(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3824838号
(P3824838)
(45)発行日　平成18年9月20日(2006.9.20)　(24)登録日　平成18年7月7日(2006.7.7)

(51)Int.Cl.　　F I
C01B 23/00 (2006.01)　　C01B 23/00 P
B01D 53/04 (2006.01)　　B01D 53/04 J

請求項の数 12　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2000-90834(P2000-90834)
(22)出願日　平成12年3月29日(2000.3.29)
(65)公開番号　特開2001-270708(P2001-270708A)
(43)公開日　平成13年10月2日(2001.10.2)
審査請求日　平成15年5月16日(2003.5.16)

(73)特許権者　000126115
エア・ウォーター株式会社
北海道札幌市中央区北３条西１丁目２番地
(74)代理人　100075535
弁理士　池条　重信
(74)代理人　100046719
弁理士　押田　良輝
(72)発明者　高野　英明
和歌山県和歌山市湊１８５０番地　共同酸素株式会社内
(72)発明者　加藤　幹郎
和歌山県和歌山市湊１８５０番地　共同酸素株式会社内

審査官　大工原　大二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】希ガスの回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

キセノンを含有する放射性排気ガスから高純度のキセノンを回収する方法であって、a)前記放射性排気ガスから水分、炭酸ガス、NOxを除去する工程、b)キセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔に導入し、キセノンを濃縮する工程、c)炭化水素類を触媒で燃焼除去する工程、とからなることを特徴とする希ガスの回収方法。

【請求項２】

キセノンを濃縮する工程が、酸素の液化温度より高い温度で、キセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にキセノンが破過するまで流すことを特徴とする請求項1記載の希ガスの回収方法。

【請求項３】

キセノン中のクリプトンによる放射能量が自然界に存在する放射能量以下になるまで、キセノンを濃縮する工程を繰り返すことを特徴とする請求項1記載の希ガスの回収方法。

【請求項４】

キセノンを選択的に吸着する吸着剤がシリカゲル、分子篩効果のあるゼオライトまたは活性炭であることを特徴とする請求項1記載の希ガスの回収方法。

【請求項５】

分子篩効果のあるゼオライトがCa-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトであることを特徴とする請求項1記載の希ガスの回収方法。

【請求項６】

キセノンおよびクリプトンを含有する放射性排気ガスからクリプトンを高濃度に濃縮する方法であって、a)前記放射性排気ガスから水分、炭酸ガス、NOxを除去する工程、b)水分、炭酸ガス、NOxを除去した放射性排気ガスをキセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔に導入してキセノンを除去する工程、c)クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔に導入してクリプトンを濃縮する工程、d)炭化水素類を触媒で燃焼除去する工程、とからなることを特徴とする希ガスの回収方法。

【請求項７】

キセノンを除去する工程が、酸素の液化温度より高い温度で、キセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔に導入し、キセノンを吸着させてクリプトンを含むガスを該吸着塔からスルーさせることによって、キセノンとクリプトンを含むガスに分離することを特徴とする請求項6記載の希ガスの回収方法。

【請求項８】

キセノンを選択的に吸着する吸着剤がシリカゲル、分子篩効果のあるゼオライトまたは活性炭であることを特徴とする請求項7記載の希ガスの回収方法。

【請求項９】

クリプトンを濃縮する工程が、酸素の液化温度より高い温度に冷却し、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流すことを特徴とする請求項6記載の希ガスの回収方法。

【請求項１０】

クリプトンを選択的に吸着する吸着剤が活性炭または分子篩効果のあるゼオライトであることを特徴とする請求項9記載の希ガスの回収方法。

【請求項１１】

分子篩効果のあるゼオライトがCa-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトであることを特徴とする請求項10記載の希ガスの回収方法。

【請求項１２】

クリプトン濃度が90%以上になるまで、クリプトンを濃縮する工程を繰り返すことを特徴とする請求項6記載の希ガスの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

