

# 液体リチウムからの水素同位体の回収に関する研究

前田 泰<sup>\*1</sup>・枝尾 祐希<sup>\*1</sup>・深田 智<sup>\*2</sup>・

(平成19年10月17日 受理)

## Experiment of Recovery of Hydrogen Isotopes from Liquid Li

Yasushi MAEDA, Yuuki EDAO, Satoshi FUKADA

E-mail of corresponding author: yasushi@nucl.kyushu-u.ac.jp

Yttrium could recover hydrogen from Li even at low hydrogen concentrations at 673-773K. In addition, HF treatment was an effective method to remove impurities on Y surface. The recovery of tritium from neutron-irradiated Li by a Y plate was experimentally investigated for tritium removal in a Li loop of a fusion reactor. The Y plate at 673K-773K successfully recovered sub-ppm order of tritium dissolved in Li.

Key words : lithium, hydrogen, tritium, yttrium, recovery, HT, HTO, impurity

### 1. 緒言

核融合エネルギーは固有の安全性を有し、環境負荷が小さく、エネルギーセキュリティに優れるなど将来の基幹エネルギーとして有望視されている<sup>1)</sup>。しかし、燃料サイクル及びトリチウムの放射性の観点から、ブランケット内に発生するトリチウムを連続的かつ効率よく回収するシステムが必要となってくる。ブランケット材の一つとして、液体ブランケットの研究が進められており、本研究では特にリチウムブランケットに焦点を当てた。リチウムはトリチウム増殖率が高く、熱伝導率も大きいため、炉性能の高度化が期待できる<sup>2)</sup>。また国際核融合材料照射施設 (IFMIF) では、核融合材料の加速照射試験のため、D-T 核融合炉より過酷な条件下での中性子照射による材料実験が行われる予定であり、このとき発生するトリチウムを効率よく回収しなければならない。しかし、リチウムのトリチウム溶解度は非常に大きく、トリチウムの環境への漏洩率は小さいが、逆にトリチウム回収は困難である。

回収方法の一つとして、リチウムより水素溶解度

が大きくかつリチウムとの共存性が良いイットリウムゲッターが挙げられる<sup>3)</sup>。勝田らは、リチウム中のトリチウム濃度を 1wppm 以下にするために、553K のイットリウム充填層を提案した<sup>4)</sup>。しかしこの操作温度ではイットリウム表面の不可避的な酸化膜形成のため表面反応抵抗が大きく、トリチウムが回収できない可能性がある。本実験ではイットリウムによるリチウムからの水素回収の可能性を検証することで、リチウムブランケット及びイットリウムゲッター設計のための基礎資料を提供し、現状での IFMIF 設計時の最重要課題を提言することを目的としている。

### 2. 実験

我々は上記の目的を達成するために、以下の考えに基づいて実験を進めた。即ち、

- (1)核融合炉運転時でのイットリウムによるリチウムからの水素回収は有効か
  - (2)イットリウム表面酸化膜の有無がどの程度トリチウム吸蔵に影響を及ぼすか
  - (3)実際の運転条件であるリチウム中 1ppm 以下のトリチウムを、イットリウムで回収実証可能か
- 各々のフェイズにおいて装置を作成し、実験条件を変えて測定を行った。使用したリチウムは

\*1 先端エネルギー理工学専攻修士課程

\*2 先端エネルギー理工学専攻

Aldrich chemical company 社 (純度 99.9%), イットリウムはレアメタリック社 (純度 99.9%、厚さ 0.25mm) のものを用いた。以下にそれぞれの実験手順を示す。

## 2.1 イットリウムによるリチウムからの水素回収実験

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。ガス配管は全て SUS316 である。不純物除去のため、水素側にはモレキュラーシーブ 3A、アルゴン側には Zr-V-Fe サエスゲッター (ST707) をトラップとして用いた。アルゴン雰囲気下の真空置換型グローブボックス内でモリブデン製のるつぼ (ニラコ製、外径 15mm×高さ 15mm×厚さ 1mm、純度 99.95%) にイットリウム単体、リチウム単体、及びリチウムとイットリウム両方を詰め、石英管に入れた。リチウム-イットリウム系ではイットリウムを覆うようにリチウムを詰めることで、直接水素がイットリウムに吸蔵されないようにした。石英管をアルゴングローブボックス内に収めた別の実験装置に取り付け、十分アルゴンパージした後、不純物が検出されないことを確認し、100ppm 水素ガスを 10cc/min で流した。出口の水素濃度をガスクロマトグラフで測定し、リチウムの場合と比較してイットリウムの水素吸蔵速度を求めた。

