硝酸銀水溶液のヨウ素・有機ヨウ素除去特性について基礎検討

金井 大造^{1,*}, 古谷 正裕¹, 西村 聡¹Evaluation of the Removal Properties of Iodine and Organic Iodide by a AgNO₃ SolutionTaizo KANAI^{1,*}, Masahiro FURUYA¹ and Satoshi NISIMURA¹¹Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-11-1 Iwadokita, Komae-shi, Tokyo 319-1195, Japan

(Received November 14, 2018; accepted in revised form July 10, 2019; published online January 24, 2020)

When excess pressure and temperature are added to a containment vessel of a nuclear power plant during a severe accident, damage of the containment vessel and the release of radioactive materials into the environment are expected. Filtered containment venting systems (FCVS) installed in exhaust systems reduce the release of radioactive materials by the use of multistage filters. In actual FCVS, several types of alkaline solution are used in the scrubbing stage to capture the radioactive iodine (I₂). Therefore, it is difficult to remove CH₃I by the alkaline solution, and molecular sieves such as silver zeolites installed downstream of the scrubbing stage are used to capture the organic iodide (CH₃I). Silver nitrate aqueous solution (AgNO₃ aq.) is highly reactive against iodine; hence, by using AgNO₃ aq., the removal of organic iodide in the scrubbing stage can be expected. We have conducted basic evaluations of the removal properties of iodine and organic iodide by AgNO₃ aq. using small-scale and pool-scrubbing (inner diameter: 300 mm) test sections at ambient temperature and pressure. The small-scale test results show that AgNO₃ aq. has the same I₂ removal performance as sodium hydroxide aqueous solution (NaOH aq.). Moreover, the pool-scrubbing test results show that a CH₃I decontamination factor (DF) of over 50 can be expected under the conditions of a AgNO₃ concentration ≥ 10 wt% and submergence ≥ 1.14 m.

KEYWORDS: *filtered containment venting system, iodine, organic iodide, decontamination, severe accident*

I. 緒 言

フィルタベント装置(Filtered containment venting system: FCVS)は、格納容器の過圧破損防止を目的とした排気操作(格納容器ベント)を実施した場合の排気ガス中に含まれる放射性物質を捕集・除去し、環境中への放射性物質の放出量を低減する装置である^{1,2)}。FCVSの構造は様々ではあるが、国内の原子力発電所に導入が進められているFCVSの多くは、ノズル部(ベンチュリスクラバ等の特殊ノズル)、スクラバ部(アルカリ水溶液)、金属繊維フィルタ部、銀ゼオライト部といった特性の異なる多段フィルタ構造をもつ。FCVSは、この多段フィルタ構造により、排気ガス中の粒子状(エアロゾル)、ガス状(ヨウ素、有機ヨウ素)といった物理・化学的特性の異なる放射性物質を除去する。エアロゾルは、ノズル部、スクラバ部

および金属繊維フィルタ部により除去され、ヨウ素については、スクラバ部における除去効果が大きく、スクラバ部では、ヨウ素との反応性が高い水酸化ナトリウム水溶液(NaOH aq.)やチオ硫酸ナトリウム水溶液(Na₂S₂O₂ aq.)もしくはこれらの混合水溶液が用いられることが多い。一方、有機ヨウ素はノズル部、スクラバ部、金属繊維フィルタ部での除去が難しいため、多孔質構造をもつゼオライトに銀をイオン交換等により担持した銀ゼオライトを用いることで有機ヨウ素を除去する³⁾。FCVSは、放射性物質除去性能(Decontamination Factor; DF)として、ヨウ素DF ≥ 100、有機ヨウ素DF ≥ 50として設計されている⁴⁾。

スクラバ液としては上述のとおり、ヨウ素捕集能力の高いアルカリ水溶液が用いられる。一方、ヨウ素や有機ヨウ素はエタノールやジエチルエーテルに溶けやすい性質をもつことから^{5,6)}、アルカリ水溶液以外のヨウ素捕集液として、このような有機溶媒の利用が考えられる。しかし、有機溶媒は揮発性が高く、可燃性であることが多いため、高い安全性が求められ、内部が高温状態となるFCVSの

¹ (一財)電力中央研究所 原子力リスク研究センター

* Corresponding author, E-mail: t-kanai@criepi.denken.or.jp

クラバ液として使用することは難しい。FCVS の運用条件を考慮すると適用可能なスクラバ液の種類は限定的である。これまで、スクラバ部での有機ヨウ素除去を目的とした、スクラバ液の改良は試みられているが、その試みは僅少であり、アルカリ水溶液に Aliquat®336 (極性の異なる物質間の反応を促進する相間移動触媒の一種) を添加することで有機ヨウ素をスクラバ液中に捕集するといった報告が存在する⁷⁾。

