

## 二塔式金属水素化物充填層を用いた水素同位体の分離

深田 智、西川 正史

九州大学工学部応用原子核工学科

〒812-81 福岡市東区箱崎 6-1 0-1

E-mail s2858tne@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

### Hydrogen Isotope Separation with Twin-Column Metal Hydride Beds

Satoshi FUKADA and Masabumi NISHIKAWA

Kyushu University, Faculty of Engineering, Department of Nuclear Engineering

6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-81

Palladium and  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  were proved to be promising materials for hydrogen isotope separation from experimental results of the isotope separation factor, the isotope exchange rate constant and the height equivalent to a theoretical plate (HETP). Although the displacement chromatography using a single column packed with Pd particles is an efficient separation method, it could not separate hydrogen isotopes continuously. The twin-column periodically counter-current flowing method developed here was proved to serve a continuous, efficient method for the separation of hydrogen isotope mixtures, experimentally as well as numerically.

**Key words :** Hydrogen Isotope Separation, Periodically Counter-Current Flowing, Packed Bed, Palladium, La-Ni-Al alloy, Metal Hydrides, Displacement Chromatography

#### 1. 緒言

将来の1次エネルギーの選択肢として核融合がある。核融合炉の開発は現在、実験炉の段階をほぼ終え、工学的安全性および経済性追求のための実証炉建設の段階にあるが、今後克服すべき課題も多い。我々は、このうち核融合炉の燃料サイクルの研究をおこなってきた。我々の研究と水素エネルギーシステム学との関連を述べれば、水素取扱い技術に共通点が多いことと、核融合エネルギーを利用した水素生産の可能性を挙げることができる。核融合炉の燃料サイクルは、プラズマ閉じ込め容器からの燃料排気、排気ガスからの水素以外の不純物（主に酸素・炭素・窒素化合物）除去、水素同位体分離、水素同位体貯蔵、燃料供給からなるシステムである。水素エネルギーシステムにおける水素への取り組み方と異なる重要な点として、放射性同位元素のトリチウムを燃料として用いるか、あるいは用

いなくとも、重水素燃焼によって不可避免的にトリチウムが発生するので、外部へのトリチウムのもれがないよう燃料サイクル全体を閉じこめ、安全に取り扱う必要がある、そのため非常に高い回収率と高い実証性のある操作性が必要である点を挙げることができる。

現在水素同位体の分離法には、低温液化蒸留法が高い分離係数のため有望と目されている。しかし冷媒として使用する液体ヘリウムの喪失事故があれば、液化水素の蒸発により系内が高圧になる危険性がある。重水濃縮に利用している他の工業技術として、気液化学交換法、水蒸留法、電気分解法もあるが、トリチウムに比べてトリチウム水は人体への影響が数千倍高く、取り扱いが不便であり、かつ装置が大型となり、燃料サイクルへの使用は期待が薄い。

金属・合金水素化物への水素吸蔵過程は常温・常圧で生じ、また金属・合金の中にはかなり高い同位体分離係数を示すものがある。過去、水素化物の同位体分

分離係数が測定されてきたが、実際の同位体分離にまでおよんでいる研究は少ない。我々は、水素同位体から重水素分離のための二塔式金属粒子充填層の実験と計算をおこなってきており、論文にも発表した。ここではその結果を要約して報告する。

2. 同位体分離係数と同位体交換反応速度定数

着目した金属あるいは合金粒子をカラムに充填し、完全に水素化する。そこに重水素の単位パルスを注入し、続いて水素で追い出し、塔出口濃度をガスクロマトグラフィで測定した。流出濃度の一次モーメントと二次モーメントから H-D 間の同位体分離係数  $\alpha_{HD}$  と同位体交換反応速度定数  $k_r$  を求めた[1,2]。図1が Pd と  $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$  の  $\alpha_{HD}$  の測定結果である。同位体分離係数に関しては、過去別の実験方法で、いくつかの金属や合金について求められており、その結果も合わせて要約すると、水素が8面対中心に入るもの、例えば fcc 金属は、常温付近で水素に高い嗜好性を有し、 $\alpha_{HD}$  が1より高い[3-7]。一方、水素同位体が4面対中心に入る金属(例えば bcc 金属[8])や溶解度の小さいときの  $LaNi_{5-x}Al_x$  や  $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$ [9]は、常温あるいはそれ以下で重水素やトリチウムに高い嗜好性を有する。この様な二種類の合金を利用した同位体分離装置の可能性に我々は着目した。

