

JAERI-M

5847

UO<sub>2</sub>・黒鉛混合物から放出される核分裂  
ヨウ素のセラミックス材料による捕集

1974年9月

福田 健・柴 是行・半田 宗男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

UO<sub>2</sub>・黒鉛混合物から放出される核分裂ヨウ素のセラミックス  
材料による捕集

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

福田 健・柴 是行・半田 宗男

(1974年8月25日受理)

ガス冷却炉インタナルトラップ材料開発の立場から、13種のセラミックス材料のヨウ素捕集能力を、温度こう配をもつ沈着管を用いるサーモクロマトグラフによって調べた。ヨウ素源には軽照射したUO<sub>2</sub>・黒鉛混合粉末から高温で放出される核分裂ヨウ素(<sup>131</sup>I)を、そのキャリガスには精製ヘリウムを用いた。核分裂ヨウ素の沈着温度は、充てん材による差異の他に、同一充てん材においても、その脱ガス処理によって差異を生ずることが分った。良く脱ガス処理したマグネシア、アルミナおよび酸化カルシウムが1000°C付近で核分裂ヨウ素を沈着させ得ることが分った。核分裂ヨウ素の沈着機構は、化学吸着であると考えられる。沈着温度の時間依存性から吸着熱の大きさを推定する簡易方法を考案した。上記三種のセラミックス材料への推定吸着熱は50 kcal/mol以上であった。

Capture of Fission Iodine Released from  $UO_2$ ·Graphite  
Mixture with Various Ceramic Materials

Takeshi FUKUDA, Koreyuki SHIBA and Muneo HANDA

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

( Received August 26, 1974 )

In connection with the development of internal traps of a gas cooled reactor, the iodine trapping capability has been studied on 13 kinds of ceramic material with a thermochromatograph, which consists of the deposition tube with a temperature gradient. In the experiments, purified helium gas was used as the carrier gas for fission iodine ( $^{131}I$ ) released at high temperature from the slightly irradiated mixture of  $UO_2$  and graphite powders. The deposition temperature of the fission iodine moves, depending not only on the ceramic material packed in the tube but also on the out-gassing conditions. Magnesium oxide, aluminum oxide and calcium oxide, sufficiently out-gassed, are effective to collect the iodine at a temperature of about  $1000^\circ C$ . The fission iodine is possibly chemisorbed on the material. A convenient method is proposed of determining the heat of adsorption from time dependence of the deposition temperature. It is estimated to be over 50 kcal/mol for the three ceramic materials.

## 目 次

1 緒 論	1
2 実 験	1
2.1 実験装置および実験操作	1
2.2 充てん材	3
2.3 実験結果	3
3 考 察	6
3.1 「核分裂ヨウ素」の沈着機構	6
3.2 吸着熱の推定	8
3.3 今後の課題	9
4 まとめ	9
謝辞, 文献	10
付録 サーマクロマトグラフ実験における沈着温度の時間依存性から吸着熱を 推定する簡易方法	11

# 1 緒 言

“軽照射した $UO_2$ および $UO_2 \cdot$ 黒鉛混合粉末を不活性ふん囲気中で加熱するとき放出される核分裂生成ヨウ素”（以下「核分裂ヨウ素」）が、不活性ガス気流中でアルミナに $1000^\circ C$ 付近の高温で沈着することがアルミナを充てん材としたサーモクロマトグラフ実験の結果見出された。<sup>1)</sup> このことは、ガス冷却炉の燃料要素に装備されるインタナルトラップ（燃料外に漏えいする核分裂生成物を炉内で捕獲し、壊変させ、熱経済を高めるなどの目的で使用されるもの）材料としてアルミナを用いることができる可能性を示唆するものである。アルミナに限らず、他のセラミックス材料についても、高温において「核分裂ヨウ素」を沈着させ得る能力に関して調査することが、インタナルトラップ材料の開発の立場から必要なことである。

Hudswell<sup>2)</sup>らは、照射した金属ウラン線を加熱するとき放出される核分裂ヨウ素の、種々なセラミックス材料への吸着および脱離挙動を調べているが、主として空気気流中であり、吸着温度は $200^\circ C$ に限定している。本報告は、13種のセラミックス材料（および2種の金属材料）について、「核分裂ヨウ素」の、ヘリウムをキャリアガスとしたサーモクロマトグラフ実験における沈着挙動を調べたものである。なお、この一部は既に報告した。<sup>3)</sup>

# 2 実 験

## 2.1 実験装置および実験操作

Fig. 1 に示すサーモクロマトグラフ実験装置を用いた。キャリアガス（ヘリウム）は精製装置を通過した後、カラム本体（試料加熱部、クロマトグラフ管よりなる）を経て、オイルブレンダーから外部へ放出される。試料加熱部には、照射アンブル（「核分裂ヨウ素」源。 $UO_2 \cdot$ 黒鉛混合〔重量比1:3〕粉末約 $100mg$ を脱ガス後真空密封した石英製プレーカブルアンブルで、中性子照射後数週間冷却したもの。中性子照射量 $\leq 10^{17} nvt$ ）をあらかじめ設置しておく。鉄心を封入した石英製プレーカを外部磁石によって動かし照射アンブルの下端を破碎したのち、試料加熱炉によって照射アンブルを加熱すると、「核分裂ヨウ素」が照射アンブルを出て、キャリアガス流によって、各セラミックス材料を充てん材としたクロマトグラフ管に導かれ、管内の適当な位置に沈着する。所定の時間後、キャリアガス流を停止し、カラム本体をとりはずして「核分裂ヨウ素」の沈着位置（温度）を、 $^{131}I$ を追跡核種として $\gamma$ 線スペクトロメータによって調べる。沈着位置の時間変化を調べるため、再びカラム本体を装置に設置し、実験を継続できるようにになっている。クロマトグラフ管に温度こう配を持たせるためのクロマト炉は、必要に応じてクロマトグラフ管を均一に $1000^\circ C$ 以上に加熱することができるように、カンタル線の二重コイルヒーターの構造になっている。これは、充てん材の脱ガス処理をクロマトグラフ管に充てんした状態で行ない、脱ガス処理後実験終了まで充てん材が空気にふれることを避けるようにすることが目的である。