本研究では、ヨウ素に対して化学的反応性が高い銀が、水溶液 (銀イオン: Ag^+) として存在する硝酸銀水溶液 (AgNO_3 aq.) に着目する。硝酸銀水溶液は、高温高压条件下でも化学的に安定であり、硝酸銀の水 (20℃) への溶解度は $219 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ と、水への溶解度が非常に高いことから⁸⁾、高濃度の水溶液を生成することが可能であり、硝酸銀水溶液の濃度を高めることで、無機水溶液では困難な有機ヨウ素除去も期待できる。また、硝酸銀水溶液に含まれる銀イオンは、ヨウ素と反応することでヨウ素を比重が大きく不溶性のヨウ化銀 (AgI , 水 (25℃) への溶解度: $2.5 \times 10^{-6} \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, 比重: $5.675 \text{ g}/\text{cm}^3$) として液中に捕捉する⁹⁾。アルカリ水溶液を用いた場合、ヨウ素はイオンとして液中に存在し、酸性ガスの流入等によりスクラバ液の液性が中性もしくは酸性となった場合、ヨウ素の一部が液相から気相へ移行 (再放出) すると考えられる。一方、ヨウ化銀は不溶性の固体粒子として液中に捕捉されるため、液性変化による再放出は少ないと考えられる。硝酸銀水溶液を用いることで、ヨウ素の液中捕捉性能の向上が期待できる。ヨウ化銀は、飛沫同伴により気中に放出されたとしても後段の金属繊維フィルタにより捕捉されることが考えられる。このように硝酸銀水溶液は、FCVS スクラバ液としての利点をいくつか有する。しかし、FCVS への硝酸銀水溶液の適用においては既存知見がないため、ヨウ素／有機ヨウ素除去性能の確認、FCVS 材料への腐食性、FCVS 運用時に生成する化合物の安全性、硝酸銀水溶液の高温高压条件下での安定性等の検討すべき課題が存在する。本研究では、大気圧条件下での基礎実験から、硝酸銀水溶液のヨウ素、有機ヨウ素除去特性に関するデータを取得し、硝酸銀水溶液の FCVS スクラバ液への適用性を評価した。また、硝酸銀は金属の種類によっては高い腐食性を有する。そこで、本研究では、硝酸銀水溶液のスクラビング試験装置の構造材への影響評価のため、また、FCVS 材料への腐食性の評価のため、硝酸銀水溶液のステンレス鋼への腐食特性を簡易的に評価した。この簡易評価の結果については、考察の項目に記載する。なお、本研究では、有機ヨウ素として、その主な放出形態であるヨウ化メチル (CH_3I) を用いた。

II. 硝酸銀水溶液によるヨウ素および有機ヨウ素除去特性評価実験

1. 硝酸銀濃度のヨウ素／有機ヨウ素除去特性に与える影響評価

硝酸銀水溶液とヨウ素およびヨウ化メチルの化学反応は Eq. (1), Eq. (2) に示す形として考えることができる。ヨウ素と有機ヨウ素はガスであり、FCVS における気液接触時間は限られることから、硝酸銀濃度が高いほど、ヨウ素／有機ヨウ素と銀イオンの接触・反応する頻度が高くなると考えられる。特に、無機水溶液との反応性が低いヨウ化メチルを捕捉するためには、硝酸銀濃度を高くする必要があると考えられる。そこで、本研究では、硝酸銀濃度とヨウ素／有機ヨウ素除去特性の関係性を把握するための実験を実施した。本実験は、後述するスクラビング試験に用いる硝酸銀濃度を決定するためでもあることから試行回数は各条件それぞれ 1 回 ($N=1$) とした。

