742. パラジウム-銀合金膜の水素透過特性に 及ぼす不純物の影響

吉田 浩*, 小西 哲之*,
勝田 博司*, 清水 徳*, 成瀬 雄二*

(1981年 8月4日 受理)

Effects of Impurities on Hydrogen Permeability through Palladium-Silver Alloy Membrane

By Hiroshi YOSHIDA, Satoshi KONISHI,
Hiroji KATSUTA, Toki SHIMIZU and Yuji NARUSE

Several purification processes of plasma exhaust gas have been proposed for fuel circulation system in fusion reactor. To study the applicability of Pd-Ag alloy membrane method for the process, effects of impurities on hydrogen permeability as well as the basic permeation characteristics of Pd-25%Ag membrane tube were studied. Activation treatments of poisoned membrane were also examined.

Experimental conditions are as follows: Driving pressure 120~1,500 kPa; Permeation temperature 653~853 K; Concentration of impurities (O_2 , NH_3 , CH_4 , CO , CO_2 and N_2) 10~10,000 ppm.

Permeabilities of H_2 and D_2 through the activated alloy tube were ruled by Sieverts' law, i.e. square root pressure dependence, and Arrhenius relations. The hydrogen permeation coefficient was not effected in such systems of impurity as H_2-O_2 , H_2-NH_3 , $H_2-O_2-CH_4$, $H_2-O_2-CH_4-CO-CO_2-N_2$. The square root pressure dependence was also applicable to the permeation for H_2-O_2 and H_2-NH_3 systems.

The permeability decreased very much due to oil vapor from vacuum pump, however, it was easily recovered by baking of air. Deterioration of the membrane with oxygen could be regenerated by hydrogen reduction.

KEYWORDS: fusion reactors, fuel circulation system, tritium, isotope separation, purification process, palladium membrane, hydrogen, permeability, impurities, poisoning, activation treatments, temperature dependence, pressure dependence

I. はじめに

核融合炉燃料サイクルにおいては、トリチウムを含む水素の同位体分離を行う前段階として、不純物の除去工程が必要である。この方法としては、現在までに多段冷凍法、流下液膜式凝縮法、触媒酸化法、低温吸着法、高温ウランゲッター法、パラジウム合金膜法などを組み合わせたプロセスがいくつか提案されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

パラジウム合金膜法は、Pdの水素透過性がきわめて大きいことを利用して不純物と水素の分離を行う方法

であり、すでにアンモニアやブタンなどを分解したガスを原料とする高純度水素の製造法として実用に至っている技術である⁽⁵⁾。本法は、最近では原子炉の気体廃棄物処理工程にも適用されている⁽⁶⁾。合金膜としては、Pd-Ir族系合金やPd-Ir-III族系合金などの熱サイクルおよび水素脆化に対する特性の優れた材料が開発され、その薄膜製造技術も確立されている⁽⁷⁾。

本法を不純物除去工程に適用する場合の問題点としては、パラジウム合金膜に及ぼす不純物の影響が明らか

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

かでないこと⁽⁹⁾⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾, 精製装置がガスを昇圧するための圧縮機とパラジウム合金膜を内蔵した精製器とを主要構成機器とする多段のシステムになること⁽⁴⁾, (H, D, T)₂O, C(H, D, T)₄, N(H, D, T)₃などの不純物からのトリチウム回収ができないこと⁽³⁾, などが挙げられる。しかし, この方法は, Heを分離できること, きわめて高い純度の水素(T₂, DT, D₂)が得られること, 操作が容易であり連続処理が行えること, など他法に見られない長所も有している。

本研究では, 核融合炉燃料給排気系の不純物除去工程へのパラジウム合金膜法の適用の可能性を検討することを目的として, Pd-Ag合金膜における水素透過の基本特性および不純物の影響, 透過特性の劣化現象および活性化処理による回復特性について実験を行なった。

