

吸着脱離法によるトリチウム水の濃縮

環境工学技術系 上松 和義

はじめに

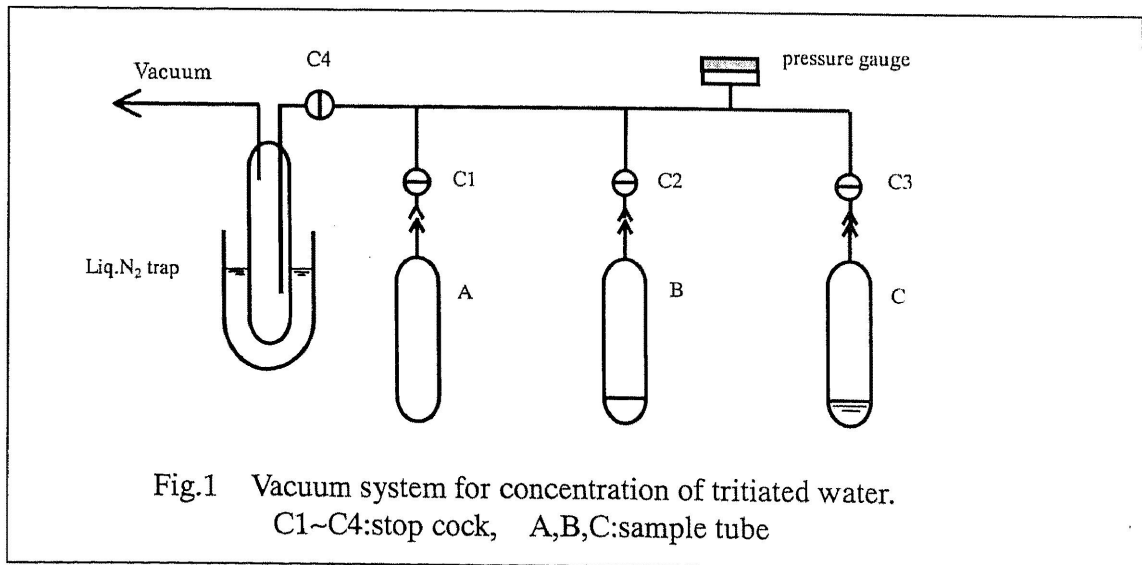
水素の同位体であるトリチウム T (質量数 3) は、最大エネルギー18KeV、平均エネルギー5.7KeV の β 線を放出して ^3He に壊変する半減期 12.3 年の放射性核種である。その発生は、(1)宇宙線成分が大気圏の N_2 や O_2 などに衝突して生成される自然生成、(2)原爆や水爆の核実験によって生成した降下物、(3)原子力発電や核燃料再処理に伴う廃棄物、の3つに大別できる。発生時におけるトリチウムの化学形は T であることが多いが、大気中に放出されると酸化や同位体交換反応により水蒸気あるいは水の形態 HTO に変化する。

環境中に存在するトリチウム濃度はきわめて低いいためその測定にあたっては通常電解濃縮が行われることが多く、筆者は従来より SPE を用いた電解濃縮の研究を行ってきた¹⁾。それに対し、原子力施設から発生するトリチウムは濃度がある程度高く、かつ、大量であるためその分離には高いエネルギー効率求められる。本報告ではこの大量の水処理に向く吸着脱離法に着目し、吸着剤の種類や吸着条件が、トリチウム分離係数に与える影響について調査した。

実験

吸着剤にはモレキュラシーブ (メルク製ビーズ状、ガスクロ工業製ガスクロマトグラフ用 MS3A および MS4A)、シリカゲル (関東化学製カラムクロマトグラフィー用)、および多孔質ガラス (コーニング製バイコールガラス) を用いた。吸着に用いたトリチウム水の濃度は 65KBq cm^{-3} になるようイオン交換水を用いて希釈した。

吸着実験はパイレックスガラス製の真空装置を用いて行った。装置の概略を Fig.1 に示した。三つの着脱可能な試料管 A, B, C とデジタル圧力計からなり、液体窒素トラップを通して真空ポンプにつながっている。各試料管は石英ガラスあるいはパイレックスガラスでできており、必要に応じて -196°C から 1100°C



