

JAERI - M
86-130

酸化リチウムの照射下トリチウム放出試験
(VOM-21H)

—スweepガス組成とトリチウム放出化学形—

1986年9月

竹下 英文・吉田 浩・倉沢 利昌
松井 智明・渡辺 齊

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。
入手の問い合わせは、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 いばらき印刷株

酸化リチウムの照射下トリチウム放出試験 (VOM-21H)

— スイープガス組成とトリチウム放出化学形 —

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⁺・倉沢 利昌

松井 智明⁺⁺・渡辺 齊

(1986年8月12日受理)

本報告書は、酸化リチウムを用いて行われた照射下トリチウム放出試験 (VOM-21H) のうち、水素を添加したスイープガスによってトリチウム放出が促進される機構を解明するために行った水素同位体分離ガスクロによる放出トリチウムの同位体組成の測定結果および解析結果についてまとめたものである。

VOM-21H でのトリチウム生成速度は約 $300 \mu\text{Ci}/\text{min}$ であった。この生成速度は、スイープガス中トリチウム濃度約 1 ppm (T_2 あるいは T_2O として) に相当する。スイープガスへ添加する水素には重水素を用い、濃度としては 10, 100 および 1000 ppm の三種類を選んだ。実験結果からスイープガスに添加した水素がトリチウム放出を促進するのは水素同位体交換反応によって放出トリチウムの水蒸気成分 (T_2O) が水素ガス成分 (DT) へ転換されるためであることが分かった。添加水素濃度と水蒸気成分の水素ガス成分への転換率との関係は熱力学的に予測されるものとはほぼ一致していた。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2の4

+ 那珂研究所核融合研究部

++ 東海研究所保健物理部

In-Pile Experiment for Tritium Recovery from Li_2O (VOM-21H)
— Tritium Chemical Form as a Function of Sweep Gas Composition —

Hidefumi TAKESHITA, Hiroshi YOSHIDA⁺,
Toshimasa KURASAWA, Tomoaki MATSUI⁺⁺
and Hitoshi WATANABE

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

(Received August 12, 1986)

The VOM-21H irradiation test, an experiment of in-situ tritium recovery from sintered Li_2O pellets, has been carried out at the JRR-2 of JAERI. This report focuses on the relationship between tritium chemical form and hydrogen concentration in the sweep gas. The tritium generation rate in the VOM-21H experiment was about 300 $\mu\text{Ci}/\text{min}$. This rate was equivalent to 1 ppm of tritium concentration (as T_2O or T_2) in the sweep gas. Concentrations of deuterium added to the sweep gas were 10, 100 and 1000 ppm. It was found that tritium release enhancement by hydrogen addition to the sweep gas is caused by conversion of tritiated water vapor to tritiated hydrogen gas through the hydrogen isotopic exchange reaction. The relationship between hydrogen concentration and conversion efficiency was consistent with thermodynamic calculation.

Keywords : Fusion Reactor, Blanket, Lithium Oxide, In-Situ Tritium
Recovery, Tritium Release, Tritium Chemical Form, Sweep Gas,
Hydrogen Addition, Isotopic Exchange Reaction

⁺ Department of Thermonuclear Fusion Research, Naka Research Establishment

⁺⁺ Department of Health Physics, Tokai Research Establishment

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 トリチウム放出率測定装置	1
2.2 試料および照射キャプセル	2
2.3 放出トリチウムの水素同位体組成の測定方法	2
3. 実験結果	3
3.1 純ヘリウム・スイープガス	3
3.2 重水素添加ヘリウム・スイープガス	4
4. 考 察	4
4.1 水素同位体交換反応の平衡論的検討	4
(1) 水蒸気の影響	5
(2) 水素の影響	5
4.2 水素同位体交換反応の速度論的検討	6
(1) 転換率と反応速度定数	6
(2) 電離放射線による促進効果	6
(3) 固体表面の触媒作用	7
5. まとめ	7
謝 辞	8
参考文献	9
付録 触媒酸化・吸着法による放出トリチウム成分組成の測定	18

Contents

1. Introduction	1
2. Experiment	1
2.1 Apparatus for In-Situ Tritium Release Measurement	1
2.2 Specimen and Irradiation Capsule	2
2.3 Measurement of Hydrogen Isotopic Composition of Released Tritium	2
3. Results	3
3.1 Pure Helium Sweep Gas	3
3.2 Deuterium-Added Sweep Gas	4
4. Discussion	4
4.1 Thermodynamics of Hydrogen Isotopic Exchange Reaction	4
(1) Effect of Water Vapor	5
(2) Effect of Hydrogen	5
4.2 Kinetics of Hydrogen Isotopic Exchange Reaction	6
(1) Conversion Efficiency and Rate Constant	6
(2) Enhancement by Ionizing Radiations	6
(3) Catalytic effects of Solid Surface	7
5. Summary	7
Acknowledgments	8
References	9
Appendix. Measurement of Chemical Composition of Released Tritium by means of a catalytic oxidation and adsorption method	18

1. はじめに

トリチウムを燃料とする核融合炉ではトリチウムを自己生産する必要がある。トリチウム生産方式としては原研が設計研究を進めている核融合実験炉（FER）をはじめとして各国で固体増殖材を用いた固体ブランケット／ヘリウムスイープガスの組合せによる回収方式が提案されている⁽¹⁻⁴⁾。これに伴って、増殖材の選定およびトリチウム増殖ブランケットの設計研究を進めるために各種リチウムセラミックスの製造、物性、トリチウム放出特性および照射特性に関する開発研究が行われている⁽⁵⁻⁶⁾。

固体増殖材のトリチウム放出特性、即ち増殖されたトリチウムの放出速度および成分組成を明らかにすることは、増殖材の選定および増殖トリチウム回収システムの設計を行う上で非常に重要である。JRR-2を用いた一連の「照射下トリチウム放出実験」は、FER等の核融合実験炉の設計研究に採用されている酸化リチウム（ Li_2O ）の照射下におけるトリチウム放出特性を調べるためのものである⁽⁷⁾。

今回の「照射下トリチウム放出実験（VOM-21H）」では、スイープガスに添加した水素がトリチウム放出を促進する機構を明らかにするために、水素（ D_2 ）の添加濃度をパラメータとして放出トリチウムの成分組成（水蒸気成分と水素ガス成分）および水素ガス成分の水素同位体組成を測定した。その結果、添加水素によるトリチウム放出の促進は水蒸気成分（ T_2O ）が添加水素（ D_2 ）と同位体交換反応によって水素ガス成分（ DT ）に転換されるためであることを明らかにした。

本報告では、スイープガスの水素添加濃度をパラメーターとした場合の放出トリチウムの水素ガス成分の水素同位体組成に関する測定結果を示すとともに、水蒸気成分の水素ガス成分への化学形転換の原因である水素ガスと水蒸気との間の水素同位体交換反応について化学平衡論および反応速度論の両面から検討したのでその結果についても述べる。

2. 実 験

2.1 トリチウム放出率測定装置

照射下トリチウム放出測定装置のフローシートをFig. 1に示す。スイープガスは、ガスボンベ（1次圧 120 kg/cm^2 、2次圧約 1 kg/cm^2 、内容積 47 l ）からモレキュラーシーブ5Aを充填した水分吸着塔を通して供給される。キャプセル入口および出口におけるスイープガス中の水分濃度は、水分モニター（酸化アルミニウム湿度センサー、パナメトリックス製：Sysytem I）により測定した。重水素を添加したスイープガスを供給する場合には、水分吸着塔の手前に設置した触媒酸化塔（触媒： $0.5 \text{ wt \% Pt-A } 1_2\text{O}_3$ 、温度：約 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ）により微量不純物としての酸素を水分に転換し除去した。キャプセルを出たスイープガスは、常時約 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱された配管

1. はじめに

トリチウムを燃料とする核融合炉ではトリチウムを自己生産する必要がある。トリチウム生産方式としては原研が設計研究を進めている核融合実験炉（FER）をはじめとして各国で固体増殖材を用いた固体ブランケット／ヘリウムスイープガスの組合せによる回収方式が提案されている⁽¹⁻⁴⁾。これに伴って、増殖材の選定およびトリチウム増殖ブランケットの設計研究を進めるために各種リチウムセラミックスの製造、物性、トリチウム放出特性および照射特性に関する開発研究が行われている⁽⁵⁻⁶⁾。

固体増殖材のトリチウム放出特性、即ち増殖されたトリチウムの放出速度および成分組成を明らかにすることは、増殖材の選定および増殖トリチウム回収システムの設計を行う上で非常に重要である。JRR-2を用いた一連の「照射下トリチウム放出実験」は、FER等の核融合実験炉の設計研究に採用されている酸化リチウム（ Li_2O ）の照射下におけるトリチウム放出特性を調べるためのものである⁽⁷⁾。

今回の「照射下トリチウム放出実験（VOM-21H）」では、スイープガスに添加した水素がトリチウム放出を促進する機構を明らかにするために、水素（ D_2 ）の添加濃度をパラメータとして放出トリチウムの成分組成（水蒸気成分と水素ガス成分）および水素ガス成分の水素同位体組成を測定した。その結果、添加水素によるトリチウム放出の促進は水蒸気成分（ T_2O ）が添加水素（ D_2 ）と同位体交換反応によって水素ガス成分（ DT ）に転換されるためであることを明らかにした。

