

論 文

Zr 系合金ゲッターによる水素同位体の分離・濃縮

渡 辺 国 昭 ・ 芦 田 完

市 村 憲 司*) ・ 竹 内 豊三郎

富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190

*)熊本大学理学部化学科

〒860 熊本市黒髪2丁目39番1号

Separation/Enrichment of Hydrogen Isotopes by Zr-alloy Getters

Kuniaki WATANABE, Kan ASHIDA, Kenji ICHIMURA*),

and Toyosaburo TAKEUCHI

Tritium Research Center, Toyama University,

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

*)Faculty of Science, Kumamoto University,

Kurokami 2-39-1, Kumamoto 860, Japan

(Received December 24, 1988)

Abstract

Safe handling and/or processing techniques, consisting of storage, supply, recovery, isotope separation and so on, are indispensable for research and development of thermonuclear fusion reactors. Nonevaporable getters have wide applicability for those kinds of processings. From this viewpoint, we have studied activation processes, absorption and desorption of hydrogen isotopes including isotope effect by using Zr-alloys as a model system. It was found that the kinetic isotope effect on the absorption process was considerably large for the $Zr_{67}Ni_{33}$ getter. On the basis of this observation, we studied the enrichment/separation of hydrogen isotopes. It was observed experimentally that a mixture of hydrogen and deuterium (H : D = 57 : 43) changed its composition to H : D = 53 : 47 by passing the mixture gas through $Zr_{67}Ni_{33}$ column held at liquid nitrogen temperature. Namely, deuterium was enriched in the gas outflow from the column. Similar results were observed with computational simulation using the experimentally observed rate constants for hydrogen and deuterium, indicating that the present simulation is fairly reliable. Further simulation revealed that hydrogen

isotope mixtures such as H : D = 1 : 1 and D : T = 1 : 1 change their composition to H : D = 1 : 9 and D : T = 1 : 4, respectively, in the outflow gas with passing those gases repeatedly in the column at liquid nitrogen temperature. This indicates that hydrogen isotope separation is possible by application of the kinetic isotope effect. The present method has high potentiality because of it is safe, economical and simple to operate as well as having high separation efficiency.

1. はじめに

将来の D-T 核融合反応実験装置では $10^6 \sim 10^8 \text{Ci}$ ($10^{16} \sim 10^{18} \text{Bq}$) もの大量トリチウムの使用が計画されているが¹⁾, その際のトリチウム取り扱いには貯蔵-供給-分離-回収を基本とする燃料プロセッシング技術の開発が不可欠である。従来, 貯蔵-供給-回収にはウランゲッターの使用が考えられてきたが, ウランは核燃料物質であり貯蔵-供給操作を繰り返すと微粉化し, かつ空気に触れると急激に酸化され燃焼するなど取り扱い上問題点が多い²⁾。一方, 真空装置用のバルクゲッターポンプ材料として種々の Zr 系合金ゲッターが開発されており, これらは水素同位体に対して室温付近ではきわめて低い平衡分圧を示すが, 加熱により容易に水素同位体を放出する特性を有する。さらに, 活性化が容易であること, 水素同位体の吸蔵-放出を繰り返しても水素/金属の比率が低い場合には水素脆化による微粉化が起こらないこと, および空気中でも急激な酸化は起こらないことなど, トリチウム安全取り扱い用のゲッター材として優れた特性を有している。

筆者らは, 核融合反応実験装置の燃料プロセッシングにおける Zr 系合金ゲッターの有用性を検討するために, 各種の Zr 系合金の表面科学的特性ならびに, 水素同位体の吸蔵/脱離に関する速度論的および平衡論的特性を検討してきた³⁻¹¹⁾。この際, 水素同位体 (H_2 , D_2 および T_2) の吸蔵-脱離過程の活性化エネルギーおよび頻度因子における同位体効果についても検討を加えてきた¹¹⁾。本報では, 特に水素同位体の吸蔵過程に観測された比較的大きな同位体効果に着目し, 速度論的手法による水素同位体の分離・濃縮法を検討した結果について報告する。

