

# 多段式MRCFFを利用したHIPARR techによる 1次冷却水(BWR)の効率的な水質管理

芝浦工業大学  
東京大学  
原子力機構

○ 新井 剛  
伊與木健太、松倉実、脇原徹  
荒井陽一、渡部 創

# 研究背景及び目的

## ➤ 研究背景

- 沸騰水型原子炉(BWR)では、水が1次冷却材と減速材を兼ね、高い純度の維持が必要。
- 復水器で冷却した1次冷却水は再度炉心に給水する前に、複数のイオン交換カラムに通すなどの処理が行われる。

## ➤ 課題

- 現行のシステムでは、使用済吸着材等の放射性廃棄物が多量に発生するため、経済性のみならず安全性の観点でも改善が必要である。

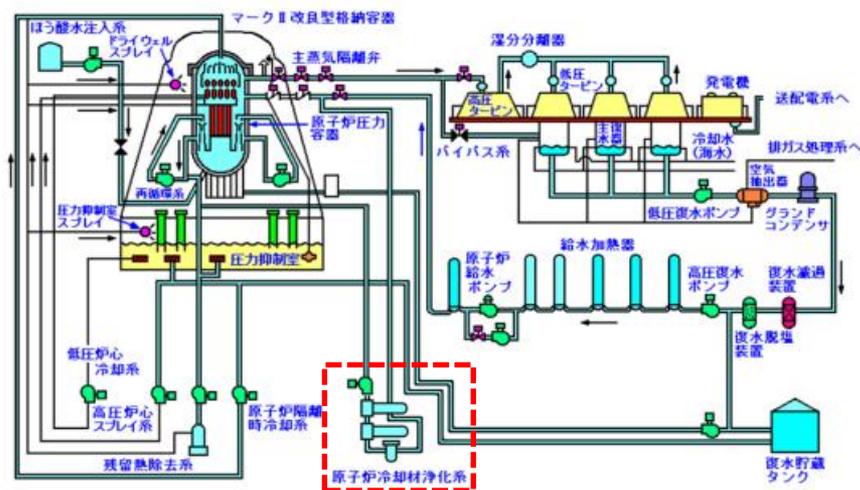


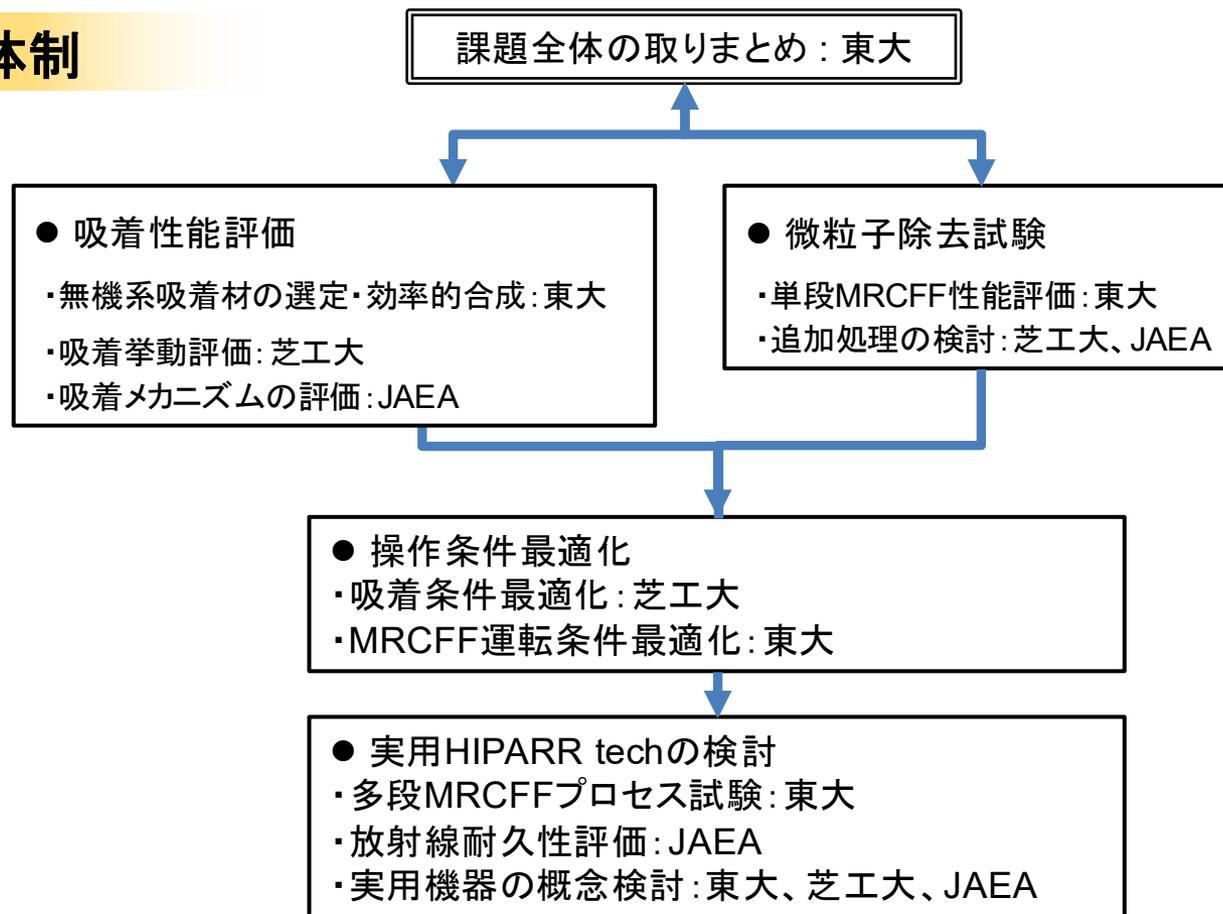
図 沸騰水型原子力発電所(BWR)の主要系統概要

【出典】資源エネルギー庁原子力発電課(編):原子力発電便覧1999年版、電力新報社(1999)、p.299

## ➤ 研究目的

多段式濾過膜回転型クロスフローフィルター(MRCFF)と無機系吸着材を組み合わせた、革新的な放射性物質と微粒子を除去可能な技術(HIPARR tech: High performance fine Particles and Radioactive materials Removal tech.)を開発し、高効率且つ経済性に優れた水処理システムの構築を目指す。

## ➤ 研究体制

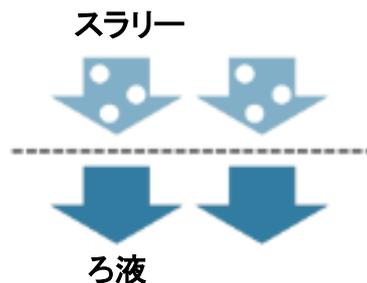


## ➤ 研究連携により期待される効果

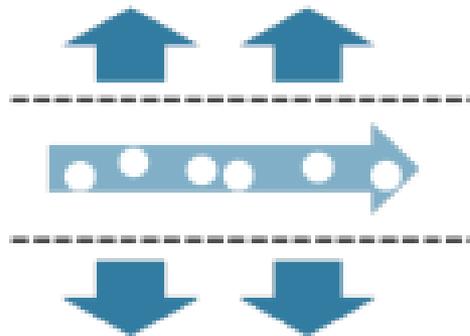
- 若手研究者・技術者の育成の場として捉え、**学官のシナジー効果**を最大限に発揮
- 様々な専門的知識(材料科学、放射線科学、吸着科学)を横断的に融合**することで、これまでになかった新たな発見や**サステナブルな研究体制の礎の構築**が期待できる。

