

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656575

研究課題名（和文）静電ポテンシャルと熱泳動を利用した革新的トリチウム分離回収法の開発

研究課題名（英文）Development of the innovative tritium extraction method by utilizing electrostatic potential and thermophoresis

## 研究代表者

片山 一成 (KATAYAMA KAZUNARI)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：90380708

## 研究成果の概要（和文）：

本研究は、放射性物質であるトリチウムを含む炭化水素（トリチウム化炭化水素）からトリチウムを効率的に抽出するプラズマ利用技術の開発を目指した基礎研究である。ヘリウムプラズマを利用する試験装置を作製し、トリチウム化メタンを用いた分解性能評価を行った。ヘリウムプラズマ中においてトリチウム化メタンが分解し、分子状トリチウムが生成されることを実証した。

## 研究成果の概要（英文）：

This research is a basic study which aimed at development of the plasma utilization technology for effectively extracting tritium from hydrocarbon containing tritium which is a radioactive material. The test equipment using helium plasma was set up and the decomposition performance was evaluated by using tritiated methane. It was demonstrated that tritiated methane was decomposed and molecular tritium was generated in helium plasma.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

## 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：トリチウム化メタン、プラズマ分解

## 1. 研究開始当初の背景

核融合炉プラズマ容器からの排出ガス中には、10%程度の不純物（ヘリウム、炭化水素、水蒸気、軽水素など）が含まれる。そのため、排出ガス処理システムにより水素同位体を迅速に回収し、滞ることなく連続的に燃料として再びプラズマ中に投入しなければならない。排出ガス処理システムは、前置の水素同位体精製システムと後置の不純物処理システムにより構成される。排出ガス中から水素同位体のみを抽出する水素同位体精製システムは、すでに確立されており、過去

には米国ロスアラモス研究所等でトリチウム実証試験も行われている。しかしながら、炭化水素状や水蒸気状のトリチウムを効率的に連続回収する有効な不純物処理システムは、いまだ開発されていない。トリチウム取扱施設での炭化水素状トリチウムは、触媒酸化で HTO に転換し、吸着回収されている。燃料サイクルシステムにこれを用いようとすると、HTO を HT に還元しなければならない、処理プロセスが複雑になり、処理効率も低下する。再び燃料として使用することを考えると、炭化水素から直接水素を抽出する直接分

解法が望ましい。過去 Ni 触媒や金属間化合物を用いた手法が研究された。これらの手法は、析出炭素の影響により処理時間とともに分解性能が劣化することが避けられないため、一定期間ごとに分解性能の再生操作が必要となる。

本研究では、プラズマを利用した新しいトリチウム分離回収法を提案し、核融合炉燃料サイクルの不純物処理システムへの適用を検討する。プラズマ法は電子と炭化水素の衝突による気相反応を利用するものであり、原理的に析出炭素の影響は小さく、連続処理プロセスに適した手法である。

## 2. 研究の目的

プラズマによる炭化水素の分解は、カーボンナノチューブの製造やダイヤモンド粒子製造等に利用されているが、これらの研究では生成される炭素材料に主眼が置かれており、炭化水素の分解挙動に注目した研究は少ない。近年では天然ガスからの水素製造法としても検討されている。しかし、その多くは水素-炭化水素系プラズマ中での分解挙動であり、ヘリウムプラズマ中での炭化水素分解挙動に関する研究はほとんど行われていない。研究代表者らは、過去の研究において、ヘリウムプラズマ中でのメタン分解に関する研究を進めてきた。本研究では、九州大学工学部トリチウム実験室に、プラズマ分解装置を整備して、実際にトリチウム化メタンを用いた実験を実施し、ヘリウムプラズマ中でのトリチウム化メタン分解を実証することを目的とする。

## 3. 研究の方法

図1にプラズマ分解実験装置の概略図を示す。キャリアフリーのトリチウムガスをメタン、水素、ヘリウムと混合して調整容器に導入する。この混合ガスを Pt 触媒塔に通過させることでトリチウム化メタン  $\text{CH}_3\text{T}$  を生成させる。次に、吸着塔 (MS3A) を通過させることで、混合ガス中に微量に存在する水蒸気を除去する。円筒形のプラズマ容器内にはステンレス製の電極が挿入されており、ここに 13.56MHz の高周波電力を印加することでプラズマを発生させる。スクロールポンプによりプラズマ容器内を真空排気した後、流量制御計にて所定の流量に設定したトリチウム化メタン含有ヘリウムガスをプラズマ容器内に導入する。スクロールポンプとプラズマ容器間に設置したリークバルブによりコンダクタンスを調整し、プラズマ容器内のガス圧を調整する。ガス圧が一定になったことを確認した後、高周波電力を印加してプラズマを発生させる。スクロールポンプ出口には、

