

JAERI-M

82-194

ヘリウム気流中水分の Li_2O ペレット
への吸着特性

1982年12月

吉田 浩・小西 哲之・竹下 英文・倉沢 利昌
大野 英雄・勝田 博司・渡辺 齊・成瀬 雄二

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

ヘリウム気流中水分のLi₂Oペレットへの吸着特性

日本原子力研究所東海研究所核融合研究部

吉田 浩・小西 哲之・竹下 英文⁺

倉沢 利昌⁺・大野 英雄⁺・勝田 博司⁺

渡辺 斉⁺・成瀬 雄二

(1982年11月26日受理)

本研究は、核融合炉ブランケットに酸化リチウム(Li₂O)を採用した場合にトリチウムインベントリーの支配的要素の一つになると考えられるLi₂Oペレットの水分吸着特性を実験的に検討したものである。

実験は、Li₂Oペレットの充填塔を用いた流通法による吸着操作で行った。ペレット充填層の寸法は4.8 cm^H × 1.65 cm^D、充填層温度は670 ~ 830 K、ヘリウム気流中の供給水分濃度は0.01 ~ 14000 ppm、空間速度は2500 ~ 5000 hr⁻¹である。ペレットは真空雰囲気中で焼結したものであり、高密度と比表面積はそれぞれ82 ~ 83% TD及び0.57 m²/g-Li₂Oである。

本実験により、ヘリウム気流中のLi₂Oペレットの吸着水量と水分分圧との相関を表わす次の実験式を得た。

$$I_A = 56.3 \times 10^{-2} \exp(13800/RT) \cdot P_{H_2O}^{0.64}$$

ここで、 I_A は見掛けの吸着水量(mol-H₂O/ton-Li₂O)、 R は気体定数(1.986 cal/mol·K)、 T は充填層温度(K)、 P_{H_2O} はヘリウム中の水分分圧(atm)である。

また、 $Li_2O(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2LiOH(s, \ell)$ なる反応によりLiOH(s, ℓ)が生成する水分分圧及び温度の限界値が明らかになった。さらに、実験結果及び熱力学的考察より、水分をなかだちとしたLi₂Oの物質移行の現象[$Li_2O(s) + T_2O(g) \rightarrow LiOT(g) \rightarrow Li_2O(s) + T_2O(g)$]を定量的に把握することの重要性が確認された。

WATER ADSORPTION ON LITHIUM OXIDE PELLETS
IN HELIUM SWEEP GAS STREAM

Hiroshi YOSHIDA, Satoshi KONISHI, Hidefumi TAKESHITA⁺,
Toshimasa KURASAWA⁺, Hideo OHNO⁺, Hiroji KATSUTA⁺,
Hitoshi WATANABE⁺ and Yuji NARUSE

Division of Thermonuclear Fusion Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received November 26, 1982)

Adsorption characteristics of water vapor on lithium oxide pellets in the helium gas stream was experimentally studied to give a technological information on the tritium inventory and operating conditions for a helium sweep type fusion blanket design.

Adsorption experiments were performed by using an isothermal dynamic adsorption apparatus with a Li_2O pellet packed column. Dimensions of the packed bed were $4.8\text{cm}^{\text{H}} \times 1.65\text{cm}^{\text{ID}}$, temperature of the bed was $670 \sim 830\text{K}$, feed concentration of water vapor in helium was $0.1 \sim 14000\text{ppm}$, space velocity in the bed was $2500 \sim 5000\text{hr}^{-1}$. Bulk density and specific surface area of the pellets, which were fabricated by sintering method with argon gas atmosphere, were $82 \sim 83\% \text{TD}$ and $0.57\text{m}^2/\text{g-Li}_2\text{O}$, respectively.

The amount of water vapor adsorbed on the Li_2O pellets was represented by the following experimental equation:

⁺ Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

$$I_A = 56.3 \times 10^{-2} \exp(13800/RT) \cdot P_{H_2O}^{0.64}$$

where I_A is the sorption amount (mol-H₂O/ton-Li₂O), R is the gas constant (1.986cal/mol.K), T is the bed temperature (K) and P_{H_2O} is the partial pressure of water vapor(atm). The critical levels of producing lithium hydroxide by the reaction $Li_2O(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2LiOH(s,l)$ were determined for the water vapor pressure and the bed temperature. Importance of demonstration tests on material transfer of Li₂O through the following reactions $Li_2O(s) + T_2O(g) \rightarrow LiOT(g) \rightarrow Li_2O(s) + T_2O(g)$ was confirmed in the Li₂O - H₂O - Sweep gas system.

Keywords; Fusion Reactor, Blanket Materials, Tritium Breeding, Tritium Inventory, Lithium Oxide, Water Adsorption, Equilibrium Vapor Pressure, Heat, Adsorption, Chemisorption, Physical Sorption

目 次

1. はじめに.....	1
2. 実 験.....	7
2.1 Li ₂ O焼結ペレットの試作.....	7
2.2 実験装置.....	7
2.3 実験方法.....	8
3. 実験結果及び考察.....	14
3.1 Li ₂ O (s) - H ₂ O (g) - スイープガス系における吸着水量.....	14
3.2 Li ₂ O (s) + H ₂ O (g) ⇌ 2LiOH (s, ℓ), 系における平衡水蒸気圧.....	15
3.3 Li ₂ O (s) - H ₂ O (g) - スイープガス系における物質移行.....	16
4. おわりに.....	26
謝 辞.....	26
文 献.....	27
Appendix	
(1) 乾燥材及び酸化物の水分吸着モデル.....	30
(2) Li ₂ O - H ₂ O - LiOH系に関するこれまでの研究の概要.....	33
(3) Li ₂ Oブランケットのトリチウム増殖性能.....	37

Contents

1.	Introduction	1
2.	Experimental	7
2.1	Material	7
2.2	Equipment description	7
2.3	Test conditions and procedures	8
3.	Results and discussion	14
3.1	Amount of water vapor adsorbed on Li_2O pellet in $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) - \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - \text{Sweep gas system}$	14
3.2	Equilibrium water vapor pressure in $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s},\text{l})$ system	15
3.3	Material transfer in $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) - \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - \text{Sweep gas system}$	16
4.	Conclusion	26
	Acknowledgement	26
	References	27
	Appendix	
	(1) Adsorption models onto desiccants and other oxides	30
	(2) Brief review of experimental studies on the thermodynamics in $\text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{LiOH}$ system	33
	(3) Tritium breeding in Li_2O blanket	37

Caption list of tables

- Table 1 Properties of candidate breeding materials(Ceramics)
- Table 2 Properties of candidate breeding materials(Metals)
- Table 3 Nominal purity of Li_2O powder used for
fabrication of Li_2O pellets
- Table 4 Fabrication procedures of sintered Li_2O pellets
- Table 5 Characteristics of sintered Li_2O pellets
- Table 6 Isosteric heat of water vapor adsorption
on Li_2O pellet
- Table 7 Dimensions of Li_2O pellets after
adsorption/desorption experiments

Caption list of figures

- Fig.1 Microstructure of cleaved surface of Li_2O pellets.
- Fig.2 Schematic flow diagram of experimental apparatus.
- Fig.3 A typical breakthrough curve of water vapor in Li_2O pellets packed column.
- Fig.4 Adsorption isotherms of water vapor for Li_2O pellets.
- Fig.5 Adsorption inventory of water vapor at constant water vapor concentration.
- Fig.6 A typical adsorption characteristics in which equilibrium state of $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s},\text{g})$ reaction is accomplished.
- Fig.7 Equilibrium water vapor concentration at various temperature under continuous input of water vapor.
- Fig.8 Equilibrium water vapor concentration at various input concentration of water vapor under constant temperature.
- Fig.9 Comparison of equilibrium water vapor pressures obtained by present work with those of literatures.
- Fig.10 Arrhenius plots of equilibrium water vapor pressure in $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s},\text{g})$ system.
- Fig.11 Li_2O pellets after water vapor adsorption/desorption experiments.
- Fig.12 Equilibrium relation in $\text{LiOH}(\text{s},\text{l}) \rightleftharpoons \text{LiOH}(\text{g})$ system at several water vapor pressures.
- Fig.13 Equilibrium relations in $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s},\text{l})$ and $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{g})$ systems. Dotted square region represents projected operating conditions of Li_2O blanket system.

Caption list of appendix tables

- Table I Characteristics of water vapor adsorption onto the surface of desiccant agents and other oxides
- Table II Brief review of experimental studies on the thermodynamics in $\text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{LiOH}$ system
- Table III Reference design parameter for tritium breeding blanket
- Table IV Results of tritium breeding ratio
- Table V Results of high tritium breeding ratio blanket analysis
- Table VI Properties of candidate neutron multiplier materials
- Table VII Candidate and reference materials selections for major applications in the STARFIRE reactor

Caption list of appendix figures

- Fig.I Geometrical model of blanket for ANISN code simulation
- Fig.II Blanket concept of $\text{Pb} - (\text{Pb} + \text{Li}_2\text{O}) - \text{Li}_2\text{O}$ zones
- Fig.III Blanket concept of $\text{Pb} - (\text{Be} + \text{Li}_2\text{O})$ zones
- Fig.IV Blanket concept of $\text{Pb} - (\text{Be} + \text{Li}_2\text{O}) -$
(Graphite + Li_2O) zones

1. はじめに

トリチウム増殖を目的とした核融合炉ブランケット材として多数の候補物質が知られている^{(1)~(10)}。

これらは、大別すると(i) Li, $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 等の液体金属もしくは熔融塩, (ii) LiAl , Li_7Pb_2 等の合金(固体)及び(iii) Li_2O , LiAlO_2 , Li_2SiO_3 等のセラミック(固体)である。これらのうち、固体ブランケット材(ii), (iii)は、構造材に対する腐食性が小さいこと、トリチウムインベントリーが少ないこと、残留放射能が少ないこと、製造及び取扱いが比較的容易であること、等の理由から、その実用可能性が広く研究されているものである。

Table 1 (セラミックス系)とTable 2 (金属系)は、代表的なブランケット候補物質について、現在までに報告されている種々の特性値及び問題点をまとめたものである。

Table 1に示した Li_2O は、INTOR (II A)における設計研究のための対象物質(Reference Material)にとりあげられており、原研において多方面からの検討がなされている物質である。 Li_2O の主な特徴を列挙すると、

- (i) 相変態がなく、広い温度範囲で結晶構造が安定でありかつ高温下(1300 K)の蒸気圧が低い、
- (ii) 分子密度が比較的小さく、ブランケット構造体への機械的な負担が少ない、
- (iii) リチウム原子密度が大きく、 ${}^6\text{Li}$ の濃縮やPbあるいはBeのような中性子増倍材を必ずしも必要としない唯一のセラミック増殖材である、
- (iv) 熱伝導度は、他のセラミック増殖材のそれに比べて大きい、
- (v) 水素溶解度が金属系増殖材のそれに比べて小さくトリチウムインベントリー低減化の面で有利である、

などである。この他、この物質については、中性子照射後の試験データ(トリチウムの放出挙動、放出化学種)が蓄積されていること、高照射後の材料試験も開始されつつあること、さらに、ブランケット操作条件を想定した計測カプセルによる照射下試験の計画が実施段階となっていることも特記される⁽¹¹⁾。

一方、ブランケット系の構造設計及び操作条件(操作温度、スイープガス流量、スイープガス中の水分濃度、等)の設定においては、以上のような物性値や中性子照射特性の他にトリチウムインベントリーやトリチウム増殖性能に関するデータが不可欠である。特に、トリチウムインベントリーは、ブランケット材選定上の重要な因子の一つであり、その評価方法を含めていろいろな議論がなされている^{(11), (12)}。

一般に、金属系のブランケット材では金属中の溶解及び拡散に基づくトリチウムインベントリーが支配的である。一方、セラミック系のブランケット材(焼結体として用いられることが多い)は多孔性であり比表面積が比較的大きいため、表面吸着に基づくインベントリーも無視できないと考えられる。さらに、水分に対して反応性を有する Li_2O の場合には、スイープガス

中に放出されたトリチウム（その約90%は T_2O もしくは HTO ）が $Li_2O(s)^* + T_2O(g)^*$
 $\rightleftharpoons LiOT(s, \ell)^*$ なる反応により $LiOT$ の化学形でブランケット内に捕捉されインベントリ
 ーとなる可能性がある。吸着水量や $LiOT$ の生成量は、いずれもスイープガス中の水分濃度と操
 作温度に依存するものである。即ち、前者は $Li_2O - T_2O$ - スイープガス系における吸着平衡
 関係に基づき後者は上記の平衡反応に基づくものである。

ところで、 Li_2O ブランケット体系においてスイープガス方式を採用した場合、スイープガ
 ス中の水分濃度が比較的高くなる（1～100 ppm）ことが考えられる。この場合、温度条件によ
 っては、 $Li_2O(s) + T_2O(g) \rightarrow 2LiOT(s, \ell, g)$ 及び $2LiOT(s, \ell, g) \rightarrow Li_2O(s) +$
 $T_2O(g)$ なる一連の反応が進行し、 Li_2O の物質移行が起こり得る^{(6), (13), (14)}。

以上指摘したように、 Li_2O は水分をなかだちとしたいろいろな現象を示しかつそれらは操
 作条件にも依存して複雑である。 Li_2O ブランケットの設計並びにトリチウムインベントリ
 ーの評価にあたってはこれら諸現象を定量的に把握しなければならないことが理解されよう。

本研究は、以上のような観点より、ブランケット条件を模擬したヘリウム気流中における
 Li_2O 焼結ペレットの水分吸着特性を調べ、吸着水量並びに $LiOH$ が生成する水分濃度及び温
 度の限界値を実験的に明らかにしようとしたものである。

* s, ℓ , g ; 固相, 液相及び気相を表わす。

Table 1 Properties of candidate breeding materials (Ceramics)

Materials	Li ₂ O	LiAlO ₂	Li ₂ SiO ₃	Li ₄ SiO ₄
Crystal structure	Cubic	Rhombohedral (d) (at < 1173K) Tetragonal (f) (at > 1173K)	Orthorhombic	Monoclinic (at low temperature) Pseudo-orthorhombic (at high temperature)
Theoretical density (g/cm ³)	2.023	3.4 (d), 2.6 (f)	2.53	2.39
Molecular weight	29.88	65.92	89.96	119.84
Melting point (K)	1696	1870K	1474	1528
Lithium atom density (g/cm ³)	0.94	0.36 (α), 0.27 (γ)	0.39	0.55
Coefficient of thermal expansion (10 ⁻⁵ /deg)	2.5 (86.7%TD) *1	1.24	1.1	1.7~4.3 (298~673K) 0.5~4.8 (673~1073K)
Thermal conductivity (W/m.K)	6.2 (86.7%TD) *2	1.5~3	1.5~3	1.5~3
573K	5.5 (")		2~5.5 (60%dense)	2~5.5 (60%dense)
673K	4.5 (")		2~4.1 (60%dense)	2~4.1 (60%dense)
873K	3.8 (")			
1073K				
Heat capacity (J/g-mole.K)	54 (298K)		101 (298K) 152 (998K)	138 (298K)
Solubility	Sievert's law *3	---	---	---
Heat of reaction with water (kJ/g-atom Li)	64	---	---	---
Evolves H ₂ from H ₂ O	no	no	no	---
Tritium diffusion coefficient at 673K (cm ² /s)		1x10 ⁻¹⁴ (923K) 2.4x10 ⁻¹³ (1248K)		
single crystal *4	10 ⁻¹⁶		10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁶
polycrystalline *5	(2~5)x10 ⁻⁹		(2~5)x10 ⁻⁹	(2~5)x10 ⁻⁹
Stability against temperature	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁹ (atm) at 1273K (sublimation)	---	Reduced solidus (1212~1306K) if not stoichiometric. Crystalline/amorphous transformation	Phase transformation at 940K. Reduced solidus (1297K) if not stoichiometric. Crystalline/amorphous transformation
Compatibility with structural materials	Corrosion of SS and Inconel-625 at 873K and above. Mass transfer in moist sweep gas	---	no data under the condition of moist sweep gas	no data under the condition of moist sweep gas
Tritium breeding ⁶ Li enrichment neutron multiplier	effective effective	indispensable indispensable	indispensable indispensable	indispensable indispensable
Stability under irradiation	---	---	---	---
Tritium inventory	Diffusion inventory under the blanket operating conditions Solubility inventory " Adsorption inventory " Formation of LiOH with moist He sweep gas under the blanket operating conditions			
Operating temperature	Tritium inventory Tritium recovery rate (tritium release rate, chemical form of tritium, etc.) Stability of breeder (melting point, phase transformation *6, material transfer, irradiation sintering, chemical compatibility, etc.)			
Projected operating temperature (K)	700~1300	800~1300	700~1300	700~1300

