増やして減らす方法

サウステキサス・プロジェクト発電所における新しいイオン交換樹脂の利用

ミルトン.F.レイセク（Milton F Rejcek）

サウステキサス・プロジェクト原子力発電所（STPEGS）のツイン型原子炉２基は、テキサス州メキシコ湾岸のヒューストンの南西約85マイル（約136km）に位置する１万2,200エーカー（約49km^2）の敷地に立地する。この発電所では、7,000エーカー（約28km^2）の地上主冷却水用貯水池を利用している。リライアント・エナジー社、アメリカン・エレクトリック・パワー社の子会社、セントラル・パワー・ライト社、そしてサンアントニオ市とオースチン市が所有するこの２基の原子炉は、WH社製４ループ式加圧水型炉（PWR）で、出力125万kW、現在のサイクルはそれぞれ11サイクル目と９サイクル目を迎えている。同発電所は、1997年末に設立されたSTPニュークリア・オペレーティング社が運転している。

使用済み燃料プール（SFP）浄化系は、SFP内と燃料交換用水貯蔵タンク内の浄化を行う目的で設置されており、75平方フィート（約７m^2）の混合床脱塩装置２台と脱塩装置下流の40ミクロン以下のフィルターから構成されている。この系統の脱塩装置やフィルターにより、発電所職員が使用済み燃料貯蔵区域へ自由に立ち入ることができ、かつ使用済み燃料冷却水や燃料交換用水の目視による透明度を維持するのに十分な浄化を実現することを目的としている。"A"トレーン脱塩装置は、燃料交換用水貯蔵タンク浄化用に調整することもできる。したがって、通常、この装置は燃料プール浄化用に調整したSFPBトレーン脱塩装置とともに稼働させている。SFP冷却水の放射能量および不純物量が増加するのは主として燃料交換作業中である。放射能源は、主に使用済み燃料取扱時に除去されたクラッド、燃料要素からの漏洩による微量の核分裂生成物である。表１に、SFP水の化学基準値を示す。

表の上部に示す4つのパラメータは、STPEGSの最終安全解析書（FSAR）に記載されているパラメータである。したがって、この４つの数値は、記載の数値を超えないように維持するための措置が講じられている。診断パラメータは動向を踏まえ、稼働状況に応じて措置が講じられる。これらのパラメータは、主として脱塩装置の効果を判断するために監視されている。STPEGSは、プール水が運転停止中に原子炉冷却系へ逆流する可能性があるため、SFPの診断パラメータとして原子炉冷却系で使われている冷却水についてより厳しいガイドラインを採択した。例えば、SFP水のFSARガイドラインおよび当初のWH社のガイドラインでは、アルミニウムおよびカルシウム+マグネシウムについて10億分の500（500ppb）未満の滞留量を推奨している。

1990年代、サウステキサス・プロジェクト発電所では、使用済み燃料ラックの中性子吸収体として使われているBoroflex™ 高分子の劣化が始まった。この10年間、同発電所では、反応性および微粒子状のシリカ量が増加し、さらに微量だが硫酸塩量も上昇した。SFP内のシリカ汚染により、最終的には反応性シリカの数値が65ppmまで上昇するものと思われる。硫酸塩は50ppbの診断数値付近に維持されていたが、SFP脱塩装置を常時稼働させていたにもかかわらず、完全に除去することができなかった。この硫酸塩汚染は、当初、Boroflex™ 高分子の劣化に起因する定常的なソースタームの結果であると考えられていた。同発電所は、この問題について1997年８月の調査時点で過酸化水素がこの樹脂基体の酸化（架橋結合の切断）を促進する物質であることを認識した。しかし、当時の樹脂メーカーとの話し合いからは、明確な対策が１つも示されなかった。

ほとんどの場合、この硫酸塩が大きな原因となってSHP脱塩装置の樹脂を交換しなければならなかった。この10年間で、SHP脱塩装置の交換間隔が約３

表1：使用済み液体燃料の基準値およびガイドライン		
制御パラメータ	**通常値**	**制御値**
ホウ素、ppm		≥2800
塩化物、ppb	＜20	≤ 150
フッ化物、ppb	＜20	≤ 150
比放射能、μCi/gm		≤0.005
診断パラメータ	**通常値**	
77°F（摂氏25℃）でのpH	4.0～4.7	
伝導度、77°F（摂氏25℃）でのμS/cm	8～12.5	
アルミニウム、ppb	≤80	
カルシウム+マグネシウム、ppb	≤80	
マグネシウム、ppb	≤40	
硫酸塩、ppb	≤50	
濁度、NTU	≤0.4	
シリカ、ppm	≤50	