本報告では、スイープガスの水素添加濃度をパラメータとした場合の放出トリチウムの水素ガス成分の水素同位体組成に関する測定結果を示すとともに、水蒸気成分の水素ガス成分への化学形転換の原因である水素ガスと水蒸気との間の水素同位体交換反応について化学平衡論および反応速度論の両面から検討したのでその結果についても述べる。

2. 実 験

2.1 トリチウム放出率測定装置

照射下トリチウム放出測定装置のフローシートをFig. 1に示す。スイープガスは、ガスボンベ（1次圧 120 kg/cm^2 、2次圧約 1 kg/cm^2 、内容積 47 l ）からモレキュラーシーブ5Aを充填した水分吸着塔を通して供給される。キャプセル入口および出口におけるスイープガス中の水分濃度は、水分モニター（酸化アルミニウム湿度センサー、パナメトリックス製：Sysytem I）により測定した。重水素を添加したスイープガスを供給する場合には、水分吸着塔の手前に設置した触媒酸化塔（触媒： $0.5 \text{ wt \% Pt-A } \text{I}_2\text{O}_3$ 、温度：約 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ）により微量不純物としての酸素を水分に転換し除去した。キャプセルを出たスイープガスは、常時約 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱された配管

(材質：銅，外径：1/4インチ，長さ：約8m) を経てフードへ至る。フード内の配管温度は常温である。

スイープガスは、水蒸気成分および水素ガス成分（以下それぞれ水成分およびガス成分と略記）の割合を並行して連続的に測定するためフード内で等流量ずつ二つの流路に分岐する。一方の流路では全トリチウム濃度を測定するため水成分を還元塔（RX）で水素ガスへ還元後、また他方の流路ではガス成分のみを測定するためモレキュラーシープ5Aを充填した水分吸着塔（MS）で水成分を捕捉・除去後、それぞれのトリチウム濃度を電離箱（IC）で測定する。電離箱を出たトリチウムを含むスイープガスは合流した後、トリチウム除去系（TR）でトリチウムを除去しスタックへ排出する。

電離箱による測定値を較正および補完するため、スイープガス中のトリチウムを間欠的にサンプラー（TS）で捕集し液体シンチレーションによって測定した。サンプラーには、酸化触媒（0.5 wt % Pt - Al_2O_3 ）を充填した酸化塔（操作温度：約250℃）および水分吸着塔（モレキュラーシープ5A）を用いた。サンプラーによる測定方法および結果については付録で述べる。

ガス成分の水素同位体組成は、分流後のスイープガスから水分吸着塔で水成分を捕捉・除去したのち水素同位体ガス分離カラムと微小容積の電離箱を組み合わせたラジオ・ガスクロマトグラフ（RG）によって測定する。

2.2 試料および照射キャプセル

Fig. 2は、照射キャプセル試料部の概略図である。試料の Li_2O は中空円筒状の焼結ペレット（90%TD，11mmODx5mmIDx5mmH）を3段に重ねたものである。 Li_2O の上下および円周方向は断熱材（酸化ジルコニウム焼結体）で囲まれている。 Li_2O と断熱材の間には両者間の化学反応を避けるために白金スペーサーが挿入されている。また、照射温度を評価するために熱電対（アルメル/クロメル）が上下および円周方向の断熱層に各一本ずつ挿入されている。以上の Li_2O ，断熱材，白金スペーサーおよび熱電対は試料筒（SUS316）に収納され、その上下にスイープガス導管が接続されている。なお、試料筒の容積のうちスイープガスが占める部分は約14ccである。

2.3 放出トリチウムの水素同位体組成の測定方法

ガス成分の水素同位体組成の分析には、放出トリチウムのスイープガス中濃度が1ppm前後と低いのでラジオ・ガスクロマトグラフ法を採用した。本実験における同位体組成測定のプロシーンをFig. 3に示す。本実験装置では電磁弁によってサンプリング用の計量管を通常の測定ライン（図中，メインライン）に接続することができる。すなわち、ガス成分測定ラインへ分流されたスイープガス（50cc/min）は水分吸着塔で水成分を除去された後、電磁弁による切り替えによって八方弁に接続された計量管（10cc）を経て元の測定ラインに戻る。測定では、計量管内のトリチウム濃度が定常になるのを待った後、電磁弁によって計量管を測定ラインから切り離し次に八方弁を切り替えてサンプルガスをキャリアガスで液体窒素温度に保持された分離カラ

ム（柳本製作所製 YANAKO Hydroisopack, stainless steel column 5/6 mm ϕ \times 2 m）へ導く。分離カラムを流出した水素同位体ガスの各成分は順次後段に設置した微小容積の電離箱（測定容積 20 cc，応用技研製）を通過するので，トリチウムを含む水素同位体ガス（HT, DT, T₂）がこの順序で検出される。本実験では，添加水素として重水素（D₂，同位体純度：99.8%）を使用したので実験系内（Li₂O 試料を含む）の不純物水素（H₂，H₂O）の影響を識別することが可能となる。Fig. 4 は測定結果の一例である。Fig. 4 の結果から各水素同位体ガス成分の組成（モル分率）を求める際には，各ピークの大きさがトリチウムの濃度に比例しているため T₂ のピークの大きさは他のピークに比べ同一モル分率に対し 2 倍になることに注意する必要がある。

なお，水成分の水素同位体組成からもガス成分の場合と同様に有用な知見が得られるはずであるが，水素ガスへの還元過程において同位体組成の変化が起こり得ることから今回の実験では測定しなかった。

3. 実験結果

本実験で使用したスイープガス組成は，全 10 サイクルのうち Table 1 に示すように前半 5 サイクルが純ヘリウムそして後半 5 サイクルが主として重水素添加ヘリウムである。このうちガス成分の水素同位体組成の測定は，第 3 サイクル及び第 5 - 10 サイクルで実施した。ガス成分の同位体組成の測定結果を Table 2 に示した。なお，スイープガス組成と放出トリチウムの成分組成の関係については，全般的な放出挙動とあわせて別に報告する予定であるが⁽⁸⁾，水素同位体組成の測定でのサンプリング時におけるガス成分の割合の概略値をトリチウム生成速度に対する比率として Table 2 に示した。

3.1 純ヘリウム・スイープガス

第 3 および第 5 サイクルの結果からわかるようにガス成分の同位体組成では，T₂ と HT が観測され，両者の濃度はほぼ同じであった。この「H」の供給源としては Li₂O 試料中の不純物 OH あるいは第 4 章で述べるようにスイープガス中の不純物水蒸気が考えられる。また，第 9 サイクルの結果で示されるように重水素添加ヘリウム・スイープガス（1000 ppm D₂）を用いた後では，スイープガスを重水素添加ヘリウムから純ヘリウムへ切り替えて 3 日後の測定であるにもかかわらず不純物としての H，D に基づく約 30% の HT とともに約 15% の DT が検出されている。これらの実験事実は，トリチウム放出成分測定においては照射試料，スイープガスを含めた実験系の不純物や実験履歴に基づく混入不純物の影響に対する注意が極めて重要であることを示している。

ム（柳本製作所製 YANAKO Hydroisopack, stainless steel column 5/6 mm ϕ \times 2 m）へ導く。分離カラムを流出した水素同位体ガスの各成分は順次後段に設置した微小容積の電離箱（測定容積 20 cc, 応用技研製）を通過するので、トリチウムを含む水素同位体ガス（HT, DT, T₂）がこの順序で検出される。本実験では、添加水素として重水素（D₂, 同位体純度：99.8%）を使用したので実験系内（Li₂O 試料を含む）の不純物水素（H₂, H₂O）の影響を識別することが可能となる。Fig. 4 は測定結果の一例である。Fig. 4 の結果から各水素同位体ガス成分の組成（モル分率）を求める際には、各ピークの大きさがトリチウムの濃度に比例しているため T₂ のピークの大きさは他のピークに比べ同一モル分率に対し 2 倍になることに注意する必要がある。

なお、水成分の水素同位体組成からもガス成分の場合と同様に有用な知見が得られるはずであるが、水素ガスへの還元過程において同位体組成の変化が起こり得ることから今回の実験では測定しなかった。

3. 実験結果

本実験で使用したスイープガス組成は、全 10 サイクルのうち Table 1 に示すように前半 5 サイクルが純ヘリウムそして後半 5 サイクルが主として重水素添加ヘリウムである。このうちガス成分の水素同位体組成の測定は、第 3 サイクル及び第 5 - 10 サイクルで実施した。ガス成分の同位体組成の測定結果を Table 2 に示した。なお、スイープガス組成と放出トリチウムの成分組成の関係については、全般的な放出挙動とあわせて別に報告する予定であるが⁽⁸⁾、水素同位体組成の測定でのサンプリング時におけるガス成分の割合の概略値をトリチウム生成速度に対する比率として Table 2 に示した。

