

平成8年度環境技術第二開発室
成果報告書

1997年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

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

平成8年度 環境技術第二開発室

成果報告書

編集者： 中道秀哉*

要 旨

本書は、平成9年3月19日に開催を予定した、平成8年度環境技術第二開発室成果発表会に使用するために作成されたOHPをまとめたものである。

記載内容は、環境技術第二開発室の平成8年度の業務全般を各担当毎にまとめたものであり、平成8年度の成果を中心に、過去の経緯、今後の予定等も含んでいる。

構成は、次の3つからなる。

- (1) 液体廃棄物処理技術開発関係報告
- (2) クリプトン施設運転試験関係報告
- (3) 気体固化研究関係報告

* 環境技術第二開発室

目次

1.	まえがき	・・・	1
2.	室長挨拶	・・・	2
3.	液体廃棄物処理技術開発関係報告	・・・	4
3-1	研究の概要	・・・	5
3-2	ヨウ素不溶化操作におけるpH調整条件の影響評価試験	・・・	13
3-3	共沈条件の影響評価試験結果	・・・	25
3-4	ルテニウム除去条件の検討	・・・	42
3-5	核種除去プロセスのパラメータ評価試験	・・・	52
3-6	廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化試験	・・・	78
3-7	ヨウ素吸着剤水熱固化体の特性評価試験	・・・	105
4.	クリプトン施設運転試験関係報告	・・・	115
4-1	クリプトン施設成果報告書の概要報告	・・・	116
4-2	クリプトン回収技術開発施設の開発運転(29-D09-96)	・・・	149
4-3	Kr・Xe貯蔵シリンダ製作及び貯蔵シリンダの更新	・・・	171
4-4	キセノン精製試験	・・・	200
5.	気体固化研究関係報告	・・・	237
5-1	軸長2倍型容器(スケールアップ容器)の長期連続運転試験	・・・	238
5-2	クリプトン固定化試験設備の設置及び安全性確認試験	・・・	260
5-3	RbをインプラテーションしたKr注入合金のRbの挙動評価	・・・	299
5-4	Kr注入合金のRb環境における影響評価	・・・	325

1. まえがき

文責：中道秀哉

年度末に環境技術第二開発室において成果発表会を開催するようになって、今年度が5回目になるはずであった。室員にも定例行事として定着し、19日に向けてプログラムの構成、発表会案内状の送付等事前の準備を終え、昨年度にも増してより良い成果発表会にすべき最後の追い込みに係っていた矢先にアスファルト施設火災爆発事故が発生した。

この事故により、19日に予定していた発表会を一次延期し、再度行うべき日程調整等を実施したが、発表者の大半がトラブル対応に従事したため、日程を調整することが困難となった。また、時期的にもタイミングを失った感があり8年度の成果発表会を中止することとした。

しかしながら、折角発表すべき準備した資料を机の中に仕舞って置くのは勿体なく、発表予定であったOHPをまとめ、環境技術第二開発室の平成8年度の報告書として取りまとめた。本報告書が当室の業務内容を一人でも多くの方に理解願ひ、適切かつ忌憚のないご意見を頂ければ幸いである。

まえがきを書いている頃に、科技庁の改革検討委員会の話や事業団の安全一斉点検結果報告が回覧されていた。今回の事故を他山の石としないのは勿論であるが、何回も何回も足元を見直し、9年度は二年分の発表をしたいものだと思う。

以上

2. 室長挨拶

環境技術第二開発室長

池田 諭志

この一年間の環境技術第二開発室（LTS）の動きは、これまでのR&Dの進捗に取って特徴的なものであったのではないかと感じています。

昨年4月に私が転勤してきた頃、クリプトン回収技術開発施設においては、大きな工事が二つ行われようとしていました。そのひとつは、Kr、Xeシリンダ14基分を15年目にして交換しようという工事であり、もうひとつは、回収したKrのガスを用いて行う、Kr固定化試験のホット試験装置を据えつける工事でした。いずれもクリプトンの回収・固定化の技術開発の歴史のなかで大きな意味を持つ工事でした。

また、これまでのクリプトン回収技術開発等の成果の取りまとめも、以前から続けられており、全体像が明らかになっていきました。部内での検討においても、記述の内容に大幅な変更が加えられたりしましたが、これまでに得られたノウハウのかなりの部分が盛り込まれた技術報告書が次第に出来ていきました。

一方、LWTFの液処理関連のR&Dについても、施設の許認可・建設に向けて実施しておくべき試験項目の再検討を、関係各部署のご協力を得ながら行い、研究計画を再構築しました。一連のプロセスを一貫して実施できるコールドの工学試験と、実際の濃縮廃液を用いたホット試験とを、試験計画に組み込みました。

秋になると、クリプトン回収技術開発施設の定検運転が、計画どおり行われました。その後は、再処理工場の計画停止との関連において、クリプトン施設における今後のR&Dの進め方が、平成10年度に予定されているC&Rに向けて、重要な課題でした。回収技術開発については、ほぼ終了し、固定化のホット試験結果が今後の焦点でした。3月にはホット試験が開始出来るような計画を立て、ハードスケジュールのなかで準備を進めていきました。

年が明けて、まず、実ガスによる安全確認の試験を実施し、3月12日には、笹尾理事が視察に見えられる予定になっていました。私たちにとっても、事故の影響は、計り知れない大きさを持っておりました。

LWTF関連のうち、濃縮廃液によるホット試験は、平成9年度にアスファルト固化処理施設において実施すべく、貴重なサンプルを準備しはじめた頃でした。コールド工学試験は、装置が完成し、Pu燃の一般廃棄物倉庫で試験を始めようとした頃でした。

その後、予想もしなかったことが次々に起こり、LTSメンバーの役割や人員の変更等もありました。それでも、進めてきたR&D成果の発表会を開催するチャンスを伺っていましたが、開催する状況とはなりませんでした。

貴重な成果についてその概要を整理しておきたいと思い、室内で相談した結果、このような資料として残しておくこととなりました。私たち自身の記録として、また、関係の方々の参考として役に立てば幸いです。

3. 液体廃棄物処理技術開発関係報告

- 3-1 研究の概要
- 3-2 ヨウ素不溶化操作におけるpH調整条件の影響評価試験
- 3-3 共沈条件の影響評価試験結果
- 3-4 ルシテニウム除去条件の検討
- 3-5 核種除去プロセスのパラメータ評価試験
- 3-6 廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化試験
- 3-7 ヨウ素吸着剤水熱固化体の特性評価試験

主 査： 福本雅弘

村田栄一, 小林 師, 澤幡佳和*, 五十嵐忠幸*,
神崎 学, 須黒寿康, 大竹克己*, 山下裕一*,
大部宣明*, 齊藤 晶*, 飯島和毅

* 原子力技術(株)

3 - 1

液体廃棄物処理技術開発関係報告

研究の概要

福本雅弘

平成8年度 環境技術第二開発室 成果報告書

TRU廃棄物処理技術関係報告 研究の概要

TRU廃棄物処理研究Gr. 福本雅弘

1. ヨウ素不溶化処理操作におけるpH調整条件の影響評価試験（詳細報告：村田栄一）

(1) 8年度の研究の目的

模擬廃液を用いてコールド基礎試験を行い、ヨウ素不溶化処理時に、ヨウ素の揮発率を1%以下に抑えつつ、pHをアルカリ側から4まで調整することができる処理条件を設定する。

尚、pHを4という酸性側まで調整する試験を行う目的は、LWTFにおいて廃液をアルカリ側からpH7に調整してヨウ素不溶化処理するとしてもオーバーシュートしてより酸性側となる恐れがあることからこれに対する対応がとれたプロセスが好ましいこと、また、pH4でヨウ素不溶化処理をすることにすればより低濃度の溶液中のヨウ素濃度でのAgIの安定Eh領域を得ることができるためである。

(2) 平成8年度の成果

不溶化処理条件として、模擬廃液（pH>14）に硝酸銀を添加した後にpHを4に調整することによりヨウ素の気相への移行率を検出限界以下に抑えることができることが分かった。

尚、このヨウ素の気相への移行を抑える目的では、亜硫酸ナトリウムを還元剤として加える必要がないことがわかった。

また、硝酸銀の添加量は、ヨウ素に対して2倍モルで十分であった。

(3) 平成8年度の成果の反映先

LWTFの安全審査におけるヨウ素の気相への移行率の説明資料やLWTFのプロセス設計に反映が可能である。

(4) 残された課題と平成9年度の研究計画

LWTFでは大型の槽でヨウ素不溶化処理を行うため、スケールアップの影響評価（例えば攪拌が十分できなくなって局所的にpHの低いところできてヨウ素が気相へ移行する恐れ）が必要である。

平成9年度は、一貫通液コールド工学試験を行い、ヨウ素のDF及び気相への移行率に与えるスケールアップの影響評価を行う。

2. 核種除去性能に及ぼす鉄共沈条件の影響評価（詳細報告：小林師）

（1）8年度の研究の目的

実低レベル廃液（U321供給液）を用いてホット基礎試験を行い、鉄共沈条件として調整pH、共沈剤濃度、温度を変動させて全 α 、コバルト、ルテニウムのDFを評価し、全 α 、コバルト、ルテニウムそれぞれに対し最適と考えられる鉄共沈条件を明らかにする。

（2）平成8年度の成果

鉄共沈条件（調整pH、共沈剤濃度、温度）が全 α 、コバルト、ルテニウムのDFに与える影響を評価し、全 α 、コバルト、ルテニウムそれぞれに対し最適と考えられる鉄共沈条件を明らかにした。

（3）平成8年度の成果の反映先

LWTFの安全審査における全 α 、コバルト、ルテニウムのDFの説明資料に反映が可能である。

（4）残された課題と平成9年度の研究計画

ルテニウムはコールド基礎試験では温度の上昇に伴いDFが上がったが実低レベル廃液を用いたホット基礎試験ではDFが変化しなかった理由が不明。

これに対して平成9年度は、研究予定はない。

実低レベル濃縮廃液（U321）を用いた試験データがない。

これに対して平成9年度は、研究予定はない。

LWTFのプロセスでは廃液と共沈剤をバッチ式に加えて濃縮していくので、濃縮を繰り返した場合に一度共沈した核種が離脱して必要なDFがでなくなる恐れがないかどうか不明。

これに対して平成9年度は、実低レベル廃液（U321供給液）を用いて、繰り返し濃縮操作の影響試験を行い、DFを確認する。

3. 硝酸塩分解に関する技術開発（詳細報告：小林師）

（1）8年度の研究の目的

熔融塩電気分解法によって核種を除去した低レベル濃縮廃液を乾燥した塩を分解し、放射性核種の含有が少ないNaOHを得ることの可能性を模擬硝酸塩を用いて確認する。

（2）平成8年度の成果

コールド基礎試験により、模擬硝酸塩を熔融塩電解して陰極側には水蒸気等を通してNaOHの形に陽極側ではNO_xガスに分解し、高純度のNaOHを得ることができると確認した。

（3）平成8年度の成果の反映先

熔融塩電解法を他の塩分解法（例えば廃液の両極性膜電気透析法や直接電気分解法）と比較するためのデータに資する。

（4）残された課題と平成9年度の研究計画

熔融塩電解法については、設備の寿命評価が必要、放射性核種の挙動評価が必要であり、9年度は模擬核種を加えた模擬硝酸塩のコールド基礎試験を長時間行う。

低レベル濃縮廃液の電気透析法による硝酸塩分解法及び直接電気分解法については、9年度は模擬低レベル濃縮廃液を用いたコールド基礎試験を行い、亜硫酸塩等の影響評価をし、分極効率の向上を図る。

4. ルテニウム除去方法の検討（詳細報告：澤幡佳和）

（1）8年度の研究の目的

低レベル濃縮廃液からFe, Y, Zr水酸化物によりRuを共沈させて除去する場合に、亜硝酸イオンが存在するとDFが低下する。よって、この亜硝酸イオンを還元剤（HAN）で分解することが有効であることを確認しているが、余剰のHANもDF低下の原因となるので、余剰HANをエアレーション等の方法で分解することの可能性を確認する。また、還元剤を用いず、低レベル濃縮廃液中の亜硝酸イオンを直接エアレーションによって除去することの可能性を確認する。

（2）平成8年度の成果

模擬廃液500mlを用いたコールド基礎試験により、80℃、エア流量1l/min、pH13で3hrエアレーションを行うことにより、亜硝酸イオンは定量下限値の10mg/l以下に減少した。

模擬廃液500mlを用いたコールド基礎試験により、80℃、エア流量1.5l/min、で1hrエアレーションを行うことにより、亜硝酸イオンは約30mg/lまで減少した。

よって、亜硝酸イオンを除去するには、還元剤を添加し、エアレーションを行う方法の方が適切であると考えられる。

（3）平成8年度の成果の反映先

LWTFの設計にエアレーションを組み込み、RuのDFの向上を図ることが考えられる。

（4）残された課題と平成9年度の研究計画

実低レベル廃液（U321供給液）を用いたホット試験により、確認する必要がある。HANの分解生成物（アンモニウムイオン）の影響を検討する必要がある。スケールアップによる影響評価が必要である。

以上については9年度は研究計画はない。

9年度は模擬廃液を用いたホット基礎試験を行い、還元・共沈法＋エアレーションによるルテニウムのDFの確認試験を行う。

5. 核種除去プロセスのパラメータ評価試験（詳細報告：五十嵐忠幸）

(1) 8年度の研究の目的

ヨウ素沈殿、鉄共沈、Cs吸着の各プロセスにおいて、DFに影響を与えるパラメータを変動させた試験を行い、LWTFの設計で求められるDFを満足する範囲を評価する。

(2) 平成8年度の成果

コールド基礎試験（Cs吸着は¹³⁷Csを用いたホット基礎試験）によりDFに影響を与えるパラメータが何であり、必要DFを満たすパラメータの範囲を明らかにした。

ヨウ素除去工程では、溶液組成の影響は I^-/IO_3^- や Na_2CO_3 濃度の影響が大きく、膜孔径の影響はなかった。

鉄による共沈・限外ろ過工程では、膜孔径の影響はなく、共沈時のpHの影響が大きい。（DFはU, Pu, Amの代替としてNd, Sm, Euにより評価した。）

Cs吸着工程では、Cs濃度が低くなると破過曲線にテーリングがみられる。

(3) 平成8年度の成果の反映先

LWTFの安全審査における、I, アクチニド, Co, Ru, Sb, Sr, CsのDFの説明資料に反映が可能である。

(4) 残された課題と平成9年度の研究計画

ヨウ素除去工程では、膜寿命の評価が必要である。

鉄による共沈・限外ろ過工程では、U, Np, Pu, Am, Cmを用いたRI試験により、膜孔径の影響評価を行う必要がある。また、膜寿命の評価が必要である。

Cs吸着工程では、より低濃度領域での試験が必要である。

9年度の研究計画はない。

6. 廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化試験（詳細報告：神崎学）

（1）8年度の研究の目的

H I P法で作製した固化体からの地層処分時のヨウ素の放出率を評価するためのデータを取得する。

（2）平成8年度の成果

模擬の廃ヨウ素吸着剤の固化体を用いて、見かけ密度の測定、SEM観察、エッチング後の光学顕微鏡写真、EPMAによるヨウ素のマッピング、TOF-SIMSによるヨウ素の分布測定、ICP-AESによる固化体中のヨウ素濃度のばらつき分析、固化体の分極測定、固化体の浸漬による腐食試験、固化体からのArガス中のヨウ素放出試験、固化体の熱重量測定を行った。

TOF-SIMSによるヨウ素の分布測定から、固化処理時にヨウ素は一部銅マトリックス中に拡散することがわかった。

固化体の分極測定から、約 $-0.2V_{SHE}$ より低い還元性環境では純銅と同等の耐食性を有すると考えられることがわかり、腐食試験から、脱気飽和Ca(OH)₂水環境、大気飽和環境とも腐食速度は $10^{-5}g/cm^2d$ であった。

熱重量測定から、約500℃までヨウ素は固化体中に保持された。

（3）平成8年度の成果の反映先

動燃再処理工場の廃ヨウ素吸着剤への適用が考えられるが、動燃再処理工場では使用済燃料中のヨウ素の約1%程度しか吸着剤に保持されていないので、ヨウ素の気相への追い出しを含めて、LWTFの設計を見直すことにより、ヨウ素の処分時の安全性向上を図ることが考えられる。

（4）残された課題と平成9年度の研究計画

脱気飽和Ca(OH)₂水中での銅の腐食速度が予想していたよりも大きい。よって、より長期の腐食試験及び還元剤を加えた環境での腐食試験を行う。

また、模擬廃ヨウ素吸着剤を作製する際の条件をより実再処理施設に合わせた方法により作製する。

また、HIP以外の固化方法としてHP法により作製する試験を行う。

7. 廃ヨウ素吸着剤の水熱固化試験（詳細報告：大部宣明、須黒寿康）

(1) 8年度の研究の目的

廃ヨウ素吸着剤を固型化材を加えず、水のみで固化することの可能性を確認する。

(2) 平成8年度の成果

模擬廃AgX, AgSに対して、水のみを加え、水熱ホットプレス固化コールド基礎試験を行って、固化が可能であることを確認した。

(3) 平成8年度の成果の反映先

動燃再処理施設への適用の可能性が考えられる。

(4) 残された課題と平成9年度の研究計画

模擬廃ヨウ素吸着剤を作製する際の条件をより実再処理施設に合わせた方法により作製する。

絞り出し水中の固形分の分析が必要。

浸出試験により、浸出率のデータを得る。

3 - 2

ヨウ素不溶化操作における
pH調整条件の影響評価試験

村田栄一

ヨウ素不溶化処理操作におけるpH調整条件の影響評価試験

環境技術開発部 環境技術第二開発室
TRU廃棄物処理研究Gr 村田 栄一

1. はじめに

高濃度の塩を含有する再処理低放射性廃液からの核種除去技術の一つとして廃液中の放射性ヨウ素 ($I-129$) は、アルカリ性の低放射性廃液を中性～酸性に調整した後、銀イオンによりヨウ化銀 (AgI) として不溶化し分離する技術開発をおこなっている。溶液中でヨウ素は、酸性側では I_2 となり揮発しやすいが、これまでの研究等により亜硫酸ナトリウム等の還元剤を共存させ I^- に保つことにより、中性 (pH7) までヨウ素の揮発を抑えられる事が確認されている。

これらヨウ素不溶化処理時のヨウ素揮発量は、オフガス系の設備管理の上で、現在の放出基準値に寄与しない1%以下に抑える必要がある。そのため、不溶化処理条件等の変化によるヨウ素揮発量を把握する必要がある。

本試験では、ヨウ素不溶化操作において硝酸銀添加量、添加pH、ヨウ素形態をパラメータとして、pH調整時のヨウ素の揮発量を求め、ヨウ素不溶化条件を設定した。

2. 試験内容

2.1 試験目的

ヨウ素不溶化処理時に、揮発率を1%以下に抑えつつpHを4まで調整するための処理条件を設定する。

2.2 試験パラメータ

試験には以下に示す3項目をパラメータとした。

- 1) 硝酸銀添加pH : ①pH調整前, ②pH10, ③添加なし
- 2) 硝酸銀添加量 : ①ヨウ素と等モル, ②2倍モル, ③4倍モル
- 3) ヨウ素形態 : ①I⁻, ②IO₃⁻

試験マトリックスを表1に示す。最適条件の繰り返し試験を入れて、総試験数は16試験となった。

2.3 試験液・捕集液

(1) 試験液

NaNO ₃	:	223	g / l
NaNO ₂	:	44	g / l
Na ₂ CO ₃	:	88	g / l
NaOH	:	45	g / l

上記試験液にそれぞれヨウ素として150mg/lとなるようにNaIまたはNaIO₃を加えたものを試験液とした。(ヨウ素試験液およびヨウ素酸試験液)

(2) ヨウ素捕集液

3mmol/l Na₂SO₃-3mmol/l NaOH溶液

(3) 硝酸銀

10g/l溶液を調整し、所定量を添加した。

2.4 試験装置

図1に試験装置を示す。セパラブルフラスコに試験液を400ml入れ、硝酸添加チューブ、pH計、オフガスラインをセットする。溶液はpH調整中にマグネチックスターラで200rpmで攪拌する。発生したオフガスは真空ポンプで0.25 l/minの速度で吸引し、ヨウ素捕集液15mlを入れた2本の捕集管中に導入した。

2.5 試験フロー

図2に試験フローを示す。60~62%硝酸を0.4ml/minの速度で添加し、pHを4まで調整

する。硝酸銀は、試験パラメータにあわせ、pH調整前あるいはpHが10になった時点で添加した。pH10以降捕集液は15分ごとに交換した。

試験後の捕集液中のヨウ素濃度は、イオンクロマトグラフィー(横河製IC-7000S)を用いてI⁻濃度を測定して求めた。

3. 試験結果

3.1 パラメータ試験

試験条件のパラメータで試験を行った結果、以下の通りとなった。

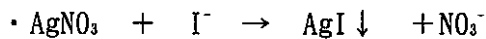
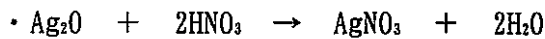
- (1) 硝酸銀添加時の溶液変化では、ヨウ素試験液の場合pH10で硝酸銀を添加したときは、黄(白)色の沈殿が生成した。その後、硝酸添加とともに黒褐色沈殿に変化した。また、pH調整前に硝酸銀を添加した場合、添加時に茶褐色になった後すぐに黄色の沈殿が生成し、pH調整をするに従い黒褐色沈殿に変化した。ヨウ素酸試験液では、pH10で硝酸銀を添加したとき沈殿は生成しなかった。pH調整前に添加した場合は、添加時に茶褐色になった後、黒色沈殿に変化した。これらの事から次のように考えられる。

模擬試験液組成、硝酸銀添加pHおよび実験時の沈殿生成状況等から、硝酸銀添加時の反応として、

a. pH調整前(>pH14)に添加

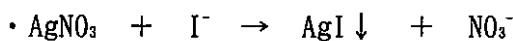


硝酸を加えてpH調整を進めると、



b. pH10で添加

硝酸の添加により>pH14からpH10になると、NaOHはほとんど消費されると考えられ、硝酸銀の添加の結果、酸化銀(Ag₂O)の生成があるものの、すぐにヨウ化銀(AgI)が生成する。



AgIは光により黒化する。

- (2) 硝酸銀を添加せずにpH調整をした試験では、ヨウ素試験液はヨウ素の揮発が見られた(pH4までに1.5~3%程度が揮発した)。pH変化および累積のヨウ素発生率を図3-1および3-2に示す。図3-2には、参考として捕集液のpH変化も示した。

ヨウ素は、Agイオンが存在していなくてもpH10まで揮発しない。ヨウ素の揮発は、pH8~8.5から始まり、その後pHが急に変化する点(pH8~6.5)で発生が増える。pHが下がるにつれてさらに発生量の増加する。

捕集液のpHは、ヨウ素の揮発と共に低下している。しかし、pHが急激に変化する点（ヨウ素の揮発が多くなった時点）からガス（NO_x等）発生量も増える（目視）。捕集液のpHは発生したガスを吸収したために低下していると考えられる。

また、ヨウ素酸試験液ではヨウ素の揮発は見られなかった。試験液のpH変化を図4に示す。

ヨウ素の揮発は、アルカリ性から酸性へのpH変化によるものと、ガスの発生に伴ってくるものがあると考えられる。

- (3) 硝酸銀添加量をヨウ素の2倍モル量、硝酸銀添加pHをpH調整前およびpH10で添加する試験は、ヨウ素およびヨウ素酸試験液ともにヨウ素の揮発は見られなかった。pH変化を図5, 6に示す。

以上の結果から、ヨウ素酸試験液の試験については、硝酸銀を加えずにpH調整してもヨウ素は揮発せず、硝酸銀の添加による影響も見られない。

よって、pH調整や硝酸銀添加の影響を受けないと判断し、以後ヨウ素酸の試験は省略した。これにより、当初16試験（繰り返し試験を含む）の予定が12試験となった。

- (4) 各パラメータ試験ともに、試験液のpH変化には大きな違いは見られなかった。pH変化を図7, 8に示す。図に見られるpH変化の違いは、試験液および硝酸添加速度の違いによるものと考えられる。

- (5) 硝酸銀添加量をヨウ素の4倍モル量および等モル量に変化させ、硝酸銀添加pHをpH調整前およびpH10で添加する試験でも、ヨウ素の揮発は見られなかった。

3.2 最適条件の設定

以上の結果より最適条件を設定し、再試験（繰り返し試験）を行った。結果を図9に示す。

4. まとめ

pH調整時に銀イオン（硝酸銀）を共存させることによりpH4までヨウ素の揮発を抑えることが出来た。また、銀イオンが存在しなくても今回の実験条件であるpH10まではヨウ素の揮発はない。硝酸銀の添加pHはpH調整前でも、pH調整中のpH10でもヨウ素の揮発に影響は見られない。今回の実験から、最適条件として、

- ・硝酸銀添加量は、ヨウ素の2倍モル量
- ・硝酸銀添加pHはpH調整前

とし、繰り返し試験を行いヨウ素の揮発がないことを確認した。

5. あとがき

今回設定したヨウ素不溶化条件を基に、還元剤添加量や還元剤添加pH等のヨウ化銀不溶化条件の設定をおこなうと共に、コールド工学試験装置にて設定操作条件の有効性やスケールアップによる影響を評価する。

表1 ヨウ素不溶化試験マトリックス

試験液	硝酸銀添加量 (ヨウ素×銀モル数)	硝酸銀添加時期		
		なし	pH調整前	pH10
ヨウ素	×0	○		
	×1		○	○
	×2		○	○
	×4		○	○
ヨウ素酸	×0	○		
	×1		○	○
	×2		○	○
	×4		○	○

*最適条件について、さらに繰り返し試験を2回行う。

*試験総数16試験

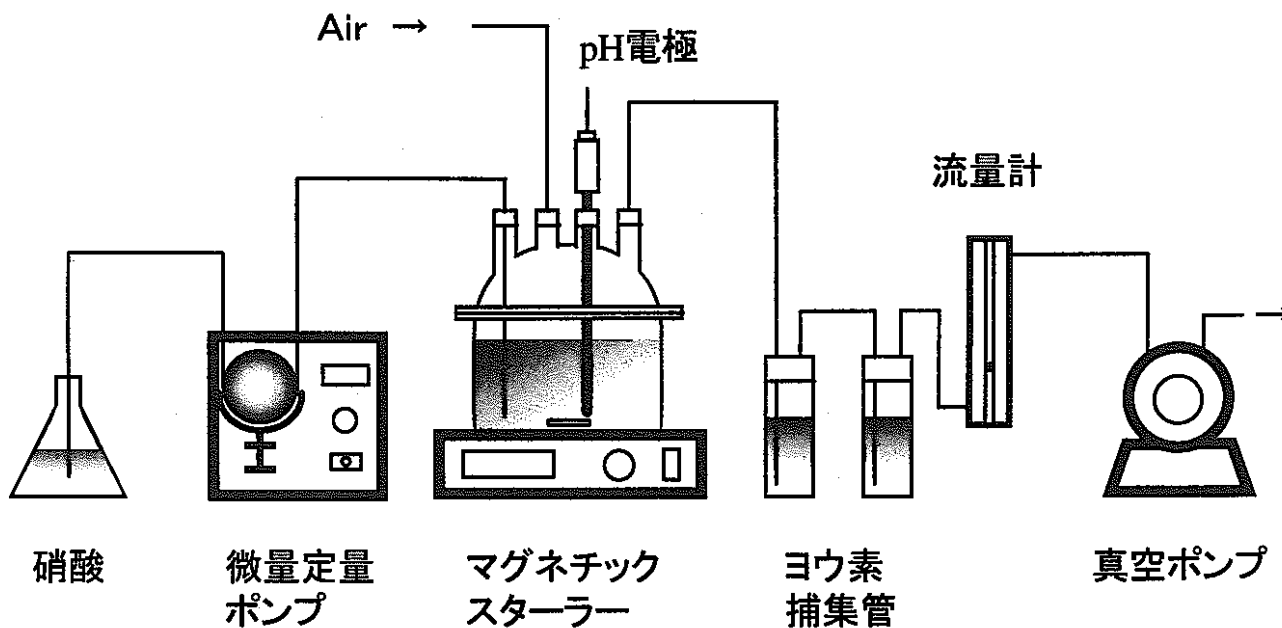


図1 ヨウ素揮発量測定試験装置の概略図

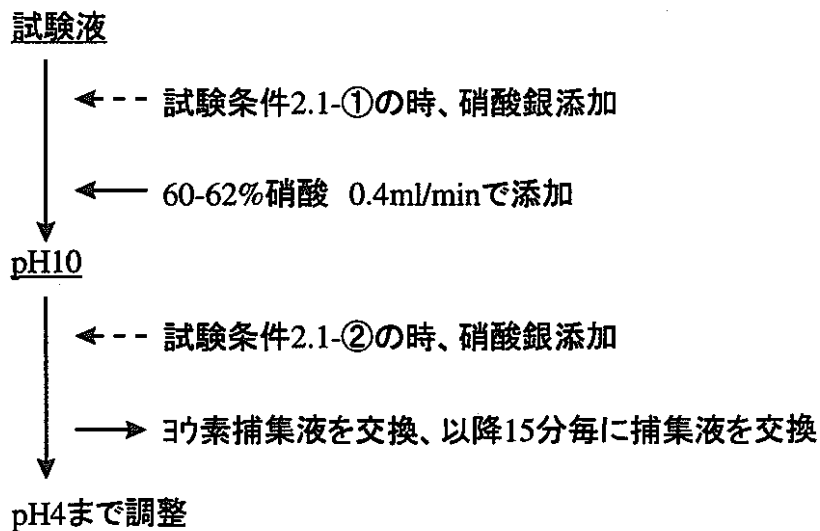


図2 試験フロー

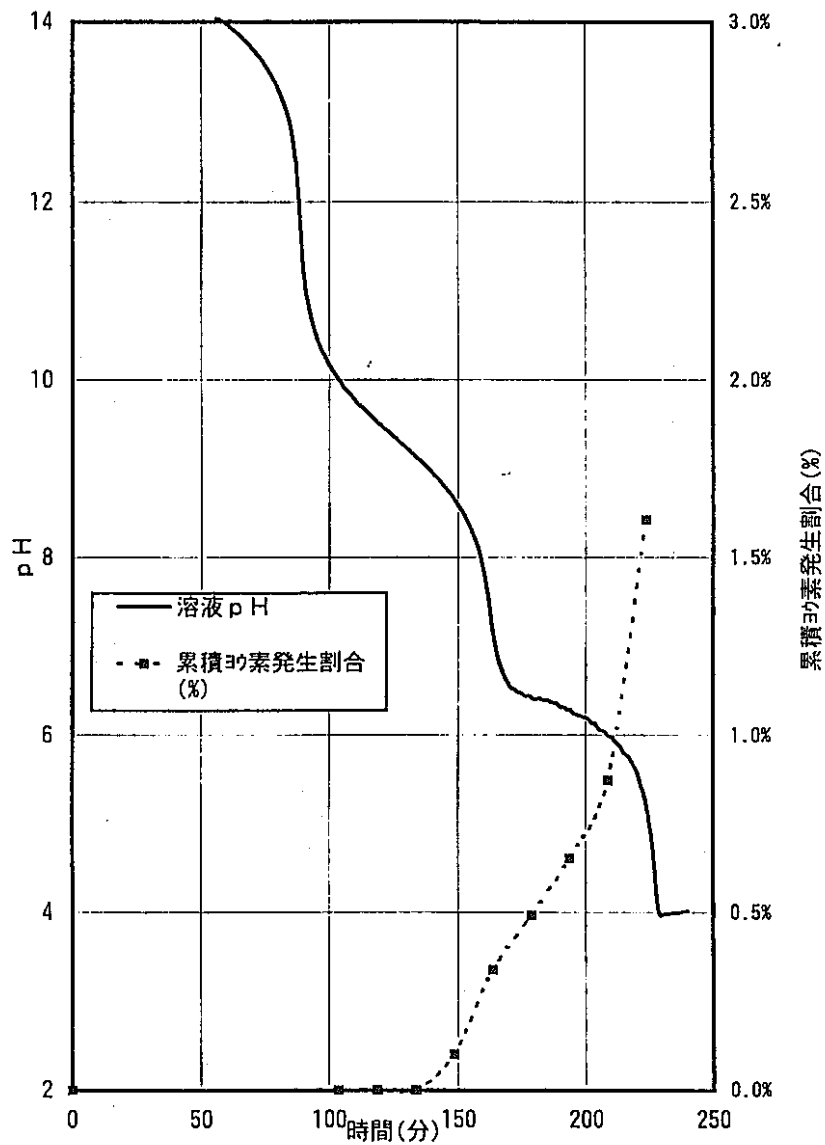


図3-1 ヨウ素不溶化試験 pH変化および累積ヨウ素発生割合 (Ag添加なし)

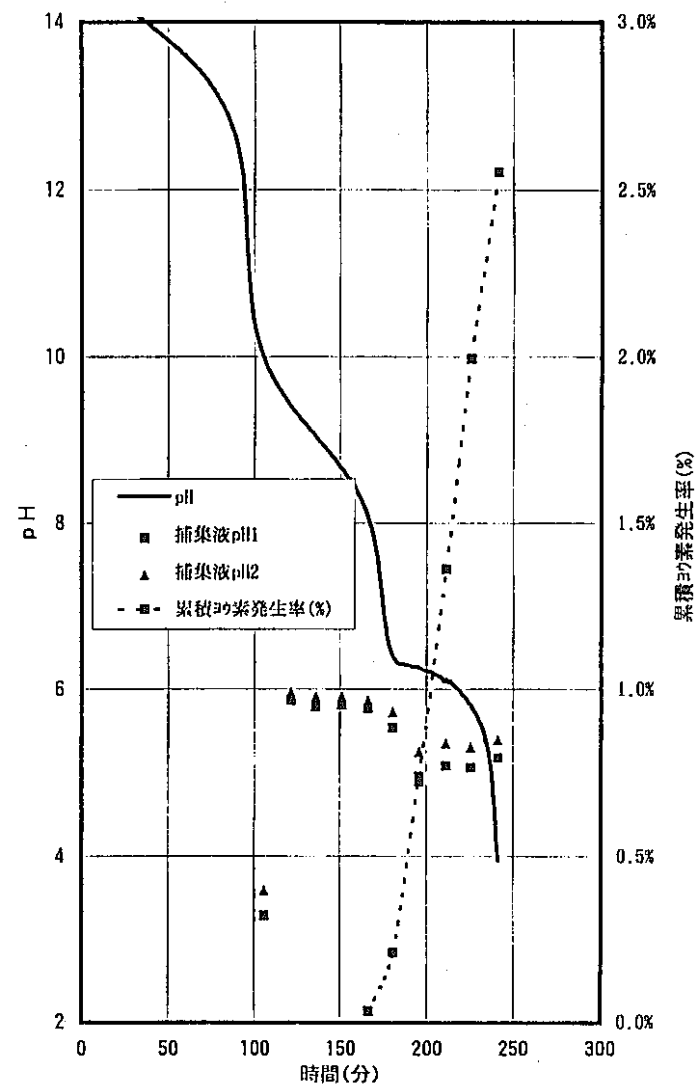


図3-2 ヨウ素不溶化pH変化と累積ヨウ素発生割合及び捕集液pH変化 (Ag添加なし)

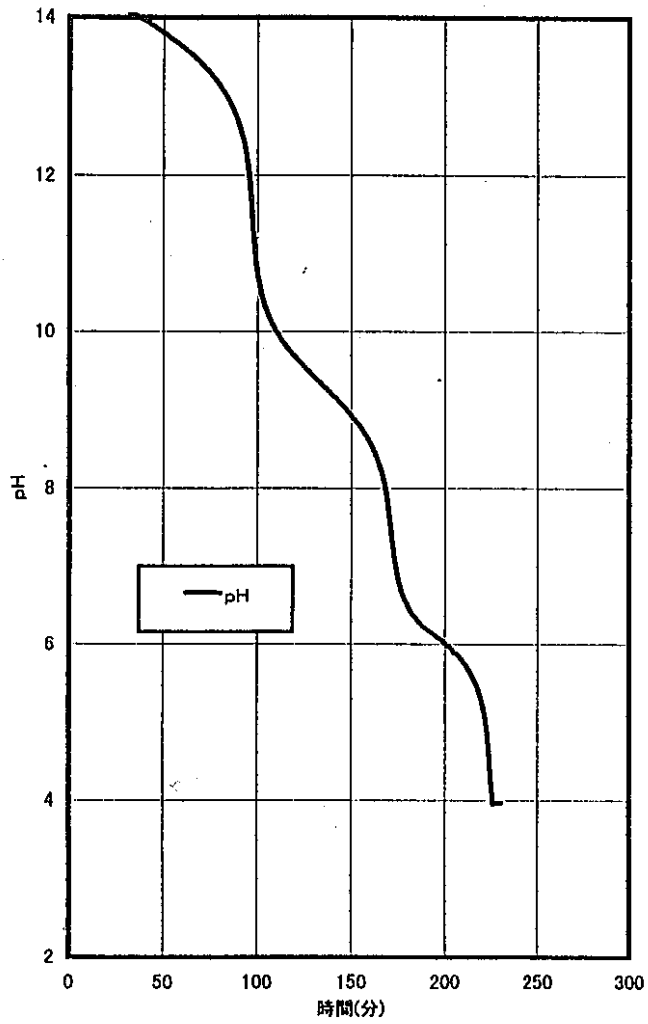


図4 ヲウ素不溶化試験pH変化(硝酸銀添加なし, 1 O_3)

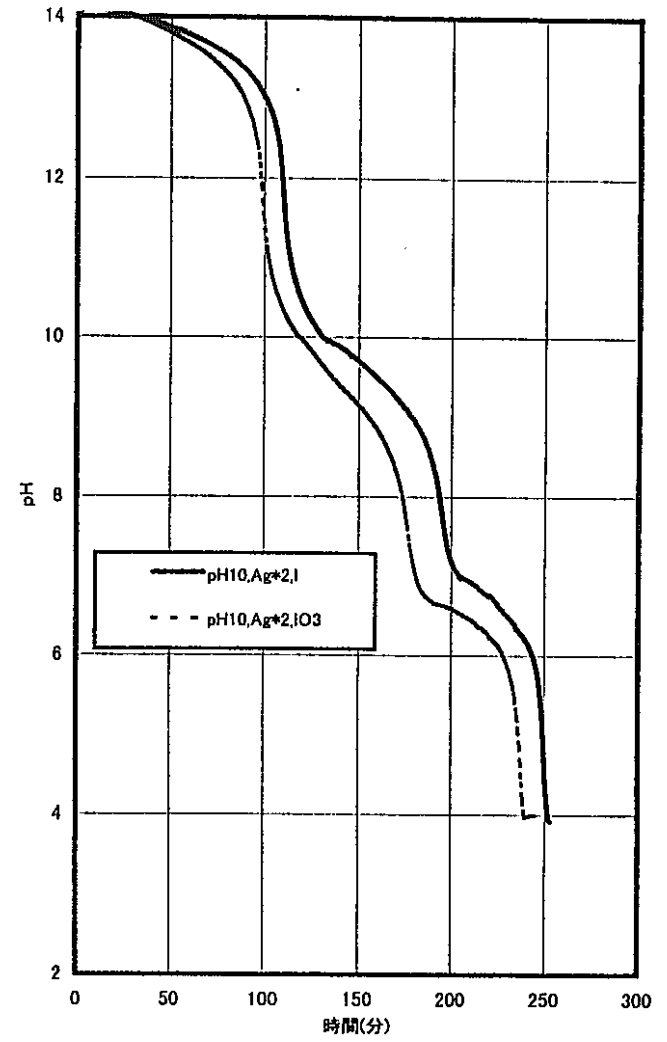


図5 ヲウ素不溶化試験pH変化
(硝酸銀添加pH10, 添加量2倍)

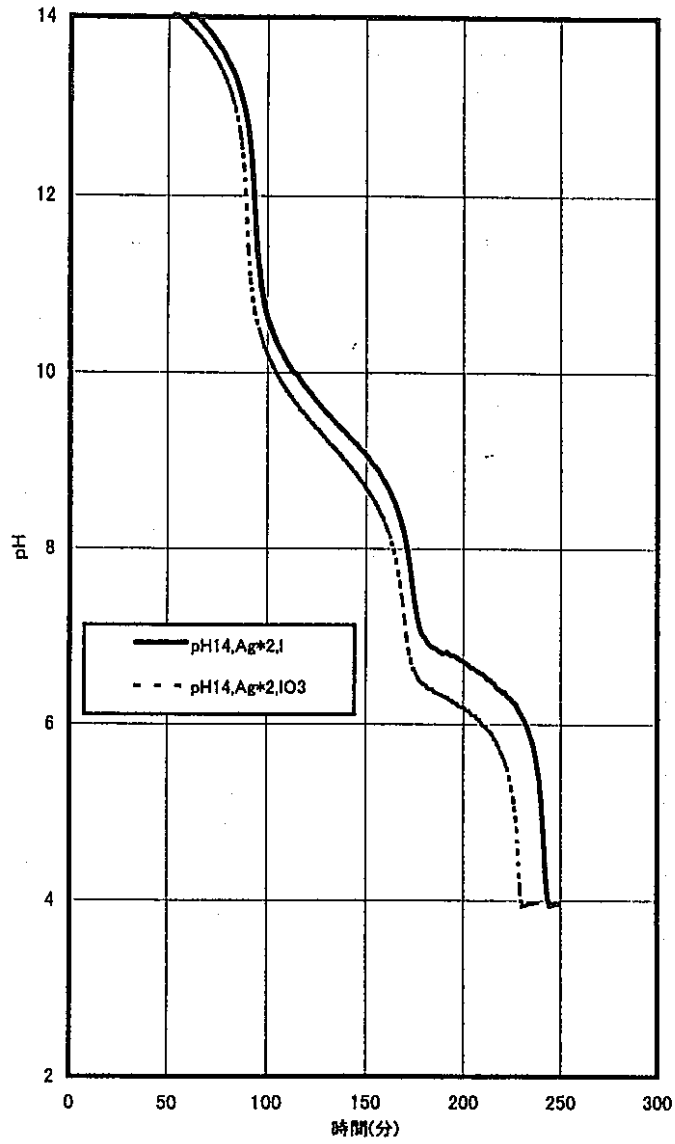


図6 ヨウ素不溶化試験pH変化
(硝酸銀添加pH14, 添加量2倍モル)

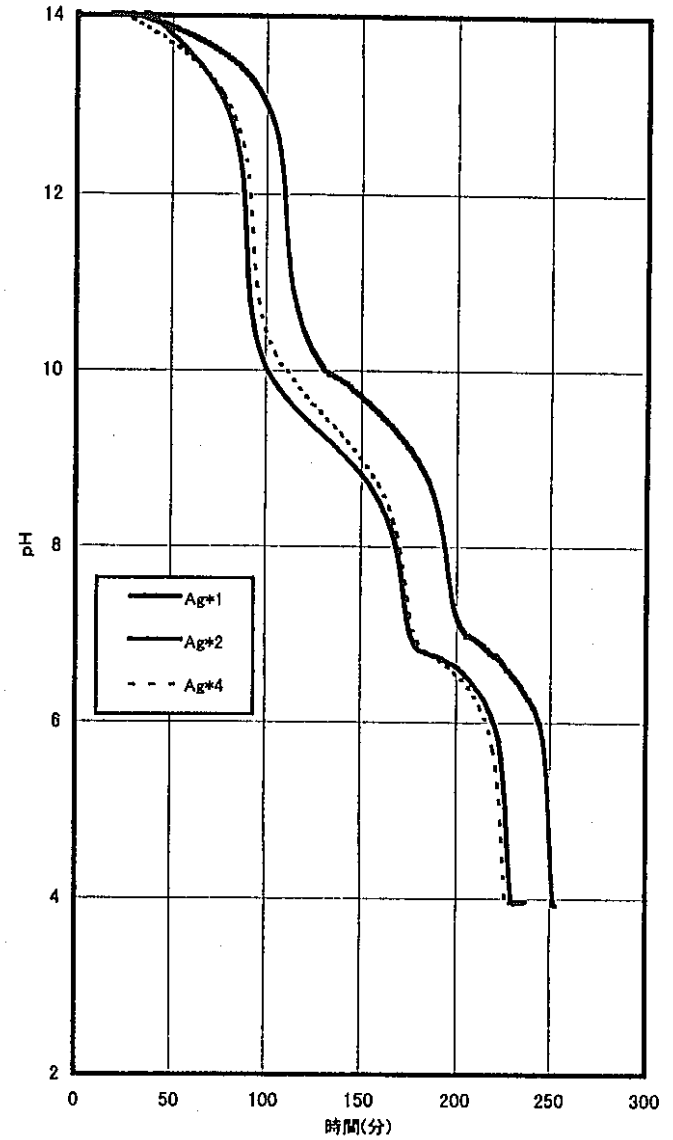


図7 硝酸銀添加量の違いによるヨウ素不溶化試験pH変化
(硝酸銀添加pH10, 1モル)

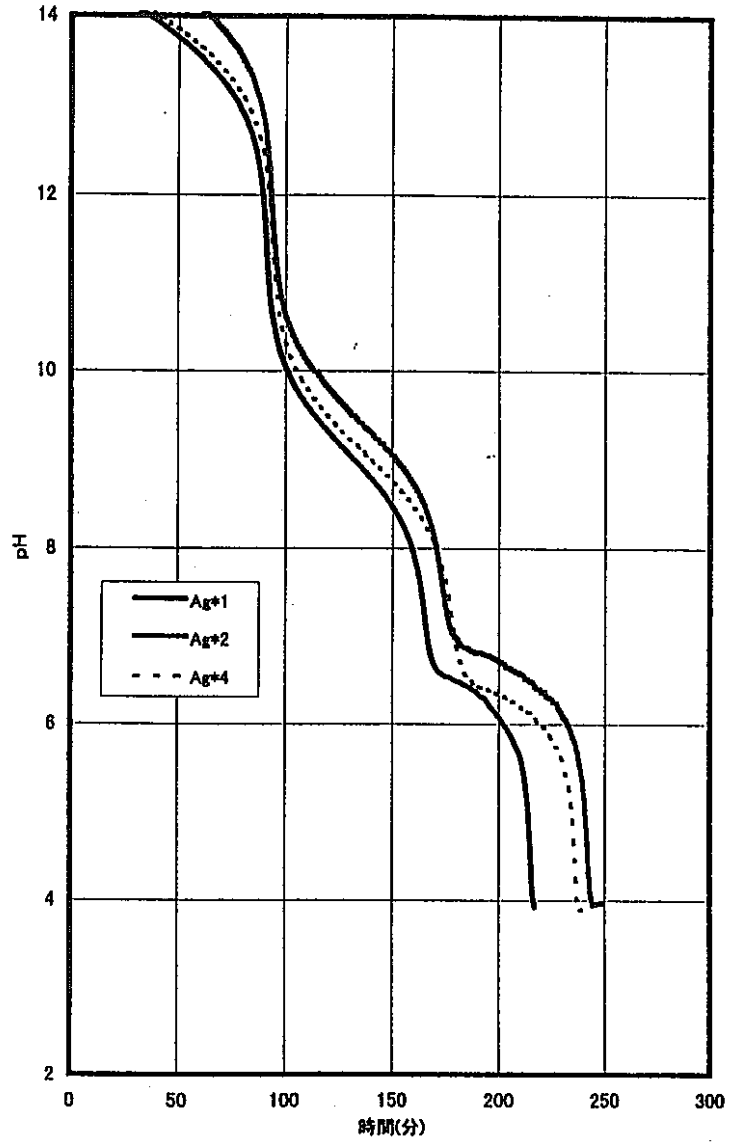


図8 硝酸銀添加量の違いによる珞素不溶化試験pH変化
(硝酸銀添加pH14, 1 l)

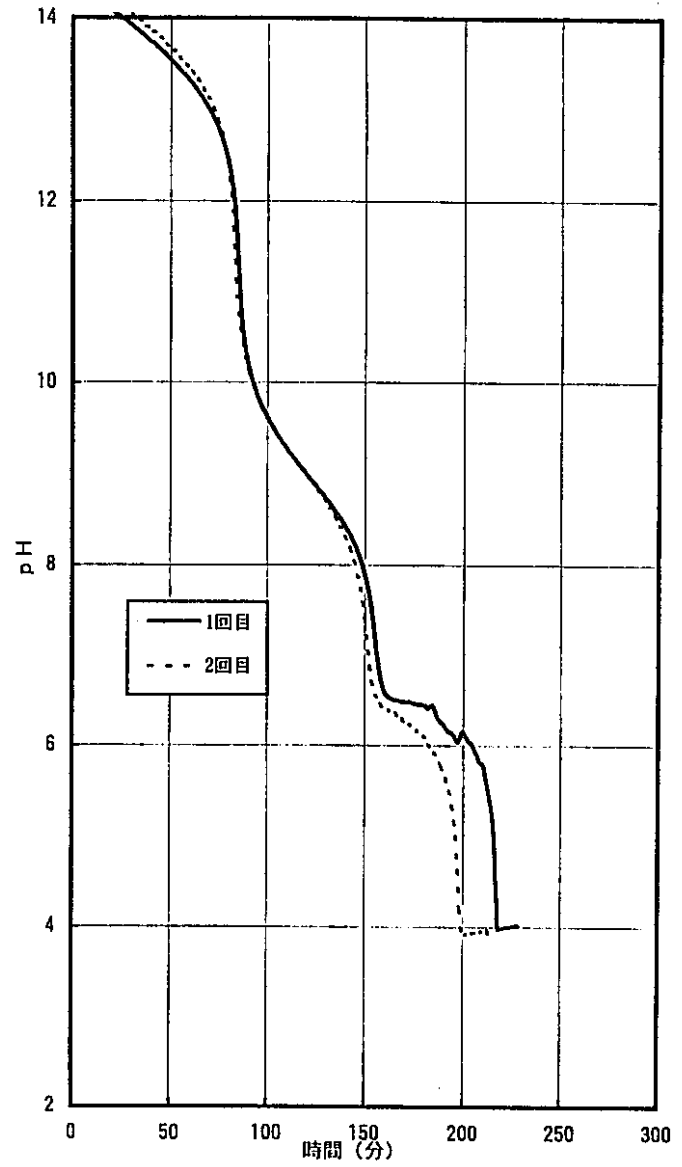


図9 珞素不溶化試験pH変化
(最適条件: 硝酸銀添加量 2 倍 ml, 添加 pH14)

3 - 3

共沈条件の影響評価試験結果

小林 師

共沈条件の影響評価試験結果

▪ ホット基礎試験

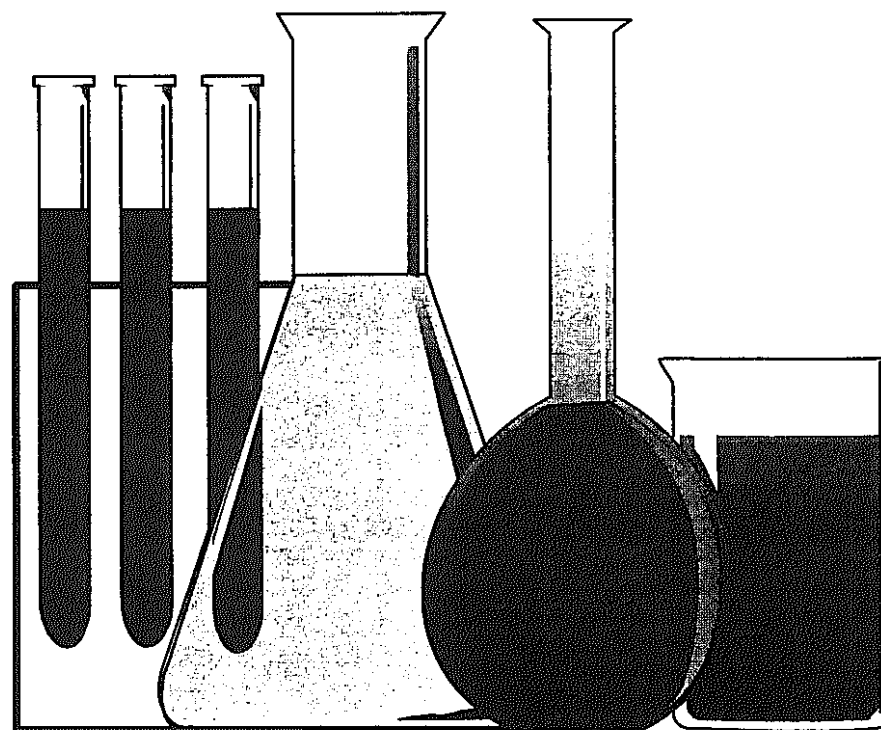
▶ pH

▶ Fe濃度

▶ 温度

▶ 共沈の順序

▪ まとめ



核種除去プロセスフロー

低レベル濃縮廃液 (pH 14)

ヨウ素不溶化 (pH 7) ・ 限外ろ過 I

前処理 (pH 1, 80°C, 2 hr)

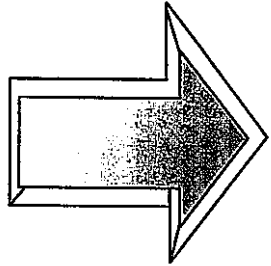
共沈 I (pH 10, Fe: 150 mg/l, 室温) ・ 限外ろ過 II

共沈 II (pH 7, Fe: 150mg/l, 室温) ・ 限外ろ過 III

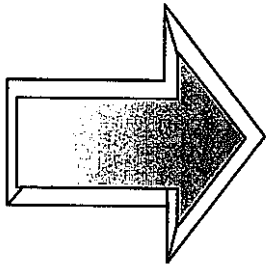
Sr吸着 ・ Cs吸着

処理済液 (pH 7)

今回の試験の目的



共沈に影響を及ぼす因子の抽出
[pH, 鉄濃度, 温度, 沈殿成長時間,
等]



より適した共沈条件の設定
[核種毎 (特にRu) に適した条件の設
定]

共沈の機構

▪ 混晶の生成

- ▶ 二種の化合物が混合した結晶を作るもの
 - 一般に、イオン結晶で、陽イオン・陰イオンの一方が共通

▪ 吸着

- ▶ 沈殿の表面に吸着されて共沈
- ▶ 内部共沈 : 結晶の成長によって核種を内部に包含
- ▶ 吸着量の向上
 - 沈殿の表面積を大きくする (急速に沈殿を生成させる)
 - 核種と、沈殿化合物の構成イオンのうち核種と逆符号のイオンが作る化合物の溶解度積を小さくする
 - 核種と逆符号のイオンが溶液中に過剰にある

ホット基礎試験フロー

～共沈条件の影響評価～

低放射性廃液 [U321供給液, ヨウ素除去処理後]

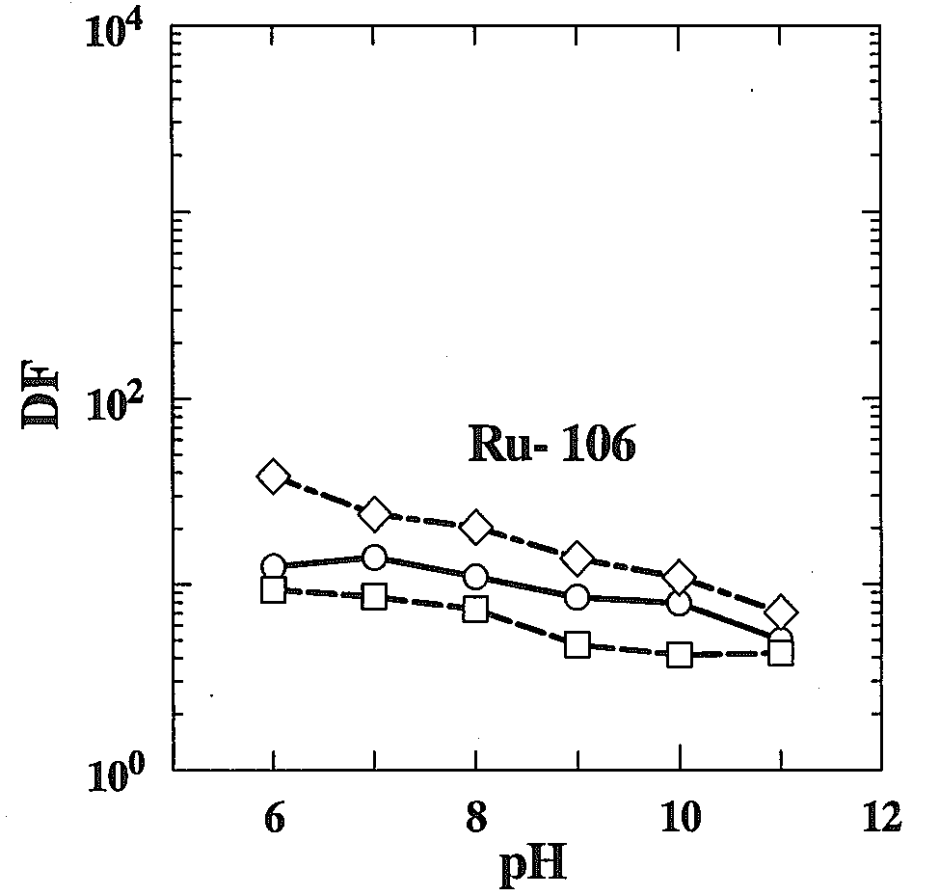
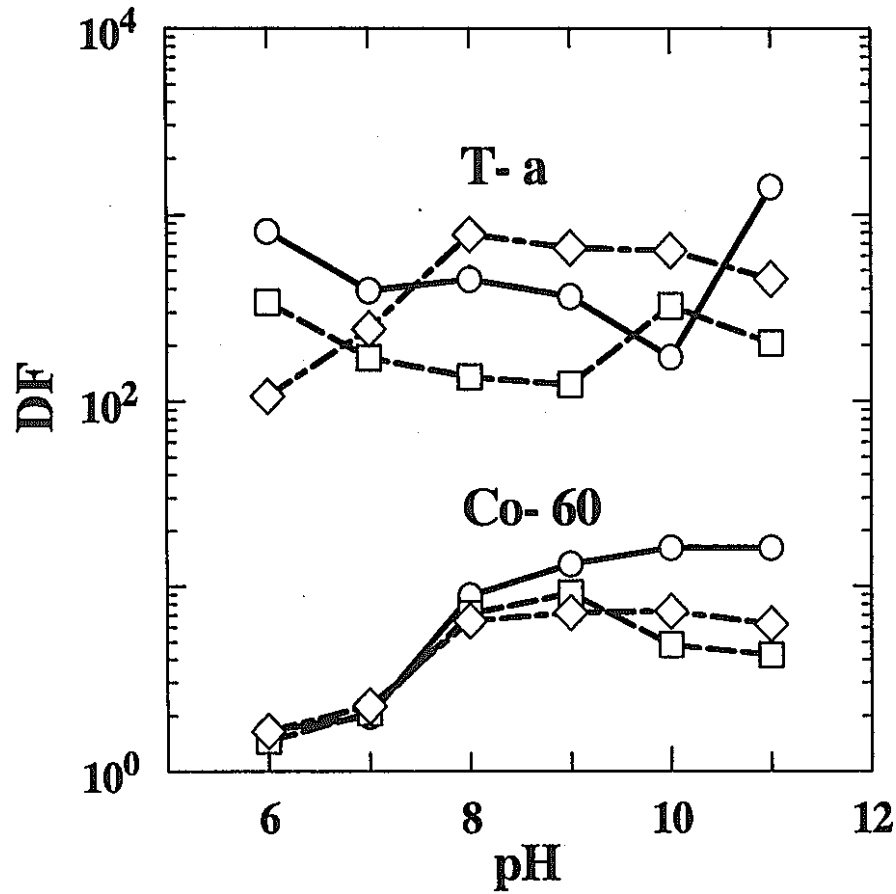
前処理 [pH 1 調整後 → 80℃, 2時間加熱]

共沈 [pH(6～11), Fe濃度(50～500mg/l), 温度(25～70℃)]

限外ろ過 [分画分子量 6,000]

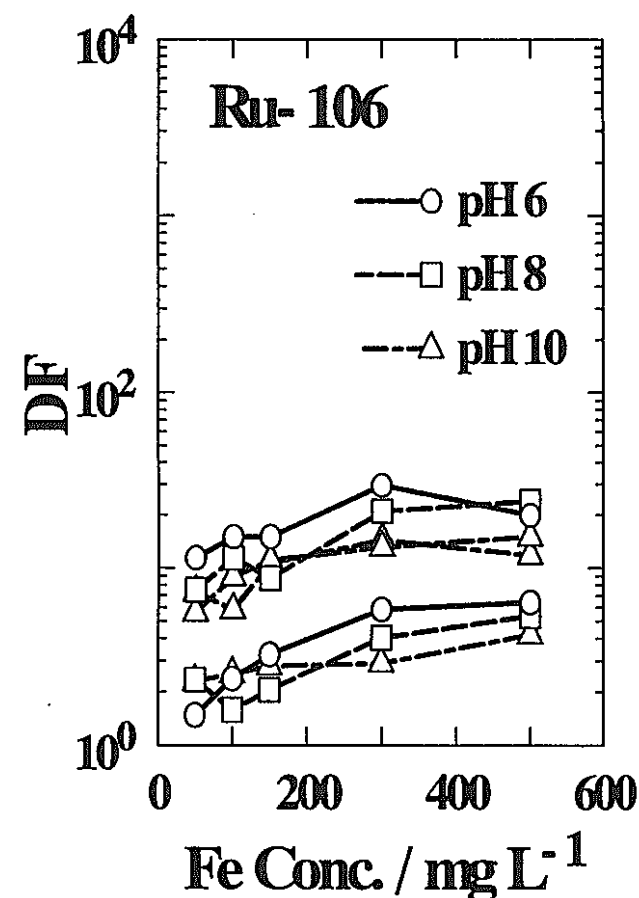
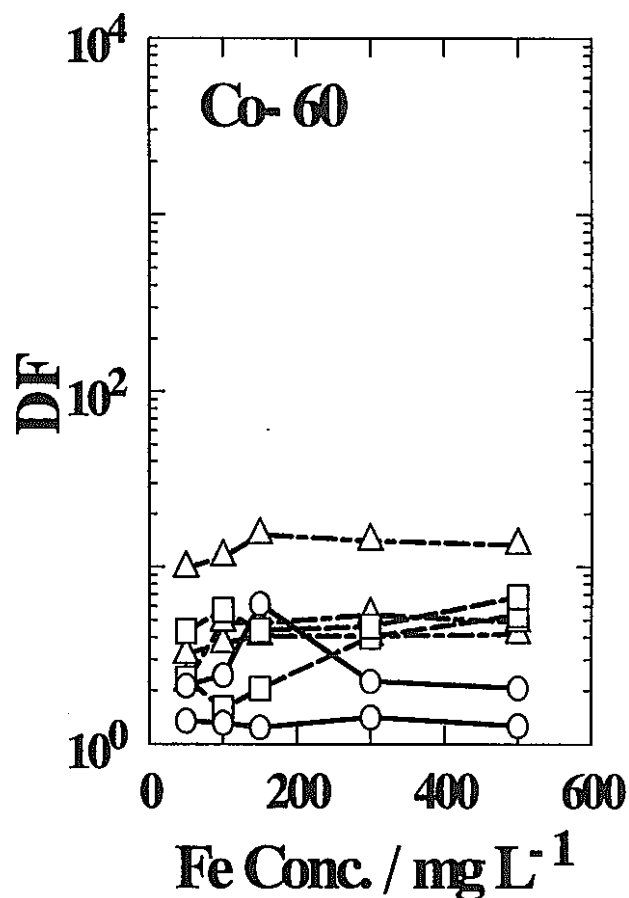
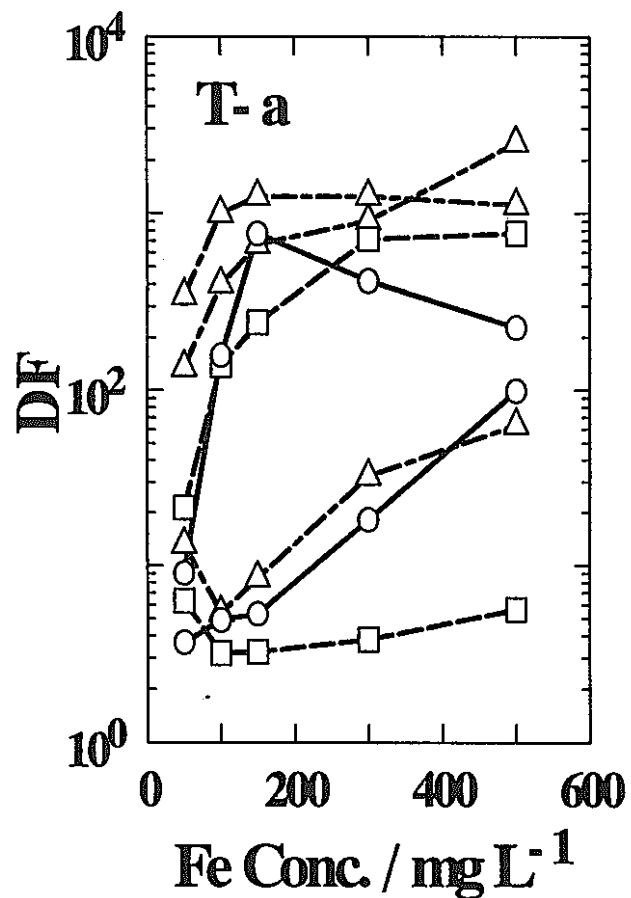
ろ液分析 [放射能分析, T- α , Co-60, Ru-106]

ホット基礎試験結果 [pHの影響]

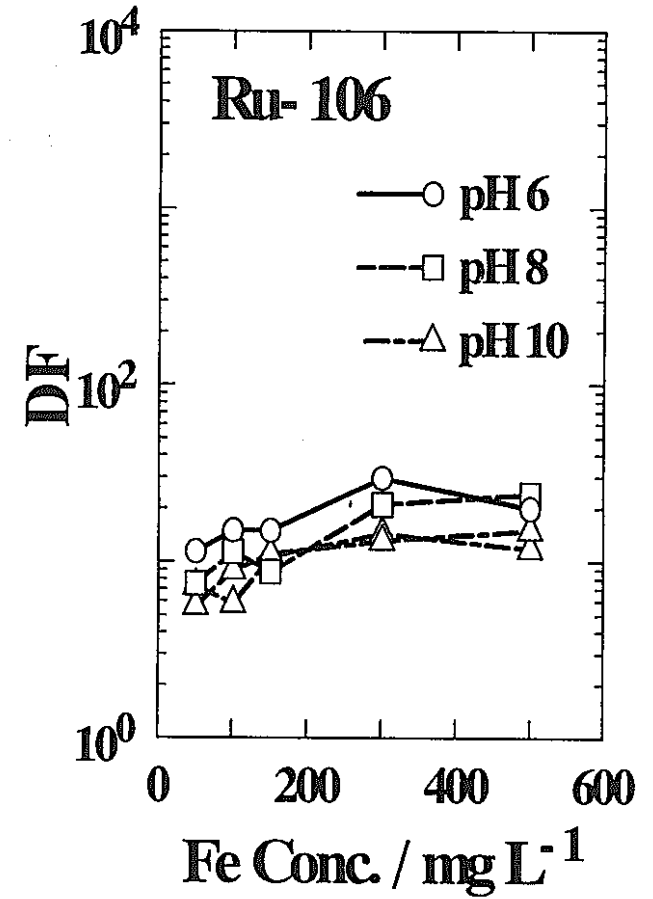
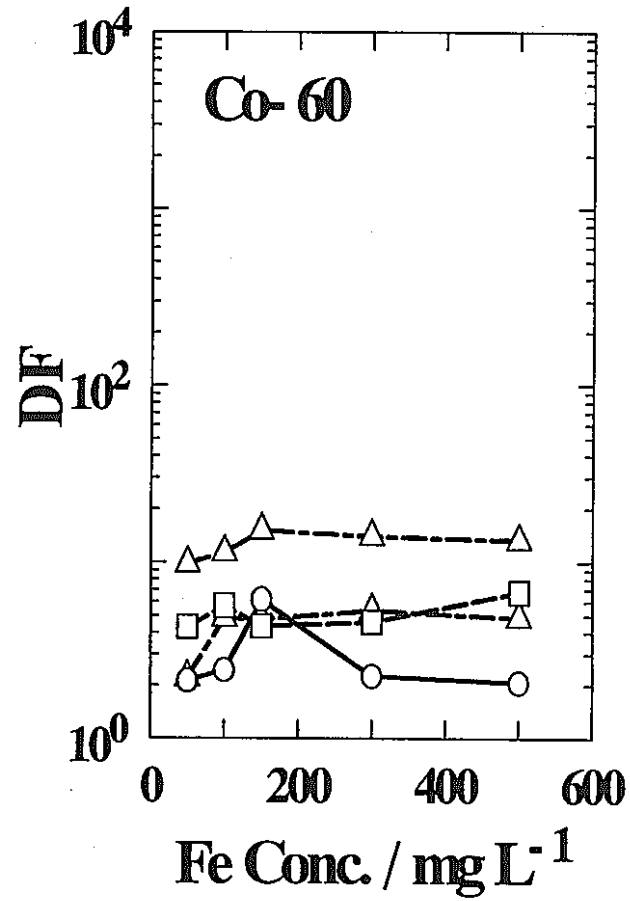
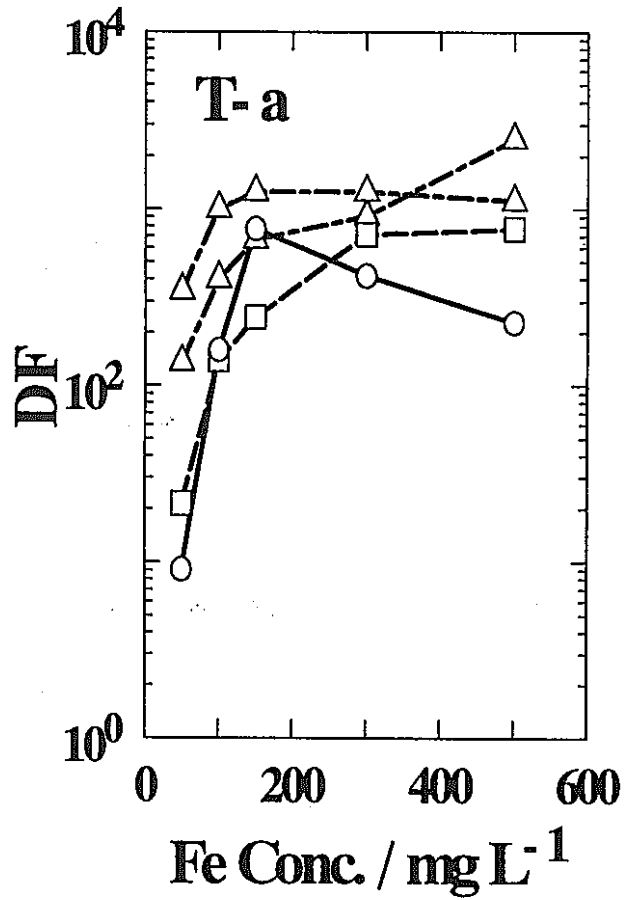


ホット基礎試験結果 [Fe濃度の影響]

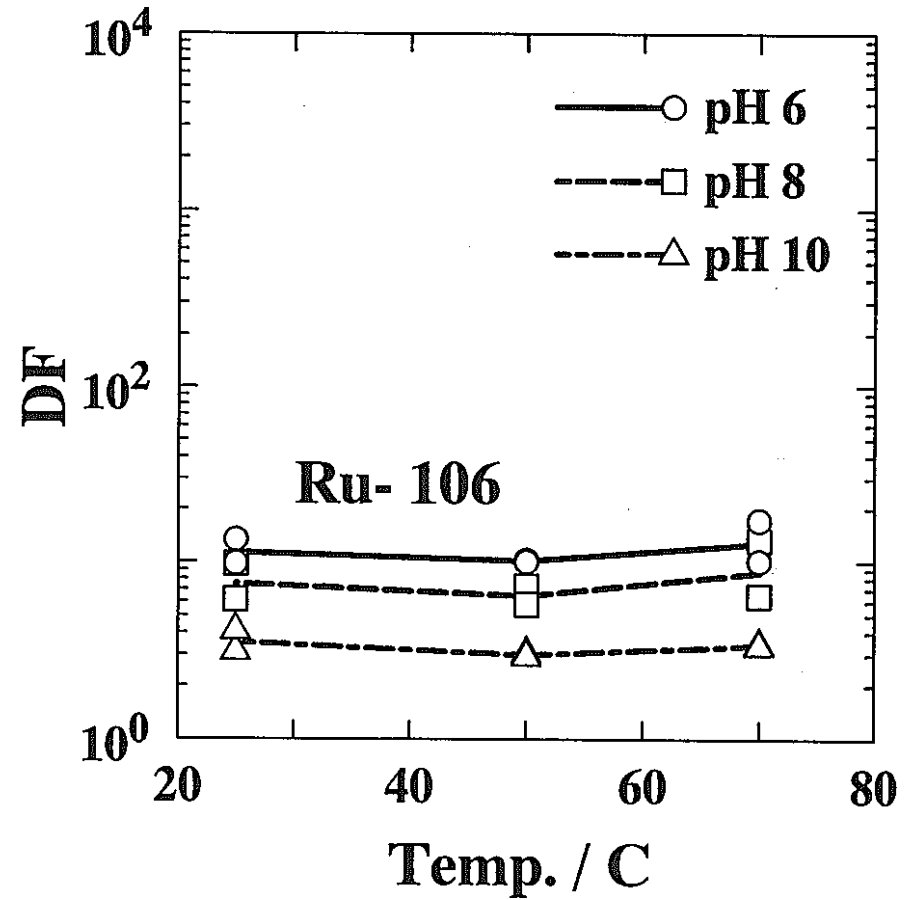
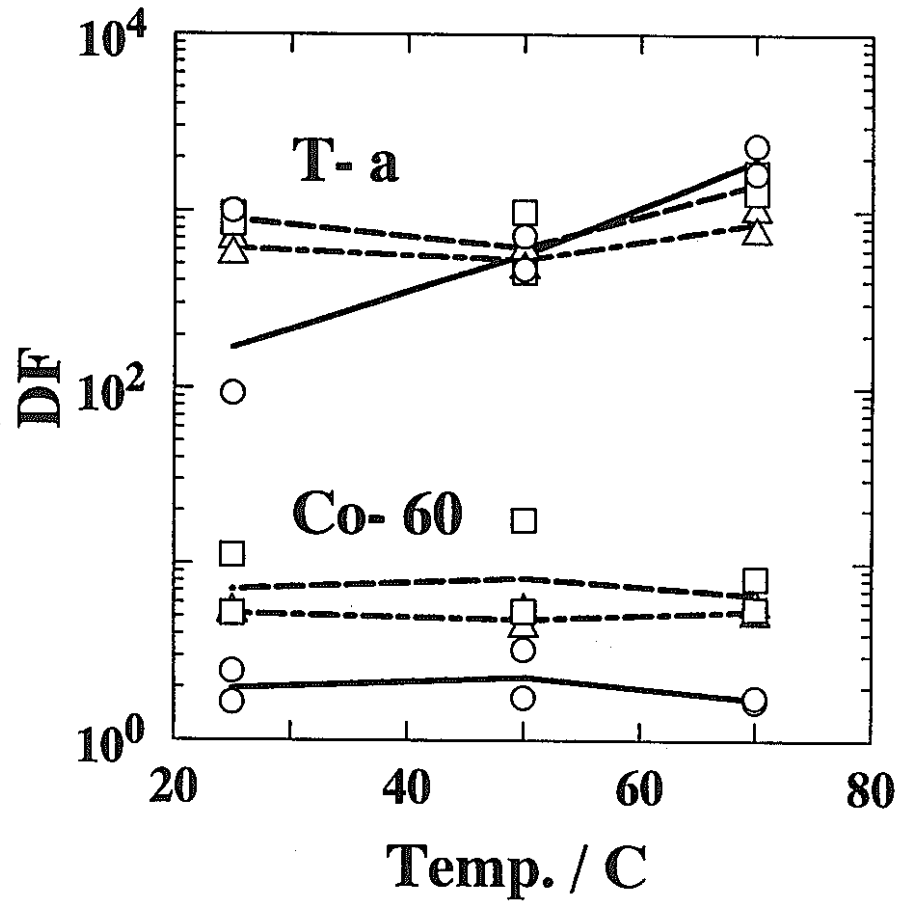
- 32 -



ホット基礎試験結果 [Fe濃度の影響]



ホット基礎試験結果 [温度の影響]



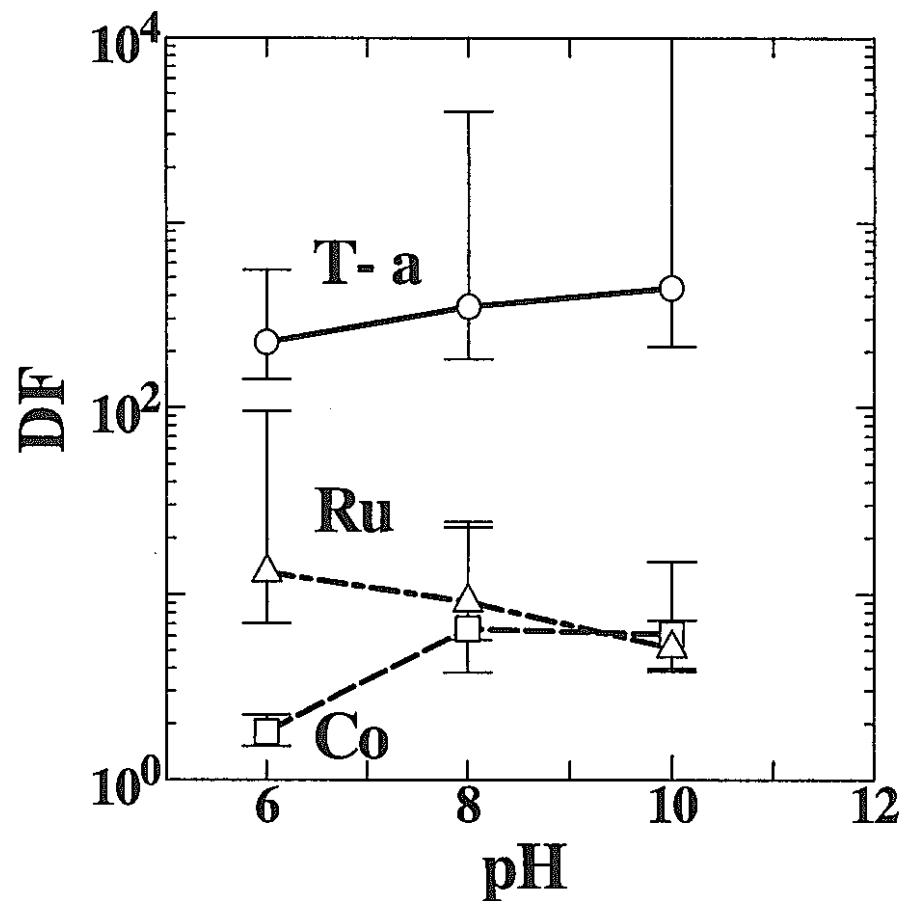
ホット基礎試験結果 [DFの推定]

▪ 共沈条件

- ▶ 温度 25°C
- ▶ pH 6, 8, 10
- ▶ Fe濃度 : 150 mg/l
- ▶ 30分攪拌, 120分静置

▪ 推定方法

- ▶ 該当試験データを集計
 - 8 試験 / 1 条件
- ▶ 異常値を削除
- ▶ 母平均と95%信頼区間を推定

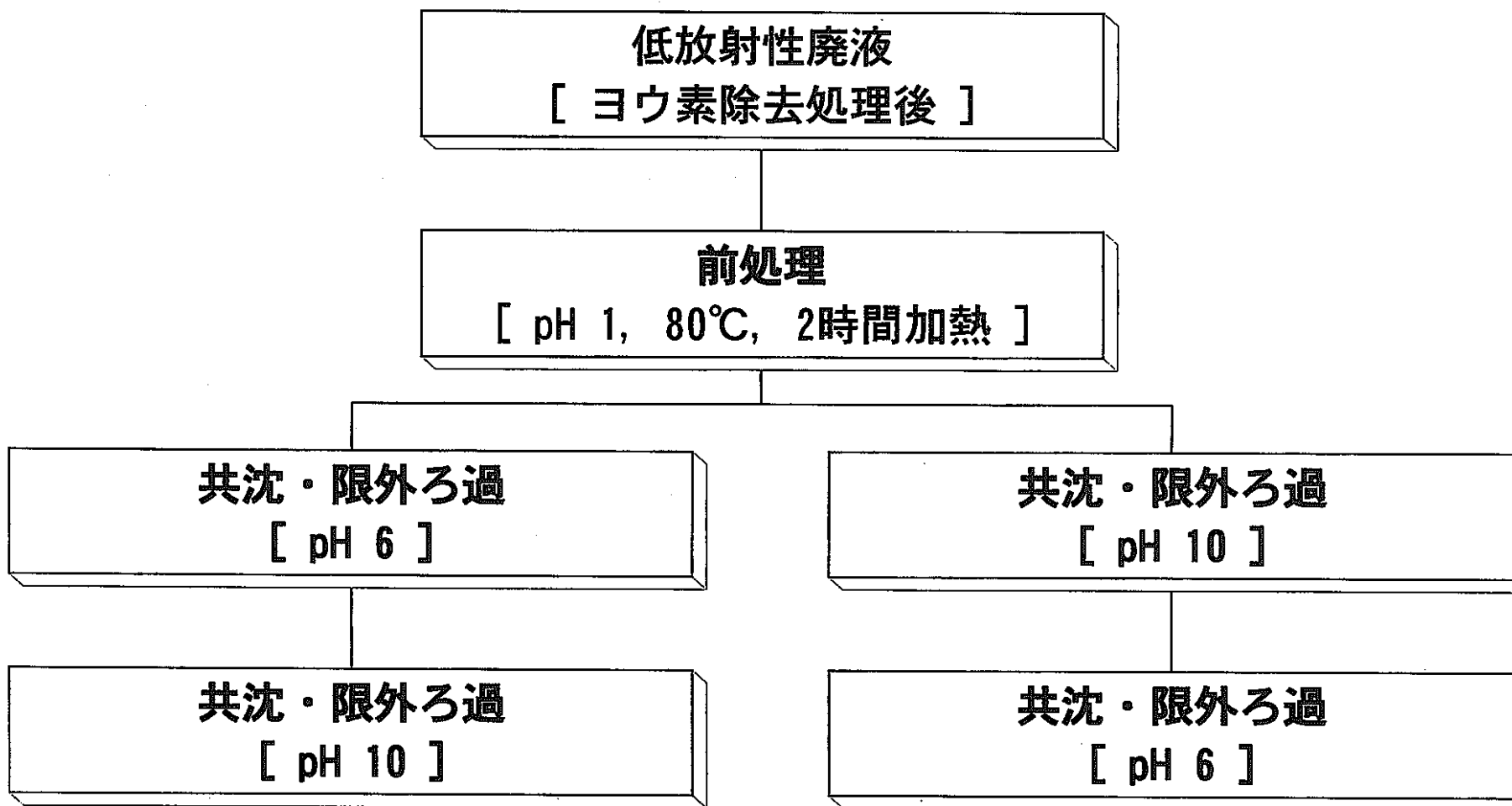


核種除去に及ぼす共沈条件の影響

	T-α	Co-60	Ru-106	Sb-125
pH	高いpH → pH 10	pH8以上 → pH 10	低いpH → pH 6	低いpH → pH 6
Fe濃度	150mg/l程度	100mg/l程度	300mg/l程度	
温度	影響なし	影響なし	70℃以上で 除去率向上	
DF	$10^2 \sim 10^3$	$10^0 \sim 10^1$	$10^0 \sim 10^1$	$10^0 \sim 10^1$

ホット基礎試験フロー

～2つのフローの比較～



共沈時の沈殿生成状態の影響

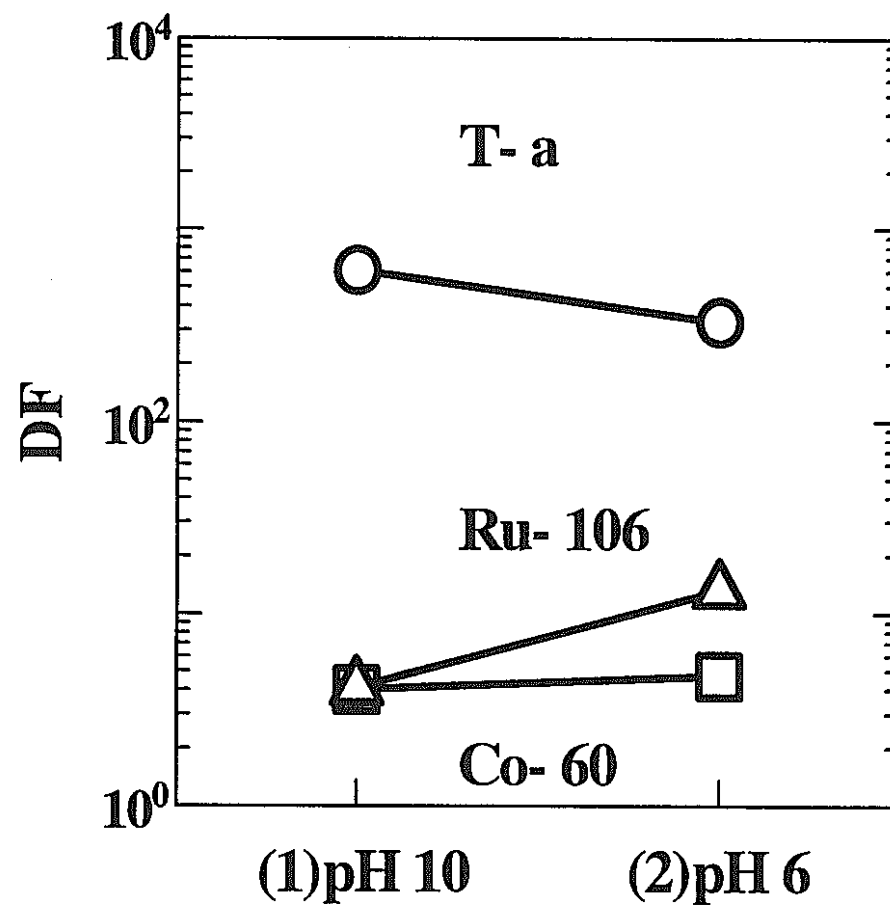
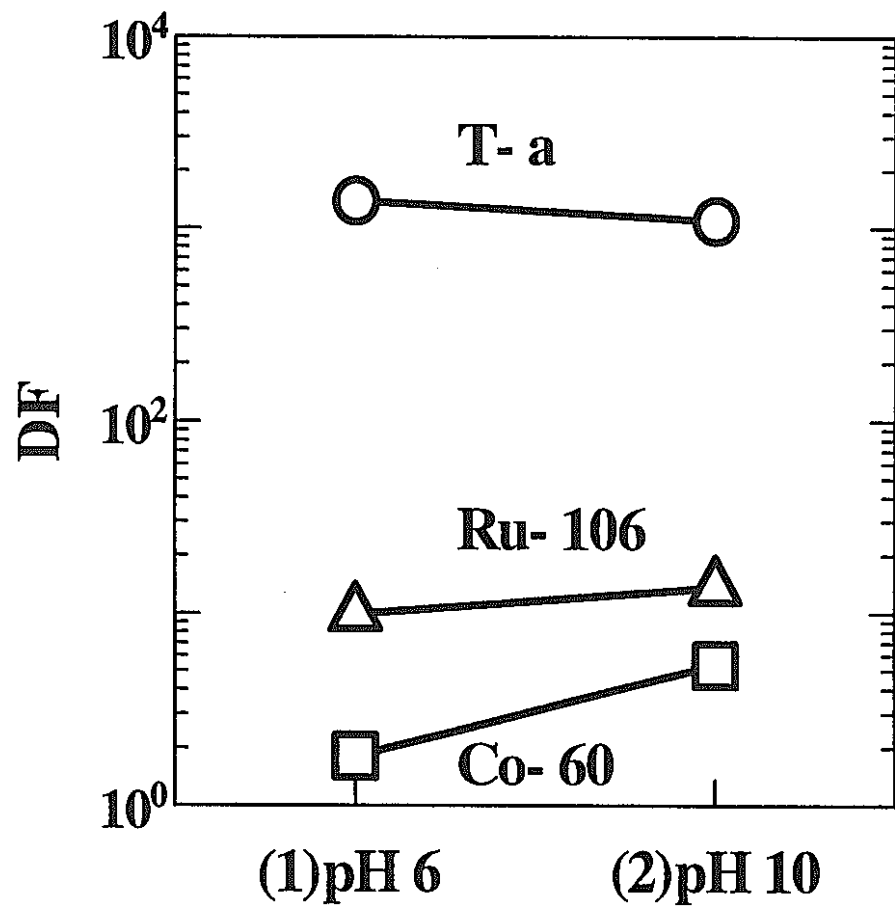
▪ 高pH溶液に鉄を添加後、低pHに調整

- ▶ 沈殿は、鉄を添加した時に即時に生成
- ▶ 鉄の添加箇所付近に集中して生成
- ▶ 沈殿生成中に核種を包含する効果が小さい

▪ pH溶液に鉄を添加後、高pHに調整

- ▶ 沈殿は、pH調整中に徐々に生成
- ▶ 溶液全体からほぼ均一に生成
- ▶ 沈殿生成中に核種を包含する効果が期待できる

ホット基礎試験結果 [共沈の順序]



共沈条件の設定

▪ pH

- ▶ pH 6 : Ru, Sb
- ▶ pH 10 : α 核種, Co

▪ 鉄濃度

- ▶ DFへの効果・スラッジ発生量を考慮 → 150 mg/l 程度

▪ 温度

- ▶ 積極的な加温ができなければ、室温でも影響はない

▪ 低pH共沈と高pH共沈の順序

- ▶ 鉄添加時に沈殿が生成しなければ、順序の影響はない

核種除去プロセスフローの設定

低レベル濃縮廃液 (pH 14)

ヨウ素不溶化 (pH 7) ・ 限外ろ過 I

前処理 (pH 1, 80°C, 2 hr)

共沈 I (pH 6, Fe: 150mg/l, 室温) ・ 限外ろ過 II

共沈 II (pH 10, Fe: 150mg/l, 室温) ・ 限外ろ過 III

Sr吸着 ・ Cs吸着 (pH 7)

処理済液 (pH 7)

3 - 4

ルテニウム除去条件の検討

澤幡佳和

ルテニウム除去方法の検討

TRU廃棄物処理研究Gr
澤幡 佳和

1. 目的・概要

再処理工場で発生する高塩濃度の低放射性廃液からの核種除去技術開発の一環として、ルテニウムの除去性能向上を目的とし、還元剤による亜硝酸分解と共沈を組み合わせた還元・共沈法による技術開発を行っている。

前年度までに、低放射性廃液を模擬した試験液を用いて、加熱による前処理を実施しても溶液中に数100mg/ℓ程度の亜硝酸イオンが残存し、これがルテニウムの共沈性能を低下させる原因であることが分かった。この亜硝酸イオンの影響を排除するには、還元剤による亜硝酸イオンの分解が有効であることを確認した。しかし、還元剤を過剰に添加した場合、鉄共沈によるルテニウム除去の性能低下を招くことが確認された。

本年度は、過剰添加の還元剤の分解除去方法及びエアレーション法による亜硝酸イオンの除去方法の適用性を検討した。

2. 過剰添加還元剤の分解方法の検討

これまでの試験で溶液中の亜硝酸イオンは、ルテニウムの除去性能の低下の原因となるため、硝酸ヒドロキシルアミン（以後、HANとする）を添加することにより、亜硝酸イオンを分解することが必要であることが分かった。しかし亜硝酸イオンを分解した後、HANが溶液中に残存すると、ルテニウムの共沈性能が低下することを確認している。

そこでpH、温度及びエアレーションの有無をパラメータとし、HANの分解基本条件を行うとともに、模擬廃液系でHANの分解効率の確認試験を行った。

2.1 HAN分解条件の選定

1) 試験方法

純水にHAN濃度が1000mg/ℓになるように調整した溶液を試験液として用いた。試験液はpH調整の後、加熱処理した。処理後の試験液に含まれるHANの濃度を比色法により分析し、その結果を基に分解条件を求めた。