年間から最悪のケースでは約９カ月へと短くなっている。Boroflex™高分子の劣化により生じる反応性シリカ濃度をWH社燃料保証基準限度１ppm以下とすることを目標に、原子炉冷却系の希釈や冷却水タンク水の交換を行ったため、液体放射性廃棄物が増加している。一方、粒子状シリカやBoroflex™ 高分子粒子の増加により、仮設浄化フィルターの使用頻度が高まっている。運転停止中、このフィルターを使ってSFPの目視での透明度を維持している。１号機の蒸気発生器の交換による停止期間中の使用済みフィルター数は42個とピークに達した。この時点ではSFPにより一時ろ過で毎分1,700ガロン（約6,400リットル）がろ過されていた。さらに、永久プラント型SFP浄化系を常時運転しているために、このフィルターを交換する必要性が高まり、その頻度は月１回に達した。

軽減

放射性固体廃棄物の処分費用が増大しており、サウステキサス・プロジェクト発電所では、SFPの運転で排出される固体廃棄物の削減に努めるようになった。1998年の夏には、両基のSFP B脱塩装置が硫酸塩との接触により再び損耗する事態に至った。そこで脱塩装置を迂回させることにより、化学的にSFPを監視し、交換待機中に最適な浄化流量を確保することを目的として放射能および過酸化物の増加率を測定した。測定のねらいは、SFPでの許容可能な放射能レベルを維持するとともに脱塩装置の寿命を最大限に引き伸ばすことである。この結果、同発電所では放射能の増加率が一定していることが明らかとなった。すなわち、１号機では１日約3.5E-5マイクロキュリー（μCi）、２号機では約2.5E-5 μCi/日と求められた。脱塩装置を迂回させている間、過酸化水素量には変化がなく、過酸化水素濃度が脱塩装置の運転に左右されていないことが示されている。同発電所では、この平均増加率に基づき、毎分50ガロンの精製流量により約２E-4 μCi/mLの許容可能な平衡放射能レベルとなると判断した。そこでSFP脱塩装置の延命を図るため、流量を200ガロン（約760リットル）/分から約70ガロン（約270リットル）/分へ絞った。

残念なことにBoroflex™およびシリカ粒子により、両基の脱塩装置全体の差圧が高くなった。この差圧増加が原因となり、このプラントではSFP Bの浄化流量をその定格流量200ガロン/分に戻すことができなかった。しかし、燃料交換用水貯蔵タンクの浄化を行っていたSFP A脱塩装置には差圧問題は生じなかった。1999年３月、１号機のSFP冷却２トレーン（系列）がSFPの浄化作業を支援するために稼働した。この浄化作業中、SFP １Bが１平方インチあたり20ポンド（約9.1kg）の差圧限度を越えていたことが明らかとなった。３月27日、SFP １B脱塩装置に新しい樹脂を充填したにもかかわらず、この脱塩装置は定格流量では運転できなかった。同発電所では、放射性廃棄物量を最小限に抑えるために、SFP B脱塩装置からこの樹脂を吸引排出し、SFP A脱塩装置で再利用するためにドラム中へ移送した。この樹脂は現在も使われている。その後、SFP B脱塩装置は、新しい樹脂を再充填する前に数回洗浄した。SFP B脱塩装置に充填した新しい樹脂は、硫酸塩により１年後には損耗を生じた。

同発電所では、フィルターメーカーと共同で微粒子捕集力の非常に高い交換フィルターを開発することにより、水中仮設浄化フィルターの使用量を削減した。しかし、常設プラントSFO浄化フィルターの交換頻度は、１カ月に１回と変わらなかった。

1998年、同発電所では、燃料交換用水貯蔵タンク内のシリカを除去するために逆浸透式脱塩装置を設置した。この装置は、希釈処理される放射性廃液を削減しただけではなく、原子炉キャビティでの水中仮設浄化フィルターの使用頻度の低減も実現した。燃料交換キャビティに水を張ったときの透明度は、大幅に向上した。この理由としては、逆浸透式脱塩装置により粒子状物質が全て除去されたことによると考えられる。この装置の詳細については、1999年