3.1 純ヘリウム・スイープガス

第 3 および第 5 サイクルの結果からわかるようにガス成分の同位体組成では、T₂ と HT が観測され、両者の濃度はほぼ同じであった。この「H」の供給源としては Li₂O 試料中の不純物 OH あるいは第 4 章で述べるようにスイープガス中の不純物水蒸気が考えられる。また、第 9 サイクルの結果で示されるように重水素添加ヘリウム・スイープガス（1000 ppm D₂）を用いた後では、スイープガスを重水素添加ヘリウムから純ヘリウムへ切り替えて 3 日後の測定であるにもかかわらず不純物としての H, D に基づく約 30% の HT とともに約 15% の DT が検出されている。これらの実験事実は、トリチウム放出成分測定においては照射試料、スイープガスを含めた実験系の不純物や実験履歴に基づく混入不純物の影響に対する注意が極めて重要であることを示している。

3.2 重水素添加ヘリウム・スイープガス

次に同位体組成と重水素濃度の関係を見ると、1000 ppmD₂では第9サイクルの場合を除いて0.5～5%のHTに対しDTが95～99.5%とガス成分の大部分を占めている。純ヘリウムの場合に比べ重水素の添加によってガス成分が大幅に増加しているが、この増加はDTの生成によるものであることが分かる。この結果から、トリチウムの放出（正確には、系からの回収）がスイープガスへ水素を添加することによって促進されるのは主として水成分がガス成分へ転換されるからであり、この転換が添加水素と水成分との間の水素同位体交換反応によるものであると考えることができる。^{*1}なお、第9サイクルにおいて約30%のHTが測定されている。重水素添加に伴うHTの増加は10および100 ppmD₂の場合にも見られているがこれらの理由については現在のところ不明である。

一方、100 ppm D₂ではガス成分の割合は1000 ppm D₂とほぼ同じであるが、ガス成分の同位体組成をみると1000 ppmD₂の場合（第9サイクルを除く）と異なり主成分のDTとともにHTの割合が大きくなっている。この場合、HTの絶対量は純ヘリウム・スイープガスの場合に比べ6倍以上増加している。

さらに重水素の添加濃度を10 ppmまで下げると、100 ppmD₂の場合と同様にDTとHTの割合が大きいたともT₂が検出されている。この場合のT₂の絶対量は純ヘリウム・スイープガスの場合とほぼ同じであるので、10 ppmD₂ではD₂とT₂との間の水素同位体交換反応はあまり起きていないと考えられる。

4. 考 察

4.1 水素同位体交換反応の平衡論的検討

放出トリチウムの成分組成およびガス成分の同位体組成の分析結果においてスイープガス中の添加水素や不純物の影響の観点から重要であるのは次の二点である。

- ① 純ヘリウムをスイープガスとして使用しているにも拘らずT₂と同程度のHTが検出されている。
- ② 重水素の添加によって水成分が大幅に減少し、重水素濃度の増加と共にガス成分ではDTの割合が増加している。

特に、②からはトリチウム水蒸気と添加水素の間の同位体交換反応が放出トリチウムの成分組成や同位体組成に強く影響していることが伺える。そこで以下ではスイープガス中の水蒸気や水素の影響を定量的に評価するために水蒸気-水素間の同位体交換反応について熱力学的考察を行う。

*1 水成分の放出速度は、配管壁等への吸着によってガス成分に比べかなり遅くなることが明らかになっている。（Ref. 15）

3.2 重水素添加ヘリウム・スイープガス

次に同位体組成と重水素濃度の関係を見ると、1000 ppmD₂では第9サイクルの場合を除いて0.5～5%のHTに対しDTが95～99.5%とガス成分の大部分を占めている。純ヘリウムの場合に比べ重水素の添加によってガス成分が大幅に増加しているが、この増加はDTの生成によるものであることが分かる。この結果から、トリチウムの放出（正確には、系からの回収）がスイープガスへ水素を添加することによって促進されるのは主として水成分がガス成分へ転換されるからであり、この転換が添加水素と水成分との間の水素同位体交換反応によるものであると考えることができる。^{*1}なお、第9サイクルにおいて約30%のHTが測定されている。重水素添加に伴うHTの増加は10および100 ppmD₂の場合にも見られているがこれらの理由については現在のところ不明である。

一方、100 ppm D₂ではガス成分の割合は1000 ppm D₂とほぼ同じであるが、ガス成分の同位体組成をみると1000 ppmD₂の場合（第9サイクルを除く）と異なり主成分のDTとともにHTの割合が大きくなっている。この場合、HTの絶対量は純ヘリウム・スイープガスの場合に比べ6倍以上増加している。

さらに重水素の添加濃度を10 ppmまで下げると、100 ppmD₂の場合と同様にDTとHTの割合が大きいたともT₂が検出されている。この場合のT₂の絶対量は純ヘリウム・スイープガスの場合とほぼ同じであるので、10 ppmD₂ではD₂とT₂との間の水素同位体交換反応はあまり起きていないと考えられる。

4. 考 察

4.1 水素同位体交換反応の平衡論的検討

放出トリチウムの成分組成およびガス成分の同位体組成の分析結果においてスイープガス中の添加水素や不純物の影響の観点から重要であるのは次の二点である。

- ① 純ヘリウムをスイープガスとして使用しているにも拘らずT₂と同程度のHTが検出されている。
- ② 重水素の添加によって水成分が大幅に減少し、重水素濃度の増加と共にガス成分ではDTの割合が増加している。

特に、②からはトリチウム水蒸気と添加水素の間の同位体交換反応が放出トリチウムの成分組成や同位体組成に強く影響していることが伺える。そこで以下ではスイープガス中の水蒸気や水素の影響を定量的に評価するために水蒸気-水素間の同位体交換反応について熱力学的考察を行う。

*1 水成分の放出速度は、配管壁等への吸着によってガス成分に比べかなり遅くなることが明らかになっている。（Ref. 15）

(1) 水蒸気の影響

純ヘリウムをスイープガスとした場合、キャプセルへ供給されるスイープガスはモレキュラーシーブを充填した水分吸着塔で 0.1 ppm 以下の水分濃度に除湿している。しかし、スイープガス配管内壁から脱離した水分が不純物水蒸気としてキャプセルへ供給されることが考えられる。特に試料筒近傍は照射時に温度が上昇するので原子炉起動時等の実験開始当初は水分の発生量が多いものと考えられる。計算にあたって、 Li_2O から放出されるトリチウムの成分組成について

(i) T_2 100%

(ii) T_2 10%, T_2O 90%

の二つのケースを仮定した。(i)のケースは、不純物水蒸気がトリチウムの放出成分組成に及ぼす効果を明瞭にするために選んだものである。(ii)はこれまでの照射後放出実験によって求められている成分組成の測定結果を基に核融合実験炉 (FER) のブランケット設計研究で用いられている概略の設計値である。ここでは、ガス成分の同位体組成が不純物水蒸気によってどう変わるかをみるために取り上げた。

Fig. 5 は(i)のケースについての計算結果^{*1}を図示したものである。これから今回の実験のようにトリチウムの生成速度が低い場合には僅か 1 ppm 前後の水蒸気によっても成分組成が大きく変化することが分かる。成分組成の測定に当たってはスイープガス中の水分濃度の制御が不可欠であると言える。Fig. 6 はケース(ii)の計算結果である。この図で注目される点は、ガス成分の同位体組成である。水分 (H_2O) の存在によって HT が生成している。このことから、本実験結果にみられたスイープガスが純ヘリウムの場合に検出された HT は、実験系内に存在する不純物としての水分とトリチウムガスの交換反応 ($\text{T}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HT} + \text{HTO}$) により生成した可能性がある。

(2) 水素の影響

Fig. 7 は放出トリチウムの成分組成において T_2O が 100% であるとした場合の添加水素の効果を D_2 および H_2 について計算した結果を示したものである。これより分かるように、 T_2O に対し 1000 倍の濃度の水素を添加すると水成分のガス成分への理論的な転換率は 99.8% 以上となり、水素濃度が 10 倍の場合でも 80 - 90% の転換率に達する。これを実験結果 (Table 2) と比較すると 1000 ppm 添加の場合は良く一致している。一方、10 および 100 ppm 添加の場合には DT とともに HT がかなりの割合を占めるため単純には比較できないが、HT を含めて考えるとやはり平衡転換率との一致は良いと言える。

上述のように実験結果と平衡論的予測が良く一致する場合には、Fig. 7 はブランケットからのトリチウム回収を促進するためにスイープガスに水素を添加する際の添加濃度に対する理論的な目安を与える。たとえば、 H_2 をスイープガスに添加し水成分の 99% をガス成分に転換するには、必要な最小限の添加水素濃度は図からトリチウム水蒸気濃度の約 200 倍となることが分かる。FER ブランケットの設計条件であるトリチウム水蒸気濃度 50 ppm T_2O の場合には約 10000 ppm の濃度の水素を添加する必要がある。

また、Fig. 8 は平衡転換率の温度依存性を示している。これから平衡転換率に対する温度の効果は添加水素濃度に比べ小さいと言える。

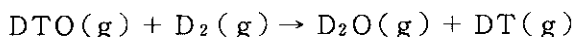
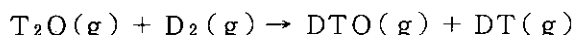
*1 水蒸気-水素間の水素同位体交換反応の平衡定数には、Urey (Ref. 16) の計算値を用いた。

4.2 水素同位体交換反応の速度論的検討

前節で検討した平衡論的予測はそれに関連する個々の同位体交換反応が実験事実を説明するに足る十分な速さの反応速度をもって初めて現実的な意味をもって来る。ここで具体的に取り上げるのは、 T_2-H_2O および $T_2O-H_2(D_2)$ 間の水素同位体の交換反応である。

