

## 解説

### ゼオライトによるトリチウムの分離

田口 明

富山大学水素同位体科学研究センター

930-8555 富山市五福 3190

### Tritium Separation using Zeolite

Akira Taguchi

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555

(Received: August 3, 2010, Accepted: November 22, 2010)

#### Abstract

Zeolite, crystalline microporous aluminosilicates, is an attractive material owing to its sorption capacity, molecular sieve or ion exchange properties. Thus, there are many publications of zeolite applying to an hydrogen isotope separation. In this review, in the initial part, structural properties and some example of applications of zeolite have briefly described. Then, recent publications of hydrogen isotope separation, including a gas phase and a liquid phase of tritium, by zeolite have been reviewed.

#### 1. 緒言

トリチウムは半減期 12.3 年の $\beta^-$ 線放出核種で、その比放射能は約  $3.56 \times 10^{14} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ と高く、また、水素化合物の水素と置換し、高温において金属を透過しやすい性質があることから、その取扱いには特別な注意を払う必要がある。特に装荷量がkgオーダーとなるD-T核融合炉では作業者の被曝防止と環境への放出低減のための閉じ込め技術、廃棄物処理技術を含む安全取扱技術の確立が必須の課題となっている[1-4]。

トリチウム取扱い施設では多重閉じ込め方式が採用され、実験装置などを透過・漏洩したトリチウムガスや真空ポンプ等から排出されるトリチウムを含むガスは、通常、触媒で HTO に酸化し、モレキュラーシーブ乾燥塔によって捕集する。トリチウムを吸着除去した乾燥空気は環境へ排気されることになる。乾燥塔には吸着容量の大きい X/Y 型や A 型ゼオライトのモレキュラーシーブが用いられる。飽和吸着に達したモレキュラーシーブは、昇温などによる脱着操作を行い、トリチウム水を回収すると共に吸着塔を再生する。

トリチウム水は法令で定められた排出上限濃度を上回る場合は希釈して排出される。しかしながら、トリチウムの資源的な問題、あるいは廃棄処理量の観点から、これら回収トリチウム水から高効率でトリチウムを除去及び分離・濃縮する技術の開発が期待されている。トリチウム水の濃縮法としては水蒸留法、化学交換法、電解法等が既に実用化されているが、設備構造、規模、コスト等の面から処理量、処理濃度の

増大に対応できず、新たなトリチウム分離・濃縮材料の開発が望まれている。

一方、比較的純度の高いトリチウムガス、例えばITERテストブランケットのスイープ・ガス等、閉鎖循環系に含まれるトリチウムについては、微量含まれるH<sub>2</sub>Oなどの不純物を除去した後、液体窒素温度に冷却したモレキュラーシーブに捕集する。従って、トリチウム捕集材の評価及び高い同位体効果を持つ吸着材料の開発は燃料トリチウムの確保に必要な不可欠な課題である。

ゼオライトは工業用触媒や水素精製の圧カスイング法(水素 PSA)、また身の回りでは洗剤のビルダー等、ゼオライトの持つ吸着特性、分子認識作用、イオン交換特性などを巧妙に利用し、各種産業面で活躍する高機能材料である[5-7]。既存のトリチウム除去設備においても上述したトリチウム水吸着材として、既に長い実績がある。一方、高効率なトリチウム及びトリチウム水の分離・濃縮への応用に向け、現在でもトリチウム分離特性の解明や分離材料の改良が行われている。本報ではゼオライトによるトリチウム及びトリチウム水の分離・濃縮について、最近の研究例を概説する。なお、他のトリチウム分離濃縮法については、山西等の最近の総説[2]等を参照いただきたい[8, 9]。

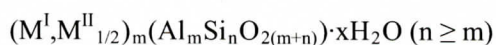
## 2. ゼオライト

(ゼオライトの構造)

ゼオライトは1756年に発見された天然鉱物(スチルバイト)につけられた名称で、加熱によって大量の水を放出することから「沸騰する石」を意味するギリシャ語に基づいて名付けられた。1952年には自然界に存在しないゼオライト(A型ゼオライト)が合成され、1956年にはLinde社によるA型及びX型ゼオライトの工業生産が始まった。ゼオライトという呼称は現在、結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称として用いられており、30種類以上の天然ゼオライト、80種類以上の合成ゼオライトの構造が決定されている[10-12]。

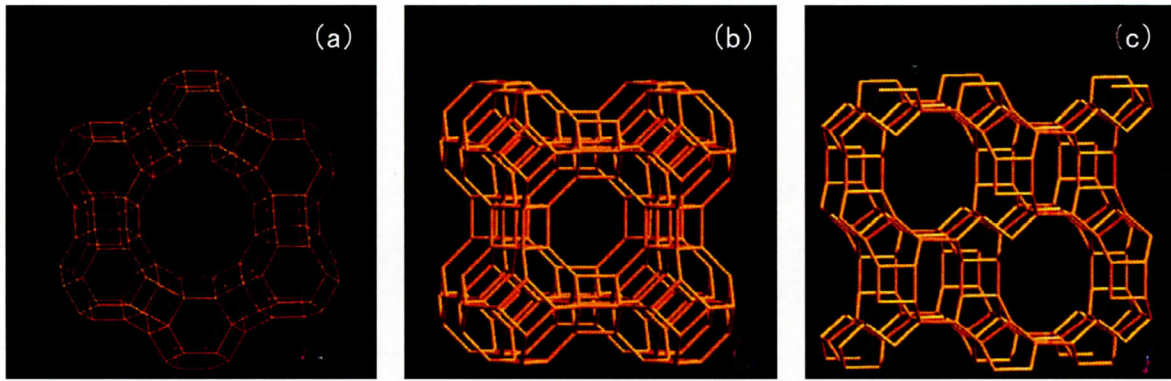
それぞれのゼオライトには通称があるが、構造的には3文字の大文字アルファベットからなる構造コードで表すことが推奨されている。これは、例えば構造コードMFI(Mobil Five)を持つモービル社が開発したZSM-5は、Mobil社と異なる合成法で得られるMFIとして、TSZ(東ソー)、AZ-1(旭化成)、TZ-01(東レ)、FZ-1(三菱ガス化学)等、様々な名前がつけられており、同じ物質が異なった名前では呼ばれる混乱をさけるためである。構造コードはその構造の解明に最初に使用された標準物質の名前に由来する。MFIの他、例えばX型、Y型は天然ゼオライトのFaujasiteに由来するFAUが、A型ゼオライトはLinde type Aに由来するLTAが、モルデナイトは天然ゼオライトのMordeniteに由来するMORが指定されている。各構造コードに対して、構造、組成などに関する情報はAtlas of Zeolite Structure Typesにまとめられている[13, 14]。