のEPRI低レベル放射性廃棄物国際会議で発表された論文で紹介されている。

表2：ゲルスチレン・ジビニルベンゼン（DVB）スルホン酸系樹脂の選択性

陽イオン	8%DVB	16%DVB
Li+	0.79	0.69
H+	1.00	1.00
Na+	1.49	1.54
K+	2.08	2.86
Cs+	2.30	2.86
Zn+	2.74	2.61
Co++	2.95	2.63
Ni++	3.10	2.80

長期対策

明らかに有効な長期対策は、SFP環境からBoroflex™を完全に撤去し、ホウ酸アルミニウム中性子吸収体に取り替えることである。この取り替えでは、SFPのラック入れ換えを行わなければならない。ラック入れ換えは非常に費用がかかる方法であることが評価により示されている。このため、2000年にサウステキサス・プロジェクト発電所では、区域１のみの燃料ラックからBoroflex™を撤去することになった。同発電所は、画期的な方法を採用した撤去作業を実施し、2001年に原子力研究機関として最高のトロフィーと最高産業実践賞（Top Industry Practice Award）を獲得した。

同発電所では、１号機および２号機のSFPで区域１からBoroflex™を撤去したが、この燃料プールの硫酸塩レベルは望ましくない状態が続いた。これは、硫酸塩汚染がSFP水中の過酸化水素量によりカチオン交換樹脂に生じた酸化作用によって引き起こされたものと推測されている。同発電所では、過酸化水素量が３～６ppmとなっている。このメカニズムへの理解をさらに深めるために、この問題を調査したところ以下の事実が浮かび上がった。

カチオン交換樹脂が酸化する場合、この樹脂の高分子鎖（バックボーン）が分解し、ポリスチレン・スルホン酸（PSS）が放出される。混合床式脱塩装置では、PSSがアニオン交換樹脂の表面を汚染し、アニオン交換樹脂の反応速度を低下させる。酸化が続行するので、浸出可能なPSS量や分子量が増加し、PSSは最終的に脱塩装置から排出される。その後、PSSはSFP中で分解し、硫酸塩を生成する。新型混合床式脱塩装置の流出液には測定可能な硫酸塩が全く含まれていなくとも、SFP水の硫酸塩濃度は10～20ppbよりも下回ることは決してなかった。

樹脂業界では、この樹脂の鎖（バックボーン）の架橋結合を分離させる各種の化学物質を把握している。また、架橋結合の因子であるジビニルベンゼン（DVB）の割合が高くなれば、耐酸化性が高まることも知られている。実際、20%DVBを含む多孔性カチオン交換樹脂が数年間使用されている。残念なことに、この多孔性樹脂は、標準的な８%DVBを含むゲル樹脂に比べるとイオン交換能力が低い。この結果、より多くの放射性廃棄物が生じることになる。したがって、同発電所における硫酸塩問題は“存続”することになった。

同発電所は、2001年１月、沸騰水型原子炉の復水精製用に当初開発されていた16%DVBを含む架橋型ゲル樹脂（表２参照）のことを知った。この新しいゲル樹脂は、同発電所が使っていた樹脂の1.8～2.0 当量に比べ、１リットルあたり2.5当量とイオン交換能力が高い。30～40%へ含有量を上げることで、脱塩装置の運転時間（ランタイム）を改善できる可能性が高い。さらに、架橋度の大きな樹脂はセシウム選択性が高い。すなわち、交換能力やセシウム選択性が高いということは、全体的に見ると放射性廃棄物の発生量が低減できることを意味する。

