

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360388

研究課題名(和文)ゼオライトを用いたヨウ素・セシウム高除染性フィルターベントシステムの開発

研究課題名(英文)Development of High Efficiency Filtered Containment Venting System by using AgX

研究代表者

奈良林 直(Narabayashi, Tadashi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10419947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規基準では、国内全ての原発に格納容器フィルタードベントシステム(FCVS)の設置を義務づけた。しかし、FCVSに関する公開文献は限られており、ヨーロッパの既存のFCVSは小児甲状腺癌の原因物質である有機ヨウ素の除染係数(DF)が低い。

本研究では、有機ヨウ素に対して高い除染係数(DF)を有する銀ゼオライト(AgX)を使用し、より高性能なFCVSの開発を実施した。北大は、FCVSの二相流特性の安定化、スクラビングノズルの最適化を、東北大学では、放射性ヨウ素を使った吸着試験を分担し、放射線検出器のカウント値の高精度な測定可能とし、世界最高性能のDFを有するFCVSの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：From the lessons of TMI and Chernobyl Accidents, filtered containment venting system (FCVS) and Containment vessel spray cooling system are enforced in the the New Regulatory Requirement, by using mobile generators and heat exchangers to keep the ultimate heat sink even in any natural disaster, such as large earthquake, big tsunami etc. In this study we have succeeded to develop high decontamination factor FCVS that used Silver Zeolite named AgX. Hokkaido University has tested wet type FCVS using venturi scrubber in hot water pool and dry type FCVS using metallic fiber filter for 1st stage and AgX for 2nd stage, generating super heat steam by using multi-stage orifice. Tohoku University succeeded to use silver doped zeolite (AgX) which is a promising sorbent for CH3I can remove over 99.99%. The results are the 1st class high decontamination factor and applied to actual Nuclear power plants in Japan.

研究分野：原子炉工学、原子炉安全工学、気液二相流

キーワード：放射性物質飛散防止 高性能フィルター 銀ゼオライト 蒸気・水二相流 メチルヨウ素 小児甲状腺癌防止 世界最高除染性能 過酷事故対策

### 1. 研究開始当初の背景

2011年(平成23年)3月11日に発生したマグネチュード9.0の巨大地震が発生し、東京電力福島第一原子力発電所の1号機から4号機においては、水素爆発等によって原子炉建屋が破損し、放射性物質が外部に放出され、周辺に甚大な影響を与える事態に至った。原子力発電所で起こってはならない重大な事故であり、津波の被災に加えて強制退避が追い打ちを与える形で避難された方々、野菜や牛乳、漁業に与えた汚染と風評被害、さらには生き残った家畜の殺処分といった耐え難い状況が発生した。

一方、1986年4月26日に発生したチェルノブイリ原子力発電所の事故では、放射性物質を欧州全体にまき散らした。欧州の原子力発電所は、フィルタードベントを設置した。研究室レベルから、実寸大の部分モックアップの実規模試験まで実施され、放射性物質の除去能力が確認された<sup>①</sup>。

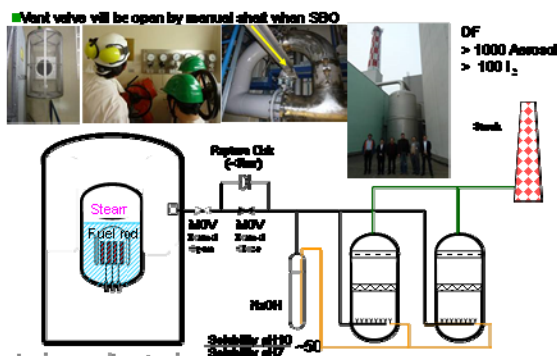


図1 スイスのフィルターベントシステム

しかし、これらの多くは企業による製品のため、詳細な構造や性能・作動条件が公表されていない。したがって、さまざまな作動条件における除染性能の定量的評価・確認を行うとともに、地元で受け入れられるように除染性能を更に向上させることが必要である。

