

放射性ガスの吸着処理に関する研究の現状

On Removal of Radioactive Gases by Adsorption

河添 邦太朗*・竹内 雍*
Kunitaro KAWAZOE and Yasushi TAKEUCHI

原子力平和利用の進展につれて、核分裂生成物あるいはそれらを含む放射性廃棄物の捕集、除去が一そう重要な問題となる。以下は特に放射性ガスの発生および処理状況の概要を示し、 ^{85}Kr 、 ^{133}Xe およびその他の放射性ヨウ素の吸着除去を行なう際の問題点と最近の進歩を述べたものである。

1. まえがき

原子力の平和利用は、放射性同位元素の利用には始まり、原子力発電、原子力船などの動力利用に広がっている。わが国のこの方面の歩みは世界のすう勢と多少の遅れはあっても方向としては大差なく、昨年来原子力発電所の稼働により新しい局面を迎えている。また数年内には使用済原子燃料の再処理が国内で実施される予定である。

このような原子力利用の進展に付随して核分裂生成物を含む放射性廃棄物が発生するので、その処理、処分は重要不可欠の問題である。従来液状あるいは固体状廃棄物は濃縮、固化後貯蔵しあるいは地中、海中に投棄するなどの方法が種々研究され、すでに実施されている。これに対し、ガス状核分裂生成物あるいは放射性ガスに関しては処理法が十分検討されているといいがたい。これには種々の理由があるが、通常の施設では希釈放出すれば十分法律に規定された許容濃度以下となることも大きな理由であろう。しかしながら今後放射性ガスの発生量が増大しそれが環境中に蓄積されることを考えればこの問題は決して等閑に付すべきことではないと思われる。特に放射性希ガスの ^{85}Kr および場合により ^{133}Xe などあるいは ^{131}I をはじめ種々の放射性ヨウ素核種は、核分裂における収率が高い、寿命がかなり長い、あるいはヨウ素の場合体内に摂取されれば甲状腺に集まりやすいなどの理由からそれらの除去は十分考慮する必要がある。

以下これらの放射性ガスの吸着による除去について研究の現状と問題点を述べてみたい。

2. 放射性ガスの発生とその吸着処理

原子力施設において放射性ガスがどのように発生し、放出され処理されるか二三の例を挙げてみよう。

(1) ガス冷却型原子炉におけるクーラントの精製¹⁾

図1は O. E. C. D. (経済開発協力機構) の Dragon Project による黒鉛減速高温ガス冷却型原子炉のクーラント(冷却剤)精製工程の概略図である。燃料は U-Th

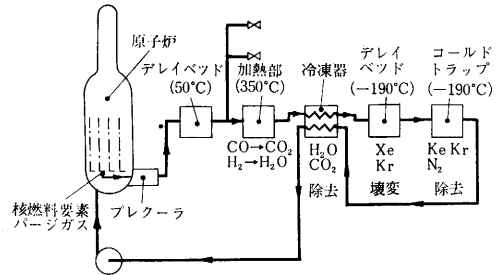


図1 核分裂生成物除去およびヘリウム精製プロセスの例

カーバイドを用い、クーラントはヘリウムを用いている。炉からパージされる高温の He ガスには核分裂生成物のほか黒鉛から放出され、あるいは不純物と黒鉛との反応で生成する CO、H₂、CO₂、H₂O、CH₄、A などが含まれる。ガスは予冷器より活性炭を充てんした水冷式の吸着器(ドライベッドと称する)に入り、そこで放射性ガスの一部が吸着され、Xe の核種では 200 時間、Kr では 15 時間の経過による放射能の減衰(冷却)に相当する除去が行なわれる。つぎにガスを 350°C の高温部に導いて CO および H₂ を酸化し、つぎの冷凍器により CO₂、H₂O を除去する。さらに液体窒素温度で活性炭による吸着が行なわれる。図のコールドドライベッドおよびコールドトラップはそのためのもので、Bruijn らは主としてこれらの設計に関し、実験室および中間規模の試験を行ない、装置設計に必要な諸数値を得ている。

