

氏名・(本籍)	なか 中	しま 島	みき 幹	お 雄
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	773	号
学位授与年月日	昭和60年1月30日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和50年3月 東北大学理学部卒業			
学位論文題目	Reactor-Chemical Study on Diffusion and Removal of Tritium (トリチウムの拡散と除去に関する炉化学的研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 吉原 賢二 教授 鈴木 信男 教授 武居 文彦			

論 文 目 次

- 第1章 緒 言
- 第2章 実 験
- 第3章 二酸化ウラン中でのトリチウムの拡散
- 第4章 アルミニウム中でのトリチウムの拡散
- 第5章 Li-Al 合金中でのトリチウムの拡散
- 第6章 シリカゲルによるトリチウムの捕集機構
- 第7章 固体吸着剤によるトリチウムの除去
- 第8章 シリカゲルに吸着されたトリチウム水の放射線分解
- 第9章 結 論

論文内容要旨

第1章 緒言

原子力施設の安全性に係わる重要な問題のひとつとして、揮発性放射性核種の環境への放出問題がある。揮発性核種のひとつであるトリチウムは、代表的な低エネルギー β 線放出体であるために、従来最も毒性の低い放射性核種のひとつと考えられ、これまであまり問題にされなかった傾向がある。しかし、環境中のトリチウムのほとんどが水の形で存在することから、生体への取込みによる生物学的あるいは遺伝学的影響が重要視されるようになり、原子炉、再処理工場からの放出量増加や、核融合炉開発に伴うトリチウム取扱量の増加に伴ない、トリチウムの環境放出低減化が重要な問題となってきた。

原子炉あるいは再処理工程でのトリチウム源は、主に核燃料であり、核融合炉(D-T炉)では、トリチウムは燃料のひとつとして用いられる。トリチウムは燃料および構造材から、拡散、透過、脱離等の種々の過程を通して漏洩し、排ガス中へ移行する。排ガス中のトリチウムは、一般には触媒酸化により水に酸化され、シリカゲル、モレキュラーシーブ等の乾燥剤で捕集される。トリチウムを吸着した捕集剤は密封され、廃棄物として保管あるいは廃棄されることになる。

本論文では、トリチウムの環境放出に係わる基礎的問題として、(1)物質中でのトリチウムの拡散、および(2)トリチウムの捕集について研究した。(1)については、二酸化ウラン、アルミニウム、Li-Al合金について、反跳トリチウムの拡散挙動を中心に調べた。核反応で生じた高エネルギーで物質中に打込まれたトリチウムの拡散挙動は、熱的に溶解したトリチウムと必ずしも同じではなく、この点に関しての研究は、物質中の水素拡散についての膨大な研究にもかかわらず、十分に理解されてはいない。(2)については、シリカゲルを中心に、捕集機構、捕集効率、吸着HTOの放射線分解について調べた。吸着水との同位体交換反応や表面水酸基の役割を考慮し、トリチウム原子そのものの挙動に注目した。また、トリチウムの自己放射線によるHTOの分解は水素ガスの発生を生じ、捕集剤を廃棄物として管理する際に問題となるので、吸着された状態での分解機構について検討した。

第2章 実験

トリチウムの放射能測定には、ガス成分(H₂, DT, T₂)に対してはガスフロー型比例計数管、水成分(HTO, DTO)については液体シンチレーションカウンターを用いた。水素同位体の同定および定量には熱伝導度検出器を備えたラジオガスクロマトグラフを用いた。

拡散実験における試料片へのトリチウムの導入法は、核反応を利用した反跳法と熱拡散法とに大別される。反跳法に関しては、二酸化ウランペレットでは²³⁵Uの三重核分裂、アルミニウム金属およびLi-Al合金では⁶Li(n, α)T, ³He(n, p)T反応を用いた。熱拡散法は二酸化ウランとアルミニウムについて行ない、反跳トリチウムと熱拡散法により導入されたトリチウムの

拡散挙動を調べた。拡散係数の測定には等温加熱放出法あるいはトリチウムの内部分布測定法を用いた。放出トリチウムは水成分とガス成分とに分離捕集し、ラジオガスクロマトグラフにより放出トリチウムの化学形を調べた。

トリチウムの捕集に関しては、ガスクロマトグラフ用充填剤であるシリカゲル、モレキュラーシーブ 5A および 13X、活性アルミナを用い、トリチウムの加熱放出スペクトルの測定あるいは吸着分布測定により捕集機構の考察、および捕集パラメーターの測定を行なった。またシリカゲルに吸着された HTO の γ 線分解により発生する水素の、線量依存性、吸着水量依存性などの測定を、表面積および表面水酸濃度の異なる 3 種のシリカゲルで行なった。

第 3 章 二酸化ウラン中でのトリチウムの拡散

二酸化ウラン中の核分裂によって生じたトリチウム(核分裂反跳トリチウム)と熱拡散によって二酸化ウラン中に導入されたトリチウム(熱ドーブトリチウム)の拡散挙動について調べた。得られた拡散係数は、それぞれについて

$$D = 3.03 \times 10^{-3} \left(\begin{matrix} +0.369 \\ -0.003 \end{matrix} \right) \exp[-163 \pm 43 (\text{kJ/mol})/RT], \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

