

JAERI-M
86-062

セラミックス系固体増殖ブランケット
からのトリチウム回収
—トリチウム化学形に関連する諸問題—

1986年4月

竹下 英文・吉田 浩・渡辺 斉

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。
入手の間合わせは、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 Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1986

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

セラミックス系固体増殖ブランケットからのトリチウム
回収 — トリチウム化学形に関連する諸問題 —

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部
竹下 英文・吉田 浩⁺・渡辺 齊

(1986年3月8日受理)

セラミックス系固体増殖材中で生成し放出するトリチウムは、 T_2O および T_2 の化学形であることが明らかになっている。本報では、まず増殖材を選定するうえで重要なトリチウム・インベントリーについて、原研が設計研究を進めている核融合実験炉 (FER) での増殖材として採用され、最近実験データが充実してきている Li_2O を取り上げトリチウム化学形依存性を FER の設計条件に基づいて評価した。その結果、水蒸気親和性の高い Li_2O ブランケットでは T_2O の吸着インベントリーが過大となり、なんらかの対策を必要とすることが分かった。そこで、次に T_2O の吸着インベントリーを低減化する方法として水素添加スィープガスによるトリチウム化学形の転換 ($T_2O + 2H_2 \rightarrow H_2O + 2HT$) に着目し、その利点および新たに派生する問題点について検討した。

また、 Li_2O に固有と考えられる T_2O との化学反応による水酸化リチウムの生成 ($Li_2O + T_2O \rightarrow 2LiOT$) に伴う問題についても考察した。

Tritium Recovery from Ceramic Breeder Blanket
- Issues relevant to tritium chemical form -

Hidefumi TAKESHITA, Hiroshi YOSHIDA⁺ and
Hitoshi WATANABE

Department of Fuels and Materials Research,
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 8, 1986)

It is known that chemical forms of tritium released from ceramic breeders are T_2O and T_2 . Among issues relevant to the tritium chemical form, tritium inventory is one of the major criteria in the selection of breeder material. The primary purpose of this report is to study the dependence of tritium inventory in a blanket with ceramic solid breeder on the tritium chemical form. In this light, tritium inventory in a Li_2O blanket has been evaluated as a function of tritium chemical form under the conditions of the Japanese Fusion Experimental Reactor (FER). It was shown that in a blanket with Li_2O as a breeder, which has a strong affinity to water vapor, the inventory due to T_2O adsorption becomes quite large. In order to reduce the T_2O adsorption inventory, conversion of the tritium chemical form through an isotope exchange reaction with hydrogen added to the sweep gas ($T_2O + 2 H_2 \rightarrow H_2O + 2 HT$) has been proposed, and its advantages and problems have been examined.

Lithium hydroxide formation and mass transfer, which are considered to be inherent in the Li_2O-T_2O system and to be critical issues for the feasibility of a Li_2O blanket, have been also discussed.

Keywords: Fusion Reactor, Blanket, Ceramic Breeder, Tritium Recovery, Tritium Chemical Form, Lithium Oxide, Tritium Inventory, Lithium Hydroxide, Sweep Gas, Hydrogen Addition

+ Department of Thermonuclear Fusion Research, Naka Research Establishment, JAERI

目 次

1. はじめに	1
2. トリチウム化学形に関連する諸問題	2
2.1 トリチウム・インベントリー	2
(1) T_2O の吸着と溶解	2
(2) T_2 の溶解	3
2.2 T_2O の Li_2O 増殖材に及ぼす影響	3
(1) 固相水酸化リチウムの生成	3
(2) 気相水酸化リチウムの生成	4
3. 水素添加スweepガスによるトリチウム化学形の転換	5
3.1 利 点	6
(1) 吸着インベントリーの低減化	6
(2) 水酸化リチウムの生成に伴うインベントリーの低減化	6
3.2 問 題 点	6
(1) ブランケット・トリチウム回収系への影響	6
(2) ブランケット冷却材へのトリチウム漏洩	6
4. ま と め	7
謝 辞	7
参考文献	8
Appendix I : Li_2O-H_2O 系および Li_2O-H_2 系の吸着、溶解および解離平衡 データの抄録	15
Appendix II : FERブランケット設計条件(例)	24

Contents

1. Introduction	1
2. Issues Relevant to Tritium Chemical Form	2
2.1 Tritium Inventory	2
(1) Adsorption and Dissolution of T ₂ O	2
(2) Dissolution of T ₂	3
2.2 Effects of T ₂ O on Li ₂ O Breeder	3
(1) Formation of Solid Lithium Hydroxide	3
(2) Formation of Gaseous Lithium Hydroxide	4
3. Conversion of Tritium Chemical Form by Hydrogen Addition to Sweep Gas	5
3.1 Advantages	6
(1) Reduction of Adsorption Tritium Inventory	6
(2) Reduction of Solid LiOT Inventory	6
3.2 Problems	6
(1) Effects on Blanket Tritium Recovery System	6
(2) Tritium Permeation into Blanket Coolant	6
4. Summary	7
Aknowledgements	7
References	8
Appendix I : Brief Review of Recent Experimental Studies on the Thermodynamics in Li ₂ O-H ₂ O and Li ₂ O-H ₂ Systems	15
Appendix II: Design Parameters of a FER Tritium Breeding Blanket Concept	24

1. は し め に

D-T燃料を用いる核融合炉では、プラズマ中での燃焼で消費されるトリチウムを自己生産し補給するためにトリチウム増殖ブランケットが不可欠である。トリチウム増殖のためにいろいろな増殖材が検討されているが、STARFIRE(米国)⁽¹⁾、INTOR(IAEA)⁽²⁾、FER(原研)⁽³⁾、NET(EC)⁽⁴⁾等、各国でR&Dが行なわれている動力炉や実験炉では、固体増殖材として Li_2O 、 LiAlO_2 、 Li_2SiO_3 (Li_4SiO_4)等のセラミックス系増殖材が着目され、様々な増殖ブランケット構造概念の設計研究および増殖材の研究開発(製造法、物性、トリチウム生成・放出特性、等)が推進されている。

これらの概念設計では、いずれも増殖材中に生成したトリチウムをヘリウムガスで回収するヘリウム・スweep方式を採用している。たとえば、原研で検討されているFERのブランケット構造の概念設計例では(i)増殖材(Li_2O)中で発生する核反応熱は、増殖材装荷領域に多数配置した冷却配管に軽水(H_2O)を通じることによって取り出し、(ii)トリチウムは、同領域に流通・循環させたヘリウム・スweepガスによって回収することが提案されている。増殖材の研究開発では、酸化物系セラミックスに関する多様な基礎研究が展開され、照射後および照射下実験が進展しており、これまでトリチウムの放出速度、放出化学形、回収効率が日、米、欧の数多くの研究者により調べられている^(4,5,6)。この結果、酸化物系増殖材から放出するトリチウムの化学形は T_2O と T_2 であることが明らかにされているが、それぞれの成分比率については実験手法(照射後加熱法または照射下放出実験)の違いや、実験系内の不純物(水分、酸素、水素)等の影響によって異なっている。しかし、トリチウムの化学形は(i)トリチウム回収システムの構成、(ii)トリチウム・インベントリー(増殖材領域:吸着、溶解、拡散、構造材:溶解、拡散、スweepガス配管:吸着)、(iii)トリチウムの冷却材中への漏洩/トリチウム安全設備の構成、にかかわる極めて重要な因子である。

一方、筆者らは Li_2O を用いた照射下放出実験⁽⁷⁾において水素同位体(D_2)を含むヘリウムをスweepガスとして用いると、放出成分が主として T_2O である純ヘリウム・スweepガスの場合とは異なり、トリチウムの大部分はDTの化学形で回収されることを見い出している。この実験結果は、スweepガスに適切な濃度の水素同位体ガスを添加することによりトリチウムの放出化学形を制御できる可能性があることを示している。

本報では、セラミックス系増殖材に共通な問題として Li_2O ブランケットにおけるトリチウム・インベントリーについて、また Li_2O に固有と考えられる水酸化リチウム(LiOH)の生成、物質移行について最近の $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$ 系、 $\text{H}_2-\text{Li}_2\text{O}$ 系の実験データに基づく定量的な検討を行うとともに、水素同位体を添加したスweepガスを用いた場合のブランケット設計及び操作上の利点と問題点について考察する。

2. トリチウム化学形に関連する諸問題

2.1 トリチウム・インベントリー

トリチウム・インベントリーは、増殖ブランケットでは主に増殖材領域、スweepガス配管、ブランケット構造材およびトリチウム回収システムにおいて問題となる。これらのインベントリーが生ずる原因としてはトリチウムの吸着、溶解、拡散および固相 LiOT の生成等が考えられる。これらの現象は放出するトリチウムの化学形に左右されるので、トリチウムの放出化学形がこれらのインベントリー評価において重要な因子となる。本報では、最近実験データが充実してきている Li_2O を取り上げ、セラミックス系増殖材に共通した問題としてトリチウムの吸着及び溶解によるインベントリーをトリチウムの化学形の観点から検討する。

