

論文

トリチウムの紫外線誘起酸化反応における オゾンの添加効果

長谷川 淳・堀井 一宏
松山 政夫*・渡辺 国昭*

富山大学工学部
〒930 富山市五福3190
富山大学水素同位体機能研究センター*
〒930 富山市五福3190

Effect of Excess Ozone on UV-Stimulated Tritium Oxidation

Kiyoshi HASEGAWA, Kazuhiro HORII,
Masao MATSUYAMA*, and Kuniaki WATANABE*

Faculty of Engineering, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

*Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received September 22, 1994; accepted November 28, 1994)

Abstract

The authors have reported that the oxidation of tritium is considerably accelerated by irradiating a mixture gas of HT(H₂)-O₂ with UV-photons, and this UV-stimulated HT oxidation is mainly due to the formation of intermediates such as ozone and activated oxygen species. This suggests that the oxidation will be much more enhanced in the presence of excess ozone in the reaction system.

To examine this possibility, effects of the excess ozone on the UV-stimulated HT oxidation was experimentally studied on the one hand, and reaction mechanisms were investigated by developing a computer simulation program applicable to the three-component system of HT(H₂)-O₂-O₃. The formation rate of HTO was measured for gas mixtures consisting of O₂(75.5 Torr), O₃(0.5-2% of O₂), H₂(0.1-3% of O₂) and HT(H₂/HT=12000).

The experiments showed considerable enhancement of the HTO production rate in the presence of excess ozone by UV-photons from a low pressure mercury lamp(5W).

The time course of the reaction was reproduced quite well by computer simulation, indicating that the assumed reaction mechanism is valid. This is also supported by observations that computer simulation reproduced the experimentally observed dependence of ozone decomposition rate on ozone and hydrogen pressures under the UV-irradiation. Those results showed that UV-stimulated HT oxidation was accelerated by about 14000times in the presence of excess ozone. It strongly suggests that the UV-stimulated oxidation in the presence of excess ozone will be applicable to tritium handling systems as a non-catalytic tritium removal method.

1. 緒 言

将来のエネルギー源として、重水素及びトリチウムを燃料とする核融合炉が有望視されている。核融合炉では大量のトリチウムが使用される¹⁾。トリチウムの環境中への漏洩は極力避けなければならない、また、作業環境中へ漏洩したトリチウムは速やかに除去する必要がある。そのため、大量のトリチウムを使用する施設では偶発的な事故に備えてトリチウム除去装置が設置されている。事故放出の際のトリチウムは大部分がT₂及びHTの化学形であると考えられる。単体状のトリチウムをそのままの化学形で捕集するのはたいへん困難であるから、現在のトリチウム除去装置ではトリチウムガスを金属触媒等で酸化してトリチウム水の化学形で捕集する方法が用いられている²⁾。但し、この方法には以下のような問題点がある。

- ① 触媒には寿命があり、劣化触媒は放射性廃棄物となる。
- ② 触媒が効率的に酸化反応を進めるためには、ある程度までの昇温を必要とし、酸化効率が定常に達するまでに時間がかかる。
- ③ 複雑かつ大型である。

当研究グループでは、これまでに、酸素雰囲気下での紫外線照射時におけるトリチウムガスの酸化反応（紫外線誘起酸化反応）の検討を行い、紫外線誘起酸化によるトリチウムの酸化速度はβ線誘起酸化の速度に比べて約1400倍促進されることを見出した³⁾⁻⁶⁾。またコンピュータシミュレーションを用いて反応過程を再現し、トリチウムガス酸化の促進効果には紫外線照射によって生成するオゾン及び活性酸素原子が重要な役割を担っていることを見出した^{7) 8)}。この事実は、人為的なオゾンの添加により、トリチウムの紫外線誘起酸化反応が促進される可能性があることを示している。加えて、オゾンは分解後は酸素ガスに転換し不純物を残さない高性能な酸化剤である。即ち、オゾン添加による紫外線誘起酸化反応（以後「無触媒酸化」と記す）は、上記の問題を解決できる代替の酸化法となる可能性がある。

このような観点から、著者らはオゾンを用いたトリチウムガスの「無触媒酸化法」を開発することを目的とし、まず、その基礎段階として、トリチウムガスを最も効率良く酸化

できる条件を検討するために従来の計算手法を改善した酸素-オゾン-水素系のシミュレーションプログラムを作成した。本報では、このシミュレーションプログラムを実験的に検証し、また、トリチウム水の生成速度に及ぼすオゾンの添加効果について検討した結果について報告する。

2. コンピューターシミュレーション

トリチウムガスの紫外線酸化には、酸素-水素系に関する30の素反応を考慮したコンピューターシミュレーションプログラムと、実験結果との間に良い相関が得られている⁷⁾⁸⁾。今回は、このシミュレーションプログラムの改良を行い、オゾンガスを導入する系を想定した新しいシミュレーションプログラムを作成した。