## 2.2 イットリウム表面酸化膜除去実験

実験装置及び実験に使用したイットリウム及びリチウムは水素回収実験と同様のものを用いた。イットリウムをモリブデンのるつぼに詰める前段階として、表面の酸化膜を除去するために、フッ化水素に浸した。水素回収実験と同様の手順で実験を行った。実験の前後で、イットリウムの表面の酸化膜の状況を調べるために SEM-EDX 分析により表面の定量・定性分析を行った。

## 2.3 リチウム内トリチウム回収実験

ヘリウム雰囲気グローブボックス内で、0.05-0.115g の固体リチウムをポリエチレン容器に封入し、京都大学原子炉照射施設(以下 KUR)において中性子束  $2.75 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$  で 30-150 秒間照射した。照射した試料とイットリウムをモリブデン製のるつぼ (外径 20mm×高さ 30mm×厚さ 1mm) に入れ、実

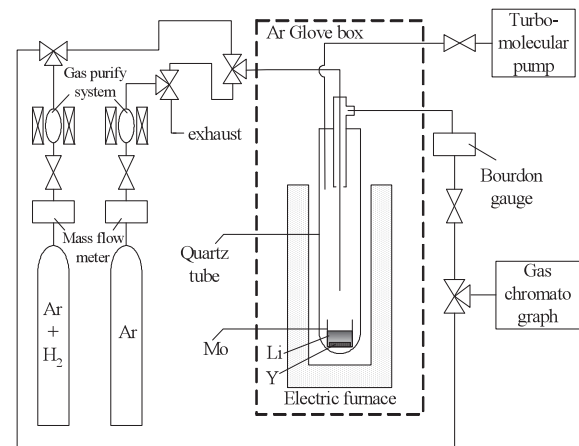


Fig.1 A schematic diagram of Li experiment for T recovery by Y

験装置内のガラス管へ入れ、実験温度まで加熱し、イットリウムにトリチウムを吸蔵させた。実験装置の概略図を Fig.2 に示す。実験後、配管を常温に戻し、るつぼに水を加えリチウムを溶かし、発生した HT 及び HTO を分別回収した。その後、イットリウムをポリエチレン容器に移し替え、46%硝酸で溶かし、発生した HT 及び HTO をバブラーと CuO ヘッドで分別回収した後、各バブラーから 1cc ずつサンプルし、液体シンチレーションカウンターでトリチウム濃度を測定した。実験温度は 573~773K とした。また、イットリウムによるトリチウム回収時間は 6-120 時間とした。

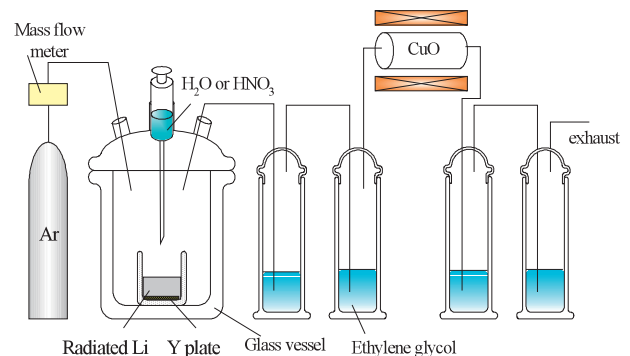


Fig.2 A schematic diagram for tritium analysis of Li and Y

## 3. 結果および考察

773K 及び 673K におけるリチウムのみ、イットリウムのみ及びリチウム-イットリウム系での出口水素濃度を Fig.3 及び Fig.4 に示す。イットリウム単体は 1000ppm アルゴン水素混合ガスで測定したものを、100ppm の場合に換算して比較している。

リチウムのみの場合と比較してリチウム-イットリウム系は出口水素濃度が小さくなっており、水素吸蔵速度が大きく増加している。この吸蔵速度の差はイットリウムによるものと考えられ、673K 以上においてイットリウムはリチウム内の水素を回収できたといえる。