*1 $\Delta L/L = -5.7964 \times 10^{-3} + 1.7657 \times 10^{-5} T + 5.1269 \times 10^{-9} T^2$ (298~1073K, 86.7%TD)

*2 $K = 10^2 / (4.7 + 0.022T)$, density of pellet = 86.7%TD

*3 Sievert's constant = 1×10^{-4} H-atom/mole-Li₂O.atm^{1/2} (873K)

*4 estimated from single crystals of Al₂O₃

*5 experimental

*6 in the case of Li₂O, following reactions will be occurred; $Li_2O(s) + H_2O(g) \rightarrow 2LiOH(s, l, g)$
 $2LiOH(s, l, g) \rightarrow Li_2O(s) + H_2O(g)$

Table 2 Properties of candidate breeding materials (Metals)

Materials	Li (liquid)	Li ₁₇ Pb ₈₃ (liquid)	LiAl (solid)	Li ₇ Pb ₂ (solid)
Crystal structure	—	—	Bcc	Hexagonal
Theoretical density(g/cm ³)	0.48(773K)	10.6	1.76	4.59
Molecular weight	6.941	17300	33.923	462.99
Melting point(K)	459	508 (eutectic)	973	999
Lithium atom density(g/cm ³)	0.48	0.072	0.36	0.49
Coefficient of thermal expansion(10 ⁻⁵ /deg)	—	—	—	—
Thermal conductivity(W/m.K)	50	~16	30*5	17*5
573K				
673K				
873K				
1073K				
Heat capacity(J/g-mole.K)	—	—	—	—
Sievert's constant	1.4(873K)	—	0.19(1040K)	2.8x10 ⁻² (1040K)
Heat of reaction with water(kJ/g-atom Li)	245		200	200
Evolves H ₂ from H ₂ O	yes	yes	yes	yes
Tritium diffusion coefficient at 673K(cm ² /s)	—	—	—	5x10 ⁻⁷ (873K)
single crystal				
polycrystalline				
Stability against temperature	vaporize (at >873K)	3x10 ⁻⁶ mmHg(523K) 10 ⁻⁹ mmHg(498K)	—	reduced solidus if not stoichiometry
Compatibility with structural materials	corrosive to Austenitic-SS;>723K Ferritic-SS;>823K Ni; 673K V, Nb; 973K	more corrosive than lithium	—	—
Tritium breeding ⁶ Li enrichment neutron multiplier	effective effective	effective not necessary	indispensable indispensable	effective not necessary
Stability under irradiation	—		—	—
Tritium inventory	diffusion inventory under the blanket operating conditions solubility inventory "			
Operating temperature	Tritium inventory Stability of breeder(melting point, vapor pressure, chemical compatibility, etc.)			
Projected operating temperature(K)	523~773	523 ~ 773	593~803	573~773

*5 estimated value

2. 実 験

2.1 Li₂O 焼結ペレットの試作

Li₂Oを増殖材とする核融合炉ブランケットにおいては大量のLi₂O焼結体が必要となる。^{*} 吉田らは、Li₂O焼結体の大量製造法及び検査法に関する予備的検討を行う目的でいわゆる低、中及び高密度の焼結ペレットを試作した。⁽⁹⁾

Table 3及びTable 4は、それぞれ使用した原料粉末の成分(公称値)と焼結体製造方法を示したものである。焼結前の圧粉体及び焼結体の微細構造写真をFig. 1に示した。本実験では、基準の焼結体として中密度ペレットを使用した。その特性値はTable 5に示す通りである。

2.2 実験装置

実験装置は、Fig. 2に示すようにLi₂Oペレット充填塔、モレキュラーシーブ充填塔、ガス循環ポンプ、加湿器等の機器類から構成されたものである。

Li₂Oペレット充填塔(以後、Li₂O塔)は、ペレット充填層温度を安定化するために予熱部と一体構造となっており、温度調節器を備えた電気炉によって加熱される。充填層温度は、層内に挿入したクロメル・アルメル熱電対で測定する。充填層の有効寸法は1.65 cm^{1D}×4.8 cm^H、充填量は9.60 g(ペレット数52個)である。

モレキュラーシーブ充填塔(以後MS塔)は、再生用加熱器を備えたものであり、Li₂Oペレット及び配管系の乾燥並びにLi₂O塔出口ガスの乾燥に用いる。モレキュラーシーブ(タイプ5A, 1/8インチペレット)の充填量は3.5 kgである。^{**}

ガス循環ポンプ(Metal Bellows社製の往復動式ベローズポンプ)は、流通法による水分吸着操作を循環運転で行うためのものであり、Li₂O塔への供給ガス流量はバイパス弁の開度調節により0~4 m³/hr(吐出圧力: 100 kPa)の範囲で変化させることができる。

加湿器は任意流量の飽和水蒸気を供給できるように十分な容量(13.3 cm^{1D}×52.2 cm^H)と流量調節弁を備えたものである。

本実験装置を用いることにより、Li₂O塔及び配管系を0.01 ppm(露点表示で-100°C)以下に乾燥するとともにLi₂O塔への供給水分濃度を0.01~14000 vppm(以後ppm)範囲で変化させることが可能となった。

なお、Li₂O塔の入口、出口におけるガス流量及びガス圧力は、それぞれ質量流量計(Hastings

* INTOR等で検討されている熱出力620 MWthの融合炉ブランケットに天然同位体比のLi₂O(H₂O冷却、中性子増倍材なし、増殖比1.115)を用いた場合、所要量は約110 tonと見積られている。⁽⁹⁾

** MS塔の再生条件を温度570~620 K、ガス流量1 m³-N₂/hr、時間3 hrsとした場合のMS塔出口水分濃度は露点表示で-110°C以下となる。

社製、流量範囲；0～10, 0～100 std-ℓ(Ar)/min のものを直結して使用、精度；それぞれ±1% Full Scale)と連成圧力計(圧力範囲；-76 cmHg～4 kg/cm², 精度；±0.15% Full Scale)により測定する。また、水分濃度は、酸化アルミ膜を感湿素子とする水分計(Panametrics 社製)により測定する。本実験では、Li₂O 塔における水分の物質収支を正確に測定するために水分濃度範囲 0.013 ppm(露点温度で-100°C)から 6020 ppm(同 0°C)において感温特性が一致する 1 対の検出器(matched probes)を使用した。

2.3 実験方法

(1) Li₂O 塔の乾燥

水分吸着操作に先立って、Li₂O 塔を加熱(950～1000 K)し、ヘリウムガスを循環(4m³/hr で 6～12 hrs)することによって Li₂O 充填層の入口、出口における水分濃度が 0.01 ppm 以下になるまで乾燥する。

(2) 流量、水分濃度及び圧力の調節

ガス循環ポンプバイパス弁と加湿流量調節弁及び Li₂O 塔出口側の放出弁(Fig. 2 では省略)の開度を調節することにより、循環ガス流量、Li₂O 塔供給水分濃度をそれぞれ所定値に設定する。このとき、Li₂O 塔入口、出口における圧力は、ほゞ 100 kPa に保持される。

(3) Li₂O 充填層温度の設定

加湿ガスの供給に先立って、Li₂O 充填層温度が所定値となるように、温度調節器を調整する。

(4) ブランク吸着水量の測定

Li₂O 塔の入口から出口における配管及び器壁による水分の吸着量を Li₂O 塔の吸着操作条件の下で測定する。

Table 3 Nominal purity of Li_2O powder^{*1} used for
fabrication of Li_2O pellets

(1) Specific analysis and X-ray analysis			
LiOH	1.58% (trace by X-ray)		
Free C	0.01		
Li_2CO_3	0.5 (none observed by X-ray)		
Sulfur	0.005 (maximum)		
Li	natural abundance ratio		
(2) Spectrographic analysis			
Al	0.005%	Fe	0.001%
Ca	0.005-0.05	Mg	0.001
Cu	0.001	Na	0.05-0.1
Ni	*2	Pb	*2
Si	0.001	Ag	*2
Co	0.01	K	0.01
Mo	0.01	Mn	0.01
Sn	0.01	Ti	0.01

*1 produced by CERAC/PURE inc.

*2 not detected

Table 4 Fabrication procedures of sintered
 Li_2O pellets

- (1) agglomeration with mortar
- (2) die-pressing(4 ton/cm²)
- (3) measurements of dimension and weight
- (4) sealing of pressed compact(microstructure is shown in Fig.1) in furnace core tube(Pt-crucible)
- (5) heat treatments for vacuum degassing
 - (i) 373K for 1 hr
 - (ii) 723K for 1 to 2 hrs
 - (iii) 1023K for 1 to 2 hrs
- (6) sintering in vacuum atmosphere
 - (i) 1273K for 2 hrs ----- low density pellets
 - (ii) 1373K for 2 hrs ----- medium density pellets
 - (iii) 1473K for 2 hrs ----- high density pellets
- (7) inspection (microstructure is shown in Fig.1)

Table 5 Characteristics of sintered Li_2O pellets

Dimension		measured with a micrometer
diameter (mm)	5.05~5.09	
length (mm)	5.36~5.55	
Weight (g)	0.181~0.188	
Bulk density (%TD)	82.3~83.2	determined by geometrical size and weight of pellet
Immersion density(%TD)	83.6	measured by liquid immersion method with dry fluid paraffin
Porosity		measured by liquid immersion method with dry fluid paraffin
open pore (%)	3.4	
closed pore (%)	13.0	
Specific surface area ($\text{m}^2/\text{g-Li}_2\text{O}$)	0.57	measured by BET method with krypton adsorbate at 77K

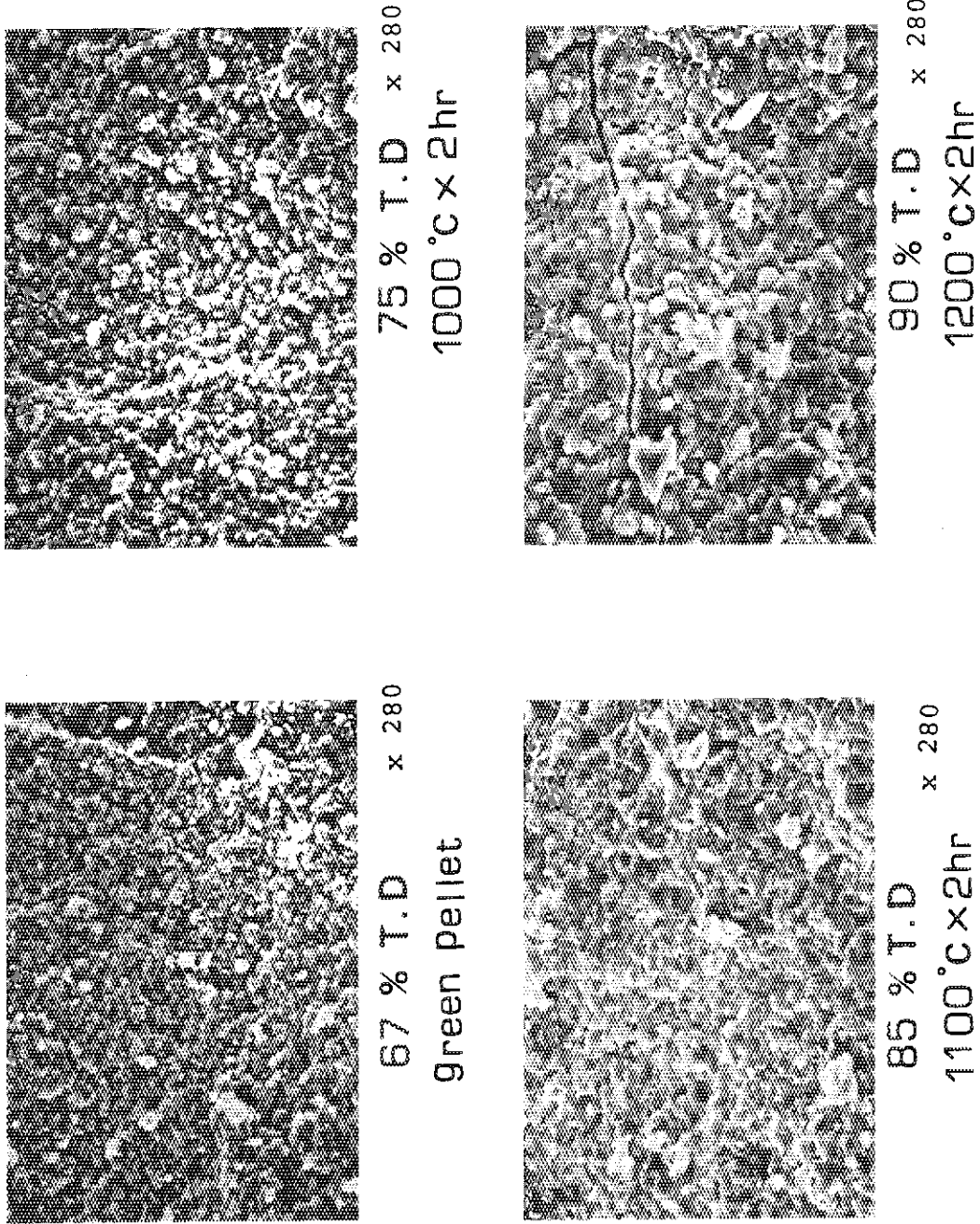


Fig.1 Microstructure of cleaved surface of Li_2O pellets.

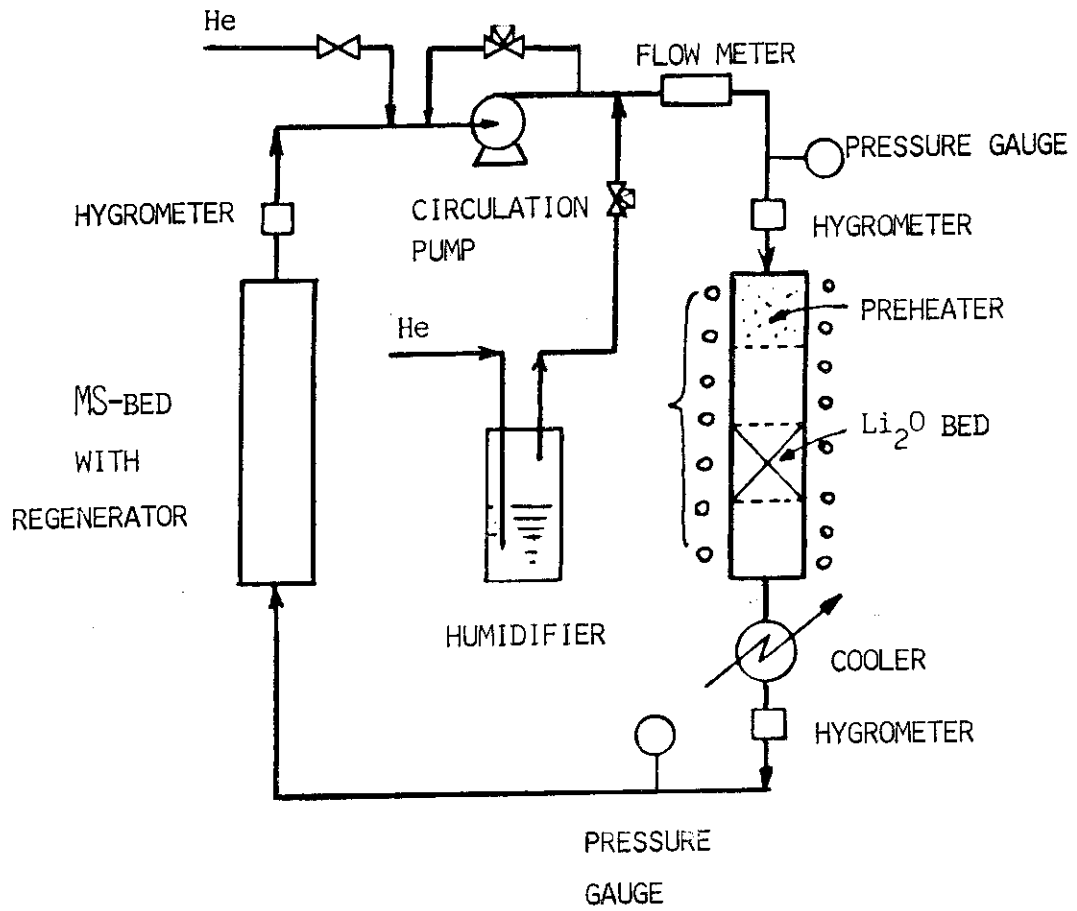


Fig.2 Schematic flow diagram of experimental apparatus.