2. 動力学的同位体効果による水素同位体の分離・濃縮

Zr 系合金からなるゲッター材での水素同位体の吸蔵過程では, 表面での水素同位体分子の解離吸着が律速であり, 吸蔵速度は圧力に対して一次である^{8,11)}。従って, 吸蔵の速度式は一般的に次式で表される。

$$\begin{aligned} v_a &= k_a \cdot P^{1.0} \\ k_a &= \nu_a \cdot \exp(-E_a/RT) \end{aligned} \quad (1)$$

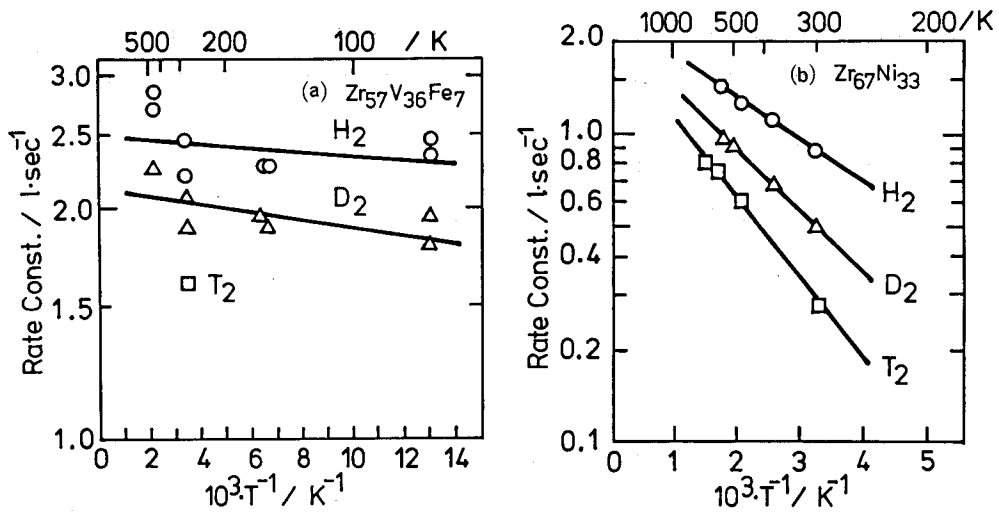


Fig. 1. Arrhenius plots for the absorption rate constants of hydrogen isotopes: (a), $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ and (b), $Zr_{67}Ni_{33}$.

ここで、 k_a は水素同位体の吸蔵速度定数、 P は圧力、 ν_a は頻度因子、 E_a は吸蔵の活性化エネルギーを表している。吸蔵の速度定数は $[l \cdot s^{-1}]$ の次元を持ち、ある温度における速度定数は吸蔵速度と圧力のプロットで得られる直線の傾きから容易に求められる。このようにして求められた水素同位体に対する吸蔵速度定数の温度依存性は、例えば、Fig. 1-(a) および(b) のようになる^{3,4,8,11)}。なお、図中の直線は測定点を最小自乗法により直線回帰して得られたものである。Fig. 1-(a) のように、 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ (以下「Zr-V-Fe」と書く) ゲッターでは広い温度範囲にわたって水素同位体に対する吸蔵速度定数に大きな変化はなく、同位体効果も顕著ではない。他方、Fig. 1-(b) のように、 $Zr_{67}Ni_{33}$ (以下「Zr-Ni」と書く) ゲッターでは温度依存性はより大きく、顕著な同位体効果がある。例えば、室温で Zr-V-Fe ゲッターにおける吸蔵速度定数の比はおよそ $H_2 : D_2 : T_2 = 6 : 5 : 4$ であるのに対して、Zr-Ni ゲッターでは $H_2 : D_2 : T_2 = 9 : 5 : 3$ と、後者の同位体効果はより大きい。低温領域ではさらに大きな同位体効果 (大きな吸蔵速度定数の比) が期待できる。