の間に冷却あるいは加熱できるようになっている。

吸着条件は、25℃、飽和蒸気圧、15hとした。脱離時の圧力は、次に示す脱離圧とトリチウム濃度との関係を調査することにより決定した。Fig.1の試料管AにMS3Aを15g入れ、300℃ 90min加熱排気して吸着水を取り除いた後、コックC1を閉じて室温まで冷却する。試料管Cにはトリチウム水12mlを入れ、液体窒素浴による凍結と真空排気を繰り返して溶存空気を除去しておく。吸着剤の入った試料管Aを液体窒素浴で冷却した後コックC1とC3を開けて試料管C中のトリチウム水の全量を試料管Aに移した。それから試料管Aに25℃のウオーターバスをつけて吸着温度にした。このように、最初に吸着剤と水を冷却・凍結しておくことによって、水が吸着した際の急激な温度上昇を防ぐことができる。25℃で24h放置して吸着平衡を待った後、平衡相対圧が0.8、0.5、0.3あるいは0.1になるまで吸着HTOを回収し、それぞれの放射能濃度を測定した。トリチウムの回収は試料管Bを液体窒素浴で冷却してコックC1とC2を開くことにより行った。最も平衡圧の低い相対圧0.1において吸着しているHTOは吸着剤を300℃に加熱することにより全量を回収した。はじめに用いたHTO濃度に対する脱離HTO濃度を求めた。その結果をFig.2に示す。縦軸の濃縮率は1以上で濃縮効果が現れていることを示している。この吸着剤の場合は相対圧約0.2でほぼ濃縮率が1を示しており、それ以下の相対圧で濃縮効果が現れていることがわかる。この結果を基に、以降の実験では吸着剤に過剰量のHTOを吸着させた後、脱離を行い、濃縮効果が十分現れている相対圧0.04(1mmHg)において吸着しているHTOのトリチウム濃度を測定することから濃縮率を求めた。この、圧力1mmHgを与える温度は-17.6℃であることから、トリチウム回収管Bを-17.6℃に冷却することにより圧力平衡を保った。

濃縮前後のトリチウム水の濃度は所定量のトリチウム水と乳化シンチレーター(PCS, アマシャム製)とを混合し、液体シンチレーションカウンター(アロカ製LSC520)により求めた。吸着剤量、吸着前後のHTO量および液体シンチレーターに混入するHTO量はいずれも電子天秤を用いて 10^{-4} gまで精秤した。

濃縮率の算出は次式により行った。

$$\text{濃縮率} = C_{ads} / C_{des} \quad (1)$$

ここで、 C_{ads} は相対圧0.1で吸着していたトリチウム水の濃度、 C_{des} は相対圧0.1になるまでに脱離したトリチウム水の濃度である。

通常、トリチウムの同位体濃縮を行う場合、その濃縮の程度を表すのに次式で表される分離係数 β が用いられる²⁾。

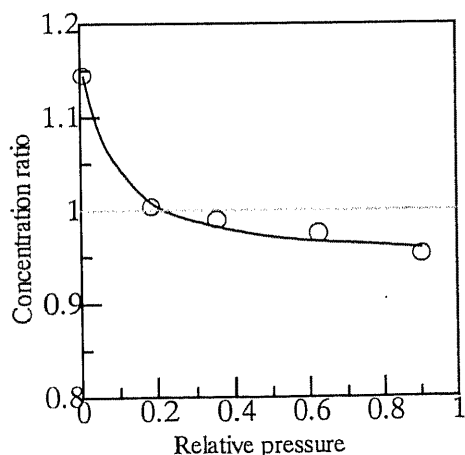


Fig.2 Relation between relative pressure and concentration ratio.

$$V_f / V_0 = [N_f / N_0]^\beta \quad (2)$$

ここで V_0, V_f はそれぞれ濃縮前後のトリチウム水の体積, N_0, N_f はそれぞれ濃縮前後のトリチウム水中のトリチウム原子数である. この関係式では, β は濃縮前後のトリチウム水の体積比, つまり体積濃縮率には依存しない値となり, 濃縮能力を表す目安となる. しかし, 吸着法による濃縮の場合は Fig.1 に見られるように濃縮作用はある吸着平衡圧力以下でおこなうことがわかる. つまり, 体積濃縮率の程度によって分離係数 β が変化することになる. そこで, 今回の実験では, 濃縮の能力を式(1)により求めた濃縮率を用いて比較した.