同位体交換速度定数  $k_r$  は、過去あまり系統的に求められていないが、水素吸蔵合金の表面にニッケルやパ

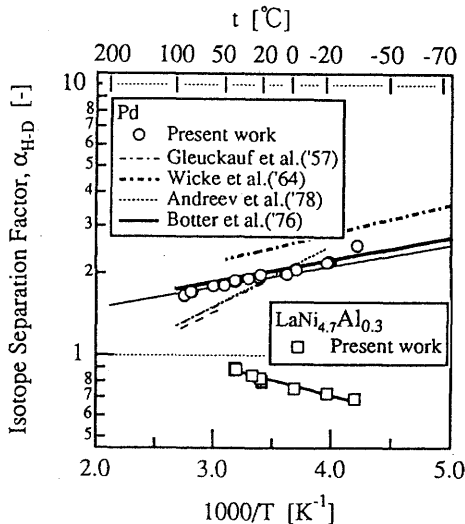


図1 同位体分離係数の温度依存性

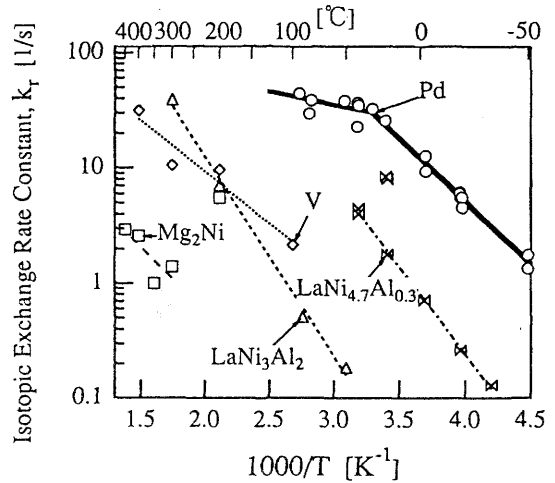


図2 同位体交換速度定数の温度依存性

ラジウム層があれば水素解離速度(あるいは水素吸蔵速度)が飛躍的に増加するという過去の経験にもとづき、これらの金属を含むいくつかの金属・合金の  $k_r$  を求めた結果が図2である。予測通り Pd の  $k_r$  は実験した中で最も大きかった。同じ  $LaNi_{5-x}Al_x$  の合金でも置換率  $x$  が異なると、活性化エネルギーはほぼ同じでも絶対値がかなり違った。これは表面の交換サイトの違いと考えられる。しかし液体窒素温度で測定した比表面積にはたいした違いはなかったので、特別なサイトが同位体交換に寄与しているのかもしれないが、そのあたりは予測でしかない。また Pd も  $0^\circ C$  以下ではガス中の不純物による被毒を受け易く[10]、そのため同位体交換の律速段階も変化した。

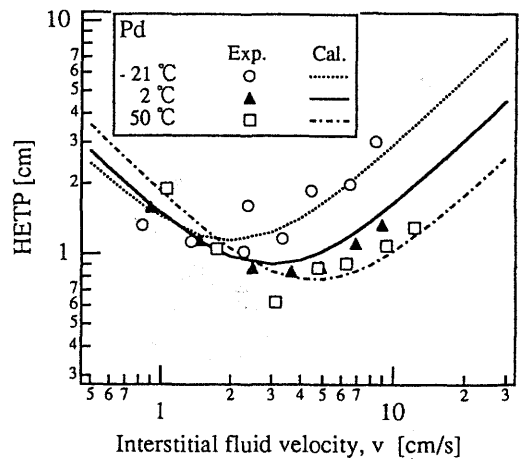


図3 HETP の流速依存性

図3は、Pd 充填層の理論段高さ (HETP) の実験結果と計算結果の比較である。充填層物質移動には軸方向の混合拡散と同位体交換反応が関与し、充填層内を流れるすきま速度  $v$  が小さいとき、軸方向の混合拡散が HETP を支配し、流量が大きいつき同位体交換反応が支配する。うまく  $v$  をとると、HETP を 7 mm 程度にでき、例えば 1 m の充填高さのクロマトグラフィック分離塔で十分な水素同位体分離が可能になる。図3の各線は、解析的に求めた結果であり、実験結果と比較的よく一致している。

