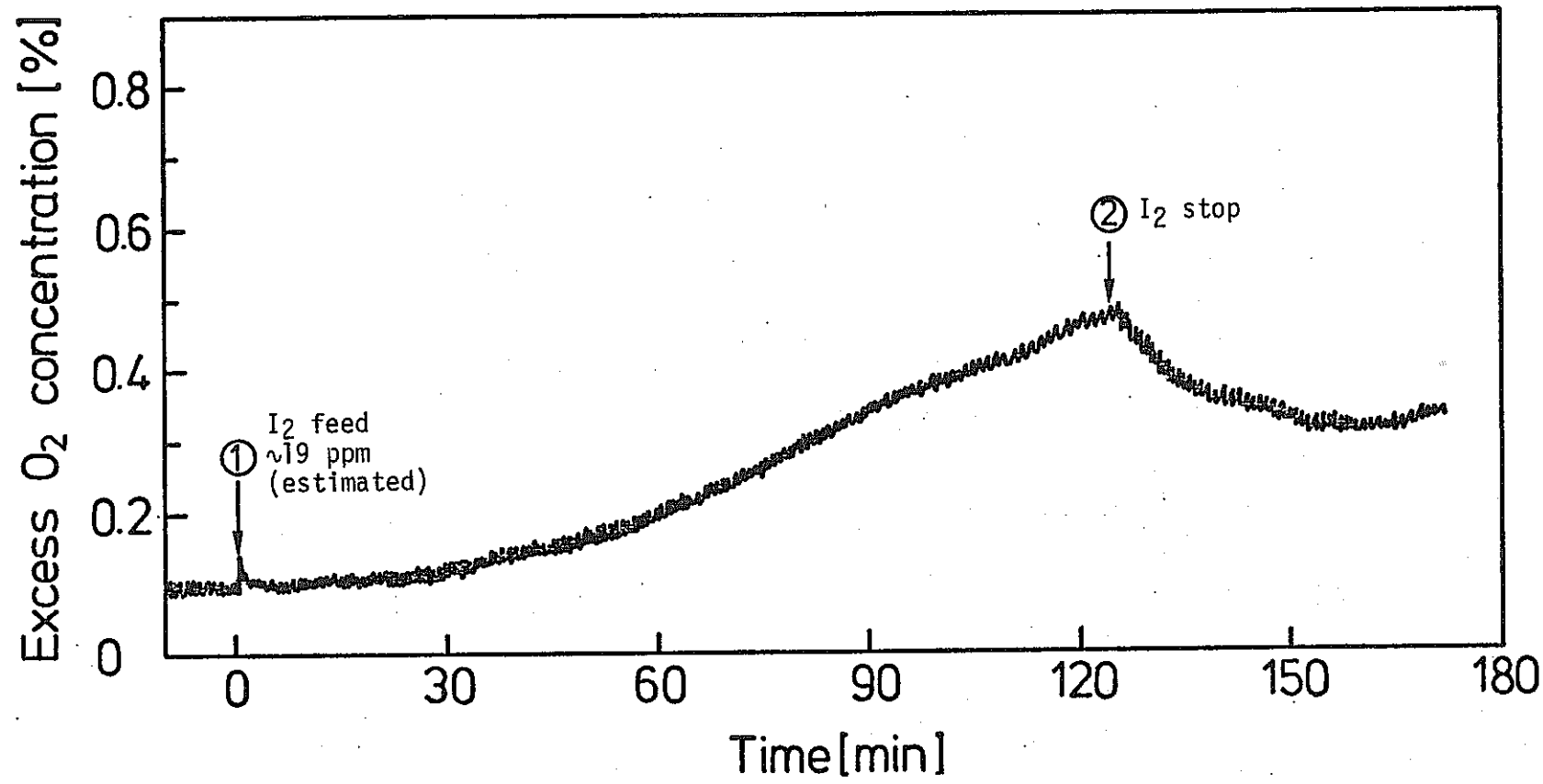
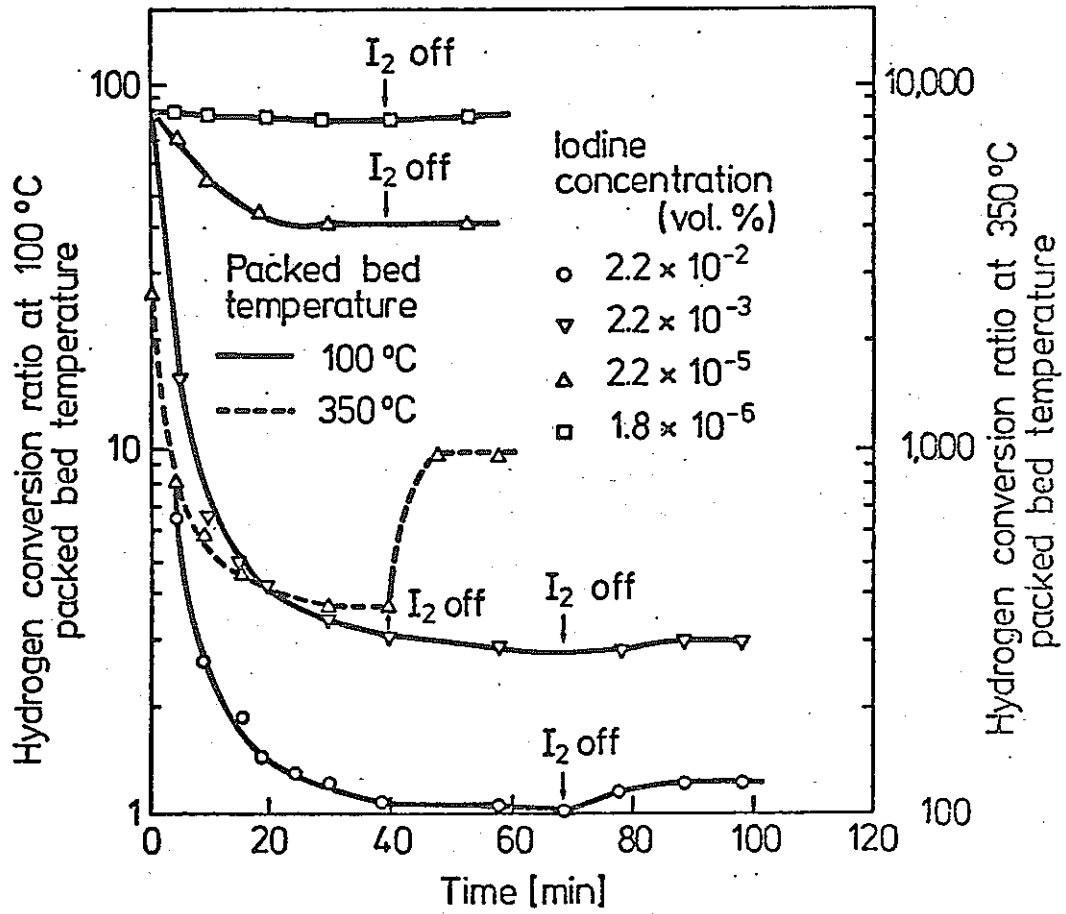


Fig. 1-23 ヨウ素添加後の残留 O<sub>2</sub> 曲線 (Run-3)



D-1 catalyst, Inlet hydrogen concentration 0.5%,  
 Oxygen concentration 1.0%. Packed bed diameter  
 22 mm, Length 20 mm, Gas flow rate 10ℓ/min.

Fig. 1-24 N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>系におけるPd触媒のヨウ素被毒効果〔5〕

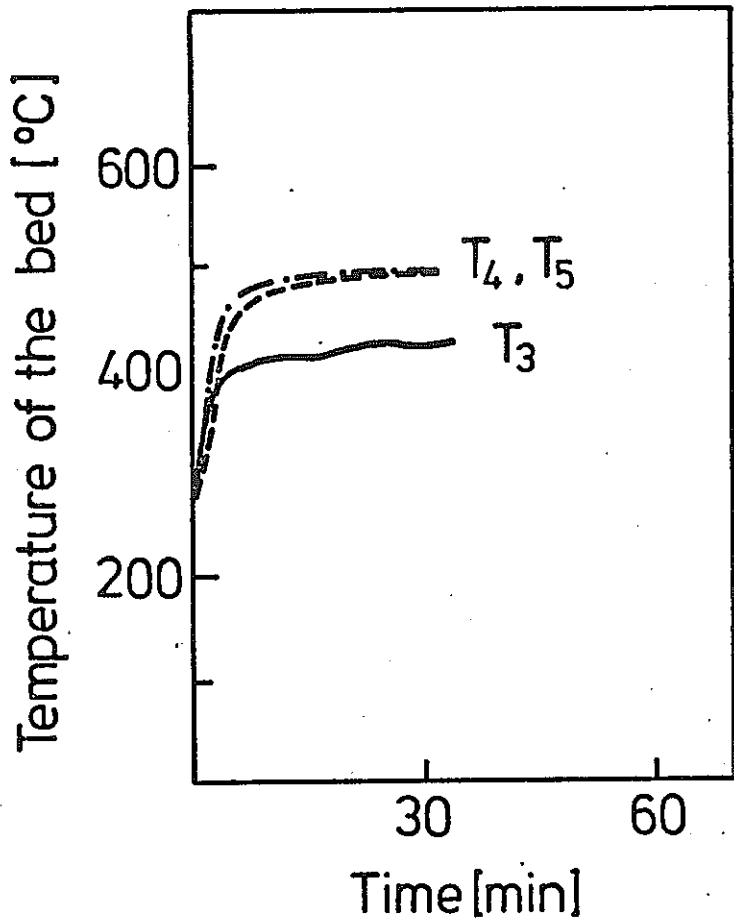


Fig. 1-25 加熱通気処理前の劣化  
触媒含有ベットの温度曲線

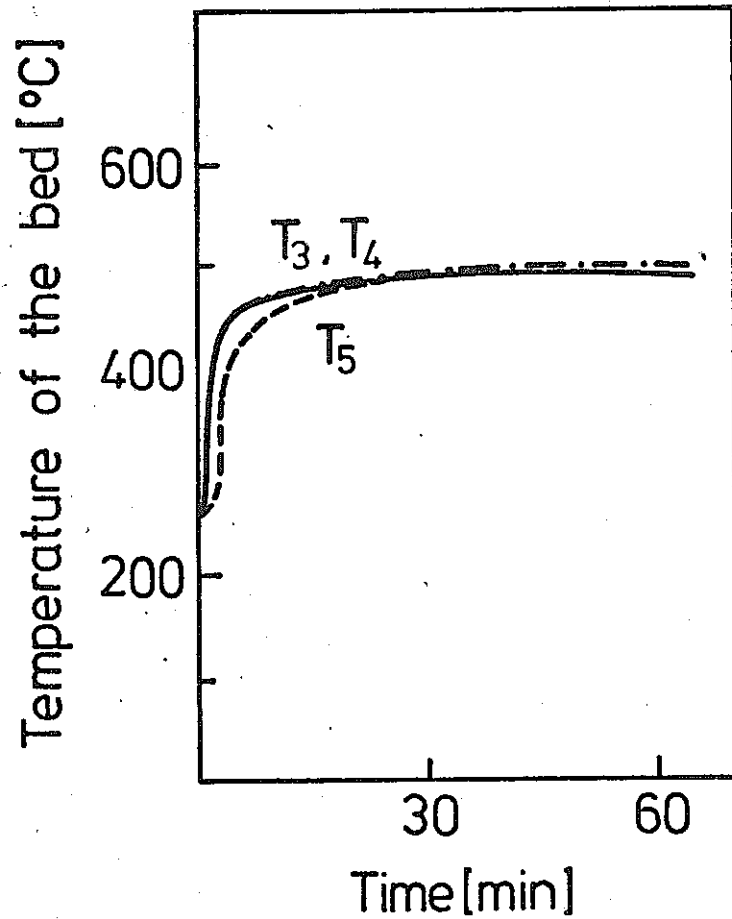


Fig. 1-26 加熱通気処理後の劣化  
触媒含有ベットの温度曲線

た。しかし Run-3 で劣化させた触媒に約 500 °C の加熱空気を約 10 時間通気したが触媒性能の回復がほとんど認められなかった。

Run-1 の様にヨウ素による触媒劣化度があまり大きくない場合には加熱空気の通気により触媒性能の回復がみられたが、Run-2 そして Run-3 と触媒劣化度が大きくなるにつれて触媒性能の回復が難しくなることを示めす。ヨウ素の添加量が増加すると触媒塔にいたるまでの配管内表面へのヨウ素の付着量も増加するであろうし、それらも通気操作と共に移動し加熱通気再生した触媒表面に再付着する可能性もあろう。ヨウ素ジェネレータキャリアーガスに同伴する硫酸ミスト類も増加し触媒表面に悪影響を与えている可能性もある。今後の検討が待たれる。

### 3.3.3 ヨウ素ジェネレータの使用に伴う問題点

1) ヨウ素の昇華速度は 50 °C ではおそい (Fig. 1-8 参照) のでヨウ素ジェネレータの液温度が所定温度に到達後に NaI 溶液の滴下開始するよりもその Run に必要な全量の NaI 溶液を一度に添加する方が所定のヨウ素ガス濃度を入手するには有効であることがわかった。

2) 安定ヨウ素添加の予備実験の終了後、ヨウ素ジェネレーターを速やかに冷却しようとしてヨウ素ジェネレータガラスフラスコ表面の保温材を一時的に取除き、翌日観察したところフラスコ内壁面にびっしりとヨウ素結晶が付着していた。そこで次にこれを防止するために保温材の取りはずしをやめ観察したところフラスコ内壁面へのヨウ素結晶の付着を大巾に低減化できた。

3) ヨウ素ジェネレータからプレヒータカラムまでの配管途中にある流量調整用ニードルバルブ内にヨウ素および酸ミストが付着し目づまり現象が Run-3 で生じた。そこでそのバルブはボールバルブに取換られた。

4) ヨウ素ジェネレータのガラス配管とニードルバルブ付金属性配管の結合部はコールドテスト期間内に 2 回破断した。トレーサーテスト時におけるその破断はグローブボックス内の大規模な放射能汚染に発展する懸念があるので避けなければならない。そこでガラス製ヨウ素ジェネレータ (Fig. 1-27) は金属性のもの (Fig. 1-28) に取換られた。

### 3.3.4 劣化触媒の交換方法の検討

加熱通気再生法による劣化触媒性能の回復は 3.3.2 で述べた様にヨウ素添加量が約 10 ppm 以上になると一層困難になった。したがって触媒の交換ひん度が予想以上に増大することになった。トレーサーテスト時に触媒交換するとなればグローブボックス内での触媒反応塔のフランジ部取はずし作業が不可欠となり非常に複雑な触媒交換操作が必要となる。フランジ部取はずし作業を避けるためグローブボックス外部からの真空ポンプ吸引方式による触媒再交換法について検討した。既存の触媒反応塔は試作した触媒交換用配管付のものに取換られ、この真空ポンプ吸引方式の有効性について数回の機能テストを行なった。触媒塔内から

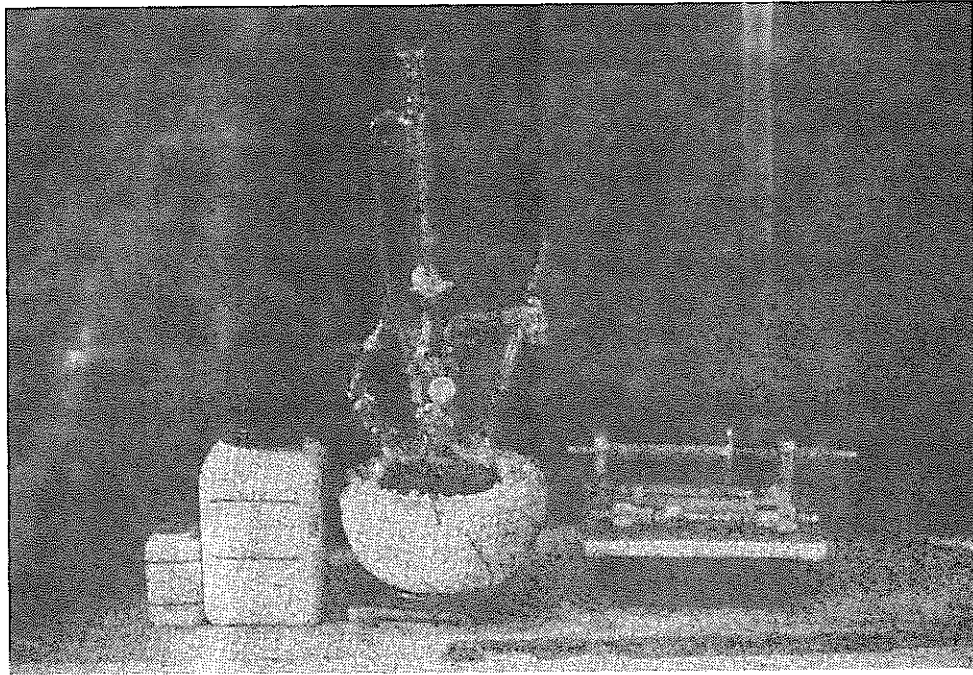
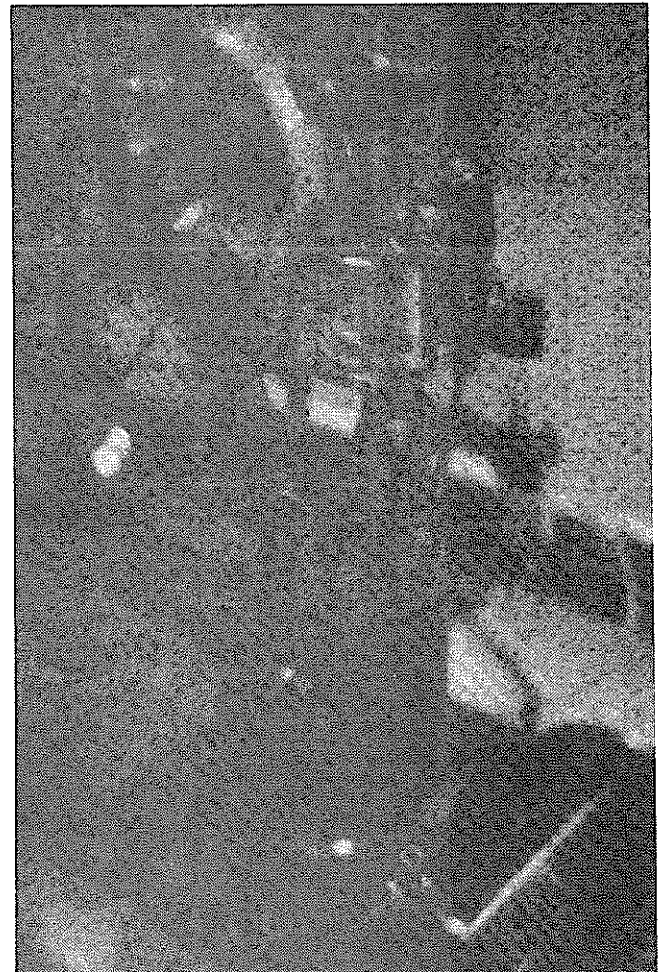


Fig 1-27 ガラス製ヨウ素ジェネレータ(中央のマントルヒータに乗っている)



a) 正面側写真



b) 側面側写真

Fig 1-28 金属製ヨウ素ジェネレータ(ジェネレータ下部はヨウ素溶液カクハン用のスタラー回転器, 右下部は廃ヨウ素溶液一部貯留容器)

吸引排出された劣化触媒がトラップ容器入口側配管部で毎回つまり配管閉塞が生じた。そこでこの方式の採用は中止され、触媒塔に取付られていた触媒交換用配管は金属製キャップで盲止めされた。

### 3.4 放射性ヨウ素添加のトレーサテスト

ヨウ素ジェネレータからのヨウ素発生パターンをGMカウンターで測定するための特別な配管を実験装置に追加取付けた。その後グローブボックスの窓をクロージングし、グローブボックスのリークレートを測定した。数ヶ所の大きなリークが発見されたため、そのリーク防止用の修理作業を行なった。又シングルチャンネル波高分析器も標準線源により校正した。なお、上記修理作業中に帰国の途につくことになったためトレーサテストは実施できなくなったが後任者が上記修理作業の完了後にI-131によるトレーサテストを開始する予定である。トレーサテストではさらに低いヨウ素濃度に関しても実験し(0.1~9 ppm)、触媒のヨウ素被毒作用が認められなくなる濃度が今後明らかにされるであろう。

### 3.5 今後の検討項目

トレーサテストでは、フィードガス中のヨウ素濃度が0.1~9 ppmの場合について実施し、触媒の被毒作用が認められなくなる濃度を明らかにする必要がある。なお、今回の劣化触媒の加熱通気再生法の検討結果によればヨウ素濃度が上記の場合には再生することも可能となるので、劣化触媒の交換せずに実験できるであろう。HTR燃料再処理時のバーナオフガス中のヨウ素濃度はJUPITERが未だ稼動中でないため実測値がなく、したがって今回の実験成果を実機に適用した場合の影響については検討できなかったが、今後検討する必要がある。もっともヨウ素は大部分は使用済燃料の溶解時に放出されるとみられ、したがってバーナ部オフガス中のヨウ素濃度は極めて低く0.1 ppm以下とも推定できるので実用に当っては触媒の被毒作用はあまり大きな問題とはならないだろう。

なお、これらの研究成果はとりまとめてわが国の科学技術庁と西独のKFAへ報告しており後者はKFAの研究報告書として登録されている〔13〕。

## 参 考 文 献

### 第 1 部

- [1] M. Laser, H. Barnert-Wiemer, H. Beaujean, E. Merz, H. Vygen:  
"AKUT, A process for the separation of aerosols, krypton and tritium from burner off-gas in HTR fuel reprocessing" presented for 13th AEC Air Cleaning Conference, San Francisco, Aug. 1974
- [2] H. Barnert-Wiemer, H. Beaujean, M. Laser, E. Merz, H. Vygen:  
"HTGR-reprocessing off-gas cleaning by the AKUT-process" presented for 14th ERDA Air Cleaning Conference, Sun Valley, Idaho, Aug. 1976
- [3] J. Bohnenstingl, S.H. Doja, M. Laser, St. Mastera, E. Merz, P. Morschl:  
"Separation of the fission product noble gases krypton and xenon from dissolver off-gas in reprocessing HTGR-fuel" presented for 14th ERDA Air Cleaning Conference, Sun Valley, Idaho, Aug. 1976
- [4] H. Barnert-Wiemer, M. Heidendael, H. Kirchner, E. Merz, G. Schröder, H. Vygen:  
"Burner and dissolver off-gas treatment in HTR fuel reprocessing" presented for 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Aug. 1978
- [5] T. Murata, H. Yusa, K. Kamiya:  
"Development of catalytic recombiner for boiling water reactor"  
HITACHI REVIEW, Vol. 17, No. 12, 464

- [6] R.V. Ammon, K. Strauch, W. Weinländer, W. Wurster:  
"Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und  
Stickoxiden mit Wasserstoff im Abgas von Wieder-  
aufarbeitungsanlagen"  
KFK-2437
- [7] J.A. Delbbio:  
Technical Division Quarterly Progress Report for  
April 1 - June 30, 1978  
ICP-1178 December 1979, p.19-21
- [8] J.A. Delbbio:  
Thchnical Division Quarterly Progress Report for  
July 1 - September 30, 1978  
ICP-1179 January 1979, p.77-84
- [9] R.J. Meyer:  
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 8,  
Jod, Physikalische Eigenschaften, p. 78-80, 1933
- [10] Dr. J. Furrer, Private communication, Kernforschungszentrum  
Karlsruhe:  
"Jod-Generator zur Herstellung und kontinuierlichen  
Einleitung von elementarem Jod in die PASSAT"
- [11] D.W. Kuhn et al:  
ORNL-1209, 1952
- [12] 稲田栄一, 栗山修, 本山茂二, 角田直己  
" Kr-85 回収用前処理基礎研究 (IV), 酸素・窒素酸化物・炭化水素同時除去  
用触媒に対するヨウ素化合物の影響 "  
日本原子力学会 昭和 54 年年会 J53, P.179, 1979
- [13] T. Kon  
"Krypton recovery from the off-gas of HTGR fuel reprocessing  
plant"  
KFA-ICT-IB-443/79, September 1979



## 第 2 部 (調 査)

西ドイツ国における再処理オフガス中の  
クリプトンおよびヨウ素の回収技術開発の現状

# 第 1 章

## ユーリッヒ原子力研究所の概要

ユーリッヒ原子力研究所 Kernforschungsanlage Jülich (KFA) は、ケルンおよびデュセルドルフから約 60Km 離れ、又オランダおよびベルギーの国境に近いユーリッヒ市の郊外の森の中にある (Fig. 2-1)。KFA は 1956 年に設立されたノースライン・ウェストファーレン州原子力研究所を前身とし、1963 年に株式会社化された研究所で、カールスルーエ原子力研究センター (KFK) とならぶ西独における二大原子力研究所の 1 つである。1979 年の予算は約 316 百万 DM (約 400 億円) で、90% が連邦政府の出資金、10% がノースライン・ウェストファーレン州政府の出資金で運営されている。職員は約 3500 人で、うち約 660 人が研究者という。KFA には 14 研究所と 6 プロジェクトがあり、その研究分野は、Table 2-1 に示した様に、高温ガス炉・エネルギー技術 (原子力およびエネルギー輸送) ・核融合・健康と環境 (核医学および R I の農業利用) ・固体物理・基礎研究と多岐にわたっており日本の動燃・原研・放医研・農林省関係研究機関・大学研究所を網羅した一大原子力研究センターと言えよう。

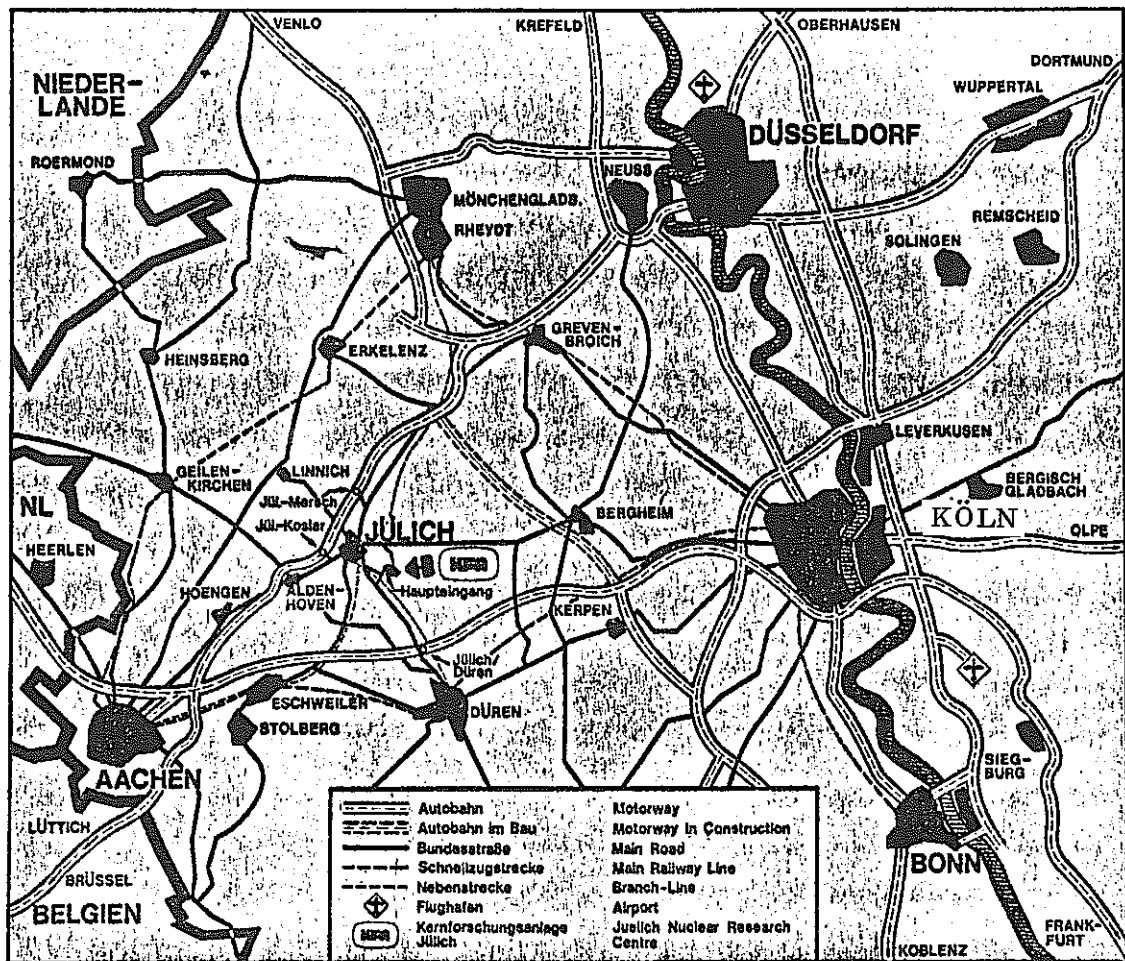
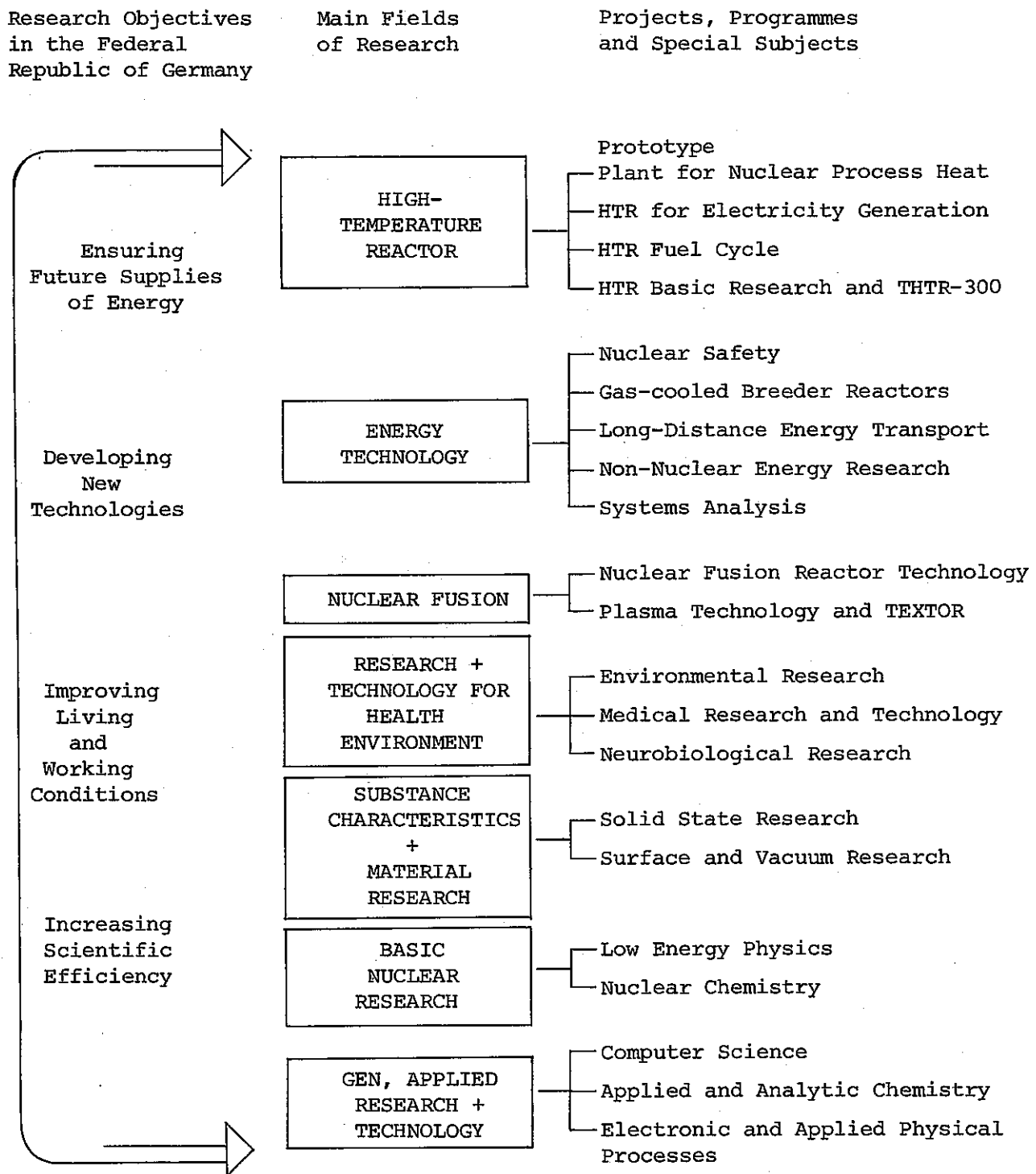


Fig. 2-1 KFA の位置

Table 2-1 KFAの研究プログラム  
 Research Programme and Objectives of KFA



小生の所属した化学工学研究所 (IOT - E. Merz 所長) は、再処理 25 名、化学セル 16 名、小型再処理施設 JUPITER 14 名、放射性廃棄物処理 17 名、核燃料再加工 11 名の 4 グループの他、その業務を支援する設計・工作グループ 15 名からなり総計約 100 名である。なおこの他に Aachen 工科大学の博士課程の学生約 10 人受入れ、E. Merz 所長が指導している。IOT の 1979 年のプロジェクト予算は、HTR 燃料サイクル関係 84.7 百万 DM (約 108 億円) の約 17.5% (約 19 億円) である [1]。西ドイツでもユーザーが HTR の開発にはあまり乗気でなくなったので 1979 年予算ではその分野が多少減額気味となったが、それでも内容的には LWR 燃料サイクルと共通する研究テーマ、たとえば高レベル廃液固化技術開発などのテーマは重点的に増額されているという。

次に KFA で開発中の HTR 実験炉 AVR, 小型再処理技術開発施設 JUPITER の現況および高レベル廃液固化技術開発状況、さらに強い印象を受けた核燃長距離輸送プロジェクト等について簡単に紹介する。なお JUPITER オフガス中のクリプトン回収技術開発については第 2 章で詳細に報告する。

AVR はペブルベット型マルチパス方式の HTR 実験炉で電気出力が 15 MW であり、Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH により建設され、1967 年に運転開始している。約 4 年間の運転により実験炉の目的を達成しそれを基盤として原型炉 THTR300 (電気出力 300 MW) の建設が決定されるとともに AVR はプロセスヒート用の高温実証運転 (He ガス出口温度 950°C) が行なわれている [44][45]。1978 年には炉心に冷却水が流入し炉心の約 1/4 が浸漬される事故が発生し、1979 年 9 月に再起動開発した。事故の詳細は不明だが、流入に伴ない自動的に炉が運転停止し、炉の安全設計も実証されたとドイツ人は強調していた。THTR は 1979 年運開と言われてきたが米国 TMI 事故等の余波を受け未だ運開に至っていない。(西独では TMI 事故を契機に一層原子力開発の賛否をめぐる論議がさかんになり、KFA 内でも討論会が数回開催され、理事長がかなり悲観的な展望を述べていた。なお、HTR の安全性についてはその炉心設計は LWR と異なるので TMI の様な事態は発生しないし世界で最も安全な炉であると強調していた。) PyC 被覆燃料球からの Kr, Xe, I など FP の保持能力は 1500°C までは R/B 値が  $10^{-5}$  以下と言われており [46]、LWR 燃料の破損率 1% と比較すればかなり FP 保持能力が高いと言えるだろう。(BISO, TRISO 型 PyC 燃料の場合、照射温度 1300°C、燃焼度 4 FIMA の時、R/B 比は Cs-137, Sr-89, Ba-129  $\sim 10^{-2}$  : Si-C 燃料の場合、1400°C、4.2 FIMA の時、R/B 比は Sr-89  $\sim 10^{-3}$ , Cs-137  $\sim 10^{-4}$ , Ba-149  $\sim 10^{-5}$ , Kr-85 etc  $\sim 10^{-5}$  という報告もある [47]。なお AVR では最高燃料温度が 1040°C となる様に炉心出力が平坦化されている [46]。)