一方、水素同位体の脱離過程は二次の表面会合反応が律速であり、脱離の速度式は一般に次式で表される^{3,4,8,11)}。ここで、 k_d は水素同位体の脱離速度定数、 σ は水素同位体の吸蔵量、 ν_d は頻度因子、 E_d は脱離の活性化エネルギーである。

$$\begin{aligned} \nu_d &= k_d \cdot \sigma^2 & (2) \\ k_d &= \nu_d \cdot \exp(-E_d/RT) \end{aligned}$$

Table 1. に Zr-V-Fe および Zr-Ni ゲッターにおける水素同位体の吸蔵/脱離の活性化エネルギーおよび吸蔵のエンタルピーを示す¹¹⁾。なお、上述の実験の詳細に関しては既報を参照されたい³⁻¹¹⁾。

Table 1. Summary of activation energies and heats of absorption for hydrogen isotopes¹¹⁾.

Material \ Term	$\Delta E(\text{absorption})$			$\Delta E(\text{desorption})$			$-\Delta H(\text{absorption})$		
	H ₂	D ₂	T ₂	H ₂	D ₂	T ₂	H ₂	D ₂	T ₂
Zr ₅₇ V ₃₆ Fe ₇	0.01	0.01	—	28.0	28.6	29.3	28.0	28.6	29.3
Zr ₆₇ Ni ₃₃	0.63	0.86	0.99	29.6	30.0	—	29.0	29.1	—

(in unit of [kcal/mol])

このような吸蔵/脱離における同位体効果は水素同位体の分離・濃縮の有効な一方法となり得る。即ち、Zr-Niゲッターでは同位体効果は吸蔵過程では大きい脱離過程では小さく、Zr-V-Feゲッターでは吸蔵/脱離過程での同位体効果は小さいので、両者を組み合わせることにより水素同位体の分離あるいは濃縮が可能である。トリチウムなどの核融合燃料は何等かのゲッター材に固定・貯蔵されるが、脱離の同位体効果が小さい貯蔵用ゲッターを用いることで貯蔵したものとほぼ同じ同位体組成の混合気体を取り出すことが出来る。他方、吸蔵過程において大きな同位体効果を示すZr系合金ゲッターを選び、これが充填されたカラムに水素同位体の混合気体を通すと、吸蔵速度の差により下流側における水素同位体の比率は上流側でのそれに比べ小さくなっていることが期待される。従って、水素同位体の分離・濃縮プロセスをZr系合金のみで行えることになる。

3. 実 験

3-1. 実験装置

Fig. 2は水素同位体の分離・濃縮を行った実験装置の概略図である。分離装置はこれに接続された別の超高真空装置で排気され、その残留圧は通常 1×10^{-8} Torr (7.5×10^{-11} Pa)以下である。分離実験装置の中央にはZr-Ni (SAES Getters, ST199, Zr₆₇Ni₃₃, 6mm ϕ \times 6mm thickness, 2g)ゲッターを充填した石英製の分離カラムが、また分離カラムの左右には水素同位体の混合気体を供給あるいは回収するためのZr-V-Feゲッター (SAES Getters, ST707, Zr₅₇V₃₆Fe₇, コンスタンタン基盤に圧着, 360mg)を充填した石英製の供給/回収シリンダーが装備されている。分離カラムおよび供給/回収シリンダー以外はすべ

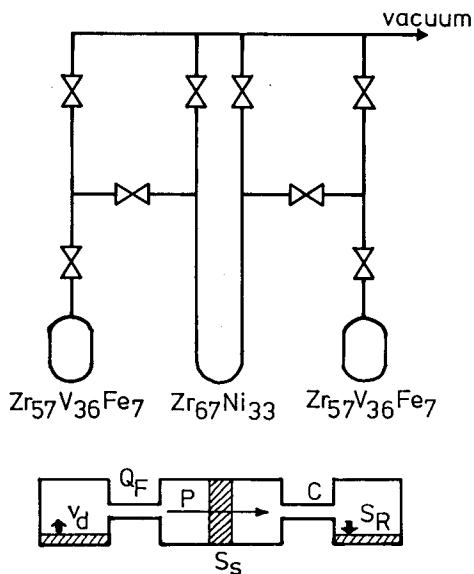


Fig. 2. Schematic illustration of the apparatus used for separation experiments: the symbols in the block diagram correspond to Eq.(1) to (7) in the text.

