

論文

ラネー合金によるトリチウム水の濃縮

竹内豊三郎・森 篤雄

富山市五福3190

富山大学理学部

Enrichment of Tritium in Water by the Reaction with Raney Alloys

Toyosaburo Takeuchi and Atsuo Mori

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

(Received January 14, 1983)

The enrichment of tritium in water by means of the isotopic effect in the reaction of the Raney alloys in the presence of sodium hydroxide was studied. 50% Ni-Al, 50% Co-Al, 50% Cu-Al were used as the Raney-alloy. The evolution of hydrogen gas occurred readily below room temperature, and more than 80% of hydrogen gas was generated at this temperature. The concentration of tritium in the gas was 1/14 that of the original water. A great portion (more than 90%) of tritium remained in the reaction products. However, it was generated at high temperature (more than 300°C). It was concluded that the efficiency of enrichment of tritium was 14.0. This value is 2 times greater than that obtained from the electrolytical method.

1 緒 言

トリチウムの効率よい濃縮方法を見出すことは、核融合の実用化において極めて重要な問題のひとつである。これに関して従来、熱拡散、金属透過、レーザー光線の方法による研究が行われているが、いずれもガス状トリチウムまたは化合物が用いられている。トリチウム水 (T-水) をガス化して濃縮する方法として電気分解の方法があるが、この方法には大量の電力の消費が伴う。

一方トリチウムの処理施設においては、大抵の場合これを燃焼して水に変え、モレキュラーシーブスなどの吸着剤に捕獲する。この場合その捕獲されたトリチウム水が濃縮できれば、貯蔵に際しても有利であることは言うに及ばない。このようなことから T-水の濃縮についての開発が望まれる。しかしながら、このような研究は極めて乏しい。

筆者らはカセイソーダの水溶液が、通常ラネー(R)合金といわれているアルミニウム合金と反応して水素を生成して、その一部が残留物の金属またはその酸化物内に溶解し、排出されるとき、同位体効果により濃縮が起こることを見出した¹²⁾。本報告は、その現象を種々のR-合金を用いて追求した実験および結果についてのものである。

2 実 験

2.1 試 料

使用したR-合金は次の4種である。50% Ni-Al(50wt% の Ni を含む)、50% Co-Al、50% Cu-Al、70% Ni-Al、これらは日揮化学 K.K. より提供されたものである。この外に Al の粉体を用いた。T-水は $5.7\mu\text{ci/ml}$ と $570\mu\text{ci/ml}$ の2種類が用いられた。これらに NaOH を加え飽和溶液 (T-NaOH) とした。

2.2 実験装置及び操作

Fig.1 に使用した装置を示す。反応器は拡大して示してあり、全体の高さは 40cm である。ここでAは石英で作られた反応器で、試料のはいる部分は二重になっている。この直径は 2.0cm で、その容積は 80ml である。Dは NaOH を含む T-水 (T-NaOH) を蓄えておく部分で、毎回 1.0ml が入れられた。Eはゴム栓で、この上から注射針で T-NaOH を注入する。BはDに蓄えられた T-NaOH をAに落とすためのコックで、Bを回転することによりCの部分が上部に上がり、その隙間から T-NaOH が滴下される。このように R-合金を NaOH 水溶液と反応させることを一般に展開と呼んでいる。GはR-合金で、その量は毎回、1.0g または 0.1g であった。

これらの合金を、反応中に外部から加熱することができる。H₁ および H₂ は加熱および冷却部で、前者は 180°C 後者は 20°C に保たれている。この温度差により反応後のガスの循環効率を増すことにより、トリチウムの均一化を速かにして、ガスをKの採集口から取り出し易くする。Iは未反応のT-水を凍結させるためのもので、放出されたガスの量は水銀圧力計Jで知ることができる。Dからの水は約5回に分けて、滴下されたが、その間隔は10分である。滴下後、約10時間放置してから試料を加熱した。加熱は、100°C 毎に段階的に行ない、100°C 上げるのに5分要した。

