

## モレキュラーシーブの重水またはトリチウム水 脱着時の分離係数

河合 廣\*, 森嶋 彌重, 古賀 妙子  
丹羽 健夫

(1988年6月29日受理)

### Separation Factors at Desorption of Deuterated and Tritiated Water from Molecular Sieves

Hiroshi KAWAI\*, Hiroshige MORISHIMA, Taeko KOGA  
and Takeo NIWA

Atomic Energy Research Institute, Kinki University; Kowakae,  
Higashi-Osaka-shi 577 Japan

Deuterium or tritium concentration in water desorbed from molecular sieves and silica gel in vacuum was compared with those by adsorption to the same molecular sieve to estimate separation factors. A density meter and a liquid scintillation counter were used for the measurement of deuterium and tritium concentrations in water tested, respectively. The separation factors  $\alpha$  (H-D) and  $\beta$  (H-T) determined were 0.95~1.01 for A-type molecular sieves and 1.01~1.07 for other types of molecular sieves. The  $\alpha$  and  $\beta$  values for silica gel were 1.10~1.15.

Separation factor more than unity shows that the light isotope ( $H_2O$ ) is desorbed faster than heavy ones (DHO,  $D_2O$ , THO). These results suggest some possibility of deuterium or tritium enrichment in water in unclear industry. Physical properties of desorbed water from molecular sieve 3A were found to be significantly different from those desorbed from other molecular sieves and silica gel.

### 1. 緒 言

人工ゼオライトである各種モレキュラーシーブが石油化学において多くの輝やかな成果をあげてきているのに対し、原子力の分野での応用はほとんどの場合モレキュラーシーブ 5A の乾燥剤としての利用にとどまっている。 $[^2H_2]$  水または  $[^3H_2]$  水のアイソトープ効果については Stewart の天然ゼオライトの場合<sup>1)</sup>以後は、廃棄物である大量の希薄  $[^3H_2]$  水からトリ

チウムをモレキュラーシーブを用いて除去する目的で昭和電工(株)が半プラントの実験を行なったが<sup>2)</sup> 実用化への期待は薄いという結論になった。理学的立場からは田中<sup>3)</sup>, 小野<sup>4)</sup> らの実験などがあるがいずれも  $[^3H_2]$  水蒸気をイオン交換樹脂のようにカラムに詰めたモレキュラーシーブを通過させ、前後のトリチウム濃度を測定したものである。この場合  $[^3H_2]$  水の吸脱着が同時に起こり現象の解明が複雑になる。そこで著者らは  $[^2H_2]$  または  $[^3H_2]$  水をあらかじめ吸着させた各種モレキュラーシーブから水の脱着時における水素同位体効果すなわち脱着時の分離係数を調べたので<sup>5)</sup> その概要を報告する。

## 2. 実験

図1に示したように、モレキュラーシーブを真空中で加熱、十分乾燥し、つぎにストップコック④を閉じて、モレキュラーシーブが自然冷却後、あらかじめ液体窒素で凍結した試料水 ( $^3\text{H}_2$  または  $^2\text{H}_2$  水) の入った容器③から液体窒素を入れたジュワー瓶を取りはずすと、試料水は徐々にモレキュラーシーブに完全に吸着される。その後モレキュラーシーブを加熱、捕集容器①を液体窒素で冷却すれば脱着水は徐々に捕集容器①に捕集される。吸着水の約半分が捕集容器①に捕集されたときストップコック①を閉じ、捕集容器②に液体窒素ジュワー瓶を移して冷却すれば残りの脱着水は捕集容器②に捕集される。モレキュラーシーブを入れたバスケットはばねで吊り下げられているので吸着水の減少とともに上部に移行する。カセットメーター（目盛り支柱を上下に移動できる望遠鏡でレベル差を測定する用具）でばね下端のマークされた一点の移動を監視して約半分の脱着を判定した。モレキュラーシーブを試料水吸着前に乾燥したときも、捕集容器②に捕集し終わったときも、モレキュラーシーブ中にはわずかな水が残留していると考えられる。

