

吸着法によるクリプトンの回収

1968 年 9 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果の報告のため、つぎの3種の研究報告書を、それぞれの通しナンバーを付して、不定期に公刊しております。

- | | | |
|---------|----------------------------------|-----------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001-3999 |
| 2. 調査報告 | 総説、展望、紹介などを含め、研究の成果、調査の結果をまとめたもの | JAERI 4001-5999 |
| 3. 資料 | 研究成果の普及、開発状況の紹介、施設共同利用の手引など | JAERI 6001-6999 |

このうち既刊分については「JAERI レポート一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「原研びふりお」でその都度紹介しています。これらの研究報告書に関する頒布、版權、複写のお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あてお申し越しください。

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. **JAERI 1001-3999** Research reports,
2. **JAERI 4001-5999** Survey reports and reviews,
3. **JAERI 6001-6999** Information and Guiding Booklets.

Any inquiries concerning distribution copyright and reprint of the above reports should be directed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan

吸着法によるクリプトンの回収*

要 旨

本研究は再処理廃ガスよりクリプトンを回収する吸着装置を設計する上に必要なデータを得る目的で行なわれた。 ^{85}Kr をトレーサーとしたクリプトンの吸着カラムからの破過曲線を測定し、それを河添法により解析することにより物質移動係数を算出した。まず9種類の吸着剤、すなわち活性炭8種類とモレキュラーシーブ AW-500 についてクリプトン吸着性能を測定した。その結果、クリプトン吸着剤としては活性炭が適していること、活性炭の種類によりクリプトン吸着性能に差が存在することが判明した。次に設計に必要なデータを得るため1種類の活性炭(ツルミ-GLS)について温度、圧力、キャリアーガス、活性炭粒径等がクリプトン吸着に及ぼす影響について検討した。これらの結果はクリプトン、キセノンの吸着装置の設計に有用である。

1968年6月

日本原子力研究所 東海研究所

燃料工学部

木谷 進, 宇野清一郎, 高田 準一,

高田 浩**, 瀬川 猛**

Recovery of Krypton by Adsorption Process

Summary

The work was carried out to obtain data necessary for design of a plant of krypton recovery by adsorption process from the off-gases in spent-fuel reprocessing.

The breakthrough of krypton from an adsorption column was measured with ^{85}Kr as the tracer. The adsorption capacity of krypton on various adsorbents, which were eight kinds of activated charcoal and Molecular Sieve AW-500, was studied dynamically. The mass transfer coefficient of dynamic adsorption was calculated by Kawazoe's method. The effects of temperature, pressure, particle size of the adsorbent and carrier gas on krypton adsorption were investigated for an activated charcoal (Tsurumi-GLS). The results obtained will be useful in the design of a plant for recovery of krypton and xenon by adsorption process.

June 1968

Susumu KITANI, Seiichiro UNO, Junichi TAKADA,

Hiroshi TAKADA**, Takeshi SEGAWA**

Division of Nuclear Fuel Research

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

* 本研究は日本原子力研究所と動力炉・核燃料開発事業団との共同研究として行なわれ、研究実施は日本原子力研究所東海研究所で行なわれた。

** 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所

** Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2. 1 試料ガスの調製	1
2. 2 吸着剤の調製	1
2. 3 動的吸着実験装置	1
2. 4 実 験 方 法	2
2. 5 動的吸着量の算出	2
3. 実験結果および考察	2
3. 1 吸着剤の性能測定	2
3. 1. 1 動的吸着量について	2
3. 1. 2 容量係数について	3
3. 1. 3 物 性	5
3. 1. 4 ま と め	5
3. 2 吸着支配因子	5
3. 2. 1 温度・圧力の影響	6
3. 2. 2 キャリアーガスの影響	7
3. 2. 3 吸着剤粒径の影響	8
3. 2. 4 ま と め	9
記 号 表	9
謝 辞	10
文 献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2. 1 Preparation of the gas sample	1
2. 2 Preparation of the adsorbents	1
2. 3 Apparatus	1
2. 4 Experimental procedure	2
2. 5 Calculation of adsorbed krypton from breakthrough curves	2
3. Results and discussion	2
3. 1 Properties of adsorbents	2
3. 1. 1 Dynamic adsorption capacity	2
3. 1. 2 Capacity coefficient	3
3. 1. 3 Physical properties	5
3. 1. 4 Conclusion	5

3. 2 Adsorption control factor.....	5
3. 2. 1 Effects of temperature and pressure	6
3. 2. 2 Effects of carrier gases.....	7
3. 2. 3 Effects of size of the adsorbent.....	8
3. 2. 4 Conclusion	9
Symbols	9
Acknowledgement	10
References.....	10

1. はじめに

この研究は、再処理工程より排気されるガス流中から Kr, Xe を吸着法を用いて回収する装置の、設計に必要なデータを得る目的でおこなったものである。実験は次の2つの段階にわけておこなわれた。

- (1) 各種吸着剤の動的吸着性能の測定
- (2) 活性炭による設計データ収集のための実験

測定には ^{85}Kr をトレーサとした混合ガス流動法を用いた。この結果吸着剤としては活性炭が秀れているが、活性炭の中でも種類により差があることがわかった。

次に1種類の活性炭を用いて温度、圧力の動的吸着量に及ぼす影響、キャリアーガスの影響、活性炭粒径の影響等について検討した。

2. 実験

2.1 試料ガスの調製

動的吸着実験に供する試料ガスの調製には Fig. 1 に示す装置を使用した。操作手順は次の通りである。

- (1) トレーサー入り Kr ボンベの調製

日本放射性同位元素協会から購入した ^{85}Kr アンプル (約160m Ci) より、あらかじめ真空にされ液体窒素で冷却されている凝縮部 A に ^{85}Kr をトラップする。次に液体窒素浴を取り除き凝縮部を暖めながら真空にしてあ

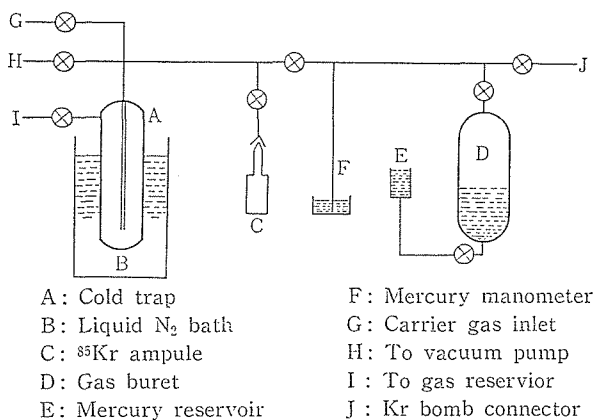


Fig. 1 Flow diagram for the preparation of gas samples

るボンベ内に ^{85}Kr を導入する。最後に Kr ガスをボンベ内圧が約 $0.4\text{kg/cm}^2\text{-G}$ になるまで加え Kr ボンベ (^{85}Kr + 安定 Kr) とした。

