研究論文

379. 回収重水再濃縮の研究

原田 精重*, 栗原 康雄*

Studies on the Reconcentration of Degraded Heavy Water

By Akishige HARADA and Yasuo KURIHARA

In a heavy water reactor a large amount of heavy water is degraded during operation and cannot be used without reconcentration.

In order to reconcentrate the degraded heavy water, we have developed a new plant and constructed an installation having a capacity of 5 t./yr.

The plant is now working in good condition. A bigger plant with a capacity of 200 t./yr is being designed by Showa Denko Co., Ltd.

I. 緒 言

最近、実用発電炉として重水炉が再び脚光をあびてきたが、原子炉の運転中、イオン交換樹脂による重水精製、ポンプ等のリーク等により、毎年多量の重水が濃度低下を生ずる。これら濃度の低下した回収重水の再濃縮は、重水炉の経済性を高めるためには不可欠の問題である。

アメリカにおいては、精留による再濃縮法を提案しているが、年間10数t.の再濃縮法としては必ずしも経済的とは思えず、著者らは特殊方式電解法による再濃縮研究を行ない、小容量の方法としては前法にまさることを認めた。すなわち、濃縮部には、分離係数の大きい無隔膜電槽を用い⁽¹⁾⁽²⁾、発生する重水素、酸素の混合ガス(爆鳴気)を安全に燃焼回収する方式には、名古屋大学森田教授のご指導による循環式燃焼方式⁽³⁾を開発し、工業的手法としての種々の問題を解決して実用化技術を確認した。

II. 装置および実験方法

第1図に実験装置のフローシートを示す。

供給液タンクにて電解質を加えられ無隔膜電槽へ供給された回収重水は、ここで99.8%重水に濃縮される。一方、発生した爆鳴気中にはかなりの重水が含まれているので、安全に燃焼して回収する必要がある。燃焼装置は、加熱部と冷管部からなっており、前者は予熱ヒータにより500°C前後に加熱され、後者は冷水

第1図 基礎実験装置

により冷却されているので、燃焼装置内に封入されている空気または酸素は、加熱部と冷管部との温度差に基づく自然対流により循環流を生ずる。ここへ爆鳴気を送り込まれると、爆鳴気は循環している空気または酸素により希釈されて爆発限界以下となり、管内に設置された熱線により連続的に燃焼される。生成した水蒸気は冷管部にて凝縮され、受器より系外に取り出される。

第1図のフローシートに基づき、電解装置および燃焼装置を種々作成して実験に供した。

III. 無隔膜電解槽

実験を行なった装置の諸元はつぎのとおりである。

* 昭和電工(株) (Showa Denko Co., Ltd.)

電流量 15 A, 100 A, 1000 A,
 電流密度 20 A/dm²
 陽 極 Ni メッキ軟鋼
 陰 極 軟鋼
 液 量 0.1~0.8 l, 5~20 l, 30~100 l

実験の結果、電解液温は25°C前後を示し、液のかくはんは発生するガス泡により充分に行なわれ、液組成はほぼ均一に保たれた。また、第1表に示す結果から、15A電解槽の実験では分離係数(α^*)が大きく、電解槽の解体、組立て、極板の洗浄が容易であり、本装置は重水濃縮用電解槽として適当と考えた。ただし、工業的規模の単位として、1,000A電槽が必要であり、最終的に1,000A電槽を試作し、約100hrの連続運転の結果、実用電槽として採用を決定した。

第1表 分離係数(α)

実験番号	Feed (ml)	Product (ml)	濃縮比	F濃度 (D%)	P濃度 (D%)	α
1	600	147	4.08	14.1	48.0	10.5
2	640	180	3.53	15.5	47.5	12.1
3	306	120	2.55	47.8	91.7	9.8
4	600	149	4.03	14.1	47.8	10.9
5	600	155	3.87	15.5	53.8	—
6	253	88	2.89	50.8	98.0	10.6
7	670	215	3.12	14.1	35.8	—
8	600	150	4.00	15.5	52.1	11.2
9	342	110	3.11	42.5	95.2	11.0
平均						10.9

