

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：82110

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 ～ 2011

課題番号：19055009

研究課題名（和文） トリチウムの閉じ込めに関わる高濃度トリチウム水及び有機物の化学的現象の解明

研究課題名（英文） Studies on effect of high concentration tritiated water and organic compounds on tritium confinement

研究代表者

山西 敏彦 (YAMANISHI TOSHIHIKO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門 研究主席

研究者番号：30354616

研究成果の概要（和文）：

高濃度トリチウム水の金属腐食挙動に関し、界面の腐食により水素が発生し、その水素が金属内へ侵入透過することを明らかとした。高濃度T水によるステンレス鋼腐食の研究に関しては、トリチウム (T) が存在すると、不動態が形成されるまでにより多くの時間と溶存酸素が必要である事を明らかとした。トリチウム水処理用化学交換塔の高分子材の耐放射線性データを取得し、1000kGyまでの電子線照射でも大きな劣化は生じないこと、高濃度トリチウム水浸漬による劣化は、水の放射線分解により生じるラジカルは寄与しないことを明らかとした。また、無機担体をベースとした疎水性白金触媒を用いたT及び有機T酸化反応のデータ整備を進めた。水処理用化学交換塔の充填長100 cm、水素ガス流量が5L/minの条件で、軽水素とトリチウム間の同位体分離係数が19200に達することを実証した。更に、解析モデルを開発し、実験データとよく一致することを示した。本解析モデルを用い、システム設計を行った。高分子材、ポリイミド、セルロース、ポリプロピレン中のトリチウム水の透過挙動及びトリチウム水の溶解量を測定し、T水蒸気の透過率の活性化エネルギーはそれぞれ-5.0kJ/mol、5.2 kJ/mol、10kJ/mol、トリチウム水の溶解エンタルピーは-34kJ/mol、-36kJ/mol、-30kJ/mol、拡散の活性化エネルギーは29kJ/mol、41 kJ/mol、40kJ/molであることを明らかにした。ステンレス酸化膜における水素同位体滞留・放出挙動に関して、酸化膜内部・バルクに水素同位体が捕捉され、その放出過程は、酸化膜の分解に伴い変化することを解明した。

研究成果の概要（英文）：

The effect of tritium water on the corrosion behavior of metal materials has been studied. It was found that hydrogen was produced by the corrosion reaction at the metal surface, and the hydrogen diffused into the metal. In the case where tritium is in water, the formation of a protective film against the corrosion was prohibited: larger amount of oxygen dissolved in water is required to form the film. The durability of polymer membrane of electrolyze of WDS (Water Detritiation System) has been studied. No major change in strength of the membrane was observed up to 1000 kGy irradiation by beta ray. The strength of the membrane was decreased by immersing it into tritium water. This behavior could not be ascribed to the effect of radicals by radiological reaction of tritium water. A hydrophobic catalyst has been tested for oxidation of tritium and organic tritium. A set of basic experiment of the oxidize reaction has been carried out. A series of tests of chemical exchange column of WDS has been carried out. A separation factor of 19200 was obtained for H-T system (packed height: 100 cm, flow rate of hydrogen:

5000 cc/min). A simulation code of the column has also been successively developed. Some analytical studies have been carried out by using this code. The behavior of tritium water vapor in some organic materials has been studied. The activation energy of permeation, diffusion, and enthalpy of dissolution were -5.0kJ/mol, 29 kJ/mol, and -34 kJ/mol for polyimide; 5.2 kJ/mol, 41 kJ/mol, and -36 kJ/mol for cellulose; 10 kJ/mol, 40 kJ/mol, and -30 kJ/mol for polypropylene. It was found that hydrogen was trapped in an oxidized film at stainless steel surface and its bulk. The hydrogen trapped was released by heating the stainless steel, and the release behavior was affected by the decomposition of the film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	23,200,000	0	23,200,000
平成 20 年度	25,800,000	0	25,800,000
平成 21 年度	24,600,000	0	24,600,000
平成 22 年度	18,900,000	0	18,900,000
平成 23 年度	11,100,000	0	11,100,000
総計	103,600,000	0	103,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 核融合学