酸素-水素系の素反応は大気化学の分野で精力的に研究されており、素反応及び速度定数等については日々新しいものが報告されている^{9)~11)}。今回は素反応データを最新のものに更新し、また、アルゴリズムの追加を行った。シミュレーションで用いた素反応及び速度定数をTable 1 に示す。また速度定数の示されていない光化学反応 (R1~R3) の速度については後述の方法で見積もった。

2. 1. シミュレーションプログラムのアルゴリズム

素反応から反応系を評価する場合には、全ての反応物に対して連立させた素反応速度式を解くことになる。この方法は、素反応が数個程度の場合には比較的容易に解が得られる。また、多数の素反応がある場合でも、定常状態法により解を得ることができる。しかし、数十もの素反応が存在する場合には、これを解くことは非常に困難であり、また、非定常状態での反応は取り扱うことができない。そこで、以下に述べるコンピューターシミュレーションプログラムを作成し、シミュレーションの結果と実際の反応系の比較、検討を行った。

シミュレーションプログラムにおける計算の流れを述べる。このプログラムでは、3つの仮定を行う。

- ① すべての素反応は単位時間に1回だけ起こる。
- ② 反応系に存在する物質は単位時間（微小時間内）では濃度変化を起こさない。
- ③ 水素の関与する反応での同位体効果は無視する。

まず、仮定①より、すべての素反応についてTable 2の積分形の数式を用いて単位時間後に得られる生成物の増加量を計算する。次に、仮定②より、単位時間内の全ての素反応を計算し終えた後に、反応物及び生成物の増減を評価する。この計算を所定の時間まで繰り返し行い、系中の物質の濃度変化を追跡する。

さて、この方法では1つ問題が生じる。非常に速い素反応が多数含まれている場合である。これには、活性の高い反応中間体等による素反応などが挙げられる。これらの反応中間体は計算上では大部分が一回の衝突で反応して消滅する。そのため、非常に微小な時間

Table 1 List of 33 elementary reactions used for computer simulation.

Elementary Reaction				Rate Constant	Ref.
R1	O ₃	+ hν	→ O(¹ D) + O ₂	*	
R2	O ₃	+ hν	→ O(³ P) + O ₂	*	
R3	H ₂ O ₂	+ hν	→ HO + HO	*	
R4	O ₃	+ M	→ O(³ P) + O ₂ + M	$7.7 \times 10^{-9} \exp(-12100/T)$	(12)
R5	O(³ P)	+ O ₂ + M	→ O ₃ + M	6.3×10^{-34}	(11)
R6	O(³ P)	+ O ₃	→ O ₂ + O ₂	$8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$	(11)
R7	O(³ P)	+ O(³ P) + M	→ O ₂ + M	$2.8 \times 10^{-34} \exp(710/T)$	(13)
R8	O(¹ D)	+ M	→ O(³ P) + M	$3.2 \times 10^{-11} \exp(67/T)$	(10)
R9	O(¹ D)	+ O ₃	→ O ₂ + O(³ P) + O(³ P)	1.2×10^{-10}	(11)
R10	O(¹ D)	+ O ₃	→ O ₂ + O ₂	1.2×10^{-10}	(11)
R11	O(¹ D)	+ H ₂	→ HO + H	1.1×10^{-10}	(11)
R12	O(³ P)	+ H ₂	→ HO + H	9.0×10^{-18}	(11)
R13	O(¹ D)	+ H ₂ O	→ HO + HO	2.2×10^{-10}	(11)
R14	O(¹ D)	+ H ₂ O	→ H ₂ + O ₂	2.3×10^{-12}	(11)
R15	O(³ P)	+ HO	→ O ₂ + H	$2.3 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	(11)
R16	O(³ P)	+ HO ₂	→ HO + O ₂	$2.9 \times 10^{-11} \exp(200/T)$	(11)
R17	O(³ P)	+ H ₂ O ₂	→ HO + HO ₂	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$	(11)
R18	H	+ HO ₂	→ H ₂ + O ₂	6.7×10^{-12}	(11)
R19	H	+ HO ₂	→ HO + HO	6.4×10^{-11}	(11)
R20	H	+ HO ₂	→ H ₂ O + O(³ P)	3.0×10^{-12}	(11)
R21	H	+ O ₂ + M	→ HO ₂ + M	5.9×10^{-32}	(11)
R22	H	+ O ₃	→ HO + O ₂	$1.4 \times 10^{-10} \exp(-480/T)$	(10)
R23	H	+ O ₃	→ HO ₂ + O(³ P)	$4.2 \times 10^{-13} \exp(-480/T)$	(10)
R24	HO	+ H ₂	→ H ₂ O + H	$7.7 \times 10^{-12} \exp(-2100/T)$	(11)
R25	HO	+ HO	→ H ₂ O + O(³ P)	1.8×10^{-12}	(11)
R26	HO	+ HO + M	→ H ₂ O ₂ + M	6.9×10^{-31}	(11)
R27	HO	+ HO ₂	→ H ₂ O + O ₂	7.0×10^{-11}	(11)
R28	HO	+ H ₂ O ₂	→ H ₂ O + HO ₂	$2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$	(11)
R29	HO	+ O ₃	→ HO ₂ + O ₂	$1.9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$	(11)
R30	HO ₂	+ HO ₂	→ H ₂ O ₂ + O ₂	$2.2 \times 10^{-13} \exp(600/T)$	(11)
R31	HO ₂	+ O ₃	→ HO + O ₂ + O ₂	$1.4 \times 10^{-14} \exp(-600/T)$	(11)
R32	HO	+ H + M	→ H ₂ O + M	2.5×10^{-31}	(14)
R33	H	+ H + M	→ H ₂ + M	2.6×10^{-32}	(14)

The unit of rate constant is s⁻¹ for one-body reactions, cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ for two-body reactions and cm⁶ molecule⁻² s⁻² for three-body reactions.

