



再処理オフガスに含まれるキセノンの有効利用に向けた精製方法の開発

富来 靖* 沖本 克則*¹ 庄司 久 林 晋一郎

*エア・ウォーター株式会社

*¹東海事業所 再処理センター 品質保証室

東海事業所 再処理センター 処理部

Development of Refining Technology of Xe Recovered from Reprocessing Plant Off Gas for Commercial Use

Yasushi TOMIKU* Katsunori OKIMOTO*¹ Hisashi SHOJI Sin ichiro HAYASHI

* Air Water Inc.

*¹ Quality Assurance Section, Tokai Reprocessing Center, Tokai Works

Reprocessing Operation Division, Tokai Reprocessing Center, Tokai Works

クリプトン回収技術開発施設から回収される放射性クリプトンを微量含むキセノンを照明、イオンエンジンなど一般産業用として有効活用するため、吸着分離法の1つであるPSA・パージ法を活用し、回収キセノンの精製技術開発を行った。RI(⁸⁵Kr)を用いた試験を実施し、Ca X型ゼオライトを充てんした吸着塔3段の吸着システムにより、目標とする低放射能濃度の精製Xeを得ることができた。また、キセノンとクリプトンの分離メカニズムを解明するため、分子動力学法を用いたコンピュータ・シミュレーションを実施した。計算結果は、試験結果とよい一致を示し、吸着圧力の影響、カチオンの作用について検討した。

The present study is aiming to develop refining system of recovered Xe at Krypton Recovery Facility(KRF) by pressure swing adsorption with purge system for commercial use, such as to lighting and ion engine. Refined Xe with low radioactive Kr was prepared through three series of adsorption column packing synthetic Ca-X zeolite. And the computer simulation by molecular mechanics was practiced to obtain purification mechanism for Xe/Kr mixed gas. The simulation was fitted with the practical adsorption test. So the effects of pressure and cation were studied about adsorption.

キーワード

キセノン, クリプトン, 吸着, PSA, 吸着剤, ゼオライト, 精製, 再処理オフガス, クリプトン回収技術

Xenon, Krypton, Adsorption, PSA, Adsorbent, Zeolite, Refining, Reprocessing Plant Off Gas, Krypton Recovery Technology

1. はじめに

再処理オフガスから放射性Krである⁸⁵Krを分離・回収するクリプトン回収技術開発施設（以下、クリプトン施設）では、再処理オフガスに大量に含まれるXeも分離・回収することができる¹⁾³⁾。

Xeは、大気中に極微量(0.087ppm)しか含まれていない有用なガスであるが、クリプトン施設から回収されるXe中には微量のクリプトンが100ppm（このうち放射性的⁸⁵Krが約7ppm）含まれるため、このままでは一般産業には利用できない。



富来 靖

執筆時、化学処理第一課
クリプトン技術管理チーム
所属
クリプトン回収技術開発施設に
係る業務に従事



沖本 克則

品質保証室許認可チーム所属
副主任技術員
許認可及び品質保証に係る
業務に従事



庄司 久

化学処理第一課 クリプトン
技術管理チームリーダー
副主任技術員
クリプトン回収技術開発施設に
係る業務に従事



林 晋一郎

化学処理第一課
課長代理
クリプトン回収技術開発施設及び
再処理施設運転管理に係る業務に従事

そこで、本キセノン精製技術開発ではコールド試験及び⁸⁵Krを用いたRI試験により、回収Xe中の⁸⁵Krを分離・除去し、一般産業での使用が可能となるよう回収Xeを精製することを目的として技術開発を行ってきた。その結果、Ca X型ゼオライトを充てんした吸着塔3段の精製システムによって、⁸⁵Kr濃度が0.1Bq/cm³以下の精製Xeを得ることができた。

また、吸着条件の最適化、回収率の向上等を目的に、Xe、Kr等ガス分子と吸着剤との相互作用に関するコンピュータ・シミュレーションを実施し、吸着のメカニズムを検討した。シミュレーションは、吸着試験結果とよく一致した。

以下、キセノン精製技術開発で実施したコールド試験、RI試験及びコンピュータ・シミュレーションの内容について報告する。

2. クリプトン施設とXe回収工程

2.1 クリプトン施設概要¹⁾³⁾

クリプトン施設では、⁸⁵Krの環境への放出量を実用可能な限り低減化するというALARA (as low

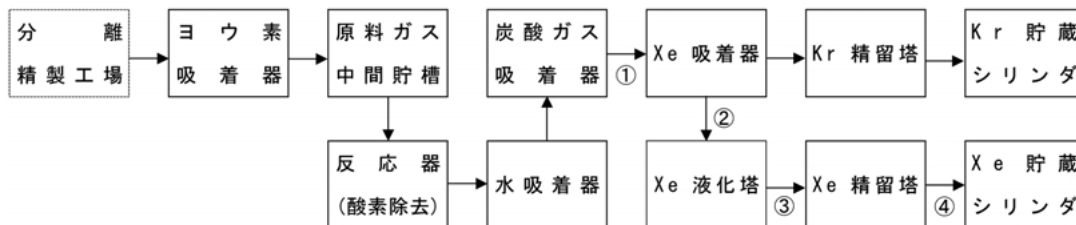
as reasonably achievable) の考え方に基づいて、クリプトン回収技術の開発を進めてきた。

クリプトン施設では、液化蒸留法によりKrの分離・回収を行っている。まず、前処理工程ではヨウ素を除去した後、オフガス中の不純物を除去するため、脱酸素処理系においてO₂を水分に転化して除去した後、吸着処理系においてH₂O、CO₂、Xeを吸着除去する。その後、Kr精留工程において、主にN₂とKrを沸点の違いを利用して精留分離する。

2.2 Xe回収工程とその組成

使用済燃料中にはウランの核分裂生成物(FP;Fission Product)として、Xeが大量に含まれており不活性ガスであるため、Krと同様にせん断及び溶解工程においてオフガス中に移行する。オフガス中のXeはクリプトン施設のKr精留系低温部に移行すると、凍結して配管閉塞を引き起こすおそれがあるため、前処理工程の吸着処理系において吸着分離され、その後、バッチ方式の液化蒸留法により分離・回収される(図1)

回収されるXeの組成及び放射性物質濃度は、表



組成	①処理ガス	②再生ガス	③粗Xeガス	④回収Xeガス
ガス量	107 Nm ³ /h	43.6 Nm ³ /バッチ	3.76 Nm ³ /バッチ	3.72 Nm ³ /バッチ
Xe濃度	240 ppm	9.6 %	99.7 %	99.99 %
Kr濃度	29 ppm	300 ppm	3,190 ppm	≤ 100 ppm

* 1 バッチ/6日サイクルの場合

図1 クリプトン施設 キセノン回収工程の概要

表1 クリプトン施設回収Xe、市販高純度Xe及び目標精製Xeの組成と放射性物質濃度

ガス	成分						備考
	Xe (%)	Kr (ppm)	N ₂ (ppm)	O ₂ (ppm)	Ar (ppm)		
回収Xe	組成	> 99	< 100	< 3,000	< 100	< 200	クリプトン施設設計値
	放射性物質濃度	4.0 × 10 ⁵ Bq/cm ³					
市販高純度Xe	組成	> 99.995	< 35	< 5	< 1	< 0.5	メーカー保証値 (エア・ウォーター(株))
精製Xe (目標値)	組成	> 99.995 ~ 99.999	< 35	< 5	< 1	< 0.5	排気中の濃度限度
	放射性物質濃度	< 0.1 Bq/cm ³					

1に示すとおりであり、不純物としてKr, N₂, O₂及びArが微量に含まれる。

2.3 回収Xe中の放射性物質

表2に、Xe及びKrの燃焼度28,000 MWd/tの基準燃料における同位体組成及びその半減期と天然存在比を併せて示す。Xe及びKr同位体のうち放射性物質は、それぞれ^{129m}Xe, ^{131m}Xe, ¹³³Xe, ^{133m}Xe及び⁸¹Kr, ⁸⁵Krであるが、存在比、半減期及び使用済燃料の冷却日数等から、回収Xe中に含まれる放射性物質は⁸⁵Krと考えてもよい。

3 キセノン精製技術開発の目的

3.1 Xe, Krの物性¹⁾

Xe及びKrは、He, Ne, Ar, (Rn)とともに周期表第18属の希ガスと呼ばれる、不活性な無色、無臭のガスであり、おもな物性を表3に示す。両者を分離する場合、ともに不活性ガスであるため、化学的な分離操作は難しく、表3に示す熱力学的、電気的等の物理的な性質の違いによる分離が一般的である。

3.2 Xeの用途及びその需要^{5),6)}

Xeのおもな用途は、NeやKr等の希ガス同様、照明用である。また近年の技術の進歩に伴って、宇宙、エレクトロニクス、医療等の応用分野が登場した。宇宙産業では、人工衛星姿勢制御用のイオンエンジンに作動物質として使用される。エレクトロニクスではXeCl₂としてエッチング用エ

キシマレーザ、プラズマディスプレイの封入ガス等に、医療用ではX線CT装置の封入用や造影剤、あるいは麻酔用吸入ガスとしても用いられる。図2に我が国の用途別需要及びXe需要推移を示した。