## 2種類の膜濾過手法

### ◆ デッドエンド方式



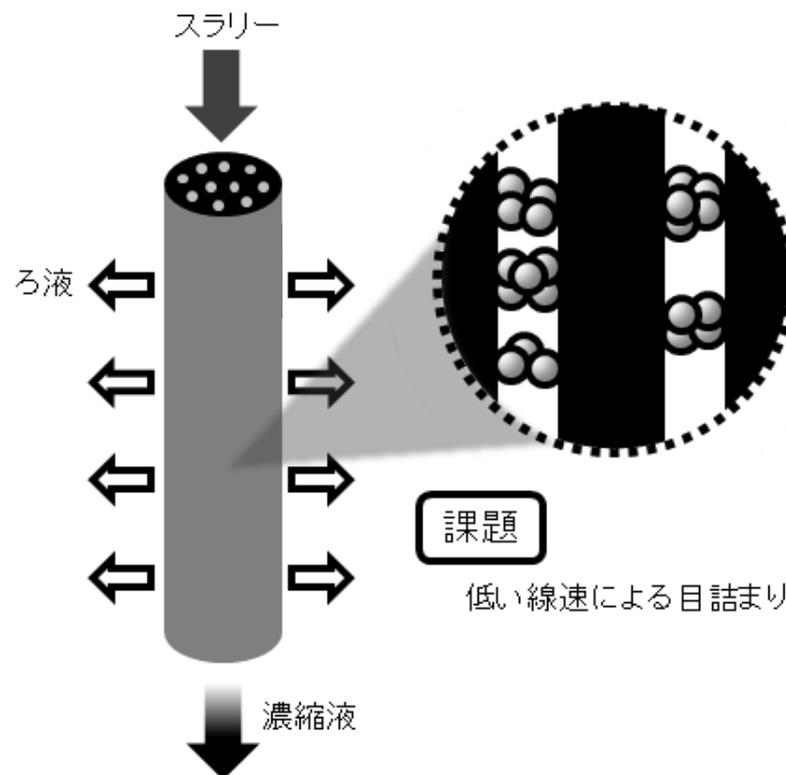
### ◆ クロスフロー方式



ファウリング(=目詰まり)抑制

## 円筒型クロスフロー濾過装置

- ✓ 装置のコンパクト化
- ✓ メンテナンスの手軽さ
- ✓ 濾過Cake回収の簡便さ



# HIPARR techの概要

## ➤ HIPARR techの概略

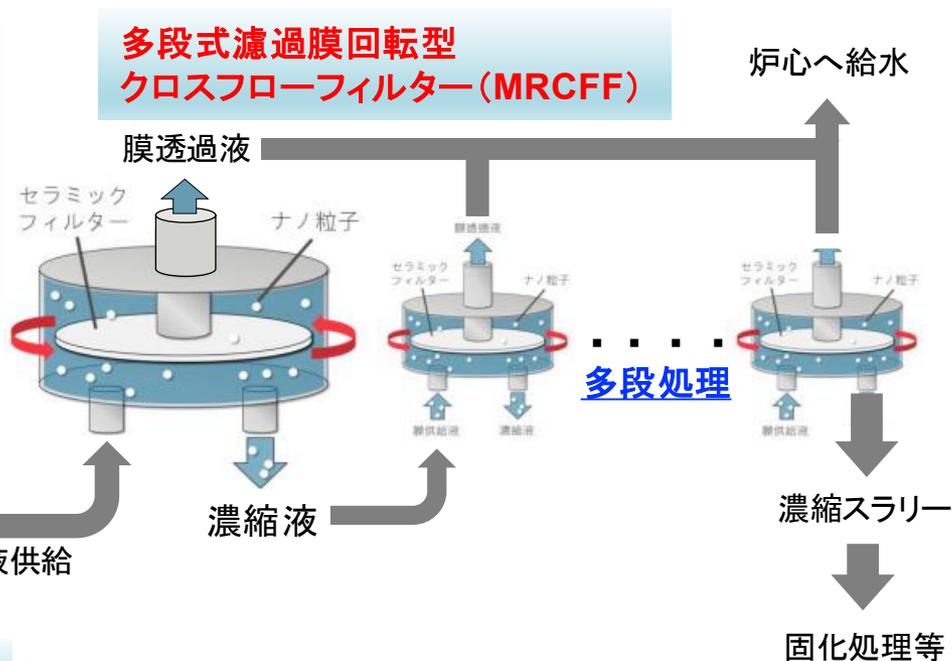
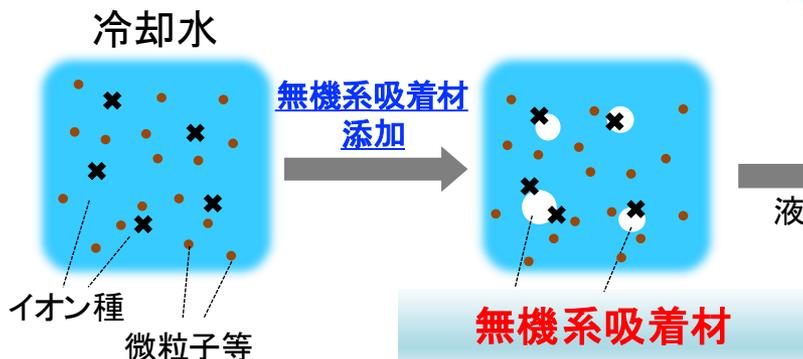
研究対象: BWR一次冷却水

除染対象: カチオン: Cr, Fe, Co, Ni, Cu等

アニオン: Cl<sup>-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等

固体成分(クラッド等)

除染目標: BWR水化学管理指針



## ➤ キーテクノロジー

- MRCFF
- 無機系吸着材



RCFF



セラミックスフィルター



無機系吸着材

# 従来の水処理技術との比較

	HIPARR tech	従来技術
処理能力	◎	◎
操作性	○	○
廃棄物発生量	◎	△
交換頻度	◎	○
経済性	◎	△
本提案のメリット	<ul style="list-style-type: none"><li>• 水溶性の不純物とクラッドの同時除去が可能</li><li>• 水処理前の残留熱除去の負荷を低減</li><li>• 処理能力が高い微粒子吸着材の使用が可能</li><li>• 無機系吸着材の使用により廃棄物固化が容易</li></ul>	