数十% (atm%) の  $^3\text{H}_2$  水を用いて実験を行なった場合、モレキュラーシーブ吸着水中のプロチウムおよびジュウテリウムの物質質量 (モル) をそれぞれ  $H$  および  $D$  とし、微少時間における脱着水中のプロチウムおよびジュウテリウムの物質質量 (モル) をそれぞれ  $dH$  および  $dD$  とすれば

$$dH/H = \alpha dD/D \quad (1)$$

ここで  $\alpha$  はジュウテリウムのプロチウムに対する分離係数である。

(1)式を積分して

$$\alpha = \frac{\ln(H_1+H_2) - \ln(H_1+H_2-H_3)}{\ln(D_1+D_2) - \ln(D_1+D_2-D_3)} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\ln(H_1+H_2) - \ln(H_1+H_2+H_3-H_4)}{\ln(D_1+D_2) - \ln(D_1+D_2-D_3-D_4)} \quad (3)$$

$$D_2 = 0.0002H_2 \quad (4)$$

が得られる。ここで

$H_1, D_1$ : 原水 (試料水) 中のプロチウム, ジュウテリウムの物質質量 (モル)

$H_2, D_2$ : モレキュラーシーブ中に原水吸着前に残留した水中のプロチウムおよびジュウテリウムの物質質量 (モル)

$H_3, D_3$ : 第1脱着水のプロチウム, ジュウテリウムの物質質量 (モル)

$H_4, D_4$ : 第2脱着水中のプロチウム, ジュウテリウムの物質質量 (モル)

モレキュラーシーブの中に試料水吸着前に存在する水のジュウテリウム濃度は天然水のそれと同濃度すなわち0.02%とした(4式)。(2), (3), (4)式から未知数  $H_2, D_2$  を消去して  $\alpha$  が求められる。約  $10^4$  Bq の  $^3\text{H}_2$  水について同様の実験を行なった場合、トリチウムの物質質量 (モル) を  $T$ , トリチウムのプロチウムに対する分離係数を  $\beta$  とすれば(2), (3)式と同様の関係式(5), (6)が得られる。

$$\beta = \frac{\ln(H_1+H_2) - \ln(H_1+H_2-H_3)}{\ln T_1 - \ln(T_1-T_3)} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{\ln(H_1+H_2) - \ln(H_1+H_2-H_3-H_4)}{\ln T_1 - \ln(T_1-T_3-T_4)} \quad (6)$$

天然中のトリチウム濃度は極微量 ( $\sim 10^{-16} H_1$ ) のため、(4)式に対応する  $T_2$  はゼロとした。(5), (6)式から未知数  $H_2$  を消去して  $\beta$  が求められる。

使用したモレキュラーシーブにはユニオン昭和株式会社製 5A, 4A, 3A, 13X, LZ-Y52, 東洋曹達工業株式会社製 TSZ-850 (ZSM-5 like), TSZ-640 およびこれらと比較のため関東化学株式会社製シリカゲルを用いた。 $^3\text{H}_2$  水濃度の測定には柴山化学器械製作

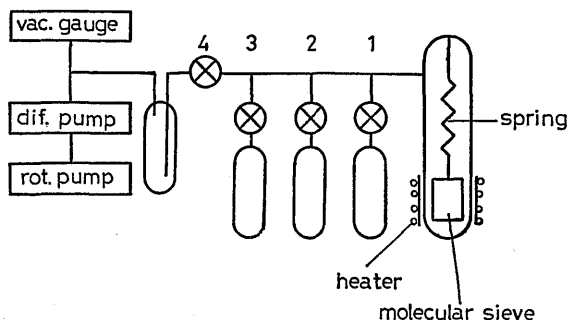


Fig. 1 Vacuum system

製密度計を、トリチウムの測定には Packard 社製液体シンチレーション計数装置を使用した。

### 3. 結果と考察

分離係数  $\alpha$  および  $\beta$  の測定結果を表1に示す。これらは数回の測定結果を平均した値である。A型(5A, 4A, 3A)では0.95~1.01で1より小さい傾向であるが、他の型では1.01~1.07と1より大きい。モンキュラーシブ間では大きい差は見られないが、シリカゲルの場合はモンキュラーシブより約10%大きい。

分離係数が1より大きいことは  $H_2O$  が  $DHO$ ,  $D_2O$  あるいは  $THO$  より速く脱着することを意味し、1より小さいことはその逆である。A型が他の型とくらべて1との大小関係が逆になることは興味深い理由はまだわからない。 $[^2H_2]$  水製造の場合、水の電解濃縮の分離係数が6~7<sup>6)</sup>で他の方法にくらべかなり大きい、所要電気エネルギーが大きいので大規模な実用には適当でない。