試験フローを図-1.1に、試験パラメータを表-1に示す。

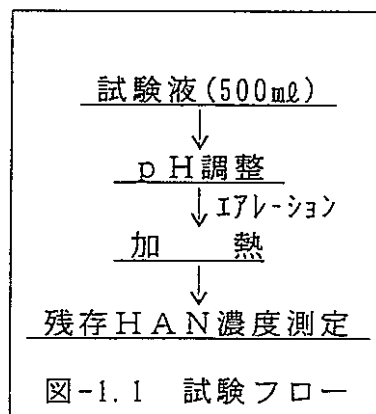


表-1 試験パラメータ

pH	: 10, 13
加熱温度	: 60℃, 80℃
エアレーション	: 有 (1.0 ℓ/min), 無
分解時間	: 1Hr, 3Hr

2) 結果

(1) 加熱温度の影響

pH10では、加熱温度60℃及び80℃ともに1時間の分解操作で、HANはほとんど分解されなかった。またpH13では加熱温度80℃でHAN濃度が800mg/ℓまで減少した。(図-2.1)

(2) エアレーションの効果

HANの分解が速くなり、1時間後のHAN濃度は、加熱温度80℃、pH13で400mg/ℓまで減少した。(図-2.2)

(3) HANの分解操作時間

加熱温度80℃、pH13、エアレーション有り、150分以上の分解操作を行うことにより、HANは定量下限値の10mg/ℓ以下に分解された。(図-2.3)

以上の結果から純水系でのHANの分解条件を表-2に示すように選定した。

表-2 HAN分解条件

加熱温度	pH	エア流量	分解時間
80℃	13	1.0 ℓ/min	3hr

2.2 模擬廃液系でのHAN分解試験

1) 試験方法

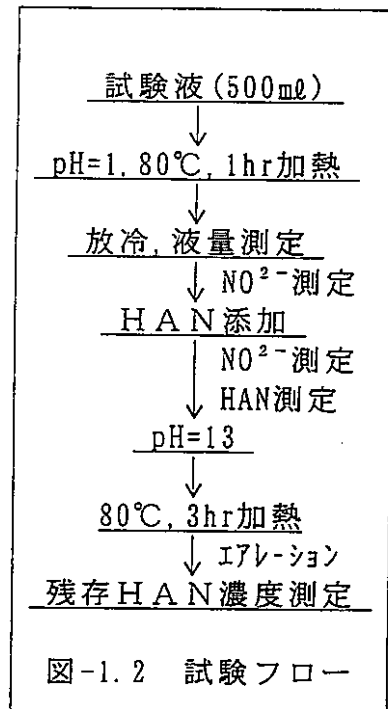
模擬廃液を5Aろ紙でろ過した模擬ろ液を試験液として用いた。試験液に濃硝酸でpH1に調整し、80℃で1時間の前処理を行い、放冷後KMnO₄滴定により溶液中に残存する亜硝酸イオン濃度を測定した。残存する亜硝酸イオンに対し1000mg/ℓ過剰となるようHANを添加した。

HAN分解条件に従い、pH13に調整し、80℃で3時間のHAN分解操作を行い、処理液に含まれるHANの濃度を比色法により分析した。

試験フローを図-1.2に示す。

2) 結果

1000mg/ℓ過剰に添加したHANは、80℃に昇温した段階で440mg/ℓまで減少した。HAN分解操作開始後もHAN濃度は一定の速度で減少し、3時間後には20mg/ℓまで減少した。純水系の結果と比べると、エアレーション操作を始めた後のHANの分解速度は小さいが、3時間のHAN分解操作によりほぼ同じ水準の結果が得られた。(図-2.4)



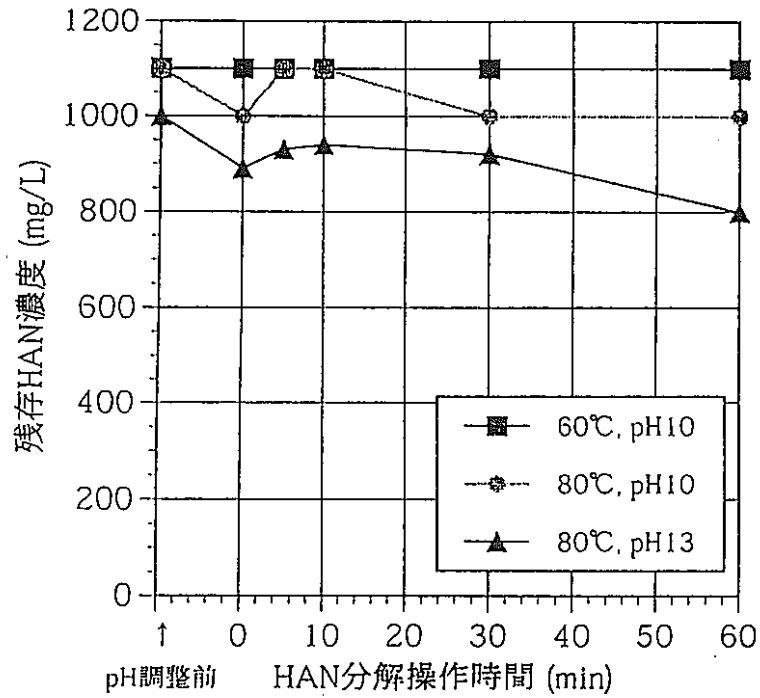


図-2、1 温度及びpHの影響 (エアレーション無)

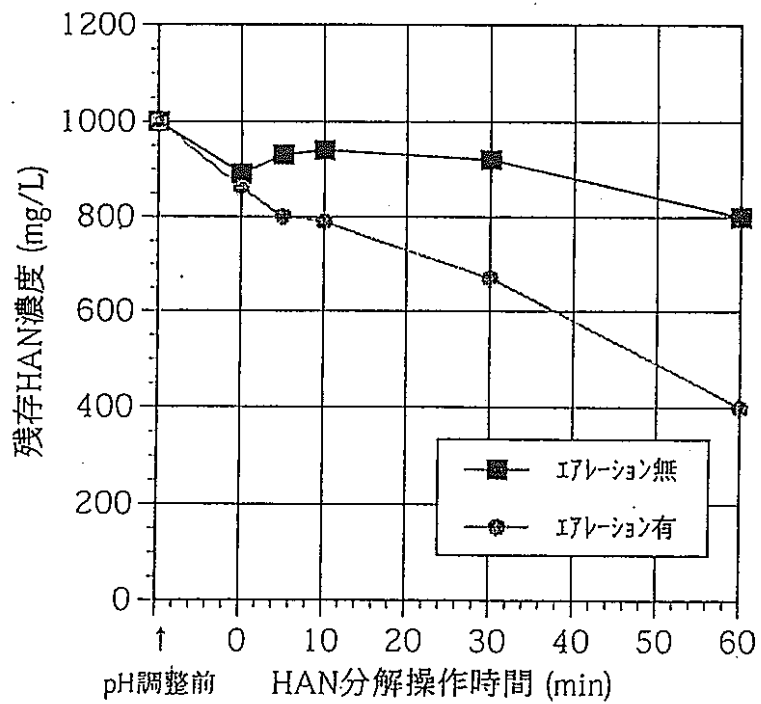


図-2、2 エアレーションの影響 (温度80°C、pH13)

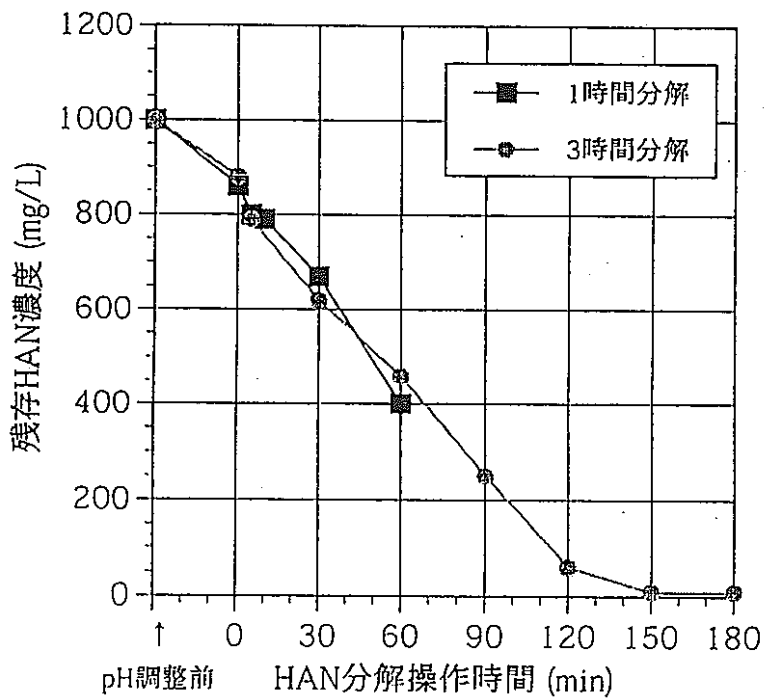


図-2、3 HAN分解操作時間の調査
(温度80℃、pH13、エアレーション有)

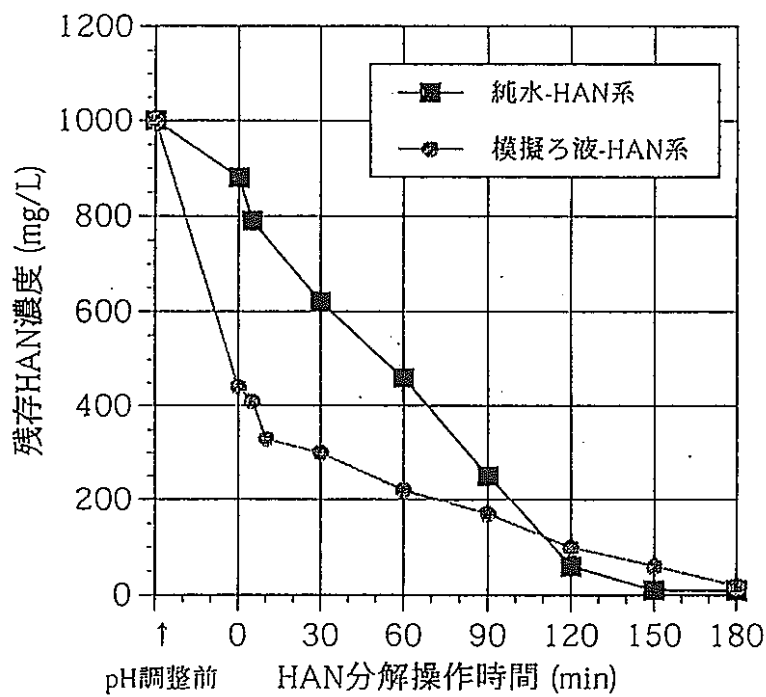


図-2、4 模擬ろ液-HAN系でのHAN分解調査

3. エアレーション法の適用性についての検討

これまで実施してきた基礎試験で、亜硝酸イオンの存在がルテニウムの除去率低下の原因となり、亜硝酸イオンをHANにより分解することで、ルテニウムの除去率を向上することができることが分かった。しかし、本核種除去プロセスでは、廃液中に炭酸イオンを追い出すための前処理工程があり、この工程で亜硝酸イオンも揮発除去できれば、新たに試薬を添加することなく亜硝酸イオンを除去できるのではないかと考え、これを検討するための試験を実施した。

3.1 エアレーション基本条件の選定

1) 試験方法

模擬廃液を5Aろ紙でろ過した模擬ろ液を試験液として用いた。試験液に濃硝酸でpH調整後、一定温度に加熱し、エアレーション操作を行った。エアレーション操作開始後から所定の時間にサンプリングを行い、亜硝酸イオン濃度をKMnO₄滴定法により分析し、その結果を基に基本条件を求めた。試験フローを図-1.3に、試験パラメータを表-3に示す。

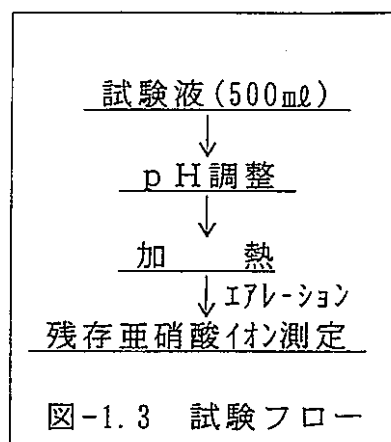


表-3 試験パラメータ

加熱温度	: 60℃, 70℃, 80℃
エア流量	: 0.5, 1.0, 1.5 (ℓ/min)
バブラー孔径	: 0.5mm, 1.0mm
液攪拌	: 有, 無

図-1.3 試験フロー

2) 結果

(1) 加熱温度の影響

エア供給開始後から時間の経過と共に、亜硝酸イオン濃度は低下した。また加熱温度が高いほど亜硝酸イオン濃度の減少速度が大きく、エア供給開始1時間後、エア流量1.5ℓ/min、80℃で、亜硝酸イオンは定量下限値の2mg/ℓ以下まで減少した。(図-3.1)

(2) エア流量の影響

流量が大きいほど亜硝酸イオン濃度の減少速度が大きく、1.5ℓ/min以上はエア供給1時間後で数mg/ℓ以下まで減少した。(図-3.2)

(3) バブラー孔径の影響

双方エア供給1時間後の残存亜硝酸イオン濃度が定量下限値以下の2mg/ℓ以下まで減少した。しかし、エア供給30分後では若干ではあるが、孔径0.5mmの方が減少速度が大きい。(図-3.3)

(4) 液攪拌の有無による影響

エア供給開始後から時間の経過と共に亜硝酸イオンは低下したが、全体的に液攪拌による亜硝酸イオン除去の顕著な促進は見られなかった。(図-3.4)

以上の結果からエアレーションの基本条件を表-4に示すように選定した。

表-4 エアレーション基本条件

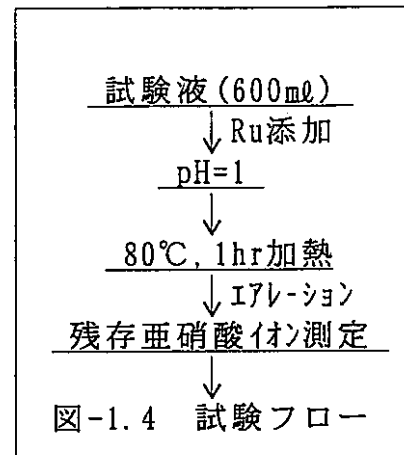
加熱温度	エア流量	バブラー孔径	液攪拌
80℃	1.5 ℓ/min	0.5mm	無

3.2 ルテニウム錯体の残存が亜硝酸イオン除去に及ぼす影響

1) 試験方法

模擬廃液を5Aろ紙でろ過した模擬ろ液を試験液として用いた。試験液にルテニウム $[Ru(NO)(NO_3)_3]$ が100mg/ℓになるよう調整した。エアレーション基本条件に従い、pH1に調整し、80℃で1時間エアレーション操作を行い、一定時間放置し、溶液中に含まれる亜硝酸イオン濃度を $KMnO_4$ 滴定法により分析した。

試験フローを図-1.4に示す。



2) 結果

ルテニウムを添加しない試験液を用いた試験結果と比較して、1時間のエアレーション操作後の亜硝酸イオン濃度は10mg/ℓ以下まで亜硝酸イオンが除去できたのに対し、ルテニウムを添加した場合は約30mg/ℓの亜硝酸イオンが残存することが分かった。(表-5)

表-5 試験結果

Ru添加	エアレーション後
無	< 2 mg/ℓ 6 mg/ℓ
有	32 mg/ℓ

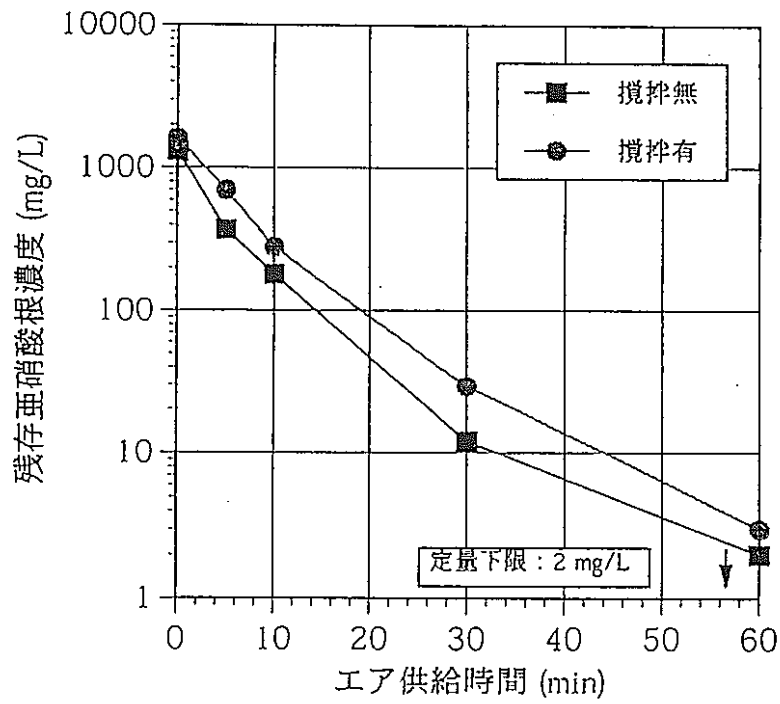


図-3、1 液攪拌の影響

(温度80℃, エア流量1.5 L/min, バブラー孔径0.5 mm)

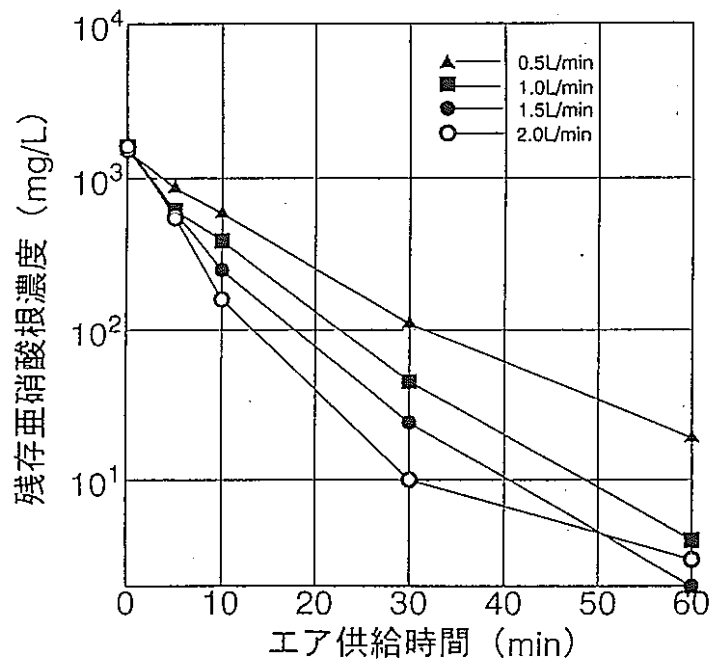


図-3、2 エア流量の影響

(温度80℃, バブラー孔径80mm, 液攪拌無)

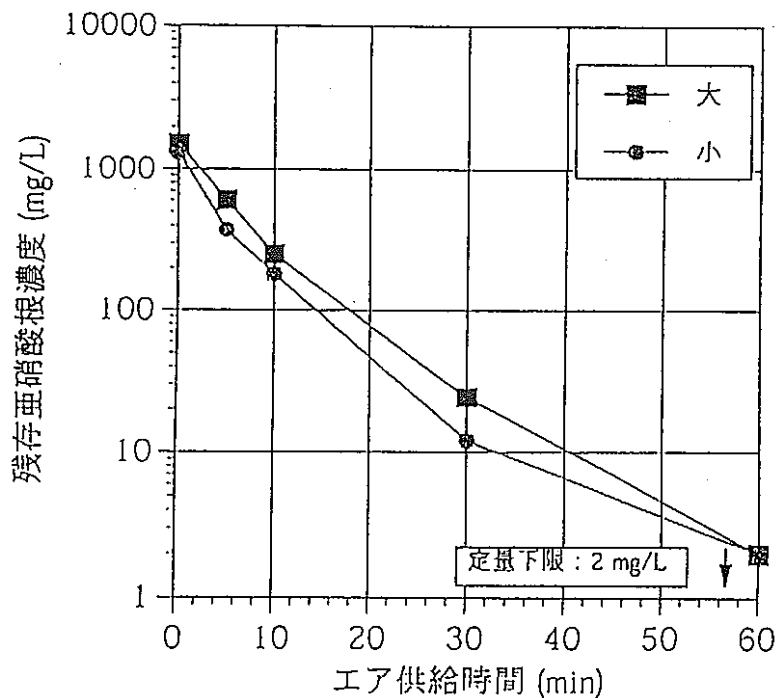


図-3、3 バブラー孔径の影響

(温度80°C, エア流量1.5 L/min, 液攪拌無)

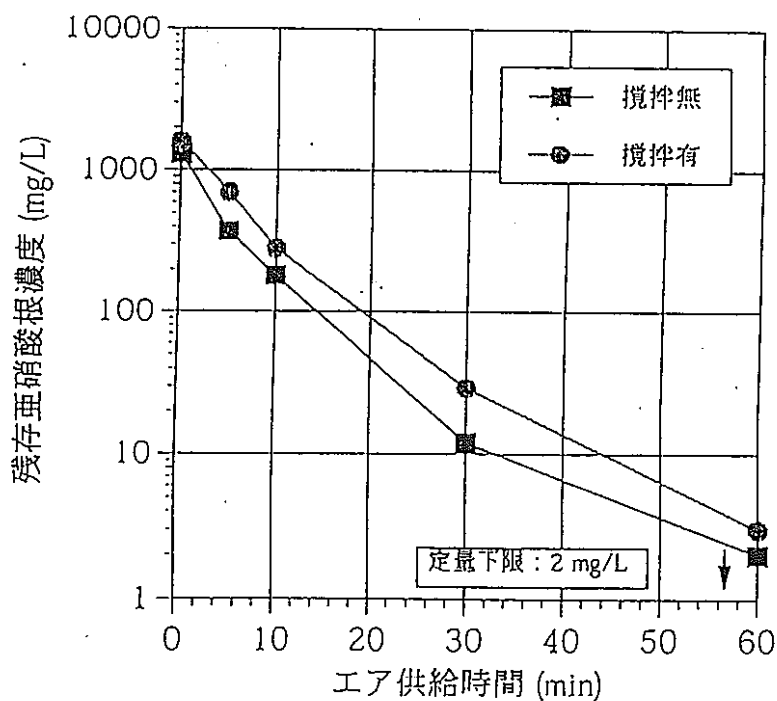


図-3、4 液攪拌の影響

(温度80°C, エア流量1.5 L/min, バブラー孔径0.5 mm)

4. まとめ

1) 還元剤添加法

HANを残存亜硝酸イオンに対し過剰量加えるので、亜硝酸イオンをほぼ完全に分解することが可能である。

HANが溶液中に1g/ℓ程度残存することでFeによるルテニウム共沈に悪影響を及ぼすが、残存HANは80℃、pH13でエアレーションを実施することで除去できる。

2) エアレーション法

模擬ろ液では1時間で十分な亜硝酸イオンの除去ができたが、ルテニウムを添加した場合は1時間で残存亜硝酸イオンが約30mg/ℓであり不十分であった。

HAN添加法では亜硝酸イオンをほぼ完全に分解でき、また過剰HANが溶液中に残存した場合は、pH調整・加熱・エアレーションにより分解可能である。これに対し、エアレーション法は亜硝酸イオンを完全に除去することが難しく、溶液中に亜硝酸イオンが数10mg/ℓ程度残存し、これによりルテニウムの除去性能が低下する場合がある。従って亜硝酸イオンを確実に分解するという観点から、エアレーション法に比べてHAN分解法の方が適していると考えられる。

5. 今後の課題

(1) 低放射性廃液を用いた還元・共沈法の実証試験

再処理工場から発生する実廃液（低放射性廃液）を用いて、HANによる亜硝酸イオン除去、水酸化物共沈でのルテニウム除去に関する実証試験を行う必要がある。

(2) 還元・共沈処理後の核種除去プロセスへの影響評価

HAN分解生成物のアンモニウムイオン及び未分解HANによる限外ろ過膜、イオン交換体等の影響評価を行う必要がある。

(3) スケールアップによる影響評価

スケールアップによる亜硝酸イオン及びHAN分解効率、ルテニウム共沈性能等の影響評価を行う必要がある。

3 - 5

核種除去プロセスのパラメータ評価試験

五十嵐忠幸

核種除去プロセスのパラメータ評価試験

環境技術開発部 環境技術第二開発室
TRU廃棄物処理研究Gr. 五十嵐 忠幸

1. 目的

低放射性廃棄物処理技術開発施設(LWTF)の液処理プロセスを運転するためには、核種及び元素の詳細な挙動把握、溶液の組成変動、除去性能に影響を及ぼす因子(夾雑物等)のサーベイ等を行い、除去性能の確保が必要である。そのため、以下のプロセスに関して試験を実施し、除去性能に及ぼす影響評価を行った。

- (1)ヨウ素除去工程
- (2)共沈・限外ろ過工程
- (3)Cs吸着工程

2. ヨウ素除去工程の評価

2.1 ヨウ素不溶化条件の設定

ヨウ素不溶化処理条件を選定するため、表-1に示す組成の模擬廃液を使い、下記(1)をパラメータとする試験を、図-1に示す試験フローに従い実施した。試験方法の詳細を下記(2)、試験結果及び考察を下記(3)に示す。

(1) パラメータ

- | | |
|---|---|
| 1) ヨウ素形態 | : $I^- = 150\text{mg/l}$, $IO_3^- = 207\text{mg/l}$ ($I = 150\text{mg/l}$) |
| 2) 硝酸銀添加後のpH調整値 | : 9, 7, 5 |
| 3) 還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)の添加量 | : 2, 4, 6(8)g/l |
| 4) 還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)添加後の攪拌速度 | : 200, 400rpm |
| 5) 還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)添加後の攪拌時間 | : 1, 2, 4hour |
| 6) 還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液作製後の放置時間 | : 作製直後, 7日後 |

(2) 試験方法

- 1) ビーカーに入れた模擬廃液に60~62%硝酸を添加速度0.06l/l(廃液)・hで添加し、pHを10にする。
- 2) 10g/l硝酸銀溶液を液中の銀濃度が0.4g/l(廃液)となるように添加する。
硝酸銀添加量は ^{129}I の最大濃度と考えられる150mg/lを不溶化するために必要なAgの2M倍とした。
- 3) マグネツクスターを使い攪拌速度400rpmで攪拌した後、60~62%硝酸を添加速度0.06l/l(廃液)・hで添加し、pHを(1)パラメータ2)にする。
- 4) 還元剤である80g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を液中の還元剤量(1)パラメータ3)になるように添加する。
 ^{129}I の最大濃度と考えられる150mg/lを還元するために必要な $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の最低量は0.45g/lである。
- 5) マグネツクスターを使い攪拌速度(1)パラメータ4)及び攪拌時間(1)パラメータ5)で攪拌する。
- 6) 分画分子量10,000の平膜ろ紙でろ過をし、ろ液をICP-MSで分析する。

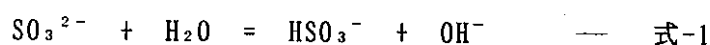
(3) 試験結果及び考察

1) pH及び還元剤(Na₂SO₃)添加量の影響

pHとDFの関係を図-2、還元剤量とDFの関係を図-3に示す。

図-2より、pH7の除去率が最も高かった。また、図-3より、還元剤添加量が増加すれば除去率が増加することが確認できた。これは、溶液中に存在するI⁻イオンの分布状態より、pH及びEhが低い方が適していることを前提に以下の現象が考えられる。

pH5では、還元剤の還元能力の低下が考えられる。つまり、SO₃²⁻イオンのpKaが1.91と7.18であるためpHが7以下になると式-1の反応が発生する。そして、SO₃²⁻イオンの存在率の低下がおこる。また、OH⁻イオンが発生するためpHを維持することも不可能になる(表-2参照)。



pH9では、SO₃²⁻イオンがアルカリの影響により安定するため、還元剤の還元能力の低下が考えられる。このことより、IO₃⁻イオンが存在しやすい環境になっていると推定できる。

2) 還元剤(Na₂SO₃)添加後の攪拌速度

攪拌速度とDFの関係を図-4に示す。

図-4より、DFに及ぼす攪拌速度の影響は確認できなかった。

3) 還元剤(Na₂SO₃)添加後の攪拌時間

攪拌時間とDFの関係を図-5に示す。

図-5より、攪拌時間が長いほうがIO₃⁻イオンの還元反応が進むことが確認できた。

4) 還元剤(Na₂SO₃)溶液作製後の放置時間

還元剤溶液作製後放置時間とDFの関係を図-6に示す。

図-6より、還元剤溶液の作り置きによる還元能力の低下は確認できなかった。

2.2 処理条件の設定

2.1のヨウ素不溶化処理条件の設定試験結果、後工程への影響の可能性、安全サイド等を考慮し、ヨウ素不溶化処理条件を以下のように設定した。

- (1) 還元剤(Na₂SO₃)溶液添加時のpH : 7
- (2) 還元剤(Na₂SO₃)添加量 : 6g/l
- (3) 還元剤(Na₂SO₃)添加後の攪拌速度 : 400rpm
- (4) 還元剤(Na₂SO₃)添加後の攪拌時間 : 4hour
- (5) 還元剤(Na₂SO₃)溶液作製後の放置時間 : 作製直後

2.3 溶液組成の影響評価

pH調整中のヨウ素揮発率、ヨウ素不溶化DFに及ぼす陰イオン、ヨウ素濃度及び組成の影響を評価するため、下記(1)のパラメータに示す成分以外を表-1のコールト模擬廃液組成に合わせた試験液を使い、下記(2)の試験方法で試験を実施した。試験結果及び考察を下記(3)に

示す。

(1) パラメータ

- 1) I^-/IO_3^- の存在比 : 0, 50, 100%
- 2) 陰イオン組成・濃度
 $NaNO_2$: 22, 44, 88g/l
 Na_2CO_3 : 44, 88, 132g/l
- 3) Total-ヨ素濃度 : 75, 150, 225g/l
- 4) ヨ素組成
 I^- : 0, 37, 75, 113, 150, 225g/l
 IO_3^- : 0, 51, 103, 156, 207, 310g/l

(2) 試験方法

図-1に示した試験70-をA'-Sに、上記2.2で設定した処理条件で行った。また、揮発ヨ素量を把握するため試験実施時に発生したガスを捕集した。

パラメータは実験計画法により $L_{27}(3^3)$ に割り付けて行った。

(3) 試験結果及び考察

DFに関して分散分析を行った結果を表-3、ヨ素揮発率に関して分散分析を行った結果を表-4に示す。

表-3より、ヨ素不溶化除去のDFに対する影響は I^-/IO_3^- の存在比が大きな影響があると判断される。つまり、 IO_3^- イオンの存在率が大きいと IO_3^- イオンの還元が不十分になり、DFが低下する危険が大きいといえる。また、陰イオン(Na_2CO_3 , $NaNO_2$)も影響のある因子といえるが(A)×(B)、(B)×(C)が小さいため、これら因子の複合効果は認められない。

ヨ素不溶化のDFは約300~1400であった。

表-4より、ヨ素揮発率に対する影響は、 I^-/IO_3^- の存在比及びTotal-ヨ素量が因子であるといえる。また、 Na_2CO_3 濃度が高くなるとヨ素揮発率が高くなった。つまり、溶液中に存在する I_2 が CO_2 ガスの発生に伴って揮発すると推測できる。

ヨ素揮発率は約0.2~0.4%であった。

2.4 プレフィルタ及び限外ろ過膜孔径の影響

ヨ素不溶化処理後の沈殿物粒径を明らかにするために、下記(1)の3条件に対して粒径分布の測定を行った。測定結果及び考察を下記(2)に示す。

(1) 沈殿物粒径測定条件

- 1) 模擬廃液をヨ素不溶化処理したもの
(金属イオン:有、AgI:有)
- 2) ヨ素イオンが存在しない模擬廃液をヨ素不溶化処理したもの
(金属イオン:有、AgI:無)
- 3) 模擬廃液と同量の塩及びヨ素を含有した溶液をヨ素不溶化処理したもの
(金属イオン:無、AgI:有)

(2) 測定結果及び考察

累積粒径分布を図-7に示す。

図-7より、AgIが大きな結晶構造を形成していないため凝乳状沈殿、他の金属イオンがゼラチン状沈殿である水酸化物を形成しているのが推測できる。そのため、沈殿物粒径はゼラチン状沈殿である水酸化物の粒径分布に依存してしまう。

2.5 ろ過対象物質除去に必要な膜孔径

ろ過対象物質を除去するために必要な膜孔径、プレフィルろ過で繰り返し濃縮した場合、沈殿物中のヨウ素の揮発及びDFに与える影響を調査するため以下の試験を行った。

(1) 加圧ろ過試験

1) 試験方法

模擬廃液に ^{131}I を添加し、ヨウ素不溶化処理を行った溶液を、下記2)のろ紙孔径に記載してある孔径を持っている平膜ろ紙でろ過した。ろ過は、攪拌により液中濃度の均一化をはかりながら一定圧力で加圧する方法で行った。

2) ろ紙孔径

- ① 限外ろ過膜(分画分子量 : 10,000、50,000、200,000)
- ② メンブレンフィルタ(孔径 : 0.45、1.0 μm)

3) 試験結果及び考察

ろ液中の ^{131}I 濃度分析結果及びDFを表-5、ろ紙のバック及び透水速度比較結果を表-6に示す。

表-5より、上記2)ろ紙孔径の違いによるDFへの影響は確認できなかった。ここで、ろ液中に残存している ^{131}I はソリベーションカウントによる測定のため、形態(イオン、微粒子等)は確認できなかった。そのため、ろ液中に残存しているヨウ素はAgIを生成しなかったためか、AgIを生成したがろ過膜の孔径を通過したのか、その両方が判断できなかった。

表-6より、透水速度に対する膜孔径の影響は、膜孔径が大きいほど透水速度が速いことが確認できた。

(2) クロスフローろ過試験

1) 試験方法

模擬廃液をヨウ素不溶化処理した溶液を、下記2)の膜孔径に記載してある孔径を持っているモジュールで濃縮率20倍までクロスフローろ過した。また、逆洗による透水速度の復帰状態も調査した。ただし、UF型ペーパーモジュール試験はプロセス上の理由でカーボセップフィルタで処理したろ液を使用した。

2) 膜孔径

① カーボセップフィルタ

M9:分画分子量300,000、M14:平均孔径0.14 μm 、M20:平均孔径0.2 μm

② UF型ペーパーモジュール

SIP(ホリスルホン製):分画分子量6,000、AHP(ポリアクリロニリル製):分画分子量50,000

3) 試験結果及び考察

カーボセップフィルタの通液量と透水速度の関係を図-8、UF型ペーパーモジュールの通液量と透水速度の関係を図-9、ろ液の分析結果を表-7に示す。

図-8より、M14及びM20のカーボセップフィルタは透水速度の低下が確認できた。これは、

孔径がM14領域以上になると逆洗効果がみられるため、沈殿物が孔内にひっかかりやすくなり加圧ろ-乱流による沈殿物の拡散が小さくなるため、目詰まりがおこると考えられる。

図-9より、UF型ペンスルジュールは透水速度の違い以外顕著な変化は確認できなかった。

表-7より、ヨ素をICP-MSで測定しているため、ろ液中に残存しているヨ素はAgIを生成しなかったためか、AgIを生成したがろ過膜の孔径を通過したのか、その両方かが判断できなかった。しかし、AgIの溶解度が $\log_{10}K_{sp}=-16.08(25^{\circ}\text{C})$ であるため、溶液中に微粒子が均一に分散する確率が小さいと考えれば、ヨ素はAgIに変化しないで、イオン形態で液中に残存していると推定できる。

(3) プレフィルろ過時の繰り返し濃縮操作

1) 試験方法

M9カーボセップフィルタを使用し、濃縮率20倍/6回、逆洗有りて試験した。

2) 試験結果及び考察

繰り返し濃縮試験ろ液分析結果を表-8に示す。

表-8より繰り返し濃縮による顕著な影響は認められなかった。

これは、AgIが他種のイオンを閉じこめる吸蔵や共沈をおこさない凝乳状沈殿であるためと推測できる。

2.6 今後の課題

膜性能試験に関しては長期評価試験を実施し、膜寿命、濃縮評価、DF等を把握し、操作条件に対する更なる確認が必要である。

3. 共沈・限外ろ過工程

3.1 ろ過対象物質の粒径

ろ過対象物質の粒径を明らかにするために、下記(1)の2条件に対して粒径分布測定を行った。測定結果及び考察を下記(2)に示す。

(1) 沈殿物粒径測定条件

- 1) 硝酸第二鉄を使った共沈処理でpH6に調整したもの
- 2) 硝酸第二鉄を使った共沈処理でpH10に調整したもの

(2) 測定結果及び考察

累積粒径分布を図-10に示す。(比較参考としてAgI沈殿処理の累積粒径分布も記載)

図-10より、ゼラチン状沈殿である水酸化鉄の粒径生成にあたるpHの影響は確認できなかった。

3.2 共沈pH及びろ過膜孔径の影響

pHが与える共沈性能への影響、及びろ過対象物質を除去するために必要な膜孔径を調査するため下記(1)の方法で試験を行った。試験結果及び考察を下記(2)に示す。

(1) 試験方法

表-1の模擬廃液に表-9の模擬核種を添加したものを、図-11の試験70-に従い処

理し、分画分子量6,000または50,000のUFペーン型モジュールでろ過した。模擬核種は、一般的性質がU、Pu、Amに似ていると思われるNd、Sm、Euを使った。

(2) 試験結果及び考察

ろ液の分析結果を表-10、通液量と透水速度の関係を図-12に示す。

表-10より、模擬核種の漏出と分画分子量の関連は確認できなかった。つまり、分画分子量50,000以下の膜によるUF処理では、DFは膜の分画分子量よりpHに依存すると考えられる。pH6における模擬核種の漏出は、水酸化物の溶解度、ヒドロキシル鉄イオンの生成による水酸化第二鉄粒子の荷電状態により、除去対象物にたいする共沈率の低下が考えられる。

図-12より、分画分子量50,000の膜の透水速度が大きいものであった。ただし、分画分子量50,000の膜は透水速度の失速率も大きいものであった。そして、逆洗による透水速度大きな回復も認められなかった。また、pH10よりpH6のほうが透水速度が大きいものであった。これらのことより、膜の目詰まりの要因に沈殿物の粒径、液中に残存している油分、運転及び逆洗時の圧力等が推測できるが、本試験の条件では、これを確認することはできなかった。

3.3 今後の課題

- (1) RI試験により、膜孔径とDFの関係を確認する必要がある。
- (2) これら膜性能試験に関しては長期評価試験を実施し、膜寿命、濃縮評価、DF等を把握し、操作条件に対する更なる確認が必要である。

4. 吸着工程

4.1 Cs吸着剤に及ぼす夾雑物の影響

Cs極低濃度領域及び夾雑物が混入したときの吸着特性を把握するため¹³⁷Csを使い、下記(1)の方法で試験を行った。試験結果及び考察を下記(2)に示す。

(1) 試験方法

表-11に示す試験液を以下のカラム通液試験条件で行った。

使用吸着剤	: T-KCFC(β-ス吸着剤:ヘキサシアノ鉄酸コバルトカリウム, 母剤: PAN)
吸着剤量	: 32 ml
塩濃度	: 400-NaNO ₃ g/l
カラム内径	: φ 10 mm
通液速度	: 40 ml/h
線速度	: 0.5 m/h
試験温度	: 室温

(2) 試験結果及び考察

Cs吸着破過曲線を図-13に示す。また、入口Cs濃度と吸着量及びベットのボリュームの関係を図-14に示す。

図-13より、破過曲線はCs濃度が低くなるとテリングがみられた。このことより、極低濃度領域の破過点を推定するときには、注意が必要であると思われる。

図-14より、夾雑物が存在する場合のCs吸着剤の破過吸着量及び破過点のベット

ポリ-ムの最低値を下式より推定することが可能になった。ただし、低濃度領域における推定は上記の理由により注意が必要である。

$$\ln(\text{破過吸着量}) = 0.5323 \times \ln(\text{Cs濃度}) - 0.3982 \quad \text{相関係数 } 0.9997 *$$

$$\ln(\text{B. V.}) = -0.4732 \times \ln(\text{Cs濃度}) + 6.5183 \quad \text{相関係数 } 0.9990 *$$

* 相関係数は4点によるものである。

4.2 今後の課題

夾雑物が存在する場合の極低濃度領域でのCs吸着剤の破過吸着量及び破過点のポリ-ムを推定するため、更なる吸着試験が必要である。

表-1 コ-ット' 模擬廃液組成

成分	濃度	成分	濃度	成分	濃度
NaNO ₂	44g/l	Ce	5mg/l	Ca	33mg/l
Na ₂ CO ₃	88g/l	Cs	5mg/l	Co	5mg/l
NaOH	45g/l	Ru	5mg/l	Cr	24mg/l
NaNO ₃	223g/l	I	150mg/l	Cu	12mg/l
		Zr	5mg/l	Fe	448mg/l
		Nb	5mg/l	Mg	116mg/l
		Sr	5mg/l	Mn	61mg/l
		V	10mg/l	Ni	72mg/l
		Zn	16mg/l	Si*	235mg/l
		Al	110mg/l	Ti	9mg/l
		B	86mg/l	TBP	20mg/l
				消泡剤	1000mg/l

* 消泡剤がSi系であるため、液中Si濃度の不足分を添加してSi濃度を235mg/lとした。

表-2 還元剤(Na_2SO_3)添加後のpH変化

Na_2SO_3 濃度	経過時間	I ⁻ ion	IO ₃ ⁻ ion	I ⁻ ion	IO ₃ ⁻ ion	I ⁻ ion	IO ₃ ⁻ ion
		pH 5	pH 5	pH 7	pH 7	pH 9	pH 9
2g/l	添加直後	5.7	5.6	7.0	7.0	9.0	9.0
	5分後	6.0	5.8	7.1	7.1	9.0	9.0
	4時間後	7.2	7.1	7.9	7.7	9.0	9.0
4g/l	添加直後	6.0	5.8	7.1	7.1	9.0	9.0
	5分後	6.4	6.2	7.2	7.1	9.0	9.0
	4時間後	7.6	7.4	8.0	7.8	9.0	9.0
6g/l	添加直後	6.2	6.0	7.1	7.1	9.0	9.0
	5分後	6.5	6.4	7.2	7.2	9.0	9.0
	4時間後	7.7	7.6	7.8	7.8	9.0	9.0
8g/l	添加直後	—	—	7.2	7.1	—	—
	5分後	—	—	7.2	7.1	—	—
	4時間後	—	—	7.8	7.8	—	—

表-3 DFに関する分散分析結果

変動因子	平方和	自由度	平均平方	F ₀
I ⁻ /IO ₃ ⁻ 存在比 (A)	6.65×10^6	2	3.32×10^6	69.3**
NaNO ₂ 濃度 (B)	0.39×10^6	2	0.19×10^6	4.0*
Na ₂ CO ₃ 濃度 (C)	0.49×10^6	2	0.25×10^6	5.2*
Total-珞素濃度 (D)	0.29×10^6	2	0.14×10^6	3.0
(A) × (B)	0.25×10^6	4	0.06×10^6	1.3
(B) × (C)	0.38×10^6	4	0.09×10^6	2.0
誤差	0.58×10^6	12	0.05×10^6	

表-4 珪素揮発率に関する分散分析結果

変動因子	平方和	自由度	平均平方	F _o
I ⁻ /IO ₃ ⁻ 存在比 (A)	0.354	2	0.177	3.06*
NaNO ₂ 濃度 (B)	0.056	2	0.028	0.48
Na ₂ CO ₃ 濃度 (C)	0.064	2	0.032	0.55
Total-珪素濃度(D)	0.388	2	0.194	3.36*
(A) × (B)	0.188	4	0.047	0.81
(B) × (C)	0.390	4	0.097	1.68
誤差	0.693	12	0.058	

表-5 ろ液中の¹³¹I濃度分析結果及びDF

膜孔径	処理前液濃度	ろ液濃度	DF
分画分子量 10,000		0.41Bq/ml	1,720
分画分子量 50,000		0.47Bq/ml	1,500
分画分子量 200,000	705Bq/ml	0.42Bq/ml	1,680
孔径 0.45 μm		0.42Bq/ml	1,680
孔径 1.00 μm		0.41Bq/ml	1,720

表-6 ろ紙のハラッキ及び透水速度比較結果

試験回数	分画分子量 10,000 透水速度 (ml/h·cm ²)	分画分子量 50,000 透水速度 (ml/h·cm ²)	分画分子量200,000 透水速度 (ml/h·cm ²)
1	36	108	304
2	33	82	278
3	31	92	284
4	36	103	246
5	31	123	314
6	37	101	320
7	30	99	261
8	36	111	270
9	40	101	342
10	35	113	314
平均	34.5	103.3	293.3
標準偏差	3.01	10.84	28.64

限外ろ過膜 : アトハ'ンテック東洋製 UK-10、50、200

試験液 : 純水

膜面積 : φ62mm (3020mm²)ろ過圧力 : N²ガス 3kg/cm²

表-7 珉素不溶化処理カスフロ-ろ過試験のろ液分析結果

ろ過膜	分画分子量(孔径)	I	Ca	Mg	Fe
M9	300,000	0.15mg/l	14mg/l	1.2mg/l	1.5mg/l
M9	300,000	0.14mg/l	15mg/l	1.3mg/l	1.4mg/l
M14	0.14μm	0.18mg/l	16mg/l	1.5mg/l	1.4mg/l
M14	0.14μm	0.21mg/l	15mg/l	1.4mg/l	1.6mg/l
M20	0.2μm	0.18mg/l	13mg/l	1.1mg/l	1.2mg/l
M20	0.2μm	0.17mg/l	12mg/l	1.2mg/l	1.1mg/l
SIP	6,000	0.15mg/l	13mg/l	1.3mg/l	1.3mg/l
SIP	6,000	<0.1 mg/l	14mg/l	1.0mg/l	1.3mg/l
SIP	6,000	0.11mg/l	15mg/l	1.1mg/l	1.4mg/l
AHP	50,000	<0.1 mg/l	14mg/l	1.4mg/l	1.5mg/l
AHP	50,000	<0.1 mg/l	15mg/l	1.2mg/l	1.4mg/l

表-8 珉素不溶化处理繰り返し濃縮試験のろ液分析結果

濃縮回数	珉素揮発量	I	Ca	Mg	Fe
1	0.13mg	0.12mg/l	14mg/l	0.9mg/l	1.2mg/l
2	0.04mg	0.12mg/l	14mg/l	0.9mg/l	1.0mg/l
3	0.04mg	0.11mg/l	13mg/l	0.9mg/l	1.0mg/l
4	0.02mg	<0.1 mg/l	15mg/l	1.0mg/l	1.0mg/l
5	0.03mg	<0.1 mg/l	15mg/l	1.2mg/l	0.9mg/l
6	0.12mg	<0.1 mg/l	14mg/l	1.3mg/l	0.9mg/l

表-9 添加模擬核種

成分	濃度
Sm	5mg/l
Eu	5mg/l
Nd	5mg/l

表-10 共沈処理試験のろ液分析結果

ろ過膜	分画分子量	共沈pH	Co	Ru	Ce	Nd	Sm	Eu	Ca	Mg	Fe
SIP	6,000	10	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	9	0.2	<0.5
SIP	6,000	10	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	9	0.2	<0.5
AHP	50,000	10	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	9	0.3	<0.5
AHP	50,000	10	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10	0.4	<0.5
SIP	6,000	6	0.08	<0.1	0.05	0.03	0.02	0.02	21	1.0	<0.5
SIP	6,000	6	0.07	<0.1	0.04	0.03	0.03	0.02	23	0.9	<0.5
AHP	50,000	6	0.07	<0.1	0.09	0.06	0.04	0.04	23	0.9	<0.5
AHP	50,000	6	0.07	<0.1	0.10	0.06	0.04	0.05	23	0.9	<0.5

分析結果濃度単位 : mg/l

表-11 Cs吸着試験液濃度

試験液	Cs	^{137}Cs	Sr	Ca	Mg	Ca-EDTA
1回目	10mg/l	—	1mg/l	10mg/l	3mg/l	485 (EDTA=300) mg/l
2回目	5mg/l	1,000Bq/ml	1mg/l	10mg/l	3mg/l	485 (EDTA=300) mg/l
3回目	1mg/l	1,000Bq/ml	1mg/l	10mg/l	3mg/l	485 (EDTA=300) mg/l
4回目	0.5mg/l	1,000Bq/ml	1mg/l	10mg/l	3mg/l	485 (EDTA=300) mg/l

図-1 元素不溶化処理試験フロー

模擬廃液

↓ ←60~62%硝酸添加 (0.06 l/l-廃液・h)

pH10

↓

AgNO₃添加 0.4 g/l

攪拌 (攪拌速度 400 rpm)

↓ ←60~62%硝酸添加 (0.06 l/l-廃液・h)

pH調整 (pH値:9, 7, 5)

↓

還元剤添加 (Na₂SO₃添加量:2, 4, 6, (8)g/l)

攪拌 (攪拌速度:200, 400 rpm)

(攪拌時間:1, 2, 4 hour)

↓

ろ過 分画分子量 10,000

↓

ろ液中のI分析

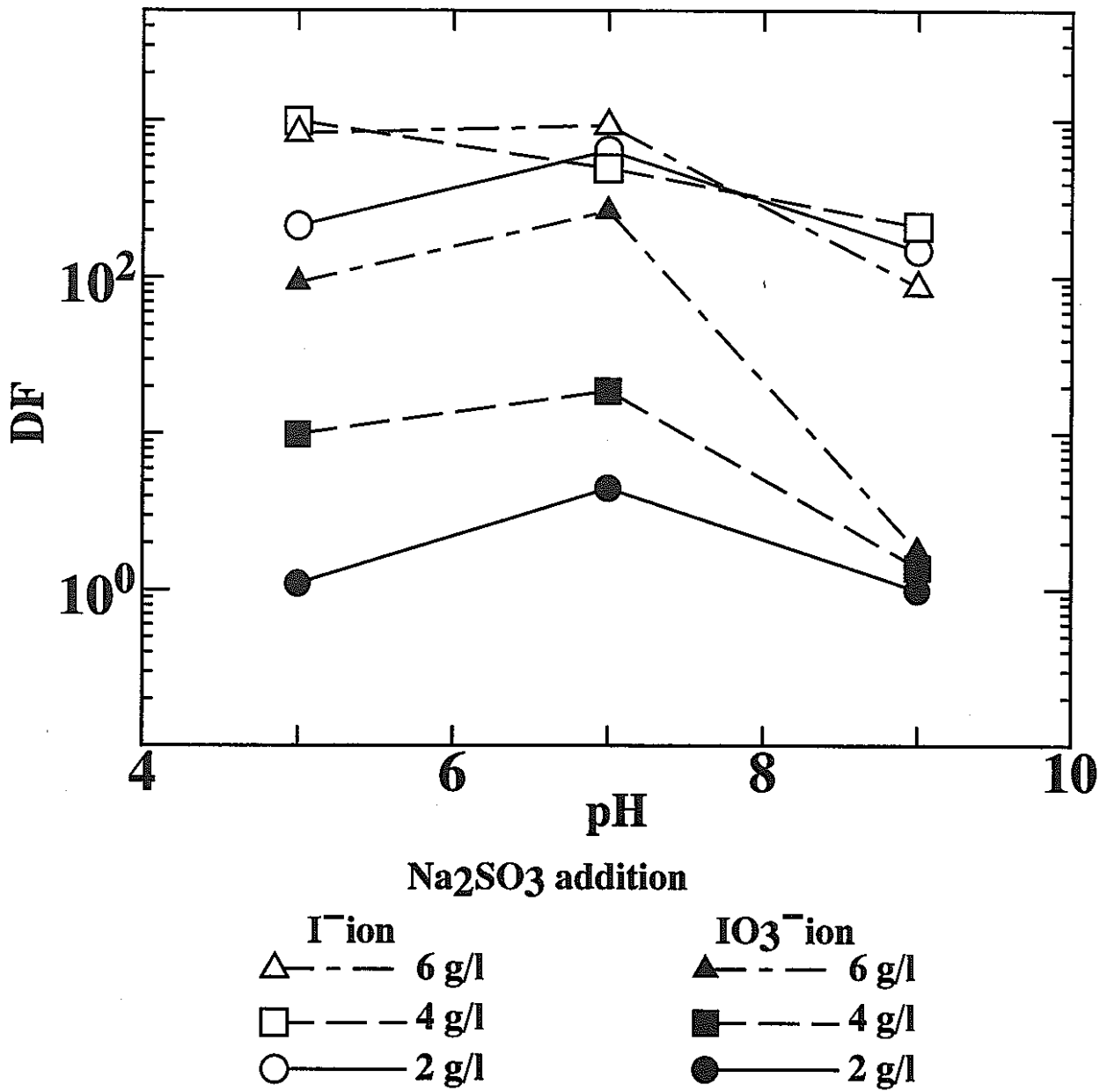


図-2 pHとDFの関係

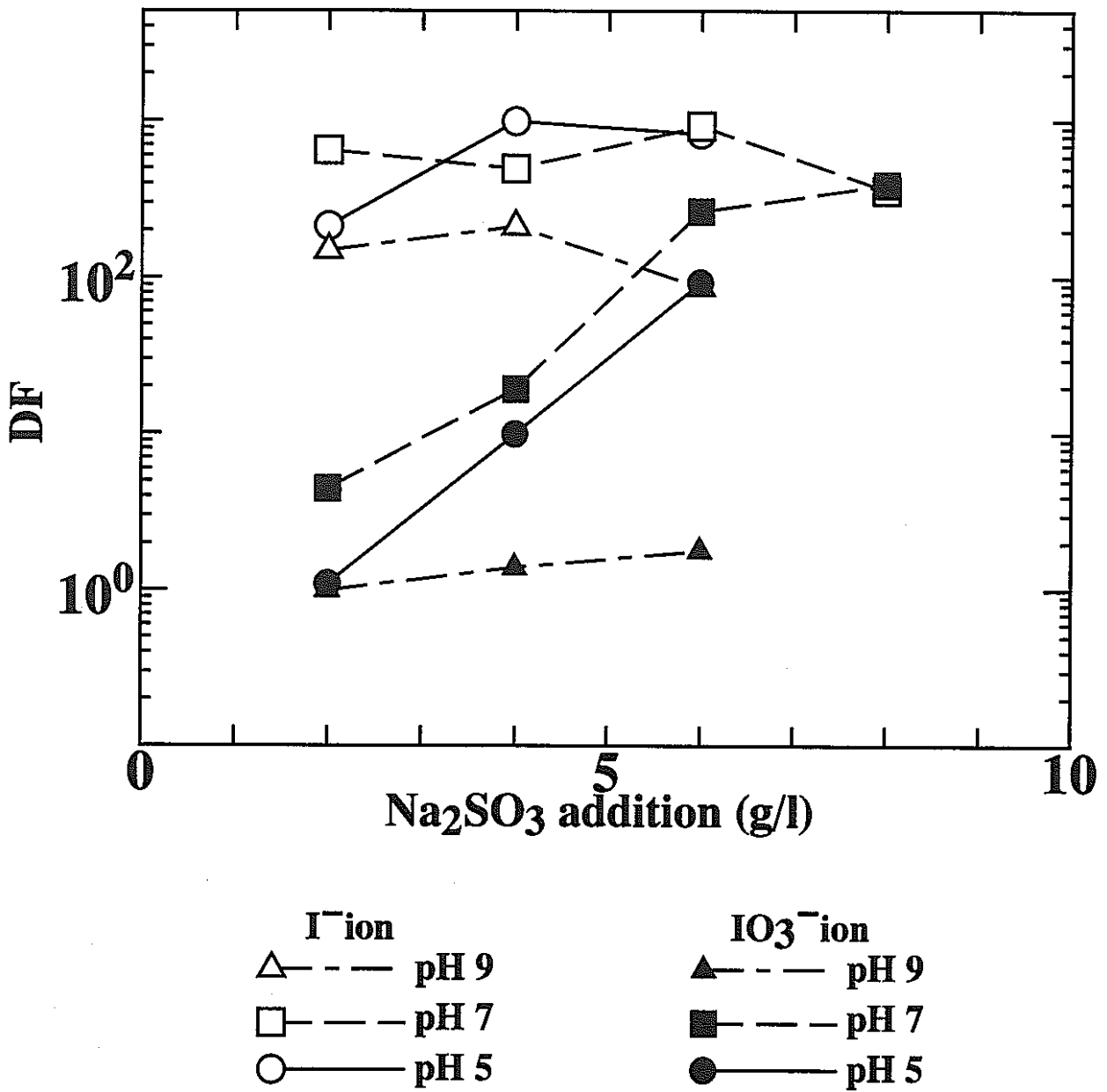
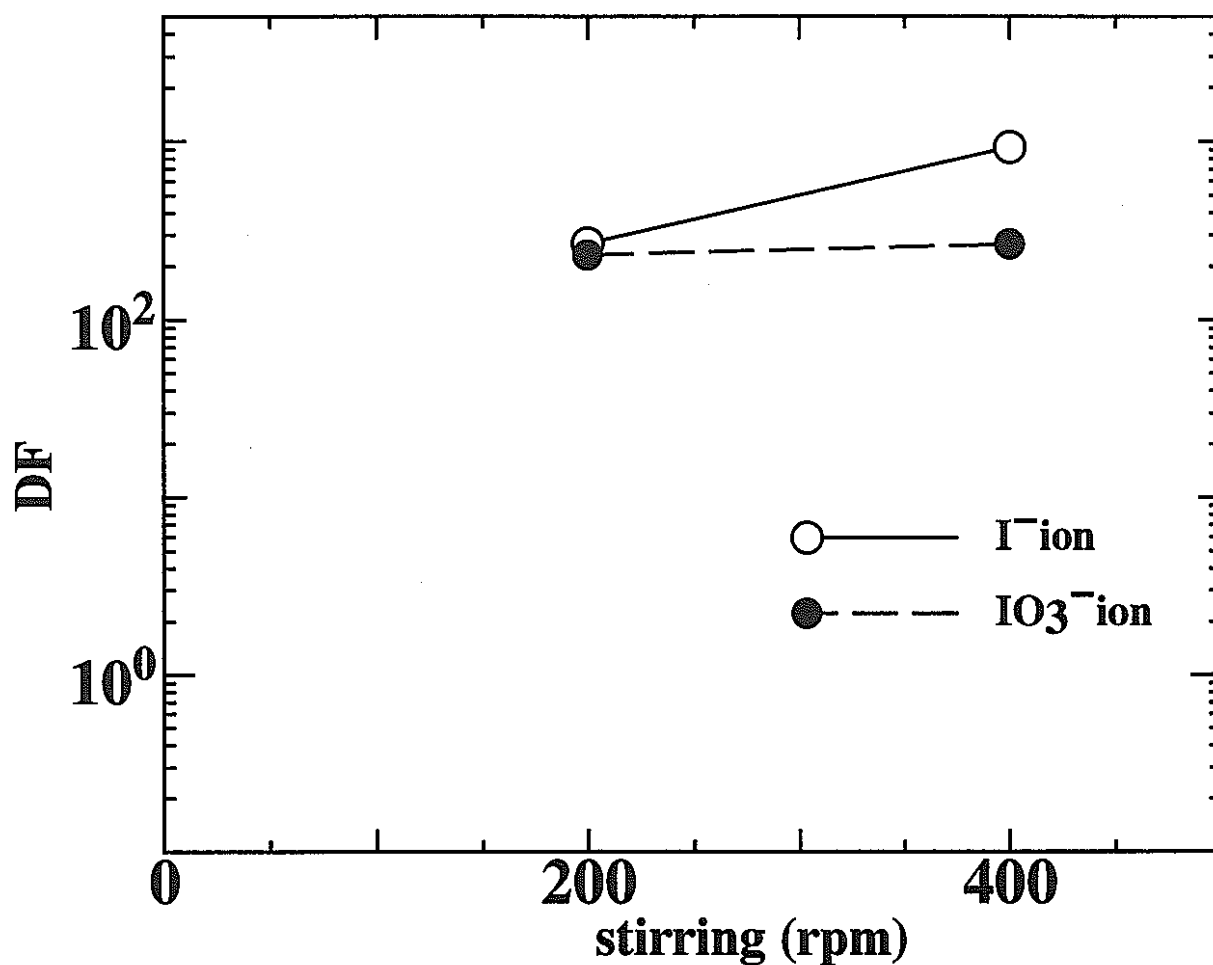
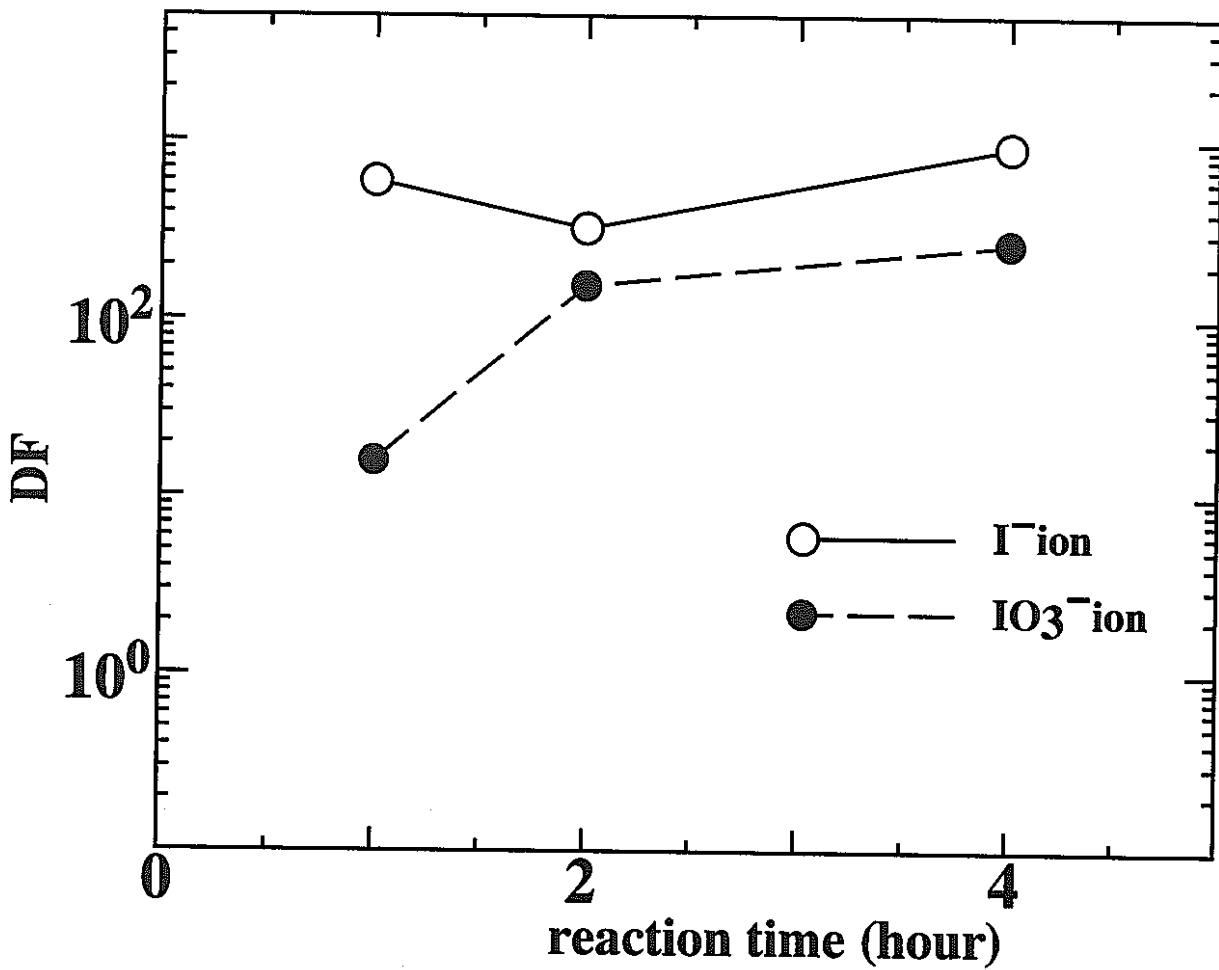


図-3 還元剤量とDFの関係



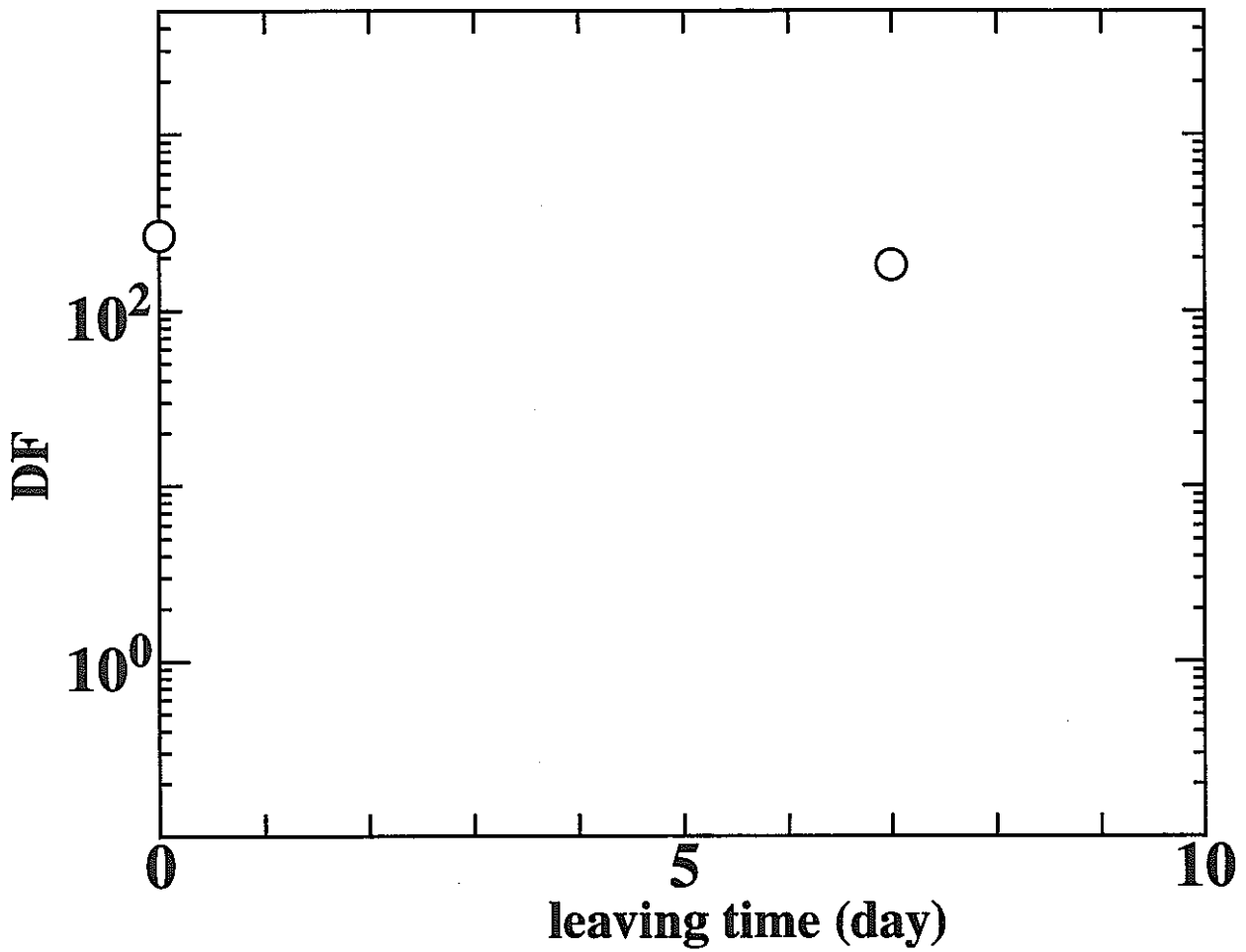
pH 7
Na₂SO₃ addition : 6 g/l
reaction time : 4 hour

図-4 攪拌速度とDFの関係



pH 7
Na₂SO₃ addition : 6 g/l
stirring : 400 rpm

図-5 攪拌時間とDFの関係



pH 7
Na₂SO₃ addition : 6 g/l
reaction time : 4 hour
stirring : 400 rpm

図-6 還元剤溶液作製後放置時間とDFの関係

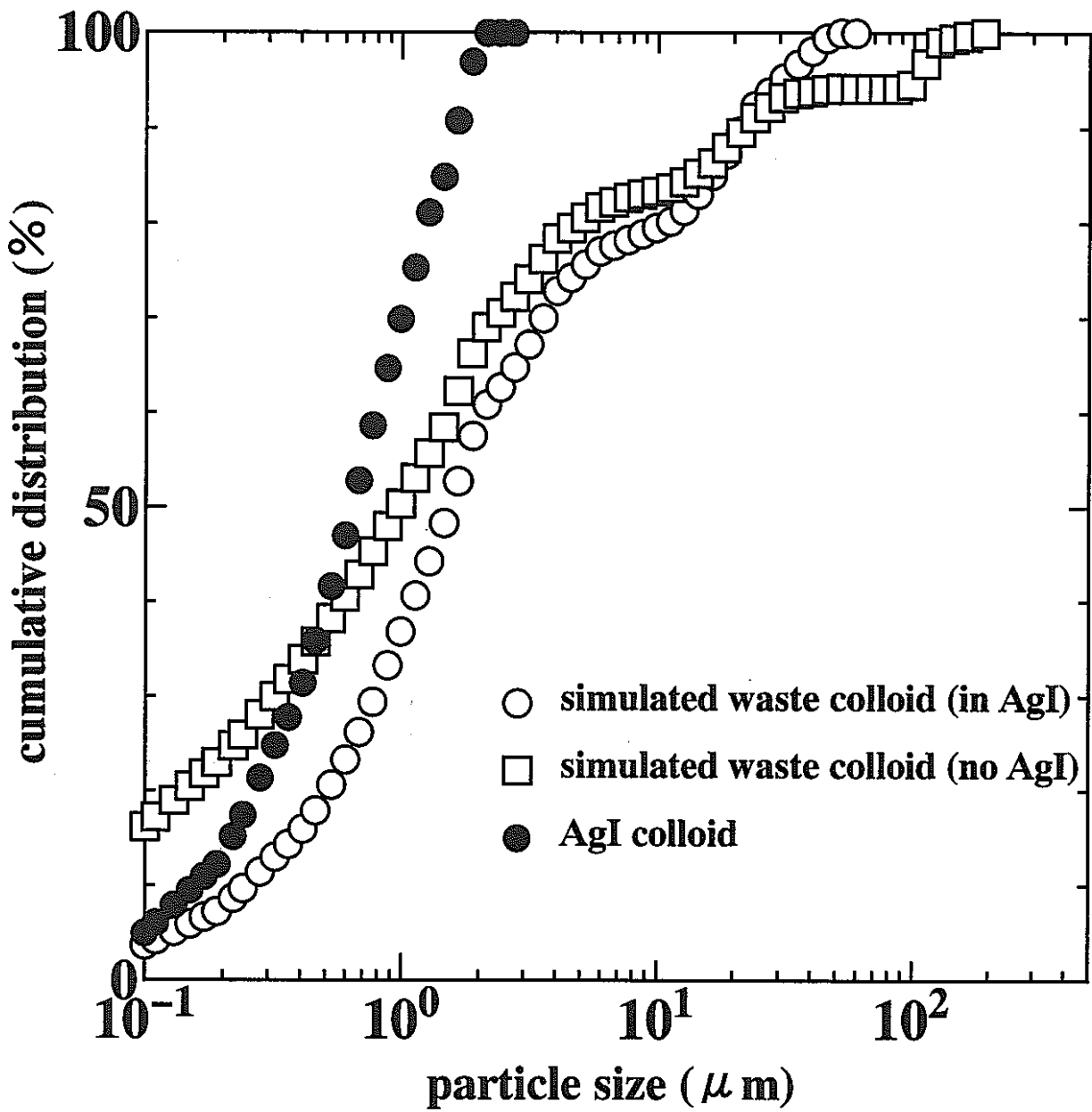


图-7 累积粒径分布

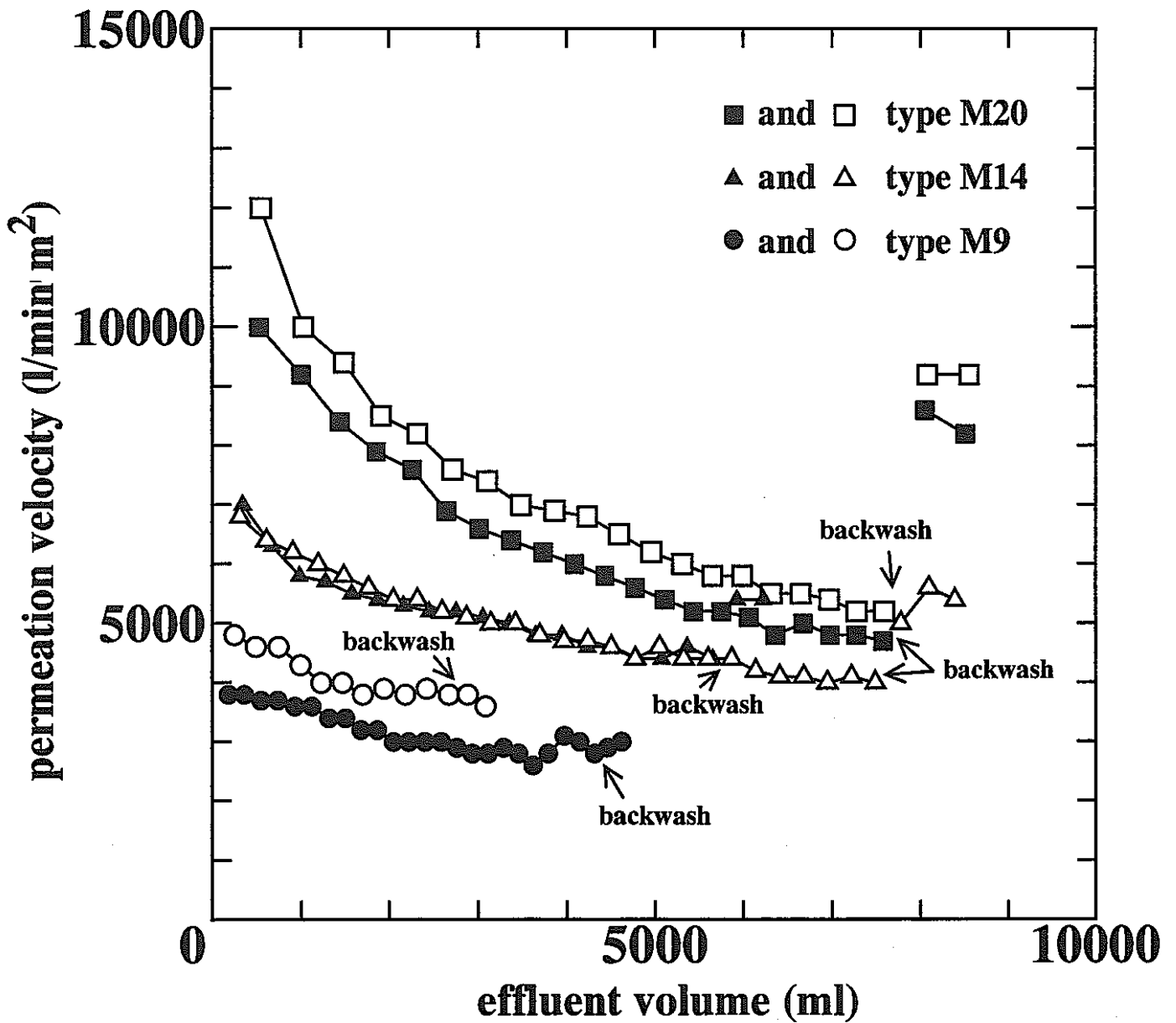


図-8 通液量と透水速度の関係
(カーボセツプフィルタ)

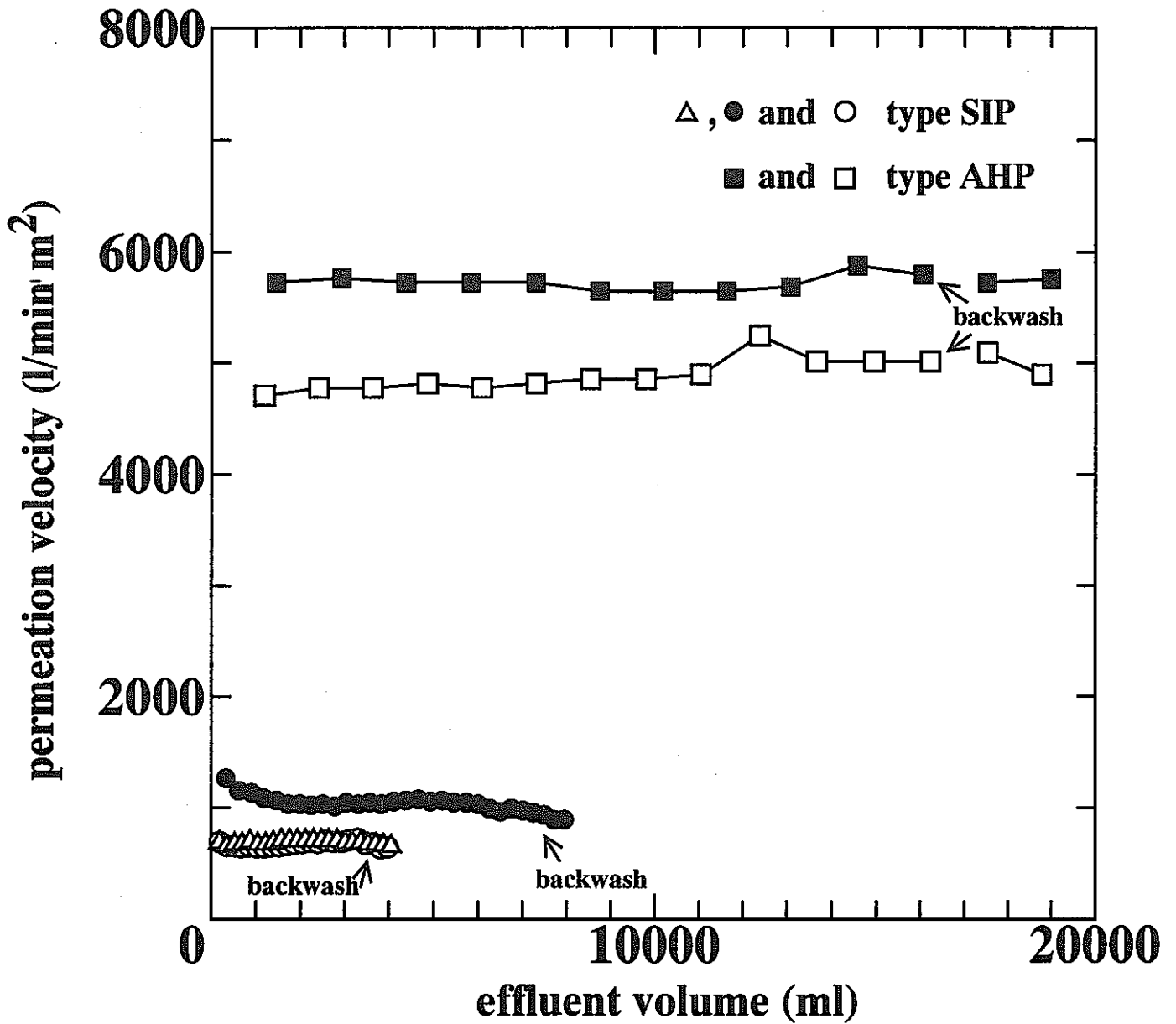


図-9 通液量と透水速度の関係
 (UF型ペンシルモジュール)

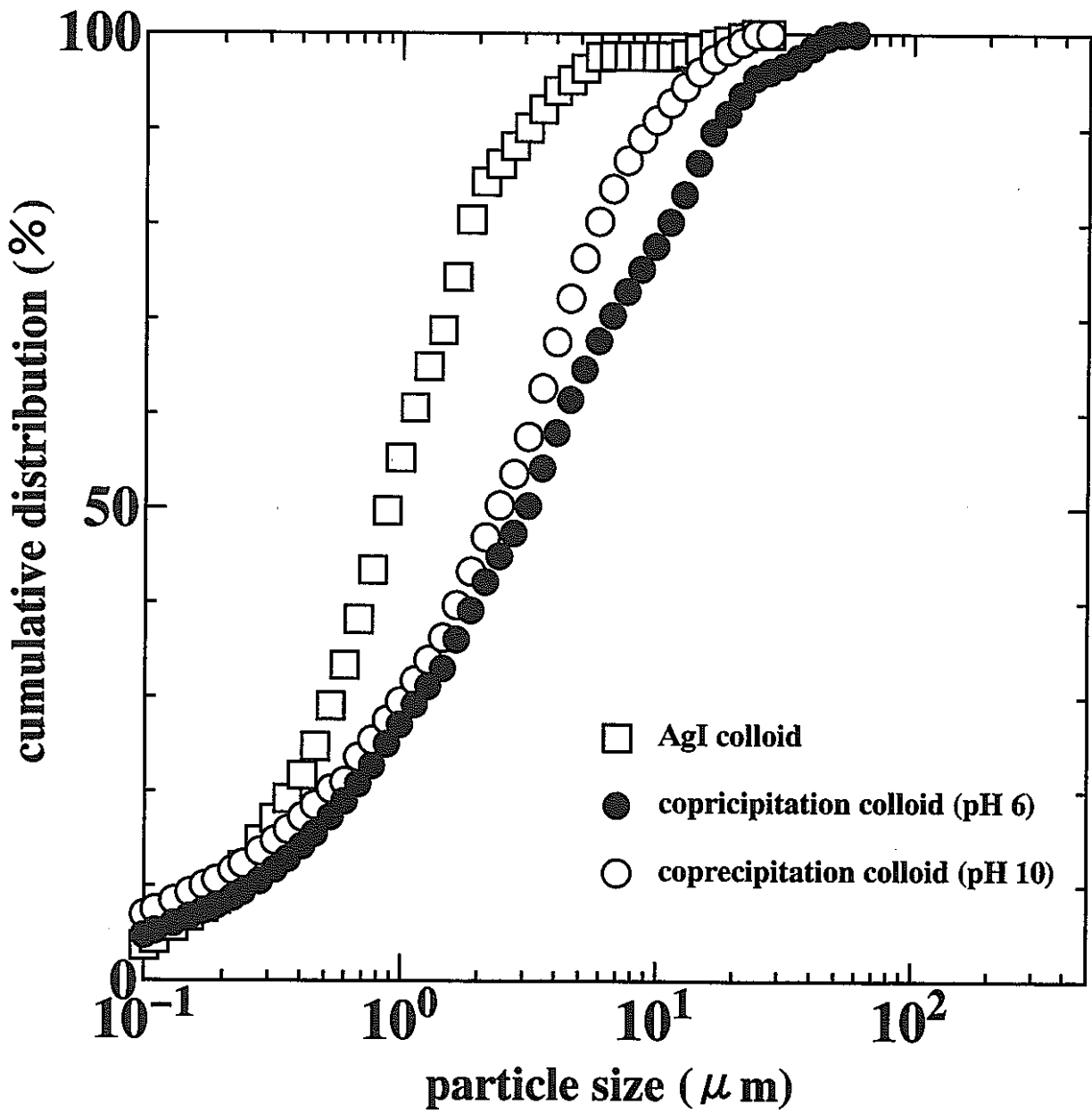
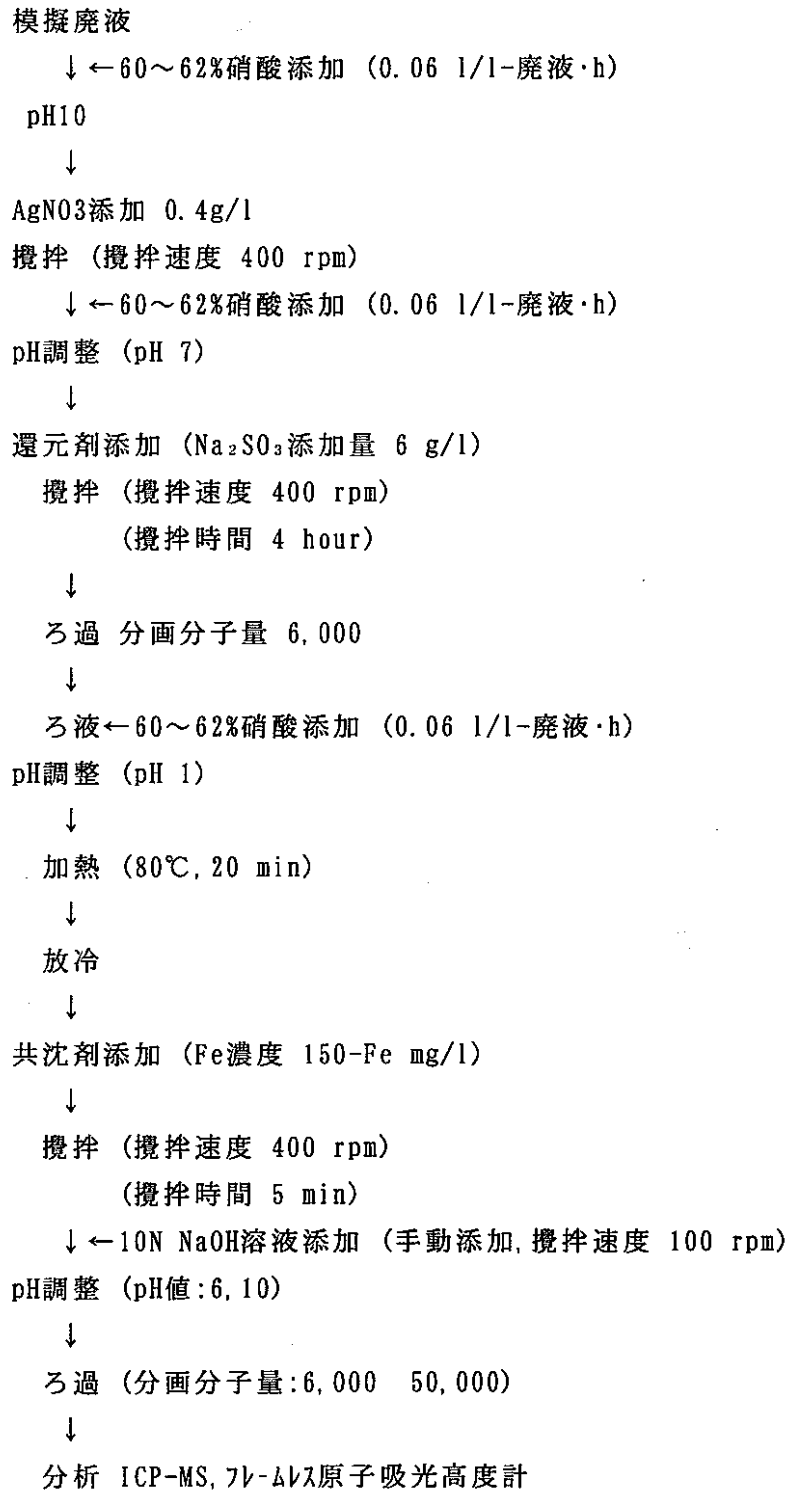


图-10 累积粒径分布

図-11 共沈処理試験フロー



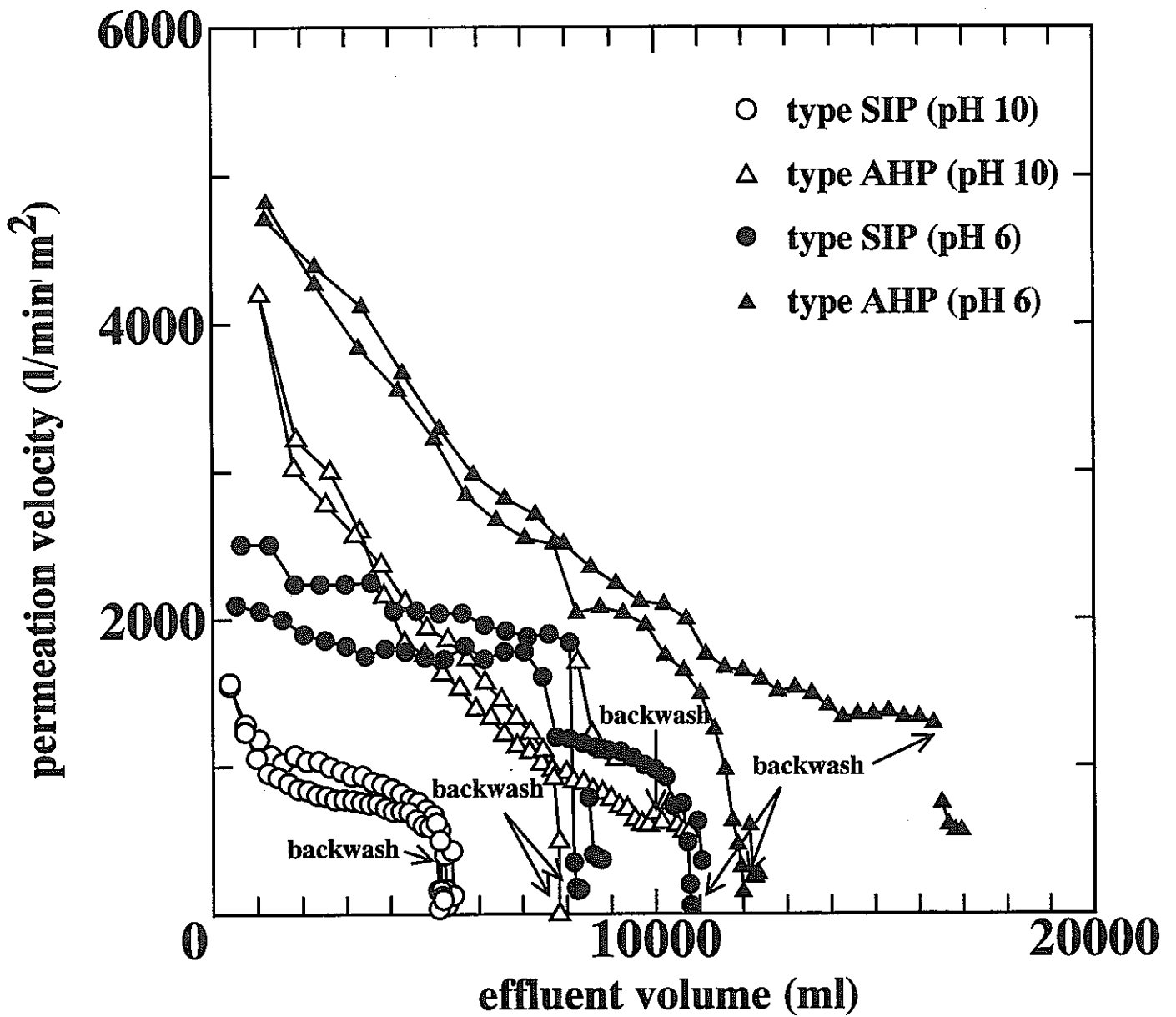


図-12 通液量と透水速度の関係

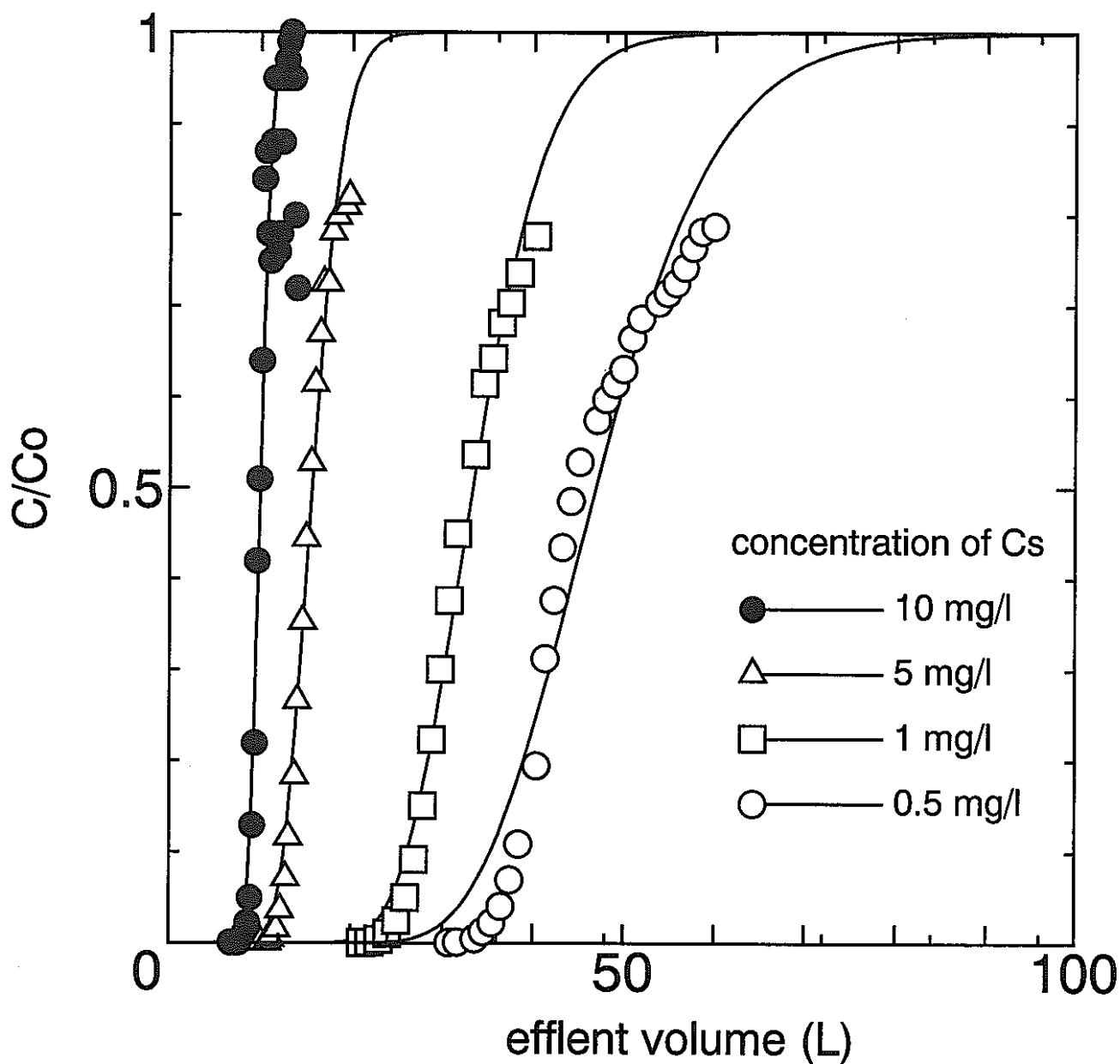
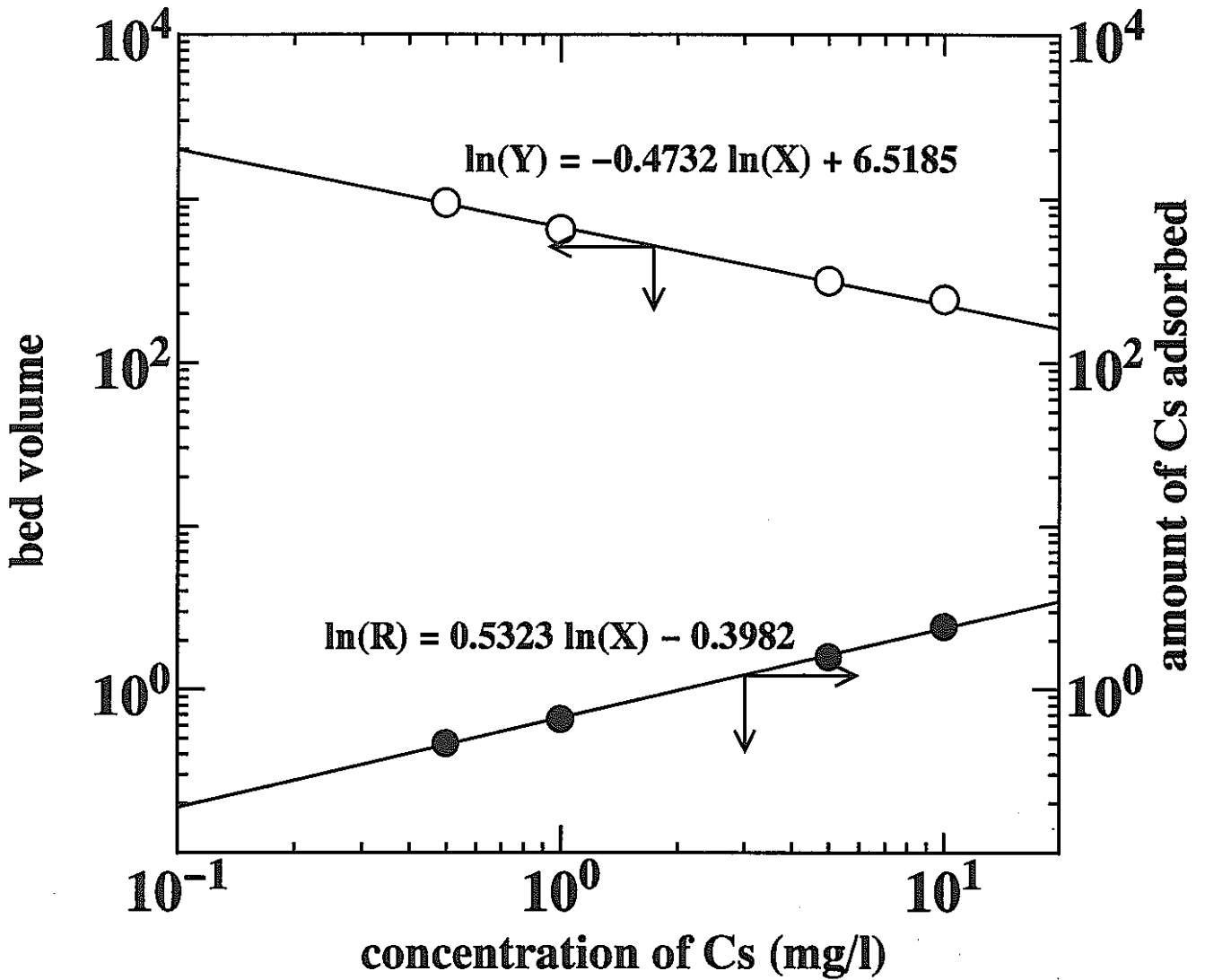