3. 実験結果及び考察

3.1 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) - \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ - スイープガス系における吸着水量

Fig. 3 は、供給ガス流量と水分濃度をそれぞれ $2.9 \times 10^{-2} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{hr}$ (空間速度 2800 hr^{-1}) 及び 71 ppm, Li_2O 充填層温度を 823 K に設定して吸着操作を行ったときの Li_2O 塔出口における水分濃度の経時変化を示したものである。図に見られるように、入口水分濃度は吸着操作開始後数分で設定値 71 ppm に到着し、出口水分濃度は約 27 分後に上昇し始め約 60 分後に入口の値と一致する。この時、充填層内の Li_2O ペレットとヘリウム気流中における水分は、 Li_2O ペレット内部への溶解の影響が無視できるほど小さいと仮定すると、吸着平衡に達しているとみられる。即ち、図中の二つの曲線 (breakthrough curves と呼ばれる) に囲まれた積分値から配管及び容器壁による吸着水量を差し引いた値は、モレキュラーシーブスやシリカゲル等の静的吸着容量を表わす平衡吸着量に相当するものである。

Fig. 4 は、 Li_2O 充填層温度が 673 K, 773 K 及び 823 K のときの吸着水量と水分濃度との関係を両対数プロットした吸着等温線である。図中の一点鎖線 *¹ は、ペレットの全表面に H_2O が単分子膜吸着した場合の吸着量を表わしている。いづれの温度においても直線関係が得られ、しかもその傾きは温度によらず一定値 (0.64) をとっている。これらは、臨界温度 (H_2O のそれは 374.2°C) 以上の気体 (理想気体) が単分子膜吸着し、吸着相と気相とが動的平衡となりかつ吸着分子間で相互作用がない場合に成り立つ Freundlich 型吸着等温線の特徴を表わすものである。一定吸着量に対応する温度と水分濃度との値を Clausius-Clayron の式 ($q_{\text{iso}} = (RT_1T_2 / T_1 - T_2) \ln p_1 / p_2$, R: 気体定数, p_1, p_2 : 温度 T_1, T_2 (K) における蒸気圧) に代入して求めた微分等量吸着熱 q_{iso} は、Table 6 に示したようにほぼ一定 (約 21 kcal/mol) であり、吸着過程として化学吸着もしくは物理吸着のいづれか一方が支配的であることを示している。以上の事実を総合すると、本実験 (温度, 水分濃度) の範囲における吸着が主として化学吸着 *² であると考えられる。これを、吸着水量の水分分圧に対する依存性と考えあわせると、 Li_2O ペレット表面における水分が解離状態で吸着している (例えば、 $\text{Li-O-Li} + \text{H-OH} \rightarrow 2\text{Li(OH) ads}$, ads は吸着状態を意味する) 可能性も予想される。ちなみに、ほぼ同じ温度範囲における $2\text{LiOH(s)} \rightarrow \text{Li}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ なる解離反応の反応熱は 30 kcal/mol 前後と吸着熱より大きい。これは、吸着現象における反応が固体表面という複雑な場所で起こるために、一定した化学量論的な関係が成立しにくいこと、固体表面エネルギーの不均一性に基づく影響が無視できないこと、等が原因と考えられる。特に、酸化物の水分吸着メカニズムは極めて複雑で研究者によりいろいろな説明

* 1 H_2O の吸着分子断面積 10.8 \AA^2 として計算

* 2 臨界温度以下の吸着の場合には、単分子膜吸着の領域においても細孔内凝縮、微小表面における多重層吸着等の物理吸着が起こり得る。この場合の吸着熱は、 H_2O の液化潜熱であり、室温で約 11 kcal/mol , 530 K で約 3 kcal/mol と本実験の値に比べてかなり小さな値となる。

がなされているのが現状である。参考までに、モレキュラーシーブス、活性アルミナ、シリカゲル等について報告されている吸着熱及び吸着モデルをAppendix (I) に掲げておく^{(13), (14), (24)~(30)}。

さて、Fig. 4 中に矢印で示した点であるが、これは後述するように $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ なる反応によって LiOH が生成し、Fig. 3 に見たような吸着平衡が得られない水分濃度の限界値を表わしたものである。この値には顕著な温度依存性が認められ、例えば 773 K のとき約 450 ppm であるのに対し 673 K では僅か 10 ppm となる。そこで、水分濃度が一定の場合の吸着水量と温度との相関を求めると、Fig. 5 の関係が得られる。ここで、白丸印は LiOH が生成し始める温度の限界値である。図に見られるように、各水分濃度において良い直線関係が成り立っている。これより、 Li_2O ペレットの見掛けの吸着水量（吸着インベントリー） I_A ($\text{mol-H}_2\text{O}/\text{ton-Li}_2\text{O}$) は、以下のような温度 T (K) と水分分圧 (atm) との関数形で表わすことができる。

$$I_A = 56.3 \times 10^{-2} \exp(13800/RT) \cdot \text{PH}_2\text{O}^{0.64}$$

R は気体定数 (1.986 cal/mol.K)

3.2 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ 系における平衡水蒸気圧

Fig. 6 は、 Li_2O 塔の水分吸着操作において得られる水分破過曲線が入口水分濃度よりも低い値で定常となる場合の 1 例を示したものである。本実験例 (Li_2O 充填層温度 660 K, 供給ガス流量 $2.9 \times 10^{-2} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{hr}$, 入口水分濃度 21 ppm) では、水分の供給開始後 2.1 時間で破過が始まり、2.8 時間で定常 (8.1 ppm) となっている。定常値に到達した後の入口及び出口における水分モル流量の差 ($1.3 \times 10^{-2} \text{ mol-H}_2\text{O}/\text{hr}$) は、 Li_2O 充填層の上流部分で $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ なる反応に消費されているものとみられる。一方、出口水分濃度の定常値は、 Li_2O 充填層の下流部分で成立していると考えられる $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ なる平衡関係における水蒸気濃度に相当すると思われる。この平衡反応にかかわる $\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ は、出口水分濃度が定常値となるまでに供給された水分 ($5.6 \times 10^{-2} \text{ mol-H}_2\text{O}$) に基づくものである。同様の現象は、金属ウラン充填塔に H_2 ガスを流通させたときの破過曲線を測定した田辺らの実験においても観察されており、出口濃度の定常値がウラン水素化物のその温度における解離平衡圧と一致すること、充填塔内の金属ウランがすべて UH_3 に変化した後入口と出口における水素濃度と一致することを報告している⁽³²⁾。

Fig. 7 は、入口水分濃度を一定値に保持したまま充填層温度を段階的に上昇させた場合の出口水分濃度の定常値を示したものである。いま、温度が 670 K の場合に着目すると、入口水分濃度が低いとき (ここでは 2.5 ppm) には、吸着平衡が得られている。しかし、水分濃度がある値よりも高くなると入口濃度よりも低い値で定常となる。この温度において吸着平衡が達成されなくなる水分濃度の限界値、即ち水蒸気雰囲気の下で $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ から $\text{LiOH}(\text{s})$ が生成し始める水分濃度は、図中の定常値 (約 10 ppm) と一致するであろう。このような限界値は、前記の平衡反応における平衡水蒸気濃度にほかならない。つぎに温度の影響であるが、入口水分濃度が

高いとき（ここでは14000 ppm）には、出口水分濃度は図に見られるように温度に応じた定常値となる。本実験例では入口水分濃度が非常に高いために、860 Kにおいても吸着平衡に達していない。このような条件で吸着操作を行うと、 Li_2O 充填層内において LiOH 生成反応が進行し、ついには Li_2O ペレットが LiOH に変化し消滅することになる。従って、 Li_2O ブランケットのスイープガス中の水分濃度を適切なレベル保持することが重要となろう。

Fig. 8 は、充填層温度を一定値（763 K）に保持したまま入口水分濃度を段階的に上昇させた場合の出口水分濃度の定常値を示したものである。入口水分濃度が 64 ppm のときには吸着平衡が達成されているが、入口濃度を 420 ppm に上昇させると出口のそれは 380 ppm で定常となっている。この値は、入口濃度を 1400 ppm 及び 14000 ppm に上昇させても変化しない。即ち、この温度条件の下で入口水分濃度が 380 ppm 以上となると、充填層内で LiOH が生成し蓄積していくことになる。

Fig. 9 及び Fig. 10 は、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ 系における平衡水蒸気濃度(分圧)と温度との関係を示したものである。ここでは比較のために幾つかの文献値を示しているが、研究者によって値が非常に異なっていることが注目される。Appendix(2)に $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ 系に関するこれまでの研究(10~20, 23, 31)の概要(測定法, 測定条件, 結果)を示した。これより、微量水分量の定量精度や平衡からのずれ等が測定法によっては問題となると考えられるが、確かなことは不明である。

3.3 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})-\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ - スイープガス系における物質移行

Fig. 11 は、本研究で実施した一連の吸着操作(温度; 670~830 K, 水分濃度; 0.01~14000 ppm)及び乾燥操作(950~1000 K)の後に Li_2O 塔から取出したペレットのうちの一部(写真左の下段及び写真右の上, 中, 下段)及び未使用ペレット(写真左の上段)の外観を示したものである。写真(右)において、下段の3個は一体となっており、液相の $\text{LiOH}(\ell)$ が生成してペレットの融着の原因となったものと推察される。中段はペレットの側面形状を示したものであり、僅かながら鐘状に変化している様子が見られる。上段はペレットの一端(断面)を示すが、顕著な形状変化は認められない。Table 7 は、形状変化が比較的大きいペレットの寸法を示したものである。直径の最大値と最小値が、ペレットの元の寸法(Table 5 参照)に比べて、それぞれ若干増加及び減少していることが分かる。これらの結果は、ペレット表面において Li_2O の蒸発(寸法の減少)あるいは凝縮(寸法の増加)が起った可能性を示唆している。以下、核融合炉ブランケットの予想される操作範囲におけるこの現象を定性的に考察してみよう。

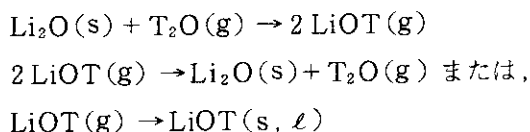
Fig. 12 は、 LiOH の蒸気圧と温度との関係を JANAF の値⁽¹⁵⁾に基づいて示したものである。ここで、パラメータは $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{LiOH}(\text{g})$ 系における $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の平衡蒸気である。同図より、例えば水蒸気分圧が 10^{-4} atm のとき気相の $\text{LiOH}(\text{g})$ から液相の $\text{LiOH}(\ell)$ が生成する温度は、 $\text{LiOH}(\text{s}, \ell) \rightleftharpoons \text{LiOH}(\text{g})$ 平衡曲線(鎖線で表示)より約 600 K であることが分かる。すなわち、ブランケット内においてこのような条件に該当する領域が存在する場合には、 $\text{LiOH}(\ell)$ が生成することになる。融体としての $\text{LiOH}(\ell)$ は極めて腐蝕性の高い物質(セラミックスや白金をも侵蝕する最強アルカリの一つである)であるので、ブランケット操作条件

の設定においては特に注意を払う必要がある。

Fig. 13は、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ 系における $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の平衡蒸気圧並びに $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{g})$ 系における $\text{LiOH}(\text{g})$ の平衡蒸気圧を温度に対して示したものである。図中、実線はJANAFの値に基づく計算値、破線(太線)は我々の測定値を表わし、一点鎖線は $\text{LiOH}(\text{s})$ 及び $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ の融点を表わしている。また、破線(細線)で囲まれた部分は、 Li_2O を増殖材とした核融合炉ブランケットにおいて予想される操作範囲(温度; 673~1273 K, 水分濃度; 1~100 ppm)を示す。ここで、水分濃度の下限は、ブランケットで生成するトリチウムをスイープガスから分離・回収する増殖トリチウム回収系^{*}の出口条件に基づく値⁽⁹⁾である。一方、上限の値は、INTORにおいて検討されている核融合炉(天然同位体比のLiを用いた Li_2O ブランケット, 出力620 MWth, 増殖比1.0, 水冷却-ヘリウムガス・スイープ方式, スイープガス流量; 200 m³/hr, スイープガス中への漏洩水量 10g-H₂O/hr, 同トリチウム水放出量 10.3g-T₂O/hr)の設計値である。

図にみられるように、一部の操作範囲(温度; 760 K以下, 水分濃度; 15 ppm以上)が、本研究で測定された $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ 平衡曲線の左側、即ち $\text{LiOT}(\text{s})$ の生成領域となる(以下、簡単のために水素HとトリチウムTの同位体効果を見捨てる)。固相の $\text{LiOT}(\text{s})$ はトリチウムインベントリーとしてブランケット内に捕捉されることになるので、例えばスイープガス流量を前記設計値の2倍(400 m³/hr)に増やすか、または温度の下限を680 Kとして $\text{LiOT}(\text{s})$ の生成を防ぐ必要がある。一方、水分濃度が100 ppmの場合の1273 K及び673 Kにおける $\text{LiOH}(\text{g})$ の平衡蒸気圧は、それぞれ 2.3×10^{-5} atm, 4.4×10^{-12} atmである。ブランケット内に上記温度分布を仮定すると、図中矢印で示したように高温部で生じた $\text{LiOT}(\text{g})$ がスイープガスによって低温部に移行し凝縮することになる。ここで、低温部の温度が720 K以上の場合には、 $2\text{LiOT}(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{T}_2\text{O}(\text{g})$ なる反応により固相の $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ として凝縮し、トリチウムは T_2O としてスイープガス中に放出される。しかし、低温部の温度が720 K以下の場合には $\text{LiOT}(\text{s})$ として凝縮し、トリチウムインベントリーとなる。なお、融体としての $\text{LiOT}(\ell)$ は上記操作範囲では生成しないと考えられる。

以上、主として熱力学的な在来データに基づく考察から分かるように、水分に対して反応性を有する Li_2O を増殖材としたブランケット系においては、水分をなかだちとしたスイープガスによる Li_2O の物質移行の現象が起こる可能性が高い。ここで予想される主な反応は、次のようなものである。



このような物質移行の過程は、操作条件(温度分布, 水分濃度分布, スイープガス流速分布)や Li_2O ペレットの性状(密度, 表面微細構造, 含有水分量), さらにはブランケット構造(中性子増倍材, 中性子エネルギー分布, トリチウム生成率)等により複雑に変化するものと思わ

* トリチウムを水の化学形に転換した後吸着捕集するための触媒酸化塔とモレキュラーシープ充填塔(工業プラント等における通常の出口水分濃は1 ppm)を主要構成機器とするシステムである。

れる。この問題はブランケットの構造設計や操作条件のみならずトリチウムインベントリーにも密接に関連しているので、トリチウム増殖材としての Li_2O の適用可能性を検討する上でこの現象の定量的な把握が是非必要であろう。また、ブランケット構造材の両立性に対する LiOH (s, l, g) の影響も明らかにすることが重要と考えられる。

Table 6 Isosteric heat of water vapor adsorption
on Li_2O pellet

Amount of water adsorbed $\text{mol-H}_2\text{O/ton-Li}_2\text{O}$	Coverage with water vapor ^{*1} %	Isosteric heat ^{*2} kcal/mol
0.5	5.7	20.9
1	11.4	19.9
5	57.0	22.5
10	114.0	23.0

*1 area occupied by adsorbed H_2O molecule = $10.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$

*2 calculated by Clausius-Clapeyron equation

Table 7 Dimensions of Li_2O pellets^{*} after
adsorption/desorption experiments

Length (mm)	Diameter (mm)	
	maximum	minimum
5.37	5.13	4.99
5.56	5.30	4.99
5.55	5.10	5.00
5.45	5.45	5.00

* Random samples were measured without drying treatment. All pellets after present work have been kept in a plastic container with ambient atmosphere.

