

パラジウム合金膜を用いるトリチウムを含む 水素同位体の分離に関する研究

Studies on the separation of Hydrogen Isotopes Including Tritium by Palladium Alloy Membranes

鉄 木 康 夫*・木 村 尚 史**

Yasuo SUZUKI and Shoji KIMURA

1. 緒 言

核融合炉における燃料サイクルとして、トリチウム、重水素の分離は重要な問題である。特にトリチウムは放射性ガスであるので、燃料サイクル系内での分離ばかりでなく、系外への漏洩についても考慮する必要がある。燃料サイクルでのトリチウム分離は2つに大別される。1つは水素同位体と他の元素との分離であり、もう1つは水素同位体間の分離である。前者においてはパラジウム合金膜を透過させることにより100%の分離が可能であるが、後者の場合にはいろいろの方法が考えられている。我々には後者において同様にパラジウム合金膜を使用する場合について研究を進めてきている。

パラジウム合金膜の水素透過性については古くから研究が行われてきた。¹⁾しかし透過特性はパラジウム合金の成分比によって異なったり、²⁾実験条件によって異な

った値が得られたという報告があり、その透過性に関し完全に理解されているわけではない。

我々は以前から同一のパラジウム合金膜を用いて、水素一重水素の透過速度、溶解度、分離係数等を測定し、膜透過における拡散境界の影響や他の種々の現象について研究を行ってきた。³⁾本報ではトリチウムを用いて同様の実験を行ったのでその結果について報告する。

2. 実 験

Fig. 1 にトリチウム透過速度測定装置のフローシートを示した。使用したトリチウムガスは、トリチウム分取装置よりトリチウムコンテナに分取し、測定装置に取り付けた。このコンテナには分取する際に水銀が混入し、パラジウム合金膜を被毒する恐れのあること、トリチウムアンプル中に含まれるトリチウム化有機物を除去することのためにコンテナ部と測定装置末端部の2ヵ所に液

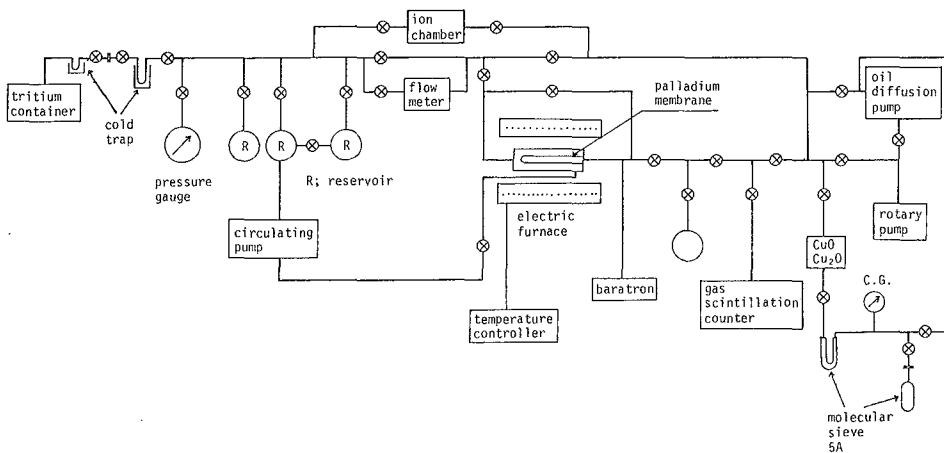


Fig. 1 Experimental equipment for permeability measurement

* 東京芝浦電気(株)

** 東京大学生産技術研究所 第4部

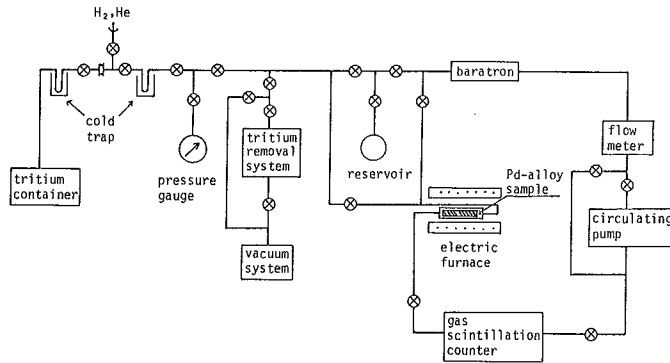


Fig. 2 Experimental equipment for solubility measurement

体室素温度のコールドトラップを設けた。トリチウムはコンテナよりリザーバーに移され、圧力が約1気圧になるように水素ガスで希釈し、膜の高圧側のガスとして用いた。このときのトリチウム濃度は、タケダ理研製イオンチェンバーと振動容量型エレクトロメータで測定し、1.58~4.96 μ Ci/c.c.であった。