圖-13 Cs吸着劑破過曲線



bed volume = effluent volume(ml) / adsorbent volume(ml)

amount of Cs adsorbed = amount of Cs to break point(mg) / adsorbent volume(ml)

図-14 Cs濃度と破過吸着剤量及びB.V.の関係

3 - 6

廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス
固定化試験

神崎 学

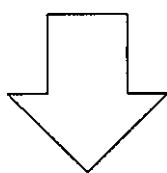
平成8年度LTS成果報告資料

「廃ヨウ素吸着剤の銅マトリックス固化試験」

平成9年6月
TRU廃棄物処理研究Gr 神崎 学

【ヨウ素に関する問題点】

- I-129の半減期（約 10^7 年）が長い。
- ヨウ素吸着剤で捕集されるヨウ素はAgIの形態で保持されるが、地層の還元性環境では $\text{AgI} \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$ となる傾向にある。
- 揮発性で高温での処理が困難。



【固化体に求められるもの】

- 長期安定である。
- 還元性環境でヨウ素の閉じ込め性に優れている。
- 固化処理時にヨウ素の揮発を抑制する。

【研究の目的】

地層の還元性環境において高耐食性が期待される銅をマトリックス材として、HIP(熱間静水圧加圧)処理を用いた固化試験を行い、その可能性について調べる。

【試験の内容】

1. 固化処理試験
 - a) ヨウ素吸着処理
 - b) HIP処理

2. 固化体特性評価試験
 - a) 見かけ密度の測定
 - b) 組織観察
 - ・ 空孔、ミクロ組織
 - ・ ヨウ素分布
 - c) 腐食試験
 - d) ヨウ素放出試験
 - e) 熱分析測定

1. 固化処理試験

a) ヨウ素吸着処理

(1) 供試材

- AgX (銀-X型ゼオライト、ラサ工業社製)
- AgS (銀-シリカゲル、Süd Chemie社製)

(2) 処理方法

AgX : 脱水 (500°C × 70h) → ヨウ素吸着 (100°C × 400h)

AgS : ヨウ素吸着 (150°C × 200h) → 脱水 (400°C × 20h)

(3) 処理結果

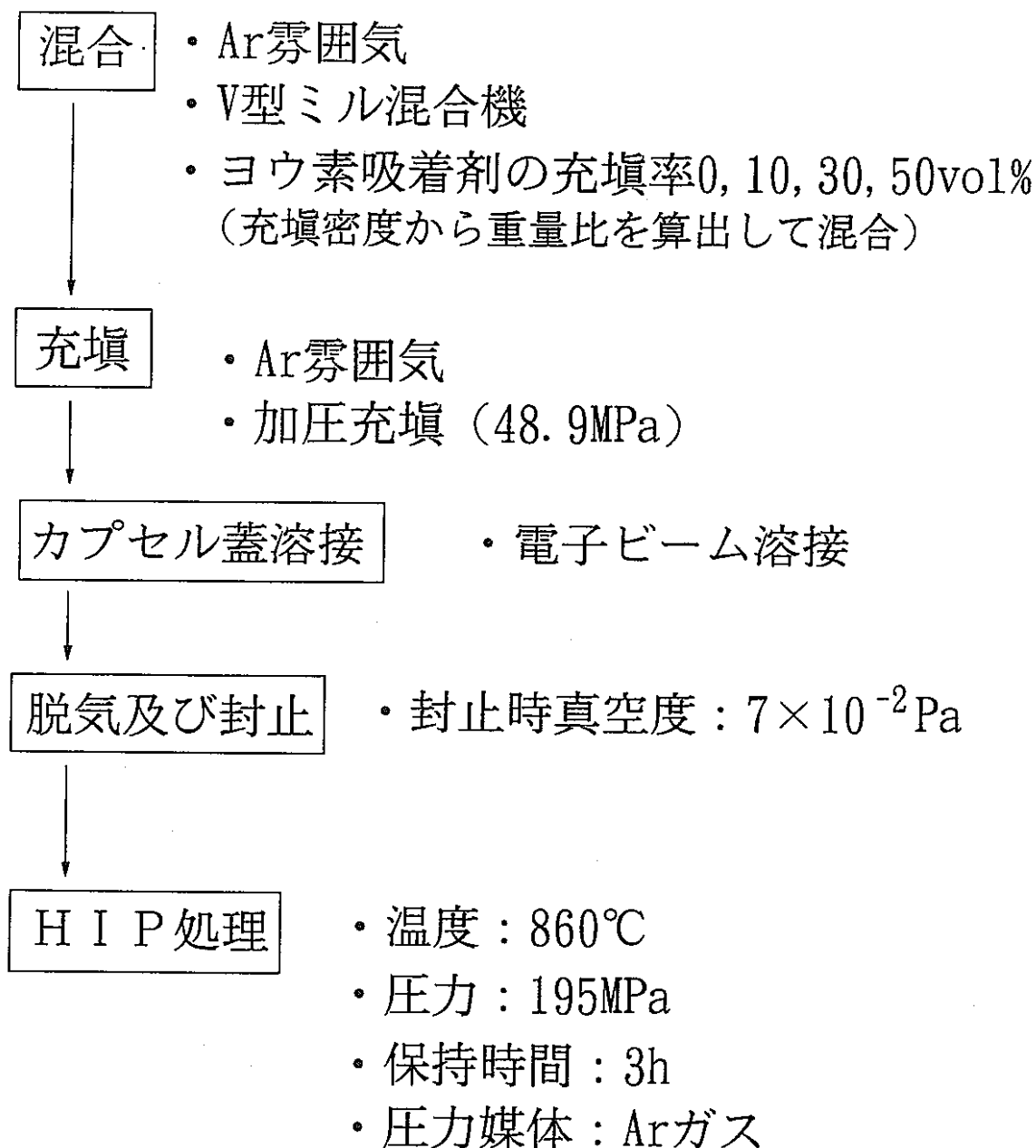
	ヨウ素吸着率
AgX	14.6wt%
AgS	6.95wt%

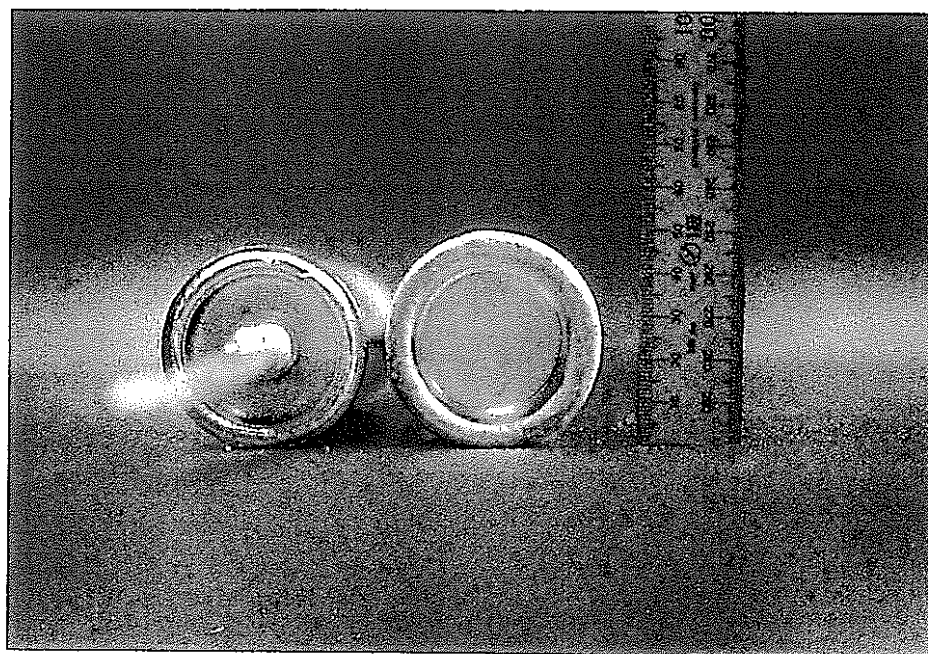
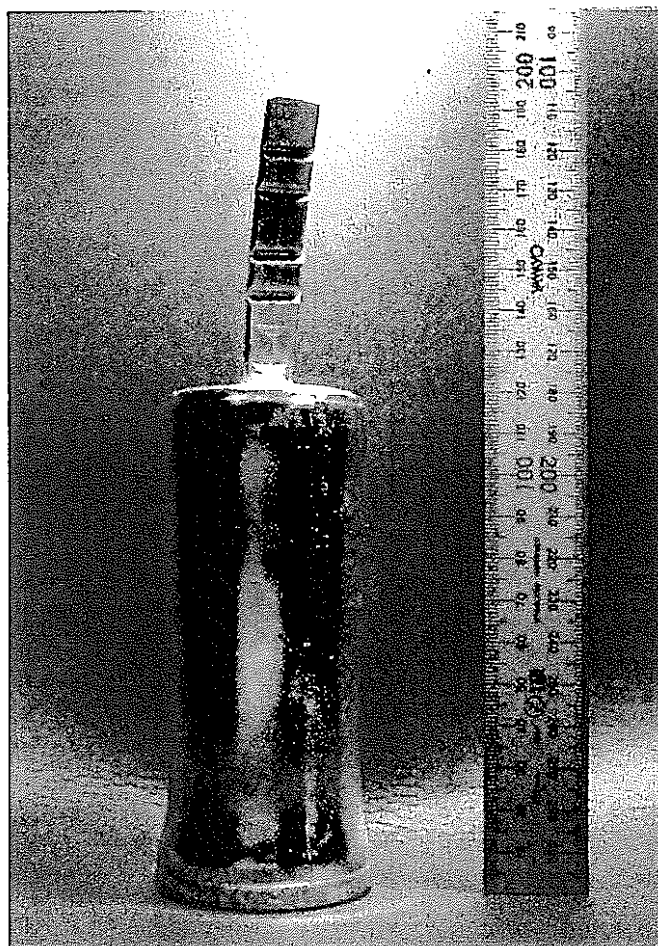
b) H I P 処理

(1) 供試材

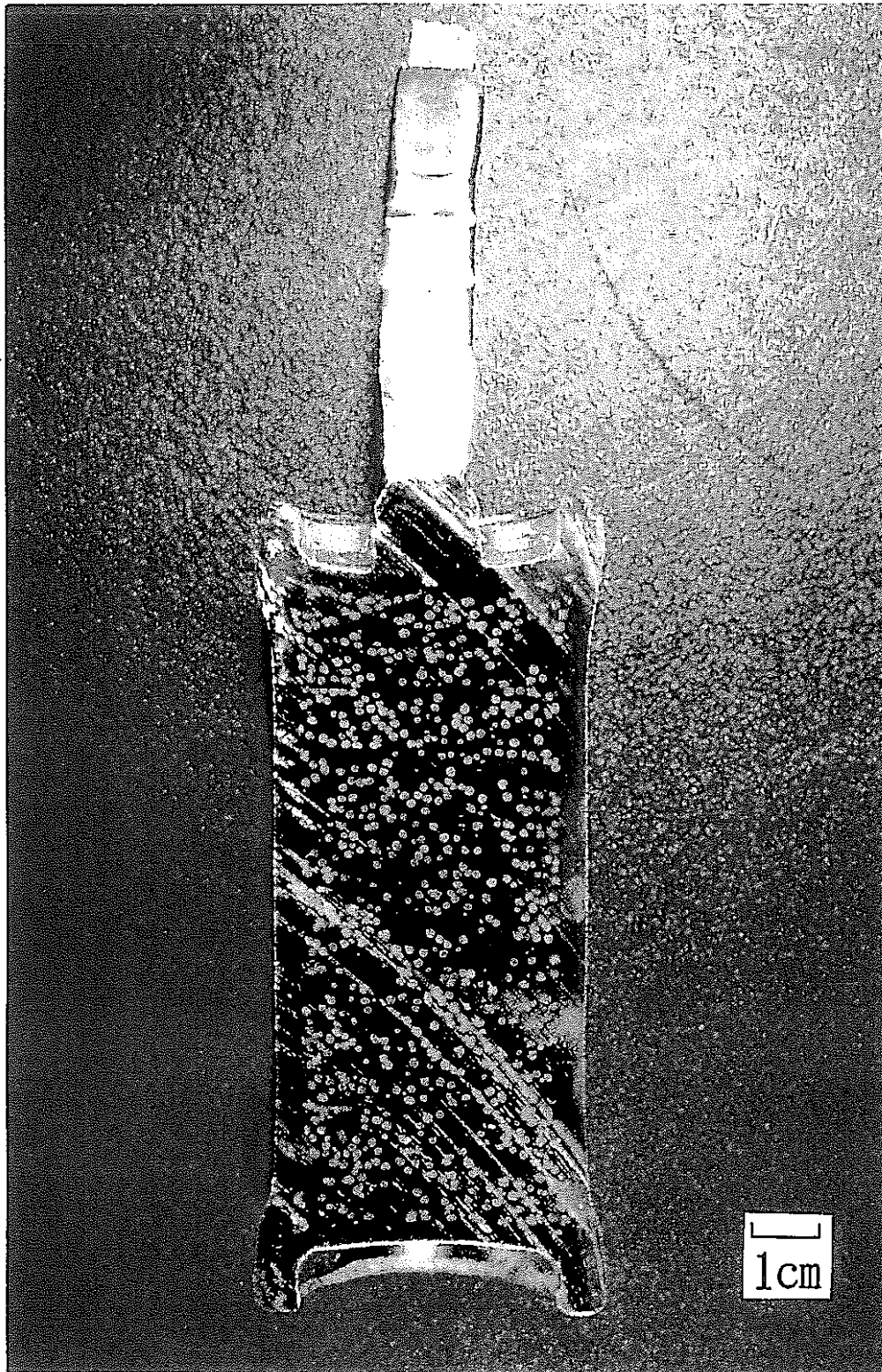
- ・ ヨウ素吸着剤 (AgX, AgS)
- ・ 銅粉末 (100~200mesh、Cu ≥ 99.85wt%)
- ・ 銅カプセル (JIS C1220 Cu ≥ 99.90wt%、肉厚3mm)

(2) 処理手順





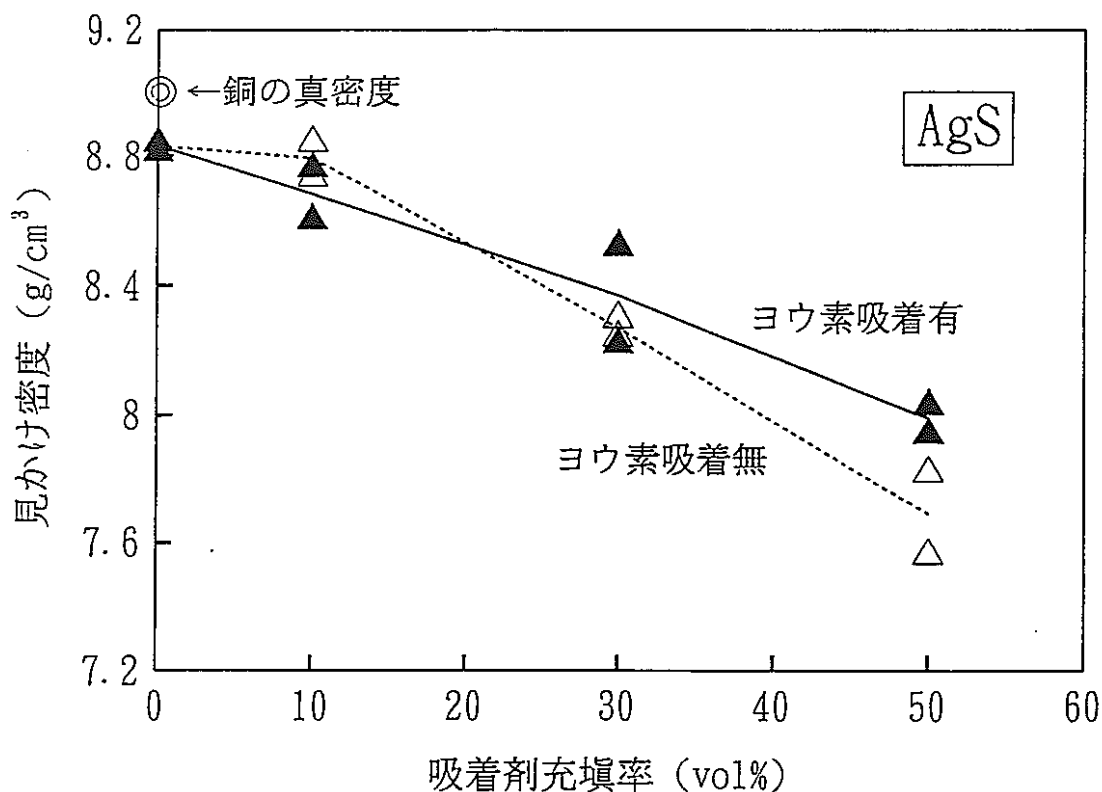
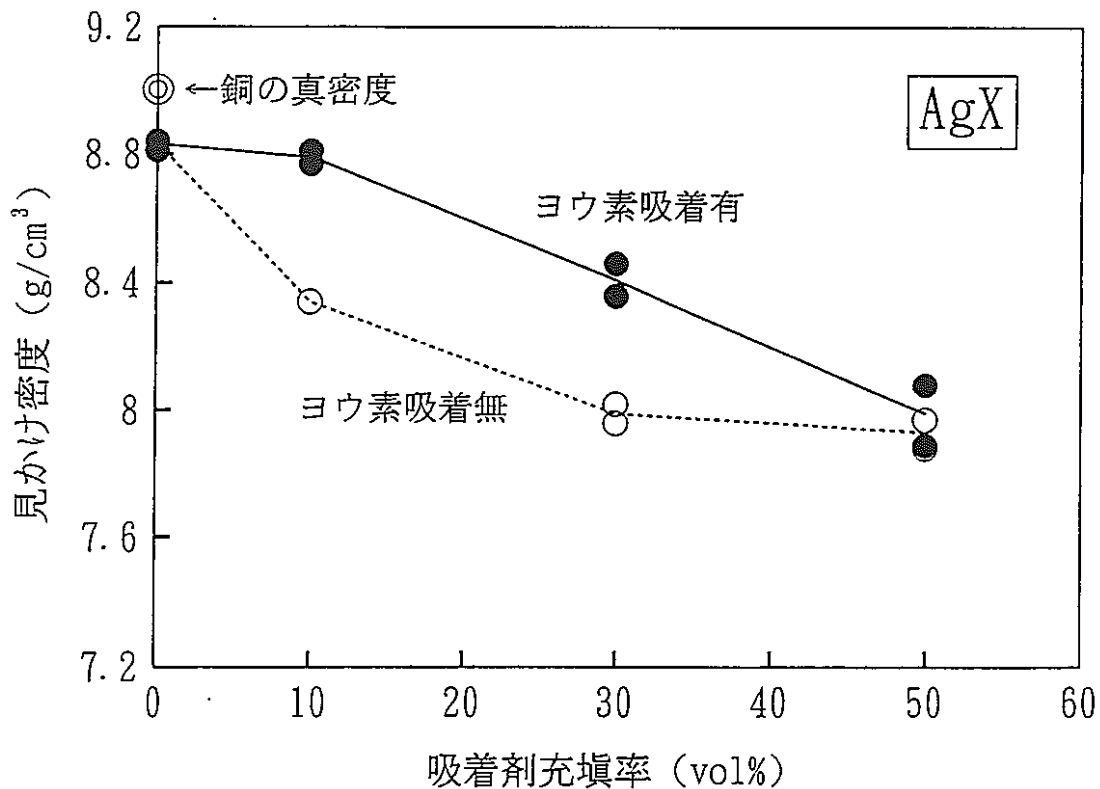
銅H I P 固化体外觀



銅HIP固化体断面
(AgX50vol%, ヨウ素吸着有)

2. 固化体の特性評価試験

a) 見かけ密度の測定（定容積膨張法）

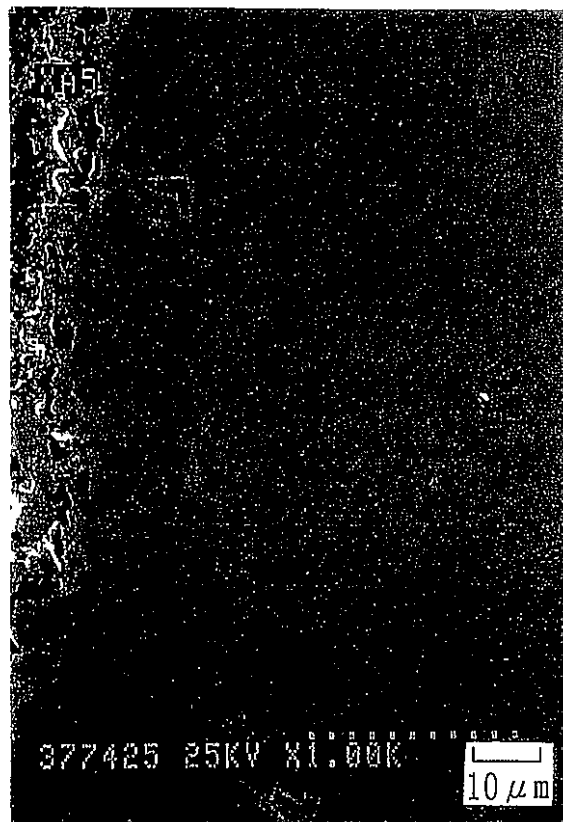


b)組織観察

- ・空孔分布の観察

AgX
↓

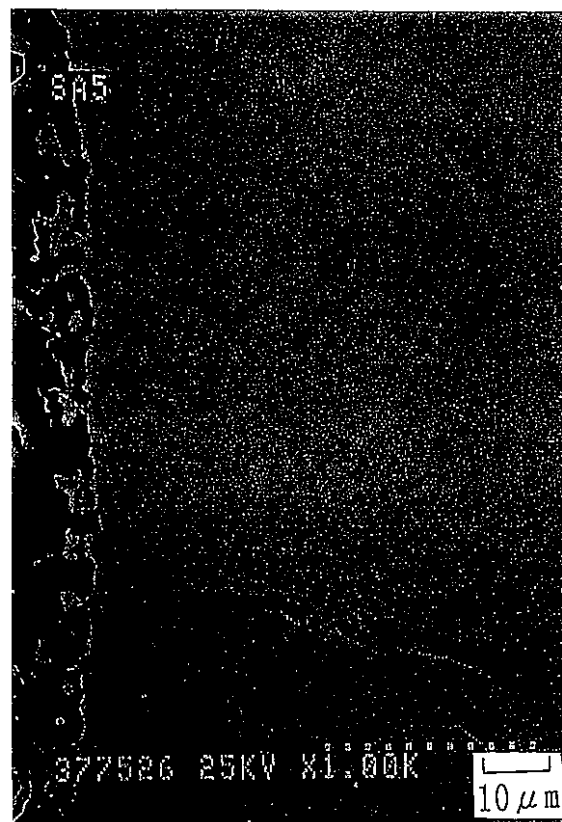
銅
↓



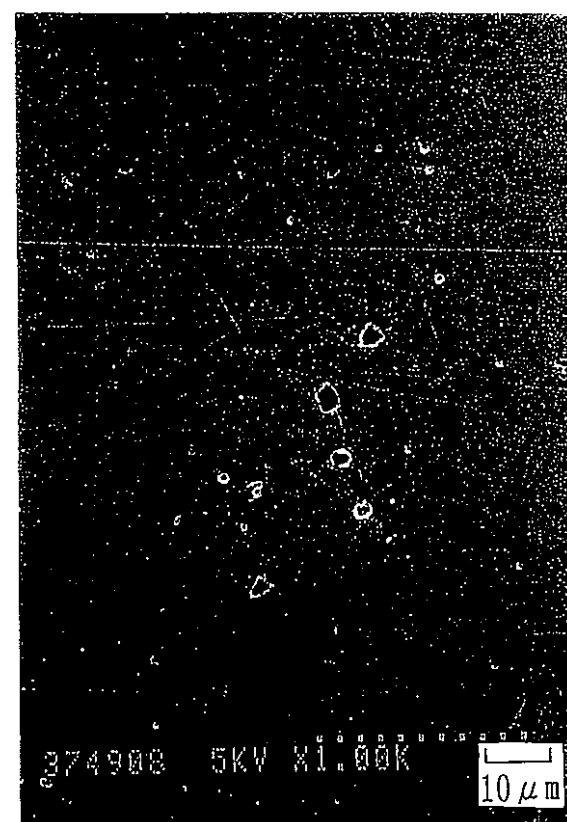
AgX50%(ヨウ素吸着)

AgS
↓

銅
↓



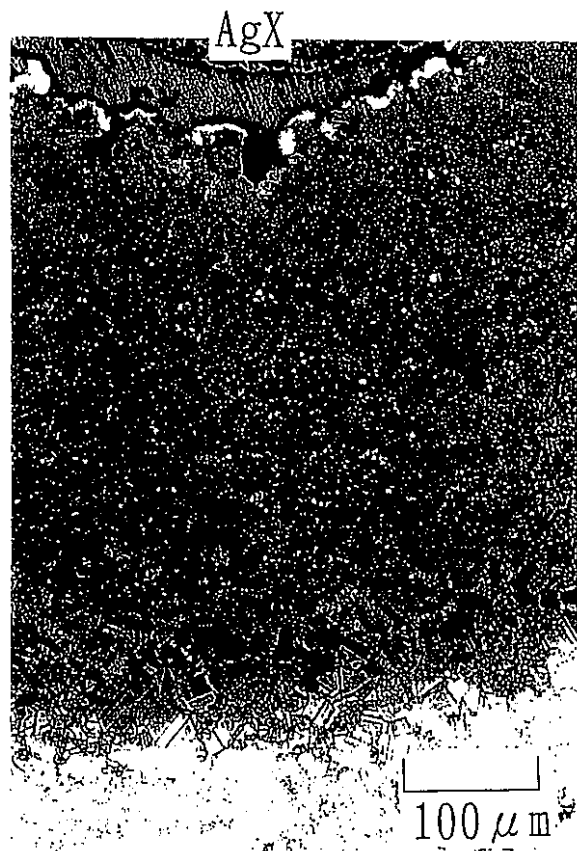
AgS50%(ヨウ素吸着)



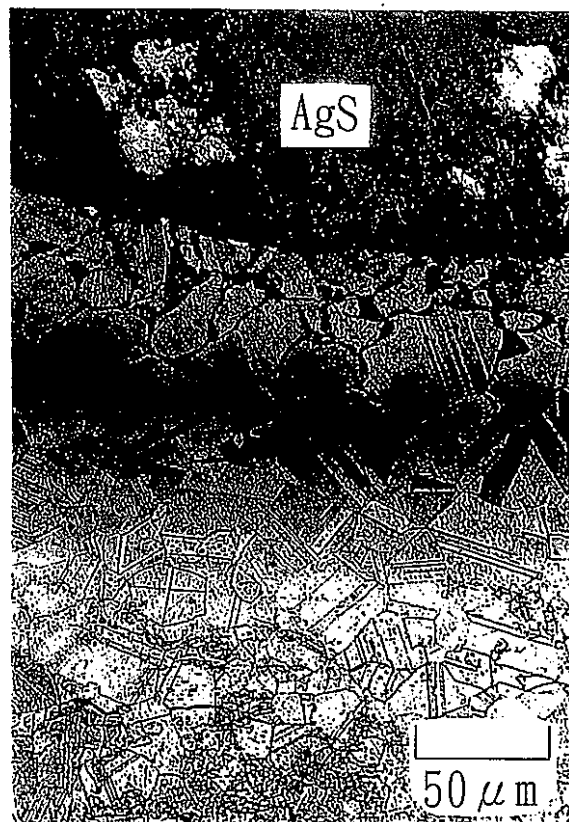
Cu100%

断面SEM写真

・ ミクロ組織の観察



AgX50%(ヨウ素吸着)



AgS50%(ヨウ素吸着)

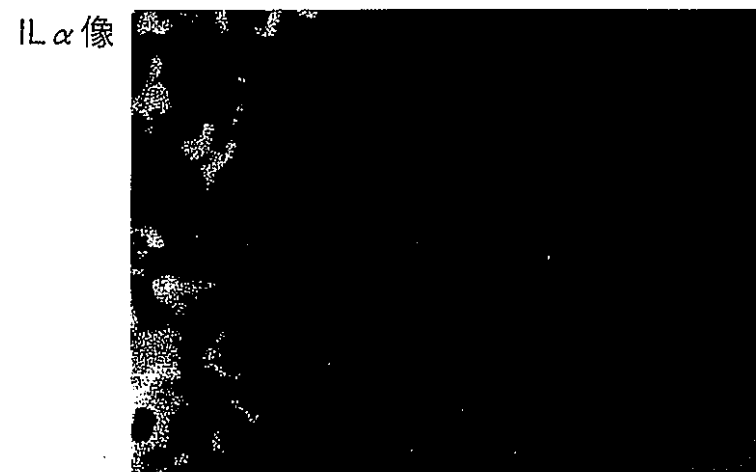
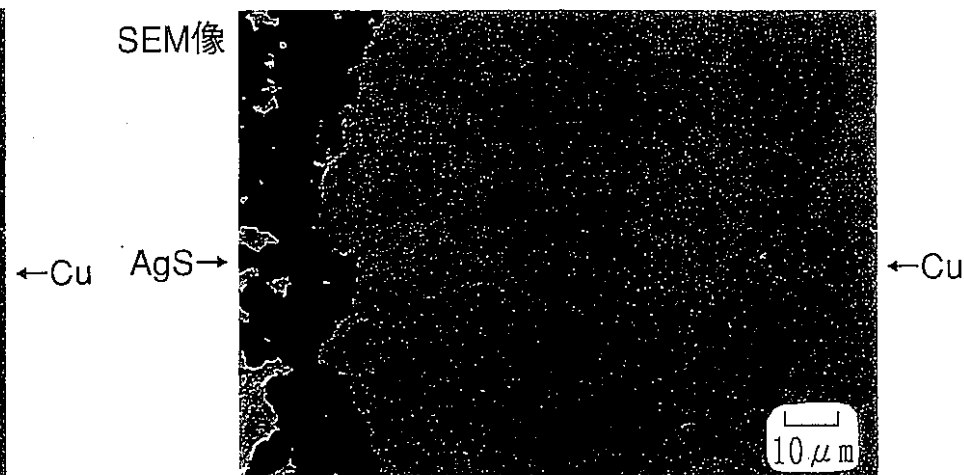
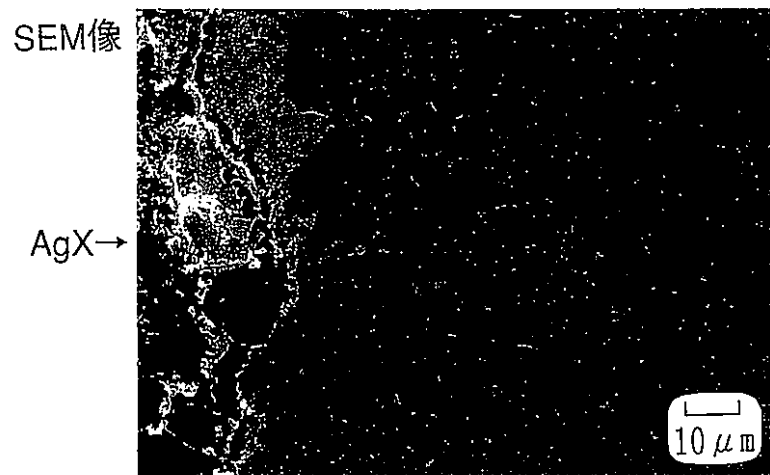


Cu100%

エッチング後の断面光顕写真

・ヨウ素分布の測定

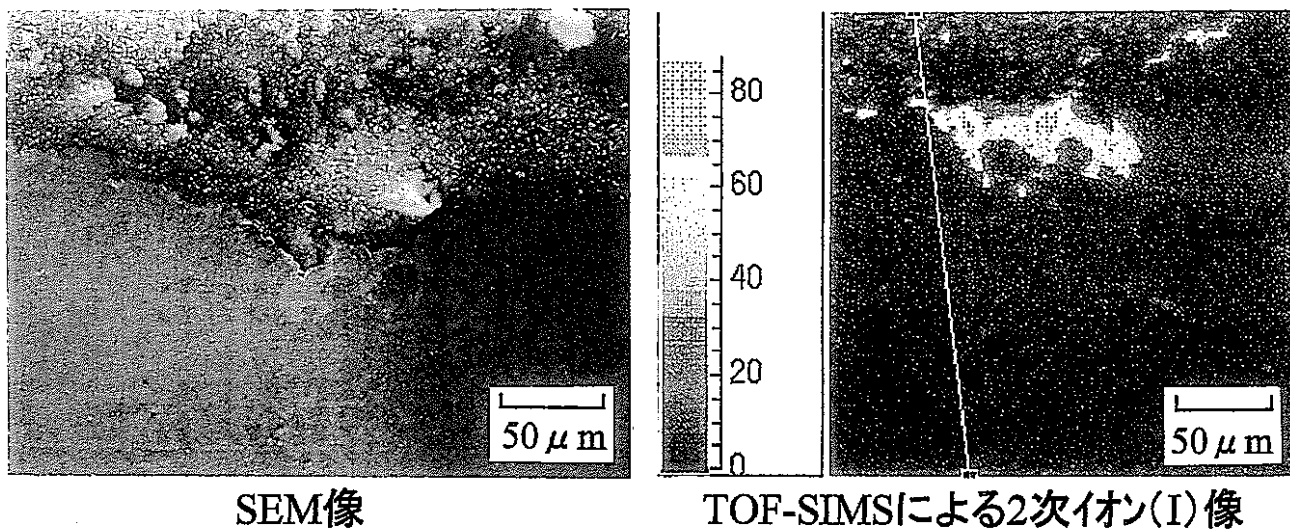
(1) 微視的観察 (ヨウ素吸着剤近傍)



AgX50%(ヨウ素吸着)

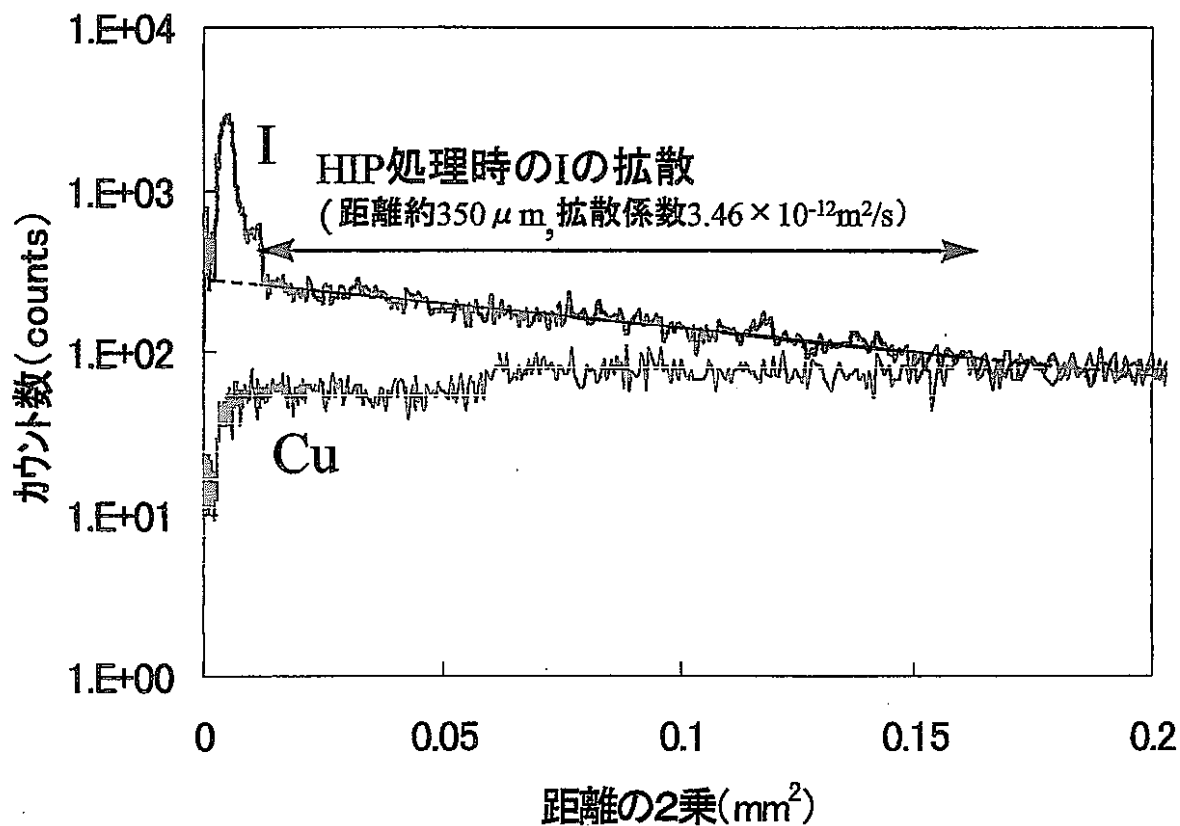
AgS50%(ヨウ素吸着)

EPMAによるヨウ素のマッピング



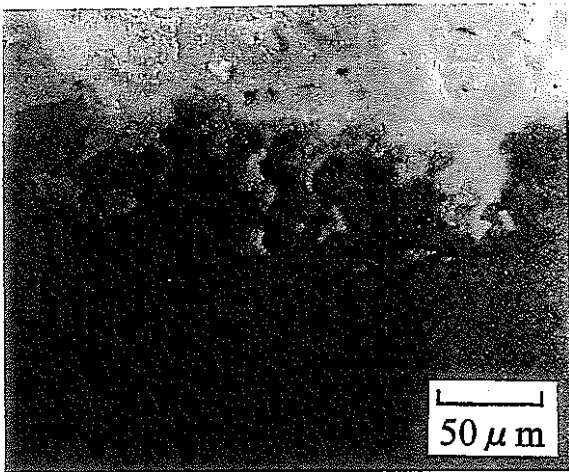
SEM像

TOF-SIMSによる2次イオン(I)像

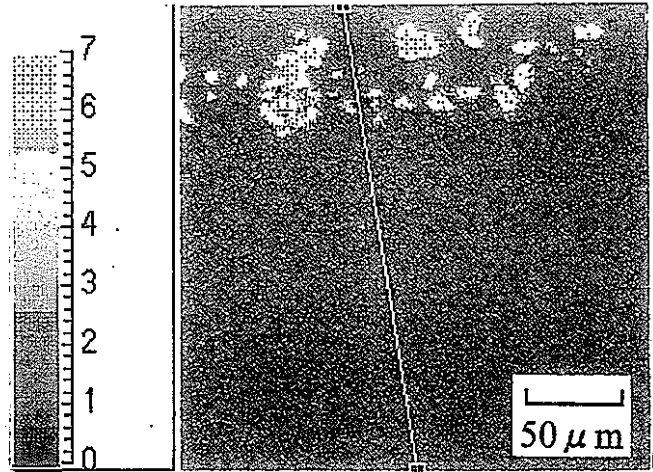


ライン分析結果

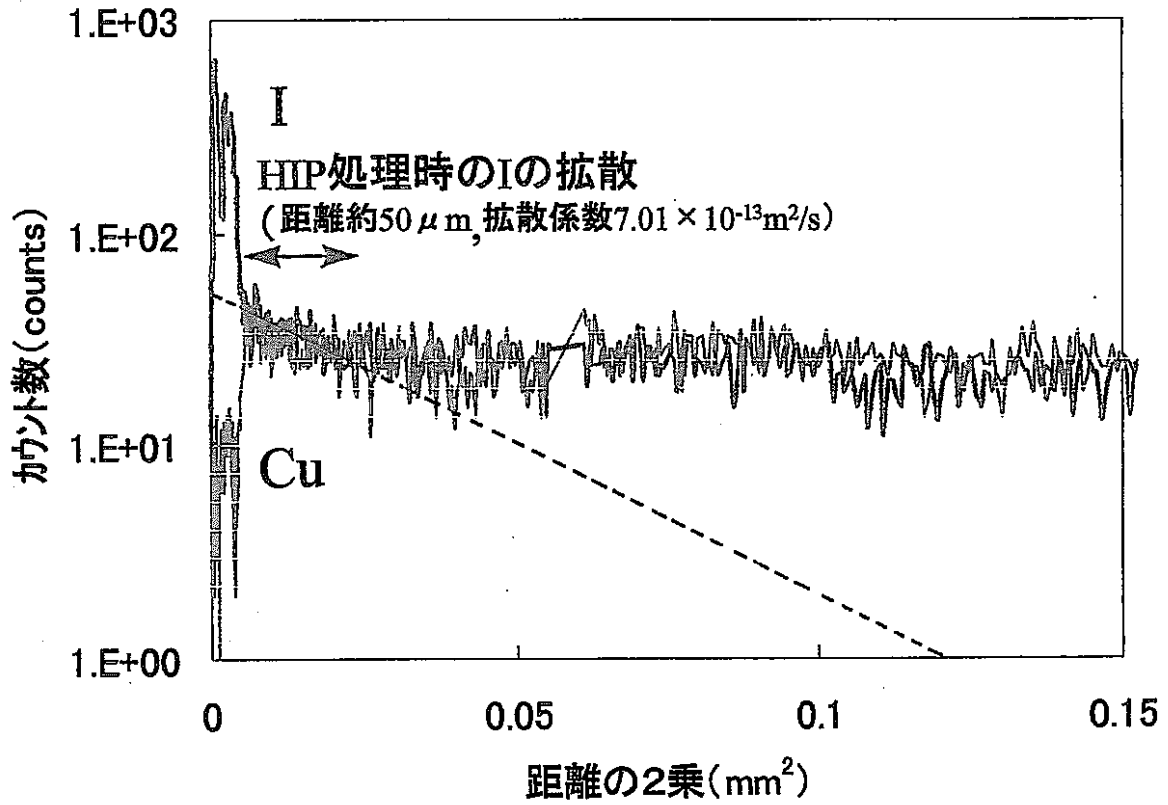
TOF-SIMSによるヨウ素の分布測定
(AgX50%(ヨウ素吸着))



SEM像



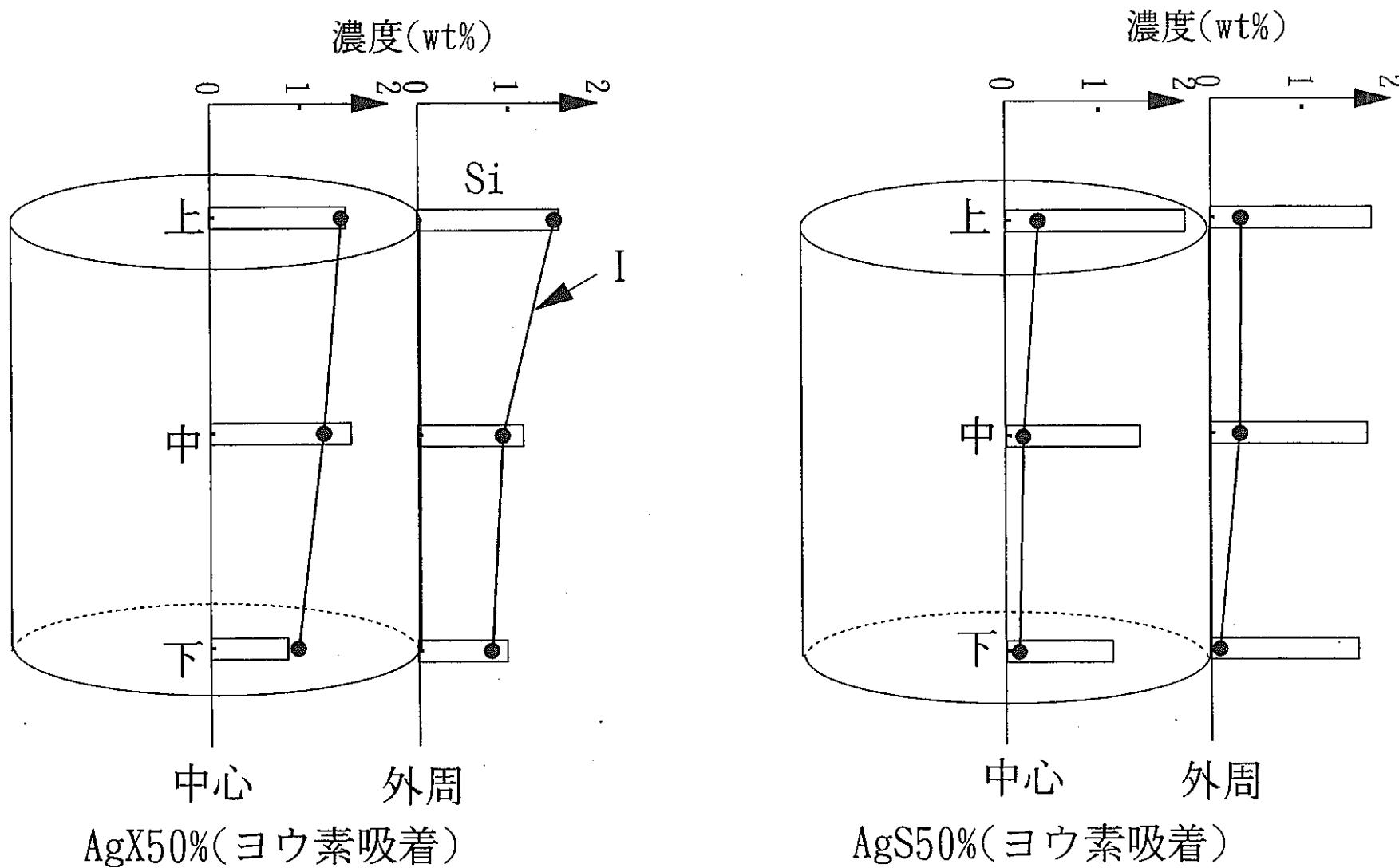
TOF-SIMSによる2次イオン(I)像



ライン分析結果

TOF-SIMSによるヨウ素の分布測定
(AgS50%(ヨウ素吸着))

(2)巨視的観察 (固化体中のばらつき)



ICP-発光分光法による元素分析結果

c) 腐食試験

(1) 分極測定

【測定条件】

溶液：飽和Ca(OH)₂

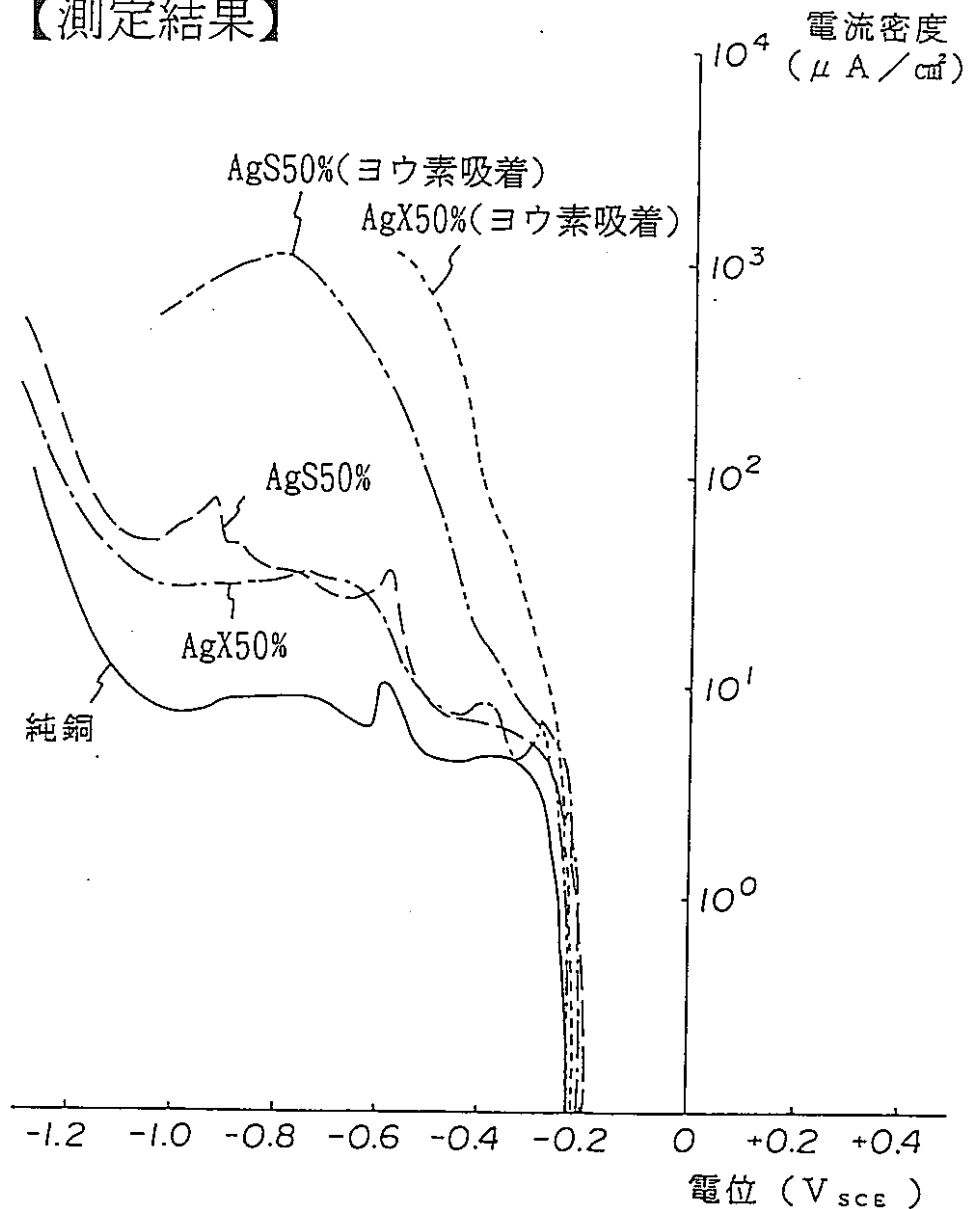
温度：50℃

溶存酸素量：≤10ppb

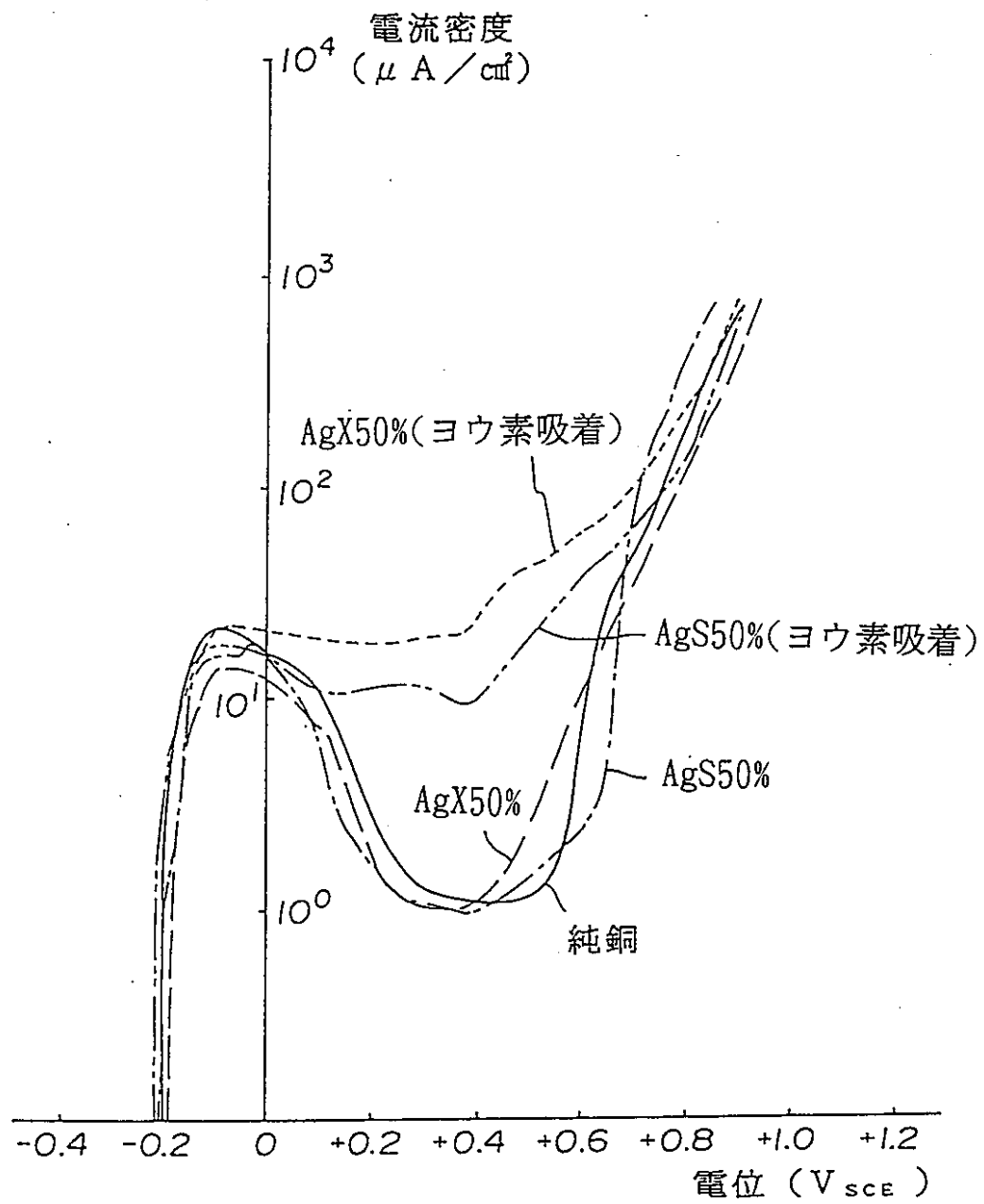
電位掃引速度：20mV/min

比較材：純銅（溶解）

【測定結果】



カソード分極挙動



アノード分極挙動

(2)浸漬試験

【試験条件】

溶液：Ca(OH)₂飽和水

温度：50℃

SA/V比：0.01mm²/mm³

雰囲気：大気平衡(空気バブルリング)

脱気(DO ≤ 10ppb)

浸漬期間：3, 14, 56, 91日

試験片は固化体から1cm角程度に切り出し
表面を#600ペーパー研磨して作製。

【測定方法】

- ・腐食減量から腐食速度を算出。
- ・浸出液中の元素(ヨウ素等)をICP-AESで
定量分析し、ヨウ素の規格化浸出率を
以下の式を用いて算出。

(ブランク値はヨウ素無し固化体では
ヨウ素量が<10ppmであることを確認)

$$C_i = \frac{A_i}{A_0} \times \frac{m_0}{S_0} \times \frac{1}{t}$$

C_i：i元素の規格化浸出率 (g/cm²d)

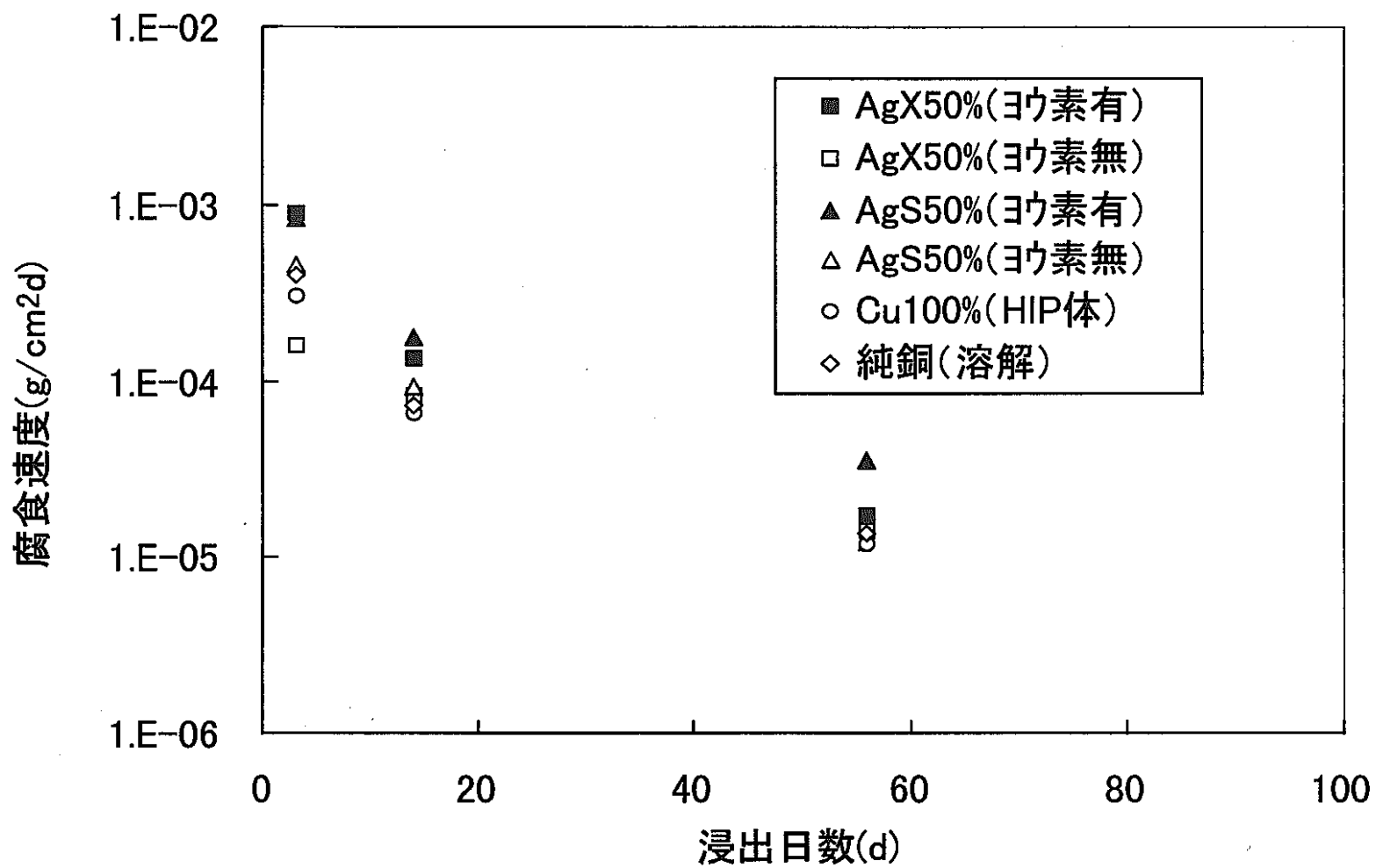
A_i：i元素のt日後の浸出量(g)

A₀：i元素の初期量(g)

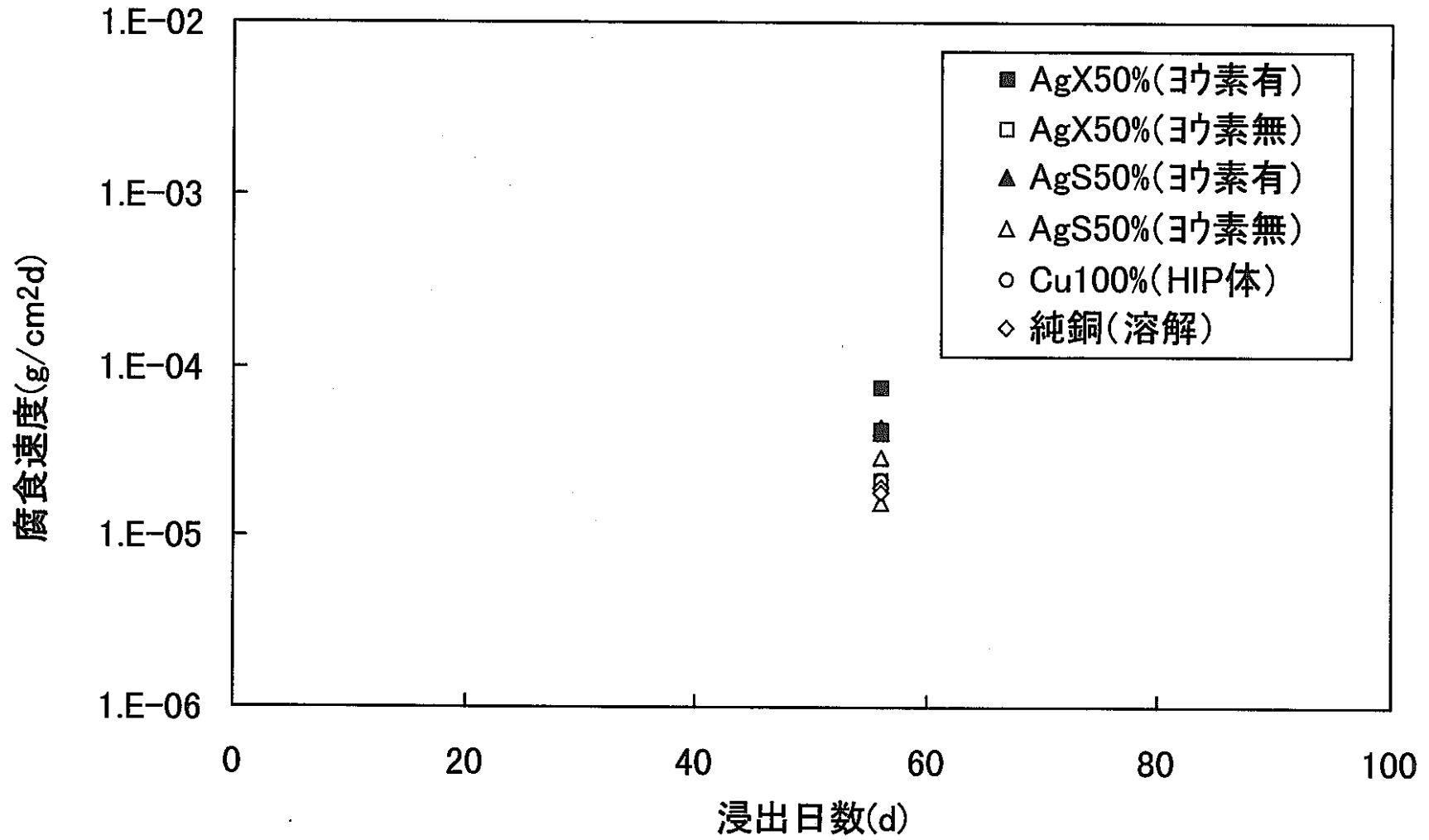
m₀：固化体の初期重量(g)

S₀：固化体の初期表面積(cm²)

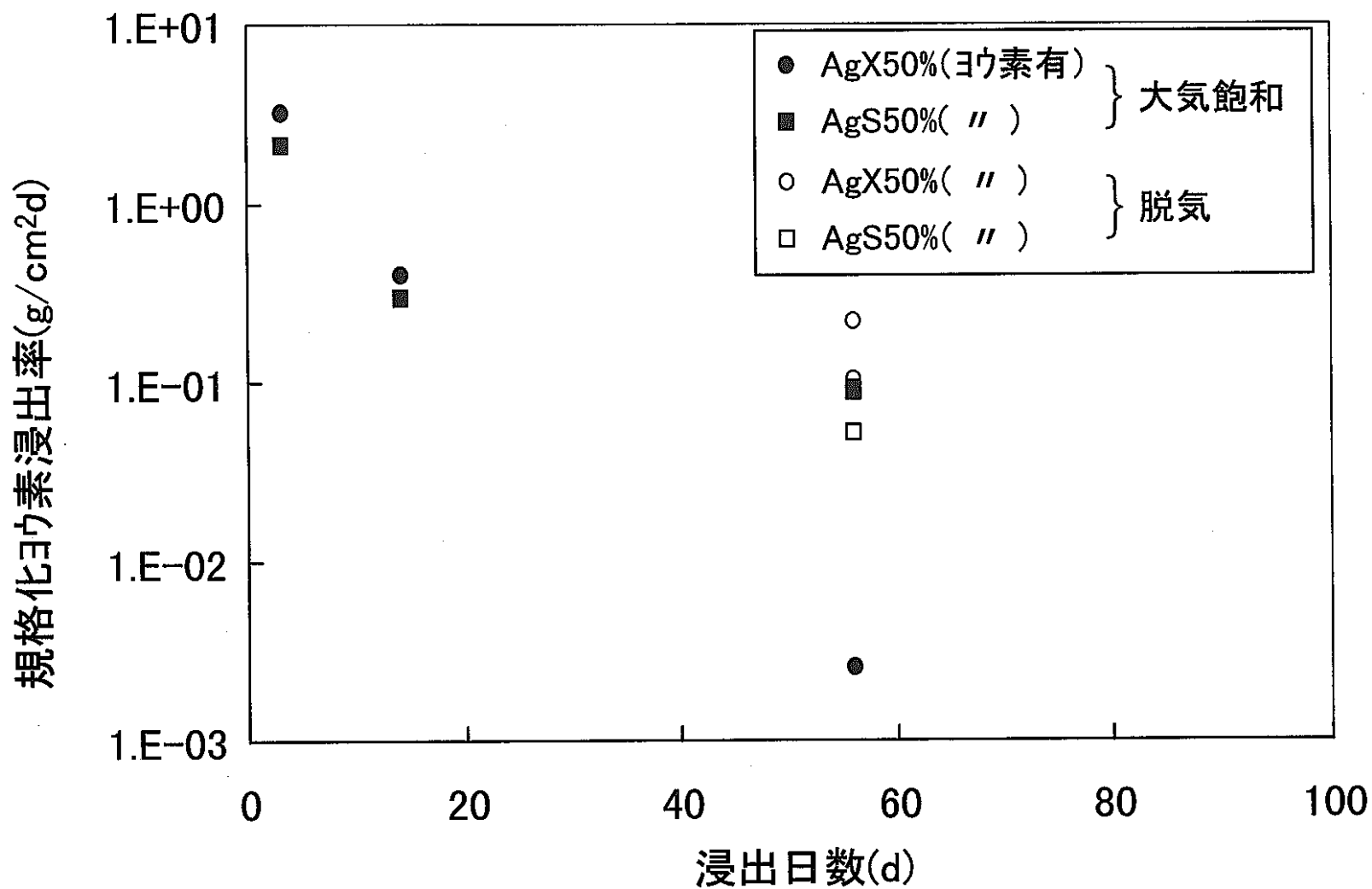
t：時間(d)



銅HIP固化体の腐食速度(大気飽和)



銅HIP固化体の腐食速度(脱気)



銅HIP固化体の規格化ヨウ素浸出率

d) 珩素放出試験

固化体から1cm角程度の試験片を切り出し、Arガス雰囲気中でガラスアンプルに封入し、一定温度で固化体から放出された珩素量を測定する。

【試験条件】

試料：AgX30%,AgS30%

雰囲気：アルゴン

温度：50,100,200℃

保持時間：500～3000h

(但し100,200℃は3000hのみ)

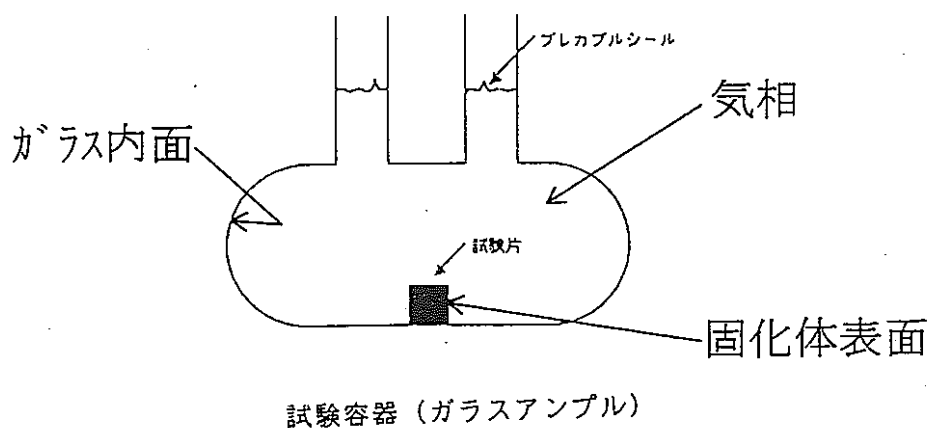
分析：ICP-MS

ブランク：各条件につき1個

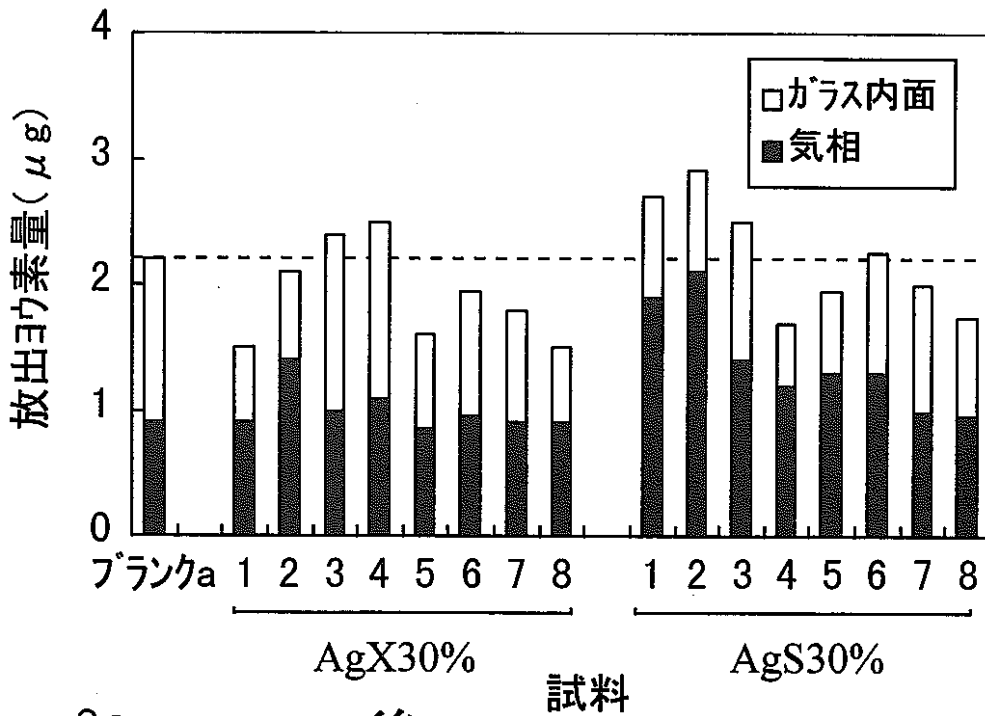
【測定方法】

固化体表面、アンプル内気相、アンプル内面の3カ所について珩素の定量分析を行った。

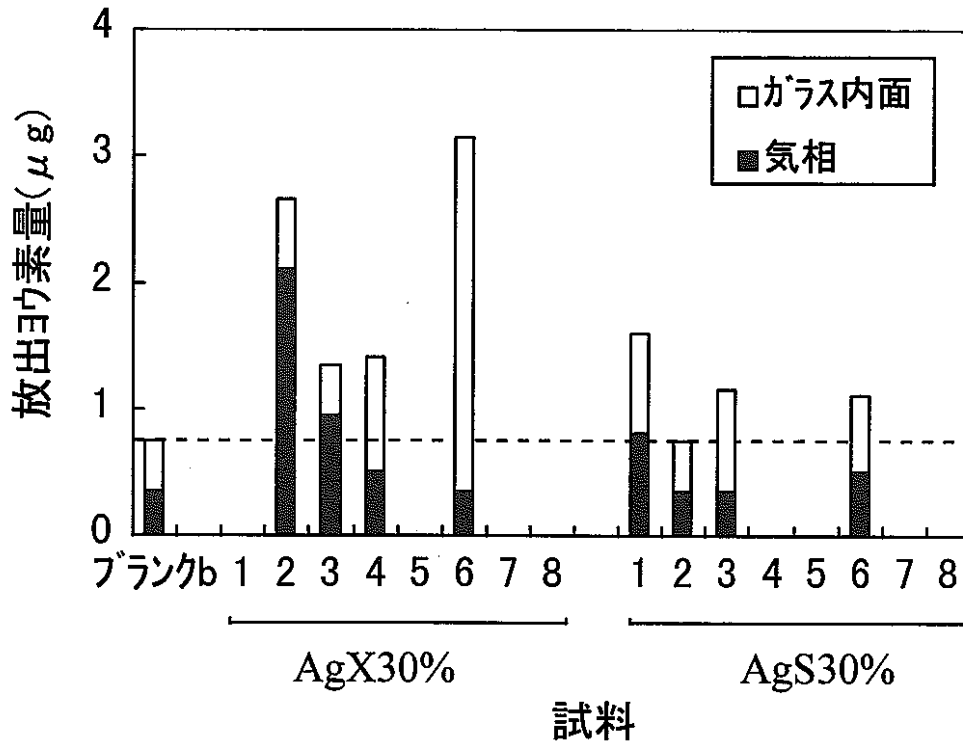
- 1) 固化体表面…今回は、試料間のばらつきが大きいことが主な原因で定量できなかった。
- 2) 気相…アンプルにArガスを通気し、排気をアルカリ還元性溶液(0.1MNaOH+0.1MNa₂S₂O₃)で捕集し分析する。
- 3) ガラス内面…ガラス内面をアルカリ還元性溶液で洗浄し、洗浄液を分析する。



a) 50°C × 500h後

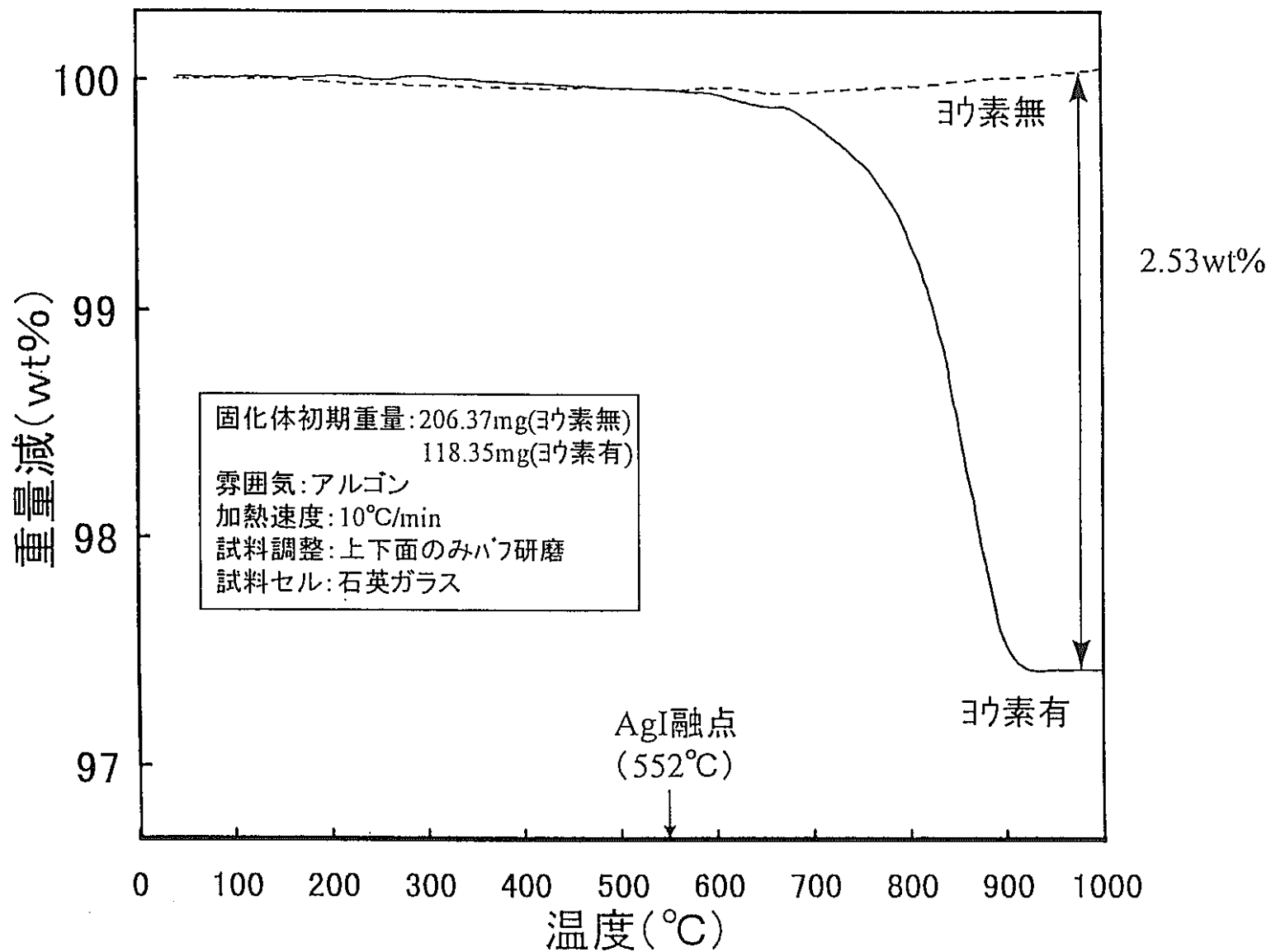


b) 50°C × 1000h後

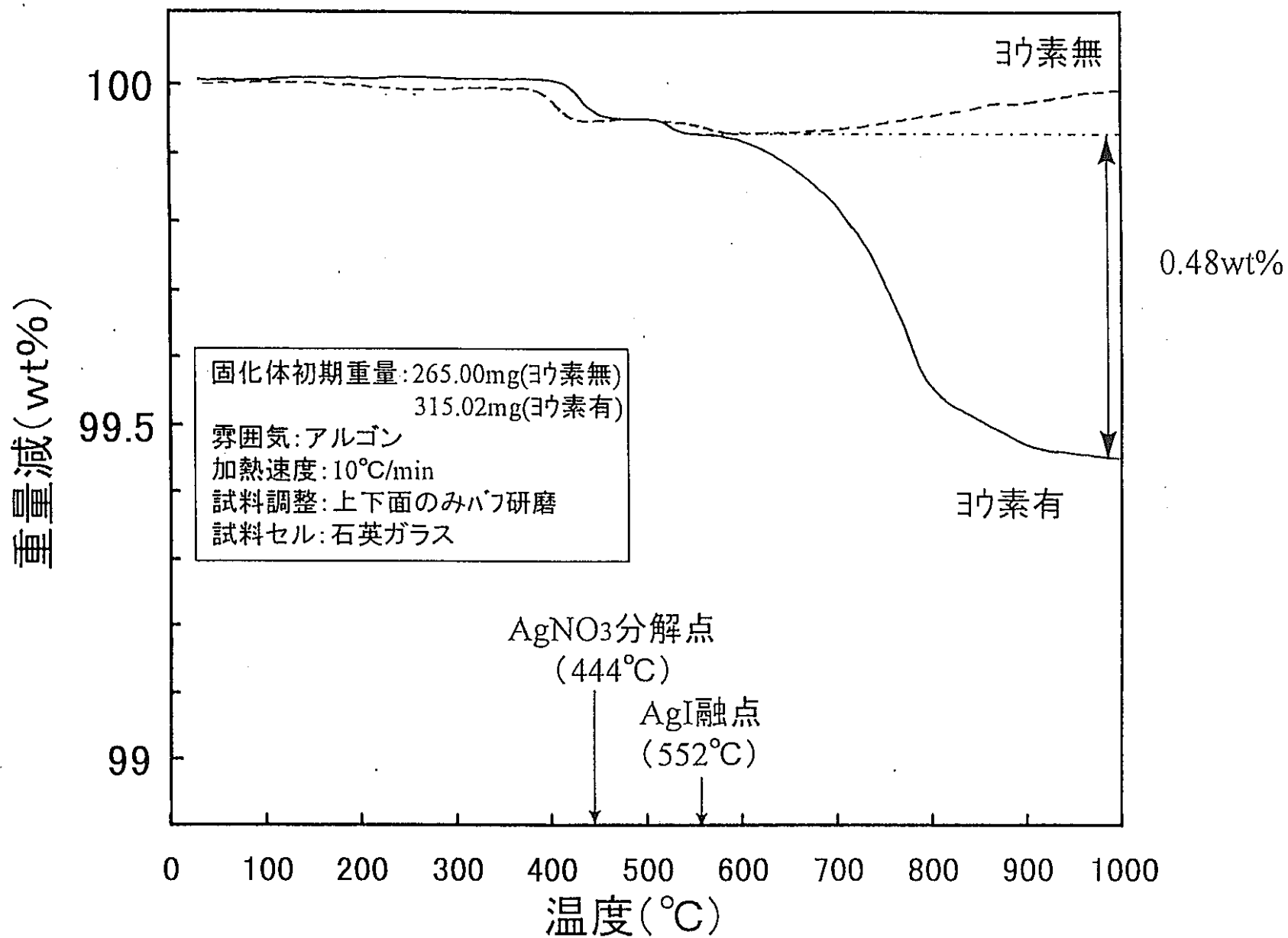


銅HIP固化体のヨウ素放出量
 固化体1cm角に含まれる初期ヨウ素量
 (HIP処理前のヨウ素吸着量からの推定値)
 AgX30%…60.5mg、AgS30%…17.1mg

e) 熱分析測定



固化体(AgX50%)の熱重量特性



固化体(AgS50%)の熱重量特性

【結論】

- 1)焼結性に関して、吸着剤の充填率や珽素の有無に関して顕著な影響は見られなかった。
- 2)固化処理後、珽素は一部銅マトリックス側へ拡散するものの、ほとんどが珽素吸着剤に保持されていた。また、固化体の上部ほど珽素量が多くなる傾向が見られた。
- 3)固化体の腐食電位は純銅と等しい (約 $-0.2V_{SCE}$)。また、固化体の腐食速度は珽素を含む固化体の方が僅かに腐食し易く、56日で脱気、大気飽和とも $10^{-5}g/cm^2d$ であった。珽素浸出率は脱気条件の方が高い浸出率を示した。
- 4)熱重量測定によると約 $500^{\circ}C$ まで珽素は固化体中に保持され、 $50^{\circ}C$ における放出試験では珽素量はblank値の誤差範囲内と考えられ、有意な放出量は見られなかった。

【今後の予定】

- 1)還元性環境における浸出試験
- 2)固化体中の珽素の拡散試験

3 - 7

ヨウ素吸着剤水熱固化体の特性評価試験

須黒 寿康

ヨウ素吸着剤水熱固化体の特性評価試験

H9. 6. 11
担当 須黒

1. 目的・概要

再処理オフガス中のヨウ素吸着剤として銀ゼオライト(AgX), 銀シリカゲル(AgS)がある。本研究では、安定固化プロセスとして添加物が少なく減容性にも優れている水熱固化法の適用性評価の一環として、ヨウ素吸着剤の水のみでの水熱固化を実施し、得られた固化体の物性測定及び絞り出し水の成分分析を実施した。

2. 試験方法

水熱ホットプレス固化装置(30mmφ固化体作製用)を用い、ヨウ素を吸着させたAgX及びAgS 40gに対し処理温度(250, 300, 330, 350℃), 圧力(25, 50, 75, 100MPa), 添加水量(4, 12, 20g)の3点について、パラメータをふり各固化体の1軸圧縮強度と見かけ密度より、AgX, AgSそれぞれの固化条件を選定した。選定した条件により固化体を各々作製し、試験片(中心部-上, 中, 下及び円周部-上, 中, 下から5mm×5mm×4mmの試験片)を6個切り出し、圧縮強度, 真密度測定及びE PMAによる観察を実施した。また、固化体作製時に得られた絞り出し水について、銀(ICP発光分光分析法)及びヨウ素(イオンクロマトグラフ法)の定量分析を実施した。

3. 結果

各測定結果で切り出し箇所や位置による値の違いが有意差か否かの判定は、測定n数=1であるため難しいが、しいて言えば以下のことが挙げられる。

固化体作成条件：固化条件と1軸圧縮強度及び見かけ密度を表1～2に示す。

表の結果より最適条件は両吸着剤共に温度は350℃が最も良く、添加水量は水の逃げ空間があることから過剰に添加した方が良く、圧力については高い方が良いという結果であった。これにより固化体作成条件は、AgXは温度350℃, 圧力100MPa, 添加水量20gとする。AgSについては、圧力が高いと固化体の抜き出しが困難となることから、温度350℃, 圧力50MPa, 添加量20gとした。なお、この時の減容係数は、AgX固化体は2.59でありAgSは1.69であった。

圧縮強度測定：固化体の圧縮強度及び真密度を表3に示す。

AgXでは、中心部-中の圧縮強度が他の部分に比べると若干小さい。AgSでは、中心部と円周部での圧縮強度に顕著な差は見られないが、高さ方向における圧縮強度の違い(上>中>下)が見受けられる。

真密度測定：AgXは、中心部の中部の密度がやや小さい。円周部も同様な傾向が見られる。円周と中心の間には、はっきりとした差は認められない。試料中に存在した空孔と関係があるかは不明である。AgSは、円周, 中心とも上, 中, 下部間に差はない。円周と中心とでは、円周がやや大きい測定精度を考慮して比較すると有意とは言えない。

E PMA観察：観察の分析エリアは、AgX, AgSともに粒子間の結合位置をほぼ中心とした300μm×300μmとした。固化体の観察結果(中心中央部及び円周中央部の例)を図1～4に示す。

AgX固化体は、それぞれの分析位置の反射電子像から、Agに由来すると思われるコントラストのはっきりした部分が、粒子と粒子の境界部及びそれ以外からも多く観察された。中心部上部では、境界部でのAl, Ag, Iの分布はそれほど顕著ではないが、中心中央部及び中心下部では、Ag, Iともに境界部周辺に分布が認められ、さらに、円周中央部では、Al, Ag, I全ての注目元素で、境界部での高強度分布が見られた。AgS固化体では、AgXの反射電子像と比較すると、全体的にコントラストがないイメージであり、元素分布結果とも一致している。ただし、AgSの場合もAgXと同様、中心上部→中心中央部→中心下部→円周中央部の順で分布強度の増加が見られ、境界部を中心に元素分布の広がりがあることが分かる。特にAgSでは、境界部周辺に比較的きれいな帯状の分布が認められ、反射電子像からも確認できた。

絞り出し水の分析：分析結果を表4に示す。

AgX固化体中のAg全量(13.48g)に対する絞り出し水中のAg量は0.15%であり、ヨウ素についても検出限界(3μg/ml)以下であった。AgS固化体中のAg全量(4.6g)に対する絞り出し水中のAg量は4.35%であり、ヨウ素については、I⁻は検出限界以下であったが、IO₃⁻が約14μg/ml程度検出され、ヨウ素全量に対する絞り出し水中のヨウ素量としては、I⁻, IO₃⁻トータルで0.02%であった。しかし、絞り出し水中の固形分(AgI等)については今回分析していない。

4. 結論

ヨウ素吸着剤の水のみでの水熱固化が可能であることの見通しを得た。また、固形化剤を使わないため減容性に優れ、保管に際しての有効性を確認した。

しかし、この固化体を直接処分体とすることについては、ヨウ素が還元性環境下でI⁻として

固化体から遊離してしまうことが考えられるため、地層処分については他のバリア材を用いる等検討を有する。

5. 今後の課題

- (1)ヨウ素吸着剤水熱固化体のヨウ素保持能力を確認するため大気下及び還元性環境下での浸出試験を実施する。
- (2)ヨウ素吸着剤の水熱固化処理時にヨウ素が絞り出し水中へ移行しないかの確認として、絞り出し水中の固形分 (AgI, I₂) の評価を行っていないため今後実施する必要がある。

表 1 模擬廃 AgX 水熱固化試験 (水熱HP条件の選定)