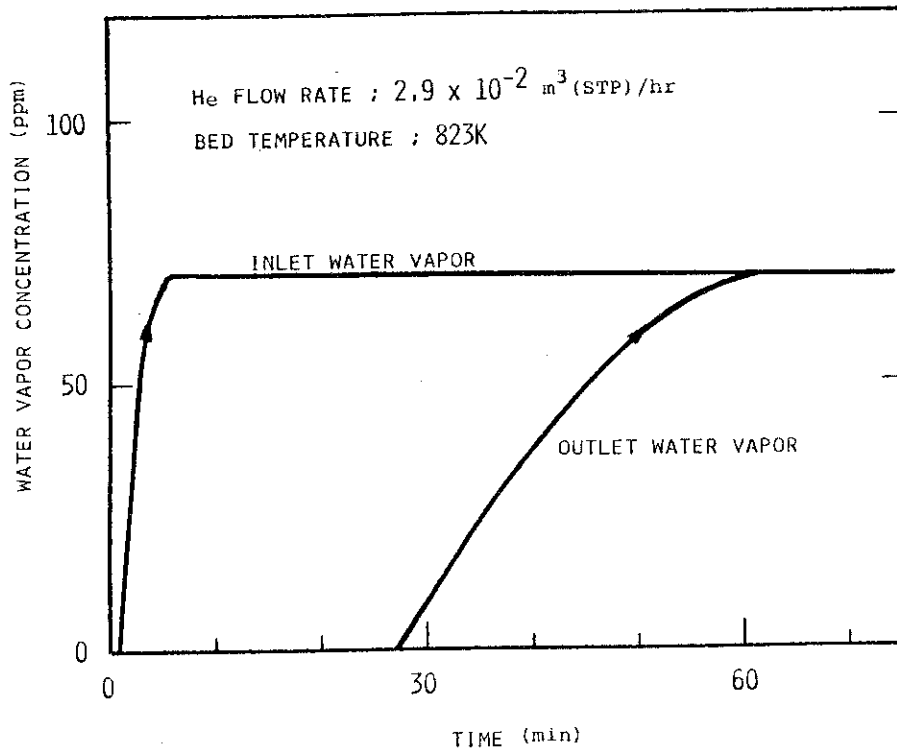


Fig.3 A typical breakthrough curve of water vapor in Li_2O pellets packed column.

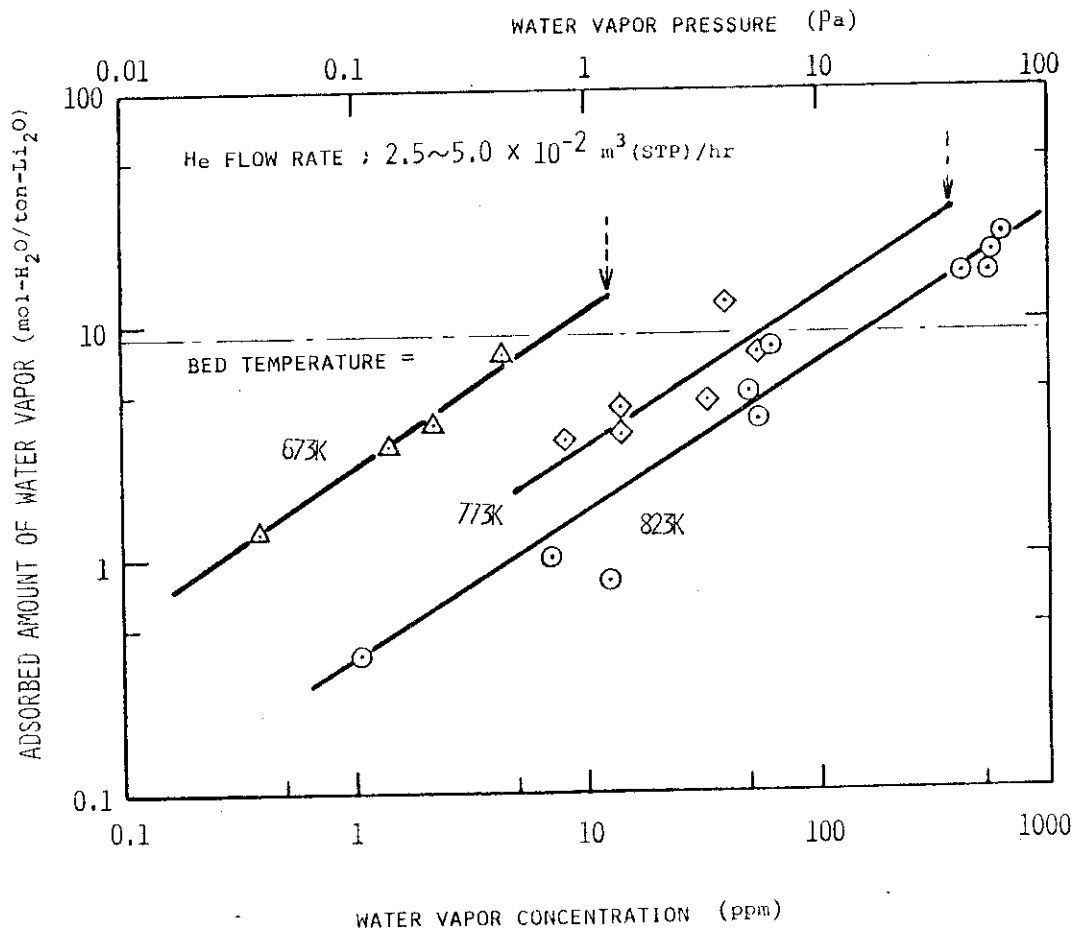


Fig.4 Adsorption isotherms of water vapor for Li_2O pellets.

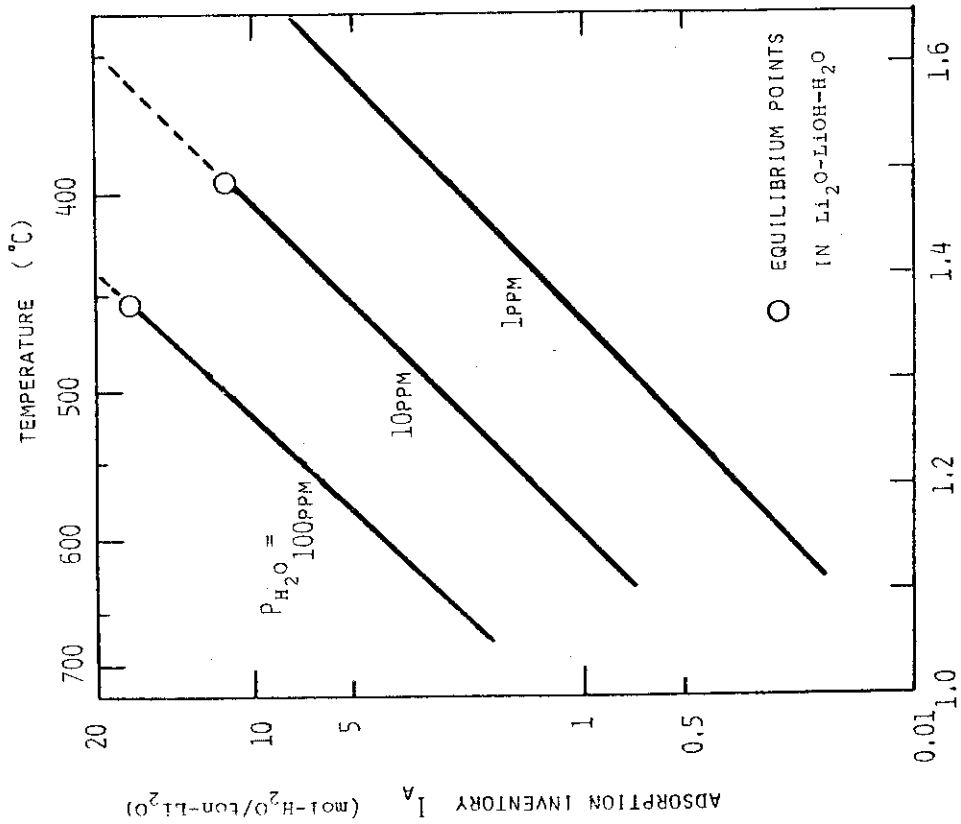


Fig.5 Adsorption inventory of water vapor at constant water vapor concentration.

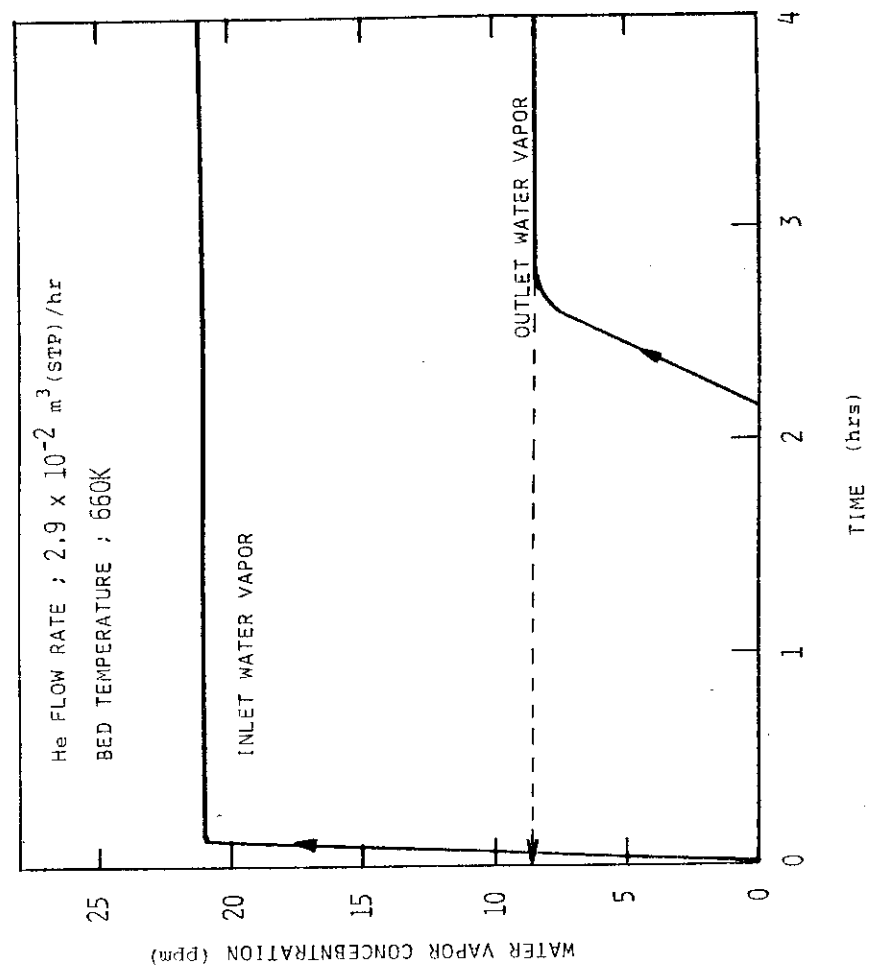


Fig.6 A typical adsorption characteristics in which equilibrium state of $Li_2O(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2LiOH(s, l, g)$ reaction is accomplished.

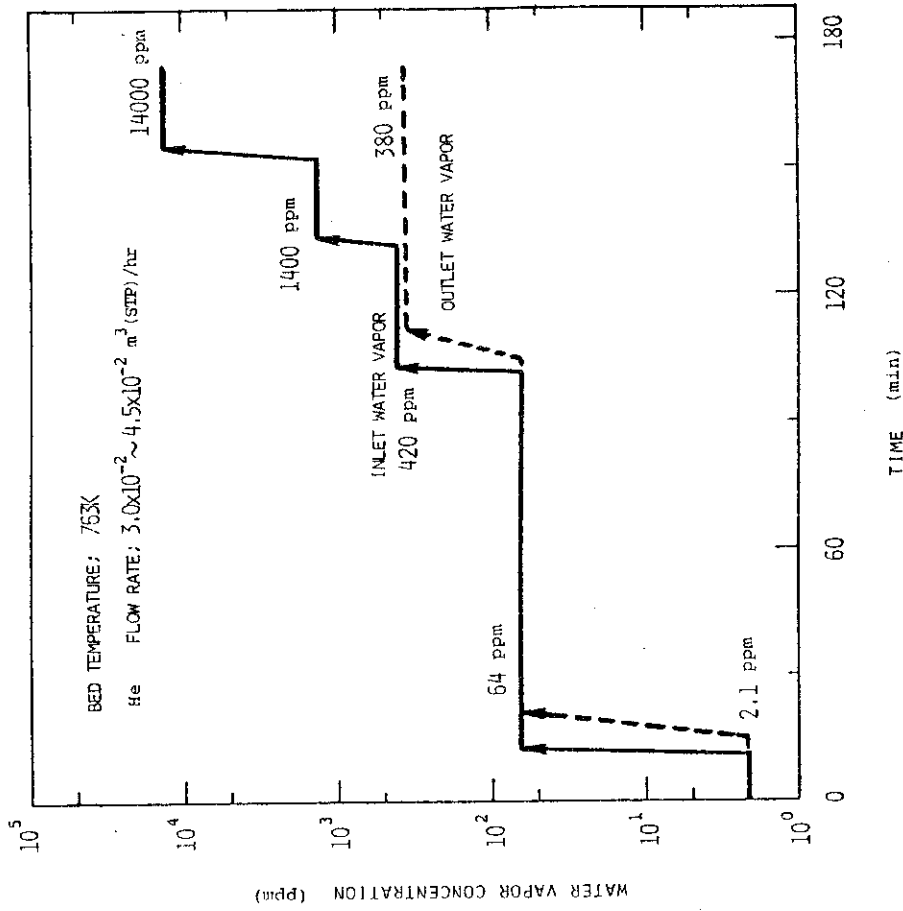


Fig. 8 Equilibrium water vapor concentration at various input concentration of water vapor under constant temperature.

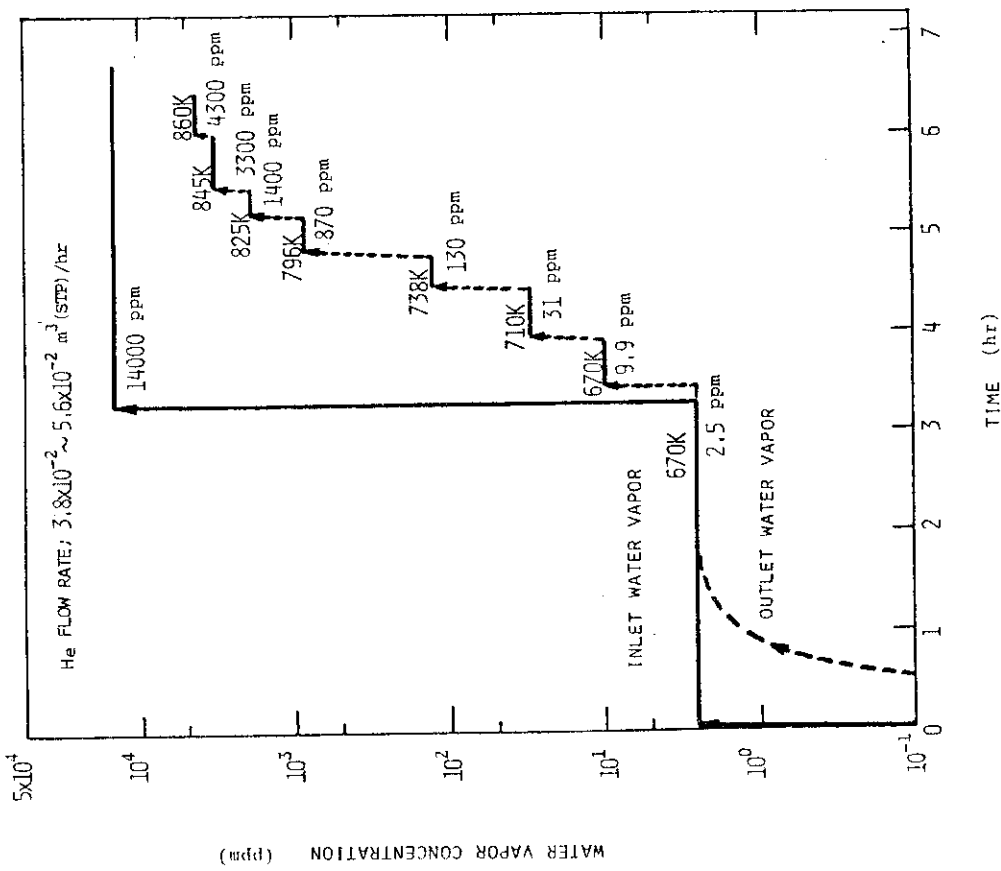


Fig. 7 Equilibrium water vapor concentration at various temperature under continuous input of water vapor.

