

## 論 文

### 熱拡散法によるトリチウムの濃縮 —H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>, He-TH の系—

高 安 紀・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 —H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub> and He-TH Systems—

Osamu TAKAYASU, Masatoshi TAKAGI, and  
Toyosaburo TAKEUCHI

Faculty of Science, Toyama University, Gofuku, Toyama 930, Japan  
(Received January 14, 1983)

It has already been shown using the H<sub>2</sub>-TH, D<sub>2</sub>-TD, and He-T<sub>2</sub> systems that the modified Waldmann equation (M.W.E.) is available for calculating the equilibrium separation factor ( $q_e$ ) in the enrichment of tritium by a hot-wire type column or by a cylindrical column. The M.W.E. additionally includes two parameters,  $a$  and  $b$ , in the Waldmann equation which can be applied to the flat-type column.

This study is concerned with the same applicability of the equation for the H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub> and He-TH systems. As a result, it was shown that the M.W.E. is available also for the enrichment of tritium in these systems. Furthermore, thermal diffusion coefficient ( $\alpha$ ) was determined by substituting theoretical  $q_e$  calculated by the equation into the Furry-Jones equation. The results showed the following relationship:  $b=1.26\alpha$ . It became evident that the parameters of the M.W.E. are  $a=1.70\pm 0.05$ , and  $b=1.26\alpha$ .

## 緒 言

熱線型および円筒型の熱拡散分離管における平衡分離係数( $q_e$ )を表わす式として modified Waldmann equation (MW 式) をすでに提案した<sup>1-3)</sup>。この式は、平板型分離塔に対して用いられる Waldmann の式<sup>4)</sup>に2つのパラメータ,  $a$  と  $b$ , を導入して、熱線型や円筒型の分離管に適用させようとしたものである。このことは、Waldmann の式が他の

同様な式にくらべて表現が簡単なこと、および熱拡散による分離濃縮において最も重要な因子である冷却壁と加熱壁との間隔( $d$ )が簡単な式で容易に知れることにある。前報<sup>3)</sup>では、MW 式が熱線型や円筒型の分離管による  $H_2$ - $T_2$ ,  $D_2$ - $T_2$ ,  $He$ - $T_2$  の系の分離濃縮における  $q_e$  の計算に有効であること、および最適  $d$  を容易に求めうることを報告した。

本研究ではさらに円筒型分離管を用いて、 $H_2$ - $T_2$ ,  $He$ - $T_2$  の系について同様の検討を行った。さらにパラメータ  $b$  は熱拡散定数( $\alpha$ )を含むと予想される<sup>5)</sup>ので、 $b$  と  $\alpha$  との関係をも明らかにしようとした。

## 実 験

用いた装置の概略を図1に示す。分離管Aはパイレックスガラス製の円筒型のものである。この外筒の中心に沿って石英管ヒーターBが入れられ、これの直径は7.1mmで加熱部分の長さは100cmである。このヒーターの外側の温度(H.T.)は200°Cから450°Cの範囲とした。外筒の冷却は流水により、これの温度(C.T.)は20°Cであった。ヒーターと外筒の間隔( $d$ )を、 $H_2$ - $T_2$  の系の場合には  $d=9.6$ mm, 15.0, 20.0,  $He$ - $T_2$  の系の場合には  $d=11.7$ mm, 15.0, 20.0 の各3種類とした。分離管には濃縮効率(濃縮前と後の