精製ガスは熱交換の後循環される。ガスの圧力は 19 気圧、循環量は 5 l/sec (350°C で)という。なお Xe、Kr の分圧をコールドドライベッド入口で約 1.5 μ、0.4 μ として吸着速度等の検討を行なっている。

このような低温を用いる理由は、低温ほど吸着量が大きいいため装置を小型化できることである。しかし He では問題ないとしても、たとえば CO₂ をクーラントとした場合にはこのような低温はとりえないことは当然である。

(2) 使用済燃料の再処理工程における放出ガスの処理²⁾

図2はわが国の原子燃料公社で計画中の湿式再処理工程の概略を示したものである。使用済燃料は冷却池に

* 東京大学生産技術研究所第4部

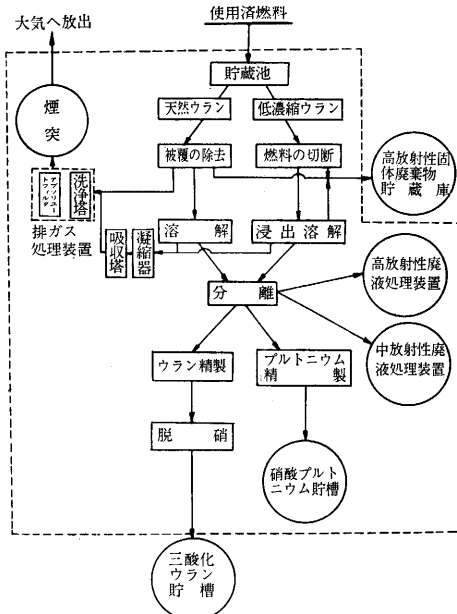


図 2 再処理工程の一例

150 日放置し、短寿命の放射性核種を壊変せしめた後とり出される。燃料が天然ウランの場合は機械的にアルミ、またはマグノックス被覆を除去し、連続式の燃料溶解槽で溶解される。低濃縮（5% 濃縮）ウラン燃料の場合は、ステンレス鋼またはジルカロイ被覆であり、そのまま小片に切断し回分式溶解槽で硝酸により溶解される。溶解後溶媒抽出により U および Pu と核分裂生成物 (F.P.) を分け、U および Pu はさらに分離して再使用のため貯えられる。F.P. を含む廃液は放射能のレベルに応じて処理される。

燃料中の放射性ガスは大部分が脱被覆あるいは切断工程および溶解工程で遊離する。各工程から捕集される排ガス量および組成は、再処理工場の規模を 1t/day とした時、表 1 のように推定されている。これは図 2 の左上

表 1 1t/day の燃料再処理工場における洗浄ろ過後の排ガス組成* (推定値 vol%)

成分	N ₂	O ₂	H ₂ O	窒素酸化物	Xe	Kr**	ガス量
a) 天然ウラン処理時	40.3	59.6	0.02	—	0.009	0.0018	500Nm ³ /day
b) 低濃縮ウラン処理時	66.1	33.4	0.41	0.007	0.021	0.0042	1500Nm ³ /day

注 * 平均燃焼度 a) 3,900 MWD/t, 冷却期間 a) 150日とする。
b) 28,000 " b) 180日

** ⁸⁵Kr はこのうちの 11.5% である。

表 2 1t/day の再処理工場で発生する ⁸⁵Kr と放射性ヨウ素の量 (推定値)

	燃料中全存在量 (Ci/day)			表 1 の条件での濃度 [μ Ci/cc]		
	⁸⁵ Kr	¹²⁹ I	¹³¹ I	⁸⁵ Kr	¹²⁹ I	¹³¹ I
a) 天然ウラン処理時	1,600	0.0023	0.1	3.2	1.5×10^{-7}	6.7×10^{-6}
b) 低濃縮ウラン処理時	11,000	0.026	0.18	7.4	5.8×10^{-7}	4.0×10^{-6}

に示したヨウ素除去を目的とするアルカリ洗浄およびろ過後の値であって、⁸⁵Kr および一部のヨウ素は除去されないが、それらの量は表 2 のとおりであって、排出ガスを 10,000 m³/day とすれば法定の許容濃度以下になしうという。

