資	料

無トリチウム水を製造するための電気分解-低温酸化を 組み合わせた水製造装置の改良

木村捷二郎^{*1}, 宮村知宇^{*1}, 松並忠男^{*2}

(1991 年 1 月 24 日受理)

(1991 年 8 月 5 日再受理)

Improvement of a Synthesis Apparatus Composed of Electrolysis and Low Temperature Oxidation for Preparation of Tritium-Free Water

Syojiro KIMURA,^{*1} Tomotaka MIYAMURA^{*1} and Tadao MATSUNAMI^{*2}

An experimental investigation was carried out on the improvement of a preparation system of tritium-free water, which is used as "back-ground water" in the determination of tritium with the liquid scintillation method, for environmental monitoring.

The fundamental consideration was based on the recombination of hydrogen gas reduced tritium content and oxygen gas in laboratory conditions. An assembly for this system was made up of two units, an electrolytic degradation unit for the generation of H_2 gas, and a circulation unit of N_2 as carrier gas connected with a catalyst column and a cold trap for recombination to H_2O . This apparatus was entirely made of glass, and designed as closed system. As operating conditions, the electric current, a circulation rate of N_2 gas and a catalyst column temperature were 12 A, 2.4 l/min and 150°C, respectively.

This system has proven to be suitable for preparation of tritium-free water, under the safe and sure condition. Three days are necessary to obtain 40 ml of water.

KEY WORDS : synthesis apparatus, tritium-free water, tritium monitoring, back-ground water, reduced tritium content, electrolysis, low temperature oxidation

I はじめに

液体シンチレーション計数法を用いて環境水など極低レベル濃度のトリチウムを精度よく測定するには、できるだけ自然計数値の小さくなる条件で測定することが必要である。そのためには計数効率のよい計測機器のみな

らず、含有トリチウム濃度が無視できる濃度レベルの試料水（以下、BG 水）を必要とする。

自然界におけるトリチウム量は、人工的な放出量ごくわずかである場合、宇宙線と大気中原子との核反応によって生じる割合と自己の壊変速度との間において平衡状態に達するので、ほぼ一定の値である。たとえば、核実験が開始される以前における地表面での水中平均濃度は約 0.74 Bq/l であった^{1,2)}。ただし、温度躍層より深い海底や地下水のように水の循環速度の遅い場では、上記の核反応による供給量が少ないため、平衡濃度としての値はより低い³⁾。そのため、これまで、自然界より入手しうる BG 水として深海水や地下水が用いられてき

^{*1} 大阪薬科大学；松原市河合 2-10-65 (〒580)
Osaka University of Pharmaceutical Science ; 2-10-65, Kawai, Matsubara 580.

^{*2} 大阪府立大学附属研究所；堺市新家町 174-16 (〒593)
Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture ; 174-16, Sinke-cho, Sakai 593.

た⁴⁾。しかし、深海水の入手は容易でないこと、さらに近年、われわれが比較的容易に入手できる地下水には、核実験によって環境中に放出され雨水とともに浸透したトリチウムが滞留残存し、濃度として地表水より高い場合もある³⁾。また、石油や天然ガスも上記のトリチウム供給量の少ない試料であり、それらを燃焼して水分を回収する試みや装置の開発が行われている^{5,6)}。

一方、必要なときに、比較的入手しやすい試料から実験室の規模の操作によって BG 水を製造することを目的として、森嶋らは電気分解（以下、電解）法による同位体分離を利用して無トリチウム水の製造を試み、その可能性を報告している⁷⁾。しかし、安全性の面において未解決であり、実用化された装置は得られていない。著者らは、この方法をさらに発展させるため、電解法と触媒カラムを組み合わせた低温酸化による製造システムの試作を試み、安全に、また比較的容易に製造できる見通しがついたので報告する。

