

熱拡散法によるトリチウムの濃縮
— TH-H₂, TD-D₂, T₂-⁴He の系 —

高安 紀・牧野 郁朗・扇谷 一彦・

高木 正年・竹内 豊三郎

富山市五福3190

富山大学理学部

Enrichment of Tritium by Thermal Diffusion

— TH-H₂, TD-D₂, and T₂-⁴He systems —

Osamu Takayasu, Ikuro Makino, Kazuhiko Ohgiya,

Masatoshi Takagi, and Toyosaburo Takeuchi

Faculty of Science, Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930, Japan.

(Received February 24, 1982)

The enrichment of tritium which was mixed with H₂, D₂ or He was studied by means of thermal diffusion cylindrical columns. Four cylindrical columns with different diameters were used in this study. A gas reservoir was connected to each column in order to increase the separation efficiency. The temperature of the inner heater was changed over a range from 200°C to 450°C keeping the column at 20°C. The results showed that the maximum equilibrium separation factor for TH in H₂ was 17, that for TD in D₂ was 4.5, and that for T₂ in He was 18. The optimum distance between the inner heater and the cooled wall was estimated by a modified Waldmann's equation.

結 言

軽水素あるいは重水素で希釈されたトリチウム (T) の分離濃縮は D-T 核融合等の開発に関連して極めて重要な課題である。ガス状の同位体の分離濃縮に対してはすでに熱拡散法が知られ、実用に供されている。熱拡散法は比較的小さなエネルギーで、しかも単純な操作で運転できる利点がある。本研究は TH-H₂, TD-D₂ および T₂-He の系におけるトリチウムの濃縮を、径の異なるガラス製の分離管を用いて行ない、得られた結果から濃縮の最適条件を求めようとしたものである。この最適条件を求めるために、平板型分離塔の濃縮に関する Waldmann の理論式¹⁾²⁾ に 2 つのパラメータを導入する方法³⁾ を用いた。

実 験

(1) TH-H₂とTD-D₂の系

水素中と重水素中に存在するトリチウムガス（T-ガス）の濃縮にはパイレックスガラス製の熱線型分離管を用いた。この分離管の概略を図1に示す。Aで示される熱拡散カラムには直径が8と20, 30, 41mmとの4種類を用いた。ニクロム線Bの直径は0.5mmで、長さは100cmである。このニクロム線は分離管の上下に設けられたボールジョイントCにより、Aの中心線上に設定することができる。またこれを垂直に張るため、20gの重りDをつけ、電流を流すためにその下端を水銀溜に浸した。このようにして温度上昇に付随するニクロ

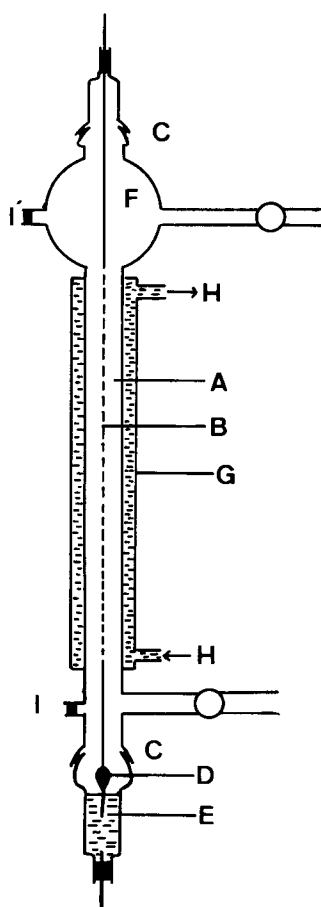


Fig.1. Thermal diffusion column used for TH-H₂ and TD-D₂ systems:

- A) separation column;
- B) nichrome wire;
- C) greaseless spherical joint;
- D) weight;
- E) mercury;
- F) gas reservoir;
- G) water jacket;
- H) cooling water;
- I and I') sample port.