キーワード：トリチウム、水処理、材料、腐食、透過

1. 研究開始当初の背景

核融合炉の真空容器では、高濃度トリチウム (T) 水及び多様な有機T が生成する。水素形のT の取り扱いという観点に限れば、これまでの様々なT 実験施設での研究及び取り扱い実績により、ITER クラスの(バッチ処理、T増殖なし、エネルギー取り出しなし) 燃料処理系の設計・製作が行われるレベルに達したのに対し、このT 水及び有機Tの取り扱い技術開発は未だ課題が山積みである。真空容器内での発生量、生成過程に関する系統的研究がなく、ITER 真空容器の排出ガスに含まれる量、化学種を予測することも困難である。T水及び有機Tの機能的閉じこめ、つまりT 水及び有機T からT を環境に放出できるレベルまで回収することが必須であるが、上記のように入り口条件が不確定であるばかりか、T 回収をバッチ的に行うシステムしかまだ開発されておらず、ITER 運転後期には必要な連続回収システム開発のための基礎研究に着手しなければならない。高濃度T水は、放射線による自己触媒反応等により、過酸化物等が生じ、その物理的閉じこめ障壁(金属構造材)への影響、腐食、それによるT の浸透等を解明することも、安全上極めて重要な課題である。

2. 研究の目的

核融合炉の真空容器から排出されるT閉じこめに関わる高濃度T水及び有機物の化学的現象の解明を目的に、T水及び有機Tの機能的閉じこめ技術に関する研究、T水及び有機T が

物理的閉じこめ障壁に与える影響の解明を通して、核融合炉への安全設計に資するデータベース構築を行う。

核融合炉の真空容器では、T水及び多様な有機Tが生成排出されるが、その生成量・化学種の予測法は未確立である。また、T水及び有機Tの取り扱い技術、すなわち、機能的閉じこめ技術開発(環境放出レベルまでこれら不純物からTを連続回収して放出する)、物理的に安全に閉じこめる技術開発(ステンレス等閉じこめ構造材への影響を解明)が必須である。このように本研究は、T閉じこめに関わる高濃度T有機物及びT水の化学的現象の解明を目的とし、核融合炉への安全設計に資するデータベース構築、すなわち、核融合炉燃料循環系及びフランクット系でのT水及び有機Tの挙動把握と環境へのT 放出低減技術開発を目標とするものである。まもなく建設が開始されるITERにおいても、上記課題は早急に解決されなければならない、国際的にも、本研究課題着手が期待されている。

3. 研究の方法

原子力機構においては、高濃度T水を用いて、物理的閉じこめ障壁に対するTのデータベースとして、Tによる金属腐食影響、T水の金属への浸透・透過に関するデータを取得する。また、Tの機能的閉じこめ障壁となる水処理システムについて、重要機器である高分子電解セルについて、Tに対する耐久性(高分子材の劣化)に関するデータを取得する。また、有

機Tの分解・T回収に関する触媒、セラミック導電体の基礎試験を行い、システム開発に向けた原理実証試験を行う。

名古屋大学においては、水処理システムの中心となる化学交換塔に関し、流れ状態、化学反応速度等基礎データを取得すると共に、実際にTを用いて、Tの分離係数を測定する。また、独カールスルーエ研究所とも連携し、大型化学交換塔のデータを取得する。これら実験と平行して、解析モデルを開発し、化学交換塔の挙動解析を可能とする。加えて、高分子膜による水蒸気分離、プロトン導電体によるT分析に関しても、基礎試験を行う。

富山大学においては、核融合炉で使用が考えられる高分子材に対する室温でのトリチウム水蒸気の透過データを実際にTを用いて測定し、データベースを構築する。

静岡大学においては、金属中のT透過で鍵となる金属表面酸化膜とTの相互作用に関するデータを測定し、データベースを構築する。

4. 研究成果

高濃度 T 水の金属腐食挙動に関し、573K の高温重水を用いた金属界面(ステンレス鋼、純ニッケル、10 ミクロン金メッキ純鉄)での基礎データを取得し、界面の腐食により水素が発生し、その水素が金属内へ侵入透過することを明らかにした。

高濃度 T 水による金属(ステンレス鋼)の腐食挙動の研究に関しては、0.25 GBq までの T 水を用い、酸性及び中性での腐食電位と腐食速度を測定した。酸性溶液中では、T 濃度上昇と共に、防食上重要な不動態被膜形成に必要な溶存酸素濃度が増加すること、また、腐食速度も増加することを世界で初めて明らかにした(図1参照)。中性条件では、必要な溶存酸素濃度が T 濃度と共に増加する傾向は明らかではなかったが、腐食速度の増加は認められた。