II. 実験

Fig. 1は, 市販のPd-25%Ag合金膜(以後Pd膜管)を内蔵した水素精製器を中心とする実験装置のフローシートを示したものである。原料ガスは, ボンベから減圧弁を経て精製器の高圧側に供給される。供給圧力は, ブルドン管式圧力計(PG-1, 圧力範囲98~2,059 kPa, 精度0.1%F.S. (full scale))により測定し, 圧力調整弁(CV-1)により所定圧力に設定する。供給流量は, 質量流量計(FIR-1, 流量範囲0~300 std·cm³/min*, 精度1%F.S.)により測定する。Pd膜管を透過した水素は, 冷却コ

イル(HX-1, 有効寸法6.25 mm O.D. × 1 mL), ブルドン管式圧力計(PG-2, 圧力範囲98~1,078 kPa, 精度0.1%F.S.), 圧力調整弁(CV-2)および質量流量計(FIR-2, 流量範囲0~100 std·cm³/min, 精度1%F.S.)を経て大気中に放出あるいは真空排気される。未透過ガス(以後ブリードガス)の流路にも同様の冷却コイル(HX-2), 圧力調整弁(CV-3), 質量流量計(FIR-3, 流量範囲および精度はFIR-1と同一)が取り付けられている。これらの質量流量計を石鹼膜式流量計により校正したところ, 標準状態のH₂, D₂に対する補正係数はいずれも0.929であった。

なお, 上記の各流路には, ガス分析用のサンプリングノズルと真空排気ラインが設けられている。装置全体の漏洩量は, 1×10^{-6} atm·cm³ He/s 以下となっていた。

Fig. 2は, 精製器の構造を示したものである。

Fig. 1 Conceptual flow sheet of experimental apparatus

Fig. 2 Details of permeation cell

精製器は, ステンレス鋼製の外管および内管, Pd膜管(有効膜面積** 4.61 cm², 膜厚 80×10^{-4} cm)などから構成されている。Pd膜管は一端が封じられ他端がNi管に銀ろう付けされており, その高圧側と低圧側との間の漏洩量は 1×10^{-10} atm·cm³ He/s 以下となってい

る。精製器に供給された原料ガスは, 予熱された後, Pd膜管に到達し水素と不純物とに分離される。精製器

* 20°C, 1 気圧における流量の単位。

** Pd膜管の内・外径の対数平均値を基準とした面積。

の加熱は、温度調節計(温度範囲 273~873 K)を備えた電気炉(定格容量 400 W)によって行なった。Pd膜管の温度は、Pd膜管の挿入位置に相当する外管表面に 2 cm 間隔に溶接した 6 本の CA 熱電対の示す値の平均をとった。

原料ガスとしては、高純度水素(純度 99.99999%以上)、重水素(N_2 60 ppm, O_2 10 ppm, 水分 10 ppm 以下, HD 2,000 ppm)および核融合炉からの燃料排ガスを模擬した不純物(NH_3 , CH_4 , O_2 , N_2 , CO , CO_2)を 1~5 成分含む水素を用いた。

試料ガスの分析は、高純度水素をキャリアガスとする TCD 型ガスクロマトグラフによって行なった。分離カラムの充填材には、分析するガス成分に応じて Molecular sieve-5A (CH_4 , O_2 , N_2 , CO の分析)と Chromosorb-103(NH_3 の分析)を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 基本的な透過特性

本実験では、Pd膜管における水素透過の基本特性を調べるため、膜の高圧側、低圧側を十分に活性化処理(空気ベーキング 853 K, 8 h; 水素還元 853 K, 18 h)したときの H_2 , D_2 ガスの透過特性と圧力、温度との関係を測定した。実験圧力と温度は、実用装置を設計する上で重要となる大気圧以上の圧力範囲(120~1,500 kPa)と、Pdの水素化物(β 相)⁽⁹⁾の生成するおそれのない温度(653, 693, 733, 773, 823, 853 K)をそれぞれ選定した。