*Estimated by the present authors.

でも大部分の反応中間体が消費されることになる。これは仮定②によるものであるが、単位時間ですべての反応中間体を消費するような素反応が多数存在する場合には、各素反応で大部分の反応中間体が消費され、最後にそれらが積算されるので1単位時間終了後の反応中間体の消費量の合計は最初に存在していた反応中間体の量よりも多く見積もられることになる。

ところで実際の反応系では反応中間体は常に連続的に他の素反応から供給され、それに続くいくつかの素反応で連続的に消滅してゆく。この供給された反応中間体がどの素反応でより多く消費されるかは素反応における衝突時の反応確率（つまり、ここでは反応速度定数）と衝突頻度（ここでは、反応物質の濃度）に支配されると考えられる。そこで、このシミュレーションでは新たな仮定④を導入した。

- ④ 供給量と消費量の大小関係に矛盾が生じた反応物（つまり、速い素反応が多数存在する反応中間体）について、この反応物が使われている素反応を微分形の数式を用いて初速度を計算し、それぞれの速度比を求め各素反応で使われる反応物の分配を行う。

2. 2. 光化学反応の速度評価法

系全体としての反応速度を評価するためには、Table 1 に示すような速度定数の他に、光化学反応 (R1~R3) の速度を考慮しなければならない。それには、反応系に供給される光量子数 (I_0)、反応種の光吸収断面積 (σ) 及び濃度 (N_0)、反応の量子収率 (ϕ) を知る必要がある。

反応系に供給される光量子数は、前報⁷⁾と同じくトリオキサラト鉄(III)カリウム光量計を用いて測定した。この結果、反応系に供給される光量子数 (I_0) は 4.13×10^{12} quanta $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ であった。また、光吸収断面積及び量子収率は文献¹⁰⁾から引用した。Table 3 に引用した光吸収断面積及び量子収率を示す。

Table 2 List of rate equations used for computer simulation.

Reaction Type	Rate Equation	
	Differential Type	Integral Type
A → X	$\frac{dx}{dt} = k[a]$	$x = a \left\{ 1 - \frac{1}{\exp(kt)} \right\}$
A+M → X+M	$\frac{dx}{dt} = k[a][m]$	$x = a \left\{ 1 - \frac{1}{\exp(ktm)} \right\}$
A+A → X	$\frac{dx}{dt} = k[a]^2$	$x = a \left(1 - \frac{1}{akt+1} \right)$
A+A+M → X+M	$\frac{dx}{dt} = k[a]^2[m]$	$x = a \left(1 - \frac{1}{aktm+1} \right)$
A+A+M → X	$\frac{dx}{dt} = k[a][b]$	$x = a \left[1 - \frac{a-b}{a-b \exp(kt(b-a))} \right]$
A+B → X+M	$\frac{dx}{dt} = k[a][b][m]$	$x = a \left[1 - \frac{a-b}{a-b \exp(ktm(b-a))} \right]$

A,B; Reactant, M; Third Body, X; Product

[a], [b]; Reactant Concentration, [m]; Third Body Concentration,

x; Product Concentration,

k; Rate Constant, t; Unit Time

これらの値から、光化学反応量 (X) を以下のように見積もった。実験で用いた光源、即ち、低圧水銀ランプからの光は95%が253.7nmである。

Table 3 Absorption cross sections and quantum yields for O₃ and H₂O₂

Species	$\sigma(253.7\text{nm})$	Reaction	Quantum Yield
O ₃	1.11×10^{-17}	O ₃ + h ν → O(¹ D) + O ₂	0.88
		O ₃ + h ν → O(³ P) + O ₂	0.12
H ₂ O ₂	7.24×10^{-20}	H ₂ O ₂ + h ν → HO + HO	1.00

コンピュータシミュレーションではこの波長のみで光化学反応が起きると仮定した。光量子の反応系への吸収量 (I_{abs}) は、Lambert-Beerの法則により以下のように見積もった。

$$I_{\text{abs}} = I_0 \{ 1 - \exp(-\sigma N_0 L) \} \quad (1)$$

I_{abs} : 反応系へ吸収される光量子数 [quanta cm⁻³s⁻¹]

I₀ : 反応系へ供給される光量子数 [quanta cm⁻³s⁻¹]

σ : 吸収断面積 [molecule⁻¹ cm²]