てステンレスあるいは銅製の配管とした。なお、水素同位体混合気体の組成はこの超高真空装置に取り付けた四重極質量分析器 (ULVAC, MSQ-150A) で測定した。

3-2. 実験手順

ゲッター材は、いずれも 800°C で10分間真空加熱することにより活性化した。活性化の後、分離カラムの両側にある貯蔵/供給用の Zr-V-Fe ゲッターの片方に水素と重水素の混合気体をおよそ $6 \text{ Torr} \cdot \ell$ ($800 \text{ Pa} \cdot \ell$) 吸蔵させた。この水素同位体の供給用ゲッターを室温から 800°C までおよそ10分間で昇温し、脱離してきた気体を分離用カラムに通して、室温に保った回収 (排気) 用のゲッターに吸蔵させた。分離カラムの上流側および下流側での混合気体中の水素同位体組成は、それぞれバルブを介してサンプリングし、質量分析器により測定した。また、分離カラムを通った後下流側のゲッターに回収された全混合気体中の水素同位体組成も同様に測定した。なお、四重極質量分析器により測定した当初の水素と重水素の水素同位体組成は、 $\text{H} : \text{D} = 57 : 43$ であった。この際、質量分析器の水素同位体に対する感度は H_2 、 HD および D_2 のいずれも同じであるとした。分離実験では中央の Zr-Ni を充填した分離カラムは液体窒素温度 (-196°C) とした。

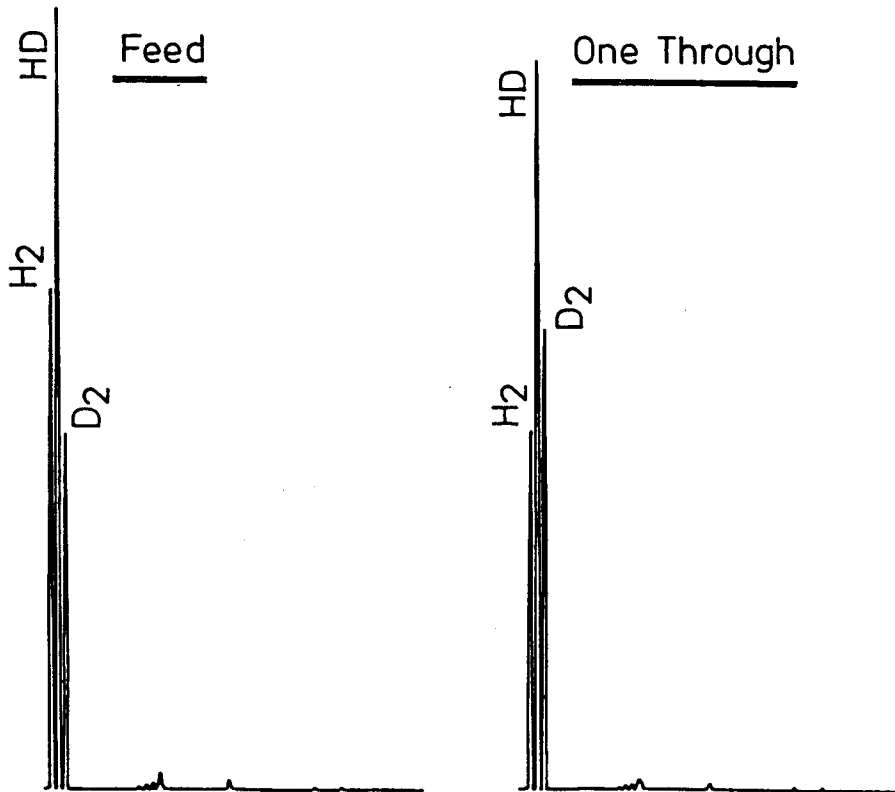


Fig. 3. Mass spectra of H_2 - D_2 gas mixture before and after the once through gas transport in the separation column with $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ getter held at liquid nitrogen temperature.