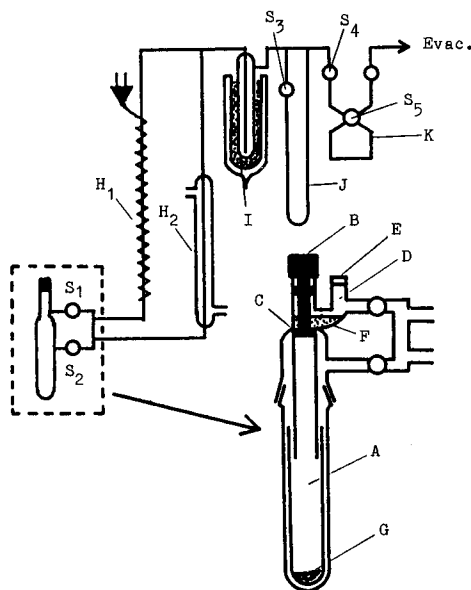


Fig.1 Apparatus

所定の温度で約6時間または1時間放置してから、ガスの採集を行い、その比放射能を調べた。測定はラジオガスクロマトグラフィによった。

2.3 X線構造分析

NaOH水溶液とR-合金とが反応した後、昇温によってその構造がどう変わるかを、X線回折の方法で調べた。この場合の試料は、試料の取扱上トリチウムを含まないNaOH水溶液で展開されたものである。

3 結 果

Fig.2-4は、合金1.0g用い5.7 μ ci/mlのT-NaOH 1.0mlで温度50°Cで反応(展開)を行い、その後室温で10時間放置してから昇温したときの結果で、各温度で6時間保持された。縦軸は各温度で放出された軽水素(S.T.P)およびトリチウムの量である。この場合には、合金の約50%が展開され、滴下した水の約25%が分解したことを、発生した軽水素の量から知ることができた。いずれの場合も展開温度付近で大量(80~90%)の軽水素が放出され、昇温すると発生量は減少するが、再び増加して800~900°Cに極大値が見出される。展開時におけるトリチウムの濃度はもとのT-水の1/14で、濃縮されたトリチウムは、昇温によって放出される。

Fig.5~7は、合金の0.1gを用い0°Cで5.7 μ ci/mlのT-NaOH 1.0mlで展開したときの結果である。この場合の保持時間は60分である。この実験の目的はR-合金の全部が展開されたときの濃縮効率を求めるためである。この場合、R-合金の全てが展開され、分解

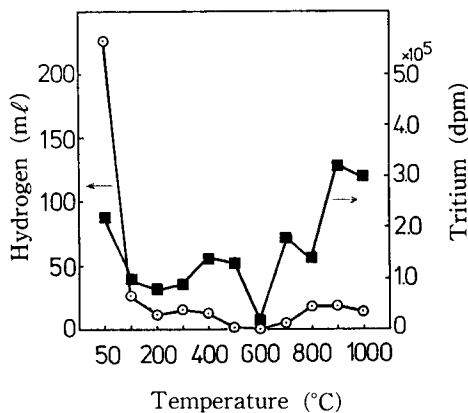


Fig. 2 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Ni-Al.

Ni-Al alloy : 1.0 g
T-NaOH : 5.7 μ Ci/ml
: 1.0 ml

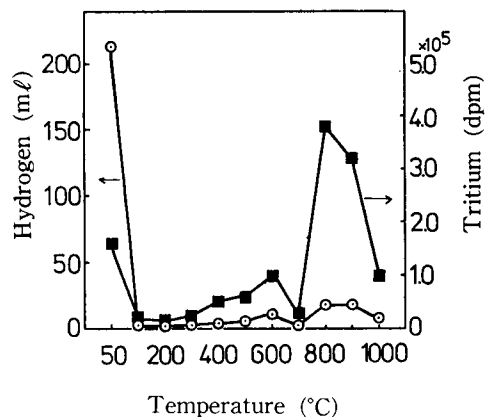


Fig. 3 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Co-Al.