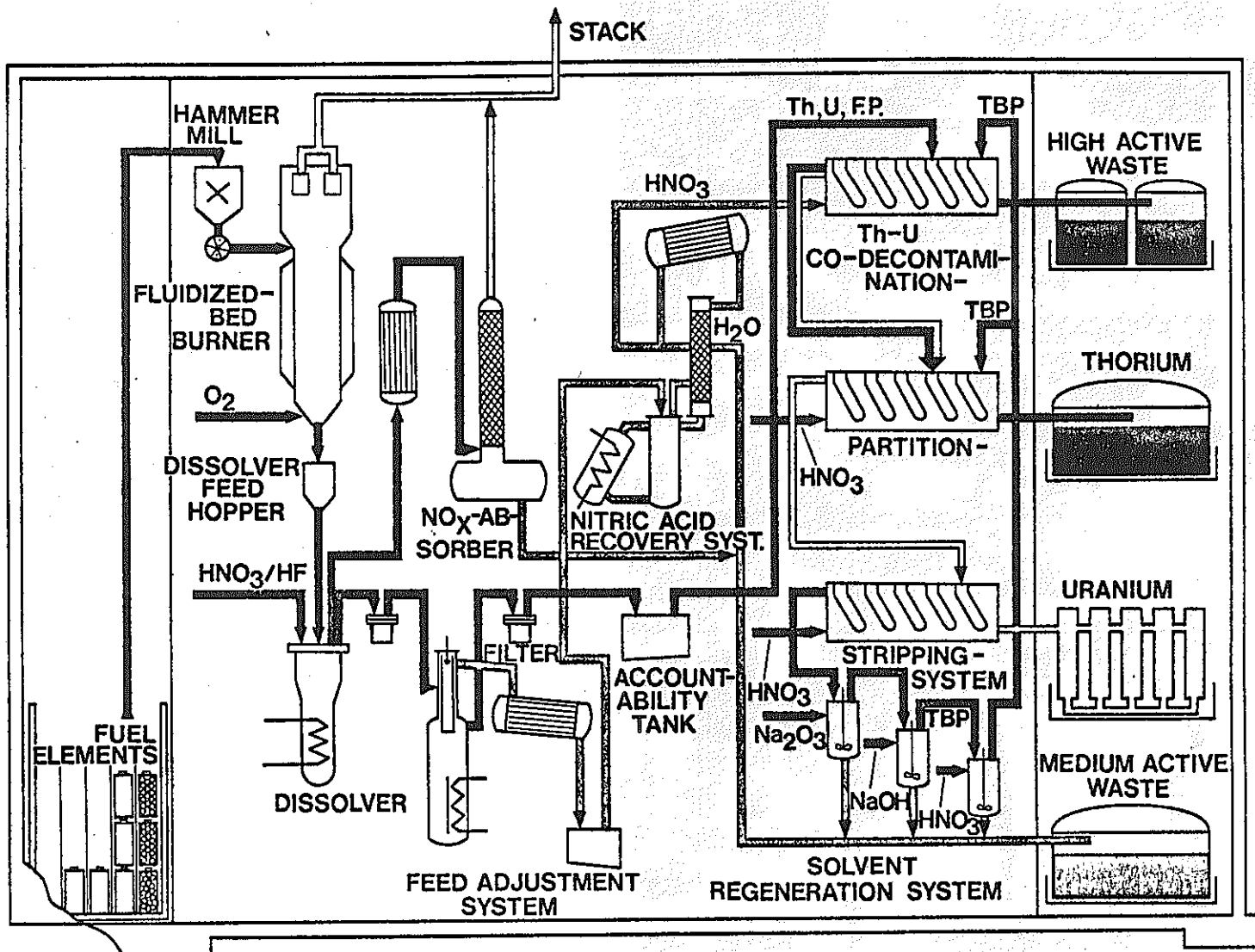
A V Rには Duplex PyC 燃料球が約 10 万個装荷されており、燃料球は炉心上部から供給され又下部から取出された燃料球は再使用可能なものは再度炉心にもどされ、不可能なものは排出室のシリンダー内に保管されプールで水冷される。

使用済 H T R 燃料要素の小型再処理施設 JUPITER [ 2 Kg (Th, U) O<sub>2</sub>/日 ] は 1976 年に着工され、80 年代初めの運転開始をめざし現在内装機器取付中である [2], [3]。国の溶接検査が非常に厳しく検査合格証もなかなかおきないとプロジェクトマネージャーがこぼしていた。この施設のプロセス化学部のみは Deutsche Babcock AG が受請建設中であるが、受請メーカーのない部分は KFA の Hauptwerkstadt (主工作工場) での自己製作によるという。これも国情の差であろうか。JUPITER のフローシートを Fig. 2-2 に示す [3]。JUPITER のプールから取出されたシリンダー内の燃料球はまずハンマーミルで粉碎後流動床 (750~800 °C, 純 O<sub>2</sub> ガス フィード) で燃焼粉末化され、さらに、Thorex 試薬により連続溶解 (0.3 Kg 重金属/時間) される。なお溶解用試薬としては 1.3 M HNO<sub>3</sub>、だけでなく溶解速度増大用に 0.05 M HF が塩析剤として 0.1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> が混和されたものが使用される。溶解オフガスはアルカリ洗浄後オフガス等へ放出される。溶解液中の U, Th はミキサーセトラによる溶媒抽出法により FP から分離精製される。抽出試薬としては主として 30 v/o TBP/n-Dodecane と Purex 法に較べて低濃度の HNO<sub>3</sub> (Acid deficient) が使用される。JUPITER の入口セル (燃料球のシリンダーからの取出部) および流動床セル内の外観をそれぞれ Fig. 2-3 および Fig. 2-4 に示す [3]。

H T R 燃料再処理に伴なり発生廃棄物量は L W R 系のそれに比較し、O-14, Kr-85, I-129 がそれぞれ 1.0 倍, 1.8 倍, 1.5 倍, 高レベル廃液 (FPs) が ~ 1.0 倍と言われる [48]。

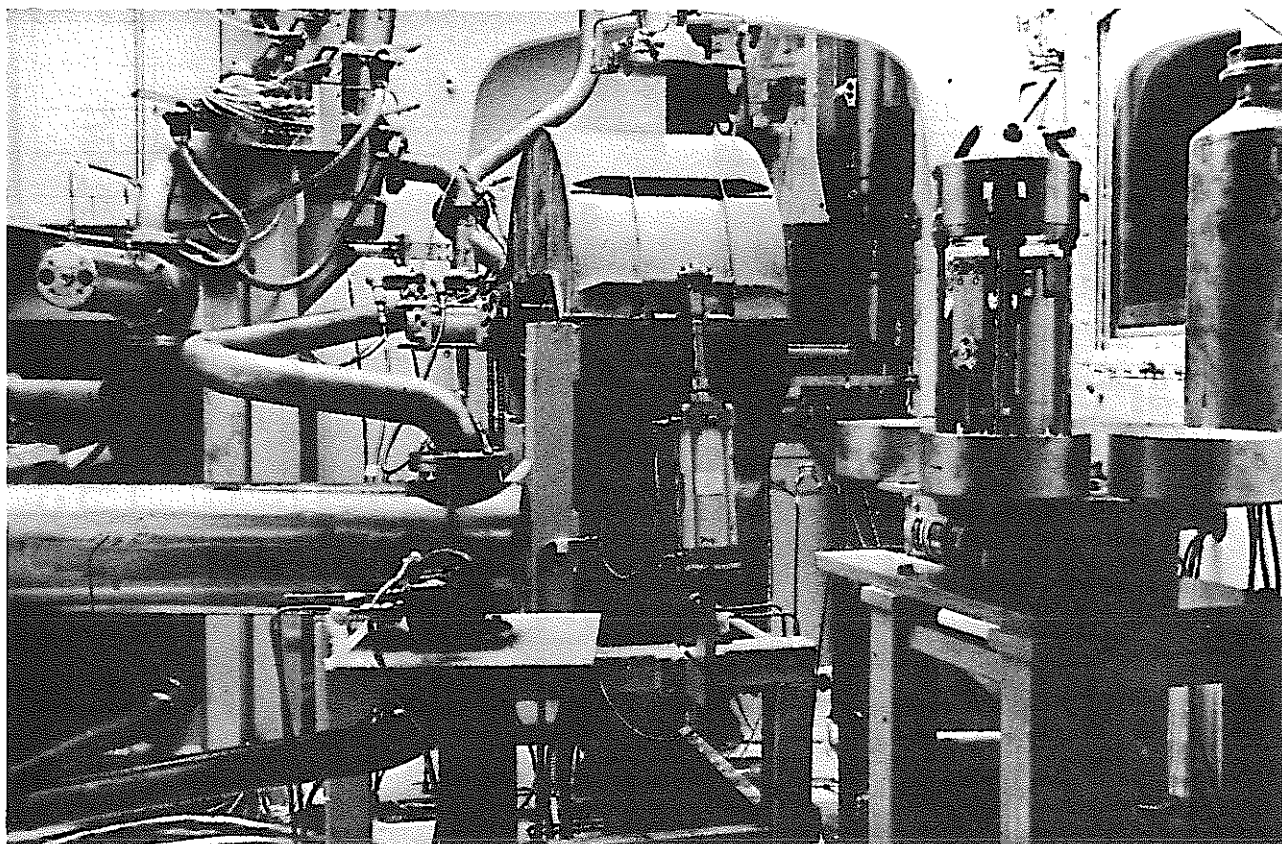
高レベル廃液固化技術については F I S P 法 (脱硝濃縮 → ガラス素材添加 → ドラムドライヤーによる乾燥粉末化 → 高周波加熱によるポット式ガラス固化方式) が開発中である。F I P S のプロセスフローシートを Fig. 2-5 に示す [49]。ホット試験装置 F I P S - I (1 Kg ガラス固化/h) により Eurochemic 再処理工場の L W R 高レベル廃液 (約 16,000 MWD/T, 5 年冷却) 約 130 l, 約 35,000 Ci の固化実績を有する。さらに遠隔操作性を考慮した F I P S - II (1.5 Kg ガラス固化/h) は 1979 年 9 月現在ホットセル内で据付・作動試験中であつた。

西独では石炭のガス化の研究開発を精力的に進めているが、H T R の核熱を石炭のガス化や産業用熱源として応用する計画も含まれている。K F A では後者の開発を担当しており、「核熱長距離輸送プロジェクト」と呼ばれており、大量の褐炭資源 - H T R - 産業・一般家庭を結ぶ Nuclear Heat Cycle の確立と呼ぶべき壮大なスケールのプロジェクトで正にドイツ的発想の計画と言えるだろう。周知の様に西独の発電所は日本よりもかなり多く石炭火力に依存している。K F A 周辺の地下約 500 m にはヨーロッパ随一の埋蔵量とみられる褐炭層が眠っており、1978 年よりその採掘が開始された。その露天掘現場は Fig. 2-6 に示した様に広大な範囲にわたっ



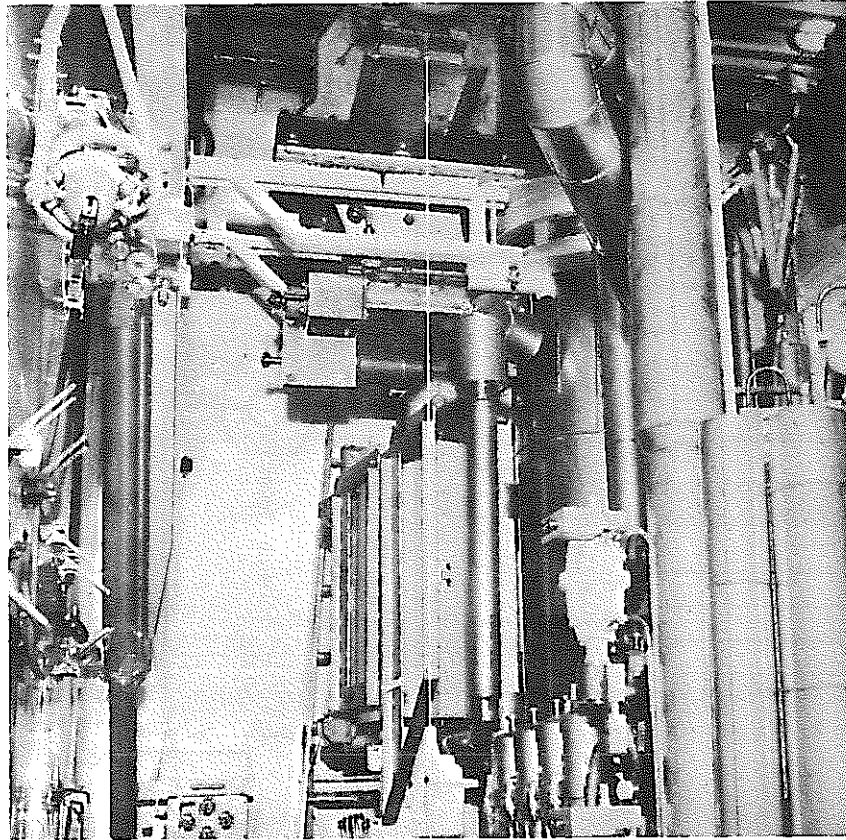
**SIMPLIFIED PROCESS FLOW DIAGRAM OF THE JUELICH PILOT PLANT FOR THORIUM ELEMENT REPROCESSING**

Fig. 2-2 JUPITERのフロシート [3]



Eingangszelle JUPITER, Teilansicht

Fig. 2-3 JUPITERの入口セル内の外観【3】



Verbrennungszelle JUPITER, Teilansicht

Fig. 2-4 JUPITER 流動床セル内の外観【3】



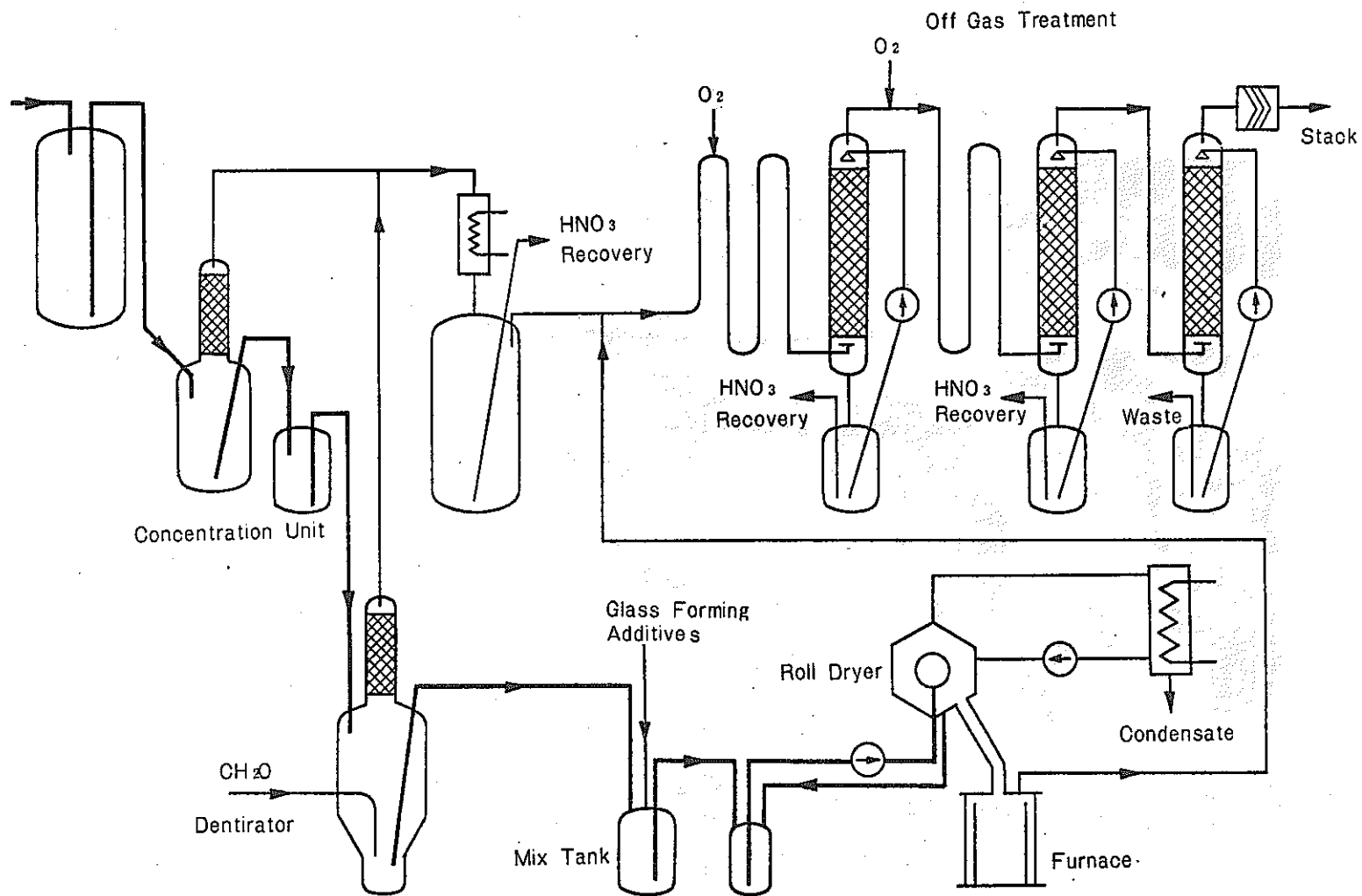


Fig. 2-5 FIPS のフローシート  
FIPS Flow-Sheet

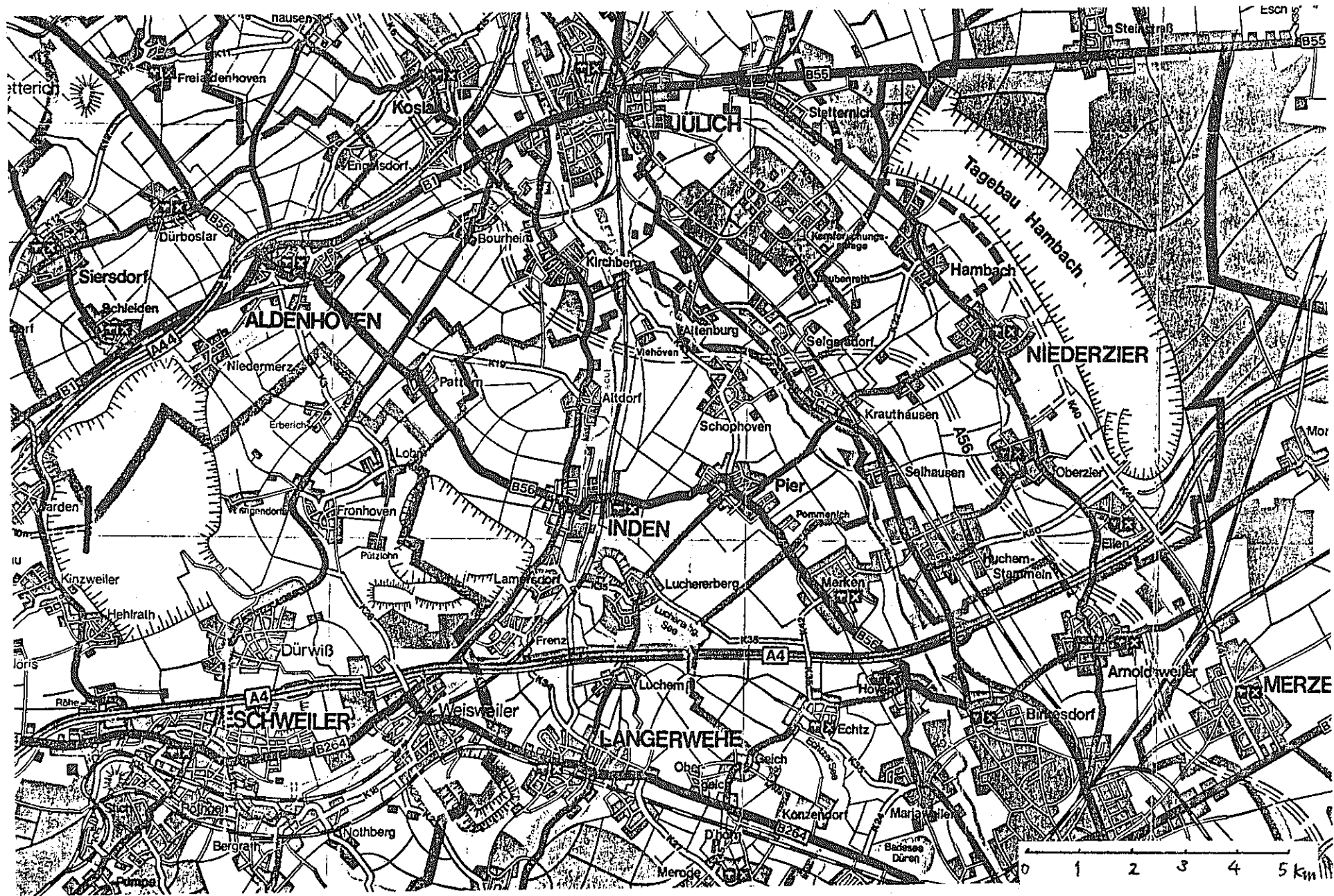
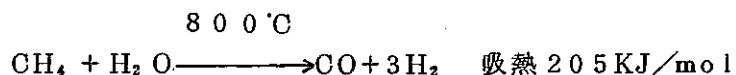


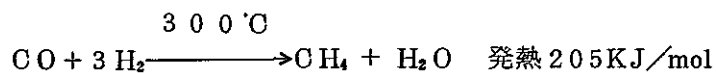
Fig. 2-6 KFA周辺の地図，(印は褐炭露天掘場所，縮尺約1:95,000)

ており、Hambach 周辺の現場（約 85 Km<sup>2</sup>）の採掘の様子を Fig. 2-7 に示す。

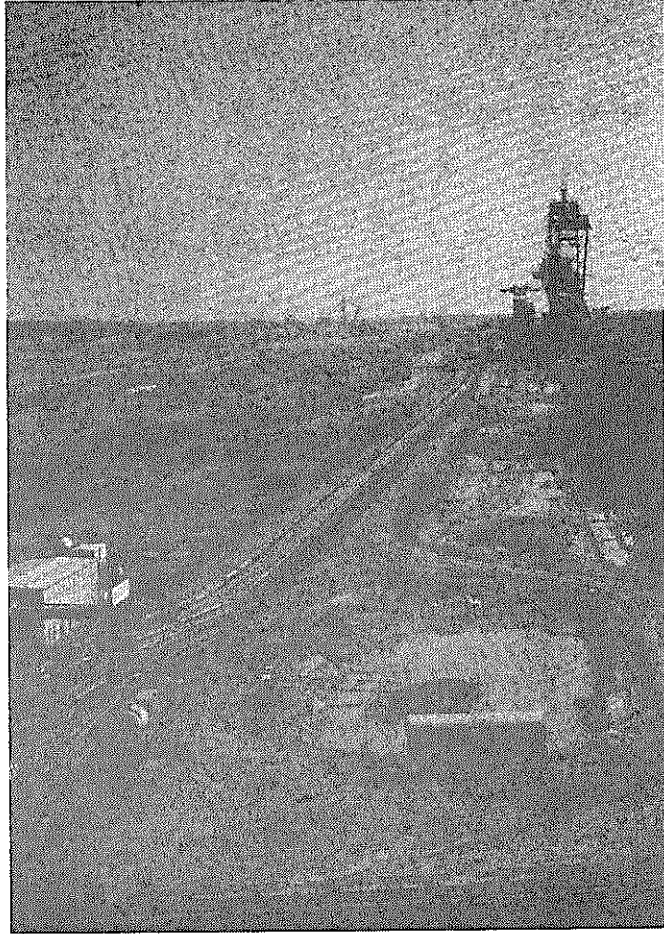
KFA ではこの褐炭の水添ガス化で得られる CH<sub>4</sub> の一部水蒸気反応



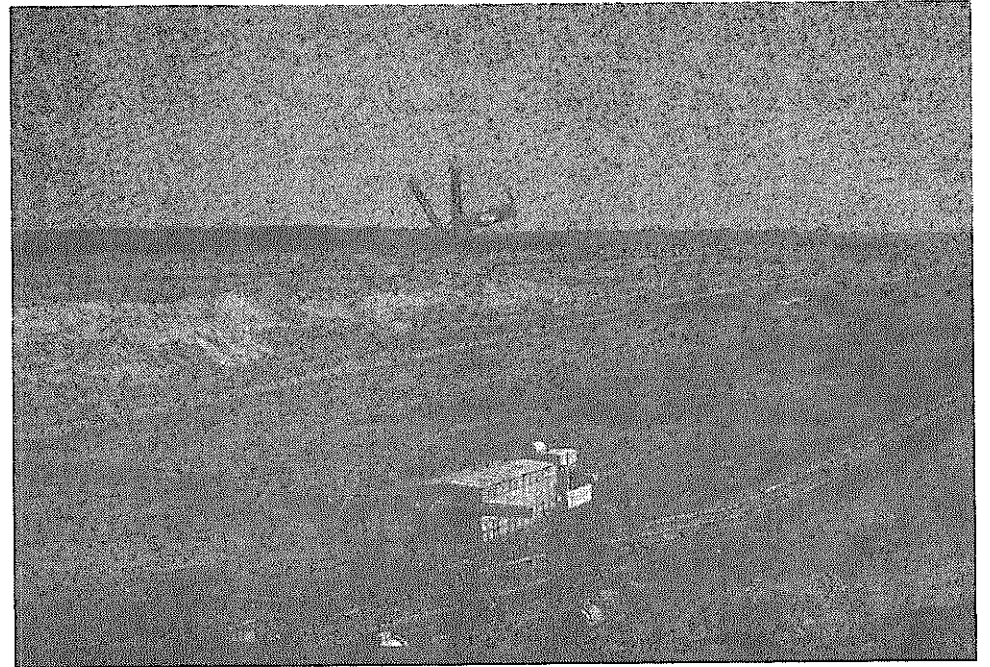
に HTR 冷却剤の He ガス熱（約 950 °C）を利用する研究が EVA-I（1MW）および EVA-II（10MW；水添改質器 30 段のパイロットプラント）で実施中である。一方，その生成ガス CO/H<sub>2</sub> の混合ガスを HTR から都市まで長距離パイプライン輸送し，Pd 触媒を充てんした断熱ベットでメタネーションを生じさせ



この時の発熱を熱源や発電に利用する研究が ADAM-I および ADAM-II パイロットプラントで実施中である [9][10][11]。なお，この「核熱長距離輸送プロジェクト」の概念図を Fig. 2-8 に示す [9]。



(a)



(b)

Fig. 2-7 褐炭の露天掘現場の写真 (Hambach 周辺)

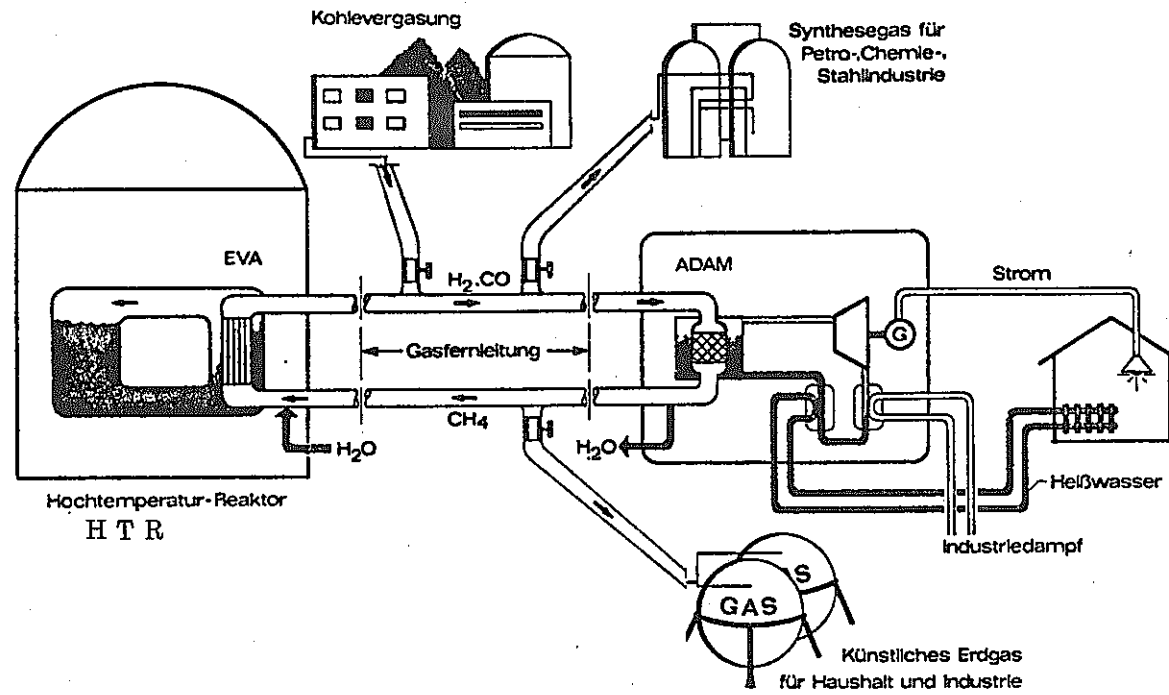


Fig. 2-8 核熱長距離輸送プロジェクト概念図〔10〕

Prinzip der Nuklearen Fernenergie nach dem Prozeß  $CH_4 + H_2O = 3 H_2 + CO$  ( $\Delta H = 205,2 \text{ kJ/mol}$ ) der Methanspaltung = Methanisierung.

## 第 2 章

### 西独における再処理オフガス中のクリプトンおよびヨウ素の回収技術開発の現状

西独にはKFAとKFK (Kernforschungs-zentrum Karlsruhe; カールスルーエ原研) の2大原研があり, KFAではHTR核燃料サイクルの確立を, KFKではLWR核燃料サイクルの確立を対象に研究開発が行なわれている。したがってHTR再処理オフガスに関してはKFAが, LWR再処理オフガスに関してはその開発業務を分担している。次にその開発状況を紹介します。

#### 2.1 ユーリッヒ原子力研究所KFA

クリプトンの回収・貯蔵に関しては以下の様なR & Dが実施されているが, ヨウ素の回収に関してはKFAの研究成果を利用する考えなのでR & Dプログラムはない。トリチウムに関しては回収構想はあるものの廃液中トリチウムのセメント固化法を検討している程度の様である。

##### 2.1.1 クリプトン回収技術開発

JUPITERのバーナ部(流動床可焼式脱被覆部)オフガス処理に関してはAKUTプロセスが, 溶解部オフガス処理に関しては液化蒸留プロセスが開発されている。AKUTプロセスはFig. 2-9に示した様なプロセスでまず電磁フィルター(electrostatic precipitators)でエアロゾル(粒径 $1.8\sim 5\mu m$ )を除去しHEPAフィルターでろ過後オフガス中のCOをO<sub>2</sub>添加による触媒反応塔(Pd触媒充填)で除去し, さらに低温高圧蒸留塔( $-40^{\circ}C, 70 atm$ )によりKrとCO<sub>2</sub>を分離するプロセスである[6][50]。JUPITER建家内にはホットテスト装置AKUT-II(10 m<sup>3</sup>/h)が付設され現在その据付調整中である。その外観をFig. 2-10に示す[5]。AKUT-IIの蒸留塔の設計はDF-1000, プロダクトCO<sub>2</sub>中のKr 10%である。なお, 電磁フィルターの性能やPd触媒に与えるヨウ素の毒作用(小生の担当テーマ), 蒸留塔によるKr回収性能に関してラポテストが実施されている。Kr-CO<sub>2</sub>系の気液分離係数曲線をFig. 2-11に示す[50]。

一方, 溶解オフガスに関してはKryosepプロセスが開発中である。エアロゾル, ヨウ素を除去された溶解オフガスはH<sub>2</sub>添加によるPd触媒塔でO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>が除去されモレキュラーシーブ吸着塔でCO<sub>2</sub>と水分が除去され液化蒸留部のXeのフリーズアウト塔でKrとXeが分離されその後液化蒸留塔でXeおよびKrが精製される。Kr-Xe-N<sub>2</sub>, Kr-Xe-O<sub>2</sub>の三成分系で液化蒸留法によりKrとXeを分離濃縮する場合にはXe濃度が高くなってくると蒸留塔内でのXe凍結問題が生ずるので, その解決法としてKFAでは液化蒸留前のXeフリーズアウト技術を採用して

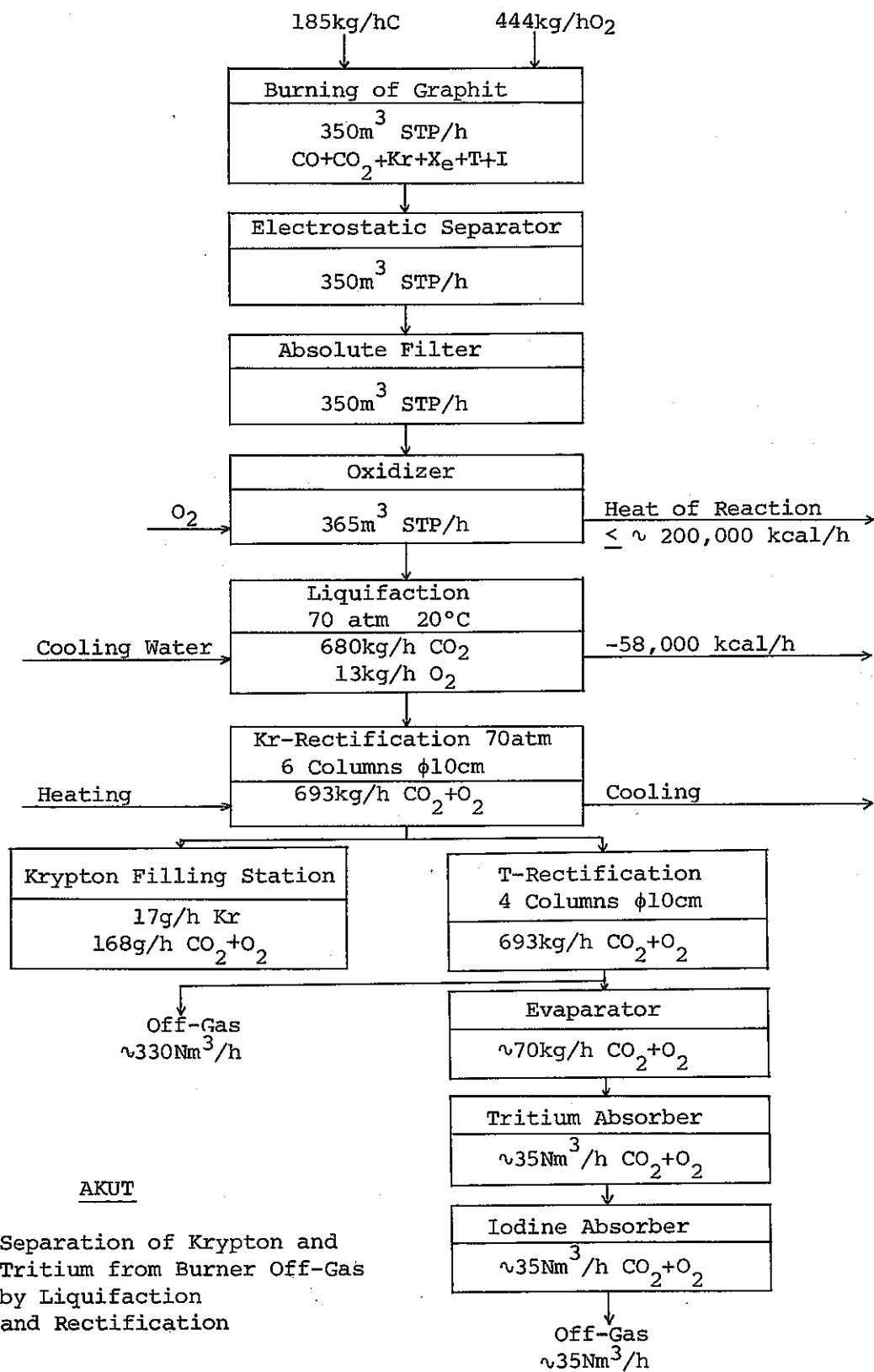


Fig. 2-9 AKUTプロセスフローシート [50]