この発明は、キセノンおよびクリプトンを含有する放射性排気ガスから吸着法を主体としてキセノンおよびクリプトンを濃縮させることを繰り返し、高純度のキセノンおよびクリプトンを回収する方法に関する。特に、原子力発電の燃料再処理プラントから排気されるガス中に含まれ、産業上有用なキセノンを効率よく分離回収するとともに、人体に重大な危険性のある放射性核種^{85}Krを含有するKrをその貯蔵に必要な濃度まで濃縮する方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

原子力発電の燃料再処理プラントは、使用済み核燃料からプルトニウムや残存ウランを取出し、核分裂生成物質を分離処理することを目的としたプラントである。原子力発電に使われる核燃料棒は、金属で被覆されているが、使用済み核燃料棒の中にはウランが核分裂を起こした際に生成するキセノンやクリプトンが閉じ込められている。

【０００３】

燃料再処理プラントでは、燃料棒を切断したのち、硝酸溶液で溶解する。燃料棒の切断工程では、空気を吹き込み、溶解工程では発生するNOxを抑制する目的で酸素ガスが吹き込まれる。したがって、核燃料再処理プラントからの排気ガスの主成分は、窒素と酸素である。また、切断工程や溶解工程では、キセノンやクリプトンが雰囲気ガス中に放出されるので、再処理プラントからの排気ガス中にはキセノンやクリプトンが含まれる。

【０００４】

キセノンやクリプトンの半減期は、キセノンについては^{133}Xeが5.27日であるのに対し、

クリプトンにおいては^{85}Krが10.76年と長い。このうち、キセノンは、空気中に約0.1ppmと極めて微量しか存在していない貴重なガスであり、ランプ用封入ガス、医療用吸入ガス、宇宙ロケットの姿勢制御用燃料等に使用されている有用な物質である。核燃料再処理プラントの排気ガスからキセノンを回収した際、クリプトンが不純物として含まれることは避けられないが、キセノンを産業に利用する場合には、^{85}Krの含有率を極力下げて自然界に存在する放射能量以下にする必要がある。

【０００５】

一方、環境や人体への安全上の観点からは、放射性物質である^{85}Krをできるだけ大気に放出しないことが望まれているが、実際には^{85}Krのみを濃縮することは困難であるため、他の核種を全て含むKrを対象としてその濃縮に関する技術開発が進められている。

【０００６】

原子力発電の核燃料再処理プラントから排出されるガス中の希ガスを回収する方法としては、主として液化蒸留法と吸着法の二つの方法が提案されている。

【０００７】

液化蒸留法としては、空気中に放射性のクリプトンとキセノンを含有する混合物から、先ず酸素および炭化水素、NOx、炭酸ガス、水蒸気を除去し、アルゴンを加えたのち、液化混合物から蒸留によつて軽質ガス類と大部分の窒素とを除去して液体アルゴン中でキセノンおよびクリプトンの溶液を濃縮し、次いでアルゴンを低温蒸留で除去した後、キセノンとクリプトンを低温蒸留で分離する方法(特公昭58-53320号公報)が提案されている。

【０００８】

また、吸着法としては、キセノンとクリプトンを含有する核物質処理工程の廃ガス流から、気相においてキセノンをほぼ外気温および大気圧付近に維持した銀交換処理されたモルデナイトに選択的に吸着させて除去する方法、酸素と窒素とクリプトンを含有する核物質処理工程の廃ガス流から、気相においてクリプトンをほぼ外気温および大気圧付近に維持した銀交換処理されたモルデナイトに選択的に吸着させて除去する方法、クリプトンと窒素を含有する核物質処理工程の廃ガス流から、気相においてクリプトンを約－140～－160℃に維持した銀交換処理されたモルデナイトに選択的に吸着させて濃縮する方法、さらに、キセノンを除去するに先だって、a)NOx除去カラム内を通過させてNO_2を水と反応させ、NOと硝酸を生成させる工程、b)水素型合成モルデナイト触媒上で還元用ガスとしてアンモニアを用いてNOと他のNOx成分を分解する工程、c)銀交換処理と還元処理を行った合成モルデナイト触媒上にヨウ素を吸着させる工程、d)過剰の水分を約35℃に冷却することにより除去し、次いで3A型ゼオライトに通過させることにより残りの水を選択的に除去する工程、e)4A型ゼオライトに通過させることにより二酸化炭素を選択的に除去する工程、を含むことからなる方法(特表昭56-500976号公報)が提案されている。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