## 吸着性能評価

- ✓ 無機系吸着材の選定・効率的合成
- ✓ 吸着挙動評価
- ✓ 吸着メカニズムの評価

## 微粒子除去試験

- ✓ 単段MRCFF性能評価
- ✓ 追加処理の検討

## 操作条件最適化

- ✓ 吸着条件最適化
- ✓ MRCFF運転条件最適化

## 実用HIPARR techの検討

- ✓ 多段MRCFFプロセス試験
- ✓ 装置の放射線耐久性評価
- ✓ 実用機器の概念の検討

# 無機系吸着材の選定

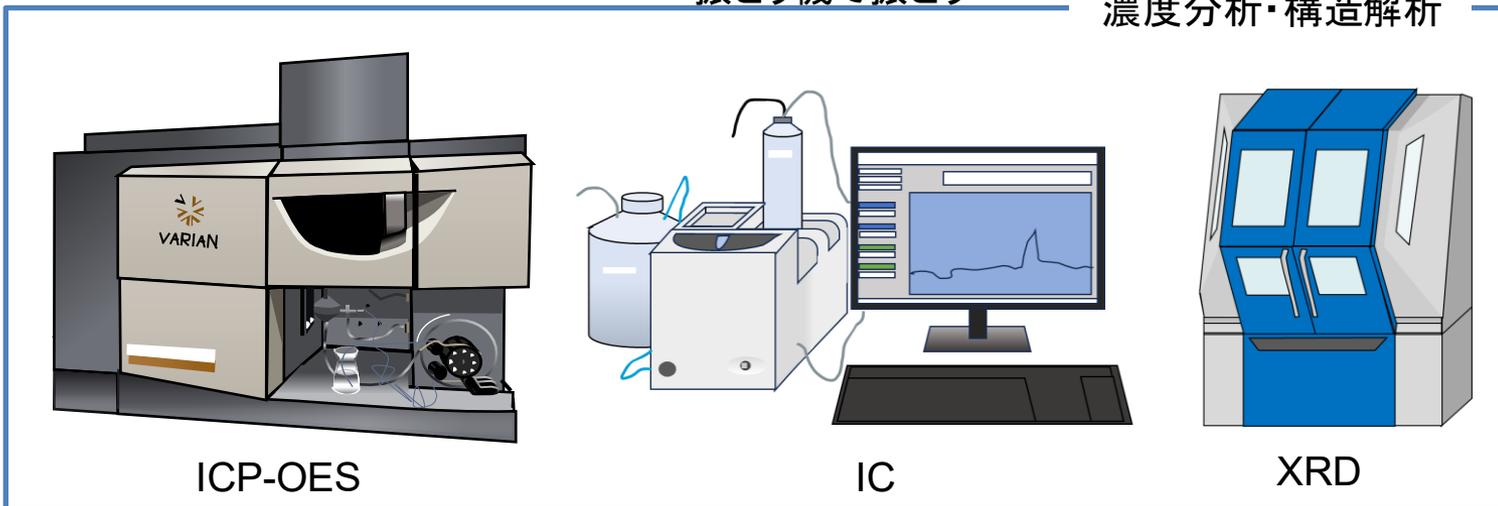
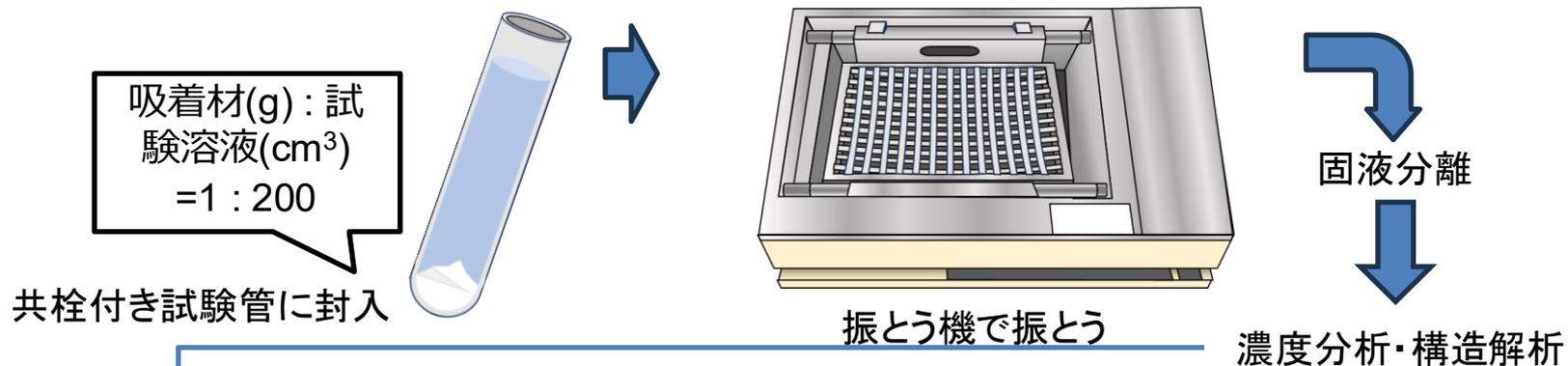


表 混合溶液下における吸着速度検討のためのバッチ式吸着試験条件

吸着材	IXE-700F (アニオン吸着材)	IXE-100, IXE-300 (カチオン吸着材)
吸着対象	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cu(II), Co(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Ni(II)	Cu(II), Co(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Ni(II)
イオン濃度 [ppm]	10 (Cl-は約100ppm)	
吸着材 : 試験溶液	0.5 wt/v%	
振とう時間 [min]	10, 30, 60, 120, 480, 960, 1440	
温度 [°C]	25	

吸着率

$$E = \frac{C_{aq.ctrl} - C_{aq}}{C_{aq.ctrl}} \times 100$$

E : 吸着率 [%]

$C_{aq.ctrl}$  : 吸着前のイオン濃度 [ppm]

$C_{aq}$  : 吸着後のイオン濃度 [ppm]

表 吸着温度検討のためのバッチ式吸着試験条件

吸着材	IXE-700F (アニオン吸着材)	IXE-100, IXE-300 (カチオン吸着材)
吸着対象	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cu(II), Co(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Ni(II)	Cu(II), Co(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Ni(II)
イオン濃度 [mmol·dm <sup>-3</sup> ]	100 (Cl-は約100ppm)	
吸着材 : 試験溶液	0.5 wt/v%	
振とう時間 [min]	1440	
温度 [°C]	25-80	

吸着率

$$E = \frac{C_{aq.ctrl} - C_{aq}}{C_{aq.ctrl}} \times 100$$

E : 吸着率 [%]

$C_{aq.ctrl}$  : 吸着前のイオン濃度 [ppm]

$C_{aq}$  : 吸着後のイオン濃度 [ppm]

# 実験結果および考察

## ◆ 混合溶液下による吸着速度の検討

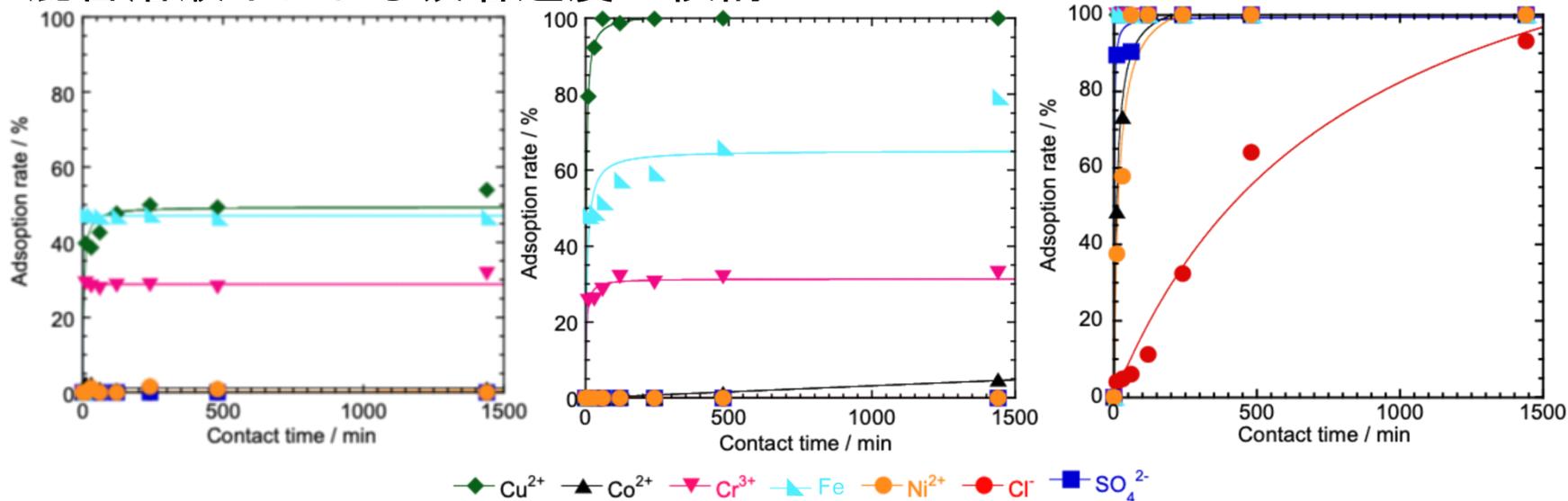


図 各無機系吸着材の多元系での各イオンの吸着速度試験結果

IXE-700F	● Clを除くすべてのイオンに対して高い吸着性を示した	→ 溶液中の Cl濃度が他のイオンより高濃度であったことに由来
	● $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Fe}^{n+}$ は, 30 分以内に 90 %以上の吸着率を示し, HIPARR techに適した吸着速度であった	