ゼオライトの構造の基本単位は四面体構造を持つ(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>及び(AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup>であり、これら四面体の4つの頂点酸素を隣の四面体と共有することにより三次元的に連結する。その一般式は



で表され、ここで、M<sup>I</sup>はNa<sup>+</sup>などの1価のカチオン、M<sup>II</sup>はCa<sup>2+</sup>等の2価のカチオンである。連結様式により





**Fig. 1.** Structure model of zeolite, (a) X/Y-type, (b) A-type and (c) mordenite[15]. Reproduced by permission from Prof. Baerlocher, IZA Structure Commission, ETH Zürich.

0.3 から 1.2 nmの大きさの細孔や空洞を有する多孔質・高表面積の結晶を形成する。現在では $\text{Al}^{3+}$ 以外の 3 価, 4 価の元素を同形置換し, アルミノケイ酸塩と同様な結晶構造をもつメタロケイ酸塩も知られている。代表的なゼオライトであるFAU, LTA, MORのワイヤフレームモデルを**Fig. 1** に示した[15]。ワイヤーの分岐点に $\text{Si}^{4+}$ または $\text{Al}^{3+}$ が位置し, ワイヤーは酸素架橋に相当する。

構造コードFAUを有するX型及びY型ゼオライトは天然に算出するフォージサイトと同一の構造を持つ合成ゼオライトである。対カチオンに $\text{Na}^+$ を含む場合, 一般式は $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表される(**Fig. 1(a)**)。FAUはnの値, すなわちゼオライト骨格中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比により, Y型( $n = 48\sim 76$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が3以上), X型( $n = 77\sim 96$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が2~3)と名称が変化する(**Table 1**)。

A型ゼオライト(LTA)は酸素 8 員環細孔が三次元的に結合した構造を持つ(**Fig. 1(b)**)。構造中のアルミニウム濃度が最も高いゼオライトの一つであり, Na-A型の単位胞組成は $\{\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}\}$ となる。A型ゼオライトは分子ふるい作用を示し, 様々な気体の分離・精製プロセスに使われている。対カチオンに $\text{Na}^+$ を用いたA型ゼオライトの細孔径は 0.41 nm(モレキュラーシーブ 4A)であるのに対し,  $\text{Na}^+$ の40%以上を $\text{K}^+$ に交換すると, 細孔径は約 0.3 nmに減少する(モレキュラーシーブ 3A)。一方,  $\text{Na}^+$ の65%以上を $\text{Ca}^{2+}$ に交換すると細孔径は約 0.5 nmに変化する(モレキュラーシーブ 5A)。なお, モレキュラーシーブ(分子ふるい)とはゼオライトの機能の一つであるが, 一般にはゼオライト製吸着剤の商品名として使われる。

モルデナイト(MOR)は酸素 12 員環(0.65×0.70 nm)から成る一次元細孔が, 酸素 8 員環(0.26×0.57 nm)の細孔によって連結した細孔構造を持つ(**Fig. 1(c)**)。ただし, 8 員環はかなり歪んでおり, 物質移動

**Table 1** Structure code and structural properties of some zeolite

Framework type code	name	Pore structure			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio
		Number of member	Diameter (nm)	Channel	
FAU	X-type	12	0.74 × 0.74	3D	2 ~ 3
	Y-type				3 ~ ∞
LTA	A-type	12	0.71 × 0.71	1D	6
MOR	Mordenite	12	0.65 × 0.7	1D	10 ~ 200
		8	0.34 × 0.48	1D	
		8	0.26 × 0.57	1D	

にはほとんど寄与しないと考えられている。単位胞組成は $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ で表される。近年は Si/Al比=5~20 の高シリカも得られるようになっている。

(ゼオライトの利用)

ゼオライトの細孔や空洞には、骨格の $\text{AlO}_2^-$ の負電荷を補償するため、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^+$ 、 $\text{H}^+$ 等の対カチオンが保持されるが、これら対カチオンはイオン交換操作によって任意に交換できる。また、ゼオライトの特徴の一つとして、他の多孔質吸着材と比べて細孔分布が均一であることがあげられる[16]。この様な特徴から、ゼオライトは接触分解反応、異性化反応などの工業用不均一触媒や水蒸気改質で得られた水素の精製、アンモニアと水素の分離、水素/メタン混合ガスからCOの回収、放射性オフガスの精製など、多孔質構造、高表面積を活かした様々な分野で用いられている[17, 18]。

水素同位体に関連する分野では、水素の精製にCa-A、Na-X等のゼオライト吸着材を用いた水素PSAプロセスが組み込まれている。一般に(軽)水素は、天然ガス、メタノール、コークス炉ガスなどの軽質炭化水素の水蒸気改質で製造されるが、水素濃度は 50~80 %程度であるため精製が必要となる。Ca-A型、Na-X型等のゼオライト吸着材を用いる水素PSA(常温、吸着圧力 5~30 atm;脱着圧力 1 atm程度)では一段階で 99.9 %以上の高純度水素が得られる。通常の合成ガスは $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 等の不純物を含むため、ゼオライトと活性炭との積層充填塔が用いられている[18]。

