

使用済み放射性イオン交換樹脂処理技術の開発・実用化

Development of Radioactive Spent Ion Exchange Resin Treatment Technique

技術本部 宮本 均*1

原子力事業本部 村上 督*2

神戸造船所 西原 幸夫*3

ニュークリア・デベロップメント株式会社 三枝 守幸*4

PWR（加圧水型軽水炉）原子力発電所の運転に伴い発生する使用済みイオン交換樹脂はこれまでタンクに貯蔵されていたが、当社は電力共同研究等によりこの使用済みイオン交換樹脂の処理技術を開発し、世界で初めて実用化した。この新技術は、使用済みイオン交換樹脂に吸着されている放射性核種を樹脂から分離して、無機物として固定・安定化するとともに処理後の樹脂は焼却処理することが可能となり、既設の固化設備や焼却炉を可能な限り有効活用することで設備建設費の低減を図ったものである。現在、このシステムの実機が稼働中又は建設中であり、従来未処理で保管されていた廃棄物の処理が可能となった。

Spent ion exchange resins which arise in PWR type nuclear power plant are stored in tanks on site. A spent radioactive resin treatment technique has been researched and developed by this company and a by cooperative study with electric power companies. This new method utilizes a radionuclide-resin separation technique. The radionuclides are converted into inorganic stable solidified form and the resultant inactivated resin can be incinerated by the existing incinerators. Presently, actual plants are now in operation or under construction and treating stored spent resins has become a practical reality.

1. はじめに

使用済みイオン交換樹脂は一次冷却材中に含まれるコバルトやセシウム等を吸着しており、その放射能濃度が高いために処理が困難であった。

このイオン交換樹脂そのものは有機物であり、吸着されている放射性核種を取除くことで焼却等の減容化処理が可能となり、取除かれた放射性核種はセメント固化処理により無機物の安定した固体化とすることができる。

そこで当社は、樹脂から放射能を分離する技術として硫酸による溶離技術を開発し、電力共同研究等を経て世界で初めて実用化することができた。本システムでは、硫酸で溶離することにより、樹脂の放射能濃度を1000分の1（コバルト60）に低減して焼却を可能にするとともに、2次廃棄物量低減の観点から硫酸の大半を回収・再利用する方法を採用した。

本報では、タンク貯蔵されている使用済みイオン交換樹脂の実態調査結果、溶離・硫酸回収技術の開発、パイロット装置による実証試験及び実機の建設・運転状況について報告する。

2. 処理システム

当社が開発・実用化した“使用済みイオン交換樹脂処理システム”は、使用済みイオン交換樹脂（以下、使用済樹脂と称す）に吸着されている放射性核種を分離し（硫酸による溶離）、その際に使用した硫酸を回収・再利用する“溶離・硫酸回収系”及び未回収の硫酸と使用済み樹脂から溶離された放射性核種を含む溶離廃液を中和し、一時貯蔵用のタンク内で放射能の減衰を図るために濃縮・減容する“溶離廃液中和・濃縮系”から成る。また、放射能の減衰が不要な場合には濃縮・減容せずに中和後に固化処理するシステムもある。

使用済みイオン交換樹脂処理システムの基本系統構成例を図1に示す。

(1) 溶離・硫酸回収系

使用済み樹脂から放射性核種を溶離し、硫酸を回収する概念フローを図2に示す。使用済み樹脂は、溶離器にて硫酸に浸漬され、使用済み樹脂に吸着されているコバルト60やセシウム137等の放射性核種の陽イオンが、硫酸中の多量の水素イオンと置換されてイオン交換樹脂から硫酸液中に溶離する。

放射性核種イオンを含んだ酸液は硫酸回収器に送られ、ここで硫酸液中から酸成分が選択的に回収されて、回収酸と溶離廃液（若干量の未回収硫酸及び放射性核種を含む液）に分離される。