上記特公昭58-53320号公報に開示の液化蒸留法は、高圧設備が必要であるばかりでなく、蒸留の際に加えたアルゴンや窒素が混合しているため、プロセスが複雑になるだけでなく、処理量が多くなるので設備が大型になるという欠点を有している。

【００１０】

また、特表昭56-500976号公報に開示の吸着を主体とするキセノンの除去方法は、キセノンの選択的な吸着剤として銀交換処理されたモルデナイトを用い、ほぼ外気温で大気圧に維持した吸着床でキセノンを吸着させ、約150～200℃に昇温して脱着させる方法であるが、吸着剤の単位重量当たりのキセノン吸着量が少ないため、吸着剤の重量を多くする必要があり、吸着床の容積を大きくしなければならないという問題がある。

【００１１】

また、特表昭56-500976号公報に開示の方法では、酸素と窒素とクリプトンを含有する廃ガス流からクリプトンを除去する方法や、クリプトンと窒素を含有する廃ガス流からクリプトンを濃縮する方法にも、銀交換処理されたモルデナイトが用いられているが、上記と同様に吸着剤の単位重量当たりのクリプトン吸着量が少ないため、吸着剤の重量を多くす

る必要があり、吸着床の容積を大きくしなければならないという問題がある。

【００１２】

この発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、簡単なプロセスで放射性排気ガスから少量の吸着剤により効率よく高純度のキセノンを回収するとともに、クリプトンを高濃度に濃縮する方法を提供することにある。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

この発明のキセノンを含有する放射性排気ガスから高純度のキセノンを回収する方法は、a)放射性排気ガスから水分、炭酸ガス、NOxを除去する工程、b)酸素の液化温度より高い温度で、シリカゲル、Ca-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトを充填した吸着塔に導入し、キセノンが破過するまで流してキセノンを選択的に吸着させる工程、c)吸着されたキセノンを脱着させて、脱着ガス中の炭化水素類を触媒で燃焼除去する工程、d)酸素の液化温度より高い温度で、シリカゲル、Ca-X型ゼオライト、またはNa-Y型ゼオライト、または活性炭を充填した吸着塔に導入し、キセノンが破過するまで流してキセノンを選択的に吸着させる工程を繰り返し、キセノン中のクリプトンによる放射能量が自然界に存在する放射能量以下になるまで、キセノンを順次濃縮する工程からなる。

【００１４】

また、この発明のキセノンおよびクリプトンを含有する放射性排気ガスからクリプトンを高濃度に濃縮する方法は、e)前記キセノンを吸着させる工程において吸着塔からスルーしてきたクリプトンを含むガスを、酸素の液化温度より高い温度に冷却し、活性炭、Ca-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトを充填した吸着塔に導入し、クリプトンが破過するまで流すクリプトン濃縮工程、f)上記吸着剤に吸着されたクリプトンが濃縮されたガス中の炭化水素類を触媒で燃焼除去する工程、g)上記炭化水素類が除去されたガスを酸素の液化温度より高い温度に冷却し、活性炭、Ca-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトを充填した複数の吸着塔に導入し、クリプトンが破過するまで流してクリプトンを選択的に吸着させる工程を繰り返し、クリプトンの濃度が90%以上となるまでクリプトンを順次濃縮する工程からなる。

