

JAERI 4025

JAERI 4025

# ヘリウムクーラントの精製

1963年11月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

## ヘリウムクーラントの精製

### 要　　旨

高温ガス冷却炉の発展に関連して、ヘリウムが冷却ガスとして注目されるようになってきた。

本資料はヘリウム冷却材の精製、特に核分裂生成物ガスの分離についての調査結果である。調査文献は1955年から1961年にいたるまでのものを含んでいる。とりまとめに当っては、できるだけ図や表を多数引用して設計計算の際のデーターシートとして役立たせることに努めた。

1963年2月

東海研究所化学部物理化学研究室

大島恵一、内藤奎爾、西田啓一\*

## Purification of Helium Coolant

### Summary

In connection with the development of the high temperature gas-cooled reactor, helium is of considerable interest as coolant gas.

The report is a review on the purification of helium coolant, especially on the separation of fission gases, covering the references of the period from 1955 to 1961. A total of 18 tables and 70 figures is also included, which will be useful as a data source for the actual design of purification system.

The report consists of four sections dealing with (1) the principle of gas purification, (2) the separation of non-radioactive gases (water, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, hydrogen, nitrogen, argon, and oxygen), (3) the separation of radioactive krypton, xenon, and iodine, (4) the purification systems of helium gas coolant.

February, 1963

KENICHI OSHIMA, KEIJI NAITO, and KEIICHI NISHIDA\*

Division of Chemistry, Tokai Research Establishment

---

\* 外来研究員（大阪酸素工業株式会社）On leave from Osaka Oxygen Industries Ltd., Osaka

## 目 次

1 はじめに .....	1
2 ガス精製の原理的方法 .....	2
3 ヘリウム中の非放射性不純ガスの分離・除去法 .....	3
3.1 水の除去 .....	3
3.1.1 凝縮による方法 .....	3
3.1.2 吸収による方法 .....	3
3.1.3 吸着による方法 .....	3
3.2 炭酸ガスの除去 .....	7
3.2.1 凝縮による方法 .....	7
3.2.2 吸収による方法 .....	7
3.2.3 吸着による方法 .....	8
3.3 一酸化炭素, メタン, 水素の除去 .....	10
3.3.1 吸収, 吸着, 吸藏などによる方法 .....	10
3.3.2 化学反応を利用する方法 .....	11
3.4 窒素, アルゴン, 酸素の除去 .....	11
4 放射性クリプトン, キセノン, ヨウ素の除去 .....	13
4.1 崩壊による方法 .....	13
4.2 吸収による方法 .....	13
4.2.1 クリプトン, キセノンの吸収 .....	13
4.2.2 ヨウ素の吸収 .....	13
4.3 吸着による方法 .....	16
4.3.1 吸着測定法 .....	16
4.3.2 クリプトンの吸着 .....	18
4.3.3 キセノンの吸着 .....	25
4.3.4 ヨウ素の吸着 .....	27
5 ヘリウム精製装置 .....	29
5.1 Experimental Gas-Cooled Reactor .....	29
5.2 Turret Reactor .....	30
5.3 G.A.-40 MW Prototype High Temperature Gas-Cooled Reactor .....	32
5.4 O.E.E.C. High Temperature Reactor (Dragon) .....	33
5.5 その他 .....	34
謝　　辞 .....	34
文　　献 .....	35

## Contents

1	Introduction .....	1
2	Principle of gas purification .....	2
3	Separation of non-radioactive gases from helium gas .....	3
3.1	Removal of water.....	3
3.1.1	Removal by condensation .....	3
3.1.2	Removal by absorption.....	3
3.1.3	Removal by adsorption.....	3
3.2	Removal of carbon dioxide.....	7
3.2.1	Removal by condensation .....	7
3.2.2	Removal by absorption .....	7
3.2.3	Removal by adsorption .....	8
3.3	Removal of carbon monoxide, methane, and hydrogen .....	10
3.3.1	Removal by absorption, adsorption, or occlusion.....	10
3.3.2	Removal by chemical reaction.....	11
3.4	Removal of nitrogen, argon, and oxygen .....	11
4	Separation of radioactive krypton, xenon, and iodine from helium gas.....	13
4.1	Removal by decay .....	13
4.2	Removal by absorption .....	13
4.2.1	Absorption of krypton and xenon .....	13
4.2.2	Absorption of iodine .....	13
4.3	Removal by adsorption .....	16
4.3.1	Adsorption equilibrium and its measurement .....	16
4.3.2	Adsorption of krypton .....	18
4.3.3	Adsorption of xenon .....	25
4.3.4	Adsorption of iodine .....	27
5	Purification systems of helium gas coolant .....	29
5.1	Experimental Gas-Cooled Reactor .....	29
5.2	Turret Reactor .....	30
5.3	G.A.-40 MW Prototype High Temperature Gas-Cooled Reactor .....	32
5.4	O.E.E.C. High Temperature Reactor (Dragon) .....	33
5.5	Other purification systems .....	34
	Acknowledgement .....	34
	References .....	35

## 1 はじめに

世界各国で最近高温ガス冷却炉が開発されつつあり、わが国においてもこれに関する研究が進められている。この冷却ガスとしては、水素、ヘリウム、炭酸ガス、空気、窒素、水蒸気、ネオンなどが考えられているが<sup>1)</sup>、そのうちで、化学的および核的性質のすぐれているのはヘリウムである。

このレポートは、高温ガス冷却炉においてヘリウムを冷却ガスとして用いる場合、そのなかに含まれる不純ガスおよび核分裂生成ガスの精製除去に関して必要と思われるデータを取りまとめたものである。

取りまとめにあたっては主として 1955 年から 1961 年までの文献についての調査をおこない、これを実際

の冷却系の設計にあたって利用し得るようなデータ・シートの形で整理するように努めた。特にヘリウムクリーニング精製法として重要な吸着分離法については詳細にまとめてある。

その内容には、種々不満足の点が残されているが、今日、高温ガス冷却炉の開発において冷却ガスの精製がますます重要な問題となってきているおりから、このレポートがその方面的研究者にとって何らかの役に立つことを期待すると同時に、さらに内外における新しい実験結果が加わることによって、より完全なデータ・シートとなることを願っている。

## 2 ガス精製の原理的方法

ガスの精製は次のような方法でおこなわれる。

### (1) 吸着による方法

気体が液体または固体の表面に吸着される現象を利用する。たとえば活性炭、シリカゲルのような吸着剤で不純物を吸着除去する方法である。最近の一般文献としては HARRIS<sup>2)</sup> および McMILLAN<sup>3)</sup> による総説や、いろいろな参考書<sup>4)-8)</sup> が挙げられる。

### (2) 吸収による方法

気体が液体または固体の内部に吸収される現象を利用する。ここでは化学反応を伴うもので反応生成物が吸収剤中にとどまる場合も含め考える。たとえばカ性

カリ水溶液で炭酸ガスを吸収除去するような場合である。最近の一般文献としては LEVA ら<sup>9)</sup> による総説、その他<sup>10)</sup> がある。

### (3) 化学反応利用による方法

化学反応を利用し不純ガスを他のガスに変えて除去する。たとえば高温にした酸化銅網中を通し、不活性ガス中の水素を水として除去する方法である。

### (4) その他の方法

ガスを液化して分留する方法や、冷却・圧縮による凝縮を利用する方法である。

### 3 ヘリウム中の非放射性不純ガスの分離・除去法

原子炉冷却材としてヘリウムを用いる場合の不純ガスとしては、次の3つに由来するものがある。

(1) 市販のヘリウム中の不純ガス。これは原子炉にヘリウムを注入する以前、あるいは炉の運転前に除去する必要がある。主としてメタン、水素、酸素、窒素、アルゴン、炭酸ガス、一酸化炭素、水などである。

(2) 熱交換器からの漏洩水、黒鉛などの炉の構造材料からの脱着ガスや、ブロワーからの油などの不純ガス。これらは炉の運転時に出てくるもので常時除去する必要がある。主として水、炭化水素類、空気成分である。黒鉛を使用したガス冷却炉では、水は高温になると反応して一酸化炭素と水素になる。

(3) 核分裂生成ガス。これにはセシウム、ヨウ素、クリプトン、キセノンなどがある。常時除去する必要がある。

これらのうち(1)(2)の非放射性ガスの除去について以下に述べる。(3)の放射性ガスの除去は次の章で述べる。)

#### 3.1 水の除去

##### 3.1.1 凝縮による方法<sup>6)10)</sup>

これには次の3つの方法がある。

(1) 圧縮によりガス中の水の水蒸気圧を飽和蒸気圧以上にして凝縮させる。

(2) 冷却によりガスを露点以下にして凝縮させる。

(3) (1)(2)を同時に併せて凝縮させる。

いずれの方法も一般には経費が高くなり、よい方法といえない。また水の含有量の少ないガスを得るために高圧、低温にする必要がある。低温にした場合には水の除去が問題となる。TABLE 1 に高圧時の水の蒸気圧を示し、Fig. 1 に温度と水の蒸気圧の関係図を示す。

TABLE 1 高圧における水の蒸気圧 (20°C)<sup>6)</sup>

圧力(atm)	水(g)/乾燥空気(g)	蒸気圧(mmHg)	露点(°C)
1	0.0147	17.53	20.0
2	0.0072	8.66	9.1
5	0.0029	3.51	-3.5
10	0.00144	1.75	-12.1
50	0.000287	0.349	-22.5
200	0.000072	0.0863	-41.3

##### 3.1.2 吸収による方法<sup>6)10)~13)</sup>

TABLE 2 に一般に使用されている吸収剤を示す。通常、吸収により熱を発生するのでそれを除去しないと温度上昇により吸収が悪くなる。少量のガスを取扱う場合には便利である。

##### 3.1.3 吸着による方法

(1) シリカゲルによる吸着<sup>6)10)11)15)</sup>

使用温度 20~40°C で 10~20% 吸着する。-70°C 以下の露点(蒸気圧は 0.002 mmHg)まで除去し得る。

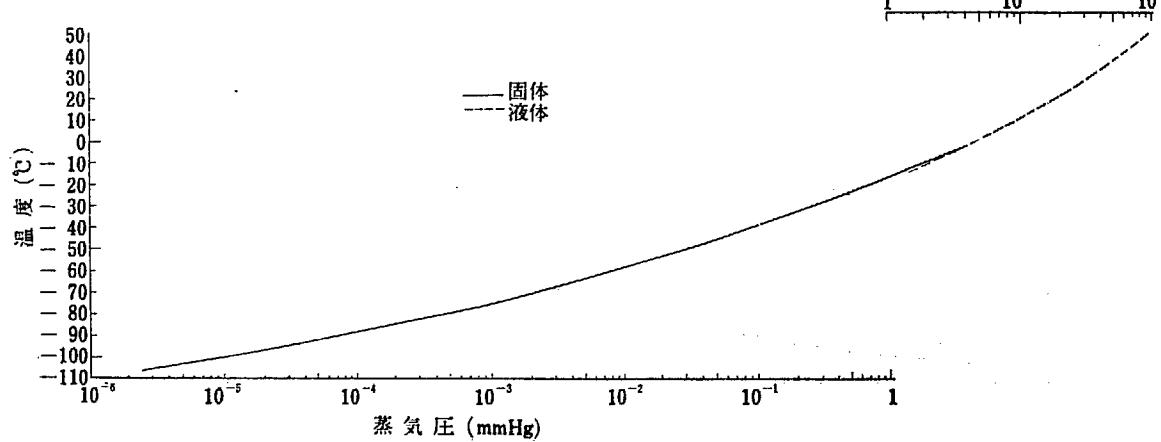


Fig. 1 水の蒸気圧<sup>6)14)</sup>

TABLE 2 水の吸収剤<sup>11)</sup>

吸 収 剤	蒸気圧(mmHg)	露点(°C)	性 質
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00002	-96	吸収速度非常に大, 再生不可, 粉末, 酸性, 有毒.
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.0005	-78	無水物で吸収速度大, 容量大, 拡散しないようにして高真空中下 250°C で再生可, 取扱い容易, 有機物蒸気と混合すると危険.
BaO	0.0007	-76	吸収速度大, 容量小, 再生は 1000°C を要す, 高温においても活性, アルカリ性.
KOH	0.002	-70	吸収速度大, 表面で飽和溶液をつくるので容量小, アルカリ性.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.*	0.003	-65	吸収速度大, 容量大, 液体, 酸化性, 酸性.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> syrupy	0.003	-65	吸収速度大, 容量大, 液体, 酸性.
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.03	-50	吸収速度大, 容量大, 取扱い容易, 有機物蒸気と混合すると危険, 中性.
CaCl <sub>2</sub>	0.2	-33	容量大, 効果低, 取扱い容易, 再生可, 弱酸性.

\* 詳しいデータがある.<sup>14)</sup>

再生は 200~300°C でおこなう. 摩擦に強く 5 度モースの硬度をもっている. 活性を失いにくく 4 年間の耐用性がある. Fig. 2 にシリカゲルによる水の等温吸

着曲線を示す.

#### (2) 活性アルミナによる吸着<sup>6)10)11)15)</sup>

使用温度 0~27°C で 12~14% 吸着する. -75°C

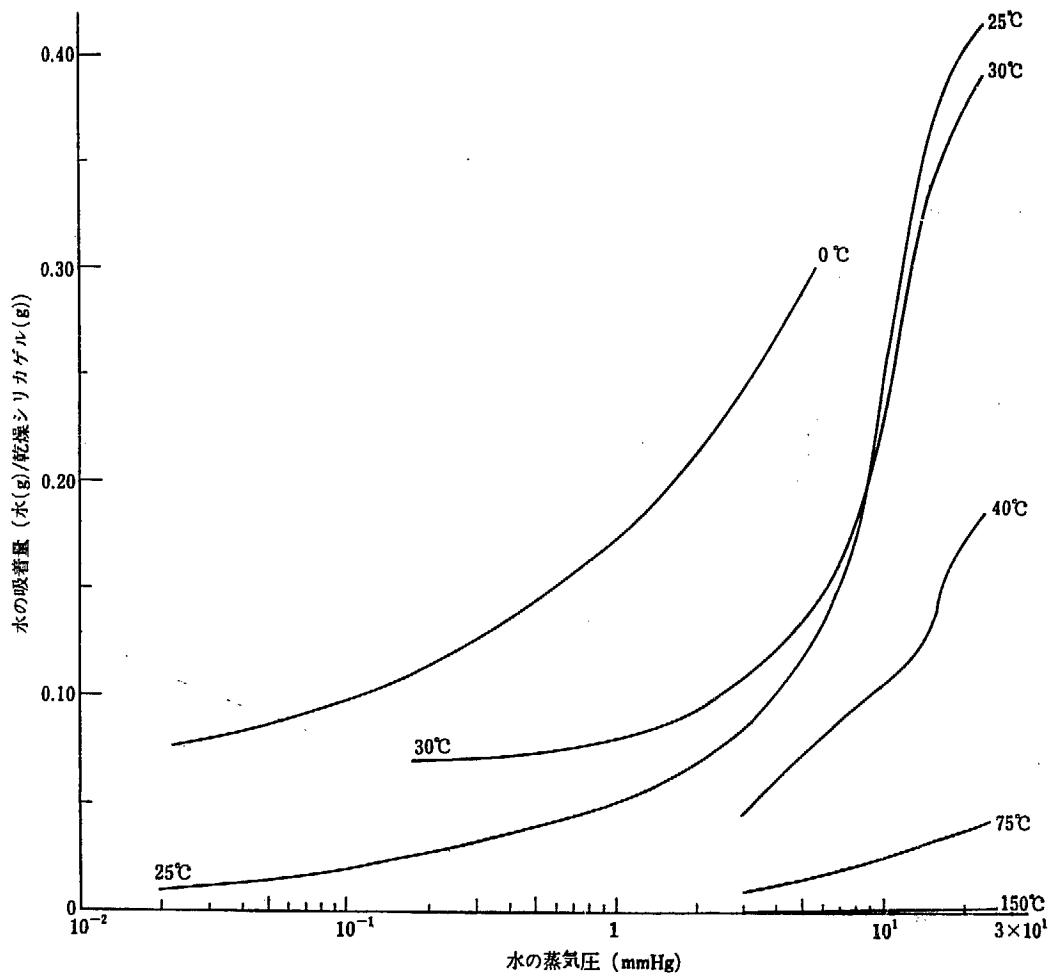


Fig. 2 シリカゲルによる水の等温吸着 25, 40, 75, 150°C<sup>15)</sup> 0, 30°C<sup>6)7)</sup>

以下の露点（蒸気圧は 0.0008 mmHg）まで除去し得る。再生は 180~320°C でおこなう。Fig. 3 に活性アルミナによる水の等温吸着曲線を示す。

(3) 活性炭による吸着

あまり用いられていない<sup>10)</sup>。Fig. 4 に活性炭による水の等温吸着曲線を示す。

(4) リンデモレキュラーシープによる吸着<sup>10)15)-18)</sup>

モレキュラーシープについては原により詳しく紹介

されている<sup>16)</sup>。-70°C 以下の露点（蒸気圧は 0.002 mmHg）まで除去し得る。低温においても効果がある。再生は 200~330°C でおこなう。再生を 2000 回おこなっても活性を失わない。Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 にモレキュラーシープによる水の等温吸着曲線を示す。

Fig. 8, Fig. 9 に各種吸着剤の比較を示す。

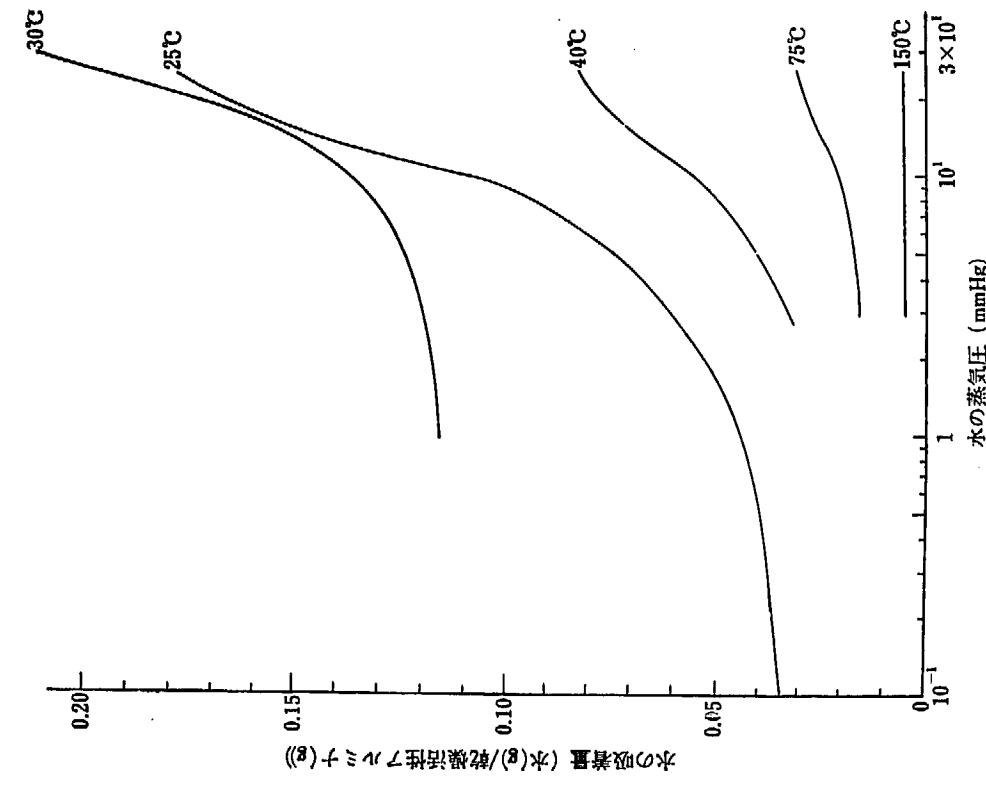


Fig. 3 活性アルミナによる水の等温吸着  
25, 40, 75, 150°C (15)  
30°C (6)