硫酸回収器は、拡散透析膜（陰イオン交換膜）を適用した装置である。原理は膜の両側に対向流で流した酸液と純水との間で、酸の濃度差により生じる酸成分の膜の透過性（拡散透析）と、膜に固定された正電荷との反発により生じる放射性核種陽イオンの膜の難透過性を利用している。

(2) 溶離廃液中和・濃縮系

溶離廃液に含まれる放射性核種の濃度は処理開始時に高い値を示すが、時間経過に伴って次第に低下していく。このため、処理前半の放射性核種濃度が高い溶離廃液（モードA廃液）と処理後半の比較的放射性核種濃度が低い溶離廃液（モードB廃液）とに分けて、それぞれ合理的な方法で溶離廃液処理を行うようにしている。

モードA廃液：硫酸回収器⇒A中和タンク⇒濃縮器*
⇒濃縮廃液タンク*⇒（セメント固化）

モードB廃液：硫酸回収器⇒B中和タンク
⇒（液体廃棄物処理系）⇒（アスファルト固化）

(注) ① *印は設置しないシステムもある。

② () 内は、既設設備を示す。

中和された溶離廃液のうち、モードA廃液は放射性核種の減衰期間を更に確保する必要がある場合には、濃縮廃液タンクでの貯留期間をとるために専用の濃縮器で濃縮・減容される。

*1 高砂研究所化学研究室主査

*3 原子力プラント技術部軽水炉プラント技術二課長

三菱重工技報 Vol. 35 No. 4 (1998-7)