【００１５】

この発明における吸着工程の有利な点は、回収の対象となるキセノンやクリプトンが微量であることから、キセノンやクリプトンを吸着によつて回収できるため、装置の規模が、例えば、液化蒸留法に比較して小さくできることである。また、吸着剤の種類とその運転条件が適正なものを採用したため、従来の吸着剤の種類とその運転条件に比較しても目的物質の吸着量を多くすることができ、装置の規模を小さくできる。

【００１６】

【発明の実施の形態】

図1に示すように、放射性排気ガス1を低温吸着法によって処理するに際しては、放射性排気ガス1中に含まれる水分、炭酸ガス、NOxはキセノンやクリプトンに比較して吸着剤との親和力が強いため、予め除去する必要がある。このため、放射性排気ガス1は、先ずNOx除去塔2に導入してNOxを除去する。NOxを除去する方法としては、水素化改質されたモルデナイト型天然ゼオライト上でNOxを硝酸に変換して除去する方法(原子力学会誌、34[10]、967(1992))や、公知のアンモニア選択還元法で分解する方法(特表昭56-500976号公報)を用いることができる。

【００１７】

NOxの除去されたNOx除去塔2からの放射性排気ガス1は、水分除去塔3に導入して水分を除去する。水分を除去する方法としては、活性アルミナ、モレキュラーシーブ3A、モレキュラーシーブ4Aなどの吸着剤に吸着させる一般的に知られた方法を用いる。

【００１８】

NOx、水分の除去された水分除去塔3からの放射性排気ガス1は、炭酸ガス除去塔4に導入して炭酸ガスを除去する。炭酸ガスを除去する方法としては、モレキュラーシーブ4A、モレキュラーシーブ13Xなどの合成ゼオライトに吸着させる一般的に知られた方法を用いるこ

とができる。

【００１９】

NOx、水分、炭酸ガスが除去された放射性排気ガス1は、シリカゲル、Ca-X型ゼオライト、Na-Y型ゼオライトまたは活性炭を充填し、－150℃～－180℃の温度に維持されたキセノン濃縮塔5に導入し、キセノンが破過するまで流してキセノンを選択的に吸着させる。次いで、吸着したキセノンは、約120℃の温度まで昇温して脱着させ、キセノン濃縮ガスタンク6に回収する。

【００２０】

キセノン濃縮ガスタンク6に回収したキセノン濃縮ガスは、触媒塔7に導入してキセノン濃縮ガス中の炭化水素類を燃焼させ、水と二酸化炭素に変換したのち、除去塔8で水と二酸化炭素を除去する。

【００２１】

触媒塔7と除去塔8で炭化水素類が除去されたキセノン濃縮ガスは、シリカゲル、Ca-X型ゼオライト、Na-Y型ゼオライトまたは活性炭を充填し、－120℃～－150℃の温度に維持されたキセノン精製塔9に導入し、キセノンが破過するまで流してキセノンを選択的に吸着させる。次いで、吸着したキセノンは、常温まで加熱して脱着させて、シリカゲル、Ca-X型ゼオライト、Na-Y型ゼオライトまたは活性炭を充填し、－65℃～常温に維持されたキセノン精製塔10に導入し、キセノンが破過するまで流してキセノンを選択的に吸着させる。次いで、吸着したキセノンは、約90℃の温度で脱着させて、シリカゲル、Ca-X型ゼオライト、Na-Y型ゼオライトまたは活性炭を充填し、－65℃～常温に維持されたキセノン精製塔11に導入し、キセノンが破過するまで流してキセノンを選択的に吸着させる。

【００２２】

キセノン精製塔11で吸着されたキセノンは、約90℃の温度で脱着させ、キセノン貯蔵容器12に貯蔵する。この貯蔵されたキセノン中のクリプトンによる放射能量は、自然界に存在する放射能量以下にすることができる。

【００２３】

前記キセノン濃縮塔5からスルーしてきたクリプトンを含むガスは、活性炭、Ca-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトを充填し、－150℃～－180℃の温度に維持されたクリプトン濃縮塔13に導入し、クリプトンが破過するまで流してクリプトンを濃縮する。次いでクリプトン濃縮塔13に吸着されたクリプトンは、70℃まで加熱して脱着させ、クリプトン濃縮ガスタンク14に回収する。