### 2. 研究の目的

福島第一原子力発電所では、内圧上昇により格納容器からリークや破損が生じ、やはり放射性物質を飛散させた。格納容器の圧力が高くなって破損に至る前に、フィルターを通して放射性物質を除去してからベントすべきであった。加えて、格納容器を水や空気でも冷やす崩壊熱除去系が必要であった。本研究では、世界一安全な発電所を目指し、高性能なフィルタードベントシステム(FCVS)の構築を目指し、「ゼオライトを用いたヨウ素・セシウム高除染性フィルターベントシステムの開発」を研究目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、水温が飽和温度に達して沸騰が生じるような状況下でもフィルターとしての高除染性を発揮できる流路構造にできるかどうか、蒸気に含まれる水素ガスによる

水素爆発を防ぎ、適切な格納容器圧力とタイミングでベントを行い、格納容器からの除熱も併せて達成するシステムとすることなどである。本研究は、研究課題を3年間で実施するため、以下の分担にて実施した。

#### (1) 銀ゼオライトフィルターを装着した蒸気・水二相流可視化実験 (北海道大学)

フィルタードベント内部の現象を把握するために、ポリカーボネート管カラムに実機相当圧力の蒸気を供給し、スクラビングプールに相当する水フィルターの内部挙動を把握するため図2に示す耐熱ポリカーボネート製の可視化装置を用いて可視化実験を行う。



図2 フィルターベント可視化試験装置

この実験装置の役割は以下の通りである。

- ①スクラビングノズルとして、多孔管とベンチュリー管とどちらが有利であるか、気液階面積を測定し、確認を行う。装置下部に取り付けたベンチュリーノズルや多孔管ノズルは交換可能で、気液開面積をマイクロ秒で発光する高速ストロボやレーザーで気泡径と気泡密度を測定する。
- ②スクラビングプールである静止水中に蒸気を注入した際に、蒸気・水二相流が形成されるので、ガイセリングや気液対向流制限(CCFL)現象といった二相流特有の不安定現象が発生する可能性があるため、その現状の有無の確認と、対策を行う。
- ③銀ゼオライトの有機ヨウ素フィルターが能力を発揮するためには、銀ゼオライト表面が乾いている必要がある。そのため、銀ゼオライトのフィルター部に流入するベント蒸気の露点からの温度余裕 (Dew Point Distance) が確保されるかどうかの確認。
- ④蒸気の露点からの温度余裕を増すために多段オリフィスを用いた蒸気加熱実験
- ⑤銀ゼオライト AgX の蒸気耐久性実験

銀ゼオライト AgX 粒子を充填した有機ヨウ素フィルターに実機相当の蒸気をボイラーから供給し、耐久性を確認する。

## (2) 銀ゼオライトを用いた放射性核種吸着実験 (東北大学)

実際に放射性核種を用いて、吸着実験を行い、放射能を測定して除染効果を調べる。世界最高水準の高除染性を得るために、核種の吸着特性に応じて、銀 (Ag) 添加により吸着性能を向上させた機能性ゼオライト AgX を用いる。放射性ヨウ素を用いたヨウ化メチル  $^{131}\text{I}$  等の放射性核種について、排気中に含まれる揮発性放射性核種を銀ゼオライト AgX を介して排気することにより、環境への放射性核種放出を抑制し、環境負荷を低減することができる。ここでは、異なる核種に対して、吸着剤の効果をバッチ試験により特定する。次に得られる結果より、これらの核種を吸着するように、適切な吸着剤を詰めたカラムを用いて連続吸着試験を行い、実ベント処理に必要な知見を得る。

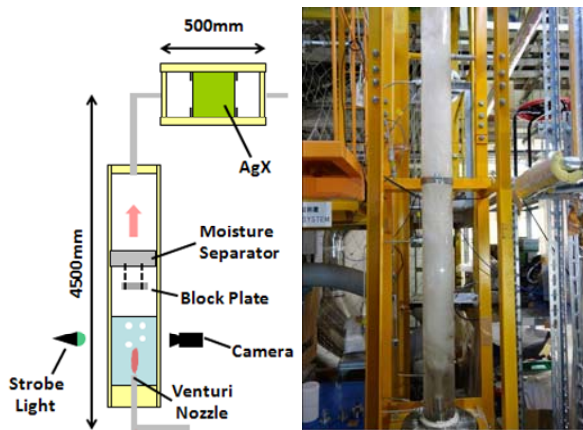
## 4. 研究成果

### (1) 銀ゼオライトフィルターを装着した

蒸気・水二相流可視化実験 (北海道大学)