Xeの需要動向は、上記の新規用途が登場した1999年までは120万Lの需要量を示していたが、価格上昇による管球・CT用途での需要の頭打ちやロ

表3 Xe及びKrのおもな物性*1

	キセノン	クリプトン
(a) 元素記号	Xe	Kr
(b) 原子番号	54	36
(c) 原子量 (= 分子量)	131.293	83.80
(d) 空気中の存在比	0.087ppm	1.14ppm
(e) 融点 [1atm] (°C)	-111.9	-156.6
(f) 沸点 [1atm] (°C)	-108.1	-153.4
(g) 蒸発熱 (kJ/mol)	12.6	9.03
(h) 臨界温度 (°C)	16.6	-63.8
(i) 臨界圧力 (atm)	57.6	54.3
(j) 臨界密度 (kg/cm ³)	1110	919
(k) ガス密度 [1atm] J ² (g/dm ³)	5.85 (0)	2.155 (-146)
(l) 熱伝導率 (W/m·K)	5.62 × 10 ⁻³	9.42 × 10 ⁻³
(m) 粘性率 [37, 1atm] J ² (μPa·s)	24.03	26.28
(n) ファン・デル・ワールス半径 ¹²⁾ (°)	2.16	2.02
(o) 動力学直径 ¹³⁾ (°)	3.96	3.6
(p) 分極率 ¹²⁾ (° ³)	4.04	2.48

* 1 長倉三郎, 井口洋夫, 他編, 「岩波 理化学辞典」 第5版, 岩波書店 (1998)

* 2 日本化学会編, 「化学便覧」 改訂4版, 丸善 (1993)

* 3 Donald W. Breck, 'ZEOLITE MOLECULAR SIEVES', John Wiley & Sons (1974)

表2 Xe及びKrの使用済燃料の同位体組成と天然の存在比

核種	Xe												
	¹²⁴ Xe	¹²⁶ Xe	¹²⁸ Xe	¹²⁹ Xe	^{129m} Xe	¹³⁰ Xe	¹³¹ Xe	^{131m} Xe	¹³² Xe	¹³³ Xe	^{133m} Xe	¹³⁴ Xe	¹³⁶ Xe
基準燃料 (%)	-	-	4.23E-2	5.10E-5	7.59E-14	6.72E-3	8.42	8.73E-8	20.2	6.07E-12	4.02E-27	28.3	43.0
放射能 (Bq)					4.59E4			2.31E10		5.55E6	8.73E-9		
半減期					8.89D			11.84D		5.24D	2.19D		
天然存在比 (%)	0.1	0.09	1.91	26.4	-	4.1	21.2	-	26.9	-	-	10.4	8.9

核種	Kr							
	⁷⁸ Kr	⁸⁰ Kr	⁸¹ Kr	⁸² Kr	⁸³ Kr	⁸⁴ Kr	⁸⁵ Kr	⁸⁶ Kr
基準燃料 (%)	-	4.99E-5	1.86E-5	1.73E-1	12.1	29.7	6.70	51.4
放射能 (Bq)			4.59E4				3.23E14	
半減期			2.29E5 Y				10.76 Y	
天然存在比 (%)	0.35	2.25	-	11.6	11.5	57.0	-	17.3

計算条件; 燃焼度28,000 MWd/t, 比出力35MW/t, 冷却日数180dとして計算コードORIGEN 79による

天然存在比; 長倉三郎, 井口洋夫, 他編, 「岩波理化学辞典」 第5版, 岩波書店 (1998)

太字は放射性同位元素 半減期; Y; 年, D; 日

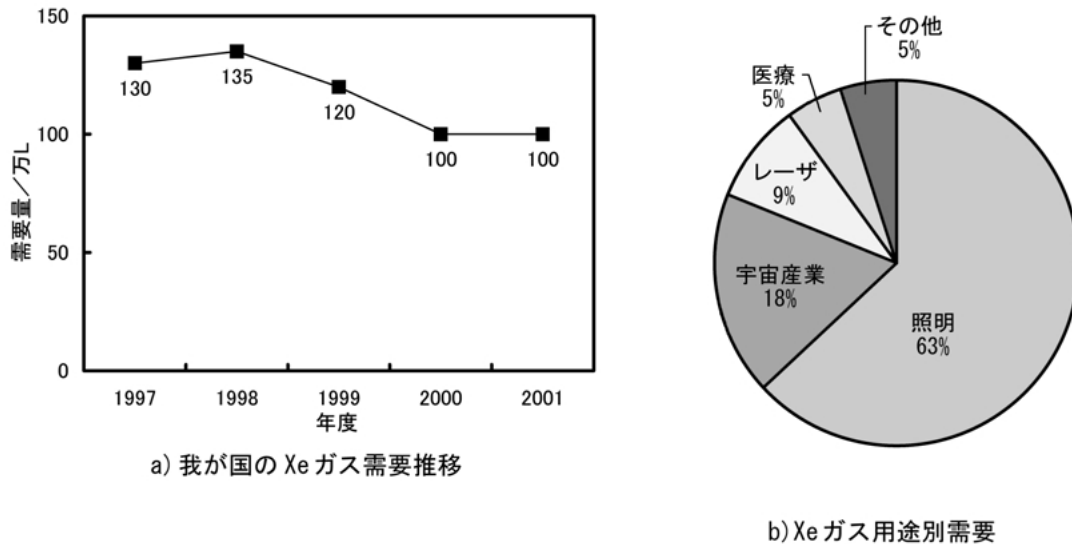


図2 Xeの需要推移と用途

ケットの打上げ失敗などにより、需要規模は100万L以下で停滞している。しかし、人工衛星、プラズマディスプレイ、医療等用途の潜在需要は今後の世界需要動向に左右されるものと思われる。

いずれにしてもXeは有用で高価なガスであり、再処理オフガスに大量に含まれるXeの有効利用ができれば、Xe販売による再処理コストの低減に加え、需要にこたえられる点でも有意義なものとなる。

3.3 Xe精製 ^{85}Kr の分離濃度目標

回収Xeの放射性物質濃度(表1)をどの程度まで低減すればよいかについては、現在明確な基準はないが、 ^{85}Kr に関する法規制には、①使用済燃料の再処理の事業に関する規則、②放射性同位元素等による放射線障害防止に関する法律、及び③電離放射線障害予防規則があり、これらのうち最も少ない値である①の排気施設から排出される排気中の放射性物質濃度; $0.1\text{Bq}/\text{cm}^3$ をキセノン精製技術開発における精製Xeの放射性物質濃度に関する目標値と定めた。

また、精製Xeに含まれる不純物濃度については、市販の高純度Xeと同等以上であればよいと考えられるので、表1中に放射性物質濃度とともに、市販高純度Xeの組成及び目標とする精製Xeの組成と放射性物質濃度を示した。

4 Xe精製試験

4.1 PSA法の特徴と精製原理

Xe中の ^{85}Kr を分離・除去するためのXe精製法には、①吸着分離法、②液化蒸留法、③遠心分離法、④膜分離法、⑤既設設備を利用した希釈液化分離法等がある。設備費、消費電力、設置スペース、副資材費、人件費、法規制及び技術的難易度の観点から、プロセスが簡単で装置もコンパクトにでき、近年一般工業界でも普及し、発展が著しい吸着分離法を選択した。

吸着分離法は、混合ガスの成分を吸着する吸着剤を充てんした吸着塔中に原料ガス(回収Xe)を供給し、操作条件を変更することによって、吸着成分と非吸着成分を分離・精製する方法で、圧力スイング吸着法(PSA; Pressure Swing Adsorption)、温度スイング吸着法(TSA; Temperature Swing Adsorption)等がある。

図3に吸着分離法の原理図を示す。縦軸に吸着量、横軸に吸着圧力をとり、曲線 T_1 、 T_2 は、それぞれ温度 T_1 、 T_2 ($T_1 < T_2$)における吸着平衡の関係を示したもので、吸着等温線と呼ばれる。PSA法では、吸着等温線 T_1 (常温)で、比較的高い圧力(吸着圧力)でガス吸着量が多く、低い圧力(脱着圧力)では少なくなることから、圧力差による吸着量の差が1サイクルの吸着(回収)量となる。一方、同図の温度 T_1 、 T_2 における同じ圧力での吸着量の差を利用し、分離・精製するものがTSA

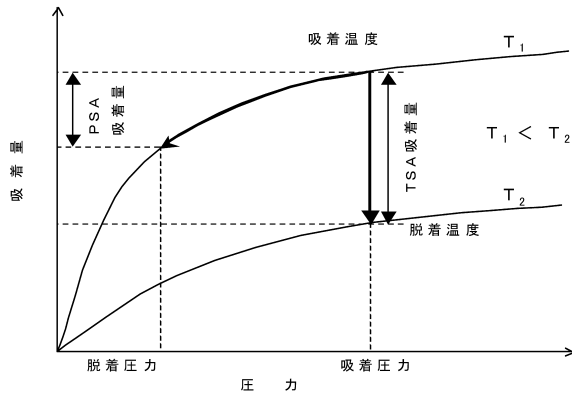


図3 吸着分離法 (PSAとTSA) の原理

法である。

温度条件を変化させるTSA法は、低温で吸着することから1サイクルの吸着量が多いという長所を有するが、吸着剤の加熱再生のため操作性が悪く、エネルギーコストがかかるという欠点がある。一方、圧力条件を変化させるPSA法は、圧力のみを変化させるためそれぞれの機器がTSAに比べ単純でシステムとしてコンパクトにでき、かつ操作性も簡単で、自動化も容易という長所がある。そこで、Xe精製では基本的にPSA法を採用することとした。

また、回収Xe純度を高めるためPSA・パージ法を採用した。一般的なPSA法では、吸着塔に原料ガスを一定流量で供給する吸着工程、吸着塔内の

デッドスペース中に含まれる高濃度の不純物を追出すための減圧工程、及び吸着剤に吸着された精製ガスを回収するための脱着工程からなるが、表4に示すPSA・パージ法では、減圧工程と脱着工程の間にパージ工程を設けて、吸着塔内に製品(回収)ガスの一部を流通して、不純物を追出すことによって除去性能を高めることができる。

4.2 吸着剤の選定 - コールド試験

回収Xe中には微量の⁸⁵Krが含まれている。そのため、Xe、Krを分離するための吸着剤としては、回収Xe中に含まれる⁸⁵Krの放射線による影響が考えられるため、化学的に安定な無機系吸着剤のゼオライトを数種類選択し、比較試験によって適用できる吸着剤を選択した。