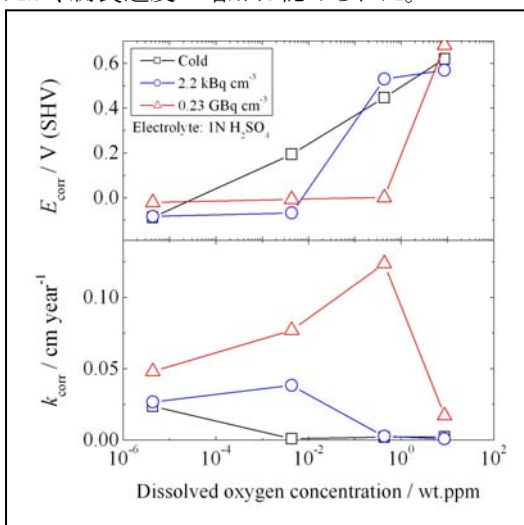


図1 硫酸水溶液中における腐食電位(E_{corr})及び腐食速度(k_{corr})に及ぼすトリチウムの影響

化学交換塔の重要機器である高分子電解セルの酸及び放射線に対する耐久性データを取得した。2年間にわたり、電解セル高分子膜を高濃度硫酸に浸漬した結果、伸び率等の機械的特性に大きな変化が生じないことを明らかにした。

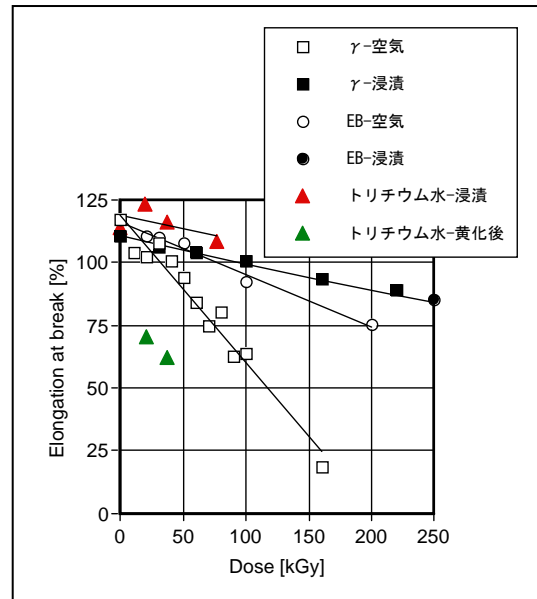


図2 高分子電解膜の γ ・ β 線照射及びT水浸漬による機械的強度の劣化

放射線に対する耐久性としては、1000kGy までの電子線照射でも、高分子膜の強度及びイオン伝導度に大きな影響がないことを明らかにした。高濃度T水浸漬による高分子膜の劣化については、T の β 線による劣化と、水の放射線分解により生じるラジカルに起因する間接的劣化が考えられる。ラジカルを強制的に発生させるフェントン反応を用いた耐久性試験結果から、ラジカルに起因する劣化は寄与せず、 β による膜の高分子の直接切断による劣化であることを明らかにした。図2に、 γ ・ β 線照射及びT水浸漬による高分子の強度劣化を示す。トリチウム水浸漬の高分子膜は、空気中にさらすと黄化が見られ、機械的強度が異なるが、酸処理すると通常の性能に戻ることも確認された。また、T水に対する耐久性を大幅に高めることを目的に、高分子膜の放射線架橋が大きく進行する条件を明らかにした。

無機担体をベースとした疎水性白金触媒を用いたT及び有機Tの酸化反応のデータ整備を進め、室温近傍では反応律速であり、100℃超では細孔拡散律速に律速段階が移行することを明らかにした。また、疎水性であるため、触媒表面への水分子吸着を阻害し、高いトリチウム酸化効率を示すことを明らかにした。T水の還元に関しては、セリウム酸化物を使用した電極を開発し、従来より一桁も高い還元処理効率を達成することに成功した。

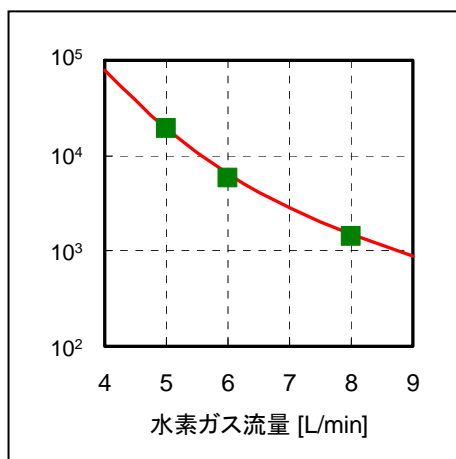


図3 化学交換塔のH-T分離係数に対する水素ガス流量の影響 (内径: 2.5 cm、高さ: 100 cm、温度: 70°C、圧力: 101.3 kPa、)