## 1 緒 言

“軽照射した $UO_2$ および $UO_2 \cdot$ 黒鉛混合粉末を不活性ふん囲気中で加熱するとき放出される核分裂生成ヨウ素”（以下「核分裂ヨウ素」）が、不活性ガス気流中でアルミナに $1000^\circ C$ 付近の高温で沈着することがアルミナを充てん材としたサーモクロマトグラフ実験の結果見出された。<sup>1)</sup> このことは、ガス冷却炉の燃料要素に装備されるインタナルトラップ（燃料外に漏えいする核分裂生成物を炉内で捕獲し、壊変させ、熱経済を高めるなどの目的で使用されるもの）材料としてアルミナを用いることができる可能性を示唆するものである。アルミナに限らず、他のセラミックス材料についても、高温において「核分裂ヨウ素」を沈着させ得る能力に関して調査することが、インタナルトラップ材料の開発の立場から必要なことである。

Hudswell<sup>2)</sup>らは、照射した金属ウラン線を加熱するとき放出される核分裂ヨウ素の、種々なセラミックス材料への吸着および脱離挙動を調べているが、主として空気気流中であり、吸着温度は $200^\circ C$ に限定している。本報告は、13種のセラミックス材料（および2種の金属材料）について、「核分裂ヨウ素」の、ヘリウムをキャリアガスとしたサーモクロマトグラフ実験における沈着挙動を調べたものである。なお、この一部は既に報告した。<sup>3)</sup>

## 2 実 験

### 2.1 実験装置および実験操作

Fig. 1 に示すサーモクロマトグラフ実験装置を用いた。キャリアガス（ヘリウム）は精製装置を通過した後、カラム本体（試料加熱部、クロマトグラフ管よりなる）を経て、オイルブレンダーから外部へ放出される。試料加熱部には、照射アンブル（「核分裂ヨウ素」源。 $UO_2 \cdot$ 黒鉛混合〔重量比1:3〕粉末約 $100mg$ を脱ガス後真空密封した石英製ブレーカブルアンブルで、中性子照射後数週間冷却したもの。中性子照射量 $\leq 10^{17} nvt$ ）をあらかじめ設置しておく。鉄心を封入した石英製ブレーカを外部磁石によって動かし照射アンブルの下端を破碎したのち、試料加熱部によって照射アンブルを加熱すると、「核分裂ヨウ素」が照射アンブルを出て、キャリアガス流によって、各セラミックス材料を充てん材としたクロマトグラフ管に導かれ、管内の適当な位置に沈着する。所定の時間後、キャリアガス流を停止し、カラム本体をとりはずして「核分裂ヨウ素」の沈着位置（温度）を、 $^{131}I$ を追跡核種として $\gamma$ 線スペクトロメータによって調べる。沈着位置の時間変化を調べるため、再びカラム本体を装置に設置し、実験を継続できるようにになっている。クロマトグラフ管に温度こう配を持たせるためのクロマト炉は、必要に応じてクロマトグラフ管を均一に $1000^\circ C$ 以上に加熱することができるように、カナル線の二重コイルヒーターの構造になっている。これは、充てん材の脱ガス処理をクロマトグラフ管に充てんした状態で行ない、脱ガス処理後実験終了まで充てん材が空気にふれることを避けるようにすることが目的である。

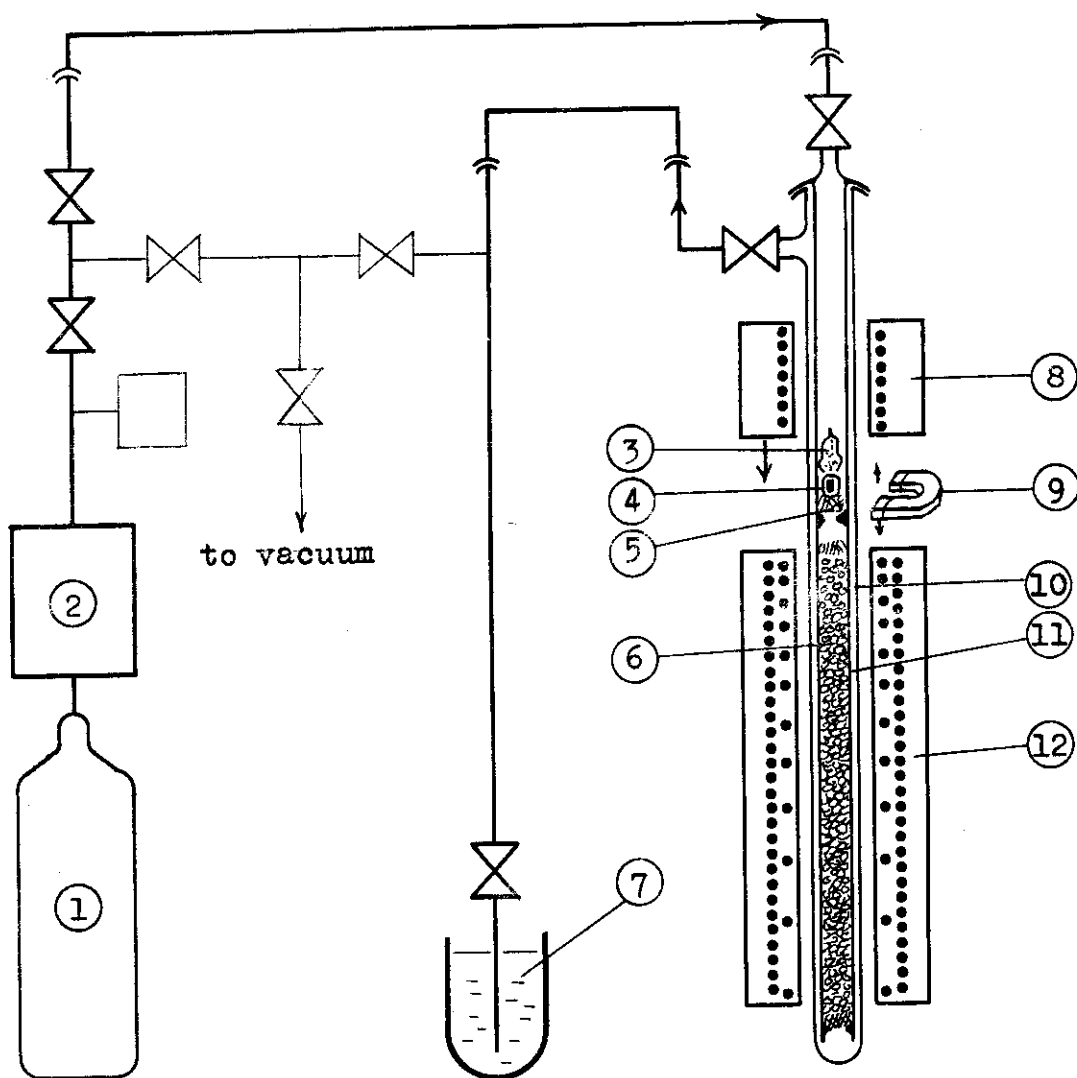


Fig. 1 Apparatus.