電離箱が設置してあり、トリチウム濃度変化を連続モニタリングする。その下流側には、ガスサンプリングポートが設置されており、定期的には出口ガスをサンプリングして、 $\text{H}_2$  及び  $\text{CH}_4$  の濃度変化をガスクロマトグラフで測定する。さらに下流には、トリチウム化学形弁別回収システムが設置され、水蒸気状トリチウム  $\text{HTO}$ 、分子状トリチウム  $\text{HT}$ 、炭化水素状トリチウム  $\text{CH}_3\text{T}$  等を別々に回収する。まず  $\text{HTO}$  を回収するため、出口ガスを水バブラーに通過させる。この際、 $\text{HT}$  及び  $\text{CH}_3\text{T}$  等炭化水素はバブラーを通過する。次に、酸化銅塔を通過させることで  $\text{HT}$  を  $\text{HTO}$  に変換して、水バブラーにて回収する。この際  $\text{CH}_3\text{T}$  等炭化水素は酸化されず通過する。最後に Pt 触媒塔を通過させることで  $\text{CH}_3\text{T}$  等炭化水素を  $\text{HTO}$  に変換して水バブラーにて回収する。この酸化反応を促進させるため、上流にて酸素を添加している。トリチウムは、酸化銅塔や Pt 触媒塔に捕捉されるため、実験終了後、長時間水蒸気バージを行うことでこれらを回収した。液体シンチレーションカウンターを用いて水バブラー中のトリチウム濃度を定期的に測定し、得られた定常値から、プラズマ分解実験中に各化学形で放出されたトリチウム総量を求めた。

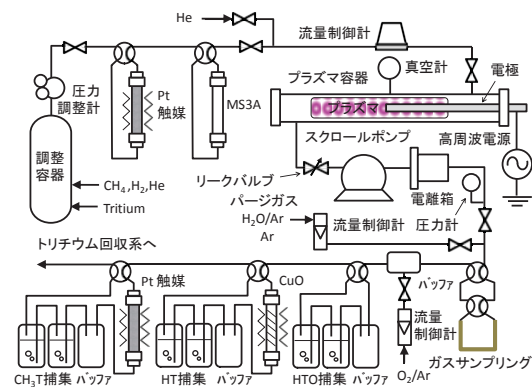


図1 プラズマ分解実験装置概略図

## 4. 研究成果

### (1) プラズマ通過による成分変化

2つの流量条件について、プラズマ点火による各種成分変化を詳細に調べた。表1に実験条件を示す。表中の各種成分濃度は、プラズマを点火させずに、試料ガスをプラズマ分解装置に導入し、スクロールポンプ出口で測定した値である。プラズマを点火し定常状態に達していた状態から、プラズマを消した際の水素とメタンの濃度変化を図2に示す。プラズマ点火時は、どちらの流量においても、メタン濃度は測定限界以下であり、ほぼすべて分解されていることがわかる。しかし水素濃度については、116cc/minにおいて  $\text{H}_2$  選択

率 0.95 であるのに対し 47cc/min では、0.70 と低いことがわかった。ここで  $H_2$  選択率とは次の式で定義する。

$$H_2 \text{ 選択率} = \frac{H_{2,out} - H_{2,in}}{2(CH_{4,in} - CH_{4,out})} \quad (1)$$