(1) 転換率と反応速度定数

トリチウム水蒸気と水素（重水素）との間の交換反応は次式で表せる。



重水素過剰の下では、右向きの反応はそれぞれ $T_2O(g)$ および $DTO(g)$ の濃度に比例し、左向きの反応は無視できるものと仮定する。さらに、速度定数 k の同位体効果は無視すると、各成分の濃度の間には次のような式が成立する。

$$[T_2O] + \frac{1}{2}([DTO] + [DT]) = a,$$

$$-\frac{d[T_2O]}{dt} = k[T_2O],$$

$$\frac{d[DTO]}{dt} = k[T_2O] - k[DTO],$$

ここで、 $[]$ は該当成分の時間 t における濃度、 a は T_2O の初期濃度である。上の式を $[DT]$ について解くと、転換率 $r (= [DT]/2a)$ は

$$r = 1 - e^{-kt} - \frac{1}{2}kte^{-kt}$$

となる。転換率のある値に対して k の値を求めるには t の値が必要である。交換反応が試料筒内だけで起きるとするとスイープガスの平均滞留時間から t は約 5 s とおける。そこで 1000 ppm D_2 の場合の実験結果から $r = 0.9$ とすると $kt = 3.27$ 、したがって $k = 0.654 s^{-1}$ が得られる。

一方、水素-水蒸気間の水素同位体の交換反応速度は、普通非常に遅いことが知られている。たとえば、 D_2-H_2O 系では 280 °C で約 19 時間加熱保持しても HD の生成は認められていない⁽⁹⁾。この時の検出限界を 0.1 % と仮定すれば $k \leq 1.5 \times 10^{-8} s^{-1}$ となる。また、山田ら⁽¹⁰⁾ はトリチウムガスと水蒸気の交換反応速度を測定し上記の k に相当する値として 503 °C で $9.64 \times 10^{-5} h^{-1}$ ($2.68 \times 10^{-8} s^{-1}$) という値を報告している。いずれの値も実験事実を説明するには小さ過ぎる。

(2) 電離放射線による促進効果

Yang and Gevantman⁽¹¹⁾ は、水素ガスと水蒸気との間の交換反応に対して β 線及び X 線などの電離放射線が反応を促進する効果があると報告している。トリチウム自身の β 線照射の効果調べるために 0.8 気圧のヘリウムに 30 - 400 ppm の T_2 および 9000 - 30000 ppm の H_2O を含む系で行った常温での測定結果によると HTO の生成速度は水蒸気濃度には無関係でトリ

トリチウム濃度の二乗に比例しその時の速度定数は約 4×10^{-5} mCi/l/day (4.6×10^{-10} s⁻¹)である。この値から本実験条件 (約 2 mCi/l) でのトリチウム自身の β 線照射の効果を評価すると $k = 9 \times 10^{-10}$ s⁻¹ となる。 β 線照射が無視できる場合の常温での速度定数 7.7×10^{-21} s⁻¹ (10) に比べかなり大きくなっているが、これだけで説明するには小さ過ぎる。彼らは、また X線照射の効果についても調べている。この場合、HTOの生成量は X線照射によって大きく増加し、その増加分は X線の吸収線量に比例する。0.76 気圧のアルゴンに 100 ppm の T₂ および 17000 ppm の H₂O を含む系に 680 R/min の線量率で照射した時の測定結果から速度定数として約 2×10^{-5} s⁻¹ という値が得られる。そこで速度定数が線量率に比例するとすれば、JRR-2 の VT 10 照射孔での線量率 (5×10^8 R/h) に対して $k = 0.25$ s⁻¹ となる。実験条件の違いおよびこの数値の導出における仮定の妥当性には問題が残るが、この値は先に求めた実験事実を説明するのに必要な k の値 (0.654 s⁻¹) と同程度であり、照射下での同位体交換反応では r 線場の寄与が次節で述べる固体表面の触媒作用とともに重要であることが分かる。

(3) 固体表面の触媒作用

前節では交換反応を気相均一反応の観点から見てきた。しかし、照射キャプセルの試料筒ではスイープガスは種々の金属材料やセラミックス材料と接触している。これらの固体物質の表面を介した交換反応にも注意を払う必要がある。スペーサーに用いられている白金は水素-水蒸気間の水素同位体の交換反応における触媒として用いられているものである (12)。また、酸化物、塩化物、硫酸塩および炭酸塩などが水素-水蒸気間の水素同位体の交換反応に対する触媒効果を有することが知られている (13)。Table 3 は Bond (13) の測定結果を示したものである。

さらに、水素ガスと酸化物表面の水酸基との間の同位体交換反応についても知られている。たとえば、アルミナを 150 °C で 10 分間重水素の雰囲気下に置くと 9 ないし 30 % の OH 基が交換されるという (14)。一方、Li₂O においても照射下で Li₂O 中に生成したトリチウムが T₂O として放出される際の素過程としてあるいは T₂O の化学吸着の結果として表面水酸基 OT が形成されることから、このような表面水酸基を介した同位体交換反応は、電離放射線の効果とともに本実験結果を検討するうえで重要であると考えられる。

5. ま と め

スイープガス組成と放出トリチウムの水素ガス成分の水素同位体組成の関係について得られた実験結果およびその解析結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 純ヘリウム・スイープガスの場合、ガス成分の同位体組成は、重水素添加ヘリウム・スイープガスの使用前では、T₂ と同程度の HT が観測され、重水素添加後では HT のほかに DT が検出された。
- (2) 同位体組成と重水素濃度の関係では、重水素濃度が増加するにつれてガス成分では DT の割合が増加する。10 ppmD₂ では、T₂、DT および HT が検出されているが、100 ppmD₂ では DT と HT、1000 ppmD₂ ではほぼ DT のみになる。

(3) スイープガスへの水素添加によってトリチウムの回収が促進されるのは、放出トリチウムの水蒸気成分が添加水素との同位体交換反応によってガス成分へ転換されるためと考えられる。

(4) 水素添加スイープガス時の放出トリチウムの水素ガス成分の割合は水蒸気-水素間の水素同位体交換反応に対して熱力学的に予想される値とほぼ一致し、交換反応の速度論的検討から原子炉内の γ 線および酸化リチウムを含む固体表面の触媒作用によって交換反応が促進されていると考えられる。

なお、今回の実験のように生成されるトリチウムの濃度が僅か1 ppm程度と低い場合には、スイープガス中のppmオーダーの微量の水蒸気や水素などの不純物も回収されるトリチウムの成分組成に大きな影響を与える。したがって、今後純ヘリウム・スイープガス時のトリチウムの成分組成を調べる際にはスイープガス中の不純物（水蒸気、水素、酸素）濃度をトリチウムの生成濃度に比べ十分に低く抑える必要がある。

謝 辞

今回の照射下トリチウム放出試験は、JRR-2において10サイクル、約10ヶ月にわたって実施された。照射試料は、燃料物性研究室の高橋正氏より提供を受けた。照射キャプセルの設計製作については研究炉利用課および工作工場の方々の協力を得た。照射試験の実施に当たっては、JRR-2管理課、研究炉利用課第3係および放射線管理第2課研究炉管理第1係の多くの方々の協力を得た。

また、本試験計画の遂行にあたって、核融合研究部トリチウム技術研究室の成瀬雄二室長、燃料工学部岩本多実前部長および近藤達男部長から激励と御支援を頂いた。

なお、本報告書の内容および表現についてアイソトープ部工藤博司主任研究員から有益な御助言を頂いた。

本報告書の作成にあたり、ここに関係者各位に感謝する。

- (3) スイープガスへの水素添加によってトリチウムの回収が促進されるのは、放出トリチウムの水蒸気成分が添加水素との同位体交換反応によってガス成分へ転換されるためと考えられる。
- (4) 水素添加スイープガス時の放出トリチウムの水素ガス成分の割合は水蒸気-水素間の水素同位体交換反応に対して熱力学的に予想される値とほぼ一致し、交換反応の速度論的検討から原子炉内の γ 線および酸化リチウムを含む固体表面の触媒作用によって交換反応が促進されていると考えられる。

なお、今回の実験のように生成されるトリチウムの濃度が僅か1 ppm程度と低い場合には、スイープガス中の ppm オーダーの微量の水蒸気や水素などの不純物も回収されるトリチウムの成分組成に大きな影響を与える。したがって、今後純ヘリウム・スイープガス時のトリチウムの成分組成を調べる際にはスイープガス中の不純物（水蒸気、水素、酸素）濃度をトリチウムの生成濃度に比べ十分に低く抑える必要がある。

謝 辞

今回の照射下トリチウム放出試験は、JRR-2において10サイクル、約10ヶ月にわたって実施された。照射試料は、燃料物性研究室の高橋正氏より提供を受けた。照射キャプセルの設計製作については研究炉利用課および工作工場の方々の協力を得た。照射試験の実施に当たっては、JRR-2管理課、研究炉利用課第3係および放射線管理第2課研究炉管理第1係の多くの方々の協力を得た。

