PNC TJ168 83-06

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

回収クリプトンガスの長期貯蔵技術開発

—ゼオライト封入基礎試験（Ⅳ）—

昭和56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

登録区分
2002. 3. 20
変更表示

配布限定
PNC ~~S~~T J 168 83-06
1981年3月

回収クリプトンガスの長期貯蔵技術開発※
― ゼオライト封入基礎試験（Ⅳ）―

児島弘直※※

1. まえがき

ゼオライトのクリプトンガス封入特性に係わる基礎データを得る目的で54年度に引き続き封入基礎試験を行った。

なお，本年度はゼオライト中に封入したクリプトンの量を非破壊的に求める放射化分析法が適用できるかどうかをも検討した。これは東京大学・原子力総合センターと共同で行ったものである。

※　本報告書は，山梨大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

※※　山梨大学工学部

2. 実験方法

封入実験は前年度試作した内熱式高温高圧装置を用いて行った。前処理は既に報告してあるとおり，市販のゼオライトを電気炉中に入れた空気中で500℃，20分間加熱し，その後電気炉中で200℃まで放冷する方法で行った。前処理したゼオライトを高温高圧装置へ移したのち，真空ポンプで系内を引いたのち，クリプトンガスを所定の圧力まで入れ，所定温度で所定時間処理した。所定時間経過後，電源を切り，加圧下で室温まで放冷し，その後試料を取り出し，重量増を測定した。処理試料は，直ちにガラスアンプル中に保存し，その後の実験試料とした。リーク試験は，本年度は主に重量減を測定した。理学電機製の差動形示差熱天秤を用いて重量減を測定した。また，リークの際の熱量変化を島津製の示差走査熱量計を用いて測定した。放射化分析は，石英アンプル中に試料を入れ，^{84}Kr(n・r)反応によって生じる^{85m}Kr(T½＝4.4hr)から放出される149.5KeVのγ線を測定することにより行った。

3. 実験結果

3.1 封入結果

用いたゼオライトはいずれも市販(ガスクロ工業製)の3A，4Aおよび5Aタイプのものをそのまま用いた。

Table 1に封入量および封入条件を示す。これよりわかるように3Aを用いた場合，400℃，1000atmで処理すると約56cm^{3}のクリプトンを封入することができる。この値は，ENICOの報告[(1)]にあるA型ゼオライトのNaをRbなどで交換したものとほぼ同じ値である。また，300℃，1000atmで12hr処理したものもほぼ同じ値を示していることから，温度をやや高くするか，時間をかけるかということで，システム全体でどの様な条件を選ぶかを考えれば良いのではないかと思われる。

4Aについては，一回の実験であるので3Aとこれだけの差があるかどうかについては，結論を出すことはできない。

5Aについては，300℃，400℃および500℃，1000atmの処理では，3Aおよび4Aよりはるかに少ない封入量であった。これはαケージの有効細孔径が約5Åといわれているので，高温高圧下ではαケージに封入されるが，室温にまで温度を下げた時にゼオライト外へ出てしまうことも考えられるのでこの封入量は一部αケージに吸着し残って

いるものではないかと思われる。いずれにしても市販の５Ａについては，ＫｆＫの結果[2]と大分異なるので５６年度に再検討したいと考えている。

3.2　リーク試験結果

1/8，1/16インチ径ペレット状の３Ａ型ゼオライトおよび粒状の３Ａならびに５Ａ型ゼオライトについて差動形熱天秤を用いた加熱減量測定の結果をTable 2～6，Fig. 1, 2に示す。