#### ① 気液二相流可視化試験

蒸気やフィルターの内部挙動を把握するためポリカーボネート製の可視化装置を用いて実験を行った。実験装置の略図と蒸気・水二相流の流動状況図 3 に示す。装置稼働から定常状態に至るまでの内部挙動の観察した。観察の結果、ガイセリングや振動といった不安定挙動や、気液対向流制限 (CCFL) などを確認した。ガイセリングは、フィルターベントのスクラビングプールを加圧すれば良いので、出口にオリフィスを設置することで解決できる。また、CCFL については、上昇蒸気流と下降する落下水の流路を分離すれば回避できるので、落下水のドレン管を設置して解決した。



(a) 気液界面積測定 (b) 気液二相流流動状況  
図 3 蒸気・水二相流可視化実験結果

## ② スクラビングノズル性能確認試験

装置下部に取り付けたベンチュリノズルや多孔管ノズルから蒸気を水中に噴出させスクラビングさせた。生成される気泡をストロボカメラを使用し撮影した。ベンチュリノズルに関しては、絞り比や吸口断面を変えたものを複数用意し比較した。撮影した画像より気泡径を測定し、各ノズルにより生成される気泡径の分布を求め検証した。図 4 に示すベンチュリノズル、多孔管ノズルにより生成された気泡を比較した結果、ベンチュリノズル (絞り比  $\beta=0.6$ ) によって生成された気泡の径は、定常状態時ノズル近傍で直径 0.2mm の気泡が最も頻度が高く最大気泡径は 3.9mm である (図 5) のに対し、多孔管ノズルによって生成された気泡径は 0.3~0.4mm が最も頻度が高く最大気泡径は 4.3mm であった。エアロゾル粒子を水中に移行させるには気液二相流の界面積を大きくする必要があり、気泡を微細化するか、微細な水滴を生成する必要がある。実験からは、ベンチュリノズルによる蒸気噴流中への微細液滴混入方式の方が有利であった。

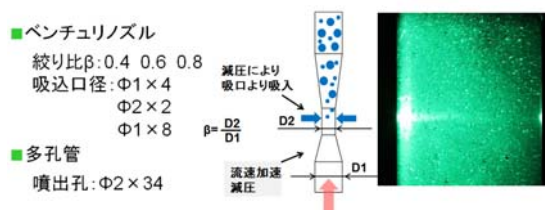


図 4 スクラビングノズル性能比較試験

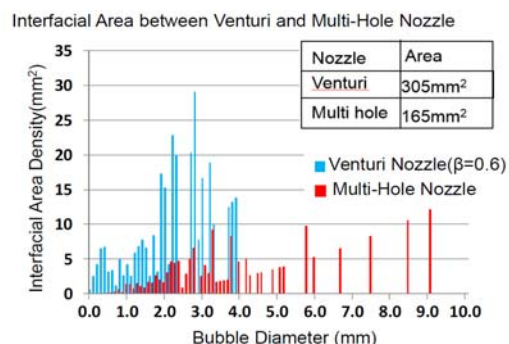


図 5 気泡径分布測定結果の比較

## ③ AgX 耐久性試験

AgX の耐久性を検証するため、0.10MPa の蒸気を装置に供給し、水中でスクラビングさせた蒸気を AgX に累積 10 時間流した。

1 時間毎にサンプリングして、走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して AgX の表面観察を行った。観察結果の一部を図 7 に示す。観察の結果、事故時に想定されるベント実施期間において AgX は耐久性を有することを確認した。



図 6 AgX 耐久性試験結果 (10 時間後 SEM 画像)

#### ④多段オリフィス実験

図 7 に示すオリフィス実験装置にボイラーを使用して蒸気を流し、上下流における圧力および温度を測定した。実験には 20A 配管を使用し、ソケットを使い内部に 15mm の余裕を持たせる。厚さ 1mm、直径 23mm のステンレス円盤を打ち抜いて作った内径  $\phi 12$ 、 $\phi 10$ 、 $\phi 8$ 、 $\phi 6$ 、 $\phi 4$  のオリフィスと内径  $\phi 17$  のリング(図 4)を用意し、ソケット内部に挟み込むことでオリフィス実験装置とした(図 8)、内径  $\phi 17$  のリングはオリフィスを固定するために用意した。圧力計および熱電対はオリフィス前方 300mm、後方 250mm の位置にクロスを使用して装着した。オリフィスの内径による影響を調べるためオリフィスを 1 枚とリングを 14 枚使用する実験を行った。また多段オリフィスによる影響を調べるために  $\phi 8$  のオリフィスとリングを使用して図 8 のようにオリフィスの間隔を 2mm とし多段オリフィスとした状態に蒸気を流し、多段オリフィスによる下流過熱度変化を調べることを目的とした実験をした。