- (2) 試料ガスの調製

(1)で調製した Kr ボンベから実験条件に応じて Kr を秤量部 B に一定量採取し、(1)の操作と同様な手順であらかじめ真空にしてある試料ボンベ内に Kr を導入した後、キャリアーガスで大気圧まで希釈する。次にこのボンベとキャリアーガスボンベ (内圧 $150\text{kg/cm}^2\text{-G}$) を試作した連結具で連絡し任意の圧力まで加圧した。試料ボンベ内で Kr とキャリアーガスを混合させるため、試料ボン

べは調製後24時間以上放置したのち実験に使用した。

2.2 吸着剤の調製

活性炭吸着剤は 8~10 Tyler mesh に篩分し、水道水で微粉末を除き、さらに蒸留水で水洗し、乾燥器により 120°C で 24 時間乾燥し試料とした。次にモレキュラーシーブは 120°C で 24 時間乾燥し試料として用いた。

2.3 動的吸着実験装置

Fig. 2 は実験装置のフローシートである。本実験装置は試料ガス部、吸着部、測定部より構成されている。試料ガス部には試料ボンベおよびキャリアーガスボンベがあり、圧力調節弁を経て導管により吸着部と連絡している。吸着部は吸着管とその温度制御用の恒温槽から構成されている。吸着管はステンレス製で内径 22mm 、長さ 100cm でその内容積は約 380cm^3 である。吸着管より試料ガス部寄りには長さ約 60cm の 10mm 鋼製ラッシュリングを充填した予冷部がある。また恒温槽は常に測定温度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に保たれた。測定部はトライフラット形ガス流量計 (フィッシャー・ポーター社製)、Aloca 42 ガ

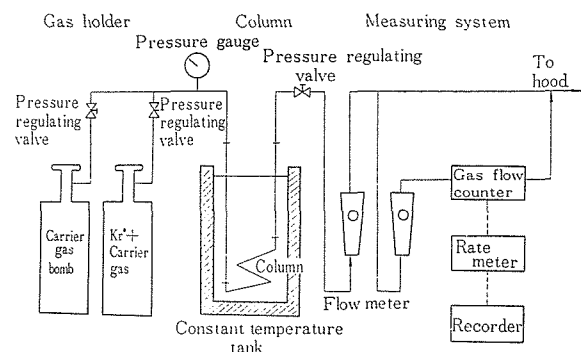


Fig. 2 Schematic diagram of the dynamic experimental apparatus

スフロー型 GM 検出器 (日本無線医理学研究所製), レートメーター (理研製), EPR-2 TB 型レコーダー (東亜電波社製) から構成されている。

2.4 実験方法

あらかじめキャリアーガスと同種類のブローガスを所定の実験条件下で流通させ, 吸着系および装置内をブローガスで完全に置換する。実験はブローガスの調節弁と試料ガスの調節弁を同時に切換え, ブローガスを止め, 試料ガスを実験条件の圧力下で吸着管に流すことによって開始した。このことは, Kr を step 状に吸着管に導入したことを意味する。破過曲線は, 吸着管出口での Kr 濃度の時間的变化を連続的に記録することによって得られる。このようにして得た破過曲線についてむだ時間を補正したのち解析した。

2.5 動的吸着量の算出

(1) むだ時間の測定

10~14mesh のガラス球を長さ 1 m の吸着管に充填し, 各実験条件下で試料ガスを step 状に流通させ, 出口におけるクリプトン濃度を連続的に記録した。

(2) 破過曲線とむだ時間から Kr 吸着量の算出

実験の結果得られた破過曲線は図積分によって整理する。Kr 吸着量 (STPcc) は次式から計算される。

$$\text{Kr 吸着量 (STPcc)} = 1.09 \frac{a-b}{T} \times u \times c \quad (1)$$

ここで

a : 実験の結果得られた破過曲線の図積分値 (cm^2)

b : ガラス球による破過曲線の図積分値 (cm^2)

T : 単位時間当りの図積分値 (cm^2/min)

u : ガス流量 (25°C , 1 atm) (cc/min)

c : ガス流中の Kr 濃度 ($\text{STPcc-Kr}/\text{STPcc-キャリアーガス}$)

3. 実験結果および考察

3.1 吸着剤の性能測定

これまでの文献調査^{1),2)} および我々の研究室における研究結果³⁾ から, クリプトンを良く吸着する吸着剤としては活性炭とある種のモレキュラーシーブであることが判明している。Fig. 3 は我々の研究室で得た吸着等温線である³⁾。これらの結果を参考にして, TABLE 1 に示すような吸着剤を選びその吸着性能を調べた。このうち活性炭タケダ HGK-530 (No. 9) は Kr を特に良く吸着する活性炭であり¹⁾, No. 1, No. 3 は輸入炭, No. 8 はモレキ

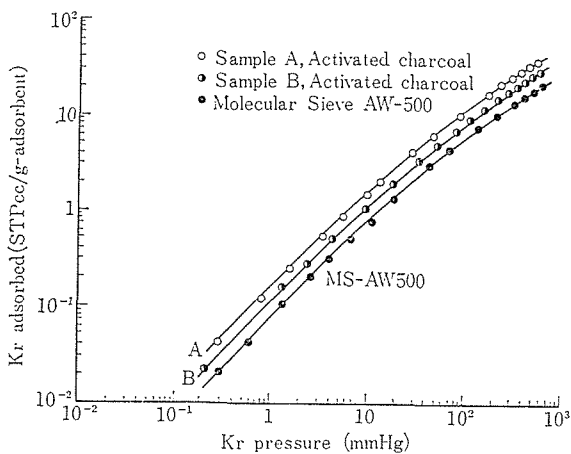


Fig. 3 Adsorption of krypton by adsorbents at 0°C ²⁾

TABLE 1 Specifications of adsorbents

Sample No.	Adsorbents	Particle size ^{a)} (mm) (mesh)	Shape	Weight per run (gr)
1	Columbia-C×C	2.36~3.33 (6~8)	granule ^{c)}	188
2	Shirasagi-G	1.65~2.36 (8~10)	granule ^{c)}	217
3	Columbia-HCC	1.17~3.33 (6~14)	granule ^{c)}	177
4	Tsurumi-2GR-T	1.65~2.36 (8~10)	Pellet	213
5	Tsurumi-2GM	1.65~2.36 (8~10)	Pellet	196
6	Tsurumi-GW	1.65~2.36 (8~10)	granule ^{c)}	170
7	Tsurumi-GLS	1.65~2.36 (8~10)	granule ^{c)}	202
8	M.S. AW-500 ^{a)}	1.65~2.36 (8~10)	Pellet	292
9	Takeda HGK-530	1.65~2.36 (8~10)	granule ^{c)}	163

a) Molecular sieve

b) Average diameter of particles 2(mm)

c) Crushed activated charcoal

≡ ラーシーブ, 他は国産の活性炭である。

3.1.1 動的吸着量について

吸着剤単位重量当りの動的平衡吸着量 (STPcc/g-ad.) を TABLE 2 に示し, 破過率 0.1 ($C/\text{Co}=0.1$) までの吸着剤単位重量当りの吸着量 (STPcc/g-ad.) を TABLE 3 に示す。これらの表から, タケダ HGK-530 (No.9), Columbia-C×C (No.1), Columbia-HCC (No.3), ツルミ-GLS (No.