これらよりわかることは，

1）　１００～１５０℃間でリークが始まっている。

2）　２段階の重量減少がみられる。

3）　４５０℃まででは全部脱離していない。

また，封入条件４００℃，１０００atmの４Ａ型ゼオライトについて示差熱分析を行ったが１８０℃で吸熱のピークがみられ，その後は示差熱分析にほとんど変化はなく，だらだらとした重量減少が続いており，５５０℃から８００℃までほとんど変化しない。この場合，封入されているクリプトン量の約６１％が８００℃までの加熱によってリークし，３９％のクリプトンはゼオライト中に残留する。なお，３Ａ，４Ａ，５Ａ型ゼオライトの各クリプトン封入ゼオライトを熱分析装置にセットした際空気中の水分などを吸着するのか多少の重量増加がみられその後加熱により重量減少がみられる。４Ａ型ゼオライトの試料を２４時間空気中に放置したところ，１g当たり0.０５g増量した。この試料を用いた加熱重量変化は４０℃位から始まっており，８００℃では６４％のクリプトンがリークしている。この結果だけでは分からないが，水分の影響は，のちに述べる放射化分析の場合でもいく分あるのではないかと思われる。すなわち，リークする温度が下がる傾向にあるのではないかと思われる。

５Ａ型ゼオライトの場合はかなり低い温度からリークし始めており３５０℃でほとんど全部リークしている。

Table 6はクリプトンを封入した３Ａ型ゼオライトのリーク時における吸熱量の測定結果を示す。吸熱量からクリプトンの封入は物理的吸着とほぼ同じ吸着エネルギーであることが分かる。

3.3　ゼオライト中のクリプトンの放射化分析

Table 7に放射化分析法によるクリプトンの定量分析の結果を示す。この試料には重量法によると168mgクリプトン／gゼオライト（16.5wt％）が含有されている。放射化分析

によると14wt％となっており約2％の誤差がある。この理由として，放射化分析まで封入後1ケ月ほど経過しているので，クリプトンの一部が少量リークしていたのではないかと考えることもできるが，放射化分析法によって十分な精度でクリプトンの定量分析ができる可能性を示している。

3.4 吸着水分の影響

Table 8に，吸着水分の影響について検討した結果を示す。表からわかるように水分がなんらかの影響を及ぼしていることが定性的ではあるが分かる。

今後は吸着水分の量とリーク率との相関関係を求めていきたい。

4. 参考文献

(1) R.W. Benedict, A.B. Christensen, J.A. Del Debbio, J.H. Keller and D.A. Knecht ; "Technical and Economic Feasibility of Zeolite Encapsulation for Krypton－85 storage." ENICO-1011 (1979)

(2) R.D. Penzhorn, H. Leitzig, K. Günther, P. Schuster and H.E. Noppel "The Long－Term Storage of Radioactive Krypton by Fixation in Zeolite 5A^{+}." 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference.

Table 1.　A型ゼオライトへのクリプトン封入量と封入条件

A型ゼオライトの種類	温度 (℃)	圧力 (kg/cm²)	保持時間 (hr)	封入量 (mg/g)	封入量 (cm³/g, 25℃)
3 A	300	400	5	106.4	31.05
〃	〃	600	5	136.4	39.80
〃	〃	1000	5	170.6	49.78
〃	〃	1000	12	194.9	56.87
〃	〃	1000	24	195.2	56.96
〃	400	1000	5	190.4	55.56
〃	〃	1000	16.5	192.2	56.08
〃	〃	1000	24	186.0	54.27
〃	500	1000	5	173.3	50.57
4 A	400	1000	5	280.6	83.45
5 A	300	1000	24	74.0	21.60
〃	400	1000	24	83.1	24.25
〃	500	1000	24	115.0	33.56

Table 2.　3 A型ゼオライト（ powder ）の加熱重量変化

試料名（封入条件）	温　度(℃)	室温	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Sample №9 (1000 atm, 300℃ 14 hr)	重　量(mg)	100	100	100	100	99.0	98.4	97.1	95.6	93.6	90.7
	各温度間での減少重量(mg)	0	0	0	1.0	0.6	1.3	1.5	2.0	2.9	
Sample №10 (1000 atm, 300℃ 12 hr)	重　量(mg)	100	99.0	96.2	92.4	88.6	85.7	84.8	84.1	83.8	83.8
	各温度間での減少重量(mg)	1.0	2.8	3.8	3.8	2.9	0.9	0.7	0.3	0	
Sample №11 (1000 atm, 300℃ 24 hr)	重　量(mg)	100	99.4	96.8	92.9	89.0	86.4	85.1	84.4	84.4	84.4
	各温度間での減少重量(mg)	0.6	2.6	3.9	3.9	2.6	1.3	0.7	0	0	
Sample №12 (1000 atm, 500℃ 5 hr)	重　量(mg)	100	99.6	98.3	94.0	90.5	87.9	86.6	86.2	86.2	86.2
	各温度間での減少重量(mg)	0.4	2.3	4.3	3.5	2.6	1.3	0.4	0	0	