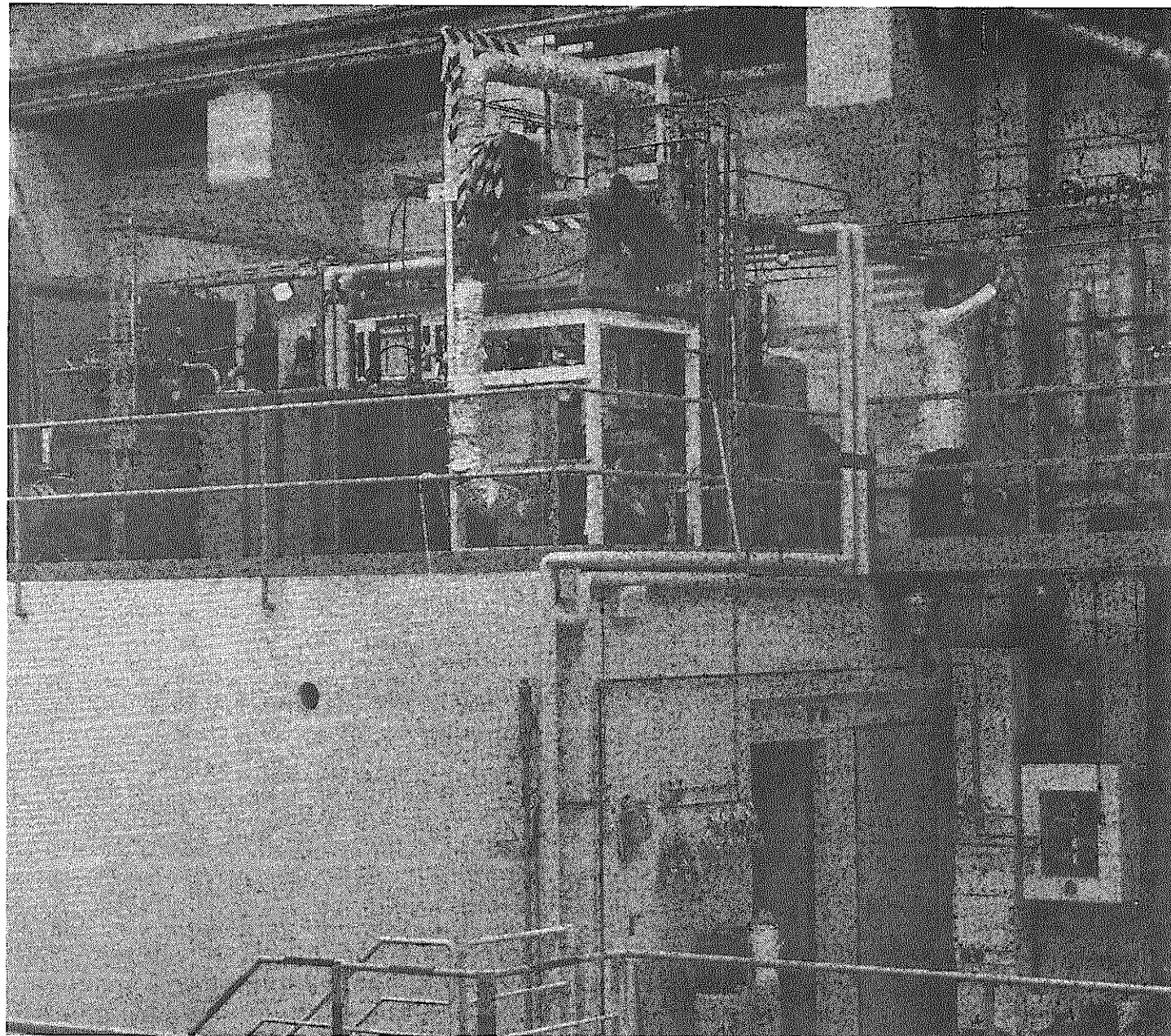


Fig. 2-10 AKUT-II 施設の外観 [5]



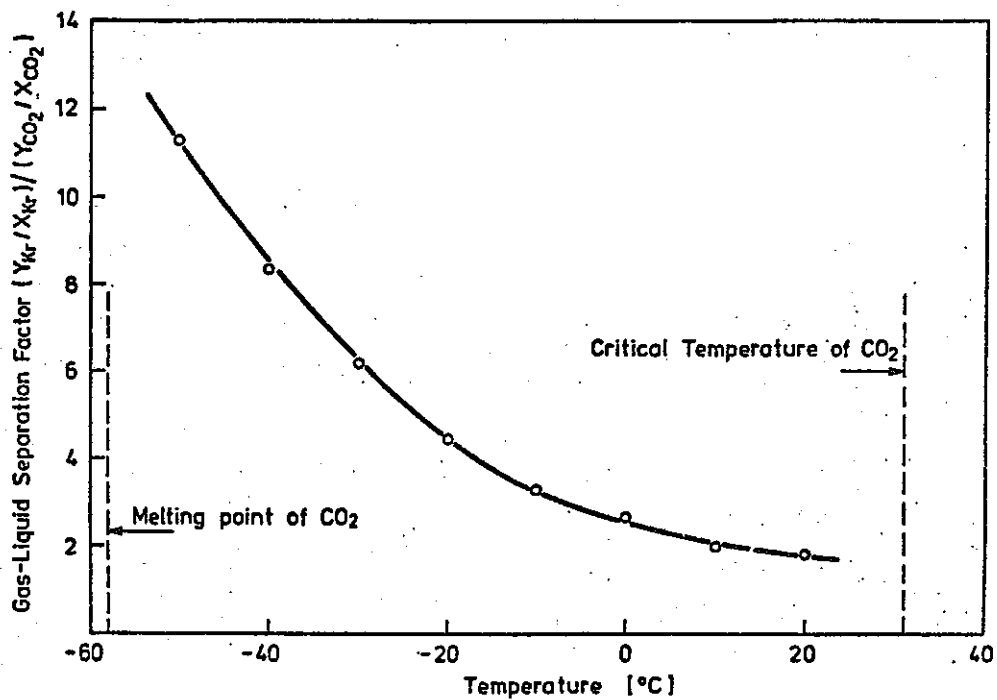


Fig. 2-11 Kr-CO<sub>2</sub>系の気液分離係数 [50]

Gas-Liquid Separation Factor of the System Kr - CO<sub>2</sub>

参考 [AKUT 精留塔 の設計データ] 理論段数 25, 還流比 17000, 圧力 120 atm  
塔頂温度 -45°C, 塔底温度 -40°C

いる。この方法の場合フリーズアウトしたXe中に微量のKrが巻込まれ、結局プロダクト中のKr濃度が若干高目になり安い点およびXe精製時に塔頂ベントガス中にKrが移行したがつてクリプトン回収施設のKr-85の全DFが下がる懸念が残る。なお動燃のクリプトン回収パイロットプラントではXeフリーズアウトに代り低温シリカゲル吸着法によりKrとXeを分離するプロセスを採用している (Fig. 2-12 参照) [14], [15]。Kryosepプロセスではバッチ式液化蒸留装置Kryosep-I (5 m<sup>3</sup>/h) とHeパーシクループに組込んだ連続式液化蒸留装置Kryosep-II (1 m<sup>3</sup>/h)があり、前者はXeのDFを向上させるため蒸留塔の改造中であり [5], [8], [7]。後者は半自動運転可能なコールド実験装置であるが、自動運転の設計思想が中途半端のため据付けたもののうまく作動せず約1年位修理作業に追われ、1979年8月位から運転再開している [5], [8], [13]。Kryosep IIの外観とフローシートをそれぞれFig. 2-13および2-14に示す。なお、O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>除去系のフローシートをFig. 2-15に示したが、現在Pd触媒に代りうるRuやNi触媒のNH<sub>3</sub>分解能力についてラボテスト中である [5]。

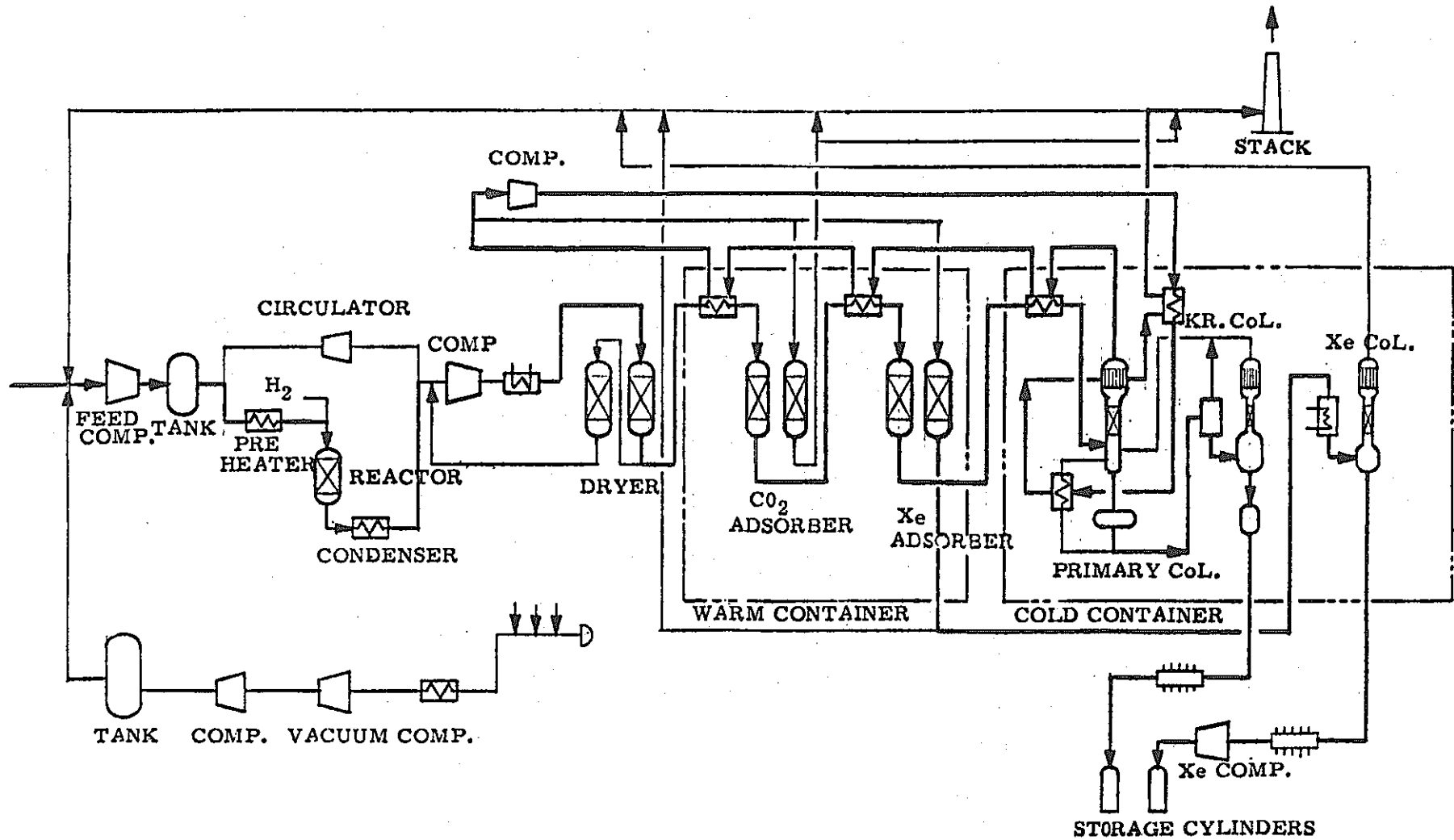


Fig. 2-12 PNC クリプトン回収パイロットプラントのフロシート [10]

THE JAPANESE PNC PROCESS FOR KR. RECOVERY PLANT  
(FOR OFF-GAS FROM REPROCESSING PLANT)

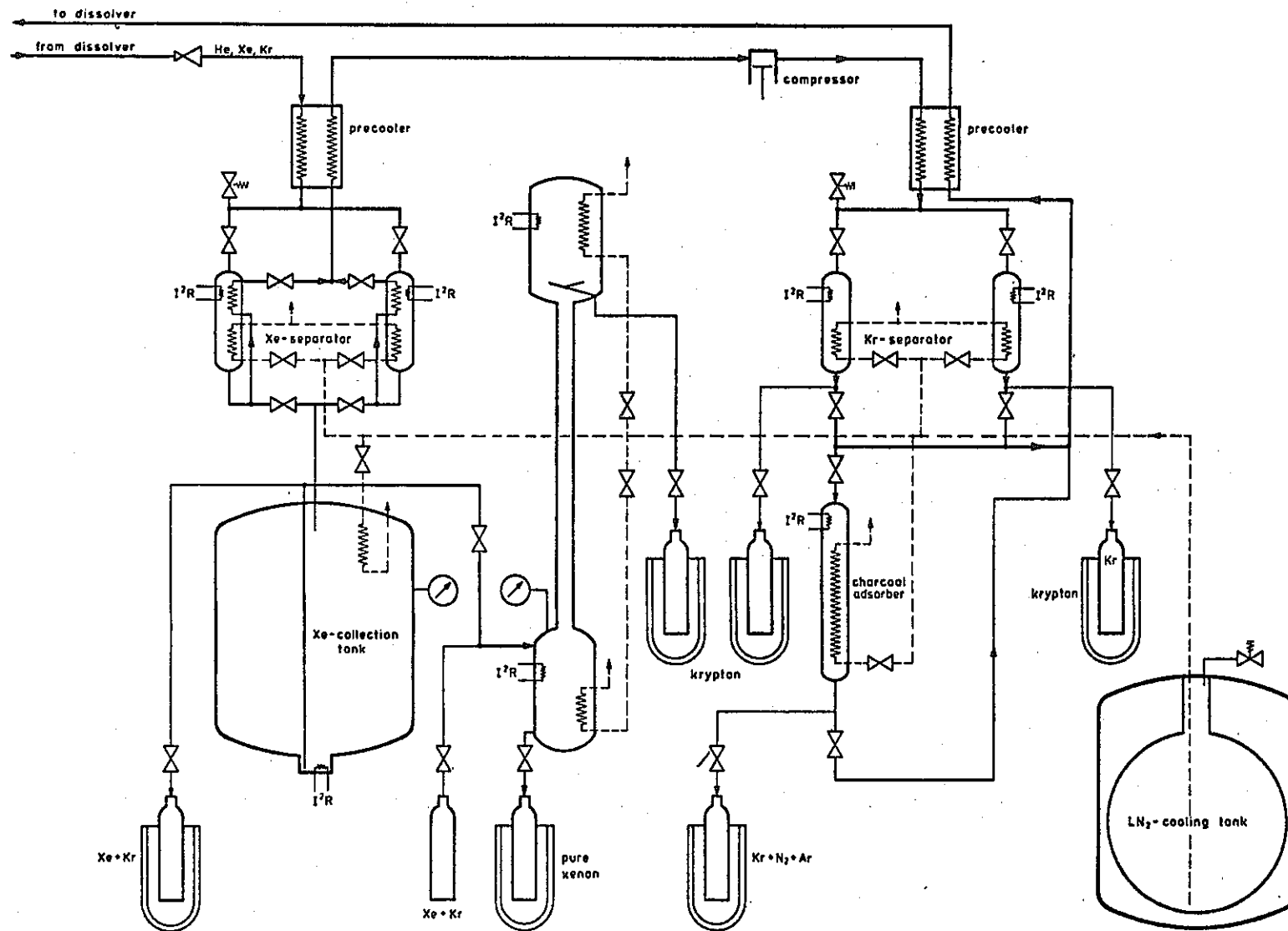


Fig. 2-13 KRYOSEP-II のフロシート [13]  
 Flow-sheet of the cryogenic part of the helium purge-gas cycle

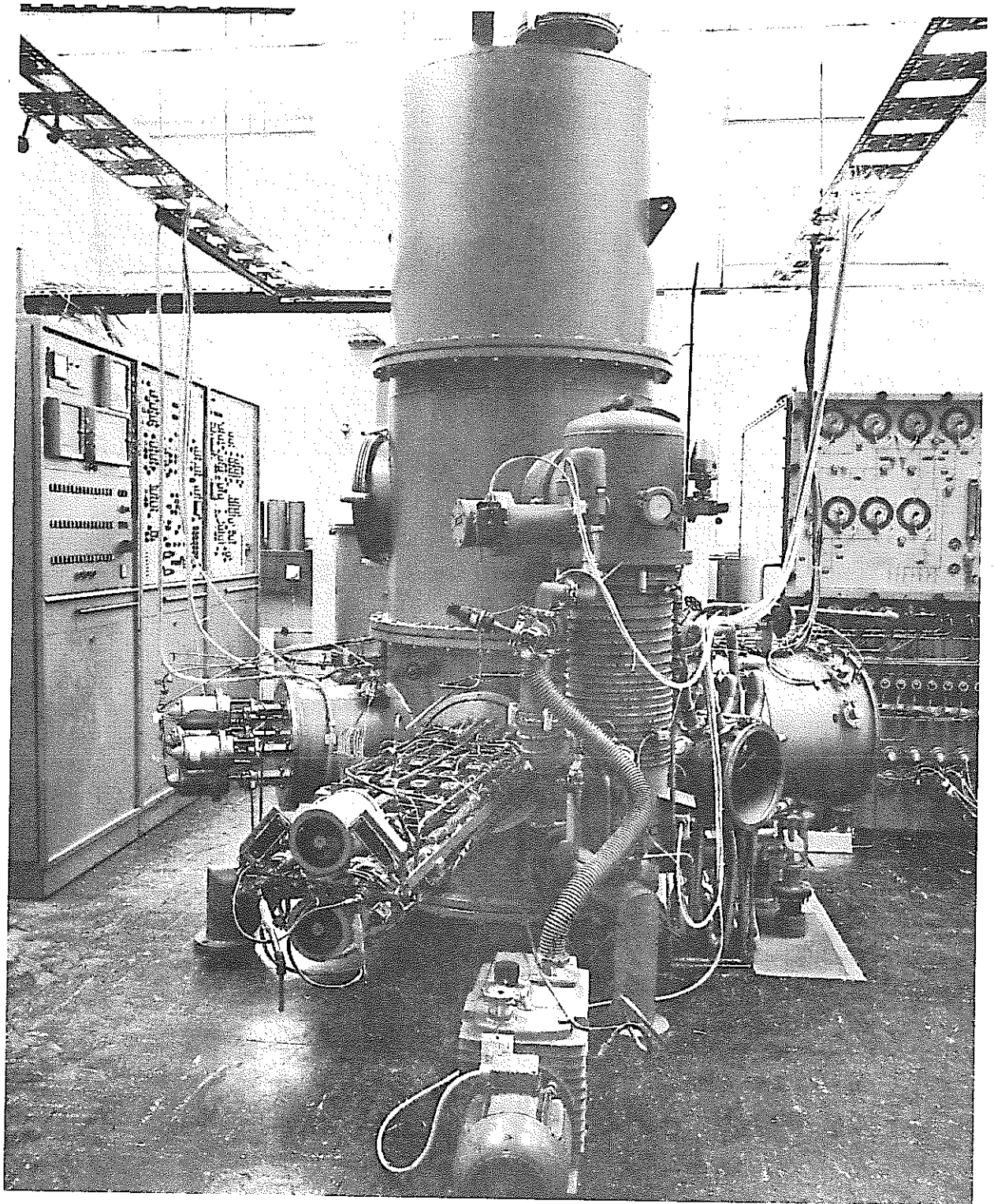


Fig. 2-14 Kryosep-II の外観 [13]

Full-view illustration of the complete plant  
left Instrument and control board  
central: Cryogenic unit  
right: Safety system

O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Removal System

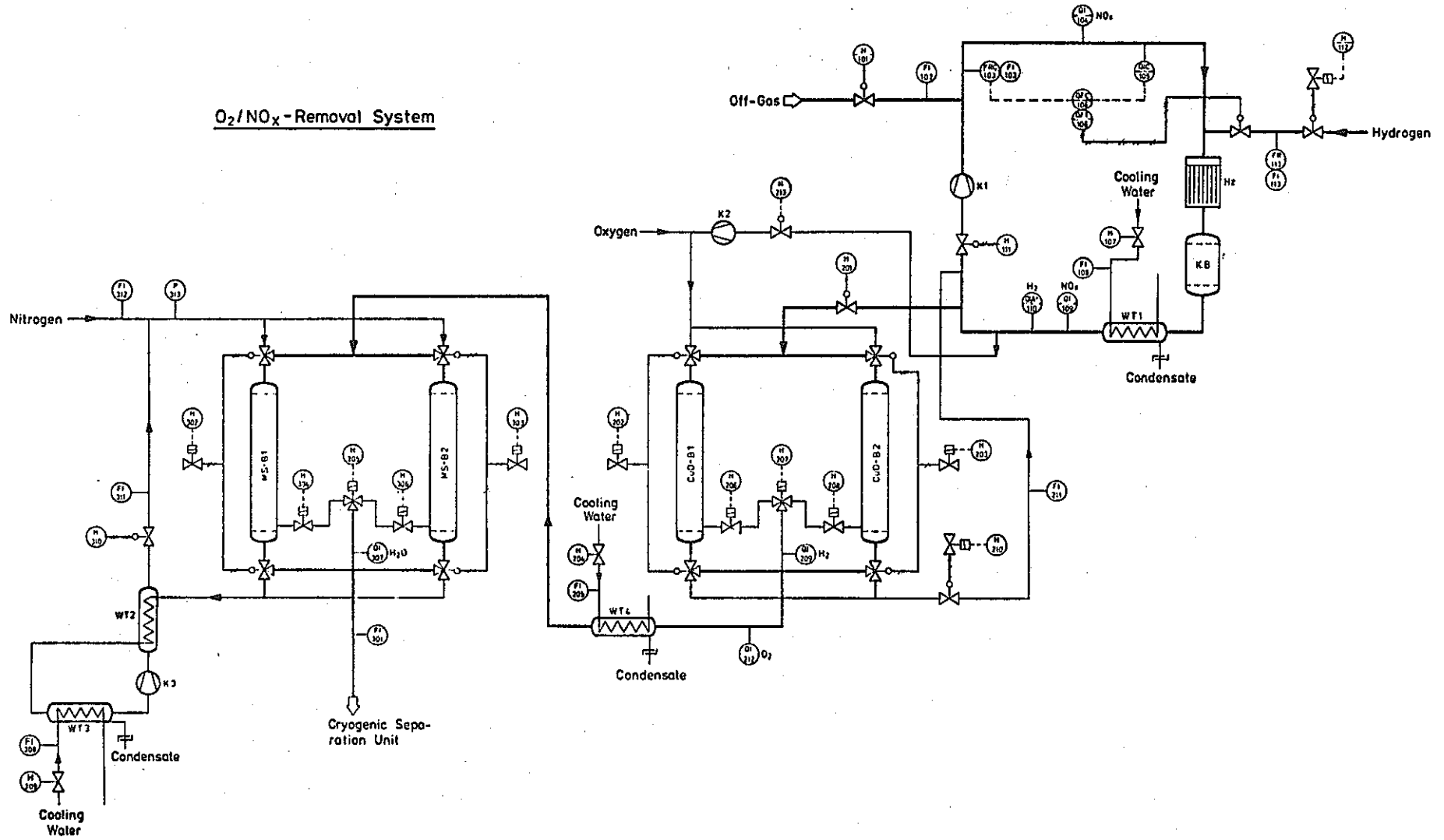


Fig. 2-15 溶解オフガス中のクリプトン回収KryosepプロセスのO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>系フロシート [5]

Flowsheet of the O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> removal system

## 2.1.2 回収クリプトンの貯蔵技術開発

回収クリプトンの長期貯蔵の安全性に関する研究は、Kr 貯蔵施設の概念およびKr 貯蔵シリンダーの海洋投棄の概念について設計研究に着手した段階であり、わが国の方が約1年位進んでいる印象を受けた。しかしこの分野の報告はわが国ではほとんど知られていないので紹介しよう。

西独政府研究技術省の委託により、安全審査機関とは独立に、DWKの計画している商業用再処理工場(1400トン/年)20年稼働に対応する回収クリプトン貯蔵施設の安全解析を実施中という。残念ながらこれ以上詳しい内容は知ることができなかった。基礎研究関係では内容積50ℓ(30cmφ×1m)のシリンダーに150barsでKr-85 350,000Ciを充てんし、垂直方向に縦4段積する計画でシリンダーと貯蔵ラック間の熱伝導率を測定すると共に、Fig. 2-16に示した様に貯蔵シリンダー収納ラック室の外壁の強制空冷によりラック室内に自然対流を生じさせ貯蔵シリンダーを空冷する間接冷却方式について熱伝導計算を試みている[16],[17]。

わが国では未だ着手していない研究テーマではルビジウムによる回収クリプトンシリンダー材質の腐食に関するラボテストがある。三種類のステンレス鋼すなわち材料番号 14541, 14306, および 14429 (それぞれ SUS-321, 304L および 316LN 相当品) をアルゴンガス雰囲気中のルビジウム液中に約 200°C, 200 bar で約 2 週間から 6 ヶ月間浸漬し、材質の健全性を検討するテストである (Table 2-2)。浸漬約 1000 時間後に一部上記材質を取出し機器分析したが何ら劣化現象は認められなかったという。現在 6 ヶ月間浸漬テストを継続実施中である[17]。一方アメリカの INEL でも 11 種の材質に関し同様な実験を実施中であり[18]~[21], SUS304 は 130°C のルビジウム液中に 6,150 時間つけるとかなりの穴食が生じたし、0.3%のO<sub>2</sub>含有 Ar 雰囲気、500~600°C で 25~1400 時間浸漬したら全般的な外部腐食だけでなく粒界腐食も認められた。一方 SUS316 は 400°C のルビジウム液中に 4000 時間つけても健全であった。SUS316 を 132°C で 63wt% RbOH 溶液に 1,172 時間つけたら表面に若干の粒界腐食が検出され、その腐食率は 0.02mm/年であった。SUS316, Nitronic 50, A286 の材質に関し、現在材質疲労テストおよび長期間のクラック生成テストがひきつづき INEL で実施されている[18]。動燃では SUS316L 材の使用を計画しているので INEL のデータからみて Rb に対する材質の健全性に関する懸念は不要と思うが、動燃においても実験によりこの点に関するデータの入手が望まれる。

なお回収クリプトン貯蔵シリンダーの海洋投棄に関しては 1978 年より CEO の委託研究として KFA で実施中である。この場合高圧水中への Kr の溶解度の文献値を元にシリンダーリーク Kr-85 の拡散希釈計算を行なうとともに、又、既定圧力到達時にシリンダー弁が開くいわゆる均圧弁の検討中と聞く[17]。(なお、オランダの ECN でも回収クリプトンシリンダーの海洋投棄の技術的可能性やそれに伴う放射線学的影響について検討しており、これについては 2.3 で紹介した。[69])

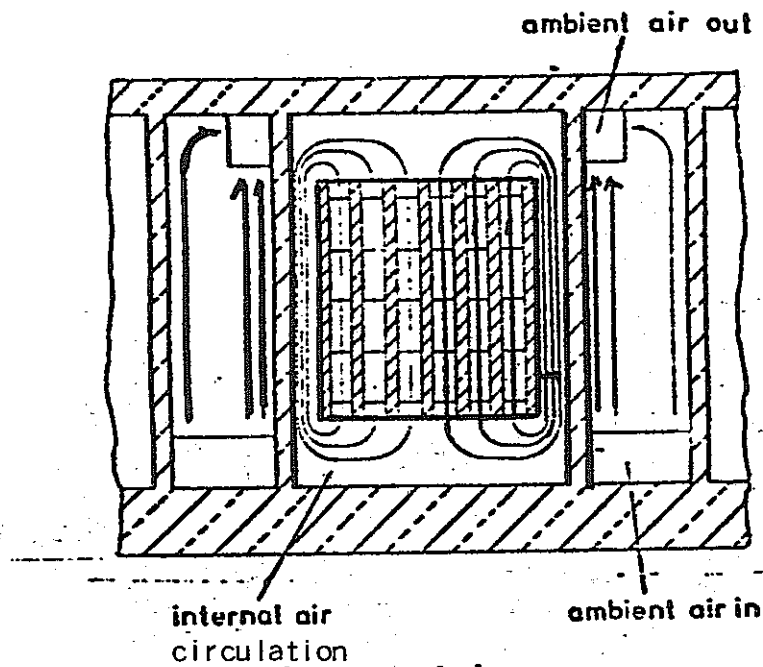


Fig. 2-16 回収シリンダーの間接空冷方式 [16]

Table 2-2 ルビジウムによる材質健全性実験対象材質 [17]

Werkstoff-Nr. (AISI相当タイプ)	Kurzname
1.4541 (SUS 321)	×10 CrNiTi 189
1.4306 (SUS 304L)	×2 CrNi 189
1.4429 (SUS 316LN)	×2 CrNiMoN 1814

Ar ガス雰囲気中の Rb 溶液中に約 200°C, 200 bar で上記試験片を,  
2 週間から 6 ヶ月間浸漬する試験

[参考] INEL における実験結果 SUS 304 —— 130°C, 615 h 浸漬で穴食

SUS 316, Nitronic 50, A286 —— テスト継続中

## 2.2 カールスルーエ原子力研究センター KFKとWAK再処理工場

カールスルーエ市郊外に原子力研究センター（KFK）とWAK再処理工場があり、この再処理工場は、1967年に建設着工され、1971年より実稼動中である。この工場はピューレックス法を採用した軽水炉燃料40 t/年の処理能力を有し、すでに最大バーンナップ27,000MWD/tの軽水炉燃料を処理した実績を有する〔22〕,〔23〕,〔24〕。

この工場は陰イオン交換法により酸回収液からのネプツニウム（ $^{235}\text{U}$ ）の分離回収できる特徴を有する（Fig. 2-17 参照〔24〕）。この工場から発生した液体および固体廃棄物は隣接するKFKの廃棄物処理部に送られ、そこで処理されており、高レベル廃液だけはサイト内に貯蔵されている。気体廃棄物はアルカリスクラパー、ヨウ素フィルターおよびHEPA フィルターで除染後大気放出されている。（Fig. 2-18 参照〔25〕）

再処理オフガス中の希ガスやヨウ素を回収するに当っては、まずこれらの揮発性核種のプラント内での挙動を知る必要がある。ところがこれらの核種は溶解時に大部分発生しオフガス系へ移行すると言われてきたが、溶解槽の構造や溶解オフガス処理システムさらには溶解モード等によってもかなり変化すると考えられ、詳細な報告も行なわれていなかった。特にヨウ素は複雑な挙動をしプラント内に分散希釈され、予期せぬ場所から揮発する懸念がある。最近になりこれらの核種の発生モードやプラント内の分布の測定結果が以下の様に発表されたので、これらはわが国でもこれらの回収施設の設計や運転に際し有益な情報になりうると考え、単純な情報であるが以下に紹介する。あわせてKFKにおけるクリプトンおよびヨウ素の回収技術開発の現状を紹介する。なお、西ドイツ国においてはこれらの回収技術開発は政府の原子力安全性研究プロジェクトの一環としてKFKで重点的に実施されている。



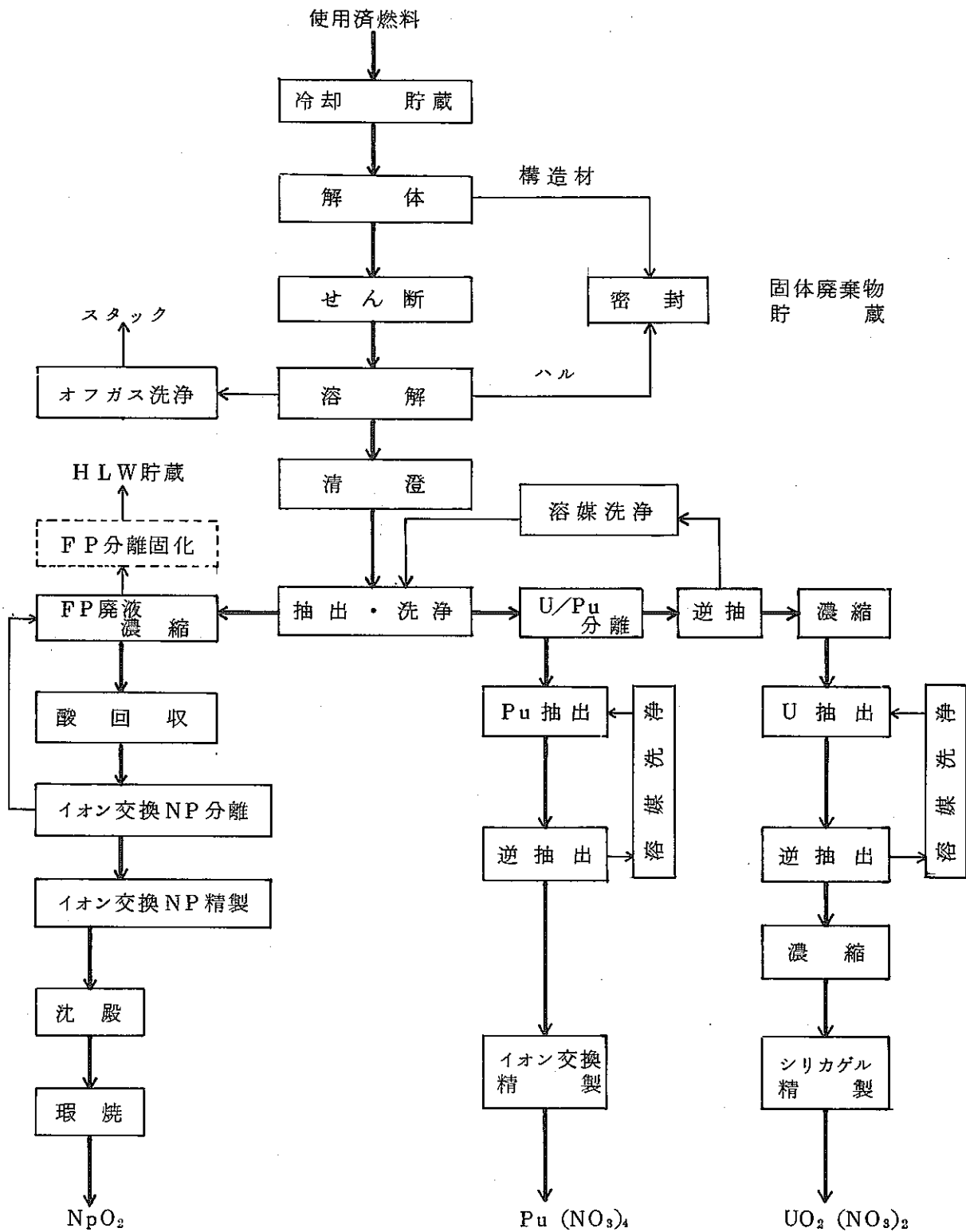


Fig. 2-17 WAKプラントのフローシート【24】

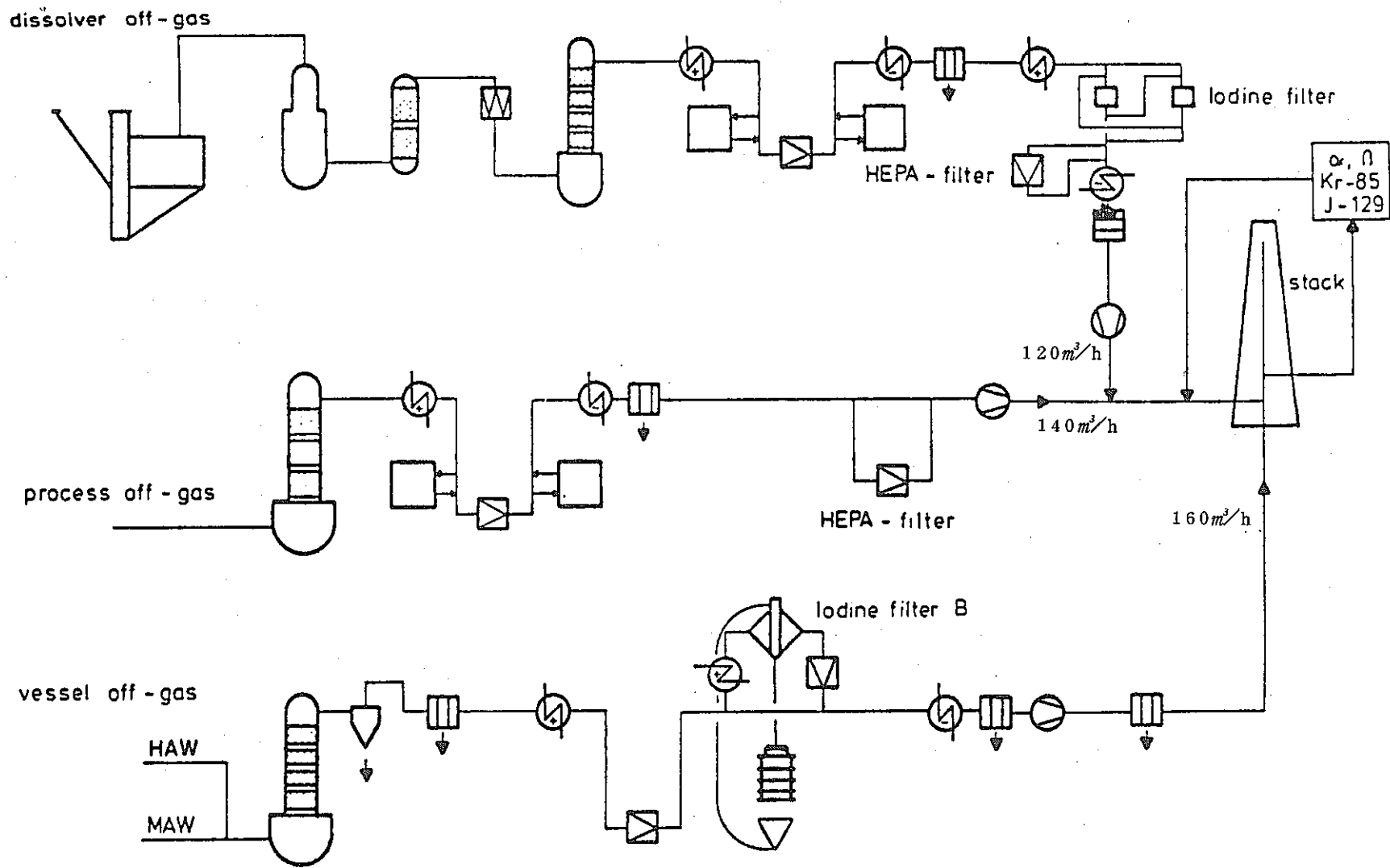


Fig. 2-18 WAK オフガス系フロシート [25]