(1) 透過流量の圧力依存性

Fig. 3 は、温度をパラメータとしたときの H_2 , D_2 ガスの透過流量 J_H , J_D ($mol/cm^2 \cdot min$)を精製器の高圧側、低圧側における圧力の平方根の差 $\sqrt{P_h} - \sqrt{P_l}$ ($kPa^{1/2}$) に対して示したものである。図中、693 K における測定値は繁雑を避けるために示していないが、各温度に対応する透過流量はいずれもほぼ原点を通る直線で表わされ、しかも直線の傾き(透過係数に相当する)は温度が高いほど大きくなるのがわかる。また、圧力および温度が同一条件のときには、 H_2 の透過流量は D_2 のそれより大きく、同位体によって透過性に差異が生じている。透過

流量と圧力との間における図のような関係は、金属中に溶解した水素の原子(もしくはイオン)の拡散が透過の律速過程となっていることを示唆したものであり、Sieverts 則としてよく知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

(2) 透過係数の温度依存性

Fig. 4 は、 H_2 , D_2 ガスの透過係数 Q_H , Q_D ($mol \cdot cm/cm^2 \cdot min \cdot kPa^{1/2}$)と温度 $1/T$ (K^{-1})との関係を示したものである。図中、温度に対応する各点は、高圧側圧力 120~1,500 kPa(低圧側圧力は 101.3 kPa に固定)における透過係数を平均した値であり、直線はこれを最小二乗法により処理して得られた以下の実験式を表わす。

$$Q_H = 7.31 \times 10^{-7} \exp\{-1,370/RT\}$$

$$Q_D = 4.78 \times 10^{-7} \exp\{-1,470/RT\}$$

ここで、 R : 気体定数 ($cal/mol \cdot K$)

これらより、透過係数 Q_H , Q_D が Arrhenius 則に従うこと、 H_2 の透過に対する見掛けの活性化エネルギーが D_2 のそれよりも大きいことがわかる。なお、透過係数に関する文献値は比較的少なく、本実験結果と同一条件の下で比較することが困難であるが、参考までに、図中に Ackerman(公称合金組成 Pd-25%Ag, 膜厚

Pre-treatments of cell were made by air baking for 8 h at 196 kPa followed by hydrogen reduction for 18 h at 196 kPa. All treatments were performed at 853 K. Pressure of permeated gas during runs was kept at 101.3 kPa.

Fig. 3 Pressure dependence of hydrogen permeability for activated Pd-Ag alloy membrane

* 透過係数 Q は、透過流量 J 、圧力 $\sqrt{P_h} - \sqrt{P_l}$ および膜厚 δ との間次関係が成り立つ。

$$Q = J \cdot \delta / (\sqrt{P_h} - \sqrt{P_l})$$

Pre-treatments of cell were similar to that of Fig. 3. Pressures of feed and permeated gas during runs were 120~1,500 and 101.3 kPa, respectively.

Fig. 4 Temperature dependence of hydrogen permeation coefficient for activated Pd-Ag alloy membrane

124×10⁻⁴ cm, 高压側圧力 1,400~6,900 kPa, 低压側圧力 140~690 kPa)⁽¹³⁾ および Holleck (公称合金組成 Pd-10%Ag, 膜厚 1,100×10⁻⁴ cm, 高压側圧力 6~53 kPa, 低压側圧力 6~24 kPa)⁽¹⁴⁾ のデータを示した。

(3) 透過係数における同位体効果

Fig. 5 は, H₂, D₂ ガスに対する透過係数の比 Q_H/Q_D を温度 $1/T$ に対して示したものである。図中の実線は, 前記の実験式から求めた関係式 $Q_H/Q_D = 1.53 \exp \{100/RT\}$ を表わしている。透過係数の比は水素同位

Fig. 5 Temperature dependence of hydrogen permeation coefficient ratio

体の質量比の平方根($\cong \sqrt{2}$)⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ よりも大きな値であることが注目される。また, 透過係数の比がわずかながら温度の上昇につれて減少する傾向も認められる。なお, 同図には, Ackerman の透過流量に関する測定値から算出した透過係数の比⁽¹³⁾と, 田中⁽¹⁹⁾の Pd 膜における値(高压側圧力 2.7 kPa, 低压側真空排気)を示した。