Table 3. 3 A型ゼオライト（1/16 tablet）の加熱重量変化

試料名（封入条件）	温度(°C)	室温	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Sample No. 7 (1000 atm, 300°C 5 hr)	重量(mg)	100	100	98.4	95.0	91.1	89.3	87.9	86.6	84.6	82.8
	各温度間での重量減少	0	1.6	3.4	3.9	1.8	1.4	1.3	2.0	1.8	
Sample No. 6 (600 atm, 500°C 5 hr)	重量(mg)	100	99.6	97.0	92.1	86.5	84.6	84.3	83.9	83.9	83.5
	各温度間での重量減少	0.4	2.6	4.9	5.6	1.9	0.3	0.4	0	0.4	
Sample No. 5 (600 atm, 300°C 5 hr)	重量(mg)	100	100	96.5	91.8	86.4	83.8	83.3	82.8	82.6	82.4
	各温度間での重量減少	0	3.5	4.7	5.4	2.6	0.5	0.5	0.2	0.2	
Sample No. 8 (1000 atm, 500°C 5 hr)	重量(mg)	100	100	97.9	93.8	88.4	85.1	84.4	84.0	83.8	83.5
	各温度間での重量減少	0	2.1	4.1	5.4	3.3	0.7	0.4	0.2	0.3	

Table 4.　3A型ゼオライト（1/8　tablet）の加熱重量変化

試料名（振入条件）	温　度(℃)	室温	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Sample No. 1 (600 atm, 300℃ 5 hr)	重　量(mg)	100	100	100	99.2	97.4	95.8	94.5	92.2	89.6	86.8
	各温度間での減少重量(mg)	0	0	0.8	1.8	1.6	1.3	2.3	2.6	2.8	
Sample No. 2 (600 atm, 500℃ 5 hr)	重　量(mg)	100	100	100	99.8	99.4	98.6	98.4	98.0	97.2	95.7
	各温度間での減少重量(mg)	0	0	0.2	0.4	0.8	0.2	0.4	0.8	1.5	
Sample No. 3 (1000 atm, 300℃ 5 hr)	重　量(mg)	100	99.9	98.8	96.5	94.1	92.0	91.2	90.5	88.9	87.3
	各温度間での減少重量(mg)	0.1	1.1	2.3	2.4	2.1	0.8	0.7	1.6	1.6	
Sample No. 4 (1000 atm, 500℃ 5 hr)	重　量(mg)	100	100	100	99.5	97.6	96.8	96.1	95.4	93.4	91.0
	各温度間での減少重量(mg)	0	0	0.5	1.9	0.8	0.7	0.7	2.0	2.4	

Table 5. 各種A型ゼオライトのクリプトン包蔵率と重量減少率

試料名（注1）	封入条件	ゼオライト 1g当たりのKrの包蔵量 (mg)	包蔵率（注2） (wt%)	減少率（注3） (wt%)
Sample No. 1	φ1/8inch, 300℃, 600atm	177.4	15.1	13.2
Sample No. 2	φ1/8inch, 500℃, 600atm	140.4	12.3	4.3
Sample No. 3	φ1/8inch, 300℃, 1000atm	204.0	16.9	12.7
Sample No. 4	φ1/8inch, 500℃, 1000atm	175.0	14.9	9.0
Sample No. 5	φ1/16inch, 300℃, 600atm	176.0	15.0	17.6
Sample No. 6	φ1/16inch, 500℃, 600atm	140.3	12.3	16.5
Sample No. 7	φ1/16inch, 300℃, 1000atm	206.0	17.1	17.2
Sample No. 8	φ1/16inch, 500℃, 1000atm	144.3	12.6	16.5
Sample No. 9	powder, 300℃, 1000atm	194.0	16.2	9.3