実験結果をもとに、蒸気表<sup>2)</sup>により線形補完をして飽和温度を計算し、実験値との差を

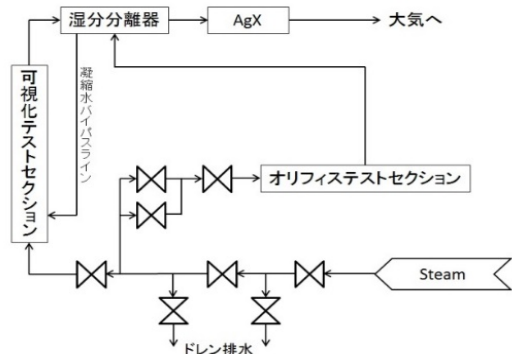


図 7 多段オリフィス試験装置

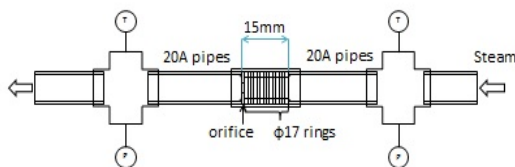


図 8 多段オリフィス供試体

過熱度とした。蒸気はオリフィスを通過するとき、摩擦による自己加熱作用があり、圧力損失が生ずる。ボイラーのオンオフ運転に伴う圧力変動があり、圧力調節弁通過後、オリフィス上流圧力の安定した  $\phi 8\text{mm}$  のオリフィスを使用して多段オリフィスの実験を行

った(図 9)、 $\phi 4\text{mm}$ 、 $6\text{mm}$  のオリフィスでは上流圧力の大きな圧力変動と下流の蒸気過熱度の変動が生じた。オリフィスの上下流の差圧は絞り比を小さくするほど大きくなった。多段オリフィスの実験では枚数を多くすると過熱度の上昇を確認した。枚数増加に対しオリフィス上下流の差圧の変化は小さいことを確認した。崩壊熱による発熱は、配管内やベンチュリノズル内部で過熱蒸気生成に寄与するものの、水中に噴出すると飽和蒸気となる。

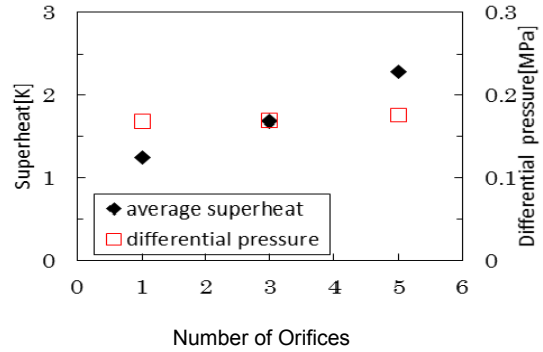


図 9 オリフィス枚数と過熱度・差圧

#### (2) 銀ゼオライトを用いた放射性核種吸着実験 (東北大学)

銀添加ゼオライト AgX を吸着材として使用した場合、ベントガス中の  $\text{CH}_3\text{I}$  を 99.99% 以上吸着させることが可能であるという結果が報告されている<sup>(4)</sup>。しかしヨウ化メチル  $\text{CH}_3\text{I}$  に対する AgX の吸着性能についての実験をさらに詳しく行う必要がある。本研究では  $^{125}\text{I}$  でラベル化した放射性ヨウ化メチルを用いて種々の条件下における AgX への吸着実験を行い、その吸着性能について評価した。