ム線の伸長による湾曲をさけることができた。ニクロム線の温度は線の伸長から求めた。温度は200℃～450℃の範囲で、交流加熱による共鳴振動をさけるため直流電流を用いた。カラムの外側は20℃の水で冷却した。カラム上部には濃縮効率（濃縮前と後のT-濃度の比）を大きくする目的で500mlのガス溜めFを設けた。カラムの使用に先立ち、ニクロム線に含まれる酸素を取り除く目的で、1気圧の水素中で5時間500℃で還元した後10⁻⁵Torr

の圧で約5時間排気した。

毎回の濃縮における混合ガスの圧力は80cmHgである。熱線に電流を流して濃縮を開始した後、一定の時間毎に分離管の上下の試料取口IおよびI'からガスを30μlずつマイクロシリンジで採取し、これらに含まれるTの量をラジオガスクロマトグラフで分析した。ラジオガスクロマトグラフの計数効率率は23%であった。測定後のガスは活性炭に吸着させて回収した。

T-ガスはNEN製のものを水素または重水素で希釈して用いた。その比放射能はいずれも 1.7×10^{-2} Ci/molであった。この混合ガス中のT-ガスはT₂の形で存在するので、これをTHあるいはTDに変える目的で100°Cで50時間Ni板に接触させてから用いた。水素は市販のものを200°CのPd盲管で精製して用いた。重水素は市販のものをモレキュラシーブにより精製して用いた。

(2) T₂-⁴Heの系

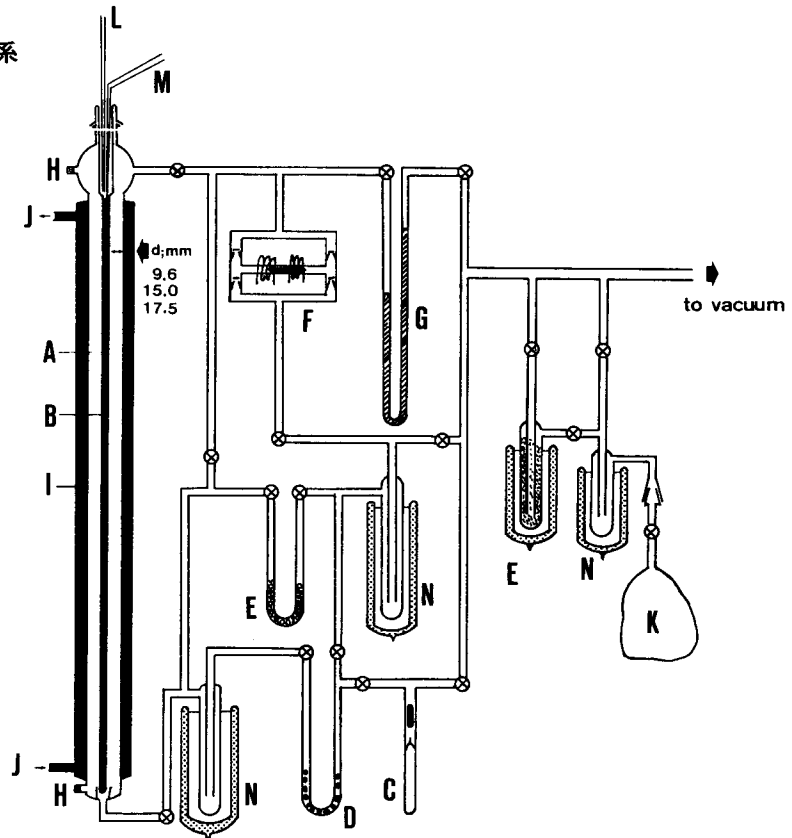


Fig.2. Thermal diffusion apparatus used for the T₂-⁴He system:

- | | | |
|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| A) separation column; | B) quartz glass heater; | C) tritium ampule; |
| D) active carbon; | E) molecular sieves; | F) circulating pump; |
| G) Hg-manometer; | H) sample port; | I) water jacket; |
| J) cooling water; | K) He-balloon; | L) electric wire; |
| M) thermocouple; | N) trap. | |

He 中の T_2 の濃縮にはパイレックスガラス製の熱管型分離管を用いた。He 中の T_2 濃度が極めて小さいため T_2 がニクロム線に吸蔵されると実験の精度が悪くなるので、ニクロム線を石英の細い管で覆った。この装置の概略を図2に示す。熱管と冷却管の間隔(d)を9.6mmと15.0mm, 17.5mmの3種類とした。熱管Bは直径が7.1mmで、長さは100cmである。この熱管の外側の温度は200℃から400℃の範囲とした。この温度測定は次のようにして行なった。ニクロム線を包む石英管の外側と内側に熱電対を取り付けて両者の温度差を求めておき、濃縮中は外側の熱電対を取りはずし、内側の熱電対の値から外側の温度を求めた。外側の熱電対を取りはずしたのは、熱電対線に T_2 が吸蔵するのを防ぐためである。