*2 原子力技術センター新型炉・燃料サイクル技術部主務

*4 大宮研究部化学技術開発室長

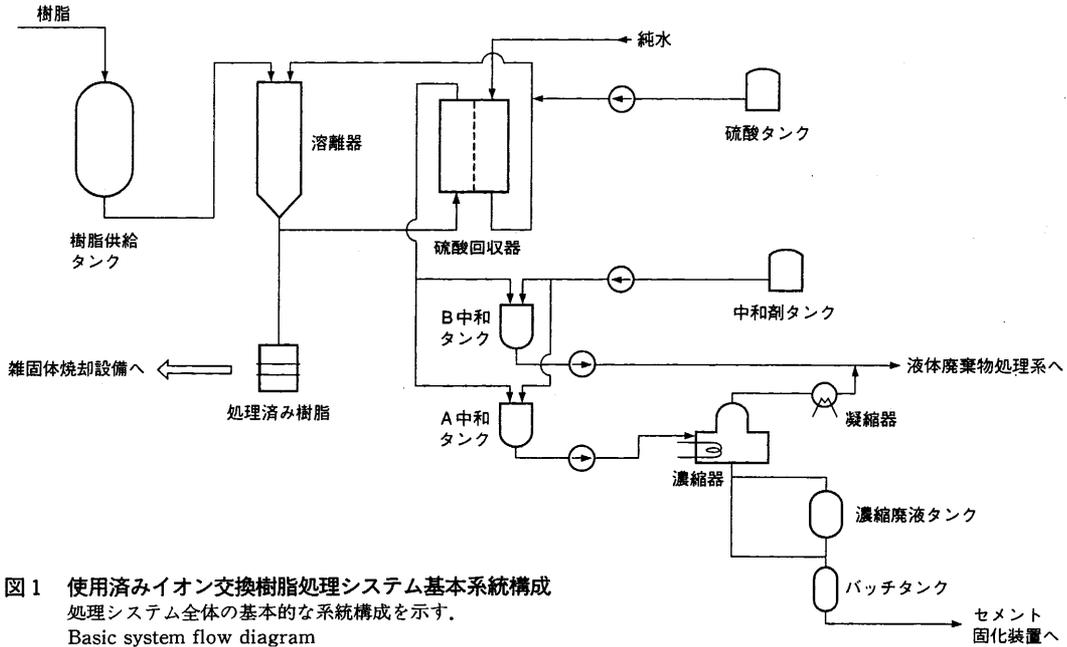


図1 使用済みイオン交換樹脂処理システム基本系統構成
処理システム全体の基本的な系統構成を示す。
Basic system flow diagram

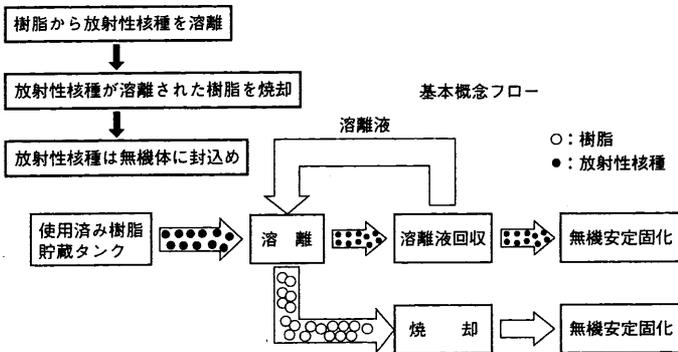


図2 溶離・硫酸回収系概念フロー 樹脂の溶離処理と硫酸回収処理を中心とした処理の流れを示す。
Conceptual flow diagram of elution

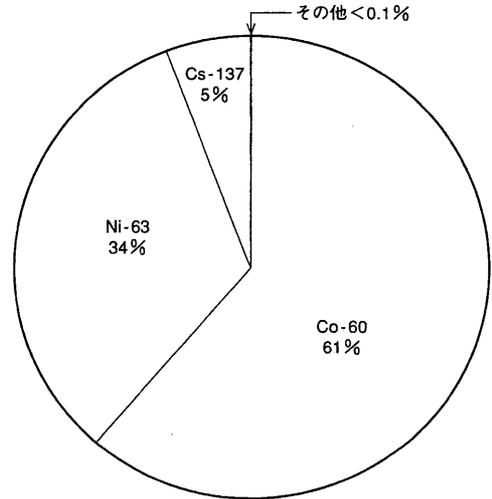


図3 使用済み樹脂中の放射性核種の存在割合
タンクに保管中の樹脂に吸着された核種の割合を示す。
Percentage of radionuclides in spent resin

3. 開発試験

3.1 使用済み樹脂の実態調査

使用済み樹脂処理技術の開発に当り、国内のPWR原子力発電所を対象としてタンク貯蔵されている使用済み樹脂のサンプリング調査を実施した。タンク内の使用済み樹脂をファイバースコープに取付けた鉗（かん）子装置によってサンプリングし、その形態、吸着核種、樹脂中の不純物の量、樹脂に付着したクラッド（放射性固形分）の有無を把握するとともに要素試験により溶離特性を調査した。

図3に吸着核種の存在割合を示すように、Co-60、Ni-63及びCs-137が主要な核種であることが判明した。また、放射能濃度はCo-60で $\sim 10^7$ Bq/ml、Cs-137で $\sim 10^5$ Bq/mlのレベルであり、直接処理すると機器の高線量化につながるため、核種分離処理が必要であることが確認できた。また、使用済み樹脂表面の電子顕微鏡観察とEPMA分析によるとクラッドの付着はほとんど認められなかった。

3.2 溶離・硫酸回収技術の開発

(1) 溶離技術

実際の使用済み樹脂に対して硫酸による溶離処理が適用でき

ることを確認するため、サンプリングした樹脂約5mlをガラスカラムに充てんし、硫酸を通液した結果を一例として図4に示す。

図4中の横軸は樹脂の量に対して通液した硫酸の量（体積）の比率を示したものである。これから、樹脂体積の10倍程度の硫酸を通液することにより、樹脂中に含まれる放射性核種成分は十分に溶離できることを確認した。さらに、硫酸の回収システムを加えた総合的な性能を確認するために小型要素試験装置を製作し実際の使用済み樹脂を対象として放射性核種の処理試験を実施した結果、計画どおり溶離が行えることを確認した。

