

不活性ガスからの水素同位体の分離と 吸蔵のための金属粒子充填層の研究

深田智、 湊博一、 淵之上克宏
徳永貴一、 西川正史

九州大学工学部応用原子核工学科
〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

A Study of Metal Particle Beds for Separation and Storage of
Hydrogen Isotopes from an Inert Gas Mixture

Satoshi Fukada, Hirokazu Minato, Katsuhiko Fuchinoue,
Kiichi Tokunaga and Masabumi Nishikawa

Separation of hydrogen isotopes from inert gas mixtures is one of the most important issues for the research and development of a fuel cycle of a future fusion reactor. The method of metal particle beds was experimentally investigated for the application to the fuel cycle. Yttrium, zirconium, titanium and some zirconium alloys, e.g. ZrNi, ZrCo, ZrV₂, Zr(V_xFe_{1-x})₂, Zr₃Al₂, were found to be promising materials to have high absorption ability under very low hydrogen isotope concentration. In this report our attention was focused on the prediction of hydrogen absorption rate and impurity effects. A continuous method for hydrogen isotope separation using two hydrogen absorbing alloys was also proposed.

1. 緒言

水素同位体（水素、重水素、三重水素）に関する工業技術は、原子力の分野において将来実現可能性の高い核融合炉の開発に必須であり、燃料の重水素や三重水素（トリチウム）の注入・回収・分離・循環・生成を基本とした核融合炉燃料サイクルを確立する上で必要な操作である。図1は電気出力1000MWの核融合炉の予想されるトリチウムの流れ図である。炉心プラズマに1日当り500gのトリチウムと重水素の混合ガスが注入（Injection）されるが、5%程度の反応率のため大部分のトリチウムはその反応生成物（ヘリウム）や炉壁から放出される不純物（炭素、酸素、窒素の化合物）と共に排気（Exhaust）され、必要な精製（Purification）、同位体分離（Isotope separation）、貯蔵（Tritium storage）、燃料調合（Fuel management）の順に処理された後再注入される。トリチウムは天然にほとんど存在しないので、ブランケット（Blanket）におけるLiの(n,α)反応によって、燃焼とほぼ同量が生成され自給される。生成されたトリチウムはスイィ