TABLE 2 Dynamic adsorption of Kr on various adsorbents until $c/c_0=1.0$
Carrier gas: N_2
Kr conc.: 6.3×10^{-3} (vol %)

Sample No.	Kr adsorbed (STPcc/adsorbent)			
	Pressure 1 (kg/cm ² -G)		Pressure 10 (kg/cm ² -G)	
	(STPcc/column)	(STPcc/g-adsorb)	(STPcc/column)	(STPcc/g-adsorb)
1	1.317	7×10^{-3}	3.380	18×10^{-3}
2	1.085	5	3.040	14
3	1.415	8	3.450	19.5
4	1.170	5.5	2.875	13.5
5	1.177	6	2.745	14
6	1.190	7	2.805	16.5
7	1.415	7	3.640	18
8	0.585	2	1.168	4
9	1.140	7	3.260	20

TABLE 3 Dynamic adsorption of Kr on various adsorbents until $c/c_0=0.1$
Carrier gas: N_2 , Kr conc.: 6.3×10^{-3} (vol %)

Sample No.	Kr adsorbed until $c/c_0=0.1$ (STPcc/g-adsorbent)			
	Pressure 1 (kg/cm ² -G)		Pressure 10 (kg/cm ² -G)	
	(STPcc/column)	(STPcc/g-adsorb)	(STPcc/column)	(STPcc/g-adsorb)
1	1.000	5.3×10^{-3}	2.73	14.5×10^{-3}
2	0.880	4	2.57	11.8
3	1.045	5.9	2.93	16.6
4	0.850	4	2.37	11.1
5	0.830	4.2	2.33	11.9
6	0.875	5.1	2.51	14.7
7	1.095	5.4	3.04	15
8	0.525	1.8	1.08	3.7
9	0.993	6.1	2.69	16.5

7), ツルミ-GW (No. 6) 等が良く Kr を吸着し、なかでも HGK-530 が最も良く吸着することがわかる。また、静的な吸着実験では、活性炭とほぼ同程度に Kr を吸着した³⁾ MS-AW-500 (No. 8) は活性炭の 1/3 しか吸着していないことがわかる。

次に実際の回収装置において、その吸着容量を示すのは単位体積当りの吸着量なので、上表の結果を単位体積当りに計算し直すと TABLE 4 の結果が得られる。

単位体積当りではツルミ-GLS (No. 7) が最も良く Kr を吸着する。

TABLE 4 Dynamic adsorption of Kr.
Carrier gas: N_2 , Kr conc.: 6.3×10^{-3} (vol %)

Sample No.	Kr adsorbed (STPcc/cc-adsorbent)			
	Pressure 1 (kg/cm ² -G)		Pressure 10 (kg/cm ² -G)	
	$c/c_0=0.1$	$c/c_0=1$	$c/c_0=0.1$	$c/c_0=1$
1	$2.6_3 \times 10^{-3}$	$3.4_7 \times 10^{-3}$	7.2×10^{-3}	8.9×10^{-3}
2	2.3 ₂	2.8 ₆	6.8	8.0
3	2.7 ₅	3.7	7.7	9.1
4	2.2 ₄	3.1	6.2	7.6
5	2.1 ₈	3.1	6.1	7.2
6	2.3	3.1 ₄	6.6	7.4
7	2.8 ₃	3.7	8.0	9.6
8	1.3 ₃	1.5	2.8 ₄	3.0
9	2.6 ₂	3.0	7.1	8.6

3. 1. 2 容量係数について

容量係数は吸着速度を示す重要なファクターである。そこで筆者らは各吸着剤について破過曲線から河添式を使って容量係数を求め比較した。

(1) 河添式について⁴⁾

固定層の微小部分について物質収支を採ると次式が得られる。

$$e \frac{\partial c}{\partial t} + \gamma \frac{\partial q}{\partial t} = e D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} \tag{4}$$

流動方向の混合は無視できるものと仮定すると(4)式は

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + e \frac{\partial c}{\partial t} + \gamma \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \tag{5}$$

となる。

今、流体境膜と粒内拡散の両抵抗を考えると、境膜に関する物質移動は

$$\gamma \frac{\partial q}{\partial t} = k_F a_s (c - c_i) \tag{6}$$

一方、粒内拡散については、粒内において local に平衡が成立していると仮定すると

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_p}{\partial r} \right) \tag{7}$$

$$D = D_o / (\epsilon_p + \beta \rho_s) \approx \frac{D_c}{\beta \rho_s} \tag{8}$$

(7)式を次の条件で解くと

$$\left. \begin{aligned} \text{条件: } (c_p)_{r=R} &= C_i(x, t) \\ (c_p)_{t=0} &= 0 \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \tag{9}$$

解は、

$$q = \frac{6D}{R^2} \beta \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t C_i(x, \lambda) e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{R^2} (t-\lambda)} d\lambda \tag{10}$$

c, c_i をラプラス変換したものを $\bar{c}(x, p)$, $\bar{c}_i(x, p)$ で表わすと, (6), (10)式は

$$\delta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{P}{P+n^2h} \bar{c}_i(x, p) = k_F a_v [\bar{c}(x, p) - c_i(x, p)] \quad (11)$$

ここで,

$$\delta = \frac{6D\beta\gamma}{R^2}, \quad h = \frac{z^2 D}{R^2}$$

従って(5)式に(11)式を代入すると,

$$u \frac{d\bar{c}(x, p)}{dx} + \frac{\bar{c}(x, p)}{\frac{1}{k_F a_v} + \frac{1}{\delta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p}{p+n^2h}}} = 0 \quad (12)$$

(12)式を解くと

$$\frac{\bar{c}(x, p)}{c_0} = \frac{1}{p} e^{-\frac{x/u}{(1/k_F a_v) + [1/\delta \sum_{n=1}^{\infty} (p/p+n^2h)]}}$$

ただし $x=0$ $\bar{c}(0, p) = c_0$

(13)を逆変換すると c/c_0 に対して多重積分の解が導かれるが, ここでは数値解が簡単に得られる近似式を導くと,

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} (1 + \operatorname{erf} E) \quad (14)$$

ここで

$$E = \frac{\xi - \eta}{2\sqrt{\eta}}$$

$$\xi = \frac{K_F a_v}{\beta\gamma} \left(t - \frac{x}{u/\epsilon} \right)$$

$$\eta = \frac{K_F a_v}{u} x$$

(14)式における E と時間 t の関係は,

$$t = 2 \left(\frac{\beta\gamma x}{u} \right) \left(\sqrt{\frac{1}{K_F a_v} \cdot \frac{u}{x}} \right) E + \frac{\beta\gamma x + \epsilon x}{u} \quad (15)$$