(2) 硫酸回収技術

本システムの特徴の一つに硫酸の回収・再利用による廃棄物の低減が挙げられる。硫酸の回収に使用する拡散透析膜のCsやCoに対する透過特性は従来測定された例がないため、硫酸の回収率をパラメータとしてコバルトやセシウムの透過特性を把握し、システム設計に反映した。

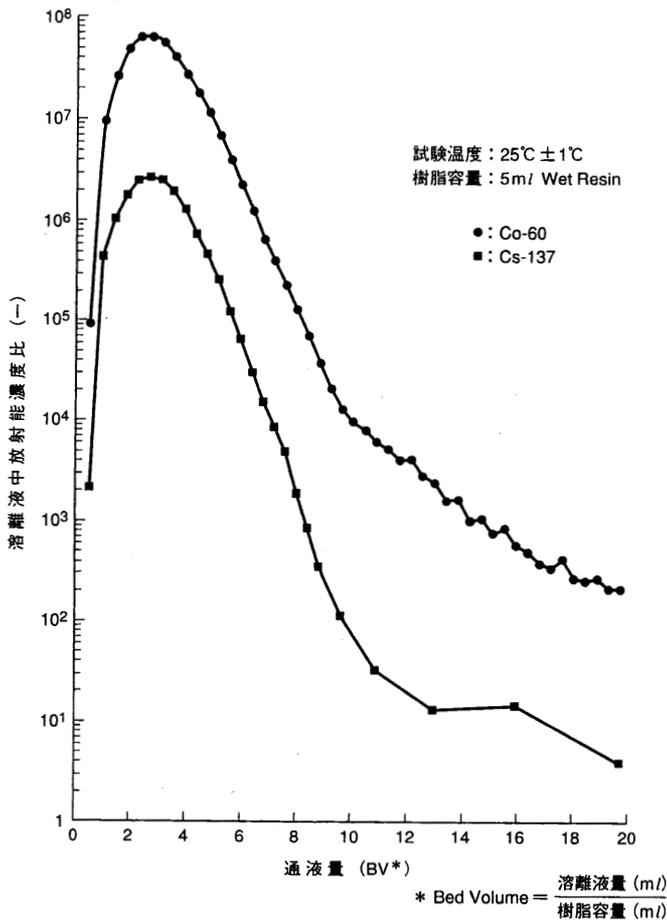


図4 使用済み樹脂吸着放射性核種の溶離試験 実際の樹脂を硫酸で溶離した場合の特性を示す。
Elution of radionuclides from spent resins

3.3 パイロット装置による実証試験

(1) 試験内容

システム性能を実証することを目的として電力共同試験を実施し、実機の1/5スケールのパイロット試験装置を製作した。試験においては次のような操作を一貫して全自動運転にて実施し、模擬核種の溶離特性を評価することでシステムを実証した。

- ① 模擬核種を吸着させた樹脂の溶離器への流体移送・計量
- ② 硫酸による模擬核種の溶離と硫酸回収器による酸回収
- ③ 溶離済み樹脂の洗浄と排出
- ④ 溶離液の酸濃度の自動制御と廃液の自動中和

(2) 溶離特性の評価

溶離液は溶離器内及び硫酸回収器において、各々一定時間滞留した後に再び溶離器に戻って来るという時間遅れがあるシステムである。また、回収された酸には微量の放射性核種が含まれており、これも滞留時間による時間遅れとともに溶離性能に影響を与える可能性がある。

これらの現象を考慮に入れて、システム最適化のためのシミュレーションコードを開発した。使用した基本式を以下に示す。

ある機器における*i*成分の液相側及び固相側における物質収支は式(1)、(2)で表される。

$$\epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + V \frac{\partial C_i}{\partial z} = R_i - m_i \quad (1)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = m_i \quad (2)$$