インピンジャー (ガス捕集容器) を用いた硝酸銀濃度とヨウ素除去特性に関する実験について、概略を Fig. 1 に示す。本実験では、インピンジャー (柴田化学, ミゼットインピンジャー G-1 型) を直列に 2 連続した液体捕集法によりヨウ素濃度を計測した。前段のインピンジャーには所定濃度の硝酸銀水溶液 15 ml を入れ、この後段にはヨウ素捕集能力が高いアルカリ性混合液 (0.2 wt% チオ硫酸ナトリウム水溶液と 0.5 wt% 水酸化ナトリウムの混合液) 15 ml が入ったインピンジャーを接続した。この 2 連構成のインピンジャーにヨウ素を含むガスを流量 5 L/min で 5 分間通気した。ヨウ素は、Eq. (3), Eq. (4) もしくは Eq. (5) の反応により、捕集液中にイオンとして捕捉される¹⁰⁾。この捕集液中のヨウ素濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS, Agilent 7700X) にて定量し、捕集液中のヨウ素濃度と通気した積算ガス流量から気相中のヨウ素濃度を取得した。このヨウ素計測手法による定量下限 (ヨウ素体積濃度) は 0.0005 ppm である。後段インピンジャーのみの場合の捕集液中ヨウ素濃度と、硝酸銀水溶液が入ったインピンジャーが前段に接続された場合の、後段インピンジャー捕集液中のヨウ素濃度の比からヨウ素除去特性を評価した。硝酸銀水溶液の濃度は 20 wt% 硝酸銀水溶液を精製水で希釈することで調整し、0, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20 wt% とした。比較対象として水酸化ナトリウム水溶液 0.5 wt% によるヨウ素除去特性も評価した。

Fig. 1 Procedure of the iodine removal test by the AgNO₃ aq. using double impingers

Fig. 2 Procedure of the organic iodide removal test by the AgNO₃ aq. using the shaking method

有機ヨウ素(ヨウ化メチル)は、ヨウ素に比べて反応速度が遅くインピンジャーによる捕集法では十分な接触時間を得られないため、本手法での、硝酸銀濃度と有機ヨウ素除去特性評価は難しいと判断した。硝酸銀濃度の有機ヨウ素除去特性への影響については、ガス相と液相の接触時間が短いインピンジャーによる液体捕集法ではなく振とう抽出法により評価した。振とう抽出法を用いた硝酸銀濃度と有機ヨウ素除去特性に関する実験についての概略を Fig. 2 に示す。振とう抽出法では、容量 60 ml のプラスチック製容器(シリンジ)に所定の濃度の硝酸銀水溶液 15 ml とヨウ化メチルガス(300 ppm)を 45 ml を封入し、室温(約 20℃)にて約 6 秒間振とうした。振とう後、シリンジ内のガスを、捕集液である 1-ブタノール 1 wt% 水溶液を封入した別のシリンジに移送し、十分振とうすることで、ガス中のヨウ化メチルを捕集液に抽出した。この捕集液に含ま

れるヨウ化メチルの濃度をヘッドスペース付きガスクロマトグラフ質量分析装置(HS-GC/MS, GC 部: Agilent, 7890A, MS 部: G3172A)にて定量し、得られた捕集液中ヨウ素濃度から気相中ヨウ化メチル濃度を算出した。このヨウ化メチル計測手法の定量下限は 0.5 ppm である。初期の気相中ヨウ化メチル濃度は 300 ppm であることから、本手法では、DF600 まで評価可能である。硝酸銀水溶液の濃度は 20 wt% 硝酸銀水溶液を精製水で希釈することで調整し、0, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20 wt% とした。振とう時間は、FCVS 流動実験の結果¹¹⁾から、気相速度を約 0.5 m/s 程度と仮定し、FCVS スクラバ部の液位を 3.0 m と仮定して算出した。

2. 硝酸銀水溶液スクラビングによるヨウ素／有機ヨウ素除去特性

硝酸銀水溶液の FCVS 実機でのヨウ素／有機ヨウ素除去特性を評価するために、本研究では、FCVS スクラバ部

Fig. 3 Left: Schematic of the test section, Right: Schematic of the inlet nozzle

を想定した体系(プールスクラビング)での実験を実施した。プールスクラビングによるヨウ素／有機ヨウ素除去特性は、気泡径、気相速度、液位等の流動的条件すなわち実験体系に依存すると考えられるため、まずは気泡塔のような単純体系での実験による評価が一般的であると考えられる。しかし、硝酸銀を多く用いる実験は、コスト面から回数に限られるといったことと、硝酸銀水溶液のFCVSへの適用可能性を見出すことを優先するといった観点から、本研究では、可能な限り気液接触効率を高めたスクラビング体系にて実験を実施した。実験円筒の概略をFig. 3に示す。実験円筒は多次元的な流動場をえるため円筒内径は300 mmとした。また、設定最高液位は150 cmであるため(本実験での最高液位は114 cm)、二相状態での水位上昇を考慮し、円筒高さは240 cm(2.4 m)とした。また、ガス流の偏りを防止するため円筒下部に9個(円周上に8個、中央に1個)のガス流入口を有する。開口部からのガス流量を均一にするため、円周上の開口部は $\Phi 20$ mm、中央部の開口は $\Phi 10$ mmとした(中央部開口を $\Phi 20$ mmとすると、中央部開口部にガス流が偏る)。さらに、本実験装置では、2種類の規則充填物(マツイマシン、MC350S, MC500S)を静的混合器として用いた。これらはメッシュ粗さが異なるものの、外寸は同じである($\Phi 300$ mm, 高さ200 mm)。この静的混合器をそれぞれ3段積層することで、気液の接触を促進した。スクラビングでは、液面において気泡が崩壊する際の飛沫同伴により液中ヨウ素／有機ヨウ素が再放出される可能性がある。スクラビングの気液接触過程におけるヨウ素／有機ヨウ素除去特性のみを評価しようとする場合、この飛沫同伴の影響を防止する必要がある。そこで本実験では、飛沫同伴を防止するため、ステンレス製金属繊維(日本精線、線径