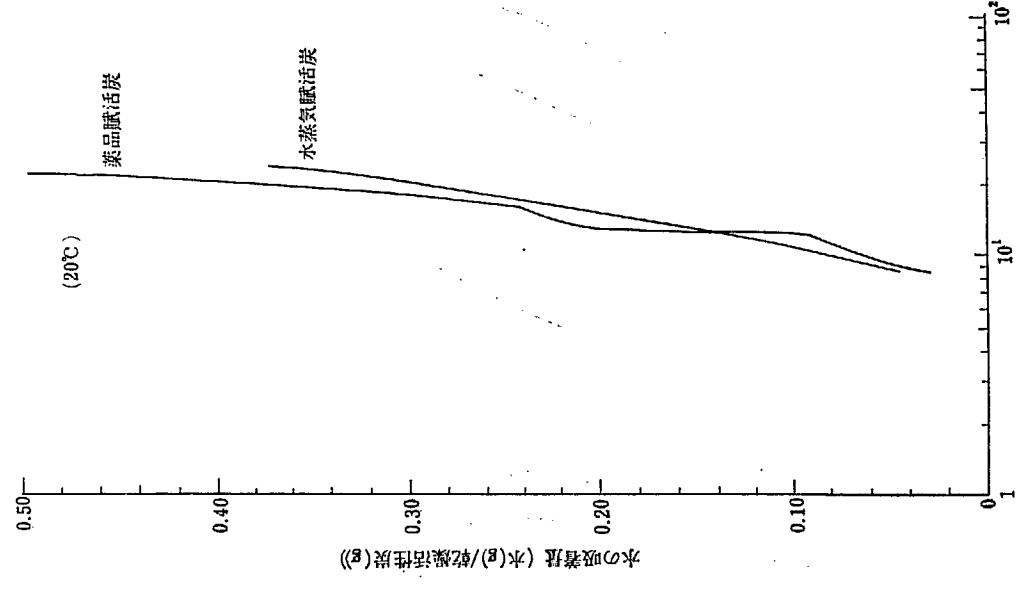
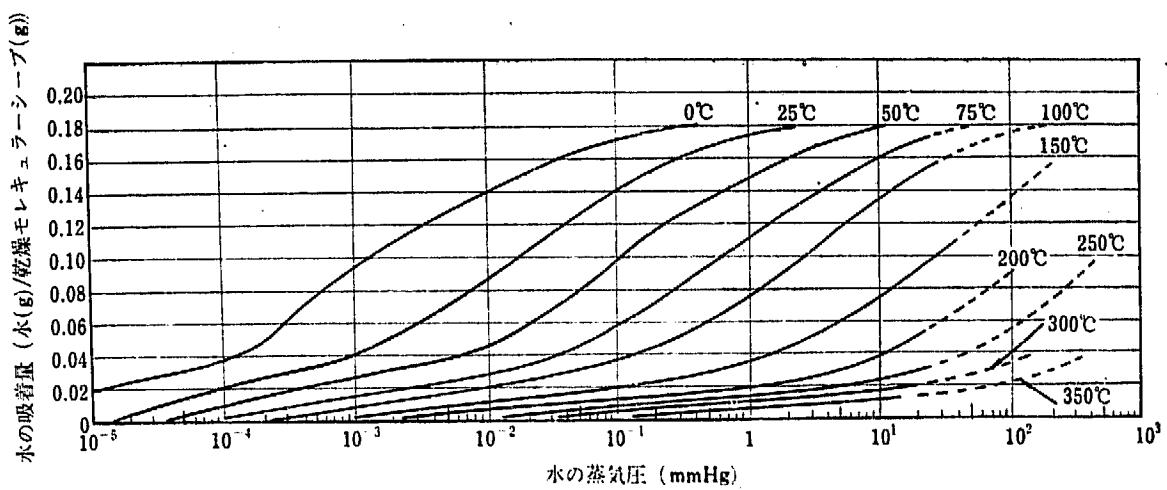
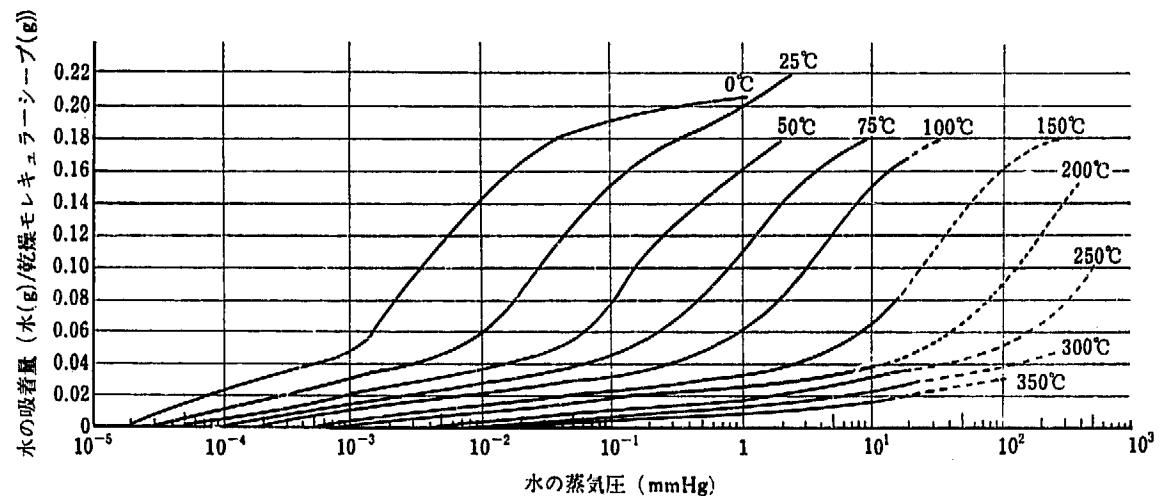
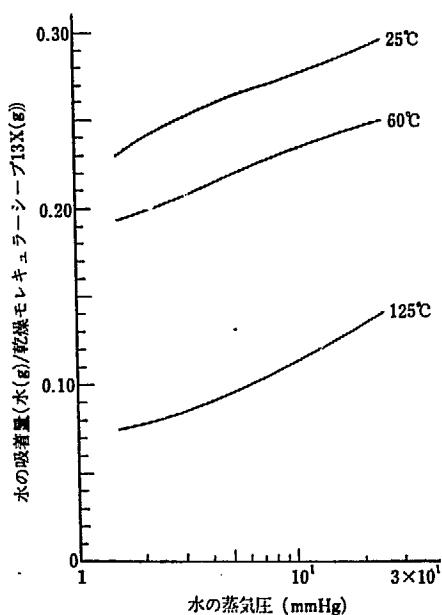
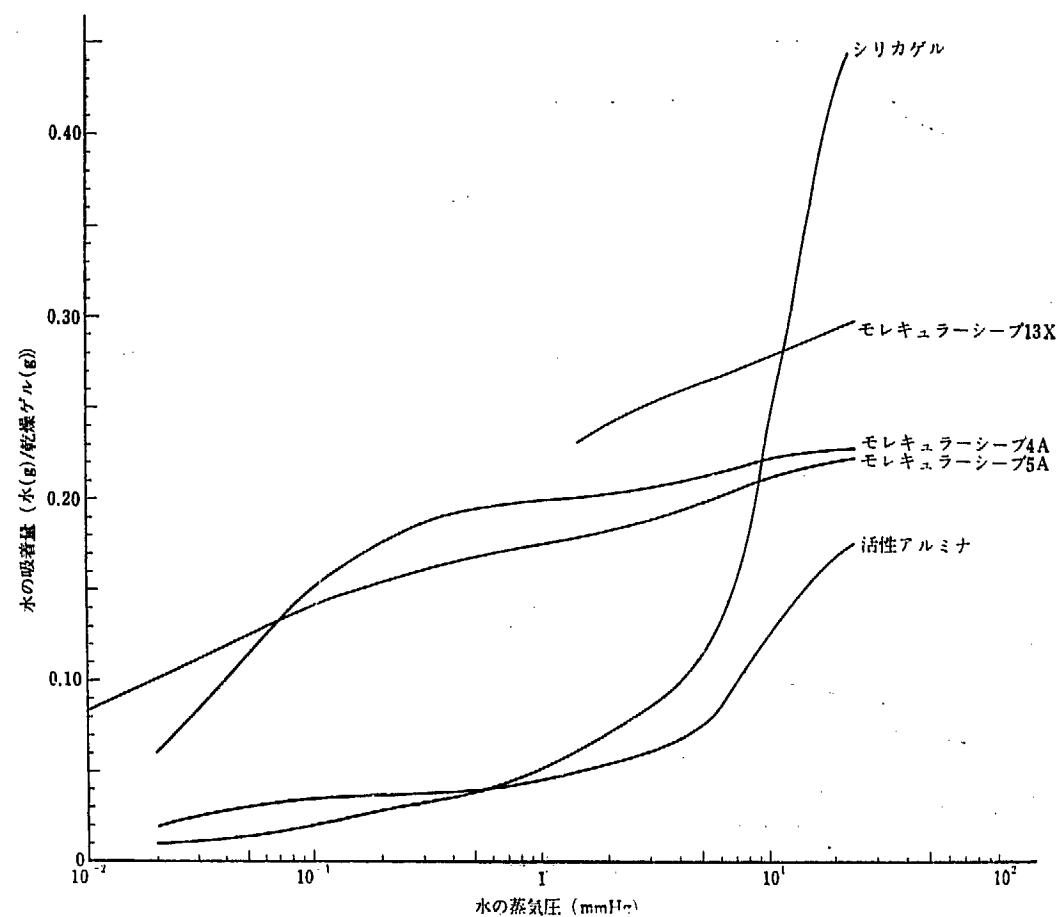
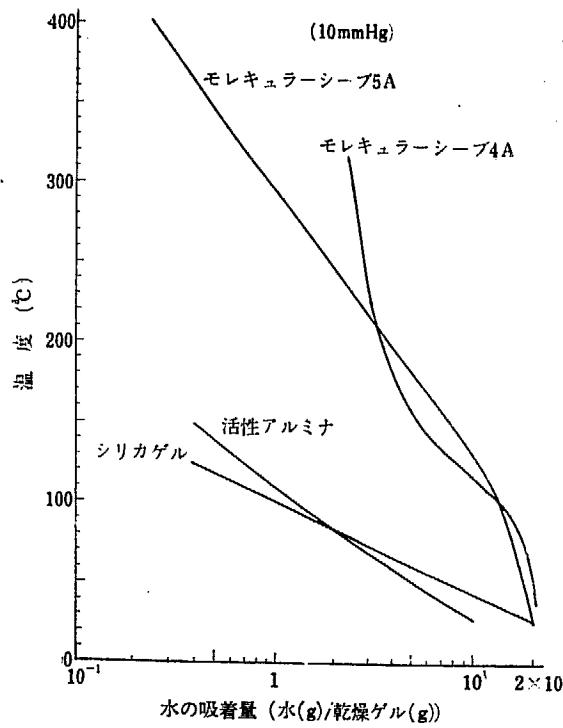


Fig. 4 活性炭による水の等温吸着

Fig. 5 モレキュラーシーブ 5A による水の等温吸着<sup>15)</sup>Fig. 6 モレキュラーシーブ 4A による水の等温吸着<sup>15)</sup>Fig. 7 モレキュラーシーブ 13X による水の等温吸着<sup>15)</sup>

Fig. 8 各種吸着剤による水の 25°C における吸着<sup>15)18)</sup>Fig. 9 各種吸着剤による水の等圧吸着<sup>15)</sup>

### 3.2 炭酸ガスの除去

#### 3.2.1 凝縮による方法

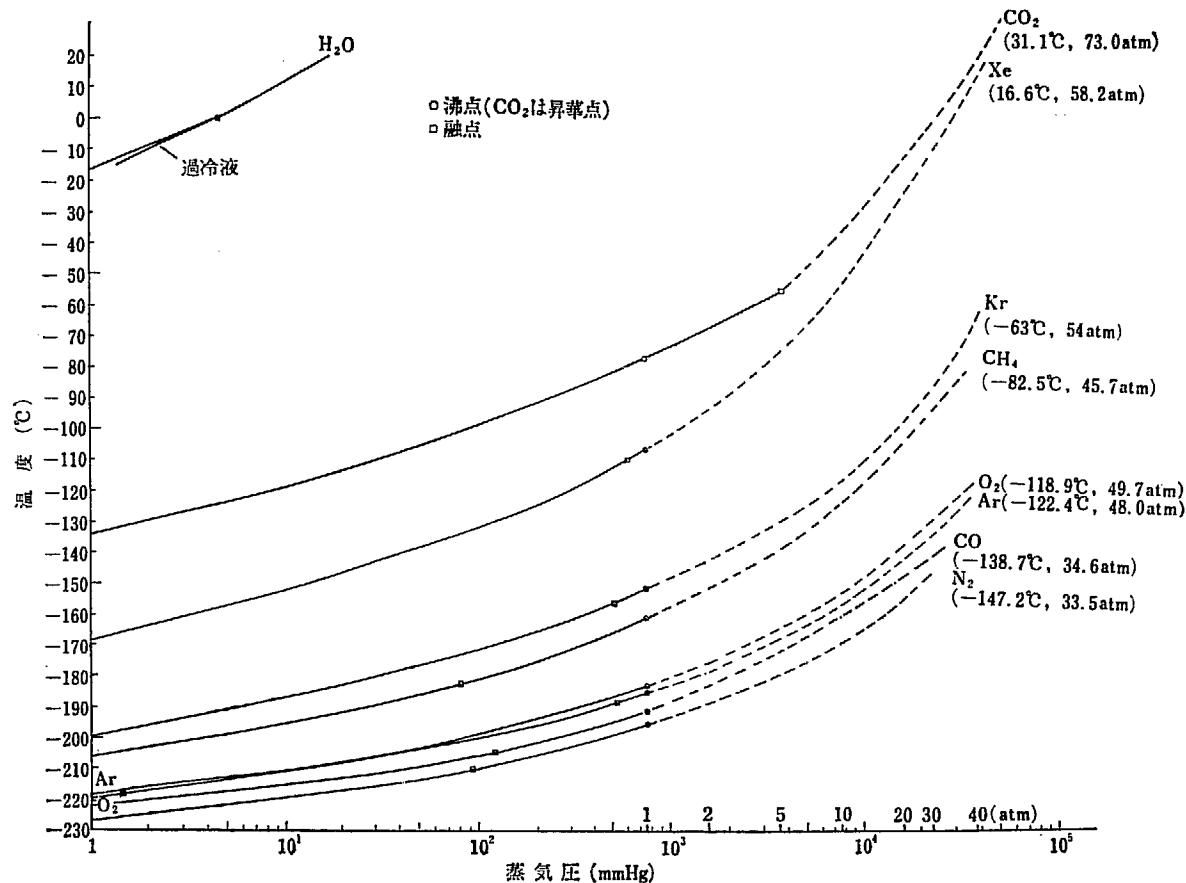
圧縮、冷却あるいはその両方による凝縮を用いる炭酸ガスの除去は一般におこなわれていない<sup>10)</sup>. Fig. 10 に炭酸ガスの蒸気圧を示す。

#### 3.2.2 吸収による方法<sup>10)</sup>

(1) 水による吸収：炭酸ガスの分圧が  $3.4 \text{ kg/cm}^2$  以上である場合にのみ用いられる。全圧が 1 気圧のとき、純水 100 g に溶解する炭酸ガス量は  $0^\circ\text{C}$  で  $3.346 \times 10^{-2} \text{ g}$ ,  $10^\circ\text{C}$  で  $2.318 \times 10^{-2} \text{ g}$  である。

(2) 36% KOH 水溶液、32% NaOH 水溶液による吸収：炭酸ガスの吸収によって生成する KOH 水溶液中の炭酸塩は溶解するが、NaOH 水溶液中の炭酸塩は難溶解性である。KOH は炭酸ガスを 3 ppm まで、NaOH は 10~25 ppm まで除去し得る。いずれも再生はできない。

(3) 15~20% モノメタノールアミン、10~25% ジメ

Fig. 10 各種ガスの蒸気圧<sup>6)14)19)20)</sup>

タノールアミンによる吸収：20%まで吸収される。0～70°Cで1モルアミン当たり0.5モル炭酸ガスを吸収したときの蒸気圧は10mmHgである。再生は150°Cに加熱しておこなう。

(4) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液による吸収：溶解度は生成塩の量、重炭酸塩と炭酸塩の比、温度、炭酸ガスの分圧により異なる。大量の炭酸ガスの吸収をおこない、高純度の精製ガスを必要としない場合に適している。再生は加熱および蒸気ストリッピングでおこなう。

(5) アンモニア水による吸収：30%までの炭酸ガスを含む場合に使用される。2%程度の炭酸ガスを含む場合に適している。150ppmまで除去し得る。再生は直接蒸気でおこなう。

(6) NaOH(固体)、KOH(固体)による吸収：炭酸ガスが1モル反応すると水が1モル生成され潮解していく。数ppmまで除去し得る。再生はできない。

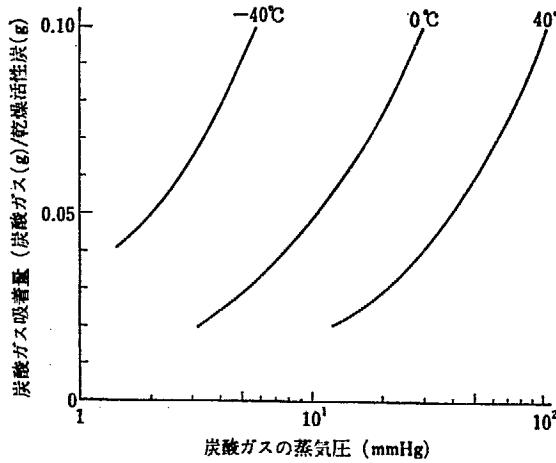
(7) ソーダライム(CaOとNaOHの混合物)による吸収：報文がないが効果がある。再生はできない。

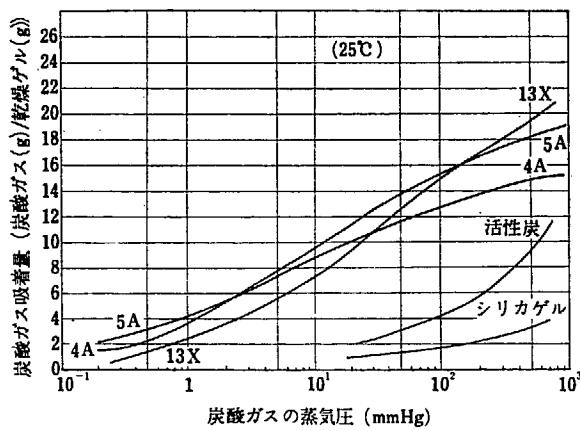
(8) アスカリサイトによる吸収：アスペスト上にNaOHを塗布したものである。報文はないが効果がある。再生はできない。

### 3.2.3 吸着による方法

(1) 活性炭による吸着：工業的にはほとんど用いられない<sup>10)</sup>。報文はある<sup>7)21)22)</sup>。Fig. 11およびFig. 12に炭酸ガスの活性炭による等温吸着曲線を示す。また TABLE 3に吸着量を示す。

(2) リンデモレキュラーシープによる吸着<sup>10)16)18)21)</sup>：炭酸ガスの分圧10mmHgでモレキュラーシープ

Fig. 11 炭酸ガスの活性炭による等温吸着<sup>7)</sup>

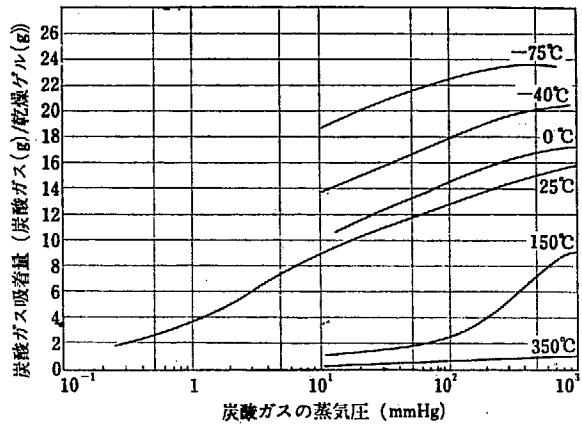
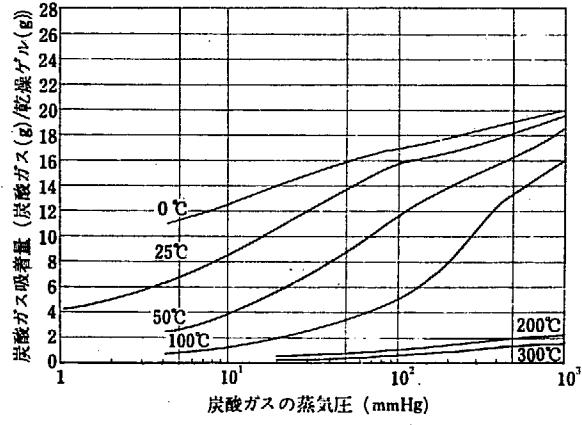
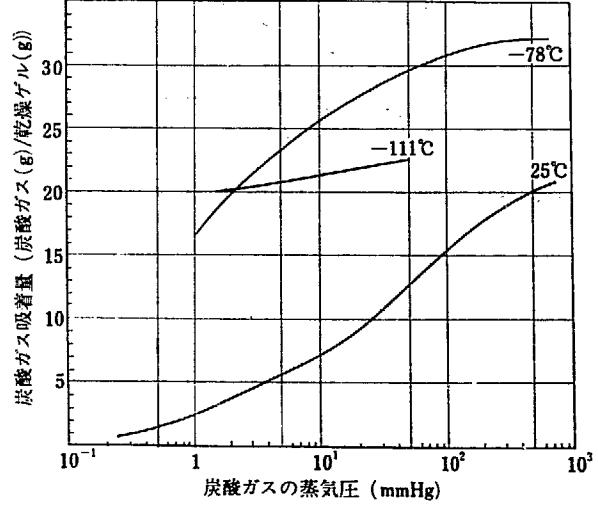
Fig. 12 各種吸着剤による炭酸ガスの等温吸着<sup>21)</sup>TABLE 3 コロンビアL活性炭によるガスの吸着<sup>22)</sup>

温度 (°F)	水 素		一酸化炭素	
	圧 力 (mmHg)	吸 着 量 (cc (NTP))*	圧 力 (mmHg)	吸 着 量 (cc (NTP))*
100	183	1.9	206	26.3
	483	5.0	448	53.9
	745	7.5	775	86.8
200	426	2.4	253	12.5
	748	3.9	524	24.7
			761	35.4

温度 (°F)	窒 素		炭 酸 ガ 斯	
	圧 力 (mmHg)	吸 着 量 (cc (NTP))*	圧 力 (mmHg)	吸 着 量 (cc (NTP))*
100	214	20.9	127	118.7
	405	39.9	241	192.2
	589	55.4	539	314.4
	737	68.0	713	376.8
150	—	—	159	71.0
			321	139.3
			513	184.1
			719	240.1
200	207	8.1	257	62.1
	401	15.4	452	100.7
	615	23.4	742	139.7
	744	29.0		
250	294	8.3	343	45.0
	578	15.6	600	76.1
	742	20.3	737	89.0

\* 9.367 g の活性炭に吸着した量を示す。

100 gあたり 10 g の炭酸ガスを、分圧 1 mmHg で 100 g

Fig. 13 モーレキュラーシープ 4 A による炭酸ガスの等温吸着<sup>21)</sup>Fig. 14 モレキュラーシープ 5 A による炭酸ガスの等温吸着<sup>21)</sup>Fig. 15 モレキュラーシープ 13 X による炭酸ガスの等温吸着<sup>21)</sup>

あたり 1 g を吸着する。再生は 200~310°C でおこなう。Fig. 13, Fig. 14 および Fig. 15 に各種モレキュラーシープによる等温吸着曲線を示す。また Fig.