#### ①放射性ヨウ化メチルを用いた吸着実験

吸着実験に使用する放射性ヨウ化メチル ( $\text{CH}_3^{125}\text{I}$ ) は安定ヨウ素(I)を用いた  $\text{CH}_3\text{I}$  とトレーサーとして用いた放射性ヨウ化ナトリウム ( $\text{Na}^{125}\text{I}$ ) との同位体交換反応によって調製した。銀ゼオライト吸着実験装置の概略図を図 10 に示す。吸着実験には粒子状の AgX(ラサ工業株式会社製)を使用し、キャリアガスとしてアルゴンガス、未吸着  $\text{CH}_3\text{I}$  の回収材としてエタノール溶液と 50wt%エタノール溶液を用いた。放射性  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  の放射能計測には NaI シンチレーションカウンターを用いて  $^{125}\text{I}$  (35.5keV、半減期 59.4d) の  $\gamma$  線計測を行い、AgX への I の吸着率の変化を評価した。また非放射性  $\text{CH}_3\text{I}$  での吸着実験も行い、ICP-AES を用いて回収管内のエタノール溶液中の I 濃度分析を行った。さらに吸着実験前後の前後の AgX について XRD 解析を行い、I 吸着による AgX の相変化について考察を行った。吸着実験の結果から AgX への I の吸着率の変化を算出し、 $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  と  $\text{CH}_3\text{I}$  の吸着挙動の違いを評価した。

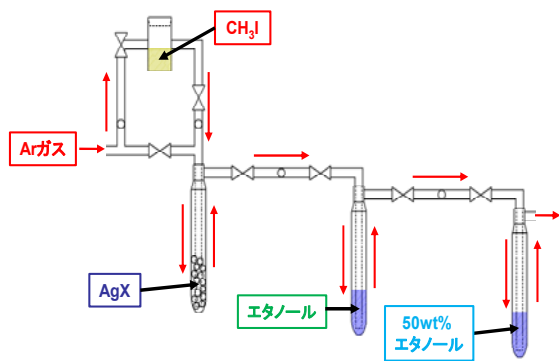


図 10 放射性メチルヨウ素吸着実験装置。

さらに一定量の  $\text{CH}_3\text{I}$  を用いた破過実験を行い、単位質量当たりの吸着量を算出して、見かけの飽和吸着量を求めその吸着挙動について評価を行った。さらにサーキュレータを用いて投入部の温度を変化させて  $\text{CH}_3\text{I}$  の揮発量を制御し、キャリアガス中の  $\text{CH}_3\text{I}$  濃度変化による吸着量の変化についても調べた。

## ②実験結果および考察

$\text{CH}_3^{125}\text{I}$  の調製から、同位体交換反応によって反応時間が長くなると、より比放射能が高い  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  の調製が可能であった。また吸着実験後には  $\text{AgX}$  樹脂表面が黄変していた。XRD 解析の結果からヨウ化銀( $\text{AgI}$ )の生成が確認され、 $\text{AgX}$  に  $\text{I}$  が吸着されるということが分かった。さらに放射能計測の結果から、 $\text{AgX}$  の装填量の増加に伴い吸着率が増加し、 $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  1.0ml に対して  $\text{AgX}$  が 10g 以上で 99.9%以上の吸着率を示した。非放射性  $\text{CH}_3\text{I}$  の吸着実験結果(図 11)から  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  と  $\text{CH}_3\text{I}$  の比較から、放射性及非放射性に対する吸着挙動の違いは確認されなかった。

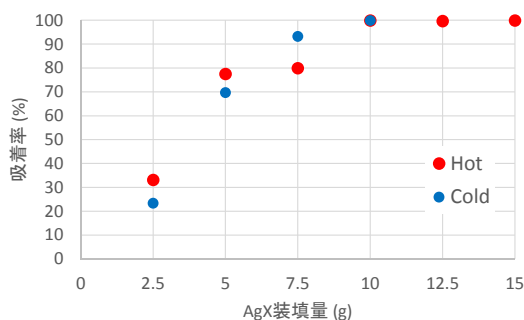


図 11  $\text{AgX}$  装填量に対する放射性  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  と非放射性  $\text{CH}_3\text{I}$  のメチルヨウ素吸着特性の比較)、 $24^\circ\text{C}$ 、キャリアガス流量：20ml/min)

吸着実験の結果から常温( $24^\circ\text{C}$ )において行った見かけの飽和吸着量は  $0.25\text{g/g}(\text{AgX})$  付近に収束する値となった(図 12、表 1)。吸着量が求められたが、吸着時の温度が上昇すると銀ゼオライトの吸着性能が上がるという報告もあるため<sup>4)</sup>、投入部や吸着部の温度を制御しながら変化させ、吸着量の変化を調べ

