同 位 体 分 離

内 藤 義 英*

(昭和34年10月14日受理)

Isotope Separation.

Yoshihide NAITO

(Tokyo Metropolitan Univ.)

J J Thomson が1912年に陽極線分析によって、天然のネオンには原子量を異にする2種のネオンが混在するということを見出して以来、同位体を分離しようとする多くの試みがなされ、それらのうちのいくつかは、実験室的な規模において同位体の組成を若干変化させ、あるいは殆ど完全に同位体を分離することに成功したのである。

その後、第2次大戦で原子核反応が戦争に用いられるにおよんで、ウラン、重水などの同位体分離が大規模に行われるようになった。しかし、そこでは戦争ということのために経済性はあまり考慮されていなかったのであるが、平和が回復して、原子力の平和利用のために同位体分離を行わなければならなくなった現在では、如何にして経済的に同位体分離を行うかということが、中心課題になりつつある。このようにして、同位体分離が一つの産業として成立し、我々が現在普通の試薬を薬品商に注文して購入しているのと同じ程度の気安さで、分離された同位体を手に入れ、トレーサー実験、核反応実験などに利用することができるようになるのも、それほど遠い将来ではないように思われる。

同位体分離には、電磁分離法、隔膜拡散法、熱拡散法、電解法、分別蒸溜法、分子蒸溜法、遠心分離法、イオン移動度法、ノズル法、化学交換反応法、化学反応速度法、光化学反応法、通電法、など多数の方法があり、それぞれの方法についても、用いる物質などてまたいろいろの場合がでてくる。それらの中で主なるものについて、頁数の許される範囲で解説し、最後に同位体分離に経済的考慮を導入する場合の基本的な考え方を述べよう。

電 磁 分 離 法

原理的には質量分析計と同じものであるが、同位体の分離を目的とするものであるから、多量の物質を取扱い、強いイオン流を作らねばならない。強いイオン流を作ろうとすると、ビームの拡がり、装置のよごれなどいろいろの困難を生ずるが、それらに対処するために特別の考慮が払われている。排気系に関してもいろいろ要求がある。まず排気速度であるが、これは数mA程度のイオン流(物質の流れにして約1ミリモル/時位)の場合に、だいたい数千l/minの拡散ポンプが必要という程度である。すなわち、日産1gr.程度の分離を行うために、現在普通に作られている最大級の拡散ポンプ数台を運転しなければならないというような見当である。また、イオン化されなかった原料物質や、分解生成物などが相当量排気系に来るということも、考慮を払わなければならない点であつて、特にそれらが腐蝕性物質(たとえばハロゲンなど)である場合には、十分な対策を考える必要がある。電磁分離法は少量でもよいから、100%に近い同位体濃度を有する物質がほしいという要求に適した方法で、現在までに、アメリカ、イギリスなどで、普通の物質はほとんどすべて分離されている。

隔 膜 拡 散 法

気体混合物をその平均自由行程よりも小さいような穴を有する隔膜を通過せしめると、混合気体の中の軽い成分は重い成分よりも速く膜を通過するという現象を利用した分離法である。第1図はその略図で、(a)から流入した混合気体が1部分は膜を通過して(c)から出てゆき、他の部分は膜を通過せずに直通で(b)から出てゆく。(c)から出る気体は、軽い成分が少し多くなっているのである。この方法においては、直径が数百万オングストロームとい

*東京都立大学理学部

第1図 隔膜拡散法

う小さな、しかも均一な穴を有する隔膜を作らねばならないので、その技術がむづかしいし、分離すべき物質を気体で取扱わねばならないために、装置の占める体積がたいへん大きくなり、また、大容量の低圧ガス用圧縮ポンプを必要とすることなどが欠点である。この方法においても、リークは重要な問題点であって、特に超高速で廻転するターボ圧縮機の軸のシールなどがむづかしい点である。

熱 拡 散 法

混合気体を容器にいれ、その一部を高温にし、他の一部を低温に保っておくと、一般に混合気体の軽い成分は、高温の部分で濃度が少し高くなり、重い成分は低温の部分で濃度が少し高くなる。ただし、軽い成分が低温の部分に濃縮されるような例外的な場合も存在する。このように、混合気体の中に温度差の存在する部分を作らせ、その間に熱の流れを生ぜしめるとき、軽重両成分が分離する現象を熱拡散現象という。同位体分離においては、将来に若干の可能性を有する光化学反応法と電磁分離法以外には、1段の分離で100%近く分離の行いうような方法は現在までのところ見出されていない。いずれも数十段、数百段、あるいは数千段という多数段の分離操作を積み重ねなければならないのである。ところで、第2図に示すように、垂直に立てた長い