一般に酸化物に対する水蒸気や水素の溶解度は極めてわずかであるが、増殖材領域全体では各成分の溶解に基づくトリチウム・インベントリーは無視できない量になることが考えられる。また、大きな比表面積を有する多孔性焼結体等で問題となる表面吸着に関しても増殖材の種類や密度ならびに温度条件により物理吸着や化学吸着が起こるため大きなインベントリーとなる可能性がある。特に、水蒸気に対し高い親和性を有する Li_2O 焼結体を装荷したブランケットでは水蒸気 (T_2O) の吸着によるインベントリーが問題となる。

以上のようなトリチウムの溶解あるいは吸着に基づくインベントリーは、それぞれの溶解平衡および吸着平衡に関するデータが既知であれば定量的に評価することが可能である。この種のデータは LiAlO_2 、 Li_2SiO_3 等については極めて少ないが、 Li_2O に関しては付録の表 A-1 に示すように比較的多い^(8~18)。以下、本表に基づいて考察を進める。

(1) T_2O の吸着と溶解

ここでは、まずトリチウムが T_2O なる水の化学形である場合の増殖材領域におけるトリチウム・インベントリーを検討してみる。 Li_2O 焼結体表面に吸着した水蒸気 (T_2O) は、ブランケット操作温度域 (たとえば、原研で提案している FER では $400\sim 1000^\circ\text{C}$)^{*1} では Li_2O と化学的に反応して表面水酸基 (OT) を形成するかまたは化学吸着分子として存在するものと考えられる。 Li_2O 焼結体の水蒸気吸着平衡に関する実験データは、吉田らが⁽⁸⁾ 報告している一例だけであるが、その結果によると吸着水分量は水蒸気分圧の 0.64 乗に比例して増加する。これは、水蒸気が Li_2O 表面において解離吸着し、表面水酸基を形成していることを示唆するものである。また、この実験結果によると Li_2O 表面への水蒸気の化学吸着は発熱反応であり高温になるにつれて吸着量は減少する。そこで、 Li_2O ブランケットにおける T_2O の吸着インベントリーを吉田らが⁽⁸⁾ 報告している実験式に基づいて評価してみた。表 1 はその計算結果^{*2} をまとめたものである。

* 1 FER の設計条件例については付録表 A-3 参照。

* 2 トリチウム (T_2O , T_2) についてのデータが無い場合は、他の同位体で得られたデータを同位体効果の補正をせずに使用した。

一方、 Li_2O における水蒸気(H_2O)の溶解度は Li_2O 粉末試料についてTetenbaumら⁽⁹⁾およびNormanら⁽¹⁰⁾によって測定されている。表2は彼らの与えた実験式を用いて試算したトリチウムの溶解インベントリーを示す。両者の値は必ずしも一致していないが、溶解量は吸着の場合とは逆に高温ほど増大することが分かる*¹。

表1および表2よりFERのブランケット操作温度域(400~1000℃)におけるインベントリーを見積ってみると、水蒸気 T_2O 分圧が 5×10^{-5} atmの場合、合計で1.5~18 kgとなること、および高温域では溶解が、低温域では吸着が支配的となることが分かる。また、本ブランケットでは、低温域におけるインベントリーを低減化することが極めて重要であり、吸着の要因となる水蒸気 T_2O 分圧の低減もしくはトリチウム化学形の転換($\text{T}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{HT}$)が不可欠であることが理解できる。

次に、スィープガス配管系における T_2O の吸着インベントリーについて検討してみる。配管内表面の吸着容量は単分子層当たりトリチウム量として 9×10^{-5} g-T/m²*²程度となる。実際の吸着インベントリーは水蒸気分圧、配管表面積および温度の関数であるが、特に常温付近では多分子層を形成しやすい物理吸着が主体であるため条件によっては無視できない量となることも考えられる⁽⁷⁾。

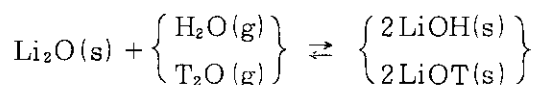
(2) T_2 の溶解

Li_2O における水素同位体ガスの溶解度の測定に関しては、粉末試料について工藤ら⁽¹²⁾、焼結体についてはKatsutaら⁽¹⁵⁾および単結晶についてはKurasawaら⁽¹⁴⁾の報告がある。これらの実験結果^(12, 15)によると、水素の溶解度は水素ガス分圧のほぼ $\frac{1}{2}$ 乗*³に比例し、また高温ほど増加する。上記の実験結果^(12, 14, 15)に基づいて T_2 の溶解によるインベントリーを試算した結果を表3に示す。これより、溶解インベントリーは計算に用いた文献のデータの違により全温度域を通じて一桁の開きが見られるが、高目の値に着目してみても T_2O の吸着によるインベントリーにくらべて一桁以上低い値であることが分かる。

2.2 T_2O の Li_2O 増殖材に及ぼす影響

(1) 固相水酸化リチウムの生成

Li_2O は、温度および水蒸気分圧の条件によっては水蒸気と反応し水酸化リチウムを生成する。その化学反応式は次のように表わされる。



*1 なお、溶解は固体表面における吸着過程を経て生ずるものであり測定される H_2O の溶解度には吸着による H_2O が含まれる場合があるが、表中で〔 〕内の値は高温側から外挿したもので吸着分の寄与を含まない値と見なせる。

*2 水1分子当りの占有面積を 10.8×10^{-16} cm²とした。

*3 水素ガス分圧依存性についてはIhleら⁽¹³⁾が異なる結果(1乗に比例)を報告しているが、彼らのデータは予備実験の段階のものであるので本報では考慮しない(表A-1参照)。

したがって、ブランケットで生成するトリチウム (T_2O) のうちその温度における $LiOT(s)$ の解離圧を超える分は、上記の反応によって $LiOT(s)$ を生成し増殖材領域に固定される。

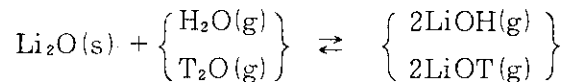
トリチウムの連続回収を実現するには $LiOT(s)$ を生成しない操作条件を設定する必要がある、水酸化リチウム $LiOT(s)$ の解離圧に関するデータが不可欠である。

菊池⁽¹⁹⁾ のレビュー以後、水酸化リチウム $LiOH(s, l)$ の解離圧の測定データを報告しているのは、Tetenbaum ら⁽¹⁷⁾、吉田ら⁽⁸⁾ および高橋ら⁽¹⁸⁾ である。Tetenbaum らおよび高橋らの値は以前の Berkowitz ら⁽²⁰⁾ および Gregory ら⁽²¹⁾ の値とほぼ一致しているが、吉田らはそれらにくらべ約一桁低い値を与えている (Fig. A-1 参照)。

表4は、水酸化リチウム $LiOH(s)$ の解離圧と温度との関係を示したものである。これから FER の設計条件である水蒸気分圧 ($5 \times 10^{-5} \text{ atm}$)^{*1} に対し水酸化リチウムを生成させないためには Li_2O ブランケット操作温度の下限を 350°C ないし 440°C 以上に維持する必要があることが分かる。このように、固相水酸化リチウム生成反応は Li_2O ブランケットの設計・操作条件に深くかわる要因となるので、より精確なデータの取得が必要と考えられる。

(2) 気相水酸化リチウムの生成

Li_2O と水蒸気の反応では、水蒸気分圧が固相水酸化リチウムの解離圧以下であっても気相水酸化リチウムが生成し得る。その反応は



で表わされる。この反応が固相水酸化リチウム生成反応と異なる点は、反応が起こる水蒸気分圧にしきい値が無いこと、および温度の増加とともに反応が促進されることである。

$LiOH(g)$ の熱力学データについては、Berkowitz らが質量分析計を用いて得た測定結果をもとに評価されたものが JANAF Table⁽²²⁾ に与えられている。最近では、Tetenbaum ら⁽¹⁶⁾ がトランスピレーション法により上記反応で生成した $LiOH(g)$ の蒸気圧測定を行い、JANAF のデータから評価した値とほぼ一致する結果を報告している。

増殖材領域において生成・放出された T_2O が Li_2O と反応し $LiOT(g)$ を生成する場合には、(i) $LiOT(g)$ がスィープガスによって増殖材領域外へ流出し、増殖材領域の Li_2O 量が減少するとともに下流の配管・機器等を汚染する可能性がある、(ii) 増殖材領域外へ流出した $LiOT(g)$ が凝縮 ($LiOT(g) \rightarrow LiOT(s)$) し固相水酸化リチウムとなりトリチウム・インベントリーを増加させる、および (iii) 増殖材領域内では、温度が一様でないために $LiOT(g)$ の分解・生成 ($2LiOT(g) \rightarrow Li_2O(s) + T_2O(g)$, $T_2O(g) + Li_2O(s) \rightarrow 2LiOT(g)$) が生じ Li_2O の充填状態が変化する、等の問題が生ずることが考えられる。