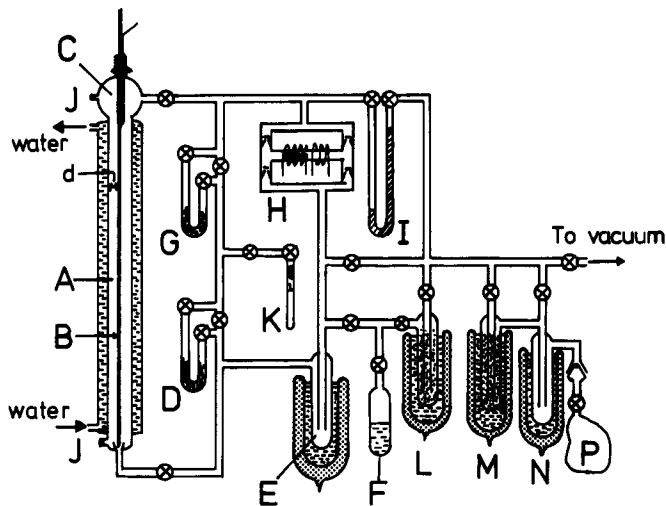


Fig.1 Apparatus used for the enrichment of tritium

- |                       |                         |                           |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| A) separation column; | B) quartz-glass heater; | C) gas reservoir;         |
| D) copper oxide;      | E) cold trap;           | F) tritiated water;       |
| G) zinc;              | H) circulating pump;    | I) Hg-manometer;          |
| J) sample port;       | K) tritium ampule;      | L) molecular sieves;      |
| M) molecular sieves;  | N) cold trap;           | P) He, or $H_2$ -balloon. |

T濃度の比)を大きくする目的で500mlのガス溜めCを設けた。これは、Tガスが希釈される側につけられねばならないので、H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>の場合にはAの上部に、He-THの場合には下部に取りつけた。酸化銅DはTHの合成や使用後のTガスの回収のためのもので、600°Cで使用した。生成する水はトラップEを用いてFに貯えられた。亜鉛Gは回収したトリチウム水を再びTガスにかえるためのもので、400°Cで使用した。これらの操作のために循環ポンプHと水銀マンオメータIをも使用した。

濃縮実験に先立って、ヒーターの石英管表面に付着している水および水酸基を取り除く目的で、ヒーターを500°Cに熱しながら10<sup>-5</sup>Torrの圧で6時間排気した。ヒーターの使用温度が450°C以下であるので、あらかじめ500°Cで排気しておけばこの目的は達せられる。毎回の濃縮における混合ガスの圧力を80cmHgとした。ヒーターにあらかじめ定めた電流を流して濃縮を開始した後、一定時間毎に分離管の上下の試料取口Jからガスを30μℓずつマイクロシリンジで採取し、これらに含まれる各水素同位体のTの量をラジオガスクロマトグラフで分析した。計数効率率は6%であった。カラムにはYanaco Hydro Iso Packを液体窒素温度で使用した。

T<sub>2</sub>にはNEN製のガラスアンプル入りのものを数個のパイレックスガラスアンプルに分け、その中の1つをそのまま用いた。He中のTHは次のようにして得た。まず、装置に約50cmHgのHeを導入した後、アンプルKを割ってT<sub>2</sub>をこの中に入れた。このT<sub>2</sub>を酸化銅により水にかえた後、亜鉛で分解してTHを得た。これらの反応にはガラス表面等の微量の水が関与したと考えられる。H<sub>2</sub>およびHeは市販のものを、液体窒素で冷却されたトラップNと、同様に冷却されたモレキュラシープス-4A(M)を通して精製してから用いた。用いたガスのTの濃度および同位体比は次のようであった。H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>の系では

$$T_2/H_2=2.5\times 10^{-7}, \quad \dots\dots(1)$$

$$TH/T_2=1 \quad \dots\dots(2)$$

であった。He-THの系では

$$TH/He=8.5\times 10^{-8} \quad \dots\dots(3)$$

で、H<sub>2</sub>およびT<sub>2</sub>はガスクロマトグラフおよびラジオガスクロマトグラフでは検出できなかった。

## 実験結果

いずれの系の場合にも熱線の温度をあげてから100分以内で分離濃縮は平衡に達した。濃縮の例を図2,3,4に示す。図2,3はH<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>の系についてである。T<sub>2</sub>は分離管下部に濃縮した。この上部および下部におけるT<sub>2</sub>の平衡における値、C'およびC、を表1に示した。300°Cの場合(図3)にも濃縮は同様に起るが、時間の経過につれてT<sub>2</sub>は上部下部ともに減少する。これとは逆にTHが増加する。しかしながら、各時間におけるC/C'すな

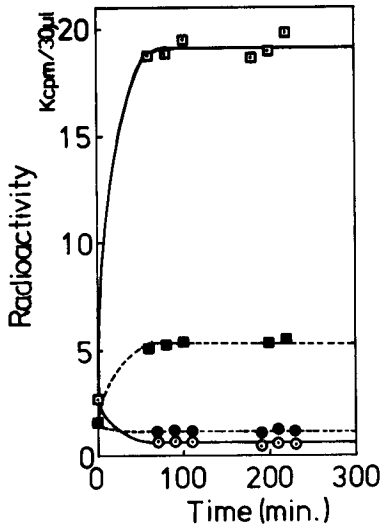


Fig.2 Enrichment of tritium in the mixture of  $H_2-T_2$ . Each sample was taken out of the bottom (square symbols) or of the top (circle symbols). (○, □)  $T_2$ , (●, ■) TH,  $d = 15.0\text{mm}$ ; H.T. =  $250^\circ\text{C}$ ,

