研究論文**497. 格納容器スプレイによるヨウ素水洗効果に関する研究, (Ⅳ)****反応性水溶液のスプレイによるヨウ素水洗効果**

西沢千父*, 大島茂男*, 前川立夫*

(1968年 5月27日 受理)

*Study on Removal of Iodine from Atmosphere by Spray, (Ⅳ)**Removal of Iodine by Reactive Spray*

By Yukinori NISHIZAWA, Shigeo OSHIMA and Tatsuo MAEKAWA

Washout removal of iodine from atmosphere by reactive spray was studied with the use of small-scale steel vessels simulating containment. The washout experiments in the range of 25° to 80°C were performed under normal steady state spray, while runs at 100° to 150°C utilized spray accompanied by cooling, the steam pressure being that of equilibrium for the temperature of the experiment. The iodine removal rate was evaluated by varying the gas phase concentration which was determined by thiosulfate titration.

It was found as a result that the washout rates of iodine by a spray of 0.1 to 1M NaOH solution were thirty to seventy times as fast as by plain city water, and that the rates were independent of temperature. A similar degree of enhancement was observed with sodium thiosulfate solution. An even greater effect was obtained with sodium sulfite solution. The rate of iodine washout was found to be expressible by first order equation, which suggested gas film controlled absorption as the mechanism of iodine absorption in the liquid drops.

I. ま え が き

軽水型動力炉の仮想的重大事故、すなわち1次系破断による冷却材喪失とそれに続く燃料溶融事故によって、格納容器内に放出される核分裂生成物の中、災害評価に重要な放射性ヨウ素およびその化合物の、格納容器外への逸出を極力抑える方法を確立することは、安全かつ経済的な原子力発電所の建設のために極めて大切なことである。安全防護装置の1つである格納容器内スプレイは、減圧効果によって核分裂生成物の容器外への漏洩率を低下させるとともに、水洗効果によって放射性ヨウ素の揮発性核分裂生成物を気相から除去することを目的としたものである。

これらの効果の中、水洗効果に関しては諸外国を含めてその研究報告は非常に少ないが、Taylor⁽¹⁾は水溶

液によるヨウ素の吸収と気液分配に関して基礎的な実験を行い、Watsonら⁽²⁾は常温におけるヨウ素の水洗と分配に関する有用な測定値を得ている。著者ら⁽³⁾⁻⁽⁵⁾も小型模擬格納容器を用いたヨウ素の水洗実験とガラス容器による気水分分配実験の結果を報告したが、これらによると、ヨウ素の水洗効果を単に理論的な仮定に基づいた計算から推測するのは現実的でないことが明らかになった。一方、スプレイ水にヨウ素と反応するカ性ソーダ溶液を用いた場合、Taylor⁽¹⁾、高島⁽⁶⁾はヨウ素のスプレイ水滴への移動速度がガス境界膜律速であることを指摘したが、Griffiths⁽⁷⁾はこの関係を格納容器スプレイに適用した。現在、事故時の安全解析によりやく反応性液滴によるヨウ素の水洗効果も考慮されるよ

* 三菱原子力工業(株)研究所 (Mitsubishi At. Power Ind., Inc.)

うになってきつある。

本報では、ヨウ素と反応しやすい溶液をスプレーした場合、溶液の温度、濃度等の条件を変えてヨウ素の水洗速度を測定し、その効果を検討した結果を報告する。

II. 実験方法

本実験には、反応性のスプレー溶液としてカ性ソーダ、チオ硫酸ソーダおよび亜硫酸ソーダの各水溶液を用い、常温～150°Cにおけるヨウ素の水洗効果を測定した。この中、常温～80°Cの水洗実験は、スプレー水と容器内温度を一定にした定常スプレー過程下で行い、100°～150°Cの水洗実験は、実際の事故時になるべく近い条件を模擬するため、飽和水蒸気圧からの冷水スプレーによる冷却過程下で行なった。常温～80°Cの実験には内面を塗装した軟鋼製容器を用い、100°C以上の高压下の実験にはステンレス鋼製耐圧容器を用いたが、これらはいずれも内径1.5 m、高さ3 mの円筒型容器で、上部にスプレーノズルが取り付けられている。容器内の加熱には、軟鋼製容器の場合空気加熱ヒータを用い、ステンレス鋼製容器の場合には高温高压蒸気を容器内に送入する方法を用いた。スプレー水は、スプレー水供給系より流量を調節されてノズルから噴出される。スプレーノズルはアメリカ Spraying System Co. 製 Full Jet 型を使用した。なお、装置の詳細については前報⁽³⁾⁽⁴⁾を参照されたい。