表5は、Tetenbaum らが報告している実験式に基づき求めた $LiOT(g)$ 生成反応に対する平衡定数の値および FER でのスィープガス中の水蒸気 (T_2O) 分圧に対する $LiOT(g)$ の蒸気圧を試算した結果をそれぞれ温度の関数として示したものである。これから、 $LiOT(g)$ の蒸気圧は著

*1 FER で想定している水蒸気源には生成トリチウムによるもののほか冷却配管からのリークによるものも含まれているが、本報ではトリチウムによるものだけに限定する。

しい温度依存性を持ち、高温ほど増加することが分かる。同表の値をもとに $\text{LiOT}(\text{g})$ 生成に伴う増殖材領域での Li_2O の移行量を評価してみると、 1000°C では約 $60 \text{ kg} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ ^{*1} となる。水蒸気が存在しないときの Li_2O の移行量 ^{*2} が、同じく 1000°C では約 $0.1 \text{ kg} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ 程度と見積られることを考えると、水蒸気との反応によって Li_2O の物質移行が著しく促進されることが分かる。しかし、増殖材領域外への Li_2O の移行量は、スィープガスがその流路の温度分布に対して $\text{LiOT}(\text{g})$ で飽和している場合には、増殖材領域の出口温度に依存する。そこで、スィープガス出口部の増殖材温度を 400°C とすれば、 Li_2O の損失は $0.04 \text{ g} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ 、 500°C では $2 \text{ g} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ 程度となる。また、 $\text{LiOT}(\text{g})$ として増殖材領域から流出したトリチウムについては、 $2\text{LiOT}(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{T}_2\text{O}(\text{g})$ なる分解反応が起こる温度及び水蒸気分圧の領域に移行した場合には回収が可能となる。

なお、 $\text{LiOT}(\text{g})$ の分解・生成に伴う増殖材領域内での Li_2O の充填状態の変化に対する定量的評価には、増殖材領域の構造、温度分布、スィープガスの流通経路など種々の因子がからむため今後詳細な検討を行う必要がある。

3. 水素添加スィープガスによるトリチウム化学形の転換

酸化物系増殖材で生成し放出される (T_2O , T_2) のうち T_2O は吸着および溶解によって増殖材領域におけるトリチウムのインベントリを増大させる。特に Li_2O 増殖材では水酸化リチウムの生成を仲立ちとしたインベントリ増加や物質移行の問題が起こるためブランケット設計および操作条件に制約が生ずるなど好ましくない点多々ある。

一方、表 6 に示したように Li_2O のトリチウム放出に関するこれまでの実験結果 ^(7,24~26) によれば、真空下または純ヘリウム・スィープガスなどの不活性雰囲気の下で放出・回収されるトリチウムの 90% を超える割合が T_2O の化学形である。しかし、著者らは同表中に示したように重水素 (D_2) を 0.1% 含むスィープガスを用いた場合、全トリチウムの 96% が DT の化学形で回収されることを見い出している。このことは、スィープガスに適切な量の水素を添加することによりトリチウムの化学形を同位体交換反応によって T_2O から DT (H_2 添加の場合には HT) に転換できることを示している。この同位体変換反応の機構については未だ明瞭ではないが、考えられる機構としては添加水素が Li_2O 表面に存在する表面水酸基 (OT) や T_2O の化学吸着分子、さらに構造材やスィープガス配管などの表面に吸着する T_2O と相互作用するものとするものと考えられる ⁽²⁶⁾。

以下では、 T_2O に関連する諸問題へのひとつの解決策としての水素添加スィープガスの可能性を検討するために、その利点および問題点について考察する。

* 1 スィープガス流量を $200 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 、またスィープガスは $\text{LiOT}(\text{g})$ で飽和しているものと仮定した。

* 2 Li_2O としての全蒸気圧は $4.8 \times 10^{-8} \text{ atm}$ とした (Ref. 23)。

しい温度依存性を持ち、高温ほど増加することが分かる。同表の値をもとに LiOT(g) 生成に伴う増殖材領域での Li_2O の移行量を評価してみると、1000℃では約 $60 \text{ kg} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ ^{*1} となる。水蒸気が存在しないときの Li_2O の移行量^{*2}が、同じく 1000℃では約 $0.1 \text{ kg} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ 程度と見積られることを考えると、水蒸気との反応によって Li_2O の物質移行が著しく促進されることが分かる。しかし、増殖材領域外への Li_2O の移行量は、スweepガスがその流路の温度分布に対して LiOT(g) で飽和している場合には、増殖材領域の出口温度に依存する。そこで、スweepガス出口部の増殖材温度を 400℃とすれば、 Li_2O の損失は $0.04 \text{ g} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ 、500℃では $2 \text{ g} - \text{Li}_2\text{O}/\text{year}$ 程度となる。また、LiOT(g) として増殖材領域から流出したトリチウムについては、 $2\text{LiOT(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{O(s)} + \text{T}_2\text{O(g)}$ なる分解反応が起こる温度及び水蒸気分圧の領域に移行した場合には回収が可能となる。

なお、LiOT(g) の分解・生成に伴う増殖材領域内での Li_2O の充填状態の変化に対する定量的評価には、増殖材領域の構造、温度分布、スweepガスの流通経路など種々の因子がからむため今後詳細な検討を行う必要がある。

3. 水素添加スweepガスによるトリチウム化学形の転換

酸化物系増殖材で生成し放出される (T_2O , T_2) のうち T_2O は吸着および溶解によって増殖材領域におけるトリチウムのインベントリを増大させる。特に Li_2O 増殖材では水酸化リチウムの生成を仲立ちとしたインベントリ増加や物質移行の問題が起こるためブランケット設計および操作条件に制約が生ずるなど好ましくない点多々ある。

一方、表 6 に示したように Li_2O のトリチウム放出に関するこれまでの実験結果^(7,24~26)によれば、真空下または純ヘリウム・スweepガスなどの不活性雰囲気の下で放出・回収されるトリチウムの 90% を超える割合が T_2O の化学形である。しかし、著者らは同表中に示したように重水素 (D_2) を 0.1% 含むスweepガスを用いた場合、全トリチウムの 96% が DT の化学形で回収されることを見い出している。このことは、スweepガスに適切な量の水素を添加することによりトリチウムの化学形を同位体交換反応によって T_2O から DT (H_2 添加の場合には HT) に転換できることを示している。この同位体変換反応の機構については未だ明瞭ではないが、考えられる機構としては添加水素が Li_2O 表面に存在する表面水酸基 (OT) や T_2O の化学吸着分子、さらに構造材やスweepガス配管などの表面に吸着する T_2O と相互作用するものとする⁽²⁶⁾。

以下では、 T_2O に関連する諸問題へのひとつの解決策としての水素添加スweepガスの可能性を検討するために、その利点および問題点について考察する。

* 1 スweepガス流量を $200 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 、またスweepガスは LiOT(g) で飽和しているものと仮定した。

* 2 Li_2O としての全蒸気圧は $4.8 \times 10^{-8} \text{ atm}$ とした (Ref. 23)。

3.1 利 点

(1) 吸着インベントリーの低減化

増殖材領域におけるトリチウム・インベントリーでとくに問題となるのは T_2O の吸着インベントリーである。 Li_2O 増殖材への T_2O の吸着形態は主として表面水酸基 (OT) であるから、これを $OT(\text{on } Li_2O) + H_2(g) \rightarrow OH(\text{on } Li_2O) + HT(g)$ で表わされるような添加水素との同位体交換反応によって吸着トリチウムを HT としてスweepガス中へ移行させることができればトリチウムの吸着インベントリーを除くことができる。この場合、HT の溶解によるインベントリーが生ずるが、2.1(2) から明らかなように T_2O の吸着及び溶解インベントリーにくらべ HT の溶解インベントリーは無視できるほど少ない。また、HT は添加水素で希釈されかつ水素の溶解度が水素ガス分圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例することから、トリチウムの溶解量は全トリチウムが T_2 のみの場合よりもさらに低くなる。

(2) 水酸化リチウムの生成に伴うインベントリーの低減化

同位体交換反応式 $T_2O + 2H_2 \rightarrow H_2O + 2HT$ から明らかなように T_2O を HT に転換し回収する場合でも、増殖材領域には H_2O が存在するため低温度域では固相水酸化リチウム $LiOH(s)$ が生成し得る。同様に、高温度域における気相水酸化リチウム $LiOH(g)$ に基づく Li_2O 増殖材の物質移行の問題が残る。しかし、 $Li_2O(s) + T_2O(g) \rightarrow 2LiOT(s)$ や $LiOT(g) \rightarrow LiOT(s)$ などの反応に基づくトリチウム固定化の問題は起こらないものと推定される。