(核分裂反跳トリチウム)

$$D = 0.15 \left(\begin{matrix} +0.94 \\ -0.13 \end{matrix} \right) \exp[-76 \pm 13 (\text{kJ/mol})/RT], \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

(熱ドーブトリチウム)

と求められた。核分裂反跳トリチウムの拡散係数は熱ドーブトリチウムに比べて 5～6 桁小さく、活性化エネルギーは約 2 倍大きい。両者の違いは二酸化ウラン中におけるトリチウムの存在状態の違いとして説明される。熱ドーブトリチウムは二酸化ウラン中で格子間原子として存在する。これに対し核分裂反跳トリチウムは反跳によって高エネルギーを持ちその飛程の末端においてマトリックスの断片化や転位を起し(ホットゾーンまたは熱スパイク)、その結果生じた酸素を含む反応性の高い断片と反応し、化学結合をつくって安定化されると考えられる。この両トリチウムの安定性の違いが拡散係数に反映されているものと考えられる。

第 4 章 アルミニウム中でのトリチウムの拡散

アルミニウム中に³He (n, p)T 反応で打込まれたトリチウム(核反応反跳トリチウム)と熱ドーブトリチウムの拡散係数を測定し、それぞれ

$$D = 2 \times 10^{-3} \exp[-42.6 \pm 2.5 (\text{kJ/mol})/RT], \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

(核反応反跳トリチウム)

$$D = 9 \times 10^{-3} \exp[-51.9 \pm 2.5 (\text{kJ/mol})/RT], \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

(熱ドーブトリチウム)

を得た。両者は比較的良く一致した。この結果は二酸化ウラン中での核分裂反跳トリチウムと熱ドーブトリチウムの拡散係数が非常に異なることと対比される。二酸化ウラン中での核分裂反跳トリチウムはある種の化学的な結合によって安定化されていると考えられるのに対し、アルミニウム中での核反応反跳トリチウムはマトリックス中に熱スパイクあるいはホットゾーンを形成するものの、酸素のようなトリチウムに対して反応性の高い断片が存在しないために、

最終的には核反応反跳トリチウムも熱ドーブトリチウムと同じように格子間原子として存在し、核反応反跳トリチウムと熱ドーブトリチウムの拡散係数に違いが現われないものと考えられる。

第5章 Li-Al 合金中でのトリチウムの拡散

トリチウム製造用ターゲットとして用いられる Li-Al 合金中のトリチウムの拡散を調べた。得られた拡散係数は Li 濃度 0.02, 0.26, 1.12% の合金に対してそれぞれ

$$D = 8.5 \times 10^{-5} \exp[-43.9 \pm 14.8 \text{ (kJ/mol)}/RT], \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (0.02\text{Li})$$

$$D = 9.3 \times 10^{-5} \exp[-48.5 \pm 15.0 \text{ (kJ/mol)}/RT], \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (0.26\text{Li})$$

$$D = 5.3 \times 10^{-5} \exp[-62.7 \pm 13.8 \text{ (kJ/mol)}/RT], \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (1.12\text{Li})$$

である。拡散係数はリチウム濃度に強く依存しリチウム濃度の増加とともに小さくなった。また、拡散の活性化エネルギーはリチウム濃度に比例して大きくなった。得られた拡散係数はアルミニウム中のリチウムの溶解度から見て、 α 相中の拡散を示しており、リチウムがトリチウムの捕捉サイトとして作用していることは明らかである。この捕捉作用はリチウムとトリチウムの化学的な親和性に基づく相互作用によるものである。

第6章 シリカゲルによるトリチウムの捕集機構

種々の温度で加熱処理されたシリカゲルカラムに HTO を矩形パルスとして導入し吸着させ、これを昇温脱離して得たトリチウムの放出スペクトルからトリチウムの捕集機構を考察した。シリカゲルは吸着水として、約 200°C 以上で徐々に脱離する化学吸着水(表面水酸基)と、200°C までに脱離する物理吸着水を有しており、これらの吸着水と HTO との同位体交換反応が、捕集機構において重要な役割を果たしている。300°C 以下で加熱前処理したシリカゲルでは、トリチウムの放出スペクトルは上記ふたつの吸着水に相当するピークしか示さないが、400°C 以上では第 3 のピークが出現する。これは表面水酸基の脱離に帰因する別の吸着サイトと考えられ、HTO による表面水酸基の再成と関係している。この再成反応は前処理温度に依存し、高温で処理したものほど水酸基の再成が起こりにくい。したがって、高温で前処理したシリカゲルによる HTO の捕集では、同位体交換反応とともに、その表面状態に依存した水酸基の再成反応が重要となってくる。

第7章 固体吸着剤によるトリチウムの除去

モレキュラーシーブ 5A, 13X, シリカゲルおよび活性アルミナの小さなカラムに HTO を捕集し、トリチウムのカラム内分布を測定した。得られた結果は一次の速度式により解析することができ、トリチウムに対する各捕集剤の最大吸着容量と吸着速度定数を求めた。モレキュラーシーブはシリカゲルおよび活性アルミナに比べて、これらのパラメーターの温度依存性および水蒸気分圧依存性が小さく、優れた捕集特性を示した。これはモレキュラーシーブに含まれる陽イ