3. 単一塔による水素同位体分離実験

単一塔による水素同位体分離法は、非連続操作であるが、高い分離性能を発揮する。図4は Pd による置換クロマトグラフィの実験結果である[11]。置換クロマトグラフィは、完全に脱離した充填層に被分離水素同位体ガスを注入し、その後嗜好性の高いガスで置換し分離するプロセスである。この実験の被分離ガスは水素と重水素の混合ガス（重水素濃度は 54.9%）、置換ガスは水素である。置換によって 100% の濃縮重水素が得られる。図の実線は充填層内の質量収支式と交換反応速度式を連立して求めた結果であり、塔内の流速  $v$  にかかわらず、塔内の濃度変化を良く予測できている。Pd は充填層の中で次々とアルゴンから重水素、水素と嗜好性の高くなる順に置換するので、充填層内の濃度変化は急激となり、分離は良い。欠点是非連続

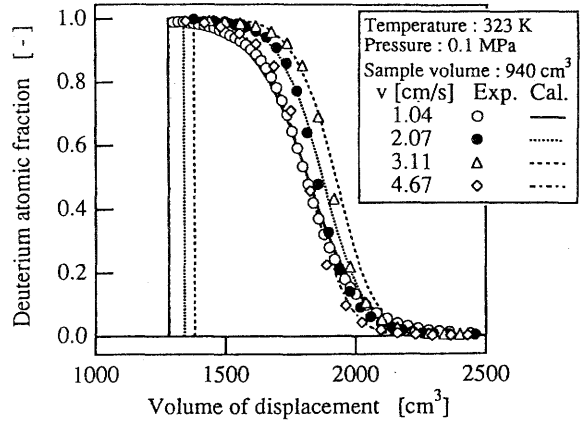


図4 Pd 置換クロマトグラフィ実験

分離ということにある。例えば塔を三塔並列にして、濃度をモニタし、ガスの振り分けをおこなえば、一応連続化することができるが[12]、なお操作が煩雑である。その他 1 塔式の圧カスウィング法も試したが、分離度はそれほど高くなかった[13]。

クロマトグラフィック分離操作の応用例として、米国 Savannah River 研究所の TCAP (Thermal Cycling Absorption Process) [14]が Pd 単一塔に間欠向流方式でガスを流し、半連続的分離に成功しているが、重水素あるいはトリチウムに選択性を有する金属も利用した二塔式にすれば、さらに効率が上がると考えられる。

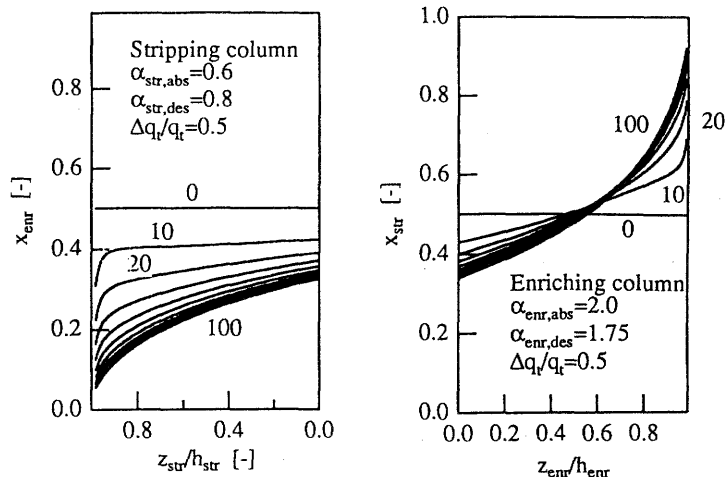


図5 塔内濃度変化のシミュレーション

## 4. 二塔式分離実験と計算結果

そこで水素同位体に対して嗜好性の異なる二つの金属を充填した二塔を直列にし、塔の中間部から一定量の水素同位体混合ガスを供給し、あるときは水素に嗜好性の高い塔（濃縮塔）方向に流し、水素を選択的に吸蔵させ、重水素（あるいはトリチウム）濃縮流を得る（濃縮ステップ）。続く脱離ステップにおいて、重水素（あるいはトリチウム）に嗜好性の高い金属を充填した塔の方向に流し、ガスに分離作用をほどこせば減損流を他端から得る。この様にしてほぼ連続的な分離が可能になる[15]。安定な分離のためには、その前に予備全還流ステップが必要である。この場合の操作を数値シミュレーションした結果が図5である。数10回の吸蔵脱離操作を繰り返すことによって、初期に各塔に均一に分布していた水素同位体を、二つの塔に分離し、二塔間で定常濃度分布を得ることができるとわかる。