となる。従って, c/c_0 を E に直して縦軸にとり, 経過時間 t を横軸にとると勾配が $2 \left(\frac{\beta\gamma x}{u} \right) \sqrt{\frac{1}{K_F a_v} \cdot \frac{u}{x}}$, 切片が $\frac{\beta\gamma x + \epsilon x}{u}$ の直線が各実験値より得られることになる。

総括容量係数と流体境膜容量係数および細孔内容量係数との関係は次式で与えられる。

$$\frac{1}{K_F a_v} = \frac{1}{\beta k_s a_v} + \frac{1}{k_F a_v} \quad (16)$$

流体境膜の拡散係数 k_F については CHU らが次式を与えている⁵⁾。

$$10,000 > Re > 30$$

$$j = 1.77 Re^{-0.44} \quad (17)$$

$$30 > Re > 1$$

$$j = 5.7 Re^{-0.75} \quad (18)$$

ここで

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu(1-\epsilon)}$$

$$j = \left(\frac{k_F}{u} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3}$$

である。

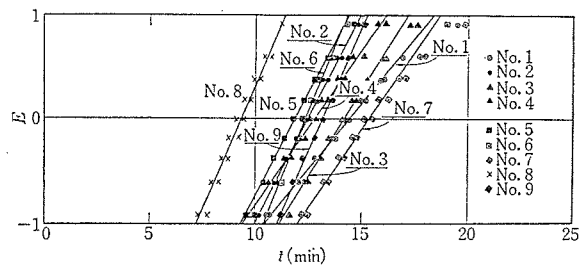
TABLE 5 Capacity coefficients of various adsorbents.

Sample No.	Pressure 1 (kg/cm ² -G)			Pressure 10 (kg/cm ² -G)		
	$K_F a_v$ (1/sec)	$k_F a_v$ (1/sec)	$\beta k_s a_v$ (1/sec)	$K_F a_v$ (1/sec)	$k_F a_v$ (1/sec)	$\beta k_s a_v$ (1/sec)
1	1.32	34	1.37	0.391	6.5	0.415
2	2.25	34	2.4	0.56	6.5	0.61
3	2.59	34	2.8	0.69	6.5	0.77
4	1.57	34	1.65	0.53	6.5	0.575
5	1.97	34	2.08	0.585	6.5	0.64
6	3.34	34	3.7	0.91	6.5	1.06
7	2.1	34	2.24	0.64	6.5	0.71
8	1.64	34	1.73	1.29	6.5	1.6
9	4.28	34	4.88	0.87	6.5	1.00

$K_F a_v$: Over-all capacity coefficient

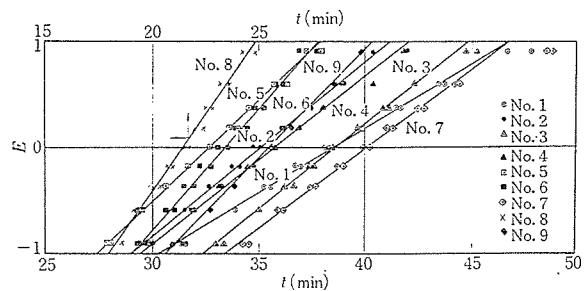
$k_F a_v$: Fluid film capacity coefficient

$\beta k_s a_v$: Capacity coefficient in pores



Temp.: 0(°C), Press.: 1 (kg/cm²-G)
Gas flow rate: $Re_p=10$, Carrier gas N_2 ,
Kr conc.: 6.3×10^{-3} (vol %)

Fig. 4 E vs t



Temp.: 0(°C), Press.: 10 (kg/cm²-G),
Gas flow rate: $Re_p=10$, Carrier gas N_2 ,
Kr conc.: 6.3×10^{-3} (vol %).

Fig. 5 E vs t

(2) E-t 図

Fig. 4, Fig. 5 は(14)式より E を求め t についてプロットしたものである。実験条件を一定にして行なっているので, 直線の勾配の大きい方が粒内拡散抵抗が小さいことを意味する。実際の回収装置では出口での Kr 濃度が一定値(入口濃度のおよそ1/10をとるのが普通である)に達するとその塔における吸着操作を中止する。したがって, $E-t$ 図での直線の勾配が大きければ大きいほど, その吸

着剤の平衡吸着量に近い値まで吸着をおこなわせることができ、吸着剤を有効に使用できる。

図から、1 kg/cm²-G の場合にはさほど差は見られないが、10 kg/cm²-G の場合にはタケダ HGK-530 (No. 9) が最も勾配が大きく、Columbia-C×C (No. 1) が最も小さい。このことは、図から総括容量係数を求めるとさらにはっきりする。

(3) 容量係数

TABLE 5 に Fig. 4, Fig. 5 から (15) 式を使って算出した総括容量係数と (17), (18) 式より求めた流体境膜容量係数, (16) 式から求めた細孔内容量係数を各々操作圧力 1, 10 kg/cm²-G について示す。総括容量係数, 細孔内容量係数について 1 kg/cm²-G ではタケダ HGK-530 (No. 9) が最も大きく、Columbia-C×C (No. 1) が最も小さい。10 kg/cm²-G では MS-500 (No. 8) が最も大きく、Columbia-C×C が最小値を示す。したがって、吸着速度が最も速いのは 1 kg/cm²-G では No. 9, 10 kg/cm²-G では No. 8 である。10 kg/cm²-G の場合活性炭の吸着速度が遅くなる点は興味のある問題であるが、原因については検討中である。

3.1.3 物性

TABLE 6 に真比重, 見掛比重, 表面積および吸着剤単位重量当りの Kr 平衡吸着量を, Fig. 6 に窒素吸着法⁶⁾と水銀圧入法⁷⁾から求めた細孔分布を示す。真比重は MS-AW-500 (No. 8) を除いてほぼ同じ値を示し, 表面積はやはり MS-AW-500 を除いてほぼ 1200~1400 m²/gr の範囲に収まる。また, 一般に活性炭は 10⁴ Å = 1 μ 附近 (マクロ領域) に大きなピークを持つ。^{3) 4)} しかしながら, 吸着量と吸着速度の関係を考察するためには, さらにミクロ領域 (10² Å 以下) のデータが必要である。

TABLE 6 Physical properties and dynamic adsorption of Kr until c/c₀=1

Sample No.	Specific gravity (-)	Apparent density (g/cc)	Surface areas (m ² /g)	Kr adsorbed* (STPcc/cc-ad)	
				1 (kg/cm ² -G)	10 (kg/cm ² -G)
1	1.78	0.50	1.209	3.47 × 10 ⁻³	8.9 × 10 ⁻³
2	1.88	0.57	1.400	2.8 ₆	8.0
3	1.86	0.47	1.279	3.7	9.1
4	1.87	0.56	1.302	3.1	7.6
5	1.89	0.52	1.188	3.1	7.2
6	1.80	0.41	1.115	3.1 ₄	7.4
7	1.90	0.53	1.183	3.7	9.6
8	1.16	0.77	452	1.5	3.0
9	1.76	0.43	1.279	3.0	8.6