牧野 H8. 8. 23

試験日	試料 No	模擬廃AgX 試料量	シワ加圧力	蒸留水 添加量	(3h 保持) 水熱温度	水熱HP 固化体 重量	寸法 (mm)	減容 係数	1軸圧縮 強さ kg/cm ²	見かけ密度 [平均] (7針法) g/cm ³	備考	判定
6/21	X 1	40.0 g	50MPa	12.0 g	250 °C	39.58g	φ30×26.42	1.67	424.98	2.90, 2.84, [2.87]	水中で崩れ	
6/25	X 2	↑	↑	↑	300 °C	39.82g	φ30×25.87	1.70	522.17	2.99, 2.86, [2.93]	少し崩れ	
7/4	X 3	↑	↑	↑	330 °C	39.02g	φ30×24.51	1.80	452.71	2.99, 3.07, [3.03]	絞水にAg出	
6/24	X 4	↑	↑	↑	350 °C	38.42g	φ30×22.67	1.94	658.26	3.13, 3.09, [3.11]		○
7/5	X 5	↑	↑	↑	370 °C	38.43g	φ30×18.15	2.42			(特別品)	
7/18	X 6	40.0 g	50MPa	4.0 g	350 °C	38.23g	φ30×24.13	1.82	363.86	3.19, 3.03, [3.11]		
7/16	X 7	↑	↑	12.0 g	↑	38.64g	φ30×22.91	1.92	672.27	3.30, 3.17, [3.24]	X4と同条件	
7/17	X 8	↑	↑	20.0 g	↑	39.78g	φ30×19.57	2.25	761.11	3.25, 3.26, [3.25]	添加水余る	○
7/29	X 9	40.0 g	25MPa	20.0 g	350 °C	39.69g	φ30×24.44	1.80	330.56	3.09, 2.82, [2.96]	水中で崩れ	
7/30	X 10	↑	50MPa	↑	↑	39.56g	φ30×19.31	2.28	691.67	3.23, 3.08, [3.16]	X8と同条件	
7/31	X 11	↑	75MPa	↑	↑	39.06g	φ30×17.60	2.50	805.56	3.30, 3.25, [3.28]		
8/1	X 12	↑	100MPa	↑	↑	38.89g	φ30×17.02	2.59	736.12	3.26, 3.36, [3.31]		○
8/19	X 13	50.0 g	100MPa	20.0 g	350 °C	45.35g	φ30×21.17	2.65	738.89	3.32, 3.36, [3.34]	取出時崩れ	

- ・水熱温度時間はX1～X5は昇温1.5 h 保持3 h 降温4 h とする。その他は時短のために昇温1 h 保持3 h 降温3 h とする。
- ・模擬廃AgX 試料量 40gの基準寸法はφ30×44.0 mm。50gの基準寸法はφ30×56.0 mm。
- ・金型材質はSUS 304, 離型剤に二硫化モリブデンを塗布する。
- ・取出した固化体は自然乾燥後に重量等を測定するが、固化体に欠け部分が発生することもあり参考値とする。

☆ 上記の試験結果から今後の模擬廃AgX 水熱固化試験条件を、温度 350 °C — 蒸留水添加量 20.0 g — 加圧力 100 MPa とする。

表 2 模擬廃 AgS 水熱固化試験 (水熱HP条件の選定)

牧野 H8.8.23

試験日	試料 No	模擬廃AgS 試料量	シリンダ 加圧力	蒸留水 添加量	(3h 保持) 水熱温度	水熱HP 固化体 重量 寸法 (mm)		減容 係数	1 軸圧縮 強さ kg/cm ²	見かけ密度 [平均] (アキメツ法) g/cm ³	備考	判定
7/8	S 1	40.0 g	50MPa	12.0 g	250 °C	42.27g	φ 30×47.88	1.65	125.06	1.75, 1.97, [1.86]		
7/9	S 2	↑	↑	↑	300 °C	41.05g	φ 30×47.61	1.66	177.83	1.78, 1.97, [1.88]		
7/10	S 3	↑	↑	↑	330 °C	40.94g	φ 30×47.47	1.66	277.71	1.77, 1.98, [1.88]		
7/5	S 4	↑	↑	↑	350 °C	40.84g	φ 30×47.13	1.68	286.05	1.79, 1.96, [1.88]		○
7/22	S 5	40.0 g	50MPa	4.0 g	350 °C	40.32g	φ 30×48.05	1.64	188.89	2.25, 2.21, [2.23]		
7/23	S 6	↑	↑	12.0 g	↑	40.55g	φ 30×47.07	1.68	175.00	2.24, 2.11, [2.18]	S4と同条件	
7/24	S 7	↑	↑	20.0 g	↑	43.13g	φ 30×46.55	1.70	216.66	2.27, 2.25, [2.26]		○
8/5	S 8	40.0 g	25MPa	20.0 g	350 °C	40.87g	φ 30×51.73	1.53	125.00	2.16, 1.98, [2.07]		
8/6	S 9	↑	50MPa	↑	↑	41.82g	φ 30×46.82	1.69	311.11	2.25, 2.22, [2.24]	S7と同条件	●
8/7	S 10	↑	75MPa	↑	↑	42.38g	φ 30×43.38	1.82	313.88	2.29, 2.24, [2.27]	取出し難	△
8/8	S 11	↑	100MPa	↑	↑	. g	φ 30× [.]	取出し不可	×

- ・水熱温度時間は昇温 1h 保持 3h 降温 3h とする。
- ・模擬廃AgS 試料量 40gの基準寸法はφ30×79.0 mm
- ・金型材質はインコネル 600, 離型剤に二硫化モリブデンを塗布する。
- ・取出した固化体は自然乾燥後に重量等を測定するが、固化体に欠け部分が発生することもあり参考値とする。
- ・圧縮強さは固化体をφ30×40 mm に湿式切断後乾燥させてから測定する。
- ・S10 試験後, 最大100Mpaで抜けず約 170°C-0.5h 加熱後ようやく100Mpaで抜けた。
- ・S11 試験後, 固化体抜き出しは不可能だった。よって底部から金属棒で固化体を壊して金型類を外した。

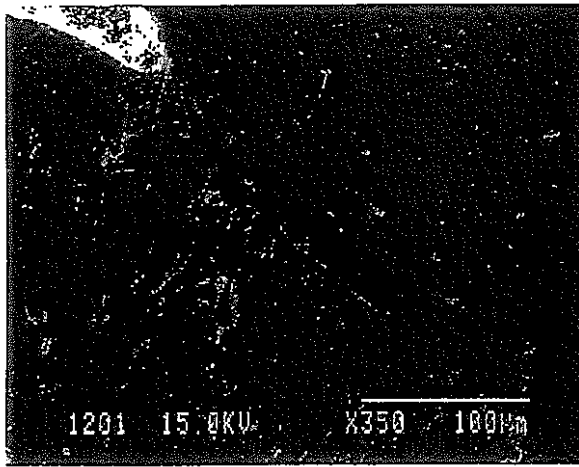
☆ 上記の試験結果から今後の模擬廃AgS 水熱固化試験条件を, 温度 350 °C — 蒸留水添加量 20.0g — 加圧力 50 MPa とする。

表 3. 圧縮強度・真密度測定結果

	切出し箇所	圧縮強度(MPa)		真密度(g/cm ³)	
		中心部	円周部	中心部	円周部
A g X	上	3 1	4 0	3. 486	3. 562
	中	1 8	5 0	3. 339	3. 493
	下	4 6	3 5	3. 606	3. 592
A g S	上	5 9	6 9	2. 026	2. 084
	中	5 1	5 3	2. 045	2. 091
	下	3 7	3 9	2. 029	2. 052

表 4. 絞り出し水分析結果

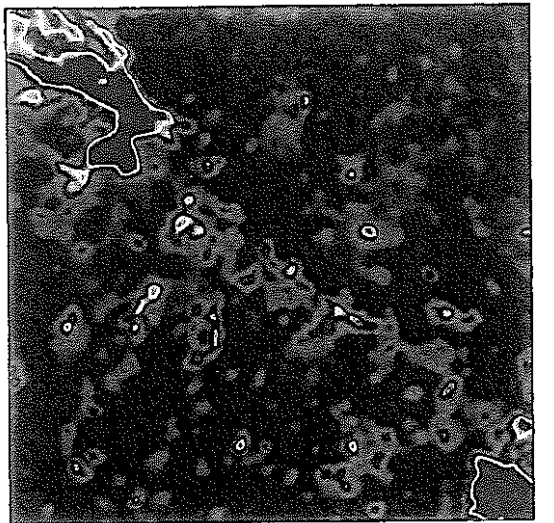
項 目		模 擬 棄 物	
		A g X	A g S
模擬廃棄物 中の含有量	I ₂ (含有率)	5. 18g (12. 96%)	1. 67g (4. 18%)
	A g (I ₂ 吸着無し含有量)	13. 48g (38. 7%)	4. 60g (12. 0%)
絞り出し水 (4試料 平均)	A g ⁺ 量 (濃度)	1. 98×10 ⁻² g (990 μg/g)	1. 93×10 ⁻¹ g (9650 μg/g)
	A l ³⁺ 量 (濃度)	6. 05×10 ⁻⁴ g (30 μg/g)	4. 25×10 ⁻⁴ g (21. 3 μg/g)
	S i ⁴⁺ 量 (濃度)	2. 80×10 ⁻³ g (140 μg/g)	1. 35×10 ⁻³ g (67. 3 μg/g)
	I ⁻ 量 (濃度)	<6. 0×10 ⁻⁵ g (<3 μg/ml)	<6. 0×10 ⁻⁵ g (<3 μg/ml)
	IO ₃ ⁻ 量に対する割合 (濃度)	<6. 0×10 ⁻⁵ g (<3 μg/ml)	2. 8 ×10 ⁻⁴ g (14 μg/ml)
固化体内 残量	A g ⁺ 量	13. 46g	4. 40g
	A g全量に対する割合	99. 85%	95. 65%
	I ⁻ + IO ₃ ⁻ 量	5. 17988g	1. 6697g
	I全量に対する割合	99. 998%	99. 98%



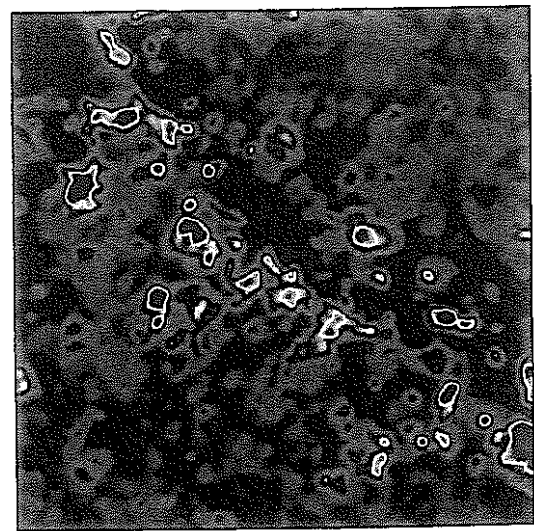
SEM像写真



反射電子像写真



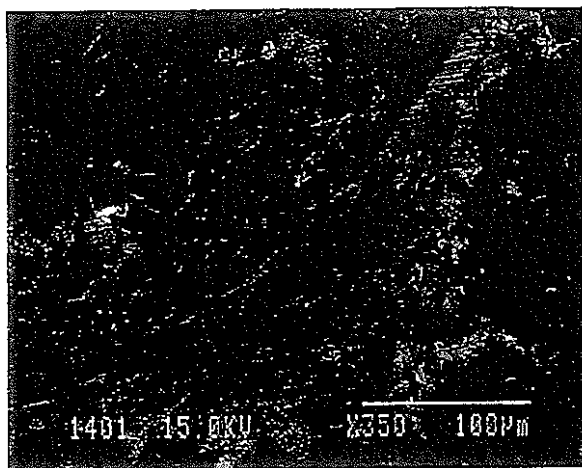
0 50 100 150 200 (counts)
Ag



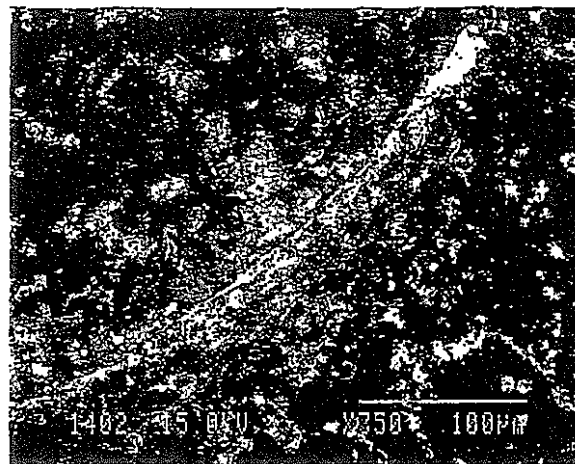
0 20 40 60 80 100 (counts)
I

元素分布分析結果 (強度マップ)

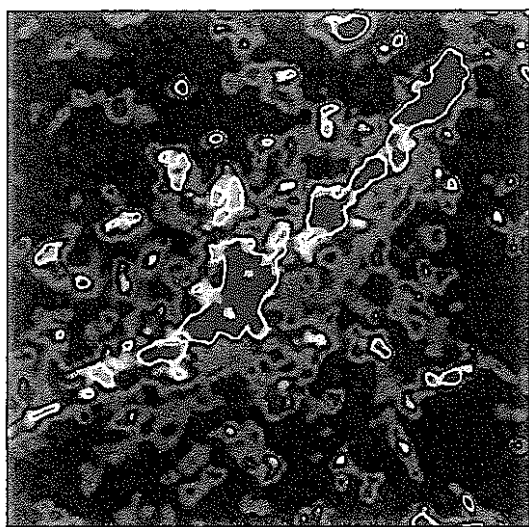
図 1. Ag X 中心中央部



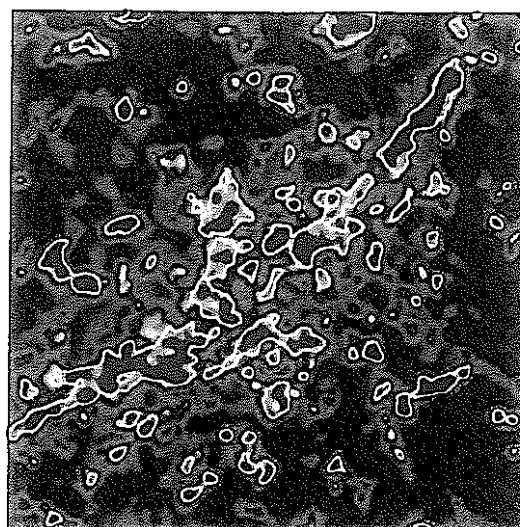
SEM像写真



反射電子像写真



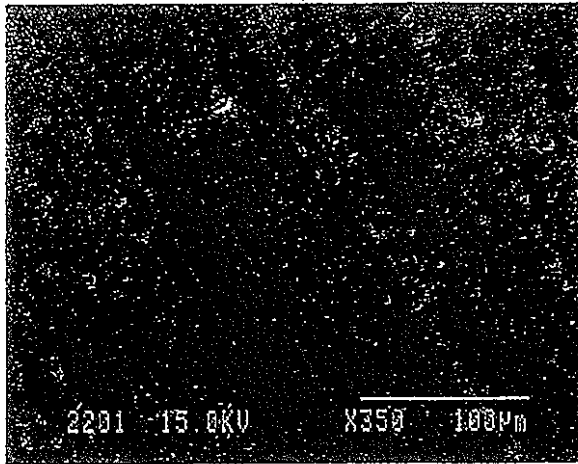
0 50 100 150 200 (counts)
Ag



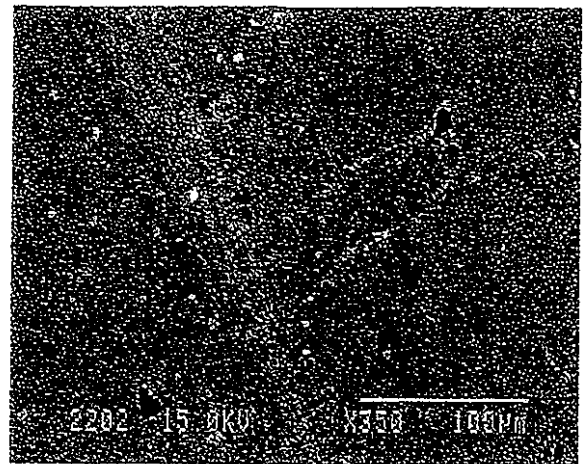
0 20 40 60 80 100 (counts)
I

元素分布分析結果 (強度マップ)

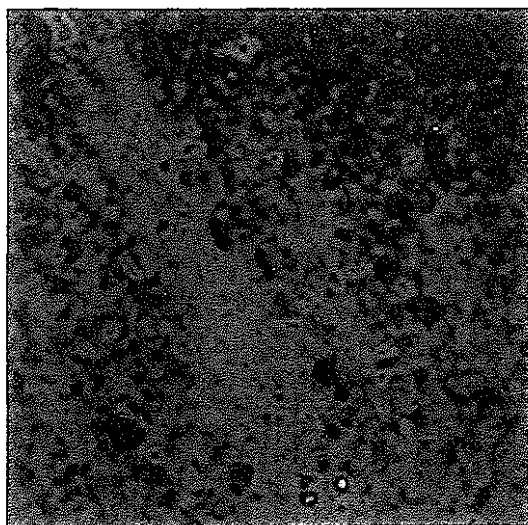
図 2. Ag X 円周中央部



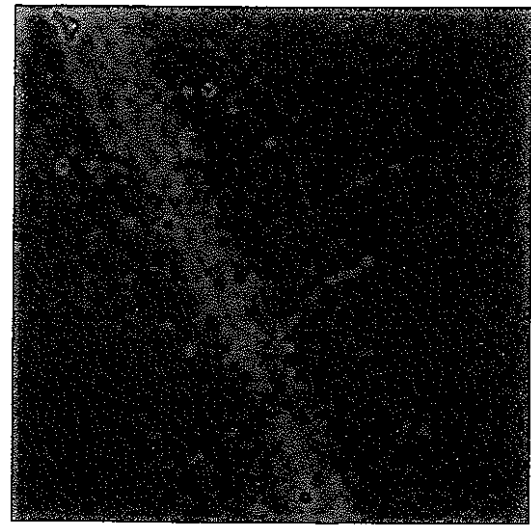
SEM像写真



反射電子像写真



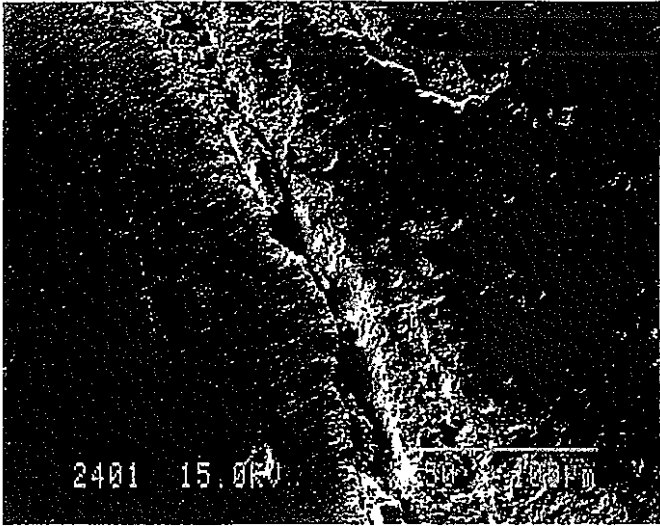
150 175 200 225 250 (counts)
Ag



0 20 40 60 80 100 (counts)
I

元素分布分析結果 (強度マップ)

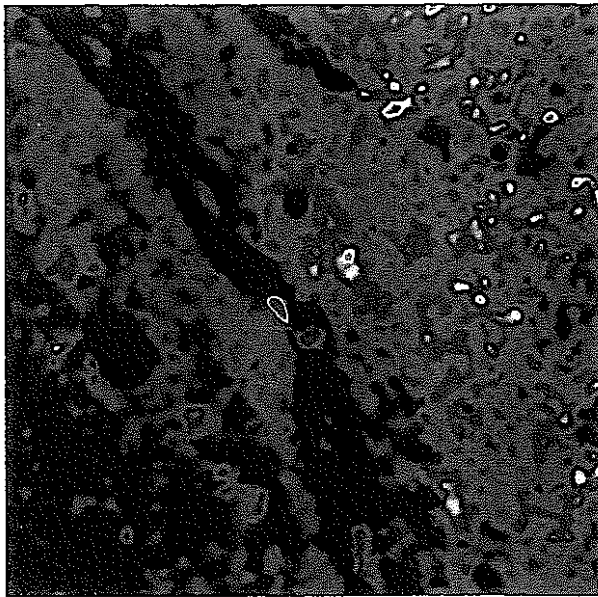
図 3. AgS 中心中央部



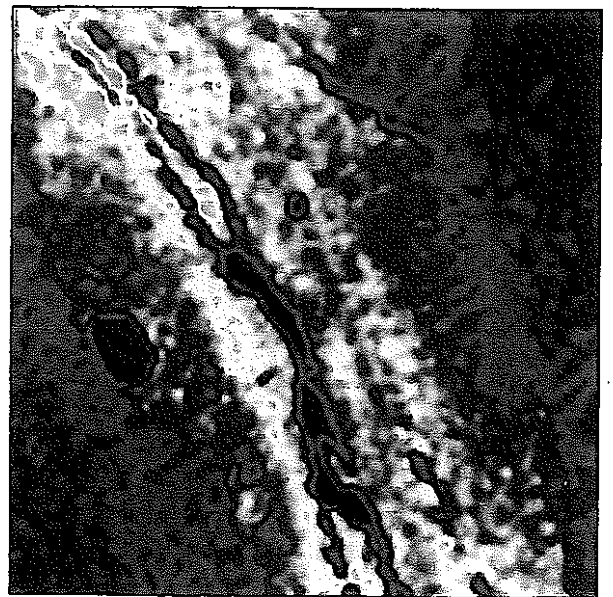
SEM 像写真



反射電子像写真



150 175 200 225 250 (counts)
Ag



0 20 40 60 80 100 (counts)
I

元素分布分析結果 (強度マップ)

図 4. AgS 円周中央部

4. クリプトン施設運転試験関係報告

- 4-1 クリプトン施設成果報告書の概要報告
- 4-2 クリプトン回収技術開発施設の開発運転(29-D09-96)
- 4-3 Kr・Xe貯蔵シリンダ製作及び貯蔵シリンダの更新
- 4-4 キセノン精製試験

主 査： 庄司 久, 川島暢吉, 山本邦彦

下田大陸, 沖本克則, 栗原孝幸, 中村光一, 菊池雅宏

会沢敏弘*, 堀田治昭*, 武元啓一郎*, 杉田晴雄*

下村廣行*, 江川隆司*, 樋口良信*, 大古政春*

梁瀬和夫*, 橋本 修*, 小堀 哲*, 桑垣昌哉*

大澤利之*, 高橋一郎*, 石川 淳*, 松沢 薫*

片岡 修*

* 三幸(株)

4 - 1

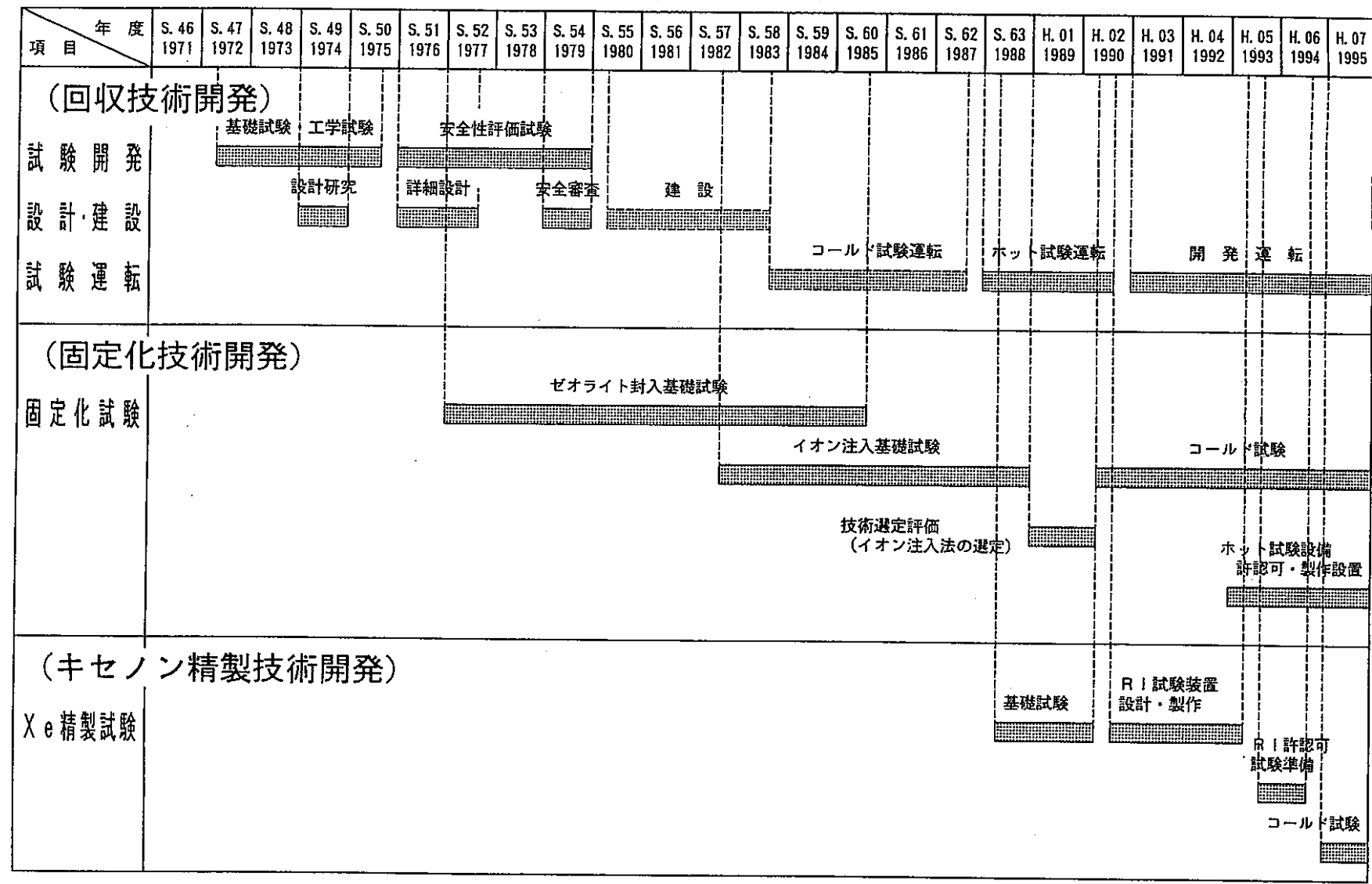
クリプトン施設成果報告書の概要報告

庄司久，山本邦彦，大澤利之，杉田晴雄

技術開発の目標

- (1) 再処理施設からの放出クリプトンを 1 / 10 以下とする技術
- (2) 回収クリプトンの固定化技術
- (3) クリプトンの回収から処分までの経済的にも合理的な技術

技術開発の経緯



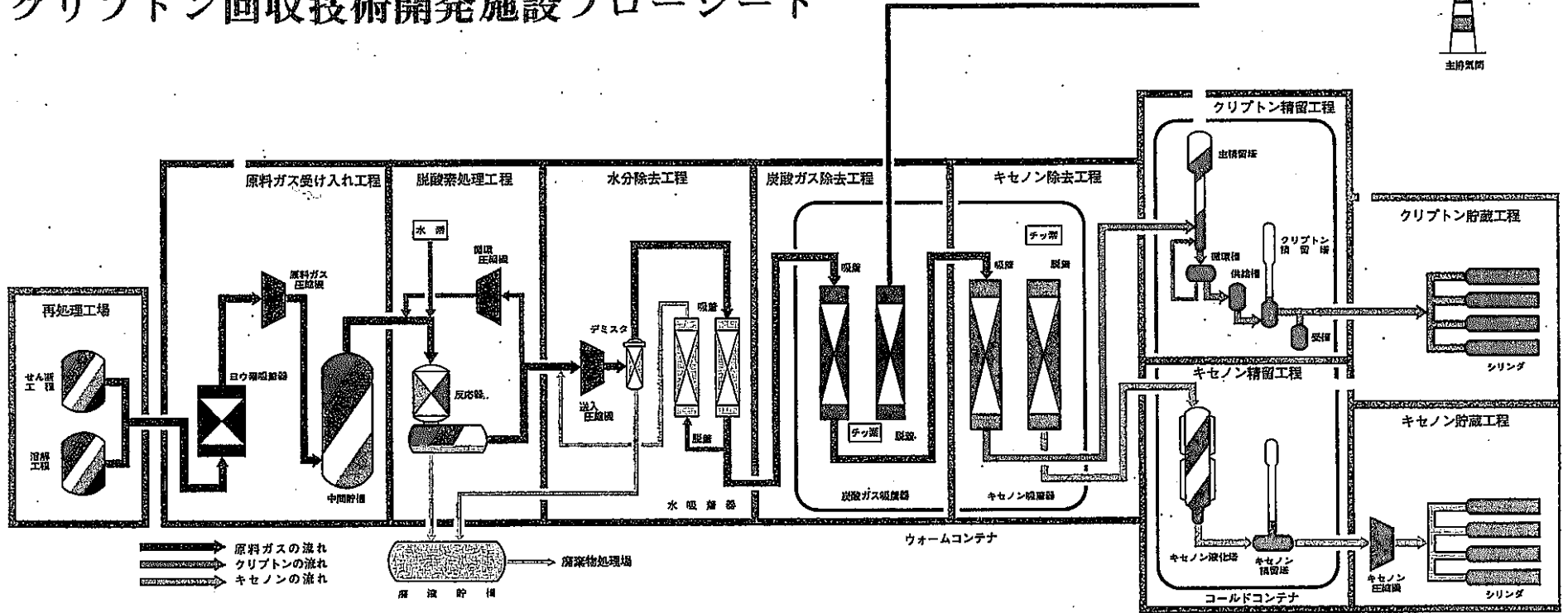
主要なクリプトン回収法

回収法	概要
液化蒸留法	液体窒素を用いて処理ガスを液化し沸点の差を利用して精留分離する。
溶媒吸収法	常温常圧下で処理ガスを溶媒に吸収させガスの溶媒への溶解度の差を利用する。
低温吸着法	低温下で処理ガスを活性炭等の吸着させガスの吸着容量の差を利用する。
隔膜法	隔膜に処理ガスを透過させ、隔膜に対するガスの選択的透過性または分子の細孔透過速度の差を利用する。

主要なクリプトン貯蔵法

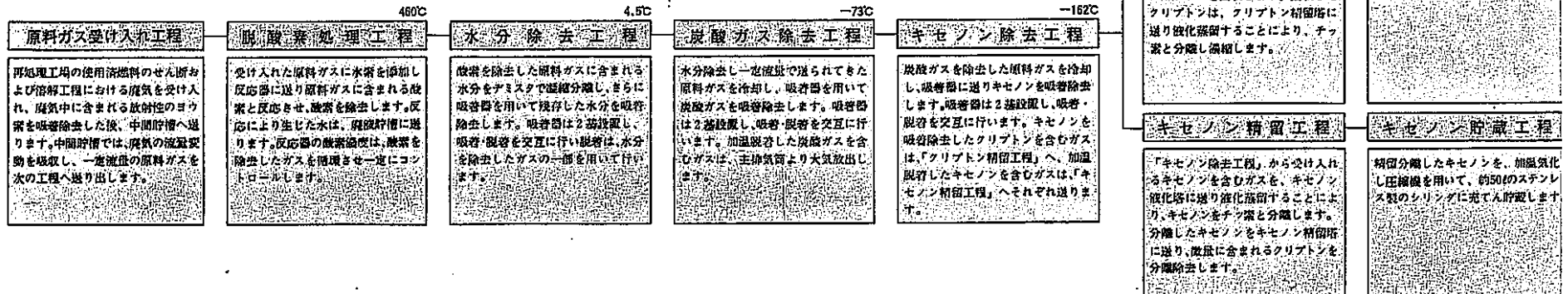
貯蔵法	概要
高圧シリンダ法	シリンダにガス状クリプトンを高圧充てんする。
活性炭吸着法	シリンダに充てんした活性炭に低温低圧で物理吸着させる。
ゼオライト注入固化法	ゼオライト結晶格子の内部空洞に活性化拡散効果により封入固化する。
イオン注入法	ガスをイオン化し加速して金属基板の表層に打ち込んで封じ込める。

クリプトン回収技術開発施設フローシート



- 121 -

施設の主な工程説明



クリプトン回収技術開発施設の概要

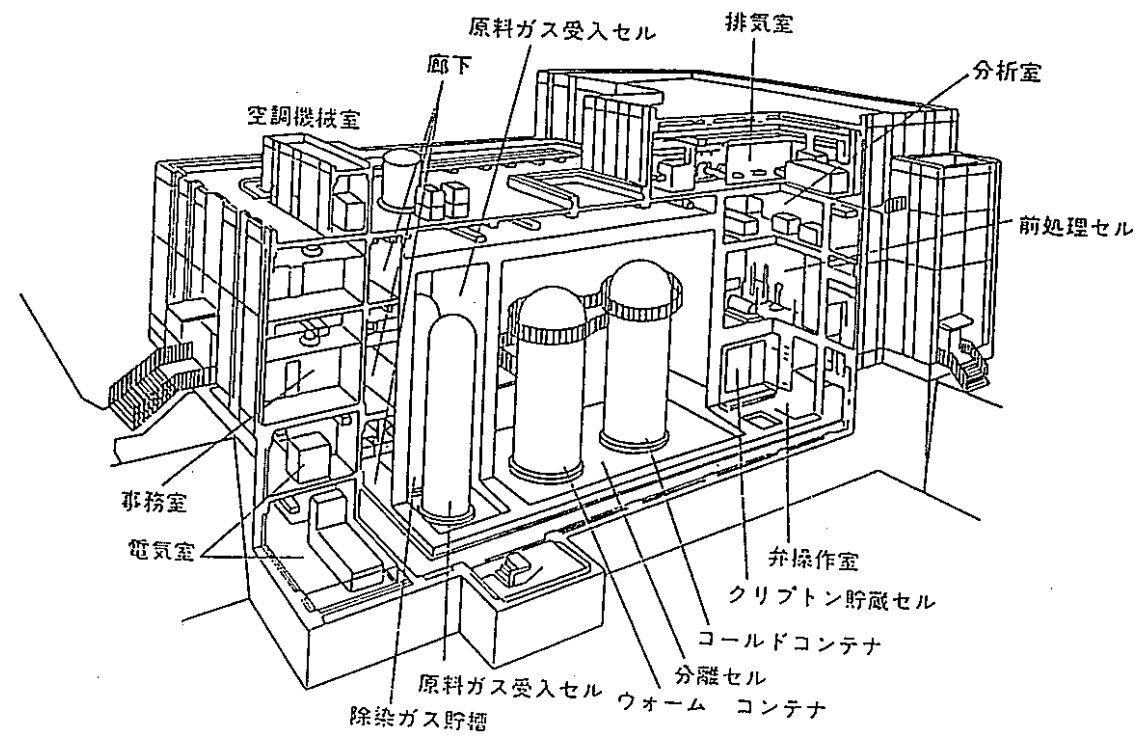
施設の目的	再処理オフガスに含まれる放射性クリプトンの放出低減化技術を開発する。
試験対象 ガス	せん断オフガス； 200 Nm ³ /h 溶解オフガス； 10 Nm ³ /h
処理能力	約110 Nm ³ /h (Kr-85放射能量；約3×10 ⁵ GBq/day)
貯蔵能力	Kr貯蔵シリンダ (容積約50ℓ) ； 24本/セル Xe貯蔵シリンダ (容積約50ℓ) ； 30本/セル

建屋概要

地下1階地上3階

鉄筋コンクリート

床面積；4160㎡



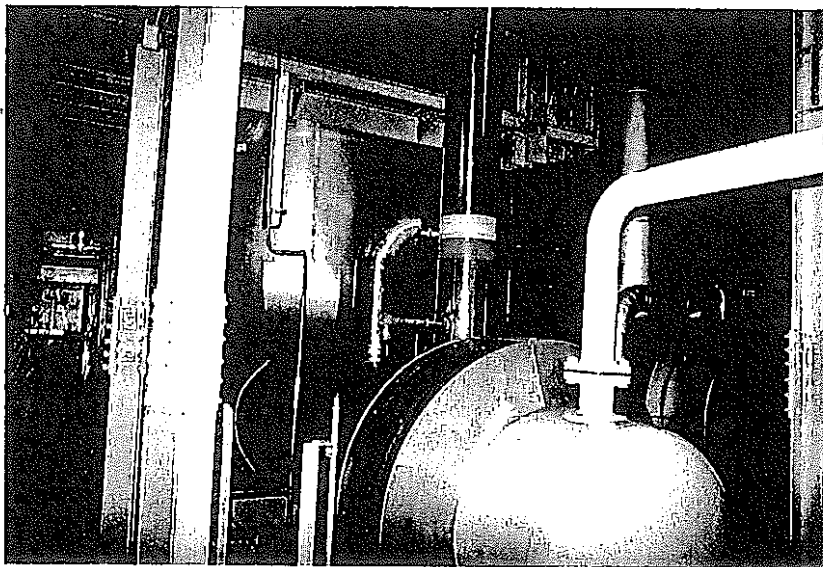
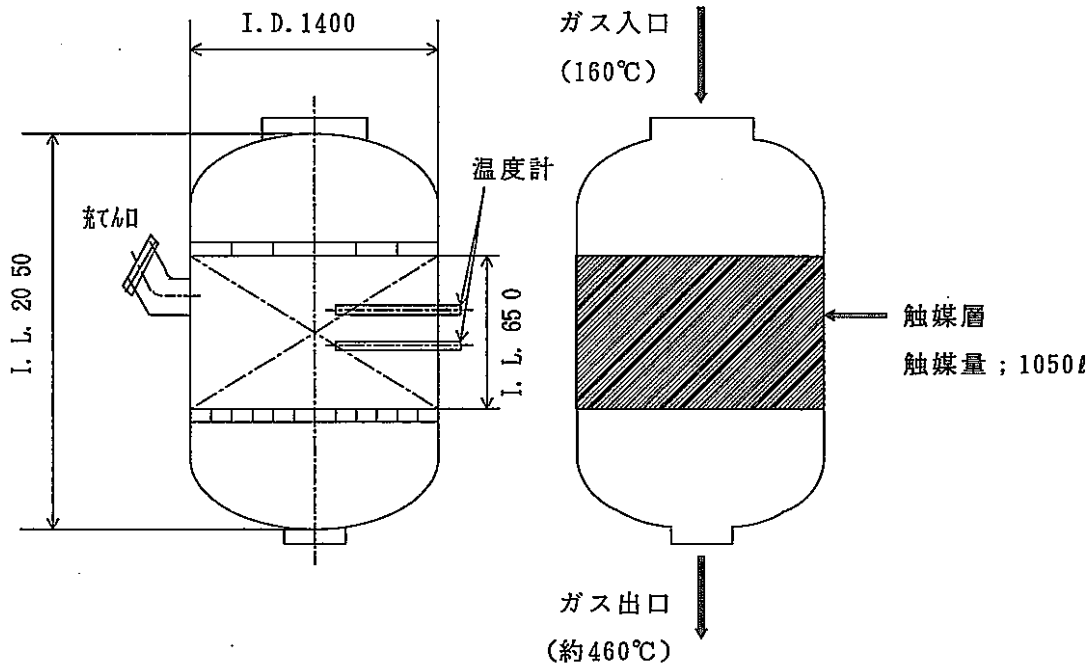
クリプトン回収技術開発施設 (鳥かん図)

運転圧力 : 0.3kg/cm²G

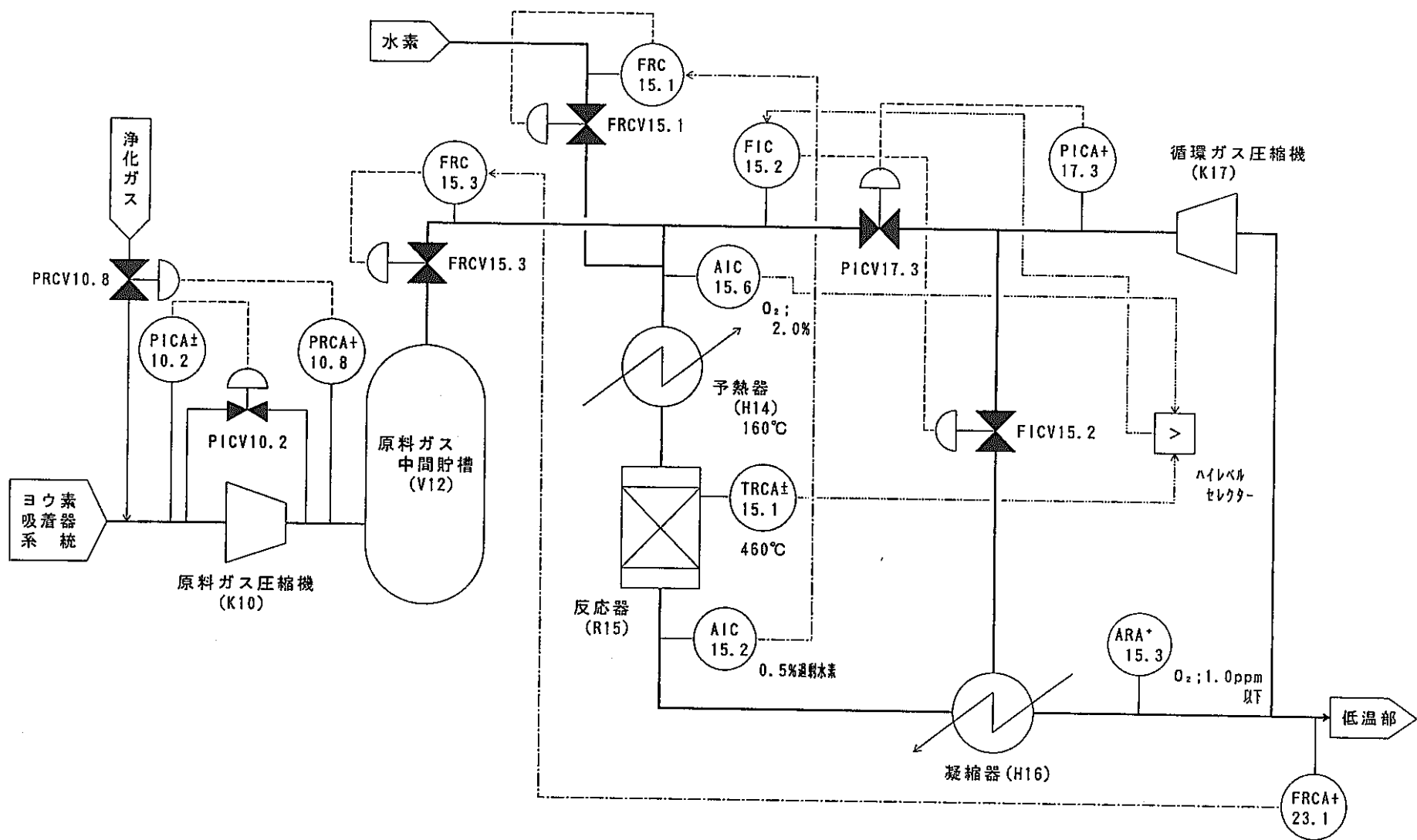
運転温度 : 460°C

空間速度 : 890h⁻¹

材質 : SUS316



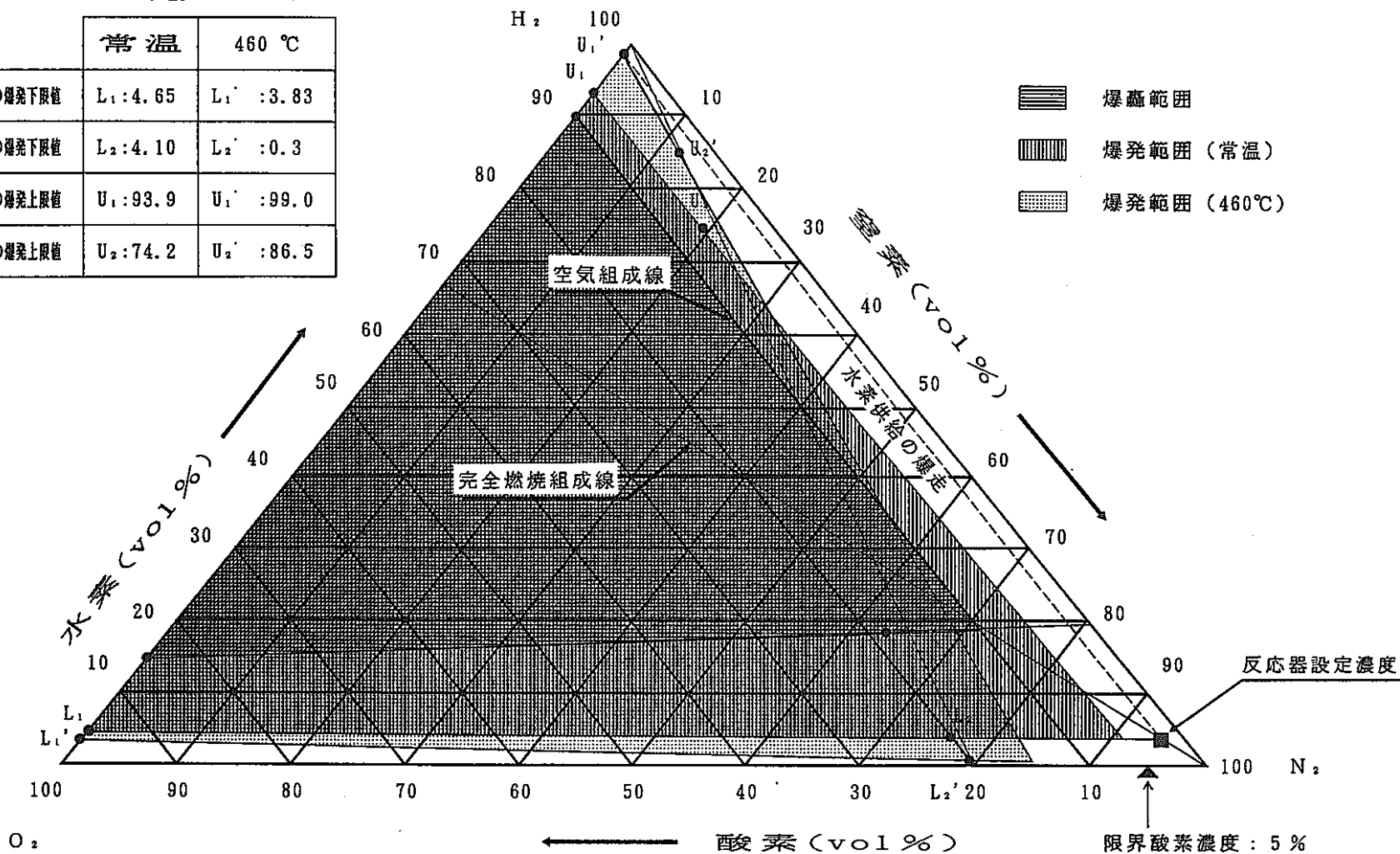
反応器の断面図及び外観



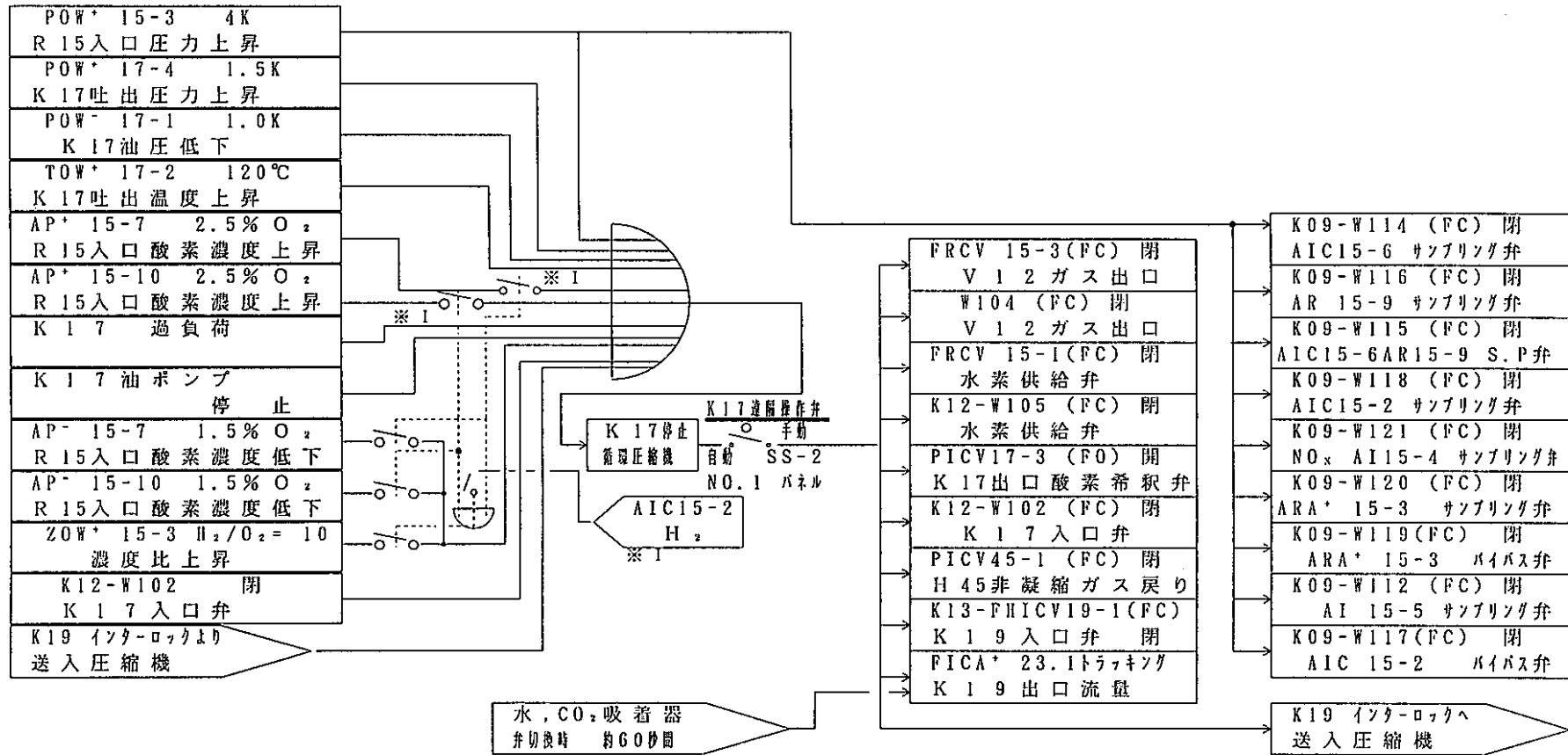
反応器廻りの制御系

単位：vol%

	常温	460 °C
酸素中における水素の爆発下限値	$L_1: 4.65$	$L_1': 3.83$
空気中における水素の爆発下限値	$L_2: 4.10$	$L_2': 0.3$
酸素中における水素の爆発上限値	$U_1: 93.9$	$U_1': 99.0$
空気中における水素の爆発上限値	$U_2: 74.2$	$U_2': 86.5$

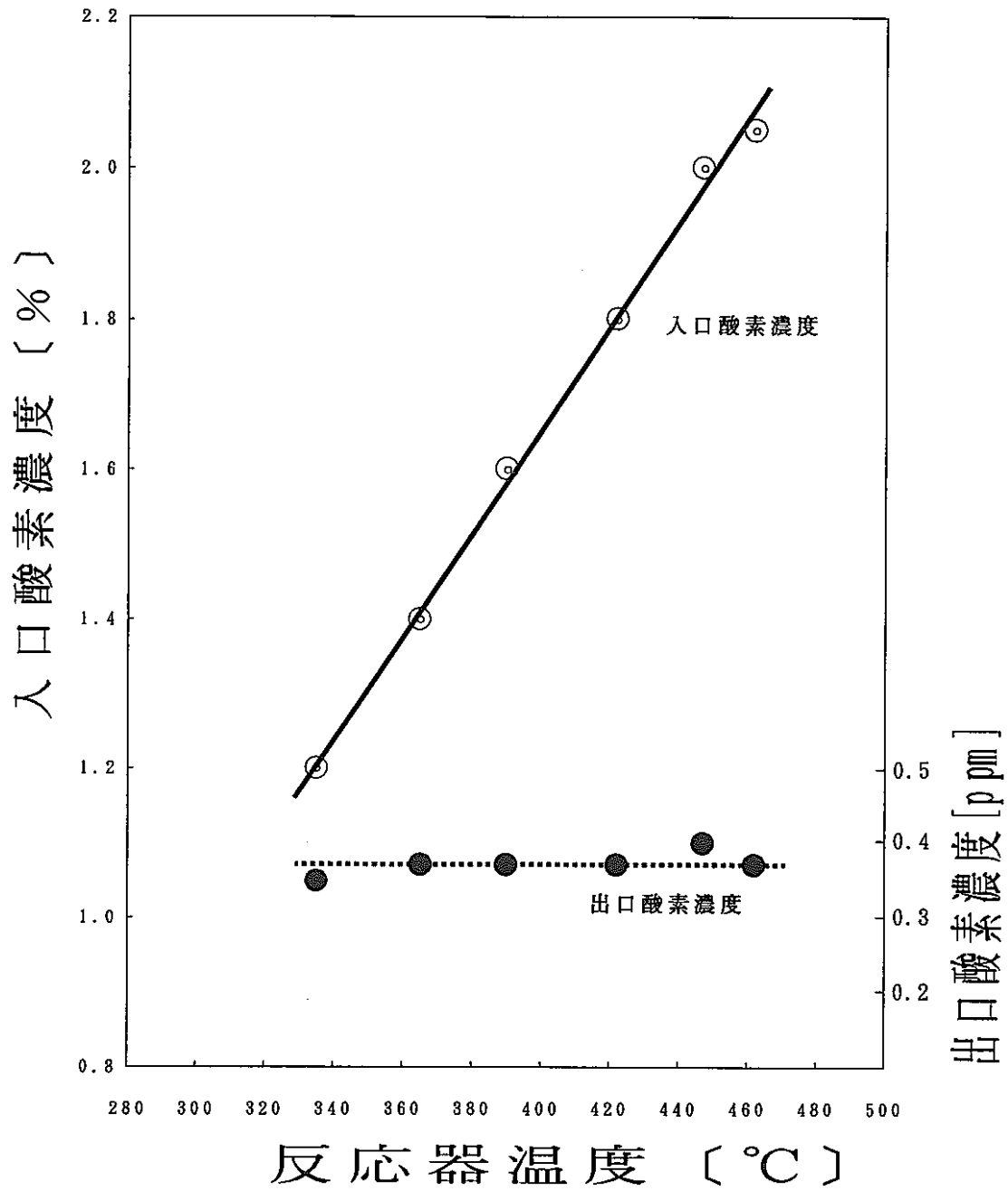


水素 - 酸素 - 窒素の 3 成分系の爆発範囲図

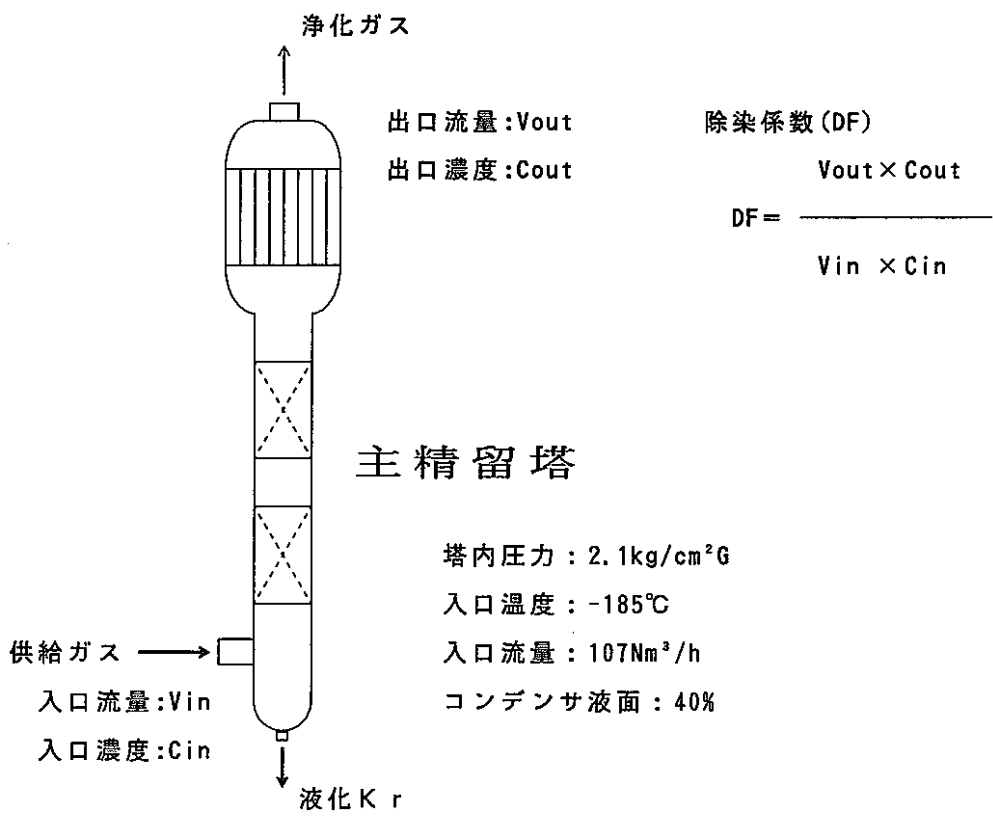
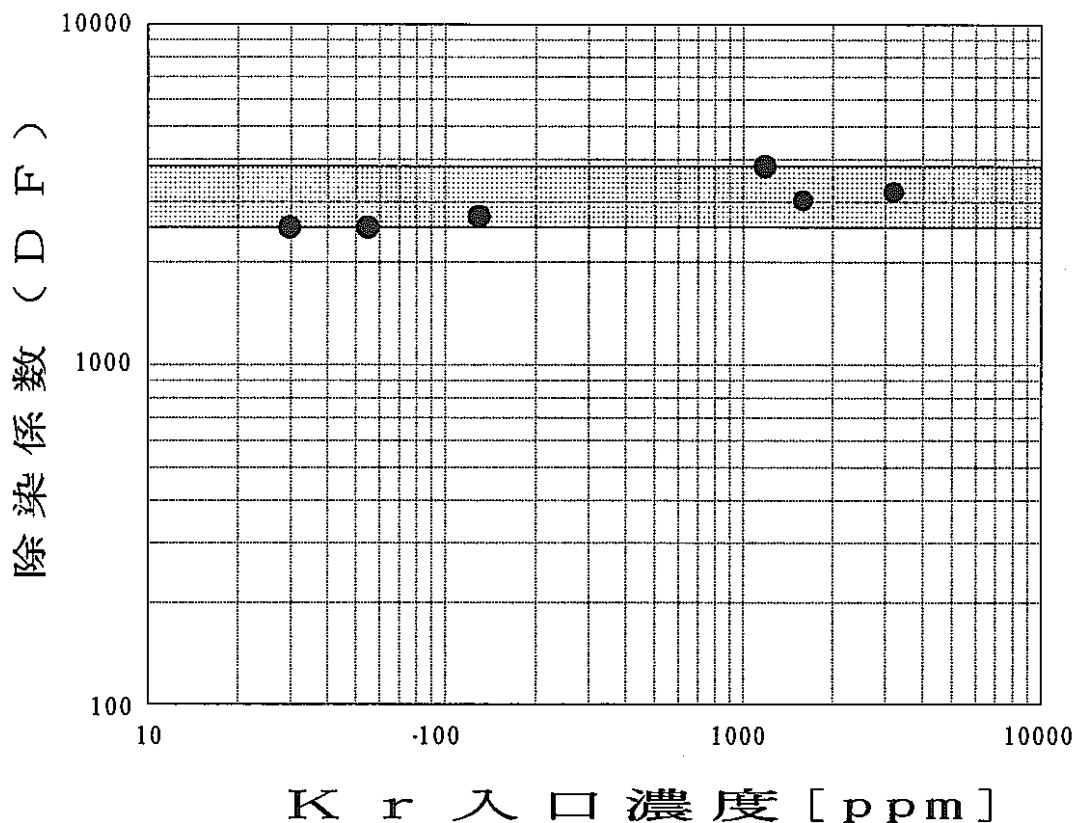


※ I : NO.6パネル分析計 AIC15-2, AIC15-6, AR 15-9 点検時は分析計インターロック切 (スイッチはON) のこと。

反応器廻りのインターロック論理図

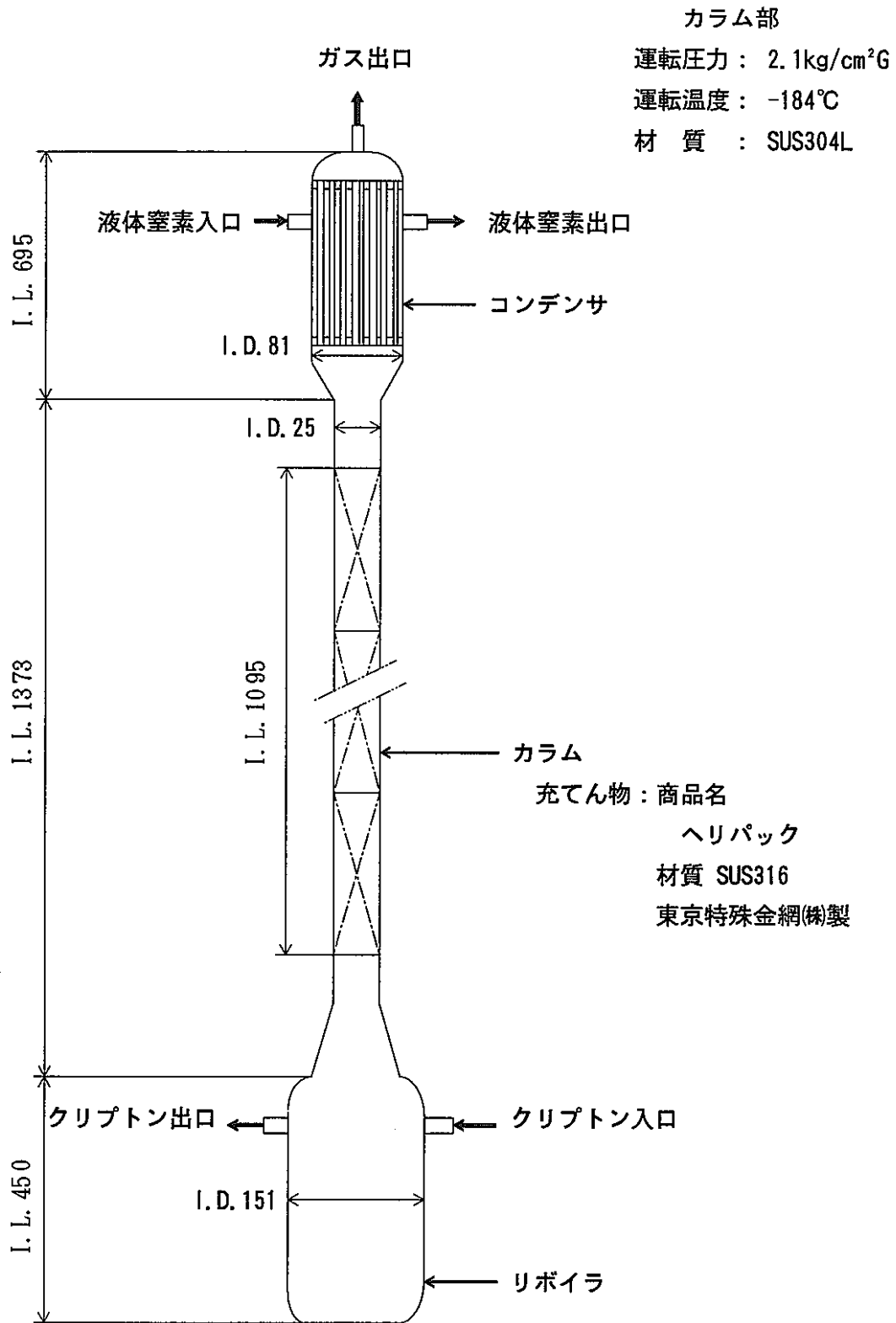


反応器における酸素除去性能
(58-1コールド試験運転)



主精留塔における除染係数

(59-1コールド試験運転)



カラム部

運転圧力： 2.1kg/cm²G

運転温度： -184℃

材質： SUS304L

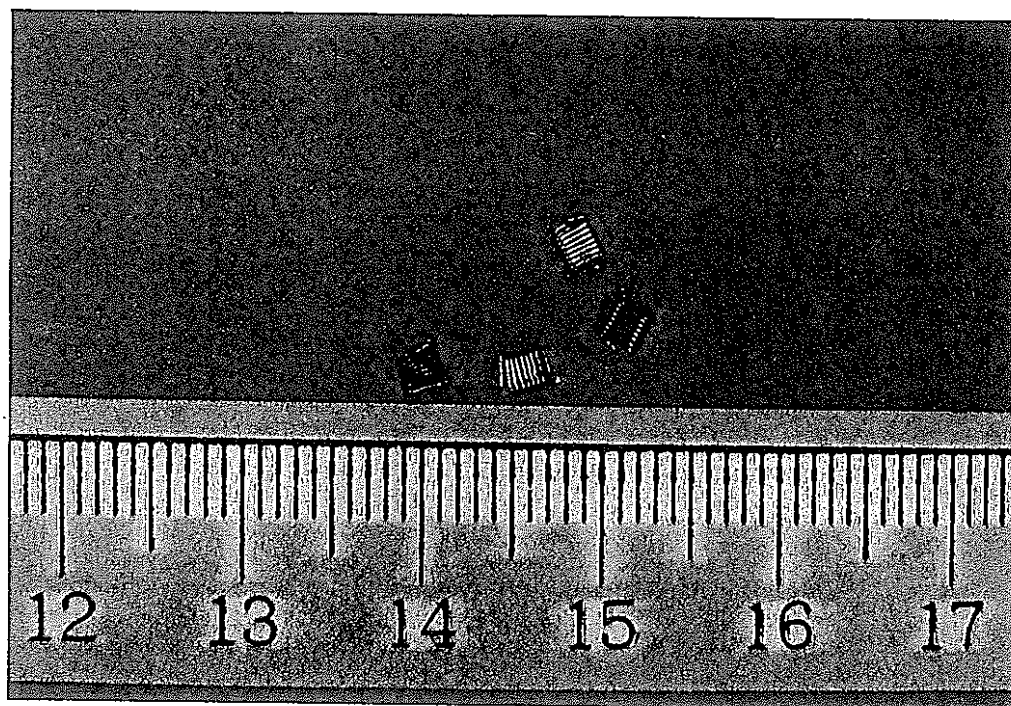
充てん物： 商品名

ヘリパック

材質 SUS316

東京特殊金網(株)製

クリプトン精留塔の概略図

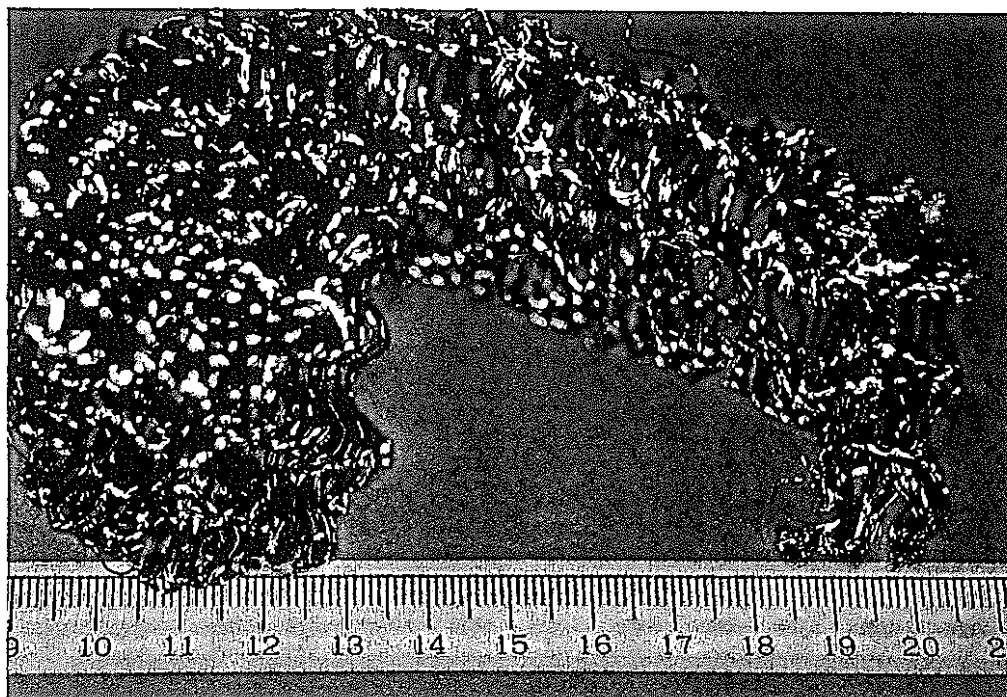


クリプトン精留塔及びキセノン精留塔内カラム部充てん物

商品名；ヘリパック

東京特殊金網(株) 製

材 質；SUS316

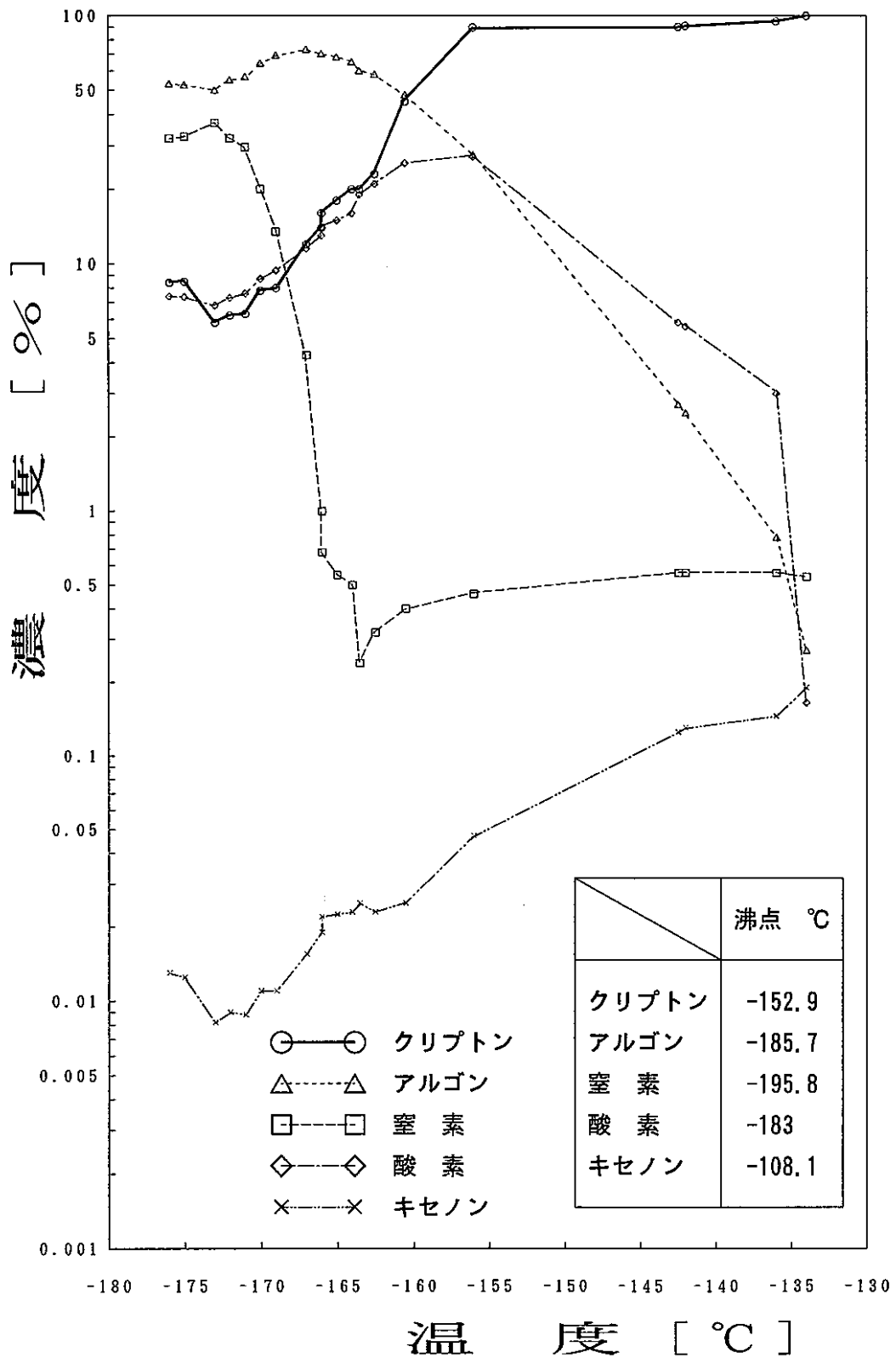


主精留塔内カラム部充てん物

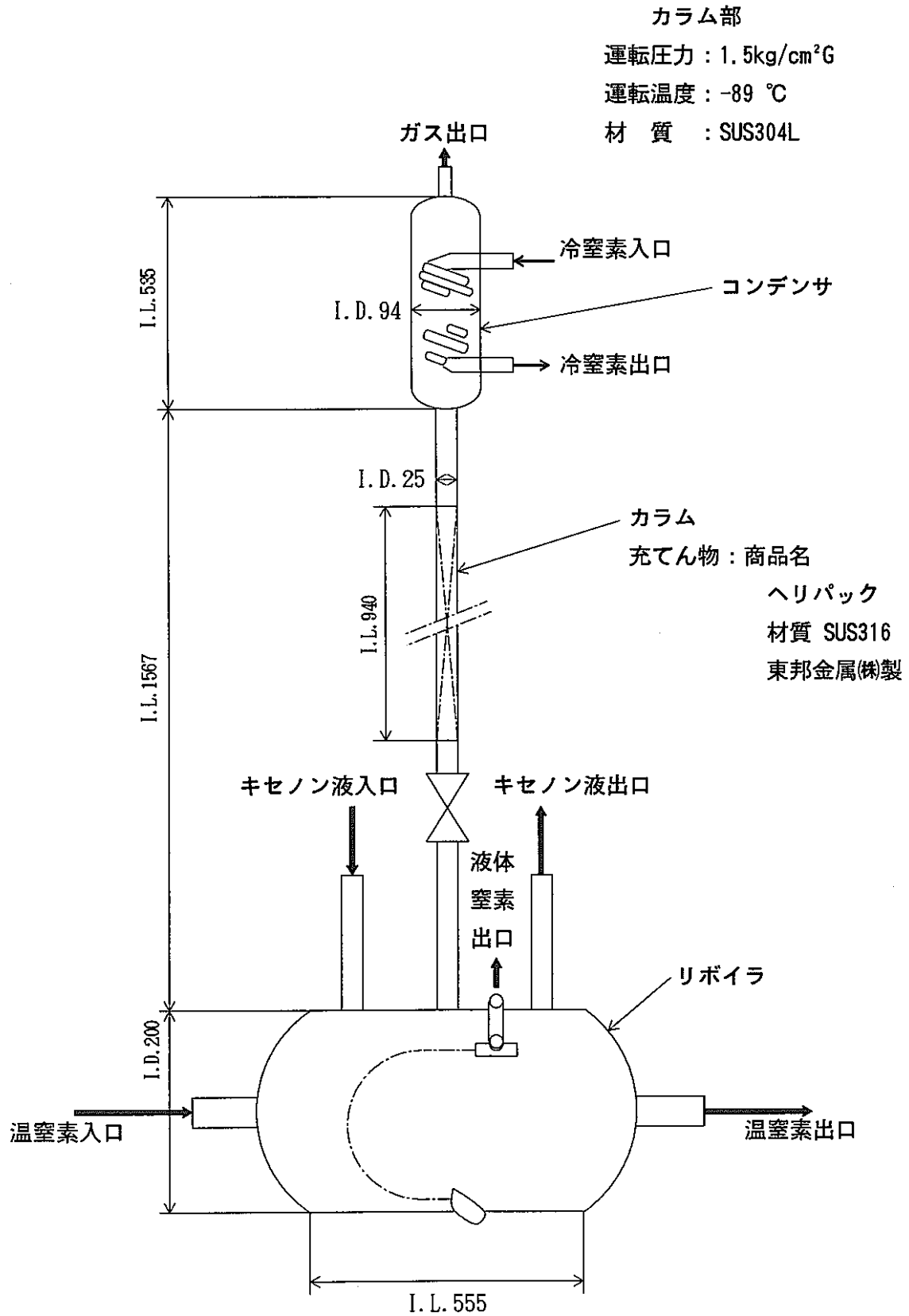
商品名 ; グッドローパッキン

東邦金属網 製

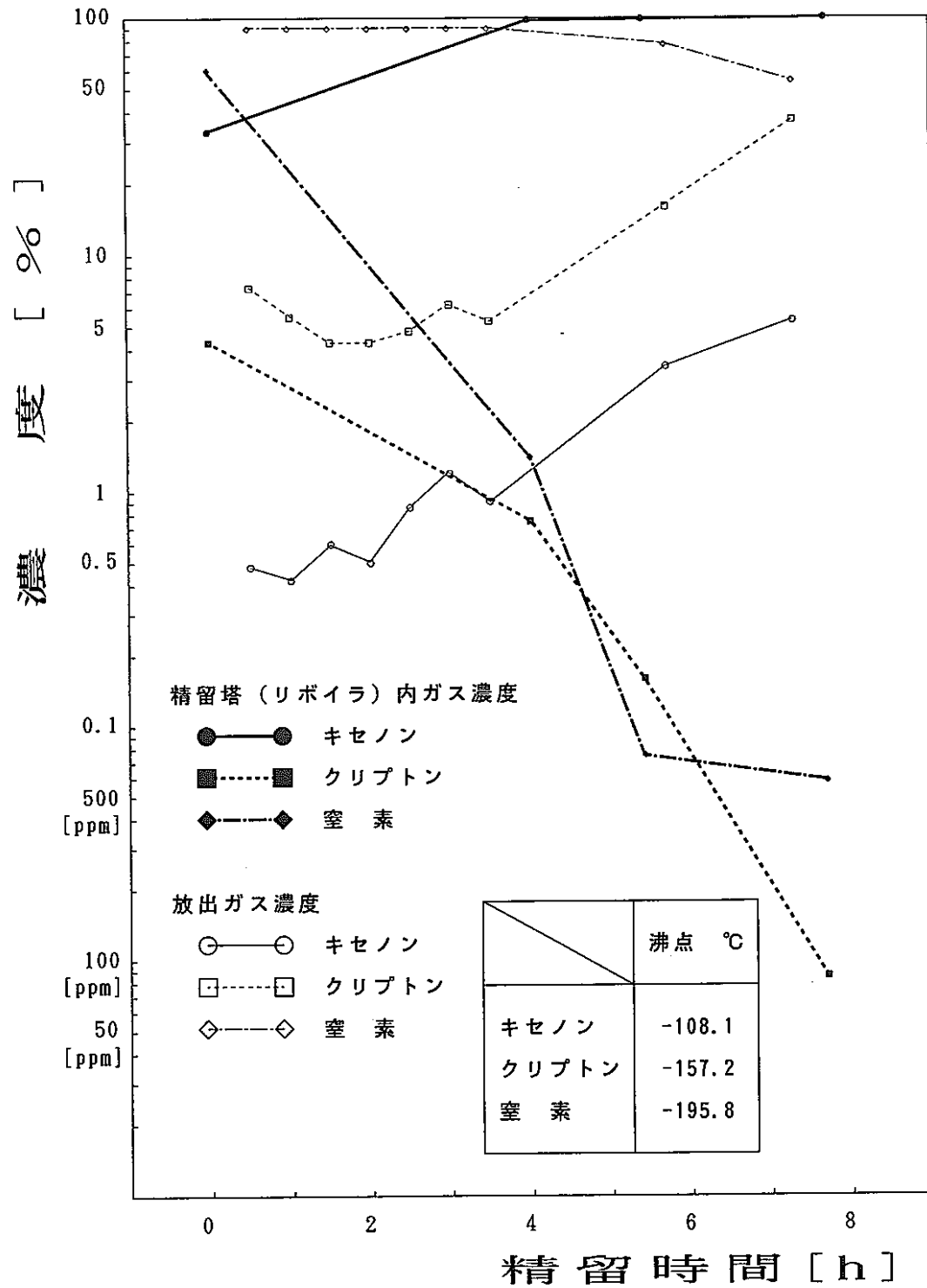
材 質 ; S U S 3 1 6



精留時の濃度変化 (K r 精留塔内圧力 : 2.5kg/cm²G)



キセノン精留塔の概略図



精留塔内圧力 : 1.5kg/cm²G

Xe精留塔におけるXeの精留特性

(59-3コールド試験運転)

クリプトン施設の従事者の

被ばく量は、検出限界以下

設備保全

・ 設計の特徴

- ① 主要工程はセル内
- ② 主要機器はコンテナ内
- ③ 機器・配管の接続は溶接
- ④ 圧縮機を窒素シール

設備保全の項目

- ① 定期検査（炉規法）
- ② 保安検査・定期自主検査（高取法）
- ③ 貯蔵シリンダの容器再検査
- ④ 圧縮機
- ⑤ その他
 - ・ 分析設備
 - ・ 計装設備
 - ・ プロセス放射線管理
 - ・ 回転機器
 - ・ バルブ
 - ・ 計装空気圧縮機、換気設備

原子炉等規制法に基づく定期検査の実績（平成6年度）

検査分類	検査項目（対象機器・作業内容）	作業工数	作業日数
運転中の検査	①線量当量率の測定 ②空気中の放射性物質濃度の測定 ③放射性物質表面密度の測定	14 人・日	2日
停止中の検査	①無停電電源装置の作動試験 ②定置式モニタ類の性能検査 ③セル内等漏洩検知装置の警報試験 ④建家及びセル換気系の負圧測定 ⑤建家及びセル換気系インターロックの作動試験 ⑥建家及びセル換気系の負圧警報試験 ⑦反応器緊急操作系の作動試験 ⑧電気設備の点検結果の確認 ⑨圧空設備圧縮機の性能検査		

高圧ガス製造施設の保安検査の実績（平成6年度）

検査項目	作業工数	作業日数
①圧力計及び温度計の比較検査・校正 ②気密試験 ③安全弁性能検査 ④肉厚測定（配管・塔槽類） ⑤接地抵抗測定 ⑥不同沈下測定 ⑦ガス漏洩検知警報器性能検査	495 人・日	41日
⑧貯槽開放検査		

高圧ガス製造施設・消費施設の定期自主検査の実績（平成6年度）

検査項目	作業工数	作業日数
①圧力計・温度計・流量計及び液面計 の比較検査・校正 ②気密試験 ③安全弁性能検査 ④肉厚測定	103 人・日	28日

蒸発器の保安検査（開放検査）の実績（平成5年度）

検査項目	作業工数	作業日数
①目視検査 ②肉厚検査 ③気密試験 ④浸透探傷検査 ⑤塗装	69 人・日	13日

容器再検査の受検本数実績

対象容器 \ 年 度	1986 (S. 61)	1988 (S. 63)	1991 (H. 3)	1993 (H. 5)	1994 (H. 6)
クリプトン貯蔵シリンダ	4本	20本	8本	8本	10本
キセノン貯蔵シリンダ	4本	26本	2本	4本	2本

容器再検査に係わる現場作業工数（日数）の実績（対象容器12本）

年 度	容器再検査	配管の一部更新作業
1991(H. 3)	※	88 人・日 (25日)
1993(H. 5)	※	209 人・日 (42日)
1994(H. 6)	※	200 人・日 (44日)

※ 事前準備としての除染作業は、38人・日（14日）必要。

容器再検査の検査項目

検査分類	検査項目
容器再検査	(1)目視による容器内外面検査（内面：ファイバースコープ） (2)質量測定器による質量検査 (3)非水槽式耐圧膨張試験装置による容器耐圧膨張試験
容器弁検査	(1)目視による弁内部検査 (2)窒素ガスによる弁座漏洩試験 (3)ヘリウムリークディテクターによるベローズトリムのヘリウムリーク検査 (4)窒素ガスによる耐圧試験 (5)窒素ガスによる弁座気密試験 (6)目視による弁作動及び外観検査 (7)ヘリウムリークディテクターによる外部漏洩検査及び弁座漏洩検査 (8)染料浸透探傷試験
附属品再検査	(1)目視による外観検査 (2)窒素ガスによる気密試験 (3)性能検査（開閉操作確認）

圧縮機の定期分解整備の実績

年度 圧縮機の種類		1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	
		S. 63	H. 1	H. 2	H. 3	H. 4	H. 5	H. 6	
1	原料ガス圧縮機	◎	—	—	◎	◎	—	○	
2	循環圧縮機	◎	—	—	◎	◎	—	○	
3	送入圧縮機	◎	—	—	◎	◎	—	○	
4	再循環圧縮機	◎	—	—	◎	◎	—	○	
5	除染ガス圧縮機	—	◎	—	—	◎	—	—	
6	キセノン圧縮機	—	—	—	—	—	—	—	
7	再生ガス圧縮機	—	—	◎	—	—	◎	—	
定期分解整備		現場作業工数	249	40	9	155	252	6	78
		現場作業日数	27	10	3	20	26	2	13

○：シリンダ廻りのみ整備

◎：全体整備

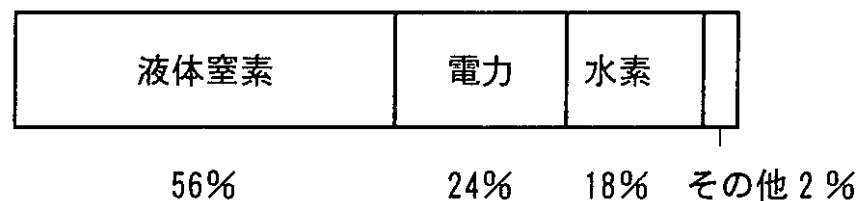
圧縮機の保守点検項目

頻度	保守点検項目
2000時間毎	Vベルトの張り、潤滑油、接続筒内部、モータ軸受け
4000時間毎	2000h 点検項目、オイルフィルタ、外側軸受け、軸封部パッキン ピストンリング、ウエアバンド、シリンダバルブ
8000時間毎 又は 3年に1回	各締め付け部（ボルト）の点検、圧縮機内部・摺動部の傷・磨耗 の点検、配管及び弁類の点検・作動試験、附属機器の点検・清掃 組立時の隙間測定及び調整・確認、耐圧気密試験、基礎の点検、 電動機及び電気品の点検

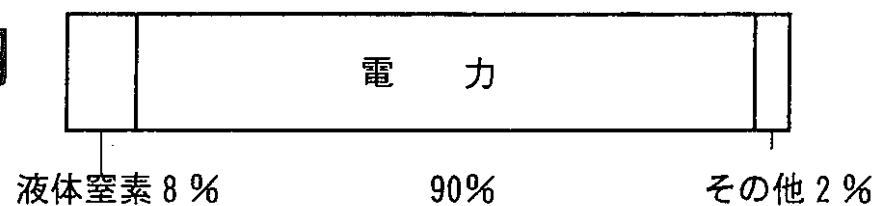
経 済 性

・ ユーティリティの費用

運転時63万円



停止時10万円



(1日当たり、平成5年度の実績)

・年間ランニングコスト

(再処理工場 200日運転の場合)

①人件費	: 1億8900万円	(44%)
	(700万円×27人)	
②ユーティリティ	: 1億6600万円	(38%)
	(63万円×245日+10万円×120日)	
③保守管理費	: 7700万円	(18%)

合 計 4億3200万円

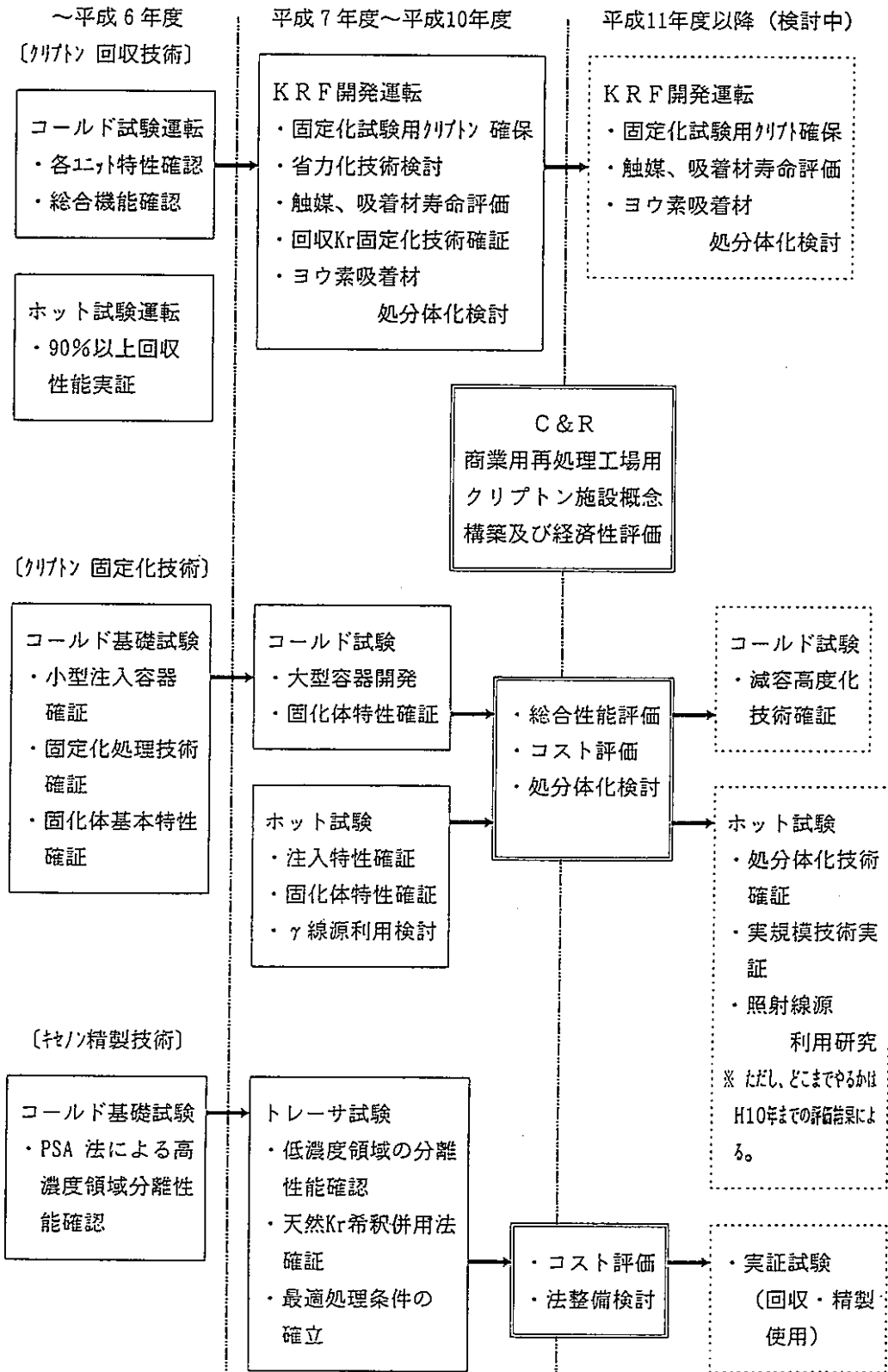
K r 回収コスト

(ランニングコストのみ)

・ 再処理料比 : 1.3%

$$\frac{4.32\text{億円}}{2.5\text{億円/t} \times 0.7\text{t/d} \times 200\text{d}} \times 100$$

・ 電力料金費 : 0.0131円/kWh



クリプトン回収・固定化技術開発に関する今後の課題と開発の流れ

4 - 2

クリプトン回収技術開発施設の開発運転

(29-D09-96)

栗原孝之









クリプトン回収技術開発施設の 開発運転(30-D09-96)報告

環境技術開発部
環境技術第二開発室

運 転 の 概 要

- 再処理施設第12回定期検査受検のための運転を
除染ガス貯槽(V69)内のガスを用いて実施した。
- 再処理工場からのオフガスの受入はなかった。
- 本運転の主要な確認項目
 - (1) 定期検査
 - (2) 施設の性能確認
 - (3) クリプトン精留塔(T49)操作性

運 転 工 程

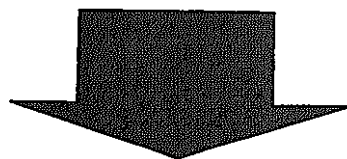
日 程	9/25	10/3	10/25	11/3	11/18
	8日間	23日間		9日間	15日間
1. 起動操作					
2. 処理運転		 			
3. 定期検査					
4. 計画停止					
5. 除染運転					

定期検査

適用： 再処理施設第12回定期検査
[原子炉等規制法(第四十六条の
二の二)に基づく定期検査]