（注1）試料No. 1～9は3A型ゼオライト

（注2）$$包蔵率(wt\%) = \frac{封入Kr量(g)}{封入ゼオライト重量(g)} \times 100$$

（注3）$$減少率(wt\%) = \frac{減量(g)}{封入ゼオライト重量(g)} \times 100$$

減量は空気中，450℃加熱後の状態とする。

Table 6.　クリプトン1モルがリークする時の吸熱量

	50～300°C間の試料10㎎当たりの吸熱量（J）	試料10㎎当たりのKr脱蔵のみによる吸熱量（J）	50～300°C間の試料10㎎当たりの減少重量（㎎）	Kr 1モル脱蔵当たりの吸熱量
3A型ゼオライト Sample №10	1986.7	263.6	1.42	15.6（KJ／mol） 3.7（Kcal／mol）
3A型ゼオライト Sample №11	2182.0	458.9	1.43	26.9（KJ／mol） 6.4（Kcal／mol）
3A型ゼオライト Sample №12	1846.7	123.6	1.30	8.0（KJ／mol） 1.9（Kcal／mol）
5A型ゼオライト	1723.1	－	－	－

Table 7. 放射化分析法による3A型ゼオライト中のクリプトンの定量

試料番号	Kr(149.5KeV)の計数(count/400S)	Na(1368KeV)の計数(count/400S)	Kr 量 (mg) (注1)	Naから求めたMS-3A 重量 (mg) (注2)	Kr 包蔵量 (wt%) (注3)
1	228029	114365	5.73	41.02	14.0
2	214950	107601	5.40	38.60	14.0
3	217399	109592	5.46	39.31	13.9
平 均					14.0±0.3

(注1) Kr定量用標準試料からの換算係数39772 count/400S-mgKrを用いた。
相対誤差±1.3%

(注2) Na定量用標準試料からの換算係数70910 count/400S-mg NaClと0.0393mg Na/mg MS-3Aを用いた。 相対誤差±1.9%

(注3) 重量法によるクリプトンの包蔵量は16.5wt%である。

Table 8.　3A型ゼオライトからのクリプトンリーク量の変化

A. 乾燥ゼオライトの場合（シリカゲルデシケータ内保管）

（注1）試料番号	経過日数	アンプル開封前のKrの計数 (count/400S)	Na計数 (count/400S)	（注2）Kr包蔵量 (g/g MS-3A)	（注3）アンプル開封後のKrの計数 (count/400S)	（注4）Kr離脱率 (wt%)
1	14	228029	114365	0.1408	237136	～0
2	9	214950	107601	0.1410	229185	～0
3	5	217399	109592	0.1401	216446	～0
4	0	150587	78084	0.1362	152228	～0

B. 吸湿ゼオライトの場合（大気開放）

（注1）試料番号	経過日数	アンプル開封前のKrの計数 (count/400S)	Na計数 (count/400S)	（注2）Kr包蔵量 (g/g MS-3A)	（注3）アンプル開封後のKrの計数 (count/400S)	（注4）Kr離脱率 (wt%)
1′	13	71537	106451	0.0475	61609	13.9
2′	8	125696	125720	0.0706	97901	22.1
3′	5	83777	102455	0.0578	74561	11.0
4′	0	93330	79719	0.0827	77869	16.5

（注1）Aの1～3及びBの1′～3′の試料はtable 7と同じものである。

（注2）Na及びKr標準試料からの換算係数とMS-3A 1g当たりのNa含有量（table 7）から算出したもの。相対誤差±2.9％

（注3）測定時刻の違いを半減期により補正してある。

（注4）$\dfrac{(\text{アンプル開封前のKrの計数}) - (\text{アンプル開封後のKrの計数})}{(\text{アンプル開封前のKrの計数})} \times 100$

