

---

## ウラン水素化物を用いた水素・重水素・三重水素の分離，濃縮の研究

### Separation and enrichment of hydrogen isotopes with uranium hydride

代表研究者 大阪大学工学部教授 井本正介  
Prof., Faculty of Eng., Osaka Univ. Shosuke IMOTO

協同研究者 大阪大学工学部助手 足立裕彦  
Assist., Faculty of Eng., Osaka Univ. Hirohiko ADACHI

大阪大学工学部助手 田辺哲朗  
Assist., Faculty of Eng., Osaka Univ. Tetsuo TANABE

This work is concerned with fundamental data necessary to establish the feasibility for separation and enrichment of hydrogen isotopes with use of uranium hydride. The equilibrium pressure of decomposition has been measured for  $\text{UH}_3$ ,  $\text{UD}_3$  and equimolar mixture of both hydrides,  $\text{UH}_{1.5}\text{D}_{1.5}$ , in the temperature range of 230~430°C. The decomposition pressure of  $\text{UD}_3$  is higher than that of  $\text{UH}_3$  by a factor of about 2 at 400°C and that of  $\text{UH}_{1.5}\text{D}_{1.5}$  has intermediate decomposition pressures. The heat and entropy of formation obtained by the second-law treatment of the decomposition pressures are as follows: -29.9 kcal/mol, -42.8 e.u. for  $\text{UH}_3$ , -28.4 kcal/mol, -41.0 e.u. for  $\text{UH}_{1.5}\text{D}_{1.5}$ , and -31.5 kcal/mol, -46.8 e.u. for  $\text{UD}_3$ . The values of heat of formation obtained for  $\text{UH}_3$  and  $\text{UD}_3$  are in good agreement with values from calorimetric studies by B. M. Abraham and H. E. Flotow.

Mole fractions of deuterium in the gas phase and the solid phase are determined when the uranium mixed hydride is in equilibrium with the gas mixture. As far as the whole system contains more than 10% of deuterium, protium is found to be enriched in the solid phase and deuterium enriched in the gas phase. The separation factor defined by  $([\text{D}]/[\text{H}])_g/([\text{D}]/[\text{H}]_s)$  is around 1.3 irrespective of the temperature or pressure of the equilibrium reaction. It is much favorable to enrichment that the value of separation factor does not decrease until more than 80% of the hydride will be decomposed, because enriched gas amounting 70~80% of the feed can be introduced into the upper unit.

Separation factor has also been measured with a simple cascade consisting of 4 units. The average of values for six enrichment processes is 1.33 well agreeing with the value obtained with the single stage.

In conclusion, separation and/or enrichment of hydrogen isotopes with uranium hydride is much promising, though experiments in larger scale should be required for the establishment of the feasibility of this process.

---

#### 研究目的

核融合炉は重水素と三重水素とを燃料としており，これらの製造，回収，貯蔵，およびもう一つの水素同位体である軽水素からの分離，濃縮は今後の大きい技術課題である。一方，重水炉や再処理施設においては，放射性的三重水素をそのまま環境に放出しないための方策が必要で，やはり分離，濃縮，貯蔵などに特別の技術が要求される。

このようなプロセスの作業物質として最近見直されてきた材料に，金属水素化物がある。これはある種の金属または合金が多量の水素を吸収して水素化物となり，逆に金属水素化物が別な条件下では金属と水素に解離するという，可逆的な水素吸脱作用を利用しようとするものである。化学エネルギー源としての水素ガスの貯蔵や運搬に用いることがすでに提唱されており，三重水素について

は、分離や回収に用いようとする計画もある。本研究では、さらにこれを進めて、金属水素化物を水素同位体の分離・濃縮に用いようとするもので、さしあたり、その効率、実用性などを検討するために必要な各種の基礎データを得ようとした。作業物質としては金属ウランを用いたが、これは水素の吸脱に関して取扱いやすい温度・圧力範囲を持っているためである。