### 2.2.1 WAK再処理工場におけるせん断・溶解時のクリプトン、ヨウ素および<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>の発生モード

溶解オフガスの性状はTable 2-3の様に推定されている。せん断および溶解時のクリプトン発生モードの一例をFig. 2-19に示す[26]、溶解時におけるクリプトンおよび<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>の発生モードの一例をFig. 2-20 a), b)に示す[27]。又、溶解時におけるヨウ素ガスの発生モードの一例をFig. 2-21に示す[28]。

これらのデータを総括すると次の情報がえられる。すなわち、せん断時にはこれらのガスはほとんど発生せず燃料ミート中に保持されたままであること。又、溶解モードによっても多少変りうるが、溶解後Kr-85は直ちに発生し始め約1時間以内に最大発生濃度が出現するがその後急速に減衰し約2時間後にはほぼ全量が放出されてしまうこと。一方、I-129およびC-14はほぼ同一挙動を示し、溶解後1時間位に最大濃度が出現するがその後ゆっくりと濃度が減衰してゆき、ほぼ全量放出されるには約7~8時間要することがわかる。せん断オフガスの化学組成はほぼ空気と同一成分であり溶解オフガスの様にNO<sub>x</sub>を含まずかつ回収対象核種の濃度は極めて低い。したがってこれらの対象ガス中の核種の回収に当ってはせん断および溶解オフガスの合体後に処理するプロセス設計も可能だが、各個別に(主として溶解オフガスのみ)処理する設計を採用すれば、溶解オフガス中の希ガスやヨウ素濃度の不必要な希釈を避けうるので回収施設はよりコンパクトになりうるであろう。

### 2.2.2 WAK再処理工場内のヨウ素分布に関する情報

1975年1月から1977年8月にかけて測定されたWAK再処理工場内のヨウ素の分布状況はFig. 2-22の様になる[29]。溶解後に溶解液中に残留するヨウ素は1.0%以下となり99%以上がオフガス系へ移行している(Table 2-4およびFig. 2-22参照)。なおこの溶解オフガス系のヨウ素もアルカリスクラビングとヨウ素フィルター(AC6120)で回収されたフィルター出口では0.01%以下に低減化されている。ところがスタックから放出されるヨウ素量は0.5%以下であったと言いうからこのヨウ素は主としてプロセスベント系や低放射性廃液処理系のオフガスに寄与によるものである。オフガス中に占める有機ヨウ素の割合は3ヶ月測定で平均23%(最大54%,最低2%)であった(Table 2-5)。なお極低放射性廃液とともにアルテライン河へ放出されたヨウ素は0.04%であった(Fig. 2-23)。

なお、米国で建設中のAGNSのBarnwell再処理工場の場合でもORNLの実験データを基にヨウ素の工場内分布をFig. 2-24の様に推定しオフガス系の設計を行っている[30]。この場合やはり溶解時にヨウ素の99%が溶解オフガス系へ移行すること、又スタックから放出されるヨウ素は0.12%とみられるが、これは主として酸回収蒸発凝縮系や溶媒洗浄後の中レベル液体廃棄物凝縮液系のオフガスの寄与によるものとして設計されており、WAKの場合とほぼ同様

Table 2-3 WAK 溶解オフガスの性状 [26]

Composition of the WAK dissolver off-gas

Gas throughput	100 Nm <sup>3</sup> /h ± 20%
Carrier gas	Air
Relative moisture	100%
Aerosol content	approx. 1 g/m <sup>3</sup> liquid aerosol
Krypton, total	14.25 ℓ/dissolution of 140 kg fuel
Kr-85	2000 Ci/dissolution of 140 kg fuel
Xenon, total	135.78 ℓ/dissolution of 140 kg fuel
Iodine, total	415 g/dissolution of 140 kg fuel
I-129	0.061 Ci/dissolution of 140 kg fuel
Other Halogens	36 g/dissolution of 140 kg fuel
Nitrose	4800 ℓ/dissolution of 140 kg fuel
Organic residues	2 g/h
Phosphorus	0.3 g/h

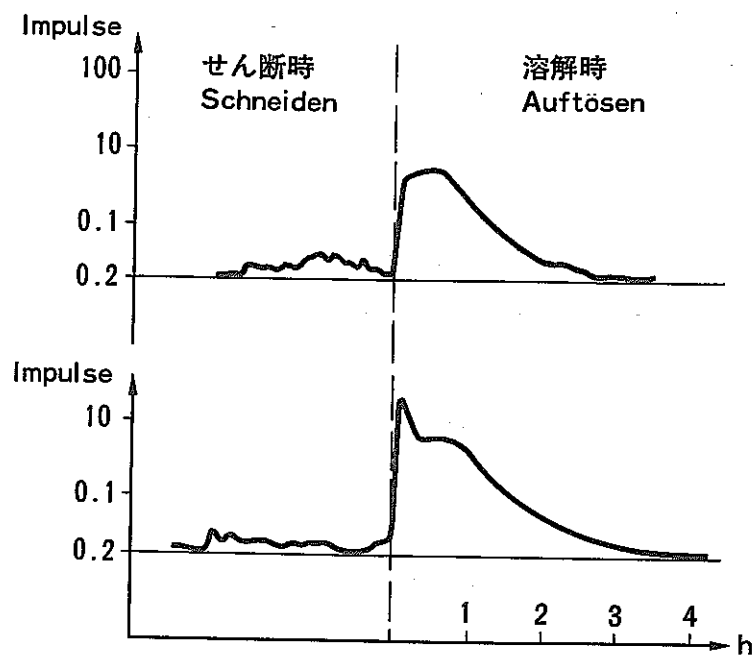


Fig. 2-19 せん断および溶解時のクリプトン発生モード〔26〕

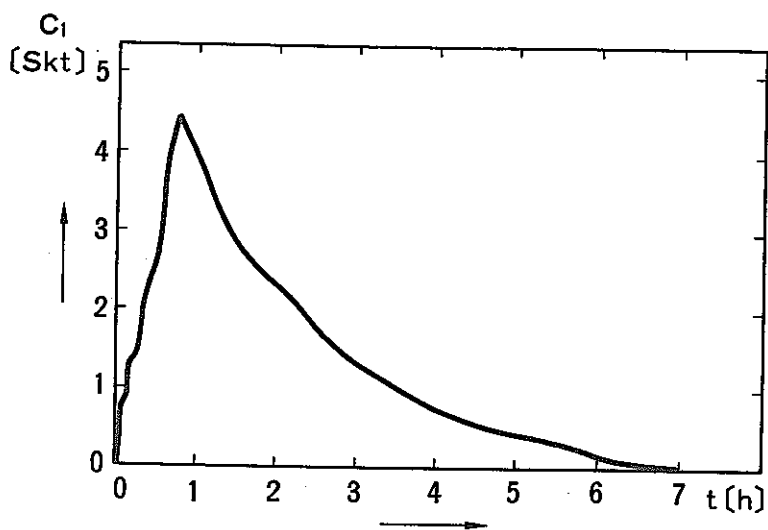


Fig. 2-21 溶解時におけるヨウ素ガスの発生モード〔28〕

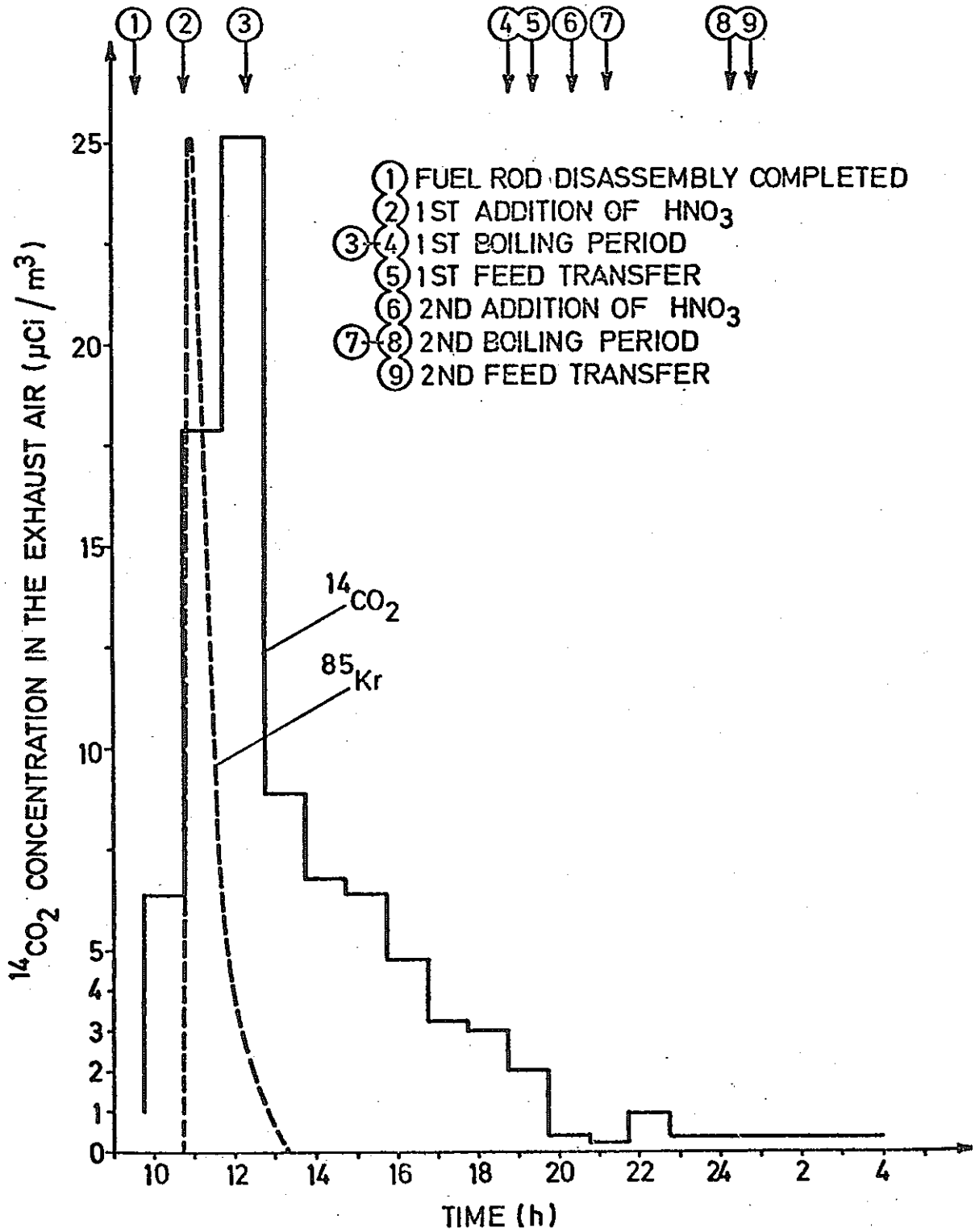


Fig. 2-20 a) 溶解時のクリプトンおよび<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>の発生モード [27]

PLOT OF <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> EMISSION DURING DISSOLUTION OF 131 kg OF FUEL. BURNUP: 32.2 GWd/t. DATE: MAY 13, 1977. FOR COMPARISON THE CURVE OF <sup>85</sup>Kr EMISSION HAS BEEN INDICATED BY ARBITRARY UNITS.

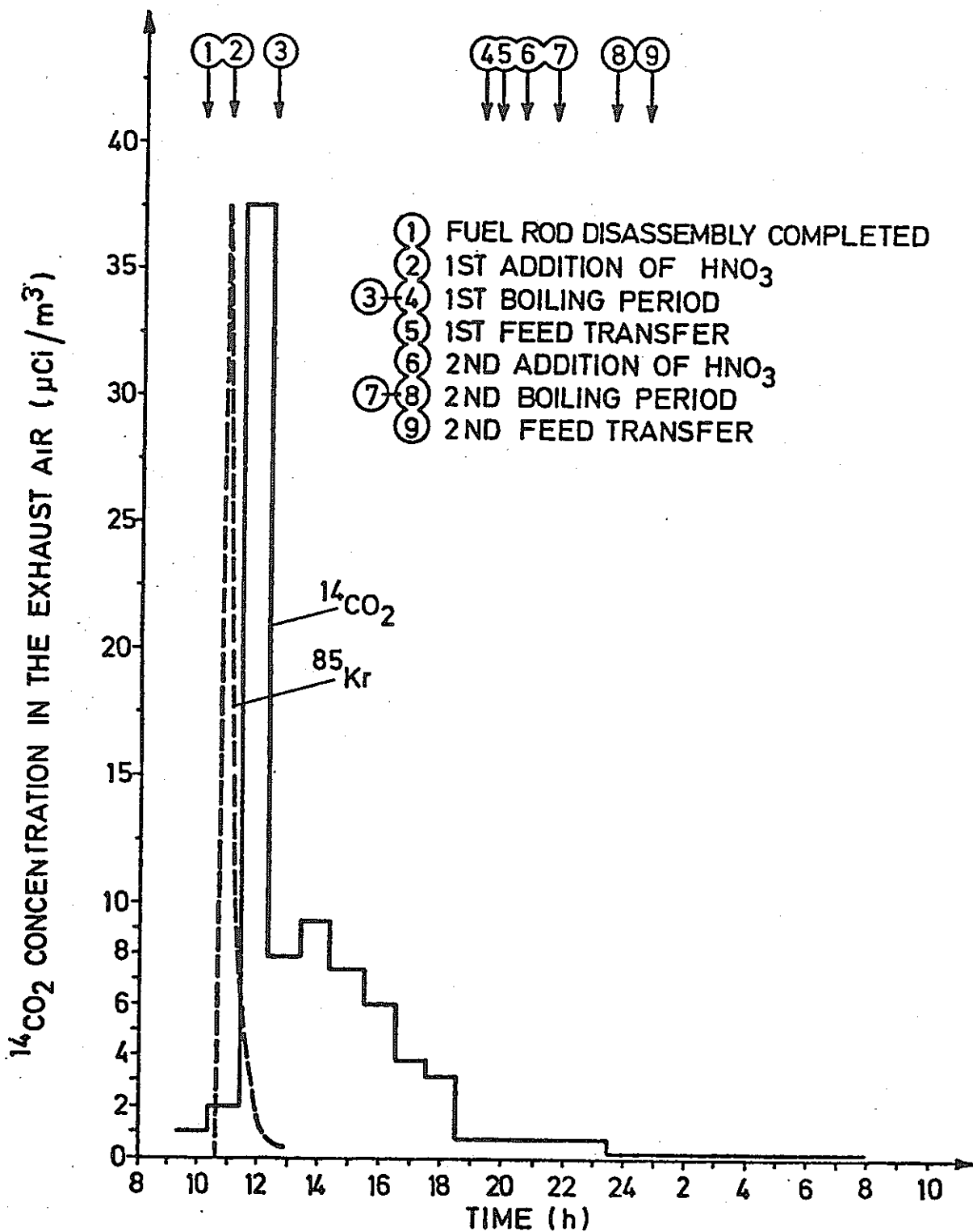


Fig. 2-20 b) 溶解時のクリプトンおよび<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>の発生モード [27]

PLOT OF <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> EMISSION DURING DISSOLUTION OF 133 kg OF FUEL. BURNUP: 22.2 Gwd/t. DATE: JUNE 8, 1977. FOR COMPARISON THE CURVE OF <sup>85</sup>Kr EMISSION HAS BEEN INDICATED BY ARBITRARY UNITS.

Table 2-4 溶解後溶液中に残留するI-129濃度〔29〕

溶解キャンペーン/番号 平均バーンナップ	溶解液中に残留するI-129 %		
	Min.	Max.	Average
KWO II/15 26,000MWD/t	0.05	0.54	0.20
KRB II/6 17,600MWD/t	0.017	0.036	0.027
KWO V/2 39,000MWD/t	0.27	0.93	0.60

Table 2-5 WAK排気中のヨウ素性状〔29〕

ヨウ素コンポーネント	割合 %		
	Min.	Max.	Average
無機ガス状	21	97	74
有機ガス状	2	54	23
エアロゾル状	0.04	14	2

(3ヶ月間測定値)



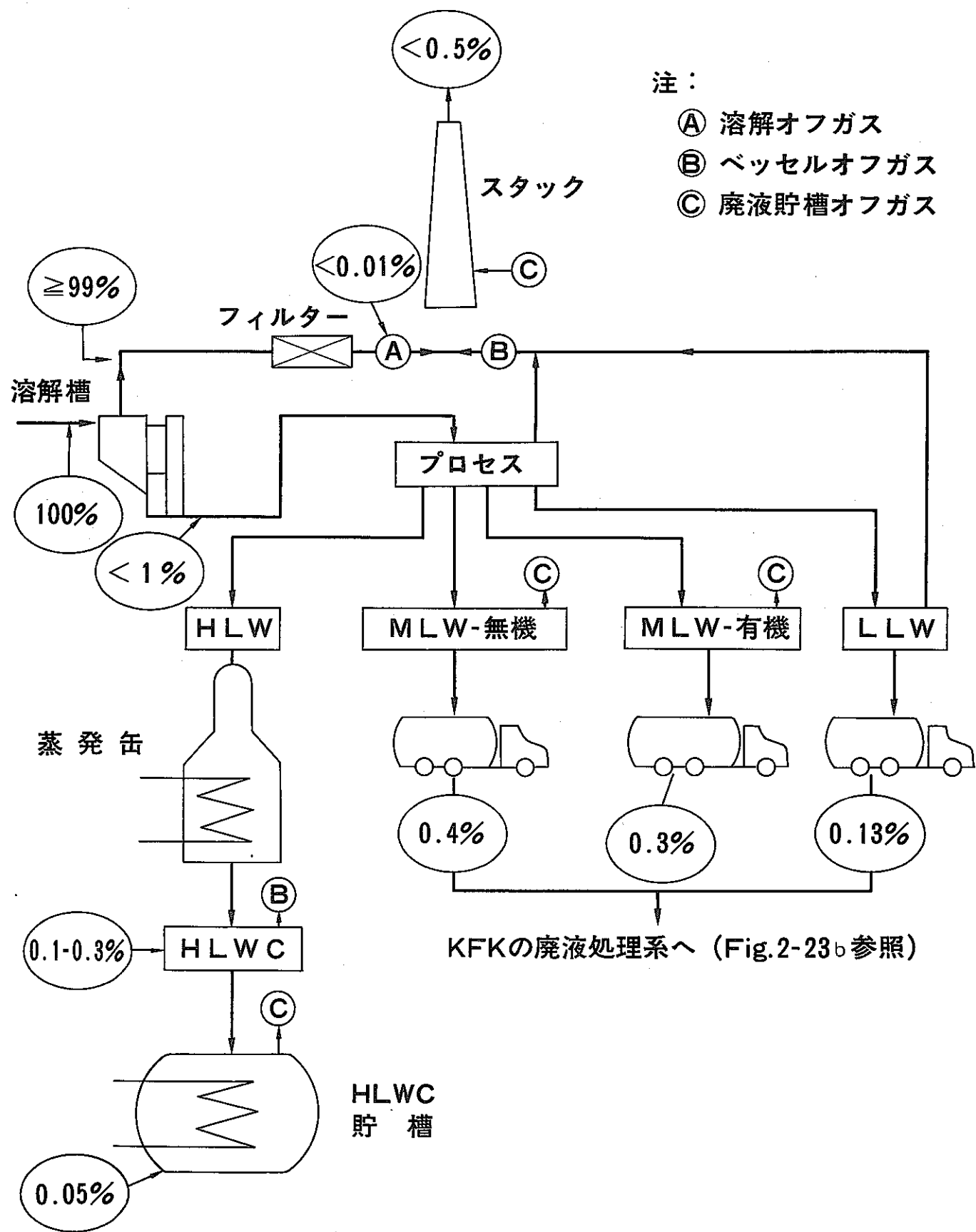


Fig. 2-22 WAK再処理工場内のヨウ素分布【29】

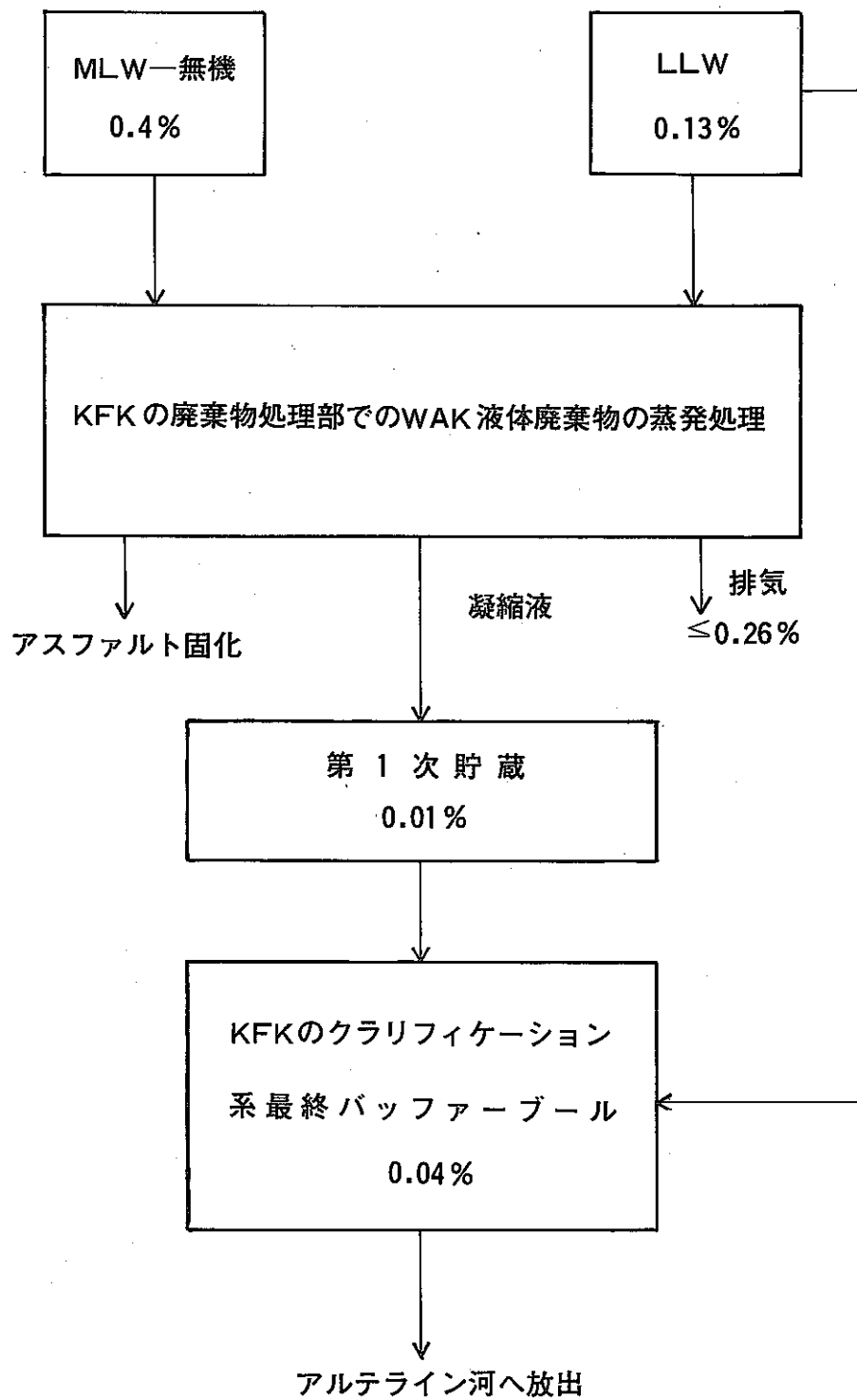


Fig. 2-23 KFKにおけるWAKの中レベルおよび低レベル  
 廃液処理時のI-129分布状況〔29〕

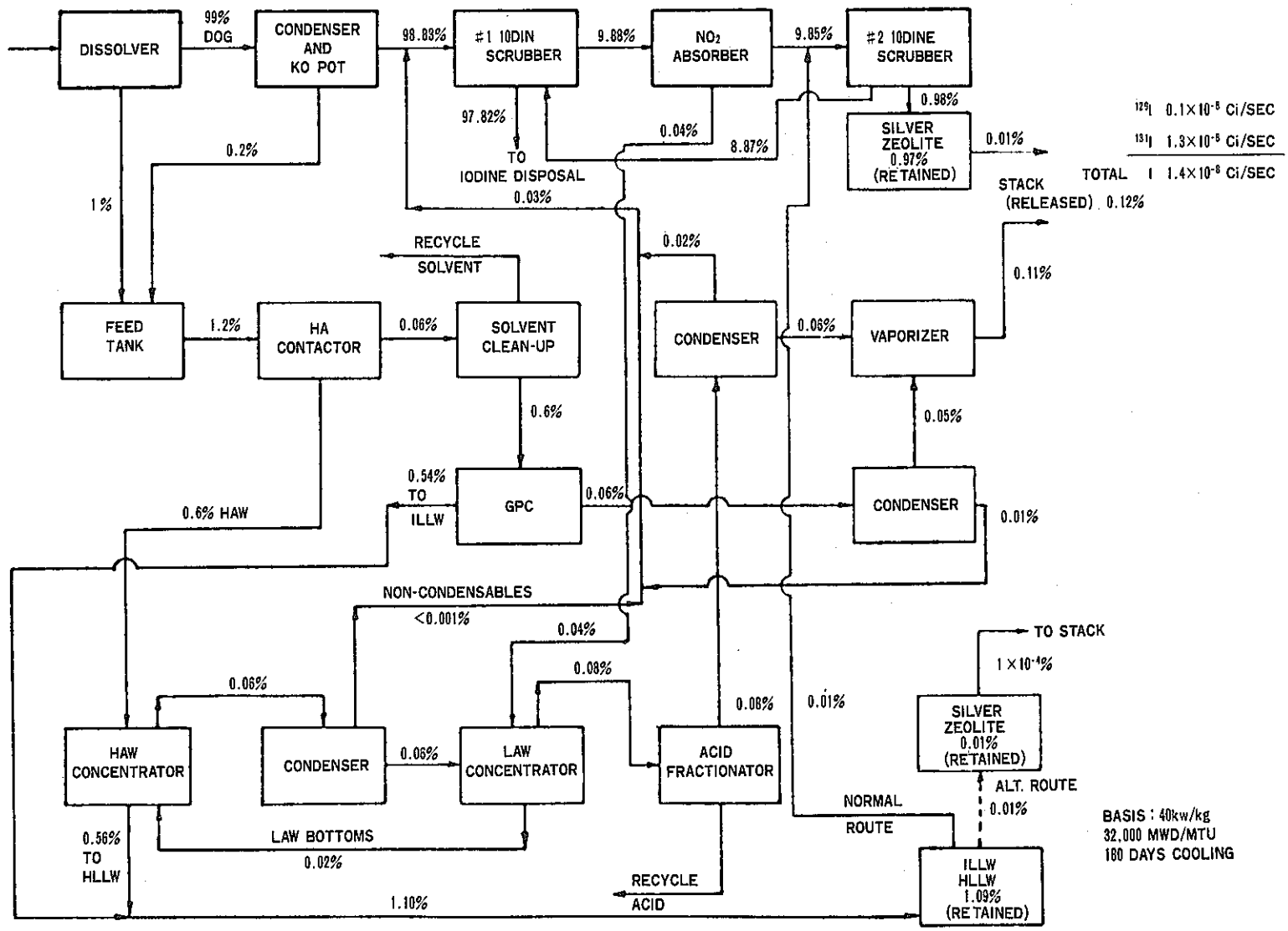


Fig. 2-24 AGNSのBarnwell II 再処理工場内のヨウ素分布状況 (推定) [30]

な結論が得られている。したがって、再処理工場のスタックから大気中に放出される I-129 量を低減化するためには、溶解オフガス系だけでなく溶解以降のプロセス溶液系の見直しが必要となるだろう。一方、フランス国では溶解オフガス中のアルカリスクラビング処理液中のヨウ素を低減化するために、ヒドラジンを添加しさらに中和処理後  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液を加えて  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  としてヨウ素を回収するプロセス (Fig. 2-25) や酸回収蒸発罐の凝縮液中のヨウ素を低減化するため Pb とヒドラジンを加え、 $\text{PbI}_2$  としてヨウ素を沈澱回収するプロセス (Fig. 2-26) の開発に向っている [31]。なお沈澱回収されたヨウ化物は低融点ガラスで固化貯蔵する計画という [51]。

なお、有機ヨウ素の生成メカニズムに関してはほとんど報告はなく、一般的に工場内の溶媒などの有機物によるものと推定されてきた。市販品の濃硝酸の代りに精留済のものを使用したラボテストにより有機ヨウ素の生成量を半減できたことから有機ヨウ素の生成には硝酸中の不純物 (有機物?) が関与していると M. Saeki et al が報告している [43]。彼らの研究により上記推定が一部裏付けられたと考えることができるだろう。WAK 再処理工場溶解オフガス中の有機ヨウ素の種類はガスクロマトグラフ分析により、 $\text{CH}_3\text{I}$  および  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  が主成分であったと J. Furrer et al は報告している [39]。

### 2.2.3 KFK におけるクリプトン回収研究開発

KFK では WAK 再処理工場へ付設するクリプトン回収パイロットプラント AZUR のプロセス開発が広範囲にわたり実施されている。わが国と比較しパイロットプラントの建設という点では同一開発段階にあると言えるが、それを支える工学試験の種類および内容という点では西ドイツの方が多種類にわたりはるかに深くかつ着実に開発しているという印象を受けた。次にクリプトン回収技術開発の現状を紹介する。

クリプトン回収工学試験装置のブロックダイアグラムを Fig. 2-27 に示す [15]。この実験装置は  $50\text{m}^3/\text{h}$  (実機の 1/2 規模) のコールド試験装置 (液化蒸留部のみトレーサテスト可能) であり、3 ブロックより成る。 $\text{O}_2\text{-NO}_x$  除去触媒反応部は REDUCTION と呼ばれ Pu ラボ内への設置が認められなかったため新サイトへ設置することで現在認可申請中であつた。 $\text{CO}_2$ ・水分吸着除去部は ADAMO (Adsorption an Molekularseiben) と呼ばれ、シリカゲル 70Kg およびモレキュラーシーブ 5A 100Kg が充てんされている (Fig. 2-28 参照 [32])。この装置 Kr および Xe の破過曲線や Xe に共吸着された Kr の選択吸脱着特性について検討している。Fig. 2-29 により Kr は容易に脱着するのに Xe は吸着ベツトに強く吸着されており容易に脱着しないことがわかる [32]。(なお動燃のクリプトン回収施設は前述した様にこの選択吸脱着特性に着目し発展させた Kr-Xe 分離方式である)。液化蒸留部は KRETA (Krypton-Entfernung-Tief temperature-Anlage) と呼ばれ、Fig. 2-30 の様に第 1 塔で  $\text{N}_2$  を除去す

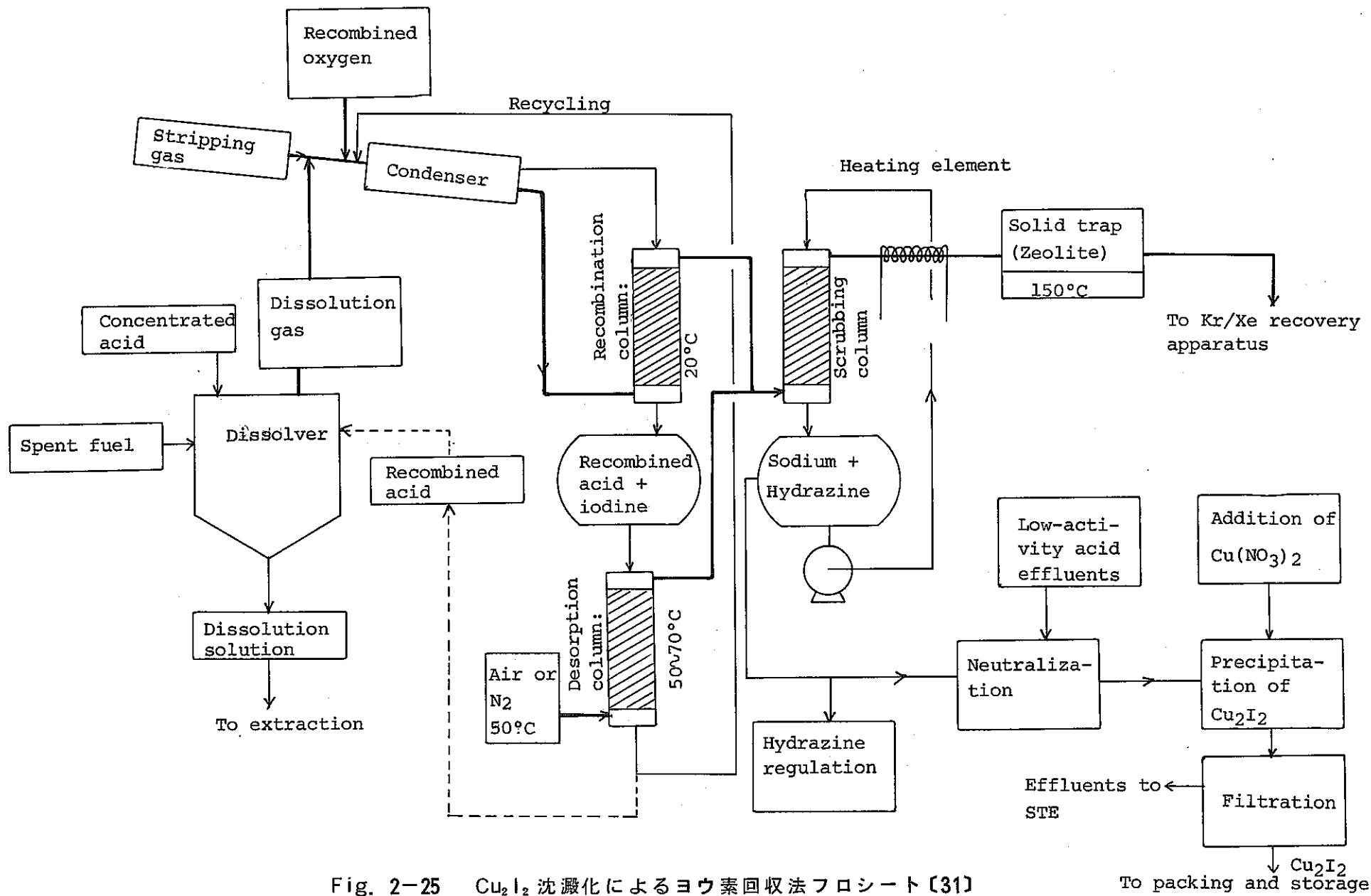


Fig. 2-25  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  沈澱化によるヨウ素回収法フローシート [31]