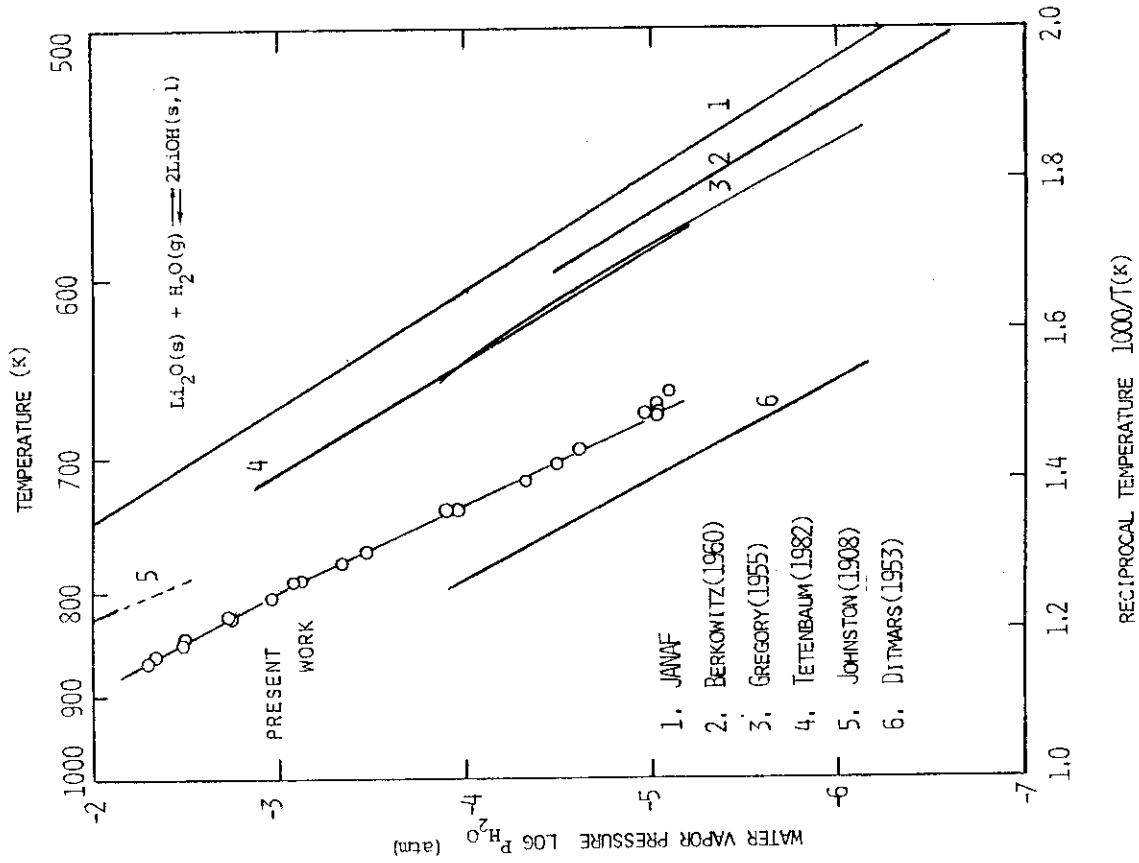


Fig.10 Arrhenius plots of equilibrium water vapor pressure in $\text{Li}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(s, l, g)$ system.

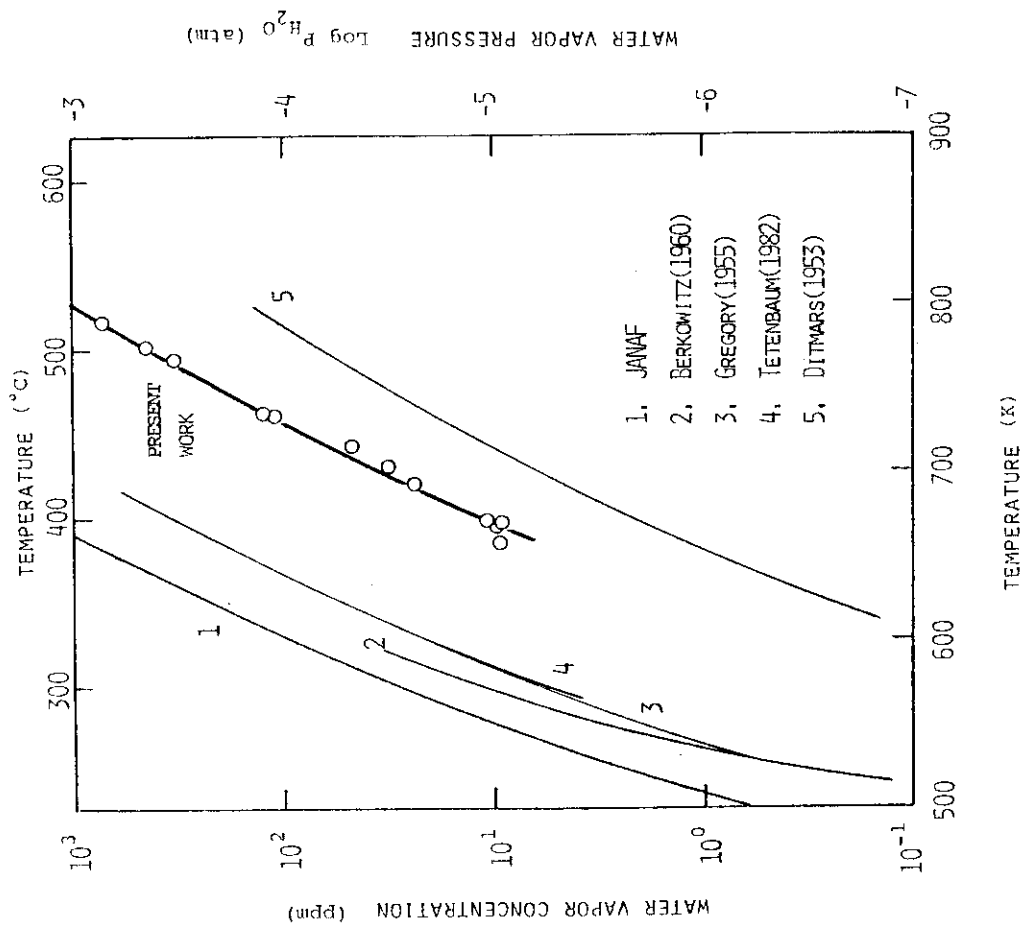
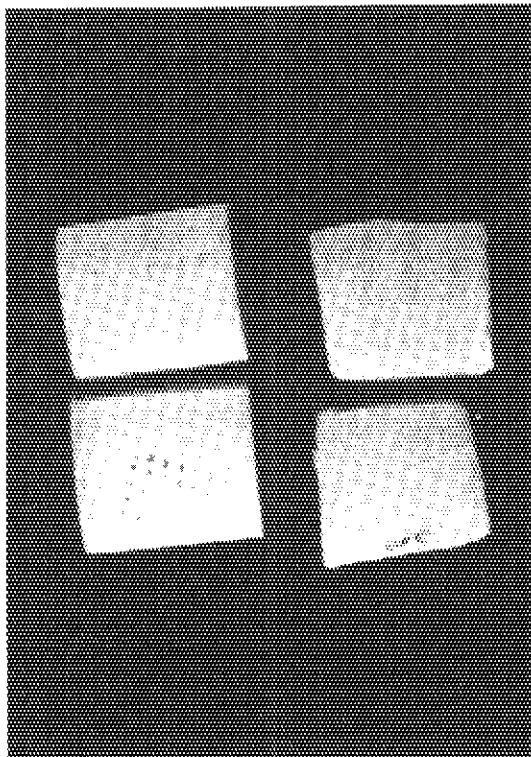
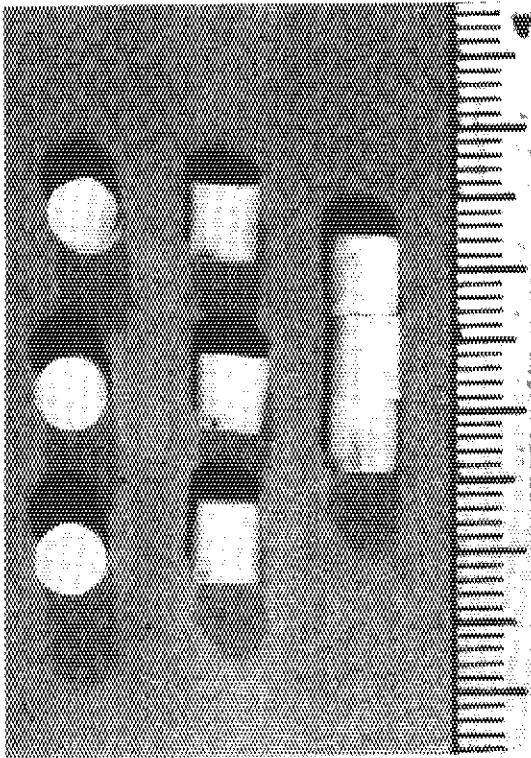


Fig.9 Comparison of equilibrium water vapor pressures obtained by present work with those of literature.



Li₂O PELLETS AFTER WATER VAPOR ADSORPTION/DESORPTION
EXPERIMENTS

Fig.11 Li₂O pellets after water vapor adsorption/desorption experiments.

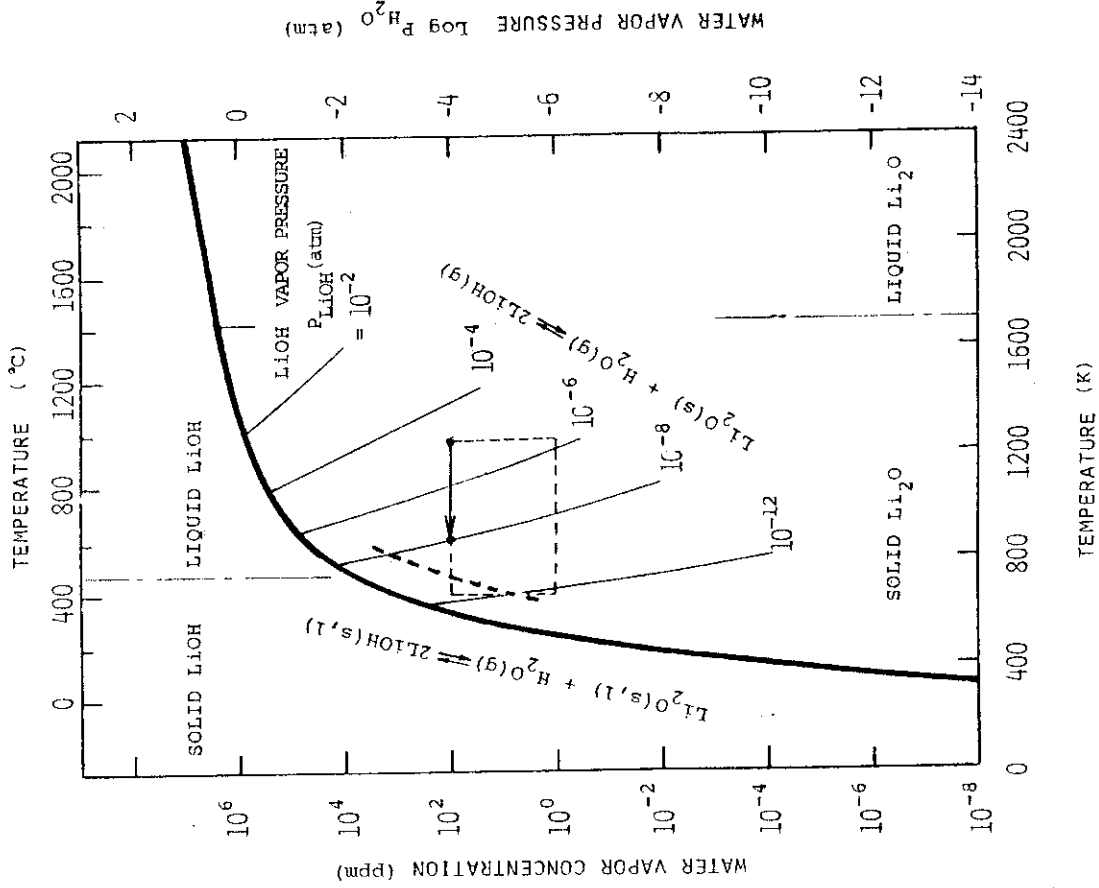


Fig.13 Equilibrium relations in $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s},\text{l})$ and $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{g})$ systems. Dotted square region represents projected operating conditions of Li_2O blanket system.

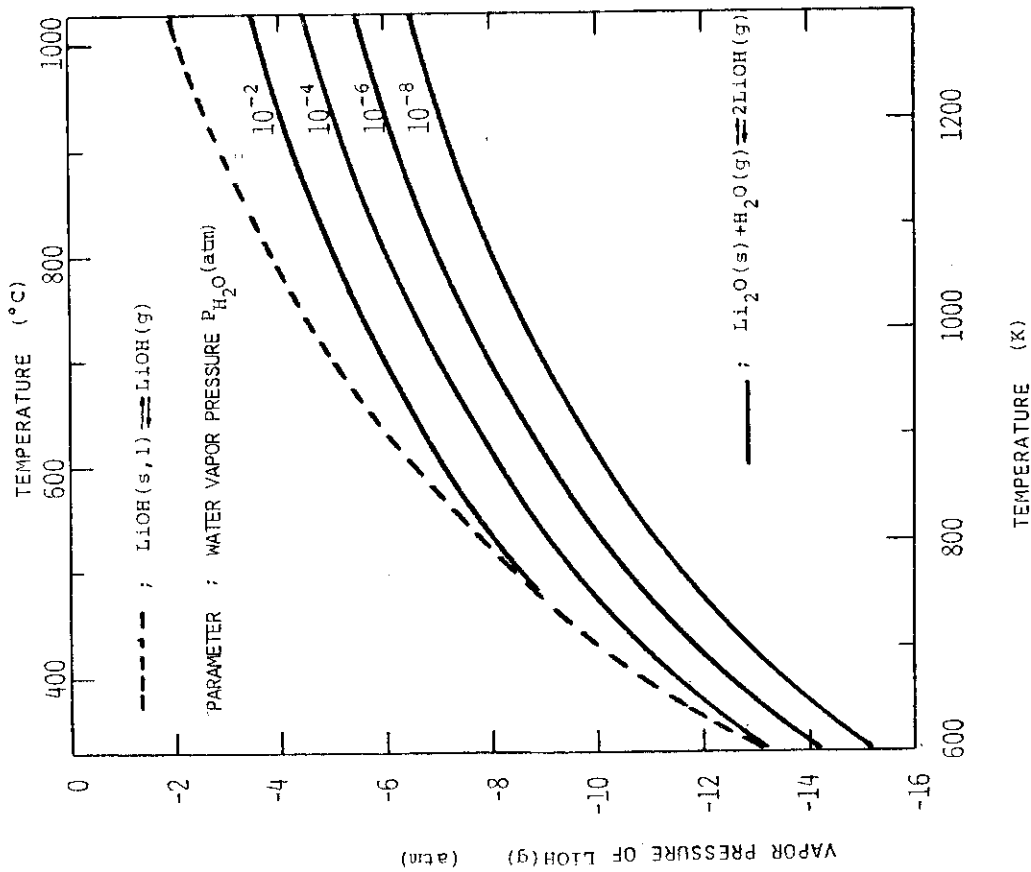


Fig.12 Equilibrium relation in $\text{LiOH}(\text{s},\text{l}) \rightleftharpoons \text{LiOH}(\text{g})$ system at several water vapor pressures.