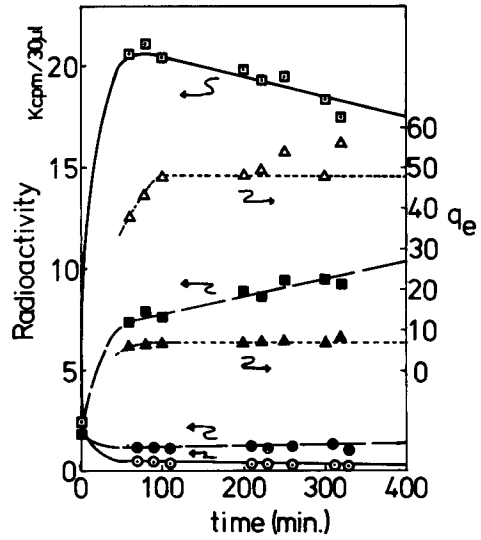


Fig.3 Enrichment of tritium in the mixture of  $H_2-T_2$ . Each sample was taken out of the bottom (square symbols) or of the top (circle symbols). (○, □)  $T_2$ , (●, ■) TH, ( $\Delta$ )  $q_e$  of  $T_2$ , ( $\blacktriangle$ )  $q_e$  of TH,  $d = 15.0\text{mm}$ ; H.T. =  $300^\circ\text{C}$ .

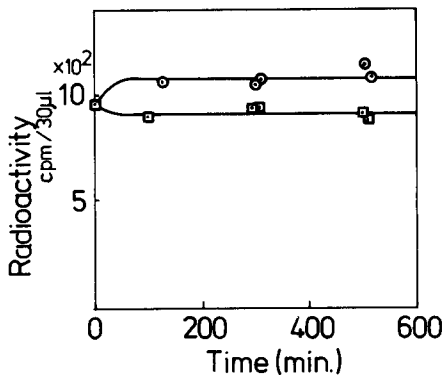


Fig.4 Enrichment of tritium in the mixture of He-TH. Each sample was taken out of the bottom (square symbols) or of the top (circle symbols).  $d = 15.0\text{mm}$ ; H.T. =  $250^\circ\text{C}$ .

わち分離係数  $q$  は  $T_2$ , TH とともにほとんどかわらない。したがって、この  $q$  を  $q_e$  として取り扱った。このような現象は  $350^\circ\text{C}$  の場合にもみられた。図 4 は He-TH の系についてである。この場合には先の系の場合とは逆に TH は上部に濃縮している。このようにして得られた  $C$  および  $C'$  および  $q_e$  をまとめて表 1 に示した。また  $q_e$  のヒーター温度依存性を図 5, 6 に示す。 $H_2-T_2$  の系 (図 5) では、この温度範囲では、 $q_e$  は  $d$  が 15.0, 9.6, 20.0mm の順に小さくなり、また温度が高いほど大きく、15.0mm  $350^\circ\text{C}$  では  $q_e$  は 75 にも達する。破線は理論値であり考察の項で説明する。He-TH の系 (図 6) では  $q_e$  は用いた温度の全領域で 1.2 以下ときわめて小さい。

熱拡散法によるトリチウムの濃縮

Table.1 Radioactivities of tritium at the bottom and at the top of the columns in equilibrium state, and their ratios ( $q_e$ )

