

## 技術報告

### グローブボックス用トリチウム除去設備の更新と性能評価

赤丸悟士、原 正憲、加藤剣一<sup>A)</sup>、野口恒行<sup>A)</sup>、中村 和<sup>A)</sup>、波多野雄治、松山政夫

富山大学水素同位体科学研究センター、930-8555 富山市五福 3190

<sup>A)</sup>株式会社化研、310-0903 茨城県水戸市堀町 1044

#### Renewal of Glove Box Detritiation System and its Performance Tests

Satoshi Akamaru, Masanori Hara, Kenichi Kato<sup>A)</sup>, Tuneyuki Noguchi<sup>A)</sup>, Kazu Nakamura<sup>A)</sup>,

Yuji Hatano, and Masao Matsuyama

Hydrogen isotope research center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

<sup>A)</sup>Kaken co. ltd., Horimati 1044, Mito, Ibaraki 310-0903, Japan

(Received: July 30, 2010, Accepted: November 1, 2010)

#### Abstracts

The Glove box detritiation system (GBDS) was replaced to new one at October 2009. The oxidation-adsorption method to remove tritium is used for the new system as well as the case for the old system. Several components in the system were modified in order to improve tritium confinement and durability. Performance tests of the new GBDS were carried out, and it was proved that the new system has the ability to reduce tritium concentration in the glove box from 3.7 MBq/cm<sup>3</sup> to 0.5 Bq/cm<sup>3</sup> within 5 hours.

Keyword: tritium detritiation system.

#### I. 緒言

既設のグローブボックス用トリチウム除去設備は、本センターの前身であるトリチウム科学センターが設置された1981年に導入され、高レベル実験室内に設置された2台のグローブボックス内の雰囲気中トリチウムの除去用として、28年間大きな事故もなく運転されてきた。一方で、近年は老朽化が進み毎年の保守点検において修理が必要な箇所が増え、装置の維持管理に多大な労力が費やされることから、既存設備に代わる新たなトリチウム除去設備の導入が希求されていた。幸いにも、2009年度にグローブボックス用トリチウム

除去設備の更新が認められた。ここでは、グローブボックス用トリチウム除去設備の更新に際して行った旧設備からの設計の変更点を説明した上で、新規設備の性能試験結果について報告する。

## II. グローブボックス用トリチウム除去設備

### (1) グローブボックス用トリチウム除去設備の概要

新グローブボックス用トリチウム除去設備の概略図を図1に示す。新除去設備のトリチウム除去・回収等の主要な方法は、旧トリチウム除去設備で用いられていた方法とほぼ同じである。以下にその方法の概略を述べる。

本設備は主循環系（点線で囲まれた部分）、排ガス処理系（一点長鎖線で囲まれた部分）、吸着再生系（破線で囲まれた部分）の3系列に大別できる。主循環系は、高レベル実験室内に設置されている2台のグローブボックス（Glove box A, B）内の雰囲気に含まれる元素状、水蒸気状、及び有機物状（主にメタン等の炭化水素）のトリチウムを除去する機能を有する。トリチウムを含んだグローブボックス雰囲気は、ブローア（BL-1）を用いて触媒塔（Catalyst Bed A, B）に送られる。触媒塔では各種トリチウム化合物を触媒により酸化させ水蒸気状のトリチウムに変換する。その水蒸気をモレキュラーシーブス（MS A, B、以下MSと記載する）に送ることで、吸着・除去する。また、この系にはトリチウム濃度を監視するモニタ（Tritium Monitor 1）、グローブボックス内の圧力を監視し、常時一定の負圧（約-300 Pa）に制御する機構（差圧計 PIC-1 に連動したブローア-BL-2 及び Dry Air）が組み込まれている。排ガス処理系は、触媒塔及び MS 塔に設置された真空ジャケット（後述）より排出されるガス（図中①）及びグローブボックス内の負圧制御時に排出されるガス（図中②）