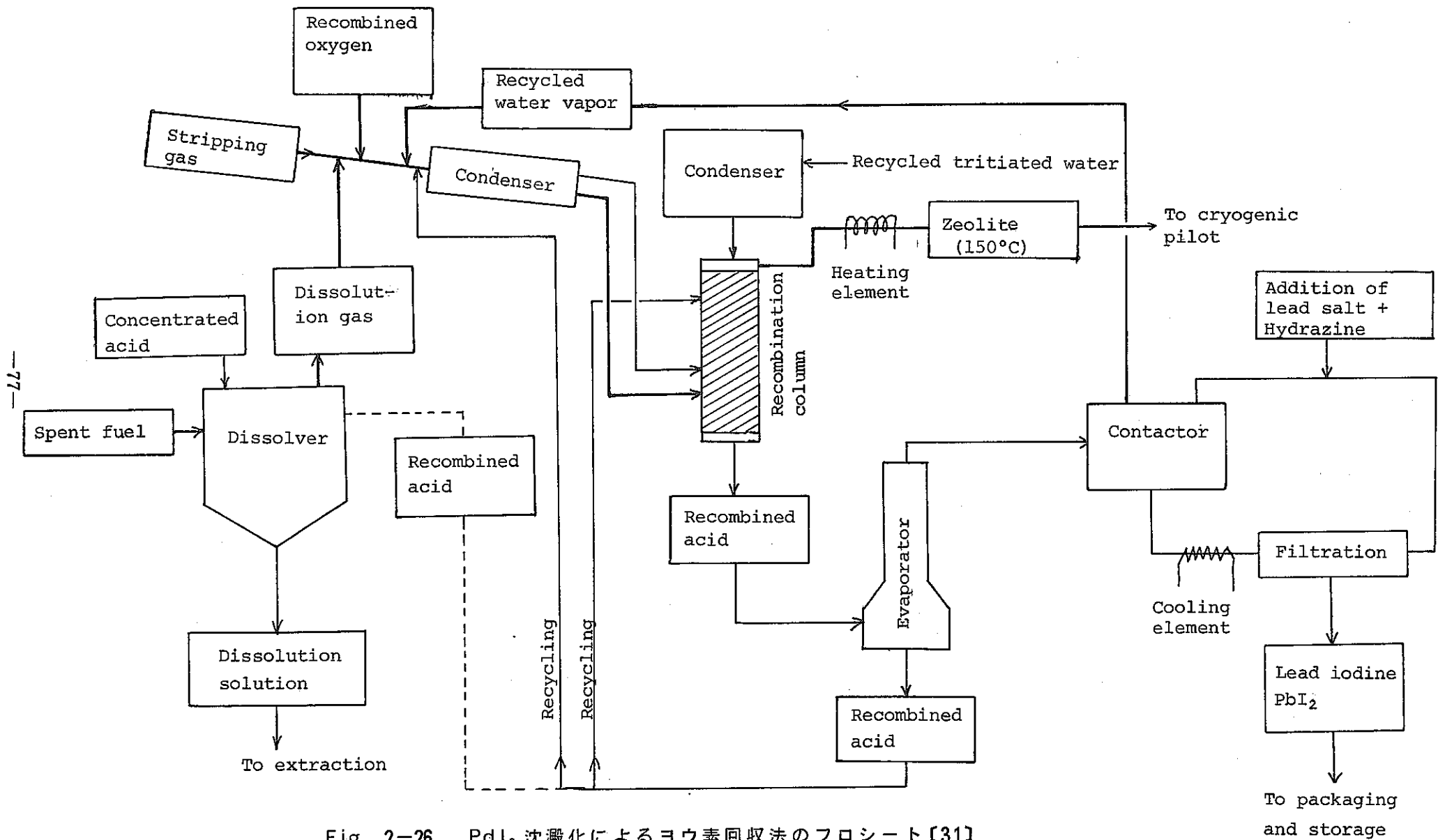


Fig. 2-26 PdI<sub>2</sub> 沈澱化によるヨウ素回収法のプロシート【31】

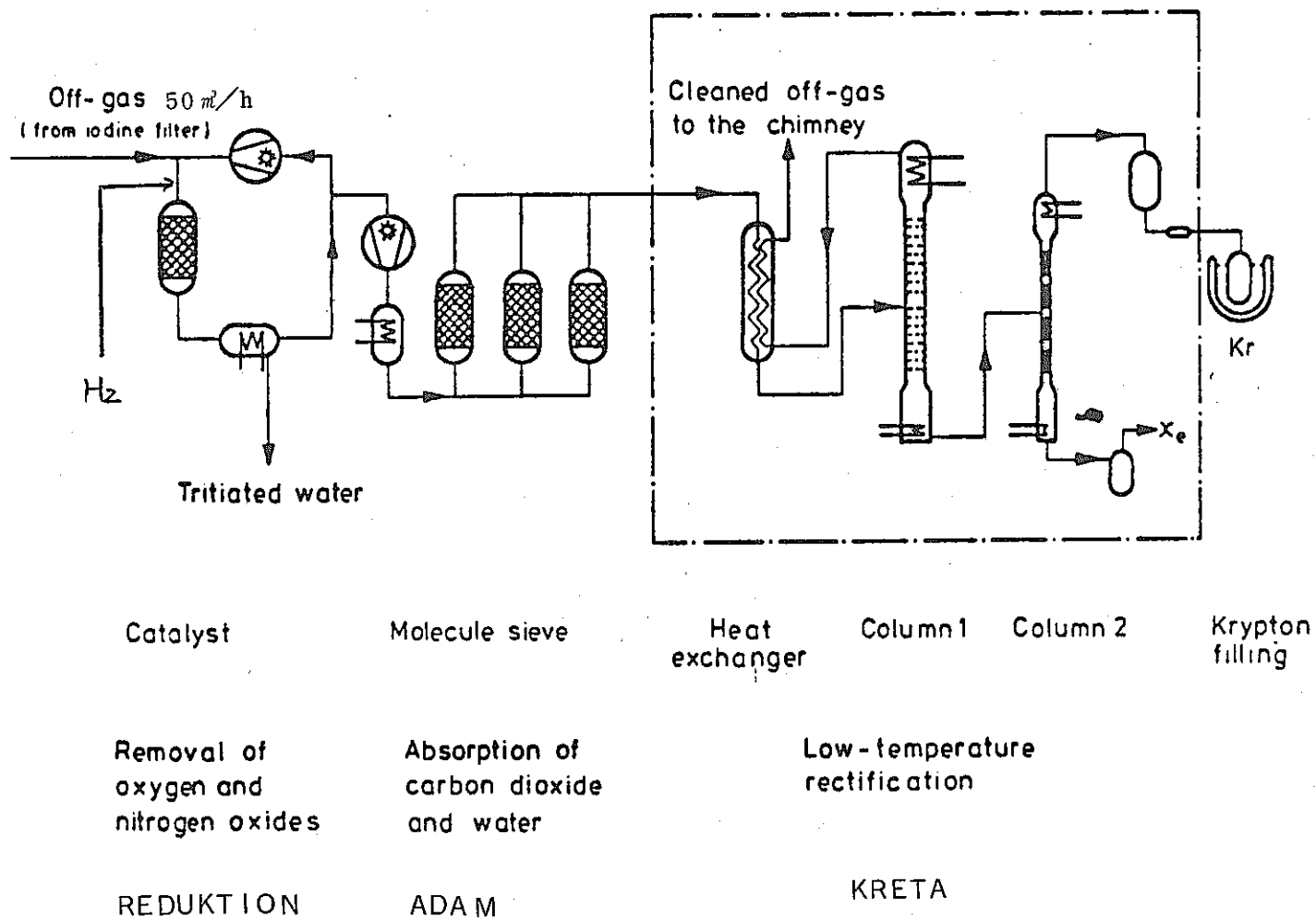


Fig. 2-27 KFKのクリプトン回収工学試験装置のフローシート〔15〕

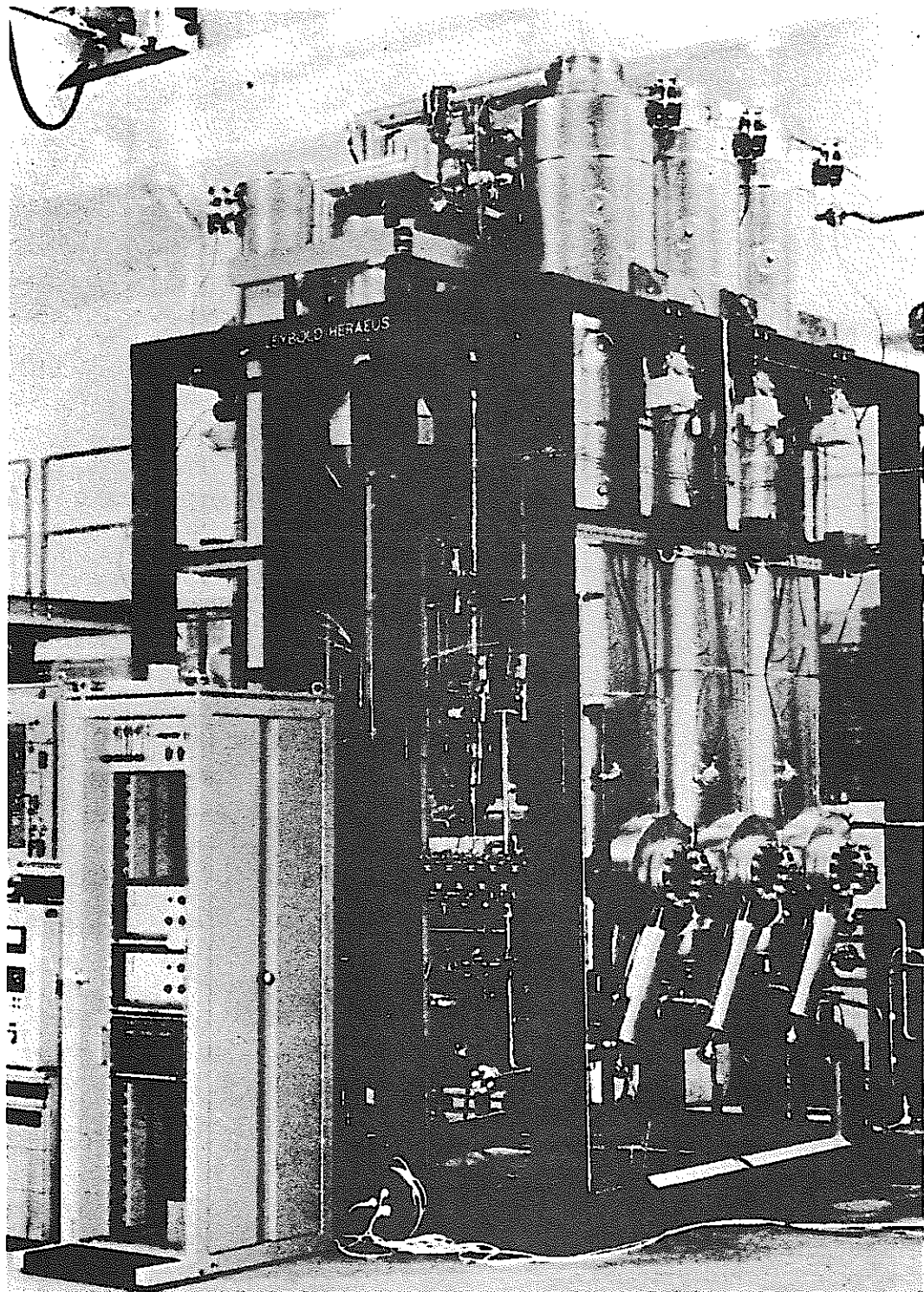


Fig. 2-28 ADAMO の外観 [32]

ADAMO-VERSUCHSANLAGE ZUR ADSORPTION-VON  $\text{CO}_2$  UND  $\text{H}_2\text{O}$   
AN MOLEKULARSIEBEN



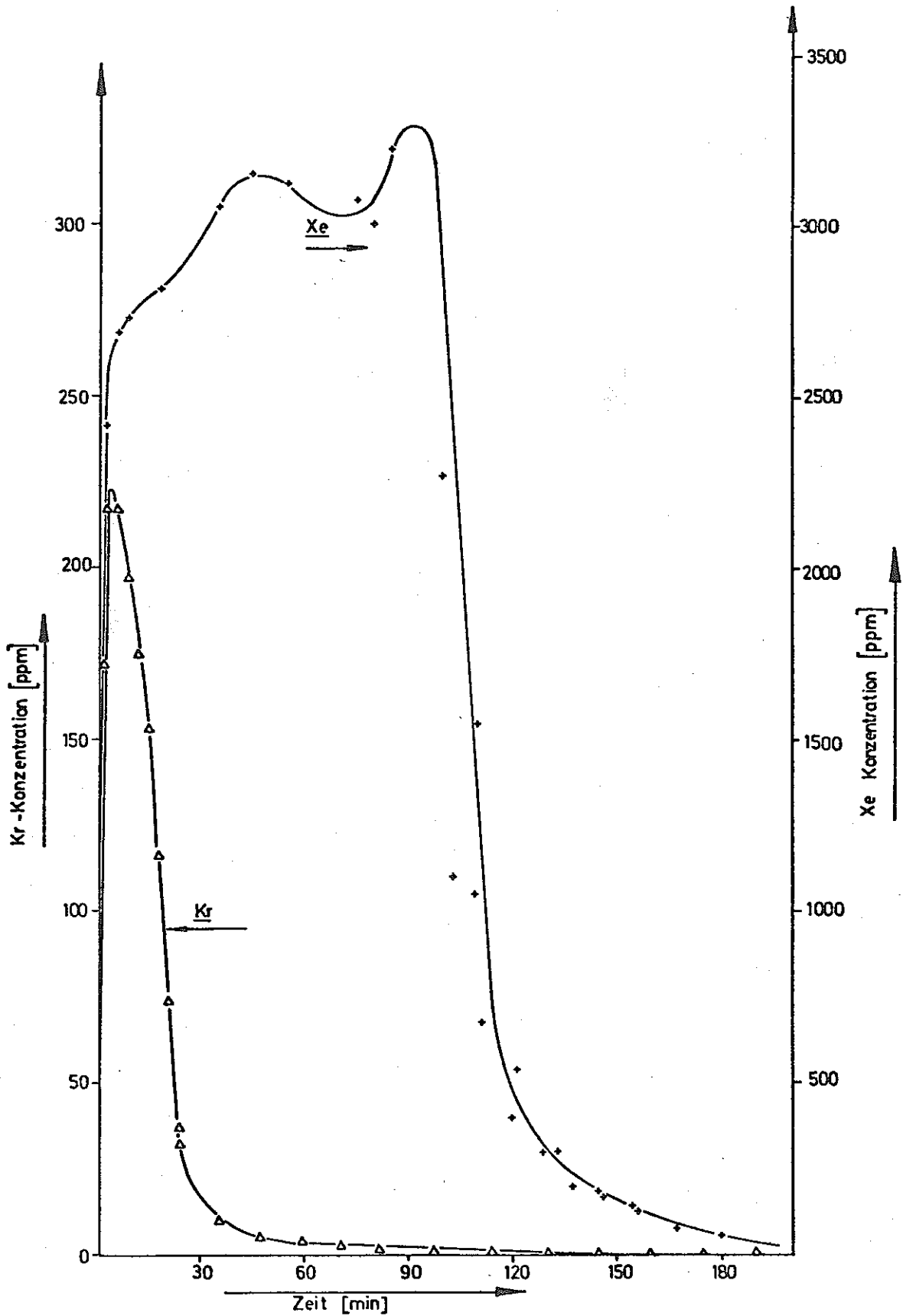


Fig. 2-29 ADAMO の Kr, Xe 脱着曲線 [33]

Desorptionskurven von Kr und Xe bei Spülung der Adsorberanlage ADAMO (Silicagel + Molekularsieb 5A) mit N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur im Gleichstrom

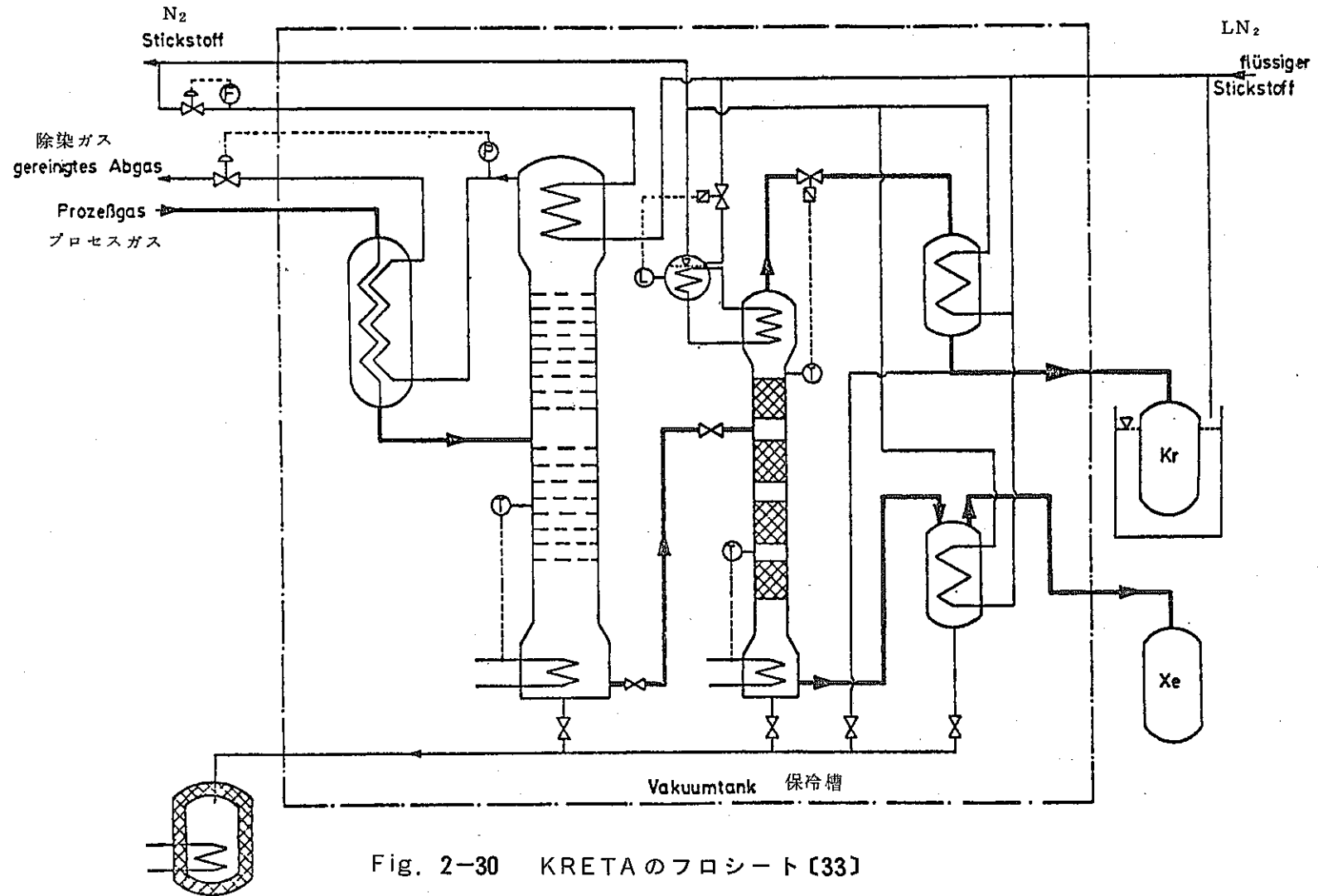


Fig. 2-30 KRETA のフロシート [33]

Grundfließbild  
Tiefemperatur-Rektifikationsanlage KRETA

ると共にKrおよびXeもある程度濃縮し第2塔でKrおよびXeの分離精製を行なっている。KRETAの外観をFig. 2-31に示す[32]。KRETAではKr-85トレーサーを使用し、Xe凍結限界濃度およびKrのDFについて検討している。この液化蒸留プロセスの場合Xe濃度が高くなるとXeは凍結し塔内閉塞現象が生じるので塔圧を5 barに上昇させる(Fig. 2-32[34])とともに第1塔へ第2塔塔頂からKrの一部をフィードバックさせることによりその現象を回避している。(なおFig. 2-33にみられる様にXe濃度が凍結する領域でもその際安定Krを追加するなどによりKr濃度を増大してやるとXeの凍結を回避しうるのは興味深い[34])。この方式のメリットはXeの凍結防止だけでなくバッチ式燃料溶解に伴う第1塔内のKr濃度の平担化ができること合わせて第1塔塔底内に蓄積されるオゾン濃度の低減化を計りうることである。そのデメリットは第1塔へ第2塔のKrをリサイクルしKr濃度を一旦希釈し第2塔で再濃縮することになるのでKrの濃縮効率が悪くなることである。

大規模再処理工場からのKr回収の場合には蒸留塔内の希ガス濃度やKr-85インベントリーにも増大してくるので、Xe凍結を回避するため安定Krを追加するプロセスが実設計に採用されるか関心が持たれる。

次にWAK再処理工場へ付設されるKr回収パイロットプラントの動向であるが、このプラントはAZURと呼ばれ、前述した工学試験装置の約2倍、約 $100\text{ m}^3/\text{h}$ のキャパシティーである。1976年に設計開始し1978年末には設計完了し現在政府に設置許可申請中と聞く。運転開始は1981年以降となろう。AZURのフローシートはFig. 2-34に示した様であり、KFKが開発したプロセスがそのまま採用されている様である。なおAZURの建家のレイアウトをFig. 2-35に示す(建家のサイズは $12.5 \times 3.5 \times 11.4\text{ m}$ と推定される。)[26]。

ラボテスト関係では、 $\text{NO}_x$ 分解除去用各種触媒(Pt, PdおよびRu)の性能比較検討、触媒に与えるヨウ素および溶媒の毒作用の検討、Ru触媒のメタネーションの検討、シリカゲルおよびモレキュラーシーブのKr・Xeの選択吸脱着特性の検討、液化蒸留塔内でのオゾンの生成メカニズムおよび生成量の算定、オゾン除去用各種触媒(Ag等)の性能比較検討、クリプトン貯蔵用シリンダーのRb耐蝕性の検討、クリプトン貯蔵シリンダーのサイズと強度の検討さらに活性炭吸着法によるクリプトン貯蔵法の検討など広範囲にわたり着実に実施している[34], [35], [37], [38], [39]。ヨウ素毒作用に関してはFig. 2-36および37に示した様にPtやPd触媒は大巾に劣化するがRu触媒はそれほど劣化せず又 $\text{NH}_3$ 分解性能が優れていること、同一触媒では比表面積の大きなものほど劣化され易くPd触媒では $\text{I}_2$   $1.0\text{ mg/g}$ 触媒の被毒でも性能劣化が生じることが報告されている[23], [36], [37]。(動燃のクリプトン回収パイロットプラントではPdとRuを混合した触媒が使用される。)

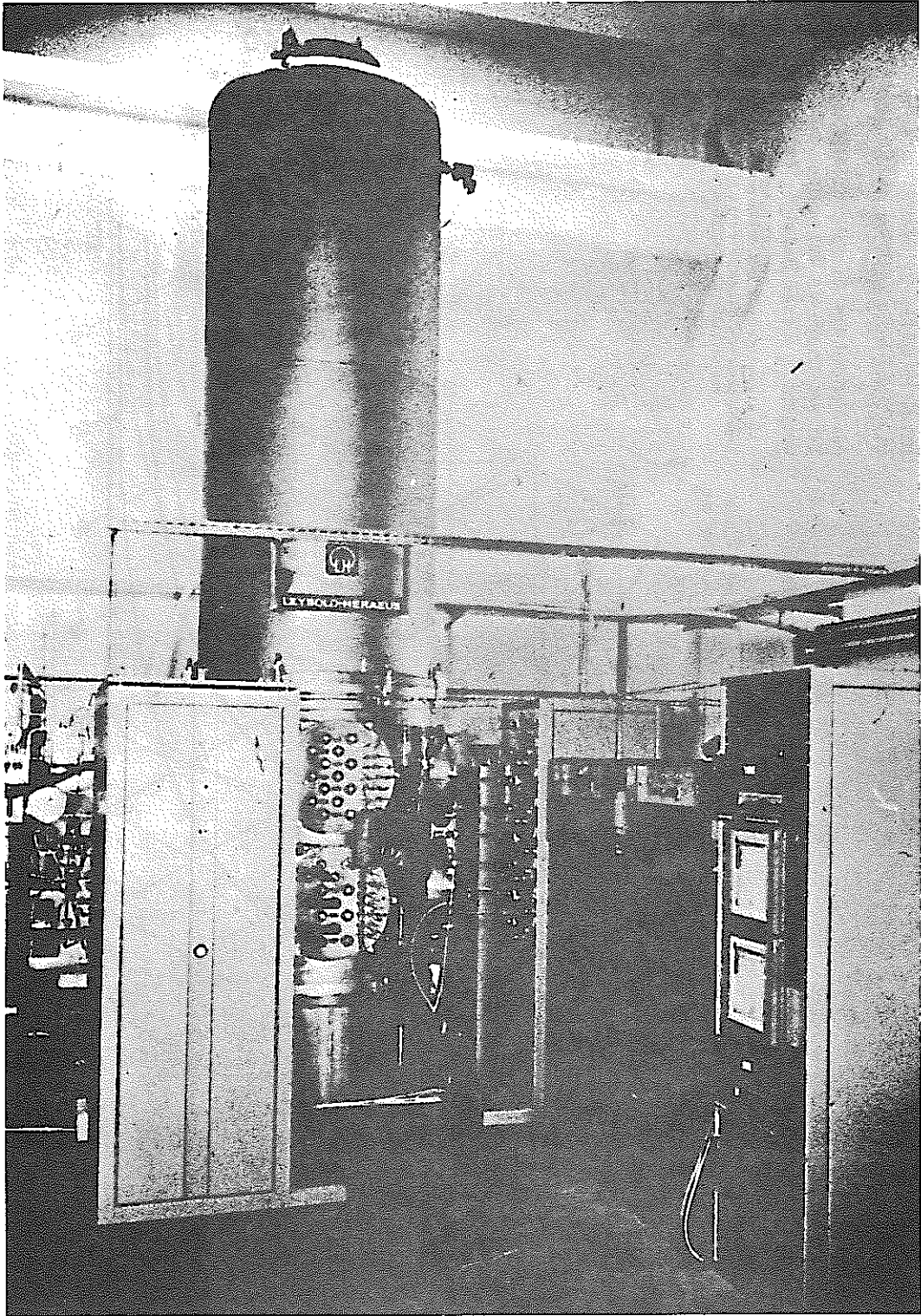


Fig. 2-31 KRETA の外観【32】

KRETA-VERSUCHSANLAGE ZUR ENTWICKLUNG UND OPTIMIERUNG DER  
KRYPTON-ENTFERNUNG DURCH TIEFTEMPERATUR-REKTIFIKATION

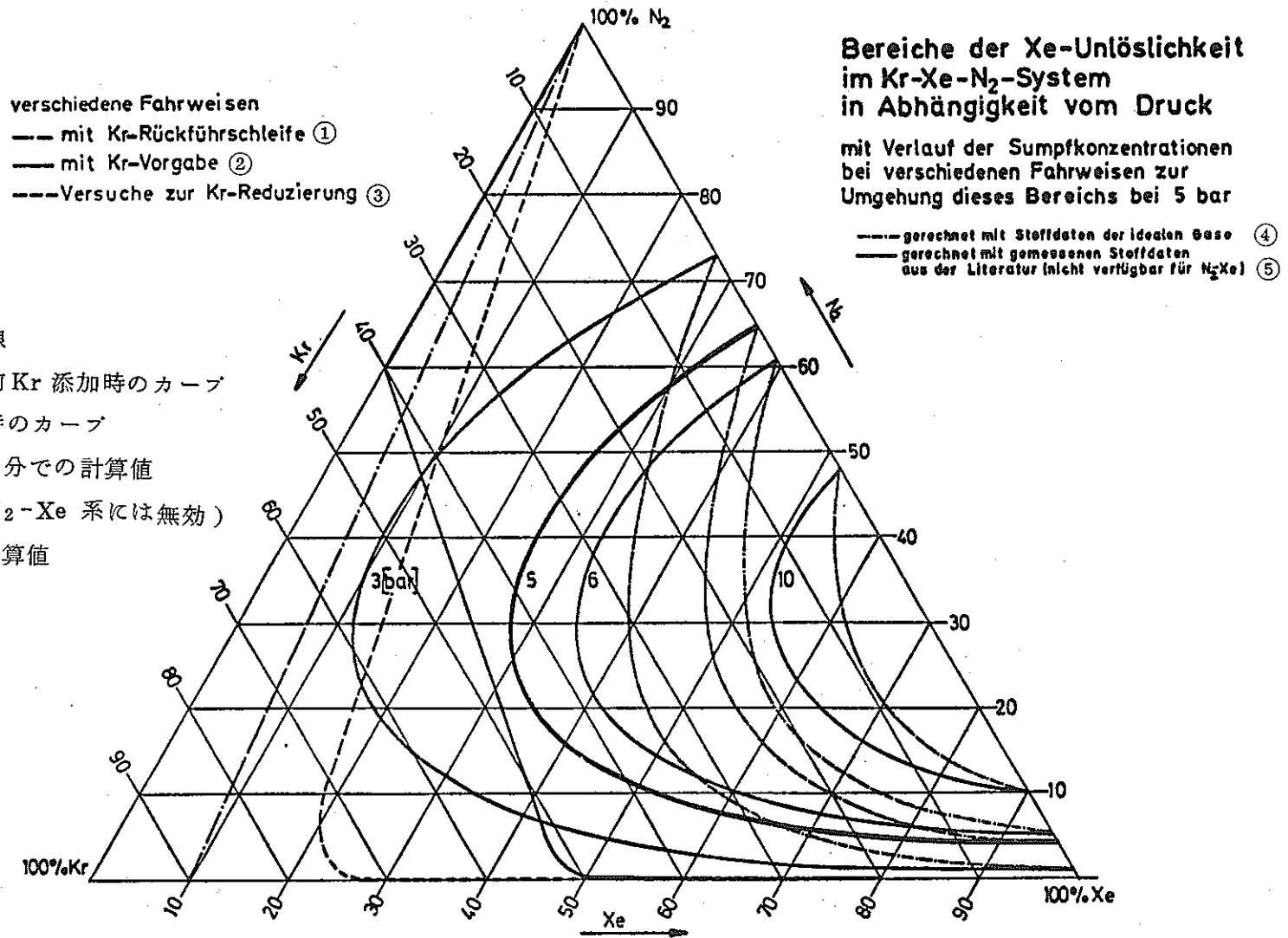


Fig. 2-32 Kr-Xe-N<sub>2</sub> における Xe 凍結領域の圧力依存曲線 [34]

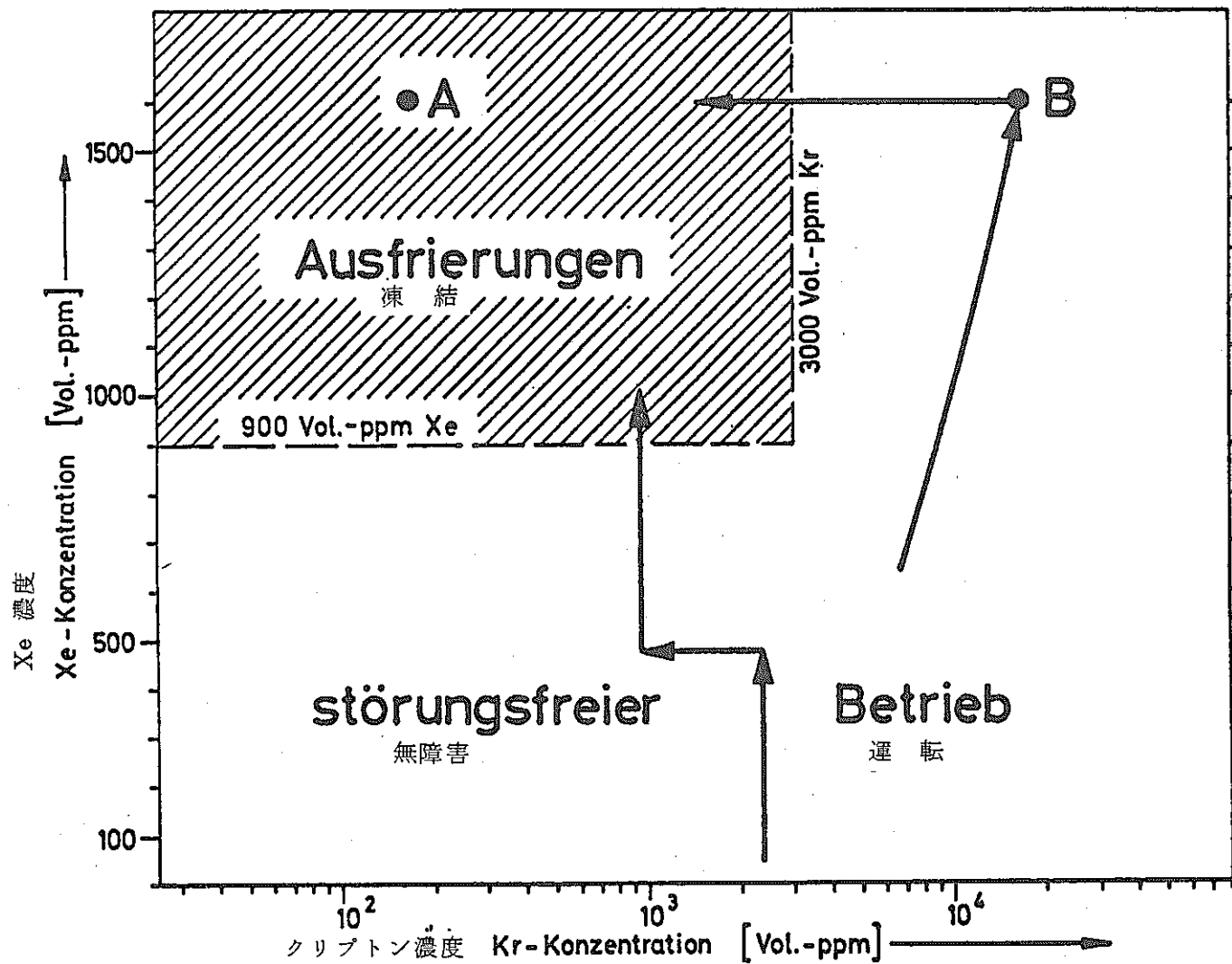


Fig. 2-33 Kr-Xe 濃度と Xe 凍結の関係 [34]

