

論文

トリチウム濃縮のための多段型電解濃縮装置の試作

齋藤 正明*¹⁾ 今泉 洋*²⁾ 柚木 俊二*¹⁾ 永川 栄泰*¹⁾

Experimental multi stage solid polymer electrolysis cells for tritium enrichment

Masaaki Saito*¹⁾, Hiroshi Imaizumi*²⁾, Shunji Yunoki*¹⁾, Yoshiyasu Nagakawa*¹⁾

Hydrogen ions accompany water from the anode to the cathode in solid polymer electrolysis for tritium water enrichment. The conventional enrichment apparatus has a flow pass between the anode and the cathode to mix water continuously. When the flow pass is closed, the cathode shows constant tritium enrichment, while the anode does not show any tritium enrichment at all. In this study, a new system was assembled from eight-stage electrolytic cells and the tritium enrichment was examined. The results confirmed that the theoretical and multi-stage enrichment worked as expected, i.e. an enrichment factor of 1.2 per one stage cell and 4.7 for the eight stage cells.

キーワード: トリチウム, 重水, 濃縮, 多段セル, 固体高分子電解質

Keywords: Tritium, Heavy Water, Enrichment, Multi Stage Cells, Solid Polymer Electrolysis

1. まえがき

放射線監視など万全の安全策抜きに原子力エネルギー活用はあり得ないのが現実である。トリチウムは全国的に原子力施設周辺でモニタリングされてきている。最も漏洩しやすいトリチウム観測値が天然レベル値を超えなければ、他の放射性物質も漏洩していないだろうとする論理には妥当性がある。トリチウム水について、わが国では著者らの開発による固体高分子電解質膜(SPE)を利用する従来型SPE電解濃縮装置^{(1)~(8)}が普及し、放射線監視を住民の立場に立った天然レベルまで厳格化できた。

このような分析技術は、装置製造業、環境モニタリング産業など中小企業が低価格輸入品に対抗できる少量高付加価値産業技術と言える。

都産技研開発品である従来型SPE電解濃縮装置は電解質膜下部に設けられた通水孔を通して、試料水と濃縮水とが常に循環混合しつつ、軽水素成分の電解減容がなされてきた。この従来型装置は、計測容器100ml特殊バイアルを用いた国産の計測器(液体シンチレーションカウンタ)1機種のみに適合するように開発されたものであり、構造上その最少濃縮量は約60mlであった。欧州圏からも高い関心が寄せられているものの、国際的に普及している計測水量の上限は10mlであり、一般型計数器を使用した場合、得られる濃縮水の5分の1しか利用できず、濃縮効果が低減してしまう。この問題を解決するために、一部改善を試み⁽⁹⁾、その後理論的解明⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を進めた上で、本報では、従来型SPE電解濃縮

装置の限界(計測水量40ml)を超え、汎用の液体シンチレーション装置(計測水量10ml)に適合した多段型電解濃縮装置を試作し、その効果を実証する。

2. 理論

水は電解によって、酸素ガス及び水素ガスに分解し、水量が減少していく。このとき、軽水素水が優先的に分解する結果、水素の同位体である重水素²H及びトリチウム³Hが水中に取り残される現象が電解濃縮である。

高分子電解膜を用いたとき、水素イオンが水和水を随伴して陰極に移動することが知られていた。この際に、陽極でトリチウム濃縮水は生じず、陰極で一定濃縮倍率の濃縮水が得られること⁽¹⁰⁾、図1に示すように、軽水素イオン(プロトン)だけが水素結合ネットワークを通して高速で移動できることが水素同位体濃縮の本質であること⁽¹¹⁾を既報において明らかにした。トリチウム濃縮倍率は電解段数によって決定され、試料水量及び濃縮水量とは無関係に一定値となる。

この方式では約1.3倍にしかトリチウム濃縮されないことになるため、複数の電極を直列配置する多段電解によって、濃縮水の少容量化が達成できるものと推測した。1.3倍の濃縮を n 段重ねれば、1.3の n 乗倍の濃縮、例えば12段ならば23倍濃縮となる勘定である。さらに加えて多段型電解濃縮装置には次の(1)~(4)の利点が期待できる。