同発電所は、ローム・アンド・ハース社に連絡をとり、この新しいカチオン交換樹脂（アンバーライトIRN-99）を標準的な化学量論（カチオン対アニオンの１対１当量）混床とリチウム-７混床として統合する可能性について尋ねた。この結果、２種類の新製品（アンバーライトIRN-170とアンバーライトIRN-317）が登場した。その後、同発電所は、同発電所の消耗材プログラムおよび材料工学部品等価プログラムに基づき新製品を審査、承認した。そして、2001年７月に２号機でSFP脱塩装置の樹脂を交換能力の高い混床式樹脂へ取り替えた。さらに、同年９月には１号機でもこの新しい樹脂への取り替えを行った。図１と２は、樹脂取替前後のSFP水の硫酸塩および放射能レベルを示している。また、この樹脂により、SFP硫酸塩濃度が同発電所の検出下限値の２ppbへ急激に低下したこと、および各基のSFP浄化系の運転に差異が見られたことは注目すべきである。２号機でのSFP浄化は、同発電所が硫酸塩や放射能の増加を監視できるように確保されている。２号機に関するグラフは、SFPに硫酸塩の発生源が依然として残存していることを明確に示している。同発電所では、固体放射性廃棄物を最小限に抑えるために、継続的ではなく必要に応じてSFPの浄化を行っていく意向である。SFP浄化系は、２号機