Co-Al alloy : 1.0 g
T-NaOH : 5.7 μ Ci/ml
: 1.0 ml

された水の割合は約5%であった。注目すべきことは、軽水素の発生が室温付近で殆ど終了し、先の場合でみられたような、高温領域での軽水素の発生が無視しうる程小さいことである。また軽水素の発生が見られない高温域でのトリチウムの発生は Co および Cu では顕著である。Cu の場合の展開時における軽水素の発生量は、Co および Ni に比べて大きく100%に近い。展開時におけるトリチウムの濃度はこれらとは変わらないが、濃縮の効率は遙かに大きい。

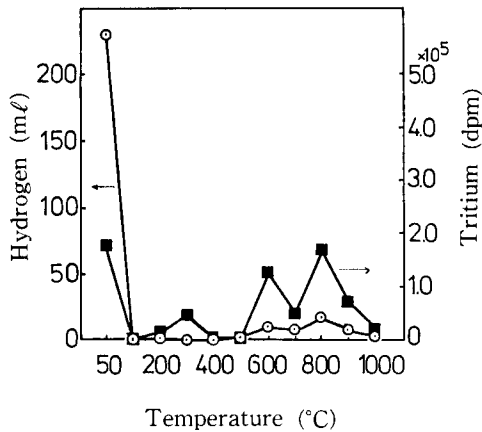


Fig. 4 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Cu-Al.

Cu-Al alloy : 1.0 g
T-NaOH : 5.7 μ Ci/mℓ
: 1.0 mℓ

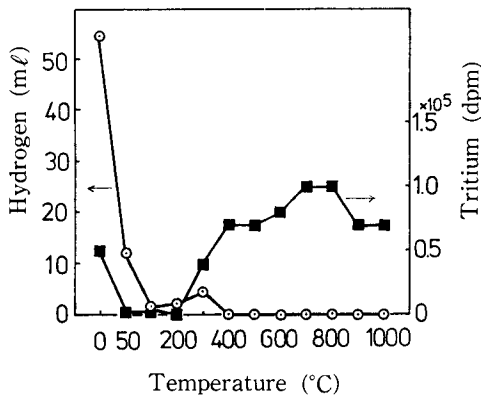


Fig. 6 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Co-Al.

Co-Al alloy : 0.1 g
T-NaOH : 5.7 μ Ci/mℓ
: 1.0 mℓ

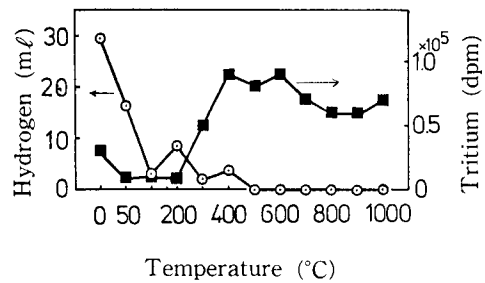


Fig. 5 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Ni-Al.

Ni-Al alloy : 0.1 g
T-NaOH : 5.7 μ Ci/mℓ
: 1.0 mℓ

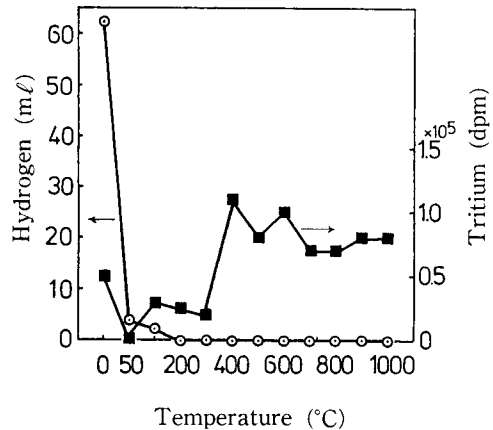


Fig. 7 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Cu-Al.