(1) 一定倍率の濃縮水が連続的に貯留され、必要量を採取することが可能で一般型の液体シンチレーションに適合できる。

事業名 平成23年度 基盤研究

*¹⁾ バイオ応用技術グループ

*²⁾ 新潟大学

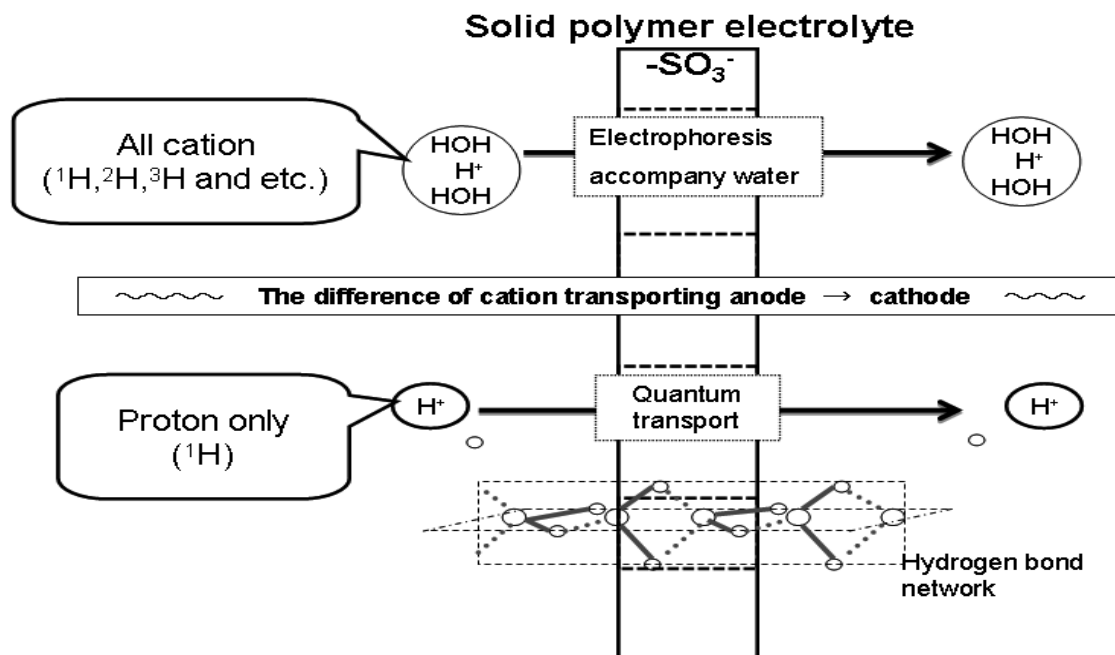


図1. 水和分子を随伴する陽イオン泳動経路と軽水素イオン限定の水素結合ネットワーク経路
陽極近傍で取り残された重水素、トリチウム濃縮水はすべて随伴水と共に陰極側に輸送される。

- (2) 電解段数を増加して、累乗で濃縮倍率を増加させることが容易である。
- (3) 開放型連続装置で、試料水の秤量操作が不要である。
- (4) 軽水素の分解がより効果的に行われ、トリチウム濃縮の効率が向上する。

3. 実験

3.1 構造 一つのセル単体を考えるとき、電解時に水和水を随伴したカチオンが陽極側からイオン泳動して、SPE膜を隔てた陰極側に随伴水が輸送される。この陰極室を次段の陽極室と接続しておく、各段セルにおいて同様に水の分解と輸送が行われ最終段の陰極室には一定濃縮倍率の濃縮水が連続的に貯留していく。

3.2 動作 試作した多段型電解濃縮装置は図2写真に示すように、4段の電解セルを2個直列し、セルユニットに各々直流電源、分解ガスチューブを接続したものである。

1段ユニットの断面図を図3左に示す。従来器で使用されてきた試料水リザーバタンクを廃止してセル内部で発生するガス成分が確実に分離される電極支持板を開発した。電極支持板の構造は図3中央の切断面図に示すように、表面に水の通り道となる上下方向の溝を有する厚さ5mmの円盤状で、

上部及び下部の表裏を貫通する開口部を通して水が循環できる構造⁽¹³⁾になっている。図3右側拡大図に示すように、分解ガス気泡の上昇を駆動力として、電極裏側に回った水が気泡の上昇ベクトルと水の下降ベクトルが逆向きとなる位置に排ガス管が配置されている。水位センサと組み合わせた電源がON-OFFする自動制御によって気液分離点を一定水位に保ち、水の噴き出しや電極室が空になるのを防止し、気液分離を確実にする。