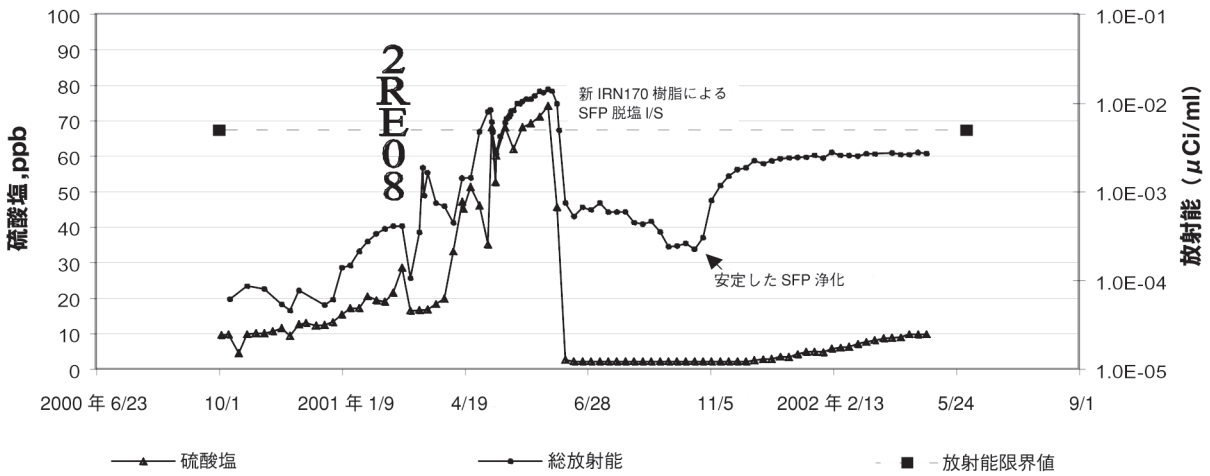


図1：2号機SFPのSO_4と放射能

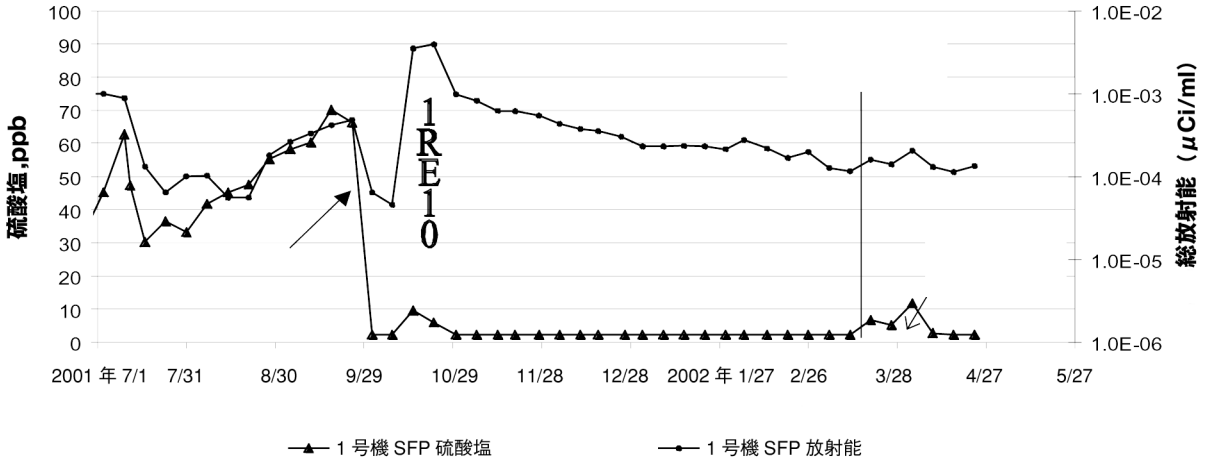


図2：1号機SFPのSO_4と放射能

が2002年の秋に運転停止に入る前に運転を再開する予定である。

他系統の応用

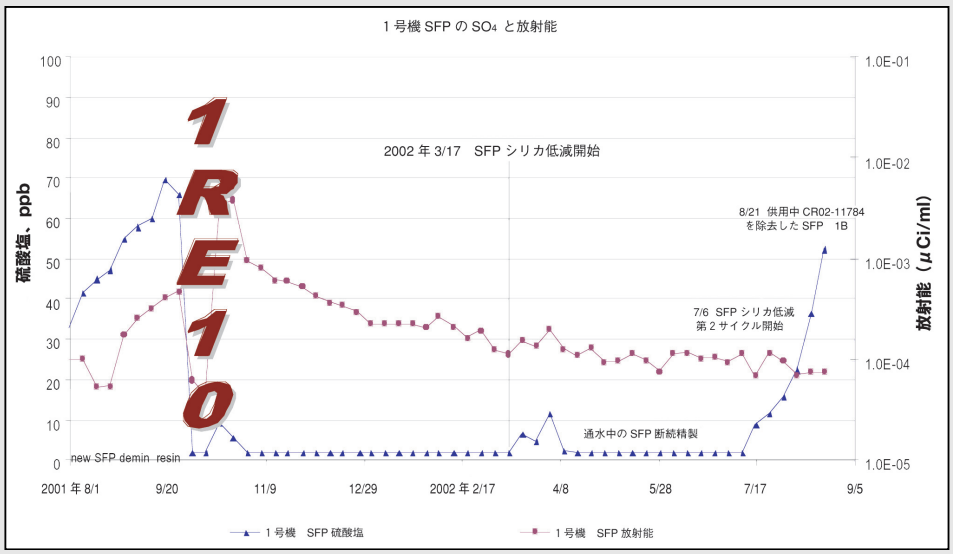
端的に言えば、放射性廃樹脂を発生させる全ての系統は、処分コストを低減することで最終的な利益を得るべきである。特に、化学体積制御系（CVCS）や液体放射性廃棄物処理系はセシウムの除去能力を向上させることが有効かつ有用である。この点について、同発電所は、2001年９月に混床式樹脂（IRN-170）を１号機でクラッド放出制御に使用していたCXCS脱塩装置に充填した。また、2002年秋に行われる蒸気発生器の取り替えによる運転停止期間中、混床式樹脂（IRN-170）とリチウム-７混床式樹脂（IRN-317）の両方を充填する予定である。これにより、リチウム-７樹脂床が３燃料サイクルに持ちこたえること、さらに同発電所におけるセシウムの在庫量を削減できることが確実となる。蒸気発生器のブローダウン系脱塩装置を運転している全ての電力会社は、この樹脂床が使用中に放射性を有することになる場合には、処理能力を高め、放射性廃棄物処分コストを低減することにより利益を確保できることになる。