た。

次に吸着量の  $\text{CH}_3\text{I}$  濃度依存について調べた。実験結果(図 13)からは、投入部温度が  $20^\circ\text{C}$ 、常温( $24^\circ\text{C}$ )、 $30^\circ\text{C}$ に変化させても見かけの飽和吸着量の違いは確認できなかった。これより  $\text{CH}_3\text{I}$  による  $\text{AgX}$  への吸着時間は極めて短い時間で起こり、高濃度  $\text{CH}_3\text{I}$  では、未吸着が起こる可能性は低いと考えられる。

表 1  $\text{CH}_3\text{I}$  装填量に対する  $\text{AgX}$  の  $\text{CH}_3\text{I}$  飽和吸着量。

AgX 装填量 (g)	飽和吸着時の $\text{CH}_3\text{I}$ 装填量 (mg)	飽和吸着量 ( $\text{g/g}(\text{AgX})$ )
2.5	418.5	0.167
4	893.9	0.223
5	1209.4	0.242
7.5	1885.8	0.251
10	2478.6	0.248

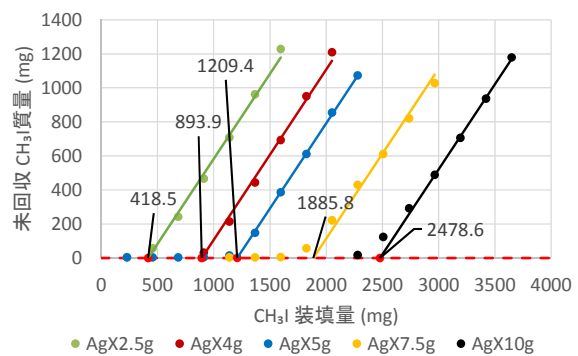


図 12  $\text{AgX}$  装填量に対する未回収ヨウ化メチル量の近似式 (温度  $24^\circ\text{C}$ 、流量 20ml/min)

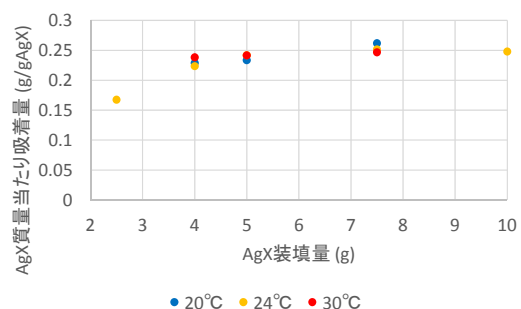


図 13  $\text{AgX}$  装填量に対する  $\text{AgX}$  の単位質量当たりの  $\text{CH}_3\text{I}$  の吸着量 (温度による影響)。

## ③放射性ヨウ化メチル吸着実験のまとめ

以上の実験結果および考察から以下の知見を得た。

- 1)同位体交換反応により  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  が調製でき、反応時間に比例して収率が高くなった。
- 2)吸着実験後には  $\text{AgX}$  樹脂表面が黄変していた。XRD 解析の結果からヨウ化銀( $\text{AgI}$ )の生成が確認され、 $\text{AgX}$  に  $\text{I}$  が吸着された。
- 3) $\text{AgX}$  の装填量の増加に伴い吸着率が増加し、 $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  と  $\text{CH}_3\text{I}$  には吸着挙動の違いは確認されなかった。

- 4) 常温(24℃)での吸着実験結果から見かけの飽和吸着量は、0.25g/g(AgX)であった。  
 5) 投入部温度を 20℃、常温(24℃)、30℃では見かけの飽和吸着量への影響は無かった。