また、本試験計画の遂行にあたって、核融合研究部トリチウム技術研究室の成瀬雄二室長、燃料工学部岩本多実前部長および近藤達男部長から激励と御支援を頂いた。

なお、本報告書の内容および表現についてアイソトープ部工藤博司主任研究員から有益な御助言を頂いた。

本報告書の作成にあたり、ここに関係者各位に感謝する。

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, "核融合実験炉(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) 倉沢利昌 他, "酸化リチウムの照射下トリチウム放出試験-トリチウム放出挙動-, " JAERI-M 84-087 (1984)
- (8) 倉沢利昌, 私信
- (9) R.F. Firestone, "The Radiation Chemistry of Water Vapor. The Indirect effect on Deuterium and the Exchange of D-Atoms with Water Molecules," J. Am. Chem. Soc., 79, 5593-5598 (1957).
- (10) 山田孝一, 高野研一, 渡辺 鏝, "トリチウムガスと水蒸気の交換反応," 保健物理 14, 231-235 (1979)
- (11) J.Y. Young and L.H. Gevantman, "Tritium β -Radiation-Induced Isotopic Exchange with Water Vapor," J. Phys. Chem., 68, 3155-3199 (1964).
- (12) 中根良平, 磯村昌平, 清水正巳編, "重水素およびトリチウムの分離", 学会出版センター, 東京(1982)第一章
- (13) W.D. Bond, "Production of Tritium by Contained Nuclear Explosion in Salt : I. Laboratory Studies of Isotopic Exchange of Tritium in the Hydrogen-Water System," ORNL-3334 Part I (1962).
- (14) J.L. Carter et al., "Exchange of Deuterium with the Hydroxyl Group of Alumina," J. Phys. Chem., 69, 3070-3074 (1965).
- (15) 竹下英文 他, "酸化リチウムの照射下トリチウム放出試験 (V) トリチウム放出特性," 日本原子力学会, 昭和59年秋の分科会, 予稿集 F49 (1984).
- (16) H.C. Urey, "The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances," J. Chem. Soc. Part 1, 562-581 (1947).

Table 1 List of Sweep Gas Conditions in the VOM-21H Experiment

Cycle No.	Date	Sweep Gas	Remarks
1	6/ 4 - 6/25	A	
2	6/25 - 7/ 2 7/ 4 - 7/ 6	A	JRR-2 scrambled.
3	7/16 - 7/27	A	
4	10/ 1 - 10/12	A	
5	10/22 - 10/24 10/27 - 11/ 2	A	JRR-2 scrambled. After 11/2 shutdown, 1000 ppmD ₂ was introduced.
6	11/12 - 11/19	D	JRR-2 scrambled.
7	12/ 3 - 12/14	D	
8	1/21 - 2/ 4	B D	1/21 - 1/23 13:32 - 2/ 1 16:30 shutdown
9	2/11 - 2/22	C D C D A	2/11 - 2/12 11:09 - 2/12 15:06 - 2/18 17:54 - 2/19 16:16 - 2/22 16:30 shutdown
10	3/4 - 3/15	D A D E F A F D	3/ 4 - 3/ 9 15:50 - 3/11 17:30 - 3/11 20:06 - 3/12 10:35 - 3/13 16:24 - 3/14 08:55 - 3/14 16:16 - 3/15 16:30 shutdown

A : pure Helium, B : He-10 ppmD₂, C : He-100 ppmD₂ D : He-1000 ppmD₂
E : He-100 ppmO₂, F : He-1000 ppmO₂

Table 2 Isotopic Composition of the Gas Component of Tritium Released from Li_2O as a Function of Hydrogen (D_2) Concentration in the Sweep Gas

D_2 concentration in the sweep gas (ppm)	Reactor cycle No.	Fraction of gas component*1 (%)	Isotopic composition of the gas component		
			HT	DT (mole %)	T_2
no addition	3	8	48	ND*2	52
"	5	4	58	ND	42
"	9	[12]	34	14	52
10	8	[60]	39	55	6
100	9	95	36	64	ND
1000	6	94 - 96	0.5	99.5	ND
"	7	"	2	98	ND
"	8	"	2	98	ND
"	9	"	29	71	ND
"	10	-	5	95	ND

*1 Steady state values except ones in brackets. Fractions were calculated based on the tritium generation rate ($300 \mu\text{Ci}/\text{min}$).

*2 Not detected.

Table 3 Exchange in the Reaction $\text{HTO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HT} + \text{H}_2\text{O}$ with Various Catalysts (Ref. 13)

Temperature : 600°C

Catalyst bed : 1 in. dia, 6 in. deep

Flow rate, moles/min : $\text{H}_2=6.5 \times 10^{-3}$; $\text{H}_2\text{O}=4.5 \times 10^{-4}$
 $\text{HTO}=4.1 \times 10^{-11}$; $\text{He}=9.0 \times 10^{-3}$

Catalyst	Surface Area, m^2/g	% of Equilibrium Exchange* ^a	Catalyst	Surface Area, m^2/g	% of Equilibrium Exchange* ^a
NaCl	0.015	0.65	Al_2O_3	6.7	77
CaCl_2	0.39	6.5	K_2CO_3	0.073	80.5
K_2SO_4	0.007	42.5	CaSO_4	--	54.0
Silica gel	520	44	--	--	--

a : Equilibrium exchange is 90%.

b : Prepared by making plaster of Paris from reagent-grade $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, which was then calcinated 8 hr at 900°C . The product was crushed before use but was not classified in mesh size. The particles were mainly large crystals.

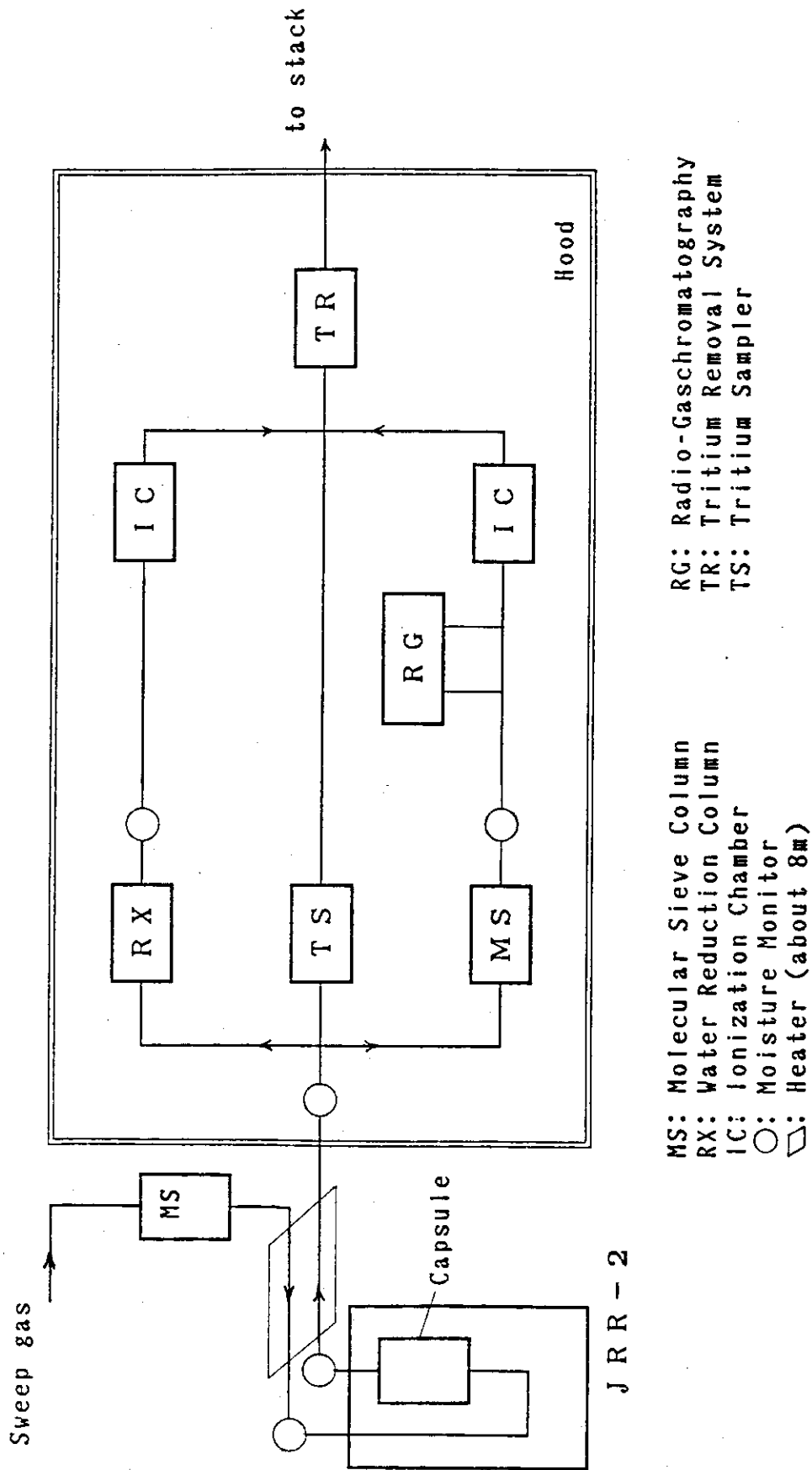


Fig. 1 Flow Diagram of the Apparatus for In-Situ Tritium Recovery Experiment (VOM-21H)