図3左の1段ユニット断面図に示すように、水位を検出するための外管を設け、下部に洗浄用の排水ドレインを併設した。このドレインから試験のための濃縮水を採取することができる。セル毎に前段から供給される水量当量以上の電流で電解し、水位がセンサ位置を下回った時に電解を休止し、水位の上昇を待つことで全体のシステムの調和が保たれる。

トリチウム測定は液体シンチレーションカウンタ Aloka社 LB5によるβ線計測によって定量した。重水素及び重酸素測定は株式会社SIサイエンス杉戸事業所に委託し、²H,¹⁸O equilibration method 質量分析計 (Thermo Fisher Scientific model DELTA plus XL) による同位体計測によって定量した。

4. 結果

4.1 動作 多段電解動作において，定水位コントロール動作は期待通りに制御され自動運転できた。懸念されたセルから試料水の吹き出しは生じなかった。しかし，各セルが歩調を合わせる動作のために，ある段のセルが休止モードに入ると，濃縮水が次段に送られずに次段セルも休止状態になり，結局後段のセルほど休止状態が長くなることになった。

4.2 電解濃縮性能 電解セル段数に対する累積倍率の変化は理論的に対数縦軸で直線関係となる。一段毎にドレインから濃縮水を採取し，濃縮倍率の実測結果を電解段数に対してプロットし，図4に示す。縦軸はトリチウム ^3H ，重水素 ^2H ，及び重酸素 ^{18}O の濃縮倍率 Z の対数値である。測定誤差 2σ は図中プロットのサイズの内であった。以下に ^3H ， ^2H 及び ^{18}O の濃縮倍率の変化を整理する。

- (1) トリチウム濃縮倍率 $^3\text{H}/^1\text{H}$ 及び $^2\text{H}/^1\text{H}$ は電解段数に比例して増加した。
- (2) トリチウム ^3H と重水素 ^2H 間の違いは小さくなく，プロトン ^1H との違いが大きかった。
- (3) 酸素 ^{18}O には濃縮効果が認められなかった。

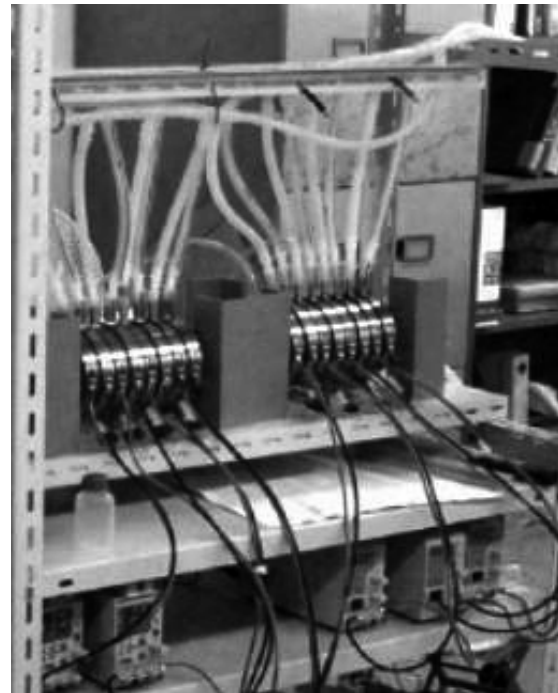


図2. 多段型 SPE 電解装置 (4段セル×2)
分解ガス排出チューブ (上部)，電解セル (中部)
及び電解電源 (下部)