活性炭Dは使用後のT-ガスを回収するためのものである。水が活性炭に吸着するとT-ガスが吸着しなくなるので、水を除去するためこれの前後に液体窒素トラップを設けた。このトラップに集められた水はモレキュラシーブEに蓄えられた。Fはこのような操作のためのガス循環ポンプである。

濃縮実験に先立って熱管の石英表面に付着している水および水酸基を取り除くため、熱管を450℃に熱しながら 10^{-5} Torrの圧で6時間排気した。濃縮時のガス圧は80cmHgで、He中の T_2 の濃度は0.2Ci/molであった。またTHも0.05Ci/mol存在した。試料ガスはマイクロシリンジで30 μ lずつ採取し、ラジオガスクロマトグラフで、 T_2 とTHを分析した。ガスクロマトグラフのカラムにはYanaco Hydro Iso Packが充填され液体窒素温度で冷却されている。T-ガスは市販の T_2 の形態のものをそのまま用いた。Heは市販のものを液体窒素で冷却されたトラップとモレキュラシーブを通すことにより精製してから用いた。

実験結果

(1) TH- H_2 , TD- D_2 の系

いずれの場合も熱線の温度をあげてから約100分で平衡状態に達し、T-ガスは分離管の下部に濃縮した。濃縮の例を図3と図4に示した。分離管の上端と下端で初濃度に対する濃度の割合が異なるのは、上部にガス溜めを設けたからである。分離管の上・下端におけるT-ガスの平衡値(c_1 , c_2)を表1に示す。また(1)式で表わされる平衡分離能(q_e)の温度変化を図5と図6に示す。 q_e は(1)式で表わされる。

$$q_e = c_1/c_2 \quad (1)$$

TH- H_2 の系では、管径が8mmと20mmでは温度の上昇とともに q_e は大きくなり、再び減少したが、30mmと41mmでは減少はみられなかった。管が太くなるに従って q_e は増大したが41mmでは逆に小さくなった。TD- D_2 の q_e はTH- H_2 の q_e にくらべて小さかった。また30mmの q_e は20mmのそれよりも測定した温度の全領域で小さかった。

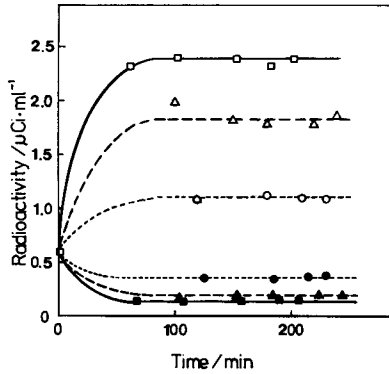


Fig.3. Enrichment of tritium in the mixture of TH-H₂. Each sample was taken out of the bottom (white symbols) or of the top (black symbols). The diameters of the column and the wire temperatures were: (□, ■) 30mm and 450°C; (△, ▲) 30mm and 300°C; (○, ●) 41mm and 300°C.

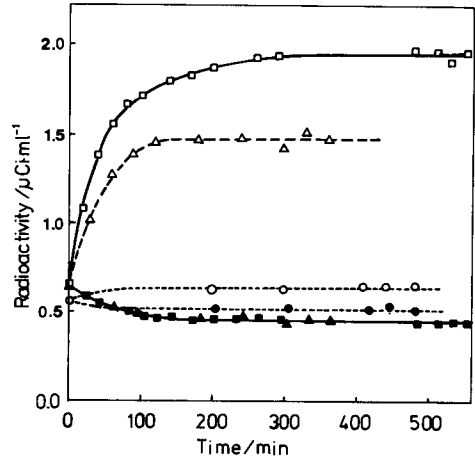


Fig.4. Enrichment of tritium in the mixture of TD-D₂. Each sample was taken out of the bottom (white symbols) or of the top (black symbols). The diameters of the column and the wire temperatures were: (□, ■) 20mm and 450°C; (△, ▲) 20mm and 200°C; (○, ●) 8mm and 200°C.