4. 結果と考察

Fig. 3は上流側の供給用ゲッターから供給された水素同位体混合気体および、分離カラムを通った後の混合気体を質量分析器で測定した結果の一例である。スペクトルには H_2 , HD および D_2 が観測された。より大きな質量(M/e)領域でみられる小さなピークは、系内の残留気体である H_2O , CO などによるものである。なお、このスペクトル中では残留水素の量は無視できる。図のように、混合気体が分離カラムを通る前は信号強度が $H_2 > D_2$ であるのに対し、分離カラム通過後では $H_2 < D_2$ となっており、分離カラムを通過する前後で混合気体中の H_2 と D_2 の信号強度が逆転している。このようにして、上流側の供給用ゲッターから分離カラムを通して下流側の回収用ゲッターに全ての混合気体を移送した後、回収用ゲッター中の水素同位体組成を質量分析器を用いて測定した結果、 $H : D = 53 : 47$ であった。このことは、分離カラム内では吸蔵速度の大きい水素が重水素より多く吸蔵され、その結果下流側のゲッター中に重水素が濃縮されていることを示している。

本報で使用した Zr 系合金ゲッターの水素同位体に対する吸蔵/脱離のパラメーターは既知なので¹¹⁾、これを用いて水素-重水素系および重水素-トリチウム系の混合気体における水素同位体の分離・濃縮を計算機シミュレーションで評価した。以下に、水素同位体が Zr 系合金ゲッターにより分離・濃縮される際の計算機シミュレーションの詳細について述べる。なお、以下に示す計算式において、供給用ゲッターからの水素同位体の供給速度を Q_F [$Torr \cdot \ell \cdot s^{-1}$] (あるいは [$Pa \cdot \ell \cdot s^{-1}$]), 分離用ゲッターの排気速度を S_s [$\ell \cdot s^{-1}$], 回収用ゲッターの排気速度を S_R [$\ell \cdot s^{-1}$], 配管コンダクタンスを C [$\ell \cdot s^{-1}$], および分離カラム内の圧力を P [$Torr$] (あるいは [Pa]) とした (Fig. 2)。

単位時間における供給用ゲッター (Zr-V-Fe) からのある水素同位体, i ($i = H_2, HD, D_2, HT, DT$ および T_2), の供給速度 ($Q_F(i)$) は, 合金ゲッター中に吸蔵されている水素同位体の量 ($\sigma(i)$) が既知なので (2) 式における脱離速度定数 ($k_d(i)$) を用いて次のように表される。

$$Q_F(i) = k_d(i) \cdot \sigma(i)^2 \quad (3)$$

脱離した水素同位体は, 中央の分離用ゲッター (Zr-Ni) あるいは下流側の回収用ゲッター (Zr-V-Fe) のいずれかに吸蔵されるので, 分離カラムにおける水素同位体の分圧 ($P(i)$), 分離用ゲッターの排気速度 (S_s) および下流側での排気速度 ($S(i)$) を用いて次式のように書ける。

$$Q_F(i) = S_s(i) \cdot P(i) + S(i) \cdot P(i) \quad (4)$$

なお, 下流側での排気速度 ($S(i)$) は下流側の配管コンダクタンス ($C(i)$) と回収用ゲッターの排気速度 ($S_R(i)$) を用い次式で与えられる。

$$\frac{1}{S(i)} = \frac{1}{C(i)} = \frac{1}{S_R(i)} \quad (5)$$

(4)式から、脱離した水素同位体の分離カラム中での分圧(P(i))は次のように書ける。

$$P(i) = Q_F(i) / (S_s(i) + S(i)) \quad (6)$$

このようにして求めた水素同位体の分圧から、(1)式と同様にして分離カラム中の水素同位体の吸蔵速度($v_s(i)$)が次式で評価される。

$$v_s(i) = k_a(i) \cdot P(i)^{1.0} \quad (7)$$

ここで、単位時間に供給用ゲッターから供給される水素同位体の量($Q_F(i)$)と上記(7)式に従って分離用ゲッターに吸蔵される量($v_s(i)$)の差分($Q_F(i) - v_s(i)$)は、全て下流の回収用ゲッターに回収されるものとした。