3.2 問題点

(1) ブランケット・トリチウム回収系への影響

水素 (H_2 又は D_2) を含むスweepガスを用いて回収する場合には、トリチウム回収系への影響を考慮する必要がある。本システムは、大別するとスweepガス/トリチウム分離プロセス、トリチウム精製プロセスおよび同位体分離プロセスから構成される複雑なシステムであり、水素添加の影響の解析は今後の研究に待たねばならないが、深冷蒸留同位体分離プロセスについては Kinoshita ら⁽²⁷⁾ によって詳しく検討されている。彼らはそのシュミレーション解析の結果に基づいて、添加水素は D_2 よりも H_2 の方が優利であること、 H_2 の添加率 (T_2 に対する比率) を 1000 程度とすると燃料給排気系用同位体分離装置の他に新たな分離装置が必要となることなどを明らかにしている。

(2) ブランケット冷却材へのトリチウム漏洩

水素は一般に金属を透過しやすいことが知られている。したがって、 T_2O を HT に転換し回収する場合にはブランケット冷却系へのトリチウムの透過漏洩に対する安全設計が問題となるものと考えられる。ちなみに、FER などにおいてブランケット構造材として考えられている SUS 316 における T_2 の透過量を試算した結果を表 7 に示す。ただし、添加水素で希釈された HT によるトリチウム透過量は、水素の透過速度が水素ガス分圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例するとすれば、表 7 の値よりは水素の添加率 (T_2 に対する比率) の $\frac{1}{2}$ 乗程度低減される。たとえば、水素の添加率を 1000 とするとトリチウムの透過量は表 7 に示す値の約 $1/30$ に低減化されることが期待で

きる。また、表6によると純ヘリウム・スィープガスの場合でも T_2 成分が5%前後存在している。5% T_2 によるトリチウム透過量は、表7の値の約 $1/5$ ($\sqrt{0.05} \approx 0.22$) にも及ぶ。したがって、水素添加によって化学形を転換しても、添加率を十分大きくすれば、むしろ純ヘリウム・スィープガスの場合よりもトリチウム透過量を低減化することができる。

4. ま と め

セラミックス系トリチウム増殖材候補物質のうち、原研 FER の増殖材として採用され実験データが比較的充実し始めている Li_2O に着目し、トリチウム・インベントリー、物質移行その他の Li_2O 固有の問題を評価するとともに、水分を介在することによるトリチウム・インベントリーが増加する現象の解決方法として水素添加スィープガスを用いたトリチウム回収を行う場合の利点および新たに派生する問題点について検討した。

その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) Li_2O ブランケット・スィープガスに水素を添加すると増殖材領域でのトリチウム・インベントリーを一桁以上低減できる可能性がある。
- (2) 水素添加によっても、水酸化リチウム生成および物質移行の問題は残る。
- (3) 水素添加によるトリチウム回収系への影響を考慮する必要がある。特に水素同位体分離プロセスについては、添加量によっては燃料給排気系用とは別の分離装置を併設する必要があると考えられる。
- (4) ブランケット冷却系へのトリチウム漏洩に対する水素添加の影響を評価するには、添加率および添加しない時の放出トリチウムの成分組成などを考慮する必要がある。

なお、 Li_2O ブランケットについての今後の検討課題としては、 $Li_2O-LiOT-T_2O$ 系、 $Li_2O-H_2(T_2)$ 系の熱力学的データの蓄積、水素添加の際の同位体交換反応の定量的把握に基づく適切な添加量の選定、合理的なトリチウム回収システムの確立、等が挙げられる。また、他の酸化物固体増殖材については、トリチウム・インベントリー評価のための基礎データを充実させることが望まれる。

謝 辞

本研究の実施にあたっては、燃料工学部岩本多實部長より種々有益な御意見、御助言を頂いた。核融合研究部トリチウム技術研究室成瀬雄二室長には、本報告書作成にあたって終始御支援を頂いた。なお、アイソトープ部工藤博司氏には、酸化リチウムの水素溶解度についての未公表データを提供して頂いた。以上の方々に深く感謝致します。

きる。また、表6によると純ヘリウム・スィープガスの場合でも T_2 成分が5%前後存在している。5% T_2 によるトリチウム透過量は、表7の値の約 $1/5$ ($\sqrt{0.05} \approx 0.22$) にも及ぶ。したがって、水素添加によって化学形を転換しても、添加率を十分大きくすれば、むしろ純ヘリウム・スィープガスの場合よりもトリチウム透過量を低減化することができる。

4. ま と め

セラミックス系トリチウム増殖材候補物質のうち、原研FERの増殖材として採用され実験データが比較的充実し始めている Li_2O に着目し、トリチウム・インベントリー、物質移行その他の Li_2O 固有の問題を評価するとともに、水分を介在することによるトリチウム・インベントリーが増加する現象の解決方法として水素添加スィープガスを用いたトリチウム回収を行う場合の利点および新たに派生する問題点について検討した。

その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) Li_2O ブランケット・スィープガスに水素を添加すると増殖材領域でのトリチウム・インベントリーを一桁以上低減できる可能性がある。
- (2) 水素添加によっても、水酸化リチウム生成および物質移行の問題は残る。
- (3) 水素添加によるトリチウム回収系への影響を考慮する必要がある。特に水素同位体分離プロセスについては、添加量によっては燃料給排気系用とは別の分離装置を併設する必要があると考えられる。
- (4) ブランケット冷却系へのトリチウム漏洩に対する水素添加の影響を評価するには、添加率および添加しない時の放出トリチウムの成分組成などを考慮する必要がある。

なお、 Li_2O ブランケットについての今後の検討課題としては、 $Li_2O-LiOT-T_2O$ 系、 $Li_2O-H_2(T_2)$ 系の熱力学的データの蓄積、水素添加の際の同位体交換反応の定量的把握に基づく適切な添加量の選定、合理的なトリチウム回収システムの確立、等が挙げられる。また、他の酸化物固体増殖材については、トリチウム・インベントリー評価のための基礎データを充実させることが望まれる。

謝 辞

本研究の実施にあたっては、燃料工学部岩本多實部長より種々有益な御意見、御助言を頂いた。核融合研究部トリチウム技術研究室成瀬雄二室長には、本報告書作成にあたって終始御支援を頂いた。なお、アイソトープ部工藤博司氏には、酸化リチウムの水素溶解度についての未公表データを提供して頂いた。以上の方々に深く感謝致します。

参考文献

- [1] "Starfire - A Commercial Tokamak Fusion Power Plant Study," ANL/FPP-80-1 (1980).
- [2] "International Tokamak Reactor, Phase two A, Part 1," IAEA, Vienna (1983).
- [3] 炉設計研究室, "核融合炉(FER)の概念設計(昭和58年度報告書)," JAERI-M 84-212 (1984).
- [4] D. R. Harries, J. M. Dupouy and C. H. Wu, "Materials Research and Development for NET," J. Nucl. Mater., 133 & 134, 25 (1985).
- [5] "核融合炉設計及び研究開発の現状と課題," 日本原子力学会, 第10章(1983).
- [6] "Blanket Comparison and Selection Study, Final Report," ANL/FPP-84-1, Chap. 6 (1984).
- [7] 渡辺齊 他, "酸化リチウムの照射下トリチウム放出試験(VOM-21H)," 日本原子力学会, 昭和59年秋の分科会, 予稿集F45~50 (1984).
- [8] 吉田浩 他, "ヘリウム気流中水分の Li_2O ペレットへの吸着特性," JAERI-M 82-194 (1982).
- [9] M. Tetenbaum, A. K. Fischer and C. E. Johnson, "An Investigation of the Solubility of LiOH in Li_2O ," Fusion Technol., 7, 53 (1985).
- [10] J. H. Norman and G. R. Hightower, "Measurements of the Activity Coefficient of LiOH Dissolved in $\text{Li}_2\text{O}(s)$ for Evaluation of Li_2O as a Tritium Breeder Material," J. Nucl. Mater., 122 & 123, 913 (1984).
- [11] 小西哲之 他, "酸化リチウムにおけるイオン伝導と水素の拡散係数," JAERI-M 82-203 (1982).
- [12] 工藤博司, 私信.
- [13] H. R. Ihle and C. H. Wu, "The Solubility of Deuterium in Solid Li_2O ," J. Nucl. Mater., 122 & 123, 901 (1984).
- [14] T. Kurasawa and V. A. Maroni, "Infrared Spectroscopic Analysis of OH^- and OD^- in Crystalline Li_2O as a Function of Chemical Treatment," J. Nucl. Mater., 119, 95 (1983).
- [15] H. Katsuta, S. Konishi and H. Yoshida, "Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Li_2O ," J. Nucl. Mater., 116, 244 (1983).
- [16] M. Tetenbaum and C. E. Johnson, "Vaporization Behavior of Lithium Oxide: Effect of Water Vapor in Helium Carrier Gas," J. Nucl. Mater., 120, 213 (1984).
- [17] M. Tetenbaum and C. E. Johnson, "Partial Pressures of H_2O above the Diphasic $\text{Li}_2\text{O}(s) - \text{LiOH}(s, \ell)$ System," J. Nucl. Mater., 126, 25 (1984).
- [18] 高橋正, 渡辺齊, "Li₂O焼結体とヘリウム気流中の水分との高温反応(2)"