IXE-100 IXE-300	● IXE-100, IXE-300ともに $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{n+}$ および $\text{Cr}^{3+}$ に対してのみ吸着を示した	
	● IXE-300は $\text{Cu}^{2+}$ を約4時間で全吸着した	→ $\text{Cu}^{2+}$ は配位結合安定度が比較的高く, 水酸基に対してキレート型の内圏錯体を作りやすいことに由来

## ◆ IXE-700Fによる吸着温度の検討

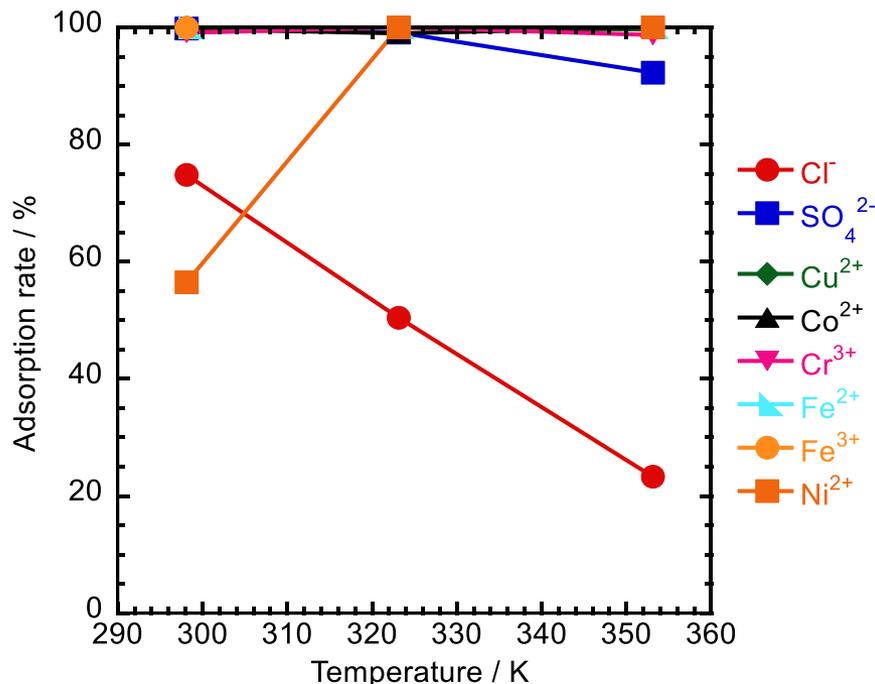


図 IXE-700Fによる吸着温度試験結果

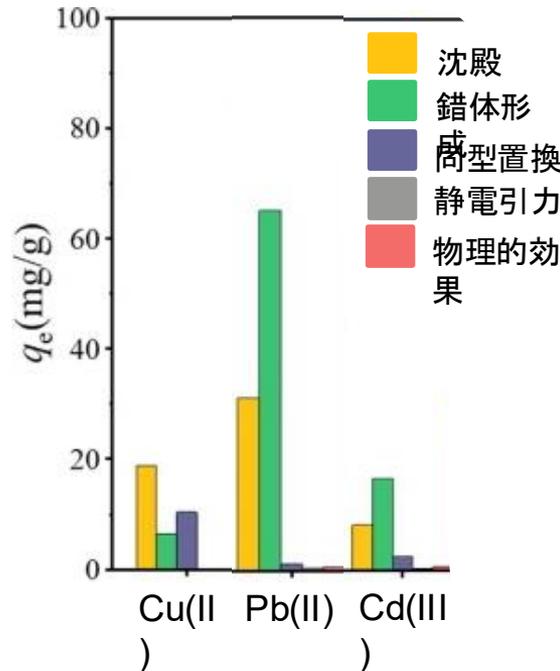
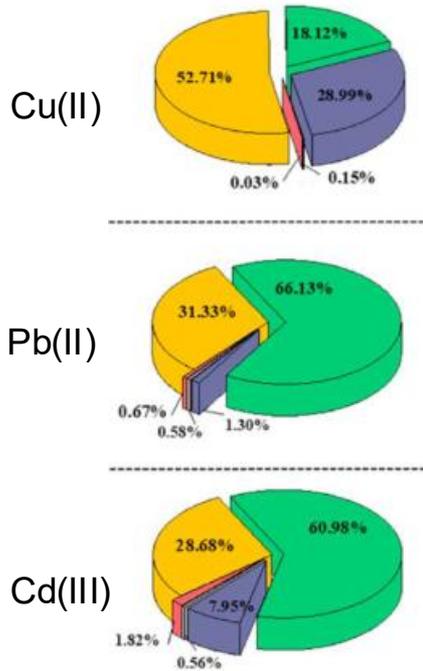
- アニオン核種は温度の上昇と共に**吸着性能が低下した**
- カチオン核種は温度に関わらず高い吸着率を維持した



BWR環境下でアニオン核種の吸着性能が低下する可能性を示唆する他アニオン核種吸着材の選定を検討

# IXE-700Fについての考察

## ◆ IXE-700Fによるカチオンの吸着機構の考察



- IXE-700Fは、Mg-Al系LDHと推察される
- LDHのカチオン種の吸着機構は、沈殿、錯体形成、同型置換、静電引力、物理的効果がある
- Mg-Al系LDHのカチオン種の吸着機構は、沈殿、錯体形成、同型置換が支配的

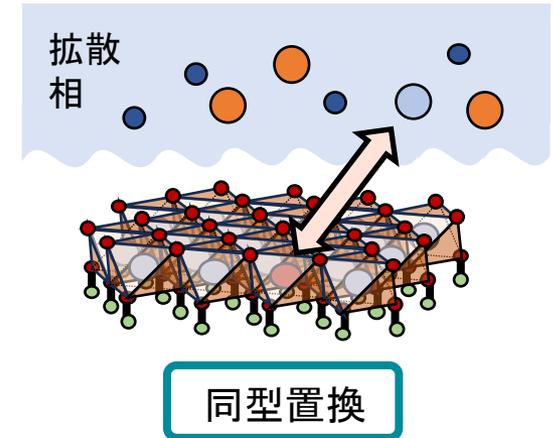
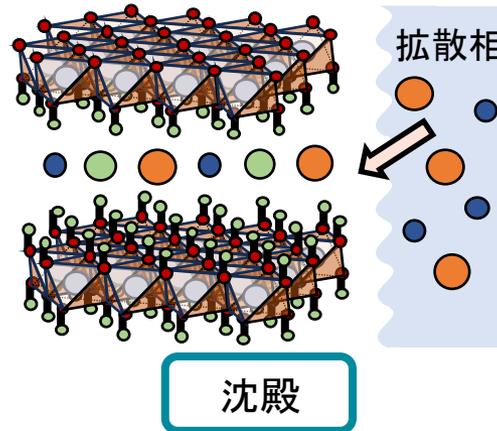
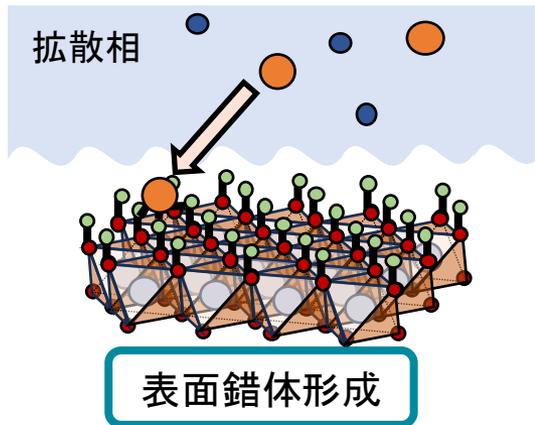