Table.1

Radioactivities of tritium at the bottom and the top of the columns in equilibrium state

| System | Column diameter (mm \varnothing) | d (mm) | | Radioactivities ($\mu\text{Ci}\cdot\text{cm}^{-3}$) | | | | | |
|--------------------|-------------------------------------|--------|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | Temperature of the heater ($^{\circ}\text{C}$) | | | | | |
| | | | | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 |
| TH-H ₂ | 8.0 | 3.7 | (bottom) | 0.820 | 0.891 | 0.858 | 1.082 | 0.912 | 0.784 |
| | | | (top) | 0.678 | 0.626 | 0.599 | 0.744 | 0.648 | 0.588 |
| | 20.0 | 9.7 | (bottom) | 2.034 | 2.272 | 2.397 | 2.306 | 2.366 | 2.364 |
| | | | (top) | 0.368 | 0.344 | 0.325 | 0.255 | 0.255 | 0.264 |
| | 30.0 | 14.7 | (bottom) | 1.295 | — | 1.520 | 1.619 | 2.314 | 2.383 |
| | | | (top) | 0.193 | — | 0.155 | 0.140 | 0.160 | 0.141 |
| | 41.0 | 20.2 | (bottom) | 0.853 | — | 1.074 | — | 1.447 | 1.606 |
| | | | (top) | 0.400 | — | 0.353 | — | 0.271 | 0.242 |
| TD-D ₂ | 8.0 | 3.7 | (bottom) | 0.672 | — | 0.661 | 0.769 | — | 0.775 |
| | | | (top) | 0.545 | — | 0.529 | 0.625 | — | 0.624 |
| | 20.0 | 9.7 | (bottom) | 1.528 | 1.678 | 1.807 | — | 1.917 | 1.906 |
| | | | (top) | 0.479 | 0.433 | 0.433 | — | 0.418 | 0.420 |
| | 30.0 | 14.7 | (bottom) | 0.868 | 1.072 | 1.278 | — | 1.488 | 1.624 |
| | | | (top) | 0.494 | 0.531 | 0.558 | — | 0.480 | 0.441 |
| T ₂ -He | 26.3 | 9.6 | (bottom) | 9.14 | 12.25 | 14.44 | 16.86 | 15.12 | — |
| | | | (top) | 2.08 | 2.06 | 2.22 | 2.25 | 2.04 | — |
| | 37.1 | 15.0 | (bottom) | 27.99 | 27.57 | 29.11 | 39.09 | 31.23 | — |
| | | | (top) | 5.02 | 3.21 | 2.39 | 2.52 | 1.68 | — |
| | 42.1 | 17.5 | (bottom) | 7.54 | 8.78 | 9.58 | 10.74 | 12.64 | — |
| | | | (top) | 1.67 | 1.57 | 1.40 | 1.22 | 1.05 | — |

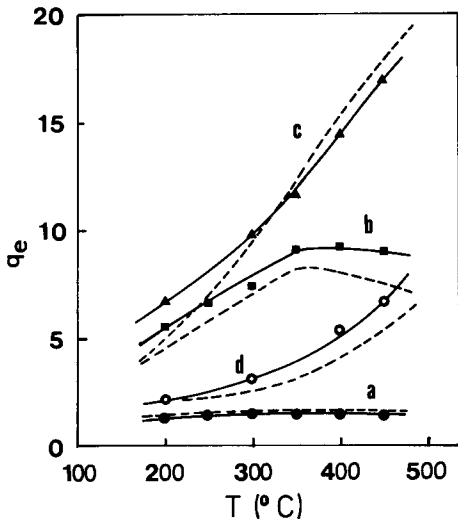


Fig. 5. The temperature dependence of experimental q_e (—) and theoretical q_e (-----) in TH-H₂: (a) 8 mm ϕ ; (b) 20mm ϕ ; (c) 30mm ϕ ; (d) 41mm ϕ .

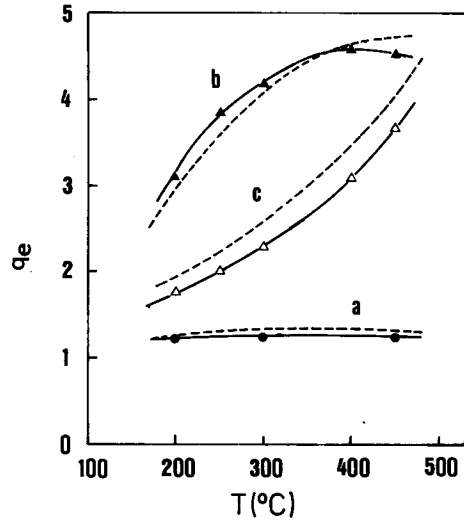


Fig. 6. The temperature dependence of experimental q_e (—) and theoretical q_e (-----) in TD-D₂: (a) 8 mm ϕ ; (b) 20 mm ϕ ; (c) 30 mm ϕ .