第2図 熱拡散塔

管の中心に垂直に熱線を張り、管を外部から冷却して、この中に分離すべき同位体の混じっている気体を入ると、熱線のまわりの高温気体と、管壁に近い部分の低温気体との間で、水平方向に熱拡散がおこり、同位体の一方の成分が熱線のほうに集ってくるが、このとき同時に上下方向に対流もおこるので、熱拡散の過程が上下方向に連続的に積

み重ねられることになり、1本の熱拡散塔を立てるだけで、数百段に相当する分離効果を得ることもできる。同位体分離に際しては、各分離法について如何にしてこのような連続的な積み重ねを得るかということが、大きな課題となるのである。熱拡散は、連続的な段の積み重ねを得る点では都合がよいが、単位時間当りに分離できる量が、装置の大きい割合に少く、工業的な価値が小さい。しかし、気体として扱うものであれば、ほとんどどんな物質にでも適用できる点と、塔の本数をさほど多くせずに100%に近い濃度の同位体分離が行いう点で、研究室向きである。熱拡散の場合も、気体を取扱う関係上、装置のリークは問題になる。

電 解 法

水を適当な条件で電気分解すると、他の一般の分離方法にくらべて桁違いに大きな分離係数* (約3~10)を示す。そして、重水素が残留電解液中に濃縮されてゆくのである。この電解による水素の同位体分離は、Ureyの重水素発見後、Lewisがはじめて純粋に近い重水素を作ることに成功した方法である。電解法による分離は、電極材料やその他の電解条件によって大きく変る。電極としては鉄やニッケル、電解液は苛性カリなどが用いられている。現在、重水素重水**の製造において、高濃縮を行う部分には、ほとんど電解法が用いられているが、この場合は電解で発生した酸素、すなわち軽い水素に富むほうのガスでも、天然の水素にくらべれば、遙かに重水素の濃度の高いものであるから、そのまま捨てることはできない。そこでこの水素ガスを燃やして、もう一度水とし、これを前段の電解槽に戻す回収電解法と称する方法で、全体として能率よく濃縮を行う方法が研究され、実用されている。

蒸 溜 法

たとえば、重水素重水と常水との間には、僅かながら沸点に差がある。(約1.4°Cほど重水のほうが高い) このように同位体またはそれらの化合物の間には、僅か

* 一般に同位体分離の過程が1回行われたとき、分離過程を経て出て来た濃度の高いほうのものの同位体存在比と濃度の低くなったほうのもの(廃棄物のほう)の同位体存在比との比を分離係数という。

** 重水には、水素がその重い同位体である重水素を多く含んでいる重水素重水と、酸素がその重い同位体である重酸素を多く含んでいる重酸素重水とがある。

な沸点の差がある。それで、蒸溜を繰返せば、多少とも同位体が濃縮される。この場合、低温度で蒸溜するほど分離係数は大きいのであって、液体水素の溜による重水素の分離は、工業的にも注目されている。また水の精溜による重酸素の濃縮もその1例である。

分子蒸溜法

普通の蒸溜が、気液2相間の平衡における各成分の2相への分配の差を利用するものであるのに対して、分子蒸溜は液相から真空中へ分子が飛び出すときの、各成分同位体の速度の差を利用して、同位体を分離しようとするものであって、一度液相から出たものは、気体分子間の衝突をおこすことなしに、冷却面で捕捉されるように、加熱された液面から平均自由行程以内の距離に冷却面を置いた蒸溜方法である。1段当りの分離係数は、分子蒸溜のほうが普通の蒸溜よりもずっと大きいのであるが、普通の蒸溜のように、塔を作って連続的に多数の段を重ねて、精溜塔を組むというようなことができにくい。分子蒸溜に必要とする真空度は、なるべく高いほうがよいのは勿論であるが、現実には $10^{-3} \sim 10^{-6}$ mmHg 程度で行われている。

遠心分離法

超遠心機と呼ばれる毎分2万回転以上の遠心機の円筒状廻転体の中に、同位体混合物（主として気体）を導入すると、重い同位体は円筒の周辺の部分に、また軽い同位体は廻転軸の近くにおいて濃度が高くなる。また、第3図に示すように、この廻転筒(a)の一方の端面(b)を熱し、他方の端面(c)を冷しておくと、廻転円筒(a)の中心軸附近(d)では、熱した端面(b)から冷した端面(c)へ向って気

