ノート

カリウム-黒鉛層間化合物を用いた充填層による ヘリウム中からの低濃度水素の回収

寺井隆幸・高橋洋一

(平成2年6月21日受理)

Recovery of Dilute Hydrogen Molecules from Helium Gas by Packed Bed of Potassium-Graphite Intercalation Compound

Takayuki Terai and Yoichi Takahashi

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering
University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan

Break-through experiments were performed on recovery of dilute hydrogen molecules from helium gas by a packed bed of potassium-graphite intercalation compound to investigate its utilizability for recovery of hydrogen isotopes from sweep gas in CTR blanket system. Helium gas including 1-5% of hydrogen was introduced to the bed and the H_2 concentration at its outlet was monitored by TCD detector. Dilute hydrogen molecules at the level of 100 ppm in concentration were confirmed to be recovered by this method. Break-through point depended little on the flow rate and the H_2 concentration of the sweep gas. Hydrogen uptake obtained in this study agreed well with the isotherm obtained by an equilibrium method. It was concluded that this process is promising for recovery of dilute hydrogen isotopes in helium gas.

KEYWORDS: Recovery, Hydrogen, Potassium-graphite intercalation compound, Packed bed, Helium

1. 序

核融合炉燃料サイクルにおいては、ヘリウム (He) 中の低濃度水素同位体の回収は、水素同位体の分離・貯蔵・移送などと並んで、極めて重要なプロセスの1つである¹⁾。すなわち、プラズマ燃料処理系においては、プラズマ廃ガス中の未燃焼の重水素 (D) やトリチウム (T) を燃焼生成物である He から分離回収する必要がある。またブランケット燃料回収系においては、増殖材料中で

生産された T と He を、He をスイープガスとして in-situ に回収する方式が検討されているが、その際には、やはりヘリウムスイープガス中からの低濃度 T の回収が重要な操作となる。ヘリウム中の低濃度水素同位体の回収方法として現在提案されているものには、パラジウム合金膜透過法、高温金属法、触媒酸化法、モレキュラーシーブ (MS) を用いた低温吸収法などがあるが、高温操作を行うことによる T の装置壁からの透過漏洩対策などいくつかの解決すべき課題もある。

これに対して、アルカリ金属-黒鉛層間化合物 (AM-GIC) は液体窒素温度付近の低温において、大量の水素同位体を分子状で吸収することが知られており²⁾、50 K

程度の昇温により速やかに脱離する³⁾ので、吸収・放出プロセスを切り替える際の温度のスイング幅が小さく、経済性の点で有利であると考えられる。実際に AM-GIC をクライオソープションポンプに使用する可能性を検討した研究もなされている⁴⁾。本研究では、核融合炉ブランケットスイープガスとしての He 中の低濃度水素同位体の回収プロセスを念頭に置いて、カリウム—黒鉛層間化合物を用いた充填層による He からの低濃度 H_2 の吸収実験を行い、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実 験

吸収実験に使用した実験装置を Fig. 1 に示す。実験の原理は、試料を充填したカラムに被吸着質の濃度をステップ状に変化させたスイープガスを連続的に導入し、カラム出口濃度を連続的に測定する、いわゆる破過法である。

吸収材試料としては、第 2 ステージカリウム—黒鉛層間化合物 KC_{24} を用いた。日本カーボン(株)製人造黒鉛 SEG-RH 粉末 (170~200 メッシュ) と米山化学工業(株)製金属カリウム (特級、蒸留により精製) を化学量論組成でパイレックスガラス管中に真空封入し、 300°C で 48 時間加熱保持することにより KC_{24} を合成した。合成した KC_{24} サンプル 5 g をアルゴン雰囲気グローブボックス内でサンプルカラム (パイレックスガラス製、内径 12.2 mm、試料充填部長さ 50 mm、試料のパッキング材としては石英ウールを使用) に充填した後、両側のコックを閉じることにより、大気に接触させることなく、実験装置に取りつけた。次に吸収用カラム内に He を導入し、カラム内のガスを完全に置換した後、液体窒素浴に浸漬して冷却した。カラム温度が一定になった後に、一定 He 濃度 ($C_0 = 1 \sim 5\%$) の He- H_2 混合ガスに切換え