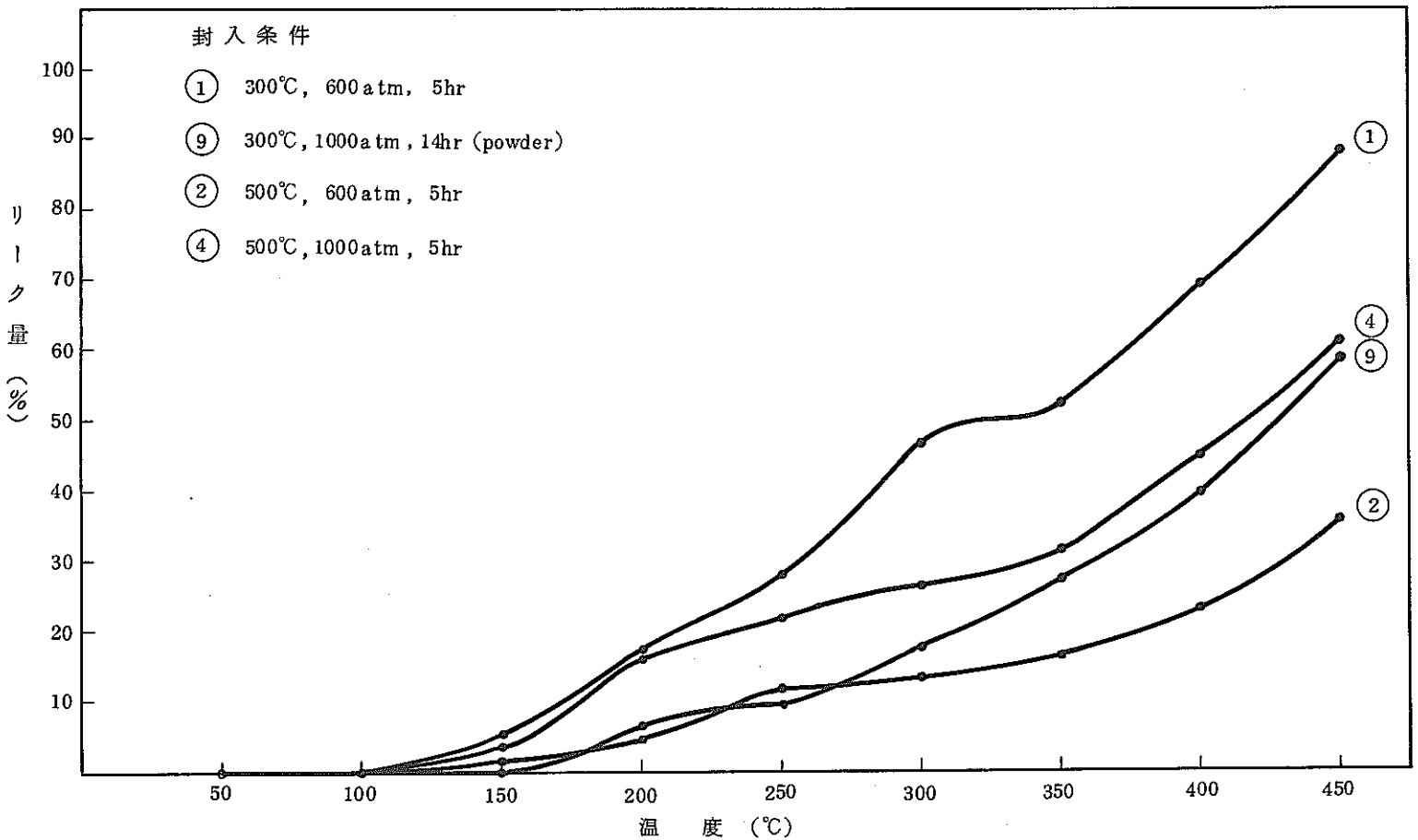

Fig.1 3A型ゼオライト(1/8 tablet powder)の加熱リーク曲線