IXE-700Fに対してカチオン種は、沈殿、錯体形成及び同型置換を伴って吸着していると推察

[1] Wen Song et al "Removal of various aqueous heavy metals by polyethylene glycol modified MgAl-LDH: Adsorption mechanisms and vital role of precipitation", J of Molecular Liquids, Vol.375, No.1, (2023), p.121386

# IXE-700Fについての考察

## ◆ IXE-700Fによるカチオンの吸着機構の考察



- 表面錯体形成は母相表面で錯体形成を伴い吸着
- 沈殿はインターカレーターとカチオンが結合し吸着
- 同型置換は母相の金属イオンとカチオンが交換することで吸着
- Mg(II)とイオン半径が近いカチオンは同型置換を生じやすい

## ◆ IXE-100及びIXE-300による吸着温度の検討

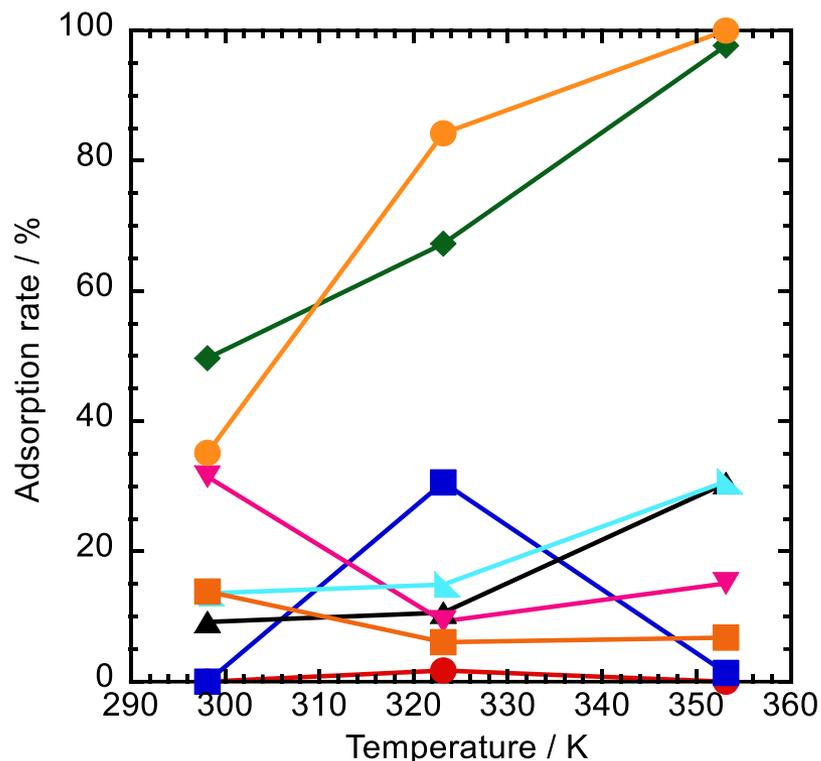


図 IXE-100の吸着温度試験結果

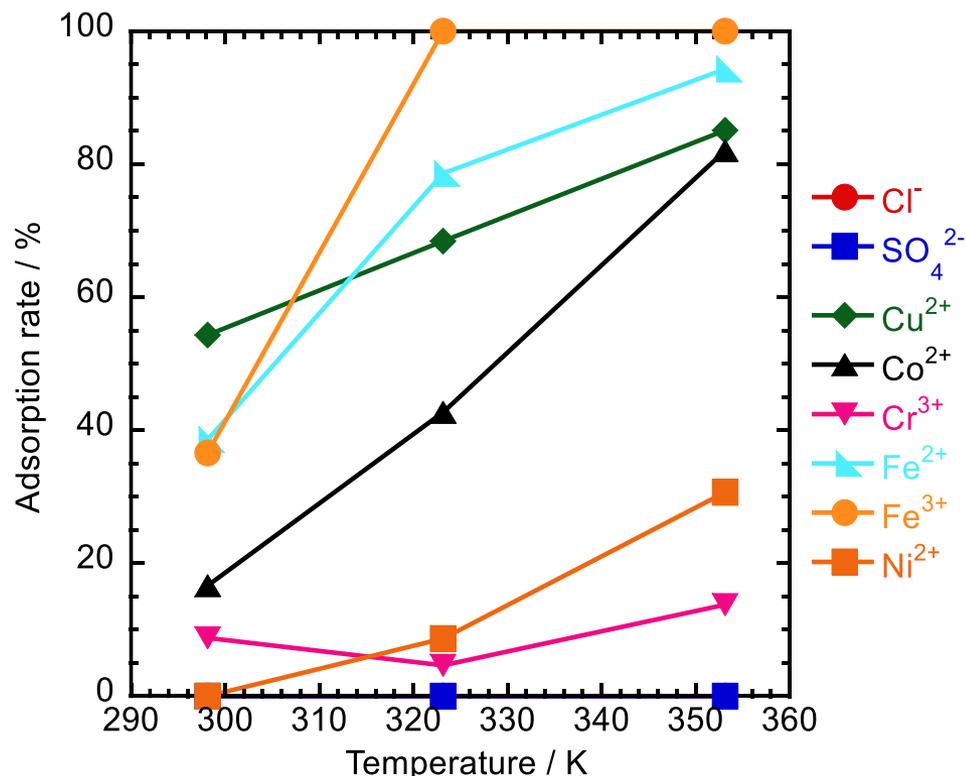


図 IXE-300の吸着温度試験結果

- 何れのカチオン種も温度の上昇と共に吸着率が上昇した
- 何れの吸着材もアニオン核種の吸着率が低かった

## IXE-100, 300, 700Fの構造

IXE-100(Zr系)

リン酸ジルコニウム

構造式： $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O / 2(C_nH_{2n+1}NH_2)[2]$

IXE-300(Sb系)

立方晶アンチモン酸

構造式： $(NaH)_{14}Sb_{14}O_{21}(OH)_{42}[3]$

IXE-700F(Mg-Al系)

構造式： $Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15} \cdot 0.13H_2O[4]$