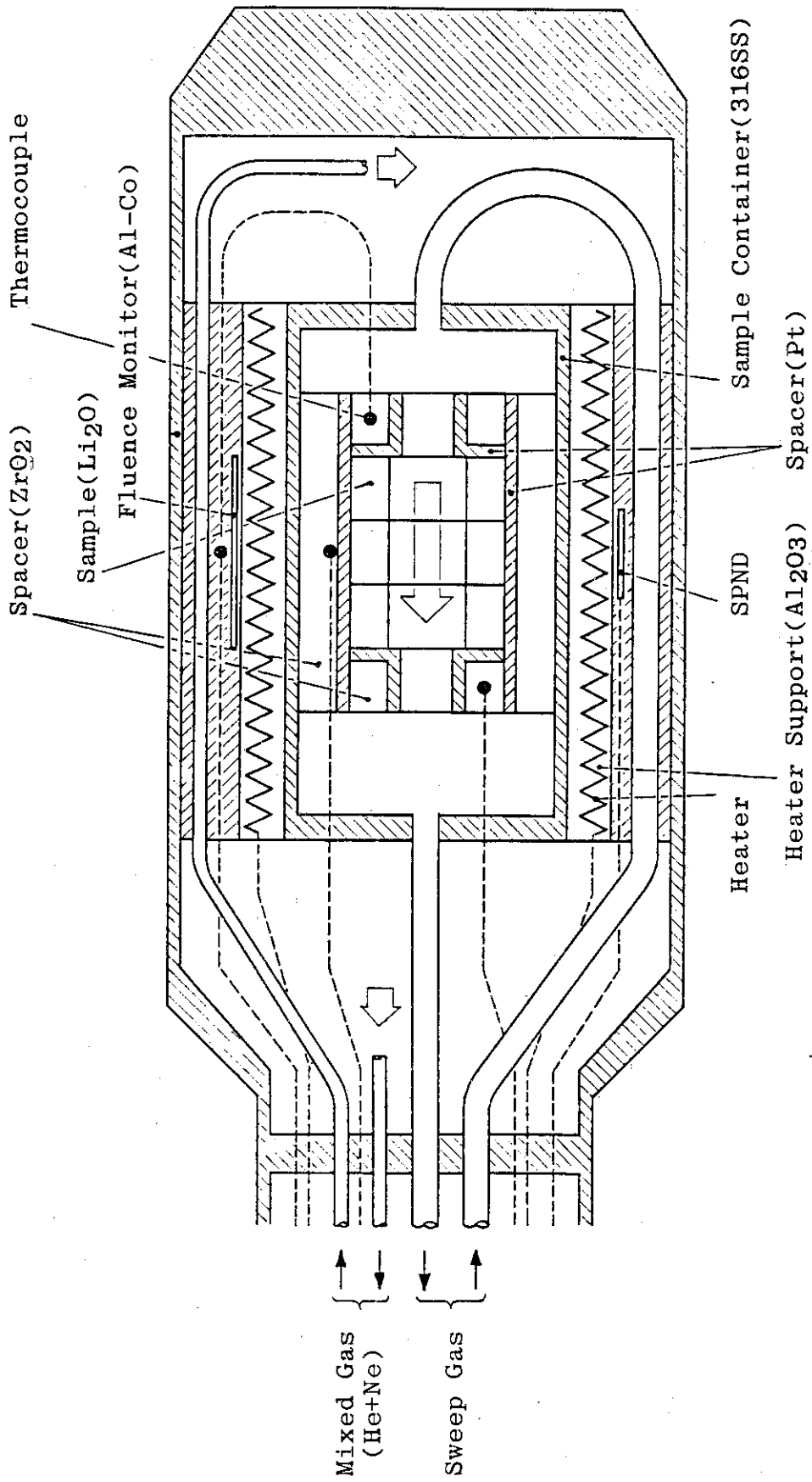


Fig. 2 Schematic Diagram of the VOM-21H Irradiation Capsule

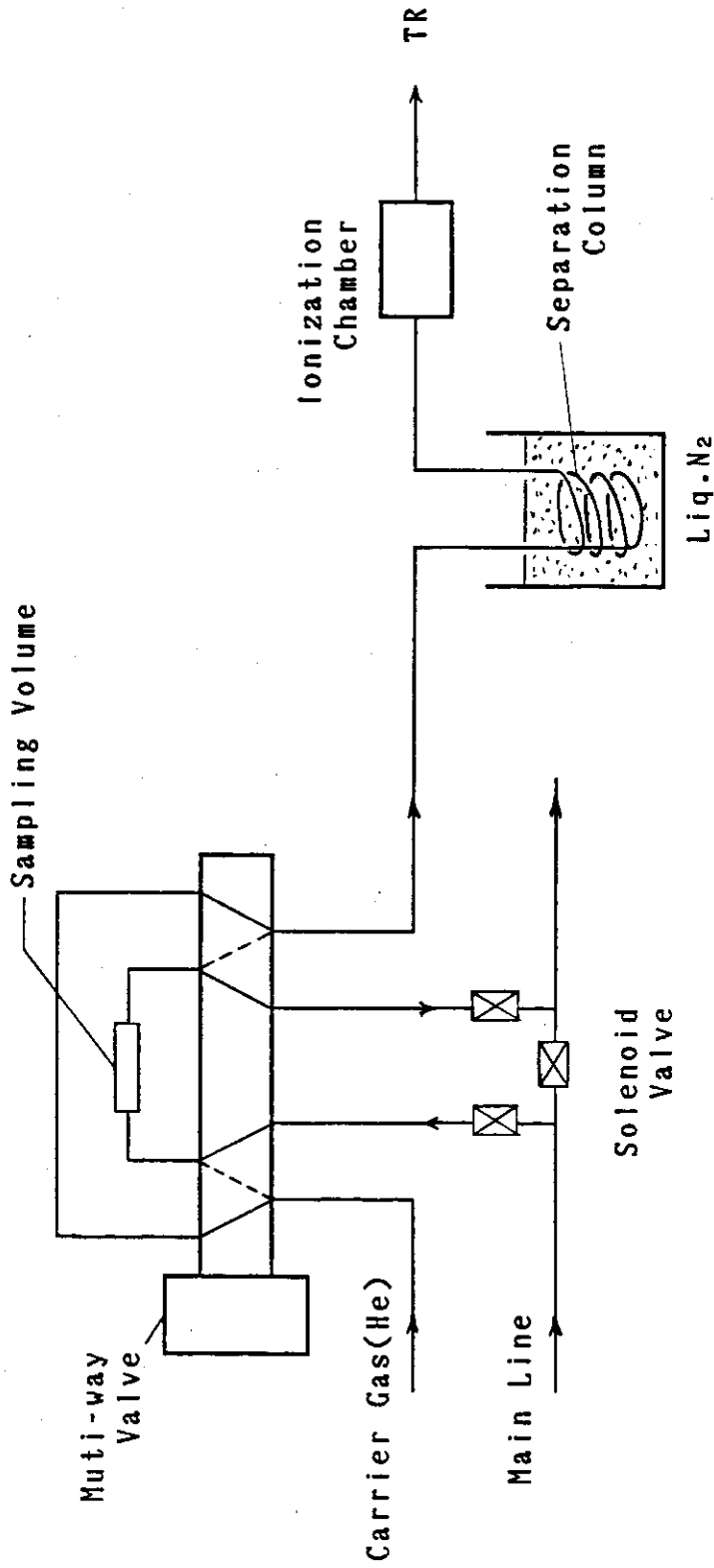


Fig. 3 Flow Sheet of Tritium Isotopic Composition Measurement (VOM-21H)