II 電気分解による軽水素とトリチウムの分離

HTO としてトリチウムを含む水を電気分解すると、軽水である H_2O から先に水素と酸素に分解される。この際、トリチウムの濃縮効果は試料水中のトリチウムとプロチウム数の変化の比例係数（濃縮係数 β ）の値として、次式のように示される。

$$\Delta H/H = \beta(\Delta T/T) \quad (1)$$

両辺を積分し、 $t=0$ における両原子の原子数をそれぞれ T_0 および H_0 とすると、

$$H/H_0 = (T/T_0)^\beta \quad (2)$$

濃縮前後の試料の液量比 V/V_0 はプロチウム原子数の比 H/H_0 とほぼ等しく、さらに、試料中のトリチウムの濃度を C と C_0 で表すと、

$$\begin{aligned} V/V_0 &\equiv (T/T_0)^\beta \\ &= (CV/C_0V_0)^\beta \end{aligned} \quad (3)$$

となり、これから、

$$\ln(C/C_0) = (1-\beta)\beta^{-1} \ln(V/V_0) \quad (4)$$

となる。一般に、実験的に求められるみかけの β の値は、濃縮操作中における試料水の同伴飛沫や蒸発による損失により、真の β の値より小さい値として得られる。濃縮セルの構造や容量、さらに電極材料の違いによって差はあるが、最近報告されている比較的高性能のセルでの β の値は 20 前後⁸⁾ である。現在、この原理を利用したトリチウム濃縮が極低濃度試料水のトリチウムを測定するための前処理に利用されている。

これを逆に考えると、電解によって発生する水素ガス中のトリチウム濃度は試料原水より低いことになる。

ここで、電解された水素ガスが全量、水として回収されると仮定し、回収水中のトリチウム濃度を C_T とすると

$$C_0V_0 = C_T(V_0 - V) + CV \quad (5)$$

であるので、

$$\frac{C_T(V_0 - V)}{C_0V_0} + \frac{CV}{C_0V_0} = 1 \quad (6)$$

一方、セル内に保持されているトリチウムの割合は(3)式から

$$CV/C_0V_0 = (V/V_0)^{1/\beta} \quad (7)$$

であるので、これ(6)を式に代入して、

$$\begin{aligned} C_T/C_0 &= [1 - (V/V_0)^{1/\beta}] / [1 - (V/V_0)] \end{aligned} \quad (8)$$

となり、試料水の液量比 V/V_0 の時系列変化を知ることにより、 C_T/C_0 が算出される。

さらに、森嶋らは、電解の初期段階または電解による試料水の減少分を補給しながらセル内の容積を一定にすることにより、

$$C_T/C_0 \equiv 1/\beta \quad (9)$$

と近似できるとし、実験的に BG 水の製造を試みた。

具体的方法として、28°C の冷却条件下の電解によって発生した水素と酸素ガスを約 700°C に加熱した粒径 10 ~ 24 メッシュの Hopcalite（二酸化マンガ＋酸化銅）充填カラムに導いて水に戻し、初期の試料水量 280 ml から 85 ml を電解したが、推算値の半分の濃度減少効果しか得られないこと、および「操作中の爆発リスクに注意が必要である」と報告している⁷⁾。

著者らは、これまで、環境試料水のトリチウム濃度を測定するための前処理用に鉄およびニッケル板を組み合わせた多重電極を挿入した小容量のガラス製電解セルを設計試作し、濃縮特性のよいセルを開発できたので⁹⁾、本稿では、このセルを低トリチウム水製造システムのための低トリチウムガス発生系に利用することを試みた。

III 低トリチウム水製造システムの構成

1. 低トリチウムガスの発生系

著者らの開発したトリチウム濃縮用の小型電解セルを Fig. 1 に示す。電極は、陽極としてニッケル板 3 枚と陰極として鉄板 2 枚を対極になるように組み合わせた多重電極であり、セルの下部に挿入して直流電源に接続する。電解操作中、電極近傍における発熱に対処するため、セルを低温恒温槽内に懸吊して冷却する。発生した水素と酸素ガスはシリコン製のキャップの中央のガラス管から排出される。電解される試料水の割合はファラデー定数と電流量から算出されるので、セルに残る試料

Fig. 1 Construction of multi-plate electrode and cell.

Fig. 2 Time serial correlations of residual ratio of sample water, and holding ratio of tritium in cell and tritium concentration ratio of removed water to H_2O .

水の割合 V/V_0 を時間との関係として表すと Fig. 2 の上図に示すようになる。ここで、図中のカッコ内の値は電極の単位有効面積あたりの電流値（電流密度）である。点線のレベルにまで試料水が電解されると、電極が露出し、これより以下では電極の有効面積が減少する。

一方、Fig. 1 に示した電解セルを用いて、電流量 8～14 A の条件で電解することによってトリチウムのみかけの分離係数 β は、Table 1 に示す値として得られてい

Table 1 Separation factors of tritium under current condition from 8 A to 12 A.