➡ 性能が悪い

➡ アンチモンの観点から使用できない

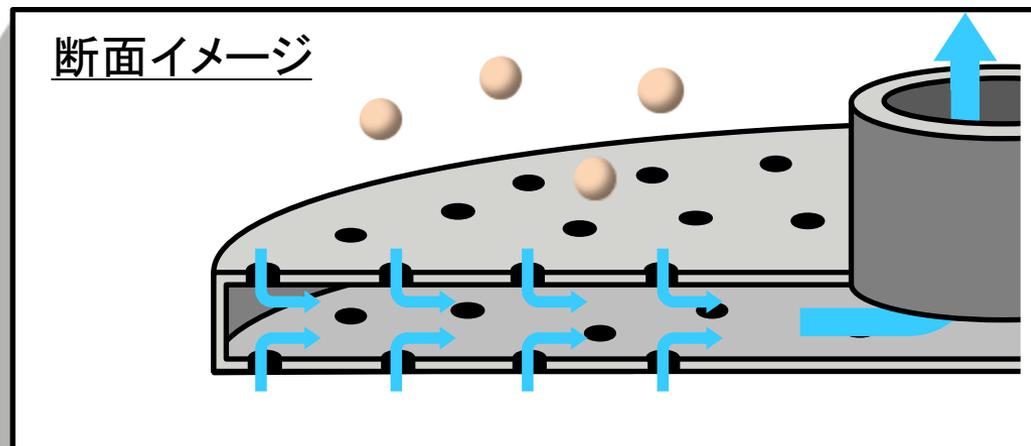
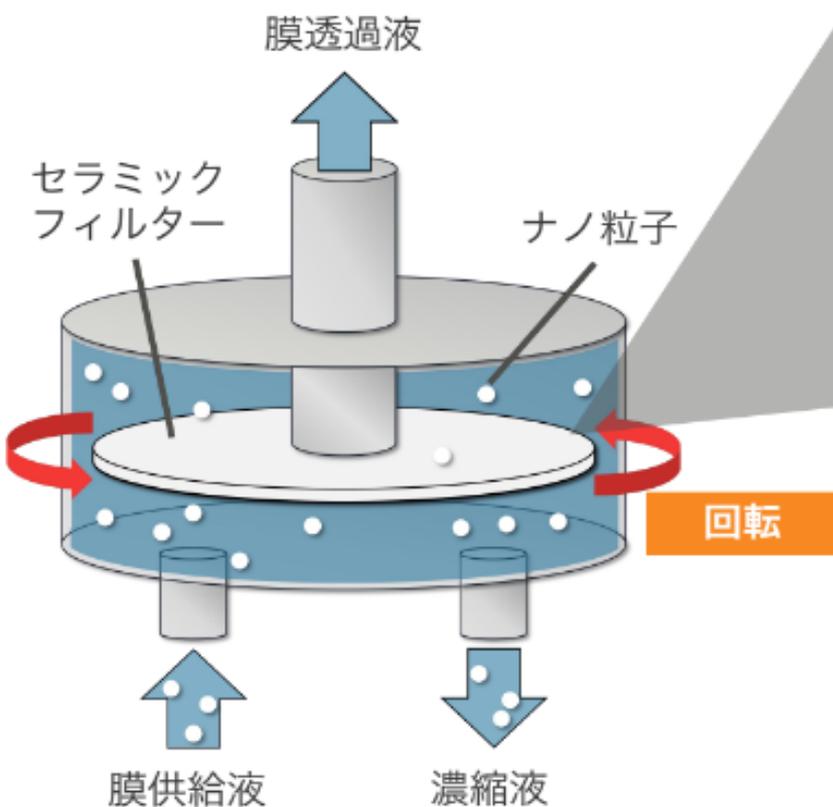
➡ 高温環境下でアニオンを捕捉しづらくなる  
Mg, Alを溶出する

↓  
IXEPLASの使用

# 吸着条件最適化についてのまとめ

- ◆ IXE-700Fは混合溶液下において何れの核種に対して高い吸着性能を示した
- ◆ IXE-100及びIXE-300は混合溶液かにおいてはCo(II)、Ni(II)以外のカチオン種に対して良好に吸着除去が可能
- ◆ IXE-700Fはアニオン核種は温度の上昇と共に吸着性能が低下した
- ◆ IXE-100及びIXE-300はカチオン核種の吸着性能が温度に依存しなかった