- 日本原子力学会、昭和 58 年秋の分科会、予稿集 J42 (1983)。
- [19] 菊池武雄, “酸化リチウムの蒸気圧と水酸化リチウムの解離圧(解説),”
JAERI - M 6558 (1976)。
- [20] J. Berkowitz, D. Meschi and W. A. Chupka, “Heterogeneous Reactions Studied
by Mass Spectrometry, II. Reaction of $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ with $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,” *J. Chem. Phys.*,
33, 533 (1960)。
- [21] N. W. Gregory and R. H. Mohr, “The Equilibrium $2\text{LiOH}(\text{s}) = \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$,”
J. Am. Chem. Soc., 77, 2142 (1955)。
- [22] R. Stull and H. Prophet, Eds., “JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed.,”
U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. (1971)。
- [23] H. Kudo, C. H. Wu and H. D. Ihle, “Mass - Spectrometric Study of the
Vaporization of $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ and Thermochemistry of Gaseous LiO , Li_2O , Li_3O and
 Li_2O_2 ,” *J. Nucl. Mater.*, 78, 380 (1978)。
- [24] H. Kudo and K. Okuno, “Kinetics and Mechanism of Tritium Release from
Neutron - Irradiated Li_2O ,” *J. Nucl. Mater.*, 133 & 134, 192 (1985)。
- [25] T. Tanifuji, K. Noda, S. Nasu and K. Uchida, “Tritium Release from
Neutron - Irradiated Li_2O : Constant Heating Measurements,” *J. Nucl. Mater.*,
95, 108 (1980)。
- [26] 倉沢利昌 他, “酸化リチウムの照射下トリチウム放出試験 —トリチウムの放出挙
動—,” JAERI - M 84-087 (1984)。
- [27] M. Kinoshita, H. Yoshida and H. Takeshita, “A Simulation Study for Hydrogen
Isotope Distillation Columns in the Tritium Breeding Blanket System of a Fusion
Reactor,” *Fusion Techol.*, (to be published)。

Table 1 Estimation of tritium inventory due to T₂O adsorption for Li₂O breeder

Temperature (°C)	Inventory (kg-T)*1
1000	[0.1]
800	[0.4]
600	[1.7]
500	4.8
400	18.1

*1 Total weight of Li₂O : 10⁵ kg

(Total surface area : 2.82×10⁷ m²)

T₂O partial pressure : 5×10⁻⁵ atm.

*2 Values in brackets were obtained by extrapolation.

Table 2 Estimation of tritium inventory due to T₂O solution for Li₂O breeder

Temperature (°C)	Inventory (kg-T)*1	
	Tetebaum (9)*2	Norman (10)*2
1000	1.35	1.70
800	0.37	1.08
600	[0.06]*3	[0.57]
500	[0.02]	[0.36]
400	[0.003]	[0.20]

*1 Total weight of Li₂O : 10⁵ kg

T₂O partial pressure : 5×10⁻⁵ atm

*2 Estimated values were based on the data reported by these authors.

*3 Values in brackets were obtained by extrapolation.

Table 3 Estimation of tritium inventory due to
T₂ solution for Li₂O breeder

Temperature (°C)	Inventory (kg-T) *1		
	Kudo (12)*2	Kurasawa (14)*2	Katsuta (15)*2
1000	[0.18] *3	-	[0.013]
800	[0.11]	0.02	[0.010]
600	0.06	-	0.007
500	0.04	-	0.005
400	0.02	-	[0.003]

*1 Total weight of Li₂O : 10⁵ kg

T₂ partial pressure : 5×10⁻⁵ atm

*2 Estimated values were based on the data reported by these authors.

*3 Values in brackets were obtained by extrapolation.

Table 4 Equilibrium water vapor pressure for the reaction
2 LiOH(s) ⇌ Li₂O(s) + H₂O(g)

Temperature (°C)	P _{H₂O} (atm)		
	Takahashi (18)	Tetenbaum (17)	Yoshida (8)*1
471 *2	2.9 × 10 ⁻³	2.7 × 10 ⁻³	1.6 × 10 ⁻⁴
400	3.4 × 10 ⁻⁴	2.9 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻⁵
300	7.2 × 10 ⁻⁶	5.8 × 10 ⁻⁶	-

*1 Values were obtained by reading from Fig. A-1.

*2 Melting point of LiOH(s), Ref. (22).

*3 Critical temperatures for LiOH(s) formation under water vapor pressure of 5×10⁻⁵ atm were evaluated to be 346⁽¹⁸⁾, 352⁽¹⁷⁾ and 436°C⁽⁸⁾ respectively.

Table 5 Equilibrium vapor pressure of LiOH(g) for
the reaction $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{T}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiOH}(\text{g})$

Temperature (°C)	Equilibrium constant	Pressure (atm) ^{*1}	
		LiOH(g)	T ₂ O(g)
1000	3.6678×10^{-5}	3.5×10^{-5}	3.3×10^{-5}
800	1.0861×10^{-7}	2.5×10^{-7}	5.0×10^{-5}
600	$[2.2325 \times 10^{-11}]$ ^{*2}	3.3×10^{-8}	5.0×10^{-5}
500	$[6.1626 \times 10^{-14}]$	1.8×10^{-9}	5.0×10^{-5}
400	$[2.9530 \times 10^{-17}]$	3.8×10^{-11}	5.0×10^{-5}

*1 Water vapor pressure before the reaction : 5×10^{-5} atm

*2 Values in brackets were obtained by extrapolation.

Table 6 Brief summary on chemical composition of tritium released from Li_2O

Experimental method	Post-irradiation annealing			In-situ release		
	Vaccum	Vaccum	He	He	He	He-0.1%D ₂
Sweep gas						
Specimen	Powder (1.3m ² /g)	Pellet (76.5%TD)	Single crystal Pellet(86%TD)	Pellet (86%TD)	Pellet (90%TD)	Pellet (90%TD)
Neutron fluence (n/cm ²)	5.4x10 ¹⁵ - 8.9x10 ¹⁷	5.4x10 ¹⁵	2x10 ¹⁵ - 2x10 ¹⁷	5.9x10 ¹⁹	2.0x10 ²⁰	2.0x10 ²⁰
Composition (%)						
T ₂ (HTO)	99.1-93.4	95.4	92	92	98-95	4
T ₂ (HT)	0.4-5.6*1	3.5	8	8	2-5*2	96*3
Hydrocarbon	0.3-1.0	0.5	-	-	-	-
Reference	(24)	(24)	(25)	(26)	(7)	(7)

*1 The percentage of T₂(HT) increased with neutron fluence.

*2 The percentage of T₂(HT) decreased with increasing temperature.

*3 The isotope composition was mostly DT.

Table 7 T₂ permeation rate through metallic structure material (316 SS)

Temperature (°C)	Permeation rate (Ci/day·m ²)*1
500	78
300	2.2
200	0.12
25	6.6 × 10 ⁻⁶

- *1 ·T₂ Permeability [cc-STP/cm·sec·atm^{1/2}] = $\frac{2.33 \times 10^{-2}}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{15700}{RT}\right)$,
 R = 1.987 cal/mol·K, Ref. (6)
- Thickness of 316 SS : 1 mm
 - T₂ partial pressure : 5 × 10⁻⁵ atm

Appendix I. $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 系および $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2$ 系の吸着, 溶解および解離平衡データの抄録

Table A-1. Brief review of experimental studies on the thermodynamics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2$ systems

Authors	System	Objects	Experimental method and conditions	Results
H. Yoshida et al. (1982)(8)	$\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$	H_2O adsorption isotherms on Li_2O Dissociation pressure of $\text{LiOH}(s, l)$	Temp.: 400, 500, 550°C $P_{\text{H}_2\text{O}}$: 5×10^{-7} - 5×10^{-4} atm Li_2O : sintered pellets 83.6%TD, 0.57m/g	Dissociation pressure: see Fig.A-1 $I_A = 56.3 \times 10^{-2} \exp(13800/RT) P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.64}$ I_A : [mol- H_2O /ton- Li_2O] R: 1.987 cal/mol·K Heat of adsorption: -21.6 kcal/mol
M. Tetenbaum et al. (1985)(9)	$\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$	LiOH solubility in Li_2O	Temp.: 700-1000°C $P_{\text{H}_2\text{O}}$: 3×10^{-5} - 1×10^{-3} atm H_2O adsorption and desorption measurement after temperature transient	$\log(X_{\text{LiOH}}) = (A+B/T) \log P_{\text{H}_2\text{O}} + (C+D/T)$ A = 0.495 ± 0.280 B = 13.4 ± 320.6 C = 1.238 ± 1.069 D = -3738 ± 1230 X_{LiOH} : the mole fraction of LiOH
J. H. Norman and G. R. Hightower (1984)(10)	$\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$	LiOH solubility in Li_2O	Temp.: 440-980°C $P_{\text{H}_2\text{O}}$: 2×10^{-5} - 1×10^{-2} atm Thermobalance	H_2O pressure dependence: see Fig.A-2 $\log[(W_{\text{Li}_2\text{O}}/W_{\text{H}_2\text{O}}) P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}] = 1330/T + 1.096$ $W_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{Li}_2\text{O}}$: the weight fraction of H_2O See Fig.A-3.