第3表 限界水素濃度

管 径 (cm)	断 面 積 (cm ²)	型 式	加 熱 部 度 (°C)	循環速度 (cm/sec)	循 環 量 (l/hr)	限界電流 (A)	水 素 量 (l/hr)	限界水素濃度 (%)
3.0	7.09	A	300	28.6	737	45	18.3	2.6
3.0	7.09	B	300	30.7	795	65	27.3	3.4
5.0	19.6	B	250	17.4	1,749	90	37.8	3.0
5.0	19.6	B	200	18.0	1,288	85	35.5	2.8
平 均								3.0

測定誤差範囲内でいずれも回収率は100%を示している。

爆鳴気を装置の限度以上に流入させると、逆火現象を生ずる。この逆火を生ずる限界状態においての循環ガス量に対する爆鳴気中の水素濃度を“限界水素濃度”，その爆鳴気を発生するに必要な無隔膜電槽の電解電流を“限界電解電流”と定義し、各種の状態で行

IV. 循環式燃焼装置

1. ガラス管による実験

第1図のような装置を、内径30 mm, 50 mm のガラス管を用いて作成し、加熱部および冷管部を実運転温度に保持し、装置内空気の循環速度を測定した結果、第2図(A),(B)の曲線を得た。

第2図 循環速度

つぎに、実際に爆鳴気を送り込んで燃焼実験を行なったが、循環ガス量に対する爆鳴気量がある限度以下の場合には、燃焼は定常に行なわれた。50φ装置にて100Aでの安全燃焼運転の1例を第2表を示す。

第2表 100A 燃焼実験例

実験番号	電流 (A)	時間 (hr)	理論回収率 (ml)	実回収量 (ml)	回収率 (%)
1	100	24	806	800	99.2
2	100	48	1,612	1,610	99.9
3	100	72	2,418	2,430	100.5

なった燃焼実験結果を第3表に示す。

限界水素濃度は、加熱部温度が200°~300°Cの範囲では、管径の大小、種類にかかわらずほぼ一定で、3%という値を示している。一方、燃焼部の熱線通過後の

$$* \alpha \text{ の定義式 } \alpha = \frac{x/(100-x)}{y/(100-y)}$$

x : 電解液重水素濃度 (D%)
 y : 分解ガス重水素濃度 (〃)

循環ガス中の未燃焼水素濃度を分析した結果、2%を示したので、結局ガス噴出ノズルより熱線までは、あらたに入ってくる爆鳴気中の水素分3%と、未燃焼分2%とが加わって、循環ガスに対して合計で5%に相当する。一般に空気中の水素の爆発限界は、実験者により若干異なるが、下限で4~6%といわれており⁽⁴⁾、著者らの値5%と一致している。

2. 金属管による実験

(1) 装置および循環速度

管径 50 φ
材質 SGP
高さ 1.0 m
循環速度 25~30 cm/sec ……第2図(C)

(2) 加熱部温度と限界電解電流

燃焼実験結果を第3図に示す。第3図は加熱部温度と限界電解電流との相関を示している。加熱部温度上昇とともに限界電解電流も上昇しているが、この原因として、加熱部温度上昇とともに循環速度が上昇し(第2図参照)、爆鳴気処理能力が増加したことと、加熱部温度上昇とともに燃焼率が上がり、未燃焼ガスが減少し、あらたに装置内に入る爆鳴気量を増加しうること、の2つが考えられる。熱線通過後の未燃焼ガスの分析値の1例でも、加熱部温度300°Cの場合、未燃焼水素濃度は2%、550°Cでは1%と減少している。