Cu-Al alloy : 0.1 g
T-NaOH : 5.7 μ Ci/mℓ
: 1.0 mℓ

Fig.8~10 は $570\mu\text{Ci/ml}$ の T-NaOH 1.0ml を用い, R-合金 0.1g についての結果である。このときの保持時間は60分である。これらの結果は, それぞれT-水の濃度の小さかった (1/100) Fig.5~7 の結果と殆ど変わらない。

Table 1(a) は Fig.8~10 で示された実験についてそれぞれのR-合金から放出される軽水素の積算量と処理温度との関係を示したものである。昇温の終点 (1000°C) までに放出される軽水素の量は合金によって殆ど変わらないが, 展開時 (0°C) においては Ni-Al が Cu-Al の約半分である。

Table 1(b) は展開と昇温とによって放出されるトリチウムの積算量を示したものである。トリチウムの全放出量は合金の種類によって殆んど変化はないが, いずれの場合も 100°C

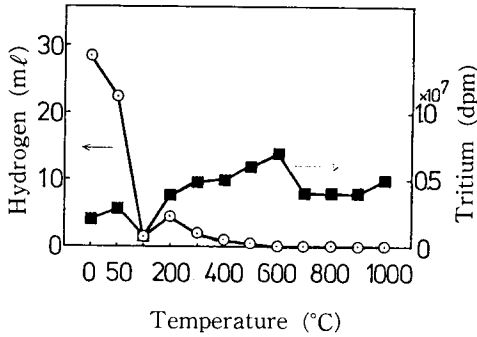


Fig. 8 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Ni-Al.

Ni-Al alloy : 0.1 g
T-NaOH : $570\mu\text{Ci/ml}$
: 1.0 ml

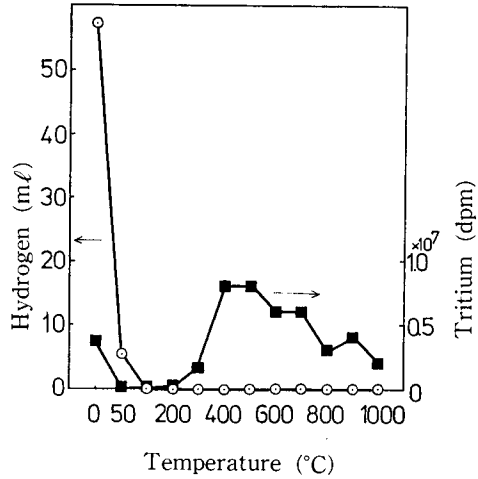


Fig. 10 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Cu-Al.

Cu-Al alloy : 0.1 g
T-NaOH : $570\mu\text{Ci/ml}$
: 1.0 ml

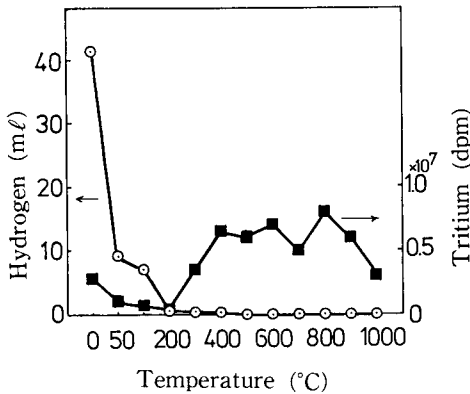


Fig. 9 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Co-Al.

Co-Al alloy : 0.1 g
T-NaOH : $570\mu\text{Ci/ml}$
: 1.0 ml

Table 1.(a) Percentage of hydrogen evolved from each R-Metal at various temperatures.

Alloy	Temp.	Temp.			
		0°C	$<50^\circ\text{C}$	$<100^\circ\text{C}$	$<1000^\circ\text{C}$
Ni-Al	mℓ	28.6	51.2	52.6	64.5
	%	44.3	79.3	81.5	100
Co-Al	mℓ	41.9	51.1	58.4	59.7
	%	70.1	85.5	97.8	100
Cu-Al	mℓ	57.2	62.9	62.9	62.9
	%	90.9	100	100	100

まで昇温しても全体の約10%しか放出しない。

Table 2 は, Fig.8 を展開に使用した T-水の濃度 (Bq/mol) に対する Ni-Al から放出トリチウム濃度 (Bq/mol) の比を用いて, 求めて各温度および特定の温度領域に対応させたものである。表よりわかるように, 室温付近で放出される水素中のトリチウム濃度は, もとの水の1/14である。大部分のトリチウムは昇温により放出されるが,

Table 1.(b) Percentage of tritium evolved from each R-Metal at various temperatures.