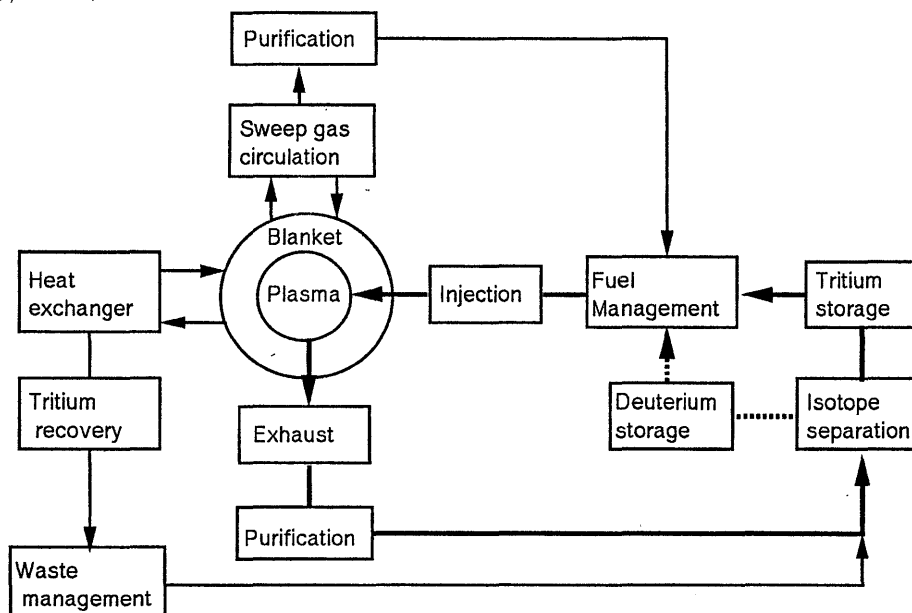


図1 代表的な核融合炉のトリチウムの流れ図

ープガス（通常ヘリウム）でブランケットからはき出され（Sweep gas circulation）、精製（Purification）、燃料調合の後注入される。その他、エネルギーを取り出し利用するための熱交換器（Heat exchanger）の配管を通してトリチウムが環境に漏洩するのを防止するため、冷却系からトリチウム回収（Tritium recovery）も必要な操作である。現在、水素吸蔵金属・合金は、燃料サイクルの水素同位体貯蔵、燃料排ガスからのトリチウム回収、ブランケットスイープガスからのトリチウム回収への使用が計画されている。しかし環境中のトリチウムガス濃度の規制値は 0.074Bq/cc で、これを大気圧下のトリチウム分圧に変換すると $7.8 \times 10^{-8}\text{Pa}$ （濃度で $0.78 \times 10^{-6}\text{ppm}$ ）となる。従って、もしこの濃度までトリチウムを回収するには、水素エネルギー関係で注目している水素分圧よりはるかに小さい水素同位体濃度における操作が要求される。

一方水素エネルギー工学の分野においては、金属水素化物は電気・熱・機械・化学の各エネルギー間の相互変換を可能にすることから、多くの分野（例えば、燃料電池・冷暖房システム・水素自動車・アクチュエーター・センサー等）への応用が期待されている。いま研究・開発への要求あるいは方向性で両者を較べると、いくつかの共通点と相違点が浮かび上がってくる。相違点を挙げると、核融合炉では天然に殆ど存在しない放射性的トリチウムを扱うので、(1)低濃度までの回収のための高い分離性能、(2)操作の確実性と高い予測精度、(3)常温から 700°C 程度までいろいろな温度、流体、不純物混入条件での操作が特に要求される。従って着目する金属にも違いが生じる。前述の濃度領域の平衡圧が期待できる金属に、Y、Sc、Zr、Ti等の金属と、各種Zrの合金が現在考えられている。

金属水素化物への水素吸蔵による分離・精製のための現実的方法として、金属粒子充填層が有望な利用形態の一つである。この方法は金属粒子の細かい粒子、あるいは他の熱緩衝材と混合したものを縦型あるいは横型に充填し、充填塔入口より水素同位体混合ガスを流入させ、必要な吸蔵を行わせる事により水素とそれ

以外の成分に分離しようとするものである。著者らは燃料サイクルに必要な極く低濃度までの回収条件を満足する金属として、Y⁽¹⁻³⁾、Zr⁽⁴⁾、Ti^(5,6)、合金としてZrNi⁽⁷⁾、ZrV₂⁽⁸⁾、Zr(V_xFe_{1-x})₂⁽⁹⁾、ZrCo⁽¹⁰⁾、LaNi_{5-x}Al_x⁽¹¹⁾を取り上げ、その吸蔵と脱離速度を求めてきた。我々は材料科学的な研究指向にとらわれず、プロセス指向あるいは実用操作指向の観点から研究を押し進め未解決の問題を考察してきた。本論文では上記の相違点(問題点)の内、充填層の水素回収速度の高精度の予測、低濃度水素までの回収、不純物被毒に関して得られた結果をまとめ、さらに金属水素化合物は、その同位体効果を利用して水素同位体分離へ適用が可能であるので、その研究に関しても報告する。

2. 充填層での水素吸蔵実験

図2は実験に使用した流通型の金属粒子充填層のフローシートである。塔は石英ガラスあるいはステンレス製である。充填層への水素吸蔵速度の正確な予測と物質移動現象の解明のため、充填層内の質量収支式、金属粒子の物質移動速度式、金属-水素の平衡等温線(PCT曲線)を連立させ数値計算した。ここでは水素吸蔵における発熱の影響を無視している。(水素エネルギー工学ではバルクガス成分