Current	Separation factor (β)
8 A	20.0
10 A	21.1
12 A	15.0
14 A	10.0

る¹⁰⁾。これらの β 値を用いてセル中に保持されるトリチウムの割合 CV/C_0V_0 を(7)式から求めると、Fig. 2 の下図の(a)のようになる。さらに、トリチウムの濃度減少比 CT/C_0 についても(8)式から算出すると、同図の(b)となる。また、参考のために、電流量 12 A、恒温水槽の温度 5°C の条件での実測データを●および○の記号で示す。その結果、 CV/C_0V_0 および CT/C_0 とともに計算とよく一致している。

これらの時系列変化からわかるように、セル内に保持されるトリチウムの割合 CV/C_0V_0 は電流条件および β 値に左右されるが、電解が進むとともに経時的に低くなる。しかし、たとえば、セル内の試料水が 50% 電解された時点、つまり、 $V/V_0=0.5$ でのトリチウムの保持率は、電流量 8 A, 10 A, 12 A および 14 A の条件では、それぞれ、0.964, 0.967, 0.956 および 0.935 であり、さらに、回収される試料水の相対トリチウム濃度 CT/C_0 は、それぞれ、0.068, 0.064, 0.089 および 0.133 である。

参考のため、先の(9)式に上記の濃縮係数 β を代入すると、

$$(CT/C_0)_{8A} \approx 1/20 = 0.050$$

$$(C_T/C_0)_{10A} \approx 1/21.1 = 0.047$$

$$(C_T/C_0)_{12A} \approx 1/15 = 0.067$$

$$(C_T/C_0)_{14A} \approx 1/10 = 0.100$$

となり, いずれの電解電流条件においても上記の値より少し小さいが, 大きな差ではない。

以上のことから, 水の容積が 1/2 になるまで減容電解する過程で排出される水素ガスから, ^3H 濃度が原水の 1/10 以下の水を合成できることが理論的に明らかとなった。

2. 水素ガスの酸化と回収システム

トリチウム含有量の低い水素ガスを効率よく安全に酸

Fig. 3 Schematic diagram of apparatus designed for preparation of tritium-free water (S.G.: Silica Gel).

化し, 水に戻すには, まず, 爆発させないで連続的に酸化できるシステムが必要である。

ここで, 水素ガスの酸化および爆発の条件は

$$\text{反応熱: } 57.8 \Delta H_0 \text{ kcal/mol}$$

爆発限界: 400°C , 4% (v/v) H_2 /大気

である¹¹⁾ので, 本システムでの酸化操作の条件を, 発生した水素と酸素ガスを窒素気流中に誘導し,

水素ガスの濃度: 4% (v/v) H_2/N_2 以下

酸化時の温度: 200°C 以下

とした。一般に, 水素ガスの酸化触媒には金属 Cu, Pt および Pd などが詳細に検討されている^{12~14)}。しかし, 安全に効率よく酸化するには, 金属粉末より担持金属触媒の使用が望ましいので, 本研究では, これらの条件を考慮し, Pd-アルミナ触媒を用い, **Fig. 3** に示す総ガラス製の密閉系システムを作製した。

a) 窒素ガス循環系

システムの主要ラインには, 加工が容易なガラス管とシリコンチューブを用い, 内容積 3 l の 4 頸ガラスフラスコ 2 個をリザーバーとして使用した。また, 循環ポンプにはベローズ式のエアポンプ, 電解ガスおよび循環ガスとの混合ガスの流量測定にはロータリーメーターを用いた。

b) 触媒カラム

電解 H_2 ガスを酸化し, 水に戻すための触媒には, 日産ガードラー(株)社製の 0.5% Pd-アルミナペレットを用い, 硬質ガラス管に充填した。ペレットおよびカラムへの充填条件¹⁵⁾は **Table 2** に示すとおりである。

Table 2 Catalyst column conditions.