(1) 吸着剤選定試験に使用した吸着剤

一般的に原料ガス中に含まれる不純物をPSA法により除去する場合、不純物が少ない場合には不純物を吸着するタイプの吸着剤が用いられるが、Xe、Krはともに不活性であるため、原料ガス中に大量に含まれるXeを吸着するタイプの吸着剤についても吸着試験により、その性能を確かめる必要がある。

吸着剤には、原子径の小さなKrは通過させるがXeは通さない細孔径が4程度の吸着剤、両方の原子とも細孔内に入ることができ、かつ細孔径内のカチオンの持つ静電場の作用で各原子の分

表4 PSA・パージ法によるXe、Krガスの分離・精製原理と吸着塔内圧の変化

項目	吸着		保持①	減圧(均圧)	保持②	パージ		保持③	脱着(回収)
	充圧	破過				充圧	パージ		
原理図									
説明	吸着塔内に原料ガスを供給	吸着塔出口より、未吸着ガスが排出	Xeが吸着	吸着塔内圧を減少させるため、ガスを放出	Xeが吸着	入口よりパージガスを供給	デッドスペースのKrをパージにより排出	Xeが吸着	吸着されたXeを真空ポンプにより回収
吸着塔内圧	吸着圧力								
	パージ圧力								
	減圧圧力								
	脱着圧力								

極率の差異による吸着強度の差を利用する吸着剤の2つに分別できる。

前者のタイプの代表として、原子径が小さく拡散速度が大きなKrを選択的に吸着するKr選択型吸着剤のCa A型ゼオライトとNa モルデナイトを、後者の代表として、表3の分極率が大きなXeを選択的に吸着するXe選択型吸着剤のNa X型及びCa X型ゼオライトを選定した。

これらの吸着剤の基本物性を表5に示した。

(2) 吸着剤選定試験

各々の吸着剤10gを充てんした吸着塔(内径10mm,長さ400mm)にXe Kr混合ガスを一定流量(0.2NL/min)で供給し、所定の圧力(0.38MPa)になった後、吸着塔出口バルブを開き、出口流量が供給流量の90%に達した段階で、吸着工程を終了とした。次に、回収ガスの50%を吸着塔に吸着工程と同流量で供給して非吸着成分をバージした。その後、真空ポンプにより、吸着塔内圧が13.3kPaになるまで吸着成分をタンクに回収した。

選定試験の評価項目は、単位重量当りの吸着量及び比揮発度 α とした。比揮発度 α は、一般に低

級炭化水素の吸着に用いられる指標で、 α が大きいほど、その成分の選択性がよい。今回の試験のXe Kr系混合ガスにおけるXe及びKrの比揮発度 α_{Xe} 及び α_{Kr} を、それぞれ次の(1)式(2)式で定義した。

$$\alpha_{Xe} = (Y_{Xe}/Y_{Kr}) / (X_{Xe}/X_{Kr}) \quad (1)$$

$$\alpha_{Kr} = (Y_{Kr}/Y_{Xe}) / (X_{Kr}/X_{Xe}) \quad (2)$$

(Y_{Xe}, Y_{Kr} ; 吸着層におけるXe, Krのモル分率
 X_{Xe}, X_{Kr} ; 気相中におけるXe, Krのモル分率)

(3) 試験結果

本試験で得られた吸着剤単位重量当りのXe, Krの吸着量及び比揮発度を表6に示す。

まず吸着量を見ると、Xe選択型吸着剤においては、Xe吸着量はKr吸着量に比べ、最低でも約150倍以上の値となり良好な選択性を示した。Kr選択型吸着剤では、Kr吸着量はXe吸着量の1/10以下であり、供給濃度の1/100に対して選択性は示しているが、Xe回収率の低下が懸念される結果となった。

また、比揮発度 α については、Xe選択型のNa X型吸着剤のKr濃度1%における α_{Xe} が約86と非常によい値を示し、その他のXe選択型及びKr選択

表5 吸着剤選定試験に用いたゼオライトの基本物性

	Ca A型	Na モルデナイト	Na X型	Ca X型
吸着ガス	Kr選択型		Xe選択型	
単位格子組成	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$	$Na_8(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 24H_2O$	$Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384}) \cdot 264H_2O$	$Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384}) \cdot 264H_2O$
金属イオン	Ca	Na	Na	Ca
有効細孔径(Å)	5	4	10	9
比表面積(m ² /g)	650	400	525	525
密度(g/cm ³)	1.99	2.13	1.93	1.93
空隙率(cm ³ /cm ³)	0.47	0.28	0.5	0.5
単位胞容積(Å ³)	1,870	2,494	15,670	15,670
細孔構造	8員環, 3次元空洞	12員環×8員環, 1次元網目	12員環, 3次元空洞	12員環, 3次元空洞
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 比	2	10	2.5	2.5

表6 吸着剤単位重量当りのXe, Kr吸着量と比揮発度

吸着剤		原料ガス中のKr濃度	吸着量(Ncm ³ /g)		比揮発度(-)	
			Kr	Xe	Kr	Xe
Kr 選択型	Ca A型	1%	0.029	0.41	7.8	0.13
	Na モルデナイト	1%	0.096	2.18	5.1	0.19
Xe 選択型	Na X型	1%	0.016	51	0.01	86
		2 ppb	3.8×10^{-8}	47	0.22	4.6
	Ca X型	1%	0.31	45	0.43	2.3
		2 ppb	2.5×10^{-8}	29	0.14	7.1

型吸着剤とも α は最低でも2以上の良好な値が得られた。

(4) 吸着剤の選定

表6の結果から、吸着量、比揮発度とも良好な値を示した2つのXe選択型吸着剤を回収Xeの精製試験に適用することとした。

Na X型とCa X型を比較すると、吸着量では、本試験範囲においてはNa X型が大きいですが、 α では、Kr濃度が1%のときはNa X型、ppbオーダのときはCa X型がよい値を示したため、Na X型及びCa X型でさらに比較試験を実施していくこととした。

(5) PSA・パージ法による吸着塔1段の操作条件

選定試験から得られた2つの吸着剤Na X型とCa X型ゼオライトを使用して、PSA・パージ法における最適条件の選定試験を実施した。

原料ガス中のKr濃度(10, 100, 1500ppm)、吸着圧力(0.098~0.481MPa)、減圧圧力(0.098~0.288MPa)、パージ比(=回収ガス量のうちパージ用に使用したガスの割合)(0, 20, 30, 50%)等の条件を変化させて比較試験を実施した結果、吸着塔1段におけるPSA・パージ法の最適条件を次のように決定した。試験に使用した吸着塔は、内径22mm、高さ600mmに吸着剤を約150g充てんしたものを用いた。

吸着剤; Ca X型ゼオライト

吸着圧力; 0.297MPa

減圧圧力; 0.098MPa

脱着圧力; 13.3kPa

パージ比; 30%以上

上記条件によって、回収XeのKr濃度に相当する89ppmを吸着塔1段で0.015ppmまで分離・除去(DF=5,900)できた。

(6) Kr以外の不純物の除去

PSA・パージ法における吸着塔1段の最適操作条件が得られたことから、その条件におけるKr以外のおもな不純物の挙動について、吸着試験を実施して分離できるかどうか検討した。吸着塔は、(5)と同じものを使用し、得られた最適条件を用いて実施した結果、表7に示す不純物濃度が得られた。吸着塔1段のPSA・パージ法により、N₂、O₂及びArの濃度は目標どおりの値が得られた。

4.3 目標とするXeの分離・回収 - RI試験

放射性物質濃度で 4.0×10^6 Bq/cm³から目標濃

表7 吸着塔1段での精製Xe中の不純物濃度

(ppm)					
	N ₂	O ₂	Ar	Kr	備考
実験値	0.342	0.226	0.018	2.11	吸着圧力; 0.297MPa, パージ比; 50%
目標値	< 5	< 1	< 0.5	< 35	

度0.1Bq/cm³以下まで除去するには、DFで10⁷が必要となる。このような低レベルまでの精製方法は一般産業界でも確立した方法がなく、精製が可能であるかどうか重要な課題であった。

そこで、6.8Bq/cm³という低濃度のRIガスを原料として、4.2において述べた条件により、図4に示した吸着試験装置を使用してXe精製試験を実施した。吸着塔への吸着剤の充てん条件を表8に示した。また、パージガスには市販の高純度Xeガスを使用した。ただし、これまで使用したパージ比については、次の(3)式のデッドスペース比(DS比)への見直しを行った。DS比は、デッドスペース中のガスをどれくらいパージガスに置き換えるかを示す数値であり、これを用いることは吸着平衡が気相中の不純物濃度に依存するとする平衡論の考え方からも妥当と思われる。

$$DS \text{ 比} = \frac{\text{パージガス量 [NL]}}{\text{デッドスペース中残存ガス量 [NL]}} \quad (3)$$

試験結果を図5に示した。図からわかるように、DS比が大きくなるほど回収Xeの放射性物質濃度は小さくなり、DS比4.7(パージ比; 25%)以上で希薄なRIガスを原料とするPSA・パージ法によって、目標とする放射性物質濃度の精製Xeガスを得ることができた。そのときの除染係数(DF)としては270以上であったが、回収率は34%以下と低いものとなった。

表8 RI試験で使用したCa X型ゼオライトの吸着塔充てん条件

充てん量 [A] (g)	デッド スペース [B] (cm ³)	充てん 容 積 [C] (cm ³)	充てん 密 度 [= A/C] (g/cm ³)	真密度 [= A(C·B)] (g/cm ³)	空隙率 [= B/C] (-)
198.9	233.09	300	0.663	2.973	0.777