12 に  $25^{\circ}\text{C}$  における各種吸着剤による吸着量の比較を示す。

### 3.3 一酸化炭素、メタン、水素の除去

#### 3.3.1 吸収、吸着、吸蔵などによる方法

(1) 一酸化炭素の除去：アンモニア性第二銅塩との反応による吸収を利用する。ギ酸アンモニウム銅、炭酸アンモニウム銅、酢酸アンモニウム銅が使用される。再生は生成した錯化合物を分解することによっておこなう。また低温液化分留法による一酸化炭素の分離もおこなわれる。この方法は通常一酸化炭素の精製に用いられている。また一酸化炭素の液体窒素や低温メタノールへの溶解も利用される<sup>10)</sup>。活性炭<sup>7)22)</sup>やモレキュラーシープ<sup>21)</sup>に吸着される。Fig. 16, Fig. 17

Fig. 18 に活性炭、モレキュラーシープ 4 A および 5 A による等温吸着曲線を示す。

(2) 水素の除去：水素はパラジウムに吸蔵される<sup>10)</sup>。モレキュラーシープによって吸着されるが低温（液体窒素温度）が必要である<sup>21)</sup>。Fig. 19 に水素の等温吸着曲線を示した。TABLE 3 に活性炭による吸

着量を示した。最近浸透膜を通して水素を拡散させ、除去あるいは精製することがおこなわれている<sup>3)</sup>。

(3) メタン、その他の炭化水素の除去：活性炭<sup>7)22)</sup>やモレキュラーシープ<sup>17)</sup>によって吸着される。Fig. 16 にメタンの活性炭による等温吸着曲線を示す。TABLE 4 に炭化水素類の各種吸着剤による吸着量を示す。

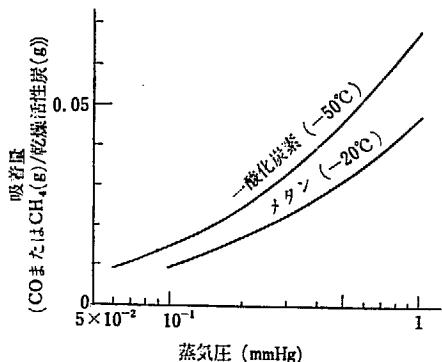


Fig. 16 活性炭による一酸化炭素、メタンの等温吸着<sup>7)</sup>

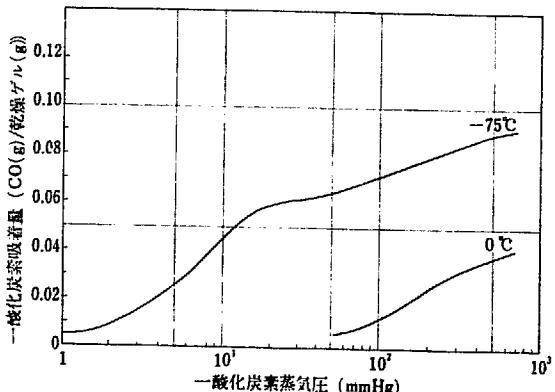


Fig. 17 モレキュラーシープ 4 A による一酸化炭素の等温吸着<sup>21)</sup>

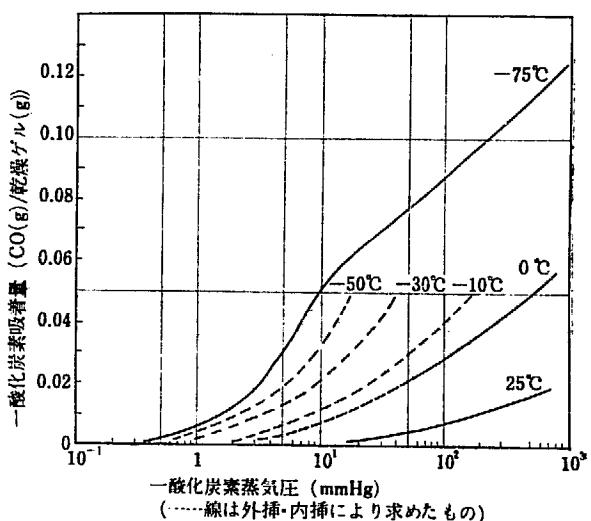


Fig. 18 モレキュラーシープ 5 A による一酸化炭素の等温吸着<sup>21)</sup>

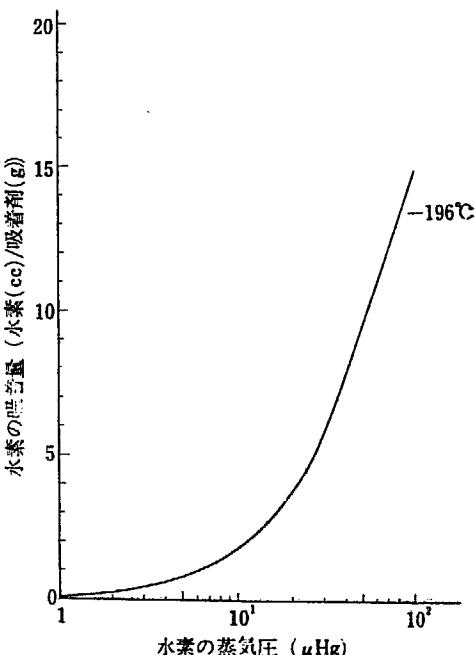


Fig. 19 モレキュラーシープ 4 A による水素の等温吸着<sup>21)</sup>

TABLE 4 炭化水素の吸着<sup>17)</sup>

被吸着物質	温度 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	吸着量(重量パーセント)			
			モレキ ュラー シープ 5 A	モレキ ュラー シープ 4 A	シリカ ゲル	活性炭
n-ブタン	25	47	9.8		3.4	24
iso-ブタン	25	98	0.5		4.8	26
ベンゼン	25	50	0.5		35	44
n-ブチルア ルコール	25	2.0	12.6		27	39
エタノン	25	1		0.3		
		100		3.8	0.7	3.9
エチレン	25	1		1.4		
		100		7.8	2.4	4.8
アセチレン	25	1		3.8		
		100		7.7	2.2	3.5
		194				0.44
メタン <sup>22)</sup>	37.8	462				1.03
		760				1.56

### 3.3.2 化学反応を利用する方法

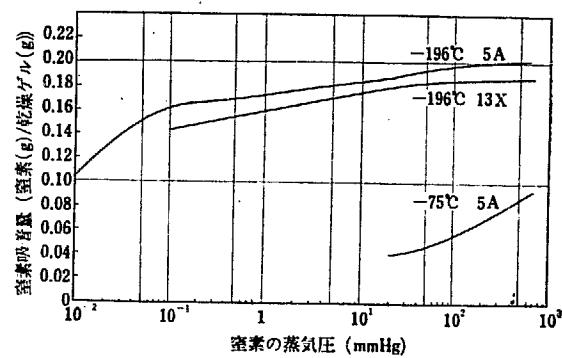
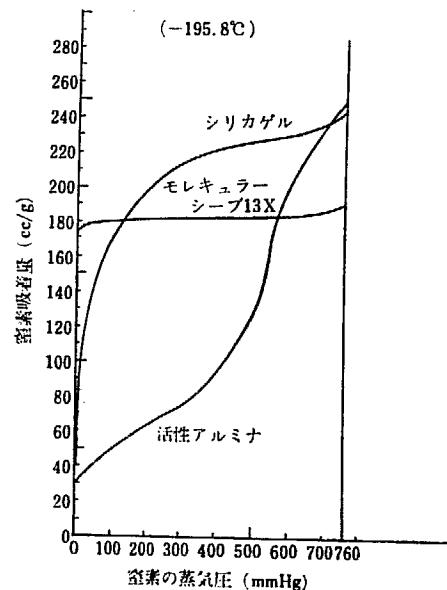
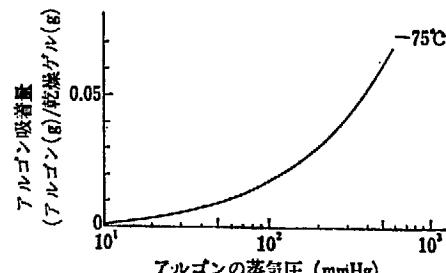
(1) 高温の酸化第一銅を用いて、一酸化炭素、メタン、水素を酸化して水および炭酸ガスとして除去する。これらのガスは275°C以上で酸化される。再生は空気あるいは酸素で300~400°Cに加熱しておこなう。450~555°Cになると酸化第二銅に還元される<sup>10)</sup>。詳しい研究がアメリカ国立オーラリッジ研究所でおこなわれている<sup>24)25)26)</sup>。

(2) 酸化触媒を使用し酸素を加えて、一酸化炭素、メタン、水素を酸化して水および炭酸ガスとして除去する。触媒は白金系のもので200~820°Cで使用される。Deoxo<sup>27)</sup>、Girdler<sup>28)</sup>の商品名で発売されており1 ppmまで除去し得る。再生は不要である。Deoxo<sup>10)</sup>、Girdler<sup>10)29)</sup>を用いた研究報告がある。わが国でもこの種の触媒の研究がおこなわれている<sup>30)</sup>。

### 3.4 窒素、アルゴン、酸素の除去

(1) 窒素はリチウムと180°C<sup>31)32)</sup>、カルシウムと440~550°C<sup>31)33)</sup>、チタンと850°C<sup>34)</sup>、900~1000°C<sup>35)</sup>、ジルコニウム、バリウム、セシウム、マグネシウム、トリウム、ウランと800~1050°C<sup>12)</sup>で反応する

のでこれを利用して除去し得る。また、各種吸着剤を利用して除去し得る<sup>21)22)36)37)</sup>。水素中の窒素の吸着除去に関して詳しい報告がある<sup>38)39)</sup>。黒鉛にも吸着される<sup>40)41)</sup>。TABLE 3に活性炭による吸着量を、Fig. 20にモレキュラーシープによる等温吸着曲線を、Fig. 21に活性炭による等温吸着曲線を示す。Fig. 10には窒素の蒸気圧を示す。熱拡散による窒素の分離法もある<sup>42)</sup>。

Fig. 20 モレキュラーシープによる窒素の等温吸着<sup>21)</sup>Fig. 21 窒素の等温吸着<sup>37)</sup>Fig. 22 モレキュラーシープ 5A によるアルゴンの等温吸着<sup>21)</sup>

(2) アルゴンは吸着により除去し得る<sup>17)</sup>。Fig. 22 にモレキュラーシープによる等温吸着曲線を示す。黒鉛にも吸着される<sup>40)41)</sup>。

(3) 酸素は化学反応の利用、吸収、吸着により除去し得る。

a) 水素または炭化水素のような可燃性ガス中に微量存在するとき、その酸化生成物はパラジウムアスペストあるいは白金アスペストに吸収される<sup>11)</sup>。

b) カルシウム、液体ナトリウム（融点 97.5°C）、活性銅と 600~700°C で反応させて 0.4 ppm まで除去し得る<sup>11)</sup>。

c) アルカリ性ピロガロール水溶液に 100 ppm まで吸収除去し得る<sup>11)43)</sup>。

d) アルカリ性銅アソモニア水溶液により吸収される<sup>11)43)44)</sup>。

e) アルカリ性次亜硫酸ナトリウム水溶液に吸収される<sup>11)43)</sup>。

f) 硫化あるいは塩化第二クロム水溶液により吸収される。電解により再生し得る<sup>11)43)</sup>。

g) 水に浸した黄リン（白リン）と反応させて 0.1

ppm まで除去し得る。生成した五酸化リンは水に吸収される<sup>11)43)</sup>。

h) 3.3.2 で述べた方法で水素を加え反応させ水として除去し得る。

i) 吸着により除去し得る<sup>21)40)45)</sup>。Fig. 23 にモレキュラーシープによる等温吸着曲線を示す。

ヘリウム中の以上述べてきたような不純ガスおよび次に述べるクリプトン、キセノンガスの分析は、ヘリウムを原子炉に使用する場合重要である。分析法としては、主としてガスクロマトグラフが用いられている<sup>46)~51)</sup>。

その他ヘリウム中の不純ガスの分析としては、質量分析法、分光分析法、中性子による放射化分析法、螢光 X 線スペクトル法、熱伝導測定による方法、音速・ガス密度測定による方法などがあり、Cook の編著<sup>51)</sup>に詳しい。また、上に述べた吸収や吸着を利用した容積あるいは重量変化より分析できる。それぞれのガス分析については終りに示した著書が参考になる<sup>31)52)~55)</sup>。

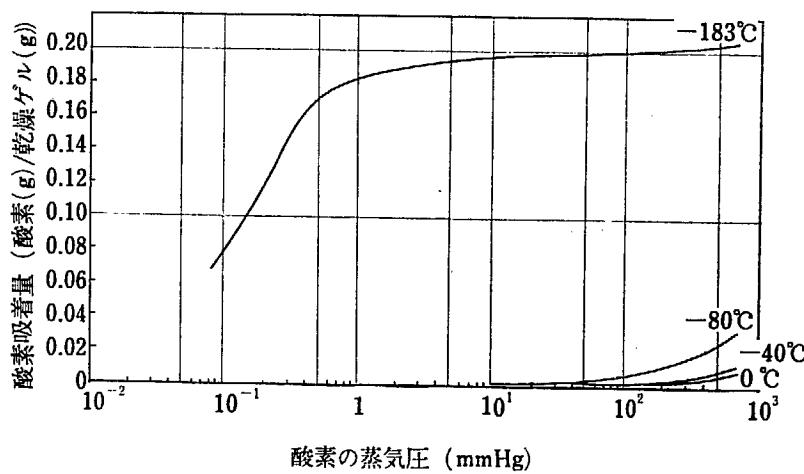


Fig. 23 モレキュラーシープによる酸素の等温吸着<sup>26)</sup>

## 4 放射性クリプトン, キセノン, ヨウ素の除去

ウランの核分裂によって生成するガスとしてクリプトン, キセノン, ヨウ素がある。これらは冷却ガスの放射能を著しく増加させたり、大気中に許容限度以上に放出されることを防ぐため除去する必要がある。これらを除去する方法としては崩壊による方法、吸収や吸着を利用する方法がある。ヨウ素の場合には化学反応を利用する方法もある。

### 4.1 崩壊による方法

TABLE 5 に問題となる主な同位体を示す。ここに示したガスの半減期は数分から 10 年のものがあるが、<sup>85</sup>Kr (半減期 10 年) を除けば問題となるのは、<sup>133</sup>Xe (半減期 5 日), <sup>131m</sup>Xe (半減期 12 日), <sup>131</sup>I (半減期 8 日) である。これらを崩壊により除去するには次に述べる吸収や、吸着を利用して濃縮したのちおこなうか、

TABLE 5 ウランの核分裂によって生成する Kr, Xe, I の主な同位体

同位体 <sup>56)</sup>	半減期 <sup>56)</sup>	崩壊型 <sup>57)</sup>	<sup>235</sup> U の核分裂 吸率 (%) <sup>57)</sup>
<sup>83m</sup> Kr	114 分	IT, $\gamma$	
<sup>85m</sup> Kr	4.36 時間	IT, $\beta^-$ , $\gamma$	
<sup>85</sup> Kr	10.27 年	$\beta^-$ , $\gamma$	0.293
<sup>87</sup> Kr	78 分	$\beta^-$ , $\gamma$	
<sup>88</sup> Kr	2.77 時間	$\beta^-$ , $\gamma$	
<sup>89</sup> Kr	3.18 分	$\beta^-$	4.59
<sup>131m</sup> Xe	12.0 日	IT, $\gamma$	
<sup>133m</sup> Xe	2.3 日	IT, $\gamma$	
<sup>133</sup> Xe	5.27 日	$\beta^-$ , $\gamma$	6.62
<sup>135m</sup> Xe	15.6 分	IT, $\gamma$	
<sup>135</sup> Xe	9.13 時間	$\beta^-$ , $\gamma$	6.3
<sup>137</sup> Xe	3.9 分	$\beta^-$	
<sup>138</sup> Xe	17 分	$\beta^-$ , $\gamma$	
<sup>130</sup> I	12.6 時間	$\beta^-$ , $\gamma$	
<sup>131</sup> I	8.05 日	$\beta^-$ , $\gamma$	3.1
<sup>132</sup> I	2.4 時間	$\beta^-$ , $\gamma$	
<sup>133</sup> I	20.8 時間	$\beta^-$ , $\gamma$	
<sup>134</sup> I	52.5 分	$\beta^-$ , $\gamma$	7.8
<sup>135</sup> I	6.68 時間	$\beta^-$ , $\gamma$	6.1
<sup>136</sup> I	1.43 分	$\beta^-$ , $\gamma$	3.1

$\beta^-$ :  $\beta^-$  崩壊     $\gamma$ :  $\gamma$  線    IT: 核異性体転移

吸着剤層を通して delay させる方法を用いる。<sup>85</sup>Kr は崩壊により除去するのは困難である。この方法を利用するときは発生する崩壊熱を除去する必要がある。General Atomic 社の 40 MW (電気出力) 高温ガス冷却炉では、核分裂生成物ができるから 1 日後に炉から出てくると計算し、炉外で 360 kW の崩壊熱が発生すると予想している<sup>58)</sup>。

### 4.2 吸収による方法

#### 4.2.1 クリプトン, キセノンの吸収

吸収によるクリプトン, キセノンの除去は STEINBERG らによって詳しく報告されている<sup>59)60)-62)</sup>。彼らは種々の溶媒について、その溶解度を McDaniel 法、static tracer 法、dynamic tracer 法、Van Slyke 法により測定している<sup>60)</sup>。TABLE 6 にその結果を示す。これらの溶媒のうちケロシンをベースとした溶媒の Amsco-123-15 が高い溶解度を持っており、さらにこの溶媒について各温度における溶解度、溶解熱、吸収速度を測定し、実際の設計条件を求めている<sup>60)</sup>。

TABLE 7 に Amsco におけるクリプトン、キセノンの溶解度を示す。溶解熱はクリプトン 3040 cal/M、キセノン 1700 cal/M である。Fig. 24 に核燃料再処理の場合におけるクリプトン、キセノンの回収装置を示す。また改良した回収方法についても検討しており、溶媒として Amsco、亜酸化窒素、フレオン-12 を用いるようになつていている<sup>61)</sup>。Fig. 25, Fig. 26 に亜酸化窒素およびフレオン-12 における溶解度を示す。CLEVER らは種々の有機溶媒における希ガスの溶解度を測定しており<sup>63)64)</sup>、JENKINS らは種々の溶媒における溶解度をまとめている<sup>51)</sup>。

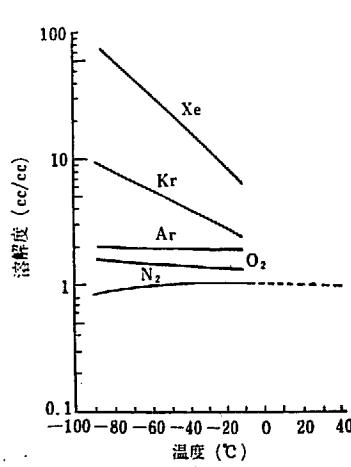
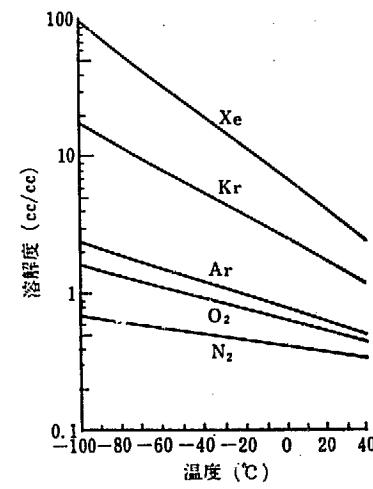
#### 4.2.2 ヨウ素の吸収

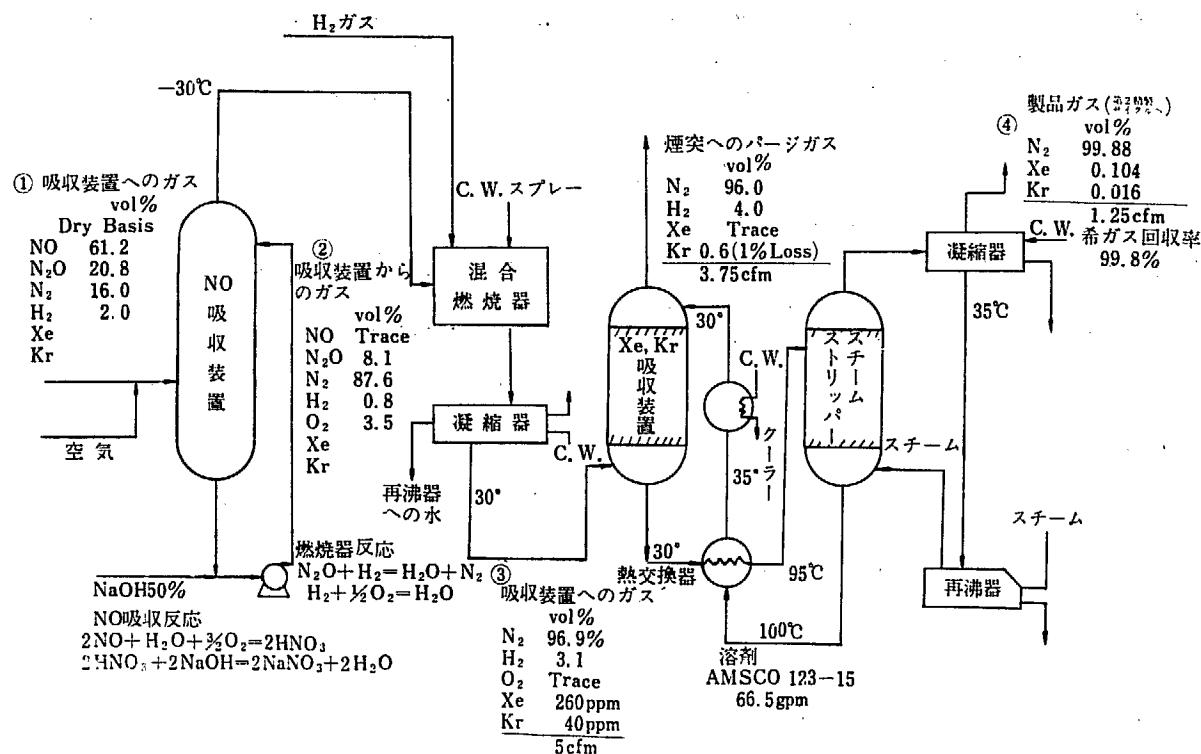
ヨウ素の融点は 114°C、沸点は 184°C であるが、40°C において 1.03 mmHg の蒸気圧をもっており、ヨウ素で飽和した空気中に 1.2% (13.5 g/m<sup>3</sup>) 含まれる。Fig. 27 にヨウ素の蒸気圧を示す。流動ガス中のヨウ素の除去については GELDART による総説がある<sup>65)</sup>。それによると TABLE 8 に示すような吸収剤がある。REICHARD らによれば水 100 g は 0.0076 g のヨウ素を吸収するまで 98% の効果があり、硫酸銀溶

TABLE 6 種々の溶媒における Xe, Kr の溶解度<sup>60)</sup>

溶媒	温度 (°C)	Xe の溶解度		Kr の溶解度	
		cc/cc	温度 (°C)	cc/cc	温度 (°C)
水	30	0.10	30	0.05†	
アニリン	30	0.45†			
酢酸	28	1.08			
キシレン	32	1.46			
p-キシレン	29	2.95	30	0.72†	
	0	3.28			
トルエン	24	3.17			
メチレン	20	2.52	25.5	0.63	
n-ヘキサン			25	1.05	
			-90	2.95	
n-ヘプタン	21.5	3.27	25.2	1.16†	
n-ドデカン			25	0.82	
ケロシン (Amend Drug Co.)	23.5	3.30			
Amsco 123-15 (59.6 wt % パラフィン + 27.2 wt % ナフテン + 13.2 wt % 芳香族化合物)	21	3.39	25	0.56	
Ultrasen (80 wt % パラフィン + 20 wt % ナフテン)	21	3.53	23	1.50	
Dow Corning silicone oil 200 (ジメチルシロキサン, 1 cstk)	30	2.45		0.58	
Dow Corning silicone oil 200 (ジメチルシロキサン, 10 cstk)	24	1.50			
	95	0.17			
Dow Corning silicone oil 702 (ジフェニル基を含む)	27	0.93			
Halocarbon 437 (トリクロロヘプタフルオルブタン)	28.5	1.46			
オリーブ油	20	1.90			
松根油	19	2.25			
ターフェニル			25	0.30	
Dowtherm A (ジフェニル+ジフェニルオキレド 40 vol % トルエン + 60 vol % 松根油)	28	0.88			
水中乳化油 (50 vol % オリーブ油)	25	2.55			
Dow Corning Anti-Foam A (60 wt % シリコーン油水中)	27	0.32			
Koppers Emulsion K-900 (50 wt % スチレン+ブタジエン 水中)	28	0.74			
	32	0.95			
83 wt % メタノール + 17 wt % 水 (共融混合物)			-120~-129	1.06	

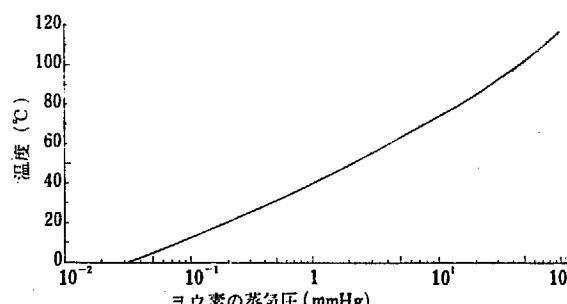
ただし 15°C, 1 気圧における溶媒 cc 当りのガス cc. †印は CLEVER らによる。<sup>63), 64)</sup>