Catalyst	0.5% Pd- Al_2O_3 pellet	:	produced by Nissan Girdler Catalyst Co. Ltd, type G-74D
	size	:	$3/16\phi \times 1/8$ inch l
	equivalent diameter to sphere shape	:	4.76 mm
	pellet density	:	$1.46 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$
	specific surface	:	$10.01 \pm 0.59 \text{ cm}^2/\text{g}$
Column	material	:	hard glass
	size	:	inside dia. 30 mm
		:	length 300 mm
	ratio of diameter	:	6.3 (column/pellet)
	porosity	:	41%
	bulk density	:	0.91 g/cm^3

Table 3 Packed condition of catalyst pellet.

Amounts of catalyst (g)	Packed bed		Total surface area of pellet (cm ²)
	length (cm)	flow time(s)	
50	7.8	0.54	503.5
65	10.1	0.70	654.6
85	13.2	0.92	856.0

Fig. 4 Correlation between recovery percent of H₂O and temperature of catalyst column.

c) 回収トラップ

試料水の回収には、ドライアイスエタノール寒剤で冷却した回収用トラップの前後にガラス製冷却管（球状冷却器およびジムロート）を接続した。

IV 水素の酸化と回収に関する予備実験

Pd 触媒を用いると常温においても酸化反応が進むが、発熱反応であるため、電解ガス中の水素の酸化熱と循環ガスの温度上昇およびカラム表面からの放熱効果と熱的に平衡状態となる。酸化効率、水素ガスの発生速度、混合ガスの流速、カラムへの触媒充填量およびカラムの温度などによって決まり、これらの因子は互に関連しあっている。

このうち、水素ガスの発生速度は電解電流値によって決まり、循環ガス中の水素濃度を上述のように4%以下と条件づけると、キャリアーガスの流速も決まり、酸化効率を左右する因子をカラムへの触媒充填量とカラム温度にしばることができる。したがって、まず、電解電流値を8Aおよび12Aとして、この二つの因子についての最適条件を実験的に求めた。

まず、原則として、触媒充填量を50g、65gおよび85gの3段階の条件とした。この条件で充填されたベレット層の比表面積、充填長さおよびガスの通過速度は**Table 3**に示すとおりである。結果として、これらの条件でN₂ガスを循環させず、カラムを1回通過させる場合の酸化効率とカラム温度との関係として表すと**Fig. 4**

Fig. 5 Correlations between generating rate of H₂, temperature of catalyst column, flow rate of carrier gas and electric current.

のようになる。つまり、カラム温度150°Cではほぼ100%の酸化効率が得られる。しかし、充填量が少ない場合、たとえば、充填量を50gとすると、水素ガス濃度を増やしてカラム温度を150°C以上に上げても酸化効率は約80~90%である。

また、電流値8~14Aの範囲での水素発生率およびカラムの平衡温度との関係は**Fig. 5**のとおりであり、電流値12A、N₂ガス循環速度2.4l/minの条件では、電解ガス中の水素の燃焼による発熱によりカラム温度は約150°Cとなる。

以上の予備実験の結果と前項に示した条件を考慮し、各操作での設定条件を

触媒カラム温度：150°C

酸化回収効果：約100%

試料水の回収速度：40 ml/10 h

回収試料水の

トリチウム濃度：試料原水の濃度の10%以下とし、操作条件をつぎのように決定した。

〔操作条件〕

電解電流：12A（電流密度；190 mA/cm²）

恒温水槽温度: 5°C

N₂ ガス循環量: 2.4 l/min

触媒充填量: 65 g

V 低トリチウム水の製造試験

1. 操作手順

真空ポンプを用いて全システム内を減圧しながら触媒カラムを約 180°C に加熱し, 吸着水の焼き出しを約 30 分間行う。つぎにキャリアガスとして N₂ ガスを充填し, 大気圧とほぼ同じ圧力に調整し, 循環ポンプにより N₂ ガスを循環させ, 電解ガスを混合させる。混合ガスを触媒カラム内に導き, ここで電解ガスを再結合させ, 水蒸気に戻し, 冷却トラップにおいて回収する。

以上, 一連の操作を 10 時間連続的にを行い, 40 ml の試料を得た。必要に応じてこの操作を 3 回行い, 得られた試料水 120 ml のうち, 100 ml を用いて 2 段階目の処理を行った。単操作のみで得た試料を Step-1, 2 段階操作を行って得た試料を Step-2 とした。