2. 活性化処理による回復特性

本実験では, 有機物蒸気による透過特性の劣化現象および活性化処理による回復特性を調べた。

Fig. 6 は, 精製器の高压側, 低压側を油回転式真空ポンプで約 10 h 真空排気した後, 高压側を乾燥空気により 1 h の空気ベーキング処理を行なった場合 (Run 1, 低压側圧力 0.1 kPa 以下) および Run 1 終了後に Pd 膜管の両面を乾燥空気 で約 15 h ベーキングした場合 (Run 2, 低压側圧力 101.3 kPa) の透過流量 J_H と圧力 ($\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}$) との関係を示したものである。以上の各操作における精製器の温度は 713 K である。図より明らかなように, Run 1 における透過流量は Run 2 のその約 1/2 に低下しており, しかも高压側圧力の上昇時と下降時の値にズレが生じている。一方, Run 2 における透過流量は圧力 ($\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}$) に対して直線的な変化を示し, 圧力の上昇, 下降時の値も一致している。これらの実験結果から, Pd 膜管の表面が真空ポンプからの油蒸気により汚染されると透過流量の大幅な低下

Pre-treatments of cell were as follows:

Run 1; both sides of cell were evacuated 10 h by oil pump, thereafter high pressure side of cell was baked for 1 h at 196 kPa by dry air,

Run 2; both sides of cell were baked 15 h at 196 kPa by dry air after Run 1 was completed. All treatments were performed at 713 K.

Fig. 6 Pressure dependence of hydrogen permeability for contaminated Pd-Ag alloy membrane

が生じ Sieverts 則が成立しなくなること、しかし空気ベーキングを行うことにより Pd 膜管を容易に活性化できることが確かめられた。

ところで、Pd 膜管の表面は空気中の酸素によって酸化されることが考えられるが⁽¹⁸⁾、Run 2 においては膜特性の劣化現象は認められない。これは、酸化物が Pd 膜管の表面に生成したとしても水素雰囲気の下では速やかに還元されるためと考えられる。そこで、次にいくつかの空気ベーキング条件の下に曝した Pd 膜管の水素還元による透過係数の回復速度を測定した。

Fig. 7 は、実験条件と結果をまとめたものである。ここで、空気ベーキングは Pd 膜管の高圧側表面についてのみ実施し、低圧側表面は活性化状態に保持した。各 Run における透過係数は、ベーキング時間および還元条件によらず、10 min 以内に破線で表わした定常値($2.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{kPa}^{1/2}$)に到達してい

る。なお、本実験では水素還元による回復速度が非常に大きい時間 $t=0$ における値を求めることができないが、空気ベーキングにより Pd 膜管の透過係数の大幅な低下が生じることが明らかである。

3. 不純物の影響

核融合炉燃料給排気系の不純物除去工程で除去すべき不純物は、He, (H, D, T)₂O, C(H, D, T)₄, N(H, D, T)₃, O₂, CO, CO₂, N₂ など多種類に及ぶ。本実験では、このうちパラジウム合金膜に被害を及ぼす可能性が指摘されている O₂, NH₃, CH₄, CO など⁽⁹⁾ を含むガスを用いて、透過流量の経時変化、透過流量と圧力との関係を測定するとともにブリードガスの組成分析を行い、不純物の影響を検討した。

(1) 透過流量に及ぼす影響

Fig. 8 は、高純度水素と各種不純物を含む水素(不純物組成は図中に示す)の透過流量 J_H (mol/cm²·min) を精製器の運転時間 t (h) に対して示したものである。ここで、原料ガスの供給圧力と透過ガスの圧力および温度は、すべての Run を通じて同一条件に設定している。また、精製器におけるフィードとブリードの流量比 F/B は約 70 である。図において、O₂, NH₃ が単独に含まれている場合(Run 7, 8), O₂ と CH₄ が共存する場合(Run 9), 5 成分の不純物(O₂, CH₄, CO, CO₂, N₂) が低い濃度で含まれている場合(Run 10, 11) のいずれにおいても透過流量の経時変化が認められ