透過速度は、透過側を真空にしておき、高圧側の混合ガスを循環ポンプで循環しながら流す。このときの低圧側の圧力の増加をMKSバラトロンで測定して求める。またトリチウムの透過速度はアロカ社特製ガスシンチレーションカウンターで測定した。

トリチウム混合ガスは室内に放出できないので、実験終了後は350°Cに加熱された酸化銅のカラムを通し、トリチウムと水素を酸化して水とし、液体室素温度に冷却したモレキュラーシーブ5Aで吸着、除去した。

Fig. 2には溶解度測定装置のフローシートを示した。トリチウムの導入、希釈、除去については前と同様である。溶解度の測定は系全体を真空にした後、パラジウム合金管試料前後のコックを閉じ、リザーバーよりバラトロンとガスシンチレーションカウンターにトリチウム混合ガスを導入し、圧力とトリチウムの濃度を測定する。そのあとパラジウム合金管試料にナトリウム混合ガスを導入し、圧力とトリチウム濃度が一定になるまで循環ポンプで循環し、水素およびトリチウムの溶解度を測定した。なお、透過速度と溶解度の測定は420°Cで行った。

3. 結果と考察

3.1 トリチウム濃度の測定について

トリチウムの高圧側の濃度は、100 c.c.のイオンチェンバーで測定したが、イオンチェンバーは機種によって多少絶対値が異なるために、液体シンチレーションカウンターで較正を行った。透過側の低圧での濃度測定と溶解

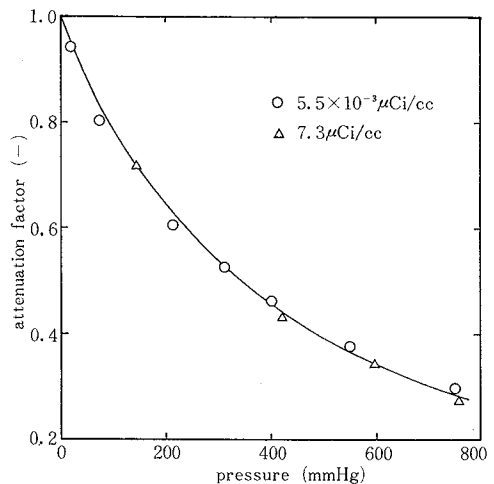


Fig. 3 Relation of hydrogen-tritium mixture gas pressure and attenuation factor

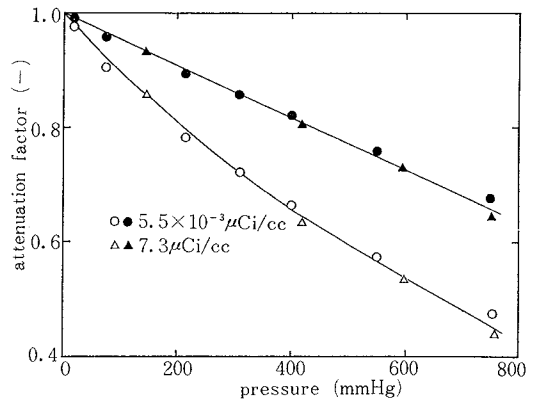


Fig. 4 Relation of hydrogen-tritium mixture gas pressure and attenuation factor—○, △ correspond to equation (1), ●, ▲ correspond to equation (2)

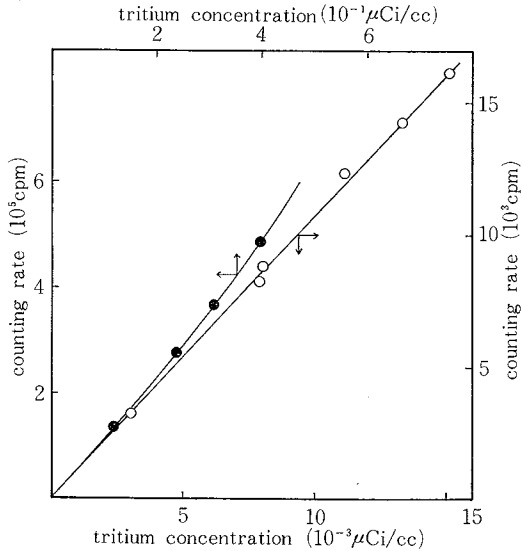


Fig. 5 Dependence of counting rate on tritium concentration

度測定に用いたガスシンチレーションカウンターはアロカ社特製のものであり、よう化セシウムを石英板上にコーティングしたものをシンチレーターとして用い、これにトリチウムガスを直接接触させて用いる。このために従来のイオンチェンバーでは測定できない真空状態でも測定が可能となり、従来から行われている、酸化して液体シンチレーションカウンタで測定できなかった短時間の動特性も測定可能となり、非常に測定が容易になった。