このような再処理工程で放出される ⁸⁵Kr および安定 Xe の除去法としては、ケロシン、フロンあるいは四塩化炭素などの溶媒による吸収が検討され処理装置の設計例も発表されている^{3),4)}。しかし吸着法も同様に利用できると思われるので、この点について後で触れたい。

このほかハイドロキノンなどが溶液から晶出する時、ガスを結晶内に捕そく (包接) する性質を利用して Kr の除去を行なう方法⁵⁾もあるが、表 1 のごとき低濃度の ⁸⁵Kr に対しては不利のようである。

(3) 活性炭フィルタによる放射性ヨウ素の除去

粒状活性炭を充てんしたフィルタが空気浄化のため各方面で用いられている。活性炭がヨウ素を多量に吸着する点に着目し、原子炉の事故時放出される放射性ヨウ素を除去するため活性炭フィルタが使用されている。

活性炭が使用される以前に加熱硝酸銀塔あるいは銀メッキした銅網の使用が試みられたが、前者はかつて爆発事故を起こしたこと、後者はおそらく処理量、除去効率などの点から実用されていないようである。

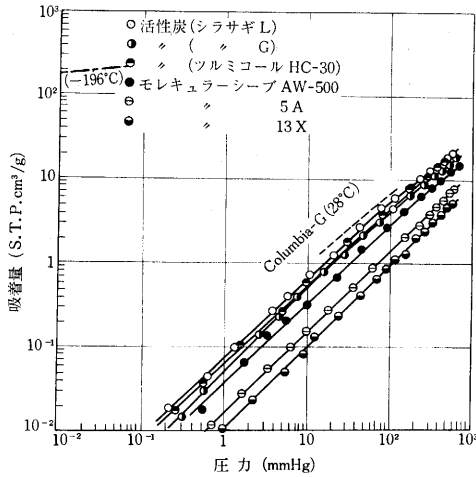
3. 放射性希ガスの吸着について

放射性ガスの処理法としては、吸着法は吸収法などに比して固体である吸着剤の取り扱いによる不便さはあるとしても、圧力、温度などを外部的に変化せしめるだけでよく、吸着剤の放射線損傷が少なく、処理により新たな廃棄物の発生もないので、放射線被曝を避けて自動遠隔操作を行なうには便利な方法と思われる。

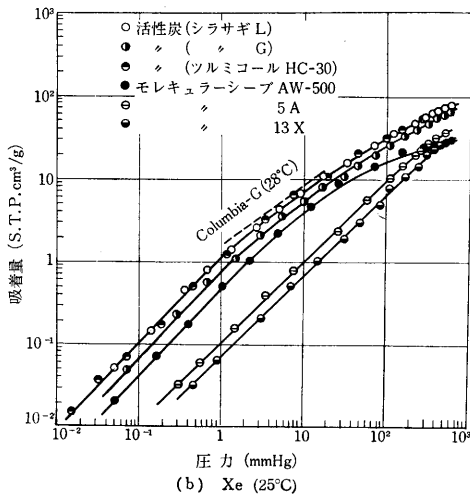
装置設計に必要な吸着平衡および物質移動係数について特に最近発表された結果を示す。

(1) 吸着剤の選定と吸着平衡

木谷ら⁶⁾による吸着平衡測定結果の一部を図 3 に示した。純粋の Kr, Xe を用いて容量法により測定したもので、Kr ではほぼ全域にわたり直線的 (すなわち吸着量が圧力に比例する) 関係がみられる。Xe でも低圧の場合は同様であるが常圧に近づくとつれて飽和するときいわゆる Langmuir 型を示す。Xe は Kr より吸着されやすく吸着剤としてはモレキュラーシーブよりも活性炭が適当なことが明らかである。なお吸着量は低温ほど大であるが、液体窒素の沸点で Bruijn ら¹⁾が活性炭で測定した結果は図 3 (b) 左上に併記したごとくきわめて大きな吸着量を示している。



(a) Kr (25°C)



(b) Xe (25°C)