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| ① Helium gas cylinder                                     | ⑦ Oil-bubbler.             |
| ② Gas purifier.   | ⑧ Ampoule heating furnace. |
| ③ Irradiated ampoule containing $UO_2$ ·graphite mixture. | ⑨ Magnet.                  |
| ④ Ampoule breaker.  | ⑩ Quartz column.           |
| ⑤ Quartz wool.  | ⑪ Thermochromato-tube      |
| ⑥ Packing material.                                       | ⑫ Thermochromato-furnace   |



## 2.2 充てん材

下に記す13種のセラミックス材料および比較のため、2種の金属材料を充てん材とした。

1. 黒鉛-a 粒径約 $1\mu$ の天然黒鉛粉末で、 $1000^{\circ}\text{C}$ で24時間“脱ガス処理”したものを。
2. 黒鉛-b 上記天然黒鉛粉末を常温空气中でプレスしてペレット状とし、これを破碎して28~50meshの粒としたもの。 $1000^{\circ}\text{C}$ で24時間“脱ガス処理”した。
3. 黒鉛-c SiCを約 $2000^{\circ}\text{C}$ に加熱して得た分解生成黒鉛で、28~50meshの薄片状粒。 $900^{\circ}\text{C}$ で48時間“脱ガス処理”した。
4. 活性炭 市販28~50mesh活性炭。
5. 石英 透明石英管を破碎して得た28~50meshの石英粒。
6. シリカゲル 市販20~30mesh無色シリカゲル。
7. アルミナー-a 市販ガスクロマトグラフ用充てん材料で20~30mesh。 $1000^{\circ}\text{C}$ で1昼夜“脱ガス処理”をした。
8. アルミナー-b  $\text{AlCl}_3$ 溶液にアンモニア溶液を加えて得た $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈澱をろ過洗滌後乾燥し、破碎して28~50meshの粒としたもの。 $900^{\circ}\text{C}$ で一昼夜“脱ガス処理”をした。
9. マグネシア 市販特級マグネシア粉末に水を加えて塊状とし、これを約 $1000^{\circ}\text{C}$ に加熱後、破碎して28~50meshとしたもの。
10. 酸化カルシウム 市販特級塊状酸化カルシウムを破碎して28~50meshとしたもの。
11. 二酸化ウラン 焼結 $\text{UO}_2$ ペレットを破碎して28~50meshとし、これを水素気流中で $1000^{\circ}\text{C}$ に4時間保持して還元処理したものを。
12. ジルコニア 原子炉用金属ジルコニウムをHF溶液に溶解させた後、これにアンモニア水を加えて得た沈澱( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ )をろ過洗滌後乾燥し、破碎して28~50meshとしたもの。 $900^{\circ}\text{C}$ で“脱ガス処理”をした。
13. カオリン 市販カオリン粉末に水を加えて塊状とし、乾燥後破碎して28~50meshとしたもの。 $1000^{\circ}\text{C}$ で一昼夜“脱ガス処理”をした。
14. ステンレス鋼 Type 304 ステンレス鋼塊をドリルせん孔してドリル屑を得、これをふるいにかけて得た28~50meshの薄片状粒。アセトンで脱脂後、 $1000^{\circ}\text{C}$ で2時間“脱ガス処理”をした。
15. 銀 厚さ0.03mmの銀薄片から得た約 $2\times 3\text{mm}$ の大きさのリボン状銀片。

上記文中での“脱ガス処理”は、真空中( $\sim 10^{-3}\text{mmHg}$ )に保持したことを意味する。また上記の各充てん材はクロマトグラフ管に充てん後、各々、必要に応じて脱ガス処理を行なった。

## 2.3 実験結果

結果をTable 1に示す。これらの実験において、キャリアガスの流量は約 $20\text{ml}/\text{min}$ 、クロマトグラフ管の内径は約 $5\text{mm}\phi$ 、温度こう配は約 $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ である。

「核分裂ヨウ素」の沈着温度は、充てん材によって差異が著しい。また同じ充てん材の場合でも、脱ガス処理の程度(Table 1最右欄に記載)によって非常に差が生じている。一般的に言って、脱ガス処理温度の高い、また真空度の高い場合の方が、沈着温度が高くなる傾向が強

Table 1 Fission iodine deposition temperatures on thermochromato-tubes packed with various ceramic or metal granules.

Packing granules	Deposition temperature (°C)			Degas-treatment of packing granules
	time = 1hr,	2hr, 4hr,	others.	
Graphite-a *3	1)	520	---	Rp(1000°C, 4hr)
	2)	---	520+430*1--	Rp(1000°C, 1hr)
Graphite-b *4	---	750	---	Dp(1200°C, 6hr)
Graphite-c *5	1)	330	---	Rp(900°C, 16hr)
	2)	500	---	Rp(1000°C, 19.5hr)+He(1000°C, 1hr)
Activated charcoal	1)	560	535	Rp(930°C, 15hr)
	2)	790	---	Rp(1000°C, 5hr)+He(1000°C, 7.5hr)
	3)	770	695	Rp(1000°C, 6hr)+He(1000°C, 16hr)
Quartz	1)	255	---	Rp(1000°C, 9hr)+He(1000°C, 12hr)
	2)	370	---	Rp(1000°C, 4hr)+He(1000°C, 2.5hr)
	3)	---	370	Dp(1100°C, 7hr)
Silicagel	640	490	330(5hr)	Rp(1000°C, 15hr)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -a *6	1)	880	---	Rp(1000°C, ~1hr)
	2)	855	795	Rp(1000°C, ~1hr)
	3)	~1040*2	880	Rp(1000°C, ~1hr)+He(1000°C, ~1hr)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -b *7	1)	815	630	Rp(920°C, 19hr)
	2)	970	885	Rp(1050°C, 24hr)+He(1050°C, 1hr)
	3)	---	900	Dp(1100°C, 7.5hr)
MgO	1)	870	---	Rp(1000°C, 4hr)
	2)	940	910	Rp(1000°C, 19hr)
	3)	~1040*2	---	Rp(1050°C, 16hr)+He(1050°C, 2hr)
CaO	1)	600	---	Rp(800°C, 16hr)
	2)	895	840	Rp(1000°C, 8hr)
	3)	~1040*2	---	Rp(1050°C, 10hr)+He(1020°C, 13hr)