このシンチレーションカウンターにおいては、トリチウムのβ線のエネルギーが低いことから、一定量のトリチウムが含まれていても、測定部のガス圧によって指示値が異なってくる。Fig. 3にはガス圧力と指示値の減衰率(attenuation factor) との関係を示した。一般に減衰率 y 、と圧力 x (mmHg) との関係は、

$$y = ae^{-bx} \quad (1)$$

で表される。Fig. 4には $\log(10y)$ と x との関係を示したが直線とならない。そこで $\log\{\log(10y)\}$ と x との関係を求め同じ図中に示したが、これだと直線になり、次のような関係が求められた。

$$\log\{\log(10y)\} = -4.52 \times 10^{-4}x - 1.95 \times 10^{-4} \quad (2)$$

Fig. 3の実線には(2)式を用いて計算したもので、圧力補正が十分なされていることを示している。

Fig. 5にはカウント数とトリチウム濃度との関係を示した。低濃度の場合にはお互いに直線関係にあるが高濃度においてカウント数が多い方にずれするという、通常の方法と反対の傾向を示している。この理由については目下検討中である。

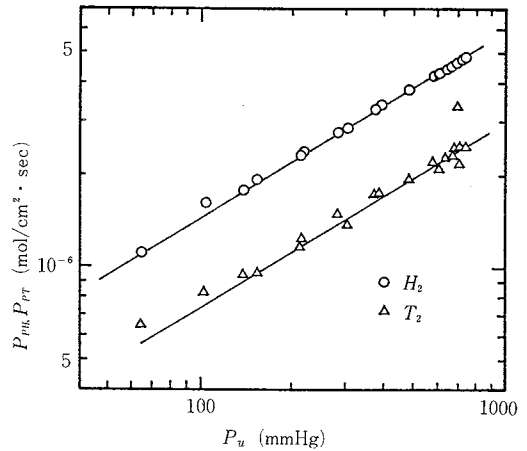


Fig. 6 Relation of upstream pressure P_u and permeation velocity P_{PH} and P_{PT}

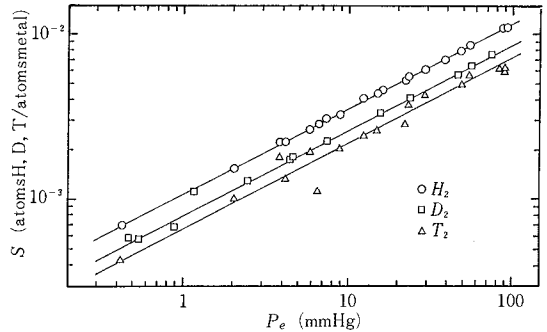


Fig. 7 Relation of equilibrium pressure and solubility S

3.2 透過速度

水素の透過速度はトリチウム混合系であっても、トリチウムの濃度が小さいので純粋成分と考えてよく、その透過速度は以前に求められている。トリチウムの純成分の透過速度は、混合系として計算により求めなければならない。

本実験の場合、低圧側の圧力 P_2 は高圧側の圧力 P_1 に比べて無視できること、また以前の実験結果から純粋成分の透過速度は高圧側の圧力の0.62乗に比例することが知られているので、混合系における各成分の透過速度 V は、

$$V_i = a_i \cdot X_{i1} \cdot P_i^{0.62} = X_{i1} \cdot P_{Pi} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 a は定数、 X は原子分率、 P_P は純粋の水素およびトリチウムの透過速度を表す、 i は H または T を表す。観測される全透過速度 V は、

$$V = V_H + V_T = X_{H1} \cdot P_{PH} + X_{T1} \cdot P_{PT} \quad (5)$$

であるが、 X_{T1} は小さく、 $V \approx P_{PH}$ となる。トリチウムを用いた実験では V_T が放射能の測定より得られるの

研 究 速 報

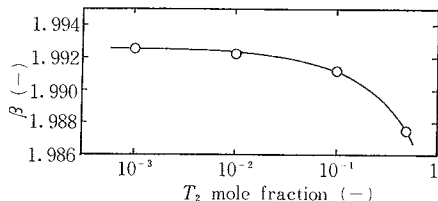


Fig. 8 Dependence of T_2 mole fraction of heads separation factor β at inlet velocity $U_0=30\text{cm/sec}$