図3 吸着平衡測定結果の例

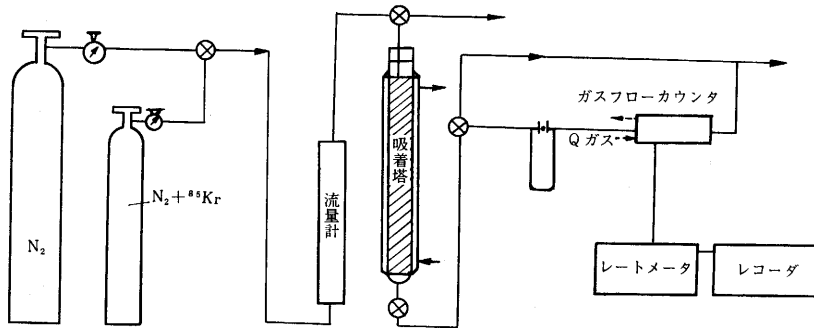
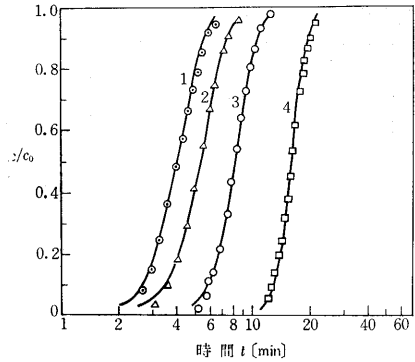


図4 実験装置

筆者の1人は図4に示したごとく、⁸⁵Kr を N₂ ガスで希釈し (分圧約 10⁻⁷ mmHg) 活性炭層に一定流速で通し層出口の ⁸⁵Kr の濃度変化を測定し⁷⁾、図5のごとき破過曲線を得、これより物質移動係数および平衡吸着量を求めた。このような低い ⁸⁵Kr の分圧下では平衡は直線的であるから、平衡吸着量の代わりに平衡定数の形



実験値 No. 1 2 3 4
 流速 [cm/sec] 2.44 4.87 7.56 9.76
 活性炭 4mmφ, 使用層高 200cm, 1気圧, 温度 20°C
 —: (1) 式による計算値

図5 破過曲線の測定例

表3 種々の吸着剤の ⁸⁵Kr に対する平衡値 (20°C)

吸着剤	K* [cc-ガス/cc-吸着剤層]	
活性炭	~18	(通常品)
モレキュラーシーブ 5A	~23	(特殊なもの)
シリカゲル	約 8	
アルミナ	約 1	

* この値は表に示した量のガス中の ⁸⁵Kr を充てん状態で 1 cc の吸着剤が吸着しうることを示す。

で表3に示した。これらの結果は数値的にみて木谷らの結果とはほぼ等しい。またシリカゲルやアルミナは Kr の処理には不適当といえる。なお常温常圧では N₂ の吸着量は活性炭では数 cc/g であって、細孔表面の被覆度は数%にすぎないため、純粋の Kr ガスでの測定結果と一致する。しかし低温および高圧下では N₂ の吸着量も増すので Kr の吸着量が増しても濃縮の割合が上がるとは限らない。

(2) 吸着速度および物質移動係数

a) 常温における Kr の吸着 (直線平衡の場合)

図5の破過曲線は前述のように ⁸⁵Kr の分圧が低いため直線平衡を示す範囲で測定したものであるが、このような場合の破過曲線の理論解を Rosen⁸⁾ および著者⁷⁾ が導いている。特に粒子径、流速に

対し層高が十分大きい条件では破過曲線は近似的に

$$c/c_0 = (1/2)(1 + \text{erf } E) \quad (1)$$

$$t - \frac{x}{u} = 2 \frac{Kx}{u} \sqrt{\frac{1-u}{Kf_a v}} \cdot E + \frac{Kx}{u} \quad (2)$$

$$(1/Kf_a v) = (1/\beta k_s a_v) + (1/k_f a_v) \quad (3)$$

$$\text{(球状粒子で}^{89)\text{)} } \beta k_s a_v = 15 D_i (1-\epsilon)/R^2 \quad (4)$$

$$(\text{円筒状粒子で}^7) \beta k_s a_v = \phi(\delta) D_i (1-\epsilon) / a^2 \quad (5)$$