* 吸着塔は、内径; 46mm、長さ; 200mm

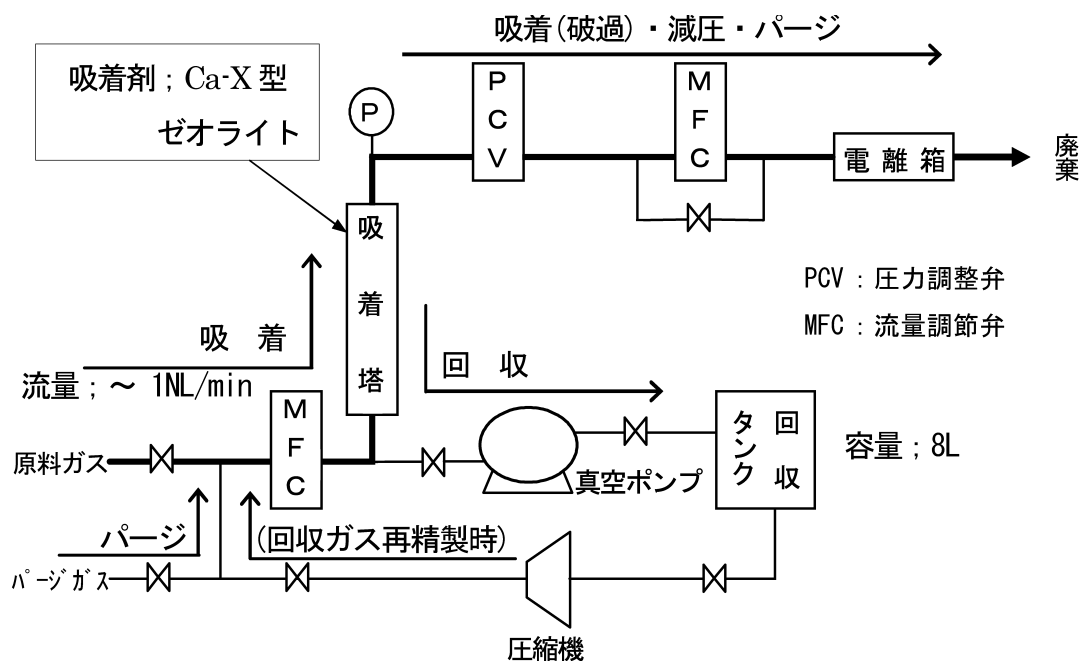


図4 吸着試験装置の概略フロー (RI試験)

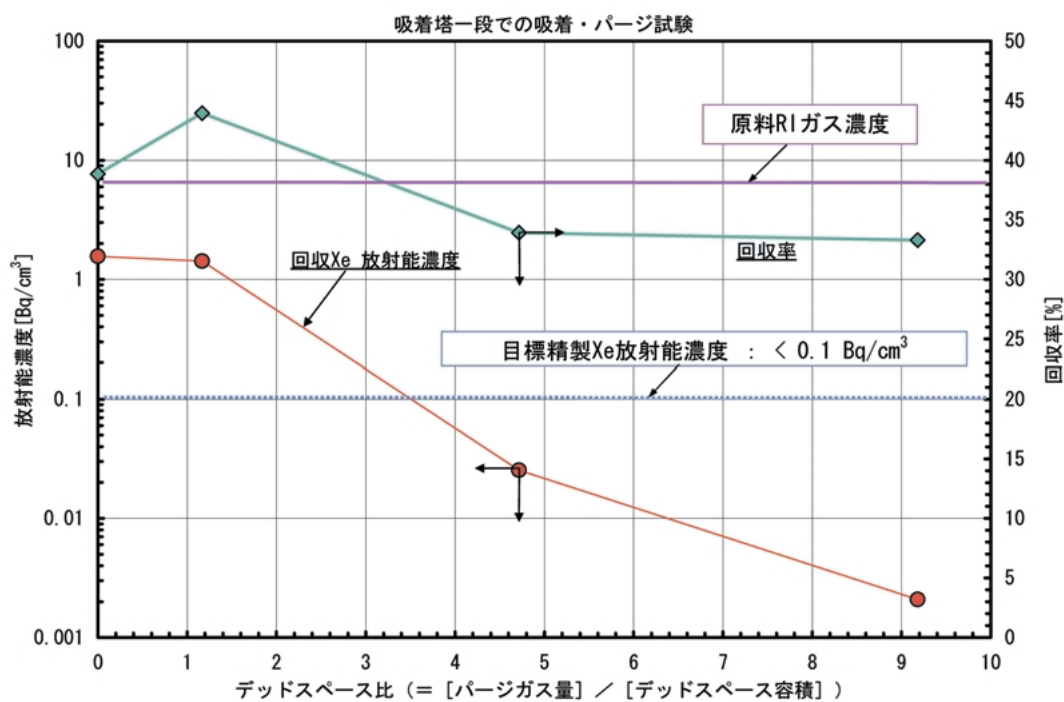


図5 デッドスペース比 (DS比) と回収Xeの放射能濃度及び回収率

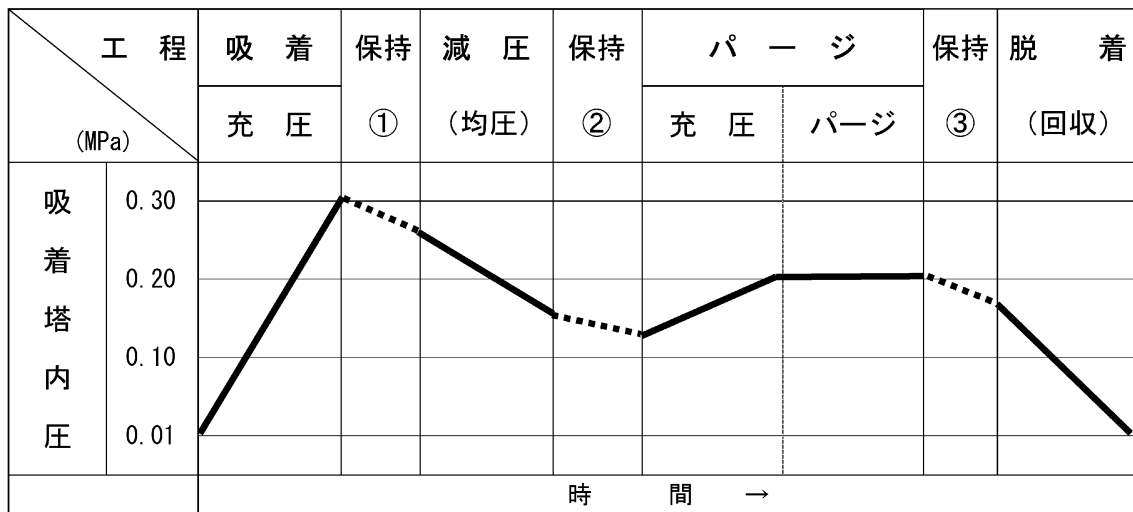
4.4 回収率の向上

目標とする低放射性物質濃度の精製Xeを得ることはできたが、回収率が低いためPSA・パージ法による操作の見直しが必要となった。

そこで再度Ca X型ゼオライトを充てんした吸着塔1段でのPSA・パージ法における操作条件をRI試験で調査検討し、回収率の向上を図った。表

4に示す吸着(破過)工程において系外に排出されるXe量は非常に多く、減圧するときの圧力が大きいほど排出Xe量は大きくなる。また、パージガスの圧力が高いと未吸着のXeが吸着され易くなり、パージ圧力が低いほど未吸着Xeが系外に排出される。これらの点に着目して、各条件を変化させた試験を実施した。その結果、回収率は70%程

表9 改善した後の吸着塔操作と吸着塔内圧変化



- * 改善内容 ; ①吸着工程後半の破過工程を削除した
 ②減圧圧力を 0.098MPa から 0.145MPa へ上昇させた
 ③パージ圧力を 0.145MPa から 0.193MPa へ上げた

度まで向上させることができた。

得られた最適操作条件を表9に示す。本条件によって、吸着塔1段でのDF及び回収率は、DF = 300~400、回収率 = 70%となった。

4.5 Xe精製システムの検討

(1) 吸着塔1段のDF、回収率と精製システム

コールド試験結果から、回収Xe中の⁸⁵Krを分離・除去する最適吸着剤は、Ca X型ゼオライトであり、RI試験から得られた吸着塔1段でのこの最適のPSA・パージ条件は、表9のとおりである。現在の吸着塔1段では、回収Xe中に含まれる放射性物質濃度 $4.0 \times 10^6 \text{Bq/cm}^3$ から 0.1Bq/cm^3 の低濃度まで⁸⁵Krを分離・除去するために必要なDF(4.0×10^6)は得られない。

そこで、回収Xeを精製するためには吸着塔が複数段必要で、そのとき吸着塔1段での分離・除去性能が、精製システムを設計していく上で重要となる。Xe精製システムを考慮した場合、吸着塔1段でのDFがそのまま精製システムでも採用され、吸着塔2段のシステムであれば(DF)²、3段のシステムの場合には(DF)³となるものと考えられる。逆に、実際の回収Xeを想定したとき、必要とする吸着塔2段、3段でのシステムの各段で必要となるDFをそれぞれDF₂、DF₃とすれば、

$$DF_2 > \{(4.0 \times 10^6 \text{Bq/cm}^3) / (0.1 \text{Bq/cm}^3)\}^{1/2} \\ = \sqrt{4,000,000} = 2 \times 10^3$$

$$DF_3 > \{(4.0 \times 10^6 \text{Bq/cm}^3) / (0.1 \text{Bq/cm}^3)\}^{1/3} \\ = \sqrt[3]{4,000,000} = 1.6 \times 10^2$$

