

工
書 J-168-79-01

資料は 年 月 日付けで登録区分、
決定する。 02. 3. 20 [技術情報室]

ゼオライト封入法によるクリプトン85
ガス貯蔵の研究(Ⅱ)

昭和54年3月

山梨大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



1. まえがき

昭和52年度において、高温・高圧容器を試作し、その試運転ならびにArガスのゼオライト3

Aによる封入試験の一部を行った。

53年度においては引き続きArならびにKrガスを用いて封入条件の探索、イオン交換ゼオラ

イトへの封入および封入ゼオライトからのリーク試験の一部を行った。

また、封入方式として外熱式あるいは内熱式が考えられるが、それらの比較検討をも行った。

2. 封入実験

2. 1 ゼオライト3Aの前処理方法

昨年度の試験においてもゼオライトの前処理によって封入量が異なってくることが予想されたので、前処理方法の検討を行った。

空気中で保存してあるゼオライト3Aを種々の温度で所定の時間(5時間)加熱した時の減量を表1.およびFig.1.に示す。試料の処理として2方法を試みた。すなわち、(a)試薬瓶に保存してあるものを直接処理する方法、および(b)試薬瓶から取り出し、乾燥器中で 80°C に加熱したものを、デシケーター中で室温まで放冷した試料を上述のように処理する方法である。

(a)の方法では 500°C でほぼ一定になるように見える。 600°C 以上加熱した場合にはゼオライト構造が破壊されるものと思われるので、 500°C の処理温度が適当だと思われる。

(b)の方法では(a)の方法に比較して、減量が多く、また減量曲線の勾配が急である。このことは 80°C での加熱処理がゼオライトを活性化することを意味している。すなわち活性化されたゼオライトがデシケーター中での放冷中にデシケーター中の水分あるいはガスを吸着してしまうことを示しているのではないかと思われる。このことは活性化したゼオライトは空気中の水分等を急速に、また多量吸着する性質をもつようになるのではないかと思われるので、活性化したゼオライトの取扱いには注意する必要があることを示している。

(a)の方法で、加熱時間を15時間にしたデータをもFig.1.に示してあるが、5時間加熱よりは多少減量が多い。このことは5時間では未だ完全に脱水が終っていないことを示しているが、15時間加熱脱水する必要があるかは、今後の検討する課題になるかも知れない。

結論として、 500°C で処理することが望ましく、加熱脱水し活性化したゼオライトの取扱いは慎重に迅速に行うことが必要である。

2. 2 ゼオライト3Aへの封入実験

2. 2. 1 Arガス封入実験および結果

封入時の最適条件を求めるためまずArガスを用いて行った。ゼオライト3Aは前処理を 500°C で加熱脱水したのち、 200°C まで電気炉中で放冷後、デシケーターに移し、秤量後高温高压容器に入れ、容器内を排気してArガスを満たした。所定の圧力・温度で所定時間封入したのち、高圧を保ったまま室温まで放置し、その後取り出した。封入量はその重量増より求めた。その結果をFig 2.に示す。これからもわかるように、温度が高く、圧力が高いほど封入量が増えている。 $300^{\circ}\text{C} \cdot 1000\text{ atm}$ における封入量は $400^{\circ}\text{C} \cdot 500^{\circ}\text{C}$ に対して大きい値を示している。これは後述するKrガスの場合にも同様な傾向がみられており、検討する必要があると思われる。 $500^{\circ}\text{C} \cdot 1000\text{ atm}$ で大体 $50\text{ cm}^3\text{ STP g}^{-1}$ 位であり、R. A. Brown⁽¹⁾らによる値とほぼ一致している。昨年度の試験と比較すると、かなりの量が封入されており、これはゼオライトの前処理による相違であると思われる。

2. 2. 2 Krガス封入実験および結果

実験方法、処理などは上述のArガスの場合と同様である。実験温度および圧力は $300^{\circ}\text{C} \cdot 400^{\circ}\text{C} \cdot 600^{\circ}\text{C}$ および 1000 atm のみである。その結果をFig 3および表2に示す。これから分かるように、この実験でも前述したArガスの場合と同様に $300^{\circ}\text{C} \cdot 1000\text{ atm}$ の方が、 $400^{\circ}\text{C} \cdot 1000\text{ atm}$ より封入量が多くなっている。慎重に検討する必要があると思われる。 $400^{\circ}\text{C} \cdot 1000\text{ atm}$ の $47.7\text{ cm}^3\text{ STP g}^{-1}$ の値はR. A. Brownらの値と近い値である。