* Carrier gas N₂, Kr conc.: 6.3 × 10⁻³ (vol %), Gas flow rate: Re_p=10

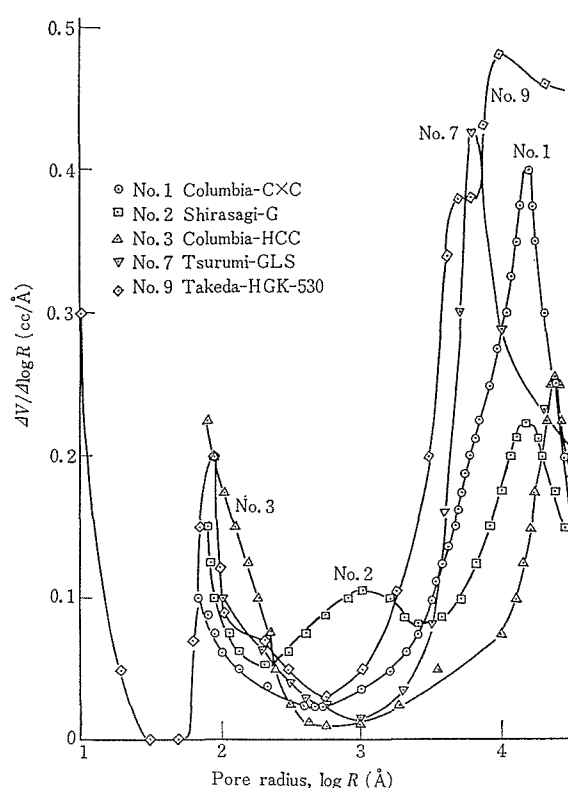


Fig. 6 Pore-size distribution for various activated charcoals

3.1.4 まとめ

以上の結果を総合すると,

- (1) Kr 平衡吸着量について, 単位重量当りではタケダ HGK-530 (No. 9) が, 吸着剤単位容積当りではツルミ-GLS (No. 7) が最も大である。
- (2) 回収装置を操作するときの目安となる破過率 0.1 (c/c₀=0.1) までの Kr 吸着量は, 上記(1)と同様な結果が得られた。
- (3) 吸着速度の点では, 1 kg/cm²-G ではタケダ HGK-530 が, 10 kg/cm²-G では MS-AW-500 (No. 8) を除くとツルミ-GW (No. 6) とタケダ HGK-530 が大きい。
- (4) 物性値の比較では MS-AW-500 を除き活性炭についてはあまり差異は見られない。

3.2 吸着支配因子

前の実験に続いて, 再処理廃ガスから Kr, Xe を固定層吸着法によって回収する装置を設計するのに必要なデータを得る目的で, 活性炭 (ツルミ-GLS) を使い各種条件下で実験をおこなった。本実験に使用された装置は前実験と同一のものである。この装置は吸着剤による回収装置が吸着操作を低温で, 脱着操作をそれより高い温度でおこなう Thermal-Swing を用いると予想し, 装置を熱交換性能の良い多管式熱交換型と仮定して, 実験装置はその単管をもって代用し, 実験結果が直ちに実際の装置に適用できるように作られている。

実験は次の3つの項目についておこなわれた。

- (1) 温度, 圧力の Kr 動的吸着量に及ぼす影響,
- (2) キャリアガスの Kr 動的吸着量に及ぼす影響,
- (3) 粒径の破過曲線に及ぼす影響.

TABLE 7 Effects of temperature and total pressure
Activated charcoal: Tsurumi-GLS
Particle size: 2(m/m)
Carrier gas: N₂
Gas flow rate: $Re_p=10$

Temp. <i>t</i> (°C)	Press. \bar{p} (kg/cm ² -G)	Kr conc. (vol %)	Kr press. \bar{p}_{Kr} (mmHg)	Total Kr ad. (STPcc/ g-ad)
25	1	6.3×10^{-3}	9.4×10^{-2}	3.5×10^{-3}
		1×10^{-2}	1.5×10^{-1}	5.65×10^{-3}
		6.3×10^{-2}	9.4×10^{-1}	3.55×10^{-2}
	10	6.3×10^{-3}	5.1×10^{-1}	1.05×10^{-2}
		1×10^{-2}	8.1×10^{-1}	1.6×10^{-2}
		6.3×10^{-2}	5.1	1.06×10^{-1}
0	1	6.3×10^{-3}	9.4×10^{-2}	7.0×10^{-3}
		1×10^{-2}	1.5×10^{-1}	9.75×10^{-3}
		6.3×10^{-2}	9.4×10^{-1}	6.5×10^{-2}
	10	6.3×10^{-3}	5.1×10^{-1}	1.8×10^{-2}
		1×10^{-2}	8.1×10^{-1}	2.3×10^{-2}
		6.3×10^{-2}	5.1	1.5×10^{-1}
-30	1	6.3×10^{-3}	9.4×10^{-2}	1.17×10^{-2}
		1×10^{-2}	1.5×10^{-1}	2.04×10^{-2}
		6.3×10^{-2}	9.4×10^{-1}	1.3×10^{-1}
	10	6.3×10^{-3}	5.1×10^{-1}	2.58×10^{-2}
		1×10^{-2}	8.1×10^{-1}	4.08×10^{-2}
		6.3×10^{-2}	5.1	2.58×10^{-1}

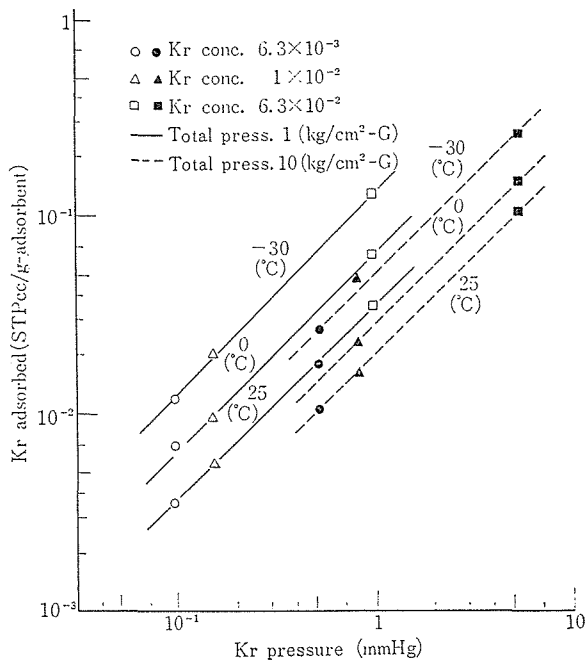
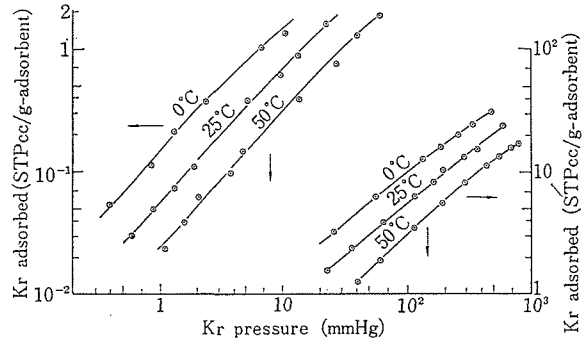