定温定常スプレー実験では、試験容器内温度を所定の値に設定した後、容器内でヨウ素粉末を充填したヨウ素発生管を電熱線で加熱してヨウ素ガスを発生させた。容器内のヨウ素濃度(初濃度)を測定後、容器内温度と同一の温度に調整した反応性水溶液のスプレーを開始し、スプレー中の容器内ヨウ素濃度の経時変化を追跡した。

一方、高温からの冷水スプレー実験では、高温高压蒸気を送入して容器内を所定の温度、圧力(平衡圧)に到達せしめ、前述の方法でヨウ素ガスを発生させた後、常温の反応性水溶液をスプレーし、このスプレーによる冷却過程における容器内ヨウ素濃度、温度および圧力の変化を追跡した。

どの実験でも、ヨウ素濃度は容器内気相の一部を冷却し、ヨウ化カリ溶液中を通過させて気相中のヨウ素を吸収させた後、チオ硫酸ソーダで滴定して求めた。

試験容器内の温度は、定温スプレー実験では常温、50°、80°Cを、また冷却スプレー実験では100°、150°Cの初期温度を目標とした。スプレー溶液には、水道水

に添加剤を加えて0.1～1 M濃度に調整した溶液を用いた。スプレー流量は25 l/hrとし、1/8 G1 ノズルを使用した。スプレー後の水は連続的に容器外へ放出した。また、容器内ヨウ素初濃度は4 mg/l-airとした。

III. 実験結果と考察

著者ら⁽³⁾⁽⁴⁾の研究によると、容器内気相中のヨウ素はスプレーを行わなくても器壁への収着等により減少し、その速度は水道水をスプレーしたときにはヨウ素の水洗効果を評価する場合十分考慮に入れねばならぬほど大きいこと、また容器の材質によっても収着速度が異なるので使用した容器にも注意する必要があること、等がわかっている。しかしながら、反応性水溶液をスプレーした場合には、これから述べるようにヨウ素の水洗速度は収着速度に比して著しく大きいので、水洗効果を評価する場合、ヨウ素の器壁への収着効果は無視することができる。したがって、水洗実験の結果を水洗のみによる効果とみなすことにした。

1. 定温定常スプレー過程

Fig. 1 は0.1 Mカ性ソーダ溶液をスプレーした場合の容器内ヨウ素濃度の経時変化を示したものである。比較のため水(水道水)スプレーによるヨウ素濃度の変化も示した。これによると、25°Cではカ性ソー

Reactive solution: 0.1 M/l NaOH
Spray rate: 25 l/hr, Spray process: Steady state
Dotted line: Process water spray at 25°C, 150 l/hr

Fig. 1 Variation of I concentration by reactive spray

ダ溶液の水洗効果によってヨウ素が初濃度の 1/100 に減少するのに要する時間は 25 min 以内であり、これは水スプレイの水洗効果によるその約 1/30 に相当していることがわかる。また、ヨウ素濃度の減衰線は初めの 7~12 min 間を除いてほぼ同じ勾配をもった直線となり、水洗速度が 1 次則に従っていることを示している。25°C ではスプレイ初期の減衰線が上に凸である部分(以下「誘導期」と呼ぶ)は小さいが、50° と 80°C では 12 min 程度に増加している。この誘導期の増加はそれだけ全体としての水洗効果を小さくしていることがわかる。**Fig. 2** は 1 M カ性ソーダ溶液による水洗実験の結果を示したものであるが、これによると、ヨウ素初濃度の 1/100 に減少するのに要する時間は 0.1 M 溶液より速くどの温度でも約 12 min であり、かつ誘導期はほとんど認められないことがわかる。

Figs. 2 Variation of I concentration by reactive spray

Figs. 3, 4 は 0.1 M および 0.5 M チオ硫酸ソーダ溶液をスプレイした場合のヨウ素濃度変化を示したものである。これらによると、チオ硫酸ソーダの効果はほぼカ性ソーダのそれと同程度であること、水洗速度式はカ性ソーダの場合と同様に、初期の誘導期を除けば 1 次式で表わせること、水洗効果の温度依存性は 0.1 M カ性ソーダの場合に似ているが、水洗効果の濃度依存性は 0.1~0.5 M の範囲では顕著に認められないこと、等がわかる。なお、Fig. 3 には 25°C で 1/8 G2 ノズル