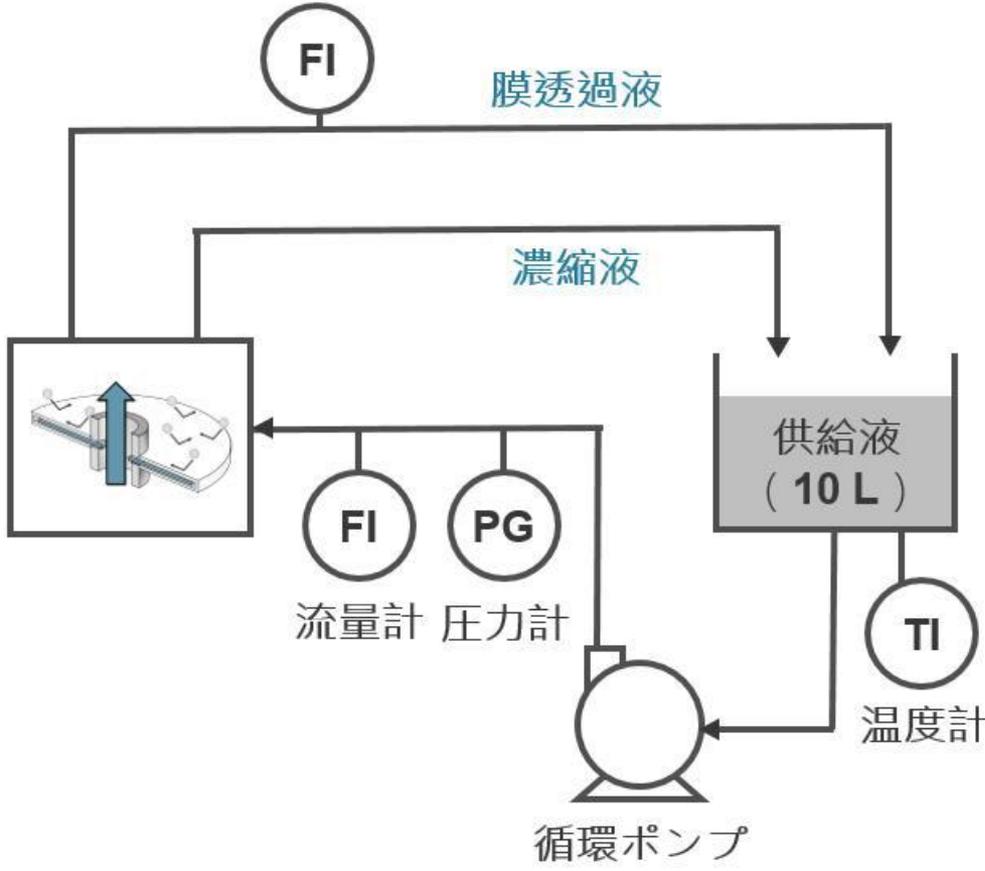
## ➤ 円盤型クロスフロー濾過



### 装置特性<sup>[1]</sup>

- 膜面近傍で強い剪断力
- 供給ポンプ圧力に依存しない線速度の確保

# 回転型クロスフロー濾過装置概略図



# 回転速度試験

シリカゾルによる過性能調査

## 実験手順

試験前通水量測定

圧力：0.10 MPa



スラリー試験

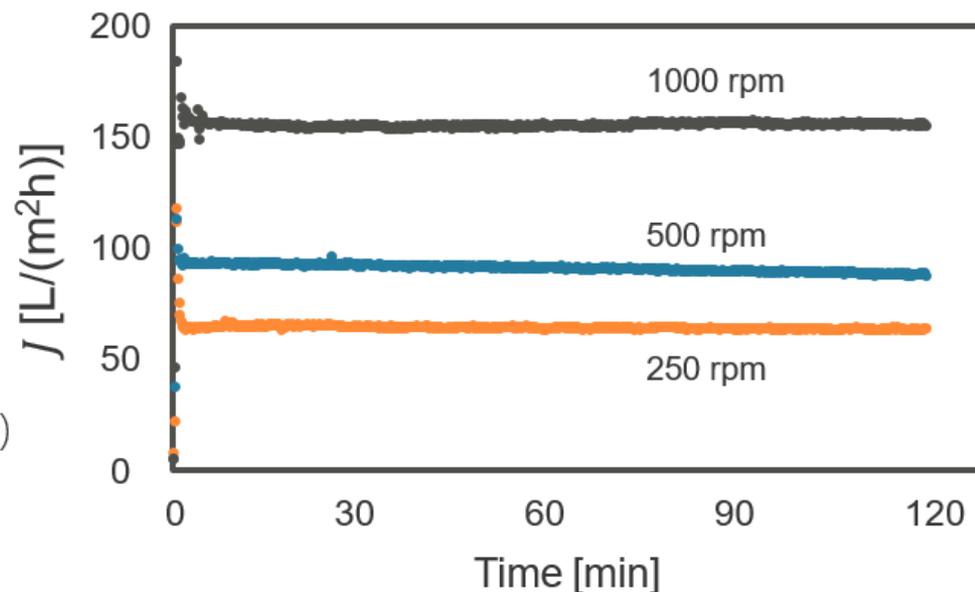
- 運転時間：120分
- 濾過圧力：0.20 MPa
- 回転速度：250, 500, 1000 rpm
- フィルター細孔径：5 nm（濾過材質：TiO<sub>2</sub>）
- SiO<sub>2</sub>スラリー  
（濃度 4 wt%, 平均粒子径：22 nm）



試験後通水量測定

圧力：0.10 MPa

## 試験結果

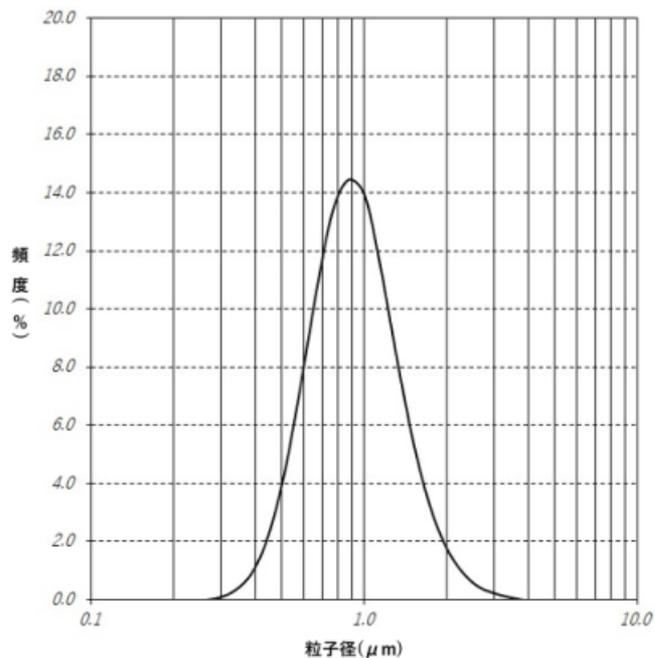


回転速度の増加とともに、濾過速度も向上

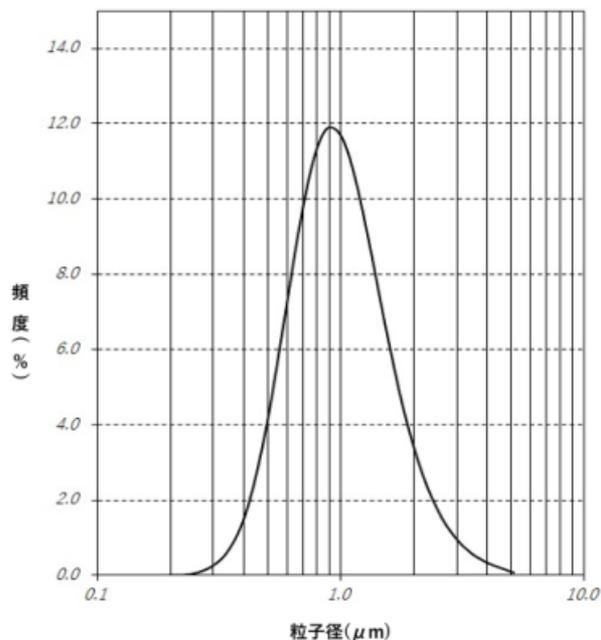
回転による背圧 < 粒子による濾過抵抗

# 用いた吸着材の粒度分布

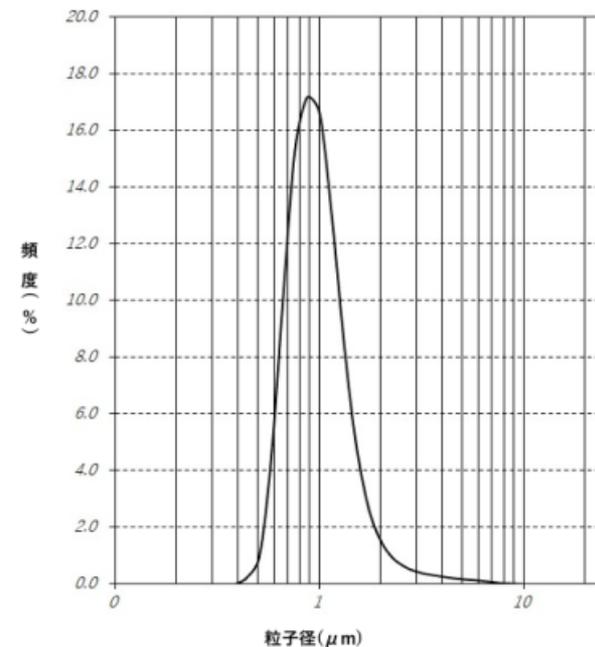
### IXE-100粒度分布図



### IXE-300粒度分布図



### IXE-700F粒度分布図



# CFろ過テスト-(1)

下記の条件にて循環試験を実施し、清澄性及びろ過性を確認する。

- ・スラリー: 吸着材3種(東亜合成製IXE100、300、700F) の3種   メインテスト剤は IXE-700F
- ・固形分濃度: 固液比 (1:100(1.0%)、1:200(0.5%)、1:400(0.25%)) の3条件

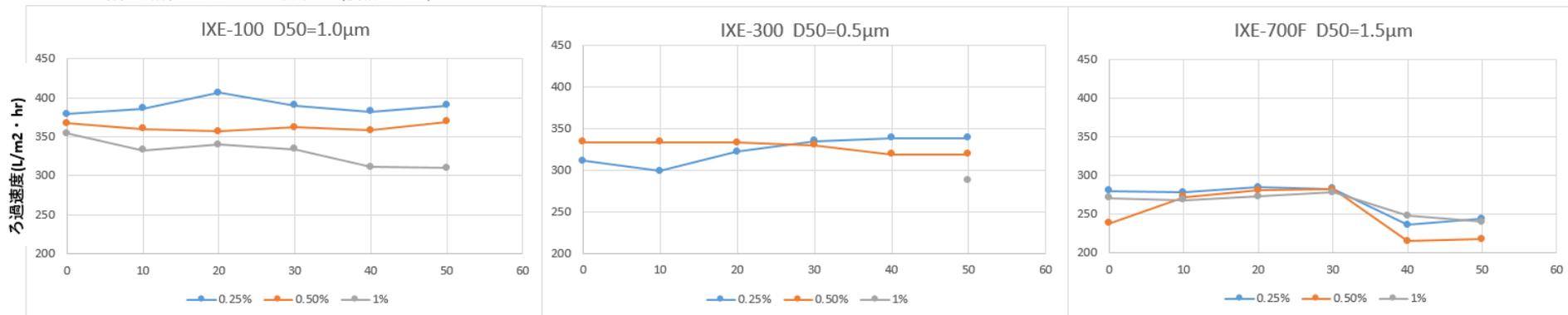
## ・試験機 CRF-0試験機

ろ過面積	0.0334 m <sup>2</sup>
フィルター枚数	1枚
フィルター回転数 (先端周速)	1000 min <sup>-1</sup> (8m/s)
ろ過圧力	Max. 0.2 MPa