Table 1 (continued)

Packing granules	time		Deposition temperature (°C)		Degas-treatment of packing granules
	1-hr,	2-hr,	4-hr,	others.	
UO <sub>2</sub>	1)	670	560	---	Rp(1000°C,4hr)
	2)	860	---	780	H <sub>2</sub> (1000°C,2hr)+Rp(1040°C,16hr) +He(1040°C,16hr)
ZrO <sub>2</sub>	1)	960	---	830(2.5hr),690(6.5hr), 600(17hr)	Rp(900°C,16hr)
	2)	895	---	755 633(16hr)	Rp(900°C,16hr)
Kaoline	1)	385	---	---	Rp(1000°C,39hr)
	2)	410	---	445(30min),355(1.8hr)	Rp(1000°C,19hr)+He(1000°C,2hr)
S.steel*8	---	---	610	---	Rp(1000°C,2hr)
Ag	---	---	---	710(3hr)	Rp(900°C,2hr)

Rp : degassing with rotary pump ( $10^{-3}$  torr).

Dp : degassing with diffusion pump ( $10^{-5}$  torr).

He : sweep with helium.

H<sub>2</sub> : sweep with hydrogen.

\*1 two peaks.

\*2 Upper-end temperature in thermochromato-tube.

\*3 Natural graphite powder.

\*4 Natural graphite granules prepared by pressing the powder same as \*3, crushing and sieving.

\*5 Artificial graphite prepared by thermal decomposition of SiC.

\*6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for gas-chromatography.

\*7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by precipitation ( AlCl<sub>3</sub> sol.+NH<sub>4</sub>OH ) and dehydration.

\*8 Type 304 stainless steel.

い。また充てん材をヘリウムでスリーブすることも、沈着温度を高くする効果があるようである。

沈着位置（温度）は実験時間の経過にもなって温度の低い方へ移動するが、ほとんどの場合1つのピークのまま移動する。その典型的な一例をFig. 2 および3に示す。（石英粒、天然黒鉛を充てん材として用いた場合、沈着温度が500°Cより低くなる場合に、2個以上のピークになることがあることが既報<sup>5)</sup>で見出されている。）ピークの形状は充てん材によってまた脱ガス処理の程度によって異なるが、沈着温度の高い場合に鋭い形状になる傾向が見られる。

本実験に用いた充てん材のうちでは、アルミナ、マグネシアおよび酸化カルシウムが、よく脱ガス処理した場合に、1000°C近辺で「核分裂ヨウ素」を沈着させ得ることが分った（実験時間1時間の場合）。

### 3 考 察

#### 3.1 「核分裂ヨウ素」の沈着機構

「核分裂ヨウ素」の沈着温度が充てん材に依存して著しく変化することから、その沈着機構は充てん材表面での物理的な析出、吸着ではなく、充てん材との相互作用にもとづくものであることは明らかである。

セラミックス充てん材の場合、その相互作用とは、「核分裂ヨウ素」の、その放出源から放出されたときの化学形は原子状であると推測される<sup>4)</sup>こと、各充てん材はヨウ素に対して安定な化合物であること、「核分裂ヨウ素」の量が $10^{-9}$  g のオーダーであることおよび一般的に沈着温度（位置）が高く、かつ時間と共に移動することを考えあわせると、充てん材表面での化学吸着であると考えられる。

同じ種類の充てん材を用いた場合でも、脱ガス処理の差異によって沈着温度が著しく変ること、脱ガス温度の高いほど、真空度の高いほど沈着温度が高くなる傾向があることから、「核分裂ヨウ素」は、脱ガス処理によって生成（あるいは増加）する化学吸着点に化学吸着されると考えられる。

石英を充てん材とした時、キャリアガスに酸素を混入させると沈着温度が下り、一部は80°Cに沈着することが報告されている。<sup>5)</sup> 本実験においても、マグネシアあるいは酸化カルシウムを充てん材として、「核分裂ヨウ素」を高温に沈着させた後、キャリアガスに酸素を混入させたところ、「核分裂ヨウ素」は高温での沈着位置を速やかに離れ、約80°C付近に沈着した。

これらの挙動は、酸素が化学吸着点に吸着され、化学吸着点表面密度を下げてしまうため、「核分裂ヨウ素」の一部または全部が化学吸着され得ず物理吸着によって約80°C付近に沈着すると解釈できる。

金属材料（type 304ステンレス鋼および銀）を充てん材に用いた場合、キャリアガスに少量の酸素があっても上述のセラミックス材料の場合ほど影響をうけず、沈着温度はさほど低下しなかった。これは、金属材料の場合、セラミックス材料と異なって、化学吸着点の表面密度

い。また充てん材をヘリウムでスリーブすることも、沈着温度を高くする効果があるようである。

沈着位置（温度）は実験時間の経過にもなって温度の低い方へ移動するが、ほとんどの場合1つのピークのまま移動する。その典型的な一例をFig. 2 および3に示す。（石英粒、天然黒鉛を充てん材として用いた場合、沈着温度が500°Cより低くなる場合に、2個以上のピークになることがあることが既報<sup>5)</sup>で見出されている。）ピークの形状は充てん材によってまた脱ガス処理の程度によって異なるが、沈着温度の高い場合に鋭い形状になる傾向が見られる。

本実験に用いた充てん材のうちでは、アルミナ、マグネシアおよび酸化カルシウムが、よく脱ガス処理した場合に、1000°C近辺で「核分裂ヨウ素」を沈着させ得ることが分った（実験時間1時間の場合）。

### 3 考 察

#### 3.1 「核分裂ヨウ素」の沈着機構

「核分裂ヨウ素」の沈着温度が充てん材に依存して著しく変化することから、その沈着機構は充てん材表面での物理的な析出、吸着ではなく、充てん材との相互作用にもとづくものであることは明らかである。