**Table 1** Separation factors for molecular sieves

Molecular sieve	$\alpha$	$\beta$
3A	0.98±0.01	1.01±0.03
4A	0.99±0.02	0.92±0.05
5A	0.96±0.11	0.95±0.09
13X	1.05±0.03	1.01±0.06
LZ-Y52	1.04±0.03	1.06
TSZ-850NAD	1.04±0.06	1.07±0.04
TSZ-640NAD	1.07±0.07	1.07
Silica gel	1.15±0.05	1.10±0.09

水蒸留法での分離係数は1.087 (20°C)<sup>7)</sup>、水を用いる液相・気相間のジュウテリウム交換反応における分離係数は1~3.81 (25°C)<sup>8)</sup>であり、これらを考慮すればモンキュラーシブよりむしろシリカゲルの方が実用化の可能性があると思われる。

A型モンキュラーシブは  $\alpha$ -cage (主空間) 775 Å<sup>3</sup> とそれをとりまく  $\beta$ -cage (副空間) 151 Å<sup>3</sup> があり、水分子は両方の cage に吸着される<sup>9)</sup>。厳密に考えれば  $\alpha$ -cage から脱着するときの分離係数と  $\beta$ -cage から脱着するときの分離係数は区別して考えるのが妥当かもしれないが、水分子の  $\alpha$ -cage および  $\beta$ -cage における binding energy はそれぞれ-15.2, -14.6 kcal·mol<sup>-1</sup> と近いので<sup>10)</sup> 区別しないで同一の分離係

数  $\alpha$  または  $\beta$  とした。

モンキュラーシブで3Aの場合、モンキュラーシブを加熱して脱着水を、液体窒素で冷却された捕集容器に捕集することはきわめて困難である。脱着水蒸気は冷却捕集容器に捕集されないで、ほとんどガラス管壁に凝結しやすい。この事実から3Aから脱着する水分子は他のモンキュラーシブの場合と何等かの異なる状態にあると考えられるので検討中である。

モンキュラーシブの原子力分野で同位体効果に関連した研究はまだほとんどされていない。U-238, U-235 の分離, Li-6, Li-7 の分離, B-10, B-11 の分離など各種モンキュラーシブを用いての研究が期待される。

この研究用に TSZ-850 (当時非売品) および TSZ-640 を供与された東洋曹達株式会社の板橋慶治氏に感謝します。

「3. 結果と考察」中に「この事実から3Aから脱着する水分子は他のモンキュラーシブの場合と何等かの異なる状態にあると考えられる。」と述べた。

この問題に対する研究の一部は本年報本号で「ANOMALY OF DESORBED WATER FROM MOLECULAR SIEVE 3A」に述べてある。

この物性の異常 (ANOMALY) が本質的なものか、あるいは実験に伴う誤差にすぎないかは、今後他の研究者による慎重な再現性の確認を期待したい。これがかつてのソ連の科学者の発表した“変態水 (modified water)”後に、“高分子水 (poly water)”として世界中の学界でさわがれ100報をこえる論文が発表されたが結局それは汚染水だった、という歴史 (化学40巻8号 p. 500-505) の二の舞にならないことを願っている。“高分子水”さわぎは1970年代であったが、低温核融合は1980年代の同様なさわぎかもしれない。

### 文 献

- 1) G. L. Stewart, *Soil Soc. Am. Proc.*, **36**, 421 (1972).
- 2) 岡田 昇他11名, 昭和電工, **ZJ320**, 75-01 (1975).
- 3) S. Tanaka, Y. Yamamoto, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **13**, 251 (1975).
- 4) F. Ono, M. Nakazawa, Y. Takahashi, *ibid.*, **19**, 1015 (1982).

河合他：モレキュラーシーブの重水またはトリチウム水脱着時の分離係数

- 5) H. Kawai, H. Morishima, T. Koga, T. Niwa,  
“Proc. 7th Int. Zeolite Conf.” (Poster), p. 181  
(1986).
- 6) M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi 著,  
“重水製造の化学工学（原子力化学工学VI分冊）”,  
清瀬量平訳, 日刊工業新聞社 (1985) p. 50.
- 7) M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi 著,  
“重水製造の化学工学（原子力化学工学VI分冊）”,  
清瀬量平訳, 日刊工業新聞社 (1985) p. 14.
- 8) M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi 著,  
重水製造の化学工学（原子力化学工学IV分冊）,  
清瀬量平訳, 日刊工業新聞社 (1985) p. 70.
- 9) D. W. Brech, “Zeolite Molecular Sieves”,  
John Wiley and Sons, Inc., NY (1974) p. 427.
- 10) K. O. Koh, M. S. Jhon, *Zeolites*, 5, 313  
(1985).