結果と考察

濃縮実験に先立ち, 各種吸着材の細孔特性を液体窒素温度における窒素ガスの吸着実験により測定した. 吸着等温線を Fig.3 に, 細孔分布曲線を Fig.4 にそれぞれ示した. 吸着等温線の形は BDDT の分類³⁾によればモレキュラシーブはⅡ型, シリカゲルはⅤ型, バイコールガラスはⅣ型にそれぞれ近い形を示した. しかし, モレキュラシーブがⅡ型に近い形を示したのはその細孔直径が約 0.4nm と小さいことによる. つまり, 吸着に用いた窒素分子の直径は約 0.45nm あり, モレキュラシーブの細孔内に入ることができず, 非多孔性個体上への吸着によく見られるⅡ型を示したと考えられ, 本来はⅠ型あるいはバイコールガラスと同様のⅣ型を示すものと考えられる. 同様の理由により Fig.4 の細孔分布においてモレキュラシーブは, 今回の細孔分布曲線には現れていないが半径 0.2nm 以下で大きな値を示すはずである. シリカゲルと多孔質ガラスはほぼ同じ細孔半径 20~25nm 付近に極大を持っているが多孔質ガラスの方がその分布は鋭くなっている.

これらの細孔特性をもつ各種吸着剤を使ってトリチウム水の濃縮実験を行った結果を吸着水量とともに Table 1 に示す. シリカゲルが最も高い濃縮率 1.27 を示し, 多孔質ガラスが最も低い 1.02 を示した. 3 種類のモレキュラシーブはいずれも中間の濃縮率 1.5~1.7 であった. 通常, 吸着法による同位体濃縮の作用は, 同位体間の質量差により吸着脱離速度が異なることや細孔内拡散速度の

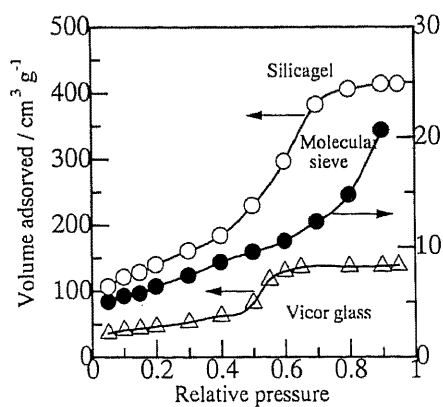


Fig.3 Adsorption isotherms

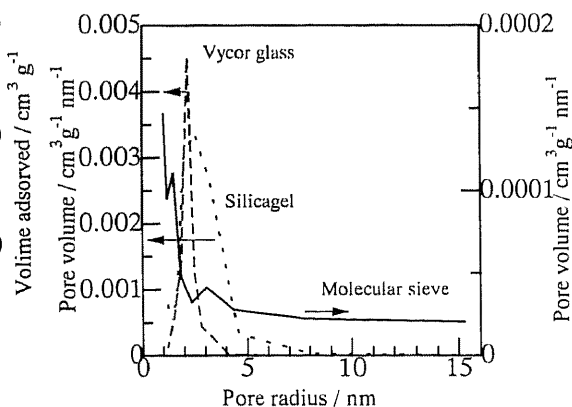


Fig 4 Pore distribution

Table 1 Tritium concentration ratio

Adsorbent	Concentration ratio	Water adsorbed
		g g^{-1}
Molecular sieve	Merk	1.17
	MS3A	1.15
	MS4A	1.17
Vycor glass	1.02	0.0255
Silica gel	1.27	0.0253

違いが考えられている。

モレキュラシーブは基本構造 $\text{Na}_{12}\text{A}_{11}2\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (4A 型の場合) で表わされる A 型ゼオライトであり, AlO_2 , SiO_2 の基本骨格中にカチオンと H_2O を含む構造をとる. この構造における最も狭い通路は酸素八員環で囲まれた直径約 0.4nm のボトルネックであり, H_2O 分子の大きさと同程度の大きさである. このことから, 細孔内の壁面と水分子の間に相互作用が現れ, HTO と H_2O の細孔内拡散速度に差が現れ, 濃縮作用が現れたと思われる。