第3図 遠心分離法

体が流れ、また、廻転円筒の周辺附近(e)では、端面(c)から端面(b)に向い、それぞれ図示のように循環する。このことによって一本の筒内でも分離の段数が何段も積み重ねられたこととなり、端面(b)には重い同位体、端面(c)には軽い同位体が濃縮される。同位体分離における遠心分離法の特徴は、分離すべき同位体間の質量の差が分離係数に効いてくることであって、他の多数の分離法において質量の比が効いてくると異なり、分子量の大きい、たとえばウランのような物質における同位体分離に、きわめて有利である。なお、別の原因によるのであるが、遠心分離法は分子量の小さい気体物質の同位体分離には不向きなのである。排気系その他に関する点では、やはりリークが最も問題になる点であって、超高速廻転をしている軸の真空のシールをどのようにして達成するかというような点が重要である。特に六フッ化ウランのごとき腐蝕性の強い気体を扱うときに問題となる。

イオン移動度法

同位体分離を行うべき元素をイオンとして含むような水溶液または熔融塩を電解すれば、同種のイオンであってもその質量が異なると、移動速度が異なるので、同位体の分離がおこる。すなわち、イオンの移動度はその質量の平方根に逆比例するので、陰極室または陽極室に同位体の濃縮がおこる。ただし、注意すべきことは、水溶液で行う場合には、イオンは水和していて、多数(20個ぐらいという報告もある)の水を伴って動くため、見掛け上甚だ大きい質量を有することとなり、同位体間の移動度の差を小さくしてしまう。しかし、熔融塩電解ではイオンは単独に行動するので、上記の水和のような不都合なことがない。

ノズル法

第4図はこの方法の原理図である。(d)から混合気体を

第4図 ノズル法

選り、(a)なるノズル（噴射口）から真空中(b)に噴出させる。(c)はその噴出した気体ビームの中心部を真空室(d)に送り、ビームの外圍部を(b)に取り入れるためのものである。(e)、(f)にはそれぞれ別個の真空ポンプをつけて取り出した気体を集めている。この方法で同位体が分離されるのは、ノズルから噴出した気体は噴出方向に進みながらも、また同時に横方向に拡散する。その拡散は軽い成分ほど速いので、(c)でビームの中心部と外圍の部分とを分け取ると、中心部は重い同位体に富み、外圍は軽い同位体に富むことになるのである。このノズル法は隔膜拡散法に比して、技術的にむづかしい拡散膜を作らなくすむ点で注目されている。排気系などに関しては隔膜拡散法の場合と同じようである。

化学交換反応法

化学反応が平衡にあるとき、その反応にあずかる一つの元素に着目してみると、その元素が同位体の混合物であるときは、原系の中に含まれる部分と、生成系の中に含まれる部分とは、その元素の同位体組成が僅かながら異なるのである。そこで、原系または生成系を取り出せば、同位体の濃縮が行われることになる。勿論分離係数は一般に小さいから、多数段の過程を積み重ねるようにすることが必要である。最近では蒸溜と交換反応とを同時に一つの塔の中で行わせるような工夫がなされている。この場合は両方の濃縮作用が重畳するし、一本の塔で多数の分離段を重ねているのであるから、甚だ都合のよい方法である。この方法では、これを行うのに適した化合物を選ぶことが一番大きな問題点となっている。

化学反応速度法

同位体間には、それが化学反応をおこすときの反応速度に多少の差が存在する。したがって反応生成物質中の同位体濃度は、未反応物質中の同位体濃度と異なるのである。このような分離作用をいく段も重ねて行くと、同位体の分離ができる筈である。分別沈澱法は溶液に沈澱剤を加えて沈澱を作らせるとき、その沈澱を生ずる速さの差を利用して、同位体を分離しようとするもので、化学反応速度法の1例とみることができる。

光化学反応法

光化学反応には2つの段階があって、その第1は分子が光を吸収して高いエネルギー状態になる段階、その第2はその分子が化学反応をおこす段階である。この第1段階のあとで、化学反応に関係なくエネルギーの授受をしたり、または第2段階が連鎖反応を含んでいるような場合が実際には多いのであるが、このようなことの起らない場合には、この光化学反応を同位体分離に利用でき