吸着によるガス分離は、空気分離(酸素PSA)や二酸化炭素分離回収( $\text{CO}_2$ -PSA)等でも行われている。いずれもCa-X、Na-X、Ca-A型ゼオライトが使用されているが、近年 $\text{Li}^+$ イオンで交換したLi-X型も用いられている[18]。ゼオライトによるガス分離では対カチオンの種類あるいは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によるゼオライトと吸着質の親和力の差、すなわち吸着ポテンシャルの制御が一つの要素となっている。

### 3. トリチウムガス分離

(吸着等温線)

吸着ポテンシャルの制御により水素同位体間の高い同位体効果が得られれば、トリチウムの吸着分離、カラム分離剤の発展が期待できる。Nishikawa等[19-21]及びKawamura等[22]は水素同位体ガスの吸着等温線を検討し、水素同位体吸着量の同位体効果を詳細に検討した。ここで彼らはLangmuir吸着等温線を拡張したTwo site Langmuir(TSL)モデルを提案している。Langmuir吸着等温線は、被覆率 $\theta$ 、吸着量 $q$ 、飽和吸着量 $q_m$ 、吸着及び脱離速度の比( $k_a/k_d$ ) $b$ 、ガス分圧 $p$ として

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bp}{(1+bp)}$$

$$\therefore q = \frac{q_m bp}{(1+bp)}$$

で表され、イオン性結合や共有結合等、化学結合性の特異吸着を良く説明するものである[17,23]。Nishikawa 等は、吸着質間に相互作用が存在せず、独立した非等価な吸着サイトへ水素同位体が吸着すると仮定し、次式に示す Langmuir 式を加算した TSL モデルを提案した。



$$Q = \frac{a_1 P}{1 + b_1 P} + \frac{a_2 P}{1 + b_2 P}$$

ここで $Q$ は吸着した水素同位体量 ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $P$ は水素同位体の分圧 (Pa) を表す。また,  $a_i$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ),  $b_i$  ( $\text{Pa}^{-1}$ )はそれぞれ吸着サイト $i$ におけるLangmuir定数とされている。Fig. 2 にMS-5Aの $\text{H}_2$ 及び $\text{D}_2$ の吸着等温線を示した[19]。 $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ とも, TSLモデルで良く近似されていることが伺える。Fig. 3 には種々の水素同位体ガスの吸着等温線から得られたTSLモデルのLangmuir定数( $a_1, a_2$ )と換算質量の関係を示した[20]。 $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{HT}$ ,  $\text{D}_2$ のLangmuir定数は良い直線関係を示し, この事からTSLモデルによりDT及び $\text{T}_2$ の吸着等温線の推測も可能であることが分かる。

しかし, TSLモデル式では, 第一項と第二項が高圧 ( $10^4 \sim 5$  Pa以上)で交差する, すなわち, 吸着サイト1, 2の吸着特性が逆転するなどの矛盾が生じる。Kawamura等はMS-5A, MS-4A, Active carbon[22]のLangmuir定数の他, MS-5A, モルデナイト(MOR), Na-Y型について, 吸着サイト1, 2への吸着特性に温度及び圧力依存性があると推測し, 速度論的な検討を加えたTSLモデルのLangmuir定数を算出している[24,25]。MOR, Na-Y型, Ca-A型では77~195 Kにおいて, 特に低圧領域で水素同位体の吸着容量が大きく変化することを報告した。Fig. 4 にCa-A型に対するMOR, Na-Y型の $\text{H}_2$ 吸着容量の比について,  $\text{H}_2$ 圧力の依存性を示した。低圧(およそ $10^2$  Pa以下)における $\text{H}_2$ 吸着量はMOR, Ca-A型, Na-Y型の順であり, その差は温度が低いほど大きいことが伺える。

Fig. 5 にはMOR, Ca-A型, Na-Y型及び比較として $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ について, 圧力及び温度による水素吸着量の同位体効果を示した。低温, 定圧ほど同位体効果が大きくなり, TSLモデルから吸着サイト1の寄与が大きく, サイト2の寄与が小さくなると結論してい

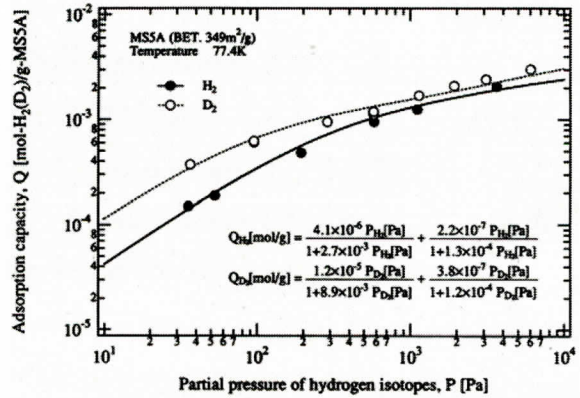


Fig. 2.  $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  adsorption capacity of MS5A [19]. Reproduced by permission of the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois.

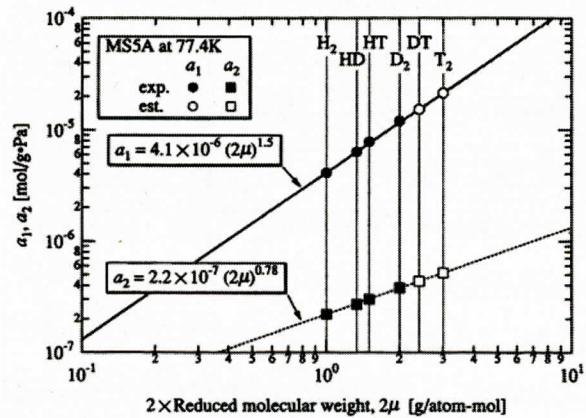


Fig. 3. Langmuir constants and reduced molecular weight at cryosorption on MS5A [20]. Reproduced by permission of the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois

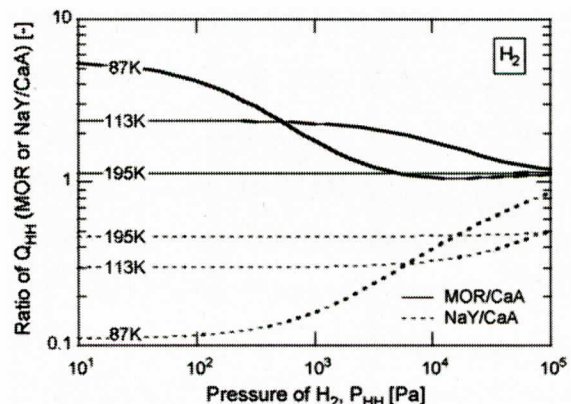


Fig. 4. A comparison with the  $\text{H}_2$  adsorption capacity ratio MOR/CaA and NaY/CaA [25]. Reproduced by permission of Elsevier, Amsterdam.