30 μ m)の気液分離デミスタを実験円筒上部(液面より上)に設置した。また、本実験装置の接液部にはより耐食性の高いステンレス鋼(SUS304およびSUS316)を用いた。硝酸銀水溶液は、酸化還元反応により真鍮など銅を含む合金に対して高い腐食性を有するためである。

本実験の系統概略をFig. 4に示す。本実験装置は、ヨウ素ガス供給装置とヨウ化メチルガス供給装置を有する。ヨウ素ガス供給装置は固体状ヨウ素が充填された容器に窒素ガスを通気することで実験に必要とするヨウ素ガスを発生・供給する。ヨウ素ガス濃度は、搬送ガス流量、ヨウ素充填部長さおよび容器温度により制御する。本実験では、温度調整機能付き電気ヒーターを用いてヨウ素充填部(口径3/4インチ、長さ200 mm ステンレス鋼製円筒管)を温度制御した。ヨウ化メチルガス供給装置は、ヨウ化メチル充填容器と窒素ガス充填容器で構成される。ヨウ化メチルを所定の濃度となるようヨウ化メチルガス(体積濃度300 ppm以上)を窒素ガスで希釈し、実験円筒に供給する。

スクラビング実験の緒条件をTable 1に示す。Test #1-1~3では、ヨウ素除去特性を評価し、Test #2-1~6では、有機ヨウ素(ヨウ化メチル)除去特性を評価した。硝酸銀水溶液濃度は、振とう-抽出法による硝酸銀濃度とヨウ化メチル除去特性に関する実験の結果からTest #1-1~3, Test #2-1~5では10 wt%, Test #2-6では6.7 wt%とした。また、スクラバ液位がヨウ素除去特性に影響すると考え、本実験では、液位(静水位)は71 cm, 114 cmの2条件とした。供給ガスの体積流量はTest #1-1~3では、125 L/min(4.722×10^{-3} m³/s), 250 L/min(4.167×10^{-3} m³/s), 283 L/min(4.722×10^{-3} m³/s)の3条件, Test #2-1~6では、250 L/min(4.167×10^{-3} m³/s)の1条件とした。供給ガスの体積流量を250 L/min(4.167×10^{-3} m³/

Fig. 4 Schematic of the scrubbing test

Table 1 Test conditions of the pool scrubbing experiment

Test ID.	Gas	Submergence (cm)	AgNO ₃ percent concentration of mass (wt%)	Inlet gas flow rate ($\times 10^{-3}$ m ³ /s)	Superficial gas velocity (m/s)	Iodine/Organic iodide concentrations of volume (ppm)
#1-1	Iodine	114	10	2.083	0.029	35 ± 7
#1-2				4.167	0.059	29 ± 1
#1-3				4.722	0.067	37 ± 10
#2-1	Organic iodide	71		4.167	0.059	372 ± 30
#2-2		114				254 ± 10
#2-3						104 ± 13
#2-4						57 ± 6
#2-5						37 ± 3
#2-6			6.7			299 ± 4

s)とした場合、試験部断面積から求めた気相見掛け速度は0.059 m/sである。実験体系は異なるもののFCVS流動実験の結果¹¹⁾から、気相速度は0.55 m/s程度と推定できる。以上から、Test #2-1～6における気液接触時間は、液位71 cmで約1.29秒、液位114 cmで約2.07秒と推定できる。Test #2-1～5では、硝酸銀濃度と供給ガスの体積流量は同一であるが、液位と入口ヨウ化メチル濃度が異なる。本実験におけるヨウ化メチル濃度の定量下限が0.5 ppm程度であることから、有機ヨウ素(ヨウ化メチル)DF $\geq$ 50を評価するためには、ヨウ化メチルのガス濃度は入口で25 ppm以上とする必要がある。入口ヨウ化メチル濃度(測定値)は、Test #2-1(液位71 cm, 硝酸銀濃度10 wt%)では372 ± 30 ppm(1条件), Test #2-2～5(液位114 cm, 硝酸銀濃度10 wt%)では、それぞれ254 ± 10 ppm, 104 ± 13 ppm, 57 ± 6 ppm, 37 ± 3 ppm(4条件)であった。また、Test #2-6の実験条件は、液位114 cm, 硝酸銀濃度6.7 wt%, 入口ヨウ化メチル濃度は299 ± 4 ppmであった。