また、異核水素同位体分子(HD, DT など)に対する脱離速度および吸蔵速度は便宜上それぞれに対応する単核水素同位体分子における実測値の中間値を用い、異核水素同位体分子の量は分離カラム温度における平衡定数を用いて評価した^{12,13,14}。なお、水素同位体組成は H : D = 1 : 1 および D : T = 1 : 1 とし、分離カラムは液体窒素温度、供給用ゲッターは

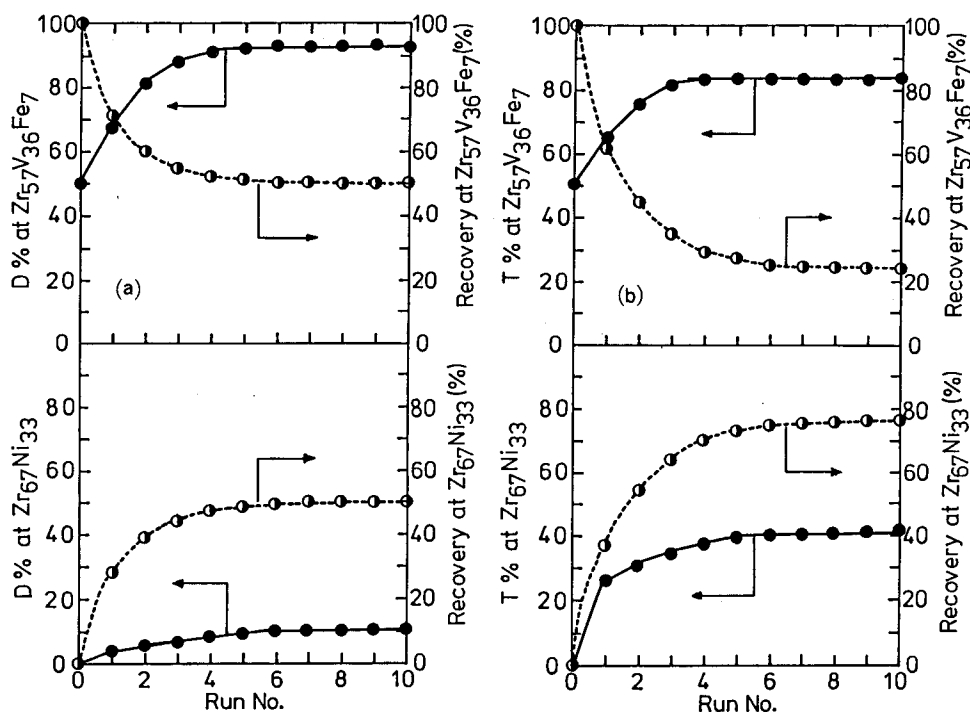


Fig. 4. Examples of computational simulation for hydrogen isotope separation using Zr₆₇Ni₃₃ getter column held at liquid nitrogen temperature for : (a) H₂-D₂ (H : D = 1 : 1) and (b) D₂-T₂ (D : T = 1 : 1) system.