てカラムへ導入し、出口における H_2 濃度 (C) をガスクロマトグラフィーで測定した。なおガスクロマトグラフのカラムとしてはモレキュラーシーブ 5A (MS5A) を 100°C で用い、キャリアガスとしては He を使用し、サンプリングラインを通してサンプルガスをガスクロマトグラフへ導入するという方法をとったので、ガスクロマトグラフで測定される量は一定量の混合ガスサンプル中の H_2 の絶対量であった。一般に、He 中の H_2 をガスクロマトグラフの熱伝導検出器 (TCD) で測定する場合には、 H_2 濃度が高いとピークの逆転現象が現れることが知られている⁵⁾ので、通常は酸化して水の形にした後に測定する⁶⁾。本実験条件で用いた TCD において、予め He- H_2 系における定量性を試験したところ、 H_2 濃度が 9% 以上になるとピークの逆転が見られたが、本実験条件の 5% 以下の H_2 に対しては、再現性のある結果が得られたので、本実験においては、直接に He- H_2 ガスの H_2 濃度を TCD で測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて定量化する方式をとった。本方法による H_2 の検出限界は 100 ppm、最短サンプリング時間間隔は 30 s であった。

3. 実験結果

Fig. 2 に、入口水素濃度 ~ 5%，He- H_2 混合ガス流速 $110 \sim 331 \text{ cm}^3/\text{min}$ における H_2 の破過曲線を示す。縦軸は入口 H_2 濃度 (C_0) で規格化した出口 H_2 濃度 (C/C_0)、横軸は混合ガスの総流量である。破過曲線の形に対する流速の効果については、破過の始まる点はほぼ同じであると言えるが、流速が速くなるに従い、曲線のふくらみが減少し、 $C/C_0 \sim 0.75$ 付近にクニックを生じているような様子が観察された。特にクニック部の存在については再現性が良好であり、実験誤差とは考えにくい。

Fig. 1 Apparatus for Experiment of H_2 recovery from He- H_2 mixture gas.

Fig. 2 Break-through curves at 77K for H_2 in He; Run 1: H_2 concentration of sweep gas, $C_0 = 4.97\%$, flow rate, $V = 331 \text{ cm}^3/\text{min}$, Run 2: $C_0 = 4.78\%$, $V = 110 \text{ cm}^3/\text{min}$, Run 3: $C_0 = 4.51\%$, $V = 216 \text{ cm}^3/\text{min}$.

水素分子には分子を構成する2つの水素原子の核スピンの向きが平行か反平行かでオルト水素 ($o\text{-H}_2$) とパラ水素 ($p\text{-H}_2$) の2種類が存在することが知られており、一般に室温において平衡になっている H_2 ガス ($n\text{-H}_2$ と称する) はこの2種の核異性体の混合物であると考えられる⁹⁾が、 $p\text{-H}_2$ と $o\text{-H}_2$ が KC_{24} をカラムに用いたガスクロマトグラフ法により分離できること⁷⁾から、本実験の場合には、 $p\text{-H}_2$ 、 $o\text{-H}_2$ の混合ガスの競合吸収であると考えるのが妥当である。活性アルミナ粉末をカラムに充填したガスクロマトグラフィーで $p\text{-H}_2$ が先に流出してくるという事実⁸⁾、 $o\text{-H}_2$ と $p\text{-H}_2$ で TCD に対する感度が異なるという事実⁹⁾から考えると、 $C/C_0 \sim 0.75$ 付近のクニックは $p\text{-H}_2$ が 100% 破過したことに相当し (この時の破過したガス中の H_2 濃度は入口 H_2 濃度と同じであるが、すべて $p\text{-H}_2$ である)、その後 $o\text{-H}_2$ も破過して (この時に破過したガスの核異性体組成は入口ガスのそれと同じであり、 $p\text{-H}_2$: 25%, $o\text{-H}_2$: 75%, すなわち $n\text{-H}_2$ である)、入口ガスと同じ TCD 感度を有するようになると考えるのが妥当である¹⁰⁾。また流速が遅くなると、軸方向の拡散の影響が大きくなるため、 $p\text{-H}_2$ と $o\text{-H}_2$ の分離境界が不明瞭になり、クニック部が確認されにくくなるものと考えられる。

次に入口水素濃度の影響を Fig. 3 に示す。ガス流速は約 $200\text{cm}^3/\text{min}$ で、縦軸、横軸は Fig. 2 と同じである。破過の始まる点は、流速に依存せずほぼ同じであるが、破過曲線の形は大きく異なり、入口 H_2 濃度が低いほど、下に凸の部分の長さが続くという傾向が見られる。この様子は、 H_2 に対する KC_{24} のアイソサームが変曲点をもち、低水素圧において下に凸となるということ¹¹⁾を反映していると考えられる。

Fig. 2 および 3 に示した破過曲線と入口 H_2 濃度を与

Fig. 3 Break-through curves at 77K for H_2 in He; Run 3: $C_0=4.51\%$, $V=216\text{cm}^3/\text{min}$, Run 4: $C_0=2.50\%$, $V=212\text{cm}^3/\text{min}$, Run 5: $C_0=1.26\%$, $V=206\text{cm}^3/\text{min}$.