る[25]。

一方, Munakata等はVacncy solution modelを用い, MS-5AによるH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>混合ガスのD<sub>2</sub>分離のシミュレーションを報告している (Fig. 6) [26]。このVacancyは吸着質が吸着時に仮想的な液体として存在しうる場を意味し, 吸着相の非理想性を考慮したモデルである[17]。Fig. 6の実線はD<sub>2</sub>分圧0.1, 1, 10, 100 PaにおけるD<sub>2</sub>吸着量について, H<sub>2</sub>分圧の影響を示している。H<sub>2</sub>分圧がゼロにおけるD<sub>2</sub>吸着量(それぞれ破線)に対し, H<sub>2</sub>の分圧が高くなるにつれてD<sub>2</sub>吸着量が大きく低下することが分かる。ところで, ブランケット・スweepガスには生成トリチウムの100倍程度のH<sub>2</sub>を用いることが提案されている。この組成比に対応する, 例えばH<sub>2</sub>(100 Pa), D<sub>2</sub>(1 Pa)では, Fig. 6よりD<sub>2</sub>吸着量は純D<sub>2</sub>に対し, およそ1/4まで低下することが分かる[26]。

Kotoh等は定容法吸着測定装置におけるマニホールド(289.2 K)と吸着床(77.4 K)間の温度勾配が水素同位体分離に与える影響を検討した[27]。その結果, D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, HD/H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>/HDの温度勾配による同位体分離係数はそれぞれ 1.207, 1.127, 1.070と見積もられた。また, この効果を考慮した上で, MS-5AペレットのD<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>二成分系及びD<sub>2</sub>-HD-H<sub>2</sub>三成分系(H(30)/D(70))における分離係数を吸着等温線のIdeal adsorbed solution (IAS)モデルから検討した。IASモデルとは吸着分子相を理想溶液と仮定した熱力学に基づくモデルである[23]。IASでは全吸着量が少ないとき(およそ10<sup>-2</sup> mol·kg<sup>-1</sup>以下)には実測値を再現できないが, 水素同位体量が0.01~1 mol·kg<sup>-1</sup>, すなわち約1~1000 Paでは測定値を良く再現しD<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>の分離係数(SF<sub>D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub></sub>)は3以上であった (Table 2)。また, IASモデルでは, D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>の分離係数が, D<sub>2</sub>/HD及びHD/H<sub>2</sub>の分離係数の積とよく一致する (Table 2) [27]。

(PSA)

吸着及び脱着プロセスを考慮したPSAによる水素同位体分離が検討されている。Kotoh等は液体窒素

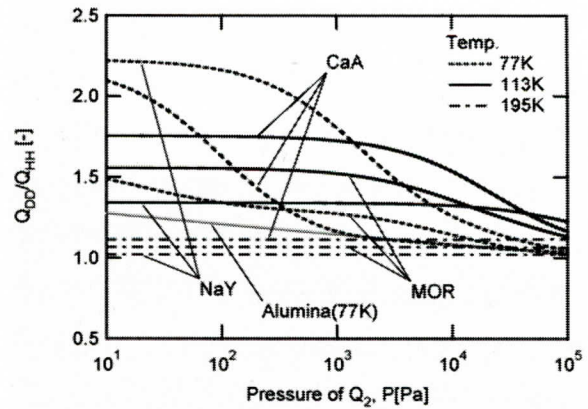


Fig. 5. A comparison of the isotope effect of adsorption capacity among MOR, NaY and CaA [25]. Reproduced by permission of Elsevier, Amsterdam.

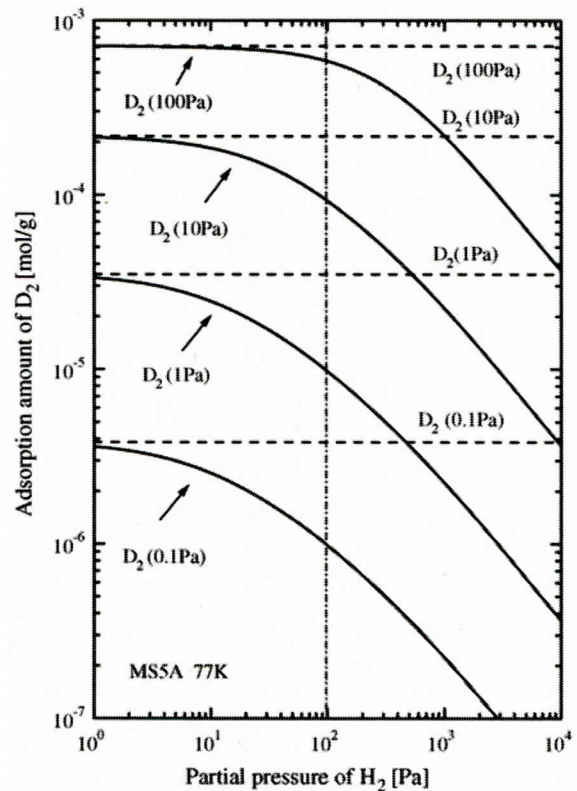


Fig. 6. Effect of partial pressure of H<sub>2</sub> on adsorption amount of D<sub>2</sub> [26]. Reproduced by permission of Elsevier, Amsterdam.



**Table 2** Verification of consistency among experimental values of separation factors  $SF_{D_2/H_2}$ ,  $SF_{D_2/HD}$  and  $SF_{HD/H_2}$  [27]. Reproduced by permission of the Atomic Energy Society of Japan.