となる。

ここに c : 時刻 t における出口濃度, c_0 : 入口濃度, $\text{erf } y$: 誤差関数, x : 層高, u : ガスの空塔流速, ϵ : 吸着剤充てん層の空隙率, $K(=\beta\gamma)$: 平衡定数, β : 吸着係数, γ : 吸着剤充てん層のカサ比重, K_{Fav} : 総括容量係数, k_{Fav} : 流体境界膜容量係数, $k_s a_v$: 粒内物質移動係数, D_i : 粒内拡散係数, R : 球状粒子の半径, a : 円筒粒子の半径, $\phi(\delta)$: 円筒粒子について直径対長さ比 $\delta = l/2a$ できる係数。

活性炭などについて常温で測定した破過曲線と上記の式を比較し, K_{Fav} , D_i などを求めた結果, 通常の条件では粒内細孔拡散が律速であることが確かめられた。またこれらの数値を用いて破過曲線の予測ができる。図5に実線で示したのはこうして計算で求めた結果であって, 実測値とよく一致する。

以上の結果を応用して表1(b)のごとき排ガスを吸着処理する装置の概念図を図6に示した⁹⁾。排ガスは脱湿

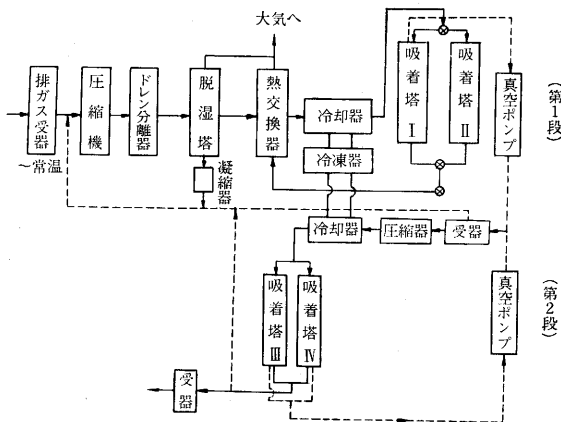


図6 固定層二段吸着処理装置のフローシート

表4 操作条件および装置寸法の推定

	吸着塔寸法	サイクル時間	圧力	温度	1段吸着後の濃縮度
a)	0.3φ×3m	3hr	30atm	0°C	約23
b)	"	1"	30"	0"	"12

後活性炭を充てんした固定層吸着塔に送られる。この場合脱離後回収されるガス中の Kr の割合を高めるには, あまり低温を用いることは, 好ましくないようである。以上によりたとえば表4のように 0°C 付近で圧力数 10 kg/cm², 比較的短時間サイクルの 2~3 段の吸着操作により数 100 倍の濃縮が可能と思われる。このような操作が必ずしも最適なものではないが, 簡単に装置規模を示すため掲げた。

b) He 中の Kr, Xe の低温における吸着

Bruijn ら¹⁾は液体窒素温度から -93°C にて He 中の Kr あるいは Xe を図7と同様な形の小型カラム (高さ 12mm, 容積 9.4mm³, 活性炭 Sutcliffe Speakman 208C

の 170~280 メッシュ) に吸着せしめ破過曲線を求め, Vermeulen らの方法により整理し, 粒内 (細孔) 拡散律速であることを結論し, さらにパイロットプラントに