N₀ : 光を吸収する物質の濃度 [molecule cm⁻³]

L : 反応器の長さ [cm]

次に、(1)式で得られた値と光化学反応式の量子収率から単位時間あたりの光化学反応量を以下の式により求めた。

$$X = I_{\text{abs}} \phi \Delta t \quad (2)$$

X : 単位時間あたりの光化学反応量 [molecule cm⁻³]

ϕ : 量子収率 [molecule quanta⁻¹]

Δt : 単位時間 [s]

3. 実 験

3. 1. 使用試薬及び機器

トリチウムガス (New England Nuclear社製) はZr-V-Feゲッターに吸蔵させたものを使用した。このトリチウムガスは軽水素ガスで希釈してありH₂:T₂=98:1である。軽水素ガス (高千穂化学工業(株)製) はZr-Niゲッターに吸蔵させたものを使用した。酸素ガス (高千穂化学工業(株)製) はモレキュラーシーブ (和光純薬工業(株)製, 5 A) カラムを通過させて使用した。オゾンガスは無声放電型のオゾン発生装置 (山梨ハイテック(株)製) を用いて発生させた。

トリチウム水は、液体シンチレーター (Amersham社製, ACS-II) を使用し、液体シンチレーションカウンター (Aloka社製, LB-1) で測定した。オゾン濃度は紫外分光光度計 (島津製作所製, UV-160) で測定した。トリチウムガス及び軽水素ガスはキャパシタンス マノメータ (MKS社製, バラトロン122A) を用いて測定した。紫外線照射には5 W低圧

水銀ランプ（浜松フォトニクス社製）を使用した。

3. 2 使用装置及び操作手順

(1) 排気及びガス導入

Fig. 2 は排気及び軽水素ガス，トリチウムガス導入装置の概略図である。排気系はバルブEより下流側を指し，装置全体を水銀拡散ポンプで 1×10^{-5} Torrまで排気する。トリチウムガス及び軽水素ガス導入系はバルブEより上流側を指し，キャパシタンス マノメータを使用してゲッターからトリチウムガス及び軽水素ガスを反応セルに分取する。Zr-V-Feゲッターは430°C，Zr-Niゲッターは180°Cで用いた。

Fig. 2 はオゾンガス導入装置である。オゾンは毒性があり，法令で排出基準（10ppm以下）が定められている。このため，発生させたオゾンは全てオゾン分解触媒（活性炭）を通過させた後に排出した。オゾン発生には酸素ガスをオゾン化する無声放電型オゾナイザーを用いた。このオゾナイザーは流通系でのみ動作するものであり，オゾン濃度は酸素ガスの流量で変化させた。ここから得られたオゾンは，バイパスバルブCを閉じることで，反応セル，圧力ダンパー及びオゾン分解触媒を通過させ反応セルに導かれる。その際，反応セル内のオゾン濃度が定常になるまで酸素ガスを流通させる。また，このときにシリンジを操作して酸素ガスを50cm³分取しておく。次に，反応セル内のバルブc及びバルブDを閉じ，シリンジを操作して，反応セル内の全圧を760Torrに調整した後，反応セル内のバルブaを閉じる。最後に，バイパスバルブCを開き，

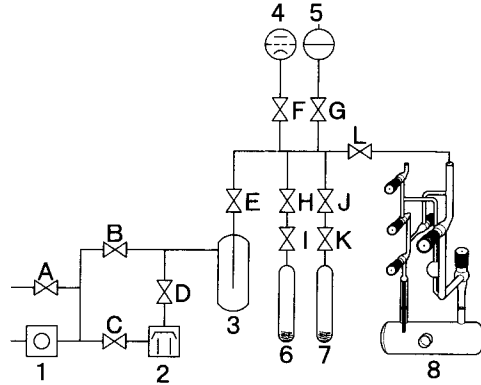


Fig. 1. Schematic view of the experimental apparatus.

- 1: Rotary Pump
- 2: Mercury Diffusion Pump
- 3: Cold Trap
- 4: Ionization Vacuum Gauge
- 5: Capacitance Manometer
- 6: Zr-V-Fe Gettr absorbed HT
- 7: Zr-Ni Getter absorbed H₂
- 8: Reaction Cell
- A~L: Valves

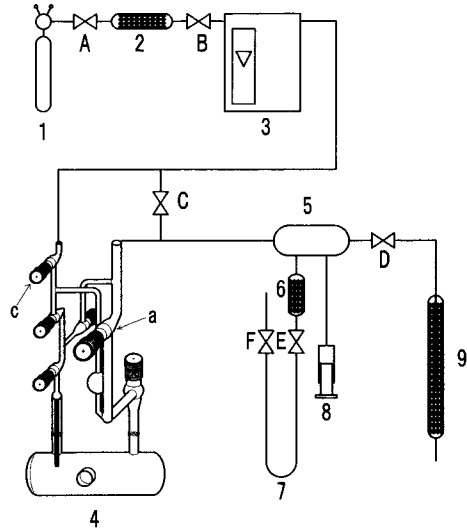


Fig. 2. The system for ozone production and introduction to the reaction cell.