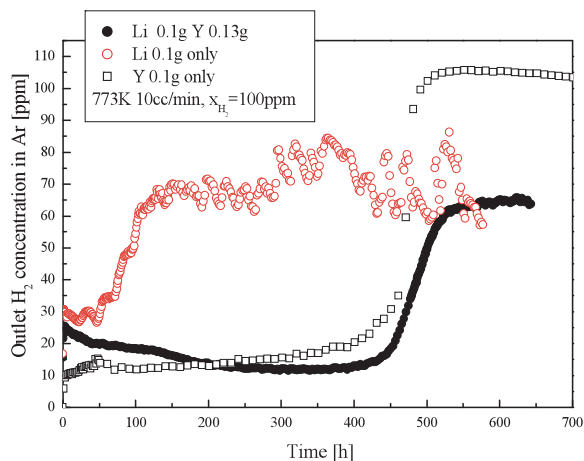


Fig.3 Concentration of hydrogen in Y-Li system at 773K

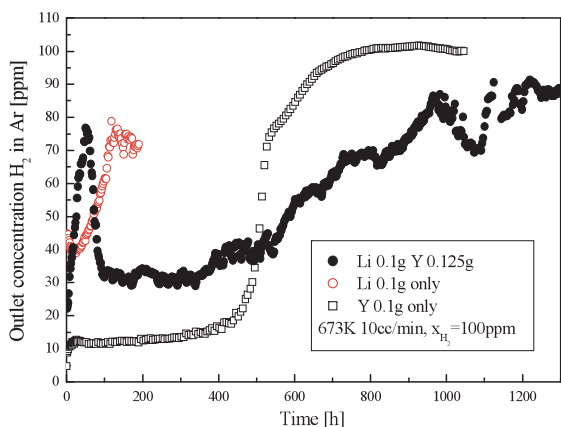


Fig.4 Concentration of hydrogen in Y-Li system at 673K

次に 573Kにおける出口水素濃度を Fig.5 に示す。この実験温度においてはイットリウムの水素吸蔵速度、溶解度がともに著しく減少した。

Table1 に各温度におけるイットリウムの水素溶解度を示す。673K 以上においては溶解度は Y と H の原子比で 2 に近く、イットリウム中の水素はほぼ  $YH_2$  の形で存在していると考えられる。しかし 573K においてイットリウムの水素溶解度は半分程度であり、リチウム-イットリウム系においてほとんど吸蔵されなかった。これは低温のためリチウ

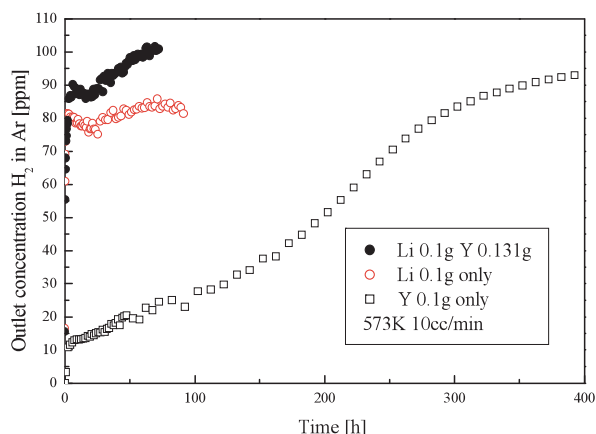


Fig.5 Concentration of hydrogen in Y-Li system at 573K

Table 1 Solubility rate of hydrogen in Y at 573-773K

Temp. [K]	Y-Li-H <sub>2</sub> [mol-H/mol-Y]	Y-H <sub>2</sub> [mol-H/mol-Y]
773	1.64	1.87
673	2.05	1.75
573	0.02	0.91

ム表面やイットリウム表面に酸化膜が形成され、水素吸蔵を阻害したためと考えられる。

Table 2 に EDX 分析によるイットリウム表面の元素分析を示す。Fig.3~Fig.5 に示した水素回収実験により得られた水素回収速度を Fig.6 に示す。673 K 以上においてはイットリウムの吸蔵速度が大きく、ほぼ  $YH_2$  として存在した。Li-Y の水素回収速度(●)がリチウム単体(\*)と比較して大きくなっており、リチウム内の水素を速やかに回収できていると考えられる。しかし 573 K においてリチウム単体と Li-Y の水素吸蔵速度に差が見られなかったため、イットリウム表面に酸化膜が形成されたためと考え 623 K においてフッ化水素酸(46%)による酸化膜処理を行った。結果を Fig.7 に示す。HF 処理により水素をより速やかに回収することができた(▲)。EDX によるイットリウム表面分析を行ったところ、未処理のものは酸素が検出されたが、フッ化水素酸による処理を行ったものは酸素が検出されなかったため、フッ化水素酸による酸化膜除去は可能であると考えられる。しかし実験終了後のイットリウム表面には Table 2 の第 3 カラムに示すように、再び酸素が検出された。これはリチ

ウムに含まれた酸素を吸蔵したためと考えられ、イットリウムゲッターの前にコールドトラップなどで酸素等不純物を除去する必要がある。また、60分イットリウムに浸したリチウム-イットリウム系の水素吸蔵速度はほかの二つと比較して極端に低くなっており、約70時間程度ではほぼ0になっている。このことから過剰にフッ化イットリウムを形成してしまうと水素吸蔵の妨げになるので、イットリウムをフッ化水素に浸す時間は30分程度が望ましいということがわかった。