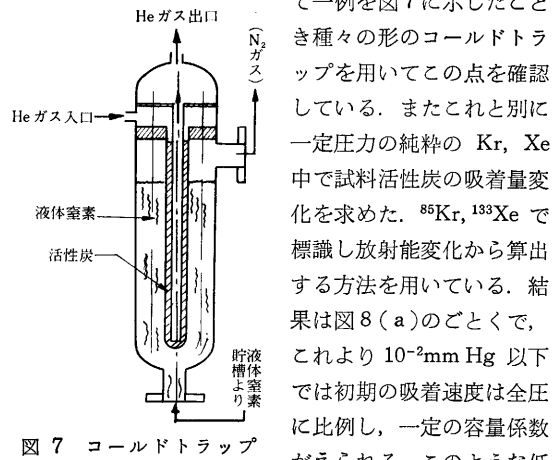
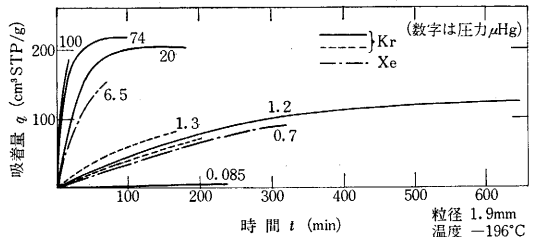
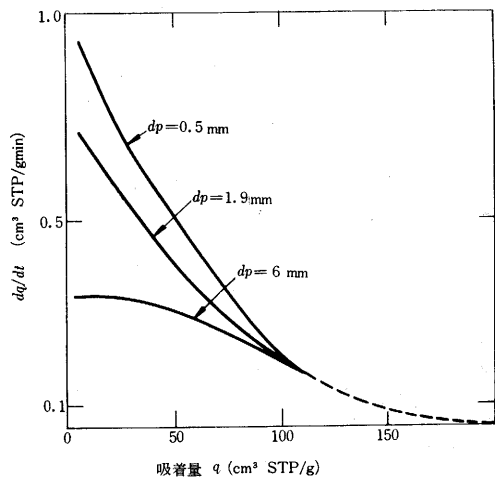


図7 コールドトラップ

て一例を図7に示したごとき種々の形のコールドトラップを用いてこの点を確認している。またこれと別に一定圧力の純粋の Kr, Xe 中で試料活性炭の吸着量変化を求めた。⁸⁵Kr, ¹³³Xe で標識し放射能変化から算出する方法を用いている。結果は図8(a)のごとくで, これより 10⁻²mm Hg 以下では初期の吸着速度は全圧に比例し, 一定の容量係数がえられる。このような低圧では粒内拡散機構は Knudsen 拡散であるから圧力によらず容量係数が一定となるわけで, またこれが律速段階となると解釈される。なお粒径の異なる場合の吸着速度は図8(b)のごとくで, 必ずしも粒径の2乗に比例しないが, 細孔分布が粒径により異なるためであろうという。d_p>1mm では D_i/d_p²=const (前出(4)式のごとく)が許容され, Kr, Xe と同程度の吸着速度がえ



(a) 種々の圧力における吸着量の時間的变化



(b) 吸着剤粒径および吸着量による吸着速度の変化

図8

られ、これからも粒内拡散律速であることを結論している。

4. 放射性ヨウ素の吸着除去

ヨウ素は希ガスと異なり反応性に富む物質であるため燃料要素の破損などの原子炉事故に際しては、元素状ヨウ素のほかヨウ化水素あるいは CH_3I (ヨウ化メチル) などのアルキル化合物として存在し、ガス状のほかエアロゾルの状態で放出されるといわれる。

このうちエアロゾルに含まれるヨウ素成分はアブソリュートフィルタによるろ過で大部分除去される。

元素状ヨウ素は活性炭フィルタにより容易にかつ効率よく除去される。除染係数 (対入口濃度比の逆数) はたと

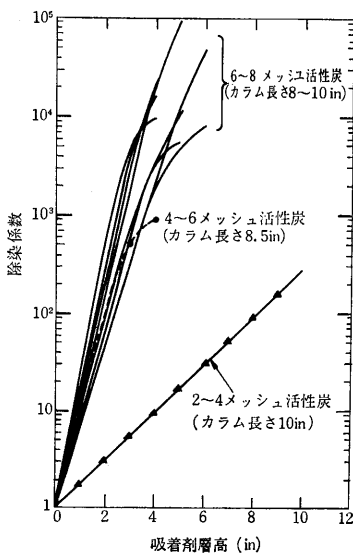


図 9 活性炭フィルタによるヨウ素の除去効果

$$Y = 1 - c/c_0 = 1 - \exp(-k_{FA} \cdot x/u) \quad (6)$$

と例えば図 9¹⁰⁾ に示すごとくで層厚 3 インチ程度、活性炭粒度 6~8 メッシュで除去効率 99.9% となる。原子炉事故時の状況は炉の型式によっても変わるので、温度、湿度、時間的変化などを考慮して除去効率が実験時に求められている^{11), 12)}。