Fig. 3 Variation of I concentration by reactive spray

Fig. 4 Variation of I concentration by reactive spray

を使用した場合の結果も示したが、1/8 G1 ノズルと比較して明らかに差が認められる。これはノズル口径の差(1/8 G1: 0.94 mm, 1/8 G2: 1.19 mm)によるスプレイ液滴径の相違によるものと思われる。

Fig. 5 には 0.1 M 亜硫酸ソーダ溶液による水洗実験の結果を示した。この場合には前 2 者の溶液と異なり、どの温度においても誘導期はほとんど認められず、かつ水洗速度は最も大きくなっている。25°C でスプレー実験を行なった場合、スプレー開始直後に煙霧の発生が認められた。これはヨウ素と亜硫酸ソーダとの反応によって生じたヨウ化水素が核となって発生したものと考えられ、この煙霧がヨウ素ガスを吸収して水洗効果を増加せしめたものと推察されるが、これについてはさらによく検討する必要がある。

Reactive solution: 0.1 M/l Na₂SO₃
Spray rate: 25 l/hr, Spray process: Steady state

Fig. 5 Variation of I concentration by reactive spray

以上のように、どの反応性溶液を用いても水洗効果によるヨウ素の減衰線は、初期の誘導期を除けばほぼ直線となるので、水洗速度を次の 1 次式で表わすことができる。

$$-\frac{dC}{dt} = k_w C \quad (1)$$

ここで、C: 空気中のヨウ素濃度(mg/l)

t: スプレー時間(sec)

k_w : 水洗速度定数(sec⁻¹)

Table 1 には、(1)式を用いて算出した各実験のヨウ素減衰線における直線部分の水洗速度定数の値をまとめて示した。

ここで、反応性溶液のスプレーによるヨウ素の水洗速度について 2, 3 考察してみよう。Taylor⁽⁴⁾ は、液滴の蒸発速度を与えた次式に示す Ranz ら⁽⁶⁾ の式が、ガ

Table 1 Washout rate constant of I by reactive spray
Spray process: Steady state

Spray water	Spray rate $F(l/hr)$	Rate constant $k_w(\text{min}^{-1})$		
		25°C	50°C	80°C
0.1 M NaOH	25	0.35	0.33	0.29
1 M NaOH	"	0.57	0.53	0.53
0.1 M Na ₂ S ₂ O ₃	"	0.49	0.40	0.45
0.5 M Na ₂ S ₂ O ₃	"	0.47	0.42	0.74
0.1 M Na ₂ SO ₃	"	1.4	0.50	0.72

ス境膜によって律速されるようなヨウ素のカ性ソーダ液滴への移動に適用できることを示した。

$$k_g = \frac{D_0 \rho}{d P_f} (2 + 0.6 R_e^{1/2} \cdot S_c^{1/3}) \quad (2)$$

ここで、 k_g : ガス境膜移動係数(g/sec/cm²/atmos.)

D_0 : 空気中のヨウ素の拡散係数(cm²/sec)

ρ : 空気の密度(g/cm³)

d : 液滴の直径(cm)

P_f : ガス境膜中の空気の分圧(atmos.)

R_e : レイノルズ数

S_c : シュミット数

P_f は気体の法則により、次式のように表わせる。

$$P_f = \frac{\rho}{M_m} RT \quad (3)$$

ここで、R: 気体定数、0.0821(l·atmos./deg.)

T: 絶対温度(°K)

M_m : 境膜中の空気とヨウ素の混合ガスの平均分子量

低濃度では、 M_m の値を空気の分子量とみなしうる。また、移動速度がガス境膜によって律速される系では(液境膜抵抗はゼロであるから)、総括移動係数 K_g はガス境膜移動係数に等しくなる。 K_g は濃度単位で表わした総括移動係数 K_g と次式の関係にあるから、

$$K_g = \frac{RT}{M_m} K_g \quad (4)$$

ここで、 K_g : 総括移動係数(cm/sec)

K_g : 総括移動係数(g/sec/cm²/atmos.)