2. 2. 3 イオン交換ゼオライトによるKrガスの封入実験

ゼオライト3Aを Li^+ イオン・ Rb^+ イオンおよび Cs^+ イオンを用いて、イオン交換を行った。

実験方法：各々金属塩化物0.2N溶液200ml中にゼオライト3Aを5g入れ、 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ で5時間攪拌しながらイオン交換を行った。イオン交換後ゼオライトと溶液を分離し、溶液中のナトリウムイオンを蛍光分光分析で定着し、その交換率を求めた。イオン交換したゼオライトは 120°C で15時間乾燥し、これをデシケーター中で放冷後、 500°C で加熱脱水し、Krガスの封入を行った。その結果を表3に示す。

Li^+ ・ Rb^+ および Cs^+ のイオン半径は夫々 0.7 \AA ・ 1.52 \AA および 1.7 \AA であり、 Na^+ イオンより大きい Rb^+ および Cs^+ イオン交換体の場合は封入量は少なく、また Li^+ では小さいので多くなっている。

(1) R. A. Brown et al 14th ERAD Air Cleaning Cnf.

3. リーフ試験

Krガスを封入したゼオラルトからのリーフ試験を行った。実験方法はKrガスを封入してあるゼオラルト約0.2gを石英容器中に取り、これを $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mmHgの真空装置に装着する。所定温度になった時、水銀マンometersの容積を読む方法によった。

用いたゼオライトは $300^{\circ}\text{C} \cdot 1000$ atmでKrガスを封入したものである。封入量は $52 \text{ cm}^3 \text{ STPg}^{-1}$ のものである。その結果をFig4に示す。図からもわかるように 150°C まではガスの発生はほとんどみられず、 150°C になって急激に発生した。また、 400°C 以上の温度でも急激なリークがみられた。この試料は 300°C で封入したものであるから、本来ならば 300°C で全部リークするであろうと思っていたが、 500°C 位までリークがみられた。これは昇温速度が少し速くtime-lagを起こしているためではないかと思われる。

4. 封入方式の検討

4. 1 封入方法

封入方式としてゼオライトが入っている容器を(1)外部より加熱して所定の温度・圧力に保持する外熱式、(2)容器内部に、既に内有している加熱部分により所定の温度・圧力にする内熱式の2方式が考えられる。

本研究においては、単純な構造で、試料室が広く使用できるという点を考慮して外熱式を採用して現在まで実験を進めてきた。現在までの実験結果から、この方式の問題点として考えられる点は、 $50^{\circ}\text{C} \cdot 1000 \text{ atm}$ を目標としてきているので、(1)容器自身の材料強度、(2)パッキンを用いるので、そのシール方式などがある。

(1)容器自身の材料強度としては現在まで 40°C までは何回も実験を試みているが、 50°C としては数回用いたが、多少問題があるように見える。

その問題点は 40°C の実験で1~2回焼き付けらしい現象が観察されている。しかし、この点は後述するようなパッキンの材質によって容器の締め具合の強さが幾分違うように思えるので、この点と関連してどのようにみてよいかは未だ明らかでないので、パッキンの材質によっては焼き付けの心配はないかもしれないが未だはっきりしていない。

(2)シール方式 最初設計したシール方式はFig5に示してあるようなものであり、2枚のパッキンが使用されており、実験毎にこの2枚のパッキンを取り換える必要があった。というのはパッキンが変形して2度と使用できないためであった。このパッキンの取替えには非常に時間と手間がかかり、最悪な状態の時には旋盤を用いてパッキンを取り除くようなことが何回か生じた。そこでパッキングの形状およびシール方式をFig6のように改善した。すなわちパッキンを2枚使用し、銅パッキンを下側に、軟鋼パッキンを上部に用い、プラグを押し付けることで銅パッキンに塑性変形を起こさせ、低温で(室温 -15°C ぐらい)のシールとし、高温になると容器内の圧力が高くなるので、軟鋼パッキンによる自きん作用によるシールをするということである。何回かの実験を試みたが、軟鋼パッキンを用いているので、プラグを押し込むためのナットの締め具合が、種々締め付ける工具類の開発を行なざるをえない状態になった。締め具合の開発と同時にパッキンの材料の選択をもあわせて行ない、現在は軟鋼パッキンの代りに銅パッキンを用いること、および新しい工具の開発により、シールの問題も十分改善され、ある程度満足のいくものとなった。ただし、現在までのところ、 $40^{\circ}\text{C} \cdot 1000 \text{ atm}$ という条件までであり、 50°C についてはこの方式では未だ実験を行っていない。