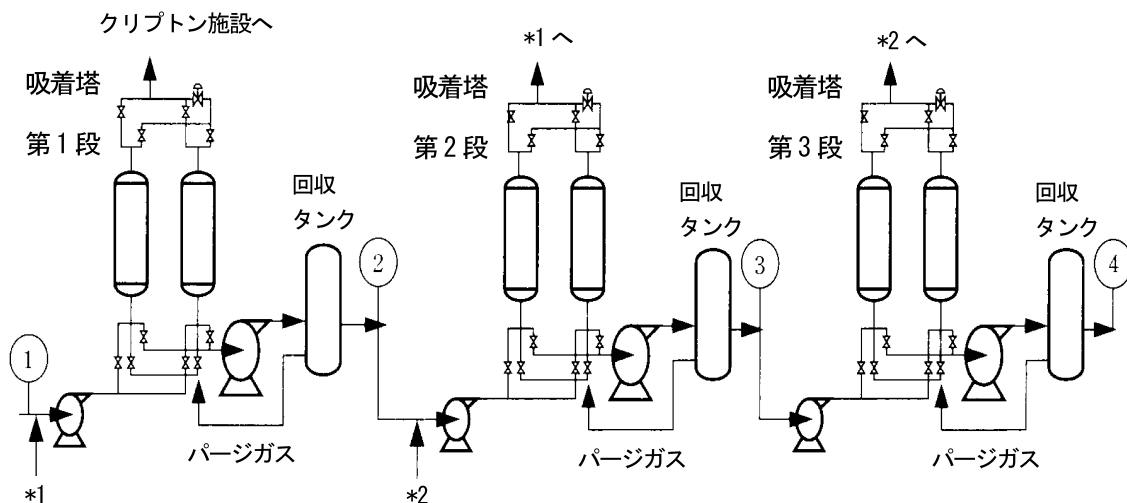
となる。しかし、Kr濃度が低濃度域となった場合には、DFは低下すると考えられ、上記の値よりも大きな値のDFが必要と考えられる。

(2) Xe精製システム試験

回収Xeを目標とする純度まで精製するには、吸着塔3段の精製システムが必要であると考え、各段における⁸⁵Krの分離・除去性能を確認する精製システムの性能確認試験を実施することとした。試験は、コストなどの効率性を考慮し、吸着塔単段で精製ガスをいったん回収し、次段の原料ガスとして供給する方法で試験を実施した。装置はこれまでと同じ装置(図4)を用いた。

図6には、想定されるXe精製システムの概略フローを示した。ただし、コールド試験では、Kr濃度が十分高い領域(約100ppm)であり、十分な分離性能(DF = 5,900)が得られていることから、第1段目の精製ガスを出発原料として、2段目以降の試験を行った。

原料RIガスを表9のPSA・パージ操作条件により、システム第2段目から得られる精製Xeガスをタンクに回収した。



*回収率向上を図るため、吸着塔出口ガスをKr回収工程及び前段吸着塔へ戻すことを考慮した場合

図6 吸着塔3段のXe精製システムの概略フロー

さらに、第2段の回収精製Xeガスを原料とし、吸着塔に再度供給し、上記操作により、第3段目の精製Xeガスを回収した。この最終精製Xeの放射性物質濃度を分析することにより、目標とするXeが得られるかどうか試験を行った。

ここで第2段目、第3段目に相当する吸着塔のパージガスは精製されたXeを供給することになるため、試験では理想の状態を模擬して放射性物質をもたない市販の高純度Xeガスを使用した(システム評価試験)。また、システム評価試験として、第2段パージガスに、実際のシステムを考慮して低濃度RIガスを用い、同様の精製試験を実施した。ただし、吸着塔第3段のパージガスについては、評価試験と同様に、精製製品Xeと同等以下の濃度と考えられる市販の高純度Xeを使用

した。

結果については、表10に再現テストの結果も併せて示した。また、供給した放射能濃度と除染係数(DF)の関係を図7に示す。低濃度領域になると除染係数は低下してくるが、表に示すように、目標とした放射能濃度(0.1Bq/cm³)以下の精製Xeが得られ、2段及び3段のDFは400~850, 240~350で、回収率はいずれも70%程度であった。

以上のXe精製システム評価試験及びの結果から、吸着塔3段のXe精製システムにより、クリプトン施設からの回収Xe中に含まれる⁸⁵Krを分離・除去しXeを精製できることがわかったが、精製システムのトータル回収率は、

(トータル回収率)=(70%)²=34.3%
とやや低いものと想定された。

表10 Xe精製システム評価試験及びの結果

システム評価試験	1回目(原料; 1693 Bq/cm ³)		再現テスト(原料; 1693 Bq/cm ³)	
	2 nd	3 rd	2 nd	3 rd
吸着塔段数	2 nd	3 rd	2 nd	3 rd
放射能濃度(Bq/cm ³)	2.02	0.0127	3.63	0.0186
除染係数 DF	838	352	467	241
回収率(%)	73	71	69	69
システム評価試験	1回目(原料; 2536 Bq/cm ³)		再現テスト(原料; 2536 Bq/cm ³)	
	2 nd	3 rd	2 nd	3 rd
吸着塔段数	2 nd	3 rd	2 nd	3 rd
放射能濃度(Bq/cm ³)	3.33	0.0136	4.85	0.0129
除染係数 DF	762	322	523	338
回収率(%)	71	73	72	69

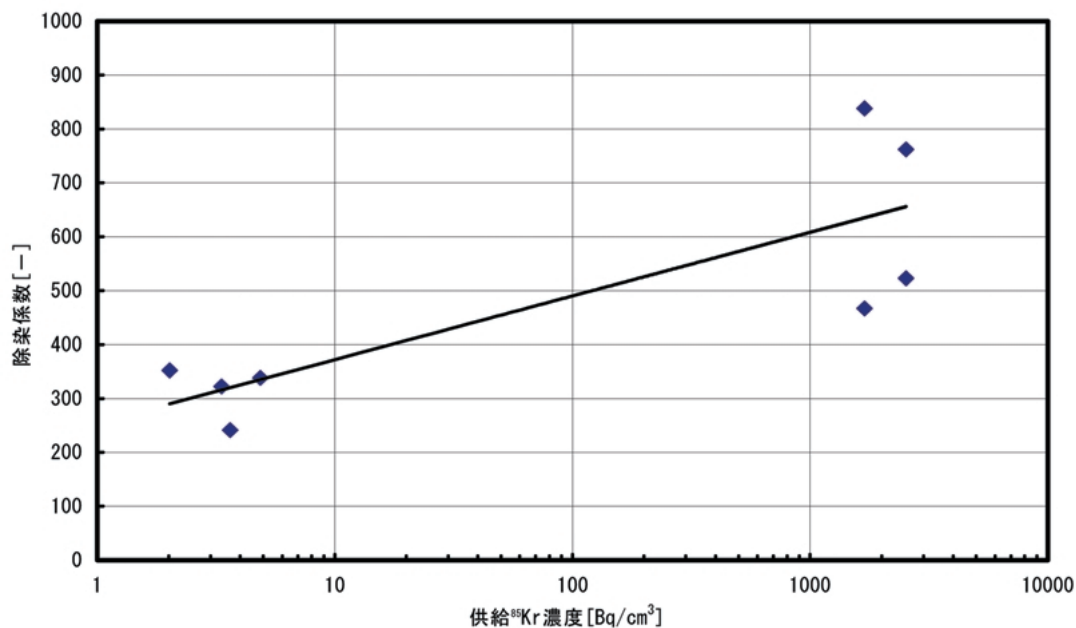


図7 供給⁸⁵Kr濃度と除染係数 (DF) の関係

(3) 回収率向上のための検討

現在の最適条件である表9の各操作工程後の保持時間に着目すると、吸着塔圧力が減少していることから、各工程でそれぞれXeが飽和に到るまで吸着されていないものと考えられた。

そこで、操作工程のうち最も吸着余力があると考えられる保持工程でどの程度Xe吸着余力が

あるか、吸着塔内圧が時間とともにどのように変化するか調査した。結果を図8に測定最終圧力を飽和圧力とし、規格化した値も併せて示す。

その結果、吸着終了後約1,200sec経過しても全量の2/3のXeが保持されていた。保持工程の時間を多く取れば取るほど吸着Xe量は多くなるが、吸着効率を考えた場合、運転時間を長くするのは