第3図 加熱部温度と限界電解電流

(3) 爆鳴気処理時間と限界電解電流

第3図の実験値(B)は100 hr 燃焼運転後の値であるが、これより明らかなように一定時間運転後は、装置、加熱部温度が同一でも、限界電解電流は上昇する。この原因として、つぎのとおり推定した。

すなわち、装置が新しい間は金属の表面が活性をおびており、水素、酸素燃焼の触媒作用を有し、熱線に到達するはるか前に管壁で燃焼を進めてしまう。しかる

に熱線のはるか下の管壁では、循環ガスによる希釈混合が局部的にまだ充分でないため、逆火現象を生ずるとする考え方である。ただし、まだ実証はしていない。

加熱部温度を一定に保って、運転時間経過に伴う限界電解電流の上昇を示したのが第4図である。約100 hrの運転で定常状態に到達することを実験的に確かめた。したがって、100 hrの非定常状態を経過した後は、200 Aの安定装置として実用に供しうる。

第4図 運転時間と限界電解電流(200 A装置)

3. 循環速度式および管抵抗係数(C)の計算

いま自然対流により循環する起動力を、冷管部および加熱部の密度差によるものとし、森田の式⁽⁵⁾を適用すると、次式が成立する。

$$\rho_0 T_0 \left[\left\{ \int_0^l (1/T) dl \right\}_c - \left\{ \int_0^l (1/T) dl \right\}_H \right] = 4f \{ (L/D) + C \} (\rho \bar{u}^2 / 2g) \quad (1)$$

ここに、 ρ_0 : NTP での流体密度、 ρ : 流体密度

l : 冷管部、加熱部長さ

T : 冷管部、加熱部温度

f : 摩擦係数、 L : 全周、 D : 管径

C : 管抵抗係数、 $\bar{u}$: 循環速度

g : 重力加速度

添字 C : 冷管部分を表わす

添字 H : 加熱部分を表わす

(1)式より、30 φ、50 φ ガラス管および金属管の管

第5図 管抵抗係数(C)

抵抗係数(C)を求めた。 Re 数はそれぞれ300~500程度であるから、 $f=16/Re$ を、左辺の値は図上積分により求めた。計算結果のみを第5図に示す。管抵抗係数(C)は管径および温度上昇とともに増加する傾向が認められる。

4. 工業装置(1,000 A)の完成

つぎに、上記200 A装置より1,000 A装置のスケールアップを行なった。設計値と実測値との比較を第4表に示す。

第4表 1,000 A 装置の設計値と実測値との比較

	200 A 装置 実測値	1,000 A 装置設計		1,000 A 装置 実測値
		A 型 参考値	B 型 計算値	
管 径(m)	0.05	0.10	0.10	0.10
冷温管部長さ(m)	0.72	0.72	0.97	0.97
管抵抗係数	500	820	820	900
循環速度(m/sec)	0.31	0.34	0.42	0.50
限界水素濃度(%)	3.4~3.9	2.9~3.9	2.9~3.9	2.7~
処 理 量(A)	200~230	740~990	950~1,260	1,000 up

燃焼実験の結果、200 A装置の場合と同様に初期不安定期間があり、約180 hr 続いたが、以後順調に1,000 Aの運転可能となった。燃焼回収率も100%を示し、また、安価な材料を使えるので装置費が安く、しかも安全で運転容易な実用装置となった。

V. 工業化計画

以上の実験により確立した1,000 A装置を用いて、原子炉回収重水5 t./yr および200 t./yr 再濃縮装置の設計を行なった。

いま、減容電解および恒容電解の任意の段の符号を第6図のように定めると、減容電解の濃縮計算式はつぎの Layleigh 式が適用できる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

$$\ln \frac{x_P}{x_F} - \frac{1}{\alpha} \ln \frac{100-x_P}{100-x_F} = \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \ln \frac{F}{P} \quad (2)$$