本実験装置はガスサンプリングポートを実験円筒入口(下部)と出口にそれぞれ1ヵ所有する。しかし、実験円

筒入口部のガスサンプリングポートは水頭圧程度加圧状態であるため、インピンジャーでのヨウ素捕集を実施する場合、サンプリングガス流量の制御が困難であった。このため、本実験では、実験円筒入口部のガスサンプリングポートは使用せず、実験円筒(硝酸銀水溶液部)を通過しない配管(バイパス管)を経由し実験円筒出口のガスサンプリングポートにて捕集されたガスを入口ガス相当とした。本実験では、バイパス管経由のガス(入口ガス相当)を3回程度取得し、次に、ガス流路を実験円筒経由に切り替え硝酸銀水溶液部を通過したガス(出口ガス)を3回取得した。サンプリングされない余剰ガスは銀ゼオライトと活性炭フィルタにより除害した後に環境中へ放出した。

Test #1-1～3では、実験円筒入口(相当)／出口ガスを、捕集液(0.2 wt%チオ硫酸ナトリウム水溶液と0.5 wt%水酸化ナトリウムの混合液)15 mlが入ったインピンジャーに流量5 L/minで5分間通気し、この捕集液に含まれるヨウ素をICP-MS(Agilent, 7700X)にて定量分析(定量下限: 0.0005 ppm)した。

Test #2-1～5では、捕集液(1-ブタノール1 wt%水溶液)15 mlを封入したシリンジにより実験円筒入口(相当)

／出口ガスを 45 ml 吸引する。さらにこのシリンジを振とうすることでガス中のヨウ化メチルを捕集液に抽出する。捕集液中のヨウ化メチル濃度は振とう実験と同様に、ヘッドスペース付き GC-MS (GC 部：Agilent, 7890A, MS 部：G3172A) で分析することで、気相中ヨウ化メチル濃度を計測した (定量下限：0.5 ppm)。

1 回の実験では、30 分程度、ヨウ素ガスもしくはヨウ化メチルガスを連続的に通気する。ヨウ素ガス 30 ppm を 200 L/min の流量で 30 分通気した場合、0.18 L のヨウ素すなわち、0.008 mol のヨウ素が供給される。硝酸銀とヨウ素の反応モル比は 2 : 1 であり、0.016 mol $\approx$ 2.7 g の硝酸銀が消費される。実験条件より異なるが、実験当たり 1.0 ~ 13.7 g の硝酸銀が消費される。実験円筒内には液位 114 cm、硝酸銀濃度 10 wt% では約 10 kg の硝酸銀が存在する。硝酸銀の消費量は実験円筒内総量に比べて無視できるほど小さいと考え、本実験を通じて同じ硝酸銀水溶液を継続使用した。

III. 結 果

1. 硝酸銀水溶液によるヨウ素除去特性

硝酸銀水溶液によるヨウ素除去特性の結果を **Table 2** に示す。本実験において、比較対象である水酸化ナトリウム 0.5 wt% 水溶液ヨウ素 DF は 5.2×10^4 程度であった。一方、硝酸銀水溶液では、硝酸銀濃度 0.5 wt% でヨウ素 DF は 1.4×10^4 であり、硝酸銀濃度 1.0 wt% でヨウ素 DF は 0.9×10^4 、硝酸銀濃度 10 wt% でヨウ素 DF は 1.8×10^4 、硝酸銀濃度 20 wt% でヨウ素 DF は 5.4×10^4 であった。本実験の試行回数は 1 回であるため、本実験結果からヨウ素 DF と硝酸銀濃度の関係性を厳密に評価することはできない。しかし、硝酸銀水溶液 (0.5 ~ 20 wt%) によるヨウ素 DF は、設計 DF (≥ 100) を大きく上回り、水酸化ナトリウム水溶液 0.5 wt% と同程度 (同じオーダー) のヨウ素除 DF であることを確認するという点において、本実験結果は、十分であると考え。ちなみに、硝酸銀水溶液の濃度が大きくなるに従い、ヨウ素 DF が大きくなる傾向を得たが、硝酸銀濃度 0.5 wt% と 1.0 wt% でこの傾向が逆転しており、この点からも、本実験結果から、厳密なヨ