ここで、

- ϵ : 機器における液の占める空間割合 (-)
- R_i : 反応生成量 (Bq/m³h)
- m_i : 固相と液相間の*i*核種の移動量 (Bq/m³h)
- V : 液の速度 (m/h)
- C_i : 液中の*i*成分の濃度 (Bq/m³)
- q_i : 固相 (この場合樹脂) の*i*成分の吸着量 (Bq/m³)
- t : 時間 (h)

溶離器においては式(1)で、生成量 $R_i=0$ 、また、移動量 m_i としては式(3)を採用する。

$$m_i = K_{Fav1}(C_i^* - C_i) \quad (3)$$

ここで、

C_i^* : 固相側 *i* 成分の吸着量 q_i と平衡な液側 *i* 成分濃度

式(1)~(3)により、溶離器における*i*成分の物質収支式として式(4)を得る。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{K_{Fav1} \cdot S_v}{K_{Fav1} + S_v} C_i - \frac{q_i}{\beta^{Z_i} K_{H1}} \quad (4)$$

$$t' = t - \epsilon \frac{Z}{V}$$

ここで、

- K_{Fav1} : 核種の総括の溶離係数
- S_v : 溶離液の空塔速度
- β : 水素イオンの吸着平衡係数
- Z_i : 核種の価数
- K_{H1} : 核種の水素イオンに対する選択係数
- Z : 溶離器の高さ
- V : 空塔通液速度
- t' : 換算経過時間

実時間 t の代わりに換算時間 t' を用いることで式(1)の左辺は、以下のように単純化できる。

$$\epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t'} = R_i - m_i \quad (1')$$

また、硫酸回収器における酸や核種の透過に関しては総括の拡散移動係数を U_i 、 d を膜の厚さ、 C_i を溶離液中の濃度、 C_p を回収酸中の濃度とすると、式(5)で表される。