Fig. 25 液体 N<sub>2</sub>O へのガスの溶解度<sup>61)</sup>Fig. 26 液体フレオン-12 へのガスの溶解度<sup>61)</sup>

Fig. 24 吸収による Xe, Kr の回収装置<sup>60)</sup>TABLE 7 Amsco 123-15 における Xe, Kr の溶解度<sup>60)</sup>

	100% Xe, Kr (1気圧)		低濃度 Xe, Kr		
	温度 (°C)	溶解度 (cc/cc)	ヘンリー恒数 H=p.p./x	窒素中の濃度 (ppm)	ヘンリー恒数 H=p.p./x
Xe	24	3.42	31.0	662	33.4
	60	1.60	67.0	655	63.0
	110	1.18	90.0	659	97.5
	150	0.76	139.0	1070	157.0
Kr	-55	1.50	70	41.6	71
	24	0.56	190	48	173
	60	0.44	238	92	251
	110	0.34	313	92	290
	150	0.19	544	92	497

p.p. は分圧を示す。

Fig. 27 ヨウ素の蒸気圧<sup>61)</sup>TABLE 8 ヨウ素の吸収剤<sup>65)</sup>

液体吸収剤	固体吸収剤	
	再生可能なもの	再生不可能なもの
水	水酸化アルカリ溶液	アルミニウム
有機アミン	炭酸アルカリ溶液	アルミナ
30%リン酸トリプチル+70%ケロシン	チオ硫酸アルカリ溶液	マグネシウム
ヨウ化アルカリ溶液	水銀	マグネシア
	硫酸銀溶液	炭酸マグネシウム
		カルシウム
		銅
		酸化銅
		酸化水銀
		ヨウ化カリ
		銀
		硝酸銀
		ヨウ化銀
		亞硝酸銀
		鉛
		その他

液はほとんど 100% の効果があるという<sup>66)</sup>。アルカリ水溶液も効果があり充填塔や攪拌槽で用いられている<sup>67)68)69)</sup>。また、チオ硫酸ナトリウム水溶液<sup>70)</sup>やそのアルカリとの混合水溶液<sup>71)</sup>も同様に用いられている。

SILVERMAN らによれば 5% ヨウ化カリ水溶液は、1 当り 0.150 g のヨウ素を吸収するまで 92% の効果があるという<sup>72)</sup>。TAYLOR はチオ硫酸ナトリウム、カ性ソーダ、ヨウ化ナトリウム、テトラチオ硫酸ナトリウム水溶液へのヨウ素の溶解を調べている<sup>73)</sup>。TABLE 9 に種々の溶媒におけるヨウ素の溶解度を示す。

TABLE 9 種々の溶媒におけるヨウ素の溶解度<sup>74)</sup>

溶媒および濃度	温度 (°C)	溶解度 (ヨウ素/溶媒)
水	10	0.14 g/l
	20	0.285 g/l
塩酸 3.855 mole/l	25.4	0.00730 mole/l
硝酸 10.91 wt%	25	0.00160 mole/l
硫酸 11.87 wt%	25	0.00102 mole/l
酢酸	25	1.727 g/100 g
アセトン	0	2.56 g/100 g
ベンゼン	10.5	9.60 g/100 g
クロロホルム	10	1.805 g/100 g
四塩化炭素	15	2.05 g/100 g
エチルアルコール	15	15.67 g/100 cc
エチルエーテル	16.6	20.63 g/100 g
グリセリン 30 vol %	25	0.0780 g/100 cc
n-へキサン	25	12.2 g/100 g
n-へプタン	25	1.702 g/100 g
メシチレン	25	13.51 g/100 g
トルエン	25	3.56 g/100 cc
p-キシリレン	25	16.56 g/100 g

マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、鉄は常温でヨウ素と反応する<sup>65)</sup>。HUDSWELL らによれば鉛、ビスマスは 200°C で、銅は 300°C でヨウ素と反応し、マグネシウム、アルミニウム、鉛、ビスマスなどの酸化物もヨウ素と反応する<sup>75)</sup>。REICHARD らによれば酸化銅は 242~295°C でヨウ素と反応する。また、白金、銀との反応を 350~700°C の高温で調べている<sup>76)</sup>。SMITH らはシンターした真鍮、鉛粉末、銀と銅の混合粉末とヨウ素の反応を 200~300°C で調べ 90~99.9% の除去効率があるとしている<sup>77)</sup>。SILVERMAN らは亜鉛、スズ箔、銅リボンとヨウ素の反応を 20~120°C で調べ 89.6~99.99% の効率があるとしている<sup>72)</sup>。またペレット状のカ性カリは 20°C で 99.9% の効率があるとしている<sup>72)</sup>。McNEES らによれば白金は 420°C で反応し、650°C で生成したヨウ化白金は分解する<sup>78)</sup>。また silvered-Yorkmesh, silvered-alundum ペレットの充填塔は 120°C で 97% のヨウ素除去効率があるとしている<sup>79)</sup>。BROWNING ら

は銀ペレートした銅リボンとヨウ素の反応を 320°C で調べ 95.7% の除去効率<sup>80)</sup>。銀ペレートした銅リボンとヨウ素の反応を 300°C で調べ 99.9% の除去効率があるとしている<sup>81)82)</sup>。また、銅リボンについても調べられている<sup>81)</sup>。

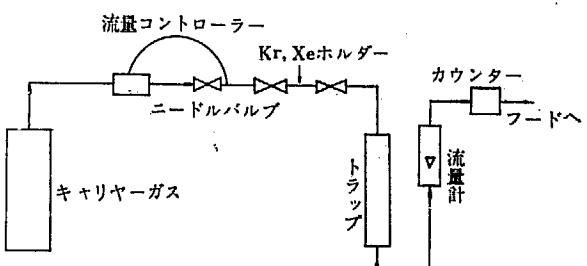
### 4.3 吸着による方法

#### 4.3.1 吸着測定法

核分裂生成ガスの吸着に関する文献は数多くある。いずれも吸着剤にどれくらいの量のガスが吸着されるか、あるいはどの程度保持されるか測定している。測定方法として次のような方法があり、吸着平衡を、ガスが流れている状態で測定する場合とガスが静止した状態で測定する場合に分けられる。

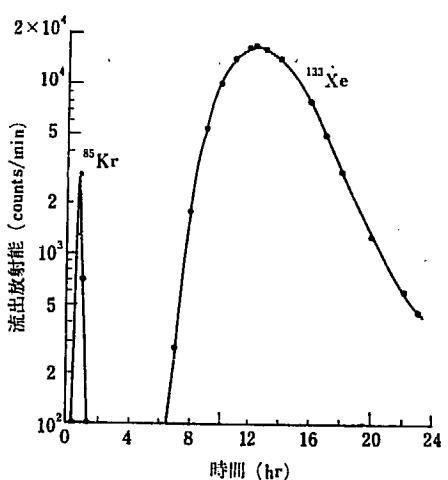
##### (1) 流動吸着測定法

a) ガスクロマトグラフ法：ガスクロマトグラフ法と同様な方法で、移動するガス、すなわちキャリヤガス中に放射性クリプトンなどをパルスとして注入し、その吸着剤中の移動を調べる方法である。Fig. 28

Fig. 28 ガスクロマトグラフ法による測定装置<sup>56)</sup>

に示したような測定装置が用いられる。検出器としてはガイガーカウンター、シンチレーションカウンターなどが用いられる。キャリヤガスとしては窒素、酸素、ヘリウムなどが、サンプルガスとしては<sup>85</sup>Kr, <sup>133</sup>Xe, <sup>131</sup>I が用いられる。流量、圧力、サンプル量、トラップ温度、トラップの型、吸着剤の種類などを変えてそれぞれの場合について保持時間などを測定する。測定結果は Fig. 29 に示すような流出曲線として得られる。

BROWNING<sup>56)83)</sup> らによれば次の関係式がある。吸着トラップの微少長さを  $dy$  としたとき、 $dy$  におけるサンプルガスの濃度変化  $\frac{dp}{dt}$  は、濃度勾配  $\frac{dp}{dy}$  および流量  $F$  に比例し、平衡吸着係数  $K$  および吸着剤の単位長さ当りの重量  $\frac{m}{L}$  に比例し次の式で示される。

Fig. 29 クリプトン-キセノン流出曲線<sup>56)</sup>

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{FL}{Km} \frac{\partial p}{\partial y} \quad (1)$$

$$p = f_0(t - \frac{Km}{F}) \quad (2)$$

$p$  : キャリヤーガス中のサンプルガスの分圧 (atm)

$t$  : サンプルガス注入後,  $p$  を測定するまでの時間 (min).

$F$  : キャリヤーガスの流量 (cc/min).

$L$  : 吸着トラップの長さ (cm).

$m$  : 吸着剤の重量 (g).

$K$  : 動的吸着平衡定数 (cc·atm/g·atm あるいは cc(STP)/g·atm).

$y$  : 吸着トラップ入口から  $p$  を測定するところまでの長さ (cm).

$f_0$  : 吸着トラップ入口における任意の  $p$  を表す関数.

$A$  : サンプルガスの量 (cc(STP)).

$N$  : 理論段数.

ここで理論段数モデルを使って、無限の理論段  $N$ を考え、それぞれの段で吸着平衡が成立っているものとすれば、パルスでサンプルを注入した後の最初の段の濃度は時間の関数となり次の式で示される。

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{FN}{Km} p \quad (3)$$

最終段の出口におけるサンプルガスの濃度は、次の式で示される。この式は流出曲線の型を示すことになる。

$$p = \frac{N^N A F^{(N-1)} t^{(N-1)}}{(N-1)! (km)^N} e^{-NFt/Km} \quad (4)$$

出口における濃度がピークに達するまでの時間  $t_{max}$

は  $\frac{dp}{dt} = 0$  とおくと得られる。

$$t_{max} = \frac{(N-1) Km}{NF} \quad (5)$$

もし  $N$  が十分大きければ次の式となる。

$$K = \frac{F t_{max}}{m} \quad (6)$$

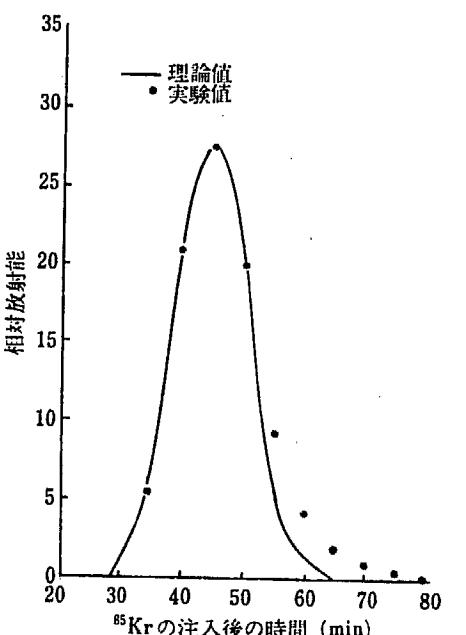
(5)式を(4)式に代入すると次の式が得られ  $N$  が求められる。

$$p_{max} = \frac{N(N-1)^{N-1} A}{(N-1)! km} e^{-(N-1)} \quad (7)$$

また次の関係式が導かれこの式からも  $N$  が求められる。

$$\frac{p}{p_{max}} = \left[ \frac{t}{t_{max}} e^{(1-t/t_{max})} \right]^{N-1} \quad (8)$$

理論式および実験によって求めた曲線は Fig. 30 のようになる。

Fig. 30 流動ガス中の  $^{85}\text{Kr}$  の分布<sup>56)</sup>

また BROWNING らはこの方法で求めた  $K$  が数 mm Hg 以下, 0~60°C の範囲で等温吸着式の吸着平衡定数とよく一致することを確かめている<sup>84)</sup>.

b) 流出法: 上で述べた方法と同様であるが多量のサンプルガスを使用し、非吸着性ガスでこれを追い出し、その流出曲線より吸着量を求める方法である。

SANGSTER によれば次の式がある<sup>85)</sup>.

$$f = \frac{P}{x} \int_0^x V_H d \ln \left( 1 - \frac{p}{P} \right), \quad (9)$$

あるいは

$$f = \frac{1}{x} \int_0^{ab} V_H d \ln(1-ab) \quad (10)$$

$f$  : サンプルガスの分圧が  $p$  のとき、吸着剤 1 g に

吸着されるサンプルガスの量 (cc)

$x$  : 吸着剤の重量 (g)

$V_H$  : 非吸着性ガスの流量 (cc)

$p$  : サンプルガスの分圧 (atm)

$P$  : 全圧 (atm)

a : カウント補正係数 ( $\phi = ab$ )

使用サンプル量 =  $\int_{V_H=0}^{\infty} \frac{ab}{1-ab} dV_H$  より求め  
る。

b : サンプルガスの分圧が  $p$  のときの 1 分ごとの  
カウント数

c) 混合ガス流動法：サンプルガスと非吸着性ガスを混合し、これを一定温度にした吸着剤中に連続的に流し、その出口の濃度を測定すると同時に、吸着されたガスを暖め低温真空にした一定容量のシリンドラーに入れ、その濃度を測定し吸着量を知る方法である<sup>86)</sup>。

また混合ガスを吸着させたのち、非吸着性ガスでこれを追い出し、その流出曲線から図式積分により吸着量を求めるこどもできる<sup>87)88)</sup>。

## (2) 静的吸着測定法

a) McBain 秤を用いる方法：正確な McBain 秤を使用し、その変位をカセメータで測定し、一定温度、圧力のもとでの吸着剤単位重量当たりの吸着ガス量を求める方法である<sup>4)</sup>。

b) 混合ガス平衡法：放射性ガスとその安定同位体ガスを混合し吸着剤に吸着させたのち、適当な計数用容器にこれを追い出し、計数して吸着量を求める方法である<sup>89)</sup>。

c) 圧力平衡法：B.E.T. 法と同様で圧力平衡から吸着量を求める方法である。管の詳しい紹介がある<sup>90)</sup>。

### 4.3.2 クリプトンの吸着

上に述べた種々の測定法で得られた結果を示す。

WELLER により 1959 年 4 月までの文献 100 が集められている<sup>91)</sup>。

#### (1) ガスクロマトグラフ法による測定

この方法はアメリカ国立オークリッジ研究所の BROWNING らによっておこなわれておおり、数多く発表されている\*。また、その他の人々によつても一部おこなわれている<sup>102)-107)</sup>。BROWNING らのおこなった実験を中心にして種々の条件での吸着について述べる。

a) 温度の影響：横軸に時間、縦軸に放射能をとり各温度における流出曲線を書くと Fig. 31 に示すよ

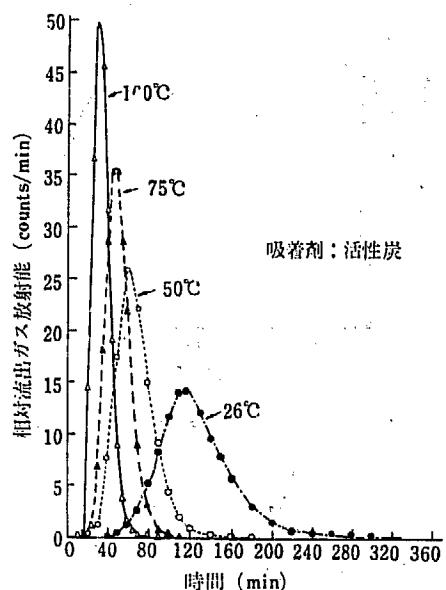


Fig. 31 流出曲線の温度による影響<sup>56)</sup>

うなクロマトグラムが得られる。この実験時のキャリヤーガス流量  $F$ 、吸着剤重量  $m$  および最大濃度に達するまでの時間  $t_{max}$  を(6)式に代入し、平衡定数  $K$  を求め、これを図示すると Fig. 32 のようになる。

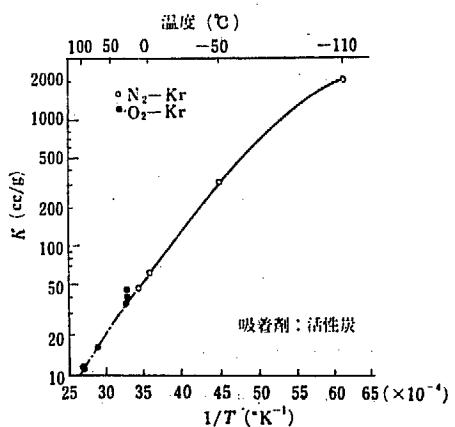


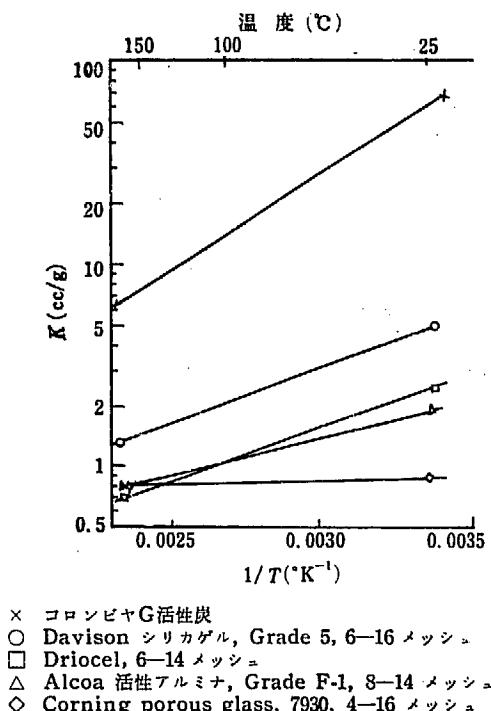
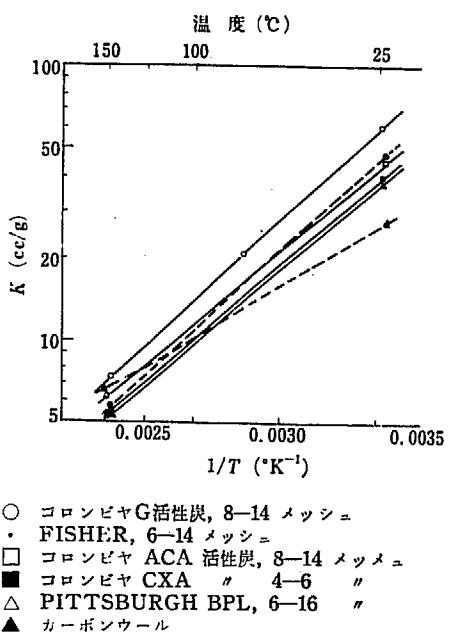
Fig. 32 吸着に及ぼす温度の影響<sup>56)</sup>

b) 吸着剤の影響：種々の吸着剤による実験結果を Fig. 33, Fig. 34, Fig. 35, Fig. 36 に示す。これにより平衡定数  $K$  を求めることができる。サンプルとして <sup>85</sup>Kr、キャリヤーガスとして酸素を用いている。

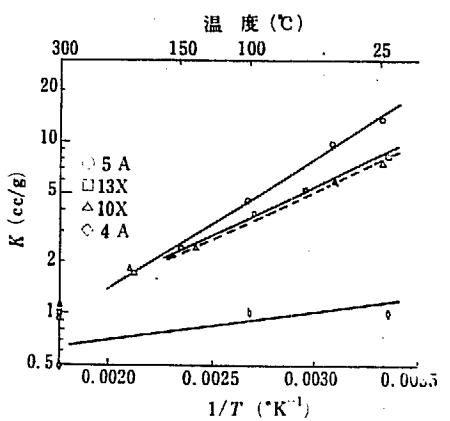
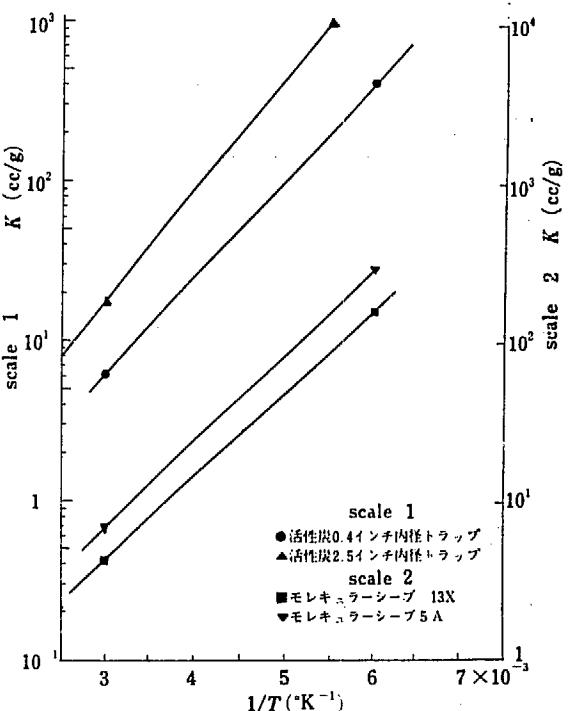
c) キャリヤーガスの影響：Fig. 37 キャリヤーガスを変えた場合の影響を示す。フレオンガスをキャリヤーとしたときを除いて、ガスによる  $K$  値の差はそう大きくない。

d) 流速とトラップ径の影響：理論段数  $N$  の値は

\*56)78)80)82;83;84;89;92)-101)

Fig. 33 種々の吸着剤による<sup>85</sup>Kr の吸着<sup>50)</sup>Fig. 34 種々の活性炭による<sup>85</sup>Kr の吸着<sup>50)</sup>

酸素をキャリヤーとして測定すると、流速によって Fig. 38 に示したような影響をうける。流速が小さい間は大きな変化はない。Koch らによれば流速の影響が  $K$  の値に現われる<sup>102)</sup>。BROWNING らによればトラップ径の影響はないとしているが、Koch らは詳細に

Fig. 35 種々のモレキュラーシーブによる<sup>85</sup>Kr の吸着<sup>50)</sup>Fig. 36 クリプトンの吸着に及ぼす温度の影響<sup>103)</sup>

実験し  $K$  の値に影響を与えるとしている (Fig. 36)  
103).

e) キャリヤーガスの圧力の影響：キャリヤーガスの圧力をあげたとき、 $t_{\max}$  は小さくなる。また  $K$  の値はそれにつれて小さくなる。高圧で温度を変えた実験もある。それぞれの例を Fig. 39, Fig. 40, Fig. 41 に示す。

f) クリプトン分圧の影響：クリプトンの分圧が大きくなるにつれて  $K$  値は減少する。例を Fig. 42 に示す。分圧が 0.1 mm Hg 以下では影響はないものと考えられている<sup>50)</sup>。