ウ素 DF の硝酸銀濃度依存特性を見出すことは難しいと考える。

スクラビング実験 (Test #1-1 ~ 3) では、硝酸銀濃度 10 wt%、液位 114 cm の 1 条件とし、ガス流量を 125 L/min ($4.722 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$)、250 L/min ($4.167 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$)、283 L/min ($4.722 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) の 3 段階で変化させた。このスクラビング実験の結果から、ヨウ素 DF はガス流量に依存し、ガス流量が小さいほどヨウ素 DF が大きくなる傾向を得た。これは、ガス流量が小さい場合、発生する気泡が小さく、気液の接触面積・時間が大きいためと考えられる。スクラビング実験の結果からも硝酸銀水溶液はヨウ素に対して設計 DF (≥ 100) を満たすことが確認できた。

2. 硝酸銀水溶液による有機ヨウ素除去特性

硝酸銀水溶液濃度とヨウ化メチル DF に関する実験結果を **Fig. 5** に示す。各硝酸銀濃度について試行回数は 1 回のみではあるが、硝酸銀濃度とヨウ化メチル DF の間には正の相関が確認できた。ヨウ化メチル DF は硝酸銀濃度が増加するに従い、硝酸銀濃度 6 wt%、7 wt% では減少しているものの、ほぼ線形的に増加し、硝酸銀水溶液 10 wt% でのヨウ化メチル DF は約 55 であった。また、ヨウ化メチル DF を y 、硝酸銀濃度を x として、線形近似すると、これらの関係は $y = 4.884x + 1$ で表され、この式を用いると硝酸銀濃度 10 wt% でヨウ化メチル DF = 49.84 と計算できる。この結果を基にスクラビング実験 (Test #2-1 ~ 6) で用いる硝酸銀濃度を決定した。このスクラビング実験から得られた結果を **Fig. 6** に示す。硝酸銀濃度 10 wt%、ガス流量 250 L/min ($4.167 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$)、液位 71 cm、入口ヨウ化メチル濃度 $372 \pm 30 \text{ ppm}$ の条件 (Test #2-1) ではヨウ化メチル DF は 10 ~ 14 程度であった。一方、硝酸銀濃度 10 wt%、ガス流量 250 L/min ($4.167 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$)、液位 114 cm の条件 (Test #2-2 ~ 5) では、ヨウ化メチル DF は 45 ~ 55 であった。Test #2-2 ~ 5 では、入口ヨウ化メチル濃度を 4 段階 ($254 \pm 10 \text{ ppm}$, $104 \pm 13 \text{ ppm}$, $57 \pm 6 \text{ ppm}$, $37 \pm 3 \text{ ppm}$) に変化させたが、この濃度範囲においてヨウ化メチルの入口濃度依存性は確認できなかった。また、スクラビング実験 (Test #2-2 ~ 5) では、気液接触時間が約 2.07 秒と、振とう抽出試験 (約 6 秒) に比べ短いものの、振とう抽出実験 (硝酸銀濃度 10 wt%) と同程度のヨウ化メチル DF であった。硝酸銀濃度 6.7 wt%、液位 114 cm の条件で実施したスクラビング実験 (Test 2-6) では、ヨウ化メチル DF は 6 ~ 8 程度であった。これは、振とう抽出実験 (硝酸銀濃度 7 wt%) でのヨウ化メチル DF 約 22 に比べ小さく、硝酸銀水溶液濃度が低い場合、気液接触時間が影響することが原因の 1 つとして考えられる。

本実験結果から、硝酸銀水溶液によるヨウ化メチル DF は液位 (気液接触時間) と硝酸銀濃度の影響を受け、ヨウ化メチルに対して設計 DF (≥ 50) を満たすためには、本実験

Table 2 Results of the iodine removal characteristic by the AgNO_3 aq.

Test	Iodine DF	Solution Property	Remarks
Double impingers Test	5.2×10^4	NaOH 0.5 wt%	Number of sample = 1
	1.4×10^4	AgNO_3 0.5 wt%	
	0.9×10^4	AgNO_3 1.0 wt%	
	1.8×10^4	AgNO_3 10 wt%	
	5.4×10^4	AgNO_3 20 wt%	
Scrubbing Test	$1.3 \times 10^4 \pm 2,500$	AgNO_3 10 wt%	#1-1
	$4.3 \times 10^4 \pm 398$		#1-2
	$\geq 7.3 \times 10^4$		#1-3

Fig. 5 Results of the iodine removal characteristic by the AgNO_3 aq.