system	Column $d$ (mm)		Radioactivities(cpm/30 $\mu$ l)					
			Temperatur of the heater ( $^{\circ}$ C)					
			200	250	300	350	400	450
H <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	9.6	(bottom)	6540	7170	—	—	—	—
		(top)	615	327	—	—	—	—
		( $q_e$ )	10.6	22.0	27.7	30.5	—	—
	15.0	(bottom)	15530	18940	—	—	—	—
		(top)	972	656	—	—	—	—
		( $q_e$ )	16.0	28.9	46.3	73.9	—	—
	20.0	(bottom)	3550	4050	—	—	—	—
		(top)	653	483	—	—	—	—
		( $q_e$ )	5.44	8.38	12.9	19.2	—	—
He-TH	11.7	(bottom)	9830	9710	8850	10530	9270	9220
		(top)	10420	10420	9490	11940	10490	10670
		( $q_e$ )	1.06	1.07	1.07	1.13	1.13	1.16
	15.0	(bottom)	854	929	1020	938	863	726
		(top)	932	1080	1150	1110	989	835
		( $q_e$ )	1.09	1.16	1.13	1.18	1.15	1.15
	20.0	(bottom)	10620	9950	9420	9590	10410	9450
		(top)	11250	10620	10180	10630	11040	10550
		( $q_e$ )	1.06	1.07	1.08	1.11	1.06	1.12

考 察

石英表面に多量の水酸基が存在することはよく知られている。図3にみられる 300 $^{\circ}$ C 以上における T<sub>2</sub> の減少および TH の増大はこの表面水酸基と T<sub>2</sub> との交換反応によるものと考えることができる。Scottら<sup>6)</sup> によれば、SiO<sub>2</sub> 上の水酸基と D<sub>2</sub> との交換反応は 300 $^{\circ}$ C 以上で起る。本実験でも 250 $^{\circ}$ C では T<sub>2</sub> の減少はほとんど認められなかった。

MW 式を(4)式に示す。

$$q_e = \exp(h/H^*) \quad \dots\dots(4)$$

こゝで、 $h$  は分離管の有効長であり、 $H^*$  は(5)式で表わされる。

$$H^* = \frac{T_0}{\Delta T} \frac{1 + a\left(\frac{d}{d^*}\right)^6}{b\left(\frac{d}{d^*}\right)^3} d \quad \dots\dots(5)$$

ここで、 $T_0$  と  $\Delta T$  はそれぞれ H.T. と C.T. の平均の温度と差とであり、 $d^*$  は平板型分離塔における  $d$  の最適値を示すとされる量で(6)式で表わされる。

$$d^* = \sqrt[3]{610 \frac{R}{\mu g p} \frac{T_0^2}{\Delta T} D \eta} \quad \dots\dots(6)$$

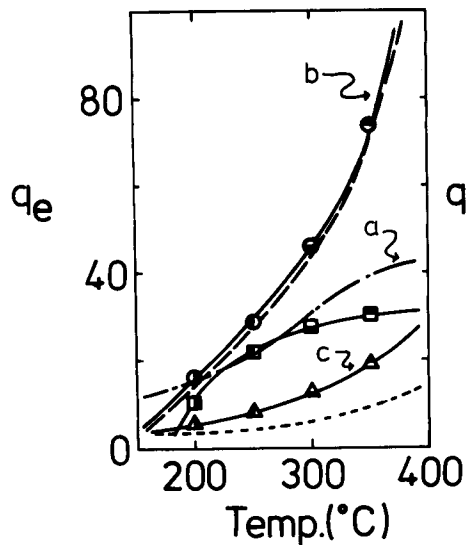


Fig.5 The temperature dependence of experimental  $q_e$  (—) and theoretical  $q_e$  (----) in  $H_2-T_2$ ; (a)  $d=9.6$ mm, (b)  $d=15.0$ mm, (c)  $d=20.0$ mm.

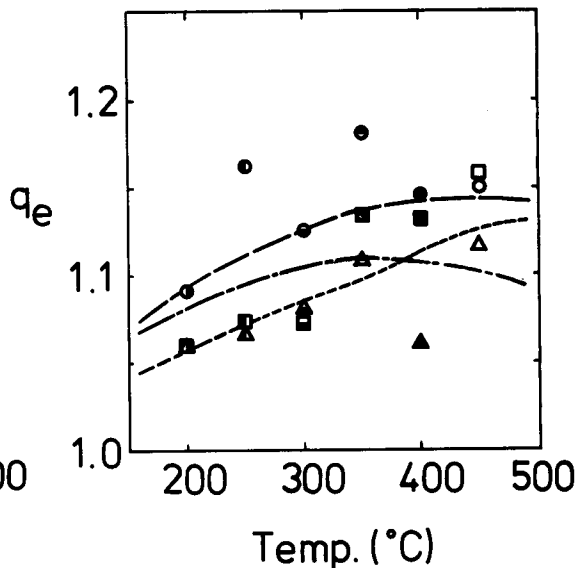


Fig.6 The temperature dependence of experimental  $q_e$  and theoretical  $q_e$  in  $He-TH$ ; ( $\square$ , ----)  $d=11.7$ mm, ( $\circ$ , —)  $d=15.0$ mm, ( $\triangle$ , ----)  $d=20.0$ mm.