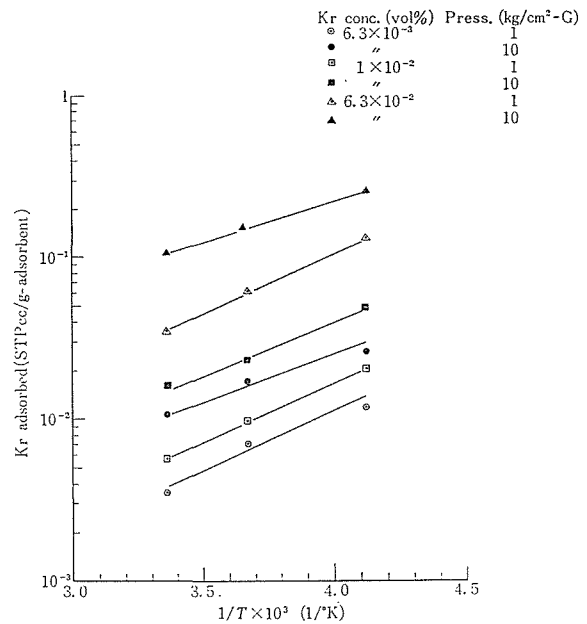
Fig. 7 Effects of temperature and total pressure on dynamic adsorption

3.2.1 温度・圧力の影響

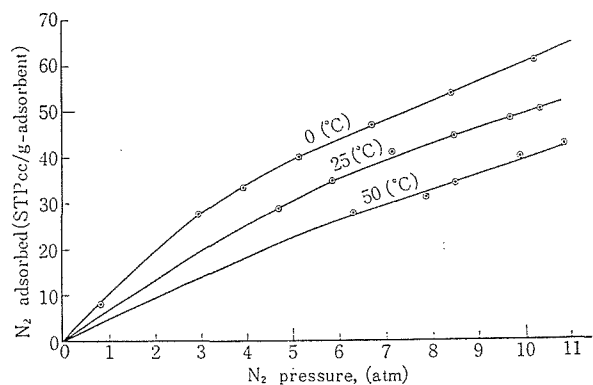
TABLE 7 と Fig. 7 に温度, 圧力をパラメーターにした実験結果を示す。図から Kr 分圧が上昇すると, いずれの温度においても平衡吸着量は分圧に比例して直線的に増加することがわかる。この傾斜は0°Cの場合 Fig.8 に示す



Activated charcoal: Tsurumi-GLS
Fig. 8 Adsorption of krypton



Activated Charcoal: Tsurumi-GLS
Carrier gas: N₂
Gas flow rate: $Re_p=10$
Fig. 9 Effect of temperature



Activated charcoal: Tsurumi-GLS
Fig. 10 Adsorption of nitrogen

静的吸着等温線 (0°C) と全く同一であるが、吸着量は 1kg/cm²-G で 1/2, 10kg/cm²-G で 1/4 に減少しており、窒素吸着の影響が表われていると解釈される。次に温度について見ると低温の方が吸着量は多くなっている。このことは温度と吸着量の関係を示した Fig. 9 を見ればさらにはっきりしよう。これは Kr の吸着が主として物理吸着であることを示す。また操作圧力を増して Kr 分圧を増加させると、圧力を増す前の等温線よりも増したときの方が下に来ている。この原因を調べるため、窒素の吸着等温線を測定し Fig. 10 の結果を得た。窒素は Kr と同様に分圧の増加とともに吸着量も増加する。したがって、全圧を増すと窒素分圧も増加し、窒素吸着の影響が

TABLE 8 Capacity coefficient
Activated charcoal: Tsurumi-GLS, Particle size: 2 (m/m)
Carrier gas: N₂

Temp. (°C)	Press. (kg/cm ² -G)	Re (-)	Kr conc. (vol %)	K _F a _v (1/sec)	k _F a _v (1/sec)	βk _s a _v (1/sec)		
25	1	10	6.3 × 10 ⁻³	2.11	41	2.22		
0				2.7	34	2.94		
-30				1.65	27.2	1.75		
25				2.11	41	2.22		
0				2.11	34	2.25		
-30				1.97	27.2	2.12		
25			6.3 × 10 ⁻²	10	10 ⁻²	2.11	41	2.22
0						2.11	34	2.25
-30						1.97	27.2	2.12
25						2.11	41	2.22
0						2.11	34	2.25
-30						1.97	27.2	2.12
25	10	10	6.3 × 10 ⁻³	0.478	7.5	0.15		
0				0.63	6.5	0.695		
-30				0.477	5.0	0.526		
25				0.472	7.5	0.503		
0				0.47	6.5	0.505		
-30				0.477	5.0	0.526		
25			6.3 × 10 ⁻²	10	10 ⁻²	0.478	7.5	0.51
0						0.47	6.5	0.505
-30						0.477	5.0	0.526
25						0.478	7.5	0.51
0						0.47	6.5	0.505
-30						0.477	5.0	0.526
25	10	100	6.3 × 10 ⁻³	1.65	23	1.78		
0				1.67	20	1.83		
-30				1.78	15.6	2.0		
25				1.65	23	1.78		
0				1.67	20	1.83		
-30				1.77	15.6	1.98		
25			6.3 × 10 ⁻²	100	10 ⁻²	1.65	23	1.78
0						1.67	20	1.83
-30						1.77	15.6	1.98
25						1.65	23	1.78
0						1.67	20	1.83
-30						1.51	15.6	1.67

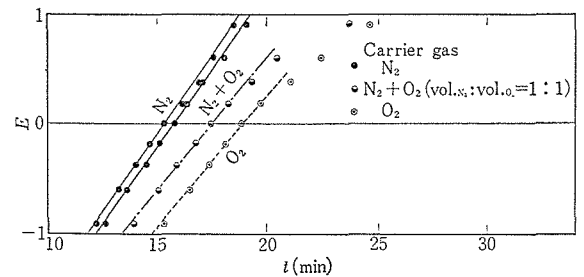
大きく現われ、このために Kr 吸着量が減少したものと解釈される。全圧を増して Kr 分圧を増す効果は、温度を下げたときと較べるとあまり有効なものではない。

最後に各温度、圧力下での容量係数を TABLE 8 に示す。表から吸着速度は測定温度範囲ではあまり変化しないこと、同じガス流量の下では全圧を増すと吸着速度は低下し、またガス流量を増加すると吸着速度がわずかに増加するのが見られる。