Authors	System	Objects	Experimental method and conditions	Results
S.Konishi et al. (1983) (11)	H ₂ O-Li ₂ O	LiOH solubility in Li ₂ O	Temp.: 511, 645, 922°C P _{H₂O} : (1.0-1.6) × 10 ⁻⁴ atm Estimated, based on the electric conductivity measurement for Li ₂ O as a function of temperature	See Fig.A-4. X _{OH⁻} = Aexp(Q/RT); Q = 47kJ/mol X _{OH⁻} : [OH ⁻ -mol/Li ⁺ -mol]
H.Kudo (12)	H ₂ -Li ₂ O	H ₂ solubility in Li ₂ O	Temp.: 200-700°C P _{H₂} : 0.657 atm H ₂ pressure dependence: 0.06-0.6 atm at 600°C HT was used as a tracer.	X _H = Aexp(Q/RT)P _{H₂} ⁿ logA = -1.61 ± 0.07 Q = -(24.3 ± 0.9) kJ/mol n = 0.50 ± 0.05 X _H : [H-atom/molecule · atm ^{0.5}] Chemical state of H in Li ₂ O: H ⁺
H.R.Ihle and C.H.Wu (1984) (13)	D ₂ -Li ₂ O	D ₂ solubility in Li ₂ O	Temp.: 515, 600°C P _{D₂} : 1 × 10 ⁻⁴ - 1 × 10 ⁻¹ atm PVT method	X _D ∝ P _{D₂} ⁿ ; n = 1.0 for less than 1 × 10 ⁻³ atm X _D : the atom fraction of D See Fig.A-5.

Authors	System	Objects	Experimental method and conditions	Results
I. Kurasawa and V.A. Maroni (1983) (14)	D ₂ -Li ₂ O	Chemical form and concentration of OH ⁻ and OD ⁻ in Li ₂ O as a function of chemical treatment	Temp.: 600, 800°C P _{D₂} : 0.8 atm moisture free and 350 mppm D ₂ O containing D ₂ Infrared spectroscopy	Chemical form: LiOH(s) and LiOD(s) at room temperature Concentration: see Table A-2 D ₂ solution into Li ₂ O was interpreted in terms of the reaction: Li ₂ O(s) + D ₂ (g) ⇌ LiOD(s) + LiD(s)
H. Katsuta et al. (1983) (15)	H ₂ -Li ₂ O D ₂ -Li ₂ O	H ₂ and D ₂ solubility in Li ₂ O	Temp.: 500-680°C P _{H₂, D₂} : 0.355 atm H ₂ pressure dependence: 10 ⁻⁴ - 10 ⁻³ atm at 550°C	$X_{H_2} < P_{H_2}^n$; n = 0.5 $X_{H_2, D_2} = A \exp(Q/RT)$: see Fig. A-6, Q = -16 kJ/mol for H ₂ Q = -19 kJ/mol for D ₂ $X_{H_2, D_2}: [H, D\text{-atom}/Li_2O\text{-molecule} \cdot atm^{0.5}]$
M. Tetenbaum and C.E. Johnson (1984) (16)	H ₂ O-Li ₂ O	LiOH(g) vapor pressure over the system	Temp.: 750-1000°C P _{H₂O} : 4x10 ⁻⁶ - 5x10 ⁻⁴ atm Transpiration	Li ₂ O(s) + H ₂ O(g) ⇌ 2LiOH(g) logK = -(17269 + 659)/T + (9.1310.56) K = P _{LiOH} ² /P _{H₂O}

Authors	System	Objects	Experimental method and conditions	Results
M. Tetenbaum and C.E. Johnson (1984) (17)	H ₂ O-Li ₂ O	Dissociation pressure of LiOH(s)	Temp.: 300-600°C P _{H₂O} : 1x10 ⁻⁵ -1x10 ⁻³ atm	$\log P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{atm}] = A/T + B$ < 744K A = -6718, B = 6.45 > 744K A = -4406, B = 3.27
T. Takahashi and H. Watanabe (1983) (18)	H ₂ O-Li ₂ O	Dissociation pressure of LiOH(s)	Temp.: 300-500°C P _{H₂O} : 1.5x10 ⁻⁵ -1.5x10 ⁻³ atm Li ₂ O: sintered pellet 75.4%TD Thermobalance	$P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{atm}] = A \exp(Q/RT)$ A = (1.45 ^{+1.18} _{-0.72}) x 10 ⁶ Q = -(124±3) x 10 ³ J/mol See Fig.A-7.

Table A-2 Summary of exposure data for Li₂O crystals (wppm D = mppm D/15; wppm H = mppm H/30) (14)

Crystal number	Crystal thickness (mm)	As-cleaved OH ⁻ conc. (mppm)	Post vac. bake OH ⁻ (mppm)	D ₂ + D ₂ O exposure/800°C (quartz tube)		wt (+/-) ^b
				OH ⁻ (mppm)	OD ⁻ (mppm)	
1	3.0	2050	< 50	850	10200	(+)
2	1.1	7250	< 50	~ 200	5850	(+)
3	2.6	-	~ 80	-	-	-
5	1.2	-	< 50	-	-	-
6	1.4	-	800*	-	-	-
7	1.4	-	350*	-	-	-
8	1.8	-	~ 150*	-	-	-
10	1.6	-	< 50	-	-	-

D ₂ + D ₂ O exposure/600°C (quartz tube)	D ₂ exposure/800°C (short Fe tube)			D ₂ exposure/620°C (long Fe tube)		
	OH ⁻ (mppm)	wt (+/-) ^b	OD ⁻ (mppm)	OH ⁻ (mppm)	wt (+/-) ^b	OD ⁻ (mppm)
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
1650	11100 (+)	-	~ 250	~ 150	3500 (-)	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
1450	15600 (+)	-	-	~ 150	3550 (-)	-
1500	15600 (+)	-	< 100	-	-	-

* These crystals were inadvertently exposed to the glove box atmosphere when the H₂O level was higher than normal by a factor of from 10 to 100.

^b Indicates direction of weight change for the crystal due to exposure; + = gain, - = loss.

Where a crystal was used in more than one exposure experiment, the vacuum baking procedure was repeated prior to the second exposure.

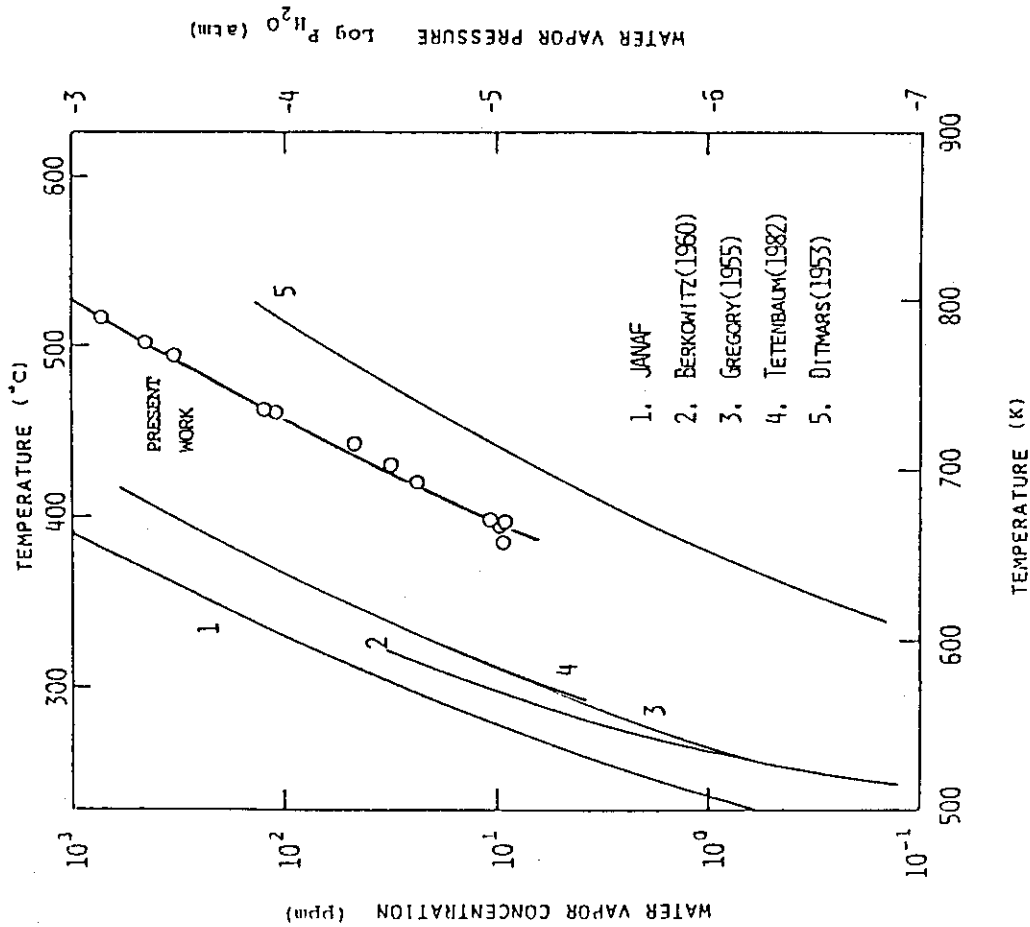


Fig.A-1 Comparison of equilibrium water vapor pressures obtained by present work with those of literature. (8)