上述のように種々改善を行ない、外熱式でも一応の成果が得られるようになった。しかし、次の

ような点に未だ問題が残るように思われる。

- (1) 銅パッキンを毎回取替える必要がある。
- (2) 高圧容器の高温(500°C)における繰返し使用による疲労の問題
- (3) 適切な締め具合があったとしても、自動制御する締め具合の強さの判定

内熱式について

内熱式による封入については54年度において実験を行う予定であるので、実験経験はないので詳細な点について述べることは出来ないが、使用したことが1~2回あるので特徴について説明する。

外熱式と異なり容器内に加熱部分を含有させているので、外壁は水冷することができる。この結果、パッキン材料・シール方式などは外熱式と比較すると問題点は少ないと思われる。ただし、外熱式より幾分大きな装置となり、建設費も多少高くなる。

結論として、パッキン材料・シール方式などを考慮にいれ、またナットを無人で締めることなどを考慮すると、内熱式を採用した方が良いのではないかとと思われる。

4.2 残存ガスの回収方法

所定の温度・圧力でクリプトンガスを封入後、高圧は保持しておいて温度だけを室温にまで下げ、その後約400~500 atmで残存するガスは回収系統を通じて、元のポンプあるいは回収用ポンプに所定の圧力まで回収する。その後未だ残存しているガスはより低温のポンプへ回収するか、イオンポンプを用いて回収ポンプへ回収する。

回収後は窯業ガスあるいはArガスを用いて容器内部の洗浄をし、これらのガスはガス回収・分離装置へ回収・分離・精製を行う。

表1 ゼオライトの加熱減量

温 度(C)	(b) ○ — (mg)	(a) △ — (mg/g)	保 持 時 間
2 0 0	2 9. 8 6	1 7. 8 4	5
3 0 0	5 6. 2	2 7. 3 5	5
4 0 0	6 8. 9 5	2 7. 0 4	5
5 0 0	7 7. 1	3 0. 5 5	5
5 0 0		2 8. 8 9	5
5 0 0		3 0. 1	5
5 0 0		3 9. 3 5 5	5

表2 Kr gas 封入量

温 度	圧 力	時 間	封入量 cm^3/g
300°C	600 atm	5	45
300	1,000	5	49.52
400	1,000	5	48

表3 イオン交換体での封入量

交換イオン	交 換 率	温 度	圧 力	封入量 $cm^3 STP g^{-1}$
Li ⁺	90%	400°C	1,000 atm	56.1
Rb ⁺	76%	400	1,000	47.7
Cs ⁺	74%	400	1,000	22.3