Amount adsorbed (mol/kg)	$SF_{D_2/H_2}$	$SF_{D_2/HD}$	$SF_{HD/H_2}$	$SF_{D_2/HD} \cdot SF_{HD/H_2}$	Error <sup>a)</sup> (%)
$4.54 \times 10^{-2}$	3.170	1.943	1.623	3.154	-0.49
$4.85 \times 10^{-2}$	3.260	1.812	1.792	3.248	-0.38
$2.00 \times 10^{-1}$	3.216	1.924	1.632	3.141	-2.3
$2.06 \times 10^{-1}$	3.240	2.046	1.588	3.249	0.27
1.30	2.980	1.934	1.526	2.951	-0.99
1.75	3.030	1.859	1.615	3.001	-0.94
2.87	2.520	1.868	1.340	2.503	-0.69

<sup>a)</sup> On the basis of  $SF_{D_2/H_2}$

**Table 3** Enrichment factors and mass balances in adsorption and desorption process [28]. Reproduced by permission of the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois.

Adsorbent	Adsorbed Enrich. factor	Evacuated		Residual	
		Enrich. factor	Recovered (%)	Enrich. factor	Recovered (%)
SZ-5A	1.80	1.20	89.1	6.68	10.9
SZ-13X	1.90	1.32	92.6	9.21	7.3

温度におけるMS-5A (168 g) 及び 13Xビーズ(162 g)の $D_2$  (1 %)/ $H_2$ 混合ガスによる破過曲線の解析結果から、吸着過程における $D_2$ の分離係数( $(D_2/H_2)_{ads.}/(D_2/H_2)_{gas}$ )をそれぞれ 1.8, 1.9 と導き出している[28,29]。さらに、飽和吸着後、77.4 Kにおいて $0.6 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ の排気速度で20分間の真空排気を行うと、モレキュラーシーブ充填量はほぼ同量であるにもかかわらず、到達真空度はMS-5A, 13Xそれぞれ 93, 55 Paと差が見られた。このとき、吸着した水素同位体に対しそれぞれ 89.1 及び 92.6 %が脱着しており、 $D_2$ の分離係数はそれぞれ 1.20, 1.32と見積もられている。MS-5A, 13Xによる脱着の差はマクロ孔構造やマイクロ孔構造等の違いによるものとしている。

さらにKotoh等は真空排気後の吸着 $H_2/D_2$ の同位対比を測定した[28,29]。293 Kで真空排気を行ったところ、MS-5A, 13Xについて、吸着水素同位体に対しそれぞれ 10.9, 7.3 %が脱着し、脱着ガスによる分離係数はそれぞれ 6.68, 9.21 と見積もられた。これら吸脱着プロセスにおける正味の同位体分離係数はMS-5A, 13Xそれぞれ 3.71, 4.85と見積もられ、圧カスイング及び温度スイングの併用により、高い水素同位体分離プロセスが可能であることを示している(**Table 3**) [28]。一方で、Kotoh等は水素同位体の分離係数はガスの流速に依存し、拡散抵抗に支配されることを報告している[30]。この結果は充填塔のパッキングに注意が必要であることを示唆している。

ドイツ・カールスルーエ研究センター(FZK)のBeloglazov等は 20 kgのMS-5Aを用いたHCPB(Helium Cooled Pebble Bed)によるガス状水素同位体の吸着装置を検討している[31,32]。これはITER-HCPBの1/6のスケールに相当する。 $H_2$ 分圧 120 Pa, Heバランス, ガス流量  $2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , 液体ヘリウム温度で得られた破過曲線では 9.0 molに相当する $H_2$ の吸着が確認された。拡散抵抗によって吸着に寄与できないモレ

キュラーシーブ層は 12.5 %と報告している[31]。また, Vacancy solution modelにより 170 kgのMS-5A吸着塔の水素同位体吸着能をシミュレーションしたところ, ガス流量  $12 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ においておよそ 8000 分の運転が可能と見積もられている[26]。

#### 4. トリチウム水の濃縮

(液-固及び気-固吸着)

OnoとNakazawaは市販MS-5Aについて,  $370 \sim 3.7 \times 10^6 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ のトリチウム水による液 (HTO) - 固 (ゼオライト) 吸着平衡定数を検討している[33]。次式で定義した分離係数 ( $K$ ) は 278 ~ 318 K の間で 1.1 ~ 1.4 と見積もられ, 温度が低くなると上昇すると報告した。

$$K = \frac{[\text{HTO}/\text{H}_2\text{O}]_{\text{MS}}}{[\text{HTO}/\text{H}_2\text{O}]_{\text{w}}}$$

ここで, 添字 MS はモレキュラーシーブ相, w は水相を表し,  $K$  は両者の HTO 濃度に近似される。

Tanaka等は 25 °C, 露点約 -65 ~ +20 °C の HTO/N<sub>2</sub> ガスを用い, 漏出法による市販 MS-4A 及び MS-5A の破過曲線を検討し, 同位体分離係数を求めた。その結果, MS-5A では露点温度に関係なく分離係数は約 1.09 でほぼ一定であった。これに対し, MS-4A では露点 -40 ~ +20 °C では  $1.12 \pm 0.03$  でほぼ一定, -40 °C 以下では急激に上昇し, 露点 -57 °C では 1.24 まで上昇することを見出した[34]。著者等は修正した Langmuir 型吸着式を提案し, MS-4A の同位体分離係数を見積もったところ, 露点 -60 °C 以下では 1.24, -60 °C 以上では 1.12 と, 実験結果をよく再現できることを報告している。

Iwai等は Y 型及び X 型ゼオライトの対カチオン種及び SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比による気 (HTO) - 固 (ゼオライト) 系の同位体分離係数について検討している (Table 4) [35,36]。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 5.0 の K-Y, Na-Y, Ca-Y 型について, 静置法で得られた同位体分離係数 ( $\alpha$ ) はそれぞれ 1.10, 1.19, 1.14 であり, 対カチオンに大きく影響を受けると結論した[35]。これらの同位体効果は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の影響ではなく, 細孔径分布の違

**Table 4** Structural parameter and HTO/H<sub>2</sub>O separation factor of several zeolite [35,36]. Reproduced by permission of the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois and the Atomic Energy Society of Japan.