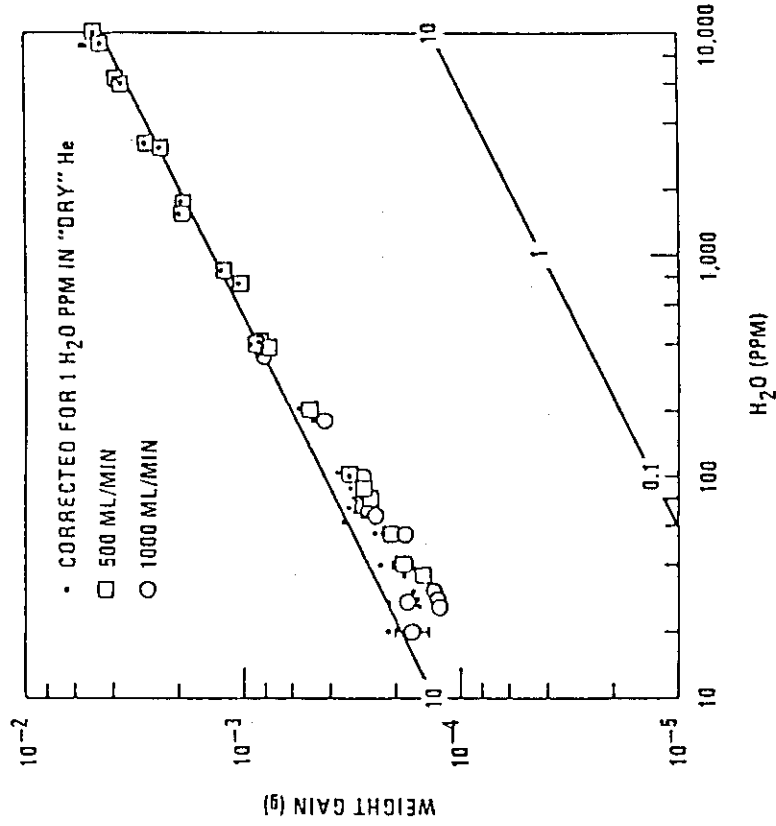


Fig.A-2 Solubility of LiOH (as g H₂O) in an 11.43 g Li₂O Sample at 731°C as a Function of Water Pressure (10)

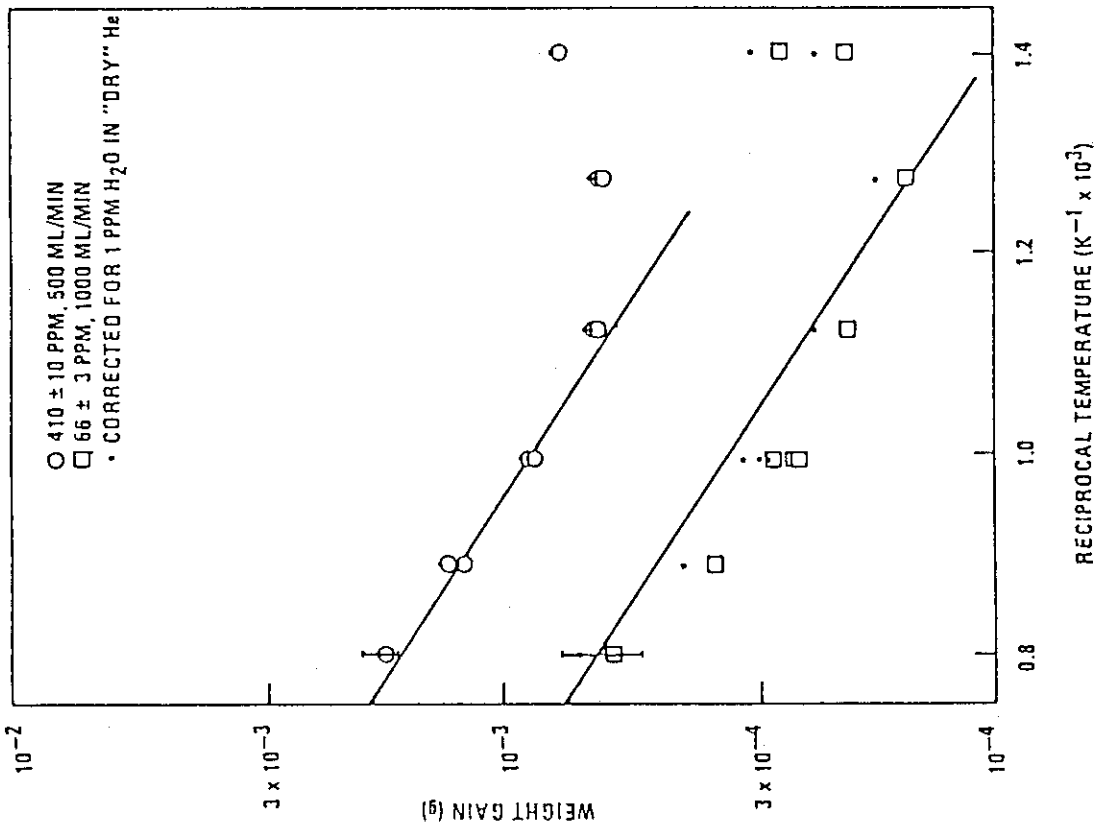


Fig.A-3
 Temperature Dependence of LiOH Solubility (as g H₂O) for an 11.43 g Li₂O Sample) (10)

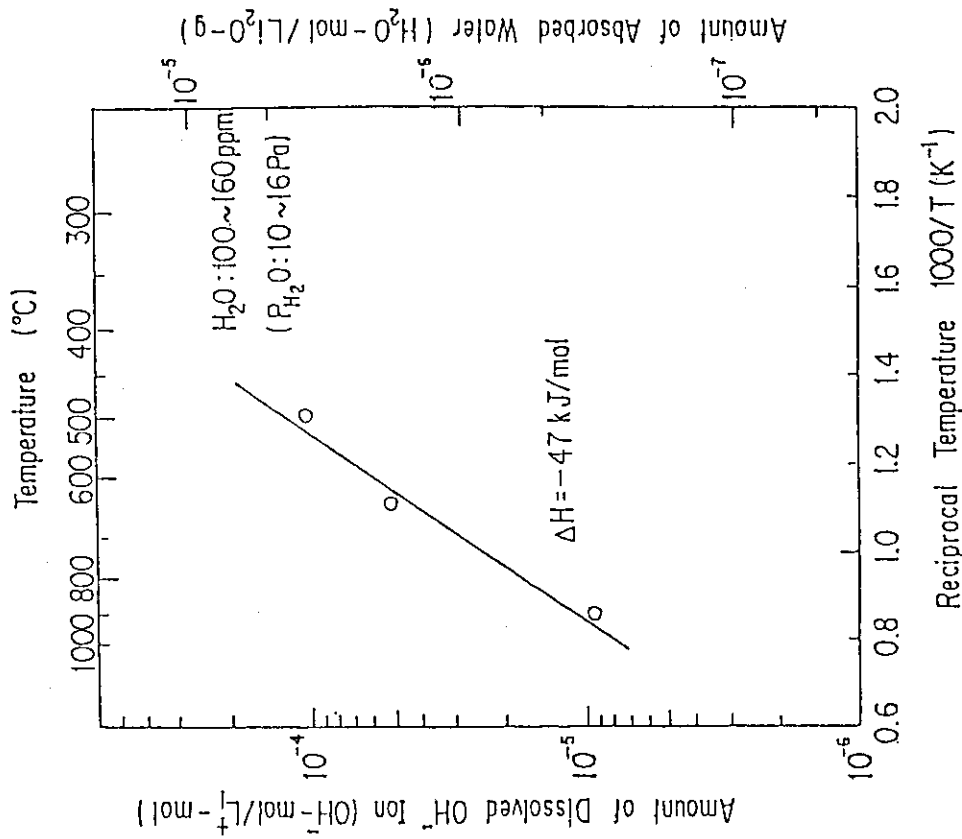


Fig.A-4
 Amount of dissolved OH⁻ ion estimated from Figs.9 vs. equilibration temperature. (11)