る可能性が存在する。すなわち、同位体の発光および吸収スペクトルには、きわめて僅かではあるが波長に差があるので、同位体混合物に対して一方の同位体だけに吸収のおこるような波長の光をあてれば、その一方の同位体だけを励起させることができ、したがって、適当な反応を選んで連鎖反応がおきないようにしてやれば、一方の同位体だけ反応が進み、その生成物を分離して同位体の分離を行うことができる。実際には一方の同位体だけに吸収が起るような鋭い単色光を作るには特別の工夫を要するし、また、連鎖反応の起らないような光化学反応は、その例が比較的少いので、選択の範囲がせまい。しかし、この方法はただ1回で100%に近い分離を行う可能性をもっているという点では注目し値する。

通電法

毛細管に水銀をつめ、その両端に電極を挿入して、強い直流電流を長時間流すと、水銀の同位体組成が両極において変化する現象がある。半融状態の固体金属でも同様であって、金属ウランなどのフィラメントに真空中で直流を流しても分離効果が見られる。しかしこの方法では消費する電気エネルギーに比して分離効果は甚だ小さい。

同位体分離の経済性

同位体の分離を行うに当っても、分離した製品の価格がどの位になるか、また、どの位の価格ならば需要者側の要求にそなえるかというような点が、工業的な生産を考える場合の基礎であることは勿論である。しかし、現在のところでは、まだ分離された同位体の需給関係が確立しているわけではなく、とにかく、できるだけ安く製造できるようにしたいという努力が行われている状況である。

電磁分離法は、ただ1段の過程によってほとんど完全な分離が得られるのではあるが、大規模な装置を動かし従って多額の設備費と運転費とををかけても、生産される量が甚だ少いので、経済的にはとても問題になりそうにない。光化学反応法は、1段で完全分離の可能性を持っているが、現実にはよい方法が見出されていない。これら以外の方法では、1段の過程で得られる分離の程度は小さく、多数段を積み重ねる必要がある。そこで、同位体分離をできるだけ能率よく行うためには、次の2項目について研究しなければならない。

(1) 分離係数 α ができるだけ大きいような過程を探ること。

(2) 多数段を積み重ねるとき、各段の間のやりとり之際して、異なる同位体組成のものを混合させることなく、同じ同位体組成のものだけを混合させるようにするこ

と。(多数段を積み重ねること
をカスケードを組むといい、組
まれたものをカスケードとい
う。同じ同位体のものしか混合
し合うことのないように組まれ
たカスケードをアイディアルカ
スケードという)

この第2項のカスケードにつ
いて少し詳しく述べることにし

よう。1段の分離装置をみると、それには第5図に示す
ように、(1) 分離すべき混合物の入口 F (2) ある特定の
同位体について、濃度が少し高くなったところの生産
物の出口 (P)、(3) その生産物を作ったために生じた
濃度の下った廃棄物の出口 (W)、なる3個の出入口が
ある。この1段の分離過程だけでは、ごく僅かしか同位
体濃度は増さないのて、第6図に示すように P_1 から
出てくるものを次の段の F_2 から入れ、順次繰り返せ
は、各段毎に廃棄物 W を捨てるのて量は減ってゆくが
 $P_2, P_3, \dots$ と順次に同位体濃度は上昇してゆく。各
段から出てくる廃棄物等もそれぞれ上の方の段ほど濃い
ものが出てくるわけて、これらはそのまま捨てるのは経
済的でない。そこでこれらの W をそれぞれ同一濃度の
 P に混じてやる方法を取るのてある。例えば、第7図
に示すように W_2 を F_1 に、 W_3 を F_2 すなわち P_1 に、
 W_4 を P_2 にという具合に戻すのが一つの方法である。
勿論このとき W_2 と F_1 、 W_3 と P_1 、 W_4 と P_2 などが
それぞれ濃度が全く等しいことが理想的であるが、その

第8図

ためには各段の満足すべき条件がいくつか存在すること
になるのである。第7図に示すものは、代表的なカスケ
ードの例であるが、筆者等はいっと一般的 なカスケ
ードの組方について、現在 研究中である。さて、第7図の
カスケードでは、原料を F_1 から入れ、それよりもごく
僅かだけ同位体濃度の低い、しかしまだ原料と大差ない
程度に目的とする同位体を含んだ廃棄物を W_1 から 捨
てていることになるので、原料の利用率がきわめて低い
のである。そこで、廃棄物の同位体濃度を下げて利用率
を高めるために第8図に点線で囲んで示すように、もう
1組のカスケードをつけて、廃棄物の濃度を低くするの
が普通である。廃棄物の同位体濃度をいくらまで下げて
やればよいかということは、原料の価格、装置の設備費、
運転費などのかねあいによって決ってくるのである。