Alloy	Temp.				
	0°C	<50°C	<100°C	<1000°C	
Ni-Al	dpm	1.9×10^6	4.7×10^6	5.4×10^6	4.9×10^7
	%	3.9	9.6	11.0	100
Co-Al	dpm	2.8×10^6	3.8×10^6	4.5×10^6	5.0×10^7
	%	5.6	7.6	9.0	100
Cu-Al	dpm	3.7×10^6	4.0×10^6	4.1×10^6	4.3×10^7
	%	8.6	9.3	9.5	100

Table 2. The ratio of concentration of tritium gas generated from Ni-Al at various temperature ranges to that of the original water.

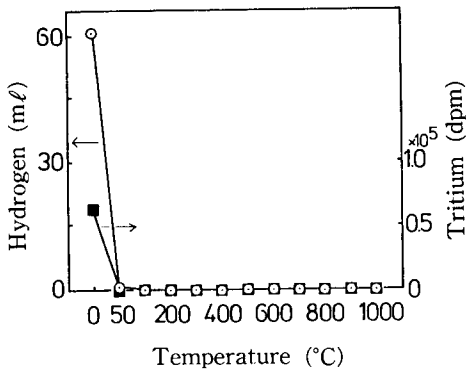


Fig. 11 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Al.

Al-powder : 0.05 g
T-NaOH: $5.7 \mu\text{Ci}/\text{mℓ}$
: 1.0 mℓ

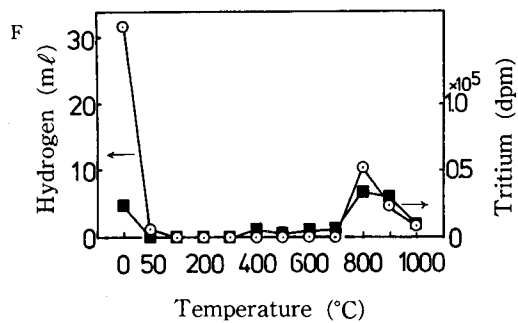


Fig. 12 Effect of temperature on each amount of hydrogen isotopes generated from Al.

Al-powder : 0.05 g
T-NaOH: $5.7 \mu\text{Ci}/\text{mℓ}$
: 0.1 mℓ

ラネー合金によるトリチウム水の濃縮

その濃度は昇温に伴い増加して、500°Cでは15.2倍にもなる。100°C以上の温度領域では3.3倍であるが、400°C以上では25.5倍にも達する。70% Ni-Alに同様の実験を行なったが、0°C付近で合金が殆ど展開されず、昇温しても濃縮されたT-ガスは発生しなかった。

Fig.11,12 は、Al粉体 0.05gを T-NaOHと反応させたときの、軽水素およびトリチウムの放出量と温度との関係を示している。T-NaOHは5.7 μ ci/mlのものを1.0mlまたは0.1ml使用した。Alが全部反応したときの結果がFig.11である。この場合、0°Cで発