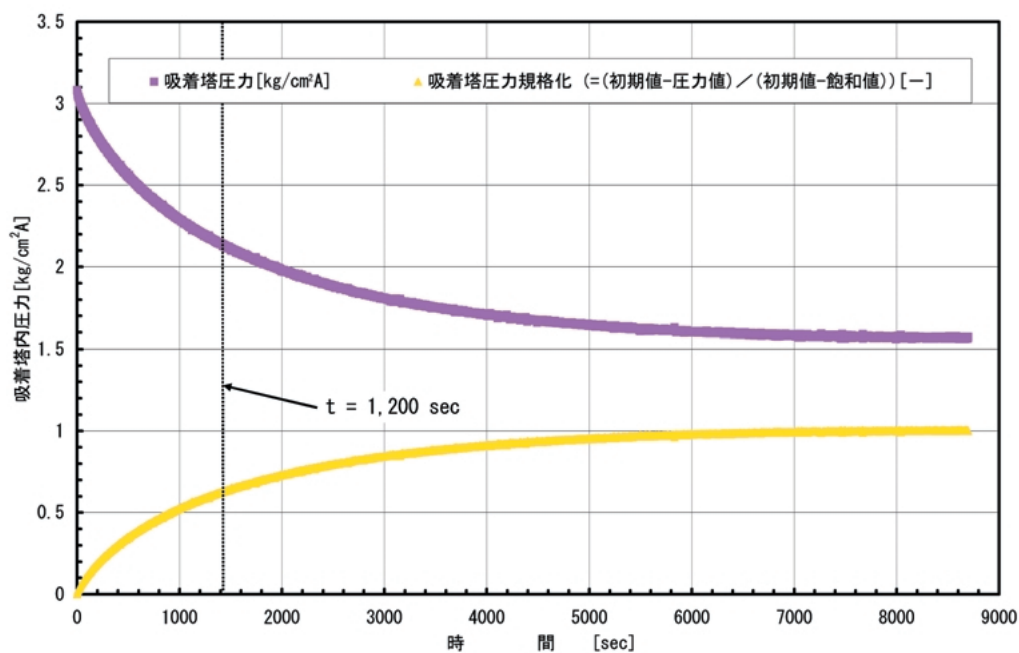
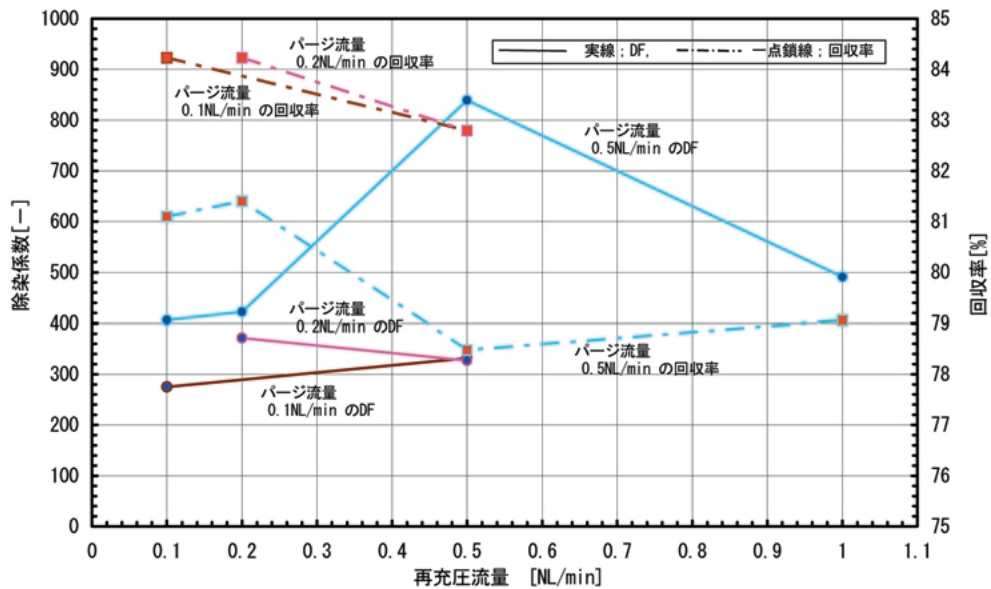


図8 吸着工程後の吸着塔内圧変化の様子

非効率的であり現実的ではない。また、減圧工程及びパージ工程後に吸着されるXeの吸着傾向についても、同様な形態と考えられ、各工程後の保持時間は1200secとした。

また、吸着工程終了後の保持時間を長く取ることによって、Xe/Kr成分の分離が進み、精製が促進されるものと推察される。したがって、これが正しいとすると、減圧によるKrの追出し(Xeロス)が不要となる可能性がある。そこで、吸着後の減

圧工程の代わりに、さらに原料Xeを供給する再充圧工程を想定した吸着塔1段を用いた精製試験を実施した。結果を図9に示す。図から、パージ時のガス流量(パージ流量)をパラメータとして原料ガスの再充圧流量を変化させたときの精製XeのDFは、パージ流量が大きいほど大きくなり、逆に回収率は小さくなることわかる。図に示すように、パージガスが0.5NL/minよりも0.1, 0.2NL/minと少ないほうが回収率が高い値を示



(減圧工程の代わりに、原料ガスを再供給する再充圧工程を追加した場合の検討)

図9 パージ流量をパラメータとしたときの再充圧流量とDF及び回収率の関係

表11 PSA・パージ法における吸着塔1段階の最適操作

工程項目	吸着	保持①	再充圧	保持②	パージ		保持③	脱着(回収)
	充圧				充圧	パージ		
原理図		吸着塔内に残存するXeが吸着剤に吸着される		保持①と同じ		保持①と同じ		
吸着塔内圧 (MPa)	0.01 → 0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.01	
時間	(25min)	(20min)	(3min)	(20min)	(1min)	(4min)	(10min)	(27min)
(110min)								

【吸着】 圧力: 0.03MPa, 流量: 0.5 NL/min, 保持①時間: 20 min
 【再充圧】 圧力: 0.03MPa, 流量: 0.5 NL/min, 保持②時間: 20 min
 【パージ】 圧力: 0.03MPa, 流量: 0.5 NL/min, デッドスペース比: 4, 保持③時間: (10 min)
 【脱着】 圧力: 0.01MPa

しているが、原料ガス中の放射性物質濃度を考慮した場合、パージ流量0.1NL/minや0.2NL/minではDFが280~380程度と低くなり、この程度でも目標は達成できるものの、極低濃度の領域であり、吸着塔各段での分離性能に余裕を持たせることで、3段で十分な濃度が得られるようにDFを重視し、パージ流量は0.5NL/minと定めた。また、再充圧流量が、0.5NL/minのとき高いDFが得られたため、同じ0.5NL/minとした。

以上をまとめると、吸着塔1段での最適な操作方法を、表11のように決定した。そのときの吸着塔1段でのXe回収率は80%程度まで向上した。よって、Xe精製システムトータル回収率は、 $(\text{トータル回収率}) = (0.80) = 51.2\%$ となり、これまでの回収率34.3%から大きく向上できるものと推定された。

5. Xe, Kr吸着シミュレーション

Xe, Kr系混合ガスを原料としゼオライトを吸着剤としたPSA・パージ法によりXeが精製できることがわかったが、その吸着メカニズムを解明し、その結果より最適吸着条件の探索、さらに有効な吸着剤の活用を目的として、コンピュータ・シミュレーションによる理論的解析を実施した。

(1) ゼオライト結晶構造の幾何学的考察

ガス分子と吸着剤結晶構造との相互作用を把握するため、まずゼオライトの結晶構造について検討した。A型及びX(Y)型ゼオライト結晶の骨格構造を図10に示した。

A型ゼオライト及びX型ゼオライトは、ともに図11に示したソーダライト籠と呼ばれる切頭八面体が構成要素となり、その骨格が形成される。ソーダライト($\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$)はテクトアルミノケイ酸塩で、正八面体の各頂点から等距離の断面(形状;正方形)を単位格子としている。X型ゼオライトは、図10のソーダライト籠を2次構成単位として単4員環、単6員環により連結されている。結晶構造及びガス分子径(表3)の幾何学的考察によって、次のようなことがいえる。

- ① A型、X型ゼオライト構造は、ソーダライト籠を構成要素とする階層構造としてモデル化が可能。
- ② 幾何学的考察から得られる理想ゼオライト構造とイオン半径モデルからゼオライト中のカチオン及びKr, Xe原子の拡散経路を推察すると、単4員環はすべて拡散経路とならない。単6員環はKr, Xeの拡散経路とはならない。単8員環はKr, Xeの原子直径と同程度であり、ふるい分けが期待される(図12)。
- ③ Xe, Krの原子半径を考慮すると、A型及びX型ゼオライト中の吸着反応場はスーパーケージ(図10の結晶構造内の空孔)内に限られる。

(2) 吸着シミュレーション⁷⁾⁸⁾⁹⁾

吸着メカニズムの理論的解明は、モンテカルロ法による吸着シミュレーションにより実施した。また、ゼオライト中のガス分子の微視的な動的挙動は、分子動力学法を用い吸着状態を把握し、シミュレーションに反映した。モンテカルロ法によ