ここで、 $R$ は気体定数、 $g$ は重力の加速度、 $P$ は混合ガスの圧力、 $D$ は温度  $T_0$ における拡散係数、 $\eta$ は  $T_0$ における粘性係数で、 $\mu$ は(7)式で表わされる。

$$\mu = M_1 X_1 + M_2 (1 - X_1) \quad \dots\dots(7)$$

ここで、 $M_1$ および $M_2$ は混合ガスの各成分の分子量であり、 $X_1$ は  $M_1$ のモル分率である。

(4)式の  $q_e$ が実測値に最もよくあうように  $a$ と  $b$ を求めた。但し、計算に用いた拡散係数と

Table.2 Calculated values of  $a$  and  $b$

system	$H_2-T_2$	$He-TH$	$D_2-TD$	$H_2-TH$	$He-T_2$
$a$	1.70 $\pm 0.05$	1.70 $\pm 0.05$	1.75 $\pm 0.05$	1.75 $\pm 0.05$	1.65 $\pm 0.05$
$b$	0.234 $\pm 0.002$	0.0075 $\pm 0.0002$	0.07 $\pm 0.05$	0.14 $\pm 0.05$	0.148 $\pm 0.002$

Table.3 Calculated values of  $d^*$ (mm)

temp.(°C)	$H_2-T_2$	$He-TH$	$D_2-TD$	$H_2-TH$	$He-T_2$
200	15.1	17.6	13.2	15.8	15.9
250	15.3	17.8	13.3	16.0	16.1
300	15.5	18.3	13.6	16.3	16.4
350	15.7	18.6	14.0	16.3	16.6
400	16.3	19.5	14.4	17.2	17.3
450	16.8	20.2	14.8	17.7	17.9

粘性係数は文献値<sup>7-11)</sup>から外そう法によって求めた。得られた  $a$  と  $b$  の値を表 2 に示す。参考のために他の系のもも示した。またこのようにして求められた  $q_e$  の理論値をすでに図 5 と図 6 に破線で示した。さらに図 7 および図 8 にこの  $q_e$  の理論値と  $d/d^*$  との関係を  $q_e$  の実測値とともに示した。各系の  $d^*$  を表 3 に示す。これらの図から明らかなように理論値と実測値はよい一致を示している。He-HT の系では  $q_e$  がきわめて小さいため測定誤差が大きいと考えられる。また、 $q_e$  の最大は  $d$  が  $d^*$  の 81% の場合に与えられる。この

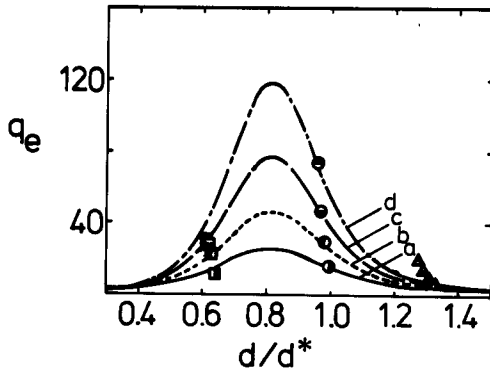


Fig.7 Dependence of theoretical  $q_e$  and experimental  $q_e$  on  $d/d^*$  in  $H_2-T_2$ . The heater temperatures in the case of theoretical  $q_e$  were; (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C; in the case of experimental  $q_e$  were the same as in figure 5.