4. お わ り に

トリチウム増殖材の一つと期待されている Li_2O 焼結ペレットを対象として、トリチウムインベントリーに深い関係を持つと考えられるヘリウム気流中微量水分の吸着特性を調べた。実験は、ブランケット運転条件を模擬するために、ヘリウムをスイープガスとする流通法による吸着操作で行った。温度は670～830 K、水分濃度は0.01～14000 ppm、空間速度は2500～5000 hr^{-1} である。

実験結果を要約すると以下の通りである。

水分濃度の比較的低い範囲においては、ペレット吸着水量はFreundlich型の吸着等温式 ($I_A = 53.6 \times 10^{-2} \exp(13800/RT) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.64}$, I_A : 吸着水量 ($\text{mol-H}_2\text{O}/\text{ton-Li}_2\text{O}$), $P_{\text{H}_2\text{O}}$: 水分分圧 (atm)) で表わされた。この場合の吸着メカニズムは化学吸着が支配的であり水分が解離状態でペレット表面に吸着されると推察された。

水分濃度の比較的高い範囲においては、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ なる平衡反応の平衡水蒸気圧と温度との関係が得られ、 LiOH の凝縮相が生成する温度及び水分濃度の限界値が明らかになった。

以上の実験結果並びに $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell, \text{g})$, $\text{LiOH}(\text{s}, \ell) \rightleftharpoons \text{LiOH}(\text{g})$ に関する熱力学的考察により、 Li_2O ブランケットで予想される操作範囲(温度673～1273 K, 水分濃度1～100 ppm)において Li_2O の物質移行の起こる可能性を検討した。この結果、 $\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ の生成を防止するためにはスイープガス中の水分濃度を低下させる(温度680 Kのとき約50 ppm)必要があること、高温域で生成した $\text{LiOH}(\text{g})$ は低温域(680 K以上)において $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ に分解すること、 $\text{LiOH}(\ell)$ は上記操作範囲では生成しないことが分かった。

以上、水分に対して反応性を有する Li_2O を増殖材としたブランケット系においては、水分をなかだちとして様々な反応が起こり得る。今後、 Li_2O の適用可能性を検討していく上で、 Li_2O の物質移行量や $\text{LiOH}(\text{s}, \ell, \text{g})$ の構造材に対する影響等を把握することが重要な課題と考えられる。ブランケット材のトリチウムインベントリーの推定にあたっては、ブランケット体系の設計及び操作条件を考慮した総合的な評価をするべきであろう。

謝

辞

本研究を実施するにあたっては、平岡徹氏(JT-60計画室)、松田祐二氏(トリチウム技術研究室)、平田慎吾氏(外来研究員、川崎重工株式会社)よりブランケット設計に関する有益な助言を頂いた。また、 Li_2O ペレットの物性測定に関して柴 是行氏(トリウム燃料研究室)、伊藤昭憲氏(トリウム燃料研究室)、福田保昌氏(黒鉛材料研究室)、久保田 正氏(三菱原子力工業株式会社)の協力を得た。本報告書の作成にあたりこれら諸氏に深い謝意を表す。

4. お わ り に

トリチウム増殖材の一つと期待されている Li_2O 焼結ペレットを対象として、トリチウムインベントリーに深い関係を持つと考えられるヘリウム気流中微量水分の吸着特性を調べた。実験は、ブランケット運転条件を模擬するために、ヘリウムをスイープガスとする流通法による吸着操作で行った。温度は670～830 K、水分濃度は0.01～14000 ppm、空間速度は2500～5000 hr^{-1} である。

実験結果を要約すると以下の通りである。

水分濃度の比較的低い範囲においては、ペレット吸着水量はFreundlich型の吸着等温式 ($I_A = 53.6 \times 10^{-2} \exp(13800/RT) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.64}$, I_A : 吸着水量 ($\text{mol-H}_2\text{O}/\text{ton-Li}_2\text{O}$), $P_{\text{H}_2\text{O}}$: 水分分圧 (atm)) で表わされた。この場合の吸着メカニズムは化学吸着が支配的であり水分が解離状態でペレット表面に吸着されると推察された。

水分濃度の比較的高い範囲においては、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ なる平衡反応の平衡水蒸気圧と温度との関係が得られ、 LiOH の凝縮相が生成する温度及び水分濃度の限界値が明らかになった。

以上の実験結果並びに $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{s}, \ell, \text{g})$, $\text{LiOH}(\text{s}, \ell) \rightleftharpoons \text{LiOH}(\text{g})$ に関する熱力学的考察により、 Li_2O ブランケットで予想される操作範囲(温度673～1273 K, 水分濃度1～100 ppm)において Li_2O の物質移行の起こる可能性を検討した。この結果、 $\text{LiOH}(\text{s}, \ell)$ の生成を防止するためにはスイープガス中の水分濃度を低下させる(温度680 Kのとき約50 ppm)必要があること、高温域で生成した $\text{LiOH}(\text{g})$ は低温域(680 K以上)において $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ に分解すること、 $\text{LiOH}(\ell)$ は上記操作範囲では生成しないことが分かった。

以上、水分に対して反応性を有する Li_2O を増殖材としたブランケット系においては、水分をなかだちとして様々な反応が起こり得る。今後、 Li_2O の適用可能性を検討していく上で、 Li_2O の物質移行量や $\text{LiOH}(\text{s}, \ell, \text{g})$ の構造材に対する影響等を把握することが重要な課題と考えられる。ブランケット材のトリチウムインベントリーの推定にあたっては、ブランケット体系の設計及び操作条件を考慮した総合的な評価をするべきであろう。

謝

辞

本研究を実施するにあたっては、平岡徹氏(JT-60計画室)、松田祐二氏(トリチウム技術研究室)、平田慎吾氏(外来研究員、川崎重工株式会社)よりブランケット設計に関する有益な助言を頂戴した。また、 Li_2O ペレットの物性測定に関して柴 是行氏(トリウム燃料研究室)、伊藤昭憲氏(トリウム燃料研究室)、福田保昌氏(黒鉛材料研究室)、久保田 正氏(三菱原子力工業株式会社)の協力を得た。本報告書の作成にあたりこれら諸氏に深い謝意を表す。

References

- 1) . 古川和男, "核融合ブランケット化学の基礎 (I. 総説),"
JAERI-M6684(1976).
- 2) . J.R.Powell, R.H.Wiswall and E.Wirshing, " Tritium
Recovery from Fusion Blankets using Solid Lithium
Compounds ", BNL-20563(1975).
- 3) R.H.Wiswall and E.Wirshing, " The Removal of Tritium from
Fusion Reactor Blankets ", BNL-50748(1977).
- 4) "International Tokamak Reactor : Phase One", IAEA,Vienna,
1982.
- 5) H.Tanaka, H.Kudo and H.Amano, " Tritium Recovery of the
Fusion Reactor of Lithium Oxide Blanket ", CONF-
750989, vol.III, p253(1976).
- 6) "Fusion Reactor Blanket/Shielding Design Study", ANL/
FPP-79-1(1979).
- 7) "A Demonstration Tokamak Power Plant Study", ANL/FPP/
TM-154(1982)
- 8) R.E.Gold et al., " Material Technology for Fusion :
Current Status and Future Requirements ", Nucl. Technol.
/Fusion, vol.1.,69(1981).
- 9) "Japanese Contribution for Session IV of INTOR workshop
Phase-II-A", JAERI-M82-175(1982).
- 10) 渡辺斎, 他, "酸化リチウム高照射試験 (1)
VOM-15Hの計画と安全評価", JAERI-M82-136(1982).
- 11) E.H.Van Deventer et al., " A Review of Fusion-Related
Experimentation on Blanket/Tritium Processing and
Hydrogen Isotope Migration at the Argonne National
Laboratory ", "Tritium Technology in Fission, Fusion
and Isotopic Applications ", Conf., Dayton, Ohio,
April 29-May 1,1980.

- 12) K.Okula and D.K.Sze, " Tritium Recovery from Solid Breeders : Implications of the Existing Data ", *ibid.*.
- 13) D.T.Livey and P.Murray, " The Stability of Beryllia and Magnesia in Different Atmosphere at High Temperatures ", *J. Nucl. Energ.*, Vol.2, 202(1954).
- 14) " 固体の関与する無機反応 ", 化学総説 No 9, P 127, 日本化学会編, 東京大学出版会 (1975).
- 15) "JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, 1974, 1975, 1978 SUPPLEMENTS", 株式会社堀越研究所 (1980).
- 16) H.L.Johnston and T.W.Bauer, " Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. VII. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Li_2O . Thermodynamics of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ System ", *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1119(1951).
- 17) W.E.Ditmars and H.L.Johnston, " Vapor Pressures of Inorganic Substances. X. Dissociation Pressures of Lithium Hydroxide between 650 and 800K ", *ibid.* 75, 1830(1953).
- 18) N.W.Gregory and R.H.Mohr, " The Equilibrium $2\text{LiOH}(s) = \text{Li}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ ", *ibid.*, 77, 2142(1955).
- 19) J.Berkowitz, D.J.Meshi and W.A.Chupka, " Heterogeneous Reactions Studied by Mass Spectrometry. II. Reaction of $\text{Li}_2\text{O}(s)$ with $\text{H}_2\text{O}(g)$ ", *J. Chem. Phys.* 33, 533(1960).
- 20) H.Kudo, " The Rate of Thermal Decomposition of $\text{LiOH}(s)$, $\text{LiOD}(s)$ and $\text{LiOT}(s)$ ", *J. Nucl. Mater.* 87, 185(1979).
- 21) L.Brewer and J.Margrave, " The Vapor Pressures of Lithium and Sodium Oxides ", *J. Phys. Chem.*, 59, 421(1955).
- 22) L.Brewer and D.F.Mastick, " Theoretical Calculation of the Stability of Solid and Gaseous Alkali and Alkaline Earth Oxides ", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2045(1951).

- 23) K.Raghavachari, " A Theoretical Study of the Reaction Surface for the H_2O-Li_2O System, J. Chem. Phys., 76, 5421(1982).
- 24) " 化学工学便覧 ", P 847, 化学工学協会編, 丸善株式会社 (1978).
- 25) " 元素別触媒便覧 ", P 27, P 757, 触媒学会編, 株式会社地人書館 (1978).
- 26) H.W.Cremer and T.Davies, " Chemical Engineering Practice ", Vol.6, p272, Butterworths, London(1958).
- 27) T.Morimoto et al., " The Relation Between the Amount of Chemisorbed and Physisorbed Water on Metal Oxides ", J. Phys. Chem., 73, 243(1968).
- 28) E.B.Cornelius et al., " Surface Strain in Oxide Catalysts - Alumina ", J. Phys. Chem., 59, 809(1955).
- 29) S. Tanaka and Y. Yamamoto, " Removal of Tritiated Water by Adsorption ", J. Nucl. Sci. and Technol., 13, 251(1976).
- 30) " Adsorption Data of Molecular Sieves " reported by Union Carbide Corporation, Linde Division, International Department 270 Park, Avenue, New York USA.
- 31) J.Johnson, Z. Physik. Chem., 62, 339(1908)
- 32) T.Tanabe et al., " Recovery of Hydrogen Isotopes Using Uranium Bed ", Pro.Intrn. Symps. on Properties and Applications of Metal Hydrides-II, (in Press).

Appendix (1) 乾燥材及び酸化物の水分吸着モデル

Table I Characteristics of water vapor adsorption onto
the surface of desiccant agents and other oxides (13), (14), (24) (30)

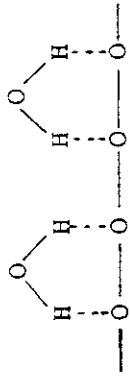
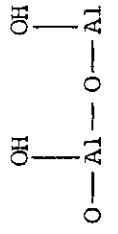
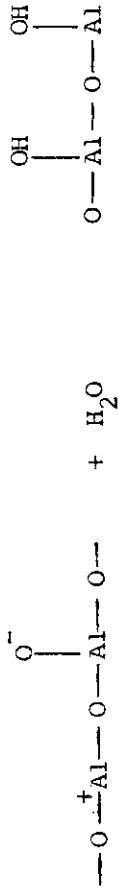
Materials	Heat of adsorption (kcal/mol)		Adsorption mechanism reported
Zeolite -4A -5A -13X	30 ($\theta = 0.1$)	Isostatic heat Ambient temperature	Monolayer region
	17.7 ($\theta = 0.8$)		
	- ($\theta = 0.1$)		
	18 ($\theta = 0.8$)		
	22.7 ($\theta = 0.1$) 16.9 ($\theta = 0.8$)		
Molecular sieve - 4A - 5A - 13X	17.9	Isostatic heat 0~200°C	-
	17.9		
	17.9		
Activated alumina Silica gel	12.4	Mean heat of adsorption Ambient temperature	-
	12.8		
Activated charcoal	1.3~1.7 times of latent heat of H ₂ O	Ambient temperature	-

(continue)

<p>Highly calcined $\gamma - Al_2O_3$</p>	<p>105 (initial stage) 15 (steady state)</p>	<p>Isosteric heat 32 ~ 538 °C</p>	<p>Strain induced adsorption Chemisorption followed by physical sorption</p>
<p>Highly calcined $\gamma - Al_2O_3$</p>	<p>95 (initial stage) 15 (steady state)</p>	<p>Isosteric heat</p>	<p>Surface strain roles the strong adsorption site at initial stage</p>
<p>Adsorption model reported</p> <ul style="list-style-type: none"> • TiO_2 (Rutile) • $\alpha - Fe_2O_3$ (Hematite) • Silica gel <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">Chemisorption (temperature = 30 ~ 70 °C)</p> </div> <p>Following 4 types of adsorbed state are assumed to coexist</p> <ul style="list-style-type: none"> (i) dissociation reaction to form surface -OH group (chemisorption) (ii) chemisorption with H_2O molecular state (iii) physical sorption (iv) formation of alumina hydrates 			

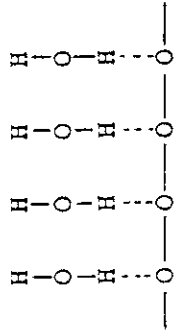
(continue)

• Activated alumina



η -Al₂O₃

(chemisorption with strong hydrogen bonding)



γ -Al₂O₃

(chemisorption with oxygen - H₂O molecule bonding)