- 1: O₂ Cylinder
- 2: Drying Agent (Molecular Sieve)
- 3: Ozonizer
- 4: Reaction Cell
- 5: Buffer (50cm³)
- 6: Catalyst Bed (Activated Carbon)
- 7: Mercury Manometer
- 8: Syringe (100cm³)
- 9: Catalyst Bed (Activated Carbon)
- A~F, a and c: Valves

無声放電を行わずに酸素ガスを流通させて装置内に残ったオゾンを排出する。

(2) 反応セル及びガスの導入

Fig. 3 に反応セルの概略図を示す。オゾンはガラスやステンレスとの接触では分解が遅いが、グリース等の有機物とは容易に反応し分解する。このため、反応セルのオゾンが触れる部分は全てグリースレスとし、バルブにはテフロンOリングを用いたものを使用した。さらに、反応セルはグリースレスでも真空を保持できるように継ぎ手部分を作らずに一体構造とした。セルの材質はA部を8mm厚のベークライト板で覆い、他の部分には黒色塗料を塗布した。また、A部の遮光板には紫外線照射窓（右側面）及びオゾン濃度測定用窓（正面、背面）を開けてある。それぞれの窓は覆いをかけてあり照射又はオゾン濃度の測定時のみ開ける。各ガス導入部の体積は、A部が 319.3cm^3 、B部が 3.6cm^3 、C部が 35.6cm^3 であった。

以下に、ガスの導入及び混合の手順を示す。①Fig. 1 の装置を用いて反応セルを $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ まで排気する。②A部に軽水素を $0 \sim 3.4\text{Torr}$ 導入する。③B部にトリチウムガスを 1.0Torr 導入する。④Fig. 2 の装置を用いて、C部にオゾンを含む酸素ガスを 760Torr 導入する。⑤バルブeを開いて軽水素とトリチウムガスを混合する。⑥バルブdを開いてオゾン化酸素ガスを混合する。このとき、A+B部とC部の圧力差が 700Torr 以上あるためC部のガスはB部を経てA部に流れ込みオゾン化酸素ガスは短時間で水素ガスと混合される。ガス混合後の酸素+オゾンの分圧は 75.5Torr 、軽水素は $0 \sim 3.0\text{Torr}$ 、トリチウムガスは $1.0 \times 10^{-2}\text{Torr}$ となる。

(3) 紫外線照射及び反応ガスの分析

紫外線照射には5W低圧水銀ランプを用いた。Fig. 3 に示すように反応セルの右側面から一定時間紫外線を照射した後、反応ガス中のオゾン濃度及びトリチウム水濃度を測定する。これを一回とし、この操作を数回繰り返す。オゾン濃度は反応セルA部のオゾン濃度測定用窓から 253.7nm における吸光度を測定し求めた。反応ガス中のトリチウム水濃度は反応セルのB部を予め排気し、A部の反応ガスを分取して前報³⁾⁻⁵⁾と同じ手順で測定した。B部の反応ガス導入口はキャピラリー管でA部の中央まで導いてあり、A部中央の反応ガスを直接分取できるようになっている。この時、A部の体積は 319.3cm^3 であるのに対しB部は 3.6cm^3 であるから、1回の反応ガス分取の操作ではA部の体積変化は、約1.1%となる。

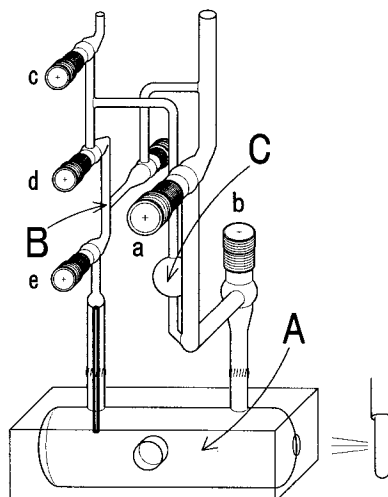


Fig. 3. Details of the reaction cell.
A: 319.3cm^3 B: 3.6cm^3
C: 35.6cm^3 a~e: Valves

4. 結果と考察

4. 1. コンピュータシミュレーションの妥当性

オゾンの分解速度に対するオゾン濃度依存性及び水素濃度依存性を実験的に求め、この実験結果をシミュレーション結果と比較し、今回作成したコンピュータシミュレーションプログラムの妥当性を検討した。

(1) オゾンの分解速度に対するオゾン濃度依存性

紫外線照射を行った場合と非照射の場合について、オゾンの分解速度に及ぼすオゾン濃度の影響を調べた。酸素とオゾンの全圧を75.5Torr (2.45×10^{18} molecule cm^{-3})、オゾン初濃度を0.5%～2%の範囲で変化させた。非照射の場合のオゾン濃度の変化は40,000秒間に渡って600秒ごとに測定した。また、紫外線照射は120秒×8回行い、その都度、オゾン濃度の変化を測定した。この結果をTable 4 に示す。また、この系についてシミュレーションと実験の結果をFig. 4 に示す。実験結果、シミュレーション結果共に紫外線を照射することによりオゾンの分解速度が速くなる傾向が見られる。