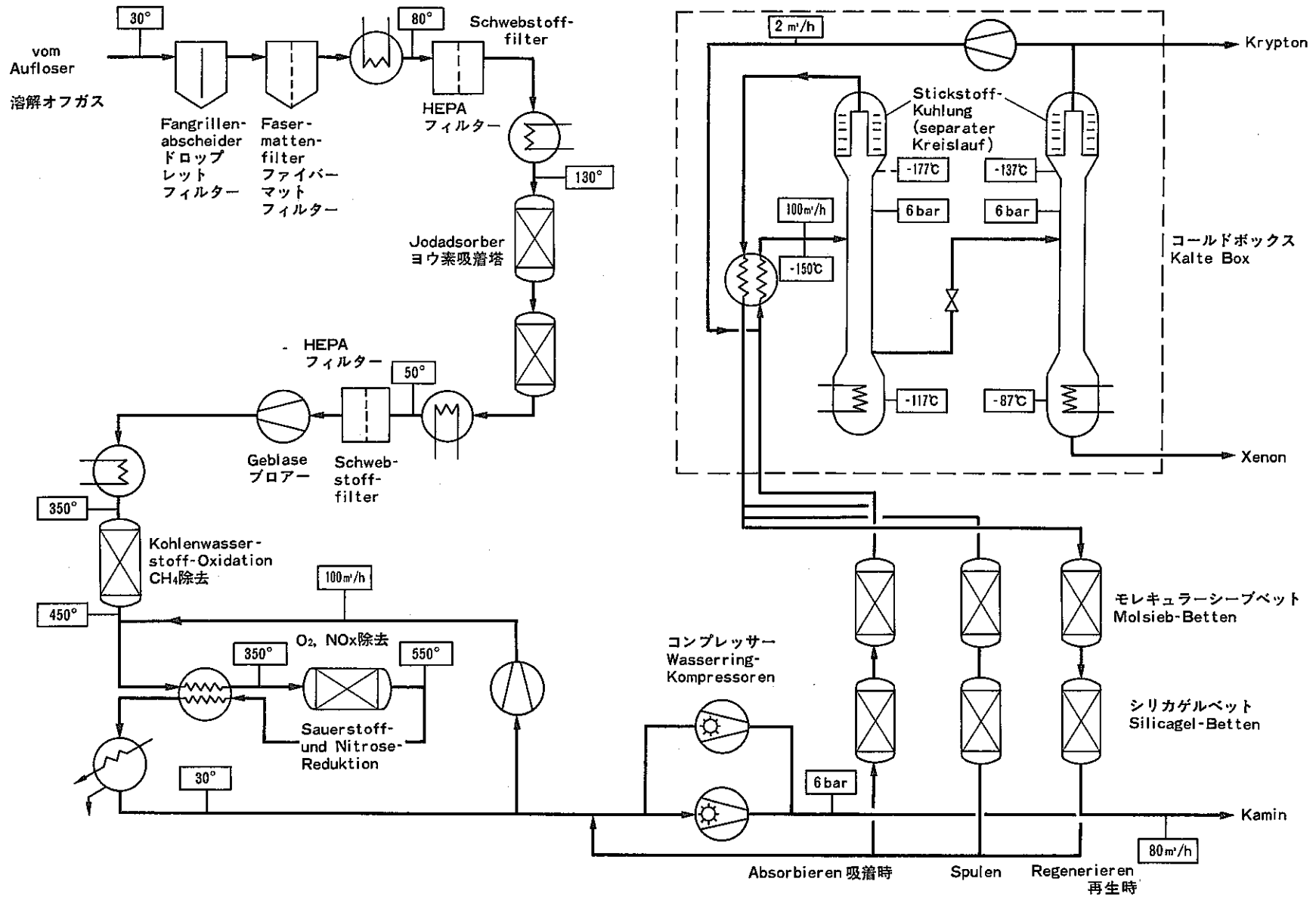


Fig. 2-34 AZURのプロセスシート [26]

Schematische Darstellung der AZUR

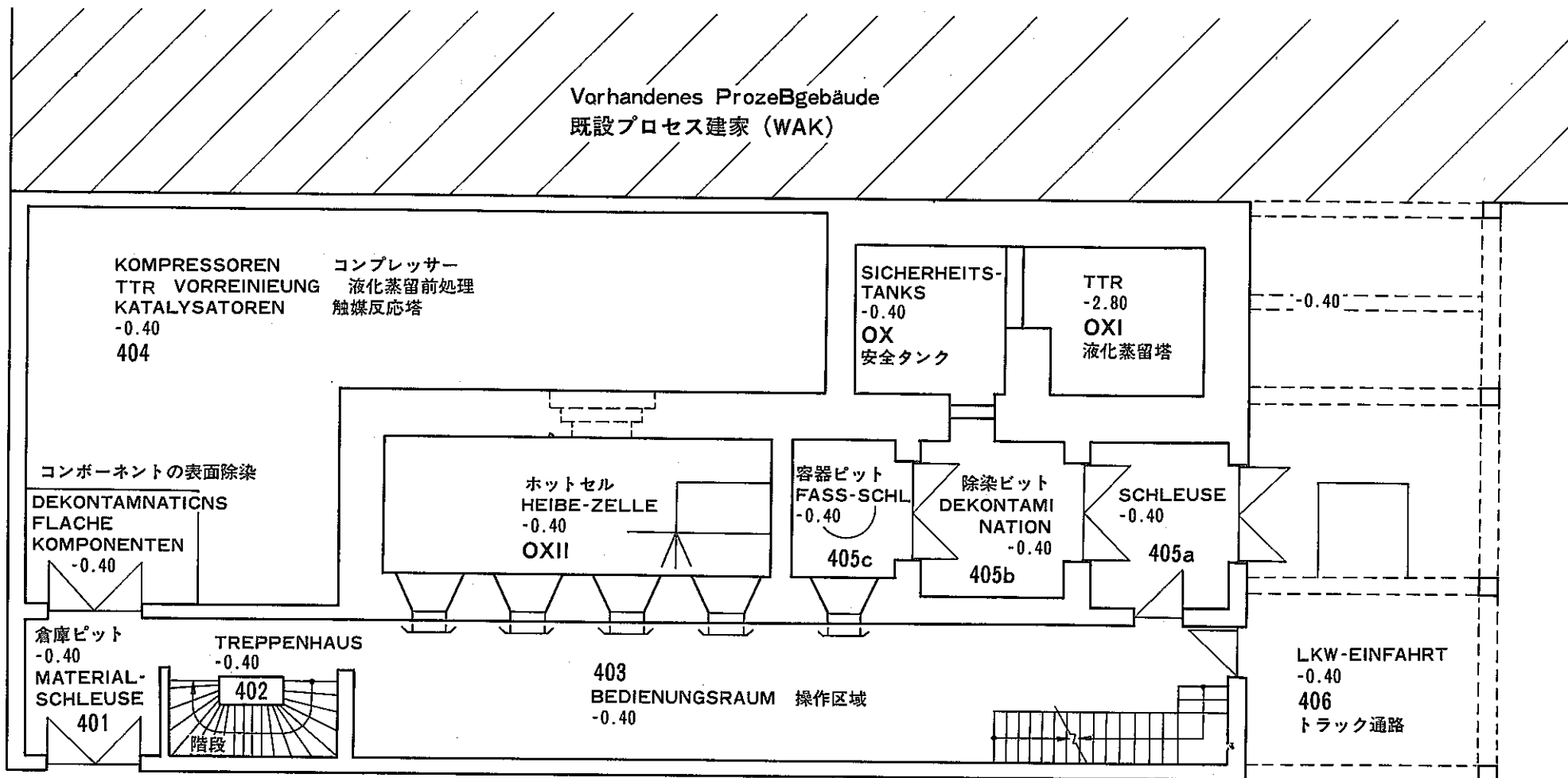
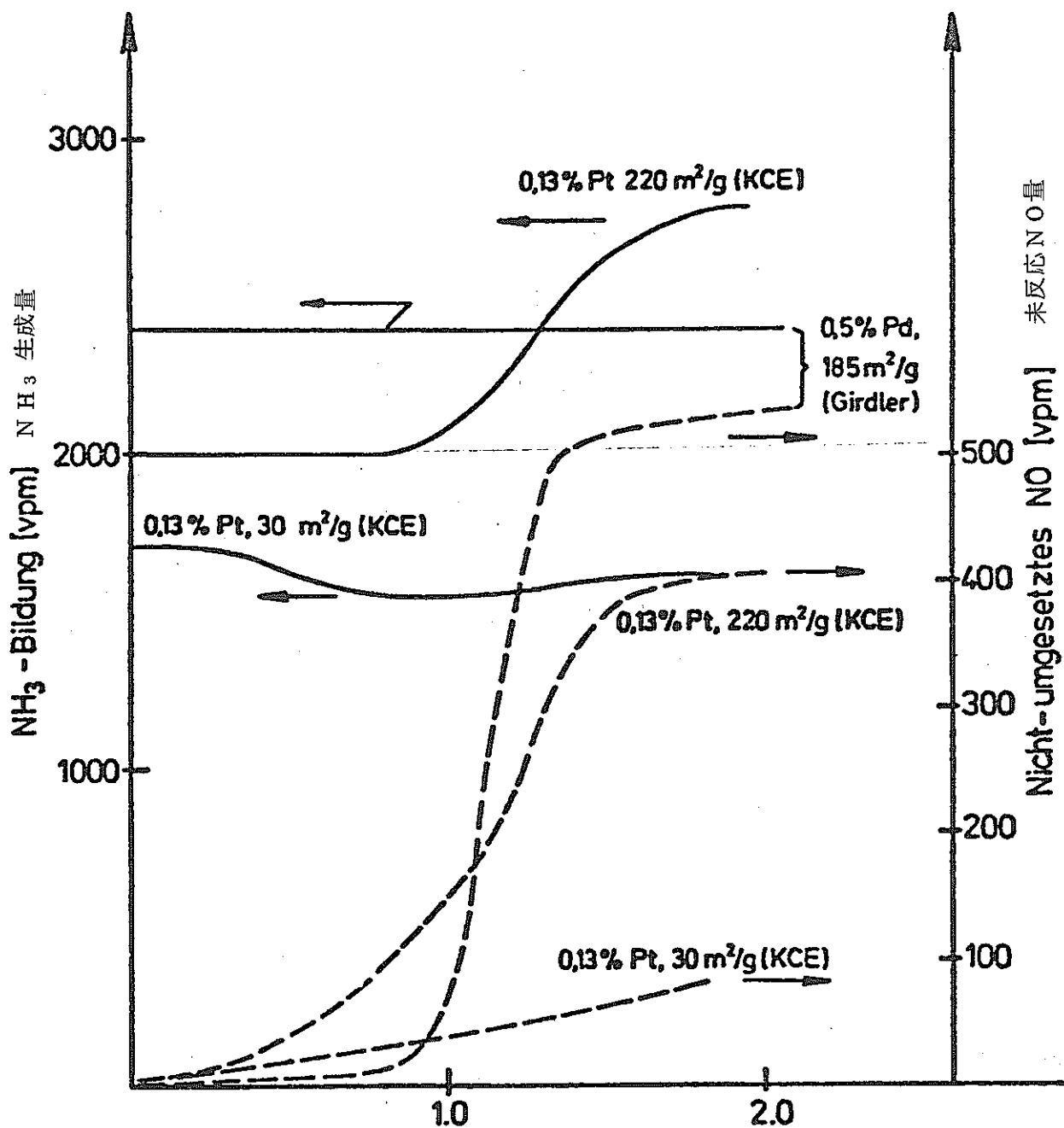


Fig. 2-35 AZUR 建家一階のレイアウト [26]

AZUR - Grundriß - Erdgeschoß (建家のサイズ: 推定 12.5×32.5×11.4 m)





### Jodbeladung des Katalysators [mg/g]

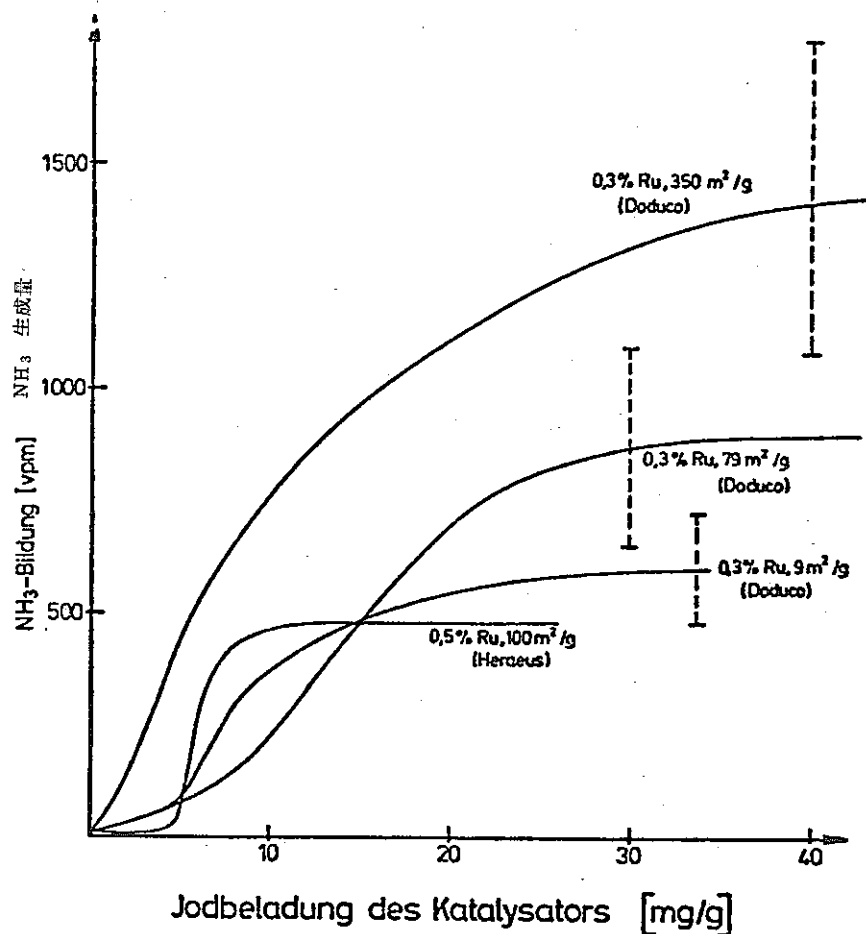
Pt, Pd 触媒へのヨウ素ローディング量

Poisoning effect of I<sub>2</sub> on Ru-catalysts with respect to selectivity of NO-reduction

Inlet concentration 0.75 vol% -O<sub>2</sub>, 0.5 vol% -No, 2.75 vol% -H<sub>2</sub>

Space Velocity 5000<sup>-1</sup>, Bed temperature 400°C

Fig. 2-36 Pt および Pd 触媒に与えるヨウ素の毒作用 [36]



Ru 触媒へのヨウ素のローディング量

Poisoning effect of  $I_2$  on Ru-catalysts with respect to selectivity of NO-reduction  
 Inlet concentrations: 0.75Vol-%  $O_2$ , 0.5Vol-% NO, 2.75Vol-%  $H_2$   
 space velocity:  $5000h^{-1}$ ,  $400^\circ C$

Fig. 2-37 Ru 触媒に与えるヨウ素の毒作用 [36]

回収 Kr のゼオライト固定化技術開発に関しては 30 種類の天然および人工ゼオライトへの Kr 封入容器について検討中であり、ゼオライト 5 A の場合 300 bar,  $650^\circ C$  で  $20 cm^3 Kr / g$  ゼオライト以上の封入容量を確認している。封入済ゼオライトからの Kr のリーク量についても検討中であり  $200^\circ C$  では 2500 hr まで  $400^\circ C$  では 800 hr まで Kr のリークが検出されなかったという。封入済ゼオライトの耐放射性に関しても検討中であり、ゼオライト 3 A および 5 A, ソーダライトのサンプルを使用済燃料要素で室温下 1704 hr 以上にわたり  $\sim 10^8$  rad 照射し (2.7 ヶ月間の Kr-85 貯蔵に相当する。) たところ全サンプルからの Kr-85 の放出量は  $< 0.2\%$  以下であったという。この放出量はゼオライト等の表面に吸着されたものの寄与によるものと推定している。封入済ゼオライト 3 A を数日間水中に浸漬しその後  $100^\circ C$  のオープンで乾燥したが Kr のリークは認められなかったという [67]。

#### 2.2.4 KFKにおけるヨウ素回収技術開発

KFKにはエアロゾル物理およびフィルター技術実験施設 (Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik) と呼ばれる独立した研究所があり, J. G. Wilhelmを中心にして原子力発電所および再処理工場のオフガス中のエアロゾル・ヨウ素の回収技術開発を精力的に実施している。ヨウ素回収に関しては添着活性炭や銀浸漬シリカゲルの開発を体系的に実施しており, 既に銀ゼオライト AgX (米国CTI製) と同様に優れたヨウ素回収性能を有するAC6120 (7%, 12% Ag含有シリカゲル) が開発されており, 現在これを実施設に応用したヨウ素回収技術の確立をめざしている[28], [39], [40]。

1979年より2.5年間にわたりWAK溶解オフガス系 (NO<sub>2</sub>吸収塔出口側) にAC6120フィルターのラボテスト装置 (Fig.2-38)を組込みヨウ素除去性能を測定している。ベットには7% Ag含有シリカゲルが26Kg充てんされており, 溶解オフガスの流量は平均148m<sup>3</sup>/h, NO<sub>x</sub>濃度は平均<2 Vol.%, ベット温度は130°Cである。120日間の連続運転でヨウ素I<sub>2</sub> 1.3Kgを回収し, この期間のI-129のDFは~10<sup>4</sup>と極めて高性能を示した (Fig.2-39参照) なお, SAP Marcouleの溶解オフガス系 (NO<sub>2</sub>吸収塔前) にWAKと同様なラボテスト装置を試験的に組込みNO<sub>2</sub>吸収塔とAC6120/H<sub>1</sub>フィルターのヨウ素回収性能を比較検討した所, フィルターの方がヨウ素 (I-131), 回収効率99.992%と好成績を示したと言う (Table 2-6参照) [403]。残念ながらNO<sub>2</sub>吸収塔のヨウ素回収効率および溶解オフガス中のNO<sub>x</sub>濃度に関する報告はないが, 一般にNO<sub>2</sub>吸収塔のDFは~50とみられるので上記のデータはヨウ素フィルターがNO<sub>2</sub>吸収塔よりもはるかに高性能を有することを示す。

この研究所にはPASSARTと呼ばれるコールドのエアロゾル・ヨウ素回収パイロットプラントが建設され1978年から運転中である。PASSARTのキャパシティは50~250m<sup>3</sup>/hで, 1400t/yの再処理工場の溶解オフガス処理プラントに対応したプロトタイププラントである [53]。このプラントのプロセスフローシートをFig.2-40に示す。ヨウ素回収フィルター部の構造はFig.2-41に示した様に円筒式フィルターカートリッジ (50cmφ×69cm)を容器内台座上にマウントする方式で, 使用済フィルターはFig.2-42に示した様な方式で交換される [54]。すなわちフィルターセル内のフィルター収納容器開口後クレーンで同セル内の2000ℓ鉄製ドラムに移し変え, 圧力鍋式のフタをし, 次にクレーンで隣接した積降セルへ運びその後保管庫へ移送し長期貯蔵される。PASSARTのミストセパレータおよびヨウ素フィルター部の外観をFig.2-43に, ヨウ素フィルター収納容器開口時および収納時の外観をFig.2-44に示す [39]。

なお, 使用済ヨウ素フィルターからの銀回収は考えておらず, もしドラムからのヨウ素浸出対策が必要となるならばさらに400ℓドラムに收容しセメント固化する計画という。KFKで銀回収を考えていない背景にはAC6120へのヨウ素吸着は化学吸着現象なのでフィルターを200°C

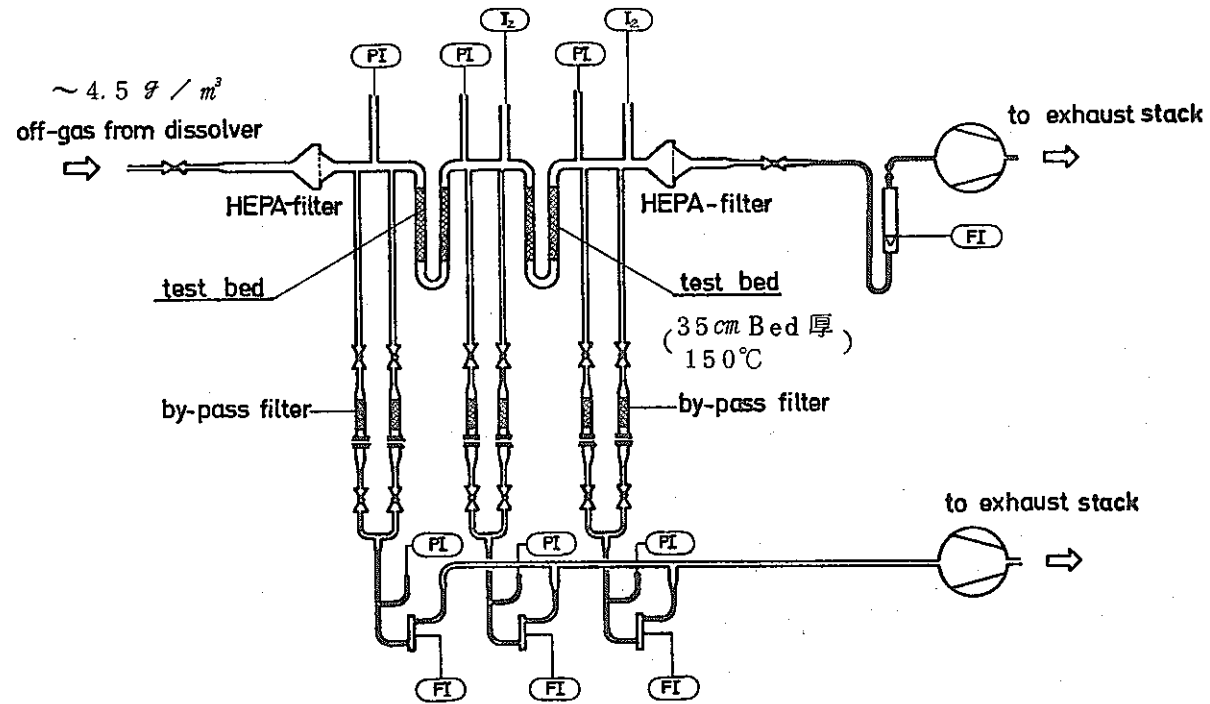


Fig. 2-38 WAK 溶解オフガス中のヨウ素吸着除去用基礎試験装置 [40]

Test rig for iodine sorption material in the dissolver off-gas of the Karlsruhe Reprocessing Plant (WAK)

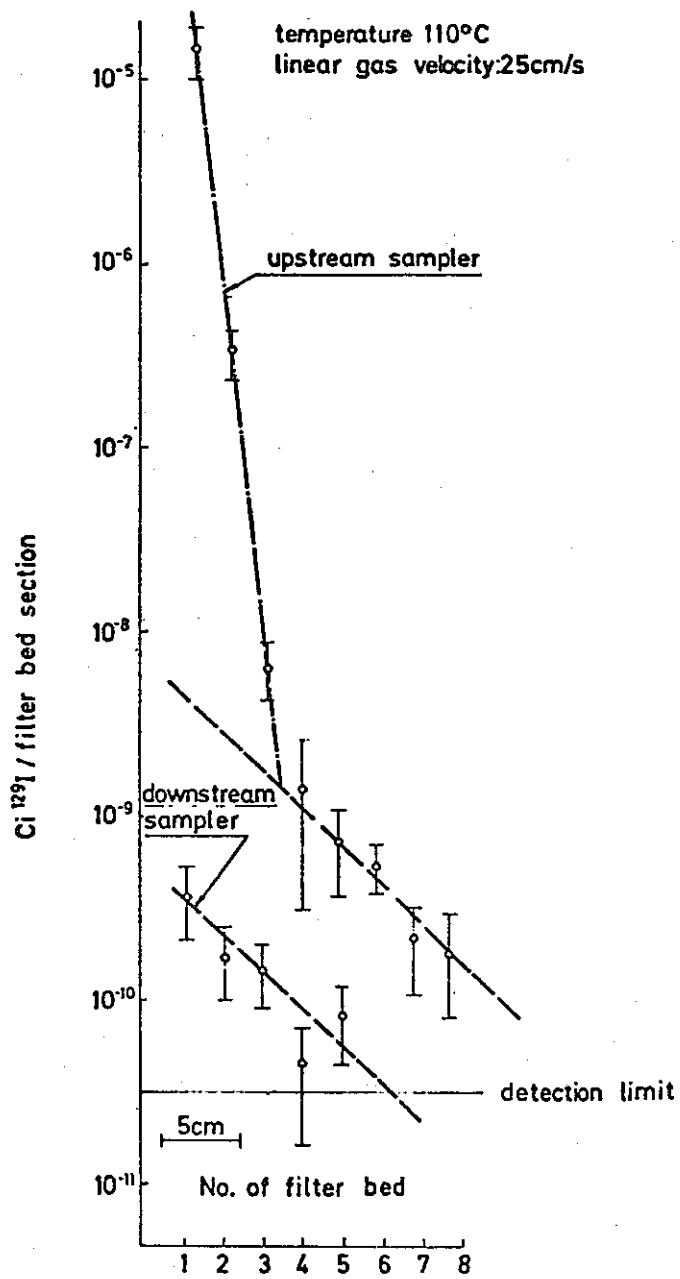


Fig. 2-39 WAKの溶解オフガス中のヨウ素回収用 AC 6120 フィルターの性能 [40]

Activity profile of <sup>129</sup>I in AC 6120 samplers upstream and downstream of the dissolver off-gas filter of WAK

Table 2-6 AC 6120/H<sub>1</sub> フィルターによる SAP Marcoule の  
溶解オフガス中のヨウ素除去性能 [40]

Removal of iodine from dissolver off-gas of SAP Marcoule by  
use of AC 6120/H<sub>1</sub>

Bed depth: 35 cm,

Temperature of off-gas test bed: 150°C, residence time: 1.6 s.

Concentration of iodine in dissolver off-gas, averaged over  
period of dissolution: ~ 4.5 g/m<sup>3</sup>

No.	loading time [h]	off- gas volume [m <sup>3</sup> ]	K <sup>127</sup> I spiking of feed solution [g]	Position of test bed relative to NO - adsorption column	<sup>131</sup> I-removal efficiency [%]
1	2	3	44.5	downstream	99.998
2	7 (9.0) <sup>*)</sup>	10.5	42	upstream	99.9992
3	6.5 (15.5)	9.75	52	upstream	99.994
4	6.25 (21.75)	9.4	0	downstream	99.995
5	8.5	12.75	52	downstream	99.96
6	8.5 (17.0)	12.75	52	downstream	99.996
7	6.75 (23.75)	10.1	52	upstream	99.999
8	7.0 (30.75)	10.5	52	downstream	99.994

\*) bracketed values: cumulative loading time of successive  
loading periods.

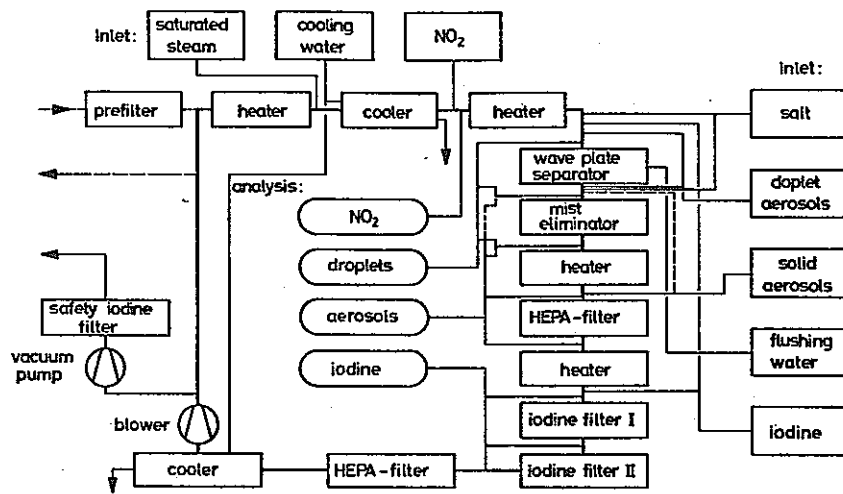


Fig. 2-40 PASSARTのプロセスフロシート [39]  
Process flowsheet of the Passat test facilities

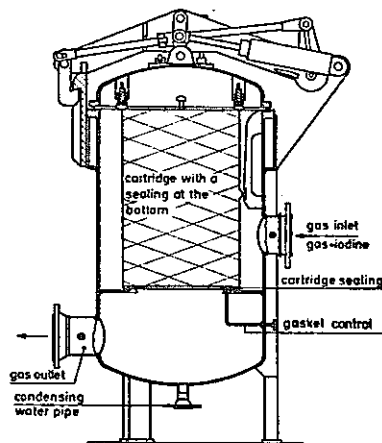


Fig. 2-41 PASSARTのヨウ素フィルター部の構造 [39]

Passat iodine filters, components IV+V, removal of  
gaseous iodine compounds  $\eta=99.9\%$

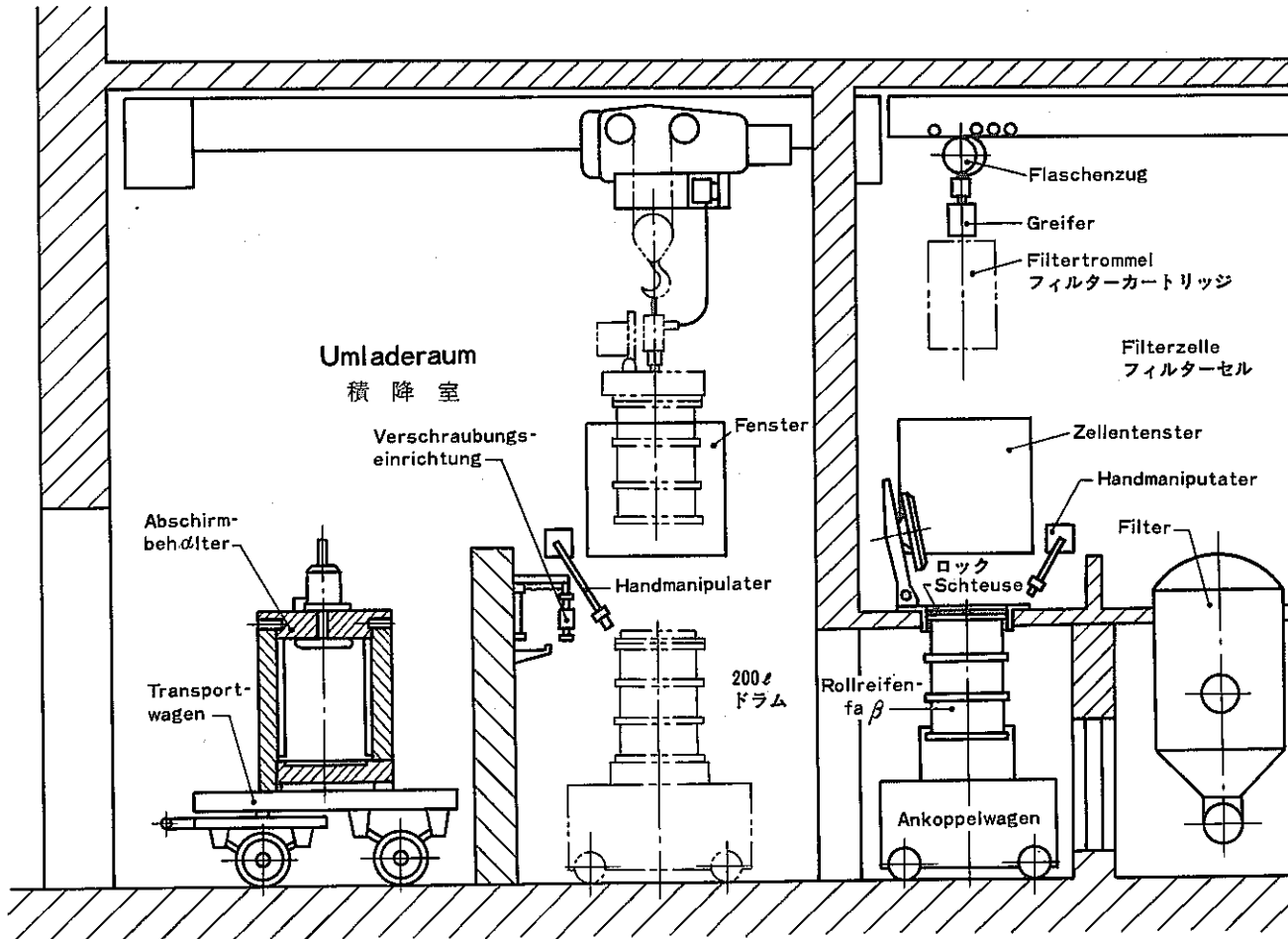


Fig. 2-42 PASSART の使用済フィルター交換方式 [54]



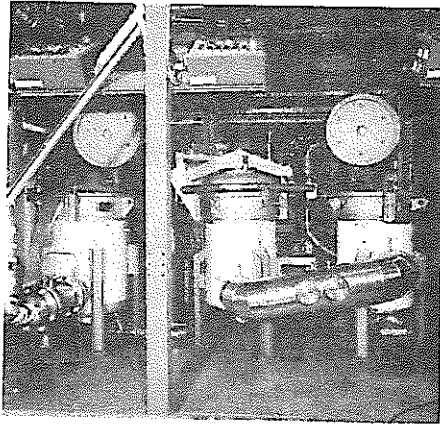


Fig. 2-43 PASSARTのミストセパレーター（左側）  
とヨウ素フィルター（右側）部の外観【39】

Filter housings of mist eliminator (left) and  
two iodine sorption filters (right)

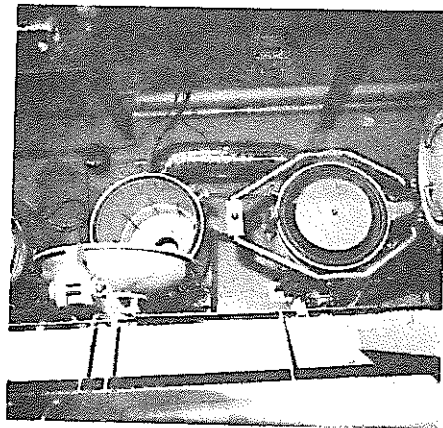
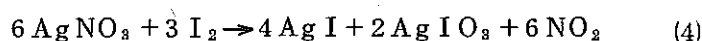
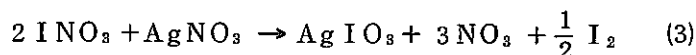
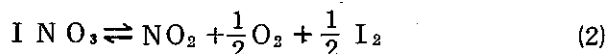
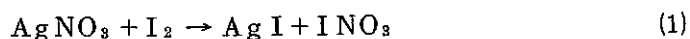


Fig. 2-44 PASSARTのヨウ素フィルター部の外観  
右側はカートリッジをマウントした場合  
左側は空の場合【39】

Filter housings of iodine sorption filters, one cartridge  
loaded (right)

以上に加熱しない限り吸着されたヨウ素は安定なヨウ化物としてフィルター内に留ることと銀の消費量も10 Kg Ag / GWe · Yとそれほど多量とならないことが指摘できるだろう。〔41〕。