Fig. 6 Effect of submergences of AgNO_3 10 wt% aq. on organic iodide removal performances (results of Test 2-1~5)

体系においては硝酸銀濃度 10 wt%, 液位 114 cm 以上が必要であることがわかった。

IV. 考 察

本研究では、硝酸銀水溶液によるヨウ素／有機ヨウ素除去の可能性をみるため、常温常圧条件における基礎的な実験を実施した。スクラビング実験の結果から、本実験体系において、硝酸銀水溶液はヨウ素に対して水酸化ナトリウム水溶液と同等の除去性能を示し、ヨウ化メチルに対しては、硝酸銀濃度 10 wt% 以上、液位 114 cm 以上の条件で $\text{DF} \geq 50$ が期待できることがわかった。本研究では、硝酸銀水溶液のヨウ素と有機ヨウ素に対する除去特性のみの実験であり、エアロゾルに対する除去性能についての実験は実施していない。エアロゾルは物理的な作用により除去されるため、硝酸銀水溶液によるエアロゾル除去性能は現状のスクラバ液と同等とすると、初期評価として硝酸銀水溶液は FCVS のスクラバ液としての一定の適用可能性をもつものと考えられる。

FCVS 実機への硝酸銀水溶液を適用するためには、次に示すような点が今後の課題として考えられる。

硝酸銀濃度 10 wt% 条件では、スクラビング実験の結果と振とう抽出実験がおおむね一致したものの、硝酸銀濃度 6.7 wt% の条件(振とう抽出実験 7 wt%)では、スクラビング実験でのヨウ化メチル DF は 6~8 程度に対し、振とう抽出実験でのヨウ化メチル DF は約 22 と違いがみられた。現在のところ、硝酸銀水溶液濃度が低い場合、気液接触時間が影響することが原因の 1 つとして考えられる。このスクラビング実験の結果と振とう抽出実験の結果の不整合については、気液接触時間を条件とした追加実験等により確認する必要があると考える。

本実験でのヨウ素の入口濃度(測定値)は、35 ppm 程度であり、これは実機相当であった。しかし、本実験でのヨウ化メチルの入口濃度は FCVS 実機条件(数 ppm 程度¹²⁾)より大きい。低濃度条件においてはヨウ化メチル濃度が有機ヨウ素除去特性に影響を及ぼすことも考えられるため、ヨウ化メチルの捕集・計測方法を改良し、実機相当の濃度

条件でのデータ取得が必要である。

硝酸銀水溶液によるステンレス鋼腐食性についての簡易評価(硝酸銀水溶液 20 wt% にステンレス製金属繊維(日本精線, 線径 30 μm) を 2 週間浸漬)を実施し, 硝酸銀水溶液中へ溶出する鉄成分を ICP-MS 分析したが, 鉄成分についての優位なピークは検出されなかった。この結果は, 本実験装置における硝酸銀水溶液の耐食性の評価としては十分であるとともに, FCVS 実機を想定した評価としても一定の意味をもつと考えるが, FCVS 実機に対する硝酸銀水溶液の耐食性評価としては期間が短く十分ではないため, より長期間での耐食性評価が必要である。

ヨウ素/有機ヨウ素は化学反応により除去されるものである。化学反応は温度依存性が高いため, 実機条件(高温・高圧・水蒸気条件)でのエアロゾル DF, ヨウ素 DF, 有機ヨウ素 DF および硝酸銀の化学的安定性評価は必須であると考ええる。さらに, 硝酸銀水溶液と流入する物質との化合物の安定性・安全性評価が必要である。例えば, 硝酸銀水溶液とヨウ化メチルの反応式 Eq.(2) からメタノールが発生することがわかる。その発生量は微量と考えられるが, メタノールは可燃性であるため, なんらかの評価が必要である。また, エアロゾルとして流入するセシウム化合物 CsI/CsOH も硝酸銀と反応する Eq.(5), Eq.(6)。この反応により銀イオンが消費されるため, セシウム化合物 CsI/CsOH のヨウ素/有機ヨウ素除去特性への影響についても評価が必要であると考ええる。さらに, FCVS では様々な化学種が混在し, 放射線の影響も大きいので, このような場での化学反応についての評価も必要であると考ええる。