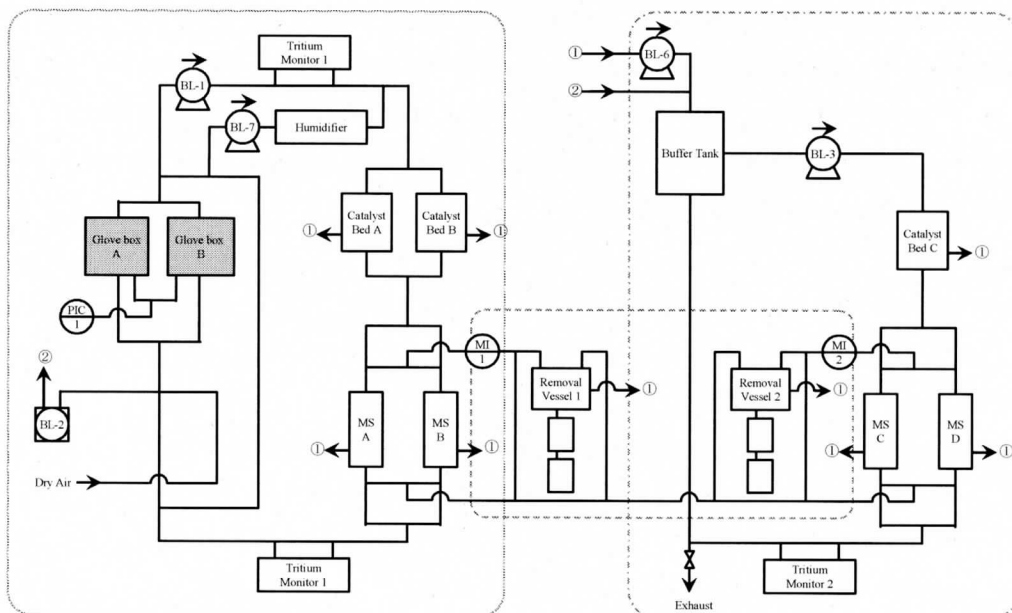


Figure 1. Schematic diagram of a glove box detritiation system.

を貯気タンク（Buffer Tank）内に一時貯留し、貯気タンク内ガスをブローアー（BL-3）にて触媒塔（Catalyst Bed C）及びMS塔（MS C, D）に通気し、ガス中トリチウムを除去した上で、施設の排気に合流させる排気口（Exhaust）より排出する機能を有する。また、貯気タンク内ガスを排気口より排出する際に、排気ガス中のトリチウム濃度を常時監視するため、トリチウムモニタ（Tritium Monitor 2）が設置されている。吸着再生系は、主循環系及び排ガス処理系においてトリチウム水を吸着するMSを再生する機能を有する。この系では、MS加熱により吸着したトリチウム水を水蒸気として放出させ、その水蒸気を液体窒素で冷却した回収器（Removal Vessel 1, 2）内に通気することで再凝縮させ、トリチウム水として回収する。MS再生の確認は、MSより放出される水蒸気量を露点計（MI 1, 2）により計測することで行う。回収器内のトリチウム水は回収器下部に設置されているタンクに一時保管し、保管用のタンクは必要に応じて切り離して廃棄できる構造となっている。

## （2）更新に伴う設備の変更点

今回除去設備を更新するに当たり、28年間の運転による経験の蓄積及び近年の技術の進歩を勘案し、幾つか旧設備から設計を変更した。大きな改善箇所を以下に示す。

### I. 装置構造物のステンレス化

旧除去設備ではトリチウムの汚染を考慮し、配管類の材料には触媒塔などの加熱部分を除きアルミニウムを母材とする合金（JIS5052）を用いていた[1]。しかし、長期間の利用の結果、水分の多いガスが通る箇所（たとえばMS入口）では配管内部からの腐食が発生し、配管が脆くなる、あるいは閉塞する、といった事象がしばしば見られた。そこで、設備の更新に当たり装置機器・配管類の材料は全てステンレス製とし、腐食に強い構造とした。

### II. 触媒塔及びMS塔の真空ジャケット

触媒塔及びMS塔などの加熱部分では、設備内を流れるトリチウムがステンレス壁を透過し、作業空間へ漏洩する恐れがある。旧除去設備ではステンレス壁の内側にガラスライニングを施すことにより透過・漏洩を低減させていた。しかし、触媒塔及びMS塔は開放することが困難であり、ガラスライニングの劣化を確認することは容易ではない。そこで、新規設備では触媒塔やMS塔の周りに真空ジャケットを装備し、運転中はスクロールポンプ（図1中BL-6、到達排気圧力1.6 Pa以下（カタログ値））にてジャケット内を常に排気する設計とした。これにより透過による作業空間へのトリチウム漏洩を低減させることが可能となった。この半面、加熱のためのヒーター及び制御用の熱電対を塔の内部に導入したため、それらの交換が容易に行えなくなった。そこで、両者の配線を2系統配備し、装置の長寿命化を図った。