これは、流量が遅くなることで生成水素のプラズマ中平均滞留時間が長くなり、容器内壁への炭素と水素の共堆積反応が進行したためと考えられる。図 3 にガス流量 47cc/min での電離箱からの信号変化を示す。図中の青△はプラズマを点火せずに試料ガスを流通させた場合の信号、赤○は 10分から50分の間にプラズマを点火した際の信号を示す。プラズマを点火することで、排出されるトリチウム濃度が明らかに減少することがわかる。つまり、プラズマ点火時は、トリチウム化メタンの分解により生じたトリチウムの一部が容器内に蓄積されていることを示している。図 4 に HTO, HT,  $CH_3T$  の濃度変化を示す。プラズマを通過させることで、明らかにトリチウム化メタン  $CH_3T$  の濃度が減少しており、ガス流量 116cc/min で分解率 0.58、47cc/min で 0.94 であった。本実験より、ヘリウムプラズマ中において  $CH_3T$  が分解され、HT が生成されることが実証された。しかしながら、

表 1 実験条件

	Run1	Run2
ガス流量[cc/min]	116	47
ガス圧[Pa]	590	
RF 電力[W]	40	
メタン濃度[ppm]	1070	1090
水素濃度[ppm]	47	47
HTO[Bq/cc]	1.57	7.35
HT[Bq/cc]	0.27	4.77
$CH_3T$ [Bq/cc]	78.72	139.64

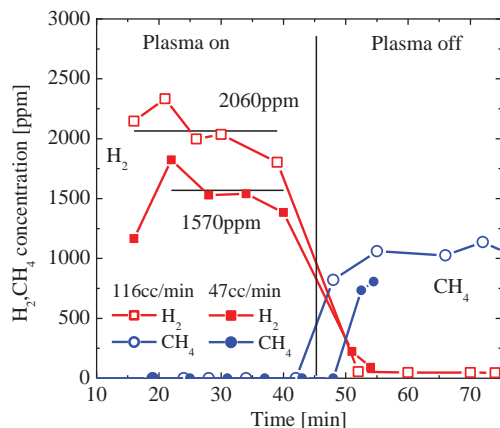


図 2 プラズマ点火・非点火時の水素及びメタンの濃度変化

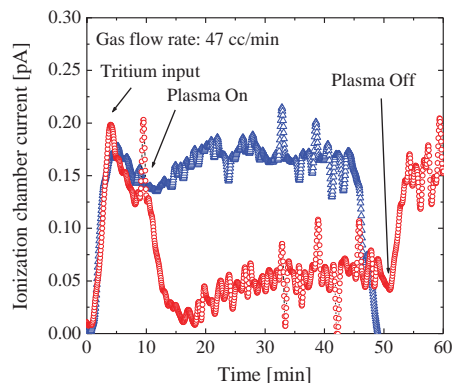


図 3 プラズマ点火・非点火時のトリチウム濃度変化

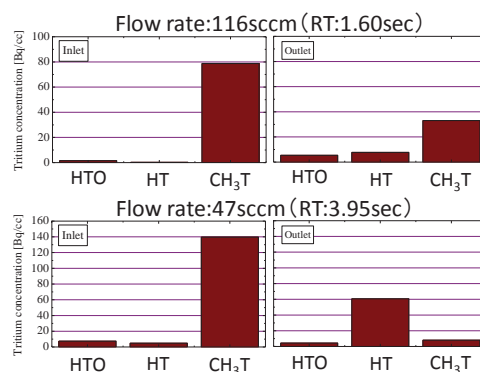


図 4 化学形別トリチウム濃度変化

排出された HT 濃度は、分解された  $CH_3T$  濃度から見積もられる値よりも小さかった。トリチウム全量についても、導入トリチウムの 5 割程度は容器内に蓄積していることがわかった。これは、トリチウム抽出の観点から重要な課題であり、今後改善策を講じる必要がある。

## (2) トリチウム化メタン分解速度

メタンはプラズマ中の電子との衝突により、 $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow C$  と分解されていく。分解途中の活性中間体の分解速度は十分に速く、 $CH_4 \rightarrow CH_3$  が支配的であると仮定する。また、逆反応(メタン生成反応)が無視でき、メタン分解速度がメタン濃度の一次に比例すると仮定すると、次の式が得られる。

$$\ln \frac{C_{CH_4,out}}{C_{CH_4,in}} = -k_{decomp} V \frac{1}{Q} \quad (2)$$

ここで、 $k_{decomp}$  は見掛けの反応速度容量係数 (1/s)、 $Q$  は体積速度 ( $m^3/s$ )、 $V$  はプラズマ体積 ( $m^3$ ) を表す。各実験について、この式を用いて得られた  $k_{decomp} V$  を図 5 に示す。黒線は 1%  $CH_4/He$  ガスを用いた実験から得られた分解率を示す。赤線及び青線は 20~62Bq/cc の  $CH_3T$  を含む He ガスを用いた実験から得られた分解率を示す。ただし、青線はプラズマ容