V. 結 言

硝酸銀水溶液を FCVS スクラバ液として用いることで, スクラバ部において従来のエアロゾルとヨウ素に加え, 有機ヨウ素の除去も可能となる。しかし, FCVS への硝酸銀水溶液の適用においてはヨウ素, 有機ヨウ素除去性能, FCVS 材料への腐食, FCVS 運用時に生成する化合物の安全性, 硝酸銀水溶液の高温高圧条件での安定性等多くの検討すべき課題が考えられる。本研究では, 大気圧条件での基礎的実験から, 硝酸銀水溶液のヨウ素, 有機ヨウ素除去特性に関するデータを取得し, 硝酸銀水溶液の FCVS スクラバ液への適用性を評価するとともに FCVS の構造材であるステンレス鋼への腐食特性についての簡易評価を実施した。

実験円筒(内径 300 mm, 高さ 2.4 m, 内部に静的混合器設置)を用いた常温常圧条件におけるスクラビング実験の結果から, 本実験体系において, 硝酸銀水溶液はヨウ素に対して水酸化ナトリウム水溶液と同等の除去性能を示

し, ヨウ化メチルに対しては, 硝酸銀濃度 10 wt% 以上, 液位 114 cm 以上の条件で $\text{DF} \geq 50$ が期待できることがわかった。また, 硝酸銀水溶液のステンレス鋼への腐食特性に関する簡易評価から, FCVS 実機に対する硝酸銀水溶液の耐食性評価としては期間が短く十分ではないが, ステンレス鋼(SUS304)は硝酸銀水溶液に対して一定の耐食性をもつことがわかった。加えて, エアロゾルに対する除去性能については, 現状のスクラバ液と同等であるとする, 初期の評価として硝酸銀水溶液は FCVS のスクラバ液としての一定の適用可能性をもつものと考えられる。

今後, 実機条件での放射性物質除去性能評価, 硝酸銀水溶液と流入する物質との化合物の安定性・安全性評価, ヨウ化銀(AgI)等の固体化合物の FCVS 内部での挙動および他の構造体への影響さらに硝酸銀水溶液の長期安定性等の検討を実施する必要がある。

— 参考文献 —

- 1) S. Kawamura, S. Omori, T. Kimura, T. Takiguchi, T. Narabayashi, "A comprehensive approach to reducing radioactive material release in BWR containment venting," *Proc. 20th Natl. Symp. on Power and Energy Systems*, Sendai, Japan, Jun. 18–19, 2015 (2015), [in Japanese]. B124, [in Japanese].
- 2) S. Kawamura, T. Kimura, S. Omori, T. Narabayashi, "Development of a filtered containment venting system for nuclear power plants," *Trans. At. Energy Soc. Jpn.*, J14.036, Advance publication by J-Stage (2015), [in Japanese].
- 3) S. Kawamura, T. Kimura, F. Watanabe, K. Hirao, T. Narabayashi, "Development of an organic iodine filter for filtered containment venting systems of nuclear power plants," *Trans. At. Energy Soc.*, **15**[4], 192–209 (2016), [in Japanese].
- 4) The Japan Society of Mechanical Engineers, *Filtered Containment Venting System*, 39 (2018), [in Japanese].
- 5) Showa I_2 SDS, <http://www.st.rim.or.jp/~shw/MSDS/09069250.pdf> (cited 2019 Mar. 1), [in Japanese].
- 6) Showa, CH_3I SDS, <http://www.st.rim.or.jp/~shw/MSDS/09049950.pdf> (cited 2019 Mar. 1), [in Japanese].
- 7) Committee on the Safety of Nuclear Installations, *Status Report on Filtered Containment Venting*, NEA/CSNI/R 7 (2014).
- 8) Showa, AgNO_3 SDS, <http://www.st.rim.or.jp/~shw/MSDS/19109250.pdf> (cited 2019 Mar. 1), [in Japanese].
- 9) JUNSEI, AgI SDS, <https://www.junsei.co.jp/productsearch/msds/80105jis.pdf> (cited 2019 Mar. 1), [in Japanese].
- 10) T. Kanai, M. Furuya, T. Arai, N. Tanaka, Y. Nishi, K. Shirakawa, S. Nishimura, M. Satake, "Decontamination process of elemental iodine with filtered containment venting system," *Proc. ICONE-23 (2015)*, ICONE23-1653.
- 11) T. Kanai, M. Furuya, T. Arai, Y. Nishi, "Study of new evaluation method for aerosol decontamination factor," *Proc. NUTHOS-11 (2016)*, N11P0607.
- 12) The Japan Society of Mechanical Engineers, *Filtered Containment Venting System*, 79 (2018), [in Japanese].