### III. トリチウム酸化触媒の変更

旧除去装置で当初使用していたCuO触媒は再生が必要であり、触媒再生系のラインを設けていた。これを改善するため、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒へと変更を行ったが、この触媒ではトリチウムの吸着による触媒自身の汚染が問題となった。そこで、新規設備では酸化触媒を再生が必要なく、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して触媒自身の汚染が低減できると考えられるPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変更し

た。これに伴い、触媒の再生機構をなくしている。

#### IV. 加湿器の追加

本除去設備は、触媒を用いて元素状および有機物状トリチウムを水蒸気状トリチウムに変換し、それをMSで吸着・回収する仕組みである。そのため、長時間の運転により徐々に循環雰囲気中の湿度が低下し、除染効率が低下することが懸念される。その事象を回避するため、主循環系の上流側に加湿器（図1中Humidifier）を設け、循環雰囲気中に含まれるトリチウム水を軽水により希釈しMSへ吸着させることで、より低濃度のトリチウム除去が可能な構造とした。

#### V. シーケンサーの導入

旧除去設備はほぼ全てのバルブが手動式であり、またその開閉状況を容易に確認することが困難な構造であった。そこで新規設備では、制御システムにシーケンサーを用い主要なバルブを全て電磁弁とすることで、液晶画面により容易にバルブの開閉状況や各種検出器の状況が確認可能な構造とした。また、シーケンサー制御の導入に伴い、3系列全てにおいて自動運転が可能となった。

### III. トリチウム除去性能試験

新規グローブボックス用トリチウム除去設備の性能試験を行った。トリチウムは放射性物質であることから、全ての性能試験において高濃度のトリチウムを用いることは大変困難であるため、高レベル実験室グローブボックス内での最高濃度である $3.7 \text{ MBq/cm}^3$ のトリチウム除去に要する時間の評価は、軽水素を用いた酸化反応器及び水分吸着塔の単体試験結果に対して、軽水素をトリチウムと見なした上で、グローブボックス雰囲気の循環量を考慮した計算によって行われた。一方、除去性能の下限である管理区域内の空気中トリチウム濃度限度 $0.5 \text{ Bq/cm}^3$ への到達の確認に関しては、既設のグローブボックス雰囲気内にあるトリチウムを用いて行った。

Table 1. Results on performance examination for oxidizing system

	Temperature /°C	Time / min	Inlet conc. / ppm	Outlet conc. / ppm	$R_{catalyst}$ / -
H <sub>2</sub>	150	30	2000	8.2	0.9959
		60	-	7.8	0.9961
		90	-	6.5	0.9967
		120	2000	<5	>0.9975
CH <sub>4</sub>	500	30	6660	62	0.9806
		60	-	66	0.9900
		90	-	62	0.9907
		120	6660	65	0.9902

Table 2. Results on performance examination for MS

Time / min	Inlet H <sub>2</sub> O / ppm	Outlet H <sub>2</sub> O / ppm	R <sub>MS</sub> / -
0	22510.3	44.450	1.975E-3
15	19732.7	58.530	2.966E-3
30	18857.7	13.722	7.277E-4
45	23529.2	1.061	4.509E-5
60	26613.9	0.944	3.547E-5
75	26738.1	0.793	2.966E-5
90	25481.1	0.760	2.983E-5