非照射の場合、オゾンの分解速度が実験及びシミュレーションの両者共にオゾン濃度の2次に依存した。これは広く知られた事実である。但し、実験的に求められた分解速度はシミュレーションの結果に対して約50倍速い結果となった。この原因としては以下のことが考えられる。シミュレーションの際にはTable 1 のR4～R7の4つの素反応のみが使われている。分解速度の相違は、R4及びR5のエネルギー吸収体Mの見積もり方に原因があると思われる。エネルギー吸収体には反応系中の酸素分子の他に反応容器の壁面等がある。

Table 4 Dependence of O_3 decomposition rate on the concentration of O_3

O_3 Concentration (10^{18} molecule cm^{-3})	Decomposition Rate (10^3 molecule $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	Condition*
1.73	3.05	—
2.49	5.23	—
3.02	9.92	—
3.74	12.6	—
4.08	16.2	—
1.80	617	○
2.08	750	○
2.33	800	○
2.77	1020	○
3.56	1330	○
4.16	1630	○

*) Open circles mean the UV-irradiation.

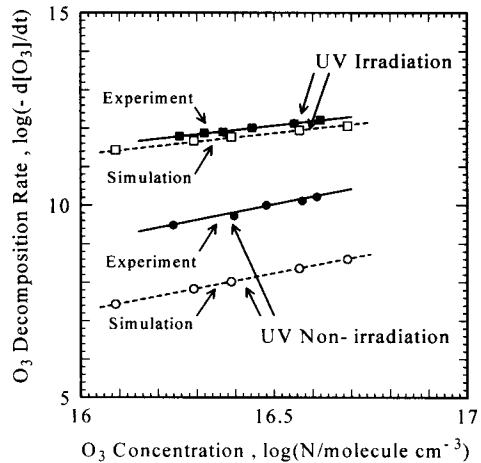


Fig. 4. Comparison of the O_3 concentration dependence of the O_3 decomposition rate between computer simulation and observations.

酸素の圧力が大きい場合には反応分子が酸素に衝突する確率が大きく壁面の効果は余り現れてこない。しかしながら、酸素の圧力が小さい場合には壁面へ衝突する確率が大きくなる。実際にシミュレーションでMを大きくするとオゾンの分解速度が速くなる傾向が得られた。今回のシミュレーションでは壁面の効果を見積もっておらずエネルギー吸収体は酸素のみとしている。つまり、今回の実験とシミュレーションとの絶対値のずれは幾分かの壁面効果が現れている結果と考えられる。

一方、照射時のオゾンの分解速度は、実験的にはオゾン濃度の1.14次に依存し、シミュレーションではオゾン濃度の1.04次に依存する結果が得られ、両者はほぼ一致した。

ここでは、実験結果がシミュレーション結果に対して約1.5倍ほど速くなった。この際のシミュレーションにはTable 1のR1, R2, R3~R10が使われている。この素反応に用いられている速度定数はそれぞれ異なった研究者によって求められた値であることを考慮すると両者の速度は極めて良く一致していると言える。

(2) オゾン分解速度に対する水素濃度依存性

紫外線照射時と非照射時のオゾン分解速度に及ぼす水素濃度の影響を調べた。オゾン1.5% (3.68×10^{16} molecule cm^{-3}) を含む酸素75.5Torr (2.48×10^{18}) に0.1~4%の水素を添加した非照射の場合のオゾン濃度は40,000秒間に渡って600秒ごとに測定した。紫外線照射は120秒×8回行い、その都度、オゾン濃度の変化を測定した。この結果をTable 5に示す。またシミュレーション結果と実験結果を合わせてFig. 5に示す。実験結果及びシミュレーション結果のいずれも紫外線を照射することによって、オゾンの分解速度が約1,000倍近く促進されることが明らかである。

非照射時のオゾンの分解速度は、実験的には水素濃度の0.53次に依存し、シミュレーショ

Table 5 Dependence of O₃ decomposition rate on the concentration of H₂.

H ₂ Concentration (10 ¹⁵ molecule cm ⁻³)	Decomposition Rate (10 ¹⁰ molecule cm ⁻³ s ⁻¹)	Condition*
25.8	1.14	—
51.3	1.51	—
77.4	1.78	—
99.0	2.52	—
2.47	200	○
7.33	368	○
12.4	470	○
24.6	700	○
44.5	1020	○
74.7	1210	○

*) Open circles mean the UV-irradiation.

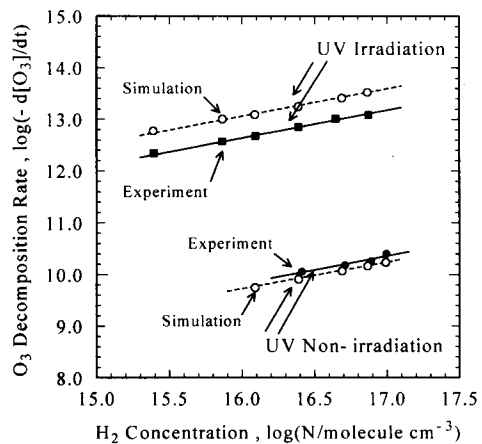


Fig. 5. Comparison of the H₂ concentration dependence of the O₃ decomposition rate between computer simulation and observations.