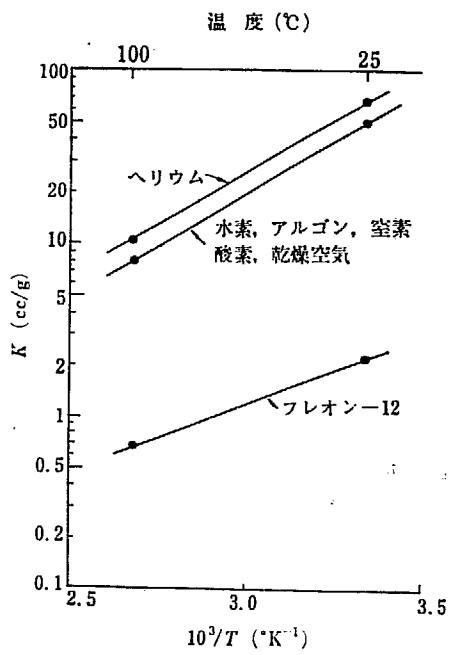


Fig. 37 キャリヤーガスの  $^{85}\text{Kr}$  の吸着に及ぼす影響<sup>56)</sup>(吸着剤: 活性炭(コロンビアG))

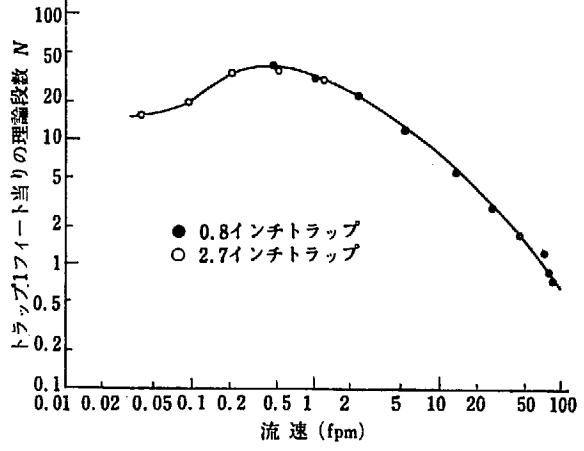


Fig. 38 キャリヤーガスの流速の理論段数に及ぼす影響<sup>56)</sup>

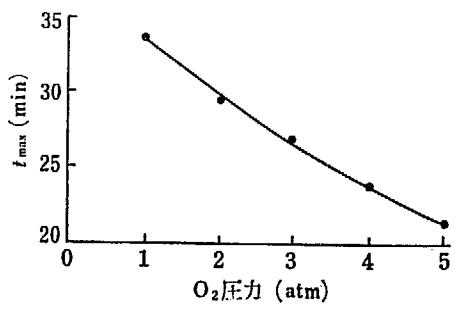


Fig. 39 キャリヤーガス圧力の吸着に及ぼす影響<sup>94)</sup>

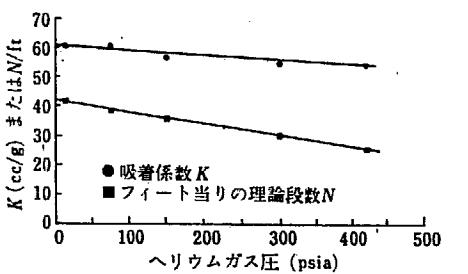


Fig. 40 クリプトンの吸着に対するヘリウムガス圧の影響<sup>96)</sup>

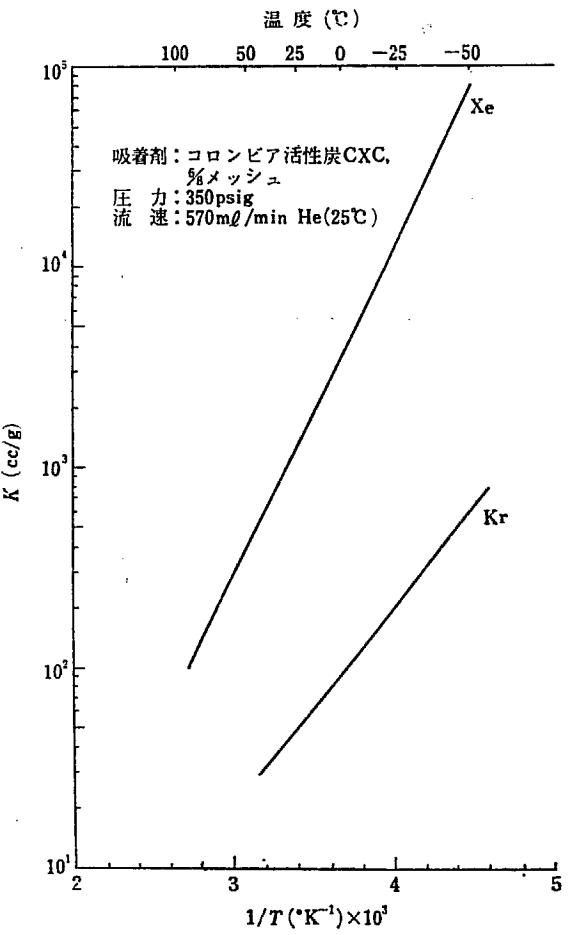
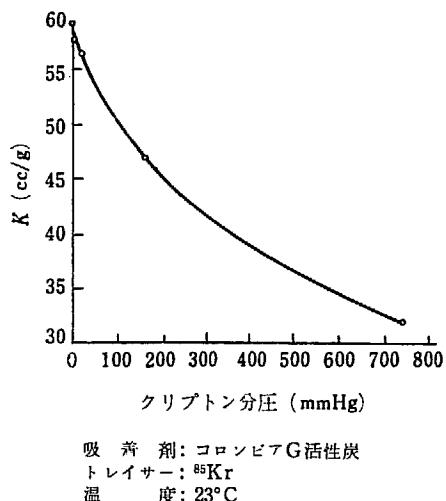
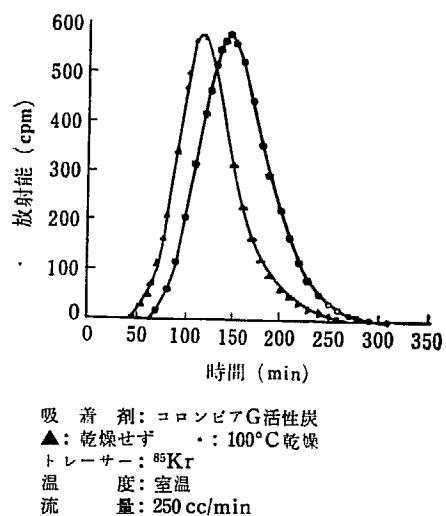
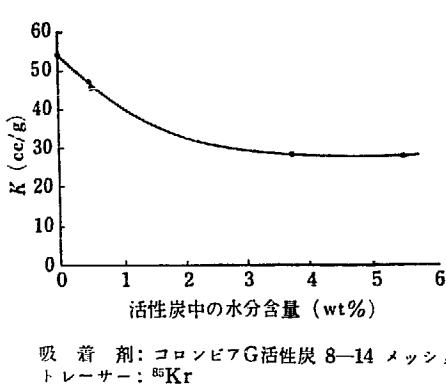
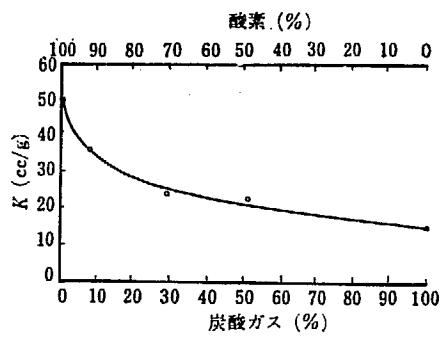
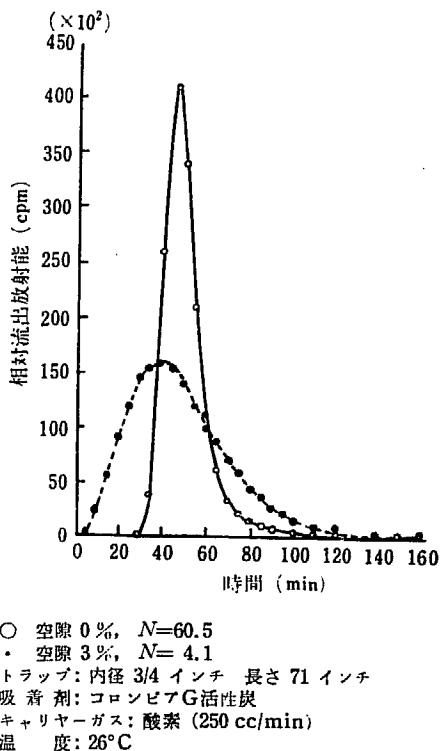


Fig. 41 高圧下でのクリプトンの吸着<sup>104)</sup>

g) 不純ガスの影響: 吸着剤が水を含んでいる場合や、キャリヤーガスが炭酸ガスを含んでいる場合  $K$  値は減少する。その実験例を Fig. 43, Fig. 44, Fig. 45 に示す。

h) 空隙(充填密度)の影響: 空隙の影響を Fig. 46 に示す。

i) トラップの長さの影響: トラップの長さの影響は少ない<sup>106)</sup>。トラップの長さと  $t_{\max}/t_b$  ( $t_b$  は破過時

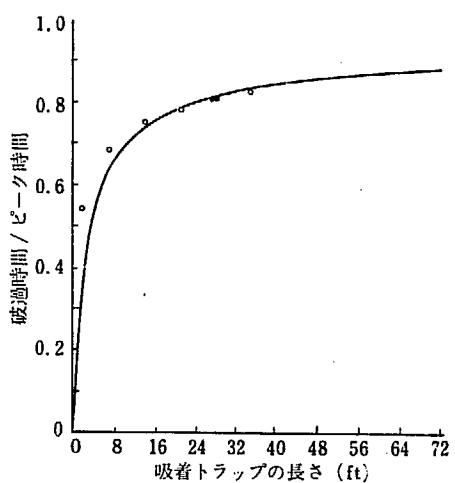
Fig. 42 クリプトンの分圧の吸着に及ぼす影響<sup>56)</sup>Fig. 43 水分の吸着に及ぼす影響<sup>78)</sup>Fig. 44 水分の吸着に及ぼす影響<sup>56)</sup>Fig. 45 炭酸ガスの吸着に及ぼす影響<sup>56)</sup>Fig. 46 空隙の吸着に及ぼす影響<sup>78)</sup>

間) の関係を Fig. 47 に示す。これによるとある長さ以上では  $t_{\max}/t_b$  はほぼ一定となるので、次式のような  $t_b$  と  $m$  との関係が得られる。

$$m = \frac{F t_b}{K t_b / t_{\max}}$$

崩壊による放射性ガスの除去にはこの  $t_b$  を delay time として利用する。

j) ガスクロマトグラフを用いたクリプトンの分離については、他にも報文がある<sup>108)-111)</sup>。液体窒素温度であると常温で 5 分で現われるピークが 8 週間しても現われないという<sup>100)</sup>。

Fig. 47 破過時間とピークに達する時間との関係<sup>56)</sup>

## (2) 流出法による測定

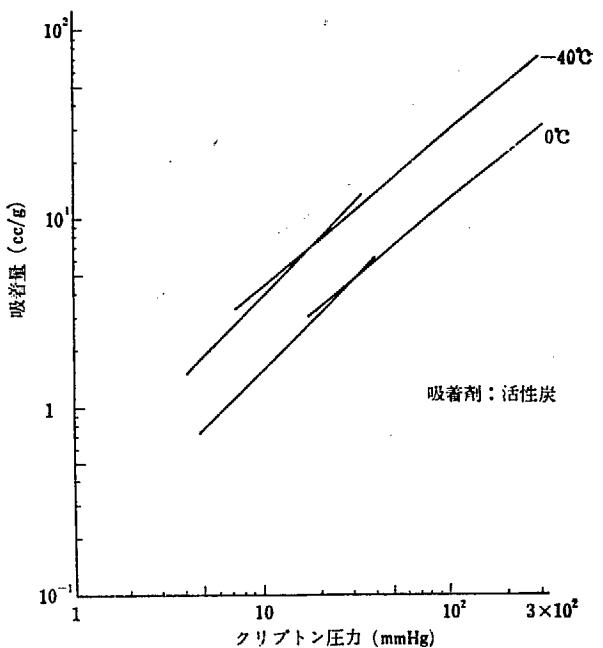
SANGSTER は 40~60 メッシュの活性炭を用いて、多量のクリプトンを水素で追い出して、その流出曲線から吸着量を求めており、結果は Fig. 48 に示すように 2 本の直線となり、低圧では FREUNDLICH の式に従っている<sup>85)</sup>。

## (3) 混合ガス流动法による測定

BURDICK はクリプトン 2.5%、窒素 97.5% の混合ガスを低温にした活性炭トラップに通し吸着量を測定している<sup>86)</sup>。ここではトラップ出口のガス濃度および吸着されたガスの濃度を質量分析計で測定している。TABLE 10 にその結果を示す。

山本らは常温において、各種吸着剤を用いて、クリプトンと窒素の混合ガスを流し、その流出曲線から吸着量を求めている<sup>87)88)</sup>。

## (4) McBain 秤を用いる方法による測定

Fig. 48 クリプトンの等温吸着線<sup>85)</sup>

BROWNING らが測定した結果を Fig. 49, Fig. 50, Fig. 51 に示す。また、彼らは吸着剤が水を吸着したときの影響を調べており、その結果を Fig. 52 に示す。BURDICK は低温、低圧での吸着を測定しており、その結果を TABLE 11, TABLE 12 に示す。その他 McHENRY による測定がある<sup>111)</sup>。

## (5) 混合ガス平衡法による測定

McNEES らは <sup>85</sup>Kr と安定 Kr を混合し、その比放射能を測定し、一定温度、圧力のもとでの吸着剤単位重量当りの吸着量を適當な計数管に追い出し測定している<sup>89)112)</sup>。この方法では、比較的低圧での吸着を測定できる。Fig. 53 にその結果を示す。

TABLE 10 コロンビア CXA 活性炭によるクリプトンの吸着<sup>86)</sup>

温 度 -183°C		温 度 -170°C		温 度 -150°C	
出口ガス濃度(%)	吸 着 量 (g/吸 着 剂 g)	出口ガス濃度(%)	吸 着 量 (g/吸 着 剂 g)	出口ガス濃度(%)	吸 着 量 (g/吸 着 剂 g)
0.0010	0.999	0.0015	0.707	0.0012	0.119
0.0015	1.018	0.0028	0.728	0.0036	0.190
0.0023	1.034	0.0032	0.751	0.0026	0.214
0.0045	1.070	0.0047	0.773	0.0023	0.249
0.0096	1.090	0.0066	0.794	0.0049	0.273
0.020	1.105	0.0077	0.815	0.0030	0.297
0.033	1.122	0.0103	0.836	0.0040	0.320
		0.0132	0.857	0.0085	0.344
				0.0075	0.368
				0.018	0.428

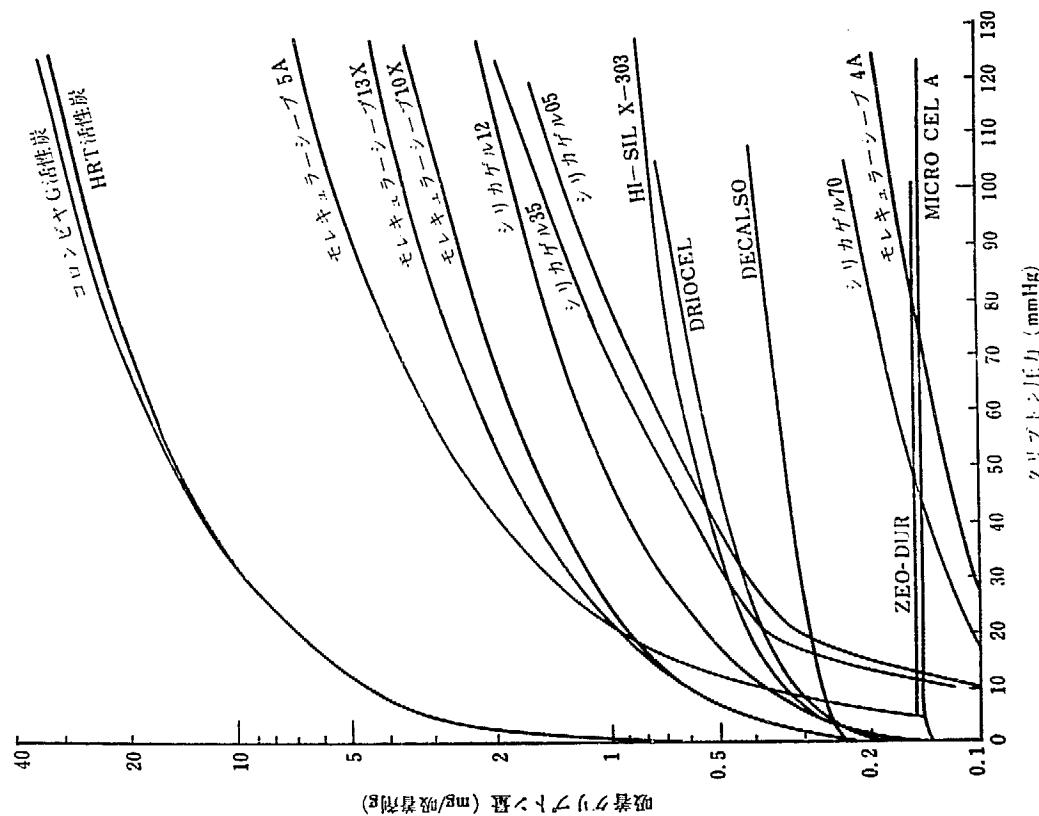
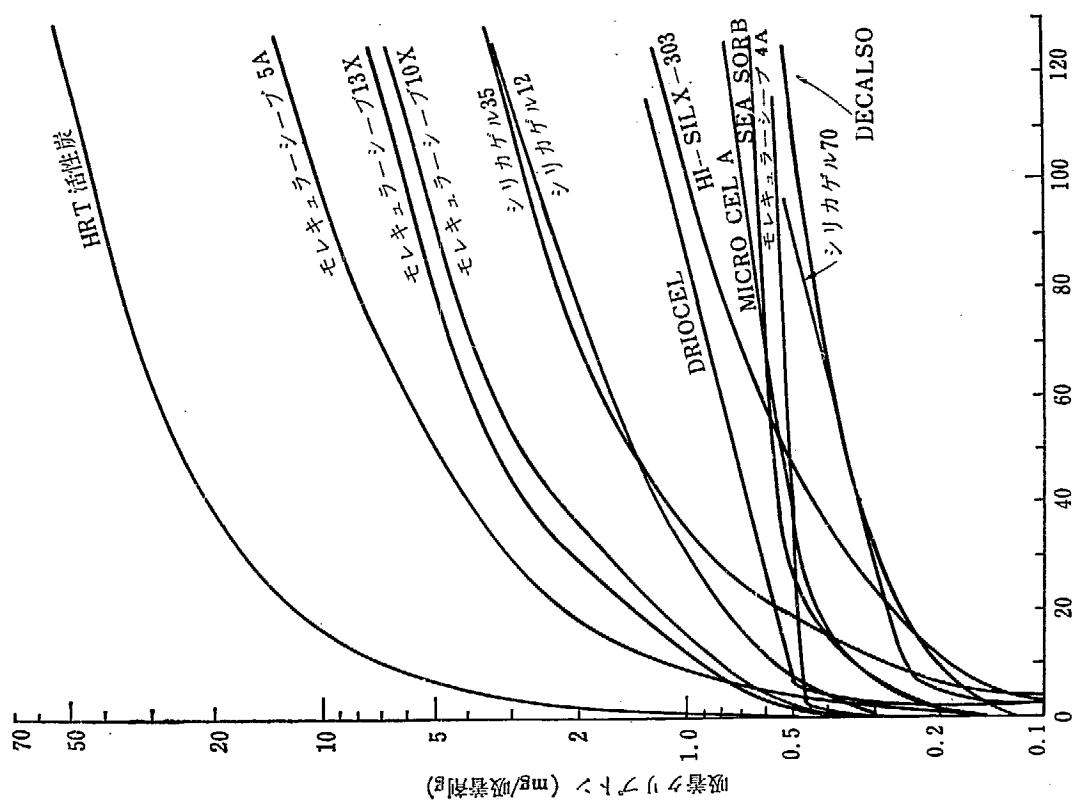


Fig. 49 2°Cにおける種々の吸着剤によるクリプトンの吸着<sup>89)93)112)</sup>  
Fig. 50 28°Cにおける種々の吸着剤によるクリプトンの吸着<sup>89)93)112)</sup>

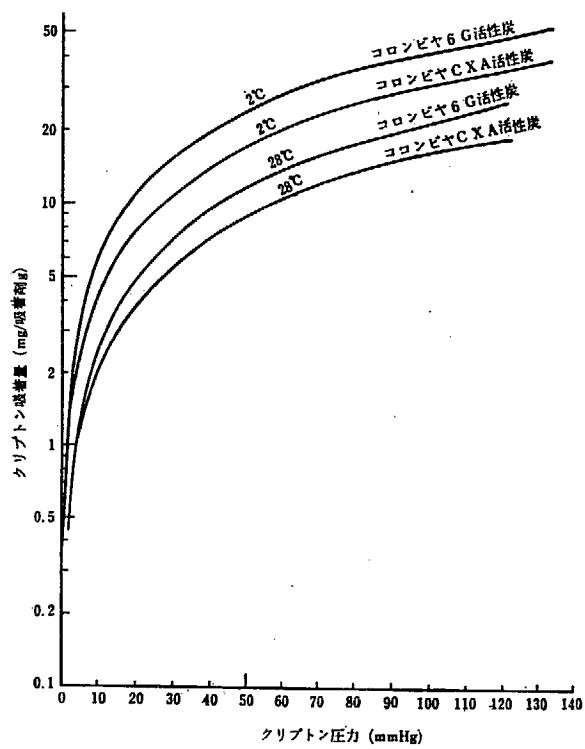


Fig. 51 2種類の活性炭によるクリプトンの等温吸着<sup>93)112)</sup>

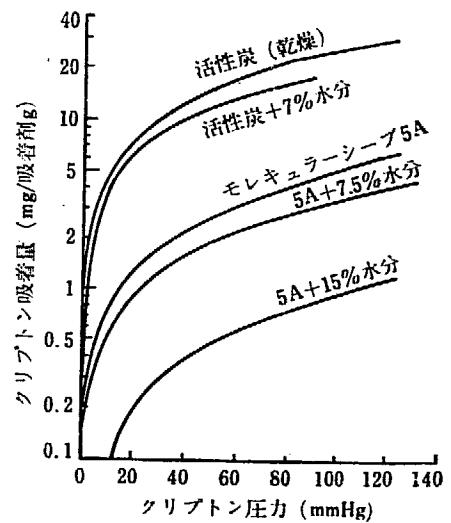


Fig. 52 クリプトンの吸着に及ぼす水の影響<sup>89)</sup>

#### (6) 圧力平衡による測定

AMPHLETT らは真空にした活性炭にクリプトンを吸着させ、その圧力平衡から吸着量を測定している<sup>113)</sup>。Fig. 54 にその結果を示す。