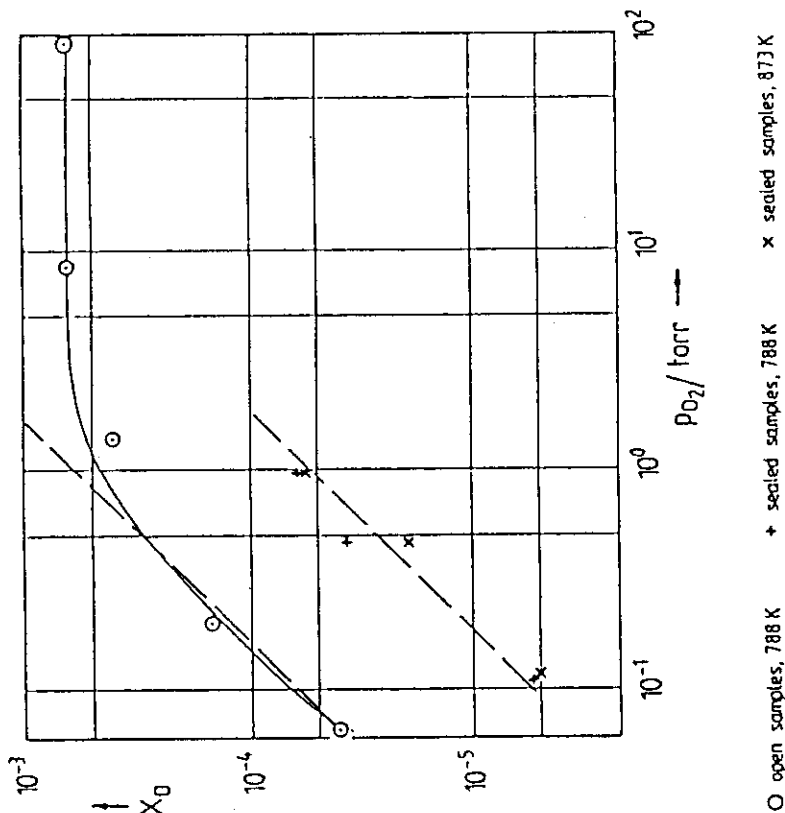


Fig.A-5
Equilibrium deuterium atom fraction in single crystal Li_2O , X_D , vs. deuterium pressure. (13)

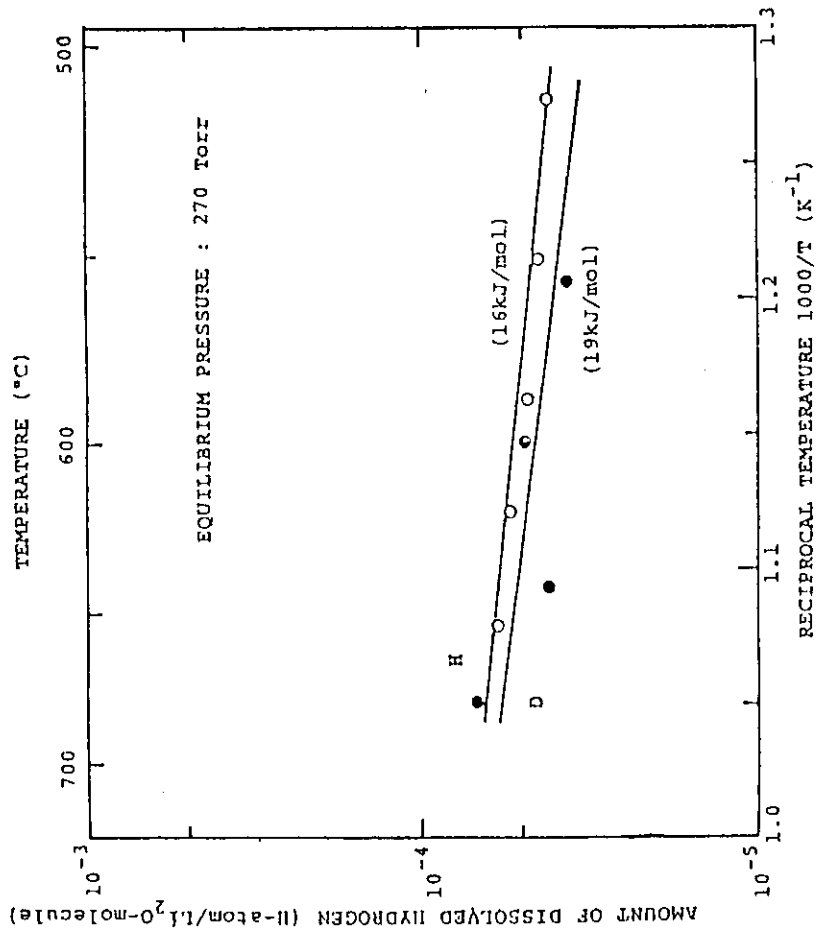


Fig.A-6 Temperature variation of solubility for hydrogen and deuterium in Li_2O pellet (15)

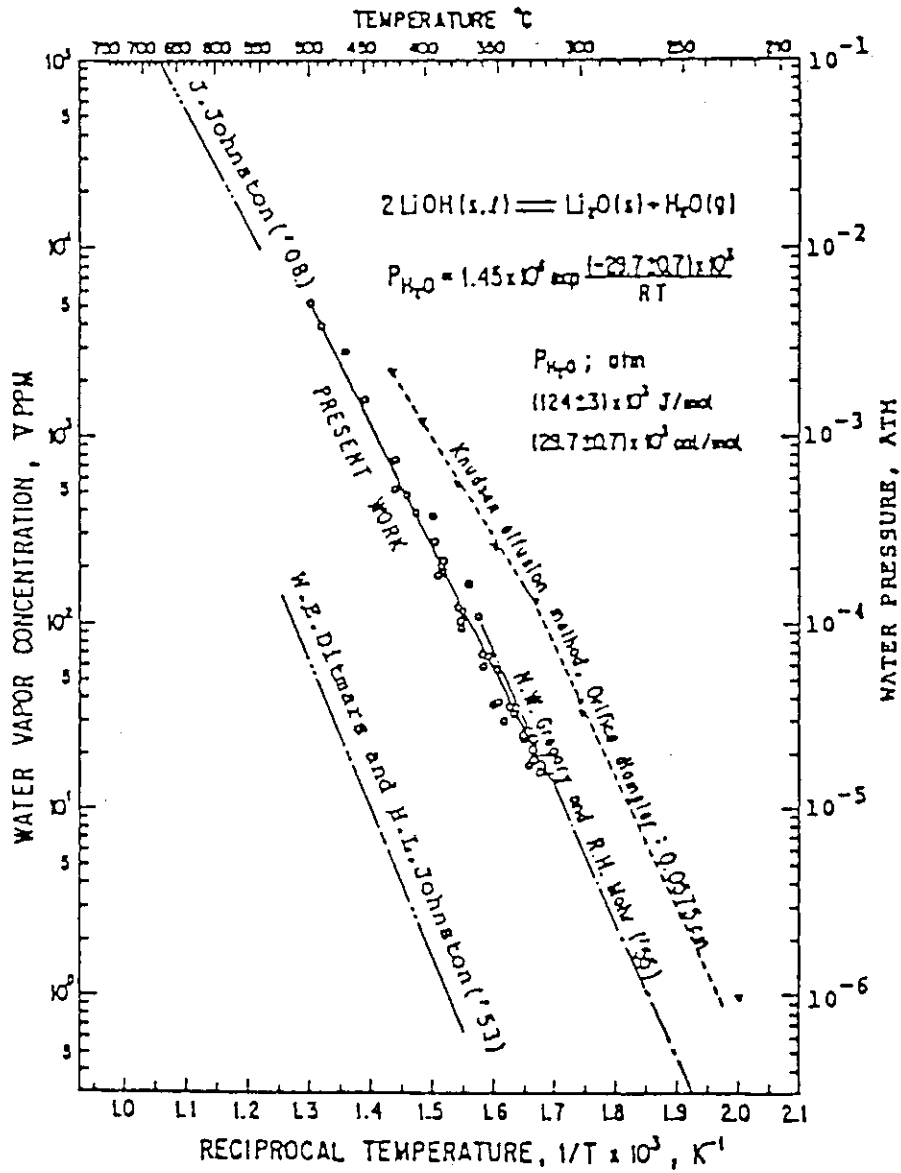


Fig.A-7 Equilibrium water vapor pressure over $\text{Li}_2\text{O}(s) - \text{LiOH}(s)$ (18)

Appendix II FER ブランケット設計条件 (例)

Table A-3 Design Parameters of a FER Tritium Breeding Blanket Concept⁽³⁾

Total weight of Li ₂ O breeder (kg)	10 ⁵
Breeder temperature (°C)	400 ~ 1000
Tritium generation rate (g-T/hr)	2.8
Sweep gas flow rate (Nm ³ /hr)	200
T ₂ O partial pressure in the sweep gas (atm)*1	5 × 10 ⁻⁵

*1 It is assumed that the fraction of T₂O component is 100%.