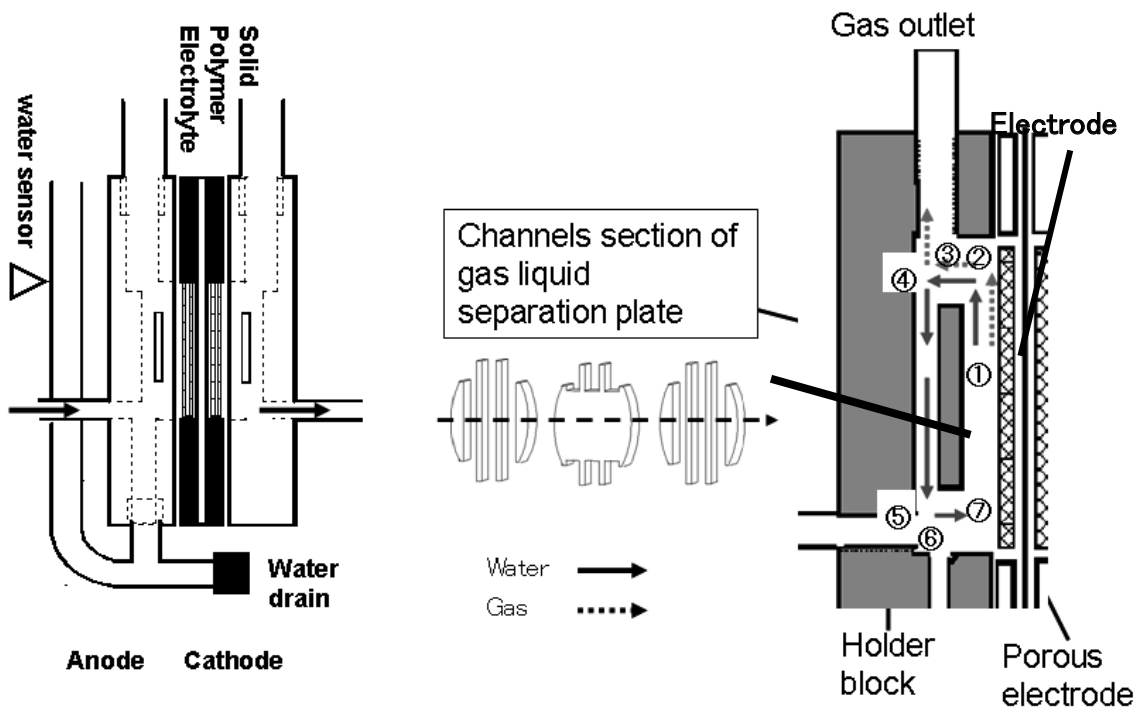


図3. 電解セルユニットの構造
1段セルユニット断面図(左)，陽極部拡大図(右)及び電極支持板断面図(中央)
試料水の流れ：Electrode①→②→③→upper separation plate④→⑤→⑥→⑦→①

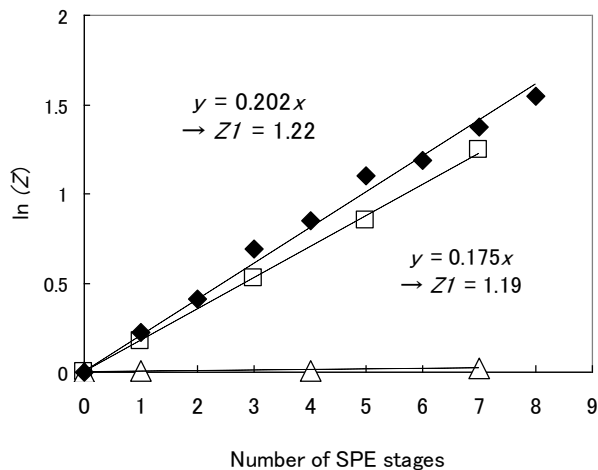


図4. 電解セル段数と同位体濃縮倍率 Z

◆: $^3\text{H}/^1\text{H}$, □: $^2\text{H}/^1\text{H}$, △: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

ZI は直線の傾きから算出した 1 段当たりの濃縮倍率

以上はプロトン分解だけが優越した結果生じたことを物語っており、既報⁽¹¹⁾で考察したトリチウムの電解濃縮現象が水素結合ネットワークによるプロトン限定の固有伝導であることを実証、補強する結果となった。

^3H は放射線計測、 ^2H 及び ^{18}O は質量比計測など測定対象も測定者も異なったにもかかわらず、各実測点は理論直線上に乗った。定量的には、1 段濃縮倍率が $Z = 1.22$ であり、8 段累乗値 4.9 と推算されるところ、実測値は $Z = 4.7$ で、理論予想通り一致が認められたものとみなせる。

5. 考察

トリチウム濃縮倍率実測値は 1 段で $Z = 1.22$ 、8 段で $Z = 4.7$ であった。図 4 の直線関係から 12 段では $Z = 9$ と予測される。ところで、既報⁽¹⁰⁾では 1 段で $Z = 1.30\text{--}1.38$ を得ており、12 段にすれば $Z = 23$ 以上が期待された。本報との一段濃縮倍率の違い約 0.1 ポイントは同型番ながら、ナフィオン膜製造上の品質のバラツキに起因する随伴水量の違いと推定した。ただし、同位体濃縮は著者ら独自の転用であり、ナフィオン膜は海水淡水化、化学工業での物質精製、固体高分子形燃料電池用途に製造、品質管理されている。