## 研究経過と成果

### 1. ウラン水素化物の解離圧

金属ウランの塊または切削片を希硝酸で洗い、蒸留水とアセトンに次々に浸した後、これを反応管の中に入れ、 $<10^{-6}$  Torr の真空中で脱ガスを行なう。次に精製した水素 ( $H_2$ ) を反応管に導入し、温度を上げると、 $250^\circ C$  付近でウランは水素を吸収し、 $UH_3$  が生成する。生成と同時にウランは微粉化するが、これは  $UH_3$  の比容積が  $22.10 \text{ cm}^3/\text{mol}$  で、金属ウランの比容積 ( $12.50 \text{ cm}^3/\text{g-atom}$ ) の 1.77 倍という大きさを持っているためであろう。 $UH_3$  は、 $500^\circ C$  付近まで温度を上昇させると、逆に分解し、水素を放出してもとの金属ウランに戻る。温度を上下し、吸収と放出とを繰り返すと、粉はさらに微細になり、金属ウランの微粉は室温以下でも水素を吸収するに至る。以上は軽水素に対するものであるが、重水素、三重水素についても挙動は全く同じである。ただ、詳細に見れば、平衡解離圧には差がある。 $UH_3$ 、 $UD_3$  の平衡解離圧はすでに測定結果が報告されているが、水素と重水素との混合ガスの平衡解離圧は測定されていない。本研究では H

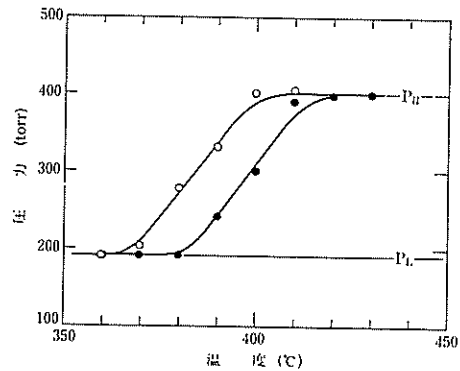


図 2. ウラン水素化物の分解および生成におけるヒステレシス  
● 分解 ○ 生成

と D とを等量を含む  $UH_{1.5}D_{1.5}$  の平衡解離圧を測定するとともに、 $UH_3$ 、 $UD_3$  についても同様の測定を行なった。測定装置は図 1 に示す通りで、鎖線より左の部分が解離圧測定に用いた装置である。圧力範囲は  $10\sim 760$  Torr、温度範囲は  $230\sim 430^\circ C$  である。圧力測定には水銀マンメータ (精度:  $0.1$  Torr) を用い、加熱にはサイリスタ制御のアランダムバスを使用した。温度の上昇、下降に伴う水素圧の変化の一例を示したのが図 2 であるが、明らかにヒステレシスが見られる。図 2 で、 $P_H$  は  $UH_3$  が全部解離している状態に、 $P_L$  は解離した U の存在しない状態に、それぞれ対応している。 $P_H$  と  $P_L$  との間では U、 $UH_3$ 、 $H_2$  の三相が共存しており、相律によれば自由度が 1 の範囲にある。図 3 は、 $UH_3$ 、 $UH_{1.5}D_{1.5}$ 、 $UD_3$  の解離圧 (温度上昇に伴う分解