Appendix (2) Li₂O-H₂O-LiOH系に関するこれまでの研究の概要

Table II. Brief review of experimental studies on the thermodynamics in

Li₂O - H₂O - LiOH system

Authors	Objects	Methods	Experimental conditions	Results
J. Johnston (1908) (31)	Dissociation pressure of LiOH	-	Temperature (K); T = 823~1176	Vapor pressure (mmHg); log P = 1.214415 + 1.21686(1000/T) Heat of dissociation (cal/mol); $\Delta H^\circ = 29323(1000/T) - 5568$
H.L. Johnston and T.W. Bauer (1951) (16)	Heat capacity of Li ₂ O and LiOH	Calorimeter	Temperature (K); T = 16~118 Packed weight of Li ₂ O = 43.19	Heat capacity change (cal/deg, mol); $C_p = -0.501 - 0.02167T$ Heat of dissociation (cal/mol); $\Delta H^\circ = 35186 - 0.501T - 0.010835T^2$ Heat of reaction (cal/mol); $\Delta H_{25}^\circ = 32.821 \pm 113$ $\Delta H_{25}^\circ = -5076 \pm 30$
W.E. Dittmars and H.L. Johnston (1953) (17)	Dissociation pressure of LiOH	Effusion (by orifice)	Temperature (K); T = 648~795 Sample; LiOH fine-powder Orifice diameter (cm); 0.110~0.132 Pressure (mmHg); 1×10^{-4}	Vapor pressure (atm); log P = -7635.1/T + 5.6786 Heat of dissociation (kcal/mol); $\Delta H^\circ = 34.94$
H.L. Johnston and R.H. Mohr (1955) (18)	Equilibrium pressure in Li ₂ O(s) + H ₂ O(g)	Transpiration (by orifice)	Temperature (K); T = 523~673 Sample; 5g-LiOH Orifice diameter (cm); (I) 0.0175 (II) 0.005 Flow rate for transpiration (1-N ² /hr); F = 1.2~6	Vapor pressure (atm); log P = -7073/T + 2.102 log T - 2.54x10 ⁻³ T + 2.767 Heat of dissociation (kcal/mol); $\Delta H^\circ = 30.8$ at mean temperature (587K) Steady state in effusion method deviates often from equilibrium state. Vapor pressure obtained by large orifice (II) was lower than those by orifice (I) and transpiration method.
J. Berkowitz, D.J. Meschi and W.A. Chupka (1960) (19)	Reaction of Li ₂ O(s) with H ₂ O(g) Decomposition of LiOH(s)	Effusion and mass-spectrometry	Reactions: Temperature (K); T = 1100~1400 H ₂ O vapor pressure ≈ 0.1 mmHg Decomposition: Temperature (K); T = 500~600 Orifice diameter (cm); (I) 0.10 (II) 0.3	Reaction products (T = 1100~1400K); major: LiOH(g) smaller: Li ₂ (OH) ₂ trace: Li ₃ (OH) ₃ Heat of reaction (kcal/mol); $\Delta H^\circ = 78 \pm 3$ Li ₂ O(s) + H ₂ O(g) \rightarrow 2LiOH(g) Heat of decomposition (kcal/mol); $\Delta H_{500}^\circ = 45 \pm 3$, *4 Li ₂ O(s) + H ₂ O(g) \rightarrow Li ₂ (OH) ₂ (g) $\Delta H^\circ = 14 \pm 2$ Li ₂ O(s) + H ₂ O(g) \rightarrow Li ₂ (OH) ₂ (g) $\Delta H^\circ = 58 \pm 3$, *3 Li ₂ O(s) + H ₂ O(g) \rightarrow Li ₂ (OH) ₂ (g) $\Delta H_{500}^\circ = 30.4 \pm 1$

(continue)

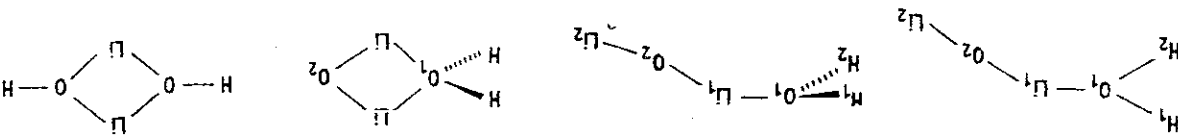
<p>H. Kudo (1979) (20) Decomposition of LiOH(s), LiOD(s) and LiOT(s)</p>	<p>Effusion (by pipette) and mass-spectro- metry or radiometry</p>	<p>Temperature (K): $T = 530 \sim 690$ Pressure (Pa): 4×10^{-4} Sample weight 0.1mg</p>	<p>Rates of decomposition reaction was first order of amount of released water. Apparent activation energy (kcal/mol): $ZLiOH(s) \rightarrow Li_2O(s) + H_2O(g)$ $E_a = 29.5 \pm 1.1$ $ZLiOD(s) \rightarrow Li_2O(s) + D_2O(g)$ $E_a = 29.0 \pm 2.4$ $LiOH(s) + LiOT(s) \rightarrow Li_2O(s) + HTO(g)$ $E_a = 30.7 \pm 2.2$</p>
--	--	--	---

K. Raghavachari (1982) (23)
Theoretical study of reaction surface for $H_2O - Li_2O$ system

(1) Bonding model

- a) Hydrogen bonding: $Li-O \cdots HOH$
- b) Lithium bonding: $H_2O \cdots LiOLi$

(hydrogen bonding structure transfers to lithium bonding without
any activation barrier)
(11) Li bonded structure model



(11) Heat of reaction (kcal/mol)

Reaction	H_0^0 (calc.)	Temperature (K)	H_0^0 (calc.)	H_0^0 (experimental)
$H_2O + Li_2O \rightarrow ZLiOH$	-20.9	1300	-20.0	-19.3*
$ZLiOH \rightarrow Li_2(OH)_2$	-63.2	1300	-60.2	-60.0*
$H_2O + Li_2O \rightarrow Li_2(OH)_2$	-84.1	1250	80.4	-83.6*

- *1 dissociation equilibrium in $ZLiOH(s) = Li_2O(s) + H_2O(g)$
- *2 equilibrium reaction in $LiOH(s) = Li^+$ (standard state) + OH^- (standard state)
- *3 determined from the slope of $\log P$ vs. $1/T$ plot
- *4 calculated from third law
- *5 data by Berkowitz et al.

Appendix (3) Li_2O ブランケットのトリチウム増殖性能

Li_2O は、リチウム密度が 0.93 g/cm^3 と大きいことから ^6Li の濃縮やPb, Beのような中性子増倍物質を必ずしも必要としない唯一のセラミック・ブランケット材と考えられている。また、 Li_7Pb_2 もそれ自体に中性子増倍物質を含む固体でありトリチウム増殖材として興味深い物質である。

ところで、トリチウム増殖性能(増殖比)は、ブランケット体系の設計条件、例えば第1壁、中性子増倍材層、中性子減速材層、トリチウム増殖材層の構造あるいは冷却方式に依存するものである。従って、Table 1やTable 2に掲げたブランケット候補物質をトリチウム増殖性能の面から評価することは簡単ではない。同様に、これらの物質に対するトリチウムインベントリーの推定も、ブランケット材所要量が濃縮リチウムや中性子増倍物質の使用等によって異なることから、ブランケット体系全体として行なうべきものである。

以下、参考としてINTORにおいて検討されているブランケット体系の幾つかとANLで研究されているSTARFIREのブランケット構成を紹介する。

(i) INTOR-Phase One⁽⁴⁾

Table IIIは、INTOR-Phase Oneにおいて提案されたブランケット構造設計のための基準仕様を示したものである。ここでは、 ^6Li を30%に濃縮した Li_2SiO_3 がブランケット候補物質(Reference material)として取り上げられ、BOT/SM(Breeder Outside Tube/Solid Moderator)及びBIT/LM(Breeder Inside Tube/Liquid Moderator)と呼ばれる2種類のブランケット構造が検討された。いずれも中性子増倍材としてPb(厚み5 cm, 冷却材 H_2O または D_2O)を用い、増殖材層を H_2O 冷却・ヘリウムスweep方式としている点が共通している。中性子減速材層は、前者では黒鉛(厚み43 cm)、後者では H_2O (相当厚み26 cm)が採用され、正味のトリチウム増殖比は共に0.65となっている。

(ii) INTOR-Phase II A⁽⁹⁾

INTOR-Phase II Aにおいては、ブランケット候補物質として、 Li_2O が重点的に検討されるとともに Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , LiAlO_2 についても新しいデータに基づく評価がなされた。特に、 Li_2O については、日本案として原研から種々のブランケット体系が提案され、トリチウム増殖比に関する詳細な感度解析がなされている⁽⁹⁾。

Table IV, Vは、解析結果の一部をまとめたものである。また、Fig. I~IVは、計算のためのブランケット体系モデルである。

Fig. Iに示した基準モデルにおいて、ブランケット体系全体を H_2O で冷却する場合はケースNo. A-1~12, 第1壁と中性子増倍材層をHeで冷却し、増殖材層を H_2O で冷却する場合はケースNo. B-1~10, 体系全体をHeで冷却する場合はケースNo. C-1~10である。各ケースにおいてトリチウム増殖比が最大となる条件は次の通りである。

ケースNo. A; Pbの厚み5 cm, ^6Li 濃縮度30%, 増殖比1.184(ケースA-11)

ケースNo. B; Beの厚み5 cm, ^6Li 濃縮度30%, 増殖比1.348(ケースB-7)

ケース No. C ; Be の厚み 5 cm, ${}^6\text{Li}$ 濃縮度 30 %, 増殖比 1.362 (ケース C-7)

以上のケーススタディは、中性子増倍材層とトリチウム増殖材層 (Li_2O 層) とを分離したブランケット体系を対象としている。これに対して、増倍材層と Li_2O 層を一体とすることによってより高い増殖比の達成を目的としたブランケット体系が Fig. II ~ IV である。

Fig. II の体系は、中性子増倍材層 (Pb 厚み 5 cm) の後方に Be- Li_2O 混合層を配置したものであり、 Li_2O 層は無い。Table IV 中のケース No. D-1 ~ 4 から分かるように Be の割合が 49 vol % のとき増殖比は 1.515 に達する。こゝで注目される事柄は、Be- Li_2O 混合体系ではブランケット全体として必要な Li_2O 所要量が Be の割合を増すことによって大幅に減少することである。

ちなみに、ケース D-4 における Li_2O 所要量は、天然組成比の Li を用いた Li_2O ブランケット体系 (中性子増倍材 ; 使用しない, 冷却材 ; H_2O , 出力 ; 620 MWth) のそれ (約 110 ton- Li_2O)⁽⁹⁾ の約 1/10 となる。なお、 H_2O を冷却材とした場合の増殖比 (ケース No. 11, 12) は He 冷却の場合よりも低下する。また、中性子増倍材層 (Pb) を用いず、全体系を Be- Li_2O 混合層で構成した場合 (ケース No. D-13 ~ 16) も Li_2O 所要量の大幅な削減が期待できる。

Fig. III の体系は、Be- Li_2O 混合層の後方部分を黒鉛- Li_2O 混合層とした場合 (ケース No. D-5 ~ 7) である。黒鉛の比率を増すと増殖比はむしろ減少することが注目される。

Fig. IV の体系は、中性子増倍材層 (Pb) と Li_2O 層との間に Pb- Li_2O 混合層を配置したものである。(ケース No. D-8 ~ 10)。Pb の割合を増すほど増殖比が増加し、 Li_2O 所要量が減少する傾向にあることが分かる。

なお、中性子増倍物質の物性値及び核特性は Table VI に掲げた通りである。トリチウム増殖比の向上を図る上で有効と考えられる BeO は極めて魅力ある物質である。しかし、本物質 (特に粉体) が高い毒性を有していること、BeO ペレットの大量製造法が確立していないこと、高温下及び照射下の安定性等に関するデータが不足していることを考慮すると、その採用にあたっては十分なフェージビリティスタディが必要であると言えよう。

(iii) STARFIRE^{(8), (9)}

STARFIRE は、D-T-Li を燃料サイクルとする商業用のトカマク発電炉の設計仕様を明らかにすること主要目標として米国で検討されているものであり、トリチウム増殖材としては $\alpha\text{-LiAlO}_2$ を基準物質として幾つかの固体ブランケット材が検討の対象となっている。そのブランケット体系においても、Table VII に示すように様々な中性子増倍方式や冷却方式が考慮されている。これは、 LiAlO_2 におけるトリチウム増殖性能が低いことによる。構造材及び第 1 壁被覆材については、それぞれオーステナイト・ステンレスとベリリウムその他に種々の候補材料が取上げられている。

Table III Reference design parameter for
tritium breeding blanket⁽⁴⁾

	Design 1 (BOT/SM)		Design 2 (BIT/LM)
Neutron multiplier			
Material		Pb	
Thickness		5 cm	
Maximum temperature		290°C	
Melting point		327°C	
Coolant	H ₂ O		D ₂ O
Breeder region			
Breeder material		Li ₂ SiO ₃	
Breeder temperature (max./min.)		600/400°C	
Effective density		0.7	
Breeder element diameter	4-6 cm		6 cm
Enrichment of ⁶ Li		30%	
Tritium-processing gas		He	
Structural material		316 SS	
Maximum structural temperature		150°C	
Coolant		H ₂ O	
Coolant inlet/outlet temperature		50/100°C	
Coolant pressure		0.7 MPa	
Neutron moderator	C		H ₂ O
Breeder region thickness	43 cm		26 cm
Effective blanket coverage		0.6	
Net tritium-breeding ratio		0.65	

Table IV Results of tritium breeding ratio blanket analysis

Case NO.	Parameters						Remarks	Tritium Breeding Ratio	
	Coolant	Mult.*	Mult.* Thickness (cm)	${}^6\text{Li}$ Enrich.** (%)	First Wall Thickness*** (cm)	Blanket Thickness (cm)		T_6	T_7 Total
A-1	H ₂ O	-	-	Natural	0.4 + 1.5	50		0.851	0.264 1.115
A-2	H ₂ O	Pb	3	Natural	0.4 + 1.5	50		0.952	0.164 1.116
A-3	H ₂ O	Pb	5	Natural	0.4 + 1.5	50		0.996	0.129 1.125
A-4	H ₂ O	Pb	10	Natural	0.4 + 1.5	50		0.970	0.072 1.042
A-6	H ₂ O	-	-	Natural	0.4 + 1.5	40	Inner Blanket	0.805	0.252 1.057
A-7	H ₂ O	Pb	5	30	0.4 + 1.5	50		1.087	0.097 1.184
A-8	H ₂ O	Pb	5	50	0.4 + 1.5	50		1.112	0.069 1.181
A-9	H ₂ O	Pb	5	90	0.4 + 1.5	50		1.136	0.014 1.150
A-10	H ₂ O	Pb	5	30	0.4 + 1.5	40	Inner Blanket	1.068	0.089 1.137
A-11	H ₂ O	Pb	5	30	0.4 + 1.3	50	Corrugated Panel First Wall	1.106	0.101 1.207
A-12	H ₂ O	Pb	5	30	1.0 + 1.5	50	Thick First Wall	1.043	0.087 1.130
A-13	H ₂ O	Pb	3	30	0.4 + 1.5	50		1.035	0.123 1.158
A-14	H ₂ O	Pb	10	30	0.4 + 1.5	50		1.066	0.054 1.120

* Neutron multiplier ** Enrichment *** Armor + Cooling part

**** First wall-He, Breeder-H₂O

(continue)

Case NO.	Parameters						Tritium Breeding Ratio
	Coolant	Mult.	Mult. Thickness (cm)	^6Li Enrichment (%)	First Wall Thickness (cm)	Blanket Thickness (cm)	
B-1	He/H ₂ O ^{***}	-	-	Natural	0.4 + 1.5	50	0.875 0.279 1.155
B-2	He/H ₂ O	Be	3	Natural	0.4 + 1.5	50	1.089 0.185 1.274
B-3	He/H ₂ O	De	5	Natural	0.4 + 1.5	50	1.151 0.149 1.300
B-4	He/H ₂ O	Be	10	Natural	0.4 + 1.5	50	1.046 0.086 1.132
B-6	He/H ₂ O	-	-	Natural	0.4 + 1.5	40	0.824 0.262 1.090
B-7	He/H ₂ O	Be	5	30	0.4 + 1.5	50	1.236 0.112 1.340
B-8	He/H ₂ O	Be	5	50	0.4 + 1.5	50	1.258 0.079 1.337
B-9	He/H ₂ O	Be	5	90	0.4 + 1.5	50	1.277 0.016 1.292
B-10	He/H ₂ O	Be	5	30	0.4 + 1.5	40	1.199 0.103 1.302
C-1	He	-	-	Natural	0.4 + 1.5	40	0.735 0.283 1.010
C-2	He	-	-	Natural	0.4 + 1.5	50	0.806 0.298 1.104
C-3	He	-	-	Natural	0.4 + 1.5	60	0.852 0.306 1.158
C-4	He	-	-	Natural	0.4 + 1.5	90	0.899 0.311 1.210
C-5	He	-	-	30	0.4 + 1.5	50	0.905 0.223 1.128
C-6	He	Be	3	30	0.4 + 1.5	50	1.167 0.151 1.318

(continue)