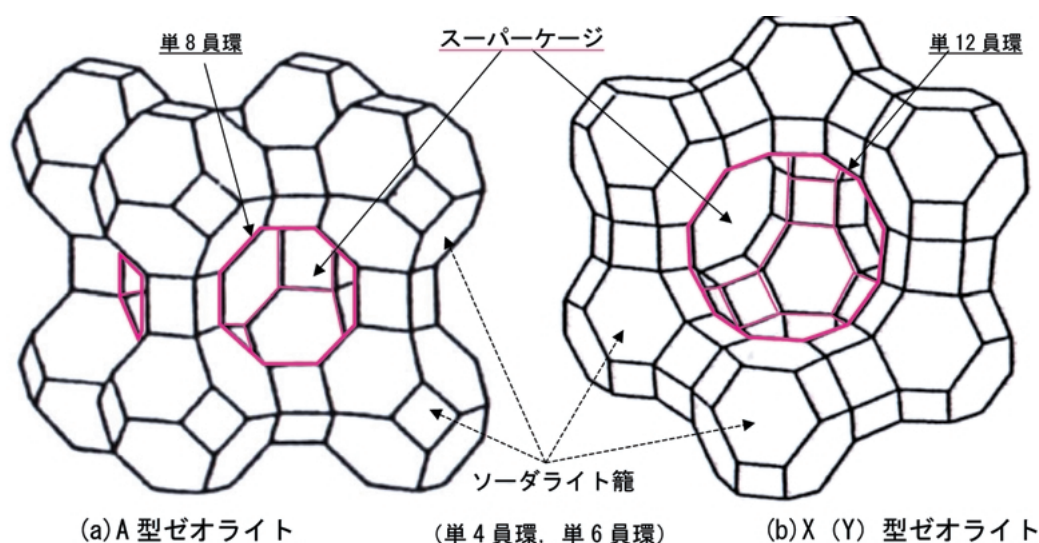


図10 A型及びX(Y)型ゼオライト結晶の骨格構造

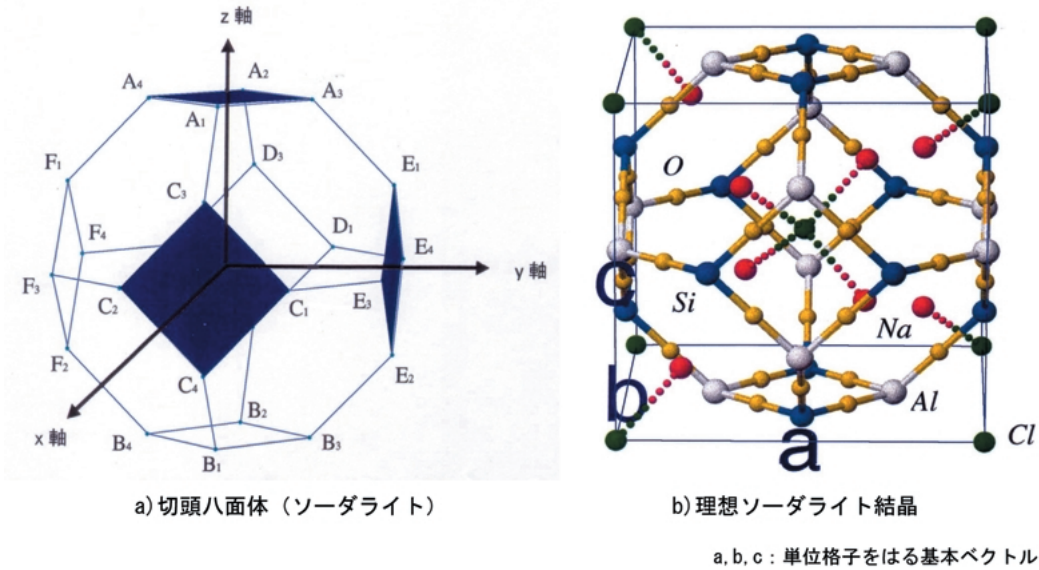


図11 切頭八面体と理想ソーダライト結晶

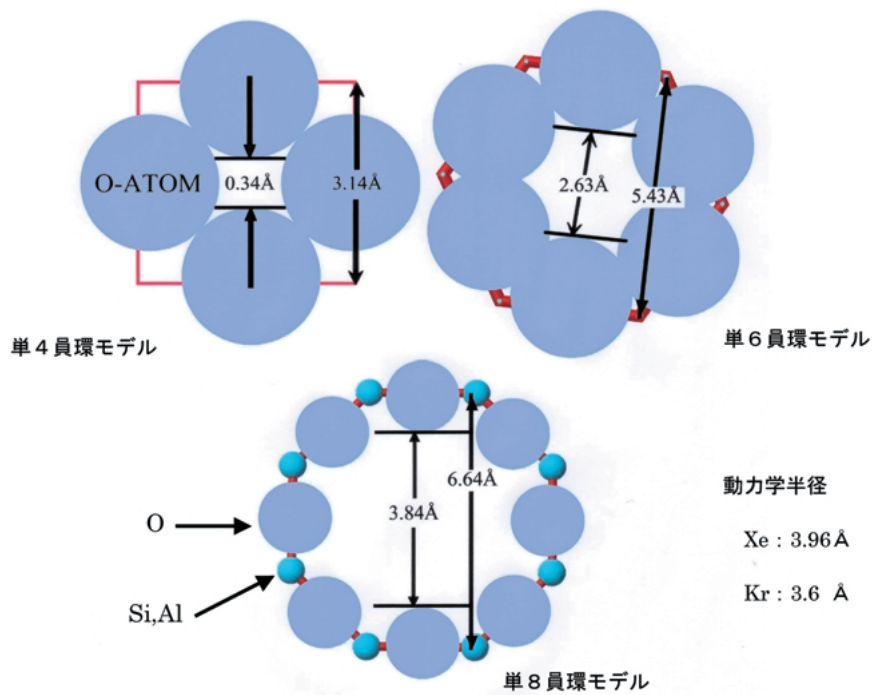


図12 ゼオライトにおけるリング径とXe, Kr径との比較

るシミュレーションの結果, 各圧力における吸着量は, 吸着試験によるLangmuir 吸着等温線と非常によく一致しており, 本方法によりXeの吸着メカニズムについての検討を行った。

モンテカルロ法による吸着シミュレーションは, 吸着サイトをもつ系に対して各種物性の傾向を大まかにつかむため, 乱数を用いて粒子配置を物理法則に従うよう発生させるもので, 平衡状態

(例えば, 等温吸着線のような状態方程式)をうまく表す。統計熱力学分布(アンサンブル)には, 熱源及び粒子源と熱平衡を保ち, エネルギー及び粒子を交換しうる系であるグランドカノニカルを用いた。一方, 分子動力学は, 構成する原子, 分子のポテンシャルを仮定し, 古典力学的な計算によって熱力学的諸量, 構造的諸量や動的性質等を数値的に算出する方法で, 拡散係数などの輸送係

数, 時間を含む相関関数などの非平衡状態の問題を扱うことが可能となる。原子間相互作用には, 1992年にA.K.Rappeらによって作られたユニバーサルフォースフィールド(UFF)を採用し, van der Waals相互作用の部分を用いた。van der Waals相互作用パラメータは, 各原子間に作用するエネルギーと結合長となる。

(3) シミュレーションからの考察

分子動力学法によるゼオライト中のガス分子の微視的挙動を加えたモンテカルロシミュレーションによる熱力学平衡論の考察により以下の結果が得られた。

- ① コールド試験により得られたXe精製プロセスは, 吸着等温線がよい一致を示すことからXeとKrの分離が可能で, 吸着量・分離性能などはシミュレーションにより定量的にほぼ予測可能である。
- ② 熱力学的平衡状態へ達する時間(緩和時間)は, 次の条件の比較では左のほうが短い。
X型ゼオライト < A型ゼオライト
高温プロセス < 低温プロセス
低压プロセス < 高压プロセス
Ca X型 < Na X型
これはガス分子が吸着サイトに到達する時間が左のほうが短いことを示している。
- ③ ゼオライト中のXe 1分子の吸着エネルギーは250meV程度で, 拡散の活性化エネルギーは

60meV程度と見積もられた。

- ④ Xe Kr系ではガス分子を吸着剤の吸着サイトに速くいきわたらせるためには, Xeの拡散係数の大きくなる吸着剤が有効と考えられ, 例えばカチオンイオン含有量の少ないSiO₂/Al₂O₃比の大きな高シリカ系ゼオライト(Y型)等が新しい材料となり得る可能性が考えられた。

(4) 圧力による影響

図13のように前記のシミュレーションが試験結果とよく一致することから, 圧力による影響を検討する場合も, 同じ方法のモンテカルロシミュレーションにより検討した。

図14にX型ゼオライトへのXe原子の吸着エネルギーの圧力依存性を示した。図14(a)から, 圧力の増加とともにXe原子の吸着エネルギーが増大しており, 図14(b)から, 圧力増加に伴ないエネルギー分布は高エネルギー側へシフトすることにより, Xe原子の吸着エネルギーは圧力に依存することがわかった。これは, Xe原子が吸着するにつれて吸着エネルギーの異なる新しい吸着サイトが提供されていることを示唆するもので, 吸着の初期段階や圧力が低い場合には, ゼオライト骨格構造のスーパーゲージ内の安定サイトをまずXe原子が占有し, スーパーゲージ中のXe原子が多くなるとXe-Xe間の相互作用が加わり新しいサイトが提供されることによるものと考えられる。