膜の違いについて、水循環型の従来器では次のような理由から濃縮倍率の違いとして顕在化しにくかったものと考えられる。従来器では、多段電解の観点から眺めて、一定水量値に達するまで電解が繰り返されることになる。例えば、膜品質のバラツキで濃縮倍率が低い装置となってしまった場合でも随伴水の増加は電解の繰り返し回数の増加で補償され、最終濃縮水量が同じとなることで、1 段当たりの濃縮倍率の違いが結果に顕在化しにくかったものと考えられる。

多段電解濃縮装置では一段当たりの濃縮性能が累積的に影響するので、水素結合ネットワークが主体となるような、電解膜の濃縮性能向上と品質管理がとりわけ重要であろう。

6. 結論

従来のトリチウム濃縮装置の通水孔を塞ぐと、陽極側は濃度変化せず、陰極側で一定倍率の濃縮水が得られた。複数の電極を直列配置すれば濃縮倍率の累乗で増加する、という仮説を立て、多段電解濃縮装置を試作し、各段毎の電解濃縮効果を検証した。

水素結合ネットワークによるプロトン ^1H 限定の量子伝導が電解濃縮現象に寄与し、トリチウム ^3H と重水素 ^2H の違いよりも ^1H との違いが異常に大きいこと、重酸素 ^{18}O には濃縮効果が認められないことが明らかとなった。

^3H 濃縮倍率及び ^2H 濃縮倍率は電解段数の累乗で増加し、1 段当たり 1.2 倍の実測値から予想された定量値通り、8 段目で 4.7 倍の多段電解濃縮効果を確認できた。

多段型電解濃縮装置は、電解段数によって濃縮倍率を増加させることが可能であり、試料水の秤量操作が不要で濃縮水量に依存しないため、汎用計測機種に対応し市場が広がる。また、開放型連続系であり、例えば、無人海上基地に設置して海水の連続モニタリング用途など新たな展開が期待できよう。

(平成 24 年 5 月 25 日受付, 平成 24 年 7 月 17 日再受付)

文 献

- (1) 斎藤正明, 高田茂, 島宗孝之, 錦 善則, 清水秀人, 林 貴信: 「固体高分子電解質を用いたトリチウム電解濃縮」, RADIOISOTOPES, Vol.45, pp.285-292 (1996)
- (2) 斎藤正明, 林 貴信, 錦 善則, 島宗孝之: 「重水素の濃縮方法及び装置」特許 第 3406390 号(2003)
- (3) 斎藤正明, 高田茂: 「固体高分子電解質方式トリチウム自動濃縮装置の開発」, RADIOISOTOPES, Vol.45, pp.483-490 (1996).
- (4) 斎藤正明: 「重水素の濃縮度算出決定方法とその装置」特許 第 3748304 号(2005).
- (5) 池田長生, 斎藤正明, 徳山秀樹, 野口宏, 久松俊一, 宮本霧子, 渡辺均: 「放射能測定法シリーズ 9 トリチウム分析法」, 文部科学省 (2002 年 7 月)
- (6) 地下水ハンドブック編集委員会編: 「改訂 地下水ハンドブック」, 建設産業調査会(1999 年 11 月) 7.2.2 トリチウム ^3H
- (7) 久松俊一, 斎藤正明, 宮本霧子, 渡辺均: 「トリチウム分析法解説」, 日本分析センター (2000 年 3 月)
- (8) トリチウム濃縮装置, http://www.permelec.co.jp/products/pro_tori.html
- (9) M.Saito: "Enrichment reliability of solid polymer electrolysis for tritium water analysis", J. Radioanal. Nuclear Chem., Vol.275, pp.407-410(2008).
- (10) 斎藤正明, 今泉洋, 加藤徳雄, 石井吉之, 関谷喜史: 「固体高分子電解における陰極側と陽極側のトリチウム濃縮比較」, Electrochemistry, Vol.77, pp.370-372(2009)
- (11) 斎藤正明, 今泉洋, 加藤徳雄, 石井吉之, 斎藤圭一: 「トリチウム濃縮率と随伴水量実測による固体高分子電解におけるプロトン伝導機構の実証」, Electrochemistry, Vol.78, pp.597-600(2010)
- (12) 斎藤正明, 今泉洋: 「多段式トリチウム濃縮装置及びトリチウム濃縮方法」, 特開 2010-006637 (2010), PCT JP2009 061393 (2009)
- (13) 斎藤正明: 「トリチウム濃縮電解の給電体支持板」, 特願 2011-260878 (2011)