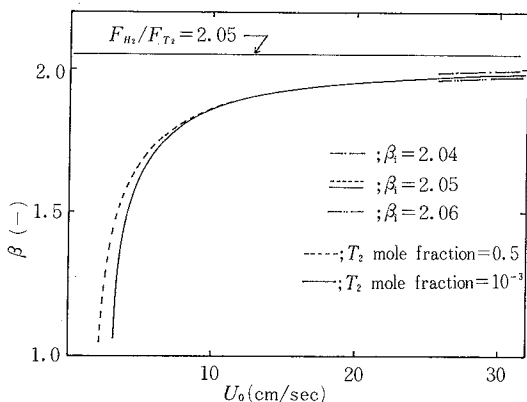


Fig. 9 Dependence of heads separation factor β on intrinsic membrane separation factor β_i and dependence of β on tritium concentration

で、 $P_{PT} = V_T/X_{1T}$ として P_{PT} が求められる。この場合、水素トリチウム共に水素同位体であるので、透過の推進力は P_1 であり共通である。Fig. 6 には P_{PT} および P_{PH} と $P_1 (P = P_u)$ との関係を示した。この結果、トリチウムも水素と同様に高圧側の圧力の 0.62 乗に比例することが確認された。また水素とトリチウムの透過速度の比は 1.98 であった。この値は後述するように拡散境膜の影響を含んでおり、これを補正した膜本来の透過速度の比は 2.05 となる。Fig. 6 において高圧側圧力 760 mmHg 付近で透過速度が大きくなっている点が 1 つあるが、これはガス循環速度がゼロの場合であり、拡散境膜の影響で膜表面のトリチウムの濃度が高くなったためである。同じく低圧側で少し透過速度が大きくなっているのは、低圧では循環ポンプが十分に働かず、流速が小さくなったためと考えられている。

3.3 溶解度

Fig. 7 には今までに得られた結果を合わせて、水素、重水素、トリチウムの溶解度と平衡圧の関係を示した。従来の実験結果から溶解度 S は、平衡圧 P_e の 0.52 乗に比例することが知られている。そこでトリチウムの場合には、

$$S_T = K_T \cdot X_T \cdot P_e^{0.52} \quad (6)$$

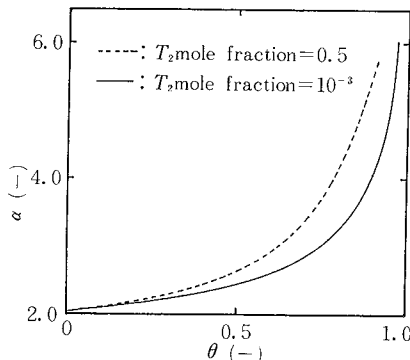


Fig. 10 Relation of separation factor α and cut θ with two different tritium concentrations

と表される。ここで K_T は Sievert の係数である。Fig. 6 は (6) 式の関係が成立することを示している。また水素、重水素、トリチウムの溶解度の比は、1.72 : 1.42 : 1 となり、各分子の分子量の平方根に逆比例するという結果が得られた。

3.4 トリチウムの分離

トリチウムの純粋の透過速度を求めるためには、混合ガス系の実験データから拡散境膜の影響を取り除く必要がある。これに必要な数値計算法についてはすでに報告してあるが、³⁾ 数値計算を行う場合に実際のトリチウムの原子分率が 10^{-6} と非常に小さいので、精度の関係から格子間隔を小さくしたり、倍精度で計算する必要があり、計算時間が長くなる。そこで単精度でかつ格子間隔を小さくせずに計算できるトリチウムの原子分率の範囲を求めた。Fig. 8 には、水素-トリチウム系の膜本来の透過速度の比 2.06 とした場合の、入口流速 30 cm/s における見掛けの透過速度の比をトリチウムの原子分率との関係で示した。これより原子分率 10^{-3} より小さい場合には一定値となるので、以後の計算には 10^{-3} の値を用いた。Fig. 9 には入口流速 U_0 と頭部分離係数 β の関係の数値計算結果を示した。これより、膜本来の透過係数の比、つまり真の分離係数 β_i は 2.05 と推定される。

Fig. 10 にはこれらの結果をステージの分離係数 α と、カット θ との関係で表したものである。すなわち、カット θ が大きくなると α は急激に増大することがわかる。
(1983年3月29日受理)

参 考 文 献

- 1) 中根良平ら編, "重水素およびトリチウムの分離", 学会出版センター (1982)
- 2) F. A. Lewis, "The Palladium Hydrogen System" Academic Press, London (1967)
- 3) 鈴木康夫, 木村尚史, 日本原子力学会誌投稿中