#### (7) その他

ESHAYA らは 0.025%から 0.10% のクリプトンをヘリウムに混入し、それを吸着剤中に流しその流出曲線を調べている<sup>114)115)116)</sup>。MADEY もこのような試みをして、これと理論式との関係を求めている<sup>117)</sup>。

TABLE 11 コロンビア CLA 活性炭によるクリプトンの吸着<sup>86)</sup>

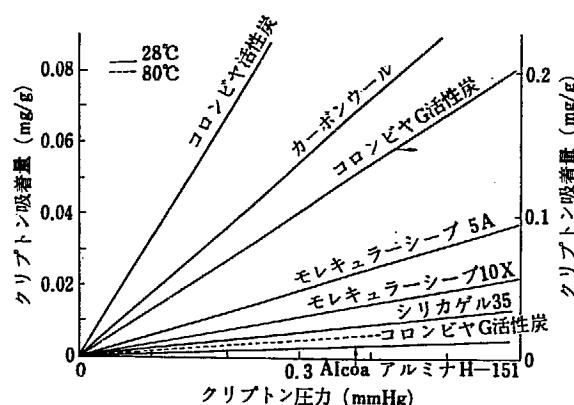
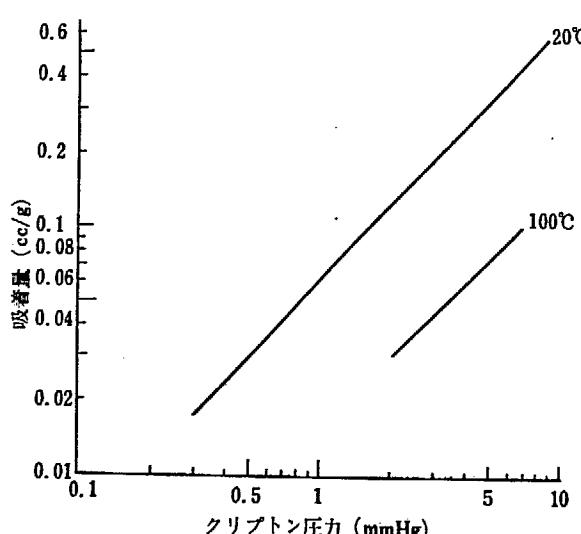
温度 -183°C		温度 -170°C		温度 -150°C		温度 -120°C	
圧力	吸着量 (g/吸着剤 g)						
50 μHg	$61.1 \times 10^{-2}$	7 μHg	$38.3 \times 10^{-2}$	4.5 μHg	$8.38 \times 10^{-2}$	15 μHg	$2.58 \times 10^{-2}$
100	76.9	110	72.6	22	17.6	55	4.43
350	86.1	940	87.6	30	22.25	100	7.26
1.2 mmHg	103.0	1.15 mmHg	94.4	53	26.6	230	8.48
2.6	107.3	2.1	98.9	97	30.78	420	11.33
5.0	113.4	3.2	104.5	140	34.45	550	15.9
				165	38.8	720	15.1
				270	42.5	940	17.7
				370	47.2		
				650	54.2		
				1000	60.1		
				1430	64.0		
				1650	66.2		
				2000	68.8		
				2700	71.4		
				3400	76.8		
				5600	80.2		

クリプトンを用いて吸着剤の表面積を測定した報告もある<sup>118)-121)</sup>。

クリプトンの吸着による分離の報告もある<sup>111)122)-125)</sup>。クリプトンを層間化合物 (clathrate compound) とし

TABLE 12 シリカゲルによるクリプトンの吸着<sup>86)</sup>

温 度 -183°C		温 度 -170°C	
压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)	压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)
30 μHg	$9.9 \times 10^{-2}$	27 μHg	$6.92 \times 10^{-2}$
100	15.5	98	10.25
200	19.2	150	14.2
350	25.4	340	21.7
760	33.2	580	27.6
1.2 mmHg	41.4	860	33.0
1.6	42.7	1.5 mmHg	34.4
2.9	57.4	1.84	36.3
5.0	72.3	2.7	39.2

Fig. 53 種々の吸着剤によるクリプトンの吸着<sup>112)</sup>Fig. 54 活性炭によるクリプトンの吸着<sup>113)</sup>

てとらえる試みもなされている<sup>51)126)-128)</sup>。またある種のゼオライトとは encapsulation をつくる<sup>51)</sup>。

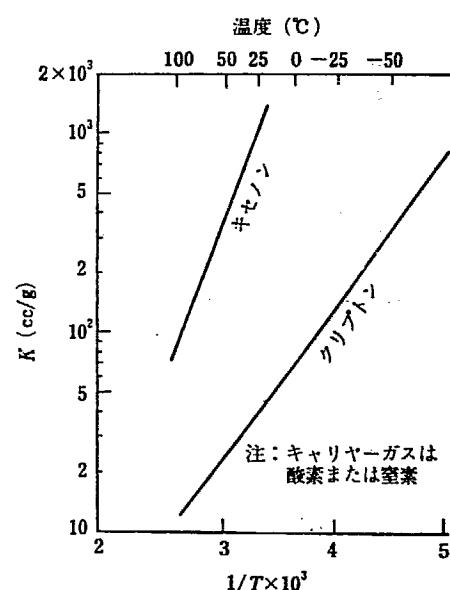
#### 4.3.3 キセノンの吸着

##### (1) ガスクロマトグラフ法による測定

Fig. 55 に結果を示す。高圧での結果は Fig. 41 に示した。K はクリプトンに比べ 10~30 倍である<sup>56)</sup>。

##### (2) 混合ガス流動法による測定

BURDICK<sup>86)</sup> はキセノン 0.2%, クリプトン 0.05%, 窒素 99.75% の混合ガスを -170°C に冷却したコロンビア CXA 活性炭トラップに通し、出口における濃度

Fig. 55 キセノン及びクリプトンの活性炭による吸着<sup>56)</sup>TABLE 13 コロンビア CXA 活性炭によるキセノンの吸着<sup>86)</sup>

出口の濃度 (%)		スタート後の時間 (hr)
Kr	Xe	
0.002	0.002	43
0.005	0.002	50
0.007	0.002	56
0.011	0.002	65.5
0.02	0.02	86.0
0.02	0.02	97.5
0.02	0.02	109.5
0.01	0.01	127.5
0.03	0.02	148.5
0.05	0.02	205

トラップ温度: -170°C

サンプルガス: Kr 0.05%, Xe 0.2%, N<sub>2</sub> 99.75%

接觸時間: 17 sec

変化を質量分析計で測定している。TABLE 13 にその結果を示す。

(3) McBain 粒子を用いる方法による測定

BROWNING, MCNEES らが測定した結果を Fig. 56  
Fig. 57, Fig. 58, Fig. 59 に示す。BURDICK ら

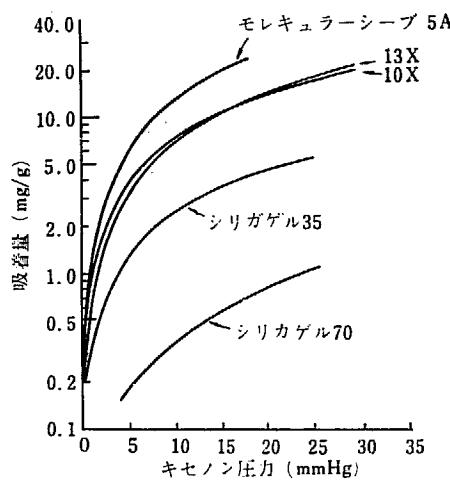


Fig. 56 種々の吸着剤によるキセノンの吸着<sup>89)112)</sup> (2°C)

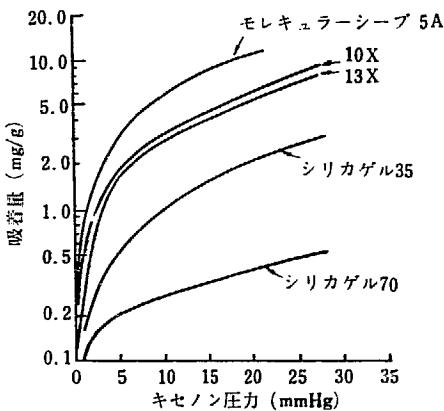


Fig. 57 種々の吸着剤によるキセノンの吸着<sup>89)112)</sup> (28°C)

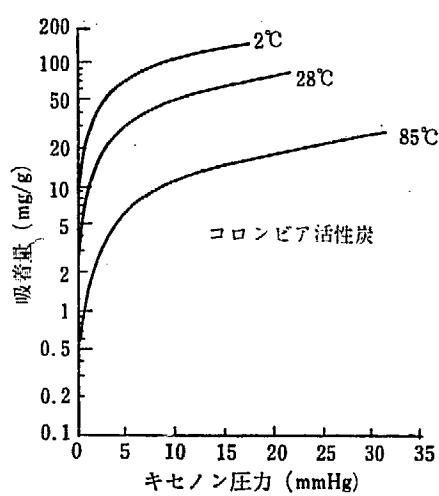


Fig. 58 各温度での活性炭によるキセノンの吸着<sup>89)112)</sup>

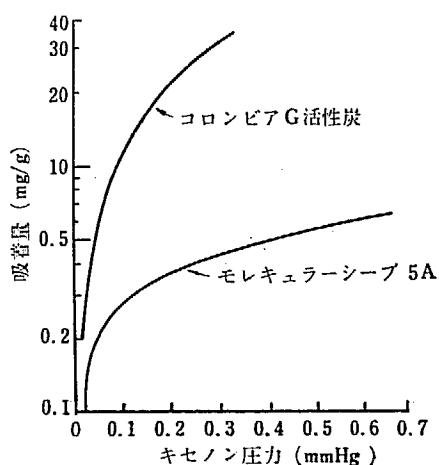


Fig. 59 活性炭およびモレキュラーシートによる低圧でのキセノンの吸着<sup>89)112)</sup> (24°C)

TABLE 14 コロンビア CXA 活性炭によるキセノン吸着<sup>86)</sup>

温 度 -183°C		温 度 -170°C		温 度 -150°C		温 度 -120°C	
压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)	压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)	压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)	压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)
1.5 μHg (平衡ではない)	79.6 × 10 <sup>-2</sup>	0.8 μHg	38.6 × 10 <sup>-2</sup>	1 μHg	17.35 × 10 <sup>-2</sup>	0.8 μHg	5.04 × 10 <sup>-6</sup>
		0.9	55.2	4.5	41.5	3	12.55
		1.5	85.4	8	53.2	11	23.85
		2.5	100.4	10	61.0	33	37.5
		18	131.2	11	70.4	65	46.0
		210	141.0	19	82.9	110	53.3
		270	143.5	89	103.0	160	61.1
						220	67.3

が低温で測定した結果を TABLE 14, TABLE 15 に示す。

TABLE 15 シリカゲルによるキセノンの吸着

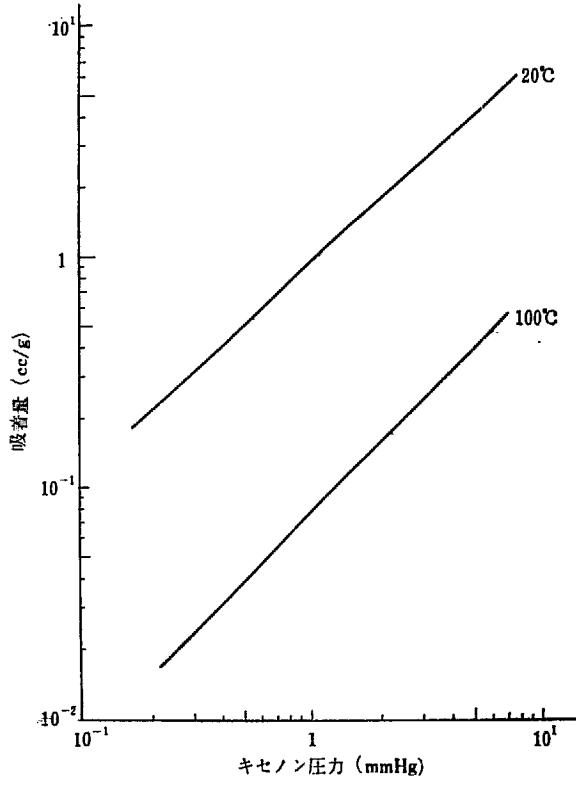
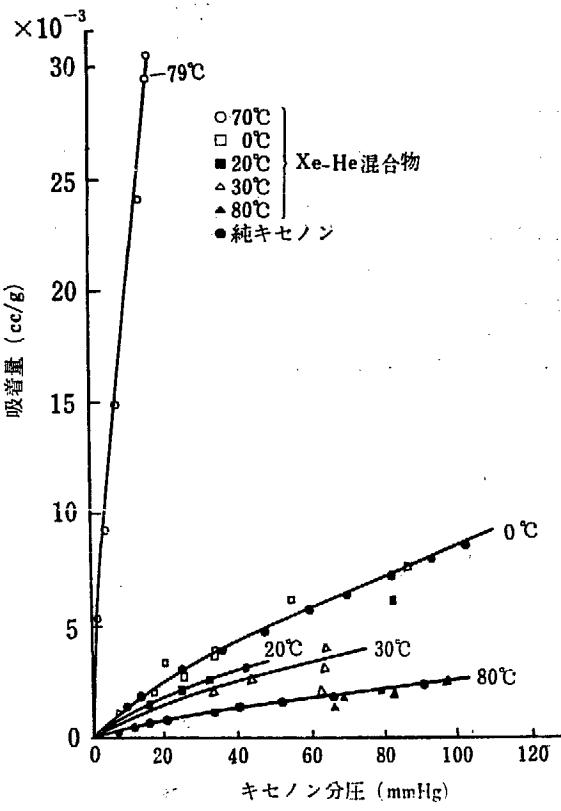
温 度 -183°C		温 度 -170°C	
压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)	压 力	吸 着 量 (g/吸着剤 g)
3 $\mu\text{Hg}$	$20.9 \times 10^{-2}$	4.5 $\mu\text{Hg}$	$8.63 \times 10^{-2}$
		5	16.4
		26	64.5
		40	73.3
		60	80.6
		105	88.2
		270	104.4
		350	113.8

#### (4) 壓力平衡法による測定

AMPHLETT らが測定した結果を Fig. 60 に示す。CANNON らは黒鉛による吸着量を測定しており、その結果を Fig. 61 に示す<sup>129)</sup>。

#### (5) その他

ESHAYA らはクリプトンの吸着のところで述べた実験をキセノンについても行なっている<sup>114)-116)130)</sup>。また CANTELOW も同様な試みをしている<sup>131)</sup>。キセノンの層間化合物もクリプトンと同様にできる<sup>51)126)</sup>。吸着分

Fig. 60 活性炭によるキセノンの吸着<sup>113)</sup>Fig. 61 AGOT-グラファイトによるキセノンの吸着<sup>129)</sup>

離の報文もある<sup>108)-111)</sup>。

#### 4.3.4 ヨウ素の吸着

ヨウ素の吸着に関する報告は多数あり活性炭\*, モレキュラーシーブ<sup>140)141)142)</sup>, 黒鉛<sup>143)144)</sup>についておこなわれている。GELDART による簡単な総説がある<sup>65)</sup>。BROWNING ら\*\* は各種の活性炭を用いてヘリウム中のヨウ素の除去の研究をおこなっている。この方法は活性炭の種類, カラムの長さ, 温度, ヘリウムの流速, 時間を変えてカラム中の放射性ヨウ素の移動をしらべるもので, この結果は上の条件におけるヨウ素の保持率として示される。TABLE 16 に一例を示す。SILVERMAN ら<sup>72)</sup>や SMITH ら<sup>77)</sup>もこれと同じ実験をおこなっている。General Atomic 社ではヘリウムで薄めた放射性ヨウ素の活性炭への吸着量をヨウ素の放射線の絶対測定によって求めており, その結果を Fig. 62 に示す。BUSCH ら<sup>136)137)</sup>は流れているヘリウム中のヨウ素の活性炭による保持時間を調べており, ヘリウム流速 20.7 cm<sup>3</sup>/min (25°C), 直径 1/4 インチ, 長さ 11 インチのカラムで Pittsburgh PCB 活性炭 (12 × 28 メッシュ) は 850°F で 143 日, 1000°F で 59 日の delay が

\* 58)70)72)77)80)-84)99)100)101)132)-139)

\*\* 80)81)82)84)99)100)101)139)

TABLE 16 流動ヘリウム中のヨウ素の保持<sup>80)</sup>

吸着剤	温度(°C)	ベッドの長さ(in)	流速(fpm)	テスト時間(hr)	保持率(%)
Pittsburgh BPL 活性炭 8-14 メッシュ	320	0.375	13.6-110.8	144	16.0
Columbia G 活性炭 8-14 メッシュ	320	0.25	13.6-110.8	166	94.7
Pittsburgh PCG 活性炭 6-16 メッシュ	325	0.25	14.9- 17.4	168	97.6
Pittsburgh BPL 活性炭 12-30 メッシュ	325	0.25	13.6- 75.6	168	30.2
Whetlerite ASC <sup>a)</sup> 12-30 メッシュ	325	0.25	13.4- 44.1	216	99.99+
Silver-plated copper mesh <sup>a)</sup> 10 wt% Ag	320	0.33	13.2- 72.5	193	95.7

a) 参考のため載せた。Whetlerite ASC は銀、銅およびクロムの塩を Pittsburgh BPL 活性炭に浸透させたものである。

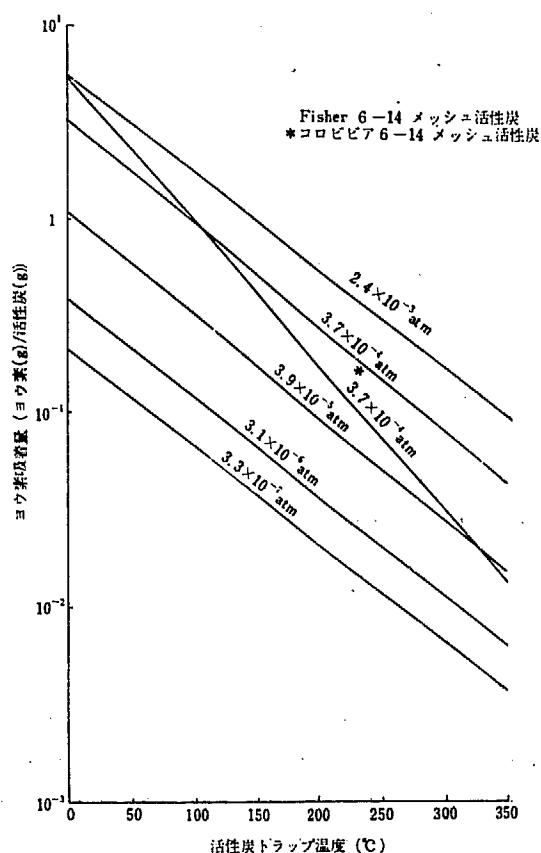


Fig. 62 活性炭によるヨウ素の吸着<sup>58)133)138)</sup>

できるという。WAHLGREN らはモレキュラーシープ 5 A および 3 A を用いて BROWNING らと同様の実験をして、カラムの最初の部分にヨウ素が吸着することを示している<sup>140)</sup>。木谷らはモレキュラーシープ 5 A を用い、BROWNING らと同様の実験をおこなうと同時に、McBain 秤を用いて 20°C から 200°C の 7 点において 10<sup>-6</sup>mmHg から 1 mmHg の範囲で吸着量を求めている<sup>141)</sup>。SALZANO らは黒鉛の重量増加よりヨウ素の吸着量を求めている<sup>143)144)</sup>。

### 補 遺

Nuclear Science Abstracts に記載された文献でここに引用し得なかった吸収、吸着に関するものを終りに示す。

クリプトンに関する文献<sup>145)-156)</sup>

キセノンに関する文献<sup>145)147)148)149)151)152)154)155)156)-159)</sup>

ヨウ素に関する文献<sup>147)152)160)-173)</sup>

## 5 ヘリウム精製装置

ここで述べるヘリウム精製装置は、原子炉冷却材としてのヘリウム純度の維持、プラントの保持、安全性、炉心保全およびプラントの寿命などに対する要求、炉内の放射能蓄積の防止および大気中への放射性ガスの散出の防止などの要求に一致するよう、ヘリウムを精製する装置全部を含んでいる。通常、次の3つの区分の不純ガスを除去する装置からなっている。

- (1) 最初に炉へ注入するヘリウム中の不純ガス
- (2) 水蒸気ジェネレーターから漏洩した水およびこの水と炉材（黒鉛など）との反応生成ガス、および炉の始動後装置内から放出されるガス
- (3) 核分裂生成ガス（主としてクリプトン、キセノン、ヨウ素）

これらのガスを除去するための概略フローシートを Fig. 63 に示す。最初、精製装置 A を通してヘリウム

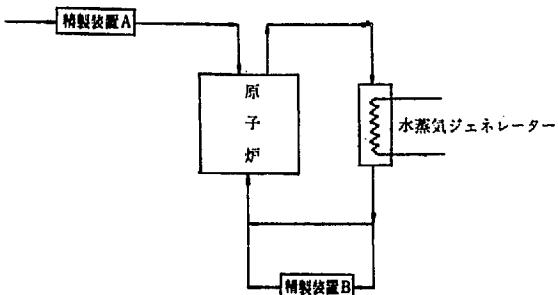


Fig. 63 高温ガス冷却炉ヘリウム精製系統概略

を精製しながら炉内およびその付属設備内にヘリウムを満す。次に、炉の運転前にヘリウムを循環させて、炉内部に最初にあった不純ガスを精製装置 B を使って除去する。始動後は、上に示した(2)および(3)のガスを精製装置 B を使って除去する。この装置を通るガスは循環するガスの一部で大部分はバイパスを通って炉へもどる。炉内からの放出ガス（高温になるにつれ黒鉛などから放出される）は、ある期間を過ぎると考慮しなくともよい。次に、これらヘリウム精製装置を、実際例についてみてみる。

### 5.1 Experimental Gas-Cooled Reactor (EGCR)

アメリカのオーケリッジ国立研究所では、ヘリウム精製に関するデータを多数発表している。放射性ガス

の除去に関しては、前に述べたような基礎的なデータのみを報告している。非放射性ガスの炭酸ガス、水素、窒素、一酸化炭素および水の除去に関する EGCR 用の精製装置として提案されている例をあげる<sup>10)26)</sup>。精製の方法としては I 型と II 型があり、それぞれのフローシートを Fig. 64 および Fig. 65 に示す。この方式決定の基準は、次のとおりである。

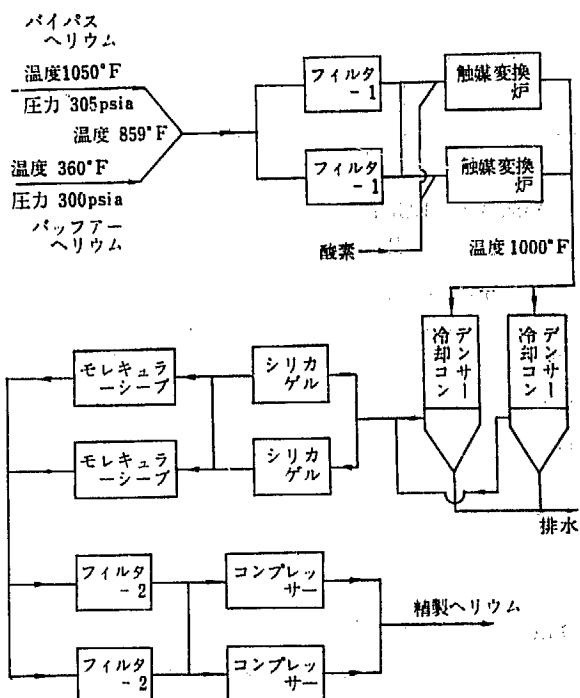


Fig. 64 EGCR のヘリウム精製フローシート  
— I 型<sup>10)</sup>

- (1) 圧力は 300 psia である。
- (2) 各段階を経済的にする。
- (3) 各操作をよく知られ経験された原理、技術に基づくようにする。
- (4) 各段階を単純安全を旨とし、最少の注意力を要求するのみとする。
- (5) 全精製系は広い範囲の操作条件にわたって高度の効果をもたらせる。

循環ヘリウム中の不純ガス量は、炉の 20 年間の耐用が可能である程度に除去する設計とし、20年間の黒鉛の燃焼は 1% 以下、炭素の質量移動は 500 ポンド以下とする。このため、不純ガスの最高許容度は

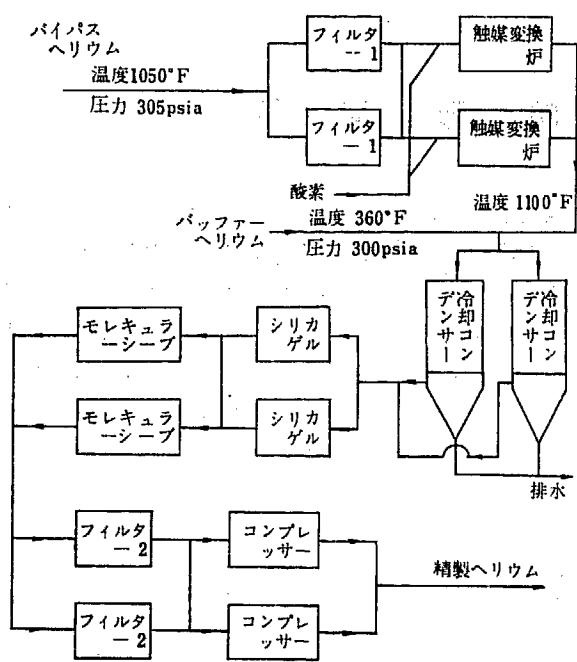


Fig. 65 EGCR のヘリウム精製フローシート  
—II型<sup>10)</sup>

TABLE 17 不純ガスの最大許容量

ガス	vol. ppm <sup>26)</sup>	wt. ppm <sup>10)</sup>
炭酸ガス	1600	18000
水素	2000	1000
窒素	140	1000
一酸化炭素	140	
水	10(wt.)	