検査項目：(運転中の定期検査)

- ① 線量当量率の確認検査
- ② 空気中の放射性物質濃度の確認検査
- ③ 放射性物質表面密度の確認検査



10月23日 定期検査合格

開 発 運 転

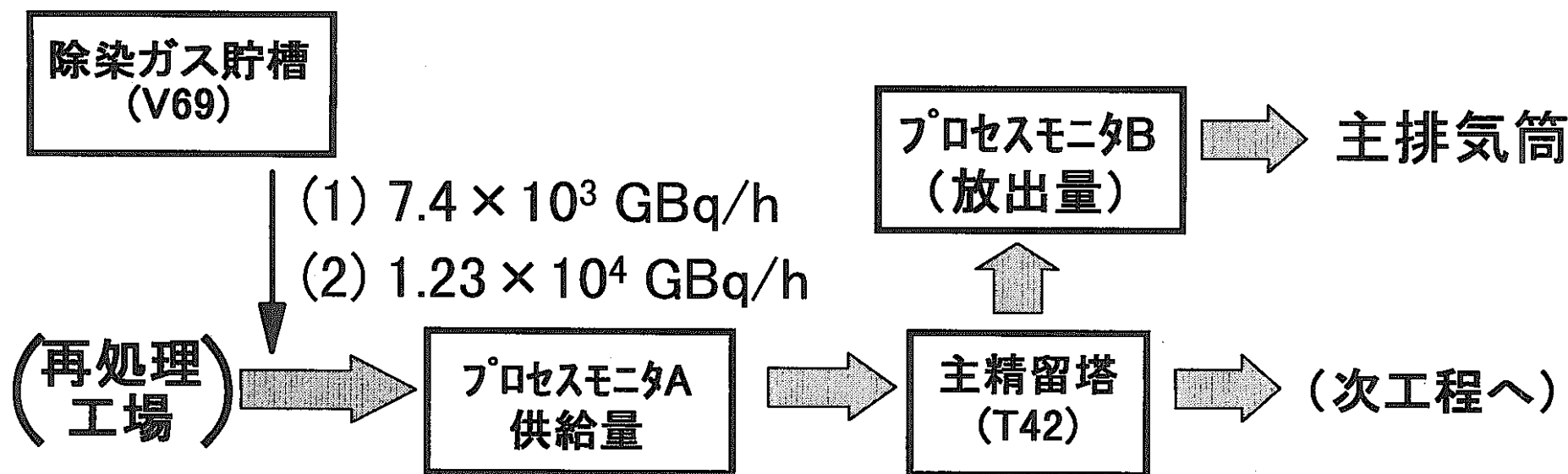
目 的 各工程機器等の性能及び経年劣化
の評価を行うための実績データ取得

- 項 目
- ・主精留塔(T42)系における
除染係数測定
 - ・クリプトン-85 放射能収支
 - ・回収クリプトンの純度及び回収量
 - ・プロセス特性
 - ・クリプトン精留塔(T49)の
操作性確認

主精留塔(T42)系における除染係数測定

方法：供給放射エネルギー(2条件設定)及び主精留塔(T42)塔頂からの放出放射エネルギーから除染係数を確認した。

- 155 -



各供給条件における除染係数測定

(1) 7.4×10^3 GBq/h

	供給量(GBq) A	放出量(GBq) B	1日当たりの除染係数 A/B
10月4日	1.81×10^5	1.05×10^2	1724

(2) 1.23×10^4 GBq/h

	供給量(GBq) A	放出量(GBq) B	1日当たりの除染係数 A/B
10月10日	2.80×10^5	1.48×10^2	1892

結 果

主精留塔(T42)系における除染係数の設計値

1日当たりの処理量

(8000 Ci/day= 2.96×10^5 Bq/day)

に対して1000以上

測定結果はこれを満足するものであった

クリプトン-85 放射能収支

供給元 : 除染ガス貯槽 (V69)

供給量 (GBq)	放出量 (GBq)	回収量 (GBq)	回収率 (%)
A	B	A-B	$(A-B) / A \times 100$
8.70×10^5	1.60×10^2	8.70×10^5	100.0

供給量の測定 : プロセスモニタA

放出量の測定 : 中間排気モニタ

回収クリプトンの純度及び回収量

クリプトン貯蔵 シリンダ番号	充てん 前圧力 (kg/cm ² G)	充てん 後圧力 (kg/cm ² G)	Kr純度 (%)	Kr充てん量 (NI)
V127	-1.033	9.6	97.6	430
V128	-1.033	2.9	97.6	158

プロセス特性

測定項目	分析計の種類	測定結果	管理値
反応器(R15)入口 酸素濃度	磁気式酸素 分析計	1.95～2.05%	2.3%以下
		1.90～2.10%	
反応器(R15)出口 酸素濃度	微量酸素 分析計	0.12～0.59 ppm	1ppm以下
水吸着器出口露点	水分分析計	-79～-80 °C	-70°C以下
炭酸ガス吸着器出口 炭酸ガス濃度	炭酸ガス 分析計	0.4 ppm以下	1ppm以下
キセノン吸着器出口 キセノン濃度	質量分析計	0.82 ppm以下	1ppm以下
主精留塔系酸素濃度	質量分析計	3.60～24.5 ppm	125ppm以下
クリプトン精留塔系 酸素濃度	質量分析計	2.79～8.73 ppm	1.3%以下
		7.41 ppm	

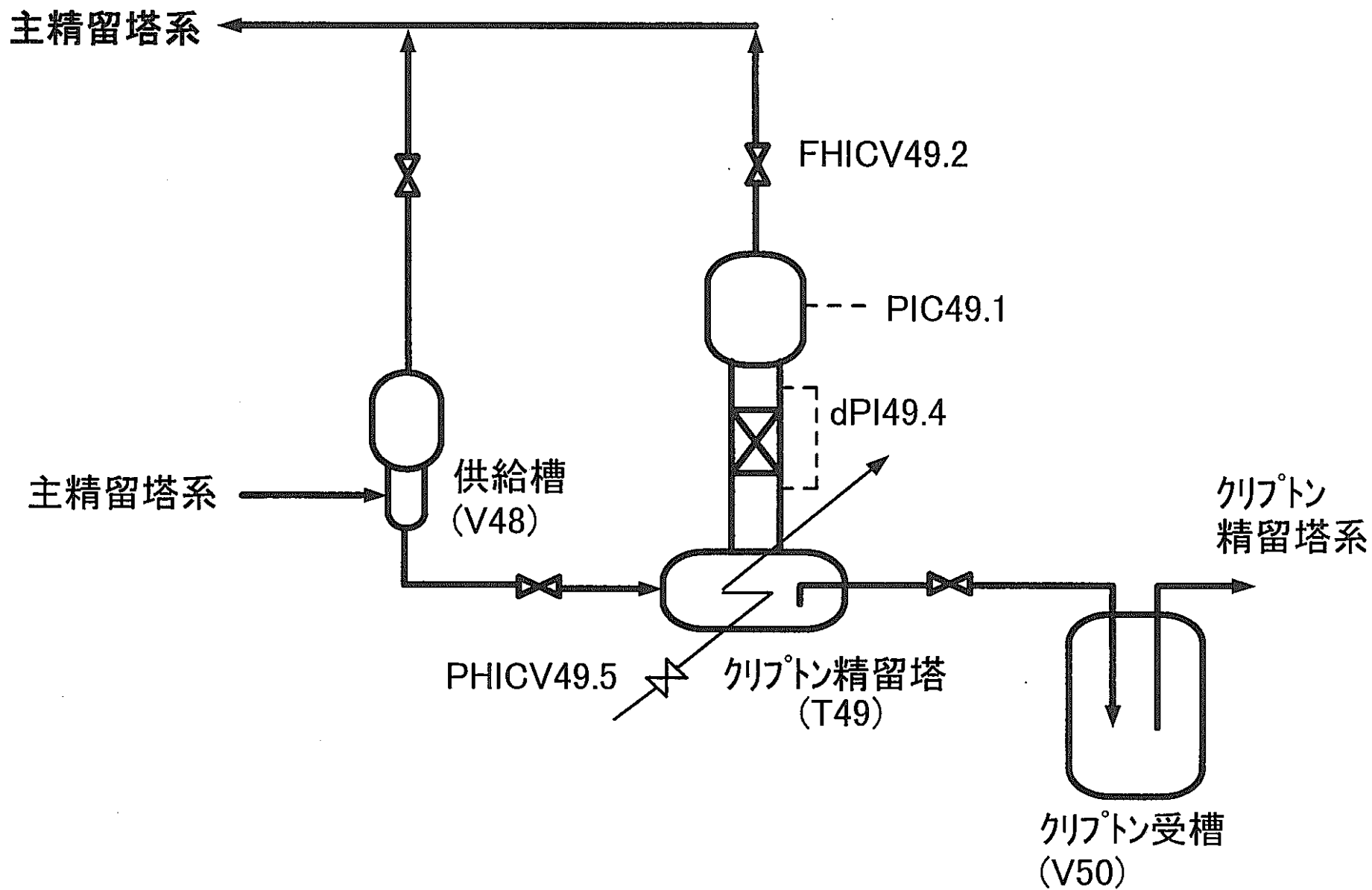
クリプトン精留塔(T49)の操作性確認

(1) 概要・目的

本施設の開発運転(25-D04-92)から、精留系に乱れを引き起こす粉末の存在が確認され、それ以降は粉末の除去作業を実施してきた。

そこで、クリプトン精留塔(T49)の精留操作特性及び移送特性を確認する。

(2) T49廻りフロー図



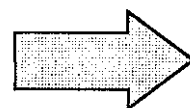
(3) 確認項目

- ① クリプトン精留塔(T49)精留状態の操作性確認
- ② 供給槽(V48)からクリプトン精留塔(T49)への液移送操作性確認
- ③ クリプトン精留塔(T49)からクリプトン受槽(V50)への液移送操作性確認
- ④ 分析計サンプリング操作性確認

結 果

① クリプトン精留塔(T49)精留の操作性確認

精留操作は2回実施



運転データを
標準値と比較

精留時に精留塔の差圧に多少の乱れがあるものの、その他の項目はいずれもほぼ標準値の値であり、かなり安定した精留操作ができた。

② 供給槽(V48)からクリプトン精留塔(T49)への液移送操作性確認

液移送は合計で37回実施

精留塔(T49)コンデンサ圧力に多少の乱れはあるものの、液移送に要した時間は標準値以内であり、粉末の影響はなかった。

③ クリプトン精留塔(T49)からクリプトン受槽(V50)への液移送操作性確認

液移送は合計で2回実施

2回の移送とも塔内圧力は安定、液移送時間は標準値の30分を上回る結果となったが、慎重な液移送操作によるもので粉末による影響は見られなかった。

④ 分析計サンプリング操作性確認

精留操作に伴う質量分析計のガスサンプリングの操作の回数

質量分析計Ⅱ (AI49.1)	⇒	22回
質量分析計Ⅰ (AI49.2)	⇒	113回

質量分析計Ⅰ (AI49.2)のガスサンプリング圧力が標準値に比べてやや高めとなったが、この原因は粉末によるものではなかったため、その他の原因と考えられる。→別途調査

クリプトン精留塔(T49)の操作性確認 まとめ

項 目	内 容
T49精留	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 精留時に多少の乱れ ▪ 要領書通りの順調な操作 ▪ 精留後のKr純度も規定の90%以上
V48→T49 液移送	<ul style="list-style-type: none"> ▪ コンデンサ圧力が多少乱れた ▪ 移送時間は標準値の60分以内
T49→V50 液移送	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 液移送2回実施 ▪ 液移送時間は標準値の30分以上
分析サンプリング	<ul style="list-style-type: none"> ▪ AI47.1サンプリングラインが閉塞気味 ▪ 粉末の影響なし→別途調査

その他の確認項目

① 触媒/吸着材使用実績

本運転における触媒、吸着材の劣化などによるプロセス性能低下等の影響はなかった。

② 液体廃棄物・固体廃棄物の発生量

- VLA廃液 : 60.0 m³
- MA廃液 : 24.8 m³
- 低放射性固体廃棄物 : 0 袋

③ ユーティリティ使用量 : 54.7 万円/日

④ プロセス分析計の 標準ガス使用量 : 3.4 万円/運転

まとめ

- 再処理施設第12回定期検査合格
- クリプトン精留塔(T49)操作性試験では、粉末の影響と考えられる影響はほとんどなかった。
- クリプトン-85の回収率は100%であった。
- 各プロセス特性に関しては、いずれも管理値の範囲内で問題はなかった。
- 本開発運転においても、作業員の被ばくは検出限界以下であった。

4 - 3

K r ・ X e 貯蔵シリンダ製作及び貯蔵
シリンダの更新

川島暢吉

K r · X e 貯蔵 シリンダ 製作 及び

貯蔵 シリンダ の 更新

1 9 9 7 年 3 月

報告者 川島 暢吉

概要

クリプトン回収技術開発施設（以下、K r 施設）では、再処理工場から発生するオフガスを分離、回収しK r 貯蔵シリンダ及びX e 貯蔵シリンダに貯蔵、保管している。K r 施設にはこれらの貯蔵シリンダがK r シリンダ 2 4 本、X e シリンダ 1 5 本が設置されている。これらの貯蔵シリンダは、高圧ガス取締法（以下、高取法）の適用を受けており、一定期間毎の容器再検査が義務付けられている。

一定期間毎の容器検査

容器検査（製作）後 15年未満・・・・・・・・・・3年毎に容器再検査

15～20年未満・・・・・・・・・・2年毎に容器再検査

20年以上・・・・・・・・・・1年毎に容器再検査

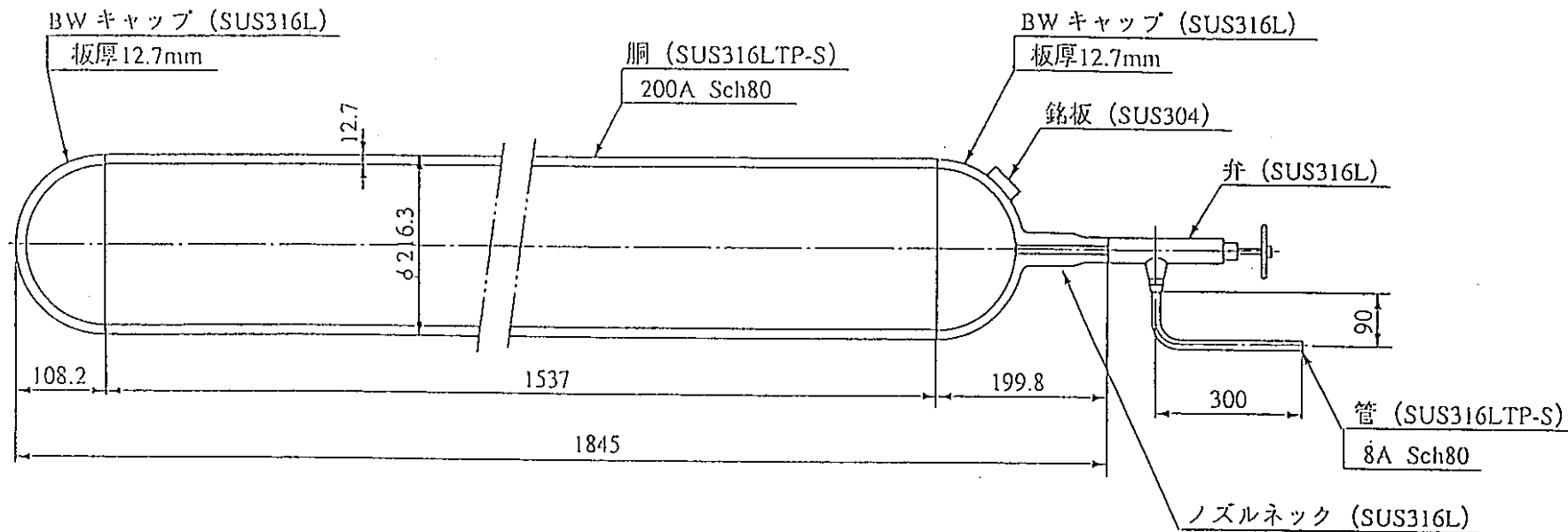


図-1 クリプトン容器

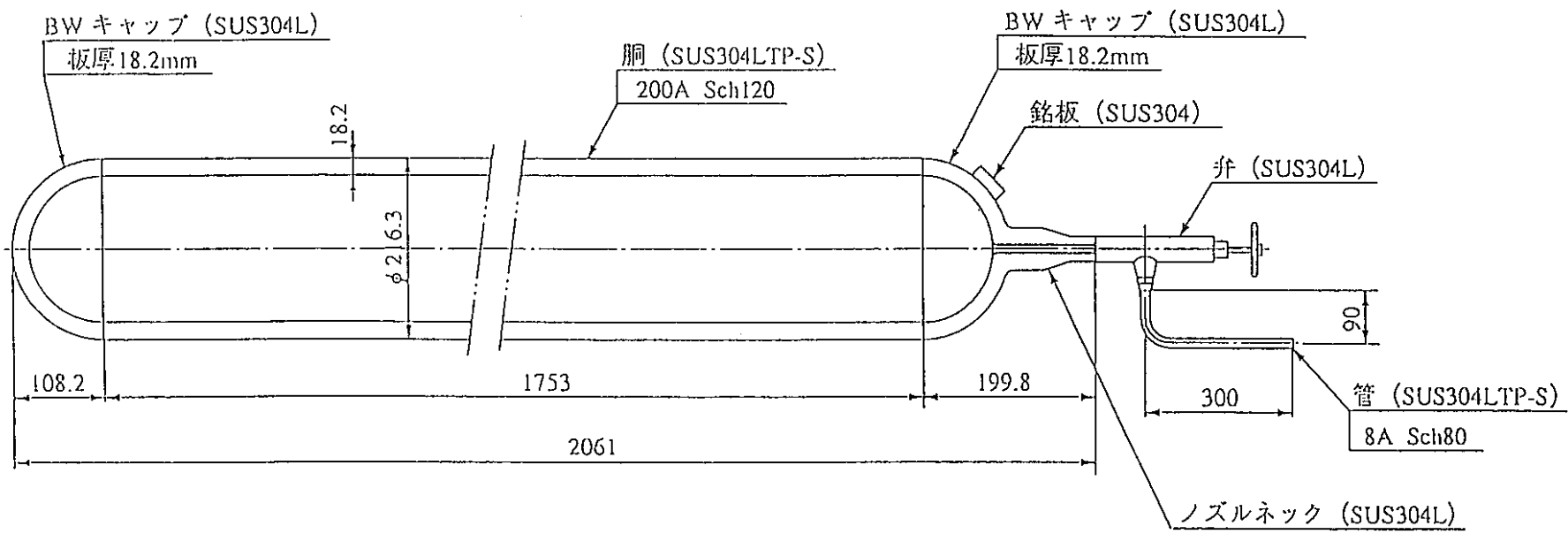


図-2 キセノン容器

工事概要

K r . X e 貯蔵シリンダの製作

K r 貯蔵シリンダ 1 2 基

X e 貯蔵シリンダ 2 基

契約業者 (株) 神戸製鋼所

契約工期 平成 7 年 5 月 1 7 日 ~ 平成 8 年 3 月 2 9 日

契約金額 7 0 , 0 0 0 , 0 0 0 円

貯蔵シリンダ諸元

	材質	肉厚 (mm)	重量 (kg)	設計温度	耐圧試験圧力
K r 貯蔵シリンダ	SUS 316L	12.7	120	300℃	90 kg/cm ²
X e 貯蔵シリンダ	SUS 304L	18.2	180	40℃	208.5 kg/cm ²

適用法規及び許認可、検査

①高取法容器保安則に基づく特別認可

- a 容器則第7条第1項第6号（最高充填圧力）
- b 容器則第7条第1項第6号（材料の許容応力）
- c 容器則第11条第1項（容器検査に於ける容器の規格）
- d 容器則第36条の2第4項8号及び9号（刻印の方式）
- e 容器則第41条の6（付属品検査に於ける付属品の規格）
- f 容器則第11条の11（付属品検査に於ける付属品の規格）

- g 容器則第 4 2 条第 1 項第 1 号（安全弁の装置）
- ② 高取法一般高圧ガス保安規則（以下、一般則）に基づく特認
 - a 一般則第 1 2 条第 2 8 号（充填容器の温度）
- ③ 高取法に基づく検査
 - a 引っ張り試験（材料試験）
 - b 引っ張り試験（溶接部試験）
 - c 圧かい試験
 - d 膨張試験
 - e 耐圧試験
 - f 気密試験
 - g 刻印打刻記録
 - h 付属品検査

④ 炉規法に基づく許認可

- a 設工認申請
- b 使用前検査申請
- c 溶接検査申請（原子力安全センター）

⑤ 炉規法に基づく検査

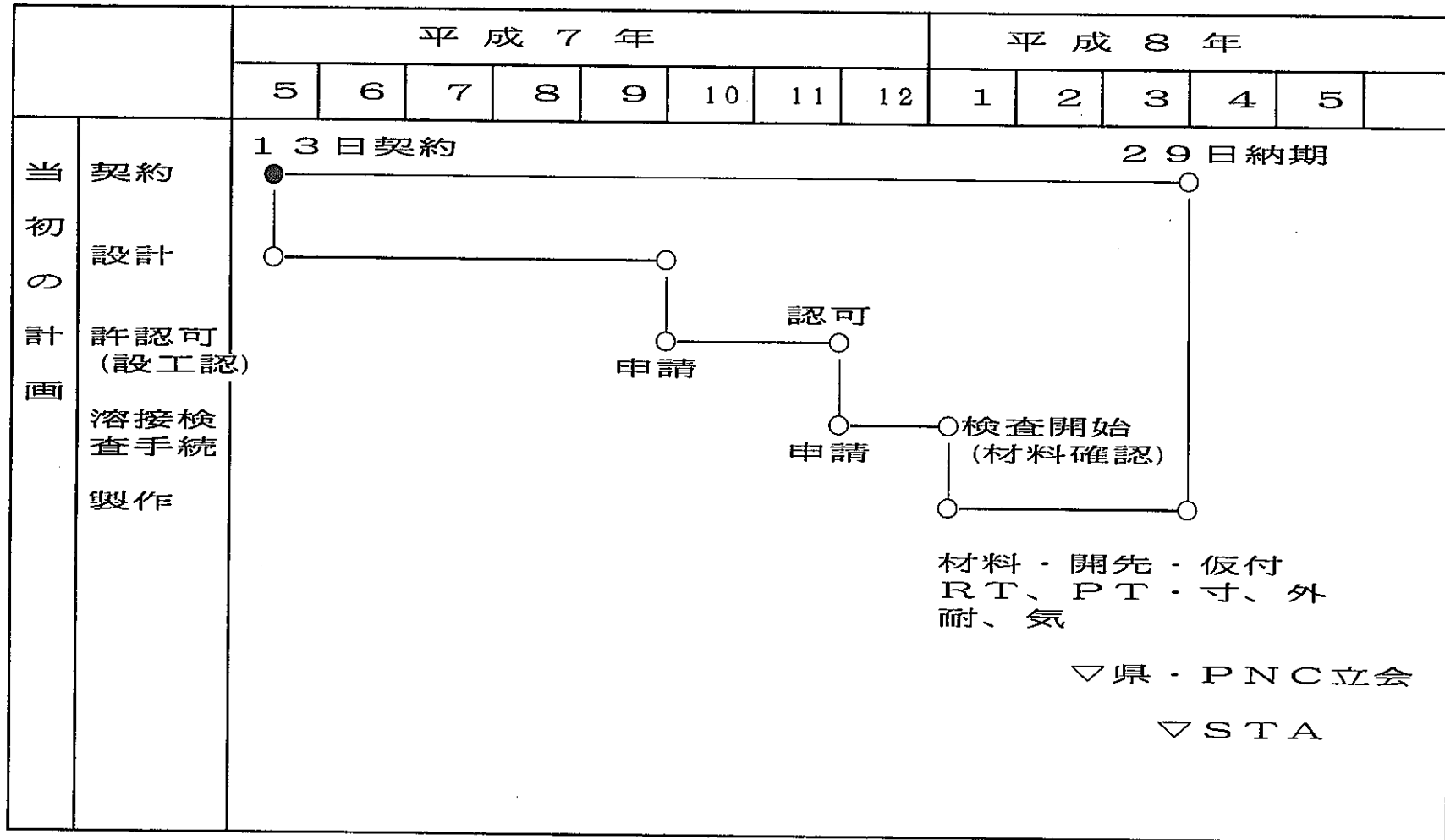
- a 材料確認検査（ミルシート照合）
- b 開先検査
- c 放射線検査
- d 浸透探傷検査
- e 寸法検査

f 耐圧検査

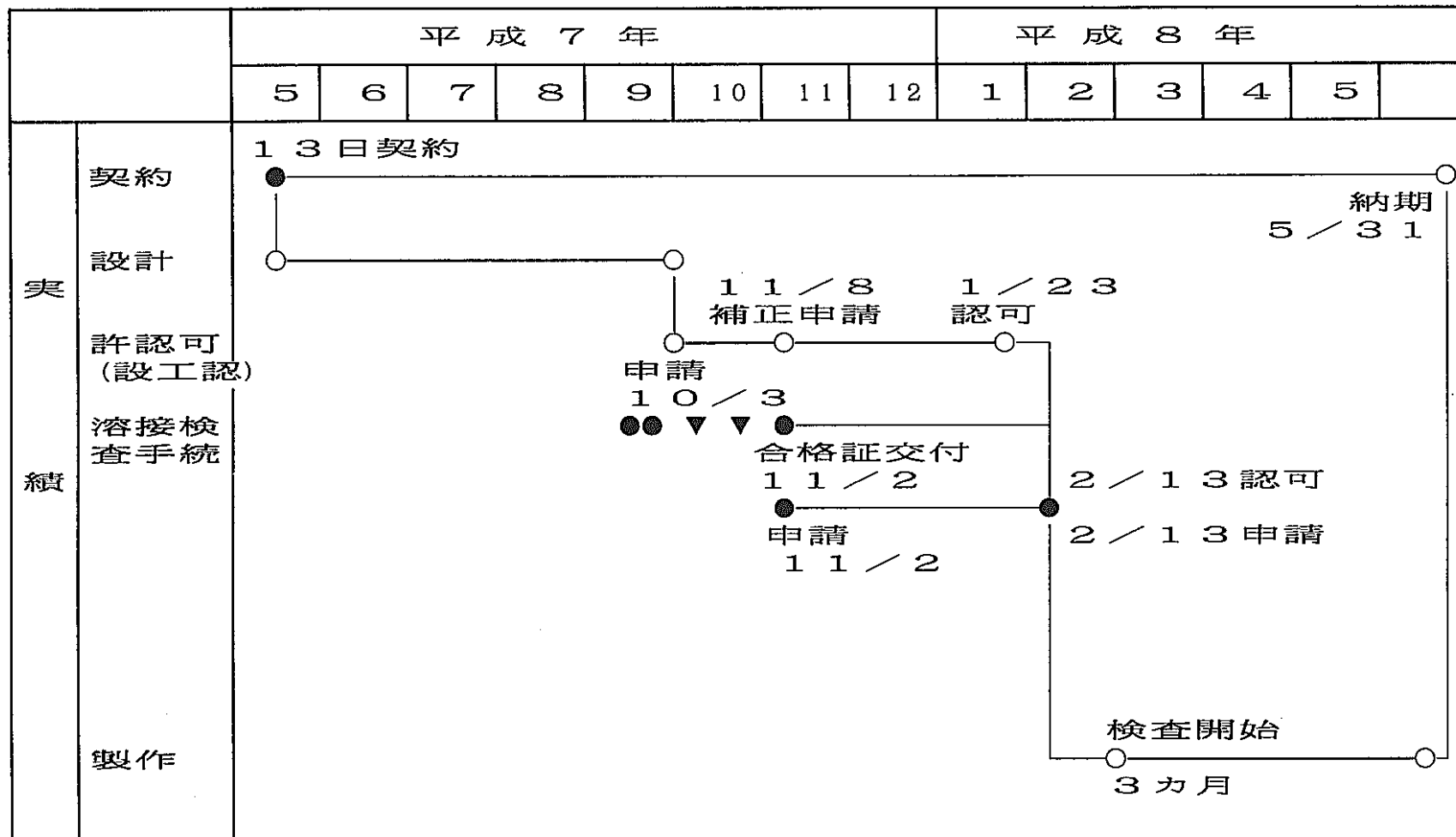
g 外観検査

h 刻印打刻記録

クリプトン・キセノン容器の制作



クリプトン・キセノン容器の制作



工事概要

K r . X e 貯蔵シリンダの更新

K r 貯蔵シリンダ 1 2 基

X e 貯蔵シリンダ 2 基

契約業者 日揮工事株式会社

契約工期 平成 8 年 4 月 1 日 ~ 平成 8 年 8 月 3 1 日

契約金額 1 2 , 1 5 4 0 0 0 円

(主な作業)

- ① 既設充填配管の切断
- ② 既設貯蔵シリンダの撤去
- ③ 撤去貯蔵シリンダの切断、廃棄
- ④ 更新充填配管の製作
- ⑤ 新貯蔵シリンダの設置
- ⑥ 充填配管の溶接

シリンダ更新工事工程表

作業項目	5 月					6 月				7 月					
	1週目	2週目	3週目	4週目	5週目	1週目	2週目	3週目	4週目	1週目	2週目	3週目	4週目	5週目	
段取・寸法調査		-----													
配管・シリンダの切断・搬出等					==		=====								
新シリンダの搬入・据付						=====									
開先・溶接							=====								
試験・検査								-----	=====	=====					
立会検査					▼		▼	▼	▼	▼					
PNC					▼		▼	▼	▼	▼					
原安センタ					▼		▼	▼	▼	▼					
HPG					M			PT							
STA							Af		AT				▼		
							A		F				▼		
記号 M ; 材料確認 PT ; 浸透探傷試験 He ; ヘリウムリーク試験 Af ; 開先面検査 RT ; 放射線透過試験 F ; 仕上がり検査 A ; 開先検査 AT ; 耐圧・気密試験															

適用法規及び許認可

① 高取法に係る許認可

a 高圧ガス変更申請

b 完成検査申請

② 高取法に係る検査

a 材料確認検査（ミルシート照合）

b 耐圧試験

c 気密試験

d 肉厚測定検査

e 完成検査

③ 炉規法に係る許認可

a 設工認申請

b 使用前検査申請

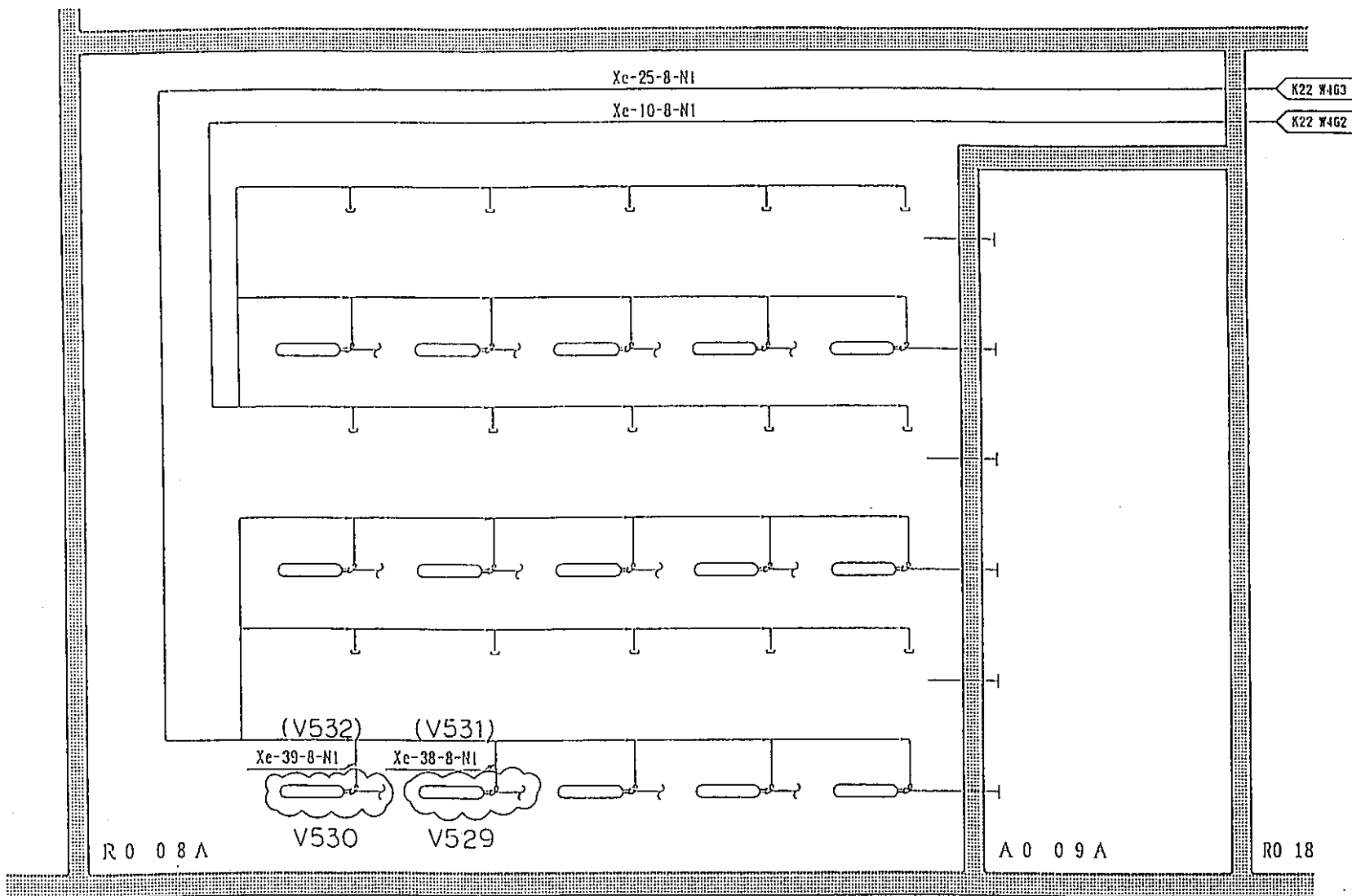
c 溶接検査申請（原子力安全センター）

④ 炉規法に係る検査

a 材料確認検査（ミルシート照合） c 外観検査

b 耐圧・漏洩試験

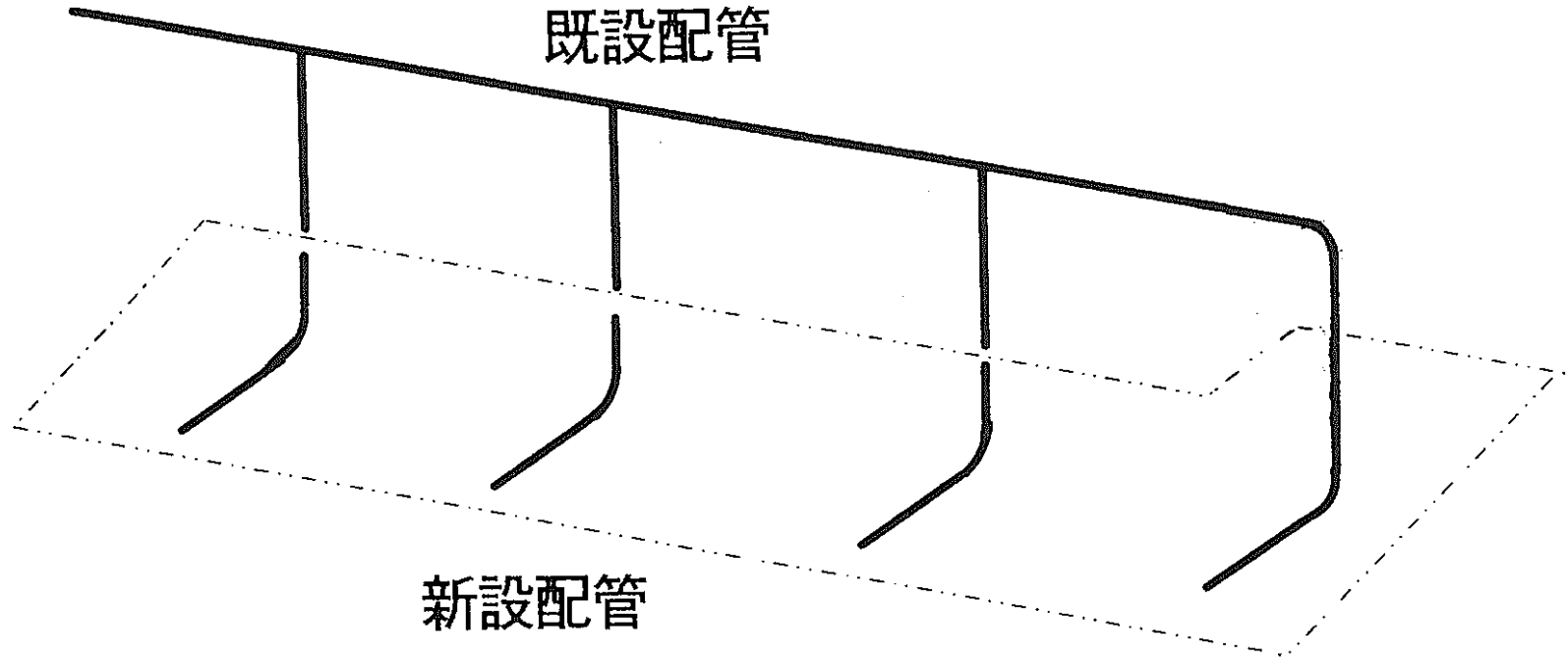
d 溶接検査（原子力安全センター）



() 内は新貯蔵シリング番号

更新箇所: ☁

キセノン貯蔵シリング配置図



工事における問題点及び今後の課題

① 高取法の特認

本貯蔵シリンダは特殊な設計で、高取法に適応させるためには多くの特認が必要になる。前回特認申請したのが15年前であるため変更になった特認手続の確認、高圧ガス保安協会への確認、業者との調整に手間が掛かってしまった。

今後は経験を生かし手際よく申請、認可が行われるようにする必要がある。

② 炉規法関係の許認可

貯蔵シリンダの製作では、炉規法関係の許認可の遅れにより納期が変更になるなど、工程管理上工事に直接影響する事象があった。

炉規法関係の許認可では、時間が掛かる事が予想されるので早めにアクションを起こす必要がある。

同時に、業者に対しても早めに行動するよう指導する必要がある。

③ 検討事項

設置されている貯蔵シリンダは高取法上の検査周期から一定期間過ぎたものについては、更新する必要がある。対策として充填圧を下げ高取法の対象から外し更新しない。

貯蔵シリンダの除染及び作製、更新工事に時間及び費用がかかるとともに、また、除染が完全に出来なくなる可能性があるため容器検査はクリプトン施設で直接行えるようにする。

但し容器検査所の登録及び検査員、検査機器をもうける必要がある。

④ 撤去貯蔵シリンダの処分について

(K r 貯蔵シリンダ 1 2 本、X e 貯蔵シリンダ 2 本を廃棄処分した)

処分方法

貯蔵シリンダをプラズマ溶断機及びバンドソーを用いて 4 つ割りとして
使用不可とした。

除染

線量が有るものに付いて、乾拭き、水洗、酸洗と除染を試みたが、殆ど効果
がなかった。結果から表面に付着しているのではなく金属組織に食い込ん

でいるものと考え。次にサンプルを恒温槽で500度に加熱したところ約1/10 (0.1 μ Sv) まで線量が下がったがBGまで下がらなかった。今後施設の老朽化に伴い、更新、改造工事等で放射性廃棄物が相当量発生すると予想されるので、これらの廃棄物の処理処分を今後検討していかなければならない。

4 - 4

キセノン精製試験

沖本克則， 菊池雅宏

題 目	キセノン精製試験	発表者	沖本克則, 菊池雅宏
<p>1. 技術開発の目的</p>			
<p>Xeは、核分裂生成物として使用済燃料中に多量に存在し、燃料の再処理に伴い、オフガスとして放出される。Kr施設では液化蒸留法によりKr、Xeを分離回収する技術の開発を進めているが、この回収されるXeを一般産業界で利用し、資源の有効利用を図る技術を確認することを目指す以下の技術開発を行っている。</p>			
<p>(1) 回収Xe中の放射線物質(⁸⁵Kr)の除去技術の開発</p>			
<p>Kr施設で回収されるXe中のKr約100ppm(4×10³Bq/cm³)を法規上規制される値の最も小さい値である、周辺監視区域の外の空气中濃度限度(1×10⁻¹Bq/cm³=約10ppt)以下を目標とした技術開発を行う。</p>			
<p>(2) Xeの不純物濃度と同じレベルとするための除去技術の開発 Xeを一般産業界で利用することを目標としており、市販Xeの不純物濃度と同レベルとするための除去技術の開発を行う。</p>			
<p>(3) その他、経済性や再処理工程から分離されたXeの法規上の位置づけについても試験・検討等を行う。</p>			
<p>2. 実施内容(平成8年度)</p>			
<p>(1) 回収Xe中の放射線物質(⁸⁵Kr)の除去技術の開発</p>			
<p>これまでの試験(コールド)により、加圧・吸着後に原料ガスよりKr濃度の低いガスでパージすることにより、Kr施設の回収Xe中のKr濃度に相当する89ppmから0.01ppm(約1/10³)に分離できることを確認しており、3段で目標濃度の10ppt(1×10⁻¹Bq/cm³)以下に分離できる可能性が高いことを確認した。平成8年度は、これまでの試験により確認できていない濃度域における分離性能確認のため、Xe中のKr濃度1ppm(126Bq/cm³)の原料ガス及びパージガス0.0028ppm(0.35Bq/cm³)を用いて、二種類の吸着剤(Na-X, Ca-X)について、吸着剤、吸着圧力及びパージ比が分離性能(脱着ガス中のKr濃度)に与える影響を確認した。</p>			
<p>(2) Xe中の不純物の除去に係わる試験及び解析</p>			
<p>Kr施設で回収されるXe中の不純物(N₂, O₂, Ar, Kr)濃度を模擬したガスを作成し、Xeを市販純度を目標に、PSA法を用いた除去試験を行うとともに、それらの分離メカニズムについて解析を行った。</p>			
<p>3. 結果及び考察(平成8年度)</p>			
<p>(1) 回収Xe中の放射線物質(⁸⁵Kr)の除去技術の開発</p>			
<p>① 原料ガス126Bq/cm³(1ppm)について、パージガス0.35Bq/cm³(0.0028ppm)のガスを用い、精製ガス0.36~0.61Bq/cm³を得た。さらに排出工程を用いることにより、0.29Bq/cm³のガスを得ることができた。</p>			
<p>② 今回行った濃度域では、以下のことはいえる。 ・吸着剤(Ca-X, Na-X)では、分離性能、吸着量に有為な差はない。 ・吸着圧力(0.2kg/cm²)では、分離性能に有為な差はない。 ・パージ比は、50%以上としても分離性能に大きな差はない。 ・昇圧/吸着/パージ/脱着の操作では、パージガスのKr濃度程度しか下らない。吸着後に排出工程を加えることで、パージガスのKr濃度以下となる。</p>			
<p>③ 今回の濃度域では、コールドとRI試験時の違いである試験装置(死容積)及び空で速いことによる影響が考えられ、次の試験での確認を行う。</p>			
<p>(2) Xe中の不純物の除去に係わる試験及び解析</p>			
<p>① Kr施設で回収されるXe中の不純物(N₂, O₂, Ar)は、Krの除去と同様の条件で行うPSA法で、市販の純度まで除去できることを確認した。(Krの除去に伴い不純物も除去される。)</p>			
<p>② 分離メカニズムの解析結果</p>			
<p>・Xe, Krガス分子(原子)は、ゼオライト結晶構造内の単8員環以上の経路で拡散し、吸着反応場としてはそのスーパージ内に限られる。 ・熱力学的平衡状態へ達する時間(緩和時間)の比較 Xe型ゼオライト<A型ゼオライト, 高温プロセス<低温プロセス 低圧プロセス<高圧プロセス, Ca-X<Na-X ・ゼオライト中のXeの吸着エネルギー250eV程度、拡散の活性化エネルギー60eV程度であり、動的挙動(拡散係数)が吸着では重要 ・吸着プロセスを速く進行させるためには、拡散経路をまたげるゼオライト結晶構造中のカチオン含有量の少ない高シリカゼオライトが有望</p>			

X e 精製技術開発

(平成8年度 業務成果報告)

平成9年 6月

環境技術開発部 環境技術第二開発室

沖本克則，中村光一，栗原孝幸

キセノン

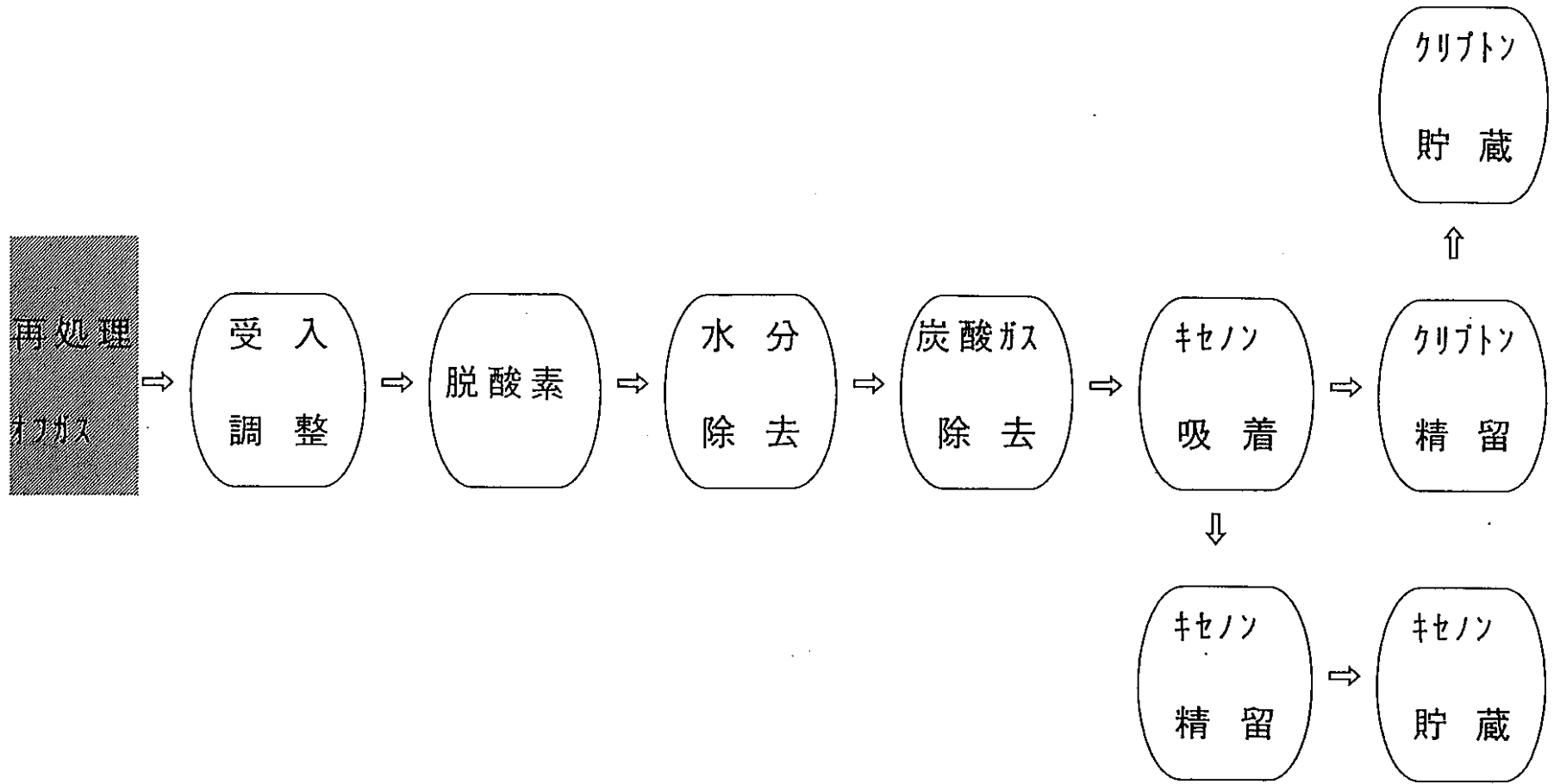
空気中に 1 E - 5 VOL% 存在



空気分離装置（酸素等の製造）の副産物として分離回収

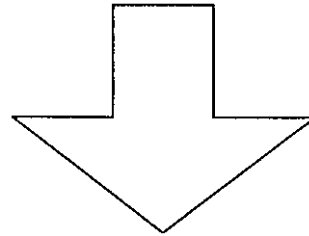
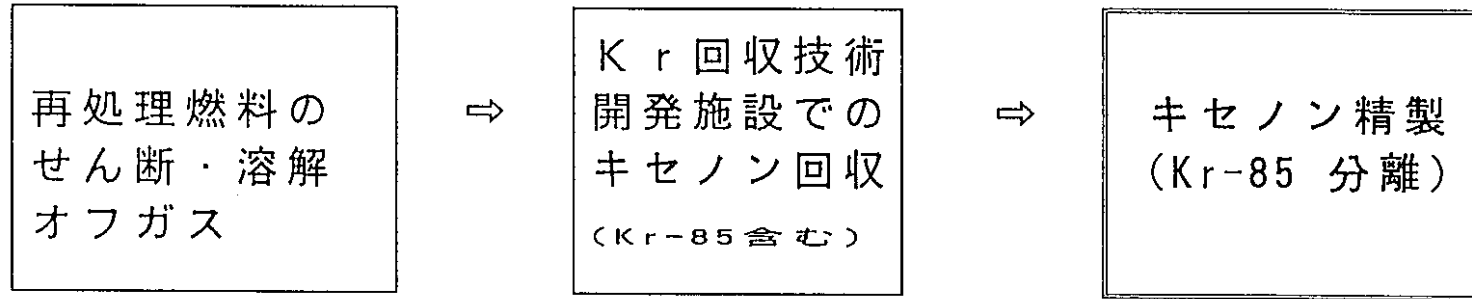


キセノンの利用用途	
光源	ストロボ、複写機、美術館照明、人工太陽光、自動車ヘッドライト
電子検出器	CTスキャナー検出器、宇宙線検出器
イオンエンジン	人工衛星姿勢制御用
医療用	造影剤、麻酔



K r 施設でのキセノン回収

技術開発の目的・概要



有用元素（キセノン）の利用

Kr施設の運転コスト
= の低減
資源の有効利用

技術開発の項目

(1) Xe の純度

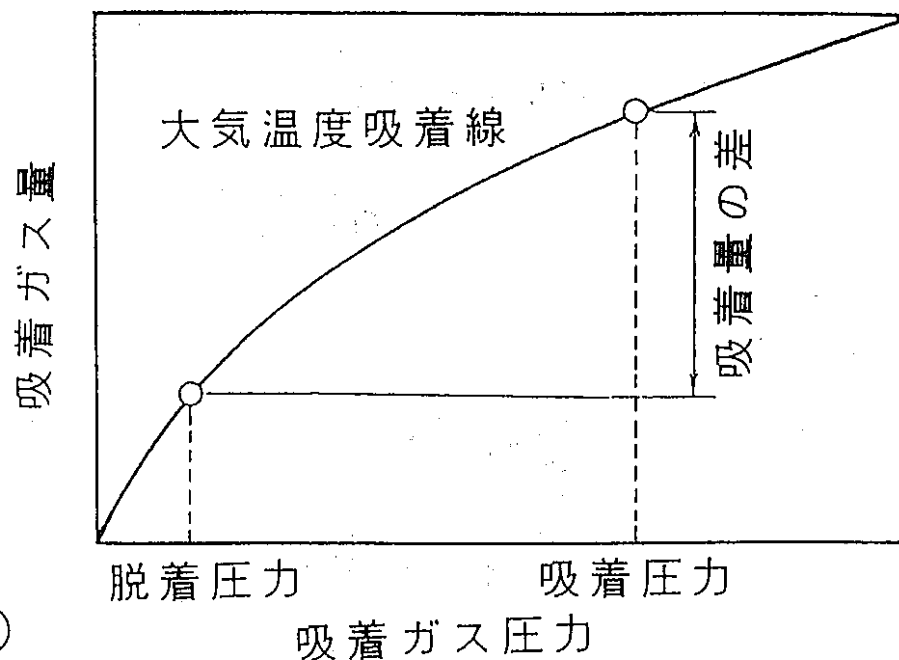
- ① Xe 中の放射性物質 (^{85}Kr) の除去技術の開発
- ② 市販 Xe の不純物濃度と同じレベルとするための除去技術の開発

平成 8 年度実施

(2) 経済性

(3) 法規上の位置づけ

P S A 法 (Pressure Swing Adsorption)



吸着ガス圧力の違いにより
吸着ガス量が異なることを
利用して分離する方法

(特徴)

- | | |
|-----------------|-----------------|
| ① 大気温度で操作 | — 経済的 |
| ② 短時間での塔の切り替え可能 | — 大量処理 = 装置の小型化 |
| ③ 操作容易、低圧力での運転 | — 安全性高い、法規制なし |

吸着剤

分子篩ゼオライト = 三次元網目構造の空洞を持つカゴ型ゼオライト

空洞の構造

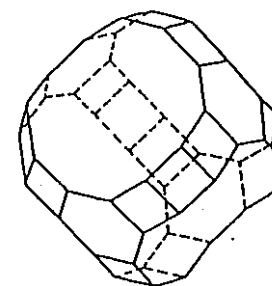
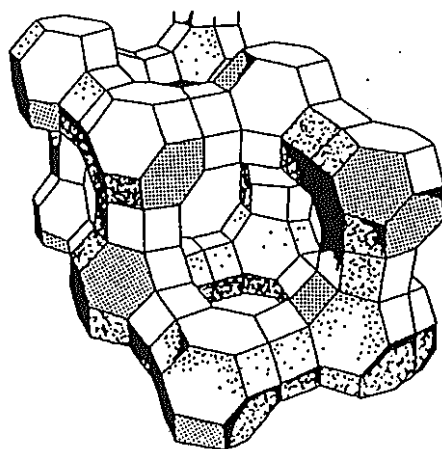


図4・4 faujasite, X型およびY型
モレキュラーシーブの二十
六面体型空洞の構造



① Xe 中の放射性物質 (^{85}Kr) の除去技術の開発

(目的) 周辺監視区域外の空气中濃度限度
 $1\text{ E} - 1\text{ Bq/cm}^3$ 以下



RI 試験

(ppm)	$1\text{ E} - 5$	$1\text{ E} - 4$	$1\text{ E} - 3$	$1\text{ E} - 2$	$1\text{ E} - 1$	1	$1\text{ E} + 1$	$1\text{ E} + 2$
(Bq/cm ³)	$4\text{ E} - 2$	$4\text{ E} - 1$	4	$4\text{ E} + 1$	$4\text{ E} + 2$	$4\text{ E} + 3$	$4\text{ E} + 4$	$4\text{ E} + 5$

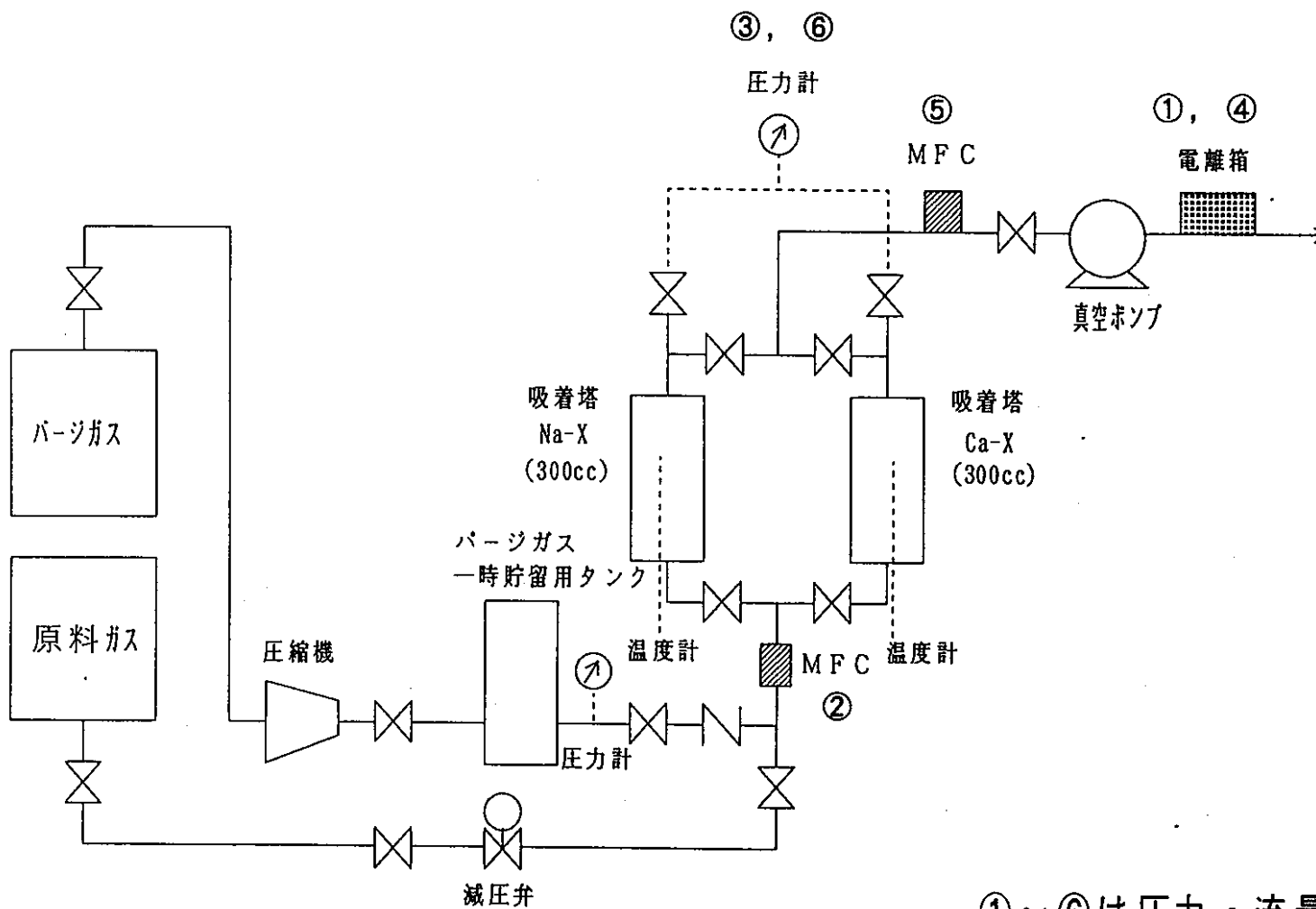


周辺監視区域外の
 空气中濃度限度
 $1\text{ E} - 1\text{ Bq/cm}^3$

Kr 施設で回収される
 Xe 中 Kr の濃度範囲

R I 試験の内容 (平成 8 年度)

	〔 試験 I 〕	〔 試験 II 〕	〔 追加試験 〕
原料ガス X e 中の K r 濃度	1 2 6 Bq/cm ³ (1ppm)	⇒	⇒
パージガス X e 中の K r 濃度	0. 3 5 Bq/cm ³ (0. 0028ppm)	⇒	⇒
吸着剤	C a - X, N a - X	C a - X	⇒
パージ比	3 0 %, 5 0 %	8 0 %	8 0 %
吸着圧力 (kg / cm ²)	0 , 2	0 , 2	⇒
工 程	昇圧 / 吸着・通過・パージ・脱着	⇒	昇圧 / 吸着・通過・排出・パージ・脱着

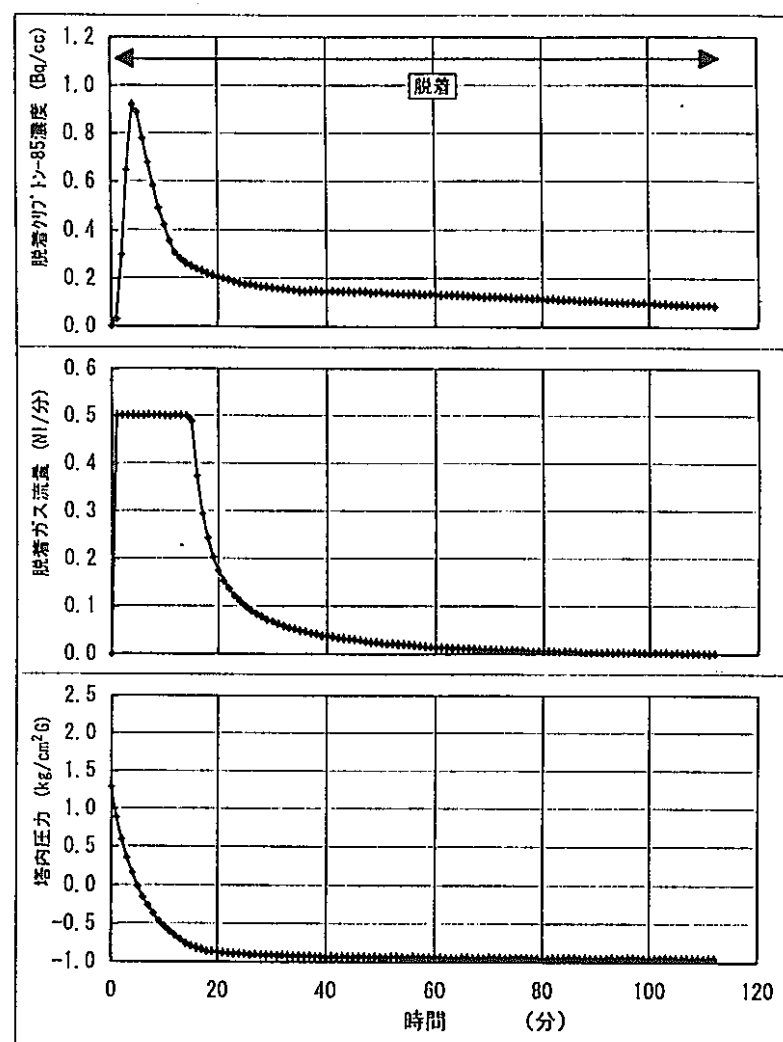
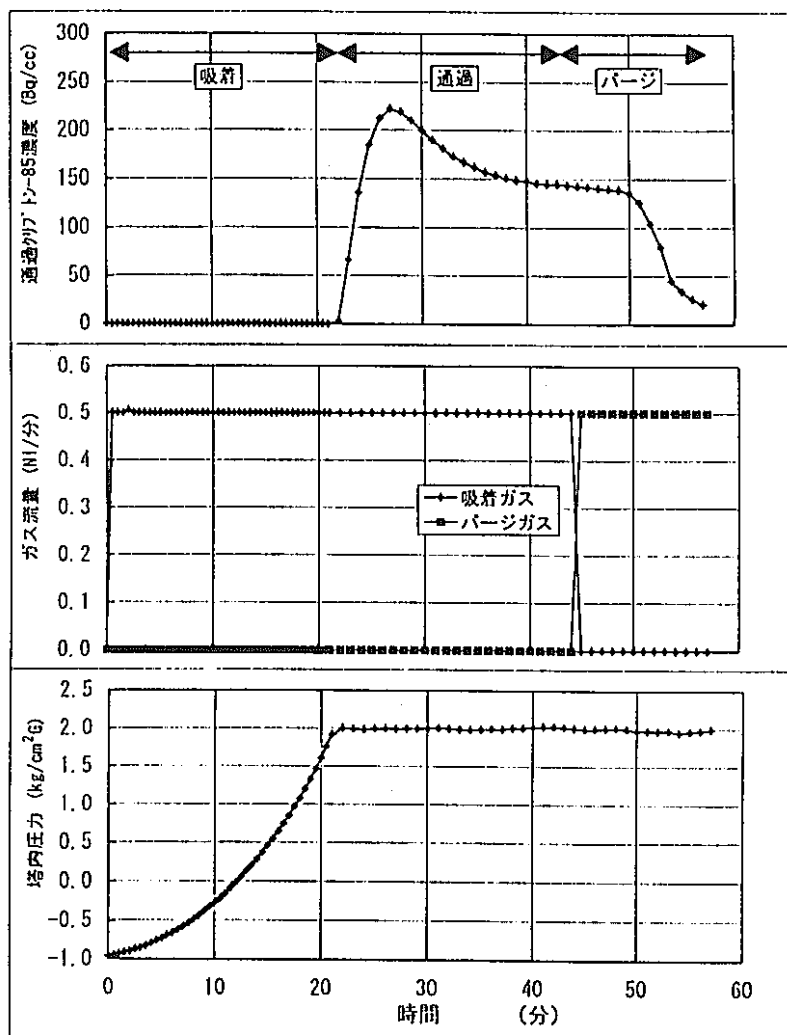


①～⑥は圧力・流量・濃度
(⊗) の計測点に対応

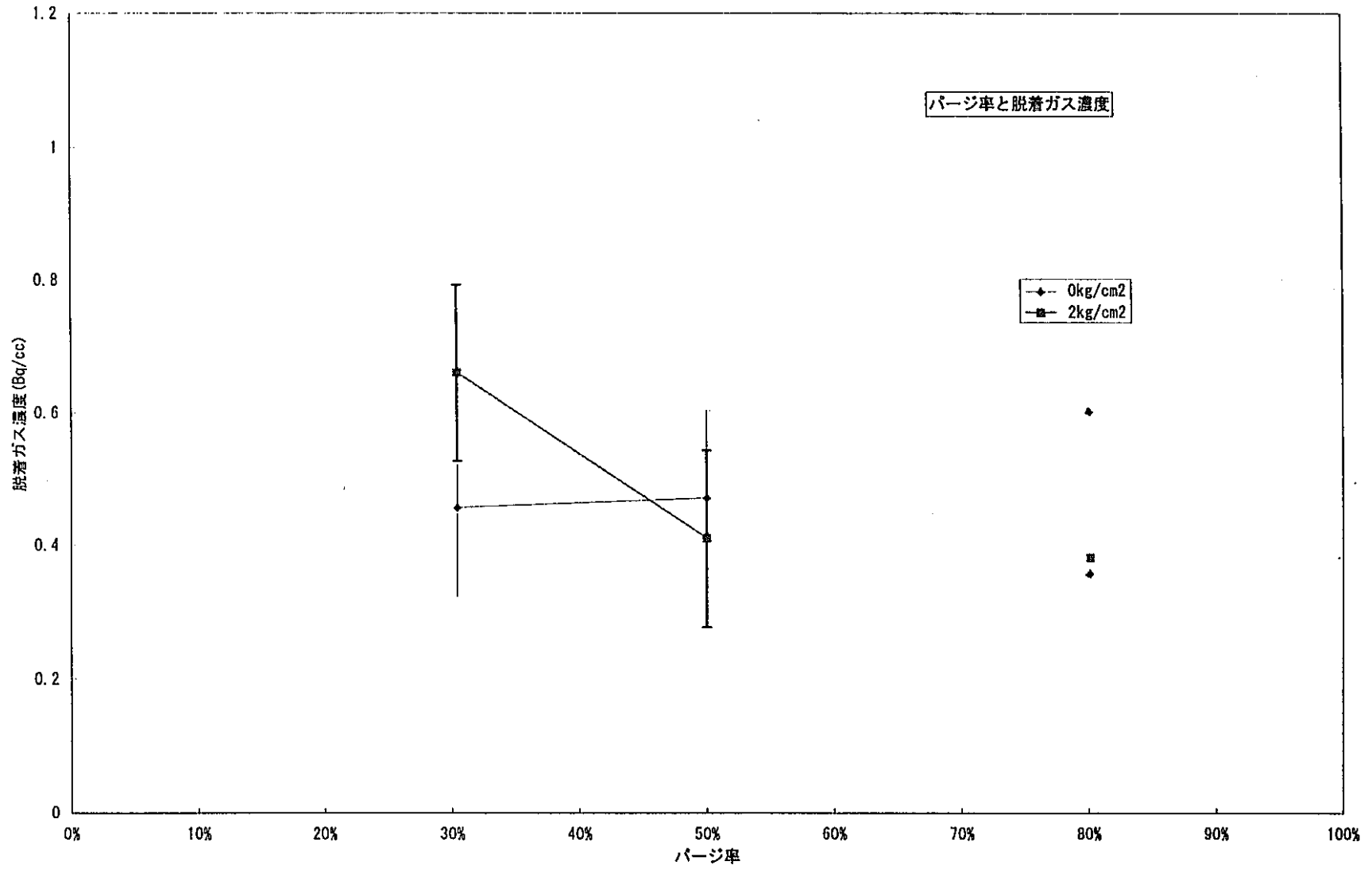
試験装置フロー

R I 試験の結果

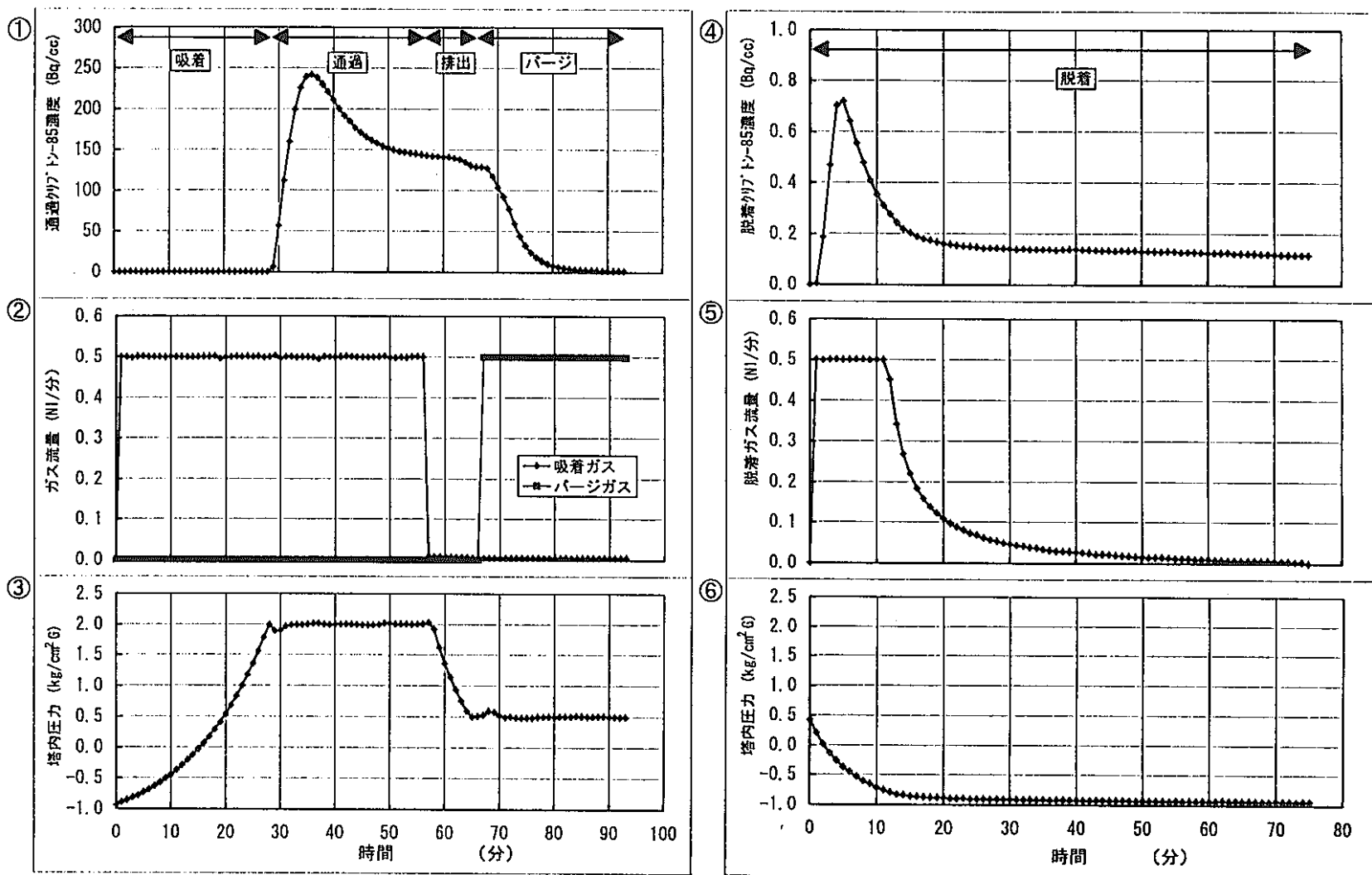
	試験順	試験条件				脱着ガス中の ⁸⁵ Kr濃度 (Bq/cm ³)	Xe吸着量 (cm ³ /g)
		工程	吸着剤	パージ比 (%)	吸着圧 (kg/cm ²)		
Ⅰ 馬舎 式	6	昇圧 吸着 ↓ 通過	Na-X	30	0	0.378	29.3
	2		Na-X	30	2	0.671	47.8
	8		Na-X	50	0	0.433	30.5
	4		Na-X	50	2	0.475	49.3
	3	↓ パージ ↓ 脱着	Ca-X	30	0	0.425	32.2
	7		Ca-X	30	2	0.648	46.5
	5		Ca-X	50	0	0.505	32.9
	1		Ca-X	50	2	0.338	48.5
Ⅱ 馬舎 式	1	試験Ⅰに 同じ	Na-X	80	0	0.361	—
	3		Na-X	80	2	0.385	—
	4		Ca-X	80	0	0.608	—
	2		Ca-X	80	2	0.382	—
追加 馬舎 式	1	試験Ⅰに 排出追加	Ca-X	80	2 ↓ 0.5	0.293	—



(試験 I - 8) 吸着剤 Ca-X, 吸着圧力 2k, パージ比 50%
塔内圧力・流量・濃度の変化



パーシ比と脱着⁸⁵Kr濃度



(追加試験) 吸着剤Ca-X, 吸着圧力2k, パージ比80%, 排出工程追加
 塔内圧力・流量・濃度の変化

R I 試験結果の概要

〔試験 I〕

Ca-X, Na-X では分離性能に差がない

パーズ比30%, 50% では分離性能に差がない

吸着圧力0k, 2k では分離性能に差がない

パーズ比と吸着圧力に相互作用があり
吸着圧力2kでパーズ比を上げることで
分離性能の向上が期待できる

脱着ガス⁸⁵Kr濃度0.34~0.67 Bq/cm³

原料 126 Bq/cm³ (1ppm) の約1/370

パーズガス0.35 Bq/cm³ (0.0028ppm) の約1/1

〔試験 II〕

(Ca-X, 吸着圧0k, 2k
パーズ比80% で試験実施)

⇒ パーズ比80% でも分離性能は向上せず

⇒ 脱着ガス⁸⁵Kr濃度0.36~0.61 Bq/cm³

---- 約1/350

---- 約1/1

〔追加試験〕

(排出工程を追加し
試験を実施)

⇒ 脱着ガス⁸⁵Kr濃度0.29 Bq/cm³

---- 約1/430

---- 約1/1.2

R I 試験結果のまとめ

		コールド試験の結果 (平成7年度)	R I 試験の結果 (平成8年度)	R I 試験 (平成9年度) の計画
試験条件	原料Kr濃度	(最適条件) 約 1 0 0 ppm	(最適条件) 約 1 ppm	約 1 ppm
	パージガス Kr濃度	約 0. 0 1 ppm	約 0. 0 0 3 ppm	*連続運転で徐々に濃度を下げる
	吸着剤	C a - X	C a - X	C a - X
	吸着圧力	2 kg / cm ² G	2 kg / cm ² G	2 kg / cm ² G
	脱着圧力	1 0 0 torr以下	1 0 0 torr以下	1 0 0 torr以下
	パーシ率	5 0 %	5 0 %	5 0 %
	空塔速度	0. 9 cm / sec	0. 5 cm / sec	*条件をふり影響をみる
試験結果		原料ガスの 1 / 10 ³ パージガスの 1 / 10 ⇓ 更に低濃度のパージガスを使用すれば 目標濃度の 1 / 10 ¹ が可能か?	原料ガスの 1 / 350 程度となったが パージガス濃度以下とならず、コールドと同様の結果得られず、更に低濃度になると除去率悪くなる? ⇓ コールドとR Iの 試験装置 / 空塔速度の違い?	

② 市販Xeと同レベルとするための除去技術開発

(目的) 市販Xeと同レベルの純度まで精製する



Kr施設で回収されるXeと同じ不純物濃度を調整し

Xe中のKr除去と同じPSA法で除去試験を実施

不純物除去の目標純度

	Xe (%)	N ₂ (ppm)	O ₂ (ppm)	Ar (ppm)	Kr (ppm)
Kr施設の回収Xeの不純物純度	> 99	2730	96	180	97
目標純度(市販Xeの純度)	> 99.995	< 5	< 1	< 0.5	< 35

試験装置

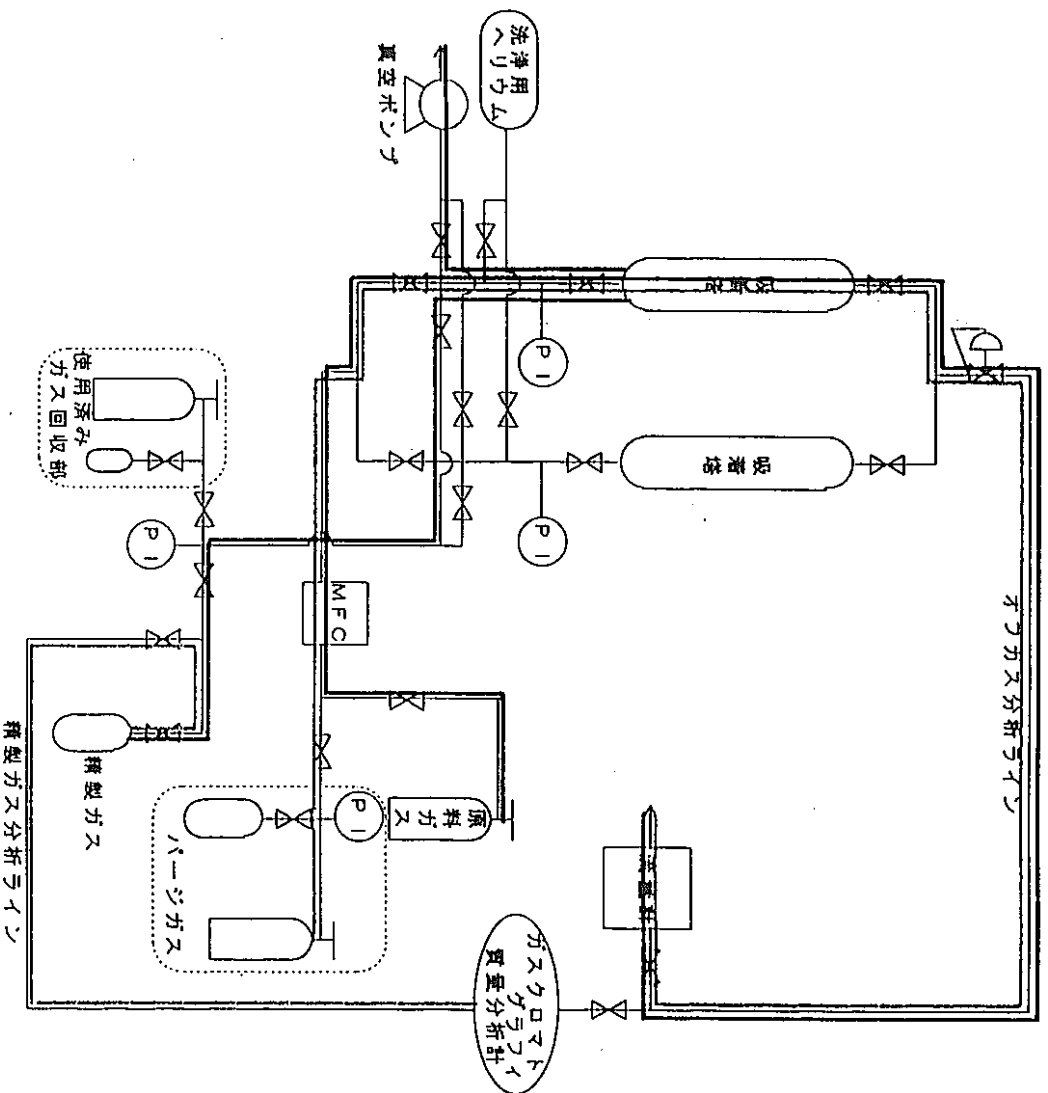


図 1 試験装置概略図

・試験操作

- ① 再生
- ② 吸着
- ③ パージ
- ④ 脱着
- ⑤ 分析

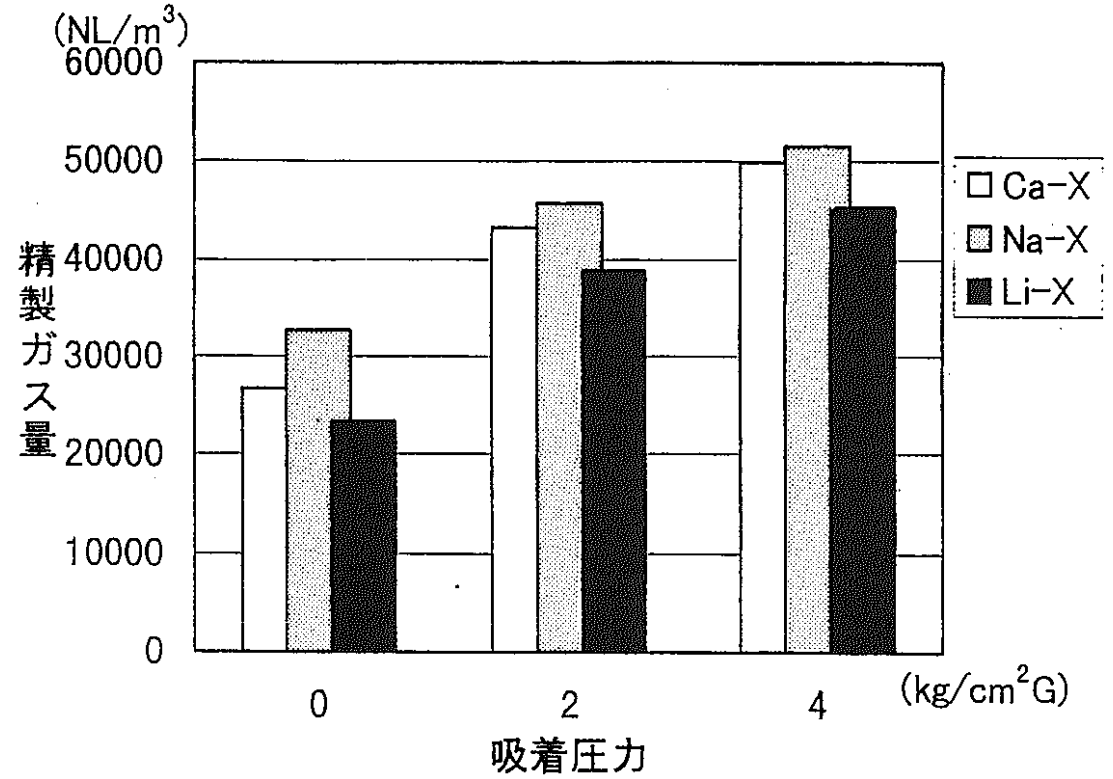


図2 精製ガス回収量の比較

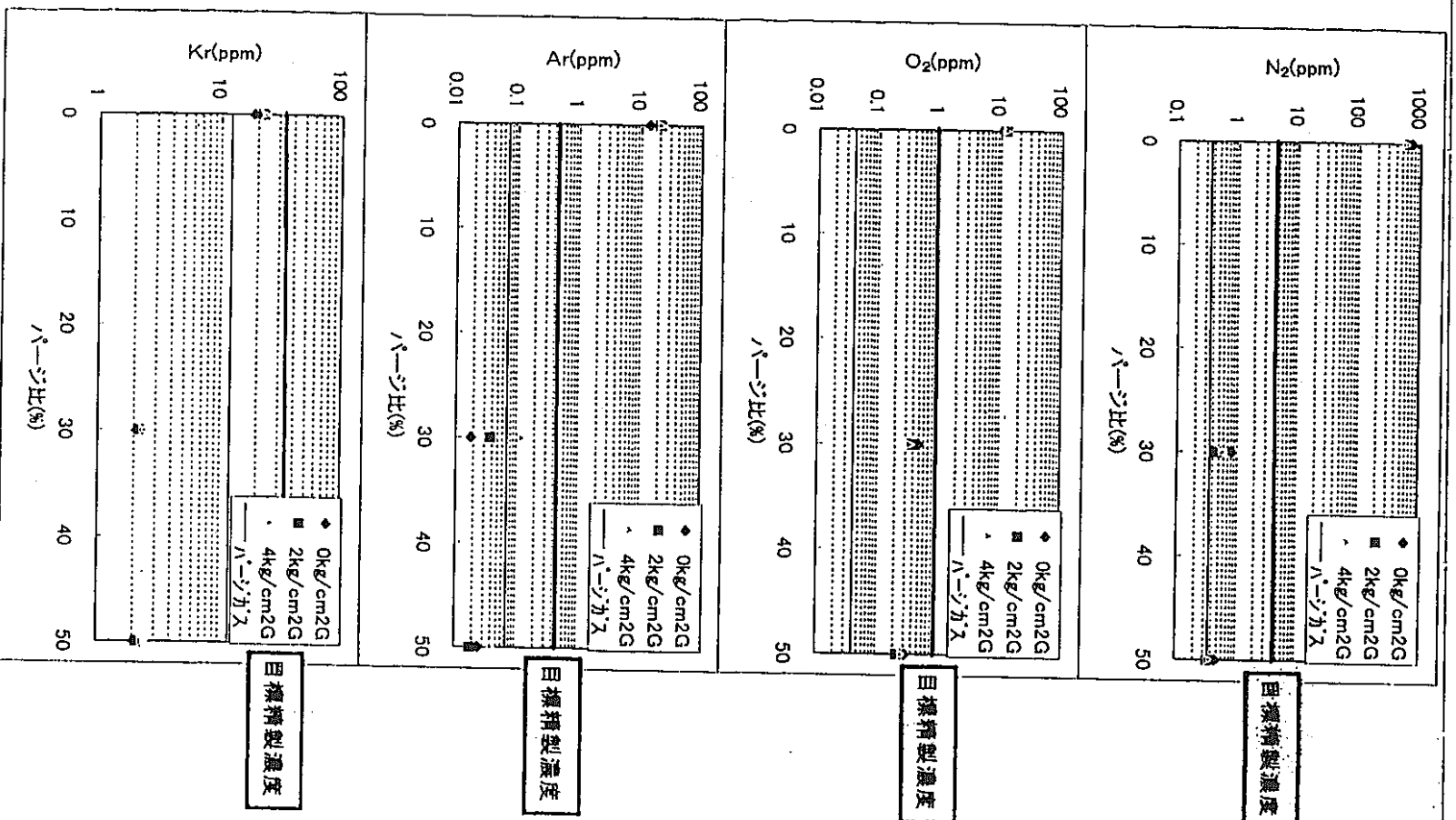


図3 Ca-Xによる精製での精製ガス中不純物濃度

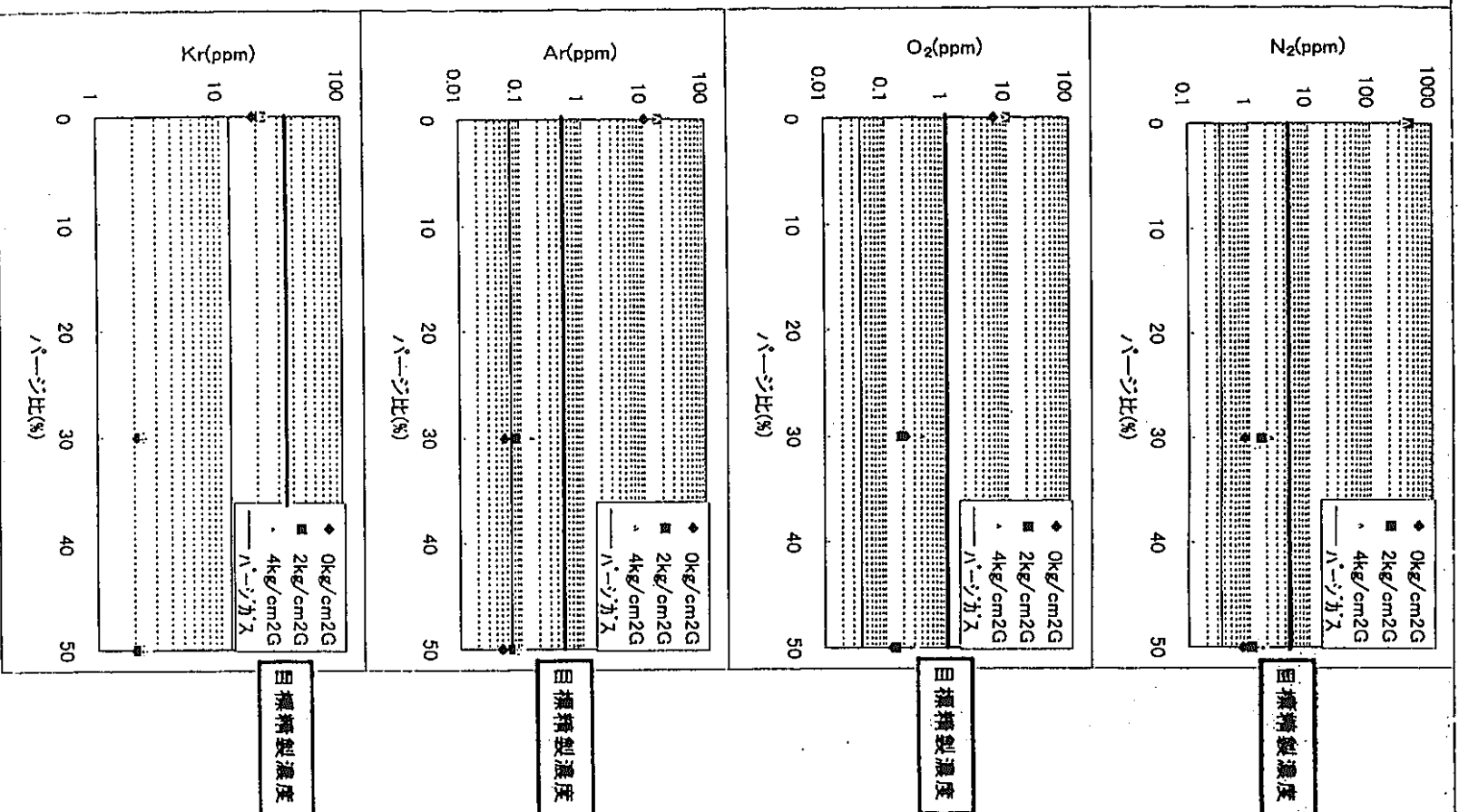


図4 Na-Xによる精製での精製ガス中不純物濃度

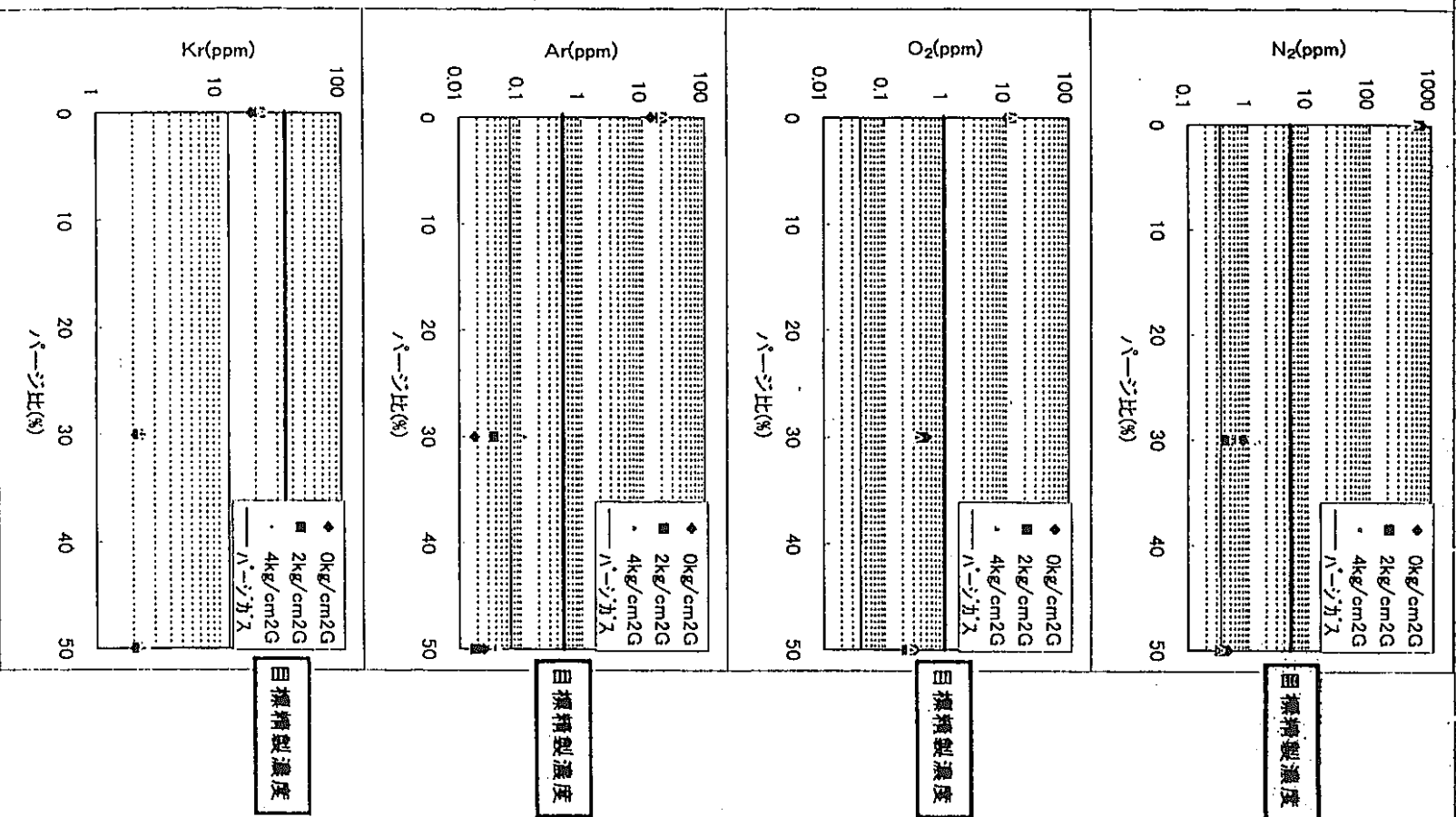


図5 Li-Xによる精製での精製ガス中不純物濃度

目標純度は達成しているが、 N_2 、 O_2 は
パージガス濃度以下とならず



本装置では脱着ガスをパージガスとして用いるため
連続運転により純度が悪くなる可能性有り
(試験では予めパージガスを作成)



本試験結果による最適条件で連続運転試験を実施

- ・ 脱着ガスを次回のパージガスに使用
(初回のパージのみ予め作成したパージガスを使用)
- ・ 再生操作なしで繰り返す
- ・ 試験操作

①再生⇒②吸着⇒③パージ⇒④脱着⇒⑤分析



本試験条件から選定した最適条件

	吸着剤	吸着圧力	パージ比
①	Ca-X	2kg/cm ² G	30%
②	Na-X	2kg/cm ² G	30%

吸着剤

- ・ 同一吸着圧力で吸着剤の回収量は
Na-X > Ca-X >> Li-X の順になる。

吸着圧

- ・ 圧力は高いほど回収量が多い (4 > 2 >> 0 kg/cm²G)。
- ・ 操業圧力が低いほど操業しやすいので吸着圧力は低い程良い。

パージ比

- ・ 何れの吸着剤でもパージ比 30%以上で目標純度が得られる。
- ・ パージ比は低いほど実質の回収量が多いのでパージ比は低い程良い。

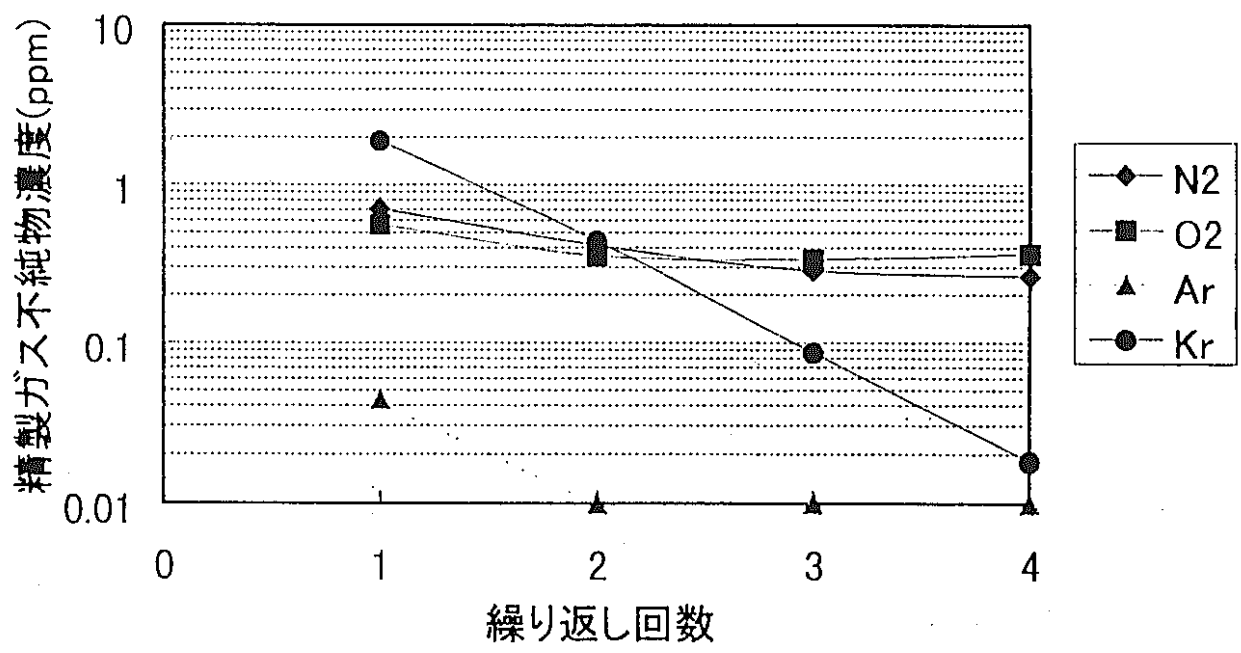
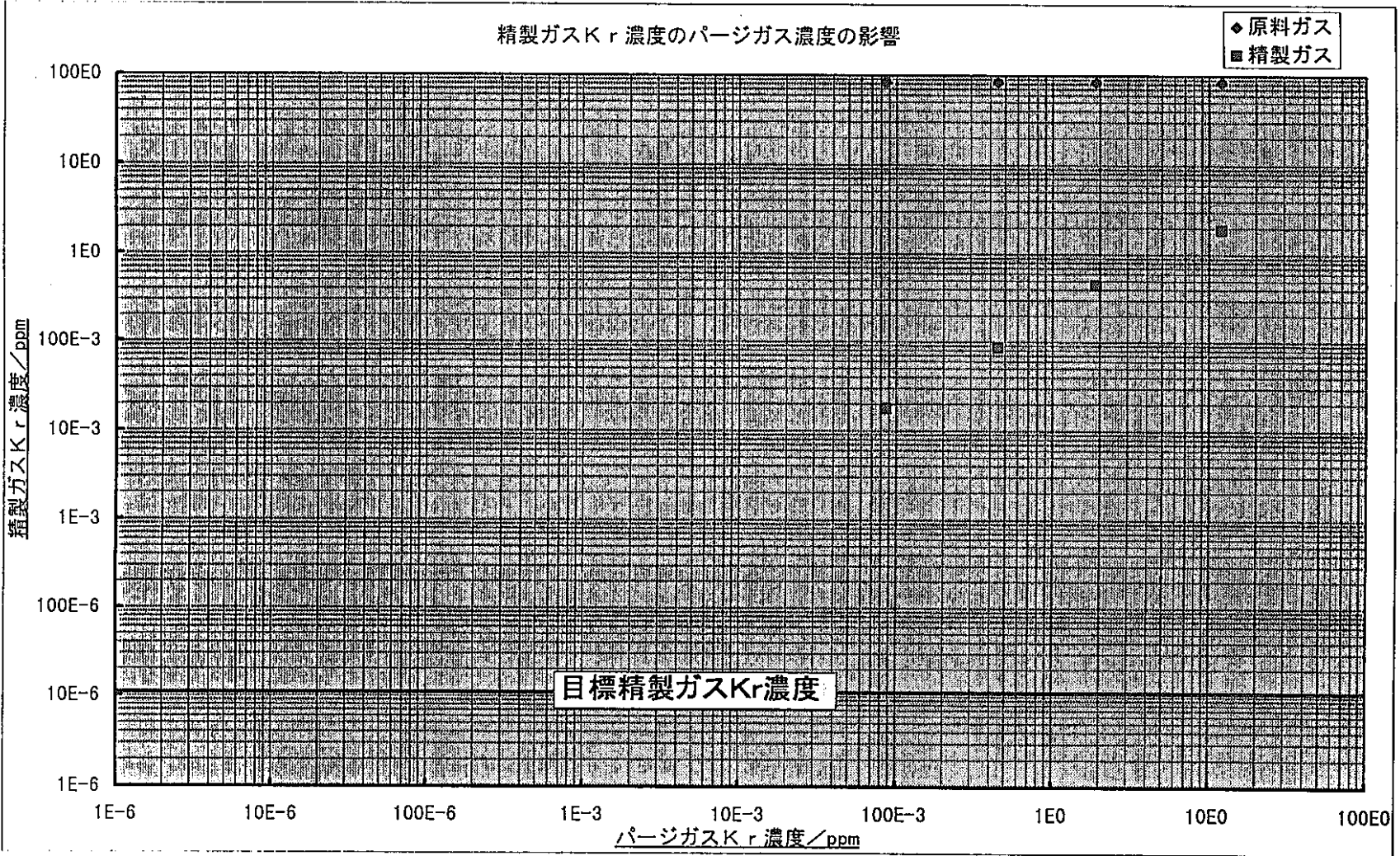


図6 連続運転による不純物濃度変化



不純物除去試験のまとめ

K r 施設で回収される X e 中の不純物 (N₂ , O₂ , A r) は、
以下の条件で行う P S A 法により一段で除去可能

吸着剤 (C a - X)

吸着圧 (2 kg / cm² G)

パージ比 (3 0 % 以上)

脱着圧 (1 0 0 torr 以下)

操作 (①再生 ②吸着 ③パージ ④脱着)

K r の除去と同じ条件
であり、K r の除去に
伴い不純物も除去され
る

③Xe中のKr除去の吸着メカニズムの理論的な解析

(目的) ゼオライトのXe, Kr混合ガスの分離メカニズムの解明



A型およびX型ゼオライトのXe及びKrの吸着機構を計算機シミュレーションにより明確にし、Xe中のKr除去技術開発の理論的裏付けを行う。さらに今後のPSA吸着・パージ法によるXe精製技術開発の方向性を明らかにする。

- (方法)
- 1)幾何学的考察によるゼオライト結晶構造と計算機シミュレーションへ応用
 - 2)モンテカルロ法と熱力学的平衡論によるXe精製メカニズムの考察
 - 3)分子動力学法による吸着ガス分子の微視的吸着状態の解析

(結果) 1)Xe, Krガス分子(原子)は, ゼオライト結晶構造内の単8員環以上の経路で
拡散し, 吸着反応場としてはそのスーパーケージ内に限られる.