【００２４】

回収されたクリプトン濃縮ガスは、触媒塔15に導入してクリプトン濃縮ガス中の炭化水素類を燃焼させ、水と二酸化炭素に変換したのち、除去塔16で水と二酸化炭素を除去する。

【００２５】

触媒塔15と除去塔16で炭化水素類が除去されたクリプトン濃縮ガスは、活性炭、Ca-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトを充填し、－150℃～－180℃の温度に維持されたクリプトン精製塔17に導入し、クリプトンが破過するまで流してクリプトンを選択的に吸着させる。次いで、吸着されたクリプトンは、約70℃まで加熱して脱着させてクリプトン濃縮ガスタンク18に回収する。回収されたクリプトン濃縮ガスは、活性炭、Ca-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトを充填し、－100℃～常温に維持されたクリプトン精製塔19に導入し、クリプトンが破過するまで流してクリプトンを選択的に吸着させる。さらに、吸着したクリプトンは、90℃の温度で脱着させて、クリプトン貯蔵容器20に貯蔵する。クリプトン貯蔵容器20に貯蔵されたクリプトンの濃度は、90%以上にすることができる。

【００２６】

なお、上記キセノンおよびクリプトンを選択的に吸着する吸着剤であるCa-X型ゼオライトまたはNa-Y型ゼオライトとしては、合成ゼオライトまたは天然ゼオライトのいずれのゼオライトも用いることができる。

【００２７】

【実施例】

以下にこの発明の希ガス回収方法の詳細を実施の一例を示す図1に基づいて説明する。図1はこの発明の希ガス回収方法の一例を示す系統図である。
図1に示す放射性排気ガス1の模擬ガスとして、露点が－70℃以下の乾燥空気に、水分、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)、炭酸ガス、クリプトン、キセノンを混合し、水分:5%、NO:0.5%、NO_2:0.5%、炭酸ガス:200ppm、クリプトン:100ppm、キセノン:500ppmの混合ガスを調整して用いた。

【００２８】

この水分:5%、NO:0.5%、NO_2:0.5%、炭酸ガス:200ppm、クリプトン:100ppm、キセノン:500ppmを含む混合ガスは、水素化改質されたモルデナイト型天然ゼオライトを充填したNOx除去塔2を、常温下で通過させた後、活性アルミナを充填した水分除去塔3を常温下で通過させ、さらに、モレキュラーシーブ13Xを充填した炭酸ガス除去塔4を常温下で通過させた。炭酸ガス除去塔4を通過したガス中には、水分、NO、NO_2、炭酸ガスのいずれの成分も検出されなかった。

【００２９】

炭酸ガス除去塔4を通過したガスは、Ca-X型ゼオライトを充填し、約－170℃の温度に維持されたキセノン濃縮塔5に導入してキセノンが破過するまで流したのち、約120℃まで昇温し100Torrまで減圧してキセノン濃縮ガスを脱着させ、キセノン濃縮ガスタンク6に回収した。この回収したキセノン濃縮ガス中には、キセノン:11.3%、クリプトン:0.2%、炭化水素類:54ppmがそれぞれ含有されていた。この炭化水素類の濃度は、爆発限界以下であった。

【００３０】

上記キセノン濃縮ガスは、触媒塔7に導入し、キセノン濃縮ガス中の炭化水素類を燃焼させて水と二酸化炭素に変換したのち、除去塔8を通過させて水と二酸化炭素を除去した。水と二酸化炭素が除去されたキセノン濃縮ガスは、シリカゲルを充填し、－150℃の温度に維持されたキセノン精製塔9に導入し、キセノンが破過するまで流したのち、常温まで昇温して脱着ガスを回収した。この回収ガスは、キセノン:95%、クリプトン:170ppmであった。