ンでも0.53次に依存した。ここでも分解速度自体には、わずかな相違があるが水素濃度依存の傾向は極めて良く一致している。

一方、照射時では、実験的には水素濃度の0.54次に依存し、シミュレーション的には0.49次に依存する結果が得られた。シミュレーション結果は実験結果に比べて約2.5倍速くなった。

以上、(1)、(2)で得られた実験結果及びコンピューターシミュレーション結果は、文献記載の速度定数をそのまま用いていることを考慮すると、両者は極めて良く一致していると言える。即ち、酸素—オゾン—水素系に紫外線照射を行った場合のコンピューターシミュレーションは実際の反応系を十分に再現できていると結論できる。

4. 2. コンピューターシミュレーションによる水の生成速度

コンピューターシミュレーションはオゾンの分解について反応の進行状況を十分に再現できた。次に酸素—オゾン—水素系に紫外線照射を行った場合の水の生成、及びオゾンの分解についてのシミュレーション結果をFig. 6に示す。この際、酸素の初濃度は 2.45×10^{18} molecule cm^{-3} (75.5 Torr), オゾンの初濃度 3.20×10^{16} molecule cm^{-3} (酸素に対して1.3%), 水素の初濃度 6.86×10^{16} molecule cm^{-3} (酸素に対して2.8%)とした。シミュレーションから、紫外線照射を行うことによって水が生成しオゾンが分解してゆくこと、水の生成速度は 2.71×10^{12} molecule $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ であることが推測された。前報のオゾン添加を行っていない酸素—水素系へ紫外線を照射した場合には、トリチウムガスのトリチウム水への転換率は最高で $4.6 \times 10^{-5} \% \text{s}^{-1}$ という結果が得られている⁶⁾。今回のオゾン添加を想定したシミュレーションでのトリチウム水への転換率は $4.0 \times 10^{-3} \% \text{s}^{-1}$ となり水の生成速度が約100倍促進されることを示唆している。前報⁶⁾の実験で用いた光源は400 Wであった。上のシミュレーションでは5 W光源を想定していることを考慮すれば、この促進効果は極めて著しいものと言える。

4. 3. トリチウムをトレーサとした水素のオゾン酸化

コンピュータシミュレーションから酸素雰囲気下の水素は、オゾンを追加し紫外線を照射すると十分に速い酸化速度で水に転換されると予測された。このことはト

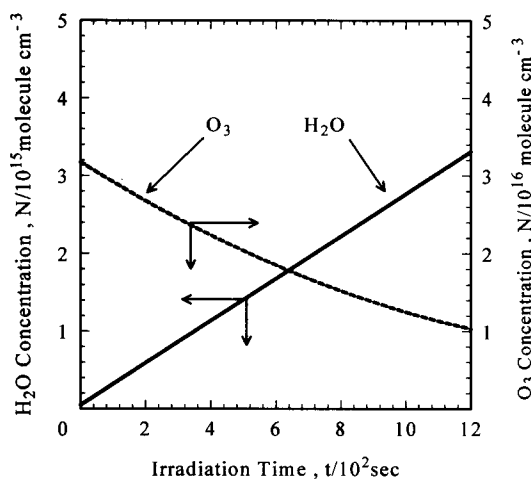


Fig. 6. Time course of H_2O formation and O_3 decomposition with irradiation time by computer simulation.

リチウムに関しても成り立ち、その酸化速度は著しく促進されるものと期待される。このことを確かめるために、トレーサーレベルのトリチウムを用いて、酸素-水素系にオゾンを追加し紫外線照射を行った場合のトリチウム水の生成速度を調べた。

Fig. 7 は初期オゾン濃度 $3.0 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$ (酸素に対して 1.2%)、初期トリチウム濃度 $1.0 \times 10^4 \text{ Bq cm}^{-3}$ ($5.6 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$)、初期水素同位体濃度 $6.9 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$ (酸素に対して 2.8%)、5 W 低圧水銀ランプ光源による紫外線照射の条件で実験を行った結果を示す。

トリチウム水生成速度は $3.4 \times 10^{-2} \text{ Bq cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ であることが分かった。 $\text{H}_2/\text{HT} = 12,000$ であり、トリチウムの同位体効果を見捨ると、水の生成速度は $2.3 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ となる。但し、この値はシミュレーションより得られた値に比べて約12倍遅い結果となった。実験値とシミュレーション値の相違は、上で述べた「文献記載の速度定数をそのまま用いていること」に加えて、「水素とトリチウムの同位体効果を見捨」した影響も現れていると思われる。