2)熱力学的平衡状態へ達する時間(緩和時間)は, 次の条件の比較では左
の方が短い. つまり左の方が吸着サイトへの到達時間が短い.

X型ゼオライト < A型ゼオライト

高温プロセス < 低温プロセス

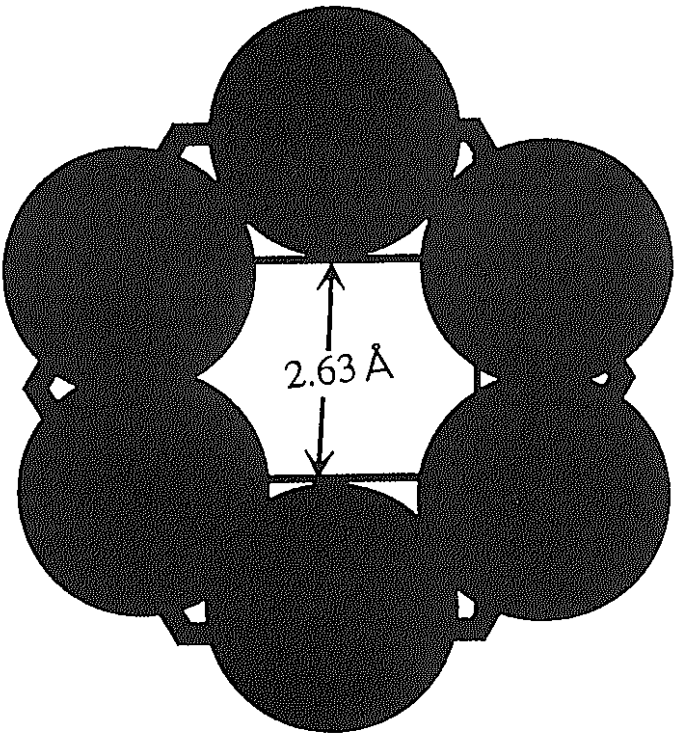
低圧プロセス < 高圧プロセス

Ca-X < Na-X

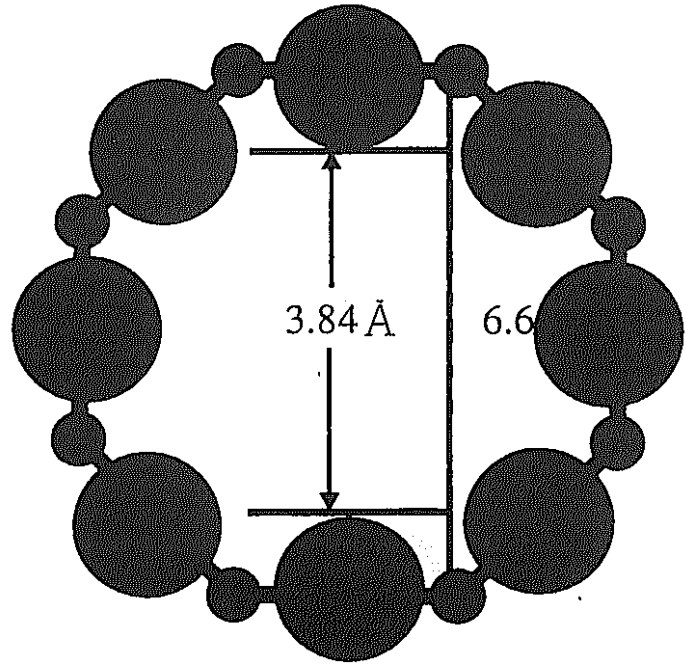
3)ゼオライト中のXeガス分子(原子)の吸着エネルギーは 250 eV 程度で、
拡散の活性化エネルギーは 60 eV 程度であり、動的挙動の考慮が重要
でガス分子のゼオライト結晶内への拡散係数が特に重要な因子である。

4)吸着プロセスを速く進行させるためには、ガス分子のゼオライト結晶中の
拡散経路をふさぐ位置にカチオンなどの拡散を妨げる原子(イオン)があっ
てはならず、拡散係数を大きくする吸着剤がよく、例えばカチオン含有量の
少ない高シリカ系のゼオライトがその候補の1つである。

高シリカ系ゼオライト ; Y型ゼオライト($\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3 \sim 6$),
 $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ 以上のもの。(X型は, 2~3)



(a)

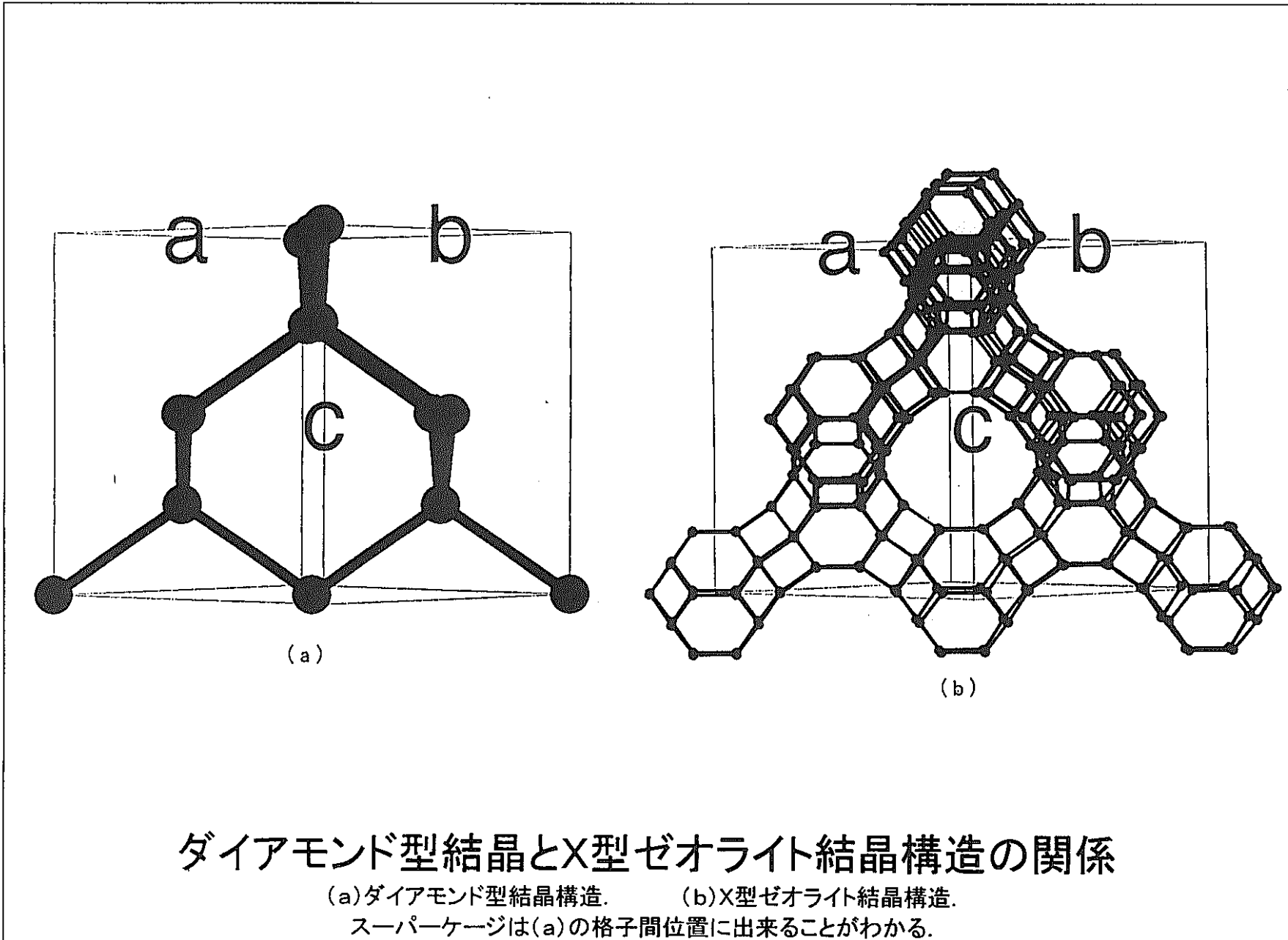


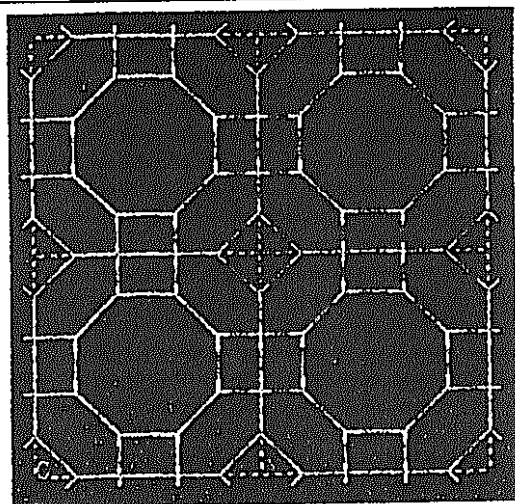
(b)

単6員環と単8員環の隙間構造

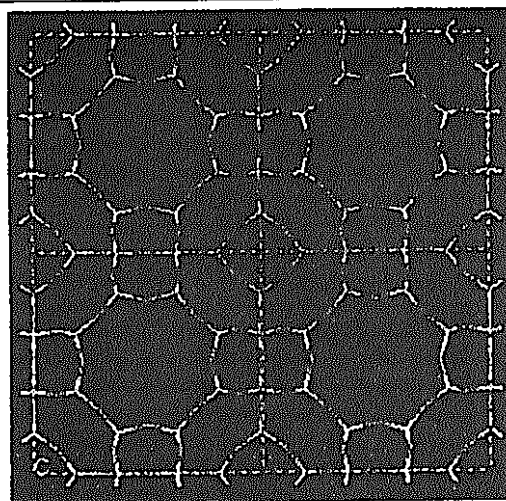
(a) 単6員環の隙間構造

(b) 単8員環の隙間構造

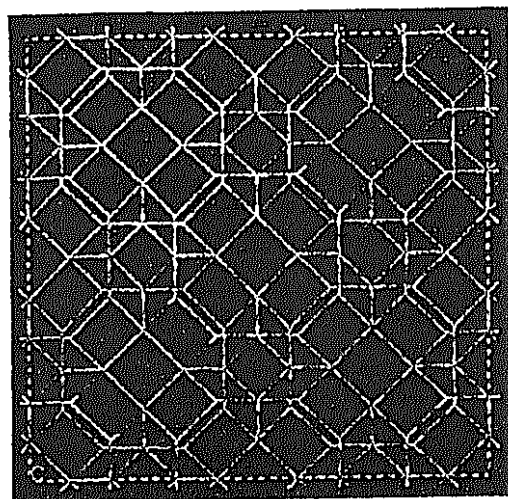




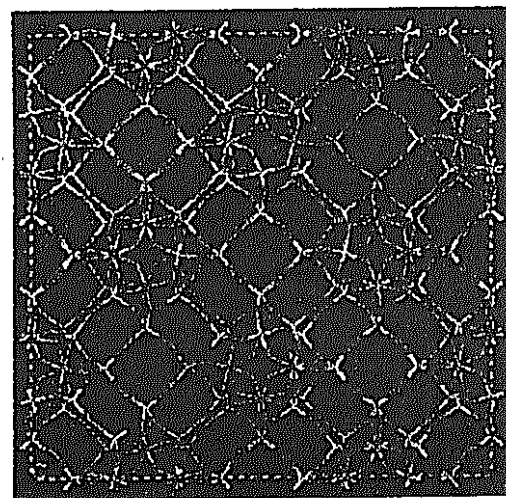
(a)



(b)



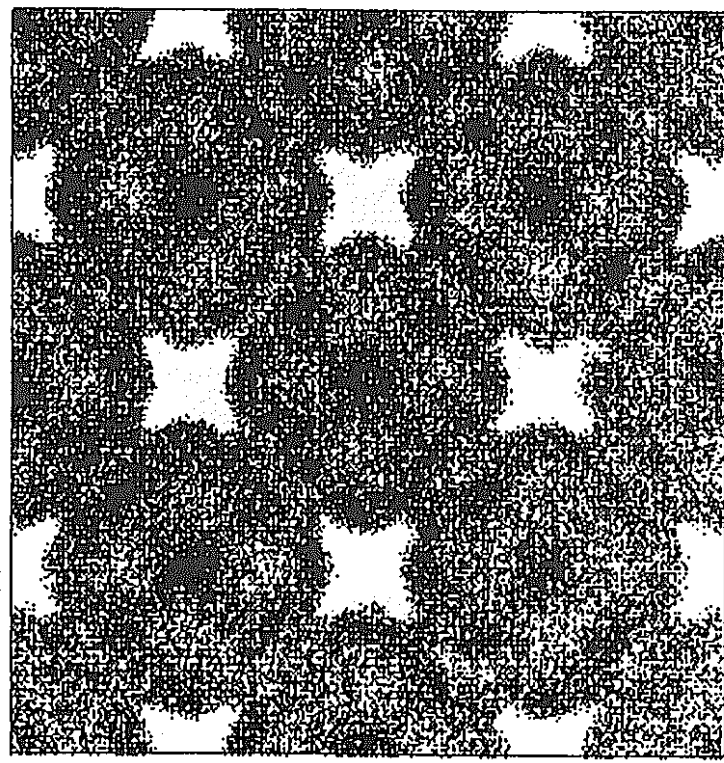
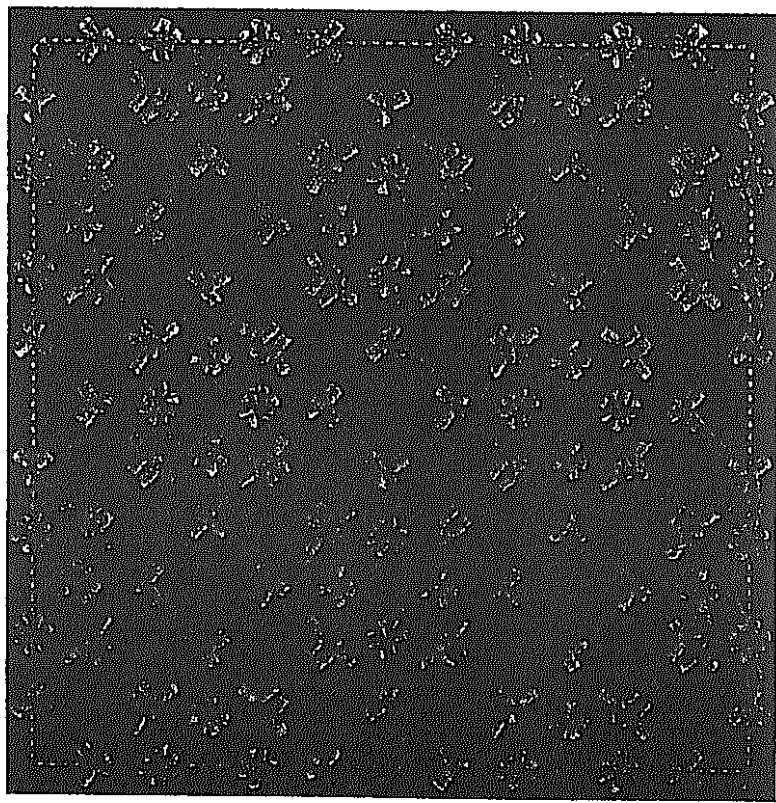
(c)



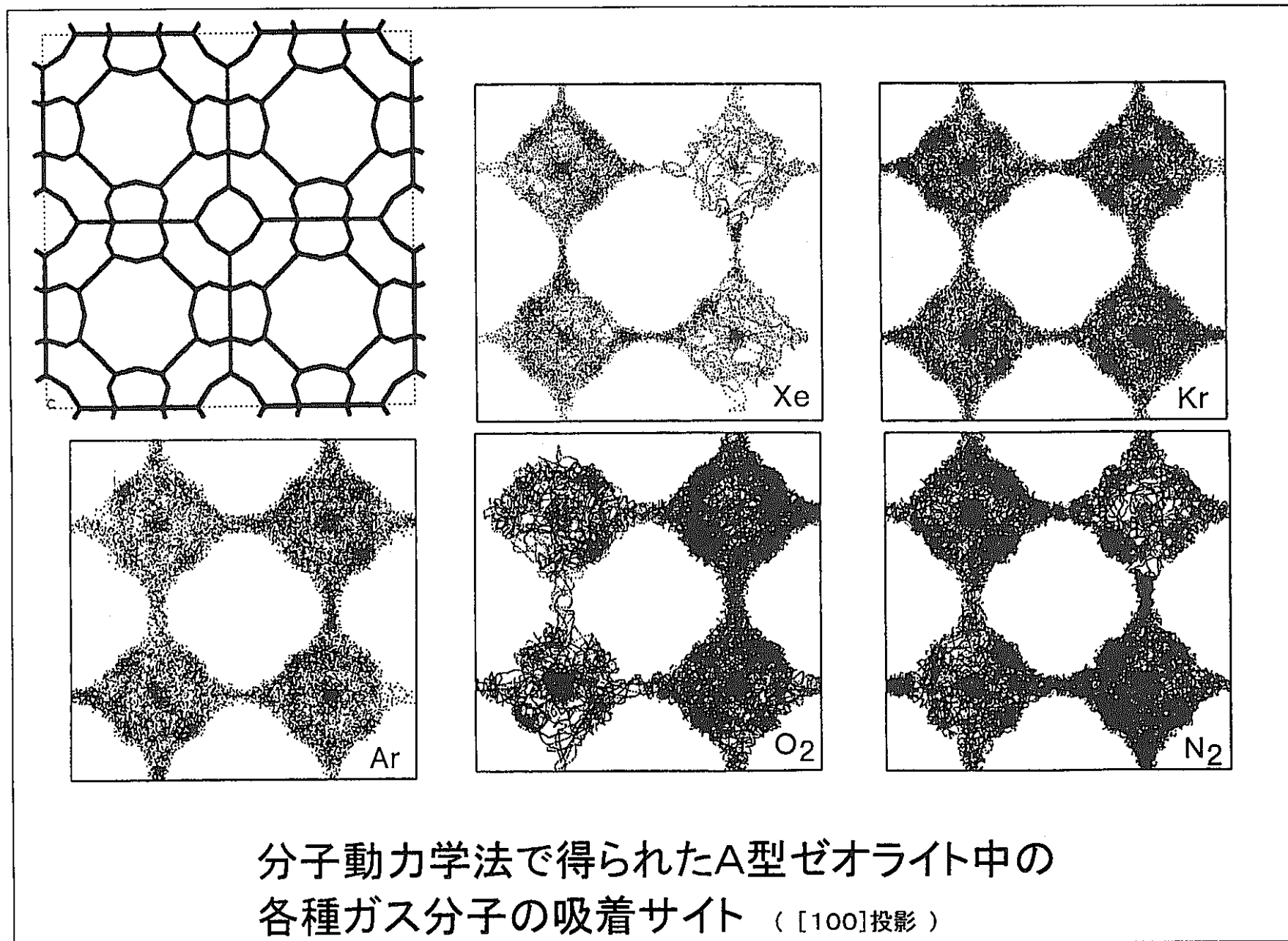
(d)

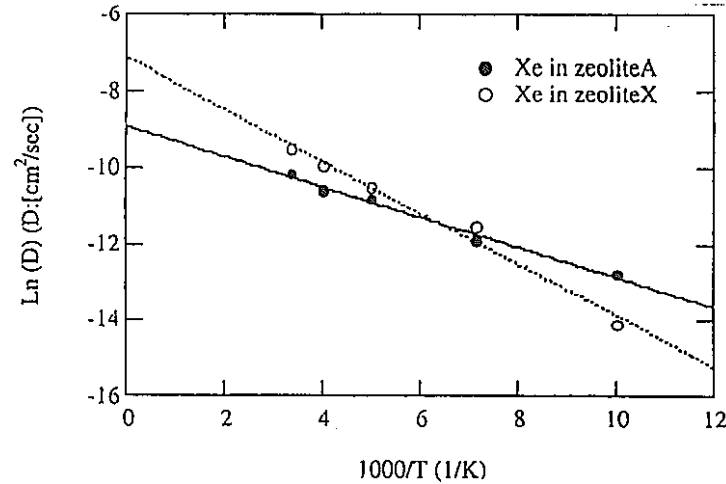
BKSポテンシャルによるゼオライトの構造最適化

- (a)理想A型ゼオライト構造. (b)最適化後の理想A型ゼオライト構造.
(c)理想X型ゼオライト構造. (d)最適化後の理想X型ゼオライト構造.



X型ゼオライトの結晶構造とガス分子の吸着サイト(Ar分子)





ゼオライト中Xe原子の拡散係数のアレニウスプロット (20Xe原子のシミュレーション)

ゼオライト中ガス分子の吸着エネルギー (meV/molecule)

	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂
ゼオライトA					
T = 100 K	151.815	185.075	250.423	156.672	132.345
T = 140 K	143.359	174.797	247.084	148.129	122.501
T = 200 K	135.727	166.949	230.259	131.131	107.064
T = 250 K	130.697	161.788	223.148	114.783	96.093
T = 300 K	127.965	157.886	218.941	103.682	89.155
ゼオライトX					
T = 100 K	142.752	170.158	232.254	164.347	142.492
T = 140 K	132.215	160.011	222.280	153.810	131.781
T = 200 K	121.981	149.690	209.098	138.069	116.864
T = 250 K	116.430	144.140	203.070	125.190	103.942
T = 300 K	112.268	127.965	197.650	114.262	94.749

ゼオライト中ガス分子の拡散活性化エネルギーと極限拡散係数

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right]$$

	A r	K r	X e	N ₂	O ₂
ゼオライト A					
ε_0 (meV)	24.408	26.985	34.186	18.402	11.217
D_0 (cm ² /sec)	2.523×10^{-4}	1.434×10^{-4}	1.365×10^{-4}	8.575×10^{-5}	1.472×10^{-4}
ゼオライト X					
ε_0 (meV)	45.082	39.575	57.955	40.137	47.631
D_0 (cm ² /sec)	1.197×10^{-3}	7.522×10^{-4}	8.071×10^{-4}	3.496×10^{-5}	2.672×10^{-4}

5. 気体固化研究関係報告

- 5-1 軸長2倍型容器（スケールアップ容器）の長期連続運転試験
- 5-2 クリプトン固定化試験設備の設置及び安全性確認試験
- 5-3 RbをインプラテーションしたKr注入合金のRbの挙動評価
- 5-4 Kr注入合金のRb環境における影響評価

主査： 林晋一郎

神谷 茂, 大谷武久, 木村典道

土橋雅彦*

* 三幸（株）

5 - 1

**軸長 2 倍型容器 (スケールアップ容器) の長期連続
運転試験**

土橋正彦

平成8年度 研究成果報告

クリプトンのイオン注入固定化技術開発

軸長2倍型容器(スケールアップ容器)の長期連続運転試験

土橋 雅彦

環境技術開発部 環境技術第二開発室

クリプトンのイオン注入固定化研究の経緯

1982年～

第一段階 基礎試験

1. 原理の実証
2. 基礎特性の把握
3. 固化体基礎評価

1988年～

第二段階 工学試験

1. 長期連続注入技術の確立

2. 実用規模装置の開発

3. 固化体評価

4. ホットガス注入による技術確認

実用化技術の検討

1. プラント規模での技術検討

2. 処分方法の検討

3. 経済性の検討

クリプトンの注入固定化モード試験の内容 軸長2倍型容器による長期連続運転試験

【目的】

軸長2倍型容器を用いて連続注入運転を行い注入安定性と注入性能を確認する。

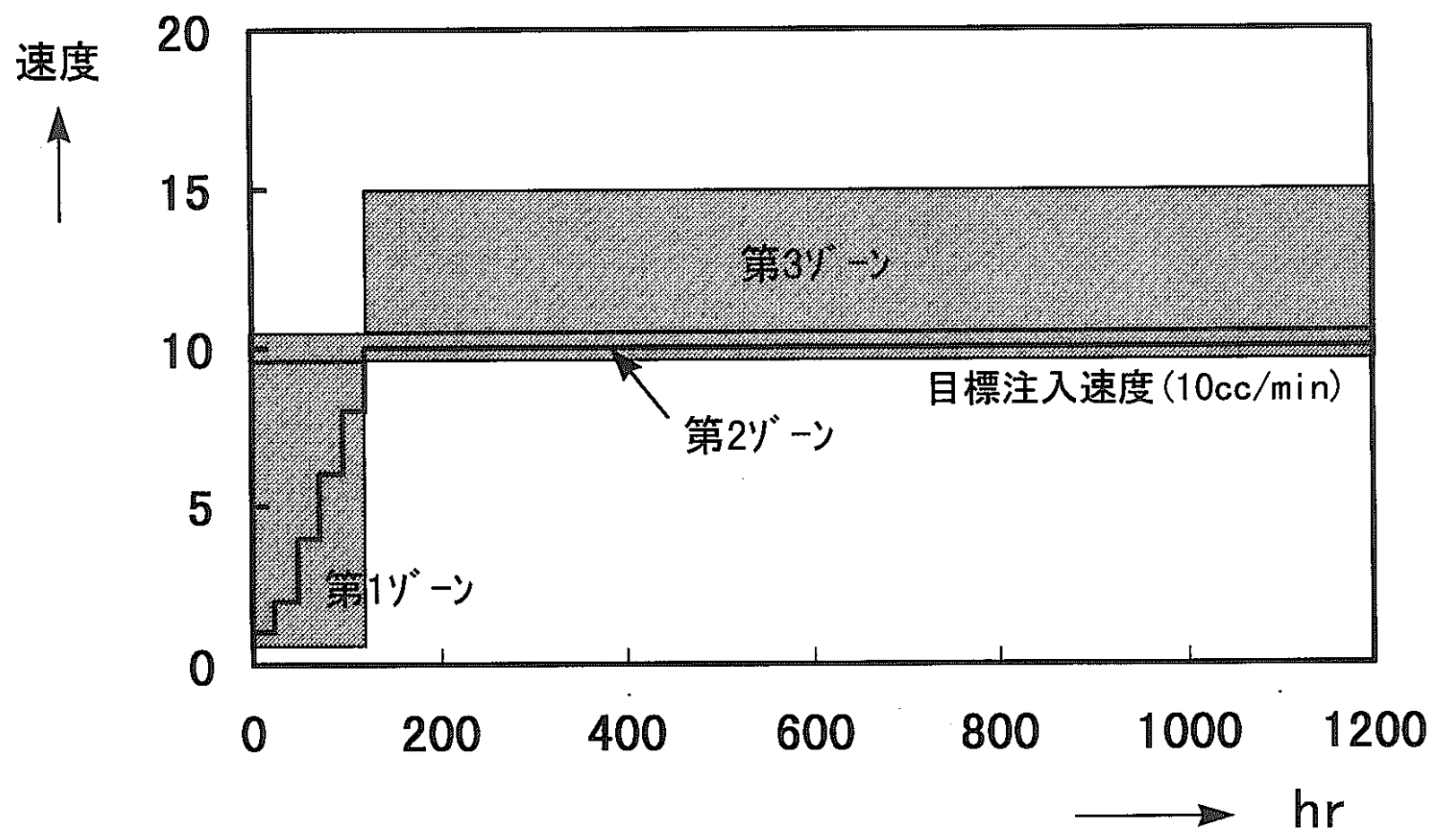
【今回の試験ポイント】

- ・スケールアップに応じた注入速度10cc/minでの連続運転
- ・スケールアップに応じたクリプトン注入量、約6m³の注入

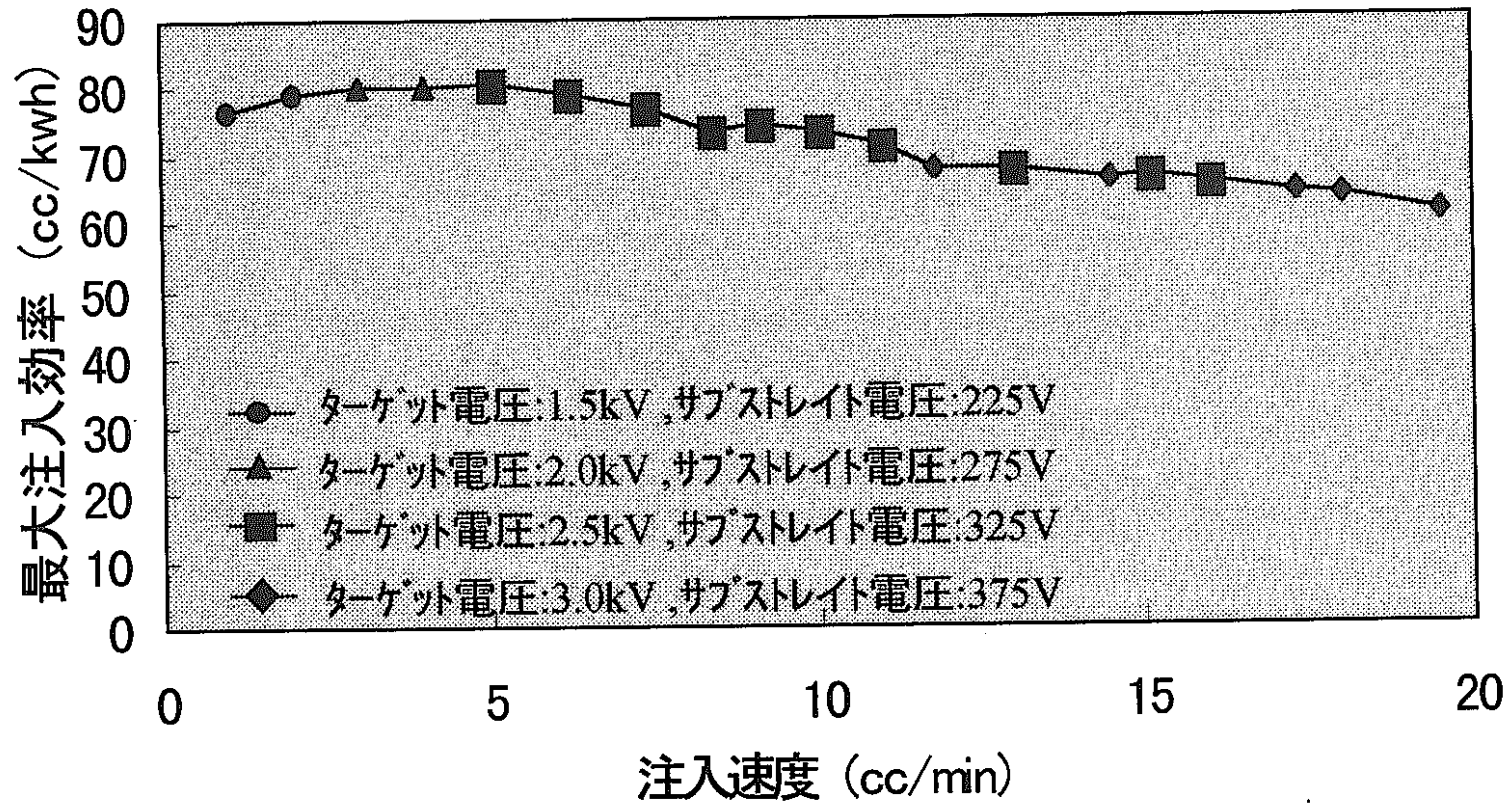
Krガス注入速度の設定法

1. 長期連続運転の開始時には、サブストレイト電極へのKr注入金属の付着を良くするため、低い注入速度にて注入を行い徐々に注入速度を上昇させる(第1ゾーン)
2. 注入速度を標準容器の2倍の10cc/minまで上昇させる(第2ゾーン)
3. 注入状態の安定性を確認し、安定な状態であれば、更に注入速度を上げる(第3ゾーン)

Krガス注入速度(例)



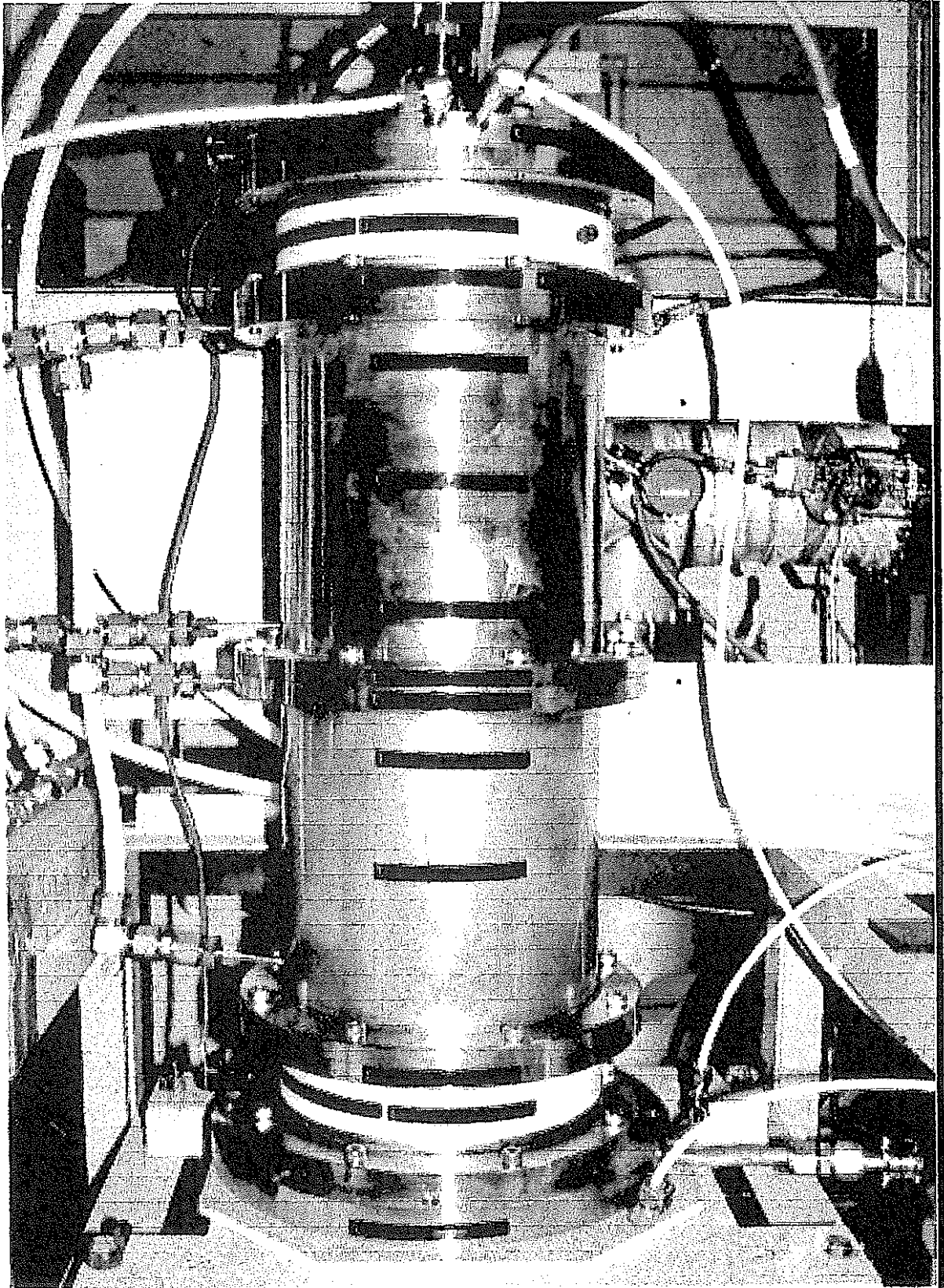
軸長2倍型容器の特性試験最大注入効率



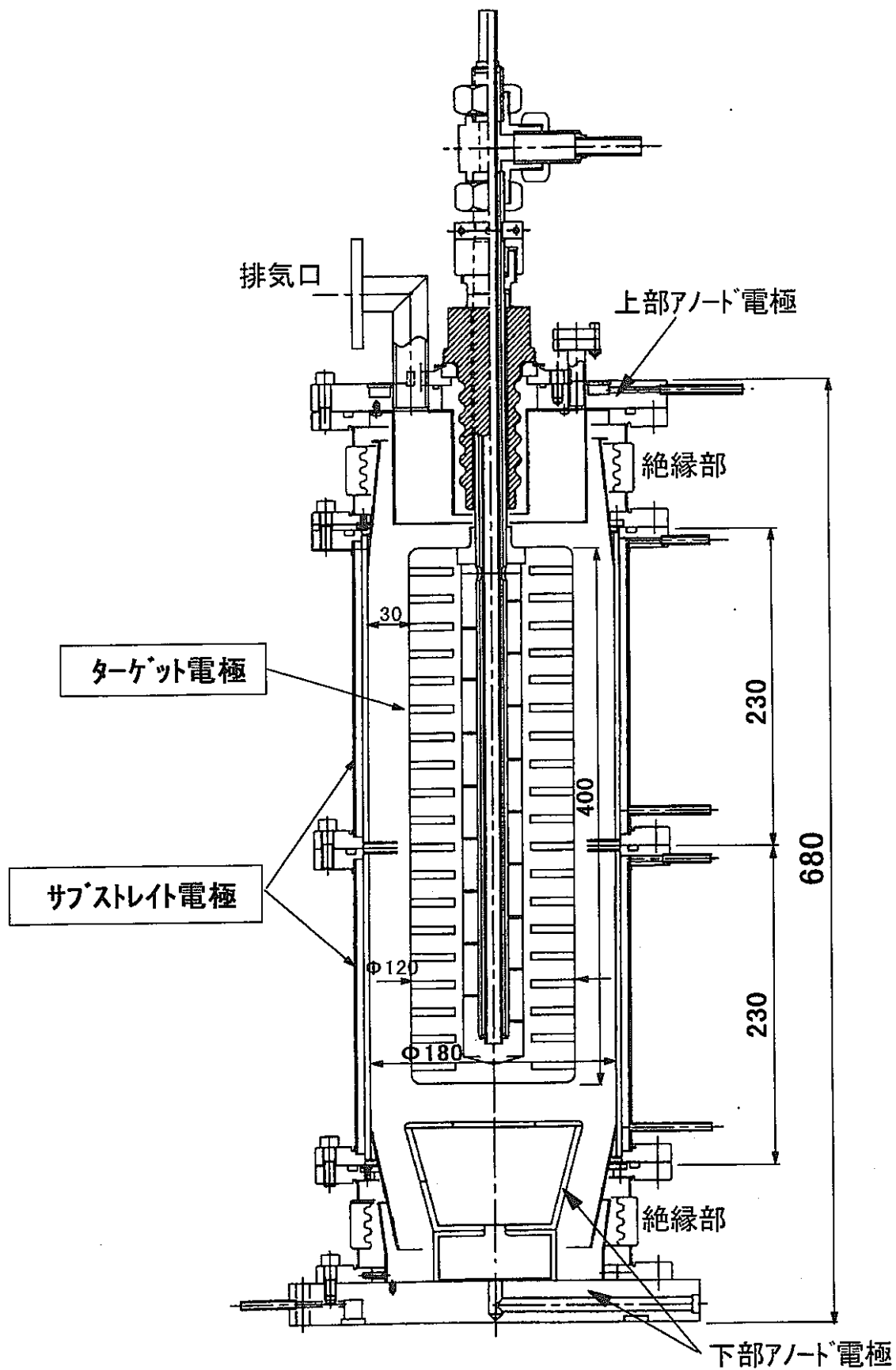
連続運転での注入速度及び電圧を設定

軸長2倍型容器長期連続運転の注入速度に対する 電圧設定の目安

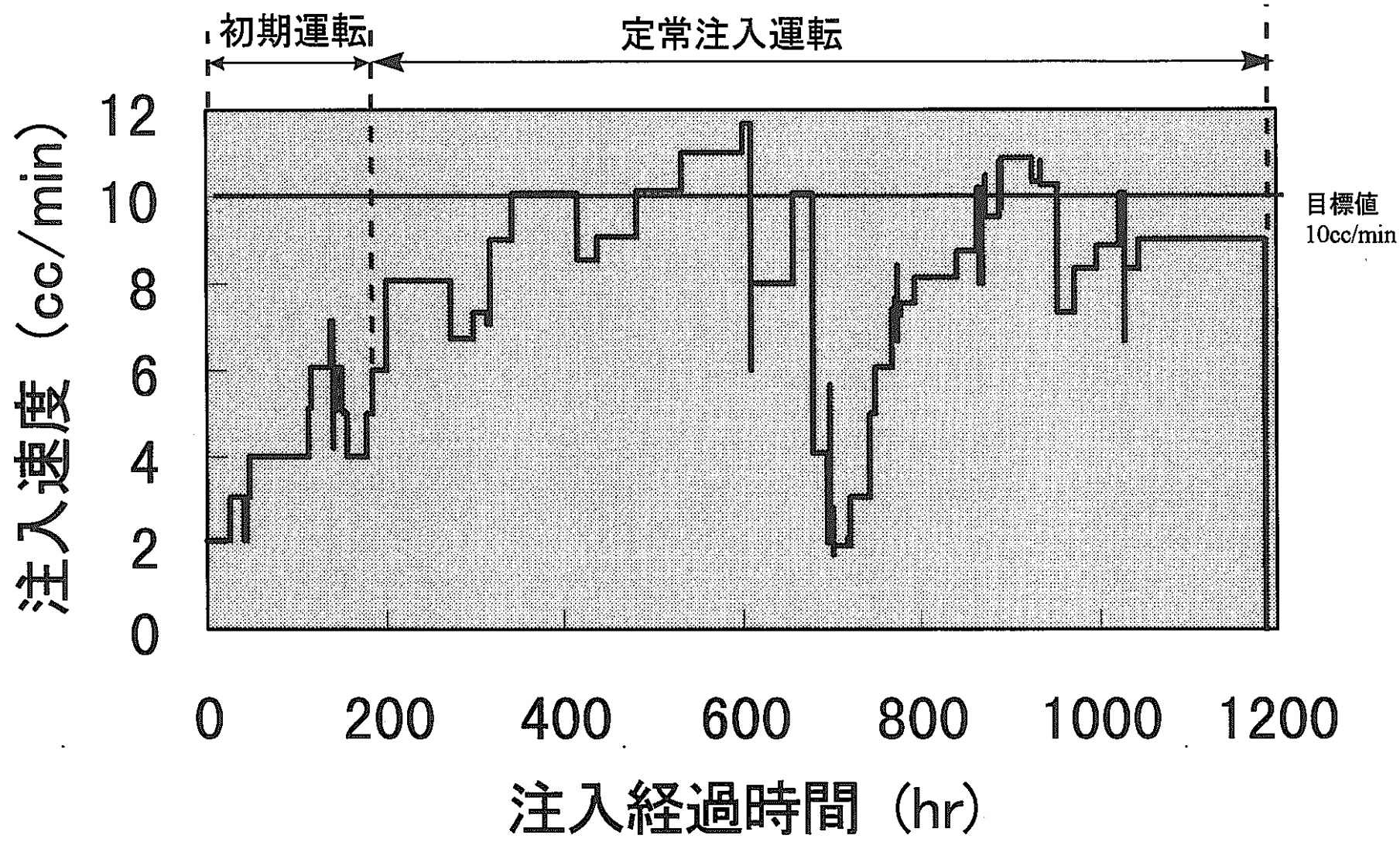
注入速度	ターゲット電圧	サブストレイト電圧
1～2cc/min	-1.5kV	-225V
3～4cc/min	-2.0kV	-275V
5～10cc/min	-2.0～-2.5kV	-275V～-325V
10～15cc/min	-2.5～-3.0kV	-325V～-375V



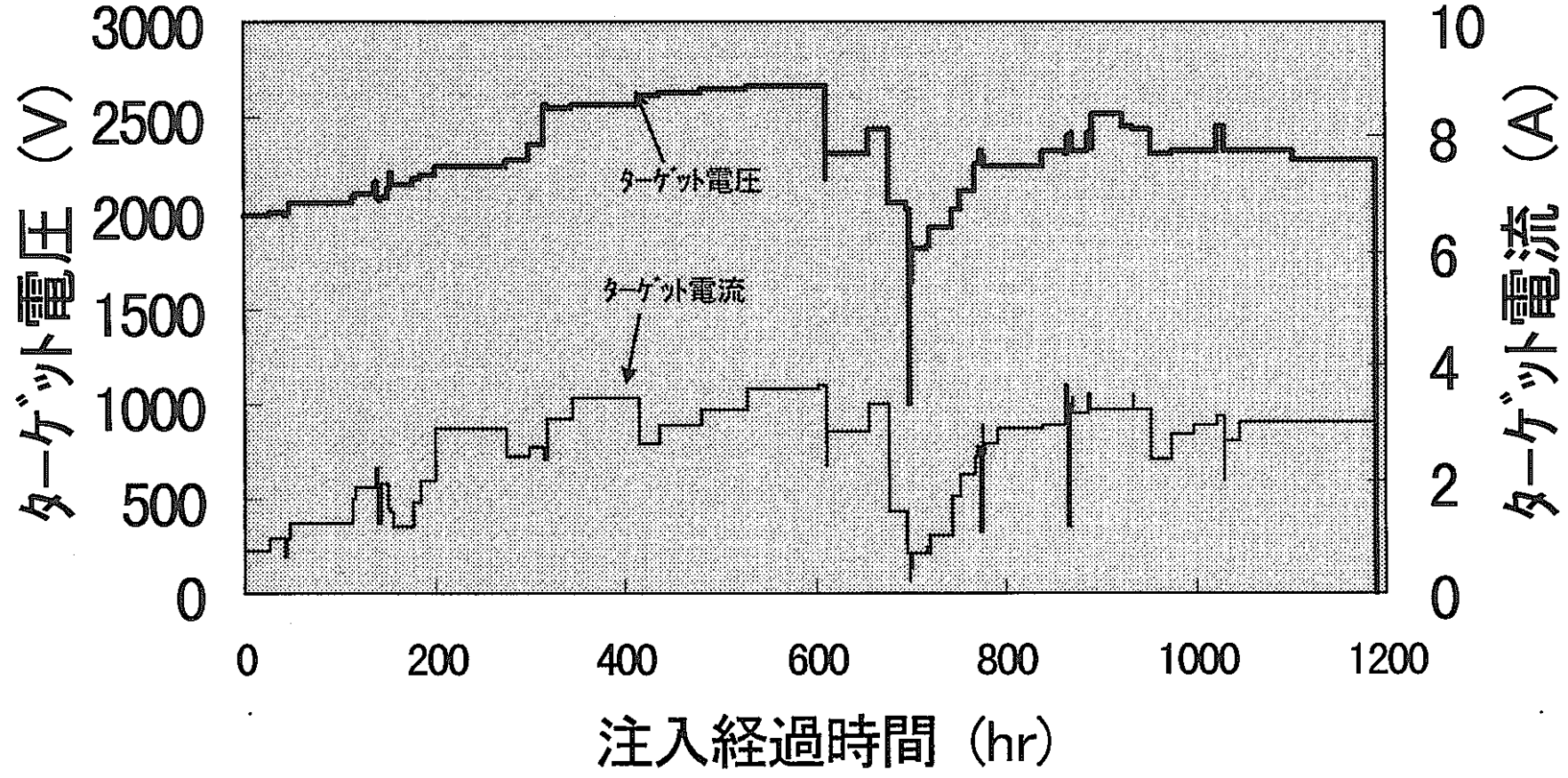
軸長2倍化スケールアップ容器



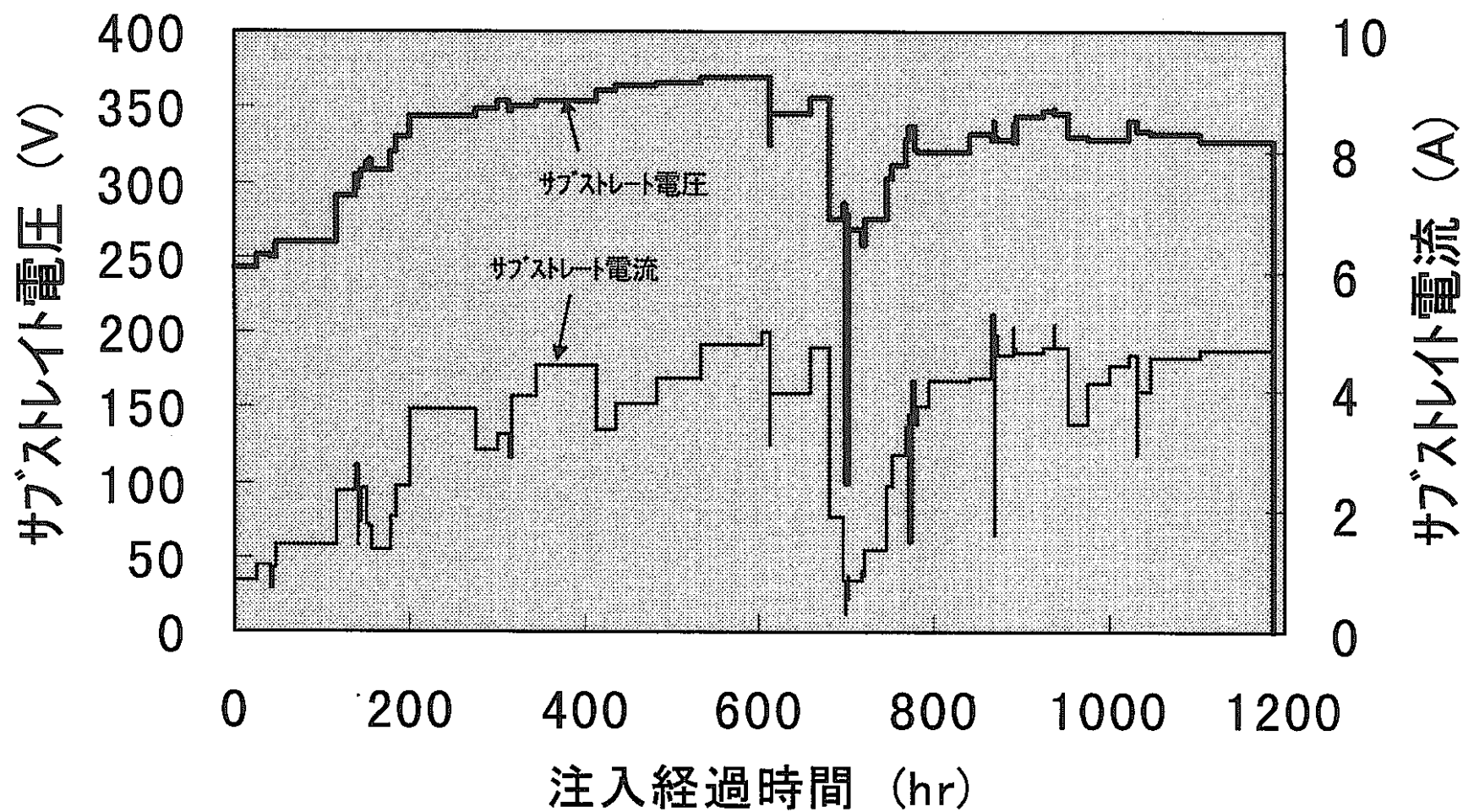
軸長2倍型容器の構造 (単位 mm)



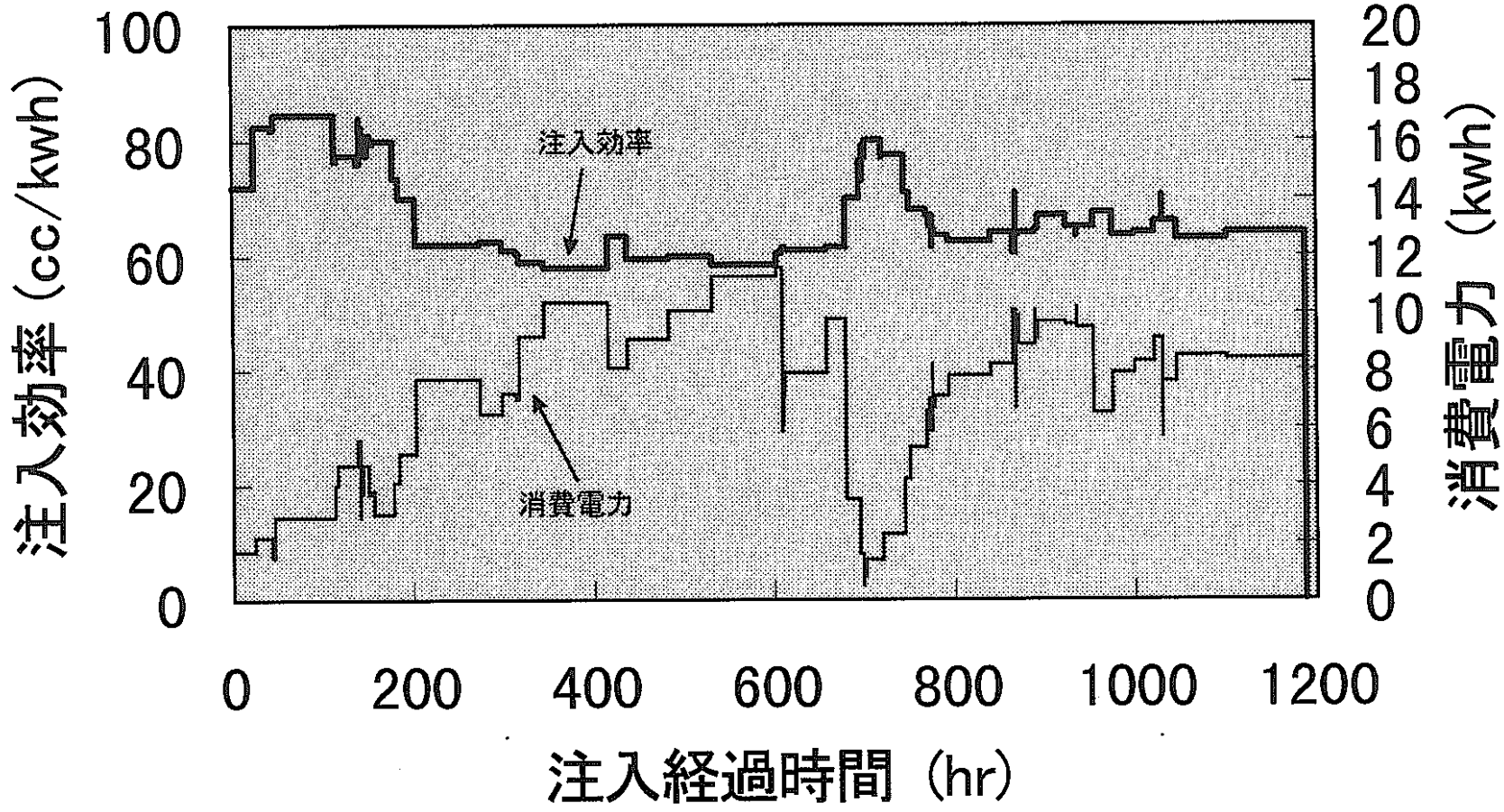
軸長2倍型容器長期連続運転試験の注入速度



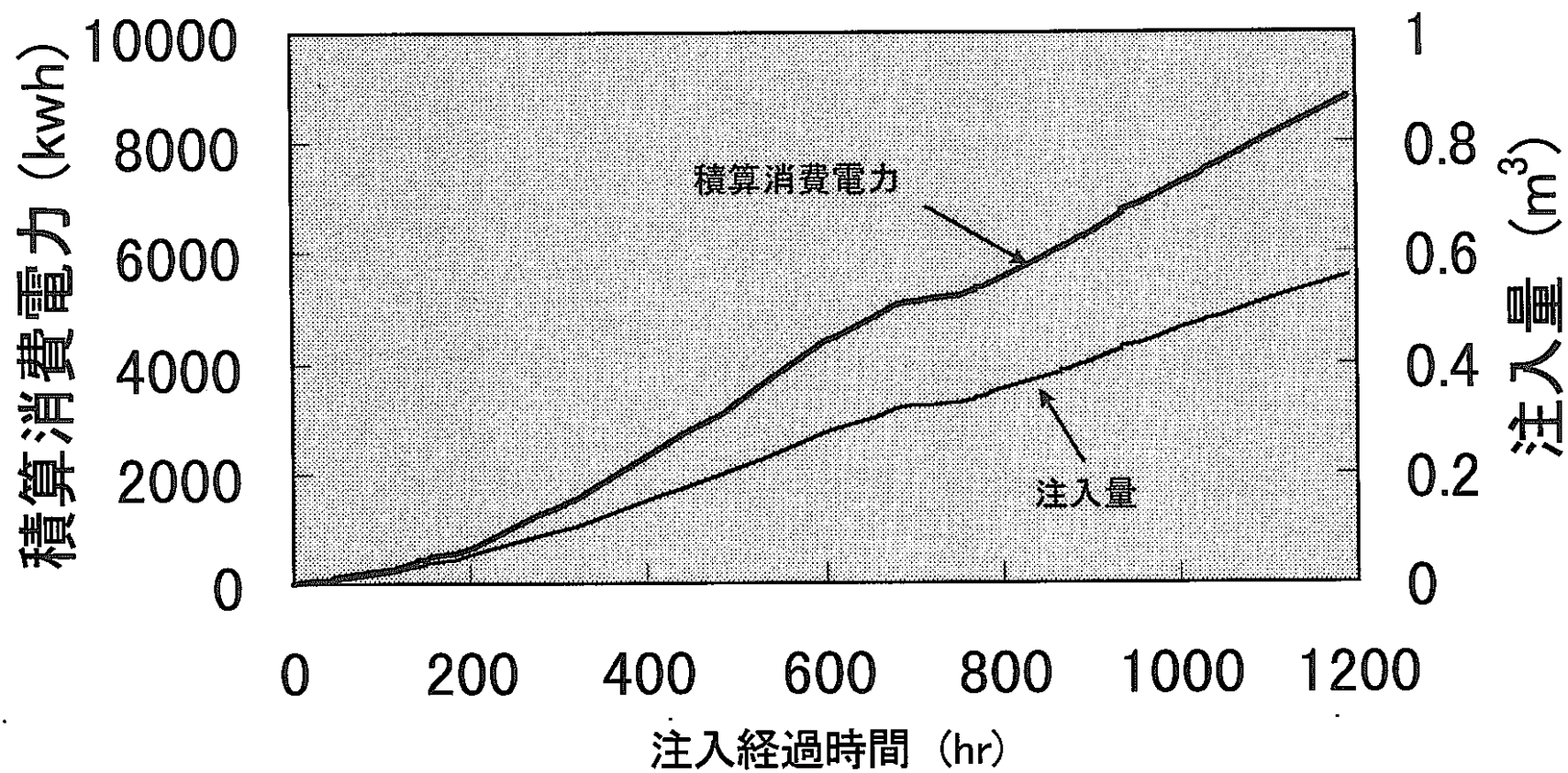
軸長2倍型容器長期連続運転試験のターゲット電圧・電流



軸長2倍型容器長期連続運転試験のサブストレイト電圧・電流



軸長2倍型容器長期連続運転試験の注入効率と消費電力



軸長2倍型容器長期連続運転試験の積算消費電力と注入量

軸長2倍型容器による長期連続運転試験結果

クプトン注入量	0.561 m ³
注入時間	1189 hr
積算消費電力	8831 kwh
平均注入速度	471 cc/hr
最大注入速度	700 cc/hr
平均注入効率	63.5 kwh/L

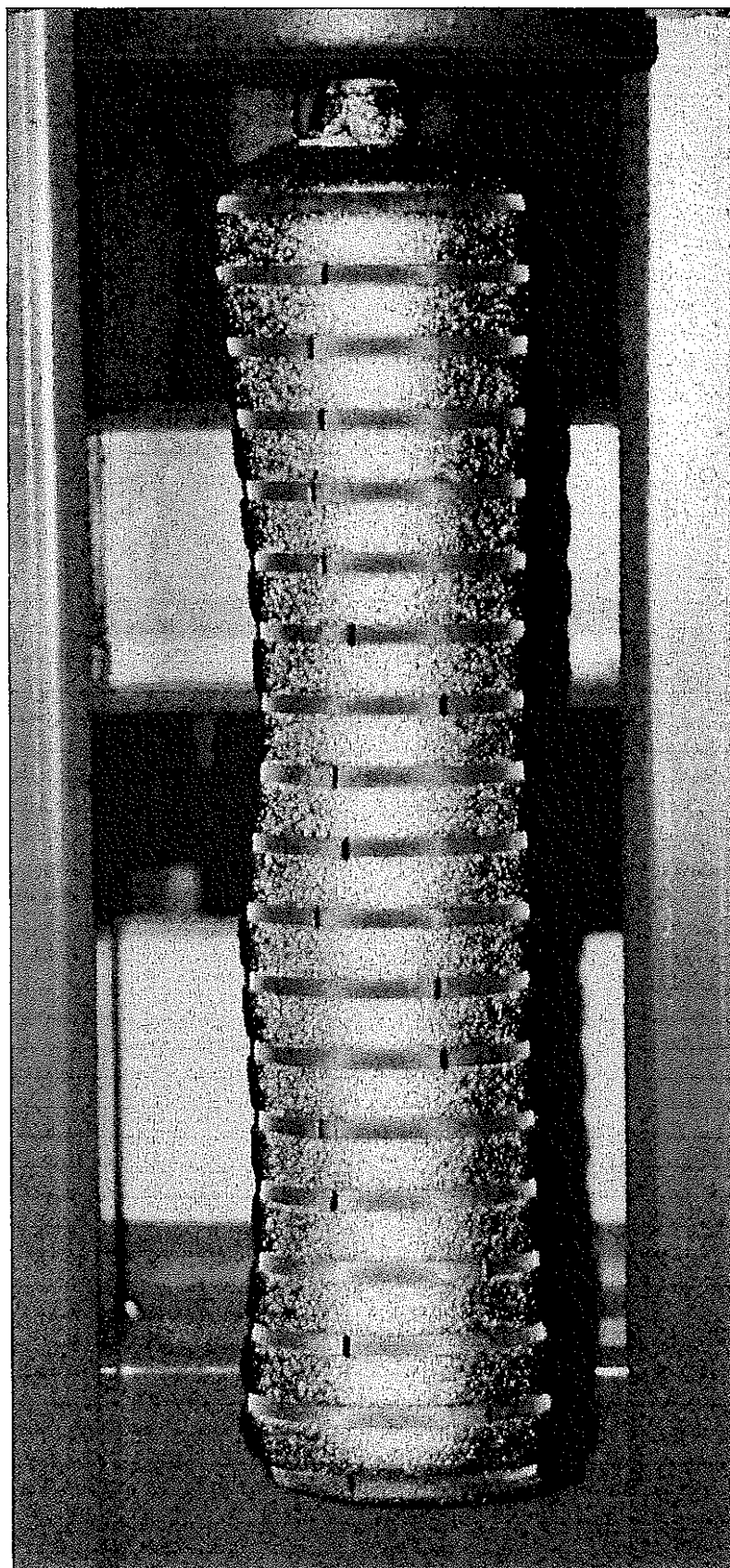
注入前後の容器の重量変化 単位(kg)

軸長2倍型容器

	位置	注入前	注入後	重量差
減量部	ターゲット	29.80	11.80	18.00
増量部	サブストレイト	21.14	39.74	18.60
	上部アノード	17.56	18.24	0.68
	下部アノード	21.98	22.70	0.72

軸長2倍型容器と標準容器の注入試験の比較

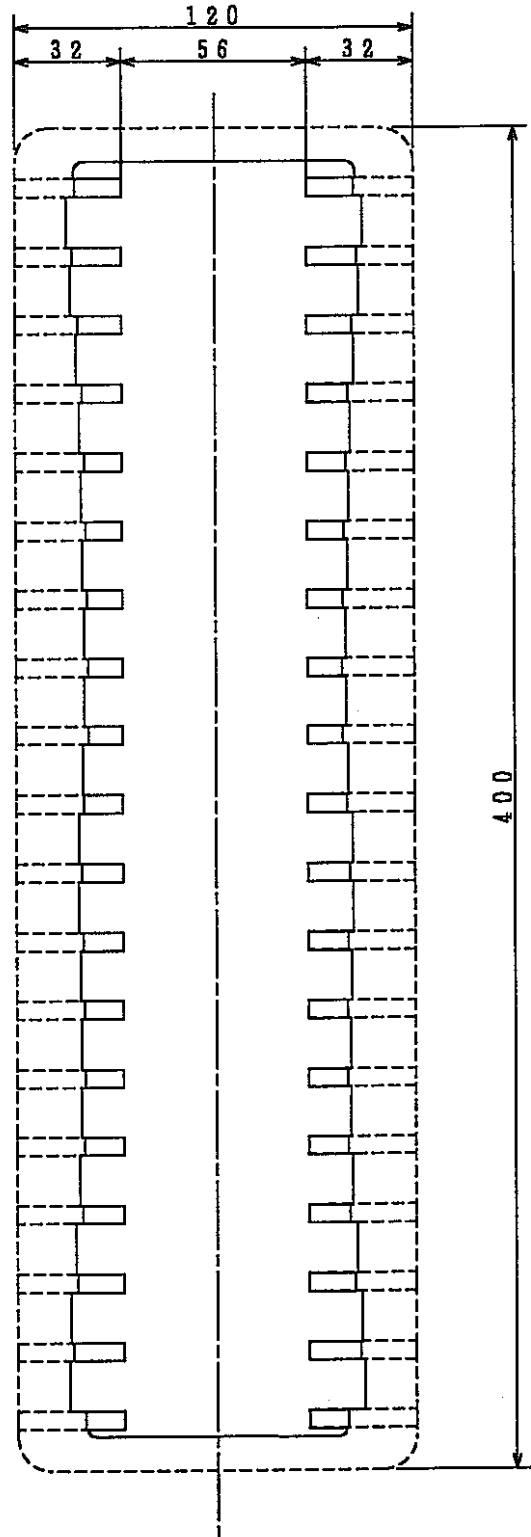
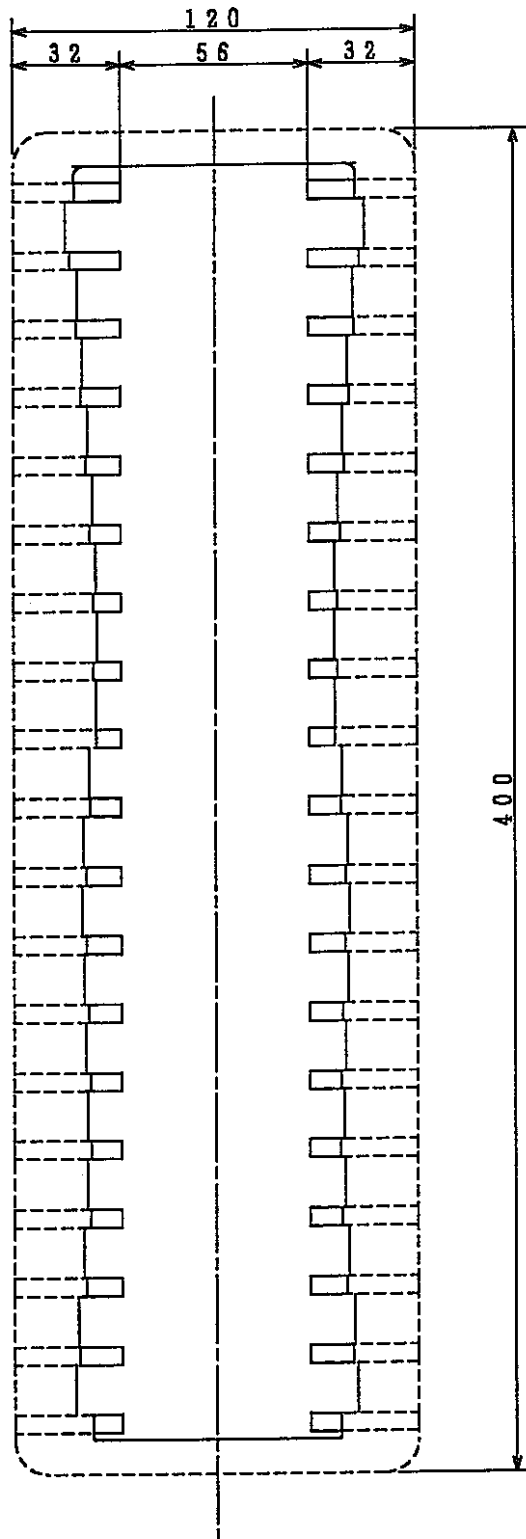
	標準容器	軸長2倍型容器
Kr 注 入 量	0.307 m ³	0.561 m ³
注 入 時 間	1084 hr	1189 hr
積算消費電力	6090 kwh	8831 kwh
平均注入速度	4.72Ncc/min	7.38Ncc/min
最大注入速度	5.0Ncc/min	11.7Ncc/min
平均注入効率	50.4Ncc/kwh	63.5Ncc/min



連続運転試験後のターゲット電極

X方向ターゲット寸法 (mm)

Y方向ターゲット寸法 (mm)



運転後のターゲット電極の変化
(各測定点の直径を軸中心から両側に均等に図示した。)

注入運転停止時間とその原因

運転停止時間	経過時間	停止前の注入速度	運転停止の原因
9月 6日 3:50	42hr	3.05cc/min	ターゲット・サブストレート過電流多発
9月 10日 11:26	145hr	7.11cc/min	〃
9月 10日 21:26	156hr	6.07cc/min	〃
9月 11日 1:51	160hr	5.06cc/min	〃
9月 11日 11:32	170hr	5.03cc/min	〃
9月 18日 2:30	329hr	7.32cc/min	サブストレート過電圧
9月 30日 16:57	631hr	11.66cc/min	ターゲット・サブストレート過電流多発
10月 4日 6:16	716hr	10.05cc/min	上部アノード・サブストレート間短絡
10月 8日 4:18	810hr	4.10cc/min	上部絶縁リング絶縁不良
10月 14日 13:08	963hr	2.03cc/min	下部アノード・サブストレート間短絡
10月 15日 14:58	989hr	2.08cc/min	ターゲット・サブストレート過電流多発
10月 18日 17:10	1063hr	8.43cc/min	〃
10月 22日 12:36	1154hr	10.17cc/min	〃
10月 26日 3:25	1251hr	10.27cc/min	サブストレート過電圧
10月 29日 17:11	1328hr	10.08cc/min	〃
11月 5日 8:40	1487hr	8.99cc/min	上部絶縁リング絶縁不良

軸長2倍型容器の試験結果のまとめ

1. 注入容器の性能上重要な長期の連続運転可能な注入速度は、標準型容器2倍の10cc/minを得た。また、短期的には、11.7cc/minが可能であった。
2. アーク放電発生時の再起動については、容器の大型化に伴い再起動時の電流が増加することから、自動的に再起動しない事象が生じた。再起動方法は、再起動時の電圧コントロールの必要性があるなど、より改良を図ることが課題である。
3. スパッタされた金属のうち、注入に使用された割合(容器両端のアノード電極に付着したものを除く)は、軸長2倍型容器のほうが、92%と標準型容器に比べ10%程度と高くなり、注入効率も63.5cc/kwhと13cc/kwh程度良くなった。
4. 注入量については、0.561m³であった。注入終了後のターゲット電極の減量状態から1.2kg程度のスパッタの余裕があることから、連続した安定運転が行なえれば目標の0.6m³は、注入可能と考えられる。

5 - 2

クリプトン固定化試験設備の設置及び
安全性性能確認試験

木村典道

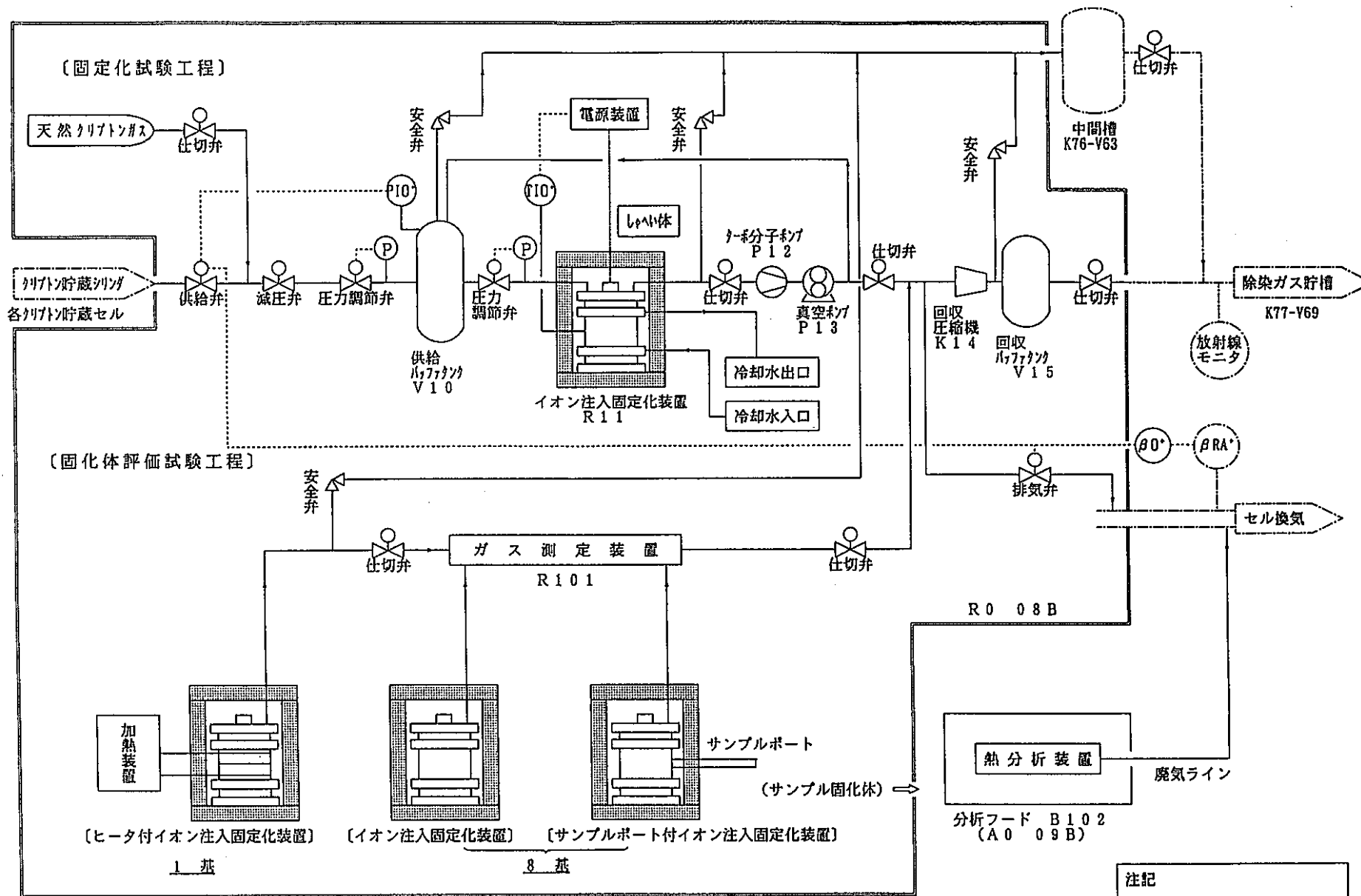
平成8年度LTS業務成果報告会

クリプトン固定化試験設備の設置 及び 安全性確認試験

木村 典道

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所
環境技術開発部 環境技術第二開発室

クリプトン固定化試験設備 (ホット試験設備)の設置



クリプトン固定化試験設備の工程概要

クリプトン固定化試験設備設置の経緯

- ・設置変更申請：申請；平成6年8月30日
（平成6年10月28日一部補正）
認可；平成7年2月2日
- ・設工認申請：申請；平成7年5月26日
（平成7年8月2日一部補正）
認可；平成7年10月12日
- ・使用前検査：申請；平成7年10月13日
（平成7年12月，平成8年3月
一部変更）
合格証取得；平成8年8月26日

平成8年1月からKr施設 地下1階キセノン貯蔵セル(R008B)内の貯蔵シリンダを撤去後、クリプトン固定化試験設備の設置工事を実施し、平成8年7月末に工事を終了した。

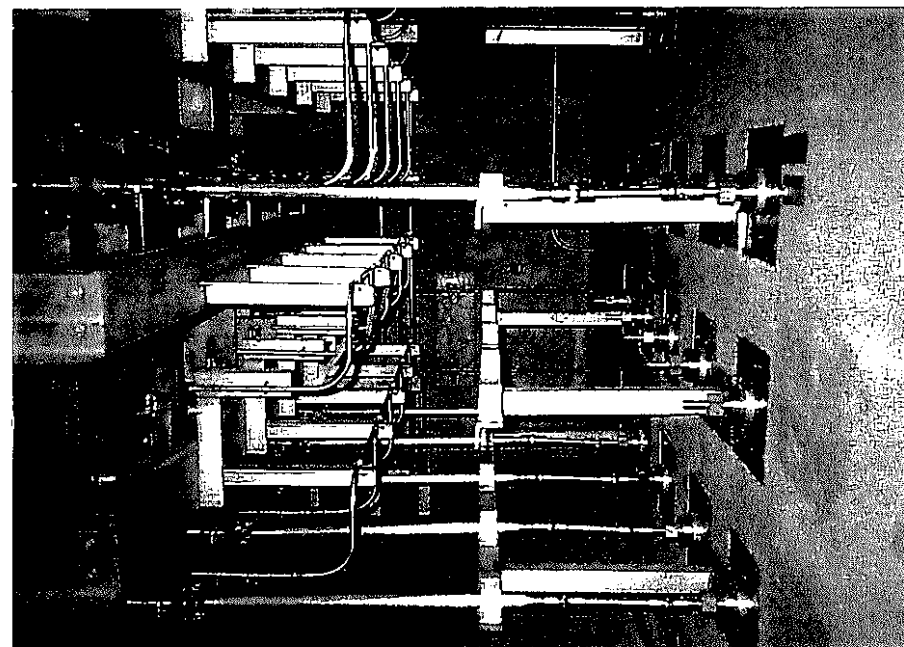
機器の製作に当たり、製作工場での使用前検査を6回、設置後の現地での使用前検査を1回実施した。

使用前検査実績

設備区分	平成 7 年			平成 8 年							
	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	
その他再処理設備の附属施設のうち、 主要な試験施設のうち、 クリプトン回収技術開発施設のうち、 クリプトン固定化試験設備の設置 (1) 製作工場 (2) クリプトン回収技術開発施設											
				検査 ▼	検査 ▼▼	検査 ▼▼				検査 ▼	
	○			材料入手・材料取り・機器類の製作							○
				○			機器類の搬入			○	
				○	既設設備の撤去工事		○				
				○	既設設備の変更工事		○				
							○	組立・据付		○	
										検査 ▼	