ここに、 α ：分離係数

第6図 濃縮図

恒容電解の濃縮計算式は、次式を適用した⁽⁶⁾。

$$H \cdot \frac{\partial x_P}{\partial t} = F \cdot x_F - (1-R) F \cdot \frac{x_P}{\alpha - (\alpha-1)x_P} - R F x_P \quad (3)$$

ここに、 H ：電解槽内液量 (mole)

t ：時間(hr), $R = P/F$

(2), (3)式を用いて計算した濃縮工程の1例を第7, 8図に示す。

なお、5 t./yr 装置は現在順調に運転中である。

第7図 回収重水 5 t./yr 濃縮工程の1例

第8図 回収重水 200 t./yr 装置フローシートの1例

VI. 結 論

原子炉回収重水再濃縮装置の研究を行ない、つぎの結論を得た。

- (1) 無隔膜電解槽および循環式燃焼装置の研究を行ない、工業的規模の装置(1,000 A)を完成した。
- (2) 本装置は原子炉回収重水再濃縮用として、安価、安全、運転容易等の点できわめて有利な装置で、

ある。

(3) 回収重水 5 t./yr および 200 t./yr 装置の設計を行なった。なお、5 t./yr 装置に関しては、現在順調に運転を行なっている。

(4) 本装置は、重水製造プロセスにも高濃度濃縮法としてそのまま適用できる⁽⁹⁾。

本研究にあたり、終始ご教示していただいた名古屋大学森田徳義教授に厚く感謝いたします。

(1963年 11月 8日 受理)

— 参 考 文 献 —

(1) M.BENEDICT, T.PIGFORD: "Nuclear Chemical

Engineering", 434 (1957), McGraw-Hill Book Co. Inc.

(2) G.M.MURPHY: "Production of Heavy Water", 25 (1955), McGraw-Hill Book Co. Inc.

(3) 森田徳義: 日本特許, 256,416, (1959).

(4) J.H.PERRY: "Chemical Engineer Handbook", 3rd ed, 1868 (1950), McGraw-Hill Book Co. Inc.

(5) 森田徳義, 会田健二, 高橋良二: 第1回原子力シンポジウム報文集, Ⅲ, 434 (1957).

(6) 森田徳義, 高橋良二: 化学工学, **22**, 505 (1956).

(7) 栗原康雄, 原田精重: TAIC, **42**, 1 (1962).

(8) 武川忠直, 仁藤三朗, 原田精重: 第2回原子力シンポジウム報文集, Ⅲ, 15 (1958).

(9) W.P.BEBBINGTON, V.R.THAYER: AEC Rept., DP-400, 110 (1959).

研究論文

380. γ 線スペクトル法による低濃縮 UO_2 粉末の ^{235}U 濃縮度測定

八 巻 秀 雄*

*^{235}U Enrichment Determination of Low Enriched UO_2 Powder
by Gamma Scintillation Spectrometry*

By Hideo Yamaki

Gamma scintillation spectrometry is known as a rapid and nondestructive method for determination of ^{235}U enrichment. The method of the comparison of the ratio of the relative intensities of 184 keV from ^{235}U to 90 keV from ^{238}U daughters is more accurate and sensitive for low enrichment than the method of the intensity of 184 keV alone.

In this paper, using the low enriched uranium dioxide powder, the relationship between the enrichment and the peak ratio, which includes the correction of the experimental condition, was obtained by considering the uranium disintegration schemes and the data of the two standard samples.

Enrichments of 2.5% and 1.5% enriched uranium samples were determined by this relation. They show good agreements with the values informed by U.S. Atomic Energy Commission, supplier of these materials, within the error of $\pm 1.2\%$.

I. 緒 言

原子炉燃料であるウランの濃縮度を知ることは経済的および炉物理的に必要なことである。ウラン濃縮度

の測定法では質量分析法⁽¹⁾が広く行なわれ、最も精度の高い測定ができるが、その装置および技術が複雑で

* (株)日立製作所 日立研究所 (Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd.)