しかし特に湿度が高くはないかぎり温度の影響は少なく、除去効率 Y は

これらことから粒径が同一であれば活性炭の種類では除去効率は変わらないと予想される。

ヨウ化水素はヨウ素と水蒸気あるいは水素との反応で生成したものと思われる。これは水に溶けやすく、乾燥状態でも活性炭に相当吸着される。

ヨウ素はまた原子炉内あるいはふんい気中の微量の成分と反応し化学形が変わるようで、現在までに種々のヨウ化アルキルの存在が確認されている。

図 10 は May Pack¹³⁾ とよばれるヨウ素採取器の例である。試料ガスをこの装置に通ずると、エアロゾルは手前の銅網およびミリポアフィルタで、ヨウ素は活性炭微

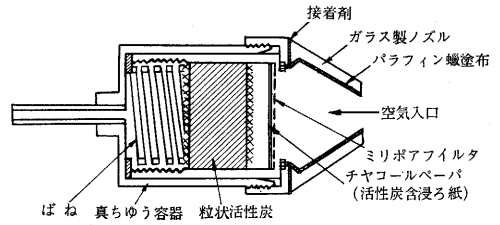


図 10 ヨウ素採取器の一例 (May Pack)

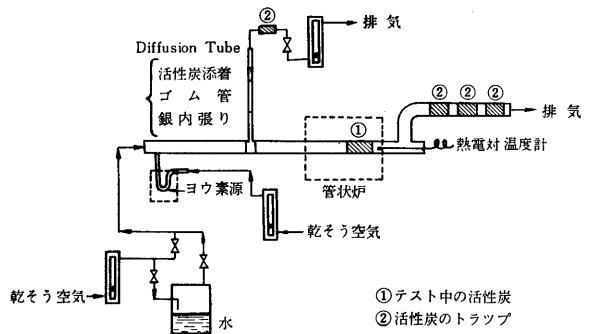


図 11 ヨウ素およびヨウ素化合物の活性炭による保持試験装置の例

粒子を含むろ紙 (チャコールペーパー) に捕集される。これらを透過するものが粒状活性炭に捕そくされる。

このほか Browning ら¹⁴⁾ は Composite Diffusion Tube (複合拡散管) にてヨウ素成分の分離同定を試みている。

これは図 11 に示したごとく銀メッキ付円筒、ゴム管、および活性炭粉末を内面に添着させた円筒の 3 部分から成り、この管に層流状に試料ガスを導入し壁面での反応または吸着による分離を行なって放射能分布を測定し、その結果から見掛けの拡散係数を算出し同定を行なおうとするものである。図 12 は結果の一例を示したもので、コールドトラップに蓄えたヨウ素を -70°C およびそれ以上の温度で空気でパージして Tube に導いた結果であって、前者にはヨウ化メチルが含まれており、後者は主として I_2 であることを確かめている。 I_2 は Tube の最初の部分に、またヨウ化メチルは主として活性炭添着部に捕集され、ゴム管の部分は不明物質が捕集されるという。しかし、これらの検出方法にはまだ問題があるように思われる。ヨウ化メチルの捕集は、活性炭に種々の物質を添着した結果向上したことが報告されており^{15), 16)}、ヨウ化アルキルの生成機構とともに現在多数の研究が行なわれている。

むすび

以上概略述べた結果から、放射性希ガスに関しては可及的濃厚な状態のまま吸着処理すれば除染係数 $10^3 \sim 10^4$ をうることは割合容易であると思われる。しかしながら放射性希ガスの発生状況にはまだ不明のことが多く、