セラミックス充てん材の場合、その相互作用とは、「核分裂ヨウ素」の、その放出源から放出されたときの化学形は原子状であると推測される<sup>4)</sup>こと、各充てん材はヨウ素に対して安定な化合物であること、「核分裂ヨウ素」の量が $10^{-9}$  g のオーダーであることおよび一般的に沈着温度（位置）が高く、かつ時間と共に移動することを考えあわせると、充てん材表面での化学吸着であると考えられる。

同じ種類の充てん材を用いた場合でも、脱ガス処理の差異によって沈着温度が著しく変ること、脱ガス温度の高いほど、真空度の高いほど沈着温度が高くなる傾向があることから、「核分裂ヨウ素」は、脱ガス処理によって生成（あるいは増加）する化学吸着点に化学吸着されると考えられる。

石英を充てん材とした時、キャリアガスに酸素を混入させると沈着温度が下り、一部は80°Cに沈着することが報告されている<sup>5)</sup>。本実験においても、マグネシアあるいは酸化カルシウムを充てん材として、「核分裂ヨウ素」を高温に沈着させた後、キャリアガスに酸素を混入させたところ、「核分裂ヨウ素」は高温での沈着位置を速やかに離れ、約80°C付近に沈着した。

これらの挙動は、酸素が化学吸着点に吸着され、化学吸着点表面密度を下げたため、「核分裂ヨウ素」の一部または全部が化学吸着され得ず物理吸着によって約80°C付近に沈着すると解釈できる。

金属材料（type 304ステンレス鋼および銀）を充てん材に用いた場合、キャリアガスに少量の酸素があっても上述のセラミックス材料の場合ほど影響を受けず、沈着温度はさほど低下しなかった。これは、金属材料の場合、セラミックス材料と異なって、化学吸着点の表面密度

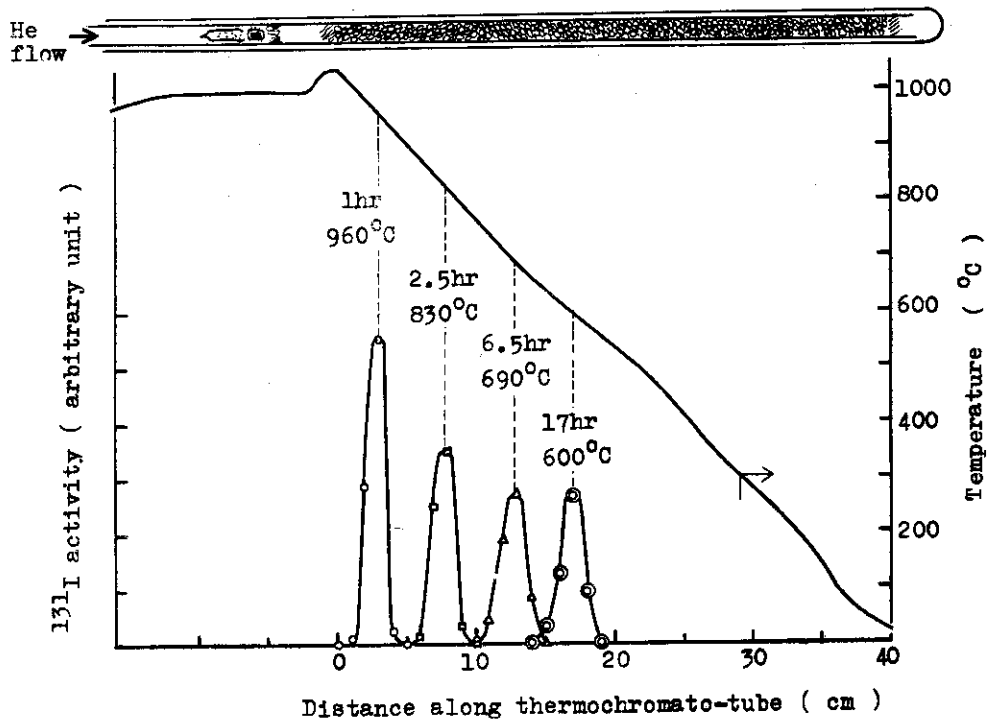


Fig. 2 Time dependence of fission iodine deposition temperature on  $\text{ZrO}_2$  granules.

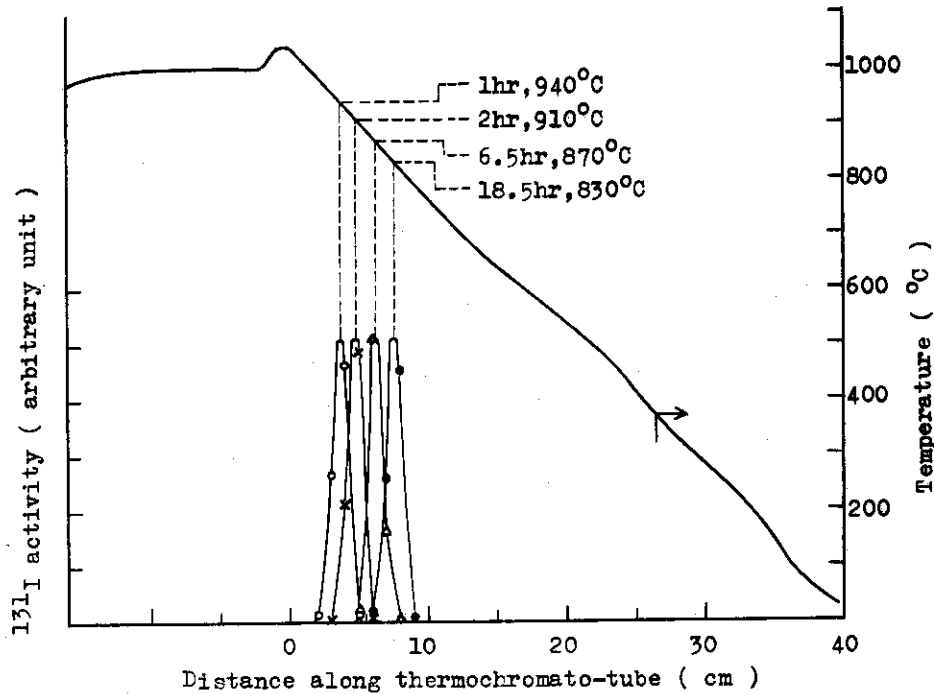


Fig. 3 Time dependence of fission iodine deposition temperature on  $\text{MgO}$  granules.