Fig 1. 3Aの加熱減量曲線

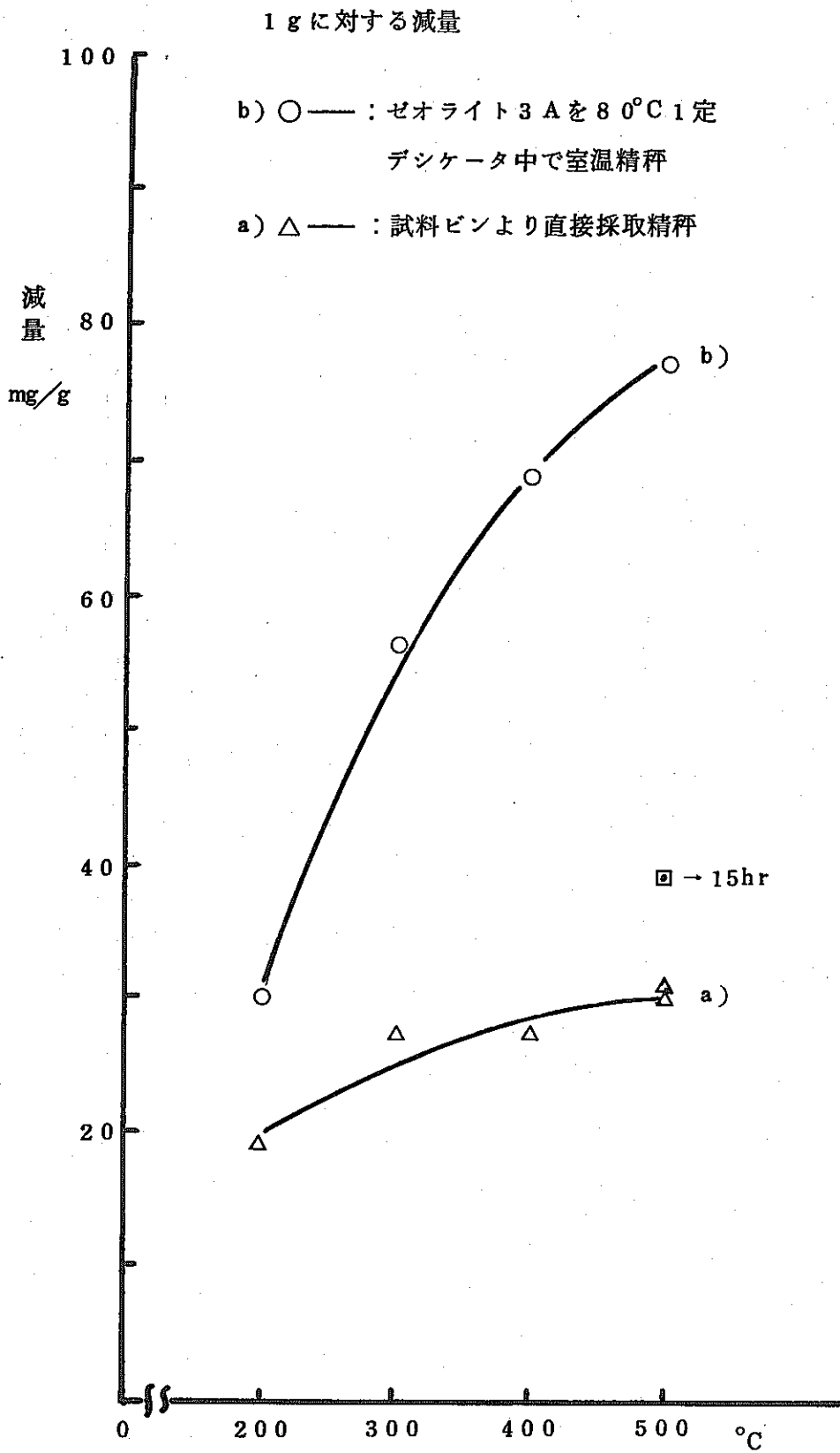