図6は濃縮塔にPd粒子、減損塔にLaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>粒子を充填し、全還流条件下で2回の濃縮と減損操作をほどこし、固相内に残ったガスを加熱して追いだしたときの流出ガスの重水素濃度変化である。出口の水素同位体対比から判断して、LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>塔に重水素が濃縮していることが確認できた。今後は繰り返し回数を上げて、定常濃度分布を完成させる予定である。

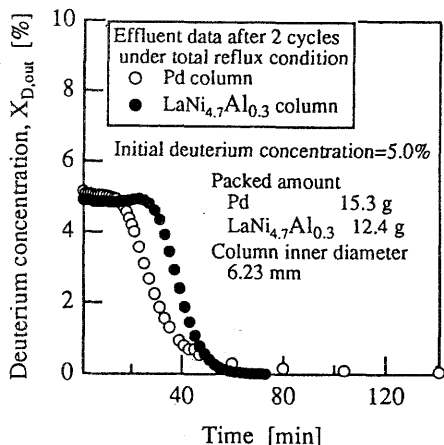


図6 Pd塔とLaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>塔からの流出曲線

## 5. 結 言

同位体分離係数、同位体交換速度、HETP から Pd

とLaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>が有望な水素同位体分離材であることがわかった。まず、置換クロマトグラフィでPdの同位体分離をおこなったところ、水素と重水素の混合物からほぼ100%純度の重水素を分離することができた。置換クロマトグラフィ分離の欠点である非連続性を解消するため、二塔式間欠向流型の同位体分離法を考案し、計算と実験をおこない、分離の可能性を明らかにできた。

## 参考文献

- 1) S.Fukada, H.Matsuo and N.Mitsuishi, J. Nucl. Sci. Technol., 30(1993)171-180.
- 2) S.Fukada, T.Yamasaki, H.Matsuo and N.Mitsuishi, Int. J. Hydrogen Energy, 16(1991)809-813.
- 3) E.Glueckauf and G.P.Kitt, Proc. Int. Symp. on Isotope Separation, (1957)210-215.
- 4) C.O.Thomas and H.A.Smith, J. Phys. Chem., 63 (1959)427.
- 5) E.Wicke and G.Nernst, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 68(1964)224-235.
- 6) F.Botter, I.Gowman, J.L.Hemmerich, B.Hircq, R.Lasser, Fusion Technol., 14 (1988) 562-566.
- 7) B.M.Andreev, A.S.Polevoi and A.N.Perevezentsev, At. Energy, 45(1978)53-58.
- 8) J.J.Reilly and R.H.Wiswall, Jr., Inorg. Chem., 11 (1972) 1691-1696.
- 9) G.Sicking, P.Albers and E.Magomedhekov, J. Less-Comm. Met., 89 (1983) 373.
- 10) S.Fukada, K.Fuchinoue and M.Nishikawa, J. Nucl. Mater., 226 (1995) 311-318.
- 11) S.Fukada, K.Fuchinoue and M.Nishikawa, J. Nucl. Sci. Technol., 32 (1995) 556-564.
- 12) S.Fukada, K.Tokunaga, K.Fuchinoue and M.Nishikawa, The 3rd Korea-Japan Joint Symposium '95 on Hydrogen Energy, Sep.1 (1995).
- 13) S.Fukada and M.Mitsuishi, Int. J. Hydrogen Energy, 18 (1993) 227-230.
- 14) A.S.Horen and N.W.Lee, Fusion Technol., 21 (1992) 282-286.
- 15) S.Fukada, K.Fuchinoue and M.Nishikawa, Fusion Technol., 28 (1995) 608-613.