これに対しバイコールガラスとシリカゲルは共に SiO_2 を基本単位とする非晶質構造を示しており, その細孔分布も共に 20~25nm 付近にピーク持っており大きな違いが見られない. さらに Table 1 に示されているように 25℃, 1mmHg における水の吸着量にもほとんど差が認められず, 両者は似た構造を示しているといえる. それにもかかわらず, シリカゲルのほうが圧倒的に高いトリチウム濃縮率 1.27 を示した. このようにシリカゲルが高い濃縮率を示した原因は, その表面および細孔内に存在するシラノール基 (Si-OH 基) にあるのではないかと推定した. バイコールガラスはその生産過程において 1000℃ 以上で焼結させた高シリカガラスであるためその表面に存在するシラノール基は水の吸着により生成した, 熱的に弱い自由 (孤立) シラノール基であると思われる. それに対しシリカゲルは, 水ガラス (Si(OH)_4) を脱水縮合させて合成したものであり, さらにバイコールガラスと異なり高温での熱履歴を受けていないためその内部には多数のシラノール基が存在していることになる. このような表面を持つシリカゲルに水が吸着した場合, 吸着水とシラノール基との間に水素結合 ($\text{O-H} \cdots \text{O}$) が生じることになる. この水素結合の程度が HTO の方が H_2O よりも強く現れたため同位体効果が現れ, 濃縮作用を示したものである。

そこで, シラノール基の性質を明らかにするため熱処理温度と濃縮率との関係を調べた. その結果を Fig.5 に示す. 熱処理温度が 900℃ 付近まではほぼ一定の濃縮率を示しているが,

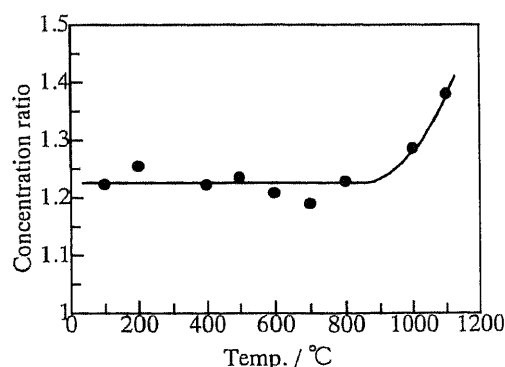


Fig. 5 Relation between treatment temp. and concentration ratio.

1000℃以上で濃縮率が急激に高くなっていることがわかる。これは、高温においても残存しているシラノール基がトリチウム濃縮に大きくかかわっている事を示唆しているといえる。

Nelson らはポリフォスファゼン膜にトリチウム水を透過させることにより HTO を効率よく除去できることを見出し、水素結合が関与していると報告している⁴⁾。また、シリカゲル上には 400℃以上で消失するが水の吸着で回復し、同位元素交換が可能な表面水素結合性シラノール基が存在することが知られている⁵⁾。今回の吸着脱離法によりシリカゲルが示した大きなトリチウム濃縮係数は、このような、同位体効果が大きく働くシラノール基との水素結合に由来していると思われる。今後は、吸着材の熱重量分析、赤外スペクトル、シラノールの化学反応などを調べることによりさらにこの推測を裏付けて行きたい。

この報告は、第 36 回理工学における同位元素研究発表会、1999 年 7 月 5 日において発表した内容の一部である。

参考文献

- 1) 上松 和義, 山崎 寿, 佐藤 峰夫, RADIOISOTOPES, **45**, 375-377(1996).
- 2) R. R. Allen, D. B. Smith, R. L. Otre and D. S. Rawson, Nuclear Instruments and Method **45**, 61-71 (1966).
- 3) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1723(1940).
- 4) D. A. Nelson, J. B. Duncan, G. A. Jansen, S. D. Burton, J. Membr. Sci., **112**, 105(1996).
- 5) 上平 恒 「水の分子工学」講談社(1998).