Table 2 Chemical form of Y surface

	received Y	Y after 30 min HF treatment	Y after H <sub>2</sub> absorption
Y	67.5	52.0	59.1
O	32.5	0.0	40.9
F	0	48.0	0

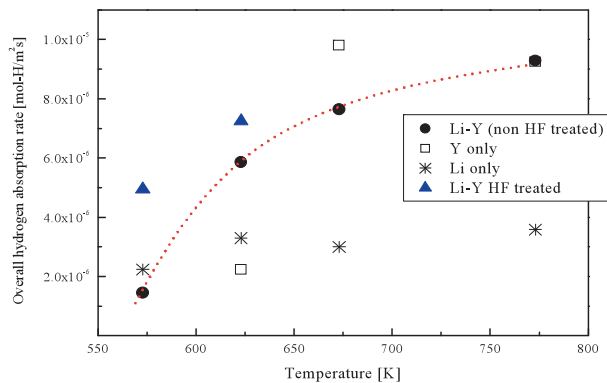


Fig. 6 Hydrogen recovery rate of Y, Y-Li and Li

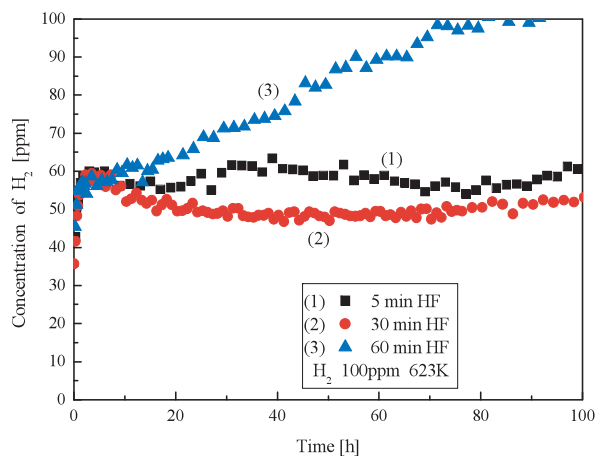


Fig. 7 Concentration of hydrogen in Y after HF treatment

トリチウム回収実験結果を Table 3 に、回収時の放出形を Table 4 に示す。回収時間が6時間では、イットリウム側にトリチウムはほとんど吸蔵されてないが、120時間では、およそ半分程度のトリチウムがイットリウム側に吸蔵された。このことから、1ppm以下の濃度においてもトリチウムを回収できていることが確認できた。リチウム内のトリチウム放出形はほぼ HT の形であり、イットリウムにおいては HTO の割合が高くなっていることがわかった。

Table 3 Recovery rate of tritium by Y from liquid Li

温度 [K]	T/Li [ppm]	YT/(LiT+YT)	回収時間 [h]
773	$1.40 \times 10^{-2}$	0.015	6
673	$1.00 \times 10^{-2}$	0.075	6
773	$3.33 \times 10^{-4}$	0.532	120
773	$4.40 \times 10^{-4}$	0.616	120
673	$2.35 \times 10^{-3}$	0.454	120
573	$2.18 \times 10^{-2}$	0.355	120

Table 4 Chemical form of tritium released from Li and Y

温度 [K]	Li内残量 [Bq]	Y回収量 [Bq]
	HT/(HT+HTO)	HT/(HT+HTO)
773	0.987	0.047
673	0.942	0.159
773	0.795	0.696
773	0.966	0.817
673	0.94	0.367
573	0.837	0.933

#### 4. 結論

イットリウムによるリチウムからの水素回収は有効であることが確認できた。また、イットリウムによるリチウム低濃度トリチウムの回収は、低温であっても、回収時間が長時間であるという条件下で可能であるということがわかった。フッ化水素処理によるイットリウム初期酸化膜の除去は水素吸蔵速度上昇に有効であるが、フッ化イットリウムを過剰に形成させないために、短時間で処理を行う必要がある。以上のことからリチウムからのトリチウム回収について、水素吸蔵合金であるイットリウム側の問題はほぼ解決できたと考えられるが、リチウム中の不純物の割合により回収

率は大きく変動してしまう。そのため、IFMIFにおけるリチウムループを作成する際、リチウム中の不純物除去システムの作成が最重要課題と言える。

#### 参考文献

- 1) 西川 正史, Journal of Plasma and Fusion Research, 80, 5 (2004)
- 2) 小西 哲之, journal of Plasma and Fusion Research, 79, 650 (2003)
- 3) 深田 智, 液体 Li,Li-Pb,熔融塩ブランケットからのトリチウム回収, 14, 4 (1994)
- 4) H. Katsuta, INS Int. Symp. of Heavy Ion Acceleration and their Application to Inertial Fusion, 834 (1984)