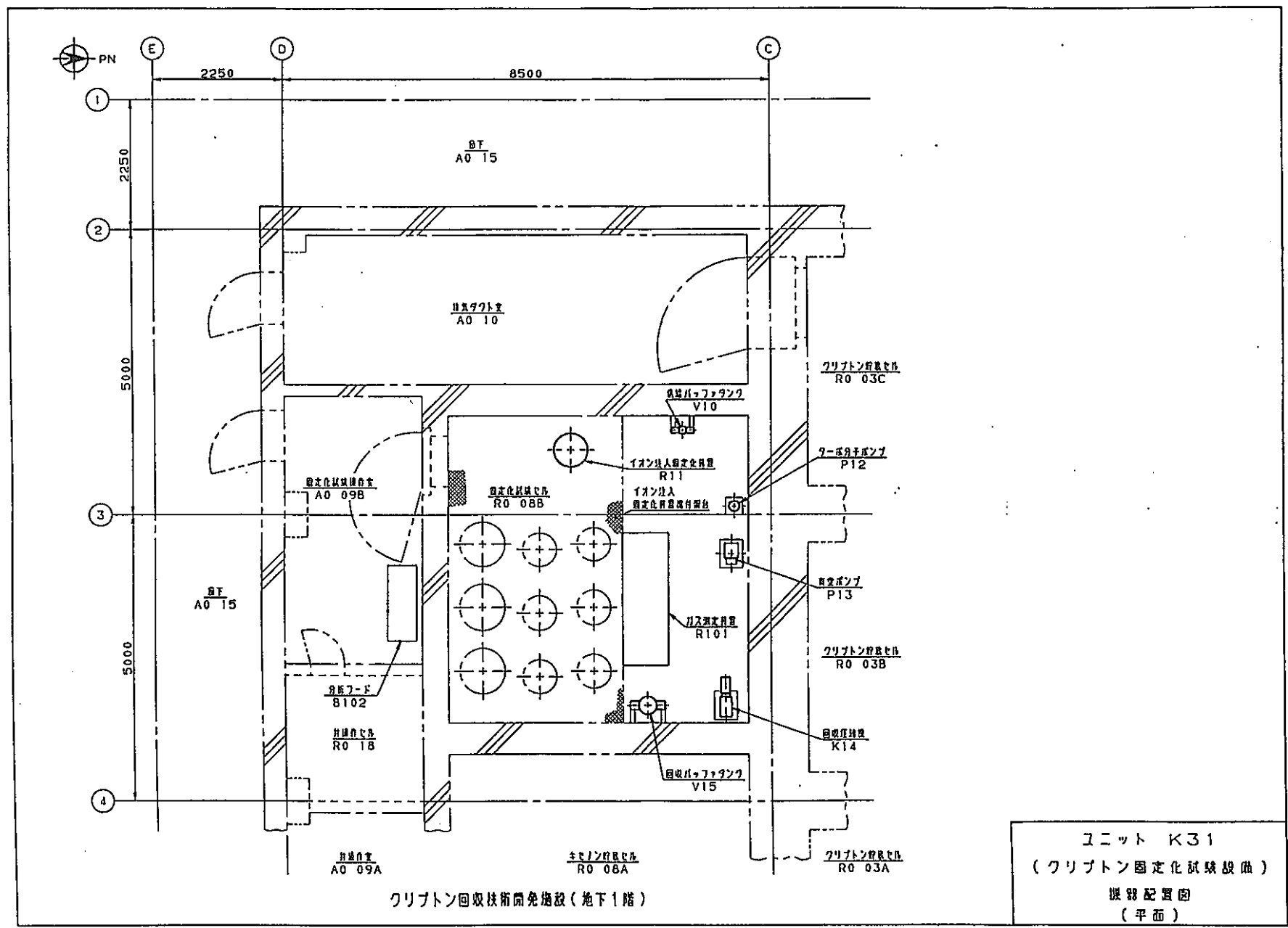


キセノン貯蔵シリンダ

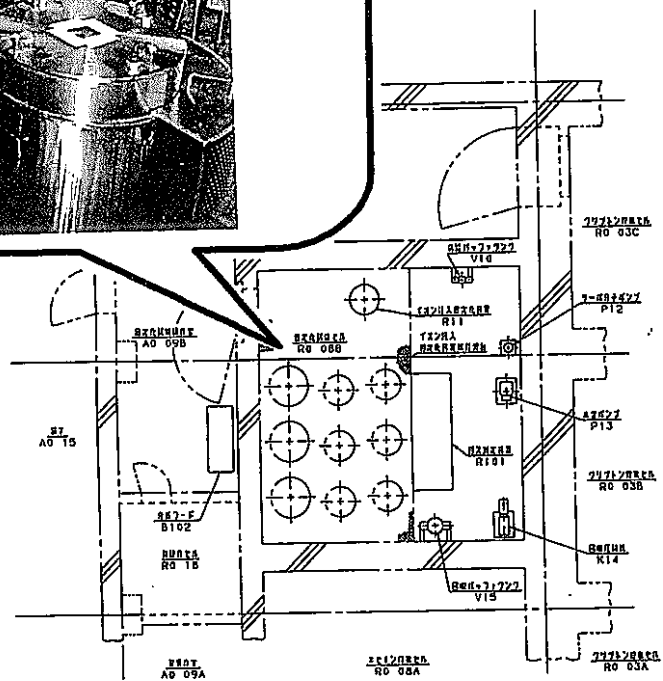
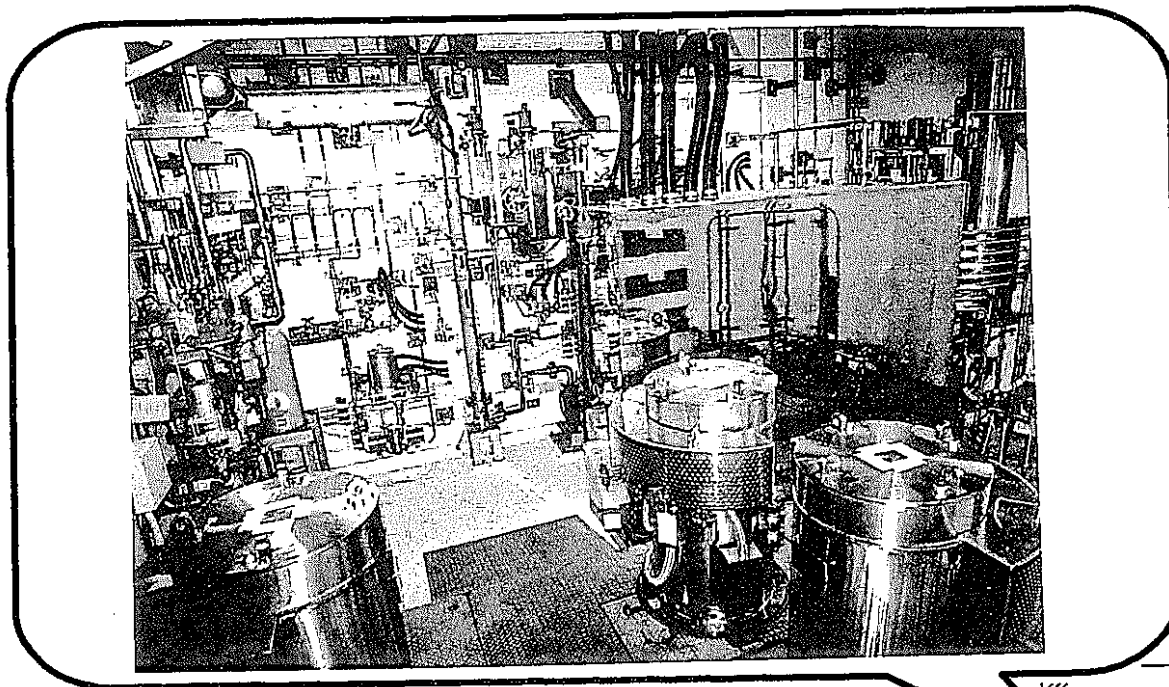


遠隔操作弁
(エクステンションシステム)

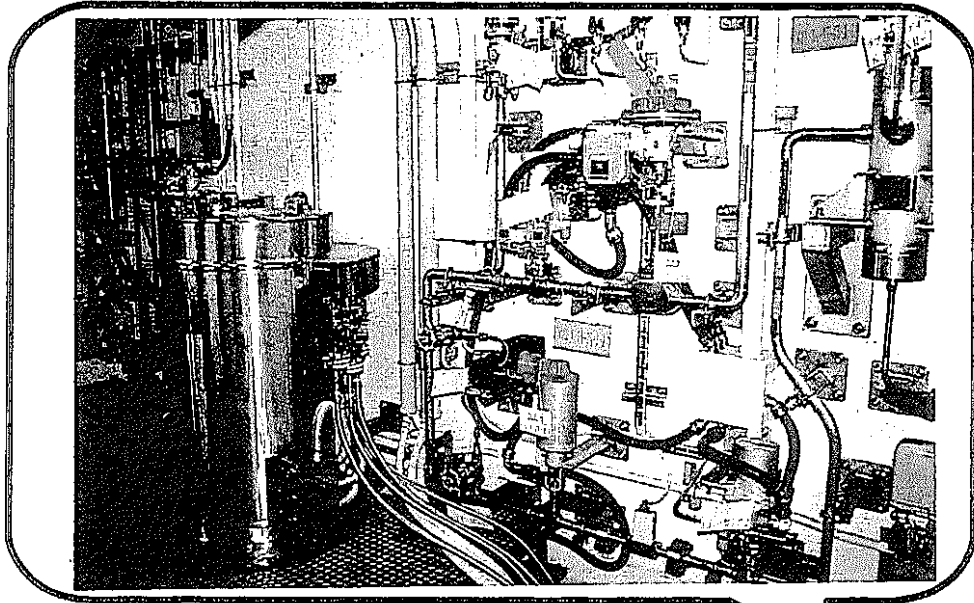
改造前の固定化試験セル(R008B)



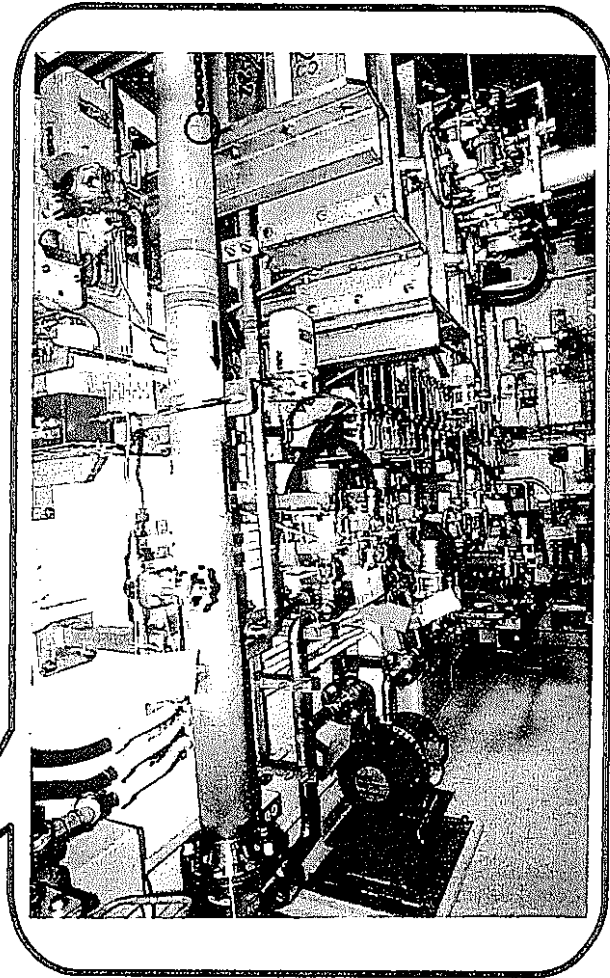
配置図



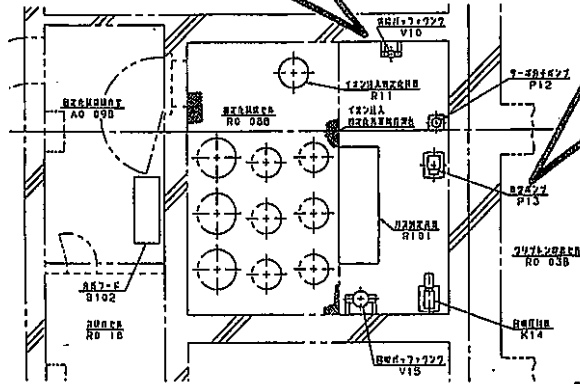
固定化試験セル(R008B)



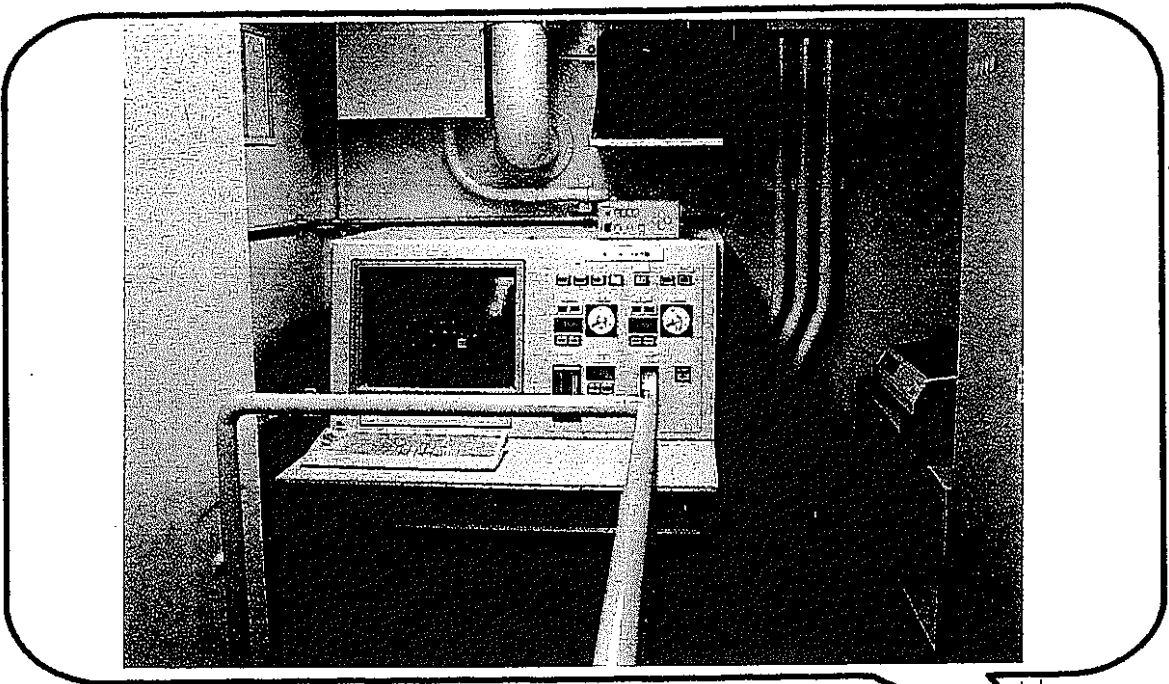
ガス供給系



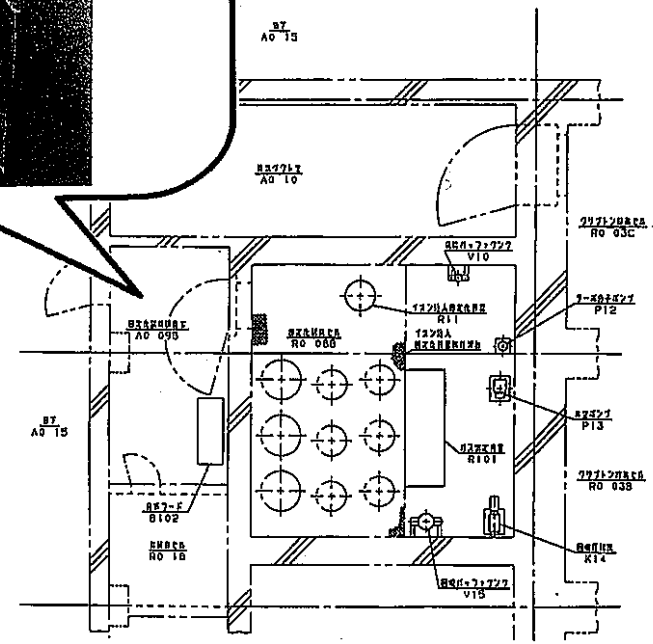
真空排気系



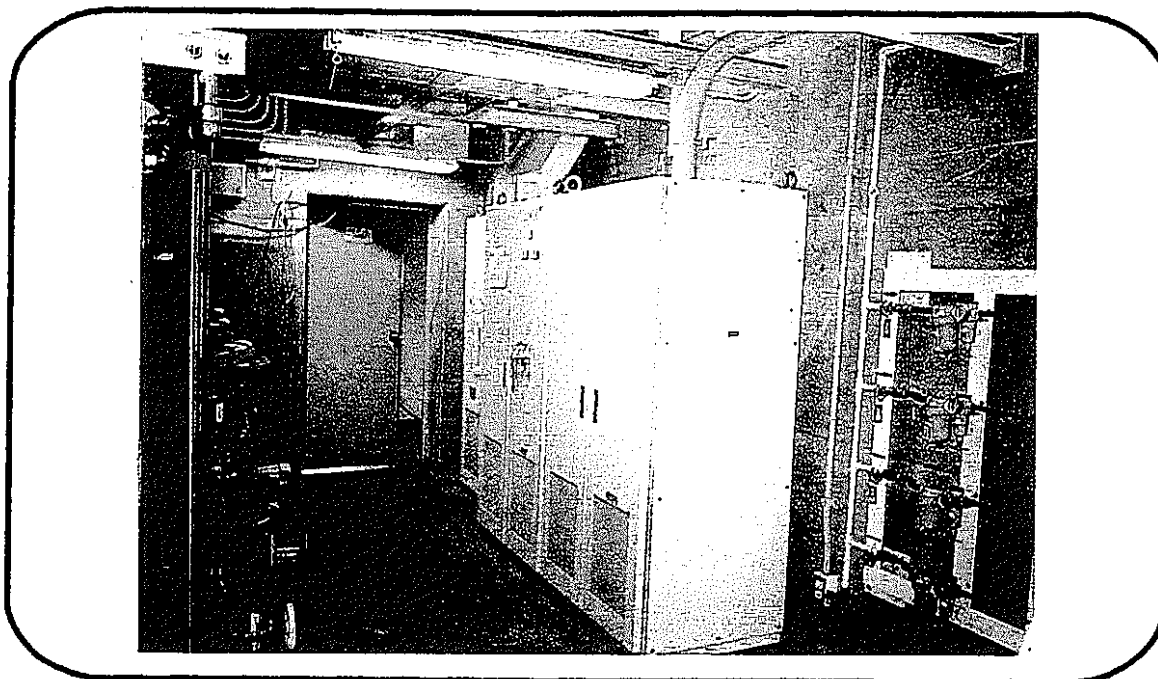
固定化試験セル(R008B)



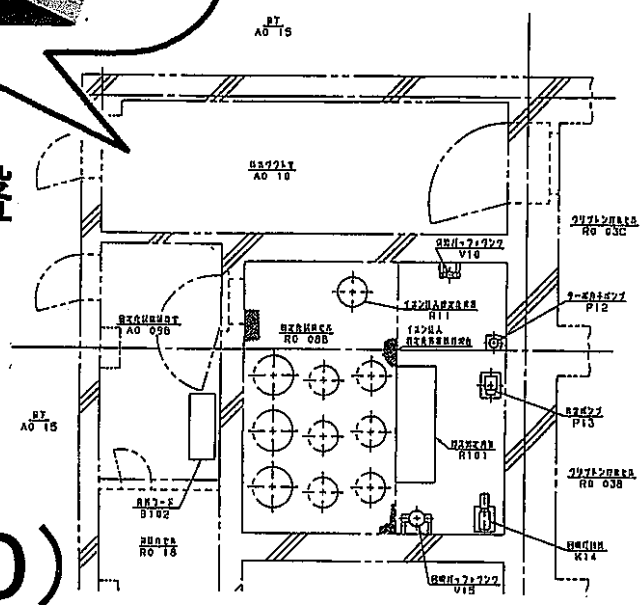
固定化試験設備操作盤



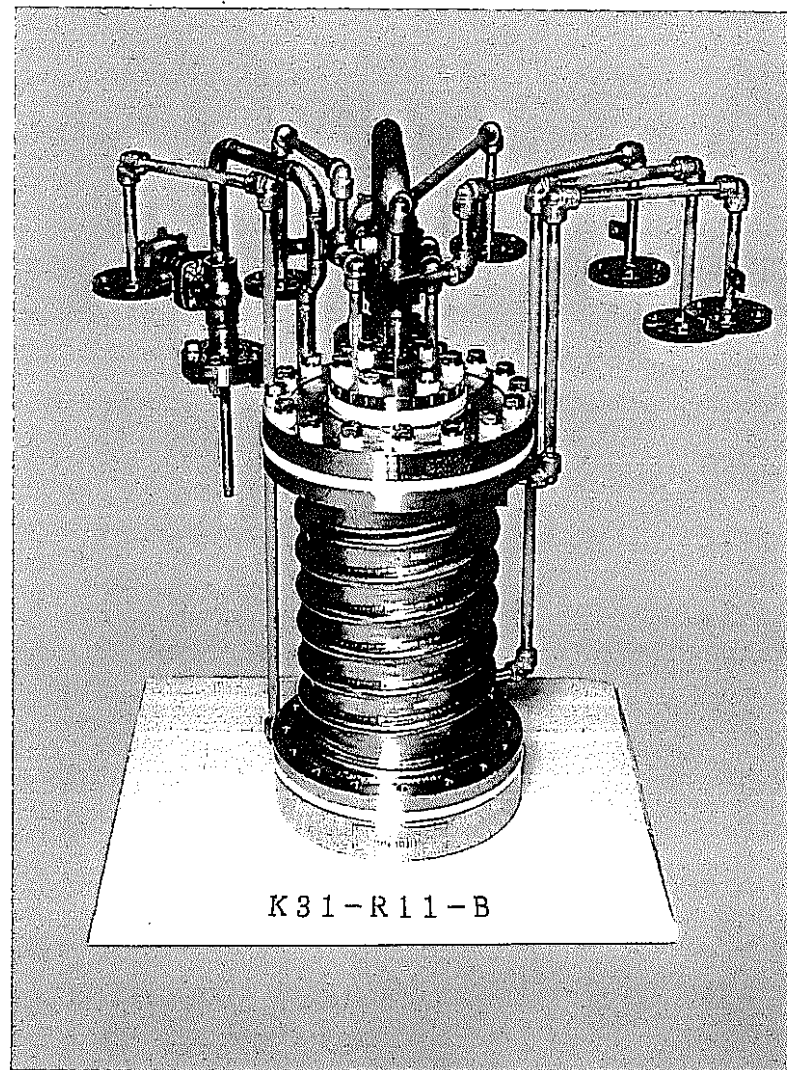
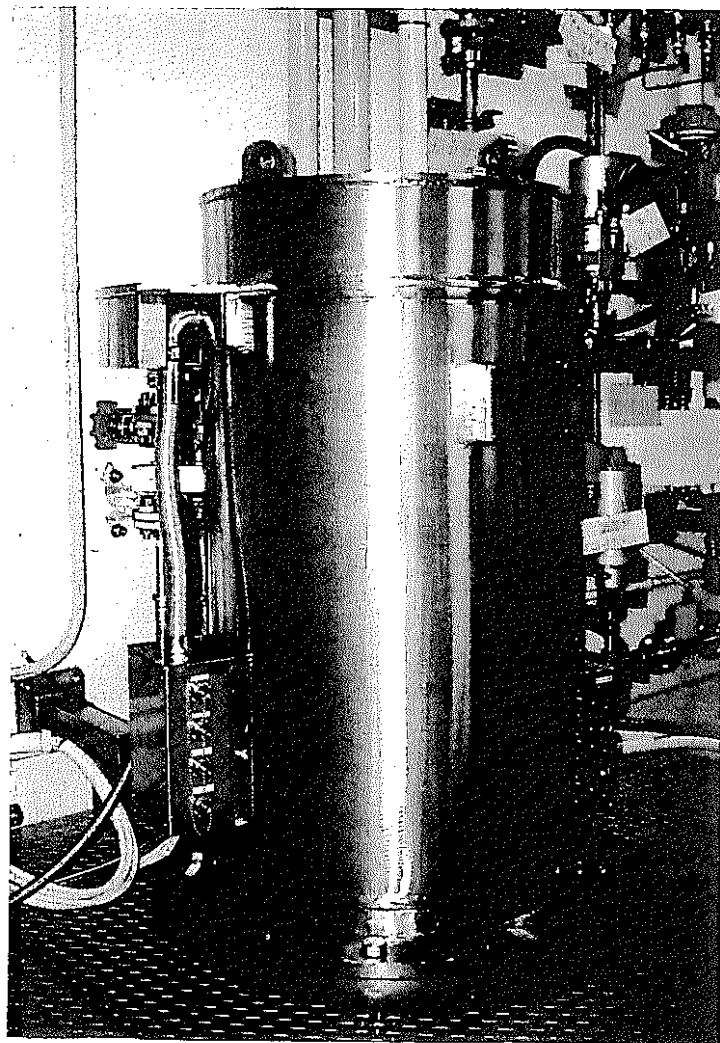
固定化試験操作室(A009B)



固定化試験設備電源盤,
イオン注入固定化装置DC電源盤



換気ダクト室 (A010)



しゃへい体

容器部

イオン注入固定化装置

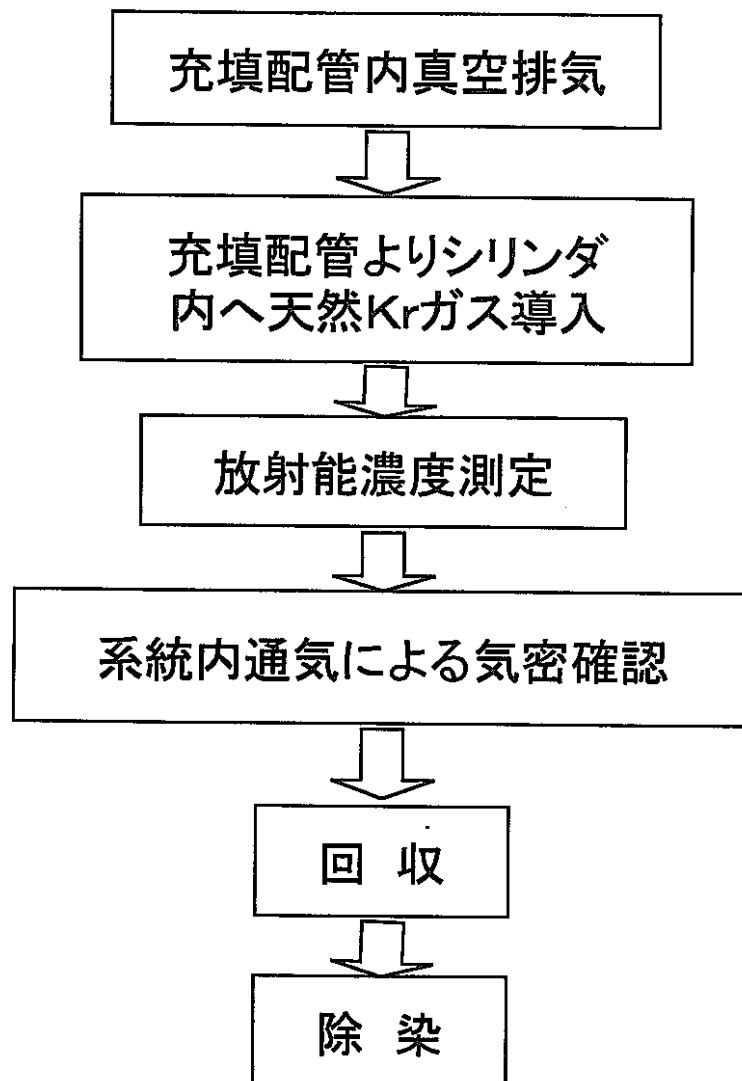
クリプトン固定化ホット試験(I)

安全性確認試験

試験目的

- ・Krガスの希釈
- ・希釈Krガスの放射能濃度測定
- ・系統の気密性確認
- ・系統内の除染確認

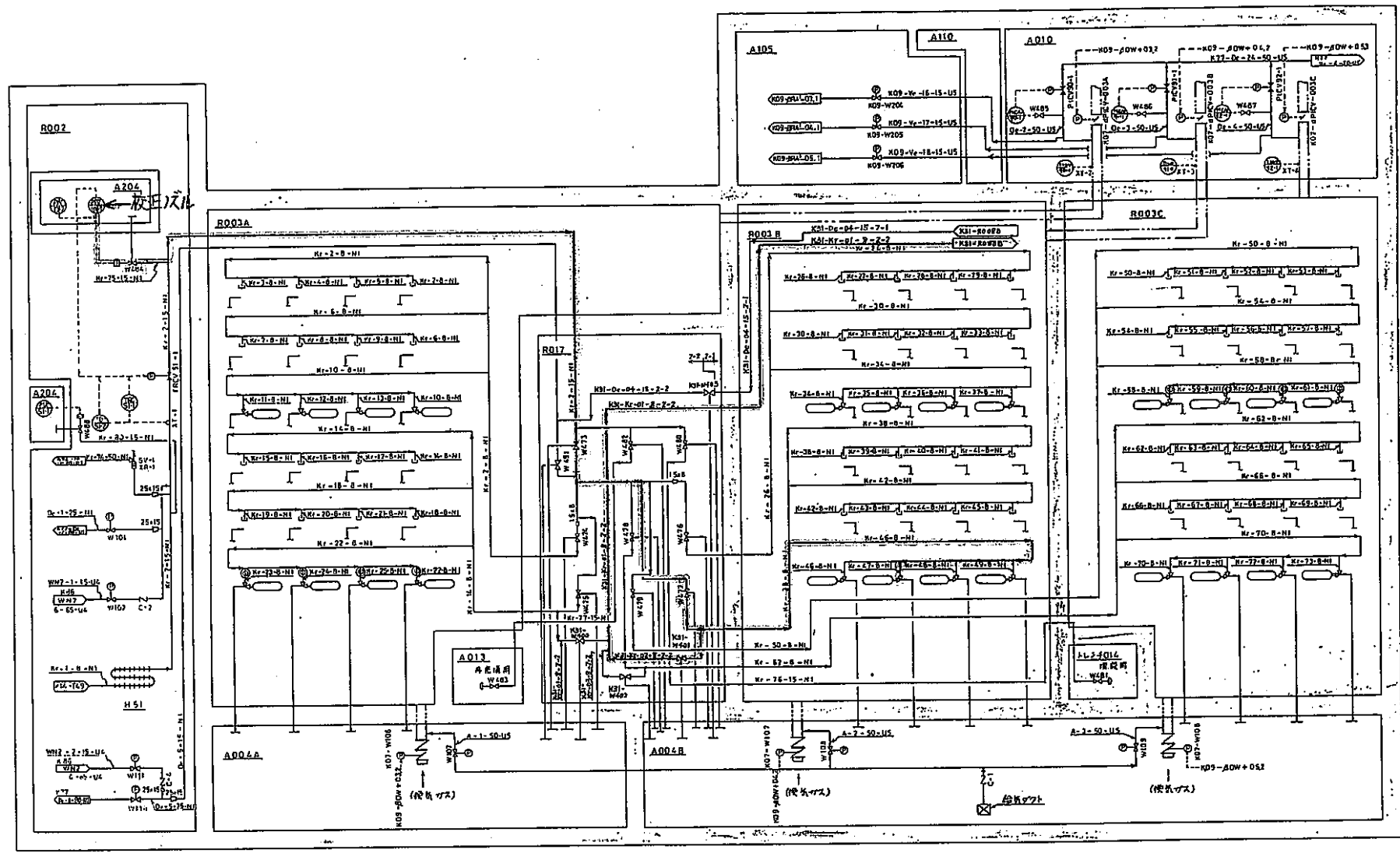
安全性確認試験フロー



Krガスの希釈

貯蔵シリンダ(K22-V123)[充填量162NL, 充填圧力2.9kg/cm²G]内へ充填配管より天然Krガスを導入し、貯蔵シリンダ内圧力を9.8kg/cm²Gに加圧することにより、Krガスの希釈を実施。

今後のホット試験への準備とする。



H51
C-9

77777777777777777777
0.046m²

77777777777777777777
0.046m²

77777777777777777777
0.046m²



天然Krガス



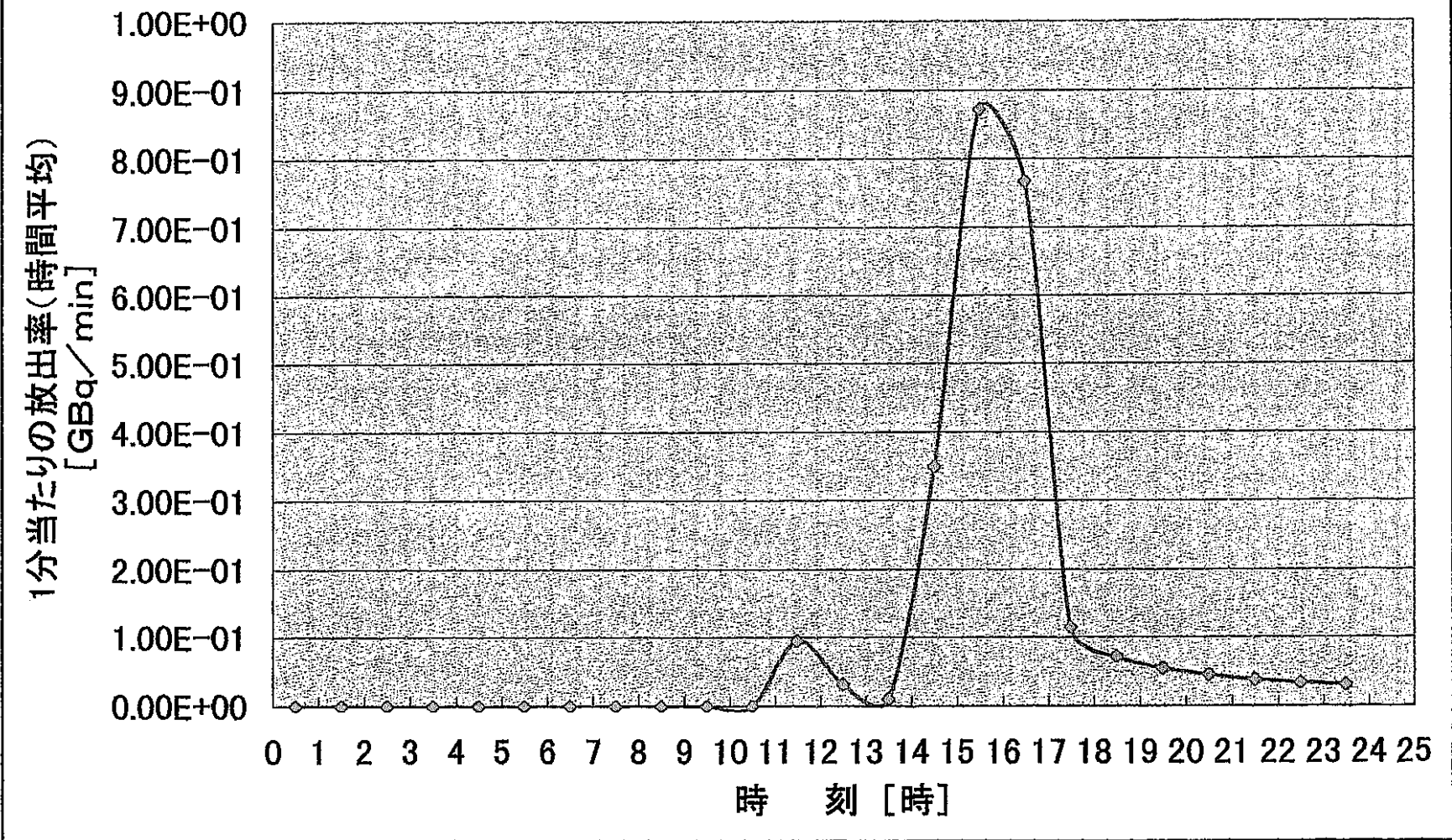
開バルブ

Krガス希釈系統図

放射能濃度測定

希釈Krガスを放出速度を一定に換気ダクトへ放出させ、Kr施設中間排気モニタ放出量の測定結果より希釈Krガスの放射能濃度測定を実施。
今後のホット試験への参考データとする。

Kr施設中間排気モニタ測定値



放射能濃度測定結果

放出量; 約10cc/min

Kr施設中間排気モータ放出量;

$8.73 \times 10^{-1} \text{GBq/min}$

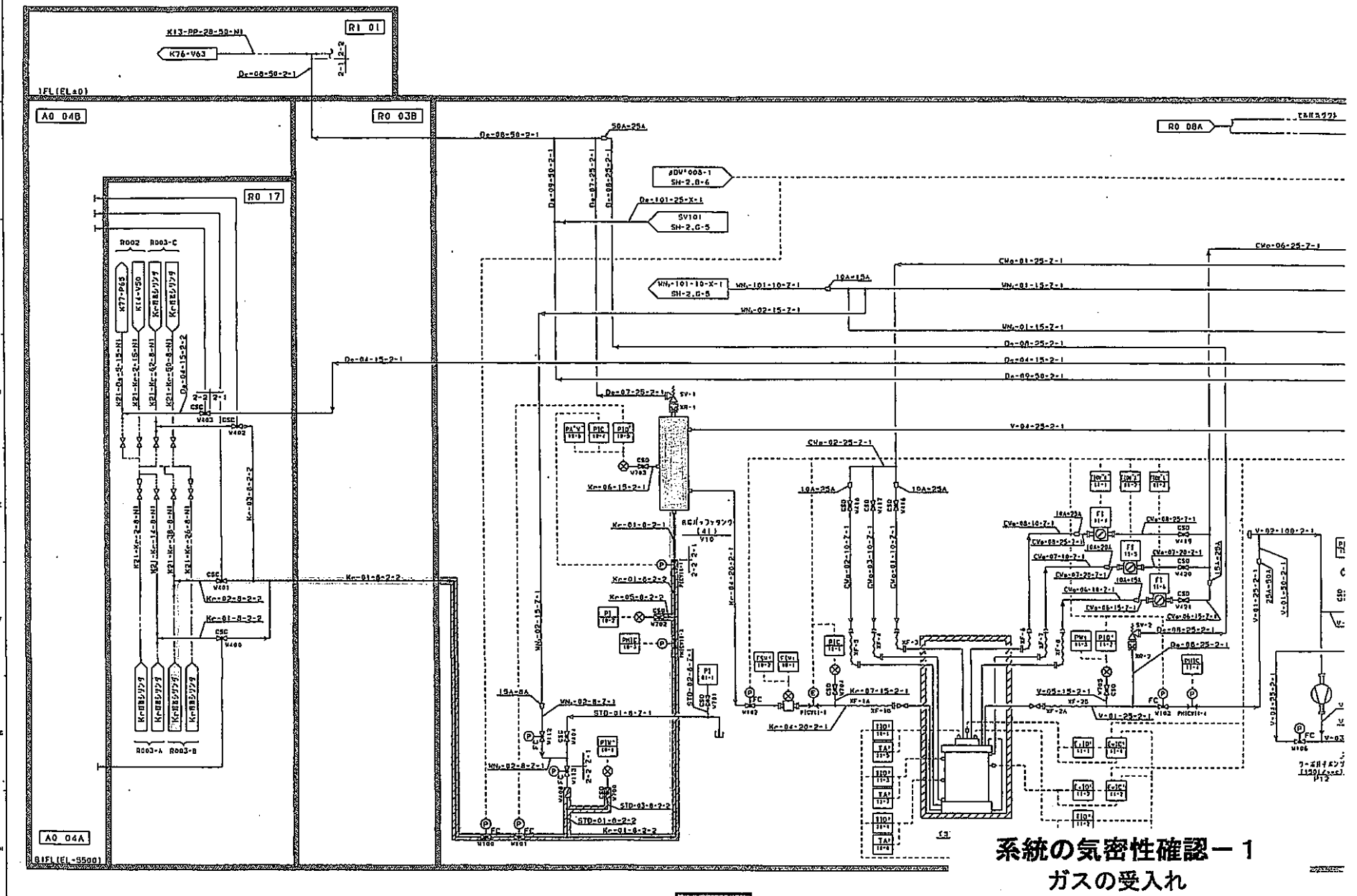
$= 2.36 \times 10^{-2} \text{Ci/min}$

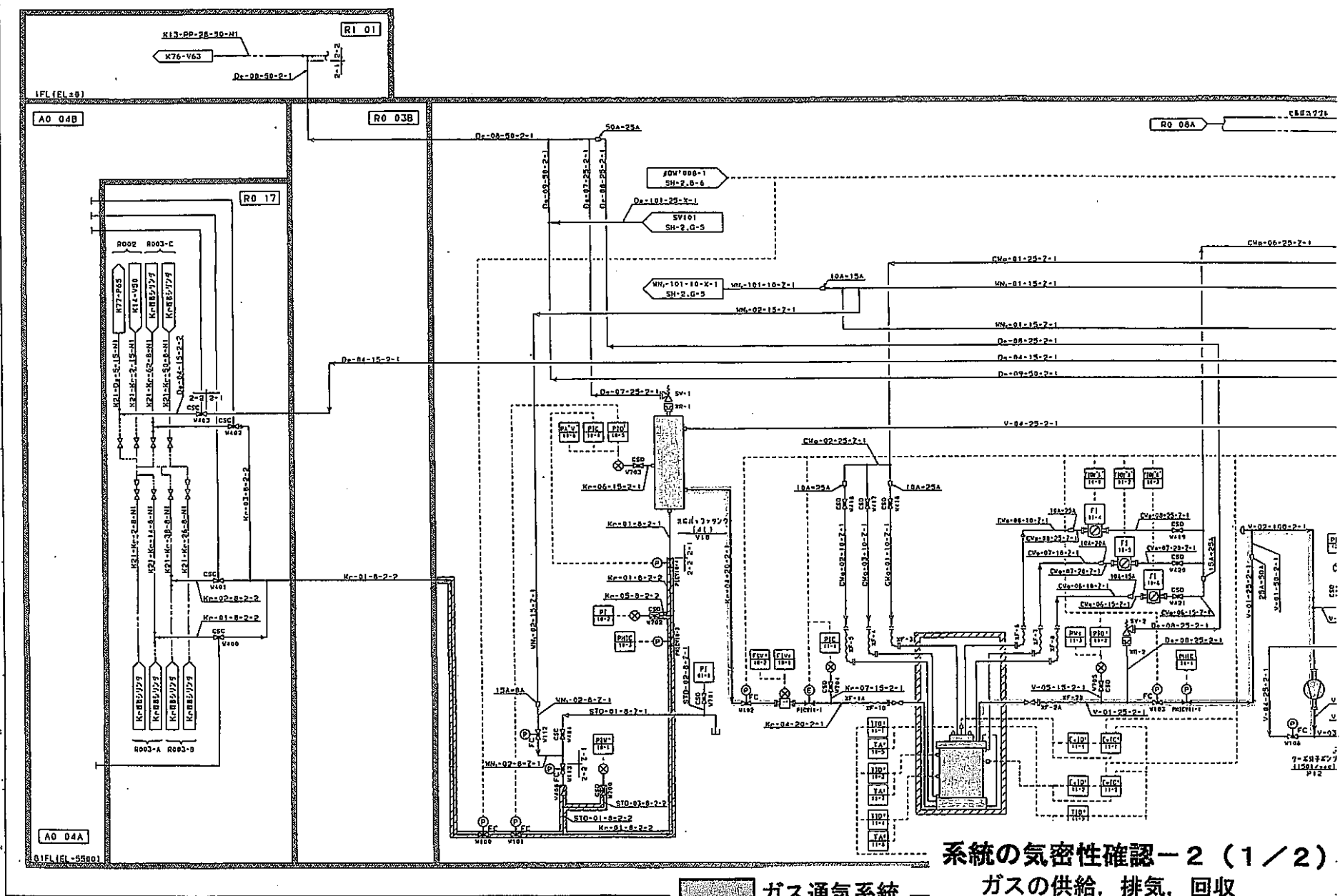
$2.36 \times 10^{-2} \text{Ci/min} \div 10 \text{cc/min}$

$= \boxed{2.36 \times 10^{-3} \text{Ci/cc}}$

系統の気密性確認

セル内放射性モニタ[K09-βRA⁺-08]で系統内の気密性について確認。





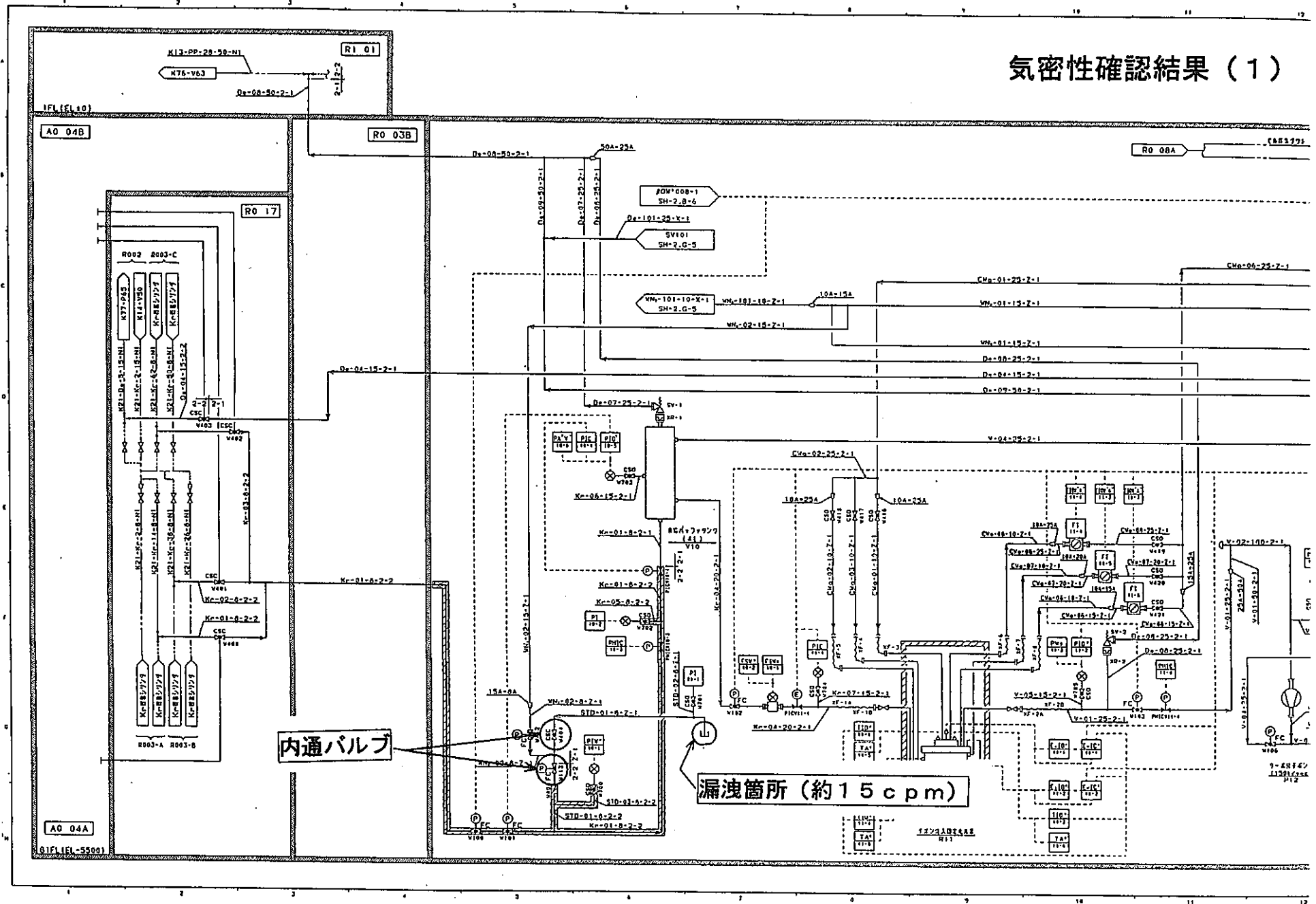
システムの気密性確認 - 2 (1/2)
 ガスの供給, 排気, 回収
 (供給バッファタンク → 回収バッファタンク)

■ ガス通気系統

気密性確認結果(1)

バルブの内通により仮設の閉止
キャップを取付けた部分より、約15
cpmの漏洩を確認。

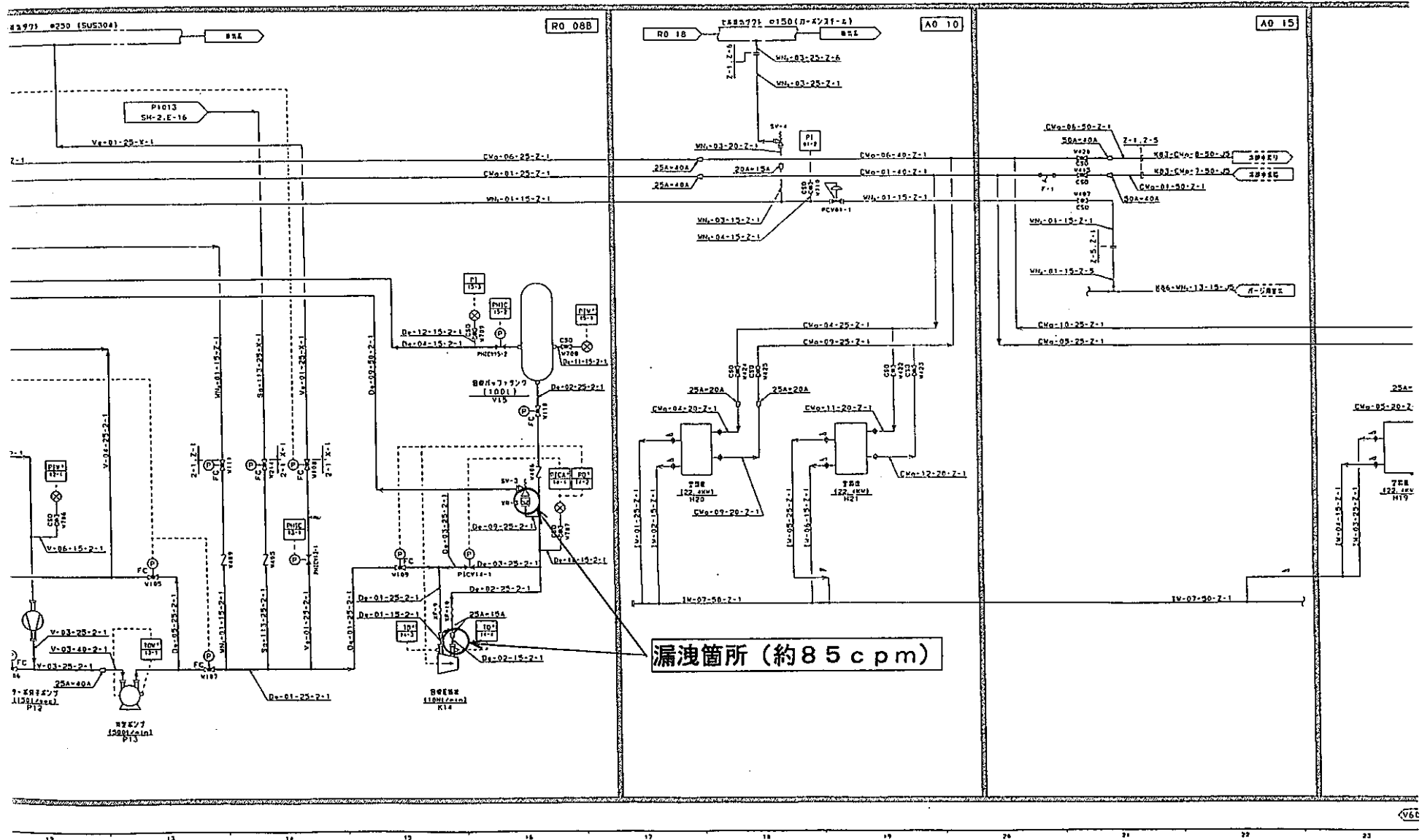
気密性確認結果 (1)



気密性確認結果(2)

回収圧縮機吐出フランジ，安全弁フランジ部分より、約85cpmの漏洩を確認。

気密性確認結果 (2)



漏洩箇所 (約85 cpm)

Kr漏洩量

セル内1日当たりの目標漏洩量を
0.1Ci/dとする。

漏洩量の算出

(1) 閉止キャップ部分漏洩量

Kr放射能濃度 : $2.36 \times 10^{-3} \text{Ci/cc}$

モニタ指示値 : 約15cpm

モニタ感度 : $1.65 \times 10^{-8} \mu \text{Ci/cc/cpm}$

1日当たりの漏洩量 : $8.79 \times 10^{-3} \text{Ci/d}$

(2) 回収圧縮機, 安全弁フランジ部分漏洩量

Kr放射能濃度 : $2.36 \times 10^{-3} \text{Ci/cc}$

モニタ指示値 : 約85cpm

モニタ感度 : $1.65 \times 10^{-8} \mu \text{Ci/cc/cpm}$

1日当たりの漏洩量 : $4.98 \times 10^{-2} \text{Ci/d}$

対策

(1)バルブの内通による約15cpmの漏洩については、バルブの分解補修を行い気密試験で内通のない事を確認した。

(2)回収圧縮機吐出フランジ、安全弁フランジ部分からの約85cpmの漏洩は、1日の目標漏洩量より下回っているが、希釈していないKrガスが通気した場合を考慮し、パッキンを漏洩量の少ないメタルパッキンに交換することで漏洩量を低減する。

また、Heリーク試験を実施し、各フランジ部分の許容漏洩量の算出を行う。

系統内の除染確認

N₂で系統内の除染作業を数回繰り返し返し行い、系統の線量当量測定を実施。

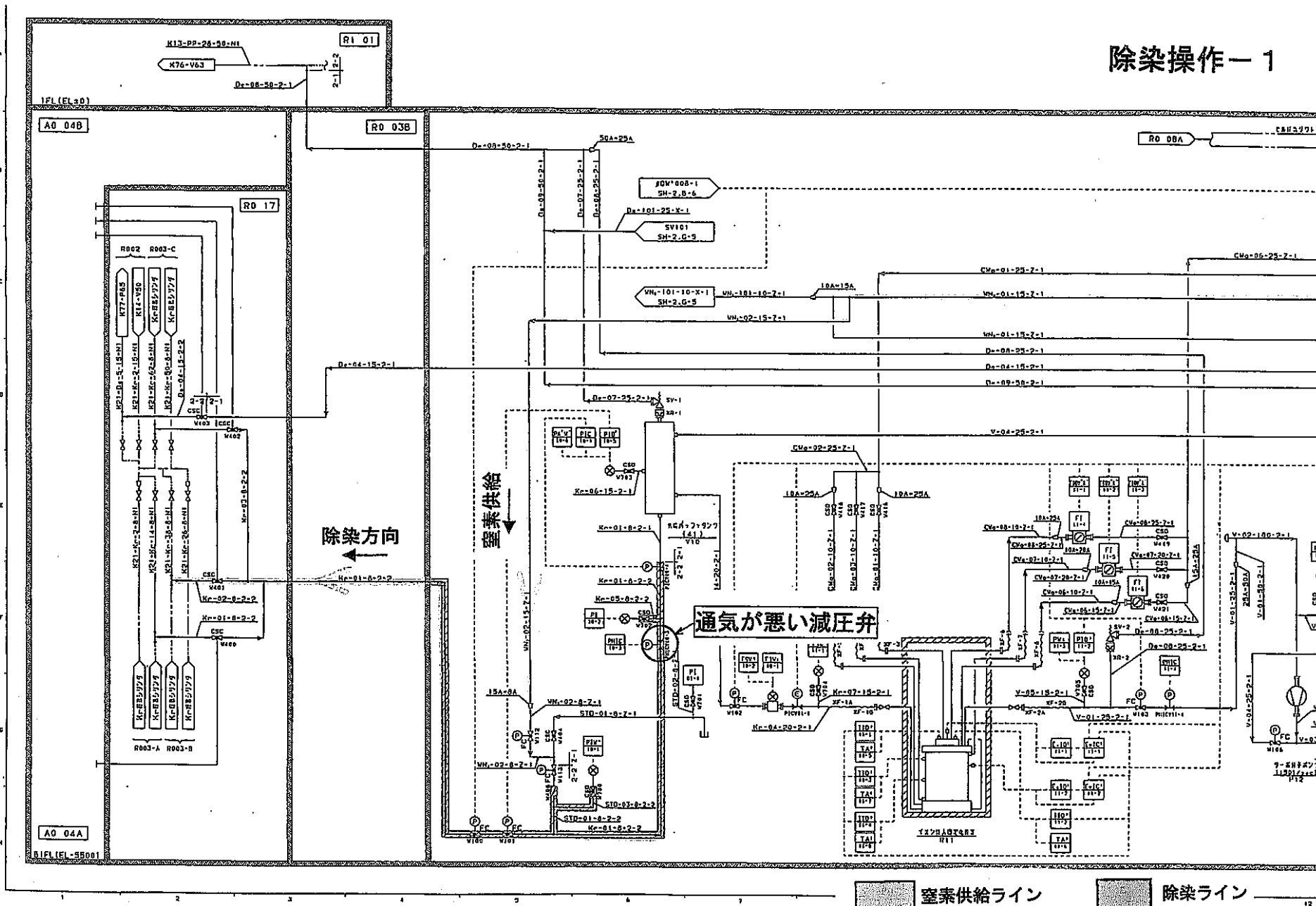
今後の除染作業の参考とする。

除染結果

供給バッファタンク内は負圧状態(250 Torr)でKrガスを貯蔵するため、貯蔵シリンダからの配管には、ガスを高圧から負圧に減圧するため2段の減圧弁を設置している。

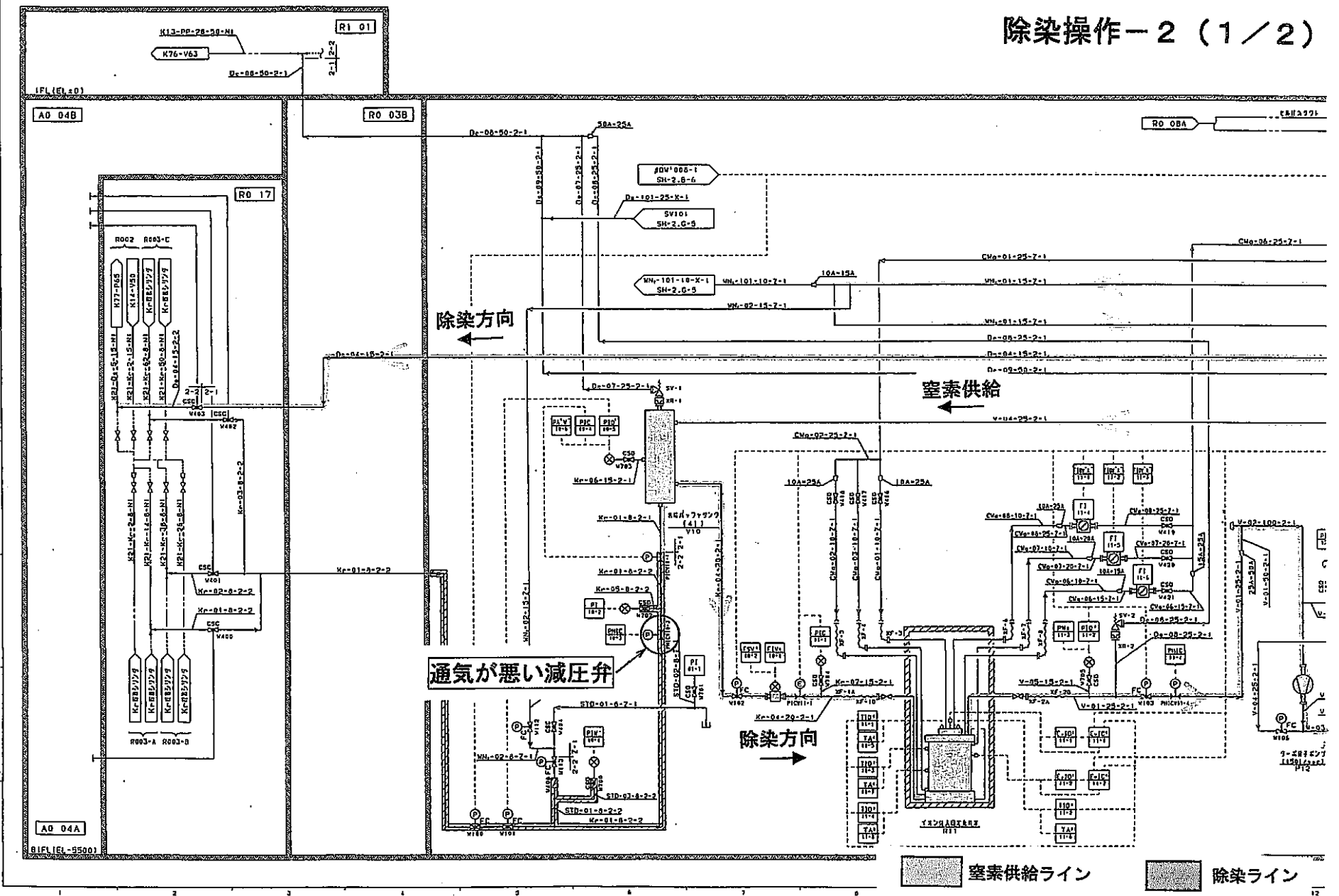
この減圧弁での通気が悪く除染作業に時間がかかるため、2方向への除染操作とした。

除染操作 - 1

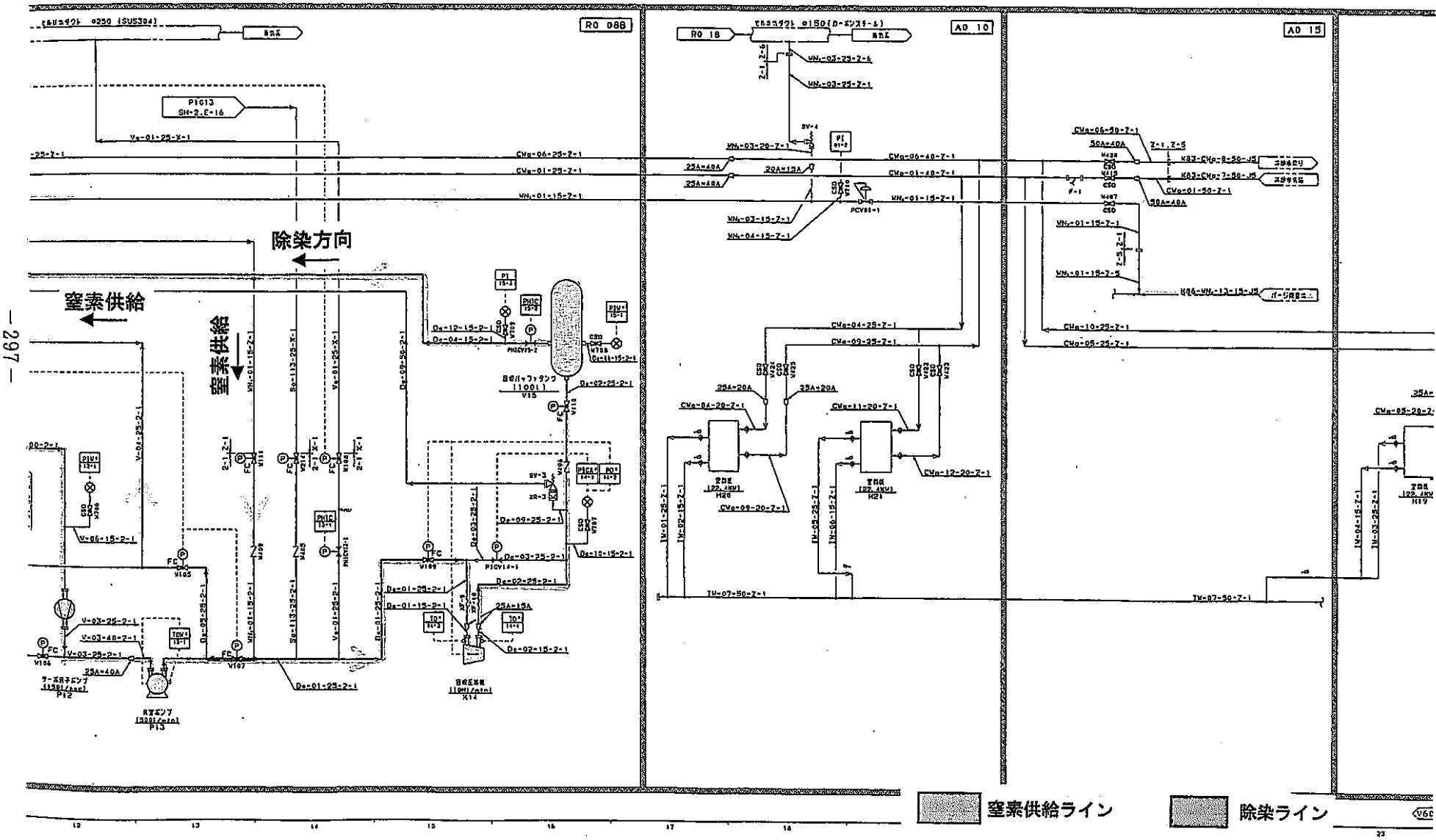


窒素供給ライン
 除染ライン

除染操作-2 (1/2)



除染操作-2 (2/2)



-297-

薬素供給ライン
 除染ライン

まとめ・今後の計画

平成6年から準備を進めてきたクリプトン固定化試験設備の設置工事は、平成8年8月に完成した。

メインの機器であるイオン注入固定化装置も3基製作し、本格的なホット試験を行うための準備を実施していた矢先、アスファルトの事故により、当面のホット試験を延期する事とした。

今後は、本試験設備にコールド容器を設置し、天然Krガスでの系統全体の運転特性を把握すると共に、特性データを取得し、ホット試験へ向けての試験準備及び漏洩部分の対策を実施する。

また、全部で9基を製作予定のイオン注入固定化装置については、随時製作を行っていく。

5 - 3

R b をインプランテーションしたK r
注入合金のR b の挙動評価

神谷 茂

Kr注入合金にRbインプラネーションした時のRb挙動評価

Evaluation of a behavior of rubidium implanted into Kr immobilized alloys

環境技術開発部 環境技術第2開発室 神谷 茂

クリプトン-85の壊変により生じる活性アルカリ金属のルビジウムの挙動評価のため、イオン注入固定化法で製作したクリプトン注入合金(Ni:Y:Kr=8:1:1)に20KeVから200KeVの加速エネルギーで4段階に渡りルビジウムイオンをイオン注入した。空気中で加熱放置した後、ルビジウムの挙動を調査した。

キーワード：イオン注入固定化法、クリプトン、ルビジウム・イオン・インプラネーション、自由エネルギー

1. はじめに

放射性クリプトンの長期貯蔵技術開発としてイオン注入固定化法¹⁾を開発している。天然クリプトン固定化の長期安定動作は実験で確認され、形成合金の熱的挙動²⁾ガス再放出挙動³⁾等が評価されている。本研究では、Kr-85の崩壊で生じるRb-85が合金中に生成したという仮定で、崩壊熱によるRbの挙動を模擬し、金属マトリックスとの相互作用、Rbの拡散挙動についてEPMA, ESCA及びSIMSを用いて評価したので報告する。

2. 実験方法

(1) 試料調整：①クリプトン注入合金を試験片として形状成形。②Rb-85を20～200KeVで4段階インプラネーションし表面から1μm程度のRb注入層を形成した。(2) 放置試験条件：加熱条件2水準(100, 200℃)、空気雰囲気中で5000時間まで継続した。(3) 評価方法：クリプトン注入合金の表面生成物、断面方向の元素分析等を行った。

3. 結果

ルビジウムに関して得られた結果を記すと(1)表面分析からルビジウムはニッケルの少ない位置に偏在する事が分かった。200℃ではルビジウムは点在していた。(2) SIMSによる深さプロファイルからルビジウムの拡散係数は100℃で $(2\sim4)\times 10^{-22}$ m²/sと計算された。合金の一部では結晶相とアモルファス相の境界でルビジウムの拡散係数が大きくなる事が分かった。また、100℃と200℃の拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーは2.4Kcal程度と推定できた。

4. 考察

クリプトン注入合金の表面近傍の生成物は(1)雰囲気条件(2)合金構成元素プロフィールの検討(3)標準生成自由エネルギー等を考え合わせると(1)Ni酸化物(2)Y-O系化合物(3)Rb-Y-O系化合物が形成されていると推定される。RbがNiが乏しい位置に存在する理由は酸素を含むRb環境で、Rb-Y-O系、Y-O系の標準生成自由エネルギーが小さいことによると考えられる。これは、JCPDS⁴⁾カードにNi-Rb系が存在しないことから頷ける。拡散係数は活性化エネルギーをcal単位で表すと $\exp[-2430/RT]$ に比例することが分かった。

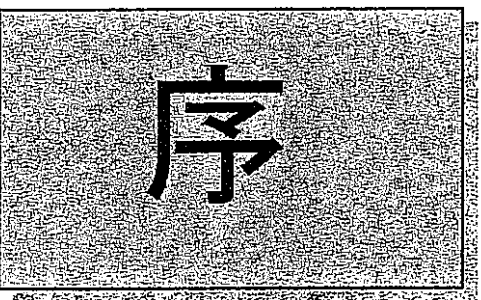
1) 本学会1991春の年会K45 2) 本学会1994年秋の大会M43 3) 本学会1996年春の年会 4) JCPDS-International Centre for Diffraction Data

平成8年度LTS業務報告

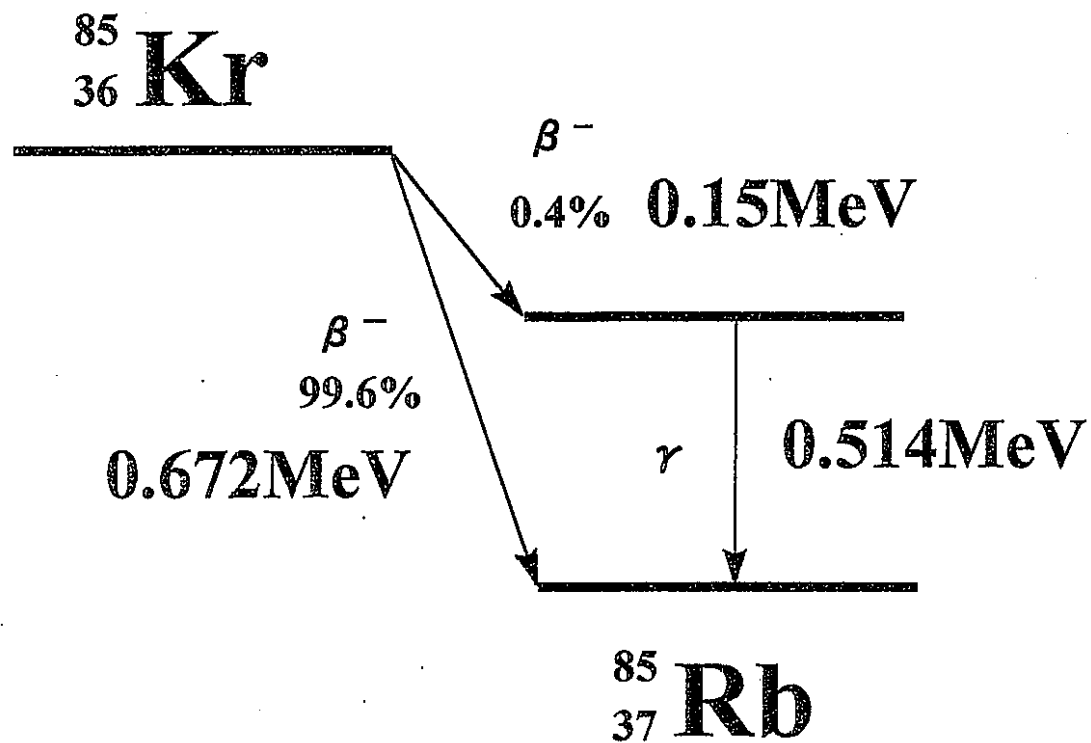
Rbをイオンプラントーションした Kr注入合金のRb挙動評価

神谷 茂

環境技術開発部環境技術第2開発室
東海事業所
動力炉・核燃料開発事業団



序



崩壊図

Rbの生成

シリンダ中の ^{85}Kr :112000Ci
質量換算 :3.36mol

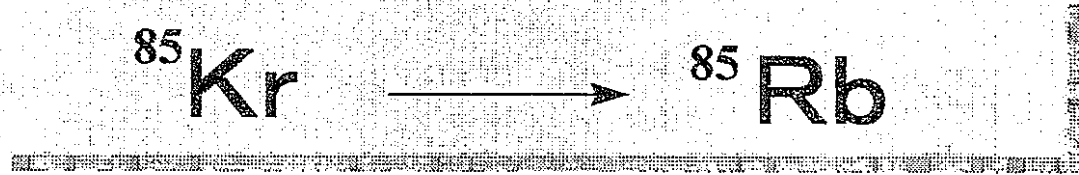
t年後の ^{85}Kr の質量: $M_{\text{Kr}}(t)$

$$M_{\text{Kr}}(t) = M_{\text{Kr}}(0) \exp [-\lambda t]$$

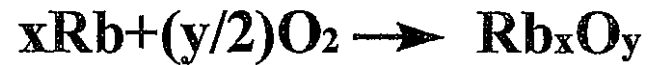
ここに λ は定数、 t は経過年を示す。
 $\lambda = 0.06442$ [1/y]

生成したRb

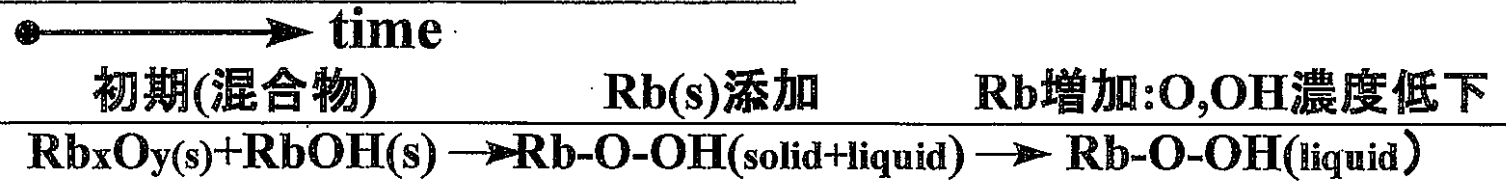
$$\begin{aligned} M_{\text{Rb}}(t) &= M_{\text{Kr}}(0) - M_{\text{Kr}}(t) \\ &= M_{\text{Kr}}(0)(1 - \exp [-\lambda t]) \end{aligned}$$



酸素、水分の存在



Kr壊変による化合物と共存相

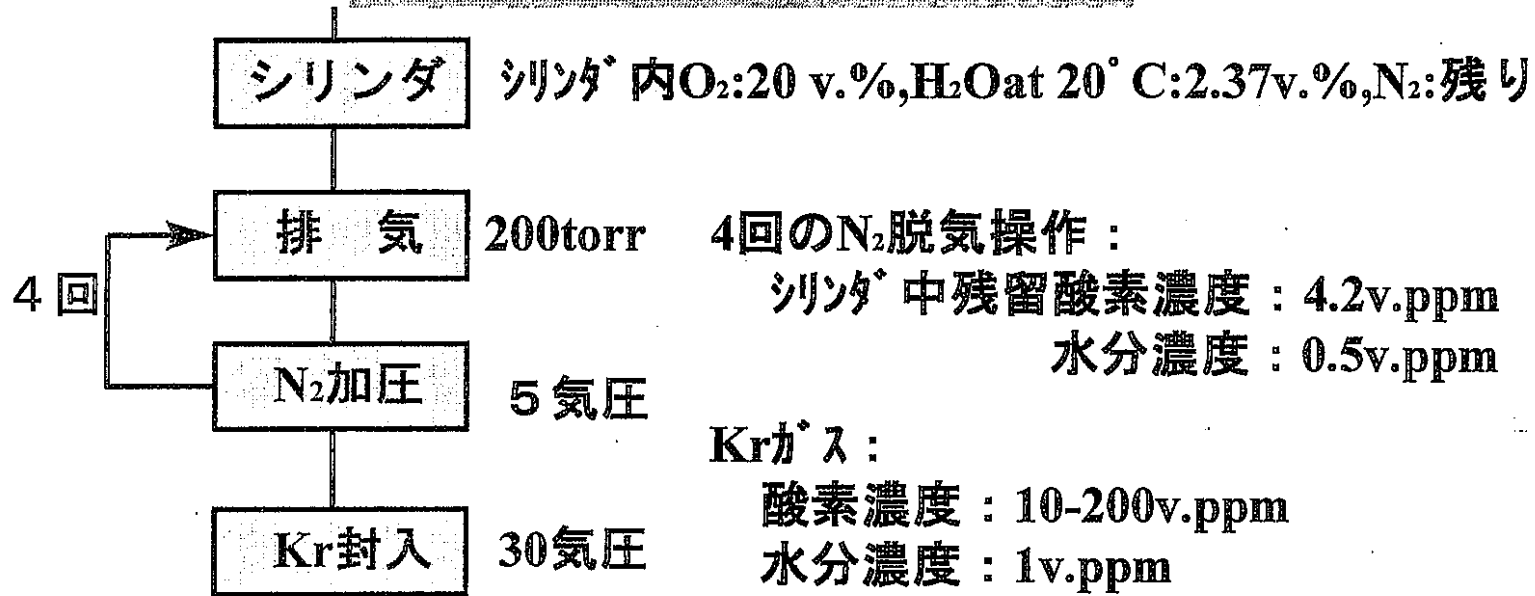


水素脆化及びRb,OとOH基による腐食



Kr注入合金の腐食評価

シリンダ中Krガス封入



酸素濃度

Krガス=>9.9v.ppmから198.3v.ppm
 N₂ =>0.0043v.ppm
 シリンダ残留 =>0.036v.ppm
 シリンダ壁吸着 =>無視

水分濃度

残留水分 =>0.5v.ppm
 Krガス =>0.99v.ppm
 N₂ガス =>0.0087v.ppm
 吸着水分 =>47.5v.ppm

研究の目的

Kr注入合金中のKrがRbに壊変した時の合金金属とRbの反応及びRbの挙動評価

評価項目

RbインプラネーションしたKr注入合金中のRb挙動評価

試験方法

試料準備

No	対象物質	放置条件
1	Rbイオンランテション	大気中,100,200°C,5000hまで

評価

1.課題

- (1)Rb化合物の特定
- (2)Rbの拡散(拡散係数、活性化エネルギー)
- (3)Kr注入合金の安定性の検討

2.手法

- SEM,光学顕微鏡 : 表面観察
 SIMS : 元素の深さ方向の分布特性評価
 ESCA : 元素の形態評価を表面近傍200nmで実施
 EPMA : 元素の表面分布特性評価



PROCESS/INSPECTION CERTIFICATE

BIOMATERIAL
SURFACE
TREATMENTS

Customer: <u>TORAY RESEARCH CTR.</u>	Date: <u>12-14-95</u>
Product Manager: <u>R. Oliver</u> Request #: _____	Purchase Order: <u>S-561</u>
Project Engineer: <u>R. Oliver</u>	Job Number: _____
Technician: <u>D. Mitchell</u>	Work Order: _____
Process: <u>Rubidium ion implantation</u>	Run Number: <u>N/A</u>

DESCRIPTION:

13 samples were ion implanted with Rubidium at the following conditions:

200 keV, 3.3E16 ions/cm² followed by
 75 keV, 7.4E15 ions/cm² followed by
 33 keV, 3.0E15 ions/cm² followed by
 20 keV, 1.2E15 ions/cm²

INSPECTION NOTES:

Two samples were received with cracks, two samples cracked during loading, and one sample was contaminated upon receipt and could not be completely cleaned.
 After implantations, the samples looked uniform.

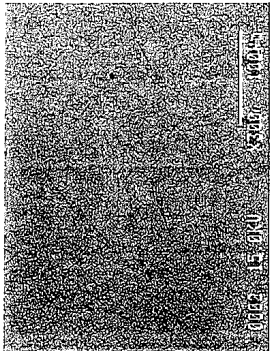
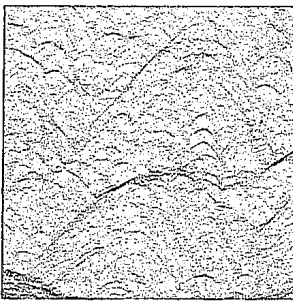
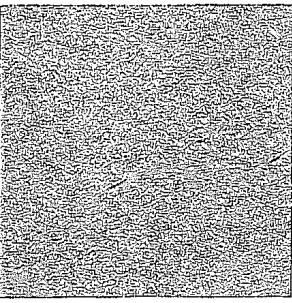

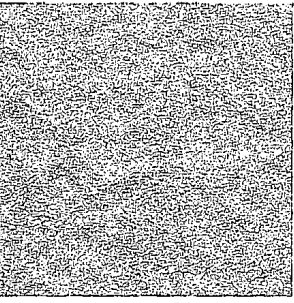
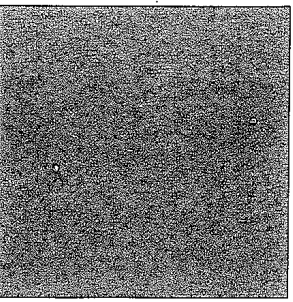
Packed By: <u>RO 12/14</u>	Inspected By: <u>RO 12/14</u>
Shipment Type, Partial: _____	Complete: <u>RO</u>

93488-2/3/93

EPMA による元素分析

初期値

試料: Rb implanted Kr immobilized alloy

反射電子像	Ni	Y	Kr	Rb	O
					
<p>特徴</p>	<p>P相は 2200c 程度 L相(結晶相)に高濃度</p>	<p>L : 50~55c、P : ~80c</p>	<p>L : ~200c、P : 280~350c Kr^L濃度 > Kr^P濃度</p>	<p>P/L相 : 100~120c</p>	<p>全体濃度 : ~15c</p>

EPMA による元素分析

1032 時間放置

試料: Rb implanted Kr immobilized alloy

	反射電子像	Ni	Y	Kr	Rb	O
100°C						
	特徴	P相は 2200c 程度 L相(結晶相)に高濃度	$Y^{\text{L}} \text{濃度} < Y^{\text{P}} \text{濃度}$	$Kr^{\text{L}} \text{濃度} < Kr^{\text{P}} \text{濃度}$		
200°C						
	特徴	P相は 2200c 程度 L相(結晶相)に高濃度	$Y^{\text{L}} \text{濃度} \leq Y^{\text{P}} \text{濃度}$	Kr の外方拡散(放出)	酸素分布と関連有り 斑点状に高濃度	L相に沿い点、線状に分布

EPMA による元素分析

2017 時間放置

試料: Rb implanted Kr immobilized alloy

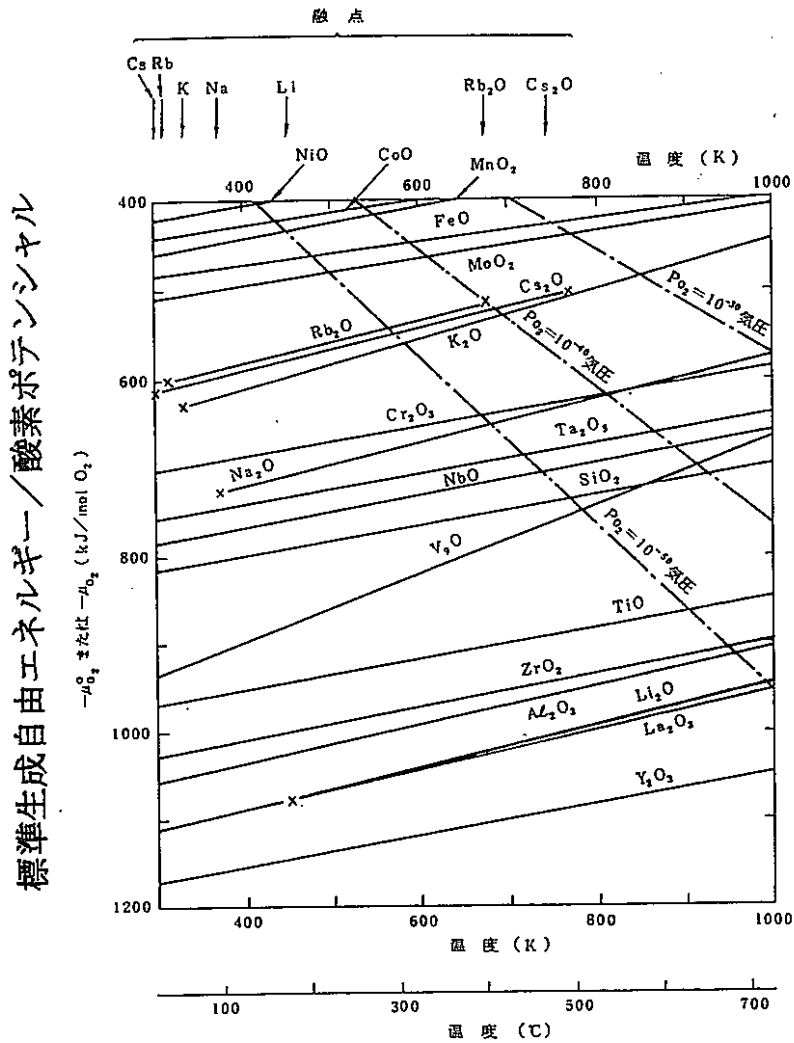
	反射電子像	Ni	Y	Kr	Rb	O
100°C						
特徴		L相(結晶相)に高濃度	γ^L 濃度 < γ^L 濃度	Kr^L 濃度 < Kr^L 濃度		
200°C						
特徴		L相(結晶相)に高濃度	γ^L 濃度 < γ^L 濃度		酸素分布と関連有り 斑点状に高濃度	点状に分布

EPMA による元素分析

5030 時間放置

試料: Rb implanted Kr immobilized alloy

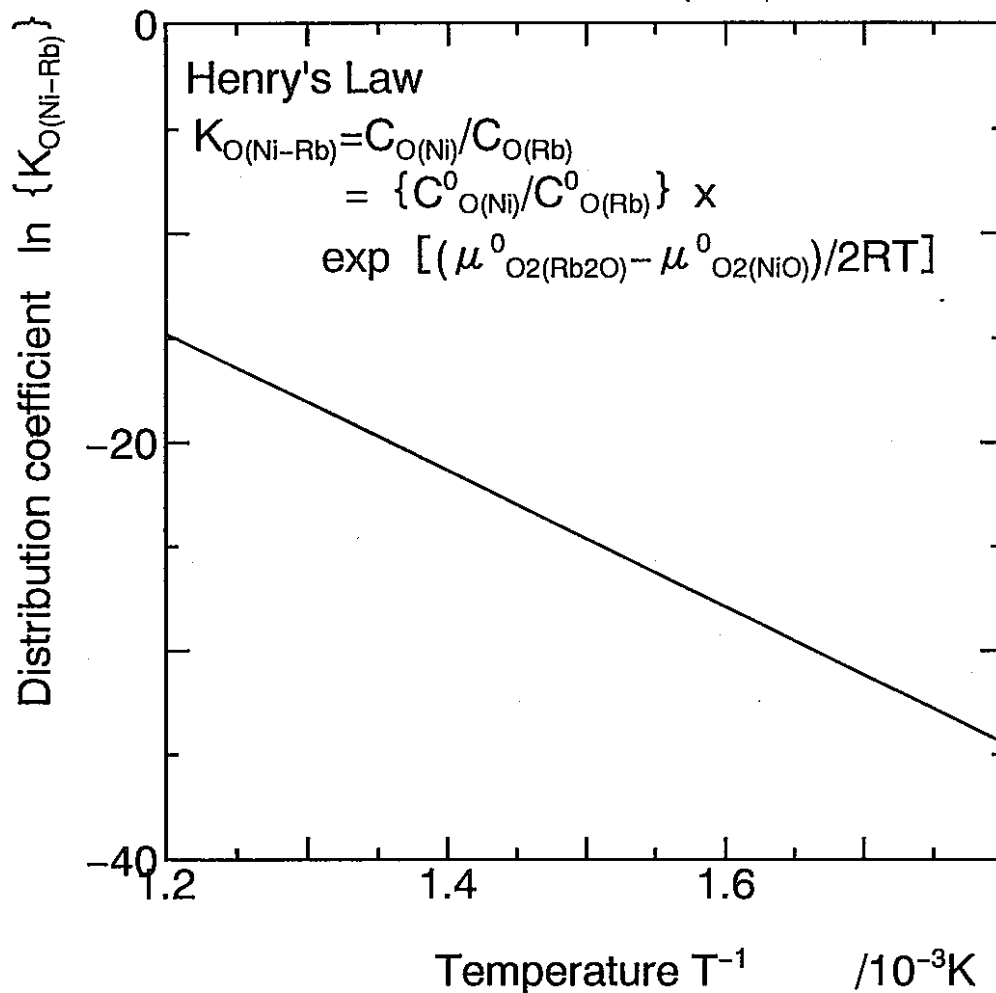
	反射電子像	Ni	Y	Kr	Rb	O
100°C						
特徴		L相(結晶相)に高濃度	Y^L 濃度 < Y^H 濃度	Kr^L 濃度 < Kr^H 濃度	Rb^D 濃度 \geq Rb^L 濃度	290c の斑点
200°C						
特徴		L相(結晶相)に高濃度	Y^L 濃度 < Y^H 濃度	Kr の外方拡散(放出)	斑点状に高濃度	L相に沿って分布



Rb-O溶液中でNiは二成分酸化物を生成しないがRb₂Oより卑なYは二成分酸化物を生成する

図 アルカリ金属、固体金属の二成分酸化物の標準生成自由エネルギー及び酸素分圧の酸素ポテンシャルと温度の関係

Distribution coefficient of oxygen for Ni-Rb system, $K_{O(Ni-Rb)}$



EPMA分析結果

1. EPMAのカウント数により存在の強弱を求める。

放置時間		1032h		2017h		5030h		表面濃度 の変動等
元素	相	100°C	200°C	100°C	200°C	100°C	200°C	
Ni	L	2500	2500	2500	2500	2500	2500*	無し 経時的減少
	P	2200	2000~2200	2200	2000~2200	2200	1970	
Y	L	30~60	50~65	~65	~65	55~65	20*	Y少ない O存在下多
	P	85~90	65~80	85~90	65~95	85~95	65~95	
Kr	L	170~400	200~400	330~400	300~400	300~400	100*	少ない 変化せず
	P	400~570	400~570	~570	410~570	410~570	~570	
Rb	L	100~120	~100	100~140	~100	100~120	80*	Rb少ない 変化せず
	P	120~160	100~160**	~160	120~160**	~160	120~160**	
O	L	~15	~70**	~15	~70	~15	~350**	酸化物形成 "
	P	~15	120~350**	~15	~120**	~15	120~230**	

*: 酸化物形成により被覆効果。 **: 200°Cで酸化物点在した。

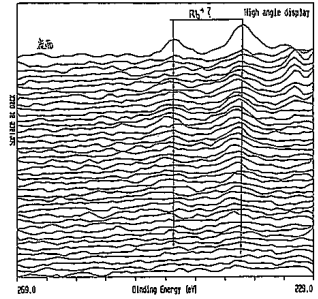
RbとNiの化合物未形成(←JCPDS未登録)

Rb酸化物存在→Y,Rb,O存在する

→Y₂O₃またはRbYO₂形成 (lesser ΔG^o)

初期値 (As ion-implanted)

Description: Rb_IMPLANTED_METAL_WITH_Sr_50deg Operator: OH
 No=1.5010*-7 3kV 10mA 402nm Raster Elec: RB3p3



放置温度
100°C

ルビジウムイオン注入合金の高温放置特性

ESCAによるRbデプスプロファイル

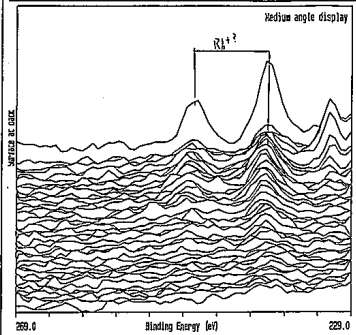
放置時間: 528時間

放置時間: 1032時間

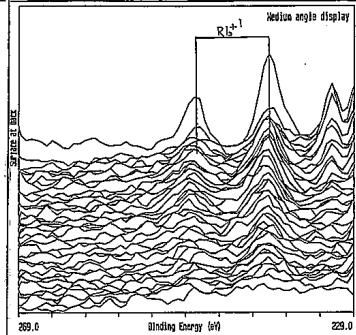
放置時間: 2017時間

放置時間: 5030時間

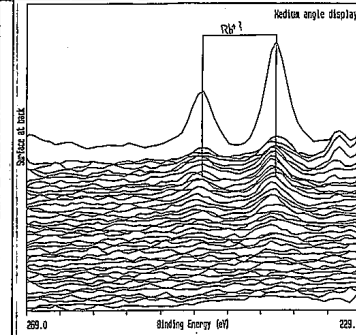
Description: T401613-100deg-528hr-DEPTH Operator: OH
 Elec: RB3p3



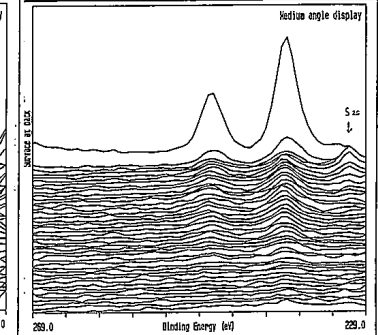
Description: T401613-100deg-1032hr-DEPTH Operator: OH
 Elec: RB3p3



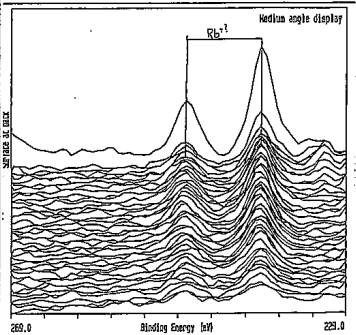
Description: T401691_100deg_2017hr_DEPTH Operator: OH
 No_50deg Elec: RB3p3



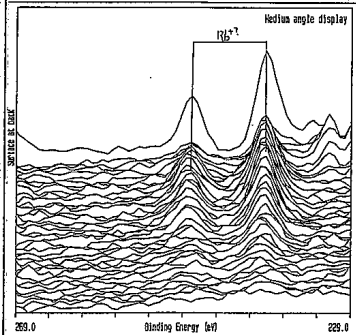
Description: T401693_100deg_5030hr_DEPTH Operator: ST
 No=1.5010*-7 3kV 10mA 402nm Raster Elec: RB3p3



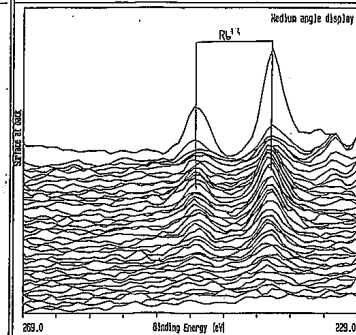
Description: T401613-200deg-528hr-DEPTH Operator: OH
 Elec: RB3p3



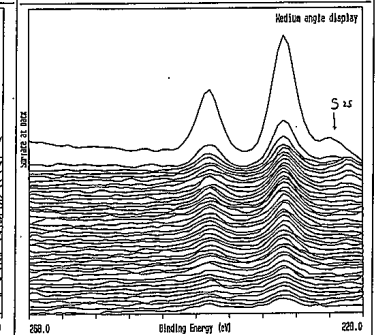
Description: T401613-200deg-1032hr-DEPTH Operator: OH
 Elec: RB3p3



Description: T401691_200deg_2017hr_DEPTH Operator: OH
 No_50deg Elec: RB3p3



Description: T401693_200deg_5030hr_DEPTH Operator: ST
 No=1.5010*-7 3kV 10mA 402nm Raster Elec: RB3p3