【００３１】

このキセノン精製塔9からの回収ガスは、活性炭を充填し、－20℃の温度に維持されたキセノン精製塔10に導入し、キセノンが破過するまで流したのち、約90℃まで昇温して脱着ガスを回収した。この回収したガスは、キセノン:99.5%、クリプトン:1.6ppmであった。

【００３２】

この回収したガスは、活性炭を充填し、－20℃の温度に維持されたキセノン精製塔11に導入し、キセノンが破過するまで流したのち、約90℃まで昇温して脱着ガスを回収し、キセノン貯蔵容器12に貯蔵した。この貯蔵ガスは、キセノン:99.995%であり、クリプトン濃度は0.05ppmの検出限界値以下であった。

【００３３】

上記キセノン精製操作を繰り返し行うことによって、キセノン中の放射性クリプトンによる放射能量を、自然界に存在する値以下にできると推定された。

【００３４】

前記キセノン濃縮塔5からスルーしてきたクリプトンを含むガスは、活性炭を充填し、－170℃の温度に維持されたクリプトン濃縮塔13に導入し、クリプトンが破過するまで流したのち、70℃まで昇温し、100Torrまで減圧してクリプトン濃縮ガスを脱着させ、クリプトン濃縮ガスタンク14に回収した。このクリプトン濃縮ガスは、クリプトン:2.8%、炭化水素類:160ppmであった。

【００３５】

クリプトン濃縮ガスタンク14のクリプトン濃縮ガスは、触媒塔15に導入し、クリプトン濃縮ガス中の炭化水素類を燃焼させて水と二酸化炭素に変換したのち、除去塔16を通過させて水と二酸化炭素を除去した。炭化水素類が除去されたクリプトン濃縮ガスは、活性炭を充填し、－150℃の温度に維持されたクリプトン精製塔17に導入し、クリプトンが破過す

るまで流したのち、70℃まで昇温し、真空ポンプによりクリプトンをクリプトン濃縮ガスタンク18に回収した。この回収したガス中のクリプトン濃縮は、93%であった。

【００３６】

クリプトン濃縮ガスタンク18に回収したガスは、活性炭を充填し、－20℃の温度に維持されたクリプトン精製塔19に導入し、クリプトンが破過するまで流したのち、90℃まで昇温してクリプトンを脱着させ、クリプトン貯蔵容器20に貯蔵した。貯蔵したクリプトンの濃度は、99%であった。

【００３７】

【発明の効果】

本発明の希ガス回収方法によれば、吸着操作を主体としてキセノンおよびクリプトンを選択的に濃縮することができるため、従来の液化蒸留法に比較してアルゴンガスを加える必要もないので、処理量が少なく、また高圧設備も不要である。さらに、従来の吸着法と比較しても、吸着剤とその運転条件を適正にしているため、設備の規模を小さくでき、かつ設備の数を少なくできる。

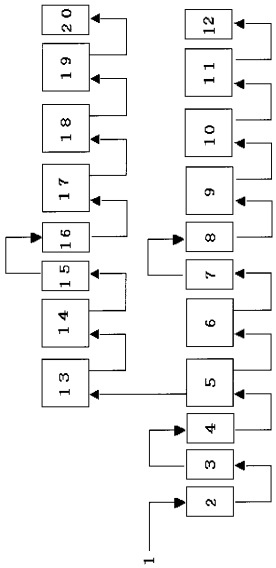
【図面の簡単な説明】

【図１】この発明の希ガス回収方法の一例を示す系統図である。

【符号の説明】

1　放射性排気ガス
2　NOx除去塔
3　水分除去塔
4　炭酸ガス除去塔
5　キセノン濃縮塔
6　キセノン濃縮ガスタンク
7、15　触媒塔
8、16　除去塔
9、10、11　キセノン精製塔
12　キセノン貯蔵容器
13　クリプトン濃縮塔
14、18　クリプトン濃縮ガスタンク
17、19　クリプトン精製塔
20　クリプトン貯蔵容器

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特表平１０－５１２８０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０５１３１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－００２８０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B 23/00