ヨウ素の吸着反応については(1)式でINO<sub>3</sub>が生成するもののINO<sub>3</sub>は(2)式で分解するだけでなくAgNO<sub>3</sub>と反応し(3)式によりAgIO<sub>3</sub>が生成するのでオーバーオールな反応としては



(4)式によりAgIおよびAgIO<sub>3</sub>が生成されるものとK.C.Patil et alは報告している〔58〕。AgIは～200°Cまで、AgIO<sub>3</sub>は300°Cまで安定な化合物であるのでベット温度が200°C以下ならば化学吸着されたヨウ素は安定にベット中に保持されるものと考えられるだろう。

Fig.2-45にAg添着活性炭(Norit RKJ-I)とAg浸漬シリカゲル(Ag-KTB, Ag-KTC)のヨウ素脱着曲線を示す〔56〕,〔57〕。この図よりAg-KTCは約300°Cに約33日間連続通気しても脱着率は～2×10<sup>-3</sup>%とほぼ一定値であることがわかる。PASSARTではNaI溶液のNH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液による酸化でI<sub>2</sub>を発生させ使用している〔42〕。現在KKではPASSARTによりユニット試験および使用済フィルターの遠隔自動交換機能試験が実施されている。これらの試験結果は次回DOE Nuclear Air Cleaning Conferenceで詳しく発表されるものと期待される。

【参考】 PASSARTの仕様(1400t/y再処理プラントに対応)〔53〕

キャパシティ	80～250Nm <sup>3</sup> /h
模擬ガス性状	Air
	NO <sub>2</sub> 5%
	I <sub>2</sub> 0.3kg/h
	I-131 ～10mCi
	RH 50～10%
Bed Size	50cmφ×69cm
	AC6120/H <sub>1</sub> 135ℓ 充てん
Bed temp.	Max 150°C
Bed press.	0.1～1.1 bar
F. V.	11.3～35cm/s
Stay time	6～2 sec

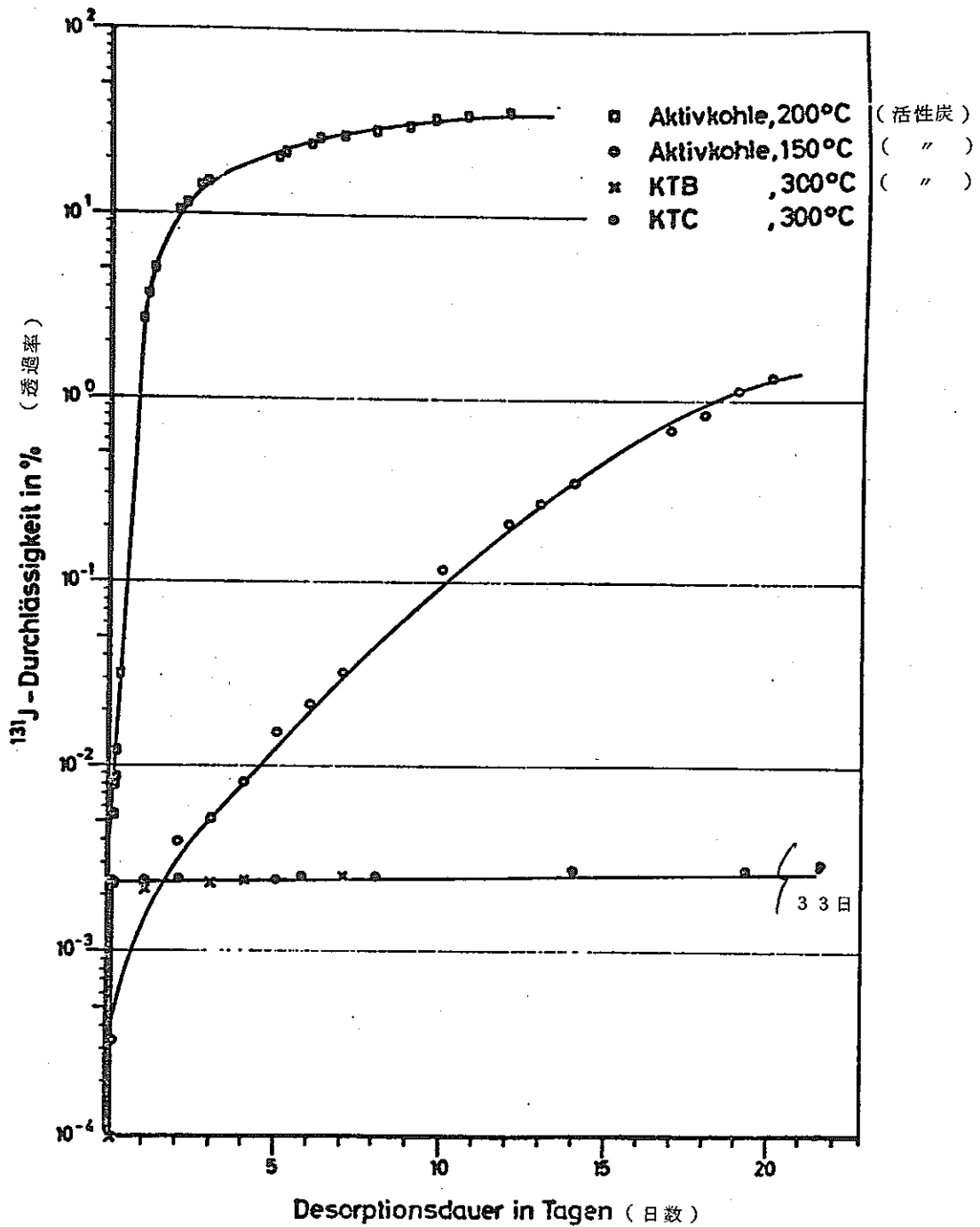


Fig. 2-45 高温時におけるAg添着活性炭(Norit RKJ-I)およびAg浸漬シリカゲル(KTB, KTC)のヨウ素脱着曲線

<sup>131</sup>J - Desorption verschiedener Adsorber bei höheren Temperaturen.

その他ヨウ素回収に関するラポテストではAC6120/H<sub>1</sub>とAgXのヨウ素吸着性能の比較テストやAC6120のヨウ素吸着上与えるNO<sub>x</sub>の悪影響、長期間使用した場合の吸着性能劣化(いわゆるAging)に関し検討している[40][55][56][60][61]。

AgXとAC6120の吸着性能テスト結果によればヨウ素回収率はAgXの方が優れている様であるが浸漬銀の利用効率はHumid Air, 5%NO<sub>2</sub>, 150°C, Load 18.1gI<sub>2</sub>の場合AC6120/H<sub>1</sub>が約95%であるのに対しAgXの方は約35%に留まっている(Table 2-7, 8[40]およびFig. 2-46参照[55])。これはフィルター組織構造と銀浸漬量の違い(AgXは~38%Ag/g, AC6120/H<sub>1</sub>は~12%Ag/g含有量)によるものと推定される。銀の価格も高くAC6120のコストはAgXの約1/3と言われており西独では専ら銀シリカの開発と利用が行なわれている。

NO<sub>2</sub>濃度によるAg-KTBのCH<sub>3</sub>I(CH<sub>3</sub>I Load 1.5mg)透過曲線をFig. 2-47に示す。NO<sub>2</sub>1%の時のDFは $2.6 \times 10^5$ であるのに対し10%の時のDFは $3.7 \times 10^4$ と若干DFの減少が認められた[56]。Humid Air中でのAC6120/H<sub>1</sub>によるI<sub>2</sub>(18.1g load)の回収時のDFも5%NO<sub>2</sub>の場合~ $10^5$ であり、NO<sub>2</sub>はそれほど大きな影響を与えないことがわかる[40]。しかしベット温度は水分とNO<sub>x</sub>の反応によるHNO<sub>3</sub>の生成を防止するため約150°Cに保持されていることに留意する必要がある。もし100°C以下ならばHNO<sub>3</sub>の生成によりベットは著しく劣化される懸念がある。溶解オフガス系およびベッセルオフガス系で20日以上使用したAC6120フィルターのCH<sub>3</sub>I透過曲線をそれぞれFig. 2-48および49に示す[40]。

両図を比較すると20日以上溶解オフガス系で使用されたものはDFが~ $10^5$ であるのに対しベッセルオフガス系のもはDF~10と極めて悪い。又上記使用済のものを2.5%NO<sub>2</sub>含有Airで21hr通気再生してやるとベッセルオフガスの場合そのDFが~ $10^4$ に向上している。これは溶解オフガス中にはNO<sub>2</sub>が含まれているが有機不純物が無視しうるほどしか含まれていないのに対し、ベッセルオフガス中にはNO<sub>2</sub>が含まれていないものかなりの有機物が含まれているためさらにNO<sub>2</sub>通気再生により含有有機物による悪影響が改善されたと考えられる。しかしながらFig. 2-48および示す様にNO<sub>2</sub>通気再生により完全にベッセルオフガス系フィルターの元の性能が回復されるわけでもなく溶解オフガス系フィルターではDFが1ケタ程低下しており基本的にはオフガス中にNO<sub>2</sub>が含有されると悪影響が生ずると考えるべきである。INELの研究でもAgZに与えるNO<sub>2</sub>の悪影響が報告されている[59]。

溶解オフガスやベッセルオフガス中で長期間Agingした場合のデータはほとんど報告されていない。次にNaXで前処理したAirにより400日間AgingしたデータをFig. 2-50に、原子炉建家AirによりAg-KTC(AC6120と同一物質の様である。)により約560日間AgingしたデータをFig. 2-51に示す[60][61]。これらの図より短いベットほど早く劣化される傾向があるものの10cmベットではAgXおよびAg-KTCとも同様な劣化傾向を示すことがわかる。Ag-KTBへCo-60のr線を $8.6 \times 10^8$  Rad照射した(2.5%NO<sub>2</sub>含有Air, 150°C

Table 2-7 AC 6120/H<sub>1</sub>によるヨウ素除去性能〔40〕

Removal of iodine by an AC 6120/H<sub>1</sub> test bed of proposed bed depth for a large reprocessing plant.

Sweep gas: humid air 5% NO<sub>2</sub>, 150°C

Grain size of iodine sorption material : 1 - 2 mm

dew point of humid air : 30°C, preconditioning: 20 h,  
loading period : 5 h

sweep gas continued for an additional : 4 h, Loading 18.1 g I<sub>2</sub>

mixed with : 1 mCi <sup>131</sup>I

date for accumulated bed depth			data for single section of test bed			
% of total bed depth	<sup>131</sup> I removal efficiency [%]	I <sub>2</sub> loading [mg]	No. of test bed section	I <sub>2</sub> loading [mg]	Reacted amount of Ag [mg]	Ag reacted in % of Ag inventory
6.6	10.9	1960	1.	1960	1670	94.2
13.1	21.8	3940	2.	1980	1680	95.0
19.7	32.7	5910	3.	1970	1680	94.6
26.3	43.4	7850	4.	1940	1640	92.8
32.9	54.1	9790	5.	1940	1650	92.9
39.5	64.7	11720	6.	1930	1640	92.5
46.0	75.2	13610	7.	1890	1610	90.8
52.6	85.2	15420	8.	1810	1540	87.1
59.2	91.2	16500	9.	1080	917	51.7
65.8	95.5	17276	10.	776	660	32.2
72.3	98.3	17785	11.	509	433	24.4
78.9	99.7	18035	12.	250	213	12.0
85.5	99.9901	18091	13.	56	48	2.7
92.1	99.9990	18093	14.	2	2	0.1
100.0	99.9997	18094	15.	1	1	-

Table 2-8 銀ゼオライトによるヨウ素除去性能〔40〕

Removal of iodine by a test bed out of molecular sieve type CT Nuclear. Proposed bed depth for a large reprocessing plant, sweep gas: humid air + 5% NO<sub>2</sub>, 150°C

Grain size of iodine sorption material : 1 - 2mm

dew point humid air : 30°C, preconditioning: 20 h,  
loading period : 4 h

sweep gas continued for an additional : 4 h, Loading: 18.1 g I<sub>2</sub>

mixed with : 1.57 mCi <sup>131</sup>I

date for accumulated bed depth			data for single section of test bed			
% of total bed depth	<sup>131</sup> I removal efficiency [%]	I <sub>2</sub> loading [mg]	No. of test bed section	I <sub>2</sub> loading [mg]	Reacted amount of Ag [mg]	Ag reacted in % of Ag inventory
6.6	21.6	3909	1.	3909	3323	35.2
13.1	44.0	7972	2.	4063	3454	36.5
19.7	63.6	11518	3.	3546	3014	32.0
26.3	81.0	14657	4.	3139	2668	28.2
32.9	93.6	16949	5.	2292	1948	20.6
39.5	99.6	18028	6.	1079	917	9.7
46.0	99.9994	18100	7.	72	61	0.6
52.6	x) >99.999	-	8.	-	-	-
59.2	x) >99.999	-	9.	-	-	-

x) below detection limit

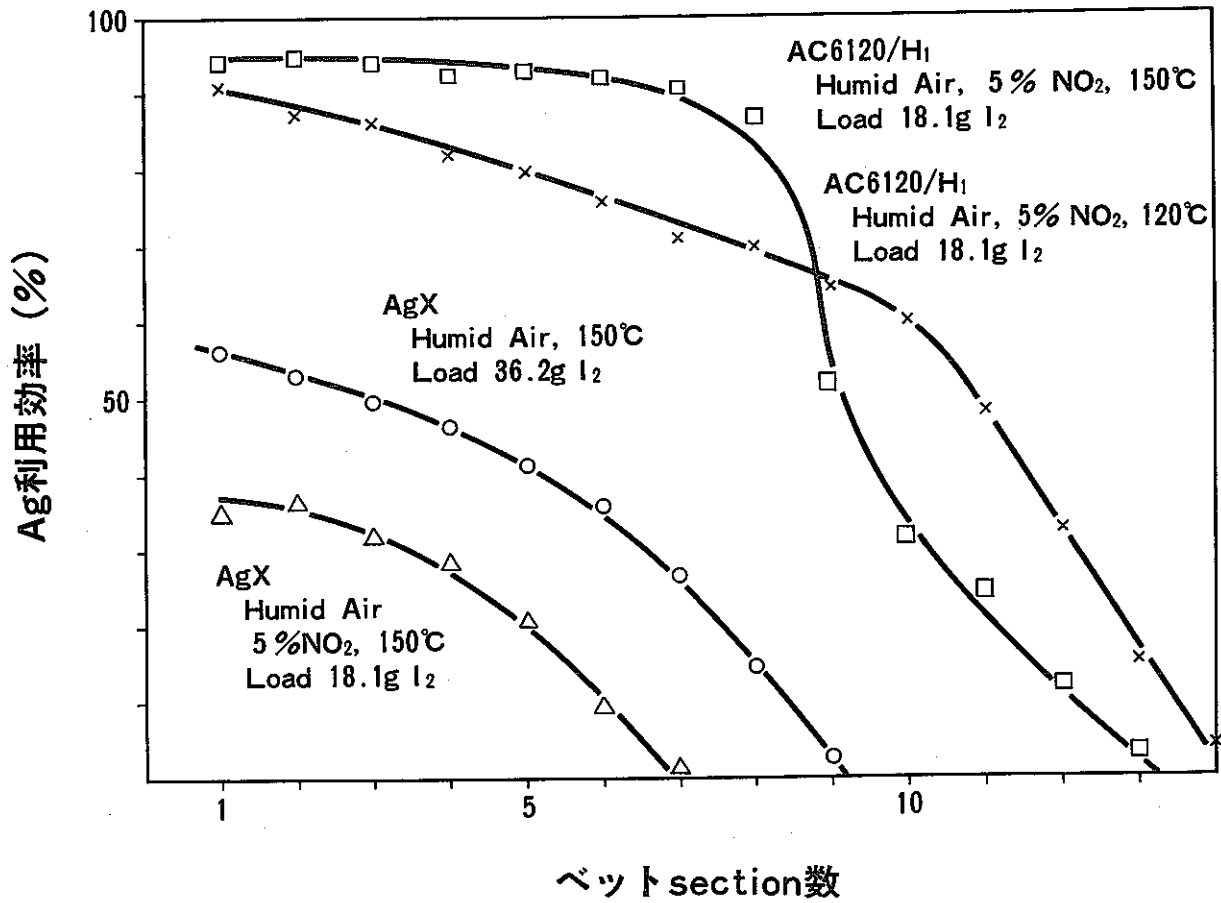


Fig. 2-46 AgX と AC6120/H<sub>1</sub> の銀利用効率曲線 [55]

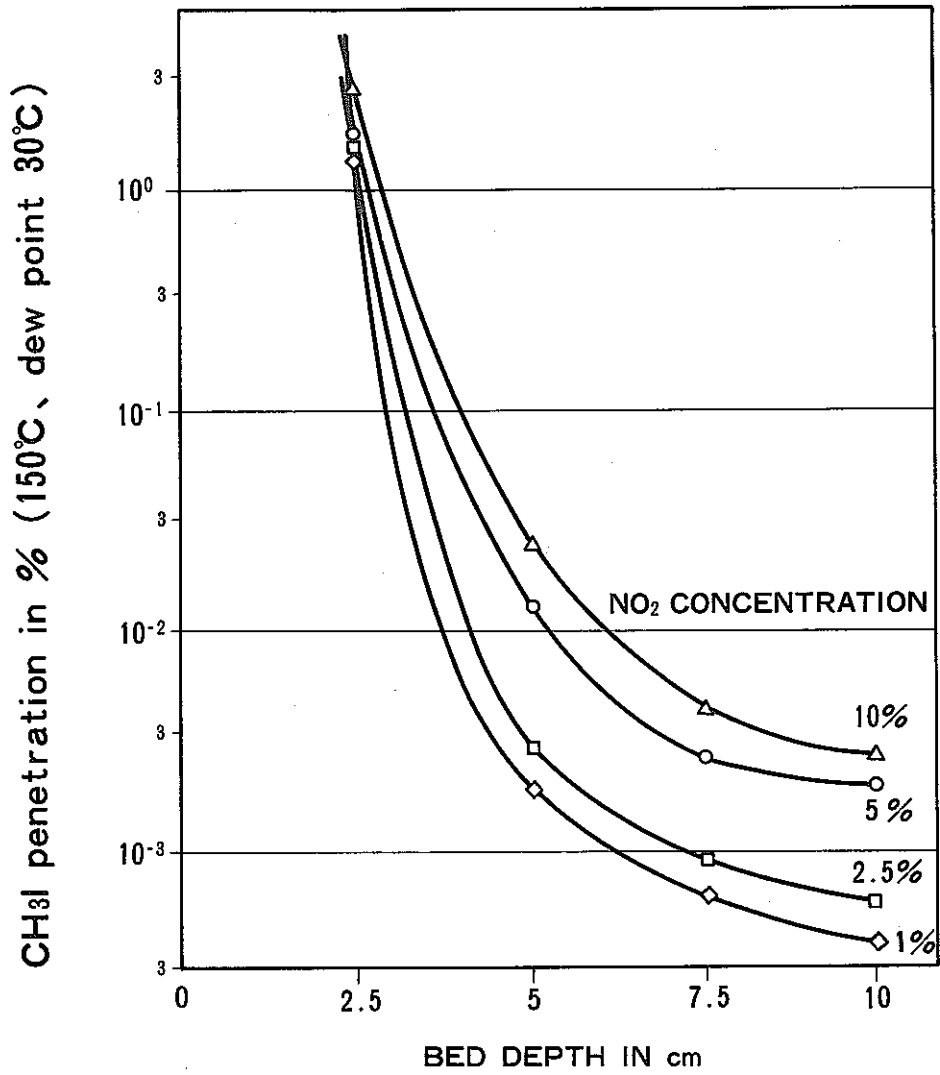


Fig. 2-47 NO<sub>2</sub> 濃度による Ag-KTB の CH<sub>3</sub>I の透過曲線 [56]

Penetration of CH<sub>3</sub>I through Ag-KTB as a function of the NO<sub>2</sub> concentration in air

( Ag-KTB 86mg Ag/g-KTB )  
 ( FV 25cm/s )  
 ( CH<sub>3</sub>I 1.5 mg/g-Ag-KTB )



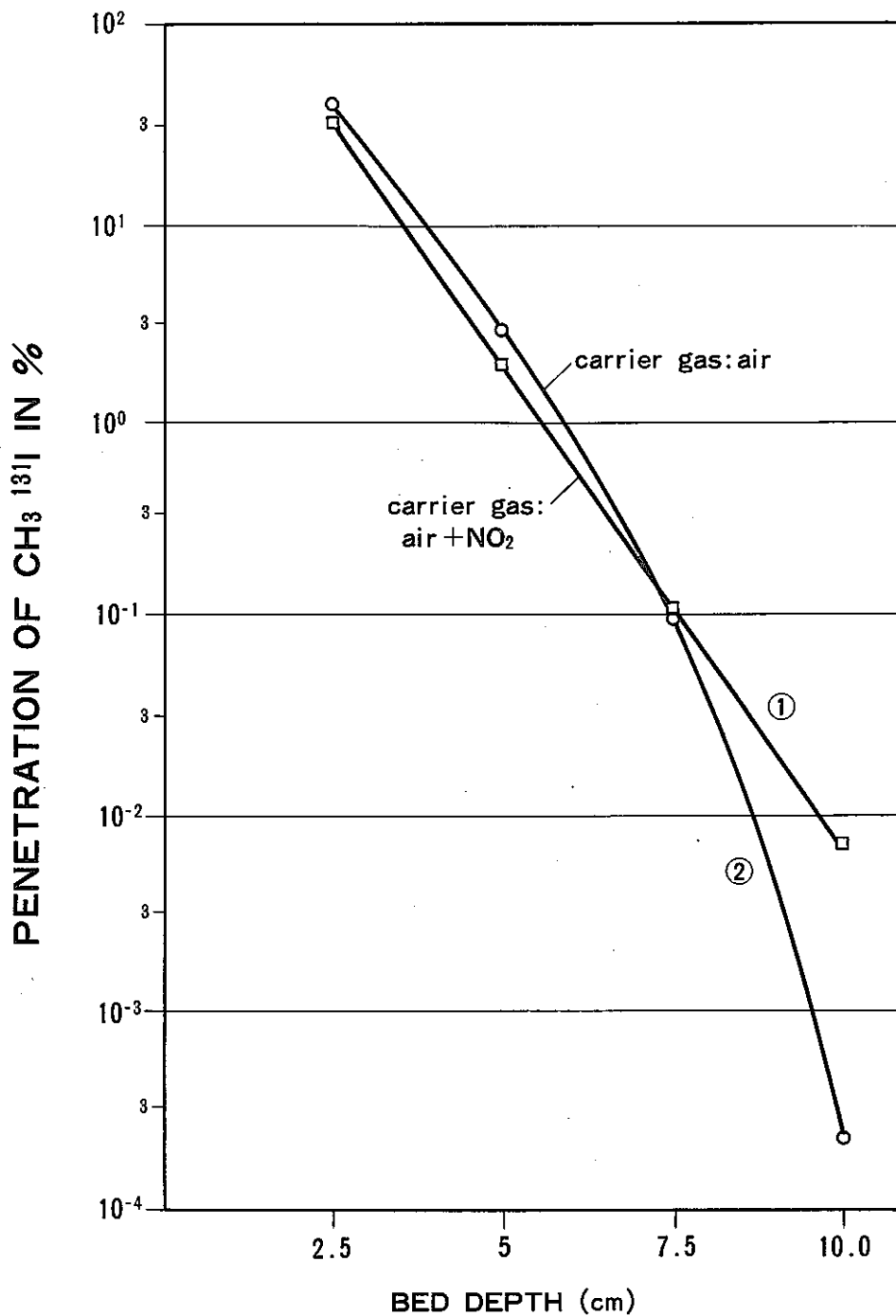


Fig. 2-48 20日間以上溶解オフガス系で使用したAC6120のCH<sub>3</sub>I透過曲線〔40〕

Penetration of AC6120 test beds by CH<sub>3</sub> <sup>131</sup>I after use in dissolver off gas.

- 〔注〕 ① 20日間以上DOG系で使用済のもの  
 ② それを2.5% NO<sub>2</sub>含有Airで21hr通気再生したもの

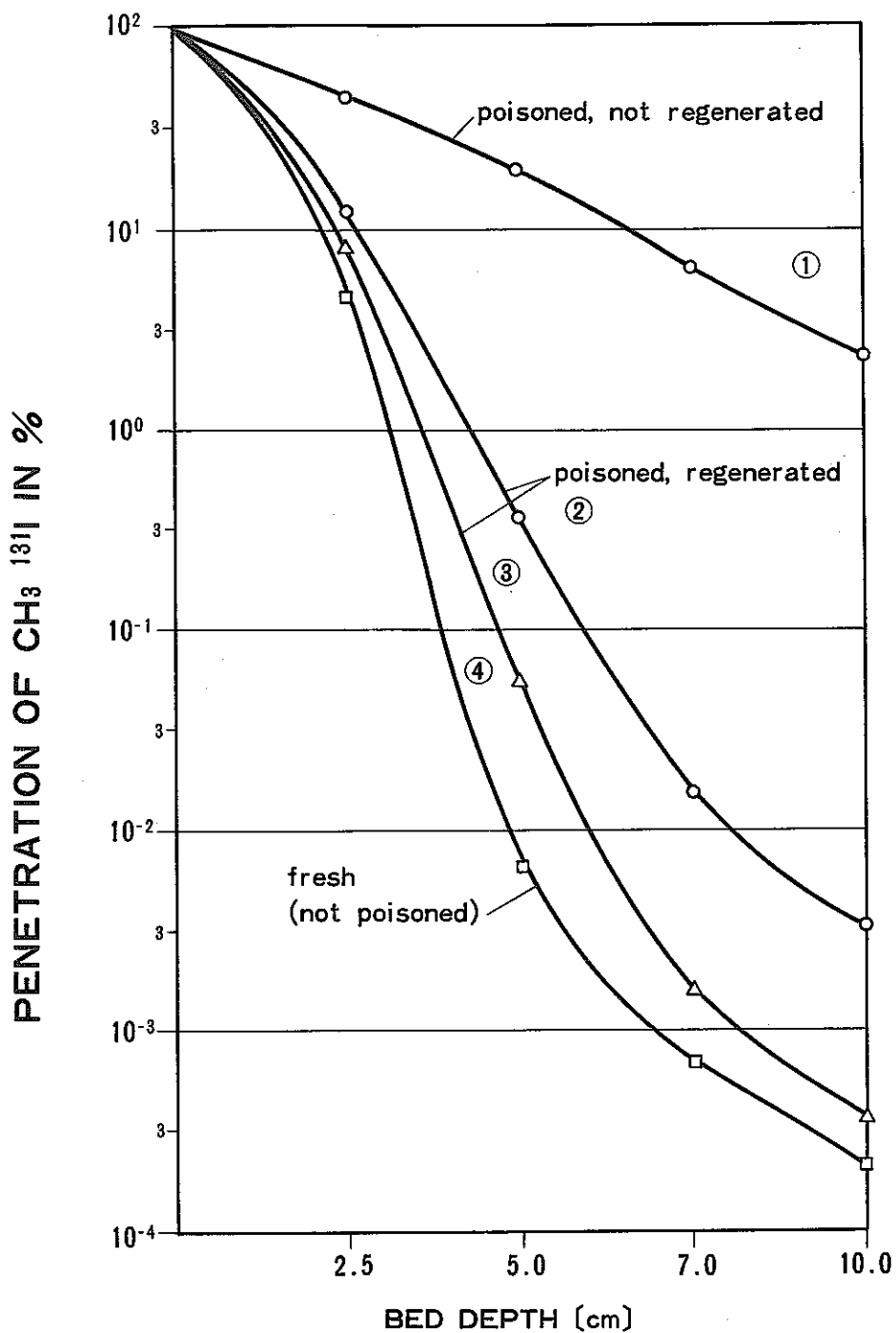
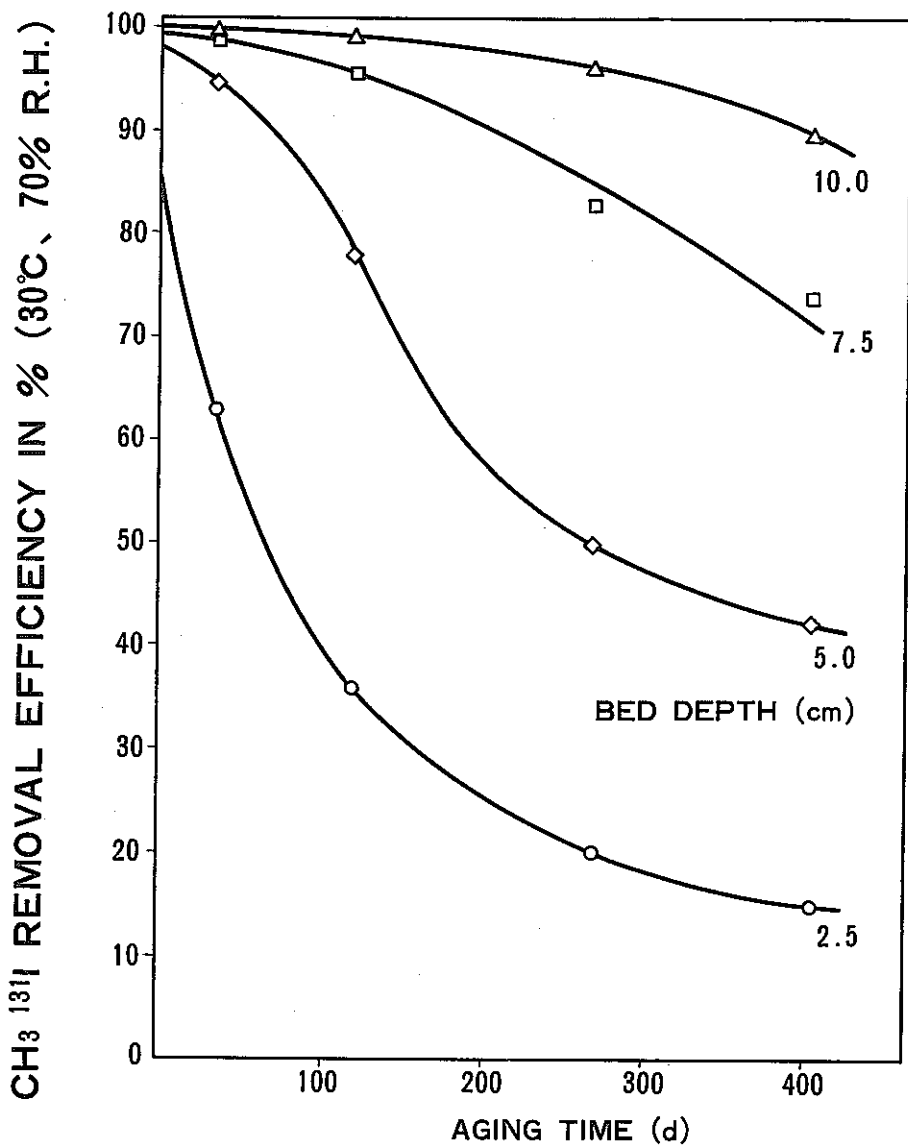


Fig. 2-49 20日間以上ベッセルオフガス系で使したAC6120の $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 透過曲線〔40〕

Penetration of AC6120 test beds by  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  after use in vessel off-gas and after regeneration with  $\text{NO}_2$ . (at  $150^\circ\text{C}$ ,  $25\text{cm/s}$ , dew point  $30^\circ\text{C}$ )

- 〔注〕 ①, ②, ③—20日間以上VOG系で使済のもの  
 ②——— 2.5% $\text{NO}_2$ 含有Airで21h通気再生したもの  
 ④——— フレッシュフィルター

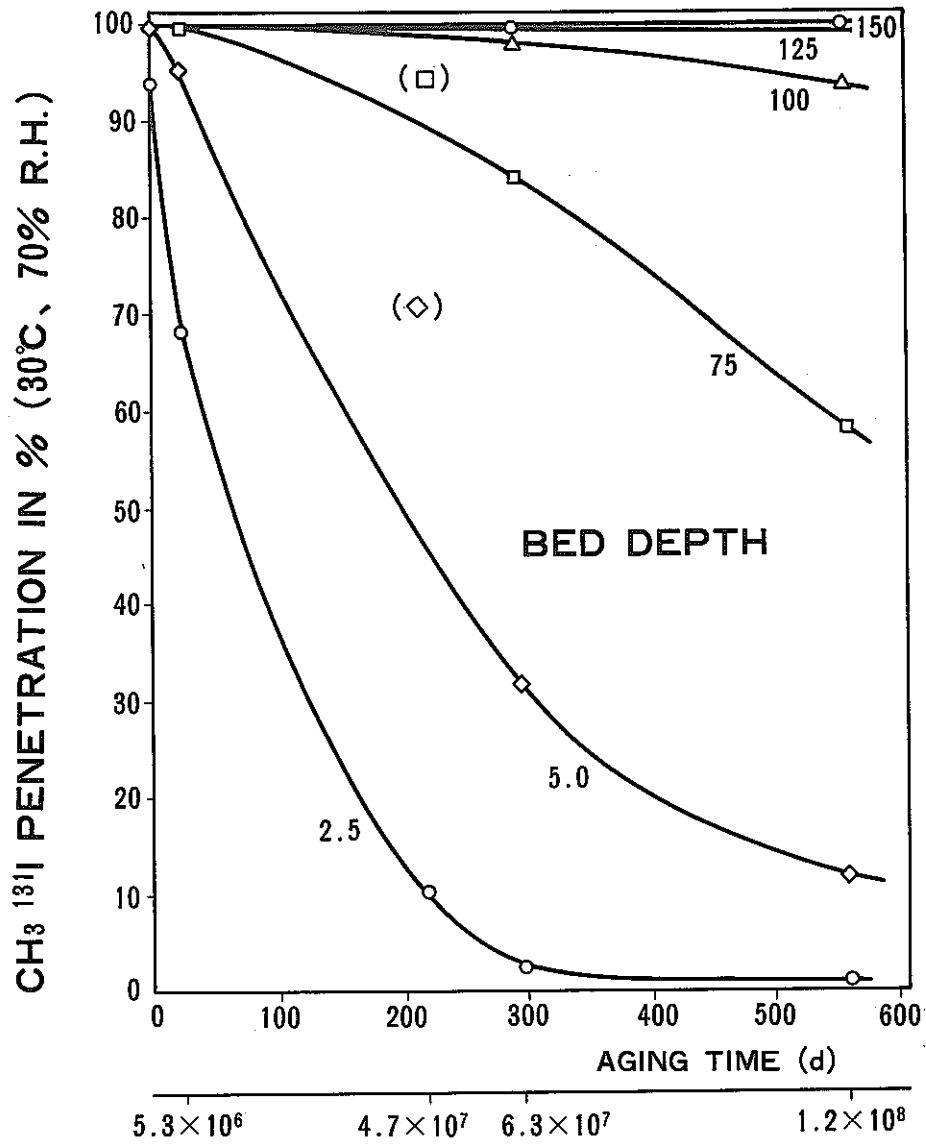


6.7 × 10<sup>4</sup>    2.6 × 10<sup>4</sup>    5.8 × 10<sup>7</sup>    8.75 × 10<sup>7</sup>

[注] RH70%、30°C、25cm/s、1.5mg CH<sub>3</sub>I/g

NUMBER OF AIR CHANGES FOR 10cm BED DEPTH

Fig. 2-50 Na-X (2.5cm Bed × 2) で前処理した Air による AgX の Aging データ [60]