500°C, さらに回収用ゲッターは室温とした。分離カラムにおける液体窒素温度での水素, 重水素およびトリチウムに対する吸蔵速度比は, Fig. 1-(b)から外挿により求めた値, 即ち, S(H):S(D):S(T)=530:7:1とした。なお, この吸蔵速度比はゲッターの量に依存しない量である。

Fig. 4-(a)および(b)は(1)~(7)式を用いて実験結果をシミュレーションした結果を表している。図中の Run No. とは次のような実験操作を示している。即ち, Fig. 2 中の左側のゲッターに 1:1 の水素同位体組成の混合気体を吸蔵させ, このゲッターを加熱することにより混合気体を分離カラムを通して右側のゲッターに移送する。この際, 吸蔵速度の差から中央の分離カラムには混合気体中の軽い成分が濃縮される。他方, 下流側の回収用ゲッターには重い成分が濃縮される。次いで, 回収用ゲッターを供給用ゲッターとし, 供給用ゲッターを回収用ゲッターとして混合気体の移送方向を逆にして同様の分離操作を行うことができる。この分離操作を順に, Run No. 1, No. 2, No. 3...と呼ぶ。即ち, 本報における分離・濃縮操作の特長は, 単一の装置において混合気体の移送方向を逆にする点により, 通常は多段カスケード状に組み合わされた分離・濃縮装置と同じ効果が得られる点にある。図にはこの操作により分離用, あるいは回収用ゲッターに分配される水素同位体の百分率と同位体組成をそれぞれプロットした。計算の結果, 水素-重水素系および重水素-トリチウム系いずれも, 4~5回の混合気体の移送操作により水素同位体の百分率および同位体組成はほぼ定常値になることが知られる。さらに, 水素-重水素系では中央の分離カラムには全量の約50%の水素同位体が回収され, その中での重水素の百分率は90%以上となり, 重水素-トリチウム系では中央の分離カラムには全量の25%以上の水素同位体が回収され, その中でのトリチウムの百分率は80%以上に濃縮されることが知られる。

ここで, 簡単のため本報における分離・濃縮操作の分離効率を下記のように定義する。

$$\text{分離効率} = \frac{\text{分離・濃縮後の重い水素同位体の組成}}{\text{分離・濃縮前の重い水素同位体の組成}} \quad (8)$$

上述した水素-重水素混合気体系の分離実験結果では, 一回の分離・濃縮操作で得られた分離効率を(8)式に従って計算を行ったところ 1.09 であったが, 計算によるシミュレーションでは 1.32 となった。実際の分離・濃縮実験では水素同位体混合気体の分圧, 液体窒素温度での分離カラム内での吸蔵速度比が正確に評価できないこと等を考慮すると, 実験結果はほぼ妥当なものであると考えられる。また, 実験結果は一回の分離効率として, 水素-重水素系の重水素組成を10%程度向上させることが可能なことを示している。水素-トリチウム系では吸蔵速度比が大きいことから, 計算で示されたように繰り返し分離・濃縮操作を行うことで, さらに大きな分離効率が期待できる。

水素同位体の分離・濃縮には, 例えば熱拡散法, 深冷分離法, 水蒸留法, 同位体交換反応法, クロマトグラフィー分離法およびレーザー分離法などいくつかの方法がある¹⁵⁾。こ

これらの分離・濃縮方法の中には様々な利害得失があり、それぞれの特長に応じた利用法が検討されているが¹⁵⁾、いずれの方法も装置が大型かつ複雑で、しかも極めて大きい投入エネルギーが必要である。さらに、トリチウムの分離・濃縮である点を考慮すれば、事故時の安全性を確保し作業者の被曝防止ならびに環境保全のためには操作時の水素同位体の圧力を低く抑えることが重要である。この観点から、従来の方法はいずれも高い操作圧力(Torr～1気圧)で運転され、安全性の観点からも問題がある。一方、本報で述べた合金ゲッターによる水素同位体の吸蔵/脱離における同位体効果を利用する分離・濃縮方法では、簡単な装置、小さい投入エネルギー、低い水素同位体分圧での操作、ゲッター中に安定な水素化合物として水素同位体を固定できる点など、従来の方法と比較して長所は多い。さらに、Zr系合金ゲッター材は酸素および酸素を含む不純物あるいは炭化水素などを酸化物あるいは炭化物として、ゲッター材内部に安定に取り込むので分離・濃縮操作そのものが水素同位体の不純物除去操作となる利点も有する。