結局(2)~(4)式から K_g は次式で表わせる。

$$K_g = \frac{D_0}{d} (2 + 0.6 R_e^{1/2} \cdot S_c^{1/3}) \quad (5)$$

一方、反応性溶液のスプレーでヨウ素を水洗する際、スプレーされた液滴が容器の底部に落下する間に、ヨウ素ガスをガス境膜律速的に吸収し続けられ、ヨウ素の水洗速度は(1)式によって表わされ、水洗速度定数

k_w と K_G の間には次の関係が成立する。

$$k_w = K_G \cdot A \quad (6)$$

A: 単位体積の空気中にある
液滴の表面積 (cm^{-1})

ここで, A はスプレー流量と次式の関係にある。

$$A = \frac{F}{0.6\pi R^2 v} \quad (7)$$

ここで, F: スプレー流量 (l/hr)

R: スプレーの広がり半径 (cm)

v: スプレー液滴の容器内空気に
対する相対速度 (cm/sec)

ヨウ素の拡散係数, 空気の密度と粘度, スプレー液滴の平均相対速度がきまれば, (5)~(7)式から液滴の直径 d と水洗速度定数 k_w との関係を求めることができる。Fig. 6 は液滴の落下速度をその液滴の終末速度とみなし, スプレーの広がり半径を容器半径の 75 cm として計算した液滴の直径と水洗速度定数との関係を示したものである。これによると, 水洗速度は 20° と 100°C ではほとんど差がないこと, 液滴径が 100μ 以下では著しく大きいことになる。水洗速度定数に温度依存性があまり認められないことは, Table 1 に示した実測値とよく一致している。また Table 1 は, 亜硫酸ソーダの場合を除くと誘導期の短い実験の水洗速度定数がほぼ 0.5 min^{-1} であることを示している。Fig. 6 を用いてこのときのスプレーの平均粒径を求めると, 300μ 程度となる。なお, 誘導期は反応性溶液とヨウ

Fig. 6 Relation between k_w and drop diameter

素ガスとの相対的な濃度関係によって, 液境膜抵抗が生じた場合に出現するものと考えられる。

2. 高温からのスプレーによる冷却過程

Fig. 7 は容器内初期温度 100° , 125° および 150°C からの 0.1 M カ性ソーダ溶液のスプレーによるヨウ素の水洗効果を, ヨウ素濃度の経時変化で示したものであり, Fig. 8 はこのときの容器内温度および圧力変化を示したものである。なお, Fig. 7 には比較のため水(水道水)スプレーによる 125°C からの水洗効果を点線で示した。また, Fig. 8 に示した圧力目盛は各温度に対する飽和圧力を表わしているが, どの実験でも温度曲線と圧力曲線とはほとんど一致した。これらの図によると, カ性ソーダの効果は定常スプレー過程下と同様に著しく大きいことがわかる。すなわち, 初期温度 125°C では水洗速度は水スプレーのその約 70 倍に相当している。また, ヨウ素の水洗速度は初期温度に無関係にほぼ一定であり, その値は前述した常温におけるそれとほぼ一致している。さらに, このような冷却過程においても, 前述した定常スプレー過程の場合と同様, 水洗速度は初期の多少の誘導期を除いて 1 次則に従っていることがわかる。Fig. 9 は 1 M カ性ソーダ溶液による水洗実験の結果を示したものである。こ

Reactive solution: 0.1 M/l NaOH
Spray rate: 25 l/hr , Spray process: Cooling by spray
Dotted line: Process water at 125°C of initial temp., 100 l/hr

Fig. 7 Variation of I concentration by reactive spray

Fig. 8 Variation of temperature in vessel at cooling process by spray

Reactive solution: 1 M/l NaOH
Spray rate: 25 l/hr, Spray process: Cooling by spray

Fig. 9 Variation of I concentration by reactive spray

の場合の水洗効果は0.1 M 溶液によるそれと全く同一であった。このことから、本報で行なった実験条件下では、カ性ソーダによる水洗効果は0.1 M 溶液で充分

達成されることがわかる。

Fig. 10 は、スプレイ水に0.1 M チオ硫酸ソーダ溶液を用いた場合の水洗実験の結果を示したものである。この図からチオ硫酸ソーダの効果はカ性ソーダの効果とよく似ていることがわかる。すなわち、ヨウ素の水洗速度の初期温度依存性が小さいこと、減衰線の勾配が0.1 M カ性ソーダのそれに近い値を示すこと、等である。

Reactive solution: 0.1 M/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Spray rate: 25 l/hr, Spray process: Cooling by spray