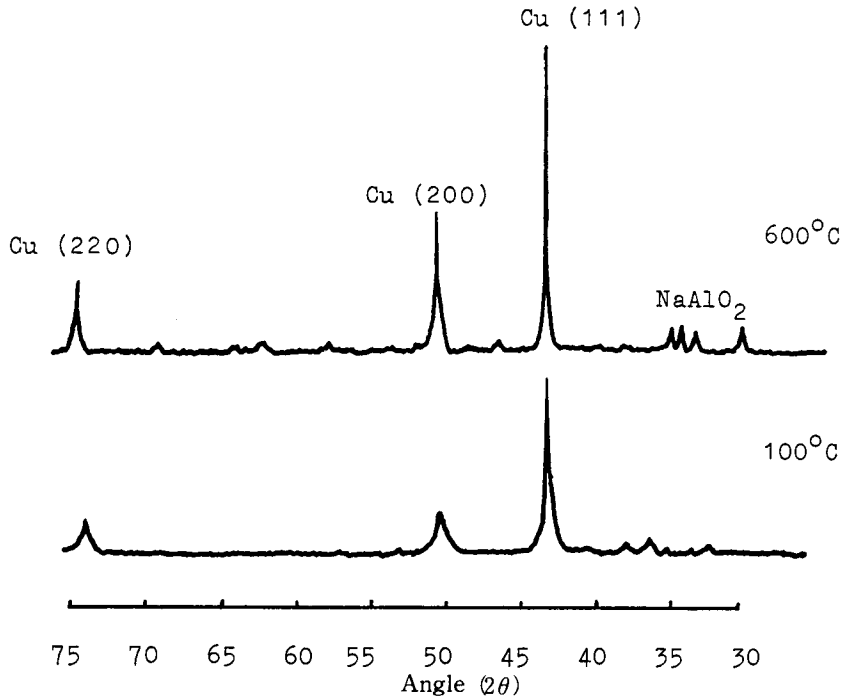


Fig.13 X-ray diffraction pattern of Cu-Al.

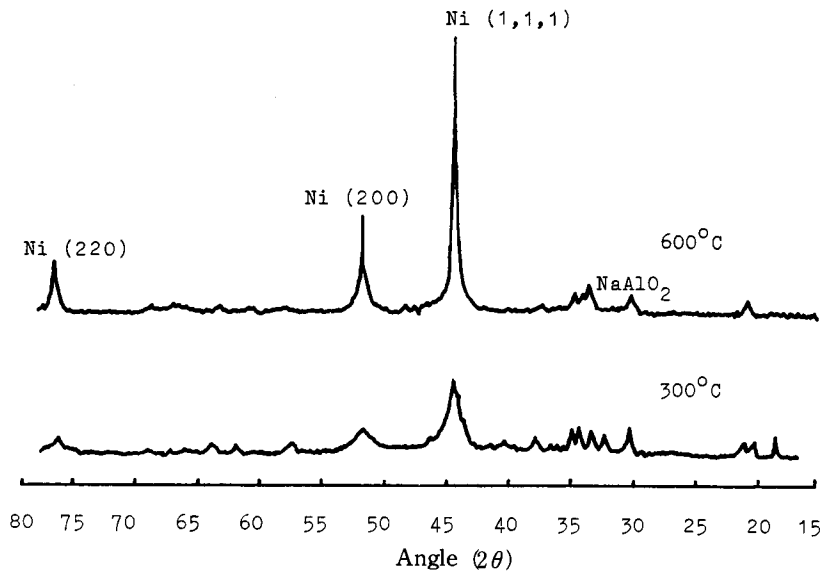


Fig.14 X-ray diffraction pattern of Ni-Al.

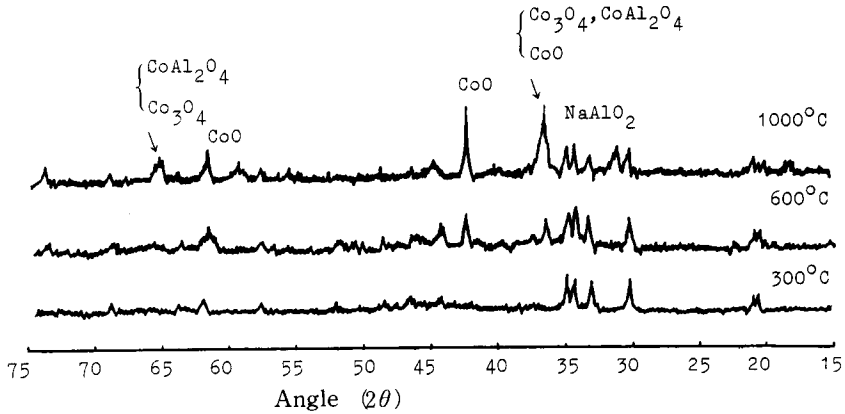


Fig.15 X-ray diffraction pattern of Co-Al.