Case NO.	Parameters						Tritium Breeding Ratio			
	Coolant	Mult.	Mult. Thickness (cm)	⁶ Li Enrich. (%)	First Wall Thickness (cm)	Blanket Thickness (cm)	Remarks	T ₆	T ₇	Total
C-7	He	Be	5	30	0.4 + 1.5	50		1.240	0.122	1.362
C-8	He	Be	5	30	1.0 + 1.5	50	Thick First Wall	1.169	0.108	1.277
C-9	He	Be	10	30	0.4 + 1.5	50		1.127	0.070	1.197
C-10	He	Be	15	30	0.4 + 1.5	50		0.879	0.039	0.918

Table V Results of high tritium breeding ratio blanket analysis

Case NO.	Blanket Configuration			Breeder Zone C	Breeder Zone Li ₂ O	Remarks	Tritium Breeding Ratio	
	Coolant	Mult.	Mixed Breeder Zone (Volume Fraction) Mult. Li ₂ O				T ₆	T ₇ Total
D-1	He	Pb 5cm	Be 29% 30%	-	-	Fig.II	1.427	0.055 1.482
D-2	He	Pb 5cm	Be 40% 19%	-	-	"	1.481	0.034 1.515
D-3	He	Pb 5cm	Be 15% 44%	-	-	"	1.338	0.081 1.419
D-4	He	Pb 5cm	Be 49% 10%	-	-	"	1.497	0.018 1.515
D-5	He	Pb 5cm	Be 40% 19%	0%	59%	Fig.III	1.372	0.059 1.431
D-6	He	Pb 5cm	Be 40% 19%	29%	30%	"	1.334	0.035 1.369
D-7	He	Pb 5cm	Be 40% 19%	40%	19%	"	1.322	0.026 1.348
D-8	He	Pb 5cm	Pb 60% 15%	0%	59%	Fig.IV	1.321	0.077 1.398
D-9	He	Pb 5cm	Pb 40% 35%	0%	59%	"	1.295	0.090 1.385
D-10	He	Pb 5cm	Pb 15% 60%	0%	59%	"	1.256	0.109 1.365
D-11	H ₂	Pb 5cm	Be 40% 19%	-	-	Fig.II	1.262	0.030 1.292

Li 30% enriched

(continue)

Case NO.	Blanket Configuration				Remarks	Tritium Breeding Ratio	
	Coolant	Mult.	Mixed Breeder Zone (Volume Fraction) Mult. Li ₂ O	Breeder Zone C		T ₆	T ₇ Total
D-12	H ₂ O	Pb 5cm	Be 30% 29%	-		1.232	0.046 1.278
D-13	H ₂ O	-	Be 50% 9%	-		1.466	0.029 1.495
D-14	H ₂ O	-	Be 40% 19%	-		1.390	0.061 1.451
D-15	He	-	Be 40% 19%	-		1.469	0.068 1.537
D-16	He	-	Be 50% 9%	-		1.560	0.032 1.592

Li 30% enriched

Table VI Properties of candidate neutron multiplier materials

Material	Be	BeO	Pb	PbO
Density, g/cm ³	1.85	2.96	11.34	9.53
Atom or molecules number density n/cm ³ × 10 ⁻²⁴	0.1236	0.07127	0.03348	0.02571
σ(n,2n) at 14MeV, barns	0.5	0.5	2.2	2.2
Σ(n,2n) at 14MeV, cm ⁻¹	0.0618	0.0256	0.0737	0.0565
Threshold energy for (n,2n) cross section, MeV	1.868	1.868	6.765	6.765
σ(n,γ) at 0.0253 eV barns	0.0095	0.0095	0.17	0.17
Melting point, °C	1278	2520	327.5	888
Thermal conductivity* at 25 °C, W/m-°K	201	216**	35.3	2.8

* At 25 °C

** Pure beryllium oxide, hot pressed

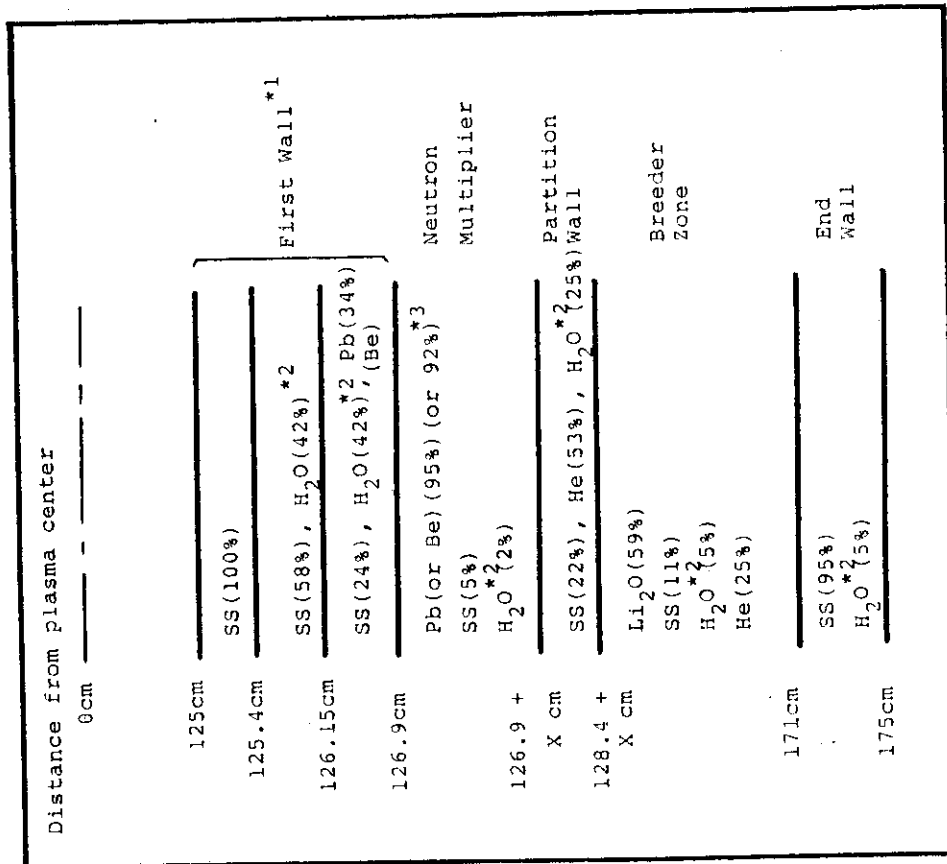
Table VII Candidate and reference materials selections for major applications in the STARFIRE reactor

Breeder ^a	Coolant	Structure	Neutron Multiplier	First Wall Coating/Cladding
A. α-LiAlO ₂	Pressurized water	Austenitic stainless steel (Path A-PCA; advanced version)	Beryllium, Zr ₃ Pb ₃	Beryllium
B. γ-LiAlO ₂	Pressurized water (D ₂ O)	Ferritic steel	Zirconium Lead	Boron, carbon
C. Li ₂ SiO ₂ Li ₇ Pb ₂ Li ₂ O Li ₂ TiO ₃	Helium, steam	Titanium alloy Vanadium alloy Nickel alloy	BeO Pb-Bi (eutectic) Bismuth PbO	SiC Si ₃ N ₄ TiC TiB ₂ and others

^aA = reference selection for STARFIRE.

B = alternate or backup selections.

C = other materials considered.



- *1 tube panel type and corrugated panel type cooling
- *2 in the case of He cooling blanket, H₂O is replaced by He
- *3 this value is corresponds to the 5cm in thickness
- X the thickness of neutron multiplier zone

Fig.I Geometrical model of blanket for ANISN code simulation

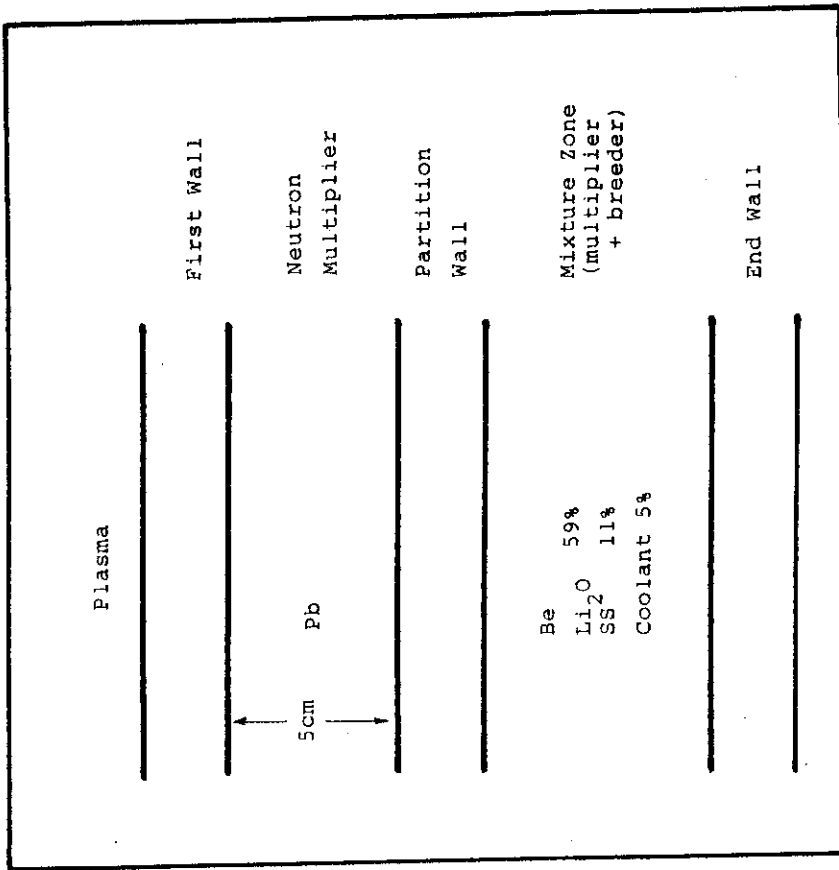


Fig.II Blanket concept of Pb - (Pb + Li₂O) - Li₂O zones

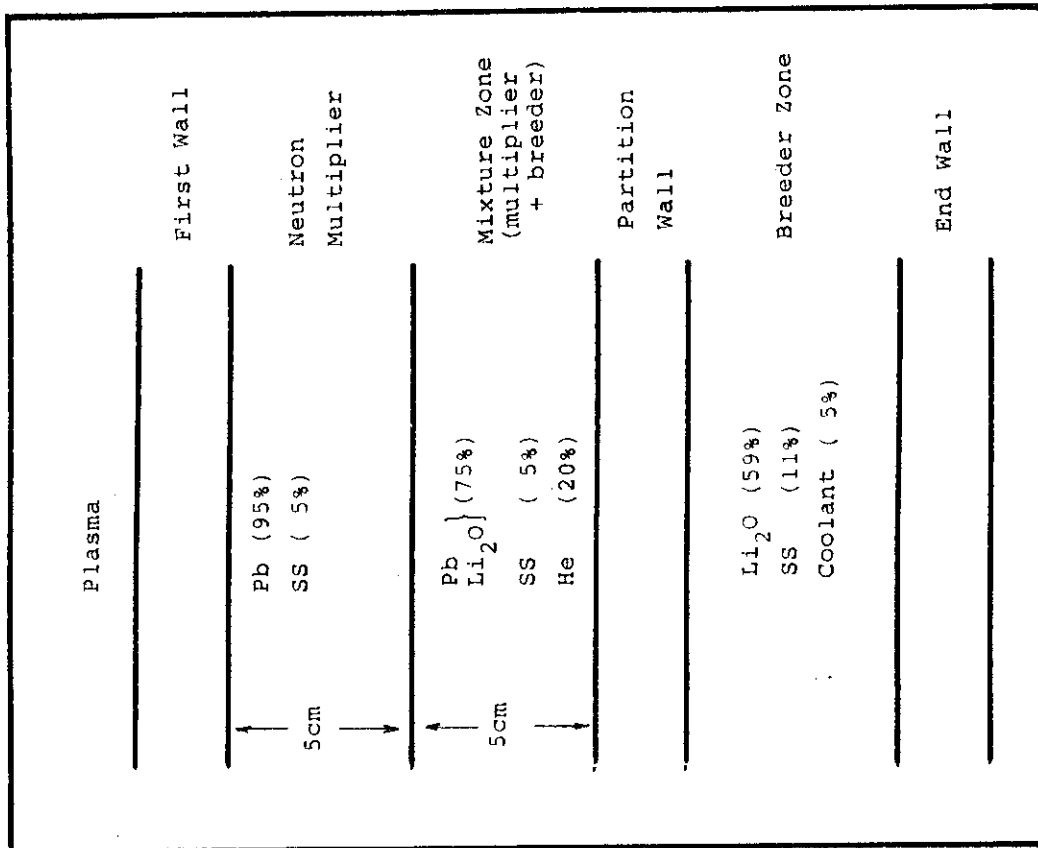


Fig.IV Blanket concept of Pb - (Be + Li₂O) - (Graphite + Li₂O) zones

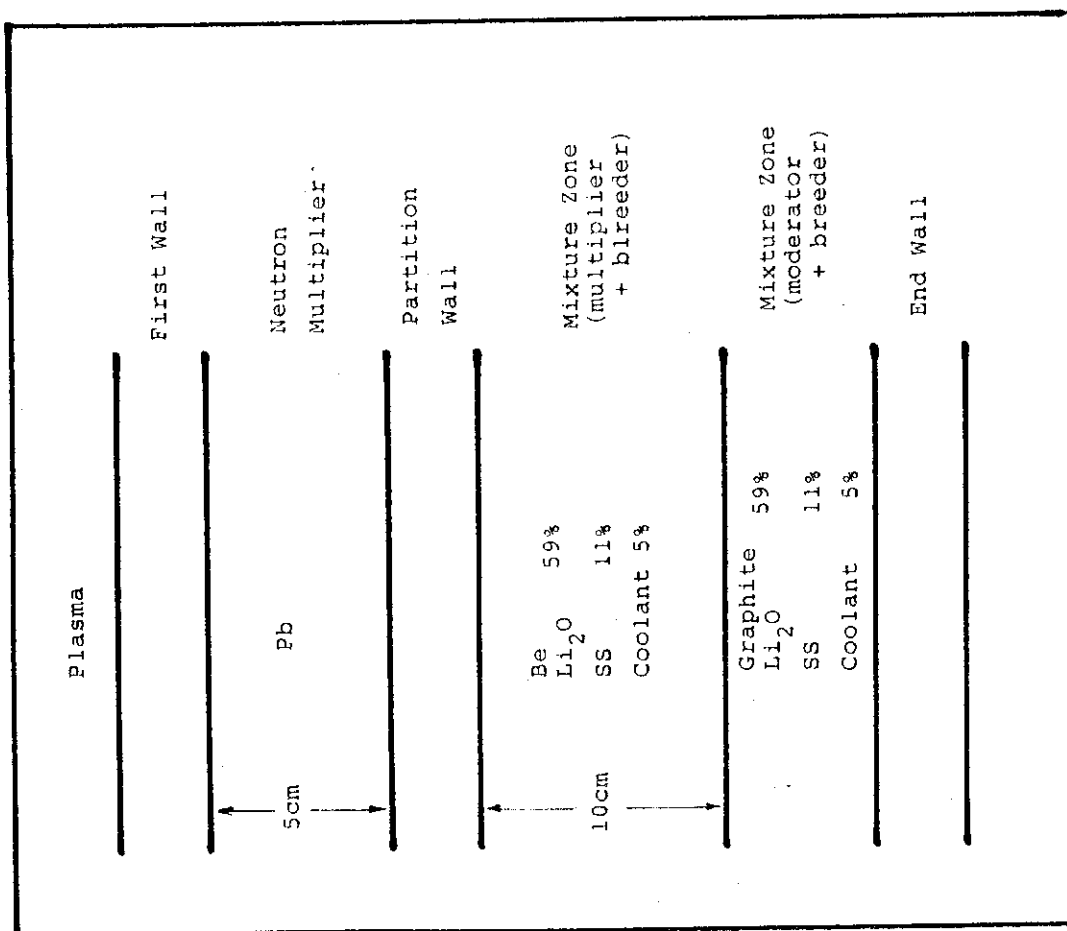


Fig.III Blanket concept of Pb - (Be + Li₂O) zones