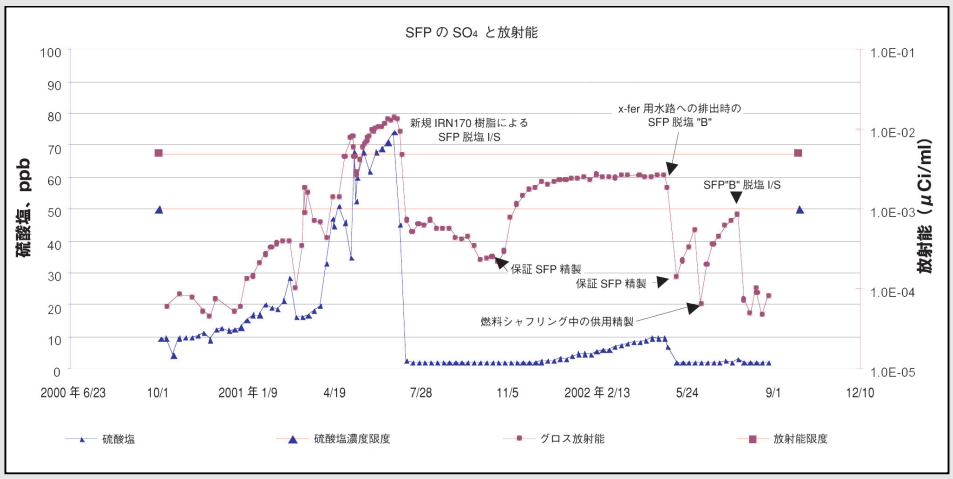
結果と状況

・放射性樹脂床が劣化しているので、サウステキサス・プロジェクト発電所は、この樹脂床をより交換能力の高いゲル樹脂へ取り替える予定である。
・１号機および２号機のSFP脱塩装置は、現在、必要に応じて運転している。
・２号機のSFP ２B脱塩装置が最後に取り替えられたのは2001年７月２日である。
・２号機のSFPフィルターが最後に取り替えられたのは2001年３月24日である。
・１号機のSFP １B脱塩装置が最後に取り替えられたのは2001年９月19日である。
・１号機のSFPフィルターが最後に取り替えられたのは2001年10月21日である。

EPRI会議後の最新情報

残念ながら、現時点で得られた知見によると1号機では過酸化物がIRN樹脂に影響を与えているようである。これは、著者らが2001年９月19日から常時運転し続けている混床である。この混床の出口では硫酸塩が確認されていないが、SFPの硫酸塩は明らかに増加している（グラフ参照）。８月22日の夜に混床の運転を停止し、硫酸塩が増加または一定しているかどうかを確かめるのに数週間監視する予定であった。この樹脂床の取り替えを2002年９月24日に予定した。





著者らは様々な検討を行った後、別のIRN-170をこの樹脂床へ充填することにした。これまでの８カ月よりも少し寿命が伸びたが、期待した程に寿命が伸びなかったことは確かなことである。現段階で、使用済み燃料プールの脱塩装置に対する管理計画で最も重要な点は、過酸化物と樹脂との接触時間を最小限に抑えることである、と考えている。この新樹脂を使った２号機SFP脱塩装置の「必要に応じた」運転が、これまでの様々な試みよりも成功しているようであり、この考え方が立証されつつある。しかし、この方向性を最終的に確定するにはより多くの時間を要する。サウステキサス・プロジェクト発電所は今後も更なる改良を目指して努力を継続する。

・１号機および２号機のSFPシリカ量は約30ppmへ低下している。
・１号機の最近の運転停止期間中（1RE10）、６個の水中仮設浄化フィルターしか使われておらず、運転停止期間が終了したという理由のみで取り替えられた。
・シリカ除去のために使われているホウ酸回収システム™は、燃料サイクルごとにもはや稼働させる必要がなくなる。
・１号機のCVCS混合床式非リチウム脱塩装置は、同機の次回運転停止中（2003年３月）にクラッド放出制御のために再利用する。
・同発電所は、一次系から二次系への漏洩を含め、１年間で２回の運転停止期間中、過去前例のない最良の放射性廃液発生実績、すなわち、327万ガロン（１万2,380キロリットル）および0.145Ciを達成した。

結論と教訓

・各発電所系統の設計基準を問い、把握すること。
・産業界に合わせ、常に改善を求めること。

・データの推移を把握すること。これは、進展の具合を計る唯一の「尺度」である。
・最後に、革新的になるには時々「基本へ」戻らなければならない。すなわち、ここでは以下のことを意味する：

高い架橋度＝高い交換能力＝高いセシウム選択性＝放射性廃棄物樹脂量の削減＝処分コストの低減

ミルトン.F.レイセク氏は、サウステキサス・プロジェクト発電所の放射性廃液処理担当の顧問エンジニアである。同氏は、以下の関係者の協力に謝辞を表する。本記事記載のグラフ作成を担当した同発電所のスコット・コウレイネク（Korenek）氏、技術情報の提供やレビューを行ったローム・アンド・ハース社のブライアン・ホフマン氏、新製品の樹脂の商品化に努力した同社のエド・ナセ氏。

本文は、コロラド州コロラドスプリングズで6月19～21日に開催された2002年EPRI低レベル放射性廃棄物国際会議・展示会での発表論文に基づき、同論文を改訂したものである。