さて、濃縮された同位体の経済的な価値を判断する際
には、単にその同位体濃度に比例するかのように考えら
れやすいが、それは正しくないのである。例えば、原子
燃料である濃縮ウランについて、濃度が2倍で含有す
る ^{235}U の量が2倍であれば、その価値は2倍であるか
というて、そうではなくて2倍以上なのである。濃度10
%の濃縮ウラン 1kg があれば、これに天然ウラン* 1kg
を混ぜさえすれば5%の濃縮ウラン 2kg を容易に 得
ることができ。しかし、逆に5%の濃縮ウラン 2kg が
あっても、同位体分離の工程を経なければ、すなわち相
当の費用をかけなければ10%の濃縮ウラン 1kg とする
ことはできない。10%のもの 1kg のほうが5%のもの
2kg よりも価値が高いことがわかる。それでは、同位体
濃度と経済的な価値との間の合果、次式のような関係が
導かれる。

$$V = (2N - 1) \ln \left\{ \frac{\left(\frac{N}{1-N} \right)}{\left(\frac{N_0}{1-N_0} \right)} \right\} + (N - N_0) \frac{(1 - 2N_0)}{N_0(1 - N_0)}$$

ただし、 N_0 は天然の同位体濃度であって、 V は同位体

*天然ウランは0.714%の ^{235}U を含むが、これは無
視し、また濃縮ウランの価格に対して天然ウラン
の価格をこの場合無視した。

第5図

第6図

第7図

第9図 価値函数

濃度 N のものの単位質量当りの価値を示す函数である。

($N=N_0$ で $V=0$ となる。) この函数 V を濃度 N に対してグラフで示した1例が第9図であって、天然の同位体濃度 N_0 を 0.00714 とした場合の図であるが、もし N_0 が変れば曲線の形も変る性質のものである。この図の例でみれば、20%のもの1kgを24とすれば、40%のもの1kgは54、60%のもの1kgは84となるのである。

1台の分離装置が働いているとき、単位時間当りに供給されている物質の量を F 、生産されている物質の量を P 、廃棄物の量を W とし、それぞれの単位質量当りの価値函数を V_F, V_P, V_W とすれば、それぞれの価値は $F \cdot V_F, P \cdot V_P, W \cdot V_W$ 、であり、この装置が運転されていることによって単位時間当りに創り出されている価値 δU は

$$\delta U = P \cdot V_P + W \cdot V_W - F \cdot V_F$$

であって、これはまた理論的な計算によって次式でも示される。

$$\delta U = \frac{1}{2} \frac{FP}{F-P} (\alpha - 1)^2$$

この δU をこの装置1台の分離能または分離ポテンシャルなどと呼んでいる。分離能には装置固有の最大値があ

って、それより大きくはできない。(P を F に近づければ δU はいくらでも大きくなりそうに思えるが、そうすると α は1に近づいてゆき、実際には δU はかえって減少する) この値を δU_m としよう。そして、この分離能なる量は、アイディアルカスケードを組んでいる限り、加成性があるのであって、カスケード全体としての分離能 ΔU は1台当りの分離能 δU にカスケードに含まれる台数をかけたものに等しい。

今、 $a\%$ の原料があって、これを濃縮して $b\%$ のものを B kg/時 の率で作るようなカスケードを組みたい。ただし廃棄物の濃度は $C\%$ にしたいという場合の、カスケードに必要な装置の台数を、アイディアルの場合につづて計算する方法述をべよう。

まず原料の必要量 A kg/時 と廃棄物の量 C kg/時とは次式で求める。

$$A = \frac{c-b}{c-a} B, \quad C = \frac{a-b}{c-a} B$$

価値函数のグラフで $a\%, b\%, c\%$ のものの価値函数 V_a, V_b, V_c を求める。すると、この場合の濃縮に必要なカスケードの分離能 ΔU は

$$\Delta U = V_b \cdot B + V_c \cdot C - V_a \cdot A$$

なる式から計算され、この ΔU を装置1台が有する分離能 δU で割れば、必要な台数が求められるのである。

注意すべきことは、以上の論はアイディアルカスケードの場合であって、実際にはそれよりも能率が悪いものであることを考慮しなければならないことである。

現在までに我国で少くとも経済的な意義のもとに分離された同位体としては、重水素と重窒素とがある。重水素重水は原子炉の中性子減速材および冷却材として用いられる他、研究用トレーサーとしても広く利用されている。また重窒素は最近市販されるようになったもので、トレーサー用としてすこぶる用途の広いものである。このように、分離された同位体が次々と市販されるようになり、手軽に入手して研究に利用できるようになるのもそう遠い将来ではないと思う。