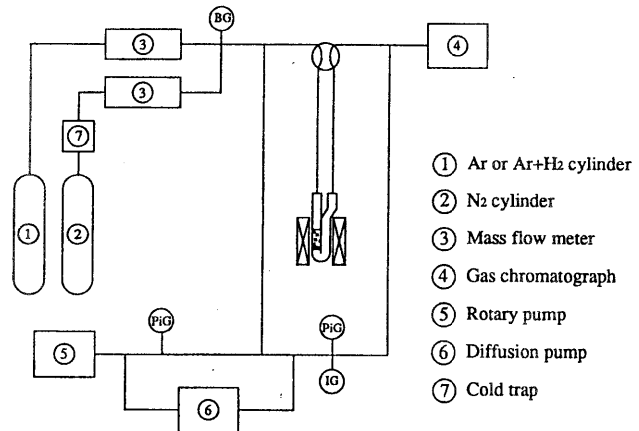


図2 金属粒子充填層実験装置

は水素であるので、発熱は系を支配する要素の一つであるが、低濃度の水素吸蔵を取り扱う場合その影響は無視できる)。解析式は次の通りである。

$$(\partial C / \partial t) + v(\partial C / \partial z) + (\gamma / 2\varepsilon)(\partial q_m / \partial t) = D_L(\partial^2 C / \partial z^2) \quad (1)$$

$$\gamma(\partial q_m / \partial t) = k_{comp}av(C - C_i) = \gamma k_savg(q_i, q_m) \quad (2)$$

$$C_i = f(q_i) \quad (3)$$

ここでcとq_mは流体中の水素濃度と粒子内の平均水素濃度であり、添え字のiは粒子表面濃度に関する値である。係数のε、v、γ、D_L、k_{comp}、k_s、avはそれぞれ充填層の空隙率、充填層内のすきまを流れる速度、充填密度、軸方向混合拡散係数、流体濃度を基準とした流体側物質移動係数、固体側物質移動係数、比表面積である。g(q₁, q_m)は水素化反応の速度式であり、線形推進力近似を用いると、g(q₁, q_m) = q₁ - q_mで表される。

平衡等温線(c_i = f(q₁))は、PCT曲線を数式化する事によって与える。例えば、等温線にプラトーとヒステリシスを持つZrCo-H系について、下記の式で数式化する事ができた。

$$R_g T \ln(P_{H_2} / P_{plat}) - 2R_g T \ln[q(q_s - q_0) / q_0(q_s - q)] = (q - q_s)(a_1 q^3 + a_2 q^2 + a_3 q + a_4) \quad (4)$$

ここでR_gはガス定数(kJ/molK)、qは合金に対する水素の原子比で表した吸蔵量、q_sは飽和吸蔵量、q₀はプラトーの midpointにおける吸蔵量であり、それぞれq_s = 3、q₀ = 1.5である。P_{plat}はプラトー圧力(Pa)であり次式で与えられる。

$$P_{\text{plat}} / (1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}) = \exp[(-78.4 + 0.126T) / R_g T] \quad (5)$$

a_j ($j=1\sim 4$) はPCT曲線から求められる定数であり、次の値が得られた。

$$a_1 = 5.26, \quad a_2 = -15.6, \\ a_3 = 16.8, \quad a_4 = 15.7$$

報告されている実験値⁽¹²⁾と比較した結果を図3に示す。

一方 Zr_3Al_2 のPCT曲線は、平衡線にプラトーを持たず、Sieverts則の成立する低濃度域から飽和吸蔵領域まで連続的に上昇する。このような場合についても経験的に下記の式でPCT曲線が数式化できた。

$$q = q_s K_s P_{H_2}^{0.5} / [q_s^n + (K_s P_{H_2}^{0.5})^n]^{1/n} \quad (6)$$

ここで K_s はSieverts定数であり次式で与えられる。

$$K_s = 4.46 \times 10^{-2} \exp(8400/T) \quad (7) \\ [\text{Pa}^{0.5} \text{ m}^3/\text{kg}]$$

n はPCT曲線と(6)式との比較から求められる定数であり、 Zr_3Al_2 では0.5が最適値であった。報告されている実験値⁽¹³⁾と比較した結果を図4に示す。

(1)~(3)式で解析前に未知なのは、 $k_{\text{comp,av}}$ (ガス側の拡散抵抗と粒子表面における反応速度定数を合成した物質移動容量係数)と $k_{s,av}$ (粒子内の拡散抵抗を表す物質移動容量係数)である。これらの値を実験値と計算値の比較から求めた。

