論文特集「包接現象の化学」——ノ——ト——

(日本化学会誌, 1983, (2), p.322~324)

© 1983 The Chemical Society of Japan

モレキュラーシープに吸着されたトリチウムを含む水の脱着挙動

(1982年6月30日受理)

小野 双葉*・高橋 洋一・中沢 正治・菅野 昌義**

原子炉をはじめとするトリチウム取扱施設においては、環境安全、トリチウム回収・除去などの観点から各種吸着材が広く利用されている。とくにモレキュラーシープ (MS) は水に対する強い吸着能をもち、吸着水による破砕がない、再生再使用が可能であるなどの利点がある。また、トリチウム水に対する平衡分配係数 ($[\text{HTO}/\text{H}_2\text{O}]_{\text{MS}}/[\text{HTO}/\text{H}_2\text{O}]_{\text{W}}$: ここで, MS, W はそれぞれ平衡にあるモレキュラーシープおよび水を示す) が室温では1より大きく、20°C で 1.3 程度であることが確認されている²⁾。

ここでは、トリチウム回収のさい 比較的多く使用されている MS4A, MS5A について、吸着トリチウム水を加熱により脱着させる場合の同位体効果などの脱着挙動について検討した結果を報告する。

試料は、市販の日化精工(株)製 MS4A および MS5A (14~30 メッシュ) を用いた。いずれのモレキュラーシープも 20% 程度の天然粘土が粘結剤として添加されており、添加量および粘土材質は、ほぼ同量・同質のものとされている。したがって、ここでは一般的に広く利用されている粘結材入りのモレキュラーシープについて、粘結材による影響も含めたオーバーオール吸着・脱着挙動について検討した。

実験は以下のようにして行なった。モレキュラーシープは約 5 g をカラムに充填 (10 mmφ×130 mm) し 350°C で乾燥窒素ガスを通じて露点計で確認しながらあらかじめ乾燥処理を行なったのち、吸着温度にたもつ。乾燥させた窒素をキャリアガスとして、定温 (10°C) にたもったパプラー中のトリチウム水 (トリチウム濃度 ~5 μCi/ml) を通して HTO を含む水蒸気で飽和させたガスを 150 ml/min の流速で循環させ、トリチウム水をモレキュラーシープに平衡にいたるまで吸着させる。吸着温度 (カラム温度) は通常は 20°C であるが、後で述べるように 26~300°C で吸着条件についても測定を行なった。循環ガス中のトリチウム濃度および水蒸気圧は、それぞれ電離箱-振動容量電位差計 (タケダ理研工業(株) TR-50MF・TR-84 M) および露点計 (SHAW hygrometer-SH) で連続的にモニターし系内が平衡に達したことを確認した。

東京大学工学部附属原子力工学研究施設, 319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根

** 東京大学工学部原子力工学科, 113 東京都文京区本郷

1) ここでは微量の HTO を含む水のことを、“トリチウム水”と略称する (T 濃度が十分低いため, T_2O は事実上無視してよい濃度である)。

2) F. Ono, M. Nakazawa, Y. Takahashi, M. Kanno, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 17, 721(1980)。

Fig. 1 Fractional desorption of adsorbed water on MS4A and MS5A by step heating

Adsorption temperature: 20°C

○: MS4A, △: MS5A

このようにしてモレキュラーシープにトリチウム水を吸着させたのち、乾燥窒素を流しながら、カラム温度を室温および 50, 100, 150, … と 50°C ずつ段階的に 300°C まで上昇させ、脱着されるトリチウム水蒸気のトリチウム濃度および水蒸気量を電離箱および露点計によりモニターした。

それぞれのカラム温度でトリチウム水蒸気の放出が認められなくなるまで乾燥窒素ガスを流して、その温度で放出されたトリチウム水蒸気の全量をそれぞれ独立にコールドトラップにより回収し、そのトリチウム濃度を液体シンチレーションカウンター (ALOKA LSC-671) で測定した。あらかじめ乾燥処理をしないモレキュラーシープ試料についても同様の実験を行なったが、測定結果への影響はほとんど認められなかった。

図1に、MS4A および MS5A について、20°C で吸着させたトリチウム水が各温度までに放出された脱着水量 (積算量) を、全吸着水量に対する割合として示す。ここに全吸着水量としては、300°C までに脱着されたトリチウム水全量をとっている。MS4A, MS5A での脱着水量の割合は、150°C までにそれぞれ約 95%, 70% となり、とくに MS4A に吸着された H_2O は比較的低温で脱離されることが確認された。一般にモレキュラーシープの再生温度は、200~400°C であり MS4A の場合、200°C でも十分に再使用が可能であることがうかがえる。なお、300°C を越えて 400°C まで昇温したときの脱着水量は、300°C までの全脱着水量の数パーセント程度であり、あまり問題とならない。

図2には、同様に段階的昇温をさせたときに各温度で脱着したトリチウム水 (水蒸気) 中のトリチウム濃度を示す。図の縦軸は、脱着水のトリチウム濃度と、吸着平衡時の循環ガス中の水蒸気の

Fig. 2 Temperature dependence of concentration factor of tritium in desorbed water by step heating

Adsorbed temperature : 20°C
○ : MS 4 A, △ : MS 5 A

Fig. 3 Dependence of concentration factor of tritium in desorbed water on adsorption temperature