Sample	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dp (NLDFT) (nm)	Vp (NLDFT) (cm <sup>3</sup> /g)	S.A. (m <sup>2</sup> /g)	Separation factor			Ref.
					$\alpha$	$\beta_1$	$\beta_2$	
KY	5.0				1.10	1.10	1.07	35
NaY	5.0				1.19	1.11	1.05	35
CaY	5.0				1.14	1.07	1.02	35
NaA	2.0				1.43			36
NaX	2.0				1.22		1.07	36
	2.5				1.18	1.12	1.06	36
	5.0				1.19	1.11	1.05	36
NaY	7.0	0.72	0.241	532	1.22			36
	10.0	0.83	0.236	518	1.25		1.35	36

$\alpha$ : solid-gas static method,  $\beta_1$ : breakthrough method (pretreated at 573 K for 24 h in vacuum),  $\beta_2$ : breakthrough method (pretreated at 333 K, partially hydrated).



いによるものと結論している[36]。すなわち、細孔径の小さいNa-A型( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 2.0)では水分子-ゼオライトプロトン間に強い相互作用が働き、 $\text{H}_2\text{O}$ 及びHTOの吸着に大きな違いが得られると考察している。しかしながら、Na形のゼオライトのプロトン酸点( $\text{H}^+$ )は $\text{Na}^+$ に置換されていることから、ゼオライトプロトンが積極的に水分子と相互作用するとは考えにくい。

(気-固脱着)

Iwai等は、K-Y, Na-Y, Ca-Y型及びNa-X型ゼオライトについて $\text{H}_2\text{O}$ -HTOを用いた漏出法による同位体分離係数( $\beta$ )を報告している(Table 4)[35,36]。このうち、一部水和したK-Y, Na-Y, Ca-Y型ゼオライトについて、漏出法(313 K)から求めた分離係数( $\beta_2$ )を求めたところ、それぞれ 1.07, 1.05, 1.02であった。これに対し、脱水した試料( $\beta_1$ )では 1.10, 1.11, 1.07と増大することを示している。

Iwai等はさらに、脱着過程におけるトリチウム分離特性を報告している。Fig. 7にNa-X( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, 2.0), Na-X(2.5), Na-Y(5.0), Na-Y型(10.0)について、 $\text{H}_2\text{O}$ 及びHTOの脱着速度を示した[36]。Na-Y型(10.0)では $\text{H}_2\text{O}$ , HTOの脱着速度に大きな同位体効果があることが分かる。また、熱分析よりNa-A(2.0), Na-X(2.5), Na-Y型(3.0)の $\text{H}_2\text{O}$ の脱着エネルギーは $50\sim 60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるのに対し、Na-Y(5.0), Na-Y(7.0), Na-Y型(10.0)では $42\sim 50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と低下することを確認した[36]。さらに、NLDFT法から求めた細孔径は $0.72\text{ nm}$ (Na-Y型(7.0))及び $0.83\text{ nm}$ (Na-Y型(10.0))と、 $0.11\text{ nm}$ の違いがあることから、細孔径の変化及び $\text{H}_2\text{O}$ 脱着エネルギーの変化がNa-Y型(10.0)の大きな同位体効果の要因としている。しかしながら、Dempsey則[37]から予測される立方晶FAUの格子定数 $a_0$ は、 $2.4468\text{ nm}$ ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0$ )と $2.4131\text{ nm}$ (10.0)であり、その差はわずか $0.0337\text{ nm}$ であることから、著者らの主張する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の変化による顕著な細孔径の変化は期待されない。

また、Iwai等はNa-Y型(10.0)はNa-A型(2.0)とほぼ同等の $\text{H}_2\text{O}$ 吸着容量があるのに対し、室温ではNa-Y型(10.0)が約4倍多く $\text{H}_2\text{O}$ を放出することを見出した[36]。このことから、吸脱着に温度スイングの少ないNa-Y型(10.0)が実用的と結論している。

Ono等はMS-5Aに吸着させたHTOの脱離速度を検討している[38]。HTOを吸着させた#14~30メッシュの5AゼオライトにArガスを流通させたところ、Arガスの水蒸気分圧が高くなるほど迅速にトリチウムが脱離することが明らかとなった。また、トリチウム脱着の速度定数を算出した結果、水蒸気分圧が高いほど、また反応温度が高くなるほど脱離速度が大きくなることが明らかとなった。なお、脱離ガスのおよそ99%はHTOであった。一方、Cao等はHTOを吸着させたMS-4A, MS-5A, 10Xからのトリチウム再放出を検討している[39]。 $24.0\text{ GBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ のトリチウム水にArをバブリングし( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )、後段に設置したMS吸着塔に

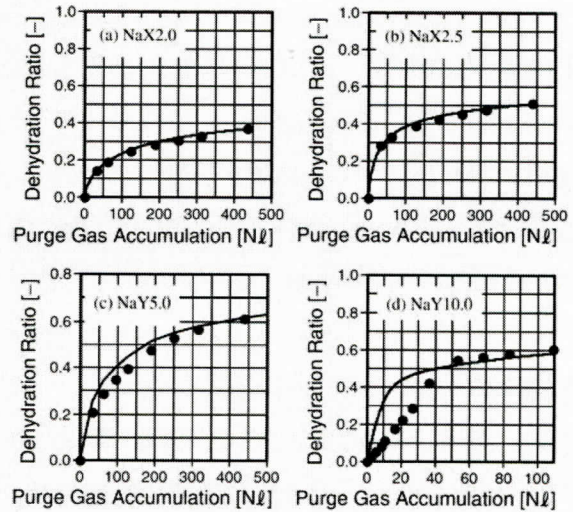


Fig. 7. Effect of isotope on water desorption (solid curve,  $\text{H}_2\text{O}$ ; dots, HTO) [36]. Reproduced by permission of the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois.