放置温度
200°C

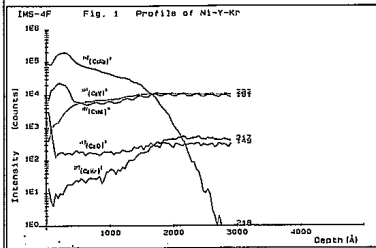
表 ESCAによる分析結果

放置時間 [h]			528	1032	2017	5030
放置温度	元素	表面からの位置				
100°C	O	~100nm 100~200nm	拡散様の分布 無	拡散様の分布 僅かに分布	拡散様の分布 無	拡散様の分布 僅かに分布
	Kr	~100nm 100~200nm	無→外方拡散 分布	無→外方拡散 分布	無→外方拡散 分布	無→外方拡散 分布
	Y	~25nm 100~200nm	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y itself	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y itself	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y itself	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y itself
	Rb	~100nm 100~200nm	拡散様の分布 僅かに分布	拡散様の分布 僅かに分布	拡散様の分布 僅かに分布	拡散様の分布 分布
200°C	O	~70nm 70~200nm	拡散様の分布* ² 均一に分布* ²	拡散様の分布* ² 均一に分布* ²	拡散様の分布* ² 均一に分布* ²	拡散様の分布* ² 均一に分布* ²
	Kr	~100nm 100~200nm	僅かに分布* ¹ 未検出* ¹	僅かに分布* ¹ 未検出* ¹	僅かに検出* ¹ 僅かに検出* ¹	未検出* ¹ 未検出* ¹
	Y	~25nm 100~200nm	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y ₂ O ₃ * ²	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y ₂ O ₃ * ²	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y ₂ O ₃ * ²	Y ₂ O ₃ , Y(OH) ₃ Y ₂ O ₃ * ²
	Rb	~100nm 100~200nm	拡散様の分布 拡散様の分布	拡散様の分布 僅かに分布	拡散様の分布 僅かに分布	拡散様の分布 拡散様の分布

* 1 : Krは外方拡散=Krガスとして放出している。

* 2 : 酸素雰囲気中で加熱したため酸素がKr注入合金に拡散してY(イットリウム)と反応したものの。

初期値 (As ion-implanted)



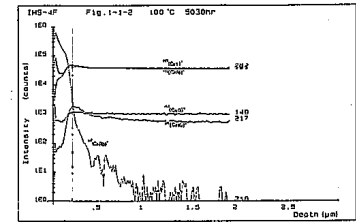
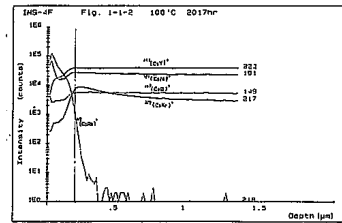
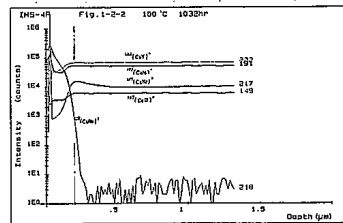
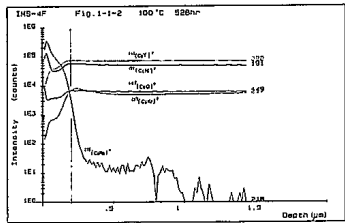
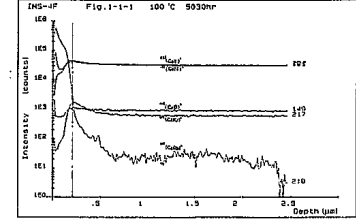
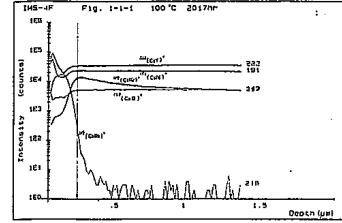
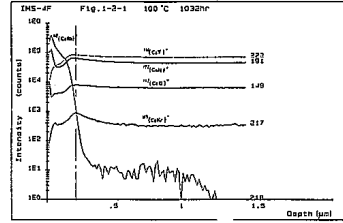
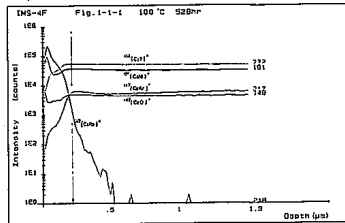
ルビジウムイオン注入合金の高温放置特性
SIMSによるRb濃度プロファイル

放置時間: 528時間

放置時間: 1032時間

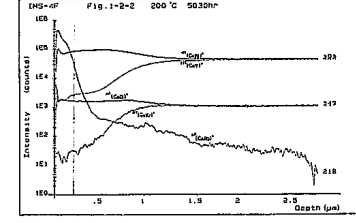
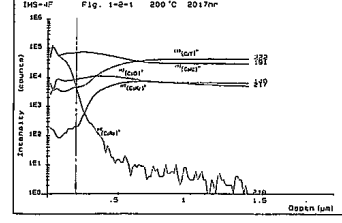
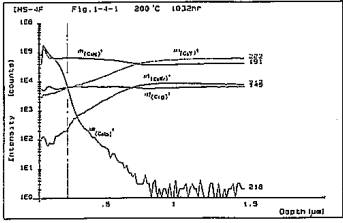
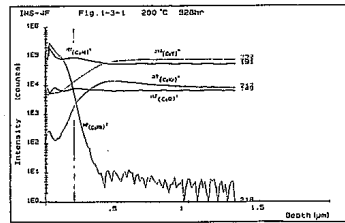
放置時間: 2017時間

放置時間: 5030時間



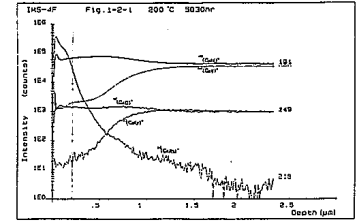
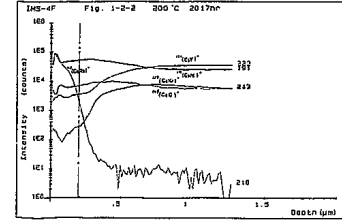
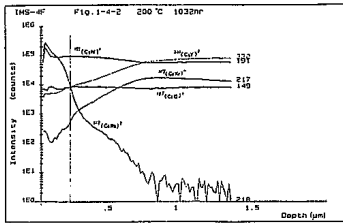
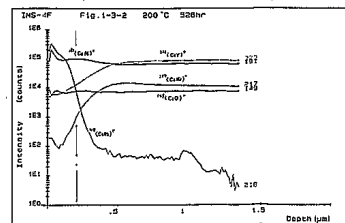
放置温度
100°C

1. Rb分布の傾斜は2000時間程度までほぼ一定。
2. 合金内拡散が場所依存性を示す
3. 5000時間超えるとプロファイルに変化
4. 構成比変化が見られる



放置温度
200°C

1. 100°Cよりも拡散速度早い(当然)
2. 合金内拡散が場所依存性を示す
3. 1000時間超えるとプロファイルに変化
4. 構成比変化が見られる

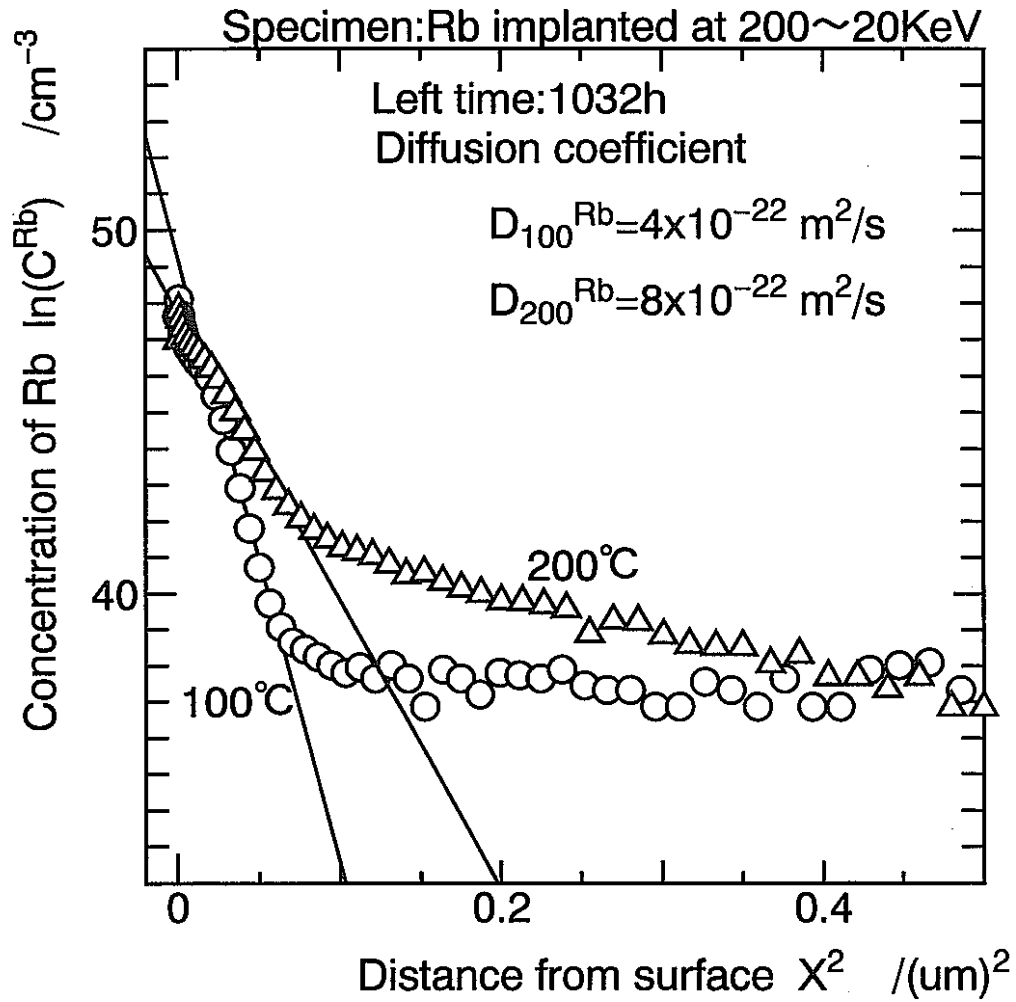


ESCA

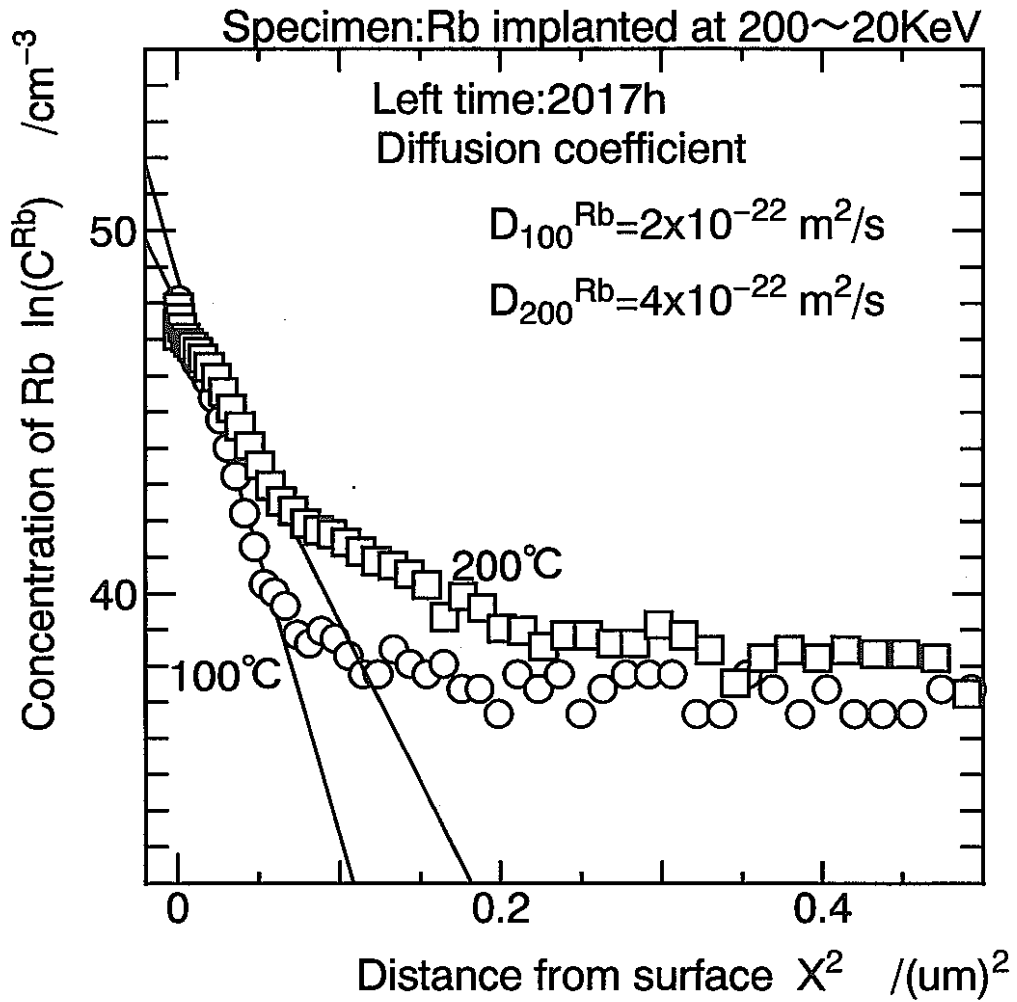
ESCA

ESCA

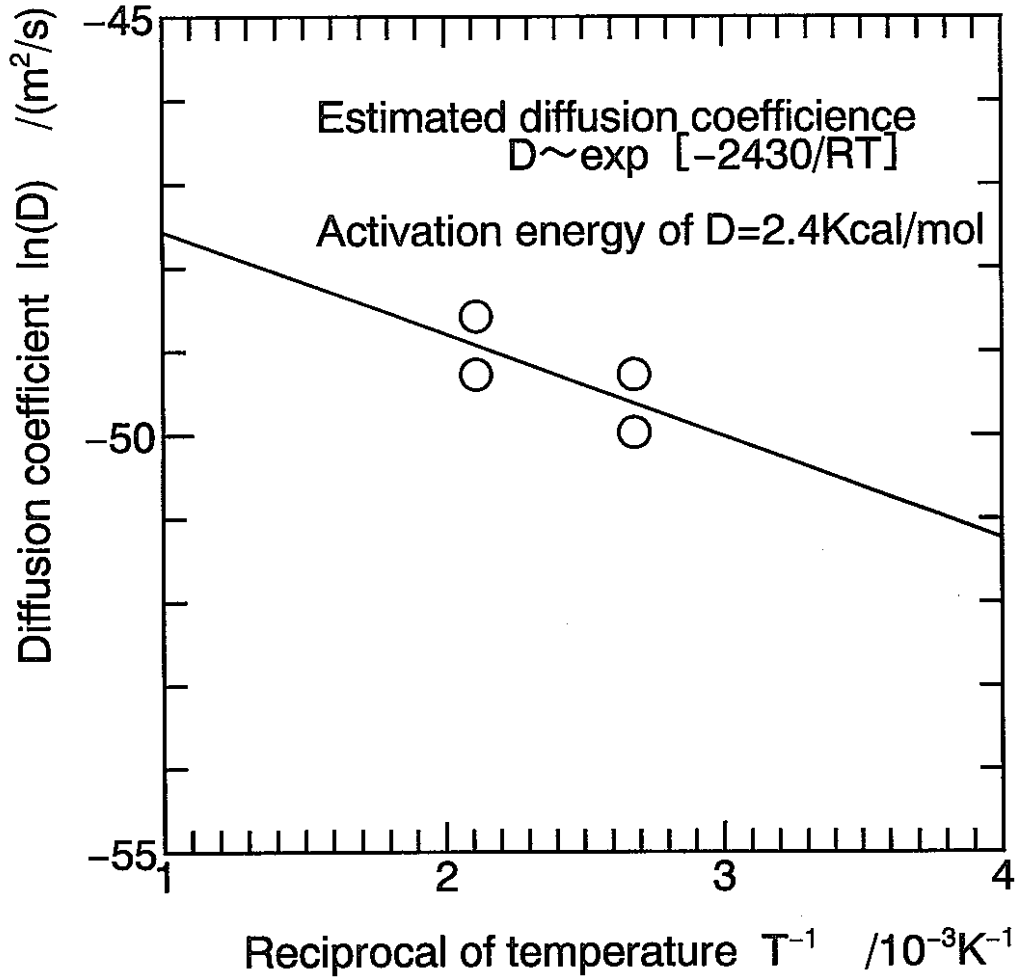
ESCA



Rb diffusion study on Kr immobilized alloy



Rb diffusion study on Kr immobilized alloy



Temperature dependence of Diffusion coefficient

Rb付注入した合金の空气中熱処理の影響評価 (EPMA, SIMS, ESCA)

元素	試料表面	試料内側(~200um)
Y	析出→Y ₂ O ₃ and/or Y(OH) ₃	Y(100°C), Y ₂ O ₃ (200°C)
Kr	放出(加熱効果)	存在
Ni	Ni/NiO(大気中熱処理)	Ni
O	拡散 (100, 200°C)	拡散(200°C)
Rb	アモルファス相中存在(100°C), // 点在(200°C), Rbイオン(100、200°C)	Rbイオン(200°C)

まとめ

- (1)化合物の特定① Y,Rbの酸化物形成 (Y₂O₃ or RbYO₂:自由エネルギーの小さい化合物が生成する)
 ②Rb,Y,Oの共存下でNiOの標準生成自由エネルギー-大の為Ni単体として存在するものと推定
 ③フレーム構造の健全性示唆
- (2)拡散係数 : $D_{100}=(2\sim4)\times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$, $D_{200}=(4\sim8)\times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}(200^\circ\text{C})$
- (3)Rbの拡散のための活性化エネルギー : 2.4kcal/mol

5 - 4

K r 注入合金の R b 環境における
影響評価

林 晋一郎

Kr注入合金のRb環境における腐食評価

Study on corrosion due to rubidium surroundings after thermal treatment

環境技術開発部 環境技術第2開発室 林 晋一郎

再処理工程で発生するオフガス中の ^{85}Kr の長期貯蔵法としてイオン注入固定化法を用い、クリプトンを注入したNi-Y基の合金を製作した¹⁾。 ^{85}Kr は β^- 崩壊し ^{85}Rb に変化する。Rbはアルカリ金属で活性である。Rb環境中(Rb金属、 RbOH_x)に於けるクリプトン注入合金の暴露試験を行ったので報告する。

キーワード：イオン注入固定化法、クリプトン注入合金、ルビジウム、高温放置

1. はじめに

核分裂生成物 ^{85}Kr の長期貯蔵法としてイオン注入固定化法によりクリプトン注入合金を製作し、結晶化過程²⁾、構造解析³⁾、ガス再放出挙動⁴⁾等の評価を行ってきた。 ^{85}Kr の壊変により生じるRbが活性アルカリ金属であることから、ルビジウム環境下にクリプトン注入合金を暴露し、合金の挙動を評価した。

2. 実験方法

- (1) 試料調整：①クリプトン注入合金の切断研磨、②Rb金属と RbOH_x (1ppmと1%)の調整。③容器の準備
- (2) 放置試験条件：加熱条件は温度2水準(100°C, 200°C)と放置時間は5000時間まで試験した。
- (3) 評価方法：クリプトン注入合金の表面形成物、断面方向の元素分析等を行った。

3. 結果

(1) RbOH_x 浸漬試験：①100°C浸漬ではクラックは発生しなかった。200°C浸漬では2000時間で表面近傍にクラックが発生していたが合金の初期形状は保存されていた。②EPMAによると高温になるほど、また時間が長いほど合金の表面が反応生成物に多く覆われていた。Ni-richな場所ではRb-poorであり、Y-richな場所にはRb, Oが存在していた。反応生成物はY-O系、Rb-Y-O系と推定された。③SIMSから表面近傍でY, Kr, Niが減少し、Rb, Oの拡散が見られた。Rbの異常拡散は合金の結晶相とアモルファス相の境界で起こると推定した。

(2) Rb金属浸漬試験：①Rbは合金中に拡散しNi-richな場所ではRb-poorであった。反応生成物はY-O系、Rb-Y-O系と推定された。②Rbの拡散係数は200°Cで $(5\sim 8) \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$ であった。

4. 考察

Rb環境下ではクリプトン注入合金の表面にY-O系、Rb-Y-O系の化合物と推定される反応生成物が形成された。100°C以上の温度に長時間さらされるとYが外方拡散しKrが放出している。酸素含有Rb環境では標準生成自由エネルギーからNiOは形成されないため、Ni金属として合金の表面に存在していると推定された。

1) 本会1991年春の年会K45, 2) 本会1994年秋の大会M43, 3) 本会1994年秋の大会M44, 4) 本会1996年春の年会

平成8年度LTS業務報告

クプトン注入合金のビジウム環境に おける腐食評価

林 晋一郎

環境技術開発部環境技術第2開発室
東海事業所
動力炉・核燃料開発事業団

研究の目的

Kr注入合金をRb共存環境下に置いたとき合金とRbの反応(腐食)及びRbの挙動評価

評価項目

Rb金属とRbOH(aq)に浸漬した時の合金とRbの反応性を評価する。

Rb(OH)_{aq} 浸漬試験

試験方法

試料準備

SUS容器封入はグローブボックス(O₂:1ppm以下)内

No	対象物質	暴露条件	試験条件
1	Rb金属*1	SUS容器密封	100/200°C, ~5000h
2	RbOH(aq)	//	//

*1:金属中の酸素含有率は数十ppm

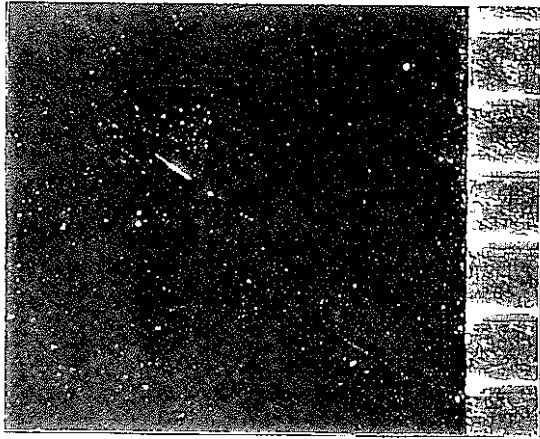
評価手法

SEM,光学顕微鏡 : 表面観察

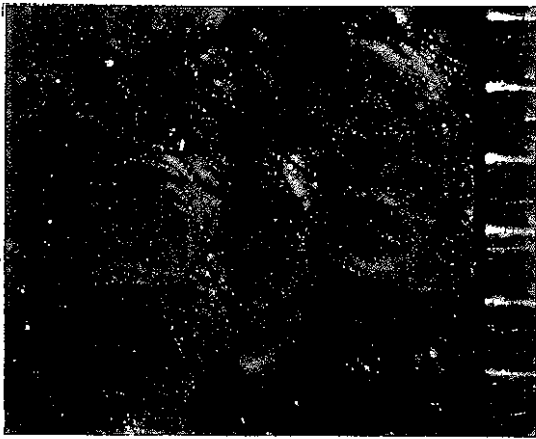
SIMS : 元素の深さ方向の分布特性評価

ESCA : 元素の形態評価を表面近傍200nmで実施

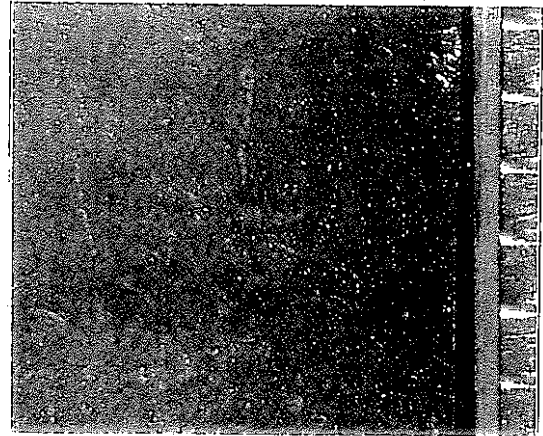
EPMA : 元素の表面分布特性評価



浸漬前



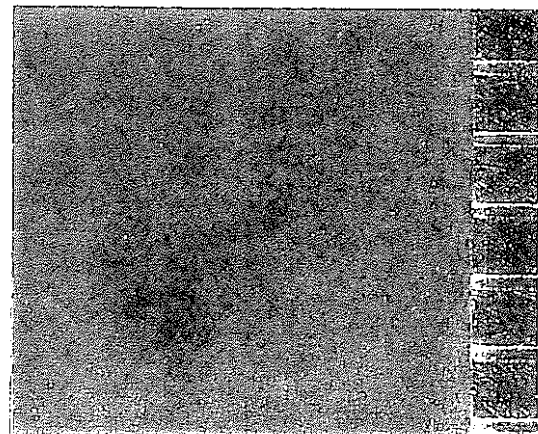
2000時間 (1 ppm)



2000時間 (1%)



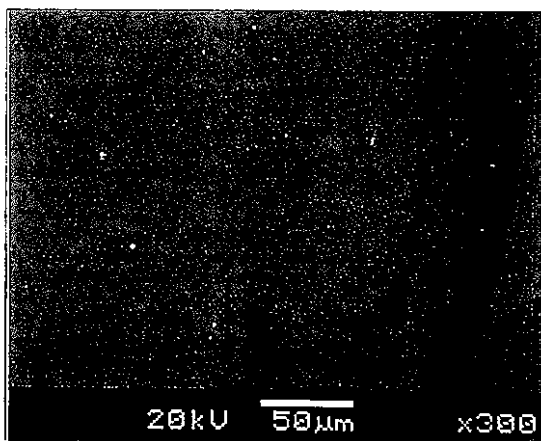
5000時間 (1 ppm)



5000時間 (1%)

RbOH水溶液による
浸漬試験 (100°C) 終了時外観

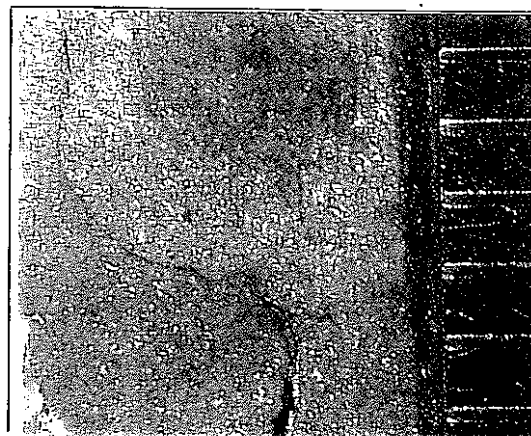
×11



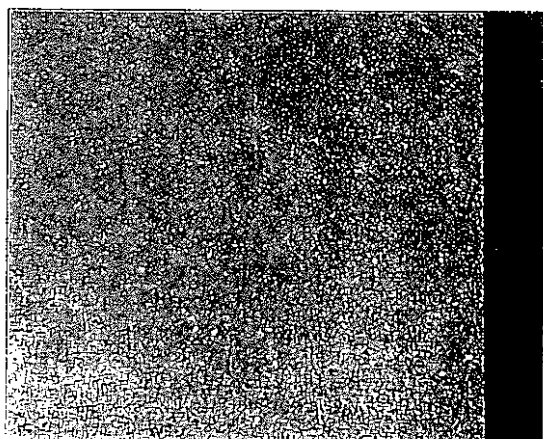
浸漬前



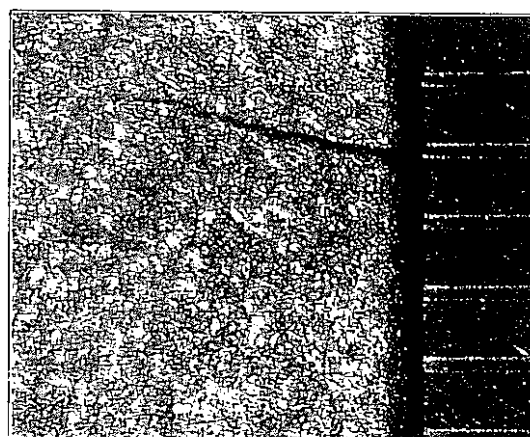
2000時間 (1 ppm)



2000時間 (1%)



5000時間 (1 ppm)

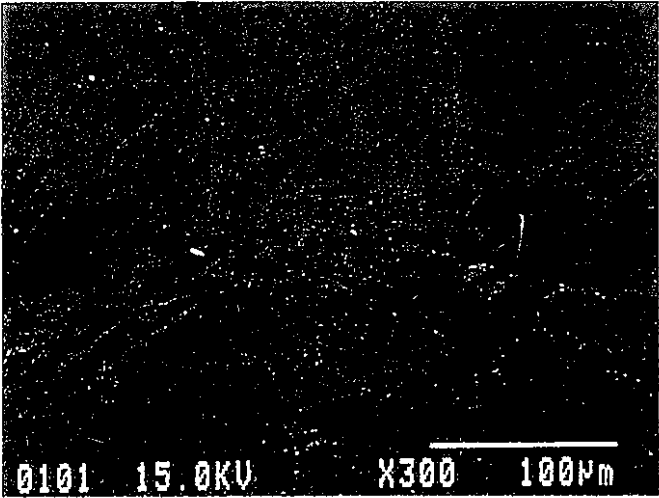

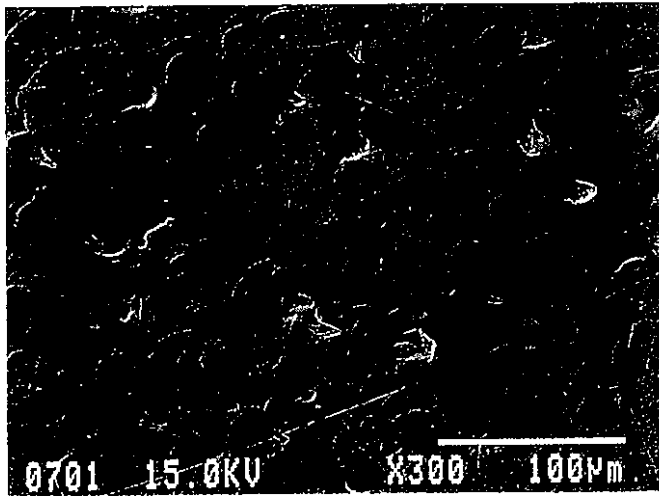



5000時間 (1%)

RbOH水溶液による
浸漬試験 (200℃) 終了時外観

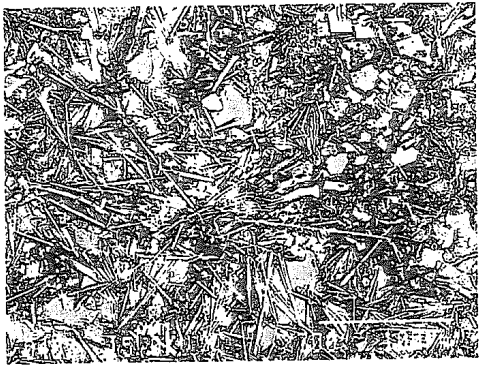
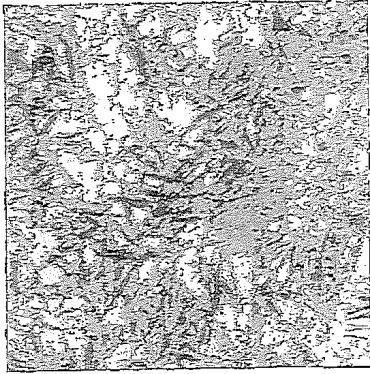

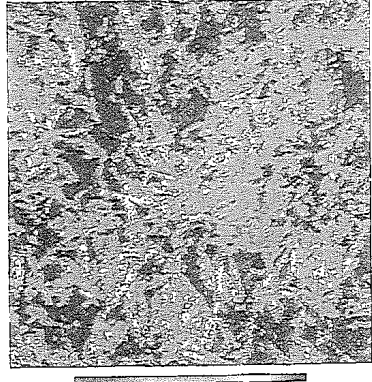
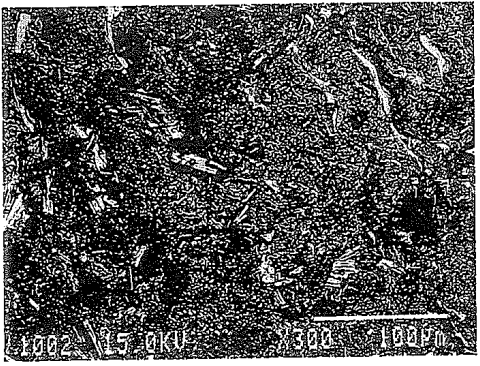

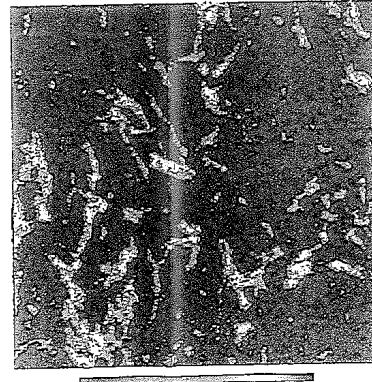
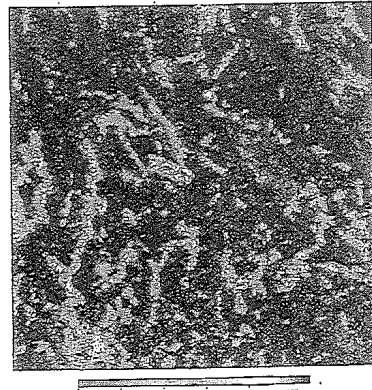
×11

SEM image ,left for 2000 hours

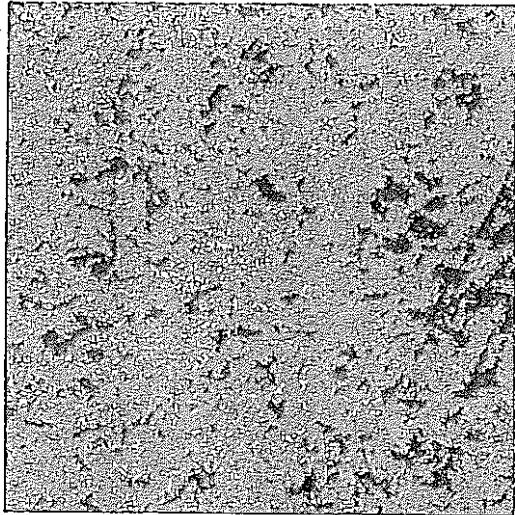
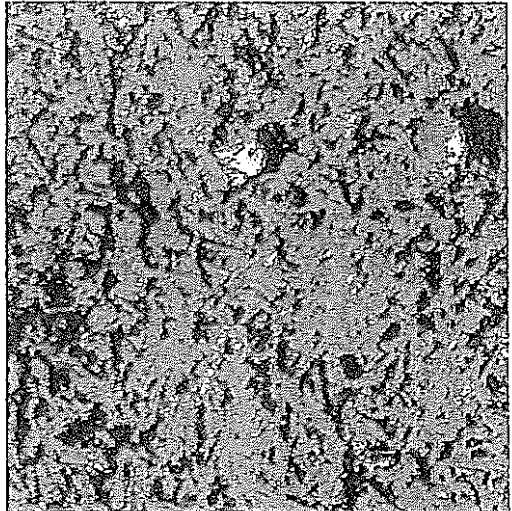
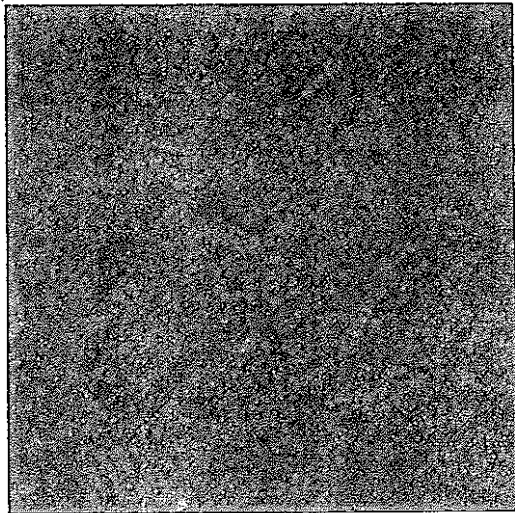
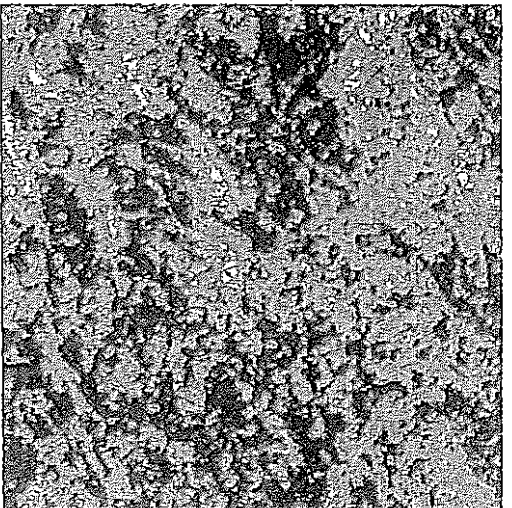
	elevated to 100 °C	elevated to 200 °C
Rb(OH) _{aq} : 1 ppm		
Rb(OH) _{aq} : 1 %		

Surface distribution analysis due to EPMA
 Specimen is dipped in Rb(OH)_{aq}

Environment temperature : 200 °C Left for 2000 hours

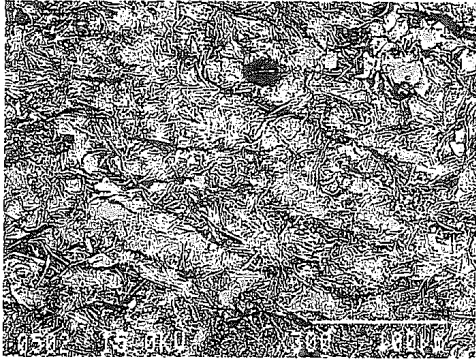
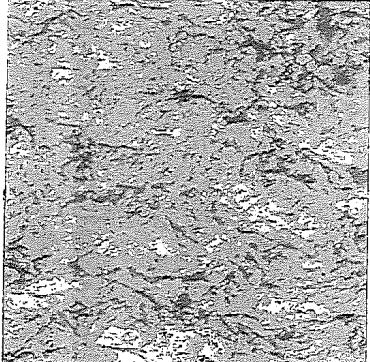
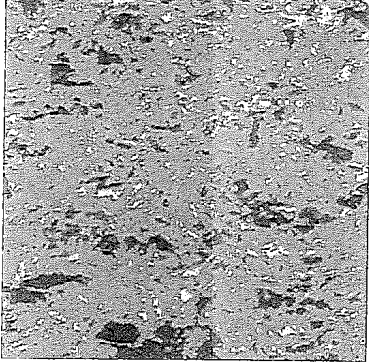
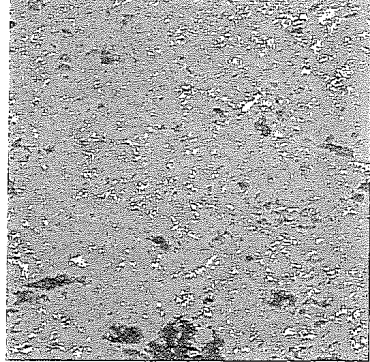
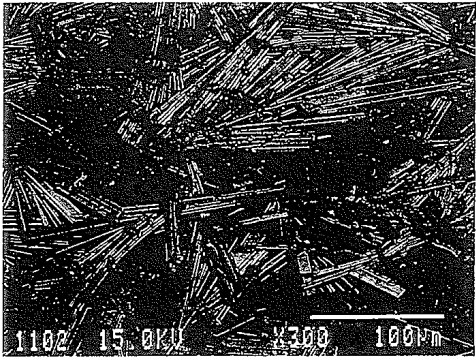

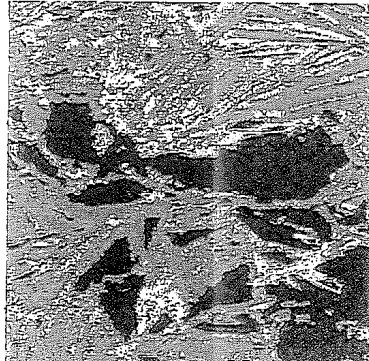
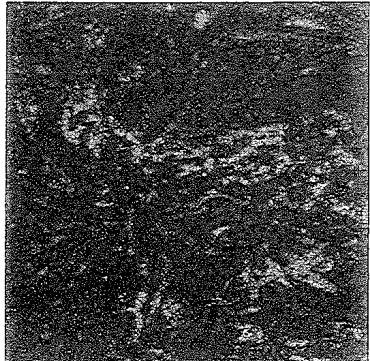
	Backscattered Electron Image(compositional)	Ni	Y	Rb
Rb(OH) _{aq} 1 ppm	 <p>Backscattered Electron (Compositional) Image</p>	 <p>0 1000 2000 3000 4000 5000</p>	 <p>0 200 400 600 800 1000 1200</p>	 <p>0 25 50 75 100 125 150 175 200 225</p>
Rb(OH) _{aq} 1 %	 <p>Backscattered Electron (Compositional) Image</p>	 <p>0 1000 2000 3000 4000 5000</p>	 <p>0 200 400 600 800 1000 1200</p>	 <p>0 25 50 75 100 125</p>

Surface distribution analysis due to EPMA
Specimen is dipped in $Rb(OH)_{aq}$


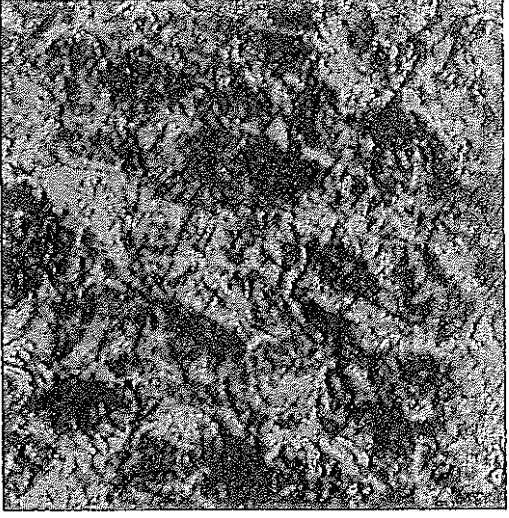

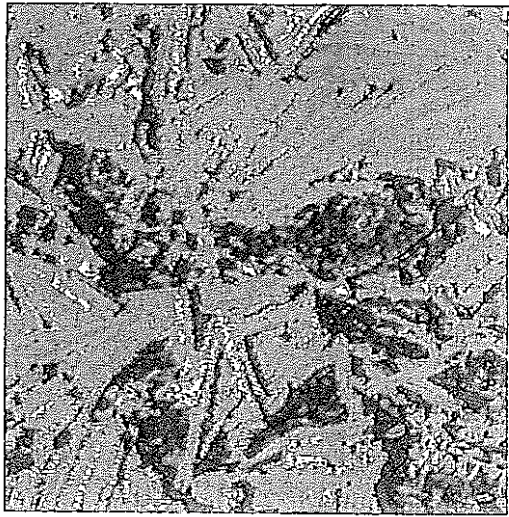
Environment temperature : 200 °C		Left for 2000 hours	
	Kr		O
$Rb(OH)_{aq}$ 1 ppm	 0 10 20 30 40 50 60 70	 250 500 750 1000 1250 1500 1750	
$Rb(OH)_{aq}$ 1 %	 0 50 100 150 200 250 300 350	 250 500 750 1000 1250 1500 1750	

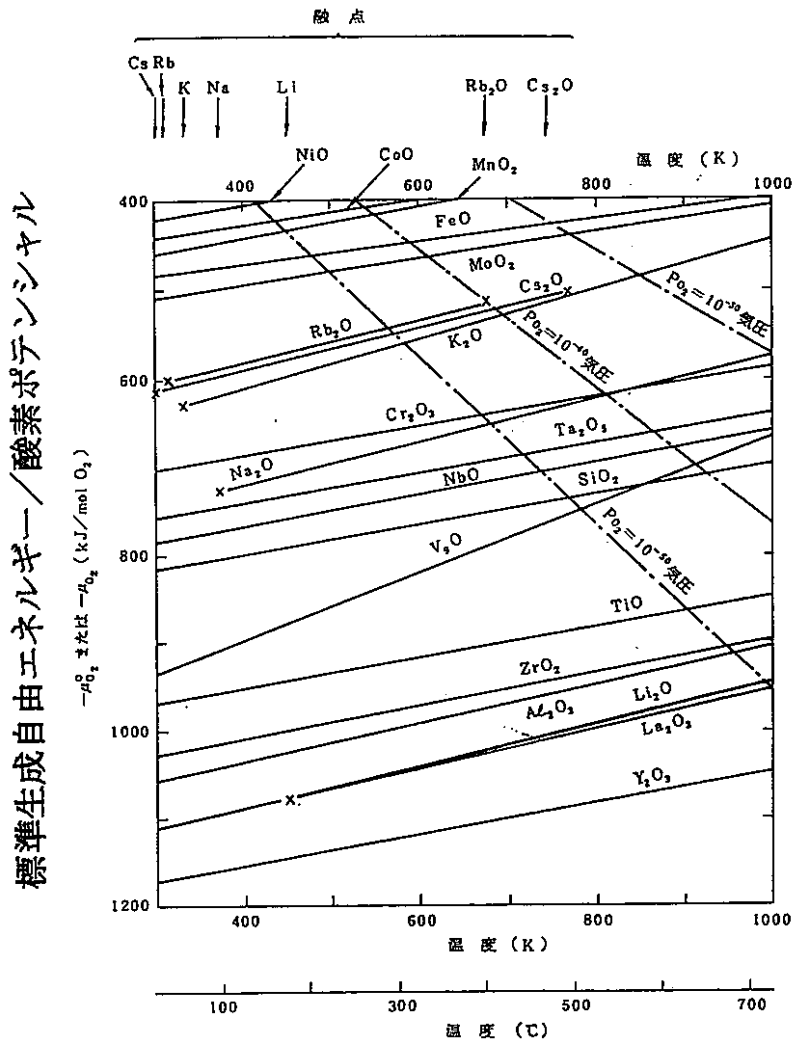
Surface distribution analysis due to EPMA
 Specimen is dipped in $\text{Rb}(\text{OH})_{\text{aq}}$

Environment temperature : 200 °C Left for 5000 hours

	Backscattered Electron Image(compositional)	Ni	Y	Rb
$\text{Rb}(\text{OH})_{\text{aq}}$ 1 ppm	 <p>Backscattered Electron (Compositional) Image</p>			
$\text{Rb}(\text{OH})_{\text{aq}}$ 1 %	 <p>Backscattered Electron (Compositional) Image</p>			

Surface distribution analysis due to EPMA
Specimen is dipped in Rb(OH)_{aq}

		Environment temperature : 200 °C Left for 5000 hours	
		Kr	O
Rb(OH) _{aq} 1 ppm			
Rb(OH) _{aq} 1 %			



Rb-O溶液中でNiは二成分酸化物を生成しないがRb₂Oより卑なYは二成分酸化物を生成する

図 アルカリ金属、固体金属の二成分酸化物の標準生成自由エネルギー及び酸素分圧の酸素ポテンシャルと温度の関係

Distribution coefficient of oxygen
for Ni-Rb system, $K_{O(Ni-Rb)}$

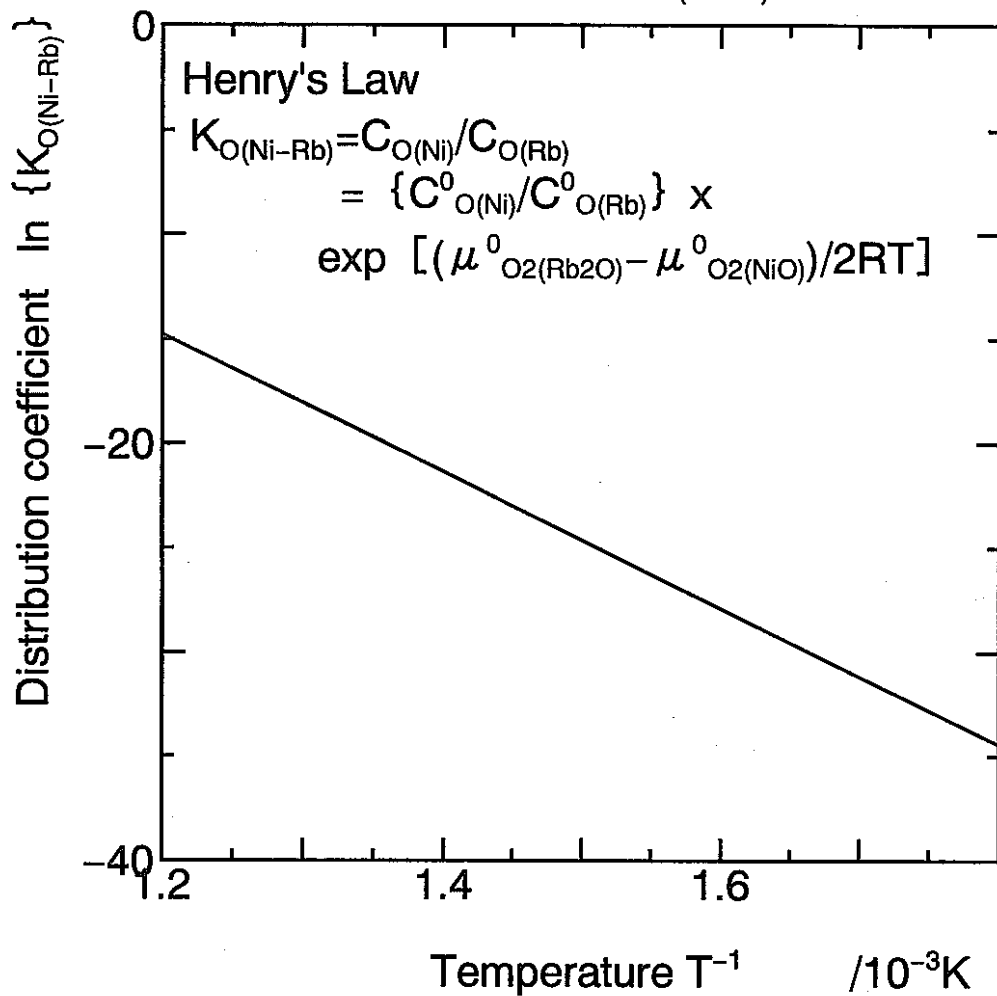


表 Rb(OH)aq浸漬試験による200℃の元素の面分析結果

Ni:richの場合のRbの挙動、Y:richの場合のRbの挙動と生成物の推定
()内はEPMAのカウント数を示す。

元素		Ni	Y	Rb	Kr	O	生成物 or Rbの挙動
放置時間	濃度						
2000h	1ppm	Rich	Poor	Poor(~25)	Poor(~25)	Poor(~600)	Ni : rich→Rb : poor
		—	Rich	Exist(~170)	Exist* (~60)	Random exist(200~1500)	Y-Rb -O system (RbYO ₂ **)
	1%	Rich	Poor	Poor(~20)	Poor(~50)	Poor(~250)	Ni : rich →Rb : poor
		—	Rich	Exist(~100)	Poor* (~50)	Random exist(~1000)	Y-Rb -O system (RbYO ₂ **)
5000h	1ppm	Rich	Poor	Poor(25~75)	Poor(5~60)	Poor(~500)	Ni : rich → Rb : poor
		—	Rich	Exist(100~150)	Exist* (~60)	Exist(~1000)	Y-Rb-O system (RbYO ₂ **)
	1%	Rich	Poor	Poor(~20)	Poor(~50)	Poor(~250)	Ni : rich → Rb : poor
		—	Rich	Exist(~100)	Exist *	Exist(~1500)	Y-Rb-O system (RbYO ₂ **)

* :Krは単体として存在する。(ESCAから) 検出された場所は針状結晶がないところ。

** :Y-Rb-Oシステムとして存在する化合物は、JCPDSによると RbYO₂ と推定される。

RbはNi:poor,Y:richである部位に存在している。

Elements depth profile due to SIMS, left for 2000 hours

elevated to 100 °C

elevated to 200 °C

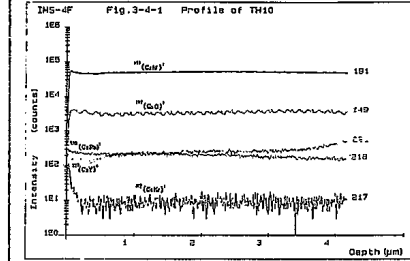
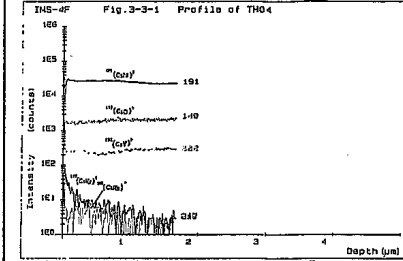
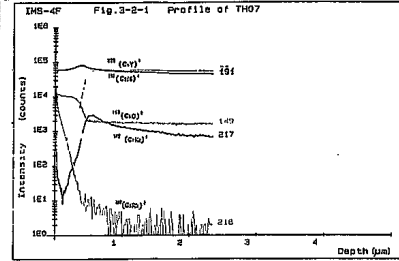
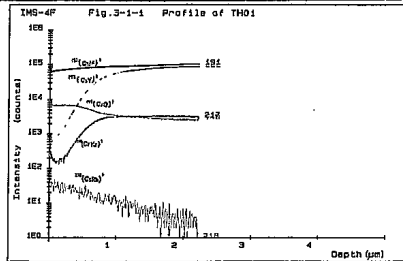
Rb(OH)_{aq} : 1 ppm

Rb(OH)_{aq} : 1 %

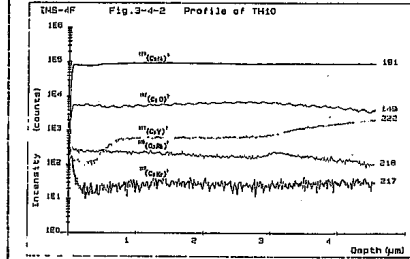
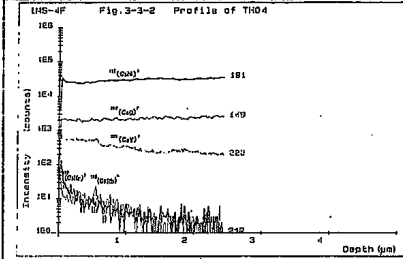
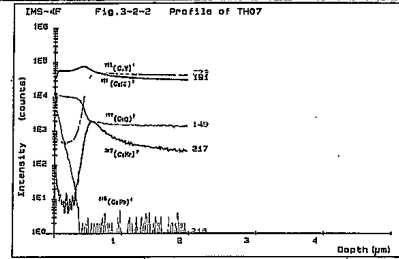
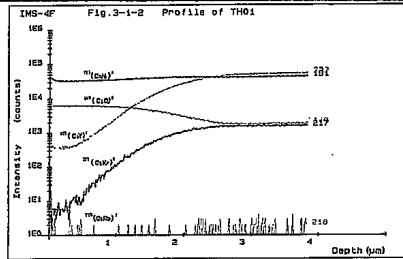
Rb(OH)_{aq} : 1 ppm

Rb(OH)_{aq} : 1 %

position A



position B



Elements depth profile due to SIMS, left for 5000 hours

elevated to 100 °C

elevated to 200 °C

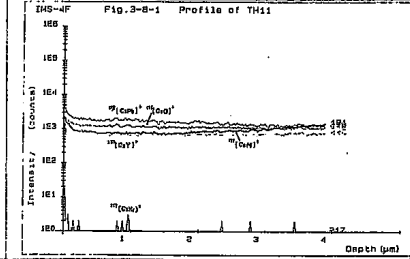
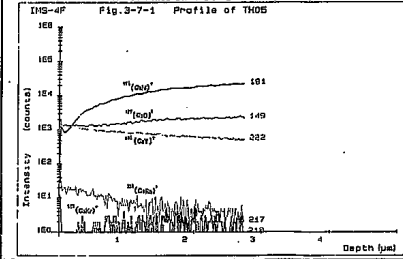
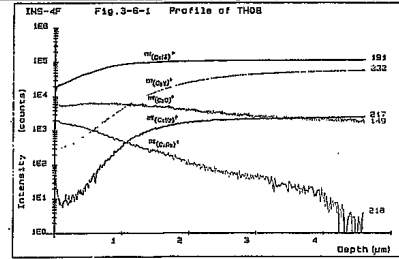
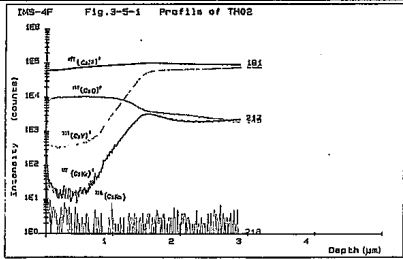
Rb(OH)_{aq} : 1 ppm

Rb(OH)_{aq} : 1 %

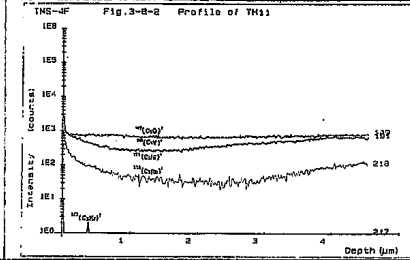
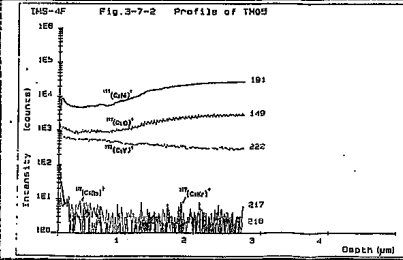
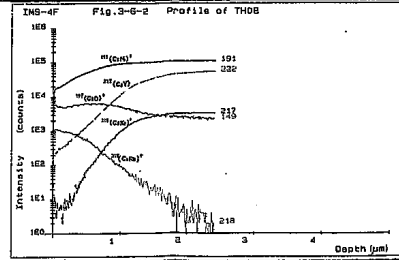
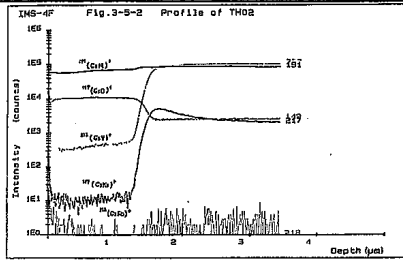
Rb(OH)_{aq} : 1 ppm

Rb(OH)_{aq} : 1 %

position A



position B



SIMS深さ方向元素分析

:unit: μm

温度		100		200	
濃度					
時間	元素	1ppm	1%	1ppm	1%
2000h	Ni	ほぼ均一	ほぼ均一	減少(最表面)	減少(最表面)
	Y	減少(1~2)	減少(~0.5)	減少(~2) ⁽²⁾	減少(>~4) ⁽²⁾
	Kr	減少(1~2)	減少(~0.5)	減少(~2)	減少(>~4)
	Rb	増加(~2) ⁽¹⁾⁽⁴⁾	増加(~0.5)	増加(~1) ⁽³⁾⁽⁴⁾	増加(>~4) ⁽³⁾
	O	増加(~2)	増加(~0.5)	増加(~0.2)	増加(>~4)
5000h	Ni	減少(~1.5)	減少(~1)	減少(~2)	減少(>~4)
	Y	減少(~1.5)	減少(~2)	減少(~3) ⁽²⁾	減少(>~4) ⁽²⁾
	Kr	減少(~1.5)	減少(~1.5)	減少(~3)	減少(>~4)
	Rb	増加(~2) ⁽⁴⁾	増加(2~4) ⁽¹⁾	増加(~2) ⁽³⁾⁽⁴⁾	増加(>~4) ⁽³⁾
	O	増加(~2)	増加(~0.5)	増加(~2)	増加(>~4)

注

(1)P/L相境界でRb異常拡散

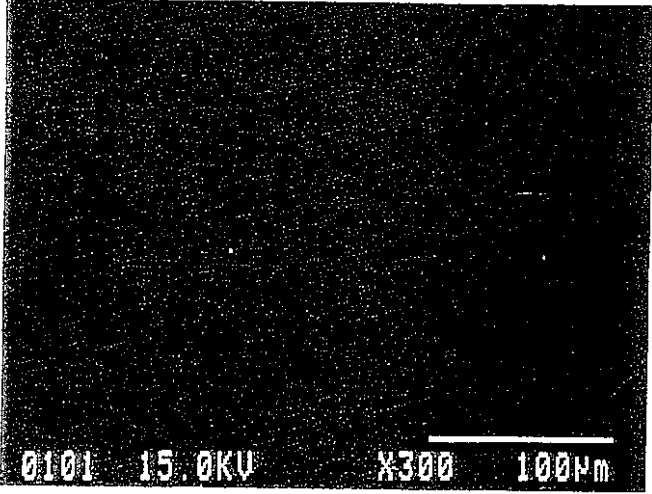
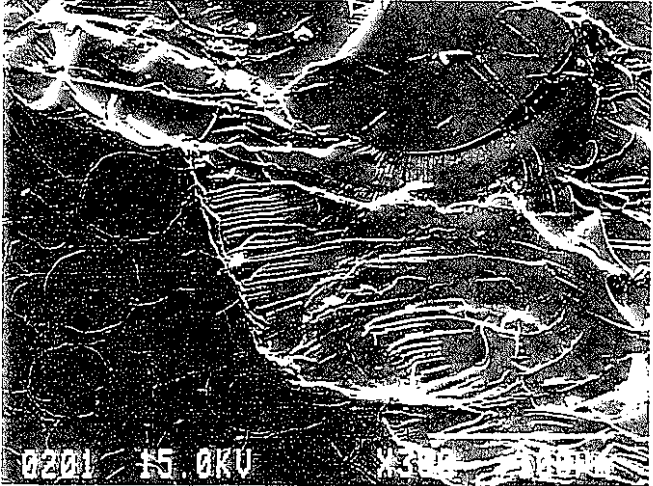
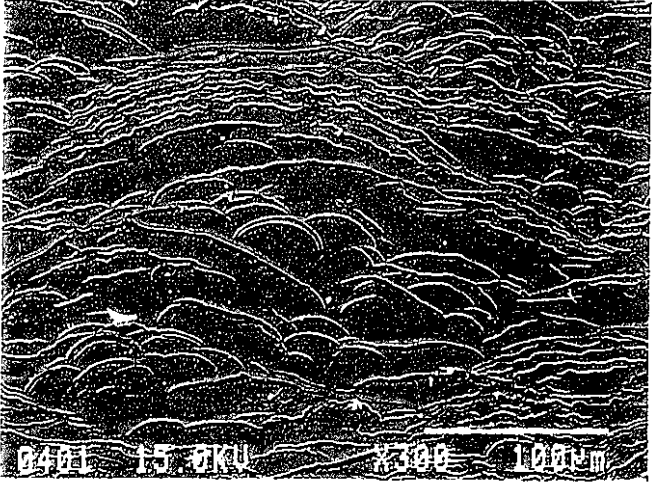
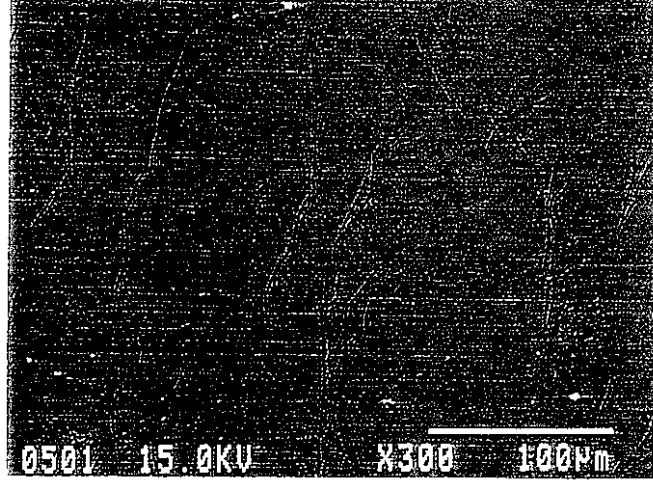
(2)Yの濃度減少幅大

(3)RbOH_{aq}蒸発し不純物ロス不足

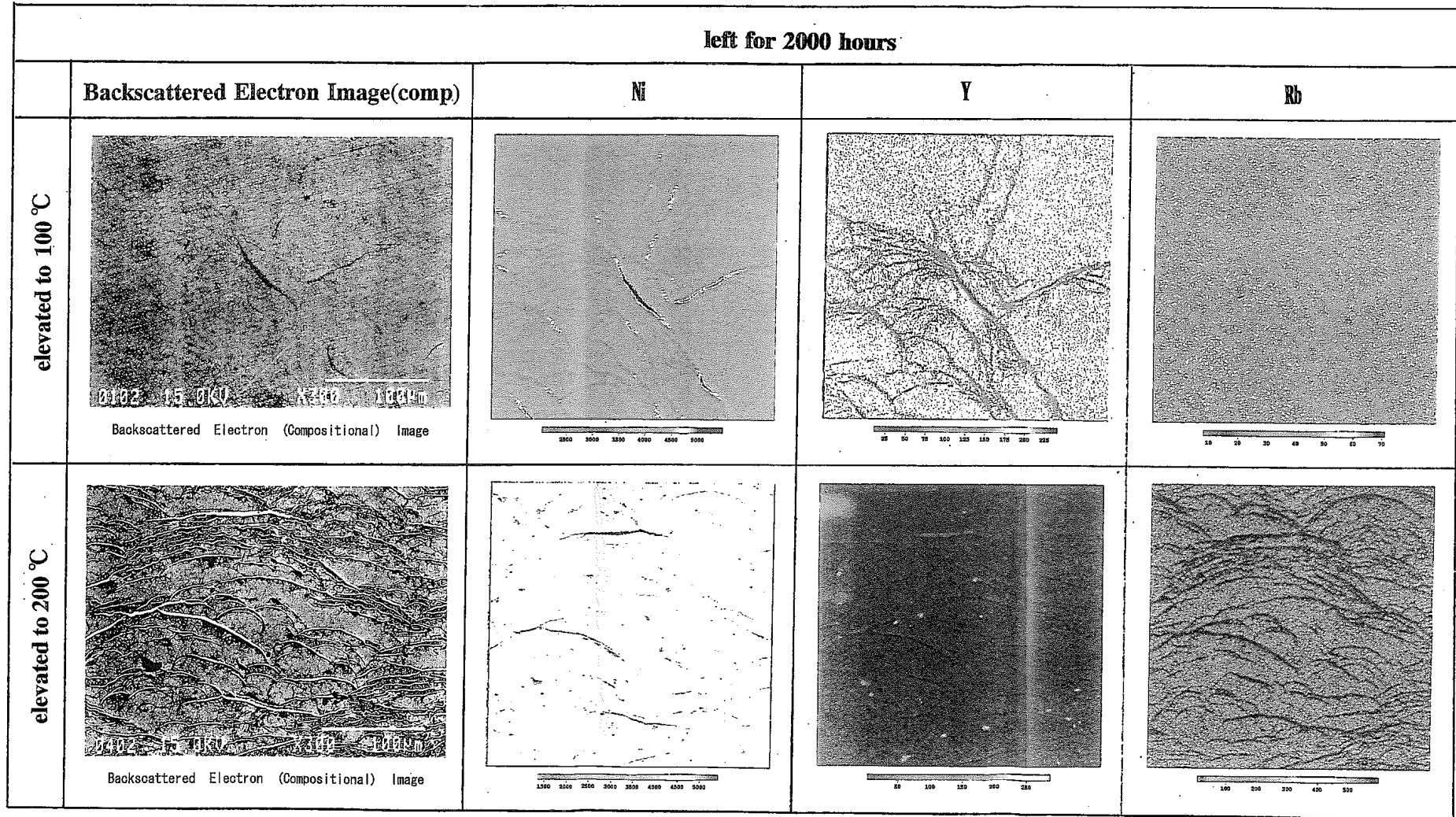
(4)水溶液濃度1ppmは不純物ロス不足

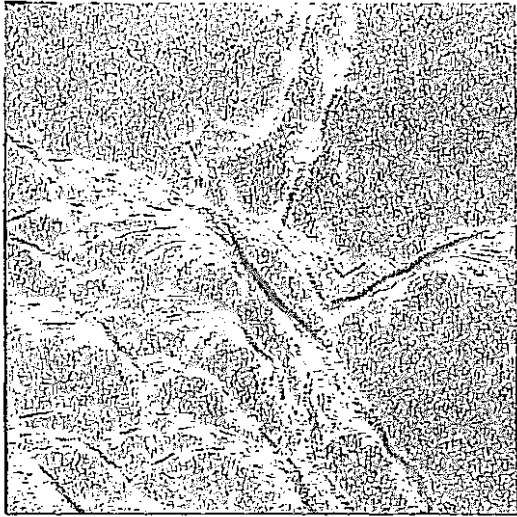
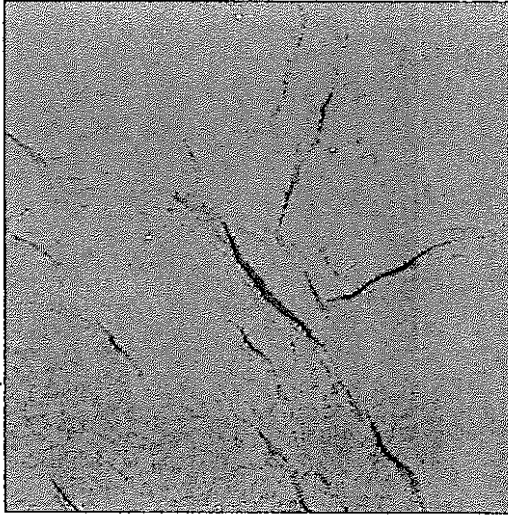
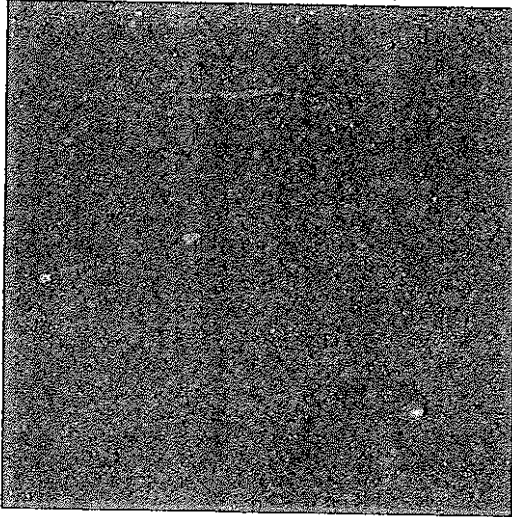
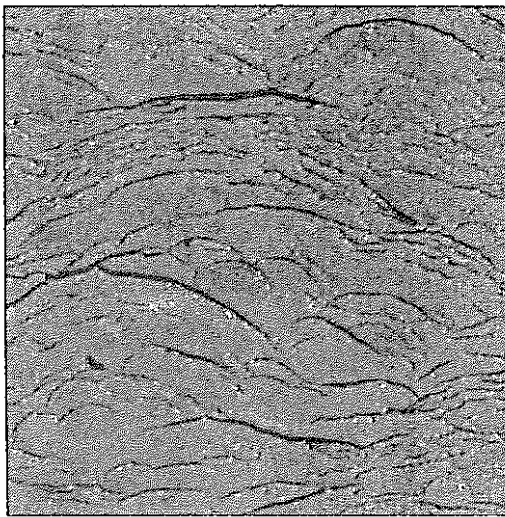
Rb金属浸漬試験

SEM image after environmental test

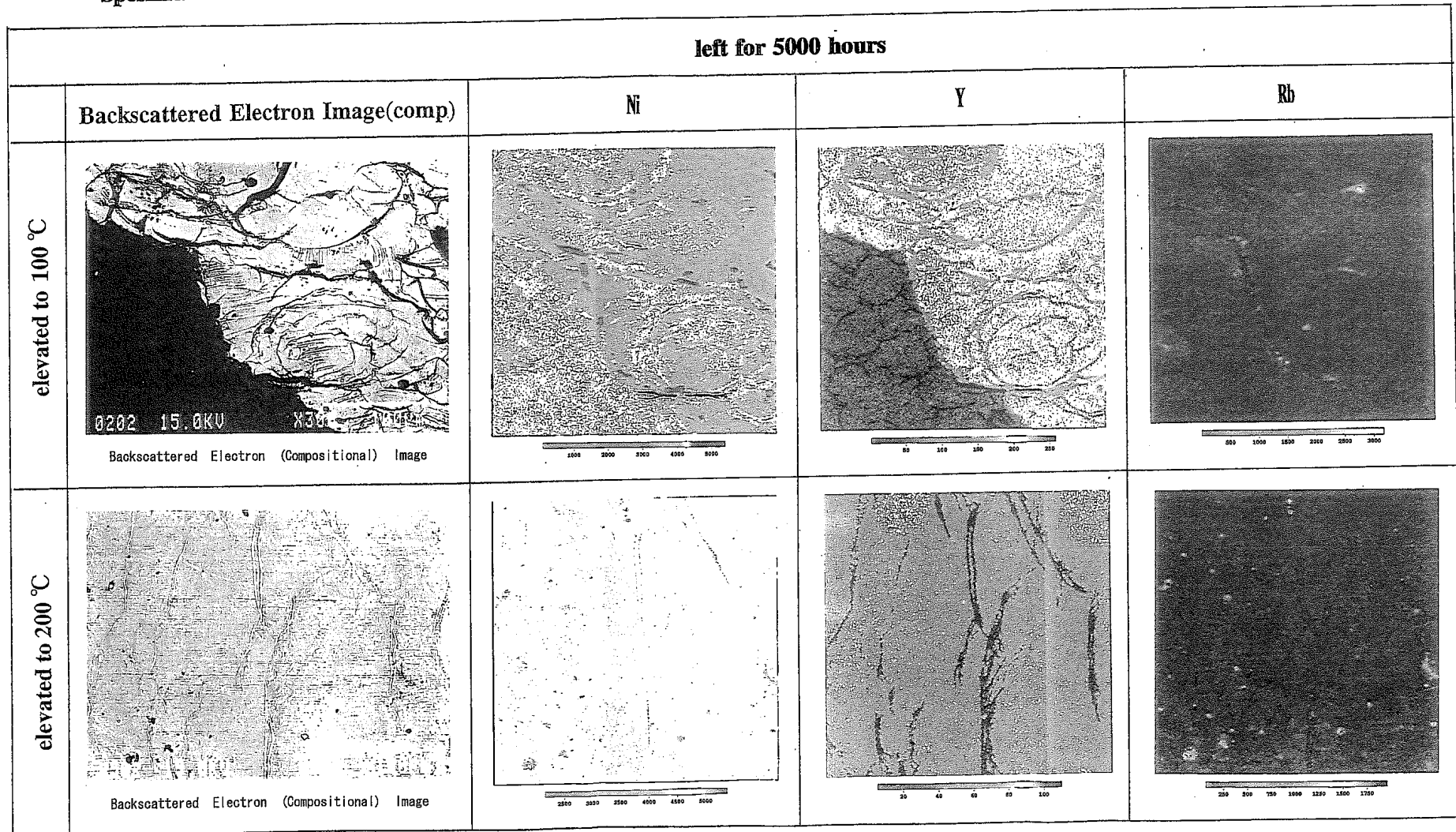
	left for 2000 hours	left for 5000 hours
elevated to 100 °C		
elevated to 200 °C		

Surface distribution analysis due to EPMA
Specimen is in contact with metal Rb.



left for 2000 hours			
	Kr	O	
elevated to 100 °C			
elevated to 200 °C			

**Surface distribution analysis due to EPMA
Specimen is in contact with metal Rb.**



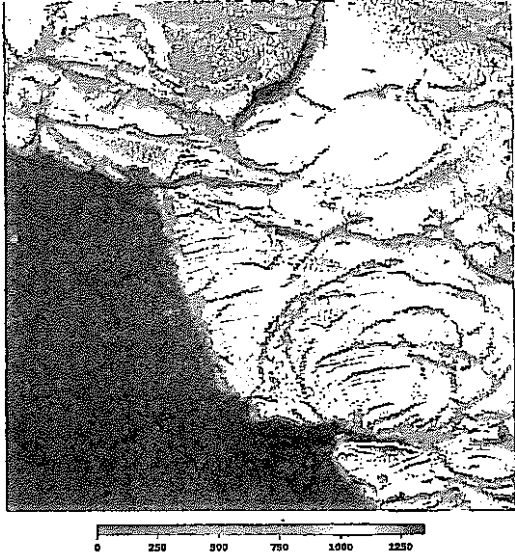
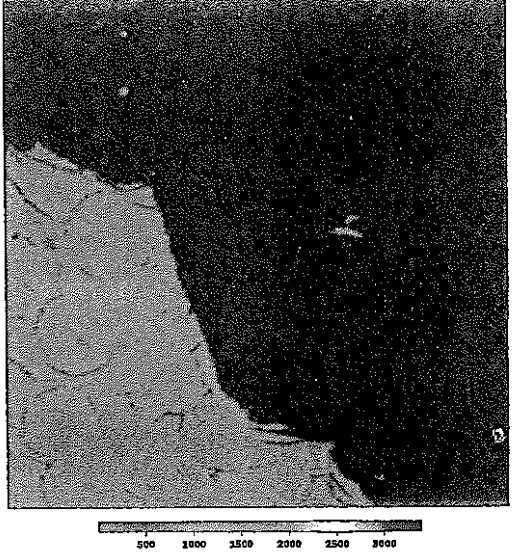
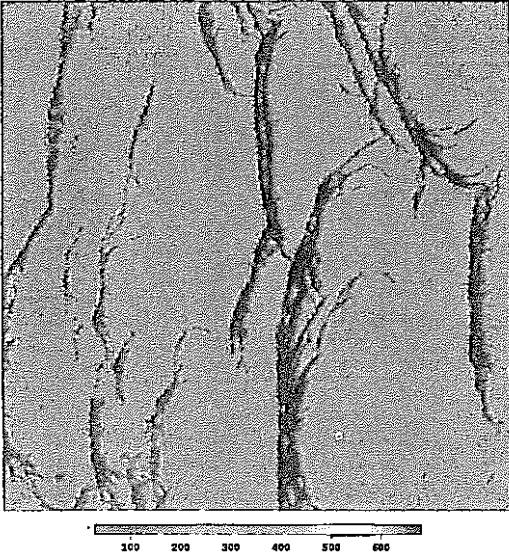
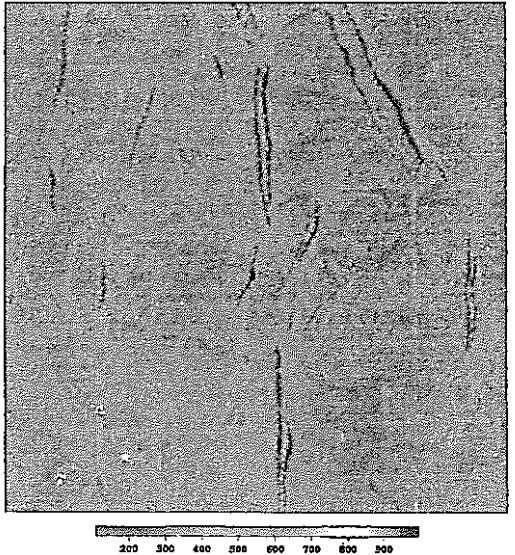
		left for 5000 hours	
		Kr	O
elevated to 100 °C			
elevated to 200 °C			

表 Rb metal浸漬試験による200°Cの元素の面分析結果

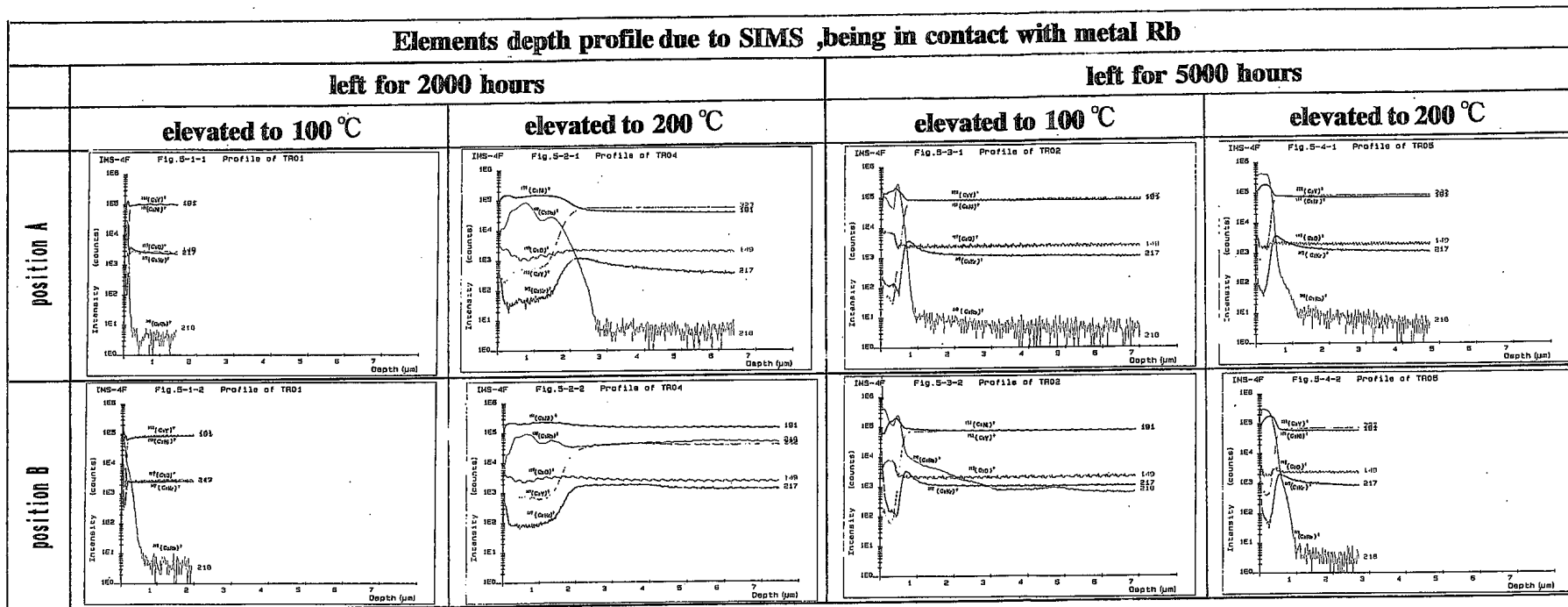
Ni:rich の場合の Rb の挙動、Y:rich の場合の Rb の挙動と生成物の推定
 ()内は EPMA のカウント数を示す。カウント数は相対評価。

元 素 放置時間	Ni	Y	Rb	Kr	O	生成物 or Rb の挙動 の推定
2000h	Rich	Poor(~ 20)	Poor(~ 10)	Poor(< 50)	Poor(~ 250)	Ni:rich → Rb:poor
	—	Exist(~ 50)	Poor(~ 40)	Poor (<50)	Exist(~ 600)	Y-O system (Y ₂ O ₃ *)
5000h	Rich	Poor(30 ~ 40)	Poor(<~ 100)	Poor(<~ 100)	Poor(200 ~ 400)	Ni:rich → Rb:poor
	—	Rich(~ 90)	Exist(~ 400)	Exist (~ 400)	Exist(~ 400)	Y-Rb-O system(RbYO ₂ **)

* :Yは表面に少ないがY-O系を示唆する。

** :Y-Rb-Oシステムとして存在する化合物は、JCPDS によると RbYO₂ と推定される。

RbはNi poor,Y richである部位に存在している。



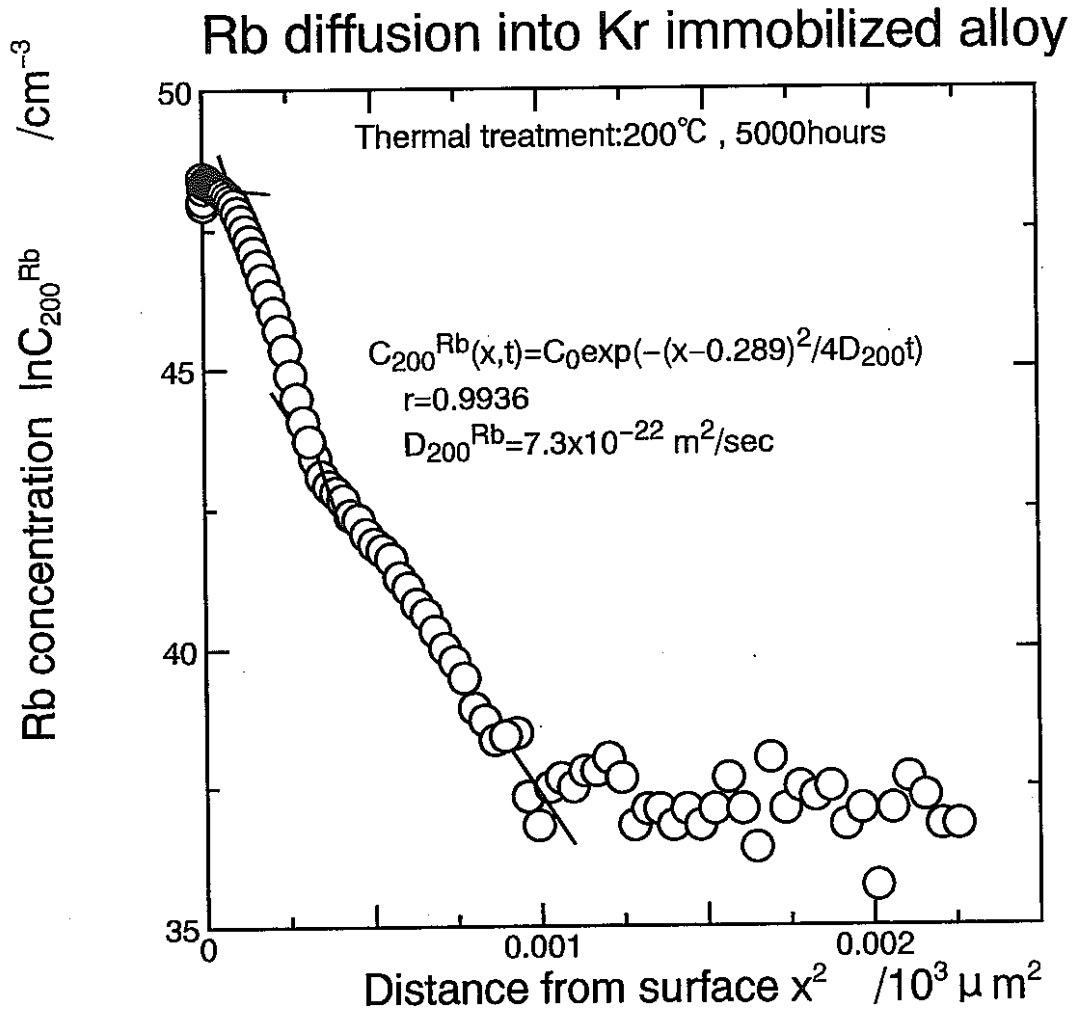
SIMS深さ方向元素分析

温度		100°C	相	200°C	相
時間	元素				
2000h	Ni	増加($\sim 0.2 \mu$)	P	増加($\sim 2 \mu$)	P/L
	Y	減少($\sim 0.2 \mu$)		減少($\sim 2 \mu$)	
	Kr	減少($\sim 0.2 \mu$)		減少($\sim 2 \mu$)	
	Rb	増加(拡散)($\sim 0.4 \mu$)		増加(拡散)($\sim 1 \mu, \sim 7 \mu$)	
	O	増加(拡散)($\sim 0.2 \mu$)		ほぼ一定(拡散)($\sim 0.5 \mu$)	
5000h	Ni	増加($\sim 0.5 \mu$)	P P/L	増加($\sim 0.5 \mu$)	P
	Y	減少($\sim 0.5 \mu$)		減少($\sim 0.5 \mu$)	
	Kr	減少($\sim 0.5 \mu$)		減少($\sim 0.5 \mu$)	
	Rb	増加(拡散)($\sim 1 \mu$)		増加(拡散)($\sim 1 \mu$)	
	O	増加(拡散)($\sim 0.5 \mu$)		ほぼ一定(拡散)($\sim 0.5 \mu$)	

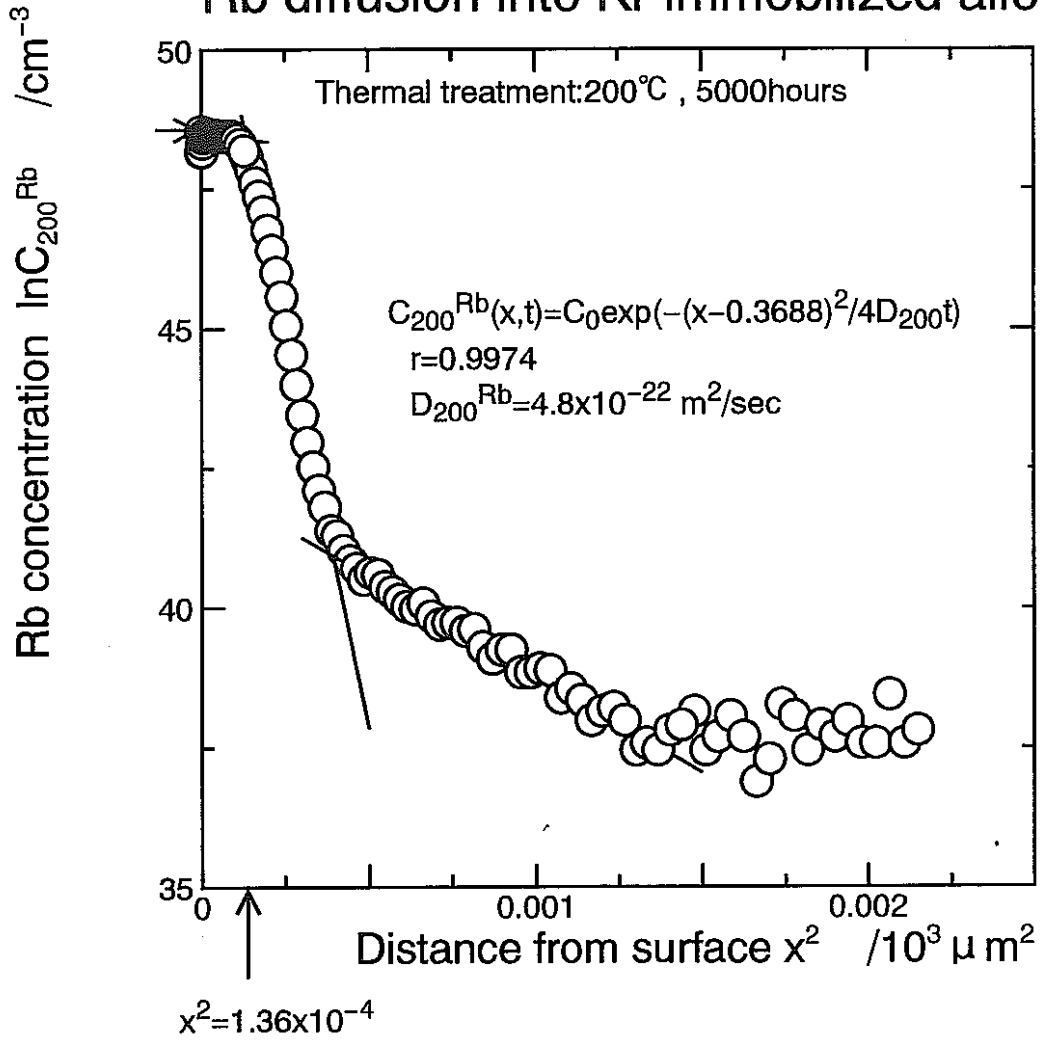
注：変化は表中の()の範囲内である。

表面近傍：Y(析出),Kr(放出)減少

Rb,O：拡散 (P,L相境界で異常拡散)



Rb diffusion into Kr immobilized alloy



結果

RbOH_{aq}/Rb金属

1. 外観：200°C(1ppm,1%)2000hでクラック発生、100°C,5000hではクラック発生せず。

推定原因：温度の効果大⇒アモルファスの緩和機構

2. 構成元素の挙動

元素	表面	内部(数 μ m)	推定形態
Y	析出	濃度低下	Y ₂ O ₃ or RbYO ₂ *
Kr	放出	濃度低下	加熱による放出
Ni	濃度:増・減現象 (RbOH _{aq} のみ)		Ni
	酸化物は存在しない**		
Rb	Ni:rich=Rb:poor	拡散***	Ni-Rb系化合物未形成 D ₂₀₀ =(5~7)×10 ⁻²² m ² /s (200°C)

注

*：標準生成自由エネルギーの小さい化合物が存在する

**：Ni₃Rb₂O存在下では、NiのOの分配係数が小さい

***：P/L相境界で異常拡散もみられる

推定帰結

- 1.RbはNiと反応しない。⇒合金の構造安定性
- 2.Kr注入合金を長時間200°Cで保持すると
 - (1)Y析出しRbと反応(微量酸素存在下)
 - (2)Rbは合金中に拡散していく。
 - (3)アモルファスの緩和機構

課題

1. Y析出の仕方(熱か Rb等のアルカリ性雰囲気)
2. Y析出後、Kr注入合金の微細構造評価
3. Kr-85を注入した場合を想定し、
合金中のRb生成量と貯蔵雰囲気の酸素拡散等を
考慮してRb, Y, Oの化学量論的検討する。
 - (1) Rb-Y-Oシステム形成とその量
 - (2) Ni-Y-Kr合金の構造変化の検討