次いで、オゾンを追加していない従来の酸素-水素系での紫外線誘起酸化速度と本結果を光子数で規格化し比較検討した。前報⁵⁾の酸素-水素系に紫外線を照射した場合のトリチウム水の生成速度については以下の実験式が得られている。

$$\frac{d [\text{HTO}]}{dt} = k [\text{O}_2] \{ [\text{H}_2] + [\text{HT}] \}^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\} \quad (3)$$

トリチウムの同位体効果を見捨した場合に(3)式は次のようになる。

$$\frac{d [\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d [\text{HTO}]}{dt} \left\{ \frac{[\text{H}_2] + [\text{HT}]}{[\text{HT}]} \right\} = k' [\text{O}_2] [\text{H}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

前報⁵⁾の実験値から $k' = 2.1 \times 10^{-17}$ と求められた。そこで、式(4)を用いて、今回の実験条件でオゾンが添加されていない場合を想定すると水の生成速度は $1.3 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-3}$ と予測される。前報⁵⁾の実験では、高圧水銀ランプ (400W) を用いており、反応系に供給される光子数は $3.25 \times 10^{15} \text{ quanta cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ と測定されている^{7) 8)}。これらから、オゾン

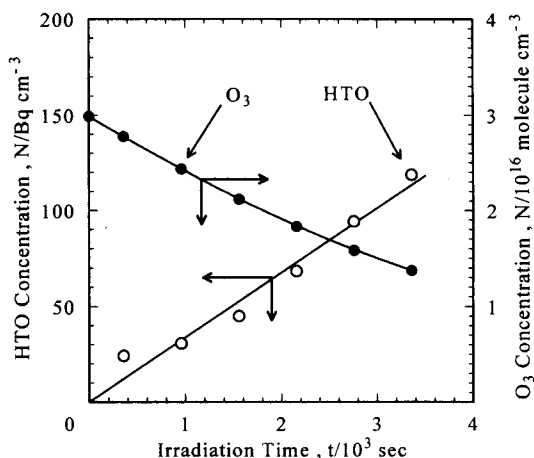


Fig. 7. Time course of HTO formation and O_3 decomposition with irradiation time.

添加していない紫外線誘起酸化では、1光量子あたりの水の生成量は、 4.0×10^{-6} molecule quanta⁻¹となる。即ち、トリチウムガスの紫外線誘起酸化反応はオゾンの添加により約14,000倍促進されることが明らかとなった。

5. ま と め

オゾン及び紫外線を用いて大気中のトリチウムガスを最も効率良く酸化できる条件を検討するために、その基礎段階として、この反応系を想定したコンピュータシミュレーションプログラムを作成した。さらに、実験及びシミュレーション結果を比較してシミュレーションプログラムの妥当性を検討した。またシミュレーションより予測されたトリチウムガスの酸化速度を実験的に検証し、さらに従来の紫外線誘起酸化速度との比較を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ①今回作成したシミュレーションプログラムは、酸素-オゾン-水素系に紫外線を照射したときの反応を十分に再現することができた。
- ②酸素雰囲気下でのトリチウムガスの紫外線酸化は、オゾンの添加により14,000倍促進される。

今後は、更にトリチウム水の生成速度に及ぼす水素濃度、光量子数、オゾン濃度の影響等を調べトリチウム除去装置におけるトリチウムの無触媒酸化法としての可能性を検討する予定である。

謝 辞

本研究に際し、オゾンの発生及びその処理法等について御協力いただいた、長阪道雄氏(山梨ハイテック株式会社)に感謝いたします。

文 献

- 1) J.S. Watson, C.E. Easterly, J.B. Cannon, J.B. Talbot, Fusion Technology, **12** (1987) 354
- 2) 西川正史, プラズマ核融合学会会誌, **70** (1994) 45
- 3) 宇佐美四郎, 松山政夫, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 野上英明, 浅井祐二, 長谷川淳, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **7** (1987) 81
- 4) 宇佐美四郎, 浅井祐二, 長谷川淳, 松山政夫, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **9** (1989) 121
- 5) 宇佐美四郎, 伏間江弘, 長谷川淳, 松山政夫, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **9** (1989) 121
- 6) S. Usami, Y. Asai, M. Matuyama, K. Watanabe, Environ. Sci. Technol., **24** (1990) 581

- 7) 長谷川淳, 伏間江弘, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, **10・11** (1991) 81
- 8) K. Hasegawa, H. Fusumae, M. Matsuyama, K. Watanabe, Fusion Technology, **21** (1992) 500
- 9) D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson, J. Phys. Chem. Ref. Data, **9** (1980) 295
- 10) D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson, J. Phys. Chem. Ref. Data, **11** (1982) 327
- 11) D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson, J. Phys. Chem. Ref. Data, **13** (1984) 1259
- 12) S.W. Benson, A.E. Axworthy Jr., J. Chem. Phys. **26** (1957) 1718
- 13) S.C. Lin, T.M. Donahue, R.J. Cicerone, W.L. Chameids, J. Geophys. Res., **81** (1976) 3111
- 14) B.G. Hunt, J. Geophys. Res., **71** (1966) 1385