生する水素中のトリチウム濃度は、R-合金の場合と殆ど変わらない。しかし昇温しても水素の放出は殆ど起らない。Fig.12はAlが80%しか反応しなかったときの結果で、注目すべきことは、未反応のAlが残ると、800°C~1000°Cの高温において水素の放出が起こることである。しかし、ここでのトリチウム濃度はもとのT-水と変わらない。また0°Cで発生する水素のトリチウム濃度はR-合金の場合と殆ど変わらない。

Fig.13~15は各R-合金を展開した後に行われた熱処理による構造の変化をX線回折により調べた結果である。R-Niでは、処理温度が300°Cの場合には、ブロードな金属Niによるピークが得られるが、600°Cではシャープなものに変わる。また両方とも金属Niの外にNaAlO₂のピークが得られた。R-Cuでは100°Cの処理でもシャープな金属Cuのピークが得られた。その高さは、温度を高くすると目立って増加する。この場合にもNaAlO₂の存在が認められた。R-Coでは、金属Coの生成はみられず、酸化物として存在し、その量は処理温度と共に増加した。この場合にもNaAlO₂が共存した。

Fig.13および14から、生成した金属の結晶の平均の大きさを算出した。その結果は、Table.3(a), および(b)である。

Table 3. (a) Mean diameter(Å) of the Ni crystal grain at each temperature.

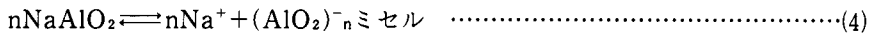
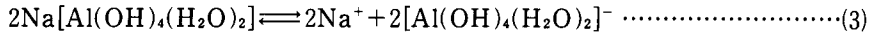
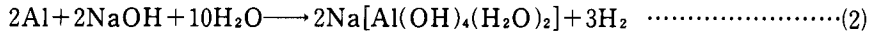
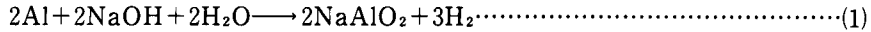
Temp.	300°C	600°C
	90.4	254.4

(b) Mean diameter(Å) of the Cu crystal grain at each temperature.

Temp.	100°C	300°C	600°C
	213.9	285.2	285.2

4 考 察

R-金属はNaOH水溶液により次式のように反応するとされている³⁾。



このような反応によって Al から分離した金属は広い表面積を持っているが、発生した水素の一部がこの内部に捕獲される⁴⁾。

また(2)式の生成物、およびそのイオンの水酸基もトリチウムと置換できるから⁵⁾、これらにトリチウムが捕獲されることも考慮すべきである。

R-合金の展開後の細孔の平均直径は $60 \text{ \AA}^6)$ でかなり大きいですが、展開当初においてはこれよりも遙かに小さいはずである。展開の反応は、合金の面と NaOH 水溶液との接触面で起こる。一般に単純な反応の同位体効果によればトリチウムと軽水素との比は $1/\sqrt{3}$ となるが、初期のトリチウム濃度 (Bq/mol) ともとの水のトリチウム濃度 (Bq/mol) の比が 0.07 であったことから、この場合の水素の発生は、同位体効果の寄与する幾つかのステップを経て、(1)および(2)で示されたように起こるとしなければならない。このような反応によって R-合金中の Al は離脱して、細孔が生成される⁶⁾。すなわち水素発生は細孔中で起こることになる。この場合大部分の水素は残留した金属 (Ni, Co, Cu) の細孔を抜けて気相にあらわれる。このとき、水素は固体と液体との界面をくぐり抜けねばならない。すなわち、固体への吸着、脱離を繰り返しながら、脱出する。この際の固体への吸着、脱離の繰返し回数は固体と気体のみの場合よりも大きいはずである。このような過程により濃縮されたトリチウムは、金属の内部へ拡散し溶解し捕かくされるが、昇温により放出される。

Fig.2~4 および Fig.12 で見出された 800°C 以上での水素の再放出については、 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ およびそのイオンの分解によるものと考えられる。さきに述べたようにこれらの水酸基は水素の同位体と容易に交換する⁵⁾。Al と T-NaOH との反応では、Fig.11 に示したように水素の発生はあっても、濃縮されたトリチウムの発生は起こらなかった。この場合には、R-合金の場合のような細孔は生じない。また Al は水素を化学吸着しない。したがって、吸着、脱離、溶解などによる同位体効果を伴う濃縮は起こらないと説明出来る。