える直線とで囲まれる面積から実験条件における H_2 吸収量が求められるが、Fig. 4 にこのようにして破過法から求めた吸収量と、平衡法によって求められた KC_{24} のアイソサーム¹¹⁾とをあわせて示した。両者の一致は良好と考えられ、吸収により生ずる発熱のために吸収温度が著しく上昇して吸収が阻害されるというような現象は生じていないと結論することができる。

Fig. 4 Isotherms at 77K for H_2 and D_2 absorption on KC_{24} prepared from SEG-RH.

4. 考 察

今回、実験を行った水素濃度範囲は1~5%であり、また検出限度も100 ppm と、核融合炉ブランケット冷却材 He 中の水素同位体濃度として考えられている ppb のオーダー¹⁾と比較すると桁外れに大きな濃度であった。これはガスクロマトグラフの最小検出感度が、本実験に用いた検出方法ではこれ以下に下げられないことによるものである。しかしながら今回行った実験によれば、少なくとも、100 ppm 程度までの濃度の H_2 回収に対しては K-GIC は有効な充填物になりうると結論できる。しかも脱着も速やかに起こることから、K-GIC を用いた充填層によるブランケット冷却材からの水素同位体回収方法については、その実用可能性を今後も継続して検討する価値があると判断される。今後はトリチウムをトレーサーとして用いることなどにより、検出限界を下げた実験が必要であると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたって、実験に御協力いただいた井上晶弘氏およびご助言をいただいた田中 知助教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 田中 知, 核融合研究 **56**, 318 (1986).
- 2) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Proc. R. Soc. A* **333**, 51 (1973)
- 3) P. Lagrange, A. Metrot and A. Herold, *Comp. Rend. Acad. Sci. C* **275**, 765 (1972)
- 4) N. Akuzawa, K. Katano, Y. Ohmura, T. Konishi, T. Amemiya, T. Terai and Y. Takahashi, *TANSO* **1988** [No. 133], 100
- 5) J. J. Madison, *Anal. Chem.* **30**, 1859 (1958)
- 6) H. Yoshida, K. Okuno and Y. Naruse, *J. Nucl. Sci. Technol.* **19**, 578 (1982)
- 7) T. Terai and Y. Takahashi, unpublished data.
- 8) 例えば, W. R. Moore, H. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2909 (1958)
- 9) K. M. Mackay, "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 1 (ed. by J. C. Bailar et al., Pergamon, 1973), p.13.
- 10) 同様の状況は, MS 5A を用いて H_2/D_2 混合ガスの吸着破過実験を行った場合に報告されている; 西川, 松永, 古藤, 日本原子力学会秋の分科会 F 37 (福岡, 1981).
- 11) T. Terai and Y. Takahashi, *Synth. Metals* **7**, 49 (1983)

炭素材料の可能性を追求する

CPC 研究会編

炭素素原料の有効利用 VI (1988)

第1編 新しい炭素の生成と構造

- 1.1 低温処理炭素の構造
- 1.2 高分子の焼成により得られる黒鉛フィルム
- 1.3 新しいグラファイト材料

第2編 新炭素材料の利用

- 2.1 ガラス状カーボン材料とその応用製品
- 2.2 新型電池における炭素材料-臭化亜鉛電池を中心にして
- 2.3 生体用炭素材-生体材料の現状と展望

2.4 核融合第一壁の炭素化

第3編 炭素複合材料の新展開

- 3.1 プラズマによる高分子材料の表面処理
- 3.2 炭素繊維複合材料と宇宙機器への応用
- 3.3 自己焼結性コークスを用いた C/C コンポジット
- 3.4 建設分野-特にプレストレストコンクリートにおける炭素繊維の利用
- 3.5 押出法による繊維強化材

発 刊 ■ 昭和 62 年 3 月
造本・体裁 ■ B5 版上製

180 頁

定 価 ■ 15,000 円

問合せ・注文先 ■

株式会社リアライズ社
東京都文京区湯島 2-16-13
齊藤ビル 2F

電 話 03-815-8511

FAX 03-815-8529