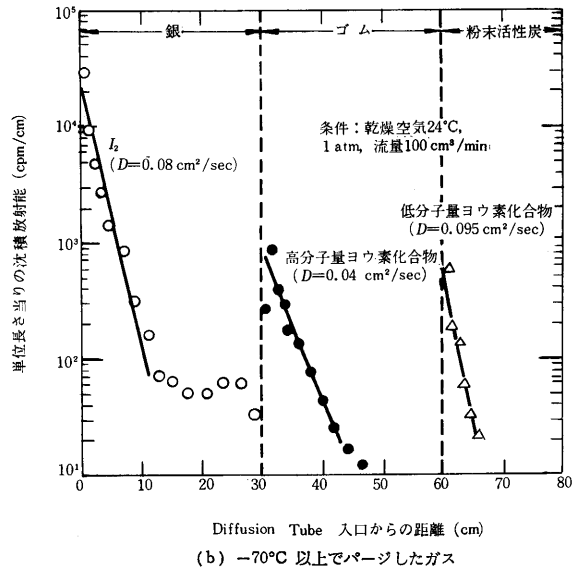
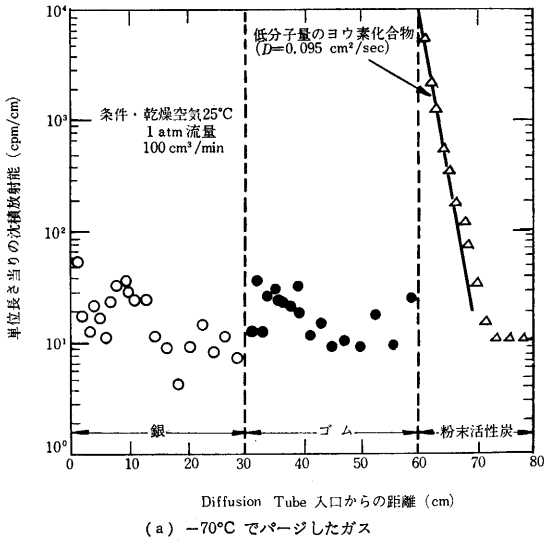


図 12 Diffusion Tube による測定結果

原子炉の場合は炉型式，再処理の場合は主として使用済燃料の種類，燃焼度などで大きく変わるであろうから，今後それらを加味した最適の操作条件の決定が必要と思われる。

放射性ヨウ素の除去に関しては元素状ヨウ素に関するかぎり活性炭を用いれば高い除去率が期待できるが，これも炉型式，操作条件などを考慮し，さらに湿度の影響を除くことが必要と思われる。このほかヨウ素の化学形の変化とそれに適した除去対策が望まれている。

【付記】 本稿を草するに当たり特に日本原子力研究所の木谷進博士に種々ご討論いただいたことを記し謝意を表す。

(1967年7月25日受理)

文 献

- 1) Bruijn I. et al: Trans. Inst. Chem. Engrs. 41, T-96 (1963), 42, T-365 (1964).
- 2) 瀬川猛: 再処理ガスの安全廃棄小委員会提出資料(1966) および原子力工業, 13(4), 17 (1967).
- 3) Mc Illoy, R. W. et al: A/Conf/2nd Geneva/P/309

- 4) Steinberg, M. & B. Manovitz: BNL-493 (1958), BNL-542 (1959), Ind. Eng. Chem. 51, 47 (1958).
- 5) Shimojima, H. et al: A/Conf/3rd Geneva 14, 314 (1963).
- 6) 木谷 進, 高田準一: J. Nucl. Sci. Technol. 2(2), 51 (1965).
- 7) 河添邦太郎: 化学工学, 31(4), 354 (1967).
- 8) Rosen, J.B.: J. Chem. Phys. 20, 387 (1952), Ind. Eng. Chem., 46, 1950 (1954).
- 9) 竹内雅: 再処理ガスの安全廃棄小委員会提出資料(1966).
- 10) Adams, R. E. & W. E. Browning, Jr.: ORNL-2872 (1960).
- 11) 木谷進ほか: JAERI-memo 2192 (1966).
- 12) Hays, J.B. & Prigge, G.H.: DP-778 (1962).
- 13) Megaw, W. J. & F.G. May: J. Nucl. Energy (Pt A/B) 16, 427 (1962).
- 14) Adams, R.E. & W.E. & W.E. Browning, Jr.: ORNL-3726 (1965).
- 15) Collins, D.A. et al: "International Symposium on Fission Product Release and Transport under Accident Conditions" No. 45 (April, 1965).
- 16) 木谷進ほか: JAERI-memo 2728 (1967).