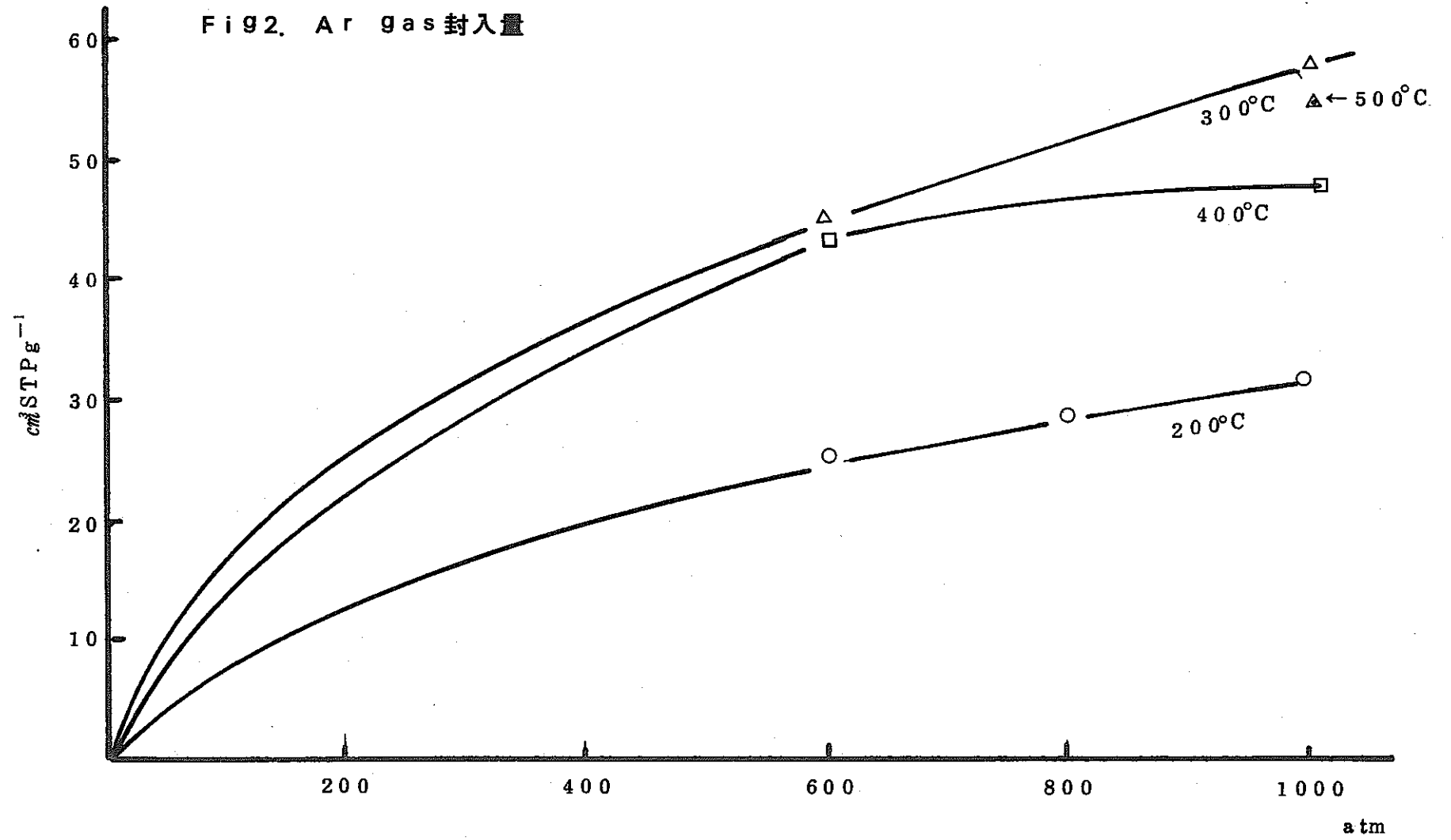