3. Zr系合金の吸蔵特性

試料にそれぞれ適当な温度までの加熱と真空排気を施す事によって活性化した後、実験で得られた充填層出口からの流出水素濃度曲線の例 ($Zr(V_{0.83}Fe_{0.17})_2$ 粒子)

を図5に示す。図の曲線は(1)-(3)式による計算値である。この様に解析結果は出口水素濃度の実験値の変化を正確に再現する事ができた。図の曲線の傾きはいずれも非常に鋭く、特に低濃度域での値はガスクロマトグラフの検出限界 (1 ppm) 以下で良好な水素吸蔵特性を発揮している。同様の1 ppmまでの回収は、 $ZrNi$, ZrV_2 , $ZrCo$, Zr_3Al_2 等によっても達成された。解析と実験との照合より、流出曲

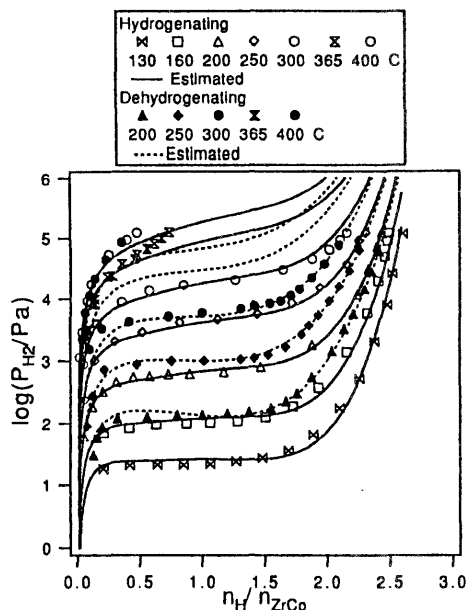


図3 ZrCoの平衡等温線

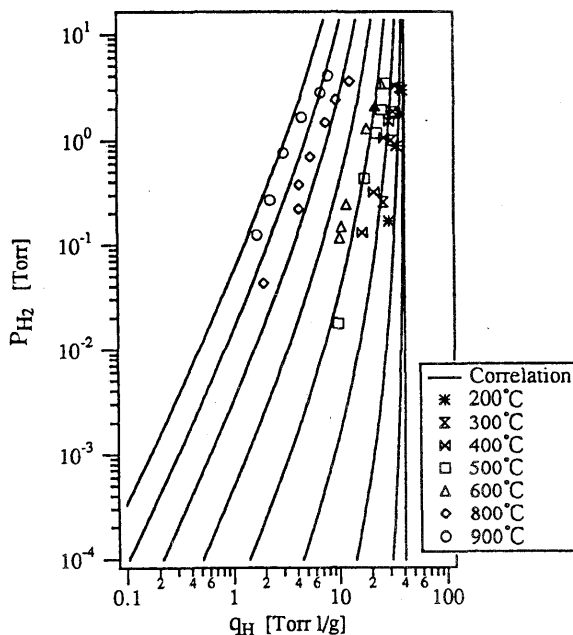


図4 Zr_3Al_2 の平衡等温線

線の初期の部分では、粒子表面の反応過程（すなわち k_{compav} ）に支配され、流出曲線は指数関数的に増加した。そして k_{compav} の増加は流出曲線の立ち上がり部分の傾きの増加を意味する。

図6と7は、いくつかのZr合金で求めた k_{compav} の比較例である。 k_{compav} は水素濃度によらず一定であり、各粒子表面上の反応は一次反応であった。図からZrやVの単体の反応速度より合金化した方が表面反応速度が大きく改善され、またVの一部鉄への置換によりさらに増加した。また合金化したものはすべて常温においても高い水素吸蔵能力を所持する事が見いだされた。これらはいずれもZrと合金化に使用した他の金属との酸化速度の違いから、Zrが酸化されても他の金属が表面に比較的高活性な解離点を生み出す事によって定性的に説明できる。