が非常に大きいためとするのが一解釈であるが、「核分裂ヨウ素」が金属材料と化学結合して酸素に対して安定でかつ、蒸気圧の低いヨウ素化合物となるためであるという可能性や、金属材料内部へ「核分裂ヨウ素」が一部、拡散固溶するためであるという可能性もある。またステンレス鋼の場合、酸素のゲッターとして働き、クロマトグラフ管入口部分で酸素が除去されてしまう可能性もある。この点については未解決である。

### 3.2 吸着熱の推定

サーモクロマトグラフ管のような、温度こう配を持つ管内での沈着物質の移動速度は、一般には、温度こう配、沈着物質のキャリアガス中での拡散係数、キャリアガス流量、充てん材の粒形状、空げき率などに加えて、もし沈着物質が少量で、充てん材への沈着が単一層以下であるならば、充てん材の表面積、沈着物質の充てん材への吸着熱の関数である。本実験の場合のように充てん材への沈着機構が化学吸着点による化学吸着であると推定される場合には、充てん材の表面積よりも、充てん材の表面にある化学吸着点の表面密度の関数となり、この場合吸着熱は化学吸着熱となる。時間の関数としての沈着温度を推測する理論的取扱いについては二つの報告<sup>6,7)</sup>があるが、本実験では未知の要因（化学吸着点密度等）のためその適用ができない。しかし、これらの理論を離れても、二三の簡単な仮定を置くことによって、吸着熱については、沈着温度の時間依存性から、その大体の大きさを知ることができる。その方法の内容については付録を参照されたい。この方法を、本実験中、時間と沈着温度の関係のデータをとることのできた充てん材について適用し、吸着熱を推定した。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Heat of adsorption of fission iodine on various ceramic granules (calculated from time dependence of the deposition temperature on thermochromato-tube).

Packing granules		Heat of adsorption (kcal/mol)	Degas-treatment of packing granules
Activated charcoal	1)	45	Rp(930°C, 15hr)
	2)	40	Rp(1000°C, 5hr)+He(1000°C, 7.5hr)
	3)	42	Rp(1000°C, 6hr)+He(1000°C, 16hr)
Silicagel		10	Rp(1000°C, 15hr)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -a	2)	65	Rp(1000°C, ~1hr)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -b	1)	19	Rp(920°C, 19hr)
	2)	40	Rp(1050°C, 24hr)+He(1050°C, 1hr)
MgO	1)	10	Rp(1000°C, 4hr)
	2)	80	Rp(1000°C, 19hr)
CaO	1)	50	Rp(800°C, 16hr)
	2)	35	Rp(1000°C, 8hr)
UO <sub>2</sub>	1)	14	Rp(1000°C, 4hr)
	2)	48	H <sub>2</sub> (1000°C, 2hr)+Rp(1040°C, 16hr)+He(1040°C, 16hr)
ZrO <sub>2</sub>	1)	15	Rp(900°C, 16hr)
	2)	25	Rp(900°C, 16hr)
Kaoline		15	Rp(1000°C, 39hr)

吸着熱の大きさは充てん材によって異なる。また充てん材が同じでも脱ガス処理の差異によって非常に異なる場合もある。このことは、充てん材の表面に生成する化学吸着点の種類が必ずしも一種類でなく、脱ガス処理の程度が異なれば異った吸着熱の化学吸着点が生成することがあることを示唆している。いずれにしろ、推定した吸着熱は物理吸着熱の範囲より大きい場合がほとんどで、とくに、マグネシア、アルミナ、および酸化カルシウムの場合に非常に大きい吸着熱の推定値を得た。これらのセラミックス材料の場合は、脱ガス処理を充分に行なうと1000°C以上の温度に沈着することもあり (Table 1 参照)、充分な脱ガス処理によって吸着熱もさらに高くなる可能性が強い。

### 3.3 今後の課題

本実験に用いたセラミックス材料への「核分裂ヨウ素」の沈着機構が化学吸着であると推定されること、また本実験の「核分裂ヨウ素」量が非常に少量 ( $\sim 10^{-9}$  g) であることから、これらセラミックス材料の高温での「核分裂ヨウ素」吸着容量は必ずしも大きくないとも考えられる。インタナルトラップ材として実用し得るためには、この吸着容量の検討が必要である。

吸着容量に関連して、キャリアガス中に含まれる不純物ガスの種類、濃度が吸着性能に与える影響についても調査する必要がある。

化学吸着点の表面密度が小さい場合には充てん材中の不純物が化学吸着点の形成に大きい役割をはたす可能性もあり、充てん材中の不純物濃度の影響についても調べる必要があると考えられる。

## 4 ま と め

軽照射した  $UO_2$ ・黒鉛混合粉末を高温に加熱するとき放出される核分裂ヨウ素の、ヘリウムをキャリアガスとするサーモクロマトグラフにおける沈着挙動を、13種のセラミックス材料 (および2種の金属材料) をクロマトグラフ管充てん材として調べた。

沈着温度は充てん材によって各々異なり、同じ充てん材でも、充てん材の脱ガス処理が異なると差異を生じた。良く脱ガス処理したマグネシア、アルミナおよび酸化カルシウムが1000°C付近に核分裂ヨウ素を沈着させ得ることを見出した。沈着位置 (温度) は時間とともに低温方向に移動した。

セラミックス充てん材への核分裂ヨウ素の沈着機構は化学吸着であると推定される。この仮定のもとで、沈着温度の時間依存性から吸着熱の大きさを推定する簡易計算方法を考案し、これによってそれぞれのセラミックス充てん試料への吸着熱を推定した。上記三種の充てん材への吸着熱は50 kcal/mol以上であることを見出した。

インタナルトラップ材としての実用性を判断するためには、さらに、これら材料の「核分裂ヨウ素」吸着性能を、吸着容量、キャリアガス中の不純物ガスの影響、充てん材含有不純物の影響等の面から検討する必要があると思われる。