Fig2. Ar gas 封入量



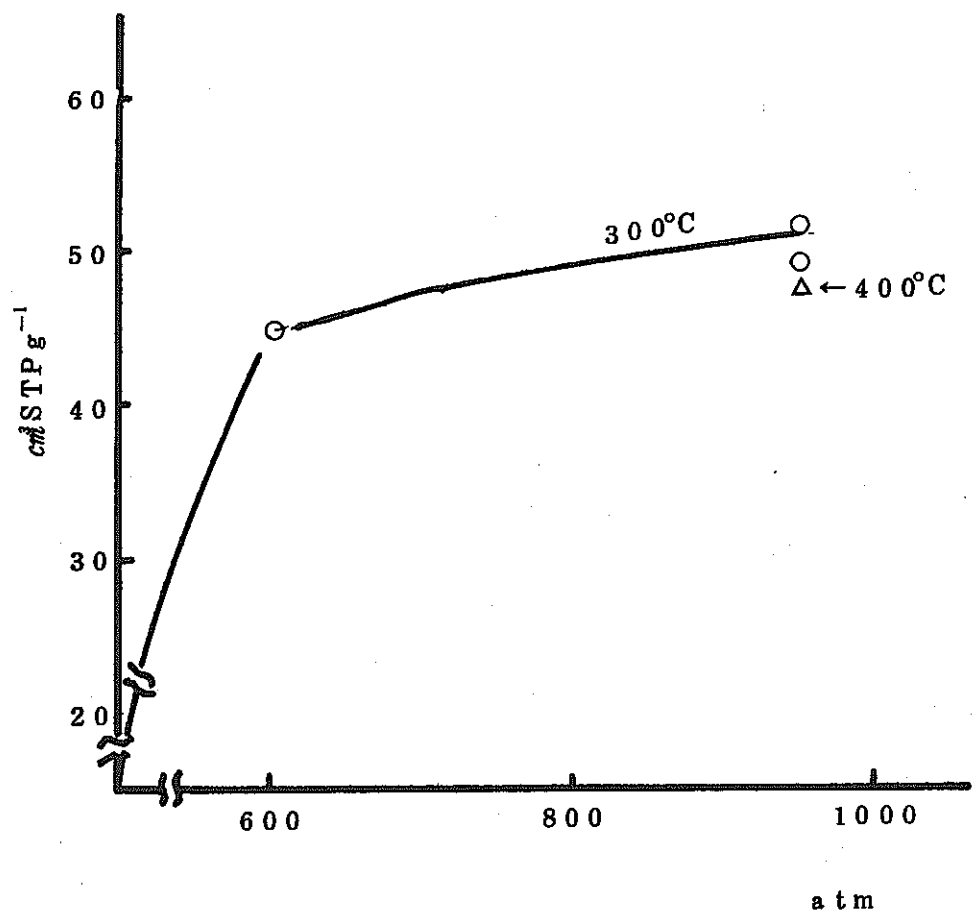
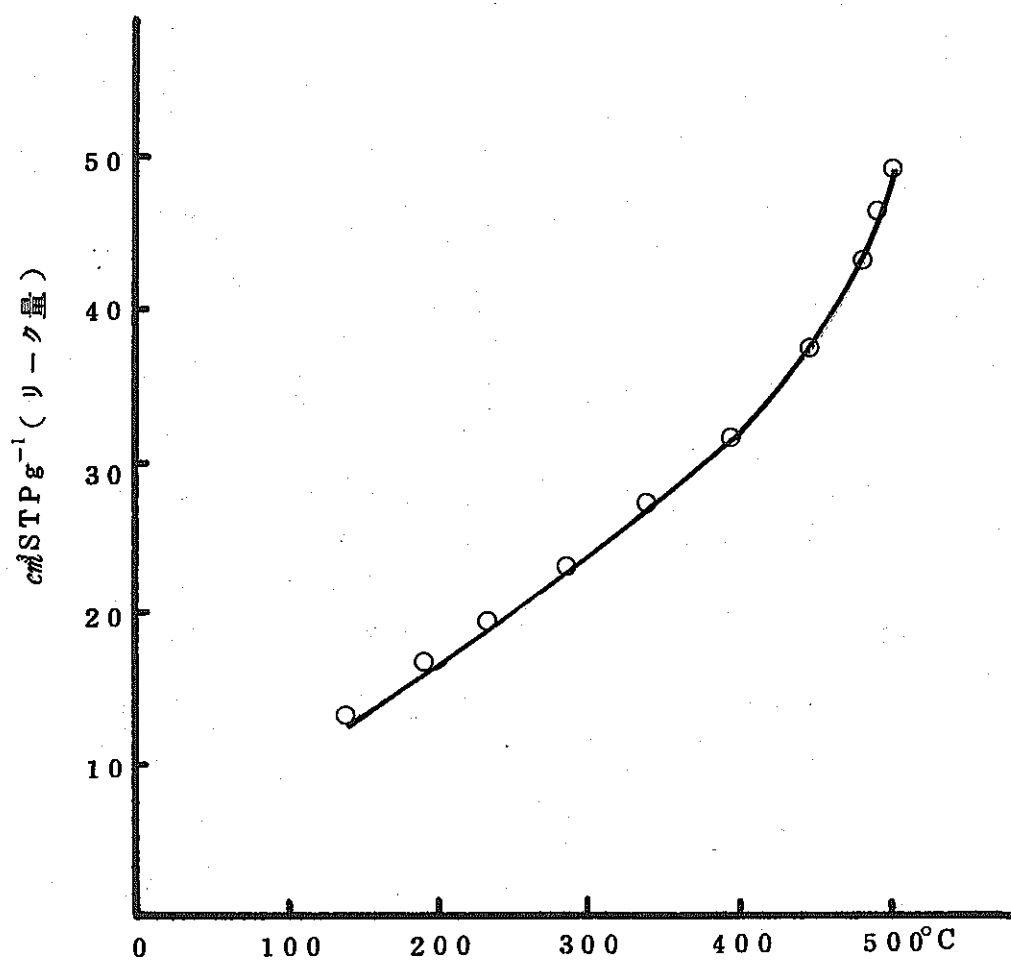