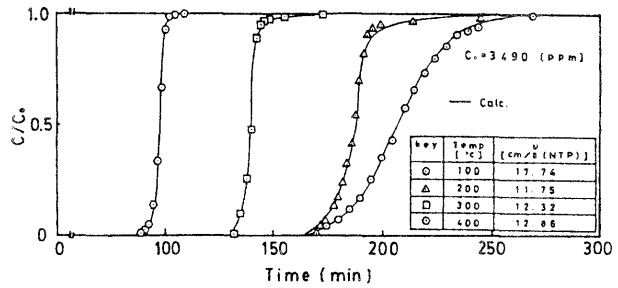


図5 充填層からの水素の流出曲線

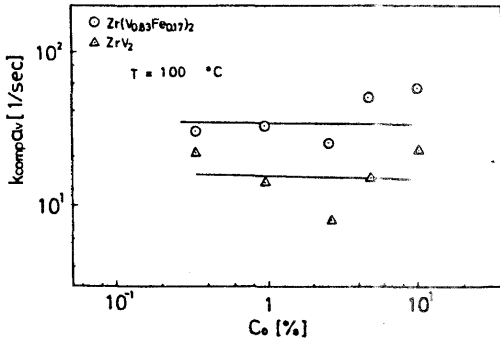


図6 k_{compav} の水素濃度依存性

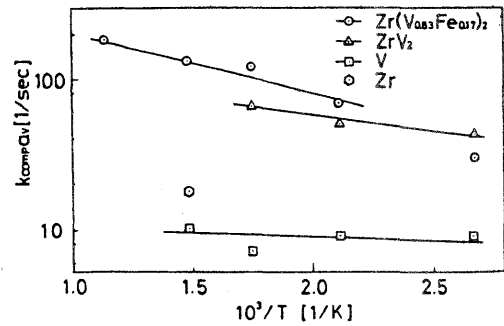


図7 k_{compav} の温度依存性

4. 不純物被毒

不純物耐性は、金属・合金を実際の水素吸蔵に利用する場合重要である。被毒度を定量化するためには被毒していない基準値が必要である。従ってまず、過去かなり水素吸蔵の研究が行われているTiを用いて被毒度を定量化する事を試みた。図8は600°CにおけるTiの水素吸蔵に及ぼす窒素の影響を調べた結果である。図の●は窒素を含まない時の水素の流出曲線で、その他は入口ガスに窒素を含むものである。この様に入口ガスに含まれる窒素濃度の増加によって水素の吸蔵速度（図の $t_E - t_B$ の逆数が吸蔵速度に相当し、 t_E は $C/C_0 =$

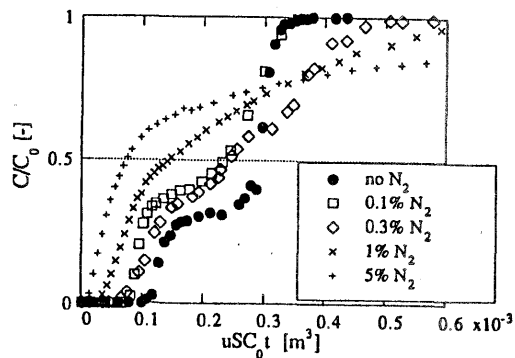


図8 チタンの窒素被毒の影響
(横軸は流入水素量、縦軸は入口水素濃度に対する出口水素濃度の比)

0.9となる時間、 t_B は $C/C_0 = 0.1$ となる時間)が減少するが、吸蔵量への影響は少なかった。

図9は窒素濃度を固定し、各水素濃度と温度をそれぞれ変化させた場合の吸蔵量と吸蔵速度を、それぞれの条件における窒素を含まない場合の値で規格化した結果である。図の○と●は水素の吸蔵速度($t_E - t_B$ の逆数)の被毒度を表し、□と■は水素吸蔵量の被毒度を表す。図より500°C以上で吸蔵量は被毒によってあまり影響を受けないが、400°Cでは充填層形式の一定接触時間ではほとんど水素を吸蔵しない事が分かる。一方吸蔵速度は800°Cから温度の下降と共に水素吸蔵速度が減少し、500°Cで吸蔵速度は窒素を含まない場合に比べて1/5程度まで減少した。X線解析の結果、窒素化物は800°C以上で観察された。従って500°Cにおける吸蔵速度の低下は表面近傍の吸着窒素による水素解離抵抗の増加が主な原因であろう。またこの様なプロットにより水素濃度によらない一般的な被毒曲線が得られる事が見いだせる。被毒現象は過去定性的に理解できても定量的な評価は難しかったが、ここで与えた比較法が定量化に結び付くと考えている。また今後は不純物の被毒の小さく耐久性の高い合金の開発を考えている。