3.2.2 キャリアーガスの影響

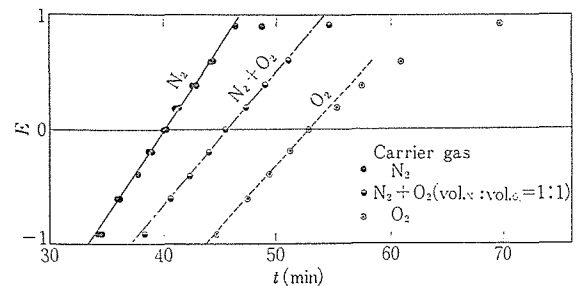
TABLE 9 に代表的な再処理廃ガスの組成を示す。表からわかるように、処理ガスには窒素のみならず酸素もかなり含まれている。そこでこれまでの窒素に変えて、酸素および窒素と酸素を容積比で 1 : 1 に混合したガスをキャリアーガスとした場合について Kr の動的吸着量を求めた。Fig. 11, Fig. 12 はその結果を E-t 図で示したものである。破過時間は窒素が最も早く、次に窒素と酸素の混合ガス、酸素は最も遅い。Kr の動的平衡吸着量はこれとは逆に酸素をキャリアーガスとした場合が最も多い。

ACKLEY⁸⁾ らおよび MCNEES⁹⁾ らによれば、酸素をキャリアーガスとした場合の Kr 吸着量は窒素の場合とほ



Kr conc.: 6.3 × 10⁻³ (vol %)
Temp.: 0 (°C), Press.: 1 (kg/cm²-G)
Activated charcoal: Tsurumi-GLS
Particle size: 2 (m/m)
Gas flow rate: Re_p = 10

Fig. 11 E vs. t of activated charcoal Tsurumi-GLS for various carrier gases



Kr conc.: 6.3 × 10⁻³ (vol %)
Temp.: 0 (°C), Press.: 10 (kg/cm²-G)
Activated charcoal: Tsurumi-GLS
Particle size: 2 (m/m)
Gas flow rate: Re_p = 10

Fig. 12 E vs. t plot of activated charcoal Tsurumi-GLS for various carrier gases

TABLE 9 Composition of the off-gases

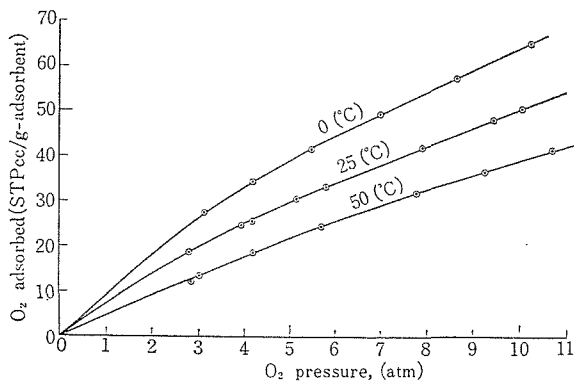
Plant	Content	N ₂	O ₂	H ₂	CO	H ₂ O	Nitrous oxide	Kr	Xe	Flow rate (sm ³ /day)
I C P P ^{a)}		95.11	—	4.61	0.194	—	0.0131	0.0113	0.0659	150
P N C ^{b)}	Natural U ^{c)}	40.3	59.6	—	—	0.02	trace	0.0018	0.009	500
	Enriched U ^{d)}	66.1	33.4	—	—	0.41	0.07	0.0042	0.021	1,500
Windscale Pilot Plant	1	65.1	28.5	0.6	—	—	2.4	0.026	0.1	—
	2	15.5	81.4	0.23	—	—	1.4	0.02	0.09	—
	3	37.9	59.8	0.12	—	—	0.8	0.013	0.06	—

- a) Idaho Chemical Processing Plant
- b) Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.
- c) 3900 MWD/T, Cooling time 150 (days)
- d) 2800 MWD/T, Cooling time 180 (days)

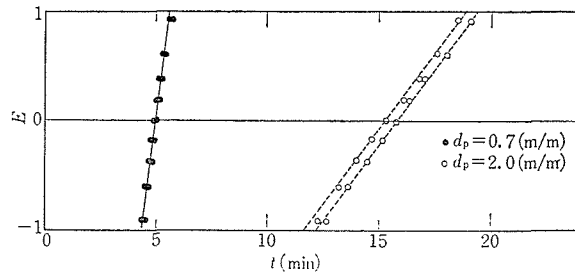
TABLE 10 Heat of adsorption of various gases on activated charcoals

Gas	N ₂		O ₂		Kr		Xe	
	Ref. data ⁽¹⁾	Obs. ⁽³⁾	Ref. data ⁽¹⁾	Obs. ⁽³⁾	Ref. data ⁽²⁾	Obs. ⁽³⁾	Ref. data ⁽²⁾	Obs. ⁽³⁾
Temp. (°C)	10~44	0~50	10~44	0~50	-78~25	0~50	-78~25	0~50
Press. (atm)	—	2~11	—	2~11	0~1	0~1	0~1	0~1
Heat of Adsorption (kcal/mol)	2.9	2.7	2.7	2.5	5.0	4.9	6.1	6.4

- (1) Catalytic Engineering vol. X Catalyst Hand book, p.191 (1967)
Adsorbent: Activated charcoal
- (2) KITANI S. and TAKADA J.; *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo)*, 2, 51 (1965)
Adsorbent: Tsurumi-HC-30 (Activated charcoal)
- (3) Adsorbent: Tsurumi-GLS (Activated charcoal)



Activated charcoal: Tsurumi-GLS
Fig. 13 Adsorption of oxygen



Kr conc.: 6.3×10^{-3} (vol %)
Temp.: 0(°C)
Press.: 1(kg/cm²-G)
Activated charcoal: Tsurumi-GLS
Gas flow rate: $Re_p=10$
Carrier gas: N₂

Fig. 14 E vs. t of activated charcoal Tsurumi-GLS for various particle size

同程度である。この点について解析するため Fig.10, Fig. 13に示す窒素および酸素の静的平衡吸着量を温度を変えて測定した。次にこれらの図から求めた微分吸着熱を文献値^{3) 10)}とともに TABLE 10 に掲げる。表から明らかのように酸素に比べ窒素の方が吸着熱は大きく、それだけ吸着し易い。したがって、Krの吸着に及ぼす影響も窒素の方が酸素の場合より大きい。

一方、E-t 図から河添式によって求めた容量係数を TABLE 11 に示す。表では操作条件の同じものが一組になるように示してある。平衡吸着量は前述の通りであるが、総括容量係数は窒素の場合が最も大きい。したがっ

て、酸素をキャリアーガスとした際には Kr の吸着速度が遅くなり、破過曲線の傾斜がゆるやかになり Kr の平衡吸着量は増加する。

3.2.3 吸着剤粒径の影響

活性炭による動的吸着操作は TABLE 11 からわかるように、その吸着速度は細孔内での Kr の拡散速度に大きく影響される。したがって、細孔内拡散抵抗をなるべく小さくすることが望ましい。Fig. 14 は粒径を変えておこなった実験結果を E-t 図で示したものである。同一 Re 数