Fig3. Kr gas 封入量

Fig4. Kr gas リーク実験

300°C、1000 atmの試料



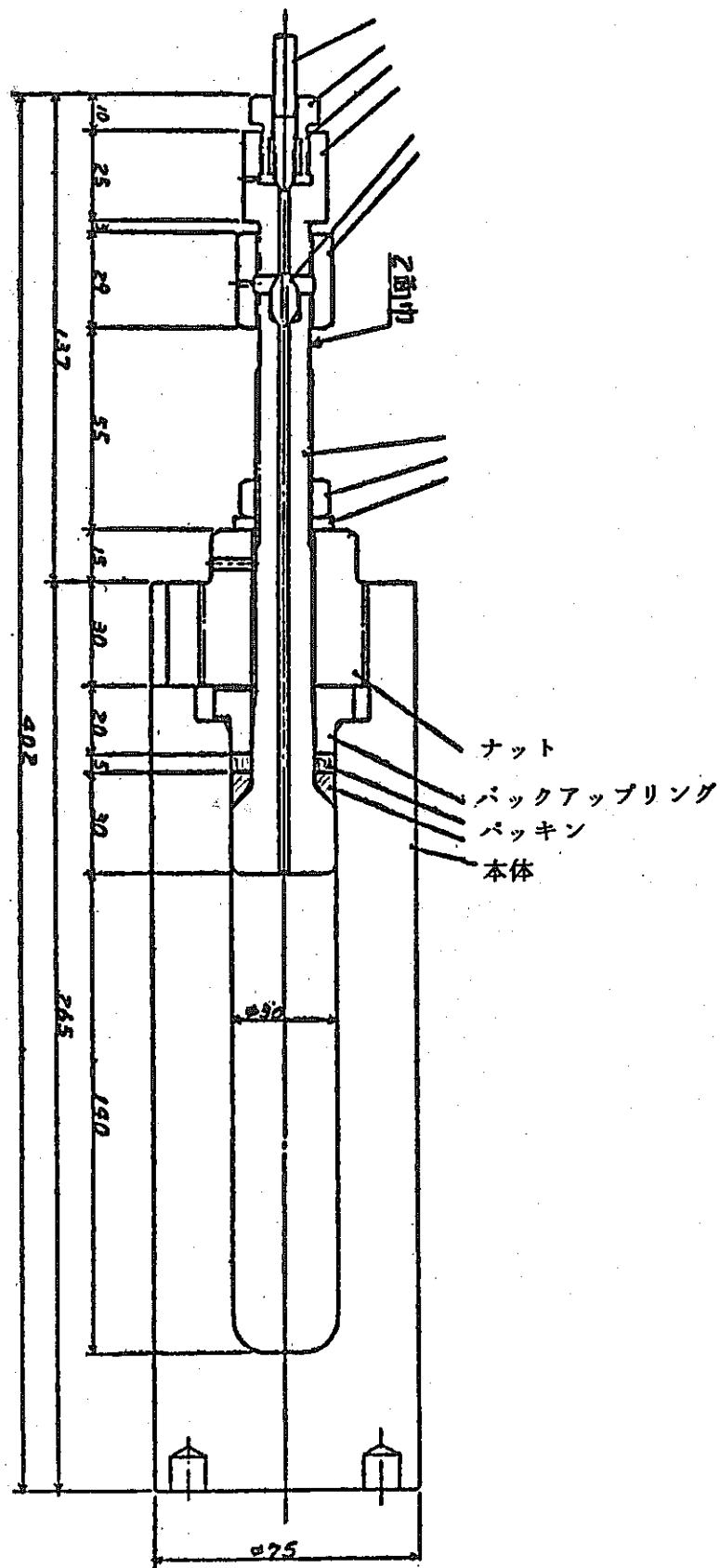


Fig. 5 高温・高压容器