次に、本実験を同じ化学反応を利用した T-水の濃縮方法のひとつである、電気分解による方法^{7)~9)}と比較してみた。Blauer, Baxter, Anderson¹⁰⁾らは濃度の異なる数+種類の T-水を用いて、電気分解によるトリチウムの濃縮を試みている。彼らは次のような式によりトリチウムの分離係数 β を定義している。

$$\ln\left[\frac{V_f}{V_i}\right] = \beta \ln\left[\frac{T_f}{T_i}\right] \cdots \cdots (5)$$

$$\beta = \frac{\text{HTO}/\text{H}_2\text{O}}{\text{HT}/\text{H}_2} \cdots \cdots (6)$$

ここで、 V_i , T_i はもとのT-水の軽水素およびトリチウム量(個数), V_f , T_f は、電気分解により発生した軽水素およびトリチウム量を表わす。 β はもとの水のトリチウム濃度と電気分解により発生した水素中のトリチウム濃度の比を表わしている。 β が大きい程気相に出てくるトリチウムの量が少なくなる。すなわち水に残るトリチウムが多くなり、その濃度が大きくなることを示している。彼らは20種類もの、濃度の異なるT-水を電解濃縮して得られた β の値から、その平均値を次のように定めている。

$$\beta = 7.48 \pm 2.32$$

この値と、本実験におけるR-合金と T-NaOHとの反応で、展開時(0°C)に発生した水素中のトリチウム濃度 (Bq/mol) と、もとの水のトリチウム濃度 (Bq/mol) の比を求め、これと比較した。

Table.4 はその結果である。表の中の[Bq/mol(g)/Bq/mol(l)]⁻¹ が β に相当する値であるが、いずれも上記の電気分解の β の約2倍になる。すなわち、R-合金の展開の方が、電気分解の場合よりも遙かに効率がよいことがわかる。さらに重要なことは、R合金の場合には、電気分解のように分解に際し外部からエネルギーを与える必要がないことである。

以上の実験から、R合金を適当に選び展開方法を考慮すれば、トリチウム水を極めて効率よく濃縮することができると思われる。

Table.4. Efficiency for enrichment of tritium by R-Alloys.

Tritiated water ($\mu\text{Ci/ml}$)	Alloy	$\left[\frac{\text{Bq/mol(g)}}{\text{Bq/mol(l)}}\right]$	$\left[\frac{\text{Bq/mol(g)}}{\text{Bq/mol(l)}}\right]^{-1}$
5.7	50%Ni-Al	0.10	10.0
5.7	50%Co-Al	0.10	10.0
5.7	50%Cu-Al	0.08	12.5
5.7	Al-powder	0.07	14.3
570	50%Ni-Al	0.07	14.3
570	50%Co-Al	0.07	14.3
570	50%Cu-Al	0.07	14.3
570	Al-powder	0.08	12.5

文 献

- 1) 宮谷, 竹内, 日化誌, (4) 450-454 (1979)
- 2) 森, 竹内, 日化, 45回春年会講演 (1982)
- 3) R.B. Heslop, P.L. Robinson, 「Inorganic. Chem.」(Maruzen Asian Edition) 336-353 (1967)
- 4) 久保松照夫, 小松信一郎「ラネー触媒」(共立出版) 188-252)
- 5) W. Keith Hall, F.E. Lutinski, H.R. Gerberich, J. catalysis, **14** 247-256 (1964)
- 6) R.B. Anderson, J. Catalysis, **14** 247-256 (1968)
- 7) P. Metson, Analyst, **94** 1122-1129 (1979)
- 8) P. Theodórsson, I.J.A.Rad.Iso. **25** 97-104 (1974)
- 9) G. Sauzay, W.R. Schell, I.J.A.Rad.Iso. **23** 23-33 (1972)
- 10) H.M. Blauer, M.S. Baxter, A. Anderson, Analyst, **103** 823-829 (1978)