$$m_i = U_i \frac{(C_i - C_p)}{\frac{d}{2}} \quad (5)$$

このコードを用いて試験データとの比較検証したところ、図5に示したように、核種の溶離特性をほぼ正確にシミュレートでき

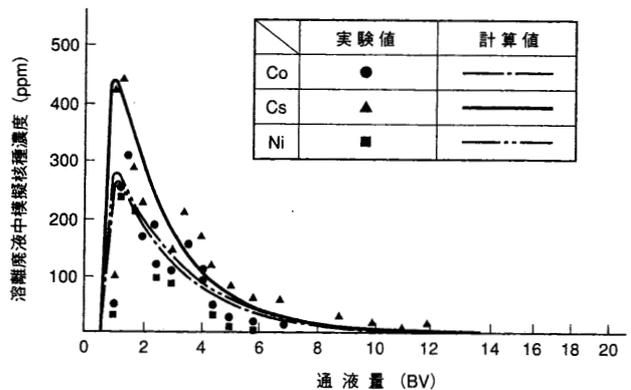


図5 パイロット試験結果 模擬核種を用いた溶離試験結果とシミュレーション結果を対比して示す。
Result of pilot test

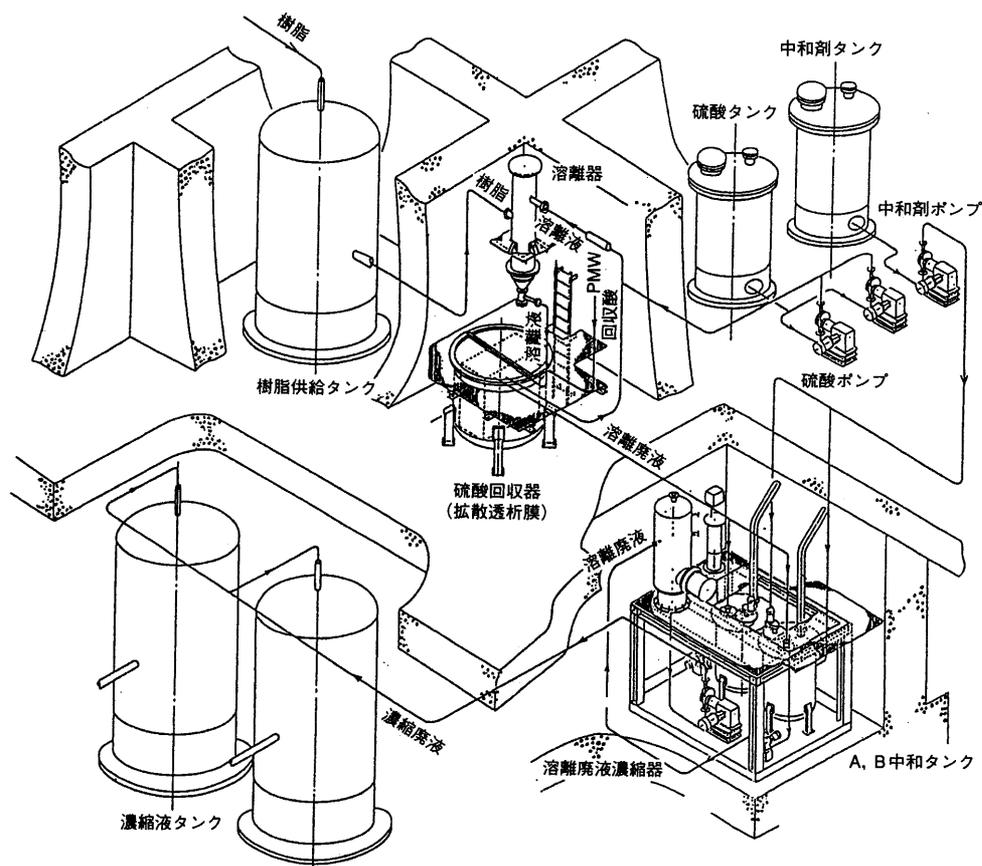


図6 使用済みイオン交換樹脂処理システム 既設建屋内にシステムを設置したイメージを示す。
Birds-eye view of spent resin treatment system

表1 計画工程

Construction schedule plan

	1年	2年	3年	4年	5年
計画・設計	[Progress bar from Year 1 to Year 3]				
製作・据付	[Progress bar from Year 2 to Year 5]				

ていることが確認できた。

4. 実機建設と運転状況

使用済みイオン交換樹脂処理システムの設置目的は、タンクに貯蔵・保管中の使用済み樹脂を処理することにある。そのためには、放射能濃度の高い使用済み樹脂に対して、処理後のイオン交換樹脂が既設の焼却炉で焼却可能となるレベルまで、放射性核種を分離除去するシステムである必要がある。

このシステムは、現在実機が2基稼働しており、3～4年間の運転実績がある。また、更に2基を建設中であり、これらシステムの概要を以下に示す。

(1) 基本仕様

年間処理量は使用済み樹脂として4～9 m³であり、放射性核種の除染係数^(注)はコバルト60で1000以上、セシウム137では

100以上の性能を有した装置である。また、主要機器の材料は耐食性の観点から主にステンレス鋼と耐食耐熱合金鋼を用いている。さらに、基本系統構成としては図1に示すように、溶離器、硫酸回収器、濃縮器等で構成される。

(注) 除染係数 (DF) = 処理前の樹脂の放射能量/処理後の樹脂の放射能量

(2) 設置スペース及び工程

基本系統構成の違い及び建屋条件の違い（既設建屋又は新設建屋）等により異なるが、このシステムの設置に必要な面積は約200～400 m²である。

図6に本システムの全体図（イメージ図）を、表1に計画工程の一例を示す。設計開始から、製作・据付けまでおよそ4～5年を要した。

5. ま と め

使用済みイオン交換樹脂の処理技術を実用化できたことにより、原子力発電所の未処理廃棄物の低減に寄与できた。

すなわち、従来、タンクに貯蔵していた未処理廃棄物を処理することにより原子力発電所全体の運用の向上に貢献できたものと考えられる。