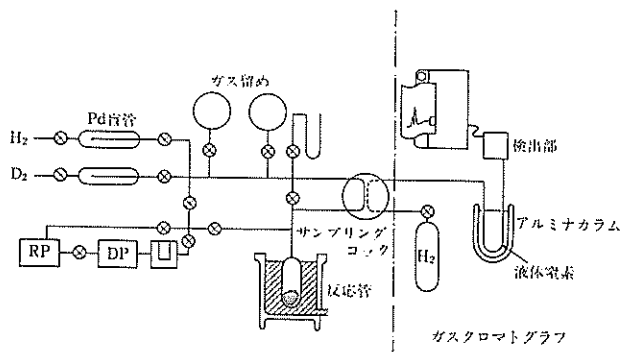


図 1. ウラン水素化物の解離圧測定および解離ガス分析の装置

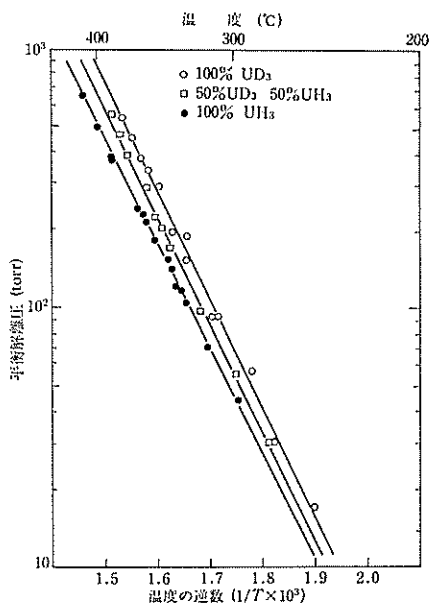


図 3.  $\text{UH}_3$ ,  $\text{UH}_{1.5}\text{D}_{1.5}$ ,  $\text{UD}_3$  の平衡解離圧

圧をとる) を  $\log P$  (Torr) 対  $1/T$  のグラフにプロットしたものである。測定範囲内では  $\text{UD}_3$  の解離圧は  $\text{UH}_3$  よりも高く、 $\text{UH}_{1.5}\text{D}_{1.5}$  はその中間である。求められた平衡解離圧に熱力学第二法則処理を施して得た生成熱、および生成エントロピーを表 1 に示したが、生成熱は Abraham and Flotow がカロリメトリーで求めた生成熱の値とよく一致している。なお、解離圧は 
$$\log P(\text{atm}) = 2/3R \cdot (\Delta H_f/T - \Delta S_f)$$
 で表わされる。

表 1. ウラン水素化物の生成熱と生成エントロピー

	$\text{UH}_3$	$\text{UH}_{1.5}\text{D}_{1.5}$	$\text{UD}_3$
$\Delta H_f$ (kcal/mol)	-29.9	-28.4	-31.5
" (カロリメトリーによる)	-30.35		-31.02
$\Delta S_f$ (e.u.)	-42.8	-41.0	-46.8

表 1 のデータを  $150^\circ\text{C}$  以下まで外挿すると、解離圧は  $\text{UD}_3$  よりも  $\text{UH}_3$  の方が高くなる。このような同位体効果の逆転は V や Nb の水素化物について知られているので、これを計算上の単なる外挿に過ぎないとは速断できない。

## 2. 分離係数

$\text{U}(\text{H}, \text{D})_3$  を半ば解離すると、気相は  $\text{H}_2 + \text{HD} + \text{D}_2$  の混合ガスとなり、固相は U と  $\text{U}(\text{H}, \text{D})_3$  との 2 相となる。気相における D と H との組成比を  $([\text{D}]/[\text{H}])_g$  で表わし、固相中の D と H との組成比を  $([\text{D}]/[\text{H}])_s$  であらわすと、分離係数  $\alpha$  は両者の比、すなわち、

$$\alpha = ([\text{D}]/[\text{H}])_g / ([\text{D}]/[\text{H}])_s$$

で与えられる。本実験では気相中の組成比を求め、これから  $\alpha$  を計算した。

金属ウラン粉末 ( $\sim 3\text{g}$ ) の入った反応管 (図 1) 内に既知の組成の混合ガス ( $\text{H}_2 + \text{D}_2$ ) を導入し、水素化物を生成した後に温度を上げ、一定温度で 2~12 時間保つ。水素化物は解離し、 $\text{H}_2 + \text{D}_2 + \text{HD}$  ガスを放出するが、系内の圧力が平衡解離圧に達した所で解離は終る。解離ガスを採取し、ガスクロマトグラフで H-D の組成比を求めた。ガスクロマトグラフは、充填材として液体窒素温度のアルミナを、キャリアガスとして  $\text{H}_2$  を用いた。HD のピークと  $\text{D}_2$  のピークとはよく分離し、その感度比は 1:1.1~1.2 であった。しかし、このままでは  $\text{H}_2 - \text{D}_2 - \text{HD}$  の組成比は決定されないで、 $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$  の平衡が成り立っているものと仮定し、理論的に導かれた平衡定数、

$$\log K = -34/T + 0.6276$$

を用い、ガスクロマトグラフの結果と

$$K = (P_{\text{HD}})^2 / P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{D}_2}$$

とから、気相の各分圧を決定した。なお、

$$([\text{H}]/[\text{D}])_g = (2P_{\text{H}_2} + P_{\text{HD}}) / (2P_{\text{D}_2} + P_{\text{HD}})$$

によった。

固相中の H-D 組成比は独立な二つの方法で求めることができる。一つは気相中の H-D 組成のバランスとして計算で求める方法であり、他は、気相を完全に排気した後、系の温度をさらに上げて解離を十分に行ない、固相中の H+D をすべて気相に移し、これを上述の方法で分析して組成比を決定する方法である。いくつかの場合について両者をともに行なって比較した所、 $\pm 3.5\%$  以内の誤差でよく一致したので、主として前者の方法を採用した。