TABLE 17 に示すようになる。精製は連続的におこない、循環系に戻す。精製ガス量は 200~300 lb/hr で 1 日で全ガス量の 2.3~3.5 倍を循環させる。この循環量は炭酸ガス量を目安として 1.0~1.8 wt% 以下になるよう調整される。

### (1) I 型

Fig. 64 に示すように精製系へはいるヘリウムは 2 系統のものからなり、その 1 つはバイパスヘリウムで循環系からくるもの (1050°F, 305 psia) で、他の 1 つはバッファーヘリウムでヘリウムを循環させるために使用する水シール型プローワーの catch-basis からくるもの (360°F, 300 psia) である。前者が 130 lb/hr と後者が 50 lb/hr 混合され 859°F, 300 psia, 180 lb/hr で精製系にはいる。各装置器械は 2 基よりなりり切替え使用するようになっている。

・ フィルター 1 黒鉛成分および系壁から出る金属およびその酸化物のような物質を除去するもので、

demister packing あるいは microporous なステンレススチールよりできている。

酸素添加 一酸化炭素、水素、炭化水素の酸化のため酸素を添加する。

触媒変換炉 白金をベースとした酸化触媒 (Girdler-G 43<sup>28)</sup>) が充填してある。一酸化炭素、水素の酸化には 1000°F 以下でよいが、炭化水素の酸化には 1000°F 以上を要する。ヘリウムの入口温度は 859°F であるが、最初に加熱するだけで、あとは反応熱により 1000°F 以上となる。この触媒は 2500°F まで使用しうるが 1500°F まで使用する。

冷却コンデンサー 80°F 以下の冷却水を使用してヘリウムを 90°F 以下に冷却する。90°F, 300 psia で 0.01(lb·H<sub>2</sub>O)/(lb·He) の水分量となり入口ガス中の水分の 75~99% まで除去する。コンデンサーの出口に取付けた cyclone separator により凝縮水を放出する。

シリカゲル吸着筒 残りの水分を除去する。吸着熱を除去するため冷却する。

リンデモレキュラーシールド吸着筒 水分はシリカゲルによって十分吸着されており、ここでは炭酸ガスを吸着する。

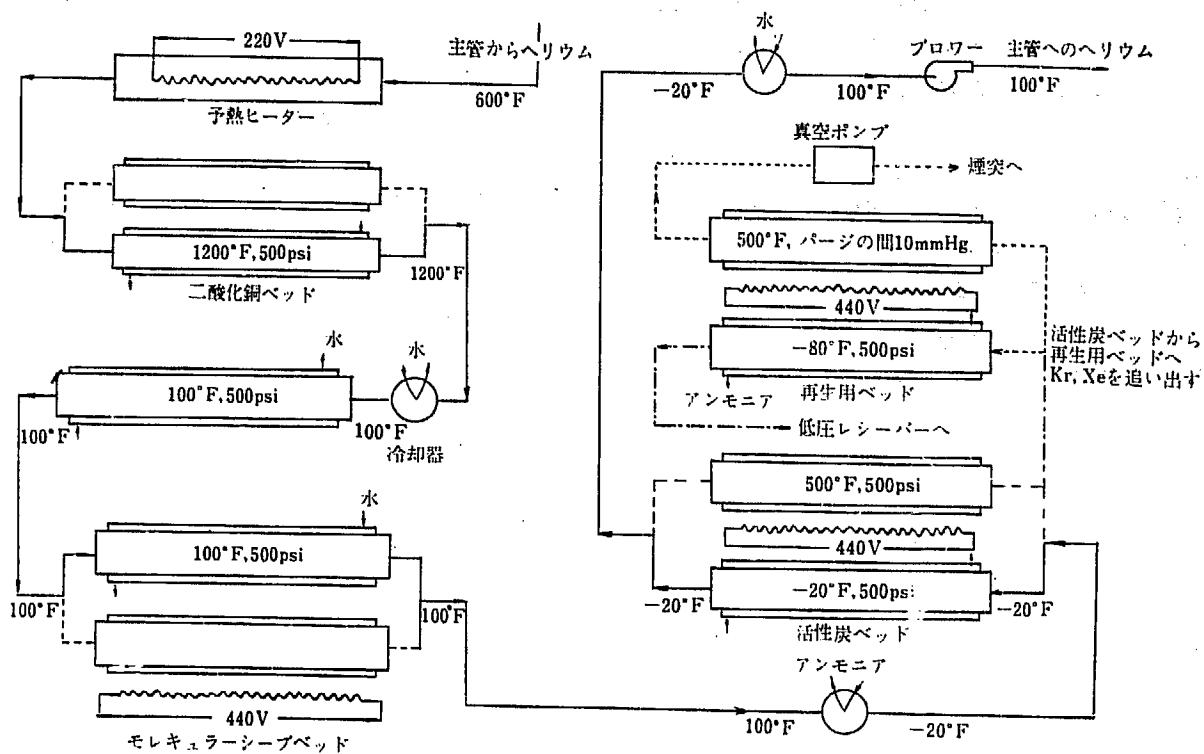
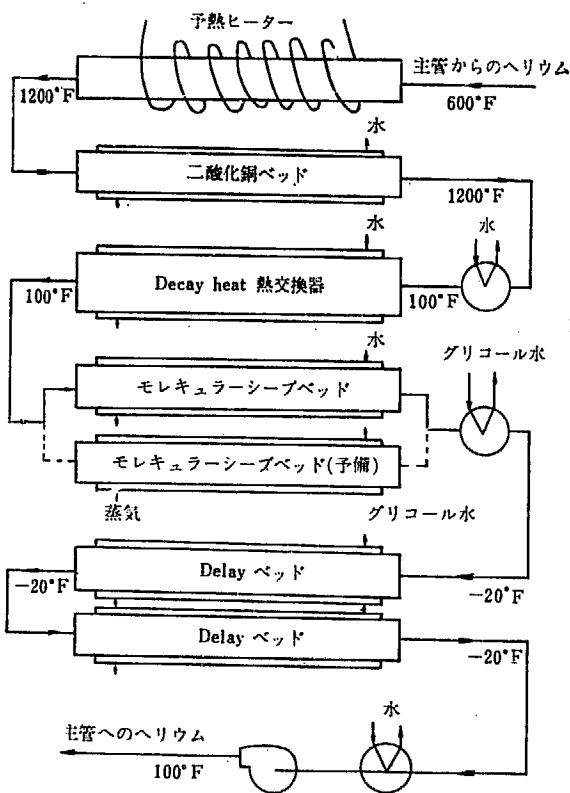
フィルター 2 フィルター 1 と同じで精製系から出てくる固体物を除去する。

コンプレッサー ヘリウムを 305 psia に圧縮する。  
(2) II 型

Fig. 65 に示すようにバッファーヘリウムが触媒変換炉の後からはいる。これはバッファーヘリウムが 50 lb/hr 以上の場合で、バイパスヘリウムと混合すると温度降下が大きいのでこの型となる。触媒変換炉の出口の温度は 1100°F となる。欠点は水素、一酸化炭素が精製ヘリウム中に混合されることである。

## 5.2 Turret Reactor

アメリカのロスアラモス研究所の Turret reactor では、Fig. 66 および Fig. 67 に示すような系統の装置が考えられている。Fig. 66 は、最初に発表されたもの<sup>174)</sup>、Fig. 67 はその後改良されたものである<sup>175)</sup>。一酸化炭素、水素、炭化水素は二酸化銅ペッドで酸化する。水と炭酸ガスはモレキュラーシールドで吸着除去する。他の不純ガスは冷却した活性炭ペッドで吸着により除去するか、放射性ガスは delay により崩壊させる。ヘリウム流量は 102 lb/hr, 500 psia である。Fig. 66 から説明する。

Fig. 66 Turret Reactor のヘリウム精製装置<sup>174)</sup>Fig. 67 Turret Reactor のヘリウム精製フローシート<sup>175)</sup>

**予熱ヒーター** 最初のスタート時において、常温から酸化に必要な 1200°Fまで電気ヒーターで温度を上げる。スタート時において最大 54 kW である。

**二酸化銅ベッド** 2 筒よりなり、切替え使用する。一酸化炭素、水素、炭化水素を酸化する。織った銅線を充填してある。ベッドの出入口のガスは絶えず赤外線分析をし、一酸化炭素量を一定量以下におさえる。再生は乾燥空気を用いて 1200°Fに熱したのち、真空とし、さらにヘリウムで洗浄し、そのガスをガスクロマトグラフで分析し、空気成分が認められなくなったのち使用する。

**水冷却熱交換器** 2 重パイプ熱交換器でヘリウムを 100°Fに冷却する。

**Delay ベッド** 活性炭を充填してあり、放射性ヨウ素および臭素を吸着し、クリプトン、キセノンを動的吸着により delay させる。平均保持時間はクリプトンに対し 1.8 時間、キセノンに対し 20 時間で、短寿命の放射性ガスを崩壊させる。崩壊による発生熱は 13 kW で、直径 1/2 インチ管に活性炭を充填した水套式熱交換器を用いて除去する。

**モレキュラーシーブベッド** リンデモレキュラーシーブ 4 A を充填した 2 筒よりなっており、100°Fで炭酸ガスおよび水を吸着し 1 ppm 以下とする。出口ガスの赤外線分析をおこなう。再生はクリプトン、キセ

ノンを低圧レシーバーに精製ヘリウムで追出したのち、 $500^{\circ}\text{F}$ に加熱しながら真空引きしておこなう。

**アンモニア冷却熱交換器**  $-20^{\circ}\text{F}$ に冷却する。液体アンモニアに浸ったコイル中を、ヘリウムが流れれる。

**活性炭ベッド** コロンビア ACC 活性炭を充填した 3 筒からなっている。クリプトンに対し 24 時間、キセノンに対し 37 日の破過時間をもつていて。液体アンモニアで冷却した 3 筒を交互に使用する。再生は  $500^{\circ}\text{F}$ において精製ヘリウムで洗浄し、再生用ベッドでクリプトン、キセノンを吸着および崩壊させておこなう。洗浄に用いたヘリウムは、低圧レシーバーに放出する。固体の娘核はこの中に残る。

**再生用ベッド** コロンビア ACC 活性炭を充填した 4 筒からなっていて  $-80^{\circ}\text{F}$ に冷却されている。クリプトンおよびキセノンに対し、それぞれ 3 週間および 53 日間の破過時間になるようになっている。その後  $500^{\circ}\text{F}$ 、 $10\text{ mmHg}$  にて煙突より長寿命のものを放出する。

**ブローウェー** 精製系による 7.5 psia の圧力損失を冷却材系の 500 psia に上昇させるためガスペアリングブローウェーを使用する。

Fig. 67 は、上に述べた装置よりも思い切った改良がなされている。

**予熱ヒーター** インダクションヒーターを用いる。

**二酸化銅ベッド** 再生は非常に速くできるので 1 筒とする。再生の間は酸化されない水素などが通過するが問題となるほどの量でない。

**崩壊熱交換器** Fig. 66 では delay ベッドと呼ば

れていたもので水で冷却する。クリプトンに対し 1.2 時間、キセノンに対し 20 時間の破過時間をもつていて、 $13\text{ kW}$  の崩壊熱を除去する。

**モレキュラーシーブベッド** 変わった点はない。

**Delay ベッド** 以前は活性炭ベッドと呼ばれていたものである。完全にクリプトン、キセノンを除去する代りに、これらのガスの濃度を主冷却材系において影響を与えないほど低くなるよう崩壊させる。クリプトンに対し 43.6 時間、キセノンに対し 1790 時間の delay をさせる。また、再生を要しないので加熱電気ヒーターは不要となり、多岐管やバルブも簡単になる。

**再生用ベッド** なくしてしまう。従って  $-80^{\circ}\text{F}$  の低温も不要となり、アンモニアを使用せず、冷却にはエチレンギリコール水を使用する。

**吸着ベッド** これは新たに設置されたもので 3 筒よりなっていて、コロンビア ACC 活性炭を充填している。これはヘリウムを貯蔵系へ側管から送る場合に使用して、クリプトン、キセノンを  $-20^{\circ}\text{F}$  で吸着除去する。再生は煙突へ放出しておこなう。この場合 delay ベッドおよびこの吸着ベッドで崩壊されているので、低レベルの放射能となっている。

### 5.3 G.A.-40 MW (E) Prototype High Temperature Gas-Cooled Reactor (HTGR)

ゼネラルアトミック社の HTGR<sup>176)</sup>に考えられている精製装置を Fig. 68 および Fig. 69 に示す。特に説明がないので、詳しいことは明らかでない。

Fig. 68 は非放射性ガスを除去するための精製装置

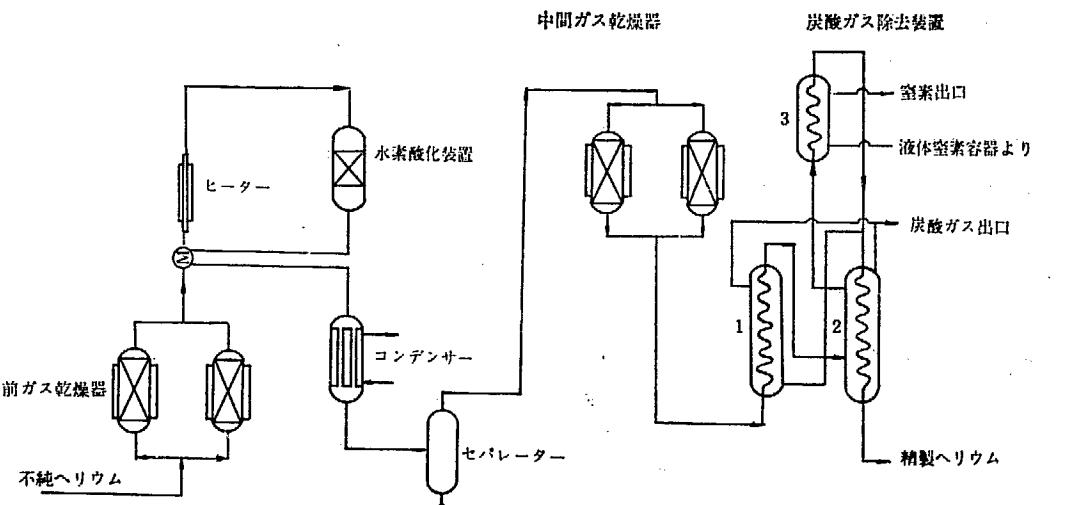
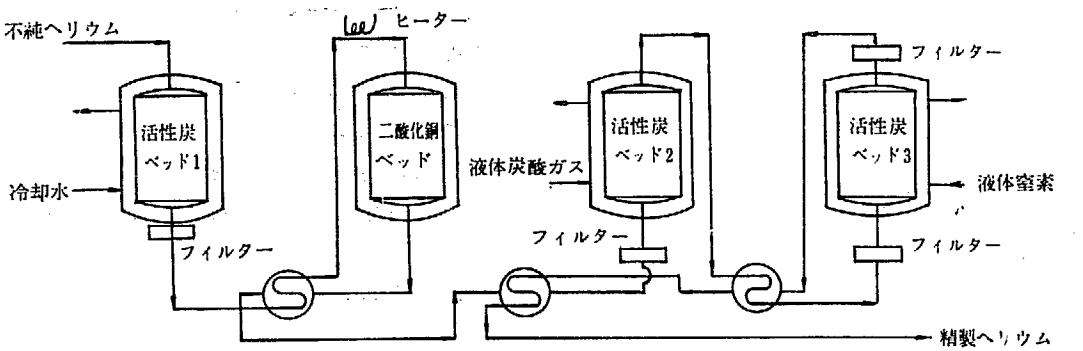


Fig. 68 HTGR のヘリウム精製装置<sup>132)</sup>

Fig. 69 HTGR のヘリウム精製装置<sup>132)</sup>

である。圧力および温度は入口で 310 psia, 100°F, 出口で 299 psia, 40°F である。循環量は 200 lb/hr である。前ガス乾燥器は 100°F で水を除去する。熱交換したヘリウムは 680°F になり、さらにヒーターで 800°F に加熱され水素酸化装置にはいる。ここで水素、一酸化炭素、メタンなどは酸化される。水はコンデンサー、セパレーターおよび中間ガス乾燥器で除去され、炭酸ガスはその除去装置で除去される。コンデンサー、セパレーター、中間乾燥器および炭酸ガス除去装置 1 は 100°F で操作され、炭酸ガス除去装置 2, 3 の出入口のヘリウム温度は、それぞれ 90°F および -260°F, -260°F および 40°F である。

Fig. 69 は放射性ガスを含むヘリウムの精製装置のフローシートである。圧力および温度は入口で 289 psia, 600°F, 出口で 281 psia, 130°F で、ヘリウム循環量は 200 lb/hr である。活性炭ベッド 1 は水で冷却されクリプトン、キセノンを崩壊させる。二酸化銅ベッドは 950°F で操作され、水素、一酸化炭素を酸化する。活性炭ベッド 2 は液体炭酸ガス (-60°F) で冷却され、水および炭酸ガスを吸着除去する。活性炭ベッドは液体窒素 (-320°F) で冷却され、クリプトン、キセノンを吸着除去する。他の報文<sup>133)</sup>によれば精製前後のヘリウム中の非放射性ガス量は TABLE 18 のようである。この報文によれば図面がないが冷却材ヘリウムの精製装置に関する説明がある。

TABLE 18 ヘリウム精製前後の不純ガス量<sup>133)</sup>

ガス名	精製前ヘリウム中 (ppm)	精製後ヘリウム中 (ppm)
水	1	0.01
一酸化炭素	10	0.01
炭酸ガス	1	0.01
水素	10	0.01
メタン	0.1	0.001
窒素	10	0.10

**水および炭酸ガス除去装置** 水を凍結除去し、モレキュラーシーブ 4 A で水および炭酸ガスを吸着除去する。再生は hold up tank に入れて、モニターしたのち放出しておこなう。

**油除去装置** モレキュラーシーブ 13X で油を除去する。2 基あり 3 年間の耐用のあるものとする。

**水冷却トラップ** 活性炭でセシウム、ルビジウム、ヨウ素、臭素の保持および吸着をおこなう。

**水冷却トラップフィルター** 前のトラップを出てくるエアーゾルをグラスファイバーで除去する。

**水除去フィルター** -100°F に冷却し水を凍結し、多孔性金属フィルターで除去する。

**水冷却 delay ベッド** 100°F で活性炭によりクリプトンを 1 時間、キセノンを 10 時間 delay させる。

**冷凍トラップ** -60°F ~ -100°F でクリプトン、キセノンを吸着除去する。この温度では吸着量が少ないので、しばしば再生する必要がある。吸着剤については記述がない。フレオン-22 でトルエンを冷却し、これで冷却する。

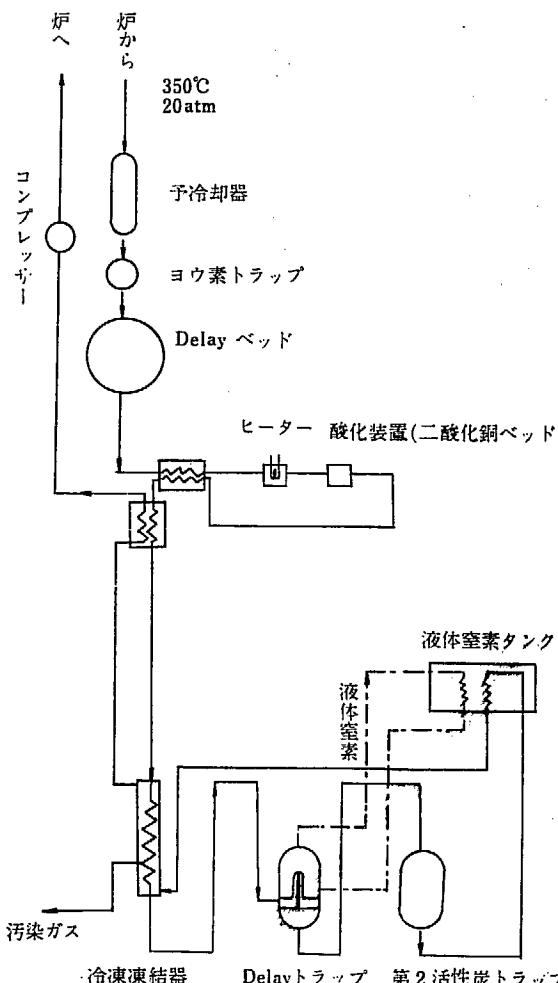
#### 5.4 O.E.E.C. High Temperature Reactor (Dragon)