いによるものと結論している[36]。すなわち、細孔径の小さいNa-A型( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 2.0)では水分子-ゼオライトプロトン間に強い相互作用が働き、 $\text{H}_2\text{O}$ 及びHTOの吸着に大きな違いが得られると考察している。しかしながら、Na形のゼオライトのプロトン酸点( $\text{H}^+$ )は $\text{Na}^+$ に置換されていることから、ゼオライトプロトンが積極的に水分子と相互作用するとは考えにくい。

(気-固脱着)

Iwai等は、K-Y, Na-Y, Ca-Y型及びNa-X型ゼオライトについて $\text{H}_2\text{O}$ -HTOを用いた漏出法による同位体分離係数( $\beta$ )を報告している( Table 4 ) [35,36]。このうち、一部水和したK-Y, Na-Y, Ca-Y型ゼオライトについて、漏出法(313 K)から求めた分離係数( $\beta_2$ )を求めたところ、それぞれ 1.07, 1.05, 1.02 であった。これに対し、脱水した試料( $\beta_1$ )では 1.10, 1.11, 1.07 と増大することを示している。

Iwai等はさらに、脱着過程におけるトリチウム分離特性を報告している。Fig. 7 にNa-X( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, 2.0), Na-X(2.5), Na-Y(5.0), Na-Y型(10.0)について、 $\text{H}_2\text{O}$ 及びHTOの脱着速度を示した[36]。Na-Y型(10.0)では $\text{H}_2\text{O}$ , HTOの脱着速度に大きな同位体効果があることが分かる。また、熱分析よりNa-A(2.0), Na-X(2.5), Na-Y型(3.0)の $\text{H}_2\text{O}$ の脱着エネルギーは $50\sim 60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるのに対し、Na-Y(5.0), Na-Y(7.0), Na-Y型(10.0)では $42\sim 50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と低下することを確認した[36]。さらに、NLDFT法から求めた細孔径は $0.72\text{ nm}$ (Na-Y型(7.0))及び $0.83\text{ nm}$ (Na-Y型(10.0))と、 $0.11\text{ nm}$ の違いがあることから、細孔径の変化及び $\text{H}_2\text{O}$ 脱着エネルギーの変化がNa-Y型(10.0)の大きな同位体効果の要因としている。しかしながら、Dempsey則[37]から予測される立方晶FAUの格子定数 $a_0$ は、 $2.4468\text{ nm}$ ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0$ )と $2.4131\text{ nm}$ (10.0)であり、その差はわずか $0.0337\text{ nm}$ であることから、著者らの主張する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の変化による顕著な細孔径の変化は期待されない。

また、Iwai等はNa-Y型(10.0)はNa-A型(2.0)とほぼ同等の $\text{H}_2\text{O}$ 吸着容量があるのに対し、室温ではNa-Y型(10.0)が約4倍多く $\text{H}_2\text{O}$ を放出することを見出した[36]。このことから、吸脱着に温度スイングの少ないNa-Y型(10.0)が実用的と結論している。

Ono等はMS-5Aに吸着させたHTOの脱離速度を検討している[38]。HTOを吸着させた#14~30メッシュの5AゼオライトにArガスを流通させたところ、Arガスの水蒸気分圧が高くなるほど迅速にトリチウムが脱離することが明らかとなった。また、トリチウム脱着の速度定数を算出した結果、水蒸気分圧が高いほど、また反応温度が高くなるほど脱離速度が大きくなることが明らかとなった。なお、脱離ガスのおよそ99%はHTOであった。一方、Cao等はHTOを吸着させたMS-4A, MS-5A, 10Xからのトリチウム再放出を検討している[39]。 $24.0\text{ GBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ のトリチウム水にArをバブリングし( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )、後段に設置したMS吸着塔に

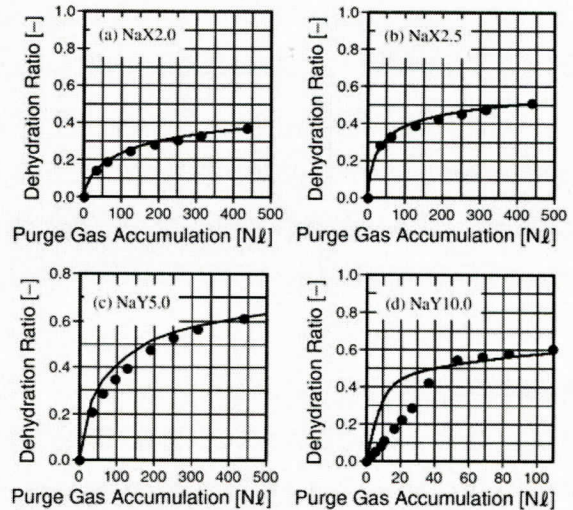


Fig. 7. Effect of isotope on water desorption (solid curve,  $\text{H}_2\text{O}$ ; dots, HTO) [36]. Reproduced by permission of the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois.



HTOを吸着させた。続いてArあるいはAr+H<sub>2</sub> (2%) 雰囲気下で放置したMSからトリチウム放出を検討した。その結果, Ar雰囲気下におけるMS-4Aの再放出係数は  $1.91 \pm 0.03 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1} \text{ g}^{-1}$  と見積もられ, MS-5A ( $4.41 \pm 1.07 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ), 10X ( $2.49 \pm 0.52 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) と比較して最も低い値であった。一方, Ar雰囲気に比較し, Ar+H<sub>2</sub>における再放出係数は  $2.79 \pm 0.03 \times 10^{-6} \text{ d}^{-1} \text{ g}^{-1}$  まで増加することを示した。また, 再放出されるトリチウムは 99 %がHTOの化学形であるが, HTの放出も観察された。HT生成機構については不明であるが,  $\beta$ 線の効果も提案している[39]。