なお、H—D 組成比の決定については、ガスクロマトグラフで He キャリアを試みたが、HD と D<sub>2</sub> とのピークが重なり、よい結果は得られなかった。また QMAS による定量も試みたが、ガス拡散効果によると見られる現象が現われ、定量的な結果を得ることができなかった。すなわち、H<sub>2</sub> と D<sub>2</sub> との混合試料を測定したところ、はじめは H<sub>2</sub> の方が D<sub>2</sub> よりも多量に見いだされ、後には逆転した。これは H<sub>2</sub> の方が D<sub>2</sub> よりも先に試料びん、または質量分析器の測定チャンパー内に入ったためと思われる。

以上の測定方法により求められた気相および固相の組成に関する結果の一例を図 4 に示す。図 4 は H<sub>2</sub> と D<sub>2</sub> とをほぼ等量 (48.7% D<sub>2</sub>) だけ含む出発ガスによるもので、解離温度を 280°C から 440°C まで変化させ、その間十数点の温度で気相のガス分析を行った結果をまとめたものである。出発ガス組成は、水素ガスの方が重水素ガスよりも僅かに多いものであったが、370°C 以下では気相中には重水素ガスの方が多くなっていることが分かる。380°C 以上では解離は完全で、U(H, D)<sub>2</sub> は存在していない。図 4 の下の図は、

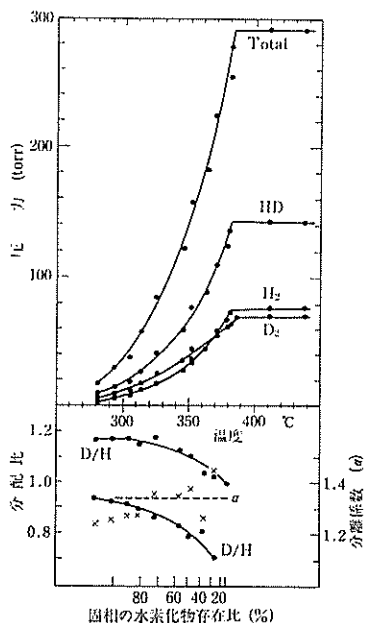


図 4. 解離ガス組成と分離係数 (出発ガス組成が 48.7% D<sub>2</sub> のもの)

各温度における  $([D]/[H])_g$ ,  $([D]/[H])_s$ , およびその比である分離係数  $\alpha$  をプロットしたものである。なお、解離温度が高くなると、平衡解離圧が高くなり、固相中の水素化物の量は少なくなる。図 4 の最下の目盛は固相中に残存している水素化物の割合を示したものである。分離係数  $\alpha$  の値にはかなりのバラツキが見られるが、解離温度なし解離ガス量に対する系統的な依存性は見られず、ほぼ一定の 1.3 の値を示している。

別な出発ガス組成のものに対する同様の結果を図 5 に示す。これは 66.5% D<sub>2</sub> のもので、分離係数は、解離ガス量が 20~80% の範囲ではほぼ一定で、 $\alpha=1.34$  である。いくつかの出発ガス組成に対して分離係数を求めた結果は図 6 の通りである。D<sub>2</sub> 濃度の低い所では分離係数はやや小さい。

上述の実験は、はじめに水素化物を生成し、これを温度を上げて解離を進め、その解離ガスの分析を行なって、その組成から分離係数を求める手順によったものであるが、逆に、混合ガスを金属ウランに高温で接触させ、温度を下降させながら

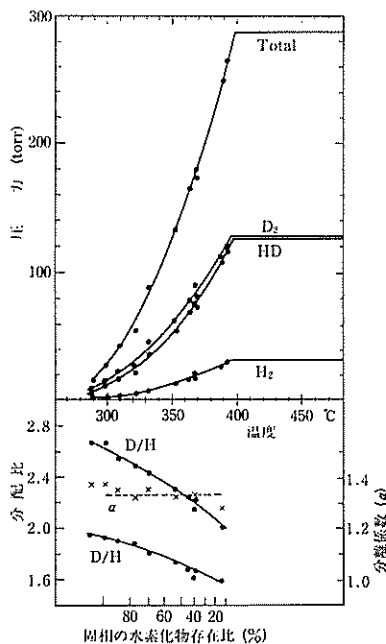


図 5. 解離ガス組成と分離係数 (出発ガス組成が 66.5% D<sub>2</sub> のもの)