従来の水素同位体の分離・濃縮方法は、水素同位体あるいは水素同位体化合物間の平衡状態を考え、この平衡状態そのものを分離・濃縮操作における性能の上限としているものが多い。無論、合金ゲッターを用いた平衡論的な水素同位体の分離・濃縮も可能であるが、本法では合金ゲッターに吸蔵される水素同位体の吸蔵速度差、即ち、速度論的パラメータにおける同位体効果を利用している点に特長がある。

上記のZr系合金ゲッターを用いた水素同位体の分離・濃縮技術を実用化するに際しては、分離・濃縮に適する合金ゲッターの開発を行い、混合気体の圧力制御、分離カラム内での分離効率などを評価・検討することが重要である。今後これら合金ゲッターの開発と水素同位体の吸蔵/脱離過程に関するデータが蓄積されれば、様々な条件下での水素同位体の分離・濃縮装置の設計が可能となり、高い分離効率で水素同位体を分離・濃縮できるものと期待される。

5. 結 論

合金ゲッターによる水素同位体の吸蔵過程に見いだされた同位体効果を利用する動力学的な水素同位体の分離・濃縮の可能性を実験および計算機シミュレーションにより検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. $Zr_{67}Ni_{33}$ ゲッターを用いる水素-重水素系混合気体の分離・濃縮により、一回の操作で重水素の分率をおよそ10%向上させることが知られた。計算によるシミュレーションによれば、これに相当する値は約30%であるが、計算の不確定要素を考慮すればシミュレーション結果はほぼ妥当なものであると結論される。
2. 本法では、単一の装置により水素同位体の混合気体の分離・濃縮操作を多段カスケード的に装置を組み合わせたと同様に逐次繰り返すことができる。

3. 本法は現在までに考えられている分離・濃縮方法と比較して、簡単な装置、小さい投入エネルギー、低い水素同位体分圧での操作、合金ゲッター中に安定な水素化物として水素同位体を固定できる、不純物の除去を同時に行えるなどの長所を有している。
4. 本法の水素同位体分離効率は、ゲッター材の吸蔵速度に依存しており、分離・濃縮の観点から有効なゲッター材が開発されれば更に高い分離効率が得られる。

文 献

- 1) 例えば, M.E.Malinowski, J. Nucl. Mater., **93/94**(1980) 96.
- 2) 例えば, "Metal Hydrides," ed. W.M. Mueller, J.P.Balckledge and G.G.Libowitz, (Academic Press, New York, 1968), p.123.
- 3) 井上直也, 市村憲司, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **3** (1983) 33.
- 4) K.Ichimura, N.Inoue, K.Watanabe and T.Takeuchi, J. Vac. Sci. Technol., **A2**(1984) 1341.
- 5) K.Ichimura, N.Inoue, K.Ashida, K.Watanabe and T.Takeuchi, J. Nucl. Mater., **128/129** (1984) 876.
- 6) 市村憲司, 芦田 完, 松山政夫, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **4** (1984) 126.
- 7) K.Ichimura, K.Ashida and K.Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A3**(1985) 346.
- 8) K.Ichimura, M.Matsuyama, K.Watanabe and T.Takeuchi, Fusion Technol., **8** (1985) 2407.
- 9) 市村憲司, 松山政夫, 渡辺国昭, 真空, **29**(1986) 369.
- 10) K.Ichimura, M.Matsuyama and K.Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A5**(1987) 220.
- 11) K.Ichimura, M.Matsuyama and K.Watanabe, *ibid.*, **A6**(1988) 2541.
- 12) W.M.Jones, J. Chem. Phys., **16**(1948) 1077.
- 13) L.Guizouarm, UCRL-Trans-**10596**, (1972).
- 14) P.C.Souers, UCRL-**52628**, (1979).
- 15) "Separation of Hydrogen Isotopes," ed. Howard K. Rae, (American Chemical Society, 1978).
- 16) 例えば, Proceedings of the Third Topical Meeting on Tritium Tecnology in Fission, Fusion and Isotopic Applications, Tronto, Ontario, Canada, 1988. (Fusion Technol., **14**(1988) 431-624.)