(2) T₂-⁴Heの系

この場合も約100分で平衡に達し、T₂は下部に濃縮した。THはわずかに上部の濃度が大

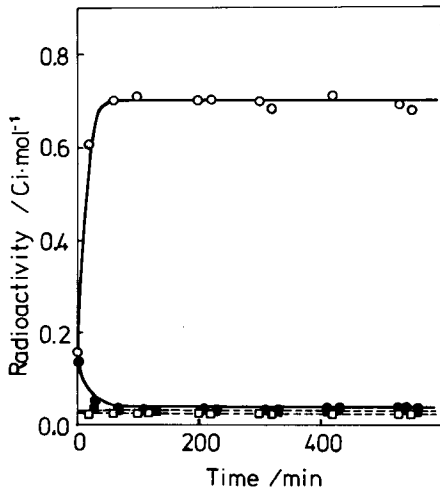


Fig. 7. Enrichment of tritium in the mixture of T₂-He: Each sample was taken out of the bottom (white symbols) or of the top (black symbols): (○, ●) T₂; (□, ■) TH, d=15.0mm; T=400°C.

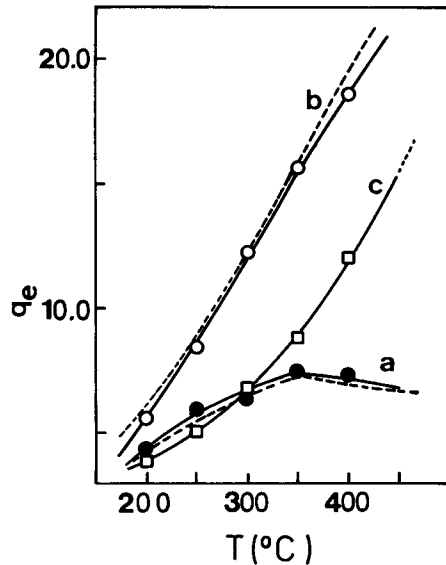


Fig. 8. The temperature dependence of experimental q_e (—) and theoretical q_e (-----) in T₂-He: (a) d=9.6mm; (b) 15.0; (c) 17.5.

きかった。この濃縮の一例を図7に示す。cとc'をまとめて表1に示した。これから求められるq_eの温度変化を図8に示す。低温壁と高温壁の間隔(d)が9.6mmでは350℃附近に最大が認められたが、dが15.0mmと17.5mmでは温度の上昇とともにq_eは大きくなった。また15.0mmのq_eよりも17.5mmのq_eが測定した温度の全領域で小さかった。

考 察

平板型分離塔による濃縮に対しては、Waldmannの提出した式が知られている。この式に2つのパラメータ(αとβ)を導入し、これらを実験的に求めた結果、円筒型分離管による濃縮にもこの式が適用できた³⁾。この方法で求めたαとβを表2に示す。但しこれらの計算に用いた拡散定数と粘性係数は次のようにして得られた。TH-H₂系およびT₂-He系の拡散係数は文献値によった⁴⁾⁵⁾⁶⁾。TD-D₂系の拡散係数にはTH-D₂系とT₂-D₂系の値⁴⁾⁵⁾の平

Table.2
Calculated values of α and β of the systems

| System | α | β |
|--------------------|-----------|-------------|
| TH-H ₂ | 1.7±0.1 | 0.140±0.005 |
| TD-D ₂ | 1.7±0.1 | 0.070±0.005 |
| T ₂ -He | 1.65±0.05 | 0.148±0.002 |

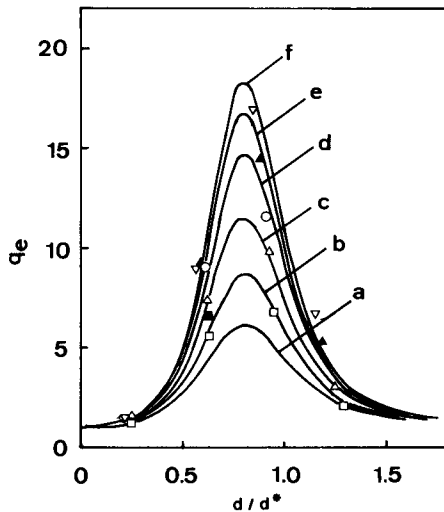


Fig.9. Dependence of theoretical q_e and experimental q_e on d/d* in TH-H₂. The wire temperatures were in the case of theoretical q_e: (a) 200°C; (b) 250; (c) 300; (d) 350; (e) 400; (f) 450; in the case of experimental q_e: (□) 200°C; (■) 250; (△) 300; (○) 350; (▲) 400; (▽) 450.