器とスクロールポンプ間に Pd 管を設置した場合の結果である。黒線と赤線の比較から、低濃度 CH<sub>3</sub>T の分解速度は、1%CH<sub>4</sub> の分解速度のおよそ 1/5 と低いことがわかった。また、赤線と青線の比較から、下流に Pd 管を設置することで見掛けの CH<sub>3</sub>T 分解率がおよそ 1/4 に低下することがわかった。これは Pd 管表面において、プラズマ容器から排出された炭素微粒子と HT により CH<sub>3</sub>T の生成反応が生じ、見掛け上 CH<sub>3</sub>T の分解速度が低下したものと推測される。プラズマ分解装置を核融合炉の燃料処理システムに組み込むことを想定すると、炭素微粒子が下流プロセスに悪影響を与える可能性がある。そのため今後、この炭素微粒子の移行挙動についても把握し、できるだけ排出されない実験条件を検討するとともに、回収法についても検討しておく必要がある。

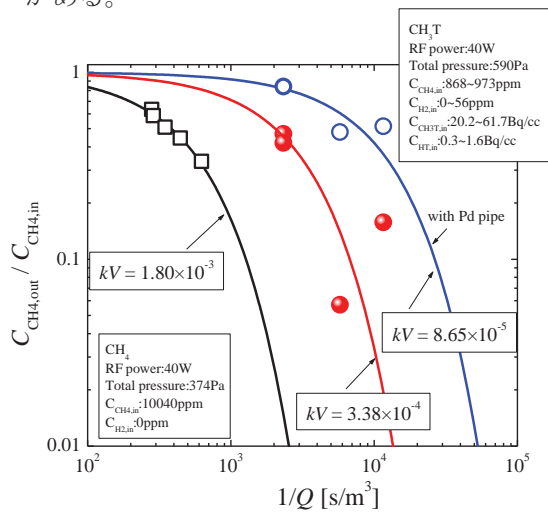


図5 見掛けの分解率

## 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2件)

- ① Kazunari Katayama, Yasuhito Ohnishi, Takuya Honda, Keiichiro Uehara, Satoshi Fukada, Masabumi Nishikawa, Naoko Ashikawa, Tatsuhiko Uda, Hydrogen incorporation into metal deposits forming from tungsten or stainless steel by sputtering under mixed hydrogen and argon plasma at elevated temperature, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 2012, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.220>.
- ② Kazunari Katayama, Satoshi Fukada, Masabumi Nishikawa, Demonstration of Tritium Extraction from Tritiated

Methane in Helium by Utilizing Plasma Decomposition, Fusion Science and Technology, 査読有, vol.60, 2011, pp.1379-1382.

[学会発表] (計4件)

- ① Kazunari Katayama, Yasuhito Ohnishi, Takuya Honda, Keiichiro Uehara, Satoshi Fukada, Masabumi Nishikawa, Naoko Ashikawa, Tatsuhiko Uda, Hydrogen incorporation into metal deposits forming from tungsten or stainless steel by sputtering under hydrogen and argon mixed plasma, 20<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, 2012年5月21日~2012年5月25日, Aachen, Germany.
- ② Kazunari Katayama, Hydrogen incorporation into tungsten deposits growing under hydrogen and argon mixed plasma, 4<sup>th</sup> Japan-China Workshop on Fusion-Related Tritium Science and Technology, 2012年5月9日~2012年5月11日, 富山市
- ③ 片山一成, 深田 智, 西川正史, Study on methane decomposition in plasma, プラズマ核融合学会第28回年会, 2011年11月24日, 金沢市
- ④ 片山一成, 石川進一郎, 大西泰仁, 深田智, 西川正史, 山口恭平, 竹石敏治, トリチウム化メタンのプラズマ処理法に関する研究, 日本原子力学会 2011年秋の大会, 2011年9月22日, 北九州市

[その他]

ホームページ等

<http://>

[www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab5/index.html](http://www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab5/index.html)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

片山 一成 (KATAYAMA KAZUNARI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授  
研究者番号：90380708

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：