ない。また、Run 7~11 における透過係数は、Pd 膜管の高圧側での水素分圧が原料ガス供給圧力に等しいと仮定すると $2.44 \sim 2.53 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{kPa}^{1/2}$ であり、高純度水素に対する値 $2.52 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{kPa}^{1/2}$ にほぼ等しい。これらより、上記不純物が Pd 膜管の透過特性に及ぼす影響は、少なくとも本実験時間の範囲では無視できるほど小さいことが確かめられた。なお、図中で、H₂-NH₃系と H₂-O₂-CH₄系に対する透過流量が高純度水素(Run 7)のそれに比べて約 3% 小さいことが注目される。これは、原料ガス中の不純物濃度が比較的高く、しかもフィードとブリード流量の比を約 70 に設定していることから、Pd 膜管の高圧側における不純物濃度が上昇して水素分圧の低下が生じたためと考えられる。

(2) 透過流量の圧力依存性に及ぼす影響

Fig. 9 は、原料ガス中に O₂(Run 12, 13) あるいは

Fig. 7 Recovery in permeability of air baked Pd-Ag alloy membrane under hydrogen reduction treatment

NH₃(Run 14, 15) をそれぞれ単独に含む場合の透過流量 J_H (mol/cm²·min) と圧力 $\sqrt{P_h} - \sqrt{P_i}$ (kPa^{1/2}) との

関係をフィードおよびブリード流量の比 F/B をパラメータとして示したものである。また Run 1 (Fig. 6 参照) と Run 16 は、本実験の前後に測定した高純度水素に対する透過流量と圧力との関係である。図において、H₂-O₂ 系および H₂-NH₃ 系の透過流量は、流量比にかかわらず、Sieverts 則が広い圧力範囲で成立している。また、破線で示した Run 15 以外は、十分な活性化処理を行なった Pd 膜管における高純度水素の場合 (Run 1) とのよい一致が見られる。これらの事実は、原料ガス中に低い濃度で含まれる O₂ あるいは NH₃ が Pd 膜管の透過特性に悪影響を及ぼしていないことを裏付けるものである。なお、Run 15 では透過流量の圧力依存性が他の Run のそれと異なっている。これは、Pd 膜管の高圧側における水素分圧の低下が無視できなくなるためと考えられる (精製器の高圧側におけるガスの全圧が流れ方向に一定であり、流れが押し出し流れであると仮定して算出した流れ方向の濃度分布より、Run 13, 15 における Pd 膜管高圧側の平均水素分圧は、それぞれ原料ガス供給圧力 P_h の約 99.5%, 約 95% となる)。

* 原料ガス中の不純物濃度が低いので、 P_h の値として原料ガスの供給圧力を用いた。

Pre-treatments of cell for Run 6 were made by air baking for 1 h at 196 kPa, and Run 7~11 were successively performed without pre-treatments after Run 6 was completed. All runs and treatments were performed at 643 K.

Fig. 8 Effect of impurities on hydrogen permeability for activated Pd-Ag alloy membrane

ム充填材(Molecular sieve-5A)の吸着特性からCO₂と水分を測定できないが、H₂の酸化反応に対するPdの高い触媒作用¹⁰⁾を考慮すると、O₂の大部分は水分に転換していると考えられる。

ところで、CH₄とH₂Oは、FeやNiなどの触媒作用の下では、カーボン析出反応($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ など)⁽⁷⁾⁽⁸⁾や、金属の炭化反応($x\text{M} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{M}_x\text{C} + 2\text{H}_2$)⁽⁹⁾のような反応を起こすことが知られている。本実験(Run 9, 24, 25)においては、このような反応によるPd膜管の汚染や損傷が生じていないことは明らかであるが、これらの不純物の濃度が高い場合や精製器を長期間にわたって運転した場合について、なお検討が必要であろう。