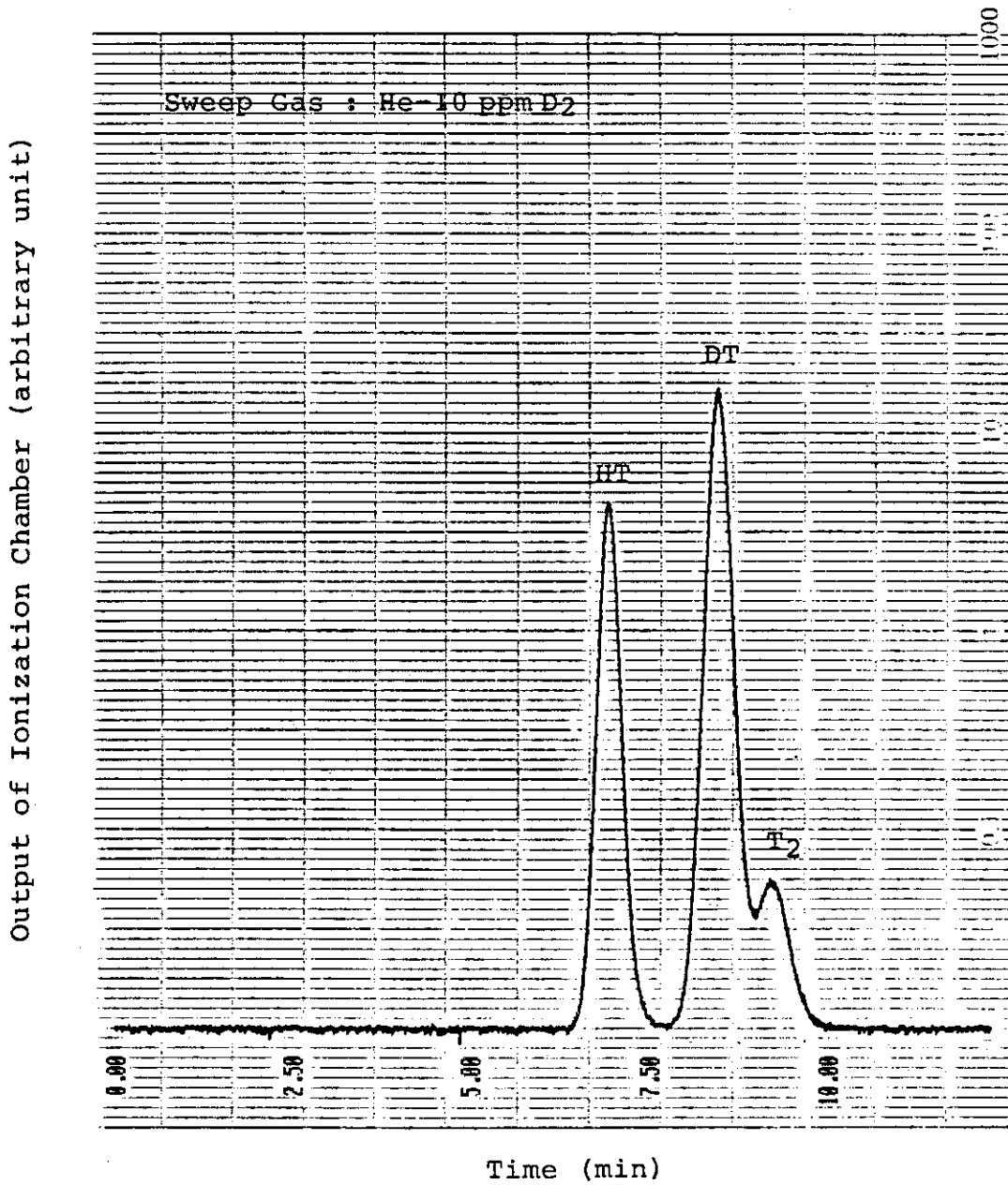


Fig. 4 Typical Result of Tritiated Hydrogen Isotopic Composition Measurement by Radio-Gaschromatograph

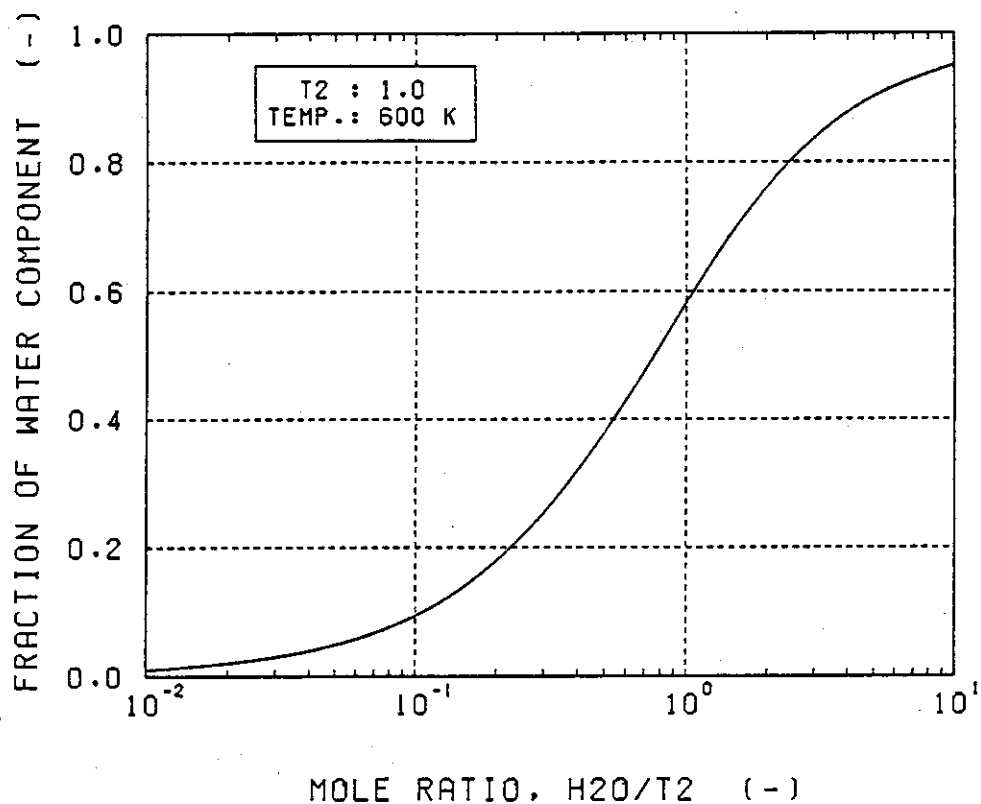


Fig. 5 The Effects of Impurity Water Vapor on Tritium Chemical Composition at 600 K

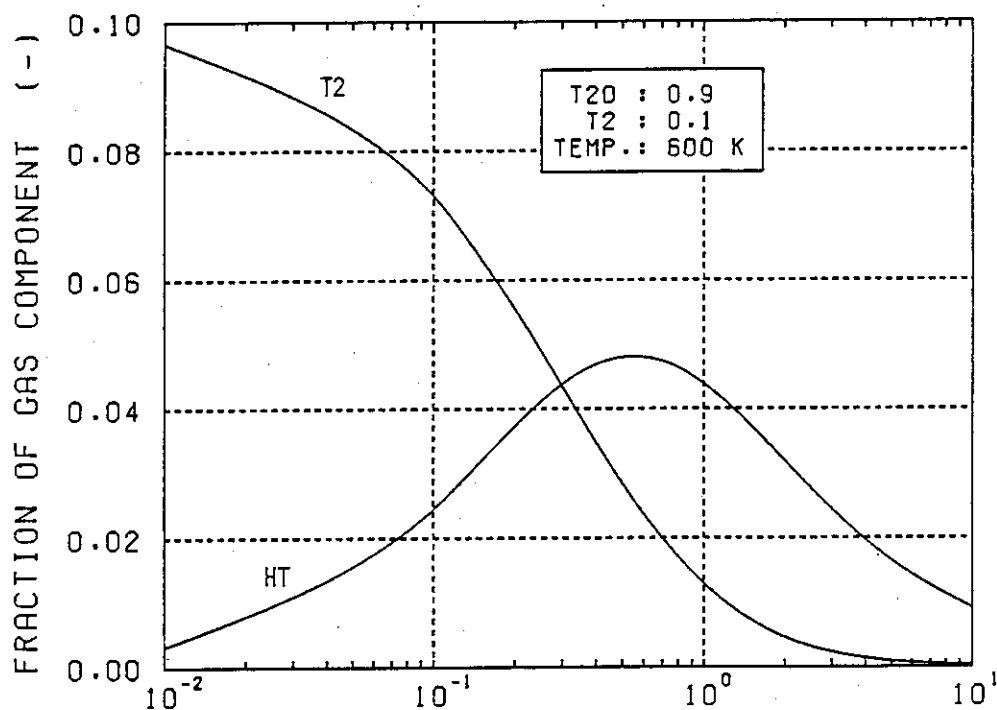


Fig. 6 The Effects of Impurity Water Vapor on Tritium Isotopic Composition at 600 K