吸着熱の大きさは充てん材によって異なる。また充てん材が同じでも脱ガス処理の差異によって非常に異なる場合もある。このことは、充てん材の表面に生成する化学吸着点の種類が必ずしも一種類でなく、脱ガス処理の程度が異なれば異った吸着熱の化学吸着点が生成することがあることを示唆している。いずれにしろ、推定した吸着熱は物理吸着熱の範囲より大きい場合がほとんどで、とくに、マグネシア、アルミナ、および酸化カルシウムの場合に非常に大きい吸着熱の推定値を得た。これらのセラミックス材料の場合は、脱ガス処理を充分に行なうと1000°C以上の温度に沈着することもあり (Table 1 参照)、充分な脱ガス処理によって吸着熱もさらに高くなる可能性が強い。

### 3.3 今後の課題

本実験に用いたセラミックス材料への「核分裂ヨウ素」の沈着機構が化学吸着であると推定されること、また本実験の「核分裂ヨウ素」量が非常に少量 ( $\sim 10^{-9}$  g) であることから、これらセラミックス材料の高温での「核分裂ヨウ素」吸着容量は必ずしも大きくないとも考えられる。インタナルトラップ材として実用し得るためには、この吸着容量の検討が必要である。

吸着容量に関連して、キャリアガス中に含まれる不純物ガスの種類、濃度が吸着性能に与える影響についても調査する必要がある。

化学吸着点の表面密度が小さい場合には充てん材中の不純物が化学吸着点の形成に大きい役割をはたす可能性もあり、充てん材中の不純物濃度の影響についても調べる必要があると考えられる。

## 4 ま と め

軽照射した  $UO_2$ ・黒鉛混合粉末を高温に加熱するとき放出される核分裂ヨウ素の、ヘリウムをキャリアガスとするサーモクロマトグラフにおける沈着挙動を、13種のセラミックス材料 (および2種の金属材料) をクロマトグラフ管充てん材として調べた。

沈着温度は充てん材によって各々異なり、同じ充てん材でも、充てん材の脱ガス処理が異なると差異を生じた。良く脱ガス処理したマグネシア、アルミナおよび酸化カルシウムが1000°C付近に核分裂ヨウ素を沈着させ得ることを見出した。沈着位置 (温度) は時間とともに低温方向に移動した。

セラミックス充てん材への核分裂ヨウ素の沈着機構は化学吸着であると推定される。この仮定のもとで、沈着温度の時間依存性から吸着熱の大きさを推定する簡易計算方法を考案し、これによってそれぞれのセラミックス充てん試料への吸着熱を推定した。上記三種の充てん材への吸着熱は50 kcal/mol以上であることを見出した。

インタナルトラップ材としての実用性を判断するためには、さらに、これら材料の「核分裂ヨウ素」吸着性能を、吸着容量、キャリアガス中の不純物ガスの影響、充てん材含有不純物の影響等の面から検討する必要があると思われる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な助言と支援をいただいたFP研究室長木谷 進氏ならびに同研究室員各位に深く謝意を表します。

文 献

- 1) Yajima S., Shiba K. and Handa M. : Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 253 (1963)
- 2) Hudswell F., Furby E., Simons J. G. and Wilkinson K. L. : AERE-R 3183 (1960)
- 3) 矢島聖使, 福田健, 柴是行, 半田宗男, 昭和41年日本原子力学会年会要旨集 F-14
- 4) Fukuda T., Handa M. and Shiba K. : JAERI-M 5846 (1974)
- 5) Yajima S., Shiba K. and Handa M. : Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 278 (1963)
- 6) Collins R. D. : CONF-650407 p.p. 1110~1113 (1965)
- 7) Castlman A. W. Jr., Tang I. N. and Munkelwitz H. R. : BNL-9173 (1965)

## 付録 サーモクロマトグラフ実験における沈着温度の 時間依存性から吸着熱を推定する簡易方法

クロマトグラフ管の温度こう配は直線的であるとし、また、このこう配は十分ゆるやかで、沈着物質のキャリアガス中での拡散は小さいと仮定する。すなわち沈着物質の移動の源動力はキャリアガスの流れであると仮定する。温度こう配を  $\alpha$ 、管の入口温度を  $T_{in}$  とすると、管の入口からの距離  $x$  における温度  $T$  は(1)式で表わせる。

$$T = T_{in} - \alpha x \quad (1)$$

さて、上述の仮定のもとで、沈着物質の移動速度  $dx/dt$  は

$$\frac{dx}{dt} = k f(T) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2)$$

で表わせる。ここで  $t$  は時間、 $R$  は気体定数、 $E_d$  は吸着熱、 $f(T)$  はキャリアガスの位置  $x$  における線速に比例する係数で、管入口位置で 1 である。 $k$  は定数で、キャリアガスの質量流量、充てん材の空けき率、形状、吸着点表面密度などによって定まる。

$t = 0$  のとき  $x = 0$  ( $T = T_{in}$ ) であるとすれば、(1)、(2)式より

$$t = \frac{1}{k\alpha} \int_{T_{in}}^T \frac{dT}{-f(T) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)} \quad (3)$$

となる。 $f(T)$  は以下に述べるようにして定める。

本実験条件下ではキャリアガス流は粘性流領域であると考えられるから、まず粘性流に対するハーゲン・ポアズイユの法則にしたがって

$$Q = \frac{k_2 a^4}{\eta} \frac{dP}{dx} \quad (4)$$

ここで、 $Q$  は体積流量、 $\eta$  は粘性係数、 $a$  はクロマトグラフ管の実効半径、 $P$  はキャリアガスの圧力、 $k_2$  は定数である。クロマトグラフ管の各部を流れるキャリアガスの質量流量は一定であるから(4)式の両辺に  $P/T$  をかけると

$$\frac{PQ}{T} = \frac{k_2 P a^4}{\eta T} \frac{dP}{dx} = \text{constant} \quad (5)$$

となる。(1)式と(5)式から

$$P = \left\{ P_{in}^2 - \frac{\int_{T_{in}}^T \eta T dT}{\int_{T_{in}}^{T_{out}} \eta T dT} (P_{in}^2 - P_{out}^2) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