IV. 結 論

核融合炉燃料給排気系の不純物除去工程にパラジウム合金膜法を適用することの可能性の検討を目的として、従来明確ではなかった水素透過特性に及ぼす不純物の影響、有機物蒸気による膜特性の劣化現象、活性化処理による回復特性などを測定した。この結果、排ガス中に想定される不純物濃度が低い本実験の範囲では不純物による悪影響は認められないこと、油蒸気や空気による膜表面の一時的な汚染は容易に除去できること、などから燃料排ガス精製法としてのこの方法の可能性が確かめられた。しかし、本法の実用化にあたっては、精製器、圧縮機などの単体機器ならびに多段システムの設計法の確立、C(H, D, T)₄やN(H, D, T)₃などのトリチウム化合物からのトリチウム回収技術の確立、トリチウム漏洩対策、など工学的な問題についてなお検討が必要である。

本研究を実施するにあたり、有益なご意見、ご協力を頂いた日本原子力研究所トリチウム技術研究室の松田祐二氏、木下正弘氏に心からの謝意を表します。

— 参 考 文 献 —

- (1) ANDERSON, J.L., SHERMAN, R.H.: Tritium Systems Test Assembly, LA-6855-P, (1977).
- (2) "Preliminary Safety Analysis Report for the Tritium Systems Test Assembly", (1979), Los Alamos Sci. Lab., Univ. of Calif.
- (3) KERR, E.C., BARTLIT, J.R., SHERMAN, R.H.: *Proc. Tritium Technology in Fission and Isotopic Applications*, 115 (1980).
- (4) 核融合実験炉炉心燃料給排気系の設計研究, JAERI-M 7293, (1977).
- (5) 山内三郎, 斎藤芳男: 日化協月報, 23, 1 (1967).
- (6) パラジウム合金膜水素分離装置の開発, 三菱原子力技報, 1, 12 (1975).
- (7) AUDIER, M., COULON, M., BONNETAIN, L.: *Carbon*, 17, 391 (1979).
- (8) GAINEY, B.W.: GA-A 13982 UC-77, (1977).
- (9) 触媒学会編: "触媒反応速度論", (1977), 地人書館.
- (10) 同上: "元素別触媒便覧", (1974), 地人書館.
- (11) DAVIS, W.D.: KAPL-1375, (1955).
- (12) SALMON, O.N., RANDALL, D., WILK, E.A.: KAPL-1674, (1956).
- (13) ACKERMAN, F.J., KOSKINAS, G.J.: *J. Chem. Eng. Data*, 17, 51 (1972).
- (14) HOLLECK, G.L.: *J. Phys. Chem.*, 74, 503 (1970).
- (15) WERT, C., ZENER, C.: *Phys. Rev.*, 76, 1169 (1949).
- (16) VINEYARD, C.H.: *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 121 (1957).
- (17) TANAKA, S., KIIYOSE, R.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 16[12], 923 (1979).
- (18) MELLOR, J.W.: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. 15, pp. 625~627, 654~657 (1957), Longmans, Green and Co., London.

○IAEA・放射性廃棄物管理国際会議○

IAEA・Int. Conf. on Radioactive Waste Management

1983年5月16~20日(Seattle, Washington, USA)

Topics

- (1) Waste management policy and its implementation
- (2) Waste handling and treatment at nuclear facilities: experience, projects, technological trends and requirements
- (3) Long-term storage and disposal of radioactive wastes: practices and plans
- (4) Environmental and safety assessment of waste management systems: goals and methodologies

- (5) Radioactive releases into the environment from nuclear operation: status and future
- (6) International co-operation.

○ 参加申込および論文提出申込

(各英文1部, コピー4部)

~ 8月14日

- 論文サマリー(英文300語以内)1部, コピー10部) 同上
- 本論文の提出は、IAEA事務局から論文サマリーによる選考結果の通知があった後、入選者から直接1983年2月1日までに6部 Science Secretary に送付する。

問合せ・提出先 (〒100) 東京都千代田区霞ヶ関2-2-1

科学技術庁原子力局調査国際協力課

(Tel. 03-581-5271)