TABLE 11 Effect of carrier gases
 Activated charcoal: Tsurumi-GLS, Particle size: 2 (m/m)
 Temp: 0 (°C)
 Carrier gas: N₂, O₂, N₂+O₂ (vol ratio 1:1)

Carrier gas	Press. (kg/cm ² -G)	Re (-)	Kr conc. (vol %)	Kr adsorbed (cc/g-ad)	Capacity coeff. (1/sec)		
					K_{FAv}	k_{FAv}	$\beta k_s a_v$
N ₂	1	10	6.3 × 10 ⁻³	7.0 × 10 ⁻³	2.7	34	2.94
O ₂				1.03 × 10 ⁻²	2.46	35.7	2.64
N ₂	1	10	6.3 × 10 ⁻²	6.5 × 10 ⁻²	2.11	34	2.25
N ₂ +O ₂				8.04 × 10 ⁻²	2.03	35	2.16
O ₂				9.2 × 10 ⁻²	1.92	35.7	2.04
N ₂	10	10	6.3 × 10 ⁻³	1.8 × 10 ⁻²	0.63	6.5	0.695
O ₂				2.4 × 10 ⁻²	0.62	6.6	0.685
N ₂	10	10	6.3 × 10 ⁻²	1.5 × 10 ⁻¹	0.47	6.5	0.51
N ₂ +O ₂				1.95 × 10 ⁻¹	0.5	6.5	0.54
O ₂				2.3 × 10 ⁻¹	0.51	6.6	0.55
N ₂	10	100	6.3 × 10 ⁻³	1.57 × 10 ⁻¹	1.67	20	1.83
O ₂				2.9 × 10 ⁻¹	1.75	20.2	1.92
N ₂	10	100	6.3 × 10 ⁻²	1.43 × 10 ⁻¹	1.67	20	1.83
N ₂ +O ₂				1.88 × 10 ⁻¹	1.52	20	1.64
O ₂				2.25 × 10 ⁻¹	1.43	20.2	1.54

の下ではその傾斜は粒径の小さいときの方が大きく、したがって細孔内容量係数は大きくなる。この図から各々の総括容量係数を求めると、2 m/m 径の場合 3.72 sec⁻¹、0.7 m/m 径では 18.5 sec⁻¹、細孔内容量係数はそれぞれ 5.68, 19.4 sec⁻¹ となり、粒径を 1/3 にしたことにより細孔内抵抗は 1/4 になった。この結果から、粒径を小さくすることは吸着速度を早めるための有効な手段である。

3.2.4 まとめ

- (1) 全圧を増して Kr 分圧を増す効果は、温度を下げておこなう場合ほど効果は見られないが、Kr の吸着量を増す手段として有効である。
- (2) 吸着時の操作温度は低い方が望ましい。ただし、あまり低温で操作すると脱着操作をおこなう温度との差が大きくなり経済的でなくなるので、この点を考慮して吸着操作温度を定める必要がある。
- (3) 酸素を含むキャリアーガスの方が、窒素の場合と比較して Kr の吸着量としては大きな値が得られた。
- (4) 活性炭粒径は、吸着速度を早めるためできるだけ小さなものか、形状がフレーク状のものが望ましい。この場合設計に際して圧損を考慮し適当な粒径・形状を定めるべきである。

次に今後に残された問題点を掲げると、

- (1) Xe, 窒素酸化物の Kr 吸着に及ぼす影響

(2) Xe, 窒素酸化物の脱着の問題

(3) 放射線により生成される¹¹O₃, N₂O の Kr 吸着に及ぼす影響および安全性に関する問題

(4) 吸着剤、とくに活性炭の劣化について (活性炭の寿命) 等である。

記号表

a_v : 充填層単位体積中の粒子表面積 (cm²/cm³ 層)

c : 被吸着質濃度 (mol/cm³)

c_i : 粒子・流体界面の濃度 (mol/cm³)

c_0 : 吸着層入口濃度 (mol/cm³)

c_p : 吸着剤粒子内の細孔における濃度 (mol/cm³)

$\bar{c}(x, \rho)$: $c(x, t)$ のラプラス変換

$\bar{c}_i(x, \rho)$: $c_i(x, t)$ " "

$\bar{c}_p(x, \rho)$: $c_p(x, t)$ " "

d_p : 吸着剤粒径 (破碎試料では篩目の幾何平均) (cm)

D : 気体の拡散係数 (cm²/sec)

D_e : 有効拡散係数 (cm²/sec)

D_z : 流れ方向の拡散係数 (cm²/sec)

E : (14)式におけるパラメーター

k_{FAv} : 流体境膜容量係数 (1/sec)

K_{FAv} : 総括容量係数 (1/sec)

$k_s a_v$: 粒子内物質移動係数 (g/cm³・sec)

ρ : ラプラス変換のパラメーター

q : 吸着量 (mol/g)
 r : 吸着剤粒子内における中心からの距離 (cm)
 Re : レイノルズ数
 t : 時間 (sec)
 u : 空筒速度 (cm/sec)
 x : 固定層入口からの距離 (cm)
 β : 吸着係数 ($=q/c$) (cm³/g)
 γ : 充填密度 (g/cm³)
 ϵ : 固定層空間率 [(1- ϵ)= γ/ρ_s]
 λ : 時間 t に対応する変数 (sec)
 μ : 流体の粘度 (g/cm³·sec)
 ρ : 流体の密度 (g/cm³)
 ρ_s : 吸着剤粒子の見掛密度 (g/cm³)

謝 辞

本研究促進のため研究費の一部を援助された原子力安全研究協会に感謝する。

文 献

- (1) 原子力安全協会編: 再処理廃ガスの安全廃棄について (1967).
- (2) 高田浩, 木谷進: JAERI-memo 2918 (1967).
- (3) KITANI S. and TAKADA J.: *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo)* 2, 51 (1965).
- (4) 河添邦太郎: 東大学位論文 (1965).
- (5) CHU, J. C. KALIL J. and WETTEROTH W. A.: *Chem. Eng. Prog.* 49, 141 (1953).
- (6) DOLLIMORE D. and HEAL G. R.: *J. Appl. Chem.* 14, 109 (1964).
- (7) 河添邦太郎, 池田憲治: 化学工学, 26, 1101 (1962).
- (8) ACKLEY R. D., ADAMS R. E. and BROWNING W. E. Jr.: TID-7593 (1961).
- (9) McNEES R. A. *et al.*: ORNL-2561, 270 (1958).
- (10) 尾崎萃, 田丸謙二, 西村重夫共著: 触媒工学講座第10巻, 元素別触媒便覧, 地人書館, 191 (1967).
- (11) STEINBERG M.: BNL-50017 (T-438) (1966).