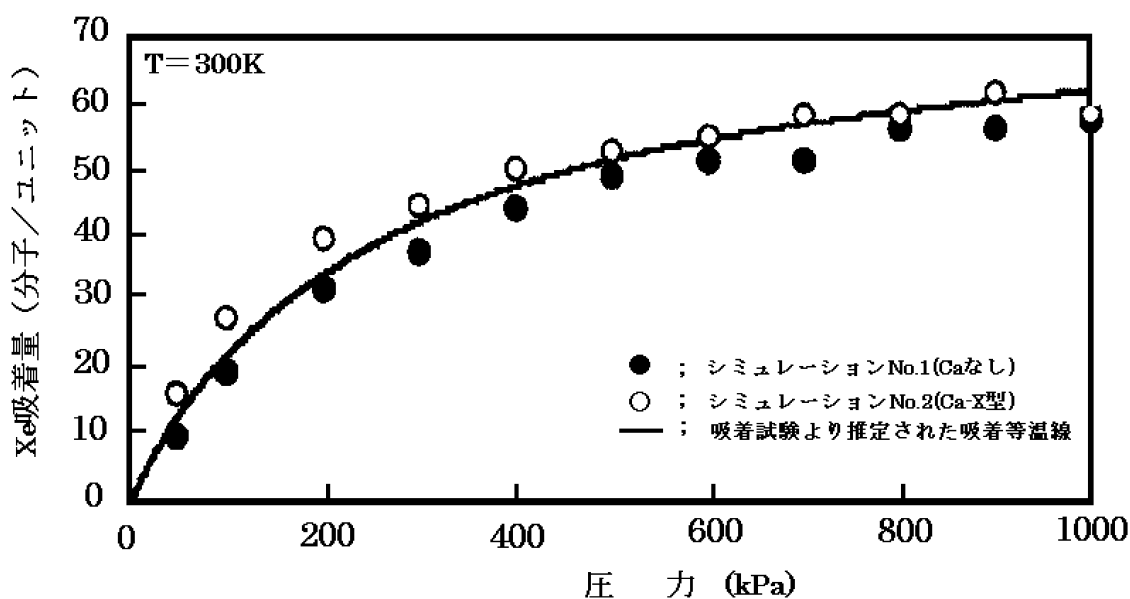


図13 T=300Kにおける吸着シミュレーション結果と試験値の比較

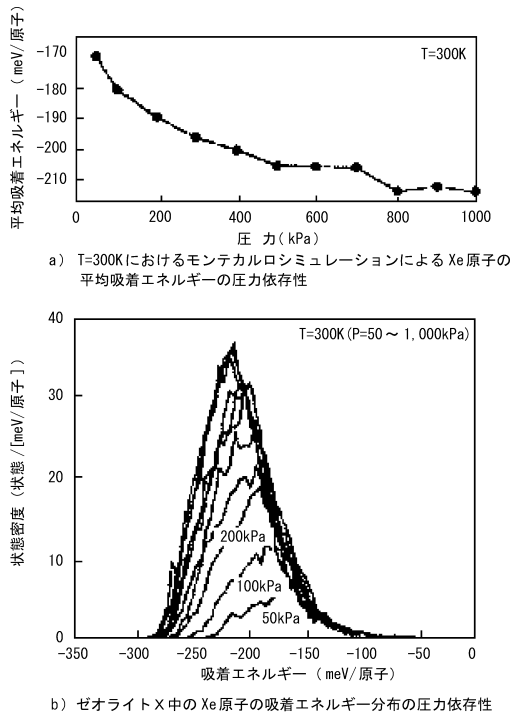


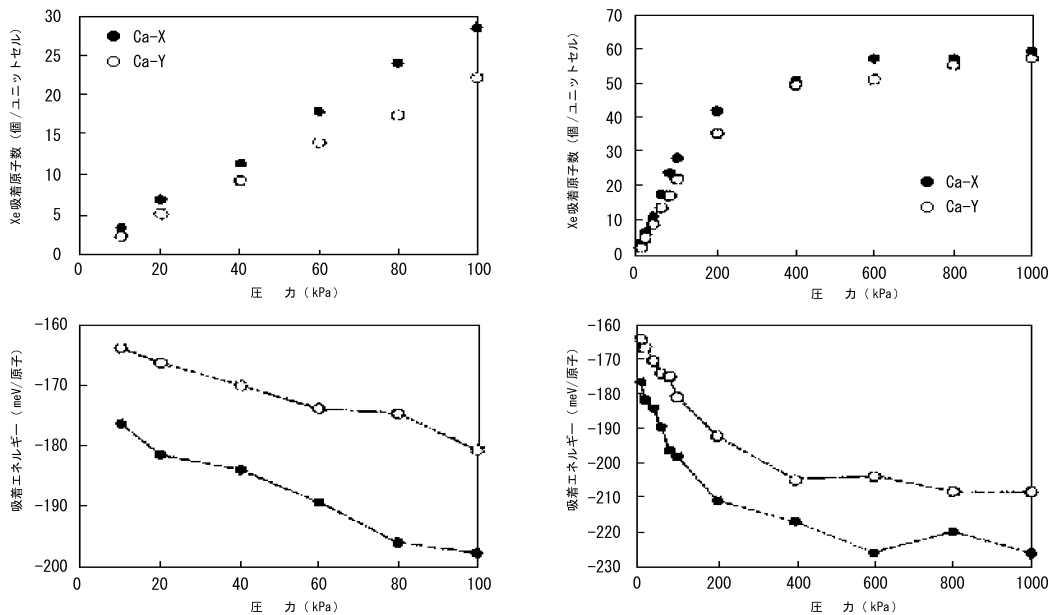
図14 Xeの吸着エネルギー及び吸着エネルギー分布の圧力依存性

(5) カチオンの影響

(3) からカチオンイオン含有量の少ないSiO₂/Al₂O₃比の大きな高シリカ系ゼオライト(Y

型)がKrを分離するための新しい吸着剤として有望と考えられた。このため、高シリカ系ゼオライト(Y型)であるNa Y型(SiO₂/Al₂O₃比=5.5)とこれまでの吸着試験で選定したCa X型(同2.5)の吸着・分離性能を比較するため、実際に吸着試験を行った。その結果、分離性能を表す回収ガス中のKr濃度は、Na Yが0.042ppmで、Ca Xが0.035ppmであり、Na Yのほうが性能が低い結果となった。これは、シミュレーションではイオン含有量の少ない高シリカ系が有望視されたが、単純にX型とY型(SiO₂/Al₂O₃比)によるものではなく、ゼオライト骨格構造上にあるカチオン(Na, Ca)の違いが影響していることを示している。そこで、van der Waals相互作用におけるUFFオリジナルパラメータを少し変化させてモンテカルロ法による吸着シミュレーションを行い、Caの存在がXe吸着に及ぼす影響を確認するため、Ca X型とCa Y型ゼオライトとをシミュレーションにより吸着性能を比較した。シミュレーションは、表12の計算条件に従って数値計算を行った。

Ca X型及びCa Y型ゼオライトのシミュレーション結果を図15に示した。図からわかるようにこの圧力範囲内で吸着量、吸着エネルギーはともにCa X型が大きく、Ca X型とCa Y型のXe吸着性能は、



上段：各圧力範囲でのXeのユニットセル当りの吸着原子数、下段：同じくXe原子当りの吸着エネルギー

図15 Ca X型及びCa Y型ゼオライトの吸着量と吸着エネルギーの計算結果

表12 吸着シミュレーション条件

シミュレーション	条 件	組 成	備考(パラメータ)
(X i)	X型ゼオライトでカチオンなし Na X型ゼオライト Na X型ゼオライト Ca X型ゼオライト	Si ₉₆ Al ₉₆ O ₃₈₄	UFFオリジナル D _i パラメータのみCa UFFオリジナル
(X ii)		Na ₉₆ Si ₉₆ Al ₉₆ O ₃₈₄	
(X iii)		Na ₉₆ Si ₉₆ Al ₉₆ O ₃₈₄	
(X iv)		Ca ₄₈ Si ₉₆ Al ₉₆ O ₃₈₄	
(Y i)	Y型ゼオライトでカチオンなし Na Y型ゼオライト Na Y型ゼオライト Ca Y型ゼオライト	Si ₉₆ Al ₄₈ O ₃₈₄	UFFオリジナル D _i パラメータのみCa UFFオリジナル
(Y ii)		Na ₄₈ Si ₉₆ Al ₄₈ O ₃₈₄	
(Y iii)		Na ₄₈ Si ₉₆ Al ₄₈ O ₃₈₄	
(Y iv)		Ca ₂₄ Si ₉₆ Al ₄₈ O ₃₈₄	

* D_iは、van der Waals相互作用を与える6-12型レナード・ジョーンズ関数を最小とする元素ごとの定数

Ca X型ゼオライト > Ca Y型ゼオライトとなった。この結果は、X型かY型の違いによる影響よりも、Ca²⁺の存在によるスーパーケージ中のCa²⁺ Xe間及びXe Xe間の相互作用による吸着エネルギーの増加やNaイオン数の減少による拡散効果などの影響を示しているものと考えられる。

6. まとめ

以上、クリプトン施設からの回収Xeを原料と想定したガスを、PSA・パージ法によるXe精製システムによって、目標とする低レベルの放射性物質濃度(0.1Bq/cm³)の精製Xeを得ることができた。Xe精製システムは、吸着剤にCa X型ゼオライトを用いた吸着塔3段のシステムで、吸着塔各段のDF及びXe回収率は300~500及び80%であり、トータルシステムのDF、Xe回収率はそれぞれ4×10⁶以上、50%以上と見込まれる。

またXe Kr系混合ガスに関するコンピュータ・シミュレーションを実施した結果、シミュレーションは試験結果とよく一致しXe及びKrガス分子の挙動及びゼオライト結晶との相互作用等についての吸着メカニズムに関する知見が得られた。したがって、本シミュレーションがガス分子-ゼオライト結晶の場合にも適用できることがわかった。さらに、吸着メカニズムを考慮することにより、吸着性能の良い吸着剤の性質・特性等の提案やカチオンによる影響等を明らかにした。

Na Y型は吸着試験により、また、Ca Y型はカチオンによる影響についてのシミュレーションにより、Ca X型より性能が劣ることが示されたため、現在最も性能の良い吸着剤はCa X型ゼオライトであると考えられる。Xeの回収率についてはクリプトンの放出低減化の副産物と考えれば、本開

発により得られた50%で十分であるが、さらに回収率を向上させるためには、各段の排気を吸着塔前段に戻すシステムの工夫やキセノンを含む排気については、クリプトン回収工程にリサイクルし、再度処理することでほぼ全量を回収することも可能と考えられる。

7. おわりに

再処理オフガスに含まれるXeを液化蒸留プロセスにより回収した場合、回収Xe中には微量の⁸⁵Krを含むため、一般産業には利用できないと考えられていたが、本キセノン精製技術開発によって、低放射性物質濃度(0.1Bq/cm³)の精製Xeが得られる見通しが得られたことから、再処理オフガスに含まれるXeの有効利用が期待できる。

参考文献

- 1) 東海事業所再処理工場技術開発部試験運転第1課，“再処理工程の運転 11.クリプトン回収技術開発施設”，動燃技報，55，55-14，p.60(1985)
- 2) 東海事業所環境工学開発部，大洗工学センター管理部，“放射性廃棄物処理処分技術開発”，動燃技報，No.63，63-7，p.108(1987)
- 3) 大内 仁，宮本陽一，“放射性廃棄物の処理技術開発”，動燃技報，No.100，100-12，p.226(1996)
- 4) 長倉三郎，井口洋夫，他編，“岩波 理化学辞典”第5版，岩波書店(1998)
- 5) 口貞茲，高压ガス，Vol.33，p.1058(2000)
- 6) ガスレビュー，No.480，2001.5.15(2001)
- 7) M.P. Allen and D.J. Tildesley: Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, New York(1987)
- 8) 久保亮五，大学演習 熱力学・統計力学：養華房，東京(1975) p.243
- 9) A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, and W.M. Skiff: J. Am. Chem. Soc., 114, 10024(1992)