を得る。ここで  $P_{in}$  は入口圧力、 $P_{out}$  は出口圧力、 $T_{out}$  は出口温度である。ところでサザランドの式、

$$\eta = \frac{k_3 T^{\frac{3}{2}}}{C+T} \quad (7)$$

が成立つ。ここで  $k_3$ 、 $C$  は気体によって定まる係数で、ヘリウムの場合、 $\eta$  の単位をポアズとすれば、 $C = 97.6$ 、 $k_3 = 15.13 \times 10^{-6}$  であり、 $T$  を与えれば  $\eta$  は定まる。さて、

$$\frac{f(T) \cdot \pi a^2 \cdot P}{T} = \text{constant} \quad (8)$$

であり、かつ、入口において  $f(T_{in}) = 1$  であるので、(6)式より

$$f(T) = \frac{T}{T_{in}} \left[ 1 - \frac{\int_{T_{in}}^T \eta T dT}{\int_{T_{in}}^{T_{out}} \eta T dT} \left\{ 1 - \left( \frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^2 \right\} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (9)$$

を得る。すなわち、(3)式の中の  $f(T)$  は、 $T_{in}$ 、 $T_{out}$ 、 $P_{in}$ 、 $P_{out}$  を与えれば(7)、(9)式によって、 $T$  の関数として与えられる。

したがって、(3)式中の積分項は、 $T_{in}$ 、 $T_{out}$ 、 $P_{in}$ 、 $P_{out}$  および  $E_d$  を与えれば定まるが、簡単な式としては表わせない。しかし、(3)式の両辺の対数をとって、

$$\ln t = \ln \int_{T_{in}}^T \frac{dT}{-f(T) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)} + \ln k \alpha \quad (10)$$

とおけば明らかなように、 $t$  と  $T$  の関係をセミログ方眼紙に画く（横軸を時間の対数、縦軸を温度として）と、 $T_{in}$ 、 $T_{out}$ 、 $P_{in}$ 、 $P_{out}$  および  $E_d$  が一定ならば、 $k \alpha$  が変わっても曲線の形は変わらないで左右に平行移動するだけとなる。

本実験では、 $T_{in}$ 、 $T_{out}$ 、 $P_{in}$  は一定であり  $P_{out}$  は測定できる。そこで、これらの値に対して、 $\ln k \alpha = 0$  の場合の種々な  $E_d$  に対する  $t$  と  $T$  の関係を(7)、(9)および(3)式にもとずいて計算機によって数値計算して、セミログ方眼紙に多数の曲線として画いておく。ついで実測の  $t$  と  $T$  のデータ点群がどの曲線に最も合致するかを曲線を左右にずらせて選びだせば、 $E_d$  が定まる。その例を Fig. 4 に示す。

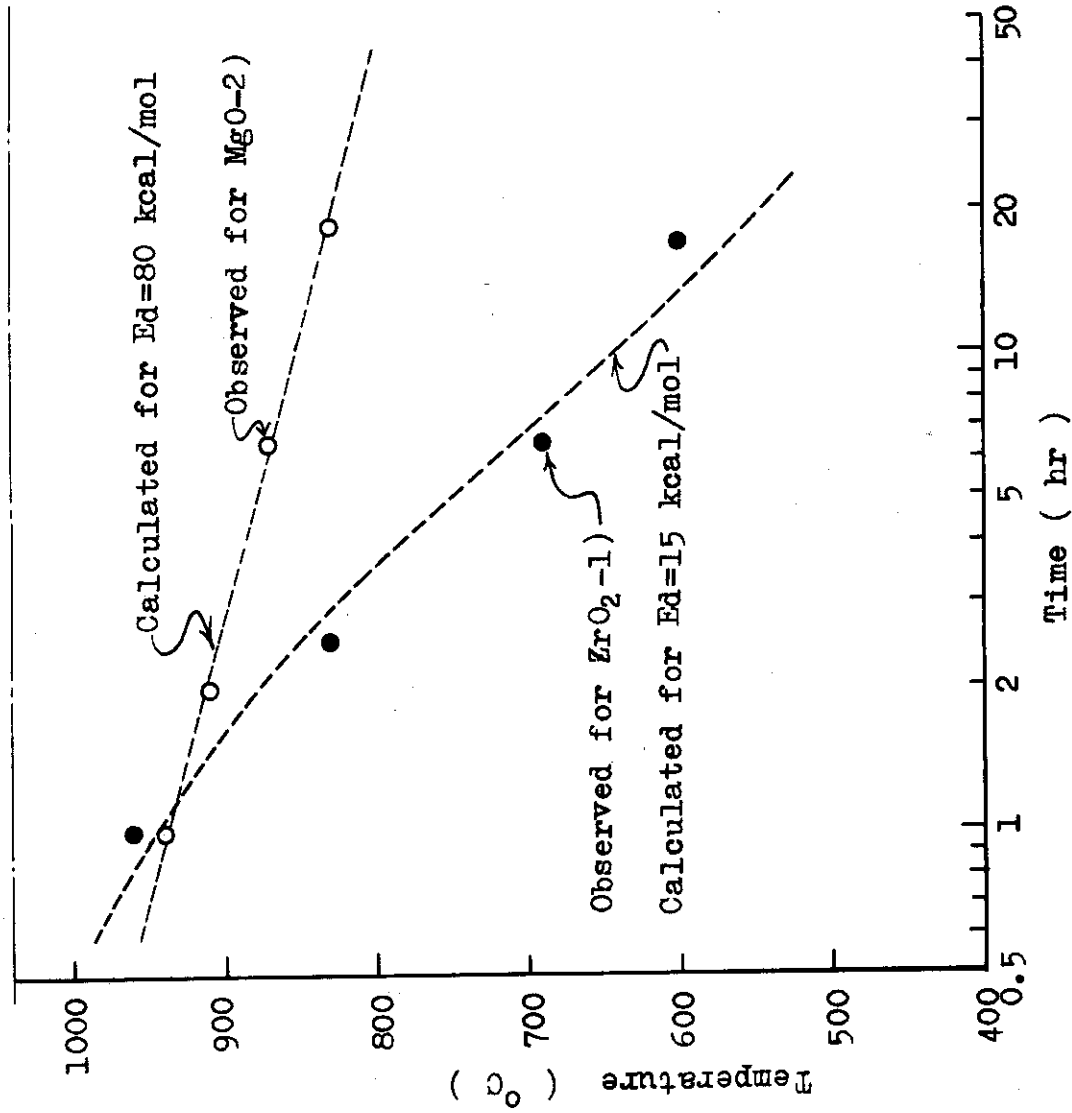


Fig. 4 Estimation of Ed ( heat of adsorption ) from time dependence of deposition temperature.