また, 電解ガス発生用の試料原水には, 大阪府泉南地区において採水販売されている深さ約 1,000 m の地下水 (通称「和泉の水」, トリチウム濃度; 約 0.37 Bq/l) を用いた。

2. 製造実験の結果

系統的な製造実験を数回繰り返し, 電解および酸化回収の工程について, 約 3 日で 2 段階処理を行った試料水 40 ml を得ることが可能であり, 爆発その他のトラブルは生じなかった。

しかし, 得られた試料水のトリチウム濃度について, 使用した試料原水のトリチウム濃度がもともと天然の表層水の平均的濃度の約 1/2 のレベルであり, また, 本電解-酸化回収の操作によって得られた試料水のトリチウム濃度はさらに 1/10 または 1/100 程度に低くなっていると推察されるので, 実測による確認は困難である。統計的誤差を上回る精度でその効果の有無を確認するには, 計算上では数カ月にもおおよ長時間測定を実施するか, または, 得られた試料水を少なくとも 100 倍以上に再濃縮して測定することが必要である。

VI ま と め

以上, 得られた水が無トリチウム試料水であるか否かは未確認であるが, 電解法によって発生させた低濃度トリチウム水素ガスを連続的に, 安全に回収できる小規模の水製造システムと操作条件が明らかになった。このシステムを採用することによって得られる利点として, 以下のことが上げられる。

- (1) 実験室規模において近くで入手できる試料水から理論上では 2 段階処理によって約 1/100 以下のトリチウム濃度の試料を製造できると期待される
- (2) 比較的低温で酸化回収でき, 爆発の危険が少ない
- (3) 二段階処理を行った試料水 40 ml を調整するのに必要な時間は約 3 日である

なお, 触媒カラム内に吸着残留する水分をより完全に除去すること, および外部からの汚染を防止するため, 触媒カラムをステンレス製に, さらに Step-1 における電解セルを 2~3 本直列に接続して増やし, 処理時間を短縮できるように変更したシステムに改造中である。

本研究を行うにあたり, Pd-アルミナベレットを提供していただいた日産ガードラー(株)社, ならびに試料水の測定にご指導, ご協力いただきました近畿大学原子力研究所の河合廣元教授, 森嶋彌重教授および古賀妙子助教授にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) H. von BUTLER and W.F. LIBBY; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 75 (1955).
- 2) S. KAUFMAN and W.F. LIBBY; *Phys. Rev.*, **93**, 1337 (1954).
- 3) トリチウムの環境動態に関する総合研究班; 昭和 60 年文部省科学研究費補助金エネルギー特別研究核融合報告書「環境トリチウムの測定とその動態に関する研究」(1986).
- 4) H.C. OSTLUND, M.O. RINKEL and C. ROTH: *J. Geophys. Res.*, **74**, 4535 (1969).
- 5) 斎藤正典, 古南英夫, 山田 治; 京都産業大学論文集, 第 7 巻, No. 4, 314 (1978).
- 6) 水口義則, 池辺幸正, 佐久間洋一, 天野 恕, 大林治夫; 保健物理, **24**, 31 (1987).
- 7) 核融合特別研究総合総括班; 昭和 62 年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書「トリチウム資料集, 1988」, p. 393 (1988).
- 8) 森嶋彌重, 古賀妙子, 丹羽健夫, 河合 廣; *Radioisotopes*, **36**, 126 (1987).
- 9) 近藤裕一, 佐々木将博, 木村捷二郎; *Radioisotopes*, **33**, 357 (1984).
- 10) 木村捷二郎; 未投稿.
- 11) 化学ハンドブック編纂委員会; “化学ハンドブック”, p. 340 (1978), オーム社, 東京.
- 12) K. DOMEN, S. NAITO, M. SOMA, T. ONISHI and K. TAMARU; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **78**, 845 (1982).
- 13) M. BOUDART, D.M. COLLINS, F.V. HANSON and W.E. SPICER; *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 441 (1977).
- 14) 大西孝治; “触媒”, p. 8 (1987), 大日本図書, 東京.
- 15) 三輪茂雄; “粉粒体工学”, p. 121 (1972), 朝倉書店, 東京.