(1) トリチウム除去に要する時間の見積り

まず、触媒塔単体での性能試験を行った。その結果を表 1 に示した。軽水素を用いた試験では、触媒塔を 427 K に加熱することで、99.5%以上の転換率 ( $R_{catalyst}$ ) が得られた。また、メタンを用いた試験でも、触媒塔を 773 K に加熱することで、メタン導入後 30 min で 98%以上、60 min 後では 99%以上の転換率が得られた。次に、吸着塔の水分吸着平衡率 ( $R_{MS}$  = 下流側 H<sub>2</sub>O 濃度/上流側 H<sub>2</sub>O 濃度) を求めた。試験結果を表 2 に示した。上流側でキャリアガスに添加した H<sub>2</sub>O 濃度は約 20,000 ppm に制御した。キャリアガスを流した直後、下流側の H<sub>2</sub>O 濃度は約 50 ppm であり、15 min 経過した後でも大きな変化はなかった。30 min 経過後から緩やかに低下し、60 min 経過で約 0.9 ppm となり、その後 90 min (150 g 分の H<sub>2</sub>O 添加) までほぼ一定となった。水分吸着平衡率は初期状態で  $1.98 \times 10^{-3}$ 、90 min 経過後において  $2.98 \times 10^{-5}$  となった。

上述の試験結果を元に、高レベル実験室のグローブボックス内で想定される最も高いトリチウム濃度である  $3.7 \text{ MBq/cm}^3$  (体積  $2 \text{ m}^3$  のグローブボックス B 内に高レベル実験室での一日最大使用数量である  $7.4 \times 10^{12} \text{ Bq}$  のトリチウムを拡散させた場合に相当) を初期濃度として、管理区域内の空気中トリチウム濃度限度である  $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  まで除染するのに要する時間を検討する。トリチウム濃度  $C_0$  のグローブボックス中の雰囲気触媒塔及び吸着塔に一回だけ通気させた場合、通気後の雰囲気中トリチウム濃度  $C$  は下記のようにかける。

$$C = C_0(1 - R_{catalyst})R_{MS} \quad \dots(1)$$

ここで、 $C_0 = 3.7 \times 10^6 \text{ Bq/cm}^3$  とした。トリチウム除去の最大所用時間を見積もるため、トリチウムが全てメタン状であると仮定し、 $R_{catalyst}$  及び  $R_{MS}$  には単体試験内で最も性能が低く評価される数値である、 $R_{catalyst} = 0.98$ 、 $R_{MS} = 1 \times 10^{-3}$  を用いた。これらの数値を用いて、一回だけ触媒塔及び MS 塔に通気させた後の雰囲気中トリチウム濃度  $C_1$  を計算すると  $7.4 \times 10^4 \text{ Bq/cm}^3$  となった。つまり、一回の循環により、トリチウム濃度は 1/50 に減少することがわかった。これより、グローブボックス雰囲気中のトリチウム濃度を、 $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  まで低下

させるためには、単純には最低 5 回の雰囲気循環 ( $(1/50)^5 = 3.2 \times 10^{-9}$ ) が必要であると考えられる。本設備はグローブボックス内雰囲気を 1 時間に 1 回循環することが可能であり、5 回の雰囲気循環は、約 5 時間で可能となる。以上より、本設備により  $3.7 \text{ MBq/cm}^3$  のトリチウムを含むグローブボックス雰囲気を、約 5 時間で  $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  に低下させることが可能であることが確認できた。

## (2) トリチウム除去性能の下限の確認

グローブボックス雰囲気をテストガスとして、雰囲気中に混入するトリチウムの除去試験を行った。この試験に用いたグローブボックス A は容積が  $5 \text{ m}^3$  であり、試験前の雰囲気中のトリチウム濃度は  $5.27 \text{ Bq/cm}^3$  であった。また、グローブボックス雰囲気中のトリチウムは元素状が大半であることが経験的に判っているため、触媒塔は  $423 \text{ K}$  に設定した。以上の条件で行ったトリチウム除去試験の結果を図 2 に示す。尚、ここに示したトリチウム濃度は、除去設備に装備されているトリチウムモニタ (RD1220A、図 1 中の Tritium Monitor 1) により、主循環系上流側 (図 1 中 BL-1 と Catalyst Bed A, B の間) において計測された結果である。この結果から、トリチウム濃度は初期状態から時間に対して指数関数的に減少していく様子が確認できる。しかし一方、60 min から 90 min の間でその指数関数の係数が変化し、減少率が緩やかになっている。結果として、トリチウム濃度は 180 min 経過後においても目標値である  $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  を下回ることはなかった。さらに、120 min 後から可搬型ガスモニタ (DGM133) をグローブボックス本体に接続し、グローブボックス雰囲気中のトリチウム濃度を直接測定した。この測定では、120 min から 180 min まで  $0.37 \text{ Bq/cm}^3$  のほぼ一定な値を示し、 $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  を十分下回る結果となった。これらの結果を考え合わせると、すでにグローブボックス雰囲気中のトリチウム濃度は 120 min の循環により  $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  以下になっているにもかかわらず、除去設備に装備されたトリチウムモニタ内部が汚染されたために、実際の雰囲気中トリチウム濃度より高い値を示したものと考えられる。