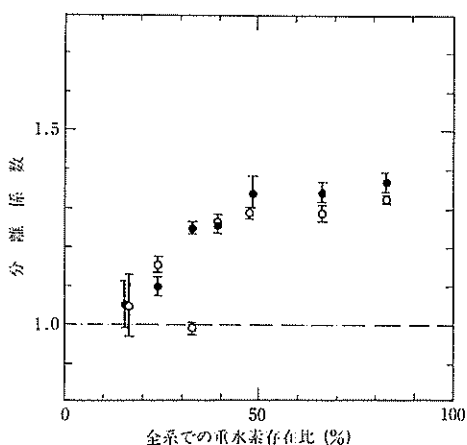


図 6. 分離係数と出発ガス組成との関係  
○ 生成 ● 分解

(混合ガスは徐々に金属ウランに吸収され、水素化物をつくる)、残存する気相中のガス分析を行なうという手順もある。図6の○は後者の手順で行なうて得た分離係数で、一点を除いては、前者の手順で得た結果●とよく一致している。

### 3. カスケード実験

以上で、ウラン混合水素化物  $U(H, D)_3$  を 20~80% 解離させると、気相中には重水素が濃縮され、分離係数はほぼ 1.3 であることが分かった。そこで、このような現象を重水素濃縮のプロセスに適用するため、その準備段階として簡単なカスケード実験を行なった。装置は極めて簡単で、約  $30 \text{ cm}^3$  の内容積を持つガラス製の反応管

4本を、それぞれ1個のコックを経て1本のガラス管に連結したものである(図7)。各反応管にはあらかじめ金属ウラン粉末が封入されており、また外部から温度制御ができるようになっている。単位操作は3段階から成る。段階Aでは反応管は室温~ $200^\circ\text{C}$ の温度で、水素はほとんど固相中に吸収されている。段階Bは、反応管温度が $300\sim 360^\circ\text{C}$ にあって、水素が気相と固相とに分配されている状態である。段階Cでは金属ウランは $450^\circ\text{C}$ 以上に加熱されており、水素はほとんどすべて気相中に放出されている。水素の全圧力は $A < B < C$ の順に高くなっているの、コックを開くことにより、水素ガスはB、Cの段階にある反応管よりAの段階にある反応管に自然に流れる。B→Aの流れはカスケードにおける上昇流であり、C→Aは下降流である。本実験で行なったカスケードは図7に示す通りで、今回はまだ還流(図7の点線)を行なうには至らなかった。供給ガスとしては50%  $D_2$ —50%  $H_2$ を用い、最初の圧力は418 Torrであった。混合ガス圧は段を重ねるに従い小さくなるので、解離温度を段ごとに変化させて、ガス圧を調整した。段階Bの温度が後ほど低くなっているのはそのためである。上昇流と下降流との比、すなわちカットはほぼ1となるようにした。このような操作により得られた、各段の濃縮部および減損部の重水素濃度を図8に示す。また、各単位操作における分離

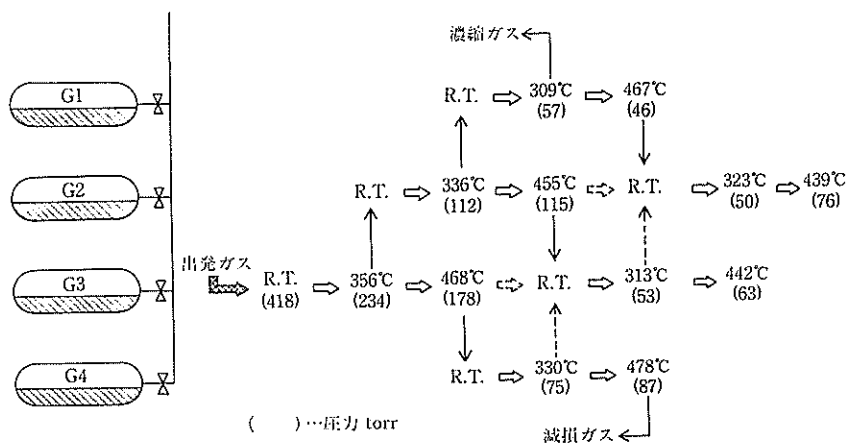


図 7. カスケード装置とそのプロセス

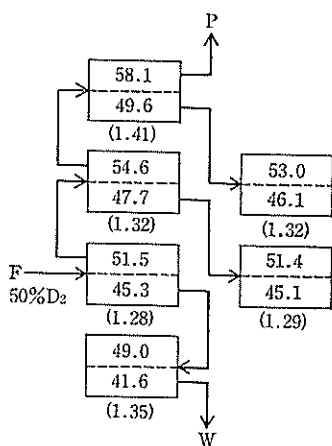


図 8. カスケード実験による重水素濃度の変化と分離係数 ( ( ) 内)