Desorption temperature : 300°C
○ : MS 4 A, △ : MS 5 A

トリチウム濃度との比を濃縮係数と定義して、これを示してある。

それぞれの温度での測定値は、5～7回の平均値を示し測定値の最大値、最小値を縦線で示した。低温側では測定値のバラツキは小さいが、高温側では多少大きくなる。これは高温側で放出されるトリチウム水量が少なくなるため、重量および濃度測定の際に若干誤差が大きくなるためと考えられる。吸着平衡時のモレキュラーシーブ中に吸着された水と気相の水との間の分配平衡係数 $([HTO/H_2O]_{MS}/[HTO/H_2O]_g)$: ここで、 g は気相を示す) は液相の水に対する場合よりも若干低く室温付近で 1.1 程度³⁾であるが、温度上昇とともにわずかながら低下することが報告されている⁴⁾。図 2 に示すように、MS 5 A の場合、濃縮係数は高温側で若干低くなる傾向を示す程度で大きな温度依存性は見られなかったが、MS 4 A では、200°C に明らかなピークが認められた。

モレキュラーシーブは液相との平衡、気相との平衡のいずれの場合でも室温ではトリチウム水の分配平衡係数が 1 より大きいことからわかるように、HTO を選択的に吸着する傾向がある。ゼオライトでは、一般に吸着サイトが均一なエネルギー分布をもたず吸着能の強さの分布があると考えられ⁵⁾、吸着能の大きいサイトに選択的に HTO が吸着されると考えるのが自然であるが、この場合には、現在の実験のような段階的昇温による脱着時には、高温になるほどモレキュラーシーブ中に HTO が濃縮され、分離係数が大きくなるものと予想される。しかるに、図 2 の結果

はこれと合致しない。その理由の説明の一つとしてつぎのようなことが考えられる。

モレキュラーシーブ中の吸着水は環境中の水蒸気ときわめて容易に交換反応を行なうことが見いだされている³⁾⁶⁾。そこでステップ状に昇温しながら脱着した場合、吸着能の大きい、比較的蒸気圧の低い条件でも吸着可能なサイトに吸着された若干高濃度の HTO は、その温度で脱着した H_2O との交換反応により比較的低い温度においても流出してくるためと考えられる。十分にこの交換反応速度が大きければ、各温度での濃縮係数は、むしろそれぞれの温度での分配平衡係数（前に述べたように高温になるほど小さい値となる）を反映したものとなるであろう。図 2 における高温での濃縮係数の低下は、このように考えれば説明がつくものと思われる。

さらに、実際にモレキュラーシーブ中の吸着能の大きいサイトに HTO が選択的に吸着されるのか否かを調べるために、つぎの実験を行なった。吸着温度を 26, 50, 100, 150, 200, 250, 300°C とし、それぞれの温度で吸着平衡に達させたのち、300°C で乾燥窒素ガスを流して、これまでと同様に吸着トリチウム水を脱着させ、濃縮係数を測定した。この結果を図 3 に示す。吸着温度（カラム温度）が高いほど、図 1 に示すようにその温度での平衡吸着量は少なくなり、300°C で脱着して得られた吸着水は、より吸着能の高いサイトのみ吸着した部分であると考えられる。MS 4 A では、250, 300°C での高温側で濃縮係数が高くなり、MS 5 A では顕著な濃縮係数の増加は認められなかった。

以上の結果から、MS 4 A は MS 5 A にくらべて吸着能の大きい（安定な）サイトに HTO をより選択的に吸着しやすいことが示唆される。このことから図 2 の結果の 200°C におけるピークも、定性的に理解される。MS 4 A および MS 5 A の特性におけ

3) 小野 双葉, 高橋 洋一, 中沢 正治, 菅野 昌義, “重水素およびトリチウムの分離”, (中根良平, 磯村昌平, 清水正巳編), 学会出版センター (1982) p. 121.

4) 田中 知, 清瀬 量平, “重水素およびトリチウムの分離”, (中根良平, 磯村昌平, 清水正巳編), 学会出版センター (1982) p. 111.

5) 原 伸宜, 高橋 浩編, “ゼオライト—基礎と応用—”, 講談社 (1978) p. 81.

6) S. Tanaka, Y. Yamamoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 13, 251(1976).

る相違点として、細孔径の違い（それぞれ 4Å および 5Å）と吸着表面における陽イオンの差異（それぞれ Na^+ と Ca^{2+} ）があげ

られるが、上述のような吸着・脱着挙動の違いは、主として後者の要因によるものと思われるものの、なお検討が必要であろう。

Special Articles on
Chemistry of Inclusion Phenomena —Note—

Desorption Behavior of Tritiated Water Adsorbed on Molecular Sieves

Futaba ONO*, Yoichi TAKAHASHI, Masaharu NAKAZAWA
and Masayoshi KANNO**

*Nuclear Engineering Research Laboratory, Faculty of
Engineering, University of Tokyo; Tokai-mura,
Naka-gun, Ibaraki 319-11 Japan*

*** Department of Nuclear Engineering, Faculty of
Engineering, University of Tokyo; Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

The fractional desorption of tritiated water adsorbed on molecular sieve (MS) 4 A and 5 A and its tritium concentration have been measured in the temperature range 26~300°C. A peak at 200°C has been found on tritium concentration of desorbed water on the MS 4 A, while not on the MS 5 A. Some difference in the fractional desorption curves of adsorbed water between the two molecular sieves has also been observed.

~~~~~