これらの結果をもう少し詳しく検証する。旧トリチウム除去設備を用いたグローブボックス内のトリチウム除去試験評価時の分析[1]によると、本除去設備におけるトリチウム濃度  $C$  は下記のように書き表される。

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{v}{V}(1 - R_{catalyst})R_{MS}t\right) \dots (2)$$

ここで、 $v$  はキャリアガスの流速、 $V$  は系の体積、 $t$  は時間である。ここで、流量は本試験時の実測値である  $132 \text{ L/min}$ 、系の体積はグローブボックス A の容積である  $5 \times 10^3 \text{ L}$  とした。そしてグローブボックス内のトリチウムの化学形は元素状であることから、 $R_{catalyst}$  には表 1 中に示されている  $\text{H}_2$  の酸化試験により得られた値である

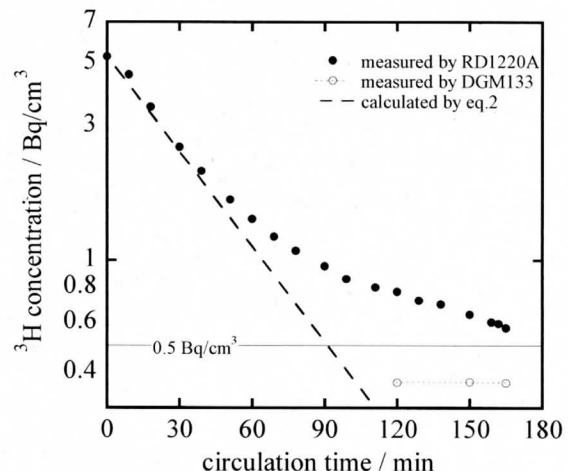


Figure 2. Tritium concentration in glove box

0.995 を代入した。また  $R_{MS}$  は  $1 \times 10^3$  として計算を行った。その結果を図 2 中に破線で示す。実測値は、30 min までは計算で求めた直線とよく一致する。その後次第に計算値より大きな値を示すようになり、時間の経過に伴い測定値と計算値の乖離が大きくなった。計算値では約 90 min で  $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  を下回り、約 100 min でグローブボックス雰囲気中のトリチウム濃度である  $0.37 \text{ Bq/cm}^3$  に到達した。この結果はグローブボックス雰囲気の直接測定の結果と矛盾しない。以上の結果からも、トリチウムを含んだ雰囲気を長時間循環させた結果、本設備に装備されたトリチウムモニタ内部が汚染され、トリチウムモニタの示す値が実際に期待されるものより大きくなった、とする考えは支持される。今後、トリチウムモニタの汚染軽減のため、除去設備運転の際には、終了間際の濃度確認時のみ上流側のトリチウムモニタを利用する、あるいは除去設備にトリチウムモニタ内の通気ラインを設けることで、モニタ内の除染を容易にする、といった対策を検討する必要がある。

以上の結果より、本除去装置によりグローブボックス雰囲気中のトリチウム濃度を空气中濃度限度である  $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  まで減少させることができた、と結論した。

#### IV. まとめ

グローブボックス用トリチウム除去設備の更新に伴う旧設備からの改善点、及び新規設備の性能試験について述べた。今回更新した設備は、設備の性能向上はもちろんのこと、より長期間の利用に耐え、且つ作業空間へのトリチウム漏洩を最低限に抑えられるよう考慮し、旧設備より設計変更を行った。また、設備の性能試験では、グローブボックス内雰囲気のトリチウム濃度を  $3.7 \text{ MBq/cm}^3$  から  $0.5 \text{ Bq/cm}^3$  まで低下させるのに、約 5 時間が必要であることがわかった。

#### Reference

- [1] 松山政夫、三宅均、芦田完、渡辺国昭、竹内豊三郎、トリチウム科学研究センター研究報告 1 (1981) 15-24.
- [2] 株式会社化研、グローブボックス用トリチウム除去設備提出図書 (2009).