5. 水素同位体分離への応用

金属(合金)水素化物には常温付近で水素吸蔵量が大きく、水素と重水素あるいはトリチウム間の同位体分離係数が比較的大きいものがある。図10は溶離クロマトグラフィによって測定した同位体分離係数の結果を示す。この様にPdの同位体分離係数 α は1以上で水素を優先的に吸蔵し、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ の α は1以下で重水素を優先的に吸蔵する。いま図11に示す様にA塔に水素を比較的吸蔵し易い金属、B塔に重水素(あるいはトリチウム)を比較的吸蔵し易い金属を充填し、各塔で合金-水素系のプラトー領域をはさむ二つの温度で水素同位体の吸蔵と脱離を交互に行うと各塔の同位体効果の違いによ

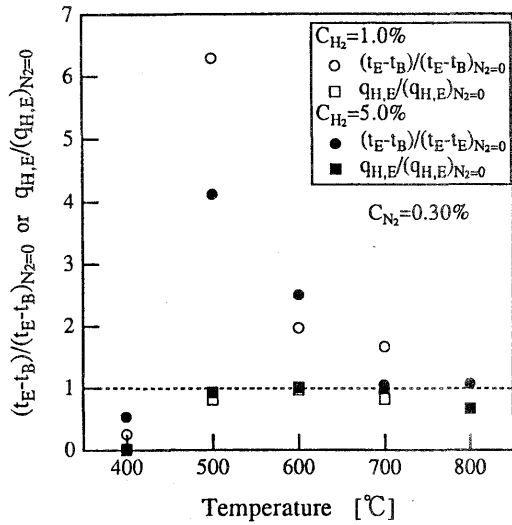


図9 吸蔵量と吸蔵速度の被毒度

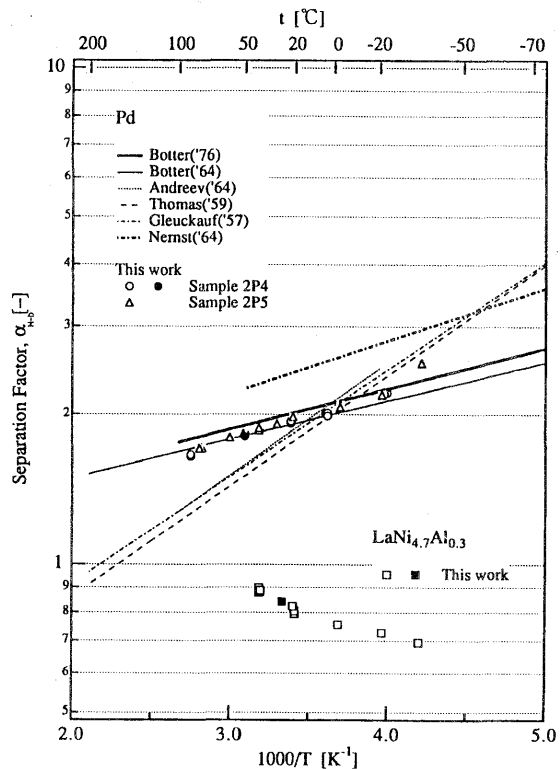


図10 同位体分離係数

って水素同位体が各塔に分配される。

これは自己置換型クロマトグラフィであると同時に、低温吸蔵と高温脱離の各操作時にガスの流れが逆転する間欠向流型の分離操作にもなっている。いま水素と重水素の連続的な同位体分離を行うためには、まず二つの塔の間で全還流操作を行い（予備操作）、各水素同位体の定常濃度分布を塔内に形成した上で、A塔の高温脱離ガスに供給流を加え、併せてB塔に注入し、B塔で重水素の選択的吸蔵を行った上、重水素の減損流をB塔の出口より排出する（過程1）。そして半サイクル後にこの操作を逆向きにし、B塔からの脱離ガスに供給流を加え、濃縮流をA塔の出口より排出する（過程2）。以後過程1と2の操作を繰り返す事によって供給流を間欠的にA塔とB塔の出口から濃縮流と減損流として取り出すことができる。この時塔内を流れるガスは水素化物よりの脱離ガスと供給流のみであるので、不純物混入の可能性は少ない。これまでA塔にPdを、B塔にLaNi_{4.7}Al_{0.3}を充填し、分離実験を行い原理的に濃縮可能であることが認められた⁽¹⁴⁾。

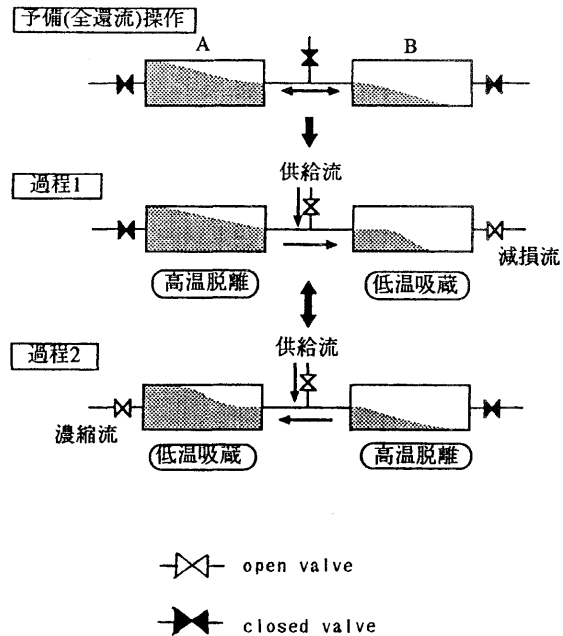


図 1 1 二塔式水素同位体同位体分離

6. 結 言