The Organisation for European Economic Co-operation で建設されている高温炉 Dragon<sup>177)178)179)</sup> の精製装置を Fig. 70 に示す。精製系へはいるガス量は 5 l/sec (7.8 g/sec), 20 atm, 350°C である。

**予冷却器** 流量を調節すると同時に、温度を 350°C から 100°C に冷却する。金属性核分裂生成物を凝縮させる。60 kW の崩壊熱を除去する。冷却は精製ヘリウムでおこなう。

**ヨウ素トラップ** 活性炭が充填されており、5 基あるうち 4 基で十分であるが、予備として 1 基ある。水で冷却する。

**Delay ベッド** 5 基あり 1 基は予備である。各々 3

Fig. 70 Dragon のヘリウム精製装置<sup>178)</sup>

$m^3$  の活性炭が充填されたU字管よりなり、クリプトンに対し 15 時間、キセノンに対し 200 時間の delay をおこなう。水で冷却する。この水およびヨウ素トラップの冷却水は循環使用し放射線により分解して生成したガスは再結合させたのち、水で冷却し使用する。

**酸化装置**  $350^\circ\text{C}$  で二酸化銅および銅を使用し、水素、一酸化炭素、できればメタンを酸化する。3 基から成っている。

**冷凍々結器** 水および炭酸ガスを凍結させる。冷却はほぼ液体窒素温度で、ヘリウムでおこなう。炭酸ガスは 5 ppm、水は 2 ppm におさえる。3 基より成って

いる、再生は加熱したヘリウムでおこなう。

**Delay トラップ** 液体窒素で冷却する。100 l の活性炭が充填され、クリプトンに対し数日、キセノンに対し 2 カ月 delay させる。3 基から成っている。 $^{85}\text{Kr}$  を除いて、ほとんどの放射性ガスを崩壊させることができる。実際は、もっと崩壊させられるが、窒素、アルゴン、メタンの影響を考慮してある。

**第2活性炭トラップ**  $^{85}\text{Kr}$ 、非放射性クリプトンおよびキセノンを吸着する。ここではほとんど崩壊熱は発生しないので、液体窒素で冷却せず、delay トラップから出てくるヘリウムで低温に保つのみである。再生は加熱ヘリウムでおこなう。3 基より成っている。

**コンプレッサーおよびサーキュレーター** 炉あるいはタンクへヘリウムを送る。

**レシーバー** 洗浄に使ったガスを溜める。モニターしたのち煙突から放出する。

## 5.5 その他の

わが国における半均質高温ガス実験炉のヘリウム精製装置は検討され報告されている<sup>180)</sup>。

アメリカのアルゴンヌ国立研究所のプルトニウム関係のグローブボックス用ヘリウム精製装置は、常温で使用するモレキュラーシーブベッドと  $-50^\circ\text{C}$  に冷却するフレオン冷凍器と活性炭ベッドから成っている<sup>181)</sup>。

わが国の JRR-2 の重水上部に充填してあるヘリウムの精製は、液体窒素で冷却した活性炭吸着器でおこなう<sup>182)</sup>。

アメリカのオークリッジ国立研究所の Pebble Bed Reactor のヘリウム精製系の報文もある<sup>183)184)</sup>。

## 謝 辞

これをまとめるにあたって半均質炉開発室杉本栄三氏にいろいろ御教示いただき、また中井敏夫博士に種々御指導いただきました。こゝに厚くお礼申し上げます。

## 文

- 1) L. GREEN: *Nucleonics*, **19**, 140-4 (1961).
- 2) B. L. HARRIS: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 508-16 (1955); **48**, 472-81 (1956); **49**, 460-9 (1957); **50**, 424-7 (1958); **51**, 340-3 (1959).
- 3) W. G. McMILLAN: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 449-76 (1960).
- 4) J. W. MCBAIN: "The Sorption of Gases by Solids", George Routledge & Sons, Ltd. (1932).
- 5) B. M. W. TRAPNELL: "Chemisorption", Butterworths Scientific Publications (1955).
- 6) "Perry's Chemical Engineers' Hand Book, 3rd Ed.", McGraw-Hill Book Company, Inc. (1950).
- 7) K. BRATZLER; 織田, 江口共訳: "吸着技術", 広川書店 (1961).
- 8) C. L. MANTELL: "Adsorption", McGraw-Hill Book Company, Inc. (1951).
- 9) M. LEVA, C. Y. WEN: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 505-7 (1955); **48**, 468-71 (1956); **49**, 457-9 (1957); **50**, 421-3 (1958); **51**, 337-9 (1959); **52**, 340-2 (1960); **53** 417-9 (1961).
- 10) F. A. ANDERSON: ORNL-2819.
- 11) R. E. DODD, P. L. ROBINSON: "Experimental Inorganic Chemistry", Elsevier Publishing Co. (1954).
- 12) 日本化学会編: "実験化学講座 2, 基礎技術 II", 丸善 (1956). 萩原信衛: "ガスの精製法".
- 13) 緒方章: "化学実験操作法 (上下, 第 25 版)", 南江堂 (1961).
- 14) 日本化学会編: "化学便覧", 丸善 (1958).
- 15) Linde Co.: "Water Data Sheets", (1957).
- 16) 原伸宜: 化学と工業, **10**, 63-9 (1957).
- 17) Linde Co.: "Technical Information on Drying of Gases and Liquids".
- 18) Linde Co.: "General Information on Linde Molecular Sieves Type 4A and 5A".
- 19) 数森敏郎: "高圧ガス工業", 日刊工業新聞社 (1955).
- 20) R. PLANK, ed.: "Handbuch der Kältetechnik

## 献

- XIII", Springer-Verlag (1957).
- 21) Linde Co.: "Non-hydrocarbon Materials Data Sheets" (1959).
- 22) G. C. RAY, E. O. BOX, JR.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1315-8 (1950).
- 23) L. A. NOBLE, W. H. SAIN, R. K. WAITS: *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 789-90 (1960).
- 24) W. D. BOND, W. E. CLARK, J. F. TALLEY: ORNL-2815; ORNL-2816 (1960).
- 25) ORNL-2888, 170-6 (1959).
- 26) A. M. SMITH, R. E. MACPHERSON: ORNL-3049, 276-88 (1961).
- 27) DEOXO CATALYST: Engelhard Industries, Inc.
- 28) GIRDLER CATALYST: Chemetron Corporation.
- 29) C. D. SCOTT: ORNL-3043 (1961), ORNL-3049, 123-7 (1960).
- 30) 葛岡常雄, 村田寿典, 小田部確: 第 3 回原子力研究綜合発表会講演 (1962).
- 31) 日本分析化学会編: "分析化学便覧", 丸善 (1961).
- 32) JIS-K 1105.
- 33) JIS-K 1103, JIS-K 1104.
- 34) M. W. MALLETT: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2095 6 (1950).
- 35) H. S. DOMBROWSKI: *Anal. Chem.*, **26**, 526-8 (1954).
- 36) A. S. RUSSELL, C. N. COCHRAN: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1332-5 (1950).
- 37) P. E. EBERLY, JR.: *J. Phys. Chem.*, **65**, 68-72 (1961).
- 38) W. T. ZIEGLER: NBS-5044 (1957).
- 39) M. J. HIZA: *Chem. Eng. Progr.*, **56**, (No. 10) 68-71 (1960).
- 40) H. L. McDERMOT, J. C. ARNELL: *Can. J. Chem.*, **33**, 913-22 (1955).
- 41) J. De D. LOPEZ-GONZALEZ, F. G. CARPENTER, V. R. DEITZ: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1112-9 (1961).
- 42) H. D. FRAME, JR., J. R. KUSZEWSKI, J. F. BINDER, H. H. STRAIN: *Anal. Chem.*, **33**, 1741-5 (1961).
- 43) 菅原健, 山崎一雄編: "無機化学全書 II—1—1,

- 酸素”, 丸善 (1954).
- 44) JIS-K 1101.
- 45) A. V. KISELEV: “Surface Chemical Compounds and their Role in Adsorption Phenomena”, Moscow University Press (1957). AEC-tr-3750, 8-33, Translated by D. FRANKLIN.
- 46) ORNL-2835, 151-2 (1959), ORNL-2888, 178-84 (1959). ORNL-2929, 223-6 (1960). ORNL-3166, 178-80 (1961).
- 47) J. MALGIOLIO, E. A. LIMONCELI, R. E. CLEARY: TID-7606, 140-51 (1960).
- 48) G. E. MEADOWS, G. L. HUBBARD, H. M. BUSEY: LA-2540 (1961).
- 49) J. MALGIOLIO, E. A. LIMONCELI, R. E. CLEARY, K. J. KELLY, L. M. RARING: PWAC-352 (1961).
- 50) A. D. HORTON: *Nuclear Sci. and Eng.*, 13, 103-9 (1962).
- 51) G. A. COOK, ed.: “Argon, Helium and the Rare Gases, I, II”, Interscience Publishers (1961).
- 52) 松井明夫: “瓦斯分析法”, 丸善 (1946).
- 53) 有馬敏彦: “ガス分析および液体濃度測定”, ロナ社 (1957).
- 54) 水池敦: “分析化学講座 7 B, ガス分析”, 共立出版 (1957).
- 55) 高圧ガス協会誌, 22, 401-4, 453-6, 504-7, 539-45 (1958), 23, 49-56, 100-11, 144-52, (4)31-3, (5)17-23, 254-8, 309-13, 389-94, 449-57 (1959), 24, 507-10, 558-63, 610-6 (1960).
- 56) R. D. ACKLEY, R. E. ADAMS, W. E. BROWNING: TID-7593, 199-216 (1961).
- 57) G. FRIEDLANDER, J. W. KENNEDY; 斎藤, 横山, 柴田, 池田共訳: “核化学と放射化学”, 丸善 (1962).
- 58) GA-1378, 143-71 (1960).
- 59) D. E. DWYER: BNL-491, 16 (1957).
- 60) M. STEINBERG, B. MANOWITZ: BNL-493 (1958).
- 61) M. STEINBERG, B. MANOWITZ, J. PRUZANSKY: BNL-542 (1959).
- 62) M. STEINBERG, B. MANOWITZ: *Ind. Eng. Chem.*, 51, 47-50 (1959).
- 63) H. L. CLEVER, R. BATTINO, J. H. Saylor, P. M. GROSS: *J. Phys. Chem.*, 61, 1078-82 (1957).
- 64) H. L. CLEVER: *J. Phys. Chem.*, 61, 1082-3 (1957).
- 65) D. GELDART: *Nuclear Eng.*, 5, 217-20 (1960).
- 66) H. F. REICHARD, J. D. McADOO, S. J. KLACH, G. K. KOENIG, P. E. SMITH: KLX-10026 (1956).
- 67) A. F. RUPP, E. E. BEAUCHAMP, J. R. FARMAKES: ORNL-1047 (1951).
- 68) J. R. BOWER, G. K. CEDERBERG: IDO-14457, 71-2 (1959).
- 69) R. N. MITCHELL: TID-7513, 44-7 (1956).
- 70) H. U. KOHRT: *Chem.-Ing.-Tech.* 33, 135-8 (1961).
- 71) G. K. CEDERBERG, J. R. BOWER: TID-7593, 9-17 (1959).
- 72) L. SILVERMAN, R. DENNIS, E. KRISTAL, F. STEIN: TID-7593, 322-43 (1959).
- 73) R. F. TAYLOR: *Chem. Eng. Sci.*, 10, 68-79 (1959).
- 74) W. F. LINKE: “Solubilities of inorganic and metal-organic compounds. 4 th ed.”, D. Van Nostrand Co., Inc. (1958).
- 75) F. HUDSWELL, E. F. URBY, J. G. SIMONS, K. L. WILKINSON: AERE-R 3183 (1960).
- 76) H. F. REICHARD, J. D. MCADOO, C. J. ANDERSON, S. J. KLACH, G. K. KOENIG, P. E. SMITH: KLX-10045 (1956).
- 77) J. F. W. SMITH, R. H. A. CRAWLEY: *Nuclear Eng.*, 6, 428-30 (1961).
- 78) R. A. MCNEES, P. A. HAAS, R. E. ADAMS, J. F. KRAUSE, W. E. BROWNING, E. O. NURMI, D. E. GUSS, S. PETERSON, R. W. HORTON, J. W. SNIDER: ORNL-2379, 137-42 (1957).
- 79) R. A. MCNEES, S. PETERSON: ORNL-2493, 155-6 (1958).
- 80) W. E. BROWNING, R. D. ACKLEY, R. E. ADAMS: ORNL-3127, 138-48 (1961).
- 81) R. E. ADAMS, W. E. BROWNING, JR.: ORNL-2872 (1960).
- 82) W. E. BROWNING, R. D. ACKLEY, R. E. ADAMS: ORNL-2931, 170-81 (1960).
- 83) W. E. BROWNING, C. C. BOLTA: ORNL-2116 (1956).
- 84) W. E. BROWNING, R. D. ACKLEY, R. E. ADAMS: ORNL-3049, 302-8 (1961).
- 85) D. F. SANGSTER: AERE-C/M 280 (1956).
- 86) J. N. BURDICK: ORO-118 (1951).

- 87) 山本寛, 河添邦太郎, 青木操: 第3回原子力研究総合発表会 (1962).
- 88) 山本寛, 河添邦太郎, 青木操: 化学工学会第27年会 (1962).
- 89) R. A. McNees, R. D. Ackley, J. M. Funderburg, R. E. Adams, M. H. Lloyd, W. E. Browning, L. I. Moss: ORNL-2561, 270-5 (1958).
- 90) 管孝男: 化学と工業, 12, 387-92 (1950).
- 91) L. A. WELLER: MLM-1092 (1959).
- 92) W. E. BROWNING, R. E. ADAMS, R. D. ACKLEY: CF-59-6-47 (1959).
- 93) W. E. BROWNING, R. A. MCNEES, R. E. ADAMS, M. H. LLOYD: ORNL-2493, 157-61 (1958).
- 94) W. E. BROWNING, R. D. ACKLEY, R. E. ADAMS, G. W. KEILHOLTZ: ORNL-2743, 245-7 (1959).
- 95) ORNL-2888, 168-70 (1959).
- 96) ORNL-2929, 221-3 (1960).
- 97) ORNL-2964, 210-2 (1960).
- 98) ORNL-3015, 147-50 (1960).
- 99) W. E. BROWNING, R. D. ACKLEY, R. E. ADAMS: ORNL-3102, 229-34 (1961).
- 100) G. W. KEILHOLTZ, R. D. ACKLEY, W. E. BROWNING, R. E. ADAMS: ORNL-3166, 180-4 (1961).
- 101) W. E. BROWNING, R. E. ADAMS, R. D. ACKLEY: TID-7610, 44-57 (1961).
- 102) R. C. KOCH, G. L. GRANDY: NSEC-7 (1957).
- 103) R. C. KOCH, G. L. GRANDY: NSEC-12 (1958).
- 104) GA-1982, 159-63 (1960).
- 105) 中井敏夫, 矢島聖使, 市坡純雄, 半田宗男: 第4回放射化学討論会 (1960).
- 106) 西田啓一, 大島恵一: 第6回放射化学討論会 (1962).
- 107) 西田啓一, 大島恵一: 昭和38年原子力学会年会 (1963).
- 108) W. R. KRITZ: TID-7606, 268-70 (1960).
- 109) R. C. KOCH, G. L. GRANDY: Nucleonics, 18, (No 7), 76-80 (1960); Anal. Chem., 33, 43-8 (1961).
- 110) R. AVBEAU, L. CHAMPEIX et MME, J. REISS: J. Chromatog., 6, 209-19 (1961).
- 111) R. E. McHENRY: ORNL-2976 (1960).
- 112) M. H. LLOYD, R. A. MCNEES: ORNL-3228 (1961).
- 113) C. B. AMPHLETT, B. F. GREENFIELD: AERE-C/R 2632 (1958).
- 114) A. ESHAYA: BNL-618, 12-3 (1961).
- 115) W. KENNEY, A. ESHAYA: BNL-659, 10-4 (1961).
- 116) F. MILLES: BNL-671, 9 (1961).
- 117) R. MADEY: Trans. Am. Nuclear. Soc., 4, 354-5 (1961).
- 118) R. A. W. HAUL: Angew. Chem., 68, 238-43 (1956).
- 119) G. L. GAINES, Jr., C. P. RUTKOWSKI: J. Phys. Chem., 62, 1521-5 (1958).
- 120) P. J. MALDEN, J. D. F. MARSH: J. Phys. Chem., 63, 1309-10 (1959).
- 121) D. W. AYLMORE, W. B. JEPSON: J. Sci. Instr., 38, 156-9 (1961).
- 122) K. PETERS, K. WEIL: Z. Angew. Chem., 43, 608-12 (1930), (AEC-tr-3821).
- 123) J. M. HOLMES: CF-51-5-193 (1951).
- 124) T. S. McMILLAN: CF-52-3-151 (1952).
- 125) J. K. FLYGARE, Jr., G. WEHMANN, A. R. HARBERTSON, C. W. SILL: TID-7593, 18-25 (1960).
- 126) J. E. MOCK, E. A. TRABANT, J. E. MYERS: "Some properties and applications of the rare-gas clathrate compounds", Purdue Engineering Experiment Station (1961).
- 127) D. J. CHLECK, F. J. BROUSAIDES, C. HOMMEL, W. SULLIVAN, L. FISHBEIN, C. A. ZIEGLER: AECU-4493 (1959).
- 128) D. J. CHLECK, C. A. ZIEGLER: Nucleonics, 17, (No. 9), 130-3 (1959).
- 129) M. C. CANNON, G. M. WATSON, W. T. WARD, W. R. GRIMES: ORNL-2955 (1960).
- 130) W. F. KENNEY, A. M. ESHAYA: BNL-689 (1960).
- 131) H. P. CANTELOW: UCRL-8755 (1959).
- 132) GA-1235, 148-74 (1960).
- 133) GA-1640, 165-200 (1961).
- 134) GA-1982, 133-75 (1961).
- 135) GA-2204, 131-73 (1961).
- 136) D. D. BUSCH, L. R. ZUMWALT: Trans. Am. Nuclear. Soc., 4, 66-7 (1961).
- 137) R. M. WATKINS, D. D. BUSCH, L. R. ZUMWALTS: Nuclear Eng., 6, 427-8 (1961).
- 138) E. E. ANDERSON, G. L. WESSMAN, L. R. ZUM-

- WALT: TID 7610, 32-43 (1961).
- 139) R. E. ADAMS, W. E. BROWNING, Jr.: *Trans. Am. Nuclear Soc.*, 5, (No. 1), 259 (1962).
- 140) M.A. WAHLGREN, W.W. MEINKE: *Nucleonics*, 15, (No. 9), 156-60 (1957).
- 141) 木谷 進, 高田準一, 江連秀夫; 第五回放射化学討論会 (1961).
- 142) A. E. SYMONDS, Jr.: DP-646 (1961).
- 143) F. SALZANO, A. ESHAYA: BNL-659, 14-16 (1961).
- 144) F. SALZANO: BNL-671, 9-10 (1961).
- 145) K. PETERS, K. WEIL: *Z. Physik. Chem.*, 148, (A), 1-26 (1930). (AEC-tr-2470).
- 146) M. STEINBERG: BNL-3867 (1958), BNL-3868 (1958).
- 147) R. E. ADAMS, W. E. BROWNING: CF-58-12-10 (1958).
- 148) T.J. DELANEY, L.M. DAVIS, M.J. FRIEDMANN: TID-6079 (1959).
- 149) J. M. HOLMES: CF-52-11-39 (1960).
- 150) R. MANDEY, J. J. BARKER, M.R. BEEBE, T.E. STEPHENSON: NYO-9068 (1960).
- 151) R. D. ACKLEY, W. E. BROWNING: CF-61-2-32 (1961).
- 152) W.E. BROWNING, R.D. ACKLEY, R.E. ADAMS: ORNL-3262, 177-84 (1961).
- 153) C.L. CARNAHAN: USNRDL-tr-535 (1961).
- 154) Y. LARHER: CEA-2111 (1961).
- 155) R. D. BURNETTE, W. W. GRAHAM III, D. C. MORSE: TID-7622, 218-35(1961), (GA-2395).
- 156) G. CONSTABARIS, J.R. SAMS, Jr., G.D. HALSEY, Jr.: *J. Chem. Phys.*, 37, 915 (1962).
- 157) S.H. JURY: CF-51-6-91 (1955).
- 158) J. R. DONOVAN: MonT-221 (1956).
- 159) J.F. EICHELBERGER: MLM-1119(1961). MLM -1126 (1961).
- 160) J. W. FINNIGAN, R. E. PETERSON, W. J. FRIESEN: HW-26113 (1952).
- 161) KLX-1741 (1957).
- 162) J. D. McADOO, R. J. ABELSON, G. K. KOENIG: KLX-10000 (1957).
- 163) P. DEMOUGIN: *Compt. rend.*, 200, 662-5 (1935), (Np-tr-289).
- 164) T.T. POREMBSKI: *Air Conditioning, Heating, and Ventilating*, 57, 97-8 (1960).
- 165) R. M. WATKINS: GAMD-2079 (1961).
- 166) W. E. BROWNING, R. E. ADAMS: CF-61-4-28 (1961).
- 167) L. SILVERMAN: U.S. Patent, 2,994,577 (1961). 3,018,159 (1962).
- 168) M.N. MYERS: APEX-617 (1961).
- 169) W. SCHMITZ: *Röntgen Bl.*, 14, 282-5 (1961).
- 170) EURAEC-83.
- 171) S. K. MEHTA, P. KOTRAPPA: AEET/HP/TM /2.
- 172) W.H. KIRBY, TID-16807, (1962).
- 173) R. DENNIS, L. SILVERMAN, F. STEIN: TID-7627, 327-48 (1961).
- 174) LAMS-2469, 31-9 (1960).
- 175) LAMS-2495, 22-7 (1960).
- 176) GA-1235 (1960), 1378 (1960), 1640 (1961), 1982 (1961), 2204 (1961).
- 177) Dragon high temperature reactor project 1st annual report (1960).
- 178) Dragon high temperature reactor project 2nd annual report (1961).
- 179) Dragon high temperature reactor project 3rd annual report (1962).
- 180) 大島恵一, 杉本栄三, 森島淳好, 内藤奎爾, 西田啓一, 田村孝章, 豊田省五, 堀新: 「昭和 38 年日本原子力学会年会」 (1963).
- 181) R. M. MAYFIELD, W. G. TOPE: *Trans. Am. Nuclear. Soc.*, 4, 229-30 (1961).
- 182) JAERI-6003, 48-9 (1961).
- 183) C.D. SCOTT, B.C. FINNEY, J.C. SUDDATH: CF -60-10-31 (1960).
- 184) C. D. SCOTT, J. C. SUDDATH: CF-60-12-2 (1960).