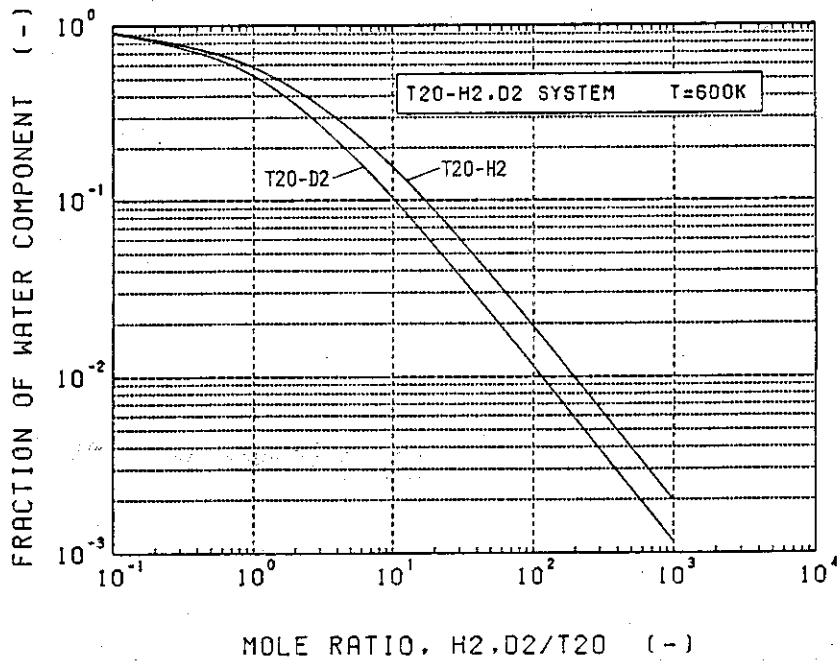


Fig. 7 The Effects of Hydrogen on Tritium Chemical Composition at 600 K

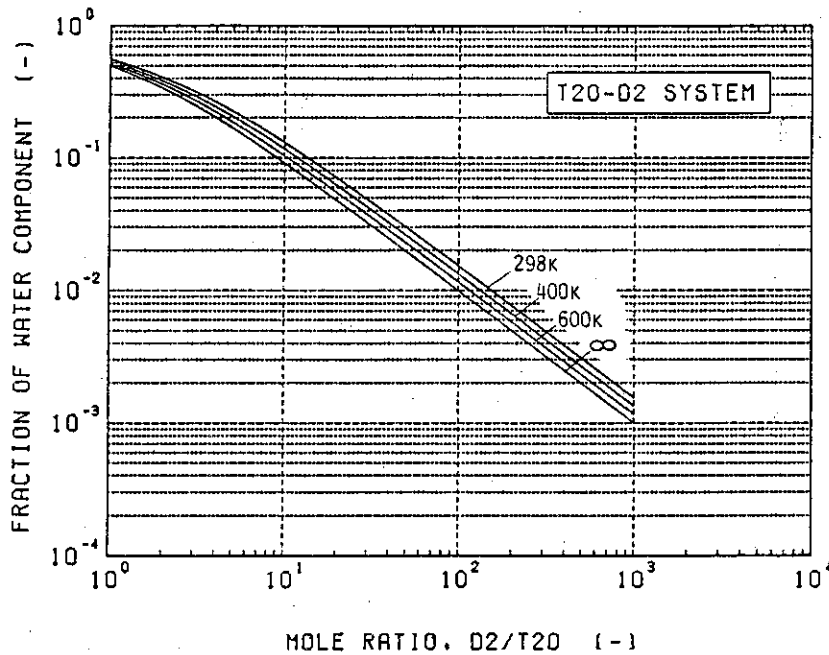


Fig. 8 The Effects of Hydrogen on Tritium Chemical Composition as a Function of Temperature (A curve designated by ∞ corresponds to the condition where the isotopic effect in hydrogen isotopic exchange reactions can be neglected.)

付録．触媒酸化・吸着法による放出トリチウム成分組成の測定

放出トリチウムの成分組成のバッチ方式による測定では、トリチウムの全濃度、水蒸気成分濃度および水素ガス成分濃度をそれぞれ個別に測定する方法を試みた。

全濃度の測定には、Fig. A-1(a)のように触媒酸化塔（5 wt% Pt-Al₂O₃、川崎ファインケミカル社製、3 mm φ球、充填寸法 10 mm φ x 140 mmL、約 6.0 g）および水分吸着塔（モレキュラーシーブ 5A、1/16" ペレット、充填寸法 10 mm φ x 140 mmL、約 10 g）を組み合わせたサンプラーを用いた。ガス成分を酸化するための酸素は、100 cc/min のスイープガスに対して約 30 cc/min の空気を添加することによって供給した。なお、酸化塔温度 200 - 300 °C、スイープガス流量 100 cc/min、サンプリング時間約 1 時間の場合、トリチウム水蒸気の大部分（99.99 - 99.999 %）は酸化触媒に吸着していることが本実験により確認された。

水蒸気成分濃度は、Fig. A-1(b)に示すように水分吸着塔で捕捉し測定した。この場合、水蒸気成分が微量であるとモレキュラーシーブの保有水分（H₂O）とスイープガス中の水素ガス成分との間の同位体交換反応（T₂ + H₂O → HT + HTO）による測定誤差を生じる可能性がある。そのため、本実験では水分吸着塔を二段直列に設置して水素ガス成分のうち同位体交換反応によって取り込まれるトリチウム量を測定した。その結果、ガス成分の取り込みによる誤差は、本実験目的上は無視小であった。

以上の経験を基に、トリチウムの水蒸気成分および水素ガス成分を同時にサンプリングする方法として Fig. A-1(c)のようにモレキュラーシーブおよび酸化触媒を組み合わせたサンプラーを用いることを試み良好な結果を得た。この場合、水蒸気成分はモレキュラーシーブに、水素ガス成分は触媒に捕捉されることになる。

それぞれに捕捉されたトリチウムの定量測定は以下のような手順で行った。まず約 200 ccの水にトリチウムを吸着したモレキュラーシーブあるいは酸化触媒を浸漬する。これを水溶液側にトリチウムが十分浸出する時間だけ置いた後、浸出液（以下原液という）から 0.1 cc ずつ 3 本の液体シンチレーション用の測定試料を作成する。原液のトリチウム濃度が高い場合には、1 cc を採取しこれをさらに水で希釈してこの希釈液から 0.1 cc ずつ 3 本の測定試料を作成する。

以上の方法で測定した結果を Table A-1 に示した。

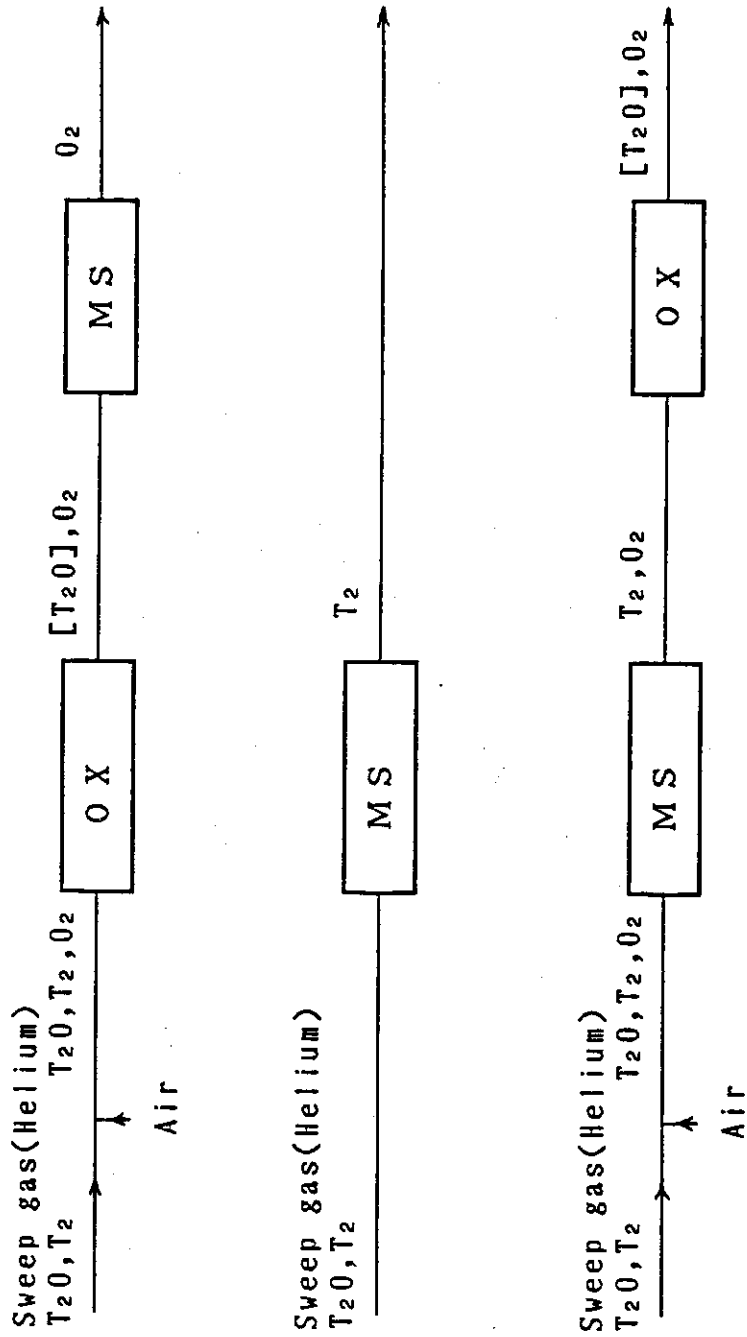
Table A-1 Results of Tritium Chemical Composition Measurements in the VOM-21H Experiment

Irradiation Cycle No.	Sampling		Sweep gas	Tritium flow rate ($\mu\text{Ci}/\text{min}$)		
	No.	Mode		Hydrogen	Water	Total
7	1	b	D	-	11.5	-
	2	a	D	-	-	306.4
	3	a	D	-	-	306.0
	4	b	D	-	14.6	-
	5	a	D	-	-	293.6
	6	b	D	-	14.6	-
8	1	b	D	-	12.9	-
	2	a	D	-	-	295.0
	3	b	D	-	13.6	-
	4	a	D	-	-	297.9
	5	b	D	-	16.9	-
	6	a	D	-	-	301.4
9	1	b	C	-	69.2	-
	2	b	C	-	74.0	-
	3	c	C	194.6	78.6	-
	4	c	A	19.0	318.2	-
10	1	c	C	209.8	37.3	-
	2	c	D	232.0	12.6	-
	3	b	A	-	203.3	-
	4*1	b	A	-	271.0	-

Mode a : OX-MS, b : MS or MS-MS, c : MS-OX (MS--molecular sieve, OX--oxidation catalyst). See more details in the text.

Sweep gas A : pure Helium, C : He-100 ppmD₂, D : 1000 ppmD₂

*1 This sampler was set at the position between the hygrometer (HG-2) and the capsule.



OX: Oxidation Catalyst Column
 MS: Molecular Sieve Column
 [T2O]: trace amount of tritiated water vapor

Fig. A-1 Flow Sheet of Tritium Chemical Composition Measurement