## 5. まとめ

以上, ゼオライトによるトリチウム分離・濃縮について, 最近の研究例をまとめた。気相トリチウム及びトリチウム水において, ゼオライト自身の分離係数は 1~2 程度であり, 分離係数の向上は熱, 圧力等の他, ガス流速などの化学工学的な要因に頼っていると云わざるを得ない。また, 検討されているゼオライトは, 構造的には **Table 1** に示した 3 種類に限定されており, いわゆるモレキュラーシーブとして市販されているものが主であり, 材料評価がペレット形状, あるいは成型法に依存している。

ゼオライト合成の最近の進展はめざましく, 比較的最近合成された MFI や BEA, MWW 等の固体酸特性, 吸着特性, 構造特異性をもつゼオライト, あるいは M41S, SBA といったメソ多孔体[40-42]のトリチウム分離特性はほとんど検討されていない。今後, これら新材料についても水素同位体に対する基礎的な物性評価が, 高機能分離・濃縮材料の開発への鍵になると考える。

## 6. 参考文献

- [1] 「トリチウム化学」研究専門委員会編, “トリチウムの化学—基礎から応用まで—”, 日本原子力学会 (1982).
- [2] 山西敏彦, 岩井保則, 磯部兼嗣, 杉山貴彦, プラズマ・核融合学会誌 83 (2007) 545.
- [3] 北村高一, 北端琢也, 松島聡, プラズマ・核融合学会誌 78 (2002) 1313.
- [4] 朝倉大和, プラズマ・核融合学会誌, 78 (2002) 1319.
- [5] M. E. Davis, Nature 382 (1996) 583.
- [6] F. Schüth, W. Schmidt, Adv. Mater. 14 (2002) 629.
- [7] M. Stöcker, Micropor. Mesopor. Mater. 82 (2005) 257.
- [8] G. Văşaru, “Tritium isotope separation” CRC Press, Boca Raton, (1993).
- [9] 中根良平, 磯村昌平, 清水正己 編, “重水素およびトリチウムの分離”, 学会出版センター (1982).
- [10] 原 伸宜, 高橋 浩 編, “ゼオライト—基礎と応用”, 講談社サイエンティフィック (1991).
- [11] 小野嘉夫, 八嶋建明 編, “ゼオライトの科学と工学”, 講談社サイエンティフィック (2000).
- [12] 日本化学会 編, “季刊 化学総説 No.21 マイクロポーラス・クリスタル”, 学会出版センター (1994).

- [13] 辰巳敬, 触媒, 40(1998) 185.
- [14] Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson *ed.*, “*Atlas of Zeolite Structure Types, 6th Ed.*”, Elsevier (2007).
- [15] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [16] P. Behrens, *Adv. Mater.* 5 (1992) 127.
- [17] B. Crittenden, W. John Thomas, “*Adsorption Technology and Design*” Butterworth-Heinemann, MA, (1998).
- [18] 吉田弘之 監修, “*多孔質吸着材ハンドブック*”, フジ・テクノシステム(2005).
- [19] M. Nishikawa, K. Tanaka, M. Uetake, *Fusion Technol.* 26 (1994) 17.
- [20] M. Nishikawa, K. Tanaka, M. Uetake, T. Shiraishi, *Fus. Technol.* 34 (1998) 234.
- [21] M. Nishikawa, K. Tanaka, M. Uetake, M. Enoeda, Y. Kawamura, K. Okuno, *Fusion Technol.* 28 (1995) 711.
- [22] Y. Kawamura, M. Enoeda, R. Scott Willms, P. M. Zielinski, R. H. Wilhelm, M. Nishi, *Fusion Technol.* 37 (2000) 54.
- [23] 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫 著, “*吸着の科学*”, 丸善株式会社(1991).
- [24] Y. Kawamura, S. Konishi, M. Nishi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 37 (2000) 536.
- [25] Y. Kawamura, Y. Onishi, K. Okuno, T. Yamanishi, *Fusion Eng. Des.* 83 (2008) 655.
- [26] K. Munakata, S. Beloglazov, N. Bekris, M. Glugla, R. Wagner, E. Fanghänel, *Fusion Eng. Des.* 82 (2007) 2303.
- [27] K. Kotoh, T. Nishikawa, Y. Kashio, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 435.
- [28] K. Kotoh, M. Tanaka, Y. Nakamura, T. Sakamoto, Y. Asakura, T. Uda, T. Sugiyama, *Fus. Sci. Technol.* 54 (2008) 411.
- [29] K. Kotoh, M. Tanaka, T. Sakamoto, Y. Nakamura, Y. Asakura, T. Uda, T. Sugiyama, *Fus. Sci. Technol.* 54 (2008) 415.
- [30] K. Kotoh, M. Tanaka, T. Sakamoto, S. Takashima, Y. Asakura, T. Uda, T. Sugiyama, *Fus. Sci. Technol.* 56 (2009) 184.
- [31] S. Beloglazov, N. Bekris, M. Glugla, R. Wagner, *Fusion Sci. Technol.* 48 (2005) 662.
- [32] N. Bekris, E. Hutter, H. Albrecht, R.-D. Penzhorn, D. Murdoch, *Fusion Eng. Des.* 58-59 (2001) 423.
- [33] F. Ono, M. Nakazawa, *J. Nucl. Sci. Technol.* 17 (1980) 721.
- [34] S. Tanaka, F. Ono, Y. Takahashi, R. Kiyose, *Fusion Technol.* 8 (1985) 2196.
- [35] Y. Iwai, M. Uzawa, T. Yamanishi, *Fus. Sci. Technol.* 54 (2008) 462.
- [36] Y. Iwai and T. Yamanishi, *J. Nucl. Sci. Technol.* 45 (2008) 532.
- [37] E. Dempsey, G. H. Kühn, D. H. Olson, *J. Phys. Chem.* 73(1969) 387.
- [38] F. Ono, M. Nakazawa, Y. Takahashi, *J. Nucl. Sci. Technol.* 19 (1982) 1015.



- [39] X. Cao, G. Cheng, *Fusion Sci. Technol.* 48 (2005) 593.
- [40] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [41] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [42] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1.