Fig. 10 Variation of I concentration by reactive spray

Fig. 11 は、0.1 M 亜硫酸ソーダ溶液による水洗実験の結果を示したものであるが、前二者の反応性水溶液の場合と異なり、スプレイを開始してからわずか3 min 程度で、気相中のヨウ素は0.01 mg/l 以下の濃度に減少していることがわかる。この場合も、定常スプレイ実験で観測された煙霧体が発生し、これが水洗効果に著しく影響を及ぼしたものと考えられる。

Table 2 は、各水洗実験で得られたヨウ素減衰線の直線部分の水洗速度定数の値をまとめて示したものである。これらの速度定数は多少の相違点を除けば、Table 1 の定常スプレイ過程における対応する値とほぼ同程度の値を示し、かつどのスプレイ過程下でも水洗効果は温度にほとんど依存していない。このことは前述した定常スプレイ過程下での水洗機構、すなわちスプレイ溶液濃度に対してヨウ素濃度が充分低い場合に

Reactive solution: 0.1 M/l Na_2SO_3
 Spray rate: 25 l/hr, Spray process: Cooling by spray

Fig. 11 Variation of I concentration by reactive spray

は、ガス境界膜律速的吸収機構が、仮想的事故時に予想される高温からのスプレーによる冷却過程にも適用できることを示唆しているものと考えられる。

Table 2 Washout rate constant of I by reactive spray
 Spray process: Cooling by spray

Spray water	Spray rate $F(\text{l/hr})$	Rate constant $k_w (\text{min}^{-1})$			
		50°C†	100°C†	125°C†	150°C†
0.1 M NaOH	25	—	0.45	0.45	0.45
1 M NaOH	"	—	0.45	0.45	0.45
0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	"	0.71	0.71	0.59	0.42
0.1 M Na_2SO_3	"	>3	>3	>3	>3

† Initial temperature in cooling process by spray

IV. 総 括

塗装軟鋼製とステンレス鋼製格納容器小規模モデルを使用して、反応性溶液の定常スプレー過程と高温からのスプレーによる冷却過程の2つの過程下でヨウ素の水洗実験を行なった。得られた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) 定常スプレー過程においては、0.1 M カ性ソー

ダ溶液のスプレーによるヨウ素の水洗効果は、水道水のスプレーによるその約30倍であった。この効果は温度によってあまり影響を受けなかったが、初期誘導期は温度の上昇にともなって大きくなった。1 M カ性ソーダ溶液をスプレー水に用いた場合、水洗効果は0.1 M カ性ソーダによるそれより多少増加し、誘導期に及ぼす温度依存性はほとんど認められなくなった。チオ硫酸ソーダはカ性ソーダとはほぼ同一の効果を示し、亜硫酸ソーダは煙霧の発生により前2者の反応性溶液より大きな効果を示した。

- (2) 高温からのスプレーによる冷却過程においては、カ性ソーダ溶液のスプレーによる水洗速度は水道水のスプレーによるその約70倍であった。この効果は初期温度や溶液濃度による影響をほとんど受けなかった。チオ硫酸ソーダと亜硫酸ソーダの効果は、定常スプレー過程下のこれらの効果とよく似た傾向を示した。
- (3) どのスプレー過程下でも、これら反応性水溶液によるヨウ素の水洗速度は、初期の誘導期を除けば1次式で表現できた。この1次則に従う部分では、スプレー液滴によるヨウ素ガスの吸収はガス境界膜支配であることが推定された。

本研究は、昭和40年度および41年度の原子力平和利用研究委託費を受けて行なった「格納容器スプレーによるヨウ素およびヨウ素化合物の水洗効果並びに冷却材喪失事故時のブローダウンに関する試験研究」および「格納容器スプレーによる高温過程におけるヨウ素化合物の水洗効果に関する試験研究」の一部である。

— 参 考 文 献 —

- (1) TAYLOR, R.F.: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 68 (1959).
- (2) WATSON, L.C., BANCROFT, A.R., HOELKE, C. W.: *AECL-1130*, (1960).
- (3) 前川立夫, 西沢千父, 柴山哲男, 他: 本誌, **7**[10], 563 (1956).
- (4) 西沢千父, 前川立夫, 川口 修, 他: 同上, **8**[11], 598 (1966).
- (5) 西沢千父, 大島茂男, 前川立夫: 同上, **11**[5], 262 (1969).
- (6) 高島洋一: “最近の化学工学”, 77~94 (1961), 化工協会(丸善).
- (7) GRIFFITHS, V.: *AHSB(S)R-45*, (1963).
- (8) RANZ, W.E., MARCHALL, W.R.: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 141, 173 (1952).