## ・ろ材

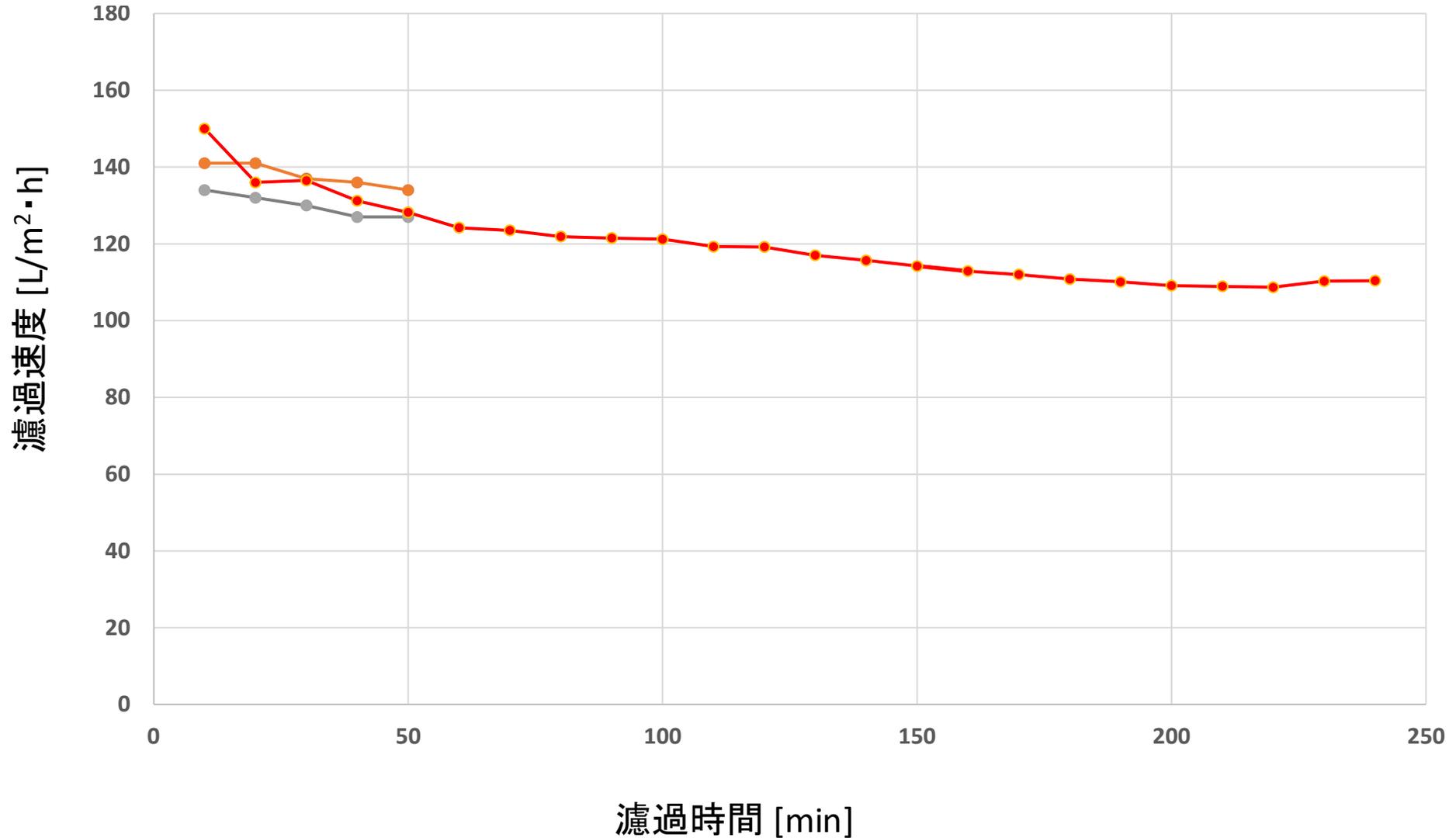
ろ材材質	孔径
セラミック(基材:アルミナ、TiO <sub>2</sub> コーティング)	5 nm

東亜合成 IXE CFテスト結果 (横軸は min)



本条件の運転では、試験後の通水量を測定するところ過速度が低下しており、目詰まり傾向が確認されたが、十分にろ過は可能であることが確かめられた。

# IXE-700Fに対する濾過挙動



# 装置に対する照射試験

「シール材の限界＝装置寿命」と仮定

➤ γ線照射後の物性評価と健全性評価試験により、装置の耐放射線性を評価  
物性評価の一例(ゴム): **体積**(収縮率)、**硬度**(架橋度)、**厚み**(圧縮永久歪み)

健全性評価試験: 照射後のゴム類を装置に組み付けて、性能(**微粒子ろ過性能**、**シール性能**)に変化が無い確認

放射線耐久性ゴム(EPDM-70)を選定

G-30、S-18、S-22: エア・ウォーター・マッハ

GS-165: 株式会社マスオカ

ケーシングからの漏れ防止

GS-165

厚み0.31 cm

内径 18.4 cm

フィルターユニットの接続部

S18

厚み0.15 cm

内径1.7 cm

G30

厚み0.31

内径 2.94

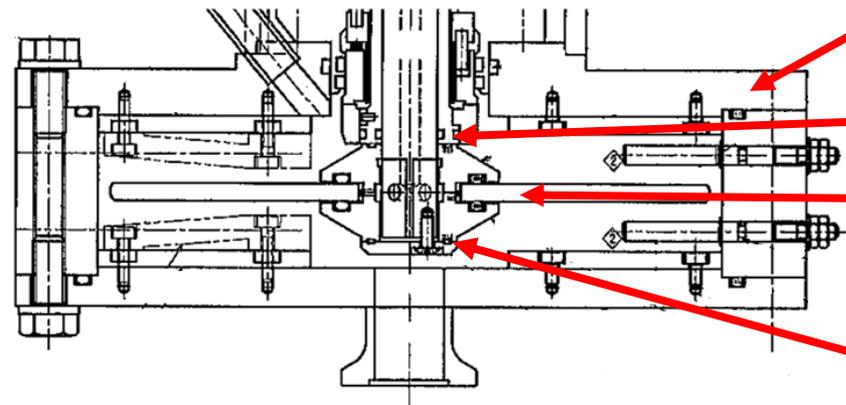
フィルターの接続部

S22

厚み0.15 cm

内径2.1 cm

フィルターユニットのエンドキャップ



# 装置に対する照射試験

損傷させないように  
アルミホイールで保護



Oリング



フィルター



フィルター片(水中)

①



①Oリング:線源の筒の中  
(線源からの距離5cm未満)



線源

②



②フィルター  
(線源からの距離約15cm)