水処理技術開発としては、化学交換塔の基礎データ取得、高性能化に向けた研究を行った。化学交換塔内の水-水素反応のための白金触媒の性能を測定し、触媒の表面積率および平均滞留時間による反応効率の予測式を導出した。化学交換塔の分離性能試験としては、独カールスルーエ研究所との協力において、大型 (55 mmφ x 2 m) 化学交換塔を用いたT分離データを得た。さらに、化学交換塔内の触媒充填の最適化を行い、H-T分離実験により、図3に示すように、高さ1 mの塔で、最大19200という非常に大きなトリチウム分離係数を実現することに成功した。「通り抜け段モデル」による化学交換塔の解析コードを開発し、実験データとよく一致することを実証した。また、水-水素流下水のチャンネルングの効果が化学交換塔の分離性能に影響することを、解析研究により明らかにした。この解析コードを用い、化学交換塔の前処理装置として、二重温度二重圧力化学交換塔の適用を検討し、圧力が1~10気圧、温度が20~140°Cの比較的穏やかな条件において、後段の化学交換塔で処理すべきT水量を1/10に減容できることを示した。さらに、水分膜分離法によるトリチウム除去システムの解析モデルを開発し、膜の水分インベントリーが膜モジュールの過渡応答に大きく影響することを明らかにした。

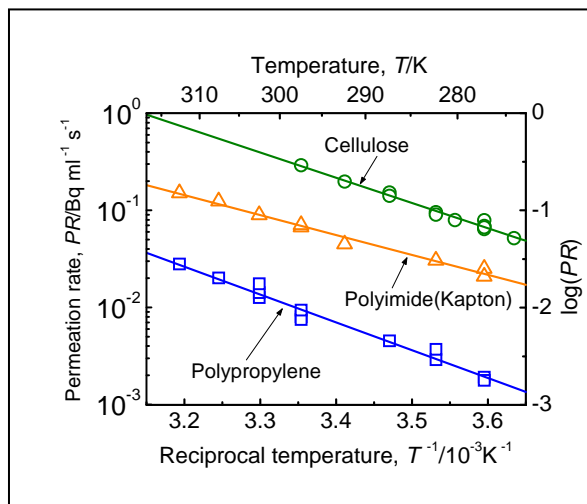


図4 高分子材料 (ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース) のT水蒸気透過速度

高分子膜の水蒸気との相互作用に関しては、核融合炉で使用が予想される、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロースを対照とし、室温でのT水蒸気透過速度及び溶解量を測定した。図4に、各高分子のT水蒸気透過速度を示す。ポリイミド、セルロース、ポリプロピレンのT水透過率の活性化エネルギーは、それぞれ-5.0kJ/mol、5.2 kJ/mol、10kJ/mol、トリチウム水の溶解エンタルピーは-34kJ/mol、-36kJ/mol、-30kJ/mol、拡散の活性化エネルギーは29kJ/mol、41 kJ/mol、40kJ/molであることを明らかにした。また、ポリイミドを介した液体の水の移動 (活性化エネルギー: 42kJmol⁻¹) を測定することにも成功した。

金属中の水素同位体透過に大きな影響を持つ金属酸化膜に関しては、ステンレスを対照に、酸化膜形成温度及び成分の影響について、重水素によりデータを取得した。膜形成温度が高くなるに従って水素滞留量は増加し、酸化膜としてはFe₂O₃とFeOが形成していることを明らかにした。水素は、この酸化膜と内部バルクに補足されており、水素の放出は、酸化膜の分解に伴い変化する。水素放出には2つのピークがあり、最初のピークは、酸化膜にFe-OHとして捕捉された水素の拡散による脱離であり、次のピークは、バルクに捕捉された水素のクロム酸化物表面再結合過程による脱離と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 64 件中代表的 11 件を記述)