与えられた金属・合金の粒子充填層の設計に必要な解析計算法を確立した。Zr合金 (ZrCo, ZrNi, ZrV₂, Zr(V_xFe_{1-x})₂, Zr₃Al₂) の充填層は、各操作温度で核融合炉の燃料サイクルに使用するに必要な低いレベルまで水素同位体の回収を行い得る事が分かった。また不純物の被毒度を定量化する方法を見いだす事ができた。しかし、金属や合金の違いによる物質移動係数の評価等、未知の合金性能評価を行える様な習熟したレベルに至るにはなお多くの課題がある。また、二つの水素吸蔵合金の同位体効果の違いを効果的に利用した連続的同位体分離操作が理論と実験で確かめられた。

文 献

- (1) S.Fukada et al.: J. Nucl. Sci. Technol., 25(1988)895
- (2) S.Fukada et al.: J. Chem. Eng. Japan, 24(1991)113
- (3) S.Fukada et al.: J. Nucl. Mater., 171(1990)399
- (4) N.Mitsuishi and S.Fukada: J. Nucl. Mater., 175(1990)209
- (5) S.Fukada et al.: J. Chem. Eng. Japan, 24(1991)609

- (6)S.Fukada et al.: J. Hydrogen Energy, 18(1993)647
- (7)N.Mitsuishi, S.Fukada and N.Tanimura: J. Less-Comm. Met., 123(1986)65
- (8)N.Mitsuishi, S.Fukada et al.: Fus. Eng. Des., 10(1989)343
- (9)N.Mitsuishi, S.Fukada et al.: Proc. 9th Miami Int. Cong. Energy and Env., (1989)275
- (10)S.Fukada et al.: J. Nucl. Sci. Technol., 30(1993)956
- (11)S.Fukada, K.Fuchinoue and M.Nishikawa: J. Alloys Comp., 201(1993)49
- (12)T.Nagasaki et al.: Fusion Technol., 9(1986)506
- (13)C.Boffito, F.Doni and L.Rosai: J. Less-Comm Met., 104(1984)149
- (14)深田智、淵之上克宏、西川正史：日本原子力学会秋期大会要旨集，
(1992)518