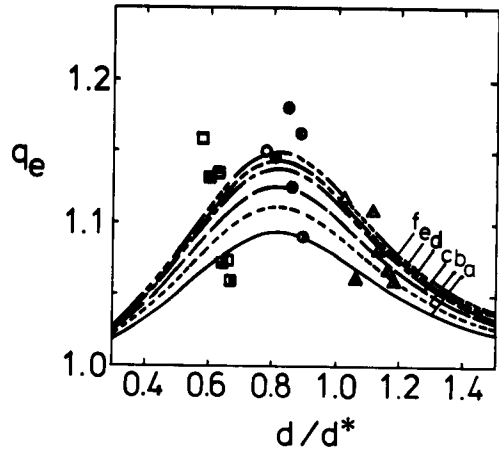


Fig.8 Dependence of theoretical  $q_e$  and experimental  $q_e$  on  $d/d^*$  in He-TH. The heater temperatures in the case of theoretical  $q_e$  were; (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, (e) 400°C, (f) 450°C; in the case of experimental  $q_e$  were the same as in figure 6.

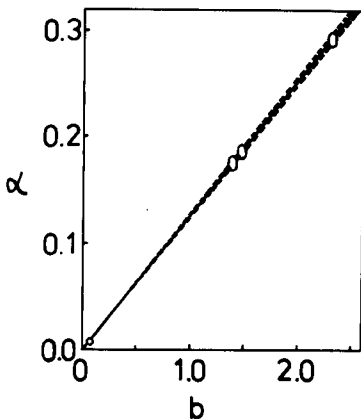


Fig.9 The relationship between  $\alpha$  and  $b$ .

故、計算に必要な  $q_e$  としては、MW 式から求められるもので、 $d \leq 3\text{mm}$  の範囲のものを用いた。このようにして求められた  $\alpha$  の値を表 4 に示す。 $\alpha$  は系によって著しくことなる

ことは他の系でも同様であったが、これは  $a$  がいずれの系においても 1.70 であることによるものである。 $b$  は  $q_e$  の大きな系のものほど大きい。以上より、本研究に用いた 2 つの系にも MW 式を適用できると結論した。

$q_e$  の理論値を用いて Furry-Jones の式<sup>12)</sup> から熱拡散係数  $\alpha$  を求めた。但し用いた式は文献(12)の式(100)~(108)である。この式が成立するためには、ヒーターと外筒の直径の比が 2.7 以下であることが必要である。それ

が、ヒーター温度のちがいによる差はほとんどみられない。この  $\alpha$  と  $b$  との関係を図 9 に示す。 $\alpha$  と  $b$  は極めて良い直線関係を示し、(8)式  $a$  で近似できる。

$$b=1.26\alpha \quad \dots\dots(8)$$

したがって、MW 式の  $a$  と  $b$  は  $a=1.70$ ,  $b=1.26\alpha$  であると結論できた。

Table.4 Thermal diffusion coefficients obtained from Furry-Jones equation using the theoretical  $q_e$  derived from the modified Waldmann equation.

temp.(°C)	H <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	He-TH	D <sub>2</sub> -TD	H <sub>2</sub> -TH	He-T <sub>2</sub>
200	0.2921	0.0093	0.0874	0.1748	0.1847
250	0.2934	0.0094	0.0878	0.1755	0.1855
300	0.2946	0.0094	0.0881	0.1763	0.1863
350	0.2959	0.0094	0.0885	0.1770	0.1871
400	0.2971	0.0095	0.0889	0.1777	0.1879
450	0.2982	0.0095	0.0892	0.1784	0.1886

## 文 献

- 1) O. Takayasu, I. Makino, and T. Takeuchi, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **32**, 839 (1981) .
- 2) O. Takayasu, I. Makino, S. Yamagami, and T. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 1238 (1982).
- 3) 高安 紀・牧野郁朗・扇谷一彦・高木正年・竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告 **1**, 41 (1981).
- 4) L. Waldmann, *Z. Physik*, **114**, 53 (1939).
- 5) 広田鋼蔵, 日化, **63**, 292 (1942).
- 6) K. F. Scott, and C. S. G. Phillips, *J. Catal.*, **51**, 131 (1978).
- 7) R. C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed. F-59. CRC press, Cleveland, Ohio (1976-1977).
- 8) Landolt-Boernstein Zahlen-werte und Funktionen. 6 Aufl., **Bd. II/5a**, s. 20. Springer-Verlag, Berlin, 1969.
- 9) I. Amdur and J. W. Beatty, Jr., *J. Chem. Phys.*, **42**, 3361 (1965).
- 10) I. Amdur and A. P. Malinauskas, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3355 (1965).
- 11) 化学工学協会編「物性定数」Vol. 5, p.199. 丸善, 東京, 1967.
- 12) R. C. Jones, and W. H. Furry, *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 151 (1946).