- ① Y. Iwai, K. Sato, T. Yamanishi,, Development of Pt/ASDBC catalyst for room temperature recombiner of atmosphere detritiation system, Fusion Engineering and Design, 86, 2164-2167, 2011, 査読有
- ② T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, M. Oyaizu, Y. Oya, K. Okuno and . Yamanishi, Hydrogen isotope behavior transferred through water metal boundary, Fusion Science and Technology, 60, 369-372, 2011, 有.
- ③ T. Sugiyama, E. Suzuki, M. Tanaka, I. Yamamoto, Hydrogen-Tritium Isotope Separation by CECE Process with a Randomly Packed LPCE Column, Fusion Science and Technology, 60, 1323-1326, 2011, 査読 有.
- ④ K. Isobe, T. Yamanishi, Development of High Efficiency Electrode for Highly Tritiated Water Processing, Fusion Science and Technology, 60, 1387-1390, 2011, 査読 有.
- ⑤ Y. Togashi, M. Hara, Water vapor permeability of polypropylene, Fusion Science and Technology, 60, 1471-1474, 2011, 査読有.
- ⑥ M. Oyaidzu, K. Isobe, T. Hayashi, T. Yamanishi, Effect of Tritiated Water on Corrosion Behavior of SUS304, Fusion Science and Technology, 60, 1515-1518, 2011, 査読 有.
- ⑦ 山西敏彦、林巧、岩井保則、他 6 名, プロジェクトレビュー 核融合炉実現を目指したトリチウム研究の新展開 6. トリチウム閉じ込めに関わる高濃度トリチウム水および有機物の化学的現象の解明, プラズマ・核融合学会誌, 85, 716-725, 2010, 査読 無.
- ⑧ Y. Iwai, A. Hiroki, T. Yamanishi, 他 2 名, Radiation deterioration of ion-exchange Nafion N117CS membrane, Radiation Physics and Chemistry, 83, 46-51, 2010, 査読有.
- ⑨ T. Sugiyama, M. Tanaka, Y. Asakura, 他 6 名, Performance tests of tritium separation by LPCE column at TLK facility, Fusion Sci. Tech., 56, 861-866, 2009, 査読 有.
- ⑩ Y. Iwai, T. Yamanishi, Isotopic distribution coefficient of tritiate

d water adsorbed on faujasite-type zeolite, Fusion Sci. Tech., 56, 153-157, 2009, 査読有.

- ⑪ K. Isobe, H. Nakamura, T. Hayashi, 他 3 名, Observation of tritium distribution in iron oxide with tritium micro autoradiography, Fusion Sci. Tech., 54, 454-457, 2008, 査読 有

[学会発表] (計 109 件中代表的 5 件を記述)

- ① Y. Iwai, K. Sato, T. Yamanishi, Pd/ZrO₂ catalyst for the oxidation process of tritiated organic substances produced in fusion plants, 15th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM15), 2011/10/16-22, Marriott Charleston Hotel、チャールストン(アメリカ合衆国).
- ② Y. Oya, M. Kobayashi, J. Osuo, M. Suzuki, H. Akiko, K. Matsuoka, Y. Hatano, M. Matsuyama, T. Hayashi, T. Yamanishi, K. Okuno, Permeation behaviors of tritium through a type 316 stainless steel, 10th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-10), 2011/9/11-16, Red Lion Hotel、ポートランド(アメリカ合衆国)
- ③ Sugiyama, M. Tanaka, T. Shimai, K. Munakata, I. Yamamoto, Transient Response Simulation of Tritium Removal with Gas Separation Membrane, 10th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-10), 2011/9/11-16, Red Lion Hotel、ポートランド(アメリカ合衆国)
- ④ M. Oyaidzu, K. Isobe, T. Yamanishi, 他 2 名, Permeation behavior of tritium through F82H stainless steel, 14th international Conference on Fusion Reactor Materials, September 6-11, 2009, Sapporo, Japan.
- ⑤ M. Oyaidzu, T. Yamanishi, Preliminary study of electrochemical corrosion behavior of F82H, Fourth International workshop on Tritium-Materials Interactions, 14-15 September, 2009, Toyama, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山西 敏彦 (YAMANISHI TOSHIHIKO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究主席

研究者番号 : 30354616

(2) 研究分担者

林 巧 (HAYASHI TAKUMI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合
研究開発部門・研究主幹
研究者番号：70354678

岩井 保則 (IWAI YASUNORI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合
研究開発部門・研究主幹
研究者番号：70354610

磯部 兼嗣 (ISOBE KANETSUGU)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合
研究開発部門・研究副主幹
研究者番号：00354613

原 正憲 (HARA MASANORI)
富山大学水素同位体科学研究センター・
准教授
研究者番号：00334714

杉山 貴彦 (SUGIYAMA TAKAHIKO)
名古屋大学大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90353440

奥野 健二 (OKUNO KENJI)
静岡大学理学部附属放射化学研究施設・
教授
研究者番号：80293596

(3) 連携研究者

小柳津 誠 (OYAIDSU MAKOTO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合
研究開発部門・任期付研究員
研究者番号：60516855

佐藤 克美 (SATOU KATSUMI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合
研究開発部門・技術開発協力員
研究者番号：-

ウラジミール アリモフ
(VLADIMIR ALIMOV)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合
研究開発部門・リサーチフェロー
研究者番号：-