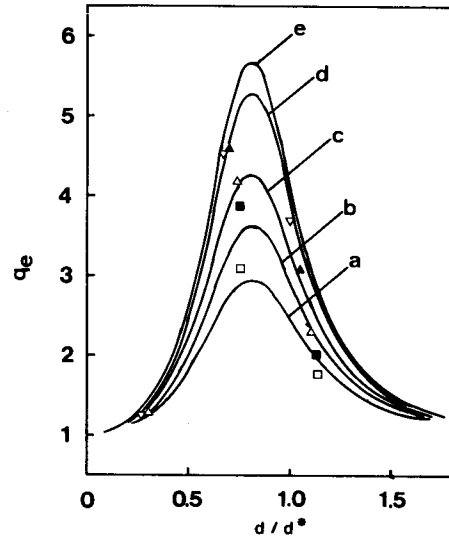


Fig.10. Dependence of theoretical q_e and experimental q_e on d/d* in TD-D₂. The wire temperatures were in the case of theoretical q_e: (a) 200°C; (b) 250; (c) 300; (d) 400; (e) 450; in the case of experimental q_e: (□) 200°C; (■) 250; (△) 300; (▲) 400; (▽) 450.

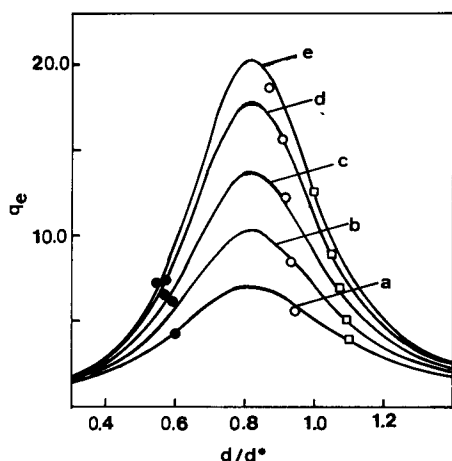


Fig.11. Dependence of theoretical q_e and experimental q_e on d/d^* in T_2 -He: (●) $d=9.6$ mm; (○) 15.0; (□) 17.5. The temperatures of the inner heater were: (a) 200°C; (b) 250; (c) 300; (d) 350; (e) 400.

均値を用いた。TH-H₂系とT₂-He系の粘性係数にはH₂の値とHeの値をそれぞれ用いた。⁷⁾⁸⁾ TD-D₂系の粘性係数には、用いた温度範囲で同位体効果が一定であると仮定して、水素の粘性係数を1.39倍⁹⁾して用いた。またこのようにして求められた q_e の理論値を図5と図6、図8とに破線で示した。図から明らかなように理論値と実測値はいずれの系においても極めて良い一致を示している。図9と図10、図11には、各系の q_e の理論値の d/d^* 依存性を実測値とともに示した。但し d^* は平板型分離塔における d の最適値を示す²⁾³⁾いずれの系においても q_e は d/d^* の増加に対して山形を示し、 q_e の最大値は d が d^* の81%の場合に与えられる。

この濃縮の q_e をたとえば100にしようとするれば、最適径の分離管を用い、熱線あるいは熱管を400°Cとした場合、有効長1mのものを、TH-H₂とT₂-Heの場合には2段に、TD-D₂の場合には3段に、直列につなげば可能である。

文 献

- 1) L. Waldmann, Z. Physik, **114**, 53 (1939).
- 2) 廣田鋼藏, 日化, **63**, 292 (1942).
- 3) O. Takayasu, I. Makino, and T. Takeuchi, Int. J. Appl. Radiat. Isot., **32**, 839 (1981).
- 4) I. Amdur and J. W. Beatty, Jr., J. Chem. Phys., **42**, 3361 (1965).
- 5) 化学工学協会編「物性定数」Vol. 5, p.199. 丸善, 東京, 1967.
- 6) I. Amdur and A. P. Malinauskas, J. Chem. Phys., **42**, 3355 (1965).
- 7) Landolt-Boernstein Zahlen-werte und Funktionen. 6 Aufl., **Bd. II/5a**, s. 20. Springer-Verlag, Berlin, 1969.
- 8) R. C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed. F-59. CRC press, Cleveland, Ohio (1976-1977).
- 9) Landolt-Boernstein Zahlenwerte und Funktionen, 6 Aufl., **Bd. II/5a**, s. 23. Springer-Verlag, Berlin, 1969.