係数の値を同図の ( ) 内に示したが、6 段の平均値は 1.33 で、1 段の濃縮実験で求められた分離係数の値がカスケード実験においても得られていることを実証している。

## 結 論

(1) 200°C 以上ではウラン重水素化合物はウラン軽水素化合物よりも高い平衡解離圧を持つ。

(2) 重水素と軽水素とを含むウラン混合水素化合物は中間の平衡解離圧を示す。

(3) 混合水素化合物を 20~80% 解離し、混合ガスと平衡させた場合、気相に重水素が、固相に軽水素が濃縮される。

(4) この場合の分離係数はほぼ 1.3 である。

(5) 簡単なカスケード実験においてもこの分離係数の値が適用されることが分かった。

## 今後の問題点

図 4 および 5 に見られるように、分離係数は 20~80% の範囲では固相中に存在する水素化合物の割合に依存しない。図 7 に示すようなカスケードを拡大し、還流を行なうと、生成物 (P) は最上段の反応管の B 状態から、廃棄物 (W) は最下段の C 状態から間断的に取り出される。今、濃縮域の段数を 6 段、回収域の段数を 4 段とし、12 回で取り出される P および W の量を計算すると、カット  $\theta=1$  のときは供給量のうち 26% が P として、34% が W として取り出される。今

回行なったカスケード実験をさらに多段還流カスケードで試みるのが第 1 の課題である。この際、カットをほぼ一定の値に保つためには、B 段階での温度を、前段からの供給ガス量に応じて精度よく制御する必要があり、おそらくコンピュータによるカスケード全体の制御を要しよう。

第 2 の課題は重水素濃度が 10% 以下の低い混合ガスの場合に関するものである。図 6 によれば、分離係数は 10% D 以下では 1.0 よりも小さくなるような逆転の可能性が見えている。この場合は固相中に重水素が濃縮される。重水素濃度が低い場合について、小規模なカスケードで実験を行なってみる必要がある。1 段の濃縮実験では、濃度の小さい場合は他の不明の影響を免がれがたいからである。

最後に、三重水素を分離・濃縮するためのカスケード実験を行なうことが要求されよう。ブルックヘブン国立研究所 (BNL) ではバナジウムの水素化合物を用いて (ただし使い方は本報告で述べたものとは異なるが)、300 Ci の三重水素を含む 300 kg の水 (一日) から、三重水素を回収する計画を提案している。わが国でも、原子力施設からの三重水素放出の軽減化のためにも、また、核融合開発に必要な三重水素の確保のためにも、この種の Process-Design Study をはじめる必要があらう。

## 謝 辞

終りにあたり、3 年間にわたって本研究の助成をいただいた日産科学振興財団に深く感謝する次第である。

## 研究発表

- 1) 田辺哲朗, 三浦聡志, 井本正介: ウラン水素化合物を用いた水素同位体分離, 日本原子力学会 (1978・4) 講要 II-119.
- 2) 田辺哲朗, 三浦聡志, 井本正介: ウラン水素化合物を用いた水素同位体分離 (II), 日本原子力学会 (1878・10) 講要 II-142.
- 3) 宇都宮一博, 三浦聡志, 田辺哲朗, 井本正介: 金属水素化合物を用いた水素同位体分離, 理工学における同位元素研究発表会 (1979・6).
- 4) 宇都宮一博, 田辺哲朗, 井本正介, 三浦聡志: ウラン水素化合物を用いた水素同位体分離 (III), 日本原子力学会 (1979・10) 講要 II-158.

- 5) T. Tanabe, S. Miura and S. Imoto: Isotope Effect in Dissociation of Uranium Hydride, J. Nucl. Sci. Technol., 16, (1979) 690.
- 6) S. Imoto, T. Tanabe and K. Utsunomiya: Separation of Hydrogen Isotopes with Uranium Hydride, 3rd World Hydrogen Energy Conference, June 23-26, 1980, Tokyo.

#### 付 記

今後の問題点で第2の課題として挙げた、10%以下の重水素濃度の混合ガスについては、その後カスケード実験を繰返し行なった結果、分離係数は10%以上の場合と同じく、ほぼ1.3であることが判明した。