オンに帰因する，極性分子に対する吸着力の強さに依る。得られたパラメーターを用いて，ラム長と破過時間との関係を計算した結果は実験値と良く一致した。

第 8 章 シリカゲルに吸着されたトリチウム水の放射線分解

シリカゲルに吸着された HTO を $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線照射すると，約 5×10^6 rad まで線量の一次に比例して水素が発生する。この水素発生量は吸着率(シリカゲル単位重量当りの吸着水重量)に依存し，また純水における水素発生量の G 値から予想されるより，はるかに大きい。これは，シリカゲルからのエネルギー移動が，吸着水の分解に重要な役割を果していることを示しており，発生水素量は

$$Y = [\text{シリカゲルからエネルギー移動による生成}] \\ + [\text{吸着水の直接放射線分解による生成}] \\ = R_{\text{SGOH}} \cdot W_{\text{SGOH}} \cdot p \cdot \frac{k}{C_{\text{OH}}} \cdot e^{-\mu\theta} + G_{\text{H}_2} \cdot \frac{R_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \cdot W_{\text{H}_2\text{O}}$$

と表わされた。ここで R_{SGOH} ， $R_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれシリカゲルと吸着水に吸収されたエネルギー， W_{SGOH} と $W_{\text{H}_2\text{O}}$ はシリカゲルおよび吸着水の重量， P は $W_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{SGOH}}$ ， C_{OH} は表面水酸基濃度， θ は吸着層の数， k と μ は定数である。この結果は，シリカゲルからのエネルギー移動による水素の発生が，シリカゲルの表面水酸基濃度と吸着層の厚みの関数であることを示している。

第 9 章 結 論

以上の結果をまとめた。

論文審査の結果の要旨

中島幹雄提出の論文はトリチウムの拡散と除去に関するトリチウムの挙動を原子炉化学的な見地から研究したものである。

従来トリチウム(T)の核燃料あるいは炉材料物質中での拡散は多くの研究があるにもかかわらず、十分解明されておらず、とくに化学状態との関連が明確でなかったがこれを明らかにするため以下の研究をおこなった。

二酸化ウラン系において核分裂によって生成した反跳トリチウムと熱拡散によって導入されたトリチウムの拡散係数を測定したところ、核分裂反跳トリチウムの熱拡散係数は熱ドープトリチウムのそれに比べて5～6桁小さく、活性化エネルギーが約2倍大きいことがわかった。両者にこのようないちじるしい差異が生じるのは核分裂反跳トリチウムの飛程末端でトリチウムがホットゾーン内化学反応を起し、化学結合状態を保っているのに対し、熱ドープトリチウムは単に格子間原子として存在するためと考えられる。これに対しアルミニウム系の場合、反跳トリチウムと熱ドープトリチウムの拡散係数にはあまり大きな差がみられない。これは核反応反跳トリチウムが飛程末端のホットゾーン内で化学反応を起すべき相手としての酸素が存在しないことにより、トリチウムは反跳によっても熱ドープによっても同様な格子間原子として存在するためと推定される。

さらにLi-Al合金系ではリチウム濃度が増大するにつれて拡散係数の減少がみられ、活性化エネルギーの増大が認められた。これはリチウムがトリチウムの捕捉サイトとして作用することを示すもので、この捕捉作用にもリチウムとトリチウムの化学的親和性が関与していることが推定される。

またシリカゲルによるトリチウムの捕集機構を調べるための実験をおこなったが、HTOを吸着させた場合の脱着機構はシリカゲルの前処理によって異なることを見出した。高温処理のものは水酸基の再成が起りにくく、このため低温処理のものとは別の脱着ピークを示す。

さらにシリカゲルに吸着されたトリチウムの γ 線分解について調べ、通常条件下での純水の場合のG値よりもはるかに大きなG値を示すことを認めた。その原因はシリカゲルからのエネルギー移動の容易さにもとづくもので、これを考慮してHT生成量(Y)を求める式を作った。

$$Y = [kR_{\text{SGOH}} / C_{\text{OH}} e^{\mu\theta} + G_{\text{H}_2} R_{\text{H}_2\text{O}} / 100] W_{\text{H}_2\text{O}}$$

のように定量的にHT生成量が与えられる。ここで R_{SGOH} 、 $R_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれシリカゲルと吸着水に吸収されたエネルギー、 $W_{\text{H}_2\text{O}}$ は吸着水の重量、 C_{OH} は表面水酸基濃度、 θ は吸着層の数、 k と μ は定数である。

以上のように本論文は原子炉燃料・材料中のトリチウムの拡散挙動に化学的状态が重要な関与をもっていることを明らかにし、さらに吸着されたトリチウムの化学状態と放射線分解機構を解明し、この分野の研究の進歩に重要な貢献をしたことが認められる。よって本論文は著者

が自立して研究活動をおこなうに十分な能力と高度の学識を有することを示しており，理学博士の学位論文として合格と認める。