#### <引用文献>

- ① 奈良林直, 杉山憲一郎, 「東日本大震災に伴う原子力発電所の事故と災害 福島第一原子力発電所の事故の要因分析と教訓」 原子力学会誌, vol.53, No.6, (2011), PP.387-400.  
 ② 奈良林ら, 2011 秋の大会 L15, ③ 同, 2012 春の年会 G40, ④ 奈良林ら, 2013 年秋の大会 H49,  
 ③ 原子力安全・保安院「東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故の技術的知見について」(別紙 2), (2012.3).  
 ④ T. Narabayashi, et. al., Turbulence, Heat and Mass Transfer 7, Begell House, Inc. pp.51-62, (2012).  
 ⑤ 奈良林ら, 第 19 回動力エネルギーシンポジウム, B231, (2014)  
 ⑥ 奈良林直, 佐藤修彰, エネルギーレビュー (2014,11) .  
 ⑦ 東京電力, 「福島第一原子力発電所 1~3 号機の炉心・格納容器の状態の推定と未解明問題に関する検討」(第 2 回進捗報告) (2014.8.6).  
 ⑧ 石川迪夫, 「考証・福島原子力事故」(2014.3).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 奈良林直, 佐藤修彰, 「銀ゼオライトを用いた高除染性フィルタベントシステムの開発と可視化実験」, エネルギーレビュー, 査読なし, Vol.24, No.11, 2014, pp.7-11.  
[http://www.erc-books.com/ERC/ER/ER\\_BackNo2014/ER14\\_11.html](http://www.erc-books.com/ERC/ER/ER_BackNo2014/ER14_11.html)  
 ② T. Narabayashi, "Lessons learned from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", 査読あり, Turbulence, Heat and Mass Transfer 7, Begell House, Inc., pp.51-62, (2012).

[学会発表] (計 5 件)

- ① 奈良林直ら, 「ゼオライトを用いた高除染性フィルタドベントシステムの開発(6)フィルタドベントシステムのロバスト化」, 原子力学会春の年会 K46, (2015.3. 21) (於茨城大, 日立市).  
 ② Tadashi Narabayashi, "Lessons Learned from the Fukushima Daiichi Accident to Establish Resilience Technology for Nuclear Plants Based on the Defense in Depth Philosophy", Invited Plenary Speaker, North American ISOE ALARA Symposium, (Jan. 12, 2015, Ft. Lauderdale, Florida, USA).  
 ③ T. Ishii, M. Sato, A. Kirishima, D. Akiyama, and T. Narabayashi, "Sorption of radioactive CH<sub>3</sub>I by Silver doped zeolite", ANUP2014, Nov. 9-12, (2014, Jeju, Korea).  
 ④ T. Narabayashi, Y. Fujii, T. Ishii, N. Sato, G. Chiba, and M. Tsujii, "Development of High Efficiency Filtered Containment Venting System by using AgX, ICMST-Kobe, (Nov.4,

2014, Kobe. Univ., Kobe City).

- ⑤ 奈良林直, 藤井 康弘, 石井 翼ら, 「銀ゼオライトを用いた高除染性フィルタベントシステムの開発」, 日本保全学会学術講演会 (2014.7.25) (於八戸工大, 八戸市).

[図書] (計 1 件)

- ① 奈良林直, 「原子力・量子・核融合事典」, V 章 3.6 安全性強化の技術的対策, 丸善, (2014), pp.V-110 - V-117.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

※フィルタベントの研究成果を広く普及させるため、特許出願よりも学会発表を優先した。また、原子力規制委員会の検討チームの委員にも就任しており、特許収入があると利益相反になりかねないため、公平な立場をとった。銀ゼオライトに関しては、ラサ工業が特許出願を実施して工業所有権を確保した。

[その他] ホームページ等

- ① 日本機械学会動力エネルギーシステム部門安全規制の最適化研究会フィルタベントワーキンググループ (FCVS-WG) 活動成果本文 (WG 主査: 奈良林直) (2013)

<http://www.jsme.or.jp/pes/Research/A-TS08-08/03/01zenbun.pdf>

各事業者の取組事例集

<http://www.jsme.or.jp/pes/Research/A-TS08-08/index03.html>

メーカーの詳細検討 (日立 GE, 東芝, 三菱)

<http://www.jsme.or.jp/pes/Research/A-TS08-08/03/13hitachi-toshiba-mitsubishi.pdf>

- ② 日本保全学会規制関連検討会編「発電用軽水型原子力発電所の新規制基準に関する提案と課題」(2013)

<http://jsm.or.jp/jsm/at/kiseikanren201305.html>

#### 6. 研究組織 (肩書きは平成 26 年度現在)

(1) 研究代表者

奈良林直 (NARABAYASI Tadashi)  
 北海道大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号: 10419947

(2) 研究分担者

佐藤修彰 (SATO Masanobu)  
 東北大学・多元物質科学研究所・教授  
 研究者番号: 70154078

辻 雅司 (TSUJI Masashi)

北海道大学・大学院工学研究院・特任准教授  
 研究者番号: 70091478

千葉 豪 (CHIBA Go)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号: 50421524