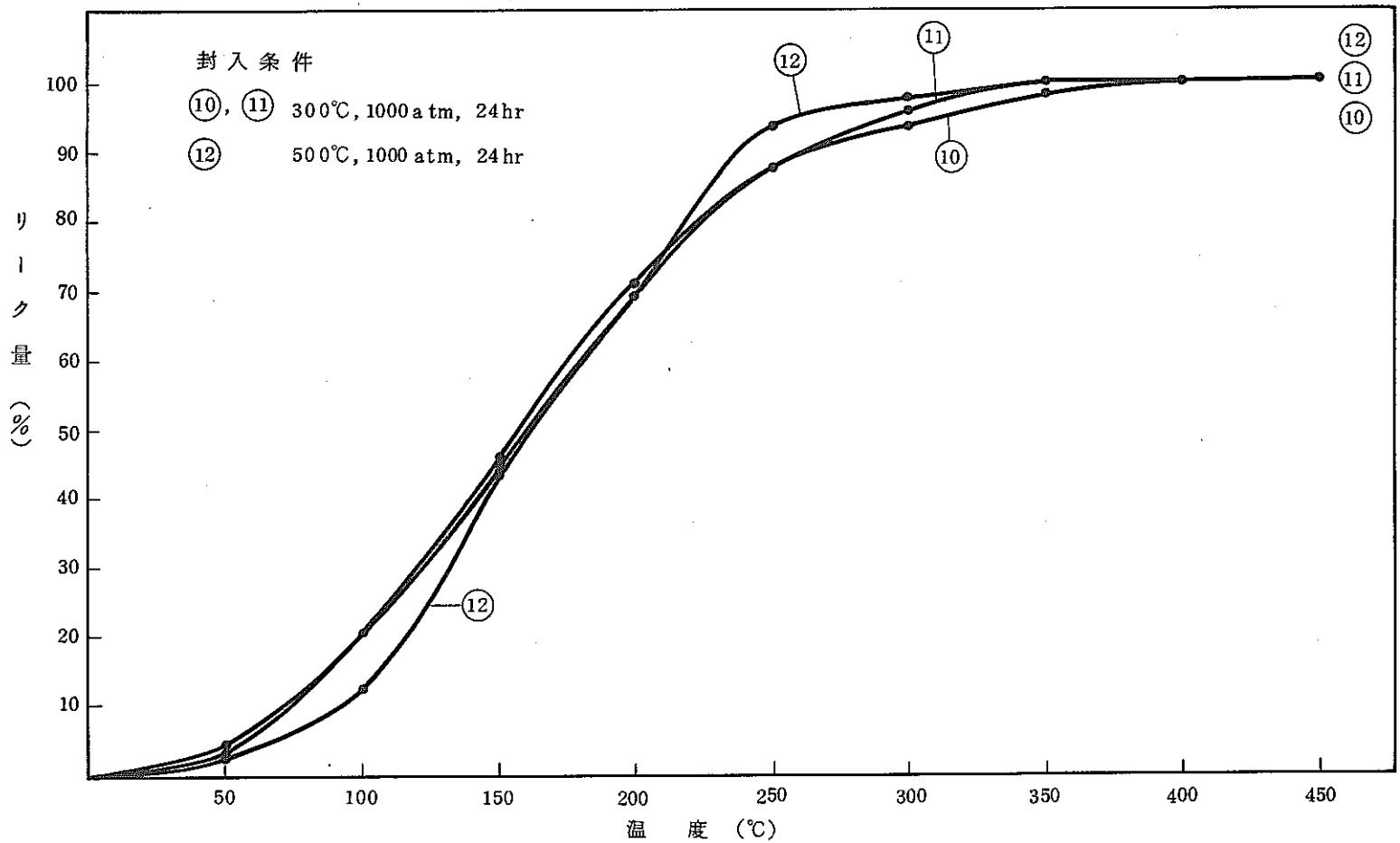

Fig. 2　5A型ゼオライト(powder)の加熱リーク曲線