[注] RH70%、25cm/s、30°C、1.5mg  $\text{CH}_3\text{I/g}$

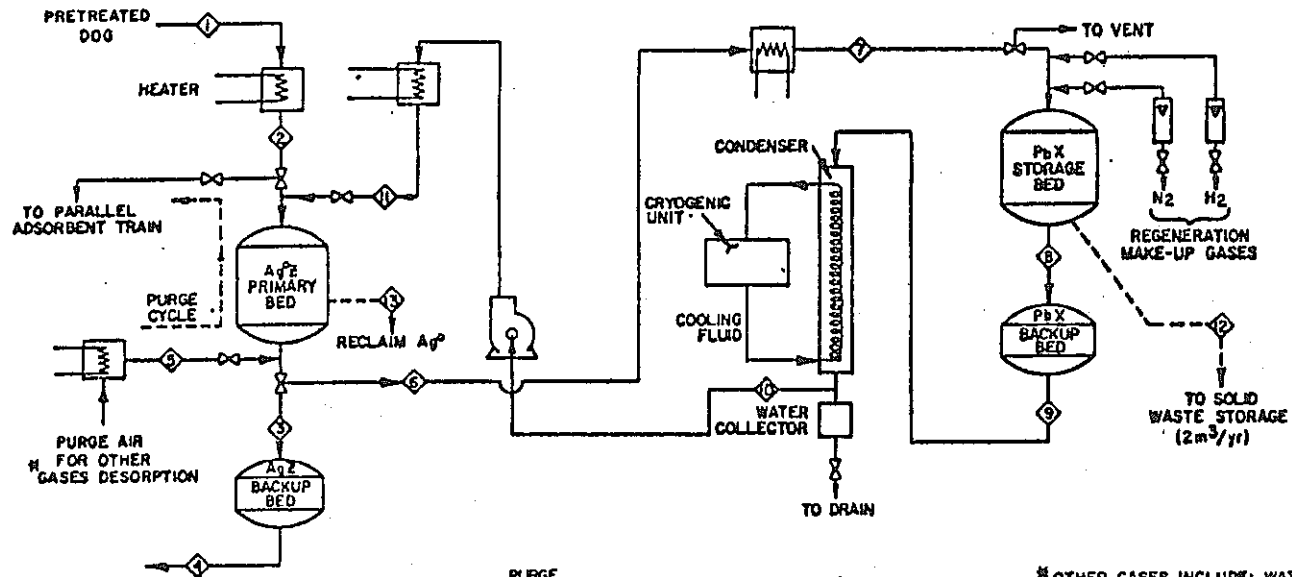
NUMBES OF AIR CHANGES FOR 10cm BED

Fig. 2-51 原子炉建家 Air による AC6120 の Aging データ [60][61]

10 cm Bed,  $\text{CH}_3\text{I}$  1.5 mg/g および 47 mg/g) が特に照射線量への依存性は認められなかったという [56][65]。その他 KFK では WAK 再処理工場内の I-129 の分布状況の測定 [29]、オフガス中の連続ヨウ素モニターの開発 [62]、PWR 原発オフガス中の I-131 の性状 [63] についても研究している。

前述した様に西独でも使用済 AC6120 の再生使用は考えていないが、アメリカの INEL では AgZ の再生使用によるヨウ素回収システムを開発しているので簡単に紹介しよう。INEL では AgX よりも耐酸性が優れるだけでなく 1 2 回程度再使用しても AgX ほど著しく  $\text{I}_2$  吸着容量が低下しない AgZ を開発し、これを 2000 t/y 再処理工場の溶解オフガス中のヨウ素回収プラントの吸着材として利用するプロセスを開発中である。Fig.2-52 に示した様に、溶解オフガス中の  $\text{I}_2$  をまず  $\text{Ag}^0\text{Z}$  に吸着させ次に  $500^\circ\text{C}$  の  $\text{H}_2$  で吸着 AgI を還元脱着させ、 $150^\circ\text{C}$  で PbX に再度吸着させヨウ素は使用済 PbX として廃棄処分するプロセスである [59]。(PbX のヨウ素吸着容量は  $\sim 300\text{mg/g}$  と  $\text{Ag}^0\text{Z}$  のヨウ素吸着容量  $\sim 100\text{mg/g}$  より大きい湿気を帯びると極端に  $\text{I}_2$  吸着量が低下する傾向があることおよび PbX のコストは AgZ よりもはるかに安廉なことを考慮し最終廃棄用吸着材として選定された。) なお上記の研究は 1977 年 12 月頃に中止され、その後 ICPP オフガス中の I-129 回収用にプレフィルターを過後二重の CdI-AgX シリーズベッドプロセスの開発に向っている [64]。

ヨウ素、特に  $\text{I}_2$  の取扱いは配管内に付着したり、またトレーサー使用時にはオペレーターの吸入被曝対策等の苦勞も多く非常に難しい実験の種類に属する。西独においては上述の様に専門の研究所で着実にヨウ素回収技術開発が進められており、わが国においても最適なヨウ素吸着剤の開発等を含めて十分な実験データが蓄積されることを期待したい。



Load Mode Reaction : tion :  
 $2Ag^0 + I_2 \rightarrow 2AgI$   
 Regeneration Mode Reaction : action :  
 $2AgI + H_2 \rightarrow 2Ag^0 + HI$   
 Storage Mode Reaction tion  
 Approximated by :  
 $PbO + 2HI \rightarrow PbI_2 + H_2O$

STREAM NO.	LOADING CYCLE = 30 DAYS				PURGE CYCLE 2 DAYS	REGENERATION CYCLE = 3 DAYS					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
PRESSURE (atm)	1.0	1.0	0.8	0.75	1.1	0.94	0.94	0.87	0.85	0.85	1.0
TEMPERATURE (°C)	45	150	150	150	300	500	150	150	150	0	500
FLOW (m³/h)	209	278	346	369	56	296	161	174	178	114	278
FLOW (kg/h)	233	233	233	233	38	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
NITROGEN	166	166	166	166	28	0	0	0	0	0	0
OXYGEN	51	51	51	51	9	0	0	0	0	0	0
OTHER GASES *	14.6	14.6	14.6	14.6	0.5	>0.6	>0.6	>0.6	>0.6	<0.6	<0.6
HYDROGEN	0	0	0	0	0	9	9	9	9	9	9
IODINE	$7.1 \times 10^{-2}$	$7.1 \times 10^{-2}$	$7.1 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-6}$	0	0.26	0.26	$2.6 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$

\* OTHER GASES INCLUDE: WATER VAPOR, NO<sub>x</sub>, ARGON, AND KRYPTON AT 4.3, 7.4, 2.8 AND 0.09 kg/hr RESPECTIVELY.  
 \*\* FLOWS FOR CLOSED LOOP, ABOUT 4 kg/yr H<sub>2</sub> NEEDED TO TRANSFER IODINE AS HI FROM Ag<sub>2</sub>O TO PbX.  
 (2) SPENT PbX TO WASTE STORAGE  
 (3) LIFETIME OF Ag<sub>2</sub>O UNKNOWN.

Fig. 2-52 INELで開発中の溶解オフガス中のヨウ素回収プロセスフローシート  
 Process flow diagram for iodine recovery from dissolver off-gas

## 2.3 KFA, KFK以外の西独で開発中の回収Kr-85貯蔵技術開発の現状

西独では1976年の原子力法の改訂に伴い廃棄物の長期貯蔵と最終処分に関しPhysikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)が責任を有することが明確化された。一方、Kr-85の放出規制値は原子炉安全委員会RSKと放射線防護委員会SSKの決定により $\sim 10^6$  Ci/yとなりPTBはNUKEM GmbHの開発した自然空冷式回収Kr-85長期貯蔵施設の建設計画をスタートした。1980年2月のIAEA-NEA国際会議(IAEA-SM-245)で報告されたPTBが開発中の1400 t/y再処理工場に対応した上記貯蔵施設の概念のうち重要な点を簡単に紹介する〔68〕。

### 1. Kr-85貯蔵シリンダーの性状

Kr-85貯蔵シリンダーの性状をTable 2-9に示す。

液化蒸留法により回収されたシリンダーは50ℓのステンレス製シリンダーに130 barで充てんされる。充てん放射能は $3.4 \times 10^5$  Ciであり、充てん後シリンダーバルブにはキャップをかぶせられ溶接固定される。なおシリンダーの材質はRbに対する耐蝕性の検討が必要なため最終決定していない。

2. Kr貯蔵施設は $30.5 \times 23 \times 23$  m (約700 m<sup>3</sup>)でKr貯蔵シリンダー約820本すなわち20年間貯蔵能力(41本/年)を有する施設で、Fig. 2-53に示した様にシリンダーはシャフト当り5本垂直積され、シリンダーの冷却は貯蔵セル換気を床側から天床側へ通気する方式が採用されている。入口換気温度が35℃の場合シャフト最上部側シリンダーの表面温度は約135℃となるが50年後には約50℃に低下し70年後には36℃に低下する。70年後の場合には壁貫通による放熱だけの考慮すればよいので施設の閉鎖が可能とみられる。なおシリンダーの設計温度および圧力は最大200℃、200 barである。通常は換気中の放射能モニタリングによりシリンダーの破損を監視し、異常時には貯蔵シャフトを閉じた後シャフト内のガスをサンプリングしプロポーションナルカウンターで放射能測定により破損シリンダーの同定を行ない、破損シリンダー中のKr-85は拔出し新シリンダーに再充てんされる構想である。

オランダの原子力研究基金Netherlands Energy Research Foundation ECNはCECの委託研究により回収クリプトンシリンダーの海洋投棄の技術的可能性やそれに伴う放射線学的影響について検討している〔69〕。

Fig. 2-54に示した様な二重構造の球型シリンダーを考えている。シリンダー内筒には逆止弁が取付けられており、又内筒および外筒間(1 cm)にはN<sub>2</sub>が封入されており、口金部はシャヘイプラグでシールされる。外筒口金部にはキャップがかぶせられ遠隔自動溶接され、さらに口金部にはプロテクターがかぶせられるとともに外筒本体は輸送時の便を考えたサポートが取付られ、全体としてはIAEAの定めたB(U)型の輸送容器基準を満足させる計画である。そのためシリンダーの寸法が0.01~0.1

Table 2-9 Kr-85 貯蔵用シリンダーの性状 [68]

Main data of the Kr-85 Pressure cylinder

Krypton 90 %	volume 50 l
Kr-85 ~ 6,8 %	pressure max. 200 bar
Xenon < 10- %	temperature max. 200°C
Nitrogen 0,4 %	radioactivity $1,3 \cdot 10^{16}$ Bq ( $3,4 \cdot 10^5$ Ci)
Argon 0,08 %	heat production 534 W
Oxygen 1 ppm	leak rate $10^{-8}$ bar cm <sup>3</sup> /s ( $10^{-6}$ Pa l/s)
Water 1 ppm	surface dose rate $1,44 \cdot 10^4$ rem/h
CO <sub>2</sub> 1 ppm	

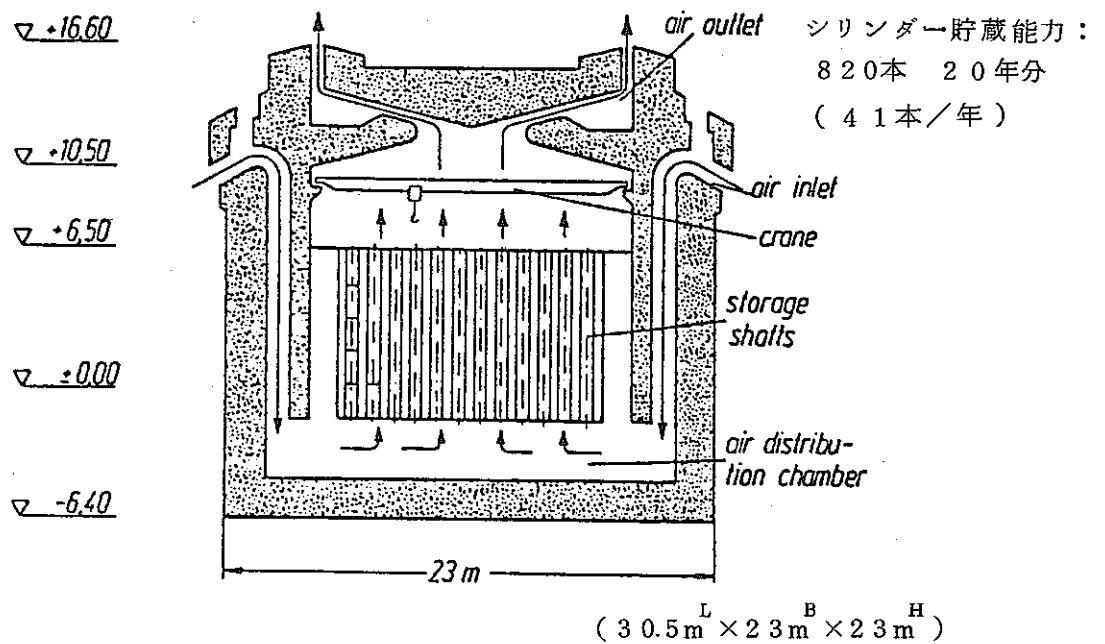


Fig. 2-53 PTBで開発中の回収Kr-85貯蔵施設 [68]



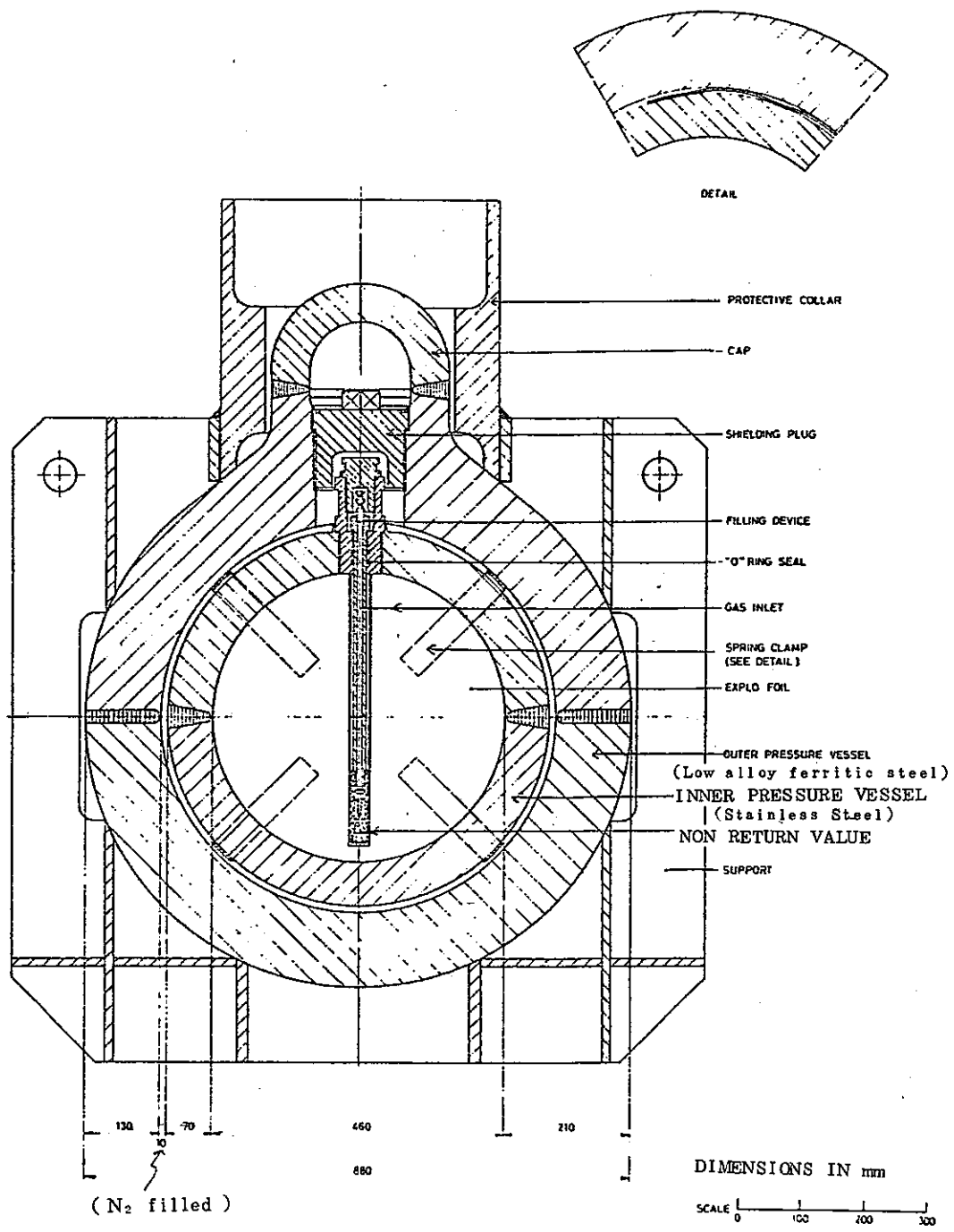


Fig. 2 - 54 Kr-85 の海洋投棄用輸送容器 [ 69 ]

KRYPTON (<sup>85</sup>Kr) TRANSPORT CONTAINER  
 VOLUME 0.05 m<sup>3</sup>

Table 2-10 Kr-85 海洋投棄用輸送容器の性状 [69]

## Characteristics of containers

effective volume (m <sup>3</sup> )	0.01	0.05	0.1
<sup>85</sup> Kr content (TBq)	4000	20000	40000
heat output (W)	175	875	1750
average gas temperature (°C)	100	200	300
resulting pressure (bar)	140	170	210
equilibrium temp. inner wall (°C)	67	103	129
equilibrium temp. outer wall (°C)	54	78	96
int. radius inner sphere (m)	0.14	0.23	0.29
ext. radius inner sphere (m)	0.19	0.30	0.37
int. radius outer sphere (m)	0.20	0.31	0.38
ext. radius outer sphere (m)	0.34	0.44	0.51
weight inner container (Mg)	0.2	0.5	0.8
weight outer container (Mg)	1.0	1.8	2.6
weight assembly (Mg)	1.3	2.5	3.7
rubidium formed (g)	275	1375	2750

m<sup>3</sup>, Kr-85 含有量が 4000~4000 TBq, 内筒充てん圧力が 140~210 bar の場合について火災時の耐熱性や強度の計算を行なっている (Table 2-10 参照)。なお, 1972 年の国連海洋投棄規制条約 (ロンドン条約) により, IAEA により不適当と定義される高レベル放射性廃棄物又は他の高レベル放射性物質の海洋投棄が規制されており, Kr-85 の海洋投棄に先立ち Kr-85 が規制対象物質に含まれるかどうかに関し, IAEA での検討が必要となる。環境汚染防止の国際世論も一層厳しくなるものとみられるので Kr-85 の海洋投棄の実現は難しいであろう。

## 2.4 結 語

第 2 章で詳しく紹介した西ドイツ国における LWR 燃料再処理オフガス中のクリプトンおよびヨウ素の回収技術開発の現状をわが国のそれと対比し Table 2-11 に示す。

西ドイツ国における開発現状はパイロットプラントの建設という点から言えばわが国とほぼ同一の開発ステージにあるものの広範囲にわたる基礎試験, コールドパイロットプラント試験に裏付けられた自主開発技術に立脚している。わが国の場合は基本プロセスを米国から導入したものの日本のメーカーが詳細設計を行ない建設するもので PNC 独自に基礎試験・工学試験を行ない安全審査に必要なデータやパイロットプラントの運転に参考となるデータを入手している。

西ドイツにおける研究開発の進め方はわが国の研究開発を進める上で大いに参考となった。西ドイツ国でもわが国のクリプトン回収パイロットプラントには大きな関心をよせており, 設計および運転データの相互交換が西ドイツ政府側から科学技術庁を通じ PNC 側へ一時期提案されたことがある。両国間における技術情報の交換などの国際協力が今後一層進展する様に期待したい。

Table 2-11 再処理オフガス中のクリプトン，ヨウ素の回収技術開発の現状（日本および西ドイツ）

国	研究開発内容	75'	76'	77'	78'	79'	80'	81'	備考
西 ド イ ツ	1. クリプトン回収技術開発 (1) LWR再処理オフガス対象；KFK ・基礎試験 ・コールドパイロットプラント 50m <sup>3</sup> /h 触媒反応試験 (REDUCTION) 吸着除去試験 (ADAMO) 液化蒸留試験 (KRETA) ●WAK用パイロットプラント 100m <sup>3</sup> /h AZUR								＊基礎試験項目 ・NO <sub>x</sub> 除去触媒の各種触媒性能テスト， (NH <sub>3</sub> 分解性能，ヨウ素被毒作用) ・HC除去触媒のメタネーションテスト ・モレキュラシーブ，シリカゲルの吸脱着テスト ・オゾン生成量の測定と分解法の検討  ＊WAK再処理工場 40t/年，1971年運転開始
	(2) HTR再処理オフガス対象；KFK ・基礎試験 ・工学試験 前処理試験 AKUT-I， 液化蒸留試験 KRYOSEP-I，II ・JUPITER用パイロットプラント AKUT-II								
	2. ヨウ素回収技術開発 ・基礎試験 ・吸着剤WAK実ガステスト ・工学試験 HAUCH ・コールドパイロットプラント 50m <sup>3</sup> /h PASSART								＊基礎試験項目 ・ヨウ素吸着剤AC6120の開発 ヨウ素吸着性能をスクラバヤーや銀ゼオラ イトとの比較，NO <sub>x</sub> 被毒作用，Aging， 耐放射線性 ・ヨウ素モニターの開発
日 本	1. クリプトン回収技術開発；PNC ・基礎試験 ・工学試験 2m <sup>3</sup> /h ●東海プラント用パイロットプラント 50m <sup>3</sup> /h 2. ヨウ素回収技術開発；PNC ・基礎試験 ・東海プラント用試験施設 50m <sup>3</sup> /h								＊工学試験 ・O <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> 除去試験 ・液化蒸留試験 ・同組合試験 ・CO <sub>2</sub> /Xe吸着除去試験 ＊東海プラント用パイロットプラント 1982年 完成予定

## 参 考 文 献

### 第 2 部

- [1] Forschungs und Entwicklungs programm, KFA 1979
- [2] Günter Kaiser, Josef Wolf, Hermann Alhers, Günter Meinhardt:  
"Process engineering and Nuclear engineering aspects of the design, fabrication and assembly of the components of the chemical process part of the experimental facility JUPITER"  
Kerntechnik, Vol.20 No.12 p. 550-555, 1978  
(KFA-JUP-IB-3/78)
- [3] G. Kaiser:  
"Halbtechnische Versuchsanlage JUPITER zur Wiederaufarbeitung bestrahlter HTR-Brennelemente-Zielsetzung, Konzeption und Entwicklungsstand des Vorhabens"  
KFA-JUP-IB-5/78 Sep. 1978
- [4] H. Beaujean, H. Vygen:  
"AKUT-II Eine Experimentieranlage zur Reinigung von Verbrennungsabgas des HTR-Kreislaufes"  
KFA-ICT-IB-402/76 Feb. 1976
- [5] H. Barnert-Wiemer, M. Heidendael, H. Kirchner, E. Merz, G. Schröder, H. Vygen:  
"Burner and dissolver off-gas treatment in HTR fuel reprocessing"  
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,  
Boston, Aug. 1978

- [6] H. Barnert-Wiemer, H. Beaujean, M. Laser,  
E. Merz, H. Vygen:  
"HTGR-reprocessing off-gas cleaning by the AKUT-process"  
14th ERDA Air Cleaning Conference  
Sun Valloy, Idaho, Aug. 1976
- [7] H. Barnert-Wiemer, E. Merz:  
"Abgasbehandlung bei der Wiederaufarbeitung von  
HTR-Brennelement"  
AED-CONF-77-473-027 Nov. 1977
- [8] H. Barnert-Wiemer, H. Hockfort, M. Heidendeal,  
J. Patay, H. Vygen:  
"Abgasreinigung in der Wiederaufarbeitung von  
Kernbrennstoffen"  
Jül-Conf-30 Feb. 1979 p. 85-103
- [9] B. Höhlen:  
"Methanation-Pilot Plant ADAM I (NFE Project) and  
other Methanation Pilot Plants"  
Jul-1512, June, 1978
- [10] P.E. Engelmann, H. Oehure:  
"Ziele der HTR-Entwicklung für Stromerzeugung und  
Prozesswärme:  
Atomwirtschaft, Vol.22 No.9 p. 484-490, 1977
- [11] 玉 貫 滋, 速 水 清之助  
"核熱を利用した右表の変換技術"  
原子力工業 , Vol. 25 No.9 p.31-37, 1979

- [12] J. Hohnenstingel, M. Heidendael, M. Laser,  
St. Mastera, E. Merz:  
"Cryogenic separation of Krypton and Xenon from  
dissolver off-gas"  
IAEA-SM-207/20 Vienna, Austria, 1976
- [13] J. Bohnenstingel, S.H. Djoa, M. Laser, St. Mastera,  
E. Merz, P. Morschl:  
"Separation of the fission product noble gases  
Krypton and Xenon from dissolver off-gas in  
reprocessing HTGR-fuel"  
14th ERDA Air Cleaning Conference,  
Sun Valley, Idaho, 1976
- [14] T. Kon, S. Motoyama:  
"Recovery and storage of radioactive noble gases  
from the off-gas of fuel reprocessing plant in Japan"  
IAEA Technical Committee on the Removal, Storage  
and Disposal of Gaseous Radionucleides  
from Airborne Effluents, Vienna, 1976
- [15] "Separation, Storage and Disposal of Krypton-85"  
Draft report of the technical committee of the IAEA  
on separation, storage and Disposal of Krypton-85,  
Vienna, 1978
- [16] H. Brücher:  
"Untersuchungen von Technologien zur Behandlung und  
Sicherstellung von Radioactiven Abfällen sowie  
Abgebrannten AVR-Brennelementen unter dem Aspekt der  
Sicherheit"  
Jül-Conf-30 Feb. 1979 p.126-140

- [17] D. Niephaus, O. Nommensen:  
Private Communication
- [18] T.R. Pinchback:  
"Materials screening tests for the Krypton-85  
storage development program"  
TREE-1291, Jan. 1979
- [19] C.M. Slansky (Ed.):  
Technical Division Quarterly Progress Report  
Oct.-Dec. 1977,  
ICP-1141 p. 3-24
- [20] C.M. Slansky (Ed.):  
Technical Division Quarterly Progress Report  
April-June, 1978,  
ICP-1178 p. 12-21
- [21] C.M. Slansky (Ed.):  
Technical Division Quarterly Progress Report  
July-Sept. 1978,  
ICP-1179 p. 66-76
- [22] N. Schüller et al:  
"Fuel reprocessing and waste treatment at Karlsruhe  
Nuclear Research Centre"  
IAEA-CN-36/571 p. 579-592
- [23] W. Schüler, F. Baumgärtner, H. Krause, H. Dyroff:  
"Start-up experience with the Karlsruhe reprocessing  
plant and long-range fuel reprocessing development  
objectives in the Federal Republic of Germany"  
A/CONF.49/p/381 Geneva, Sept. 1971, p. 483-497

- [24] A.W. Eitz, H. Ramdohr, W. Schüller:  
"Die Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, Zielsetzung  
und Einführung in die Konzeption der Anlage"  
Atomwirtschaft, Vol. 15, Feb. 1970, p.74-75
- [25] H. Beaujean, G. Herrmann, H. Hüber:  
"Erfahrungen mit Rückhalteeinrichtungen und Emissionen  
bei der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe"  
AED-CONF. 77-473-004 (1977)
- [26] H.B. Beaujean, G. Engelhardt, G. Israel, U. Tillessen:  
"AZUR Eine Anlage zur Reinigung von Auflöserabgas der  
WAK" presented at seminar on radioactive effluents  
from nuclear fuel reprocessing plants, Karlsruhe,  
Nov. 1977 (AED-CONF 77-473- 欠番 )
- [27] H. Schüttelkopf, G. Herrmann:  
"The measurement of  $^{14}\text{CO}_2$  in the exhaust air of the  
Karlsruhe reprocessing plant"  
IAEA-SM-217/23
- [28] J. Furrer, K. Jannakos, J.G. Wilhelm:  
"Aerosol-und Jodabscheidung in Einer  
Wiederaufarbeitungsanlage; Konzept der Auflöser-  
abgasstrecke PASSAT"  
AED-CONF 77-473-023 (1977)
- [29] R. Berg, H. Schütterkopf:  
"Die Messung der Verteilung von  $^{129}\text{J}$  in und  
Seiner Abgabe aus der Wiederaufarbeitungsanlage  
Karlsruhe"  
AED-CONF 77-473-006 (1977)  
English translation : BNWL-TR-311



- [30] J.H. Gray, E.W. Murbach, A.K. Williams:  
"Experience and plans for effluent control at  
LWR fuel reprocessing plants"  
Controlling Air-borne Effluents from Fuel Cycle Plants  
ANS-AICHE Meeting, Aug. 5-6, 1976
- [31] A. Chésne, P. Miquel, J.P. Goumondy, A. Leseur:  
"Etat de la R & D française dans le domaine du  
traitement des gaz produits par les usines de  
retraitment"  
AED-CONF 77-473-020
- [32] M. Fisher:  
"Stand und zukünftige Aufgaber der nuclearen  
Sicherheitsforschung"  
Sammlung der Vorträge zum Jahreskolloquium  
1977 des Projektes Nucleare Sicherheit  
KFK-2570 Dez. 1977 p. 19-82
- [33] R.V. Ammon, E. Hutter, C.H. Leichsering und  
W. Weinländer:  
"Auslegung der Tieftemperatur-Rektifikationanlage  
KRETA, einschließlich der Vorreinigungsanlage  
ADAMO und REDUCTION und erste Betriebserfahren"  
AED-CONF-77-473-024, 1979
- [34] R.V. Ammon, W. Bumiller, H.-G. Burnhardt, G. Franz,  
E. Hutler, G. Kimig, G. Knittel, G. Neffe,  
R.D. Penzhorn:  
"Entwicklung der Krypton-und Xenon-Abtrennung"  
Projekt Nucleare Sicherheit Halbjahresbericht 1977/2,  
KFK-2600, May 1978, p. 170-222

- [35] R.V. Ammon, W. Bumiller, G. Franz, E. Hauss, E. Hutter, G. Kimmig, G. Knittel, G. Neffè, W. Weinländer:  
"Krypton-und Xenon-Entfernung aus der Abluft kerntechnischer Anlagen"  
Halbjahresbericht 1977/1,  
KFK-2500, Dez. 1977, p. 158-190
- [36] R.V. Ammon, K. Strauch, W. Weinländer, W. Wurster:  
"Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit Wasserstoff in Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen Laborversuche zum Katalysatorverhalten"  
KFK-2437, 1977
- [37] R.V. Ammon, H.G. Burkhardt, E. Hutler, G. Neffe:  
"Development of a cryogenic krypton-separation system for the off-gas of reprocessing plants"  
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference.
- [38] R.D. Penzhorn, K. Günther und P. Schuster:  
"On the Catalytic Removal of Ozone Produced in Radioactive Media"  
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference
- [39] J. Furrer, J.G. Wilhelm and K. Jannakos:  
"Aerosol and Iodine Removal System for the Dissolver off-gas in a large fuel reprocessing plant"  
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference

- [40] J.G. Wilhelm, J. Furrer:  
"Head-end iodine removal from a reprocessing plant  
with a solid sorbent"  
14th ERDA Air Cleaning Conference
- [41] J. Furrer:  
Private communication
- [42] J. Furrer:  
Private communication  
"Jod-generator zur Herstellung und Kontinuierlichen  
Einleitung von elementarem Jod in die PASSAT"
- [43] M. Saeki, K. Numakura, E. Tachikawa:  
"Carbon Sources and Formation Mechanisms of  
Organic Iodides in Nitric Acid Solutions"  
International Journal of Applied Radiation  
and Isotopes, Vol. 25, p. 407-414, 1974
- [44] KFA  
"10 Jahre Stromerzeugung mit dem  
Kugelhaufenreaktor der AVR"
- [45] 角田良吉  
"西独における高温ガス冷却炉の開発現状"  
原子力工業 第23巻, 第5号, p. 41~46, 1979
- [46] 鈴木弘茂  
"トリウム燃料から見た将来の問題"  
原子力工業 第16巻, 第23号, p. 12~18, 1972
- [47] 安川茂  
"高温ガス冷却炉の開発動向"  
原子力工業 第16巻, 第23号, p. 19~27, 1972

- [48] Pence, D.T.:  
GA-A 13919 (1976)
- [49] St. Haloszovich, S. Dix, R. Odoj:  
"Spaltproductverglasung nach dem FIPS-Verfabren"  
Jül-Conf-30 Feb. 1979 p. 104-116
- [50] M. Laser et al:  
"Off-gas treatment and krypton disposal in  
HTGR-fuel element reprocessing"  
Management of Radioactive Wastes from  
Fuel Reprocessing — OECD, Paris (1972)
- [51] Paul Sigli:  
"Some developments in nuclear air cleaning in France"  
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference  
Boston, Aug. 1978
- [52] R.-D. Penzhorn, K. Günther, P. Schuster:  
"On the catalytic removal of ozone produced in  
radioactive media"  
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference  
Boston, Aug. 1978
- [53] K. Jannakos et al:  
"Entwicklung und Bau einer Abgasfilteranlage für  
große Wiederaufarbeitungsanlagen"  
KFK-2435, (1976/2) p. 120-124
- [54] K. Jannakos et al:  
"Entwicklung und Bau einer Abgasfilteranlage für  
große Wiederaufarbeitungsanlagen"  
KFK-2262, (1975/2) p. 116-119

- [55] J.G. Wilhelm, J. Furrer:  
"Iodine separation in reprocessing plants"  
BNWL-TR-312 1978, 4
- [56] J.G. Wilhelm, H. Schüttelkopf:  
"An inorganic adsorber material for off-gas  
cleaning in Fuel reprocessing plants"  
12th AEC Air Cleaning Conference
- [57] H. Schüttelkopf, J. Wilhelm:  
"Jodfilterprogramm"  
KFK-1365, Feb. 1971, p. 110-136
- [58] K.C. Patil, C.N. Rao:  
"The silver nitrate-iodine reaction:  
iodine nitrate as the reaction intermediate"  
J. inorg. nucl. Chem, 1967, Vol. 29, p. 407-412
- [59] T.R. Thomas, B.A. Staples, L.P. Murphy:  
"The development of Ag<sup>0</sup>Z for bulk I-129 removal  
from nuclear fuel reprocessing plants and PbX for  
I-129 storage"  
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference
- [60] J.G. Wilhelm, H.-G. Dillmann, K. Gerlach:  
"Testing of iodine filter systems under normal  
and post-accident conditions"  
12th AEC Air Cleaning Conference
- [61] J.G. Wilhelm, H.-G. Dillmann, F. Furrer, K. Gerlach:  
"Filterprogramm"  
KFK-1818, 1972

- [62] J.G. Wilhelm, H. Mahnau:  
"Continuous monitoring of radioactive  
iodine emissions"  
13th AEC Air Cleaning Conference
- [63] H. Denber, J.G. Wilhelm:  
"Determination of the physico-chemical I-131  
species in the exhausts and stack effluent  
of a PWR plant"  
15th DOE Air Cleaning Conference
- [64] D.C. Hetzer, S.J. Fernandez, G.D. Pierce, B.G. Motes:  
"Development of reliable C-14, Kr-85 and I-129  
analytical methodology" Technical quarterly  
progress report October 1 - December 31, 1978  
ICP-1191 p. 63-64
- [65] H.Schüttelkopf, J. Wilhelm:  
"Jodfilterprogramm"  
KFK-1565, 1972 p. 175-207
- [66] R.V. Ammon, G. Knittel  
"Catalytic reduction of O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>-A critical  
pretreatment step for the cryogenic retention of  
Kr-85"  
IAEA-SM-245/12, Feb. 1980
- [67] R.D. Penzhorn, P. Schuster, H.E. Noppel, L.M. Hellwig  
"Fixation of Kr-85 in zeolites"  
IAEA-SM-245/10, Feb. 1980
- [68] E. Warnecke, S. Ahner  
"Air-cooled krypton-85 storage facility with natural  
convection"  
IAEA-SM-245/10

- [69] A. van Dalen, L.H. Vons, B. Verkerk  
"Study on the possibility of sea disposal of  
Krypton-85"  
IAEA-SM-245/1 Feb. 1980